

ぶんせき

別刷

No. 7

1993

超臨界流体を利用した抽出法

前田 恒昭・保母 敏行

社団法人 日本分析化学会

東京都品川区西五反田1丁目26番2号 五反田サンハイツ 304号

超臨界流体を利用した抽出法



臨界点以上の温度、圧力に置かれた第3の流体とも言うべき超臨界流体は、気体や液体とは違う性質を持っている。既に工業的にはその特長を生かし、コーヒーの脱カフェイン、ホップからのエッセンスの抽出分離等で活躍している。分析化学ではクロマトグラフィーへの利用がまず注目されたが、最近では抽出溶媒としての研究が盛んである。本解説では超臨界流体の特異な性質、抽出での利用法、応用例について分かりやすく解説する。

前田 恒昭
保母 敏行

はじめに

試料の処理方法としての溶媒抽出は、精製、分別手段としていろいろな用途に広く利用されている。超臨界流体抽出法 (supercritical fluid extraction, SFE) は超臨界流体を抽出溶媒として利用する方法で、化学工学の分野では既に抽出操作の一手段として実用化されており、基本操作として認められている^{1)~3)}。

分析の分野での利用は近年急速に研究が進み、溶媒抽出用の新しい溶媒として、その特長や従来の溶媒を使った抽出その他に比してのメリット、デメリットが明らかにされつつある^{4)~8)}。

SFE を試料処理の方法として利用する場合、まず超臨界流体の特性を理解することが重要である。そこで、最初に簡単にこれについて述べ、SFE の手法と実際に使用する場合に考慮すべき点について解説する。

1 超臨界流体とその特性

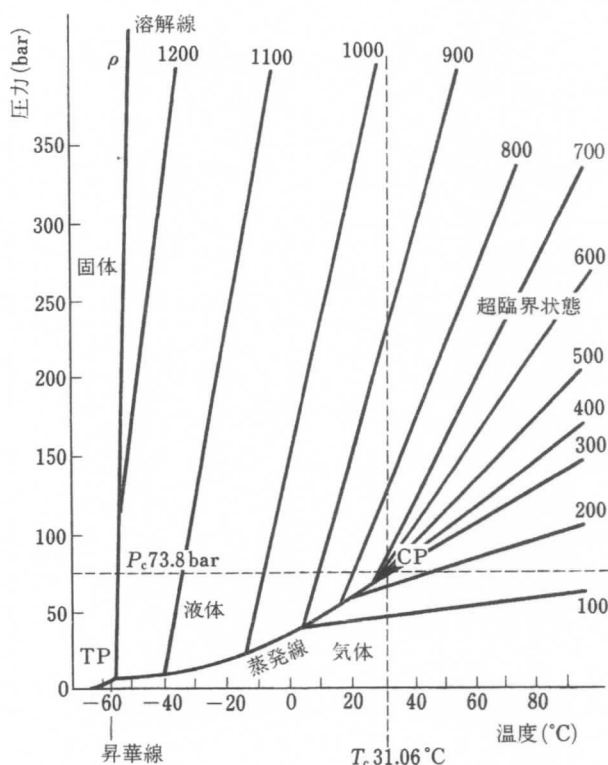
1.1 超臨界状態

超臨界状態とは、臨界温度、臨界圧力を越えた一相領域の状態を示す (図1⁹⁾)。この状態にある物質を超臨界流体と呼ぶ。超臨界流体は気体と液体の中間の性質を持っている。液体に近い溶解力を持ち、気体と液体の中間程度の拡散係数、気体に近い粘度を示す。又、超臨界流体の密度は圧力、温度により大きく変化する (表1¹⁰⁾)。溶解度は密度に依存するので、密度を圧力、温度により変化させることで溶解度を調節することができる。又、

Supercritical Fluid Extraction.

Tsuneaki MAEDA 電気化学計器(株)特別研究室

Toshiyuki HOB0 東京都立大学工学部工業化学科



P_c : 臨界圧力, T_c : 臨界温度, CP: 臨界点, TP: 3重点, ρ : 密度, g/l

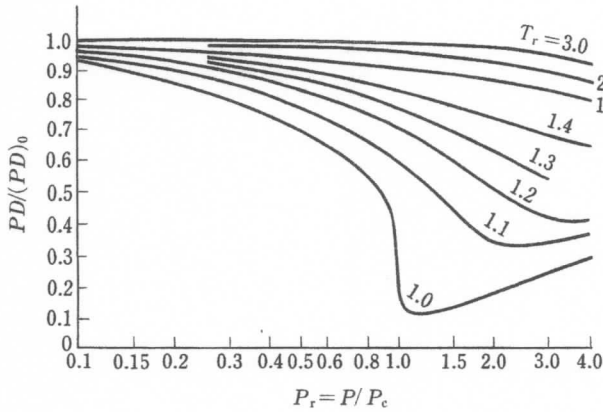
図1 二酸化炭素のPT線図と等密度線⁹⁾

拡散係数も温度と圧力の変化により大きく変化する (図2¹¹⁾)。

溶媒の溶解力は溶媒-溶質間の分子間相互作用に基づいているので、高い溶解度を得るには分子間距離が接近している必要がある (液体状態)。気体の状態では分子間距離が離れているため熱運動による蒸発が溶質の溶解量を決定する (溶質の蒸気圧と気相の体積)。ここで気体の圧力を増し、密度を上げ、分子間距離を減少させる

表1 液体、気体と超臨界状態 CO₂ の各種物性¹⁰⁾

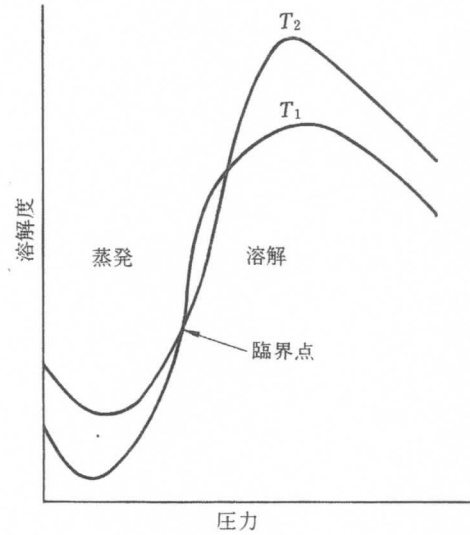
流体	温度 (°C)	圧力 (atm)	状態	密度 (g/cm ³)	拡散係数 (cm ² /s)	粘度 (cP)
ヘリウム	200	1.5	ガス	2×10 ⁻⁴	0.1~1	0.02
二酸化炭素						
低密度	100	80	超臨界流体	0.15	10 ⁻³	0.02
高密度	35	200	超臨界流体	0.8	10 ⁻⁴	0.1
水	20		液体	1	10 ⁻⁵	1



P_r : 換算圧力, P_c : 臨界圧力, PD : 拡散係数, $PD/(PD)_0$: 換算拡散係数, T_r : 換算温度

図2 二酸化炭素の拡散係数の等温線¹¹⁾

と液体中と同じように分子間相互作用が増してくる。超臨界流体中では高密度の状態となるので、溶質の溶解量は蒸気圧と分子間相互作用の効果により決定される。このように超臨界状態では温度と圧力を変化させることで、溶解力を支配する密度を変化させ、抽出を制御することができる。図3に圧力と溶解度の関係を示すが、臨界圧力以下では気体なので単純に蒸発により、臨界圧力



T : 温度, $T_1 < T_2$

図3 圧力と溶解度の関係

以上では密度の変化に従って溶解度が変化する。臨界圧力に近い範囲では温度が低いほうが溶解度が高くなる。

超臨界状態での抽出溶媒として利用の可能性がある溶媒とその特性は表2¹²⁾のとおりである。いろいろな流

表2 超臨界流体の各種物性¹²⁾

流体	双極子モーメント (debyes)	T_c (°C)	P_c (atm)	ρ_c (g ml ⁻¹)	ρ_{400} (g ml ⁻¹)	ρ_1 (g ml ⁻¹)
CO ₂	0.00	31.3	72.9	0.47	0.96	0.71 (63.4 atm)
N ₂ O	0.17	36.5	72.5	0.45	0.94	0.91 (0°C) 0.64 (59 atm)
NH ₃	1.47	132.5	112.5	0.24	0.40	0.68 (-33.7°C) 0.60 (10.5 atm)
n-C ₅	0.00	196.6	33.3	0.23	0.51	0.75 (1 atm)
n-C ₄	0.00	152.0	37.5	0.23	0.50	0.58 (20°C) 0.57 (2.6 atm)
SF ₆	0.00	45.5	37.1	0.74	1.61	1.91 (-50°C)
Xe	0.00	16.6	58.4	1.10	2.30	3.08 (111.75°C)
CCl ₂ F ₂	0.17	111.8	40.7	0.56	1.12	1.53 (-45.6°C) 1.30 (6.7 atm)
CHF ₃	1.62	25.9	46.9	0.52	1.15	1.51 (-100°C)

T_c : 臨界温度, P_c : 臨界圧力, ρ_c : 臨界点での密度, ρ_{400} : 400気圧, 換算温度 1.03 での密度, ρ_1 : 25°C 1気圧での液体の密度 (圧力, 温度の記載のないもの)

表3 SFCに用いられるモディファイヤーと各種物性¹³⁾

モディファイヤー	T_c (°C)	P_c (atm)	分子量	比誘電率 (at 20°C)	極性指標
メタノール	239.4	79.9	32.04	32.70	5.1
エタノール	243.0	63.0	46.07	24.3	4.3
1-プロパノール	263.5	51.0	60.10	20.33	4.0
2-プロパノール	235.1	47.0	60.10	18.3	3.9
1-ヘキサノール	336.8	40.0	102.18	13.3	3.5
2-メトキシエタノール	302	52.2	76.10	16.93	5.5
テトラヒドロフラン	267.0	51.2	72.11	7.58	4.0
1,4-ジオキサン	314	51.4	88.11	2.25	4.8
アセトニトリル	275	47.7	41.05	37.5	5.8
ジクロロメタン	237	60.0	84.93	8.93 [†]	3.1
クロロホルム	263.2	54.2	119.38	4.81	4.1
プロピレンカーボネート	352.0		102.09	69.0	6.1
N,N-ジメチルアセトアミド	384		87.12	37.78 [†]	6.5
ジメチルスルホキシド	465.0		78.13	46.68	7.2
ギ酸	307		46.02	58.5	
水	374.1	217.6	18.01	80.1	10.2
二硫化炭素	279	78.0	76.13	2.64	

T_c : 臨界温度, P_c : 臨界圧力, †: 25°C

体の利用が試みられ、超臨界状態が得やすい、取り扱いが容易である等の理由から、二酸化炭素や亜酸化窒素が使われることが多い。いずれも無極性に近いので、極性を調節するためには抽出助剤（モディファイヤー）としてメタノールのような極性溶媒を添加して用いる。超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）で使われるモディファイヤーとその特性はSFEの場合にも参考になる（表3¹³⁾）。

1.2 超臨界流体の抽出への利用

超臨界流体を抽出溶媒として使用する場合には、上記の特性を利用することになる。従来の溶媒抽出に比較すると次のような長所と短所があるが、粘度や拡散にかかわる部分は純粋な溶媒としてではなく高密度ガスとして考えることで評価を行うことができる。

(1) 長所

- 超臨界流体の拡散係数は気体と液体の間にあるので、物質の移動拡散が液体中に比べて速く、短い時間で処理できる。
- 液化ガスを使用すれば抽出後の分離、濃縮の手間が掛からない。
- 有機溶媒を使用しないので廃液の処理が不要である。
- 比較的低温で抽出が行えるので熱に不安定な成分の抽出に有効である。
- 容器詰めの高純度の高い液化ガスを使えば、溶媒の精製が不要である。

f) 抽出容器は密閉されているので、抽出時に試料が汚染されない。

g) 単一の溶媒で溶解度の調節が可能なので、簡単な分別抽出が行える。

h) 液体クロマトグラフィー（HPLC）、ガスクロマトグラフィー（GC）、SFC等の分析方法と容易に直接結合できる。

(2) 短所

a) 超臨界状態における溶解度の上限はそれが液体のときの溶解度である。すなわち、液体の溶解度を超えることはない。

b) 液体に比較して溶解力が弱いので、試料組成の影響を受けやすい。

c) 極性成分の抽出が困難である。

溶解度は、液体状態での溶解度を上限として制御できる。溶解度の上限はヒルデブランド溶解度パラメーター δ が利用できる。これは、溶媒の臨界圧力 P_c と超臨界状態の密度 ρ 、液体密度 ρ_l から次のように表される。

$$\delta = 1.25 P_c^{1/2} (\rho / \rho_l)$$

この関係は大量成分を抽出分離することが目的のときには考慮すべきであるが、分析用途として微量成分を対象とするときには、溶解度は十分な場合のほうが多いので、あまり重要ではない。例えば有機塩素系農薬の抽出を行う場合、農薬の溶解度パラメーターは超臨界二酸化炭素のそれより大きく、溶解しにくいことを示している

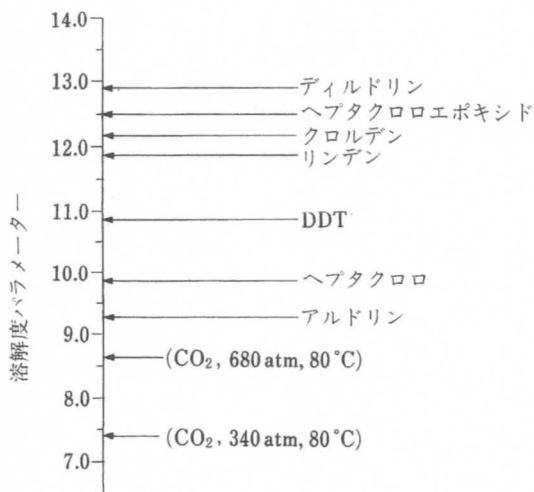


図4 有機塩素系農薬と超臨界状態のCO₂の溶解度パラメーター⁸⁾

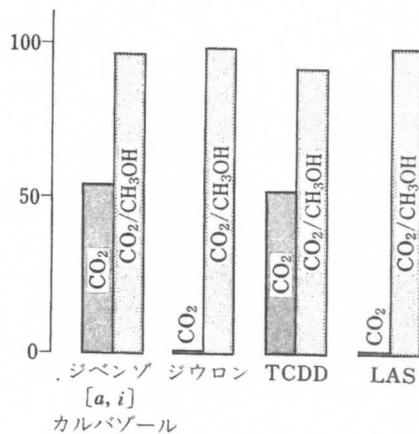
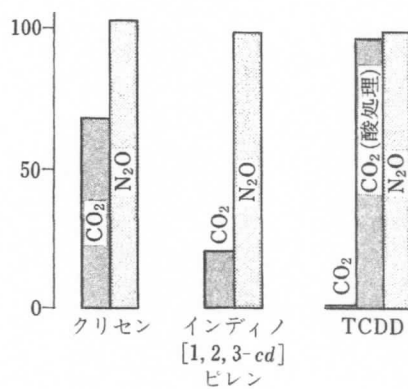
表4 DDTと脂質抽出時の抽出圧力の影響⁸⁾

圧力	脂質回収量 (g)	DDT濃度 (ppm)	DDT重量 (g)	% DDT
1400 psig (95.2 atm)	0	13.7	0	0
3000 psig (204 atm)	2.57	585	0.0015	75.2
4200 psig (296 atm)	13.85	12.9	0.000178	8.93

条件：ロード 200 g に 1000 ppm の DDT を添加，温度 60℃，CO₂ 流量～4 l/min

が，濃度が低い場合には，十分に抽出が可能である（図4，表4）。

そこで，異なった概念を導入する必要がある。フローリーが導入した限界相互作用パラメーターの概念は，モル濃度に依存した溶媒への溶解パラメーターであり，より現実的である¹⁴⁾。しかし，実際には溶媒と溶質の関係だけでなく，試料保持担体との相互作用，共存成分の影響，試料の形態，存在位置等の影響を受けるので，実試



TCDD：テトラクロロジベンゾ-p-ダイオキシン，LAS：連鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩

図5 超臨界流体抽出における溶媒とモディファイヤーの効果⁶⁾

料についての評価が必要となる。

実際の試料について回収率を調べた例を図5に示す。このように溶媒を変化させたり酸を加えることで回収率が変化する。

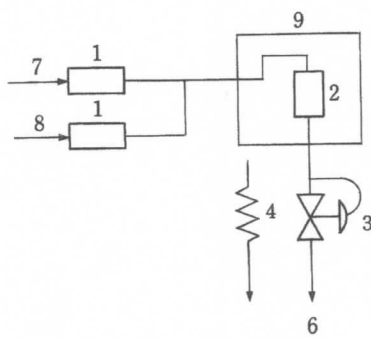
2 各種抽出法との比較

表5にはSFE法の特長を，従来より使われてきたソッ

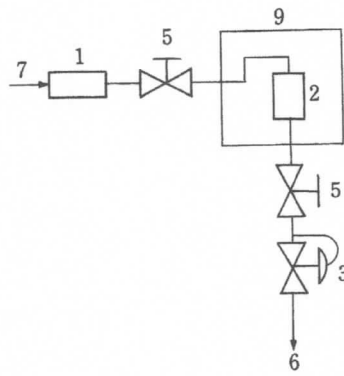
表5 抽出法の比較

項目	超臨界流体抽出(SFE)	ソックスレー抽出	超音波照射法	熱脱離法
抽出と分離の原理	溶解と蒸発，溶解度差による分離	溶解，溶解度差による分離	溶解，溶解度差による分離	蒸発，ともに気相
抽出速度	粘度が小さく，拡散係数が大きいので速い	粘度が大きく，拡散係数が大きいので遅い	振動により分子運動が促進されるので速い	熱により分子運動が促進されるので速い
選択性	溶媒と添加溶媒で調整	溶媒を選択することで調整	同左	吸着剤を選択することで調整
抽出力	溶解力は溶媒に比べて弱い	使用する溶媒によるが強い	同左	
操作条件	高压	常温，常圧	同左	高温，加熱により脱離
装置	高压に耐える装置が必要，高価	安価	超音波浴が必要	加熱装置が必要

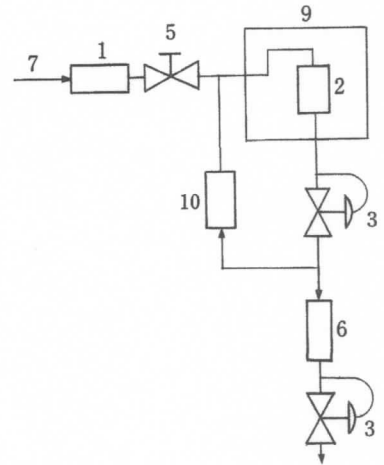
(A) ダイナミック抽出



(B) スタティック抽出



(C) リサイクル抽出



1 : 送液ポンプ, 2 : 抽出槽, 3 : 背圧弁, 4 : レストリクター, 5 : 止め弁, 6 : 回収, 7 : 恒温槽, 8 : CO₂,
9 : コソルベント, 10 : 循環ポンプ

図6 抽出方法の例

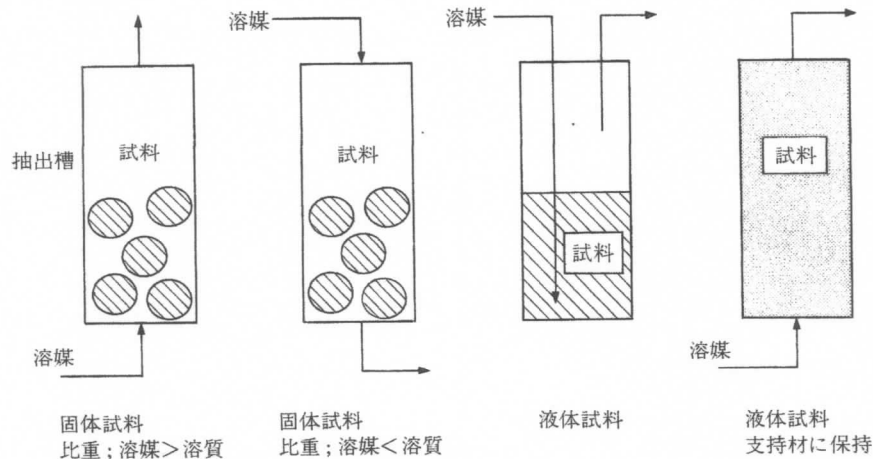


図7 抽出方法と試料の取り扱いの例

クスレー抽出法, 超音波照射抽出法及び熱脱離法と比較した。

前述したように, SFE は例えば GC に直結することも容易であり, 試料を微量使って迅速な分析を行うことが可能であるなどの特長がある。

3 SFE 装置

抽出手法は図6に流路を示す3法に大きく分類される。ダイナミック法は臨界圧力以上に加圧した抽出溶媒を, 試料の入った抽出容器に一定流量で流し, 溶解した成分を連続して排出, 回収する方法である。抽出容器内の圧力は背圧弁又はレストリクターにより維持する。スタティック法では抽出溶媒を恒温槽内の試料容器内に臨界圧力以上に加圧導入し, 一定時間静置した後, 背圧弁又はレストリクターを通すことにより容器内の圧力を下

げながら, 溶媒に溶解した成分を排出, 回収する。又, リサイクル法ではポンプで溶媒を抽出容器内に循環させ, 抽出する。抽出物は抽出容器とポンプとの間に置いたコレクター内に回収する。

これらの手法を行うために以下のような装置, 部品が必要である。すなわち, 抽出溶媒貯槽, 送液用高圧定流量ポンプ, 圧力計, 抽出用容器, 背圧弁又はレストリクター, モニター用検出器, フラクションコレクター等である。これらは抽出目的に応じ, 組み合わせ使用される。

基本的に流路系の構成には HPLC 用の部品が利用できる。液化ガスを送液する場合には, 気泡の発生を押さえるために, 送液ポンプのヘッドを冷却することが必要である。又, モディファイヤー, エントレーナー, コソルベントなどと呼ばれる抽出助剤を加える場合にはそのための送液ポンプとミキサーが必要となる。抽出助剤の混

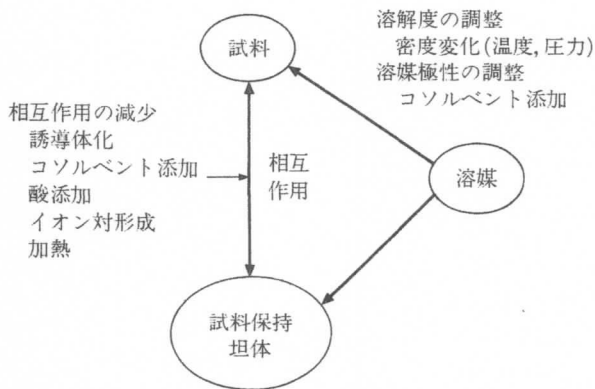
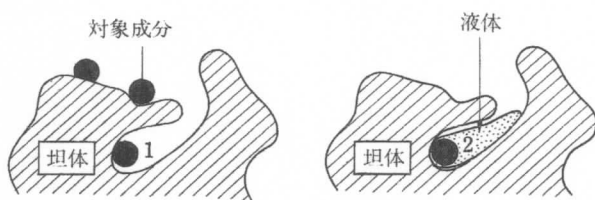


図8 抽出技術と相互作用の減少の技術



1: 拡散に時間がかかる, 2: 溶解と拡散に時間がかかる

図9 対象成分が試料保持担体上に存在する位置と存在状態

合点は溶媒が加圧された後の流路が適当である。

抽出槽には HPLC 用の空カラムが利用できる。抽出槽は溶媒との接触を確保するために、垂直に取り付け使用する (図7)。

抽出槽の圧力を維持するための背圧弁又はレストリクターは、抽出槽の下流側に取り付ける。少量の試料を処理する場合は、デッドボリウムの大きい背圧弁よりキャピラリーオリフィスを利用するほうがよい。

抽出状況を監視する必要があるれば、抽出槽と背圧弁との間に耐圧セルを持つモニターを取り付ける。これには紫外-可視吸収検出器が用いられることが多い。

抽出した成分を回収するには、背圧弁又はレストリクターの出口にフラクションコレクターを置く。フラクションコレクター中では溶媒が揮散するので、抽出成分と一緒に揮散しないようにしなければならない。形状を工夫した容器の使用、溶媒中に回収用の溶剤を混ぜて、これとともに排出、回収する。又、容器中に液体溶媒を入れておき、これに触れて溶解するように排出する、などが行われている。

4 抽出の機構と抽出技術

実際に抽出を行う場合には図8に示すような試料-マトリックス (試料保持担体)-溶媒の関係を考慮に入れ、溶解度の調節とともに試料とマトリックスとの相互作用を十分に減じる必要がある。又、図9に示すように、目的成分がどのような状態で存在しているかについても十

表6 SFE とのハイフオネーテッド法

分類	分析法, 検出法
クロマトグラフィー	GC, SFC, LC, TLC
スペクトロスコピー	MS, FT-IR, ICP, ICP-MS, UV
その他	IMD

分考慮する必要がある。

固体試料の場合は、粉碎する、粒径をそろえる等の、液体試料の場合は凍結乾燥する、不要な溶媒を除く、濃縮する等の予備処理が必要となる場合が多い。吸着剤に捕集した試料の場合は適当な温度まで加熱する、吸着性の強い置換溶媒を少量添加する等の処置が必要となる。いずれの場合についても、マトリックスの影響を減少させることが良好な回収率を得るために必要である。

流体中での誘導體化も気相反応の場合と同様に行える。回収率の向上のために有効である¹⁵⁾¹⁶⁾。又、水溶性の成分に対しては液体中と同様にイオン対形成や逆ミセルの利用も可能である¹⁷⁾。

なお、SFE は速度が速く、溶媒が常圧で気体となるものが多いところから、各種の分析機器と容易に直結できる利点 (ハイフオネーテッド法) を持っている¹⁸⁾。表6にはそれらの例を挙げた。GC との直接結合は固体試料の直接導入法としても有望である。

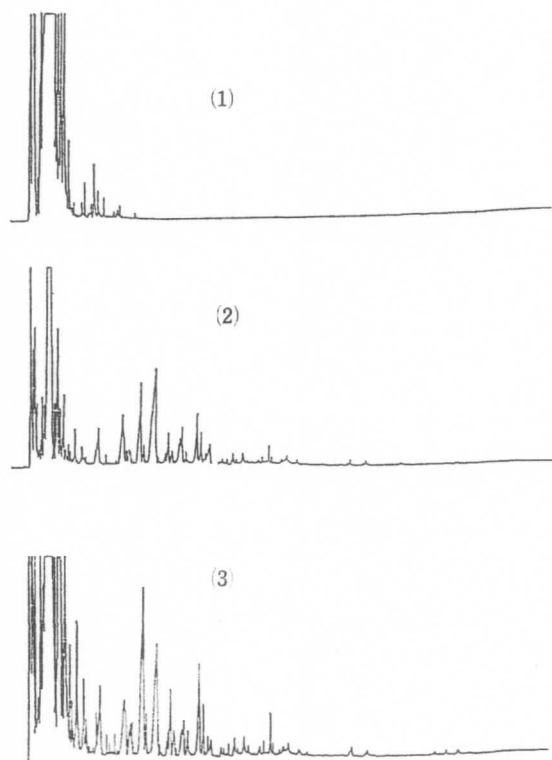
5 実用例

実際に分析手法として用いる場合に考慮すべき点に標準試料の作製がある。上述のように、試料中の対象成分の存在状態により抽出率が影響を受ける。そこで目的成分を実際の試料にスパイクするだけでは検量線用の適当な試料とはならない。又、従来の方法で含有量を決められた試料に適用した場合、しばしば回収率が100%を超えてしまう結果が見られる。従来法を基準として参照することが必ずしも適当とは言えない。評価用の標準試料の作製が今後の本法の発展に必須と言えよう。

なお、回収率の向上のために加温することも必要との指摘がされている⁵⁾。その場合は熱分解に注意しなければならない。

実際に SFE の有効性が認められ、利用されている対象試料には食品、香料、高分子、生体試料、環境試料等がある。これら試料中の添加物、界面活性剤、農薬、殺虫剤、廃油、ポリ塩素化ビフェニル (PCB)、多環芳香族炭化水素類 (PAH) 等の脂溶性成分の抽出分離法としてしばしば利用されている。

実例として図10¹⁹⁾にジンジャーから精油を抽出した



(1)水蒸気蒸留, (2)有機溶剤 (アセトン) 抽出, (3)超臨界流体抽出 (溶媒 CO₂ 250 kg, 40℃)

図10 抽出方法の違いによるジンジャーからの抽出成分のガスクロマトグラム¹⁹⁾

後, GC分析で得たクロマトグラムを示す。抽出法の違いにより得られる成分が異なり, SFEでは低沸点から高沸点成分まで幅広く抽出されていることが分かる。

おわりに

SFEは高圧製造機器を使用するため, 我が国では分析用試料処理法としてはあまり用いられていない。しかし, 上述したように抽出分離法として高い利用性を持った新しい手法である。特に有害な有機溶媒をほとんど使

用しない, 試料廃液の処理が不要である等の理由から, 環境に優しい試料前処理法としても今後の利用拡大が予想される。

文 献

- 1) D. F. Williams : *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1769 (1981).
- 2) J. M. L. Penninger, M. Radosz, M. A. McHugh, V. J. Krukons, ed. : "*Supercritical Fluid Technology*", (1985), (Elsevier, Amsterdam).
- 3) K. P. Johnston, J. M. L. Penninger, ed. : "*Supercritical Fluid Science and Technology*", (1989), (American Chemical Society, Washington, D.C.).
- 4) B. A. Charpentier, M. R. Sevenants, ed. : "*Supercritical Fluid Extraction and Chromatography*", (1988), (American Chemical Society, Washington, D.C.).
- 5) M. L. Lee, K. E. Markides, ed. : "*Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*", (1990), (Chromatography Conferences Inc., Utah).
- 6) S. B. Hawthorne : *Anal. Chem.*, **62**, 633A (1990).
- 7) W. Pipkin : *LC-GC*, **10**, 14 (1992).
- 8) J. W. King : *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 335 (1989).
- 9) H. Brogle : *Chem. Ind. (London)*, **19**, 385 (1982).
- 10) P. J. Shoemakers, F. C. C. J. G. Verhoeven : *Trend in Anal. Chem.*, **6**, 10 (1987).
- 11) 斎藤正三郎 : 化学と生物, **24**, 122 (1986).
- 12) D. E. Raynie : 5), p. 14.
- 13) D. Leyendecker : 5), p. 100.
- 14) P. J. Flory : "*Principles of Polymer Chemistry*", p. 544 (1953), (Cornell University Press, New York).
- 15) J. W. Hills, H. H. Hill, Jr., T. Maeda : *Anal. Chem.*, **63**, 2152 (1991).
- 16) S. B. Hawthorne, D. J. Miller, D. E. Nivens, D. C. White : *Anal. Chem.*, **64**, 405 (1992).
- 17) K. P. Johnston, G. J. McFann, R. M. Lemert : 3), p. 140.
- 18) T. Maeda, T. Hobo : "*Hyphenated Techniques in Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*", ed. by K. Jinno, p. 255 (1992), (Elsevier, Amsterdam).
- 19) 小林光廣 : *New Food Industry*, **32**, 21 (1990).