

## 油田水中の芳香族炭化水素

亭島 博彦・安井 久二

はじめに

石油は貯留岩と呼ばれる多孔性岩石の孔隙に水と共存している。原油の生産が行われる石油鉱床は、貯留岩中の一部に石油が濃集して集積されている所である。鉱床内部は比重の違いからガス相、油相、水相に分離しており、貯留岩表面に水が付着しているため、ガス相や油相でも10～50%量の水が混入している。この水は油田水（Oil field water）と呼ばれ、塩水であることから、その大部分は大昔の海水が地中に閉じこめられた遺留水と考えられている（図1）。油田水の塩分濃度は、一般に現在の海水以下であるが、まれに10倍ぐらい高いものもある。普通、塩分濃度の高い油田水は古生代（約5.7～2.3億年前）の地層に多く、新生代（約6700万年前～現在）の地層で見られるものは最高でも現在の海水程度である。油田水中の塩類の種類と濃度は、水の起源・続成作用・風化作用など、多数の要素により決定されるため、石油鉱床の生成過程を解明する手がかりとなっ

ている。また、油田水には石油や地層由来の様々な化合物が含まれており、有機化合物では低分子の有機酸、フェノール類及び炭化水素類が多く含まれている。

原油や天然ガスの生産には、多少なりとも油田水の産出を伴う。この水は短時間の静置で分離する場合はそのまま排出され、エマルジョンの形成により原油と水が分離し難い場合には、加熱処理や界面活性剤処理を施し分離して排出される。しかし、これらの処理では石油由来の化合物を完全に除去しきれないため、その環境影響が懸念される。

この度、数種類の油田水の成分分析を行う機会に恵まれた。本報では油田水中の石油由来化合物のうち、毒性学的な観点から、変異原性物質や発ガン性物質を多く含む芳香族炭化水素（AH）類についてその簡易定性を試みたので報告する。

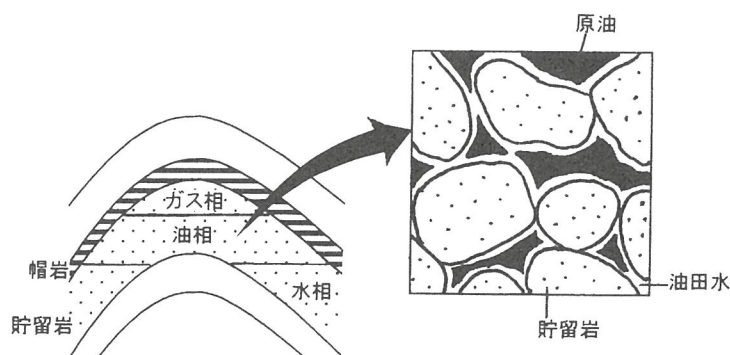


図1 石油鉱床中の原油と油田水の存在状態

材料と方法

国内の旧廃止坑井より入手した油田水を試料として、図2に示す溶媒抽出法により検液を調製した後、表1に示す条件でGC/MS：ガスクロマトグラフ質量分析計（QP-5000, 島津製作所）によりAH類の定性分析を行った。なお、定性は表2に示す環境庁が指定した「内分泌攪作用を有する

と疑われる物質」に含まれる11種のAHを対象に、それらの測定質量数（フラグメントイオンの質量数/電荷）ごとのイオンクロマトグラム（IC）上にピークが出現することを定性の指標とした。

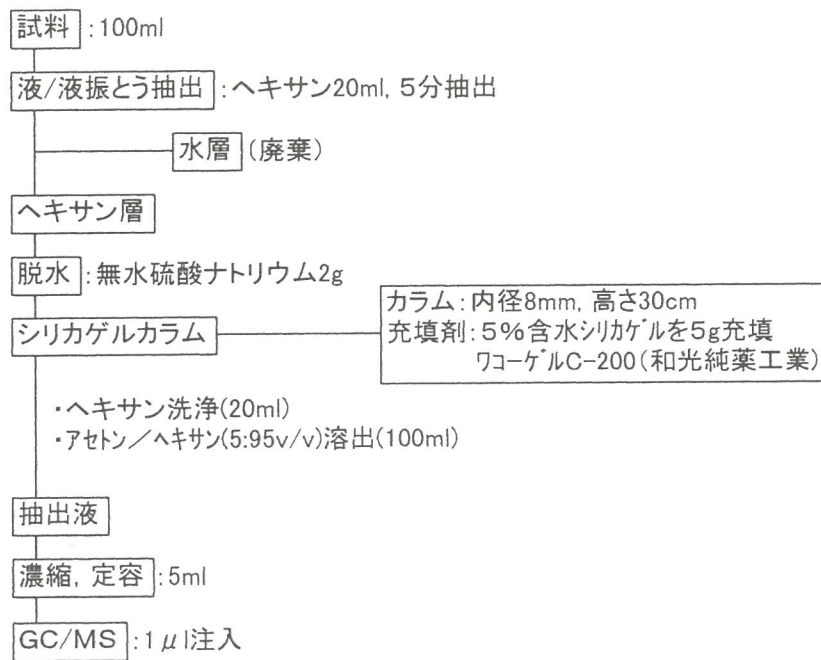


図2 検液の調製方法

表1 GC/MS 操作条件

GC	・カラム	:DB-WAX 30m×0.25mm (J&Wscientific)
	・カラム温度	:50℃ (1分) →20℃/分→300℃ (30分)
	・注入口温度	:250℃
	・キャリアガス	:ヘリウム (線速度40cm/秒)
	・検液注入法	:スプリットレス (1分後パージ)
MS	・イオン化法	:電子衝撃 (EI) 法
	・イオン化エネルギー	:70eV
	・イオン化電流	:300µA
	・イオン源温度	:230℃

表2 AHとその測定質量数

HA	測定質量数
ベンゾ[a]ピレン	252, 250
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	129, 147
ベンゾフェノン	105, 182
4-ニトロトルエン	137, 91
スチレン2量体	
DPP	92, 196
<i>cis-, trans</i> -DPCB	104, 208
DPB	91, 208
スチレン3量体	
TPH	91, 207
PPET	129, 207
TPCH	104, 208

## 結果と考察

図3に検液の全イオンクロマトグラム (TIC) を示す。今回のクロマトグラフィーでは約45分までに全ての成分が展開され、約200のピークが

検出された。特に、約5分から14分の間に多くピークが検出されたため、この間のピークについてそのフラグメントイオンを解析することとした。

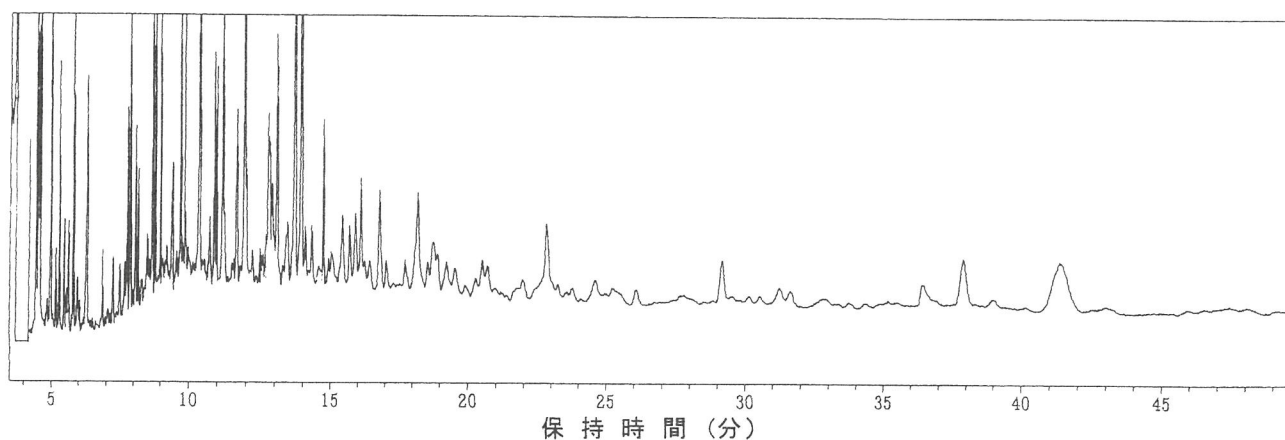


図3 検液のTIC

図4は図3のTICのうち、7.5分から14.5分の間を保持時間に沿って拡大し、表2の各測定質量数のICを加えたものである。これらのピークのうち、測定質量数252と250のICの両方にピーク

を持つTICのピークは10あり、これらのうち何れかがベンゾ[a]ピレンの可能性がある。同様にアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルは2ピーク、4-ニトロトルエンは5ピークのうちの何れかに該当す

るものと考えられる。また、7.9分付近にみられたTICのピークは測定質量数252, 250, 129, 147, 104, 207及び208のICの何れにもピークが認められたため、ベンゾ[a]ピレン, アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル, *cis*-, *trans*-DPCB, PPET及びTPCHの何れかである可能性がある。

今回の分析では標準物質を用いなかったため、各ICからの定性の他にマススペクトルライブラリー (NIST: 米国標準技術研究所) による定性も試みたが、何れのピークともマススペクトルが

複雑であり、各ICの場合と同じく定性をするまでには至らなかった。しかし、この油田水はn-ヘキサン抽出物として油分を1リットル当たり約32mg含んでいたことから、本報の検液調製法で抽出された成分のほとんどが石油由来成分であると考えられる。さらに、AH類は親水性が極めて低く、分子量が大きくなるにつれて水に対する溶解度が減少する傾向にあることから、図4のTIC上のピークの多くがAH類に属する化合物であると推察される。

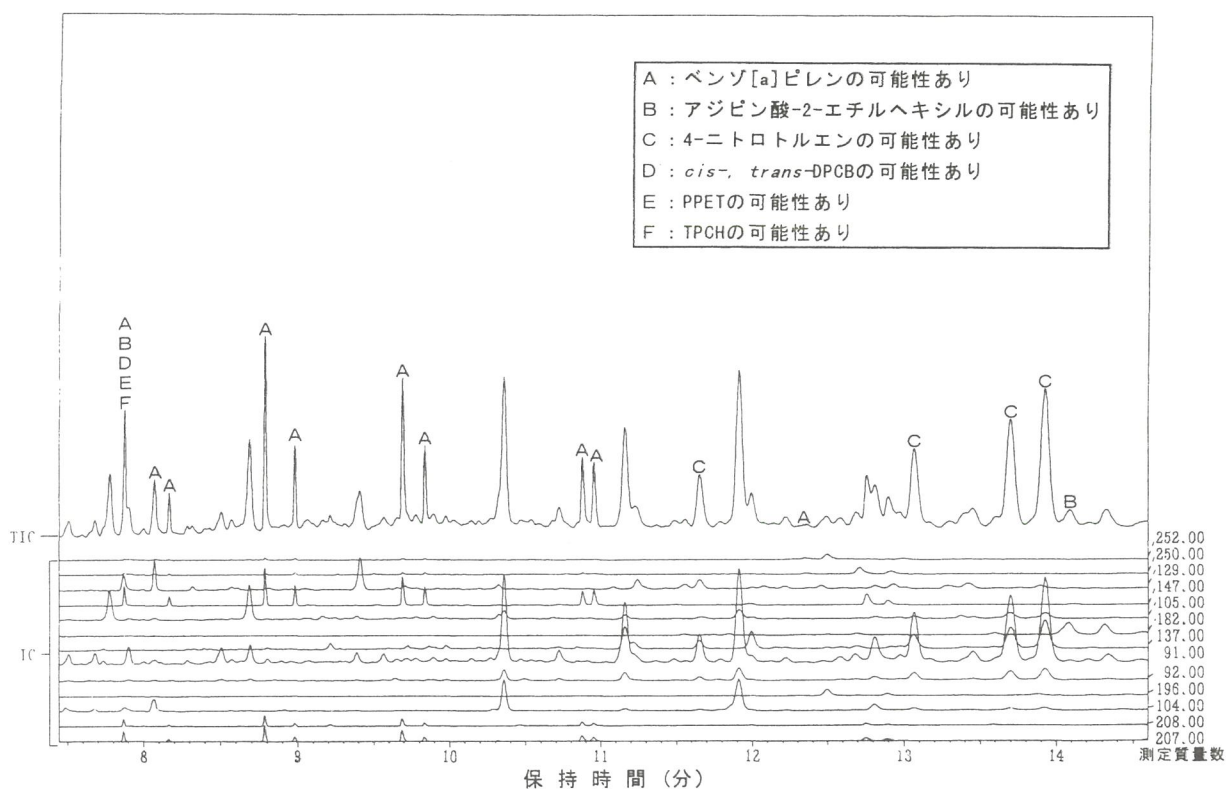


図4 TICと各測定質量数のIC

#### 参考文献

- 1) 川田邦明 1998 第24回日本環境化学会講演会資料集, pp.46-50.
- 2) 牧 秀明・佐々木哲也 1997 原油の分析法と流出油の特性. 水環境学会誌, 120: 9-13.
- 3) 野村正勝・三浦雅博 機器分析のてびき1. 泉美治・小川雅彌・加藤俊二・塩川二郎・芝哲夫 (監修), 化学同人, pp.63-84.
- 4) 緒方正名・藤澤邦康 1997 石油汚染の海洋生物への影響評価. 水環境学会誌, 120: 14-18.
- 5) 氏家良博 1994 石油地質学概論第二版. 東海大学出版会, pp.7-18.