

13. 環境排出油の識別に関する基礎研究(第4報)

— 原油および重油の風化によるHPLCパターンの変化 —

前川 勉 白崎健一 日吉三郎
田川専照 磯松幸貞

I 緒 言

環境排出油の識別について、著者らは高速液体クロマトグラフィーによるGPCのパターンの差から分類を試み、前報において、基準の数値群と紫外線吸収の吸光度のベクトルの内角や相関係数等の二次元の空間で、油の種類ごとに群を形成し、識別することができることを示した¹⁾。

しかし、環境に排出された油は、もとの純粋な油として残るよりも、揮散や水への溶解、光や生物による分解等の風化作用をうけて変化することが多い。したがって、油の識別を行うためには、このような風化による変化を考慮することが重要である。そこで、実験室内への放置による油のGPCパターンの変化について試験したので、結果を報告する。

II 実験方法

1. 風化実験

日本に輸入される代表的な原油5種類(アラビアンライト(前報のNo.1), アラビアンメディアム(同No.2), アラビアンヘビー(同No.4), マーバン(同No.6), シンター(同No.15))と、重油3種類(A重油(同No.36), B重油(No.32), C重油(No.25))の合計8種類について実験した。

各油の10%溶液1mlを30mlビーカー12個づつにとり、室温でTHFを揮散させた後、空冷式恒温槽に蛍光灯を点灯して放置した。各油のビーカーを、1日、2日、4日、6日、10日、16日、23日、36日、62日、90日、336日後に、1個ずつとり出した。各ビーカーの油をTHFで溶解し、TM2P型メンブランフィルター(東洋濾紙社)で濾過した後、高速液体クロマトグラフィーで分析した。

恒温槽;オルガノ株式会社 北開試BOD自動測定記録装置のマノメーター等の恒温槽内部の装置をすべてはずして使用する。

温度 25℃ 通風状態

照度 100~140 lx(装置の蛍光灯を連続点灯)

2. 高速液体クロマトグラフ

ポンプ;日本分光社TRIROTARⅢ型

検出器;日本分光社UVIDEC 100Ⅳ型

カラム;昭和電工社Shodex GPC KF802にプレカラムKF800Pを付けて使用。

分析条件;試料注入量10μl

溶 媒: THF(和光特級試薬をTM2Pで濾過して使用)

流 量: 1.0 ml/分(定流量モード)

カラム温度: 40℃

検 出 品: 波長254 nm, レンジ0.32 AUFS

データ処理機;日本分光社 DP-L 220型

Ⅲ 結果および考察

1. HPLC-GPCクロマトグラムの変化

原油および重油のうち8種類の約1年間の風化油のHPLC-GPCクロマトグラムを求め、これらの中から、比較的軽質油分の多いアラビアンライト、アラビアンメディウム、マーバン、A重油、B重油のクロマトグラムの変化を図-1に示した。

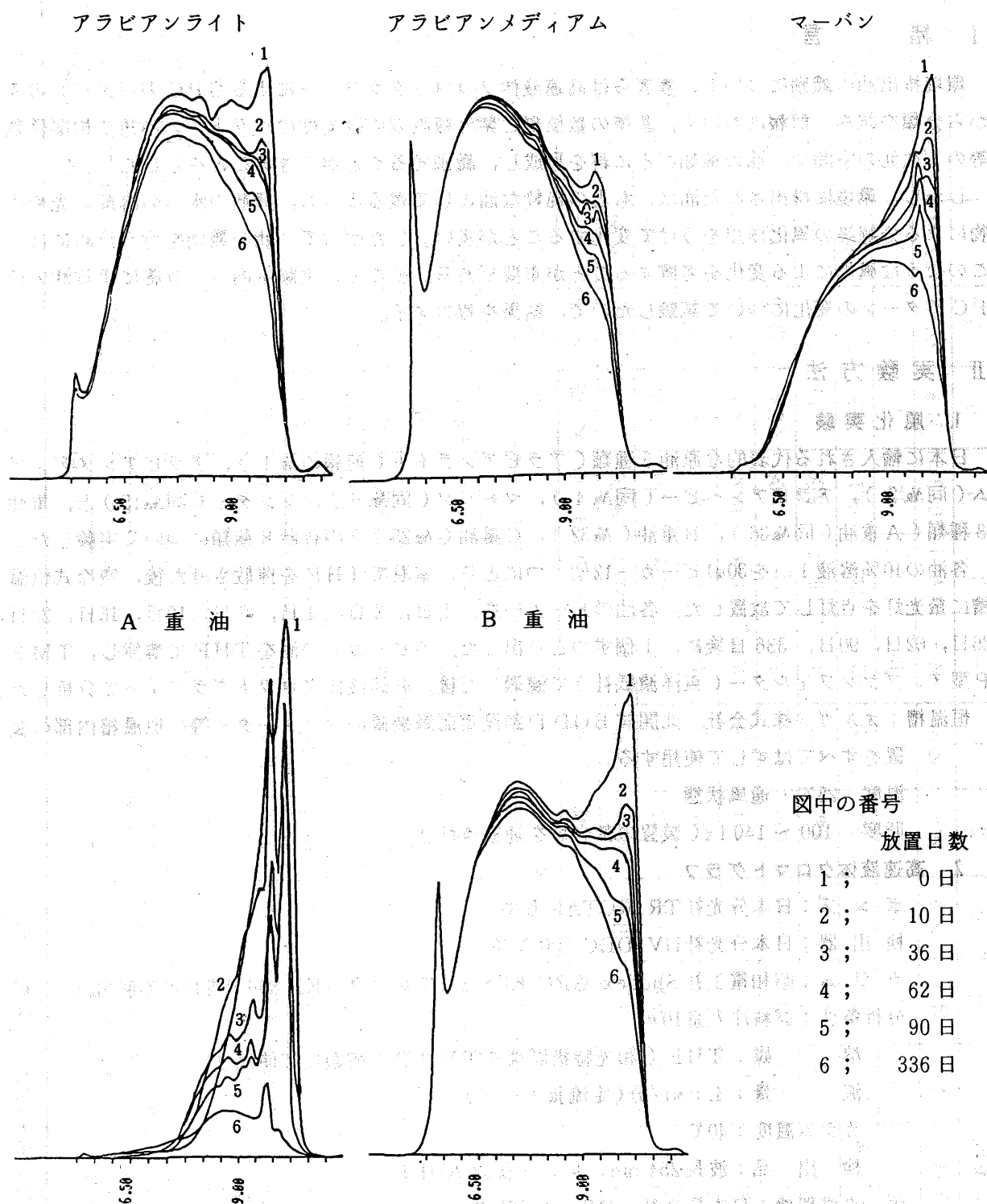


図-1 油の風化によるHPLC-GPCクロマトグラムの変化

A重油は、保持時間約8分、分子量1,000以下のものがほとんどの軽質なもので、放置時間に応じて急激に吸収が小さくなった。特に最初の36日間の減少が大きい。一方、保持時間10分、分子量100以下の分画の減少は、3ヶ月以降に大きくなっている。

その他の油では、全体的に減少するものではなく、保持時間約10分、分子量約100のピークを中心した軽質油のみが部分的に減少し、その程度は、軽質な原油とB重油では比較的大きい。この結果、マーバン原油は、保持時間約10分のピークは完全になくなり、アラビアンライトやメディウム等の低分子部分のクロマトグラムと区別が困難になるが、高分子部分に変化がみられないことから、全体としては区別が可能である。しかし、高分子部分のクロマトグラムのパターンが類似しているが、低分子部分のクロマトグラムのパターンのちがいで識別される原油、たとえば、マーバンとセリアライトやラブアン、ハンディルと太慶などは識別が困難となることが予測される。

2. クロマトグラムのパターン解析結果に及ぼす影響

前報の方法に従って、各油のクロマトグラムのパターンを解析し、このパターンの風化による変化について検討した。前報において、基準値を増加型とした時のカクドと相関係数および基準値を中央山型としたときのカクドとベクトルの大きさが油種の識別に有効であることを示したので、こ

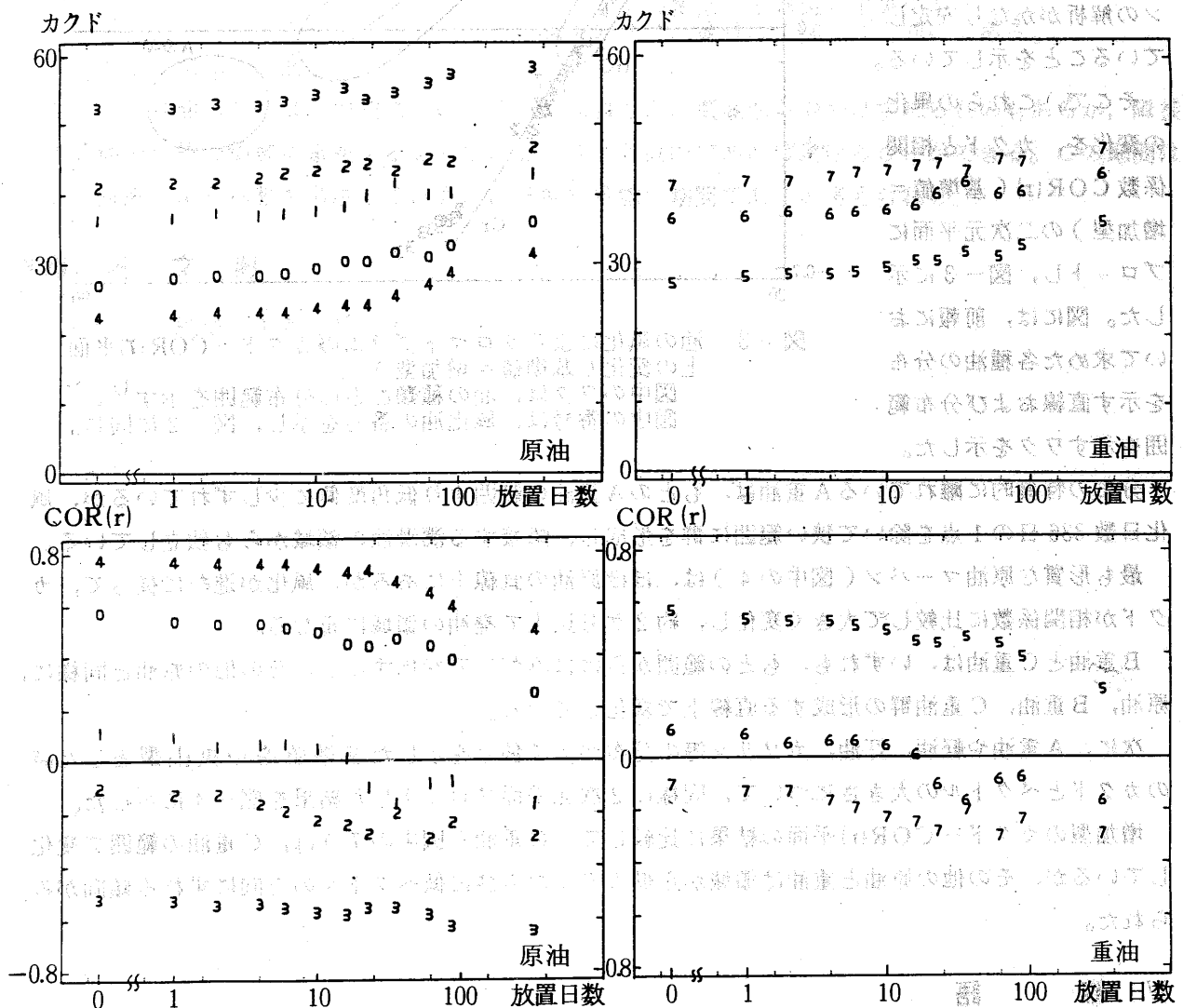


図-2 油の風化によるパターンの変化 — カクド, COR(r) の経日変化(基準値=増加型)
 図中の番号は油の種類。0 ; アラビアンライト 1 ; アラビアンメディウム 2 ; アラビアンヘビー 3 ; シンター 4 ; マーバン 5 ; A重油 6 ; B重油 7 ; C重油

これらの値の風化期間における変動を図-2に示した。

増加型基準に対するカクドは、原油および重油ともに、放置時間が長くなるとやや大きくなる傾向があるが、油ごとに相互に交わることはなく、変化もそれほど大きくない。原油のマーバン（図中の4）は、比較的变化が大きく、アラビアンライト（図中の0）の初期の値に重なるが、これは、カクドによる識別ができないことを示している。ただし、風化時間が約1ヶ月以内であれば、変化は小さく他の油と重なっていない。

同様に、相関係数は、放置時間が長くなるほど小さく（マイナス側の変化）なる。この場合も、各油はほぼ平行に変化し、約1ヶ月はその変化も小さい。

クロマトグラムの感度

およびパターンの変化が特に著しかったA重油（図-2中の5）においても、カクドおよび相関係数への影響は非常に小さくなっており、パターンの解析がかなり安定していることを示している。

そこで、これらの風化の変化を、カクドと相関係数COR(r)（基準値＝増加型）の二次元平面にプロットし、図-3に示した。図には、前報において求めた各種油の分布を示す直線および分布範囲を示すワクを示した。

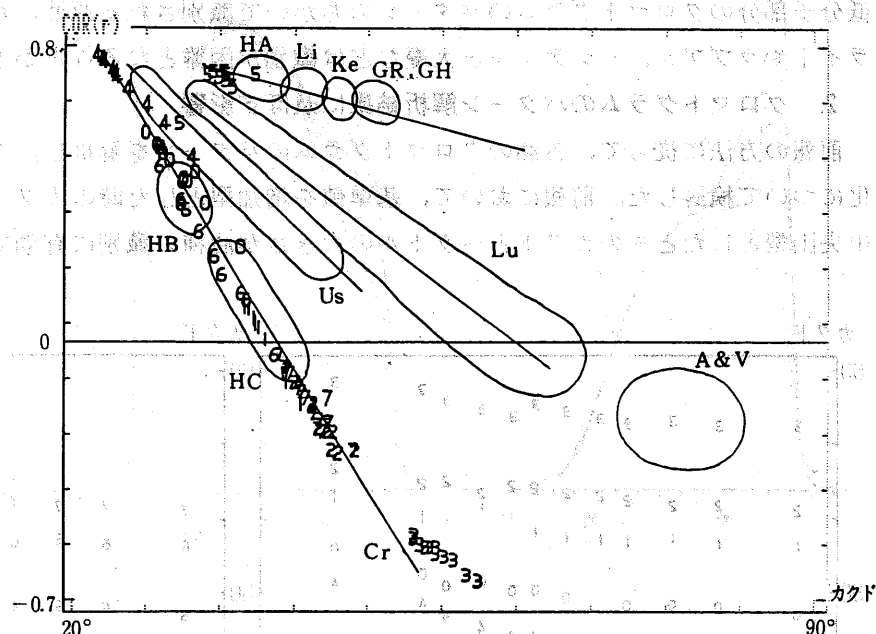


図-3 油の風化によるクロマトグラムのカクド-COR(r)平面上的変化（基準値＝増加型）
図中のワクは、油の種類ごとの分布範囲を示す¹⁾。
図中の番号は、風化油の番号を示し、図-2に同じ。

分布の特異的に離れているA重油は、もとのA重油の範囲より低角度側に少しずれているが、風化日数336日の1点を除いて狭い範囲に群を形成し、隣接する潤滑油の領域からも独立している。

最も形質な原油マーバン（図中の4）は、ほぼ原油の直線上にあるが、風化が進むに従って、カクドが相関係数に比較して大きく変化し、約2ヶ月以上で廃油の領域に重なる。

B重油とC重油は、いずれも、もとの範囲からははみだして変化するが、その他の原油と同様に、原油、B重油、C重油群の形成する直線上で変化している。

次に、A重油や軽油、灯油、ガソリン等の分布がよく独立を示した基準値を中央山型とした時のカクドとベクトルの大きさについて、同様に2次元平面プロットした結果を図-4に示した。

増加型のカクド-COR(r)平面の結果に比較して、C重油（図中の7）は、C重油の範囲で変化しているが、その他の原油と重油は領域から低カクドならびに低ベクトルの方向にずれる傾向がみられた。

IV 結 語

油の識別方法としてのHPLC-GPCクロマトグラムのパターン解析方法の油の風化による影響について、約1年間の風化を恒温槽内で行い検討した。

A重油は、クロマトグラムは大きく変化し、紫外線の吸光度は数分の1に低下した。その他の原油は、保時時間8分以上の低分子領域で部分的に吸光度が低下したが、高分子の部分ではほとんど変化はみられなかった。

低分子領域の変化は、ベクトルの解析の結果、カクド、相関係数等の変化としてはそれほど大きい変化は示さなかった。

カクドと相関係数、およびカクドとベクトルの大きさの2次元の平面に

において、各油の変化は、前報において求めた油種ごとの領域からややはずれるものもあるが、隣接する他の油種の領域に重複することは、2〜3ヶ月以内であれば避けることができる。この期間は、油の海流による移動を考慮するとき、ほぼ解析可能な期間であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 前川勉他：本報 12, 209, 1982

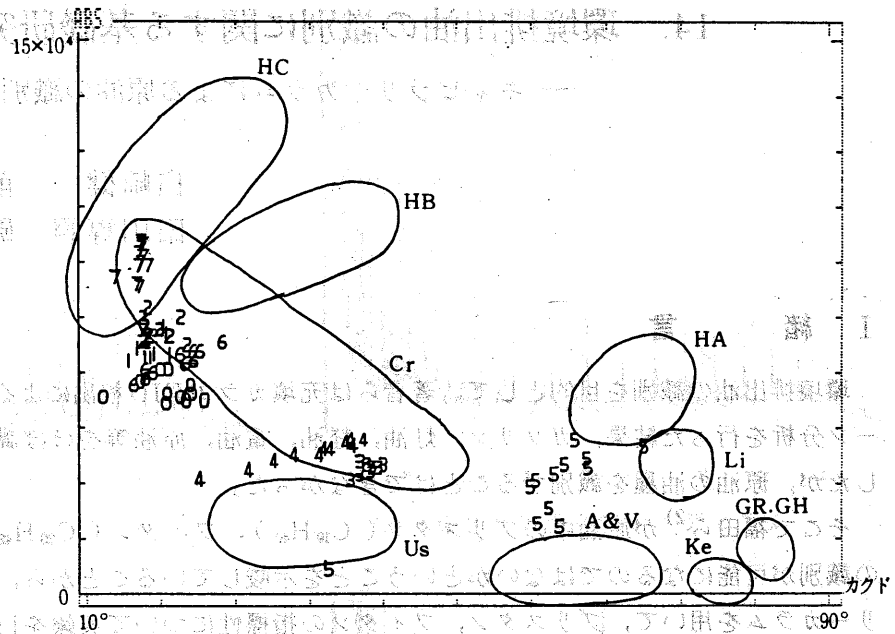


図-4 油の風化によるクロマトグラムのカクドベクトルの大きさ平面上の変化(基準値=中央山型)
図中のワク、番号は、図-3と同様である。