処理木材中のDDACの分析方法について

比嘉照美^{*1}, Leigh E. Walker^{*2}

Analytical Methods of DDAC in Treated Wood

Terumi Higa^{*1} and Leigh E. Walker^{*2}

Summary

We analyzed DDAC in treated wood by both the AWP²⁾ and JAS methods³⁾. We also performed the recovery test and evaluated the possibility for practical uses of both methods.

The analytical value of DDAC in treated wood determined by both methods showed reasonable recovery to the value of DDAC calculated. The recovery test also showed good agreement with the analytical value of DDAC in treated wood. Consequently, there was no significant difference between the AWP and JAS methods. The JAS method is based on the colorimetry of DDAC-orange II complex. However, we observed problems on reproducibility of experiment especially on the reactivity of DDAC with orange II, extractability and the stability of the color complex.

On the other hand, in the AWP method, the pretreatment for the samples is relatively easy and takes shorter time compared with the JAS method. As HPLC system is applied as an analytical equipment, the AWP method is superior in the aspect of the analytical reproducibility and preciseness. The AWP method can be used as a good alternative method especially when a lot of samples are needed to be continuously analyzed.

要 旨

AWP規格に収載されているHPLC法とJAS規格に準じた方法により処理木材中のDDAC分析を行い、かつ添加回収試験も実施して、双方の分析法について考察を行った。分析の結果処理木材中のDDAC量は計算値に等しく、分析法による差異は認められなかった。

分析法としてJAS法に準じた分析法では、発色法—吸光度分析法を採用している。本法の前処理段階においてDDACとオレンジIIとの反応性、反応物の抽出率、そして反応物の安定性等に若干不安定な要素が認められた。

AWP法に準じた分析法では、前処理の必要がないので極めて簡単に試料の調整を行うことができた。また分析機器としてHPLCを使用しており、多くの検体を継続して分析する場合により効率的な方法を提供するものと考えられる。

1. はじめに

木材の加圧注入用木材防腐剤として、古くからCCA

(クロム・銅・ひ素化合物)が使用されているが、環境問題から今後の使用が危ぶまれている。このCCAの一部代替品として、約10年前からDDAC(ジデシルジメチル

*1 ロンザジャパン株式会社スペシャルティケミカル部テクニカルセンター
Lonza Japan Specialty-chemicals Division Technical Center

*2 ロンザ(米国)株式会社研究開発部
Lonza Inc., Research and Development

アンモニウムクロライド)が環境資材用途, 具体的には遊具, ベンチ, ログハウス, 野外ステージ等などに加圧注入用木材防腐剤として使用されており, また米国及び欧州では銅との組み合わせでACQ化合物として使用され始めている。

日本ではDDAC処理木材が1992年にJIS規格のA-1908に土台用加圧式防腐処理木材として, また1994年にはJASに針葉樹用製材として収載された。DDAC処理木材の今後の使用が増大することも予想されることから, 今回AWPA規格に収載されているHPLC法による処理木材中のDDACの分析法を紹介し, 弊社で再現した結果を報告する。

米国における処理木材中のDDAC(ジデシルジメチルアンモニウムクロライド)の分析方法は, AWPA(American Wood Preservers' Association)標準規格書¹⁻⁴⁾に記載されている。

AWPA規格の抽出/HPLC法による処理木材中第四級アンモニウム塩の分析法²⁾は1980年後半にミシシッピ州立大学で研究開発されたものであり, 文献の多くはそれに由来している。1990~1992年にかけて本法を標準規格化するための多くの研究が米国CSI社(Chemical Specialties Inc.)の分析グループによりなされた。処理木材中のDDACを分析する方法は色々あるが, AWPAで標準規格化されているものはA-16-93²⁾, A-17-93³⁾, A-18-93⁴⁾の3法のみである。

抽出/HPLC法では紫外外部吸収を有しないDDACの検出にIndirect Photometric Detection (IPD)法を活用している。

1980年にCrommen等⁵⁾, 1981年にはDenkert等⁶⁾によりIPD法が報告されている。1983年にLarson等⁷⁾もIPD法について報告している。彼らは紫外外部吸収を有しないアルキルアンモニウム塩を陽イオン交換樹脂(Partisil 10 SCX)を用い, ベンジルトリエチルアンモニウム(BTEA)塩を含む移動相で分離すると, 添加した芳香族(BTEA)陽イオンがカウンターイオンとして作用し, アルキルアンモニウム塩は逆ピークとして検出されると報告している。

一方, 日本では, 処理木材中のDDACの分析法は農林水産省告示第1625号(官報平成6年11月30日発行)⁸⁾により規定されており, 本法に基づく吸光度法による分析法が採用されている。ここではAWPA規格に準じたHPLC法とJAS規格に準じた吸光光度法による処理木材中のDDACの分析を行い, その分析結果の比較と実用性

について報告する。

2. 実験方法

2.1 分析試料

分析に使用した処理木材粉及び未処理木材粉は(株)ザイエンスより提供して頂いたものである。樹種は杉(プレラム-G:防腐, 防蟻構造用集成材)で, 1.60%のDDAC溶液を600 kg/m³木材の割合で含浸したものである。したがって, 本試料は9.60 kg/m³のDDACを含有する。

DDACを含有する処理木材の新重は0.332なので, よって, DDACの理論含有量は

$$9.60 \text{ kg} / 332 \text{ kg} = 0.0289$$

すなわち 2.89%となる。

2.2 AWPA法に準じた処理木材中のDDACの分析

2.2.1 抽出

処理木材中のDDACの抽出は以下に示す手順に従い行った。まず, 処理木片試料500 mgを精密にバイアル瓶に秤取し, 抽出溶媒20 mlを正確に加え揮発しないようにしっかりふたをしバイアル瓶を超音波槽の半分まで浸し3時間抽出した。抽出後にバイアル瓶を取り出し, 分析前に静置冷却し, 濾過後フィルターを通して分析試料とした。同様に未処理木片試料500 mgの抽出を行い対照試料とし, また未処理木片試料500 mgにDDAC 13.5 mgを添加し同様に抽出して添加回収率を測定した。

2.2.2 標準液の調製

検量線作成用DDAC標準試料エタノール溶液50, 100, 500, 1000 ppm(エタノールは蟻酸でpH5.0に調整)を調製した。

2.2.3 測定方法

標準液10 μ lをHPLCに注入し, 検量線を用いて試料溶液中のDDAC量を求め木粉中のDDAC量を算出した。また未処理木材粉抽出液も同様に測定して対照データとし, その他に添加回収率測定用試料溶液も同様に測定して本分析法の精度を調べた。

2.2.4 HPLC条件

HPLC分析条件は以下に示すように, 島津LC-10Aを用い, 測定波長262 nm, カラムはデュボン社製Zorbax SCX (4.6 mm $\times$ 15 cm)もしくはワットマン社製Partisphere SCX (4.6 mm $\times$ 12.5 cm)を用いた。移動相のメタノール:水=5:1の混合液1000 ml中には, 酢酸20 mlと塩化ベンゼトニウム(ロンザ社ハイアミン1622)

0.75 gが入っており、流速 2.5 ml/min にて室温で分析を行った。

2. 2. 5 分析原理

HPLC による分析チャートは図-1 のようになる。HPLC の移動相には、0.75 mg/ml の塩化ベンゼトニウムが入っており、262nm で常に一定の吸収を示す。ここに DDAC がカラムより分離されて現れると、DDAC は紫外外部吸収を有しないのでその位置で塩化ベンゼトニウム由来の吸収は消失し、図-1 の上図に示すように DDAC のピークがマイナスのピークとして検出される。

このピークをコンピュータで処理して図-1 の下図に示すようなプラスのピークに変換し、DDAC 量を求め分析に適用する。なお図-2 の標準 DDAC と処理木材抽出物中 DDAC の比較チャートからもわかるように、木材粉抽出物由来の多くの天然物のピークはこの塩化ベンゼト

ニウムの吸収に覆われ、HPLC のチャート上では検出されない。

2. 3 農水省告示 1625 法に準じた分析方法

2. 3. 1 試料溶液の調製

処理木材中の DDAC の抽出は以下に示す手順に従った。まず処理木片試料 1.00 g を正確に量り取り冷却器付きフラスコに入れ、塩酸-エタノール混液 (35 % 塩酸 3 ml にエタノールを加え、100 ml とする) 50 ml を加え、湯浴上で 1 時間煮沸した。放冷後抽出物を吸引濾過すると共に木粉を約 30 ml のエタノールで洗浄し濾液をメスフラスコに取りエタノールで 100 ml とし試料溶液とした。

同様にして、未処理木片試料 1.00 g を抽出処理してこれを対照試料とし、また未処理木片試料 1.00 g に DDAC 47.7 mg を添加し、同様に抽出して添加回収率を測定した。

図-2 処理木材中の DDAC
Fig. 2 DDAC in treated wood

図-1 DDAC 負のピークと正のピーク
Fig. 1 Negative peak and positive peak of DDAC

2.3.2 検量線の作成

DDAC標準溶液(0.1 mg/ml DDAC水溶液) 0~4 mlを段階的にビーカーに取り、塩酸-エタノール混液(35%塩酸3 mlにエタノールを加え100 mlとする。) 2 mlを加え水で40 mlとした後に1N-NaOH溶液でpH 3.5とし、これを検量線用標準液とした。分析用試料の調製は以下の手順に従って行った。すなわちpH3.5の緩衝液(0.1 M酢酸水溶液と0.1 M酢酸ナトリウム水溶液を16:1で混合) 10 ml, 0.1%オレンジII水溶液 3 ml, 塩化ナトリウム 5.0 g, 及びクロロホルム 20 mlを入れた分液ロートに検量線用標準液を加え、約5分間振とう後、約30分間静置しクロロホルム層の一部を取り硫酸ナトリウムで乾燥した後、485 nmにおける吸光度を測定して検量線を作成した。なおDDACの濃度と吸光度間には濃度(mg) = 0.336 A (吸光度) + 0.0414 の式で表示される相関が認められた。

2.3.3 試料の分析

2.2.1で調製した試料溶液からDDACとして4.0 mg以下を含む量を正確にビーカーに量り取り、以下に示す手順に従い、まず水で40 mlとした後に1N-NaOH溶液でpH 3.5とし、これを試験溶液とした。pH3.5の緩衝液 10 ml, 0.1%オレンジII水溶液 3 ml, 塩化ナトリウム 5.0 g 及びクロロホルム 20 mlを入れた分液ロートに試験液を1.5 ml加え、約5分間振とう後に約30分間静置しクロロホルム層の一部を取り硫酸ナトリウムで乾燥した後に、485 nmにおける吸光度を測定し検量線からDDAC量を求めた。

2.3.4 分析原理

DDACはpH3.5でオレンジIIと反応して橙黄色化合物を形成する。この化合物はクロロホルムに易溶なのでクロロホルムによる抽出を行う。木材粉由来の天然物の多くは水溶性なので、この抽出操作により測定試料中の不純物を除去することができる。

3. 結 果

図-3にDDAC処理木材抽出物と未処理木材抽出物のHPLCチャートを示す。DDACのピークは天然物由来のピークに妨げられることなく明確に現れていることがわかる。表-1にAWPA法による処理木材中DDACの分析結果を示す。また表-2にJAS法による処理木材中DDACの分析結果を示す。処理木材中のDDAC量はAWPA法及びJAS法のいずれにおいても2.89%前後で、分析法による差異はほとんど認められなかった。

AWPA法によるDDACの添加回収試験では未処理木材 502 mgにDDAC 13.5 mgを添加し分析を行った。

図-4にAWPA法によるDDACの添加回収試験のHPLCチャートを示す。表-3にはAWPA法によるDDACの添加回収試験の結果を示す。JAS法によるDDACの添加回収試験では未処理木材 1.00 gにDDAC 47.7 mgを添加して抽出後、10倍希釈してその中より試料 2.5 mlを採取して分析した。表-4にはJAS法によるDDACの添加回収試験の結果を示す。これらの添加回収試験の結果において、いずれの分析方法も定量的な値を示した。

表-5はAWPA法とJAS法について、必要サンプル量、分析時間、並びに再現性の点についての比較データをまとめたものであるが、JAS法では抽出後の発色反応及び処理等にかかなりの時間がかかることがわかる。

図-3 DDAC処理木材と未処理木材

Fig. 3 Treated wood and untreated wood

表－1 AWP法による処理木材中の DDACの分析結果

Table 6 Analysis of DDAC in treated wood in the AWP method

HPLCによる処理木材及び未処理木材中の DDACの分析

Analysis of DDAC in treated wood and untreated wood with HPLC

試料 Sample	理論値 (mg/g) Calculated	実測値 (mg/g) Analyzed	回収率 (%) Recovery
処理木材粉 506 mg Treated wood	28.9	21.3	73.7
未処理木材粉 500 mg Untreated wood		検出されず Not detected	

処理木材粉及び未処理木材粉 0.50 g の抽出液 10 μ l を HPLC に注入して分析

Analyzed 1 ml of each extract of 0.50 g of treated wood and untreated wood with HPLC.

表－2 JAS法による処理木材中の DDACの分析

Table 2 Analysis of DDAC in treated wood in the JAS method

処理木材及び未処理木材中の DDAC

DDAC in treated wood and untreated wood

試料 Sample	理論値 (mg/g) Calculated	実測値 (mg/g) Analyzed	回収率 (%) Recovery
処理木材粉 1.00 g Treated wood	28.9	21.3	73.7
未処理木材粉 1.00 g Untreated wood		測定範囲以下	

処理木材粉及び未処理木材粉 1.0 g の希釈抽出液 1.0 ml を取り分析

Analyzed 1 ml of each extract of 1.0 g of treated wood and untreated wood.

表－3 AWP法による DDACの添加回収試験

Table 3 Recovery test of DDAC in the AWP method

試料 Sample	理論値 (mg/ml) Calculated	実測値 (mg/ml) Analyzed	添加回収率 (%) Recovery
DDAC 13.5 mg			
未処理木材粉 502 mg Untreated wood	0.658	0.650	98.8

表－4 JAS法による DDACの添加回収試験

Table 4 Recovery test of DDAC in the JAS method

試料 Sample	理論値 (mg) Calculated	実測値 (mg) Analyzed	回収率 (%) Recovery
DDAC 47.7 mg			
未処理木材粉 1.00 g Untreated	0.119	0.119	100.0

表-5 AWP法とJAS法によるDDAC分析の比較
Table 5 Comparison of the AWP method and the JAS method in DDAC Analysis

	AWP法	JAS法
必要サンプル量 Sample	500 mg 500 mg	1.0 g 1.0 g
使用する試薬 Reagent	抽出用溶媒と HPLC用移動相 Solvent for extraction mobil phase of HPLC	発色反応及び抽出用試薬を 多数使用 Many reagents for extraction and reaction
抽出時間 Extraction	3 時間 3 hours	1 時間 1 hour
前処理時間 Pre-treatment	なし No	試料数によるが最低 1 時間以上 Depend on the number of samples at least more than 1 hour
発色反応時間 Reaction time	なし No	試料数によるが最低 2 時間以上 Depend on the number of samples at least more than 2 hours
測定時間 Measurement time	1 検体につき 20 分 20 min per one sample	1 検体につき 5 分 5 min per one sample
安定性 Stability	安定 Stable	不安定 Unstable
再現性 Reproducibility	あり yes	乏しい No

の反応物を冷暗所に 1 ケ月放置したところ、吸光度が約半減しているのが認められたので DDAC とオレンジ II の反応、抽出、測定を連続して行う必要があるように思われる。

一方、AWP法で分析に使用した試料は冷暗所 1 ケ月放置しても殆ど変化は認められなかった。

4. 考 察

処理木材中の DDAC 量を測定することは、DDAC による防腐効果、すなわち木材の品質、耐久性を知る一つの目安となる。天然物である木材は多数の成分を含有するので、その中より微量の DDAC を選択的に分析するのはかなり困難なことである。DDAC 自体は紫外部吸収を有しないため、HPLC による分析においても検出器の選択に迷う原因となる。検出器に示差屈折率計を使用する方法もあるが、多種の天然物が多量混在する木材を対象とすると微量の DDAC を選択的に検出するのはかなり困難なものとなる。

JAS法では、DDAC とオレンジ II を反応させ、生成

した色素化合物をクロロホルムで選択的に抽出して、他の天然物との分離を行ったあとに吸光光度計で分析するという方法を採用している。この方法による分析では、DDAC とオレンジ II との反応性、色素化合物のクロロホルムによる抽出率、そして色素化合物の安定性等に若干の不安定要素が認められた。

AWP法は JAS法に比較して前処理の必要がないので、短時間に試料の調製を行うことができ、かつ何度でも同一試料で分析を行え再チェックも可能である。

また、AWP法では分析機器に HPLC を用いているので、再現性が高く、正確で精度の高い分析法が提供できるものとおもわれる。

以上のことより、AWP法では処理木材中の DDAC を速やかに、かつ簡便に分析することが可能であり、測定試料数が多く継続的に分析を行うルーティーンの作業の際には適切な方法と思われる。

謝 辞

本分析に際し木材粉末試料を提供頂きました(株)ザイ

図-4 DDACの添加回収試験
Fig. 4 Recovery test of DDAC

エンス中央研究所園部宝積氏，また本論文作成に際して
指導頂きました同研究所須貝与志明氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) The American Wood-Preservers' Association book of Standards. p.189-194 (1993)
- 2) The AWPA book of Standards. A16-93. Standard for HPLC Method for Didecyl-Dimethylammonium Chloride Determination in Treated Wood
- 3) The AWPA book of Standards. A17-93. Standard for Determination of Quaternary Ammonium Compounds in ACC Solution
- 4) The AWPA book of Standards. A17-93. Standard for Determination of Quaternary Ammonium Compounds in Wood by 2-Phase Titration
- 5) Cremen. Jacques: *J. Chromatogr.*, 193, 225-234 (1980)
- 6) Denkert. M, Hackzell. L, Schill. G, Sjorgen: *E. J. Chromatogr.*, 218, 31-43 (1981)
- 7) J. R. Larson, C. D. Pfelffer: *Anal. Chem.*, 55, 393-396 (1983)
- 8) 農林水産省告示第1625号 (官報 平成 6年 11月 30日 発行)

(1996. 11. 1 受理)

エンス中央研究所園部宝積氏，また本論文作成に際して
指導頂きました同研究所須貝与志明氏に謝意を表します。