

いて酸処理が非常に重要であることがわかった。酸処理を行うことで、非酸処理のそれに比べ 3~5 倍の抽出率の向上が得られた。これは、飛灰表面を覆っているカルシウムを主成分とするアルカリ化合物が溶媒の粒子内への浸入を阻害しているためにダイオキシン類の抽出が困難になるためと考えられる。トルエンを用いたソックスレー抽出でも同様のことが確認されたことから、飛灰中のダイオキシン類は、その殆どが粒子の基質部に集中して存在していると考えられる。然るに、それを覆っている物質を酸により溶解除去し、基質部を剥き出しにした状態で溶媒と接触させて抽出率を向上させることが重要であると考えられる。

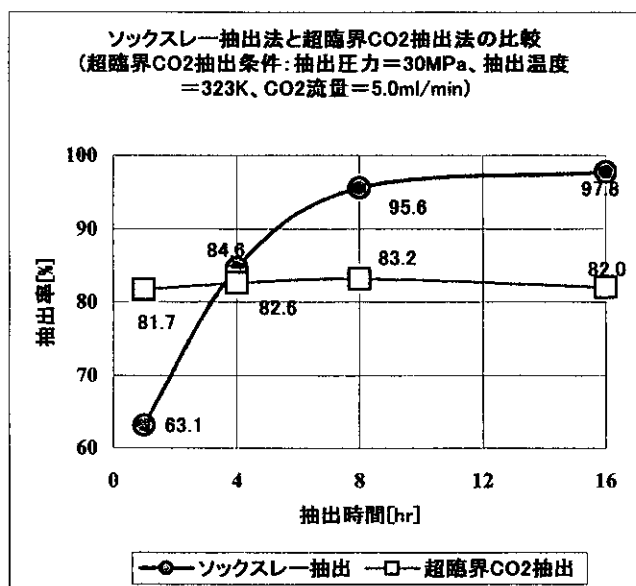
また、酸処理のより、飛灰は 1/20 まで減容化することも装置のコンパクト化や、昇圧、昇温の短縮などの効果に寄与すると考えられ、より効率的な抽出が可能となる。

#### (7)ソックスレー抽出法との比較

塩酸による酸処理を実施していない飛灰に対して超臨界二酸化炭素抽出法とトルエンによるソックスレー抽出法とのダイオキシン類抽出効率の比較を行った。

双方とも 16hr の抽出を行った。

抽出時間に対して毒性等量に対する抽出率をプロットした図を以下、図D-1-1に示した。



図D-1-1 ソックスレー抽出法との比較

上図より、ソックスレー抽出の場合は、抽出時間の増加に伴って抽出率が上昇し、8hr 以降はほぼ平衡になっている。一方、超臨界二酸化炭素抽出法は抽出時間の影響を殆ど受けずに平衡している。1hr の状態ではソックスレー抽出法を大きく上回る結果を呈している。今後、この抽出率そのものを更に上昇させるために今年度の結果を基に詳細に最適化を図り、装置開発を行う。

#### E. 結論

超臨界二酸化炭素を用いた焼却飛灰中のダイオキシン類の抽出について様々な因子について確認を行った結果、従来法であるソックスレー抽出法と比較しても遜色のない結果を呈することが確認された。とはいえ、ソックスレー抽出法と比較すれば抽出率の点でやや劣る傾向がある。抽出時間については、ソックスレー抽出法を遥かに上回ることが確認されているので、今後抽出率の向上についてより詳細に研究を重ねるとともに、ダイオキシン類抽出装置としてシステム化を進めていく。

#### F. 研究発表

##### 1. 論文発表

2000 年度中に今年度結果を基に 2 報執筆予定。

##### 2. 学会発表(要旨別添)

- ・国際ダイオキシン学会, 40, 153-155 (1999)
- ・化学工学会第 32 回秋季大会, 1, p621 (1999)
- ・第 40 回高圧力学会, 9, p60 (1999)
- ・化学工学会第 65 回春季大会, 1, p167 (1999)

#### G. 知的所有権の取得状況

既存特許の調査及び当該技術の新規性の確認中。

# Extract of the Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Municipal Incinerator Fly Ash with Supercritical Carbon Dioxide

Satoshi Kawajiri, \*Motonobu Goto and \*Tutomu Hirose

Department of Development, Nagasaki Ryouden Technica Co, Ltd., Nagasaki, 851-2102, Japan

\*Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kumamoto University, Kumamoto, 860-8555, Japan

## Introduction [1]

Extract of the dioxins in the environmental samples, such as fly ash, was achieved traditionally by using liquid extractions. Fly ash is leached with an organic solvent, such as toluene, in a Soxhlet apparatus. Method based on solvent extraction are often time-consuming, due to small diffusivities in the liquid organic solvents, and are very expensive because they require high-purity organic solvents and waste solution disposal fee. In addition to the long extraction times and generally high toxicity of the organic solvent. Therefore, sequential chromatographic techniques must often be used to separate complex mixtures after extraction procedure. This increases the time and cost of overall chromatographic analysis of environmental sample, especially solid sample. For instance, analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans often takes days or weeks to complete. So, extraction with an organic solvent in a Soxhlet apparatus is undesirable method for extraction of the dioxins from fly ash.

Supercritical fluid extraction with Carbon dioxide was used to polycyclic aromatics, halogenated hydrocarbons and halogenated aromatic hydrocarbon, PCDDs and PCDFs from a municipal incinerator fly ash matrix. At this study, We primarily investigated of property of fly ash and verified of the traditional analysis method for dioxins. Generally, dioxins contained fly ash were distributed heterogeneity. This imperfectly distribution of dioxins in the fly ash prevented for evaluating of the amount of extracts. So, we were investigated on the concentration of dioxins in fly ash, composition of inorganic and organic matter, particle size distribution, porosity of fly ash particle, gravity of the particle and surface area of the particle. At the next, We researched on the effects of the pressure and extraction time for supercritical fluid extraction of dioxins from fly ash.

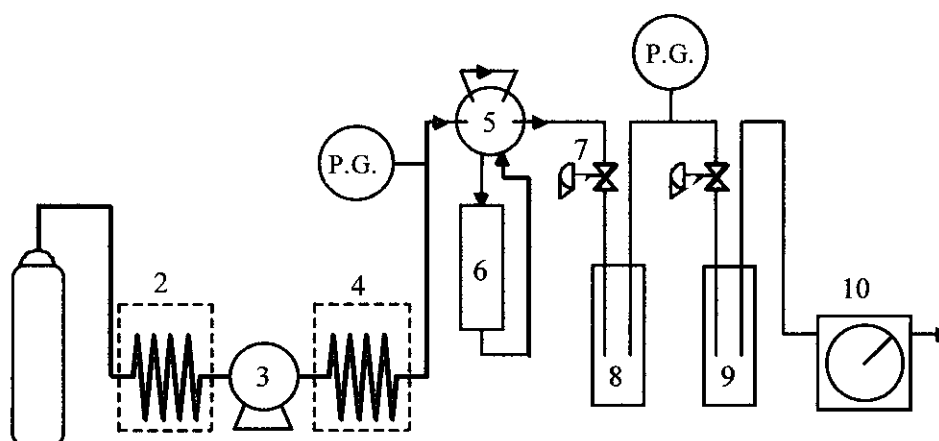
## Material and Methods [2], [3]

Carbon dioxide used as a solvent for extraction supplied from high pressure cylinder. Carbon dioxide from cylinder was quenched with coolant to keep liquid condition. Liquefied carbon dioxide was into a liquid pump. The extractor was used a stainless-steel column (20mmφ×250mmL) for liquid chromatography and consisted of a liquid plunger pump (NP-CX-100, NIHON SEIMITU KAGAKU CO.,LTD, Japan). Discharged liquefied carbon dioxide by the pump was into the mixer that was in the thermostatic water bath. The phase of carbon dioxide changed liquid phase to supercritical phase in the mixer. The extractor was also in the thermostatic water bath to maintain the fluid temperature that was about 300K over. Supercritical carbon dioxide was through the extractor, where the dioxins in fly ash were dissolved into it. The back-pressure regulator was set after extractor to control the pressure in the extractor. After through the extractor, carbon dioxide that was changed supercritical phase to gas phase by the back-pressure regulator and extracted dioxins were in the first and second separator those were refrigerated solvent trap containing toluene. A schematic diagram of supercritical carbon dioxide extraction apparatus is shown in Fig.1.

Municipal incinerator fly ash as experimental sample was homogenized by sieving it to < 150 $\mu$ m.

The solutions were reduced in volume by rotary evaporation, transferred to a 25-mL pear flask for further concentration and then concentrated, in a vial, to 500 $\mu$ L by a gentle stream of a nitrogen. The samples were stored into a refrigerator to prevent evaporation.

Quantitation of the extracted polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) was achieved with a Hewlett-Packard HP-5890 GC/MSD system. An ionization voltage of 70-eV and ion source temperature of 573K were used.



1. CO<sub>2</sub> cylinder    2. Cooling bath    3. High pressure pump    4. Thermostat bath  
 5. 6-port valve    6. Extraction column    7. Back-pressure regulator    8. First separator  
 9. Second separator    10. Wet gas meter    P.G. Pressure gage

Before each set of analysis, the instrument was turned with the compound perfluorotributylamine (PFTBA). This compound was used since it is stable and produces fragments throughout the entire mass range. Three peaks of PFTBA were used since they are very close to the ion masses of the PCDDs and PCDFs. Since the mass of the PCDDs and PCDFs are known, selected ion monitoring (SIM) was used. To ensure correct identification and quantitation of PCDDs and PCDFs, a standard mixture of these compound as syringe spike was injected before a new set of unknowns was analyzed. The capillary columns, SP2331 (SUPELCO division, SIGMA-ALDRICH JAPAN, inc.) and DB-17 (J&W Capillary Columns, were used for GC. SP2331 was used for analysis of tetra-chlorinated compound to hexa-chlorinated compound. On the other hand, DB-17 was used for analysis hepta-chlorinated compound and octa-chlorinated compound. The helium used as carrier gas flow rate was 2.0-mL/min.

### Results and Discussion

Extracts were obtained at five pressures and extraction time each. Efficiency of extract was proceeding with pressure in the extractor was increased. Supercritical carbon dioxide extraction was performed at 10,15,20,25 and 30MPa at 330K in the extractor. In the case of addition organic solvent used as entrainer, yields of extracted dioxins were increased considerably. This phenomenon is rely on the solubility of dioxins to the supercritical carbon dioxide. Therefore, efficiency of the extract was improved with the pressure in an extractor was increased. Hepta- and octa-chlorinated dibenzodioxin and dubenzofuran were easy to extract.

Yields of extract was increased with increasing of extraction time. Supercritical carbon dioxide extraction was performed for 1,2,4,8 and 16h at 30MPa, 330K in the extractor.

### Acknowledgements

This research was supported by the Health Sciences Research Grants for Research on Environmental Health with Ministry of Health and Welfare, Japan.

### References

- Alexandrou N., Pawliszyn J; *Anal.Chem.* 1989, 61, 2770-2776
- Onuska FI, Terry KA; *HRC-J HIGH*, 1991, 14, 829-834
- Hills JW, Hill HH; *J Chromat A*, 1994, 679, 319-328

# 超臨界二酸化炭素による焼却飛灰中のダイオキシン類の抽出

(長崎菱電テクニカ(株)) ○(正) 川尻 聡\*

(熊大・工) (正) 後藤元信・(正) 児玉昭雄・(正) 広瀬 勉

**緒言** 現在、国内で実績のあるダイオキシン類分析に伴う前処理方法は、16時間以上のトルエンソックスレー抽出のあと、シリカゲルカラムによる汚染物質の除去、アルミナカラムによる妨害物質(PCB類)の分画を行う。妨害物質の影響が強い場合は、活性炭埋蔵シリカゲルカラムや活性炭カラム HPLC で妨害物質を除去する。前処理工程がかかる煩雑な段階を踏んで行われるのは、その成否がそのままダイオキシン類の分析結果の信頼性に大きな影響を与えるからである。しかし、一般的に1ヶ月要すると言われる分析期間や1検体あたり数十万円と言われる分析費用はこの前処理工程に依る所が大きい。また、これらが環境中のダイオキシン類分布の把握や発生メカニズムの解明、無害化処理技術の開発などの推進を妨げている。そこで、我々は前処理工程の負荷を軽減するため、超臨界二酸化炭素を用いた迅速かつ連続的な前処理技術の構築を目標とした。本研究では、まず抽出操作に関して最適パラメーターの検討を行う。

**試料について** 今回、研究に用いた試料は、自治体の一般廃棄物焼却施設より排出された焼却飛灰を用いた。焼却飛灰を用いたのは、飛灰のダイオキシン類濃度及び毒性が焼却灰よりも高いこと、また形状が微粒子状であり抽出しやすいことに依る。飛灰中のダイオキシン類濃度分析の結果、ジベンゾジオキシン類の毒性当量は1.36ng/g-TEQ、ジベンゾフランは1.68 ng/g-TEQで合計3.04 ng/g-TEQとなった。飛灰中のダイオキシン類異性体分布について Fig.1 に示した。これから、今回用いた焼却飛灰中には高塩素化合物が多く含まれていることになる。

**実験** 実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。焼却飛灰は SUS 製のカラムに充填し、カラム下部より超臨界二酸化炭素(以下: SCF)を流通させた。系内の圧力は背圧弁で調節した。SCF により抽出されたダイオキシン類は背圧弁以降に備えたトラップで回収された。トラップは活性炭充填カラム内での吸着とトルエントラップ内でのバブリングにより行った。ダイオキシン類の大气への放出を防止するためにトルエントラップの後段に空トラップを設けた。パラメーターは圧力と抽出時間及びエントレーナーの影響について実験を行った。Table1 に実験パラメーターを示す。

**分析** ダイオキシン類の分析は、抽出率及び物質収支を求めるために抽出後の焼却飛灰、活性炭及びトルエンの3サンプルについて行う。また、ダイオキシン類の各異性体の抽出挙動についても評価を行う。

**謝辞** 本研究は、平成11年度厚生科学研究費補助金の中の生活安全総合研究事業 NO.(H11-生活-016)からの助成をもとに行なったものである。ここに記して謝意を表する。

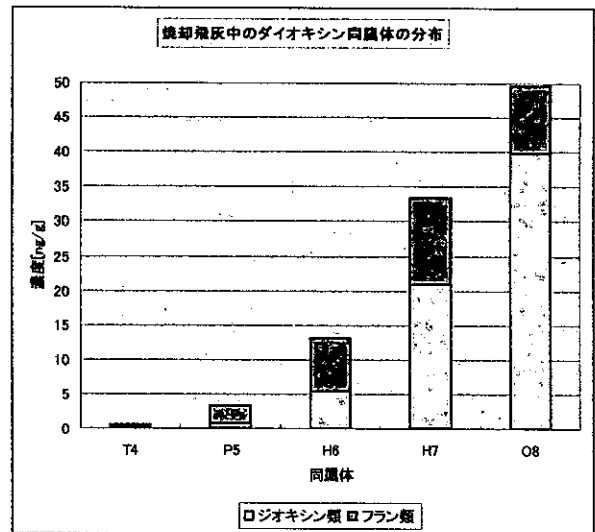


Fig.1 焼却飛灰中のダイオキシン同属体の分布

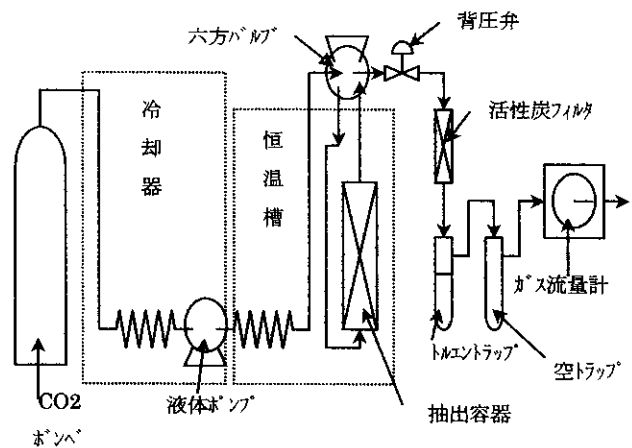


Fig.2 実験装置概略図

Table1 実験パラメーター

| 圧力    | 抽出時間 | CO2 流量  | 温度  | エントレーナー |
|-------|------|---------|-----|---------|
| 10MPa | 1hr  | 5ml/min | 50℃ | なし      |
| 20MPa | 1hr  | 5ml/min | 50℃ | なし      |
| 30MPa | 1hr  | 5ml/min | 50℃ | なし      |
| 20MPa | 4hr  | 5ml/min | 50℃ | なし      |
| 20MPa | 8hr  | 5ml/min | 50℃ | なし      |
| 20MPa | 16hr | 5ml/min | 50℃ | なし      |
| 10MPa | 1hr  | 5ml/min | 50℃ | メタノール   |
| 10MPa | 1hr  | 5ml/min | 50℃ | エタノール   |

# 焼却飛灰中のダイオキシン類の超臨界 二酸化炭素抽出

Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzo Furans in Municipal Incinerator Fly Ash

長崎三菱電機テクニカ(株) ○川尻 聡

熊本・工 後藤元信、児玉昭雄、広瀬 勉

Nagasaki Mitsubishi Electric Corp.(RYOTECH)

Kumamoto Univ. Motonobu GOTO, Akio KODAMA,

Tsutomu HIROSE

**1 緒言** ダイオキシン類の分析では、GC/MS によるダイオキシン類の定量の前に、風乾、酸処理、トルエンによる16時間以上のソックスレー抽出、シリカゲルカラムによる汚染物質の除去、アルミナカラムによる妨害物質(PCB類)の分離・分画操作が行われる。これは微量領域の分析に必要な処理であり、この工程の成否が分析結果の精度に影響するものであるが、分析費用や分析に要する時間及び溶媒の人体への影響などの面から改善が必要とされている。そこで、我々は有機溶媒的な能力を持つ超臨界二酸化炭素(以下:SCCO<sub>2</sub>)を用いたダイオキシン類の抽出に関して実験を行った。

**2 実験** 実験装置の概略を Fig.1 に示した。ダイオキシン類濃度既知の焼却飛灰を SUS 製のカラムに充填し、カラム下部より SCCO<sub>2</sub> を流通させた。系内の圧力は背圧弁により調節し、流路は 6 方弁により切替えた。SCCO<sub>2</sub> により抽出されたダイオキシン類は背圧弁以降の活性炭フィルタ、トルエントラップにより捕集した。

**3 結果** 焼却飛灰中のダイオキシン類濃度のバラツキを考慮し、同一ロットのサンプルについて日内、日間あわせて16回の分析を行った。その結果、サンプル毎の分布はほぼ均一であることがわかった。抽出圧力の変化によるダイオキシン類抽出への影響について無処理の飛灰データと比較した(Fig.2 及び Fig.4 参照)。これから、系内圧力を高くすると全体的に抽出効率が低下することがわかった。

**4 考察** 今回の実験では、含有されるダイオキシン類のうち約20%程度しか抽出されなかった。今後、エンレーターの付与や他のパラメータ操作により抽出効率を向上させる必要がある。

**5 謝辞** 本研究は、平成11年度厚生科学研究費補助金の中の生活安全総合研究事業 NO.(H11-生活-016)からの助成の下に行ったものである。ここに記して謝意を表す。

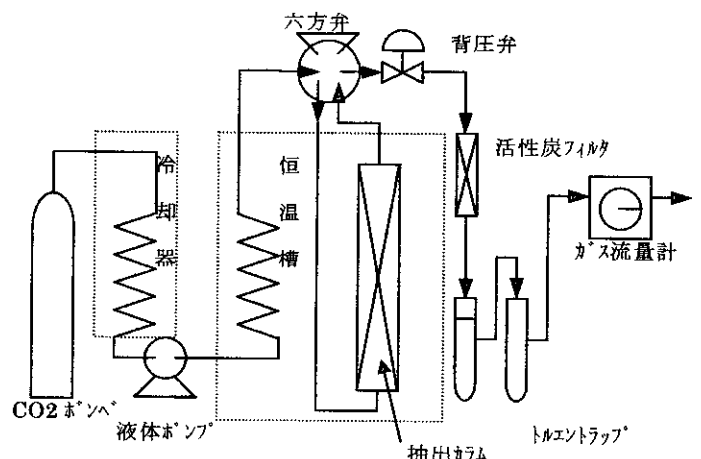


Fig.1 実験装置概略図

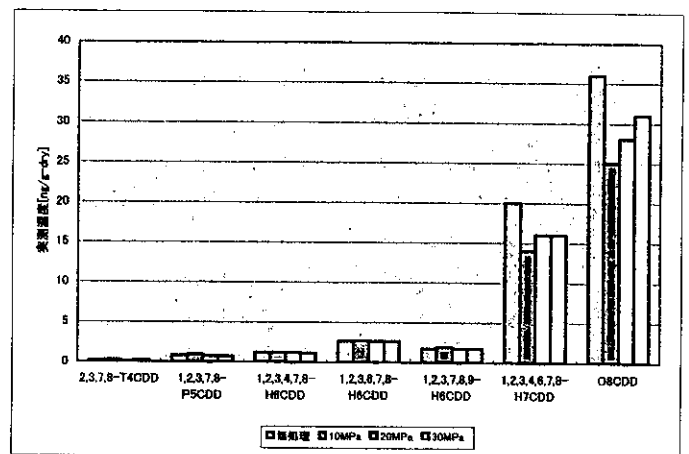


Fig.2 抽出圧力の影響(PCDDs)

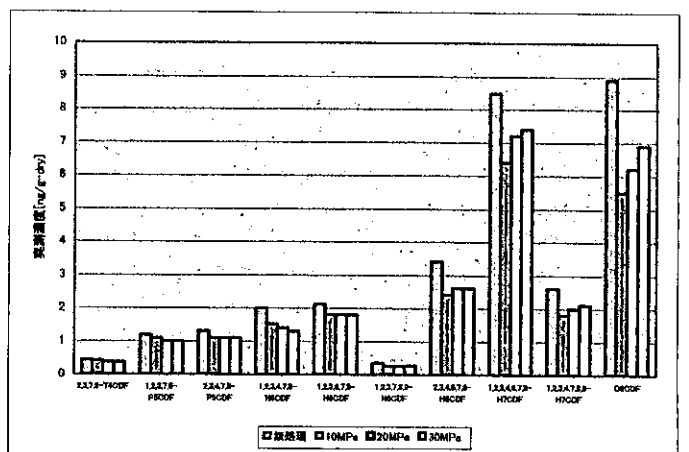


Fig.3 抽出圧力の影響(PCDFs)

# 焼却飛灰中のダイオキシン類の超臨界二酸化炭素抽出における酸処理の影響

(長崎菱電テクニカ) ○ (正) 川尻 聡\*  
 (熊大・工) (正) 後藤元信・(正) 児玉昭雄・(正) 廣瀬 勉

## 1. 緒言

我々は、焼却飛灰中のダイオキシン類分析の過程で律速と考えられている抽出過程をより迅速化するために超臨界二酸化炭素によるダイオキシン類の抽出を検討している。前報では、焼却飛灰をそのまま、抽出カラムに充填し、抽出圧力、抽出時間等のパラメータに対する抽出効率について報告を行ったが、その結果は一様に低いものであった。ところが、ソックスレー抽出法においても、非酸処理飛灰からのダイオキシン類の抽出が困難であるという実験結果から、酸処理を行った飛灰に対して超臨界二酸化炭素抽出を行って抽出効率の改善を試みた。

## 2. 実験

実験に用いた焼却飛灰は 2N の塩酸を用いて発泡がなくなるまで処理したあと、濾しし風乾した。酸処理後の飛灰は、ガラスビーズ(inert として使用)と混合して抽出カラムに充填した。超臨界二酸化炭素は、カラム上部より供給し、系内圧は背圧弁にて調整した。抽出されたダイオキシン類は、活性炭及びトルエントラップで捕集した。

## 3. 結果

抽出圧力の変化による PCDDs の抽出効率の変化を Fig.1 に示した。その結果、圧力の上昇に伴って抽出効率が改善されることがわかった。次に酸処理の影響を Fig.2 に示した。酸処理を行うことで抽出効率が飛躍的に向上することがわかった。酸処理飛灰を用いた超臨界二酸化炭素抽出法とトルエンを用いたソックスレー抽出法との比較を Fig.3 に示した。その結果、超臨界二酸化炭素抽出法は、低塩素化合物ではソックスレー抽出法に劣るものの、高塩素化合物はそれを上回る抽出率を呈することがわかった。

## 4. 考察

酸処理を行うことで、ダイオキシン類の抽出効率が向上したのは、飛灰表面を覆っているアルカリ化合物が液相に移行したことにより、抽出がし易くなったためと考えられる。これは、トルエン-ソックスレー抽出においても同様のことが言える。また、酸処理を行うことで、飛灰の容量は約 1/10 になった。このことは抽出装置のコンパクト化に寄与すると考えることができる。

## 5. 謝辞

本研究は、平成 11 年厚生科学研究費補助金の中の生活安全総合研究事業(NO.(H11-生活-016))からの助成のもとに行ったものである。ここに記して謝意を表する。

\*TEL:095-881-1603、FAX:095-881-2340  
 e-mail:s\_kawajiri@rtc.cho.melco.co.jp

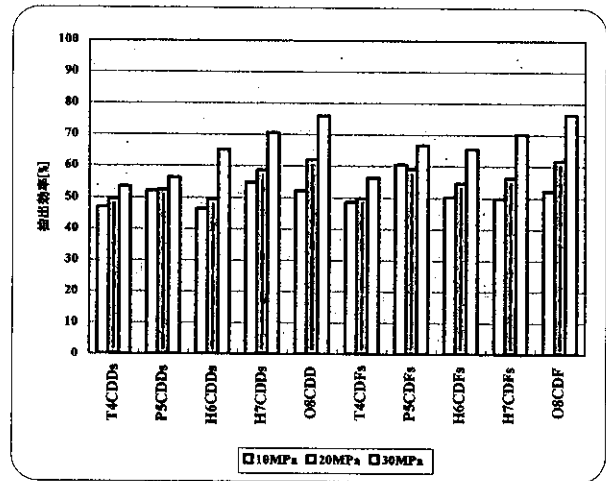


Fig.1 超臨界二酸化炭素抽出による圧力の影響

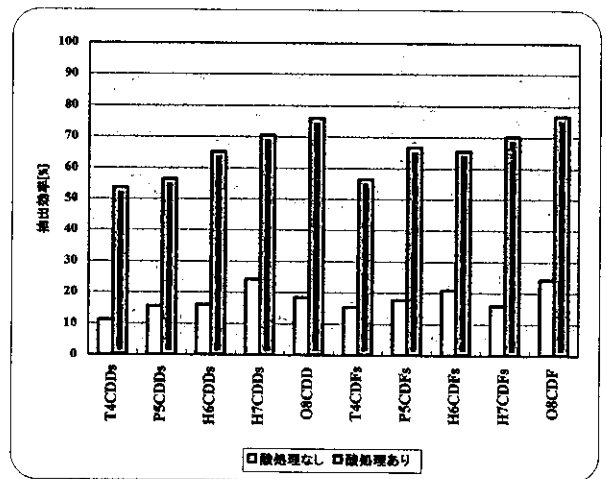


Fig.2 超臨界二酸化炭素抽出における酸処理の影響

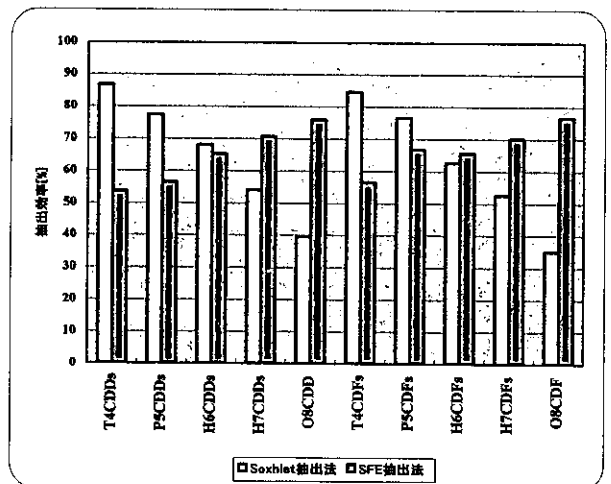


Fig.3 Soxhlet 抽出法と超臨界二酸化炭素抽出法の比較