

報 文

超臨界流体抽出法における環境汚染有機化合物の抽出特性の解析

山本あずさ^①, 永井 一聡^②, 坂本 哲夫^②, 尾張 真則^{②,③}, 二瓶 好正^①

Extraction behavior of environmental organic pollutants in supercritical fluid extraction

Azusa YAMAMOTO^①, Kazuaki NAGAI^②, Tetsuo SAKAMOTO^②,
Masanori OWARI^{②,③} and Yoshimasa NIHEI^①^① Department of Pure and Applied Chemistry, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510^② Environmental Science Center, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033^③ Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505

(Received 27 January 2004, Accepted 18 April 2004)

Aiming at the development of a rapid-analysis technique for environmental organic pollutants on suspended particulate matter (SPM) in air, a supercritical fluid extraction (SFE) technique was studied. The extraction efficiencies of typical organic pollutants spiked in alumina particles were first examined at various combinations of the extraction temperatures and pressures. The recovery of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) showed strong dependence on both the extraction temperature and the pressure. This result was discussed in terms of the enhanced solubilities and desorption/diffusion rates at a higher temperature and pressure. As for *n*-octadecane and tetrachlorobenzene, they showed little dependence on the fluid conditions. This implied that solubility has little effect on the recovery in case of these compounds with relatively high vapor pressures. The extraction behavior was also investigated using real SPM. Phthalates and Phenanthrene showed the maximum recovery at the highest temperature and pressure among three-step extraction, whereas *n*-alkanes and polysiloxanes were effectively extracted in the medium temperature and pressure step. The apparent difference in the extraction behavior implies the possibility of the selective extraction of the aimed analytes from real environmental samples.

Keywords : SFE; supercritical fluid; extraction; environmental analysis; PAHs.

1 緒 言

大気中に浮遊している粒子状物質 (suspended particulate matters, SPM) の表面に付着している有機化合物は、SPM の生成時や大気中に浮遊している間の化学反応によって生成される。現在、SPM 上の有機化合物は様々な観点から発生源や人体への健康影響が調査されている。な

かでも、ディーゼル排ガスや焼却施設といった燃焼起源の SPM 上には、多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 及びニトロ PAHs といった発がん性を有する有機化合物が付着しており、潜在的影響の評価が多く行われている¹⁾²⁾。

SPM に付着した有機化合物の分析は、サンプリング・有機溶媒抽出・クリーンアップ (きょう雑物の除去)・濃縮・ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) 測定から成る。このうち、抽出・クリーンアップ・濃縮といった前処理は極めて手間が掛かるほか、時間やコストの面でも多くの問題を抱えている。これらの問題は抽出に時間が

^① 東京理科大学理工学研究科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641^② 東京大学環境安全研究センター: 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1^③ 東京大学生産技術研究所: 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

かかることや分析目的以外の有機化合物も一括に抽出することが原因であると考えられる。

現在、多くの試料が迅速に抽出できる新たな抽出法として超臨界流体抽出法 (supercritical fluid extraction, SFE) が注目されており³⁾⁴⁾、食品の成分や香料の抽出、更には一部の環境分析にも利用されている⁵⁾。多くの場合、安価で安全であるとの理由から二酸化炭素が流体として用いられる。超臨界流体は気体と液体の中間的な物理特性を有し、気体に近い拡散と液体なみの密度 (= 溶解力) を持つため、高速な抽出が可能である。また、流体の温度と圧力に依存して溶解度が変化することから、溶媒特性を制御することも可能である⁶⁾。しかしながら、SFE における抽出率は流体条件のほかにも有機化合物や吸着媒体の化学組成にも強く依存することが知られている⁷⁾。したがって、SFE の迅速性を生かした環境試料の分析を実施するためには種々の抽出条件における抽出率を把握することが前提となる。

そこで本研究では、最初にモデル吸着試料を使用して、種々の流体条件における抽出率の変化を追うことで、基本的な抽出特性を検討する。次いで、その知見を基に実際の SPM 試料を用い、流体条件を 3 段階に変化させた多段階抽出を行い、SPM に吸着した *n*-アルカン類、ポリシロキサン類、フタル酸エステル類、PAH 類の抽出状態を調査する。これらの実験から、SFE において抽出効率に影響を与える因子を検討し、実試料における SFE の最適化と有用性を明らかにすることを目的とした。

2 実験

2.1 モデル吸着試料の調製

PAH 類 (アントラセン, 9,10-ジクロロアントラセン, ピレン, クリセン) 及び 1,2,4,5-テトラクロロベンゼンをそれぞれ 1 ppm, *n*-オクタデカンについては 10 ppm のジクロロメタン溶液を調製した。次いでガラスビーカー内の活性アルミナ (中性, 粒子径 0.063~0.200 mm, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) 1 g 当たり溶液を 1 ml 添加した後、溶媒を室温にて蒸発させた。モデル吸着試料を取り除いた後のビーカー壁面にトルエンを加え壁面に吸着したモデル物質を回収し、GC/MS により定量した。添加した量とビーカーに残った量の差をモデル試料への吸着量とした。この結果、ビーカー壁面における残存量は無視でき、モデル粒子への吸着濃度は PAH 類が 1 ppm, *n*-オクタデカンは 10 ppm であった。

2.2 SPM 捕集

SPM 試料として横浜市内の国道 1 号線沿道において、ローボリウム・エアサンプラー (L-30 型, 柴田科学製) を使用し、ガラス繊維沓紙に吸引流量 30 l/min にて 1 日

8 時間ずつ 3 日間, 計 24 時間捕集を行った。捕集した SPM 粒子の重量は湿度 30% の乾燥機で乾燥後、ひょう量したところ 10.2 mg であった。SFE には沓紙の半分を使用した。

2.3 SFE 装置及び抽出方法

本研究で設計・製作した SFE 装置の構成を Fig. 1 に示す。ボンベから CO₂ (純度 99.5% 以上, 鈴木商館製) をサイフォンにて液取りした後、安定液化のために -10°C の冷却槽に浸した銅チューブ (外径 1/8 インチ, 長さ 2 m) を通した。液体 CO₂ は高压送液ポンプ (CCPD, 東ソー製) で加圧した。ポンプは定流量モードで運転した。加圧された液体 CO₂ は、GC オープン (GC-8A, 島津製) 内で加熱され、超臨界状態に達する。オープン温度は 40~399°C の間で設定することができる。試料は内容積 8 ml の 1/2 インチの SUS 316 管材料で製作した抽出セル中に導入した。セルの両端は石英ガラスウールを詰め、試料粒子の流出を防いだ。抽出された有機物は CO₂ とともに、内径 30 µm, 長さ 65 cm の溶融シリカキャピラリーカラム (ジューエルサイエンス製) を通し、トルエンにバブリングさせて減圧、回収した。

2.4 モデル試料を用いた回収率の測定

2.1 で作製したモデル試料を用い、抽出温度 50°C 及び 100°C において、それぞれ抽出圧力 10, 20, 30 MPa とした場合の各吸着物質の回収率 (= 回収量/吸着量 × 100%) を求めた。モデル試料は 1 回の抽出に 0.5 g を使用し、回収溶媒はトルエンを 5 ml 用いた。抽出時間はスタティック抽出を 30 分, 次いでダイナミック抽出を 30 分行った。ここで、スタティック抽出とは、抽出セル出口バルブ (Fig. 1 中 Valve3) を閉じ、超臨界流体を抽出セル内に滞留させることを意味する。一方、ダイナミック抽出は出口バルブを開け、流体を連続的に流しながら抽出物を回収する方法である。

抽出物を含んだ回収液は、乾燥窒素を吹き付けながら室温で 1 ml に濃縮した後、GC/MS によって各吸着物質の回収率を求めた。

2.5 SPM 実試料の抽出

SPM を捕集したガラス繊維沓紙を抽出セル内に入れ、3 段階に流体条件を変えた SFE 抽出を行った。各ステップにおける超臨界 CO₂ の圧力, 温度及び密度を Table 1 に示す。密度計算は Lee-Kesler の方程式に基づいて行った⁸⁾。各抽出はスタティック抽出を 10 分間, ダイナミック抽出を 60 分間で構成した。各ステップでの抽出物はそれぞれ 5 ml のジクロロメタンに回収した。回収溶液は乾燥窒素ガスを用いて 1 ml に濃縮した。

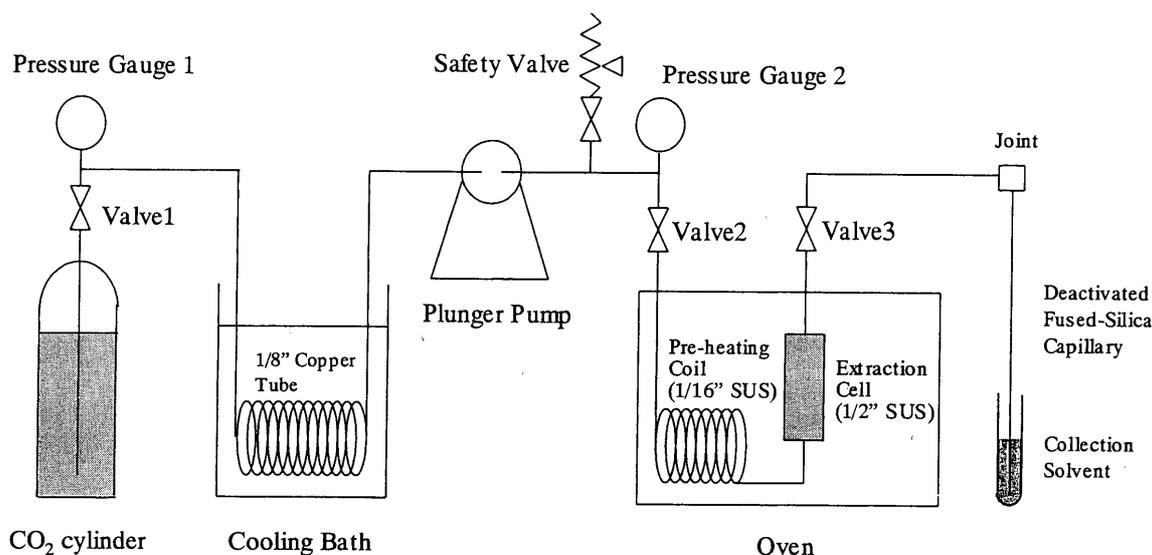


Fig. 1 Schematic diagram of the SFE apparatus

The medium in the cooling bath is water/ethyleneglycol mixture. The safety valve opens above 40 MPa. When Valve 3 is closed the fluid is stationary (static extraction), the fluid does not flow and static extraction is occurred, whereas it is opened dynamic extraction mode is performed.

Table 1 Supercritical CO₂ conditions in the three-step extraction

	Temperature/°C	Pressure/MPa	Density/g ml ⁻¹
Step1	60	10	0.29
Step2	80	20	0.58
Step3	120	30	0.58

2.6 GC/MS 装置条件

モデル試料の回収液は四重極型質量分析計を備えた GC/MS (HP6890/HP5973A, 横河アナリティカルシステムズ製) を用いて抽出物を定量した。キャピラリーカラムは DB-5 (膜厚 0.25 μm, 内径 0.249 mm, 長さ 30 m) を用い, 温度プログラムは, 50~300°C まで 10°C/min で昇温後 5 分間保持した。

SPM 実試料については回収量が微量であると予想されたため, 高分解能 GC/MS 装置 (VG Autospec Ultima, ジャスコインターナショナル製) を用いて定性分析した。キャピラリーカラムは DB-5 を使用し, 60°C で 1 分保持した後, 20°C/min で 180°C まで昇温させ, その後 10°C/min で 280°C まで昇温, 10 分間保持した。MS は透過率を優先して質量分解能 $m/\Delta m = 1000$ とした。 m/z 軸は perfluorokerosene を用いて校正した。

3 結果と考察

3.1 モデル試料における回収率の圧力・温度依存性

Fig. 2 にアルミナ粒子に吸着させたモデル物質の 50°C

及び 100°C における回収率を示す。この結果, 回収率の抽出圧力への依存性は 2 つの傾向に大別された。抽出温度 50°C, 100°C 双方において, n -オクタデカンとテトラクロロベンゼンの回収率は圧力に対して大きな依存性を示さなかった。また, テトラクロロベンゼンについては 50°C から 100°C に上昇させると回収率は圧力に関係なく 100% 前後に達した。一方, PAH 類 (アントラセン, ジクロロアントラセン, ピレン, クリセン) は, 圧力の上昇に伴って回収率が大幅に増加する傾向が見られた。50°C と 100°C で比較すると, 各物質とも 20 MPa 及び 30 MPa ではそれぞれ 50°C の場合と比べ 100°C のほうが高い回収率となった。

SFE において回収率に影響を与える因子は複数あるが, 主として考えられるのは超臨界 CO₂ に対する吸着物質の溶解度と脱離・拡散速度である。各々の効果を独立に議論することは困難であるため, ここでは各因子の変化傾向を考察する。

$$y_2 = \frac{p_2^{\text{sat}}}{p} \frac{1}{\phi_2^{\text{G}}} \exp \left[\frac{v_2^{\text{S}}(p - p_2^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (1)$$

超臨界流体に対する溶質 (有機化合物) の溶解度 y_2 は式 (1) で表される⁸⁾。ここで, p_2^{sat} は溶質の飽和蒸気圧, p は超臨界流体の圧力, ϕ_2^{G} は溶質の気相フガシチー係数, v_2^{S} は溶質の固体モル体積, R は気体定数, T は超臨界流体の絶対温度である。式 (1) から溶解度は超臨界流体の圧力と溶質の蒸気圧に大きく依存することが分かる。一般

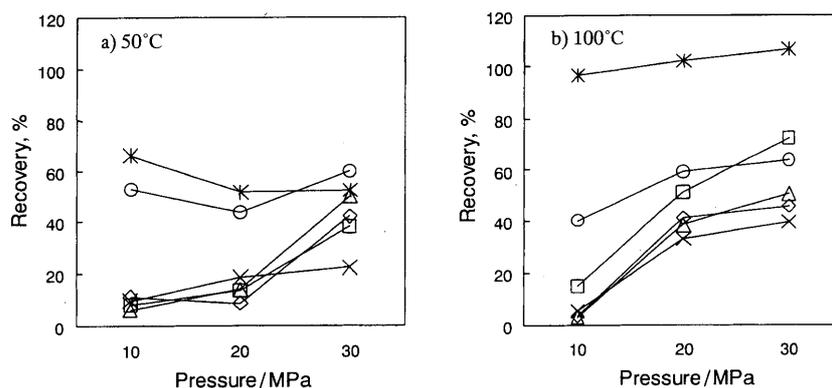


Fig. 2 Recoveries of model compounds adsorbed on alumina particles at extraction temperatures of a) 50°C and b) 100°C, respectively

Symbols: anthracene (◇), 9,10-dichloroanthracene (□), pyrene (△), chrysenes (×), 1,2,4,5-tetrachlorobenzene (*), and *n*-octadecane (○)

Table 2 Solubilities of *n*-octadecane and pyrene in supercritical CO₂ at various pressure and temperature

Solute (Vapor pressure/Pa)	Solubility/mole fraction					
	40°C			87°C		
<i>n</i> -octadecane (3.3×10^{-3})	10 MPa	20 MPa	30 MPa	10 MPa	20 MPa	30 MPa
	1.6×10^{-3}	8.6×10^{-3}	n/a ^{a)}	1.0×10^{-3}	2.2×10^{-3}	n/a ^{a)}
pyrene (8.86×10^{-4})	40°C			60°C		
	10.7 MPa	20.0 MPa	30.0 MPa	11.4 MPa	20.0 MPa	30.1 MPa
	5.6×10^{-5}	2.2×10^{-4}	3.2×10^{-4}	2.2×10^{-5}	2.6×10^{-4}	4.8×10^{-4}

a) n/a: not applicable

的な傾向は、温度一定の条件では圧力とともに溶解度が増大し、30 MPa 以上の高圧力側では圧力に対してほぼ一定となる。また、蒸気圧の高い物質ほど溶解度も高い。一方、抽出温度を高くすると、溶解度の圧力依存性も変化する。物質に依存したある圧力を境に低圧側では低温のほうが、高圧力側では高温のほうが溶解度が高くなるという逆転現象が見られる⁹⁾。逆転現象は蒸気圧の低い物質ほど低圧力側で起こる。溶解度の実測値は一部の物質についてしか求められていないため、*n*-オクタデカンとピレンの溶解度について本実験条件に近いものを Table 2 にまとめた⁹⁾¹⁰⁾。*n*-オクタデカンはピレンよりも蒸気圧が高く、溶解度も 1 けたから 2 けた高い。また、同じ圧力では温度が低いほうが溶解度が高い。一方、ピレンは 20 MPa 及び 30 MPa では温度が高いほうが溶解度が高くなっている。

Fig. 2 の実験結果では、50°C では *n*-オクタデカンの回収率は抽出圧力に依存しなかったが、溶解度は圧力上昇に伴って増大したと推測されることから、溶解度が回収率の制限因子ではないことが分かる。これは 100°C において、*n*-オクタデカンの溶解度が低下しているにもかかわらず回収率は 50°C の場合と同等であることから支持される。テ

トラクロロベンゼンは *n*-オクタデカン同様に蒸気圧の高い物質である。溶解度データが得られていないため、詳細な議論はできないが、少なくとも 50°C では *n*-オクタデカンと同じく圧力依存性が小さいため、溶解度律速の抽出ではないと考えられる。

一方、PAH 類は温度、圧力共に高いほうが回収率が高くなる傾向が見られた。溶解度も定性的には *n*-アルカンと同じく増大するものの、溶解度の増大率ほど回収率が増大していないことから、PAH 類の抽出においては溶解度が回収率にかかわる一因子ではあるが、ほかにも因子が存在することが分かる。

抽出温度は溶解度だけではなく、吸着物質の脱離・拡散速度に影響を与える。SFE における脱離・拡散速度の定量的研究はなされていないが、拡散速度については高温かつ低圧ほど高いことが分かっている¹¹⁾。一方、脱離速度はエネルギー的に見れば高温ほど大であり、マトリックスの組成にも依存すると考えられる。したがって、圧力一定の場合、抽出温度の上昇は脱離・拡散速度を増大させるとともに、蒸気圧の低い PAH 類においては前述のように溶解度も高くなるため、回収率は実験結果 (Fig. 2) のように高

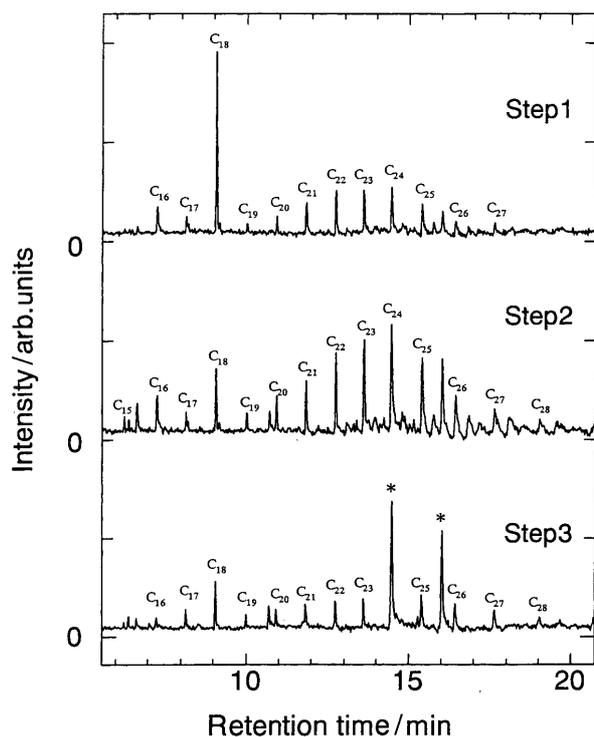


Fig. 3 Selected ion chromatograms ($m/z = 57$, fragment peak of *n*-alkanes) at each step of the extraction
* denotes peaks other than *n*-alkanes.

温・高圧ほど高くなると考えられる。

3.2 実試料における抽出挙動

モデル試料を用いた実験から、PAH 類の抽出には高温・高圧条件が適することが分かった。抽出に関与する因子には溶解度だけではなく、脱離・拡散過程も含まれるため、モデル吸着試料と実試料では抽出の振る舞いが異なることも予想される。そこで、SPM 粒子に吸着した代表的な有機化合物について、温度圧力条件を Table 1 に示した 3 段階に変えた段階抽出を行い、各物質の挙動を調べた。

n-アルカン類は化石燃料の燃焼と植物起源があり、炭素数 C2~C36 のものが合計で大気中に数 10 ng/m³ 含まれている¹⁾。高濃度の *n*-アルカン類は PAH 類等の有害有機物を分析する際の典型的きょう雑物となる。Fig. 3 に *n*-アルカン類の指標となる $m/z = 57$ のマスクロマトグラムを示す。Step1 では C18 (*n*-オクタデカン) の強いピークとやや弱い C16, C17, C19~27 のピークが検出された。Step2 では CO₂ の密度が 2 倍となり、溶解度が上昇したため C15~C28 までの *n*-アルカン類が効果的に抽出された。前節における 10 ppm のモデル試料では密度の増加は回収率の向上につながらなかった。この原因としてモデル試料と SPM ではマトリックスが異なること、及び SPM では *n*-アルカンが 10³ ppm 程度の高濃度で吸着しているた

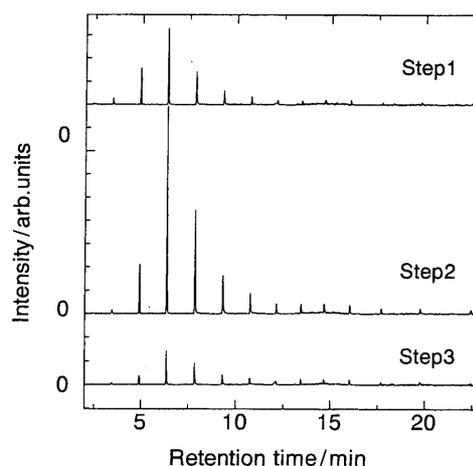


Fig. 4 Selected ion chromatograms ($m/z = 73$, fragment peak of polysiloxanes) at each steps of the extraction

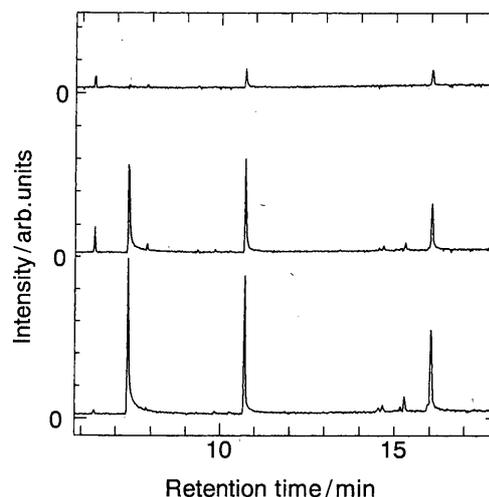


Fig. 5 Selected ion chromatograms ($m/z = 149$, fragment peak of phthalates) at each step of the extraction

め¹²⁾、密度 (溶解度) が抽出の律速になったものと考えられる。この傾向は炭素数の大きい *n*-アルカンほど顕著に見られた。Step3 では密度は Step2 と同じであるが、温度と圧力を更に上昇させた。Step3 ではピーク強度が急激に減少したため、Step2 までに大部分の *n*-アルカンが抽出されたものと考えられる。

n-アルカンと同様に繰り返し構造をもつポリシロキサンはエンジンオイルの消泡剤として使用されている。Fig. 4 に示すように、ポリシロキサン ($m/z = 73$) も *n*-アルカン同様に Step2 で最も効率的に抽出された。

次にフタル酸エステル類について調べた。Fig. 5 に示すように、本試料からはフタル酸ジエチル、ジブチル及びジイソオクチルが検出された。*n*-アルカン類、ポリシロキサン類と異なり、Step1 ではほとんど抽出されず、Step3 に

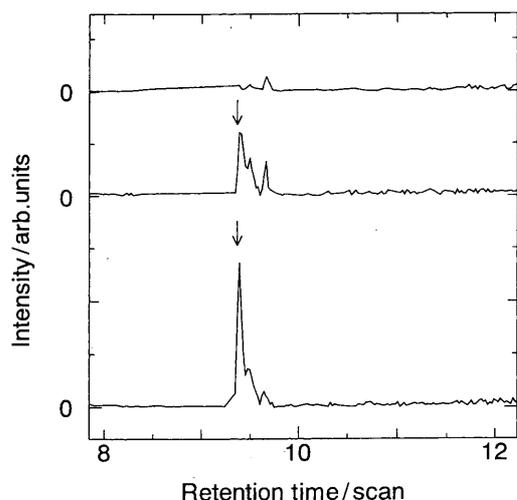


Fig. 6 Selected ion chromatograms ($m/z = 178$, parent ion peak of phenanthrene) at each step of the extraction

において最も多く抽出された。また、3種のフタル酸エステルの分子量とStepごとのピーク強度に明確な関係はなく、いずれのフタル酸類もStepを追うごとに強度が増大した。

PAH類のアントラセンはFig. 2で示したように、モデル試料では高温高压条件で最大の回収率が得られた。一方、SPM実試料の場合は異性体であるフェナントレンが検出された。Fig. 6に示すように、フェナントレンもアントラセン同様Step1(低温・低压条件)では全く抽出されず、Step3で最大のピーク強度となった。

以上の結果から、 n -アルカンとポリシロキサンといった直鎖状の物質はStep2までに大部分が抽出されるのに対し、フタル酸エステル類やPAH類は高温高压条件で効率よく抽出されることが分かった。このことは、SFEにおいて温度と圧力を段階的に変化させることにより、物質群ごとの選択回収が可能であることを示唆しており、大量のきょう雑物に埋もれた微量の分析対象物質を効率よく抽出するために有効な手段となり得ると考えられる。

4 結 言

本研究では、モデル試料を用いて回収率の圧力・温度依存性を検討し、実試料における抽出挙動を調査した。得られた結果を以下にまとめた。

1) モデル試料において、回収率の抽出圧力への依存性

は2つの傾向に大別され、 n -オクタデカンとテトラクロロベンゼンの回収率は圧力に対して大きな依存性を示さなかったが、PAH類(アントラセン、ジクロロアントラセン、ピレン、クリセン)は圧力の上昇に伴って回収率が大幅に増加する傾向が見られた。

2) 抽出温度は溶解度だけではなく、吸着物質の脱離・拡散速度に影響を与える。したがって、一定圧力下では温度が高くなるほど、脱離・拡散速度は増大し、蒸気圧の低いPAH類においては溶解度も高くなるため、回収率は高温・高压ほど高くなる傾向を示した。

3) 実試料に吸着している代表的な有機化合物については、 n -アルカンとポリシロキサンといった直鎖状の物質は比較的低い温度・圧力条件でも大部分が抽出されるのに対し、フタル酸エステル類やPAH類は高温高压条件で効率よく抽出されることが分かった。

4) SFEにおいて温度と圧力を段階的に変化させることにより、物質群ごとの選択回収が可能であることを示唆しており、大量のきょう雑物に埋もれた微量の分析対象物質を効率よく抽出するために有効な手段となり得ると考えられる。

文 献

- 1) N. Yassaa, B. Y. Meklati, A. Cecinato, F. Marino: *Atmospheric Environment*, **35**, 1843 (2001).
- 2) 久保 隆, 小野敬路, 浦野紘平: 大気環境学会誌, **37**, 131 (2002).
- 3) S. B. Hawthorne, D. Miller: *Anal. Chem.*, **66**, 4005 (1994).
- 4) K. D. Bartle, A. A. Clifford: *J. Chromatogr. A*, **642**, 283 (1993).
- 5) 小田 淳子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 595 (1999).
- 6) 阿尻雅文: 粉体工学会誌, **35**, 371 (1998).
- 7) I. Windal, G. Eppe, A. C. Gridelet, E. De Pauw: *J. Chromatogr. A*, **819**, 187 (1998).
- 8) G. Soave: *J. Supercritical Fluids*, **19**, 19 (2000).
- 9) G. Anitescu, L. L. Tavlarides: *J. Supercritical Fluids*, **10**, 175 (1997).
- 10) J. S. Heath, K. Koblis, S. L. Sager, C. Day: *Hydrocarbon Contaminated Soils Volume III*, eds. E. J. Calabrese and P. T. Kosteci, Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 267.
- 11) D. Mackay, W. Y. Shiu: *J. Phys. Ref. Data*, **10**, 1175 (1981).
- 12) X. Bi, G. Sheng, P. Peng, Z. Zhang, J. Fu: *The Science of the Total Environment*, **300**, 213 (2002).

要 旨

環境汚染有機化合物の分析には、有機溶媒抽出等の前処理が必要であるが、長時間を要する上に操作が煩雑であるため、迅速な抽出方法の開発が求められている。超臨界流体抽出法 (SFE) はこれに堪える方法として注目されている。しかし、超臨界流体の条件、被抽出物によって抽出特性が大きく変化するため、実用化に際しては基本的な抽出特性の解明が前提となる。そこで、多環芳香族炭化水素類 (PAHs)、*n*-アルカン、ハロゲン化ベンゼンを吸着させたモデル試料を用い、抽出圧力・温度に対する抽出回収率の変化を調査した。*n*-アルカン、ハロゲン化ベンゼンの回収率は大きな圧力依存性を示さなかったのに対し、PAHs は高温、高圧であるほど回収率が上昇した。沿道にて捕集した大気浮遊粒子に低温低圧～高温高圧の条件で段階的に SFE を適用したところ、*n*-アルカン、フタル酸エステル類、PAHs が検出された。PAHs の抽出挙動は、モデル試料の場合と同様に高温高圧段階で効率よく抽出された。この結果より、SFE では温度と圧力を段階的に変化させることで物質群の分取が可能なが示唆された。