

14. 環境排出油の識別に関する基礎研究(第5報)

— キャピラリーカラムによる原油の識別 —

白崎健一 前川 勉 日吉三郎
田川専照 磯松幸貞

I 緒 言

環境排出油の識別を目的として、著者らは充填カラムFID検出によるガスクロマトグラムのパターン分析を行った結果、ガソリン、灯油、軽油、重油、原油等をほぼ識別できをことを前報¹⁾で示したが、原油の油種を識別することはできなかった。

そこで福田ら²⁾が原油中のプリスタン($C_{19}H_{40}$)、フィタン($C_{20}H_{42}$)を用いれば、原油の油種の識別が可能になるのではないかということを示唆していることから、分解能のすぐれたキャピラリーカラムを用いて、プリスタン、フィタンの指標性について実験を行い原油の識別を試みた。また環境に排出され風化作用を受けた原油の識別法についても検討を行ったので報告する。

II 実験方法

1. 試料；本研究第2報¹⁾第3報³⁾で使用したものと同一試料を使用した。(表-1)

風化実験には本研究第4報⁴⁾において処理したもののうち、アラビアンライト(N_1)、アラビアンメディウム(N_2)、アラビアンヘビー(N_4)、マーバン(N_6)について実験を行った。

2. 機種；ガスクロマトグラフ GC-7A
島津製作所

3. 分析条件

カラム ガラス L: 30m
Ø: 0.25mm

コーティング WCOT OV-101

検出器 FID 温度: 280℃

カラム槽昇温プログラム

80℃ → 250℃ 5℃/min

キャリアーガス N_2 1.0ml/min

H_2 0.6 kg/cm²

Air 1.0 kg/cm²

Split比 1:50

4. データー処理機：クロマトパック C-R2A
島津製作所

5. 標準試料

定量用混合試料 $C_{11} \sim C_{20}$ AI 301 Y

ガスクロ工業

表-1 原油試料の種類と生産国

No.	原油名	生産国
1	アラビアンライト	サウジアラビア
2	アラビアンメディウム1	"
3	" 2	"
4	アラビアンヘビー1	"
5	" 2	"
6	マーバン1	アラブ首長国連合
7	" 2	"
8	ドバイ	"
9	ムバラス	"
10	ザクム	"
11	カフジ	中立地帯
12	キルクーク	イラク
13	セリアライト1	インドネシア
14	" 2	"
15	シンタ-1	"
16	" 2	"
17	ハンディル	"
18	ラブアン	マレーシア
19	大慶1	中国
20	" 2	"
21	ロレト	ペルー
22	イスマス	メキシコ
23	マヤ	"
24	混合原油	不明

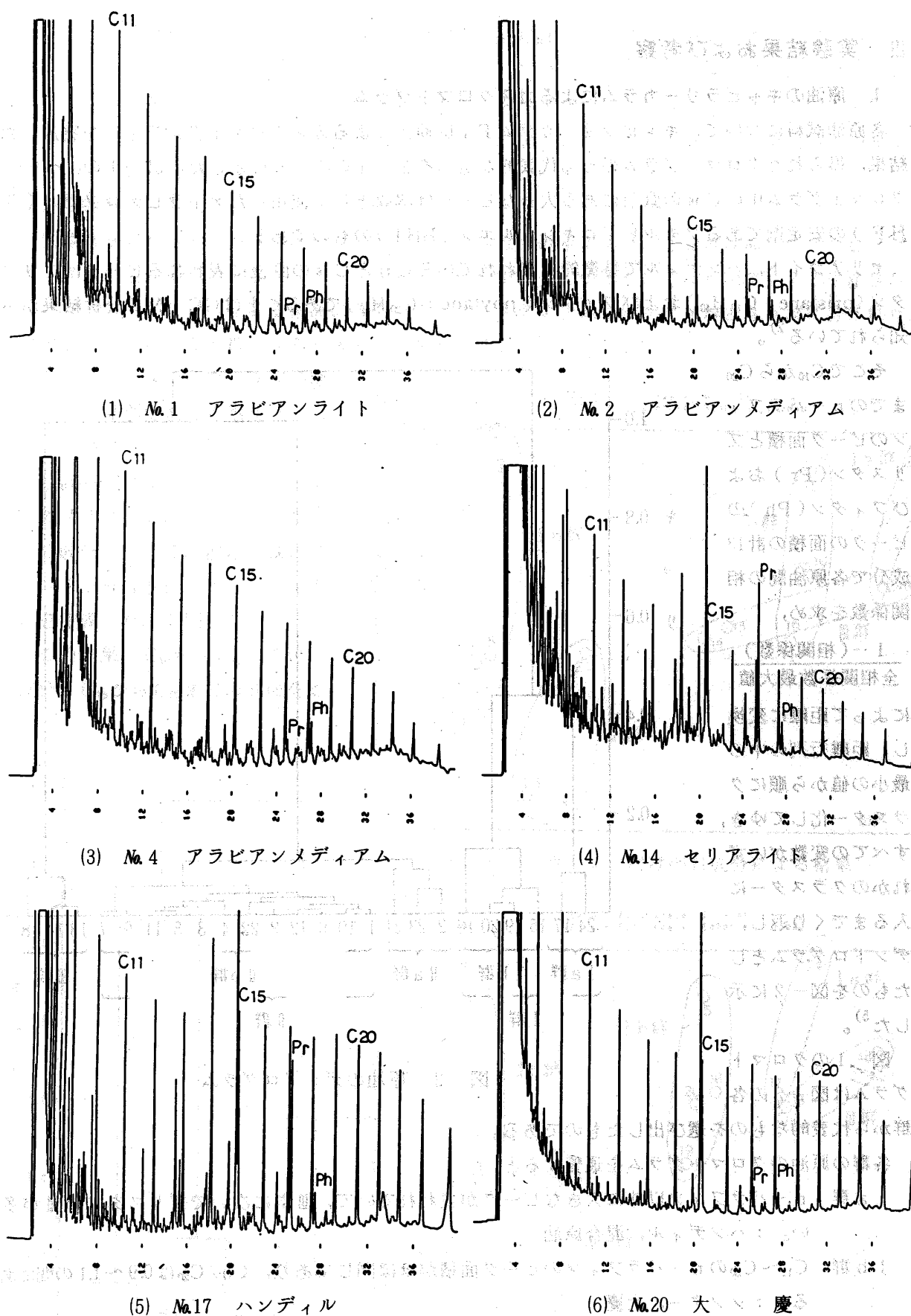


図-1 原油のキャピラリーカラムガスクロマトグラム

Ⅲ 実験結果および考察

1. 原油のキャピラリーカラムによるガスクロマトグラム

各原油試料について、キャピラリーカラム 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を図-1の(1)~(6)に示した。図-1の(4)~(6)のクロマトグラム中の C_{15} の直前にある大きなピークは溶媒として使用したテトラヒドロフラン (THF) の安定剤であるブチルヒドロキソトルエン (BHT) のものである。

セリアライト、ハンディルで特徴的に表われている C_{17} と C_{18} の直後に表われるピークはプリスタン (pristane: $C_{19}H_{40}$) およびフィタン (phytane: $C_{20}H_{42}$) であることは GC-MS 分析結果から知られている²⁾。

そこで C_{10} から C_{20} までの n -パラフィンのピーク面積とプリスタン (Pr) およびフィタン (Ph) のピークの面積の計 13 成分で各原油間の相関係数を求め、

1-(相関係数)
全相関係数最大値
によって距離に変換し、距離行列の中の最小の値から順にクラスター化してゆき、すべての変数がいずれかのクラスターに入るまでくり返し、デンドログラムとしたものを図-2に示した⁵⁾。

図-1のクロマトグラムは図-2の各群から代表的なものを選び出したものである。

各群の原油のクロマトグラムを通覧すると、

- I a 群 n -パラフィン以外に大きなピークが表われていて、Ⅲ群に次いでプリスタンの量が多い。：ハンディル、混合原油
- I b 群 C_{11} ~ C_{20} の n -パラフィンのピーク面積がほぼ同じであり、 C_n/C_{20} は 0.9~1.1 の間にある。：シンター、大慶
- Ⅱ a 群 n -パラフィン以外のピークは小さく、 C_{10} から C_{20} にかけてピーク面積は減少してゆく。 C_{10}/C_{20} は約 2 である。：アラビアンメディアム、マヤ、ロレット
- Ⅱ b 群 n -パラフィン以外のピークが小さいことと、 C_{10} から C_{20} にかけてピーク面積が減少し

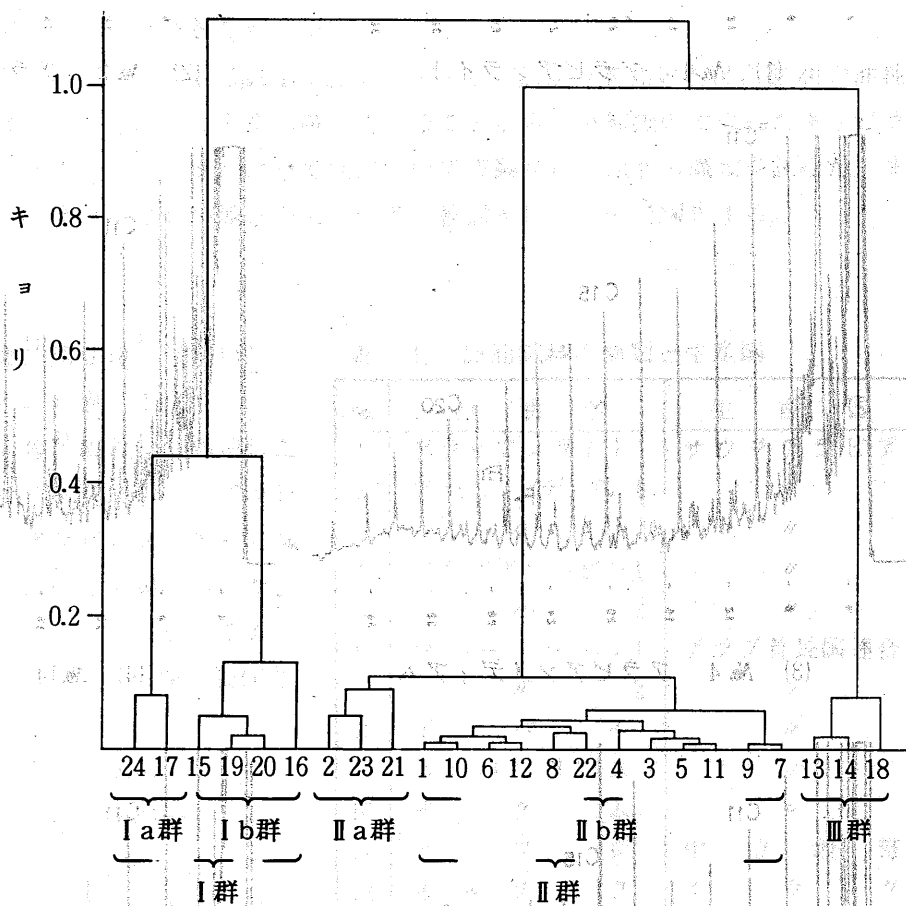


図-2 原油のデンドログラム

ていくことはⅡa群と同じであるが、 C_{10}/C_{20} は3~4とかなり大きくなっている。：アラビアンライト、アラビアンメディウム、アラビアンヘビー、マーバン、ドバイ、ムバラク、ザクム、カフジ、キルクーク、イスマス）を主成分とする。Ⅲ群は C_{13} 、 C_{15} に比べ C_{14} の面積がかなり大きい。またプリスタン₁₇の量が他の群より相当多く、 C_{17} に比べ2倍以上となっている。：セリアライト、ラブアシなどの特徴がみられる。

生産国別でみると、Ⅱb群はNo.22のイスマス以外は中近東であり、Ⅱa群はNo.2のアラビアンメディウムの他は中南米となっている。またその他の群は全て中国もしくは東南アジアで生産されたものであった。2ロットある原油のうちアラビアンメディウムだけがⅡa群とⅡb群に分かれたが、生産国からみるとⅡb群に入るべきものと思われる。

2. プリスタン、フィタンの原油識別における指標性について

C_{10} から C_{20} までのn-パラフィンにプリスタン、フィタンを加えた13成分について、前と同様にクラスター分析を行いデンドログラムを作成した。(図-3)

この結果、 C_{10} から C_{13} までの4成分、 C_{15} から C_{20} までの6成分お

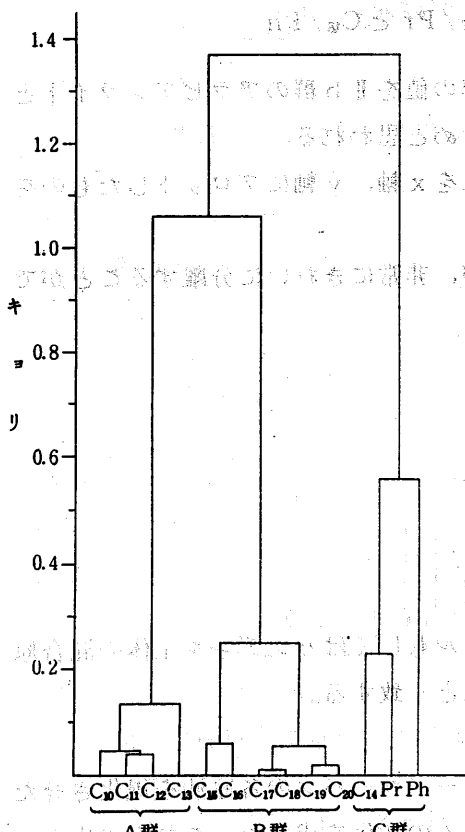
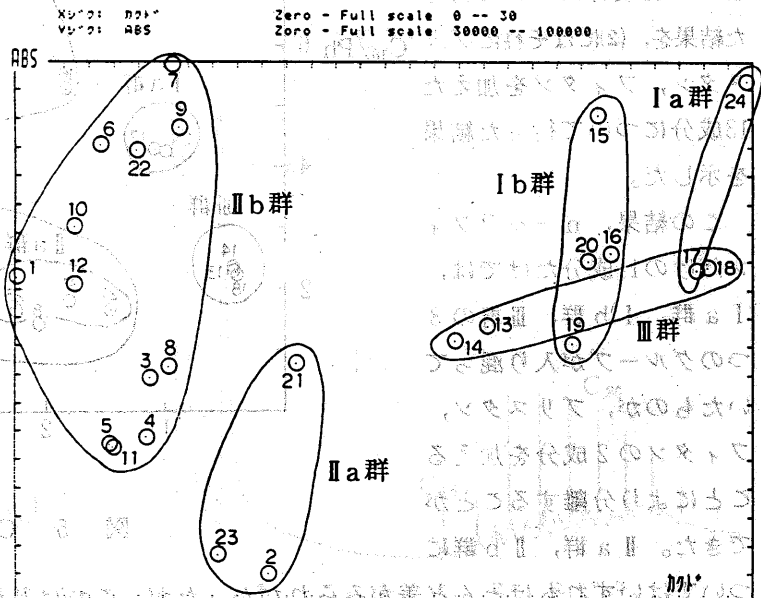
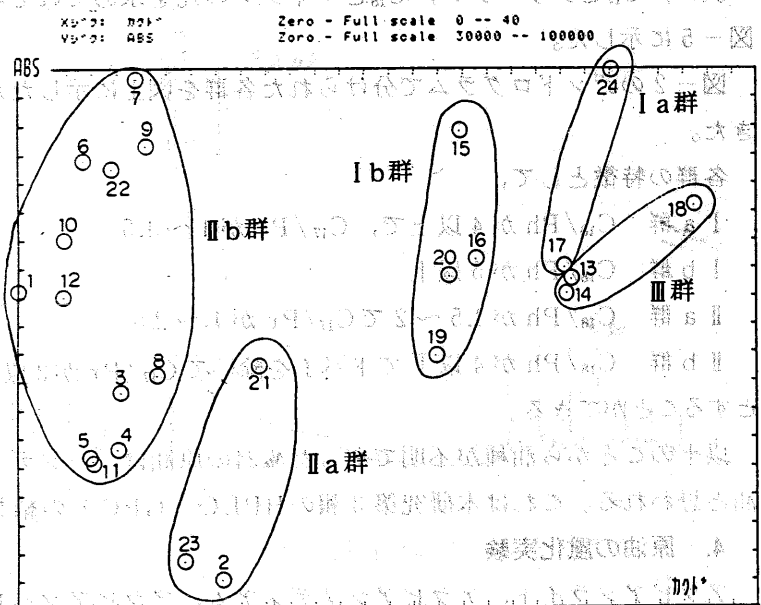


図-3 各成分のデンドログラム



(1) n-パラフィンだけの11成分による結果



(2) プリスタン、フィタンを加えた13成分での結果

図-4 原油のパターン分析結果

よびC₁₄、プリスタン、フィタンの3成分の3つの群に分けられた。

C₁₄がプリスタン等の群に入ったのは、図-1、図-2から、プリスタンの量が多いI a群、Ⅲ群の原油においてC₁₄もピーク面積が大きくなっているためと思われる。

以上のことから、プリスタン、フィタンはn-パラフィンとは明らかに独立しており、原油の識別において有効な指標となるものと思われる。

3. 原油の識別について

本研究第2報¹⁾で試みたのと同じ方法で原油のパターン分析を行った。

図-4(1)にはC₁₁からC₂₀までの11成分について行った結果を、(2)にはそれにプリスタン、フィタンを加えた13成分について行った結果を示した。

この結果、n-パラフィンだけの11成分だけでは、I a群、I b群、Ⅲ群の3つのグループが入り混っていたものが、プリスタン、フィタンの2成分を加えることにより分離することができた。Ⅱ a群、Ⅱ b群に

ついてはいずれもほとんど差がみられなかったが、これは基準の値をⅡ b群のアラビアンライトとしたため、カクドの大きいI群とⅢ群でしか差が出なかったためと思われる。

次に、C₁₇とプリスタン、C₁₈とフィタンの比を求めそれぞれをx軸、y軸にプロットしたものを図-5に示した。

図-2のデンドログラムで分けられた各群を図上に示したが、非常にきれいに分離することができた。

各群の特徴として、

I a群 C₁₈/Phが4以上で、C₁₇/Prが1～1.5

I b群 C₁₈/Phが5以上

Ⅱ a群 C₁₈/Phが1.5～2でC₁₇/Prが1～2.5

Ⅱ b群 C₁₈/Phが4以下でドバイを除いてC₁₇/Prが3以上とすることができる。

以上のことから油種が不明であったNo.24の原油は、ハンディルもしくはハンディル主体の混合原油と思われる。これは本研究第3報のHPLC-GPCでの結果と一致する。

4. 原油の風化実験

アラビアンライト、アラビアンノディウム、アラビアンヘビー、マーバンの各原油を風化させたものについて約1年間のキャピラリーカラムガスクロマトグラムの変化を求めた。これらの中から代表的なものとしてアラビアンライトの変化を図-6の(1)～(8)に示した。図中の数字は試料の注入

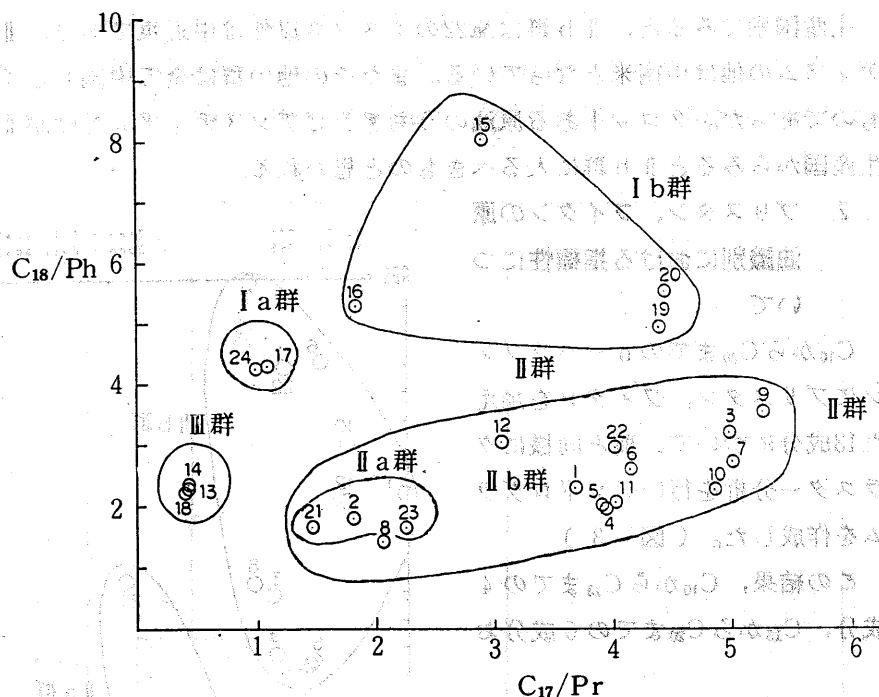


図-5 C₁₇/Pr と C₁₈/Ph

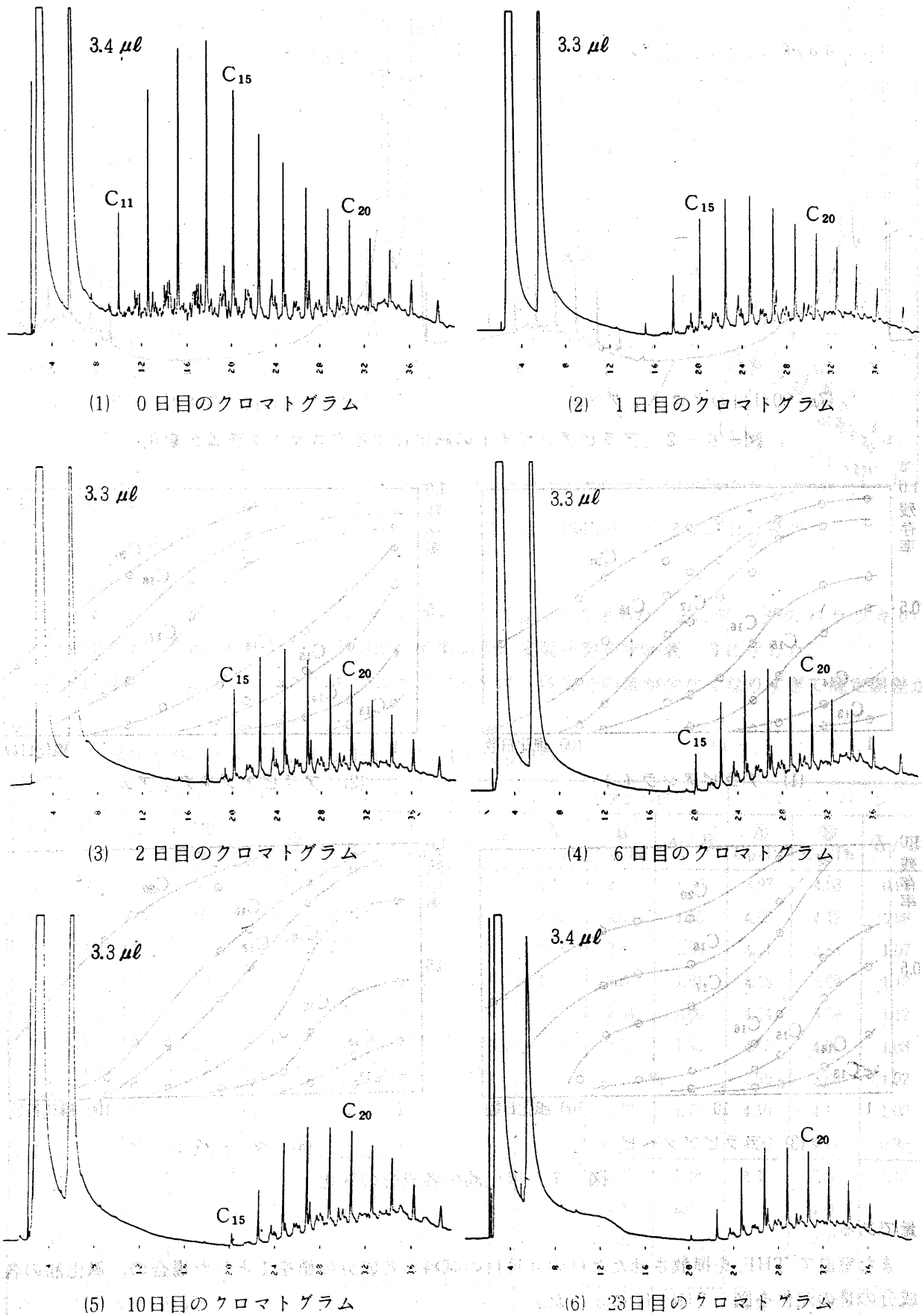
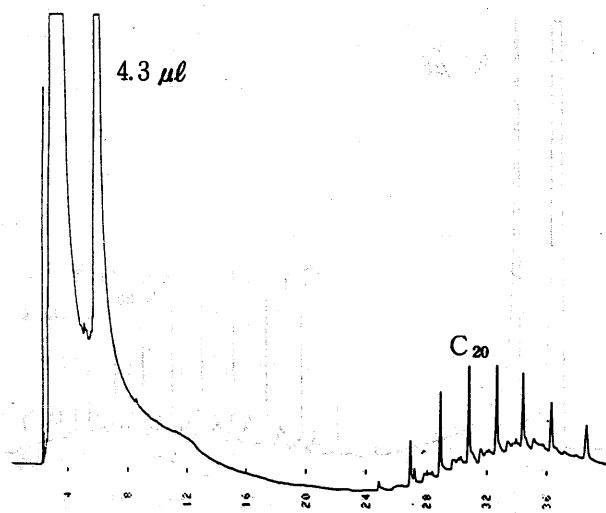
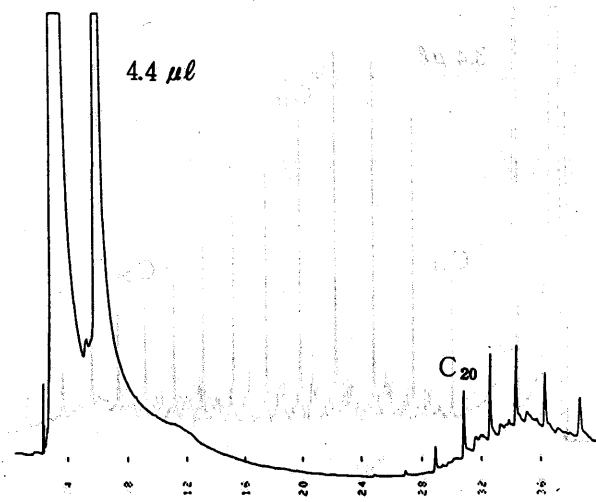


図-6-1 アラビアンライトの風化によるクロマトグラムの変化

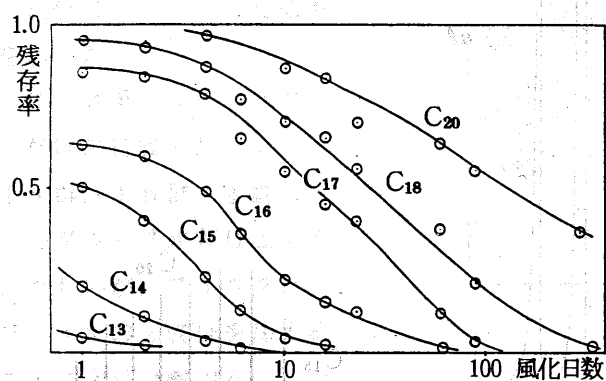


(7) 90日目のクロマトグラム

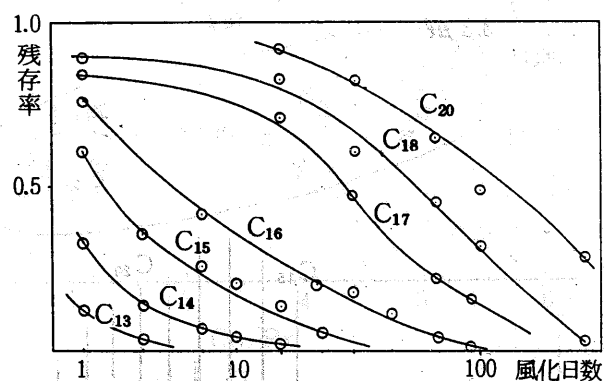


(8) 336日目のクロマトグラム

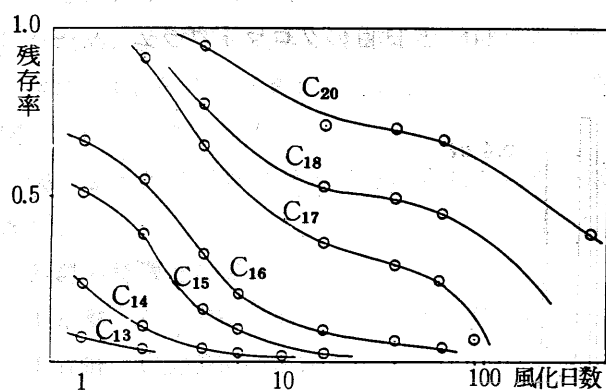
図-6-2 アラビアンライトの風化によるクロマトグラムの変化



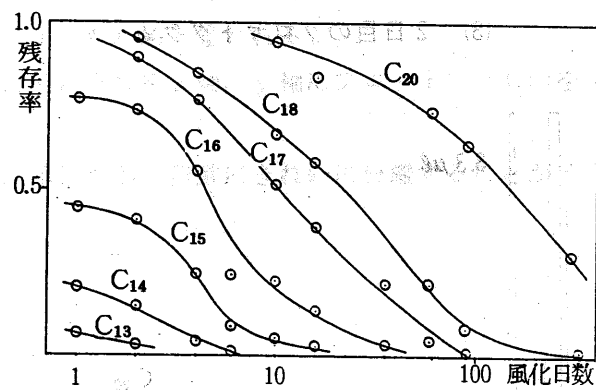
(1) アラビアンライト



(2) アラビアンメディウム



(3) アラビアンヘビー



(4) マーバン

図-7 風化油の各成分の変化

量である。

また室温で THF を揮散させただけの 0 日目の試料の各成分の値を 1 とした場合の、風化油の各成分の量の変化を図-7 (1)~(4) に示した。

C₁₂ 以下の軽質な成分、つまりガソリンに相当する成分¹⁾ は 1 日目で消失してしまっている。同じく、灯油の成分である C₁₄ 以下では 10 日目で、C₁₇ では 100 日目で消失している。しかし C₂₀ になると約 1 年後でも 30% 以上残存していた。

つぎに3.と同様にして風化油のパターン分析を行った結果を図-8に示す。

この図の一番左側のグループは風化実験を行う前の元の原油であり、まん中にあるグループは室温乾燥後の0日目の試料である。その後、日が経つにつれて右下へ、つまり前報で明らかになったようにB重油からC重油の領域へと移行していている。

これを図-4(2)と比較すると、0日目の試料ですでに原油の領域からはみ出してしまっていて、この方法では原油の識別はできない。

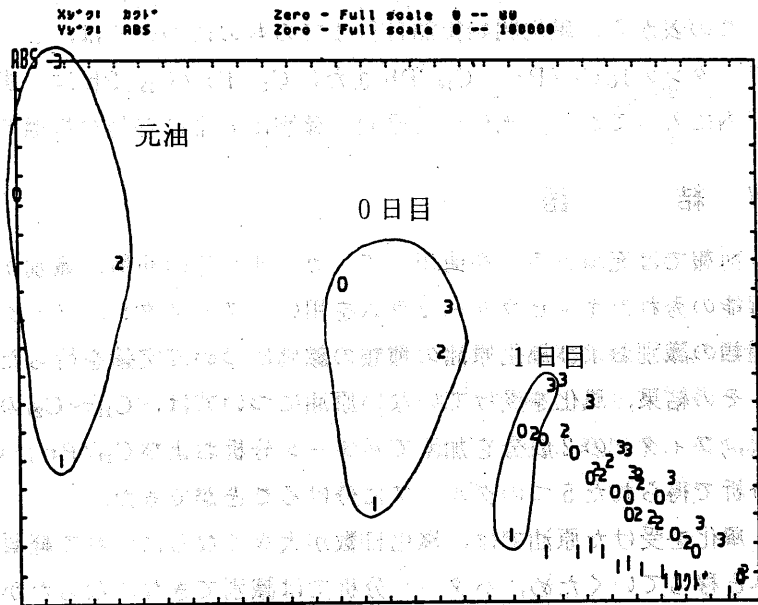


図-8 風化油のパターン分析結果

そこで、風化試料の C_{17}/Pr 、 C_{18}/Ph 、 $C_{17}/Pr/C_{18}/Ph$ を求めた。またデータのバラツキの小さい23日目までの試料について、平均値、標準偏差、変動係数を求め表-3に示した。

36日目以後のデータのバラツキが大きくなるのは、各成分の量が少なくなりすぎて測定誤差が

表-3 風化原油の C_{17}/Pr 、 C_{18}/Ph 、 $C_{17}/Pr/C_{18}/Ph$

風化日数	アラビアンライト			アラビアンメディウム			アラビアンヘビー			マールバン		
	① C_{17}/Pr	② C_{18}/Ph	③ ①/②	① C_{17}/Pr	② C_{18}/Ph	③ ①/②	① C_{17}/Pr	② C_{18}/Ph	③ ①/②	① C_{17}/Pr	② C_{18}/Ph	③ ①/②
元油	4.20	2.26	1.86	2.20	2.14	1.03	4.17	2.19	1.90	3.97	4.03	0.99
0日目	4.16	2.20	1.89	2.13	2.11	1.01	4.12	2.66	1.55	4.05	4.12	0.98
1日目	4.15	2.34	1.77	2.14	1.72	1.24	5.03	2.61	1.93	4.11	3.83	1.07
2日目	4.20	2.33	1.80	2.03	2.02	1.00	4.79	2.64	1.81	4.18	3.69	1.13
4日目	4.31	2.36	1.83	2.08	1.76	1.18	5.32	2.64	2.00	4.24	3.79	1.12
6日目	4.30	2.33	1.85	2.13	1.80	1.18	5.05	2.59	1.95	4.19	4.06	1.03
10日目	4.47	2.36	1.89	2.30	2.28	1.01	欠測			3.96	3.88	1.02
16日目	4.41	2.27	1.94	2.20	2.06	1.07	4.67	2.70	1.73	4.10	4.12	1.00
23日目	4.19	2.42	1.73	2.10	1.99	1.06	欠測			4.06	4.11	0.99
36日目	欠測			欠測			4.33	2.92	1.48	4.46	3.89	1.15
62日目	4.07	2.98	1.37	2.27	2.33	0.97	6.00	3.00	2.00	-	4.00	-
90日目	-	-	-	1.83	2.21	0.82	-	2.91	-	-	4.10	-
336日目	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平均	4.27	2.32	1.84	2.15	1.99	1.09	4.74	2.58	1.84	4.10	3.96	1.04
標準偏差	0.108	0.0617	0.0616	0.0746	0.179	0.0846	0.420	0.161	0.145	0.0911	0.154	0.0537
CV %	2.53	2.32	3.35	3.47	9.01	7.78	8.86	6.24	7.87	2.22	3.89	5.18

平均、標準偏差、CV%は23日目までのデータの値である。

大きくなると思われる。

この表から、風化開始後23日目までのものについては、 n -パラフィンの C_{17} 、 C_{18} とプリスタン、フィタンの比 C_{17}/Pr 、 C_{18}/Ph または $C_{17}/Pr/C_{18}/Ph$ はいずれの原油においても変動係数で10%以内に入っており、風化した原油の識別に非常に有効な指標であることが認められた。

IV 結 語

前報では充填カラムを使用して、ガソリン等の油種の識別がほぼ可能になったので、本報では分解能の秀れたキャピラリーカラムを用い、プリスタン、フィタンを指標に加えることにより原油の種類の識別および風化原油の種類の識別について実験を行った。

その結果、風化を受けていない原油については、 $C_{11} \sim C_{20}$ の n -パラフィンの11成分にプリスタン、フィタンの2成分を加えてパターン分析および C_{17}/Pr 、 C_{18}/Ph を求めたところ、クラスター分析で得られた5つのグループに分けることができた。

風化を受けた原油では、風化日数が大きくなるにつれて軽質分が消失し、B重油、C重油の領域へと移っていくため、パターン分析では識別できなくなったが、 n -パラフィンの C_{17} 、 C_{18} とプリスタン、フィタンの比が23日目ぐらいまではほぼ一定の値を示したことより、風化原油の識別において非常に有効な指標となることが認められた。

参 考 文 献

- 1) 白崎健一他：本報 12, 204, 1982
- 2) 福田 皓他：昭和55年度環境保全研究成果集(II), P 97-1-1, 1980
- 3) 前川 勉他：本報 12, 209, 1982
- 4) 前川 勉他：本報 13, 165, 1983
- 5) 渡 正亮他：多変量解析プログラム集, P 7-1, 1982

原油名	風化日数	C_{17}/Pr	C_{18}/Ph	$C_{17}/Pr/C_{18}/Ph$	原油名	風化日数	C_{17}/Pr	C_{18}/Ph	$C_{17}/Pr/C_{18}/Ph$
原油A	0	10.5	1.2	8.8	原油B	0	10.5	1.2	8.8
原油A	1	10.5	1.2	8.8	原油B	1	10.5	1.2	8.8
原油A	2	10.5	1.2	8.8	原油B	2	10.5	1.2	8.8
原油A	3	10.5	1.2	8.8	原油B	3	10.5	1.2	8.8
原油A	4	10.5	1.2	8.8	原油B	4	10.5	1.2	8.8
原油A	5	10.5	1.2	8.8	原油B	5	10.5	1.2	8.8
原油A	6	10.5	1.2	8.8	原油B	6	10.5	1.2	8.8
原油A	7	10.5	1.2	8.8	原油B	7	10.5	1.2	8.8
原油A	8	10.5	1.2	8.8	原油B	8	10.5	1.2	8.8
原油A	9	10.5	1.2	8.8	原油B	9	10.5	1.2	8.8
原油A	10	10.5	1.2	8.8	原油B	10	10.5	1.2	8.8
原油A	11	10.5	1.2	8.8	原油B	11	10.5	1.2	8.8
原油A	12	10.5	1.2	8.8	原油B	12	10.5	1.2	8.8
原油A	13	10.5	1.2	8.8	原油B	13	10.5	1.2	8.8
原油A	14	10.5	1.2	8.8	原油B	14	10.5	1.2	8.8
原油A	15	10.5	1.2	8.8	原油B	15	10.5	1.2	8.8
原油A	16	10.5	1.2	8.8	原油B	16	10.5	1.2	8.8
原油A	17	10.5	1.2	8.8	原油B	17	10.5	1.2	8.8
原油A	18	10.5	1.2	8.8	原油B	18	10.5	1.2	8.8
原油A	19	10.5	1.2	8.8	原油B	19	10.5	1.2	8.8
原油A	20	10.5	1.2	8.8	原油B	20	10.5	1.2	8.8
原油A	21	10.5	1.2	8.8	原油B	21	10.5	1.2	8.8
原油A	22	10.5	1.2	8.8	原油B	22	10.5	1.2	8.8
原油A	23	10.5	1.2	8.8	原油B	23	10.5	1.2	8.8
原油A	24	10.5	1.2	8.8	原油B	24	10.5	1.2	8.8
原油A	25	10.5	1.2	8.8	原油B	25	10.5	1.2	8.8
原油A	26	10.5	1.2	8.8	原油B	26	10.5	1.2	8.8
原油A	27	10.5	1.2	8.8	原油B	27	10.5	1.2	8.8
原油A	28	10.5	1.2	8.8	原油B	28	10.5	1.2	8.8
原油A	29	10.5	1.2	8.8	原油B	29	10.5	1.2	8.8
原油A	30	10.5	1.2	8.8	原油B	30	10.5	1.2	8.8
原油A	31	10.5	1.2	8.8	原油B	31	10.5	1.2	8.8
原油A	32	10.5	1.2	8.8	原油B	32	10.5	1.2	8.8
原油A	33	10.5	1.2	8.8	原油B	33	10.5	1.2	8.8
原油A	34	10.5	1.2	8.8	原油B	34	10.5	1.2	8.8
原油A	35	10.5	1.2	8.8	原油B	35	10.5	1.2	8.8
原油A	36	10.5	1.2	8.8	原油B	36	10.5	1.2	8.8
原油A	37	10.5	1.2	8.8	原油B	37	10.5	1.2	8.8
原油A	38	10.5	1.2	8.8	原油B	38	10.5	1.2	8.8
原油A	39	10.5	1.2	8.8	原油B	39	10.5	1.2	8.8
原油A	40	10.5	1.2	8.8	原油B	40	10.5	1.2	8.8
原油A	41	10.5	1.2	8.8	原油B	41	10.5	1.2	8.8
原油A	42	10.5	1.2	8.8	原油B	42	10.5	1.2	8.8
原油A	43	10.5	1.2	8.8	原油B	43	10.5	1.2	8.8
原油A	44	10.5	1.2	8.8	原油B	44	10.5	1.2	8.8
原油A	45	10.5	1.2	8.8	原油B	45	10.5	1.2	8.8
原油A	46	10.5	1.2	8.8	原油B	46	10.5	1.2	8.8
原油A	47	10.5	1.2	8.8	原油B	47	10.5	1.2	8.8
原油A	48	10.5	1.2	8.8	原油B	48	10.5	1.2	8.8
原油A	49	10.5	1.2	8.8	原油B	49	10.5	1.2	8.8
原油A	50	10.5	1.2	8.8	原油B	50	10.5	1.2	8.8
原油A	51	10.5	1.2	8.8	原油B	51	10.5	1.2	8.8
原油A	52	10.5	1.2	8.8	原油B	52	10.5	1.2	8.8
原油A	53	10.5	1.2	8.8	原油B	53	10.5	1.2	8.8
原油A	54	10.5	1.2	8.8	原油B	54	10.5	1.2	8.8
原油A	55	10.5	1.2	8.8	原油B	55	10.5	1.2	8.8
原油A	56	10.5	1.2	8.8	原油B	56	10.5	1.2	8.8
原油A	57	10.5	1.2	8.8	原油B	57	10.5	1.2	8.8
原油A	58	10.5	1.2	8.8	原油B	58	10.5	1.2	8.8
原油A	59	10.5	1.2	8.8	原油B	59	10.5	1.2	8.8
原油A	60	10.5	1.2	8.8	原油B	60	10.5	1.2	8.8
原油A	61	10.5	1.2	8.8	原油B	61	10.5	1.2	8.8
原油A	62	10.5	1.2	8.8	原油B	62	10.5	1.2	8.8
原油A	63	10.5	1.2	8.8	原油B	63	10.5	1.2	8.8
原油A	64	10.5	1.2	8.8	原油B	64	10.5	1.2	8.8
原油A	65	10.5	1.2	8.8	原油B	65	10.5	1.2	8.8
原油A	66	10.5	1.2	8.8	原油B	66	10.5	1.2	8.8
原油A	67	10.5	1.2	8.8	原油B	67	10.5	1.2	8.8
原油A	68	10.5	1.2	8.8	原油B	68	10.5	1.2	8.8
原油A	69	10.5	1.2	8.8	原油B	69	10.5	1.2	8.8
原油A	70	10.5	1.2	8.8	原油B	70	10.5	1.2	8.8
原油A	71	10.5	1.2	8.8	原油B	71	10.5	1.2	8.8
原油A	72	10.5	1.2	8.8	原油B	72	10.5	1.2	8.8
原油A	73	10.5	1.2	8.8	原油B	73	10.5	1.2	8.8
原油A	74	10.5	1.2	8.8	原油B	74	10.5	1.2	8.8
原油A	75	10.5	1.2	8.8	原油B	75	10.5	1.2	8.8
原油A	76	10.5	1.2	8.8	原油B	76	10.5	1.2	8.8
原油A	77	10.5	1.2	8.8	原油B	77	10.5	1.2	8.8
原油A	78	10.5	1.2	8.8	原油B	78	10.5	1.2	8.8
原油A	79	10.5	1.2	8.8	原油B	79	10.5	1.2	8.8
原油A	80	10.5	1.2	8.8	原油B	80	10.5	1.2	8.8
原油A	81	10.5	1.2	8.8	原油B	81	10.5	1.2	8.8
原油A	82	10.5	1.2	8.8	原油B	82	10.5	1.2	8.8
原油A	83	10.5	1.2	8.8	原油B	83	10.5	1.2	8.8
原油A	84	10.5	1.2	8.8	原油B	84	10.5	1.2	8.8
原油A	85	10.5	1.2	8.8	原油B	85	10.5	1.2	8.8
原油A	86	10.5	1.2	8.8	原油B	86	10.5	1.2	8.8
原油A	87	10.5	1.2	8.8	原油B	87	10.5	1.2	8.8
原油A	88	10.5	1.2	8.8	原油B	88	10.5	1.2	8.8
原油A	89	10.5	1.2	8.8	原油B	89	10.5	1.2	8.8
原油A	90	10.5	1.2	8.8	原油B	90	10.5	1.2	8.8
原油A	91	10.5	1.2	8.8	原油B	91	10.5	1.2	8.8
原油A	92	10.5	1.2	8.8	原油B	92	10.5	1.2	8.8
原油A	93	10.5	1.2	8.8	原油B	93	10.5	1.2	8.8
原油A	94	10.5	1.2	8.8	原油B	94	10.5	1.2	8.8
原油A	95	10.5	1.2	8.8	原油B	95	10.5	1.2	8.8
原油A	96	10.5	1.2	8.8	原油B	96	10.5	1.2	8.8
原油A	97	10.5	1.2	8.8	原油B	97	10.5	1.2	8.8
原油A	98	10.5	1.2	8.8	原油B	98	10.5	1.2	8.8
原油A	99	10.5	1.2	8.8	原油B	99	10.5	1.2	8.8
原油A	100	10.5	1.2	8.8	原油B	100	10.5	1.2	8.8