

事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究
—動植物性油脂類の油種分析法の検討—

浦山豊弘, 新 和大, 中野拓也, 山本 淳

【調査研究】

事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究

－動植物性油脂類の油種分析法の検討－

Study on the development of analysis method of chemical substances at the time of
water quality accidents

－ Study of oil type analysis method of animal and vegetable oils and fats －

浦山豊弘, 新 和大, 中野拓也, 山本 淳(水質科)

Toyohiro Urayama, Kazuhiro Atarashi, Takuya Nakano, Jun Yamamoto
(Water Section)

要 旨

当センターではGC/MSを用いた油種分析を行っているが、種類を特定できる油は鉱物油に限られていたため、既報の脂肪酸メチルエステルの分析法を活用して動植物性油脂類の種類を特定するための検討を行い、GC/MSで測定される脂肪酸メチルエステルの構成比から動植物性油脂類の油種をある程度推定することが可能となった。

[キーワード：動植物性油脂類, 油種分析, 水質, GC/MS]

[Key words : Animal and vegetable oils and fats, Oil type analysis, Water quality, GC/MS]

1 はじめに

油流出による環境汚染が発生した際には、油の種類及び汚染源を特定し、流出防止対策及び浄化対策を実施するなど被害を最小限に抑える必要がある。当センターでは油流出事故が発生した場合、GC/MSを用いた油種分析^{1), 2)}を行っているが、種類を特定できる油は燃料油又は潤滑油等の鉱物油に限られており、動植物性油脂類の場合、その種類を特定する方法が確立されていなかった。

今回、行政機関より動植物性油脂類の油種分析の依頼があり、既報^{3), 4)}で報告されていた脂肪酸メチルエステルの分析法を活用して、動植物性油脂類の種類を特定するための基礎的検討を行ったので、報告する。

2 実験方法

2.1 標準品

① 鉱物油

市販の各種鉱物油を用いて、油種特定用標準液(ヘキサン溶液)を作成した。念のため不純物を除く目的で、シリカゲルカートリッジカラムを用いてクリーンアップ操作を行ったものを使用した。

各種鉱物油類:ガソリン, 灯油, 軽油, A重油, B重油, C重油, ミッションオイル, エンジンオイル, 機械油

② 動植物油

動植物性油脂類の定量分析用に調整された標準品(シグマアルドリッチ製脂肪酸メチルエステル混合品)をヘキサンで溶解及び希釈し、分析用溶液を作成し使用した。(組成は表1, 定量対象油脂は表2を参照)

標準品1: AOCS 動物性及び植物性油脂分析用

リファレンスミックス RM-1

標準品2: AOCS 動物性及び植物性油脂分析用

リファレンスミックス RM-2

標準品3: AOCS 動物性及び植物性油脂分析用

リファレンスミックス RM-3

標準品4: AOCS 動物性及び植物性油脂分析用

リファレンスミックス RM-4

標準品5: AOCS 動物性及び植物性油脂分析用

リファレンスミックス RM-5

標準品6: AOCS 動物性及び植物性油脂分析用

リファレンスミックス RM-6

表 1 各標準品の組成成(重量%)

	カプリル酸メチル	カプリン酸メチル	ラウリン酸メチル	ミリスチン酸メチル	パルミチン酸メチル	パルミトレイン酸メチル	ステアリン酸メチル	オレイン酸メチル	リノール酸メチル	リノレン酸メチル	アラキジン酸メチル	ベヘン酸メチル	エルカ酸メチル	リグノセリン酸メチル
標準品 1					6		3	35	50	3	3			
標準品 2					7		5	18	36	34				
標準品 3				1	4		3	45	15	3	3	3	20	3
標準品 4					11		3	80	6					
標準品 5	7	5	48	15	7		3	12	3					
標準品 6				2	30	3	14	41	7	3				

表 2 各標準品の定量対象油脂

標準品	定量対象油脂
標準品 1	コーン油、綿実油、カポック油、ケン油、米糠油、紅花油、ゴマ油、大豆油、ヒマワリ油、クルミ油
標準品 2	麻実油、アマニ油、えの油、ラバーシード脂
標準品 3	カラシ油、ピーナッツ油、菜種油
標準品 4	牛脚油、オリーブ油、茶実油分
標準品 5	パパス・ヤシ油、ココナッツ油、ouri-curi 油、パーム核油
標準品 6	ラード、牛脂、羊脂、パーム油

③市販の植物油等

キャノーラ油：日清オイリオ製

オリーブ油：イタリア産輸入品

④メチル化試薬

脂肪酸メチル化キット(ナカライテスク製)

2.2 GC/MS の測定条件

測定装置	GC：アジレント社製(7890A)、 MS：日本電子社製(JMS-Q1000GC Mk II)
カラム	アジレント社製 DB-5MS+DG 30m × 0.25mm × 0.25 μm
昇温条件	50℃(2min) - 7℃/min - 310℃(5min) (44min)
注入口温度	250℃
注入方法	スプリットレス
注入量	1 μL
キャリアガス	ヘリウム 1mL/min(定流量)
インターフェース温度	240℃
イオン源温度	210℃
イオン化電圧	70eV
検出モード	SCAN

2.3 前処理方法

当所で作成している油種分析に係る標準作業手順書に基づき、下記前処理法①又は②を適用した。

①ヘキサシヒ積法(油のみ又は2層に完全分離している検体)

油層部分を約 10mg 分取し、ヘキサシヒを用いて 10mL に定容(約 1000 倍希積液)した。この溶液の一部(100 μL)を分取し、ヘキサシヒを用いて希積(10ml に定容、約 10 万倍希積液)し、GC/MS 測定試料とした。

②ヘキサシヒ抽出法(油層が確認できないか、油層のみを分取できない場合)

検体を均一に混合した後、一部(1 ~ 10mL)を試験管に分取し、ヘキサシヒ 1mL を加えて振とう抽出し、GC/MS 測定試料とした。

なお、必要に応じ、ヘキサシヒ抽出液の一部を分取しヘキサシヒで希積したものを GC/MS 測定試料とした。

3 検討結果

3.1 検体と鉍物油(市販品)との比較結果

検体をヘキサシヒで約 10 万倍に希積して GC/MS で測定した。燃料油・潤滑油等の鉍物油であれば、図 1 のとおり各油種に含まれる成分である直鎖炭化水素類の特徴的なクロマトグラムが検出されるが、検体のクロマトグラムはいずれの鉍物油が示すクロマトグラムとも一致しないため、鉍物油類ではないと判断された。

3.2 検体と動植物性油脂類との比較結果(GC/MS 分析)

3.1 で測定した検体のクロマトグラムを動植物性油脂類の定量分析用に調整された標準品(脂肪酸メチルエステル混合品：組成は表 1 参照)のクロマトグラムと比較した。図 2 のとおり検体の主要ピークはオレイン酸メチルであり、標準品 1 ~ 4 及び 6 のクロマトグラムとは類似しているが、標準品 5 のクロマトグラムとは明らかに組成比が異なっているため、標準品 5 の分析対象であるココナッツ油、ヤシ油等ではないと判断された。

なお、標準品 3 に含まれるエルカ酸メチルのピークが本検体のクロマトグラムでは確認されないが、品種改良された菜種を原材料として製造された植物油であるキャノーラ油にはこのエルカ酸が含まれないため、標準品 3 の分析対象である菜種油類でないとの判断はできなかった。

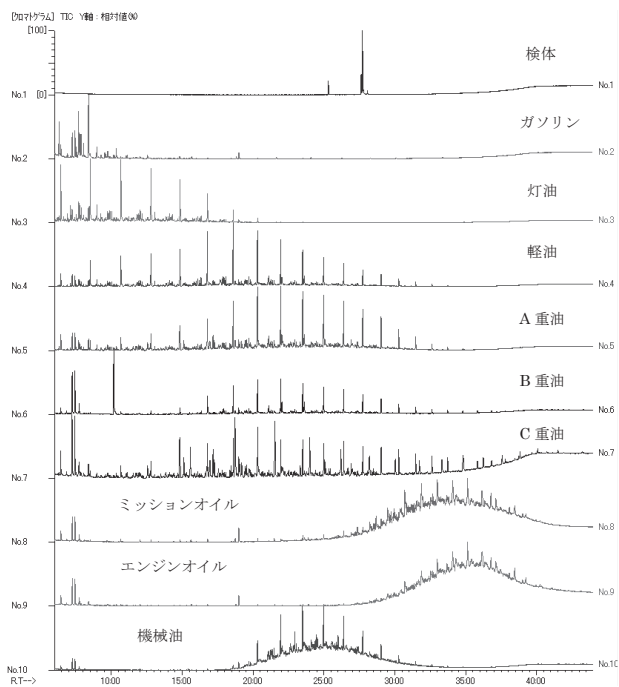


図1 検体と鉱物油(燃料油・潤滑油)とのGC/MSクロマトグラム比較

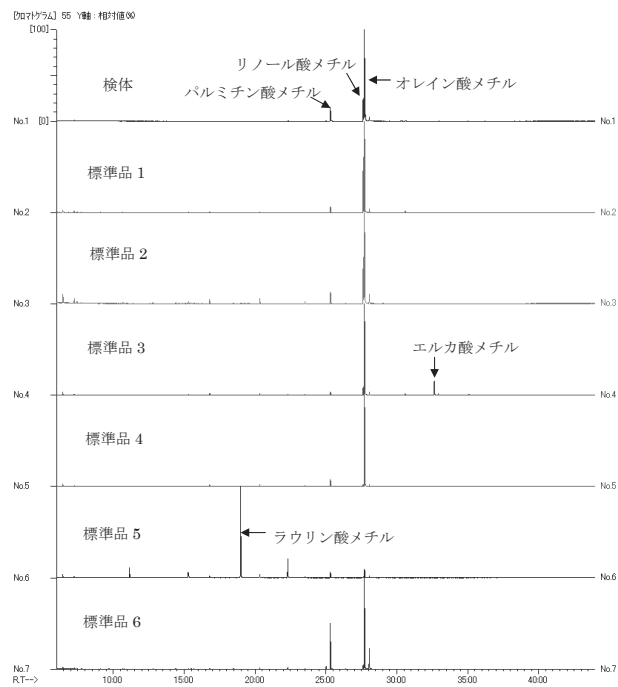


図2 検体と脂肪酸メチルエステル混合品とのGC/MSクロマトグラム比較

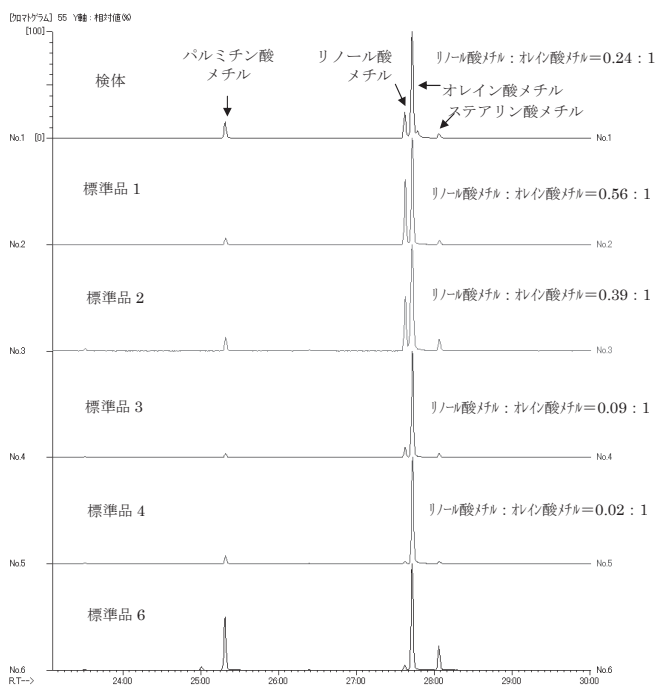


図3 検体と脂肪酸メチルエステル混合品とのGC/MSクロマトグラム詳細比較

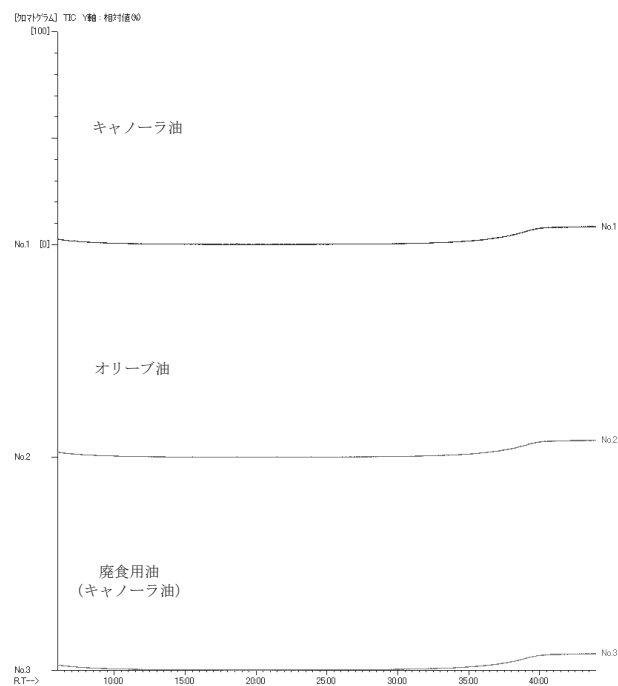


図4 市販植物油及び廃食用油のGC/MS測定結果

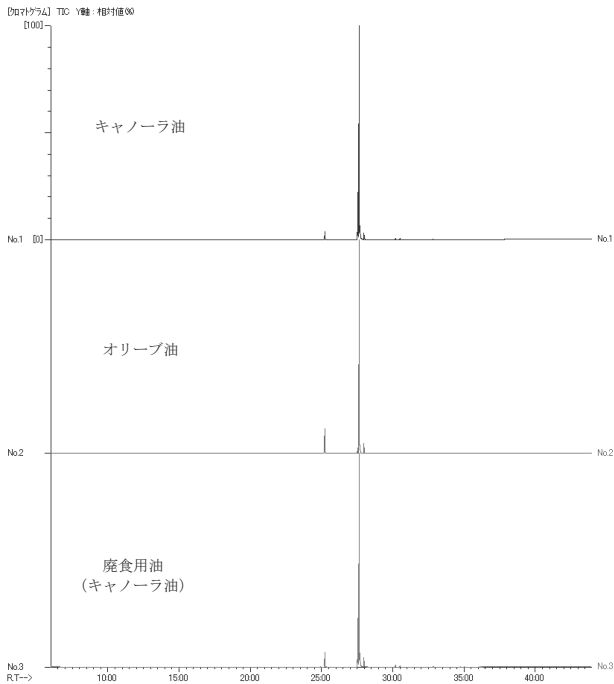


図5 市販植物油及び廃食用油をメチル化した後のGC/MS測定結果

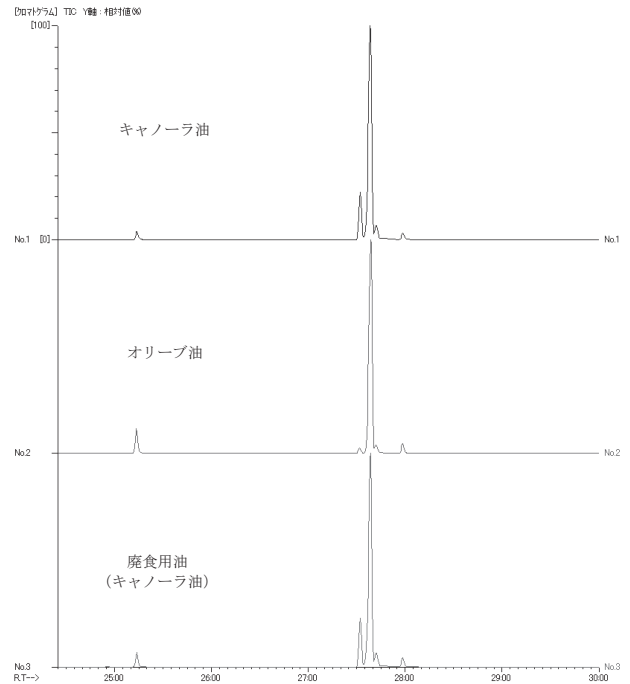


図6 市販植物油及び廃食用油をメチル化した後のGC/MS測定詳細結果

3.3 検体と動植物性油脂類とのクロマトグラム詳細比較結果

更に、動植物性油脂類の種類を推定するため、検体の主成分付近のクロマトグラムを拡大して詳細な比較を行ったところ、図3のとおり標準品6とはパルミチン酸メチル及びステアリン酸メチルの含有割合が大きく異なるため、標準品6の分析対象であるラード、牛脂等の動物性油脂ではないと判断された。

また、本検体のリノール酸メチルとオレイン酸メチルの比率は0.24:1であり、標準品1~4のいずれとも比率が一致しないため、各標準品の分析対象であるいずれの植物性油脂であるかは特定できなかった。

油脂の使用状況や複数の油脂の混合等により組成が変化していることが考えられるが、クロマトグラムの特徴から検体の主成分は植物性油脂であると推定できた。

3.4 市販植物油及び廃食用油のGC/MS測定結果

市販の植物油(キャノーラ油及びオリーブ油)及び廃食用油(キャノーラ油を揚げ物等に使用し廃棄予定だった油)をヘキサンで希釈し、GC/MSで測定した。

図4のとおりクロマトグラム上にピークは確認されず、食用油の通常の流通・使用の過程では、脂肪酸や脂肪酸エステルは生成しないと推定された。

3.5 市販植物油及び廃食用油のメチル化試験結果

3.4で用いた市販植物油及び廃食用油を市販メチル化キットでメチル化後、ヘキサンで希釈し、GC/MSで測定したところ、図5のとおりクロマトグラム上に検体と同様のピークが確認された。

3.4及びこのことから、脂肪酸メチルは、バイオディーゼル燃料製造等の人為的なメチル化処理をされた場合に検出されることが考えられた。

3.6 市販植物油及び廃食用油のメチル化試験の詳細結果

3.5の主成分付近のクロマトグラムを拡大して詳細を確認したところ、図6のとおりリノール酸メチルとオレイン酸メチルの面積比が、キャノーラ油とオリーブオイルでは異なっており、キャノーラ油の未使用油と廃食用油で大きな差はなかった。

このことから、リノール酸メチルとオレイン酸メチルの面積比を用いて動植物油の種類が推定が可能であることが示唆された。

4 考察

今回の GC/MS による動植物性油脂類の油種分析を検討するきっかけとなった検体では、GC/MS クロマトグラムに脂肪酸メチルエステルが確認されたため、脂肪酸メチルエステル混合品との比較を行ったが、食用油の通常の流通・使用の過程では脂肪酸や脂肪酸エステルは生成せず、バイオディーゼル燃料製造等の人為的なメチル化処理をされた場合に GC/MS 分析において脂肪酸メチルエステルが検出されると判断された。

河川水等の環境水中に油膜が発生し、燃料油や潤滑油などの鉱物油の特徴的なクロマトグラムが検出されなかった場合、動植物性油脂類に由来することが疑われるが、通常動植物性油脂類を対象とした GC/MS による油種分析は行っていなかった。今回の検討の結果、今後は、検体をメチル化処理した後、脂肪酸メチルエステルが生成することを確認することで動植物性油脂類であることを確認すると共に、混合標準品と脂肪酸メチルエステルの構成比からメチル化前の動植物性油脂類の油種を推定することが可能と考えられる。

5 まとめ

動植物性油脂類の油種分析法を検討し、次の結果を得た。

- ①動植物性油脂類の GC/MS クロマトグラムは、燃料油や潤滑油などの鉱物油とは大きく異なる。
- ②動植物性油脂類の GC/MS 測定には、メチル化等のエステル化が必要であり、検体からメチルエステルが検出された場合は、人為的にメチル化処理されたものが流れたと推測される。
- ③リノール酸メチルとオレイン酸メチルの面積比など、測定される脂肪酸メチルエステルの構成比から動植物性油脂類の油種分析の可能性が示唆された。
- ④環境中に油膜等が発生し、分析後動植物性油脂類に由来すると推察された場合に、今回の分析法を採用して、動植物性油脂類の油種をある程度推定することが可能となった。

文 献

- 1) 藤原博一ら：不正軽油関連廃棄物中の鉱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，28，53-56，2004
- 2) 藤原博一ら：油分析に影響する各種要因について，岡山県環境保健センター年報，32，67-74，2008
- 3) 吉岡敏行ら：GC/MS を用いた水質中脂肪酸メチルエステル (FAME) 等の多成分分析法の検討，岡山県環境保健センター年報，37，29-40，2013
- 4) 吉岡敏行ら：脂肪酸の水質分析法の検討，岡山県環境保健センター年報，38，7-13，2014

