

# Feature Article

アプリケーション

## 油分濃度計を用いた油分測定アプリケーションの紹介 —OCMA-550シリーズを用いた 特殊サンプルの油分抽出と測定例を中心に—

Introduction of Oil Measurement Applications using Oil Content Analyzer

高坂 亮太

Ryota KOSAKA

西尾 友志

Yuji NISHIO

油はごく一般的に用いられている物質であり人類の活動に不可欠である。また、油を有効に利用するために油を計測・管理することは必要である。掘場製作所では、油分を溶媒に抽出することで油分濃度を簡単・正確に測定できる油分濃度計OCMA-500シリーズ、OCMA-550シリーズをラインナップしている。本稿では油分濃度測定の目的・重要性を述べつつ、油分の抽出とOCMA-550シリーズを用いた実際の測定事例を紹介する。具体的に、抽出操作に注意が必要な4つのサンプル(土壌中の油分、切削金属部品の残留油分、医療器具の残留油分、米(市販のおにぎり))を例に、抽出時間の設定や界面活性剤様物質の除去について詳細に解説する。

Oil is a commonly used material which is essential for mankind's activity. Thus, it is necessary to measure and control oil content for its effective use. HORIBA's OCMA-500 series and OCMA-550 series have achieved easy and accurate measurements by extracting oil to a solvent. In this article, we introduce some applications of oil extraction and measurement using OCMA-550 series, discussing the significance of each case. Specifically four difficult samples that require special technique for the extraction, which are oil in soil, residual oil on metal parts after being cut, residual oil on surgical instruments and oil in rice (rice balls from a store), are shown with detailed explanation regarding the setting of extraction time and removal of detergent-like substances.

### はじめに

人類が水資源を継続的に利用するために、水質を測定・管理することは重要である。水質の測定項目としてpH、化学的酸素要求量(COD)、溶存酸素(DO)、濁度など多くの項目が存在し、各々について様々な分析方法が確立されているが、油分の計測は水と油が混じり合わない性

質によって前処理なしに正確に測定をすることは難しい。油は生活のあらゆる場所で利用されており、人類の活動に不可欠の物質であるにもかかわらず、利用方法を誤れば油による汚染を引き起こしかねない。油汚染は利用可能な水資源への直接的な汚染だけでなくその周辺で暮らす生物への影響もあり、生態系の破壊に繋がる。そのため、油を測定・分析し利用状況や汚染状況を把握することは必須であり、このことは地球環境を保全することにも繋がる。

HORIBAグループでは油分量を簡単・正確に測定できる油分濃度計OCMA-500シリーズをラインナップしている(**Table 1**)。装置に排水を導入するだけで排水中の油分濃度を簡単に知ることができる<sup>[1]</sup>。また、1測定あたり

Table 1

Model	OCMA-500	OCMA-505	OCMA-550	OCMA-555
Solvent	S-316	H-997	S-316	H-997
Extraction	Automatic	Automatic	Manual operation	Manual operation
Country of sale	Overseas	Mainly Japan*	Overseas	Mainly Japan*

\*...sold in Japan and China.



Figure 1 OCMA-550 series

の溶媒使用量を3分の1以下に抑え低ランニングコストを実現した地球環境にやさしいOCMA-550シリーズを製品化した(Figure 1)。主に日本国内向けには抽出溶媒にH-997を用いたOCMA-555, 国外向けにはS-316を用いたOCMA-550をラインナップしている。OCMA-550シリーズは、サンプルと溶媒を手動で攪拌することで溶媒に油分を抽出し、油分が抽出された溶媒を測定セルに入れ装置に設置し測定を行なう。しかし、油分を抽出する際に留意する点が多くある。本稿では、OCMA-550シリーズを用い、土壌中の油分、部品の残留油分、医療器具に付着した油分、食品(米)に付着した油分の測定を行なった例を紹介し、測定時の留意点について詳細に解説する。

## 土壌中油分の測定

### 概要

ガソリンスタンドの跡地では、タンクや配管から漏れ出したガソリンによる土壌汚染が問題となることがある。油による汚染は土壌汚染対策法の対象ではないが、平成18年に環境省から油汚染対策ガイドラインが発表された<sup>[2]</sup>。また、一部の自治体では、ガソリンスタンドといった事業所の跡地の土壌中油分調査を義務付けている。このように、世間の油汚染に対する意識は高まりつつある。一般的に土壌中油分の測定には、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラム法(GC-FID法)、重量法(ノルマルヘ

キサン抽出物質)、赤外吸収法(IR法)がある。各手法の特長を示す(Table 2)。油分濃度計(以下、OCMAと記載)で用いている赤外吸収法は、炭素-水素伸縮振動に帰属する3.4 μm~3.5 μmの赤外吸収を利用して油分を定量する手法である。この手法は、植物油や鉱油といった油種の区別ができないものの、抽出操作が簡便、データの読み取りに専門知識を要さない、検出感度が優れている点で有利である。

### 抽出などの手順

土壌は、石・砂の他、有機物や微生物、水分を多く含む。そのため、油分抽出操作の際、土壌中の有機物や微生物が界面活性剤作用を示してサンプルがエマルジョン化し、正確に油分を抽出できないことがある。そこで、有機物の影響を軽減するために塩析効果を用いる。塩析効果とは、イオンが水分を強く引き付ける性質を用いたものであり、次のような効果が期待できる。

- ・有機物によってサンプルがエマルジョン化するのを軽減する。
- ・水層と溶媒層の分離性を向上させる。
- ・水層に油分が残留するのを防ぐ。
- ・水層に溶媒が溶解するのを防ぐ。

具体的に塩析効果を用いる手法として、油分抽出操作の際に、サンプルと溶媒に加えて飽和食塩水を添加することでエマルジョン化を防ぎ正確な油分の抽出が可能となる。また、抽出後に飽和食塩水層を破棄し、同量の飽和食塩水を加える操作を数回繰り返すことで、より正確な抽出が可能となる。この際、廃棄する飽和食塩水の層には油分が含まれていないことが確認されている。

### 実際の測定例

土壌汚染されたサンプルとして、市販の腐葉土にB重油を一定量添加した土壌を用いた。土壌からの油分の抽出に当たり、Figure 2に示す手順を用いた。土壌が固まっている場合は、あらかじめ砕いてから抽出に用いることが望ましい。また、エマルジョン化して溶媒層の分離が困難な場合は、抽出に用いる土壌を減らす、もしくは抽出溶媒の量を増やすことで解決することができる。なお、比較

Table 2 The example of the oil measurement technique in soil.

	Measurement time	Advantage	Fault
Hydrogen flame ionization gas chromatograph (GC-FID)	30 min.	Distinction of the grade of crude by a carbon number is possible.	Knowledge is required to read data. A hydrogen cylinder is required.
Extractive substance in normal-hexane	2 hours~	Regulating method (JIS)	Detection of volatile oil is impossible
Infrared absorption spectrophotometry	3 min.~	Operation is simple.	Distinction of a grade of crude is impossible.

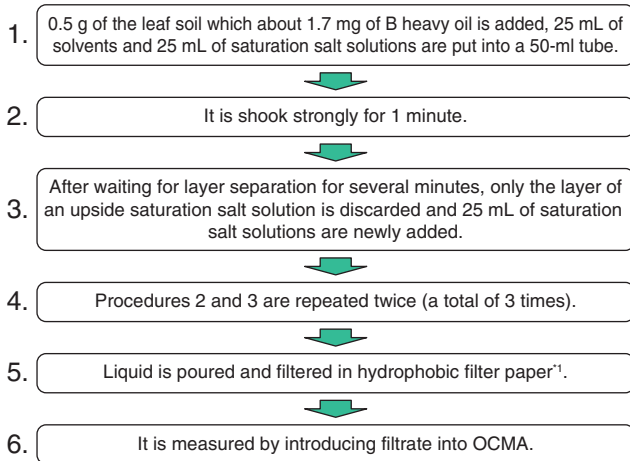


Figure 2 Operation flow of measurement of the oil in soil

対象として、B重油を添加しない腐葉土を用いた。測定の様子をFigure 3に、測定結果をTable 3に示す。

OCMAでの土壌のみと、1.7 mgのB重油を添加した土壌の測定結果は、それぞれ約17 mg/L(A)と約70 mg/L(B)であった。これらを土壌0.5 gあたりに含まれる油分量をそれぞれ計算した結果、約0.40 mg(A')と約1.8 mg(LB')であった。これら結果約17 mg/L(A)と約70 mg/L(B)とを比較すると、B重油を添加した腐葉土と添加しない腐葉土を明確に区別することができた。さらに、添加したB重油量に対する抽出率( $\rho$ )もTable 3示した。B重油の添加量に対する抽出効率( $\rho$ )は約80~90%であり、十分な抽出が行えている。B重油を加えていない腐葉土で油分が検知された理由として、腐葉土の原料となった落ち葉・樹皮に含まれていた油脂が抽出されたからと考えられ

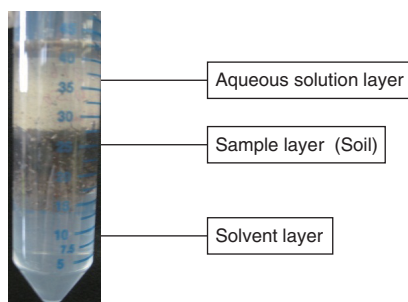


Figure 3 Example of extraction of the oil in soil.

Table 3 The measurement result of the oil extracted from soil.

Extraction object	S-316	H-997	
Soil extract : Measured value (mg/L)	17.7	16.4	A
The amount of oil in the soil 0.5 g : Calculated value (mg)	0.44	0.41	A' = A / (1000/25)
Soil extract which 1.7 mg of B heavy oil is added : Measured value (mg/L)	77.6	69.4	B
The amount of oil in the soil 0.5 g which 1.7 mg of B heavy oil is added : Calculated value (mg)	1.94	1.74	B' = B / (1000/25)
The extraction rate ( $\rho$ ) over B heavy oil addition (%)	88.09	77.94	$\rho = (B' - A') / 1.7$

る。このように、油分濃度計OCMAでの測定によって土壌に含まれる油分の測定ができ、また油で汚染された土壌を区別することができた。従って、油分測定を複数箇所から採取したサンプルを用いて行うことで、汚染の原因となっている箇所の特特定もできると考えられる。

## 部品の残留油分の測定

### 概要

近年、電子部品や切削による金属部品に付着した残留油分の管理にOCMAが多く用いられるようになった。切削油(せっさくゆ)は、金属などの切削加工を行う際に、摩擦抑制、冷却のために使用され、切削加工には必須の物質である。一方で切削油が部品に残ると、異臭・異音が生じ、電子部品では故障の原因といったトラブルにつながるため、加工後の洗浄工程が不可欠である。洗浄後の部品の残留油分濃度管理を行うことで、残留切削油に起因する諸トラブルを未然に防ぐことができる。また、洗浄工程で用いられる洗浄液の劣化度を知ることができ、洗浄液の交換時期の指標とすることができる。OCMAによる油分測定は、溶媒に部品を浸漬させるだけで油分を抽出できる。操作が極めて簡便であるため、OCMAによる残留油分測定がデファクトスタンダードとなりつつある。そこで本節では、代表的な金属部品の付着油分の測定事例を用いて、その測定の要点や注意点を紹介する。

\*1 : Whatman製ろ紙No.2200-125

### 抽出などの手順

#### A : ねじ、電子部品などの小型の部品の場合

H-997を用いる場合は、揮発しやすいため、広口のふた付きねじ口瓶を用いることが望ましい。PTFEを除く樹脂製の容器は、一般に可塑剤の混入や容器が溶媒によって膨潤するため用いない方が好ましい。今回は部品試料をPTFE製容器にいれ、H-997あるいはS-316をメスシリンダーを用いて注ぎ、部品試料を完全に浸漬させ、密閉する(Figure 4a)。



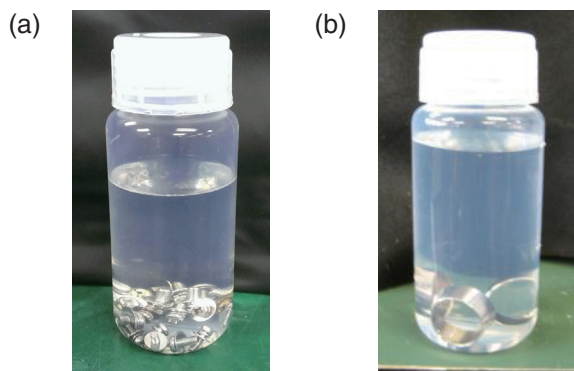


Figure 4 The example of oil extraction of parts (a) and the cut parts (b)

抽出時間は、部品試料の形状や付着量によってことなるため、初めに浸漬させてどのくらいで一定の濃度になるかを調べる。時々振り混ぜながら1時間浸漬させ、様子を見ながら延長するのが望ましい。次回測定時から同様の時間静置して抽出時間を設定する。抽出に時間がかかる場合は、超音波を1~3分程度照射することで、抽出時間を短縮することができる。ただし、H-997は蒸気圧が高く蒸発しやすいため、温度が高くないように注意が必要である。抽出後の溶媒試料に鉄粉などが含まれる場合は、溶媒にて油分を洗浄し乾燥させた無灰セルロース定量ろ紙(粒子保持能：8 μm)とガラス漏斗を用いて除去する。

校正は、溶媒標準液のみを用いて校正する。水分が含まれると、試料溶液では水分を用いないため、誤差となることがある。試料溶媒に超音波をかける場合は、標準液も同様の超音波による処理を行うことで誤差を減らすことができる。OCMA-550シリーズの場合は、従来の分液漏斗を用いた抽出と同様の手順で校正を行う。校正後、抽出済の溶媒試料を用いて装置の内部あるいは、セルの共洗いを十分に行った後に測定する。測定値単位は、mg/PC (PC=piece：部品1個あたりの油分量)を用いるのが望ましい。

### B：大型の部品の場合

大型部品の場合、ねじ口瓶に入れることができない。したがって、PTFE製の底の深いトレーなどに部品試料をいれ、所定量の溶媒を部品試料へ注ぐことによって油分を抽出する。1回では抽出が難しい形状の場合は、数回注ぐ作業を繰り返す。ただし、H-997は揮発しやすいため、通気性がよく温度管理された室内での作業が望ましい。その後の手順は、小型の部品試料と同様に測定を行う。

Table 4 The remains oil measurement result of the parts by OCMA-550 and OCMA-555.

	S-316	H-997
Washing parts (mg/PC)	0.0	0.1
Not washing parts (mg/PC)	2.0	3.0

### 切削した金属部品による実際の測定例

金属の切削部品をOCMA-550, とOCMA555を用いて測定してみる。洗浄済みの金属部品と未洗浄の金属部品を各3PCずつPTFE製容器にいれ、100 mLずつS-316溶媒、H-997溶媒を注ぎ、Figure 4bのように密閉した。その後、1時間浸漬抽出させて試料とした。なお、洗浄済みの部品については界面活性剤を用いて洗浄を行なった。OCMA-550, OCMA-555をゼロ及び200 mg/lのB重油、OCB混合標準物質溶液\*2にてそれぞれ校正し、試料を測定した結果をTable 4に示す。この結果より、OCMA-555に関しては、洗浄済の部品の場合、0.1 mg/PCであるのに対し、未洗浄の部品は3 mg/PCであった。このように洗浄されている部品と未実施の部品の差が明らかであり、OCMAは部品の洗浄の確認に有用である。

\*2：Isooctane：Cetane：Benzene=3：3：2の混合物

## 医療器具などの清浄度の測定

### 概要

使用済みの医療器具には人間の皮脂、血液等が付着する。大部分の器具が使い捨てられているが、メスの柄の部分やピンセットなど一部の医療器具が再利用される場合がある。これらを再利用する場合、洗浄・滅菌・乾燥工程を経る必要があり、洗浄後の清浄度管理指標のひとつとして油分濃度が用いられる。本節では、清浄度の管理例として医療器具の油分濃度の測定事例について紹介する。

### 抽出などの手順

抽出手順は、部品の洗浄の手順と同様である。洗浄・滅菌・乾燥工程を経た器具の一部を抜き取り、PTFEなどの容器に入れる。医療器具試料を容器にいれ、H-997溶媒あるいはS-316溶媒をメスシリンダーを用いて注ぎ、医療器具試料を浸漬させ、密閉する。時々振り混ぜながら1時間浸漬させる。形状が複雑な場合や、汚れが激しい場合には、様子を見ながら延長するのが望ましい。次回測定時から同様の時間静置して抽出時間を設定する。抽出に時間がかかる場合は、超音波を1~3分程度照射すること

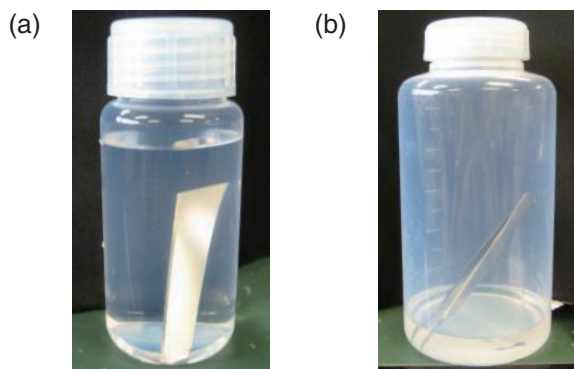


Figure 5 The example of immersion of the edge of a cutter (a) and tweezers (b)

で、抽出時間を短縮することができる。校正は、部品洗浄の場合と同様に溶媒標準液のみを用いて校正する。水分が含まれると、試料溶液では水分を用いないため、誤差となることがある。標準液の調製濃度は、試料溶媒に超音波をかける場合は、標準液も同様の超音波による処理を行うことで誤差を減らすことができる。校正後、抽出済の溶媒試料を用いて装置の内部あるいは、セルの共洗いを十分に行った後に測定する。

実際の測定例

医療器具試料としてピンセットとカッターの刃を用い、それぞれOCMA-550とOCMA555での測定例を紹介する。ピンセット及びカッターの刃の各2本を用いて豚肉を切断した。豚肉は人体の組織の代替として用いた。界面活性剤にて洗浄済みの試料と未洗浄の試料をそれぞれPTFE容器にいれ、各々に100 mLのS-316, H-997を注ぎ、Figure 5a, 5bのように密閉した。その後、約12時間浸漬抽出させて試料とした。OCMA-550, OCMA-555をゼロ及び200 mg/LのB重油, OCB溶液にてそれぞれ校正し、ピンセットとカッター刃の試料を測定した結果をTable 5に示す。Table 5のように、洗浄したものは油分が検出されなかったのに対し、未洗浄のピンセットやカッター刃は、それぞれ93.0 mg/Lと6.0 mg/Lを示した。このように十分に洗浄が行われている場合は、油分が検出されない。よって、油分濃度を確認することで医療器具の清浄度管理に十分用いることができる。医療用途に限らず、

Table 5 The cleanliness measurement result when OCMA-550 and OCMA-555 are used

	With Washing	With no washing
Tweezers : Extract by S-316(mg/L)	0.0	93.0
The amount of oil adhering to tweezers. (mg)	0.0	9.3
Cutter edge : Extract by H-997(mg/L)	0.0	6.0
The amount of oil adhering to a cutter edge. (mg)	0.0	0.6

Table 6 The ingredient of polished rice.(Per 100g)

Moisture	60.0 g
Protein	2.5 g
Lipid	0.3 g
Carbohydrate	37.1 g
Ash	0.1 g

飲食店において洗浄後の食器・調理器具などの抜き取り検査用途にも用いることができると考えられる。

米に付着した油分の測定

概要

スーパーマーケット等で市販されている弁当のご飯やおにぎりには、炊飯時に食用油が添加されている場合がある。食用油を加えて炊飯することで、製造工程で炊飯後の米粒が計量容器に付着することを防ぎ、製造ラインの歩留まりや作業性を向上させる効果や包装フィルムと米粒の接着を防ぐ効果がある。また、少量の油は、食味・保存性・つやを向上させる。しかし、食用油を過度に加えると食味が悪化するため、添加量を適正に管理する必要があるが、油は水に浮いてしまうため、炊飯器の中でも食用油の濃度勾配でき、炊き上がりにムラが生じることがあった。そこで、米粒に付着した油分濃度測定を行なうことで、適切な量の食用油が炊飯後の米粒に付着しているかどうか確認することができる。

抽出などの手順

一般に、食用となる米は精白米が多く利用される。精白米の栄養成分をTable 6に示す<sup>[3]</sup>。精白米は炭水化物、タンパク質を含有するため、これら有機物と米粒表面の油

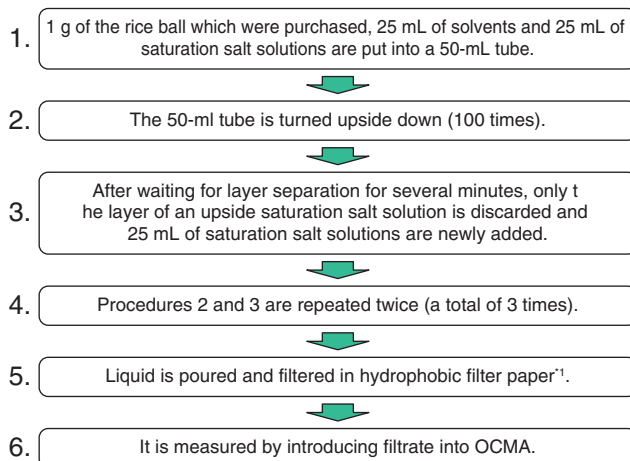


Figure 6 Operation flow of measurement of the oil in rice.

Table 7 The measurement result of the oil extracted from the grain of rice.

The candidate for extraction	S-316	H-997	
Polished-rice extract : Measured value (mg/L)	20.4	22.1	C
The amount of oil in 1 g of the polished rice : Calculated value. (mg)	0.51	0.55	$C' = C / (1000/25)$
rice-ball extract : Measured value (mg/L)	119	144	D
The amount of oil in 1 g of the rice ball : Calculated value. (mg/g)	2.98	3.60	$D' = D / (1000/25)$

分の親和力によって溶媒への油分の抽出が妨害される。そこで、土壌中油分の測定時と同様、飽和食塩水を添加して抽出を行う。

### 実際の測定例

油の付着したサンプルとしてスーパーマーケットで購入したおにぎりの米粒を用いて、市販されているおにぎりほどの程度油分が含まれているかを確認する。おにぎりからの油分の抽出に当たり、Figure 6に示す手順を用いた。

手順2は、攪拌操作によって米粒を破壊しないためであり、激しく振り混ぜてはいけない(今回測定する油分は米粒表面の油分であり、米粒を破壊する必要はない)。なお、比較対象として、油を添加せずに炊飯した白米を用いた。測定にはOCMA-550, OCMA-555をゼロおよび200mg/LのB重油, OCB混合標準物質溶液<sup>[3]</sup>にてそれぞれ校正して用いた。抽出中の様子をFigure 7に、測定結果をTable 7に示す。

OCMAでの測定結果を元に、白米またはおにぎり1 gあたりに含まれる油分量も計算した。この実験により、購入したおにぎりには白飯1 g当たり約3~3.6 mgの油分が付着していることがわかった。白米にも油分が含まれていたが、これは白米に含まれる油脂類(トリグリセリド, 脂肪酸)によるものと考えられる。また、油種と抽出溶媒の違いによって、S-316を用いた場合とH-997を用いた場合で指示値が異なっている。これは油種によって抽出効率が異なっているため、もしくはサンプルに含まれる油分量のバラつきや界面活性剤作用を示す物質の影響によるものである。このように、油分濃度計OCMAでの測定によって、市販のおにぎりに油分が添加されていることが確認できた。他に、牛乳の乳脂肪分の測定も可能である。この場合は、牛乳に飽和するまで食塩を加えて抽出操作を行う。以上のように、食品に含まれる油分量の測定にOCMAを用いることができ、食品の油汚染の評価も可能であると考えられる。

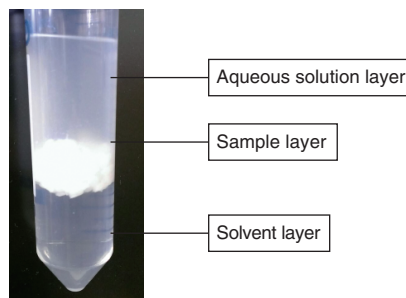


Figure 7 Example of extraction of the oil from rice.

### おわりに

前述のようにOCMAを用いた代表的な測定事例を、測定のポイントを交えながら紹介した。他にも石油採掘現場、バイオ燃料分野、バラスト水の油分測定など多くの測定用途がある。OCMAは、簡便に低濃度の油分測定ができるため、まだまだアプリケーションがあるものと思われる。これらの事例を基に油分測定アプリケーションを提供し続けることで少しでも地球環境保全の一端に寄与にできれば幸いである。

### 参考文献

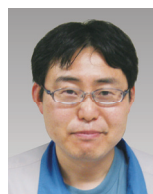
- [1] 西尾友志 高坂亮太, *Readout*, 42, 120(2014)
- [2] 環境省ホームページより<http://www.env.go.jp/water/dojo/oil/> (参照日: 2014/09/01)
- [3] 五訂増補 日本食品標準成分表より



#### 高坂 亮太

Ryota KOSAKA

株式会社 堀場製作所  
開発本部 アプリケーション開発センター  
液体計測開発部



#### 西尾 友志

Yuji NISHIO

株式会社 堀場製作所  
開発本部 アプリケーション開発センター  
液体計測開発部