

不正軽油ならびに硫酸ピッチの分析結果

天野 冴子、備藤 敏次、星 純也、佐々木 裕子(東京都環境科学研究所)

佐野 藤治、大場 勝治(東京都環境局廃棄物対策部)

(はじめに)

脱税の目的で軽油に A 重油や灯油を混ぜた不正軽油が製造、販売されている。東京都では主税局、環境局が中心となり平成 12 年から「不正軽油撲滅作戦」を開始し、不正軽油を取り締まってきた。当研究所でもこれに関与し、識別剤であるクマリンや灯油混合率の分析をおこなってきた。こうした対策が功を奏し、不正軽油検出率は、00 年度の 14%から 02 年度の 1%に減少した。¹⁾

しかし、ここ数年 A 重油と灯油を混和し、識別剤であるクマリンを除去した不正軽油が製造され、その製造過程でできる特別管理産業廃棄物である硫酸ピッチの不法投棄が全国で急増している。²⁾当研究所では硫酸ピッチの性状、成分を分析したので、不正軽油の分析とあわせて報告する。

(測定方法)

(1) 不正軽油

クマリンの測定は、クマリン全自動分析装置(F-2500、AS-3000、HITACHI)、灯油混合率は GC-FID (GC-17A、SHIMADZU)、硫黄分の測定は硫黄分析装置(SLFA-18004、HORIBA)を用いて測定した。

(2) 硫酸ピッチ

産業廃棄物(汚泥及び廃油)の収集運搬業を営む有限会社 A の製造工場で工場建物外の敷地内に野積み保管されていたドラム缶の中から採取した硫酸ピッチを試料とした。外見は黒色でタール状の流動性液体であり、非常に強い刺激臭があった。測定項目は以下の 6 項目である。

比重: 目盛付き試験管に約 13g の硫酸ピッチを入れ、体積と秤量結果から比重を算出した。

pH: 硫酸ピッチを超純水で 10 倍希釈し、ろ過をした溶液、さらに 100 倍希釈した溶液の pH を測定した。

二酸化硫黄: 検知管((株)ガステック、No.5M)を用い、採取した瓶の上部にたまったガス濃度を測定した。

油分・タール分: 約 0.1g の硫酸ピッチを秤量し、100 倍量のヘキサンを加え溶解し、ろ過した。ろ液 3ml を分取し、溶媒を除去した後、残留物質(油分)の重量を測定した。ジクロロメタンを用いて上記と同様の操作をし、タール分を測定した。

金属類: 硫酸ピッチ約 30g を秤量し、800 で 2 時間加熱した。冷却後、加圧成型し、蛍光 X 線分析装置を用いて成分分析を、X 線回折分析装置を用いて化合物の同定をおこなった。

芳香族炭化水素類: 硫酸ピッチ約 5g を秤量し、ヘキサン 100ml で 6 時間ソックスレー抽出を行った。その後、抽出液をろ過し、GC-MS を用いて定量した。

なお、採取した硫酸ピッチを数日から数週間放置した結果、油分等の揮発や、硫酸の反応が進み、粘性を増し、表面から固化した。数ヶ月経つと、固形部分と液体部分とに分離した。

(結果・考察)

- (1) **不正軽油** 軽油と識別するために、灯油や重油にはクマリンが 1ppm 添加されている。図 1 にクマリンの測定例を、図 2 に灯油と軽油の炭化水素成分を測定した GC のクロマトグラムを示す。灯油は軽油に比べ、炭素数の少ないもののピークの割合が高いことがわかる。

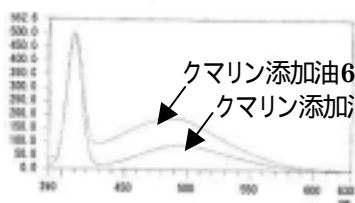


図 1 クマリンのクロマトグラム

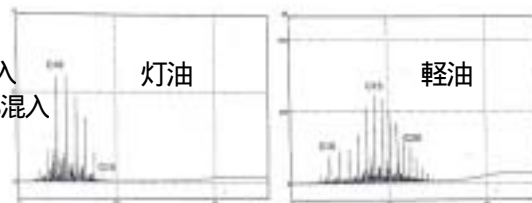


図 2 灯油、軽油の GC クロマトグラム

(2)硫酸ピッチ 硫酸ピッチの性状、成分の分析結果を表1に示す。

硫酸ピッチの比重は1.4であった。硫酸の比重を1.8、重油の比重を0.9とし、硫酸ピッチが硫酸と重油だけで成り立っていると仮定すると、硫酸は56%、重油は44%となった。

表1 硫酸ピッチ分析結果

比重	1.4
酸性度	< pH1 (硫酸ピッチ10倍希釈) pH2.1 (硫酸ピッチ1000倍希釈)
二酸化硫黄濃度	> 3600ppm
油分	7.7%
タール分	34.0%
金属類	
鉄	410ppm
アルミ	11ppm
クロム	14ppm
有害化学物質	
1,3,5-トリメチルベンゼン	620ppm
トルエン	10ppm
p-ジエチルベンゼン	200ppm

硫酸ピッチを超純水で10倍希釈したる液はpH1未満、る液を100倍希釈したものはpH2.1であった。この10倍希釈したる液を排水基準(pH5.8)に適合させるためには、約50万倍に希釈する必要がある。また、水素イオン濃度のほぼ全量を硫酸起源と仮定すると、算出された硫酸ピッチ中の硫酸イオンは36%となった。既報によると長時間放置され、固体となった硫酸ピッチの硫酸イオン含有率は平均13%、最高でも26%であったことから³⁾、硫酸ピッチ中の硫酸イオンは時間が経つにつれ、反応が進み、減少していくと考えられる。

二酸化硫黄濃度は3600ppm以上であった。この濃度は作業環境許容濃度の1800倍、火山の噴火により大量のSO₂が発生している三宅島の高濃度な時(20ppm)の180倍高い値を示した。

硫酸ピッチに混入していた油分は7.7%、タール分は34%であった。不法投棄され固体となった硫酸ピッチの油分は平均2.7%であったため³⁾、硫酸ピッチは生成後、油分も減少していくと考えられる。

金属含有量は鉄410ppm、アルミ11ppm、クロム14ppmであった。その他マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、バナジウムなどは数ppmであった。鉄を高濃度検出しているのは、重油に含まれる金属類だけでなく、硫酸処理をする際に用いるタンクや硫酸ピッチを保存するドラム缶などの金属を溶かしているためと考えられる。実際に今回採取した場所でも、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。

芳香族炭化水素類として1,3,5-トリメチルベンゼンが620ppm、トルエンが10ppm、p-ジエチルベンゼンが200ppm検出された。なお1,3,5-トリメチルベンゼン、トルエンなどはPRTR法第1種指定化学物質であり、吸入毒性、水生生物の毒性がある。

(まとめ)

今回の実験結果より、強酸である硫酸ピッチがドラム缶を腐食し土壌にしみ込むことによって、土壌や地下水の酸性化や、硫酸ピッチの油分・タール分、金属類、その他有害成分による土壌汚染、地下水汚染が考えられる。また、周辺に河川がある場合には、水生生物にも悪影響を及ぼすことが危惧される。そのため、このような重篤な環境汚染を招く恐れのある硫酸ピッチの不法投棄などには、早急な対策を講じていくことが重要と考えられる。また、不正軽油撲滅作戦⁴⁾(作らせない、買わせない、もちこませない)のような硫酸ピッチの生成を未然に防ぐ行政の対応も必要と考えられる。

(参考文献)

- 1)東京都主税局プレス発表資料: <http://www.tax.metro.tokyo.jp/oshirase/2000/200009f-h13.htm#s3>
- 2)H15.1.7 読売新聞
- 3)吉岡 理、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 研究発表会 要旨集 (H15.1.24)
- 4)東京都「不正軽油撲滅作戦」: <http://www.tax.metro.tokyo.jp/oshirase/2000/200009f.htm>