

## GC/MS データベースを用いた鉱物油の油種判別方法の検討

山口県環境保健センター  
下尾和歌子, 田中克正, 下濃義弘

### Discrimination of mineral oils using GC/MS database

Wakako SHITAO, Katsumasa TANAKA, and Yoshihiro SHIMONO  
*Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment*

#### はじめに

油流出による環境汚染が発生した際には、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。特に油流出は水質事故の中でも頻度が高く、迅速な原因究明が求められる。当センターでは油流出事故が発生した場合、状況によって赤外線吸収法により鉱物油か動植物油かの判別を行っているが、この方法では詳細な油種判別は不可能である。そこで、今回は種々の場所で使用され、流出事故の可能性が高い鉱物油を対象に GC/MS による油種判別方法を検討した。

鉱物油は主に脂肪族炭化水素類と芳香族炭化水素類から構成されており、GC/MS 分析により得られるそれらの構成比を各種油種と比較することにより油種判別が行われている<sup>1-6)</sup>。しかし、この方法は鉱物油中の多成分の定性・定量が必要となり、多くの時間と労力を要するため、GC/MS データベースを用いた一斉分析法の適用を検討した。このデータベースには多種の化学物質についてのマススペクトルや保持時間、定量に必要な検量線情報が入っており、標準物質を測定することなく、短時間に多成分のスクリーニングを行うことができる。

#### 実験方法

##### 1 試薬

ヘキサン、アセトン、塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウムは残留農薬・PCB 試験用、5%含水シリカゲルは環境分析用、クマリンは特級を使用した。

GC/MS 一斉分析用データベースを使用する際の試薬は内部標準物質として4-クロロトルエン-d<sub>4</sub>、1,4-ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub>、ナフタレン-d<sub>8</sub>、フェナンスレン-d<sub>10</sub>、アセナフテン-d<sub>10</sub>、フルオランテン-d<sub>10</sub>の混合溶液、保持時間補正用物質としてn-

アルカン(C<sub>7</sub>からC<sub>33</sub>)の混合溶液、GC/MS 装置性能評価標準物質としてDFTPP、エンドリン、p,p'-DDTの混合溶液(いずれも Restek Corporation)を使用した。

##### 2 測定装置

GC/MS は島津製作所の GCMS-QP2010plus を使用し、一斉分析用データベース(環境)(島津製作所、北九州市立大学)により一斉分析の解析を行った。

##### 3 測定条件

測定条件はデータベース作成時と同条件にする必要がある。分析カラムは J&W DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、カラム温度は 40°C (2分)-8°C/分-310°C (5分)、注入口温度は 250°C、インターフェース温度は 300°C、イオン源は 200°C、注入法はスプリットレス (1分) で 1 μL 注入、キャリアガスはヘリウム、線速度は 40 cm/秒、測定モードはスキャンとし、US EPA method 625 の条件でチューニングを行った。

##### 4 各鉱物油の GC/MS 測定

今回検討した鉱物油は灯油、軽油、A 重油、B 重油、C 重油であり、各鉱物油をヘキサンで 10000 倍希釈した溶液を GC/MS で測定した。

##### 5 河川水中の油種分析

河川水中の油分の分析は、試料 1 L に塩化ナトリウム 50 g を添加後、ヘキサン 100 mL と 50 mL で 2 回液々抽出を行い、ヘキサン層を分取した。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、添加した鉱物油が約 10000 倍希釈となるようヘキサンで希釈した後、GC/MS で測定した。

##### 6 5%含水シリカゲルによる鉱物油成分の分離

5%含水シリカゲル 5 g をヘキサンで湿式充填したカラムにヘキサンで希釈した A 重油 (0.1g をヘキサン 10 mL で希釈) を 1 mL 負荷し、第 1 分画としてヘキサン 50 mL、第 2 分画として 1%アセトン含有ヘキサン 30 mL、第 3 分画として 2%アセトン含有ヘキサン 30 mL、第 4 分画として 5%アセトン

含有ヘキサン 30 mL の順に分取した。

## 結果及び考察

### 1 各鉱物油の直鎖型脂肪族炭化水素パターンの比較

各鉱物油を GC/MS で測定した結果、直鎖型炭化水素のフラグメントイオンである  $m/z=85$  のクロマトグラムは、既報<sup>1-6)</sup>のとおりほぼ等間隔のピークが検出され、データベースの使用により各炭化水素の迅速な定性が可能であった(図1)。灯油は炭素数(以下、 $C_n$ とする)9から17、軽油は $C_{11}$ から $C_{28}$ 、A重油は $C_9$ から $C_{28}$ 、B重油は $C_9$ から $C_{27}$ 、C重油は $C_9$ から $C_{33}$ が検出され、そのピーク面積比(各 $C_n$ の面積値/総 $C_n$ のピーク面積の和)のパターンは油種により異なった。灯油は低沸点成分に偏った狭い分布、C重油は幅広い分布ではあるが高沸点成分に偏っているため、パターンからの判別が可能であったが、軽油、A及びB重油は類似したパターンとなり判別は困難であった(図2)。また、このパターンを平均炭素数と標準偏差の数値で表してみたが、灯油、C重油と比較して他の油種間で有意な差はなかった(表1)。

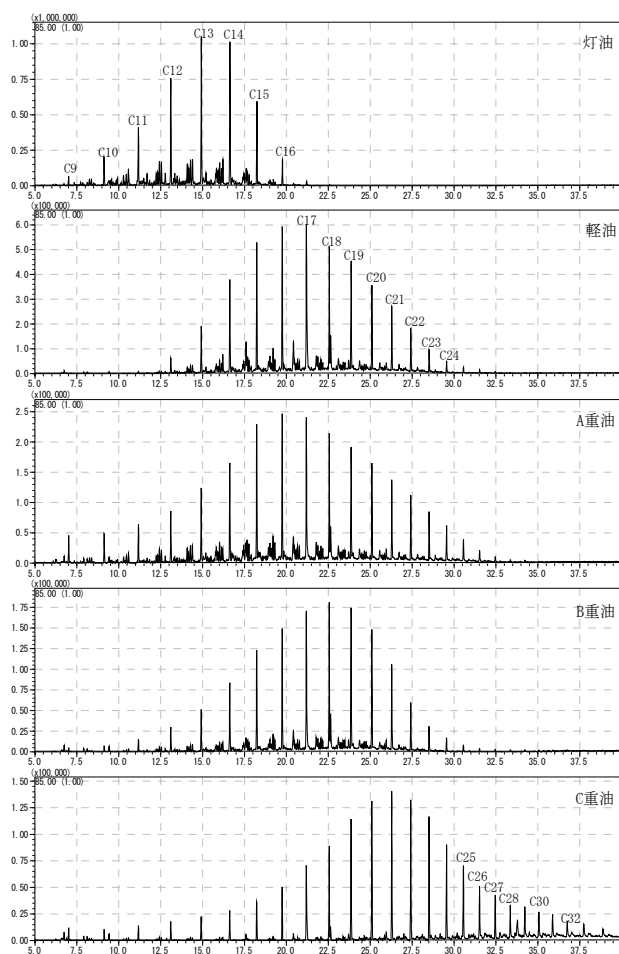


図1 各鉱物油のGC/MSクロマトグラム( $m/z=85$ )

表1 炭化水素パターンの数値化

油種	平均炭素数	標準偏差
灯油	12.9	1.6
軽油	17.0	2.7
A重油	16.3	3.8
B重油	17.1	3.0
C重油	20.2	4.9

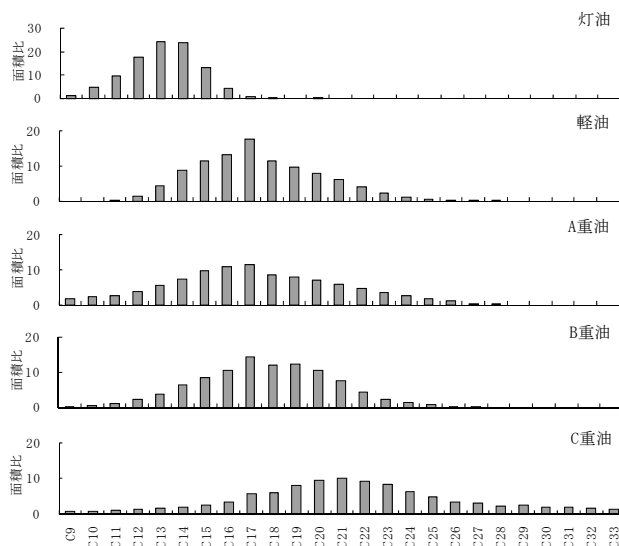


図2 各鉱物油の炭化水素パターン

### 2 多環芳香族炭化水素類の比較

灯油、軽油及び重油類には多種の多環芳香族炭化水素化合物が含まれており、今回の分析でもデータベースに含まれるナフタレン類、フェナントレン類の他、ビフェニル、フルオレン、ピレンなどが検出された。これら多環芳香族炭化水素類の含有量は灯油及び軽油と比較して重油類が数倍以上高く、このことにより油種判別ができる可能性があるが、鉱物油中の多環芳香族炭化水素類については、保管・使用状況により揮散等の影響を受けている場合があるので判別に際しては注意が必要である。

### 3 流出事故を想定した試料の分析

環境中に鉱物油が流出した場合、気温や風などの影響を受け、低沸点化合物の揮散などにより標準溶液とは得られる情報が変化する可能性がある。そこで、流出事故を想定して、河川水1Lに灯油、軽油、A重油をそれぞれ0.2 mL添加し、添加直後と室外環境に6日間放置後の試料について前処理・分析を行った。炭化水素については、元々 $C_9$ から $C_{17}$ の低沸点側しか含まない灯油は6日後には炭化水素のピークが確認できなかった。軽油、A重油ともに低沸点側の $C_9$ から $C_{14}$ はほとんど揮散、 $C_{15}$ 及び $C_{16}$ も影響を受けており、結果として軽油とA重油の類似したパターンは変わらなかつ

た(図3)．多環芳香族炭化水素類については、灯油は炭化水素と同様にピークが確認できず、灯油に含まれるナフタレン類は揮散していた．軽油及びA重油についてもナフタレン類はほとんど揮散していたが、フェナントレン類など3環以上の物質は揮散の影響を受けにくく(図4)、環境中に流出し、ある程度時間が経過した油種の判別に利用できる可能性が示唆された．

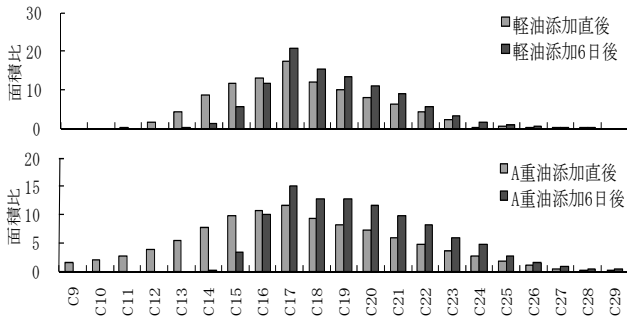


図3 炭化水素パターンの経時変化

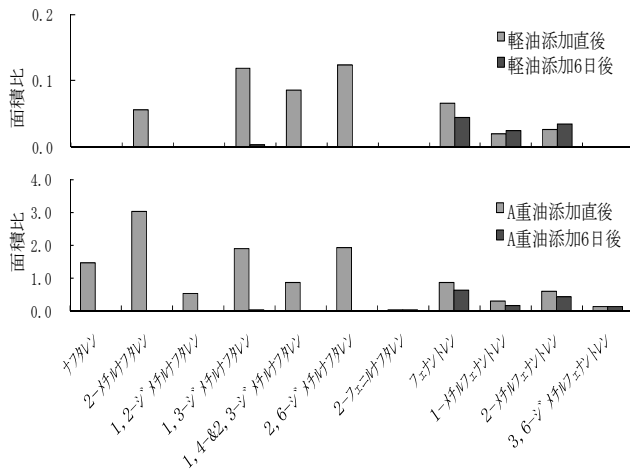


図4 多環芳香族炭化水素類の経時変化

#### 4 鉱物油のクリーンアップ方法の検討

環境中に流出した油分をGC/MSで分析する際には状況によっては油分以外の物質の妨害が考えられるため、5%含水シリカゲルを使用してアセトン／ヘキサン系でのカラムクロマトグラフィー条件をA重油を使用して検討し、各分画の溶出物質をデータベースにより確認した．第1分画のヘキサン50 mLについては、特に最初の10 mL中に直鎖型炭化水素が溶出しており、20 mL以降にナフタレンやフェナンスレンなどの2,3環の多環芳香族炭化水素類とそれらのアルキル置換体が溶出した．第2分画の1%アセトン含有ヘキサンにはピレン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[a]ピレンなどの4環以上の多環芳香族炭化水素類が溶出し、第3分画の2%アセトン含有ヘキサンにはベンゾチアゾールやジメチルアニリン、カルバゾール、キノ

リンなどの含硫化合物や含窒素化合物が溶出、第4分画の5%アセトン含有ヘキサン30 mLにはベンジルアルコールやオクタノールなどのアルコールが溶出した．試料の状態によっては、この条件でクリーンアップを行うことにより、炭化水素パターンの確認などを効率的に行うことができる．

#### 5 鉱物油中のクマリンの分析

クマリンは軽油識別剤として灯油及びA重油に1 mg/L程度添加されている．このため、クマリンを検出することにより、油種の判別、不正軽油の判別、硫酸ピッチ問題への対応などに役立つ場合がある．

クマリンはGC/MSによる分析が可能であり<sup>7,8)</sup>、一斉分析用データベースを使用する条件と同条件で測定を行ったところ、C<sub>14</sub>とC<sub>15</sub>の保持時間の間にクマリンのピークが確認できた．このことから、クマリンのマスキロマトグラム等(図5)の定性情報と検量線等の定量情報を新たに一斉分析用データベースに登録し、事故対応に備えた．

しかし、鉱物油をGC/MSで測定する際にはヘキサンで約10000倍希釈しており、油中に約1 mg/Lのクマリンを多成分の妨害がある中、SCAN測定で分析するのは困難である．そのため、5%含水シリカゲルのクリーンアップを4と同じ条件でクマリンの標準物質について溶出試験を行った結果、第4分画の5%アセトン含有ヘキサンに溶出することを確認した．この条件でA重油中のクマリンについての確認試験を行うため、A重油を負荷した第4分画についてクマリンを対象にSIM測定(m/z=118, 146, 90)を行った結果、妨害なく確認することができた．

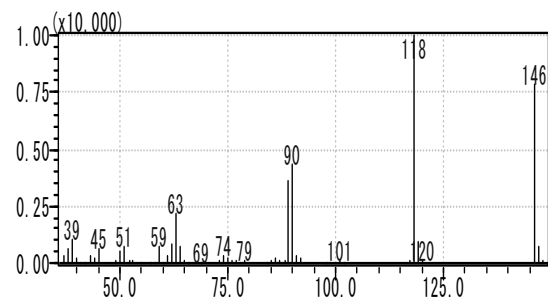


図5 クマリンのMSスペクトル

#### まとめ

GC/MS一斉分析用データベースの使用により、鉱物油中の脂肪族炭化水素類及び芳香族炭化水素類が迅速に同定でき、緊急時の油種の判別に有効であった．環境中に流出してから時間が経過し、揮散の影響を受けているような場合は、3環以上の多環芳香族炭化水素類が影響を受けにくく、油

種判別に利用できる可能性が示唆された。

5%含水シリカゲルを使用した鉱物油の溶出試験を行い、試料の状態によりクリーンアップが可能であることを確認した。

油種判別に有効な情報であるクマリンの検出について、一斉分析と同条件で測定可能であることを確認し、データベース登録を行うことで事故対応に備えた。

## 参考文献

- 1) 劔持堅志, 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, 環境科学, **7**, 561-576(1997).
- 2) 二宮勝幸, 森本敏昭, 白柳康夫: 横浜市水域における油流出事故について, 横浜市環境科学研究所報, **25**, 47-55(2001).
- 3) 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, 環境科学, **11**, 815-826(2001).
- 4) 中牟田啓子, 木下誠, 小林登茂子: 福岡市内の流通しているA重油と軽油の識別方法, 福岡市保健環境研究所報, **28**, 97-100(2003).
- 5) 藤原英隆, 鈴木元治, 吉岡昌徳, 中野武: 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, 兵庫県立健康環境科学研究センター紀要, **2**, 23-27(2005).
- 6) 藤原博一, 吉岡敏行, 劔持堅志, 中桐基晴, 浦山豊弘: 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—, 岡山県環境保健センター年報, **32**, 67-74(2008).
- 7) 廣中博見, 中原亜紀子, 木下誠, 中牟田啓子: 産業廃棄物中のクマリンの分析と硫酸ピッチの同定分析, 全国環境研会誌, **29**, 33-39(2004).
- 8) 藤原博一, 林隆義, 吉岡敏行, 浦山豊弘, 杉山広和, 北村雅美, 斎藤直己, 劔持堅志: 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—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).