

ゲル浸透クロマトグラフィーによる流出油の迅速分類

Rapid Classification of Spilled Oils using Gel Permeation Chromatography

齋藤 茂雄

Shigeo Saito

要 旨

検出器として示差屈折率 (RI) および紫外部吸収 (UV-254nm) を備えたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて、植物油から鉱物油までの多様な油を測定した。

指標として、MPWh (RIクロマトグラムにおける最大ピークの半値幅) およびHRatio (UV-254nmクロマトグラムにおけるピーク高さをRIクロマトグラムでの最大ピーク高さで除した数値) を定義することにより、既存データとの比較で、迅速な油種分類が可能となった。

1 はじめに

県内の公共用水域における油類の流出事故は、例年水質異常のトップを占めるほど多く、しかもその半数近くは流出源不明のまま処理されてきた。その一因として、迅速な油種識別法が確立されていないことがあげられる。これまで、流出油の識別法は赤外分光光度法とGC-FID法およびヘッドスペースGC/MS法等を組み合わせて実施されており、迅速解析とはほど遠いものであった。¹⁾²⁾

今回、筆者は油を構成する分子の分子量分布の差異に着目して、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法により、多様な油のクロマトグラムを得て、これを基にして未知の油を同定しようと試みた。

2 方法

2・1 試料および試薬

植物油として、ゴマ油、オリーブ油、紅花油、菜種油を、鉱物油として、灯油と軽油はそれぞれ市販品4検体、A重油は環境管理事務所の収挙品10検体、潤滑油は2メーカーの製品8種類 (エンジン油、ギヤ油、切削油、防錆油、金属加工油、コンプレッサ油、作動油、汎用潤滑油) 14検体を測定した。

この他に灯油を水中に一定時間放置した後、吸着剤 (炭化珪素) でトラップしクロロホルム抽出したもの³⁾、購入後長期間放置された軽油およびドライクリーニング用ターペンを分析した。

試料はテトラヒドロフラン (以下THFと略す) で約1% (w/v) に希釈し、これを孔径0.2 μ mのメンブレンフィルターろ過し調整した。ろ過は硝子注射筒を使用した。THF、クロロホルムは関東化学 (株) 高速液体

クロマトグラフィー用、無水硫酸ナトリウムは残農用を使用した。

2・2 HPLC分析条件

G P Cは既存の高速液体クロマトグラフを使用した。

H P L C : HEWLETT PACKARD社製1050シリーズ

カラム : Shodex GPC KF-801+
KF-802.5

移動相 : THF (安定剤として約20 μ g/mlの2,6-Di-tert-butyl-p-cresolを含有)

流量 : 0.8ml/m

温度 : 40 $^{\circ}$ C

検出 : 示差屈折率 (R I) およびUV254nm

注入量 : 20 μ l 自動注入

2・3 用語の定義

(1)HRatio : UV-254nmクロマトグラムにおけるピーク高さ (mv) をR Iクロマトグラムでの最大ピーク高さ (mv) で除した数値

(2)M P W h : R Iクロマトグラムにおいて、最大ピークでの半値幅を時間 (分) 単位で表したもの

3 結果及び考察

G P Cにおいては、高分子量成分から先に溶出する。対象試料のうち、潤滑油は高分子量画分を含んでおり、早いものでは12分頃から溶出し、HRatioは0.4~2.8と低値を示した (表1)。これは、UV吸収の高い多環芳香族化合物を含んでいないからである。図1に識別容易なクロマトグラム8種類を示した。このうち潤滑油6種類をみると、エンジン油、コンプレッサ油では、溶出開始時間がそれぞれ16分、15分であり、16分付近に始まるA重油とさほど変わらなかったが、図2のA重油のチャートとは明らかに異なり、またHRatioも低値を示し識別は簡単であった。他の潤滑油はすべて独特のピーク形状を呈した。

次に、ゴマ油等の植物油はすべて16分30秒付近にピークを持つシャープなクロマトを描き、他の試料とは明瞭に識別できた。また、ターペンは遅いピーク時間 (22分)、MPWhが1.5分以下、およびHRatio=0.9の3点から識別できた。

図2に識別困難な油として灯油、軽油、重油のR Iクロマトグラムを示した。この図だけでは、これらの識別はやや困難であるが、表1のHRatioを利用することで解決できる。すなわち、A重油では15~50、軽油では14~15.9、灯油では1.2~2.7である。なお、灯油を水に48時間放置後、回収して求めたR Iクロマ

表1 被検油類のMPWh、HRatio値

物質	MPWh(分)	HRatio	物質	MPWh(分)	HRatio
灯油(出光)	2.71	2.4	ターペン	1.11	0.9
灯油(JOMO)	2.48	2.2	ごま油	1.01	0.2
灯油(ESSO)	2.39	2.3	オリーブ油	1.02	0.2
灯油(日石)	2.43	1.2	菜種油	1.04	0.6
灯油(水中に48時間放置)	3.38	2.7	紅花油	1.00	0.3
軽油(出光)	4.64	14.4	タフランナー(エンジン油)	2.06	1.0
軽油(JOMO)	4.48	15.9	ゼプロSJ(エンジン油)	2.31	0.6
軽油(ESSO)	4.47	15.5	ゼプロCE10W-30(エンジン油)	2.33	1.1
軽油(日石)	4.39	14	ウルトラ5W-40(エンジン油)	2.02	0.9
軽油(長期間放置)	3.31	15	ディーゼルプラス15W(エンジン油)	2.42	2.6
A重油(No. 25)	3.40	17	マイリナX100W-30(エンジン油)	2.49	2.8
A重油(No. 26)	2.66	43	ラストコート900(防錆油)	2.43	0.5
A重油(No. 27)	4.03	23	エバーコートPL(防錆油)	0.86	1.8
A重油(No. 28)	2.53	15	ガリアオイルC(金属加工油)	2.68	2.1
A重油(No. 40)	3.39	48	ギアミッション(ギア油)	2.52	0.4
A重油(No. 44)	4.18	28	AS-15H(切削油)	1.13	0.8
A重油(No. 45)	4.51	26	コレナオイルP(コンプレッサ油)	1.94	0.6
A重油(No. 48)	4.18	23	スーパーハイドロ46A(作動油)	2.51	0.2
A重油(No. 49)	5.04	46	スーパーマルチ68(汎用潤滑油)	2.41	1.0
A重油(No. 56)	3.56	50			

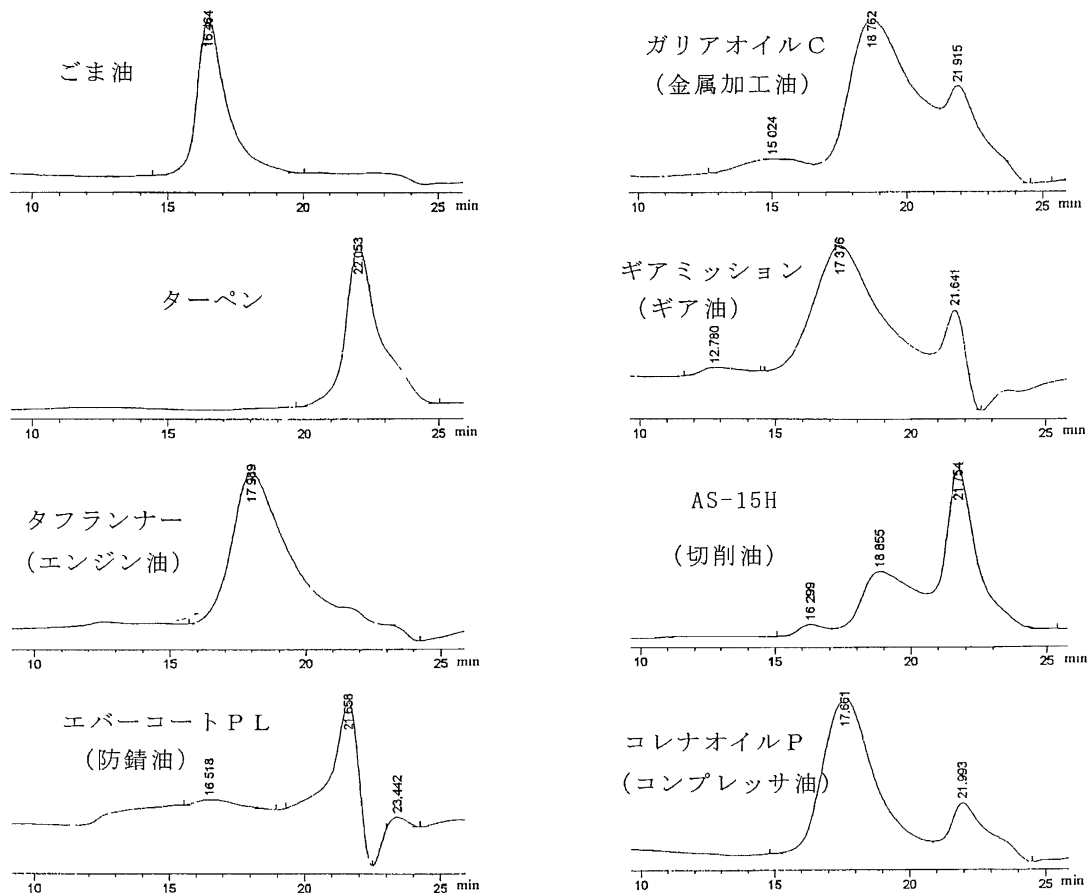


図1 識別容易な油のR I クロマトグラム

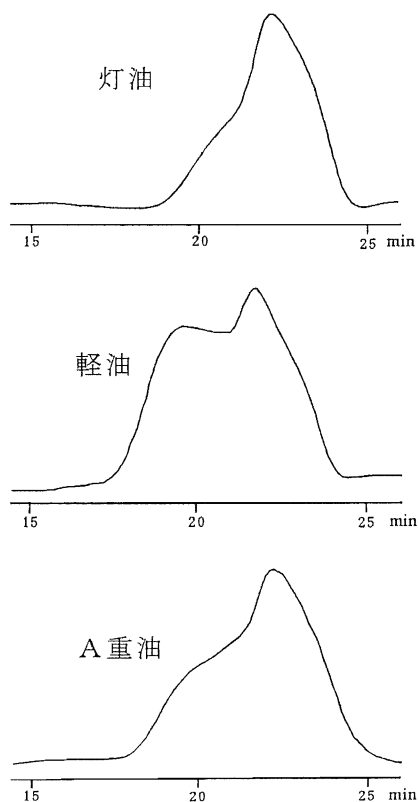


図2 識別困難な油の一例

トグラムは、元の灯油のものと変化なかった。この程度の時間では、大気中への揮散、水への溶解はクロマトに反映されなかった。

次に、燃料油どうしの混合物の検討を行ったが、図2に近似したクロマトグラムを描き、識別できなかった。炭素数C₁₀～C₃₀の範囲でのn-アルカン分布を精密に表示できる分析法を使用しない限り、混合物の識別は不可能であることを示唆している。

最後に、GPC法による未知油の迅速識別を図3にフローチャート化した。このなかで、潤滑油だけは、潤滑油1と潤滑油2に分かれるが、実験で潤滑油1に分類されたのは、エバーコートPLとAS-15Hの2本のみであった。このことから、潤滑油の特定の商品までの絞り込みもできる可能性が示唆された。なお、この方法での唯一の問題点は軽油の項目中に低硫黄A重油が誤って分類されることである。しかし、これは多少時間がかかるかもしれないが、A重油に識別剤として添加されているクマリンの分析をすれば解決できることである⁴⁾。

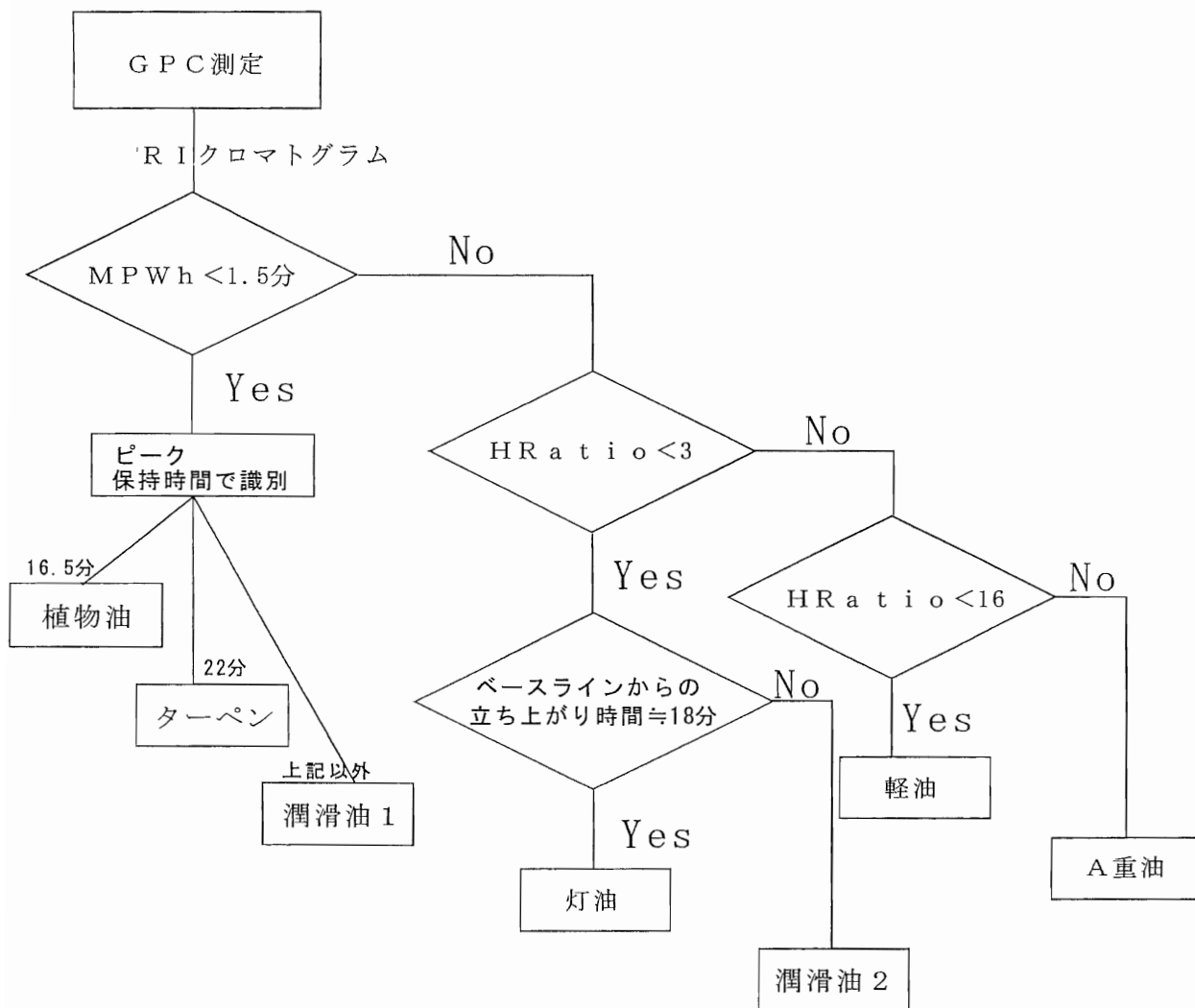


図3 未知油の識別フローチャート

4 終わりに

GPC法により、数滴の試料があれば、その分子量分布のプロフィールおよびHRatioから、油種の迅速推定が可能である。

また、今後の注意点として保持時間の定期的なチェックも欠かせない。なお、現在軽油は大気汚染防止の観点から、低硫黄化に向けたプロジェクトが進行中であり、現今のHRatio値も変更を余儀なくされることが予想される。

参 考 文 献

- 1) 中牟田啓子, 萩尾一真, 松原英隆: 鉱物油の成分およびその水溶性成分のGC/MSによる分析, 第32回日本水環境学会年会講演集, 118, 1998
- 2) 富山典孝, 河野謙一, 関屋幸一, 杉本貴之, 安藤ゆかり, 河野和子, 小畑聡子: 流出油による汚濁事例とその識別分析について, 全国公害研究会誌, Vol. 23, No. 3 (1998)
- 3) Huiling Zou, Qingli Jiang, Weian Liang, Zhenyu Zhang, Shifu Zou: Determination of trace amounts of oil in water by adsorption filtration, Analyst, Vol. 122, pp. 945-948 (1997)
- 4) 三井利幸, 肥田宗政, 奥山修司: 多変量解析法による軽油及びA重油中のクマリンの定量, 分析化学, Vol. 47, No. 1, pp. 55-58 (1998)