

廃棄物に含まれる有機フッ素化合物の含有量測定方法の検討

栗原 正憲 吉澤 正

1 はじめに

これまでの調査により最終処分場から浸出水として有機フッ素化合物（PFCs）が溶出していることが確認されている¹⁾。廃棄物試料からの PFCs の抽出法は確立されておらず、正確な含有量を把握するためには抽出方法と適切な条件の検討が必要である。

2010 年度に行った、廃棄物試料からの PFCs 抽出法の検討結果を報告する。

2 方法

2・1 試料

産業廃棄物最終処分場から埋立物のボーリングコアを採取し、コア試料から以下の3点を採取した。汚泥2点は2mmのふるいを通じて分析試料とした。廃棄物と焼却灰の混合物は粉碎機（大阪ケミカル社製ワンダーブレンダー）で粉碎し、2mm,5mmのふるいを通じた2試料を作成した。

2・2 抽出方法

各試料 1.0g を次の各方法で抽出し、PFCs が 0.2～50 µg/L になるように抽出液を濃縮し、サロゲートを加え、LC/MS/MS で測定した¹⁾。測定対象とした PFCs は PFBA～PFTeDA, PFHxDA, PFOcDA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS である。固相カートリッジによるクリーンアップは行わなかったが、サロゲート強度やピーク分離に問題はないと思われた。

2・2・1 超音波抽出法

メタノール 10mL を加え、20～25℃で10分間超音波抽出した。3000rpm で10分間遠心分離し、上澄みを採取した。残渣に再びメタノールを加えて繰り返し抽出した。

2・2・2 ソックスレー抽出法

試料をセルロース製円筒濾紙、もしくはガラス繊維製円筒濾紙に入れる。メタノール 100mL を受け器に入れ、おおむね1時間に5サイクルするように加熱し、6時間加熱還流した。

2・2・3 ASE 抽出法

ASE 抽出法では、試料を抽出セルに充填する際に、溶媒の浸透を促進する目的で無水硫酸ナトリウムや珪藻土、ガラスビーズを混合することが多い。無水硫酸ナトリウムと珪藻土を使用して抽出量を比較した。34mL の抽出セルに図1のように試料を充填し、抽出セルをダイオネクス社製の高速溶媒抽出装置 ASE-300 を用いてメタノールで抽出した。

（抽出条件：1500psi, 100℃, Heat-5min, Static-10min, Flush-150%vol, Purge-100s, Cycles-3 回）

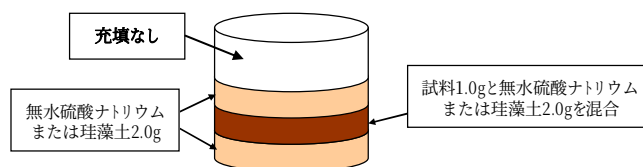


図1 試料の抽出セルへの充填方法

3 結果

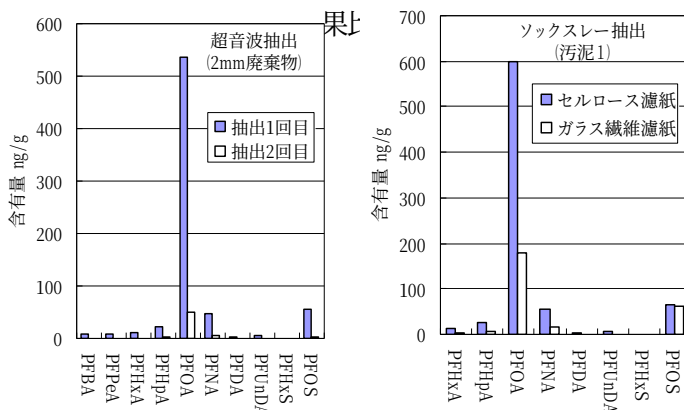


図2 超音波抽出の結果

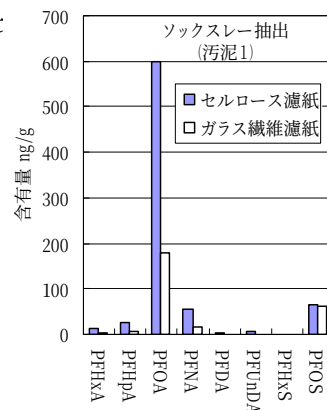


図3 濾紙素材の影響

3・1・1 超音波抽出法

抽出1, 2回目の抽出量を図2に示した。2回目の抽出量は1回目の抽出液のうち分取できなかった液量を考慮して計算で求めた。抽出2回目にも1回目の約1割程度が抽出され、最低2回は繰り返しの抽出が必要と思われた。

3・1・2 ソックスレー抽出法

セルロース製の円筒濾紙を用いた場合とガラス繊維製の円筒濾紙を用いた場合で抽出量の差がみられた。

(図3) ガラス繊維製のものを使用すると著しく抽出量が低下し、繰り返し抽出を行っても抽出することはできなかった。この傾向は PFCAs で顕著であり、カルボキシル基とガラス繊維との間で、何らかの強い吸着や結合が生じている可能性が考えられた。

3・1・3 ASE 抽出法

珪藻土を使用すると、ソックスレー抽出でガラス繊維濾紙を用いたときと同様に PFCAs の抽出量が著しく低下した。珪藻土は SiO₂ を多く含むため、高温条件下では SiO₂ が PFCs に何らかの影響を与えていることが疑われた。また、ASE 抽出では抽出液に試料の一部が混入したり、濃縮後に析出物が生じるなどの操作性の悪化が見られた。

3・2 抽出法比較

超音波抽出 (2 回繰り返し抽出), ソックスレー抽出 (セルローズ円筒濾紙), ASE 抽出 (無水硫酸ナトリウム) により測定した含有量の比較を図に示した。この抽出法3種の結果は今回分析した試料4種でほぼ一致していた。廃棄物試料からの PFCs 抽出は、これらの抽出方法で十分安定して行うことができると考えられた。

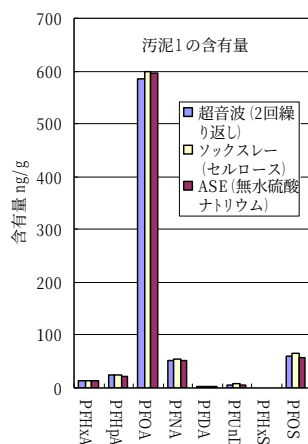


図4 抽出方法の比較

3・3 ブランク比較

各抽出法のブランク量を図に示した。これらの抽出法のなかでは、超音波抽出が最も少なく、ASE 抽出が最も多い傾向にあった。各抽出方法において、すべての PFCs で 0.3ng 以下であり (n=2), いずれの抽出方法も今回の廃棄物試料の分析においては十分低いと考えられる。

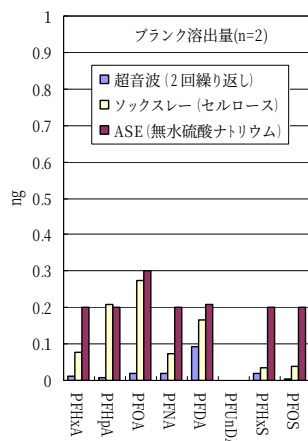


図5 ブランク比較

3・4 試料の粉碎サイズ

試料サイズ 2mm, 5mm に調整して抽出量を比較したものが図6である。両者に差は見られず、今回対象とした廃棄物においては、5mm 程度まで粉碎されていれば、抽出を完全に行うことができたと考えられる。

今回用いた廃棄物は灰と破砕物の混合物であるが、破砕物は厚みのあるものはあまり見られず多くが厚さ 1mm 以下の薄膜状であった。そのため、試料の長辺のサイズが大きくても抽出が容易であった可能性もある。試料の短辺がある程度の厚みを有する場合には溶媒が内部まで浸透しにくく、十分な抽出が行われない可能性もあり、微粉碎が必要になることも考えられる。

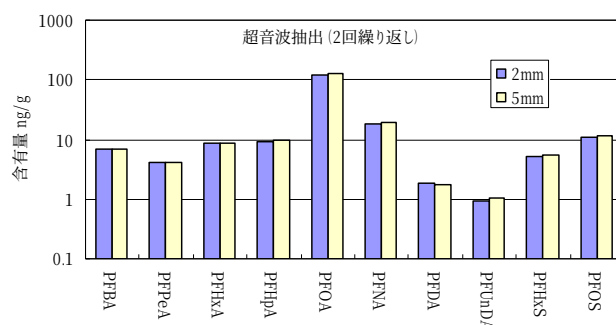


図6 粉碎サイズの影響

4 まとめ

- ・ ガラス繊維や珪藻土等、SiO₂ 成分が含まれる条件でのメタノール加熱抽出では PFCAs の抽出量は低くなり、強い結合やエステル化等の化学変化を生じていることが疑われた。
- ・ 超音波抽出 (2 回繰り返し抽出), ソックスレー抽出 (セルローズ円筒濾紙), ASE 抽出 (無水硫酸ナトリウム) では、同様の分析値を得られ十分な抽出が行われたと考えられた。
- ・ ブランク溶出量は 3 抽出法とも 0.3ng 以下であり、通常の廃棄物分析においては問題とならないレベルと思われた。

参考文献

- 1) 吉澤正, 栗原正憲, 大石修, 清水明, 杉山寛: 一般廃棄物最終処分場の浸出水中の有機フッ素化合物およびその水処理, 水環境学会誌, Vol.34, No.7, p.95-101 (2011)