

## 川崎 英也 氏

(KAWASAKI Hideya)  
関西大学 教授

1970 年神戸市生まれ。1993 年三重大学工学部工業化学科卒業。1998 年九州大学大学院理学研究科博士課程修了，博士（理学）。学位論文は「熱感応性ハイドロゲルの体積相転移に及ぼす荷電導入の効果」。1999 年より九州大学理学部助手，2006 年より関西大学化学学生命工学部准教授，2013 年に教授，2024 年より同学部学部長。Anal. Sci., Mass Spectrometry, Nanomaterials 各誌の編集委員を歴任。日本化学会コロイドおよび界面化学部会奨励賞（2003），日本質量分析学会奨励賞（2010），同学会論文賞（2014，2015，2023）などを受賞。



## 【業績】

## 金属ナノ粒子を用いた質量分析法および金属ナノクラスターを用いた蛍光分析法の開発

川崎英也君は，ナノ材料および分析化学分野において数多くの優れた研究成果を挙げている。特に「金属ナノ粒子を活用したレーザー脱離イオン化質量分析」および「金属ナノクラスターの光機能特性を利用した蛍光分析法」では，高感度・高選択性を可能とする新たな分析法を提案してきた。その成果は，環境科学，医療，材料科学などの幅広い分野に展開されている。以下に，同君の主な成果を三項目に要約して紹介する。

1. 金属ナノ粒子を用いた質量分析法<sup>1)~15)</sup>

同君は，表面支援レーザー脱離イオン化質量分析（SALDI-MS）の分野で，無機ナノ材料を用いたイオン化支援基材の開発により，低分子化合物の高感度分析を実現した。白金ナノ構造体や高分子/金ナノ粒子積層薄膜を用いることで，従来の MALDI-MS では困難であった低分子領域の高感度検出を可能にした。特に，濃縮・分離機能を兼ね備えた積層膜型イオン化基板は，環境中の微量成分検出に新たな手法を提示した。さらに，グラフェン被覆磁性コバルトナノ粒子を用いた磁性分離と SALDI-MS の融合により，有機フッ素化合物や多環芳香族化合物，タンパク質-薬物相互作用の高選択的分析に成功し，「Affinity SALDI-MS」へと発展した。

2. 金属スパッタリングを用いた SALDI イメージング質量分析法の開発<sup>16)~18)</sup>

MALDI を基盤とするイメージング質量分析法では，有機マトリックスを試料表面に均一に塗布することが困難であり，特に非導電性試料においては，マトリックスの厚みに起因するチャージアップ〔試料表面に電荷が蓄積し，レーザー脱離・イオン化が阻害される現象〕が問題となっていた。同君は，白金スパッタリングによる金属薄膜形成法を導入することで，絶縁性試料や厚膜材料におけるチャージアップの課題を解消し，試料表面における分子分布の高精度な可視化を実現した。この手法は，生体試料だけでなく，添加剤・ポリマー材料などの工業材料の質量分析にも有効であり，分析化学の新たな応用領域を切り拓いた。

3. 金属ナノクラスターを用いた蛍光分析法の開発<sup>19)~33)</sup>

同君は，タンパク質を鋳型として用いることで，原子数レベルでサイズ制御が可能な金ナノクラスター（Au<sub>5</sub>，Au<sub>13</sub>，Au<sub>25</sub> など）の合成法を確立し，世界で初めて三原色発光を実現した。これらの蛍光性クラスターを用いて，重金属イオン，グルコース，炎症マーカーなどを高感度に検出する分析手法を開発した。さらに，光励起された金ナノクラスターによる光増感作用を発見し，一重項酸素の生成を利用した光線力学療法（PDT）にも取り組み，がんや感染症に対する新たな治療法としての可能性を示した。

以上より，川崎英也君は，金属ナノ粒子・ナノクラスターの構造設計に立脚して分析感度の飛躍的な向上を達成するとともに，質量分析および蛍光分析とナノ材料との融合による革新的手法を提案し，分析化学の発展に顕著な貢献を果たしている。

〔東京科学大学 火原 彰秀〕

## 文 献

- 1) *J. Phys. Chem. C*, **111**, 16278 ('07).
- 2) *Anal. Chem.*, **80**, 7524 ('08).
- 3) *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 1423 ('09).
- 4) *Chem. Eur. J.*, **16**, 10832 ('10).
- 5) *Anal. Sci.*, **26**, 1229 ('10).
- 6) *Analyst*, **136**, 1167 ('11).
- 7) *Anal. Chem.*, **84**, 9268 ('12).
- 8) *J. Phys. Chem. C*, **117**, 238 ('13).
- 9) *Anal. Methods*, **5**, 5031 ('13).
- 10) *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 8387 ('14).
- 11) *Mass Spectrom.*, **3**, A0028 ('14).
- 12) *Analyst*, **141**, 5835 ('16).
- 13) *RSC Adv.*, **7**, 18041 ('17).
- 14) *Mass Spectrom.*, **11**, A0107 ('22).
- 15) *Mass Spectrom.*, **13**, A0162 ('24).
- 16) *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **26**, 1849 ('12).
- 17) *J. Mass Spectrom.*, **50**, 1264 ('15).
- 18) *Anal. Sci.*, **32**, 587 ('16).
- 19) *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3508 ('11).
- 20) *Anal. Sci.*, **27**, 591 ('11).
- 21) *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2847 ('13).
- 22) *Chem. Mater.*, **26**, 2777 ('14).
- 23) *J. Phys. Chem. C*, **119**, 14319 ('15).
- 24) *Int. J. Nanomed.*, **12**, 2703 ('17).
- 25) *J. Colloid. Interf. Sci.*, **510**, 221 ('18).
- 26) *J. Phys. Chem. C*, **122**, 12494 ('18).
- 27) *J. Phys. Chem. C*, **123**, 26644 ('19).
- 28) *Nanoscale Adv.*, **2**, 17 ('20).
- 29) *ACS Omega*, **6**, 9279 ('21).
- 30) *J. Chem. Phys.*, **155**, 124702 ('21).
- 31) *J. Phys. Chem. C*, **126**, 19693 ('22).
- 32) *ACS Appl. Bio Mater.*, **6**, 4504 ('23).
- 33) *Appl. Mater. Today*, **40**, 102419 ('24).

## 長谷川 浩 氏

(HASEGAWA Hiroshi  
金沢大学理工研究域 教授)

1968年1月25日愛知県に生まれる。1991年京都大学工学部学士試験合格、1993年京都大学大学院理学研究科修士課程修了。1993年高知大学理学部助手、1997年「水圏におけるヒ素のスペシエーションの季節変動に関する研究」より博士(理学)。1997年京都大学化学研究所助手、2000年金沢大学工学部講師、2002年同助教授、2004年同大学院自然科学研究科助教授、2007年同准教授、2008年同理工研究域准教授、2011年同教授。2020年より金沢大学学長補佐、研究基盤統括本部長、総合技術部長、理工研究域副域長、ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー長、2022年日本分析化学会中部支部長。Anal. Sci. 編集委員, Limnol. 編集委員, 分析化学誌編集委員を歴任。2022年より研究基盤協議会理事。趣味: 野菜栽培, 温泉旅行。



## 【業 績】

## 微量元素の化学種別分析法の開発と環境研究への応用

環境における新たな現象の発見や資源循環技術におけるブレークスルーの創出には、新規な分析法や分離法の開拓が不可欠である。長谷川浩氏は、微量元素研究において、分析化学と溶液化学、環境化学、微生物学、毒物学等との分野融合に積極的に取り組む中で、環境・生体試料中における化学種別分析法や選択的分離技術を開拓し、環境研究に広く展開した。以下に、同氏の代表的な業績を紹介する。

1. 環境水中における微量元素の化学種別分析法・高感度定量法の開発とフィールド研究への応用<sup>1)~9)</sup>

ヒ素は水溶液中において極めて安定な $\sigma$ 結合性有機金属化学種を形成する。同氏は、溶媒抽出等の前処理法とコールドトラップ還元気化原子吸光法を組み合わせた種々の化学種別分析法を新規開発した。これらの分析法を湖沼の観測に適用して、無機及び有機ヒ素の季節的な化学種変化を解明し、富栄養化の進行に伴いヒ素化学種組成が変遷することを見いだした。

一方、FeやZn等の金属イオンは、有機配位子と配位結合性の有機金属錯体を形成する。同氏は、HILICカラムを用いたUPLC-q-TOFMSによる配位結合性有機金属錯体の高感度一斉分析法を新たに開発し、環境水中における金属キレート化学種の挙動を解明した。また、固相抽出法と可搬型液体発光プラズマ装置を用いて廃水中金属元素のon site 定量法を開発した。

2. 生体試料中微量元素の化学種別分析法の開発と応用<sup>10)~18)</sup>

ヒ素の生物に対する作用は化学形態により大きく変化する。同氏は、藻類の細胞表面および細胞内ヒ素の化学的分画法や、単一細胞ICP質量分析法を開発した。また海洋及び淡水藻類の培養試験を実施して、無機およびメチルヒ素種に対する耐性や生物濃縮、化学種変換作用に現れる多様性を明らかにした。

鉄は植物の生長に欠かせない微量必須元素である。同氏は、水圏における微量有機鉄化学種の化学種組成と錯生成反応から植物に対する生物学的有効性を解析し、有機配位子が鉄取り込みや成長に及ぼす影響を包括的に解明した。また希少性の高い宝石サンゴの硬組織について、高精度色彩分析による顕微観察法、EPMAによる微量無機元素のマッピング分析法、放射光を利用した軟X線 $\mu$ -XRF/XAS法によるS、Pの化学形態別分析等を開発し、宝石サンゴに係わる科学の進展に貢献した。

3. 汚染土壌および廃棄物の化学洗浄技術の開拓<sup>19)~25)</sup>

固体廃棄物における金属の湿式分離技術として、水溶性キレート剤により金属元素を抽出分離するキレート洗浄技術を開

発した。マイクロ波照射やミルによる湿式粉碎等を併用したキレート洗浄により、様々な廃棄物中におけるレアメタルの選択的分離抽出に成功した。また、重金属汚染土壌に対して、生分解性を有するアミノカルボン酸型キレート剤を活用して重金属含有量を低減する環境修復技術を開発した。射撃場由来のPb汚染土壌、自然由来のAs汚染土壌、原発事故由来の放射性Cs汚染土壌等の実試料に適用して浄化効果を実証した。

4. 新規な高選択性金属分離剤の開発<sup>26)~36)</sup>

固相抽出法は簡便性と迅速性に優れるが、産業廃液等への適用には過酷な化学条件に対応可能な高い吸着性能が求められる。同氏は、超分子作用に基づく固相抽出剤の優れた分子認識技術に着目し、廃液中のレアメタル分離回収に適用できることを示した。また、セルロースにジチオカルバメート基を高密度に修飾した新規抽出剤を新規開発し、王水クラスの強酸性や多量の共存成分が存在する条件でも貴金属元素や有害元素を高選択的に吸着する分離性能を実現した。さらに、実廃液を吸着剤に直接通して焼却するというシンプルなプロセスにより、高純度の貴金属を回収する画期的なりサイクル技術を確立した。

以上、長谷川浩氏は、環境分野の微量元素分析およびその応用に関して顕著な研究成果を挙げ、分析化学の発展に大きく貢献した。その功績は学術的・社会的にも高く評価されるものである。

[金沢大学医薬保健学研究域薬学系 小川 数馬]

## 文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **66**, 3247 ('94).
- 2) *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2712 ('97).
- 3) *Sci. Total Environ.*, **407**, 1418 ('09).
- 4) *ibid.*, **408**, 1684 ('10).
- 5) *Talanta*, **194**, 980 ('19).
- 6) *J. Chromatogr. A*, **1630**, 461528 ('20).
- 7) *Anal. Sci.*, **39**, 663 ('23).
- 8) *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **272**, 91 ('18).
- 9) *J. Hazard. Mater.*, **424**, 127250 ('22).
- 10) *Chemosphere*, **43**, 265 ('01).
- 11) *Chem. Eng. J.*, **145**, 179 ('08).
- 12) *Environ. Res.*, **116**, 118 ('12).
- 13) *Environ. Pollut.*, **270**, 116090 ('21).
- 14) *Chemosphere*, **364**, 143129 ('24).
- 15) *Plant Physiol. Biochem.*, **58**, 205 ('12).
- 16) *Chemosphere*, **95**, 219 ('14).
- 17) *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **441**, 117 ('13).
- 18) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **127**, 1 ('14).
- 19) *Chemosphere*, **87**, 1161 ('12).
- 20) *J. Hazard. Mater.*, **254-255**, 10 ('13).
- 21) *Chem. Eng. J.*, **296**, 199 ('16).
- 22) *J. Hazard. Mater.*, **431**, 128562 ('22).
- 23) *Environ. Res.*, **250**, 118467 ('24).
- 24) *Chemosphere*, **366**, 143431 ('24).
- 25) *ibid.*, **366**, 143528 ('24).
- 26) *Chemosphere*, **79**, 193 ('10).
- 27) *Wat. Res.*, **45**, 4844 ('11).
- 28) *Chem. Eng. J.*, **277**, 219 ('15).
- 29) *J. Hazard. Mater.*, **380**, 120816 ('19).
- 30) *ibid.*, **410**, 124569 ('21).
- 31) *Chem. Eng. J.*, **407**, 127225 ('21).
- 32) *ibid.*, **450**, 138232 ('22).
- 33) *Sep. Purif. Technol.*, **328**, 124995 ('24).
- 34) *Chem. Eng. J.*, **495**, 153537 ('24).
- 35) *ibid.*, **500**, 156831 ('24).
- 36) *ibid.*, **500**, 157040 ('24).

## 前田 耕 治 氏

(MAEDA Kohji  
京都工芸繊維大学分子化学系 教授)

1960年12月3日、福井市に生まれる。1983年京都大学理学部卒業。1988年京都大学大学院理学研究科博士後期課程研究指導認定退学。1991年「液々界面電荷移動反応のボルタンメトリーの研究」により理学博士。1991年神戸大学自然科学研究科助手。1993年福井県立大学生物資源学部講師。1996年京都工芸繊維大学物質工学科講師。1997年同大学大学院工芸科学研究科助教授。2007年同教授。2018～2020年同大学副学長。2022～2023年日本ポーラログラフ学会会長。2025年 The Jaroslav Heyrovský Honorary Medals, Czech Academy of Sciences 受賞。



## 【業 績】

## 液液界面電気化学に立脚したバイオミメティック膜反応の創成と解析

前田耕治氏は、液液界面電気化学の理論と方法論に基づいた界面反応・膜反応の解析に主眼を置いて研究を進めてきた。研究内容は二つに大別され、一つは、生体膜での電荷透過がかかわる現象をバイオミメティック反応として人工液膜系で再現し、電気化学的視点で生体膜反応の本質を明らかにしようという研究である。もう一つは、溶媒抽出やイオンセンサの基盤となるイオンの液液分配反応の解析に関する研究で、イオンの溶媒和や界面吸着、各種人工膜・生体膜のイオン透過機構の解析等に関する電気化学的研究を展開している。

1. 生体膜反応のモデル化と電気化学的解析<sup>1)~13)</sup>

生体内興奮類似現象の実現例として、同氏は人工液膜系での独自の電気化学的振動現象を見いだした。すなわち、電流規制下での膜電位振動、膜電位規制下での電流振動を実現した。同時に、膜反応における2界面の役割や振動機構をボルタモグラムと電気毛管曲線を用いて明らかにした。さらに、味覚センサーとして注目されていた非電解条件下での自発的電位振動反応にボルタンメトリー的手法を適用し、定説とは異なる振動機構を解明した。

さらなる展開として、複数の電位振動系を組み合わせ、振動系間の距離に依存した電気パルスの伝播と同期を実現し、電気パルス測定と同時に、活性炭を用いた界面活性イオンの界面伝播の動画を撮影して界面伝播の実像を捉えた。この研究のなかで、パルス伝播の二つの経路すなわち物質移動的伝播と電気伝導的伝播の存在を明らかにした。心臓や膵臓では、細胞間のギャップジャンクションを通じた電気パルスの伝播と同期によりその臓器の機能が発揮されている。それらの機構を電気化学的モデルにより提案したことは、医学と電気化学の新しい連携例として意義深い。

ミトコンドリアにおける生体エネルギー変換反応の機構解明を目的として、イオン移動と電子移動の共役反応をイオン移動ボルタモグラムと電子移動ボルタモグラムに基づいて明らかにした。「水相と有機相界面で酸化還元反応と同時に生じるイオン分配の速度がイオン移動の正電流と電子移動の負電流が一致する電位で決定される」という簡明な原理を実証した。さらに、Na<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>の選択的分離、共役速度に与える酸化体・還元体の濃度比の影響などが定量的に説明された。同手法を用いて、フラビン補酵素を電子受容体とした酸素存在下での呼吸類似反応やNADH・各種キノン類を用いた電子伝達系類似反応を実現した。

これらの成果は、従来個々のタンパク質の機能解析が中心

テーマであったミトコンドリアの「化学浸透説」を膜反応全体の電気化学的システムとして捉え直す試みである。イオン透過と電子透過の共役反応の原理・原則の確立により、膜反応・膜電位が病気の発現・進行を支配するミトコンドリア病の原因解明や治療戦略において、新規な着眼点を提供すると期待できる。

2. 液液分配反応の分析化学・溶液化学への応用<sup>14)~26)</sup>

同氏は、種々の測定法を駆使して、界面電子移動反応、各種アニオン、薬物イオン、複数電荷部位をもつ有機イオンの液液分配の評価を行った。界面活性をもつ有機イオンが界面移動する際には、2相間を直接移動する経路と吸着状態を経由する二つの経路が存在することをボルタモグラム上で初めて観察し、イオンの界面分配の熱力学サイクルを実証した。

無機化学への応用として、分析化学でも広く利用されるヘテロポリ酸錯体を例にして、金属錯体の酸化還元電位と溶媒和の関係をイオン移動ボルタンメトリーで明らかにした。これは、金属電極での電気化学と液液界面での電気化学を有機的に結合させた最初の成果である。

電荷移動の界面特異性の応用にも注力した。液液界面でポリピロール電解重合を実施しながら、*in situ*でイオン透過電流を段階的に抑制することに成功した。また、液液界面に吸着したリン脂質層、リン脂質とランタニドイオンのコンポジット膜、中性・酸性混合リン脂質膜、あるいは植物のクチクラ膜など、種々の膜を用いたイオン移動の制御を実現した。

近年では、発光試薬であるルシゲニンの発光スペクトルが界面とバルクで異なることを利用して、界面特異的発光の分析化学的利用およびエマルションの粒径分布解析を実施した。

以上、前田耕治氏は、液液界面電気化学測定法を分析化学、溶液化学のみならず、生物電気化学、無機化学、界面化学など多方面に適用した。その分析化学への貢献は大きい。

〔岐阜薬科大学 江坂 幸宏〕

## 文 献

- 1) *J. Electroanal. Chem.*, **295**, 183 ('90). 2) *ibid.*, **303**, 171 ('91).
- 3) *Bioelectroanalysis*, **2**, 331 ('93). 4) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1505 ('97).
- 5) *Anal. Sci.*, **14**, 85 ('98). 6) *Electrochim. Acta*, **44**, 28 ('98).
- 7) *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 124 ('01). 8) *ibid.*, 483, 108 ('00). 9) *ibid.*, **556**, 1 ('03).
- 10) *ibid.*, **639**, 67 ('10).
- 11) *Anal. Sci.*, **28**, 11451 ('12). 12) *Electrochemistry*, **80**, 390 ('12).
- 13) *Rev. Polarogr.*, **62**, 101 ('16). 14) *Anal. Chem.*, **58**, 2954 ('86).
- 15) *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 107 ('89). 16) *ibid.*, **389**, 167 ('95).
- 17) *Electrochim. Acta*, **44**, 109 ('98). 18) *J. Electroanal. Chem.*, **516**, 103 ('01).
- 19) *ibid.*, **567**, 317 ('04). 20) *ibid.*, **573**, 345 ('04).
- 21) *Langmuir*, **21**, 11788 ('05). 22) *Anal. Sci.*, **25**, 195 ('09).
- 23) *J. Electroanal. Chem.*, **619-620**, 53 ('08). 24) *ibid.*, **632**, 55 ('09).
- 25) *分析化学*, **65**, 137 ('16). 26) *分析化学*, **70**, 541 ('21).

## 辻 田 明 氏

(TSUJITA Akira  
福岡県警察本部刑事部科学捜査研究所 専門研究員)

1971年8月兵庫県神戸市に生まれる。1995年3月九州大学農学部食糧化学工学科卒業。1997年3月九州大学大学院農学研究所食糧化学工学専攻修士課程修了。1997年4月福岡県警察本部刑事部科学捜査研究所研究職員。2019年3月九州大学にて博士(農学)号を取得。2023年3月福岡県警察本部刑事部科学捜査研究所化学第二科長。2008年日本法科学技術学会第12回学術集会奨励賞受賞。2020年第27回JPいきがい振興財団警察研究論文奨励賞(科学警察研究の部)優秀賞受賞。趣味:野球, 野球観戦。



## 【業 績】

## 血液中の微量無機ガス等の定量分析に関する研究

辻田明君は、科学捜査研究所に入所して以来、GC-MS、LC-MS、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)などを駆使し、法科学分野における無機ガス、揮発性薬毒物、火薬類など幅広い鑑定及び研究に取り組み、長きに渡り犯罪捜査における鑑定技術の高度化に貢献してきた。特に死因究明を目的とした血液中の微量無機ガス等の検出及び定量分析法の研究については、GC-MSを用い、貴ガスを内標準に設定した定量分析法の開発を行うなど独創的な提案を行い、特に優れた業績を残した。以下に同君の主な業績について説明する。

1. 血液中 He の定量分析に関する研究<sup>1)~4)</sup>

Heは、日常生活で広く利用されている一方で、近年、安楽死方法をまとめた書籍で、He吸引による自殺方法が紹介されてから世界的に広がりを見せ、社会問題化している。法科学的には、死因究明に必要なHe使用の裏付けのため、血液中Heの検出は極めて重要であり、さらに中毒判定のため可能ならば定量分析が必要である。そこで、これまで報告例のなかったGC-MSによる血液中He検出法及び定量分析法の開発を行った。

まず、GC-MSでHeが分離分析可能かどうか検討を行った。長さ30mのモレキュラーシーブ系キャピラリーカラムを用い、キャリアガスにH<sub>2</sub>を適用した。H<sub>2</sub>は粘性率が低く高流量が必要であったが、SIMモードで分析したところ、Heが検出可能であった。また、He吸引死した死者の真空採血管入り血液から90ppmのHeが検出され、血液への応用も可能であった。

次に、より低濃度のHe検出と定量性向上を検討した。キャリアガスの流量低減とMS検出器の真空度上昇のために、上記カラムを連結させ、全長60mのカラムを作製した。さらに、定量性改善のため、大気中に一定量存在する<sup>21</sup>Neに着目し、内標準として適用可能か検討した。その結果、<sup>21</sup>Neが内標準として有効である可能性が示され、検出限界も大幅に改善された。本法を用いてHe吸入による死者の真空採血管入り血液を分析したところ、Heと<sup>21</sup>Neが検出され、He濃度は21ppmであった。Heは液体への溶解度が極めて低く、保存容器の開封や試料の移動などで大きく濃度が変化することから、試料調製が不要な本法による定量分析法は、最も有効な手法と考えられた。

2. 血液中 H<sub>2</sub> の定量分析に関する研究<sup>5)~7)</sup>

H<sub>2</sub>は法科学的には腐敗ガスとして知られ、生体試料の腐敗の指標の一つとして利用されている。従来のH<sub>2</sub>検出法は、GCの特殊な検出器及び質量分析装置などがあるが、検出感度、価格、汎用性などの問題がある。そこで、GC-MSによる血液中Heの高感度検出・定量法を応用し、大気中に一定量存在する<sup>22</sup>Neを内標準に設定した血液中H<sub>2</sub>の検出・定量分析法を検討した。その結果、良好に低濃度H<sub>2</sub>を検出可能であり、<sup>22</sup>Neを内標準とした真空採血管入り血液中H<sub>2</sub>定量法の評価を行ったところ、再現性良く定量可能であった。また、様々な死因の

死者の真空採血管入り血液を分析した結果、<sup>22</sup>Neを内標準としたH<sub>2</sub>の検出・定量が可能であり、腐敗の一つの指標として利用できる可能性を示した。

3. 血液中 CO 及び H<sub>2</sub> の同時定量分析<sup>8)</sup>

CO中毒の証明は、分光光度計による血液中COヘモグロビン(CO-Hb)飽和度の測定が一般的であるが、腐敗等でHbの変性がある場合、正確な定量値が得られない。そのため、COを直接GC等で分析する必要があるが、操作が非常に煩雑である。そこで、COとH<sub>2</sub>を分析し、CO-Hb濃度の判断指標とすることを目的として、<sup>40</sup>Arを内標準に設定したGC-MSによるCOとH<sub>2</sub>の同時分析法の確立を試みた。通常、COとH<sub>2</sub>は同時分析が困難であるが、カラム分離し、検出器電圧をプログラムすることで良好な検出が可能であった。また、<sup>40</sup>Arを内標準(H<sub>2</sub>は<sup>20</sup>Ne)としたCO及びH<sub>2</sub>の検量線は、いずれも良好な直線性を示し、<sup>40</sup>Arが内標準として有効であることが示された。さらに、CO中毒死した死者の血液に応用した結果、CO及びH<sub>2</sub>を同時定量可能であり、CO-Hb濃度とCOの間に正の相関(r=0.69)が認められた。以上の結果、血液中CO及びH<sub>2</sub>の簡便な同時定量分析が可能になり、CO-Hb濃度の判断指標として死因究明の一助となり得ることを示した。

4. 血液中の低級炭化水素の定量分析に関する研究<sup>9)</sup>

低級炭化水素は、カセットボンベなどの家庭用燃料として広く利用され、しばしば自殺に使用される。無機ガスと同様に、死因究明のために血液中の検出・定量分析の必要があるが、血液中濃度を反映する有効な定量法は見当たらない。本研究では、Arを内標準に設定したGC-MSによる低級炭化水素の定量分析について検討した。その結果、低級炭化水素にも本法は適用可能であり、Arが内標準として有効であると考えられた。無機ガスに比べ、より高感度な定量が可能であり、死者の血液から低級炭化水素を良好に検出及び定量可能であった。これらの結果、血液中Arを内標準として設定したヘッドスペースGC-MS(HS-GC-MS)は、低級炭化水素についても応用可能であり、貴ガスを内標準に設定した定量分析法は、様々なガスに応用できる法科学的に極めて有用な手法であることを示した。

以上、辻田明君の血液中の微量無機ガスの定量分析に関する研究により、これまで困難であった血液中微量無機ガス等について、GC-MSを用いた検出、定量分析が可能となり、犯罪捜査における死因究明に多大に寄与してきた。これらの研究業績は、分析化学の発展に大きく貢献するものであり、さらには食機能科学など他の科学分野への応用が期待される。

〔中部大学応用生物学部 石田 康行〕

## 文 献

- 1) 日本分析化学会第63年会('14).
- 2) 日本分析化学会第64年会('15).
- 3) 日本分析化学会第66年会('17).
- 4) *Forensic Toxicol.*, **37**, 75 ('19).
- 5) 日本薬学会第133年会('13).
- 6) 日本分析化学会第68年会('19).
- 7) *Anal. Sci.*, **36**, 1231 ('20).
- 8) 日本分析化学会第70年会('21).
- 9) 日本分析化学会第72年会('23).

## 石井 千晴 氏

(Ishii Chiharu)  
九州大学大学院薬学研究院 助教

1993 年埼玉県所沢市生まれ。2016 年北里大学薬学部生命創薬科学科を卒業。同年九州大学大学院薬学府創薬科学専攻に入学、2021 年に博士課程を修了し、浜瀬健司教授の指導の下、「キラルアミノ酸の二次元 LC-MS/MS 精密定量法開発と D-アミノ酸酸化酵素欠損および腎機能低下による内在性含量変化」で博士（創薬科学）の学位を取得。2019～2020 年度日本学術振興会特別研究員 DC2。2021 年 3 月より九州大学大学院薬学研究院助教に就任。現在は様々なキラル化合物を対象とする二次元 LC 分析法の開発を通して、新規機能性食材やバイオマーカー探索に取り組んでいる。趣味は音楽鑑賞とコイン・マグネット収集。



## 【業績】

## 生体・食品に存在するキラルアミノ酸の高選択的分析法開発

石井千晴氏は、近年新たな生理活性分子やバイオマーカー候補として注目される内在性微量 D-アミノ酸の正確な分析を可能とするため、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）による 2 種の分離モードとタンデム質量分析（MS/MS）を統合した分析法開発を行うとともに、疾患に伴う含量変動や D-アミノ酸含有食材を明らかにした。以下に同氏の主要な研究業績を示す。

## 1. 代表的な遊離アミノ酸を対象とする二次元キラル LC-MS/MS システムの開発と新規バイオマーカー探索

分析技術の進歩により、D-セリン（D-Ser）や D-アスパラギン酸（D-Asp）が哺乳類体内で発見され、L-アミノ酸と異なる局在や生理機能を有することが明らかにされた。近年では様々な D-アミノ酸が哺乳類中で発見され、新規生理活性分子およびバイオマーカーとして注目されている。しかしながら、これら D-アミノ酸は生体内に微量で存在するため、汎用的な二次元 HPLC 法では多種多様な内在性成分の共溶出により定量妨害を受けることが多く、当該領域の研究は頓挫していた。石井氏は、LC による 2 種の分離モードとタンデム型質量分析装置（MS）による検出を組み合わせ、代表的な 10 種のアミノ酸を対象とする二次元キラル LC-MS/MS 法を開発した<sup>1)~4)</sup>。本分析法では試料中の対象アミノ酸をプレカラム誘導体化し、一次元目の逆相 LC において D/L 混合物として様々な生体成分から粗精製する。対象アミノ酸を含む画分を分取した後に二次元目の LC へ導入して光学分割を行い、質量電荷比による検出を行う。微量異性体ピークの良好な分離と MS/MS における高感度検出を実現するため、各次元において画分の次元移行における溶媒適合性等を解決する分析条件を精査した。その結果、試料損失・分離悪化による感度低下を起こすことなく各 D/L アミノ酸の高選択的かつ高感度な一斉分析を達成した。近年、D-Ser が腎臓病マーカー候補として注目されており、また他の D-アミノ酸についても同様の関連が期待されることから、石井氏は二次元キラル LC-MS/MS 法を用いて腎臓病患者血中における様々な D-アミノ酸含量を解析した。その結果、D-Ser のみならず D-グルタミン酸、D-フェニルアラニン（D-Phe）などの超微量 D-アミノ酸においても腎機能低下に伴う含量増加が認められ、特に D-Phe では早期患者において健常人との有意な含量差が認められた<sup>1)</sup>。これらの D-アミノ酸は腎機能状態を反映する鋭敏な指標として利用価値が高く、今後さらなる検討が期待される。

## 2. プロリンおよび 4-ヒドロキシプロリンを対象とする二次元キラル LC-MS/MS システムの開発と機能性食材候補の探索

プロリン（Pro）は、3 位または 4 位炭素の水酸化によりヒ

ドロキシプロリン（Hyp）に変換され、このうち 4-Hyp はコラーゲンの主要構成アミノ酸残基として生体内に豊富に存在する。α 炭素に加え、水酸基が付加した炭素も不斉中心となることから、3-Hyp および 4-Hyp にはそれぞれ 4 種の異性体が存在するが、生体試料中の微量異性体を一斉定量可能な分析法は報告されていない。石井氏は、機能性成分として注目されている 4-Hyp に焦点を当て、Pro および *cis/trans*-4-Hyp の高選択的一斉分析を可能とする二次元キラル LC-MS/MS 法を構築した<sup>5)</sup>。分析法開発に際しては、質量の違いによる判別が困難な 3-Hyp を含めて LC による分離検討を行い、良好な光学分割および高感度検出を達成した。Pro や 4-Hyp を含むペプチドはコラーゲン生成を促進することが報告されており、Pro 類縁体を高含有する食材の探索や異性体を識別した含量解析が期待されている。石井氏は開発した方法を用いて様々な食品素材や飲料の分析を行い<sup>5)~7)</sup>、アカガイの筋肉中に *cis*-4-D-Hyp が存在することを初めて見いだした。

## 3. タンパク質中アミノ酸残基を対象とするキラル識別分析法開発と老化・劣化タンパク質における D-アミノ酸残基の探索

アミノ酸残基異性化はタンパク質の構造・機能変化を惹起するため、白内障などタンパク質変性・凝集を伴う加齢性疾患との関連が注目されている。タンパク質の加水分解産物を光学分割する方法は D 型残基の汎用分析法のひとつであるが、反応に伴うアミノ酸の異性化により測定値の正確性に課題があった。石井氏は、加水分解時に異性化したアミノ酸を重水素でラベルする重塩酸加水分解法と二次元キラル LC-MS/MS 法を組み合わせ、代表的なアミノ酸を対象としてペプチド・タンパク質における微量 D 型残基の正確な一斉分析を達成した<sup>8)</sup>。異性化の加速試験としてモデルタンパク質を様々な pH 条件に曝露した後に分析を行った結果、塩基性条件（pH 9.5）に曝露した鶏卵白アルブミンでは、未処理時と比較して D-Ser および D-Asp 残基の増加が認められた。今後、本分析法を様々な老化・劣化タンパク質に適用することで、タンパク質内におけるアミノ酸残基異性化と機能変化や疾患との関連解析が可能であると考えられる。

このように、石井千晴氏は従来法を凌駕する高い選択性を備えた二次元 LC-MS 分析法の開発を通して、創薬・診断領域における新発見の発見に寄与しており、これらの研究成果は今後の分析化学分野の発展に大いに貢献すると期待される。

〔九州大学大学院農学研究院 松井 利郎〕

## 文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **96**, 4876 (‘24). 2) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **120**, e2300817120 (‘23). 3) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **219**, 114919 (‘22). 4) *J. Chromatogr. A*, **1570**, 91 (‘18). 5) *Anal. Sci.*, **40**, 881 (‘24). 6) *Bunseki Kagaku*, **73**, 337 (‘24). 7) *Chromatography*, **40**, 83 (‘19). 8) *Chromatography*, **38**, 65 (‘17).

## 金尾 英 佑 氏

(KANA O Eisuke)  
(京都大学大学院薬学研究科 助教)

1992年広島県に生まれる。2016年京都大学工学部工業化学科卒業、2018年京都大学大学院工学研究科材料科学専攻修士課程修了、2020年京都大学大学院工学研究科材料科学専攻博士課程修了。在学中は大塚浩二教授の指導を受け、「液相分離における $\pi$ 相互作用に関する研究」で博士(工学)の学位を得る。2019年日本学術振興会特別研究員(DC2)を経て、2020年8月より京都大学大学院薬学研究科と医薬基盤・健康・栄養研究所のクロスアポイントメントプロジェクト助教(現職)。2021年、クロマトグラフィー科学会奨励賞を受賞。現在は、分離科学および材料化学を基盤としたプロテオーム計測の高性能化に取り組み、細胞分化や発生のメカニズム解明を目指している。趣味は釣りやテニス。

## 【業 績】

## ナノ・マイクロ材料による新規分離場の開発とその応用

金尾英佑君は、ナノ・マイクロ材料のユニークな形状や物性、分子間相互作用を巧みに制御することで、環境分析や生命科学分野で大きく貢献し得る分離プラットフォームを創出してきた。以下に、同君の主な研究成果を紹介する。

1. ナノ材料を利用した新規分離媒体の開発<sup>1)~5)</sup>

ナノ材料とは1~100 nmの範囲に少なくとも一つの外形寸法を持つ材料である。ナノ材料は単に“サイズが小さい”だけでなく、ナノスケール特有の物理・化学特性を有しており、次世代の産業基盤材料として、環境・バイオ・医療・エネルギーなど幅広い分野において大きな便益をもたらすことが期待されている。

金尾君は、ナノ材料が示す微弱な分子間相互作用や特異な構造を応用した新規分離媒体の開発に注力してきた。特に、ナノカーボン材料をキャピラリー内で構築したシリカモノリス表面に固定化した新規分離媒体を複数開発し、従来では難しかった環境汚染物質や糖鎖の精密分離を実現した。また、得られた保持・分離挙動を手がかりに、ナノカーボン材料が形成する多様な超分子をスクリーニングし、これらの超分子形成にかかわる物理化学的原理の解明にも成功している。さらに、ナノカーボン材料にとどまらず、酸化金属のナノ構造体にも着目し、酸化亜鉛ナノワイヤーをキャピラリーチューブ内壁に成長させたナノワイヤーカラムを開発することで、その表面化学特性の解明とヌクレオチドの高速分離に成功している。

2. H/D 同位体の分離原理の解明と精密分離への応用<sup>6)7)</sup>

軽水素(H)と重水素(D)の化学的な性質は極めて類似しているが、結合長や結合振動の違いによって分子全体の電子密度がわずかに変化し、結果として分子間相互作用の強度に差が生じる。金尾君は、様々な分離場におけるH/D同位体の分離挙動をスクリーニングし、OH- $\pi$ 相互作用やCH- $\pi$ 相互作用などの弱い分子間相互作用の影響が支配的な分離場において、H/Dの分離挙動の違いが顕著になることを明らかにした。さらに、OH- $\pi_{\text{H}}/OH-\pi_{\text{D}}$ 相互作用とCH/CD- $\pi$ 相互作用を駆動力にした分離場では、H/D分離の傾向が逆転する現象を発見し、これらを物理化学的に説明するための理論的考察も行った。さらに、OH- $\pi_{\text{H}}/OH-\pi_{\text{D}}$ 相互作用とCH/CD- $\pi$ 相互作用を相補的に利用することで、phenanthrene(H10/D10)の世界最速の完全分離にも成功した。

3. 分子インプリント法による受容体模倣材料の創製<sup>8)9)</sup>

分子インプリント法は、標的分子(テンプレート)と機能性モノマーとの相互作用に基づき、標的分子と同形状の分子認識場を有する高分子材料を合成する手法である。金尾君は、分子

認識機構としてハロゲン結合が支配的となる分子インプリントポリマーの設計法を新たに提案し、甲状腺ホルモン受容体を模倣した新規分子認識材料の合成に成功した。さらに、合成した分子認識材料をLCの分離場へと応用し、保持時間から甲状腺ホルモン活性物質や内分泌かく乱物質の結合活性強度をスクリーニングする手法を開発した。また、ボロン酸とcis-diol構造間の錯体形成を利用して、味覚受容体の分子認識場を模倣した分子インプリントポリマーを合成し、コーヒー中の渋味成分の選択的な除去にも成功しており、食品化学分野への応用展開も期待されている。

4. 超多孔性高分子材料を利用した生体分子計測技術の開発<sup>10)~16)</sup>

連続的かつ $\mu\text{m}$ オーダーの巨大貫通孔をもつ超多孔性高分子材料“スポンジモノリス(spongy monolith: SPM)”を開発し、細胞外小胞やウイルスなどの生体微粒子の高速濃縮技術および分子計測技術へと応用した。特に、SPM表面にレクチンを固定化し、細胞外小胞表面の糖鎖構造に基づくサブクラス分類を行った研究では、膜表面糖鎖によって細胞外小胞に含まれるタンパク質の種類や発現量、生体内動態が異なることを解明した。また、生体膜に関する知見を発展させ、天然の生体膜と非天然のナノ材料をハイブリッドした人工生体膜ナノ粒子の合成法を開発することにも成功している。

さらに、SPMと疎水性のマイクロ粒子をハイブリッドしたピペットチップ型脱塩カラム“ChocoTip”を開発した。ChocoTipは、メソ孔を持たない独自の表面により、ペプチドの不可逆的な吸着を抑制してサンプルロスを大幅に低減し、従来技術を上回る高性能なプロテオミクス解析を可能にした。また、高速・高感度計測に向けたLC-MSの分離メソッドの開発も行い、臨床プロテオミクスや単一細胞解析といった極微量サンプル解析の計測基盤の整備にも貢献している。

このように、金尾英佑君はナノ・マイクロ材料をデザインし、分離科学へと応用することで、特異な分子間相互作用の物理化学的性質の解明や、生体分子計測の高性能化に資する新たな分離技術の創出に成功した。これらの研究成果は分析化学の発展に大きく貢献すると期待される。

〔北海道大学大学院工学研究院 渡慶次 学〕

## 文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **91**, 2439 ('19).
- 2) *Chem. Sci.*, **11**, 409 ('20).
- 3) *Sci. Rep.*, **10**, 13850 ('20).
- 4) *Nanoscale Adv.*, **4**, 1649 ('22).
- 5) *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 23931 ('23).
- 6) *Anal. Chem.*, **92**, 4065 ('20).
- 7) *J. Phys. Chem. C*, **122**, 15026 ('18).
- 8) *Anal. Chem.*, **95**, 9304 ('23).
- 9) *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3**, 226 ('21).
- 10) *Anal. Chem.*, **94**, 18025 ('22).
- 11) *Anal. Chem.*, **95**, 13815 ('23).
- 12) *Anal. Chem.*, **95**, 14159 ('23).
- 13) *Anal. Chem.*, **95**, 14502 ('23).
- 14) *Nano Lett.*, **24**, 12907 ('24).
- 15) *Anal. Chem.*, **96**, 20390 ('24).
- 16) *Anal. Chem.*, **97**, 10227 ('25).

## 眞 塩 麻彩実 氏

(MASHIO Asami)  
(金沢大学理工研究域 准教授)

1987年12月岐阜県岐阜市に生まれる。2010年名古屋大学理学部地球惑星科学科卒業。2012年東京大学新領域創成科学研究科自然環境学専攻博士前期課程修了。2015年同博士後期課程修了し、論文題目「西部北太平洋とその縁辺海および河口域における白金の分布と挙動に関する研究」で博士(環境学)取得。2015年東京大学大気海洋研究所学術支援職員、2016年静岡県立大学食品栄養科学部環境生命科学科助教、2017年金沢大学理工研究域物質化学系助教(JSPS卓越研究員)を経て、2023年より現職。現在は、水圏環境中の白金族元素分析法の開発と分布・挙動解明をテーマに研究している。趣味は着物を着ること、梅酒づくり。



## 【業 績】

## 海洋における白金族元素分析法の開発と分布・挙動に関する研究

眞塩麻彩実氏は、水圏における超微量元素に対応した高感度かつ高選択的な分離分析法の開発やフィールド研究を行い、分析化学および関連分野における新進気鋭の若手研究者として先駆的な成果を挙げ、学問領域の発展に大いに貢献している。以下に同君の主要な研究業績を記す。

## 1. 分析方法確立

海水中における白金族元素分析方法が確立されていなかったため、高精度高感度な分析方法を確立した。分析には同位体希釈-誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法を適用した。また、海水に含まれる塩を除去し、白金族元素を濃縮するために固相抽出法を用いた。テフロン製のカラムに陰イオン交換樹脂を充填し、海水試料を通液して海水中のPt, Pdをカラムに捕集した。硝酸、塩酸、超純水を通液して夾雑物を除去した後、過塩素酸、塩酸、硝酸を用いた溶離液を重力落下で通液してPt, Pdを溶出した。溶出液は0.1 mL以下まで蒸発濃縮させ、1% HClで測定溶液を作成した。測定には四重極型ICP-MSを用い、Pd測定の際はアンモニアダイナミックリアクションセル(NH<sub>3</sub> DR)モードを適用した。前濃縮では除去しきれずブランク値が高くなる要因であった<sup>90</sup>Zr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>に起因する同重体干渉は、ICP-MSにおいてNH<sub>3</sub> DRを用いることで改善できた。

確立した分析法で必要な海水試料量は470 mLであり、検出限界はPt: 0.015 pmol/L, Pd: 0.040 pmol/L, 樹脂ブランク値はPt: 0.010 pmol/L, Pd: 0.050 pmol/Lとなり、従来報告されていた方法よりも、少ない試料量で分析でき、検出限界も低かった<sup>1)2)</sup>。これにより、海水や河川水中のPt, Pdを分析することが可能となった。

## 2. 外洋におけるPt, Pdの鉛直分布

確立した分析方法を用いて、様々な外洋海水の分析を行い、全球的な分布を明らかにした。Pd濃度は、北太平洋の測点では表層から中層にかけて0.2~0.3 pmol/Lの範囲で変化し、水深2000 m以深では0.1 pmol/Lまで減少し、除去型の鉛直分布を示した<sup>1)</sup>。これはPdが大気または陸棚領域から供給され、海底にいくにつれて除去されたことを意味する。Ptについては北太平洋、オホーツク海、日本海における分布を報告した<sup>2)</sup>。すべて表層から深層まで一様な保存型の分布となり、濃度レベルは0.2 pmol/L程度と非常に低濃度で分布していることがわかった。

## 3. 沿岸域におけるPt濃度分布と挙動

沿岸域である有明海や岩手県大槌湾におけるPt鉛直分布を

測定した。有明海では深度と共に濃度が上昇し、海底付近で最大になる傾向が確認できた<sup>3)</sup>。大槌湾も成層期となる夏期は、有明海と同様深度と共に濃度が高くなり、堆積物からPtが供給されていると考えられた。一方、冬季になると混合期となり外洋海水の流入による影響をより強く受けるため、外洋海水と同程度のPt濃度となった。有明海は湾口である早崎瀬戸でのみ海水が交換される閉鎖性内湾である。しかし大槌湾は有明海よりも湾口が広い半閉鎖性内湾である。そのため、比較的外洋海水の影響を受けやすく、冬季には濃度が低くなったと考えられた。

沿岸域でのPtの挙動を考察するために、大槌湾の海水中の白金濃度を塩分に対してプロットした。実測値は、河川水と海水の単純混合直線よりも塩分14以下では下となり、塩分31.2以上では混合直線よりも上にプロットされた<sup>4)</sup>。河口域の低塩分側では粒子による除去が強く働いていると考えられる。一方、塩分が高くなると固相への分配が低くなるため、固相から白金が遊離してくると考えられる。熱力学計算より、河口域では白金の溶存状態はほぼPtCl<sub>5</sub>(OH)<sup>2-</sup>で存在していることが知られている。塩分の上昇によって速やかに溶存状態が変化するのであれば、河口域ですぐに溶存濃度が上昇するはずである。大槌湾では、低塩分側で除去過程が観測されるなど、塩分の上昇と白金濃度の上昇にずれが生じている。これは、粒子態のPt(OH)<sub>2</sub>から溶存態のPtCl<sub>5</sub>(OH)<sup>2-</sup>への変化する反応速度が遅いことなどが考えられた。

さらに海底からの供給を考えるために、堆積物中の白金濃度をフラクションに分けて測定すると、比較的溶出しやすい酸可溶画分に多く含まれていることがわかった。ボックスモデルを適用して湾内の供給を計算すると、湾内の滞留時間が長いほど堆積物からの供給が大きいたことが確認できた。

## 4. 貴金属リサイクル法

ジチオカルバメート基の特異的な選択性を利用して、多量の妨害成分が存在してもAu, Pt, Pdなどの貴金属元素を定量的に抽出分離できる固相抽出法を開発し、金属ムッキ廃液等の実試料に適用可能な分離回収法を確立した<sup>5)</sup>。貴金属を樹脂に吸着させ、加熱処理することで固体金属のみを回収することも確認した。今後海底熱水や工業廃水に適用し、貴金属・レアメタル戦略に資する新たな資源技術の確立を構想している。

[科学警察研究所 鈴木 康弘]

## 文 献

- 1) *Mar. Chem.*, **243**, 104124 ('22). 2) *Mar. Chem.*, **166**, **114** ('14).  
3) *Coastal and Shelf Science*, **253**, 107293 ('21). 4) *Sci. Total Environ.*, **708**, 134659 ('20). 5) *Chem. Eng. J.*, **407**, 127225 ('21).

## 横山 悠子 氏

(YOKOYAMA Yuko)  
京都大学大学院工学研究科 助教

1985 年大阪府生まれ。2007 年京都大学工学部卒業。2009 年京都大学大学院工学研究科博士前期課程修了(垣内 隆教授に師事)。大阪府にて高校教員として勤めた後、2015 年同研究科博士後期課程入学。在学中に出産を経て、2019 年安部武志教授の指導の下「高電圧水系リチウムイオン二次電池のための電解液に関する研究」で博士(工学)を取得。2019 年 4 月より京都大学大学院工学研究科 安部武志教授の研究室にて特定助教、2021 年 7 月より同研究科 作花哲夫教授の研究室にて現職。専門は電気化学における電極反応の基礎理解と応用系への適用(二次電池、電気化学的二酸化炭素還元など)。趣味は楽器演奏。



## 【業績】

## 電流-電位曲線の新規解析法の開発による電極反応の新たな解釈

横山悠子氏は、応用系にも適用可能な電流-電位曲線の新規解析法の確立を基に、電極反応についての新規解釈を行ってきた。電気化学において、熱力学的かつ速度論的指標となる電流の電位応答性を調べることは重要な系の分析法である。しかし、電池や電解などの応用系の分析にあたっては、その非理想性が要因となり、これまでの解析法をそのまま適用することが難しい。横山氏は、この非理想性を織り込んだ新たな解析法を提案した。以下に中性高濃度電解液、触媒の不均一分布、支持電解質不足による泳動の影響の三つの非理想性に着目した研究業績を記す。

## 1. 塩の高濃度化および局所 pH の水電解への影響

高濃度に塩を溶かした水溶液では、水電解反応である酸素/水素発生反応(OER/HER)によって規定される電位窓が広がる。電池電解液の酸化還元耐性を決める因子としても重要であるこの水電解反応について、塩濃度の増加に伴う水の活量低下がOER/HERを抑え、酸化還元を起こらない電位範囲である電位窓の伸長に大きく寄与していることを、熱力学および速度論の見地から明らかにした<sup>1)</sup>。また、中性の電解液では酸性/塩基性の電解液よりも電位窓が伸長する現象を見いだした。その要因として特に中性溶液における電極表面の局所 pH 変化に着目し、この局所 pH の測定法の開発を行った<sup>2)3)</sup>。

1 mol dm<sup>-3</sup> 程度の塩濃度では水活量はほとんど変化しないことから、従来はその影響が見逃されてきた。また、電極表面の pH は溶液バルクと大きく異なるという予想のもと、バルク pH を用いて電極反応解釈が行われることが多かった。しかし、前述のように水活量の低下や電極表面 pH の変化による影響は大きい。これら水活量の変化や電極表面における局所 pH についての詳細な分析は、電位窓伸長の原理について理解を深めることにつながった。この知見を利用することで、例えば水系電池において、通常の電解液では不可能であった高電圧の電池を構成できる電解液設計が可能となる。

## 2. 不均一分布触媒反応を考慮した定常電流-電位曲線の解析法の提案

水系電解液を用いた電池において、OER/酸素還元反応(ORR)を正極反応に用いた酸素正極は、高電位正極として研究が盛んに行われている。しかし、OER/ORR は反応の過電圧が大きく、触媒の開発が希求されている。特に ORR に着目すると、その触媒評価には一般に回転ディスク電極を用いた定常電流-電位曲線解析が行われている。その評価法では、拡散律速過程と電子移動律速過程を考慮したモデルにおける解析が

用いられている。しかし、このモデルには限界電流の測定値を再現できないという問題点があった。その対策として、触媒反応律速過程をモデルに組み込むことを提案した<sup>4)5)</sup>。このモデルにより、限界電流の値を解釈することが可能となり、その値から触媒反応速度を評価できるようになった。実際にペロブスカイト型酸化物触媒の有無による各反応速度因子の違いを評価し、触媒反応律速電流が大きく異なることを示した。さらに、触媒のオングストロームオーダーでの不均一性から生じる、電子伝導体から電極触媒への長距離電子移動を考慮することにより、一定であるはずの限界電流が電位降下とともに徐々に減少する現象についても解釈可能であることを示した<sup>6)</sup>。

これら触媒過程に着目した新しいモデルの提案は、これまで不可能であった実験結果の解析を進めることが可能になっただけでなく、定常電流-電位曲線が逆数関数の関係により一般化できる式であることを示したことで、今後モデルを改良していく際にもその定式化を容易にするものである。

## 3. 支持電解質不足に起因する泳動電位の電極反応への影響

支持電解質濃度が不十分である条件下では、電極反応に伴う電気的中性の破れに起因する泳動電位が発生する。測定が容易で汎用性のある非定常状態の電流-電位曲線に着目し、泳動電位が及ぼす影響について、泳動電位を加味した数値計算によるサイクリックボルタメトリー(CV)のシミュレーションを用いて解析を試みた。特に、数値解の収束が難しいとされる、支持電解質がなく、かつ生成物の価数が 0 価となる条件で初めて収束に成功した<sup>7)</sup>。この知見より、一般に泳動を無視できるとされている、反応体の 100 倍濃度の支持電解質が存在する条件でも泳動電位の影響がありうること、また支持電解質がない条件においては印加電位を打ち消すほどの大きな泳動電位が存在することを明らかにした。この結果は、十分な支持電解質を共存させることが不可能である電池や電解などの工業電気化学系に大きくかかわる重要な指摘となる。

このように、横山悠子氏の非理想性に着目した解析法の極めて独創的な研究は、応用面に適用可能な解析法の提案というだけでなく、これまで見逃されてきた基礎の見地の新たな解釈を提案するものであり、分析化学の発展に貢献するところが大きい。

[東邦大学理学部 平山 直紀]

## 文 献

- 1) *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A3299 ('18). 2) *ChemElectroChem*, **6**, 4750 ('19). 3) *Chem. Lett.*, **49**, 195 ('20). 4) *Electrochemistry*, **90**, 103002 ('22). 5) *Rev. Polarogr.*, **66**, 77 ('20). 6) *Electrochemistry*, **90**, 103003 ('22). 7) *Electrochemistry*, **92**, 127002 ('24).

## 松田 和 大 氏

(MATSUDA Kazuhiro)  
(株)東レリサーチセンター 表面科学研究部 主任研究員

1981年神奈川県生まれ。2006年東京理科大学大学院理工学研究科工業化学専攻修士課程修了。同年東レ株式会社に入社。株式会社東レリサーチセンターに出向し、主に飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた高分子材料表面、生体試料の分析に従事。質量イメージングデータの情報量の壁に直面し、2019年より成蹊大学大学院理工学研究科の青柳里果教授に師事。2022年同大同研究科博士課程修了。博士(理工学)。質量イメージングデータなどの大規模データに対する、機械学習を用いた特徴抽出法を開発。併せて二次イオン質量分析を用いた、生体組織中の薬物分布について、細胞レベルでイメージングするための技術開発に取り組んでいる。趣味は、写真撮影。



## 【業 績】

## 二次イオン質量分析および機械学習を用いた生体試料の組成イメージング

松田和大氏は、受託分析を専門とする企業に所属し、企業や研究機関を相手に分析サービスを提供してきた。業務を通じて、多くの企業あるいは大学などの研究機関との共同研究を実施し、新規の前処理加工技術や各種の表面分析手法を新たな材料系に適用するための検討、データ解析技術の開発に携わってきた。特に、主に固体表面分析に適用される二次イオン質量分析法(SIMS)を専門とし、それを生体組織・培養細胞の組成イメージングに応用することに注力してきた。その過程で、人工ニューラルネットワーク(Artificial Neural Network, ANN)を活用して、膨大な情報量を効率的に評価・解析するためのデータ解析手法の開発を行った。以下に同君の業績について記す。

## 1. 質量イメージングデータからのANNを用いた特徴抽出法の開発

質量分析法の一種である飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)は、サブミクロンオーダーの空間分解能を有することから、微小領域の高感度組成イメージング手法として、工業材料から生体試料に至るまで幅広い分野で用いられている。しかし、①TOF-SIMSの分析対象となる固体最表面は数nmの厚さであり、一般に複雑な混合物組成を有すること、②高エネルギーイオンビームの照射によるイオン化法であるため、得られるマススペクトルには多数のフラグメントイオンのピークが観測されること、③試料をエッチングするためのイオンビームを併用することで、二次元イメージングだけでなく三次元イメージングにも用いられること、などの理由から、TOF-SIMSによるイメージングデータは大規模かつ複雑なデータとなるのが一般的である。特に、元々の組成が複雑である生体試料では、その傾向がより一層顕著となる。そのため、同君を含むTOF-SIMSユーザーの多くは、データ解析に主成分分析(PCA)、多変量スペクトル分解(MCR)などの多変量解析に基づく特徴抽出アルゴリズムを使用することで、一定の成果を上げてきた。しかし、PCAやMCRは線形アルゴリズムであり、マトリックス効果に起因する非線形性を持つSIMSデータへの適用は、本質的に適当ではないという問題も存在していた。一方、近年、ANNが多分野に応用可能な有望な技術として社会的に注目を集め、研究開発が盛んに行われている。同君はこのANNに着目し、非線形データに適用可能な特徴抽出法として、自己符号化器(Autoencoder)を用いた質量イメージングデータからの特徴抽出法を開発を行った。ネットワーク構造やハイパーパラメーターが、抽出される特徴に与える影響について詳細に調べ、それらを最適化することによって、従来から使用されているPCAやMCRと比較して優位な情報が取得できることを示した。開発した自己符号化器を採用した特徴抽出

法を、実際に生体組織のTOF-SIMSデータに適用した結果、毛髪表層のキューティクルに存在する微細な層状構造に対応するタンパク質分布のほか、外部から浸透した界面活性剤の分布を明確な特徴として抽出・可視化することができた<sup>1)</sup>。また、皮膚表層の角質層内に浸透した低分子化合物(薬剤)の浸透状態や、共存する細胞間脂質などの分布についても明確な特徴として抽出し、分布状態を明らかにした<sup>2)</sup>。このような組織内における薬剤成分の分布状態を詳細に把握することは、医薬品や化粧品分野における経皮吸収剤の開発にとって極めて重要である。

## 2. ニューラルネットワークを活用した定量評価手法の検討

同君はさらに、マトリックス効果によって濃度への応答が非線形となるような試料のTOF-SIMSデータについて、自己符号化器によって抽出された特徴が適切な濃度応答性を示すことができることを示した。具体的には、二種類の低分子量有機化合物を複数の組成で混合した層を積層した薄膜試料のTOF-SIMSデータに対して、MCR、自己符号化器による特徴抽出を行い、特徴量の濃度依存性を評価した。線形アルゴリズムのMCRによって抽出された特徴量には、依然としてマトリックス効果の影響が強く表れていたのに対し、自己符号化器では非線形近似が可能な人工ニューラルネットワークの特徴が活かされ、マトリックス効果の影響が軽減された濃度依存的なシグナル強度を持つ特徴が抽出された<sup>3)</sup>。

同君は上述の業績のほか、高空間分解能ナノ質量顕微鏡法(NanoSIMS)を使用した、単一細胞レベルの医薬品分布評価に関する技術開発を精力的に推進している。特に、現在、脚光を浴びている核酸医薬品の一種については、NanoSIMSとSEMの相関顕微鏡観察を行うことで、細胞内の特定の細胞小器官に特異的に薬物が集積されている様子を可視化することに成功している。この結果に示されるように、SIMSは生体組織の組成イメージング分野において益々活用されていくと予想される。一方で、SIMS装置は現在も高質量側の感度向上のためのイオン化法の開発や、質量分解能の高性能化などが盛んに行われており、分析化学者が扱う情報は今後益々増加していくことが想定される。これら情報量の増加に対して分析化学者のデータ解析能力を向上させていくことが必要である。そのための一手段として、質量イメージングデータへの機械学習・ANN利用の推進を主導した松田和大君の業績は、比較的経験の浅い分析技術者でも容易に解析が行うことを可能とし、質量イメージング技術の更なる普及・発展に貢献するものである。

〔徳島大学薬学部 田中 秀治〕

## 文 献

1) *Biointerphases*, **15**, 021013 ('20). 2) *Anal. Bioanal. Chem.*, **414**, 1177 ('22). 3) *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **37**, e9445 ('23).

森川 悟 氏\*  
(MORIKAWA Satoru)  
(株)日立ハイテクアナリシス 部長代理



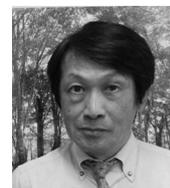
森川 悟 氏

森川 剛 氏  
(MORIKAWA Go)  
(岩手医科大学 助教)

柳田 顕郎 氏  
(YANAGIDA Akio)  
(東京薬科大学薬学部 教授)



森川 剛 氏



柳田顕郎 氏

松下 美由紀 氏  
(MATSUSHITA Miyuki)  
(株)日立ハイテクアナリシス 部長代理



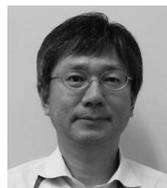
松下美由紀 氏



蛭田多美 氏

蛭田 多美 氏  
(HIRUTA Tami)  
(株)日立ハイテクアナリシス 主任技師

富岡 勝 氏  
(TOMIOKA Masaru)  
(株)日立ハイテクアナリシス



富岡 勝 氏



福田眞人 氏

福田 眞人 氏  
(FUKUDA Masato)  
(株)日立ハイテクアナリシス シニア社員

\* 1974 年奈良県に生まれる。2001 年奈良先端科学技術大学院大学バイオサイエンス研究科博士前期課程を修了。2001 年日製産業株式会社へ入社し分析装置の営業として従事。2013 年株式会社日立ハイテクサイエンスへ移籍。2018 年 HPLC 事業開発専従としてマーケティング業務に従事。2025 年株式会社日立ハイテクにて医療向け高速液体クロマトグラムの事業開発に従事。(現在に至る)

## 【業績】

### 多品目の薬物血中濃度を迅速簡便に定量するための医療従事者用 HPLC システムの製品開発と実用化

森川 悟君らは、投薬効果や副作用の評価に不可欠な治療薬物モニタリング (TDM) を、医療現場で容易に実施できるよう、臨床応用に適した簡便かつ高性能な HPLC システムの開発に取り組んだ。従来の TDM では、薬物ごとに異なる前処理や分析条件を要するうえ、操作の煩雑さや高価な機器の使用が導入の障壁となっていた。こうした課題を踏まえ、同君らは(株)日立ハイテクアナリシス、東京薬科大学薬学部、JA 長野厚生連北信総合病院との産学医連携体制のもと、以下の 4 点を基本コンセプトとして新たな HPLC システムの構築を推進した。

- ①臨床検査技師や薬剤師が日常業務として扱える簡便性
  - ②特殊な機器や高価な試薬を必要としない経済性
  - ③単一の装置で多品目の薬物を共通の手順で測定できる汎用性
  - ④迅速かつ半自動化された処理系を備えた実用性
- 以下に、その開発過程と実用化に至るまでの主な業績を示す。

#### 1. 医療従事者向け HPLC システム「LM1010」の開発と機能設計<sup>1)</sup>

臨床応用に特化した本分析装置「日立高速液体クロマトグラフ LM1010」では、薬物ごとの前処理手順と HPLC-UV の測定条件を最適化し、絶対検量線法に基づく定量法を基本とすることで、測定手順の共通化と簡便化を実現した。さらに、本体 (ハードウェア、制御・測定系) から前処理ツールなどの消耗品に至るまでをパッケージ化して提供することで、操作ミスの防止、精度管理、定期メンテナンスの効率化など、医療現場における煩雑な作業の軽減を図っている。2025 年 6 月現在、LM1010 では抗てんかん薬、向精神薬、不整脈薬、抗微生物薬、抗がん薬、免疫抑制薬、中毒関連物質など 29 項目の薬物の迅速定量が可能であり、各測定条件はあらかじめプリセット

されている。ICU や病棟でのリアルタイム TDM の実施を想定し、30 分以内での分析と高い安定性を兼ね備えた設計となっている。

#### 2. LM1010 の臨床応用と実用性の検証<sup>2)~8)</sup>

LM1010 の代表的な活用例として、感染症治療における抗菌薬の適正利用が特に注目されている。近年では、集中治療室 (ICU) に LM1010 を設置し、救命救急医師や専任薬剤師がベッドサイドで迅速 TDM を実践する取り組みも始まっており、個別化治療への貢献が期待されている。さらに森川君らは、カルバマゼピン、フェニトイン、ラモトリギン、バンコマイシン、ミコフェノール酸、ファビピラビルなど、多様な薬物を対象として、患者検体を用いた分析事例を学術論文として報告している。これらの研究は、LM1010 の分析性能や臨床的有用性を裏付けるものであり、装置の実用性を支える重要な成果となっている。LM1010 の普及に伴い、同装置を用いた測定アプリケーションに関する報告や論文も着実に増加しており、今後は定量データの蓄積を通じて、従来は医師の経験に依存していた薬物治療の一部がエビデンスに基づくガイドラインへと進展し、診療の質と安全性の向上に寄与することが期待される。

以上のように、森川君らは、医療現場の実態に即した HPLC 分析技術の実用化に取り組み、薬物血中濃度測定 of 迅速化・簡便化を実現した。これらの成果は、治療効果の向上と薬物の適正使用に貢献するとともに、TDM の標準化・効率化を促進するものである。LM1010 は、分析化学の知見を医療の現場へと橋渡しする先駆的な製品として高く評価されており、今後の測定対象の拡充や他分野への応用展開も期待される。

(東京薬科大学生命科学部 梅村 知也)

## 文 献

- 1) 分析化学, 68, 473 ('19).
- 2) *Anal. Sci.*, 37, 1301 ('21).
- 3) *J. Infect. Chemother.*, 28, 73 ('22).
- 4) *J. Pharm. Health Care Sci.*, 9, 29 ('23).
- 5) 薬学雑誌, 143, 377 ('23).
- 6) 薬学雑誌, 143, 963 ('23).
- 7) *J. Pharm. Health Care Sci.*, 10, 35 ('24).
- 8) 日本病院薬剤師会雑誌, 60, 249 ('24).

## 高野 恵 里 氏

(TAKANO Eri  
株式会社 TearExo 取締役 CTO)

1976年3月京都府京丹後市に生まれる。2003年神戸大学工学部応用化学科卒業後、同学科技術補佐員として勤務する傍ら、2008年神戸大学大学院工学研究科博士課程に社会人入学。2012年「生物活性物質インプリントポリマー微粒子の創製」により博士(工学)を取得。2012年同専攻学術推進研究員、2014年田中貴金属 MMS 賞受賞、2015年同専攻学術研究員、2022年株式会社 TearExo を共同創業し取締役 CTO に就任、2024年神戸大学未来医工学研究開発センター学術研究員を併任、現在に至る。2025年大阪・関西万博大阪ヘルスケアパビリオンにピペットチップセンシングプラットフォームを展示。趣味は食べ歩き、昼飲み、スキューバダイビング。



## 【業 績】

## 生体・人工高分子を分子認識素子に用いるピペットチップセンシングプラットフォームの開発

高野恵里氏は、抗体や酵素などの生体材料や、分子インプリントポリマー(MIP)などの人工材料が、容易にバイオ分析に活用できるように、新たなバイオ分析プラットフォームとなるピペットチップ自動分析システムを開発した。酵素や抗体を用いたゲノム検出、がん関連バイオマーカー、MIPを用いた疾病関連バイオマーカー、細胞外小胞、食物成分の検出、さらには臨床検査に展開するなど、その応用範囲は多岐に渡る。以下に、同氏の主要な研究業績を記す。

## 1. ピペットチップ自動分析システムの開発

高野氏は、バイオセンサの簡便性と自動分析装置の利便性を融合した、ピペットチップ型のセンシングシステムを新規開発した。このシステムは、分子認識とその可視化を担う「センシング基板を挿入した扁平型ピペットチップ(センシングチップ)」と、吸引・吐出が可能な3D可動アームをもつ分注装置に発光・蛍光検出器を装備した「センシングチップへの吸引・吐出、さらには検出までを自動で行う測定装置」からなるバイオセンシングプラットフォームである。本システムの特徴は、扁平型ピペットチップに挿入可能なセンシング基板を作製すれば、原理的にどのような分子認識素子を用いた検出系でも分注から検出まで自動で行え、簡易・迅速な分析を可能にすることである。原理検証の実施例を以下に示す。①東京農工大学池袋研究室と、システム・インストルメンツ社との共同で、センシング基板上にルシフェラーゼ融合ジンクフィンガータンパク質を固定化して、大腸菌 O157 のゲノム DNA を自動検出した<sup>1)</sup>。②センシング基板上に前立腺特異抗原に対する抗体を固定化し、蛍光および発光検出サンドイッチアッセイにより、前立腺特異抗原を高感度自動検出(10 pg/mL)した<sup>2)</sup>。本法は、生体由来の分子認識素子を固定化したセンシングチップを交換するだけで、様々な標的物質に適用可能であり、バイオセンシングプラットフォームとしての有用性が示された。

## 2. ピペットチップ MIP センシングプラットフォームの開発

抗体や酵素はバイオセンシングにとって有用ではあるが、天然由来であるがゆえに、高コストで不安定なうえ、水系しか用いることができず、また専門技術が必要など、多くの課題が存在する。このため、人工分子認識材料の研究が盛んに行われている。人工分子認識材料作製法として、分子の鋳型を取る分子インプリンティングがある。これは、鋳型となる標的分子あるいはその類似分子と機能性モノマー、架橋剤などとランダムラジカル重合し、鋳型分子を除去することで分子インプリントポ

リマー(MIP)を得る方法である。天然の抗体に近い選択性や親和性をもつセンシング素子として高い可能性を有する MIP は多く報告されているが、これまでの MIP の多くは分離媒体などへの応用に限られていた。高野氏は、MIP を分析化学で応用展開すべく、ピペットチップ MIP センシングプラットフォームの開発において先駆的な研究成果を挙げた。

分析対象の一例として、細胞外小胞センシングがある。あらゆる細胞から放出される細胞外小胞は、疾病のバイオマーカーとして期待されている。本法の細胞外小胞に対する解離定数は $10^{-16} \sim 10^{-17}$  M オーダーで、酵素免疫測定法による解離定数の約 1/1000 となり、細胞外小胞の高感度検出が可能であることが示された<sup>3)4)</sup>。また、ピペットチップ MIP センシングプラットフォームを肝臓がんマーカーである  $\alpha$ -フェトプロテインや前立腺がんマーカーの前立腺特異抗原に対して適用し、がん診断の閾値以下 (ng/mL オーダー) で測定可能であることを示した<sup>5)6)</sup>。

さらに高野氏は、MIP センシングチップの応用を広げるため、これまで薄膜で利用していた MIP を、ナノゲル化(100 nm 以下)して基板上に固定化することで、センシングチップの開発に成功した。具体的には、ヒト血清アルブミンの MIP ナノゲルを用いたピペットチップセンシングシステムを構築し<sup>7)</sup>、糖尿病患者の臨床検体の測定を可能にした。また、ブタ血清アルブミンの MIP ナノゲルと抗体の Fc 領域の MIP ナノゲルを組み合わせた、食品中ブタ血清アルブミン(PSA)を高感度に計測するハラルチェックピペットチップセンシングシステムを開発し、実試料測定を実践することでその有用性を実証した<sup>8)</sup>。

高野氏は、大学での基礎研究を行うと同時に、分析化学を基盤とした新しい価値を社会に提供するため、細胞外小胞をマーカーとしたリキッドバイオプシーに関する大学発ベンチャー(株) TearExo を共同創業し、現在、取締役 CTO として研究成果の社会実装に邁進している。

このように、高野恵里氏の開発したピペットチップセンシングプラットフォームは、生体、人工高分子を問わず様々な分子認識素子に適用可能で、広範な応用展開が期待されることから、新しいバイオ分析技術の開発・発展・社会実装に寄与するところが大きい。

〔東京大学大学院理学系研究科 小澤 岳昌〕

## 文 献

- 1) *Microchim. Acta*, **184**, 1595 ('17).
- 2) *ACS Omega*, **4**, 1487 ('19).
- 3) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 1612 ('19).
- 4) *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 6617 ('20).
- 5) *ChemNanoMat*, **5**, 224 ('19).
- 6) *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **20**, 305 ('19).
- 7) *Adv. NanoBiomed Res.*, **1**, 2000079 ('21).
- 8) *Biosens. Bioelectron.*, **172**, 112775 ('21).

## 高橋 幸奈 氏

(TAKAHASHI Yukina  
九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 准教授)

1979年1月愛知県に生まれる。2002年東京大学工学部応用化学科卒業、2004年同大学大学院工学系研究科応用化学専攻修士課程修了。2007年同博士課程修了。同年「還元および酸化エネルギー貯蔵型光触媒の開発」で博士(工学)。2007年同大学生産技術研究所特任助教。2010年8月九州大学大学院工学研究院応用化学部門助教。2017年10月より現職。2019年から2023年JST さきがけ研究者(兼任)。2018年日本分析化学会奨励賞受賞。現在は、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を利用した、センシングデバイスや光電気化学デバイスの開発に取り組んでいる。趣味は、読書、芸術鑑賞、日本酒。

## 【業績】

## 高性能センシングデバイスを指向したプラズモニックナノ粒子-光機能性材料複合系の開発

高橋幸奈氏は、分析化学的手法を駆使することによって、プラズモニックナノ粒子-光機能性材料複合体の構造をナノスケールで制御する技術を開発した。プラズモニックナノ粒子の光アンテナ効果を最大限に利用する設計の実現を目指した高感度センシングシステムや、プラズモニックナノ粒子とp型半導体界面での電荷分離システムを利用した新規機構の光学センシングシステムの開発および、それらの技術の水素発生光触媒への展開と分析・計測による反応機構の解明といった応用展開に成功している。これらの研究成果は、微弱な光エネルギーを有効に活用し、光を用いる環境計測・分光計測技術を格段に向上させるための新手法を提案するものである。以下に、同君の主要な研究業績を記す。

## 1. 金ナノ粒子-光機能性材料複合体のナノスケール制御

局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す金属ナノ粒子は、粒径や形状、金属種に応じて特定波長の光と共鳴し、近傍に光を局在化させることで蛍光やラマン散乱を増強し、高感度センシングに有用とされている。共鳴波長は周囲の屈折率にも影響されるため、センサーデバイスへの応用が期待される。こうした性質はナノ構造の制御に依存するため、粒径や組織化の影響を明らかにすることが重要である。同君は、大粒径金ナノ粒子の疎水化法を開発し、Langmuir-Blodgett法による二次元単層アレイの形成に成功した。従来20nm程度だった構成粒径を約80nmに拡大し、共鳴波長の制御性も実証した<sup>1)2)</sup>。また、光機能性ポルフィリンを保護剤として導入することで、クエンチを抑えつつ光アンテナ効果を最大化する設計を達成し、大粒径粒子による顕著な蛍光およびラマン散乱の増強を実験的に示した。

また、金ナノ粒子-酸化チタン複合体で起きるプラズモン誘起電荷分離(PICS)を利用することで、光アンテナ効果が強く得られる金ナノ粒子表面のナノ空間において、光の回折限界を超えて、ピロールの空間選択的光酸化重合に成功し、その結果、初めて増強電場空間の可視化を実現しているが<sup>3)</sup>、ピロールの他にも、フェノールや3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)を用いることができ、モノマーによって反応限界波長が異なることを明らかにした<sup>4)</sup>。このような、導電性や光応答性、屈折率等の特性が異なる高分子の重合をナノレベルで制御する技術によって、ナノ空間における光電気化学特性の制御が可能になった。金ナノ粒子表面に生じた高分子は表面増強ラマン散乱が効果的に観察できることを示した。

これらの成果は、LSPRを活用する高感度センシングデバイスへと応用する際に有用である。たとえば、光電流や蛍光の検出に基づくセンシングデバイスにおいて、LSPRを発現する金属ナノ粒子を導入することによって信号増強に基づく高感度化を図る際の重要な指針を提供するものであり、分光計測の高性能化に極めて重要な成果である。

## 2. 銀ナノ粒子/p型半導体界面での電荷分離システムの開発

プラズモン誘起電荷分離(PICS)は周囲媒体の屈折率の変化を電気信号に変換して検出可能であるなど、センシング応用が期待されている。従来のPICSでは、金属ナノ粒子に組み合わせる半導体として、酸化チタンのようなn型半導体を用いていた。この系では共鳴波長の照射下で、金属ナノ粒子から半導体に電子が引き抜かれることで、半導体側に負の電荷が、金属ナノ粒子側に正の電荷が生じるため、電荷分離効率が低い。金以外の金属ナノ粒子では酸化溶出するため安定性が低いという問題点があった。一方、同君は酸化エネルギー貯蔵型光触媒を開発した知見を活かして、PICSでも金属ナノ粒子に組み合わせる半導体としてp型半導体を用いることで、電荷分離後の半導体側に正の電荷を、金属ナノ粒子側に負の電荷が生じる系を構築することに成功した<sup>5)</sup>。全固体光電変換セルにおいて、半導体とオーム接触が要求される対極として、従来系のインジウムやアルミニウムよりも安定性の高い金を用いることが可能になり、空気中での長期安定性が飛躍的に向上した。銀ナノ粒子は、粒径や形状によって可視~近赤外光まで任意の波長の光吸収特性を持たせることができるため、光電変換デバイスの他にも光学センサへの応用が期待できる他、可視~近赤外応答型光触媒としても応用可能な汎用性の高い技術である。

## 3. 水素発生光触媒への展開と分析・計測による反応機構の解明

また同君は近年、照射下で水素発生能を示す、硫化カドミウムとバナジウム酸ビスマスという2種の半導体からなるZスキーム型光触媒に金ナノ粒子を組み込むことで、GC(ガスクロマトグラフィ)で計測される水素発生速度が約7.7倍と飛躍的に向上することを見いだした<sup>6)</sup>。本系において金ナノ粒子は、(1)2種の半導体間の電荷移動を補助する固体メディエータ、(2)半導体の光吸収を増強する光アンテナ、(3)金ナノ粒子/硫化カドミウム界面でのPICSに基づく硫化カドミウムの伝導帯への電子注入の三つの役割が期待できるが、蛍光寿命測定等を用いた分析の結果、主に光アンテナ効果が効率の向上に寄与していることを明らかにした。分析化学的手法を駆使することで、金ナノ粒子が水素発生速度を向上させる機構を明らかにし、光エネルギーを最大限に活用するための水素発生光触媒の設計指針を導き出すことに成功した。

このように、同君が分析化学的手法を駆使して開拓した、プラズモニックナノ粒子-光機能性材料複合体の構造をナノスケールで制御する技術、光学センシングへの応用が期待できる新規機構による光電変換システムおよび、水素発生光触媒への展開や分析・計測による反応機構の解明を通して得られた技術は、分光分析科学の発展に大きく貢献するものである。

〔東京電機大学工学部 保倉 明子〕

## 文 献

- 1) *Appl. Surf. Sci.*, **404**, 350 (2017).
- 2) *Appl. Surf. Sci.*, **546**, 148932 (2018).
- 3) *Nanoscale*, **8**, 8520 (2016).
- 4) *J. Phys. Chem. C*, **124**, 4202 (2020).
- 5) *ACS Appl. Electron. Mater.*, **7**, 5412 (2025).
- 6) *Catal. Sci. Technol.*, **14**, 1756 (2024).