

16. 環境排出油の識別に関する基礎研究(第2報)

—ガスクロマトグラフから得られる知見について—

白崎健一, 前川 勉

田川専照, 磯松幸貞

I 結 言

昭和57年の我が国の原油輸入量は約2億1千万KLであった。これらの原油および石油製品の運搬にともなう油による海洋汚染の発生件数は811件に達している。この油汚染の発生原因およびその過程を解明することは極めて重要で、環境に排出された各種の油性物質を識別する有効な手法を開発していくことは急務となっており多くの報告がなされている。¹⁾²⁾

本県においても、臨海工業地帯に石油備蓄基地の建設が決まり、60年にオイルインする予定である。当所では56年度より環境排出油の識別法の確立を目的に調査研究を開始した。本報告は、FID(水素炎イオン化検出器)付ガスクロマトグラフを用いて実施した実験結果の一部についてまとめたものである。

II 実験方法

1. 機 種 ガスクロマトグラフ (GC-5A, GC-7A 島津製作所製)

2. 分析条件

	GC-5A	GC-7A
カラム	ガラス L: 2 m, ϕ : 3 mm	同 左
充填剤	Dexsil 300 GC 5% Uniport HP 60~80mesh	Silicone GE SE-30 5% Chromosorb W(AW-DMCS) 60~80mesh
検出器	FID	同 左
キャリアーガス	N ₂ 60 ml/min	N ₂ 50 ml/min
H ₂	50 ml/min	0.6 kg/cm ²
air	800 ml/min	0.5 kg/cm ²

3. 標準試料 定量用混合試料 C11~C20 (ガスクロ工業製 AI 301 Y)

定性用混合試料 C11~C36 (" AI 312 Y)

4. 試 料 石油会社5社から集めたレギュラーガソリン5検体, ハイオクガソリン5検体, 灯油(ジェット燃料1検体含む)6検体, 軽油5検体, A重油5検体, B重油4検体, C重油7検体, および原産地別原油24検体, 潤滑油10検体, 動植物油3検体。これらをTHFまたはn-ヘキサン1%溶液としたものを5 μ l注入し分析を行った。

III 実験結果と考察

各試料について、充填カラムFID検出によるガスクロマトグラフィーを実施した結果得られたクロマトグラムのうち代表的なものについて図-1(1)~(8)に示す。昇温の範囲は図中に示してあるが、昇温速度はいずれも6 $^{\circ}$ C/minとした。

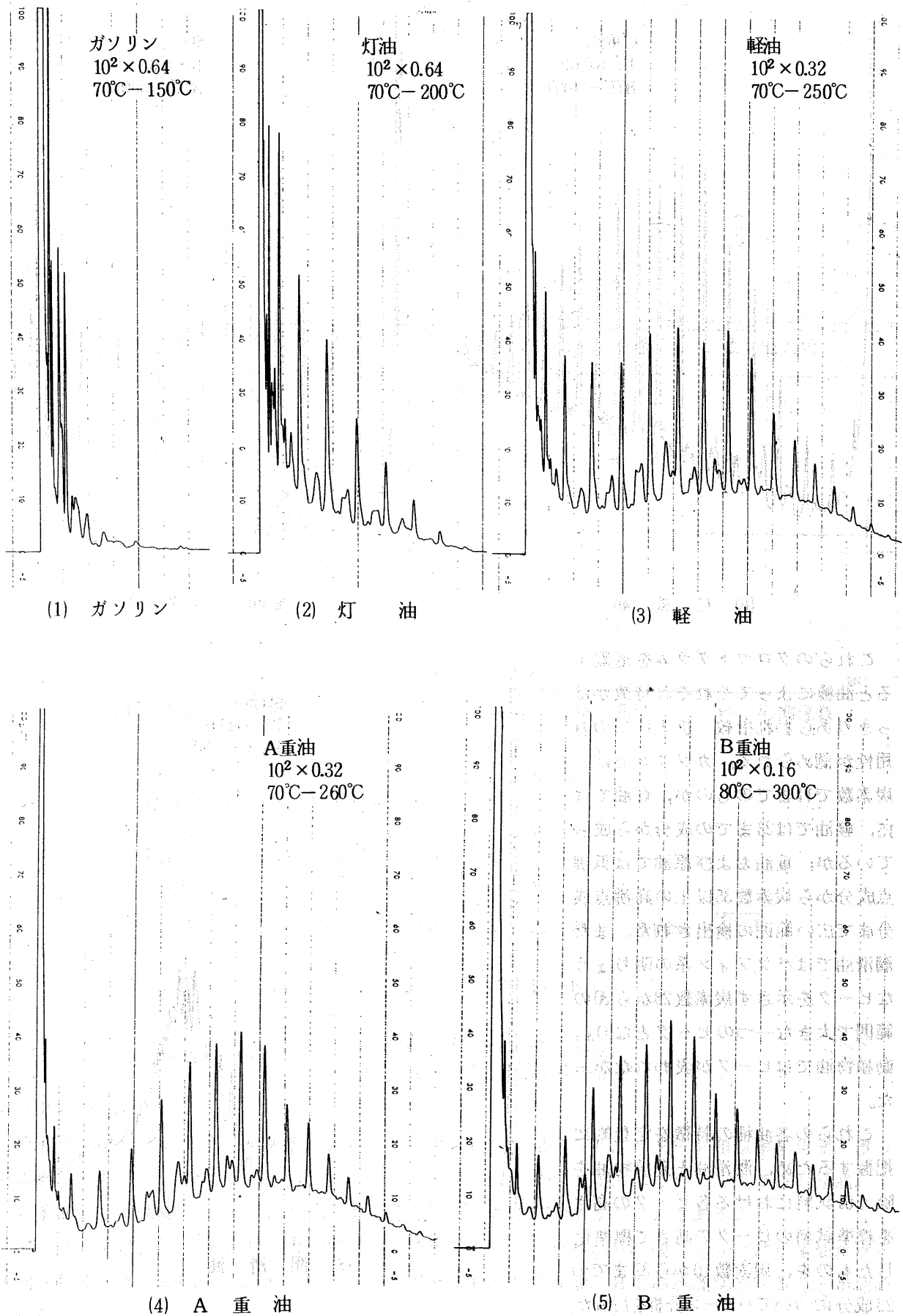
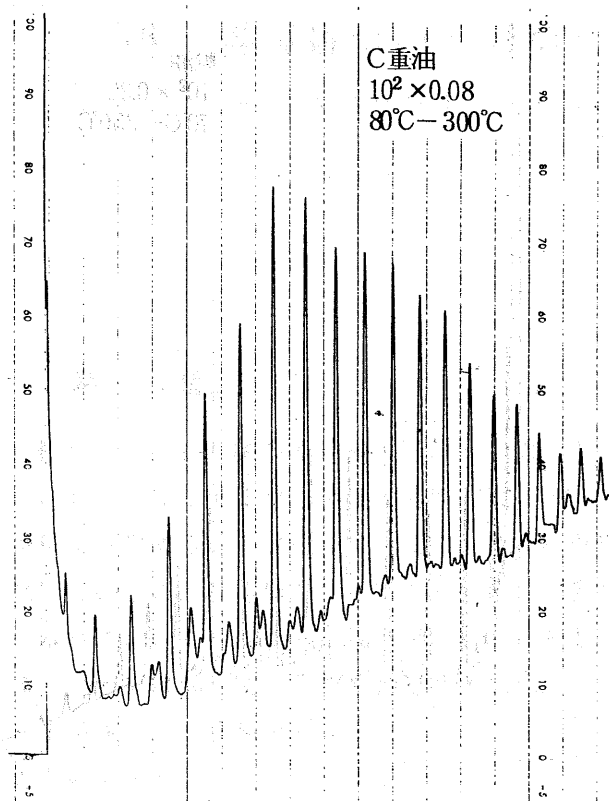
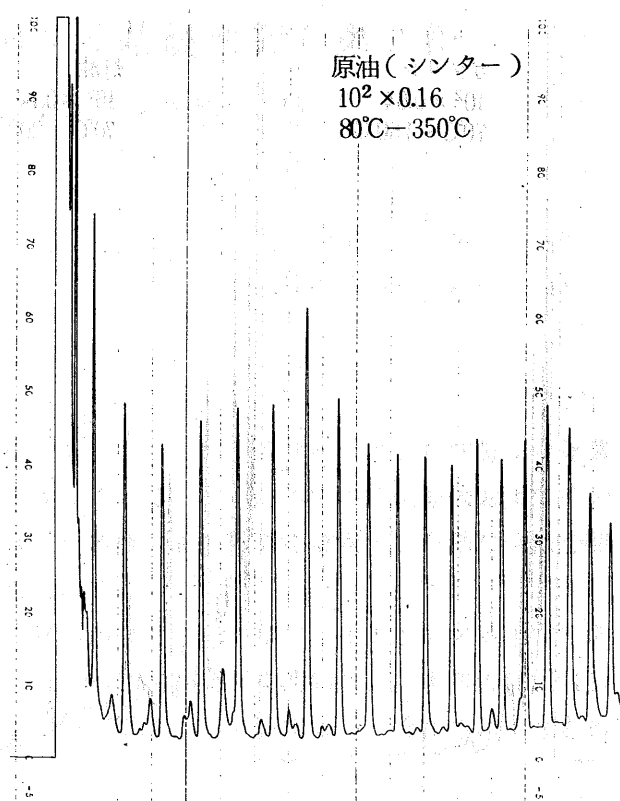


図-1 FIDガスクロマトグラム



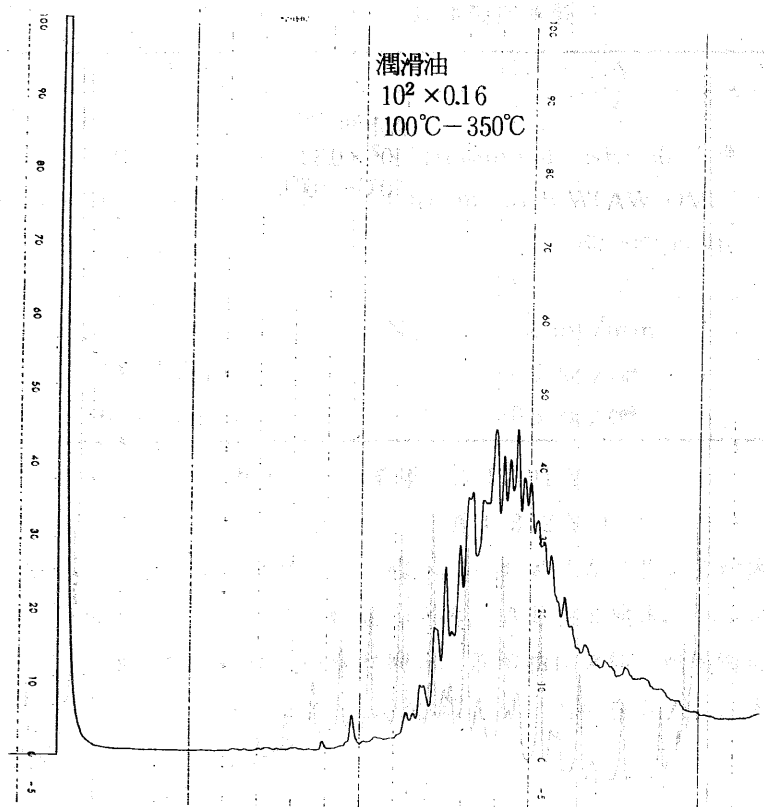
(6) C 重 油



(7) 原油 (シンター)

これらのクロマトグラムを通覧すると油種によってそれぞれ特徴がはっきりあらわれ指紋分析としての有用性が認められる。ガソリンでは、炭素数で11までのものが、灯油では15、軽油では23までの成分から成っているが、重油および原油では低沸点成分から炭素数35以上の高沸点成分まで広い範囲に検出された。また潤滑油ではパラフィン系の明りょうなピークを示さず炭素数20から30の範囲で大きな一つのピークとなり、動植物油ではピークが表われなかった。

これらの各油種の特徴を定量的に把握するため、潤滑油と動植物油を除く61試料における各ピークの高さを標準試料のピークの高さで標準化したものを、炭素数10から32までの23成分についてパターン分析を行った。



(8) 潤 滑 油

2種類の試料A, Bのクロマトグラムのピークを $(a_1, a_2 \dots a_n)$, $(b_1, b_2 \dots b_n)$ とし、これらピーク高さから得られる数値群パターンをそれぞれA $(a_1, a_2 \dots a_n)$, B $(b_1, b_2 \dots b_n)$ と

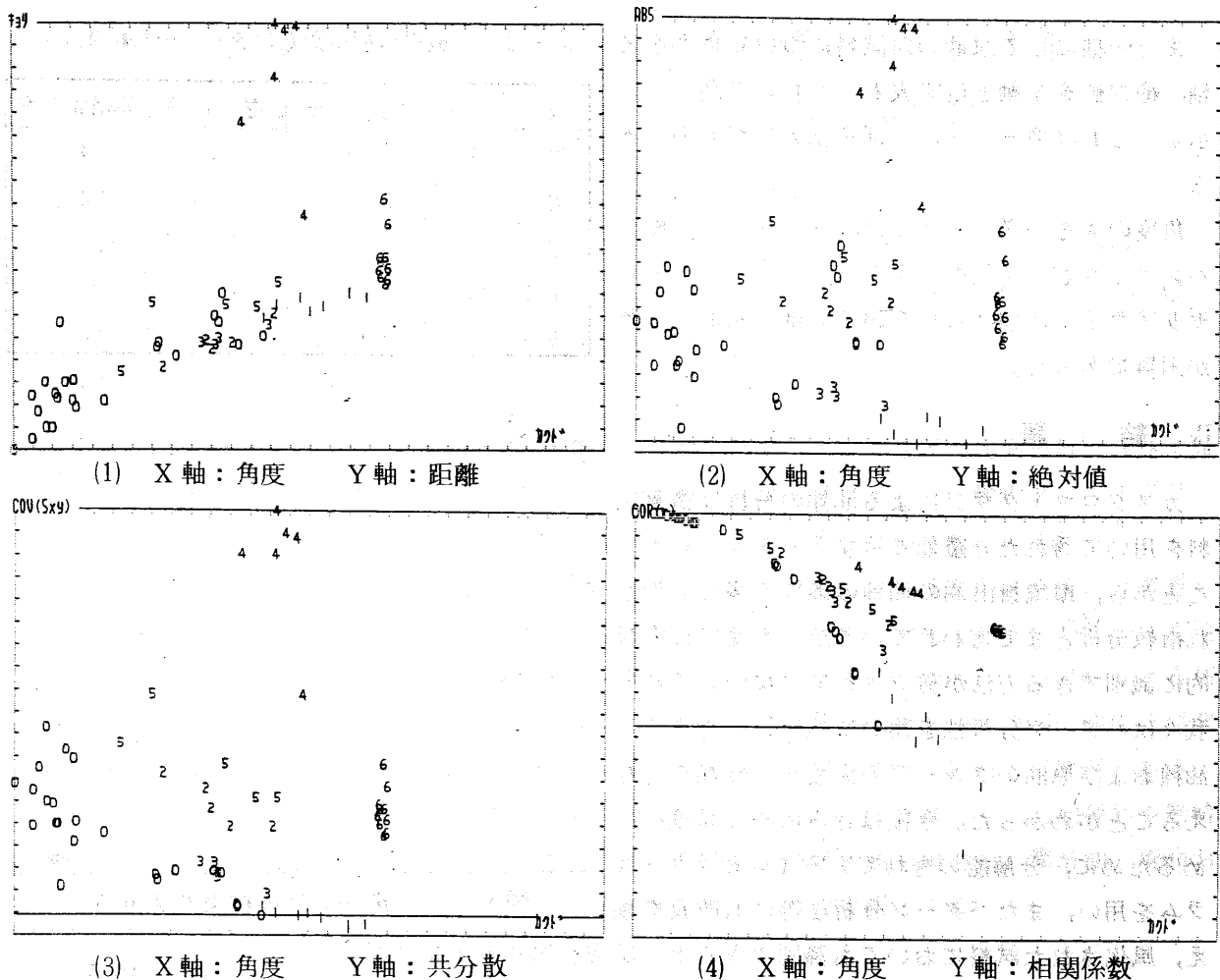


図-2 パターン分析結果(全試料)

横文 並 列

すればパターン類似率は次式で定義される³⁾。

$$\text{パターン類似率} \quad \cos \theta = \frac{\sum a_i b_i}{\sqrt{\sum a_i^2} \sqrt{\sum b_i^2}}$$

また

$$\text{距離} \quad \text{キヨリ} = \sqrt{\sum (b_i - a_i)^2}, \quad \text{絶対値} \quad \text{ABS} = \sqrt{\sum b_i^2}$$

$$\text{共分散} \quad \text{COV}(S_{xy}) = \frac{1}{N} \sum (a_i - \bar{a})(b_i - \bar{b})$$

$$\text{相関係数} \quad \text{COR}(r) = \frac{\sum (a_i - \bar{a})(b_i - \bar{b})}{\sqrt{\sum (a_i - \bar{a})^2} \sqrt{\sum (b_i - \bar{b})^2}}$$

も同時に求めた。

原油のアラビアンライトを基準の試料として得られた結果のうち、パターン類似率を角度(度)で表わしたものをX軸にその他をY軸にとったものを図-2(1)~(4)に示した。ここで0:原油, 1:C重油, 2:A重油, 3:B重油, 4:灯油, 5:軽油, 6:ガソリンである。

図-2(1)では、ガソリンと灯油が明らかに識別できることがわかり、図-2(4)ではC重油が他と区別される。さらに図-2(2)と(3)からやや不完全であるがA重油, B重油が識別できることが認められた。

つぎに、さきに得られたパターン類似率, 角度, 距離, 絶対値, 共分散, 相関係数を成分として主成分分析⁴⁾を行ったところ表-1のとおりとなった。

また同様にして原油の24試料について角度をX軸、絶対値をY軸として表わしたものを図-3に示す。これは図-2(2)の一部を拡大したものである。

角度の大きいグループには、シンター、大慶、ハンディルが、中程度のグループには、ラブアン、セリアライトに別けられたがその他の原油は分離が困難であった。

IV 結 語

ガスクロマトグラフによる油類の分析は微量試料を用いて秀れた分離能を示すデータを得られることから、環境排出油の油種の識別に多く利用され指紋分析とまで言われているが、今までに定量的に識別できる方法が確立されていない。そこで我々はパターン分析法を用いて検討したところ、油種および原油のグループの大まかな分類を行なえることがわかった。今後はさらにその精度を高めるために、分解能の秀れているキャピラリーカラムを用い、またパターン分析法等にも改良を加え、風化された試料においても識別できるよう研究を進める予定である。

表-1 主成分分析結果(パターン分析結果より)

成 分	固 有 値	寄 与 率	累積寄与率
第1主成分	3.292 %	54.9 %	54.9 %
第2主成分	1.756	29.3	84.2
第3主成分	0.854	14.2	98.4
第4主成分	0.093	1.5	99.9
第5主成分	0.005	0.1	100.0

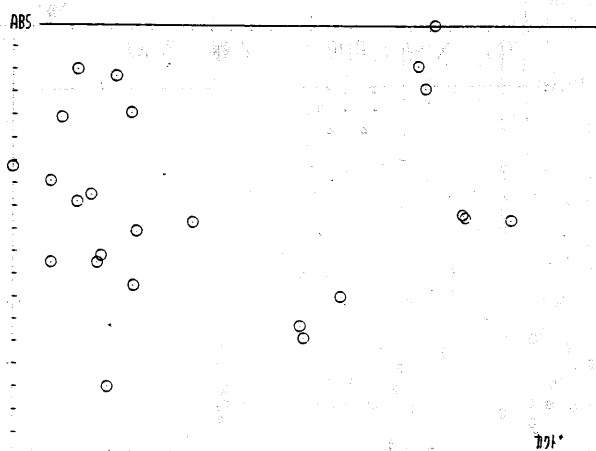


図-3 パターン分析結果(原油)

参 考 文 献

- 1) 福田 皓他：昭和55年度環境保全研究成果集Ⅲ，p 97-1-1 (1980)
- 2) 東 国茂他：BUNSEKI KAGAKU, **27**, 772 (1978)
- 3) 田村真八郎：ぶんせき, **6**, 379 (1978)
- 4) 渡 正亮他：多変量解析プログラム集，p 9-1 (1982)