

環境流出油の分析法の基礎研究

望月映希 吉澤一家

A Study for Analysis to Specify Origin of Exuded Oil.

Eiki MOCHIZUKI and Kazuya YOSHIZAWA

キーワード：油，分類，ゲルろ過クロマトグラフィー，フォトダイオードアレイ

事故や不法投棄などにより環境中に流出した油分の同定はその汚染源の特定のために重要であるが，これについて公定法はなく，その詳しい分類は困難である場合が多い。当所でも過去の多くの事例において，動植物油と鉱物油の区別，また鉱物油では重油，軽油，灯油，それら以外の鉱物油，までの分類をすることとどまっている。そこで今回，より詳しい分類を簡便且つ速やかに行うための分析方法を確立することを目的としてゲルろ過クロマトグラフィー/フォトダイオードアレイについての検討を行ったのでその結果を報告する。

実験方法

1. 試料及び試薬

- リノール酸：和光純薬
- オリーブオイル：味の素
- サラダオイル1（大豆油）：味の素（健康サララ）
- サラダオイル2（なたね油+大豆油）：味の素（味の素 KK サラダ油）
- ごま油：味の素（香味焙煎）
- ラー油：S&B
- エンジンオイル1（ガソリンエンジン用 基油不明 10 W-30）：キャッスル（モーターオイル SG カスタム）
- エンジンオイル2（ガソリンエンジン用 基油不明 10 W-30）：SIGMA（POWER CLEAN）
- エンジンオイル3（ガソリンエンジン用 鉱物油 10 W-30）：MAGMAX（マルチW）
- エンジンオイル4（ガソリンエンジン用 部分合成油 5 W-30）：MAGMAX（エクセレントX）
- エンジンオイル5（ディーゼルエンジン用 鉱物油 粘度不明）：Castrol（DIESEL SPORTS）
- チェーンオイル（基油不明 粘度不明）：東芝
- マシンオイル：由来不明
- ギャオイル（基油不明 粘度不明）：ヤマハ
- 高真空油（基油不明 粘度不明）：松村石油株式会社（ネオバック）

- 油浸用油：MERCK（1.1557.7）
- 重油1：由来不明
- 重油2：由来不明
- 軽油：由来不明
- 灯油：由来不明
- ツェーデル油：和光純薬 一級
- モデル環境水：当所のピオトープの水
pH：7.20，導電率：5.98 mS/m
BOD：3.6 mg/l，クロロフィル：91.3 μg/l
- モデル土壌：当所のピオトープの土
- n-ヘキサン：和光純薬 残留農薬用
- テトラヒドロフラン：和光純薬 液体クロマトグラフ用
- 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール：関東化学 鹿特級
- 無水硫酸ナトリウム：和光純薬 残留農薬用

2. 装置及び分析条件

- HPLC：島津製作所(株)製 LC-10 Avp シリーズ
- カラム：Shodex GPC KF-801（8 mm×300 mm）+ KF-802.5（8 mm×300 mm）
- 移動相：テトラヒドロフラン（安定剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを20 mg/l含有）
- 流量：0.8 ml/min
- オープン温度：40℃
- 検出器：島津製作所(株)製 SPD-M 10 A（フォトダイオードアレイ）

- 測定波長：190 nm～350 nm
- 注入量：20 μl オートサンプラー

なお、条件設定については文献¹⁾を参考にした。

3. 試料調整法

流出した油分が環境中でどの様に変性するかを確認するために、オリーブオイル、サラダオイル1、エンジンオイル1、ギャオイル、高真空油、油浸用油、重油1、重油2、軽油、灯油に対して次の処理をした。

- 未処理のもの（以下、未処理試料）。
- 各種油をモデル環境水 50 ml 中にそれぞれ 5 ml 加え、室温で四日間振とうしたのち n-ヘキサンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後エバポレーターで濃縮したもの（以下、水処理試料）。
- 各種油をモデル土壌 20 g にそれぞれ 2 ml 加え、孵卵器内に 13 日間静置したのち n-ヘキサンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後エバポレーターで濃縮したもの（以下、土壌処理試料）。

上記の検体に加え、リノール酸、サラダオイル 2、ごま油、ラー油、エンジンオイル 2～5、チェーンオイル、マシンオイル、ツェーデル油を、移動相溶媒に 4% (V/V) になるように溶かし、ゲルろ過カラムクロマトグラフィー/フォトダイオードアレイにより分析を行い比較検討をした。

結果及び考察

1. 環境中での変性について

未処理試料、水処理試料、土壌処理試料の同一油種の等高線クロマトグラムを比較したところいずれも同様のパターンを示した。(図2にオリーブオイルの例を示す) このことから、この手法で得られる情報は環境中や抽出操作の過程では大きく変化しないと考えられた。なお、図中の色の濃淡は吸光度の強弱を示す。

2. 油分の識別と分類

HPLC による分析ではリテンションタイム（以下 RT）は特に重要な情報であるが、まったく同じ測定条件でなければそれを再現することは困難である。このため RT の基準物質として、分子量や性状が分析対象の油類に類似して且つ入手し易いリノール酸を用い、RT を相対的な比として表現することとした（表 1）。

なお、今回の分析条件でリノール酸のメインピークの RT は 19.80 分であった（図 1）。

表 1 に示す様にそれぞれの油種を RT で四つのグループに分けることが出来た。

グループ 1 はメインピークの RT が基準に比べ約 0.88 倍となるグループで食用油のみがここに分類された。

グループ 2 はメインピークの RT が基準に比べ約 1 倍となるグループで潤滑油と油浸用油がここに分類された。

グループ 3 はメインピークの RT が基準に比べ約 1.2 倍となるグループで燃料系の油がここに分類された。ツェーデル油もメインピークの RT はグループ 3 に分類されるが、ピークがブロードで等高線クロマトグラムから明らかに異なる特徴を持つためグループ 4 に分類することとした。

a. グループ 1 食用油の識別

グループ 1 にはオリーブ油、サラダ油 1, 2, ごま油、ラー油が分類された。それぞれの等高線クロマトグラムの比較を行うとそれぞれの吸収の分布の形に差異が見られた（図 3-1-①～⑤）。このことは植物油の油種をこの手法でさらに細かく同定できることを示唆している。

ごま油とラー油は殆ど差が見られなかったが（図 3-1-②, ④）、これはラー油の主原料がごま油であったためであると考えられた。

また、サラダオイル 1, 2 の吸収が異なる分布を見せたことについて（図 3-1-①, ⑤）、サラダオイル 1 は大豆油であるのに対しサラダオイル 2 はなたね油と大豆油の調合油であること、サラダオイル 2 の製造年が昭和 62 年と古いことが原因として考えられた。

表 1 各油種の RT 及び RT 比

	RT	RT/基準 RT	油種
基準	19.80'	1	リノール酸
グループ 1	17.34'	0.876	サラダオイル 2
	17.36'	0.877	ごま油
	17.36'	0.877	オリーブオイル
	17.39'	0.878	ラー油
	17.42'	0.880	サラダオイル 1
グループ 2	19.50'	0.985	チェーンオイル
	19.57'	0.988	エンジンオイル 2
	19.57'	0.989	マシンオイル
	19.57'	0.989	高真空油
	19.88'	1.004	エンジンオイル 4
	20.03'	1.012	ギヤオイル
	20.14'	1.018	エンジンオイル 5
	20.40'	1.031	エンジンオイル 1
	20.49'	1.035	エンジンオイル 3
	21.14'	1.068	油浸用油
グループ 3	23.68'	1.196	灯油
	23.73'	1.199	軽油
	23.85'	1.205	ツェーデル油
	24.11'	1.218	重油 2
	24.14'	1.219	重油 1

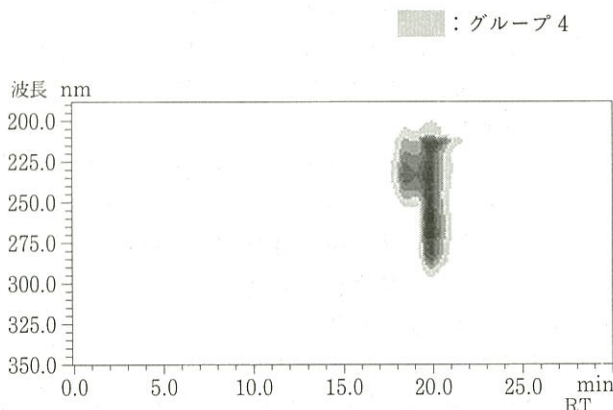


図 1 リノール酸の等高線クロマトグラム

b. グループ2 潤滑油, 油浸用油の識別

グループ2にはエンジンオイル1~5, ギヤオイル, チェーンオイル, マシンオイル, 高真空油, 油浸用油が分類された。このうち油浸用油はピークが鋭く, リーディングもテーリングもなかった(図3-2-15)。これは油浸用油が潤滑油に比べ化学的な純度が高いためであると考えられ, 潤滑油とは明確に区別ができた。

潤滑油間での比較を行うとエンジンオイル2, チェーンオイル, マシンオイル, 高真空油のRTが短いことが分かった(表1)。またメインピークでの極大吸収波長がエンジンオイル1, 3, チェーンオイルでは235 nm付近(図4-1, 3, 7), 高真空油では230 nm付近(図4-9), その他では225 nm付近となっていた。

しかし, エンジンオイル同士でも異なる特徴(RT, 極大吸収波長)を示したため油種による違いとはいえ, 潤滑油の基油の違いによると考えられた。

このように, 潤滑油をこの手法で分析すると幾つかのパターンが得られるが, これらのパターンから潤滑油を更に細かく分類することは困難であった。

c. グループ3 燃料系油の識別

グループ3には重油1, 2, 軽油, 灯油が分類された。

これらはそれぞれメインピークのUVスペクトルが240~300 nmまでの間で大きく異なるため, 油種の識別は容易であった(図4-10~12)。

d. グループ4 ツェーデル油

ツェーデル油は比較的低分子の芳香性のある精油を多く含む未精製の植物油であるため, 低分子量側に吸収を持つ幅広いクロマトグラムを示したと考えられた(図3-2-18)。

ま と め

今回検討したゲルろ過クロマトグラフィー/フォトダイオードアレイによる油分の分類法は, RTにより, 食用油, 潤滑油, 燃料系油に大まかに分類し, 吸収強度の分布で更に細分化するものである。

1. 食用油に関しては, この手法で細かい識別が可能であった。今後の課題として様々な油種のデータの蓄積が挙げられる。
2. 潤滑油に関しては, 今回の手法では細かい分類が困難であった。
3. 燃料系油に関しては, 従来のGC法, GC/MS法で識別可能であるが, この手法でも十分に識別できた。

文 献

- 1) 斎藤茂雄: ゲル浸透クロマトグラフィーによる流出油の迅速分類, 埼玉県公害センター研究報告, 26, 9~12 (1999)

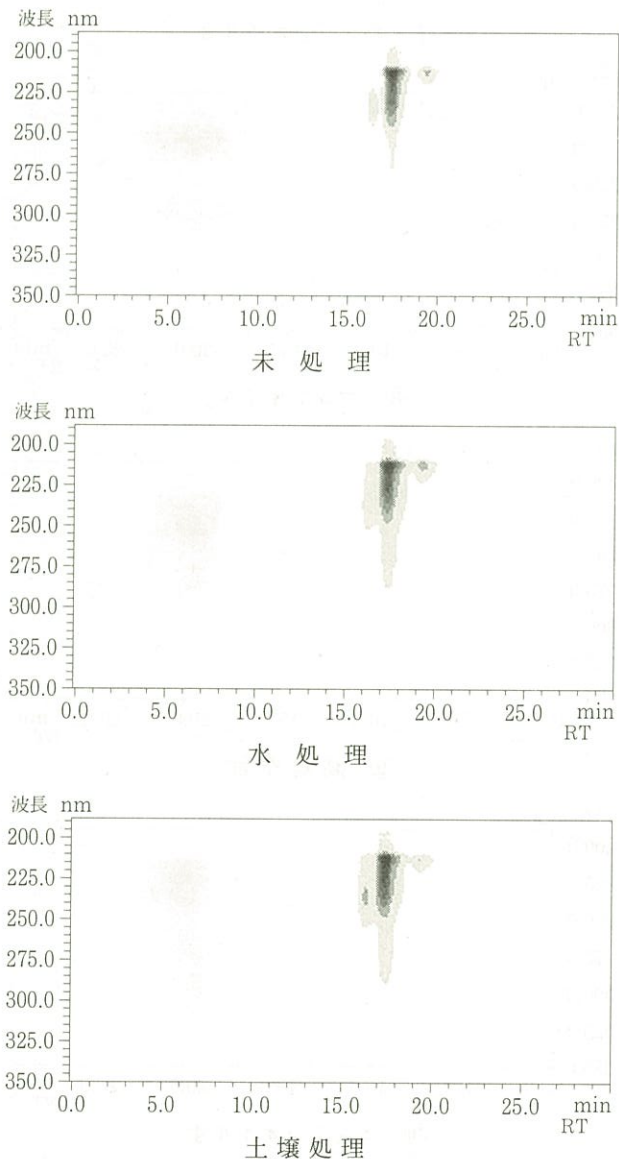
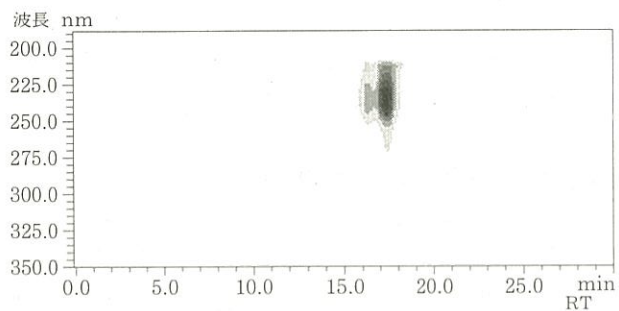
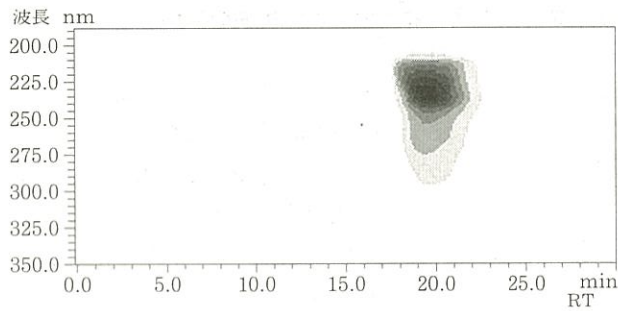


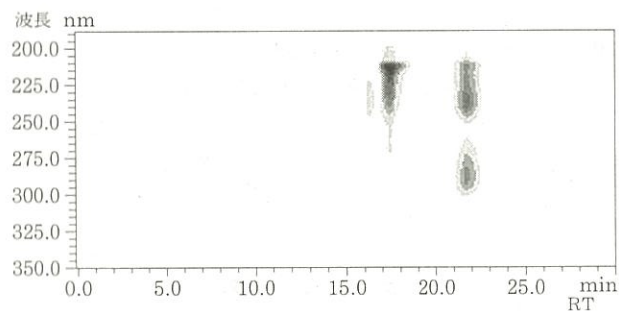
図2 オリーブオイルの等高線クロマトグラム



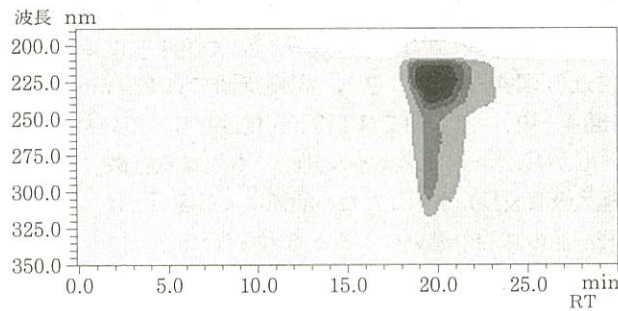
① サラダオイル 2



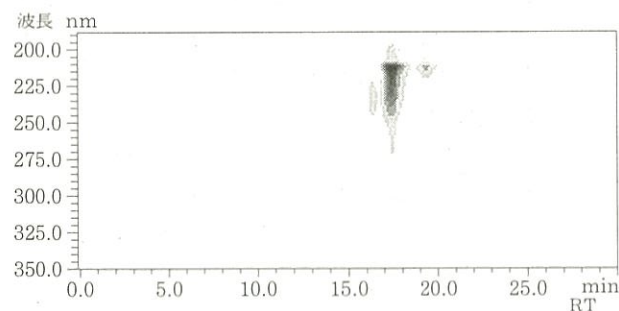
⑥ チェーンオイル



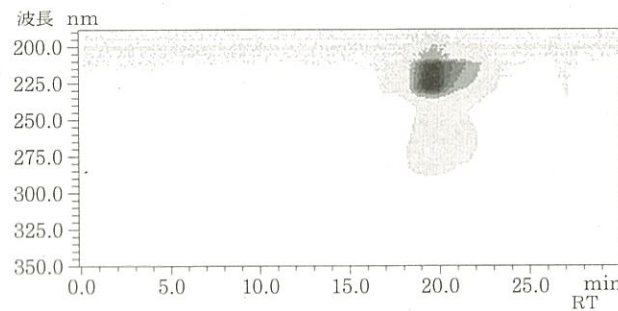
② ごま油



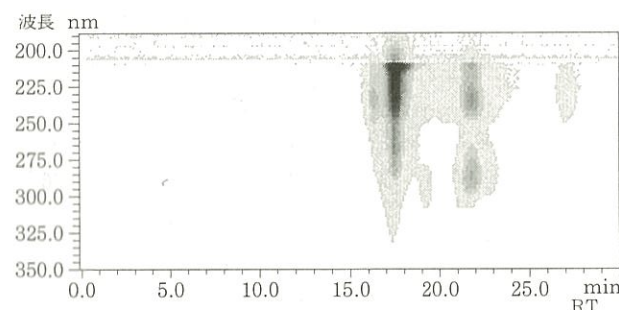
⑦ エンジンオイル 2



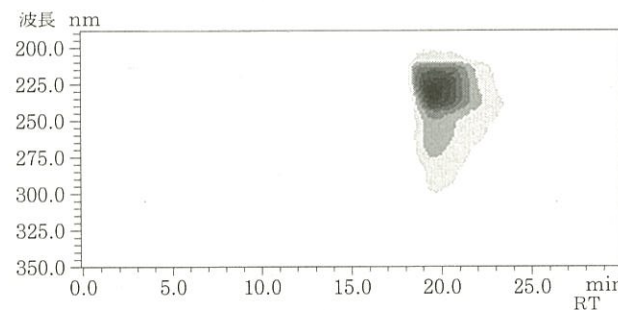
③ オリーブオイル



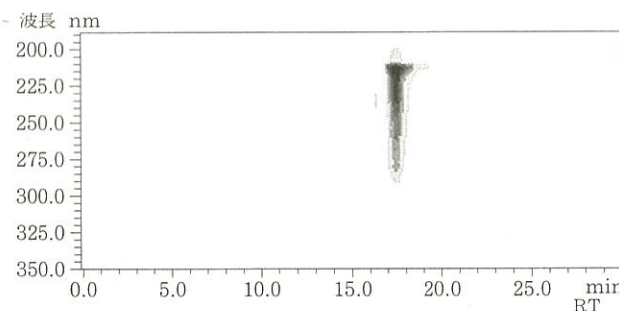
⑧ マシンオイル



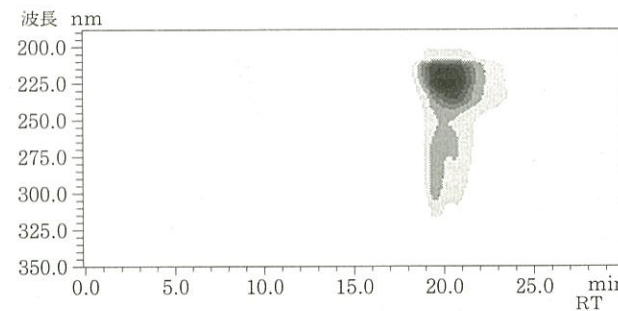
④ ラー油



⑨ 高真空油

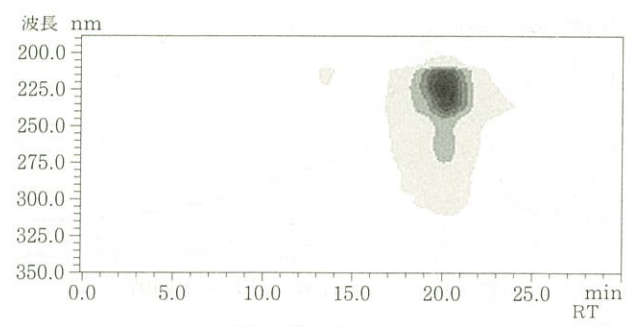


⑤ サラダオイル 1

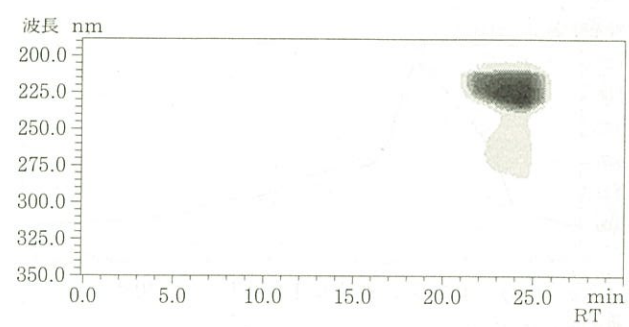


⑩ エンジンオイル 4

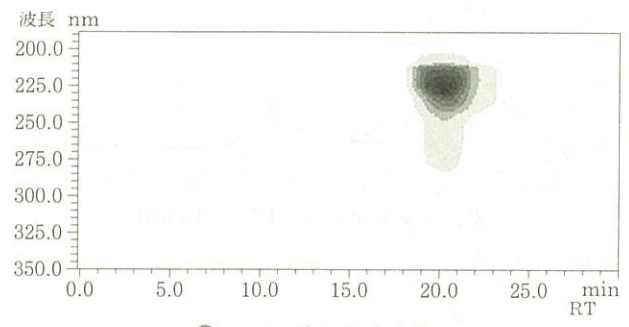
図3-1 各種油の等高線クロマトグラム



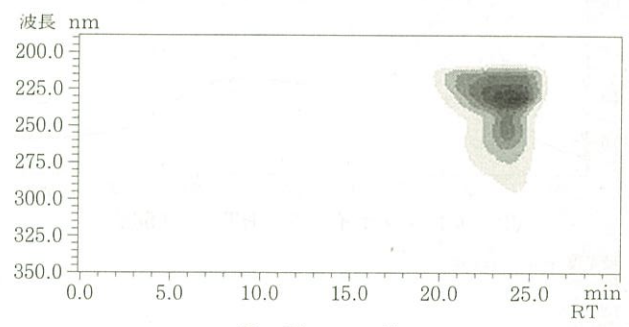
⑪ ギヤオイル



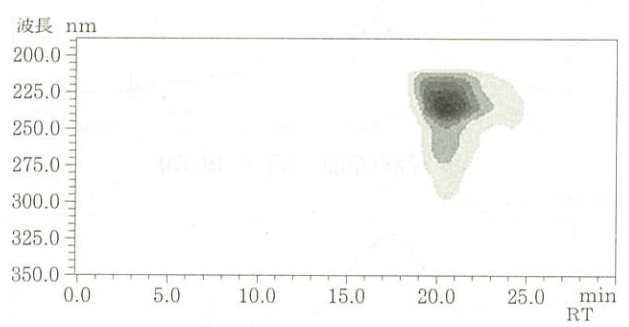
⑯ 灯油



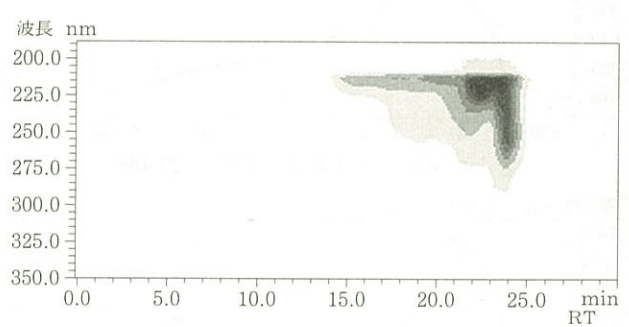
⑫ エンジンオイル 5



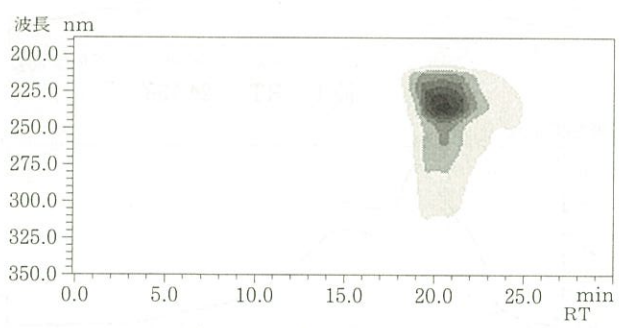
⑰ 軽油



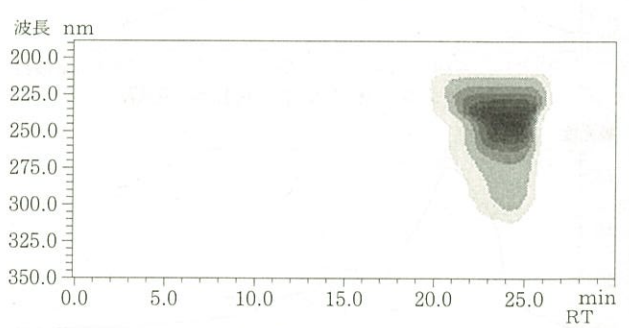
⑬ エンジンオイル 1



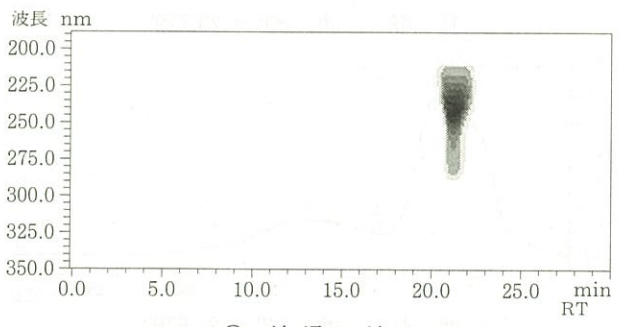
⑱ ツェーデル油



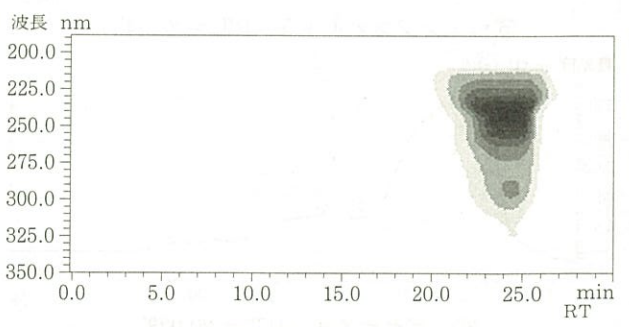
⑭ エンジンオイル 3



⑲ 重油 2

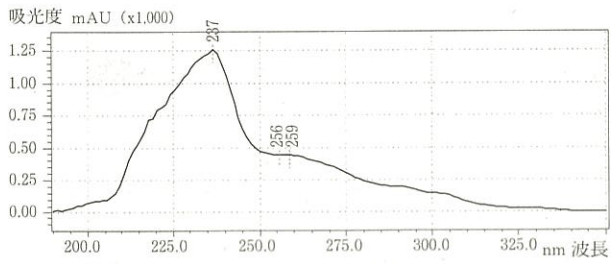


⑮ 油浸用油

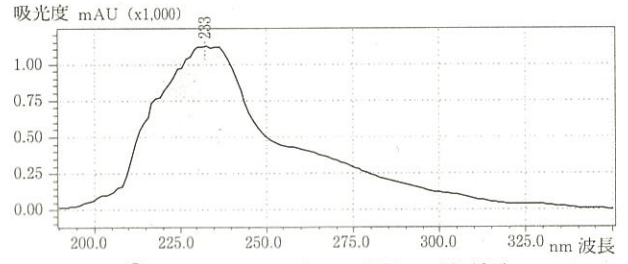


⑳ 重油 1

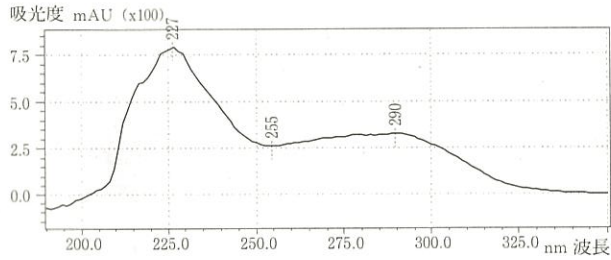
図3-2 各種油の等高線クロマトグラム



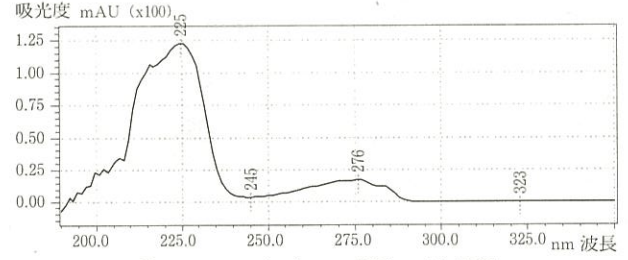
① エンジンオイル 1 RT = 20.401'



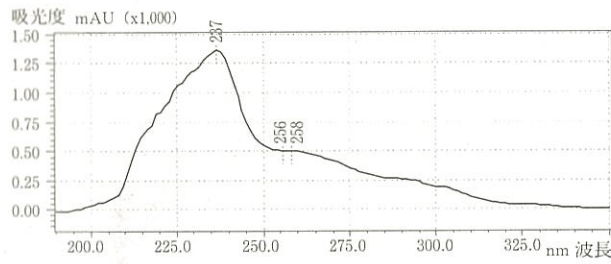
⑦ チェーンオイル RT = 19.497'



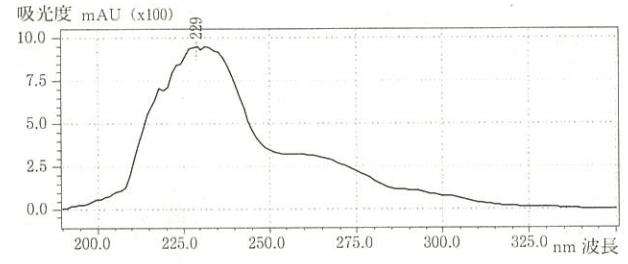
② エンジンオイル 2 RT = 19.568'



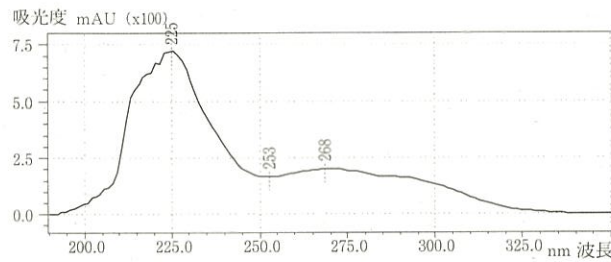
⑧ マシンオイル RT = 19.570'



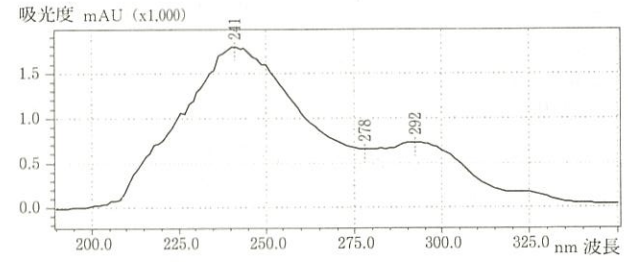
③ エンジンオイル 3 RT = 20.486'



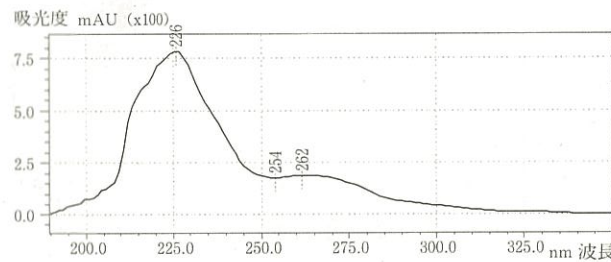
⑨ 高真空油 RT = 19.570'



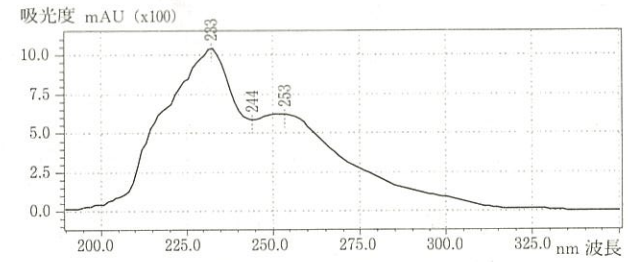
④ エンジンオイル 4 RT = 19.878'



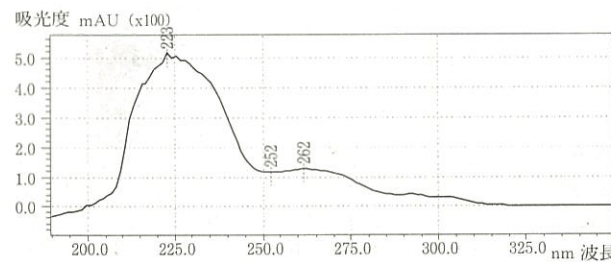
⑩ 重油 1 RT = 24.138'



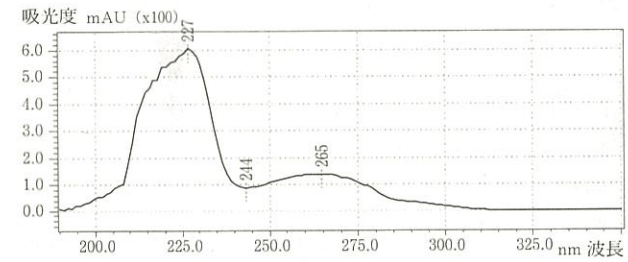
⑤ エンジンオイル 5 RT = 20.145'



⑪ 軽油 RT = 23.729'



⑥ ギャオイル RT = 20.028'



⑫ 灯油 RT = 23.679'

図4 各種油のUV吸収スペクトル