

小型化固相抽出法の現状



村 上 博 哉

1 はじめに

機器分析をはじめとする定量分析では、試料溶液に必要な応じて適切な前処理を施し、分析に供するのが一般的である。以前は、その前処理として液-液抽出が利用されていた。一方で、液-液抽出を用いる前処理では有機溶媒の多量の使用が必要不可欠であることが問題視されており、環境負荷の観点から代替法の提案が求められていた。その液-液抽出の代替法として、固相抽出が有機溶媒の使用量の大幅な低減が可能であることから、試料前処理手法として幅広い分野で利用されている¹⁾。

固相抽出は、溶媒に不溶な固相抽出剤と試料溶液との間における、試料中成分に対する相互作用の差を利用して目的成分の抽出を可能にする。固相抽出では、選択する固相抽出剤と試料溶液や洗浄溶液の最適化を施すことによって、選択性を付与することが可能である。そのため液-液抽出と比較して、非常に広範囲の試料成分への適用が可能である。

固相抽出では、種々の固相抽出剤がシリンジパレル型やルアー型などの形状をしたカートリッジに充填されたものに、試料溶液などを通過して前処理を達成するのが一般的である。一方近年では、より環境負荷の低減を目指す分析手法の開発が望まれていることから、様々な小型化 (miniaturization) された固相抽出法に関する研究が報告されている²⁾。固相抽出法の小型化は、有機溶媒の使用量の低減はもちろんであるが、生体試料などの微量にしか入手することができない試料に対する前処理にも好適である。本話題では、小型化された固相抽出法の現状について紹介する。

2 小型化固相抽出法

これまでに多くの固相抽出法が提案され、それらに様々な名称が付与されてきている。それらの中でも、小

型化された固相抽出法について Trujillo-Rodríguez らは、オペレーション方法に基づいて、 μ -固相抽出 (micro-solid-phase extraction, μ -SPE) と固相マイクロ抽出 (solid-phase microextraction, SPME) の二つに大別することができる³⁾。 μ -SPE は、従来からの固相抽出法を小型化したものであり、microextraction by packed sorbents (MEPS) やピペットチップに固相抽出剤などを充填して行う SPE (PT-SPE)、従来の分散 SPE をスケールダウンした分散マイクロ固相抽出 (dispersive micro-solid-phase extraction, D- μ SPE, Trujillo-Rodríguez らは μ -dSPE と略称をしているが、D- μ SPE や D μ SPE の表記のほうが多く見られるため、本稿ではこちらの略称を採用)、スターバー抽出 (stir bar sorptive extraction, SBSE) などが挙げられている。一方で SPME では、ファイバーを用いたものやインチューブの SPME などに加えて、薄膜マイクロ抽出 (thin film microextraction, TFME) などが分類されている。以下に、 μ -SPE と SPME とに分類し、それぞれがどのようなものか、簡単ではあるが説明をする。

2.1 μ -SPE

上述の通り μ -SPE として分類されるものの一つとして、MEPSがある。MEPSは、液体などを吸引・吐出するシリンジに固相抽出剤を充填したもので容易に固相抽出を行う手法である⁴⁾。PT-SPEでは、マイクロピペット用のチップに固相抽出剤などを充填して固相抽出を行うものであり、少量の試料の前処理に適用可能である⁵⁾。また D- μ SPEでは、固相抽出剤を試料溶液に攪拌することで目的成分などを抽出する手法である dSPE を小型化したものであり、例えばミルク中の抗ヒスタミン剤の抽出⁶⁾や食品中のアフラトキシンの抽出⁷⁾などへの適用例がある。また SBSE は、スターバー表面に種々の固相抽出剤となる成分をコーティングしたものを試料中で攪拌することにより、抽出を達成するものであり⁸⁾、市販品としては GERSTEL 社の Twister™ などが販売されている。さらに SBSE では、攪拌子が付いた型に円柱状のモノリス型固相抽出剤をはめ込み、攪拌をして抽出を達成する stir cake sorptive extraction (SCSE) なども提案されている⁹⁾。

2.2 SPME

一般的に利用されている SPME は fiber 型であり、Sigma-Aldrich や Agilent などから入手可能である。SPME では、fiber を利用してヘッドスペースに揮発してきた化合物を抽出するヘッドスペース-SPME (headspace-SPME, HS-SPME) や試料溶液に fiber 部分を浸漬して化合物の抽出を達成する直接浸漬-SPME (direct immersion-SPME, DI-SPME) の手法が用いられている。加えて、チューブ内で SPME を達成するインチューブ

SPMEにも用いられている。さらにSPMEでは、例えばフェイスマスク中にSPMEファイバーを装着し、呼気中成分の抽出・測定¹⁰⁾や脳細胞中からの代謝物抽出・分析への適用¹¹⁾などの報告があり、多様な分析対象物へ適用されている。

3 最後 に

本稿では、小型化された固相抽出法の分類に注目し、現状どのような適用がなされているかを紹介した。誌面の都合上、本稿では小型化された固相抽出法にフォーカスしたが、固相抽出法そのもの以外にも、近年では利用される固相抽出剤も多様化してきており、従来のシリカゲルやポリマー樹脂などに加えて、金属有機構造体 (metal-organic framework, MOF) や炭素素材などを利用した固相抽出も報告があり、その組み合わせにより様々な化合物の前処理が可能となってきた¹²⁾。

近年の機器分析の革新的な発展により、前処理の重要性はより一層増している。特に生命科学の分野では微量試料中から目的成分を抽出する需要は高く、固相抽出法の開発はさらに重要性が増すものである考えられる。

文 献

- 1) Y. Chen, L. Xia, R. Liang, Z. Lu, L. Li, B. Huo, G. Li, Y. Hu : *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **120**, 115652 (2019).
- 2) J. Plotka-Wasyłka, N. Jatkowska, M. Paszkiewicz, M. Caban, M. Y. Fares, A. Dogan, S. Garrigues, N. Manousi, N. Kalogiouri, P. M. Nowak, V. F. Samanidou, M. de la Guardia : *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **162**, 117034 (2023).
- 3) M. J. Trujillo-Rodríguez, I. Pacheco-Fernández, I. Taima-Mancera, J. H. A. Díaz, V. Pino : *J. Chromatogr. A*, **1634**, 461670 (2020).
- 4) M. M. Moein, A. Abdel-Rehim, M. Abdel-Rehim : *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **67**, 34 (2015).
- 5) S. Seidi, M. Tajik, M. Baharfar, M. Rezazadeh : *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **118**, 810 (2019).
- 6) S. Decheng, S. Zhanteng, X. Zhiming, L. Yang, L. Wuyan, W. Junming, F. Xia : *J. Chromatogr. A*, **1727**, 464989 (2024).
- 7) R. Thati, B. S. Seetha, P. Alegete, M. K. R. Mudiam : *Food Chem.*, **433**, 137342 (2024).
- 8) M. He, Y. Wang, Q. Zhang, L. Zang, B. Chen, B. Hu : *J. Chromatogr. A*, **1637**, 461810 (2021).
- 9) Y. Wang, J. Zhang, X. Huang, D. Yuan : *Anal. Chim. Acta*, **840**, 33 (2014).
- 10) Z. C. Yuan, W. Li, L. Wu, D. Huang, M. Wu, B. Hu : *Anal. Chem.*, **92**, 11543 (2020).
- 11) N. Reyes-Garcés, E. Boyaci, G. A. Gómez-Ríos, M. Olkowitz, C. Monnin, B. Bojko, D. Vuckovic, J. Pawliszyn : *J. Chromatogr. A*, **1638**, 461862 (2021).
- 12) D. A. V. Medina, A. T. Cardoso, E. V. S. Maciel, F. M. Lanças : *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **165**, 117120 (2023).



村上 博哉 (MURAKAMI Hiroya)
愛知工業大学工学部応用化学科 (〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247)、
岐阜薬科大学大学院薬学研究科博士後期課程博士課程単位取得満期退学。博士 (薬学)。《現在の研究テーマ》固相抽出剤の開発。《趣味》BBQ (夏)、薪ストーブ (冬)、おちょこ収集。
E-mail : hmurakami@aitech.ac.jp