

鉱物油流出事故時の GC/MS による油種迅速識別法

中島純夫 中吉憲幸 井上邦雄 藤田晃三

要 旨

鉱物油による河川等の公共用水域や土壌の汚染事故時の不明流出油種の GC/MS による識別には、軽油と A 重油の迅速な識別が重要である。鉱物油濃度に応じた簡易な前処理と A 重油中に含まれるイオウ化合物等に由来する成分の m/z184、190、198、212 によるマスクロマトグラムパターンを比較することで、迅速な油種識別が可能であった。ヘキサンで希釈した試料では、スキャン測定において 18mg/L レベルでも軽油と A 重油の識別が可能であった。

1. はじめに

鉱物油による河川等の公共用水域や土壌の汚染事故は毎年後を絶たない。水道水源域で汚染事故が生じた場合、浄水場においては活性炭投入等の対策が必要な事態も生じる。そのため、汚染事故が発生した際には原因を特定し、汚染被害を最小限とするために原因油種を迅速に識別する必要がある。油種の識別法としては、不正軽油防止等の目的で灯油及び重油に 1ppm 程度添加されているクマリンを蛍光光度法で定量する方法がある¹⁾。また、キャピラリー GC/MS 法により鉱物油中の炭化水素やクマリン、ジメチルアントラセン等の含有量の違いを利用して、軽油と重油を識別する方法が報告されている^{2),3)}。灯油やエンジンオイルは GC-FID 法によって識別が容易であるが、A 重油と軽油の識別は、含有炭化水素のクロマトグラムパターンが類似しており、識別が難しい。そこで、A 重油に多く含まれる成分の GC/MS - マスクロマトグラムパターンを比較することにより軽油との識別を試みたところ、数種の質量数を選択することで低濃度レベルにおいても迅速な識別が可能となった。

2. 方 法

2-1 試料の前処理

汚染事故が生じた際の鉱物油濃度は、油層が容易

に確認できる場合がある一方、油膜程度の汚染であることもあり、事例により大幅に異なる。迅速な油種識別のためには、簡易な前処理法と GC/MS カラムやイオン源の汚染防止のため鉱物油を適切な濃度に調整して GC/MS に注入する必要がある。この要件を満たす前処理法として、目視で油層が確認可能な際の前処理法、油膜程度以下の汚染試料用の前処理法、の二法を採用した(図1)。

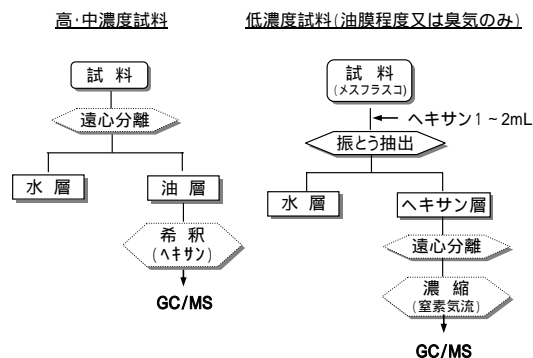


図1 試料の簡易前処理法

2-2 GC/MS 測定条件

鉱物油種識別の必要が生じるのは緊急時であり、カラム交換等が原因で識別に遅れを生じることは許されない。そこで、GC/MS に通常装着されている汎用性の高い長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 μm の 5%フェニルメチルシリコンキャピラリーカラムで測定条件を設定した(表1)。1 試料の測定に要する時間は、安定時間を含め分以内である。

表1 GC/MS測定条件

| | |
|-------------|---|
| ガスクロマトグラフ | Agilent 6890 |
| マススペクトロメーター | Agilent 5973 |
| カラム | DB-5MS(30m × 0.25mm i.d, 膜厚0.25 μ m) |
| キャリアーガス | He,1mL/min |
| カラム温度 | 55(1min)-20 /min-120 (0min) -40 /min-300 (15min) |
| 注入口温度 | 250 |
| イオン源温度 | 230 |
| インターフェイス温度 | 280 |
| 測定モード | スキャン(55-550) |

3.結果と考察

3-1 識別の容易なマスクロマトグラム質量数

市販あるいは本市施設で使用されている灯油、軽油、A重油、ガソリン車用エンジンオイルをヘキサンで2万倍に希釈し、表1のGC/MS測定条件でTICを比較すると、灯油及びエンジンオイルは含有する炭化水素の沸点差で容易に識別可能であるが、軽油とA重油は類似したクロマトグラムとなる(図2)。

中牟田ら³⁾はジメチルアントラセン(m/z206)、トリメチルアントラセン(m/z220)等に注目し、これらの含有率の違いから識別を試みている。しかし、軽油とA重油のこれらの質量数によるマスクロマトグラム面積比は異なるが、クロマトグラム形状は類似しており、通常は含有濃度が不明である水中の微

量な油分識別には相当の経験が必要と考えられる。

そこで、軽油及びA重油をヘキサンで2万5千倍希釈し、表1の条件でスキャン測定した結果に差があったマススペクトルからm/z184, 190, 198, 212を選択し、これにより得られたマスクロマトグラムを比較したところ、クロマトグラムパターンに明らかな違いが認められた(図3)。図3では、何れもA重油では軽油にも出現するピークとこれより遅い保持時間に軽油には殆ど出現しない一群のピークが見られた。マスクロマトグラムで炭化水素パターンが確認可能な濃度であれば、油分含有量に関わらず軽油とA重油の識別が可能であると判断された。

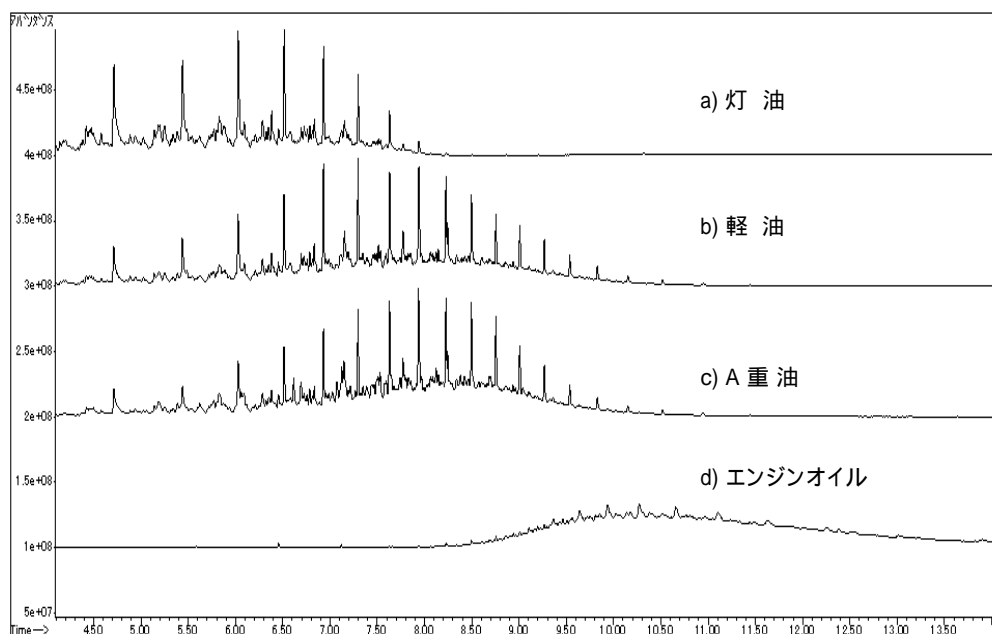


図2 鉱物油とエンジンオイルのTIC(ヘキサンで2万倍希釈)

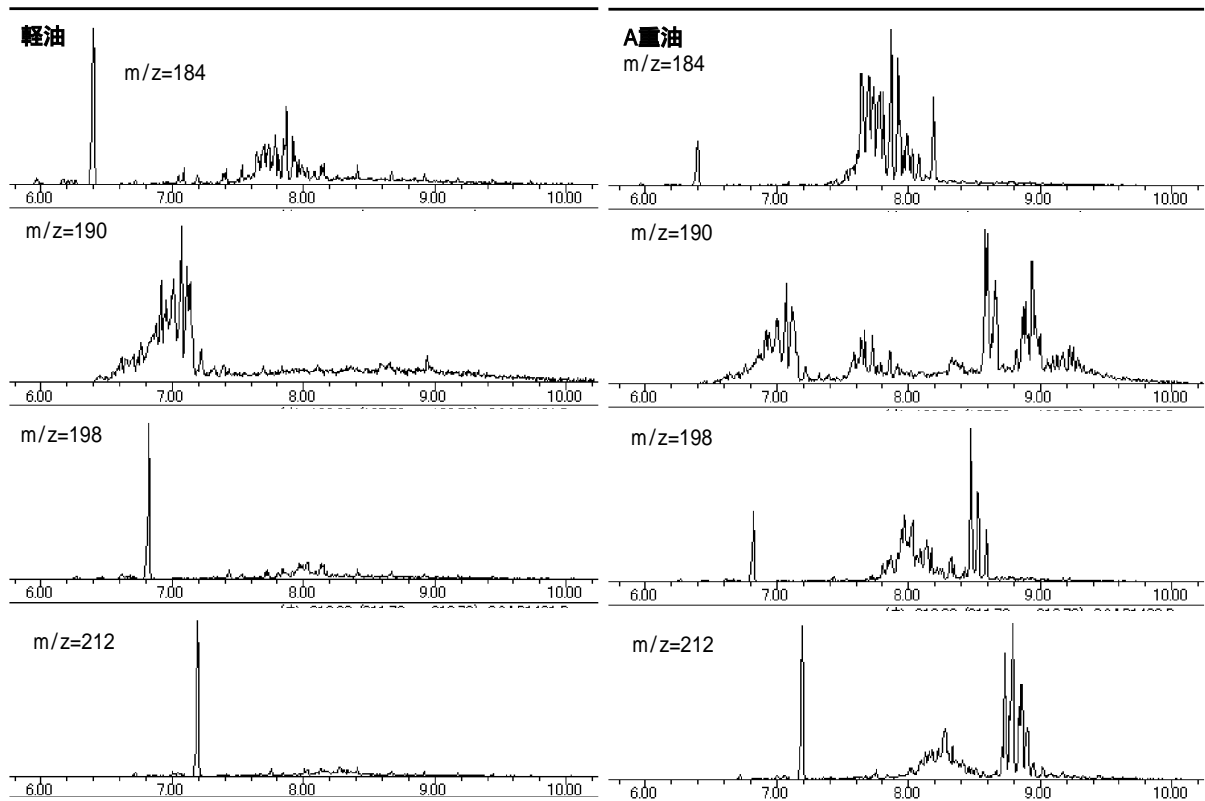


図3 軽油とA重油のマスクロマトグラムパターンの違い

3-2 A重油中成分の推定

図3でA重油だけに出現するピークについて、マススペクトル及びライブラリ検索等の結果で推定したところ、 m/z 184, 198, 212で認められた成分は、それぞれイオウ化合物であるジベンゾチオフェン(分子量184)、メチルベンゾチオフェン(分子量198)、ジメチルベンゾチオフェン(分子量212)が主成分であると考えられた。

3-3 製品によるマスクロマトグラムパターン差の有無

市販の軽油及び本市施設で使用されている軽油とA重油各4製品を5万倍希釈し m/z 184, 190, 198, 212マスクロマトグラムパターンを比較したところ、軽油及びA重油におけるそれぞれのパターンに大差は無く、4以上の質量数によるパターンを比較することにより何れの製品においても軽油と重油の識別は容易であった(図4)。 m/z 184, 198, 212によるマスクロマトグラムパターンは、検出

可能な濃度範囲であれば、これら質量数が、それぞれトリデカン(分子量184)、テトラデカン(分子量198)、ペンタデカン(分子量212)の分子イオンに相当し、マスクロマトグラムパターンが濃度によって変化する利点がある。

本市内で流通する石油製品は、石狩市あるいは苫小牧市の石油ターミナルから一括配送されるとの情報がある。石狩ターミナルから入手した灯油、軽油、A重油試料でこの手法が適用可能であり、現在までに本市環境局等の依頼を受けた軽油あるいはA重油試料について本方法の有効性が確認されたことから、多くのケースにおいて軽油とA重油識別に適用可能と考えられる。なお、鉱物油汚染事故原因の殆どが灯油によるものであり、軽油あるいはA重油汚染事例は少ないため、今後も事例を研究し油種識別に関する知見の蓄積に務める必要がある。

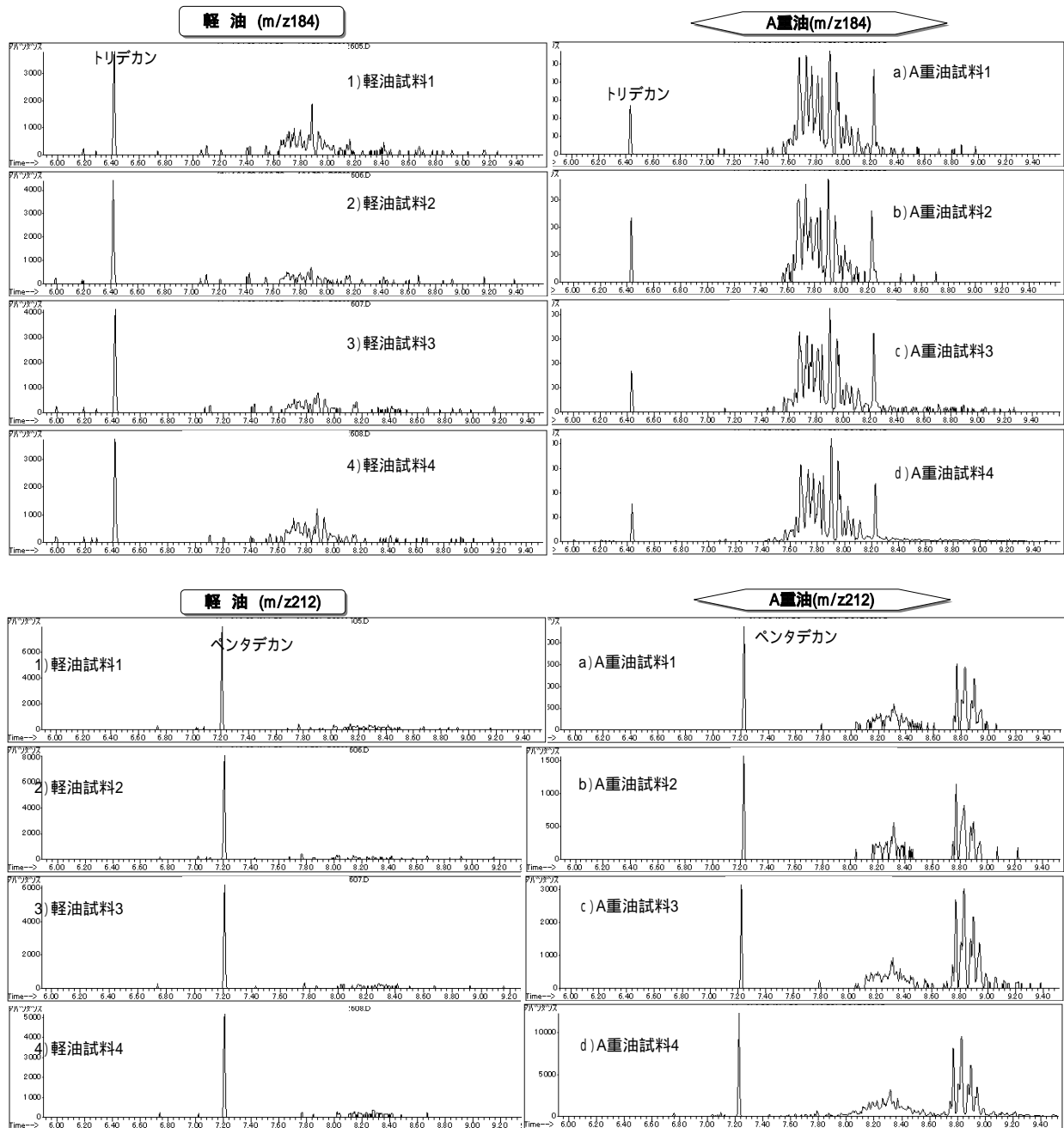


図4 軽油4製品と重油4製品のマスクロマトグラムパターン

3-4 鉱物油識別の可能な濃度

軽油及びA重油を適宜希釈し、スキャン測定で検出レベルを調べたところ、ヘキサンで100万倍希釈した試料(約8mg/L)でも識別可能であった(図5)。また、SIM測定ではヘキサン5000万倍希釈液(約0.2mg/L)でも識別可能であった(図6)。しかし、油種識別の目的は定性であり、妨害成分

の有無を確認する必要があるから実用上はスキャン測定が望ましいと考えられる。また、識別可能な濃度は、GC/MSによる多成分の測定と同様に機器の種類や調整によって異なることが予想される。

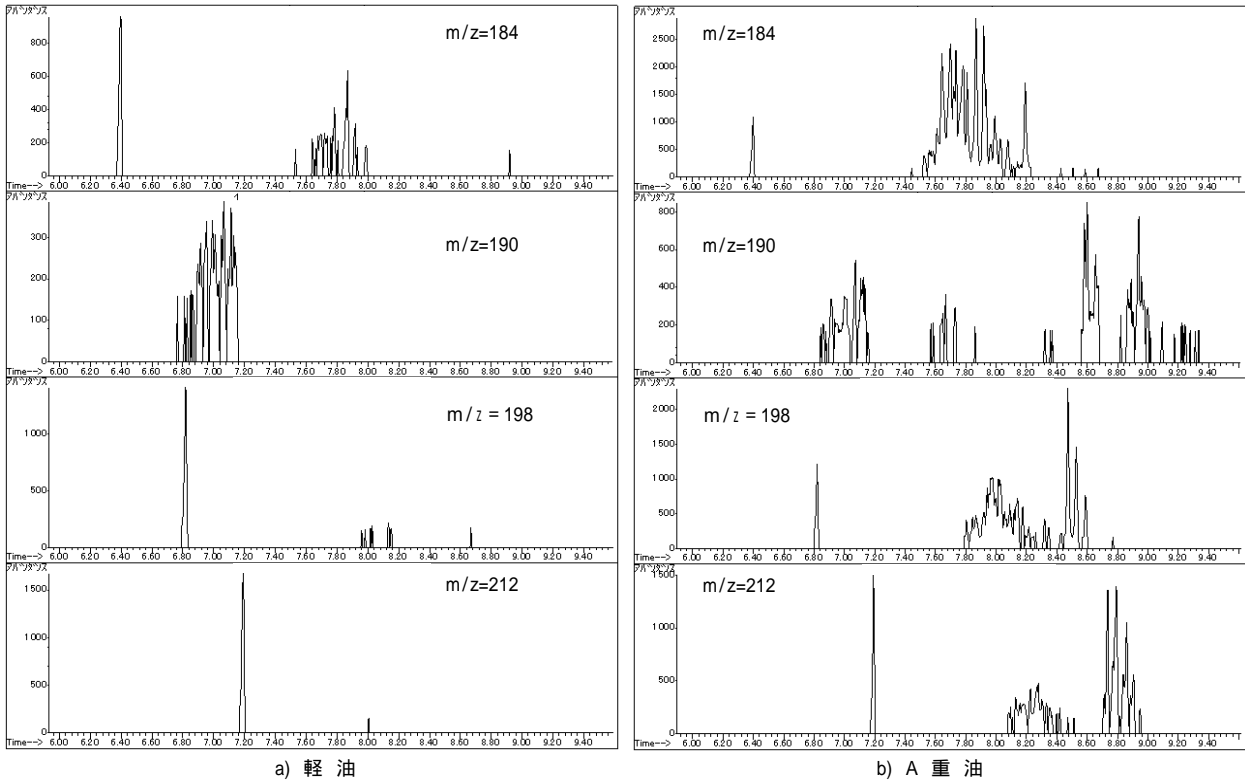


図5 ヘキサン100万倍希釈溶液(約8mg/L)のスキャン測定例(注入量1 μ L)

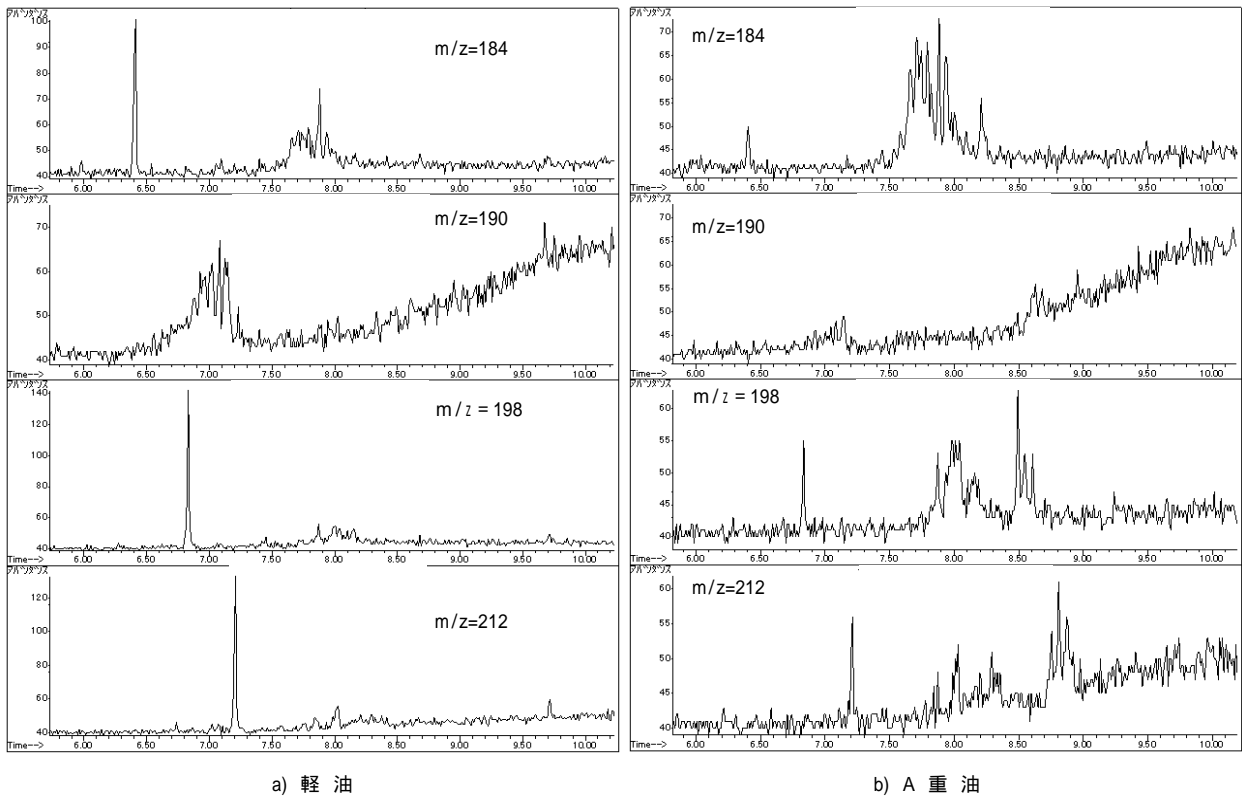


図6 ヘキサン5000万倍希釈溶液(約0.2mg/L)のSIM測定例(注入量1 μ L)

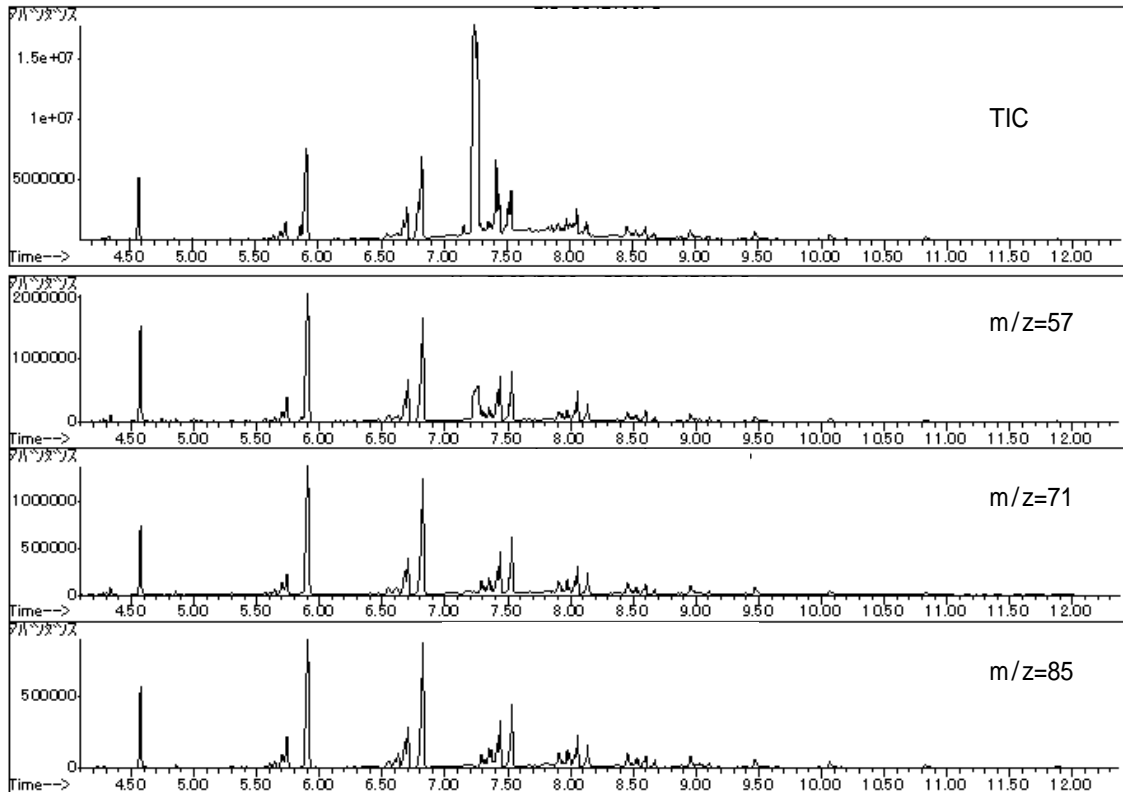


図7 市販樹脂製カートリッジタイプシリカゲルからの炭化水素溶出例(ヘキサン5mLで溶出し、0.5mLに濃縮)

3-5 市販シリカカートリッジによるクリーンアップ

土壤中を通過した鉱物油は、灯油でもA重油と同様の色を呈する事例がある。着色成分は、鉱物油のヘキサン溶液をシリカカラムに通過させることで容易に除去可能である。しかし、市販の樹脂製カートリッジタイプシリカゲル充填カラムからは、フタル酸エステル類以外に鉱物油中含有成分と同様の炭化水素が溶出することがある(図7)。このため、低濃度試料を樹脂製シリカでクリーンアップする際には、炭化水素溶出有無を事前に確認する必要がある。

4.まとめ

1) 鉱物油の含有濃度に応じた簡易な前処理法と m/z184,190,198,212 によるマスクロマトグラムパターンを比較することにより、軽油とA重油が迅速かつ容易に識別可能であることが判明した。

2) m/z184,198,212 によるマスクロパターンの違いは、A重油中のイオウ化合物であるジベンゾチオフェン(分子量 184)、メチルベンゾチオフェン(分子量 198)、ジメチルベンゾチオフェン(分子量 212)等によると考えられた。

3) 本法によるスキャン測定では、ヘキサン抽出あるいは希釈液中で約 8mg/L の濃度で識別可能であった。

4) 市販の樹脂製カートリッジシリカゲルによる鉱物油着色成分のクリーンアップは、樹脂中の炭化水素による汚染の可能性があり、低濃度に鉱物油を含む試料の適用には問題がある。

5.文献

- 1) 軽油識別剤標準分析方法作業マニュアル(1994):全国石油協会
- 2) 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,岡山県環境保健センター年報, 53-56,2004

- 3) 中牟田啓子, 福島かおる, 松原英隆他: 鉱物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討, 環境科学, 11:815-826,2001

Rapid Identification of Accidentally Spilled Mineral Oil by GC/MS

Sumio Nakajima, Noriyuki Nakayoshi, Kunio Inoue and Kozo Fujita

It is important to discriminate between the light oil and the A heavy oil, when mineral oil is accidentally spilled into river or soil and the species of oil should be determined. We developed a simple and easy pretreatment method according to the concentration of oil in water. We also developed a simple and easy method using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) to identify mineral oil in water. It is possible to discriminate the A heavy oil from the light oil analyzing the mass chromatogram pattern of sulfur compounds included in the A heavy oil using m/z184, 190, 198 and 212 scan. Our scan measurement by GC/MS can detect the minimum amount of about 8 mg/L of light and heavy oil in hexane dilution.