

廃棄物埋立地浸出液中の低級脂肪酸の定量

吉田耕一郎*¹・田中 博義・石田 幸洋

Determination of Lower Fatty Acids in Landfill Leachate

Koichiro YOSHIDA, Hiroyoshi TANAKA, Yukihiko ISHIDA

1 はじめに

管理型最終処分場等の廃棄物埋立地では、有機物の分解過程において低級の脂肪酸が生成されることが知られており、浸出液中の低級脂肪酸量を測定することは廃棄物の分解度合を推察するための重要な情報となるものと考えられる。

一般的に、低級脂肪酸の定量にはガスクロマトグラフ (FID-GC) 法や高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法が用いられている。このうちFID-GC法は蟻酸の分析ができない欠点はあるものの、迅速で検出感度の高いことからよく用いられている。FID-GCを用いた廃水などの定量法としては、低級脂肪酸がGCカラム内へ吸着するのを防ぐ目的で試料水に蟻酸を加えるだけの直接的定量法^{1), 2)}が報告されているが、夾雑物が多い試料では不揮発性残留物によってゴーストピークを生じることがあり、濃縮による定量下限値の上昇も期待できない。このため、夾雑物の非常に多い埋立地浸出液などの定量では夾雑物を分離するための種々の前処理法が試みられている。カートリッジカラムを用いた固相抽出による前処理法³⁾や硫酸酸性下で蒸留して低級脂肪酸留出分画を分取する前処理法⁴⁾などの簡単な前処理法が報告されているが、いずれも回収率に難点がある。Jandaら⁵⁾はエーテルを用いて硫酸酸性下で連続水蒸気蒸留-連続液液抽出する分離濃縮法を検討しているが、酢酸とプロピオン酸についてはエーテルへの抽出率が悪く十分な回収率が得られていない。

今回、渡辺ら⁶⁾がパンやケーキ中のプロピオン酸をFID-GC法により定量する際の前処理法としてりん酸酸性下で水蒸気蒸留した後にりん酸含有エーテル中に転溶する分離濃縮法を用いることにより良好な結果を得ていることに注目し、この方法の埋立地浸出液中低級脂肪酸定量への適用について検討したところ、妨害物質も少なく精度良く定量することができたので報告する。

2 実験方法

2. 1 試薬、器具および装置

2. 1. 1 試薬

脂肪酸混合標準液：酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸およびイソカプロン酸の市販特級品各1.000 gを秤りとり、それぞれ0.5% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液に溶かして100mlとし、各脂肪酸標準原液 (10mg/ml) を作製した (この標準原液は冷蔵所で一定期間保存可能であった)。各脂肪酸標準原液の各10mlをとり、それぞれ水を加えて100mlとし、各脂肪酸標準液 (1 mg/ml) とした (使用時に調整した)。さらに、各脂肪酸標準液の各10mlをとり、0.05% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液を加えて100mlとし、脂肪酸混合標準液 (0.1 mg/ml) とした (使用時に調整した)。

りん酸エーテル溶液：市販特級りん酸0.5mlに市販残留農薬分析用エチルエーテルを加えて100mlとした。

無水硫酸ナトリウム：市販残留農薬分析用を用いた。

その他の試薬：市販特級品を用いた。

2. 1. 2 器具および装置

水蒸気蒸留装置：宮本理研工業(株)製フッ素蒸留装置

ガスクロマトグラフ：ヤナコ分析工業(株)製G6800型 (FID検出器付き)

2. 1. 3 ガスクロマトグラフィー条件

カラム：5% Termon1000+0.5% H₃PO₄ (Chromosorb W (AW-DMCS), 80-100メッシュ, 3 mm φ × 2 m)

カラム温度：110℃

注入口温度：150℃

検出器温度：150℃

窒素ガス流量：110ml/min

2. 2 分析方法

概要を図1に示す。

試料蒸留用の500ml丸底フラスコに試料水200mlおよび塩化ナトリウム60 gを入れ、受器の500mlメスフラスコに0.5% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液20mlを入れ冷却管の先端が液面下になるようにセットする。水蒸気発生フラスコを加熱し、沸騰し始めたら試料側丸底フラスコにりん酸1 mlを加えてすばやく連結し、毎分約10mlの速度で蒸留する。受器の液量が約490mlになったら蒸留をやめ、室温まで冷

*¹ 奥越健康福祉センター

却後に水を加えて500ml定容とする。

この留液の25mlを100mlナス形フラスコに分取し、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下濃縮乾固する。冷却後、残留物にりん酸エーテル溶液2.5mlを加えて直ちに栓をし、時々静かに振り混ぜながら10分間放置して脂肪酸をエーテルに転溶する。次に、ヘキサン2.5mlを加え静かに混和してエーテル中のりん酸を分離後、少量の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、エーテル・ヘキサン層を試験溶液とする。この試験溶液は元の試料水に対して2倍の濃縮率となる。

別に、0.5% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液 1mlを入れた100mlナス形フラスコに脂肪酸混合標準液の0.1~2.5mlを加え、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下濃縮乾固し、以下試料水の場合と同様に操作し2~50mg/mlの検量線作成用混合標準溶液を作製する。

検量線作成用混合標準溶液、試験溶液の各3μlをFID-GCに注入してピーク高さを求め、ピーク高さをを用いた絶対検量線法により試験溶液中の各脂肪酸濃度を求めた後、これから試料水中の各脂肪酸濃度を計算する。

試料水、ブランク水 200ml (500ml 丸底フラスコ)

- ← NaCl 60g
- ← りん酸 1ml
- 加熱、蒸留 (受器に0.5% (w/v) 水酸化ナトリウム 20ml)
- 受器の液量 490ml
- 冷却後、500mlにメスアップ
- 25ml分取 (100ml ナスフラスコ)
- 減圧濃縮、乾固
- ← りん酸エーテル溶液 2.5ml
- 直ちに栓をし、放置 (10分)
- ← ヘキサン 2.5ml
- 静かに混和
- 脱水 (無水Na₂SO₄ 約3g)
- エーテル・ヘキサン層 (10ml スピッツ管)
- FID-GC分析 (3μl注入)

図1 分析操作

3 結果と考察

3.1 水蒸気蒸留量の検討

蒸留水に各脂肪酸を0.8~1.0mg加えて水蒸気蒸留を行い、脂肪酸の流出率を測定した。

その結果を図2に示すが、流出が最も遅い酢酸の場合であっても、蒸留液量が500mlでほぼ100%流出することが確認できた。

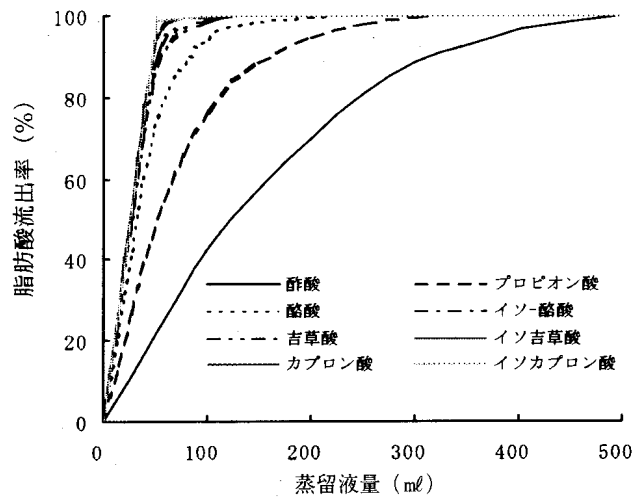


図2 脂肪酸の流出曲線

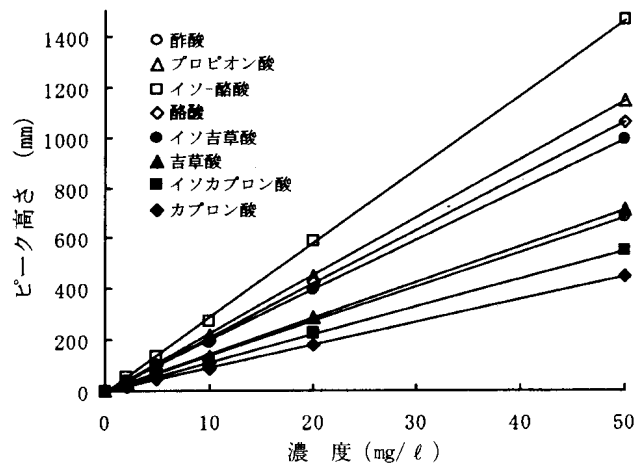


図3 検量線

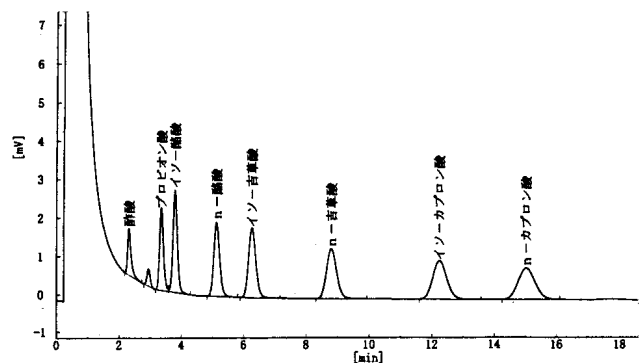


図4 標準液のクロマトグラム

3.2 検量線

2~50mg/lの検量線作成用混合標準溶液により作成した検量線を図3に示す。また、10mg/lの検量線作成用混

合標準溶液のクロマトグラムを図4に示す。

各脂肪酸とも2~50mg/lの範囲で原点を通る直線性を示し、脂肪酸相互の分離も良好であった。

3.3 分析精度および定量限界

8mg/lの検量線作成用混合標準溶液をGCに5回繰り返し注入したときの変動係数(CV%)を表1に示したが、1.6~3.4%であり良好な分析精度を示した。

また、試料水を200mlとしたときの各脂肪酸の定量下限値は酢酸が1mg/l程度であり、その他の脂肪酸については0.5mg/l程度であった。

表1 標準溶液の分析精度

	酢酸	プロピオン酸	酪酸	イソ酪酸
CV%	1.6	2.2	1.8	2.3

	吉草酸	イソ吉草酸	カブロン酸	イソカブロン酸
CV%	2.1	1.8	3.0	3.4

3.4 添加回収実験

低級脂肪酸を含まない埋立地浸出液200mlに各脂肪酸を0.8mgを添加し(検体換算4mg/l相当)、5回繰り返しの添加回収実験を行ったときの結果を表2に示した。各脂肪酸の平均回収率は94.5~98.3%、CV%は2.7~7.9%であり、回収率、精度ともほぼ良好であった。

表2 埋立地浸出水への添加回収結果

	酢酸	プロピオン酸	酪酸	イソ酪酸
回収率%	97.9	98.3	96.6	96.1
CV%	2.7	3.5	3.8	4.4

	吉草酸	イソ吉草酸	カブロン酸	イソカブロン酸
回収率%	97.8	96.3	97.8	96.3
CV%	3.8	3.6	6.3	7.9

n=5

3.5 埋立地浸出液の定量結果

本法を県内の埋立地浸出液に適用したときのクロマトグラムの一例を図5に示す。

この検体中には酢酸が6.2mg/l、プロピオン酸が13mg/l、イソ酪酸が0.9mg/l、酪酸が0.36mg/l (<0.5mg/l)、イソ吉草酸が1.8mg/l、吉草酸が0.30mg/l (<0.5mg/l) およびイソカブロン酸が0.24mg/l (<0.5mg/l) 含まれていた。

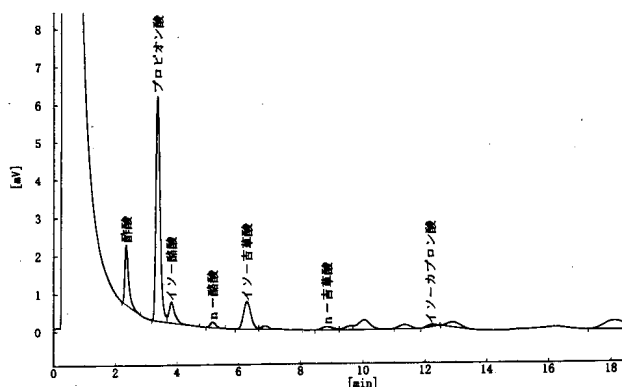


図5 埋立地浸出水のクロマトグラム例

4 まとめ

埋立地浸出液中の低級脂肪酸をFID-GC法により定量する際の前処理法としてりん酸酸性下で水蒸気蒸留した後にりん酸含有エーテル中に転溶する分離濃縮法について検討した。

- (1) 試料水200mlに塩化ナトリウム60gを加えてりん酸酸性下で水蒸気蒸留したとき、流出が最も遅い酢酸でも、蒸留液量500mlでほぼ100%流出した。
- (2) 留液25mlを減圧下濃縮乾固した残留物にりん酸含有エーテル2.5mlを加えてエーテルに転溶した後、ヘキサン2.5mlを加えてエーテル中のりん酸を分離した。このとき試験溶液のエーテル・ヘキサン層は元の試料水に対して2倍の濃縮率となった。
- (3) 検量線作成用混合標準溶液により作成した検量線は、各脂肪酸とも2~50mg/lの範囲で原点を通る直線性を示し、脂肪酸相互の分離も良好であった。
また、GCに5回繰り返し注入時のCV%も1.6~3.4%であり、良好な分析精度を示した。
- (4) 試料水を200mlとしたときの各脂肪酸の定量下限値は酢酸が1mg/l程度、その他の脂肪酸が0.5mg/l程度であった。

また、埋立地浸出液での5回繰り返し添加回収実験では各脂肪酸の平均回収率は94.5~98.3%、CV%は2.7~7.9%であり、回収率、精度ともほぼ良好であった。

参考文献

- 1) 荒又健夫, 長坂實上, 佐藤義典: ガスクロマトグラフィーによる水中の遊離低級脂肪酸の直接分析 ギ酸の吸着抑制効果および分析条件の基礎的検討, 茨城大学工学部研究集報, 37, 47~54 (1989)

- 2) 中町真美, 松井美純, 南家捷成: 嫌気性処理に伴う揮発性脂肪酸の定量分析法, 工業用水, 391, 36~41 (1991)
- 3) 渡辺洋一, 須貝敏英, 小野雄策, 増田武司, 小林進: 有機酸の簡易定量法, 廃棄物処理対策全国協議会第38回全国大会講演集, 96~99 (1987)
- 4) Yan C-T and Jen J-F: Determination of volatile fatty acids in landfill leachates by gas chromatography with distillation pretreatment, Anal. Chim. Acta, 264, 259~264 (1992)
- 5) Janda V, Pehal F and Hrivňák J: Isolation, concentration, and gas chromatographic determination of C₄-C₁₂ fatty acids in water and sludge, HRC & CC, 7, 540~541 (1984)
- 6) 渡辺武明, 下山節子, 河村良枝, 石川雅章, 山本政利, 増井俊夫, 成田弘子, 渡辺与八郎: 食品添加物の定量プロピオン酸について, 静岡県衛生研究所報告, 24, 45~50 (1981)