

硫酸ピッチの性状分析

備藤 敏次 星 純也 天野 冴子 鎌滝 裕輝 佐々木裕子 占部 武生
佐野 藤治* 大場 勝治* (*現環境局廃棄物対策部)

要 旨

不正軽油を製造する際の副生成物で、全国で不法投棄が問題となっている硫酸ピッチを採取し、その性状と成分分析を行った。その結果、硫酸ピッチは重量比1000倍の水抽出液でも pH2.1であり、非常に強い酸性度を示した。硫酸ピッチ中の硫酸含有率は56%、タール含有率は34%程度となった。また、硫酸ピッチは採取後もガスを発生し、時間経過とともに表面から固化していった。硫酸ピッチから発生し、採取容器上部に溜まった SO₂ ガス濃度を測定した結果 3600ppm 以上と著しい高濃度であった。その他、容器由来と考えられる鉄並びに重油に起因すると推定される金属類や芳香族炭化水素類が検出された。以上の成分分析結果から、不法投棄された硫酸ピッチを放置すると、重大な環境汚染や発生ガスの吸入による呼吸器障害を引き起こす恐れがあり、早急な対策が必要と考えられる。

キーワード：硫酸ピッチ、不法投棄、硫酸、pH、二酸化硫黄

Characteristic of sulfate pitch

Toshiji Bito, Junya Hoshi, Saeko Amano, Hiroki Kamataki, Yuko Sasaki
Takeo Urabe, Fujiharu Sano*, Shouji Ohba*

*Waste Management Division

Illegal abandonment of sulfate pitch has become to be problem in various regions in Japan, and a sulfate pitch sample, which was by-produced at sulfuric acid treatment of oil, was analyzed. As 0.1% of the sulfate pitch in water solution showed pH2.1, sulfate pitch was recognized to be potent acidity. Sulfuric acid content and tar content in the sulfate pitch were ca.56% and ca.34%, respectively. And the stored sulfate pitch was getting solidity from surface according to the release of gas. The concentration of SO₂ gas, which sampled from the upper space in sample vessel of the sulfate pitch, was measured over 3600 ppm. In addition, many kinds of metals and aromatic hydrocarbons that might derive from heavy oil, and iron seemed to be container of origin were also detected. These observations indicate that the situation of illegal abandonment of sulfate pitch requires feasible processing immediately so as not to cause serious environmental pollution and respiratory disease.

Keywords : Sulfate pitch, Illegal abandonment, Sulfuric acid, pH, Sulfur dioxide

1 はじめに

硫酸ピッチは不正軽油の製造過程で発生する廃棄物で、現在、全国で不法投棄の問題が顕在化している。不正軽油とは軽油に税率の安い重油や灯油を混合させたもの、あるいは重油と灯油を混合し、軽油として販売するものである。なお、重油や灯油には軽油と識別するための識別剤（クマリン）が添加されており、東京都ではこのクマリンの測定を行うことにより、不正軽油の摘発を行ってきた¹⁾。

しかし近年、不正軽油の製造業者は正規軽油との識別を困難にするため、重油、灯油を硫酸処理することによってクマリンを除去している。その過程で発生するのが硫酸ピッチであり、その不法投棄が全国各地で発見されている^{2),3)}。

東京都では脱税防止と環境対策の両面から、不正軽油を製造し、廃棄物である硫酸ピッチを不法投棄している産業廃棄物処分業者の内偵調査を行ってきた。当所ではこれまで不正軽油対策に技術面から様々な協力を行ってきたが、今回、産業廃棄物処分業者の敷地内に保管されていた硫酸ピッチ 1 検体を採取し、性状及び含有成分の分析を行ったので報告する。

2 試料の採取

試料の採取は平成15年2月3日（月）に産業廃棄物（污泥及び廃油）の収集運搬業A社の製造工場で行った。採取した試料は同工場で生成し、ドラム缶に充填して間もないものであり、事業者が日常用いている採取器具により清浄な共栓付ガラスビンに約1～2kg採取した。敷地内には191本のドラム缶が野積みされており、一部のドラム缶には腐食が見られ、接地部に油が漏洩しているのが確認された。

3 硫酸ピッチの外観・性状

採取した硫酸ピッチは黒色でタール状の流動性液体で、強い刺激臭があった。比重は1.4と、硫酸（比重1.8）より少なく、重油・軽油等の残渣と硫酸が混合した状態であることが伺えた。採取した硫酸ピッチに蒸留水、ジクロロメタンを加え、振とうすると溶液が黒色に懸濁し、硫酸ピッチの一部がこれらの溶媒では溶解することが観察された。また、硫酸ピッチにヘキサンを加え、振とうした場合には溶液は懸濁せず、硫酸ピッチの溶解は見ら

れなかった。

硫酸ピッチを長期間放置すると保管しているガラスビンの表面部分から固化していく様子が観察された。これは、硫酸ピッチ中に残留した硫酸が徐々に二酸化硫黄に変化し、大気中に放出されていくためと考えられる。

4 分析方法

(1) pH

硫酸ピッチは、直接 pH メータで pH を測定することは不可能であった。そのため、蒸留水で溶解、希釈したのち pH を測定した。硫酸ピッチに重量で10倍量の蒸留水を加え、超音波抽出を延べ30分間行い、静置した。その後、東洋ろ紙 No. 5C を用いて抽出液をろ過し、炭素分と推定される黒色浮遊物質を除去した。さらにろ液を蒸留水で100倍に希釈したもの（硫酸ピッチ重量比で1000倍希釈）を試験液とした。

(2) 硫酸含有率

硫酸の含有量は下記の2種類の方法で算出した。

ア pH から算出

硫酸ピッチに蒸留水を加えて抽出した抽出液中の水素イオンが全て硫酸起源によるものと仮定し、(1)の方法で測定した硫酸ピッチの pH から硫酸の含有率を算出した。

イ 中和滴定による算出

pH 測定用の1000倍希釈液を100ml 分取し、0.0385N の水酸化ナトリウム溶液で中和滴定を行った。滴定の終点は pH メータを用いて確認した。中和滴定で消費された水素イオンが全て硫酸起源と仮定し、硫酸ピッチ中の硫酸含有率を算出した。

(3) 油分・タール分

油分の測定は以下の様に行った。硫酸ピッチ0.14g にヘキサン14ml を添加し超音波抽出を延べ30分間行い、静置した後、東洋ろ紙 No.5C でろ過した。ろ液の3ml を分取し、あらかじめ秤量したアルミカップに移し、約60でヘキサンを揮散させ、アルミカップに残留した固形分の重量を測定し、硫酸ピッチ中の油分とした。

次に同様の操作をジクロロメタンを用いて行なったところ、溶媒を揮散させた後に黒色のタール状の物質が残留したため、これを硫酸ピッチ中のタール分と推定した。

(4) 二酸化硫黄 (SO₂)

二酸化硫黄の測定はガステック製検知管（測定レンジ

100～1800ppm) を用いて測定した。測定は実験室のドラフト内で行い、硫酸ピッチを約 8 分目まで採取した 500ml ガラスビン上部のガス50ml を検知管に吸引して測定した。

(5) 金属類

金属類は、第 1 段階として同定、半定量を目的とし、検量線作成を省略して蛍光 X 線分析装置、X 線回折分析装置を用いた非破壊の分析を実施した。次いで、原子吸光度計 (AAS) および高周波誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP MS) を用いた高精度分析を行った。

蛍光 X 線分析では採取した硫酸ピッチ試料約 30 g を蒸発皿に入れて秤量後、バーナー上で加熱した。気化及び燃焼がおおむね終了した後、電気炉に入れて 800 ℃ で 2 時間保持した。冷却後、秤量して灰分を求めた。この残さを加圧成型し、蛍光 X 線分析装置を用いて含有成分の分析を行った。つぎに、X 線回折分析装置を用いて燃焼灰中化合物の同定を行った。

AAS、ICP MS による分析では、試料 1.85g を 200mL ビーカーにとり、硝酸 20mL を加え、時計皿ののせて室温で 1 日以上放置し、おだやかに有機物を分解した。その後、200 ℃ に設定したホットプレート上で徐々に加熱分解した。硫酸ピッチ中の油分が残っている間はビーカー中の試料が乾固しないように硝酸を 2 回 (1 回に 20mL) 加えた。硫酸ピッチ中の油分が蒸発後、さらに硝酸 10mL と過塩素酸 5mL 加えて加熱分解 (2 回) した。最後に乾固直前まで濃縮した後、(1+9) 硝酸に溶解し、東洋ろ紙 No. 5C でろ過して 100mL に定容して分析試料溶液とした。分析は、鉄については AAS (フレーム法) を用い、バナジウム、銅、クロム、マンガン、鉛、ニッケル、亜鉛、ヒ素、バリウム、銀、カドミウムについては ICP-MS を用いて分析を行った。

(6) 有害化学物質

その他の有害化学物質としてはベンゾ(a)ピレン及び芳香族炭化水素の含有量の測定を行った。硫酸ピッチ約 5g を正確に秤量し、これを石英繊維製円筒ろ紙に入れ、ヘキサン約 100ml でソックスレー抽出を約 6 時間行った。抽出後ヘキサンの抽出液を東洋ろ紙 No. 5C でろ過し、25ml に定容した。

ベンゾ(a)ピレンの分析用にはヘキサン抽出液の 1 ml を市販のシリカゲルカラムに導入し、ヘキサン 4 ml で洗浄後ヘキサン : ジクロロメタン (9 : 1) の溶液 8ml で

溶出させた。溶出液を緩やかに窒素パージして溶媒を除去し、アセトニトリル 2 ml に再溶解した後、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて定量した。分析条件を表 1 に示した。

芳香族炭化水素はソックスレー抽出し、定容したヘキサンの抽出液を GC/MS に導入し、定量した。測定は Scan モードで行った。

表 1 HPLCの測定条件

カラム	LC-PAH (SUPELCO製)		
	長さ 25cm、内径4.6mm		
カラム温度	40		
流量	1.0ml/min		
試料注入量	20 μl		
グラジェント条件	アセトニトリル	:	水
	0分	60	40
	2.5分	60	40
	12分	90	10
	20分	100	0
	50分	100	0
	52分	60	40
測定波長	励起波長295nm、蛍光波長401nm		

5 結果と考察

今回測定した硫酸ピッチの性状および有害物質の含有量を表 2 に示した。

(1) pH の測定結果

硫酸ピッチを重量比で 1000 倍に希釈した溶液の pH は 2.1 となった。硫酸ピッチは非常に酸性が強く、硫酸ピッチ中の残留硫酸の影響を強く受けていることが伺えた。硫酸ピッチの採取現場では、保管されていたドラム缶の破損も見られた。そのため、硫酸ピッチの土壌、水系への流出による地下水汚染や水域生態系への影響が懸念される。

(2) 硫酸およびタールの測定結果

硫酸ピッチ中の硫酸含有率は pH から算出したもので 39%、中和滴定の結果からは 56%であった。pH から算出した含有率は中性の水に溶解し、水素イオンを生成できる形態で存在している硫酸量と考えられる。一方、中和滴定の結果は、アルカリで解離する形態のものも含め検出している結果と推定される。

また、表 2 に示した様にタールの含有率は 34%であり、これと中和滴定による硫酸含有率の結果から、生成間もない硫酸ピッチの約 90%がこの 2 つの成分で構成されていると推定される。

表2 硫酸ピッチ中に含まれる有害物質濃度

pH (蒸留水で重量比1000倍に希釈した溶液)	2.1
硫酸含有率(pHから算出)	39%
硫酸含有率(中和滴定)	56%
油分	7.7%
タール分	34%
二酸化硫黄発生濃度	>3600ppm
金属類	蛍光X線* AAS, ICP-MS
鉄	410ppm 120ppm
クロム	14ppm 0.82ppm
バナジウム	4ppm 5.0ppm
亜鉛	6ppm 0.24ppm
ニッケル	3ppm 0.27ppm
銅	2ppm 1.1ppm
マンガン	2ppm 0.77ppm
カルシウム	56ppm
ケイ素	32ppm
アルミニウム	11ppm
マグネシウム	9ppm
ナトリウム	7ppm
リン	3ppm
カリウム	3ppm
鉛	0.51ppm
ヒ素	0.11ppm
銀	0.10ppm
バリウム	0.10ppm
カドミウム	0.02ppm
有害化学物質	
ベンゾ(a)ピレン	0.17ppm
トルエン	10ppm
エチルベンゼン	10ppm
m+p-キシレン	21ppm
o-キシレン	5.6ppm
イソプロピルベンゼン	0.9ppm
n-プロピルベンゼン	3.3ppm
m-エチルトルエン	28ppm
p-エチルトルエン	30ppm
1,3,5-トリメチルベンゼン	620ppm
1,2,4-トリメチルベンゼン	83ppm
1,2,3-トリメチルベンゼン	82ppm
m-ジエチルベンゼン	3.4ppm
p-ジエチルベンゼン	200ppm

* 蛍光X線の測定値は半定量のため参考値とする

これまでに三重県で不法投棄されていた硫酸ピッチ中の硫酸イオン濃度は0.003～25.9%⁴⁾と報告されている。本調査結果より低く、測定値の幅が大きい主な原因は、

放置されている間に徐々に反応が進み、硫酸が二酸化硫黄(SO₂)として揮散したためと考えられる。

(3) 発生ガス(二酸化硫黄)の測定結果

採取した硫酸ピッチから発生したSO₂濃度は3600ppm以上であった。使用した検知管の濃度範囲が100ml採取で最大1800ppmまで測定可能なものであったが、50ml採取した段階で1800ppmを超える値となった。そのため、正確な測定値の確定は不可能であったが、100ml採取換算で3600ppm以上という高濃度であった。

SO₂は排出基準・環境基準(1時間値で0.1ppm)ともに定められている有害ガスである。また、労働環境においては米国産業衛生専門家会議(American Conference of Governmental Industrial Hygienists: ACGIH)で短時間暴露の許容濃度を5ppmと勧告している。これらの値と比べると採取ピンの上部に溜まっていたガスとはいえ、非常に高濃度のSO₂が検出された。SO₂が人体に与える影響としては50～100ppmで「短時間(30～60分)耐えられる限界」であり、400～500ppmでは「生命が危険となる」といわれている⁵⁾。今回の測定値はこれらの値よりも相当に高く、不法投棄されたドラム缶からの発生ガスを近隣の住民などが誤って吸入することにより、重大な呼吸器障害をもたらすことが危惧される。

(4) 金属類の測定結果

表2に示したように、硫酸ピッチに含有されている金属類の分析結果は蛍光X線分析とAAS、ICP-MS分析とではやや異なる結果となった。蛍光X線分析は定量性には限界があるが、今回の調査のように含有成分や濃度レベルを緊急に把握するには非破壊の分析手法が有用と考えられた。

一方AAS、ICP-MSによる分析は定量性には優れているが、試料の分解・調製に時間を要し、緊急の対応が困難であった。そのため、本報告では後日分析した結果を掲載した。

両者の値に差異は見られるものの、バナジウム等の重油起源の成分が検出されていることや、鉄の含有量が他の成分に比べ2桁程度高い値となっている点については共通した結果となっている。鉄については硫酸ピッチ中の残留硫酸によって保管容器であるドラム缶を溶出した結果であることが示唆された。このことから不法投棄された硫酸ピッチは時間が経過すると保管容器を劣化させ、環境中に流出していくことが懸念される。

(5) 有害化学物質の測定結果

有害化学物質については芳香族炭化水素類と多環芳香族炭化水素の一つであるベンゾ(a)ピレン (B(a)P) の測定を行った。重油中にはトルエンやキシレン類、トリメチルベンゼン類など比較的多くの芳香族炭化水素類が含まれていることが報告されている⁶⁾、⁷⁾。本調査でもこれらの成分が検出されており、硫酸ピッチ中には重油に含まれる成分の多くが存在することが明らかとなった。

また、発ガン性が指摘されている B(a)P の含有量は0.17ppm であった。これまで重油を分析した例では⁷⁾、⁸⁾、数十～100ppm 程度であり、本調査の測定結果は既報の重油中濃度に比べると非常に少ない値となった。また、一般環境の底質中濃度でも0.005～3.7ppm であり⁹⁾、環境濃度に比べても特に高い値ではなかった。

6 まとめ

不法投棄された硫酸ピッチを採取し、いくつかの項目を分析した結果、硫酸及び重油の特性を反映した成分であった。特に、強い酸性度や高濃度の二酸化硫黄の発生など、環境や人の健康へ影響を与える可能性が大きいと考えられた。

全国各地で相次いで発見される硫酸ピッチの不法投棄による環境汚染をこれ以上拡大させず、人への健康被害を未然に防止することが必要である。そのためには、不法投棄を行った事業者に対しては早急に硫酸ピッチを撤去させると共に、不正軽油の製造を阻止し、硫酸ピッチの生成を防止する取組の推進が望まれる。

参考文献

- 1) 東京都主税局、環境局報道発表資料：
<http://www.metro.tokyo.jp/INET/OSHIRASE/2003/05/20d5u700.htm>，平成15年5月30日
- 2) 石川県環境整備課報道発表資料：
<http://www.pref.ishikawa.jp/kisya/h14/k-seibi/0306.html>，平成15年3月6日
- 3) 静岡県環境森林部報道発表資料：
<http://www2.pref.shizuoka.jp/all/KISHA03.nsf/0a56a1dc2f442efc492568bf000cee57/3c7d45ee178246ea49256d60003476fc?OpenDocument>，平成15年7月14日
- 4) 吉岡理ら：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研究発表会要旨集，pp.4-7 (2003)

- 5) 多田治，中明憲二：環境有害物の測定と評価 上巻・無機編，労働科学研究所，pp.273 (1981)
- 6) 劔持堅志ら：油汚染時における化学成分のスクリーニング分析，環境化学，7(3)，pp.561-576 (1997)
- 7) 早川和一ら：ナホトカ号流出重油及び汚染環境試料中の芳香族炭化水素と毒性，環境化学，7(3)，pp.545-552 (1997)
- 8) 後藤純雄ら：ナホトカ号重油流出事故により海岸に漂着した重油の変異原性および PAH 含量について，環境化学，7(3)，pp.553-559 (1997)
- 9) 環境省環境保健部環境安全課：平成14年度版 化学物質と環境，pp.348 (2003)