

不法投棄廃棄物(硫酸ピッチ)の定性分析について(2)

山崎康廣* 根本久志 伊藤康子 (*:現千葉県手賀沼親水広場)

1 はじめに

これまでに著者らは不法投棄された廃棄物について、ガス検知管による雰囲気ガスの測定、pH測定、赤外分光分析による油状物質の種類確認、蛍光X線分析による組成分析を行うことにより、それが硫酸ピッチである可能性が高いことを論じた¹⁾。本稿では別の地点で採取した同様の廃棄物について、油分含有率、硫酸イオン含有率、引火点・燃焼点、含有成分の分析を行い、不法投棄廃棄物について詳細なる調査を行うと共に、廃棄物処理法上の分類を行った。

2 試料について

4種類の試料はドラム缶に入れられ不法投棄されたものである。いずれも黒色で刺激臭を有し、液体部分と固形状部分が分離していた。但し、その固液比は放置期間の違いからか、それぞれ異なっていた。

3 実験方法

実験には極力試料の均一化を試みたが、それが困難なものについては液状と固形状部分それぞれについて分析を実施した。

3・1 pH

試料と MILLI-Q 水を 1:2.5 の割合で混合後攪拌し、1時間静置したものをガラス電極法で測定した。なお、2層に分かれた場合は水層部分のみ測定した。

3・2 引火点・燃焼点

液状物質のみタグ密閉式引火点試験法により測定を行った。測定器としてタグ密閉式引火点試験器 1A-391 形(田中科学機器製作(株)製)を用いた。よく攪拌した試料 50ml を試料カップに取り、1℃/分の昇温速度で加熱を行いながら引火・燃焼の有無について判定を行った。

3・3 油分含有率

JIS K 0102 工場排水試験方法 24. ヘキサン抽出物質測定法に準拠した。実験フロー図を Fig.1 に示す。秤量した試料約 0.5g と n-ヘキサン 40ml, MILLI-Q 水 40ml を分液漏斗に入れ、試料の塊が概ね砕けるまで振とうした。なお、1時間経過しても砕けない場合はガラス棒で砕いた。ヘキサン層と水層を分離後、水層の pH を測定し、pH が酸性を示した場合は、ヘキサン層に MILLI-Q 水 20ml を加え、再度 5 分間振とうした。この操作を水層の pH が中性になるまで繰り返し行った。操作終了後のヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加え、一晚静置後に孔径 1.0 μ m の PTFE タイプの疎水性メンブランフィルターでろ過を行った。得られた溶液は約 80℃ のサンドバス上で大部分のヘキサンを揮散させ、次いで 80℃ の乾燥器中で完全にヘキサンを蒸発させた後にデシケーターで放冷し、秤量した。なお、この操作で分けられた水層を硫酸イオンの測定を行う際の試料とした。

3・4 硫酸イオン

3・3 で得られた水層を用いてイオンクロマトグラフ法で硫酸イオンを測定した。但し、得られた水層は褐色を示していたことから、有機物質の存在が疑われた。有機物質(特に有機高分子)を含む水溶液をイオンクロマトグラフ分析に用いることは装置のカラムの劣化を招くため不適である。そこで、著者

Table. 1 MICROWAVE Digestion condition

step	Time(min)	Power(W)
1	2	250
2	2	0
3	6	250
4	5	400
5	5	600
Vent	5	-

MLS-1200 MEGA(MILESTONE)

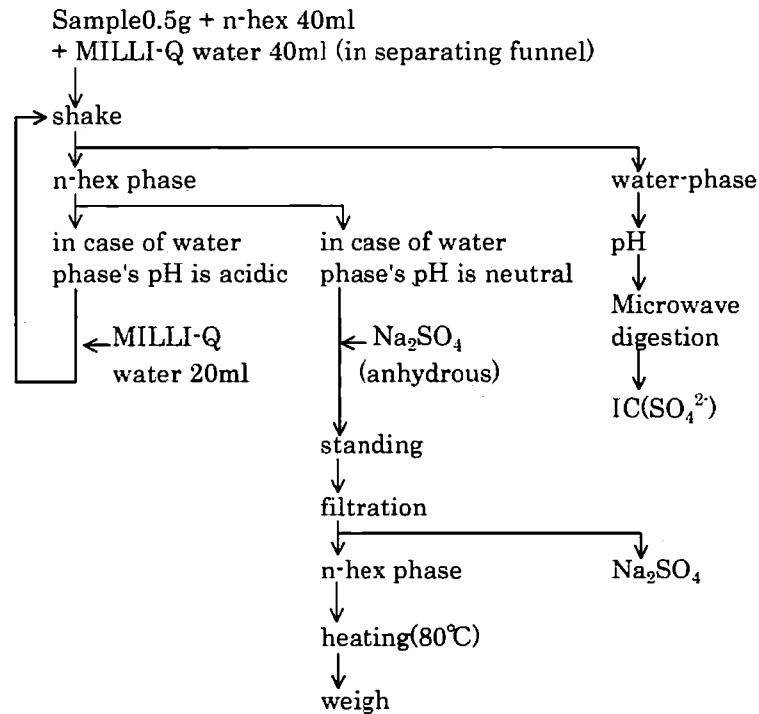


Fig.1 Flow chart(Oil and SO_4^{2-})

らは有機物質を分解するため高周波分解処理を行った。

試料 5ml と過酸化水素水 1ml を PTFE 製の高周波分解専用容器に入れ、Table.1 に示す条件で分解を行った。その結果、分解後の溶液はいずれも無色透明となり有機物質が分解された。次に、炭酸ナトリウム溶液(10g/100ml)を発泡が認められなくなるまで添加し測定溶液の中和を行った。定容した水溶液を Table.2 に示す条件でイオンクロマトグラフ法により測定を行った。この高周波分解処理によりクロマトグラム上の硫酸イオンのピーク保持時間と感

度が若干変化したため、検量線用の標準液についても同様の分解処理を行った。

3・5 成分分析

電気炉内で灰化しめのう乳鉢で粉碎した試料を直径 32mm のアルミニウム製ペレットカップに入れて 98kN の力で圧縮成型し、Table.3 に示す条件で蛍光 X 線分析法により元素分析を行った (FP 法)。

Table.3 X-ray fluorescence analysis condition

Spectrometer	: JSX-3200 (JEOL)
Tube Power	: 30kV, 4mA
Time	: 600sec

Table.2 Ion Chromatography measurement condition

Analyzer	: DX-300(DIONEX)
Column	: AG-12A(pre-column) : AS-12A(separation-column)
Suppressor	: ASRS-ULTRA 4-mm
Eluate	: 2.7mM Na_2CO_3 + 0.3mM NaHCO_3
Flow	: 1.2ml/min
Injection volume	: 50 μ L

4 結果

測定結果を Table.4 と 5 にまとめた。

4・1 pH

いずれの試料も pH2 以下の強酸性であった。

Table. 4 Result

試料の性状		pH	硫酸イオン (%)	ヘキサン抽出物質 (%)	引火点 (°C)	燃焼点 (°C)
試料1 *1 黒色、刺激臭	固形状	0.5	51.9	12.7	—	—
	液状	1.1**2	<0.3	70.7	>93	75
試料2 *1 黒色、刺激臭	固形状	0.4	31.5	23.6	—	—
	液状	1.5**2	<0.3	70.2	52	>100
試料3 黒色、刺激臭、固形状		0.9	20.6	16.1	—	—
試料4 黒色、刺激臭、スラリー状		0.8	60.2	1.7	>93	>100

※1 試料1と2については試料中の液体と固形状成分の均一化が困難だったため、それぞれ別に分析を行った。

※2 液状部分のpHは、油分の割合が高いため参考値扱いとする。

Table. 5 Result (Elemental analysis)

	Elemental analysis (%)									
	Al	Si	S	K	Ca	Cl	Ti	Mn	Fe	Zn
試料1	—	0.3	53.5	—	—	40.2	—	—	5.7	0.2
試料2	0.5	1.0	87.2	—	2.5	—	—	—	8.6	0.3
試料3	2.8	5.0	76.7	0.7	2.6	—	0.7	0.1	11.3	0.1

4・2 硫酸イオン

固相と液相に分かれた試料については、液状部分でほとんど硫酸イオンが検出されなかったが、固形状物質では20~60%という高い割合で含まれておりpHが低いことを支持している。

4・3 ヘキサン抽出物質

試料の液状部分はヘキサン抽出物質が約70%を占めていた。従って、液状部分はほとんどが油分と考えられる。

4・4 引火点・燃焼点

引火点が52°C、燃焼点が75°Cという試料がそれぞれ1つずつあった。

4・5 元素分析

灰化試料中の硫黄の含有率はいずれも50%以上と高く、硫酸(塩)の存在が示唆される。

5 まとめ

当該試料はいずれも、①pHが低く、強酸性である、②油分の割合が大きい、③硫黄分や硫酸イオンの割合が大きい、④黒色で強い刺激臭を有する、という特徴を示していることから、この不法投棄廃棄物は硫酸ピッチであると思われる。また、分析結果

からこれらの試料は廃棄物処理法の分類上、廃酸(特別管理廃棄物)、廃油(試料2のみ特別管理廃棄物)、汚泥に該当することになる。

ところで、当該廃棄物は鉄製のドラム缶に入れられて不法投棄されているケースが多く、pHが低い故に時間が経過するほどに漏洩する可能性が高まることから土壌汚染や大気汚染といった環境への影響が懸念される。また引火点が52度のものもことから火災発生の可能性もある。いつまでも放置できるものではなく、早期の改善対策が必要である。

6 文献

- 1) 山崎康廣・海老原昇・矢野秀和：不法投棄廃棄物の定性分析について、千葉県環境研究センター年報第1号(平成13年度)、153~157(2003)