超臨界流体抽出法を応用した環境試料分析

川本克也

関東学院大学工学部建築設備工学科
(〒236 横浜市金沢区六浦町4834)

[平成7年11月1日受理]

Analytical-scale Supercritical Fluid Extraction for the Determination of Pollutants in Environmental Matrices

Katsuya KAWAMOTO

Dept. of Architectural Environmental Engineering, Faculty
of Engineering, Kanto Gakuin University
(4834 Mutsuura, Kanazawa-ku, Yokohama 236)

[Received November 1, 1995]

Summary

The interest in using supercritical fluid extraction (SFE) as a replacement for conventional liquid solvent extraction for organic pollutants from environmental samples has increased rapidly because of need to reduce liquid solvent use as well as to perform more rapid sample preparations. There are many factors such as pressure, temperature, modifier addition etc. in the application of SFE, and are many researches concerning the development of quantitative methods for the recovery of organics. This paper describes the principles of SFE and numerous environmental applications. Further, the characteristics of operational factors and optimization of extraction condition are discussed with reviewing literatures.

Key words: supercritical fluid extraction, organic pollutant, solid sample, environmental analysis, optimization

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化し、土壌や底質あるいは廃棄物などの固体状試料中に含まれる有機汚染物質量を測定することが、汚染の状況や環境への影響の予測あるいは化学物質に対する処理効果の評価において非常に重要な過程となってきた。

この含有量測定のための第一段階の操作として一般的なのは、従来、多量の有機溶媒を用いて固液抽出を行い、対象物質を溶媒相へ移すことである。ところが、ソックスレー抽出や超音波抽出などの形態をとる溶媒抽出操作には通常かなりの時間を要し、また有機溶媒そのものに

人体に有害なものが多く、多量の廃溶剤の発生もあることなどから、より安全で省資源的であり、短時間に抽出が可能な方法が指向されるようになりつつある。

上記の要求を満たし得る抽出技法として、最近、超臨界流体抽出（以下、SFEと略記する。）法が注目されている¹⁻⁴⁾。これは、超臨界流体すなわち臨界圧および臨界温度をとともに超えた物理化学的状態下の流体が、固体マトリックス中に含まれる溶質分子に対してすぐれた分離・抽出作用を示すことを利用した抽出法であり、工業的な分離操作およびクロマトグラフィーによる分離・分析のための試料調製に応用されつつある。

工業的にSFEを用いた例としては、コーヒー豆からのカフェインの抽出や各種植物からの有用成分の抽出な

どが知られている。試料調製に用いた例としては、植物体などの生物試料やポリマー中の含有成分、土壌を始めとする環境試料中の種々の有害有機化合物分析のための前処理への応用があり、欧米を中心に急速にその数を増しつつある。一方、超臨界流体をキャリアーとした超臨界流体クロマトグラフィーに関する研究も進行している⁵⁾。このような状況を反映して、SFE 装置の開発・改良がとくに米国で盛んに行われており⁶⁾、EPA においても最近、SFE 法を石油系炭化水素類の公定抽出法の一つに定める動きがある⁷⁾。それは、土壌などからの SFE 抽出物を少量のテトラクロロエチレンで捕集した後、赤外分光法により分析する方法である⁸⁾。

このような欧米における注目と普及に比べ、わが国では、まだ SFE に対する認識の度合いも小さく、一般的な抽出手段にはなっていない。しかし、化学および化学工学の立場からは、近年、超臨界流体のもつ特異な性質の解明と化学反応への応用を目的として各方面から多様な研究が行われ、一定の成果が得られている⁹⁾。

SFE 法を固体中有害化学物質の測定に応用しようとするときに、この手法がどのような抽出・分離特性を有し、どこまで実用性があるのかが重大な関心事であると思われる。そこで、本稿では、SFE 法の環境試料分析への応用を中心に近年の研究例を通して、これらの関心事を明らかにしていくこととした。

2. 超臨界状態と超臨界流体抽出

2.1 超臨界状態と超臨界流体

二酸化炭素（以下、CO₂ と表記する。）を始め気体の圧力を一定温度のもとで上げていくと、圧縮されて体積が減少し、臨界圧力において液化が始まる。ところが、ある温度以上では気体をどれだけ圧縮しても液化が生じず、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び、この状態下での流体は、通常の気体や液体とはかなり異なった物理化学的特性を示すようになる。Fig.1 は、圧力および温度軸に対する超臨界状態の位置づけを示した¹⁰⁾ものであり、圧力、温度ともに臨界点以上の領域が超臨界状態である。

Table 1 は、流体に用いられる代表的な物質の臨界点データ¹¹⁻¹³⁾を示している。これより、水の臨界点が他の物質に比較して著しく高いこと、それに対して、CO₂ の値がかなり低いことがわかる。とくに、臨界温度が 31℃ 程度であることは、熱的に不安定な物質を取り扱う上でたいへん有利となる。SFE のための流体として比較的多く適用されるのは、CO₂¹⁻³⁾、クロロフルオロカーボン^{14), 15)}、亜酸化窒素^{15), 16)} などである。なかでも CO₂ は、上記特徴のほか毒性がなく、大気圧下ではガス化するので廃棄物を生じないこと、しかも安価で純度の高い液化炭酸ガスが得られる³⁾などの利点を有することから、

もっとも多く用いられる。その他、少数ではあるが、水が用いられる例¹⁷⁾もある。

超臨界流体が有する特徴のうち有機化合物の抽出に関連する点としては、1) 水や CO₂ などの無機化合物でも有機化合物に対する溶解力が格段に高まること、2) 臨界点近傍ではわずかな圧力または温度変化で密度が大きく変化し、大きな溶解度差が得られること、3) 超臨界流体は粘性が低く、気体同様の高い拡散速度を示すこと、などがあげられる。Table 2 は、気体、液体および超臨界流体について、密度ほか物性値の概略の比較を示したものである。密度では液体に近く、拡散係数では気体に近いことが示されている。

超臨界流体の溶媒強度すなわち溶質に対する溶解度は、流体の密度に直接依存するといわれている^{1), 3), 4)}。このことは、固体マトリックス中に含有される物質の抽出能が超臨界流体の密度に依存することを示している。一般に、溶液論において正則溶液の溶質溶解度は、溶解力を表わす Hildebrand の溶解パラメーター δ によって規定される¹⁸⁾。液体だけでなく、液体に近い密度を有する超臨界流体においても、下式に示すように δ を定義することができる¹⁹⁾。

$$\delta = 1.25 P_c^{1/2} \{ \rho_r / \rho_r(\text{liq}) \} \quad (1)$$

ここで P_c : 臨界圧力、 ρ_r : 超臨界流体の密度、 $\rho_r(\text{liq})$: 液体での密度、である。すなわち、 ρ_r が大きくなるほど δ も大きくなる。CO₂ の場合、臨界点における密度は $0.468 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であるが、これが圧力および温度の組み合わせに応じて $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度まで大きくなるとともに、溶解度も大きくなると解釈される。しかし、このような関係は抽出対象物が高濃度に含まれる場合には当て

Fig. 1 Phase diagram for carbon dioxide¹⁰⁾.

Table 1 Physico-chemical properties of representative compounds used as supercritical fluid

Compound	Critical temperature (°C)	Critical pressure (MPa)	Critical density (g cm ⁻³)	Dipole moment (D)*
Ethylene	9.2	5.03	0.217	0
Carbon dioxide	31.0	7.38	0.468	0
Ethane	32.2	4.88	0.203	0
Nitrous oxide	36.5	7.23	0.457	0.161
Propylene	91.8	4.62	0.232	0.364
Chlorodifluoromethane (Freon 22)	96.1	4.97	0.524	1.4
Propane	96.6	4.24	0.217	0.084
Dichlorodifluoromethane (Freon 12)	111.7	3.99	0.558	0.5
Ammonia	132.4	11.27	0.235	1.47
Hexane	234.2	2.97	0.233	0
Methanol	239.4	8.09	0.272	1.66
Benzene	288.9	4.89	0.302	0
Toluene	318.5	4.11	0.292	0.375
Water	374.1	22.0	0.322	1.85

* 1 D = 3.33564 × 10⁻³⁰ CmTable 2 Approximate values of densities, viscosities and diffusion coefficients of gases, supercritical fluids and liquids³⁾

Fluid	Density (g · cm ⁻³)	Viscosity (Pa · s)	Diffusion coefficient (cm ² · s ⁻¹)
Gas	(0.6~2) × 10 ⁻³	(1~3) × 10 ⁻⁵	0.1~1.0
Supercritical fluid	0.2~0.9	(1~3) × 10 ⁻⁴	(0.1~5) × 10 ⁻⁴
Liquid	0.6~1.6	(0.2~3) × 10 ⁻³	(0.2~3) × 10 ⁻⁵

はまるが、かなり低濃度の場合が多い実際の環境試料に対しては当てはまらないともいわれる¹⁾。抽出が溶解度のみに依存する場合には単純に上記関係をもとに溶解度増加に伴う抽出効率の向上を予測すればよいが、複雑な試料マトリックスからの抽出には後述するように複数の影響因子が作用すると考えられる。

2. 2 超臨界流体抽出装置

分析試料調製のための前処理を目的とした超臨界流体抽出装置の構成は、Fig.2に例を示すように、55~80

MPa(500~750atm)程度までの高圧を得られるポンプと、抽出対象試料を入れるためのステンレス鋼製または特殊プラスチック製試料容器を一定温度に保持し、超臨界流体の制御用バルブを備えた抽出器、および各ユニットを電氣的に制御するコントローラーから成っている。試料容器の内部容量は機器メーカーによって異なるが、0.5~20ml程度が一般的であり、容器上下は試料を保持するとともに超臨界流体が透過可能なフリットで固定する。2つ以上の試料容器に同時に超臨界流体を送ることのできる装置が一般に市販されている。

Fig. 2 Composition of SFE instrument.

極性化合物の抽出効率を向上させることを目的として、超臨界流体に少量の極性有機溶媒を添加する抽出方法があり、この添加溶媒はモディファイヤーまたはエントレーナー、調整剤と呼ばれる。モディファイヤーの適用方法には静的方法と動的方法とがある。静的方法は、容器内に入れた固体試料に抽出前に有機溶媒を少量添加する方法であり、動的方法とは、ポンプを2台使用し、抽出器に流体が入る前に超臨界流体とモディファイヤーを混合することで行われる。なお、モディファイヤーを添加すると、CO₂の臨界圧力および温度の数値がやや上がることに留意する必要がある。

試料容器から被抽出物とともに流出した超臨界流体は、リストリクターと呼ばれる内径の極く小さいチューブを通して常圧の外部へ放出される。リストリクターには、内径20～100 μm 程度の溶融シリカガラスキャピラリー管またはステンレス鋼管が用いられる。

リストリクター先端部を試験管内の少量の有機溶媒中に挿入することで、抽出物は溶媒に吸収・捕捉される。これがもっとも一般的な捕集方法であるが、一方、テナックスやフロリジル、ODS固相などのクロマトグラフィー用充填剤、固体吸着剤にリストリクターからの抽出物をいったん吸着させることも行われ^{20), 21)}、これによると捕集の確実性が高まる。吸着後溶媒を用いて脱離することになるが、この操作が同時に目的物質のためのクリーンアップすることになり^{22), 23)}、とくにダイオキシン

類など微量成分を複雑なマトリックスから分離分析するのに有効である。

いずれにしても、このようにSFEと抽出物の検出とが直接的に接続されない抽出モードをオフライン抽出と呼ぶ。これに対して、適当なインターフェースを設けることにより、各種のクロマトグラフと直接的にオンラインで接続することも可能であり、この場合をオンライン抽出と呼ぶ。

3. オフライン抽出と操作条件

3.1 環境固体試料からの有害化学物質の抽出

SFEによる固体状環境試料中からの有害物質の抽出事例は、試料の種類と対象となる物質によって分類することができる。すなわち、従来の適用例を分類すると、固体状環境試料としては土壌、底質、都市粉じん、ディーゼル排ガス粒子、焼却飛灰、汚泥、さらに生体試料である魚類組織、植物組織、穀物などが対象となっている。一方、物質では、農薬、PCBやダイオキシン類などの中・高沸点有機塩素化合物、低沸点有機塩素化合物、多環芳香族類、石油系炭化水素類、フタル酸エステル類、有機スズ化合物、さらには特殊な化学兵器物質やウランなどの無機化合物への適用例がある。これらの適用例を抽出条件について整理して示すとTable 3^{7), 15), 24-36)}のようになる。

Table 3より、超臨界流体としてCO₂を用いる例が非

Table 3 SFE applications of environmental analysis

Sample matrix	Extracted analyte	SFE conditions							Extraction efficiency	Ref. No.
		Fluid	Press.	Temp.	Modifier	Time	Trapping system	The others		
Soil	Petroleum hydrocarbons	CO ₂	340 atm	80 °C	Nothing	30 min	Tetrachloroethylene liquid trap	Flow rate : 1 ~2 ml/min	>80%	7
	PCB	CO ₂	20 MPa	50 °C	Nothing	10min static → 20min dynamic	Isooctane liquid trap		85~105 %	24
	Chlorophenols	CO ₂	37.2 MPa	80 °C	Nothing	5min static → 5min dynamic	ODS Solid-phase trap	Acetyl derivatized	Satisfactorily	25
	Pesticides (47 Organophosphorus and 41 organochlorines)	CO ₂	150~350 atm	50~70 °C	Methanol (dynamic, static)	30, 60 min	n-Hexane, Dichloromethane, Methanol liquid trap	2.0, 4.7 ml Vessel : 1.0, 2.5g Sample	>75%	26
	PAH	CHClF ₂ , N ₂ O, CO ₂	62~400 atm	50~100 °C	Methanol (dynamic, with CO ₂)	~40 min	Dichloromethane liquid trap	Flow rate : 0.5 ~ 0.8 ml/min	CHClF ₂ is the best fluid.	15
	Diesel fuel	CO ₂	290 atm	23~25 °C	Nothing	10 min	Dichloromethane	Subcritical	>90%	27
	Chemical warfare agent simulants	CO ₂	300 atm	60 °C	Nothing or methanol (dynamic)	5, 12 min	Methanol liquid trap	2 ppm spiked	79~95%	28
Sediment	Organotin compounds	CO ₂	100 or 350 atm	40 or 80 °C	Nothing or 5% methanol (dynamic)	10, 40 min	n-Hexane liquid trap	Chelating agent is added.	Tetraalkyl: 90-110%, Ionic: 50-75%	29
	s-Triazine herbicides	CO ₂	230 bar	48 °C	Methanol (static)	30 min	Methanol liquid trap	0.57 ml Vessel : 0.5 g Sample	Simazine : 93-103%	30

Table 3 SFE applications of environmental analysis (continued)

Sample matrix	Extracted analyte	SFE condition							Extraction efficiency	Ref. No.
		Fluid	Press.	Temp.	Modifier	Time	Trapping system	The others		
Soil and sediment	12 Pesticides (organophosphate and organochlorine)	CO ₂	350 atm	50 °C	3 % Methanol	10 min static → 20 or 40 min dynamic	Methyl tert-butyl ethyl liquid trap	Vessel : 2 or 10 ml	>85%	31
Diesel exhaust particulate matter	PAH, nitro-PAH	CO ₂ , Freon22	400 atm	40~100 °C	Methanol, Freon22, Toluene	30 min	Dichloromethane liquid trap	Flow rate : ca. 0.3 ml/min	Freon22 and CO ₂ + toluene are effective to nitroethylene.	32
Fly ash	Dioxins	CO ₂ , N ₂ O	400 atm	40 °C, 60 °C	10% Benzene or toluene	2 h	n-Hexane liquid trap	Acid treatment is also performed.	Benzene modifier or acid treatment is effective.	33
	Chlorobenzenes	CO ₂	10~50 MPa	50~140 °C	Nothing or 5% methanol, ethanol, acetone and toluene	1 h	n-Hexane liquid trap	Acid treatment is also performed.	Increasing temperature is relatively effective.	34
Sewage sludge	Anionic surfactants (SAS, LAS)	CO ₂	400 atm	80 °C	Nothing	5 min static → 10 min dynamic	Chloroform liquid trap	Ion pair reagent is used.	ca. 100%	35
Fish tissue	PCB	CO ₂	350 atm	150 °C	Methanol	10 min static → 30 min dynamic	Solid-phase trap	Flow rate : 3 ml/min	CO ₂ is more effective.	36

常に多いことが確認される。スーパーファンドサイトに関連した汚染土壌への適用例がもっとも多く、抽出の操作条件としてまず圧力は60～480atmの範囲で適用されているが、なかでも200～350atmで設定される場合が多い。温度は、亜臨界での適用例²⁷⁾を除いて40～150℃であるが、おおむね50～80℃で操作されている。したがって、これらの圧力と温度条件で決定される超臨界CO₂の密度は0.6～0.9g・cm⁻³となる。Fig.3に三次元的に示す³⁷⁾ように、低圧／高温から高圧／低温条件に向かって密度は大きくなる。

モディファイヤーの添加に関する方法は様々であるが、メタノールを添加する場合が比較的多く、他にトルエンやアセトンを添加する例もみられる。抽出時間に関しては、通常1時間以内で設定され、なかでも30分以内とする例が多い。抽出時間のもつ意味は超臨界流体の流量および抽出容器の内部容積と密接に関連し、ポンプ出口で測定された流量が1ml・min⁻¹前後であれば、内部容積10mlの比較的大きな容器でも抽出を30分間行えば容積の3倍程度の流体を流したことになる。

抽出物質の捕集方法は、少量の有機溶媒を用いて行う場合が多く、石油系炭化水素を対象として赤外分光法によって定量する例⁷⁾を除いてヘキサン、塩化メチレン、メタノールなどガスクロマトグラフィーおよび高速液体クロマトグラフィーによる分析を前提にした溶媒の選択が行われる。

以上の各条件によるSFEの効率は、土壌からの場合はおおむね良好と報告されているが、底質や粒子状物質あるいは飛灰では、CO₂のみでは不十分であったり^{31), 32), 34)}、試料に対し酸洗浄のような前処理をしないとCO₂のみでも効果的であったり³³⁾している。E. Tilottaら³⁸⁾は、土壌からの石油系炭化水素の抽出を例

に、流体CO₂、40MPa、150℃の条件でのSFEとソックスレー抽出との比較を行い、灯油成分に関し両者は同程度の値となり、ベンゼン、トルエンなどの揮発性化合物の抽出についてはSFEの方がすぐれていると報告している。

3. 2 固体吸着剤からの抽出

SFE法は環境試料からの抽出だけでなく、水や空気を採取することで有機物が吸着された固相抽出剤や各種固体吸着剤からの抽出にも適用される。Table 4^{39)~43)}にその適用例を示す。

Table 4より、環境化学物質の捕集に汎用される大部分の吸着剤への適用が検討されていることがわかる。抽出効率も一部の物質を除いて良好である。試料マトリックスの中でとくにディスク型固相は、大きな通水速度が得られて水中有機化合物の捕集・濃縮に有利なだけでなく、ろ紙と同じ形状であり取り扱いが容易であることから、超臨界流体抽出装置への適用を図りやすいといえる⁴⁴⁾。また、このような吸着剤の場合には、有機化合物が比較的弱い疎水結合によって吸着剤表面に吸着されているために、超臨界流体による抽出が土壌などの組成の複雑な環境試料に比較して容易であると考えられる。

3. 3 水からの直接抽出

水中から超臨界流体への直接抽出に関しては、主として装置上の制約からその例は非常に少ないものの若干の試みもみられる。それは超臨界CO₂が試料水中を通ガスするのと同じ方式で、水中含有成分を溶解させ抽出しようとする方法である⁴⁵⁾。ただし、この方式では、水量を大きくすることで濃縮倍率を高くすることがむずかしい。そこで、水層を連続流とすることも考えられ、汚染水の処理への応用という観点から検討されている⁴⁶⁾。

4. SFEの最適化

4. 1 抽出効率に対する影響因子

SFE法の特徴の一つは、圧力などの操作因子の変化が抽出能力の大きな変化につながることであった。したがって、操作因子条件の選定が非常に重要な意味を持ち、逆に、どのような条件を設定するかが対象物質の抽出効率を左右することになる。しかも、多くの因子があることから、条件選択はしばしば経験的になる。

抽出能に影響する装置側の因子には、圧力、温度、流速、時間、モディファイヤー、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。一方、適用する固体試料の側からは、試料の物理化学的性状や試料に対する前処理の有無があげられる。これらの中で、何を超臨界流体に用いるかに関しては、安全性や環境への影響を考慮してCO₂

Fig. 3 Density as a function of temperature and pressure³⁷⁾.

Table 4 SFE applications of solid adsorbent used for air and water sampling

Sample matrix	Extracted analyte	SFE condition							Extraction efficiency	Ref. No.
		Fluid	Pressure	temperature	Modifier	Extraction time	Collection method	The others		
polyurethane foam	PCB, PAH, n-Alkane (C ₁₂ ~C ₂₄)	CO ₂	380 atm	45 °C	Nothing	10~20 min	Dichloromethane liquid trap or direct coupling with GC	Flow rate : ca. 1 ml/min	>95%	39
Tenax, Carboxpack C, Florisil, C ₁₈ sorbent etc.	PCB, n-Alkane	CO ₂	20 MPa	50 °C	Nothing	10~16 min	direct coupling with GC		PCB : 93~105 %	40
Charcoal, Carboxieve SⅢ, Chromosorb 102, Tenax-TA, XAD-4	Dichloromethane, Ethylene dibromide(EDB), 4-Nitrophenyl, 2-Nitrofluorene, Fluoranthene	CO ₂	2000 ~ 6000 psi	50 °C	Methanol, Acetone, Ethyl acetate, n-hexane	15~210 min	Methanol or toluene liquid trap	2 ml Vessel	EDB : >90%, Aromatics : 60~92%	41
ODS(disk type), Florisil, Tenax-GC, XAD-4	Pesticides (Diazinon, Aldrin etc.), Phthalate esters	CO ₂	5000 ~ 10000 psi		5 % Acetonitrile, 10 % methanol		Methanol liquid trap		Pesticides : av. 88 %, Phthalate esters : av.95%	42
Celite, C ₈ Solid-phase (disk type)	Sulfonyl urea herbicide	CO ₂	350 bar	50 °C	2 % Methanol	2 min static → 24 min dynamic	Solid-phase trap with C ₁₈ particles and stainless-steel beads	Desorbed with acetonitrile, Flow rate : 2 ml/min	61.7~89.8% (C ₈ Solid-phase)	43

を用いるのがもっとも妥当な選択であると思われる。しかし、流体を一つに固定しても他に多くの因子がある。それぞれの因子がもつ影響特性をよく理解することがまず重要である。

4. 2 圧力の影響

圧力はSFEの多くの操作因子の中で、もっとも大きな影響を与えるものとされている^{3), 26), 47)}。それは、抽出能が溶質の溶解度によって第一に決定され、しかも溶解度は圧力と温度で決定される流体密度に依存するからである。

一定温度の下で圧力を増していくと、それに伴い超臨界流体の密度が高まる。したがって、圧力の増加が溶解度および抽出効率の増加につながると解釈できるのである。事実、Fig.4³⁾に例を示すように、超臨界CO₂中におけるナフタレンの溶解度は圧力増加に依存して高くなる。ここで、CO₂の臨界圧である7.38MPaすなわち約75barを超え、CO₂が超臨界流体になると急激に溶解度が大きくなることが示される。

種々の固体・環境試料からの有機汚染物質の抽出特性をみると^{4), 24), 48), 49)}、この圧力(密度)依存傾向は概略当てはまる。しかし、圧力がある程度まで高くなると、溶質に働く斥力のために溶解度が逆にやや小さくなる現象も現れる⁴⁾。超臨界領域の中でも低圧側で圧力上昇の効果より大きく現れることになる。さらにこれに加え、実際の試料では、圧力以外の要因が非常に大きく作用する場合があり、高圧化すれば抽出効率が直接的に向上するとは言えない場合も多い。

Solubility (g l⁻¹)

Fig. 4 Variation of the solubility of naphthalene with the pressure of supercritical CO₂ at 45°C³⁾.

4. 3 温度の影響

温度は主要な影響因子でないという実験結果も出されている²⁶⁾が、圧力を一定にすれば流体密度は温度に依存することになるので、圧力と温度のもつ影響度はその意味で同じである。圧力一定時の温度影響に関しては、低温であるほど密度が高くなる。通常SFEを行おうと

する場合、対象物質の熱的な安定性を考慮してか100℃以上で操作されることは少なく、また抽出装置自体に抽出容器部の温度をあまり高くできないという制約のある場合もあって、圧力操作が主体になる場合が多い。それでも温度による影響は小さいとする報告例があるのは、圧力と温度の組み合わせを種々変えることによって密度を一定にして抽出を行っても、抽出効率への温度影響がみられなかった場合である。ダイアジノンやパラチオンなどの有機リン系農薬とDDTやエンドリンなどの有機塩素系農薬を対象として、このような結果が報告されている⁴⁶⁾。

一方、密度一定下の抽出であっても温度の影響が明瞭に現れてくる場合がある。それは、対象物質に比較的揮発性のある場合である。さらに、高温化が単に物質の揮発を促進するだけでなく、固体マトリックスからの物質の脱離に必要な活性化エネルギーを乗り越えさせることにも効果があるという考察がある⁵⁰⁾。Fig.5には、アトラジン、シマジンなどs-トリアジン系農薬を添加した底質からの抽出回収率の温度依存性の例を示す。Langenfeldら⁵¹⁾は、PCBを含む底質、多環芳香族類を

Fig. 5 Effect of extraction temperature on s-triazine recovery from spiked sediment using SFE with unmodified carbon dioxide. Experimental conditions: static extraction, 10 min; dynamic extraction, 30 min; CO₂ density, 0.71 g · cm⁻³; CO₂ flow rate, 2 cm³ · min⁻¹; extraction vessel volume, 1 cm³; restrictor temperature 50°C; collection temperature 50°C; desorption temperature 30°C; wash solvent, 4 cm³ acetone at 1 cm³ · min⁻¹; number of extraction, 3⁵⁰⁾.

含む粉じんおよび土壌を対象に、CO₂のみで50℃と200℃で抽出を行った。その結果、200℃条件において、ソックスレー抽出を用いた含有濃度保証値と同等以上の濃度測定値が得られたと報告している。

以上より、温度条件の選定に際しては、抽出したい物質の熱安定性や沸点を考慮した上で、高温操作で抽出効率の向上が予想されるときは他の因子より優先的に行う方がよいと思われる。

4. 4 モディファイヤーの影響

SFEによる有機化合物の抽出において、分子の有する極性が溶解度に関連した因子として物性上重要である。Table 1に示すように、超臨界CO₂の双極子モーメントは0 Dすなわち無極性である。したがって、溶質と溶媒の極性が一致している方が溶解しやすいという経験則からすると、無極性物質の抽出にはCO₂だけで有効であるが、極性をもつ物質の抽出には必ずしも有利でないと予想される。そこで、極性を有する有機溶媒がモディファイヤーとしてCO₂に添加されるのであるが、流体に極性をもたせるという意味では、極性を有するクロロフルオロカーボンにする方法もある¹⁵⁾。

しかし、CO₂の使用を前提にモディファイヤーを考えて選定すると、水素結合を形成し得る物質が適当である。従来、もっとも多く用いられるのは双極子モーメント1.66 Dのメタノールであり、これによる抽出効率の向上を報告している例は非常に多い^{2), 4), 6), 42), 43), 52), 53)}。メタノール以外でよく用いられるモディファイヤーには、トルエン³²⁾、エタノール^{34), 54)}、アセトン^{41), 55)}、アセトニトリル⁴²⁾などがある。単一物質でなく、湖や港湾の底質からの多環芳香族類の抽出のために水、メタノール、ジクロロメタンの3種類を混合してモディファイヤーとした例もある⁵⁶⁾。Langenfeldら⁵⁷⁾は、河川底質中のPCBおよび都市大気浮遊粒子状物質中の多環芳香族類抽出に関して、超臨界CO₂に対しメタノール、トルエン、アセトニトリルなどの通常の溶剤のほかに酢酸あるいはアニリンといった酸または塩基の適用をも検討している。添加濃度1%および10%で添加量の影響も合わせて検討した結果、彼らは、モディファイヤー濃度よりも何をモディファイヤーにするかということの方が抽出にとって重要であると結論づけた⁵⁷⁾。しかしなお、モディファイヤー選択の一般的な原則については、試料マトリックスの特性と抽出対象物質を考慮した上という段階にとどまっている。

モディファイヤー添加がなぜ抽出性の向上に効果があるのかという機構的な検討が、Fahmyら⁵⁸⁾によって行われている。彼らは、植物の葉と粘土鉱物に超臨界CO₂が作用する状況を耐高压サファイヤガラスを通して観察したところ、マトリックスの膨潤現象を認めた。膨潤に

よって広がったマトリックスの間隙に超臨界CO₂が進入しやすくなって抽出能が向上すると考えられる。こうして有機物分子とマトリックスとの複合体と超臨界流体とが相互作用することで有機物分子の脱離をはやめること⁵⁷⁾、また有機物の溶解度を高めることが寄与するものと思われる。

4. 5 流速の影響

SFEは流通型の溶出操作とみなすことができるので、流速の小さい方が接触時間を長くとることができて有利となる。しかし、あまり流速を小さくするとSFEの利点である短時間での抽出という面が生かせなくなる。逆に流速を大きくすると、抽出物を溶媒で捕集する際の損失を招き、また通ガス操作自体に流速上限度がある。最適な流速値として、圧縮液体CO₂の流量で1 ml・min⁻¹とされることが多い^{3), 34)}。この値は、圧力が大気圧にもどってガス化したときの流量で約500 ml・min⁻¹に相当する。

流速はバルブの開閉度によって制御できるが、リストリクターの内径がおおよそ50 μm以下の場合には、試料からの水分またはCO₂がドライアイス化することによって詰まりを生じ、流速の低下を招くことがあるので注意が必要である。リストリクターを外部から加熱することで、このような問題の発生を防ぐ装置が市販されている。

なお、流速に関連して、超臨界流体を試料容器の内容積の3～4倍量流す必要があるとの報告⁴⁸⁾もある。仮に内容積を10 mlとすると、30～40 mlとなり、流速1 mlならば30～40分間抽出すればよいということになる。

4. 6 その他の因子の影響

試料容器のディメンジョンすなわち内径と高さの比が抽出効率に影響するという指摘がある³⁾。容器断面積が大きいほど流体の線流速が小さくなるために、流体とマトリックスとの接触時間が大きくなり、抽出率の増大に寄与すると考えられる。しかし一方で、内径の小さい方が固体内部での超臨界流体の乱流化を促進することになり、抽出率増大に寄与するとの解釈も成り立つ³⁾。通常用いられる試料容器の高さは、内径の数倍から10倍程度である。ただし、含有濃度が非常に微量であるときは、なるべく多量の試料を必要とし、容積の小さい容器は使えないなどの実際面での制約がある。

抽出時の超臨界流体の作用のさせ方に、試料容器に流体を流しながら同時に出口側バルブを開けて抽出物を捕集する方法、および試料容器出口側のバルブを閉じた状態で流体と試料とを接触させる方法の2者がある。前者を動的抽出法、後者を静的抽出法という。全体の抽出時間が同じでもその一部を静的法で行うことが抽出効率の向上に寄与するとの報告がある^{20), 54)}が、静的抽出法は

必ずしも抽出速度を増大させるものではない⁴⁸⁾。

捕集溶媒に何を用いるかが抽出効率に影響を与えるという観点からの検討が行われている。van der Veldeら²⁴⁾は、中～高沸点有機塩素系農薬およびPCBを対象にした抽出の捕集溶媒をヘキサンとイソオクタンで比較し、沸点が中程度の物質に関しては後者の方が適することを示した。ヘキサンは低沸点であるために捕集時の揮散損失を生じやすく、それにともなって抽出対象物の損失も生じることが原因と考えられる。ただ、CO₂の膨張にともなう冷却効果があるので、筆者の経験からはとくに低沸点でない限りあまり重要な因子ではないと考える。

液体溶媒ではなく、2.2で触れたように固相への捕集も実施例があり、確実な捕集と充填固相中をモディファイヤーが流れることによる捕集試料のクリーンアップ効果が期待できる⁵⁹⁾。分析のためには再度抽出が必要になるが、興味ある方法である。

4. 7 抽出の最適化

これまでに述べたように、抽出に影響する因子は機器側のものだけでもいくつかあり、これに固体試料側の要因が加わるといっそう複雑になる。どのような条件を適用すれば定量的な抽出が可能になるかを合理的に決めることが要求される。最適化を目的とした研究が数多くみられるのもSFEの特徴である^{47), 49), 54), 60), 61)}。これらの多くは、圧力、温度、時間、モディファイヤーなどの因子を変化させて抽出を行い、効率を比較するという手法によっているが、それだけで最適化につなげるには困難な点があると思われる。

最適化を図るうえでは、機器の操作条件という巨視的な要因だけでなく、固体試料マトリックス上の活性点における被抽出物質と超臨界流体との相互作用^{62), 63)}に関する微視的要因についても考慮する必要がある。

Hawthorneら⁶⁰⁾によると、SFEには3つのステップがあり、それは1) マトリックスから流体への物質の効率的な分配、2) 試料容器からの放出、3) 効果的な捕集、であるという。この中で、1) についての機構の理解と対処が重要である。本稿でこれまでに触れたように、従来溶解度によって1)の現象を説明するのが一般的であるが、マトリックスと超臨界流体の間での物質の分配性⁶²⁾、およびマトリックスからの脱離性⁶³⁾をあげることができる。この脱離性を重要視した研究例もあり^{64), 65)}、超臨界流体中における疎水性化合物の吸着等温線および脱離特性の測定を通して抽出における脱離過程の重要性を強調している⁶⁴⁾ほか、固体マトリックスと流体間での物質移動をモデル化することにより、実試料からの汚染物質の抽出機構を説明しようという試みが行われている⁶⁵⁾。現実の汚染土壌など実試料でしばしば期待される抽出効率を得られないことがSFEの欠点

として指摘される⁶⁵⁾が、多くの要因が複雑に絡み合っているためと推定される。また、脱離に関連して、排水処理などに用いた活性炭の再生にSFEが適用されることがあり、その際の吸着物質の脱離特性に関する検討も行われている^{55), 66), 67)}。

SFEでの抽出条件を選定するための指標を確立し、具体的に数値化することができれば、最適化にとって有効な手段になると思われる。このような趣旨に基づく検討はまだ極く少数しか行われておらず⁶⁸⁾、今後の研究が望まれる。

目的物質と固体試料の組み合わせに対して、抽出条件を決める手順について、Hawthorneら⁶⁰⁾はFig.6に示すような流れを提案している。最初の段階では、目的物質の極性、固体マトリックスの水分含有量、有機炭素含有量、無機分の組成および粒子サイズなどの性状および類似物質の抽出に関する情報をもとに仮の条件を決める。この条件が適切であるかどうかを見極めるために、不活性な試料に対象物質のうち代表的なものを標準添加することにより予備抽出を行う。捕集と抽出に問題がなく定量的な抽出が可能であれば抽出条件が一応確定される。ただし、実試料における抽出効率は不活性試料としばしば異なることからこのような場合、または予備抽出によって期待された抽出効果が得られなければ、各条件を再度検討することになる。なお、最初に設定する圧力および温度条件は、適当な値がとくにわかっていなければ300~400atm、50℃程度を選択することになる。

Fig. 6 Proposed interactive scheme for the development of quantitative SFE methods for complex environmental samples⁶⁰⁾.

4. 8 SFEの精度

従来の溶媒抽出法に対するSFEの測定精度に関する検討も多く行われている^{7), 24), 31)}。有機塩素系農薬およびPCBを対象として、ソックスレー抽出法の相対標準偏差が平均7.1%であるのに対し、SFEでは平均2.6%であると報告された例がある²⁴⁾。

また、L.-Avilaら⁶⁹⁾は、土壤中からのPAHの抽出を例に異なる測定機関の間での精度を検討した。それによると、試料中の濃度レベルによって精度が異なり、濃度が $1\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上であれば相対標準偏差は27%以下であるが、逆に $1\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下だと19~80%となり、ばらつきが大きくなる結果となった。微量濃度になれば、このような傾向はSFE以外の抽出法でも現れると思われる。

5. オンライン抽出としてのクロマトグラフとの組み合わせ

SFEは抽出を行うものであるとともに、選択的な溶出機構が働くことから、抽出試料のクリーンアップすることになり、クロマトグラフとのオンライン化を可能にする。オンライン化すれば抽出捕集試料の取り扱いの手間が省け、また対象物質の損失や汚染を防ぐこともできるし、抽出物の全量を導入できることから固体試料が少量ですむという利点がある⁴⁾。

オンライン的に結合されるクロマトグラフとしては、ガスクロマトグラフ(GC)と超臨界流体クロマトグラフ(SFC)が主に用いられる。対象物質が熱的に安定で揮発性であれば、SFE-GCの適用が適し、熱的に不安定であれば、SFE-SFCの適用が考えられる。SFE-SFCでは、キャリア流体を同一にすることができ、インターフェースの仕組みは比較的単純でよい。

Table 5にオンラインSFEの研究例⁷⁰⁻⁷⁵⁾を示す。オンライン化により、少量の試料を機器にセットすれば目的物質の分離・分析さらにレポートまでが一連の流れで進行することになる。これには問題になる点もないではないが、環境分析の一つの方向を示すと考えてよいであろう。Table 6¹⁾には、SFEのオフラインおよびオンライン適用と従来の溶媒抽出との比較例を示した。それぞれの方法における溶媒使用量や所要時間に関する特徴がよく現れている。

6. おわりに

SFEを利用した分析試料の調製方法は従来法にない多くの利点を持ち、環境試料分析に関して、将来の主要な方法の一つになると思われる。その最大の利点は、有機溶媒の使用量を大幅に削減できることであり、微量で有害な化学物質の測定のためにはるかに多量の有機溶媒を使用する矛盾を十分認識するならば、人間と環境に真に

Table 5 Application examples of on-line coupling between SFE and chromatography

Type of on-line coupling	Sample matrix	Analyte	Transfer technic to chromatograph	Ref. No.
SFE-GC	Polyurethane foam, Cigarette smoke particulate, Soil, Seeds and berries	Alkanes, Alkylbenzenes, Naphthalenes, PAH, Aromatic alcohols	Extraction cell outlet restrictor is directly inserted into capillary GC column through on column injector.	70
	Sediment, Carbon black, Crude oil source rocks	Volatile halogenated organics, PAH, Alkanes	Heated restrictor is directly inserted into capillary GC column and the oven is kept cool.	71
	Grass	Chlorpyrifos insecticide	Restrictor is connected to microcolumn LC and further transferred to GC.	72
	Sediment	PCB	The extract is trapped at pre-column which is kept cool and transferred to GC by rapid temperature ramp.	73
SFE-SFC	Polymer	Polyethylene	Coupling device is used with 4-port and 6-port valve between SFE and SFC.	74
	Poly(ethylene terephthalate) film	Oligomers	—	75

Table 6 Comparison of off-and on-line SFE with conventional techniques for the quantitation of PAHs in urban dust¹⁾.

Parameter	Conventional	Off-line SFE	On-line SFE
Sample size	1000 mg	20 mg	2 mg
Liquid solvent required	450 ml	3 ml	0 ml
Extraction time	48 h	1 h	15 min
Extract concentration time	3 h	0-10 min	0 min
Analysis time for extraction/concentration	16 h	20 min	20 min
Shortest possible total analysis time (one sample)	3 days	2 h	1 h

やさしい分析方法を選択することが今後の環境分析のあるべき姿ではないかと思われる。現在、装置の価格や高圧ガス関連の法制度上の問題などから、わが国ではまだ広く用いられるという状況にはない。しかし、欧米での活発な研究状況を見ると、わが国でもクリーン分析への指向があることから、徐々に普及していく、あるいは他の技法も含みながら進展していくのではないかと筆者は考えている。

本稿が環境分析に携わる方々に多少とも参考になれば幸いである。

要約

環境、固体試料からの有機汚染物質の抽出を、有機溶媒をほとんど用いることなくかつ短時間に行い得る手法として注目されつつある超臨界流体抽出（SFE）法に関する現状を整理した。欧米におけるSFE法への注目、適用性の検討は活発であり、クリーンな環境分析への意識の高まりを示すものと思われる。SFE法では、装置の操作条件が試料からの有機物の抽出能に大きな影響を与えるので、各条件がどのように影響するか、最適な操作

条件をどのように選定するかなどについて研究報告例をもとに整理し、今後の課題にも言及した。また、操作圧力、温度、モディファイヤーなどの条件設定の数値や内容を具体的に整理し、実用上の用に供した。

文 献

- 1) Hawthorne, S. B.: Analytical-scale supercritical fluid extraction. *Anal. Chem.*, **62**, 633A-642A (1990)
- 2) Snyder, J.: Labs move to cleaner, safer extraction methods. *Pollution engineering*, No.15, 40-43 (1992)
- 3) Camel, V., Tambute, A., and Caude, M.: Analytical-scale supercritical fluid extraction: a promising technique for the determination of pollutants in environmental matrices. *J. Chromatogr.*, **642**, 263-281 (1993)
- 4) Janda, V., Bartle, K. D., and Clifford, A. A.: Supercritical fluid extraction in environmental analysis. *ibid.*, **642**, 283-299 (1993)
- 5) 平田幸夫: 超臨界流体クロマトグラフィー, pp130-148, 「季刊化学総説No.9 クロマトグラフィーの新展開」, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京 (1990)
- 6) Newman, A.: What's new in analytical instruments: PITTCON'93. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 776-777 (1993)
- 7) L.-Avila, V., Young, R., Kim, R., and Beckert, W. F.: Interlaboratory evaluation of an off-line supercritical fluid extraction/infrared spectrometric method for determination of petroleum hydrocarbons in solid matrixes. *J. AOAC intern.*, **76**, 555-564 (1993)
- 8) L.-Avila, V., Benedicto, J., Dodhiwala, N. S., Young, R., and Beckert, W. F.: Development of an off-line SFE-IR method for petroleum hydrocarbons in soils. *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 335-343 (1992)
- 9) 文部省科学研究費重点領域研究, 超臨界流体の溶媒特性の解明とその高度な工学的利用 平成5年度研究成果報告書 (1994)
- 10) Myer, L., Tehrani, J., Thrall, C., and Gurkin, M.: Supercritical fluid extraction (SFE): Advantages, applications and instrumentation for sample preparation. *ISCO Applications Bulletin* 69, 15-19 (1991)
- 11) 化学工学会編「化学工学便覧(改訂5版)」, pp.580, 丸善, 東京 (1988)
- 12) 日本化学会編 改訂4版化学便覧 基礎編II, pp. II-575-II-577, 丸善, 東京 (1993)
- 13) Reid, R. C., Prausnitz, J. M., and Poling, B. E. (Ed.): The properties of gases & liquids Fourth Ed., pp656-732, McGraw-hill, New York (1988)
- 14) Ong, C. P., Lee, H. K., and Li, S. F. Y.: Chlorodifluoromethane as the mobile phase in supercritical fluid chromatography of selected phenols. *Anal. Chem.*, **62**, 1389-1391 (1990)
- 15) Hawthorne, S. B., Langenfeld, J. J., Miller, D. J., and Burford, M. D.: Comparison of supercritical CHClF_2 , N_2O , and CO_2 for the extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *ibid.*, **64**, 1614-1622 (1992)
- 16) Oostdyk, T. S., Grob, R. L., Snyder, J. L., and McNally, M. E.: Study of sonication and supercritical fluid extraction of primary aromatic amines. *ibid.*, **65**, 596-600 (1993)
- 17) Hawthorne, S. B., Yang, Y., and Miller, D. J.: Extraction of organic pollutants from environmental solids with sub-and supercritical water. *ibid.*, **66**, 2912-2920 (1994)
- 18) 篠田耕三: 「第3版 溶液と溶解度 機能性溶液・組織体溶液」, pp.76, 丸善, 東京 (1991)
- 19) Giddings, J. C., Myers, M. N., McLaren, L., and Keller, R. A.: High pressure gas chromatography of nonvolatile species. *Science*, **162**, 67-73 (1968)
- 20) Ashraf-Khorassani, M., Houck, R. K., and Levy, J. M.: Cryogenically cooled adsorbent trap for off-line supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 361-366 (1992)
- 21) Porter, N. L., Rynaski, A. F., Campbell, E. R., Saunders, M., Richter, B. E., Swanson, J. T., Nielsen, R. B., and Murphy, B. J.: Studies of linear restrictors and analyte collection via solvent trapping after supercritical fluid extraction. *ibid.*, **30**, 367-373 (1992)
- 22) Alexandrou, N., Miao, Z., Colquhoun, M., Pawliszyn, J. and Jennison, C.: Supercritical fluid extraction and cleanup with capillary GC-ion trap mass spectrometry for determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *ibid.*, **30**, 351-357 (1992)
- 23) Larsen, B., and Facchetti, S.: Use of supercritical fluid extraction in the analysis of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**, 159-162 (1994)
- 24) Van der Velde, E. G., de Haan, W., and Liem, A. K. D.: Supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls and pesticides from soil. Comparison with other extraction methods. *J. Chromatogr.*, **626**, 135-143 (1992)
- 25) Lee, H.-B., Peart, T. E., and Hong-You, R. L.: *In situ* extraction and derivatization of pentachlorophenol

- and related compounds from soils using a supercritical fluid extraction system. *ibid.*, **605**, 109-113 (1992)
- 26) Lopez-Avila, V., Dodhiwala, N. S., and Beckert, W. F.: Supercritical fluid extraction and its application to environmental analysis. *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 468-476 (1990)
 - 27) Brooks, M. W., and Uden, P. C.: Extraction and analysis of diesel fuel by supercritical fluid extraction and microbore supercritical fluid chromatography. *J. Chromatogr.*, **637**, 175-179 (1993)
 - 28) Griest, W. H., Ramsey, R. S., Ho, C.-H., and Caldwell, W. M.: Supercritical fluid extraction of chemical warfare agent simulants from soil. *ibid.*, **600**, 273-277 (1992)
 - 29) Liu, Y., L.-Avila, V., Alcaraz, M., and Beckert, W. F.: Determination of organotin compounds in environmental samples by supercritical fluid extraction and gas chromatography with atomic emission detection. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 106-112 (1993)
 - 30) Janda, V., Steenbeke, G., and Sandra, P.: Supercritical fluid extraction of s-triazine herbicides from sediment. *J. Chromatogr.*, **479**, 200-205 (1989)
 - 31) Snyder, J. L., Grob, R. L., McNally, M. E., and Oostdyk, T. S.: Comparison of supercritical fluid extraction with classical sonication and soxhlet extractions for selected pesticides. *Anal. Chem.*, **64**, 1940-1946 (1992)
 - 32) Paschke, T., Hawthorne, S. B., Miller, D. J., and Wenclawiak, B.: Supercritical fluid extraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel exhaust particulate matter. *J. Chromatogr.*, **609**, 333-340 (1992)
 - 33) Alexandrou, N., and Pawliszyn, J.: Supercritical fluid extraction for the rapid determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in municipal incinerator fly ash. *Anal. Chem.*, **61**, 2770-2776 (1989)
 - 34) 川本克也：超臨界流体抽出法による模擬廃棄物試料中有機塩素化合物の抽出特性と実試料への適用，廃棄物学会論文誌，投稿中
 - 35) Field, J. A., Miller, D. J., Field, T. M., Hawthorne, S. B., and Giger, W.: Quantitative determination of sulfonated aliphatic and aromatic surfactants in sewage sludge by ion-pair/supercritical fluid extraction and derivatization gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **64**, 3161-3167 (1992)
 - 36) Hale, R. C., and Gaylor, M. O.: Determination of PCBs in fish tissues using supercritical fluid extraction. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1043-1047 (1995)
 - 37) Bicking, M. K. L., Hayes, T. G., Kiley, J. C., and Deming, S. N.: An experimental design approach to the optimization of supercritical fluid extraction for the determination of oil and grease in soil. *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 170-176 (1993)
 - 38) Eckert-Tilotta, S. E., Hawthorne, S. B., and Miller, D. J.: Supercritical fluid extraction with carbon dioxide for the determination of total petroleum hydrocarbons in soil. *Fuel*, **72**, 1015-1023 (1993)
 - 39) Hawthorne, S. B., Krieger, M. S., and Miller, D. J.: Supercritical carbon dioxide extraction of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, heteroatom-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, and *n*-alkanes from polyurethane foam sorbents. *Anal. Chem.*, **61**, 736-740 (1989)
 - 40) Lohleit, M., Hillmann, R., and Bachmann, K.: The use of supercritical-fluid extraction in environmental analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339**, 470-474 (1991)
 - 41) Wong, J. M., Kado, N. Y., Kuzmicky, P. A., Ning, H.-S., Woodrow, J. E., Hsieh, D. P. H., and Seiber, J. N.: Determination of volatile and semivolatile mutagens in air using solid adsorbents and supercritical fluid extraction. *Anal. Chem.*, **63**, 1644-1650 (1991)
 - 42) Ezzell, J. L., and Richter, B. E.: Supercritical fluid extraction of pesticides and phthalate esters following solid phase extraction from water. *J. Microcol. Sep.*, **4**, 319-323 (1992)
 - 43) Howard, A. L., and Taylor, L. T.: Quantitative supercritical fluid extraction of sulfonyl urea herbicides from aqueous matrices via solid phase extraction disks. *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 374-382 (1992)
 - 44) 川本克也，岩崎重雄：ディスク型固相抽出剤と超臨界流体抽出法を用いた水中農薬の濃縮と抽出，第29回日本水環境学会年会講演集，204 (1995)
 - 45) Hedrick, J., and Taylor, L. T.: Quantitative supercritical fluid extraction/supercritical fluid chromatography of a phosphonate from aqueous media. *Anal. Chem.*, **61**, 1986-1988 (1989)
 - 46) Ghonasgi, D., Gupta, S., Dooley, K. M., and Knopf, F. C.: Supercritical CO₂ extraction of organic contaminants from aqueous streams. *AIChE Journal*, **37**, 944-950 (1991)
 - 47) Ho, J. S., and Tang, P. H.: Optimization of supercritical fluid extraction of environmental pollutants from

- a liquid-solid extraction. *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 344-350 (1992)
- 48) Snyder, J. L., Grob, R. L., McNally, M. E., and Oostdyk, T. S.: The effect of instrumental parameters and soil matrix on the recovery of organochlorine and organophosphate pesticides from soils using supercritical fluid extraction. *ibid.*, **31**, 183-191 (1993)
 - 49) Reindl, S., and Hofler, F.: Optimization of the parameters in supercritical fluid extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from soil samples. *Anal. Chem.*, **66**, 1808-1816 (1994)
 - 50) Robertson, A. M., and Lester, J. N.: Supercritical fluid extraction of s-triazines and phenylurea herbicides from sediment. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 346-351 (1994)
 - 51) Langenfeld, J. J., Hawthorne, S. B., Miller, D. J., and Pawliszyn, J.: Effects of temperature and pressure on supercritical fluid extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Anal. Chem.*, **65**, 338-344 (1993)
 - 52) Dooly, K. M., Ghonasgi, D., Knopf, F. C., and Gambrell, R. P.: Supercritical CO₂-cosolvent extraction of contaminated soils and sediments. *Environmental Progress*, **9**, 197-203 (1990)
 - 53) Liu, M. H., Kapila, S., Yanders, A. F., Cleveger, T. E., and Elseewi, A. A.: Role of entrainers in supercritical fluid extraction of chlorinated aromatics from soils. *Chemosphere*, **23**, 1085-1095 (1991)
 - 54) Wheeler, J. R., and McNally, M. E.: Supercritical fluid extraction and chromatography of representative agricultural products with capillary and microbore columns. *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 534-539 (1989)
 - 55) Robertson, A. M., and Lester, J. N.: Recovery of s-triazine herbicides and associated breakdown products from granular activated carbon using supercritical fluid extraction. *Wat. Environ. Res.*, **67**, 899-905 (1995)
 - 56) Lee, H. B., Peart, T. E., Hong-You, R. L., and Gere, D. R.: Supercritical carbon dioxide extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments. *J. Chromatogr. A*, **653**, 83-91 (1993)
 - 57) Langenfeld, J. J., Hawthorne, S. B., Miller, D. J., and Pawliszyn, J.: Role of modifiers for analytical-scale supercritical fluid extraction of environmental samples. *Anal. Chem.*, **66**, 909-916 (1994)
 - 58) Fahmy, T. M., Paulaitis, M. E., Johnson, D. M., and McNally, M. E. P.: Modifier effects in the supercritical fluid extraction of solutes from clay, soil, and plant materials. *ibid.*, **65**, 1462-1469 (1993)
 - 59) Bowadt, S., Johansson, B., Pelusio, F., Larsen, B. R., and Rovida, C.: Solid-phase trapping of polychlorinated biphenyls in supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr. A*, **662**, 424-433 (1994)
 - 60) Hawthorne, S. B., Miller, D. J., Buford, M. D., Langenfeld, J. J., E-Tilotta, S., and Louie, P. K.: Factors controlling quantitative supercritical fluid extraction of environmental samples. *J. Chromatogr.*, **642**, 301-317 (1993)
 - 61) Furton, K. G., and Lin, Q.: Variation in the supercritical fluid extraction of polychlorinated biphenyls as a function of sorbent type, extraction cell dimensions, and fluid flow rate. *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 201-206 (1993)
 - 62) Hills, J. W., and Hill, Jr., H. H.: Simultaneous supercritical fluid derivatization and extraction. *Anal. Chem.*, **63**, 2152-2155 (1991)
 - 63) David, F., Verschuere, M., and Sandra, P.: Off-line supercritical fluid extraction-capillary GC applications in environmental analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **344**, 479-485 (1992)
 - 64) Earkey, C., Madras, G., Orejuela, M., and Akgerman, A.: Supercritical carbon dioxide extraction of organics from soil. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1225-1231 (1993)
 - 65) Langenfeld, J. J., Hawthorne, S. B., Miller, D. J., and Pawliszyn, J.: Kinetic study of supercritical fluid extraction of organic contaminants from heterogeneous environmental samples with carbon dioxide and elevated temperatures. *Anal. Chem.*, **67**, 1727-1736 (1995)
 - 66) 中井敏博, 佐藤芳夫, 高橋信行, 加藤義重: ニトロベンゼンを吸着させた活性炭の超臨界流体二酸化炭素による再生, 日本化学会誌, **1992**, 1374-1379 (1992)
 - 67) 中井敏博, 佐藤芳夫, 高橋信行, 加藤義重: 芳香族ニトロ化合物吸着活性炭の再生に及ぼす置換基の影響, 日本化学会誌, **1993**, 199-204 (1993)
 - 68) 川本克也: 廃棄物中有機化合物の超臨界流体抽出特性と抽出条件の選定, 廃棄物学会第6回研究発表会講演論文集, 738-740 (1995)
 - 69) Lopez-Avila, V., Young, R., Tehrani, J., Damian, J., Hawthorne, S., Dankers, J., and vander Heiden, C.: Mini-round-robin study of a supercritical fluid extraction method for polynuclear aromatic hydrocarbons in soils with dichloromethane as a static modi-

- fier. *J. Chromatogr. A*, **672**, 167-175 (1994)
- 70) Hawthorne, S. B., Miller, D. J., and Krieger, M. S.: Rapid and quantitative extraction and analysis of trace organics using directly coupled SFE-GC. *J. High resolut. chromat.*, **12**, 714-720 (1989)
- 71) Levy, J. M., and Rosselli, A. C.: Quantitative supercritical fluid extraction coupled to capillary gas chromatography. *Chromatographia*, **28**, 613-616 (1989)
- 72) Cortes, H. J., Green, L. S., and Campbell, R. M.: On-line coupling of supercritical fluid extraction with multidimensional microcolumn liquid chromatography/gas chromatography. *Anal. Chem.*, **63**, 2719-2724 (1991)
- 73) Onuska, F. L., and Terry, K. A.: Supercritical fluid extraction of PCBs in tandem with high resolution gas chromatography in environmental analysis. *J. High resolut. chromat.*, **12**, 527-531 (1989)
- 74) Engelhardt, H., Zapp, J., and Kolla, P.: Sample preparation by supercritical fluid extraction in environmental food and polymer analysis. *Chromatographia*, **32**, 527-537 (1991)
- 75) Bartle, K. D., Boddington, T., Clifford, A. A., Cotton, N. J., and Dowle, C.J.: Supercritical fluid extraction and chromatography for the determination of oligomers in poly (ethylene terephthalate) films. *Anal. Chem.*, **63**, 2371-2377 (1991)