

琉球大学学術リポジトリ

鉍物油汚染による芝草の葉色とGC/MS分析による鉍物油の同定

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学農学部 公開日: 2008-02-14 キーワード (Ja): 芝草, 葉色, ガソリン, 軽油, MS分析 キーワード (En): GC, turfgrass, leaf color, gasoline, light oil, gaschromatography-mass spectrometry (GC, MS) 作成者: 赤嶺, 光, Akamine, Hikaru メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/3615

鉱物油汚染による芝草の葉色と GC/MS 分析による鉱物油の同定

赤嶺 光

Hikaru AKAMINE

Determination of light oil and gasoline on leaf of turfgrass polluted with mineral oils

キーワード：芝草、葉色、ガソリン、軽油、GC/MS 分析

Key words : turfgrass, leaf color, gasoline, light oil, gaschromatography-mass spectrometry (GC/MS)

Summary

Two different ways, turfgrass leaf color observation and detection of mineral oils by GC/MS, were applied to determine light oil or gasoline on turfgrass(T-419) after 15hr treatment.

In observation of the three color attributes(Hue, Value, Chroma), the turfgrass treated with light oil showed decreased the Value (3.5→2.5) and the Chroma (6→4). Then the leaf color was changed to a dull dark green. In the gasoline treatment, the Value was increased slightly(3.5→4.0), and the Hue was changed to yellowish dark green color(7GY→5GY). It was easy to distinguish light oil or gasoline by leaf color observation.

Treated leaf samples were analyzed with GC/MS. Light or heavy oil was identified by the pattern of n-alkanes in the light oil treatment. Gasoline was not identified because the main components toluene, xylene, trimethylbenzene, etc. were volatilized.

等を想定し、汚染源の特定や浄化対策等のため、汚染地域の土壌や地下水、海水などから鉱物油の成分抽出・同定の報告がある^{1,2,3)}。しかしながら、鉱物油を吸収した植物体を用いた鉱物油の種類同定に関する報告例はみられない。

本報告では、上記事件と同様の時間経過の試験を設定し、軽油及びガソリンが散布されたときの芝草の反応の差異を観察すると共に、茎葉部の GC/MS 分析によりこれらの判別、同定ができるかどうかをポット試験により検討した。

材料及び方法

材料は、ギョウギシバ系統の品種群であるティフトンバミューダグラスの 1 品種 Tifway (通称 T-419 と呼ばれることから、以下 T-419 と称する) で、前述のゴルフ場を含め、公園や緑地で用いられている暖地型芝草である。

平成 15 年 4 月 15 日、プラスチック製ポット(直径 19 cm, 深さ 15 cm)の底に土壌(島尻マーグ)を約 700 ml 詰め、その上に市販の「芝生の土」(緑土産業製)を約 1500 ml 載せ、

はじめに

平成 13 年 5 月、沖縄県内のゴルフ場で、コース内に鉱物油とみられる油類が撒かれ、グリーン上の芝草が汚染されるという事件が発生した。その後、複数の被疑者が逮捕されたが、供述が大きく食い違ったため、両者の供述内容の真偽が裁判で争われることとなった。その中で、グリーン上に撒かれた鉱物油が、軽油であるかガソリンであるかが問われ、これらが芝生に散布された場合の状態の違いや、あるいは茎葉部の分析によるこれら油類の特定を客観的に行う必要が生じた。

一般に、鉱物油の種類同定に関しては、油類流出事故

表 1 GC/MS 分析の測定条件

GC/MS	5973N (Agilent Technologies 製)
Column	DB-1MS(30m×0.25mm I.d.,0.25 μm) (Agilent Technologies 製)
Oven temp.	40℃(2min.)-10℃/min-270℃(4min.)
Injection mode	splitless
Injection temp.	260℃
Ion source temp	230℃
Transfer line	270℃
MS mode	scan(60-500)

表2 各処理区における葉色と状態

区 分	色相 (Hue)	明度 (Value)	彩度 (Chroma)	系統色名	色票番号 (Color Code No.)	無処理区と比較した葉の状態
無処理区	7GY	3.5	6	暗緑	3707	—
軽油処理区	7GY	2.5	4	暗緑	3708	油分により表面が濡れた状態
ガソリン処理区	5GY	4.0	6	暗黄緑	3508	葉身が内折し細くなった

化成肥料 2.8g (N:P:K=10:10:10) を混ぜ合わせた。そこに、直径約 10.5 cm、高さ約 12 cm の円柱状に切り取った T-419 のソッド (土の付いた芝苗) を 1 つ植え付け、ソッドの上面と同じ高さになるまで「芝生の土」で満たした。このような条件で植え付けた芝草を 10 ポット作り、適宜、灌水管理を行なって養生した。4 月 23 日には芝草の伸びた茎葉を地際から約 1 cm の高さで刈り取った。4 月 29 日に生育のそろったものから 6 ポット選び出し、それぞれ 2 ポットずつ軽油処理区、ガソリン処理区及び処理をしない無処理区とし、同日午後 5 時 30 分に、1 ポットあたり 50 ml の軽油 (市販) またはガソリン (市販レギュラーガソリン) をおのおの処理区に散布した。

調査は、処理から 15 時間後に、それぞれの処理区における芝草の状態を観察し、葉色の変化を日本園芸植物標準色表⁴⁾ から三属性 (色相、明度、彩度) による色の表示方法を用いて判定した。

その後、各処理区から切り取った茎葉部約 0.2g を、(株) 沖縄環境分析センター (宜野湾市) において、ペンタンで抽出し、GC/MS による分析に供し、ガソリンおよび軽油と比較した。なお、使用機器と分析条件は表 1 の通りである。

結 果

処理から 15 時間後における葉色および観察結果を表 2 に示した。無処理区における葉色の色相は 7GY で系統色名は暗緑であった。軽油処理区における色相は 7GY、系統色名は暗緑で、無処理区と変わらなかったが、明度および彩度は無処理区に比べ、それぞれ 3.5 から 2.5 へ、6 から 4 へ減少した。また、葉表面は、濡れたような光沢が見られた。ガソリン処理区における葉色の色相は 5GY で、無処理区に比べやや黄味を帯びた。明度は 4.0 とやや上昇し、彩度は変わらなかった。系統色名は暗黄緑となった。また、外見の観察では、葉がやや内折し葉幅が細く見えるようになった。

無処理区およびペンタンの GC/MS による分析結果をそれぞれ図 1 および図 2 に示した。無処理区の分析結果は、抽出溶媒となったペンタンのグラフとほぼ同様となった。軽油処理区および 10000mg/l 希釈軽油の分析結果を図 3 および図 4 に示した。軽油処理区では、リテンションタイム 14 分頃から 28 分頃までにいくつかの大きなピークがほぼ規則的に並んでいるのが見られた。ガソリン処理区および 10000mg/l 希釈ガソリンの分析結果を図 5 および図 6 に示し

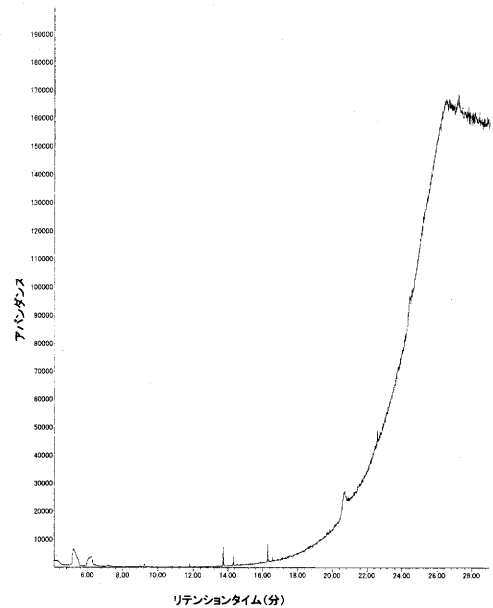


図1 無処理区のトータルイオンクロマトグラム

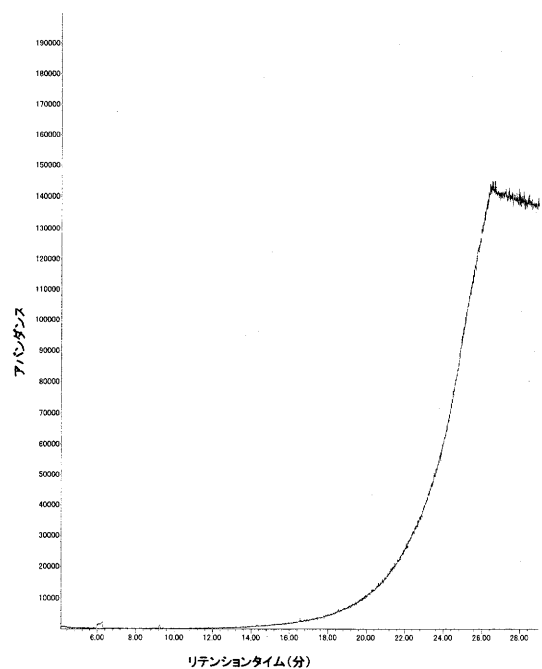


図2 ペンタンのトータルイオンクロマトグラム

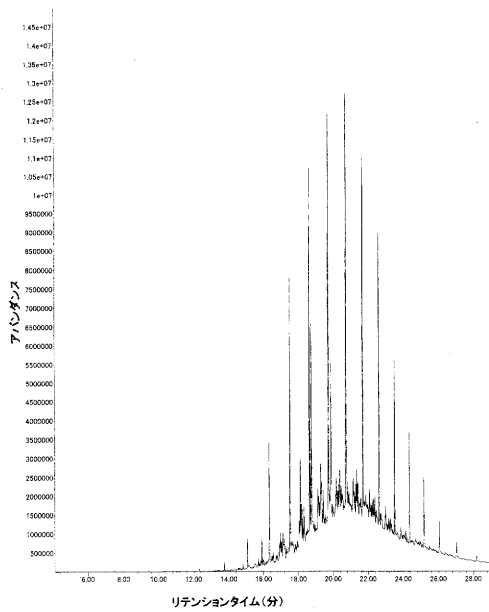


図3 軽油処理区のトータルイオンクロマトグラム

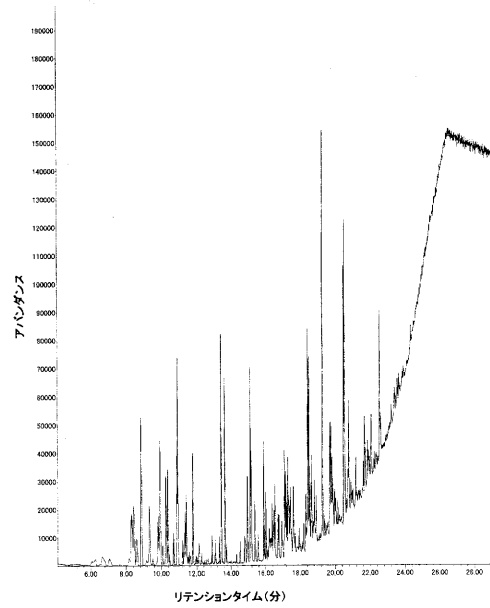


図5 ガソリン処理区のトータルイオンクロマトグラム

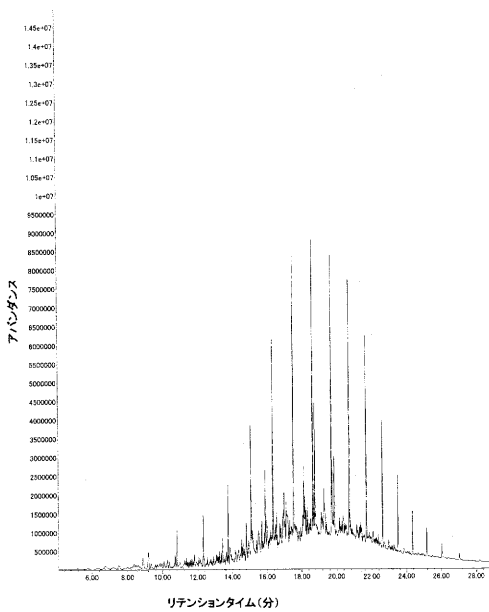


図4 軽油のトータルイオンクロマトグラム

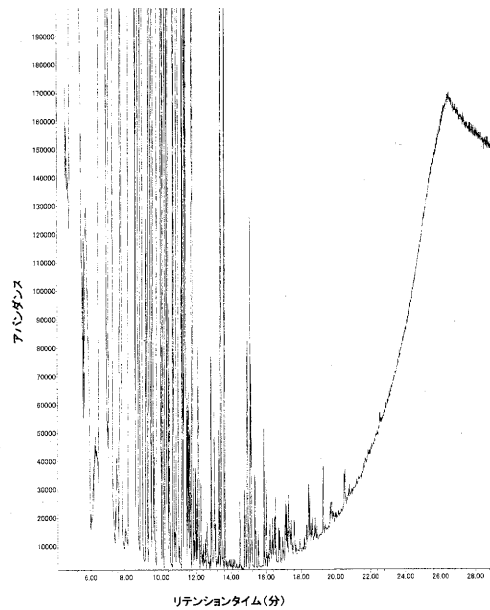


図6 ガソリンのトータルイオンクロマトグラム

た。ガソリン処理区では、リテンションタイム8分以前と23分以降は大きなピークを確認できなかったが、8分～23分までの間に不規則なピークがいくつか見られた。

考 察

処理から15時間後における軽油処理区の葉色は、無処理区に比べ、明度が3.5から2.5へと減少し、暗い色へ、つまりより濃緑色へと変化し、また、彩度も6から4へと減少し、鮮やかさを減少させてぶい色へと変化した。その結果、

全体として冴えない暗緑色へと変化した。これらは、葉に油分が染みこんだことによると考えられる。また、葉表面には濡れたような光沢が見られ、軽油が葉表面に付着していることが判った。T-419を含むイネ科植物の葉表面は、水をはじく性質があるが、軽油やガソリンは、葉にはじかれることはなかった。なお、軽油処理区では、処理から30時間後においても、葉は黄化せず暗緑色のままであった。

処理から15時間後におけるガソリン処理区の葉色は、色相が7GYから5GYへと変化し、やや黄味を帯びたことが観察された。また、葉がやや内折し全体が細くなったことや、

処理後 30 時間の観察で、完全に黄化し枯死状態となったことなどから、葉緑素の破壊と脱水症状があったと思われる、処理後 15 時間は、これらの初期状態と考えられた。

よって、軽油およびガソリンを散布したときにおける 15 時間後の T-419 の葉色は、無処理区の状態に比較し、軽油ではより暗緑色、ガソリンではやや黄味を帯びた緑色となることが判り、葉色および状態から両者を容易に区別できた。

無処理区における茎葉部の GC/MS 分析結果は、抽出溶媒となったペンタンのグラフ(図 2)とほぼ同様となったことから、茎葉内の成分によって鉍物油の GC/MS 分析に支障をきたさないと判断できた。

次に、各処理区のカソリンおよび軽油を判別・同定するためには、それぞれ標準品と比較し検討する必要がある。まず、軽油 10000mg/l 希釈液の分析結果(図 4)を見ると、リテンションタイム 9 分頃から 27 分頃までにはほぼ等間隔に規則正しいピークが検出された。これらは直鎖型脂肪酸炭化水素類であり、図 3 の軽油処理区の分析結果と非常によく類似していた。軽油処理区では、リテンションタイム 20 分までのピーク値はいずれも相対的に減少しており、これらは放置された間の揮発による減少と考えられた。このように、軽油処理区の分析結果では、比較した軽油の分析結果とよく類似しており、油類を散布された茎葉部の分析であっても、軽油様の物質であると容易に判断できた。しかしながら、重油においても軽油とほぼ同様のピークを有することから²⁾、軽油処理区の分析結果は、軽油または重油との同定が妥当であった。

一方、ガソリン 10000mg/l 希釈液の分析結果(図 6)を見ると、ガソリンの主要成分は、リテンションタイム 14 分までに殆ど検出され、これらはキシレンやトリメチルベンゼンなどの芳香族成分で、揮発性の高い成分であることがわかった。しかし、図 5 のガソリン処理区の結果を見ると、14 分までの芳香族成分は著しく減少しており、僅かな量のみが検出された。これは、放置されていた 15 時間でほとんどが揮散したものと考えられた。さらに 14 分以降のピークを精査してみると、リテンションタイム 15 分頃から 23 分頃までにいくつかのピークがみられ、ガソリン処理区においても同様のピークがあることがわかった。23 分以降はガ

ソリン処理区および 10000mg/l ガソリン共に目立ったピークが見られないことから、高沸点の脂肪族炭化水素類を殆ど含まないことが判った。ガソリン処理区では、ガソリン特有の揮発性の高い芳香族成分は、僅かな量の検出であったが、ピークの出る範囲などからすると、両者はある程度同様の成分で構成されているものと推定された。しかし、ガソリンの主要成分である芳香族成分の多くが揮発していることから、ガソリンと同定するにはいたらなかった。

まとめ

芝草 T-419 に、軽油またはガソリンを散布し、15 時間後に葉色と状態を観察したところ、軽油処理区では、無処理区に比べ、葉色は暗緑色となり、よりにぶい色になった。葉表面には軽油の付着があり光沢があった。また、ガソリン処理区では、無処理区に比べ、葉色はやや黄色味を帯び、葉は内折し葉幅が細くなった。

軽油散布およびガソリン散布では、各々異なる葉色と状態を示したことから両者の識別は容易であった。

また、茎葉部の GC/MS 分析を行ったところ、軽油処理区では、軽油または重油と明らかに判定できる分析結果が得られた。しかし、ガソリン処理区では、ガソリンとほぼ同様の構成成分を検出できたが、主要成分が揮発しており、同定するにはいたらなかった。

参考文献

- 1) 中熊秀光, 佐藤市子, 渡辺修治, 川上 俊, 丸山博史, 田島幸治 1994 ガソリンによる地下水汚染, 水環境学会誌, **17**(5): 315~323
- 2) 中牟田啓子, 福嶋かおる, 松原英隆, 神野健二 2001 鉍物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討—GC/MS を用いた鉍物油のペンタン抽出成分及び水溶性揮発性成分の分析—, 環境科学, **11**(4): 815~826
- 3) 柴田康行 1997 石油成分の分析について, 環境化学, **7**(3): 577~593
- 4) 植物標準色票編集委員会編 1997 日本園芸植物標準色表, 再版第 2 刷, 東京, 財団法人日本色彩研究所