

# 水中の油の分析

白石直典\*

## 1. 緒言

河川や海洋における汚染物質の1つに油があるが、油が安定な単一物質でないために、この統一分析法を決定するのは容易ではない。油は脂肪酸のグリセライドかまたは炭化水素の混合物が大部分であると考えられるが、A. S. T. M. - 1 1 2 9 - 6 6 では、“pH5 以下でベンゼンに抽出される沸点90℃以上の炭化水素、炭化水素誘導体または油状物質”というように定義している。単一油分の定量法自体は難しいものではないが、広範囲の油質を1つの方法に統一しようとするのに難しさがあり、この点、かねてから懸案になっているJISの改正においても、未だに見解がまとまっていない。ここでは分析方法の概観を行い今後の方向を考えてみる。

## 2. 試料の採取

河川や海水中では、油は水中に分散しているか、または水面上に浮上して存在している。試料の採取にあたっては、JIS<sup>1)</sup>では全層にわたる試料を平均的に採取することを前提としていて、また表層試料の採取には、適当な表層試料採取器を用いて採取するように規定している。しかし平均試料を採取することは、実際には不可能に近く、本来は浮上油と懸濁油とに分けて別々に分析することが望ましい。

浮上油を採取する方法として、西洋紙などの紙質に油分を捕集したのち、その紙質の光特性または電気特性を測定する方法<sup>2)</sup>があるが、油膜が薄い場合は困難であろう。一方、ポリウレタンホームなどの親油性の有機高分子化合物<sup>3)</sup>やまた次の方法<sup>4)</sup>もよいといわれている。

市販の各種用途のポリ塩化ビニル及びポリプロピレンの半透明膜（たとえば幅15mm、長さ35mm、厚さ0.1mm）を徐々に水中に浸し、直ちに水面上に引き上げる。この膜を浸す前後の650nmにおける吸光度から油量を求める。すなわち油分の附着による“ぬれ”のために、透明度が著しく増し、2μ程度の油膜が検知できる。なお標準油は、直径33cmのガラス製容器に水道水を入れ、全表面に油膜が広がるまで油を添加してつくり、たとえば添加した油量が0.2mlの場合の厚さは、2.2μである。

一方、現在海上における船舶からの重油の流出が多いことから、海域調査において用いる公的な浮上油採取器の制定も強調されている<sup>5)</sup>。

## 3. 分離法

### 3・1 溶媒抽出法

油分の分析法には種々の公定法<sup>1), 6)~10)</sup>が定められているが、分離にはほとんどが溶媒抽出法を用いている。溶媒としては、*n*-ヘキ

\*業務部長，工博，理事

キサン、石油エーテル、ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、エチルエーテル及びこれらの適当な混合物等が用いられているが、ベンゼン、エチルエーテルなどの極性溶媒よりも、石油エーテルや四塩化炭素などの非極性溶媒がよい。とりわけ四塩化炭素には、アルキル基の1部も抽出されるけれど、赤外分析法と組み合わせて最もよく使われている。さらに抽出率を向上させるために、塩析剤として塩化ナトリウムを加えるとよい。これにより、四塩化炭素の水に対する溶解度〔0.08g/100g (20℃)〕がさらに減少する。概略は次のとおりである<sup>11)</sup>。

試料を塩酸でpH4以下にして、塩化ナトリウムを1~10%になるように加えると、抽出率は94%が得られる。このときの溶液と四塩化炭素の容積比は1対1である。検出限界は、塩析剤を用いない場合は通常0.05ppm<sup>14)</sup>~0.1ppm<sup>15)</sup>であるが、塩析剤を用いると、0.01ppmが得られる<sup>11)</sup>。

次に試料1容(50ml)、*n*-ヘキサン1容、エタノール1容、塩化ナトリウム0.2重量として抽出を行い、赤外分析法で定量する方法<sup>12)</sup>がある。エタノールはカラムクロマトグラフィーなどの油分の展開に有効<sup>13)</sup>な溶媒であるが、エタノールの混合による相乗効果は、抽出率の向上に寄与している。

またエーテルが低沸点であることを利用して、A、B重油に応用された<sup>16)</sup>が、そのときの回収率は96%を、そして赤外分析法や蛍光分析法と組み合わせることによって高感度な結果が得られている。エーテルは、ソックスレー抽出器による油分の抽出には有効である<sup>12)</sup>が、この溶媒を重量法と組み合わせると、回収率は80~86%に低下し、さらに重金属の塩化物が溶解する欠点もある。<sup>30)</sup>

その他海水中の油分を、クロロホルム抽出-赤外分析法で行って、0.05ppmの検出

感度が得られ、ニトロベンゼン抽出-蛍光度分析法<sup>18)</sup>、ニトロベンゼン抽出-ガスクロマトグラフ分析法<sup>22)</sup>等もあり、またフレオン<sup>19)</sup>も抽出に用いられている。

なお、界面活性剤は、四塩化炭素-赤外分析法においては、陽陰各単独の共存の場合はほとんど影響しないが、非イオン性単独あるいは陽陰イオンが同時に混合しているときは正誤差を与える<sup>11)</sup>。しかしこの現象は、他の方法の場合にもほぼ同様のことが言える。

一般に溶媒は、廃水には*n*-ヘキサンが、また河川水や海水には四塩化炭素が用いられる例が多いようである。

### 3・2 その他の分離法

ガスクロマトグラフ法<sup>20)~23)</sup>は、分離と定量が同時に行える迅速な方法であるから、近年盛んに用いられている。検出器にFID(Flame Ionization Detector)やFPD(Flame Photometric Detector)を使用すれば極めて高感度であり、海水中の重油<sup>20)</sup>、石油化学工場排水<sup>24),25)</sup>などに多数応用されていて、油の種別の分離定量法として有用である。

液体クロマトグラフ法は、公定法<sup>8),9),26)</sup>にもみられるようになり、これもまた急速に普及している。薄層クロマトグラフ法、ペーパークロマトグラフ法やまた燃焼法等は実用性にやや乏しい。水蒸気蒸留法も用いられることがあり、低沸点と高沸点留分を分別蒸留するA.S.T.M法<sup>6)</sup>は分離の正確度が高い。

### 4. 定量法

定量法には、比重測定法<sup>28)</sup>、重量法<sup>1)</sup>、容量法<sup>7),19)</sup>、比濁法<sup>16),18),30)</sup>、赤外分析法<sup>7),11)</sup>、質量スペクトル法<sup>32)</sup>、ガスクロマトグラフ法<sup>20)~23)</sup>などがあるが、定量感度は後の4方法が優れている。我国では、JIS<sup>1)</sup>の関係から、公的にはすべて*n*-ヘキサン抽出-重量法が行わ

れているが、これには次のような難点がある。  
 1) 試料量は、原則として10ℓと大量を必要とする。2) 定量限界は0.5 ppm とよくない。3) 分析時間は1.5～2日間を必要とする。4) 80℃以下で揮発する油は定量できない。*n*-ヘキサンと油、また異種の油間とで共沸混合物をつくり、乾燥中に揮発し易くなる。また不飽和化合物は、乾燥中に酸化されて増量することもある。5) 残存するのはC<sub>15</sub>H<sub>32</sub>以上である。A重油で50%、C重油で30%も揮発する。<sup>33)</sup>6) 個人誤差が多い。7) 不純物も共に定量され易い。

これに対して管理分析面で最もよく使われ、自動分析計としてもよく普及している赤外分析法の場合は、1) 試料量は100ml程度でよい。2) 定量限界は0.1～0.01 ppm と高感度である。3) 分析所要時間は30分。4) 個人誤差が少ない。

ガスクロマトグラフ法は、全濃度表示の場合はやや複雑となるが、前述のように高感度な分離定量法として優れている。質量分析法

も優れているが一般性に欠ける。結局現在では、使い易さと高感度な点から赤外分析法が最もよいと思われる。

次に当協会で、JIS<sup>1)</sup>の*n*-ヘキサン抽出-重量法と四塩化炭素抽出-赤外分析計で行った分析結果を下表に示す。抽出時における各種油質に対する溶媒の選択性と抽出率は、ほぼ同様にみられているので、事実上、定量法のみでの比較ということになり、赤外分析法が有用であることがよくわかる。

なお、ここでいくつかの海域についての分析結果が得られているが、海域に関する環境基準の類型A、Bによると、“検出されないこと”と示されているから、四塩化炭素抽出-赤外分析法で分析を行うと、すべて不適当な環境ということになる。環境基準のレベルの決定は別の議論となるが、過去に、水銀、カドミウム、PCB等について、これらの分析技術の改革が環境基準の制定に寄与してきた変遷をここで参考とすべきであろう。

表 各種試料中の油分の分析結果

試 料		油 分 (ppm)	
		<i>n</i> -ヘキサン抽出重量法(JIS法 <sup>1)</sup> )	四塩化炭素抽出赤外分析法
生 物 処 理 排 水	A	ND	0.1
	〃	ND	1.0
	〃	8.0	31.0
	〃	9.0	9.7
	〃	23.0	35.0
	〃	88.0	116.0
工 場 排 水	A	ND	0.7
	〃	ND	0.9
	C	ND	1.0
井 戸 水	A	ND	0.4
	B	ND	2.3

海水 洞 海 湾 ( n : 5 )	ND	0.1 ~ 0.4
長 崎 県 畔 刈 湾 ( n : 5 )	ND	1.6 ~ 8.7
新 門 司 地 先 海 域 ( n : 25 )	ND	0.2 ~ 1.0 ( n : 19 ) ND ( n : 6 )
玄海灘 (海の中道地先) ( n : 4 )	ND	0.2 ~ 0.4
水 俣 湾 ( n : 5 )	ND	0.5 ~ 0.8

## 5. 結 び

試料の採取法は、調査の目的にもよるが、本来は表面水と全層平均試料とに分けるべきであろう。しかし、一般的には現行 J I S<sup>1)</sup>法は、ほぼ妥当であろう。

分析法では、すべての油種に厳密に適合する方法を統一化することは難しい。抽出法ではクロマト分離をくり返し入念に行えば、理想

であるが実用性がなくなる。塩析剤を併用して適当な溶媒で抽出を2~3回行えば十分であろう。次に定量法では、高感度であることが必要である。重量法は、乾燥過程と感度とに問題があるから適当でない。結局四塩化炭素抽出・赤外分析法やガスクロマトグラフ法等が有用であると考えられ、これらが公定法に併用されることを望んでやまない。

## 参 考 文 献

- 1) JIS K 0102-1976. JIS K 0101-1974.
- 2) 小林孜:特開昭, 48-17793.
- 3) 近藤五郎, 林正子, 村上幸夫:大工試委報, 18,35 (1967)
- 4) 萩原一芳, 田中孝, 村上幸夫, 日色和夫, 川原昭宣:分化, 23, 794(1974).
- 5) Univ. Southern Calif. "Determination of the Quantity of Oil Substances on Beaches and in Nearshore Waters"(1959). Calif, State Water Poll. Contr. Board.
- 6) A.S.T.M. D1891-63; D1178-60.
- 7) API "Methods for sampling and analysis of refinery wastes" 701-57(1957).
- 8) Standard Methods for the examination of water and waste water, p.211(1965).
- 9) ABCM SAC, Recommended Methods for the analysis of trade effluents. p. 16(W. Hoffer & Sons)(1958).
- 10) Deutsch Einheits Verfahren Zur Wasser-Abwasser und Schlamm-Untersuchring.
- 11) 斎藤俊英, 萩原一芳, 小篠善雄:分化, 21, 1235(1972).
- 12) 佐藤公隆, 鈴木良一, 松本竜太郎:同上, 20, 813(1971).
- 13) J. Jacques, J. P. Mathien: Bull. Bull. Soc. Chim. France, 1946, 94.
- 14) L.F.Zurina et al.:Chem. Abs., 80, 52163(1974).
- 15) R.G.Simard, I. Hasegawa, W. Bandaruk, G.H.Headington: Anal. Chem., 23, 1384(1951).
- 16) J. Novotny et al.: Chem. Abs., 78, 114954(1973).

- 17) S.R. Carlberg et al.: J. Coms, Coms. Int. Explor. Mer, 34, 506 (1972).
- 18) T. Pomposki et al.: Prezem. Chem., 52, 695 (1973).
- 19) C.J. Dverbeck et al.: Chem. Abs., 76, 49627 (1972).
- 20) E.R. Adlard et al.: Anal. Chem., 44, 64 (1971).
- 21) E.M. Levy et al.: J. Chromatogr. Sci., 11, 591 (1973).
- 22) J. Novotng et al.: Chem. Abs., 78, 114954 (1973).
- 23) Determination of Trace of Hydrocarbons of Oily Matter in Water : Shell Method Series 1432-1.
- 24) J.W. Sugar, et al.: JWPCF, 40, 1622 (1968).
- 25) L.G. Cochran, et al.: ibid., 38, 2002 (1966).
- 26) Von Wasser: 29, 120 (1962).
- 27) A. Zsolnay: Chemosphere, 2, 253 (1973).
- 28) W.S. Levine: Anal. Chem., 25, 1840 (1953).
- 29) R.R. Sharifov et al.: Chem. Abs., 78, 140152 (1973).
- 30) K. Hagiwara, ibid.: 78, 7586 (1973).
- 31) 砂原広志: 公害, 4, 28 (1969).
- 32) G.P. Happ, et al.: Anal. Chem., 29, 68 (1957).
- 33) 近藤五郎: PPM, 3, 46 (1972).

(文献紹介) 排水中の石油系炭化水素と  
その海洋環境中での検出

J.T. Tanacredi : Water Poll. Cont. Feder  
49. 1977 P216

自動車エンジンの廃油の一部は、下水道を通じて最終的には環境水に流入すると考えられる。この研究は、この点を確認するために行われたもので、ニューヨーク州のジャマイカ湾に面した污水处理場の排水中に、廃油系の炭化水素が存在するかどうか、また湾内水や底生生物中の炭化水素の存在量をしらべている。

2つの新しい紫外蛍光分光分析法を用い4つの污水处理場の排水について毎週サンプリ

ングしたところ、すべてのサンプルに廃油と関連のある石油系炭化水素がかなり存在することが認められた。湾内水には四塩化炭素で抽出される炭化水素が、1973年11月には最高3.10 ppm, 1974年1月には最高5.10 ppm 検出された。また、ガスクロマト法、質量分光分析などにより、オオノガイの石油系炭化水素による汚染が見出された。

(WIP 8(12)1977による)