[Regular Paper]

Rapid Analysis Method for Type of Oil Discharged into Sea Areas

Masato TAKI^{†1)*,†2)}, Naoko OTOMO^{†1)}, Hisako OTANI^{†1)}, Shingo TOMIYA^{†1)},
Toshiaki UNO^{†1)}, and Masatoshi NAGAI^{†2)}

^{†1)} Coast Guard Research Center, Japan Coast Guard, 1156 Izumi-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0015, JAPAN

^{†2)} Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,
2-24 Nakamachi, Koganei, Tokyo 184-8588, JAPAN

(Received June 25, 2010)

A rapid analysis method is proposed to distinguish between gas oil and fuel oil discharged into sea area. The proposed analysis was performed on a FT-IR spectrometer. Because those oils could be distinguished from three peaks at 811, 742 and 723 cm^{-1} , they were used as discrimination indices. Those peaks are assigned to CH bending modes for 2 and 4 hydrogens and methylene framework, respectively. As a result, the absorption intensities of gas oil was $742 < 811 < 723 \text{ cm}^{-1}$, but those of the fuel oil was $723 < 742 < 811 \text{ cm}^{-1}$. The absorption of 1603 cm^{-1} was larger in fuel oil than gas oil. And the absorption of 475 cm^{-1} was not observed in gas oil, while it was in fuel oil. Because the frequency intensities were peculiar to the oil types, the spectra offered the rapid type analysis of the discharged fuel oil and gas oil. However, the frequencies of 2955, 2925, 2854, 1462 and 1377 cm^{-1} of the gas oil were hardly distinguished from those of the fuel oil. This method was effective for the analysis of the discharged gas oil and fuel oil into sea areas.

Keywords

Fuel oil, Gas oil, Rapid analysis, Infrared spectroscopy, Naphthalene

1. 緒 言

油による海洋汚染は水産動植物に大きな被害を与えるだけでなく、大気汚染・健康被害を引き起こす。その対策として、汚染源を特定するための迅速な油種特定法の確立が急務である。灯油、軽油およびA重油を識別するため、日本では1991年以来、灯油とA重油に1 ppmのクマリンが添加されている。ところが、海域に排出された灯油・A重油中のクマリンは海水に溶解するためほとんど検出されない。硫黄分については、軽油が0.0010質量%以下¹⁾であるのに対し、A重油は1種1号が0.5質量%以下、1種2号が2.0質量%以下²⁾である。海域に排出された軽油・A重油の一部の成分は海水に溶解し、低沸点化合物が蒸発することから硫黄分の濃度が変化する。これまでに、ガスクロマトグラフ (GC) あるいはガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いた硫黄化合物によるA重油と軽油の識別分析、A重油間の識別分析^{3),4)}が報告されているものの、これらの方法は約1時間を要する。赤外吸収 (IR) スペクトルによる1600 cm^{-1} などの芳香族の吸収から、原油の識別分析例^{5),6)}はあるが、軽油とA重油の識別分析法の報告例はない。

このため、本研究では赤外分光光度計を用いた軽油とA重油の簡易迅速識別法の検討を行う。A重油は、様々な軽油相当品基材をブレンドし製造されている。また、10%残油の残留炭素分を0.2質量%以上にすることも義務づけられている⁷⁾。

これに対し、軽油の残留炭素分は0.1質量%以下である⁸⁾。残留炭素分には軽油などに比べて多くの多環芳香族が含まれている。軽油とA重油中のアントラセン、フェナントレン、フルオレン、ナフタレンなどの多環芳香族において、軽油とA重油はナフタレンの相対比に最も違いがあることが報告されている⁹⁾。

赤外分光光度法 (FT-IR) は、多くの官能基の存在を確認することができるため、有機物の構造決定に非常に有用であり、約1分で測定結果が得られる特徴を有する。軽油とA重油の2955 cm^{-1} の吸収 (メチル基のC-H逆対称伸縮振動)、2925 cm^{-1} の吸収 (メチレン基のC-H逆対称伸縮振動)、2854 cm^{-1} の吸収 (メチレン基の対称伸縮)、1462 cm^{-1} の吸収 (メチレン基のC-Hの面内変角はさみ振動) および1377 cm^{-1} の吸収 (メチル基C-Hの対称変角振動)^{9)~12)}は、他の吸収に比べて大きく明瞭であるものの、軽油とA重油には違いが認められない。このため、本研究では、1603 cm^{-1} の吸収 (C=Cの非対称伸縮振動)、811 cm^{-1} の吸収 (C-Hの面外変角振動 (2個の隣接した水素))、742 cm^{-1} の吸収 (C-Hの面外変角振動 (4個の隣接した水素))、723 cm^{-1} の吸収 (メチレン基の骨格振動)^{9)~12)} および475 cm^{-1} (環の面外振動)¹³⁾の吸収に着目した軽油とA重油の簡易迅速識別法を提案する。海域から採取された油の油種が迅速に特定されると、付近海域を航行し、かつ該当する燃料油を使用している船舶を割り出すことができ、被疑者の特定にもつながる。本法は従来のGC、GC-MS法よりもはるかに迅速で、現場で相手を待機させることを考慮すると、この時間の差は決定的に異なる。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: masato-taki@jcom.home.ne.jp

2. 実 験

2.1. 試料および試薬

軽油10種類（国内大手石油元売り会社10社から各1種類、計10種類）とA重油19種類は関東地区の給油所で購入した。ライトサイクルオイル（LCO）は関東地区の国内大手石油メーカーから入手した。さらに、実海域から採取した軽油、A重油および排出源である船舶から採取した軽油、A重油を使用した。実海域から採取した試料について、軽油は排出後1時間暴露された試料で、A重油は排出後1.5時間暴露された試料である。ヘキサン、1-メチルナフタレン（1-MN）、2-メチルナフタレン（2-MN）およびトリデカン、和光純薬工業製のものをを用いた。

2.2. 装置および実験方法

2.2.1. 赤外分析の装置と方法

装置は日本分光製 IR FT/IR-410型で、測定方法は臭化カリウム（KBr）による液膜透過法と全反射法（ATR）、測定範囲：4000～400 cm^{-1} （全反射法（ATR）測定時には4000～650 cm^{-1} ）、分解能：4 cm^{-1} 、積算回数：64回で行った。KBrセルは日本分光製のものをを使用した。

軽油またはA重油をKBrのセルに約0.01 gとり、0.025 mmの鉛製スパーサーを使用した液膜法によりIRスペクトルを測定した。

2.2.2. ガスクロマトグラフィーの装置と方法

装置は島津製作所製 GC-17A型を用いた。GCの分析条件は次のとおりである。カラム：島津製作所製 CBP1（長さ：25 m、内径：0.53 mm、膜厚：1.0 μm ）、キャリアガス：ヘリウム（定流量モード：8 mL/min）、注入口温度：320℃、検出器：水素炎イオン化検出器、320℃に設定。試料として分析試料溶液0.5 μL を全量注入した。オーブン温度は80℃で2分間保持後、300℃まで毎分6℃で昇温し、20分間保持した。

GCの分析には、1.00 gを採り20 mLのヘキサンを加えた後、不溶解分を取り除くために7000 rpmで10分間遠心分離を行い、上澄液をGCの分析試料溶液とした。

3. 結果と考察

3.1. 赤外分光光度計による軽油とA重油の識別分析

IRはGCに比べ、操作が簡便で、測定時間が極めて短いという特徴があり、低分子量から高分子量までの油中化合物の全体測定が可能である。また、全反射測定法（ATR）を用いると極めて少量でIRスペクトルが得られる。これらの理由から、油種の判別にIRは有用であると考えられる。

海域から採取されたA重油を軽油識別剤標準分析方法により蛍光分光光度計で分析すると、油膜の厚い試料の場合にはクマリンは検出されるが、油膜が銀白色を呈するような薄い試料の場合にはクマリンはほとんど検出されない。クマリンのオクタノール/水分分配係数（ $\log P_{ow}$ ）は1.39であるのに対し、ナフタレンの $\log P_{ow}$ は3.3、ノナンの $\log P_{ow}$ は5.65であることで示されるように、クマリンは芳香族やアルカンよりも水に溶けやすい性質があるため、海水に溶解するものと考えられる。このため、海域に排出された油の油種の分析方法として蛍光分光光度計によるクマリン分析を用いると、誤判断する可能性があ

Fig. 1 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} Infrared Spectra of Fuel Oil (A) and Gas Oil (B)

Table 1 Wave Lengths and Functional Groups

No	[cm^{-1}]	Functional group
a	2955	CH_3 asymmetric stretch
b	2925	CH_2 asymmetric stretch
c	2854	CH_2 symmetric stretch
d	1603	$\text{C}=\text{C}$ quadrant stretch
e	1462	CH_2 asymmetric deformation
f	1377	CH_3 symmetric deformation
g	811	CH deformation vibration (2 adjacent hydrogen)
h	742	CH deformation vibration (4 adjacent hydrogen)
i	723	CH_2 deformation vibration
j	475	CH out-of-plane ring vibration

る。

3.1.1. 4000から1000 cm^{-1} までの吸収による識別分析

IRによる軽油とA重油の識別性を検討するために、典型的な軽油とA重油のIRスペクトルをFigs. 1A, Bに示す。Figs. 1は4000から400 cm^{-1} までのA重油（上段、A）と軽油（下段、B）のIRスペクトルである。各吸収の帰属についてはTable 1に示す。軽油とA重油の1462 cm^{-1} に対する1603 cm^{-1} の吸収は、A重油の方が軽油に比べて約3倍大きかった。しかし、この吸収を除く4000から1000 cm^{-1} までの吸収は同程度であった。このことから、軽油とA重油はメチル基、メチレン基に由来する化合物は同様であったが、芳香族に由来する化合物に違いが認められた。

3.1.2. 1000から400 cm^{-1} までの吸収による識別分析

Figs. 2A, Bには軽油とA重油の1000から400 cm^{-1} までのIRスペクトルを示す。Figs. 2A, BのIRスペクトルは、軽油とA重油では811, 742, 723および475 cm^{-1} の吸収の大きさに違いがあることを示している。軽油の各吸収の大きさは742 < 811 < 723 cm^{-1} であったのに対し、A重油は723 < 742 < 811 cm^{-1} であった。また、475 cm^{-1} の吸収は軽油には認められなかったが、A重油には認められた。

811 cm^{-1} などの吸収が何に起因しているかを調べるため、A重油のIRスペクトルから軽油のIRスペクトルを引いて差スペクトルを求めた。その結果をFig. 3Aに示す。さらに、差スペクトルをライブラリーで検索し、適合率の高かった2-MNの

Fig. 2 1000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} Infrared Spectra of Fuel Oil (A) and Gas Oil (B)

Fig. 3 Infrared Spectra of Difference Spectrum between Fuel Oil and Gas oil (A), and 2-Methylnaphthalene (B)

IR スペクトルを **Fig. 3B** に示す。1000 から 400 cm^{-1} までの 2-MN の主要な吸収は 849, 811, 742 および 475 cm^{-1} である。Diel ら¹²⁾ は 811 から 803 cm^{-1} の吸収の特徴から 2-MN を同定している。また、Colthup ら¹¹⁾ は 2-MN の特徴として、862 から 835 cm^{-1} , 835 から 805 cm^{-1} , 760 から 735 cm^{-1} の吸収を挙げている。以上のことから、**Fig. 3A** の 811, 742 および 475 cm^{-1} の吸収は 2-MN に由来する可能性がある。

3.2. GC による A 重油と軽油の識別分析

FT-IR によって、軽油と A 重油の違いは 2-MN に由来する可能性があることから、軽油と A 重油について GC 分析を行った。その結果を **Figs. 4A, B** に示す。ピークの同定については、GC-MS を併用して行った。**Fig. 4A** の A 重油のクロマトグラムには保持時間 9.0 分に 2-MN、保持時間 9.3 分に 1-MN のピークが認められた。これに対し、**Fig. 4B** の軽油のクロマトグラムには、2-MN, 1-MN はほとんど認められなかった。軽油と A 重油中の 2-MN と 1-MN を定量した結果を **Fig. 5** に示す。A 重油の最も濃度が低いものは 2-MN が 6.9 mg/g 、1-MN が 4.1 mg/g であったのに対し、軽油の最も濃度の高いものは 2-MN が 4.9 mg/g 、1-MN が 3.0 mg/g であった。**Fig. 5** は 2-MN および 1-MN の濃度によって軽油と A 重油が識別できることを示している。軽油と A 重油ではいずれも 2-MN が 1-MN より濃度が高かった。

Fig. 4 Chromatograms of Fuel Oil (A) and Gas Oil (B) by Gas Chromatographic Distillation

Fig. 5 Identification by 2-Methylnaphthalene and 1-Methylnaphthalene in Fuel Oil and Gas Oil

A 重油は様々な軽油相当品基材をブレンドして製造されている。LCO は流動接触分解 (FCC) 装置から得られる軽油相当沸点留分のことで、直留軽油留分より芳香族分が高い特徴がある。A 重油と軽油の違いについて LCO に由来する可能性があることから、LCO を GC で分析した結果を **Fig. 6A** に示す。**Fig. 6A** から 2-MN, 1-MN はトリデカンより 10 倍以上高く検出した。**Fig. 6B** は A 重油、**Fig. 6C** は軽油に LCO を添加したもの、**Fig. 6D** は軽油のクロマトグラムである。**Fig. 6B** の A 重油と **Fig. 6C** の軽油に LCO を添加したクロマトグラムは、保持時間 9 分から 10 分において 2-MN からトリデカンの組成が非常に類似したことから、軽油と A 重油の違いの一つとして LCO などに由来する 2-MN, 1-MN が考えられる。

GC の分析結果から、2-MN, 1-MN の濃度は A 重油の方が高く、さらに 2-MN, 1-MN の濃度は 2-MN の方が高かった。軽油と A 重油の IR スペクトルの相違は 2-MN に現れると考えるが、GC の分析結果はこれを裏付けるものであった。よって、軽油と A 重油は、FT-IR による 1603, 811, 742 および 475 cm^{-1} の吸収の違いに着目することで、迅速かつ簡便に識別できた。すなわち、1603 cm^{-1} の吸収は軽油より A 重油の方が大きかった。各波数の大きさは軽油が 742 < 811 < 723 cm^{-1} であったのに対し、A 重油が 723 < 742 < 811 cm^{-1} であった。また、475 cm^{-1} の吸収は軽油には認められなかったのに対し、A 重油には認められた。IR, GC の分析結果から、これらの違いも 2-MN などに

由来すると考える。

3.3. 海域から採取した軽油・A重油の分析

海域に軽油やA重油等が流出すると、蒸発や微生物などによる影響を受ける。

Fig. 7A には海域から採取した軽油のクロマトグラム、

Fig. 6 Chromatograms of LCO (light cycle oil) (A), Fuel Oil (B), MIX (gas oil+LCO) (C) and Gas Oil (D) by Gas Chromatographic Distillation

Fig. 7 Chromatograms of Gas oil (A) and Spilled Gas Oil (B) by Gas Chromatographic Distillation, Infrared Spectra of Gas Oil (C) and Spilled Gas Oil (D)

Fig. 8 Chromatograms of Fuel Oil (A) and Spilled Fuel Oil (B) by Gas Chromatographic Distillation, Infrared Spectra of Fuel Oil (C) and Spilled Fuel Oil (D)

Fig. 7B には船舶から採取した元油の軽油のクロマトグラムを示す。**Figs. 7A, B** に対応する IR スペクトルを **Figs. 7C, D** に示す。同様に **Fig. 8A** には海域から採取した A 重油のクロマトグラム、**Fig. 8B** には船舶から採取した元油の A 重油のクロマトグラムを示す。**Figs. 8A, B** に対応する IR スペクトルを **Figs. 8C, D** に示す。**Figs. 7A, C** の軽油は、2010 年北海道周辺海域で排出後 1 時間暴露された試料である。また、**Figs. 8A, C** の A 重油は、同年東北地方の海域において 1.5 時間暴露された試料である。

Figs. 7A, 8A のクロマトグラムより、海域から採取した試料の低沸点化合物は元試料より蒸発の影響を受けていることが分かる。海域から採取した試料の量が少なく、液膜法による測定ができなかった。そのため全反射法 (ATR) によって 4000 から 650 cm^{-1} までの測定を行った結果を、**Figs. 7C, D** および **Figs. 8C, D** に示す。これより、海域から採取した低沸点化合物が蒸発した軽油および A 重油は元試料と比べて各吸収の割合に変化がないことが分かった。

本結果から、本法は数時間海域で暴露され、低沸点化合物が蒸発した油の識別分析にも有用である。

4. 結 言

軽油と A 重油は FT-IR によるナフタレン類の吸収割合の違いに着目することによって迅速かつ簡便に識別できる。すなわち、 1603 cm^{-1} の吸収は軽油より A 重油の方が大きく、各波数の大きさは軽油が $742 < 811 < 723\text{ cm}^{-1}$ であるのに対し、A 重油は $723 < 742 < 811\text{ cm}^{-1}$ である。また、 475 cm^{-1} の吸収は軽油には認められないのに対し、A 重油からは認められる。これらの波数を指標にすることによって軽油と A 重油は識別できる。ナフタレン類の違いについては GC 分析によっても確認した。ナフタレン類の一つとして LCO が考えられる。本法は数時間海域で暴露され、低沸点化合物が蒸発した油の識別分析にも有用である。

References

- 1) “JIS Handbook Sekiyu,” Japanese Standard Association, Tokyo (2010), p. 107-108.
“JIS ハンドブック 石油,” 日本規格協会, 東京 (2010), p. 107-108.
- 2) “JIS Handbook Sekiyu,” Japanese Standard Association, Tokyo (2010), p. 119-120.
“JIS ハンドブック 石油,” 日本規格協会, 東京 (2010), p. 119-120.
- 3) Kurata, S., Hirano, H., Nagai, M., *Jpn. J. Forensic Sci. Tech.*, **11**, (2), 159 (2006).
- 4) Yamasaki, Y., Sugiyama, M., *Jpn. J. Forensic Sci. Tech.*, **11**, (2), 139 (2006).
- 5) Tezuka, M., Nakayanagi, M., Yagyū, F., Tanaka, S., *Bunseki Kagaku*, **29**, (6), 376 (1980).
- 6) Fayad, N. M., *Marine Environmental Research*, **18**, (3), 155 (1986).
- 7) Komatsu, Y., *PETROTECH*, **27**, (7), 552 (2004).
- 8) Ishihara, M., Sonoyama, M., Okamoto, H., 16th Kankyo Kagaku Toronkai, Kitakyushu, 2007, Japan Society for Environmental Chemistry.
- 9) Silverstein, R. M., Bassler, G. C., “Spectrometric Identification of Organic Compounds 7/e,” Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo (1971), p. 65-114.
Silverstein, R. M., Bassler, G. C., “有機化合物のスペクトルによる同定法,” 東京化学同人, 東京 (1971), p. 65-114.
- 10) Horiguchi, H., “Sekigai Kyuko Zusetu Soran,” Sankyo Shuppan, Tokyo (2007), p. 357-387.
堀口 博, “赤外吸光図説総覧,” 三共出版, 東京 (2007), p. 357-387.
- 11) Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,” Academic Press, New York and London (1964), p. 231.
- 12) Diehl, J. W., Finkbeiner, J. W., DiSanzo, F. P., *Anal. Chem.*, **67**, (13), 2015 (1995).
- 13) Socrates, G., “Infrared and Raman characteristic group frequencies: table and charts,” John and Wiley & Sons Ltd., Chichester (2001), p. 165.

要 旨

海域に排出された油の迅速な油種分析

滝 優人^{†1,2)}, 大友 直子¹⁾, 大谷 久子¹⁾, 富谷 新吾¹⁾, 宇野 俊昭¹⁾, 永井 正敏²⁾

^{†1)} 海上保安試験研究センター, 190-0015 東京都立川市泉町1156

^{†2)} 東京農工大学大学院生物システム応用科学府, 184-8588 東京都小金井市中町2-24

海域に排出され環境汚染物質である軽油と重油の迅速な油種分析法を提案する。本法は赤外分光光度法を使用し、ナフタレン類の吸収 811 cm^{-1} (C-Hの2個の隣接した水素面外変角振動)、 742 cm^{-1} (C-Hの4個の隣接した水素面外変角振動)および 723 cm^{-1} (メチレン基の骨格振動)を識別指標に用いた。その結果、 811 , 742 , 723 cm^{-1} の各吸収の大きさは、軽油が $742 < 811 < 723\text{ cm}^{-1}$ であったのに対し、A 重油では $723 < 742 <$

811 cm^{-1} であった。 1603 cm^{-1} の吸収は軽油より A 重油の方が大きかった。また、 475 cm^{-1} の吸収は軽油には認められなかったのに対し、A 重油からは認められた。これらの吸収に基づいて、迅速に軽油と A 重油を識別した。しかしながら、 2955 , 2925 , 2854 , 1462 および 1377 cm^{-1} の吸収では、軽油と A 重油を識別できなかった。本法は、海域に排出した軽油と A 重油の油種分析に有用であった。