

【調査研究】

## 環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究

- 不正軽油関連廃棄物中の鉱物油成分及びクマリンの分析 -

藤原博一，林 隆義，吉岡敏行\*，浦山豊弘，杉山広和，  
北村雅美\*\*，斎藤直己\*\*，劔持堅志（水質第二科）

\*岡山県生活環境部環境管理課

\*\*水質第一科

### 要 旨

不正軽油に関連した廃棄物に灯油及び重油成分が混入しているか否かを確認するため、鉱物油成分の識別とクマリンの検出を試みた。廃棄物をアセトン抽出した後、ヘキサン転溶後、5%含水シリカゲルクロマトグラフィーによる分画を行い、5%アセトン/ヘキサンの分画にクマリンを検出した。また、廃棄物に含まれる鉱物油の主成分を検討する目的で、油種分析を行い、重油に含まれるトリメチルフェナンスレン類及びベンゾ[a]ピレンが鉱物油の由来を特定するのに有効なことを見いだした。

[ キーワード：クマリン，不正軽油，廃棄物，油種分析，GC/MS ]

## 1 はじめに

ここ数年 A 重油と灯油を混和し、重油及び灯油に識別剤として添加してあるクマリンを濃硫酸により除去した不正軽油が製造され、その製造過程でできる硫酸廃棄物（硫酸ピッチ）の不法投棄が全国で急増している<sup>1)</sup>。岡山県内においても不正軽油に関連すると考えられる廃棄物が不法投棄された事例があったことから、廃棄物に含まれる鉱物油の由来とクマリンの検出を試み、5%含水シリカゲルクロマトグラフィーによる分画を行うことにより、クマリンを妨害なく検出するとともに、重油に含まれるトリメチルフェナンスレン類及びベンゾ[a]ピレンが鉱物油の由来を特定するのに有効なことを見いだしたので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試薬

クマリン標準品：東京化成製特級

5%含水シリカゲル：和光純薬製シリカゲルを130 で15時間活性化後、5%相当の水を添加した。

シリカゲルカートリッジカラム：Supelclean LC-Si 6 ml Glass Tube，1 g（SUPELCO 社製）

その他試薬は、残留農薬分析用または特級試薬を用いた。

### 2.2 測定法

#### (1) GC/MS の測定条件

使用機器：日本電子 Automass Sun

使用カラム：5% Phenyl Methylpolysiloxane（J&W 社，DB-5 MS）

膜厚：0.25µm 長さ，内径：30m×0.25mm

カラム昇温条件：50（2分）- 7 /分 - 310（20分）

注入法：スプリットレス法

注入口温度：270

注入量：1µl

流速：1.0ml/min（ヘリウム：定流量）

ページ開始時間：1.5分

インタフェース部：ダイレクトカップリング（260）

イオン化条件：イオン化電圧70eV（EI）

イオン化電流300µA

イオン源温度230

測定法：Scan 法（M/Z 33~520/0.4sec）

#### (2) 分析方法

試料20gを100mlの遠心分離管に採取し、アセトン50mlを加え、振とう後、超音波抽出を行った。遠心

分離によりアセトン抽出液を採取後、残渣をアセトン50mlを用いて再度、振とう・超音波抽出・遠心分離操作を繰り返し、得られた抽出液は先の抽出液と合わせて、5%食塩水500mlに希釈し、ジクロロメタン100及び50mlで抽出した。抽出液にヘキサン30mlを添加後、脱水・減圧濃縮を行った。濃縮液にヘキサンを添加後、再減圧濃縮を行い、アセトンを留去した後、5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィー（5g, 10mmφ）による分画（1st:ヘキサン30ml, 2nd:1%アセトン/ヘキサン100ml, 3rd:5%アセトン/ヘキサン50ml, 4th:20%アセトン/ヘキサン50ml, 5th:5%エタノール/ベンゼン50ml）し、各分画を1mlまで濃縮してGC/MS測定を行った。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 廃棄物に含まれる鉱物油の油種分析

分析対象の廃棄物は、黒色の粒子状を呈しており、不正軽油製造時に添加される活性白土及び活性炭に関連する廃棄物と推定された。廃棄物が約35%の油分を含有することから、5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画を行い、その結果を図1に示した。廃棄物からは、第1分画に多量の直鎖炭化水素が検出され、第2分画には多環芳香族炭化水素類が、更に、第3分画以後には更に極性の強い成分が検出された。

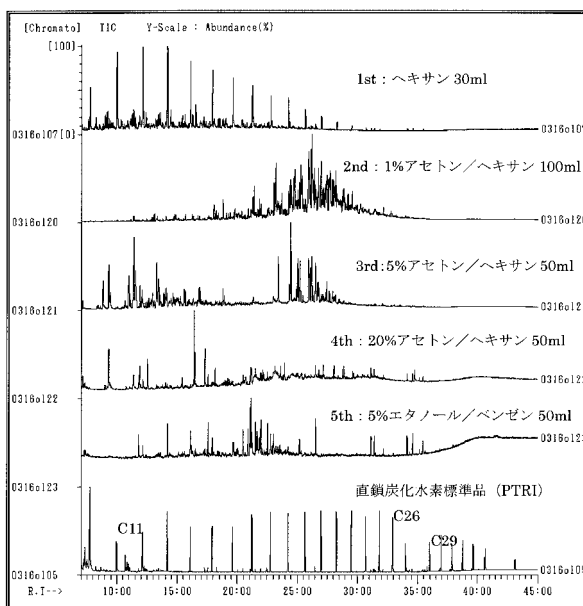


図1 廃棄物に含まれる鉱物油成分の5%含水シリカゲルカラムクロマト（5g, 10mmφ）による分画結果

第1分画に溶出する鉱物油成分の油種を特定する目的で、市販の石油製品とのマスクロマトグラムの比較検討を行った（図2）。廃棄物に含まれる鉱物油は、C10~25までの成分を含み、軽油に極めて類似していたが、軽油に比較して低沸点成分の含量が多い傾向を示した。しかし、マスクロマトグラムの示すパターンからだけでは、廃棄物が不正軽油の原料である灯油及び重油を含むことを証明することはできなかった。

#### 3.2 石油製品に含まれる多環芳香族炭化水素類を指標とした油種判別

重油等の重質油は、不純物として多環芳香族炭化水素類を含む<sup>2)</sup>ことから、A重油と廃棄物について第2分画に溶出する多環芳香族炭化水素類を指標化合物として比較検討を行った。トリメチルフェナンスレン類の比較結果を図3に示したが、軽油には少量しか含まれないトリメチルフェナンスレン類は廃棄物とA重油から明瞭に検出された。また、更に高沸点成分であるベンゾ[a]ピレンについても比較検討を行ったが、灯油及び軽油には全く含まれないベンゾ[a]ピレンが廃棄物及びA重油から検出された（図4）。このように、A重油に含まれる高沸点の多環芳香族炭化水素類が廃棄物から検出されることから、廃棄物にはA重油等の重質油が混入している可能性が示された。

なお、低沸点芳香族化合物であるトリメチルベンゼ

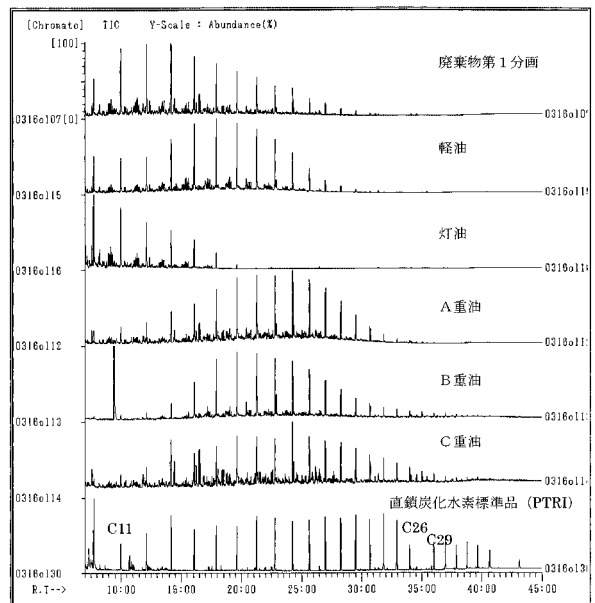


図2 廃棄物に含まれる鉱物油成分（第1分画：5%含水シリカゲルカラムクロマト）と関連する石油製品のマスクロマトグラム

ン類についても比較検討を行ったが、この成分は、ガソリンから重油までの多くの石油成分に含まれていたことから、油種分析の指標化合物としては使用できなかった。

### 3.3 GC/MS法を用いたクマリンの検出

クマリンは、不正軽油の製造を防止する目的で、識別剤として重油及び灯油に1ppm程度添加されている。このため、軽油中からクマリンが検出された場合には、その軽油が不正軽油である証拠となる。クマリ

ンの分析法としては、蛍光光度法を用いた方法<sup>1)</sup>、クマリンを塩基性下で開環し、酸性下で再合成する方法<sup>3)</sup>等が報告されているが、蛍光光度法は感度が低いこと、再合成する方法は操作が煩雑で、迅速分析には適さない欠点がある。

このため、通常のカラムクロマトグラフィーを用いて妨害物質を除去した後、GC/MSで直接分析する方法を検討した。その結果、5%含水カラムクロマトグラフィーにおいて、クマリンは第3分画(5%アセト

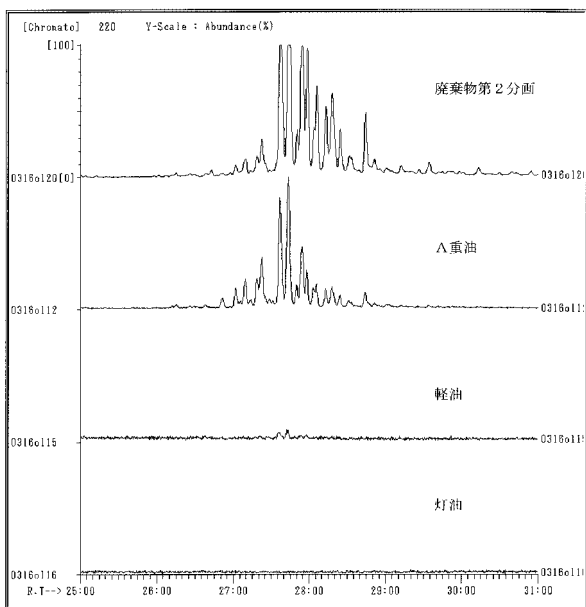


図3 トリメチルフェナンスレン類を指標とした油種判別 (M/Z 220)

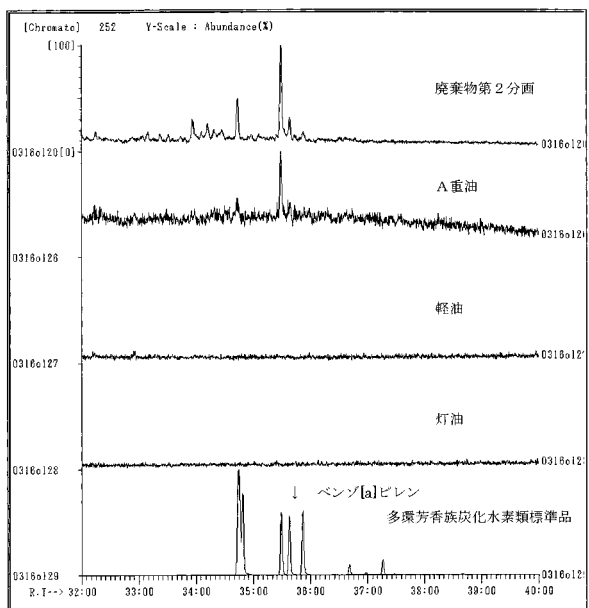


図4 ベンゾ[a]ピレンを指標とした油種判別 (M/Z 220)

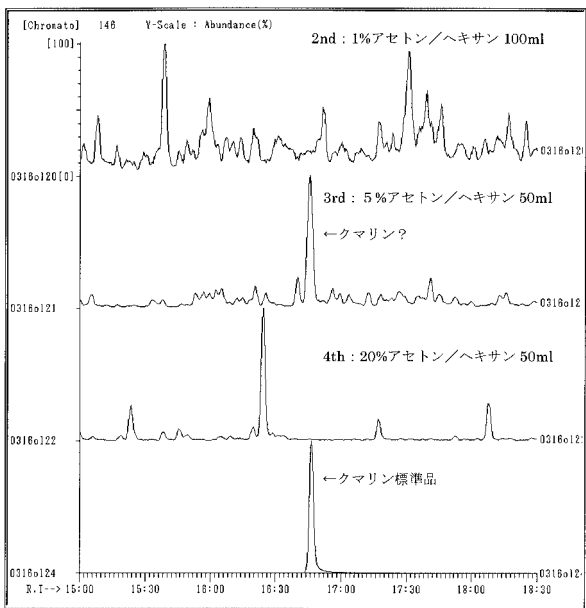


図5 廃棄物に含まれるクマリンの5%含水シリカゲルカラムクロマト(5g, 10mmφ)による分画結果

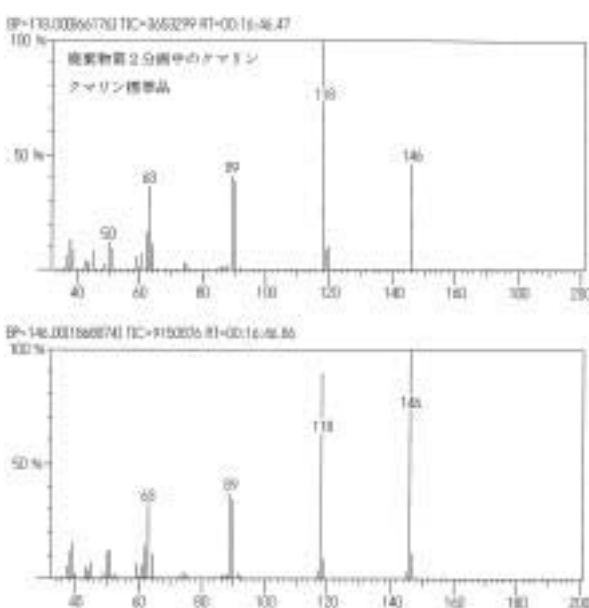


図6 廃棄物試料第2分画から検出したクマリンのマススペクトル

ン/ヘキサン50ml)に溶出した(図5)。また、そのスペクトルは、標準品と良い一致を示し(図6)、妨害なく定量することができた。

なお、シリカゲルカートリッジカラム(1g)においては、クマリンは10%アセトン/ヘキサン5mlで溶出することから、汚濁物質の少ない水試料等では、3%アセトン/ヘキサン5mlで洗浄した後に、クマリンを溶出することで、妨害なく定量することができた。

#### 4 まとめ

不正軽油に関連すると考えられる廃棄物について、鉍物油成分の由来とクマリンの検出を試み、次に示す結果を得た。

- 1) 5%含水シリカゲルクロマトグラフィーによる分画を行うことにより、廃棄物に含まれる成分を効率的に分画することができた。
- 2) 第2分画に溶出する多環芳香族化合物について、重油成分の指標となる物質を探索し、トリメチル

フェナンスレン類及びベンゾ[a]ピレンが重油の混入を特定するのに有効なことを見いだした。

- 3) クマリンは、5%含水カラムクロマトグラフィーの第3分画(5%アセトン/ヘキサン50ml)に溶出し、クマリンを廃棄物中から妨害なく検出することができた。

#### 文 献

- 1) 天野冴子, 備藤敏次, 星純也, 佐々木裕子, 佐野藤治, 大場勝治: 不正軽油並びに硫酸ピッチの分析結果, 第30回環境保全・公害防止研究発表会要旨集, 29 - 30, 2003
- 2) 剣持堅志, 荻野泰夫, 松永和義, 森忠繁, 緒方正名: 油汚染時における化学成分のスクリーニング分析, 環境化学, 561 - 576, 1997
- 3) 近藤秀治: 鉍物油が共存する環境水中の油種の識別法及び微量軽油識別剤(クマリン)の分析法について, 北海道環境科学研究センター所報, 28, 42 - 48, 2001