[Technical Report]

Comparison of Retention Capacities of Oil Sorbents for Collection of Volatile Petroleum Samples

Shoji KURATA* and Naoyuki AIZAWA

Criminal Investigation Laboratory, Metropolitan Police Department, 2-1-1 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8929, JAPAN

(Received April 8, 2010)

Oil sorbents were investigated for retention capacities of volatile petroleum products for use in the investigation of crimes. Petroleum product retention capacities of seven types of commercial oil sorbents supplied for collecting spilt oils were compared using headspace gas chromatography mass spectrometry (HSGCMS). Motor gasoline or gasoline (0.1 mL) for industrial purposes was added to the sorbents on open laboratory dishes. After a few days, products were identified using HSGCMS. These experiments revealed that a synthetic sorbent sheet (sample No.6, Terra) made of nonwoven polypropylene fiber was much more retentive than the other sorbents for collection of volatile petroleum products for identification by HSGCMS.

Keywords

Oil sorbent, Polypropylene fiber, Gasoline, Headspace GCMS, Retention capacity

1. 緒 言

法科学分野において、放火や恐喝などの事件でまかれた石油類はガスクロマトグラフ (GC) やガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS) を用いて鑑定されている^{1)~6)}。これら事件現場でまかれた石油類のうち、自動車ガソリンや工業ガソリンのような高揮発性石油類に対しては迅速な採取とそれ以後から鑑定されるまでの適正な保存が大変重要である。法科学分野ではまかれた石油類の採取用としてガーゼや脱脂綿等の綿製品が一般的に使用されている。最近では、市販の顔面皮脂吸収シート (ポリプロピレン製の多孔質フィルム) の使用についての研究報告もされている⁷⁾。しかしながら、これらの吸着材で採取した自動車ガソリン等の高揮発性石油類はいずれも大気暴露状態では極めて短時間で検出困難になる。さらに、石油試料の採取時には石油臭がしたにもかかわらず、弱い保持力の吸着材を用いたり、誤った保存法を行ったりしたため、鑑定嘱託で石油試料が持ち込まれた時には石油臭がなく不検出になる場合が散見されている。脱脂綿、ガーゼに代わり得るものとして、ポリプロピレン (PP) のようなポリマー⁸⁾、カボック⁹⁾ のような天然素材、ポリマーと天然素材の混合物¹⁰⁾ 等、多種の油吸着材が市販されている。これら油吸着材の本来の使用目的はいずれも、海上や陸上で流出した油の拡散防止に用いられている。そして、これらの特徴として、水をほとんど吸着せずに油を吸着し、水に浮くように比重が1未満である。油吸着材で採取された油は廃棄され、採取後の油の分析についてのデータは不明であった。そこで、本研究では、現場で石油類採取用として使用中のガー

ゼ、脱脂綿に代わる油吸着保持力の高い油吸着シートを見出すことを目的とし、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計 (HSGCMS) を用いて、ガーゼ、脱脂綿、各種油吸着シートについて、高揮発性石油類の吸着保持力を比較検討し、いくつかの知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1. 試料

油吸着材試料として、従来から使用の市販の (1) ガーゼ (H 社製)、(2) 脱脂綿 (H 社製)、まかれた油類の回収用油吸着材としてメーカー等から提供して頂いた (3) PP 繊維からなる油吸着シート (M 社製)、(4) カボックと PP の各種繊維の混紡からなる油吸着シート (T 社製)、(5) ポリ乳酸繊維からなる油吸着シート (A 社製)、(6) PP 繊維からなる油吸着シート (泉州敷物社製、テラ、高性能油吸着材 P-519)、(7) 顔面皮脂吸収シート (S 社製)⁷⁾ をそれぞれ2 cm 角に切り取ったものを用いた。高揮発性石油試料として (1) 自動車ガソリン (E 社製、レギュラー)、(2) 工業ガソリン (Z 社製、ライターオイル) を用いた。

2.2. 装置

2.2.1. HSGCMS の分析条件

(1) ヘッドスペースサンプラーはパーキンエルマ社製 Turbo Matrix HS40 を用いて、以下の条件で石油試料を採取した。

オープン温度: 100℃, 加圧時間 3 分

ニードル温度: 110℃

インジェクション時間: 0.04 分

トランスファー温度: 120℃

引き上げ時間: 0.5 分

保温時間: 20 分

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: sho31kurata@jcom.home.ne.jp

Table 1 Comparison of Various Types of Sorbents

Sample	1	2	3	4	5	6	7
Material	Cotton gauze	Sorbent cotton	Nonwoven sheet made of PP ^{a)} fiber	Nonwoven sheet made of kapok and PP fibers	Nonwoven sheet made of polylactic acid fiber	Nonwoven sheet made of PP fiber	Film made of PP
Density [g/cm ³]	>1	>1	<1	<1	<1	<1	<1
Water sorption [g/g]	10.5	20.5	0.2	2.5	2.1	0.2	0
Motor gasoline sorption [g/g]	2.2	7.7	6.7	16.7	1.5	5.1	-0.25

a) polypropylene.

サンプルバイアル容量: 22 ml

(2) GCMS は島津製作所製 GC-2010/QP2010Plus を用いて以下の条件で石油試料を分析した。

カラム: DB-5MS (J & W 社製) 内径 0.25 mm, 全長 30 m, フィルム厚 0.25 μ mカラム温度: 50 $^{\circ}$ C (5分間保持), 50 $\sim$ 80 $^{\circ}$ C (2 $^{\circ}$ C/分昇温), 80 $\sim$ 100 $^{\circ}$ C (5 $^{\circ}$ C/分昇温), 100 $\sim$ 250 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/分昇温)

キャリアーガス: ヘリウム 1 ml/分

インターフェイス温度: 230 $^{\circ}$ C注入口温度: 320 $^{\circ}$ C

注入法: スプリットレス法

検出器電圧: 0.8 V

イオン化法: EI 法 (70 eV), 測定質量数範囲: m/z = 35 $\sim$ 900**2.2.2. ジエチルエーテル抽出物の GCMS 分析の分析条件**カラム温度: 50 $\sim$ 250 $^{\circ}$ C (5 $^{\circ}$ C/分昇温), 250 $\sim$ 320 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/分昇温), 320 $^{\circ}$ C で10分間保持, 注入法: スプリット法 (50:1), 他は前記 2.2.1. (2) と同様。**2.3. 方法****2.3.1. 各種油吸着シートの水および自動車ガソリンの吸着量**

各種油吸着シートの水および自動車ガソリンの吸着量は, それぞれあらかじめ重量測定した油吸着シート (2 cm 角の大きさ) を室温 (20 $^{\circ}$ C) の水またはガソリンそれぞれの液体面に5分間漬け, さらに金網の上に5分間放置した後に重量測定し, 重量差から求めた。得られた吸着量から, 1 g の各種油吸着シート相当に換算した吸着量を求めた (国土交通省型式承認の油吸着材性能試験基準による規定に基づく)。

2.3.2. 各種油吸着シートの自動車ガソリン, 工業ガソリンの吸着保持力

2 cm 角の大きさの各種油吸着シート試料を室温でふたのないシャーレ上に大気暴露状態で設置した。その上から 0.1 ml の石油試料 (自動車ガソリンまたは工業ガソリン) を滴下してしみ込ませ, その後10分後 $\sim$ 1週間後の各種油吸着シート試料について石油試料の吸着保持力の比較を HSGCMS により検出される各成分の強度比較で検討した。

2.3.3. 油吸着シートのジエチルエーテル抽出物について

2.3.2. で最も良好な結果を得た油吸着シートのジエチルエーテル抽出物について GCMS を用いて分析した。抽出する際に用いたジエチルエーテルは 20 ml とし, 20 μ l 程度に濃縮後, 5 μ l を注入した。検出された成分が自動車ガソリン, 工業ガソリン, および灯油等の石油類の同定に影響を及ぼすか否か検討

した。また, 2.3.2. で最も良好な結果を得た油吸着シートに自動車ガソリン, 工業ガソリン, および灯油をそれぞれ 0.1 ml 滴下して吸着させた後, 一定時間経過後の HSGCMS 分析結果とその残渣のジエチルエーテル抽出物の GCMS 分析結果とで, 各種石油類の同定が可能か否かも検討した。

3. 結果と考察**3.1. 各種油吸着シートの水および自動車ガソリンの吸着量**

Table 1 に, 各種油吸着シート試料の比重 (g/cm³) が1より小さいか, 大きい (水に対する浮き沈み), 水の吸着量 (単位 g/g), 自動車ガソリンの吸着量 (単位 g/g) を示す。従来から石油類採取に用いられてきた試料1および2は水に対して沈み, 水も自動車ガソリンも吸着するが自動車ガソリンが揮発しやすいために水の方を多く含んだ。それらと比較して, メーカーから提供された試料3, 4, および6は, 水に対して浮き, 水よりも自動車ガソリンを多く吸着し, 試料5は水に対して浮くが水と自動車ガソリンを同程度吸着した。試料7は水に対して浮き, 水を吸着せず, 自動車ガソリンを吸着して, 青色から濃い青色に変色した。しかしながら, 金網上に5分間放置後には元の青色に戻り重量測定すると元の重量の約3/4に減少した。試料7に吸着した自動車ガソリンは金網上で5分間放置の間に揮発消失し, シート製品内に元々ポリプロピレン樹脂以外の主成分として含まれていた潤滑油相当の鉱油⁷⁾が自動車ガソリン中に漬けている間に抽出され, その分の重量が減少したと推定された。これらの中で, とりわけ試料3と6が水をほとんど吸着せずに自動車ガソリンを多く吸着し, 良好な結果が得られた。

3.2. 各種油吸着シート試料の自動車ガソリンの吸着保持力

Fig. 1 に各種油吸着シート上に 0.1 ml の自動車ガソリンを滴下して2時間後の HSGCMS によるトータルイオンクロマトグラム (TIC) を示す。なお, TIC の左上の数字はフルスケールでの強度を示し, 以下も同様である。また, Table 2 に各種油吸着シート上に 0.1 ml の自動車ガソリンを滴下して10分後 $\sim$ 1週間後の HSGCMS 分析による自動車ガソリンの同定可能 (Identifiable), 推定可能 (Presumable), 推定不能 (Unidentifiable), 不検出 (Not detected) の判定結果, ならびに検出されたトルエンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンの検出強度を示す。同定可能は自動車ガソリン成分のトルエンを含めたそれ以降の保持時間の成分が検出された場合とした。推定可能は1,2,4-トリメチルベンゼンを含めたそれ以降の保持時間の成分が検出された場合とした。そして, 推定不能はガソリン成分の一部が検出されたが, 1,2,4-トリメチルベンゼンを含めたそれ以降の保持時間の成分が検出されない場合とした。自動車ガソリン滴下後そ

Oil sorbents ((1)-(7)): see Table 1 (sample No.1-7).

[Peaks] (a): toluene, (b): ethylbenzene, (c): *m*- and *p*-xylene, (d): *o*-xylene, (e): 1,2,4-trimethylbenzene.

Fig. 1 Total Ion Chromatograms of Motor Gasoline Retained in Oil Sorbents Left in the Open Air for 2 h

の同定可能と判定できる期間を比較すると、長い順から試料6(2日)>試料4(1日)>試料3(半日)>試料2(2時間)>試料1, 5(10分)>試料7(10分では不検出)であった。また、推定可能と判定できる期間を比較すると、長い順から試料6(4日)>試料3, 4(1日~2日の間)>試料2(2時間~半日の間)>試料1(30分)>試料5(10分~30分の間)>試料7(10分では不検出)であった。これら試料のうち、1週間後でも、試料3および6からは、パラフィン成分が微量検出された。ほかに試料6からは極く微量の芳香族炭化水素成分(アルキルベンゼン)も、試料3からは極く微量のナフテン成分も検出された。以上の結果から、試料6が自動車ガソリンの吸着保持力に関して最も良好な結果が得られた。

3.3. 各種油吸着シート試料の工業ガソリンの吸着保持力

Fig. 2に各種油吸着シート上に0.1 mlの工業ガソリンを滴下して2時間後のHSGCMSによるTICを示す。また、Table 3に各種油吸着シート上に0.1 mlの工業ガソリンを滴下して10分後~1週間後のHSGCMS分析による自動車ガソリンの同定可能、推定可能、推定不能、不検出の判定結果、ならびに検出されたオクタンおよびノナンの検出強度を示す。同定可能は工業ガソリン成分のオクタンを含めたその保持時間以降の成分が検出された場合とした。推定可能はノナンを含めたその保持時間以降の成分が検出された場合とした。そして、推定不能は工業ガソリン成分の一部が検出されたがノナンを含めたそれ以降の保持時間の成分が検出されない場合とした。工業ガソリン滴下後、その同定可能と判定できる期間を比較すると、長い順から試料6(4日)>試料4(半日)>試料3(2時間)>試料2(1時間)

Oil sorbents ((1)-(7)): see Table 1 (sample No.1-7).

[Peaks] (a): heptane, (b): 2-methylheptane, (c): octane, (d): 1,3,5-trimethylcyclohexane, (e): 1,2,4-trimethylcyclohexane, (f): nonane.

Fig. 2 Total Ion Chromatograms of Gasoline for Industrial Purposes Retained in Oil Sorbents Left in the Open Air for 2 h

>試料1, 5(30分)>試料7(10分)であった。また、推定可能と判定できる期間を比較すると、長い順から試料6(4日~1週間の間)>試料4(半日~1日の間)>試料3(半日)>試料2(1時間~2時間の間)>試料1, 5(30分~1時間の間)>試料7(10分~30分の間)であった。これら試料のうち、試料3および6からは、1週間後でも、いずれも主に工業ガソリンのトリメチルシクロヘキサン等のナフテン成分が微量検出された。試料6からはほかにパラフィン成分(イソパラフィン)も極く微量検出された。以上の結果から、試料6が工業ガソリンの吸着保持力に関しても最も良好な結果が得られた。

3.4. 試料6のジエチルエーテル抽出成分

HSGCMSではガソリン類等の高揮発性石油類の分析は可能であるが、低・難揮発性石油類の分析は困難であり、法科学分野ではそれら石油類の付着物試料はジエチルエーテル等の有機溶剤で抽出後、濃縮した溶液についてGCやGCMSで分析している。そこで、前記3.2.および3.3.の結果から、最も良好な結果を得た試料6のジエチルエーテル抽出成分が低・難揮発性石油類の分析を妨害するか否かを検討した。試料6の油吸着シートのジエチルエーテル抽出成分のGCMS分析の結果、製造時に静電気防止用に含ませると推定される炭素数約16~約35の*n*-パラフィン等を微量検出した。また、試料6に約0.1 mlの自動車ガソリンまたは工業ガソリンを滴下後、約1日大気暴露状態で放置後の試料6のジエチルエーテル抽出物についてGCMSで分析した結果、自動車ガソリンおよび工業ガソリン

Table 2 Intensities of Toluene and 1,2,4-Trimethylbenzene Detected by Headspace Gas Chromatography Mass Spectrometry at 10 to 10080 min after Dropping 0.1 ml of Motor Gasoline on Various Types of Sorbents

Time [min]	Sample						
	1	2	3	4	5	6	7
10	3446 ^{a)} /705645 ^{b)}	361185/1196720	2689009/7714583	15676928/12798058	1778582/14525088	21005217/15668260	0/4633841
30	1 0/21144	23145/127297	1005415/5325167	979004/6740868	0/6974	2818472/6888076	0/0
60	0/720	5849/26320	760578/3564007	260633/1281839	0/6359	1469181/1332942	0/0
120	0/0	2943/14713	170882/1403477	170464/509833	0/0	750362/781683	0/0
720	0/0	0/0	1026/158008	2750/176217	0/0	80933/696572	0/0
1440	0/0	0/0	492/137305	1694/32542	0/0	18157/136006	0/0
2880	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1153/85416	0/0
4320	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/10741	0/0
5760	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/10047	0/0
10080	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

a) Intensity of toluene. b) Intensity of 1,2,4-trimethylbenzene. : Identifiable, : Presumable, : Unidentifiable, : Not detected.

Table 3 Intensities of Octane and Nonane Detected by Headspace Gas Chromatography Mass Spectrometry at 10 to 10080 min after Dropping 0.1 ml of Gasoline for Industrial Purposes on Various Types of Sorbents

Time [min]	Sample						
	1	2	3	4	5	6	7
10	25293894 ^{a)} /27167516 ^{b)}	27455252/27936923	27071639/27546580	28257723/28257724	28206359/28955200	26914345/29098184	2854385/24873926
30	27567/79255	36747/75535	5548600/17015705	2962019/9083525	17156/5719	28133051/28635426	0/0
60	0/9707	4623/6163	2934920/8437893	968978/1792610	0/0	3837047/4459390	0/0
120	0/3457	0/3503	384848/1931499	202626/337933	0/0	3340002/3880026	0/0
720	0/0	0/0	0/42134	133184/1617	0/0	691553/1075750	0/0
1440	0/0	0/0	0/28570	0/6767	0/0	154904/297660	0/0
2880	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	77029/165908	0/0
4320	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	22840/77084	0/0
5760	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	11749/67531	0/0
10080	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

a) Intensity of octane. b) Intensity of nonane. : Identifiable, : Presumable, : Unidentifiable, : Not detected.

[Peaks] (a): toluene, (b): 1,2,4-trimethylbenzene, (c): hexadecane, (d): octane, (e): nonane, (f): stabilizer of diethyl ether.

Fig. 3 Total Ion Chromatograms of Motor Gasoline (6-1) and Gasoline for Industrial Purposes (6-2) Extracted with Diethyl Ether from Sample No.6 Left in the Open Air for 1 Day

の同定が可能なTICが得られた。それぞれのTICをFig. 3(6-1)および(6-2)に示す。炭素数約12までの炭化水素を主成分とする自動車ガソリン、工業ガソリンの検出範囲で、それら石油類の同定に影響を及ぼす妨害成分は検出されなかった。しかしながら、Fig. 3(6-1)および(6-2)の保持時間約17分以降に示す検出成分はいずれも試料6のジエチルエーテル抽出成分に相当し、それらは灯油、軽油(炭素数約7~約28のパラフィンが主成分)の検出範囲と一部重複し、それら石油類の同定に影響を及ぼす可能性のある成分であった。しかし、それらの検出量は抽出溶液を20 mlから20 μ lに約1000倍濃縮して5 μ l注入して検出される程度の微量であった。灯油、軽油はガソリン類と比較して室温では揮発しにくく、本研究では0.1 ml程度以上の液体試料を吸着させて分析した際には油吸着シートに含まれているn-パラフィン等の微量成分は灯油、軽油の同定に影響を及ぼさなかった。その一例として、0.1 mlの灯油を試料6に滴下後大気暴露状態で1週間経過したものについて、HSGCMS分析し、その残渣のジエチルエーテル抽出物(5 mlの溶剤で抽出し約50 μ lに濃縮して約0.05 μ lを注入)のGCMS分析によるTICをFig. 4に示す。灯油の同定が可能なTICが得られ、試料6中に含有されているn-パラフィン等の成分は検出されなかった。なお、試料6で吸着した自動車ガソリン、工業ガソリン、灯油のHSGCMS分析結果と分析後の残渣試料のジエチルエーテル抽出物のGCMS分析結果は、いずれも同様に各石油類の同定が可能な結果が得られた。

4. 結 言

本研究で試料(2 cm角大)として用いたPP製の試料6の油吸着シートは、従来のガーゼ、脱脂綿、およびその他のどの試料よりも高揮発性ガソリン類の吸着保持力が優れ、0.1 ml以上のガソリン類を吸着できれば、HSGCMS分析により大気暴露

[Peaks] (c): hexadecane, (g): tetradecane.

Fig. 4 Total Ion Chromatogram of Kerosene Extracted with Diethyl Ether from Sample No.6 Left in the Open Air for 1 Week

状態でも少なくとも2日以内ならばガソリン類の種類の同定が可能であり、4日以内ならばガソリン類の種類の推定が可能であった。また、HSGCMS分析後の残渣の試料6のジエチルエーテル抽出物のGCMS分析でも、HSGCMS分析の結果と類似した分析結果が得られ、ガソリン類の同定に影響を及ぼす妨害物質は認められなかった。また、ガソリン類より揮発しにくい灯油等の石油類についても0.1 ml以上を試料6で吸着できれば、少なくとも1週間程度大気暴露状態で放置しても、石油の種類の同定が可能であった。したがって、試料6をまかれた石油試料の採取に用いれば、たとえ誤って非密封状態で保存されても従来では検出困難であったガソリン類の高揮発性石油試料の同定が可能になる場合が増え、試料6は法科学分野の鑑定にも有益な結果をもたらすものと考えられる。

謝 辞

本研究を行うに際して試料をご提供して頂きました各メーカーおよび兵庫県警察本部科学捜査研究所の関係者各位に謝意を表します。

References

- 1) Kurata, S., Aizawa, N., Hirano, H., Takashima, C., Nagai, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (1), 44 (2004).
- 2) Kurata, S., Nagai, M., *Energy & Fuels*, **18**, (4), 1220 (2004).
- 3) Kurata, S., Yamaguchi, K., Nagai, M., *Anal. Sci.*, **21**, (12), 1457 (2005).
- 4) Yamaguchi, K., Kurata, S., *Bunseki Kagaku*, **54**, (11), 1091 (2005).
- 5) Kurata, S., Hirano, H., Nagai, M., *Jpn. J. Forensic Sci. Tech.*, **11**, (2), 159 (2006).
- 6) Kurata, S., Iyozumi, T., Hirano, H., Nagai, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **50**, (2), 69 (2007).
- 7) Hashimoto, T., *Jpn. J. Forensic Sci. Tech.*, **13**, (1), 93 (2008).
- 8) Wei, Q. F., Mather, R. R., Fotheringham, A. F., Yag, R. D., *Mar. Pollut. Bull.*, **46**, (6), 780 (2003).
- 9) Lim, T. T., Huang, X., *Chemosphere*, **66**, (5), 955 (2007).
- 10) Hussein, M., Amer, A. A., El-Maghraby, A., Taha, N. A., *J. Appl. Sci. Res.*, **4**, (6), 652 (2008).

要 旨

まかれた揮発性石油類の採取用油吸着材における吸着保持力の比較

倉田 正治, 相澤 直之

警視庁科学捜査研究所, 100-8929 東京都千代田区霞が関2-1-1

本研究では犯罪立証のために揮発性石油類の保持力に関する吸着材の調査を行った。まかれた油類の採取用としてメーカーから提供された7種類の市販油吸着材の石油保持力をヘッドスペースガスクロマトグラフィー質量分析法(HSGCMS)により比較した。不織ポリプロピレン繊維でできた合成吸着材シート(試料番号6のテラ)が他の吸着材より保持力がかなり強かつ

た。0.1 mlの自動車ガソリンまたは工業ガソリンをそれぞれふたのないシャーレ上の試料番号6の吸着材に滴下後, 大気暴露状態でそれぞれ数日経過しても, それら石油類はHSGCMSにより同定できた。これらの実験結果から, 放火等の事件でまかれた揮発性石油類の採取には, 試料番号6の吸着材が最も適していることが分かった。

.....