—技術報告—

改重回帰分析法を用いる灯油の燃焼残さの識別

肥田宗政*¹, 佐藤弘康*¹, 奥山修司*¹, 三井利幸*²愛知県警察本部科学捜査研究所*¹, 数値解析研究所*²〒460-8502 名古屋市中区三の丸 2-1-1*¹〒475-0833 愛知県半田市花園町 1-18-28*²**Discrimination of Debris of Kerosene Using a Different Calculation Method of Regression Analysis**Minemasa Hida*¹, Hiroyasu Satoh*¹, Shuji Okuyama*¹ and Toshiyuki Mitsui*²*Criminal Investigation Laboratory, Aichi Prefectural Police H.Q.*¹,**2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi 460-8502, Japan**Data Analysis Laboratory*²**1-18-28, Hanazono-cho, Handa-shi, Aichi 475-0833, Japan**(Received 18 January 2007; accepted 28 November 2007)*

Sixty-one liquid kerosene samples and extracts from seventy-nine fire debris were calculated from multiple correlation coefficients (R) against two kinds of marketing kerosene as reference with a different calculation method of regression analysis by using 16 components that was eluted after n-undecane. Quantitative evaluation for debris of kerosene was performed with the R values. If the sample R value obtained was more than 0.95 using a gas chromatogram, we can judge the sample to be kerosene. For the sample R values from 0.95 to 0.85, additional information was required to judge the samples of kerosene. If the sample R value showed less than 0.85, it can be concluded that it was not kerosene.

Key words: Kerosene, Fire debris, Multiple correlation coefficient, Different calculation method of regression analysis (DCR), Thermal degradation.

緒 言

放火現場で採取された燃焼残渣から検出されるガソリンや灯油などの油類は、燃焼や熱の影響を受けており、燃焼前の成分と比べると低沸点成分が減少したり消失したりしている場合がほとんどであり、残留している油類の量も微量である場合が少なくない。これまでの研究は、油類を試料から迅速簡便に

抽出して高感度で分析することに主眼が置かれ、有機溶媒を用いた抽出からマイクロ固相抽出 (SPME), NeedlEx™ などで固相抽出する方法が開発されてきた^{1,2)}。また、近年ガスクロマトグラフィー質量分析で燃焼促進剤の分析の必要性が指摘されているが、検査試料数の多さや費用の面から依然として油類の同定にガスクロマトグラフで得られた

クロマトグラムのパターンを比較する手法が広く用いられている。クロマトグラムのパターンを対照試料と比較する同定法は、通常検査者の知識と経験に基づいて行われているため、科学的な鑑定といっても最終的な判断は検査者の主観によって左右されることになる。放火事件のような重大事件に対しては裁判員制度の導入が予想されるため、一般市民に対して検査結果をよりわかりやすく説明する必要性が今後ますます高くなることが考えられる。検査試料から得られたガスクロマトグラムが、対照試料の灯油のパターンと同じであればその種別は明白であるが、低沸点成分が揮発してその割合が減少していたり、消失していたりする場合にはパターンが完全には一致せず、その差異を揮発や燃焼などの影響と検査者が知識と経験に基づいて判断しなければならなかった。しかしながら、この方法は客観性に乏しく、検査者が代われば同じガスクロマトグラムが得られたとしても同じ結果とならない可能性すらある。従って、検査者に依存せずしかも法化学担当者が納得できる客観的な評価を行う方法が必要であると考え、数値で評価する手法を既にガソリンで提案した³⁾。

今回は、ガソリンと同様に放火事件で使用される頻度の高い助燃剤である灯油について検討した。本研究では通常最も入手しやすいノルマルパラフィン・リッチな市販灯油に限定して検討した。

実 験

1. 装置

ガスクロマトグラフィーの測定条件は、すでに報告したガソリンの場合³⁾と同一で、アジレント社製 HP6890 に HP-5 カラム (長さ 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 μm) を用い、カラム温度は 50°C (0.5 min) ~ 280°C まで昇温速度 20°C/min, 注入口および水素炎イオン化検出器の温度は 300°C, スプリット比は 50 : 1 で測定した。キャリアガスにはヘリウムを使用し、コンスタントプレッシャーモードで圧力 66 kPa で用いた。

2. 試料

標準試料は市販の灯油をそのまま使用した。熱変性試料の調製はガソリンの場合と同様、るつぽに市

販灯油を入れキムワイプまたは綿糸 (直径約 1 mm) を芯にして一定時間燃焼させ、冷却後にジエチルエーテルで抽出して調製した。現場から採取した液体 61 試料は前処理せずにそのまま使用し、燃焼残渣や土砂などの液体以外の 79 試料は、消火活動による水分を含んでいるため、ジエチルエーテル抽出物を硫酸ナトリウムで脱水した後に、適当な濃度になるまで濃縮して測定試料とした。

3. 数値化

調製した熱変性試料の測定結果から、*n*-ウンデカンより以前に溶出する成分は燃焼の影響をより強く受けてその減少割合が大きいことと、*n*-ウンデカンが検出されないほどよく燃焼した灯油は、残った成分のパターンが単純化されるため灯油と推定することができないことから、解析に使用するピークは、*n*-ウンデカン以降のピークとした。具体的には、灯油成分中で存在割合の比較的大きな *n*-ドデカンから *n*-ヘプタデカンまでの *n*-アルカン 6 個および *n*-ウンデカンから *n*-ヘキサデカンまでの各 *n*-アルカンの間にあるピークの内ではピーク面積値が大きなもの 10 個の合計 16 個とした。各ピークの数値化は *n*-ペンタデカンのピーク面積に対する相対値を百分率で表した数値とした。試料番号 60 から 64 までのピーク面積値および数値化データを Table 1 に示した。このうち試料番号 60 および 61 が液体試料で、残りの試料が燃焼残渣の抽出物 (以下抽出試料) である。

4. 評価方法

ソフトウェアはマイクロソフトエクセル®の回帰分析を使用し、2 種類の灯油の標準試料を独立変数、1 つの熱変性灯油試料を従属変数として計算した。得られた重相関係数 (*R*) の値を用いて、熱変性灯油試料の評価を行った。

結果と考察

1. 熱変性試料での検討

るつぽ内で灯油を燃焼して調製した試料のガスクロマトグラムを Fig. 1 に、それらのピーク面積値、数値化データおよび重相関係数値を Table 2 に示した。Fig. 1 において A は熱変性していない灯油で、B から E の順に低沸点成分の減少あるいは

Fig. 1 Gas chromatograms of kerosene and thermal degradation kerosenes.

C9: n-Nonane, C10: n-decane, C11: undecane, C12: n-dodecane, C13: n-tridecane, C14: n-tetradecane, C15: n-pentadecane, C16: hexadecane, C17: heptadecane. A was non degradation kerosene, B to E were thermal degradation kerosene. C12 to C17 peaks and a to j peaks were used to calculation. Arrows mean disappeared peaks and decreased peaks region.

消失の程度が大きくなり、その部位を矢印で示した。A から E の順序で R が減少し、n-ウンデカンのピークがほとんど検出されない程度まで変性が進

行した E では、R が0.82となった。8 人の検査者が Fig. 1 のガスクロマトグラムのみを観察した場合、R が0.95以上であれば 8 人全員が灯油と判断できる

Table 1 Peak area and input data of sample No. 60 to 64.

n- Alkane ¹⁾	Peak area					Input data				
	No. 60 ²⁾	No. 61	No. 62	No. 63	No. 64	No. 60	No. 61	No. 62	No. 63	No. 64
a	415.28	6626.96	1.88	0.00	15.72	80.8	154.0	1.4	0.0	14.9
b	412.65	6957.66	0.00	0.00	17.46	80.3	161.7	0.0	0.0	16.5
C12	1493.69	19278.72	13.85	90.39	18.56	290.5	448.1	10.5	6.1	17.6
c	292.98	3794.48	8.18	41.52	10.63	57.0	88.2	6.2	2.8	10.1
d	466.80	3773.35	3.59	38.44	19.83	90.8	87.7	2.7	2.6	18.8
C13	1279.85	15549.81	62.65	445.61	27.64	248.9	361.4	47.4	30.2	26.2
e	404.37	4679.23	17.52	136.77	34.81	78.6	108.8	13.2	9.3	33.0
f	375.05	4544.32	36.03	283.44	18.64	72.9	105.6	27.2	19.2	17.7
C14	882.79	9270.17	122.49	983.41	51.91	171.7	215.5	92.6	66.7	49.2
g	167.27	2084.74	39.80	325.86	20.72	32.5	48.5	30.1	22.1	19.6
h	151.99	1991.49	39.46	420.03	12.32	29.6	46.3	29.8	28.5	11.7
C15	514.19	4302.56	132.25	1475.38	105.52	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
I	63.21	1150.22	16.45	312.69	16.95	12.3	26.7	12.4	21.2	16.1
j	161.44	1412.71	53.09	627.82	41.49	31.4	32.8	40.1	42.6	39.3
C16	230.69	1888.07	105.39	1595.83	162.16	44.9	43.9	79.7	108.2	153.7
C17	146.89	361.96	54.77	1041.52	136.95	28.6	8.4	41.4	70.6	129.8

¹⁾ Alphabets a to j peaks were corresponded to the Fig. 1-A.

²⁾ Sample numbers were corresponded to the Fig. 3.

Fig. 2 Multiple correlation coefficient of 140 samples.

Circles mean that these samples can be judged as kerosene. Squares suggest that these samples can be kerosene. Triangles show that nine samples can't be admitted as kerosene. Sample numbers 1 to 61 are liquid samples and sample numbers 62 to 140 are extracts of fire debris.

と評価した． R が0.90以下となったガスクロマトグラムでは，灯油の可能性を8人全員が否定したわけではないが，灯油と判断できるとまでは明言できないとした検査者もいた．このことから，ガスクロマトグラムのみから灯油と判断できる R 値は，0.95以上であると推定された．

2. 実試料への適用

放火現場から採取した液体61試料および燃焼残渣や土砂などの液体以外の抽出試料79個についてDCRで重相関係数 R を計算した．その結果を Fig. 2に示した．試料番号1から61までが液体試料で，そのうち60試料の R が0.95より大きく，残りの1

Fig. 3 Gas chromatograms of the extracts of fire debris.

C9 to C17 are same as in Fig. 1. Sample numbers are corresponded to Fig. 2.

試料の R は0.95未満であった。一方、試料番号62から140までが抽出試料で、79試料のうち33試料の R が0.95以上で、37試料の R が0.95未満0.85以上で、9試料の R が0.85未満であった。 R が0.95以上の33試料についてはいずれも灯油臭が認められ、 R が0.95未満については灯油臭が認められる試料もあれば確認できないものもあった。

Fig. 2において、白丸は R が0.95以上、黒四角は R が0.95未満0.85以上、黒三角は R が0.85未満をそれぞれ示している。前述の熱変性試料の検討結果と液体試料の結果から試料の R が0.95以上の場合には、GC測定のみから灯油と判断できることが示された。そこで、 R が0.95未満の45個の抽出試料について考察した。

R が0.95未満0.85以上の36試料については、得られたガスクロマトグラムが灯油と同一の保持時間を持つピークが検出されるが、ピーク強度が異なっているために、明確に灯油とは判断できなかった。しかし、同一の保持時間を持つピークが検出されることから灯油と判断できる可能性があることは否定で

きない。 R が0.85未満の9試料については、ガスクロマトグラム上に灯油以外の成分によるピークの検出、燃焼の程度が激しく灯油と判断するピーク強度の減少、熱変性試料のクロマトグラムとの類似性の低下などから灯油と判断できないことが示された。9試料のうちの4試料について、それらのガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した。

以上のことから、 R が0.85以上0.95未満の場合にはガスクロマトグラム以外の情報によっては灯油と判断できる可能性があり、0.85未満については灯油と判断できないことが判明した。

3. 軽油の燃焼残渣について

軽油のガスクロマトグラムは、 n -アルカンの強いピークの間には複数の iso -アルカンなどの弱いピークが出現するという規則性のあるパターンとなるが、灯油もより高沸点領域に渡って灯油と極めて類似したクロマトグラムを示す。そこで、軽油の燃焼残渣試料についても R を計算し、灯油との識別が可能かどうかの検討を行った。3種類の軽油の燃焼残渣試料から得られた抽出物のガスクロマトグラム

Table 2 Peak area and input data of degradation sample.

n-Alkane	Peak area					Input data				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
a	645.34	498.89	10.73	5.88	0.99	165.5	79.3	30.1	7.1	1.8
b	708.19	646.17	13.15	7.16	1.27	181.6	102.8	36.8	8.7	2.3
C12	1894.23	2179.51	74.05	68.10	17.15	485.7	346.6	207.5	82.4	30.4
c	349.33	441.16	12.44	13.69	4.72	89.6	70.2	34.9	16.6	8.4
d	382.89	385.76	13.71	16.97	6.50	98.2	61.3	38.4	20.5	11.5
C13	1483.82	2015.09	86.42	123.99	63.07	380.4	320.4	242.2	150.1	111.8
e	384.01	575.89	19.68	22.36	15.87	98.5	91.6	55.2	27.1	28.1
f	392.28	612.29	21.55	41.87	16.44	100.6	97.4	60.4	50.7	29.2
C14	884.32	1324.36	69.03	139.46	84.26	226.7	210.6	193.4	168.8	149.4
g	162.69	225.21	7.72	16.98	11.24	41.7	35.8	21.6	20.6	19.9
h	234.40	250.19	9.14	19.40	13.45	60.1	39.8	25.6	23.5	23.8
C15	390.02	628.87	35.69	82.62	56.39	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
I	59.86	108.36	0.00	0.00	0.00	15.3	17.2	0.0	0.0	0.0
j	84.95	175.02	0.00	0.00	0.00	21.8	27.8	0.0	0.0	0.0
C16	88.48	173.28	11.32	31.11	18.01	22.7	27.6	31.7	37.7	31.9
C17	23.83	37.36	2.29	6.88	4.47	6.1	5.9	6.4	8.3	7.9
Multiple correlation coefficient (R)						0.995	0.982	0.956	0.882	0.820

Alphabets a to j peaks were corresponded to the Fig. 1-A.

Fig. 4 Gas chromatograms of extracts of four fire debris contained diesel fuel. C11, C13, C15 and C17 are same as in Fig. 1.

を Fig. 4 に示した。ガスクロマトグラム上には、*n*-ウンデカン、*n*-トリデカン、*n*-ペンタデカンおよび *n*-ヘプタデカンのピークに C11, C13, C15, C17 の記号を付けた。3 試料の燃焼の程度はさまざまであるが、ピーク面積値、数値化データおよび R 値を Table 3 に示した。これら 3 試料の R 値はいずれも 0.8 未満となったが、検討した試料数が少ないことから前述の R 値の判断基準からすると灯油と判断できる R 値が 0.85 以上を示す試料の可能性も否定できない。しかしながら、灯油の場合は灯油で観察されない保持時間 10 分以降に強度の強いピークが出現していることから、保持時間 10 分以降に強度の大きなピークが存在するか否かを確認すれば、軽油と灯油を誤判定することはないものと考えられた。

結 語

低沸点成分が減少あるいは消失したノルマルパラフィン・リッチな市販灯油と判断できるかどうかの客観的な評価を、ガスクロマトグラフィーで得られた 16 ピークを用いた改重回帰分析法の重相関係数を用いて行った。その結果、R が 0.95 以上であればガスクロマトグラフィーのみからノルマルパラフィン・リッチな市販灯油と判断できることが判明した。更に、この基準であればノルマルパラフィン・リッチな市販灯油と軽油との識別も可能であると判断された。

文 献

- 金子 毅, 中田昌宏: マイクロ固相抽出法を用

Table 3 Peak area and input data of diesel fuel obtained from fire debris.

n-Alkane	Peak area			Input data		
	L1	L2	L3	L1	L2	L3
a	267.84	82.84	0.80	28.1	115.4	1.6
b	289.26	57.76	0.59	30.3	80.5	1.1
C12	885.48	64.12	4.77	92.8	89.4	9.3
c	209.24	98.60	1.27	21.9	137.4	2.5
d	355.05	136.36	1.72	37.2	190.0	3.3
C13	913.75	206.16	8.95	95.8	287.3	17.4
e	357.98	61.56	2.34	37.5	85.8	4.5
f	376.08	74.96	4.29	39.4	104.5	8.3
C14	904.42	155.77	18.90	94.8	217.1	36.7
g	233.31	93.21	7.59	24.5	129.9	14.8
h	274.87	36.04	7.35	28.8	50.2	14.3
C15	954.01	71.76	51.44	100.0	100.0	100.0
i	323.21	106.27	21.69	33.9	148.1	42.2
j	636.09	68.26	12.33	66.7	95.1	24.0
C16	1336.20	155.31	110.41	140.1	216.4	214.6
C17	1346.92	299.07	124.43	141.2	416.8	241.9
Multiple correlation coefficient (R)				0.790	0.378	0.740

Alphabets a to j peaks were corresponded to the Fig. 1-A.

いたガソリンおよび灯油の法科学的分析, 科学警察研究所報告法科学編, **48**, 107-111 (1995).

- 2) 石綿鉄也, 石澤不二雄: NeedlEx™ の軽質性鉱物油分析への応用, 日本法科学技術学会誌, **10**,

135-140 (2005).

- 3) 肥田宗政, 佐藤弘康, 奥山修司, 三井利幸: 改重回帰分析法による熱変性ガソリンの識別, 分析化学, **55**, 847-850 (2006).