

疎水性イオン液体による塩水からの水の抽出分離

イオン液体 (IL) は、目的・用途に応じて構成イオンの組み合わせを多様に変化させてその性質を調整し得ることからデザイナー流体とも呼ばれ、新規材料として様々な分野で注目されている。なかでも水と相分離する疎水性 IL は、従来の疎水性有機溶媒に代替する抽出溶媒として、金属イオンから生体高分子に至る幅広い化学種の抽出分離に用いられており、化学分析における前処理剤としても盛んに応用されている。このような応用においては、水溶液中の目的成分を効率良く抽出する意図で疎水性 IL を用いることが一般的であるが、Guo らによって疎水性 IL を水そのものの抽出分離に応用した興味深い例が報告されたことから紹介する¹⁾。

近年、世界的な水需要に対応するための海水淡水化の試みにおいて、メンブレンを用いることなく低温・低エネルギーで脱塩処理を行う方向性溶媒抽出 (DSE) が高い注目を集めている。DSE は、水の溶解度およびその温度上昇率が大きく、水に不溶かつ海水塩を溶解しない溶媒 (方向性溶媒, DS) を用いて、DS と塩水を混合し加温することで塩水から水を取り込む過程および DS を相分離し冷却することで水を取り出す過程を交互に繰り返して真水の回収を行う手法である。DSE の効率は DS が持つ水の溶解度の温度上昇率に左右され、従来はその値が 0.027 %/°C のデカン酸が最も優れた DS と考えられていたが、Guo らが様々な IL の中から見いだした 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド [emim] [Tf₂N] は 0.304 %/°C と 10 倍以上の効率を示した。[emim] [Tf₂N] はイオン除去率 (96%以上) や水への溶解度 (130~150 ppm) もデカン酸と同程度の優れた値を示しており、分子動力学シミュレーションもこれらの特性を支持するものであった。本研究は、水を効率良く抽出分離できる特性を有するように IL をデザインした例とも言えよう。

水そのものの抽出分離は、裏を返せば水溶液中の目的成分を溶存したまま濃縮する操作であり、目的成分を別の溶媒に抽出分離する操作との使い分けによって化学分析における前処理操作の選択肢が広がるものと考えられる。本研究のような IL を用いた新たな抽出系がユニークな分析法の開発につながる事が期待される。

1) J. Guo, Z. D. Tucker, Y. Wang, B. L. Ashfeld, T. Luo : *Nat. Commun.*, **12**, 437 (2021).

[千葉県警察本部刑事部科学捜査研究所 瀨本拓也]

高電場非対称波形イオン移動度分光分析 (FAIMS) を用いる D-アミノ酸含有ペプチドの分離

生体内のタンパク質を構成するアミノ酸は、ほとんど

が L-アミノ酸であり、D-アミノ酸の含有量は僅かである。一方、数種の D-アミノ酸は、動物では毒素やシグナル伝達ペプチド¹⁾、ヒトでは凝集した α クリスタリンやアミロイド β から発見されており²⁾、生理活性や疾患への関与が報告されている。そのため、生体内に存在する D-アミノ酸含有ペプチド (D-AACP) およびタンパク質の分析が重要視されている。しかし、ペプチドの状態で D/L-アミノ酸の違いを認識し、分離することは困難故に、手法や測定可能範囲が限られている。

今回 Francis ら³⁾ は、高電場非対称波形イオン移動度分光分析 (FAIMS) を用いて、D-AACP の分離を行った。FAIMS は、ヘリウムや窒素ガスを用いることでイオンを移動させる。次に、上下の平行電極板に分散電圧 (DV) と補償電圧 (CV) を加える事で、通過するイオンの種類とイオン電流の強度が変化し、その差で分離を行う。さらに小型であるため、ESI イオン源と検出部に質量分析計 (MS) を搭載することが可能である (図 1)。

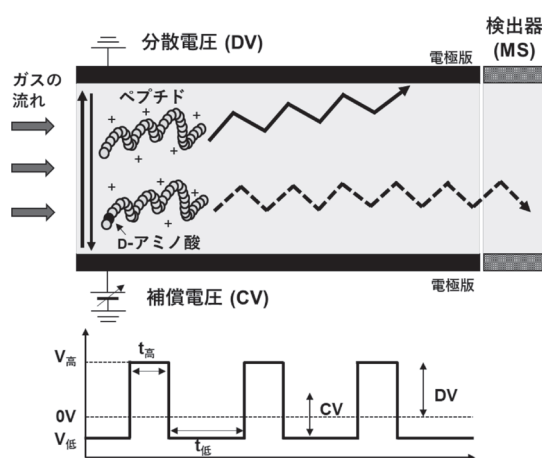


図 1 FAIMS を用いた D/L-アミノ酸含有ペプチド分離の原理

これまで D-AACP の分離は、traveling wave (TW) または trapped (T) IMS を用いることで、4~29 残基まで可能であるが、高い電荷状態 (3~5 価) の分離は困難だとされている⁴⁾。近年、FAIMS を用いることで、1~6 価の電荷状態の D-AACP が、4~42 残基まで分離可能となった。さらに、各ペプチドの電荷状態を最適化したところ、10 種中 9 種の D-AACP の完全な分離が達成され、分離度は、TIMS と比べ平均 2.5 倍向上した。また、MS に対する直交性は、TIMS と比べ 6 倍向上したことも報告している。彼らの結果は、従来の分析法 (TW および TIMS) に比べ、D-AACP の分離適応範囲を増加させた。FAIMS は、ペプチド中のアミノ酸 1 残基の違いを認識し、分離できることから、翻訳後修飾ペプチドの僅かな違いも分析可能であると考えられる。IMS は技術進歩の著しい領域であるため、さらなる装置の発展に期待したい。

1) D. H. Mast, J. W. Checco, J. V. Sweedler : *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics*, **1869**, 140553 (2021).

2) M. Abdulbagi, L. Wang, O. Siddig, B. Di, B. Li : *Biomolecules*, **11**, 1716 (2021).

3) F. Berthias, M. A. Baird, A. A. Shvartsburg : *Anal. Chem.*, **93**, 4015 (2021).

4) K. J. D. Fouque, A. Garabedian, J. Porter, M. A. Baird, X. Pang, T. D. Williams, L. Li, A. Shvartsburg, F. Fernandez-Lima : *Anal. Chem.*, **89**, 11787 (2017).

[東北大学大学院薬学研究科 幡川祐資]