

高 椋 利 幸 氏

(Toshiyuki TAKAMUKU)
(佐賀大学理工学部化学部門 教授)



1961年11月16日福岡県に生まれる。1985年熊本大学理学部化学科卒業。1987年東京工業大学大学院総合理工学研究科修士課程修了、1988年同博士後期課程中途退学。同年5月よりTOTO(株)基礎研究所研究員、この間1990~1993年福岡大学大学院理学研究科博士後期課程に在籍し、博士(理学)の学位取得。1996年福岡大学理学部助手、1997年佐賀大学理工学部助教授を経て、2012年同教授、2018~2021年度同総合分析実験センター長兼任。本学会九州支部常任幹事、「ぶんせき」編集委員、支部長、代議員を歴任。2010年溶液化学研究会学術賞、2020年日本分析化学会九州支部九州分析化学会賞を受賞。趣味はマラソンと史跡訪問。

【業 績】

有機分子の溶存構造に関するマイクロからメゾスコピックレベルにおける分析法の開発

高椋利幸君は、重水素化溶媒を用いた小角中性子散乱法(H/D-SANS)及び基準物質に対する試料溶液の磁気的影響を補正して正確な化学シフトを測定するNMR法を適用し、混合溶媒中での水、有機溶媒、イオン液体の相互作用や有機溶質分子の溶媒和構造をマイクロおよびメゾスコピックに捉える分析法を開発した。この分析法によりHPLC溶離液として用いられる二成分溶媒中での溶媒クラスターの形成やクラスターによる有機溶質分子の選択的溶媒和などに関する知見を得ている。以下に同君の主要な業績を紹介する。

1. 二成分溶媒中における溶媒クラスター形成の観測^{1)~14)}

多くの二成分溶媒中では、二つの溶媒は均一に混合せず、それぞれが会合した溶媒クラスターを形成する。これは混合エンタルピーなどの熱力学的諸量をもとに推定されていたが、溶媒クラスターの存在を定量的に捉えることは困難であった。同君は、中性子がH原子よりもD原子に強く散乱されることに着眼し、H原子からなる通常の溶媒AとD化した溶媒Bを混合することで、溶媒Aと溶媒Bがそれぞれ形成するクラスターによる中性子散乱強度に高いコントラストを付けるH/D置換小角中性子散乱法(H/D-SANS)を確立した。測定は原子力研究開発機構の原子炉JRR-3に設置されたSANS-U分光器及びパルス中性子源である大強度陽子加速器施設J-PARC MLFのTAIKAN分光器を用いて行った。SANS強度を解析し、濃度ゆらぎを示す相関長 ξ を見積もることで溶媒クラスターの形成を定量的に評価した。この方法により、HPLC溶離液として利用されるアセトニトリル、トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノールなどの有機溶媒と水との二成分溶媒中でのクラスター形成の混合比や温度依存性を捉えることに成功した。

2. クラスターによる有機分子の溶媒和^{15)~22)}

同君はさらに、HPLC溶離液に用いる二成分溶媒中においてジオール、アミド、アミノ酸やペプチドなどの有機分子の溶媒和構造を明らかにした。特に、溶媒クラスターに有機分子が選択的に溶媒和されることをマイクロ及びメゾスコピックに観測した。前者では、NMR法の原子選択性を応用し、溶媒分子との相互作用を有機分子の部位別に観測した。内管中の基準物質に対する試料溶液の磁気的影響を補正する外部複基準法により、分散力、双極子相互作用や π - π 相互作用による0.1~1 ppm程度のわずかな化学シフト変化を正確に測定した。NMR法とIRやRaman分光法による情報を相補的に使い、さらに分子動力学シミュレーションを適用して有機分子の溶媒和

構造を可視化した。後者では、H/D-SANS法を適用し、溶媒クラスターによる有機分子の溶媒和をクラスターの発達として観測することに成功した。これらの研究成果は、HPLCによる物質分離に溶媒クラスターの形成が寄与していることを示唆し、溶媒の組合せや混合比、温度などの条件決定に科学的な根拠を提供するものとなった。

3. イオン液体と各種溶媒との混合及びその応用^{23)~31)}

分析化学分野でも、難燃性や低揮発性を示すイオン液体がグリーンな抽出溶媒として注目されている。イオン液体は極性溶媒ばかりでなく、非極性溶媒とも混合し、その汎用性が期待される。同君は、イミダゾリウム系イオン液体を中心に種々の溶媒との混合状態をH/D-SANS法、溶液X線回折法、NMR法などにより観測した。イオン液体のクラスター形成には、主に溶媒分子とイミダゾリウム環の三つのH原子との水素結合や溶媒分子の自己会合性が影響していることを解明した。また、イオン液体が非極性のベンゼンと混合する理由が π - π 相互作用であることやアルキル鎖が長いイオン液体ほどメタノール中でクラスターを形成しやすいことを明らかにした。これらの研究成果は世界的に多くの研究者に引用されている。最近では、温度変化による相分離を応用して配位性官能基を修飾したイオン液体に金属イオンを抽出する均一液-液抽出法の開発に着手している。

以上、高椋利幸君は、独自に開発したH/D-SANS法やNMR法によって、分析化学における反応・分離場となる二成分溶媒の混合状態や有機分子の溶媒和をマイクロからメゾスコピックなレベルで観測する独創的かつ影響力のある研究を行ってきた。これらの業績は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

(熊本大学大学院先端科学研究部(理学系)戸田 敬)

文 献

- 1) *J. Phys. Chem. B*, **117**, 2438 ('13).
- 2) *J. Mol. Liq.*, **136**, 147 ('07).
- 3) *ibid.*, **103/104**, 143 ('03).
- 4) *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10101 ('01).
- 5) *Chem. Lett.*, **2000**, 878.
- 6) *J. Mol. Liq.*, **83**, 163 ('99).
- 7) *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8880 ('98).
- 8) *J. Mol. Liq.*, **217**, 3 ('16).
- 9) *J. Phys. Chem. B*, **112**, 13300 ('08).
- 10) *J. Mol. Liq.*, **119**, 133 ('05).
- 11) *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7667 ('05).
- 12) *J. Solution Chem.*, **33**, 641 ('04).
- 13) *J. Chem. Phys.*, **119**, 6132 ('03).
- 14) *Z. Naturforsch.*, **55a**, 513 ('00).
- 15) *J. Phys. Chem. B*, **125**, 240 ('21).
- 16) *ibid.*, **124**, 5009 ('20).
- 17) *ibid.*, **121**, 4864 ('17).
- 18) *J. Mol. Liq.*, **290**, 111192 ('19).
- 19) *ChemPhysChem*, **16**, 3190 ('15).
- 20) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 8335 ('12).
- 21) *ibid.*, **13**, 11222 ('11).
- 22) *J. Phys. Chem. B*, **114**, 4252 ('10).
- 23) *Anal. Sci.*, **24**, 1285 ('08).
- 24) 分析化学, **64**, 203 ('15).
- 25) *J. Phys. Chem. B*, **125**, 13896 ('21).
- 26) *ibid.*, **120**, 7480 ('16).
- 27) *ibid.*, **115**, 8518 ('11).
- 28) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 13698 ('22).
- 29) *ibid.*, **22**, 5332 ('20).
- 30) *ibid.*, **21**, 3154 ('19).
- 31) *ibid.*, **12**, 12316 ('10).

松井利郎氏

(Toshiro MATSUI
九州大学大学院農学研究院 教授)

1962年8月4日兵庫県に生まれる。1986年九州大学農学部卒業。1991年九州大学大学院農学研究科食糧科学工学専攻を修了、農学博士。1991年九州大学農学部助手。2000年同助教授。2011年同教授。2018年より同大学五感応用デバイス研究開発センター センター長。1996年～(1年間)ドイツ食品化学研究所文部省在外研究員。「ぶんせき」誌編集委員、日本栄養・食糧学会編集委員、Biosci. Biotechnol. Biochem. 編集委員、Food Sci. Technol. Res. 編集委員長、J. Agric. Food Chem. Editorial Advisory Board等を歴任。2019年日本分析化学会九州分析化学会賞、2020年安藤百福賞優秀賞、2022年飯島藤十郎食品科学賞、2023年文部科学大臣表彰(科学技術賞)、など受賞。趣味はスポーツ鑑賞、旅行。

【業績】

食品因子の生体利用性に関する分析化学的研究

松井利郎氏は、一貫して健康維持に資する食品因子の生体利用性を明らかにするために種々の分析化学的手法を構築し、生理作用を担う食品因子の体内動態を解明されてこられた。食べ物は多成分混合系からなる物質群であり、生命活動を維持するためのエネルギー供給性が第1の機能として挙げられる。近年では、食べ物に含まれる機能性食品因子によって生体恒常性が維持されている(3次機能とも呼ばれる)ことが明らかになりつつあるが、吸収や代謝、蓄積といった生体利用性に関する研究は等閑であった。同氏は、食科学領域において十分に理解されていない食品因子の体内動態について、高感度検出を目的とした高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の適用を試みるとともに、対象とする食品因子の選択的検出を可能とする質量分析法(MS)の構築を図っている。さらに、体内吸収された食品因子の臓器蓄積挙動を明らかにするためのMS法に基づく可視化解析法の設定にも成功しており、それらの多くの成果は、食機能を理解するうえで国際的にも大いに評価されている。以下に同君の主な成果を要約する。

1. ペプチドの生体利用性解明のための分析化学的アプローチ^{1)~28)}

高血圧予防作用を示すペプチドを摂取すると、ヒト循環血中にサブpmol/mL血漿濃度で吸収されることを明らかにしたのはおそらく同君が初めてである。これを達成できたのは、アミン蛍光誘導体化試薬を用いたカラムスイッチングHPLC法の構築によるところが大きいと思われる。その後、当該ペプチドは腎臓や血管などの臓器に分布していることを明らかにし、この分析化学的評価によってペプチドの作用場が血管であること、L型カルシウムチャンネルに対するブロック作用によって収縮した血管を弛緩させることを見いだしている。その後、アミン誘導体化法とLC-MS/MS法を組み合わせることで様々な生理活性ペプチドの高選択的検出を達成しているが、ペプチドの場合、反応時の温度やpHによって非特異的な加水分解が起こるため、高感度に生体中のペプチドを定量するには配慮が必要となる。同氏は、生体試料、特に血漿マトリックスに存在する食品由来ペプチドの誘導体化のための条件を最適化し、これまでにペプタペプチド鎖長までのペプチドに対してその配列に見合った誘導体化法をいくつか提案している。ペプチドの高感度かつ高選択的な分析法の構築によって、摂取後の吸収や消失挙動を、例えば尾静脈血で評価可能となることから、同一個体の動物を用いて長期的な食品摂取の有効性を解析することができるなど、分析化学的視点に基づく食機能評価に対する貢献は高いものがある。

2. ポリフェノール類の生体利用性解明のための分析化学的アプローチ^{29)~40)}

同君はこれまでに、糖尿病や高血圧予防や改善に対するポリフェノール摂取の有効性を明らかにしているが、さらに摂取したポリフェノール類の生体利用性までも追究している。一般に、ポリフェノール類は吸収過程で種々の代謝反応を受け、構造が複雑化するために、その活性体を定性、定量的に明らかにすることは困難とされている。この点について、各種MS法を組み合わせることによって硫酸化合物やメチル化体等の存在を明らかにするとともに、代謝体として循環器系臓器に蓄積することを初めて示している。摂取したポリフェノール体がそのまま生理作用の発現を担っているわけではないこと、代謝体を考慮した機能性研究が重要であることをいち早く指摘し、これを解決するための分析化学的評価法を提案している点は重要で

ある。さらに、後述するように、様々な代謝体に変換されるポリフェノール類の生体利用性解明の一助として、イオン化可能な物質を一斉に検出・可視化できるMSイメージング法を適用している点は大いに評価される。

3. 食品因子の見える化～次世代食科学研究のための分析化学的展開^{41)~52)}

食品機能因子の多くは低分子化合物であり、ノイズシグナルと重複するため、食科学分野でのMSイメージング法の適用は限定的であった。このような制限に対して、同君はマトリックス由来シグナルの低減化やマトリックス結晶の均一化、さらには新たなマトリックス剤を見いだすなど、食品因子の可視化のために様々な取り組みを行っている。これにより、例えば、小腸吸収過程でのペプチドやポリフェノール類の透過経路や分解挙動の可視化解析に成功している。さらに同君は、食品因子が血液-脳関門をそのままの形で透過し、脳実質に蓄積することを初めて可視化実証するに至っている。多成分混合系からなる食品は、多面性をもって生体を調節する機能体と考えられるが、こうした分析化学的アプローチはevidence-based food研究の推進に大いに貢献する成果であると期待される。

以上、松井利郎君の食品因子の生体利用性に関する研究は、分析化学の重要性を明示し、その発展に貢献するところ顕著なものがある。

(長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 黒田 直敬)

文 献

- 1) *J. Chromatogr. B*, **729**, 89 (1999).
- 2) *Hypertension Res.*, **22**, 273 (1999).
- 3) *J. Human Hypertens.*, **14**, 519 (2000).
- 4) *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, **29**, 204 (2002).
- 5) *Biol. Pharmacol. Bull.*, **25**, 1228 (2002).
- 6) *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, **30**, 262 (2003).
- 7) *J. Peptide Sci.*, **10**, 535 (2004).
- 8) *Anal. Sci.*, **21**, 99 (2005).
- 9) *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 8367 (2007).
- 10) *Br. J. Nutr.*, **103**, 309 (2010).
- 11) *Peptides*, **31**, 2060 (2010).
- 12) *Anal. Biochem.*, **414**, 109 (2011).
- 13) *FEBS Open Bio*, **2**, 83 (2012).
- 14) *Biochim. Biophys. Acta-General Subjects*, **1820**, 1753 (2012).
- 15) *Anal. Chem.*, **85**, 4289 (2013).
- 16) *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **77**, 2094 (2013).
- 17) *Biochim. Biophys. Acta-General Subjects*, **1840**, 3073 (2014).
- 18) *Anal. Sci.*, **31**, 45 (2015).
- 19) *Food Chem.*, **190**, 345 (2016).
- 20) *J. Agric. Food Chem.*, **64**, 2072 (2016).
- 21) *J. Agric. Food Chem.*, **65**, 5935 (2017).
- 22) *npj Sci. Food*, **4**, 7 (2020).
- 23) *Food Chem.*, **341**, 128197 (2021).
- 24) *npj Sci. Food*, **5**, 25 (2021).
- 25) *Anal. Sci.*, **37**, 1629 (2021).
- 26) *npj Sci. Food*, **5**, 29 (2021).
- 27) *J. Agric. Food Chem.*, **70**, 76 (2022).
- 28) *Commun. Biol., in accept.*
- 29) *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 6299 (2011).
- 30) *J. Agric. Food Chem.*, **60**, 8036 (2012).
- 31) *Food Chem.*, **138**, 101 (2013).
- 32) *Biochem. Pharm.*, **87**, 344 (2014).
- 33) *J. Agric. Food Chem.*, **66**, 1428 (2018).
- 34) *J. Agric. Food Chem.*, **67**, 9812 (2019).
- 35) *J. Agric. Food Chem.*, **68**, 8205 (2020).
- 36) *Food Chem.*, **334**, 127586 (2021).
- 37) *J. Funct. Foods*, **86**, 104702 (2021).
- 38) *J. Agric. Food Chem.*, **69**, 15165 (2021).
- 39) *J. Agric. Food Chem.*, **70**, 11290 (2022).
- 40) *Biosci. Biotechnol. Biochem., in accept.*
- 41) *Anal. Chem.*, **85**, 1003 (2013).
- 42) *Mol. Nutr. Food Res.*, **59**, 1541 (2015).
- 43) *J. Mass Spectr.*, **51**, 748 (2016).
- 44) *Anal. Sci.*, **35**, 433 (2019).
- 45) *Sci. Rep.*, **9**, 3166 (2019).
- 46) *Sci. Rep.*, **9**, 5769 (2019).
- 47) *Food Chem.*, **334**, 127586 (2021).
- 48) *J. Agric. Food Chem.*, **69**, 7057 (2021).
- 49) *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.*, **41**, e498 (2021).
- 50) *J. Agric. Food Chem.*, **69**, 14840 (2021).
- 51) *ACS Appl. Nano Mater.*, **5**, 2187 (2022).
- 52) *Anal. Chem.*, **94**, 1990 (2022).

宮部 寛志 氏

(Kanji MIYABE)
立教大学理学部化学科 特別専任教授

1957年8月16日富山市生まれ。1980年富山大学文理学部卒業、1982年同大学院理学研究科修士課程修了、同年栗田工業株式会社入社。1995年富山大学教育学部助教授、2002年名古屋工業大学工学部助教授、2004年富山大学工学部教授、2012年立教大学理学部教授、同年富山大学名誉教授。1993年「逆相液体クロマト分離の化学工学的研究」により博士(工学)取得(東京大学)。1998~1999年Tennessee大学博士研究員(G. Guiochon教授に師事)。1995年日本吸着学会奨励賞、1997年液体クロマトグラフィー努力賞、2000年とやま賞、2009年クロマトグラフィー科学会学会賞、2010年度日本分析化学会中部支部副支部長。

【業 績】

モーメント理論に基づく高性能液相分離系の分析機能創出に関する研究

宮部寛志君は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)やキャピラリー電気泳動(CE)の研究分野にモーメント理論を導入し、それらの分離挙動の正確、詳細かつ定量的な解析に資する新規理論基盤を構築した。それに基づき、分離の基本原則の究明並びに高性能化に向けた技術開発方針の策定に関する研究を推進し、さらに分離分析とは異なる新たな機能開発へと研究を進展させた。以下にモーメント理論を基軸として展開したHPLCやCEの分析機能創出に関する同君の業績を紹介する。

1. HPLC系の分離特性解析と高性能化に関する構想^{1)~30)}

同君は、特徴的な構造特性を有するシリカモノリスやコアシェル粒子を含む各種分離剤の構造を「形状」と「多孔性」に基づいて系統的に分類し、各々に対するモーメント解析式を体系的に開発した。それに基づき、HPLC系の物質移動現象を速度論的に研究した。例えば、それまでその存在さえ認識されていなかった分離剤内部の表面拡散現象を多角的に研究し、絶対反応速度論に基づきその特徴や拡散機構を解明した。その他、実験的および理論的研究手法の開発、逆相HPLC分離に関する熱力学的考察、各種速度パラメータの測定法や推算法の開発、包接反応系の会合・解離速度定数の測定等、HPLC分離の本質的な理解に繋がる独創的な研究を従来とは異なる方法論に基づき推進した。さらに、HPLCの高性能化に向けた新規分離剤開発や分離システム設計に関する方向性や将来像についても考究している。

2. CE系を利用する化学現象解析機能の創出^{31)~38)}

CE系ではキャピラリー内における化学現象(化学反応、分子間相互作用および分配や吸脱着他の物質移動現象等)に基づき、分離機能の発現、分離性能の向上並びに分離選択性の改善等を図っている。CE分離挙動は化学現象の特徴を反映しており、これは逆にCE分離挙動の解析により化学現象に関する情報が取得できる可能性を示唆している。さらに、分離系の化学現象はCE分離過程で自動的かつ無数に繰り返され、その情報を積算・増幅して検出できるため、CE系は化学現象の解析システムと見做すことができる。同君は「化学現象」と「分離挙動」を繋ぐ理論基盤としてモーメント理論を導入し、CE分離挙動を解析して化学現象関連情報を取得する以下の解析法を開発した。それを様々な実験系に適用し、その有用性を実証した。

まず、分子間相互作用の解析は生体機能の発現機構の解明等に関連する重要な課題である。そのため各種解析法が開発されているが、これらの方法では実験データ測定の際に分子の固定

化や蛍光標識化が必要であり、分子間相互作用の解析結果に対するそれらの影響が懸念される。同君はEinstein式とランダムウォークモデルの組み合わせ等によりアフィニティーCE系のモーメント解析式を導出し、化学的に非修飾の遊離分子間における本来の相互作用の解析法を開発した。CE分離を基盤とする本法は既往の分光学的方法とは解析原理が全く異なるため、分子間相互作用の多角的な解析に寄与するものと期待される。

また、分子集合体を擬似固定相として使用する動電クロマトグラフィー(EKC)系のモーメント解析式を同様に導出し、分子集合体の界面における物質透過現象の解析法を開発した。分子集合体はモノマーが比較的弱い力(相互作用)により自己集合した動的な構造形成体である。そのためその化学特性は、分子集合体に何等かの化学修飾や物理作用を加えることなく、分子集合体が本来あるべき状態に極力近い条件下において解析することが望ましい。同君は、モーメント理論とEKCを組み合わせ、化学的・物理的作用を極力加えない本来の状態に近い実際の分子集合体(リボソームや界面活性剤ミセル等)そのものの界面における物質透過現象の速度論的解析を可能にした。

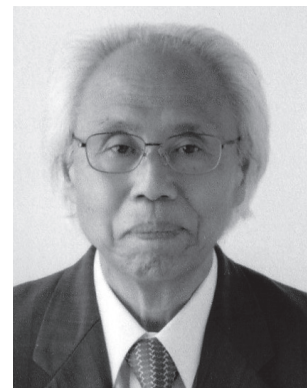
以上、宮部寛志君はHPLCやCE分離挙動のモーメント解析基盤を新たに構築した。それに基づき分離の更なる高性能化の方策について考究すると共に、分離分析機能とは異なる化学現象解析機能を新たに創出してHPLCやCEの分析技術としての総合力を向上させた。HPLCやCEの新規分析機能の創出に関する一連の研究は分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔沼津工業高等専門学校 岡田 哲男〕

文 献

- 1) *AIChE J.*, **38**, 901 (92).
- 2) *AIChE J.*, **39**, 1791 (93).
- 3) *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1792 (94).
- 4) *AIChE J.*, **41**, 536 (95).
- 5) *AIChE J.*, **41**, 548 (95).
- 6) *Anal. Chem.*, **69**, 2567 (97).
- 7) *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7773 (97).
- 8) *AIChE J.*, **43**, 2997 (97).
- 9) *Anal. Chem.*, **71**, 889 (99).
- 10) *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11086 (99).
- 11) *Anal. Chem.*, **72**, 1475 (00).
- 12) *Anal. Chem.*, **72**, 5162 (00).
- 13) *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8481 (00).
- 14) *Adv. in Chromatogr.*, **40**, 1 (00).
- 15) *Anal. Chem.*, **73**, 3096 (01).
- 16) *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9202 (01).
- 17) *Anal. Chem.*, **74**, 2126 (02).
- 18) *Anal. Chem.*, **74**, 5754 (02).
- 19) *Anal. Chem.*, **74**, 5982 (02).
- 20) *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8898 (02).
- 21) *Anal. Chem.*, **75**, 6975 (03).
- 22) *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2987 (04).
- 23) *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12038 (05).
- 24) *Anal. Chem.*, **79**, 1970 (07).
- 25) *Anal. Chem.*, **79**, 7457 (07).
- 26) *J. Chromatogr. A*, **1217**, 1713 (10).
- 27) *Anal. Chem.*, **83**, 182 (11).
- 28) *Anal. Sci.*, **27**, 1007 (11).
- 29) *Trends in Anal. Chem.*, **81**, 79 (16).
- 30) *Anal. Chem.*, **93**, 10365 (21).
- 31) *Anal. Chem.*, **89**, 10487 (17).
- 32) *Anal. Chem.*, **90**, 11048 (18).
- 33) *Electrophoresis*, **39**, 3032 (18).
- 34) *Electrophoresis*, **40**, 2962 (19).
- 35) *J. Chromatogr. A*, **1609**, 460451 (20).
- 36) *Electrophoresis*, **42**, 2528 (21).
- 37) *J. Chromatogr. A*, **1684**, 463557 (22).
- 38) *J. Chromatogr. A*, **1687**, 463691 (23).

大橋 弘三郎 氏

(Kousaburo OHASHI)
(茨城大学 名誉教授)

1943年宮城県に生まれる。1967年茨城大学文理学部卒業。1969年東北大学大学院理学研究科修士課程修了。同年4月茨城大学理学部助手。1974年同大助教授。1975年理学博士(東北大)。1977年米国アリゾナ大学文部省在外研究員(1年)。1989年同大教授。1991・1992年同大機器分析センター長。2009年定年退職。2009～2013年放送大学茨城学習センター客員教授。本誌の編集担当理事、Analytical Sciences編集委員会：特集号「Supercritical Fluid in Analytical Chemistry」Guest Editor、本会関東支部支部長。日本化学会「Chemistry Letters」編集委員、日本溶媒抽出学会会長、水戸市環境審議会会長を歴任。趣味は園芸。

【業績】

キレート配位子による金属元素の選択的分離法の開発および学会への貢献

大橋弘三郎君は、二相間分配系における金属元素の抽出率や選択性向上を指向した疎水性の大きなアルキル基を有するキレート抽出剤を多数合成した。それらを液-液分配系のみならず、超臨界二酸化炭素(SF-CO₂)や固相抽出を用いた新しい分配系に適用し、金属元素の選択性の発現を支配する諸因子を化学平衡および反応速度論的に明らかにし、金属元素の高選択的分離法を開発した。以下に、同君の主な研究業績および日本分析化学会への貢献の概要を紹介する。

1. 新規キレート抽出剤の開発とそれによる金属元素の選択的分離法の開発

大橋君は、金属元素に対する抽出能および選択性向上を指向した様々な新規キレート剤の開発を行った¹⁾²⁾。5位にアルキルオキシメチル基を導入した8-キノリノール誘導体を用いた種々の金属元素の溶媒抽出では、アルキル鎖の炭素数を大きくすることで、低pH領域からの金属元素の抽出を達成した。また、5位に4-ニトロフェニルアゾ基を導入した8-キノリノール誘導体では、強酸性領域からPd(II)とGa(III)を抽出できることを見いだした。2位にメチル基を導入した2-メチル-5-オクチルオキシメチル-8-キノリノールを用いた溶媒抽出では、メチル基の立体障害により錯形成が妨げられ、メチル基を導入していないものと比べ、金属元素の抽出定数が、10²～10³小さくなることを明らかにした。また、2位にブチル基を導入した8-キノリノール誘導体によるAl(III)とGa(III)の溶媒抽出において、イオン半径の小さいAl(III)は全く抽出されず、Ga(III)のみを選択的に抽出できることを見いだした。合成したキレート剤は、溶媒抽出に限らず樹脂を用いた固相抽出や中性界面活性剤を用いた曇点抽出における抽出剤としても利用され、様々な金属元素の分離・抽出に適用できることを明らかにした。

2. 超臨界二酸化炭素への金属元素のキレート抽出機構の解明とその分離分析への応用

大橋君は、有機溶媒のかわりに超臨界二酸化炭素を抽出媒体に用いる種々の超臨界二酸化炭素/水二相系を構築し、分析化学の視点から多くの優れた研究を行った³⁾⁴⁾。

特に、同君の先駆的研究の一つにSF-CO₂への金属錯体の抽出率(溶解度)増大に関する研究がある。SF-CO₂は無極性な媒体であるため金属錯体を含む溶質一般に対する溶解度は、ク

ロロホルムなどの一般的な有機溶媒と比べ低くなる傾向にあり、溶解度を増大させるためにメタノールなどの極性有機溶媒をモディファイアとしてSF-CO₂へ添加する。さらに、SF-CO₂と接した水相は、炭酸の溶解によりpH3付近まで低下する。これらは、SF-CO₂抽出の金属元素への適用を妨げる要因の一つとなっている。同君は、従来のメタノールなどに替わり、水素結合供与性の大きなフッ素基を有するアルコールやフェノールなどをモディファイアとしてSF-CO₂相に添加することで、金属錯体のSF-CO₂相への溶解度・抽出率が著しく増大することを見だし、金属錯体とモディファイアとの会合体の会合定数を決定した。

3. 金属元素の電子移動反応の機構解明

また、大橋君は金属元素の錯生成反応及び電子移動反応機構の研究も行っている。水溶液中で安定なクロム(V)錯体の発見は、クロムに関する無機生物化学と環境化学の発展に非常に重要な役割を果たした⁵⁾。

更に、コバルト(III)錯体と水和鉄(II)イオンとの電子移動が内圏型機構で起こることを明らかにするとともに、電子移動の速度は有機溶媒により著しく加速されることを発見した。同君の研究は、近年の均一媒質中の電子移動、光電子移動、色素増感太陽電池の開発に大きく貢献している。

4. 分析化学教育、日本分析化学会および地域社会への貢献

大橋君は、茨城大学で40年にわたり、分析化学の講義、学生実験の指導、研究指導を担当した。この間、「分析化学—溶液反応を基礎とする—」などの専門書を分担執筆し、分析化学の教育に貢献した。

また、同君は、本会関東支部幹事、支部長および同参与、「ぶんせき」誌幹事および担当理事、Analytical Sciences特集号「Supercritical Fluid in Analytical Chemistry」Gest Editorを歴任し日本分析化学会の発展に貢献した。また、水戸市の環境審議会会長として地域社会に寄与した。

以上、大橋弘三郎君の日本分析化学会、分析化学教育、地域社会への寄与およびキレート配位子による金属元素の選択的分離法に関する一連の研究業績は、分析化学の発展に貢献するところ顕著である。

〔愛知工業大学工学部 手嶋 紀雄〕

文 献

1) *Min. Pro. Ext. Met. Rev.*, **17**, 169 (97). 2) *Bunseki Kagaku*, **49**, 807 (00). 3) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1804 (05). 4) *Talanta*, **56**, 689 (02). 5) *Inorg. Chem.*, **16**, 3364 (77).

駒谷 慎太郎 氏

(Shintaro KOMATANI
株式会社 堀場テクノサービス 理事, 分析技術本部本部長)

1960年4月奈良県北葛城郡に生まれる。1983年同志社大学工学部卒業後、(株)堀場製作所に入社。理化学向け分析機器装置の研究・開発、主に蛍光 X 線分析装置の開発に従事。2003年科学システム開発部部長を歴任。2013年より(株)堀場テクノサービスにてグローバル戦略本部・副本部長歴任後、2019年より同社の理事、分析技術本部本部長に就任、現在に至る。2006年第4回産学官連携功労者表彰・日本経済団体連合会会長賞を受賞、2006年近畿地方発明表彰・発明奨励賞を受賞。2014年大阪市立大学大学院工学研究科にて博士(工学)号を取得。2022年日本分析化学会近畿支部常任幹事、近畿分析技術研究懇話会会長に就任。趣味はDIYと週末の神社仏閣巡り(御朱印集め)。

【業績】

X 線分析顕微鏡の開発とその応用

駒谷慎太郎氏は(株)堀場製作所に入社、理化学向け分析計の研究・開発に従事し、30年以上にわたる X 線分析顕微鏡の開発とその高機能化に尽力した。特に X 線管から発生した X 線を X 線導管で微細な X 線ビームに絞りこみ、空間分解能 10 μm の卓上型 X 線分析顕微鏡を世界に先駆けて製品化した業績は顕著なものがある。また継続的に X 線マイクロビームの開発を推し進め装置の高機能化を実現させた。さらにその技術的背景を元にして各種試料に応じた新たな分析手法の開発に努め、X 線を用いた分析技術の可能性を拡大させた。以下に同君の主な業績について簡単に説明する。

1. X 線分析顕微鏡の研究開発

1990年から1993年にかけて、微細に絞った X 線ビームを試料に照射しながら試料ステージを縦横に走査し、蛍光 X 線スペクトルを検出・解析することで試料内の元素分布や濃度を測定できる装置を開発した。X 線ビームを細く絞ることを可能にするガラス製のキャピラリーを用いた X 線導管を自社内で開発し生産を行った。従来機の機械的な絞り(コリメータ法)を用いる場合に比べて約5倍の強度を有し、かつ広がり角度が約0.1度と平行性の高い10 μm の X 線ビームを世界で先んじて卓上型装置に採用することに成功した¹⁾。微小部の元素分析を行う装置としては SEM+EDS が一般的に知られているが、X 線分析顕微鏡は気相下の元素分析、非破壊分析、試料内部の観察や文化財等の大型試料の分析など新たな可能性を開く分析装置となった。

2. 微量有害元素を高速分析可能な高輝度 X 線分析顕微鏡の開発

1998年から2000年にかけてさらに X 線導管の形状の改良を重ね、高輝度微細 X 線ビームを有する装置の製品化に成功した。その結果、コリメータ法に比べて約100倍の X 線強度が得られ、分析時間を従来の100分の1まで大幅に短縮することを可能とした²⁾。

2006年に欧州環境規制(WEEE/RoHS指令)が施行され、世界の電気機器製造メーカーに出荷製品に特定有害物質が含有しないかを検証することが求められた。前記装置は微小部の元素を高精度に高速分析が可能であるため、製造メーカーの部品調達や品質管理部門に導入され、電子プリント基板や複合部品中の特定有害物質の含有・非含有の検証に広く普及した。特定有害物質検査を支援する装置として世界約20か国にて1000台以上が使用され、製造産業における環境保全の対策の推進に

貢献した^{3)~5)}。

3. X 線マイクロビームの開発と高分解 X 線分析顕微鏡への応用

2007年から2009年にかけて同君らは JST 育成研究課題『高空間分解能蛍光 X 線分析装置の開発』に参加して、3次元蛍光 X 線分析装置の開発等に取り組んだ。二つの X 線導管を共焦点配置した装置の3次元空間分解能は15 μm と世界最高レベルを実現した。2011年から2014年にかけて、X 線マイクロビームのさらなる微細化・高輝度化のための X 線導管の研究と性能評価を行い、博士論文にて報告を行った。本技術はその後装置に反映され高分解 X 線分析顕微鏡として実験室などに幅広く普及した^{6)~15)}。

4. X 線分析顕微鏡の分析応用

同君は、2013年より(株)堀場テクノサービスの分析技術センターにおいて、X 線分析顕微鏡による試料の非破壊、微小部分分析の特徴を利用した様々な分析手法の開発を行ってきた。その代表的な取り組みとして、2022年に宇宙航空研究開発機構(JAXA)の小惑星探査機「はやぶさ2」が小惑星リュウグウで採取した砂の初期分析チームの一員として分析に参画した。貴重で極微量な鉱物試料の元素分布と濃度測定のために分析機器および試料ハンドリングなどの分析手法を開発し提供した¹⁶⁾。分析の結果、小惑星リュウグウは、有機炭素に富んだ太陽系の平均元素組成(太陽)に近い組成を持つ惑星で、試料から構造水や水質変性によって生成された炭酸塩が確認された。初期分析の成果は2022年6月米国技術誌「Science」に掲載された¹⁷⁾¹⁸⁾。今後小惑星の起源、太陽系の誕生、生命誕生のなどの解明がさらに進むものと期待される。

上記以外にも、生体分析、異物分析、不良品解析、考古学試料分析、環境分析等の幅広い分野でその発展に大きく貢献した。

〔京都工芸繊維大学分子化学系 吉田 裕美〕

文 献

- 1) *X-ray Microscopy in Biology and Medicine*, **81** ('90).
- 2) *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 1295 ('04).
- 3) 特許 04092037, ('99).
- 4) 特許 03654568, ('99).
- 5) 特許 04124339, ('03).
- 6) X 線分析の進歩, **43**, 241 ('12).
- 7) *e-J. Surf. Sci. Nanotech*, **11**, 133 ('13).
- 8) *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **309**, 260 ('13).
- 9) *Advances in X-ray Analysis*, **56**, 225 ('13).
- 10) X 線分析の進歩, **50**, 151 ('19).
- 11) X 線分析の進歩, **51**, 65 ('20).
- 12) 出土銭貨, **41**, 97 ('20).
- 13) *Anal. Sci.*, **37**, 1447 ('21).
- 14) “蛍光 X 線分析の実際第2版”, p.130, ('16). (朝倉書店).
- 15) 特許 05704711, ('11).
- 16) 特開 2022-153952, ('21).
- 17) *Science*, ('22). DOI: 10.1126/science. abn7850.
- 18) *Anal. Chim. Acta*, **1242**, 340798 ('23).

澤津橋 徹哉 氏

(Tetsuya SAWATSUBASHI)

(三菱重工株式会社 総合研究所 主席研究員・化学分析テクノロジーユニットリーダー)

1980 年長崎県佐世保市に生まれる。2000 年国立佐世保工業高等専門学校卒業。同年三菱重工(株)入社。環境・エネルギー分野を中心に、PCB 無害化処理、ケニア地熱発電・高効率火力・原子力発電 PJ 等の研究開発に従事。2009 年 3 月九州大学大学院総理工学府博士課程修了、博士(工学)の学位取得。2011 年～本学会九州支部副支部長・幹事、本部代議員、2020 年～IAPWS(国際水・蒸気性質協会)委員、2021 年 JIS B 8224 改正委員・主査を歴任。2005 年九州分析化学会奨励賞、2007 年計測自動制御学会技術賞、2008、2010 年環境化学会技術賞、2009 年化学工学会技術賞、2016 年同学会優秀論文賞他、趣味は旅行、キャンプ。



【業績】

PCB 無害化処理プロセス用オンライン迅速分析技術の開発とその社会実装

澤津橋 徹哉君は三菱重工(株)入社、環境・エネルギー分野を中心に、PCB 無害化処理、ケニア地熱発電・高効率火力・原子力発電 PJ 等の研究開発に従事し、20 年余りにわたり分析化学を駆使して持続型社会の実現に貢献し続けている。特に、ポリ塩化ビフェニル(PCB)の無害化処理プラントへのオンラインモニタリング装置適用、実装における業績は顕著なものがある。PCB は電気絶縁性、化学的安定性に優れた夢の化学物質として工業化され様々な分野で使用された。一方、その毒性が指摘され、残留性有機汚染物質(POPs)の一種として 2000 年初頭からその廃絶の動きが活発化した¹⁾。そこで、同君は、分析化学的なアプローチからクロマトグラフィを応用したユニークで優れた特性を示す新規な PCB 迅速分析法を提案、検討し、PCB 無害化処理プラントへの PCB オンラインモニタリング装置の実装を通じて、国内の PCB 廃絶 PJ に貢献している。以下に同君の主な業績について説明する。

1. 液体クロマトグラフィッククリーンアップ法を用いた溶剤中 PCB の迅速分析技術の開発

PCB の分離材として、ポリマー系ゲル、順相系シリカゲル、逆相系シリカゲル、炭素系材料、イオン交換系材料の計 17 種類の材料を探索したところ、ポリビニルアルコール(PVA)ゲルにより、絶縁油に含まれる PCB 類の 209 異性体を高精度で分離できることを見いだした²⁾³⁾。また、PCB 類を含め、絶縁油に含まれる代表的な有機化合物を用いて、分離メカニズムを検討した⁴⁾。van der Waals 力による「有機性」と電気親和力による「無機性」の組み合わせで物性を表現する有機概念図の指標(無機性/有機性)が、PCB 類の溶出位置と良好な比例関係があることを見いだした。すなわち、PVA はサイズ排除クロマトグラフィの分離基材であるものの、無機性/有機性が大きな PCB に対しては、分配作用が強く作用することが示され、それにより絶縁油との分離が達成されるものと示唆された。この分離メカニズムは、van't Hoff プロットから求めた熱力学量(ΔH)からも説明できることを明確にした。

さらに、PVA ゲルを用いる絶縁油の PCB 類の分離技術に、ポーラスグラファイトカーボン(PGC)及びオクタデシルシリカ(ODS)カラムによる新規のクリーンアップシステムを組み合わせることで、その他の不純物を除去することに成功した。また、高分解能ガスクロマトグラフ(HRGC)内で PCB を濃縮する手段を追加した大量注入 HRGC/低分解能質量分析計(LRMS)を開発し、PCB 高感度検出法を新たに提案した。本法は、従来のスプリットレス注入法に比べて、感度が 20~40 倍も増加している。溶剤中 PCB の新規迅速分析技術として、ODS-PGC-PVA カラムを用いたクリーンアップシステムと大量注入 HRGC/LRMS とを組み合わせた方法は、分析時間 80 分、測定下限 0.1 mg/kg 以下、変動係数 5% 以内で、公定分析法との良好な相関係数(0.999 以上)を示し、PCB 汚染物処理プラントに十分適用できることを実証している。

2. オンライン固相吸着法を用いた排水中 PCB の迅速分析技術の開発

PCB の吸着材として、ポリマー系ゲル、逆相系シリカゲル、炭素材料の計 11 種類の吸着材を探索したところ、親水性ポリマーと疎水性ポリマーを組み合わせたジビニルベンゼン-N-ビ

ニルピロリドンが最も吸着能に優れており、しかも共存炭化水素類の影響を受けにくいことから、水中 PCB の最適吸着材であることを見いだしている⁵⁾⁶⁾。また、試料中にアセトンを添加することで試料と吸着材の溶媒和が向上し、高い PCB 回収率が得られることを明らかにした。一方、共存炭化水素の濃度が高い場合は、活性炭繊維の充填量を多くすることによって、ほぼ全量の PCB を回収できることも見いだした。これらの知見を基に、ジビニルベンゼン-N-ピロリドンを用いたオンライン固相吸着システムを確立することで、試料採取から HRGC 電子捕捉型検出器(ECD)分析までの全自動迅速分析を可能とし、90 分以内で PCB 回収率 97.3% が得られることを実証している。また、プレカラムを追加して 2 段の分離手段を持たせたプレカット注入 HRGC-ECD による PCB の選択的検出法を新たに提案し、条件最適化によって、妨害成分を除去でき、PCB を正確に定量できる条件を見いだした。排水中 PCB の新規迅速分析技術として、全自動・オンライン固相吸着システムとプレカット注入 HRGC-ECD とを組み合わせた方法は、分析時間が 2 時間以内、測定下限は 0.5 $\mu\text{g/L}$ 以下、変動係数も 5% 以内で、公定分析法との良好な相関係数(0.999 以上)を示し、PCB 水熱分解プラントに十分適用できることを実証している。

3. 溶剤中および排水中 PCB モニタリング装置の社会実装

確立した溶剤中 PCB の迅速分析技術及び排水中 PCB の迅速分析技術を装置化し、実際の PCB 処理プラントでの実用化検証を行った⁷⁾。トランス、コンデンサなどの PCB 汚染物処理において、溶剤中 PCB モニタリング装置による測定を行い、公定分析法との相関係数も 0.997 と良好であることを実証している。また、溶剤中 PCB 濃度から部材付着 PCB 量を評価し、各洗浄段階での PCB 除去効果を監視できるオンライン PCB モニタリング装置として、実フィールドに適用できるシステムを確立した。PCB 水熱分解処理装置の排水を自動サンプリング装置でオンライン採取して、排水中 PCB モニタリング装置による測定を行っている。その測定結果は、公定分析法との相関係数も 0.982 と良好であることが実証された。さらに、本装置を適用することによって、処理後の PCB 濃度判定だけでなく PCB の塩素数ごとの分解挙動を監視することができ、水熱分解の反応制御のためのモニタリング装置としての実用性が確認されている。

以上、PCB 迅速分析技術をモニタリング装置として PCB 処理システムに実装することで、2005 年から約 17 年間、国内の PCB 処理事業を安全・安心に遂行でき⁸⁾、PCB 特措法の高濃度 PCB 処理期限である 2023 年 3 月末を遵守し、国内の PCB 環境問題解決に貢献できたものと考えている。さらには、同君の環境・エネルギー分野の研究活動、学会活動、JIS 規格化、国際標準委員など、産官学連携の一連の取り組みは、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[東京薬科大学薬学部 東海林 敦]

文 献

- 1) 産廃処理事業振興財団編, "PCB 処理技術ガイドブック改訂版", (2005), (ぎょうせい).
- 2) *J. Chromatogr. A*, **1177**, 138 (2008).
- 3) *POPs Research in Asia*, 38-43 (2008).
- 4) *分析化学*, **57**, 1019 (2008).
- 5) *計測と制御*, **47**, 139 (2008).
- 6) *環境化学*, **19**, 229 (2009).
- 7) *化学工学会春季大会* (2009).
- 8) (<https://www.jesconet.co.jp/>) 10 Jun. 2023.

稲田 幹 氏

(Miki INADA)
(九州大学中央分析センター 准教授)

1978年2月生まれ、福岡市出身。福岡県立福岡高等学校卒(48回生)。2000年九州大学工学部応用物質化学科卒業、2002年九州大学大学院工学府物質創理工学専攻修士課程修了、2005年同博士後期課程修了。北條純一教授(九大)の指導の下、「セラミックス酸化物の水熱合成プロセスの開発と反応機構の解明」で博士(工学)の学位取得。学術研究員、日本学術振興会 RPD 特別研究員などを経て、2014年3月16日に九州大学助教、2017年1月より同中央分析センター准教授。液相法による粒子形態制御、環境浄化材料の開発などの研究に取り組んでいる。趣味は、エレクトーン、テニス。



【業 績】

環境・エネルギー問題解決のためのセラミックス開発と構造解析

稲田 幹氏は、種々の環境浄化、エネルギー関連セラミックス粒子を開発し、その結晶構造、配位構造、表面状態などの構造評価を行ってきた。反応場を制御した『液相合成』により、結晶内の原子の配列から粒子形態に至るまでの高次構造を制御し、XRD, SEM, TEMによる表面・結晶構造解析、固体NMRによる配位構造解析や吸着測定による細孔構造解析に着目して『構造解析』を行ってきた。『構造』と、光触媒能や電気容量のような『特性』との関係を明らかにし、得られた知見を合成にフィードバックして特性向上を図ってきた。以下に、同君の主要な研究業績を記す。

1. 石炭灰の高効率ゼオライト化手法の確立

火力発電所から大量に排出される石炭灰(フライアッシュ)の処理が大きな問題となっている。フライアッシュは主に非晶質のアルミノシリケートからなっており、その有効利用法としてゼオライトへの転換が注目されている。しかしながら、生成するゼオライトは処理条件や原料灰種によって大きく異なるため、特定のゼオライトを得ることが困難であった。

稲田君は、アルカリ水熱処理過程の溶液ならびに生成物を詳細に解析して生成機構を明らかにした¹⁾。特に、²⁷Al-NMRにより得られたAl配位数の変化と透過型電子顕微鏡で観察された非晶質構造からの微結晶析出を合わせて、非晶質中間体構造からのゼオライト結晶化を証明したのは特筆すべき成果である。さらに、原料の組成制御²⁾や加熱源としてのマイクロ波導入³⁾により、生成物の陽イオン交換容量を飛躍的に向上させるとともに、細孔径が異なるゼオライトの作り分けにも成功した。非晶質中間体のTEM観察は困難なため、結晶核生成を捉えた研究はなく、世界の関心を集める成果である。

2. 多孔質シリカ-チタニア環境浄化材料の開発

揮発性有機化合物(VOC)は低濃度でも人体に影響を及ぼし、シックハウス症候群などを引き起こすため、適切な除去が必要である。VOCの除去には、シリカゲルや活性炭、ゼオライトなどが用いられているが、ゼオライトは強い吸着力を持つため脱着による触媒再生が困難であり、分子選択性があるため特定の物質にしか対応できない。また、シリカゲルや活性炭は多様な物質を吸着できるが吸着力が弱いため、低濃度のVOCに対しては不向きである。

稲田君は吸着能と光分解能を複合させた高機能環境触媒材料の開発を目指して、高比表面積なメソポーラスシリカに着目し、吸着特性向上と光触媒能付与のため、酸化チタンTiO₂(チタニア)と複合したメソポーラスシリカ-チタニアを開発した。シリカ骨格に組み込まれたTiと、TiO₂ナノ結晶としての析出挙動を²⁹Si-NMRによるシリカの配位構造解析とTEM観察により解明し、それぞれが示す吸着能と光分解能を向上させた⁴⁾。

最近では、(A)光触媒サイトによる直接光分解、(B)吸着サイトへの吸着、(C)吸着後の光分解、の三つの視点から速度解析することで、吸着・光分解能の定量的評価を行っている⁵⁾。シミュレーションによってこれまで見えなかった直接光分解と吸着光分解を可視化でき、速度解析結果を局所構造解析

と関連づけることで吸着サイトと分解サイトの理想的構造を構築し、合成にフィードバックして、大気中、水中における多様な有害有機物の迅速除去を目指している。

3. グルコースの水熱炭化によるカーボンスフィアの合成と電気二重層キャパシタへの応用

高比表面積カーボンは環境分野において吸着剤や触媒担体として広く利用されており、最近特に電極材料への応用が盛んに行われている材料である。特性向上のために、形態や多孔構造の制御、表面修飾などが研究されている。カーボン材料のナノ構造制御にさまざまな手法があるが、その中でも砂糖、グルコース、フルクトース、セルロースやデンプンのようなバイオマスを原料とした水熱炭化法は高比表面積な球状カーボンを簡単、安価に得る手法として一定の注目を集めている。

稲田君は、グルコースを原料に用いた水熱炭化により高比表面積カーボンスフィアを開発し、電気二重層キャパシタの電極材料に応用した。先行研究で不明確であった熱処理過程におけるカーボンスフィアの内部結合状態を¹³C-NMRにより解析して炭素構造の発現を明らかにし、内部から外観までの構造とキャパシタンスとの関係性を明らかにした⁶⁾。また、細孔の階層的制御により、電気二重層キャパシタ性能の飛躍的な向上を達成した。

4. 水熱法により合成した正方晶チタン酸バリウム単結晶の構造解析

液相合成法の一つである水熱法は機能性セラミックス酸化物の合成に広く用いられており、稲田君は酸化チタンTiO₂やチタン酸バリウムBaTiO₃などを水熱合成し、そのプロセス制御によって高機能化を行ってきた。本稿ではBaTiO₃の成果について示す。

代表的な誘電材料であるBaTiO₃は、微粒化すると擬立方晶が発現するため微粒な正方晶を得るのは難しいとされているが、有機添加剤による反応場制御により正方晶単結晶粒子の液相合成に成功している⁷⁾。生成物はファセットな表面を持つ正方晶BaTiO₃単結晶であり、構造解析の結果より、最大で酸素サイトの1/6程度が水酸基に置換されていること、水酸基量減少に伴い正方晶性が低下することを明らかにした。さらに、構造計算により水酸基がc軸方向に並ぶ構造すなわちtrans構造が安定であることが示され、水酸基の存在が酸化物結晶の安定化に寄与する可能性が示唆された⁸⁾。本研究結果は、分析機器を用いた構造解析と理論計算から導かれた構造を組み合わせて構造を明らかにしたという点で高く評価できる。

このように、稲田 幹君のこれまでの研究活動は、セラミックス材料開発における分析化学の発展に貢献するものであり、分析化学の発展に貢献するところが大きい。

[長崎大学薬学部 黒田 直敬]

文 献

- 1) *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 2363 (2004).
- 2) *Fuel*, **84**, 299 (2005).
- 3) *Fuel*, **84**, 1482 (2005).
- 4) *Microporous Mesoporous Mater.*, **182**, 173 (2013).
- 5) *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **127**, 242 (2019).
- 6) *Adv. Powder Technol.*, **28**, 884 (2017).
- 7) *Ceram. Int.*, **41**, 5581 (2015).
- 8) *Inorg. Chem.*, **57**, 5413 (2018).

鈴木 敦子 氏

(Atsuko MASUYA-SUZUKI
山口大学大学院創成科学研究科 助教)

1984年11月宮城県に生まれる。2007年東北大学工学部分子化学工学科卒業、2009年東北大学大学院環境科学研究科修士課程修了、2012年東北大学大学院環境科学研究科博士課程修了。在学中は星野仁教授、壺岐伸彦教授の指導を受け、「 d^8 遷移金属ラジカル配位子錯体の特異な電子構造を利用する溶液環境・分子応答性近赤外吸収プローブの創製」で博士(学術)の学位を得る。2011年日本学術振興会特別研究員(DC2)、2012年東北大学大学院環境科学研究科助教を経て、2022年山口大学大学院創成科学研究科助教(現職)。現在は、金属錯体の機能に基づく分離・分析法の開発に取り組んでいる。趣味はクラシック音楽鑑賞、読書、散歩、園芸。



【業績】

金属錯体の特性を利用した分離・分析機能の開発

鈴木敦子君は、金属錯体の分子構造、電子構造、物性を調べ、白金(II)錯体のプローブや治療薬としての機能を見だし、結晶化によるランタノイド分離法を開発することに成功した。以下に同君の主な研究成果を示す。

1. 白金(II)錯体の NIR 吸収スイッチ能

光音響(PA)イメージングは、生体組織で吸収された光が熱に変換されて生じる超音波を画像化する手法で、次世代のイメージング法として注目を集めている。PAイメージングでは、近赤外(NIR)光を吸収し熱に変換するPAプローブを生体内に集積させることで、生体の特定部位を可視化できる。この際、特定の生体物質や生体内環境を認識してPAシグナルがスイッチするようPAプローブを設計できれば、生体機能や病変部位を可視化することが可能になる。PAシグナルをスイッチさせるためには光吸収を明確にスイッチさせる必要があるが、光吸収スイッチングを可能にする分子設計に関する研究は大幅に不足している。鈴木君は、水溶性を付与した o -フェニレンジアミン誘導体と白金(II)イオンから錯体を合成し、この錯体が塩基性水溶液中でNIR光を吸収することを見いだした。さらに、pHを低下させると錯体が一電子酸化二量化し、NIR光吸収が消失することを明らかにした¹⁾²⁾。次いで、この錯体が疎水性空孔に取り込まれるとNIR光吸収が明確に変化することを見いだした³⁾。この現象を疎水空孔サイズ認識能としてとらえ、白金(II)錯体をタンパク質の疎水空孔サイズ認識に用いることに成功した。以上、白金(II)錯体の一電子酸化二量化反応に基づき、pH及び疎水空孔サイズに応答するNIR吸収スイッチングを実現させることに成功した。この明確なNIR吸収スイッチングは、PAシグナルのスイッチングにつながると考えられ、これらの白金(II)錯体はシグナルスイッチ能を持つPAプローブとしての展開が期待できる。

2. 白金(II)錯体の光熱治療薬としての機能

治療(therapy)と診断(diagnosis)を一体化させるセラノスティクスは、次世代医療技術として注目されている。治療薬としての機能を分子プローブに付与することができれば、治療効果や薬剤送達の可視化など精密な医療の実現につながる。鈴木君は、PAプローブをセラノスティクス試薬として用いることを目指し、白金(II)錯体の光熱治療薬としての機能を研究した。配位子にプロモ基を持つ疎水性白金(II)錯体を合成し、血清アルブミンと複合化し水に可溶化した。この溶液にNIR光を照射すると、溶液の温度が上昇した。さらに、この白金(II)錯体を導入した癌細胞にNIR光を照射し、光熱変換で生

じた熱で細胞を殺傷することに成功した⁴⁾。以上、白金(II)錯体が光熱治療薬として機能することが明らかになった。光熱治療薬としての機能とPAプローブとしての機能を組み合わせ、この白金(II)錯体をセラノスティクス試薬として用いることが期待される。

3. 結晶化によるランタノイド分離

ランタノイドは、現在多くの工業製品で用いられている。その一方、ランタノイドに関しては、天然資源としての有限性、採掘・精錬過程での膨大なエネルギー消費など課題がある。簡素で高選択的な方法でランタノイドを分離回収することができれば、使用済み工業製品からのランタノイドリサイクルの実現につながる。鈴木君は、ランタノイドと三脚型シッフ塩基(H_3L)から成る錯体の合成に取り組み、反応条件に応じ錯体構造が変わることを見だし⁵⁾⁶⁾、この知見を基に結晶化によるランタノイド分離法を開発した⁷⁾⁸⁾。鈴木君は、ネオジムイオン(Nd^{3+})とジスプロシウムイオン(Dy^{3+})に関して、 H_3L と反応させた際に生成する錯体の構造、溶解度、生成定数を詳細に調べた。その結果、どちらの金属イオンを用いた場合も、7配位錯体(NdL , DyL)が生成することが明らかになった。さらに、 NdL の溶解度が DyL の溶解度より約10倍大きくなる溶液条件を見だし、この条件における NdL の生成定数が DyL の生成定数より小さいことを明らかにした。以上の結果から、この溶液条件では錯体生成と結晶化が協働的に働き DyL が選択的に結晶化すると仮説を立て、 Nd^{3+}/Dy^{3+} 分離を行った。その結果、 Nd^{3+} , Dy^{3+} , H_3L が共存する溶液から Dy^{3+} の純度が99%に達する結晶を得ることに成功した。分離能を示す分離係数は300に達し、従来の分離法である溶媒抽出の一段階の分離係数(<50)より高いことが分かった。スマートフォンやパソコンなどには、 Nd^{3+} と Dy^{3+} を構成成分として含むネオジム磁石が使用されている。この結晶化による分離法は、ネオジム磁石から Nd^{3+} と Dy^{3+} を分離回収して再利用するための基礎技術として用いることが期待できる。

このように、鈴木敦子君は、金属錯体の特性を利用し、生体分析や金属分離に関する独創的な研究成果を挙げた。これらの成果は、今後の分析化学の発展に大きく貢献すると期待される。

〔九州大学大学院工学研究院 片山 佳樹〕

文 献

- 1) *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3458 (10). 2) *Inorg. Chim. Acta*, **378**, 81 (11). 3) *Chem. Commun.*, **49**, 4812 (13). 4) *RSC adv.*, **10**, 6460 (20). 5) *Polyhedron*, **85**, 76 (15). 6) *CrystEngComm*, **18**, 872 (16). 7) *Chem. Commun.*, **58**, 2283 (22). 8) 特願 2022-093944.

高野 祥太郎 氏

(Shotaro TAKANO
京都大学化学研究所 准教授)

1987年に生まれ、2010年に大阪教育大学教養学科自然科学コース卒業。同年、京都大学大学院理学研究科化学専攻に進学、2015年に京都大学大学院理学研究科化学専攻を卒業。「銅同位体比の海洋化学」のテーマで博士（理学）の学位を取得。同年、京都大学化学研究所の助教に就任。2023年に准教授に昇任、現在に至る。在学中は、大阪教育大学の横井邦彦教授と京都大学化学の宗林由樹教授の指導を受ける。現在は、重元素同位体の地球・海洋化学の研究に取り組む。趣味は、登山、将棋、野球観戦など。



【業 績】

地球化学・海洋化学における微量金属同位体比分析に関する研究

海洋においてマンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムなどの微量金属は、その濃度レンジが 10^{-12} ~ 10^{-9} mol/kgであるにもかかわらず、生態系に大きな影響を与える。高野君は、海水中微量金属の同位体比分析法の開発およびその分析法を応用した海洋の微量金属の起源と動態解析に関する研究で、分析化学をはじめ、地球化学・海洋化学の発展に広く貢献してきた。以下に同君の主な研究成果を挙げる。

1. 微量金属同位体比分析法の開発

多重検出器型 ICP 質量分析装置 (MC-ICP-MS) の実用化にともない重元素同位体比の迅速かつ高精度な分析が可能となった。しかし海洋試料では分析対象となる元素濃度が低く、さらに共存する海塩の影響で同位体比測定の信頼性が大きく低下するなどの問題があり、海洋化学、地球化学での議論に耐えうる十分な信頼性が得られなかった。従来の同位体比分析法では、共沈法、溶媒抽出法、イオン交換法を組み合わせた複雑かつ多段階の操作によって海水中の分析対象元素を分離・濃縮していたが、このような分離濃縮は、膨大な時間、労力、薬品を必要とするだけでなく、分析対象元素の汚染や回収率の低下を引き起こし、同位体比分析の精度を悪化させる大きな原因となっていた。

こうした背景で高野君は、エチレンジアミン三酢酸型キレート樹脂と陰イオン交換樹脂を用いて海水中ニッケル、銅、亜鉛の同位体比一斉分析法を開発した¹⁾²⁾。この分析法は、従来法と比較して低汚染かつ高回収率で分析対象元素を分離・濃縮でき、海水に含まれる超微量のニッケル、銅、亜鉛に対して精密同位体分析が可能となった。また、高野君が開発した分離・濃縮法では、一つの試料から3元素の同位体比を同時に分析できるため、分析に必要な試料量を大幅に削減できる。さらに、本法は汎用性の高い分離・濃集法であり³⁾⁴⁾、海水に限らず、河川水、海底堆積物、大気エアロゾル、植物プランクトン試料などへの応用を通じて、海洋環境における微量金属の起源や動態に関する包括的な知見が得られ、安定地球化学研究の更なる発展に貢献できる。

2. 海洋における微量金属循環の解明

微量金属の海洋環境中での循環に関する研究は、主として対象元素の濃度分布に基づいて行われてきた。しかし、微量金属

に関しては海洋における多様な起源と複雑な生物地球化学プロセスを反映するため、濃度分布のみで微量金属元素の循環過程を正確にとらえることは困難であった。高野君は、上記の化学分離手法を用いて微量金属の同位体研究に取り組み、安定同位体比が微量金属の起源や動態を知る手掛かりとなることを示した。以下に同君の具体的な研究例を示す。

2・1. 海水中銅の生物地球化学循環の解明：銅は多くの生物にとって必須元素であり、多くの銅タンパクや酵素が知られている。特に植物プランクトンでは活性酸素光合成電子伝達系に含まれ、重要な生体機能を担っている。一方で銅は高濃度では強い毒性を示し、植物プランクトンの生長を抑制することが知られており、海洋での銅の分布は生命活動の一つの指標となっている。高野君は太平洋およびインド洋における銅の濃度および同位体比分布を通じて、銅が海水中の粒子に吸着し、海底へと運ばれていることを明らかにした。さらに、濃度と同位体比データを組み合わせた海洋ボックスモデルを構築し、海洋における銅の供給・輸送・除去フラックスを推定した⁵⁾。

2・2. 東シナ海の海水中ニッケル、銅、亜鉛の起源解析：東シナ海は、大都市部を経由する長江が流入するため、人間活動による汚染が懸念されている。高野君は、ニッケル、銅、亜鉛の濃度・同位体比分布を用いて、長江および大気を介して陸源および人為起源のニッケル、銅、亜鉛が供給されていることを明らかにした⁶⁾。

2・3. 雨水、雪水中ニッケル、銅、亜鉛の起源：雨水や雪は、大気中の物質を沈着させることで海洋へ微量金属を供給する。高野君は、日本国内で採取された雨水、雪氷に含まれる18種の金属元素濃度およびニッケル、銅、亜鉛同位体比の分析を行い、それらの起源を推定した⁴⁾。雨水、雪氷に含まれるニッケルは、重油燃焼物に由来し、銅および亜鉛は道路粉塵と石炭燃焼物に由来することが示唆された。

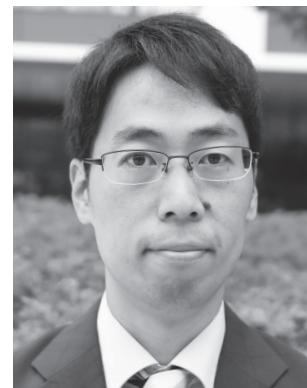
以上のように、高野氏は高効率・高精度の微量金属同位体比分析法を開発し、フィールド研究に応用することで、海洋化学・地球化学における分析化学の重要性を実証した。

〔東京大学大学院理学系研究科 平田 岳史〕

文 献

1) *Analytica Chimica Acta*, **784**, 33 (13). 2) *Analytica Chimica Acta*, **967**, 1, (17). 3) *Marine Chemistry*, **219**, 103751 (20). 4) *Geochem. J.*, **55**, 171 (21). 5) *Nat. Commun.*, **5**, 5663 (14). 6) *Mar. Chem.*, **243**, 104135 (22).

田中 佑樹 氏

(Yu-ki TANAKA
千葉大学大学院薬学研究院 助教)

1984年東京都小金井市に生まれる。2007年東京工業大学理学部卒業、2010年同大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻修士課程修了。2010年株式会社クレハ分析センター入社。2014年京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻博士後期課程入学、修士までの指導教官である平田岳史教授（現東京大学）の指導を受け、2017年「Deciphering the physiological codes of bone using elemental and isotopic data obtained by ICP-mass spectrometry」で博士（理学）の学位を得る。2018年4月より、千葉大学大学院薬学研究院特任助教、同年8月より現職。趣味は俳句、絵画。

【業 績】

ICP 質量分析計を用いた生命金属元素の応用分析法の開発

田中佑樹君は、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）による元素・同位体分析を生体試料中の生命金属元素に適用し、生体金属支援機能科学（メタロミクス）の分野において、独自の研究を展開してきた。以下に、同君の主要な業績を紹介する。

1. 安定同位体メタロミクスの発展

元素の同位体組成は同位体効果によって物理化学反応の前後で変動するが、その変動は、多重検出器型の ICP-MS を用いることで検出が可能になる。田中君は生命科学分野では応用例が少なかった同位体組成分析をカルシウム（Ca）や鉄（Fe）といった生体必須元素に適用し、安定同位体メタロミクスという新分野を発展させてきた。生体試料中の金属元素は微量であり、夾雑物として有機物や他の元素が多量に含まれる。そこで、元素ごとに最適な前処理方法を検討し、限られた量の元素から精度の高い同位体分析を行う手法を地道な取り組みにより確立し、以下の応用研究へ展開した。

カルシウムは生体内で最も豊富な金属元素であり、その99%は骨に含まれている。そのため、カルシウムの代謝異常は骨量や骨強度の低下を引き起こし、骨粗鬆症に代表される骨代謝疾患は現在、重要な健康課題となっている。田中君は骨代謝異常を誘発する慢性腎臓病や糖尿病モデルの動物を用いてカルシウムの安定同位体比を測定し、これらの疾患で生じる骨量減少をカルシウム安定同位体比の変化として捉えることに成功した¹⁾。カルシウム同位体組成分析では、ストロンチウム（Sr）の2価イオンが質量干渉を引き起こす。ストロンチウムはカルシウムと化学的性質が類似しており、化学的方法で完全に除去するのは難しい。そこで、田中君は標準添加法の原理に基づき、元素の添加という逆転の着想から、ストロンチウム添加-回帰直線法を考案した。本手法によって従来よりも6倍高い Sr/Ca を含む試料からも正確なカルシウム同位体比を得ることができ、幅広い試料に対して同位体分析の簡易化を達成した²⁾。

生体内において鉄は酸化還元反応に伴って大きな同位体効果を受ける。特に、小腸で鉄が3価から2価に還元される過程では選択的に軽い同位体が反応し、その後、体内に吸収される。そのため、小腸における鉄の還元・吸収効率は全身の同位体組成を決定する主因子となる。田中君は日本人女性の血中の鉄同位体比を測定し、加齢に伴う同位体比の変動を評価した。閉経後の女性では鉄の吸収が低下し、同位体比の変化が現れるという報告もあるが、年齢による同位体比の変動は見られず、高齢の日本人女性は鉄の栄養状態が不良で、吸収効率が依然高

くなっている可能性を指摘した。また、同位体比と体内に貯蔵される鉄量のマーカーである血清フェリチンの間に負の相関を見だし、鉄同位体比が慢性的な鉄の栄養状態を反映するバイオマーカーとして有用であることを示した³⁾。

2. 単一粒子・単一細胞元素分析の生物医学応用

近年、信号の取得時間を1ミリ秒以下で行う高時間分解型の ICP-MS によって単一粒子・単一細胞の元素分析が試みられている。単一細胞の分析では、ICP への効率的な細胞導入や定量性の高い解析によって、フローサイトメトリーに相当する単一細胞レベルでの元素分析法の確立が期待されている。

田中君は生化学や毒性学の研究に頻用される酵母、緑藻、赤血球など様々な生物種に由来する細胞に対して、単一細胞独自の試料導入系と定量プロトコルを適用し、 $ag \sim pg$ レベルで存在する必須元素の濃度を高精度に定量することに成功している⁴⁾。哺乳類培養細胞の分析においては、ドロップレットジェネレーターと呼ばれる微小液滴生成の技術を適用した導入系を適用し、高効率かつ定量性の高い元素分析を実現した。また、生化学研究への応用として、大腸菌内で発現させた組換えタンパク質発現量を評価する方法を確立した。この方法ではタンパク質に付加したヒスチジンタグに対して、ヒスチジンと親和性の高いコバルトイオンでラベル化し、ICP-MS でタンパク質の検出・定量を行った。組み換えタンパク質発現を評価する従来法に比べて迅速かつ高感度な手法であり、単一細胞元素分析の実用的応用の好例といえる⁵⁾。

高時間分解型の ICP-MS では単一粒子の分析も可能である。田中君は工業的に利用されている人工ナノ粒子による毒性学的研究に加えて、生物が体内で生合成するバイオジェニックナノ粒子の研究にも力を入れている。これまで、哺乳類細胞内で合成される、セレン化水銀ナノ粒子⁶⁾や植物細胞内で合成されるテルルナノ粒子⁷⁾の存在を明らかにしてきた。特に、テルルナノ粒子については、高時間分解型の ICP-MS を用いて一粒子ごとの測定を行い、これらのナノ粒子が生合成される機序や毒性学的な意義について重要な知見を報告してきた。

以上のように田中佑樹君は、ICP-MS を用いた応用的分析手法を駆使して、生体内の金属元素の機能、代謝、毒性の解明に資する成果を挙げており、今後も分析化学を進展させ、その価値を高めることに大きく貢献することが期待される。

〔日本大学薬学部 四宮 一総〕

文 献

- 1) *Metallomics*, **9**, 1745 (17).
- 2) *Anal. Sci.*, **7**, 793 (19).
- 3) *Metallomics; Recent Analytical Techniques and Selected Applications*, Springer, pp.239 (17).
- 4) *ChemBioChem*, **21**, 3266 (20).
- 5) *Anal. Chem.*, **94**, 7952 (22).
- 6) *Chem. Res. Toxicol.*, **34**, 2471 (21).
- 7) *J. Trace Elem. Med. Biol.*, **62**, 126628 (20).

渡 辺 壱 氏

(Atsushi WATANABE
フロンティア・ラボ株式会社 代表取締役社長)

1982年4月東京に生まれる。2009年ブリティッシュコロンビア大学卒業、2010年フロンティア・ラボ株式会社入社、2021年から同社代表取締役。名古屋工業大学の岡本教授の指導を受け、2019年に博士(工学)の学位を取得。2020年から東北大学環境科学研究科先端環境創成学専攻客員准教授。現在は、熱分解装置およびその周辺機器の開発や、応用分析法の開発に取り組んでいる。2021年Forbes Japan主催 Small Giants Award 2021でGlobal Niche賞、並びに2022年第34回中小企業優秀新技術・新製品賞の優秀賞、環境貢献特別賞受賞。趣味は、福島県内および近県での軽登山と温泉巡り、お酒の嗜み。



【業 績】

熱分解 GC/MS による高分子材料関連のキャラクタリゼーション

渡辺壱君は、各種添加剤の分析を始め、高分子材料の熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法(Py-GC/MS)による分析に新たな視点を導入し、研究を展開した。さらに、タンデムマイクロリアクター GC/MS システムの新規開発や、極微量のマイクロプラスチック混合物の定性・定量分析を可能とするソフトとハードの開発を新たに行い、環境分析へのPy-GC/MSの適用性を拡大させた。以下、その研究概要を記す。

1. 熱脱着(TD)-GC/MSや発生ガス(EGA)-MSを用いた添加剤等小分子の分析

渡辺壱君は、このTD-GC/MSにおける添加剤や小分子の分析において、ポリプロピレン中の難燃剤である赤リンが熱脱着で生成したリン4量体の特異的分子生成反応を利用した発生ガス(EGA)-MS分析¹⁾、低沸点成分の揮散抑制のために、高分子薄膜をコートした試料カップを用いたTD-GC/MS分析による、低沸点の可塑剤であるフタル酸エステル²⁾³⁾の定量、添加剤等小分子の定量分析に対する確度の向上に大きく貢献した。

2. 水素や空気雰囲気下でのPy-GC/MSとEGA-MSの研究

Heの供給不足により、GCでの水素(H₂)キャリアガスの利用要求が顕著になっている。渡辺壱君は、高密度ポリエチレン(HDPE)や低密度ポリエチレン(LDPE)など24種類の汎用高分子について、使用するHe、およびH₂キャリアガスの違いによるパイログラムの変化を検討した。その結果、PEの熱分解生成物であるジオレフィンに対するH₂の付加反応が、LDPEよりもHDPEで顕著であり、これが高分子中の残留触媒に由来することを明らかにした。また、HDPEを含めて多くの高分子は、H₂キャリアガスを用いた熱分解でも、Heキャリアガスで作成されたライブラリーによる同定は充分可能であったが、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)など、電子求引性置換基のフッ素を有する高分子では、熱分解生成物の生成分布が著しく異なるという興味深い現象を見いだした⁴⁾。

一方、空気雰囲気下でのEGA-MS測定では、酸素によるMS検出器のフィラメントの劣化や、窒素によるMS検出器でのイオン化効率の減少によるS/Nの低下といった問題が生じる。渡辺壱君は、加熱炉とMS検出器間に、He流路を付加して空気濃度を希釈するという、単純ではあるが極めて効果的な気体流路の配管設定により、これら永年の課題解決に貢献した⁵⁾。

3. タンデム型熱分解装置の基礎検討と触媒反応研究への応用

触媒反応研究では、最適反応条件の探索には多大な時間を要していた。渡辺壱君は、この課題を解決するために、新たに縦型熱分解炉を二段直列に連結したタンデムマイクロリアクターを開発した。これにより、反応生成物をオンラインでGC/MS分析でき、触媒反応条件探索を極めて短時間のうちに行うことを可能とした⁶⁾⁷⁾。

一方、GCカラム流量は圧力の影響を直接受けるため、高圧装置とGC/MS装置を直結すると、保持時間が変化してしまう。そこで、流量制御器と背圧制御器及び減圧用キャピラリー管を巧みに配置することにより、1-3 MPaの圧力下でタンデムマイクロリアクターGC/MS分析が可能となり、触媒反応研究における反応圧力の条件探索検討の拡大に大きく寄与した⁸⁾⁹⁾。

4. マイクロプラスチック分析に特化したPy-GC/MSシステムの開発

マイクロプラスチック(MPs)は、環境中に普遍的に存在することが知られるようになり、ヒトの健康への影響が危惧されている。MPsの定性・定量分析法としては、顕微FT-IRなどの非破壊の分光分析法が一般的であるが、これらによる定量分析では、MPs粒子に対して個数ベースで行われ、質量ベースでは、密度を仮定した算出など、限定されたものであった。

環境中のMPsは、その種類や量が多様であり、粒径や形状も様々で、他の夾雑物が共存した状態で各MPs粒子を単離できず、混合物として一括して分析されることも多い。そのような混合物試料中に含まれる各プラスチックの定性・定量分析には多大の労力と時間が必要となる。これに対し、汎用的な11種の高分子について、Py-GC/MSにより得られる、複数の特徴的な熱分解生成物の結果を用いた検索ライブラリーについて、新しいアルゴリズムを開発することにより、各種高分子が共存する試料でも、構成高分子の定性・定量分析を迅速且つ高精度に行うことを可能とした¹⁰⁾¹¹⁾。

以上、渡辺壱君のPy-GC/MSに関連した一連の研究は、創意工夫によりPy-GC/MS分析法の新たな展開を進めたもので、その成果は極めて高く評価でき、分析化学を主体として高分子化学や環境化学にも大きく貢献するものである。

〔東ソー分析センター 香川 信之〕

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **36**, 497 (20).
- 2) *J. Chromatogr. A*, **1391**, 88 (15).
- 3) 特許第5868908号(13).
- 4) *Anal. Chem.*, **88**, 5462 (16).
- 5) *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **156**, 105126 (21).
- 6) *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **111**, 41 (15).
- 7) 特許第6141234号(14).
- 8) *Anal. Sci.*, **33**, 1085 (17).
- 9) 特許第6010093号(14).
- 10) *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **149**, 104834 (20).
- 11) 特許第6683335号(19).

西尾 友志 氏*

(Yuji NISHIO
株式会社堀場アドバンステクノ 開発本部 基盤技術研究開発部 マネジャー)

室賀 樹 興 氏

(Tatsuoki MUROGA
株式会社堀場アドバンステクノ 開発本部 基盤技術研究開発部 チームリーダー)

高味 拓 永 氏

(Takuhiisa KOMI
株式会社堀場アドバンステクノ 開発本部 基盤技術研究開発部)

橋本 忠 範 氏

(Tadanori HASHIMOTO
三重大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 准教授)

石原 篤 氏

(Atsushi ISHIHARA
三重大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 教授)

西尾友志氏



室賀樹興氏



高味拓永氏



橋本忠範氏



石原 篤氏

* 1975年5月岐阜県に生まれる。2002年京都大学大学院人間・環境学研究科修士課程修了。2002年堀場製作所入社、水質計測開発部配属、ラボ用水質計を担当。2005年開発センター配属、pH応答ガラスに関する研究に従事。2013年に三重大学大学院工学研究科博士後期課程に入学、2016年pH応答ガラスの研究に関する内容で博士(工学)の学位を取得。2017年堀場アドバンステクノ出向。2022年基盤技術研究開発部配属。現在は、pHガラス電極を中心としたイオン選択性電極の研究開発に従事。

【業 績】

工業用無補充式セルフクリーニング pH 電極の製品開発およびその防汚技術

西尾友志君らは、2007年頃より機能性を有するpH応答ガラスを中心に三重大と堀場グループにて共同研究を行ってきた^{1)~4)}。工業用途のpH電極は、連続してサンプルに浸漬されるので応答ガラスや液絡部の汚れの問題や、比較電極内部液のサンプル逆流による希釈によって安定した測定が困難であるという問題が残っていた。そこで同君らは、17年の鋭意検討の末、酸化チタンによる光触媒効果を利用した紫外光の照射のみで自己洗浄できるセルフクリーニングpH電極を開発した。その電極は、メンテナンスや校正期間の延長が可能であることから、現場作業者の作業負担を大幅に低減することができるものである。上記の機能を有する電極は、イオン電極式として世界初(2022年10月調べ)であり、既存のpHガラス電極とは異なるユニークな電極である。以下にその主な業績内容を示す。

1. 酸化チタン(TiO₂)光触媒効果を利用したセルフクリーニングpH電極の製品開発^{5)~8)}

日々の暮らしやあらゆる産業活動によって排出される汚水は、川や海の水環境を守るために廃水処理をしたうえで河川に戻される。この汚水を浄化するプロセスを効率化するためには、pHの管理が必要不可欠である。そのために一般の工場の廃水処理施設や下水処理場では、多くの場所でpH測定と制御がなされている。それらの中でも廃水の原水槽や微生物処理槽、返送汚泥槽では、油分や汚泥、微生物などの高濃度の有機物が含まれる。そのため前述のサンプルへpH電極が長期間浸漬されると、経時的に汚れが付着し、安定した測定が困難となる。電極に付着した汚れに対する代表的な対処法は、作業者の手によるふき取り洗浄であり、作業者へのメンテナンス負担や安全上のリスクが大きという問題があった。

そこで同君らは、前述のようなpH電極の汚れの問題に対し、光触媒効果(光誘起親水性、光分解)を利用した自己洗浄機能を有するUV-LED内蔵型の電極を製品開発した。具体的には、pH応答ガラス膜部と液絡部に酸化チタン(TiO₂)をコーティングし、電極内部からこれらの部位へ紫外光を照射する構造になっている。2010年頃には正常にpH応答するようなコーティング条件が整ったが、実用化にはまだ価格と構造などの多くの問題があった。例えば、当時はブラックライトやキセノンランプが高価で採用が困難であった。2014年頃に小型のUV-LEDが普及し始め、それを内蔵することを発案した。その後、LEDの紫外線強度やLEDの絶縁性、電極の構造、照射位置の問題などを地道に解決した。

一方、比較電極の問題にも取り組んだ。電極の比較電極内部液には、紫外線の透過性が高い非水溶性ゲルを用い、サンプル逆流による内部液

希釈の問題に対応した。液絡部の詰まりの問題に対しては、貫通孔の液絡構造とした。内部液をゲルにすると内部液のKCl濃度の希釈による寿命が問題となるが、応答膜先端から30mm以上の部分にKClの顆粒を内包する構造として紫外線の照射を妨げずに寿命を確保した。

2. セルフクリーニングpH電極の基本性能および実現場による防汚効果

開発した電極の基本性能は、各種pH標準液にて確認した。標準液pH4.01とpH9.18間での感度は、理論感度に近い感度を示し、不斉電位も実用上問題ない範囲であった。比較電極の液間電位は、ゲルの内部液にもかかわらず、現行のKCl溶液補充式と遜色ない結果であった。実現場での防汚効果や安定性評価は20か所以上で行った。それらの中でも機械工場の廃水原水槽にて現場実装試験を実施したところ、8時間ごとに手洗浄を行っていたが43日間(期間として120倍)外部より洗浄を行うことなく汚れが分解され続け、結果として応答ガラス部や液絡部が清浄な状態を維持した。試験後の標準液6.86との指示差は、0.05pHであったことから、校正周期の延長も可能であることが分かった。食品工場のタンパク質を含む廃水や化学工場の廃水、下水処理場の廃水原水槽においても電極の防汚効果が維持され6倍以上のメンテナンス期間延長が確認できた。生活排水や機械工場の微生物処理槽(曝気槽)では、1か月に1回は手洗浄が必要であったが、6か月以上外部からの洗浄なく防汚できた。廃水の返送汚泥槽は、濃縮された汚泥であるため汚れで連続測定ができず、これまで定期的にサンプルを汲みとってpH測定していた。本開発の電極では、化学工場の返送汚泥槽にて2か月連続測定を行ったが、この期間において清浄を維持し、問題なく動作した。試験後の標準液6.86における指示差は、0.04pHであった。この結果より返送汚泥槽での連続測定が可能となった。

以上のように西尾友志君らは、防汚効果によるメンテナンス負担低減などの特長に優れたpH電極を製品開発した。この電極は、日本のみならずアメリカやアジアで採用されつつあり、世界規模での環境保全や産業への貢献が期待できる。この成果は、工業用汎用電極への応用や、理化学用途などへの展開が期待される。さらに他の電気化学センサのほか、UV計などの光学系のセンサ窓材への応用も期待される。今後の分析化学の発展にも大きく貢献すると期待される。

(埼玉工業大学先端科学研究所 丹羽 修)

文 献

- 1) *Mater. Res. Bull.*, **47**, 1942 (12).
- 2) *Mater. Res. Bull.*, **50**, 385 (14).
- 3) *Materials*, **8**, 8624 (15).
- 4) *Sens. Actuators, B*, **257**, 807 (18).
- 5) EICA 環境システム計測制御学会, **69**, 4 (18).
- 6) ISA Analysis Division, 2-(2) (18).
- 7) EICA 環境システム計測制御学会, **25**, 59 (20).
- 8) かんぎきょう, **1**, 11 (23).

木村-須田 廣美 氏

(Hiromi KIMURA-SUDA
公立千歳科学技術大学理工学部応用化学生物学科 教授)

1963年6月東京都に生まれる。1987年明治大学農学部農芸化学科卒業、1989年東京水産大学大学院修士課程修了、英国ICI日本法人アイ・シー・アイ・ジャパン(株)に入社、1993年東京水産大学大学院博士後期課程に社会人入学、1996年水産学博士取得、CREST 研究員として理化学研究所(1996~2001年)へ、米国NIST 客員研究員(2001~2003年)、産業技術総合研究所バイオニクス研究センター特別研究員(2003~2004年)、(株)パーキンエルマージャパン分析機器事業部プロダクトマネジャー、マーケティングマネジャー(2004~2009年)を経て、2009年から現職。一貫して表面・界面の分析手法の開発に取り組んできた。

【業 績】

赤外・ラマンイメージングによる骨ミネラル代謝の可視化解析法の開発

木村-須田廣美氏は、ガラス基板に構築した薄膜の分子配向制御とその二次非線形光学特性解析(理化学研究所)¹⁾、DNA自己組織化単分子膜の構築と解析(米国NIST、産業技術総合研究所)^{2)~4)}など、国内外の研究機関において薄膜作製とその評価・解析を行ってきた。大学に着任してからは、赤外イメージングやラマンイメージングによる生薬・食品・材料の分析技術の開発、硬組織(骨・歯)や軟組織(血管・心臓)の評価技術の開発と標準化に取り組んでいる。以下に同君の主な研究業績と貢献について紹介する。

1. 新規凍結切片法による骨非脱灰標本作製法の開発

骨はI型コラーゲン線維と生体アパタイト結晶から成る有機-無機ハイブリッド材料である。骨代謝によって変化するI型コラーゲン線維と生体アパタイト結晶の分子レベル、ミクロ、マクロレベルでの組成や構造の違い(骨質)は骨を特徴付け、骨密度とともに骨強度を規定する(2000年NIHコンセンサス会議のステートメント)。そこで、赤外イメージングとラマンイメージングを併用しながら、骨質の可視化・解析法の開発を中心に、“骨粗鬆症”、“慢性腎臓病”、“ミネラル代謝異常”、“イメージング”、“コラーゲン線維”、“アパタイト結晶”、“配向性”などをキーワードとして、様々な骨(異なる動物種、病態、投薬)のコラーゲン分子の二次構造、コラーゲン線維配向性、石灰化度(ミネラル/タンパク質)、生体アパタイトの炭酸塩/リン酸塩比、結晶化度、結晶成熟度、配向性などを評価、解析、数値化することで医工連携に携わり、成果を上げ^{5)~10)}、医学、健康科学に貢献している。

赤外イメージングによる新鮮骨の可視化解析法の開発では、新規凍結切片法による骨の非脱灰標本作製法を確立し、凍結切片法で得られた骨の薄切標本と樹脂包埋法で得られた骨の薄切標本の違いを示した。マウス大腿骨の皮質骨と海綿骨において、新規凍結切片法で得られた薄切標本の石灰化度と結晶化度は樹脂包埋法(従来法)で得られた薄切標本より低値になる一方、炭酸塩/リン酸塩比は新規凍結切片法で得られた薄切標本が高値になることを明らかにした。この研究は、樹脂包埋が骨に及ぼす影響を明らかにするとともに、2か月を要した標本作製時間を数時間に短縮することに成功し、赤外イメージングによる骨質解析の技術を臨床応用に近づけた¹¹⁾。

2. 赤外二色性イメージングによるコラーゲン線維と生体アパタイト配向性評価法の開発

骨におけるコラーゲン線維配向性と生体アパタイト配向性

は、骨強度に影響を及ぼすことが知られている。そこで、赤外二色性イメージングによるコラーゲン線維と生体アパタイト配向性評価法を開発し、週齢の異なるラット大腿骨を評価・解析した。その結果、コラーゲン線維は大腿骨の長軸方向に配向し、低結晶性アパタイトの配向性とおおむね一致することを示した。また、ラット大腿骨における低結晶性アパタイトの配向性は6週齢に比べて33週齢の方が向上することも示した⁸⁾。

赤外イメージングによる定量的な骨質評価を行うためには、試料を3 μ m以下の薄切標本にして透過測定を行う必要がある。赤外二色性イメージングにおける反射法の有用性を検討するために、透過法と反射法で得られた赤外二色性イメージを比較したところ、差は認められなかった。骨を薄切標本にする必要がないことを示し、赤外二色性イメージングによる骨質評価の応用範囲を広げた。

3. ラマンイメージングによる石灰化度の検討

赤外イメージングに比べて高い空間分解能による骨質の可視化・解析が可能なラマンイメージングは、オステオン(骨単位)やマイクロクラック(微小骨折)周辺の骨質評価に有効である。一方、ラマンスペクトルからミネラル/タンパク質比である石灰化度を得るには、生体アパタイト由来のPO₄³⁻バンドに対してAmide Iバンドの強度が低い。そこで、Amide Iバンドの代わりに、CH₂、Amide III、プロリン(Pro)、ヒドロキシプロリン(Hyp)、フェニルアラニン(Phe)のバンドを用いて石灰化度のラマンイメージを示し、その違いから、石灰化度の評価において、タンパク質由来のバンド選びが極めて重要であることを示した¹²⁾。

このように木村-須田廣美氏は医工連携に携わりながら、赤外イメージングとラマンイメージングによる骨質の可視化・解析法の開発を行い、得られた知見は高く評価されている。また、研究を通して、熱心に学生を指導しており、学生も多くの賞を受賞している。

(中央大学理工学部 上野 祐子)

文 献

- 1) *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1763 (01).
- 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9014 (03).
- 3) *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5219 (03).
- 4) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 9 (07).
- 5) *Osteoporos. Int.*, **28**, 709 (16).
- 6) *J. Oral Biosci.*, **59**, 142 (17).
- 7) *Osteoporos. Int.*, **28**, 1481 (17).
- 8) *J. Oral Biosci.*, **61**, 115 (19).
- 9) *Calcif. Tissue Int.*, **107**, 389 (20).
- 10) *Bone Rep.*, **14**, 101061 (21).
- 11) *PLOS ONE*, **13**, e0189650 (18).
- 12) *The BONE*, **30**, 3 (16).

吉田 朋子 氏

(Tomoko YOSHIDA
大阪公立大学人工光合成研究センター 教授)

1966年7月京都府京都市に生まれる。1991年京都大学工学部卒業、1996年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。同年「Identification and quantitative analysis of local phases in solid catalysts by means of X-ray absorption spectroscopy」により博士(工学)。1996年に名古屋大学工学部助手、2003年同大工学研究科助教授、2009年同大エコトピア科学研究所准教授を経て、2015年大阪市立大学(現:大阪公立大学)複合先端研究機構教授、2020年同大人工光合成研究センター教授。2017年同大女性研究者特別賞(岡村賞)受賞。現在は、人工光合成固体光触媒の物性分析と開発に取り組んでいる。趣味は、美味しい料理とお酒、温泉を楽しむこと。



【業 績】

X線吸収分光を基軸とした定量的局所構造・電子状態解析法の構築と複合型その場分析への展開

吉田朋子氏は、固体触媒表面に存在するサブ・ナノメートルサイズの活性種(機能発現サイト)を対象に、X線吸収分光を基軸とした定量的局所構造・電子状態解析法を開発すると共に、これらを電子分光へ応用し、活性種の空間分布を可視化する手法を構築した。また固体触媒表面と反応分子との相互作用や、活性種の動的状態変化を理解するための複合型「その場」分析法も確立した。以下に、同君の主要な研究業績を示す。

1. X線吸収端近傍構造(XANES)を利用した定量的局所構造・電子状態解析の開発

固体触媒表面でのその機能の発現と制御の本質は、特異な局所構造「活性種」の原子構造や電子状態を、触媒調製、前処理、反応の各段階において理解し制御することにある。しかし、実際の固体触媒表面には、同じ元素で構成された様々な局所構造が混在しているため、その中から活性種を選択して分析することは容易なことではなかった。吉田氏は、X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルが、同一元素でその化学種の異なるものが混在している場合でも、それぞれの化学種の微細構造スペクトルの重畳波形として表せることを見だし、XANESの線形解析という簡便な方法によって定量的な局所構造解析が可能であることを示してきた。例えば、 $Mg(OH)_2$ を加熱脱水すると MgO が生成する過程について、表面敏感な電子収量法でXANESスペクトルを測定し、スペクトルの線形解析から $Mg(OH)_2$ と MgO の割合を求めた。この結果をXRD測定による定量分析と比較することで、脱水反応中の表面近傍とバルクでの変化の違いを詳細に調べ、長年に渡って議論されていた脱水に伴う MgO 結晶化過程を解明した¹⁾。

また、同氏は、XANESにあらわれる微細構造を、X線照射による内殻電子の連続状態への励起と、その他の吸収帯に分け、それぞれアークタンジェント関数とローレンツ関数を用いて近似分離する方法(波形分離法)も提案し、各吸収帯のエネルギー位置と強度に基づいて、同じ元素で構成された配位対称性の異なる成分の定量的分離を行った。様々なバナジウム複合酸化物や、 SiO_2 担持バナジウム酸化物光触媒のV K吸収端XANESスペクトルに波形分離法を応用することで、4, 5, 6配位の各バナジウム酸化物の同定・定量に成功し、光触媒反応活性との相関性について探究解明した。また、この波形分離法は、N, Al, Ga, Nb等のK吸収端やランタノイドの $L_{2,3}$ 吸収端のXANESにも応用され、これらの定量的局所構造解析²⁾や定量的電子状態解析を可能とした。

2. 放射光X線分光と電子分光の融合による高空間分解化学状態分析

電子線エネルギー損失スペクトルに現れる吸収端近傍スペク

トル(energy-loss near edge structure, ELNES)はXANESと同様の情報を与えるが、透過型電子顕微鏡を用いるため、ナノ・サブナノメートルの高空間分解能位置分析ができる利点を有する。吉田氏は、XANESとELNESを組み合わせることで、固体触媒中の異なる化学状態を区別した定量分析とイメージングを実現した。具体的には、イオン注入法を用いて TiO_2 光触媒の深さに対して濃度勾配をつけて窒素を添加し、位置分解NK吸収端ELNESスペクトルを測定した。スペクトルの理論計算シミュレーションからは、 TiO_2 光触媒中には、 TiO_2 の酸素原子を置換したN原子(活性窒素種)と NO_2 種(不活性窒素種)が混在しており、どちらが生成するかは局所的な窒素添加濃度に依存することも見いだしている。同氏は、定量的局所構造解析法をELNESへ応用し、各深さ領域における活性窒素種と不活性窒素種を定量し、さらに各窒素種に対応するスペクトルを用いて、窒素化学種の空間分布の可視化に成功した³⁾。

3. 反応メカニズムの解明を目的とした複合型「その場」分析法の構築

吉田氏は人工光合成(水による二酸化炭素還元反応)を可能とする半導体光触媒の開発にも取り組んでおり、触媒反応メカニズムを解明しながら光触媒表面を合理的に設計してきた。具体的には、 Ga_2O_3 光触媒に水蒸気や CO_2 ガスを導入し光照射を行いながら*in-situ* FT-IR測定を行うことで、反応の各段階における反応分子の動的挙動を追跡し、反応メカニズムを解明した。

更に同氏は、それまで不明であった Ga_2O_3 光触媒への銀助触媒担持効果についても、自ら構築した*in-situ* FT-IR・光吸収・発光測定システムと、放射光施設との共同研究で確立したXAFSスペクトル測定システムを組み合わせた複合型「その場」分析により、詳細に調べた。これにより、触媒表面にAg-Ga複合酸化物が形成された場合には、 CO_2 は不活性分子(炭酸塩)として吸着され反応中間体は生成しないが、銀ナノ粒子・クラスターが形成された場合には、 Ga_2O_3 に吸着した CO_2 分子(炭酸水素塩)への効率的な電子移動により反応中間体生成を促進し、反応効率が飛躍的に向上することが明らかになった⁴⁾。

このように吉田朋子氏は、独創性の高い定量的局所構造・電子状態解析法および可視化法、さらに複合型その場分析測定システムを確立した。本手法は、様々な機能性材料の合理的設計や機能発現メカニズム解明を目指した材料分析化学の発展に寄与するところが大きい。

(東京電機大学工学部 保倉 明子)

文 献

1) *J. Phys. Chem.*, **99**, 10890 (1995). 2) *J. Phys. Conference Series*, **712**, 012056 (16). 3) *Surf. Interf. Anal.*, **51**, 46 (19). 4) *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16810 (15).