総 説

超臨界流体抽出／超臨界流体 クロマトグラフィー直接導入法 その装置と応用

斎藤 宗雄・本堂 敏信

日本分光工業株式会社 LC 技術課・生化学応用技術課
(東京都八王子市石川町 2967-5)

Directly Coupled Supercritical Fluid Extraction Supercritical Fluid Chromatography and Its Applications

Muneo SAITO and Toshinobu HONDO

JASCO, Japan Spectroscopic Co., Ltd. (2967-5, Ishikawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo)

1 はじめに

物質はある一定の温度 (T_c : 臨界温度) 以下では、温度、圧力を変化させることによって固体、液体、気体の、いずれかの相をとるが、臨界温度以上になると、いくら加圧しても、もはや液体にはなり得ない。この状態にある流体を一般的に超臨界流体と呼ぶが、超臨界流体抽出あるいは超臨界流体クロマトグラフィーの分野においては、図-1 に示すように、更にそのうちの臨界温度 T_c において物質が示す蒸気圧、すなわち臨界圧力 P_c を超えた領域にあるものをそう呼ぶことが多い。超臨界流体は一般の気体、液体にはみられない特徴的物性を持っている。表-1 は、気体、液体、超臨界流体の密度、拡散係数、粘性について比較したものである。超臨界流体の密度は、気体の数百倍で、液体に近い値を示しているにもかかわらず、粘性は、気体と同等である。拡散係数は気体の 1/100 程度であるが、液体に比べ数 100 倍大きい。これらは物質の移動や分配、その他の物理化学的現象の過程が液体中よりも速く進行するという事を示し、超臨界流体を抽出溶媒、あるいは移動相溶媒

T_c =臨界温度, P_c =臨界圧力,
CP=臨界点, TP=三重点

図-1 物質の状態図 (圧力-温度)

表-1 気体、液超臨界流体の密度、拡散係数、粘性についての比較

	単位	気 体	液 体	超臨界 流 体
密 度 (ρ)	$\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	10^{-3}	1	0.3
拡散係数 (D)	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	10^{-1}	$5 \sim 10^{-6}$	10^{-3}
粘 性 (μ)	Poise ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	10^{-4}	10^{-2}	10^{-4}

として用いた場合、抽出においてもクロマトグラフィーにおいても液体を用いる場合より高速での操作が可能であることを意味する。更に、臨界点付近においては、密度が温度、圧力に大きく依存するという特徴を有する。すなわち、温度、圧力を変化させることによって溶解度を数 100~1,000 倍という大きな幅で変化させ得る。この性質を用いることによって一般の単一溶媒では得られない程の幅で溶媒強度を変化させる事ができ、抽出においては流体からの抽出物の分離を容易にし、また、クロ

マトグラフィーにおいては圧力または温度プログラミングが液体クロマトグラフィーにおけるこう配溶出法に匹敵する程の効果をあげることが可能となる。

一方、食品、香料、医薬品、化粧品工業等の分野においては、毒性がなく安全で無害、無臭、かつ安価な抽出溶媒が望まれている。抽出効率を考えた場合、使用する溶媒は目的成分に対する溶解度が大きく、選択性が高く、目的成分との沸点差が大きく、抽出成分との分離が容易である等の特性をもつ必要がある。これらの要求が超臨界流体の持つ前述の特長と合致するものであることから、最近、二酸化炭素を用いた超臨界流体抽出法が盛んに研究されている。

2 超臨界流体抽出とクロマトグラフィーの概要

超臨界流体がよく良く物を溶かすという性質は、すでに1世紀以上も前から Hannay ら¹⁾の研究により知られていたが、実用的超臨界流体抽出という手法は、Zosel ら²⁾によって1960年代になってから始められたに過ぎない。その後、主として工業的規模の抽出手法として発展してきた^{3)~13)}。抽出を行う場合には、その最適条件を得るために、抽出物の分析を行い、目的成分が効率よく抽出されていることを確認しなければならない。その分析には、分離分析法であるクロマトグラフィーが必要不可欠であり、ガスクロマトグラフィー (GC)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、薄層クロマトグラフィー (TLC) 等が用いられている。その中でも分析可能な物質の範囲の広い HPLC が有効である。HPLC もまたそのクロマトグラフィーとしての歴史は古く、今世紀初

頭、Twsett がケイソウ土を充てんしたカラムにより色素を分離したのに始まる。しかし、その手法が装置的に確立し、盛んに用いられるようになったのは、やはり1960年代以降の事である。60年代後半から HPLC に関して数多く報告がなされ、更には、1962年、Klesper ら^{14), 15)}により超臨界流体クロマトグラフィー (以下 SFC: Supercritical Fluid Chromatography) の開発がなされた。その後、沢山のグループによって研究がなされている^{16)~23)}。

図-2, 3, 4 にそれぞれ超臨界流体抽出装置、液体クロマトグラフ、超臨界流体クロマトグラフの模式図を示す。図-2A のモデルでは、臨界温度、圧力以上に保たれた抽出槽で抽出された抽出物を含む流体は、分離槽中でその圧力が減ぜられ、流体中での溶質の溶解度が低下し、抽出物が流体より分離回収される。図-2B では、臨界温度、圧力以上に保たれた抽出槽で抽出された抽出物を含む流体は、熱交換器を通じて分離槽中に導かれ温度の変化により流体中での溶質の溶解度が低下し、抽出物が流体より分離回収される。ここで、重要なのは、溶質の溶解度が一般の溶媒の場合のように、温度を低下させることによって下がるとは限らないということである。超臨界流体中では、溶解度の温度依存性は、圧力により大きく変わり、臨界圧力を少し越えた付近では、温度の上昇に伴い、密度が下がるため、溶解度は低下する。しかしながら、圧力が臨界圧力を大きく越えた領域では、一般の溶媒と同様に、温度の上昇に連れて、溶解

図-2A 圧力変化により抽出物を流体から分離するプロセスの模式図

図-2B 温度変化により抽出物を流体から分離するプロセスの模式図 (ref. 2 より許可を得て転載)

図-3 液体クロマトグラフの模式図

図-4 超臨界流体クロマトグラフの模式図

度も上がる。従って、分離回収するためには、その抽出圧力によって、温度を上げる場合も下げる場合もあり得る。

図-3 の液体クロマトグラフでは、送液ポンプにより、移動相溶媒が試料注入器を通じてカラムに圧送され、注入された試料は、カラム中を移動して行く間に、移動相と固定相間の相互作用により分離され、検出器によって検出され、クロマトグラムとして記録される。また、必要に応じて分離された試料は、分取される。

図-4 の超臨界流体クロマトグラフは、基本的には液体クロマトグラフと良く似た構造をしているが、移動相を超臨界流体状態に保つ必要から、いくつかの特徴を有している。すなわち、移動相の温度を臨界温度以上にするための恒温装置、分離カラムまた検出器、あるいは検出器の直前までを臨界圧力以上に保つための背圧付加装置が不可欠である。ここでは移動相の圧力降下の大部分は、液体クロマトグラフにおけるそのように、カラムで生ずるのではなく、背圧付加装置によって与えられる。従って、カラムにおける圧力損失は、非常に小さく、溶質の移動相中での物質移動が速いことと相まって、液体クロマトグラフィーでの線速度の 4~5 倍の流速を用いた高速分離が可能となる。また、カラムでの圧力こう配は、カラム内での移動相強度の変化となって表れるので、必要以上に長い充てんカラムの使用は好ましいことではない。

超臨界流体抽出法（これについては、種々の略語が用いられているが、本稿では、SFC との整合のため以下 SFE : Supercritical fluid extraction を用いる事とする）SFE も HPLC も共に分離手段であり、装置的に見れば、高压ポンプ、分離管などを用いるなど多くの共通点もある。にもかかわらず、両者の関わり合いは、驚く程少なく、従来、SFE 抽出物のクロマトグラフィー分析は、オフ・ラインで、すなわち、抽出は抽出、クロマトグラフィー分析はまた別に行うという方法によって行われていた。超臨界流体抽出装置からクロマトグラフィー装置への直接導入の研究としては、わずかに Stahl

図-5 Stahl によるオンライン SFE/TLC の模式図

ら^{26), 27)} の SFE-TLC, ごく最近では Unger ら²⁸⁾ の SFE/HPLC などの例があるに過ぎない。

図-5 に、Stahl らによる、SFE/TLC の模式図を示す。ポンプからの二酸化炭素等は、コンプレッサーにより、加圧、また、熱交換器を通して加熱された超臨界流体となって、抽出器（マイクロ・オートクレープ）に導入される。抽出がなされた後、カット・オフ・バルブが開かれ TLC プレート上にディポジットされる。TLC プレートは、左右に移動が可能となっており、異なった抽出条件下で抽出されたものを、プレート上に何点かスポットする事ができる。これにより、おのおのの条件での抽出物の TLC クロマトグラムが一度に展開することが可能となる。Stahl らは、この方法を用いて、種々の化合物の抽出モデル実験、ならびに天然物からの有用成分の検討を行っている。しかしながら、この方法では、TLC プレートにディポジットする際に、抽出物を含む超臨界流体をノズルから一たん大気中に開放し、プレートに吹き付けるために、抽出物の飛散等が生じ、圧力に依ってもその度合いが異なるために、特に揮発成分等に対しては定量的な結果は得難いと思われる。

図-6 に、Unger らによる SFE/HPLC のオン・ラインカップリング装置の模式図を示す。抽出器からの抽出物を含む超臨界流体は、6 方バルブを経て、HPLC のインジェクター（ループの代わりに吸着カラムが取り付けられている）に導かれ、吸着剤にトラップされる。その後、吸着カラム内の二酸化炭素の圧力を大気圧に開放し、それから、インジェクターを切り換えることにより、溶離液により、脱着され HPLC 分離カラムに導入され

図-6 Unger による SFE/HPLC オンラインカップリング装置の模式図 (ref. 28 より許可を得て転載)

て、クロマトグラフィー分離が行われる。この方法では、HPLC 分析に要する時間よりも短い時間間隔では、抽出物の注入ができないために、抽出過程が速い場合の抽出タイム・コースを得る事は、困難である。その点、SFE を用いた方が分析時間が HPLC に比べ短いため、有利と思われる。

この様な背景が有ったにもかかわらず、本来、SFE に最も近い位置にあるはずの SFC については直接導入が試みられていなかった。その理由として、SFC による実用的分析応用例が少ない事、SFC 装置がほとんど市販されていなかった事、更には、SFE の専門家と HPLC, SFC の専門家が全く別の分野に存在していた事等が挙げられる。SFC の分野の研究者の間では、HPLC においては必ずしも成功したとは言い難い中空キャピラリー・カラムの SFC での可能性、また質量分析計、赤外分光光度計等との結合に興味の焦点が合っていた事^{36)~44)}、そして、一方、SFE の研究者は主として化学工学の分野に存在し、より大量にしかも低コストで抽出ができるプロセスの開発に主眼が置かれていた事等が挙げられる^{20)~13)}。

これらの事柄を踏まえ、我々は、従来の SFE 装置とは違った観点から装置を見直し、分析規模で SFE を行い、その抽出物を直接 SFC に導入する手法—超臨界流体抽出/超臨界流体クロマトグラフィー直接導入法 (DIRECTLY COUPLED SFE/SFC)^{45)~49)}、またその手法を装置化した日本分光 SFE/SFC システム SUPER-100 型の開発を行い、種々の分野への応用についても報告した^{48), 50), 51)}。本稿では、その概要と若干の応用例について述べたい。

3 SUPER-100 型 SFE/SFC システムの概要

従来、SFE は実験規模であっても現在の HPLC, その他の分析機器のレベルから比べるとかなり大きなスケール (抽出槽の容量は、数 10 ml~数 l) で行われており、また、抽出状態のリアルタイムでのモニタリングなどは、ほとんど考えられていないのが実情である。本装置に用いる抽出カートリッジの容量は、0.5~10 ml と従来のものの 1/100 から 1/1,000 と非常に小さいものであるが、抽出条件の検討のための UV スペクトル等のリアル・タイム・モニタリング、あるいは、赤外分光

図-7 SUPER-100 型 SFE/SFC システムの流路図

分析 (IR)、核磁気共鳴分析 (NMR)、質量分析 (MS) 等のための試料を抽出するには充分な量である。また、抽出物の SFC 分析には充分過ぎる程で、むしろ、試料量は極力少なくする必要がある。本システムでは、次の五種類のモードでの運転が可能である。

- 1) マイクロ・シリンジを用いた注入による通常の SFC 分析
- 2) リアル・タイム三次元 UV スペクトル・モニタリングによる抽出プロファイルの測定
- 3) 吸着カラムを用いた連続 SFE/オフ・ライン GC, HPLC 分析
- 4) SFE トラップ・ループからの直接導入 SFC 分析
- 5) SFE 抽出物の分取

図-7 に流路システム図を示す。ポンベから供給されポンプ1により加圧された液化二酸化炭素は、抽出カートリッジ、インジェクター、必要に応じた分離カラムを通り、抽出器、トラップ・カラム、バック・プレッシャー・レギュレーター、フロー・メーターを経て排出される。各オペレーション・モードの選択は、バルブを切り換える事によって行われる。ポンプ2は抽出エントレーナー、SFC におけるモディファイヤ溶媒を加圧送液する。抽出カートリッジ、分離カラム・トラップ・カラム等は、オープンに収納され、抽出、あるいはクロマトグラフィーに必要な温度に保たれる。本装置に用いられている検出システムは、MULTI-320 型ダイオード・アレー多波長検出器とそのデータ・プロセッサから成っており、リアル・タイムで抽出物、あるいは分離カラムからの溶出物の UV スペクトルを CRT 上でモニタする事が可能である。これにより、従来では不可能であっ

た目的物質の抽出状態を直接監視しながら、圧力、温度等のパラメーターを変える事ができ、抽出条件の最適化を非常に簡単に、かつ迅速に行うことが可能になった。また、SFE 抽出物を直接導入しての SFE 分離分析が可能のため、従来非常に困難であった香気成分の抽出、分離分析も有機溶媒等を用いず、完全に溶剤・フリーで行う事が可能になった。

4 多環芳香族の SFC 分析

効率の良い超臨界流体抽出を行うためには、超臨界流体の目的成分に対する溶解度、ならびに選択性をあらかじめ知る必要がある。従来、溶解度は、実際抽出を行うのと同じような実験を行ってそのたび求められていた。

SFC 条件=40°C, 温度カラム入り口圧力=225 bar,
カラム出口圧力=200 bar, カラム=Fine
Pak SIL C₁₈ (4.6 mmID×150 mmL)

図-8 多環芳香族の三次元 SFC クロマトグラム

図-9 ピレンの保持時間に対する圧力と温度の影響

しかし、SUPER-100 型では、SFC 分析を行って目的成分の保持時間を求めることにより、簡単に溶解度の指標を得ることが可能である。なぜならば、保持時間は試料溶質の固定相と移動相との間の分配係数に比例するので、目的成分の保持時間が短ければ溶解度は高く、長ければ低いということになる。図-8 は、多環芳香族、ビフェニル、フルオレン、アントラセン、ピレン、クリセン、ベンズ [a] ピレンのアセトニトリル溶液をマイクロ・シリンジで注入して得た三次元 SFC クロマトグラムである。この時、圧力と温度を変えてそれらの保持時間に与える影響をピレンについて調べた結果が図-9 に示してある。このように、圧力が 100 bar では、保持時間が他に比べ大きく、かつ、温度の影響を強く受け、その上昇に伴って保持が長くなり、60°C では溶出されなくなった。この事は、その圧力では、温度の上昇とともに急激に溶解度が減少することを示している。150 bar では、50°C で一度溶解度が増加した後、更に温度が上がるに連れて減少することを示している。250 bar では、温度の上昇に伴い溶解度は単調に増加していることを示している。これらの傾向は、バッチ法、その他の方法で得られた結果とも一致している。しかしながら、SFC における保持時間から直接溶解度そのものを求めるには、固定相と超臨界状態の移動相との相互作用についての更に詳細な研究が必要であろう。

このように、保持時間が温度、圧力に大きく依存する SFC においては、それらが良く制御されていなければ、その再現性を得る事は難しい。本装置を用いて行った 6 種の多環芳香族の保持時間の再現性は、図-10 に示すように、すべての成分に対して変動係数 1% 以下と良好であった。

図-10 多環芳香族の保持時間の再現性

5 リアル・タイム三次元スペクトル・モニタリングによる小麦はい芽の抽出プロフィールの測定と SFE/SFC 分析

市販の小麦はい芽粉末 250 mg を抽出カートリッジに入れ最初の 10 min は 100 bar, 10~15 min は 150 bar, 15~25 min は, 200 bar, 25 min 以降は 250 bar の圧力, 流量は 1 l/min (標準状態換算) で抽出を行った。図-11 は, その抽出物の UV スペクトルを時間の関数として三次元表示したものである。図-12 A は, トコフェロール (ビタミンE) の紫外吸収の極大波長 290 nm における吸光度の時間的変化を表したものである。これにより, トコフェロールは, 抽出開始後, 約 21 min ほど抽出されていることが予想された。図-12 B は, 抽出開始後 0.15 min における UV スペクトルを示したものである。主として短波長領域に吸収をもつ油脂成分が共存しているため, スペクトルにひずみを生じてはいるが, 明らかにトコフェロールが抽出されていること

図-11 小麦はい芽粉末の三次元 UV スペクトル・モニタリングによる抽出プロフィール

図-12 290 nm における吸光度の時間的変化 (A) と抽出開始後 0.15 min における UV スペクトル (B)

図-13 SFE/SFC による小麦はい芽粉末の抽出物の三次元クロマトグラム

図-14 290 nm におけるクロマトグラム (A) と保持時間 3.3 min における UV スペクトル (B)

を示している。

図-13 は, SFE/SFC による三次元クロマトグラムである。油脂成分のピークがたくさん現れているが, 保持時間 3.3 min 付近に溶出している成分は, 290 nm 付近に UV スペクトルの吸収極大をもっていることがわかる。図-14 A, B は, 図-13 の三次元クロマトグラムを処理して得た通常のクロマトグラムとスペクトルである。保持時間 3.3 min に大きなピークがあり, これは, トコフェロール標品の保持時間と一致し, またその UV スペクトルも標品のそれと良く一致した。したがって, 小麦はい芽粉末の超臨界抽出物のクロマトグラム中の 3.3 min のピークは, トコフェロールであると同定された。

6 塩化ビニル・シート中の可塑剤の SFE/SFC 分析と, 分取した SFE 抽出物の赤外分光分析

包装に使用される 極く普通の塩化ビニル・シートを 1 mm×5 mm (約 0.7 mg) に切った小片を抽出カート

図-15 SFE/SFC による塩化ビニル・シートの抽出物の三次元クロマトグラム

図-16 SFE による塩化ビニル・シートの抽出物の赤外スペクトル

リッジに入れ、SFE/SFC を行った。図-15 は、こうして得た SFE/SFC 三次元クロマトグラムである。あらかじめ分析しておいたフタル酸エステルの標品のクロマトグラムと UV スペクトルとから、塩化ビニル・シートからの抽出物の主成分はジオクチルフタレートであると推定された。更に確度の高い同定を行うため、赤外スペクトルの測定を試みた。赤外領域における吸光係数は、UV 領域におけるそれに比して低いので、今度は、30 mm×30 mm に切ったシートの小片二枚を抽出カートリッジに入れ、SFE を行った。その抽出物を減圧分離によりドライ・アイスに含む形として分取し、二酸化炭素を昇華させた後、残った物を液膜法により、日本分光 IR-810 型赤外分光光度計を用いて測定し、図-16 に示す赤外スペクトルを得た。このスペクトルは、まさにジオクチル・フタレートのそれと一致した。

7 おわりに

以上示したように 超臨界流体抽出/超臨界流体 クロマトグラフィー直接導入システムは、次のような特長を持つ。

- 1) IR, NMR, MS 分析には、充分な量を抽出可能。
- 2) MULTI-320 型多波長検出器を用いることにより、抽出のリアル・タイムモニタリングが可能。
- 3) SFE/SFC は、分離過程を二段に持つ新しい分離

分析法であり、溶液、液体試料はもちろん、固体、あるいは粉末状のサンプルを直接装置にセットして、その抽出成分のクロマトグラムを得ることができる。

これらのことから、天然物、食品、生体成分、石油化学製品などクロマトグラフィー分析を行う前に抽出が必要な分野の試料の分析に大いに威力を発揮することが期待される。また、抽出条件も、UV スペクトルを見ながらリアルタイムで変更できるため、迅速な条件最適化が可能である。本システムの応用により、我が国における超臨界流体抽出、超臨界流体 クロマトグラフィーの研究、ならびに、工業規模での超臨界流体抽出の発展の一助になれば幸いである。

(昭和 61 年 2 月 10 日受理)

文 献

- 1) J.B. Hannay, J. Hogarth, *Proc. R. Soc. London*, **29**, 324 (1879)
- 2) G.M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke (Editors), "Extraction with Supercritical Gases". Verlay Chemie, Weinheim (1980) p. 1
- 3) E. Stahl, E. Schutz, *Planta Med.*, **40**, 262 (1980)
- 4) E. Stahl, E. Schutz, H. Mangold, *J. Agr. Food Chem.*, **28**, 1153 (1980)
- 5) D.F. Williams, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1769 (1981)
- 6) H. Coenen, P. Rinza, *Tech. Mitt. Krupp-Werks=berichte*, **39**, H 1, Z 1 (1981)
- 7) H. Brogle, *Chem. Ind. (London)*, **1982** (19) June
- 8) R.P. de Filippi, *Chem. Ind. (London)*, **1982** (19) June
- 9) T.R. Bott, *Chem. Ind. (London)*, **1982** (19) June
- 10) R. Vollbrecht, *Chem. Ind. (London)*, **1982** (19) June
- 11) J.P. Calame, R. Steiner, *Chem. Ind. (London)*, **1982** (19) June
- 12) D.S. Gardner, *Chem. Ind. (London)*, **1982** (19) June
- 13) G. Brunner, S. Peter, *Ger. Chem. Eng.*, **5**, 181 (1982)
- 14) E. Klesper, A.H. Corwin, D.A. Turner, *J. Org. Chem.*, **27**, 700 (1962)
- 15) N.M. Karayannis, A.H. Corwin, E.W. Baker, E. Klesper, J.A. Walter, *Anal. Chem.*, **40**, 1736 (1968)
- 16) M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem.*, **38**, 294 (1966)
- 17) M.N. Myers, J.C. Giddings, *Anal. Chem.*, **37**, 1453 (1965)
- 18) J.C. Giddings, M.N. Myers, J.W. King, *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 276 (1969)
- 19) R.E. Jentoft, T.H. Gouw, *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 138 (1970)
- 20) R.E. Jentoft, T.H. Gouw, *Anal. Chem.*, **44**, 681 (1972)
- 21) T.H. Gouw, R.E. Jentoft, *J. Chromatogr.*, **68**, 303 (1972)
- 22) M. Novotny, W. Bertsch, A. Zlatkis, *J. Chromatogr.*, **61**, 17 (1971)
- 23) D. Bartmann, G.M. Schneider, *J. Chromatogr.*, **83**, 135 (1973)
- 24) T. Takeuchi, D. Ishii, M. Saito, K. Hibi, *J. Chromatogr.*, **295**, 323 (1984)
- 25) Y. Hirata, F. Nakata, *J. Chromatogr.*, **295**, 315 (1984)

- 26) E. Stahl, W. Schiltz, *Z. Anal. Chem.*, **280**, 99 (1976)
 27) E. Stahl, *J. Chromatogr.*, **142**, 15 (1977)
 28) K.K. Unger, P. Roumeliotis, *J. Chromatogr.*, **282**, 519 (1983)
 29) M. Novotny, S.R. Springston, P.A. Peaden, J.C. Fjeldsted, M.L. Lee, *Anal. Chem.*, **53**, 407 A (1981).
 30) P.A. Peaden, J.C. Fjeldsted, M.L. Lee, S.R. Springston, M. Novotny, *Anal. Chem.*, **54**, 1090 (1982)
 31) S.R. Springston, M. Novotny, *Anal. Chem.*, **56**, 1762 (1984)
 32) P.A. Peaden, M.L. Lee, *J. Chromatogr.*, **259**, 1 (1983)
 33) P.A. Peaden, M.L. Lee, *J. Liq. Chromatogr.*, **5**, 179 (1982)
 34) J.C. Fjeldsted, M.L. Lee, *Anal. Chem.*, **56**, 619 A (1984)
 35) R.D. Smith, W.D. Felix, J.C. Fjeldsted, M.L. Lee, *Anal. Chem.*, **54**, 1883 (1982)
 36) R.D. Smith, H.T. Kalinoski, H.R. Udseth, B.W. Wright, *Anal. Chem.*, **56**, 2476 (1984)
 37) J.B. Crowther, J.D. Henion, *Pitts. Conf. Abs.*, (1985) No. 539
 38) K.H. Shafer, P.R. Griffiths, *Anal. Chem.*, **55**, 1939 (1983)
 39) S.V. Olesik, S.B. French, M. Novotny, *Chromatographia*, **18**, 489 (1984)
 40) C.C. Johnson, J.W. Jordan, R.J. Skelton, L.T. Taylor, *Pitts. Conf. Abs.*, (1985) No. 538
 41) M.G. Rawdon, *Anal. Chem.*, **56**, 831 (1984)
 42) T.A. Norris, M.G. Rowdon, *Anal. Chem.*, **56**, 1767 (1984)
 43) T.L. Chester, *J. Chromatogr.*, **299**, 424 (1984)
 44) C. Fujimoto, Y. Hirata, K. Jinno, *J. Chromatogr.*, **332**, 47 (1985)
 45) K. Sugiyama, M. Saito, A. Wada, *Japanese Pat. Appl.*
 46) K. Sugiyama, M. Saito, A. Wada, *U.S. Pat. Appl.*
 47) M. Saito, K. Sugiyama, T. Hondo, M. Senda, S. Tohei, International Symposium Kyoto, Jan., 1985, Abstract p. 84
 48) K. Sugiyama, M. Saito, T. Hondo, M. Senda, *J. Chromatogr.*, **332**, 107 (1985).
 49) 杉山, 現代化学 1985年6月号 No. 171, p. 32
 50) 斎藤宗雄, 本堂敏信, 「食品機械装置」, 1985年10月号, Vol. 22, p. 45
 51) 本堂敏信, 斎藤宗雄, 千田正昭, 「分析化学」, 第35巻, 第3号。

昭和 61 年 1 月油脂製品生産・販売・在庫実績

(単位: t)

品 名		生産量	自家消費量	販売量	販売額 (百万円)	在庫量	前 年 同 月 比 (%)				前 月 比 (%)	
							生産量	自家消費量	販売量	販売額 (百万円)	生産量	販売量
硬化油	食用	21,873	16,582	4,533	747	7,971	105	107	84	63	91	94
	工業用	1,869	912	958	234	475	100	89	109	105	102	102
	合 計	23,742	17,494	5,491	981	8,446	105	106	88	74	92	95
脂 肪 酸		19,407	13,753	5,849	858	4,545	102	109	92	79	104	97
工業用 ステアリン酸	極度品	6,097	2,245	4,176	719	1,356	139	215	116	110	109	110
	普通品	2,484	281	2,274	374	1,056	101	46	112	121	88	91
	合 計	8,581	2,526	6,450	1,093	2,412	126	152	115	114	102	102
精製 脂肪酸	ステアリン酸	491	130	408	101	298	63	26	130	112	67	70
	オレイン酸	1,254	310	1,034	266	667	105	132	95	93	80	75
	ラウリン酸	1,154	632	527	145	308	142	146	120	71	110	93
	その他の	987	255	809	338	3,346	100	104	124	101	81	91
	合 計	3,886	1,327	2,778	851	4,619	103	94	111	93	85	81
グリセリン	粗 製:	2,618	2,974	452	87	1,012	145	422	64	66	106	57
	80% 換算 (481)					(65)				(32)		
	精 製:	4,612	68	3,334	1,259	4,280	130	83	87	91	121	96
	98.5% 換算 (583)					(44)				(122)		

(注) 1. グリセリン () は受入量。

2. 金額の単位未満は四捨五入しているので, 合計と内訳が必ずしも一致しないことがある。

資料: 通産省鉄鋼化学統計調査室, 作表: 日本石鹼洗剤工業会