

## 短報

### 調整池に浮遊する油状物質の分析事例

土田大輔・古閑豊和・森山紗好・藤川和浩・志水信弘・石橋融子・田中義人・松本源生・馬場義輝

工業団地内の調整池において、油状物質の浮遊が発見された事例について、原因究明調査を行った。採取された油状物質の成分等を推定するため、ヘキサン抽出による油分濃度の把握、活性けい酸マグネシウム（フロリジル®）による油類の区分、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）およびフーリエ変換型赤外分光法（FTIR）による測定を行った。ヘキサン抽出の結果、油状物質中の不揮発性油分は0.63 g/g (n=3) であった。油類区分の結果、ヘキサン抽出物質の99%以上が不揮発性動植物油脂類に区分された。油状物質をメチルエステル化してGC/MS測定した結果、動植物油脂類に一般的に含まれる4種の脂肪酸が検出された。FTIRによる構造解析の結果、油状物質はエステル、エーテル、メチル基またはメチレン基等の化学構造を含むことが明らかとなった。以上の結果から、油状物質の主成分は、不揮発性動植物油脂類に区分される油脂または脂肪酸であると推察され、発生源の特定に寄与した。

[キーワード：油流出、フロリジル®、メチルエステル化、動植物油脂類]

#### 1 はじめに

平成27年1月に宗像・遠賀保健福祉環境事務所管内の工業団地内の調整池において、油状物質の浮遊が発見された。発見時に保健福祉環境事務所が周辺調査を行ったが、油状物質の発生源については特定できなかった。そのため、原因究明調査として、当研究所で油状物質の成分分析等を実施した。分析の結果、発生源の特定に有用な情報が得られたので報告する。

#### 2 方法

##### 2・1 採取試料

分析に用いた試料は、当該調整池の表層で採取した。採取された試料は白い油状の物質が浮遊した水で、油状物質の粘度は高く、水層とは分離していた。

##### 2・2 分析方法

###### 2・2・1 ヘキサン抽出法による油分の測定

ヘキサン抽出法により、試料中に含まれる不揮発性の鉱物油および動植物油等の油分を定量した。工場排水試験方法<sup>1)</sup>に準拠し、油状物質を約0.1 g分取して、ヘキサン約50 mLで抽出した後、約80°Cでヘキサンを揮散させ、残留物を秤量してヘキサン抽出物質の濃度を測定した。試料のばらつきを考慮し、分析は3検体を併行して行い、平均値を測定値とした。

###### 2・2・2 活性けい酸マグネシウムカラムによる不揮発性動植物油脂類と鉱物油類の区分

ヘキサン抽出物質中の油類を区分するため、活性けい酸マグネシウム（活性けい酸Mg；市販品名フロリジル®）を用いて不揮発性動植物油脂類等の極性物質を吸着除去し、不揮発性鉱物油類と区分する方法<sup>2)</sup>を実施した。2・2・1で得られたヘキサン抽出物質を再びヘキサン100 mLに溶解し、うち70 mLを活性けい酸Mgカラム（内径約10 mm、長さ約150 mm、粒径150~250 μm）に通過させた。通過後の最初の20 mLを捨て、次の流出液50 mLを得た。この流出液を約80°Cに加熱してヘキサンを揮散させ、残留した物質の質量を測って不揮発性鉱物油類の濃度を求めた。さらに、ヘキサン抽出物質の濃度から不揮発性鉱物油類の濃度を差し引いて不揮発性動植物油脂類の濃度とした。分析は3検体を併行して行い、平均値を測定値とした。

###### 2・2・3 ガスクロマトグラフ質量分析法による脂肪酸の測定

油状物質が動植物油脂類である可能性が考えられたため、以下に示すナトリウムメトキシド法により油状物質をメチルエステル化して、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）で測定した。まず、油状物質約1 gをとり、アセトンで10 mLに定容した後、ヘキサンで100倍に希釈した。このうち1 mLをスピッツ管に分取し、窒素ガス気流下40°Cで乾固した。乾固した試料を1 mLのトルエンで溶かし、0.5 mol/Lナトリウムメトキシド-メタノール溶液2 mLを加え、室温で10分間放置して試料中に含まれる油脂をメチルエ

福岡県保健環境研究所（〒818-0135 太宰府市大字向佐野39）

ステル化した。この試料に0.5 mol/L酢酸2 mLを加えて中和した後、ヘキサン4 mLを加えて振り混ぜ、分離したヘキサンを採取し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) (島津製作所製、GCMS-QP2010 Plus) により測定した。GC-MS装置の測定条件は、表1 (1) に示すとおりである。

#### 2・2・4 フーリエ変換型赤外分光法による構造解析

油状物質中の部分的な化学構造を、フーリエ変換型赤外分光法 (FTIR) により推定した。測定手法は、臭化カリウム (KBr) 錠剤法を一部改変し、以下の手順で行った。油状物質をヘキサンで抽出した後、ヘキサンを揮散させた。また、KBrをめのう乳鉢で粉砕して加圧成形してKBr錠剤を調製した。このKBr錠剤表面に、ヘキサン抽出した油状物質を塗布し、FTIR測定試料とした。FTIR装置はCary 660 (アジレント・テクノロジー製) を用い、透過法にて測定した。

#### 2・2・5 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法による芳香族炭化水素の測定

鉱物油による周辺環境への影響を確認するため、鉱物油を構成する炭化水素のうち揮発性の芳香族炭化水素 (ベンゼン、トルエン、キシレン) を、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) により測定した。試料の水層部分10 mLを、あらかじめ塩化ナトリウム3 gを入れたバイアルに分取し、内標準物質 (*p*-ブロモフルオロベンゼンおよびフルオロベンゼン) を加え密栓し、振とう後、気層をHS-GC-MS (島津製作所製、HS-20およびGCMS-QP2010 Ultra) により測定した。HS-GC-MS装置の測定条件は、表1 (2) に示すとおりである。

#### 2・3 試薬

油分等の分析に使用したヘキサンは和光純薬工業製または関東化学製の残留農薬・PCB試験用を、活性けい酸Mgはジーエルサイエンス製フロリジル® (60/100 メッシ

ュ) を150℃で2時間加熱してデシケーター中で放冷したものを用いた。

メチルエステル化に使用したアセトンは和光純薬工業製または関東化学製の残留農薬・PCB試験用を、トルエンは和光純薬工業製のダイオキシン類分析用を用いた。ナトリウムメトキシドは和光純薬工業製 (28%メタノール溶液) を、メタノール (関東化学製、LC/MS用) で希釈して用いた。酢酸は和光純薬工業製の水質試験用を用いた。

FTIR測定に使用した臭化カリウムは、和光純薬工業製の試薬特級を用いた。

HS-GC/MSに使用した塩化ナトリウムは和光純薬工業製の水質試験用を、芳香族炭化水素標準液には揮発性有機化合物23種混合標準液 (関東化学製、水質試験用、各1 mg/mLメタノール溶液) を、内標準物質には*p*-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン-オロベンゼン混合標準液 (和光純薬工業製、水質試験用、各1 mg/mLメタノール溶液) を用いた。

### 3 結果および考察

予備実験として、油状物質を一部取り、ヘキサンに混ぜたところほぼ全量が溶解したため、主成分は油類と考えられた。表2にヘキサン抽出法による不揮発性油分の定量結果、および活性けい酸Mgカラムにより不揮発性動植物油脂類と不揮発性鉱物油類を区分した結果を示す。不揮発性油分は3併行の平均で約0.63 g/gであり、油状物質の6割以上を不揮発性油分が占めることが分かった。また、ヘキサン抽出物質の99%以上が不揮発性動植物油脂類であり、不揮発性鉱物油類は1%未満であった。

GC/MSにより得られた、メチルエステル化した油状物質のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図1に示す。検出されたピークのうち4本については、NIST (米国国立標準技術研究所) マススペクトルライブラリを利用した類似度検索と、使用カラムの標準的な保持時間から、化合物が推定された。それぞれのピークは、保持時間の短い方から順に、パルミチン酸メチルエステル、リノール酸メチルエステル、オレイン酸メチルエステル、ステアリン酸メチルエステルであると推定された。

一般的な動植物油脂は、図2に示すように3つの脂肪酸

表1 機器の測定条件

(1)GC-MS	
カラム	DB-5 MS (30 m×0.25 mm ID, 0.25 μm)
カラム温度	150℃ (4min)→4℃/min→250℃→20℃/min→300℃ (10min)
キャリアーガス	ヘリウム (1 ml/min)
注入口温度	230℃
注入方法	1分間スプリットレス
試料導入量	1 μL
インターフェース温度	280℃
イオン源温度	230℃
測定モード	スキャン (m/z:50-600)
(2) HS-GC-MS	
HSオープン温度	70℃
HSバイアル保温時間	30 min
カラム	Rtx-624 (20 m×0.18 mm ID, 1 μm)
カラム温度	40℃ (2.5 min)→35℃/min→200℃ (0 min)
キャリアーガス	ヘリウム (1.3 ml/min)
注入方法	スプリット
インターフェース温度	230℃
イオン源温度	200℃
測定モード	SIM

表2 ヘキサン抽出物質および動植物油脂類と鉱物油類の区分結果

試料	ヘキサン抽出物質 (油分)	不揮発性動植物油脂類	不揮発性鉱物油類
	g/g	g/g	g/g
併行試料1	0.628	0.626	0.001
併行試料2	0.632	0.627	0.004
併行試料3	0.628	0.626	0.001
平均値 ± 標準偏差	0.629 ± 0.002	0.626 ± 0.001	0.002 ± 0.002
構成割合	100%	>99%	<1%

と1つのグリセリンがエステル結合した化合物である。GC/MSにより検出された脂肪酸は、多くの動植物油脂分子に含まれる脂肪酸であった。

FTIRによる赤外吸収スペクトル (400~3900  $\text{cm}^{-1}$ ) を図3に示す。特徴的なピークとして、エステル (1740  $\text{cm}^{-1}$ 付近)、エーテル (1150  $\text{cm}^{-1}$ 付近)、メチル基またはメチレン基 (2900  $\text{cm}^{-1}$ 付近) に由来するピーク<sup>3)</sup>が観測された。図2に分子構造を示したように、これらはいずれも動植物油脂中に存在する化学構造である。FTIR測定結果は、油類の区分結果およびGC/MSの結果と符合していた。

油状物質中に鉱物油が含まれる場合には、ベンゼン等の芳香族炭化水素による周辺環境への影響が懸念されるため、試料水層中の芳香族炭化水素を測定した。結果を表3

表3 芳香族炭化水素の分析結果

項目	水層中濃度 mg/L
ベンゼン	< 0.001
トルエン	< 0.06
キシレン	< 0.04

に示す。測定対象とした、ベンゼン、トルエン、キシレンは定量下限値未満であった。鉱物油のうち、ガソリン、灯油、軽油、A重油中には、水溶性成分としてベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が含まれている<sup>4)</sup>。水層中からこれらの成分が検出されなかったことは、鉱物油による汚染の可能性は小さいことを示唆していた。

上記の分析結果を総合すると、調整池に浮遊していた油状物質の主成分は、不揮発性動植物油脂類に区分される油脂または脂肪酸であると判断された。著者らが当研究所における過去の流出油の分析内容を精査したところ、本事例以外で流出油が動植物油脂類と判明した事例は1件であった<sup>5)</sup>。ただし、本事例のように動植物油脂類をメチルエステル化してGC/MSにより測定し、脂肪酸の存在を確認した事例は見当たらなかった。

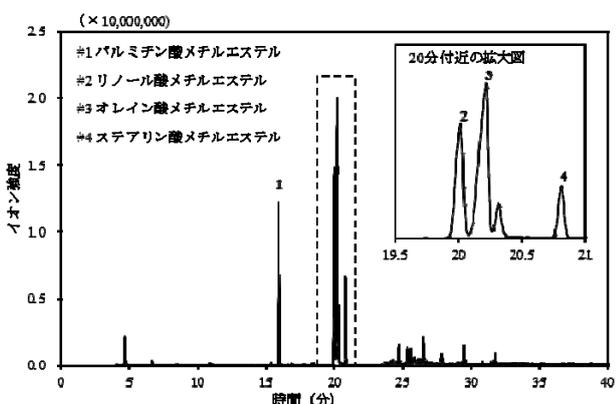


図1 GC/MSにより確認された脂肪酸

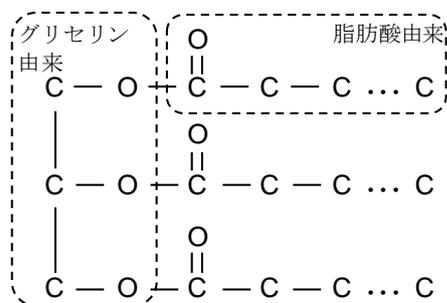


図2 一般的な動植物油脂の分子構造

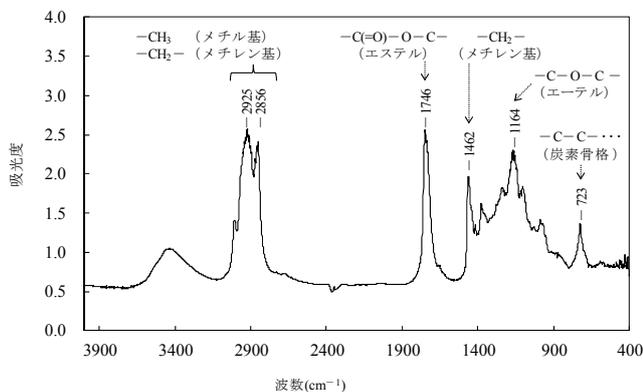


図3 油状物質の赤外吸収スペクトル

#### 4 まとめ

平成26年度に発生した油流出事故について、採取された油状物質をヘキサン抽出法、活性けい酸Mgカラム、メチルエステル化-GC/MS、FTIR、およびHS-GC/MSにより測定した。分析の結果、油状物質の主成分は不揮発性動植物油脂類であると推察された。後日、保健福祉環境事務所が分析結果等の情報を元に、現場周辺の動植物油脂類を取り扱う事業所を調査したところ、発生源となった事業所の特定に至った。また流出油は、発見直後に地元自治体が回収した。

#### 文献

- 1) 日本工業標準調査会：24.ヘキサン抽出物質，工場排水試験方法JIS K 0102：2013，日本規格協会，pp.57-63，2013
- 2) 日本工業標準調査会：II.不揮発性鉱物油類及び不揮発性動植物油脂類，工場排水試験方法JIS K 0102：2013 附属書1（参考）補足，日本規格協会，pp.308-311，2013
- 3) 一般社団法人日本海事検定協会：標準物質等のスペクトルのデータベースの提供 報告書，付録3 油脂の赤外線吸収スペクトル，pp.15-21，2012
- 4) 山中栄美・松原英隆：鉱物油の成分及びその水溶性成分のGC/MSによる分析，福岡市衛試報，第21号，pp.87-92，1996

- 5) 土田大輔・古閑豊和・志水信弘・石橋融子・松本源生・馬場義輝：油流出事故における分析方法の解析および対応手順の検討，福岡県保健環境研究所年報，第42号，99－102，2015

(英文要旨)

### **Analysis of Oily Material Spilled into a Regulating Reservoir**

**Daisuke TSUCHIDA, Toyokazu KOGA, Sayo MORIYAMA, Kazuhiro FUJIKAWA, Nobuhiro SHIMIZU, Yuko ISHIBASHI, Yoshito TANAKA, Gensei MATSUMOTO and Yoshiteru BABA**

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,  
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

We investigated an accidental oil spill into a regulating reservoir of an industrial park located in Fukuoka Prefecture. White oily material floating on the water surface was collected for compositional analyses. Analyses of n-hexane extracts of the oily material showed that the oil content averaged 0.63 g/g (n = 3). The extracts contained more than 99% non-volatile animal/vegetable oil on the basis of Florisil® chromatography. In addition, four fatty acid methyl esters, derived from methyl esterification of the oily material, were detected using gas chromatography coupled with mass spectrometry. Furthermore, we identified signals from ester bonds, ether bonds, methyl groups and/or methylene groups in the extracts using Fourier transform infrared spectroscopy. These findings suggest that animal/vegetable oil was present in the oily material.

[Key words; oil spill, Florisil®, methyl esterification, animal/vegetable oil]