

環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究  
－油分析に影響する各種要因について－  
Effects of various factors on analysis of oil

藤原博一，吉岡敏行，劔持堅志，中桐基晴，浦山豊弘（水質第二科）

Hiroichi Fujiwara, Toshiyuki Yoshioka, Katashi Kenmotsu, Motoharu Nakagiri, Toyohiro Urayama

【調査研究】

## 環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究

－油分析に影響する各種要因について－

Effects of various factors on analysis of oil

藤原博一，吉岡敏行，劔持堅志，中桐基晴，浦山豊弘（水質第二科）

Hiroichi Fujiwara, Toshiyuki Yoshioka, Katashi Kenmotsu, Motoharu Nakagiri, Toyohiro Urayama

### 要 旨

GC/MSを用いた油種分析，JISに規定されたヘキサン抽出物質及びフロン系溶媒を抽出溶媒とする赤外線吸収法等について，その測定値に影響する要因について検討した。GC/MSを用いた油種分析では，燃料油では直鎖炭化水素のパターンによる油種の判別と濃縮操作等の影響を検討した。また，ヘキサン抽出物質及び赤外線吸収法について各種鉱物油及び植物油について測定値の比較検討を行った。

[キーワード：油分，油種，油流出，GC/MS，赤外線吸収法]

[Key words：analysis of oil, oil class, incident of oil-flow, GC/MS, infrared absorption spectrometry]

### 1. はじめに

近年，苦情処理において油の流出事故等が増加し，油分の測定や油種分析を迅速に行う必要性が増加している。油分の測定はJISにヘキサン抽出物質<sup>1)</sup>が規定されているが，重量法により測定を行う必要があり，分析に長時間を要する欠点がある。一方，JISの参考に規定されている赤外線吸収法<sup>2)</sup>は，抽出溶媒の揮散操作が不要なことから迅速な測定が可能であるが，ヘキサン法との相関性に疑問がある。一方，油種分析<sup>3-6)</sup>においても低濃度試料では濃縮操作が必要となり，濃縮操作により油種のパターンが変化する可能性がある。当センターでは従来からフロン系溶媒であるポリクロロトリフルオロエチレン(S-316)を使用する赤外線吸収法による油分計<sup>2)</sup>を使用してきたが，S-316が製造中止になったことから，代替フロン系溶媒であるジクロロペンタフルオロプロパン(H-997)を使用する油分計<sup>7)</sup>を平成19年3月に導入した。苦情処理分析では，油種分析，ヘキサン抽出物質，赤外線吸収法等の様々な分析手法が使用されることから，これらの分析値に影響する要因を検討したので報告する。

### 2. 材料及び方法

#### 2.1 試薬

赤外線吸収法標準物質(OCB混合標準物質)：ナカ

ライテスク製

OCB混合標準原液(1mg/mL四塩化炭素溶液)：関東化学製

赤外線吸収法抽出溶媒(S-316, H-997)：堀場製作所製

油分測定用B重油標準液(1mg/mL四塩化炭素溶液)：和光純薬工業製

ヘキサン，アセトン，ジクロロメタン，無水硫酸ナトリウム：残留農薬用または試薬特級を用いた。

#### 2.2 測定法

##### 2.2.1 GC/MSの測定条件

使用機器：日本電子 Automass Sun

使用カラム：5% Phenyl Methypolysiloxanc (J&W社, DB-5MS)

膜圧：0.25 $\mu$ m 長さ，内径：30m $\times$ 0.25mm

カラム昇温条件：50 $^{\circ}$ C(2分) -7 $^{\circ}$ C/分-310 $^{\circ}$ C(5分)

注入法：スプリットレス法，注入口温度：250 $^{\circ}$ C，注入量：1 $\mu$ l

流速：1.0ml/min(ヘリウム)，ページ開始時間：1.5分

イオン化条件：イオン化電圧70eV(EI)

イオン化電流300 $\mu$ A

イオン源温度230 $^{\circ}$ C

測定法：スキャン法

### 2.2.2 赤外線吸収法による油分の測定

堀場製作所製 O C M A - 305 (H-997使用)

アナテック・ヤナコ製 O I L - 105 (S-316使用)

### 2.2.3 分析方法

#### (1) GC/MSを用いた油種分析

##### ① 高濃度試料の場合

試料10mlを試験管に採取し、ヘキサン1mlを加えて振とうした後、遠心分離を行いヘキサン層を分取してGC/MSで測定した。

##### ② 低濃度試料の場合

試料1000mlを分液ロートに取り、塩化ナトリウム50gを溶解した後、ヘキサン100ml及び50mlを用いて2回抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、1mlまで減圧濃縮してGC/MSで測定した。

#### (2) ヘキサン抽出物質（重量法）による油分測定

試料の全量を分液ロートに取り、メチルオレンジ及び塩酸（1+1）を加えて酸性にする。ヘキサン（20ml×2回）を加えて振とう抽出（300rpm, 2分）する。静置分離（10~20分）し、ヘキサン層を取り脱水し、ろ過して蒸発容器に取る。乾燥（80℃, 30分）及び放冷（20℃30分）して秤量した。

#### (3) H-997を抽出溶媒とする赤外線吸収法による測定

試料100mlを分液ロートに取り、メチルオレンジ及び塩酸（1+1）を加えて酸性にする。H-997（50ml）を加えて振とう抽出（5分）する。静置分離（10~20分）後、溶媒層を分取して油分濃度計（O C M A - 305）で測定した。

#### (4) S-316を抽出溶媒とする赤外線吸収法による測定

試料100mlを分液ロートに取り、メチルオレンジ及び塩酸（1+1）を加えて酸性にする。S-316

（20ml）を加えて振とう抽出（300rpm, 5分）する。静置分離（10~20分）し、溶媒層（S-316）を分取して油分濃度計（O I L - 105）で測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 各種鉱物油の油種分析

燃料油、機械油等の各種鉱物油をGC/MSを用いて油種分析した結果を図1に示した。ガソリンはC10以上の直鎖炭化水素はほとんど含まず、沸点の低い芳香族炭化水素に富んでいた。灯油は、C9~C14の成分を、軽油はC9~C23の成分を主成分として含み、重油はさらに高沸点の成分を含んでいたが、A、B及びC重油を明確に判別することは困難であった。一方、潤滑油や機械油は燃料油に特徴的な直鎖炭化水素の含有量が少なく、GCカラムで分離が困難なベースライン成分の含有量が高く、特にディーゼルエンジンオイル、エンジンオイル（5W40）、フラッシングオイル等は直鎖炭化水素をほとんど含んでいなかった。

### 3.2 ヘキサン抽出物質による各種油の測定

市販の重油（A、C）、灯油、軽油、ガソリン、機械油、植物油のそれぞれについて、原液10mgと100mg前後を取り、ヘキサン抽出物質の測定を行い、その結果を表1に示した。ガソリンはほとんど揮散し、灯油も約90%程度が揮散していた。軽油は油分量が100mgの場合は20%程度が揮散したが、10mgの場合は50%程度が揮散し、A重油についてもこの傾向が認められた。高沸点油であるC重油、機械油、植物油等はこのような傾向は認められず、沸点の低い油はヘキサン抽出物質では低く評価されることが再確認された。

### 3.3 ヘキサン抽出物質測定操作が与える炭化水素パターンへの影響

ヘキサン抽出物質の測定では低沸点油の油分が低く

表1 各種油分のヘキサン抽出物質による測定結果

	10mg			100mg前後			油種分析の結果
	乾燥前	乾燥後	残存%	乾燥前	乾燥後	残存%	
	mg	mg	%	mg	mg	%	
ガソリン	10	<0.5	0	108.2	<0.5	0	ほとんどない
灯油	10	0.7	7	101.5	10.4	10.2	90%揮散している
軽油	10	4.5	45	135.7	110.3	81.2	C17以下 18.8%
A重油	10	6.9	69	116.8	98.4	84.2	C17以下 15.8%
C重油	10	10.3	103	105.6	102.5	97	C17以下 3%
機械油	10	10.5	105	83.8	83.6	99	残存している
植物油	10	10.4	104	103	102.7	99	残存している

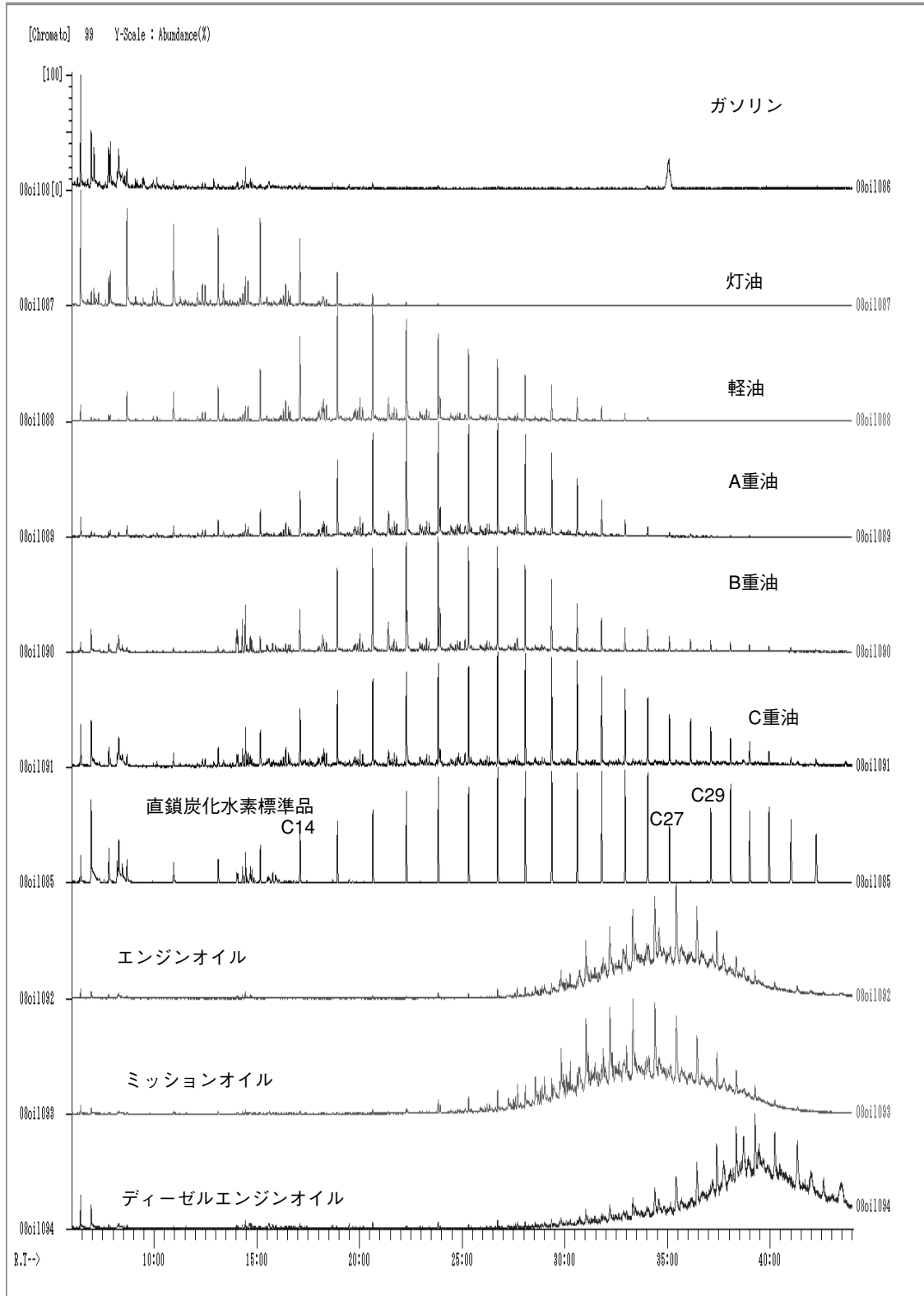


図1-1 各種鉱物油のGC/MS マスクロマトグラム

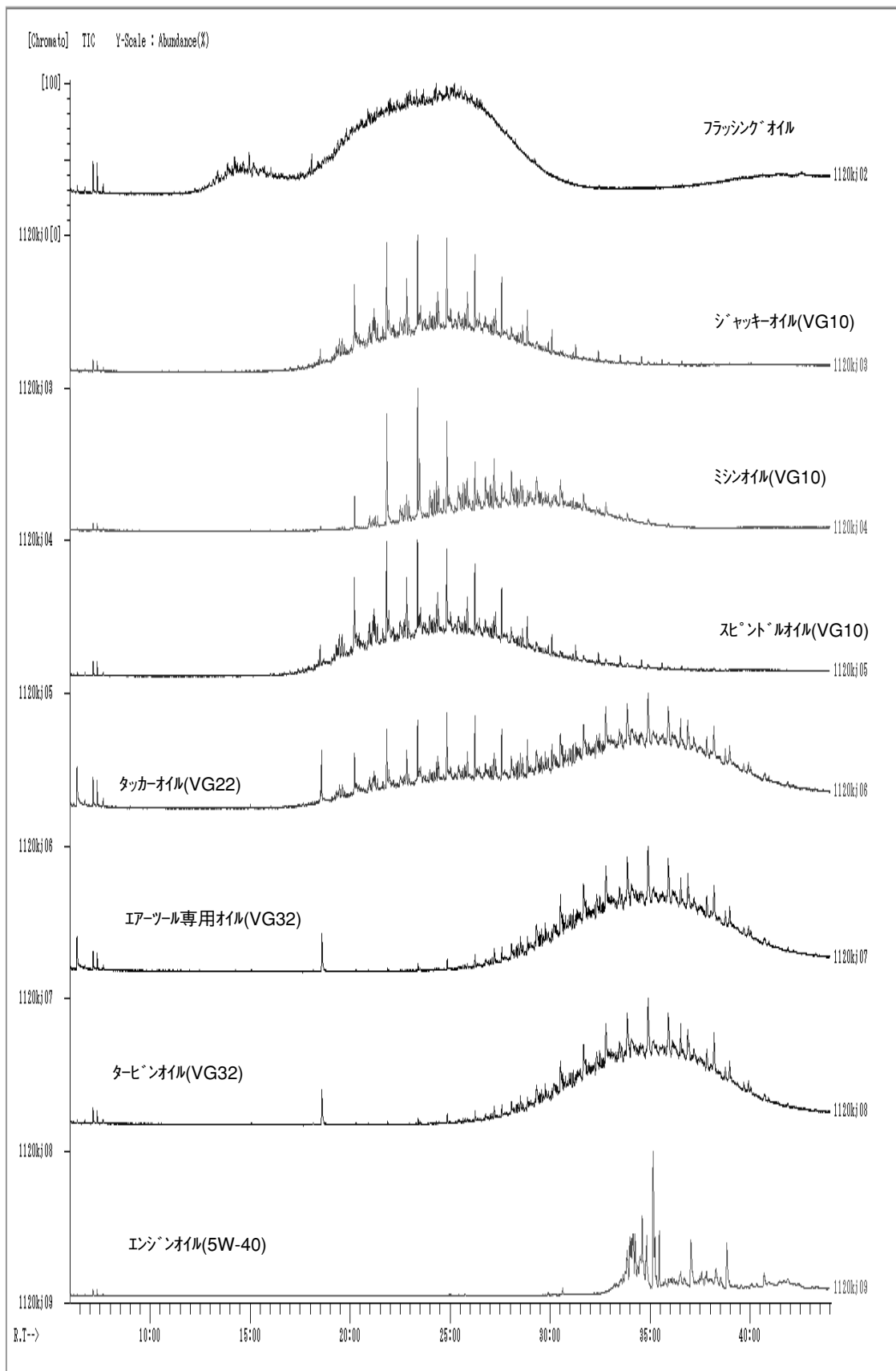


図1-2 各種鉱物油のGC/MS マスクロマトグラム

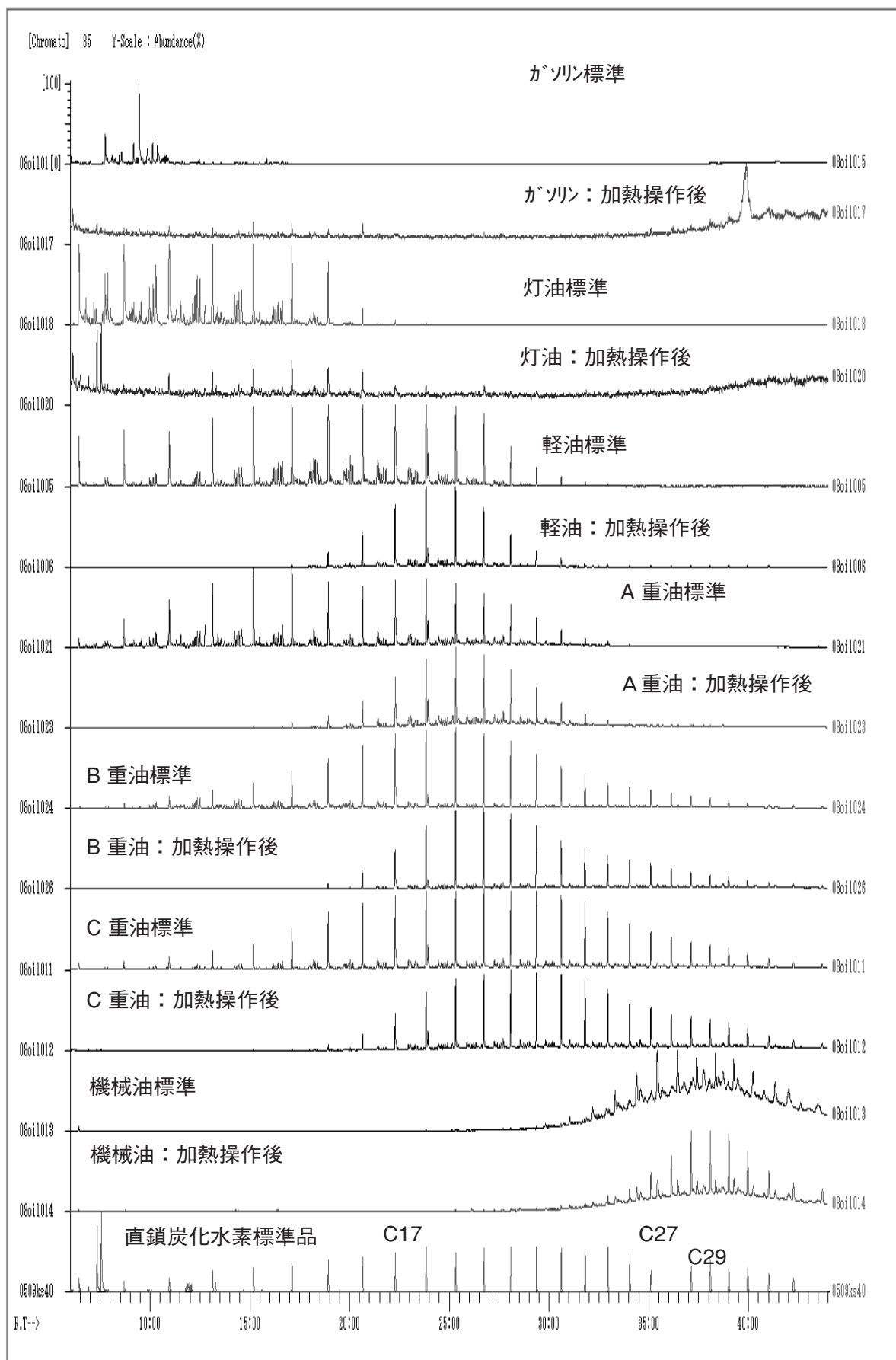


図2 各種鉱物油の炭化水素パターンに対するヘキサン抽出物質測定加熱操作の影響

評価されることが明らかになったため、ヘキサン抽出物質の測定操作がどのような影響を油の炭化水素パターンに影響しているかを検討した。実験は、ヘキサンに溶解した標準液 (250  $\mu$ g/ml) を1ml採取し、ヘキサン抽出物質測定法に準拠した操作を行った後、得られた試料を1mlのヘキサンに溶解してGC/MSで測定し、その結果を図2に示した。ガソリン及び灯油では、ほとんどの成分が揮散したが、重油等の高沸点油ではC17以下の直鎖炭化水素が失われていた。一方、機械油はベースラインを構成する成分の量が減少し、相対的直鎖炭化水素の含量が増加したが、表1では重量が減少していないことから、ベースラインを構成している成分が加熱により酸化、重合等によりGCで検出できない成分に変化した可能性が認められた。

### 3.3 各種濃縮操作の与える炭化水素パターンへの影響について

高濃度の油汚染が生じた場合には、10mL程度の試料水を採用し、少量のヘキサンで抽出することにより、濃縮操作を省略して油種分析が行えることから、油種分析のクロマトグラムパターンが変化する可能性は少ない。しかし、河川等で油膜が発生した場合などでは、500mL程度の試料水を100mL程度の有機溶媒で抽出し、濃縮して測定する必要が生じるため、クロマトグラムパターンが変化する可能性がある。灯油及び軽油を250  $\mu$ gをヘキサン及びジクロロメタン10mL及び200mlに溶解し、窒素吹き付け濃縮 (10mLの場合) 及びロータリーエバポレーター (200mLの場合) を用

いて1mlに減圧濃縮した結果を図3に示したが、各直鎖炭化水素の回収率は、C10程度までは大きく変化せず、クロマトグラム全体のパターンには大きな影響を与えないことが明らかになった。また、窒素吹き付け濃縮と減圧濃縮を比較すると窒素吹き付け濃縮の回収率がやや高く、溶解溶媒のヘキサンとジクロロメタンを比較するとヘキサンが高い回収率を示した。一方、溶媒転用を行う場合には濃縮乾固を行う必要がある

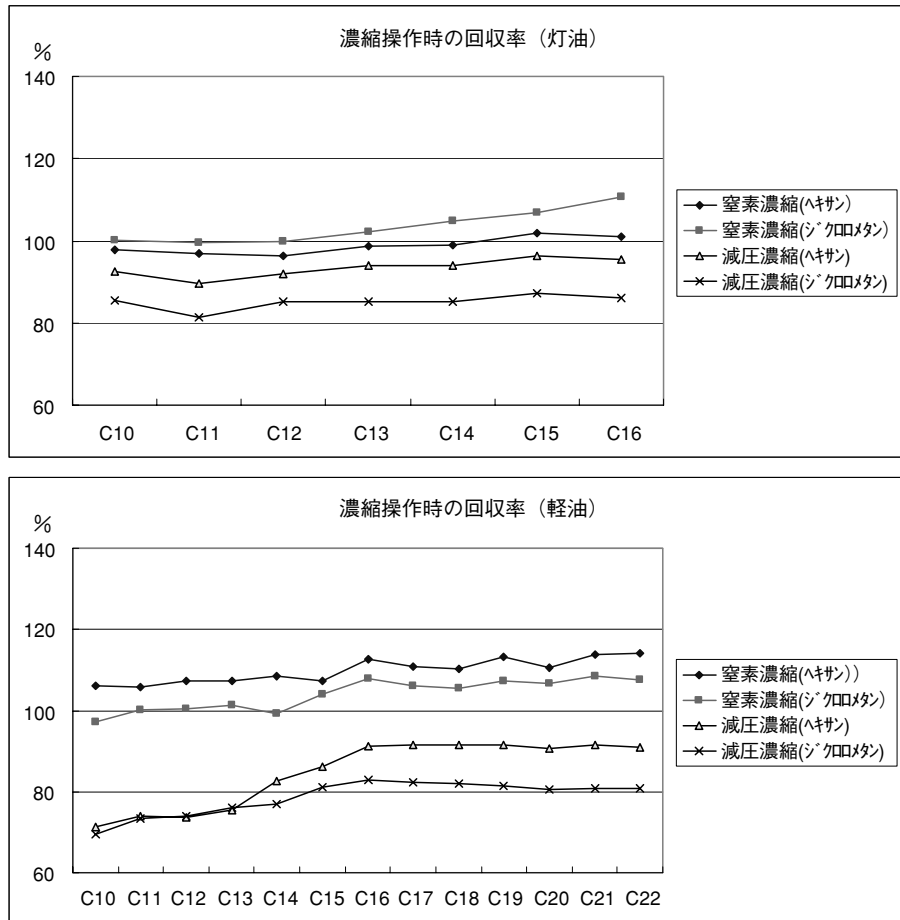


図3 鉱物油中炭化水素の回収率に対する濃縮操作及び溶解溶媒の影響

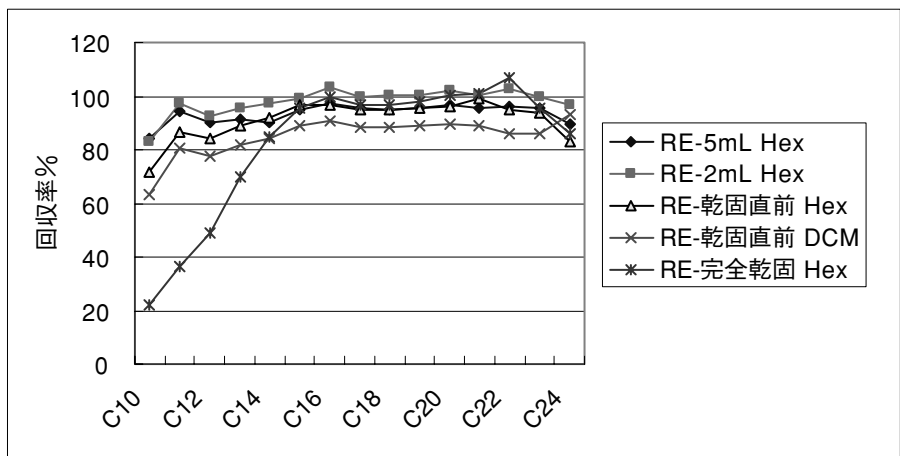


図4 ロータリーエバポレータを用いた減圧濃縮の直鎖炭化水素回収率に対する影響

が、軽油250  $\mu\text{g}$ を有機溶媒200mLに溶解した後、ロータリーエバポレータを用いて5 mLから完全乾固まで減圧濃縮した場合の直鎖炭化水素回収率の変化を図4に示したが、完全乾固をしない限りC12以下の直鎖炭化水素が失われることはなかった。

### 3.4 S-316を抽出溶媒とする赤外線吸収法による各種油の測定

S-316を抽出溶媒とする赤外線吸収法により各種鉱物油が正しく測定できるか否かを検証する目的で、ガソリン、灯油、軽油、重油等の鉱物油を5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度でS-316に溶解し測定を行った。その結果を図5に示したが、灯油、軽油及び機械油は概ね設定値と一致した濃度を示したが、C重油及び植物油（食用菜種油）はやや低い値を示し、特にガソリンは36%の低い値を示した。赤外線吸収法はC-H結合の伸縮運動に基づく吸収帯を測定して油分濃度に換算<sup>7)</sup>するが、ガソリン等は芳香族炭化水素の含量が高いこと、植物油はエステル結合を有することなどが原因となり低い測定値を示したものと考えられる。また、四塩化炭素に溶解したOCB標準液やB重油標準液は60%以下の低い値を示したが、四塩化炭素の吸収帯が油分の測定を妨害したものと考えられる。

一方、赤外線法吸収法では、アセトン、ヘキサン等の有機溶媒の混入は正の誤差を招く。表2に示すように、アセトンやヘキサンで洗浄、風乾した場合は、溶媒がガラス壁に残存し、正の誤差を与える。アセトンの場合は、水洗または乾燥が有効であったが、ヘキサンの場合は60℃程度の加熱乾燥では除去できなかった。

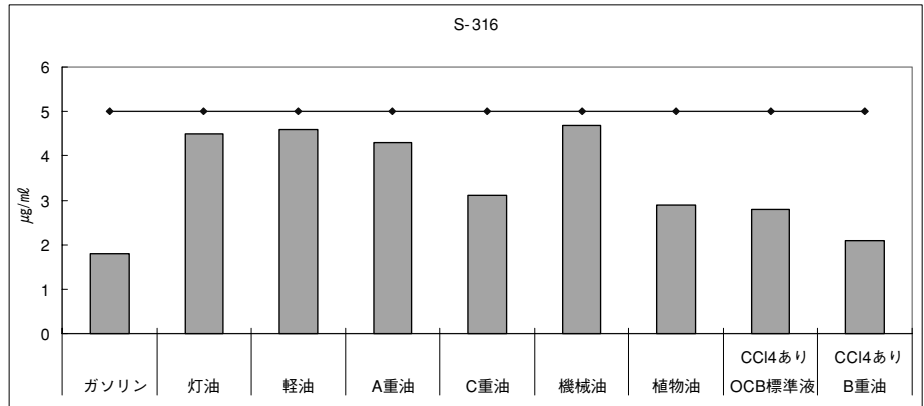


図5 S-316を抽出溶媒とする赤外線吸収法による各種油の測定

表2 器具等における溶媒洗浄による影響（S-316を用いた赤外線吸収法） 単位 mg/l

溶媒	S-316	アセトン洗浄	アセトン洗浄 水洗浄	アセトン洗浄 60℃乾燥、30分	ヘキサン洗浄	ヘキサン洗浄 水洗浄	ヘキサン洗浄 60℃乾燥、30分
測定値	0.0	2.8	0.0	0.0	2.7	1.3	1.3

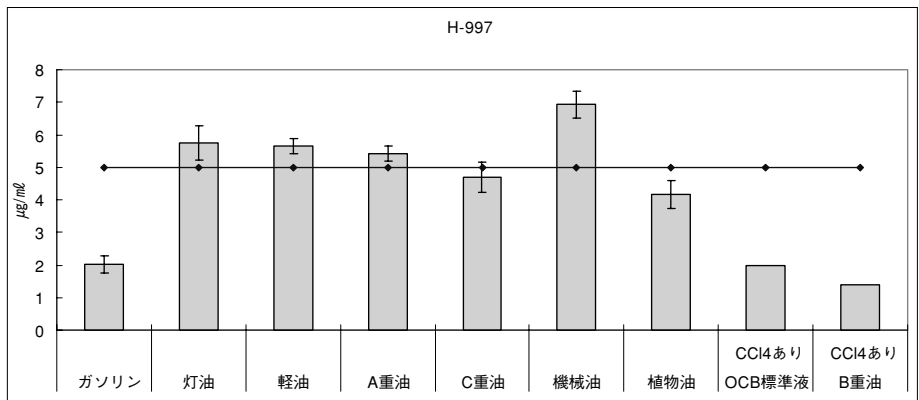


図6 H-997を抽出溶媒とする赤外線吸収法による各種油の測定

### 3.5 H-997を抽出溶媒とする赤外線吸収法による各種油の測定

従来から赤外線吸収法の油分測定に使用されてきたS-316は、オゾン層破壊物質であり、生産が中止されたことから代替溶媒であるH-997を使用する油分計が開発された。H-997を抽出溶媒とする赤外線吸収法による各種鉱物油の測定結果を図6に示したが、灯油、軽油及び重油は概ね設定値と一致した測定値を示したが、機械油はやや高く、植物油（食用菜種油）は逆にやや低い値を示し、ガソリンは約40%の低い値を示したが、燃料油ではS-316よりも良い一致を示した。また、四塩化炭素に溶解したOCB標準液やB重油標準液は約40%以下の低い値を示し、S-316よりも四塩化炭素の吸収帯による妨害が大きかった。



#### 4. まとめ

GC/MSを用いた油種分析, JISに規定されたヘキサン抽出物質及びフロン系溶媒を抽出溶媒とする赤外線吸収法等について, その測定値に影響する要因について検討し, 次の結果をえた。

- 1) GC/MSを用いた油種分析では, ガソリン, 灯油, 軽油等は明確に判別できたが, 重質油であるA, B及びC重油を明確に判別することは困難であった。また, 潤滑油や機械油は直鎖炭化水素の含有量が少なく, GCカラムで分離が困難なベースライン成分の含有量が高かった。
- 2) ヘキサン抽出物質による油分の測定は, ガソリン及び灯油は約90%以上が揮散し, 油分として評価されなかった。軽油は油分量が100mgの場合は20%程度が揮散したが, 10mgの場合は50%程度が揮散し, A重油についてもこの傾向が認められた。
- 3) ヘキサン抽出物質測定操作により得られた試料液の油種分析結果から, ガソリン及び灯油ではほとんどの成分が揮散し, 重油等の高沸点油ではC17以下の直鎖炭化水素が失われていた。
- 4) 濃縮操作における各直鎖炭化水素の回収率は, C10程度までは大きく変化せず, クロマトグラム全体のパターンには大きな影響を与えなかった。特に, ヘキサンを溶解溶媒とした濃縮操作の損失は少なかった。
- 5) S-316による赤外線吸収法では, 灯油, 軽油及び機械油は概ね設定値と一致した濃度を示したが, C重油, 植物油(食用菜種油)及び特にガソリン

は低い値を示した。また, 四塩化炭素による妨害が認められた。

- 6) H-997を抽出溶媒とする赤外線吸収法では, 灯油, 軽油及び重油は概ね設定値と一致した測定値を示したが, 機械油はやや高く, 植物油(食用菜種油)及びガソリンは低い値を示した。また, 四塩化炭素による妨害も認められたが, 燃料油ではS-316よりも良い一致を示した。

#### 文 献

- 1) 日本工業規格(JIS) K0102(工業排水試験法), 日本規格協会, 60-65, 1998
- 2) 日本工業規格(JIS) K0102(工業排水試験法), 日本規格協会, 305-306, 1998
- 3) 剣持堅志, 荻野泰夫, 松永和義, 森忠繁, 緒方正名: 油汚染時における化学成分のスクリーニング分析, 環境化学, 561-576, 1997
- 4) 藤原博一, 林隆義, 吉岡敏行他: 環境中微量化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究, 不正軽油関連廃棄物中の鉍物油成分及びクマリンの分析, 岡山県環境保健センター年報, 53-56, 2004
- 5) 渡口輝: 油流出事故について, 沖縄県衛生環境研究所報, 40, 103-106, 2006
- 6) 中島純夫: 鉍物油流出事故時のGC/MSによる油種迅速識別法, 札幌市衛研年報, 33, 82-88, 2006
- 7) 堀場製作所: 油分濃度計OCMA-305取扱説明書, 2005