

Microwave Assisted Extraction of Chlorinated Organic Compounds in Fly Ash

高田純一 (Junichi TAKADA)

Abstract

Two extraction procedures of chlorinated organic compounds were introduced. One was simple liquid/liquid extraction with DMSO, and got high recovery of aromatic hydrocarbons such as PCBs. The other was microwave assisted extraction procedure. The most effective extraction conditions for fly ash are 120°C of extraction temperature and 50min of extraction time. Microwave assisted extraction seems to be viable alternative to soxhlet extraction and SFE in the case of extracting chlorobenzenes and PCBs from fly ash. Unburned carbon in fly ash gave bad influence to microwave extraction efficiency of chlorobenzenes and PCBs. But main advantages of microwave assisted extraction are shorter extraction time and less use of solvent. Up to 12 samples can be extracted simultaneously in a few minutes, resulting in higher sample throughput compared with soxhlet.

Key words: Chlorinated Organic Compounds, DMSO, Microwave Assisted Extraction, Fly Ash

1.はじめに

ダイオキシン類の排出規制の方向から平成9年12月に大気汚染防止法により、排ガス中のダイオキシン濃度に規制がかけられた。ダイオキシン類低減対策の大きな柱として燃焼条件の改善と排ガス処理の高度化があるが、当面後者の方が対策がとりやすくダイオキシン類は飛灰へ移行する割合が高くなると考えられる。また、平成9年1月の新ガイドラインで提案されているように焼却排ガスおよび焼却灰、飛灰のダイオキシン類の総排出量をごみ1トン当たり $5\mu\text{g/g-TEQ}$ 以下に制限することが望まれている。そのため、飛灰中のダイオキシン濃度を正確に把握することが必要である。

これまで、飛灰をはじめとした環境試料中の有機有害成分分析の第一段階の抽出操作では、ソックスレー抽出のように大量の有機溶媒を用いて対象物を液相に移すことが一般的であった。しかし、ソックスレー抽出では抽出に長時間を要し、また有機溶媒自体も人体に有害なものが多く、多量の廃液が生じることから、より安全で省資源的、かつ短時間で抽出可能な方法が求められている。この条件を満たすものとしてマイクロウェーブ抽出法がある。しかし、マイクロウェーブ抽出は主に土壌、底質からの有害成分の抽出に用いられており、飛灰に適用された例はまだみられない。

一方、ダイオキシン類に匹敵する毒性を持つPCBsは、生産の禁止された今でもその難分解性のために、過去に生産された75%がPCBs-Oilとして存在しており、こうしたPCBsを適切に分解・処理するためにも油中から抽出する必要がある。油中からPCBsを抽出する方法としてジメチルスルフォキシド (DMSO) を用いた液液抽出法の適用が考えられる。

2. DMSOを用いた液液抽出法

DMSOは、脂肪族化合物の中から芳香族化合物だけを選択的に抽出する溶媒であり、その抽出原理には芳香族のもつ $\pi$ 電子とDMSOとの電気的な結合が関係している。

この原理を利用した廃プラスチック熱分解生成油からのクロロベンゼン、PCBs抽出実験により、以下のような知見が得られた。

- (1) DMSOはクロロベンゼンやPCBsといったベンゼン環をもつ化合物を、選択的に高い回収率で抽出する溶媒である。

- (2) DMSOと芳香族化合物との結びつきには電気的な親和力が影響しているが、この親和力は塩素数の多い芳香族塩化物に対してはその立体的障害により弱められることが考えられた。
- (3) DMSOは廃油などの複雑なマトリックスから芳香族化合物を抽出する場合においても、芳香族化合物以外の妨害物質を除去する働きがある。そのため、鉱油、廃油などからPCBsを抽出するのに実用性が高い溶媒である。

### 3. マイクロウェーブ抽出法

マイクロウェーブ抽出法は、抽出時間が短く、使用する溶媒も少なく、また同時に多数のサンプルから抽出をおこなうことができる抽出法であり、ソックスレー抽出に変わる方法として注目されはじめている。しかし、飛灰を試料とした研究はいまだされておらず、今回は飛灰を試料としたマイクロウェーブ抽出の抽出条件を確立することにした。実験を中心とした検証によって、最も効率の良い抽出がおこなえる条件は以下のように決定した。

#### (1) 抽出温度

抽出量は温度の上昇によって増加するように考えられた。温度の上昇とともに容器内圧も上昇することから、装置上、上げることのできる温度を考えて、最適抽出温度は120℃と決定した。

#### (2) 抽出時間

抽出量は抽出時間を長くするほど増加するように考えられた。特に抽出時間を30分から50分に延長したときの抽出量の増加率が大きかったことから、最適抽出時間は50分と決定した。

#### (3) 抽出溶媒

抽出溶媒についてはマイクロウェーブによる加熱効果を最大限に得られるような溶媒を用いた方が抽出量の増加につながると考えられた。文献で多く用いられている抽出溶媒としてヘキサン/アセトン(1:1)があり、アセトンがマイクロウェーブから受ける加熱作用が最も高いように考えられたので、抽出溶媒としてはヘキサン/アセトン(1:1)が最適であると考えられた。

### 4. 飛灰への適用

上で決定した抽出条件で実飛灰に対してマイクロウェーブ抽出を適用し、従来のソックスレー抽出、超臨界流体抽出との比較をおこなったところ、マイクロウェーブは超臨界流体抽出よりも抽出量が多く、またソックスレー抽出との比較においてもほぼ同等の抽出量が得られた。

一方で、未燃炭素量の多い飛灰からの抽出では、ソックスレー抽出に比べてマイクロウェーブ抽出での抽出量は少ないという結果を得た。未燃炭素量の多い飛灰には炉内の不完全燃焼によって生じたクロロベンゼン、PCBsが強く結合しており、その含有量も多い。こうした飛灰に対しては脱着を促すのに必要なエネルギーが大きいことから、長時間連続的に熱を加えることのできるソックスレー抽出での抽出量が多かったと考えられた。

マイクロウェーブ抽出やソックスレー抽出、超臨界流体抽出の間で抽出方法の特徴の比較をおこなったが、この点においてもマイクロウェーブ抽出は抽出時間が短く、使用溶媒の量が少なく、汚染の心配も少ないといった利点が挙げられた。またマイクロウェーブ抽出は同時に最大12個のサンプルから抽出できるという大きな特徴を持ち、コスト面の比較においても超臨界流体抽出に対してはかなり優れていた。

以上の点から、マイクロウェーブ抽出は飛灰からの有機塩素化合物の抽出に十分適用できると考えられ、今後研究、開発されていくことが見込まれる。