

ノート

## 不法投棄された硫酸ピッチの分析に関する研究

吉村英基, 岩崎誠二, 吉岡理, 加藤進

### A study on analysis of the illegal dumped "ryusanpicchi" a mixture of oil, sulfuric acid and sludge

Hideki YOSHIMURA, Seiji IWASAKI, Osamu YOSHIOKA and Susumu KATO

不正軽油製造に伴い発生する硫酸ピッチの性状分析について検討した。環境庁告示 13号に基づく産業廃棄物の溶出試験法を元に、不法投棄事案への迅速な対応を可能とするため pH、硫酸イオン、n-ヘキサン抽出物質について迅速分析法を構築した。この方法を用いて実際の不適正処分された硫酸ピッチの分析を実施し、pH と硫酸イオンの間に明確な相関があること及び硫酸ピッチ中の亜硫酸イオンの存在を明らかにした。

キーワード：硫酸ピッチ, 不法投棄, 硫酸イオン, pH

#### はじめに

現在、硫酸ピッチの不法投棄は全国的な問題となっている。<sup>1)</sup>不法投棄される硫酸ピッチはその発生源が違法な軽油の製造であることがほとんどであり、そのため原因者の追求が困難であり、また原因者が判明しても原状回復を行う資金を持たない場合が多く、長期間に亘って放置されることで容器の破損による流出、亜硫酸ガスの発生など周辺環境への多大な影響を及ぼすものである。

当県においても、倒産した潤滑油工場において大量の硫酸ピッチが放置され、行政代執行による処理が行われた事例が存在する。このような場合放置投棄物が硫酸ピッチであることを証明する必要が生じるため、廃棄物行政担当部署から性状の分析依頼があり、当部において pH、n-ヘキサン抽出物質、硫酸イオン濃度等について分析法の検討を実施してきたところである。<sup>2)</sup>

他にも、東京都、神戸市からも硫酸ピッチの性状についての報告がなされている。<sup>3),4)</sup>

今回は新たな不法投棄の発生に際して、捜査資料として利用されることが想定され、多数の検体について迅速に分析することが要求されたため、分析法の改良を行い、それを用いて測定を行った結果ならびにその際に生じた硫酸イオン測定の

問題点について報告する。

#### 実験方法

今回得られた検体は、谷川へ不法投棄されたもの、不正軽油製造工場に保管されていたもの等で、液状のもの、固体のもの、液状のものと固体のものが混合したものと性状が様々であった。そのため、固体と液体が混合したものは、固体と液体に分離しそれぞれについて測定を行うこととした。

##### (1)液体のもの

pH 及び硫酸イオン：液体については油分の含有率が非常に高く直接の測定が不可能である検体が多数であったため、体積比 1:10 でイオン交換水と混合し油分を分離した水相を測定に用いた。pH についてはそのまま pH メーター (DKK PHL-20) で測定した。硫酸イオン濃度は電気伝導率を目安としてイオン交換水で希釈を行い、イオンクロマトグラフィー (Yokogawa IC-7000 移動相 3mmol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) により測定を行った結果を元の硫酸ピッチ中の濃度に換算し測定結果とした。

n-ヘキサン抽出物質：10 倍量の n-ヘキサン及び水と混合し抽出、洗浄を行い、n-ヘキサン相について n-ヘキサンを揮散させ定量を行った。

##### (2)固体のもの

pH 及び硫酸イオン：試料 1 (単位 g) に対しイオン交換水 10 (単位 ml) の比で混合し、6 時間振とう溶出を行い、得られた溶出液について測定を行った。溶出液には非常に粘度が高いものもあったため、pH は溶出液をさらにイオン交換水により 10 倍希釈を行い測定した。硫酸イオン濃度は溶出液について液体の検体と同様にイオン交換水で希釈を行い、イオンクロマトグラフイーにより定量を行った。

n-ヘキサン抽出物質：ソックスレー抽出法により n-ヘキサンで油分の抽出を行った後、n-ヘキサンを揮散させ定量を行った。

### 結果及び考察

#### (1) 測定結果

今回測定を行った検体は、不法投棄されたドラ

ム缶から採取したもの（流出したものを含む）、および不正軽油製造工場に保管されていたドラム缶から採取したものである。液体と固体の混合したものは分離しそれぞれ分析を行ったため検体数は液体 47 検体、固体 59 検体であった。分析結果は下表のとおりである。

不法投棄現場からの検体について、液体及び固体ともに pH と硫酸イオン濃度の常用対数との間には図-1 のとおり明確な負の相関が見られ、残存する硫酸の量で pH が変化することを示す結果であった。

また、製造工場からの検体の中の pH がアルカリとなった検体は、スラッジとして保管されていたものであり、不正軽油製造工程の情報等から石灰等で中和処理された残さではないかと推定している。

表-1 測定結果

不法投棄現場	液体 (40 検体)	固体 (51 検体)
pH	0.1 ~ 3.2 (av 2.2)	1.3 ~ 3.4 (av 1.7)
n-ヘキサン抽出物質	1000 ~ 720000 mg/l (av 500000 mg/l)	40, 58 mg/g (2 検体のみ測定)
硫酸イオン	250 ~ 970000 mg/l (av 31000 mg/l)	200 ~ 33000 mg/l (av 16000 mg/l)

製造工場	液体 (7 検体)	固体 (8 検体)
pH	2.4 ~ 5.2 (av 3.3)	1.2 ~ 9.4 (av 3.5)
n-ヘキサン抽出物質	390000 ~ 630000 mg/l (av 470000 mg/l)	160, 200 mg/g (2 検体のみ測定)
硫酸イオン	15 ~ 3900 mg/l (av 810 mg/l)	1500 ~ 62000 mg/l (av 19000 mg/l)

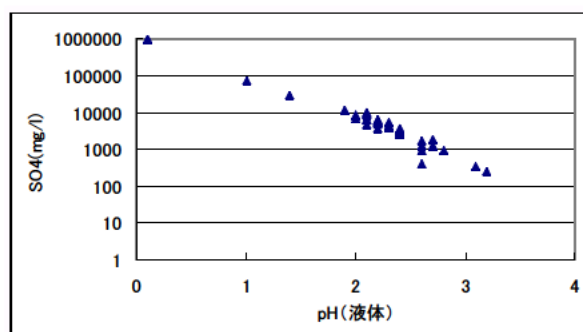
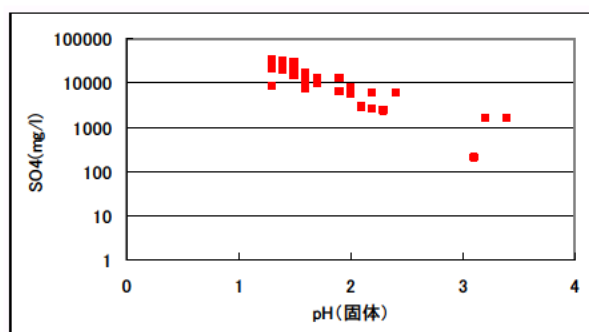


図-1 pH と硫酸イオン濃度の関係  
(左：固体の検体 右：液体の検体)

## (2)硫酸イオン測定にかかると問題点

今回イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの分析において、硫酸イオンのピークが出現する直前に小さなピークが現れる検体が存在した。(図-2左)このような結果が得られるものは液状試料を処理したものに限られており、固体試料を処理したものでは見られなかった。

このピークの原因となるイオンを同定するため、(i)過酸化水素水を添加し検液を酸化して測定を行うとともに、(ii)亜硫酸ナトリウムを用いて測定した亜硫酸イオンの保持時間と未知ピークの保持時間の比較を行った。

過酸化水素水を添加し 50 で 30 分間反応させた後、測定を行うと未知ピークは消失し硫酸イオンのピーク高が上昇した。(図-2右)さらに亜硫酸イオン保持時間と未知ピークの保持時間はほぼ一致した。以上の結果からの未知ピークの原因となるイオンは亜硫酸イオンであると同定した。油中の硫酸イオンが分解し二酸化硫黄として大気中に放出される過程として亜硫酸イオンがとらえられたものと推定される。

固体の溶出液において亜硫酸イオンが検出されなかったのは、6 時間の振とうにおいて酸化が進行したためと思われる。

キサン抽出物質、硫酸イオンの迅速分析法を開発した。これを用いて、不法投棄された硫酸ピッチ及び、不正軽油製造工場に保管されていた硫酸ピッチの分析をおこなったところ pH と硫酸イオン濃度間に負の相関があり硫酸ピッチの pH は残存する硫酸によることを明らかにできた。また硫酸ピッチ中に亜硫酸イオンが存在することを見だし、油中の硫酸イオンの分解過程をとらえることができた。

## 文 献

- (1)環境省報道発表資料：硫酸ピッチの不適正処分の状況について 2003年12月22日
- (2)吉岡 他：不法投棄された硫酸ピッチの分析法について 全国環境研協議会廃棄物小委員会発表会要旨集,pp.4-7(2003)
- (3)備藤 他：硫酸ピッチの性状分析 東京都環境科学研究所年報,pp137-141(2003)
- (4)八木 他：硫酸ピッチ大量放置に係る神戸市の対応 第18回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部支部研究会研究発表要旨集,pp37-38(2004)

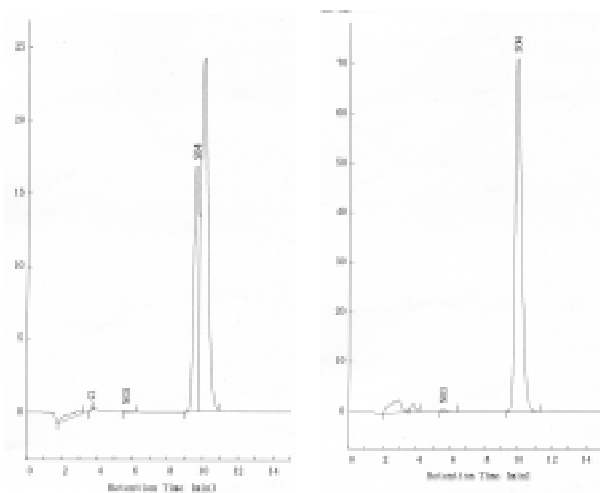


図 - 2 液状試料のイオンクロマトグラム

左：過酸化水素処理前  
右：過酸化水素処理後

## ま と め

硫酸ピッチの不法投棄等の問題発生時の迅速対応に資するため、産業廃棄物の溶出試験法(環境庁告示第13号法)をもとに、pH、n-へ

