

## 角 田 欣 一 氏

(Kin-ichi TSUNODA)  
群馬大学理工学研究院教授

1954年3月福島県郡山市に生まれる。1976年東京大学理学部化学科卒業。1981年同大学院理学系研究科博士課程修了、理学博士。1981年Harvard大学医学部博士研究員(Boston, 米国)、1984年東京大学理学部助手、1986年通産省工業技術院化学技術研究所(現産業技術総合研究所)研究員、1989年群馬大学工学部助教授、1998年同教授、2013年4月改組により現職。2003年~2008年廈門大学(中国)客員教授。本学会「Analytical Sciences」誌編集担当理事、副会長、「分析化学」誌編集委員長、関東支部長を歴任。1986年本学会奨励賞受賞。趣味は読書。

## 【業 績】

## 新しい光導波路分光法の開発と分光化学分析法の環境化学への展開

角田欣一氏は、分光化学分析法を主たる研究テーマとし、その方法論の開発および環境化学への応用に関する研究を行ってきた。特に、同氏は、様々な光導波路の分析化学への応用研究に、その萌芽期から取り組み、多くの優れた業績をあげている。以下に同氏の主な研究業績を紹介する。

## 1. 光導波路分光法の開発と発展

液体コア光導波路(LCW)は、クラッドとして機能するガラスなどから形成されたキャピラリーチューブの中にクラッド材質よりも高屈折率の液体を満たしたものである。コアが液体の光ファイバーとなるため、光はほとんど減衰することなく液体のコア中を伝播する。LCWを用いると数mにも及ぶ長光路セルを容易に作製できるため、様々な長光路分光法に応用されていた。しかし、屈折率が極めて低い水試料には適用できない難点があった。同氏は、新たにガラスキャピラリーセルの外壁面における全反射を利用するLCWを提案し、この問題を根本的に解決した<sup>1)2)</sup>。本方式は、その後Type II-LCWと呼ばれている。現在では、新素材によるセルが欧米で市販され、本分野の主流となっている。

一方、スラブ光導波路は板状の平面光導波路である。この光導波路を、エバネッセント波を用いる導波層(コア)表面の分光測定に応用すると、表面選択的かつ極めて高感度な測定が可能となる。同法は1970年代にすでに提案されていたが、分析化学的応用は極めて限られていた。同氏は1990年代初頭にその可能性に気づき、いち早く研究を開始した。まず、化学者が実験室で簡単に使用できる装置のための種々の提案を行った<sup>3)~5)</sup>。また、FIAの検出器、化学センサー、分光電気化学測定装置など、様々な応用例を示すことによりその可能性を実証した<sup>6)~15)</sup>。

さらに同氏は、コアもクラッドも液体の光導波路(液液光導波路、LLW)を、世界で初めて提案している<sup>16)17)</sup>。特に、混じり合う溶媒を用いて、~20cmにもおよぶ安定なLLWの形成に成功した。このLLWは、現在「optofluidics」と呼ばれる新たな研究分野の基本技術として広く応用されるに至っている。一方、同氏はこのLLWを液液界面の新たな計測法に応用すべく検討を重ねている<sup>18)</sup>。

## 2. 分光化学分析法の開発とその環境化学への展開

本テーマは同氏の学生時代からの研究テーマであり、多くの独創的な研究を行っている。まず、黒鉛炉原子吸光装置を用いるハロゲン元素の二原子分子吸光法の創始は特筆すべき貢献である。特に、AIF分子吸光法をフッ素の実用レベルの超微量分

析法として完成させた<sup>19)~21)</sup>。本法は、当時としては世界最高感度(検出限界20pg)を達成したほか、フッ化物イオンのみならず有機フッ素化合物中のフッ素にも適用可能なほとんど唯一の方法として、現在でも広く用いられている。

また同氏は、国立環境研究所が主催する酸性雨研究プロジェクトに参加し、その中でAlのスベシエーション分析法の開発に取り組んだ。同氏は蛍光検出イオンクロマトグラフ法の改良を行い、その適用性を化学平衡計算との比較により評価した。また、その方法を用いて森林土壌中のAlの動態を明らかにした<sup>22)23)</sup>。さらに、エレクトロスプレー質量分析法(ESI-MS)の可能性にも着目し、それをAl蓄積植物中のAlの化学形態分析に応用した<sup>24)25)</sup>。

一方、このAlのスベシエーション分析法の研究の中から、さらに二つの重要な方法論の提案が生まれた。すなわち、キャピラリー電気泳動法とICP質量分析法の新たなインターフェースの開発<sup>26)27)</sup>、およびESI-MSを用いる無機イオンの極微量定量法の開発である<sup>28)~31)</sup>。特に後者においては、フッ化物イオンに関して、Al<sup>3+</sup>とニトリロ三酢酸(NTA)とフッ化物イオンの三元錯体を測定することにより、極めて高感度な定量方法を確立した。本法は、前述のAIF分子吸光法と比べても一桁程度高感度であり(検出限界、10nM)、現在、世界最高感度を示す方法である<sup>28)</sup>。

以上、角田欣一氏は、一貫して新たな検出法の開発とその応用研究を行い、様々な独創性あふれる提案を行ってきた。そのいくつかは現在も広く用いられている。また、本会においては、「Analytical Sciences」誌編集担当理事、副会長、「分析化学」誌編集委員長、関東支部長を歴任するなど、本会の発展に力を尽くしてきた。同氏の研究業績および以上の学会への寄与は、分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

〔東京大学大学院農学生命科学研究科 吉村悦郎〕

## 文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **4**, 321 ('88).
- 2) *Appl. Spectrosc.*, **43**, 49 ('89).
- 3) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1581 ('92).
- 4) *Anal. Chim. Acta*, **276**, 133 ('93).
- 5) *Chem. Lett.*, **1995**, 935.
- 6) *Anal. Chim. Acta*, **299**, 327 ('94).
- 7) *Anal. Sci.*, **11**, 161 ('95).
- 8) *Chem. Lett.*, **1995**, 933.
- 9) *ibid.*, **1996**, 919.
- 10) *Anal. Sci.*, **15**, 241 ('99).
- 11) *Analyst*, **127**, 149 ('02).
- 12) *Appl. Spectrosc.*, **57**, 1273 ('03).
- 13) *Talanta*, **65**, 1097 ('05).
- 14) *Anal. Chem.*, **78**, 7511 ('06).
- 15) *Electrochem. Commun.*, **10**, 1351 ('08).
- 16) *Appl. Spectrosc.*, **57**, 1039 ('03).
- 17) *Anal. Sci.*, **21**, 1269 ('05).
- 18) *Appl. Spectrosc.*, **66**, 798 ('12).
- 19) *Anal. Chem.*, **49**, 2035 ('77).
- 20) *ibid.*, **51**, 2059 ('79).
- 21) *Anal. Chem.*, **52**, 1582 ('80).
- 22) *Anal. Sci.*, **13**, 757 ('97).
- 23) *Sci. Total Environ.*, **317**, 149 ('03).
- 24) *Anal. Sci.*, **17**, i49 ('01).
- 25) *ibid.*, **24**, 795 ('08).
- 26) *Anal. Chem.*, **73**, 1416 ('01).
- 27) *ibid.*, **73**, 5992 ('01).
- 28) *ibid.*, **81**, 6357 ('09).
- 29) *Anal. Sci.*, **27**, 953 ('11).
- 30) *Talanta*, **88**, 533 ('12).
- 31) *Anal. Methods*, **4**, 1160 ('12).

早川 和一 氏

(Kazuichi HAYAKAWA  
金沢大学医薬保健研究域薬学系教授)



1950年6月19日新潟県に生まれる。1974年東京大学薬学部卒業。1977年同大学院薬学系研究科博士課程1年修了退学。同年金沢大学薬学部助手。1985年同助教授。1997年同教授。2008年改組で同医薬保健研究域薬学系教授。2012年同薬学系系長兼環日本海域環境研究センター長。1982年東京大学より薬学博士。1985～1987年米国カンザス大学博士研究員。2004～2008年21世紀COE拠点リーダー。日本分析化学会第61年会実行委員長。J. Health Sci. 編集委員長, Asian J. Atmos. Environ. 編集委員長, Biomed. Chromatogr. 編集委員長等を歴任。1996年日本薬学会奨励賞受賞。2012年大気環境学会学術賞受賞。趣味はテニスとスキー。

【業 績】

多環芳香族炭化水素とそのニトロ誘導体類の環境動態と代謝活性化の分析化学研究

早川和一君は、産業活動に伴って生成する環境汚染物質や社会問題化している乱用薬物などを主な対象に研究、とりわけ強毒性の多環芳香族炭化水素 (PAH) とニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH) について、高性能な分析法を開発し、それを駆使して環境動態の追跡や代謝活性化機構の解明を行ってこられた。PAH, NPAH は最近話題の PM2.5 の主成分であり、地理的及び経時的に膨大な分析データに対して、国際的に大きな関心が寄せられている。以下に主な成果を要約して紹介する。

1. HPLC による PAH, NPAH の高性能分析法<sup>1)~16)</sup>

PAH より変異原性が強いが環境中濃度は低い NPAH は UV 吸収以外の光学特性がなく、長い間環境動態がほとんどわからなかった。同君は、NPAH の還元部と還元体 (アミノ PAH) の分離部、化学発光検出部を組み込んだ HPLC システムを開発し、従来より 100 倍高感化を達成した。これを契機に PAH, NPAH の発生源や大気中の分布や二次反応などを次々に明らかにした。一方、PAH, NPAH は水酸化体やキノン体等に代謝され、新たな毒性を獲得する可能性がある。水酸化体については、多くの異性体も一斉に分離定量できる HPLC-化学発光検出/蛍光検出法を開発した。そして、尿を用いた国際比較を実施して、中国東北地方の住民の曝露量が最も多いこと、焼畑農業を行い室内で薪燃料を使用するタイ北部の山岳住民も多いことなどを明らかにし、肺がんやぜん息の発症率に地域性がある原因を解明できる糸口と注目されている。キノン体についても一斉に分離定量できる LC-MS/MS 法を開発し、新規キノン体を大気中から検出するなどの成果をあげている。

2. 東アジアにおける国際大気 PAH, NPAH モニタリング<sup>17)~28)</sup>

NPAH の大気汚染の実態は、上述した分析法が開発されるまではほとんど明らかではなかった。同君は、開発した分析法を国内 4 都市の大気粉じんに適用して、NPAH の詳細な動態を明らかにした。次いで 1990 年代中ごろから中国、韓国、ロシアにも拡大して合計 10 余りの都市で大気粉じんを捕集し、PAH, NPAH の国際比較研究を開始した。この国際大気 PAH, NPAH モニタリングネットワークには、その後東南アジアやアフリカの国も参加し、現在に至っている。上記 4 か国の中では中国の PAH, NPAH 濃度が最も高く、日本の数十倍以上で、国や都市により組成と変化の状況が異なることを明らかにした。次いで、[NPAH]/[PAH] 比が燃焼温度の上昇に伴って増加することに基づく発生源マーカーを開発し、日本の主要発生源が自動車に対して中国は石炭燃焼施設であり、国により最適な軽減対策法が異なることを提言した。さらに冬に中国の石炭暖房で大量生成した PAH, NPAH が日本まで長距離輸送

されることも証明した。こうして得られた東アジアの各地の測定データはシミュレーションモデル構築に活用され、この地域の大気中の PAH, NPAH 汚染の将来予測が初めて可能になった。

3. PAH の海洋汚染と回復<sup>29)~30)</sup>

原油は海底採掘の割合が増加し、ほとんど海上輸送されるため、油流出事故によって起こる大規模海洋汚染の危険性は小さくない。同君は、1997 年に日本海で起こったタンカー重油流出事故では PAH を指標として汚染沿岸を調査し、汚染が長期残留しやすいのは砂浜海岸より岩礁が前面に広がる礫・石海岸のほうであるという特性を明らかにし、日本の脆弱海岸マップ作成に繋げた。さらに最近では、海水中の微量 PAH 分析法を開発して、船舶を利用した日本海全域の PAH 動態研究も手掛けている。

4. 海洋生物に及ぼす毒性発現機序<sup>31)~36)</sup>

日本海タンカー重油流出事故時に、汚染海水で孵化したヒラメ稚魚に脊柱彎曲が見られた。同君はその原因解明に乗り出し、PAH の代謝生成物である水酸化 PAH やキノイド PAH がエストロゲン様/抗エストロゲン活性を有し、構造活性相関があることを初めて見いだした。また、PAH キノン体がレドックスサイクルを形成して活性酸素種を過剰産生することも発見した。これらが契機になって、PAH, NPAH の新たな毒性として世界中の多くの研究者が取り組んでいる。

以上、早川和一君は、環境中の PAH 類を対象として高性能分析法を開発し、それを駆使して東アジア域の国際共同研究を展開し、環境動態や健康影響に関する多くの新事実を明らかにしてきた。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。

(東京薬科大学薬学部 楠 文代)

文 献

- 1) *Anal. Sci.*, **7**, 573 ('91).
- 2) *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 928 ('95).
- 3) *Mutation Res.*, **348**, 57 ('95).
- 4) *Anal. Chim. Acta.*, **445**, 205 ('01).
- 5) *J. Chromatogr. A*, **961**, 107 ('02).
- 6) *Anal. Biochem.*, **312**, 14 ('03).
- 7) *Analyst*, **128**, 605 ('03).
- 8) *Atmos. Environ.*, **39**, 5817 ('05).
- 9) *J. Chromatogr. A*, **1107**, 286 ('06).
- 10) *ibid.*, **1167**, 154 ('07).
- 11) *C. Chem. Res. Toxicol.*, **20**, 999 ('07).
- 12) *J. Chromatogr. B*, **867**, 259 ('08).
- 13) *J. Chromatogr. A*, **1216**, 6758 ('09).
- 14) *ibid.*, **1216**, 4625 ('09).
- 15) *Talanta*, **85**, 2711 ('11).
- 16) *Anal. Chem.*, **84**, 3215 ('12).
- 17) *Water Res.*, **35**, 3367 ('01).
- 18) *Anal. Sci.*, **20**, 119 ('04).
- 19) *Atmos. Environ.*, **41**, 2710 ('07).
- 20) *Environ. Forensics*, **8**, 165 ('07).
- 21) *J. Health Sci.*, **55**, 77 ('09).
- 22) *Sci. Total Environ.*, **407**, 4681 ('09).
- 23) *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 216 ('10).
- 24) *Mutation Res.*, **695**, 29 ('10).
- 25) *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 3325 ('11).
- 26) *Atmos. Environ.*, **45**, 7352 ('11).
- 27) *Environ. Forensics*, **12**, 342 ('11).
- 28) *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 4941 ('12).
- 29) *Water Res.*, **40**, 981 ('06).
- 30) *Chem. Pharm. Bull.*, **60**, 531 ('12).
- 31) *J. Health Sci.*, **47**, 552 ('01).
- 32) *Carcinogenesis*, **22**, 2033 ('01).
- 33) *J. Health Sci.*, **53**, 562 ('07).
- 34) *ibid.*, **55**, 845 ('09).
- 35) *ibid.*, **57**, 274 ('11).
- 36) *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 3325 ('11).

## 山口 敏 男 氏

(Toshio YAMAGUCHI)  
福岡大学理学部教授

1949年11月1日兵庫に生まれる。1973年名古屋工業大学工学部合成化学科卒業。1978年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了。理学博士。1978年より東京工業大学教務補佐員、文部技官、1979年～1982年スウェーデン国イェテボリ大学無機化学科博士研究員、1982年東京工業大学助手を経て、1986年より福岡大学理学部助教授、1994年同教授。本学会九州支部常任幹事、支部長、本部庶務理事を歴任、現在、溶液反応化学研究懇談会会長。2009年日本分析化学会九州支部九州分析化学会賞を受賞。現在、*J. Molecular Liquids* (Elsevier) の Editor-in-Chief, *J. Solution Chemistry* (Springer) Editorial board 委員、溶液化学国際会議およびユーラシア科学会議のアジア地域委員。趣味は美術館めぐりや温泉旅行。

## 【業 績】

## 量子ビームを用いる溶液状態分析法の開発とその応用に関する研究

山口敏男君は、溶液の特性や溶液反応にかかわる溶質-溶質、溶質-溶媒、溶媒-溶媒相互作用を分子レベルで分離検出するために、溶液の静的構造とダイナミクスの状態分析法の開発を推進してきた。分子と同程度のサイズと時間スケールをもつ量子ビーム(中性子線・X線)を用いた中性子線・X線散乱装置とデータ解析法を開発し、配位子置換反応における水和イオン、超臨界流体、メソ細孔水、有機溶媒-水二成分溶液、タンパク質水和水などについて、従来の手法で得られなかった新しい知見を得ており、それらの成果は国際的にも高く評価されている。以下に同君の主な業績を紹介する。

1. 中性子回折法による溶液状態分析<sup>1)~18)</sup>

溶液中の水素結合の本質を明らかにするために、水素原子の位置情報を正確に測定することが不可欠である。同君は、水素原子の位置を重原子と同程度の精度で決定できる中性子の特徴に着目し、いち早く中性子回折法を溶液状態分析に取り入れた。1980年パルス中性子散乱施設 KENS (つくば) で全散乱装置 HIT を、2010年には J-PARC (東海) で全散乱装置 NOVA の製作に参画し、マイクロスコピック (数 Å) からメソスコピック (数百 Å) にわたる構造を同時に分析できる装置を開発した。同君は、中性子同位体置換状態分析法を適用し、銀イオンの水和数が定説となっていた 2 ではなく 4 であり、水分子の双極子は Ag-O 結合軸に対して 45 度傾いていることを明らかにした。同位体置換データを元に改良した二体ポテンシャルによる分子モデリングにより、有機溶媒-水二成分溶液中で水と有機分子は均一に混ざらず、それぞれ自己集したミクロ相分離していることを明らかにし、さらに三次元構造の可視化により、物理化学量の異常性発現やタンパク質の  $\alpha$ -ヘリックス構造転移メカニズムを構造化学的に解明した。この手法は、超臨界メタノール中のクラスターの定量的評価を始め、多成分系溶液の状態分析に有効であることを示した。

2. 非弾性 X 線・中性子散乱法による溶液動態分析<sup>19)~30)</sup>

溶液の特性を理解するには、溶液中のイオンや分子の並進・回転運動を明らかにすることが重要である。同君は、1 meV (8 Å) 付近のエネルギーを持つ冷中性子を溶液に照射するとき起こる非弾性散乱効果に着目して、中性子準弾性散乱法と中性子スピネコー法を溶液の動態分析に初めて取り入れた。同法を用いて、細孔径 21 Å の MCM-41 シリカ細孔中の水は 170 K まで液体であり、229 K 付近に動的クロスオーバーが生じ、高密度水と低密度水転移に対応することを実験的に示した。また、金属酸化物表面に単層吸着した水では二次元の臨界点が現れ、氷-液体の相転移に対応することを明らかにした。また、室温から臨界温度にいたる水の非弾性 X 線散乱実験を SPring-8 で行い、超臨界水のダイナミクス情報から水のクラ

スター構造を定量化した。同手法は、バルクのみならず、界面や制限空間内の溶液の動態分析に強力な分析手段となることを示した。

3. X 線回折法による溶液状態分析<sup>31)~49)</sup>

溶液からの X 線散乱強度は極めて弱く、状態分析に数日を要するために、極端条件や非平衡状態の溶液測定法のブレークスルーが望まれていた。同君は、広いダイナミックレンジをもつイメージングプレートをいち早く二次元検出器として用い、回転対陽極 X 線発生装置と組み合わせることにより、世界で初めて溶液の測定時間を 1 時間に短縮することに成功した。同装置により、中密度の超臨界水中では水素結合が存在することを実証した。また、半導体検出器を用いたエネルギー分散 X 線回折装置を製作し、高温高压水の X 線データを用いた分子モデリングにより、水の三次元構造の温度変化を定量化した。さらに、低温の過冷却やガラス状溶液では水分子間水素結合が発達することを解明した。同手法はシンクロトロン放射光施設に應用されて、溶液の時間分解状態分析法に発展している。

以上、山口敏男君は、量子ビームを用いた分子・原子レベルの溶液状態分析において独創的かつ先導的研究を行ってきた。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。

(東京工業大学大学院理工学研究科 岡田哲男)

## 文 献

- 1) *Mol. Phys.*, **73**, 79 ('91).
- 2) 水素エネルギーシステム, **37**, 328 ('13).
- 3) *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**, L1115 ('85).
- 4) *Z. Naturforsch.*, **46a**, 84 ('91).
- 5) *J. Chem. Phys.*, **103**, 8174 ('95).
- 6) *J. Chem. Phys.*, **100**, 3122 ('94).
- 7) *J. Neutron Research*, **13**, 129 ('05).
- 8) *Chem. Lett.*, **2000**, 878.
- 9) 分析化学, **60**, 115 ('11).
- 10) *J. Chem. Phys.*, **129**, 054702 ('08).
- 11) *J. Phys. Chem.*, **101**, 5730 ('97).
- 12) *Mol. Phys.*, **96**, 1159 ('99).
- 13) *J. Chem. Phys.*, **112**, 8976 ('00).
- 14) *Physica B*, **213-214**, 480 ('95).
- 15) *J. Chem. Phys.*, **110**, 3529 ('99).
- 16) *J. Mol. Liq.*, **153**, 2 ('10).
- 17) *J. Mol. Liq.*, **65/66**, 91 ('95).
- 18) ぶんせき, **1976**, 808.
- 19) *Pure Appl. Chem.*, **85**, 289 ('13).
- 20) 分析化学, **61**, 989 ('12).
- 21) *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 064101 ('12).
- 22) *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11231 ('05).
- 23) *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5418 ('99).
- 24) *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23162 ('05).
- 25) *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5689 ('02).
- 26) *Langmuir*, **16**, 10559 ('00).
- 27) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3260 ('10).
- 28) *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 2246 ('05).
- 29) *J. Chem. Phys.*, **133**, 134501 ('10).
- 30) *Eur. Phys. J. Special Topics*, **141**, 19 ('07).
- 31) X 線分析の進歩, **25**, 49 ('94).
- 32) *J. Chem. Phys.*, **101**, 9830 ('94).
- 33) *J. Mol. Liq.*, **176**, 44 ('12).
- 34) *J. Phys. Chem.*, **97**, 10835 ('93).
- 35) *Z. Naturforsch.*, **47a**, 485 ('92).
- 36) *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5498 ('00).
- 37) *Anal. Sci.*, **29**, 353 ('13).
- 38) *ibid.*, **28**, 639 ('12).
- 39) *J. Phys. Chem.*, **99**, 462 ('95).
- 40) *J. Phys. Chem.*, **102**, 8880 ('99).
- 41) *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6236 ('01).
- 42) *J. Chem. Phys.*, **119**, 6132 ('03).
- 43) *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10101 ('01).
- 44) *ibid.*, **112**, 4329 ('08).
- 45) *J. Mol. Liq.*, **147**, 77 ('09).
- 46) *J. Phys. Chem. B*, **115**, 8518 ('11).
- 47) *Chem. Soc. Rev.*, **41** ('97).
- 48) *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1741 ('99).
- 49) ぶんせき, **1995**, 542.

## 奥村 稔 氏

(Minoru OKUMURA)  
島根大学名誉教授



1947年島根県松江市に生まれる。1971年島根大学文理学部理学科化学専攻卒業。1974年名古屋大学大学院理学研究科博士課程中退。同年、島根大学文理学部理学科助手、1978年同大学理学部化学科講師、1983年助教授、1994年同教授、1995年島根大学総合理工学部物質科学科教授、2012年同大学院総合理工学研究科物質化学領域教授、2013年定年退職、同年島根大学名誉教授。この間1980年に名古屋大学より理学博士授与。1990年カナダ国立科学研究所(NRC)客員研究員兼務。1997年「分析化学」誌編集委員、2005年日本分析化学会中国四国支部長、2006年日本分析化学会庶務理事、2010年第71回分析化学討論会実行委員長。2011年環境大臣より第30回温泉関係功労者表彰。

### 【業績】

#### 固相を利用した環境水のオンサイト簡易分析法の開発と学会への貢献

水環境において時々刻々に変化する水質や、化学物質、化学種の状態をありのままに観ることは、環境分析化学の理想である。このような観点から、奥村 稔君は固相が化学種を吸着捕集する特性を利用して、特殊な機器を用いずに手分析によるオンサイトでできる簡便な分析法を開発した。さらにこれらの方法を水環境、特に夏季に水環境が酸化還元雰囲気に変化しやすい汽水域に適用し、溶存化学種のスペシエーションとそれに伴う挙動の解析を行った。

また、同君は日本分析化学会中国四国支部において、幹事、常任幹事、副支部長、支部長、監事を歴任するとともに、本部においても庶務理事を務め、6年にわたり代議員として貢献し、さらに「分析化学」誌編集委員として論文誌の発展に尽くされた。2010年には第71回分析化学討論会を実行委員長として開催し、貢献した。

以下に同君の業績の概要を紹介する。

#### 1. 現場固相抽出法の開発

同君の固相の化学的特性を利用した研究は、1970年代の「炭酸カルシウムによる陰イオン類の共沈、吸着の研究」に始まる。それまで2価陽イオンの共沈現象は盛んに研究されていたが、陰イオンの共沈研究はほとんど皆無であった。同君はアルカリ金属イオンのほか、フッ化物や塩化物等のハロゲン化物イオン、硫酸やリン酸等の酸素酸陰イオンについて系統的な研究を進め、初めてその支配因子を明らかにした。ここで得られた知見を基に、その後、硫酸バリウムによるヒ素(III)とヒ素(V)の選択的分離定量法、シリカゲルによるホウ素の吸着除去法、粘土鉱物による鉛イオンやカドミウムイオンの吸着除去法へと発展させた。

また、同君は活性炭にジルコニウムが高濃度に吸着する現象を見だし、活性炭表面にジルコニウムを担持した新規なジルコニウム担持活性炭を創製した。ジルコニウムの化学的親和性を利用してフッ化物イオンやリン酸イオンの捕集濃縮法を考案し、吸着捕集後、少量のpHを変化させただけの溶離液で溶出することにより短時間で100倍の濃縮が可能であることを示した。また、ジルコニウム担持活性炭を充填した小形カラムによる簡便な捕集濃縮法を確立し、オンサイト法として発展させた。

同君は、今では珍しくないカートリッジ型カラムが普及する以前から、現場の状態を保存したまま微量成分をカートリッジ型小形カラムに吸着保存できる現場固相抽出法を開発し、理論的裏付けを行った。さらに、酸化型と還元型化学種とを分別定量するスペシエーションへと発展させた。この方法では、現場

で吸着捕集した後、小形カラムを実験室に持ち帰り溶離操作と濃度測定を行うが、一連の操作は完全に閉鎖系で行うため、外部からの汚染や還元種が空気による酸化を受けずに長期間化学種を安定に保つことができる特長がある。

#### 2. 水環境における化学種の挙動とスペシエーションへの展開

環境水の分析では、試料水を実験室まで持ち帰り、さらに一時保管する必要がある、常に運搬・保管中の濃度の変化、還元性物質の酸化の危険性をはらんでいる。同君はこれを解決する方法論として上記の現場固相抽出法を用い、水環境が変動する水域における化学種の挙動、変遷を明らかにした。特に、夏季に塩分躍層以深が酸欠のために還元的な水環境になる汽水湖である中海湖水に対して四季を通して現場固相抽出法を適用し、硫酸イオンから硫化物イオン、チオ硫酸イオン、亜硫酸イオンへの変化、鉄(II)やマンガン(II)濃度の増大と硫化鉄(II)生成による抑制、湖底から溶出するヒ素、栄養塩類、重金属類の挙動を明らかにした。これらの実態解明は、湖上の揺れる小形ポットの上でも短時間に簡便な操作でできるオンサイト分析法を駆使してできたものであり、その実効性、有用性は高く評価されている。

#### 3. 分析化学教育および日本分析化学会への貢献

同君は、島根大学文理学部、理学部、総合理工学部の化学系学科及び大学院で39年間分析化学の講義や実験の教育を担当するとともに卒業研究、修士、博士の学位取得のための研究指導を行った。この間、「環境測定のための最新分析技術」を分担執筆し、「水圏環境化学」を分担翻訳し、分析化学の教育に貢献した。また、高校で環境分析化学的知見に基づく環境水の水質化学についての出前講義を精力的に行い、高校生の分析化学への関心を高める啓蒙教育に尽力した。

同君は、日本分析化学会中国四国支部において、幹事、常任幹事、副支部長、支部長、監事を歴任するとともに、本部においても庶務理事、代議員として貢献し、さらに「分析化学」誌編集委員として論文誌の発展に尽くした。また、2010年には第71回分析化学討論会を実行委員長として開催し、貢献した。

以上、奥村 稔君の固相を利用した環境水のオンサイト簡易分析法の開発に関する一連の業績と日本分析化学会への貢献は、分析化学の発展に貢献するとこと顕著なものがある。

(産業技術総合研究所 田尾博明)

#### 文 献

- 1) 分析化学, 60, 647 ('11).
- 2) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 49 ('86).
- 3) 分析化学, 48, 215 ('99).
- 4) *Anal. Sci.*, 15, 427 ('99).
- 5) 分析化学, 54, 1061 ('05).

## 田 口 茂 氏

(Shigeru TAGUCHI)  
富山大学名誉教授



1947年3月北海道釧路市に生まれる。1969年室蘭工業大学工業化学科卒業、1971年北海道大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了、1974年同大学博士課程修了(理学博士)。1974年富山大学文学部講師、1981年同大学理学部助教授、1984年アリゾナ大学博士研究員、1987年カナダ国立研究所文部省在外研究員、1994年富山大学理学部教授、2006年同大学院理工学研究部(理学)教授(組織名変更)、2012年同大学定年退職、同年同大学名誉教授、同年同大学院理工学研究部(理学)客員教授。2000-2001年「ぶんせき」編集委員、2003-2004年 Analytical Sciences 編集委員、2004年日本分析化学会中部支部長、2007年同学会庶務担当理事、2009-2010年同学会代議員、2008~現在同学会中部支部参与。2008年中部分析化学功績賞受賞。

### 【業 績】

#### 膜による固相抽出の分析化学的研究ならびに学会への貢献

田口 茂君は、本来粒子の捕捉を目的とするメンブランフィルター(以下膜と略)を、溶存成分の分離媒体として用いる新しい固相抽出法を考案した。さらに溶媒可溶性膜を用いて、捕集成分を膜ごと少量の有機溶媒に溶解する迅速・簡便な分離法を開発した。この溶出操作のない方法は通常のカラム法とは異なり、捕集成分の溶離効率や溶出液量に纏わる諸問題がなくなる点で画期的である。また、同君は、この分離法を種々の機器分析法と融合させ、新規の高感度分析法や目視簡易分析法を多数開発し、環境分析の分野に大きく貢献した。さらに、化学成分の膜/水間分配挙動を詳細に調べ、膜素材と捕集される化学成分の適合性を定量的に評価し、世界に先駆けて膜抽出/分析システム構築のための基礎研究を行った。以下に、その概要および学会等への貢献について紹介する。

#### 1. 膜による固相抽出

固相抽出で一般的なカラム法は、捕集から溶出までの操作が煩雑で、長時間を要する。同君は、溶存成分を疎水性のイオン会合体に変換すれば、汜過によって親水性の膜に捕集できることを見いだした。この手法によって高い濃縮倍率を達成し、環境水中の微量成分分析法を多数開発した。

(1) イオン会合反応を利用した膜抽出による分離分析システム  
リンのモリブデンブルー吸光光度法は広く用いられているが、環境水の分析においては感度不足のことが多い。同君は、モリブデンブルー陰イオンを陽イオン界面活性剤とのイオン会合体として、硝酸セルロース製の膜に迅速に吸着・捕集することに成功した。これは、イオン会合体の膜抽出を分析化学に応用した世界で最初の研究となった<sup>1)2)</sup>。さらに、捕集したイオン会合体を膜ごと少量の極性有機溶媒に溶解して吸光度を測定する迅速・簡便で高感度なリンの分析法を開発した。この方法によって、環境水中の $\mu\text{g/L}$ レベルのリンを精度よく定量できるようになった。さらに、この方法の原理をケイ素、銅、亜硝酸、チウラム、陽イオン界面活性剤の高感度吸光光度法に応用した<sup>1)~3)</sup>。

(2) 迅速・簡便、高感度化、低環境負荷、低コストを志向した膜抽出分離分析システムの展開

膜抽出/溶解法を、黒鉛炉原子吸光光度法(GFAAS)や誘導結合プラズマ発光分析法などの高感度な機器分析法と融合させ、カドミウム、ヒ素、重金属類の同時定量、ならびに多種の農薬の一括定量に応用した。また、耐溶媒性膜にアルミニウムを錯体として捕集後、溶媒で溶出させGFAASで測定する高感度な定量法を開発した。膜に捕集した成分をそのまま反射吸光光度法や蛍光X線法、色彩差法によって測定する方法を開発し、低濃度のリンや陰イオン界面活性剤、シアン、鉄、銅の定量に成功した。これらは膜抽出法が生み出した低環境負荷型の分離分析法である。

この膜抽出法を高感度な目視簡易分析法に適用した。水中のホルムアルデヒドを青色の陽イオン色素に変換後、イオン会合体として膜に捕集し、色調の変化から目視で測定する方法を開発した。水中の数十 $\mu\text{g/L}$ レベルのホルムアルデヒドを迅速・簡便、高感度、低コストで定量でき、水道水や雨水へ応用することができた。

これらの分離濃縮分析法は、環境の水質調査などの現場分析において広く利用されており、また、この膜抽出の原理を応用した簡易目視分析キットが市販されるに至っている。

#### (3) 膜抽出法の体系化<sup>4)</sup>

種々の化学物質の膜/水間分配定数を測定して、化学物質と膜素材の親和性を定量的に評価した。その結果、イオン会合体の捕集には硝酸セルロースのような親水性の素材が優れ、また、無極性の有機分子の捕集にはPTFEのような疎水性の素材が優れていることを数値で示し、経験則を提案した。これは、溶存化学物質と膜素材の親和性を体系化した世界で最初の研究である。この研究によって、膜による固相抽出システムの設計が容易となり、膜抽出分離分析法の開発が促進された。

#### 2. 環境分析を通じた社会貢献

独創性にあふれる優れた分析法である膜抽出法を、環境水汚染の解明に応用し、多くの成果を得ている。開発したリンの分析法を用いて富山湾の水質汚濁問題の解明に取り組み、地域の環境行政に貢献した。また、膜抽出/高感度吸光光度法を用いて、雨水のホルムアルデヒド汚染の広範な調査を行い、この汚染が全国的規模で慢性的に起こっている実態を明らかにした<sup>5)</sup>。その成果は新聞やインターネット上で全国的に報道され、ホルムアルデヒド汚染の深刻さを訴えるに至った。このように、環境分析を通して社会的に重要な貢献をした。

#### 3. 分析化学教育および日本分析化学会への貢献

同君は、大学教員として37年間にわたり分析化学と環境分析の教育と研究を推進し、この間、300名を超える学生を指導した。また、本会中部支部の幹事、常任幹事、支部長、監事、参与を歴任し、支部のセミナー、講習会、講演会のほか、本会の討論会、年会にも積極的に参画してきた。また、本会の庶務担当理事、代議員のほか、「ぶんせき」および「Analytical Sciences」の編集委員を務めた。さらに、本会編集の専門書等にも多数執筆し、分析化学の教育、啓蒙に大いに貢献した。

以上、田口 茂君の膜による固相抽出の分析化学的研究に関する一連の業績と環境分析を通じた社会的貢献、さらに日本分析化学会への貢献は、分析化学の発展に寄与するところ顕著なものがある。

〔金沢大学物質化学系 井村久則〕

#### 文 献

- 1) 分析化学, **33**, 453 ('84). 2) *Talanta*, **32**, 391 ('85). 3) ぶんせき, **2008**, 67. 4) *Analyst*, **114**, 489 ('89). 5) *Atmos. Environ.*, **61**, 588 ('12).

## 平 出 正 孝 氏

(Masataka HIRAIDE)  
名古屋大学名誉教授



1948年11月長野県に生まれる。1976年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了(工学博士)。日本学術振興会奨励研究員を経て1977年名古屋大学工学部助手, 1984年講師。同年より1年間マックスプランク研究所研究員(ドイツ連邦共和国)。1990年助教授, 1997年教授, 2013年定年退職, 同年名誉教授。1994-95年「ぶんせき」編集委員, 1999年日本分析化学会理事(庶務担当), 2001-02年「分析化学」編集委員, 2003年同学会中部支部支部長, 2004-05年同支部監事, 2008年第69回分析化学討論会実行委員長, 2009年より中部支部参与。1982年日本分析化学会奨励賞, 1988年メルク賞(ドイツ連邦共和国), 2005年日本分析化学会論文賞, 2011年日本鉄鋼協会学術貢献賞, 2012年中部分析化学功績賞, 2013年日本化学会 BCSJ Award Article 受賞。

### 【業 績】

#### 微量成分分析のための高機能性分離媒体の創製と学会への貢献

分析機器の高感度化・高精度化と並行して, 微量成分分析の分野においては, その時代に即した分離濃縮法が常に要求されてきた。目的微量成分をあらかじめ濃縮し, かつ妨害成分を分離除去することにより, 分析機器の優れた性能が遺憾なく発揮できるからである。平出正孝君は, 分離濃縮のための優れた新規分離媒体の探索・設計に精力的かつ系統的に取り組み, 環境分析・材料分析においてその有用性を実証してきた。界面を巧みに利用した浮選・アドミセル・エマルジョン分離の開発, 存在形態別分離媒体や新規共沈担体の提案, 温度感応性ポリマーの高機能化など, 微量成分分析の普及と発展への貢献は大きい。以下に同君の研究業績および学会への貢献の概要を紹介する。

#### 1. 界面活性剤支援分離媒体に関する研究

気泡は生成も消滅も容易な分離媒体であり, 1970年頃より系統的に研究を行い, 濃厚試料溶液から大量の希薄溶液まで, 広範囲な応用に対応できる迅速確実な浮選法を確立し, 分離の新しい分野を築いた。界面活性剤選択の指針, 複数界面活性剤の併用, 水溶性有機溶媒の効果, パラフィンを用いる浮選法の提案, 迅速多元素同時浮選およびフローシステム浮選法の開発等, この分野の発展への寄与は大きい。分離媒体の探索は, その後アドミセルへと展開し, その内部疎水場を微量成分計測のための分離場として提唱した。アドミセルは調製も機能設計も容易であり, その分離場は通常のみセルよりはるかに疎水的で, 環境水中の有機汚染物質が簡便に濃縮回収できた。一方, 金属イオンはあらかじめ疎水性錯体に変換するか, アドミセルに疎水性キレート試薬を導入しておくことにより, 定量的分離が達成できた。また, 非イオン界面活性剤を用いた環境調和型分離媒体も調製し, 高純度金属分析においてその有用性を実証した。

液-液界面を用いる w/o エマルジョンの研究においては, その微小液滴が存在形態識別能を持つことを見だし, 界面に配向した界面活性剤分子の重要な役割を指摘した。例えば, 毒性があるといわれる重金属元素の水和イオンやヒドロキソ錯体はエマルジョン内部に輸送・捕獲されるが, フミン錯体や懸濁粒子は捕集されない。同様な分別現象は, 脂質人工膜リポソームを用いた分離系でも見いだされており, 環境評価媒体としてのエマルジョンの新規活用が期待されている。

#### 2. 存在状態別分離媒体に関する研究

天然水中の微量元素は, たとえ同一の元素であっても存在形態の違いにより, 水圏での挙動が大きく異なりうる。同君は, 特にフミン物質と結合した重金属元素を対象に研究を展開した。フミン物質は天然水中に普遍的に存在し, 分子量の大きい負電荷錯体を形成することにより, 重金属元素の地球化学的挙動や水棲生物に与える影響を大きく変えてしまうからである。

当時, XAD 樹脂吸着法により有機態を求める報告がなされていたが, 非イオン性といわれるこの樹脂に, 金属陽イオンが相当量吸着して大きな誤差を与えることを指摘し, この吸着点をインジウムイオンで飽和除去する方法を創案した。これにより, 信頼のおけるフミン錯体の分離法が開発でき, 同時に提案した巨大網目構造陰イオン交換体を用いる吸着法と併用し, 環境水中のフミン錯体含有量および負電荷化学種総量を明らかにした。

さらに, 複雑な存在状態が予想される河川水中の微量鉄についても研究し, その主たる形態は, 含水酸化鉄(III)-粘土-フミン物質の複合体であることを明らかにした。また, 懸濁物質中の有害重金属元素のマイクروسケール逐次抽出法も開発した。

#### 3. 均一相からの析出分離媒体に関する研究

試料溶液に添加した担体元素を均一溶液から沈殿させる共沈分離は, 高効率かつ迅速簡便な分離法であるが, 担体元素が分析機器をしばしば妨害する。同君は, 原子スペクトル分析との円滑な組み合わせの観点から系統的に研究し, 新規担体ならびに操作法を提案した。例えば, 誘導結合プラズマ発光分光分析では, 発光スペクトル線が少ないインジウム担体の使用を提起し, 有力な多元素同時定量法を確立した。黒鉛炉原子吸光分析においては, 黒鉛炉内で揮発除去できる共沈担体を探索し, 水分析でそれらの有用性を実証した。

試料溶液の加温により凝集する温度感応性ポリマーについては, 当時, 疎水性有機化合物の捕集が報告されていたが, このポリマーの魅力をさらに活かすべく研究を展開した。まず, マトリックス元素が共存する濃厚溶液中の微量元素の分離に成功し, その後, 官能基を巧みに導入したポリマーを合成し, 多元素同時分離を達成した。なお, 析出したポリマーは気泡に容易に付着するため, 浮選と組み合わせた迅速捕集法も開発した。

#### 4. 分析化学教育および学会への貢献

同君は, 名古屋大学で35年の永きにわたり, 分析化学の講義や実験, ならびに研究指導を担当した。この間, 教科書, 参考書, ハンドブック等を分担執筆し, また, 総説, 解説, 入門講座等を執筆することにより, 分析化学の教育ならびに微量成分分析の普及と発展に貢献した。学会においては理事, 代議員, 編集委員, 第69回分析化学討論会実行委員長等を務めた。中部支部においては, 支部長, 監事, 常任幹事, 参与, 各種行事の実行委員長として活動し, 支部の活性化と発展に尽力した。

以上のように, 同君の分離濃縮法に関する一連の研究業績と日本分析化学会への寄与は, 分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

(産業界技術総合研究所 千葉光一)

#### 文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **52**, 804 ('80).
- 2) *Anal. Chim. Acta*, **200**, 171 ('87).
- 3) *ibid.*, **302**, 103 ('95).
- 4) *Talanta*, **44**, 231 ('97).
- 5) *ibid.*, **57**, 653 ('02).

## 浦 信 夫 氏

(Nobuo URA  
(株)相馬光学代表取締役)

1944年4月福島県いわき市に生まれる。1963年福島県立小高工業高等学校機械科卒業後、日本電子(株)入社。製造部、開発部で光分析の機器開発に従事。1974年退社後、応用分光機器(株)を経て1976年相馬光学を設立。1982年(株)相馬光学に改組、代表取締役就任、現在に至る。2009年元気なモノ作り中小企業300社(経済産業省)、2009年勇気ある経営大賞優秀賞(東京商工会議所)、2010年畜産大賞最優秀賞(社中央畜産会)、2010年東京都ベンチャー技術大賞優秀賞(東京都)、2012年農林水産研究開発功績賞(農林水産技術情報協会)、2007、2008年多摩ブルーグリーン賞優秀賞(多摩信用金庫)受賞。(公)日の出町商工会副会長、(公)青梅法人会副会長等歴任。趣味：ゴルフ、囲碁。

## 【業 績】

## 光分析装置の開発と各種迅速分析への応用

浦 信夫君は、30歳の時に起業し、以後必ずしも平坦な道程ばかりではなかったが、多くの友人、知人に支えられ、(株)相馬光学を今日の規模に発展させた。会社設立の目的は、「環境・エネルギー・農業分野における光分析機器の研究開発・製造・販売」である。これまで、光分析装置・流れ分析装置に関する様々な用途の光学機器を開発し、広く分析化学研究分野を対象に普及を図ってきた。特に流れ分析及び農業・畜産・環境分析分野の発展に多大な貢献をなした。それらの功績により、フローインジェクション分析(FIA)研究懇談会技術開発賞受賞を始め、多くの表彰を受けている。以下に同君の主な業績について説明する。

## 1. 光分析計をベースとした分析機器、液体流れ分析計開発

同君の理念は、(1)光分析に関したことであればどんな小さなことでも、要望があれば断らずに遂行、(2)お客様のニーズに合った提案型分析装置の開発、(3)ニッチな分野の分析機器開発、製品化までに時間を要し、大手が敬遠する分野の分析機器開発、(4)自社ブランド製品の確立、Only-One分析装置開発の4点であり、これまでぶれることなく、一貫して理念を守り通し、光分析機器における先進的Research-Oriented Only-One Opticsを推進してきた。これらの結果として、分析化学分野において真に役立つ多くの光分析装置を生み出してきた。特に、光分析・光検出器技術の強みを生かした流れ分析用紫外検出器、可視検出器は超ロングヒット商品となり、HPLC、FIA検出器として20年間に上愛用されてきた。これは、超安定性と低ノイズ検出器、新規なフローセルの開発をはじめノンメタル流路を世界に先駆けて開発したこと、更に自社開発の光分析技術によるたゆみなく進化発展によるものであろう。これらの検出器をベースに独自の特徴的なHPLCやFIA装置を開発した。最近では、ソレノイドポンプ/LED光源方式FIA装置を開発し、フィールドでの使用に耐えるDC12V省電力・小型・軽量タイプの携帯型分析計を開発・上市した。本装置は、最近のFIAのJIS化とも相まって、多方面での使用と社会的貢献が大いに期待されている。

## 2. 流れ分析用分光光度検出器の開発と普及

同君が(株)相馬光学を創立した前年の1975年に、RuzickaとHansenによってFIAに関する世界初の論文が*Analytica Chimica Acta*誌上に発表された。FIAは、従来の「気節連続流れ分析法」にはない簡便迅速さを始めとした多くの長を有することから、瞬く間に世界各国に普及した。日本も例外ではなく、多くの研究者がFIAの研究に取り組んだ。日本におけるFIAの研究を検出器の立場から支えたのが同君であり、その貢献は計り知れない。FIA研究が始まった当初は、我が国では専用の検出器が開発されておらず、吸光度測定に用いる大型の分光光度計のセル室にフローセルを取り付けて検出器としていた。そのため、高感度で、安定した長時間の測定を希望する研究者は大きな不便を感じていた。この不便解消に、同君はFIAの検出器に相応しい小型で安定性の高いノンメタル吸光度検出器、蛍光検出器をいち早く開発し世に送り出した。中でも、可視吸光度検出器S-3250は超ロングセラーのヒット商品となり、多くの研究論文にその名を残し、FIA研究者に喜ばれた。このように、相馬光学製分光光度検出器が広く国内外に普及し、新しい分析技術創出に貢献したことは、多数の研究論文にその名が記載されていることから明白である。同君に関して特筆すべきは、一介の機器開発・製造者に留まるのではなく、大学等の研究者と共同し、検出器・分析装置の開発を通して、新しい光分析及びその応用に関する新しい方向性を積極的に示したことである。成果は、共著論文等として内外の著名な学術

雑誌に掲載され、高い評価を得ている。イオン会体のサーモクロミズム利用のアセチルコリンの選択的FIA吸光度検出では温度制御用ジャケットフローセルを新規開発、陰イオン界面活性剤のFIA抽出吸光度検出では高安定性ダブルビーム吸光度検出器を開発し、相対標準偏差1.1%の高再現性を達成した。通常のFIA測定は1成分測定が主であるが、2成分同時測定FIAのために、同一光軸上に2個のフローセルを設置する方式やダブルビーム方式を新規に開発し、例えば5-Br-PASSを発色剤とするFe(II)とCu(II)の同時測定を可能とした。本法は地下水中の銅、鉄の同時定量に応用され、また人血清中ppmレベルの銅と鉄の同時定量を可能とし、病気診断への応用に道を開いた。さらに、2個ずつの隔室(compartment)を備えた2つのフローセルを同一光軸上に固定してダブルビーム方式で用いることにより3成分、4成分の同時定量を可能とし、FIAによる多成分同時測定の先駆となった。

## 3. 近赤外分光光度計の開発と畜産・農業および環境分野への適用

元来、近赤外分光光度計の国内メーカーが少ない中で、近年、同君は農業と環境分野における近赤外分光光度計の新規用途開拓の先鞭をなしている。その第一として、1200nm~2500nmにおける反射スペクトルを1秒/スキャンで測定、統計計算プログラムによる検量線ファイルの作成、試料について測定したスペクトルから成分値を算出表示できる世界初の装置を開発した。これは、試料回転機構によって不均一な試料でも安定な測定が可能であり、米・麦、お茶、堆肥、土壌、葉、各種飼料に含まれる水分、全窒素、全炭素、脂肪、繊維など多成分を同時測定可能な斬新かつ先駆的測定装置である。配合飼料供給安定機構の委託により開発した同様の装置は、エコフィード(食品残渣リサイクル飼料)中の6種栄養成分を1分で測定可能で、我が国の飼料自給率の向上への貢献が期待されている。専用リチウムイオン電池で約4時間連続動作する食肉脂質測定装置も開発し、牛肉の脂肪酸組成(オレイン酸、一価不飽和脂肪酸、飽和脂肪酸、他)の冷温庫内測定に広範に利用されている。堆肥・土壌成分測定装置は、今後の農業分野において肥料バランスを考慮する上で必要不可欠なパラメーター(全窒素、全炭素、陽イオン交換容量、可給態窒素など)の簡便取得が可能で、大きな期待が寄せられている。現在、水産分野においてマグロやサバ等の地域ブランド作りにもこの技術の応用が進められている。TPPへの加盟が目前に迫っている今日、今後の農畜水産業の品質、競争力向上に大きく貢献するものと期待されている。

## 4. 太陽電池評価装置およびそれに用いられる光源評価装置

再生エネルギーの観点から最近注目をあびている太陽光発電に関連し、同君は早くからその重要性に鑑み、太陽電池評価装置の開発を進め、実用化した。更に、関連した光源評価装置の開発にも成功した。これらの太陽電池評価装置は、これまでの開発技術・ノウハウを駆使し、世界に先駆けて開発されたもので、今後の発展が大いに期待され、更には太陽光発電の効率化、普及促進への貢献が期待されている。

以上、浦 信夫君の光分析装置の開発と各種迅速分析への応用に関する功績は、分析化学・分析技術の発展、安全・安心社会の発展に大きな貢献をなすものである。

(北海道大学大学院水産科学研究院 板橋 豊)

## 文 献

- 1) *Anal. Chim. Acta*, **255**, 135 ('91).
- 2) *Talanta*, **45**, 543 ('98).
- 3) *ibid.*, **49**, 989 ('99).
- 4) 分析化学, **55**, 707 ('06).
- 5) 特許第3401602号.
- 6) 特許第3786776号.
- 7) 特許第4944231号.
- 8) 特許第4944233号

## 落合 周吉 氏

(Shukichi OCHIAI)  
(株エス・ティ・ジャパン特別顧問)

1940年1月東京都に生まれる。1966年東京理科大学・大学院理学専攻化学専攻修士課程修了後、日本電子(株)入社。磁気研究室、有機化合物の自動構造解析研究室、FT-IR 応用研究室、分析センター長を経て、米国 Ames Laboratory リサーチフェロー。地下水中の含塩素化合物の分析などに従事。1996年(株)エス・ティ・ジャパン入社。FT-IR、ラマン分光法のアタッチメント開発、応用分野拡大、スペクトルデータベース拡大・充実のためのデータ集積などに従事。研究開発部長、取締役を経て特別顧問。学位：理学博士、趣味：歴史散策、ゴルフ。

## 【業 績】

## 情報化学創成期における貢献ならびに振動分光法の応用開拓

電子計算機の分析化学への応用が1960年代後半に始まると、落合周吉氏は有機化合物の自動構造解析システム開発に参画し、ケミカルシフトの加成則を発見した。その後FT-IRの応用研究に際してアタッチメント開発などを行い、顕微FT-IRの高感度性と応用の可能性を示し、その普及に力を注いだ。示差走査熱量(DSC)-Raman装置を開発し動的測定へとラマン分光法の応用を拡大させ、文化財の色材の構造同定や色材の分散状態、薬錠剤中の成分の分散状態の分子顕微像測定へ可搬型ラマンイメージング装置を応用するなど、振動分光法の応用を開拓した。

## 1. 有機化合物の自動構造解析

有機化合物の自動構造解析プログラムは、複数の分析機器から得られるスペクトル情報を基に、分子構造解析において人間が行う高度な知的解析作業を電子計算機に肩代わりさせる1960年代の試みであった。落合氏は<sup>1</sup>H-NMRの解析を担当し、化学構造を表現するための必要十分な部分構造(コンポーネント)を設定し、それらの存在の可否をNMRデータ解析から導出し、スペクトル情報に矛盾しないコンポーネントを分子式に合致するように選択・統合して全構造異性体を与えるという計算システム<sup>1)2)4)5)</sup>を開発した。また、この推論的データ解析とスペクトルデータ検索機能を併せ持つシステム<sup>9)</sup>も構築した。<sup>13</sup>C-NMRを解析に取り入れる際にはケミカルシフトの加成則を発見し、<sup>1</sup>H-NMR解析と分子式から予測された構造の<sup>13</sup>C-NMRケミカルシフトを加成則によって算出し、実測データとの照合により、その構造の妥当性を判別するシステム<sup>3)6)~8)</sup>を開発した。

## 2. FT-IRおよびラマン分光法の応用開発と普及活動

同氏はFT-IR応用分野の開発研究を通して、FT-IR装置の普及に貢献した。特に、LB膜の構造や熱安定性<sup>10)12)13)</sup>を明らかにし、同時に、FT-IRの高感度性を示した。LB膜は反射および透過測定によって膜の配向性を見ることことができるが、この二つの測定では薄膜の基板を異にするという問題があった。金属板上に堆積したLB膜を、特別に開発した光音響セルを用いることによって、反射および透過に相当する光音響スペクトルを得ることに成功<sup>14)</sup>した。また、FT-IRの出現によって顕微IRが活発になると、同君らは鉱物切片の顕微IRマッピング測定を行い、各成分固有のシグナル強度を基に三次元可視化像として表示することに成功した<sup>11)</sup>。これは、原子集合体(分子)を通して見る分子顕微像であり、現在の顕微IRの隆盛に大きな役割を果たした。

一方、ラマン分光法は光の取り回しの自由度が大きく、他装置との組み合わせ測定<sup>15)16)</sup>に有利である。ラマン分光法を化学反応モニタリングやDSC-Ramanなどの動的測定分野へ展開

させた。DSC-Ramanでは、転移点におけるシンジオタクチック・ポリスチレンの構造変化をDSC温度に追従したラマンスペクトルから明らかにした。また、粉体混合器中の混合状態の実時間モニター<sup>17)18)</sup>などへ応用した。

## 3. ラマンイメージング法の応用展開

イメージング装置は測定領域全面に光を照射し、信号光を二次元検出することにより分析領域内の多点データを同時測光するものである。同君も参画する研究グループでは、科学技術振興機構の開発プログラムによって、2種類のラマンイメージング装置を開発した。新開発装置は「次元圧縮型イメージファイバー」を採用した独自の構造をもつ可搬型ラマンイメージングシステムである。これは256点のデータを数秒で取得可能な装置である。イメージング装置を文化財の色材<sup>19)~21)</sup>、薬錠剤、化石などに適用し構成成分の構造同定や分散の状態などに顕著な成果を得た。例えば、19世紀錦絵の青色色材には、色味や蛍光X線元素情報から推測されていたプルシアン・ブルーであることをラマン分光法で明らかにすることに成功した。この装置が可搬型であることは、壁画・天井画など移動できない文化財の構成成分の構造同定にも活用できることを示している。また、ラマンイメージング法は試料に優しいレーザ照射方法であり、短時間でイメージデータを取得できるという利点を生かし、医療診断分野への活用にも大きな期待が寄せられている。

同君の所属先は研究開発者数名を有する分光装置の輸入販売会社であるが、同君らは輸入装置の応用だけではなく、分光法の学問的基礎に立脚して、ユーザーや時代の要求に合わせた新たな分光装置、アタッチメント、スペクトルデータベースの開発も行ってきた。

以上、同君が開発にかかわった分光分析法は、いずれも創成期・揺籃期から、現在に至るまで、なお活発な研究と実用化へ向けた活動を続けてきたものである。上述した同君の数々の研究業績と専門書や解説書の執筆活動<sup>22)23)</sup>は、分析化学における当該分野の発展と普及に多大な貢献を果たした。

[京都大学 河合 潤]

## 文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **40**, 2220 ('68).
- 2) *Microchimica Acta*, **59**, 726 ('71).
- 3) *分析化学*, **21**, 916 ('72).
- 4) *有機合成協会誌*, **31**, 29 ('73).
- 5) *分析化学*, **22**, 25 ('73).
- 6) 同上, **22**, 399 ('73).
- 7) *分析機器*, **11**, 654 ('73).
- 8) *分析化学*, **23**, 1184 ('74).
- 9) *J. Chem. Inf. Computer Sci.*, **18**, 211 ('78).
- 10) *Thin Solid Films*, **159**, 267 ('88).
- 11) *Geochemical J.*, **23**, 57 ('89).
- 12) *Thin Solid Films*, **178**, 453 ('89).
- 13) *ibid.*, **210/211**, 559 ('92).
- 14) *Appl. Spectrosc.*, **48**, 1287 ('94).
- 15) *CACS FORUM*, **20**, 118 ('00).
- 16) *ぶんせき*, **2002**, 30.
- 17) *Pharm. Tech. Jpn.*, **22**, 1491 ('06).
- 18) *ibid.*, **23**, 1047 ('07).
- 19) *OPTRONICS*, **2009**, 122.
- 20) 国立歴史民俗博物館研究報告, **153**, 1 ('09).
- 21) *J. Raman Spectrosc.*, **43**, 787 ('12).
- 22) *分光研究*, **59**, 37, 149, 291, 296 ('10).
- 23) 同上, **60**, 24, 30, 70, 103 ('11).

## 丸田 俊久 氏

(Toshihisa MARUTA)  
(株)太平洋コンサルタント技術顧問, (株)東海テクノ取締役



1944 年山梨県甲州市に生まれる。1973 年名古屋大学大学院工学研究科にて工学博士号を取得、同年秩父セメント(株)に入社。中央研究所技術部長、1994 年合併により秩父小野田(株)中央研究所地盤改良グループリーダー、環境工学グループリーダー、1998 年合併により太平洋セメント(株)研究本部環境技術グループリーダー、1999 年(株)オーテックに出向、取締役、2001 年合併により(株)太平洋コンサルタント取締役、常務取締役研究センター長歴任後、2009 年より現職。本会関東支部常任幹事、環境分析基礎講座講師、JIS K 0050 化学分析方法通則改正原案作成委員会委員、石炭灰標準物質作製委員会委員等を歴任。趣味は家庭菜園。

### 【業 績】

#### 資源循環型社会の構築に資するセメント・環境試料の簡便、迅速な分析法の開発と分析法の標準化

セメント業界は、原材料として産業廃棄物や副産物の積極的な活用を図り、資源循環型社会の構築のための重要な役割を担うとともに、環境負荷の低減に配慮している。丸田俊久氏はセメントの品質管理や環境管理の強化を図るために、迅速簡便かつ高精度で信頼性の高い新規分析法を数多く開発してきた。特にセメント中の微量のフッ素、臭素及びクロム(VI)の分析では熱加水試料分解やイオン交換分離濃縮法を考案し、吸光度検出 FIA システムとの結合により、迅速簡便で正確な分析を可能にした。また、焼却施設を対象に開発したダイオキシン類の迅速分析方法は他分野でも活用が大いに期待されている。さらに、JIS 原案作成委員、日本環境測定分析協会標準化委員、本会支部幹事、講習会講師等を歴任し、分析法の標準化の推進と技術の普及に貢献してきた。以下に、同君の主な業績を紹介する。

#### 1. セメント及び関連試料の簡便迅速な定量方法の開発

##### 1) セメント中のフッ素及び臭素の品質管理試験

産業廃棄物、産業副生物や建設発生土の原料化によりセメント中に様々な微量成分の混入の可能性がある、特にセメント中のフッ素はある濃度以上になると凝結時間を遅延させることが知られている。セメント中のフッ素の定量法には水蒸気蒸留分離/吸光度法が規定されているが、分析操作が煩雑で熟練が必要な上に 4 時間程度を要する。そこで、同君は FIA システムをベースに微量フッ素の吸光度測定を自動化するとともに、迅速な試料分解とフッ素の選択的分離の両機能を有する熱加水分解前処理法を開発し、これらを直結したセメント中のフッ素定量システムを構築した<sup>1)</sup>。本法によればわずか 15 分でセメント中のフッ素を精度よく簡便に測定することができる。なお本法のフッ素定量値が公定法よりも高値を示す要因が、公定法では一部のフッ素が蒸留過程で副生するシリカゲルに捕捉されるためであることを明らかにし、開発法が迅速性に加えて信頼性にも優れていることを証明した<sup>2)</sup>。スラグ等のセメント諸原料中のフッ素定量においても、熱加水分解法とアルカリ溶融/蒸留法の比較検討を行い、同様の結果を得ている<sup>3)</sup>。さらに上記の成果を発展させ、セメント中のフッ素定量のための加湿を必要としない新しい熱分解前処理法も開発した<sup>4)</sup>。

またセメント製造時に、代替熱エネルギー源として使用される廃プラスチックから混入する難燃剤中の臭素がセメントの物性に及ぼす影響を調べるため、セメント中の臭素分析法を開発した。熱加水分解法と吸光度検出 FIA を組み合わせた開発法<sup>5)</sup>は、簡便で分析時間もわずか 16 分と、品質管理試験に適した方法である。

##### 2) 地盤改良土のクロム(VI)の溶出試験

クロム(VI)の JIS 定量法で多数の試料を処理するには、多大な労力と長時間を要する。同君は JIS 法に準拠した吸光度

検出を用い、ブランクの同時測定と分析操作の自動化を可能とする FIA システムを開発した<sup>6)</sup>。測定時間は僅か 6 分と大幅な迅速化と省力化を達成しただけでなく、分析コストの削減にも寄与している。本法は流れ分析法による水質試験方法、第 7 部：クロム(VI) K 0170-7 (2011) 附属書法に採用された。

また、FIA 法によるセメント中の Ti と Fe<sup>7)</sup>, Al<sup>8)</sup>, Ca<sup>9)</sup>, P<sup>10)</sup>, Pb<sup>11)</sup>等の分析法も開発した。

#### 2. 環境試料の簡易迅速な定量方法の開発

##### 1) ダイオキシン類の迅速分析

焼却施設から発生するばいじん、焼却灰、排ガス中のダイオキシン類の公定法は測定操作が煩雑で分析に 3 週間程度要する。試料酸処理後のろ過残渣を真空乾燥して高速溶媒抽出を行い、多層シリカゲルカラムにより精製後、全毒性当量に寄与の高い 10 異性体を一斉測定するダイオキシンの迅速分析法を開発した<sup>12)</sup>。本法は公定法との相関性が高く、4 日程度で分析結果が判明し、低コストかつ必要な精度を備えている。公定法と組み合わせることで、セメントキルン排ガス中のダイオキシン類が迅速かつ円滑に分析可能で、ダイオキシン類対策の推進に寄与している。

##### 2) クロム(VI)のオンサイト分析

超音波照射により土壌からのクロム(VI)抽出の迅速化を図り、LED を光源、フォトダイオードを検出部とした可搬型小型比色計を開発してこれらを組み合わせることで、オンサイトにて約 1 時間でクロム(VI)溶出量を測定することを可能とした<sup>13)</sup>。この技術は東京都が制定したオンサイト土壌分析法に認定された。

#### 3. 分析法の標準化の推進と技術の普及

同君は本会関東支部の幹事及び常任幹事のほか、機器分析講習会の実行委員や環境分析基礎講座の講師を担当するなど学会運営にも寄与している。また、本会の石炭灰標準物質作製委員会委員、JIS K 0050 化学分析方法通則改正原案作成委員会委員、日本環境測定分析協会の標準化委員会や流れ分析法による水質試験方法の JIS 原案作成委員会等の委員を歴任し、標準化の推進と技術の普及に貢献してきた。

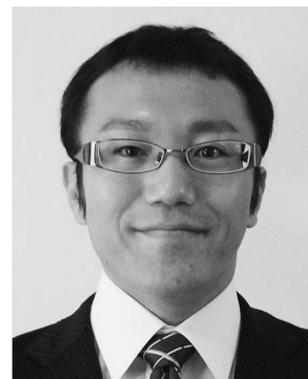
以上、丸田俊久君のセメントの品質管理や環境管理のための簡易迅速な分析法の開発並びに標準化に関する業績は、関連業界の分析技術の向上と発展に多大の貢献をなすものである。

[JFE テクノリサーチ株式会社 藤本京子]

#### 文 献

- 1) 分析化学, **56**, 939 ('07).
- 2) *Anal. Sci.*, **24**, 673 ('08).
- 3) *Cement Sci. Concrete Technol.*, **64**, 594 ('10).
- 4) 無機マテリアル, **15**, 272 ('08).
- 5) 同上, **15**, 293 ('08).
- 6) 分析化学, **51**, 311 ('02).
- 7) セメント・コンクリート論文集, **45**, 240 ('91).
- 8) 同上, **48**, 906 ('94).
- 9) 同上, **48**, 912 ('94).
- 10) 無機マテリアル, **2**, 122 ('95).
- 11) セメント・コンクリート論文集, **49**, 910 ('95).
- 12) 環境化学, **16**, 605 ('06).
- 13) 分析化学, **56**, 231 ('07).

## 青 田 新 氏

(Arata AOTA)  
(勸電力中央研究所環境科学研究所主任研究員)

1978年5月群馬県太田市生まれ。2002年東京大学工学部卒業、同年東京大学大学院工学系研究科に入学、2004年修士課程修了、2007年博士課程修了。在学中は北森武彦教授、火原彰秀講師(現東工大准教授)の指導を受け、「Fluid analysis and applications to chemical processes of micro counter-current flows」で博士(工学)の学位を得る。2004年学術振興会特別研究員(DC1)、2007年(勸)神奈川県科学技術アカデミー常勤研究員、2008年マイクロ化学技研(勸)主任研究員、2009年東京大学学術支援専門職員、2010年(勸)電力中央研究所特別契約研究員、2013年同主任研究員。現在は、火力発電所の脱硫排水の簡易分析法の開発に取り組んでいる。趣味は、熱帯魚飼育。

## 【業 績】

## マイクロ多相流の基盤技術開発と分析化学的应用

青田 新君は、マイクロ化学システムを汎用的な分析化学分野へ展開するため、多相系マイクロ流体を制御する基盤技術の開発と基礎科学的研究を行ってきた。それらの技術を発展させ、多相系マイクロ流体を利用した分析化学へ応用し、世界に先駆けて実用展開した。以下に、同君の主要な研究業績を記す。

## 1. マイクロ多相流制御技術の開発

マイクロ流路を有する数 cm 角のマイクロ化学チップを利用するマイクロ化学システムは、水相と油相が平行に流れるマイクロ多相流を利用することで複数の化学プロセスを集積化できる。しかし、マイクロ多相流を安定形成するためには、マイクロ化学チップの試作と流速条件の検討を繰り返す必要があり、開発に長時間を要する点で課題があった。同君は、マイクロ多相流の安定メカニズムが、マイクロ液液界面に生じる粘性力由来の動圧と界面張力由来のラプラス圧の釣り合いであることを明らかにし、これを定式化することでマイクロ多相流を設計可能にした<sup>1)</sup>。さらに、この原理に基づき、マイクロ加工と表面化学修飾を駆使して動圧とラプラス圧を制御することにより、マクロスケールでは実現困難とされてきた連続的な安定平行向流を実現した<sup>2)</sup>。マイクロ平行向流はこれまでにない新しい流れであり、分析化学的観点から重要であるだけでなく、流体科学的観点からも非常に興味深い系として注目されている。

## 2. マイクロ多相流の流体解析

マイクロ平行向流の流速分布を知ることは、化学プロセスへ応用する際の化学工学的観点だけでなく、層流条件下で油相が対向する特殊な流れとしての流体科学的観点からも重要である。同君は、通常の流体力学を想定した流速分布の解析解を導き、Micro Particle Image Velocimetry による流速の実験値と解析解が一致する条件の存在を見いだした<sup>3)</sup>。一方で、マイクロ平行向流中の液液界面には、強いせん断応力が生じるため、マクロスケールでは観測できない物理現象の顕在化が期待される。実際に、液液界面形状測定から、通常の流体力学では想定できないらせん流や液液界面スリップが示唆されている<sup>4)</sup>。この発見に基づき、液液界面物理研究の新展開が期待される。

## 3. マイクロ多相流の溶媒抽出への応用

油相が同方向に流れる従来のマイクロ順流抽出は、マイクロ空間の短い拡散距離と大きな比界面積という特性を利用することで、マクロスケールよりも10倍高速な溶媒抽出が可能である。しかし、理論段数1段が原理的限界であるため、低分配係数の分子に対しては適用が困難であった。同君は、分析化学的応用として、マイクロ平行向流を利用した多段的な高速溶媒抽出へ拡張した<sup>5)</sup>。応用対象分子を飛躍的に拡大したマイクロ向流抽出は、前処理操作における分離・濃縮が可能な重要な技術であり、相分離後に後段のマイクロ化学プロセスと連結することが可能である。マイクロ多相流の安定化技術やマイクロ平行向流、マイクロ向流抽出の成果は総説<sup>6)7)</sup>や著書<sup>8)9)</sup>にも発表さ

れ、世界的に高く評価されている。

## 4. マイクロ多相流のポリ塩化ビフェニル分析への応用

絶縁油等に用いられていたポリ塩化ビフェニル(PCB)は、その毒性と難分解性のため、製造と使用が禁止され、汚染廃棄物を適切に処理しなければならない。しかし、非意図的にPCBが混入した電気機器が発見されたため、数百万台の電気機器を分析する必要がある。同君は迅速で安価なPCB分析法として、小型カラムとマイクロ溶媒抽出を組み合わせた前処理法<sup>10)11)</sup>とマイクロイムノアッセイによる迅速測定法<sup>12)13)</sup>を開発した。すなわち、1000個以上のマイクロ窪み構造中に抽出溶媒を閉じ込め、PCBの連続的抽出により濃縮抽出が可能な新規溶媒抽出法の開発に成功している。通常、PCBなどの低分子には競合イムノアッセイが用いられるが、感度に課題があった。そこで、抗原抗体反応の反応速度と平衡状態を巧みに利用するKinetic Exclusion Assayをマイクロ化学チップ中で実現し、迅速かつ安価なマイクロイムノアッセイ法の開発に成功した。実試料分析による性能評価では、開発した手法と公定法による測定結果は良い相関を示した<sup>14)</sup>。同君が開発した基盤技術は、経済的効果が高く、今後の展開が期待される。

## 5. マイクロ多相流のガス分析への応用

同君は、マイクロ流体の知見をマイクロ気液流に活かし、従来困難であった高速・高感度ガス分析法を実現するプロトタイプ機の開発に成功した<sup>15)</sup>。この過程で、マイクロ流体として新しい挑戦である高回収率・高濃縮ガス抽出法や高流量比条件下の気液分離法などを開発した。マイクロ液膜流の形成条件を見出し、ミリ秒オーダーでアンモニアガスを100%抽出かつ200倍濃縮可能なガス抽出法を開発した。また、動圧とラプラス圧を考慮して流路構造を設計し、10万倍流量比での気液分離を実現した。ポンプや熱レンズ検出器を組み込み、アンモニアガスを0.1 ppbレベルで連続測定可能な自動ガス分析装置のプロトタイプ機を作製した。多相系マイクロ流体を利用した分析システムの実用展開は世界的にも例が少なく、本研究が世界の先駆けとなった。

以上のように、青田 新君はマイクロ多相流の基礎科学的研究に始まり、多相流の安定化技術やマイクロ溶媒抽出法の基盤技術開発に取り組み、それらを分析化学的応用へと発展させた。これらの独創的な成果は、分析化学の発展に大きく貢献するものである。

〔北海道大学大学院理学研究院 喜多村 昇〕

## 文 献

- 1) *Microchim. Acta*, **164**, 249 ('09).
- 2) *Anal. Chem.*, **79**, 3919 ('07).
- 3) *Anal. Sci.*, **23**, 131 ('07).
- 4) *ibid.*, **28**, 9 ('12).
- 5) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 878 ('07).
- 6) *Lab Chip*, **9**, 2470 ('09).
- 7) *分析化学*, **57**, 239 ('08).
- 8) *Nanofabrication Handbook*, **Chapter 17**, 379 ('12).
- 9) *Adv. Chem. Eng.*, **38**, 1 ('10).
- 10) *Anal. Chem.*, **83**, 7834 ('11).
- 11) *Anal. Sci.*, **29**, 393 ('13).
- 12) *Anal. Chem.*, **85**, 434 ('13).
- 13) *Biosens. Bioelectron.*, **33**, 106 ('12).
- 14) 電力中央研究所報告, **V12005**, 1 ('13).
- 15) *Anal. Chem.*, **83**, 5017 ('11).

遠藤 達郎 氏

(Tatsuro ENDO)  
大阪府立大学大学院工学研究科准教授



1978 年 10 月東京都に生まれる。2001 年東海大学工学部電気工学科卒業，同年北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科に入学，学生時代は三林浩二助教授（現東京医科歯科大学教授），民谷栄一教授（現大阪大学教授）の指導を受け，2006 年に「局在プラズモン共鳴非標識バイオチップの開発」で博士（材料科学）の学位を得る。同年，東京工業大学大学院総合理工学研究科メカノマイクロ工学専攻助手となり，同専攻助教（職名変更）を経て，2011 年に大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻応用化学分野准教授。現在は，ナノフォトニクスデバイスの設計・作製およびバイオ分析への応用に取り組んでいる。趣味は映画観賞。

【業 績】

ナノフォトニクスを基盤技術とした新規バイオ分析デバイスに関する研究

遠藤達郎氏は，ナノメートルサイズの構造より発現する光学特性を利用する研究分野「ナノフォトニクス」を用いた新しいバイオ分析の概念を開拓し，従来のバイオ分析法に比べ，感度を飛躍的に向上させるとともに，問題となっていた操作の煩雑さを解決することに成功した。以下に同君の主な研究業績の概要を記す。

1. 局在表面プラズモン共鳴を利用したバイオ分析デバイスの開発

DNA やタンパク質など生体分子の結合・解離を検出し，分析を行う技術を開発することは，生命現象の理解に加え，将来の医療や創薬への応用につながる。しかし，酵素免疫測定法をはじめ，既存の分析技術・装置では蛍光物質や酵素を標識する方法が一般的であり，操作が煩雑となるため，非標識にて，簡便，迅速かつ高感度に生体分子間相互作用の分析が可能な技術が求められている。

一方，非標識で相互作用の分析が可能な技術は，表面プラズモン共鳴，水晶振動子を用いた技術・分析デバイスがこれまでに開発されているが，測定系が複雑・大型かつ高額という問題があった。

これらの問題を解決するために，遠藤氏は，金や銀など貴金属ナノ構造より発現される局在表面プラズモン共鳴（Localized surface plasmon resonance：LSPR）を検出原理として用いたバイオ分析デバイスの開発を行った。LSPR は金や銀などの貴金属ナノ構造より観察される光学現象であり，特異的な吸収帯が可視領域中に観察できることから，安価かつ小型の光学系にてバイオ分析が可能である。遠藤氏は LSPR 励起に，誘電体ナノ粒子周囲へ貴金属層を形成した「コア・シェル型ナノ構造」基板を考案し，貴金属ナノ粒子よりも高い効率で LSPR 励起を可能とした。その結果，腫瘍壊死因子（Tumor necrosis factor：TNF）に関与する DNA の高感度検出（検出限界：1 pM）<sup>1)2)</sup> や抗原抗体反応を用いた血液凝固因子<sup>3)</sup>，細胞代謝産物<sup>4)</sup>，の高感度検出に成功した。

また，コア・シェル型ナノ構造より励起される LSPR が高感度に生体分子間相互作用を検出可能な点を利用し，多項目同時分析が可能なるマルチバイオチップを開発した<sup>5)</sup>。開発したバイオチップは，最大 300 項目が分析可能なチップデザインを有し，これまでに報告されている LSPR を検出原理として用いたバイオチップの中でも分析可能項目数が世界最多である。さらに試料溶液の塗布，特性評価にディスペンサーをベースマシンとして使用し，試料溶液滴下から測定・解析までにかかる一連の過程を半自動化することで，操作ステップ数を飛躍的に削減した多項目同時分析システムを開発することに成功した。本バイオチップおよび分析システムは，抗原抗体反応を多項目解析可能とすることで，抗体医薬をはじめとするスクリーニング用途に応用可能であり，また，健康診断項目のワンチップでの

検出・定量も可能である。

2. ナノインプリント型フォトニック結晶を用いたバイオ分析デバイスの開発

誘電体ナノ周期構造を有する「フォトニック結晶（Photonic crystal：PhC）」より観察される特定波長光反射特性を利用したバイオ分析デバイスの開発を行った。

PhC は，近年光通信の研究領域において注目されている光学素子である。従来の PhC は，電子線描画装置など高額かつ大型の装置を用いて作製する。しかし，これらの装置は PhC を作製するにも長い時間を要し，大面積の PhC 作製や量産化は困難である。

これらの問題を解決するために，遠藤氏は，ナノインプリントリソグラフィーを用いたナノ光学デバイス作製技術「プリンタブルフォトニクス」を提案した<sup>6)</sup>。プリンタブルフォトニクスは，ナノインプリントリソグラフィーを基本技術とし，電子線描画装置や集束イオンビーム，反応性イオンエッチング装置のように高額かつ大型の装置を使用して作製した光デバイスよりも再現良く大面積に作製することができる。

作製したバイオ分析デバイスは，波長 500 nm において PhC に由来する特異的な反射ピークを有し，あらかじめ抗体を固定化し，インフルエンザウイルスと抗体とが結合すると反射ピーク強度が減少する。その反射ピーク強度変化量は，インフルエンザウイルス濃度に依存するため，変化量を測定することで，ウイルス濃度の定量が可能である。

本バイオ分析デバイスでは，イムノクロマトグラフィーを検出原理として用いたインフルエンザウイルス検出キットよりも 50 倍低い検出限界濃度（pg/ml オーダー）で検出することに成功した<sup>6)</sup>。また，溶液中インスリンの直接検出・定量することにも成功しており，リアルタイム検出への応用も可能であることを明らかにした<sup>7)</sup>。

このように，遠藤達郎氏はナノフォトニクスを基盤技術としたバイオ分析デバイス開発において多数の先駆的な成果を上げてきた。現在，同氏は，これまでに培ってきたナノフォトニクスを駆使したバイオ分析デバイス開発に，機能性高分子材料・センサー機能分子の概念を取り入れることで，デバイスと試料溶液界面での選択的抽出・交換反応を積極的に活用した高性能バイオ分析デバイスへと発展させた研究を進めている。

このような同君の着想や独創的なデバイス開発は，バイオセンサーやマイクロ・ナノ分析デバイスの分野に新たな手法を提供するものであり，今後の分析化学研究の発展に貢献するところが大きい。

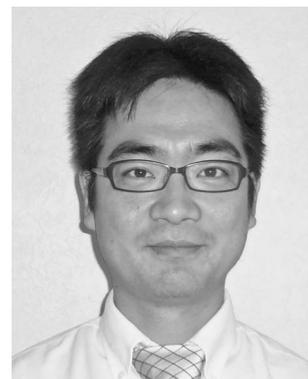
〔産業技術総合研究所 丹羽 修〕

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **77**, 6976 (05).
- 2) *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, art. no. 215201 (07).
- 3) *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **6**, 491 (05).
- 4) *Anal. Chim. Acta*, **614**, 182 (08).
- 5) *Anal. Chem.*, **78**, 6465 (06).
- 6) *Sensor. Actuator. B: Chem.*, **148**, 269 (10).
- 7) *Lab Chip*, **12**, 1995 (12).

## 大平 慎一 氏

(Shin-Ichi OHIRA)  
熊本大学大学院自然科学研究科准教授



1978年1月熊本県本渡市(現 天草市)に生まれる。2000年熊本大学理学部卒業。同年熊本大学大学院自然科学研究科に入学、2002年博士前期課程修了、2005年博士後期課程修了。2004年から日本学術振興会特別研究員。2006年から日本学術振興会海外特別研究員として、テキサス大学、テキサス大学アーリントン校に派遣。2008年からテキサス大学アーリントン校にて博士研究員。2009年から現職。現在は、電場を利用した溶存イオンのハンドリング、新規材料を感応剤としたガスセンサーに取り組んでいる。趣味は、海外ドラマの鑑賞と庭の手入れ。

### 【業 績】

#### 物質の相間移動に基づくオンライン分析デバイスの開発

大平慎一君は、環境や生体試料中の微量成分を分析するオリジナルなシステムを開発し、実際の環境や生体における物質の挙動解析へと展開してきた。特に、分析法の特性を決定する前処理については、気相/固相、気相/液相、液相/液相間における物質移動を利用した大気中微量成分を捕集濃縮や目的物質をマトリックスから分離するための独創的なデバイスを開発してきた。いずれの手法も実用性と汎用性を併せ持っている。以下に同君の主な業績を紹介する。

##### 1. 固相表面を反応・検出の場としたガス成分検出法

気体成分の高感度検出では、いかに効率よく捕集濃縮するか分析法の特性を大きく左右する。同君は、大気成分を固相表面に捕集することで高い捕集濃縮特性を得ると同時に、その場で呈色反応および固相分光法による検出を行うことで高感度に検出する光ファイバーガスセンサーを考案した<sup>1)~3)</sup>。本法は、反応系を変えることで多くのガス成分を測定可能なプラットフォームである。まず、大気中NO<sub>2</sub>の検出を目指し、8-amino-1-naphthol-5-sulfonic acid (8-ANS) による反応系でシステムを構築した。実大気中の測定へと展開していく中で、8-ANSがO<sub>3</sub>とも反応しNO<sub>2</sub>とは異なる発色を示すことを見いだした。固相の光透過性が湿度に依存することと組み合わせることによって一つのシステムで大気化学において関連が深いNO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>、湿度の3成分を同時にかつ高感度に測定可能な手法を確立した<sup>1)</sup>。本法は、NO<sub>2</sub>をNO<sup>+</sup>として捕捉し青く呈色するCalix [4] arene 誘導体によるリパーシブルNO<sub>2</sub>センサー<sup>2)</sup>やHydroxocobalaminにCN<sup>-</sup>が配位してビタミンB12が生成する解毒反応によるHCNセンサー<sup>3)</sup>、高いガス吸蔵性と自由な分子設計により対象ガスに合わせた吸着・発色特性を構築できる多孔性金属錯体によるセンサーへと展開されている。

##### 2. 液相/気相間物質移動による試薬フリーな分析法の開発

固体電解質と吸湿剤のコンポジット薄膜を固相とし、気相中水分分子の吸着に伴う誘電率変化により検出する湿度センサーに液相/気相間の物質移動の機構を一体化することで試薬フリーな有機溶媒中微量水分検出手法を開発した<sup>4)</sup>。開発した湿度センサーは、炭化水素には応答しなかったが、水酸基を持つ有機溶媒に対し若干の応答が見られた。そこで、水への高い選択性を示す透過膜を介した気化機構をセンサーキャピラリー内に組み込み込んだ。インラインで精製した無水処理溶媒の流れに試料溶液をインジェクトすることで一定の溶媒マトリックスシグナル上に水への応答をピークとして得ることで、試薬フリーで

かつあらゆる有機溶媒中の微量水分を検出可能なシステムの開発に成功している。

##### 3. 溶存イオンの泳動作用を利用した電荷量検出と前処理

電界下における泳動作用の強弱によるイオン種の分離手法が広く研究されている。同君は、溶存イオンにのみ泳動力が生じることに着目し、溶存イオンの検出<sup>5)6)</sup>や試料マトリックスからの分離<sup>7)</sup>を試みた。

陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間に溶液チャンネルを設け、外側から電界を設けると電流-電圧間にダイオード特性が見られた。Electronicsにおける半導体ダイオードと同様の振る舞いであることから“Ionics”と命名した溶液化学における電気特性である。このデバイスの試料チャンネルに塩溶液を導入すると、溶存イオンの総電荷量に応じた透過電流が得られることから、クーロン量から直接溶存イオンの絶対量を求めることが可能であった<sup>5)6)</sup>。

この原理をさらに展開し、試料中溶存イオン分析のための前処理法を開発した<sup>7)</sup>。従来の溶存イオン分析の前処理では、物理的・化学的な処理をバッチで施して、マトリックスを取り除いていくことで精製し、測定器へと導入している。これに対し、本法は、試料から直接、測定対象である溶存イオンを抽出溶液に取り出すダイナミックな手法である。陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間に透析膜で隔てた三つの液層を構築し、真ん中のチャンネルに試料溶液を導入して電場を設けると、試料中の陽イオンと陰イオンはそれぞれ別の抽出溶液チャンネル内に迅速かつ定量的に取り出された。このとき、微粒子や巨大分子は膜透過できないため、試料溶液から抽出されなかった。また、電場の影響を受けない中性分子は濃度拡散によってのみわずかに抽出された。本法は、溶液の流れの中での溶存イオンのリアルタイム濃縮や重金属イオンのスペシエーション分析への応用が進められている。

以上のように大平慎一君は、各種相間における物質移動を活用した独創的な前処理技術に関する研究を進め、環境や生体試料中の微量成分を検出・定量できる優れたオンライン分析デバイスの開発に成功している。これらの研究成果は、今後の分析化学の発展に寄与するところ顕著なものがある。

[上智大学理工学部 早下隆士]

### 文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **81**, 4183 ('09).
- 2) *Talanta*, **77**, 1814 ('09).
- 3) *Anal. Chem.*, **83**, 4319 ('11).
- 4) *ibid.* **84**, 8891 ('12).
- 5) *ibid.*, **82**, 951 ('10).
- 6) *Talanta*, **102**, 44 ('12).
- 7) *Anal. Chem.*, **84**, 5421 ('12).

## 床波 志保 氏

Shiho TOKONAMI

大阪府立大学 21 世紀科学研究機構ナノ科学・材料研究センター  
特別講師 (テニユア・トラック講師)

1980 年 1 月山口県宇部市に生まれる。2002 年山口大学工学部卒業、2004 年同大学大学院理工学研究科修士課程修了、2007 年大阪府立大学工学研究科博士課程修了。学生時代は長岡勉教授の指導を受け、2007 年に「ナノギャップを有する金ナノ粒子配列の電気的 DNA 検出への応用」で博士 (工学) を取得。2005 年日本学術振興会特別研究員 (DC2)、2007 年広島大学博士研究員、山口東京理科大学博士研究員、2009 年大阪府立大学博士研究員を経て、2010 年より現職。現在は、電気・光学的アプローチによるバイオセンシング技術の開発に取り組んでいる。趣味は、映画鑑賞、旅行、ショッピング。

## 【業 績】

## 機能性ナノ・マイクロ空間を利用した DNA および細菌検出法の開発

床波志保君は、DNA や細菌の検出を目的とした機能性ナノ・マイクロ空間の作製と検出手法の開発に対して先駆的な研究を行ってきた。特に同君は、金ナノ粒子間に形成されたナノ空間を利用したラベルフリー DNA 検出法や細菌形状を転写して得られたマイクロ空間を用いた迅速な細菌検出法の開発に成功した。以下に、同君の主要な研究業績を記す。

## 1. 金ナノ粒子を利用したナノ空間の作製と DNA 分析への展開

ナノサイズ化された金属はバルクとは異なる電気、磁気、光学的性質を示すため、様々な分野で応用に関する研究が盛んに行われている。床波君は、チオールと金が化学吸着することに着目し、バインダーとして直鎖チオールを用いて金ナノ粒子を絶縁基板上へ集積させた基板 (金ナノ粒子膜) の作製に成功した<sup>1)~3)</sup>。本手法は、バインダー分子と絶縁基板を金ナノ粒子分散液中に添加し攪拌または静置するだけで得ることができる。用いるチオールを選択することで粒子間距離をナノメートルオーダーで調節することができるため、ナノ粒子膜の電気抵抗を自在に制御可能 (絶縁体~半導体~導電体) であることを見いだした。そこで同君は、粒子間に形成されたナノ空間を利用することで DNA の二重鎖形成に伴う微小な電気信号を高感度に取得することが可能になると考え、電気抵抗検出型 DNA 検出法の開発に取り組んだ。5' 末端チオール化プローブ DNA を修飾した金ナノ粒子膜へプローブと相補的な配列を持つ DNA を添加すると膜の抵抗は減少し、1 分以内という極めて短時間で fmol レベルの DNA を検出することに成功した<sup>4)</sup>。また同君は、金ナノ粒子膜に形成されたナノ空間が DNA の配列に依存しない精度の高い分析を可能にするだけでなく、DNA の一塩基多型診断 (SNPs) を高感度に行うことが可能であることを明らかにした<sup>5)~8)</sup>。ハイブリダイゼーションに伴う DNA 自身の電気的性質の変化をラベル化なしに直接観測した報告例はこれまでになく、得られた知見は今まで明らかになっていない DNA の電気的特性の解明という点においても重要であるとえられる。

## 2. ポリピロールを用いたマイクロ空間の作製と迅速な細菌検出法の開発

食品や医薬品などに存在する細菌は、微量であるにもかかわらず人の健康に大きく影響を与える。また、医療現場においては、院内感染症因子である細菌を速やかに特定する必要があることから、迅速かつ特異的な細菌検出法の開発が求められてい

る。しかし、数分以内に菌種までを同定する技術はこれまでに開発されていない。このような背景のもと同君は、標的細菌の形状および表面化学情報を記憶した膜を作製することができれば、新しいタイプの細菌検出が可能になると考えた。ピロールは電解重合する際にアニオン分子を取り込むという性質を持つ。一方、細菌の表面官能基の多くが負に荷電しているため、細菌溶液中でピロールを重合すれば細菌が取り込まれた状態でポリピロール (PPy) 膜が形成されると考えた。実際に、細菌を含むピロール溶液中で定電位電解すると細菌が一定方向に取り込まれた状態で PPy 膜が形成されることを発見した。また、PPy 膜作製時の条件を最適化することで細菌を生きたまま膜へトラップすることに成功した<sup>9)</sup>。負電荷を有する細菌であればグラム陰性菌、グラム陽性菌の種類を問わず膜への取り込みが可能であるため、本手法は菌体の機能解明や薬剤耐性を調べる際にも有用であると考えられる。さらに、細菌/PPy 膜に過酸化処理を施すことで細菌の表面化学構造を転写した過酸化ポリピロール (OPPy) 膜の作製に成功した<sup>10)11)</sup>。これらの結果を基に同君は、①細菌鋳型を持つ OPpy 膜、②誘電泳動法 (DEP)、③水晶振動子マイクロバランス (QCM) 測定法を組み合わせた細菌検出を行った。緑膿菌鋳型を持つ OPpy 膜を用いて検出を行った結果、サンプル中に緑膿菌が存在すると即座に共振周波数が減少することを見いだした。本手法を用いることで形状の類似した異なる 4 種類 (緑膿菌、アシネトバクター菌、セラチア菌、大腸菌) の細菌混合溶液中において標的細菌の有無を高感度に検出できることを明らかにした<sup>12)13)</sup>。このように本手法は、数分で標的細菌の特異的な検出が可能であるため、抗菌薬が効かない多剤耐性緑膿菌やメチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (MRSA) などの迅速検出に役立つと考えられる。また今後、病原性ウイルス検出などへの応用が期待される。

以上のように床波志保君は、これまでにない独自の方法で検出目的物質のサイズに適応したナノ・マイクロ空間を創成し、検出困難な物質のラベルフリー高感度検出を可能にした。これらの研究および成果は独創的であり、国際的にも非常に高く評価されている。また、得られた知見は今後の分析化学の発展に大きく寄与するものである。

〔大阪市立大学大学院理学研究科 市村彰男〕

## 文 献

- 1) *Chem. Commun.*, **2003**, 1038.
- 2) *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D558 ('09).
- 3) *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D1 ('11).
- 4) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3280 ('05).
- 5) *Solid State Ionics*, **177**, 2317 ('06).
- 6) *Anal. Chem.*, **80**, 8071 ('08).
- 7) *Electroanalysis*, **4**, 355 ('08).
- 8) *J. Electrochem. Soc.*, **155**, J105 ('08).
- 9) *Anal. Sci.*, **28**, 319 ('12).
- 10) PCT/JP2012/055611.
- 11) 特願 2013-069739.
- 12) 月刊化学, **67**, 75 ('12).
- 13) *Anal. Chem.*, **85**, 4925 ('13).

## 水野 初 氏

(Hajime MIZUNO  
理化学研究所生命システム研究センター研究員)



1979年12月北海道室蘭市に生まれる。2003年広島大学理学部化学科卒業、同年同大学大学院理学研究科数理分子生命理学専攻博士課程前期に入学、2005年同課程修了、同年同課程後期に進学。2007年同課程中退後、広島大学大学院医歯薬学総合研究科分子治療・デバイス学研究室助手となり、単一細胞質量分析法の開発に従事。2010年に「細胞内分子解析のための1細胞ダイレクト質量分析法の開発」で博士(理学)を取得する。2013年より理化学研究所生命システム研究センター研究員として単一細胞質量分析法の更なる応用へ向けて研究開発に取り組んでいる。趣味は学生時代から続ける合唱、休日に子供と遊ぶこと。

### 【業 績】

#### 単一細胞ダイレクト質量分析法による細胞内小器官代謝解析

水野 初君は、生きている細胞1個から細胞内成分の分子解析することができる、単一細胞ダイレクト質量分析法を利用し、細胞内小器官における代謝物の局在とその代謝動態を解析する新規分析法を開発し、これまで不可能だった細胞内小器官レベルにおける代謝物の検出および代謝動態追跡に成功した。以下に、同君の主要な研究業績を記す。

#### 1. 単一細胞ダイレクト質量分析法による細胞内小器官局在代謝物解析

生命現象の詳細な発現メカニズムを解明するためには、その生命を構成する最小単位である「細胞」がどのように振る舞うか、その現象と関連した分子の動きを詳細に捉えることが重要な鍵となる。しかし従来の大量の細胞を用いて行う分子分析手法では多種多様な細胞集団の平均的な結果しか得られず、さらに細胞内小器官などの細胞内の位置情報が失われてしまう。水野君は、細胞1個から細胞内成分の質量分析が可能、単一細胞ダイレクト質量分析法を細胞内小器官のサンプリングおよび分子分析に適用することにより、これまでに例のない、細胞内小器官レベルにおける代謝解析手法を創案した。

水野君は、本方法をラット由来肥満細胞モデル(RBL-2H3)に適用し、細胞内に存在する分泌顆粒と細胞質部位をそれぞれ選択的にサンプリングし、質量分析を行った。得られた顆粒・細胞質サンプルの質量スペクトルから、それぞれの部位に特徴的に検出されたピークをt検定により解析したところ、アレルギーのケミカルメディエーターであるヒスタミンやその代謝物が顆粒内に局在し、さらにヒスタミン前駆体であるヒスチジンは顆粒側に多く存在することが分かった<sup>1)2)</sup>。一方でヒスタミンと同様アレルギー誘引物質であるセロトニンは、顆粒・細胞質の両方に存在し、その前駆体であるトリプトファンは細胞質側に局在することが分かった<sup>3)</sup>。これらの結果は、ヒスタミンの生合成は顆粒内で行われているのに対し、セロトニンは細胞質側で生合成された後顆粒内に移行することを表しており、本方法により従来の代謝物解析では不可能だった、代謝物および代謝経路の細胞内における位置情報の取得を可能とした。

#### 2. 安定同位体標識体を用いた細胞内体代謝追跡

メタボロミクスなど生体分子分析によって得られた代謝物プロファイル情報は、細胞集団のある瞬間を捉えているため、その代謝物の動態までは表していない。細胞現象をより詳細に理解するためには、細胞内におけるダイナミックな分子の動きや変動を捉える必要がある。そこで単一細胞ダイレクト質量分析

と安定同位体標識体を組み合わせることで代謝動態を細胞内位置情報とともに追跡できる新規分析法を構築した。

RBL-2H3細胞内におけるヒスタミン及びその代謝を追跡するため、<sup>15</sup>N標識化したヒスチジンを細胞内へ取り込ませ、ヒスタミン、さらにそれ以降の代謝物へ代謝されていく様子を継続的に解析した。安定同位体標識体はヒスチジンと同等の物性を持つため細胞への影響は小さく、かつ質量が異なるために本来細胞内に存在するヒスチジンと区別して解析することができる。細胞内顆粒と細胞質において検出された<sup>15</sup>N標識体と細胞内に元々存在している未標識体とのピーク強度の比から、<sup>15</sup>N体への変換率を求め、<sup>15</sup>N標識化ヒスチジンが代謝されていく過程を追跡した。その結果、ヒスチジンは細胞質および顆粒内にそれぞれ取り込まれた。顆粒内のヒスチジンはヒスタミンに代謝されたが、それ以降の代謝物は検出されなかったことから、顆粒内でのヒスタミンの代謝がほとんど行われていないことが分かった。一方、細胞質側ではヒスタミンは検出できなかったものの、ヒスタミン代謝物であるImidazole-4-acetateの<sup>15</sup>N標識化体が検出された。このことから細胞内の顆粒・細胞質側ではヒスチジン代謝がそれぞれ別の経路で行われていることが明らかとなった。これらの結果は代謝物の細胞内局在解析だけでは分からなかったことであり、安定同位体標識を用いた代謝動態追跡と同時に解析することによって、細胞内部位ごとの代謝プロセスの詳細を解明することが可能となった。

#### 3. 本方法の応用

本方法は上記に挙げた研究以外にも、ヒト肝臓細胞を用いた薬物の細胞内局在や代謝動態解析など細胞内での薬代謝の詳細を小器官レベルで調べることができる<sup>4)5)</sup>ため、現在多くの製薬企業との共同研究が進行中である。さらに本方法を植物細胞にも応用し、通常の方法では検出が難しかった、テルペン類や揮発性成分の検出、これらの成分の植物組織内における局在解析にも成功した<sup>6)7)</sup>。

以上のように、水野 初君の開発した細胞内微小領域における代謝動態解析法は、これまで難しかった代謝物の細胞内動態解析が、単一細胞さらにその中の小器官レベルで行うことができる画期的なものであり、生命科学分野において新たな方法論を提供するとともに、生命現象解明への貢献が大いに期待される。

(慶應義塾大学薬学部 金澤秀子)

#### 文 献

- 1) *J. Mass Spectrom.*, **43**, 1692 (08).
- 2) *Anal. Sci.*, **24**, 559 (08).
- 3) *ibid.*, **24**, 1525 (08).
- 4) *ibid.*, **28**, 201 (12).
- 5) *Nanomedicine*, **7**, 1365 (12).
- 6) *Anal. Chem.*, **25**, 1053 (12).
- 7) *Anal. Sci.*, **25**, 1053 (09).

## 谷口 一 雄 氏

(Kazuo TANIGUCHI  
(株)テクノエックス 代表取締役)



1943 年大阪府生まれ。1966 年大阪電気通信大学工学部電子工学科卒，同大学助手，助教授を経て 1987 年同大学教授。この間，米国 Hawaii 大学 Henke 教授のもとで X 線分光学の共同研究を行う。東大物性研 IN-SOR，高エネルギー研 P.F.，SPring-8 等の放射施設建設等に参画，主に X 線発生，X 線の分光，X 線の検出等にかかわる X 線の要素技術を中心に研究，放射光励起による X 線発光分光技術，X 線吸収分光技術などの開発に寄与。全反射蛍光 X 線装置，可搬型蛍光 X 線装置等の装置開発や超伝導体や半導体検出器の開発を推進。2008 年大阪電気通信大学を退職。2009 年株式会社テクノエックスを設立，代表取締役に就任。現在に至る。

### 【業 績】

#### 食品・環境試料における放射性セシウムの迅速分析法の開発

谷口一雄君は 1966 年以來 X 線の要素技術（X 線の発生技術，分光技術，検出技術）とそれを活用した X 線分析装置の開発に従事してきた。特に X 線や放射線の検出器開発に力を注ぎ，Si をベースにした半導体 X 線検出器，HgI<sub>2</sub> を用いた放射線検出器，CsI をシンチレーターとした放射線検出器などの開発を行い，これらを用いた装置開発も行ってきた。これらの要素技術を活用して，2011 年 3 月に起きた福島原発事故に起因する放射性セシウムの迅速な測定に対応するために「食品・環境・土壌中の放射性セシウム連続測定装置」をいち早く市場に供給して，放射線汚染に怯える国民の「食品に於ける安心・安全」を担保する装置を提供した。以下に同君の主な業績について記す。

#### 1. X 線要素技術開発とそれを用いた X 線分析装置開発

谷口君は，大阪電気通信大学において X 線分光学の教育・研究に従事する一方で，X 線を用いた研究装置の新たな開発のためにはその要素技術の国内開発が極めて重要であることを訴え，国からの研究補助金（科学技術振興機構 先端計測分析技術・機器開発，「大気浮遊粒子用蛍光 X 線分析装置の開発」（H16-H21）など）を活用しつつ，これらの要素技術の国産開発を積極的に進め，日本における X 線分光技術の向上に貢献した。

1986 年に谷口君が発表した全反射蛍光 X 線分析装置は半導体産業には必須の超微量元素分析装置となり，唯一日本のメーカーにより全世界に供給され，半導体素材の品質向上に大いに貢献した。1996 年に発表した可搬型蛍光 X 線分析装置は世界で爆発的に普及したハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置の原型として知られ，その後，海外の企業を中心に製作され，RoHS（電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての欧州連合による指令）や環境分析，犯罪捜査に活用され従来のエネルギー分散型蛍光 X 線市場を上回るほどに全世界で普及した。

谷口君は装置開発の源は要素技術にあるとの信念から，一貫して X 線の要素技術（X 線の発生技術，分光技術，検出技術）の開発を重んじ，これらの技術開発を企業研究者と共にを行い，日本企業の技術力の向上にも貢献した。

#### 2. 放射性セシウム検出法の開発

谷口君は X 線やガンマ線の検出器開発を行い，Si を基板とした半導体検出器や，CsI 結晶を用いたシンチレーターの開発を手掛け，これらを組み合わせた CsI シンチレーター + PIN 型ホトダイオードによる高効率な放射線検出器を完成させた。さらに CsI シンチレーター + マルチピクセルホトダイオードによる放射線検出器を提案し，大型の放射線検出器を完成させた。これらはいずれも従来から用いられていた NaI シンチレーター + 光電子増倍管の方式に比べて，小型で，かつ低ノイズを達成することができ，放射性セシウムの迅速測定に対応する実用的検出器として広く普及させた。

#### 3. 放射性セシウム連続測定装置の開発

谷口君が中心となり(株)テクノエックスの技術陣とともに開発した放射性セシウム迅速測定装置（FD-08Cs シリーズ，ASKA など）の要素部材はすべて日本国内製であり，他社の同様な装置ではその要素部材のほとんどを海外に依存したのとは大きく異なる。さらには，検出器開発を中心として蓄積された要素技術を十分に活用することにより，非常に性能（感度，計数率）の良い装置として高い評価を得た。実用面においては，多くの試料測定が求められることに対応し，多試料サンプルホルダーを装備し，連続測定を可能とした唯一の放射性セシウム分析装置である。関連装置として米袋中の放射性セシウムや食品中の放射性セシウムを連続して計測する装置開発等も行い，被災現場での出荷作業のみならず，食品業界等を含めて「食の安心・安全」を担保する装置を供給した点で多大な貢献をした。

谷口君が所属する(株)テクノエックスが開発・製造し，(株)アナリティクイエナジャパンを通して販売した「放射性セシウム連続測定装置」は同君の X 線要素技術にかかわる長い研究活動とその要素部材を活用した小型蛍光 X 線分析装置の開発の成果の結果として生み出されたものである。また，その装置の開発と市場への迅速な提供は原発事故に対して緊急に対処しなければならない高い社会的要請に日本の分析機器開発企業として極めて適切に応えたものである。

〔京都大学農学研究科 加納健司〕

#### 文 献

- 1) アポロニア，**1**, P074 ('11).
- 2) X 線分析の進歩，**40** 61 ('09).
- 3) *ibid.*, **40** 219 ('09.).
- 4) *ibid.*, **42**, 229 ('11).
- 5) クリーンテクノロジー，**L1201-12**, P53 ('12).

## 長谷川 健 氏

(Takeshi HASEGAWA)  
京都大学化学研究所教授

1966 年新潟県生まれ。1989 年早稲田大学理工学部化学科卒業。1991 年京都大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。1994 年同博士後期課程中退し、神戸薬科大学薬学部薬品分析学研究室助手。1995 年京都大学博士 (理学)。2002 年神戸薬科大学薬品物理化学講師。2003 年日本大学生産工学部応用分子化学科助教授、2006 年東京工業大学大学院理工学研究科准教授、2011 年に現職。この間、2004 年から JST さきがけ「構造機能と計測分析」研究者を兼任し、MAIRS 法の基礎を構築した。振動分光法に界面という視点を加えた研究を展開。趣味は古い録音の蒐集、妻との雑談、猫あそび。

## 【業 績】

## 多角入射分解分光法の原理創出と機器開発

長谷川 健君は、現実にはない仮想的な縦波長が使える超薄膜の分子配向を強力に解析できると考え、それを実測可能にする理論と実測方法を単独で開発し、多角入射分解分光法 (MAIRS) と名づけた。この技術は、フーリエ変換赤外分光器 (FT-IR) に組み込んで、誰でも簡単に薄膜の分子配向解析ができるもので、製品化を達成してすでに競合 2 社 (サーモフィッシャーおよび日本分光) からの販売も行われ、産学を問わず利用が広まり始めている。

有機半導体デバイスや DNA チップなどの機能性材料は、表面の化学修飾構造を解析することが必要不可欠だが、これまでの表面分析は X 線回折法による微視的視野での結晶部分解析や XPS による元素分析が主体で、結晶性の低い液晶などの機能性薄膜材料での分子配向や分子間相互作用を適切に解析する手段がなかった。このため、分子集合系の構造はブラックボックスとしたままの研究が行われており、これが効率的な研究の足かせになってきたともいえる。長谷川君は、薄膜が示す誘電率異方性をわかりやすく測定する手段として、膜面に平行および垂直な分子振動をとらえた IP および OP スペクトルを赤外分光法で同時に測定できればよいと考えた。

従来の赤外分光測定では、IP スペクトルは透過分光法で、OP スペクトルは反射吸収 (RA) 法で測定する必要があり、測定法に合わせて試料を二つ用意しなくてはならなかった。この際、透過法にはゲルマニウムやフッ化カルシウムに代表される赤外線に透明な薄膜支持基板が必要で、RA 法では金や銀に代表される金属基板が必要であった。こうした性質の大きく異なる 2 種類に基板上に、まったく同じ構造をもつ薄膜を製膜することは困難なため、従来法は現実に即さない手法としてほとんど利用が進まなかった。

長谷川君が開発した MAIRS 法は、赤外線に透明な基板に作製した薄膜を、異なる入射角でシングルビーム測定し、回帰式を用いて構築した MAIRS 理論により解析することで、透過および RA 法に相当する結果を一度に得られるというものである。金属基板を使わずに RA スペクトルに相当する結果が得られる画期的なものである。一回の測定で、二つの直交偏光に対応するスペクトルを得られるという発想はかつてなく、これはスペクトル自由度を 1 から 2 に変えたものとして学問的にも大いに注目された。

初期の研究では、薄膜支持基板としてゲルマニウムのような高屈折率の材料のみを想定していたが、後にフッ化カルシウムのような低屈折率の板では解析理論が破たんすることを見だし、これを克服する理論を新たに構築した<sup>2)</sup>。これは、s 偏光を除外した p 偏光のみでの測定法であるため、p-MAIRS と名付けた。これにより、屈折率の小さな自然酸化膜を被ったシリコン基板上の薄膜も解析できるようになり、実用性の幅が飛躍的に拡大した。この一連の研究は、*Analytical Chemistry* 誌に注目され、2007 年 7 月 1 日号にインタビュー記事が掲載された。

p-MAIRS の成功により、屈折率の小さな板しか存在しない可視領域も測定の対象となった。もっとも大きな成果を上げた

試料はガラス基板の金や銀の薄膜で、局在プラズモンによる光吸収の解析に初めて成功した。

FT-IR に組み込んだ赤外 MAIRS 法の応用は、結晶性の低い薄膜の解析にもっとも威力を発揮する<sup>3)</sup>。たとえば、フッ素化ポリマーブラシによる表面コーティングの構造を、初めて官能基単位で詳しく描き出すことに成功した。また、金属基板上では  $\beta$  シート構造が破壊されるため、アミドによる二次元薄膜の解析には赤外 MAIRS 法が唯一無二の威力を発揮した。さらに、シリコン基板を水素終端化した表面の Si-H 基の配向を初めて明確にスペクトルから描き出すことにも成功し、半導体を用いた機能性界面の創出にとって要素技術となり得ることを示した。このほか、薄いガラス表面上に作製した薄膜の構造解析は、ガラス内部の多重反射によりスペクトルの測定が困難であったが、MAIRS 法が利用する回帰式の性質により、多重反射の影響を大幅に低減させることにも成功し、世界で初めて薄いガラス板上の単分子膜の分子配向解析にも成功した。

生命化学の分野にも赤外 MAIRS 法は有効である。たとえば、リン脂質などによく見られる長鎖アルキルが薄膜の中で折れ曲がっていることを、MAIRS スペクトルの 2 色性 (IP および OP スペクトルの比較) から明らかにできることを示した。また、アミロイド  $\beta$  が薄膜中で分子会合する構造を理解することにも成功した。

このように MAIRS 法は、新世代型のナノ薄膜材料を創出するのに不可欠な“分子配向を的確にとらえる分析技術を提供”するものとして開発され、従来なかった新しいコンセプトの分析装置である。回帰式を計測理論のベースに利用した世界初の測定法のため、当初は物理的意味がわかりにくいという問題もあったが、厳密な電磁気学に基づく証明にも成功し<sup>4)</sup>、学術的な基礎も盤石となった。

すでに広く普及している FT-IR に組み込んで使えるため、装置導入の敷居が低くなり、また誰でも簡単に官能基単位での分子配向が定量的に得られるようになった点は特筆に値する。その結果、基礎研究の段階から評判を呼び、製品化以前からの企業・大学への試用版の販売実績につながった。いずれも長年未解決であった機能性薄膜の構造解析に成功し、産学の両分野で広く注目されている。とくに、2007 年にサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社から製品化され、続いて 2010 年から日本分光株式会社からも製品化され、ユーザーの拡大を進めている。とりわけ、表面コーティングを必要とする液晶や太陽電池の研究分野では産学を問わず導入が進んでいる。MAIRS 法の開発に対して、これまですでに堀場雅夫賞 (2005 年)、山崎貞一賞 (2007 年)、The Craver Award (2009 年) が授与されており、国内外からの高い評価がうかがえる。

MAIRS 法の装置化は、分析産業界に新しい力を与えるだけでなく、この装置を使うことでデバイス作りの研究が大いに加速すると見込まれる。産学全体への広い寄与を通じて、分析機器開発の成果を示していくことが期待される。

〔日本大学文理学部 菅原正雄〕

## 文 献

- 1) *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4112 (02). 2) *Anal. Chem.* **79**, 4385 (07). 3) *Appl. Spectrosc. Rev.* **43**, 181 (08). 4) *J. Phys. Chem. A*, **113**, 7810 (09).

## 戸田 敬 氏

(Kei TODA  
熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻教授)

1960年福岡県に生まれる。1985年熊本大学理学研究科修士課程修了、1996年博士(理学)の学位取得。1985年㈱エステック、1994年熊本大学理学部助手、その後講師、助教授を経て2008年熊本大学大学院自然科学研究科教授、現在に至る。また、2000年、2003年にテキサステック大学にてポストドク研究員および文部科学省在外研究員、2010年にオース大学(デンマーク)客員教授を務める。これまで、薄膜型のセンサデバイスや環境分析のためのマイクロ流体デバイスの開発など新規分析手法の開発を行うとともに、大気環境・水環境の化学の探求に、独自のフィールド分析装置や最新の分析機器を駆使して取り組んでいる。趣味は雪道ドライブ、スキー、春登山など雪山関連。

## 【業 績】

## マイクロガス分析システムの開発と環境分析への応用

戸田 敬氏は、環境分析を遂行するために必要なフィールド分析装置の開発や、独自の装置を駆使した大気化学や環境化学の解明に取り組んできた。今回受賞の対象となったマイクロガス分析システム(micro Gas Analysis System:  $\mu$ GAS)も新規な分析デバイス開発の一つである。同君の取り組みは、単に装置をマイクロ化するのではなく、実際に使用できるよう様々な工夫を繰り返している。さらに、マイクロ化によってこれまでにない感度や選択性、フィールドビリティを達成しており、従来の分析装置では不可能であった詳細な環境解析が可能になってきた。以下に同君の主要な研究業績を記す。

1. マイクロガス分析システム  $\mu$ GAS の開発

$\mu$ GASは、微量のガス成分を湿式で測定するマイクロ流体デバイスである。ガラス基板を微細加工し、吸収液チャンネル・ガス試料チャンネル、導電率検出電極を集積化したデバイスを早くから(1999年)試作したが、実際に応用するには至らなかった。そこで水溶性のガス成分を吸収反応液に取り込むためのスクラバーをハニカム型のマイクロチャンネルで製作した。ハニカム型とすることで、広い吸収面積を得ることができ、またマイクロチャンネル化することで薄い吸収液層を達成した。その結果、本デバイスは、従来のパブリックによる捕集瓶「インピンジャー」に比べて20000倍もの高い捕集濃縮特性を達成した。このため、長時間の捕集を行うことなく、ppbv オーダー微量成分のリアルタイム分析が可能になった(検出限界0.01~0.4 ppbv)。マイクロチャンネル内へ捕集された分析対象の成分は、吸収液に添加した特定の試薬と反応し、その特異的な生成物を検出するが、主に感度の高い蛍光検出を採用している。蛍光検出についても、LEDやフォトダイオード(ときにはPMTモジュール)による小型検出器を開発し、マイクロチャンネルスクラバーのすぐ下流に接続した。また、バイオケミカルな用途とは異なり、フィールドで使用することが本デバイスの特徴の一つであるため、フィールド分析に適した送液について検討している。その一つとして、マイクロチャンネル流量センサを開発し、流量センサ信号をフィードバックしてマイクロチャンネルデバイスの電気浸透流を制御することに成功している。本流量制御は、機械的部分がなく12V電源で駆動できるための小型軽量化と同時に脈流がなく、通常のポンプの場合より高いSN比が得られている。

## 2. 環境分析への応用

開発した $\mu$ GASを各種ガス分析に応用し、大気環境の解析に利用している。これまで確立した測定対象成分は大気中の $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $\text{HCHO}$ などであり、呼気中の $\text{NO}$ 測定

や、 $\mu$ GASを用いた湖水や海水中の微量硫化物の分析も確立している。いずれのガス分析もppbv オーダーをリアルタイムに分析することが可能であり、かつ電池で駆動できるためモバイル分析に駆使できる。いくつかの化学物質は、狭い地域内でも大きく濃度変動しており、モバイル分析によってそのような物質の局在化を可視化することに成功している。例えば中規模の都市大気において、ビルに挟まれた幹線道路沿いで $\text{HCHO}$ 濃度が局所的に高くなっており、ダイナミックな濃度変動が狭い地域内で起こっていることを示している。また、森林内実験施設に設置して連続的な大気の観測を継続し、植物起源物質がどのように高次な物質へ変換しているかをリアルタイムに解析している。森林大気では、日中の $\text{OH}$ ラジカル濃度の上昇とともに $\text{HCHO}$ が生成し、かつその3分の1の速度で $\text{HCHO}$ が $\text{OH}$ ラジカルによる分解を受けていることが示された。森林大気観測を通して、森林内では春から夏にかけ郊外よりもオキシダントが増幅されていることもデータを基に示している。また、干潟土壌から発生する硫黄成分についてもフィールドでの連続分析によって新しい発見を行った。例えば、これまで土壌は $\text{SO}_2$ のシンクとしてのみとらえられていたが、泥状の底質から夜間主に $\text{H}_2\text{S}$ が発生するのに対し、砂質の土壌から日中は $\text{SO}_2$ が支配的に発生し、 $\text{SO}_2$ のソースとして働いていることを見いだしている。このようなポータブル機器については、海外からも分析の依頼があり、ロシアのバイカル湖におけるパルプ工場排煙の船上測定やデンマークの養豚施設における悪臭分析などで活躍した。海外への移動時において機内持ち込みできるのも $\mu$ GASならではである。大気成分だけでなく呼気分析にも $\mu$ GASは有用である。 $\text{H}_2\text{S}$ や $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $\text{NH}_3$ などの口臭・体臭測定や呼気中の $\text{NO}$ 分析は、口腔衛生や非侵襲的な簡易医療診断への応用が期待される。特に、 $\text{NO}$ は水溶性ではないが、その化学的性質を利用して効率的にマイクロチャンネルスクラバーへ捕集・検出することに成功している。

以上のように戸田敬君の独創的かつ完成度の高い分析デバイスは、これまで困難であった微量大気成分、悪臭成分、呼気成分をその場で分析できる極めて有用なデバイスであり、今後、実際の環境分析現場への応用や大気化学の研究に役立っていくものと期待される。

〔九州大学工学研究院 今任稔彦〕

## 文 献

- 1) *J. Environ. Monit.*, **14**, 1462 (12).
- 2) *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 5622 (11).
- 3) *Atmos. Environ.*, **44**, 2427 (10).
- 4) *Talanta*, **82**, 1870 (10).
- 5) *Anal. Chim. Acta*, **664**, 56 (10).
- 6) *Anal. Chem.*, **81**, 7031 (09).
- 7) *Anal. Chim. Acta*, **619**, 143 (08).
- 8) *Anal. Chim. Acta*, **588**, 147 (07).
- 9) *Anal. Chem.*, **78**, 7284 (07).
- 10) *Anal. Chim. Acta*, **603**, 60 (07).
- 11) *Anal. Sci.*, **22**, 61 (06).
- 12) *Lab Chip*, **5**, 1374 (05). 他