

17. 環境排出油の識別に関する基礎研究(第3報)

—高速ゲル浸透クロマトグラフィーによる油類の識別—

前川 勉, 白崎建一
田川専照, 磯松幸貞

I 緒 言

環境排出油の識別法として、油の物性の分析や、金属や窒素、イオウなどの元素分析、赤外や蛍光の分光分析法および、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、吸着クロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーなどのクロマトグラフィーによる方法が知られている。^{1)~6)}

液体クロマトグラフィーのうち、高速液体クロマトグラフィーは、分析速度がはやく、分離能も一般によいために応用されるようになった。分離カラムも、アミン系⁷⁾やシリカゲル系⁸⁾の反応性カラムやポリスチレン系のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)カラムがある。GPCによる高速液体クロマトグラフィー(以下 HPLC-GPC法と略す)による環境排出油の識別に関する研究も多いが、⁸⁾⁹⁾その多くが、原油およびこれに起源することが多い廃油ボールに対する研究である。

しかし、外洋の汚染はともかく、沿岸や陸水域の油汚染は、これだけではなく、石油製品や動植物油類の識別方法も検討する必要がある。著者らは、原油および燃料油、動力油、潤滑油、廃油および動植物油等について、HPLC-GPC法による識別を検討したので報告する。

II 実験方法

1. 油の試料

実験に用いた油の試料は原油24種類(同一油田の原油を含む)、C重油7種、B重油4種、A重油5種、軽油5種、灯油5種、ジェット燃料油1種、ガソリン10種(ハイオク5種、レギュラー5種)、潤滑油11種、廃油(廃オイルおよび再生燃料)8種、動物油3種、植物油7種、グリース1種、漂着廃油ボール1種の合計92種である。この油に、通し番号を付けて表-1に示した。

原油は、主に税関通過時に採取したもので保存期限の過ぎたものを、石油製精会社から譲りうけたものと、原油燃焼火力発電所から譲りうけたものである。重油、軽油、灯油、ジェット油、ガソリンは、石油配分基地の事業所から譲りうけたものである。廃油のうち燃料用のものは、ボイラーの燃料の検査に使用した残りを大気課から譲りうけた。4サイクルエンジン油については、水質課の人の車のエンジンオイルの使用前、使用後のものを集めた。廃油ボールは、昭和55年12月に越前海岸に漂着したものである。

各油は、テトラヒドロフラン1%溶液とし、これをメンブランフィルター(0.45 μ)で濾過して用いた。

2. 試 薬

テトラヒドロフラン(以下 THFと略す): 和光特級試薬

ブチルヒドロキシルエン(以下 BHTと略す): 和光特級試薬

メンブランフィルター: 東洋濾紙社 TM-2P型メンブランフィルター(47mm ポアサイズ0.45 μ)

分子量標準品: ポリスチレンスタンダード(半井)MW800, 2,200, 4,000, 9,000, 17,500
5万, 11万, 23.3万, ベンゼンMW78, プロピルベンゼンMW120, BHTMW220

DOP (n-ジオクチルフタレート) MW 390
HPLC-GPC用液相: THFの酸化防止剤としてBHT 200mg/l溶かし, これをメンブラン
フィルターで濾過して使用した。

表-1 油の試料の種類と名前

No. 油の種類		C重油(HC, 1)※		47	TO	71	冷凍機油
原油(Cr, 0)※		25	S.S S-1.5	48	E.K	72	高真空油
1	アラビアンライト	26	" S-1.3	49	NI	廃油(Us, 8)※	
2	アラビアンメディウム1	27	E.K 2.5	50	ID	73	燃料特 B
3	" 2	28	" 1.3	51	TO(ジェット油)	74	燃料用廃油
4	アラビアンヘビー1	29	NI 2C	ガソリン(イオク)(GH,6)※		75	燃料用再生油1
5	" 2	30	" 1鉄	52	S.S	76	" 2
6	マーバン1(UAE)	31	ID C	53	T.O	77	
7	" 2(")	B重油(HB, 2)※		54	E.K	78	" (T.M)
8	ドバイ(UAE)	32	S.S	55	NI	79	" (T.I)
9	ムバラス(UAE)	33	TO	56	ID	80	" (E.S)
10	ザクム(UAE)	34	NI	ガソリンレギュラー(GR,6)※		動植物油(A&V, 9)※	
11	カフジ(中立地帯)	35	ID	57	S.S	81	牛脂(和光)
12	キルクーク(イラク)	A重油(HA, 3)※		58	TO	82	豚脂(山桂)
13	セリアライト(IND)	36	S.S	59	E.K	83	鯨脂(半井)
14	" 2(")	37	TO	60	NI	84	大豆油(和光)
15	シンター(")	38	E.S	61	ID	85	菜種油(半井)
16	" (")	39	NI	潤滑油(Lu, 7)※		86	綿実油(半井)
17	ハンディル(")	40	ID	62	ミシン油	87	パーム油(山桂)
18	ラブアン(マレーシア)	軽油(Li, 4)※		63	2サイクルエンジン油	88	オリーブ油(和光)
19	大慶1(中国)	41	S.S	64	4サイクルエンジン油(MM)	89	アマニ油(和光)
20	" 2(")	42	TO	65	" (T.M)	90	桐油(半井)
21	ロレット(ペルー)	43	E.K	66	" (T.I)	その他	
22	イスマス(メキシコ)	44	NI	67	" (E.S)	91	グリース(Wx, □)※
23	マヤ(")	45	ID	68	ジーゼルエンジン油(ID)	92	廃油ボール(Sp, x)※
24	混合原油	灯油, ジェット油(Ke, 5)※		69	" (I.D)		
		46	S.S	70	コンプレッサー油		

番号は通し番号, 原油の()内は生産国名で, UAEアラブ首長国連合, INDはインドネシア共和国の略号とした。重油, 軽油, 灯油, ジェット油, ガソリン, エンジンオイルの略号は製造会社の略とし, 同じものは同社の製品である。エンジンオイルとその廃油は, 使用前と使用後のもので, 同じ種類と同一の略号を付した。動植物油は市販のもので()内に製造会社名を記した。

※印の略号は油の大分類の略号と, III-4Cのグラフのプロットの記号を示す。

3. 分析機器

高速液体クロマトグラフ: ポンプ 日本分光社 TRI ROTAR III型

検出器 紫外線検出器: 日本分光社 UVIDEC100N型

蛍光検出器：日本分光社 FP550A にフローセルFP1030を付けて使用

カラム：昭和電工社, Shodex GPC KF802にプレカラムKF800Pをつけて使用。

データ処理機：日本分光社 DP-L220型

分析条件：試料注入量 10 μ l

溶媒：THF (200ppm BHT溶液)

流量：1.0 ml/分 (定流量モード)

カラム温度 40℃

検出器 UV 254 nm 感度 0.32AUFS

FP 励起 300 nm (スリット 3 nm) 蛍光 380 nm (スリット 10 nm)

感度 SENS 1/10, SELECT $\times 1$

III 実験結果

1. 検出器の条件の検討

HPLC-GPCの検出器として、一般にUV検出器を用いることが多いが、油の蛍光法によるスペクトルも知られているので、この両者について検討した。屈折計(RI)は、感度が不十分であったので使用しなかった。

a. UVの条件の検討

UV検出器の波長については、300nm以下で強い吸収があるが、液層THFに含まれるBHTの吸収が250nm付近に極少値を持つこと、また水銀ランプを用いた254nmにおける検出器の報告例が多いことなど⁸⁾⁹⁾から、254nmとした。

UV検出器の応答の直線性について、混合原油(通番No.24)を各種濃度で分析し、図-1に示した。最も吸光度の高いピークでも、原油濃度4%までよい直線性が認められた。

吸光値の再現性および経時変化は、図-2に示したように、UVについては、運転時間7時間経過後も大きな変化はなく、分析日の異なる16回の分析で変動係数2.0%と良好であった。

b. 蛍光検出器

蛍光検出器については、検出器の直線性は、UVと同様に4%濃度までよい直線性を示したが、図-2に示したように、経時変化が大きく、分析時間7時間後に、UVには変化が見られないにもかかわらず、約40%も感度が低下し、そのピークの形状も変化したので使用ができないと判

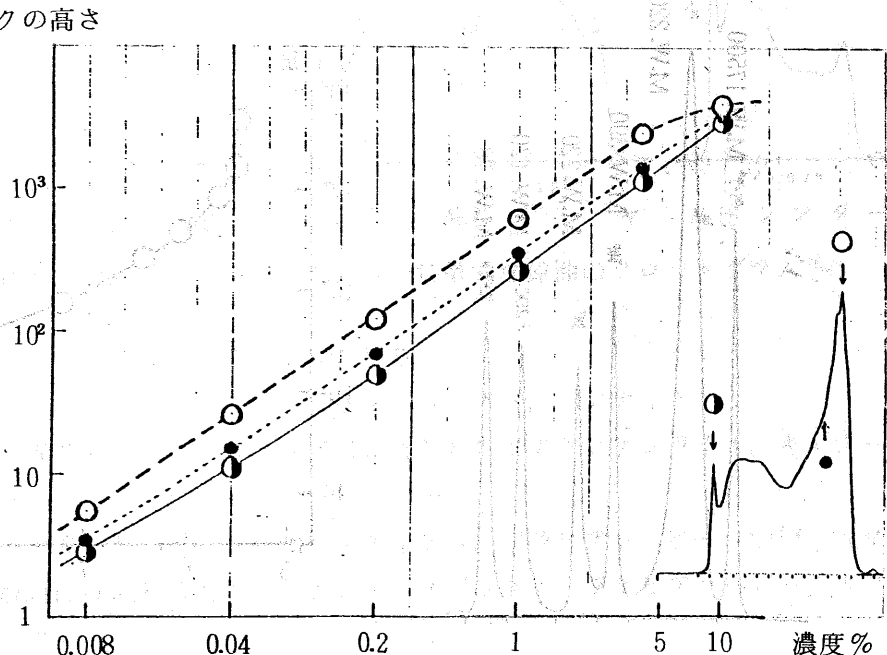


図-1 UV検出器の直線性(試料原油Cr24)

断した。

2. GPCカラムのCalibration

ShodexGPCKF802

の分子量と保持容量の関係を図-3に示した。分子量 $10^2 \sim 10^3$ の間では、保持容量は、分子量の対数によく反比例するが、これ以上の高分子領域では曲線を示す。

このCalibration

の結果からデータ処

理機DP-L220のCalibrationを行い、M, A, I, Cの各ファイルを決定した。KF802カラムのVoid Volumeは約5.4mlであるので、保持容量5.2mlから0.4mlずつ14分画の積分値を求めた(A, I, Cファイル)。

3. HPLC-GPCクロマトグラム

GPCクロマトグラムは、油の分子量の分布のパターンを示すものであり、油の種類によってそのパターンに特徴があることが知られている。⁸⁾⁹⁾そこで、各油のクロマトグラムの視覚的な比較を行った。

a. 原油のクロマトグラム

24種の原油のクロマトグラムのうち、日本の主な輸入原油とクロマトグラムの特徴的な原油を図-4に示した。

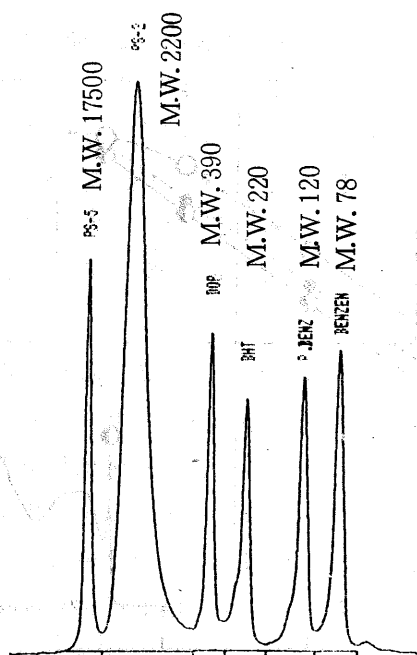


図-3 Shodex GPC KF 802のCalibration

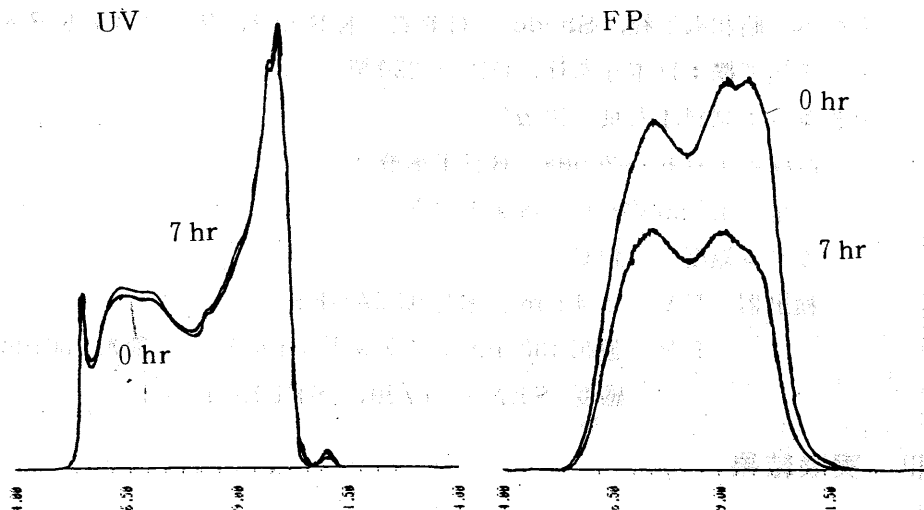
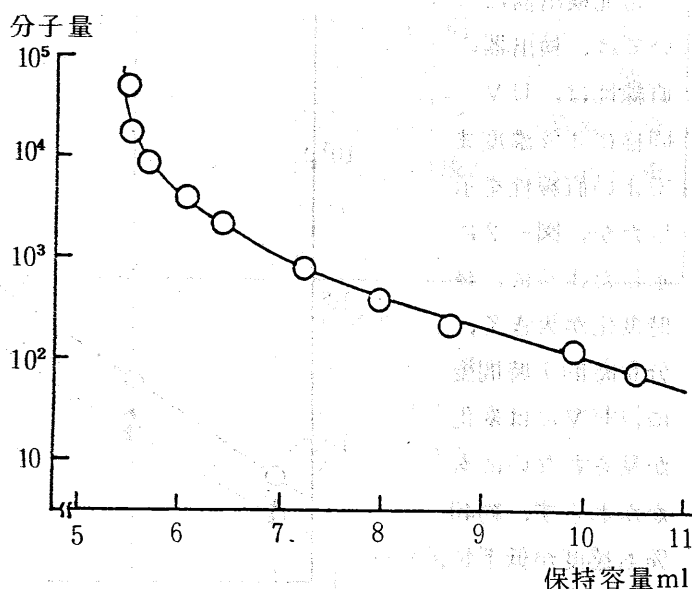


図-2 UVおよび蛍光の強度の経時変化



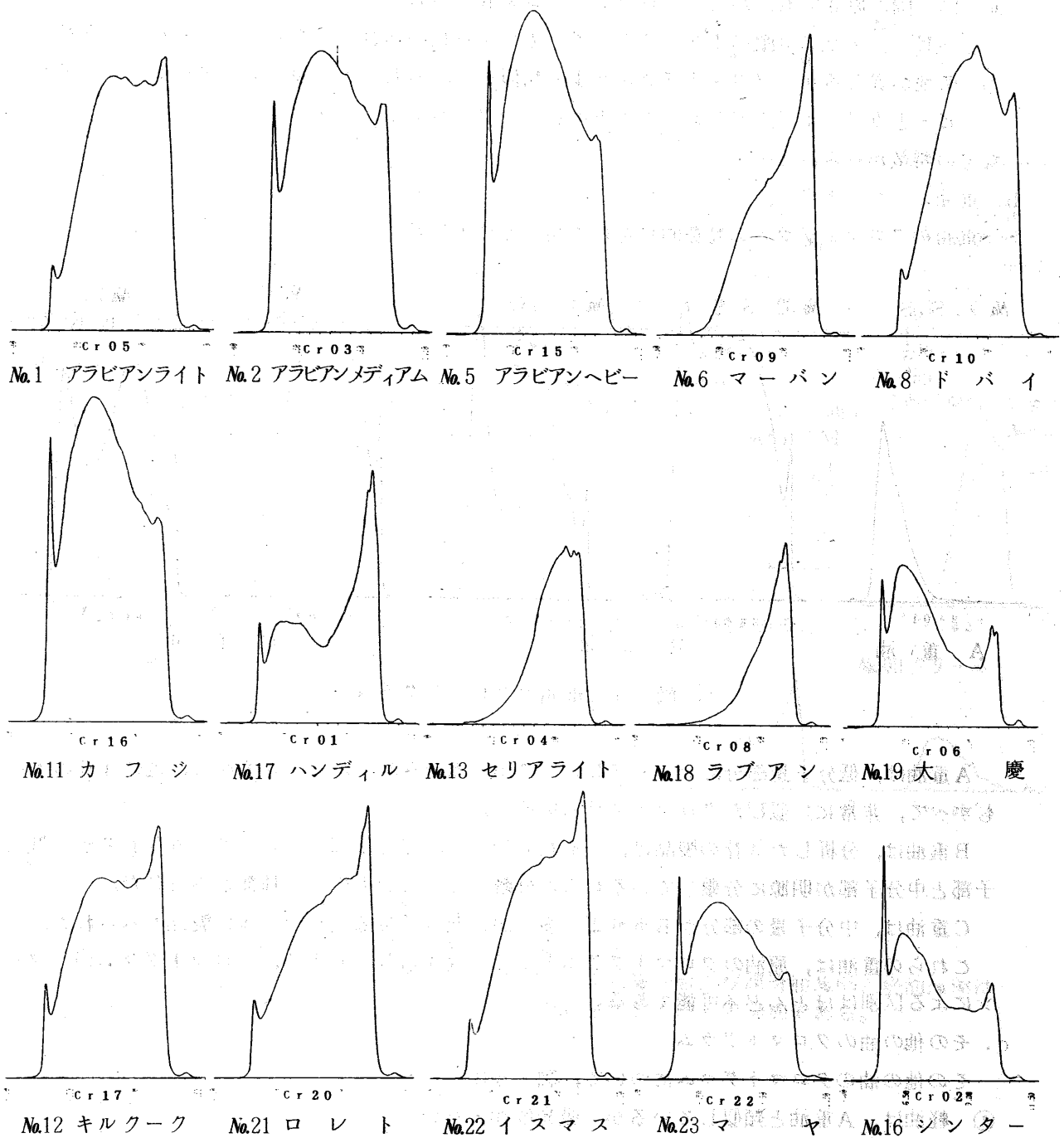


図-4 日本の主な輸入原油およびクロマトグラムの特徴的な原油のクロマトグラム

クロマトグラムのパターンから、種々の特徴がみられる。

- ① 低分子量が特に多いもの：マーバン、セリアライト、ラブアン、ハンディール
- ② 低分子量も多いが、中程度の分子量のものも多量に含むもの：アラビアンライト、キルクーク、ロレット、イスマス
- ③ 分子量が中程度のものが多いもの：アラビアンメディウム、アラビアンヘビー、ドバイ、マヤ
- ④ 高分子量のピークが特徴的にみられるもの：アラビアンメディウム、アラビアンヘビー、カフジ、大慶、マヤ、シンター
- ⑤ 低分子量、中程度の分子量、高分子量の3つの部分に明瞭なピークがみられるもの：アラビアンメディウム、ハンディール、大慶、シンター

- ⑥ 同じ国の原油でも、かなりクロマトグラムの異なるもの：アラビアンライトとメディウム、ヘビー、メキシコ産のイスマスとマヤ、アラブ首長国連合(UAE)のマーバンとドバイ
- ⑦ 産地が異なるが、クロマトグラムがよく類似しているもの：大慶とシンター：アラビアンヘビーとカフジ：アラビアンライトとキルクーク、ロレット、イスマス
- などの特徴がみられる。

b. 重油のクロマトグラム

重油のクロマトグラムの特徴的なものを図-5に示した。

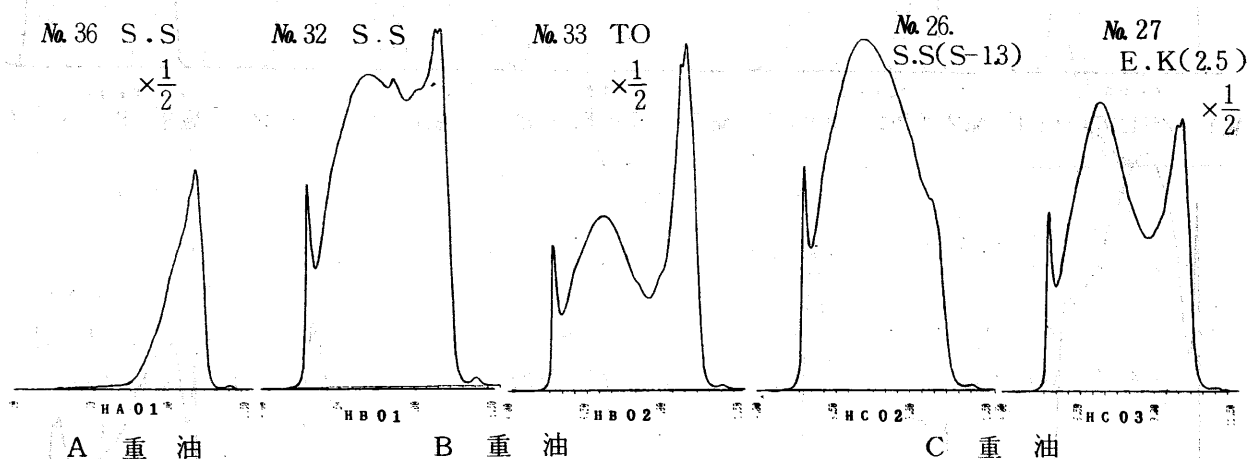


図-5 重油のクロマトグラム

A重油は、低分子量部分にシャープなピークが一本のみみられる。A重油は、他の4社のものもすべて、非常に類似したクロマトグラムを示した。

B重油は、分析した4社の製品は、いずれも低、中、高分子部分にピークがみられるが、低分子部と中分子部が明瞭に分離しているものと分離していないものの2種類がみられた。

C重油は、中分子量の部分がB重油より多いが、低分子量部がかなり多い製品もみられた。

これらの重油は、原油のクロマトグラムとよく一致するものも多く、クロマトグラムのパターンによる区別はほとんど不可能である。

c. その他の油のクロマトグラム

その他の油のクロマトグラムについて、図-6に示した。

- ① 軽油は、A重油と類似しているが、吸光度が大きい。
- ② 灯油、ガソリンは低分子のみのパターンで、吸光度も他の油の数分の1である。
- ③ 動物油、植物油は、分子量約2,000付近にシャープなピークがみられる。鯨油はこれより低分子部に明瞭なピークがあり、植物油では、高分子部分にシャープなピークがみられた。桐油は、ピークの位置はほぼ同じであるが、吸光度が数倍高かった。
- ④ 潤滑油は、クロマトグラムは多様であるが、分子量約1,000付近に、かなり対称形のピークがある。2サイクルエンジン油は、4サイクルエンジン油より分子量が小さい。
- ⑤ 廃油のうち、4サイクルエンジン油の廃油は、もとのエンジン油より低分子部の吸光度が高くなるが、もとのエンジン油のパターンのイメージをとどめている。No.66.T.Iエンジン油は、添加物と思われるシャープなピークがあるが、廃油では約1/5に低下している。他の廃油を利用した燃料油も、エンジン用廃油と類似している。
- ⑥ グリースは、潤滑油よりやや高分子部分に、分布の広いピークがみられる。

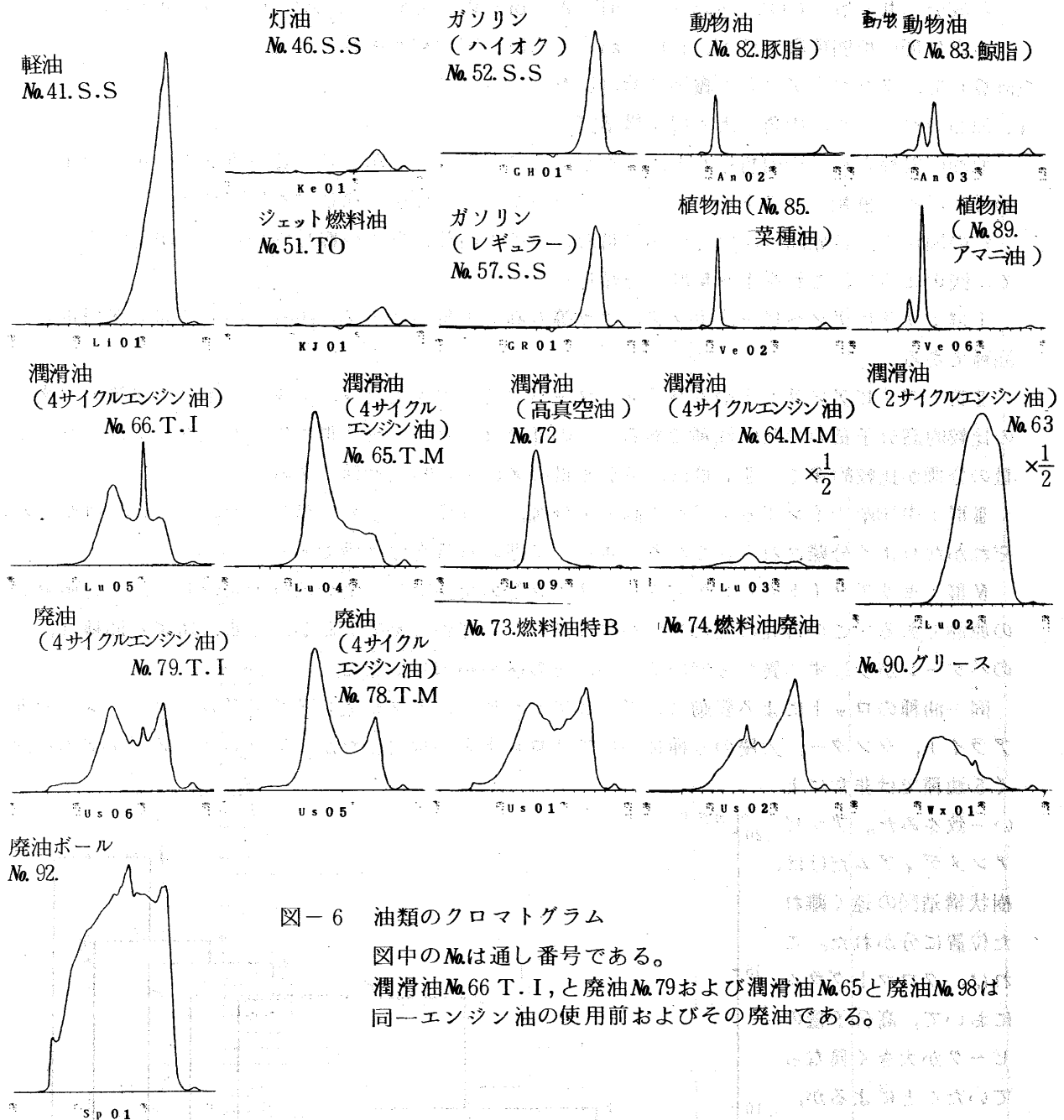


図-6 油類のクロマトグラム

図中のNo.は通し番号である。

潤滑油No. 66 T. I. と廃油No. 79および潤滑油No. 65と廃油No. 98は同一エンジン油の使用前およびその廃油である。

- ⑦ 廃油ボールは、低分子部分に明瞭なピークがみられるが、高分子部分にもピークが見られ、中程度の分子量も多いので、原油のアラビアンライトや、ドバイに類似している。

4. クロマトグラムの解析

クロマトグラムは、油の識別のための情報を多く与えてくれるが、明瞭な区別は困難である。このクロマトグラムの解析方法として、東らは、クロマトグラムの分画の値を成分とする多次元ベクトルと見なし、このベクトルの内角を $\cos \theta = \frac{\sum a_i b_i}{(\sum a_i^2 \times \sum b_i^2)^{1/2}}$ として検討している。そこで、HPLC-GPCのクロマトグラムの14分画について、内角および、それぞれのベクトルの先端の距離、大きさおよび各成分間の共分散、相関係数を求めて検討した。すなわち、

$$\text{ベクトルの距離} = \sqrt{\sum (a_i - b_i)^2}$$

$$\text{ベクトルの大きさ} = \sqrt{\sum a_i^2}$$

各成分の共分散 $COV(S_{xy}) = [ai]$ と $[bi]$ の共分散 $= \frac{1}{N} \sum (ai - \bar{a})(bi - \bar{b})$

各成分間の相関係数 $COR(r) = [ai]$ と $[bi]$ 間の相関係数 r

を計算して、クロマトグラムの識別を検討した。

a. 原油のベクトルの内角による樹状構造図

原油の24種の相互の内角をもとめ、これをカクドの小さい順に並べる。カクドの小さい順に、油種を組み、縦軸にカクドをとってゆくと図-7のような樹状構造図を作成できる。

この図から、各原油は、いくつかの群およびその内部の群に分離していることが認められるので、図のように、これをI～IV群に分類した。

I群：アラビアンヘビー、カフジ、マヤ等の高分子量のピークと中程度の分子量の多い重質の油種である。

II群：アラビアンライトやムバラス、マーバン等の中東および、ペルー、イスマス等の中南米の比較的高分子量の少ない油種である。このII群は、更に2～3群に分かれ、II a群は、高分子量の分画が比較的多く、II c群は、低分子量の多い中質的な油種である。

III群：中国産やインドネシア産の高分子分画、中程度の分子量、低分子量の3つの分画がそれぞれかなりよく分離されて含まれる3本ピーク型の特徴的な油種である。

IV群：セリアライトやハンディル、ラブアン等の東南アジア産の低分子量の非常に多い極軽質の原油である。この群間の隔たりはかなりあり、分類が容易であるが、II群に属する油種は、そのパターンが少しずつ異なっているため、その区別が困難である。

同一油種のロットによる変動は、アラビアンヘビー、アラビアンメディウム、マーバン、セリアライト、シンター、大慶の6種について2ロットずつ検討したが、アラビアンメディウムを除く5油種では非常に

一致をみた。アラビアンメディウムだけは、樹状構造図の遠く離れた位置に分かれた。これは、クロマトグラムにおいて、高分子量のピークが大きく異なっていたことによるが、この2つの原油の入手方法が全く異なり、他の原油の混合の可能性もあるのでロット差とは結論できなかった。

b. 油類全体のベクトルの内角による樹状構造図

油類92種全体について同様に、樹状構造図を図-8に示した。

油類の種類が多いために非常に複雑となっ

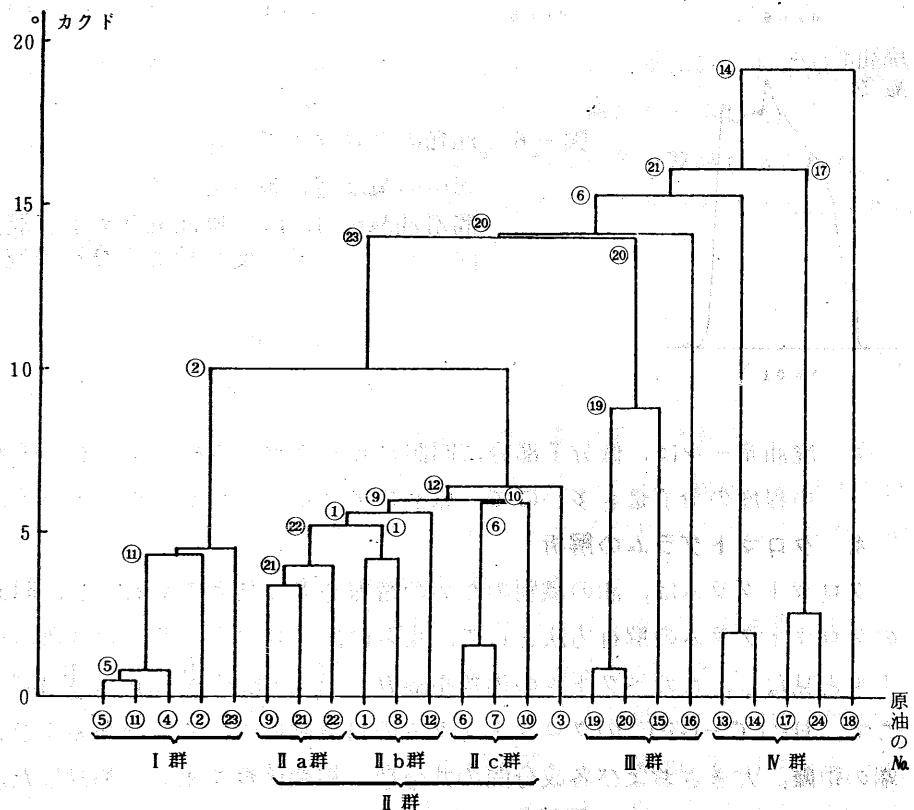
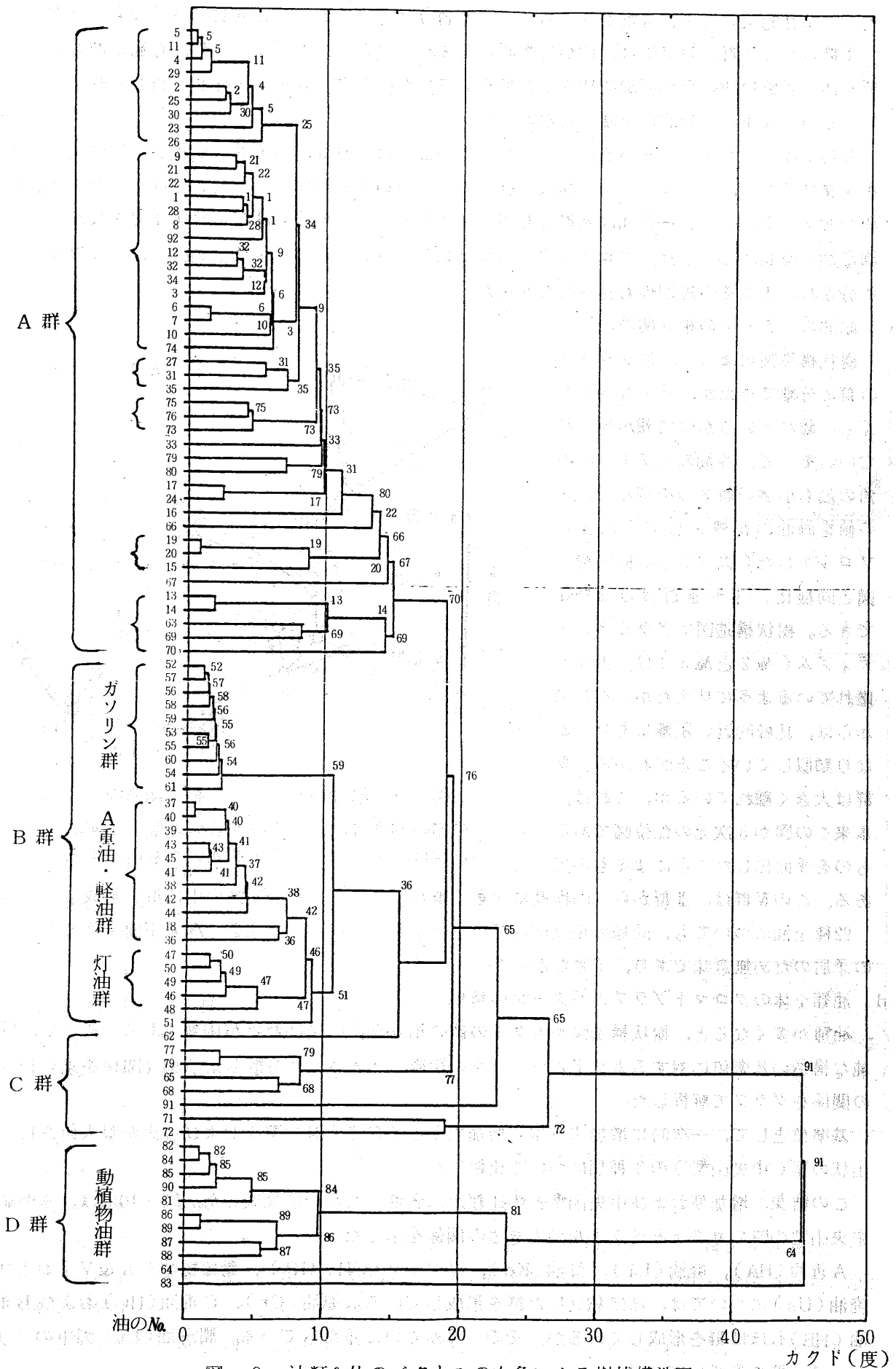


図-7 原油の樹状構造図

図中の○印番号は、油の通し番号である。



たが、全体的にみると、4群(A, B, C, D群)に分けられ、特にA群に多く分類された。

4群のうちB群とD群には、油が特徴的に含まれ、B群に、ガソリンの群、灯油の群およびD群全体の動植物油の群が明瞭に独立した群を形成した。B群のA重油と軽油の群も明瞭に独立しているが、A重油と軽油は分離されなかった。

A群には、最も多くの油が属しているが、この油には、原油、B重油、C重油、潤滑油、廃油が含まれており、その油も互いに混入し合って全く分離は不可能であった。C群は、潤滑油と廃油が含まれるが、これらの油はA群にも多く含まれるので、C群も油類の帰属はできなかった。潤滑油と廃油については、クロマトグラムでは類似が見られたが、樹状構造図では全く異なる群に分かれ、またその規則性も見られなかった。

c. 原油のパターンの相互関係

樹状構造図によって、原油を4つの群に分離できたが、その群がどれくらい離れているかは情報が得られない。そこで、各油のベクトルの内角の最も小さい値2つを選んで、その値を両油の距離として平面上にプロットした(図-9)。樹状構造図と同様に、I~III群はほぼ分類できる。樹状構造図でアラビアンメディウム(N_{a2} と N_{a3})は、大きく離れているように見えたが、この図からは、比較的近い距離にあり、かなり類似していることがわかる。IV群は大きく離れているが、これは、本来この図が3次元の配位図であるものを平面化したことによるものである。

このIV群は、II群から、同程度に大きく離れていることとして図の中に群を形成している。

92種全油についても、同様の相互関係のプロットを試みたが、三次元を二次元平面に落とすことの矛盾のため無意味であり、示さなかった。

d. 油類全体のクロマトグラフのパターンの解析

油種が多くなると、樹状構造図やカクドの値の相互関係の図は解析が困難である。そこで、単純な構造の基準値に対するカクドとベクトルの距離、大きさ、共分散および相互関係を求め相互関係をグラフで解析した。

基準値として、一次的に増加する型(増加型)とその逆(減少型)および中央が最大値を持つ山型の型(中央山型)の3種類について比較した。

この結果、増加型および中央山型との比較が、各油のちがいを反映した。図-10には、基準値中央山型の時のカクドとベクトルの大きさの関係を示した。

A重油(HA)、軽油(Li)、灯油(Ke)、ガソリン(GH, GR)、動植物油(A & V)および廃油(Us)については、ほぼ独立した群を形成している。原油(Cr)、C重油(HC)およびB重油(HB)もほぼ群を形成しているが、その一部が互いに重なっている。潤滑油(Lu: 図中の7)は、全く群を形成していない。

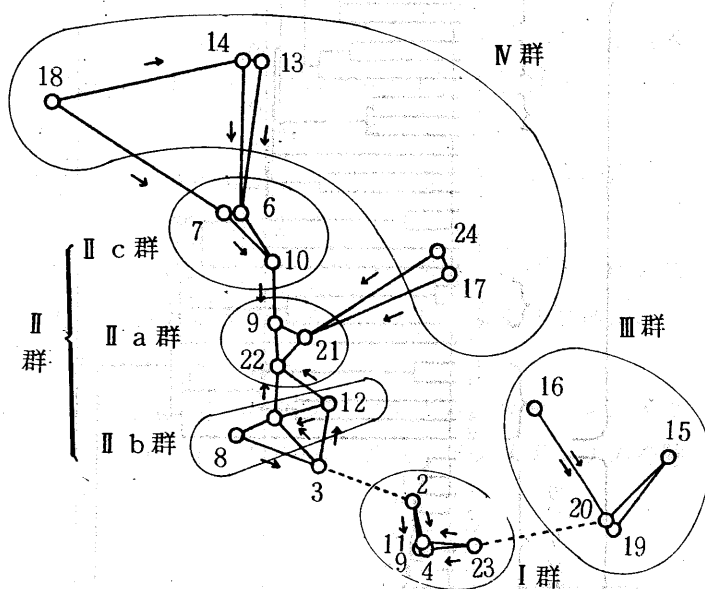


図-9 原油のパターンの相互関係図

矢印の向きは、一方のみからの近似を示す。

点線は、第3位のカクドを用いたものである。

基準値として、増加型の場合のカクドと相関係数 $COR(r)$ では、図-11に示したように、油の種類によって、ほぼ直線状に群を形成している。

図-10と比較して、潤滑油(Lu)はほぼ中央に直線上に集まっている。動植物油(A&V)および廃油(Us)も完全に独立した。

原油(Cr), C重油(HC), B重油(HB)は全く同一線上に位置し、C重油, B重油はそれぞれ狭い領域にのみ分布しているが、原油との区別はできない。

A重油(HA), 軽油(Li), 灯油(Ke)ガソリン(GH, GR)は図-10の場合より分離が悪いが、いずれも、同一直線に分布している。

e. 未知試料の油の推定について

油の試料92種のうちで、未知な油として、混合原油(No.24), 廃油ボール(No.92)は、その性状、起源

が未知であったので、これについて、これまでの方法でその種類について推定を試みた。

混合原油(No.24)は、クロマトグラム的一致、樹状構造図、カクドの相対関係図から、原油のⅣ群に属するハンディル原油と考えられる。

廃油ボール(No.92)は、図-10, 図-11より、原油であると考えられ、又、クロマトグラムから、原油Ⅱ群のa又はbに属していると考えられる。しかし、廃油ボールの場合には、風化によ

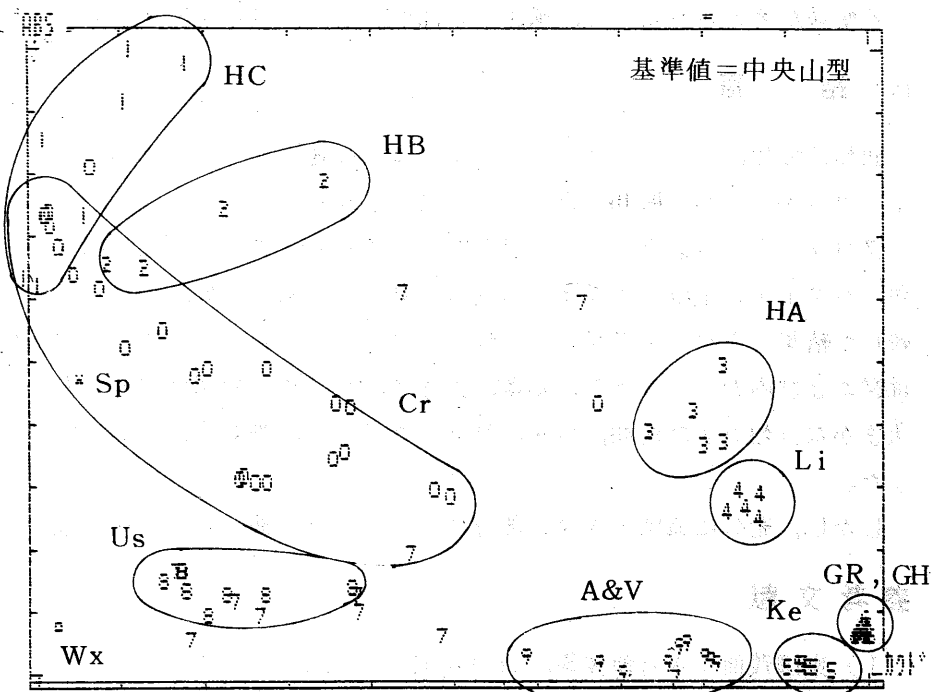


図-10 油類のパターンの分類(カクドとベクトルの大きさABS)
図中の略号は油の大分類を示し、表-1のとおり

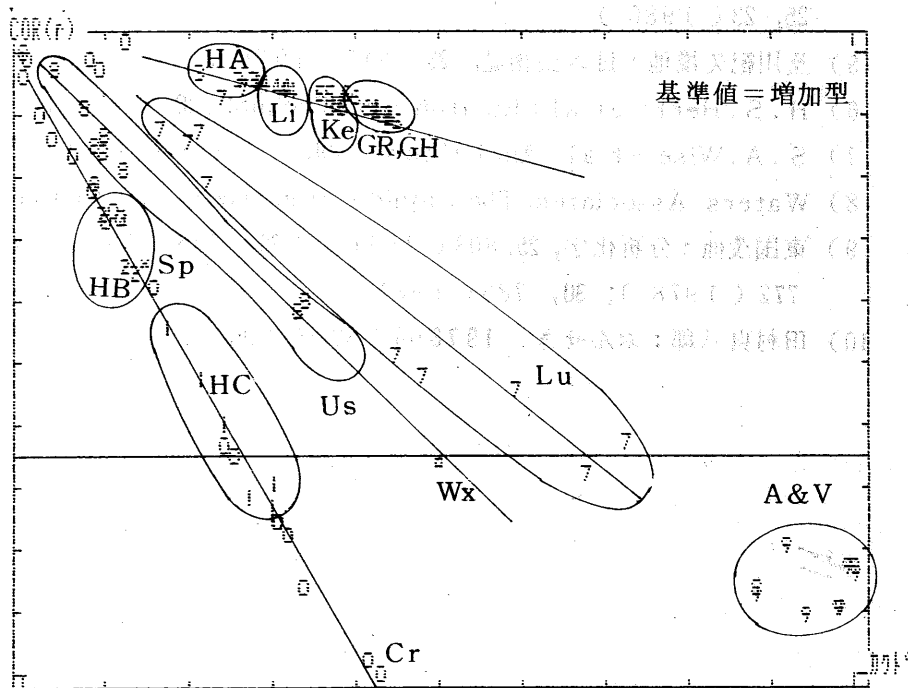


図-11 油類のパターンの分類(カクドと相関係数 $COR(r)$)
図中の略号は油の大部分類を示し、表-1のとおり

る変域が考えられるので、風化前の油種については言及できない。

IV 結 語

油類92種類について、GPCカラムによる高速液体クロマトグラフィー（検出器UV）のクロマトグラムから、油の種類の識別方法について検討した。

クロマトグラムおよび保持容量5.2mlから0.4mlずつ14分画の積分値を成分とするベクトルの内角、ベクトルの距離、大きさ、14成分の共分散と相関係数を求め、クロマトグラムのパターンを比較した結果、クロマトグラムの比較、ベクトルの内角から作成した樹状構造図、パターンの相互関係図および内角、ベクトルの距離、大きさ、共分散、相関係数のうちの2つの関係図から、原油の大きな分類および重油、軽油、灯油、ガソリン、潤滑油、廃油について識別ができることがわかった。

しかし、十分に識別できない部分について、更に他の分析方法を加えた識別方法を検討したい。

参 考 文 献

- 1) 東国茂他：水処理技術，**18**(5)，429（1977）
- 2) 笠松 喬介：ぶんせき，**1981**(5)，326（1981）
- 3) 福田皓他：環境保全研究成果集(Ⅱ) №97(1)（1980）：№95(1)（1979）：№92(1)（1978）
- 4) 小川勝：海上保安大学校研究報告，**23**，55（1977）：24，41（1978）：25，26（1980）；25，23（1980）
- 5) 及川紀久雄他：日本公衛誌，**23**，317（1976）
- 6) H. S. Hertz et al：Environ. Sci. Technol.，**10**，900（1976）
- 7) S. A. Wise et al：Anal. Chem.，**49**，2306（1977）
- 8) Waters Associates, The Liquid Chromatography People AN.154, Feb. (1975)
- 9) 東国茂他：分析化学，**25**，803（1976）；**26**，743（1977）；**27**，768（1978）；**27**，772（1978）；**30**，785（1981）
- 10) 田村真八郎：ぶんせき **1978**(6) 379（1978）