

0-2 異なる強陽イオン交換体を用いた固相抽出における シプロコナゾールおよびテブコナゾールの挙動

(道総研 林産試験場) ○宮内 輝久、森 満範

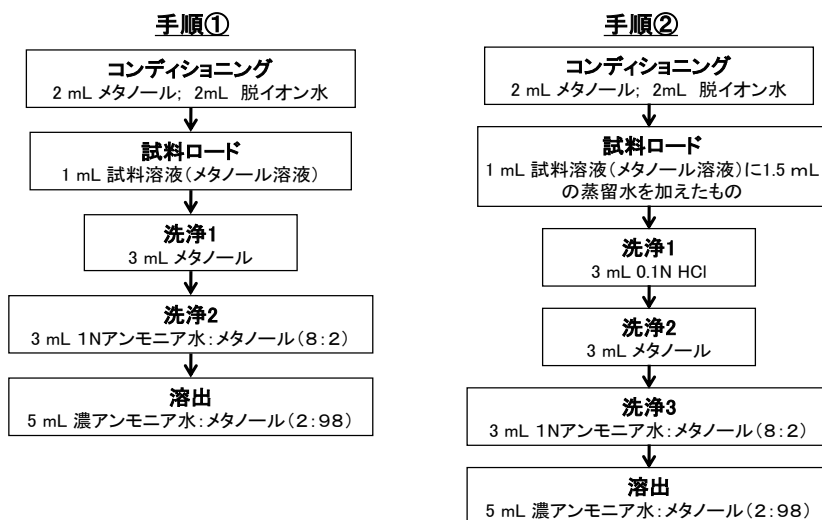
【緒言】

現在、主に用いられている加圧注入用木材保存剤は、銅と有機系抗菌剤、有機系抗菌剤単独あるいは複数の有機系抗菌剤を有効成分とするものである。これら木材保存剤で処理された木材あるいは木質材料は製材の日本農林規格（JAS）などにより吸収量などの基準値が設けられている¹⁾。したがって、JAS などの認証・認定にかかる試験あるいは保存処理木材の品質管理では、処理木材中の有効成分を定量分析する必要がある。

JAS などにおいて規定されている有機系抗菌剤の定量分析法のほとんどが、UV 検出を用いた液体クロマトグラフィーによるものである。UV による検出は選択性が高くないため、目的成分とマトリクス成分の分離が不十分であれば正確な定量分析ができない場合がある。トリアゾール化合物である、シプロコナゾール（CYP）およびテブコナゾール（TEB）は木材保存剤の有効成分として用いられている有機系抗菌剤の代表的なものである。演者らは、CYP、TEB の LC-UV による定量分析において、分析の妨害となる木材成分を固相抽出（SPE）により分離除去する方法を確立している^{2,3)}。この方法では、ポリマーベースの強陽イオン交換体である Oasis MCX（Waters）を充てんしたカートリッジを用いることで、分析の妨害となる木材成分と CYP および TEB とを分離している。

現在市販されている強陽イオン交換体には、ベースポリマーやポリマーに導入された官能基が Oasis MCX と異なるものがある。そこで、本発表では、これまでに検討していない強陽イオン交換体を用いたカートリッジで固相抽出を行った場合の CYP および TEB の挙動等について報告する。

【実験】 [固相抽出カートリッジ] 固相抽出カートリッジは Oasis MCX のほかに 2 社の製品（以降 X 社、Y 社と称する）のものを使用した。Oasis MCX はジビニルベンゼン・N-ビニルピロリドン共重合体をベースポリマーとし、イオン交換基としてスルホン基が導入されており、1.0meq/g のイオン交換能を有している。X 社製のものは、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体をベースポリマーとし、MCX と同じくスルホン基が導入されており、1.0meq/g イオン交換能を有する。一方、Y 社製のものはスチレン・ジビニルベンゼン共重合体をベースポリマーとし、スルホン基のほかにオクタデシル基（C18）が導入されている。このイオン交換能は 0.6meq/g である。[固相抽出] 固相抽出は全自動固相抽出装置（GX-274ASPEC、Gilson）を用い、図 1 に示す手順で行った。固相抽出の溶出フラクションは、1mL の移動相に再溶解し、フィルタでろ過後 LC-UV 分析した。[HPLC 分析] HPLC 分析はカラム：ODS3（2.1 (ID) × 150 mm、GLサイエンス）、移動相：アセトニトリル：水：リン酸緩衝液（pH2.1、100mM）= 6：3：1 を用いて行った。なお、固相



抽出を経ていない試料を分析する場合も移動相に（再）溶解し、フィルタでろ過した後分析した。

【結果と考察】すでに Oasis MCX で確立している手順①^{2,3)}を X 社製および Y 社製のカートリッジに適用した。0.004mg/mL の CYP および TEB を含むメタノール溶液を試料として行った固相抽出における溶出フラクションを LC-UV 分析したところ、X 社製のカートリッジではピークが確認された（図 2）。しかし、Y 社製のカートリッジを用いた場合、CYP および TEB のいずれのピークもクロマトグラム上で確認することができなかった（図 2）。

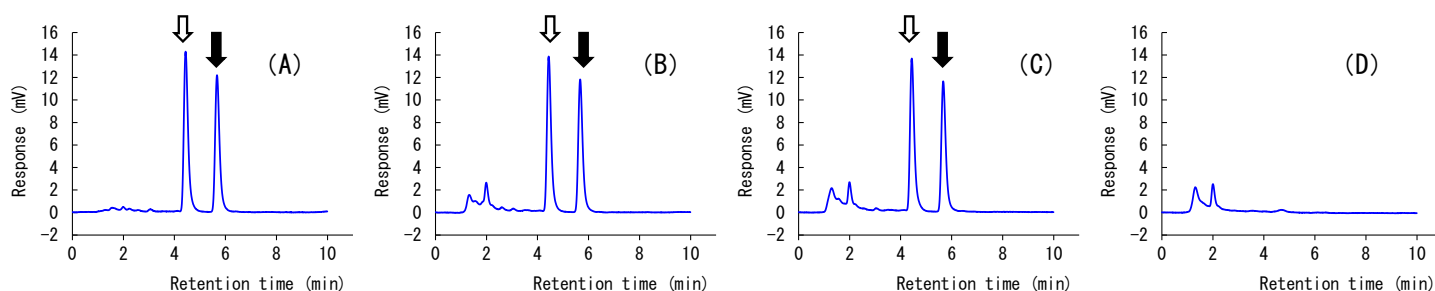


図 2 CYP(白矢印)および TEB(黒矢印)の LC-UV クロマトグラム

(A) CYP および TEB の標準品、(B) Oasis MCX による固相抽出後、(C) X 社製のカートリッジによる固相抽出後、(D) Y 社製のカートリッジによる固相抽出後

0.004mg/mL の CYP および TEB を含むメタノール溶液について、MCX と X 社製のカートリッジを用いて固相抽出を行った場合の回収率はほぼ同じ値を示していた（表 1）。一方、Y 社製のカートリッジを用いた場合、CYP、TEB は回収されなかった。手順①の各工程においてカートリッジから排出される溶液を LC-UV 分析したところ、Y 社製のカートリッジでは「洗浄 1」において CYP および TEB が溶出していたことが確認された。

今回用いたカートリッジはいずれもイオン交換基による陽イオン交換とベースポリマーによる逆相系の相互作用により溶質を保持する。手順①の「試料ロード」および「洗浄 1」では逆相系の保持を分断するメタノールを溶媒に用いている。したがって、これらの工程での保持は陽イオン交換によるものと考えられ、Y 社製のカートリッジで回収率が低かったことは、イオン交換による保持が阻害されていたとよると推測された。

そこで、逆相系の相互作用による保持を期待し、メタノール溶液を水で希釈したものをロードする手順②を適用した。その結果、Y 社製のカートリッジを用いた場合もある程度の回収率を得られることを確認した（表 2）。

表 1 手順①で行った固相抽出による回収率

カートリッジ	回収率 (%)			
	CYP		TEB	
Oasis MCX	95	(0.9)	97	(1.0)
X 社	97	(1.6)	96	(0.6)
Y 社	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)

表 2 手順②で行った固相抽出による回収率

カートリッジ	回収率 (%)			
	CYP		TEB	
Oasis MCX	92	(3.9)	94	(1.0)
X 社	94	(1.2)	94	(1.1)
Y 社	81	(4.7)	92	(3.1)

【謝辞】本研究は科学研究費補助金（若手研究(B) 22780165）の助成を受けたものである。

【引用文献】

- 1) 「製材の日本農林規格」 農林水産省告示第 1083 号（平成 19 年 8 月 29 日）
- 2) T. Miyauchi, M. Mori, K. Ito: Journal of Chromatography A, 1063, 137-141 (2005)
- 3) 宮内輝久, 桃原郁夫, 森 満範: 木材保存 33 (5), 218-225 (2007)