

[ノート]

鉱物油による環境汚染時の GC-MS を用いた汚染成分の分析事例

藤原 英隆* 鈴木 元治 吉岡 昌徳 中野 武

Case Study of Analysis for Pollution Constituents with GC-MS in the Oil Spill Accident

Hidetaka FUJIWARA* , Motoharu SUZUKI , Masanori YOSHIOKA and Takeshi NAKANO

Environmental Safety Division , Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences , 3-1-27 Yukihiro-cho, Suma-ku , Kobe, 654-0037 , Japan

Qualitative analysis of the samples contaminated with mineral oil spill, kerosene, light oil and heavy oil (A) was done by using GC-MS, and the constituents of n-alkanes and aromatic hydrocarbons were compared. In the case of the sample from oil spill accident, it was confirmed that the polluted constituents were changed as a result of the movement and the difference of behavior in the medium. It is also confirmed that the pollutant was similar to the constituents in heavy oil (A). Samples from the dumping site by illegal oil manufacturer have shown the influence from mixing kerosene and heavy oil (A) in manufacturing process.

はじめに

鉱物油による環境汚染が発生する主な事例としては、工場や事業場等で燃料貯蓄用タンク及びその配管等の破損により油の流出が発生した場合、タンカーやタンクローリー等での運搬中に流出事故が発生した場合、廃油や不正軽油製造工程から排出される硫酸ピッチ・スラッジ等の油分を含む廃棄物の不法投棄が発生した場合等が挙げられる。

このような事例において汚染原因の究明や汚染拡大の防止及び汚染浄化のための対策を講じる上で汚染物質の成分に関する情報は非常に重要である。油分の一般的な分析としては n-ヘキサン抽出物質試験法¹⁾がある。しかしこの方法では汚染物質について、n-ヘキサン抽出物質の量として把握することは可能であるがその成分の把握は不可能であり、成分情報を得るためには GC-MS 等を用いた定性分析が必要となってくる。一般に鉱物油は脂肪族炭化水素類と芳香族炭化水素類等により構成されており、鉱物油の種類によりそれぞれの構成比が異なる傾向があることが知られている²⁾。

今回このような鉱物油の特性を踏まえ、実際に県下で発生した重油流出事故及び不正軽油製造に伴う廃棄物の不法投棄事例について、GC-MS を用いた油分中の炭化水素に関する定性分析を行い、代表的な脂肪族直鎖炭化水素と芳香族炭化水素類の成分について相対強度等を用いた市販の油類との比較を行ったので報告する。

方 法

1. 試料の採取

1) 重油流出事故事例

燃料用 A 重油貯留タンクからの重油流出事故発生現場において、タンク内の A 重油（市販品）、タンク直近の汚染土壌（試料 A-1）、流出現場付近の掘削孔における油膜を含む浸出水（試料 A-2）、流出現場付近の油膜を含む水路水（試料 A-3）の 3 試料を採取した。

2) 不正軽油製造に伴う廃棄物の不法投棄事例

不正軽油製造に伴い発生した硫酸ピッチ等の大量不法投棄現場における、掘削作業時の油分を含む浸出水（試料 B-1, B-2）2 試料を採取した。

2. 試薬及び標準品

n-ヘキサンは和光純薬工業株式会社、PCB 試験用、灯油

安全科学部

* 別刷請求先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27

兵庫県立健康環境科学研究センター
安全科学部 藤原 英隆

Table 1 GC/MS operation conditions

Gas chromatograph	HP-5890 (Agilent Technologies)
Mass spectrometer	JEOL JMS-AM150
Column	Agilent Ultra-2 (25m × 0.20mm ; 0.33 μm)
Carrier gas	Helium(Flow rate ; 1mL/min)
Oven temp	50 (2min) - 12 /min - 300 (2min)
Injection mode	Splitless(purge on time ; 1.5min)
Injection temp.	200
Ion source temp.	230
Interface temp.	250
Ionization voltage	70eV
Ionization current	300 μA
Injection volume	2 μL
MS mode	scan (50-400)

軽油は市販品を使用した。

3. 試料からの鉱物油成分の抽出

1) 土壌試料

試料約 0.25mg を共栓付試験管中で n-ヘキサン 10mL により約 5 分間超音波抽出し、n-ヘキサンにより 10 倍に希釈し分析試料とした。

2) 水質試料

重油流出事故事例：試料約 150mL を n-ヘキサン約 5mL で抽出後、n-ヘキサンにより 20 ~ 100 倍に希釈し分析試料とした。

不正軽油事例：試料約 5mL を n-ヘキサン約 10mL で抽出後、n-ヘキサンにより 100 ~ 1000 倍に希釈し分析試料とした。

4. GC/MS 分析条件

n-ヘキサン抽出試料について、GC/MS のスキャンモードによる定性分析を行った。分析条件を Table 1 に示す。

結果及び考察

1. トータルイオンクロマトグラム(TIC)の比較

2 事例の試料と、比較対照としての灯油、軽油、A 重油について定性分析を行い、各試料の Fig.1 (A) のトータルイオンクロマトグラム(TIC)を得た。

今回の分析条件では、灯油については炭素数 9 ~ 17 ($C_9 \sim C_{17}$) の直鎖型²⁾の脂肪族炭化水素類を示すほぼ等間隔のピークが検出され、さらに分岐型²⁾の脂肪族炭化水素類の小さいピークも多数検出された。軽油及び A 重油³⁾は脂肪族炭化水素類については両者類似しており、いずれも今回の分析条件では炭素数 9 ~ 25 ($C_9 \sim C_{25}$) の直鎖型脂肪族炭化水素類のピークが検出され、灯油と同様に分岐型の脂肪族炭化水素類の小さいピークも多数検出された。灯油に比べ軽油及び重油ではリテンションタイムの遅いピーク(高沸点成分)が強く検出されたことが特徴的であった。これらは中牟田らの報告^{2) 3)}とも類似した結果であった。

重油流出事故において、直近土壌(試料 A-1)と掘削孔浸

出水(試料 A-2)では、A 重油と比較すると C_{13} までのピークが相対的に減少し、水路水(試料 A-3)では C_{14} までのピークが相対的に減少し炭素数が多い方にシフトしているのが特徴的であった。

不正軽油の浸出水(試料 B-1, B-2)は、比較的類似したクロマトグラムを示しており、重油流出事故の試料と比較して $C_9 \sim C_{13}$ のピークが強く検出され、灯油と重油を合わせたような TIC の形状となっているのが特徴的であった。

2. フラグメントイオンピーク強度比パターンの比較

1) 直鎖型脂肪族炭化水素類について

各試料について、炭素数 9 ~ 25 ($C_9 \sim C_{25}$) の直鎖型脂肪族炭化水素類のフラグメントイオンに相当するピーク強度比 ($C_9 \sim C_{25}$ の各ピーク強度 / $C_9 \sim C_{25}$ のピーク強度の和 × 100) のパターンを Fig.1 (B) に示す。

灯油については、 $C_9 \sim C_{17}$ のフラグメントイオンピークが現れ、 C_{10} を頂点として高沸点成分側の C_{17} に向け減少していく形のパターンとなった。軽油及び重油についても、 $C_9 \sim C_{25}$ のフラグメントイオンピークが現れ、両試料とも C_{16} を頂点とするほぼ同型のパターンとなった。重油流出事故の直近土壌(試料 A-1)では、 $C_9 \sim C_{24}$ のフラグメントイオンピークが現れ C_{16} を頂点とする軽油及び重油に類似するパターンとなった。重油と比べ頂点である C_{16} のピークが高く、相対的に $C_{17} \sim C_{24}$ の高沸点成分が増大し、 $C_9 \sim C_{15}$ の低沸点成分が減少するパターンとなった。掘削孔浸出水(試料 A-2)ではさらにパターンの頂点が高沸点成分側の C_{17} にシフトしており、直近土壌(試料 A-1)と同様に高沸点成分が増大し、低沸点成分が減少するパターンとなった。水路水(試料 A-3)では、試料 A-1 と試料 A-2 と比較して高沸点成分の増大と、低沸点成分の減少が顕著なパターンとなっている。これらは、サンプリング位置が試料 A-1 A-2 A-3 の順に漏洩場所からの距離が増大したことに伴う、汚染物の一部成分の移動中の揮散⁴⁾、生物分解、クロマト効果^{2,5)}や移動媒体(土壌、水質)への溶解性の違い^{2,4,5)}等種々の要因により高沸点成分、低沸点成分の挙動の違いが現れた結果であると推測され、また現場の状況(時間経過、位置関係、地形・地質、温度等)の把握の重要性が示唆された。

不正軽油事例の浸出水(試料 B-1, B-2)では、 $C_9 \sim C_{25}$ フラグメントイオンピークが現れ、 C_{10} を頂点とするが C_{15} にも頂点を有する特徴的なパターンとなった。これは、TIC の形状のところでも述べたが、ちょうど灯油と A 重油のピークの特徴を合わせ持った形状を有しており、不正軽油製造工程における灯油成分と重油成分の混合によると推測される。

2) 芳香族炭化水素について

灯油、軽油及び重油には多種の芳香族炭化水素^{6,7)}が含有されるが、今回はそれらのうちナフタレン、メチルナフタレ

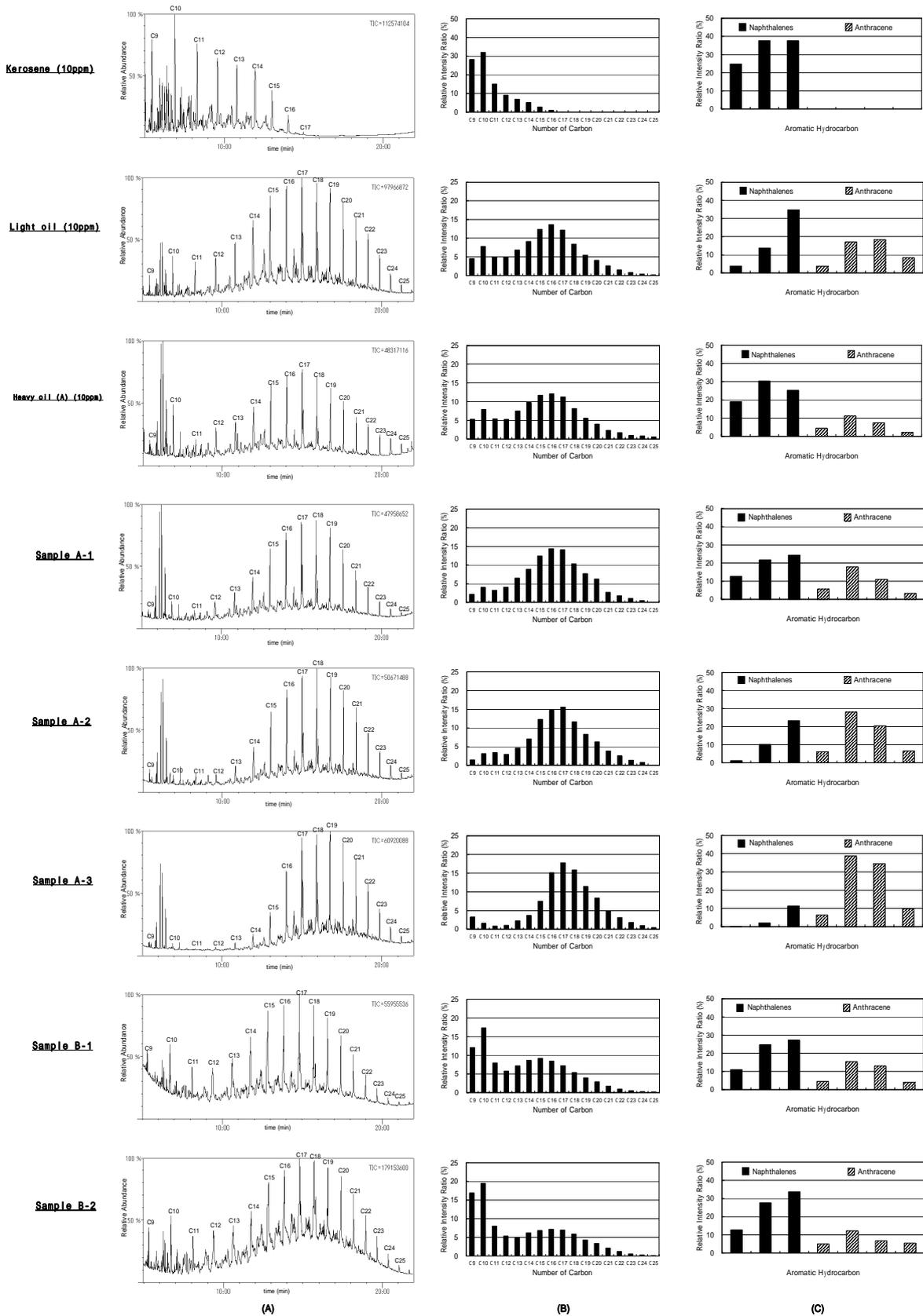


Fig.1 Results of GC-MS analysis
 (A) Total ion chromatograms (B) Relative intensity ratio of n-alkanes
 (C) Relative intensity ratio of aromatic hydrocarbons

Naphthalene, Methyl naphthalene, Dimethyl naphthalene, Anthracene,
 Methyl anthracene, Dimethyl anthracene, Trimethyl anthracene

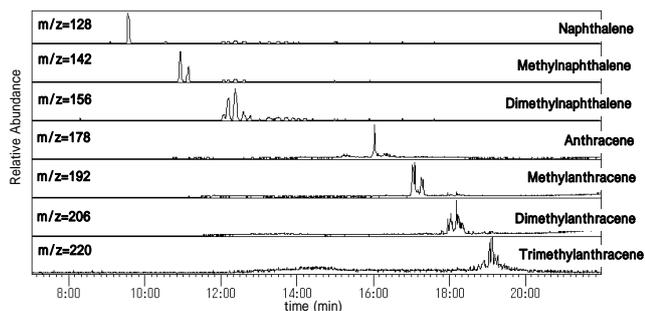


Fig.2 Mass chromatogram of aromatic hydrocarbons in heavy oil

ン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、アントラセン、メチルアントラセン、ジメチルアントラセン、トリメチルアントラセンに着目し、Fig.2 に示すそれぞれ特徴的なフラグメントイオンに相当するピーク強度比(各芳香族炭化水素の強度 / 7種類の芳香族炭化水素の強度の和 × 100)のパターンをFig.1 (C)に示す。

灯油では、今回の分析条件においてはナフタレン類の3物質が検出されたのに対し、軽油及びA重油ではナフタレン類とアントラセン類7物質全てが検出された。軽油とA重油を比較するとピーク形状に相違が見られ、軽油ではジメチルナフタレンのピークが高いが、A重油ではメチルナフタレンのピークが高かった。

重油流出事故の直近土壌(試料A-1)では、A重油に近いパターンが確認された。掘削孔浸出水(試料A-2)と水路水(試料A-3)ではナフタレン類のピークが減少する傾向が見られ、脂肪族直鎖炭化水素の場合と同様に移動に伴う成分の変化が推測される。

不正軽油事例の浸出水(試料B-1, B-2)では、パターン形状やナフタレン類とアントラセン類のピーク割合から見てA重油に近いパターンが確認された。

3. 脂肪族直鎖炭化水素と芳香族炭化水素の強度比の比較

全ての試料について、今回の分析条件で検出された脂肪族直鎖炭化水素の強度の和と芳香族炭化水素の強度の和を比較したものをFig.3に示す。

灯油及び軽油については脂肪族直鎖炭化水素の強度割合が高く、A重油においては芳香族炭化水素の強度割合が高いのが特徴であった。

重油流出事故の3試料(試料A-1~A-3)では、芳香族炭化水素の強度割合が高くA重油と類似する結果であった。

不正軽油事例の2試料(試料B-1, B-2)では、芳香族炭化水素の強度割合が高いが、重油流出事故の試料と比較して、脂肪族直鎖炭化水素の割合が増加する傾向が見られた。この原因としては、脂肪族直鎖炭化水素のフラグメントイオンピーク強度比パターンの比較で述べた理由と同様に、不正軽油

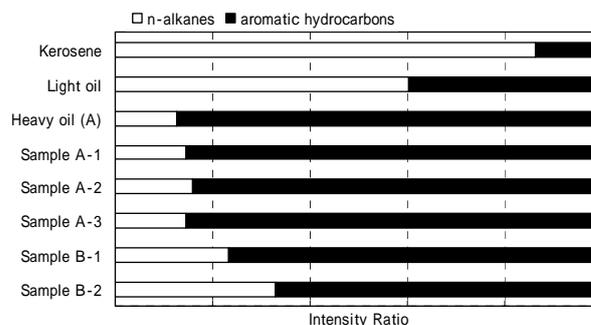


Fig.3 Intensity ratio between n-alkanes and aromatic hydrocarbons

製造工程における灯油成分とA重油成分の混合によると推測される。

まとめ

重油流出事故事例の試料、不正軽油事例の試料について市販の灯油、軽油、A重油を対照にしてGC-MSによる定性分析を行った。

重油流出事後の試料については、得られたTIC及びフラグメントイオンピーク強度比パターンの比較から漏洩場所からの距離の増大や移動媒体の変化による汚染物の一部成分の分離が確認され、脂肪族直鎖炭化水素と芳香族炭化水素の強度比の比較から、A重油に類似した成分を有することが確認された。

不正軽油事例の試料では、TIC及びフラグメントイオンピーク強度比パターン及び脂肪族直鎖炭化水素と芳香族炭化水素の強度比の比較から、汚染物成分において不正軽油製造の工程における灯油成分と重油成分の混合による特徴が確認された。

謝辞

本研究に当たり、試料の採取にご協力を頂きました兵庫県環境局環境整備課、北播磨及び西播磨県民局環境課の関係者の方々に感謝いたします。

文献

- 1) 日本規格協会編：JISハンドブック(53)環境測定(水質)、2002年版、p.1090-1091、日本規格協会、東京(2002)
- 2) 中牟田啓子、福嶋かおる、松原英隆、神野健二：鉱物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討。環境化学、11、815-826(2001)
- 3) 中牟田啓子、木下誠、小林登茂子：福岡市内を流通しているA重油と軽油の識別方法。福岡市保健環境研究所年報、No.28、

- 97-100 (2003)
- 4) 中牟田啓子, 松原英隆: 福岡市内で使用されている鉱物油の全成分及び水溶性成分のGC/MSによる分析. 福岡市保健環境研究所年報, No.23, 135-144 (1998)
- 5) 山中栄美, 松原英隆: 鉱物油の全成分及び水溶性成分のGC/MSによる分析. 福岡市保健環境研究所年報, No.21, 87-92 (1996)
- 6) 柴田康行: 石油成分の分析について. 環境化学, 7, 577-593 (1997)
- 7) 劔持堅志, 荻野康夫, 松永和義, 森他忠繁, 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, 7, 561-576 (1997)