

シリカモノリス捕集剤を用いた鉱物油種迅速測定法の検討

宮本 千尋 河嶋 淳平

A Rapid Method for Determining Mineral Oils Using a Silica Monolithic Extraction Tool

Chihiro MIYAMOTO Junpei KOSHIMA

要 旨

河川水質事故において、油類流出による事故の割合は最も高い。その原因となりうるA重油、軽油、灯油及びエンジンオイルについて、各油種の識別を迅速に行うための方法を検討した。前処理方法には、簡易に目的成分の捕集が可能な、シリカモノリス捕集剤である MonoTrap を用いた抽出法を採用した。また、測定試料の解析方法には、標準品や検量線の作成を必要とせず、一度に多成分のスクリーニング分析及半定量が可能である GC/MS 全自動同定・定量システム (AIQS-GC) を採用した。各油種を超純水に 100 mg/L となるように添加した試料に、MonoTrap のディスクを投入し各成分の抽出を行った。*n*-アルカン類の定量結果をもとに作成した検出パターンは、A重油と軽油は重複した形状が見られ、識別が困難であったが、その他の油種は特徴的な形状を示し識別可能であった。そこで、「活性炭なし」タイプのディスクを使用し抽出を行った際の芳香族炭化水素類の定量結果に着目した結果、A重油においてのみフェナントレン類が複数種類検出されていた。軽油ではこれらはほぼ検出されなかったことから、両者の識別の手掛かりとなる可能性が示された。河川水に同濃度の A 重油を添加した場合においても、フェナントレン類が 0.09 µg/mL から 0.2 µg/mL の範囲で複数検出されたため、本法は油種識別を迅速に行う簡易分析法として利用可能であると考えられた。

キーワード：モノトラップ、ガスクロマトグラフ質量分析法、重油、軽油、灯油

Keywords：MonoTrap, Gas chromatography-mass spectrometry, Heavy oil, Diesel oil, Kerosene

はじめに

国土交通省近畿地方整備局が公表する「近畿管内一級河川の水質現況（資料編）（https://www.kkr.mlit.go.jp/river/kankyou/qgl8v10000006yz-att/R6_suishitu_siryohen.pdf）」によると、同局管轄の河川における令和6年度の水質事故の発生要因は、油類の流出が77%を占め、最多であった。油類流出事故発生時には、排出源の特定や適切な対策をとるために迅速な油種の特정이望まれる。また、河川水中に拡散した油類は、時間経過とともに揮発し成分組成が変化するために、試料採取から前処理、分析までの工程を出来る限り迅速に行う必要がある。

一般的に油類の分析の前処理方法として、有機溶媒を用いた溶媒抽出法が用いられているが、今回はより迅速かつ簡易な前処理方法として、シリカモノリス捕集剤である MonoTrap の適用について検討を行った。MonoTrap は、モノリス（三次元網目）骨格を有するシリカゲルを母材とする捕集剤であり、1円玉より小さいディスク状の本体は畳三畳分の表面積を有し¹⁾、内部に配位されたオクタデシル基により、種々の有機化合物の吸着能力に優れている。また、本製品は活性炭を含有する「活性炭あり」のものと、シリカのみからなる「活性炭なし」のもの2種類が販売され、分析対象成分の物性によって選択することが可能である。対象物質の捕集方法は、試料とディスクをバイアルに投入するのみ

で、非常に簡便である。現在、食品分野での香気・気化成分の分析等に使用されているが²⁾、環境中の半揮発性物質の抽出に活用された事例の報告は少ない。

また、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いた油種の識別においては、スキャン分析により得られたトータルイオンクロマトグラム (TIC) のパターンの比較や、特徴的なピークのスペクトルをライブラリと照合する手法等が一般的であるが、油類には多種類の有機化合物が含まれるため、同定には多くの時間と知識を必要とすることが多い。この課題を解決するため、今回は成分組成の解析に GC/MS 全自動同定・定量システム (AIQS-GC) を用いることとした。AIQS-GC は、約 900 物質のマスマスペクトル、保持時間情報、定量に必要な検量線情報を有するデータベースシステムであり、これを使用することにより短時間で多種類の化学物質のスクリーニング分析及び定量（半定量）を行うことが可能である³⁾。

今回、目的に沿った MonoTrap のディスクの種類を検討するとともに、AIQS-GC によって得られた *n*-アルカン類と芳香族炭化水素類の定量結果から水試料中の鉱物油種を迅速に識別する手法について検討を行ったので報告する。

材料と方法

1. 試料と試薬

A重油は府内の事業所から、軽油、灯油及びエンジンオイルは、府内のガソリンスタンドから入手したものを使用した。

(令和8年1月27日受理)

試料の前処理には、MonoTrap (ジーエルサイエンス製) のディスクタイプ (DCC「活性炭あり」及びDSC「活性炭なし」)、*n*-ヘキサン (残留農薬・PCB 試験用 (富士フィルム和光純薬製))、及び500℃で2時間加熱処理を行った塩化ナトリウム (残留農薬・PCB 試験用 (富士フィルム和光純薬製)) を使用した。内部標準物質として、AIQS/NAGINATA 内部標準混合液 (林純薬工業製) を使用した。GC/MS の性能評価標準物質には、AIQS/NAGINATA クライテリア Mix III 標準品 (林純薬工業製) を使用した。

2. 測定試料の調製及び前処理

分液ロートに超純水 100 mL を予め用意し、A 重油、軽油、灯油及びエンジンオイルを 100 mg/L となるように添加した。なお、それぞれの密度は、株式会社リョウワが公表している「石油製品の比重一覧表」 (<http://www.ryowa-oil.co.jp/data1.html>) のデータを参考に、0.88、0.82、0.79、0.84 g/cm³ として濃度換算した。河川水中に油類が混入した場合を想定し、これを 8,000 rpm で1分間振とうしたのち5分間静置し、油膜の影響が出ないよう下層 20 mL を専用のガラスバイアルに分取した。

測定試料の入ったバイアルに塩化ナトリウム 3 g と MonoTrap のディスク (「活性炭あり」もしくは「活性炭なし」) を投入したのち 25℃ に設定した水浴中で 50 分間振とうし、目的成分を吸着させた。キムワイプで水分を軽く拭き取ったディスクを専用のカップへ移し、*n*-ヘキサン 0.5 mL を加え 5 分間超音波抽出を行った。この抽出液 250 µL を分取し、AIQS/NAGINATA 内部標準混合液を 25 µL 加えて軽く攪拌し、GC/MS 測定用試料とした。

3. 測定装置と条件

GC/MS は島津製作所製の GCMS QP2010Ultra を使用した。測定条件は表 1 に示すとおりである。また、測定に先立ち、性能評価標準溶液を用いて、装置状態に問題がないことを確認した。データ解析と定量には、西川計測製の AXEL/NAGINATA を使用した。定量下限値は、データベース内で一律に設定されている 0.02 mg/L とした。

表 1. GC/MS 測定条件

装置パラメーター	仕様・条件
カラム	DB-5MS (0.25 mm I.D × 0.25 µm × 30 m、アジレント社製)
注入口温度	250℃
カラム流量	1.2 mL/min
注入モード	スプリットレス
注入量	1 µL
カラム温度	40℃ (2 min) - 8℃/min - 310℃ (5 min)
インターフェイス温度	300℃
イオン源温度	200℃
測定質量範囲	33 - 600 (m/z)

4. 河川水を用いた検討

2. 測定試料の調製及び前処理で行った超純水への添加試験において、軽油との判別が困難であった A 重油を対象に、河川水への添加試験を実施した。添加濃度は、超純水への

添加試験を行った際と同一濃度である 100 mg/L に加えて 10 mg/L とした。油類が河川水中に混入後、ある程度の時間が経過した場合を想定し、河川水に A 重油を添加しガラスバイアルに分取後 4 時間経過した試料について、2. 測定試料の調製及び前処理と同様の方法により MonoTrap による抽出を行った。なお、河川水には、郊外の水田域を流れ、人為的な油汚染が少ないと思われる地点で採水したものをを用いた。

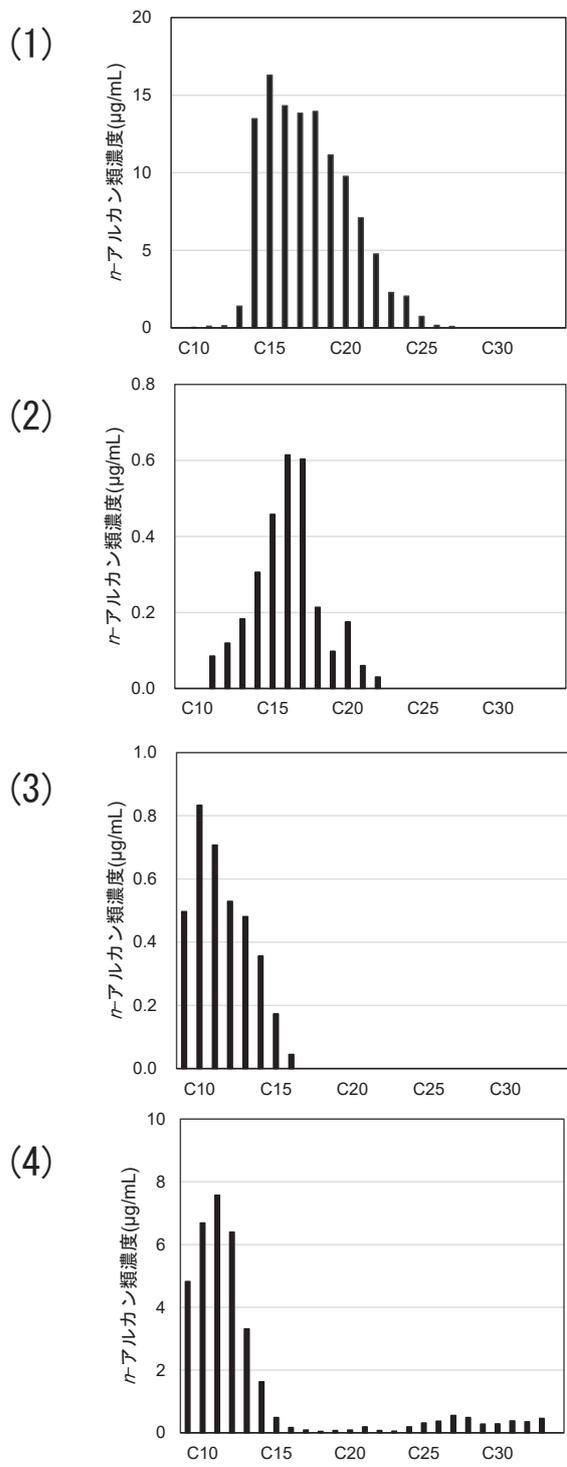


図 1. (1) A 重油、(2) 軽油、(3) 灯油及び (4) エンジンオイルを超純水に各 100 mg/L となるように添加し、「活性炭なし」ディスクを用いて抽出し得られた *n*-アルカン類の検出パターン。

結果と考察

1. 油類の識別

1-1. *n*-アルカン類

測定試料を、「活性炭なし」のディスクで抽出した際の、*n*-アルカン類の定量結果を抜粋した検出パターンを図1に示す。なお、ディスク間で結果に差は認められなかったため、「活性炭あり」のディスク抽出物による定量結果の図示は省略した。A重油と軽油は、炭素数（以下、 C_n とす） C_{15} または C_{16} を頂点とする相互に類似した検出パターンとなった。また、A重油において最も高い定量値が得られたのは C_{15} の $16 \mu\text{g/mL}$ であった。一方で、軽油ではA重油に比較して全体的に20倍程度低い濃度分布となり、その定量値は最大でも C_{16} の $0.6 \mu\text{g/mL}$ に留まった。A重油と軽油の濃度分布の差については、それぞれをヘキサンで希釈し測定した際にも同程度の差がみられたことから、各油種の*n*-アルカン類の含有率のちがいが反映された結果であると考えられる。また灯油では、 C_{10} を頂点とする C_9 から C_{15} の低沸点側に偏る特徴的なパターンが得られた。エンジンオイルは、灯油に類似したパターンに加えて、 C_{27} から C_{33} の高沸点側においておよそ $0.3\text{-}0.5 \mu\text{g/mL}$ の断続的なピークの検出が見られた。

以上のことから、*n*-アルカン類の検出パターンにより、灯油とエンジンオイルはそれぞれ単独で識別可能であった。一方で、A重油と軽油は定量スケールに20倍程度の差があるものの、検出パターンのみでは識別困難であると考えられた。A重油は、蒸留残油にカットバック材として軽油留分を配合して調製されるため⁴⁾、従来からGC/MS分析で得られるTIC等での重油と軽油の識別は困難であると報告されている^{5,6)}。そこで、A重油と軽油の識別を目的として、芳香族炭化水素類の解析を行った。

1-2. 芳香族炭化水素類

A重油と軽油における芳香族炭化水素のディスク別の定量結果の比較を図2に示す。また、図2中の各略称はいずれも表2に示したとおりである。図2(1)に示すように、活性炭ありのディスクにおいては、A重油では単環のペンタメチル

表2. AIQS-GCにより検出された芳香族炭化水素類とその略称

略称	芳香族炭化水素類
PM-B	Pentamethylbenzene
NL	Naphthalene
2M-NL	2-Methyl naphthalene
1,2DM-NL	1,2-Dimethylnaphthalene
1,3DM-NL	1,3-Dimethylnaphthalene
1,4&2,3DM-NL	1,4-&2,3-Dimethylnaphthalene
2,6DM-NL	2,6-Dimethylnaphthalene
PNT	Phenanthrene
1M-PNT	1-Methylphenanthrene
2M-PNT	2-Methylphenanthrene
3,6DM-PNT	3,6-Dimethylphenanthrene

ベンゼンがおよそ $1 \mu\text{g/mL}$ 、2環のナフタレン類が $0.04\text{-}0.9 \mu\text{g/mL}$ の範囲でそれぞれ検出された。軽油ではペンタメチルベンゼンが $0.03 \mu\text{g/mL}$ 検出されたのみであった。一方、「活性炭なし」のディスクにおいては、A重油では「活性炭あり」のディスクで検出された単環と2環の芳香族炭化水素類に加えて、3環のフェナントレン類が $0.2 \mu\text{g/mL}$ 程度に複数検出された。軽油においても、単環のものに加えて2環のナフタレン類が $0.02\text{-}0.07 \mu\text{g/mL}$ 検出された。以上のことから、「活性炭なし」のディスクではA重油と軽油のいずれにおいても、「活性炭あり」のディスクと比べて多環の芳香族炭化水素類の抽出力に優れる傾向にあった。ジーエルサイエンスが公開している技術資料「MonoTrapの上手な使い方」(https://www.gls.co.jp/technique/technique_data/monotrap_index.html)によると、「活性炭あり」のディスクは活性炭の吸着効果により、保持能力が高いとされている。今回、溶出溶媒にヘキサンを使用したことから、芳香族炭化水素類はディスクに保持され溶出されなかったものと推測される。「活性炭なし」のディスクを利用したフェナントレン類の検出の有無により、A重油と軽油の識別ができる可能性が示唆された。さらに、フェナントレン類は揮散の影響を受けにくいとの報告⁷⁾から、流出開始からある程度の時間経過後にも、これらを指標として重油汚染の有無の識別が可能であると考えられる。

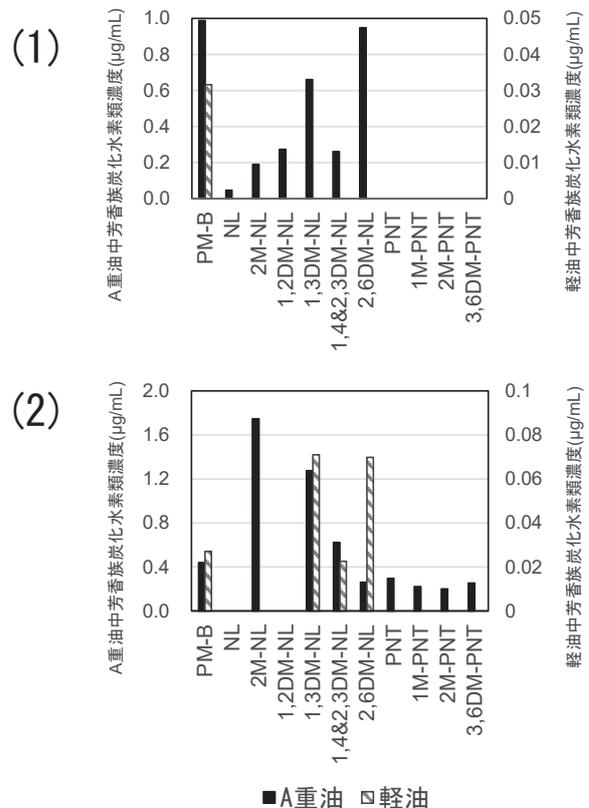


図2. A重油と軽油を超純水に各100 mg/Lとなるように添加し、(1)「活性炭あり」、(2)「活性炭なし」のディスクを用いて抽出し得られた芳香族炭化水素類の定量結果の比較。なお、図中の略称は表2に示す物質のとおり。

2. 河川水を用いた検討結果

「活性炭なし」のディスクを用いて、河川水へのA重油の添加試験を行った結果、*n*-アルカン類による検出パターンは、図3(1)に示したとおり、添加濃度100 mg/L及び10 mg/Lの両方において、超純水に100 mg/L添加した際の結果と類似した傾向がみられた。また芳香族炭化水素についても、図3(2)に示したとおり、添加濃度100 mg/Lではフェナントレン類が超純水添加時と同程度、すなわち0.09-0.2 µg/mLの範囲で複数検出され、油種判別に利用可能であると考えられたが、添加濃度10 mg/Lにおいてはフェナントレンが0.02 µg/mL検出されたのみであり、この濃度での判別は困難であった。

環境中に流出した油類を分析する際には、元来河川水中に含有される物質による影響を考慮する必要があるが、*n*-アルカン類は、平時においても植物由来ワックスや農業機械に使用

されている機械油等が発生源となり河川中に検出されうる⁸⁾。その場合、*n*-アルカン類のピークパターンが乱れ、判別に影響を及ぼすことが想定されるため、可能な限り汚染ポイントの上流側等を対照検体とし、両者間で定量値の差分解析を行うことが必要であると考えられた。

謝 辞

2023-2024年度に参加したII型研究「災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法を活用した緊急調査プロトコル」において、AIQS-GCの導入および解析方法について数々の助言をいただいた国立環境研究所環境リスク・健康研究センターの中島大介氏及び中山崇氏に感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 武田まなみ. 2021. シリカモノリス捕集剤 (MonoTrap) を使用した悪臭物質の簡易濃縮分析. におい・かおり環境学会誌, 52, 203-205.
- 2) 土田典明, 栗原賢次. 2019. 米飯臭気の化学分析と竹炭による臭気成分の低減効果. 日本食品化学工学会誌, 66, 1-8.
- 3) 中島大介. 2023. 環境経路による有機化学物質の複合暴露評価のための分析手法. 環境化学, 33, 59-65.
- 4) 野村宏次. 1995. 船用燃料入門講座 (その1) - 船用燃料の製造法 / 船用燃料の化学 -. 日本船用機関学会誌, 30(1), 17-22.
- 5) 東郷孝俊, 水落敏朗. 2009. 鉱物油のGC/MSによる油種識別方法の検討. 福岡市保健環境研究所報, 34, 47-52.
- 6) 中島純夫, 仲吉憲幸, 井上邦雄, 藤田晃三. 2006. 鉱物油流出事故時のGC/MSによる油種迅速識別法. 札幌市衛生研究所年報, 33, 82-88.
- 7) 下尾和歌子, 田中克正, 下濃義弘. 2011. GC/MSデータベースを用いた鉱物油の油種判別方法の検討. 山口県環境保健センター所報, 53, 61-64.
- 8) 川口豊太, 内藤宏孝. 2022. GC/MS同定定量システム (AIQS) による県内河川水中の化学物質のスクリーニング分析. 愛知県環境調査センター所報, 50, 7-15.

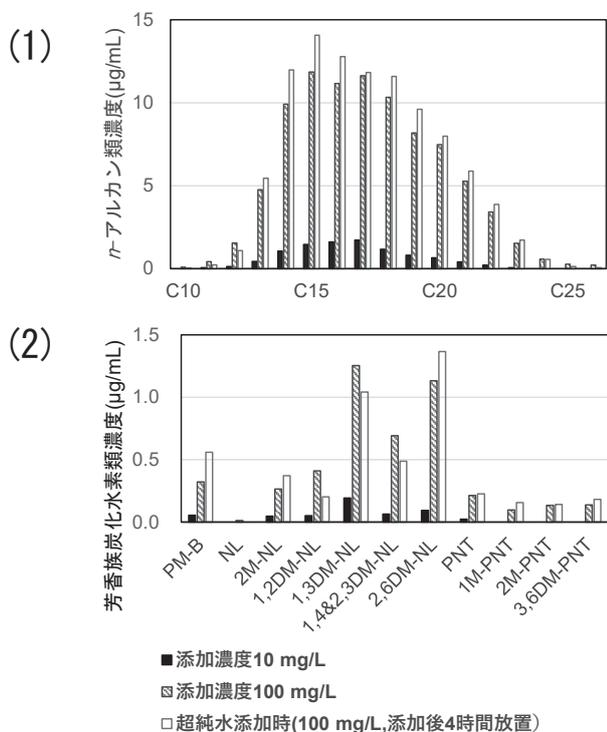


図3. A重油を河川水に10 mg/Lまたは100 mg/Lとなるように添加し、「活性炭なし」ディスクを用いて抽出し得られた(1)*n*-アルカン類のピークパターン及び(2)芳香族炭化水素類の定量結果。図中の略称は表2に示す物質のとおり。