

井原 敏博 氏

(IHARA Toshihiro
熊本大学大学院先端科学研究部 教授)

1964年5月宮崎県に生まれる。1988年九州大学工学部卒業。1993年同大学大学院工学研究科博士後期課程を修了し、「新規な機能をもつDNA結合性小分子の研究」により博士(工学)。1993年九州大学工学部助手。1996年熊本大学工学部講師。2002年同助教授。2010年同大学大学院自然科学研究科教授。2024年より同大学大学院自然科学教育部長・工学部長。2001~2002年米国ラトガス大学客員研究員。2004~2008年JST さきがけ研究者。1993年井上研究奨励賞、1998年日本分析化学会奨励賞など。2009~2013年 *Anal. Sci.* 編集委員。2021年九州支部長。本会理事。趣味は映画、TVドラマ、自転車。



【業 績】

合成核酸を利用した生体分析に関する研究

井原敏博氏は、核酸が化学的に安定であること、および分子設計が単純であることなどを利用して、核酸、あるいはその他の生体関連分子の新しい分析法、および関連する生命現象の制御への応用を提案されている。具体的には、合成化学的アプローチにより、DNAやRNAなどの核酸に様々な機能性分子を化学修飾し、錯体化学、光化学、超分子化学、ケミカルバイオロジーなどの知見・手法と組み合わせて独創的な分析・制御法への応用研究を展開されている。これらの研究成果は国際的にも高く評価されており、多数の国際会議で招待講演を行われている。以下に同君のおもな業績を4項目に要約して紹介する。

1. 錯体化学^{1)~10)}

末端に金属配位子を導入した短鎖核酸、DNAコンジュゲートは連続する標的配列に結合する際に様々な興味深い現象を誘導することができる。多くのタンパク質の結合サイトであるC₂対称な配列の二本鎖に対しては、特定の金属イオンによりhead-to-headの二量体形成を誘導して高い協同性により特異的に結合することを示した。また、金属イオンとして希土類金属を用い、配位子の構造を最適化することでこれを検出系に応用した。希土類錯体の特異な発光により高感度な多色アッセイが可能であった。また、アプタマーと組み合わせて使用することで核酸以外の分子を標的とすることもできた。

DNAの鎖中に二つの金属配位子を組み込んだDNAコンジュゲートを合成した。特定の金属イオン添加により分子内1:2錯体を形成することで構造がΩ型に折り畳まれ、互いに離れた2箇所配列が連結されて新しい塩基配列を形成する。すなわち、金属イオンによる可逆的なシークエンス編集である。

2. 光化学^{11)~13)}

末端にアントラセンを導入したDNAコンジュゲートを合成した。標的配列上でタンデムに結合した二つのコンジュゲートのアントラセン同士は照射により数分で二量化する。DNAの光化学ライゲーションである。反応効率は標的の配列に依存し、生成物をHPLC、MSにより高感度に検知できるので、これを核酸の分析技術として提案した。また、同反応により環状型DNA、およびΩ型DNAを可逆的に形成させることも可能であり、標的との結合能を可逆的に光制御できることを示した。

3. 超分子化学^{14)~24)}

β-シクロデキストリン(βCyD)をDNAの末端に修飾した。

これに種々の塩基特異的リガンドと蛍光色素を連結したハイブリッド小分子を組み合わせてSNP解析を行った。組み合わせにより、どの位置のどの塩基をどんな色で光らせたいかカスタマイズできる。また、従来型プローブの検出原理、すなわち二本鎖の熱安定性の差に基づくSNP検出とは原理を異にしているので実験温度を厳密にコントロールする必要がない。

上記βCyD修飾DNAとフェロセン(Fc)修飾DNAを組み合わせて核酸の電気化学検出を行った。両DNAコンジュゲートが、標的DNA/RNA上でタンデム二本鎖を形成すると、FcとβCyDが接近して包接体Fc-βCyDを形成することでFcの電子移動が遮蔽されることを利用した。さらに両末端にβCyDとFcをそれぞれ導入して、これを電気化学分子ビーコンとして展開した。電気化学検出器を備えたHPLCシステムを用いてシグナル比95(=on/off)で標的を特異的に検出することに成功している。

4. ケミカルバイオロジー^{25)~28)}

CTC(血中循環腫瘍細胞)表面に過剰発現しているEpCAMに対するアプタマーを用いてCTCの選択的捕捉、および検出を行った。捕捉したCTC表面のEpCAMを標的にしてDNAサーキットをまわし、CTCを高感度に検出することができた。胃癌^{がん}患者、および健康体から提供された血液を使用して本法の有効性を確認した結果、がん患者の病態や治療経過と矛盾のないシグナルを得ることができた。

以上、井原敏博氏の合成核酸を利用した生体成分の分析に関する研究は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔九州工業大学工学研究院 竹中 繁織〕

文 献

- 1) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1772 ('01).
- 2) *Chem. Commun.*, **36**, 4523 ('05).
- 3) *Anal. Biochem.*, **359**, 259 ('06).
- 4) *J. Inorg. Biochem.*, **102**, 1921 ('08).
- 5) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3826 ('09).
- 6) *Chem. Commun.*, **49**, 285 ('13).
- 7) *Nat. Commun.*, **6**, 6640 ('15).
- 8) *ACS Appl. Bio Mater.*, **2**, 2988 ('19).
- 9) *Chem. Commun.*, **56**, 3863 ('20).
- 10) *MDPI Life*, **12**, 686 ('22).
- 11) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8880 ('04).
- 12) *Anal. Sci.*, **24**, 173 ('08).
- 13) *Org. Biomol. Chem.*, **7**, 1349 ('09).
- 14) *Anal. Biochem.*, **218**, 436 ('94).
- 15) *Nucleic Acids Res.*, **24**, 4273 ('96).
- 16) *Talanta*, **56**, 857 ('02).
- 17) *Chem. Commun.*, **18**, 2152 ('02).
- 18) *Nucleic Acids Res.*, **32**, e105 ('04).
- 19) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1386 ('09).
- 20) *Bioconjugate Chem.*, **20**, 1643 ('09).
- 21) *Chem. Commun.*, **47**, 12388 ('11).
- 22) *Chem. Eur. J.*, **19**, 10526 ('13).
- 23) *Anal. Chem.*, **89**, 5742 ('17).
- 24) *Anal. Sci.*, **37**, 533 ('21).
- 25) *Anal. Methods*, **12**, 2703 ('20).
- 26) *Talanta*, **228**, 122239 ('21).
- 27) *Micromachines*, **13**, 1046 ('22).
- 28) *Bull. Chem. Soc. J.*, **96**, 241 ('23).

坪井 泰之 氏

(Tsuboi Yasuyuki)
(大阪公立大学大学院理学研究科 教授)

1967年3月京都市に生まれる。1990年大阪大学基礎工学部卒業。1995年同大学院工学研究科博士後期課程修了。同年(株)富士写真フイルム入社。1996年京都工芸繊維大学繊維学部助手。1999年同講師。2001年北海道大学大学院理学研究科助教。2007年同准教授。2013年大阪市立大学大学院理学研究科教授。2022年大阪公立大学大学院理学研究科教授。1998~2001年JST さきがけ研究21「状態と変革」研究員。2010~2013年同「光エネルギーと物質変換」研究員。2005年光化学協会奨励賞。2017年光化学協会賞。2018年、2020年大阪市立大学学長表彰。趣味はビートルズ、将棋(二段半)、料理など。



【業績】

光共鳴ピンセット技術の開発と分析化学への応用

坪井泰之君は分子性ナノ物質を安定に光捕捉するために、貴金属や半導体のナノ構造に着目し、貴金属のプラズモン共鳴や半導体のミー共鳴による光電場増強効果を利用した光共鳴ピンセットを開発した。電磁気学的な力である「光圧」を増強して化学の重要な対象であるナノ物質(直鎖高分子、分子集合体、DNA、量子ドットなど)を溶液中で安定に捕捉し、空間的に操ることを可能にした。坪井君は、このように開発した新しい光ピンセットを分析化学における新しいツールに昇華させる研究を展開し、以下に述べる成果を挙げた。

1. プラズモン共鳴光ピンセット^{1)~17)}

坪井君はマイクロ微小球の持つ Whispering Gallery Mode による光閉じ込め効果で二光子蛍光の高感度検出に成功し、共鳴による光電場増強効果の研究の端緒を掴んだ。続いて貴金属ナノ構造のプラズモン共鳴に着目し、その光電場増強効果により、弱いインコヒーレントな光の照射でも、分子に2光子吸収を誘起できることを実証した。この光電場増強効果を利用し、強力な捕捉力を持つプラズモン光ピンセットを製作し、従来の光ピンセットでは決して捕捉できなかった量子ドットの捕捉と、その高感度蛍光検出に成功した。そして、このプラズモン光ピンセットが直鎖高分子を捕捉し、その集合体を形成できることを初めて実証した。このように形成した高分子集合体を利用し、水中に微量に存在する有機分子を抽出・濃縮し、蛍光/ラマン信号を二桁以上増強できる高感度分析法も提案している。坪井君はさらにDNAを対象に、その「可逆的な捕捉と解放」と「不可逆的な固定」の二つの捕捉モードを切り替え選択できるフェムト秒プラズモン光ピンセットを開発した。そして、塩基数が異なる二種類のDNAを、分離しながら捕捉・固定するプラズモン光クロマトグラフィーの開発にも成功した。最近ではこれをさらに応用したプラズモンTLCの実証も行った。坪井君はこれらの一連の研究において、捕捉力の定量的な評価を行い、プラズモンの共鳴励起における局所的な温度上昇に関しても精密に測定し、プラズモン光ピンセットの全貌を明らかにしている。

2. ミー共鳴(Mie-Tronic)光ピンセット^{18)~23)}

坪井君はプラズモン励起に伴う光熱効果が時に安定な光捕捉を大きく妨げる可能性を指摘した。そこで、このような熱による障害(熱泳動)が全くない光ピンセットの開発に取り組み、半導体(シリコン結晶)のナノ構造による光電場増強効果に基づく強い捕捉力を持つ、全く新しい光ピンセットの開発に成功した。坪井君は数々の実験によって、これがプラズモン光ピンセットをも凌駕する次世代型光ピンセットとしての可能性を秘めることを実証した。さらに、この光ピンセットの捕捉力が顕著なレーザー波長依存性を示すことを見だし、光電場のシミュレーションにより、捕捉力の増強の起源がシリコンナノ構造のミー(Mie)共鳴であると結論した。坪井君はこの新型光ピンセットを駆使し、ナノ微粒子の大量捕捉(捕集)を実現した。微粒子の数や密度が飛躍的に増えるので、その分光信号も著しく増強でき、高感度検出が可能となる。さらに、ナノ粒子をシリコンナノ構造上に二次元的に最密充填に捕捉し、二次元フォトリソグラフィ構造を形成できることも示した。坪井君は、このミー共鳴光ピンセットを最適化し、水中に均一に溶解した

シングルナノメートルサイズの蛍光性直鎖高分子の安定な光捕捉にも成功している。光圧を調整することにより、捕捉した高分子の局所濃度を制御し、蛍光発色団のモノマー蛍光とエキシマー蛍光の強度比を通じて、蛍光カラーのフルカラー制御にも成功している。坪井君は、さらにチタンナノ構造を利用し、世界で初めてインコヒーレント光(ランプの光)で駆動する光ピンセットの開発にも成功している。これらはいずれも坪井君が独自に実現したものである。近年、誘電体・半導体ナノ構造の持つ光機能に立脚した光工学の新潮流「ミートロニクス(Mie-tronics)」が脚光を浴びているが、坪井君の研究は早い段階からこの端緒を開拓した研究と評価できる。

3. 物質共鳴光ピンセットや伝統的光ピンセットの拡張^{24)~33)}

坪井君はタンパク質の発色団(Heme)や色素集合体の電子遷移を光共鳴励起し、安定な捕捉も実現している。これも光共鳴ピンセットの分析化学応用の一つである。また、個体ナノ構造を用いない伝統的光ピンセットの高度化にも注力し、油水面における高効率な捕捉法を開発し、界面における光触媒反応の分析にも成功している。ごく最近では、坪井君は水溶液中に光ピンセットで形成した高分子液滴中の蛍光色素の濃度を光圧で変化させ、液滴中のフェルスター共鳴励起エネルギー移動を鮮やかに制御することにも成功している。坪井君は顕微鏡蛍光分析法と蛍光イメージングにより、これを明瞭に実証している。その他、坪井君は温度応答性高分子として有名なポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の骨格振動のラマンスペクトルの測定を稀薄溶液中で初めて成功した。また、光ピンセットとラマン分光分析を駆使し、このような温度応答性高分子の液液相分離で形成する高分子リッチドメイン(高分子液滴)中の高分子濃度を系統的に分析している。また、DDSに使用されるマイクロカプセルの一粒ごとの分析にも成果を挙げている。

以上、坪井君の独自に開発した新型光ピンセットを用いた研究は、光化学、高分子化学、液滴化学、分光化学と密接に関連しながら、分析化学の発展に貢献するものがある。

〔京都大学化学研究所 長谷川 健〕

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **26**, 1241 ('10).
- 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12623 ('09).
- 3) *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2327 ('10).
- 4) *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14610 ('12).
- 5) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 092001 ('09).
- 6) *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2500 ('13).
- 7) *J. Phys. Chem. C*, **117**, 8388 ('13).
- 8) *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6643 ('13).
- 9) *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2957 ('14).
- 10) *Opt. Rev.*, **22**, 137 ('15).
- 11) *Anal. Chem.*, **89**, 532 ('17).
- 12) *J. Phys. Chem. C*, **123**, 23096 ('19).
- 13) *Sci. Rep.*, **10**, 3349 ('20).
- 14) *Polymer J.*, **53**, 271 ('20).
- 15) *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 10067 ('20).
- 16) *ACS Omega*, **7**, 13120 ('22).
- 17) *NPG Asia Materials*, **14**, 64 ('22).
- 18) *Sci. Rep.*, **7**, 12298 ('17).
- 19) *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 7637 ('19).
- 20) *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 9831 ('20).
- 21) *ACS Appl. Mater. Intf.*, **13**, 27586 ('21).
- 22) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202117227 ('22).
- 23) *ACS Appl. Nano Mater.*, **6**, 180 ('23).
- 24) *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10691 ('13).
- 25) *Optics Express*, **25**, 13617 ('17).
- 26) *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 11743 ('21).
- 27) *Adv. Optical Mater.*, **12**, 2400302 ('24).
- 28) *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7033 ('05).
- 29) *Anal. Chim. Acta.*, **854**, 118 ('15).
- 30) *J. Phys. Chem. B*, **124**, 8454 ('20).
- 31) *Langmuir*, **37**, 2874 ('20).
- 32) *J. Mater. Chem. B*, **3**, 3677 ('15).
- 33) *Anal. Chem.*, in revision ('24).

藤 浪 眞 紀 氏

(FUJINAMI Masanori)
千葉大学大学院工学研究院 教授

1959 年静岡県に生まれる。1978 年県立清水東高等学校卒業、1982 年東京大学工学部工業化学科卒業、1987 年同大学大学院工学系研究科工業化学専門課程博士課程修了（工学博士）。同年新日本製鐵第一技術研究所、1998 年東京大学大学院新領域創成科学研究科准教授、2004 年千葉大学工学部助教授、2009 年同大学大学院工学研究院教授、現在に至る。1994 年本会奨励賞、日本表面科学会奨励賞、2011 年本会先端分析技術賞 JAIMA 機器開発賞、2019 年日本表面真空学会技術賞。2005~2006 年本会 *Anal. Sci.* 誌編集理事、2019 年本会 68 年会実行委員長、2020 年本会関東支部長、2020~2021 年日本鉄鋼協会評価・解析・分析部会長、本会副会長、2021~2022 年本会副会長、2018~2024 年日本アイソトープ協会理事、2021~2024 年日本陽電子科学会会長。

【業 績】

陽電子消滅法による原子空孔分析の高度化

藤浪眞紀氏は、原子空孔（以下、空孔と略す）やサブ nm 空孔と材料物性との因果関係を解明するため、高感度空孔検出能を有する陽電子消滅法において、発生源の単色ビーム化・マイクロビーム化、*in situ* および *operando* 化といった高度化研究とその応用で顕著な業績をあげている。また、ポジトロニウム (Ps, 電子と陽電子の束縛状態) の高分子空隙構造手法としての可能性を開拓するための系統的研究を行うことで Ps がもたらす物質情報を拡大し、その質を高めてきた。以下に同君の主な業績を紹介する。

1. エネルギー可変陽電子ビーム装置の開発^{1)~6)}

半導体デバイスは、Si 基板の表面層 (1 μm レベル) に成膜され、化学的・物理的処理が施されるが、その処理の副次的現象によって誘起する空孔がデバイス特性に与える影響の解明が課題であった。そこで放射性同位体 ^{22}Na から発生した白色陽電子を単色ビーム化し、固体表面に 0.1~30 keV で照射することで、空孔の深さ方向分析を可能とするエネルギー可変陽電子ビーム装置とそのデータ解析法を開発した。それにより Si でのイオン注入誘起空孔の深さ方向分布が理論と比較して注入層の 2 倍程度の深さまで広がっていることを実証した。また、空孔・不純物（特に水素、酸素、銅）複合体の情報を陽電子から得られることを見だし、空孔複合体挙動の解明に成果をあげた。

2. 陽電子マイクロプローブの開発^{7)~12)}

陽電子は独自の空孔検出のみならず、表面組成や構造に対してもその表面選択性の観点から電子以上のポテンシャルがある。しかしながら、電子と比較してその輝度が $1/10^{16}$ しかない単色陽電子源のマイクロビーム化は困難であった。同君は、陽電子ビームの磁場輸送から静電輸送への高効率変換、高効率透過型再減速材などを開発し、数 μm 径の陽電子マイクロプローブを得ることに成功した。透過型陽電子顕微鏡では世界初の透過陽電子像の取得や透過型電子顕微鏡の電子透過率との比較による陽電子透過率の評価を行い、電子との相違を明らかにした。現在、その陽電子マイクロビーム源は表面第一層構造解析手法として陽電子回折実験へと展開され、未解明であった表面構造の決定で成果をあげている。また、空孔マッピング測定を可能とする陽電子プローブマイクロアナライザーでは、延伸における金属材料の破壊箇所での空孔高密度形成を実証した。最近では、金属材料の破壊面直下 100 nm 領域の空孔分析を実現し、破壊現象の素過程における空孔挙動の解明を進めている。金属材料開発者から注目されている。

3. *in situ* および *operando* 陽電子消滅寿命測定法の開発^{13)~18)}

水素社会を迎えるにあたり水素が材料特性に与える影響は重要であるが、水素の存在下で金属材料の力学特性が劣化する水素脆化は長年の未解決課題である。水素脆化の素過程における空孔の役割を明らかにするため、陽電子消滅法が応用されてきたが、材料の延性低下と水素誘起空孔挙動との相関がとれていなかった。この不一致は、水素誘起空孔の不安定性にあると考

え、水素を添加しながら測定する *in situ* 法を開発した。その手法を純鉄に適用し、水素感受性の低い純鉄では空孔クラスター（集合体）が生成するが、水素感受性の高い純鉄では単空孔が生成するという新規知見を得た。また、水素脆化純鉄で水素添加を停止し、大気測定すると空孔がクラスター化することから、空孔-水素複合体が水素脆化の素過程に関与していることを初めて明らかにした。さらに、水素添加かつ応力負荷状態での *operando* 計測に成功し、応力負荷状態では水素が添加されなくても単空孔が安定に存在できることを示した。2 で述べた破断面直下の空孔分析と合わせて、破断面での空孔-水素複合体の高密度凝集を実証し、数十年の未解決課題の解明に挑戦している。

4. 高分子材料の空隙構造と物性との相関^{19)~25)}

非晶質材料を構造解析する手法は結晶性物質と比較して少なく、その開発が課題である。非晶質試料では一部の陽電子は Ps を形成し、その寿命値からサブ nm 空隙サイズを測定できることから、空隙構造の解明が期待されている。一方、その Ps の生成確率や消滅過程は、空隙以外の化学組成や不純物でも変化する可能性があり、系統的研究が求められていた。同君は、石英ガラスにおいて、仮想温度（液相 SiO_2 を急冷する際の液相温度）を変えて密度のみが異なる試料を調製し測定したところ、高密度になるほど空隙サイズが小さくなるという一見矛盾した結果が得られた。これは、空隙分布が大小両方に幅広くなる（密度ゆらぎが大きくなる）ためであり、Ps がより大きなサイズの空隙を検出していることを明らかにした。また、高分子材料のタイヤにおいて、強度向上を目的としたカーボンブラック (CB) 添加の役割解明に Ps を活用した。ゴムマトリックス (イソプレンなど) 成分は一定として CB 添加量のみを変化させた試料を調製したところ、Ps 形成確率の CB 添加量依存性が力学特性と一致することがわかった。これは、タイヤ強度のしきい値を超えると CB 周りのバンド層の体積比が急激に増加することを示唆し、バンド層のタイヤ強化への寄与に定量的考察を与えた。

以上のように、藤浪眞紀君の陽電子消滅法における材料特性に資する方法論の開発と空孔や空隙が関与する物質科学研究は、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) *Phys. Rev. B*, **53**, 13047 ('96).
- 2) *J. Appl. Phys.*, **79**, 9017 ('96).
- 3) *Phys. Rev. B*, **58**, 12559 ('98).
- 4) *J. Appl. Phys.*, **94**, 4382 ('03).
- 5) *J. Appl. Phys.*, **95**, 3404 ('04).
- 6) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, 096501 ('19).
- 7) *Anal. Sci.*, **24**, 73 ('08).
- 8) *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 1941041 ('09).
- 9) *Anal. Sci.*, **25**, 837 ('09).
- 10) *Rad. Phys. Chem.*, **78**, 1096 ('09).
- 11) *Nucl. Instrum. Methods A*, **645**, 102 ('11).
- 12) *e.J. Surf. Sci. Nanotech.*, **16**, 313 ('18).
- 13) *Acta Mater.*, **67**, 342 ('14).
- 14) *Acta Mater.*, **219**, 117264 ('21).
- 15) *ISIJ Int.*, **61**, 1927 ('21).
- 16) *Int. J. Hydr. Ener.*, **46**, 6960 ('21).
- 17) *Mater. Sci. Eng. A*, **800**, 140281 ('21).
- 18) *ISIJ Int.*, **46**, 6960 ('21).
- 19) *Nucl. Instrum. Methods B*, **116**, 347 ('96).
- 20) *Rad. Phys. Chem.*, **184**, 109441 ('21).
- 21) *Anal. Sci.*, **37**, 1117 ('21).
- 22) *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 164103 ('12).
- 23) *Opt. Exp.*, **26**, 7942 ('18).
- 24) *J. Appl. Poly. Sci.*, **139**, e52857 ('22).
- 25) *Rad. Phys. Chem.*, **198**, 110267 ('22).

齋 藤 徹 氏

(SAITOH Tohru
北見工業大学 教授)

1959 年群馬県高崎市生まれ。1982 年東北大学工学部応用化学科卒、1984 年同大学院工学研究科材料化学専攻博士課程前期修了、1986 年同博士課程後期中退、1993 年博士 (工学) 東北大学。1986 年北海道大学工学部化学系共通助手、1995 年東京薬科大学生命科学部講師、1999 年名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学科助教授、2014 年北見工業大学工学部教授、現在に至る。1995~1998 年「ぶんせき」編集委員、2020~2023 年 Analytical Science Associate Editor、1995 年日本分析化学会奨励賞。趣味：読書、音楽鑑賞、散歩、お酒は嗜む程度。



【業 績】

水系分離化学の設計と応用技術の開拓および分析化学教育への貢献

齋藤徹氏は、分析化学における溶媒抽出研究を端緒とし、分析者や環境への負荷を低減する水系抽出分離化学の設計と分析化学および周辺分野への応用を検討してきた。また、分析化学の教育研究を通じて、多方面で活躍する研究・技術者を育成した。以下に同君の研究業績と貢献について紹介する。

1. 水性ミセル二相分配法の設計とタンパク質の分離^{1)~5)}

任意のタンパク質の合成を実現し得る遺伝子工学の可能性が喧伝された一方、タンパク質の分離精製には、長時間を要し、回収率も極めて低かった。界面活性剤ミセル水溶液の相分離現象を用いる抽出分離法 (曇点抽出法) が、故渡辺寛人北海道大学名誉教授により金属キレートの濃縮技術、C. Bordier Basel 大学教授により膜タンパク質の分離技術として創始され、多くの応用例が報告されていた。齋藤徹氏は、タンパク質の変性・失活を最小限に抑えることのできる 0℃ において界面活性剤ミセル溶液が相分離する条件を見だし、さらにタンパク質の抽出選択性を制御する方法を考案した。これに基づき、簡便・迅速なタンパク質の相互分離技術を設計し、肝ミクロゾーム膜タンパク質の分離精製に応用した。

2. 温度感応性高分子を用いる均一固相抽出法の設計^{6)~16)}

東京薬科大学松原チヨ名誉教授による水溶性高分子の凝集現象を用いる濃縮法の創案を受け、溶媒抽出化学の考えに基づき、疎水性有機化合物、金属イオンおよびイオン対の分離系を設計し、吸光分析、原子吸光分析およびクロマトグラフィーのための簡便・迅速な前濃縮法とした。さらに、キトサンやポリアリルアミン、イミノ二酢酸含有高分子を結合させた温度感応性高分子を調製し、金属イオンの原子吸光分析やフェノール類の除去に応用した。

3. 界面活性剤吸着担体を用いる分離場の設計と応用^{17)~28)}

界面活性剤吸着担体を用いるアドミセル抽出法が平出正孝名古屋大学名誉教授により創始された。界面活性剤、担体および目的成分との親和性を有する分子の組み合わせにより、有機化合物、金属イオン、タンパク質のためのテイラーメイドな分離媒体を調製し、微量計測、環境浄化、資源回収への応用可能性を示した。さらに、凝集沈殿法との融合による水中有機汚染物

質の迅速除去法、界面活性剤吸着粘土鉱物 (オルガノクレー) 用いる抗生物質や農薬の捕集・分解法を創案した。

4. 薬物捕捉気液界面の創成と迅速水系分離技術の開発^{29)~31)}

水中の薬物や色素の気液界面への吸着を利用する気泡分離技術を開発した。界面活性剤やキレート化剤が主役である従来の起泡分離 (泡沫分離) においては、気泡が分離剤の運搬体として機能している。これに対し、気泡分離においては、気液界面が薬物や色素の選択的な分離場となり得ることを明らかにした。合成後の色素や薬物の粗生成品から高純度精製品を数分で得た。膜分離技術との融合、対象物質や用途の拡大など、気液界面を分離場とする研究領域を開拓している。

5. 分析化学の教育研究を通じた工学技術者の育成

研究室の学生は、しばしば学会発表賞や注目研究に選出され、競争的資金の獲得も聞かれる。研究テーマの提案から成果の発信に至る研究全般を学生が主体的に行っており、彼の役割は学生の発言に耳を傾けることと聞く。1991 年に北海道大学で学生実験を教科書の確認から課題解決型に変えて以来、授業や実験に工夫を凝らし、国内外で活躍する工学技術者の育成に携わってきた。四ツ柳隆夫東北大学名誉教授や星野仁同教授の薫陶をはじめ、多くの方々の教えが彼の教育力の源になっていると感じる。

以上、齋藤徹氏は大学教員として 38 年間にわたる教育と研究に携わり、水系分離化学の基礎と応用において顕著な研究業績をあげ、本学会と社会に大きく貢献した。

〔愛知工業大学工学部応用化学科 手嶋 紀雄〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **63**, 2520 ('91). 2) *Anal. Sci.*, **10**, 299 ('94). 3) *Talanta*, **42**, 119 ('95). 4) *Trend. Anal. Chem.*, **14**, 213 ('95). 5) *化学と生物*, **35**, 756 ('97). 6) *Anal. Sci.*, **13**, 1 ('97). 7) *ibid.*, **14**, 929 ('98). 8) *Talanta*, **46**, 541 ('98). 9) *ibid.*, **61**, 811 ('03). 10) *Anal. Chem.*, **71**, 4506 ('99). 11) *J. Chromatogr. A*, **89**, 69 ('00). 12) *ibid.*, **1134**, 38 ('06). 13) *React. Funct. Polym.*, **69**, 792 ('09). 14) *ibid.*, **72**, 137 ('12). 15) *J. Hazard. Mater.*, **185**, 1369 ('11). 16) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 438 ('13). 17) *J. Chromatogr. A*, **932**, 159 ('01). 18) *ibid.*, **972**, 205 ('02). 19) *ibid.*, **1028**, 149 ('04). 20) *ibid.*, **1040**, 185 ('04). 21) *ibid.*, **1069**, 271 ('05). 22) *ibid.*, **1097**, 179 ('05). 23) *React. Funct. Polym.*, **67**, 247 ('07). 24) *Water Res.*, **45**, 1879 ('11). 25) *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**, 1852 ('14). 26) *ibid.*, **8**, 104000 ('20). 27) *J. Hazard. Mater.*, **317**, 677 ('16). 28) *Sep. Purif. Technol.*, **187**, 76 ('17). 29) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 1210 ('21). 30) *Anal. Sci.*, **39**, 43 ('23). 31) *ibid.*, **39**, 1601 ('23).

茶山 健二 氏

(CHAYAMA Kenji
甲南大学理工学部 教授)

1958 年鳥取県生まれ。理学博士（神戸大学）。1982 年鳥根大学理学部卒業，1984 年神戸大学大学院理学研究科化学専攻修了，1985 年同大学院自然科学研究科博士課程中退。1985 年同大学理学部教務職員，1988 年同大学院自然科学研究科助手，1991 年甲南大学理学部講師，1999 年同助教授，2001 年同理工学部助教授，2007 年同教授，現在に至る。1992 年より，日本分析化学会近畿支部幹事，近畿支部会計幹事，分析化学誌編集委員，近畿支部・機器による分析化学講習会委員長，近畿支部副支部長を歴任し，2019～2020 年近畿支部支部長および本部理事。1994 年日本分析化学会奨励賞受賞。趣味：ドライブ，旅行，音楽鑑賞。



【業 績】

新規な溶媒抽出試薬創製とイオン液体抽出デバイスの開発および学会への貢献

茶山健二君は，1983 年に日本分析化学会に入会以来，分析化学における研究活動および学会活動に精力的に取り組んできた。同君は，液液抽出においてポリチオエーテル誘導体を中心とした新規分析試薬を開発した。またイオン液体生成を利用する新規抽出システムを創成した。以下に同君の主な研究業績と学会等への貢献について紹介する。

1. 高選択性ポリチオエーテル誘導体の設計・合成¹⁾²⁾

スルフィド状硫黄原子が，HSAB 則でソフトな酸に分類される貴金属類と選択的に反応することに着目し，数多くの新規含硫黄試薬を合成した。クラウン化合物の酸素原子を硫黄原子に置換したチアクラウン化合物群をはじめ，種々の環状，非環状ポリチオエーテルをデザイン，合成した。そして，分子内の硫黄原子が貴金属イオンに対して選択特異的に反応することを見いだした。また，チアクラウン化合物と銀イオンがどのような構造の錯イオンを形成するかを調べるために，X 線構造解析を行い，銀イオンと 15 員環のチアクラウン化合物が 2:2 錯体を形成していることを明らかにした。これらの研究により，1994 年日本分析化学会奨励賞を受賞した。さらに，金属イオンの抽出選択性を調べるために，酸素，窒素，硫黄原子を配位原子とする配位子を合成し，それぞれの溶媒抽出における金属選択性の特徴を明らかにした。また，中央に窒素原子を有する含硫黄化合物の選択性が，主に硫黄原子の配位の影響を受けることを明らかにした。

2. 硫黄原子を含む温度感応性高分子およびイオン液体抽出システムの設計³⁾⁴⁾

窒素原子を中心に持ち複数の硫黄原子を有する配位子を，窒素原子を介して温度官能性高分子に誘導する新規温度官能性高分子を共重合により合成した。典型的な温度官能性高分子である *N*-イソプロピルアクリルアミドに環状および非環状モノアザテトラチオエーテルを誘導することにより，水溶液中で銀イオンを選択的に捕捉し，温度の上昇とともにゲル状の固相を形成する分離システムを構築した。一方，イオン液体に硫黄原子を誘導し，貴金属の選択的イオン液体抽出を試みることも成功した。この研究過程において，イオン液体抽出のメカニズムを再構築した。そして，イオン液体構成成分である有機陽イオ

ンの水溶液と陰イオンの水溶液を目的化合物が存在する水溶液に加えると，溶解度積を超えたときにイオン液体が生成し，目的化合物が迅速に抽出されることを見いだした。この手法は，均一液液抽出法と称されていたが，沈殿生成平衡と同様の異相形成平衡に基づく手法であることから，イオン液体共抽出法として，有用な分離の手段になり得ることを予想し，新たな分離システムの開発に着手した。

3. イオン液体生成を利用する自動抽出デバイスの創製⁵⁾

イオン液体共抽出法において振とうする前にほぼ抽出平衡に達していることを見いだした。このため，イオン液体共抽出では，振とうの必要がなく，溶媒としての蒸気圧がほとんどないことから，古くから使用されていた分液ロートあるいは遠心管とは全く違った形の抽出デバイスを創成することを試みた。そして，遠心分離のみで，生成したイオン液体相を分離するディスクを 3DCAD によりデザインし，3D プリントによる試作ののち，樹脂状ディスクによるイオン液体共抽出を試みた。その結果，法科学的な応用分野では，大麻の代謝物の濃縮定量に成功し，また，環境水中のリン酸イオンの定量にも供することが可能であることを明らかにした。このように古典的な溶媒抽出法においては，新規選択的試薬を数多く合成し，イオン液体共抽出法においては，新しい画期的な抽出デバイスを考案するなど，液液抽出分野の研究進展に大きく寄与した。

4. 学会活動⁶⁾

学会活動においては，1992 年以来，日本分析化学会近畿支部幹事として活動し，2000 年に甲南大学において開催された分析化学年会では，辻 治雄実行委員長を支えて年会を成功裏に導いた。支部においては，会計幹事，機器による分析講習会実行委員長を務め，副支部長，支部長，本部理事を歴任した。

以上，茶山健二君は大学教員として 39 年間にわたる教育と研究に携わり，溶媒抽出およびイオン液体抽出の研究分野において分析化学の発展に大きく貢献した。さらに，分析化学会会員として学会活動に貢献するところ顕著なものがある。

〔金沢大学理工研究域物質化学系 長谷川 浩〕

文 献

1) *Anal. Sci.*, **3**, 535 ('87). 2) *ibid.*, **6**, 883 ('90). 3) *J. Chromatogr. A*, **1217**, 6785 ('10). 4) *Anal. Sci.*, **31**, 1115 ('15). 5) *Proc. Intl. Solvent Extraction Conf.*, **20** ('17). 6) ぶんせき, **2019**, 139.

小池 雅人 氏*
(KOIKE Masato
(国研)量子科学技術研究開発機構 関西光量子科学研究所 客員研究員)

寺内 正己 氏
(TERAUCHI Masami
(東北大学多元物質科学研究所 教授)

村野 孝訓 氏
(MURANO Takanori
(日本電子(株)SA 事業ユニット SA 技術開発部 1G グループ長)

大上 裕紀 氏
(OUE Yuki
(株)島津製作所 デバイス部プロセスグループ主任)

越谷 翔悟 氏
(KOSHIYA Shogo
(日本電子(株)SA 事業ユニット SA 技術開発部 1G 主事)

垣尾 翼 氏
(KAKIO Tsubasa
(株)島津製作所 デバイス部プロセスグループ主任)



小池雅人 氏



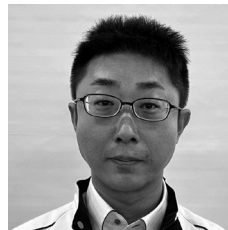
寺内正己 氏



村野孝訓 氏



大上裕紀 氏



越谷翔悟 氏



垣尾 翼 氏

* 1951 年(和歌山)生まれ。1974 年 和歌山大学教育学部卒業。1976 年 東京教育大学大学院理学研究科修士課程修了。1979 年 大阪市立大学大学院工学研究科後期博士課程修了工学博士。同年株式会社島津製作所入社。1991 年米国 Lawrence Berkeley 国立研究所 加速器核融合部門 X 線光学センター 専任研究員。1997 年 日本原子力研究所 関西研究所主任研究員。2008 年(独法)日本原子力研究開発機構 関西光科学研究所ユニット長・研究主席。現在(国研)量子科学技術研究開発機構関西光量子科学研究所 客員研究員・東北大学多元物質科学研究所特任教授・大阪公立大学大学院工学研究科 客員教授・兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 客員教授。2018 年 紫綬褒章。趣味はパソコンの自作。

【業 績】

軟 X 線ホログラフィック不等間隔溝回折格子の開発と高分解能発光分光システムへの応用

小池君らは、ホログラフィック法で回折格子溝パターンを生成する際にレーザー光の波面を非球面に整形し、高度な溝間隔の制御により分光器の取差を打消し、高スペクトル分解が得られる不等間隔溝回折格子の生成技術、並びに軟 X 線多層膜の付加による高回折効率化技術を開発した。この開発の成果の一つとして、従来ホログラフィック法では製作が困難とされていた軟 X 線平面結像型分光器に用いる不等間隔溝回折格子の開発に成功した。この回折格子を搭載した電子顕微鏡搭載型の軟 X 線発光分光装置 (SXES) は、軽量・高強度な高機能鋼板による自動車の燃費向上などで環境への低負荷社会の実現や、大容量で安全な次世代リチウム電池等の開発等に貢献した。この研究開発が蛍光 X 線分析技術の進歩とその社会実装に大きく貢献した。

以下にその業績について記す。

1. 軟 X 線ホログラフィック不等間隔溝回折格子開発

同君らは、レーザー光の二光束干渉縞パターンを回折格子基板のレジスト膜内に記録するホログラフィック法で、レーザー光の波面を従来の球面波の代わりに非球面波の干渉を用い、溝間隔が高次まで制御されながら大きく変化した不等間隔溝回折格子の製造を可能とした。これにより、回折光がほぼ垂直方向から検出器に入射し、平面上に結像する平面結像型分光器の取差を相殺し、数百の高いスペクトル分解能を実現した。

また、現像後のレジスト膜のマスクとして、軟 X 線に適したラミネー (矩形) 型の格子溝を形成するイオンビームエッチング加工を行う際、反応性と不活性エッチャントガスの混合比を最適化し、測定対象の軟 X 線の波長とほぼ同じの数 nm の浅い溝深さで、矩形の溝の側面を直立させる技術を開発し

た。これにより、軟 X 線の回折効率を向上させ、検出限界を下げることに成功した。更に、様々な軟 X 線のエネルギー領域に最適なタイプの傾斜屈折率型の軟 X 線多層膜を開発し、25 eV から 4 keV の広いエネルギー領域で従来と比較して数倍の高い回折効率を実現した。

2. 電子顕微鏡搭載型軟 X 線高分解能発光分光システム開発

電子顕微鏡の元素分析機器としては、半導体検出器を用いたエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) が普及しているが、エネルギー分解能が 120 eV 程度で、元素の種類の同定は可能であるが、物質の機能に大きく影響する元素の化学結合状態の分析は非常に困難であった。これに対し同君らは、電子顕微鏡観察で特定した試料の局所領域の組織構造観察と化学組成分析とあわせて、化学結合状態分析を電子顕微鏡で可能にすることを目的に、軟 X 線回折格子分光器を汎用電子顕微鏡に装着し、分光スペクトルの 2 次元マッピングが自動で行えるソフトと組み合わせた汎用軟 X 線発光分光計測システム (SXES) を構築した。

前述の軟 X 線不等間隔ラミネー型回折格子と高空間分解能 CCD 検出器を組み合わせることで、Al-L 発光: 73 eV で 0.2 eV のエネルギー分解能と波長分散型検出器の約 100 倍の検出効率を実現し、電子顕微鏡での化学結合状態分析を初めて可能とした。さらに、電子線励起による軟 X 線領域での特性 X 線発光強度をより高めるため、大電流量で電子ビーム径サイズが小さい電子顕微鏡をベースに、軟 X 線傾斜屈折率型反射膜の付加による高い回折効率をもつ回折格子を新たに開発し、信号強度を増幅させ感度と検出限界の向上を計った。

これらの開発と改良により、電子顕微鏡の高い空間分解能と軟 X 線回折格子分光器の高エネルギー分解能をあわせ持つ、軟 X 線領域から真空紫外線域に至るまでの広いエネルギー領域で高い検出感度を持つ汎用の SXES を世に生み出した。これにより、材料開発の現場でのオンデマンドな物質機能解明に直結した顕微分析を可能とし、材料創製・分析のフィードバックサイクルの迅速化にも大きく貢献した。

〔千葉大学大学院理学研究院 沼子 千弥〕

文 献

- 1) *Proc. SPIE*, **4146**, 163 ('00).
- 2) *Microsc.*, **62**, 391 ('13).
- 3) X 線分析の進歩, **53**, 69 ('22).
- 4) "Handbook of Soft X-ray Emission Spectra", vol. 8.1, (JEOL Ltd.), ('23).
- 5) *Rev. Sci. Instrum.*, **94**, 125113 ('23).

中川 沙織 氏

(NAKAGAWA Saori
新潟薬科大学医療技術学部臨床検査学科 教授)

1976年7月、富山県福光町(現南砺市)出身。1999年新潟薬科大学薬学部卒業、2001年新潟薬科大学大学院薬学研究科博士(前期)課程修了、2005年新潟大学大学院医歯学総合研究科修了。博士(医学)。2005年4月より、新潟薬科大学薬学部助手、助教、准教授を経て、2023年4月より新潟薬科大学医療技術学部教授。2012年日本臨床化学会奨励賞受賞。2022年日本分析化学会関東支部新世紀賞受賞。2023年日本臨床化学会学術賞受賞。現在は、コレステロール合成・吸収・代謝物の測定法を応用し、疾患の新規バイオマーカーの発見、新しいコレステロール抑制物質の探索に取り組みながら、子供向け実験教室「キッズ&ジュニアサイエンススクール」も主宰している。



【業績】

生体中のコレステロール合成・吸収・代謝物の高感度定量法の開発と臨床応用

中川沙織氏は、生体中のコレステロールの合成・吸収・代謝物の高精度な高感度定量法の開発を行い、その定量法を臨床応用し、疾患の鑑別診断や治療薬の新しい作用を明らかとした。また、細胞培養系を用いることで新たなコレステロール合成抑制物質を発見した。以下に同氏の主要な研究業績を記す。

1. コレステロール合成・吸収・代謝物の定量法の開発

血漿中コレステロール合成・吸収の高感度測定法として、ジルコニアビーズおよびメタノールを添加し、ボルテックスミキサーによる血中リポタンパクの破壊、水酸化カリウムによるけん化、*n*-ヘキサンによる溶媒抽出、トリメチルシリル誘導体化を行う前処理法を用いることで、コレステロールおよびその合成前駆体5種、植物ステロール3種、コレステロール代謝物であるコレスタノールの高感度定量法を確立した¹⁾。

また、コレステロール代謝物であるオキシステロールの高感度定量法については、オキシステロールはコレステロールに比べ、12000~900000分の1とごく微量にしか存在せず、構造もかなり類似しているため、前処理で大量のコレステロールを取り除く必要がある。そのため、コレステロール合成・吸収の高感度測定法の前処理法の中の*n*-ヘキサンによる溶媒抽出後に順相系の固相抽出による前処理を追加することで、大量のコレステロールを取り除くことができ、血漿中のオキシステロール12種の高感度定量法を開発した¹⁾²⁾。

2. 定量法の患者血漿検体への応用

脂質異常症の治療薬であるコレステロール吸収阻害薬であるエゼチミブの長期投与において、吸収マーカーであるカンベステロールおよびシトステロールの有意な低下、合成マーカーであるラソステロールの有意な増加が認められ、コレステロール吸収抑制による代償作用でコレステロールの合成が促進されることを発見した³⁾。さらに、食品由来の7β-ヒドロキシコレステロールの吸収をエゼチミブが抑制する可能性を見いだした³⁾。また、脳髄黄色腫症およびシトステロール血症との鑑別診断の有用性を検討し、コレスタノールおよびオキシステロール定量によって脳髄黄色腫症の診断を行うことができた⁴⁾。さらに、フェニルケトン尿症患者における24S-ヒドロキシコレ

ステロールの中枢神経障害マーカーとしての有用性を明らかにした⁵⁾。そして、small for gestational age (SGA) 低身長症患者における成長ホルモン投与において、肝臓および脳内コレステロール代謝が活性化されることを明らかにした⁶⁾。また、オキシステロールと2型糖尿病の心血管危険因子との関連性を発見した⁷⁾。

このように、開発したコレステロール合成・吸収・代謝物の定量法を患者血液検体に応用することで、脂質異常症治療薬の新しい作用の発見、様々な疾患との関連性や生体内における反応が明らかとなった。

3. 定量法の細胞培養系および動物実験系への応用

この開発した測定法を細胞培養系に応用し、食品機能成分であるキノコなどに含まれるエルゴステロールが7-デヒドロコレステロール還元酵素(DHCR7)の競合作用によってコレステロールを抑制すること⁸⁾、新潟県魚沼地域の雪室で発見された乳酸菌*Lactobacillus sakei* UONUMAが、24-デヒドロコレステロール還元酵素(DHCR24)を抑制すること⁹⁾、大豆由来のダイゼインがデスモステロールからコレステロールの経路を抑制することを発見した¹⁰⁾。さらに、高脂肪・高ショ糖(HFHS)食を与えた肥満ラットモデルを用いて、エルゴステロールを評価したところ、*in vivo*レベルにおいてもコレステロール生合成経路を抑制することが分かった¹¹⁾。さらに、7-デヒドロコレステロールの増加によって、ビタミンD₃生合成が促進され、コレステロール合成抑制作用のみならず、ビタミンD₂およびビタミンD₃促進作用を持つことも発見した¹¹⁾。

このように、中川沙織氏は、コレステロール合成・吸収・代謝物の定量法を開発し、血液などのマトリックスが多いサンプルへ応用され、患者検体、細胞培養系、動物実験系に応用され、様々な新しいバイオマーカーとしての有用性、治療薬の新しい作用、食品機能成分の新しい作用の発見につながった。この研究は、医療や食品機能分野での分析化学の発展に寄与するところが大きい。

〔国立研究開発法人産業技術総合研究所 津越 敬寿〕

文 献

- 1) *Med. Mass. Spect.*, **7**, 89 ('23).
- 2) 分析化学, **57**, 707 ('08).
- 3) *Atherosclerosis*, **230**, 48 ('13).
- 4) *Prog. Med.*, **33**, 1659 ('13).
- 5) *Clin. Chim. Acta.*, **416**, 54 ('13).
- 6) *J. Clin. Lipidol.*, **11**, 1032 ('17).
- 7) *J. Clin. Lipidol.*, **17**, 384 ('23).
- 8) *Lipids*, **57**, 303 ('22).
- 9) *Biol. Pharm. Bull.*, **44**, 485 ('21).
- 10) 臨床化学, **48**, 39 ('19).
- 11) *Biol. Pharm. Bull.*, **46**, 1682 ('23).

西垣 敦子 氏

(NISHIGAKI Atsuko
東邦大学理学部生命圏環境科学科 教授)

1970年12月大阪府茨木市に生まれる。1993年東邦大学理学部生物分子科学科卒業、1998年同大学院理学研究科生物分子科学専攻博士課程修了、博士(理学)。1998年国立国際医療センター研究所研究員、1999年千葉大学工学部博士研究員、2001年日本大学生産工学部博士研究員を経て、2005年に東邦大学理学部生命圏環境科学科講師、2013年同准教授、2020年より現職。2009～2016、2024年日本分析化学会関東支部幹事、監事、常任幹事、2011年～現在、千葉県分析化学交流会幹事、2014～2019年日本分析化学会代議員、2016年～現在、女性研究者ネットワーク幹事、2016～2019年「分析化学」編集幹事。大学では齋藤姓を使用。



【業績】

環境試料中の有機汚染物質の新規分析法の開発及び環境動態の解析

西垣敦子氏は、河川や底質等の環境試料に含まれる有機環境汚染物質の新規定量法の開発や、これらの物質の環境中での濃度や挙動について研究を行ってきた。以下に同君の主な研究業績を紹介する。

1. 環境水中の陽イオン及び陰イオン界面活性剤の同時定量法の開発¹⁾²⁾

陽イオン界面活性剤(CS)はヘアリーンス等の主成分として広く使用されているが、微生物分解を受けにくく毒性が高いため、環境中での濃度の把握が求められている。しかしCSは、吸着性が高いことや発色団を持たないことなどから、精確な分析が困難であった。同君は、固相抽出による前処理と親水性高分子ゲルカラムを用いたLC/MSシステムによる、CS及び陰イオン界面活性剤(AS)の同時分離・定量法を開発を行い、河川及び海水中のppb～pptレベルのCSとppmレベルのASの同時定量を達成した。また、同手法でASの同族体及び異性体の種別分離定量を行い、環境水中での微生物分解等による異性体組成の変化を報告した。CSは、一般的なODSカラムを用いた場合、ピークがテーリングし安定したクロマトグラムの取得が困難である。そこで分離カラムに、ポリビニルアルコールゲルを基材とした親水性カラムを用いた。溶離液にアルキル鎖長の異なるカチオン性イオンペア試薬を添加したところ、イオンペア試薬のアルキル鎖長が長いほどCSの保持時間は短くなり、ASの保持時間が長くなることが分かった。これより、本系においてイオンペア試薬は、イオン排除効果によりCSの溶出に寄与し、ASとは動的にイオン対を形成し、固定相への保持に寄与すると考えられた。また本法の検出限界は、CSが3～6 ppt、ASが13～47 pptと見積もられた。次に、千葉県船橋市の海老川とその河口(東京湾)にて採取した水試料の分析を行った。河川水試料から検出されたASには、アルキル鎖長が10～13のものが多く含まれ、各鎖長に複数の異性体のピークが確認された。また海水試料では、異性体組成に変化が見られ、微生物分解され易い異性体の比率の低下が確認された。海老川河川水中のCS濃度は、6.6 ppb、海水では0.028 ppbであった。総AS濃度は、河川水試料で1100 ppb、海水試料で11 ppbと定量され、本研究で開発した手法が、環境水試料中の微量のCSとASの同時定量に有用であることが示された。

2. 干潟環境中の多環芳香族化合物の分布と挙動の解析^{3)～9)}

多環芳香族炭化水素(PAHs)は、化石燃料の燃焼等により環境中に排出される難分解性の環境汚染物質の一つである。

PAHsは疎水性が高いことから、河川や海域の底質に多く分布することが知られている。そこで同君は2006年から現在まで、GC/MS等により、東京湾沿岸部の底質や底生生物糞中のPAHsの定量を行ってきた。その過程で、千葉県市原市養老川河口干潟に生息する環形動物イワムシ(*Marphysa* sp. E)糞中のPAHs濃度が、生息場所の底質(砂泥質)の10～100倍高濃度であり、排泄後2時間で約1/2に濃度低下することを見いだした。底質環境中でのPAHsの半減期は数週間から数か月と報告されていることから、イワムシ糞中での濃度低下は高速であり、糞中微生物や酵素の関与が考えられた。また近年、養老川河口干潟底質中から、イワムシ糞と同様に高濃度のPAHsを含む還元有機泥の存在を見だし、炭素及び窒素の安定同位体比分析等により、イワムシが還元有機泥を選択的に摂取することが分かった。このようなイワムシの摂取・排泄行動は、干潟環境中のPAHsの分解と拡散に大きく寄与すると考えられる。また、安定同位体比分析の結果から、還元有機泥は陸上植物の分解により生成すると考えられ、分解が進んだ還元有機泥ほどTotal PAHsに対するペリレン(Pery)の割合が高くなることが分かった。植物の還元的分解でのPeryの生成はこれまで報告されているが、本研究結果は、植物片が実際の環境中で還元泥化する過程でのPery濃度の上昇を示した初めての事例と考えられ、学術的にも意義が深い。

養老川河口干潟では2011年3月の東日本大震災直後に、近隣の製油所で大規模な火災が発生した。火災から1か月後の底質中には、プロパンやブタンの燃焼により生じるPAHsが火災前の2～5倍高濃度に存在していたが、その後PAHs濃度は徐々に低下し、10か月後には火災発生前と同程度まで回復が見られた。この回復には、干潟環境中の微生物やイワムシ等の底生生物によるPAHsの分解作用が寄与していると推察された。

西垣敦子氏は、このほかにも種々の分析法を駆使して、環境中の化学物質の濃度や挙動について多くの新規知見を報告してきた。これらの知見は、環境保全と持続可能な社会の構築に寄与すると期待される。また同君は、日本分析化学会の関東支部常任幹事、分析化学誌編集幹事、女性研究者ネットワーク幹事等を担当し、女性研究者のロールモデルとして後進の育成にも貢献してきた。

(京都工芸繊維大学 吉田 裕美)

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **20**, 143 ('04). 2) *Curr. Chromatogr.*, **7**, 57 ('20). 3) *Polycycl. Aromat. Compd.*, **28**, 462 ('08). 4) *Polycycl. Aromat. Compd.*, **30**, 334 ('10). 5) *Polycycl. Aromat. Compd.*, **32**, 238 ('12). 6) *Polycycl. Aromat. Compd.*, **33**, 151 ('13). 7) *分析化学*, **62**, 25 ('13). 8) *分析化学*, **72**, 175 ('23). 9) *Zool. Sci.*, **40**, 292 ('23).