

### 3-2.3 ガスクロマトグラフによる海上浮遊重油類の性状の変化についての一考察

田畠一郎, 石原 学, 濑戸イキ子

#### 1 まえがき

近年急速な石油類の消費量の増加は臨海工業地帯の発展、大型タンカーを中心とする航行船舶の増加とあいまって海域の油濁問題を重大化しつつある。

鹿児島県においても石油基地の建設等により沿海の油濁問題は今後慎重に考慮されねばならない状況にある。

特に通常の場合は石油基地、製油工場、船舶等から多量の油が海洋に放流されることは起りえないが故障その他事故的原因によって石油類が放出されることも最悪の場合として予想しうる。

海上に浮遊した石油類は浮遊中他物に附着したり特定の場所に打ちよせられたりすることが多い。このような時石油類は風および温度の関係で軽質分は蒸発し重質分は一部海面下に沈降し、また他の部分は海水と乳化し、ついには海面から油が消え去って行くものと考えられる。

また微生物による石油類の分解も考えられこの方面的研究は最近急速に進歩している。

以上の事実等を考え海上浮遊時の油の性状変化についてのモデル実験を行ない、浮遊油の性状から放流時点の油の性状を推定し汚染源判定資料を得るとともに海域油汚染防止対策を検討する資料を得ることを試みた。

今回はA重油およびC重油を実験室的に曝気し、その性状の時間的変化をガスクロマトグラフで測定し、同時に硫黄分の変化を測定した。

なお実験に供した油は市販品で表1に示す性状のものを用いた。

表1 AおよびC重油の性状

	A重油	C重油
比重 15/4°C	0.850	0.953
引火点 °C	90.0	119.0
粘度 レッドウッド 50°C(秒)	33.4	483.2
硫黄分 %	1.10	2.83
残留炭素 %	/	5.85
灰分 %	/	0.028
水分 %	/	0.1
流动点 °C	/	10.0

#### 2 実験方法

AおよびC重油をいずれも油 0.5 lに対し海水約1.5 lの割合で肉厚フラスコに入れ7.5 l/m inの割合で連続的に空気吹込みを行なって曝気したところA重油は水と油との分離が比較的良好ではあったがそれでも水滴が油中に混入していて分離が完全でなく、C重油は一部ゴム状となつてその中に多量の海水を含んでいることが肉眼で観察されたので、油分だけを完全に分離するために各時間ごとに適当量(約20 ml)の油層を採取し、それを分液ロートに移し石油エーテルで抽出した後石油エーテルを完全に除去しベンゼンに溶解したものガスクロマトグラフにかけ、最大ピークのベースラインからの高さと各ピークの高さの比をとり、曝気時間とその比との関係をしらべた。

同時に石油エーテル抽出物の硫黄分を定量しその変化をしらべた。

なおガスクロマトグラフの測定条件はつきのとおりである。

- 1) 使用機種：島津製作所 ガスクロマトグラフ GC-1C型 自動昇温装置付
- 2) 担体の種類および粒子の大きさ：  
Shimalite W 60~80 mesh
- 3) カラムの液相：SE-52 5%
- 4) 試料の量：5  $\mu$ l
- 5) カラム内径および長さ：  
3 mm, 長さ2.625 m
- 6) キャリアガス：N<sub>2</sub>, 入口圧力  
0.8 kg/cm<sup>2</sup>, 30 ml/min
- 7) カラム温度：80~250°C, 温度上昇速度  
6°C/min 250°Cに達してからその温度に保持
- 8) 検出器：水素炎イオン化検出器  
H<sub>2</sub> 30 ml/min  
硫黄はポンプ法によって定量した。

#### 3 実験結果および考察

AおよびC重油をそのまま石油エーテルで抽出した後石油エーテルを除去しベンゼンに溶解させたもののクロマトグラムを図1および図2

に示し、曝気時間とピークの比との関係および硫黄分の変化を表2に示した。表中のCxのXはノルマル炭化水素の炭素数を表わし内部標準と

してピレンの2%ベンゼン溶液を用いた。また表2の関係の一部を図3に示した。

表2

試料 Cx	A重油—曝気時間(時間)					C重油—曝気時間(日)				
	0	3	24	48	72	0	3	7	14	18
9	8.72	7.94	5.89	3.57	1.25					
10	16.4	15.7	13.7	11.6	7.78	27.2	6.35	2.70	4.38	3.89
11	25.9	25.7	24.7	23.0	20.2	45.1	30.0	16.9	20.0	17.2
12	37.1	36.9	36.2	35.3	33.9	57.8	50.0	40.0	42.3	39.3
13	54.7	54.4	54.6	54.2	53.2	64.4	60.4	58.2	58.9	56.9
14	85.0	84.0	85.5	83.8	84.0	77.4	76.0	77.7	76.0	75.6
15	100	100	100	100	100	81.7	80.2	82.1	81.9	80.6
16	89.8	90.2	90.2	90.0	90.3	81.7	80.2	82.5	82.9	81.0
17	90.6	89.9	89.1	89.6	89.6	94.6	96.2	96.6	97.0	95.3
18	64.7	63.0	62.8	63.1	62.9	94.4	94.5	94.2	94.2	94.6
19	56.1	55.1	55.2	55.4	55.4	100	100	100	100	100
20	39.0	42.9	43.1	42.8	42.4	91.5	87.8	89.8	91.2	89.5
21	30.5	31.0	30.6	30.2	30.9	73.1	71.9	72.6	74.5	72.3
22	20.7	21.0	21.2	20.9	21.7	56.8	53.8	55.9	55.9	55.4
23	11.7	11.8	11.3	11.5	12.4	37.7	35.6	36.8	36.5	36.6
24	6.83	6.56	6.48		6.95	25.1	25.8	26.1	26.1	25.4
25	3.20	3.21	3.13		3.54	18.1	17.7	17.1	17.5	17.4
						11.5	9.42	11.0	10.7	11.0
	$\frac{\text{Cxのピークの高さ}}{\text{C}_{15}\text{のピークの高さ}} \times 100$					$\frac{\text{Cxのピークの高さ}}{\text{C}_{19}\text{のピークの高さ}} \times 100$				
硫黄分%	1.12	1.09	1.17	1.16	1.19	2.94	2.61	2.65	2.79	

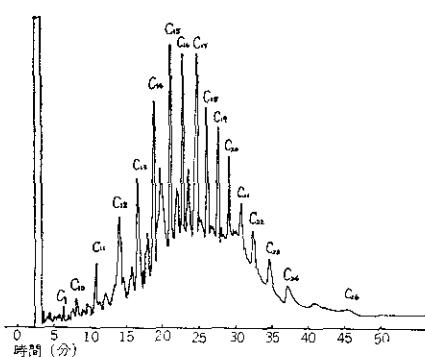


図1 A重油のクロマトグラム カラム: SE-52 温度(昇温): 80~250°C (6°C/min)

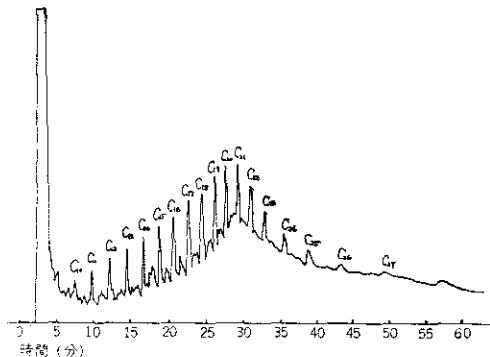


図2 C重油クロマトグラム カラム: SE-52 温度(昇温): 80~250°C (6°C/min)

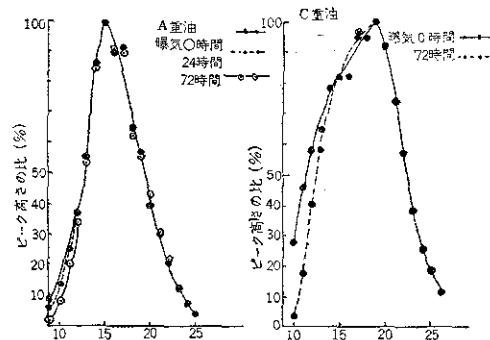


図3 AおよびC重油の曝気時間ごとの炭素数と  
ピーク比との関係

図1および2より実験に供したA重油は炭素数15～17の間の炭化水素が最高ピークを示し、  
C重油は炭素数が19から21の間に最高ピークが  
みられる。

また表2および図3よりA重油は曝気時間が長くなるにしたがい  $C_9 \sim C_{12}$  の炭化水素があきらかに減少しているが、 $C_{18}$ 以上ではほとんど減少していないことがわかる。C重油は $C_9$ 以下のピークは微小であり、また溶媒のベンゼンのピークと重なり判定が困難であったが、原試料と3日後の試料とを比較すると、 $C_{14}$ までは減少があきらかであるがその後曝気時間を長くするとピーク高さ減少の割合は次第に小さくなる傾向がうかがわれる。このことは最初の3

日間の曝気で $C_{14}$ までは急激に減少し系外に飛散してしまうものと考えられ、この飛散は各炭化水素の蒸気圧の大小によって左右されると考えられる。

以上のことからA重油は $C_9 \sim C_{12}$ の間で曝気による系外への飛散が著しく行われ72時間 を経過してもさらに減少してゆくが、 $C_{14}$ 以上ではほとんど変化がみられなかった。またC重油では最初の72時間（3日）で $C_{14}$ までは減少するがそれ以上曝気してもみるべき変化のないことがわかった。

硫黄分はAおよびC重油においても曝気によるあきらかな変化は見られなかった。

#### 4 あとがき

以上の実験において重油中の炭化水素は長時間の曝気により $C_{18} \sim C_{14}$ 以下の軽質分は次第に失なわれて行くことがわかった。また硫黄分については測定した範囲では明らかな変化が認められなかった。これらの事実は今後海上浮遊油の特性を検討する上の一つの手がかりになるものと考えられる。今回はガスクロマトグラフによる試験を主として行なったがその他の油の物性、化学成分の変化等について更に検討を進めたい。

### 3-2.4 大島紬糸の拔染法について

杉尾孝一

#### 〔目的〕

最近大島紬業界においては、拔染を利用した高級な柄、模様が多くみられる。それで拔染に必要な基本的な問題をまとめると同時に実際に実験をおして検討してみた。大島紬の拔染は下染した絹糸を12～24本のたばにしたものと縫糸とし絹糸に綿糸をもって締めムシロ状にした後部分的に拔染糊をすりこんで蒸熱白抜するが絹糸がたばになっているため表面と内部に白抜斑を生じたり、又拔染糊をすりこむのにこみいった糸のため長時間かかり最初すりこんだ部分と後ですりこんだ部分とで白度に差を生じる等の問題や拔染後に拔染剤が十分洗滌されず染色時事故を起すことが多い。このような問題を解決して工場の技術指導に役立たせるため以下の試験をしたので報告する。

#### 〔供試絹糸及拔染材料〕

- (1) 絹糸…21d×7 絹糸を綿糸でくくったムシロ
- (2) 拔染材料
  - (i) 拔染剤
    - アルバライト Z
    - デクロリン ZW
    - ロンガリット C
    - ロンガリット CW
  - (ii) 拔染補助剤
    - 重亜硫酸ソーダ
    - 尿 素
    - 酸化亜鉛
    - アントラキノン
  - (iii) 吸湿剤
    - 食塩・ブドウ糖