

## 高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる 鉍油の識別と水島流出重油の風化に関する研究

越智 正, 岡市 友利

### IDENTIFICATION OF CRUDE OILS AND WEATHERED OILS OF MIZUSHIMA OIL SPILL BY HIGH SPEED GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Tadashi OCHI and Tomotoshi OKAICHI

High speed gel permeation chromatography (GPC) was applied for the examination of weathered heavy oils on Mizushima Oil Spill, and for the discrimination of petroleums obtained from different sources. The oil components fractionated were detected with UV monitor, fluorescence monitor and refract monitor connected in series.

On the weathering, oils lose low molecular weight components with evaporation and then the chromatograms of the oil indicate the considerable increase of macromolecules. Relatively high solubilities of low molecular components from 200 to 300 molecular weight in sea water also cause the changes of composition when oils spill on sea surface. With GPC, oil floated on sea surface of Sakaide Inlet sampled on July 11-13, 1975 was identified as the oil spilled from Mizushima 7 months ago. The identifications of crude oils seemed to be possible to some extents with this method which was applied in this study for Arabian light, Sumatra light and Iranian heavy.

原油および重油の識別と重油の風化による変性について高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて検討した。その結果、原油自身やそれほど風化の進んでいない油の識別は得られた分子量分布を解析することによって可能であることが明らかとなった。一方、重油を室外に放置して風化させた場合C重油ではほとんど変化が認められなかったが、A重油やB重油の風化では揮発による低分子区分の減少と高分子区分の増大が認められた。また重油の中の分子量200~300の区分は水に比較的よく溶けるが、蛍光性物質はあまり溶けない傾向を示した。これらの結果から長期間自然環境下に置かれた油の識別は困難であると思われる。しかし水島重油流出事故の7ヶ月後に坂出港入口附近で採取した被膜油については、高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりそれが流出C重油であることが確認された。

#### 緒 言

我国の石油消費量は1960年頃より著しく増大し、それにもなつてタンカー事故による油の大量流出および水島の重油流出にみられるような陸上諸施設からの漏洩によって海の油汚染も増大した。そのためしばしば流出起源推定の目的

で油種の識別を行う必要が生じてくる。この目的のため従来精密分留、ニッケルおよびバナジウムの定量、赤外線分析法<sup>(1)</sup>、紫外線吸収法<sup>(2)</sup>、ガスクロマトグラフィー<sup>(3)</sup>等が用いられてきたが、最近高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)<sup>(4,5,6)</sup>が検討され始めた。

著者らは水島の重油流出に際して、重油の風化の進捗よく状態を調べる目的で GPC の適用を試み、併せて GPC による油種の識別が可能であるか否かを検討したので、これらの結果を併せて報告する。

### 調査および実験

未風化油の分析試料として市販の A 重油, B 重油, 三菱石油水島製油所から流出した C 重油, およびアラビアライト, スマトラライト, イラニアンヘビー原油を用いた。

油の風化実験には A 重油, B 重油, C 重油の 3 種の油を使用した。シャーレにこれらの油を入れ、一部外気と通じるように蓋をして直射日光の当る場所に 1976 年 2 月から同年 9 月に至る 223 日間放置した後分析に供した。油の溶解実験には汙過海水 2.5 l に A, B, C 各重油約 100 mg をそれぞれ加え、30 分間振盪後 2 日間放置し、これをワットマンガラスファイバーフィルター GF/C を用い常圧で汙過した。汙液から塩化メチレンで油分を抽出し、次いで溶媒を 30°C で減圧留去した浅渣を分析に供した。

海面の被膜油の採取は 1 mm 目の一辺 30 cm の正方形のステンレス金網を用いて表面採水を行い、この金網を n-ヘキサンで洗浄した。溶媒層を分取した後、溶媒を減圧留去して残渣を試料とした。

使用機種および分析条件は次の通りである。

日立高速液体クロマトグラフ 635

カラム: Shodex A-802, 8 mm I D × 500 mm, 理論段数 15,000

溶 媒: テトラヒドロフラン, 1 ml/min

検出器: 紫外線検出器 254 nm

差動屈折計

蛍光分光光度計  $\lambda_{EX}$  315 nm,  $\lambda_{EM}$  365 nm

### 結果および考察

#### 1. 燃料重油と原油のクロマトグラム

重油 3 種と原油 3 種のクロマトグラムを図 1 に示す。横軸に溶出時間とともに参考のためポリスチレンを基準にして求めた分子量も付記した。同一油でも紫外線検出器 (UVM), 差動屈折計 (RIM), 蛍光検出器 (FLM) によって得られたクロマトパターンは異なり、油組成の複雑さを物語っている。UVM と RIM はどちらも高分子から低分子成分までを検出しているが、高分子部には蛍光成分が少いためか FLM では検出されない。RIM を用いた場合には機能上いたしかたのないことであるが、マイナス側に振れることがあるのでピーク面積の測定上問題が残る。しかし油種の識別には情報量ができるだけ多い方が良く、RIM の使用は紫外外部吸収や蛍光を持たない物質の分布を示すものとして有利である。燃料重油は A, B, C の順に低分子から高分子区分が多くなっているのが良くわかり、それぞれ特徴的なクロマトパターンを与える。各検出器の感度を一定にして、それぞれのピーク面積の比を求めると蛍光性物質は A, B, C 重油の順に多くなり、RIM で検出される物質は A 重油に多いことが明らかである。

3 種の原油についてもそれぞれクロマトグラムに特徴がある。UVM で検出される物質に対して RIM で検出される物質の比をみると、アラビアライト、イラニアンヘビーはほぼ同じであるがスマトラライトは幾分高い。FLM で検出される物質はアラビアライト、イラニアンヘビー、スマトラライトの順に多い傾向が認められる。このように 3 種の検出器によるクロマトパターンおよびそれぞれのピーク面積の比を比較検討することにより相互の識別は容易である。従って環境に放出されてからの経過日数が少く油成分の化学変化をそれ程受けていない試料であれば油種の推定は可能であると思われる。

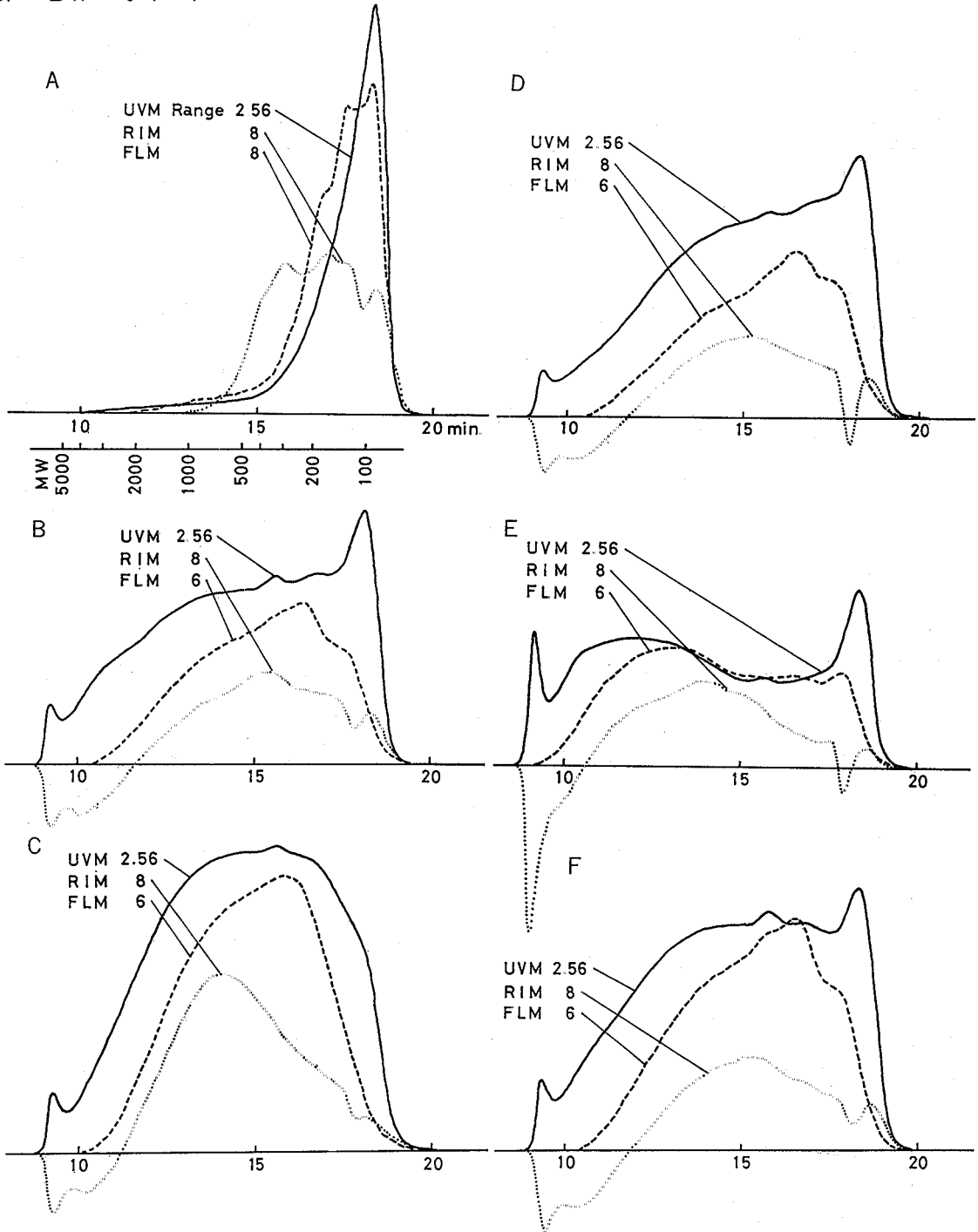


Fig.1. High speed gel permeation chromatograms of heavy oils and crude oils  
 A : Heavy oil A, B : Heavy oil B, C : Heavy oil C,  
 D : Arabia light, E : Sumatra light, F : Iranian heavy  
 UVM : Detected with UV monitor (254 nm)  
 RIM : Detected with refract monitor  
 FLM : Detected with fluorescence monitor ( $\lambda_{315}$  nm,  $\lambda_{365}$  nm)  
 MW : Molecular weight estimated with polystyrene as standard

2. 風化による油の変性

鉱油が自然環境下に排出された場合には当然のことながら揮発, 光化学反応, 微生物作用により何らかの組成変化を受けるものと考えられる. そこで日光の直射する戸外に223日間放置して得られた風化油について検討した. この間の揮発による損失はA, B, C重油でそれぞれ38%, 24%, 4%であった. A重油は放置中に沈澱を生じたので上澄と沈澱に分けて分析した. A重油とB重油についての結果を図2に示す. C重油のクロマトパターンは風化前と後でほとんど

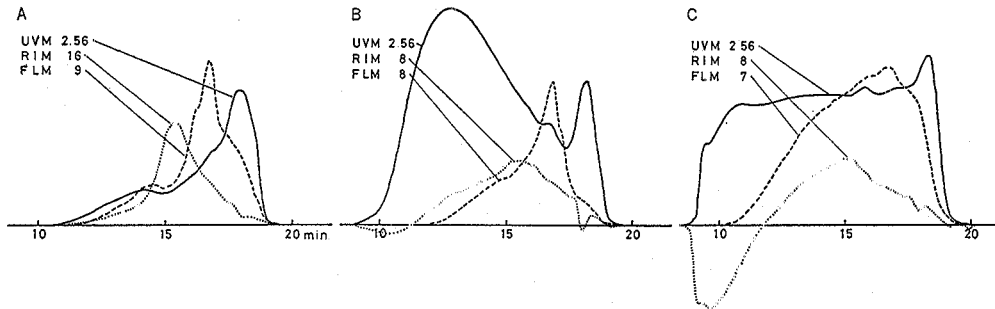


Fig.2 High speed gel permeation chromatograms of weathered heavy oils  
 A : Supernatant of weathered heavy oil A  
 B : precipitate of weathered heavy oil A  
 C : Weathered heavy oil B

ど差が認められなかったので省略した. A重油は上澄と沈澱の両区分ともに低分子区分の減少が著しい. これは揮発によるものと考えられる. 上澄区分のRIMによるクロマトグラムから分子量400~500の区分の増大と, 沈澱のUVMによるクロマトグラムから分子量1,500~2,000の区分の増大が特徴的である. B重油はFLMによるクロマトグラムに関しては大きな差異は認められないものの, UVMおよびRIMのそれから高分子区分の増加が認められた.

どの検出器によるクロマトグラムが最も真の分子量分布を反映するかは不明なので一応UVMのピーク面積を基準にして, 他のピーク面積の比を求め比較検討した. その結果, A重油の上澄区分ではRIMで検出される物質がUVMで検出される物質に比べて増加し, 沈澱区分のそれは著しく減少しており, 全体として56%減少したことになる. FLMで検出される物質は上澄, 沈澱ともに減少しているが沈澱区分の減少が著しく, 全体として76%も減少した. B重油はRIMで検出される物質についてはほとんど変化がないが, FLMのそれは39%減少した. 以上のように低分子区分の多い油ほど揮発による損失が多いとともに環境下での変性も大きいことが判明した. なおC重油に関してはほとんど変化が認められなかったが, これは用いたC重油が常圧蒸留残渣に水添脱硫処理を行った後, この処理で生成した軽油分を蒸留除去した油であり, 非常に化学的に安定な成分が多いため風化に対して強い抵抗性を示したものと考えられる.

3. 重油の水への溶解に伴う組成変化

水圏に排出された油は一部溶解するがその際に溶解度の差異により組成変化を生ずることが予想される. そこで3種の重油を用いて水に溶解した区分の分析を行いその結果を図3に示す. A, B, C重油とももとの油のクロマトグラ

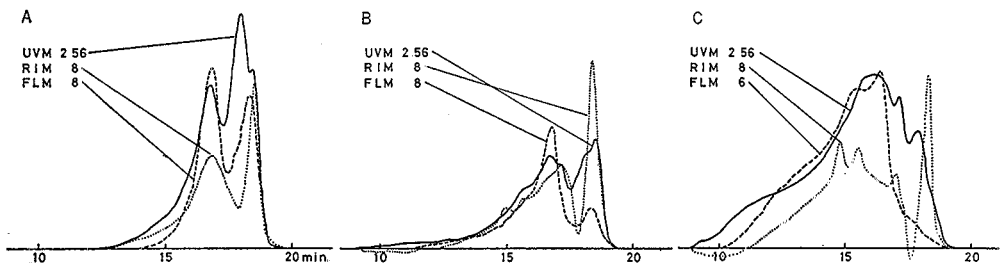


Fig.3. High speed gel permeation chromatograms of dissolved heavy oils in sea waters  
 A : Heavy oil A, B : Heavy oil B, C : Heavy oil C

ムに較べて大きな変化が認められた。一般に分子量が200~300前後の区分が多く、高分子区分が少い傾向を示した。RIMで検出される分子量100以下の区分が特に多いのが注目される。

水に溶解した油分についてUVMで検出される物質を基準にして、RIM、FLMで検出される物質の比を求めた結果によれば、A重油のRIMで検出される物質は36%、FLMで検出される物質は38%それぞれ減少した。B重油ではFLMで検出される物質が68%減少しているが、RIMで検出されるものは逆に2.2倍に増大した。C重油はFLMで検出されるものが71%も減少し、RIMで検出されるものは1.3倍増加した。このように溶解に伴って成分によって著しい選択性が認められた。

なお、水面に浮上した油のクロマトグラムはもとの油のそれと大差なかった。C重油の海水に対する溶解度を蛍光法で分析した結果は $49\mu\text{g}/\text{l}$ であったことから考えて、海水の量に対して油の添加量が多すぎたためにクロマトパターンに変化が認められなかったものと思われる。

#### 4. 瀬戸内海東部海域の被膜油の分析

1974年12月に起った三菱石油水島製油所の重油流出事故から約7ヶ月経過後の1975年7月11~13日に図4に示す4測点で被膜油を採取し、分析した結果を図5に示す。最も濃い油膜が検出された香川県坂出市の松浦海岸近くのSta. 2

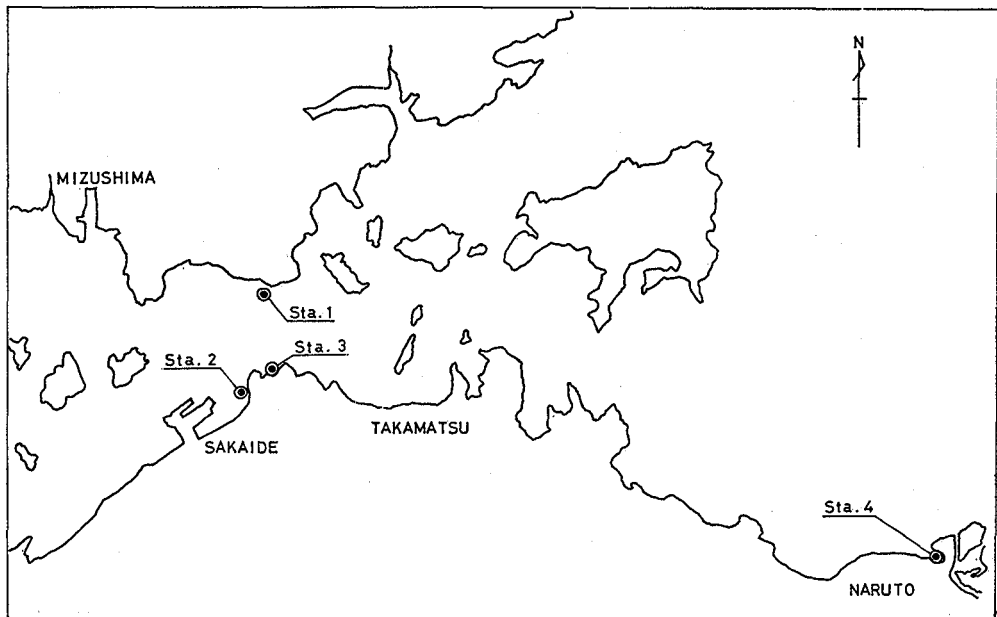


Fig.4. Location of sampling stations in Bisan Seto

で、採取された被膜油のクロマトグラムは流出C重油のそれにほぼ一致し、この時点でも事故の影響が残っていたことを裏付けるものである。Sta. 4は徳島県の日出湾で、この湾は1975年1月に全面が流出油で覆われた。ここで1977年7月に採取された被膜油はクロマトグラムからみて低分子区分が多く、流出油とは全く異り、A重油に潤滑油の混じった漁船のビルジ排水によるものと推察される。Sta. 1および2の被膜油については帰属ははっきりしなかった。

以上のように環境下に排出されて間もない油は高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって容易に油種を識別することができるが、長期にわたって風化作用を受けた油の識別は困難であると考えられる。また油が水に溶解する際にUVM、RIM、FLMで検出される物質の相対的な割合がもとの油のそれに較べて大巾に増減することから、水中油分測定法として現在使用されている紫外線吸収法、赤外線吸収法、蛍光法についても今後この点に関して何らかの配慮がなされるべきであると考えられる。

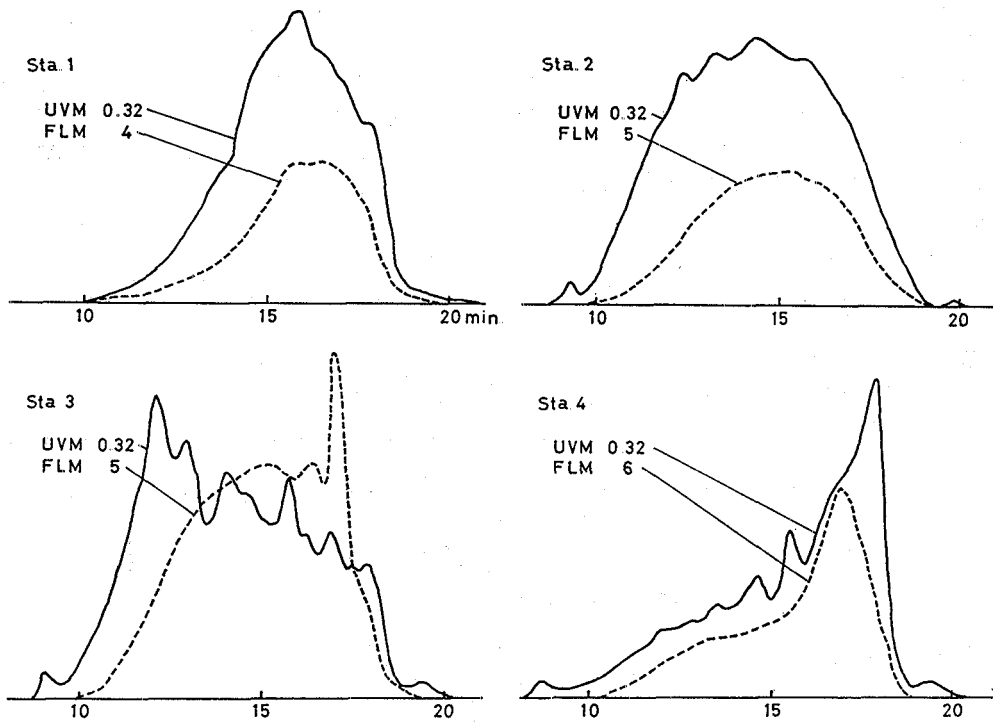


Fig.5. High speed gel permeation chromatograms of oils collected from surface films

#### 引用文献

- (1) KAWAHARA, F.K.: Identification and differentiation of heavy residual oil and asphalt pollutants in surface waters by comparative ratio of infrared absorbances, *Envir. Sci. Technol.*, 3, 150-153 (1969).
- (2) LEVY, E.M.: The identification of petroleum products in the marine environment by absorption spectrophotometry, *Water Res.*, 6, 57-69 (1972).
- (3) RAMSDALE, S.J., WILKINSON, R.E.: Identification of petroleum sources of beach pollution by gas-liquid chromatography, *J. Inst. Petrol.*, 54, 326-332 (1968).
- (4) ALBAUGH, E.W., TALARICO, P.C.: Identification and characterization of petroleum and petroleum products by gel permeation chromatography with multiple detector, *J. Chromatogr.*, 74, 233-253 (1972).
- (5) 岡市友利: 重油汚染による瀬戸内海東部海域の生物環境変化に関する研究, 文部省特定研究 (I), 36-42 (1976).
- (6) 東国茂, 萩原一芳: 紫外吸収検出器を用いた高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる環境排出油の識別, *分析化学*, 25, 803-804 (1976).

(1977年10月15日 受理)