

保存処理木材中の有効成分の効率的な分析方法の確立

北海道立林産試験場 宮内 輝久

はじめに

近年、環境保全などの観点から、様々な分野で木材の利用が見直されており、積極的な利用が推進されています。木材は再生可能な天然資源であることや環境との調和に優れるなど様々な利点を有しています。その反面、腐朽菌やシロアリなどの生物による劣化、いわゆる生物劣化を受ける材料でもあります。腐朽菌やシロアリによる生物劣化は、木造構造物の美観を損なうだけでなく、著しい強度の低下を引き起こします。この生物劣化を防ぐための方法として、広く用いられているのが防腐・防蟻剤を用いて木材を処理する、木材保存処理です。

現在用いられている木材保存剤は、CUAZ（銅・アゾール化合物系木材保存剤）や ACQ（銅・第四級アンモニウム化合物系木材保存剤）など、銅と有機系抗菌剤を有効成分とするもの、あるいは、AAC（第四級アンモニウム化合物系木材保存剤）など有機系抗菌剤のみを有効成分とするものです¹⁾。保存処理された木材の性能は、木材中に含まれる有効成分量に依存します。そのため、保存処理の効果を発揮するために必要な有効成分量が、日本農林規格や優良木質建材等認証制度（AQ 認証）によって規定されています。保存処理された木材がこれらの規定を満たしているかどうか確認するためには、木材中に含まれる有効成分量を測る（定量する）必要があります。

処理木材中の有効成分を定量するには、処理木材から有効成分を取り出す必要があります。銅などの無機物は、木材を酸などで分解することで取り出せます^{2,3)}。このように取り出された銅は、原子吸光光度計などを用いて分析されます。

一方、有機系抗菌剤の場合、酸などを用いた分解を行うことはできません。そこで、有機溶媒を用いて木材中の有機系抗菌剤を抽出し、分析するという方法が用いられています^{2,3)}。抽出された有効成分は、高速液体クロマトグラフィ

一法（HPLC）やガスクロマトグラフィー法（GC）などを用いて分析されています。

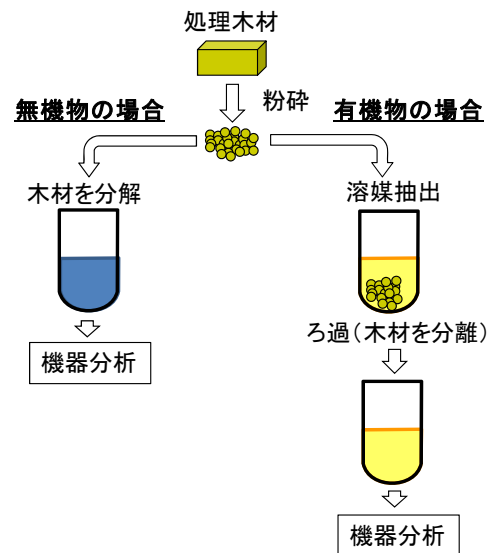


図1 木材に含まれる有効成分を取り出す方法

木材は、もともと、有機溶媒などに可溶性成分、いわゆる抽出成分を含んでいます⁴⁾。保存剤の有効成分を取り出すために、有機溶媒を用いて抽出すると、抽出成分も同時に取り出されます。GC や HPLC 分析では“カラム”と呼ばれる担体を用い、化学的あるいは物理的性質を利用し成分を分離し、分離された成分を検出器に導き分析するという方法を用いています。そのため、複数の成分からなる試料中の特定成分を分析できるという利点を有しています。したがって、HPLC や GC を用いた分析の場合、試料中に木材由来の抽出成分が含まれていても、分析が可能であると考えられます。

しかし、化学的あるいは物理的性質が類似している場合、目的成分とその他の成分を分離することが困難な場合があります。また、抽出成分は様々な化合物で構成されており、その含有成分は樹種により異なることから⁴⁾、樹種によっては分析がうまくいかない場合が予想されます。特に、抽出成分は辺材部より心材部に多く含まれていることから⁴⁾、心材を用いる場合、注意する必要があります。

ここでは、汎用性の高い分析機器である UV 検出器を用いた HPLC による定量分析について、いくつかの樹種の心材部について抽出成分による影響を調べ、その影響を効率的に除去する方法を確立した例について紹介いたします。

シプロコナゾールの分析方法の確立

銅・アゾール化合物系木材保存剤 (CUAZ) は、銅とシプロコナゾールまたはテブコナゾールを有効成分とする木材保存剤¹⁾です。図 2 にシプロコナゾールとテブコナゾールの構造を示します。これらは共にトリアゾール環を有しており、トリアゾール系化合物と呼ばれます。JIS によれば、CUAZ1 号 (CUAZ-1) はテブコナゾールを、CUAZ2 号 (CUAZ-2) および 3 号 (CUAZ-3) はシプロコナゾールを有効成分としています。3 種類の CUAZ のうち、現在主に用いられているものは、シプロコナゾールを含む 2 号と 3 号です⁵⁾。

ここでは、シプロコナゾールを含む CUAZ-2 について行った検討について紹介します。

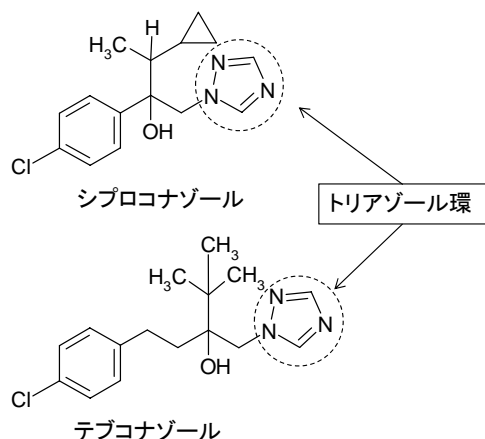


図2 シプロコナゾールとテブコナゾールの構造

前述のように、処理木材中の有機系抗菌剤の分析を行う場合、有機溶媒を用いた抽出を行います。CUAZ-2 で処理された木材に含まれるシプロコナゾールを定量分析する場合、抽出溶媒として、メタノールが使用されています。この場合、メタノールに可溶性成分 (メタノール抽出物) が HPLC 分析に用いられる試料中に含まれることになります。

ここで、HPLC 分析の大まかな原理について説明します (詳細については、成書⁶⁾を参照くだ

さい)。HPLC は図 3 に示すように溶液を送る“ポンプ”, 分析試料を装置に入れる, “試料導入部”, 試料中の成分を分離する“カラム”, カラムで分離された成分を検出する“検出器”で構成され

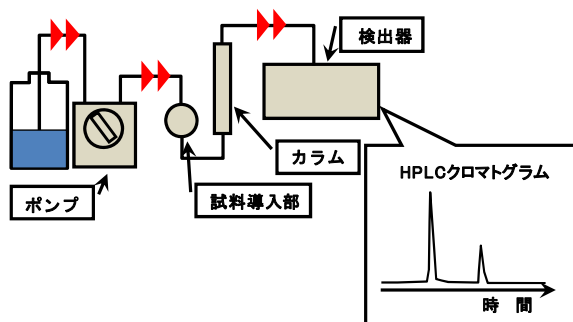


図3 HPLCの構成概要

ています。カラムには担体と呼ばれる粒子が入っています。担体の化学的あるいは物理的な性質の違いによって、カラムを通過する時間が変わります。カラムを通過した成分は順次、検出器に到達します。検出器では成分量に応じた電気信号が出力され、出力された信号の強度と時間が記録されます (図 3)。これをクロマトグラムと呼びます。成分が検出器に到達すると、ピークが現れます。このピークの面積や高さは到達した物質質量に関係するので、これらの値を基に物質質量を決定することができます。カラムで十分に分離されない複数の成分が存在すると、同じ時間に複数のピークが重なってしまい正確な定量分析ができなくなります。

木材成分による HPLC 分析の妨害⁷⁻⁹⁾

試薬のシプロコナゾールとテブコナゾールを HPLC で分析した場合に得られるクロマトグラムを図 4 に示します。シプロコナゾールとテブコナゾールだけを含まない試料の場合、それぞれのピークを明瞭に確認することができます。

図 5 に、CUAZ-2 で処理したスギ、カラマツ、トドマツ、エゾマツ、ベイツガの心材をメタノールで抽出した試料を用いた場合のクロマトグラムを示します。CUAZ-2 にはテブコナゾールは含まれていませんが、参考のためにテブコナゾールを加えているのでテブコナゾールのピークも現れています。

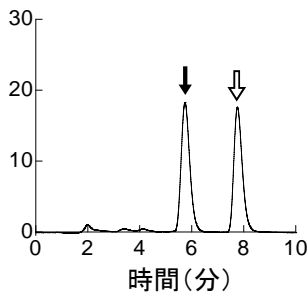


図4 シプロコナゾールとテブコナゾールのクロマトグラム
 黒矢印: シプロコナゾール
 白矢印: テブコナゾール

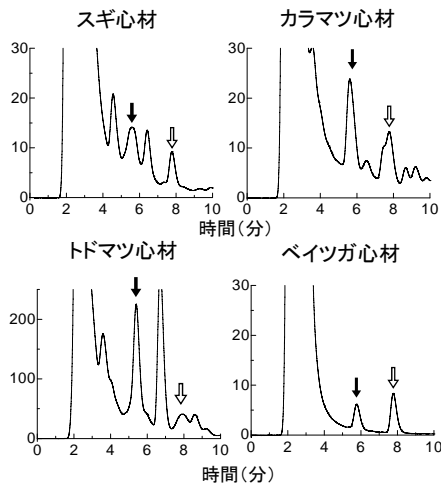


図5 CUAZ-2で処理した木材のHPLCクロマトグラム
 黒矢印: シプロコナゾール
 白矢印: テブコナゾール

各木材には同量の CUAZ-2 およびテブコナゾールを加えたので、それぞれのクロマトグラムに現れるシプロコナゾールやテブコナゾールのピークは同じ面積になるはずですが、図5に示したクロマトグラムから、樹種によってピーク面積が異なることが確認できます。特に、トドマツ心材の場合、シプロコナゾールのピークが他の場合と比べて圧倒的に大きくなっています(図5で縦軸のスケールが他の樹種と異なります)。CUAZ-2 およびテブコナゾールを加えていない木材の場合に得られる HPLC クロマトグラムを確認したところ、ベイツガ心材以外では、木材成分のピークがシプロコナゾールやテブコナゾールのピークと重なっていることが確認できました。この様なクロマトグラフに

より定量分析を行うと、誤った分析結果を得ることになります。正しい分析結果を得るためには、シプロコナゾールのピークと重なる余計な木材成分を除去する必要があります。

固相抽出による“余計”な木材成分の除去⁷⁻⁹⁾

固相抽出という手法は、目的とする成分の固相(シリカゲルや樹脂などの粒子)と溶媒に対する親和性を利用した分離方法です(詳細については、成書¹⁰⁾を参照ください)。その他の成分を洗い流し、最後に目的の成分だけを回収することで、サンプルを生成する方法です。基本的な手順と概要を図6に示します。

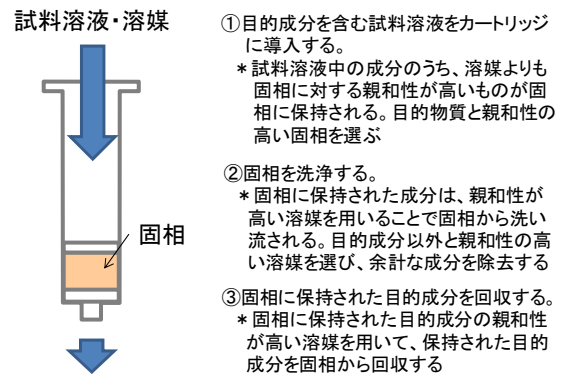


図6 固相抽出の基本的な手順

この方法では、目的とする成分に対する親和性が高い固相を用いることで、HPLCでは分離困難な成分を試料中から除去することができます。この方法は、特別な装置を必要とせず、自動化も容易であることから様々な分野で利用されています。

著者は、木材成分よりも、シプロコナゾールのトリアゾール環が+の電荷をもつことができる点に着目しました。+の電荷をもつ化合物に対する親和性が高い陽イオン交換体を固相としたカートリッジを用いることで、木材成分とシプロコナゾールとを分離できると予想し、検討を行いました。その結果、分析の妨害となる余計な成分とシプロコナゾールを分離することが可能であることが確認できました⁷⁾。

図7は、固相抽出を用いた試料の精製後に得られたクロマトグラムです。図5と7を比較すると、シプロコナゾールの定量分析を妨げる余計なピークが除去されていることがわかります。

ベイツガ心材では、特にシプロコナゾールの定量分析となる木材成分はありませんでしたが、固相抽出を行うことで、2～4分あたりに存在する大きなピーク（図5）が固相抽出により小さくなっている（図7）ことがわかります。

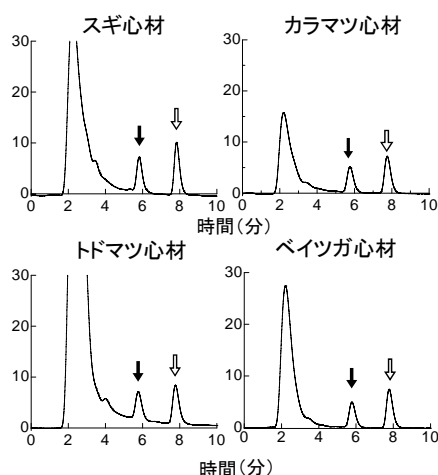


図7 固相抽出を行った場合のHPLCクロマトグラム
黒矢印:シプロコナゾール
白矢印:テブコナゾール

また、テブコナゾールはシプロコナゾールと同様、トリアゾール環を有しています。陽イオン交換体を固相としたカートリッジを用いた場合、シプロコナゾールとともに固相から回収することができます。その結果、図7ではテブコナゾールのピークも確認することができます。さらに、テブコナゾールのピークについても固相抽出により余計なピークが除去されていることがわかります。

この方法で得られたクロマトグラムを用いて定量分析を行ったところ、規格試験に用いる場合でも問題なく適用できることが確認できました。この方法で得られたクロマトグラムを用いて定量分析を行ったところ、規格試験に用いる場合でも問題なく適用できることが確認できました。

おわりに

近年、間伐材や地域産材の利用促進が推進されています。間伐材を用いた場合、辺材よりも多くの抽出成分を含む心材部の割合が高くなることが予想されます。さらに地域産材の利用促進により、保存処理される木材の樹種が多様化

しています。そのため、保存処理木材の有効成分の分析法として使用されている方法では、これまでに予測されていなかった妨害が生じる可能性があります。本検討が木材成分による分析の妨害除去する技術を確立する一助となることを期待します。

参考文献

- 1) 日本規格協会：日本工業規格 JIS K1570-2004：木材保存剤（2004）
- 2) (社)日本農林規格協会：針葉樹の構造用製材（2006）
- 3) (財)日本住宅・木材技術センター：優良木質建材等の品質試験に係る防腐・防蟻処理試験の試験方法（別冊）（2002）
- 4) 中野準三, 樋口隆昌, 住本昌之, 石津 敦 共著：木材化学, ユニ出版, 東京（1983）
- 5) (財)日本住宅・木材技術センター：有用木質建材等認証（AQ 認証）一覧表 (<http://www.howtec.or.jp/ninsyou/aq/aq-itiran/html>)（2007年4月30日）
- 6) 津田孝雄 著：クロマトグラフィー第2版—分離のしくみと応用—, 丸善株式会社, 東京（1999）
- 7) Miyauchi, T., Mori, M., Ito, K. : Application of solid-phase extraction to quantitatively determine cyproconazole and tebuconazole in treated wood using liquid chromatography with UV detection, *J. Chromatography A*, **1063**, 137-141（2005）
- 8) Momohara, I., Miyauchi, T., Mori, M. : Quantitative Determination of Cyproconazole in Wood treated with Tanalith CY, International Research Group on Wood Protection, Document No. IRG/WP 07-20369
- 9) 宮内輝久, 桃原郁夫, 森 満範: 固相抽出 - HPLC-UV 法によるタナリス CY 処理木材中のシプロコナゾールの定量分析, 木材保存, **33**, 218-225（2007）
- 10) 佐藤至朗 訳: 最新固相抽出ガイドブック, ジーエルサイエンス株式会社, 東京（1996）