土壌中低沸点有機塩素化合物測定のための 超臨界流体抽出

川 本 克 也*

Supercritical Fluid Extraction for the Determination of Volatile Organochlorine Compounds in Soil

Katsuya KAWAMOTO*

* Department of Architectural Environmental Engineering, Kanto Gakuin University, 4834 Mitsuura, Kanazawa-ku, Yokohama 236-8501 Japan

Abstract

Soil and ground aquifer contamination caused by aliphatic volatile organochlorine compounds, such as trichloroethylene and tetrachloroethylene etc., has made it necessary to determine soil contents. An application method of supercritical fluid extraction was therefore developed to extract the compounds from contaminated soil matrices.

The method for collecting extracted materials was investigated from the viewpoint of minimizing collection loss. The collection train composed of two impingers that contain n-hexane and 5 % n-decane and cooled by an ice bath with salt was enough to collect the major compounds targeted.

The extractability of target compounds was found to mostly depend on temperatures. The extracted amounts at 150 °C increased with an increase in temperature from 50 °C. On the other hand, pressure and the addition of a modifier did not affect the extractability.

Key words: supercritical fluid extraction, volatile organochlorine compound, collection method, extractability, temperature

1. 緒 言

低沸点有機塩素化合物による土壌汚染が顕在化¹⁾し、土壌環境基準への適合性を判断する溶出試験だけでなく、汚染状況や汚染の修復効果をモニタリングすることを目的とした汚染物質の含有量測定が必要とされるようになった。

土壌中の低沸点有機汚染物質含有量を測定するおもな方法として、従来、溶媒抽出法^{2,3)}、パージトラップ法⁴⁾、ヘッドスペース法⁵⁾が用いられている。これらの方法は、それぞれ基礎的な検討がすでに行われてきており、長所および短所が明らかになっている³⁾。

筆者は、実際の汚染土壌試料中に含有される低沸点有機塩素化合物の測定において、以下の点を満たす方法が望ましいと考えた。すなわち、1)多数の試料に適用しやすいこと、2)短時間に物質の抽出が行えること、3)有機溶媒の使用量をなるべく低減できること、4)抽出後の精製などの操作が不要であること、である。これらの条件をほぼ満たす方法として、最近注目されている超臨界

流体抽出法^{6,7)}が適当と考えられる。

超臨界流体抽出法は、温度および圧力がともに臨界点以上にある流体すなわち超臨界流体が、種々の有機化合物に対し比較的大きな溶解力を有すること、しかも圧力と温度の設定を変えることにより溶解力を大きく変化させ得ることを特徴とする。とくに、流体として二酸化炭素を用いれば、抽出後はガスとなるので廃溶剤の発生がなく、安価で無毒性であり、比較的低い圧力(7.4MPa以上)および温度(31°C以上)条件での操作が可能となる。また、抽出時間は1時間以内とされることが多い。

環境固体試料への超臨界流体抽出法の適用例としては、土壌、底質、粉じん、焼却飛灰などに含まれる中～高沸点物質を対象とした抽出例が多くみられる⁷⁾。低沸点化合物への適用では、抽出後の溶媒捕集段階での損失がかなりあることから、この段階を固体吸着剤による捕集に置き換えて、その後溶媒により脱離する方法が検討されている⁸⁾。しかし、この方法では、操作が煩雑になり、超臨界流体抽出法の簡便性という利点がやや薄まると思われる。

* 関東学院大学工学部建築設備工学科 〒236-8501 横浜市金沢区六浦町4834

本研究では、トリクロロエチレンなどの代表的な低沸点有機塩素化合物への超臨界流体抽出法の適用において、簡便な溶媒捕集法を用いる上での適切な捕集方法および超臨界流体抽出の操作条件を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1 試料

対象化合物には、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンのほか、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルムおよび四塩化炭素を用いた。それらの物性データをTable 1に示す。用いた試薬は、和光純薬工業(株)製または関東化学(株)製特級試薬である。土壌への標準添加用溶液として、メタノールを溶媒として上記各化合物を順に590, 250, 260, 820および170mg・l⁻¹の濃度で含む溶液を調製した。

固体試料には、ガラスビーズ (0.8mm 径) および土壌を用いた。土壌試料は、横浜市金沢区内の丘陵地で採取したものを風乾して用いた。この土壌には、対象化合物による汚染がないことをあらかじめ確認した。また、実際の汚染土壌を模した模擬汚染土壌は、上記土壌600g に市販の黒土200g を混ぜた後に、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンの3成分を各々130, 35および260g・l⁻¹含む溶液を100μl 添加して気化したガスを容器内で循環させ、平衡に達するまで土壌に吸着させることで調製した⁹⁾。この模擬汚染土壌の水分は28%, 有機炭素含有率は、重クロム酸カリウムを用いた湿式酸化分解法 (チューリン法) により乾量基準で4.4%と求められた。

被抽出物質の捕集溶媒として、残留農薬試験用 n-ヘキサン (関東化学(株)製) および水質試験用 n-デカン (和光純薬工業(株)製) を用いた。

2.2 超臨界流体抽出

Fig. 1 に、実験で用いた米国 ISCO 社製の超臨界流体抽出システムの構成を示す。ポンプ (260D 型) は、7500 psi (51.7MPa) までの高圧をかけることのできる内部容積260ml のモーターシリンジ型ポンプであり、超臨界流体とする液化二酸化炭素ポンペ (純度99.99%) と接続される。抽出装置 (SFX2-10型) は、固体試料を入れた試料容器を150°C までの範囲で一定温度に保つことができ、試料容器の前後にバルブが設けられている。試料容器には、耐高温型結晶ポリマー製で内径10mm, 容積10 cm³ のものを使用した。抽出装置の出口側にはリストリクターと呼ばれるキャピラリー管が取り付けられる。

本研究では、試料中の含有水分がキャピラリー管内で

凍ることによる詰まりを防ぐために、同軸加熱方式のリストリクターを用いた。また、リストリクターの先に捕集溶媒を入れた小型のインピンジャーを2ないし3連で接続した。なお、溶媒量は7~8 ml 程度とし、捕集後、各インピンジャーの溶媒は25ml のメスフラスコに移して定容した。

超臨界二酸化炭素の流速は、高圧流体として約1 ml・min⁻¹とした。この値は、常温でガス化したときのガス流量で約500ml・min⁻¹に相当する。

2.3 実験方法

主として検討したのは次の3項目である。すなわち、1) ガラスビーズに対象化合物標準溶液を添加して抽出を行ったときの回収率と捕集条件との関係、2) 土壌試料に同様に標準溶液を添加した場合の抽出回収率、および3) 模擬汚染土壌について抽出を行ったときの圧力、温度などの条件と抽出量との関係、である。

1) および2) の実験では、試料容器に入れたガラスビーズまたは土壌試料に、2.1で調製した標準溶液をマイクロシリンジで10μl 添加した。ガラスビーズを用いたのは、化合物の吸着・保持に係る要因を排除して抽出後の捕集特性の検討を目的としたからである。このとき、ビーズ上のみかけの各化合物含有濃度は、1.7~8.2mg・kg⁻¹

Fig. 1 Schematic of supercritical fluid extraction system.

Table 2 Analytical conditions of GC

Instrument	Gas chromatograph with electron capture detector (ECD) - Hewlett Packard 5890 SeriesII
Column	J&W Scientific DB-624 wide bore capillary column : 30 m x 0.53 mm x 3μm film thickness or DB-1 (100 % Methyl) regular bore capillary column : 30 m x 0.25 mm x 0.5 μm film thickness
Column oven temperature program	30°C (3 min) - 2°C/min → 36°C - 5°C/min → 70°C (In case of DB-624) 50°C (3 min) - 10°C/min → 75°C - 5°C/min → 140°C (In case of DB-1)
Injection temperature	200 °C
Detector temperature	250 °C
Carrier gas	Helium (Purity : 99.9999%) in case of regular bore column, Nitrogen (Purity : 99.999%) in case of wide bore column
Make-up gas	Nitrogen (Purity : 99.999%)
Integrator	Hewlett Packard 3396 SeriesII

Table 1 Volatile organochlorine compounds used

Compound	Chemical formula	Molecular weight	Boiling point (°C)	Vapor pressure* (kPa)
Chloroform	CHCl ₃	119	61.2	21
1,1,1-Trichloroethane	CH ₃ CCl ₃	133	73.9	13
Carbon tetrachloride	CCl ₄	154	76.7	12
Trichloroethylene	Cl ₂ C=CHCl	131	86.6	8.0
Tetrachloroethylene	Cl ₂ C=CCl ₂	166	121	1.9

* Values at 20 °C

Table 3 Cumulative recovery (%) in two collection vials by different cooling method and collection solvent (Extraction time: 30 min)

Cooling method from the outside	Collection solvent	Chloroform	1,1,1-Trichloroethane	Carbon tetrachloride	Trichloroethylene	Tetrachloroethylene
None	n-Hexane	26.4	34.9	36.5	36.1	70.7
Ice bath ^{*1}	n-Hexane	75.3	76.5	70.4	88.4	78.1
Ice bath with NaCl ^{*2}	n-Hexane	79.5	82.3	75.6	93.0	83.7
Ice bath with NaCl ^{*2}	n-Hexane added with 5% n-decane	84.5	91.8	86.8	101	101

*1 Temperature is 0 ~ 1 °C.

*2 Temperature is - 10 ~ - 9 °C.

となった。2)における土壤中化合物含有濃度も、同じ値である。いずれの場合にも、抽出用試料容器内に試料をあらかじめ入れた後にマイクロシリンジで標準溶液をすばやく添加し、両端を焼結フリット付の栓で閉じて均一になるように十分に振った。

3)の模擬汚染土壌中含有濃度は、装置系内への物質添加量と土壌への吸着が平衡に達した後の気相濃度の測定値をもとにした計算から、概ね $10\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 前後の数値になると考えられた。なお、模擬汚染土壌に関しては、エタノールを用いた抽出法³⁾による含有濃度測定も行った。

2.4 分析方法

インピンジャー中の捕集液をメスフラスコで定容したものを経験とした。この検液について、Table 2 に示す条件で、ECD ガスクロマトグラフにより各化合物を分析した。

3. 結果と考察

3.1 抽出物の捕集方法

実験室で特別な装置を必要とせずに適用できる方法として、インピンジャーを氷浴槽で冷却し、さらにこれに食塩を加えることで -10°C 程度まで冷却したほか、捕集溶媒の組成の影響を検討した。結果をTable 3 に示す。これより、外部からの冷却を行わないと、テトラクロロエチレンを除いて回収率は40%以下となった。通常の氷浴では、どの化合物も70%以上の回収率となり、 -10°C 程度に冷却すると回収率が5%程度上昇した。n-デカンを追加したn-ヘキサンを用いるとさらに回収率の上昇がみられ、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンについては90%以上となった。なお、上記捕集方法を適用することによって、インピンジャー中溶媒の液量の減少度が小さくなることも認められた。

Fig. 2 は、添加量に対する捕集量積算値の割合を化合物ごとに示したものである。Table 3 の結果と合わせて考察すると、もっとも沸点の低いクロロホルムは1本めのインピンジャーでの捕集率が55.5%と低く、2連および3連とすることによってしだいに捕集量が増してい

Fig. 2 Cumulative recovery of volatile organochlorine compounds in three impingers.

く。一方、もっとも高沸点のテトラクロロエチレンは1本めの捕集により90%以上が捕集された。

上記検討結果にもとづいて、n-デカンを5%程度添加したn-ヘキサンを捕集溶媒とし、食塩添加によって -10°C 程度に冷却する方法が、主要な土壌・地下水汚染物質である1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの捕集に有効であると判断された。ただし、とくに低沸点のクロロホルムあるいは本研究で対象としていないジクロロエチレン類に関しては、上記捕集方法が必ずしも十分な方法であるとはいえず、別途検討が必要と考えられた。

3.2 超臨界流体抽出特性

Table 4 は、標準添加土壌からの抽出結果である。これより、二酸化炭素の臨界圧力 (7.4MPa) に近い 10MPa においても、 30MPa の場合とほぼ同じ回収率が得られている。この結果は、土壌への吸着性がより高い芳香族のクロロベンゼン類を模擬灰試料に添加した場合の抽出結果¹⁰⁾と比較すると大きく異なり、 10MPa という低圧でのクロロベンゼン類抽出率は低い。これに対し、脂肪族低沸点有機塩素化合物は、超臨界二酸化炭素によって抽出されやすい化合物群と考えられる。なお、極性化合物の

Table 4 Recovery (%) of volatile organochlorine compounds from spiked soil sample (Temperature: 50°C)

Compound	Pressure (MPa) in operation	
	10	30
Chloroform	83.5	79.7
Carbon tetrachloride	84.6	82.3
1,1,1-Trichloroethane	97.8	97.1
Trichloroethylene	96.1	95.0
Tetrachloroethylene	82.0	80.9

Fig. 3 Extracted amount of volatile organochlorine compounds from model contaminated soil at different pressure. (Temperature: 50°C)

抽出においては、無極性溶媒である超臨界二酸化炭素にメタノールなどの極性溶媒をモディファイヤーとして数%程度添加することにより抽出効率の向上を図る場合が多い⁹⁾が、本研究ではモディファイヤー添加の効果はまったくみられなかった。すなわち、二酸化炭素のみで十分に抽出が可能であった。

次に、模擬汚染土壌からの1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの抽出を検討した。温度50°Cでの抽出量をFig. 3に示す。溶液を標準添加して抽出を行った実験と同様に、10MPaの低圧条件でも、より高圧の場合の抽出量に比較して違いはおおむね2倍以内であった。むしろ、トリクロロエチレンの抽出量は、50MPaの場合よりも低圧条件の方が多くなった。このように、高圧化による抽出量への効果は、実際の汚染土壌に近い試料でもあまり認められなかった。

これに対し、抽出温度を150°Cに上げて抽出を行ったところ、圧力10および30MPaの場合には、抽出量に変化

Fig. 4 Effect of temperature on the extraction of volatile organochlorine compounds from model contaminated soil. (Pressure: 50MPa)

はみられなかった。しかし、50MPaの場合において、Fig. 4に示すように温度の上昇にともなって各化合物とも抽出量に増加がみられた。とくに、テトラクロロエチレンの抽出量が、100°Cから150°Cにかけてかなり増加した。このことは、テトラクロロエチレンが3化合物中もっとも土壌への吸着性が高くまた高沸点であるために、高温化することによって、しだいに超臨界流体による抽出能が土壌マトリックスとテトラクロロエチレン分子との相互作用を超えること¹¹⁾を示す結果と考えられる。

また、得られた含有濃度は、全体的に2.3で推定された値より低くなった。この一原因としては、模擬汚染土壌を調製する装置系内での吸着（たとえば循環ポンプのダイヤフラムなどへの吸着）による損失が考えられた。したがって、含有濃度の理論値が不明なので抽出率の値は求められないが、抽出条件と抽出量との関係および他の抽出方法による抽出量との比較は可能と思われる。

エタノールを用いた抽出法⁹⁾による測定値は、1,1,1-トリクロロエタンが $3.6\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、トリクロロエチレンが $2.4\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、テトラクロロエチレンが $0.96\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ となった。両抽出方法による結果を比較すると、超臨界流体抽出法では1,1,1-トリクロロエタンの抽出量がやや少ないものの、逆にトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの抽出量は超臨界流体抽出による方が多くなった。このように、低沸点脂肪族有機塩素化合物を対象にした超臨界流体抽出は、抽出能力の点から他の方法と同等に土壌試料に適用可能であることが明らかになった。さらに、30分以内で抽出が完了することを考慮すると、多数試料の取り扱いを要する場合だけでなく有用な手法になると思われる。

4. 結 論

主要な土壌汚染物質である低沸点有機塩素化合物の抽出に超臨界流体抽出法を適用することを目的として、実際上妥当な捕集方法および抽出特性に関して以下の知見を得た。

1) n-デカンを5%程度添加したn-ヘキサンを捕集溶媒とし、食塩を添加した氷浴によって外部から-10°C

程度に冷却する方法が捕集に有効であり、溶媒を入れたインピンジャーは2本とすることで主な化合物を十分に捕集可能である。

- 2) 超臨界二酸化炭素による汚染土壌中低沸点有機塩素化合物の抽出においては、温度が抽出能力に比較的大きく影響し、50°C から150°C にかけて温度の上昇にともなって抽出量が増す。一方、圧力および極性モディファイヤーの添加が抽出能力に与える影響は小さい。

謝 辞

本研究を行うに当たり、関東学院大学工学部建築設備工学科学生馬場慶雄君、浅輪悟君にはデータ収集にご協力いただいた。ここに記して感謝の意を表します。

(原稿受付 1997年9月24日)

(原稿受理 1998年4月10日)

参 考 文 献

- 1) 環境庁編 (1997) 平成9年版環境白書総説, 404pp., 大蔵省印刷局, 東京.
- 2) 吉川サナエ, 山田健二郎, 永田正信, 山田茂 (1987) ヘキサン抽出-ガスクロマトグラフ法による土壌底質中の低沸点有機塩素化合物の分析方法の検討, 水質汚濁研究, **10**, 196-200.
- 3) 宮本健一, 浦野紘平, 三野美都里, 藤江幸一 (1995) 土壌の低沸点有機塩素化合物の測定方法, 水環境学会誌, **18**, 477-488.
- 4) 杉山英俊, 安部明美 (1993) 蒸留水添加-加熱脱離ガスクロマトグラフィーによる土壌中低沸点塩素化炭化水素の定量, 分析化学, **42**, 531-536.
- 5) Voice, T.C. and Kolb, B. (1993) Static and dynamic headspace analysis of volatile organic compounds in soils, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 709-713.
- 6) Hawthorne, S.B. (1990) Analytical-scale supercritical fluid extraction, *Anal. Chem.*, **62**, 633A-642A.
- 7) 川本克也 (1996) 超臨界流体抽出法を応用した環境試料分析, 環境化学, **6**, 1-15.
- 8) Mulcahey, L.J., Hedrick, J.L., Taylor, L.T. (1991) Collection efficiency of various solid-phase traps for off-line supercritical fluid extraction, *Anal. Chem.*, **63**, 2225-2232.
- 9) 渡邊隆史, 宮本健一, 神子直之, 浦野紘平 (1996) 揮発性有機物汚染土壌試料の調製方法, 第30回日本水環境学会年会講演集, 151.
- 10) 川本克也 (1996) 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, **7**, 152-160.
- 11) Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J. and Pawliszyn, J. (1993) Effects of temperature and pressure on supercritical fluid extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, *Anal. Chem.*, **65**, 338-344.