

〔資 料〕

湧水の油汚染事案における GC-FID を用いた油種の推定

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘・重 吉 祐 生・原 田 由 美 子

〔和文要旨〕

2022年に発生した湧水の油汚染事案において、GC-FID を用いた油種の判定を試みた。汚染水及び汚染土壌をヘキサン抽出後、GC-FID で分析した。汚染試料のクロマトグラムと、直鎖型飽和炭化水素の標準品、軽油及び灯油のクロマトグラムを比較したところ、灯油のピークパターンと類似していたことから、汚染試料に含まれる油は灯油の可能性が高いと推定された。本結果により、原因究明調査の効率的な実施に資することができた。

キーワード：油汚染, 灯油, 軽油, GC-FID

1 はじめに

2022年11月25日に、小松市内において湧水が油で汚染されている旨、南加賀保健福祉センター(以下、保健所)に通報があり、保健所等関係機関による現地調査の結果、湧水の水面と周辺の土壌に油膜が確認された。

この原因究明のため、保健所では周辺の事業場に対し立入検査を行うとともに、当センターでは汚染油種の特定を行うこととなった。

環境省の油汚染対策ガイドライン¹⁾によれば、全石油系炭化水素(TPH)の試験方法として水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID法)が示されており、この方法の特徴として「定性法では、標準と試料のクロマトグラムを比較することにより、鉱物油であるか否かの判定や油種の判別ができる」とされている。今回、保健所から持ち込まれた湧水及び周辺土壌試料について、原因油種を特定するためにGC-FIDを用いて分析を行ったので、その結果を報告する。

2 方 法

2・1 試料採取・保存

2022年12月22日に、保健所が採取容器に空気層を含む状態で採取した湧水及び土壌を試料とした。試料容器は100 mL ガラス瓶とし、土壌は周辺の油膜を含ん

だ水で封入した。

採取した試料は分析に供するまでの間、約5℃の冷蔵庫に保存した。

また、保健所による周辺事業場の立入検査で灯油及び軽油を使用する事業場が確認されたことから、2022年に石川県金沢市内で販売されていた灯油及び軽油を比較試料とした。

2・2 試薬等

(1) 試薬

炭素数8, 9, 15の直鎖型飽和炭化水素(以下、「n-アルカン(C8, C9, C15)」のように表現する)の標準品は和光純薬工業(株)製 特級, n-アルカン(C10-13)の標準品は同社製 一級, n-アルカン(C14)の標準品は東京化成工業(株)製 TCI-GR(東京化成特級)を用いた。ヘキサン及び無水硫酸ナトリウムは富士フィルム和光純薬(株)製 残留農薬・PCB 試験用を用いた。

(2) n-アルカン(C8-15)標準試料

C8-C15の8種のn-アルカン標準品をマイクロシリンジでそれぞれ0.1 µLとり、メスフラスコを用いてヘキサンで10 mLに定容した。

2・3 前処理

(1) 灯油及び軽油

浸漬により灯油を含ませた綿糸(直径1.4 mm)をヘキサンに浸し、灯油を抽出したものを灯油試料とした。同

A Method of Oil Type Estimation with GC-FID. by KANESO Masahiro, SHIGEYOSHI Yuki, and HARADA Yumiko(Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Oil Pollution, Kerosene, Light Oil, GC-FID

表 1 GC-FIDの分析条件

GC 条件	
GC	(株)島津製作所 GC-2010 Plus
カラム	アジレント・テクノロジー(株)DB-5 MS UI 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm
注入方式	スプリット
注入量	1 μL
スプリット比	50
キャリアガス	He
制御モード	圧力, 101.3 kPa
気化室温度	250 °C
オープン温度	40 °C - 10 °C/min - 300 °C (34 min)
FID条件	
検出器温度	300 °C
メイクアップガス	He, 30 mL/min
水素ガス	40 mL/min
空気	400 mL/min

様の操作を軽油についても行い、軽油試料とした。

(2) 汚染水

採取した湧水およそ 50 mL を 100 mL 分液ロートにとり、ヘキサン 5 mL で振とう抽出し、得られたヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水したものを汚染水検液とした。

(3) 汚染土壌

傾斜法によりうわ水を除去し、採取した土壌 9.8 g (湿試料) を 50 mL ねじふた付試験管にとった。無水硫酸ナトリウムを擦り混ぜながら凝集しなくなるまで (48.0 g) 加えたのち、ヘキサン 20 mL で振とう抽出し、得られたヘキサン層を汚染土壌検液とした。

2・3 GC-FID 分析

各試料を GC-FID を用いて分析した。分析条件を表 1 に示す。

3 結果と考察

3・1 標準試料・灯油・軽油

標準試料のクロマトグラムを図 1 に示す。ほぼ等間隔にほぼ同強度のピークが現れた。n-アルカンでは炭素数が少なくなるほどクロマトグラム上で早い時間に検出されると考えられることから、保持時間 (RT) が早いものから順に n-アルカン (C8) から n-アルカン (C15) のピークであると同定できる。

また、n-アルカン (C16以降) については、東郷ら²⁾が GC-MS を用いて実施した油種識別の方法によれば、カラム、昇温条件は異なるものの、「灯油は炭素数 C7 ~ 15、軽油と A 重油は C7 ~ 26 の直鎖型脂肪族炭化水素の特徴的なピークがほぼ等間隔で検出された」とされて

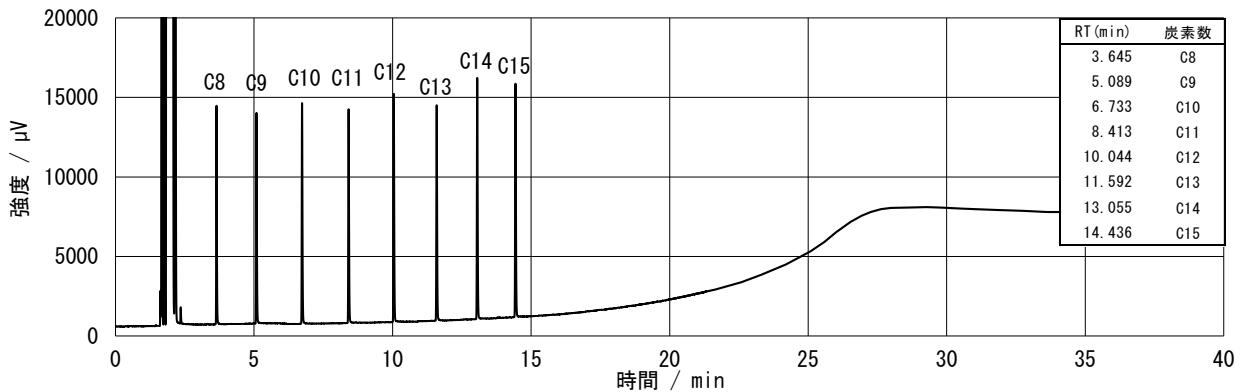


図 1 標準試料のクロマトグラム

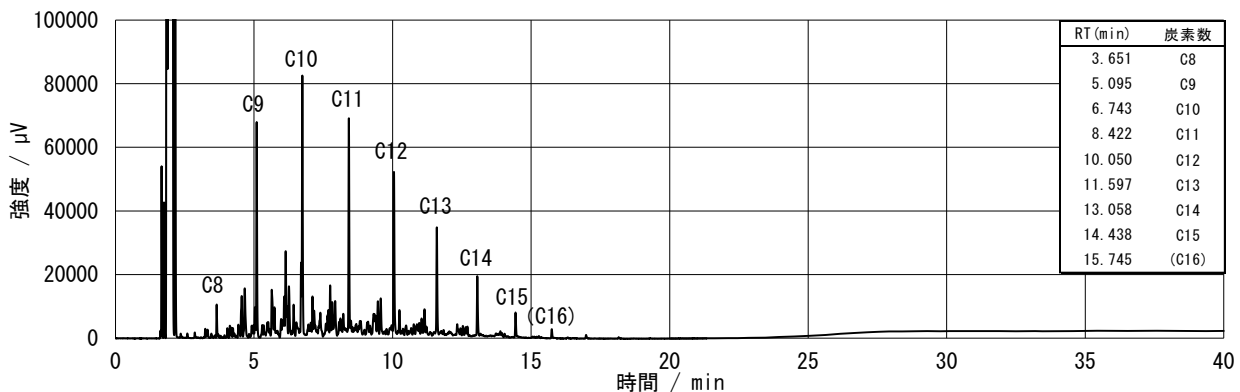


図 2 灯油試料のクロマトグラム

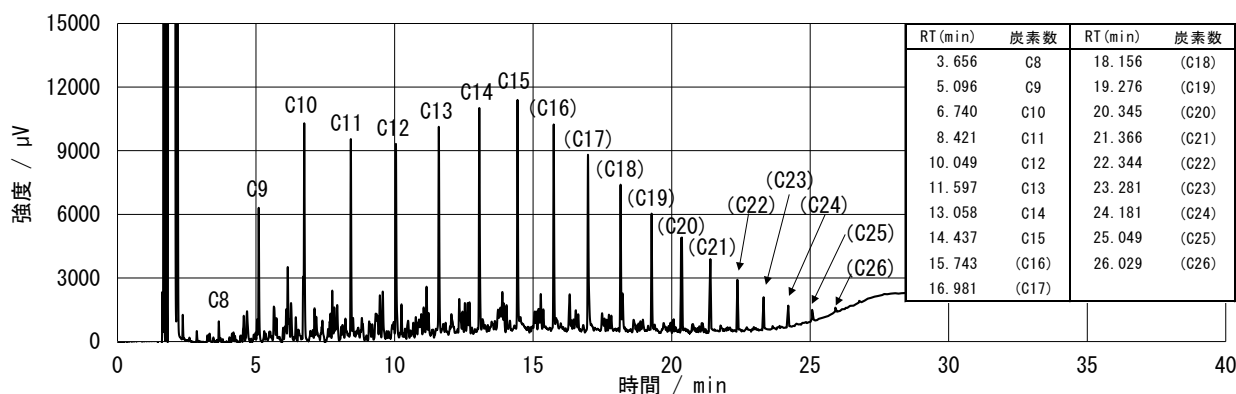


図 3 軽油試料のクロマトグラム

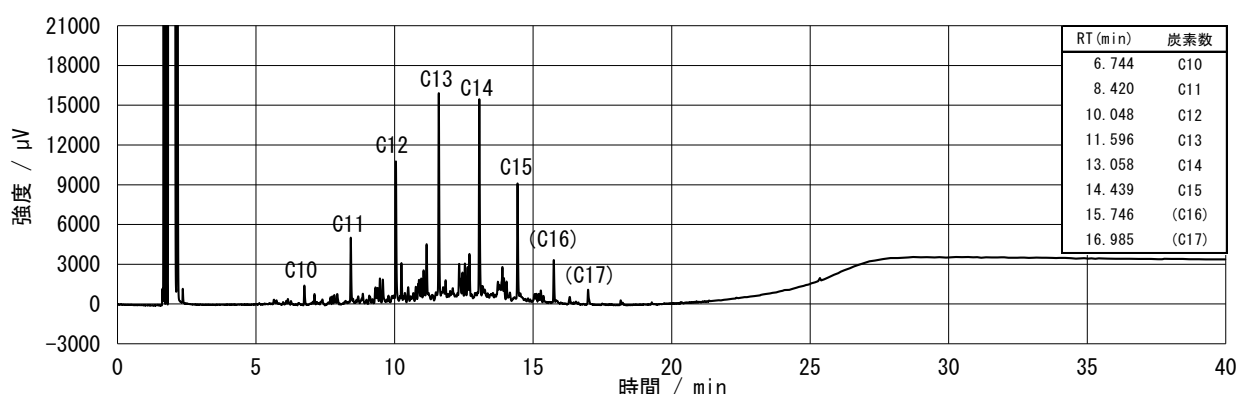


図 4 汚染水質試料のクロマトグラム

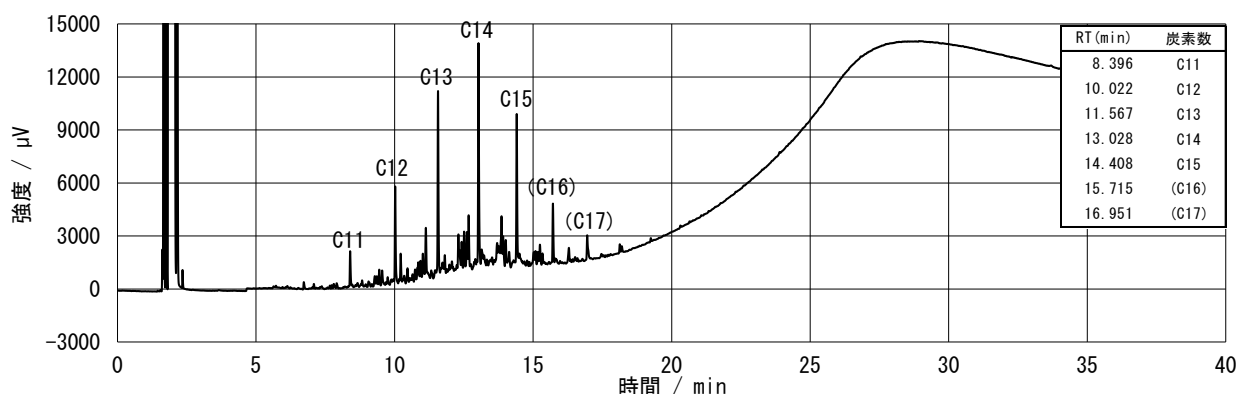


図 5 汚染土壌試料のクロマトグラム

いる。本件では標準品として所有していたn-アルカン(C8-15)までしかRTに基づく同定はできなかったものの、n-アルカン(C8-15)の結果と東郷らの結果を踏まえると、C15以降においてもn-アルカンのピークはほぼ等間隔に検出されるものと考えられる。

以上を踏まえて、n-アルカン(C15)以降に等間隔に検出されたピークについてはn-アルカン(C-16以降)と推定し、括弧書きで図に記載した。

灯油試料のクロマトグラムを図2に示す。n-アルカン(C8-16)とみられるピークがあり、東郷らの結果とよい

一致を示した。ピーク強度はn-アルカン(C10)が最も高く、炭素数の増加に伴い強度が減少した。

次に、軽油試料のクロマトグラムを図3に示す。n-アルカン(C8-26)とみられるピークがあり、これについても東郷らの結果と良い一致を示した。ピーク強度はn-アルカン(C10-16)までほぼ同程度であり、n-アルカン(C17)以降は炭素数が増えるにつれて減少した。

3・2 汚染水・汚染土壌

汚染水試料及び汚染土壌試料のクロマトグラムをそれぞれ図4及び5に示す。

汚染水試料ではn-アルカン(C10-C17)、汚染土壌試料ではn-アルカン(C11-17)とみられるn-アルカンのピークが確認された。その他のピークパターンについても、汚染水試料と汚染土壌試料でよい一致が見られたことから、両者に含まれる油は同一のものであると推定された。またその種類については、軽油試料では見られたn-アルカン(C-18以降)が確認されず、灯油試料に近いn-アルカン(C17まで)のピークが確認されたことから、灯油の可能性が高いと推定された。灯油試料ではみられたn-アルカン(C8-10)が汚染水試料又は汚染土壌試料では確認されなかったが、油汚染対策ガイドライン¹⁾によれば「実際の油含有土壌の場合、…低沸点の成分(炭素数の小さい成分)が揮発や分解によって消失していることも多い」とされており、本件においては事案確認から試料採取までの間に相当の時間が経過していたことから、揮散した可能性が高いと考えられた。また、今回試料は試料瓶中に空気層を含む状態で採取されたが、試料瓶中で気層側に低沸点成分が散逸することを防ぐためにも、今後同様の事例が生じた際には、満水状態で採取することが望ましいと考えられた。

保健所では分析結果を受け、小松市消防本部と合同で周辺の灯油を使用する事業場への立ち入り検査を実施し

た。油種の推定により効率的な調査の実施に資することができた。

4 まとめ

2022年に発生した湧水の油汚染事案において、GC-FIDを用いた油種の判定を試みた。汚染水及び汚染土壌をヘキサン抽出後、GC-FIDで分析した。汚染水試料及び汚染土壌試料のクロマトグラムと、直鎖型飽和炭化水素の標準品、軽油試料及び灯油試料のクロマトグラムを比較したところ、灯油のピークパターンと類似していたことから汚染試料に含まれる油は灯油の可能性が高いと推定された。本結果により、原因究明調査の効率的な実施に資することができた。

文 献

- 1) 中央環境審議会土壌農薬部会土壌汚染技術基準等専門委員会：油汚染対策ガイドライン-鉱油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応への考え方-(2006)
- 2) 東郷孝俊，水落敏朗：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(2009)