報 文

高速GPC-パターン類似率による廃油ボールの識別

Identification of Tar Balls by High Performance Gel Permeation Chromatography — Pattern Similarity

東 国 茂*

Summary

High performance gel permeation chromatography—pattern similarity method was adopted for the identification of tar balls sampled at seashore in Japan. At first, chromatograms of sixty-two kinds of crude oils in the world were measured as standard data, and comparing pattern similarities, the oils were classified by a branching tree diagram. There was a close relationship between the countries of origin and their patterns of chromatograms. The sixty-two crude oils were classified into 28 clusters with due regard to a dispersion of chromatogram for the identification of tar balls. Forty-nine tar balls mainly sampled at Okinawa, were assigned to the clusters, the 18 tar balls were deduced to be originated from Sumatra Crude, and the 14 tar balls from Middle East Crude.

摘 要

日本沿岸に漂着した廃油ボールの識別を行うため、高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により得られるプロマトグラムのプロフィールをパターン類似率で評価する手法を適用した。まず標準データを取得するために世界の62種の原油のクロマトグラムを測定し、パターン類似率を計算し、樹状構造図を作成して分類を行った。その結果、原油産地とクロマトグラムのパターンの間には密接な関連性がみられた。廃油ボールの識別を行うため、ばらつきを考慮して62種の原油は28個のクラスターに分類された。主として沖縄で採取された49個の廃油ボールをこのクラスターに帰属させた結果、インドネシアのスマトラ島産の原油が起源と推定されるものが18個、中東産の中、重質系の原油が起源と推定されるものが14個あった。

1. 緒 言

海洋の定常的な油汚染¹⁾²⁾は廃油ボールにより観測される。廃油ボールは主としてタンカーから排出されるダークティバラスト水、タンククリーニング水、船底スラッジなどが海洋で長期的な経時変化を受けて生成すると考えられている。海上保安庁の調査によると外航タンカーによって排出される油は年間20万トンに達し、このうち約半数量が南シナ海に投棄されていると推定されている。また内航タンカーによる排出油量は外航タンカーの(2~3)％程度であると見積られている³⁾⁴⁾。これら排出油は一部、油中水滴エマルジョンを形成し、

比重、粘度が増大する。また潮目などに集まると共に浮流異物の付着、混入が生じる。長期に経時変化を受けたものは海洋生物に対して急性毒性を示さないが、のりなど漁業資源の汚染や沿岸漂着による環境汚染をひきおこしている。このような廃油ボールによる汚染は世界的な問題であり日本近海ばかりでなく、広く大西洋、インド洋、地中海、太平洋と広範囲にわたっていることが明らかにされつつある。このような汚染を監視していくため1975年から全世界観測システム(IGOSS)のもとに共通した観測手法⁵⁾により、廃油ボール量の測定がなされており、上記海域における汚染量は数mg～数10mg/m²であることが明らかとなっている。日本においてもこの手法を用いて定点観測が実施されており、採取油量、採取廃油ボール数、油の径が調査

* 大阪工業技術試験所第5部主任研究官
Kunishige HIGASHI, 昭和59年12月27日受理

されている。しかしながらキャラクターゼーション⁶⁾⁷⁾についてはいまだ十分な検討がなされておらず、廃油ボールによる汚染実態の解明や汚染防止、環境影響の推定を行っていくためには、更に高度な識別法の確立がまたれている。

著者らはこれまで海洋の油汚染の因果関係を把握するため、各種の方法を比較検討し、GPC-UV法が特に原油や重油などの識別に適していることを明らかにしてきた⁸⁾。そして識別をより客観的、自動的に行うため、クロマトグラムのプロフィールの評価法としてパターン類似率⁹⁾を用いる方法の適用について検討した。すなわち、15種の原油を用い、クロマトグラムについて分割した多数個の区間面積を入力データとして

コンピュータによりパターン類似率を計算し、基礎条件の検討を行った¹⁰⁾。また方法の識別能力¹¹⁾、二種の原油が混合した場合の影響¹²⁾についても考察を加えた。

本研究では以上確立した方法の廃油ボールへの適用について検討した。まず世界各地で産出された62種の原油の識別を行い、更に49個の廃油ボールについてこれらの原油との類似性をコンピュータで検索し、原油クラスターへの分類を検討した。更に得られた結果に基づき、廃油ボールの成因についても考察した。

2. 実 験

2.1 原 油

世界各地の62種の原油を試料とした。そのクロマト

表1 原 油

クロマトグラム 番 号	原 油	産油地	クロマトグラム 番 号	原 油	産油地
1	アラビアンライト	A	32	キルクーク	A
2	アラビアンヘビー	A	33	ドバイ	A
3	ベリー	A	34	ベカパイ	B
4	カフジ	A	35	イスマス	D
5	フート	A	36	エスシダ	C
6	マーバン	A	37	ゼチナ	C
7	ウムシャイフ	A	38	カビンダ	C
8	クウェート	A	39	フェルボーン	C
9	イラニアンライト	A	40	ザクム	A
10	イラニアンヘビー	A	41	カタール	A
11	オーマン	A	42	ハンディール	B
12	ミナス	B	43	カタールマリン	A
13	アツカ	B	44	ノーススマトラ	B
14	ボーゲルコップ	B	45	ブニュー	B
15	ムバラス	A	46	セリア	F
16	ニュートラルゾーンローサルファ	A	47	ミリ	E
17	エオシン	A	48	ラブアン	E
18	カフジ	A	49	チャンピオン	F
19	ワフラ	A	50	クラモノ	B
20	ワフラスベシヤル	A	51	カシム	B
21	マヤ	D	52	バロー	H
22	アラビアンライトスペシャル	A	53	マン	I
23	アラビアンメディアム	A	54	フォルカドス	C
24	アラビアンスペシャル	A	55	ミナストップ	B
25	スペシャルサファニア	A	56	デュリー	B
26	フートスペシャル	A	57	スマトラライト	B
27	アブアルブコーシュ	A	58	シンタ	B
28	ササン	A	59	ジャティバラン	B
29	バスラライト	A	60	エハビンスカヤ	J
30	バスラメディアム	A	61	大慶	G
31	バスラ	A	62	勝利	G

A: 中東, B: インドネシア, C: アフリカ, D: メキシコ, E: マレーシア, F: ブルネイ, G: 中国, H: オーストラリア, I: ビルマ, J: ソ連

グラム番号と産地名を表1に示す。原油の産地別の内訳は次のとおりである。中東：32種、インドネシア：14種、アフリカ：5種、メキシコ：2種、マレーシア：2種、ブルネイ：2種、中国：2種、オーストラリア：1種、ビルマ：1種、ソ連：1種、日本への輸入原油の種類数は年度により変動しているが入手できた原油は輸入原油をはばもうらしていると判断される。

2.2 廃油ボール

日本沿岸に漂着した49個を用いた。このうち、38個は沖縄地区で採取されたものである。これらの廃油ボールの直径はおよそ(3~5)cm、重さは(8~30)gであったが、数個については10cm、150gに達するものがあった。硬さについては非常に硬いものから、やや軟かいものまで様々で、また夾雑物として砂が大部分であり貝殻を含むものもあった。

前処理法としてソックスレー抽出法を用いた。まず廃油ボールを約5g秤取し、ベンゼン40mlを用いてミクロソックスレー抽出器で抽出を行った。抽出がほぼ完了した後、抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、遠心分離(4000rpm、10分間)を行った。上澄液をNo.5Aのひだつき濾紙で濾過し、濾液を水浴上で加温しベンゼンを揮散させ、残渣油を試料油とした。

2.3 GPC

分析試料溶液は原油140mgを20mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、No.5Cの濾紙で濾過して調製し、この溶液12 μ lを分析した。使用した装置は島津LC-3Aであり、固定相、移動相はそれぞれHSG-15(内径7.9mm、長さ50cm)、THFである。溶離は1.0ml/min、50℃で行い、検出は254nm(0.64吸光度フルスケール)で行った。データ処理装置は島津クロマトパックC-E4A(GPCモード)を使用し、サイホンカウンタのマーク間を16分割してクロマトグラムの区間面積を印字させた。

2.4 パターン類似率の計算

クロマトパックC-E4Aで得られたクロマトグラムの区間面積のうち、サイホンカウンタのカウンタ番号4.56から7.37までの領域における等間隔位置での10個の区間面積を用いてパターン類似率計算の入力データとした¹⁰⁾。62種原油のそれぞれについて、これら10個の区間面積の和の値が1000となるように規格化したデータを表2に示す。プログラムはFORTRANで作成し、MELCOM-COSMO 700のTSSターミナルにより計算を行った。

図-1 62種原油の樹状構造図

3. 結果および考察

3.1 パターン類似率による62種原油の分類

まず表1に示した62種の原油のクロマトグラムを測定した¹³⁾。その結果、中東産では高分子量領域でピーク強度の大きい重質系のものから低分子領域でピーク強度の大きい軽質系のものまでみられた。インドネシア産については一般に軽質系のパターンを持つものがほとんどであったが、特にスマトラ島産の原油のみこれらと異なる特徴的なパターンを示した。

この62種の原油のうち、各2種の原油のすべてのペアにつきパターン類似率を求め、その値を大きい順に出力させるプログラムを作成し10個の区間面積を入力データとして計算を行った。得られた結果に基づき樹状構造図を作成した。これを図-1に示す。ここで θ は多次元空間内における角度(°)を示しており、 θ が大きい程、二つのクロマトグラムのパターンが異なることを表わしている。これより、クロマトグラムのプロファイルが類似した原油が順次クラスターを形成していく過程が明らかとなる。

中東産とインドネシア産は相互に重なり合うことな

表2 規格化した区間面積データ

クロマト グラム 番号	カ ウ ン ト 番 号									
	4.56	4.87	5.18	5.50	5.81	6.12	6.43	6.75	7.06	7.37
1	27.6	56.8	79.8	96.7	109.5	118.2	123.3	126.4	129.0	132.5
2	61.0	95.9	107.1	112.3	113.4	111.6	107.8	102.6	97.1	91.1
3	9.8	32.8	60.1	85.2	106.1	120.8	131.3	139.7	148.7	165.5
4	66.7	99.2	107.0	110.5	110.9	109.3	106.2	101.6	96.9	91.9
5	49.7	82.9	98.0	106.5	111.1	112.6	111.6	110.1	109.5	108.0
6	10.7	30.2	54.2	78.2	98.6	115.5	128.8	142.1	159.9	182.1
7	13.6	40.1	66.0	87.4	106.1	119.7	129.4	137.2	145.6	154.7
8	58.7	91.1	102.1	109.4	113.0	113.0	109.8	106.9	100.0	96.0
9	36.5	67.9	86.2	98.3	107.5	113.5	116.6	120.1	125.7	127.7
10	48.4	81.8	97.3	105.8	109.8	112.0	111.1	112.0	112.4	109.3
11	46.7	79.4	92.7	101.0	107.3	110.8	112.9	115.0	117.1	117.1
12	82.4	108.2	106.4	103.9	103.0	92.7	88.4	92.7	103.9	118.5
13	35.7	47.6	55.6	55.6	55.6	59.5	71.4	115.1	198.4	305.6
14	17.8	36.5	50.5	65.5	79.5	92.6	112.3	140.3	180.5	224.5
15	41.5	71.1	92.7	106.2	113.0	115.5	115.5	115.1	114.3	115.1
16	65.2	100.5	109.1	111.6	112.0	109.5	105.8	100.9	97.2	88.2
17	68.1	100.9	107.9	110.7	111.3	109.7	104.7	100.9	97.1	88.6
18	63.6	96.4	105.6	109.1	110.3	109.9	106.8	102.9	101.8	93.7
19	62.3	96.3	105.1	109.6	111.8	111.0	107.7	103.3	101.1	91.8
20	67.9	98.1	108.8	110.7	111.3	109.7	104.7	101.2	98.1	89.6
21	78.4	104.8	108.7	107.7	106.8	104.8	101.3	97.5	98.2	91.8
22	42.7	70.3	86.8	98.4	107.5	112.6	115.7	119.6	127.3	119.1
23	38.0	66.4	85.2	98.3	108.4	115.4	117.6	120.6	128.1	121.9
24	30.5	55.2	77.1	92.8	105.7	116.3	121.0	128.0	141.0	132.3
25	46.1	72.1	88.9	99.5	107.7	112.3	114.3	117.6	125.2	116.3
26	50.4	75.6	97.0	107.7	112.4	111.0	113.8	111.9	111.0	109.1
27	31.5	57.8	78.8	90.6	107.7	116.9	122.2	126.1	135.3	133.1
28	34.8	61.8	80.2	88.4	107.2	115.8	122.7	125.2	133.8	130.1
29	36.3	68.1	91.6	104.8	114.1	118.5	118.5	118.1	119.9	110.1
30	46.5	79.9	96.8	107.7	113.4	116.1	115.2	111.3	109.8	103.2
31	37.4	70.3	90.6	105.0	112.3	117.2	118.6	117.2	117.7	113.6
32	47.7	77.7	88.3	99.0	105.6	110.2	112.7	117.8	121.8	119.3
33	35.0	53.2	74.5	88.6	103.1	114.0	119.5	129.0	141.3	141.8
34	35.1	54.3	57.5	57.5	73.5	76.7	95.8	121.4	191.7	236.4
35	33.0	60.9	79.5	94.3	105.5	112.9	119.4	125.0	132.0	137.5
36	32.1	66.3	85.6	102.0	110.6	112.7	115.5	119.1	134.1	122.0
37	34.0	64.1	83.5	98.1	101.9	109.7	113.6	122.3	135.9	136.9
38	71.3	105.9	108.8	110.2	108.8	102.3	98.0	95.1	103.7	95.8
39	59.9	93.0	102.9	107.5	109.0	110.2	107.5	106.4	104.1	99.5
40	17.7	38.9	55.8	80.6	102.5	117.3	127.9	140.6	151.2	167.5
41	12.5	35.3	57.3	83.0	102.9	118.3	129.3	140.3	151.4	169.7
42	18.6	34.5	43.8	58.4	74.4	62.4	91.6	126.2	199.2	290.8
43	23.8	50.2	72.9	91.3	105.6	116.7	123.5	129.9	139.4	146.8
44	11.4	30.3	45.5	56.8	64.4	68.2	109.8	155.3	246.2	212.1
45	15.4	28.5	41.7	52.6	59.2	48.2	72.4	114.0	225.9	342.1
46	0	28.8	42.4	42.4	60.6	77.3	100.0	147.0	228.8	272.7
47	2.2	8.8	15.4	19.7	39.5	61.4	94.3	153.5	263.2	342.1
48	6.1	20.3	20.3	30.5	48.8	73.2	79.3	140.2	239.8	341.5
49	0	13.1	19.7	31.7	41.5	64.4	103.7	157.2	251.1	317.7
50	30.5	53.6	67.5	77.2	87.8	98.7	113.4	130.4	160.1	180.8
51	25.1	49.2	61.8	72.3	83.8	93.2	108.9	131.9	172.8	201.0
52	11.6	23.2	40.5	54.1	75.3	98.5	121.6	150.6	191.1	233.6
53	0	7.9	28.1	48.3	75.2	88.7	111.1	145.9	215.5	279.5
54	35.6	74.2	87.1	99.3	105.5	110.4	112.2	115.9	128.8	131.2
55	57.6	88.2	93.5	97.0	104.1	93.5	94.7	100.5	127.0	144.0
56	99.1	126.8	116.8	107.3	99.6	86.9	82.8	81.9	95.5	103.2
57	69.5	98.6	106.1	106.1	106.1	97.7	90.1	95.8	109.9	120.2
58	116.9	142.3	125.6	113.7	104.9	83.5	75.5	71.5	82.7	83.5
59	100.8	123.0	114.7	104.2	102.8	88.3	82.0	83.4	98.7	102.2
60	23.4	44.3	58.5	73.2	86.8	102.8	121.2	141.5	177.2	171.1
61	117.5	146.5	128.6	115.0	104.8	90.3	79.2	74.1	75.0	69.0
62	103.2	133.7	124.9	118.5	104.6	92.1	81.0	82.4	95.8	63.9

く明確に異なるクラスターに分類された。中東産は図の左側に位置しており全般的に小さい θ の位置で相互にクラスターを形成しており、パターンが類似していることがわかる。一方、インドネシア産は右側に位置しており、相互に大きい θ の位置でクラスターを形成していることからパターンの差が大きい結果を示している。アフリカ産は中東産と同一のクラスターに属しているがそのパターンは多様である。中国、マレーシア、ブルネイ産はインドネシア産のクラスターに所属したが、中国産2種はよく類似しており、またマレーシアとブルネイ産は相互に重なり合っているなど原油産地とパターンの間に密接な関連性があることが明らかとなった。

3.2 識別水準の考察

62種の原油は樹状構造図に示されるように分類されたが、 θ が小さい位置でクラスターを形成している原油間の識別は比較的困難であると判断される。そこで、一種の原油についての測定の実現性、ロットの違いおよび環境での経時変化によるばらつきの大きさについて考察した。

まず、測定の再現性を検討するため、アラビアンライト原油を試料油とし、試料溶液作成日および測定日をかえた12個のクロマトグラムを測定した。これらのクロマトグラムにつきパターン類似率を求め、樹状構造図を作成した結果、全てのクロマトグラムが一つのクラスターを形成する θ の水準は 0.51° となった。

次に同一原油のロット間のばらつきについて検討した。異なるタンカーから採取した原油のクロマトグラムにつき樹状構造図を作成した。その結果、8点のアラビアンライト原油についての θ の水準は 1.15° 、6点のイランアンライト原油については 1.35° となった。

更に原油の経時変化の影響を検討するため、実験用淡水プールで91日まで変化させた油について測定を行い θ の水準を検討した。その結果、9種の原油についての θ は $0.55 \sim 1.99^\circ$ の範囲を示した。

以上のように、測定の再現性、原油のロットの違い、環境での経時変化（模擬実験）に伴うばらつきの水準は θ として 2° 程度を超えないと判断される。従って、環境への流出初期の原油を識別する場合の水準としては θ として 2° 程度が妥当であると判断される。

廃油ボールの場合には模擬経時変化とは異なり、実環境において更に長期的な変化を受けていると推定されるが、実験室的に廃油ボールが生成するような環境条件を用いてその影響を検討することは困難であると

図-2 廃油ボールのクロマトグラム

表3 廃油ボールのパターン類似率による検索

廃油ボール番	クロマトグラム番号	$\cos \theta$	θ	クラスター番号
1	57	0.99859	3.04	8
	12	0.99716	4.32	7
	38	0.99464	5.92	6
4	55	0.99844	2.53	15
	57	0.99715	4.33	8
	11	0.99442	6.05	2
14	40	0.99867	2.96	3
	41	0.99833	3.31	3
	7	0.99781	3.79	5
25	9	0.99973	1.33	2
	23	0.99961	1.61	2
	35	0.99928	2.17	1
29	58	0.99966	1.50	16
	61	0.99745	4.09	17
	56	0.99551	5.43	14
31	35	0.99959	1.64	1
	33	0.99942	1.96	1
	43	0.99921	2.27	1
32	59	0.99974	1.31	14
	56	0.99956	1.71	14
	12	0.99589	5.20	7
35	61	0.99669	4.67	17
	58	0.99665	4.69	16
	52	0.98784	8.94	13
38	39	0.99986	0.96	6
	18	0.99939	1.99	6
	8	0.99921	2.28	6
40	12	0.99955	1.71	7
	57	0.99660	4.73	8
	59	0.99647	4.81	14

表 4 各クラスターに所属する廃油ボールの個数

クラスター番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	計
廃油ボール の 個 数	2.6° < θ の	3	6				5	7							8	1	2													32
	全 部	3	7	1			8	8	2						13	3	3	1												49

考えられる。そこでクロマトグラムのプロフィールがミナス原油とよく類似しており、この原油から生成したと推定される廃油ボール6個についてミナス原油との θ を測定した。その結果、これらについての θ は1.42～2.57の値を示した。以上の結果に基づき、廃油ボールを原油クラスターに分類していく場合の水準として θ を2.6°に設定した。62種の原油をこの水準により分類すると、28個のクラスターに分けられ、図-1にこの水準と原油クラスターの番号を示した。

3.3 廃油ボールの識別

測定した49個の廃油ボールのクロマトグラムのうち、プロフィールが相互に異なる10個のクロマトグラムを図-2に示す。これらのクロマトグラムを62種の原油と定性的に比較してみると、No.1, No.4, No.29, No.35, No.40はインドネシアのスマトラ島産の原油（ミナス、ミナストップなど）や中国の大慶原油と類似していることがわかった。またNo.14, No.25, No.31, No.38は中東産の中質、重質系の原油とそのプロフィールが類似していた。

そこで各廃油ボールにつき、62種の原油とのパターン類似率を計算し、大きい順に3位まで出力させた。図-2にクロマトグラムを示した10個の廃油ボールについての計算結果を表3に示す。検索された原油が所属しているクラスターの番号を同時に示した。各廃油ボールについて第1順位で検索された原油の θ は0.96～4.67の範囲を示している。 θ が非常に大きい場合には多量の高沸点油が混入したこと、原油以外の油種起源であること、極めて大きな経時変化を受けたことなどが推定されるが明らかでない。

49個の廃油ボールにつき、各原油クラスターに所属した廃油ボールの個数を表4に示した。 θ が2.6°を超えた場合はこの廃油ボールにつき識別不可能と判断しこれらを除いた場合の分類数を上段に示す。49個中32個が識別可能であった。この32個が所属するクラスターについて考察すると、中東系パターンのクラスターに所属したものが14個であり、中東系の中でも中、重質系原油に属している。残りの18個はインドネシア系のパターンのクラスターに属しており、しかもいずれ

もスマトラ島産原油から構成されるクラスターに所属した。スマトラ島で産油される原油はパラフィン含有量が高く流動点が30℃を超えるものがほとんどであり、従ってこれら原油が海洋に排出されても拡散しにくく、このため経時変化を受けにくいことから径が比較的大きい廃油ボールを生成しやすいものと推定された。

4. 結 語

廃油ボールとその原産地との因果関係を把握するため、GPC-UVでクロマトグラムを測定し、そのプロフィールの類似性をパターン類似率で評価する方法を試みた。主として沖縄など日本沿岸に漂着した比較的大きい49個の廃油ボールについて、世界の62種の原油と比較を行い原油クラスターに分類した。そして、高粘度油であるインドネシアのスマトラ島産原油のクラスターに所属するものが18個、中東産の中、重質系原油クラスターに所属するものが14個であると判別された。

今後、海洋汚染油識別への本法の応用が期待される。

終わりに本研究を行うに当たり御指導いただきました京都大学工学部小島次雄教授に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) 海上保安庁：“昭和56年版 海上保安白書”，p.89 (1981)。
- 2) A. P. Bcnz : Anal. Chem., 48, 455A (1976)。
- 3) 近藤五郎，福士恵一：PPM, No.2, 24 (1981)。
- 4) 倉品昭二：用水と廃水，19, 49 (1977)。
- 5) 日本海洋学会：“海洋環境調査法”，p.166 (1979)。
- 6) 鈴木洗次郎，今井嘉彦，清岡俊一，大熊通夫，坂垣昌伸：高知大学理学部紀要（化学），2, 1 (1981)。
- 7) 東 国茂，萩原一芳：分化，26, 743 (1977)。
- 8) 東 国茂，萩原一芳：同上，25, 803 (1976)。
- 9) 田村真八郎：ぶんせき，379 (1978)。
- 10) 東 国茂，萩原一芳：分化，30, 785 (1981)。
- 11) 東 国茂，萩原一芳：同上，31, 494 (1982)。
- 12) 東 国茂，萩原一芳：同上，33, 68 (1984)。
- 13) 東 国茂，萩原一芳：同上，31, 483 (1982)。