

海岸漂着ポリタンク内容液の性状分析（第2報）

田中宏和・森陰早也香

Properties Analysis of Content Liquid in Coast Washing Resin Container(2)

Hirokazu TANAKA, Sayaka MORIKAGE

1. はじめに

近年、海岸への漂着ごみが問題となっており、海岸漂着物の種類や量、発生源は漂着地の地域性や季節、気象条件等の影響を受けることが分かっている¹⁾。日本海沿岸では2000年頃から冬期を中心に大量の廃ポリタンクが漂着しており、2010年においても3月30日現在で22,000個以上、福井県内だけでも900個以上が確認された²⁾。これらの漂着ポリタンクは短期間に大量に漂着することや、ハンゲル表記があるものを含むため多くの発生源が国外と推定されること、さらに強酸性や強アルカリ性を示す劇物等の液体内容物が残存している場合があり危険であることなどから、マスメディアに大きくとりあげられた。そして、沿岸自治体も住民への注意喚起や迅速な収集、処理、処分が求められた。

福井県においては、漂着ポリタンクの収集、処理、処分は市町が担当し、内容物については色や臭い、試験紙等による簡易的な試験で内容物の種類や危険性を判定している。判定が困難なものは県の健康福祉センターに相談し、それでも判定が困難な場合は当センターで性状分析等を実施している。

漂着ポリタンク内容物については、ホームページやマスメディアを通じて公開されるが、それらに関する分析過程や経験等の報告事例は少ないため、地方環境研究所等での対応に資するような情報源は乏しいのが現状である。そこで、前報では水酸化ナトリウム溶液と灯油に推定された内容物の分析対応事例を紹介したが、本報では2010年に実施した強アルカリ性液体（洗剤類）と強酸性液体（塩酸）での対応事例を紹介する³⁾。

2. 方法

2. 1 検体搬入時の初期情報

搬入された漂着ポリタンクの内容物初期情報を表1に、写真を図1、図2に示す。

検体①はポリタンクの側面に英語で「ULTRA CHEM」という表記とメーカーのロゴマークらしきもの、そしてハンゲル表記があった。搬入直後の内容物は白濁していたが、一昼夜放置後には無色透明となったため、運搬時の攪拌で白濁したものと考えられた。試験紙を使った簡易試験ではpH13の強アルカリ性を示し、現地情報を記載した検体送付書には洗剤臭を呈する旨が記載されていたが、臭気は弱く、複雑な化学臭を感じる程度であり、筆者の嗅覚では洗剤であることまでは確認できなかった。

検体②はポリタンクに表記類は無く、内容物は無臭で内容量もごく少量であった。概観は淡黄色で懸濁しており、試験紙ではpH1の強酸性を示した。

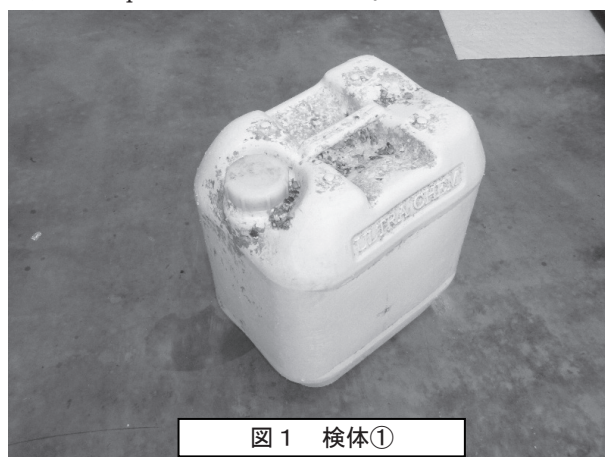


図1 検体①

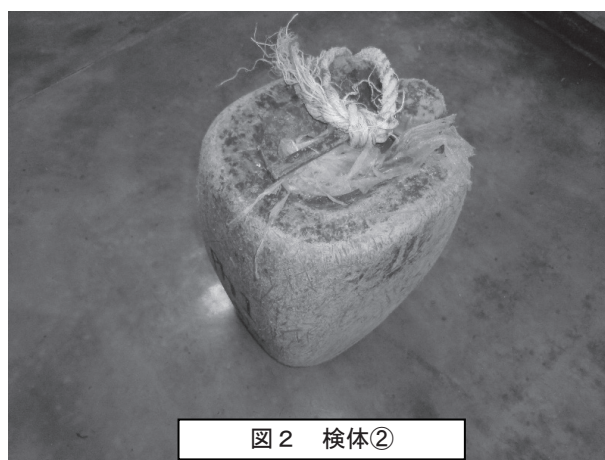


図2 検体②

表1 廃ポリタンクの初期情報

	検体①	検体②
ポリタンク発見日	2010年1月21日	2010年2月5日
タンク色	白色 (キャップは赤)	青色 (キャップは黄)
タンク容量	約18L	約20L
タンク表示	「ULTRA CHEM」 メーカーのロゴマークらしきもの ハンゲル文字	無し
内容物臭気	洗剤臭	無し
内容物液量	約18L	約0.2L
内容物概観	無色透明 (攪拌すると白濁)	淡黄色強濁
簡易pH試験	強アルカリ性 (pH13)	強酸性 (pH1)

3. 結果と考察

3.1 分析項目の留意点と分析結果

漂着ポリタンク内容物は未知であり、毒性、爆発性、引火性などの分析を行う上での危険性に関する情報は無い。さらに、分析機器の汚染や故障の原因となる物質を含有する可能性も懸念される。そのため、①最初から高額な機器類は使わず、できるだけ使い捨ての機材類を使用して、簡易で基礎的な分析から段階的に進めること、②複数の分析者が並行して実施する場合には、情報を共有し合い、慎重かつ臨機応変に対応すること、③色、濁り、臭気等は、内容物の推定に有効な情報である反面、安易な思い込みは誤った判断を誘発する危険性がある点に留意すること、などが重要である³⁾。

今回実施した分析項目と結果を表2に示す。

密度はホールピペットと精密天秤を使用した簡易法で測定した。pHは蒸留水で十分希釈した検体から段階的に測定したが、表2には原液の結果のみを示した。金属類分析と六価クロム分析では、検体①の前処理に必要な酸添加量を事前に確認して行った。電気伝導率は、検体②は測定範囲を超過したため100倍希釈溶液を分析した。陰イオン類の分析は、COD値が高い検体①はモール法を用いて塩化物イオンのみの分析にとどめ、COD値が低い検体②については、パックテストで硝酸イオンとリン酸イオンを簡易分析後、原液、100倍および10,000倍希釈溶液をイオンクロマトグラフ法で分析した。検体①の全有機炭素量と無機態炭素量は、1,000倍希釈液を分析し、検体②はpHが低いため無機態炭素、酸消費量の分析は省略した。検体①のみ発泡試験と陰イオン界面活性剤の定性試験を実施した。

3.2 検体①の内容物推定

前報で報告した強アルカリ性の水酸化ナトリウム溶液は密度が重要な情報となり、かつ濃度も予測できたため、最初に簡易密度分析を実施した。しかし、結果は1.00g/mLであり、水酸化ナトリウム溶液ではないことが分かった。

また、pH分析値が1,000倍希釈溶液と原液の分析値がほぼ同じであったことから、緩衝性を有することが確認され、電気伝導率も強アルカリ性溶液であるにもかかわらず低い値を示した。さらに、CODと全有機炭素量から高濃度の有機物を含むことが確認され、この段階で有機成分を大量に含む水溶液であることが判明した。

以上の分析結果と攪拌で白濁しやすい特性、検体送付書に記載されていた情報「洗剤臭」から、洗剤の可能性を疑い、発泡試験と陰イオン界面活性剤の分析を行った。発泡試験は蒸留水と検体①をそれぞれ50mL、トールビーカーに分取し、送気量を1.8L/分に調整した定量エアポンプと内径5mmのシリコンチューブを用いて、同時に30秒間曝気して発泡状況を比較観察した。その結果、検体①は激しい発泡がみられ、ビーカー上部から泡があふれ出した(図3)。

陰イオン界面活性剤の定性分析はJIS K0102 30.1のメチレンブルー法を応用した。サンプル40mLを分取した比色管にメチレンブルー溶液1mLを添加し、クロロホルム10mLを加えて激しく混合攪拌した後のクロロホルム層の色調を目視確認した。

原液を試験したところ、クロロホルム層が濃青色に変色したため、陰イオン界面活性剤を含有することが確認され

表2 性状分析結果

単位:mg/L(密度、pH、電気伝導率を除く)

項目	検体①	検体②	試験方法
密度(g/mL)	1.00	1.01	簡易法
pH	13.0	1.5	ガラス電極法
COD	27,000	27	CODMn法
カドミウム	<0.01	<0.01	ICP-MS法
遊離シアン	<0.1	<0.1	簡易法
六価クロム	<0.02	<0.02	ジフェニルカルバジド法
鉛	<0.01	<0.01	ICP-MS法
砒素	<0.01	0.01	ICP-MS法
セレン	<0.01	0.01	ICP-MS法
ほう素	<0.1	2.6	ICP-MS法
銅	<0.1	<0.1	ICP-MS法
鉄	<0.2	0.7	ICP-MS法
マンガン	<0.1	<0.1	ICP-MS法
亜鉛	0.1	0.1	ICP-MS法
クロム	<0.02	<0.02	ICP-MS法
ニッケル	<0.01	0.02	ICP-MS法
アンチモン	<0.001	<0.001	ICP-MS法
電気伝導率(mS/cm)	20	100倍希釈溶液で52	白金電極法
ナトリウム	2,200	5,700	ICP-MS法
カリウム	18	140	ICP-MS法
マグネシウム	16	690	ICP-MS法
カルシウム	19	220	ICP-MS法
塩化物イオン	3,700	12,000	モール法、IC法
硫酸イオン		1,500	IC法
臭化物イオン		40	IC法
硝酸イオン		22	IC法
リン酸イオン		1	IC法
全有機炭素量	22,000	24	NPOC法
無機態炭素量	970		リン酸使用
全窒素		6.8	熱分解法
酸消費量 pH4.8 (mmol/L)	100倍希釈溶液で5.0		滴定法
発泡試験	陽性		曝気法
陰イオン界面活性剤(定性)	陽性		メチレンブルー法

たが、水層の青色が完全に消失してしまった。これは、水溶液中の陰イオン界面活性剤に対して、メチレンブルーの添加量が不足したことにより、イオン対になることができなかつた陰イオン界面活性剤が水層に残存しているためと考え、1,000倍希釈溶液について同様な分析を実施したところ、水層にメチレンブルーの青色が残存し、クロロホルム層も濃青色となった(図4)。この定性試験で検体①には陰イオン界面活性剤が非常に多量に含まれることが確認されたことから、定量分析の必要性は低いと判断して分析を終了した。

以上の結果から、検体①は陰イオン界面活性剤を含む洗剤類であると推定した。

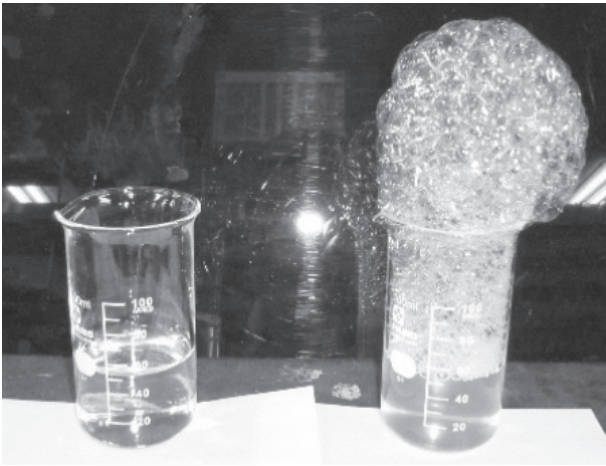


図3 発泡試験
(左: 蒸留水 右: 検体①)

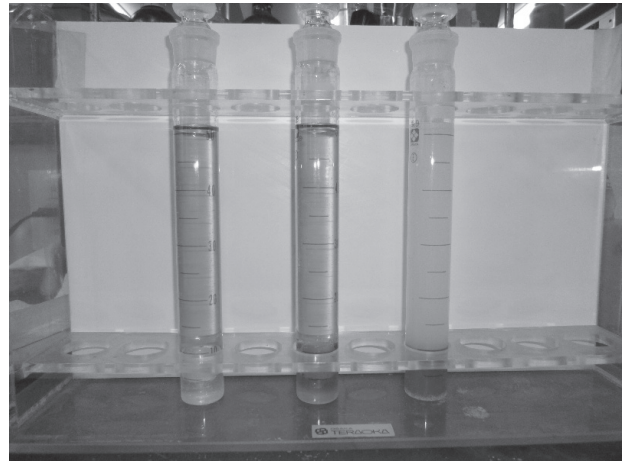


図4 陰イオン界面活性剤試験
(左: 蒸留水 中: 1,000倍希釈液 右: 検体①原液)

3.3 検体②の内容物推定

pH分析の結果、原液のpHが1.5、100倍希釈液のpHが3.5、10,000倍希釈液が5.5であり、希釈により理論どおりのpH上昇が確認されたことから、内容物は緩衝性の低い単純な酸が希釈されたものと推察した。

また、表2に示したイオン類とpHから換算した水素イオン濃度でイオンバランスがとれていたことから、分析した項目以外に高濃度イオンの見落としはないと判断した。

さらに、海水中に多く含まれるナトリウム、マグネシウム、塩化物イオン、硫酸イオンやほう素が検出されたことから、海水が混入して希釈されていることが疑われた。そこで、主要イオン類と海水成分のイオン類をまとめたものを表3に示す⁴⁾。なお、海水濃度は海水密度を1.025g/cm³として計算した。

表3に示したとおり、海水中の成分濃度に対する検体②の分析値の割合がナトリウム、マグネシウム、カルシウム、硫酸イオンおよびほう素で55~59%となり、ほぼ同様な値が得られ、その平均値は56.8%であった。ただし、カリウムの分析値のみは低い値を示したが、その理由は不明であった。

一方、酸性を示す原因物質は、表2の結果から、硝酸、硫酸、リン酸の可能性は否定された。さらに、全有機炭素量分析で検出された炭素量24mg/L全てが有機酸によるものと仮定した場合、分子量が小さい蟻酸や酢酸であっても含有濃度はそれぞれ0.002mol/Lと0.001mol/Lであり、電離度を1として計算した理論上のpHは2.5から3程度となることから、有機酸の可能性も否定された。

これらの考察と表3の結果から、一般的に市場に多く流通している酸として塩酸が疑われた。先の結果から海水混入率が56.8%と考えた場合、表3に示したとおり、塩化物イオンは海水由来だけでは説明できない量を含んでいた。検体②の分析値から海水由来と推定される濃度を差し引くと1,482mg/Lとなり、これが塩酸由来であると推定すると塩酸濃度は0.042mol/Lと計算される。塩酸の電離度は約1であるため、理論上のpHは1.4となり、実測値と一致した。

以上の結果から、検体②は塩酸が海水で希釈されたものと推定した。

なお、表3において、海水濃度に対する検体②の分析値の割合が臭素イオンも塩化物イオンと同程度を示している理由としては、塩酸の不純物として臭素を含有していた

表3 検体②のイオン類と海水成分の比較

	分析値 mg/L	海水中の成分		分析値/ 海水濃度	海水 以外 mg/L
		mg/kg	mg/L		
ナトリウム	5,700	10,556	10,299	55.3%	
カリウム	140	380	371	37.8%	
マグネシウム	690	1,272	1,241	55.6%	
カルシウム	220	400	390	56.4%	
塩化物イオン	12,000	18,980	18,517	64.8%	1,219
硫酸イオン	1,500	2,649	2,584	58.0%	
臭素イオン	40	65	63	63.1%	3
ほう素	2.6	4.55	4.44	58.6%	

ことが考えられる。塩酸の製造方法には、海水の電気分解により水酸化ナトリウムを製造する過程で生成される副産物から製造する方法(合成塩酸)と、塩化ビニル樹脂の製造時の副産物を利用して製造する方法(副成塩酸)の2通りに大別されるが、どちらも臭素を含み、特に後者は安価な製造方法であるが臭素の混入量も多い。

4. まとめ

強アルカリ性を示した内容物はpHの緩衝性把握やCOD分析などから有機物を大量に含む水溶液であることを確認し、簡易な発泡試験や陰イオン界面活性剤定性試験で洗剤類であると推定できた。また、強酸性を示した内容物は希釈によりpHが変化する緩衝性が少ない酸であることと、有機物含有量が少ないことを確認した上でイオン類の解析を行い、塩酸と海水の混合物と推定できた。

未知試料の分析には危険が伴い、かつ機器類が汚染される懸念がある。本報が今後の漂着ポリタンク内容物の分析対応の参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) 漂流・漂着ゴミに係る国内削減方策モデル調査総括検討会：平成19年度20年度環境省委託業務漂流・漂着ゴミに係る国内削減方策モデル調査総括検討会報告

書,(2009)

- 2)環境省：日本海沿岸地域への廃ポリタンクの漂着状況について,報道発表資料（平成 22 年 4 月 2 日）,(2010)
- 3)田中宏和：海岸漂着ポリタンク内容液の性状分析,福井県衛生環境研究センター年報, 7, 111-114(2008)
- 4)松井義人,一國雅巳 訳：メイスン 一般地球化学,岩波書店,(1970)