

<報 文>

産業廃棄物中のクマリンの分析と 硫酸ピッチの同定分析*

廣 中 博 見**・中 原 亜紀子**
木 下 誠**・中牟田 啓 子**

キーワード ①硫酸ピッチ ②不正軽油製造 ③ GC/MS ④ COUMARINE ⑤産業廃棄物

Summary

Industrial solid waste samples were Identified as Sulfuric-Acid-pitch analyzed by Ion Chromatography (IC), Energy dispersion Spectrometer (SEM-EDS) and Gas-Chromatograph Mass Spectrometry (GC/MS). Sulfuric-Acid-pitch is the Industrial waste of the by-product of tax evasion Diesel Oil and coumarine was highly condensed in it. Hydrolyszed Coumarine was extracted as Cis-Coumatiic acid by Butanol-ethanol (4:3) mix solution in the presence of strong Base (10% -NaOH) from the Sulfuric-Acid-pitch sample. The Alkaline solution was extracted by Dichloromethane on ice cooling 1-N Hydrochoric Acid. Andehydrarated and Acenaphten-d-10 was added as IS and analysed by GC/MS with sp-233 10.32 mm ϕ \times 15 m column. Seven samples were analyzed and identified as the Sulfuric-Acid-pitch which contained Coumarine 0.03 mg/kg to 104 mg/kg

1. はじめに

福岡市は2003年7月22日に、福岡市西区の池にドラム缶から油が池に流れ出しているとの付近住民からの苦情があり、業者に対してその後再三の行政指導、告発にもかかわらず処置せず、10月15日に行政代執行により硫酸ピッチ入りドラム缶を撤去した。

行政代執行に当たって、放置されているドラム缶がすべて不正軽油製造の際に発生する硫酸ピッチを含んでいることの確証を迫られ、裁判資料に耐え得る同定分析作業を行った。

271本のドラム缶のうち20本をサンプリングする予定であったが、サンプリング作業中に亜硫酸

ガスが噴出する事故があり、7本のサンプリングで作業を中断せざるを得ない危険な状況に至った。

7本すべてが不正軽油製造の際に発生する特別管理産業廃棄物(廃酸・廃アルカリ)であることを証明するために、油成分のパターン分析、pH、イオンクロマトグラフィーによる水溶解性のイオン分析、電子顕微鏡-EDSによる元素分析、灯油識別のクマリンの分析を行った。

クマリンの分析は従来蛍光分光光度法^{1~4)}が用いられていたが、今回は同定に正確を期するためGC/MSを用いた分析を検討した。

*Identification of Sulfuric-acid-pitch by Energy Dispersion Spectrometer (SEM-EDS) and Gas-Chromatograph Mass Spectrometry (GC/MS).

**Hiromi HIRONAKA, Akiko NAKAHARA, Makoto KINOSHITA, Keiko NAKAMUTA (福岡市保健環境研究所) Fukuoka City Institute For Hygiene and the Environment

2. 事件の経過と分析結果のあらまし

月 日	経過→分析結果
7月22日	西区のある作業場で100本のドラム缶が放置されており、ドラム缶から油が近くの調整池に流れ込んでいるとの情報を得た。
7月24日	放置業者Kから事情聴取を行い、廃油を処分するよう指導した。
8月1日	業者Kが漏れた油を中和剤で中和後、石灰を撒き、ブルーシートで外に漏れないよう措置を行ったことを確認した。
8月19日	水利組合長から油流出の苦情が有り、調整池および現場の水を採取し分析依頼。 →環境水2件から軽油を検出、流出物の水層から硫酸イオン20000mg/l 検出
8月29日	ドラム缶原液(2本)および現場内にある井戸水をサンプリングし、分析依頼。
9月1日	現場にてSO ₂ 測定とドラム缶原液(5本)の追加サンプリングを行い分析依頼。 →ドラム缶の中身：硫酸分 0.3%～31%
9月3日	処理基準違反による措置命令書を発した。(措置期限9月10日) →ドラム缶の中身の元素分析：硫酸分25-35%, No. 4はCa, Siを40%
9月6日	福岡市がドラム缶の簡易梱包(全271本)を行う →クマリン分析結果：液体0.4-4.5mg/l, 固体21-104mg/kgを検出
9月10日	措置命令期限。K氏、汚染土壌の処理計画書提出。
9月11日	福岡県警福岡西署へ兩名およびその会社を告発する。
9月18日	ドラム缶放置現場の土壌改良作業開始 →土壌の検査結果：鉍物油 270-22000 mg/kg-dry, 硫酸イオン94-810mg/kg-dry
10月2日	業者KおよびA逮捕
10月5日	硫酸ピッチ入りドラム缶271本の収運・処分 行政代執行開始

3. 実験方法

3.1 試薬および標準溶液

油成分の識別実験に使用した対照の鉍物油は福岡市内の販売店や工場から入手したガソリン、灯油、軽油、A重油である。クマリンは東京化成製、溶媒類や試薬類は関東化学製の残留農薬試験用を使用した。GC/MS用内部標準として、和光純薬製 Acenaphten-d-10を用いた。

イオンクロマト用標準液は、関東化学製の混合標準液・アニオンⅣを用いた。

3.2 試料

放置ドラム缶のうち7本より、液層および固体層を10検体採取した。採取時のドラム缶の様子は以下のとおりであった。

- ドラム缶：No 1(採取サンプル：液層および固体層)
異臭および目、のどの痛みにより、すぐには採取できなかった。液体部分はポンプで、固体層は、スコップにて採取。
- ドラム缶：No. 2(採取サンプル：固体層)
タールが固まったような状態でバールでうがって採取。バールで穿ると異臭および目の痛みあり。
- ドラム缶 No. 3(採取サンプル：液層および固体層)
液層深さ＝約3cm 開缶する際、陽圧がかかっていた。
・検知管測定濃度 SO₂>200ppm
- ドラム缶 No. 4(採取サンプル：液層および固体層)
表面薄く液層採取。
・検知管測定濃度 SO₂ 5 ppm
- ドラム缶 No. 5(採取サンプル：固体層のみ)
缶全体固体層
・検知管測定濃度 SO₂ 100ppm
- ドラム缶 No. 6(採取サンプル：固体層のみ)
開缶の際、激しく液体・気体が吹き上がり固化していった。
・検知管測定濃度(SO₂)
①開缶直後測定不能20m くらい離れた地点環境濃度 5 ppm, ②固化後(開缶20分後)>200 ppm, ③ビニールシートで封をした後のドラム缶周囲濃度 5 ppm

- ドラム缶 No. 7(採取サンプル：液層および軟かい固体層)

缶内に雨水混入液層深さ約15cm

- ・検知管測定濃度 $\text{SO}_2 > 200\text{ppm}$

ドラム缶保管場所周囲環境の検知管測定濃度は SO_2 0.2ppm 未満であった

3.3 装 置

- ・イオンクロマトグラフ：DIONEX DX-120
- ・走査型電顕(SEM)JSM5600+エネルギー分散型X線分光器(EDS)JED2200(日本電子)
- ・GC/MS
HP6890/Automass Sun
PerkinElmer AUTOGC/MS

3.4 試料の前処理および分析条件

3.4.1 pH

硫酸ピッチ(固形物)1gに精製水1000mlを加えスターラーで攪拌1時間後に測定した。

3.4.2 イオンクロマト用試料

pH用試料を0.45 μ ディスポフィルターでろ過後、ろ液を測定した

3.4.3 油分定性(GC/MS)

検体0.1gを10mlスピッツ管に採取し、液状試料はペンタン10mlで希釈し固体状試料はペンタン10mlで超音波抽出後上澄をGC/MS分析用試料とした。分析条件は以下に示すとおりである。

- ・使用機器：HP6890/Automass Sun(日本電子)
- ・使用カラム：HP Ultra1-0.2mm \times 25m, 膜厚0.33 μ m
- ・カラム温度：40 $^{\circ}\text{C}$ (2min)-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -320 $^{\circ}\text{C}$ (2min)
- ・注入口温度：300 $^{\circ}\text{C}$, インターフェイス温度275 $^{\circ}\text{C}$
- ・イオン源温度：275 $^{\circ}\text{C}$ キャリアガス：He(1.0ml/min)
- ・イオン化法：EI法, 注入法：スプリットレス
- ・スキャンモード：Full Scan

3.4.4 EDS 元素分析

試料(硫酸ピッチ固形物)を約1g採取しヘキサン10mlを加え、超音波槽で30分振とう後、ヘキサン層を捨てた。この操作を3回繰り返すことにより油分を除去した後、130 $^{\circ}\text{C}$ で2hr乾燥した。数mg程度を、電子顕微鏡用試料台のカーボンテープ上に広げ20KeVで、マッピングおよび簡

易定量を行った。

3.4.5 クマリンの分析

液体試料を全量ピペットで2ml採取し、固体試料は約0.25gを正確に秤量し、100mlの分液ロートに入れ、ドデカン20ml, 10%水酸化ナトリウム10ml, 1-butanol:EtOH(容積比で4:3の比率)35mlを加え、振とう機で強く3分間振とうし、5分間静置し3層に分かれた最下層のアルカリ層を100mlの三角フラスコに取った。

写真用バットに氷と水を入れて三角フラスコを氷冷しながら、1規定塩酸25mlを駒込ピペットで約15分かけて滴下し、酸性になったのを確認した。試料がアルカリ性の場合は塩酸を適量追加する。氷冷下1時間放置した。

100mlの分液ロートに移し、ジクロロメタン10mlを加え、振とう機で3分間振とうし、ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウム5gを詰めた内径10mmの脱水カラムを通し、50mlのナシ型フラスコに受けた。ジクロロメタン10mlでこの操作を繰り返した。

内標として、アセナフテンー d10:10ppmを100 μ l添加し、1ml程度までロータリーエバポレーターで濃縮し、オートサンプラー用バイアルに移し試料とした。GC/MS条件をTable 1に示

液体2ml, 固体0.25g)

←ドデカン 20ml
←10%NaOH 10ml
←1-butanol:EtOH(4:3) 35ml

3分間振とう

アルカリ層(下層)

←IN-HCl:25mlを氷冷しながら滴下
60min 放置

←ジクロロメタン10ml \times 2で抽出
有機層

←Na₂SO₄で脱水
←IS(アセナフテンー d10:10ppm)100 μ l 添加

1ml まで濃縮
(固体は2ml)

GC/MS 分析 クマリン m/z118, 146 IS:m/z=162

Table 1 GC/MS conditions for Coumarine

Instrument: Auto GCMS (Perkin Elmer)			
Column: sp2331	Spelco Inc.	0.32mm $\phi \times 15\text{m}$	0.2 μm Film
Carr.gas: He 4.4psi		split/splitless Mode (1min)	
Inj.Temp: 220 $^{\circ}\text{C}$		Interface Temp: 150 $^{\circ}\text{C}$	
GC Temp: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1min) – <30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – 170 $^{\circ}\text{C}$ (0min) – <10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – 220 $^{\circ}\text{C}$ (3min)			
mode: scan		Start-End mass=110-165	
Integ.time=0.30ms		Multiplier=1150V	

した。

4. 実験結果および考察

4.1 pH による硫酸分の推定とイオンクロマトによる分析結果

Table 2 にイオンクロマトで測定した硫酸イオンの濃度と1000倍希釈液した pH から計算した試料(固体)の硫酸濃度を示した。酸はすべて硫酸で、100%解離していると仮定して計算した。計算で求めた値とイオンクロマトによる実測の硫酸濃度は近い値であった。1000倍希釈液の pH 測定により硫酸ピッチ中の硫酸濃度がほぼ正確に把握できることが判った。

4.2 油成分の定性分析の判別結果

各鉱物油の定性分析は既報⁵⁾に準じて行った。すなわち、ガソリン、灯油、軽油、重油およびマシン油の標準品と試料の直鎖型炭化水素(m/z71, 85)および芳香族炭化水素(m/z92, 106)のピークパターンを比較した結果、ドラム缶内容物中の鉱物油は軽油または重油と考えられた。

重油と軽油ではジメチルアントラセン(DMA)と直鎖型炭化水素(C21)の面積比およびトリメチルアントラセン(TMA)と直鎖型炭化水素(C21)のピーク面積比に差があり、比較した結果ドラム缶内容物中の鉱物油は軽油の可能性が高いと考えられた(Fig. 1, Fig. 2)。

4.3 EDS による硫酸ピッチの元素分析結果

Fig. 3 に硫酸ピッチ(固体部)の EDS による元素分析(重量%)と硫酸イオン量(%)の比較を示した。No 4 固体の蛍光 X 線エネルギースペクトルを Fig. 4 に示した。Ca, Si, C, O, Al, S, Fe のピークが見られ、中和剤としての石灰、濾過剤の

Table 2 Relation of pH to SO_4^{2-}

Solid Sample	SO_4^{2-} (mg/l) by IC	Measured pH (x1000)	Sample's pH (Estimated)	N (Normal)	Sulfuric Acid (mg/l)
Durum 2	110000	2.8	below 1	1.8	87000
Durum 3	260000	2.3	below 1	5.2	260000
Durum 4	3200	11.0	over 12.5	—	—
Durum 5	310000	2.3	below 1	5.6	280000
Durum 6	330000	2.2	below 1	6.3	310000
Durum 7	210000	2.4	below 1	3.8	190000

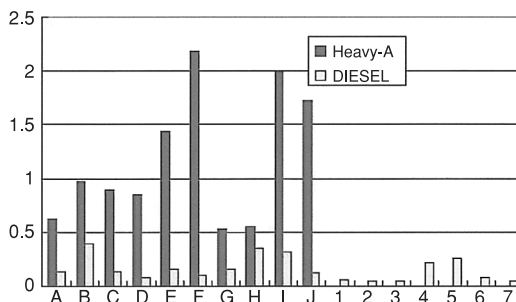


Fig. 1 Peak ratio of DMA to C21

A-J: Oils from the Market in Fukuoka city
1-7: Oils from the Drums of No. 1 to No. 7

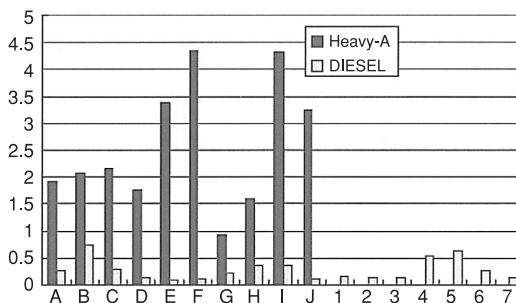


Fig. 2 Peak ratio of TMA to C21

A-J: Oils from the Market in Fukuoka city
1-7: Oils from the Drums of No. 1 to No. 7

シリカ・アルミナが存在することが判明した。イオンクロマトの測定による硫酸分に比べて1桁多い硫黄(SO_3 換算)が検出されたが、これは中和剤により硫酸カルシウム CaSO_4 が生成し、水に溶解しないためであると考えられる。

その他の試料ではS, C, O のみのピークしか見られず(Fig. 5), 硫酸+ピッチであることが推定され、イオンクロマトによる硫酸分%とほぼ同

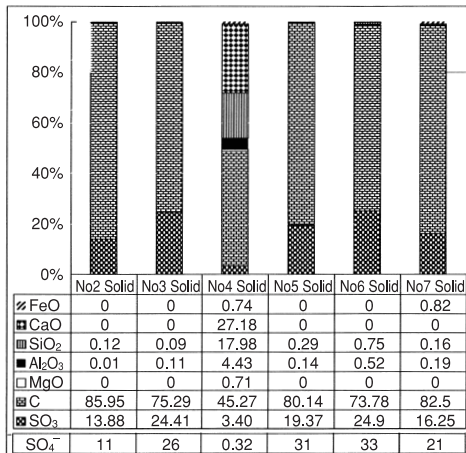


Fig. 3 Result of element analysis by EDS and SO₄²⁻ concentrations by IC

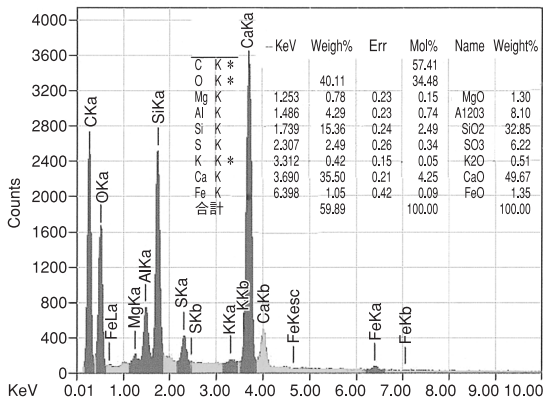


Fig. 4 EDS Spectra of solid waste No. 4

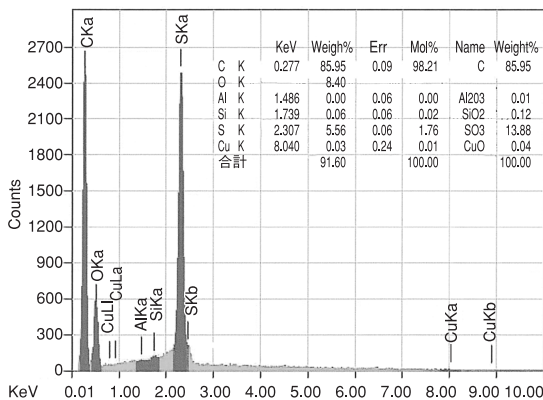


Fig. 5 EDS Spectra of solid waste No. 2

じ硫黄分を検出している。廃棄物中の重金属等の有害金属の検索にEDSによる主成分元素分析は、その後の分析項目の決定に有効であった。

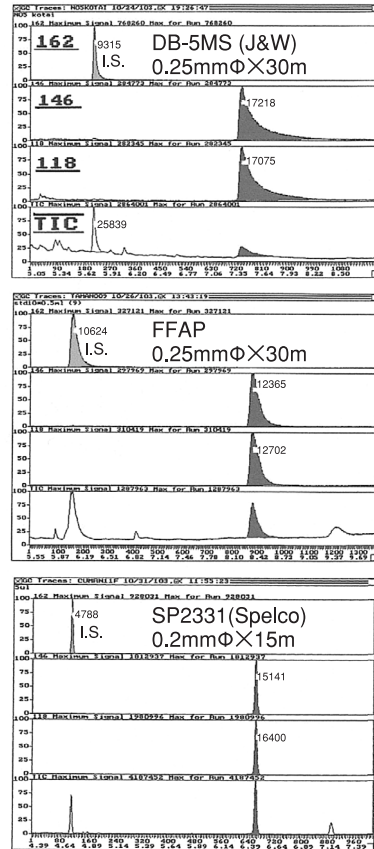


Fig. 6 Mass Chromatogram of 3 type of different Capillary Columns

4.4 硫酸ピッチ中のクマリンの分析結果

クマリンの分析は、アルカリ抽出—塩酸性下でのクマリンへの再合成—GC/MSの近藤らの方法⁶⁾で行ったが、指定の無極性カラムではテーリングが大きく、カラムへの吸着残留と思われる、ブランク値も高かった。各種の極性カラムで分析したところ、Fig. 6に示すように、ダイオキシン分析用の膜厚の薄いSP2331を短くした(15m)カラムがピークの形、再現性ともによかった。クマリンの濃度はTable 3に示すように泥・液状廃棄物で0.03–4.5mg/Kg, 固体状で21–104mg/kgであった。

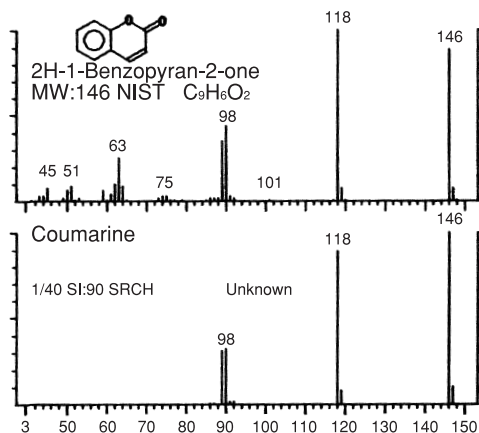
4.5 硫酸ピッチであるかどうか、総合判定

平成3年3月から灯油とA重油に識別剤としてクマリンを1ppm程度添加されるようになった。Fig. 7のフロー⁷⁾の示すように濃硫酸でクマリンを除去し、脱税目的の不正軽油が作られる過

Table 3 Couamrine Concentration of watstes

Drum No.	Phase	Couamrine
No. 1	Liquid	0.40mg/l
No. 3	Liquid	1.1mg/l
No. 7	Liquid	4.5mg/l
No. 2	Solid	21mg/kg
No. 3	Solid	33mg/kg
No. 4	Muddy (Upper)	0.030mg/kg
No. 4	Muddy (Lower)	2.9mg/kg
No. 5	Solid	80mg/kg
No. 6	Solid	34mg/kg
No. 7	Solid	104mg/kg

Heavy Oil-A (5,000 l) + Kerosine (7,000 l)
 | ← Sulfuric Acid (30 l)
 [Waste] Mixing & Separation
 Acid-pitch ← |
 (200 l) Mixing ← Activated Kaolin 50kg
 TANK ← Activated Carbon 40kg
 | + neutralizer
 Sludge ← Filtration
 (100 l) |
 Tax evasion Diesel Oil (11,800 l)

Fig. 7 Diagram of Tax evasion Diesel Oil**Fig. 8 Mass Spectra of Coumarine v.s. NIST**

程で、廃棄物として硫酸ピッチと中和剤のスラッジが発生する。

今回分析した7本のドラム缶のうちNo. 4が、EDSによる元素分析の結果より、ろ過の際のスラッジの廃アルカリ(pH12以上)であると考えられた。その他も、硫酸ピッチを主体とした特別管

理産業廃棄物の廃酸(pH 1 以下)であった。すべてのドラム缶からクマリンが2.4-104mg/l 検出され、**Fig. 8**に示すようにMS スペクトルも標準品およびNIST のライブラリーとも一致した。いずれのドラム缶の内容物も不正軽油製造に関わる廃棄物であると判定した。

5. 結 論

廃棄物の1,000倍希釈でのpH測定による酸濃度測定、EDSによる簡易元素分析で炭素とSO₃分以外がないことを判定し、GC/MSによるクマリンの検出により、不正軽油製造の際の廃棄物である硫酸ピッチと確証を得るに到った。不正軽油製造過程の硫酸処理でクマリンは分解されると思われていたが、廃棄物の硫酸ピッチやろ過スラッジに濃縮されることが判明した。GC/MSによる定量の最終検液濃縮前に内部標準としてアセナフテン-d10:10ppm)100μl添加したが、極性カラムにおいてはクマリンとの保持時間の差が大きいので、フェナンスレン-d10(MS=188)を使用する方が良いと思われるが、MSのスキャン範囲を110→165から110→195に変更するため総合的に感度が3割悪くなると思われる。

市場に流通する不正軽油中のクマリン濃度は添加濃度1ppmの1/20以下(0.05ppm以下)と考えられ、今回検討したGC/MS法での検出下限は試料を2ml採取したとき0.02mg/l程度であり、試料量を50mlにすれば、0.001mg/lまで検出できるので、無印スタンド等での試買検査を行って、不正軽油が検挙できることを示したい。

硫酸ピッチ等のこれら廃棄物を適正に処理すればもうけがなくなるので、不法投棄することにより利益を得るが、製造行為には罰則が適用されないため、不正軽油の製造が横行している。自治体からは法改正や軽油税の徴収方法を改善するように要求があがっており、早急な対策を望むところである。

一 文 献

- 1) 天野芽子, 備藤敏次, 星純也, 佐々木裕子, 佐野藤治, 大場勝治: 不正軽油ならびに硫酸ピッチの分析結果, 第30回環境保全公害防止研究発表会要旨集, p29, 2003
- 2) 吉田理, 加藤進, 吉村秀基, 岩崎誠二, 佐藤邦彦, 高橋正昭: 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, 4-6, 2003
- 3) 軽油識別剤分析方法標準委員会：軽油識別剤標準分析方法, 全国石油協会, 1994
- 4) 三層分離抽出／蛍光分光光度法によるクマリンを含む油類の簡易識別分析：倉田正治, 相澤直之, 平野治夫, 永井正敏, 分析化学, 52, 187-194, 2003
- 5) 中牟田啓子, 福島かおる, 松原英隆, 神野健二：鉍物油による環境汚染時の原因究明調査法の検討—GC/MSを用いた鉍物油のペンタン抽出成分及び水溶性成分の分析—, 環境化学, 11, 815-826, 2001
- 6) 近藤秀治：鉍物油が共存する環境水中の油種の識別法及び微量軽油識別剤(クマリン)の分析法について, 北海道環境科学センター所報, 28, 42-48, 2001
- 7) 「21世紀におけるエネルギー税制の在り方に関する研究会」中間報告, 2003：<http://www.mni.ne.jp/~yanaken/yanaken/sikesen/ryusan.htm>