

# SFE法による多環芳香族炭化水素類の抽出に関する基礎研究

高 島 正 信\*

## Fundamental study on the supercritical fluid extraction (SFE) of polyaromatic hydrocarbons

Masanobu Takashima

The supercritical fluid extraction (SFE) has been increasingly applied for the analysis of organic micropollutants contained in solids materials. In this research, the SFE was studied to use for the extraction of 16 polyaromatic hydrocarbons (PAHs) of U. S. EPA priority pollutants. Major factors examined were temperature (40-100°C), time (10-30min) and density (0.45-0.66g/ml). The experimental results showed an optimum of 80-100°C, 10min and 0.45-0.66g/ml. However, the recovery of PAHs with either higher or lower MW were lower, suggesting that the optimum conditions are different for each PAH. In order to overcome this, an sequential extraction was shown to be useful.

### 1. はじめに

近年、化学物質による広範な環境汚染とそれによる生態系への影響が問題となる中で、環境汚染の程度を把握するには、液体や気体のみならず、固体状試料に含まれる汚染物質量を測定することが重要となっている。ここで固体状試料とは、土壌や底泥、汚泥、ごみ、肥料などのことであり、言うまでもなく我々の身の回りに多量に存在する。

従来は、固液抽出によって対象物質を有機溶媒相へ移す溶媒抽出法が唯一の抽出法であった。しかし、この方法ではかなりの時間がかかり、多量の廃溶剤の発生もあることから、より安全で省資源的であり、短時間に抽出が可能な方法として「超臨界流体抽出 (supercritical fluid extraction, SFE) 法」が利用されるようになってきている。

本研究では、固体状試料として下水汚泥、有害化学物質として環境中に広範に分布し、発ガン性・内分泌攪乱性などを有することがわかっている多環芳香族炭化水素類 (polyaromatic hydrocarbons, PAH) を取り上げ、環境分析用抽出法としてのSFE法について基礎的な研究を行ってみた。

---

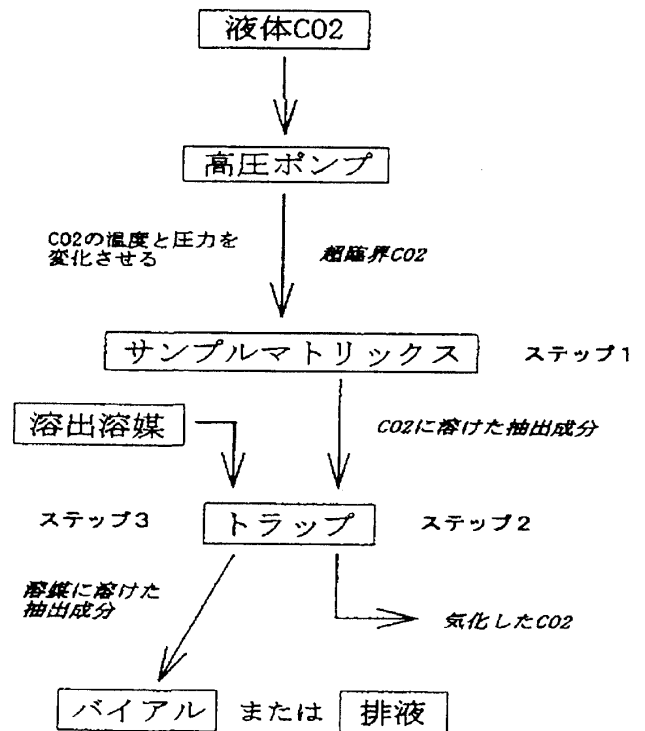
\* 建設工学科 土木工学専攻

## 2. SFE法概説<sup>1), 2)</sup>

気体は、その臨界圧力、臨界温度を超える状態におかれると、液化を生じず高密度化するだけである。このような状態を「超臨界状態」と呼ぶ。この状態下での流体は、通常の液体、固体とかなり異なった物理化学特性を示すことになり、この物体を「超臨界流体」と呼ぶ。

SFE抽出では、通常、超臨界流体として液体CO<sub>2</sub>を用い、高圧ポンプで圧力、温度を超臨界流体領域まで変化させて超臨界CO<sub>2</sub>を発生させる。そして、試料抽出管で固体状試料と超臨界CO<sub>2</sub>をませ、CO<sub>2</sub>に溶けた抽出成分をリストリクターと呼ばれる内径のごく小さいチューブを通して常圧の外部へ放出させてトラップへ移して溶出溶媒を加える。結果、CO<sub>2</sub>はトラップから気化して出ていき、抽出成分は溶媒に溶けてバイアルに残るので抽出完了となる（図－1 参照）。

SFE法では、圧力などの操作因子の変化が抽出効率を大きく左右させる。抽出能に影響する因子には、圧力、温度、流速、時間、モデファイヤー（抽出効率を向上させる目的として超臨界流体に少量加える添加溶媒のこと）、抽出物の捕集方法、抽出容器の寸法、超臨界流体の種類および抽出モードが静的か動的かなどがある。これらの中で超臨界流体に何を用いるかに関しては、安全性、環境への影響を考えてCO<sub>2</sub>を用いるのが最も妥当であると考えられる。



図－1 SFE法の抽出ステップ

## 3. 実験方法

研究の第一段階として、今回は実際の固体試料は用いず、PAHの純物質を試料抽出管に各0.1  $\mu\text{g}$  注入し（ただし、抽出回数の実験のみ0.172  $\mu\text{g}$ ）、主要因子である温度（40～100℃）、抽出時間（10～30分）、および流体密度（0.45～0.66 g/ml）の抽出効率に対する影響をまず検討した。使用したSFE装置はヒューレット・パッカード社製HP7680Tであり、その他の条件については表－1にまとめて示す。前年度までの結果をもとに、溶出溶媒としてヘキサン：アセトン（1：1）を採用した。なお、抽出時の圧力は条件によって変化し、89～233bar（1284～3379psi）の範囲であった。

供したPAHは、米国環境保護局（U.S.EPA）の優先汚染物質に指定されている16種である

(名称は後出の表－2中に記載)。PAHの測定はガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) (ヒューレット・パッカード社製GC6890-MSD5972A) を用いて行った。分析条件を一括して表－2に示す。

表－1 SFEの条件 (抽出温度、時間および密度以外)

抽出条件		溶出条件	
流量	2.0 ml/min	溶媒	ヘキサン：アセトン (1：1)
平衡時間	5 min	溶出量	1.0 ml
トラップ条件		流量	1.0 ml/min
ノズル温度	抽出温度と同じ (40℃の場合のみ45℃)	ノズル温度	45℃
温度	25℃	トラップ温度	40℃
充填材	ODS		
容積	1.0 ml		

表－2 分析装置および条件

GC-MS装置	ヒューレット・パッカード社製 HP6890-MSD5972A
使用カラム	固定相5%ジフェニルジメチルシロキサン 30m長さ X 0.25mmID X 0.25 $\mu$ m膜厚
カラム温度	70℃ (1min) ~ 10℃/min ~ 300℃ (5min)
インターフェイス温度	280℃
注入法	スプリットレス2 $\mu$ l
キャリアガス	He 1.0ml/min
イオン源温度	180℃
モニターイオン	1) ナフタレン128、512・2) アセナフチレン152、76・3) アセナフテン153、76・4) フルオラレン166、82・5) フェナントレン178、76・6) アントラセン178、76・7) フルオランテン202、101・8) ピレン202、101・9) クリセン228、113・10) ベンゾ (a) アントラセン228、113・11) ベンゾ (k) フルオランテン252、126・12) ベンゾ (b) フルオランテン252、126・13) ベンゾ (a) ピレン252、126・14) インデノ (1, 2, 3-cd) ピレン276、138・15) ジベンゾ (a, h) アントラセン276、138・16) ベンゾ (ghi) ペリレン276、138

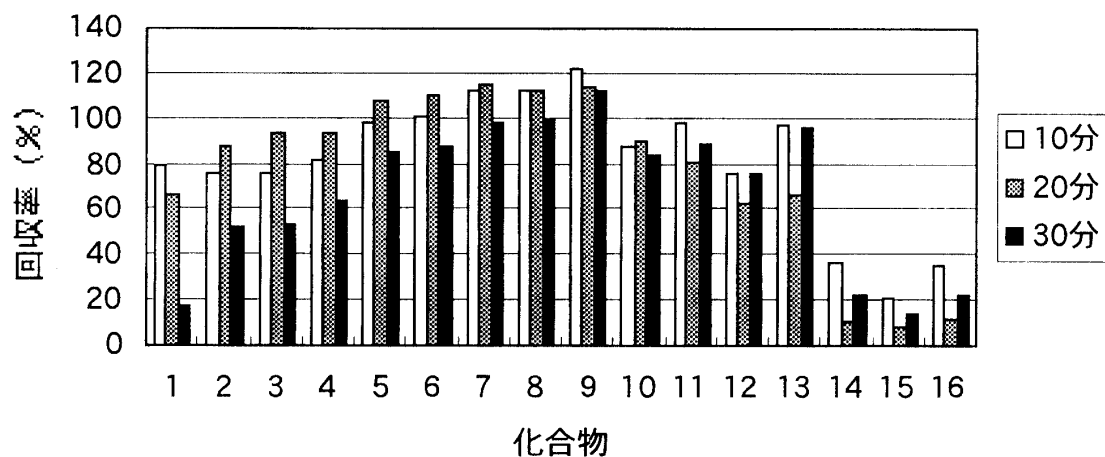
#### 4. 実験結果および考察

実験結果を図－2～4に示す。

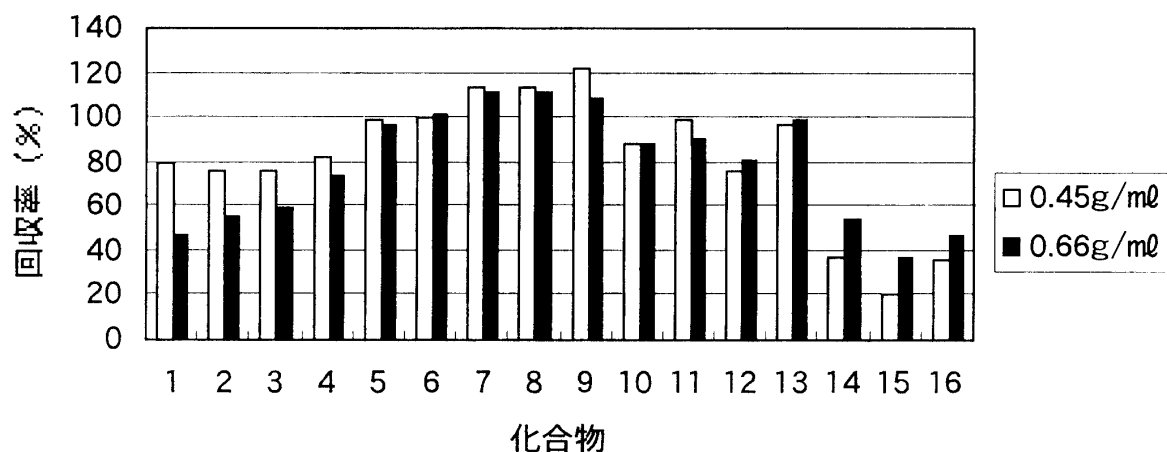
図－2の抽出温度の影響については (抽出時間10分、密度0.45g/mlに固定)、分子量、極性がPAHの中でも中間に位置するものは回収率が高く、その一方で分子量、極性が高いものと低いものは回収率が低い。No.1～4のPAHについては揮発性もやや高いので、今回の条件の場合、抽出温度が増すとトラップしにくくなると推測される。一方、分子量が大きく、極性の低いNo.10～16 (特にNo.14～16) は、抽出温度が高くなるにつれて回収率が改善されていった。結果的に、80～100℃で回収率が最も高くなった。

次に、抽出時間の影響については (抽出温度80℃、密度0.45g/mlに固定)、抽出時間の短い

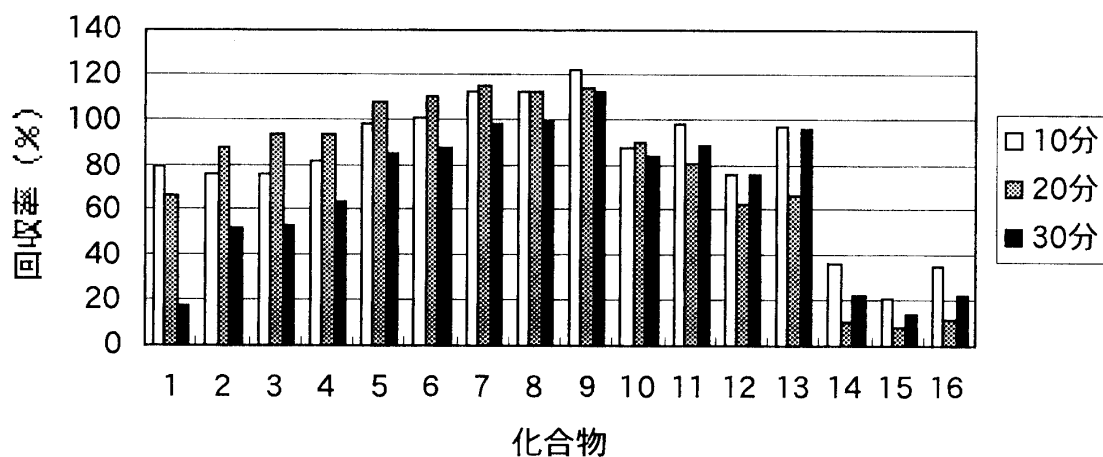
10分で最も回収率が高くなった。分子量が小さく、極性の高いNo.1~4のPAHについては抽出時間が長いほど回収率が低下し、これは上述した温度影響と同じ理由によるものと思われる。一方、分子量が大きく、極性の低いNo.14~16は、抽出時間が長くなっても改善されなかった。



図一 2 PAH回収率に対する抽出温度の影響 (抽出時間10分、密度0.45g/ml)



図一 3 PAH回収率に対する抽出時間の影響 (抽出温度80℃、密度0.45g/ml)



図一 4 PAH回収率に対する抽出密度の影響 (抽出時間10分、温度80℃)

図-4のCO<sub>2</sub>密度は（抽出時間10分、抽出温度80℃に固定）、分子量の小さいものについては密度の低い0.45g/ml、分子量の大きいものについては密度の高い0.66g/mlが適しており、理論通りの結果であるといえる。SFEによる抽出理論<sup>3)</sup>では、溶質は同じ性質の溶媒に抽出されやすく、溶質の性質は分子量と極性（ひいては揮発性と融点）によって左右される。抽出媒体としてのCO<sub>2</sub>はヘキサンと同じく無極性であり、密度が増えることは極性の増加につながる。また、トラップにおいては、溶質の揮発性が最も重要となる。

以上の結果をまとめると、抽出温度80～100℃、抽出時間10分、抽出密度0.45～0.66 g/mlの条件が最も優れていたと思われる。また、抽出条件を変えてみても、分子量、極性が中位のPAHは回収率が高く、その一方で分子量、極性が高いものと低いものは十分な回収率が得られなかった。

そこで、抽出の最も難しかったNo.14～16の回収率を向上させることをねらい、抽出を繰り返す方法についてさらに検討した。抽出繰り返し回数を1～3回行ったときの総回収率を図-5に示す。同じ抽出を3回繰り返すと、No.14～16のPAHでも80%前後の回収率が可能であることがわかった。しかし、性質が相反するNo.1～3の方はこの条件では80%に達しなかった。したがって、PAH全部について最も効果的な抽出を行うには、No.1～3に適する抽出条件からNo.14～16に適する条件を連続させるのが最良であろう。

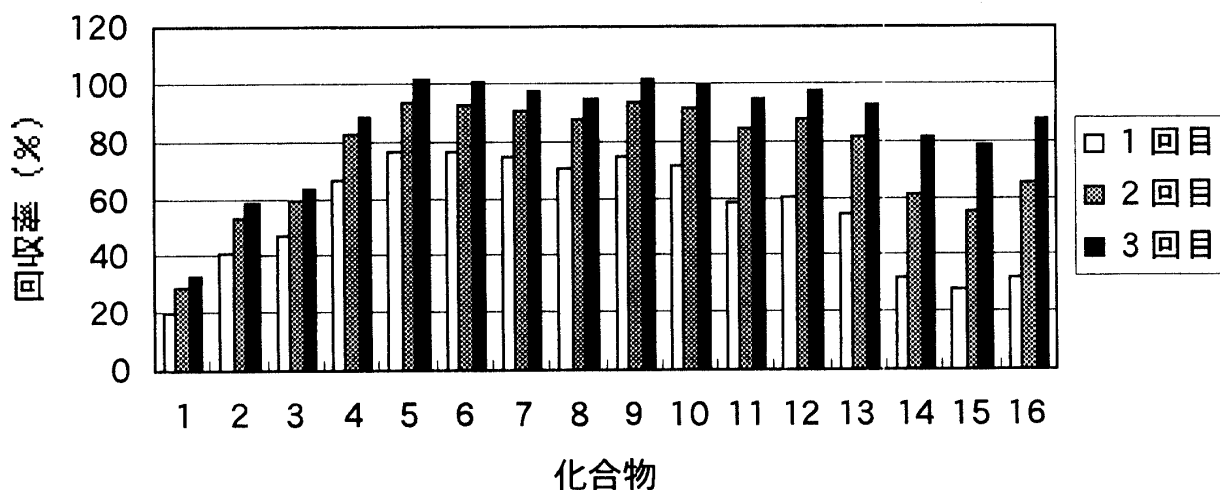


図-5 PAH回収率に対する抽出回数の影響（抽出時間10分、温度80℃、密度0.66g/ml）

## 5. まとめ

環境分析用の抽出法としてのSFE法について、下水汚泥中のPAH抽出を念頭に置き、基礎的な研究を実施した。

1) 抽出温度80～100℃、抽出時間10分、抽出密度0.45～0.66 g/mlの抽出条件が最も優れていた。また、同じPAHでも性質の違いにより抽出のされやすさが異なった。したがって、物質ごとに最適な抽出条件を選ぶことが必要であると思われる。

2) PAHすべてを高回収率で抽出するには、抽出条件をそれぞれ変えた連続抽出が適当であることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 川本克也：超臨界流体抽出法を応用した環境試料分析、環境化学、Vol. 6、pp. 1-15、1996.
- 2) 横河アナリティカルシステムズ：超臨界流体抽出装置 簡易取扱説明書、1997.
- 3) C. R. Knipe *et al.* : Designing a sample preparation method that employs supercritical fluid extraction, Hewlett-Packard Co., USA, 1993.

(平成12年11月29日受理)