鉱物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討 —GC/MSを用いた鉱物油のペンタン抽出成分 及び水溶性揮発性成分の分析—

中牟田啓子¹⁾, 福嶋かおる¹⁾, 松原 英隆²⁾, 神野 健二³⁾

¹⁾福岡市保健環境研究所 (〒810-0065 福岡市中央区地行浜2-1-34)

²⁾株式会社 新日本環境計測 (〒815-0075 福岡市南区長丘1-12-30 第二環境ビル)

³⁾九州大学大学院工学研究院環境システム科学研究センター (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

[平成13年 8 月 3 日受理]

Water Pollution Cause with Mineral Oils —Analysis of the Pentane Extractable Mineral Oils and their Volatile and Water Soluble Constituents with GC/MS—

Keiko NAKAMUTA¹⁾, Kaoru FUKUSHIMA¹⁾, Hidetaka MATSUBARA²⁾ and Kenji JINNO³⁾

¹⁾Fukuoka City Institute for Health and Environmental Science
(2-1-34 Jigyohama, Chuo-ku, Fukuoka 810-0065)

²⁾New Japan Laboratory of Environmental Analysis
(3-25-15 Nagaoka, Minami-ku, Fukuoka 815-0075)

³⁾Institute of Environmental Systems, Kyusyu University
(6-10-1 Hakozaki, Higasi-ku, Fukuoka 812-8581)

[Received August 3, 2001]

Summary

The following two methods were developed to study the cause of pollution by mineral oils in surface water and groundwater. (1) Surface water sample was extracted with pentane and analyzed with GC/MS after concentration. Gasoline and kerosene were identified from the elution pattern of *n*-alkanes. The peak area ratios of *n*-alkanes to dimethylantracene or trimethylantracene were used to distinguish light oils from heavy oils. (2) Groundwater sample was analyzed with purge and trap method combined with GC/MS. Aromatic hydrocarbons having small solubility such as benzene, toluene, trimethylbenzene, naphthalene were used to distinguish gasoline, kerosene, light oil from heavy oil.

The examples applied these method to a river water pollution by heavy oil and well water pollution by gasoline and heavy oil were shown.

Key words: Mineral Oils, Water Pollution Gaschromatography-mass spectrometry (GC/MS), Pentane extractable constituents, Volatile and water soluble constituents

1. はじめに

現代社会では、種々の鉱物油が様々な場所で大量に使用されており、鉱物油流出事故の可能性は非常に大きい。特に、鉱物油が地下に貯蔵され、地中配管を通して供給される場合は、使用者が流出事故に気がつかない場合もある。したがって、これらの鉱物油が環境中に流出することを常に予測し、その対応策を立てておくことは非常に重要なことである。

鉱物油流出の事故の際には、汚染源を推定し、流出防止対策及び浄化対策を実施しなければならないが、このためには流出油の種類を同定することが必要となる¹⁻⁸⁾。河川水や海水等の地表水が汚染された場合は、油膜等として存在する鉱物油を直接採取することが可能であり、油分をペンタン等の溶媒で抽出した後GC/MSで分析し、標準品との比較から鉱物油の種類を同定できることが多い。

一方、鉱物油が地下に浸透した場合は、鉱物油は滞水層の上層部を土壤中に吸着されながら移動するものと考えられる⁹⁾。ここで、鉱物油は、脂肪族炭化水素類と芳香族炭化水素類（ガソリン以外の鉱物油にも少量の芳香族炭化水素が含まれている）より構成されているが、脂肪族炭化水素類は、水溶解度が非常に小さいため地下水からはほとんど検出されない。これに対して、芳香族炭化水素類は、水に若干溶解するため、地下水からも検出される^{10,11)}。

本研究では、このような鉱物油の特性を利用し、地表水が汚染された場合は鉱物油のペンタン抽出成分を分析し、また、地下水が汚染された場合は、水に溶解した芳香族炭化水素類（以下、水溶性揮発性成分という）を分析することにより、汚染源の鉱物油の種類（ガソリン、灯油、軽油、重油）を同定する方法を開発した。

2. 実験方法

2. 1 標準品、試薬、器具

本研究で使用した鉱物油標準品は、福岡市内で使用されている9社（A社～I社）のガソリン、灯油、軽油、

A重油を用いた。また、ペンタンは*n*-ペンタン（関東化学トリハロメタン分析用）を用いた。パージトラップ用一次濃縮管はスベルコ製 Carbotrap 400（長さ11.5cm 内径0.4cm）、二次濃縮管は Carbotrap 201（長さ18.5cm 内径0.1cm）を用いた。

2. 2 ペンタン抽出 GC/MS 法による鉱物油の分析

鉱物油の標準品10 μ l をペンタン10ml に溶かし、これをペンタン抽出成分分析用試料とした。この試料1 μ l をイオントラップ型 GC/MS に注入した。使用機器及び分析条件を Table 1 に示す。

2. 3 パージトラップ GC/MS 法による鉱物油の水溶性揮発性成分の分析

蒸留水1000ml に鉱物油2ml を加え、ゆるやかに1日攪拌した後の水層部分を水溶性揮発性成分分析用試料とした。この試料水2ml をパージ瓶に分取しエビアン18ml で希釈したのち60℃のオープン中で、窒素ガスを用い10分間パージし一次濃縮管に成分を吸着させた。次に窒素ガスを用いて10分間ドライパージした後、ヘリウムガスを流しながら、350℃で2分間熱脱離し、GC/MS-TIC 分析を行った。使用機器及び分析条件を Table 2 に示す。

3. 結果及び考察

3. 1 鉱物油のペンタン抽出成分の分析

福岡市内で使用されている9社の鉱物油（ガソリン、灯油、軽油、A重油）の分析を行ったところ、各社とも類似したクロマトグラムが得られた¹²⁻¹⁴⁾。代表的なチャートを Fig. 1 に示す。ガソリンの分析結果をみると、全社の製品でキシレンやトリメチルベンゼン等の芳香族成分が多く検出され、リテンションタイム12分以降にはほとんどピークは見られなかった。

灯油は、ガソリンと異なり、炭素数8～17（C8～C17）までの直鎖型の脂肪族炭化水素類のピークがほぼ等間隔で検出され、さら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。直鎖型脂肪族炭化水素類のピークのうち炭素数12～14（C12～C14）のものが

Table 1 Conditions of pentane extract method

Gas chromatograph	ThermoQuest Trace GC 2000 series
Mass spectrometer	Finiganmat GCQTM
Column	HP Ultra1 (25m×0.25mm I.d., 0.33 μ m)
Carrier gas	He, 1mL/min
Oven temp.	40°C(2min)–10°C/min–280°C(2min)
Injection mode	splitless(1min)
Injection temp.	230°C
Ion source temp.	200°C
Transfer line	275°C
MS mode	scan (60–500)

Table 2 Conditions of purge and trap method

Gas chromatograph	Shimadzu GC-17A
Mass spectrometer	Shimadzu QP5050A
Purge and trap system	Supelco Model 1000/110
Purge gas	30ml/min (N ₂ gas)
Dry gas	15ml/min (N ₂ gas)
Thermal desorption system	Supelco Acem 900
Column	Supelco SPB-1 (30m × 0.32mm I.d., 0.25um)
Oven temp.	40°C(2min)–10°C/min–280°C(2min)
Transfer line	230°C
MS mode	scan (30–500)

Fig. 1 Total ion chromatograms of mineral oils

大きかった。

軽油とA重油は脂肪族炭化水素類については類似しており、いずれも炭素数8～27 (C8～C27) の直鎖型脂肪族炭化水素類のピークがほぼ等間隔で検出され、分岐型脂肪族炭化水素類の小さいピークも多数検出された。灯油に比べると遅いリテンションタイムの炭素数17～27 (C17～C27) を含む脂肪族炭化水素類が検出され、相対的に炭素数16～22 (C16～C22) のものが多かった。

ところが、芳香族炭化水素類のピークに注目すると、重油のTICクロマトグラムには明確なメチルナフタレンやアントラセンのピークが認められたが、軽油では非常

に小さかった。ここで9社の軽油と重油について芳香族炭化水素類と近くのリテンションタイムの脂肪族炭化水素類について、Fig. 2に示すそれぞれに特徴的なフラグメントイオンによるピーク面積を求め、その比率 (芳香族炭化水素のピーク面積/脂肪族炭化水素のピーク面積) を示したのがFig. 3である。

ナフタレン類については、メチルナフタレンとC15との比率は、軽油では0.088～0.44であるのに対しA重油では0.86～5.8であり、ジメチルナフタレンとC15との比率は、軽油では0.36～1.2であるのに対しA重油では1.0～6.9であった。また、アントラセン類についてはジ

Fig. 2 Mass chromatogram of *n*-paraffines and aromatic hydrocarbons in heavy oil

メチルアントラセンと C20 との比率は、軽油では 0.25～0.47 であるのに対し A 重油では 0.60～3.4 であり、トリメチルアントラセンと C20 との比率は、軽油では 0.17～0.29 であるのに対し A 重油では 0.40～1.9 であり、いずれの芳香族炭化水素についても重油の方がかなり大きな値を示した。したがってこれらの芳香族炭化水素類の含

有率を比較することにより重油と軽油とを識別できる可能性がある。

ここで、環境中に鉱物油が流出した場合を考えると低沸点化合物の揮散等によるピークパターンの変化が予想される。そこで、ビーカー (300mℓ) に精製水 200mℓ と重油又は軽油 1 mℓ を加え、室外環境で 1 週間静置し

Fig. 3 Peak area ratio between aliphatic hydrocarbons and aromatic hydrocarbons for light oil and heavy oil. Monitored ions for the analysis of aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons are shown next.

Aromatic hydrocarbons (m/z)	Aliphatic hydrocarbons (m/z)
Methyl-naphthalene (m/z142)	C15 (m/z85),
Dimethyl-naphthalene (m/z56)	C15 (m/z85),
Anthracene (m/z178)	C20 (m/z85),
Methylanthracene (m/z192)	C20 (m/z85),
Dimethylanthracene (m/z192)	C20 (m/z85),
Trimethylanthracene (m/z220)	C20 (m/z85)

たのち油分を抽出後分析を行い、ナフタレン類やアントラセン類の含有率の変化を調べた。その結果、Fig. 4に示すように、リテンションタイム15分までの化合物はかなり揮散し、ナフタレン類も減少している。しかし、ジメチルアントラセン及びトリメチルアントラセンはほとんど減少しなかった。したがって、河川等の環境中に流出した軽油とA重油は、ジメチルアントラセン及びトリメチルアントラセンの含有率を比較することにより識別できる可能性が高い。ただし、I社の製品についてはアントラセン以降のピーク比が小さく、軽油と重油のピーク比の差も小さいことから注意が必要である。

また、ペンタン抽出試料中の鉍物油濃度が非常に希薄な場合には濃縮操作が必要となるが、それによる影響を調べるため、鉍物油について次の実験を行った。1mlに濃縮したときの濃度が0.1, 1.0, 10mg/lとなるように調整したペンタン溶液100mlを、ロータリーエバポレーター（30℃, 400mbar/hPa）で5mlまで濃縮後、室温20℃で窒素を吹きつけて1mlまで濃縮しGC/MS分析を行った。その結果、ガソリンに濃縮操作を加える

と4分の3程度は揮散するが、脂肪族炭化水素類に比べ芳香族炭化水素類が非常に多く検出することから、他の鉍物油と識別できることがわかった。また、灯油の場合には、C7～C13の低沸点化合物は揮散するがC14より大きな直鎖型脂肪族炭化水素類のピークパターンには変化がないことがわかった。さらに、軽油や重油ではピークパターンはあまり変化しなかった。したがって、鉍物油の識別は十分可能であることがわかった。

鉍物油の溶媒抽出法によるペンタン抽出成分の分析について検討した結果、本条件下では、ガソリンはキシレンやトリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類が多く検出され、脂肪族炭化水素類が多く検出される灯油、軽油、重油と容易に識別できること、灯油は炭素数8～17の脂肪族炭化水素類が多く、炭素数8～27の脂肪族炭化水素類が多い軽油や重油とは識別できることがわかった。また、軽油と重油は脂肪族炭化水素類の溶出パターンはほぼ同じであるが、3員環芳香族炭化水素類の含有量の比較によって識別できる可能性が高い。したがって、鉍物油汚染の際は、溶媒抽出後GC/MS分析を行う

Fig. 4 Change of total ion chromatogram pattern of heavy oil

One milliliter of heavy oil were added to 200ml of distilled water in 300ml beaker and stood for 7days in open air condition.

Fig. 5 Total ion chromatograms of the water soluble compounds in mineral oil

- ① Benzene, ② Toluene, ③ Ethylbenzene, ④ m,p-Xylene, ⑤ o-Xylene, ⑥ iso-Propylbenzene, ⑦ n-Propylbenzene, ⑧ m,p-Ethyltoluene, ⑨ 1,3,5-Trimethylbenzene, ⑩ o-Ethyltoluene, ⑪ 1,2,4-Trimethylbenzene, ⑫ 1,2,3-Trimethylbenzene, ⑬ Indane, ⑭ Naphthalene, ⑮ 2-Methylnaphthalene, ⑯ 1-Methylnaphthalene, ⑰ Ethylnaphthalene, ⑱ Dimethylnaphthalene

ことにより、ガソリン、灯油、軽油、重油の識別が可能であると推察された。ただし、ガソリンは低沸点成分が非常に多いので濃縮操作には注意が必要である。

3. 2 鉱物油の水溶性揮発性成分の分析

鉱物油の水溶性揮発性成分についてはペンタン抽出法による分析も試みたが、高沸点成分の検出ピークがほとんど同じであったこと、また、低沸点成分の分析の安定性や検出感度を考慮して、バージトラップ GC/MS 法で分析することとした。

鉱物油（ガソリン、灯油、軽油、A 重油）の分析例を Fig. 5に示す。ガソリンは、福岡市内で使用されている 9 社全てから芳香族炭化水素類のベンゼン (No.1)、トルエン (No.2)、エチルベンゼン (No.3)、キシレン (No.4,5)、プロピルベンゼン (No.6,7)、エチルトルエン

ン (No.8,10)、トリメチルベンゼン (No.9,11,12)、インダン (No.13) が検出された。ピークパターンはペンタン抽出成分の分析結果と類似していた。

灯油、軽油およびA重油の全ての鉱物油とも水溶性揮発性成分の分析では、ペンタン抽出成分の分析で検出された直鎖型脂肪属炭化水素類のピークは全く検出されず、エチルトルエンまたはトリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類のみが検出された。

灯油と軽油は、ガソリンと異なりベンゼン (No.1) はほとんど検出されず、トルエン (No.2) よりエチルベンゼン、キシレン、プロピルベンゼン、トリメチルベンゼン (No.3~12) のピークが強く検出された。また、これらより遅いリテンションタイム 8 分~10 分にはジメチルエチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、メチルジヒドロインデン等のピークが検出された。

Fig. 6 3-Methylbiphenyl identified in the total ion chromatogram of light oil
⑪ is 1,2,4-Trimethylbenzene.

Fig. 7 Peak area ration between 3-methylbiphenyl and trimethylbenzene for kerosen and light oil
Monitored ions for the analysis of aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons are 3-methylbipheny (m/z168) and trimethylbenzene (m/z120)

灯油と軽油のTICは非常に類似しているがFig. 6に示す3-メチルビフェニル (Fig. 6のピーク⑱) に注目すると灯油と軽油を識別できる可能性があることがわかった。すなわち、灯油と軽油について、3-メチルビフェニルのフラグメントイオン m/z 168と、トリメチルベンゼンのフラグメントイオン m/z 120とのピーク面積を比較 (3-メチルビフェニルのピーク面積/トリメチルベ

ンゼンのピーク面積) すると、Fig. 7に示す様に軽油の方が灯油より8.6倍~570倍大きかった。したがって、本条件下では、これら面積比から、灯油と軽油の識別が可能であることがわかった。

A重油は、リテンションタイム9.5~12分に、灯油や軽油では小さなナフタレン (No.14) やメチルナフタレン (No.15,16) のピークを明瞭に検出し、更にリテン

Fig. 8 Total ion chromatograms of mineral oil in river water, oil separator A and oil separator B in the cause of river pollution with mineral oil

ションタイム13～14分にジメチルナフタレン (No.17, 18) のピークも検出した。これらのピークを確認することにより、重油を識別できる可能性が高いと思われた (Fig. 5)。

3. 3 汚染事例

(1) 重油の河川流出事例

河川において鉱物油の流出事故があり、汚染源を調査していたところ、汚染源の可能性の高いガソリンスタンドの油水分離槽が2カ所で見つかった。そこで、それぞれの油水分離槽から油分を採取し、鉱物油のペンタン抽出成分分析を行った。その結果、GC/MS-TICのピークパターンから、いずれの検体も軽油または重油を含むことがわかった (Fig. 8)。次に、軽油と重油を識別するためにアントラセン類と直鎖型脂肪族炭化水素類 (C20) との面積比を比較したところ、リテンションタイム21分のジメチルアントラセンについては、油水分離槽Aは0.39、油水分離槽Bは2.3、河川水より抽出された油分は2.6であった。また、リテンションタイム22分のトリメチルアントラセンについては、油水分離槽Aは0.29、油水分離槽Bは1.2、河川水より抽出された油分は1.7であった。標準品9社の平均値は、ジメチルアントラセンは軽油0.37、重油2.0であり、トリメチルアントラセンは軽油0.21、重油1.0であることから、油水分離槽Aの油分は軽油、油水分離槽Bの油分及び河川水より抽出された油分は重油であると推察された。したがって、汚染源は油水分離槽Bであると推察した。

(2) ガソリンによる地下水汚染事例

福岡市内の井戸水Aから、異臭がするとの苦情があり、井戸水についてパージトラップGC/MS分析 (使用機器：島津QP2000) を行った。結果をFig. 9に示す。井戸水中の成分は、ベンゼンが非常に多く検出された。他の成分としてトルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等が検出されたが、これより遅いリテンションタイムには、ピークはあまり見られなかった。したがって、井戸水はガソリンにより汚染されたことが推察された。このとき、ガソリンの水溶性揮発性成分 (Fig. 5) と比較して、井戸水Aはベンゼンの量が多くトルエンの量が少なかった。これは、ベンゼンは生物分解を受けにくいがトルエンは受けやすいため、相対的にトルエンのピークが小さくなったものと推察される。

(3) 重油による地下水汚染事例

井戸水BのパージトラップGC/MS分析結果 (使用機器：島津QP2000) をFig. 10に示す。井戸水中の成分は、ベンゼンやキシレンよりもさらに遅いリテンションタイムに検出されるトリメチルベンゼン類やハイドロインデン類等のピークが多く検出された。したがって、ガソリンによる汚染ではないことはわかったが、他のどの種類の鉱物油であるかを特定することはできなかった。しかし、6ヶ月後に再調査を行った時点で、重油に特徴的なナフタレンやメチルナフタレンのピークが、強く検出された。したがって、汚染源は重油あることが明らかとなった。このように時間経過とともに分析結果が変化した理由は、重油が地下水水中を移行中にクロマト効果に

Fig. 9 Total ion chromatogram of the well water polluted by gasoline because of pin hole production

① Benzene, ② Toluene, ③ Xylene

よって一部の成分の分離が行われたためと考えられる。

4. まとめ

鉱物油による環境汚染が生じた場合の原因調査方法を以下にまとめる。

(1) 河川水等の地表水が汚染された場合は、油膜等を含む試料をペンタンで抽出濃縮後 GC/MS 分析し、直鎖型脂肪族炭化水素類を比較することにより、ガソリンであるか、灯油であるか、軽油または重油であるかの識別が出来ることがわかった。TIC ピークパターンで識別でき

Fig. 10 Total ion chromatogram of the well water supposed to be polluted by heavy oil reason of pollution was not identified at first stage and 6 months later

⑭ Naphthalene, ⑮ 2-Methylnaphthalene, ⑯ 1-Methylnaphthalene

ない重油と軽油については、3員環芳香族炭化水素であるジメチルアントラセンやトリメチルアントラセンの含有率の差によって識別できる可能性が高いことがわかった。

(2) 地下水が鉱物油により汚染された場合は、鉱物油中の水溶性揮発性成分である芳香族炭化水素類をバージトラップ GC/MS で分析し、それぞれの鉱物油に特徴的な化合物の比較により、ガソリン、灯油、軽油、重油を識別できることがわかった。

また、地下水汚染時には、微生物分解や地下水中を移動する際のクロマト効果により鉱物油の分析パターンが変化することがわかったので、識別には注意が必要であると考えられる。

要 約

地表水または地下水が鉱物油により汚染された場合の原因究明法として、以下の方法を開発した。

(1) 地表水が汚染された場合は、試料水をペンタン抽出後濃縮し GC/MS 分析を行い、直鎖型脂肪族炭化水素類の比較およびジメチルアントラセンおよびトリメチルアントラセンのピーク面積比の比較により、ガソリン、灯油、軽油、重油の識別が可能であることがわかった。

(2) 地下水汚染の場合は、バージトラップ GC/MS 分析結果から鉱物油成分中のわずかに水に溶けた成分である芳香族炭化水素類を比較することにより鉱物油の識別が可能であることがわかった。

また、重油の河川流出事例とガソリン及び重油による地下水汚染事例を示した。

文 献

- 1) 剣持堅志，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，環境化学，7，561-576 (1997)
- 2) 川田邦明，田辺顕子，水戸部英子，坂井正昭，貴船育英：新潟県内の海岸に漂着した重油中の有機化合物類，環境化学，7，533-543 (1997)
- 3) 川田邦明，田辺顕子，水戸部英子，坂井正昭，貴船育英：新潟県内の海岸に漂着した重油中の有機化合物類Ⅱ，有機化合物の組成と変化，環境化学，7，831-840 (1997)
- 4) 柴田康行：石油成分の分析について，環境化学，7，577-596 (1997)
- 5) 牧 秀明，佐々木哲也：原油の分析手法と流出油の特性，水環境学会誌，20，639-643 (1997)
- 6) 中熊秀光，佐藤市子，渡辺修治，川上 俊，丸山博史，田島幸治：ガソリンによる地下水汚染，水環境学会誌，17，305-323 (1994)
- 7) Sally, M.B., Art, F.B., Susan H., Steven, F. and Moshen, A.: Groundwater contamination at the Kesterson Reservoir, California 1. Hydrogeologic setting and conservative solute transport. *Water Resources Res.*, 27, 1071-1084 (1991)
- 8) Fritz, Z. and Markus, T.: Rapid weathering processes of fuel oil in natural waters: analyses and interpretations. *Environ. Sci. Technol.*, 12, 838-845 (1978)
- 9) 中島 誠，角南基亮：石油系燃料による土壌・地下水汚染の概況調査，地下水学会誌，37，255-265 (1995)
- 10) Emile, W.C., Jean W.M., Robert, P.S., Paul, H.R. and Frederik, C.K.: The identification and measurement of components in gasoline, kerosene and No.2 fuel oil that partition into the aqueous phase after mixing. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 13, 171-178 (1984)
- 11) Wan, Y.S., Mark, B., Alice, M.B., Aila, M., Leena, S. and Donald, M.: The water solubility of crude oils and petroleum products. *Oil Chem. pollut.*, 7, 57-84 (1990)
- 12) Haas, A., McElhiney, G., Ginzle, W. and Buchsbaum, A.: Gasoline Quality. The measurement of composition and calculation of octanes. *Science & Technology*, 43, 21-26 (1990)
- 13) David, K.K. and Kiaus, J.S.: Development of a standard, pure-compoundbase gasoline mixture for use as a reference in field and laboratory experiments. *GWMR*, 1990, 135-145 (1990)
- 14) Randolph, B.S. and Martin, S.J.: Interpretation of chromatographic data in subsurface hydrocarbon investigations. *GWMR*, 1987, 58-63 (1987)