

## 重油流出事故に伴う油処理剤の分析について

### Analysis of the Oil Treatment Agent for Use in Heavy Oil Spill Accident

砂古口博文                      白坂涼子  
Hirofumi SAKOGUCHI        Ryoko SHIRASAKA

#### 要旨

県下海域において、発生した重油流出事故で使用された油処理剤の環境影響を把握するため、油処理剤の分析方法を検討し、環境調査を実施した。油処理剤をシリカゲルミニカートリッジで溶剤と界面活性剤に分画し、界面活性剤について、アルカリ分解を行い、メチル誘導体化を行ったところ、オレイン酸をはじめとする脂肪酸の存在が確認された。これをもとに環境試料(海水)の測定を行ったところ、いずれの地点においても、脂肪酸は確認されず、油処理剤による環境影響はないものと判断された。

キーワード：油処理剤 非イオン界面活性剤 脂肪酸 トリメチルシリルジアゾメタン 重油流出事故

#### I はじめに

平成18年11月28日夕刻、香川県豊島沖において、小型タンカーと貨物船が衝突し、小型タンカーから積荷のC重油が海上に流出するという事故が発生した(流出油量は最大60kℓ)。

この事故に関して、流出した重油及び散布した油処理剤による環境影響を早急に把握するため、12月1日に環境調査を実施し、試料の採取等を行った。

今回使用された油処理剤は、ソルビタンエステル系非イオン界面活性剤とパラフィン系炭化水素の混合物であるとの情報があった。この情報をもとに『化学物質と環境「化学物質分析法開発調査報告書」検索システム』<sup>1)</sup>を活用し、分析方法を調べたところ、平成9年度化学物質分析法開発調査報告書(環境庁環境保健部環境安全課)に岡山県が開発した方法<sup>2)</sup>があった。本法は、ポリオキシエチレン基と臭化水素酸を反応させ、生成した臭化エチレンを測定する方法であるが、これを実施するには、試薬及び機材等が揃っておらず、これらを購入してから検討するような時間的な余裕は全くなく、また、この非イオン界面活性剤にポリオキシエチレン基があるかどうか不明なことなどから、むしろ、手持ちの試薬及び機材で可能と考えられる方法を考えたところ、アルカリ分解を行い、脂肪酸を抽出し、誘導体化したのちGC/MSで測定したほうがより確実性が高いと考え、同法の検討を行った上で、測定を実施したのでその概要を報告する。

#### II 方法

##### 1 試薬

アセトン、n-ヘキサン、エタノール、メタノール、酢酸エチル：関東化学製残留農薬試験・PCB試験用(300倍濃縮)

ジエチルエーテル：和光純薬製抽出用

硫酸ナトリウム(無水)：関東化学製残留農薬試験・PCB試験用

水酸化カリウム：和光純薬製試薬特級

6N塩酸：関東化学製

メチル化剤：シグマアルドリッチ製2.0Mトリメチルシリルジアゾメタン/ヘキサン溶液

シリカゲルミニカラム：バリアン製メガボンドエルト Si(5g/20cc)

##### 2 測定条件

使用機器：GC部；島津製作所製 GC-17A

MS部；島津製作所製 QP-5000

##### GC条件

カラム：J&W製 DB-5MS

(内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25μm)

昇温条件：50℃(5min)→10℃/min→280℃(5min)

ガス流量：1.3ml/min(He)

注入口温度：250℃, スプリットレス(1min)

##### MS条件

インターフェイス温度：280℃

イオン化方式：EI

イオン化電圧：70eV

イオン化電流：60μA

測定イオン

scan : 50~500

### Ⅲ 結果及び考察

#### 1 油処理剤の分析

最初、油処理剤の分析法を確立し、測定する対象を確定してから、環境試料の分析にとりかかることにした。

この油処理剤は、エステル系非イオン界面活性剤とパラフィン系炭化水素の混合物であるため、直接、分析処理を行うと、非イオン界面活性剤から得られた脂肪酸とパラフィン系炭化水素のピークが重なり判別が困難になるおそれがあったため、あらかじめ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、炭化水素画分と含酸素画分とに分画することにした。今回は、シリカゲルミニカラムであるメガボンドエルト Si (5 g/20cc) を用いて、ヘキサン及びアセトンで分画を実施した。カラムに油処理剤 5 g をベットした後、ヘキサン 150 ml (画分 I) を流し、ついでアセトン 50 ml (画分 II) を流した。

画分 II については、ロータリーエバポレーター及び窒素気流下で濃縮乾固したところ、淡黄色の粘着な液体が得られた。収率は 15.3% (w/w) であった。また、参考までに、画分 I を GC/MS (scan 法) に供したところ、図 1 のクロマトグラムが得られた。マススペクトルの解析などから、この油処理剤に含まれるパラフィン系炭化水素は主として炭素数 12~21 個に分布していることが分かった。

画分 II について、20% (w/v) 水酸化カリウム/40% (v/v) エタノール溶液 15 ml を加え、沸騰水浴中で 1 時間還流を行った。放冷後、6 N 塩酸を 15 ml 加え、ジエチルエーテル 30 ml で液液分配を行った。さらに、水層について、ジエチルエーテル 20 ml で液液分配を 2 回繰り返した。得られたジエチルエーテル層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター及び窒素気流下で濃縮乾固した。

この乾固物を 10 ml のアセトンに溶かし、うち 1 ml を分取し、窒素気流下で濃縮乾固後、メタノール飽和ヘキサン 1 ml に溶解した。

このメタノール飽和ヘキサン溶液に 2.0 M トリメチルシリルジアゾメタン/ヘキサン溶液を 10  $\mu$ l 加え、一晚室温で放置し、メチル化を行った<sup>3)</sup>。これを窒素気流下で濃縮乾固後、ヘキサン 1 ml に溶解し、GC/MS (scan 法) 分析に供したところ、図 2 のクロマトグラムが得られた。マススペクトルの解析から、

少なくとも 7 本の脂肪酸メチルエステルのピークが確認できた。今回は、最大ピークのピーク VII を指標として、環境試料の解析を行った。なお、後日、脂肪酸の標品を入手し、確認を行ったところ、ピーク V はパルミトレイン酸メチルエステル、ピーク VI はパルミチン酸メチルエステル、ピーク VII はオレイン酸メチルエステルと同定された。

油処理剤の分析フローシートは、図 3 に示す。

#### 2 環境試料の分析

水試料中のソルビタンエステル系非イオン界面活性剤は、酢酸エチルで抽出可能である<sup>2)</sup>との情報があったため、それに従うこととした。水試料 500 ml を酢酸エチルで液液分配後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮後、ヘキサンに転溶し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供した。以降の手順は、油処理剤とほぼ同様であるが、メチル化には、全量を供した。

環境試料(海水)の分析フローシートは、図 4 に示す。

これを GC/MS に供したところ、いずれの試料においてもピーク VII に相当するピークは確認できず、環境への残留はないと判断した。

#### 3 定量

環境試料では、ピーク VII が確認されなかったため、油処理剤から得られたメチル化物溶液を順次希釈し、ピークが確認できなくなる濃度を定量下限として、報告することにした。

化学物質環境実態調査では、定量下限値、すなわち、MQL は MDL 測定濃度の標準偏差の 10 倍値であると定義されている<sup>4)</sup>。MDL 測定時の変動係数が 10% であると仮定すると、MDL 測定濃度と MQL はほぼ一致する。また、MDL 測定濃度における S/N 比は概ね 10 程度である。これらの知見等に見込んで、オレイン酸メチルエステルの m/z = 296 の S/N 比が 50 程度になった濃度をピークが確認できなくなる濃度とした。その結果、0.1 mg/L (油処理剤換算) を定量下限とした。

### Ⅳ まとめ

重油流出事故による流出油処理のため散布された油処理剤の環境中への残留を調査することとなった。油処理剤をシリカゲルミニカラムで溶剤と界面活性剤に分画し、界面活性剤について、アルカリ分解を

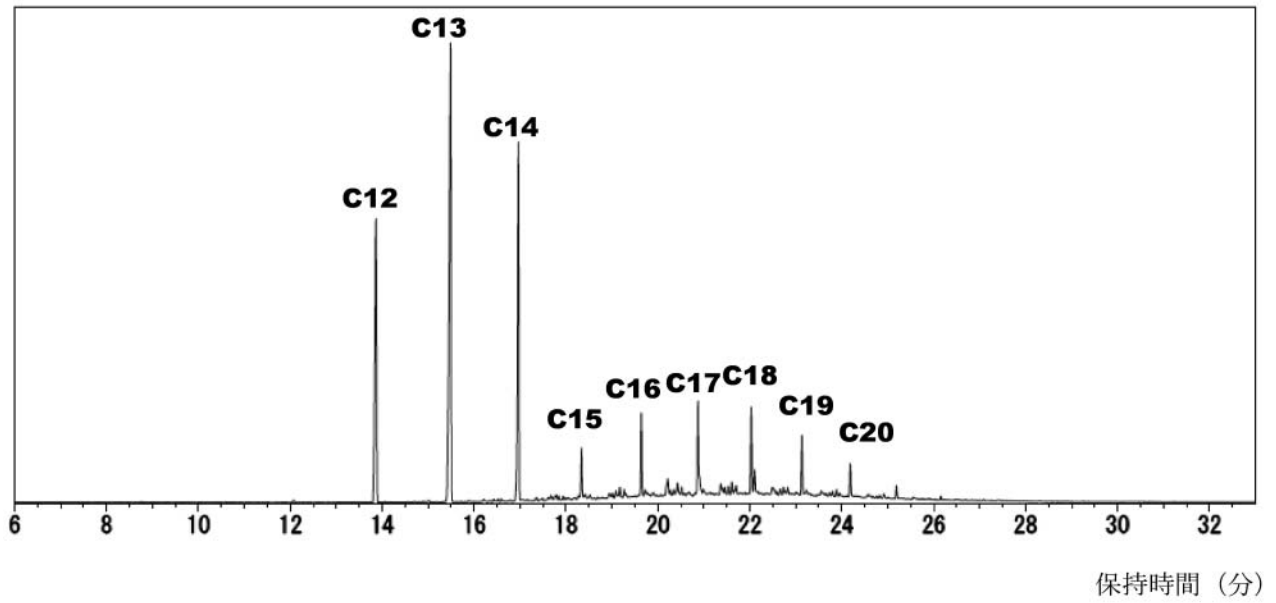


図1 画分 I のクロマトグラム

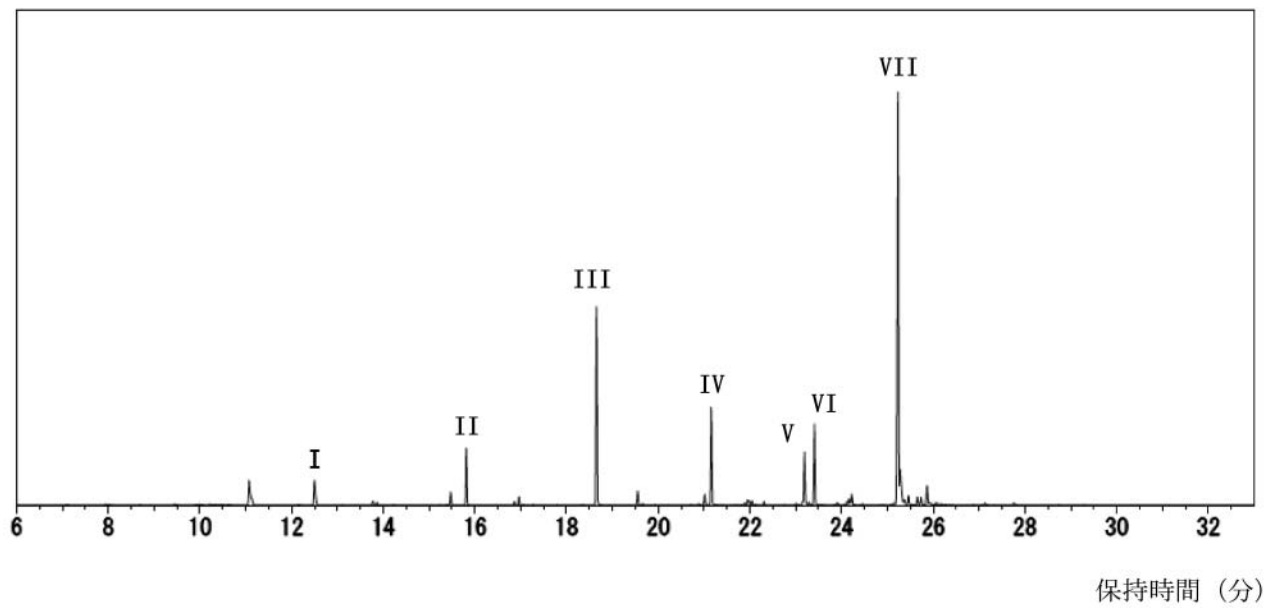


図2 画分 II (メチル化後) のクロマトグラム

- V : パルミトレイン酸メチルエステル
- VI : パルミチン酸メチルエステル
- VII : オレイン酸メチルエステル

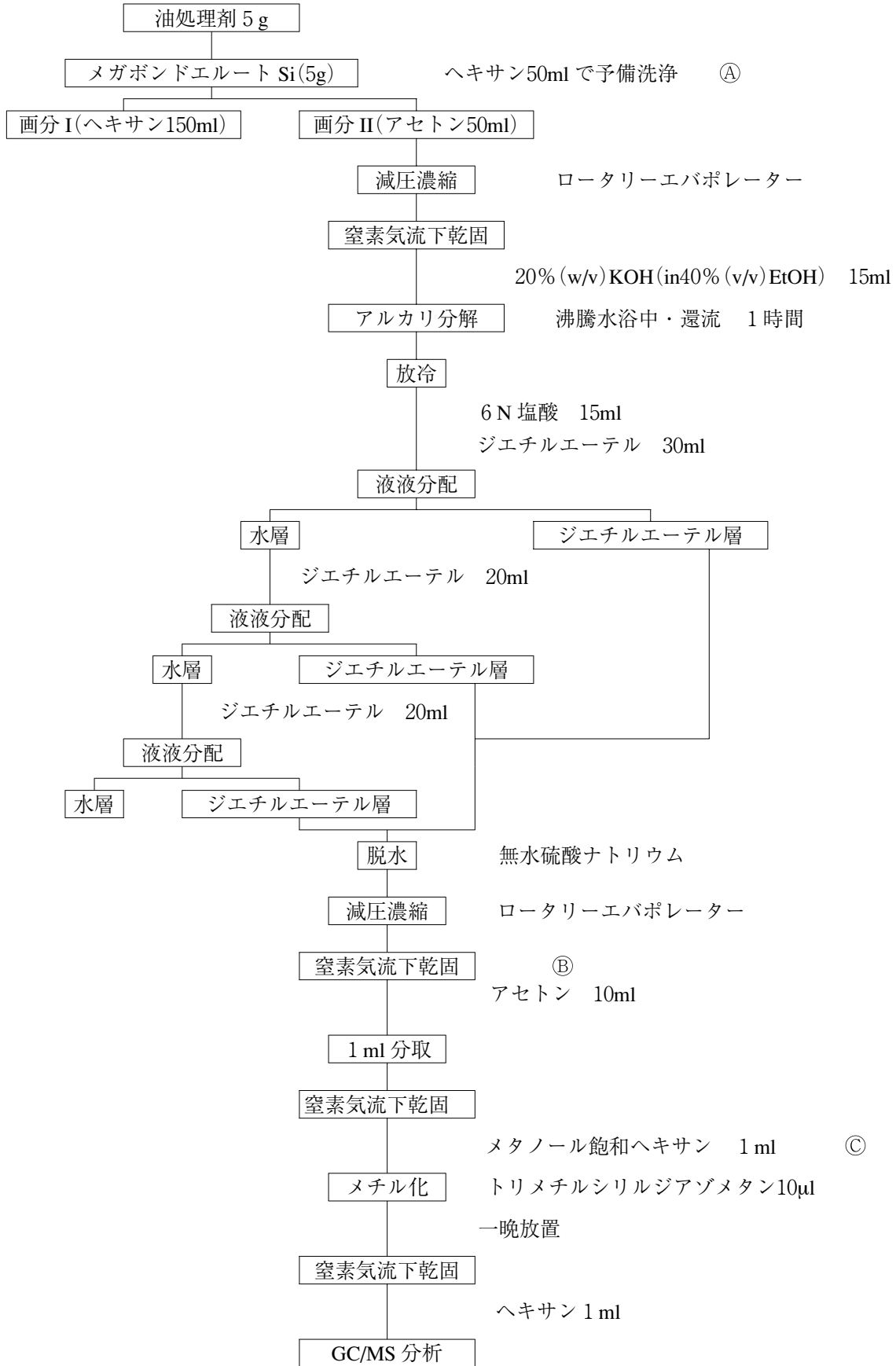
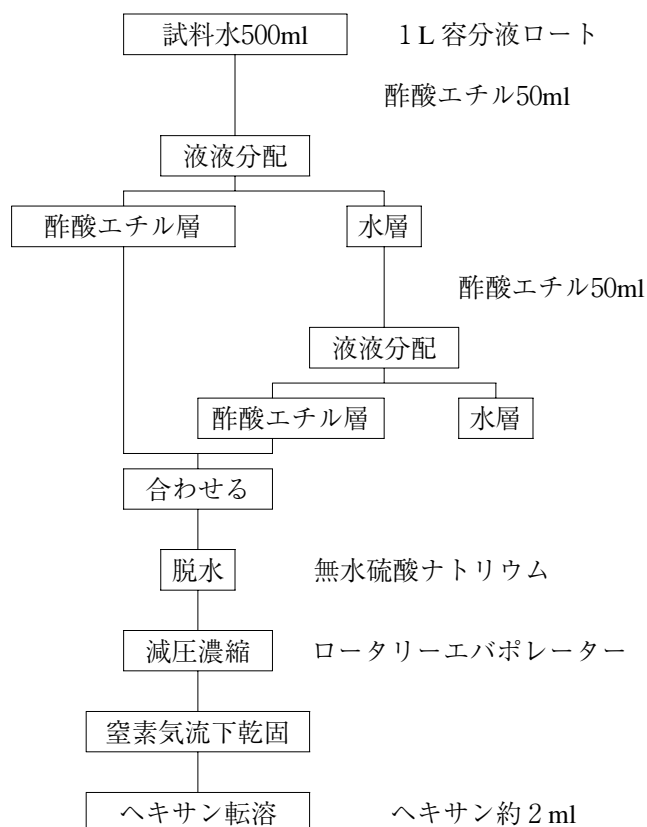


図3 油処理剤の分析フローシート



以下、図3の④に続く。ただし、⑤の操作後、直ちに⑥の操作を行う。

図4 環境資料(海水)の分析フローシート

行い、メチル誘導体化を行ったところ、オレイン酸をはじめとする脂肪酸の存在が確認された。これをもとに環境試料(海水)の測定を行ったところ、いずれの地点においても、脂肪酸は確認されず、油処理剤による水域への環境影響はないものと判断された。

### 文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境「化学物質分析法開発調査 報告書検索閲覧・分析法作成支援システム」, 平成17年3月(2005)
- 2) 吉岡敏行, 荻野泰夫, 劔持堅志：環境庁環境保健部環境安全課編平成9年度化学物質分析法開発調査報告書, p228-241(1998)
- 3) 青山豊彦, 塩入孝之：ファルマシア, 20, p762-764(1984)
- 4) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成17年度版), 平成18年3月(2006)