調査報告

不正軽油密造に伴い排出される廃棄物(アルカリピッチ) の分析法と性状について

吉村 英基*・加藤 進*・広瀬 和久*・岩崎 誠二*

キーワード：不正軽油，廃棄物，分析法，アルミン酸ナトリウム，蛍光X線分析

1. 緒 言

前報⁴⁾では，軽油密造に伴って不法投棄された硫酸ピッチのルーチン分析法を提案した．ところが，最近になって，溶出試験を施した固体検体のpHが強度のアルカリとなり， SO_4^{2-} 濃度も低い試料が増加してきた．これらの試料ではpHがアルカリである以外に，以前の硫酸ピッチ試料に比べて，組成分析によってAlやNaの濃度が高いことも随伴して発生した．

これらの現象は，従来からの H_2SO_4 を利用する密造軽油製造工程では製造者にも危険が及ぶために，劇薬である硫酸の代わりに取り扱いが容易なアルミン酸ナトリウムが主成分と思われる薬品(NB-1)を使用するようにプロセスが変更されたためであることが司法の調べによって次第に明らかとなってきた(本研究では以後，このようにして排出された固形物質をアルカリピッチという)．これらのアルカリピッチは，密造軽油の純度を上げるために，ろ材として使用される活性白土や活性炭とともに不法投棄される場合が多い．

これに伴って，ルーチン分析の現場でも，担当部局から①以前の硫酸ピッチか最近のアルカリピッチかの判定，②引き続いた分析項目の決定，③土壌か否かの判定等に関して，従前よりも迅速な対応が求められるようになってきた．

したがって，本報では，アルカリピッチの性状を化学分析によって明らかにするとともに，機器

分析を用いた組成分析や表面形状から迅速に性状を判断する手法について蛍光XとX線マイクロアナライザー(EDX + SEM)で検討したのでその結果について報告する．

2. 調査方法

2.1 溶出試験方法

アルカリピッチの分析提案フローを図1に示した．すなわち，搬入された固体試料について，まず強熱減量と含水率を求めた．さらに，有姿のままで，10g前後を採取し，ただちにソックスレー抽出器(溶媒：n-ヘキサンを100ml使用，80℃，4時間抽出)で油分を抽出し， Na_2SO_4 によるヘキサン相の脱水(24時間)を行った．続いて，このヘキサン相をJIS-K0102により，重量法で油分を測定した(有姿試料にも若干量の水分存在の可能性があるが，迅速で安全な脱水方法が見あたらなかったため本法を採用した)．

また，前報で報告した方法と全く同様に溶出試験を実施し，その10倍液のpH，電気伝導率(EC)および硫酸イオン濃度を測定した．特に，アルカリピッチの溶出液のpHは大部分が10以上であった．このままで，イオンクロマトグラフに注入するとカラムの劣化の恐れがある．一方，あまり希釈すると SO_4^{2-} の存在量が少ないので定量が難しくなる恐れがある．しかしながら，平成17年の調査事例ではこの希釈によって SO_4^{2-} 濃度が分析不可能になった事例は存在しなかった．また，重金属類(Al, V, Cr, CdおよびPb)については溶出液を，そのまま定法によって酸処理(HClO_4 +

Analytical method and characteristics of illegal dumped solid waste (Alkaline-pitch) associated with irregular produced diesel oil

* 三重県科学技術振興センター保健環境研究部 Hideki YOSHIMURA, Susumu KATO, Seiji IWASAKI, Kazuhisa HIROSE

2006年12月1日受付
2007年1月31日受理

図1 アルカリピッチの分析フロー

HNO₃) し、フレイムレス原子吸光法あるいはICP/MSで濃度を測定した。

2.2 形態・組成分析

真空系にとって油分や水分は悪い影響を与えるので、ソックスレー抽出法で油分を除去した試料を、さらに105℃で2時間脱水処理を実施した物を蛍光X線分析計あるいは走査型電子顕微鏡の試料として用いた。このような前処理を施した試料について蛍光X線分析（理学電気、RIX-3001）によりオーダー分析（半定量分析）を実施し、主要成分濃度を求めた。必要に応じて、ソックスレー処理後の試料について、HClO₄+HNO₃の酸処理を実施すれば、微量元素の含有試験も可能である。

また、試料を試料台に固定後、Au-スパッタリング（10min×10mA）を施し、EDX付きの走査型電子顕微鏡（日本電子JSM-5800）で表面を観察するとともに組成分析（加速電圧：20KV）を実施した。この操作は、高価な分析機器である蛍光X線分析計あるいは電子顕微鏡が設置されていないとできないが、迅速かつ客観的に土壌あるいはアルカリピッチの判定に極めて有用なものである。

このような手法で分析を実施することによって、分析に必要な検体の現場での採取量を最小限に抑えることが可能となった。

3. 結果と考察

3.1 不法投棄物の外観

写真1に典型的な試料の外観を示した。前回に

報告した硫酸ピッチでは液体状、粉体状あるいはスラリー状試料が大部分であった。しかし、アルカリピッチの形態は粒子状あるいは粉体状の場合が多く、目視では粘土、活性炭あるいは土壌との混合物のように見受けられた。前回報告した硫酸ピッチでは、試料の色調は黒～廃黒色が多かったが、アルカリピッチ試料では赤褐色～茶褐色～灰黒色が多く、完全な黒色試料は認められなかった。

さらに、試料によっては強熱処理（550℃、2時間）によって色調の変化（黒化：写真2、7例中の6例）が認められた。これに対して、土壌試料ではこのような黒化現象は発生せず、赤化～茶化が認められた。また、ソックスレー処理によって油分が除去された試料は、色調が処理前と比較

写真1 典型的なアルカリピッチの概観

写真2 強熱減量後のアルカリピッチと土壌（右）の概観

写真3 土壌粒子とアルカリピッチの走査型電子顕微鏡写真
上：アルカリピッチ（500倍）、
下：土壌（120倍）

写真4 アルミン酸ナトリウムのSEM像
上：1000倍，下：2000倍

して一層白くなる傾向が認められた。

したがって、強熱後の試料の色の変化を見ることによって、土壌もしくはアルカリピッチのある程度の判断が目視によって可能と思われた。

ソックスレー処理後の粒子の形状を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察すると、アルカリピッチの粒子径は10～50ミクロンで小さく、「シワ」あるいは「こぶ状」の表面である場合が多かった。これに比較して、土壌粒子は粒径が100～200ミクロンと大きく、比較的凹凸が少ないことがわかった（写真3）。したがって、走査型電子顕微鏡を利用すると土壌粒子とアルカリピッチとの差異は粒子径を含む形態観察から容易に判別が可能であると思われた。なお、写真4にはアルミン酸ナトリウム（試薬特級）の概観も示した。「シワ状」の表面が特徴であり、アルカリピッチの像と類似した特色が認められた。ただし、本試薬は著しい吸湿性があり、試料調整段階での変形は否めない。

3.2 組成分析

図1のフローに従って蛍光X線で分析した主要成分を表1、溶出試験結果を表2に示した。

あわせて比較のために活性白土および三重県の

土壌の分析結果も示した。表1から、この試験の範囲の中では、アルカリピッチの含水率は30～40%で、通常の土壌の10%に比べると高いことがわかる。強熱減量に関しては大きな差異は認められなかった。アルカリピッチおよび土壌ともに主成分の一つは Al_2O_3 および SiO_2 であるが、アルカリピッチの場合、この他に Na_2O の濃度が土壌（0.5%未満）よりも高いことが特徴であった。また、活性白土では、 SiO_2 が84%と高く、ついで Al_2O_3 の2成分が事実上の主成分であった。

以上の議論から、試みに $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を指標とした分類を試みた。

すなわち、図2は土壌試料とアルカリピッチの $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ をプロットしたものである。この結果から、土壌試料の $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の値が概ね0.02であるが、アルカリピッチでは $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の値が0.2前後と大きくなっていることが特徴である。すなわち、 $(\text{Na}/\text{Al})_{\text{ピッチ}} > (\text{Na}/\text{Al})_{\text{土壌}}$ であることがわかった。

また、有姿試料の溶出試験結果（表2）によれば、初めにも述べたように試料の $\text{pH} > 10$ と高く、 SO_4^{2-} 濃度も前報⁴⁾での硫酸ピッチの SO_4^{2-} 濃度に比べると大きく低下している。同時に油分濃度

表1 蛍光X線分析によるアルカリピッチと土壌の主要成分比較

	A-1*	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
含水率(%)	34	41	37.8	44.6	42.2	41.8	32.2
強熱減量(%)	-	-	8.1	7.7	6.7	10.7	10.6
Na ₂ O(%)	4.7	5.4	3.3	4.1	4.4	3.6	3.5
Al ₂ O ₃	24	23.5	35.6	18.3	32.6	23.6	23.6
SiO ₂	59.4	60.4	46.9	69.5	54.6	63.2	63.2
SO ₃	3.3	1.2					
K ₂ O	0.9	1.4					
CaO							
Fe ₂ O ₃	5.5	4.3	1.5	2.3	4.3	4	4
Cr ₂ O ₃							

	付近土壌	土壌1	土壌2	土壌3	土壌4	土壌5	活性白土
含水率(%)	7.9	8.5	6.7	7.7	8.46	8.52	-
強熱減量(%)	2.3	3.3	2.5	3.1	15.8	7.3	-
Na ₂ O(%)	0.5	0.4	0.4	0.5	0.3	0.5	
Al ₂ O ₃	19.7	16.7	19.4	20.4	23.6	25	7.6
SiO ₂	62.8	59.8	50.6	50.9	48.8	47	84
SO ₃							
K ₂ O	5.8	5	4	2.8	1.7	3.2	1.2
CaO	tr	4.3	4.9	5.6	2.8	2.9	
Fe ₂ O ₃	6.4	9	15.1	14.7	16.9	15.3	2.1
Cr ₂ O ₃	1.1						

・tr: <0.5

* A-1等: アルカリピッチ試料-1の意味

表2 アルカリピッチの溶出試験結果

年度		SO ₄ ²⁻	pH	Al	油分(mg/g)	Cd(mg/ℓ)	Pb	Cr ⁶⁺	As	T-Hg
H16	不明	1200	10.6		120	<0.01	<0.1	<0.05	<0.01	<0.0005
H16	不明	1300	10.2		230	<0.01	<0.1	<0.05	0.02	<0.0005
H16	不明	480	11.3		240	<0.01	<0.1	<0.05	<0.01	<0.0005
H16	アルカリピッチ	79	11.4	2300	620					
H16	アルカリピッチ	57	11.4	3300	620					
H16	アルカリピッチ	95	12.2	4100	130	<0.01	<0.1	<0.05	0.03	<0.0005
H16	土壌?	210	11.8	2200	210	<0.01	<0.1	<0.05	0.03	<0.0005
H17	アルカリピッチ	2.1	10.4	75	1					
H17	アルカリピッチ	0.5	10.4	29	34					
H17	アルカリピッチ	5.6	10.5	51	22					
H17	付近土壌	2.9	5.8	31	13					
H17	硫酸ピッチ*	15.1	1.08		1.3	<0.01	<0.1	<0.05		<0.0005
H17	硫酸ピッチ*	25.9	0.78		2.8	<0.01	<0.1	<0.05		<0.0005
H17	硫酸ピッチ*	15.5	1.1		2.5	<0.01	<0.1	<0.05		<0.0005

*硫酸ピッチの油分とSO₄²⁻濃度は(%)である 図2 Na₂O/Al₂O₃によるアルカリピッチと土壌の判別

も低下している。pH がアルカリ性なので、これを反映して有害重金属 (Cd, Pb, Cr および Hg) 濃度もきわめて低いことがわかった。さらに、アルカリピッチでは、Al 濃度が高くなっていることが特徴である。

重金属類の分析項目であるが当初は Na も測定を担当部局から求められた。しかし、現在では、担当部局との調整の結果、重金属としては Al, Cd, Pb, Cr, および Hg の他に V を分析・報告することとしている。

3.3 EDX-SEM による分析

アルカリピッチをソックスレー処理し、対照物質には活性白土、土壌を選んで EDX-SEM を用いて観察・分析した。得られた結果を写真 5 と表 3 に示した。上にも述べたように、土壌粒子は大きく、表面の凸凹が少ないことが形態学的な特徴

である。また、土壌粒子毎の組成には表 3 に示すように Si, Al, O, Fe および Ca が含まれていることである。これに対して灰黒色～茶色系のアルカリピッチでは O, Al および Si が主要成分であり、ときどきこれらの他に Fe と Ca 等が検出された。なお搬入された試料の中に数個の黒色試料が存在した。元素分析の結果この黒色試料 (試料 1) は主成分が炭素であり、活性炭と思われた。このことは、低品位の活性炭が密造軽油の精製工程で使用されていることを裏付けていると思われた。

4. ま と め

不正軽油密造に伴って不法廃棄されるアルカリピッチについて迅速な分析方法および土壌等との判別方法について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

写真 5 いろいろな試料の SEM 像

表 3 EDX による分析結果

元素 (%)	黒色試料1	黒色試料2	茶色試料1	茶色試料2	活性白土	土 壌
試料番号	1	2	3	4	5	6
種 類	硫酸ピッチ	硫酸ピッチ	アルカリピッチ	アルカリピッチ		
C	35.6	93.6	9			
O	36.6		30	46.7		39
Na	5.3		1			
Al	15.5		17	6.8	7.6	6.7
Si	1.8		31	38.2	84	50.4
Fe			2.4		2	3.4
Ca						0.2

- 1) 土壌(粒子)かアルカリピッチかの判定法は、
①ソックスレー処理後の試料をSEMで検鏡すると、アルカリピッチの粒子径は土壌粒子よりも小さい。あるいは②ソックスレー処理後の試料の強熱減量前後色の変化をみると、土壌粒子では茶色から赤色に変化する場合が多いが、アルカリピッチでは黒化する(7例中6例)場合が多い。
- 2) アルカリピッチの主成分は、 Al_2O_3 、 SiO_2 でこれについて Na_2O 濃度が高く、土壌粒子では Na_2O 濃度が低い。したがって $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ によって、両者の判別が可能である。さらに、活性白土では、 SiO_2 濃度が極めて高かった。
- 3) アルカリピッチの溶出試験結果によれば、 $\text{pH}>10$ 、油分、 SO_4^{2-} 濃度ともに硫酸ピッチに比べると低く、重金属濃度もきわめて低い濃度であった。

このように、ソックスレー抽出法で油分を除去し脱水後、SEM + EDXで表面観察と蛍光X線による組成分析をすることによって、比較的迅速に土壌粒子かアルカリピッチかの判定が可能である。今後も担当部局と連携し、より簡便、安全で迅速なルーチン分析法の確立に努めたい。

引用文献

- 1) 加藤進, 吉村英基, 高橋正昭: 不法投棄された硫酸ピッチ分析の問題点, 第26回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 96-98, 2005, (東京).
- 2) 加藤進, 吉村英基, 広瀬和久: 不正軽油密造に伴い排出される廃棄物(アルカリピッチ)の分析法と性状について, 第27回全国都市清掃研究・事例研究会講演論文集, 93-95, 2006, (高松).
- 3) 吉村英基, 加藤進, 広瀬和久: 不正軽油製造に伴う廃棄物について, 第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集, p.1211 (仙台).
- 4) 吉村英基, 加藤進, 岩崎誠二, 巽正志, 広瀬和久: 三重県における硫酸ピッチのルーチン分析法について, 環境技術, 35, 378-385, 2006.

会員からの

他の学会や非営利団体の情報を掲載します

以下の内容の下記学会事務局までE-mailにてお送りください。

(1) 学会, 団体名	(2) 掲載行事, 情報
(3) 主催者, 担当者	(4) 開催日時, 締め切り日
(5) 申込先	(6) 有料の場合, その金額
(7) URL (公開のURLがあればリンクをはります。詳細はそちらにアクセスしてもらいます)	

* 本会会員へのサービスの一環として掲載いたしますので、採否および掲載内容、スタイルは小会へお任せください。

環境技術学会 (<http://www.jriet.net/>)

E-mail: kankyo-g.edit@jriet.net

TEL: 06-6357-7611