

水面上を漂う微量油分の分析方法の検証

黒田 裕司*, 水田 亮**, 鳥谷 淳*

概要

河川、海及び消火水等の水面上に流出した微量油分の分析方法についてはこれまで検証がなされていなかった。そこで本検証では、水面上に漂う微量の油分について、最適な分析手法等を検証した。

その結果、スターパー抽出法を用いた水面上の油分の分析は、一般的な吸着材を用いた分析では特定が困難な油分の膜厚が $0.05\mu\text{m}$ までの分析が可能であり、また、試料量が 5g 程度の少量でも分析することが可能となった。

1 はじめに

河川等への油流出事故は全国で発生しており、その事故処理及び安全管理の面で迅速な油の種別の特定が望まれている。水面上に流出した油は、水よりも比重が小さいため水面上に浮き上がり、膜を形成する。流出量が比較的多い場合は膜厚が厚くなり外観では油の色が確認され、容器による採取も可能である。しかし、膜厚が非常に薄く光の反射による光沢がかりうじて確認できる程度の微量である場合は、容器や一般的な油吸着材では採取するのが非常に困難である。また、採取した試料をガスクロマトグラフ装置等の分析装置で測定しても信号はほとんど検出されず、油の種別を特定することは難しい。

これまでに、漏洩した危険物の成分特定や、土中に含有している油分の分析手法及び焼損残渣物上を漂う空気中含有物の分析手法等については検証を実施している。しかし、河川、海及び消火水等の水面上に流出した微量油分の分析方法についてはこれまで検証がなされていなかった。そこで本検証では、水面上に漂う微量の油分について、最適な分析手法等を検証した。

2 検証内容

(1) 過去の流出事故事例

東京消防庁管内で発生した危険物施設等の流出事故について、各種文献等を活用し、流出事故の傾向や特徴を検証した。

(2) 吸着材を用いた溶媒抽出法による微量油分の分析 ア 吸着材について

本検証で用いた油吸着材は3種類で、それぞれ吸着材A（米国ニューピグコーポレーション製ピグスタットマット）、吸着材B（住友3M製オイルソーベント）、吸着材C（吉野計器製作所製ガラスクロス）である。また、

油吸着材との比較として、ろ紙（GEヘルスケア・ジャパン製ワットマン液相分離ろ紙1PS）を使用した。各種吸着材の特長を表1に、外観を図1に示す。各種吸着材の特長は、材質がポリプロピレン、ポリエステルやガラス繊維でそれぞれ親油性及び疎水性に優れ、水分をほとんど吸収せずに油だけを吸収するものである。

表1 各種吸着材の特長

	吸着材A	吸着材B	吸着材C
材質	ポリプロピレン	ポリプロピレン(75%) ポリエステル(24%)	ガラス繊維
特長	・水をはじき油のみを吸収 ・水に浮く	・水をほとんど吸収せず油のみを吸収 ・オイル・有機溶剤等だけを吸収 ・帯電防止処理加工 ・水に浮く	・水をほとんど吸収せず毛細管現象により油を吸収 ・約350℃で加熱処理 ・水中に沈めると浮かない



図1 各種吸着材の外観

イ 実験方法

油膜の設定は、内径 9.3cm のシャーレに蒸留水を入れ、そこへ試料として A 重油又は灯油を滴下することで油膜を作成した。油分の膜厚は、滴下量と蒸留水表面積から決定した。油分の膜厚は一般的な膜厚とされている $2\mu\text{m}$ 、薄膜とされている $0.2\mu\text{m}$ 及び $0.05\mu\text{m}$ とした。

油膜が形成された水面上に各吸着材を置き、吸着材により吸着させた。吸着材の大きさは $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ とした。30 秒経過後吸着材を取り出し、吸着材に含まれる成分をジエチルエーテルで抽出し、脱水・ろ過して抽出液とした。この抽出液を表 2 に示す測定条件でガスクロマトグラフ質量分析計 (Agilent Technologies 製 Agilent 7890A GC System 及び Agilent 5975C inert XL MSD、以下「GC-MS」という) を用いて分析測定した。

表 2 GC-MS 測定条件

カラム	HP-1 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \phi$)
オープン温度範囲	$40^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$
昇温速度	$5^\circ\text{C}/\text{分}$
注入口温度	300°C
検出器	MS (四重極型質量分析器)
四重極温度	150°C
イオン源温度	230°C
キャリアーガス	ヘリウム
スプリット比	20 : 1
注入量	$2\mu\text{l}$

ウ 微量油分の採取方法の検討

微量油分の採取方法として、容器で油膜をすくい取る方法と吸着材を油膜に接触させて吸着させる方法の二通りについて検討した。

(3) スターバー抽出法による微量油分の分析

ア スターバー抽出法について¹⁾

スターバー抽出 (以下「SBSE」という) は、1999 年にオランダの Eindhoven 技術科学大学で E. Baltussen らにより開発された技術である。固定相として 100%ポリジメチルシロキサン (以下「PDMS」という) をコーティングした撹拌子 (図 2) を試料溶液中で撹拌装置により撹拌させて目的成分を抽出及び濃縮する方法である。液-液分配の原理を応用し、目的成分が分配係数に従って試料溶液から PDMS に移動することにより、溶媒を使用せず迅速に抽出ができる。撹拌子を撹拌するだけという非常に簡便な方法で抽出が行え、PDMS 液相量を固相マイクロ抽出法の約 50 倍も確保できるので回収率が大変高い特徴を持つ。

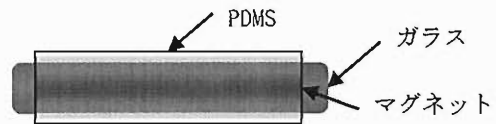


図 2 撹拌子の模式図

イ 分析装置の概要

使用した分析装置は、加熱脱着装置 (GERSTEL 製 TDS3/CIS4) 付きガスクロマトグラフ質量分析計 (以下「TD-GC-MS」という) であり、外観を図 3 に示す。また、SBSE には GERSTEL 製の TWISTER (以下「PDMS-SB」という) を使用した。PDMS-SB は、固定相に PDMS を用いており、全長が 10mm で PDMS の膜厚が $500\mu\text{m}$ である。



図 3 TD-GC-MS の外観

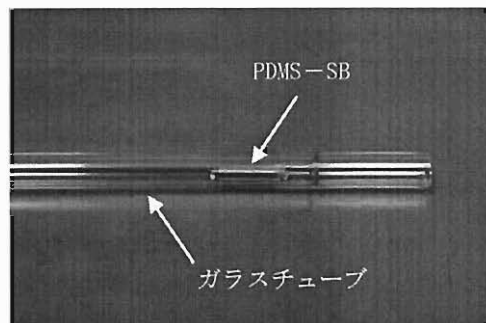


図 4 PDMS-SB の設定状況

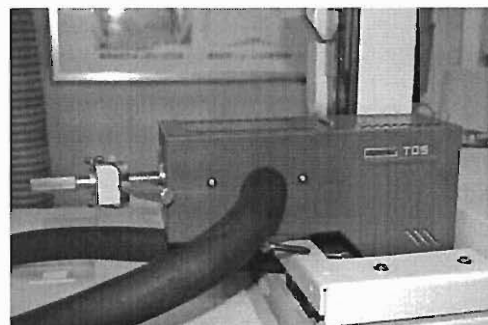


図 5 加熱脱着装置の外観

分析装置による測定手順は、まず抽出後の PDMS-SB を入れたガラスチューブ (図 4) を加熱脱着装置 (図 5) の加熱脱着部 (TDS : Thermal Desorption System) に挿

入し、40℃から 300℃まで急速に加熱させることにより抽出成分を全て気化（脱着）させる。次に、気化した高温の気体成分を加熱脱着装置のクライオフォーカス部（CIS：Cooled Injection System）へ導入し、ここで一気に-150℃に冷却して凝縮する。その後、クライオフォーカス部を 300℃まで急速に加熱して凝縮した抽出成分を気化させ、カラムへ移動させてGC-MSによる測定を開始する。TD-GC-MSの測定条件については、表3に示す。

表3 TD-GC-MS 測定条件

GC	
カラム	HP-5ms (30m×0.25mm φ)
オープン温度範囲	40℃~300℃
昇温速度	5℃/分
キャリアーガス	ヘリウム
MS	
検出器	MS (四重極型質量分析器)
四重極温度	150℃
イオン源温度	230℃
加熱脱着部 (TDS)	
サンプルモード	Standard
脱着モード	スプリットレス
温度範囲	40℃~300℃
昇温速度	60℃/分
最終温度継続時間	3分
トランスファーライン温度	320℃
クライオフォーカス部 (CIS)	
温度範囲	-150℃~300℃
昇温速度	12℃/分
最終温度継続時間	3分

PDMS-SBは再利用が可能で、抽出及び測定後に300℃（ヘリウム気流下）で約1時間加熱を行い焼き出しによるコンディショニングを実施した。

ウ 実験方法

試料溶液を30mlバイアル瓶内に入れて、PDMS-SBで室温において攪拌して抽出した。その後、PDMS-SBを容器から取り出して蒸留水で洗浄し、無塵紙で水分を吸収してからTD-GC-MSにより分析測定を実施した。PDMS-SBは、分析測定の直前まで2mlバイアル瓶に保管した。

なお、試料溶液については前2(2)イと同様にA重油又は灯油を蒸留水表面に一定量滴下し作成した。油膜の厚さは、滴下量と蒸留水表面積から決定し、油膜の厚さは2μm、0.2μm及び0.05μmとした。また、試料として用いる石油類は非水溶性であり、比重は表4に示すとおり水よりも軽いため、水溶液中では水面上に浮遊する。

そこで、PDMS-SBによる抽出条件は、試料溶液の量、攪拌装置の回転速度及び回転時間について検討した。

表4 各種油の性状

	灯油	A重油
比重	0.8~0.85	1未満
沸点	150℃~320℃	200℃~330℃
引火点	35℃	60℃~150℃
発火点	229℃	254℃~263℃
色	淡黄色	暗褐色
臭気	石油臭	石油臭

3 検証結果及び考察

(1) 過去の流出事故事例

危険物製造所等の事故事例集²⁾を調査したところ、河川等への流出事故は80件掲載されていた。それによると、流出した主な危険物としては、重油（44件）、灯油（17件）、軽油（7件）及びガソリン（4件）となっていた。また、流出場所は河川（41件）が多く、次に用水路（15件）、下水道（12件）、海上（6件）で発生している。これらの事例は、比較的流出規模が大きな事例であり、小規模で微量な油分の浮遊や油のような臭気のみという原因が明確に特定されない事例等は他にも発生していると考えられる。

(2) 吸着材を用いた溶媒抽出法による微量油分の分析 ア 吸着材の比較

試料としてA重油及び灯油を使用し、容器にシャーレを用いて油分の膜厚を2μmに設定し、吸着材による吸着後に溶媒抽出を実施した。GC-MS分析装置による測定結果を図6及び図7に示す。

図6より、試料がA重油の場合は各吸着材で同様にA重油に由来する高い信号を示している。図7より、試料が灯油の場合は各吸着材で同様に灯油に由来する信号が検出されたが、吸着材Aの信号が高く吸着材Bの信号は低かった。

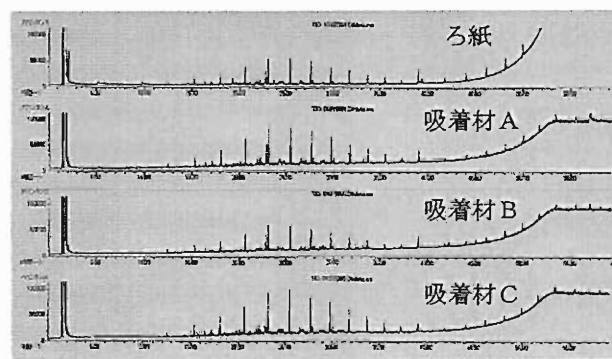


図6 各種吸着材によるGC-MS測定結果（A重油）

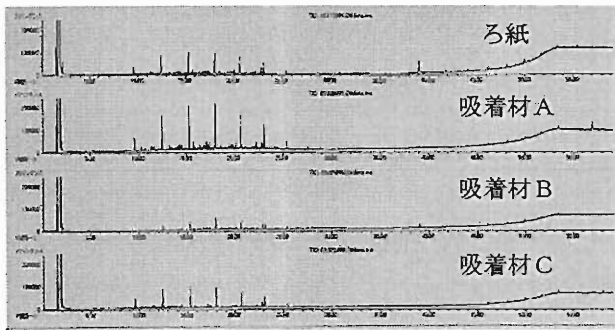


図7 各種吸着材によるGC-MS測定結果(灯油)

イ 薄膜(膜厚 $0.2\mu\text{m}$ 及び $0.05\mu\text{m}$)での比較

試料としてA重油及び灯油を使用し、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ 及び $0.05\mu\text{m}$ について吸着材による吸着後に溶媒抽出を実施した。GC-MS分析装置による測定結果を図8から図11に示す。なお、図8から図11において、矢印及び点線枠で示す信号については、カラムに由来する成分でありA重油及び灯油の成分ではない。

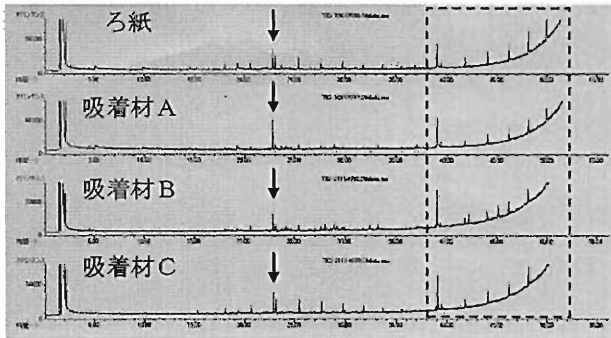


図8 各種吸着材によるGC-MS測定結果
(A重油、 $0.2\mu\text{m}$)

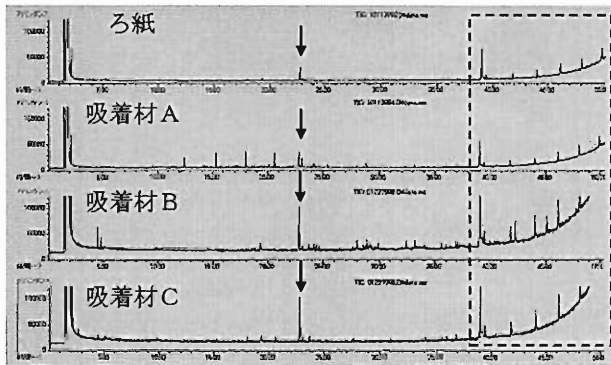


図9 各種吸着材によるGC-MS測定結果
(灯油、 $0.2\mu\text{m}$)

試料がA重油の場合は、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ 及び $0.05\mu\text{m}$ のどちらでも、吸着材A及び吸着材Bで信号がほとんど検出されず同定できないが、ろ紙及び吸着材CではA重油に由来する信号が確認された。

試料が灯油の場合は、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ では、吸着材B、吸着材C及びろ紙で信号がほとんど検出されず同定できないが、吸着材Aでは灯油に由来する信号が確認された。膜厚 $0.05\mu\text{m}$ では、吸着材Aで信号がわずかに確認できる程度であった。

各油種において、膜厚 $0.05\mu\text{m}$ では、信号の強度は膜厚が $0.2\mu\text{m}$ の場合よりも小さい値であり、膜厚が $2\mu\text{m}$ と比較すると非常に小さい値であった。

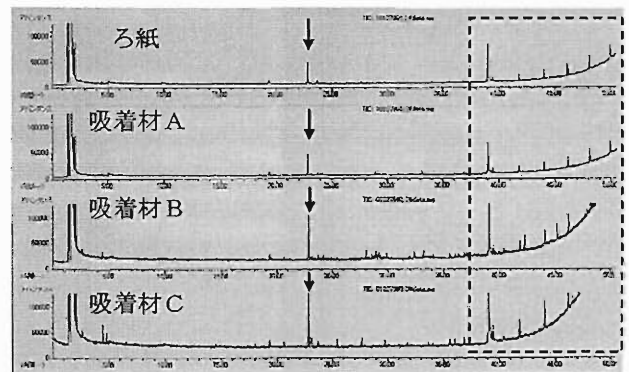


図10 各種吸着材によるGC-MS測定結果
(A重油、 $0.05\mu\text{m}$)

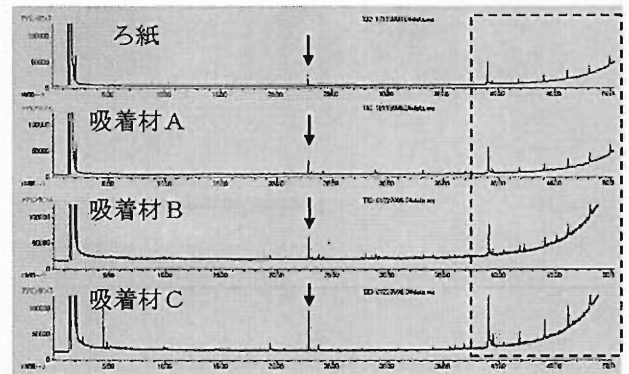


図11 各種吸着材によるGC-MS測定結果
(灯油、 $0.05\mu\text{m}$)

吸着材については、ポリプロピレン製は灯油の吸着性がよく重油の吸着性は弱いということ、また、ガラス繊維製は重油の吸着性がよく灯油の吸着性が弱いということが分かった。A重油等の油種では、ろ紙も有効であることが判明したが、油分の膜厚が $0.05\mu\text{m}$ の薄膜では吸着材による抽出が非常に難しいといえる。吸着材の種類によっては油分の膜厚が $0.05\mu\text{m}$ でも微小の信号を確認できるが、同定には困難を伴うことが分かった。

ウ 微量油分の採取方法の検討

河川等は川幅が広く、兩岸は高く接近が困難であることがあるため、橋上からロープ等を利用して採取する必要がある。その際、吸着材は軽量であるため、風が強ければ風の影響を受けてしまう。そこで、吸着材の先端に

浮き等の重りを付けたり、モップ等の柄の先端に吸着材を挟んだりすると効果的である。また、水面上に四隅を囲った容器(底を除いたもの)を水面上に浮遊させて、柄杓等により周囲の水面上油を容器内に注ぎ入れることで油膜厚を厚くする方法も考えられる。

一方、水面上の油を採取する装置の採用については、装置の値段が高額でありサイズが大きいため現場では大がかりな準備を必要とし実用的ではなく、消防業務には適していないと考えられる。また、薄膜はゲル化剤では固めることができず、さらに、水を吸い上げる場合には装置の動力源を確保しなければならない。

よって、水面上の油の採取については、吸着材を用いる方法及び小容器を用いる方法を採用するのが現実的だと考えられる。

試料を採取してから現場より持ち帰るときの処置として、油の揮発を抑えるように低温で密閉保管し、太陽光による成分の変質を避けるために容器は遮光であるものを使用することが推奨される。具体的には、吸着材をアルミホイル等で包むことが有効である。建物内での試料の保存については、油の揮発を防ぐため冷蔵保存しておくことも大事である。

水面上に浮遊する微量油分の採取状況を図12に示す。

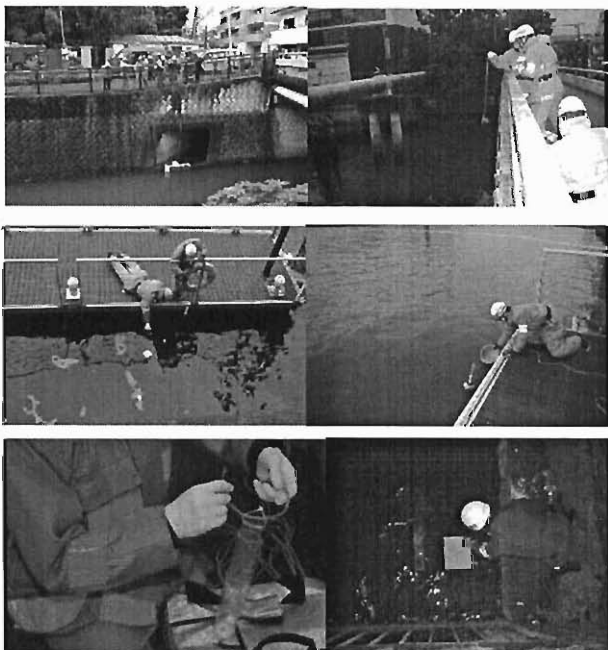


図12 水面上に浮遊する微量油分の採取状況

(3) スターバー抽出法による微量油分の分析

ア 試料溶液の量

試料溶液の量を、3g、5g、7g、9g、13g及び26gとしてPDMS-SBにより抽出した。試料としてA重油を使用し、油分の膜厚は $2\mu\text{m}$ とした。攪拌装置の回転速度は、メーカーの報告や他の研究報告で実験されている条件である1000rpmとし、攪拌装置の回転時間は1時間と

して実験を実施した。

攪拌中における容器中の試料溶液の状態を図13に示す。試料溶液量5gでは攪拌による水面の渦の下部がPDMS-SBに接している状態であり、試料溶液量7gでは渦の下部がかるうじてPDMS-SBに接しているが、試料溶液量9g以上では離れた。各試料溶液量で抽出したPDMS-SBをTD-GC-MSにより測定した結果を図14に示す。

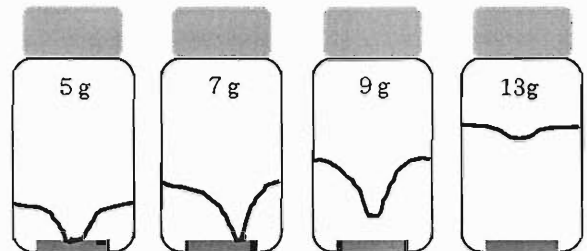


図13 攪拌中の試料溶液の状態(模式図)

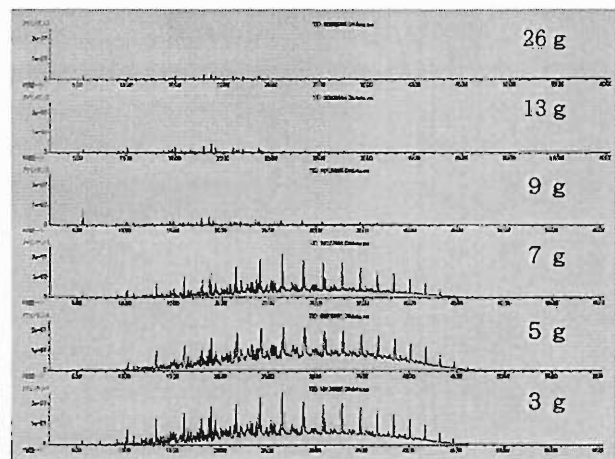


図14 TD-GC-MS測定結果(試料溶液の量)

図14より、試料溶液量3g、5g及び7gでは検出された信号はほとんど同じであるが、試料溶液量9g以上では検出された信号が急激に小さくなった。攪拌による渦の下部がPDMS-SBに接することで検出される信号が急激に高くなることから分かる。よって、水よりも比重が軽いA重油は攪拌装置による攪拌中も試料溶液の上層部に存在すると考えられ、攪拌による渦の下部がPDMS-SBに接している状態の方が検出される信号は高いといえる。

これらのことより、30mlバイアル瓶を使用した場合、試料溶液の量を5gとすることが最適であると考えられる。

イ 攪拌装置の回転速度及び回転時間

攪拌装置の回転速度を変えてPDMS-SBにより抽出した。回転速度は200rpm、500rpm、700rpm、800rpm、1000rpm及び1500rpmとした。条件として、試料溶液量は5g、試料はA重油、油分の膜厚は $2\mu\text{m}$ 及び回転時間は1時間とした。各回転速度で抽出したPDMS-SBをTD-GC-MS

により測定した結果を図 15 に示す。

図 15 より、回転速度が 800rpm 以上では検出された信号は若干高くなっていくが、1000rpm 及び 1500rpm では検出された信号の強度はほぼ同様であるといえる。回転速度 700rpm では 800rpm よりも検出された信号が少し小さくなり、500rpm 及び 200rpm では検出された信号が著しく小さくなった。回転速度が 1000rpm では攪拌による渦の下部が PDMS-SB に接している状態であるが、800rpm では渦の下部が PDMS-SB から離れ、回転速度が遅くなるにしたがい攪拌による渦も小さくなった。これらのことより、30ml バイアル瓶を使用した場合の最適な回転速度は 1000rpm 程度と考えられる。

回転速度については、速度が速い方が抽出の効果は高くなるが、ある一定の速度を超えると抽出効果はあまり変わらなくなった。これは、PDMS-SB の固定相が飽和状態に至ることによると考えられる。

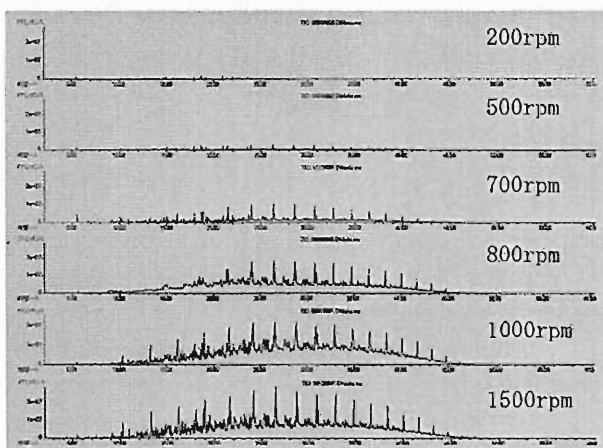


図 15 TD-GC-MS 測定結果 (回転速度)

また、攪拌装置の回転時間を変えて実験を実施した。回転時間はそれぞれ 1 分、5 分、10 分、30 分及び 60 分とした。条件として、試料溶液量は 5 g、試料は A 重油、油分の膜厚は $2 \mu\text{m}$ 及び攪拌装置の回転速度は 1000rpm とした。各回転時間で抽出した PDMS-SB を TD-GC-MS により測定した結果を図 16 に示す。

図 16 より、回転時間 1 分以上でかなり高い信号が同様に確認できる。回転時間 30 分以上で検出された信号が若干小さくなっているが、PDMS-SB の吸着量が飽和状態に達した後に抽出し続けたため、吸着濃度が下がってしまったのではないかと推測される。

これらのことより、30ml バイアル瓶を使用した場合の最適な回転時間は、油の膜厚が $2 \mu\text{m}$ では 10 分程度で十分と考えられる。油の膜厚が薄膜 ($0.05 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$) の場合は、回転 (抽出) 時間が長い程抽出効果が高くなるが、油の膜厚が $2 \mu\text{m}$ の場合は、回転 (抽出) 時間の長短に関係なく同様に信号強度の高い測定結果であった。

これは、油の膜厚が $2 \mu\text{m}$ では、PDMS-SB の固定相が飽和状態に近くなっていると推測できる。

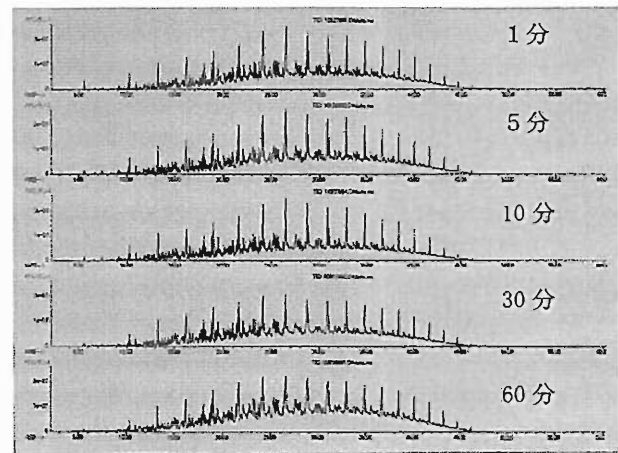


図 16 TD-GC-MS 測定結果 (回転時間)

ウ PDMS-SB を用いた異なる油分の膜厚での測定

油分の膜厚を $2 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \mu\text{m}$ 及び $0.05 \mu\text{m}$ として PDMS-SB により抽出をした。試料として A 重油及び灯油を使用し、抽出した PDMS-SB を TD-GC-MS により測定した結果を図 17 に示す。条件として、試料溶液量は 5 g、回転速度 1000rpm、回転時間 30 分とした。

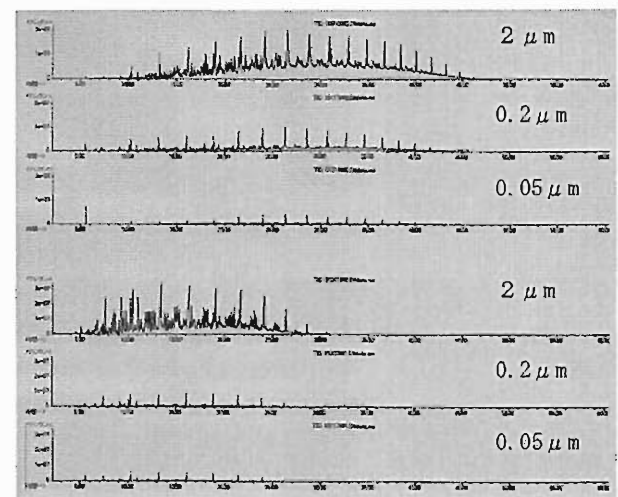


図 17 TD-GC-MS 測定結果 (油分の膜厚)
(上 3 段: A 重油 下 3 段: 灯油)

図 17 より、A 重油及び灯油ともに油分の膜厚が薄くなるにしたがい検出された信号は段階的に小さくなっている。いずれも各油分に由来する鎖状炭化水素化合物の信号が確認でき、油分の膜厚が $2 \mu\text{m}$ ではベースラインが上昇するほど高い信号強度であった。上記の測定条件では、油分の膜厚が $0.05 \mu\text{m}$ でも十分に水面上油分の定性分析が可能であることが分かった。

これまでの結果から、PDMS-SB を用いて抽出する場合、現場において試料を採取後すぐに採取したバイアル容器内に PDMS-SB を入れることにより、測定開始までの抽出時間の短縮が可能であると考えられる。このとき、試料溶液量は少量である方が効果的である。さらに検出感度を高めるときには、TD-GC-MS により測定する前に試料溶液の水面の渦が PDMS-SB に接する状態で 30 分程度攪拌させることが効果的である。また、これまで現場から試料を 250ml 又は 500ml 容器で採取していたが、SBSE 法による抽出は試料量がより少量で行えるので簡便である。

今後の課題として、試料溶液が油分と他成分との混合液の場合や、妨害物質又はマトリクスが存在した状態の場合での抽出効果について検討を行うことなどが挙げられる。

4 スターパー抽出法による測定事例

SBSE 法を活用し、TD-GC-MS による測定をした事例について紹介する。

ホテルの客室で利用客が入浴後、皮膚のかぶれを感じて救急要請した事例である。その後の調査で、ホテルが使用している井戸水にボイラー用燃料の重油が混入した疑いのあることが分かった。井戸水はポンプでくみ上げられ、屋上の貯水槽に蓄えられていた。客室浴室内の残り湯（図 18）からは、油の光沢と臭気は全く確認できなかった。

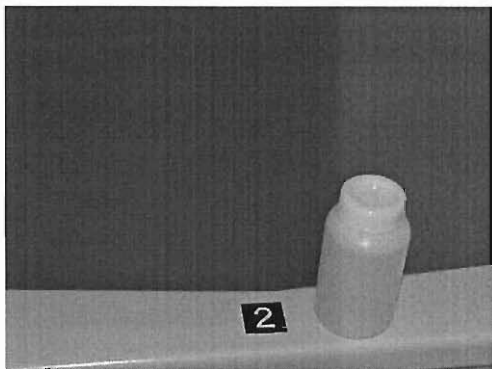


図 18 客室浴槽内の残り湯

浴室の残り湯を採取し、PDMS-SB を用いて攪拌により抽出して TD-GC-MS により測定した結果を図 19 に示す。

図 19 より、非常に小さな信号ではあるが矢印で示すように、試料からは重油に由来する鎖状炭化水素化合物の信号が確認された。試料の外見上は油の光沢が全く確認できず、油の臭気は全く無いという状況で、微量ではあるが重油に由来する成分が同定できた。このことから、PDMS-SB の感度が非常に高いものであることが確認された。

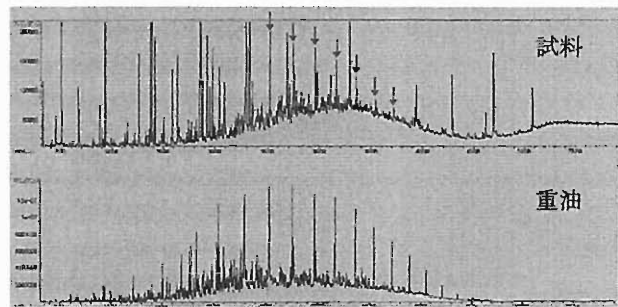


図 19 TD-GC-MS 測定結果

5 おわりに

- (1) 水面上の微量油分の測定には、吸着材は種類により一定の有効性はあるが、油分の膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ 以下では分析測定に困難を要する。
- (2) スターパー抽出法を用いた水面上油の分析測定は、油分の膜厚が $0.05 \mu\text{m}$ までは明確に測定可能である。
- (3) スターパー抽出法による抽出は、試料量が 5g 程度の少量でも分析できる。

[参考文献]

- 1) 保田敏行、吉野正治ほか：ガスクロ自由自在 Q & A (準備・試料導入編)、日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会、pp106-108、2008
- 2) 東京消防庁予防部危険物課：危険物製造所等の事故事例集、平成 12 年～平成 21 年

Study on the analysis methods of oil traces floating on water surfaces

Yuji KURODA*, Ryo MIZUTA**, Sunao TORIYA*

Abstract

Studies had not been done on the methods of analysis of oil traces spilled on water surfaces such as river, sea, and firefighting water. Therefore, this study examined the optimal method of analyzing the oil traces floating on water surfaces.

The analysis of oil on water surfaces using stir bar sorptive extraction showed that the analysis down to film thickness of $0.05\ \mu\text{m}$ was possible, which would be difficult to detect with the analysis using a commonly used absorbent. In addition, analysis with a small sample amount of less than 5 grams became possible.