

第 370 回ガスクロマトグラフィー研究懇談会特別講演会

「科学と文化に貢献するガスクロマトグラフィー」

— 人を知る、地球を知る、宇宙を知る —

2019 年 11 月 22 日（金）

於：北とぴあ 13F 飛鳥ホール

【主催】

（公社）日本分析化学会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会（設立 1958 年）

## 第370回 ガスクロマトグラフィー研究懇談会特別講演会

主題：「科学と文化に貢献するガスクロマトグラフィー」  
— 人を知る、地球を知る、宇宙を知る —

主催：(公社) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会

日時：2019年11月22日(金) 10:00~19:30

会場：北とぴあ 13F 飛鳥ホール (講演・展示)、17F 山海亭 (意見交換会)

(〒144-8503 東京都北区王子1丁目11-1 <https://www.hokutopia.jp/access/>)

### <講演会プログラム>

9:30- 受付開始

10:00-10:05 開会の挨拶 (GC研究懇談会委員長) 佐藤 博

10:05-10:50 [主題講演 1]

「極微量の硫黄同位体比分析による、遺跡から出土した水銀朱の産地同定」 (理化学研究所) 高橋 和也

10:50-11:35 [主題講演 2]

「宇宙有機物と生命分子の起源」 (東北大学理学研究科) 古川 善博

11:35-13:00 昼食

13:00-13:45 [主題講演 3]

「ドローンを活用した環境計測技術の新展開」 (京都大学防災研究所) 佐々木 寛介

13:45-14:30 [技術講演 1-3]

1. 「オンライン固相抽出-GC/MS システムによる自動分析最新情報

～食品・生体試料中のアミノ酸・有機酸・糖・短鎖脂肪酸・メタボローム～」

(アイスティサイエンス) 松尾 俊介

2. 「珪藻土担体の現状と、それに替わる安定性能・安定供給可能な担体」

(信和化工) 藤村 耕治

3. 「植物が産生するテルペンのGC分析によるプロファイリング」 (Restek コーポレーション) 岡村 史子

14:30-15:00 休憩

15:00-15:45 [主題講演 4]

「都市水循環系におけるマイクロプラスチックの挙動と微量有機化合物との関係」

(京都大学地球環境学堂) 田中 周平

15:45-16:15 [技術講演 4-5]

4. 「リアルタイム分析を用いた、花の香りの長時間モニタリング」

(エーエムアール) 坂倉 幹始

5. 「分析装置の感度は嗅覚(感知閾値)を超えられるか？」

(サーモフィッシャーサイエンティフィック) 土屋 文彦

16:15-17:00〔主題講演 5〕

「健康に役立つ森林の香り・木材の香り ―最新の利用技術について―」

(森林総合研究所 関西支所) 大平 辰朗

17:00-17:05 閉会のご挨拶

(GC 研究懇談会委員長) 佐藤 博

17:30-19:30 意見交換会 レストラン 山海亭

## < 目 次 >

### 〔主題講演 1〕

「極微量の硫黄同位体比分析による、遺跡から出土した水銀朱の産地同定」

(理化学研究所) 高橋 和也 … 1

### 〔主題講演 2〕

「宇宙有機物と生命分子の起源」

(東北大学理学研究科) 古川 善博 … 7

### 〔主題講演 3〕

「ドローンを活用した環境計測技術の新展開」

(京都大学防災研究所) 佐々木寛介 … 11

### 〔技術講演 1-3〕

1. 「オンライン固相抽出-GC/MS システムによる自動分析最新情報

～食品・生体試料中のアミノ酸・有機酸・糖・短鎖脂肪酸・メタボローム～」

(アイスティサイエンス) 松尾 俊介 … 17

2. 「珪藻土担体の現状と、それに替わる安定性能・安定供給可能な担体」

(信和化工) 藤村 耕治 … 21

3. 「植物が産生するテルペンの GC 分析によるプロファイリング」

(Restek コーポレーション) 岡村 史子 … 25

### 〔主題講演 4〕

「都市水循環系におけるマイクロプラスチックの挙動と微量有機化合物との関係」

(京都大学地球環境学堂) 田中 周平 … 29

### 〔技術講演 4-5〕

4. 「リアルタイム分析を用いた、花の香りの長時間モニタリング」

(エーエムアール) 坂倉 幹始 … 35

5. 「分析装置の感度は嗅覚（感知閾値）を超えられるか？」

(サーモフィッシャーサイエンティフィック) 土屋 文彦 … 37

### 〔主題講演 5〕

「健康に役立つ森林の香り・木材の香り –最新の利用技術について–」

(森林総合研究所 関西支所) 大平 辰朗 … 43

カタログ展示・広告掲載企業一覧

運営委員名簿

# MEMO

Blank memo template with horizontal dashed lines for writing.

## 極微量の硫黄同位体比分析による、遺跡から出土した水銀朱の産地同定

理化学研究所仁科加速器科学研究センター 高橋和也（たかはしかずや）

### 1. はじめに

鮮やかな紅色を呈する赤色金属顔料である朱（硫化水銀）は、古代社会において壁画や土器の装飾などに広く使用されている。加えて古代日本では弥生時代から古墳時代にかけて遺体周辺に多量の朱が観察されている。古代日本で用いられた朱は、辰砂（朱）鉱石を砕き、その赤色部分のみを集めてさらに細かく粉砕したもので、その製造過程において化学処理は施されていないと考えられている。辰砂鉱山は日本および中国に多数存在し、日本のいくつかの鉱山は縄文時代から朱の採取に利用されていたと思われる。我々は、古代の朱の流通を知ることで当時の日本社会の貴重な情報が得られると考えており、その手段として朱の構成成分である硫黄の同位体比の比較を行っている。硫黄の同位体比は、質量数 32 の硫黄と質量数 34 の硫黄の割合を標準物質であるキャニオン・ディアブロ隕石の割合と比較する方法で得られる。具体的には標準物質との差を千分率（パーミル：‰）で表現し、 $\delta^{34}\text{S}$  と記載する。定義式を以下に示す。

$$\delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = \left\{ \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{試料}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{標準物質}}} - 1 \right\} \times 1000$$

標準物質より質量数 34 の割合が多いと  $\delta^{34}\text{S}$  はプラスの値になり、質量数 32 の割合が多いと  $\delta^{34}\text{S}$  はマイナスの値となる。硫黄同位体比の分析は簡単に述べると以下の様に行われる。まず、試料から取り出した硫黄化合物を酸化的条件で燃焼させ硫黄酸化物として取り出し、さらに純銅を詰めた還元管を通じることで、二酸化硫黄ガスとして調製する。これをガスクロマトグラフィーにより、窒素や二酸化炭素を分離し、質量分析装置に導入、硫黄同位体比を分析、最終的に試料の  $\delta^{34}\text{S}$  の値を得る事になる。この硫黄同位体比、 $\delta^{34}\text{S}$  値は鉱石の種類よりも地域で差がみられる。測定した結果、弥生時代後期の西日本各地で中国産と思われる朱が、また古墳時代には国内辰砂鉱山産の朱が全国各地の遺跡で観察され、硫黄同位体分析法が朱の流通を知る上で重要な手段となりうることを確信した。しかしそれと共に、いくつかの問題点も浮かび上がってきた。それは、分析を希望する資料が微量の場合が多く貴重であるため、非常に高感度な分析技術が要求される事や、また、壁画や土器などから朱をサンプリングする際、被対象物本体を既存しないように留意する事、などである。そこで、まず、硫黄同位体分析法の微量化を試み、従来よりも 2 桁近い感度上昇を得ることが出来た（Takahashi et al., 2018）。さらに、サンプリング方法を工夫することで上記の課題の解決に成功した。本講演では、硫黄同位体比分析の実際を紹介すると共に、具体的な応用例として、縄文時代後期及び弥生時代後期の遺跡より出土した土器の解析例を紹介する。

### 2. 硫黄同位体比分析方法について

前項で述べたように、考古学の世界では、試料をなるべく傷つけない分析手法が求められ

る。硫黄同位体比分析は本質的に破壊分析であるので、なるべく、微量の試料の分析を行う事、試料採取において資料本体（土器、壁画など）を傷付けない事、の2点が肝要である。そこで、我々は、硫黄同位体分析の高感度化と、資料本体を傷つけない試料採取法の開発に努めた。まず、硫黄同位体分析の高感度化について述べる。図1及び図2に分析装置の外観とその模式図を示す。従来の手法では、図2中に「Trace Gas」として赤線で囲った部分は存在しない。従来の手法



図1 理研の硫黄同位体比分析システム

で囲った部分は存在しない。従来の手法を具体的に述べる。まず、朱（硫化水銀）の場合、100~200 μg（マイクログラム）程度がスズ製のカプセルに入れられ、図2中の「EA（元素分析計）」と呼ぶ装置の「Auto Sampler」部分から投入される。まず、高温（1000℃~1100℃）の酸化管中で酸化され、硫黄酸化物となり、次の還元管へ運ばれる。還元管（700-800℃：純銅が充填されている）において、二酸化硫黄の形に整えられる。その後で、水分を除去し、一種のガスクロマトグラフに導かれ、不純物の窒素や二酸化炭素と分離される。二酸化硫黄ガスとして精製分離され、質量分析装置（図2中の「IsoPrime100」）に導かれ、硫黄同位体比が分析されることになる。この一連の過程において、キャリアガスとして超高純度（G1）のヘリウムガスが用いられる。この分析システムにより、0.5 μmol程度（硫化水銀ならば100 μg程度）の硫黄の同位体比を分析精度0.1%以下の高精度で測定することが出来る。我々は、これをさらに高感度化するために、図2に示す「Trace Gas」という装置を組み込んだ。即ち、EA（元素分析計）で生成、分離された二酸化硫黄ガスは毎分200mLの流速のキャリアガス（高純度ヘリウム）で運ばれるが、これを一旦、液体窒素温度（-196℃）のトラップで捕捉する。次に、キャリアガスの流速を毎分1mLに落とすとともに、このトラップを加熱し、二酸化硫黄を放出させ、ゆっくりと運び、次のトラップで液体窒素温度にて再度、捕捉する。この操作を「focusing」と呼んでいる。この操作はキャリアガス内の単位体積当たりの二酸化硫黄ガス濃度を増していることになる。この「focusing」されたトラップを加熱し、放出された二酸化硫黄ガス

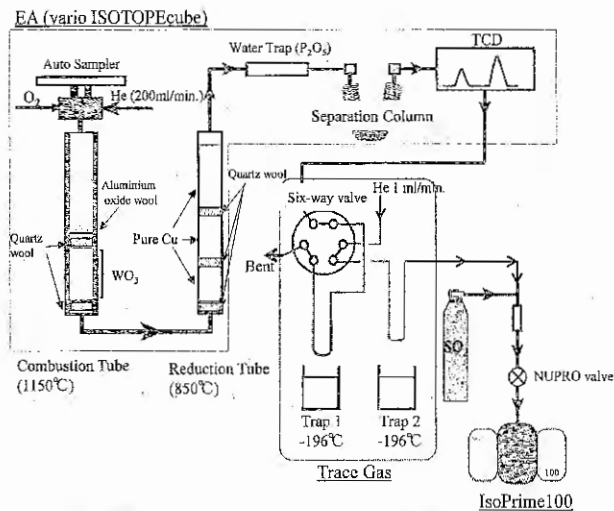


図2 硫黄同位体分析システムの模式図

れ、不純物の窒素や二酸化炭素と分離される。二酸化硫黄ガスとして精製分離され、質量分析装置（図2中の「IsoPrime100」）に導かれ、硫黄同位体比が分析されることになる。この一連の過程において、キャリアガスとして超高純度（G1）のヘリウムガスが用いられる。この分析システムにより、0.5 μmol程度（硫化水銀ならば100 μg程度）の硫黄の同位体比を分析精度0.1%以下の高精度で測定することが出来る。我々は、これをさらに高感度化するために、図2に示す「Trace Gas」という装置を組み込んだ。即ち、EA（元素分析計）で生成、分離された二酸化硫黄ガスは毎分200mLの流速のキャリアガス（高純度ヘリウム）で運ばれるが、これを一旦、液体窒素温度（-196℃）のトラップで捕捉する。次に、キャリアガスの流速を毎分1mLに落とすとともに、このトラップを加熱し、二酸化硫黄を放出させ、ゆっくりと運び、次のトラップで液体窒素温度にて再度、捕捉する。この操作を「focusing」と呼んでいる。この操作はキャリアガス内の単位体積当たりの二酸化硫黄ガス濃度を増していることになる。この「focusing」されたトラップを加熱し、放出された二酸化硫黄ガス

をゆっくりと流れるキャリアガスにより、質量分析装置に導くことで、従来法より、高感度で二酸化硫黄を検出、同位体比の分析を行う事が出来る。実際に、2.5 ナノモル (0.0025  $\mu$ モル) の硫黄の同位体比を 0.1%程度の精度で分析することに成功している (Takahashi et al., 2018)。この感度は朱 (硫化水銀) だと 0.5  $\mu$ g程度、大きさに言えば、目に見える一粒の粒子でも硫黄同位体比が分析できる、といっても過言では無い。ただし、試料を分析システムに導入する際、従来はスズ製のカプセルなどに入れていたが、親銅元素であるスズには高感度分析では無視できない量の硫黄が含まれていることが判明したため、我々はアルミニウム製の容器を使用している。この高感度な分析法と、次項に述べる試料採取法を組み合わせ、考古学試料へ応用していった。

### 3. 試料採取方法について

土器や壁画などから顔料を物理的にはぎ取る際、できる限り遺物、遺構を傷つけないようにする必要がある。また、せっかく極微量の試料で分析できる手法があっても、不必要な量を「掻き取」ってしまうては意味が無い。そこで、我々は、粘着テープに朱を転写し、朱が転写された部分のみを切り取って硫黄同位体比分析を行う事を検討した。ただし、転写する粘着テープ自身に硫黄が含まれていてはならない。しかし、粘着テープの粘着剤にはゴムと同様に加硫されている事がある。我々は数種の粘着テープを試験的に分析した結果、日東電工製のポリエステル粘着テープからはほとんど硫黄が検出されない事を確認した。そこで、試料採取において、硫黄が含まれていない粘着テープ (ポリエステル粘着テープ No. 31B, 日東電工) をサンプリングしたい土器片の朱部分に押し当て、粘着部分を内側に二つ折りし、赤色部分を確認して切り取り、アルミカップに入れて元素分析計にセットする事とした。(図3)。

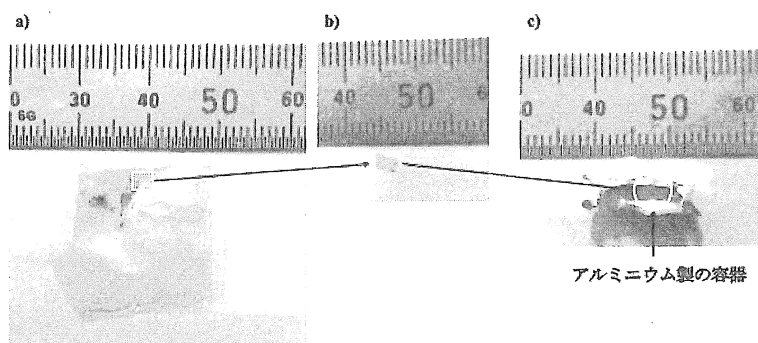


図3 硫黄フリーの粘着テープによるサンプリング  
a) 朱試料を粘着テープに転写し二つ折りにしたところ。  
b) 赤い部分のみを切り取り、  
c) アルミ箔試料容器に入れて硫黄同位体分析システムに導入する。

### 4. 考古学試料への応用例

今回紹介する分析対象は、縄文時代のものとして、島根県出雲市にある京田 (きょうでん) 遺跡より出土した異形土器表面の顔料及び、香川県埋蔵文化財センターより提供していただいた旧練兵場遺跡 (弥生時代後期) から出土した土器片である。京田遺跡は縄文後期中葉 (約 3,500 年前) に営まれた大集落後である。様々な形態の土器が出土しており、中には東日本で製作された特徴を有するものもある。旧練兵場遺跡は、瀬戸内海周辺は近畿地方と九州、さらには大陸方面を結ぶ主要交通路の一つに位置し、日本海沿海部と同様



独自の文化圏に属していたと見なされている。実際、瀬戸内沿海部には多数の遺構、遺跡が見いだされており、善通寺市の「旧練兵場遺跡」も弥生期に営まれた大規模集落跡とされている。

京田遺跡から出土した土器を彩色していた朱の硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) を分析したところ、共通して+11 程度の値が得られた。西日本の辰砂鉱石は概ねマイナスの値を示し、+11 もの値を示す辰砂鉱石は皆無に近い。+11 もの硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) を有する辰砂鉱石を産出するのは、中国大陸か日本ならば北海道である。北海道には多くの水銀、辰砂鉱山があるが、その中でも幌加内もしくは明治鉱山ではかなりプラスの  $\delta^{34}\text{S}$  値を示す辰砂鉱石を産する。後述の弥生時代の遺跡ならば、大陸との交流も考えられるが、縄文時代の交流としては日本列島内が限界だと考えられるので、京田遺跡の土器に使用された朱は北海道産の辰砂鉱石であると推測されている。実際、土器の形状より、東日本（東海～関東）で製作されたと推測できる土器も含まれているので、顔料は北海道産のものが様々な経路を経て東日本にもたらされ、さらに土器を彩色した状態で出雲地方まで運ばれてきた、と考えるのが妥当であろう。

一方、香川県旧練兵場跡より出土した弥生時代後期の土器片付着朱を分析したところ、いずれも大きくプラスの  $\delta$  値が示された。しかしながらその  $\delta$  値は+5～+7 %を示す土器片と、+14～+20 %を示す土器片に別れた。縄文期と異なり、弥生時代に大きくプラスの  $\delta$  値を示す朱は中国産の可能性が高いが、今回の結果は異なる 2 カ所の中国辰砂鉱山から出土した朱が用いられた可能性が示唆される。また、出土した土器片の時代と産地の間には相関性がないと思われた。今回は 1 つの土器片から 1 カ所のサンプリングであった。もし、1 つの土器片から複数箇所サンプリングして異なる  $\delta$  値が得られたら、いくつかの産地の朱を混合して使用した可能性が示唆され、さらに興味ある考察が得られると思われる。

今回、試料採取に際して土器片には何のサンプリング痕跡も残らなかった。土器だけで無く、石臼や石杵に見られる痕跡の朱のサンプリングも本法は可能であり、特に、ヨーロッパの遺跡における壁画に使用された顔料分析には非常に有効であると考えられ、既にいくつかの遺跡（壁画）に使用された朱の分析も始まっている。硫黄同位体比分析は破壊検査とはいえ、粘着テープによるサンプリングを併用することで、貴重な文化財から情報を得る最も適した方法であると考えられる。

## 5.終わりに

考古学において、分析化学の果たす役割は非常に大きく、その発展と共に新たな知見が得られていると言っても過言では無い。特に、非破壊での分析技術は貴重な文化財の分析に無くてはならないものである。一方、同位体分析は基本的に破壊分析であるので、文化財の分析に応用するには限界がある。しかし、本講演で示したように、高感度化とサンプリング方法を工夫することで、まだまだ応用範囲が広がるものと期待される。

#### 参考文献

Takahashi K. et al., *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 32: 1991-1998 (2018).

Minami T. et al., *Journal of Archaeological Science: Reports*, *in press*.

#### 自己紹介

山口県出身 東京大学理学部化学科卒 (理学博士)

専門分野 : 分析化学 (特に同位体分析)、地球化学

最近は分析対象が広がり、收拾が付きません。隕石、砂漠試料、南極雪氷試料から、最近  
は本講演のように考古学試料まで手を出す「何でも分析」屋です。ただし、元来、歴史や  
地理は大好きなので、趣味と仕事が重なっているとも言えます。

# MEMO

A series of 25 horizontal dotted lines for writing.

## 宇宙有機物と生命分子の起源

東北大学理学研究科・古川 善博（ふるかわ よしひろ）

有機分子は組成、構造の違いから実に多種多様なものが存在し得る。その多様性は無機物の多様性をはるかに凌ぐものとなっている。一方で生命は、全有機分子の多様性と比較すれば極めて限られた種類の有機分子しか使っていない。例えば、生命の遺伝暗号はたった4種類の核酸塩基の配列で決まっており、核酸を構成する糖はリボースかデオキシリボースという2種類の糖に限定される。タンパク質を構成するアミノ酸にしても、たった20種類に限定されている。また、アミノ酸と糖は不斉炭素をもつため、鏡像異性体が存在するが、生命がタンパク質に使うアミノ酸は全てL体であり、RNA中のリボースは全てD体である。このように、限られた有機分子が生命の材料（生命分子）となっていることから、これらの分子が生命誕生前の地球にどのようにして形成され、または地球外からもたらされ、どれだけ蓄積されたのかということは、地球生命の起源を明らかにするために必要不可欠な課題となっている。

地球外有機分子に関する情報にアクセスする方法は限られている。太陽系外有機物に関しては電波望遠鏡による観測しか方法はなく、それで検出できる分子は大量に存在する気体のみである。従って不揮発性でおそらく存在量が低い生命分子の分析にはあまり向いていない。そのためもあってか、太陽系外からは生命を構成する有機分子は見つかっていない。

太陽系内の有機分子は主に探査機によるその場分析と、隕石やサンプルリターン試料の実験室での分析によって微量成分についても明らかになっている。例えば、土星の衛星のエンセラダスは表面が氷に覆われているが、南極の氷の裂け目から泉のようなものが噴出している。アメリカの探査機カッシーニはその噴出物に近づき、質量分析計で揮発性物質を測定して、水だけでなく炭化水素の存在を示した。また、ヨーロッパの探査機ロゼッタはチュリモフ・ゲラシメンコ彗星の周回軌道からと着陸機による探査で、アルコール、ニトリル、アミンなどの揮発性有機分子を検出した。さらには最も単純なアミノ酸のグリシンを検出したとも報告しているが、クロマトグラフィーによる分離なしに、多くの有機物が一斉に導入EIで破壊的なイオン化されたスペクトルから微量分子を特定するのは困難で、その証拠となるスペクトルの解釈には異論もある。この着陸機にはGC-MSが搭載されており、有機物のその場分析が予定されていたが、着陸の際に

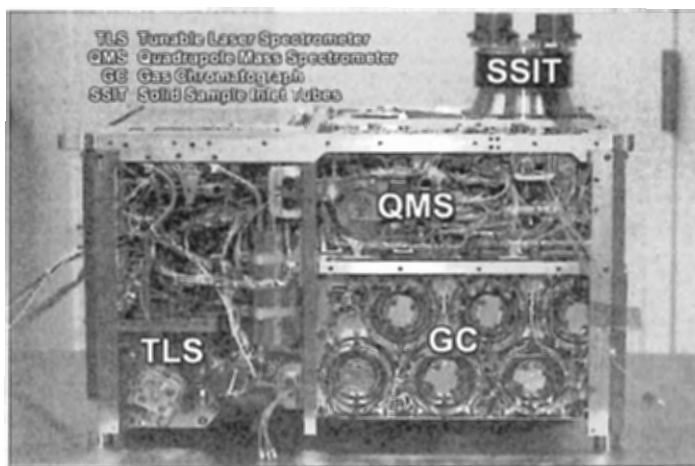


図1: NASAの火星探査機Curiosityに搭載されているGC-MS (NASA Goddard)

日陰に転んでしま  
い、太陽電池が使用  
できないために分析  
は行われなかった。  
このように、生命に  
関する有機分子の同  
定や定量にはクロマ  
トグラフィーが必要  
不可欠となってい  
る。しかも、宇宙空  
間で液体を扱うには  
漏れや凍結のリスク  
が伴うために、GCに

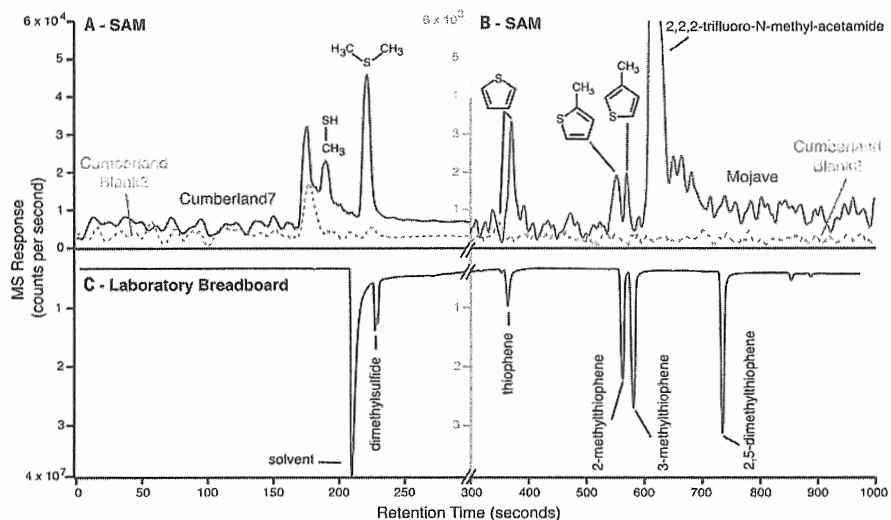


図 2: 約 30 億年前の火星土壌の熱分解 GC-MS クロマトグラム  
(Eigenbrode et al., *Science* 360, 1096-1101, 2018)

よる分離が試みられつつある。火星の表面で現在でも探査を続けている Curiosity というアメリカの探査機は、熱分解 GC-MS を搭載している。これによって火星の地層の分析を行い、約 30 億年前の地層から C-H-S-N を含む複雑な有機物の存在を示した。またこの探査機は昨年、アミノ酸の GC-MS 分析のために火星上で試料の誘導體化 (MTBSFFA 化) を試みたが、その成功は報告されていない。したがって、宇宙での生命分子の分析において、GC 分析は非常に重要な技術でると同時に今後の発展が期待されるものでもある。

一方で、隕石試料やサンプルリターン試料は、地球上で最新の機器を使って分析することができるのが利点である。地球上で回収された隕石のうち、3%程度が炭素を数%程度含む隕石で、その炭素のごく一部が水溶性の有機分子である。隕石中の有機

表 1: 炭素質隕石中のアミノ酸と核酸塩基の含有量  
(Burton et al., *Chem. Soc. Rev.* 41, 15459-5472, 2012)

Meteorite classification	Example	Predominant alteration type	Amino acids (ppm) <sup>5,6</sup>	Nucleobases (ppb) <sup>7</sup>
CI1	Orgueil	Aqueous	~7	~100
CM2	Murchison	Aqueous	~15	~500
CR2	EET 92042	Aqueous	300	<25
CO3	ALHA 77307	Thermal	~1	nd
CV3	EET 96026	Thermal	~1	nd

物は 1960 年代から分析が始まり、地球外の有機物の存在が示された。しかし、当時の分析では地球生物由来の有機物のコンタミネーションに対する注意が低く、それを検証する方法も無かったことから、隕石中の微量の生物分子の存在はクリアにはなっていない。最近になって GC-燃焼-同位体比質量分析計 (GC-c-irMS) によって分子ごとの炭素同位体比が測定できるようになった。アミノ酸、核酸塩基などの地球外の有機物は地球生命のそれらの分子よりも重い炭素同位体 (<sup>13</sup>C) が少しだけ多く含まれているので、その同位体比が地球外由来の分子を示す証拠として使われるようになった。これまでに隕石から検出された生命に特に関係の深い有機分子はアミノ酸 (小さい分子から 7 種類程度)、核酸塩基 (3 種類)、糖、カルボン酸である。さら

に、一部のアミノ酸は生命と同じL体がD体に比べて多いこと、糖の関連物質である糖酸は生命と同じD体がL体に比べて多いことが報告されているが、この原因は明らかになっていない。一方で、分子量の大きいアミノ酸は検出されていない。逆に、生命が使っておらず、地球にほとんど存在しない多種類のアミノ酸も検出されており、隕石中から検出されたアミノ酸の種類は70種程度にもなる。また、近年質量分析計の発展によってフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計(FT-ICR MS)を用いてノンターゲットで隕石の極性有機物の分析をするという試みも行われており、組成ベースで数万種類以上の有機物が検出されている。この多様性は地球上の生物有機物の多様性をはるかに凌ぐであろう。ただし、地球でも石油の様に非常に多様な有機物から成る物質は生物有機物が天然で加工されることによって生じている。生命は限られた分子を使用しているために、同じ組成の分子でも生命を構成しているものとそうでないものがある。生命の起源にアプローチするための隕石有機物の同定には質量情報だけでは不十分で、クロマトグラフィーは欠かせないツールとなっている。

また、近年は探査機を使って地球外有機物を地球に持ち帰る惑星探査ミッションが日本とアメリカを中心に展開されている。日本では数年前に「はやぶさ」探査機が有機物の存在しない小惑星の試料を持ち帰った。現在は有機物が含まれていると考えられている小惑星 Ryugu にタッチダウンして試料を回収して、地球への帰路についている。この試料は多くても100 mg程度でその中に多くとも数 ppm のアミノ酸が入っていることが期待されており、その分析は nano-LC-MS で行われることになっている。試料量と装置の感度によっては他の有機物をターゲットとした分析が GC-MS を使って行われる可能性もある。NASA も同様に有機物を含むと考えられる小惑星に探査機を送っており、より多くのサンプルを持ち帰る計画になっている。さらに、JAXA は2024年打ち上げを目標として、火星の衛星からのサンプルリターンを計画している。このように、地球外からもたらされる有機物の分析は進みつつある。しかし、地球外有機物を最も大量に地球に持ち込んだ物質と考えられる数マイクロメートルの小さな粒子中の生命関連有機物の量や種類はわかっていない。

生命に関連する有機物は地球外から持ち込まれるだけではなく、生命誕生前の地球でも生成したと考えられてきた。1850年代から生命誕生前の地球を模擬した室内実験で放電や加熱、衝撃波など様々な天然現象でアミノ酸や核酸塩基などの様々な有機物の生成を示す研究が行われてきた。しかし1980年代に入って、生命誕生前の地球の大気組成が、それまで考えられていたものよりはるかに有機物を作りにくい弱酸化的なものと考



図3: 隕石衝突模擬実験に用いられる一段式火薬銃  
(物質・材料研究機構)

えられるようになった。この大気を元にはアミノ酸や核酸塩基を作ることは難しく、それ以降、海底熱水や隕石衝突、宇宙線照射などいくつかの環境や現象について研究が進み、海底熱水ではメタンなどの炭化水素が、待機中での光化学反応ではホルムアルデヒドなどのアルデヒド類が、隕石の衝突の際には多様な還元的ガスとカルボン酸、アミン、アミノ酸も生成することが明らかになった。この様な研究では生成する有機物は多様であり、異性体も多く含まれることから、GCやLCによる分離と質量分析との組み合わせによる分析が必須となっている。また、アルデヒドからリボースなどの核酸を構成する糖が生成する過程も解明されつつある。この反応では多種多様な有機物が同時に生成するので、その様な生成物に含まれる目的の糖を同定するためにGCが用いられ、そのキラル分離も試みられている。

この様に、生命誕生前の地球で生命の材料となる分子の生成や供給について少しずつ理解が進んでいるが、まだまだ不明な部分は多く、その進展は分析手法の発展とリンクしている部分が大きくある。



古川 善博

東北大学大学院理学研究科地学専攻 准教授

新潟県出身。2004年東北大学理学部卒業、2009年同大学院理学研究科修了。博士（理学）。初期の地球や太陽系で生命を構成する有機物が生成される過程の解明に力を注ぐ。2014年日本地球化学会奨励賞、2017年文部科学大臣表彰若手科学者賞受賞。

## ドローンを活用した環境計測技術の新展開

京都大学防災研究所 佐々木寛介

### 1. はじめに

近年ドローンは、空撮のみならず測量分野、橋梁や太陽光発電所のインフラ点検、物流など様々な分野での活用が進んでいる。本稿では私たちの研究室がこれまでに取り組んできたドローンを環境計測分野（主に大気環境の計測）に活用した事例を紹介したい。

### 2. 研究に使用しているドローン

一般的には”ドローン”とは無人航空機（UAV: Unmanned Aerial Vehicle）のことであるが、UAVのうちプロペラにより飛行する機体を指すことも多い。本研究ではプロペラが6枚のマルチコプター（図1）を主に使用している。このドローンの外観は対角長が約1mの六角形で、最大25分程度の飛行が可能な機体である（表1）。この機体に各種センサやサンプラーを搭載し、環境計測を実施しているが、基本的にセンサから得られたデータは機体に搭載したロガーに収集し、フライト終了後にデータ回収、サンプル回収を行っている。

表1 ドローンの仕様

型式	SPIDER CS-6 (ルーチェサーチ(株))
機体重量	約3800g
外形寸法	950×950×400 mm
耐風速	約15m/s
飛行時間	約25分
搭載重量	約4000g

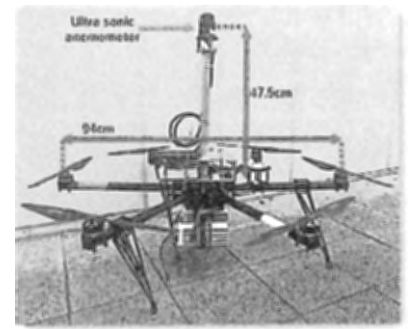


図1 気象観測ドローンの外観

### 3. 気象観測への活用

ドローンに、二次元超音波風速計、温湿度センサを搭載し、地上から高度1000mまでの気象観測を行った例を図2に示す。ドローンは地上から指定高度まで上昇させ、指定高度で3分間ホバリングを行い、データを取得した。この事例ではドローンにより地上から上空1000m付近まで北西風が観測された。風速は高度とともに増大し、1000mでは14m/s程度に達していた。これらの結果は観測地点の近傍に設置したドップラーライダー（リモートセンシングにより上空の風向風速を測定する機器）による観測結果ともほぼ一致していた。気温湿度の観測結果からは、上空に行くに従い気温が低下し、相対湿度については、高度800mと1000mの間に相対湿度に大きなギャップが見られることから、大気境界層の存在が示唆された。

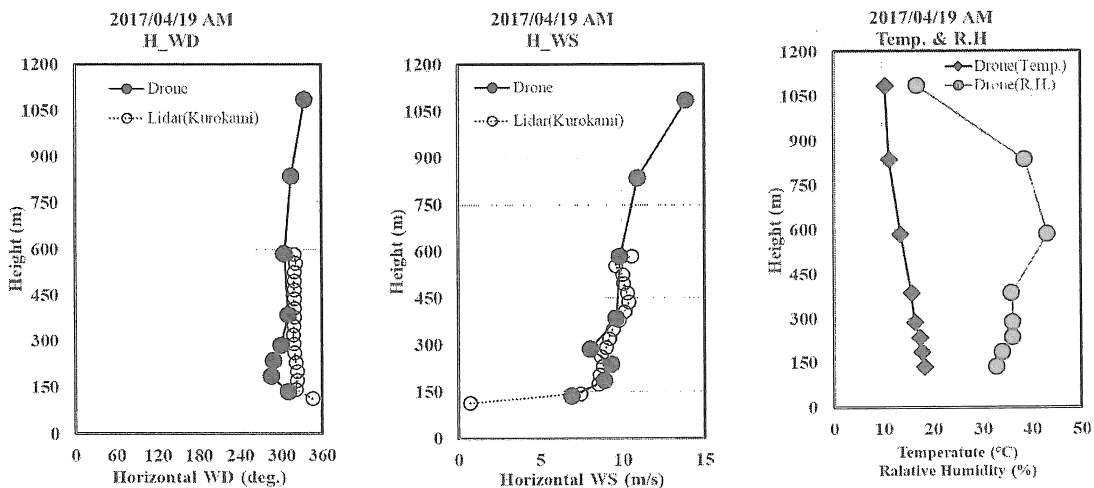


図2 ドローンによる気象観測結果(左図: 風向 中央: 風速 右図: 気温, 相対湿度 @桜島)



#### 4. 火山調査への活用

図1に示したドローンに、火山ガスモニタおよび火山灰を計測するためのPMモニタを搭載し、桜島上空の火山ガス(H<sub>2</sub>SおよびSO<sub>2</sub>)、火山灰(PM<sub>10</sub>,PM<sub>2.5</sub>)濃度を観測した。火山ガスモニタは電気化学式センサ、PMモニタは光散乱式のセンサを用いたものである。

図3にSO<sub>2</sub>が検出されたフライトの時系列観測値を示す。このフライトでは地上から高度1000mまで上昇し、上空で3分間ホバリングを行った後、着陸した。火山ガスのうちSO<sub>2</sub>は上空でのホバリング中に数秒間検出された(最大0.2ppm)。後述する火山灰濃度の高濃度とは同期していなかった。なお、H<sub>2</sub>Sについてはすべてのフライトで検出下限値(0.1ppm)未満であった。SO<sub>2</sub>についても検出されたフライトはこの事例だけであり、火山ガス濃度の把握には、もう1オーダー高感度のセンサの搭載が望まれる。

PMについてはPM<sub>10</sub>が高度800m付近を上昇中に高濃度が観測された。同時刻のPM<sub>2.5</sub>濃度は上昇してないことから、粒径の大きい火山灰の高濃度帯を捉えたものと考えられる。このフライト以外にもPMについては高濃度が検出された事例があったが、指定高度でホバリング中においても高濃度継続時間は最大1分程度であった。

図4に複数のフライトから得られた1秒ごとのPM<sub>10</sub>濃度をプロットした結果を示す。この一連の観測では高度850m~1100mで数百μg/m<sup>3</sup>の高濃度帯が認められた。これは、現在桜島で活動が活発である、南岳火口(標高約1040m)、昭和火口(標高約800m)の高度とほぼ一致している。

#### 5. 大気汚染調査への応用

図5に前述した桜島での火山調査と同様の観測を新燃岳で実施した結果を示す。この調査2018年3月の大規模な噴火の直後に実施し、本来は噴火による火山ガスや火山灰の濃度分布を把握することが目的であった。しかしながら、観測当日は噴火活動は沈静化しており、目視でも噴煙が確認できない状況であった。したがって、図5に示したPM濃度の鉛直プロファイルは通常の大気汚染物質としてのPM濃度の特徴を反映したものと判断される。地上付近のPM濃度は十数μg/m<sup>3</sup>であり、これは近傍の大気常時監視局による測定結果と同程度であった。また、PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>ともに上空ほど濃度が上昇していたが、PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>比は0.8程度で変化はなかった。地上付近で濃度が低下しているのは、主に中国で発生したPMが東シナ海を渡って九州に移流してくる過程で、海面や陸面で沈着した結果が反映されている可能性が考えられる。

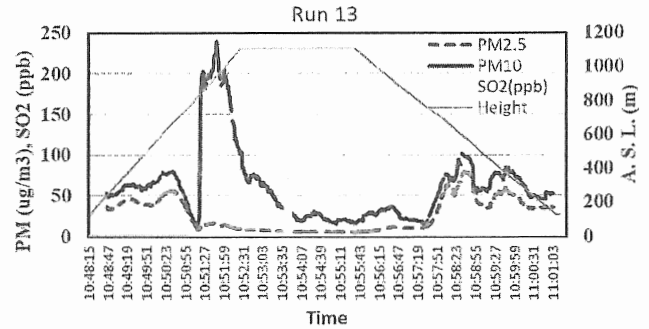


図3 ドローンによるが火山ガス・火山灰の観測結果 (2019/03/27 AM @桜島)

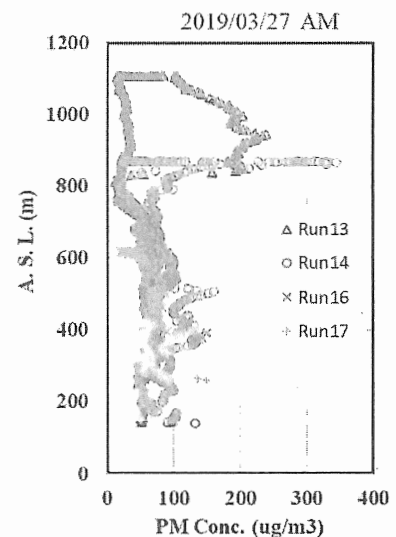


図4 ドローンによる火山灰(PM<sub>10</sub>)観測結果 (2019/03/27 AM @桜島)

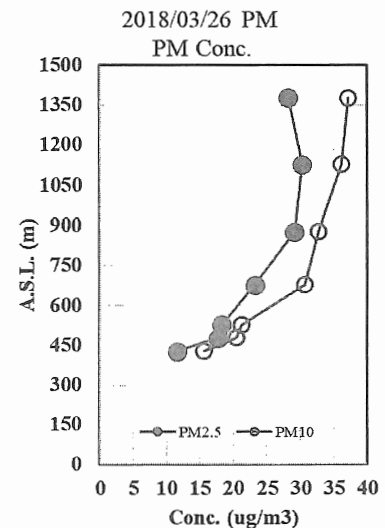


図5 ドローンによるPM濃度観測結果 (@新燃岳)

## 6. 大気拡散実験への応用

大気拡散実験は、トレーサーガスを大気中に放出し、風下の捕集点でサンプリングした大気中に含まれるトレーサー濃度を定量することによって、実大気における拡散状況を把握することのできる技術である。例えば、工場の煙突の煙にトレーサーを混合して放出し、複数の風下地点でその濃度を定量することにより、平面的な濃度分布を把握することができる(図6)。濃度分布からは煙の拡散幅や最大着地地点・最大着地濃度などの情報が得られ、これらのデータは大気拡散シミュレーションのパラメータ設定や精度検証に用いられる。トレーサーガスはいわば目に見えない目印のようなもので、次のような条件が求められる。

- ✓ 人畜無害
- ✓ 他に発生源がなく、バックグラウンド濃度が低い
- ✓ 大気中において化学的に安定
- ✓ 極微量でも定量可能

近年はこれらの条件を満たすトレーサーとして PFT (Perfluoro Carbon Tracer) が使われることが多い。PFT は化学構造的には代替フロン的一种であり、PMCH (Perfluoro-Methyl Cyclo Pentane), PMCH (Perfluoro-Methyl Cyclo Hexane), PDCH (Perfluoro-Dimethyl Cyclo Hexane) などが代表的な物質である。これらの物質は、専用の前処理装置を備えた GC-ECD 分析システム(図7)を用いることで、通常の大気中でのバックグラウンドレベルである ppq オーダー(1 千兆分の 1 すなわち ppt の 1/1000)での定量が可能である。このシステムにおける分析フローは以下のとおりである(図8)。

- ① 捕集管に捕集した大気サンプルを加熱脱離
- ② プレカットカラムでトレーサー以外の大半の成分をカット
- ③ フロリジルトラップでトレーサー成分を再濃縮
- ④ Pd 触媒で干渉成分を分解
- ⑤ メインカラムでトレーサー成分を分離
- ⑥ ECD で定量

さて、これまで行われてきた大気拡散実験の大半は、地上に大気捕集用サンプラーを設置してトレーサーガス濃度の平面的な分布を捉えるものであった(図9)。一方で、大気汚染物質や放射性物質などの拡散シミュレーションにお

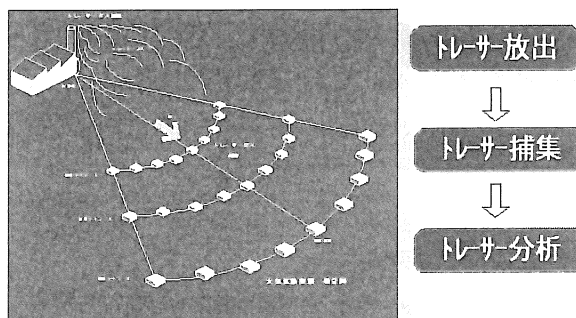


図6 大気拡散実験の概念図



図7 PFT 分析システム

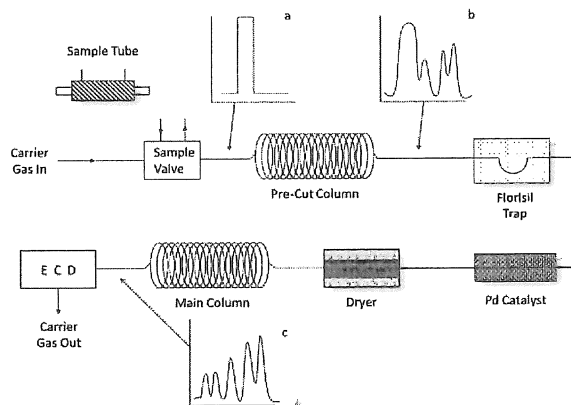


図8 PFT 分析フロー



図9 PFT 濃度分布の解析例

いては、鉛直方向の拡散特性の把握も重要である。そこで、ドローンを活用して上空の大気サンプリングを行い、“立体的”な大気拡散実験を実施した事例を紹介する。今回の実験は以下のような設定で実施した。

- ✓ 森の外側、風上からトレーサーガスを放出する
- ✓ 森の中には気象観測タワー(高さ 25 m) があり、地上, 15 m, 25 m にサンプラーを設置
- ✓ タワーの上空 (樹冠より上) の大気をドローンでサンプリング
- ✓ 距離減衰把握のため、森の中 2 カ所に地上サンプラーを設置

この実験では、森林中のトレーサー濃度の鉛直プロファイルを把握することにより、森林によるトレーサーを含む大気の遮蔽効果を検証することを想定した (図 10)。

実際の実験は 2018 年 7 月に龍谷大学瀬田キャンパスにある“龍谷の森”で実施した。現地の過去 10 年分の気象観測データから夏季の主風向を解析し、当初計画では森の南側に放出点を設定したものの、実験当日は北寄りの風が卓越したため、急遽、森の北側に放出点を移動して実験を行った。ドローンには小型の大気サンプラーを搭載し、タワー上空まで飛行させ、捕集管に大気を捕集した。本実験の結果の一部を図に示す。結論からすると、鉛直プロファイルを計測した気象観測タワーではトレーサーガスは検出されず、一方で放出点から最も離れた地点に設置した地上サンプラーにおいて濃度上昇が認められた (図 11)。前述のとおり、本実験では計画とは逆方向の風となったこともあり、放出点と気象観測タワーとの位置関係が風上-風下とは若干ズレていたことや、2 点間の距離が短く、気象観測タワー付近では水平方向の拡散幅が十分に広がっていなかったことが反映された結果と解釈できる。

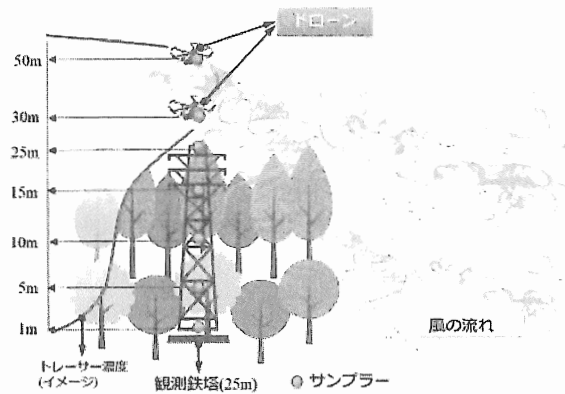


図 10 「龍谷の森」鉛直拡散実験イメージ

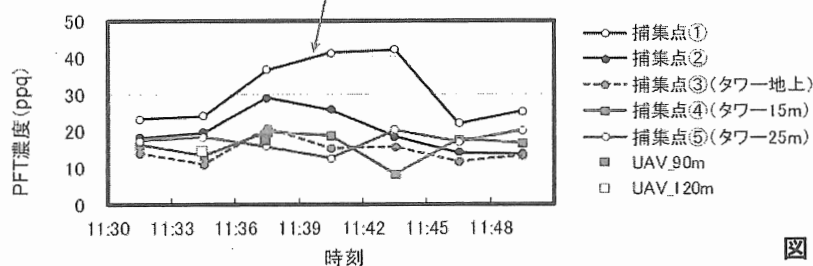


図 11 龍谷の森拡散実験結果

## 7. おわりに

これまで紹介してきたとおり、ドローンは空撮のみならず、環境計測分野での活用が可能である。ドローンにセンサを搭載し、様々な環境要素を *in situ* 測定することが可能であるし、サンプラーを搭載して任意の地点でのサンプルを捕集し、持ち帰ることも出来る。以下にドローンを用いた環境計測のメリットと課題を整理した。

### ■ メリット

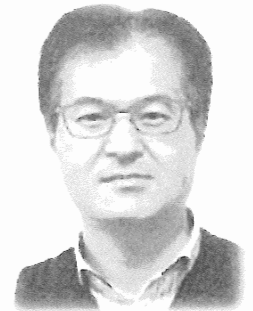
- ✓ 今までできなかった場所で観測ができる (電源がない場所、人が立ち入れない場所 etc.)
- ✓ 定点ではなく移動観測ができる
- ✓ 低コストで運用が可能 (有人航空機やリモートセンシング機器と比較した場合)
- ✓ 任意の要素を計測できる (搭載可能なセンサがあれば)

### ■ 課題

- ✓ ドローンの性能不足 (バッテリー性能、耐風・防水性能 etc.)
- ✓ センサの性能不足 (応答性・小型軽量・低消費電力)
- ✓ 航空法・電波法など法規制への対応

### (筆者略歴)

1995 年埼玉大学理工学研究科博士前期課程修了、財団法人日本気象協会入社。  
2006 年埼玉大学理工学研究科博士後期課程修了(工学博士)。専門は大気環境学。  
日本気象協会在籍中は、主に PM<sub>2.5</sub> などの大気汚染調査や、大気シミュレーション業務に従事。2017 年に京都大学防災研究所 気象水文リスク情報 (日本気象協会) 研究分野へ特定准教授として赴任。防災研究所では火山観測や気象観測など防災分野でのドローンによる観測技術の開発・実証に取り組んでいる。



# MEMO

A series of horizontal dotted lines for writing.

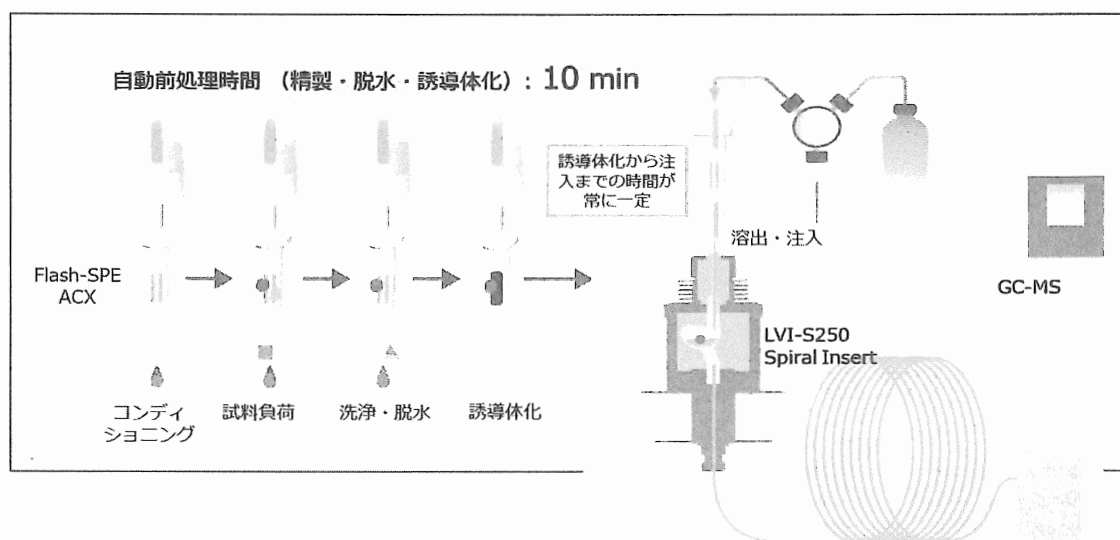
## オンライン固相抽出-GC/MS システムによる自動分析最新情報 ～食品・生体試料中のアミノ酸・有機酸・糖・短鎖脂肪酸・メタボローム～

株式会社アイスティサイエンス 松尾 俊介 (まつお しゅんすけ)

メタボロミクスは、医療、食品などの分野での貢献が期待されている。従来の GC-MS を用いたメタボローム分析の前処理において、凍結乾燥/遠心乾固の工程に一晩、その後の誘導体化時間も合わせると長時間を要する場合が多い。また、脱水の不十分による誘導体化阻害など結果への悪影響を懸念しながら分析をしている場合が多い。そこで、本研究では凍結乾燥工程を必要としない固相誘導体化技術が搭載されたオンライン SPE/GS/MS システムを用いて、メタボローム分析のメソッド開発を行った。

前処理装置にはオンライン SPE-GC インターフェース (SGI-M100, AiSTI 製)、測定装置には大量注入口装置 (LVI-S250, AiSTI 製) を備えた GC-MS/MS を用いた。固相カートリッジには、イオン交換相互作用の固相カートリッジ (Flash-SPE ACX, AiSTI 製) を用いた。測定試料はアセトニトリル-水混合溶液で調製した。自動前処理の手順は、固相カートリッジをコンディショニングした後、試料溶液を通液し目的物質を固相にイオン交換相互作用等により吸着させ、アセトニトリル-水混合溶媒で洗浄し、アセトニトリルを流すことで脱水を行った。その後、誘導体化試薬を固相に直接添加して含浸させて、固相中で誘導体化を行い、ヘキサンで溶出しながら直接 GCMS へ注入した。

その結果、アミノ酸や有機酸、糖類において良好なクロマトグラムを得ることができた。また、誘導体化反応時間は 2 分で、自動前処理にかかった時間は約 10 分であった。固相誘導体化法により、凍結乾燥工程を行わずに、自動で迅速な分析が可能となった。アミノ酸や有機酸、糖の一斉分析に有効であることがわかった。



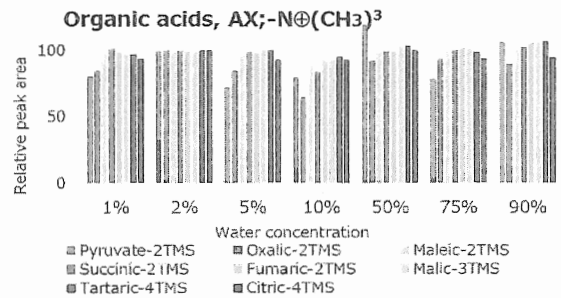
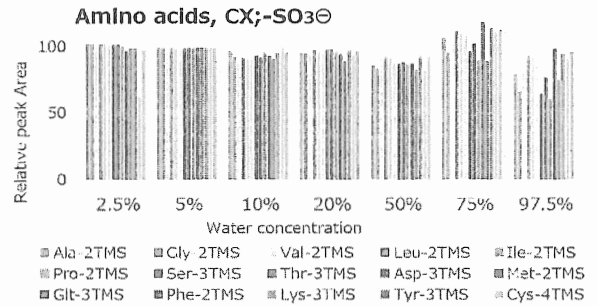
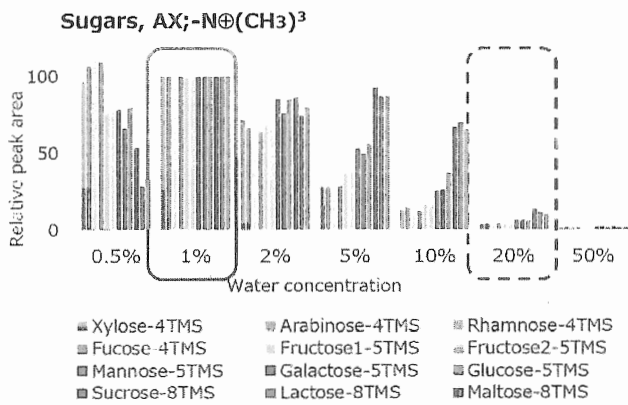
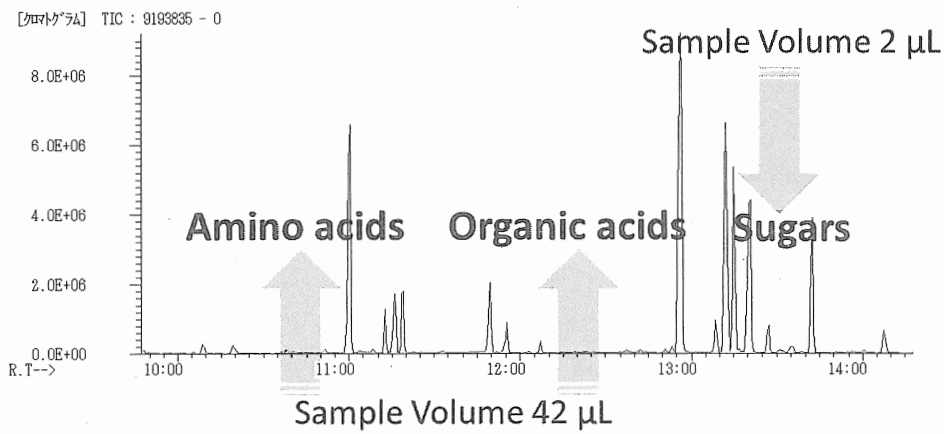
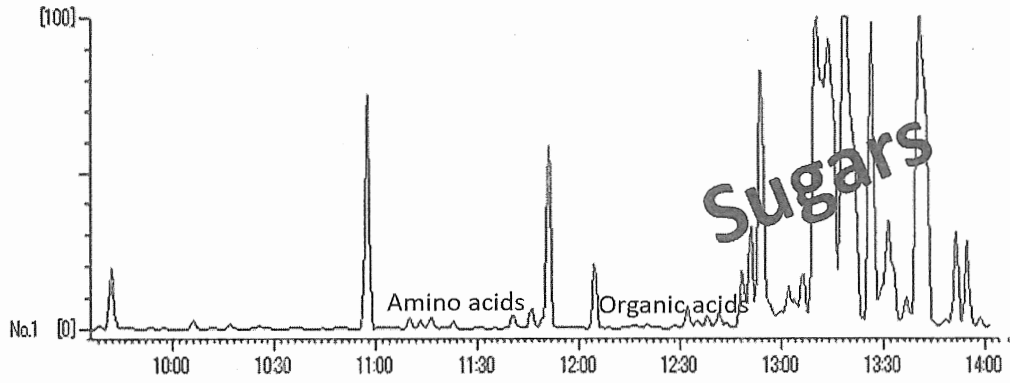


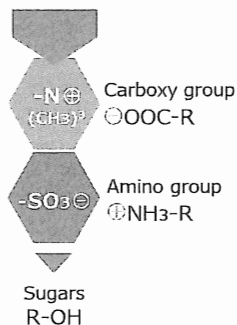
Fig. 1. Relations of water conc. in solvent and the relative peak area, when the compounds in solvent are loaded through the SPE and are adsorbed by the SPE

## 👉 Point

### 1st Sample loading      2nd Sample loading

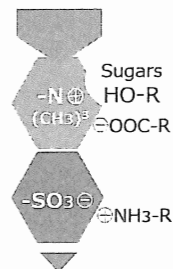
**20% Water in ACN**

**Sample 40  $\mu$ L**

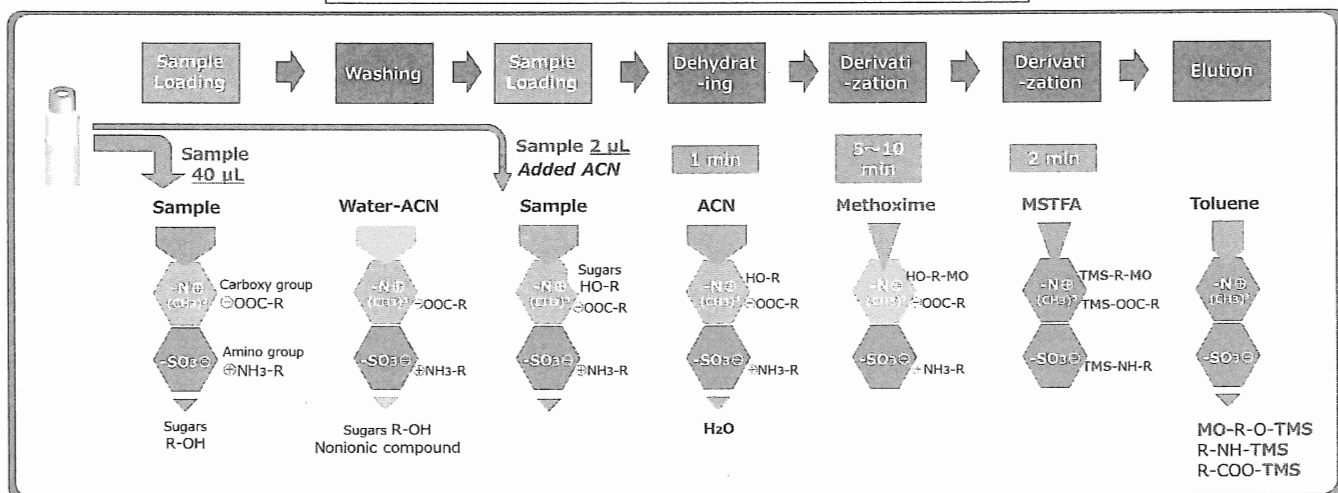


**1% Water in ACN**

**Sample 2  $\mu$ L**



Sugars : sample 0 + 2 = 2  $\mu$ L  
 Amino acids : sample 40 + 2 = 42  $\mu$ L  
 Organic acids : sample 40 + 2 = 42  $\mu$ L



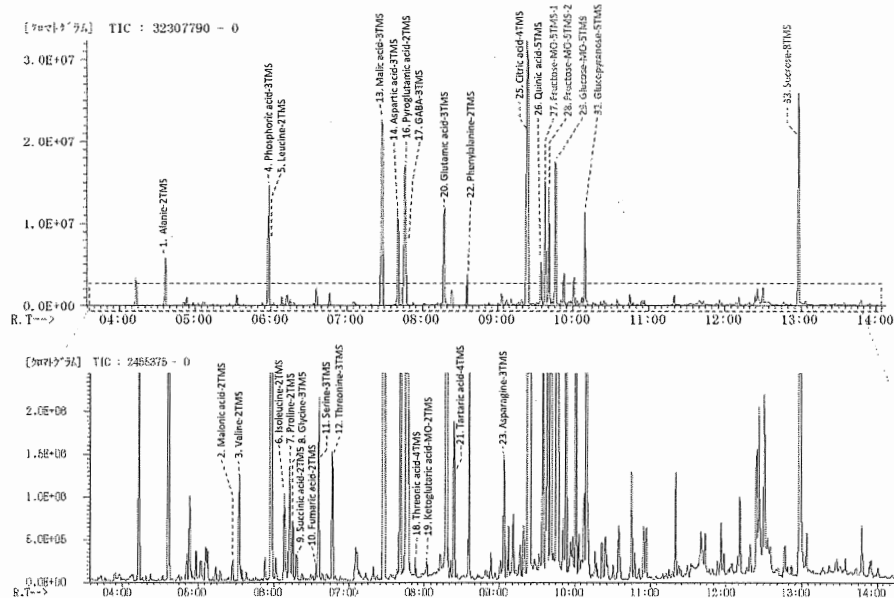
**SPE-GC Interface**      **SGI-M100; AiSTI Science**  
 SPE Cartridge      Flash-SPE ACX ;AiSTI Science  
 Sample Volume      40  $\mu$ L

**PTV Injector**      **LVI-S250; AiSTI Science**  
 Insert Type      Spiral Insert  
 Injector Temp.      250°C(1min)-10°C/min-290°C

**GC/MS**      **Agilent 7890B**  
 Inlet Mode      Split  
 Split ratio      50  
 Flow Mode      Constant Flow, 1.2ml/min  
 Column      VF-5ms, 0.25mm i.d. X 30m, df;0.25 $\mu$ m  
 Oven Temp.      80°C(2min)-20°C/min-310°C(3min)  
 Trans. Line Temp.      290°C

**MS**      **Agilent 5977B**  
 Ion Source Temp.      280°C  
 MS Method      SCAN, m/z;70-450





The SCAN total ion chromatogram of the Vegetable juice using SPE-GC-MS system with automated solid-phase derivatization method

No.	Compound Name	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ave	RSD, %
1	Alanine-2TMS	309,232	299,640	318,036	318,842	315,043	272,857	305,730	295,444	309,714	304,949	4.7
2	Malonic acid-2TMS	208,582	189,833	201,318	217,085	216,140	198,379	203,238	191,479	216,319	204,708	5.1
3	Valine-2TMS	960,530	944,208	939,079	970,635	985,122	871,585	898,551	909,080	936,718	935,056	3.9
4	Phosphoric acid-3TMS	1,756,612	1,694,987	1,784,167	1,836,775	1,827,143	1,660,757	1,749,686	1,702,251	1,751,900	1,751,585	3.4
5	Leucine-2TMS	601,172	586,871	587,744	600,653	621,488	554,859	570,432	575,373	591,554	587,816	3.3
6	Isoleucine-2TMS	751,499	747,502	736,942	752,151	779,765	699,042	711,541	729,201	735,950	736,177	3.2
7	Proline-2TMS	1,268,714	1,218,445	1,407,490	1,334,588	1,329,392	1,081,513	1,375,465	1,312,913	1,363,408	1,301,325	7.6
8	Glycine-3TMS	89,045	87,017	98,592	92,452	90,010	76,391	89,074	90,300	87,304	88,909	6.6
9	Succinic acid-2TMS	29,739	23,133	30,237	30,525	32,616	27,129	30,293	31,474	36,726	30,208	12.3
10	Fumaric acid-2TMS	128,060	116,140	131,005	130,524	133,252	112,729	119,974	120,408	127,689	124,439	5.8
11	Serine-3TMS	650,133	583,530	750,466	657,756	637,197	485,637	728,192	630,276	663,495	642,985	12.0
12	Threonine-3TMS	406,488	364,652	467,699	416,534	389,974	305,476	454,202	398,677	419,286	402,554	11.9
13	Malic acid-3TMS	658,012	606,845	674,655	676,875	692,215	610,983	640,943	619,416	648,554	647,611	4.7
14	Aspartic acid-3TMS	1,305,807	1,129,009	1,373,062	1,371,520	1,304,608	1,072,929	1,342,124	1,251,515	1,296,873	1,271,939	8.3
15	Methionine-2TMS	76,880	73,494	82,248	83,206	78,838	65,815	76,409	73,669	75,318	76,209	6.8
16	Pyroglutamic acid-2TMS	1,507,913	1,201,840	1,508,232	1,481,026	1,448,978	1,264,946	1,557,010	1,514,768	1,629,979	1,457,188	9.4
17	GABA-3TMS	2,542,372	2,602,287	2,557,843	2,512,557	2,552,924	2,315,690	2,411,967	2,436,148	2,323,088	2,472,764	4.3
18	Threonine acid-4TMS	55,285	43,538	51,469	55,132	54,195	49,244	51,484	53,862	55,673	52,209	7.5
19	Ketoglutaric acid-MO-2TMS	17,868	16,102	17,882	18,944	18,368	15,912	17,310	16,945	17,930	17,473	5.8
20	Glutamic acid-3TMS	525,855	477,961	611,719	553,865	537,058	439,154	582,209	560,490	546,821	537,237	9.7
21	Tartaric acid-4TMS	43,340	41,410	44,526	46,738	47,503	40,921	42,245	43,569	43,327	43,731	5.1
22	Phenylalanine-2TMS	667,786	660,171	690,655	684,132	684,062	602,503	633,106	627,284	647,507	655,238	4.6
23	Asparagine-3TMS	759,004	647,104	1,084,240	847,659	721,506	553,957	1,014,838	837,951	868,853	815,012	20.6
24	Isochlorogenic acid-2TMS	66,484	63,382	67,778	68,936	68,584	60,753	63,586	62,133	66,714	65,372	4.6
25	Citric acid-4TMS	460,310	456,724	467,157	481,998	463,505	460,047	457,736	460,394	468,343	464,024	1.7
26	Quinic acid-5TMS	692,038	529,048	618,111	685,115	648,835	570,799	644,134	648,984	666,745	633,757	8.4
27	Fructose-MO-5TMS 1	3,108,238	2,916,943	3,214,863	3,135,063	3,159,943	2,827,150	2,876,550	2,509,797	2,513,611	3,006,819	4.8
28	Fructose-MO-5TMS 2	2,884,998	2,635,101	2,949,673	2,872,398	2,370,960	2,573,463	2,635,856	2,652,894	2,660,066	2,763,203	5.4
29	Glucose-MO-5TMS	1,613,724	1,529,616	1,776,368	1,671,418	1,741,960	1,497,934	1,591,229	1,555,306	1,687,477	1,629,448	5.9
30	Lysine-4TMS	82,260	80,626	79,743	69,404	74,609	61,603	59,487	67,651	59,028	70,492	13.1
31	Tyrosine-3TMS	335,744	328,502	351,046	317,751	323,455	259,785	261,555	278,977	273,981	303,422	11.5
32	Glucopyranose-5TMS	5,311,786	5,344,811	5,382,349	5,076,972	5,175,920	4,674,815	4,834,295	4,901,459	5,476,152	5,197,517	6.8
33	Sucrose-8TMS	862,202	831,842	910,611	862,117	947,962	801,334	863,685	847,403	911,866	876,562	4.9

【参考文献】

・第12回メタボロームシンポジウム要旨集

「固相誘導体化法による短鎖脂肪酸と有機酸の一斉分析法の開発」佐々野僚一1、杉立久仁代2、野原健太2、古野正浩3、福崎英一郎3

1)アイスティサイエンス、2)アジレント・テクノロジー、3)阪大院・工

・メタボロミクス国際学会 2018 発表資料

「Development of fully-automated SPE-GC-MS system enabling solid-phase analytical derivatization for the wide targets and the wide concentration range analysis.」

佐々野僚一1、古野正浩2、福崎英一郎2、1)アイスティサイエンス、2)大坂大学

珪藻土担体の現状と、それに替わる安定性能・安定供給可能な担体

信和化工株式会社  
藤村 耕治(ふじむらこうじ)

【はじめに】

ガスクロマトグラフィー用パッキンカラムにおいて、分配型充填剤の担体には「耐熱性」、「多孔性」、「微細孔の少なさ」、「不活性」、「物理強度」の5つの必須条件があり、それを満たす素材として焼成珪藻土粒が広く使用されており、現在でも多くの公定法に記載されている。

珪藻土担体で最も普及したクロモソルブ(Chromosorb® Imerys Minerals California, Inc.)シリーズは、原鉱を厳選することで高性能なガスクロマトグラフィー用担体を供給していたが、2009年頃から入荷が困難になり、約5年の停止期間に製造設備が刷新され、2014年に供給が再開された。現在は入手が可能となったクロモソルブの性能評価を行った結果を報告する。

また珪藻土担体の問題点として天然鉱物が原料であり、採掘場所や採掘深度による原鉱のばらつきが分析の安定性、再現性に影響することが知られている。

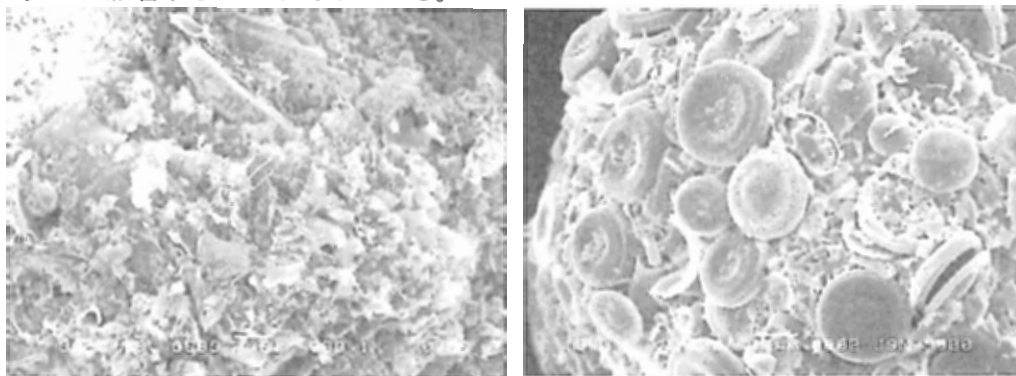


写真 1. 焼成珪藻土粒の顕微鏡写真 (左:米国産 右:秋田県産)

その問題点を解決したマクロポーラスシリカ担体・シンワソルブ(Shinwasorb® 信和化工株式会社)は、規則的で連続したマクロ孔を有することで均一な細孔分布を持ち、また適度な比表面積を有しながら、メソ孔およびマイクロ孔が殆ど存在しないといった、ガスクロマトグラフィー用担体に最適な物性を持つ。

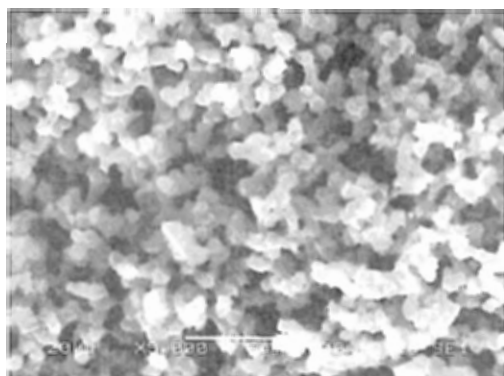


写真 2. シンワソルブの電子顕微鏡写真

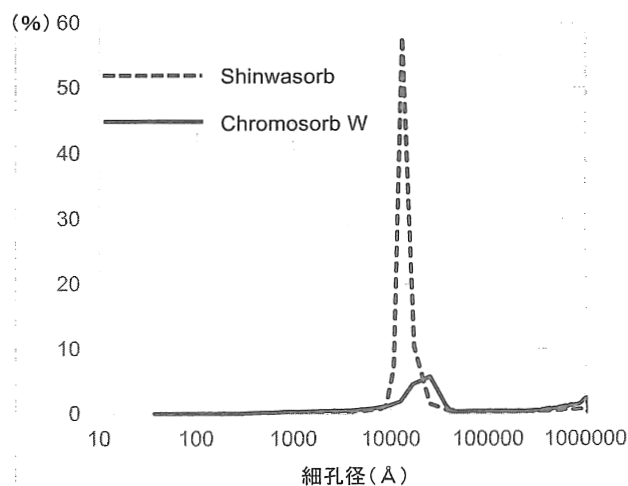


Fig.1 シンワソルブとクロモソルブの細孔分布

このシンワソルブで調製したカラムを用い、先述のクロモソルブと比較したので報告する。  
 またこのシンワソルブは高い液相担持能力があり、大量の液相をコーティングできることから捕集剤としての用途が期待される。そこでシンワソルブにポリジメチルシロキサンを化学結合させた分配型捕集剤を用い、トンネル内の空気から多環芳香族(PAHs)を捕集して分析した事例を紹介する。

【分析方法】

Chromosorb WAW 60-80 メッシュ、および Shinwasorb-U 60-80 メッシュに 10 %重量のポリエチレングリコール-20M をコーティングした充填剤を、長さ 2.1 m、内径 3.2 mm のガラスカラムに充填しパックドカラムを調製した。このカラムを用い C4~C5 アルコール混合試料(各 1.0 mg/mL アセトン溶液)を分析し、イソアミルアルコールの理論段数および n-アミルアルコールの保持時間を計測した。

Chromosorb W は 2003 年 1 月から 2019 年 7 月までに入手した、計 18 ロット、Shinwasorb は 2013 年から 2015 年に製造した 36 ロットを対象とした。

【分析条件】

カラム温度:90 °C 注入口温度:250 °C 検出器:FID 250 °C キャリアガス:N<sub>2</sub> 50 mL/min  
 試料: sec-Butanol, iso-Butanol, n-Butanol, Allyl alcohol, iso-Amyl alcohol, n-Amyl alcohol  
 各 1.0 mg/mL アセトン溶液 注入量:1.0 μL

【結果】

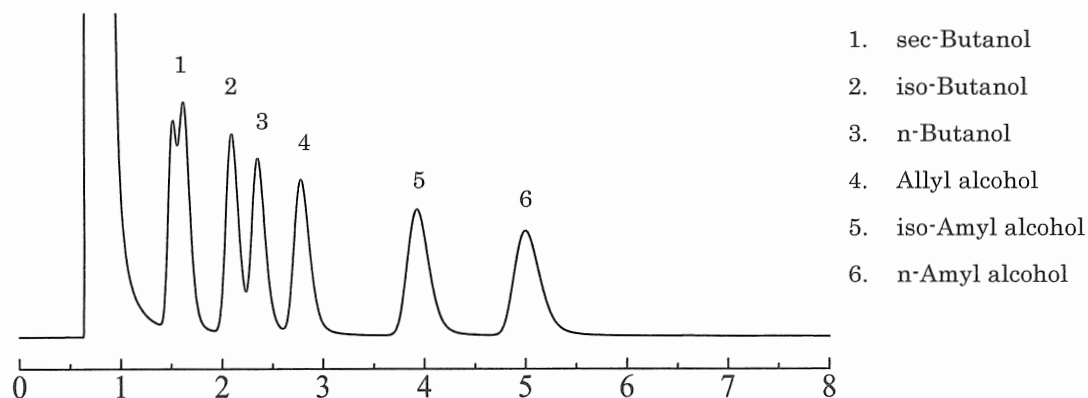


Fig.2 クロモソルブ W 担体のカラムによる C4~C5 アルコール混合試料のクロマトグラム

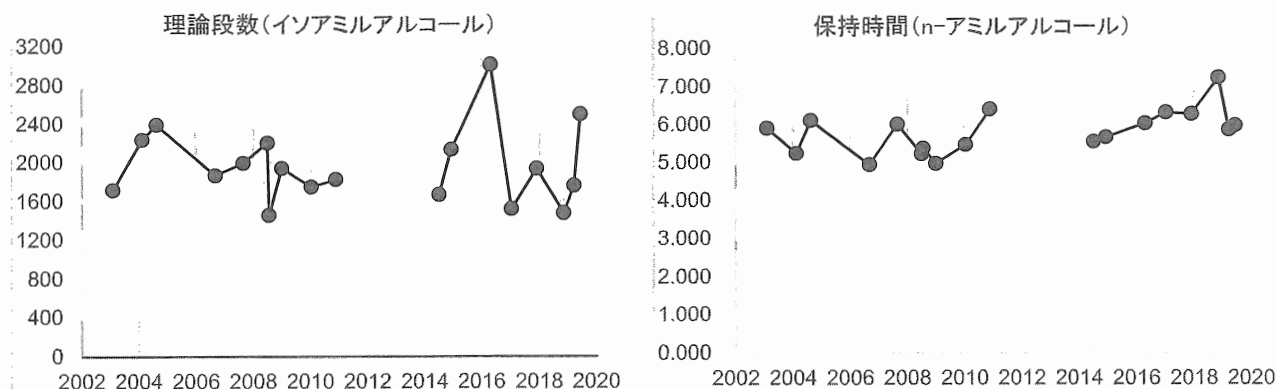


Fig.3 クロモソルブ W 担体のカラムによる理論段数(イソアミルアルコール)と保持時間(n-アミルアルコール)

Table.1 シンワソルブとクロモソルブの理論段数と保持時間比較

		Shinwasorb	ChromosorbW
理論段数	平均値	3070	1965
(イソアミルアルコール)	RSD%	4.3%	20.3%
保持時間 min	平均値	6.078	5.801
(n-アミルアルコール)	RSD%	2.5%	9.9%

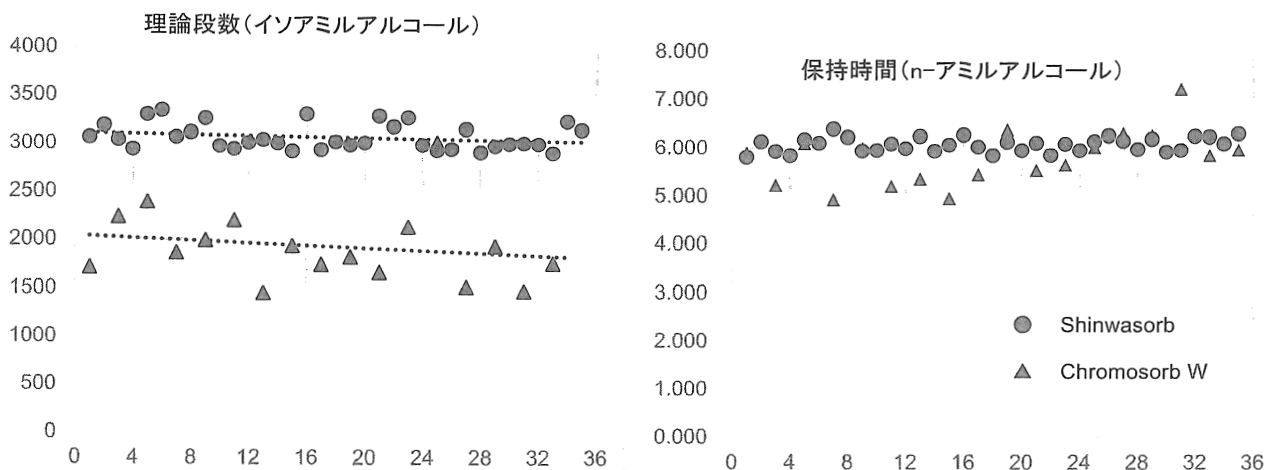


Fig.4 シンワソルブとクロモソルブの理論段数と保持時間比較

【分配型捕集剤の開発】

マクロポーラスシリカ (Shinwasorb-U 40-60 メッシュ) に、ビニル基を有するシランカップリング剤で表面修飾し、ビニル変性ポリジメチルシロキサンを担体重量の 66.7% コーティングした後、窒素雰囲気中で加熱することで化学結合型の分配型捕集剤: MPSi-PDMS を作成した。充填剤重量のうち PDMS が占める割合は 40% となる。

これをガラス製の注射筒型容器に 6.0 g 充填し、捕集デバイスを調製した。

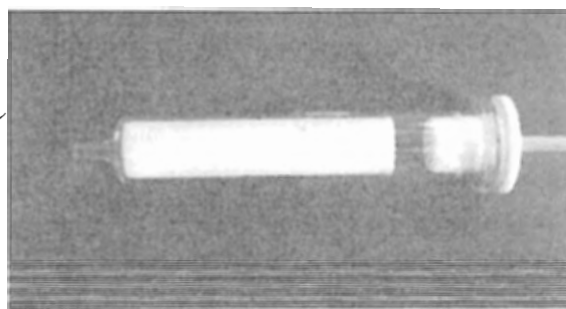


写真 3. 分配型捕集デバイス

【サンプリングと分析】

捕集デバイスを吸引ポンプに接続し、トンネル内にて 5 L/分の速度で 100 分間空気を採取した。その際捕集デバイスの上流に 47mm φ の石英繊維フィルターを装着し、ススなどの微粒子を捕集した。

石英繊維フィルターおよび捕集デバイスから 10 mL のアセトンと超音波処理で捕集成分を溶出し、窒素バブリングにより試料を 1.0 mL まで濃縮したのち、ガスクロマトグラフィー質量分析計に注入し PAHs の定性および定量をおこなった。

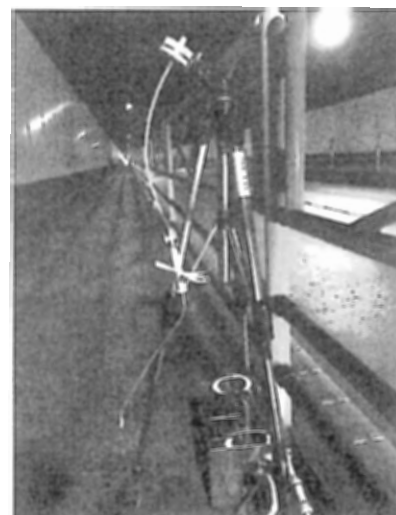


写真 4. トンネル(山梨県)での空気サンプリング

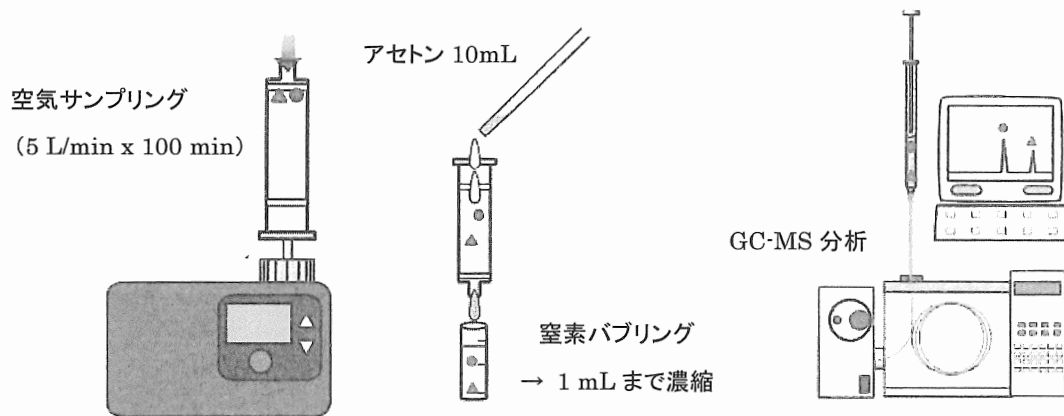


Fig.5 サンプルングおよび試料調製方法

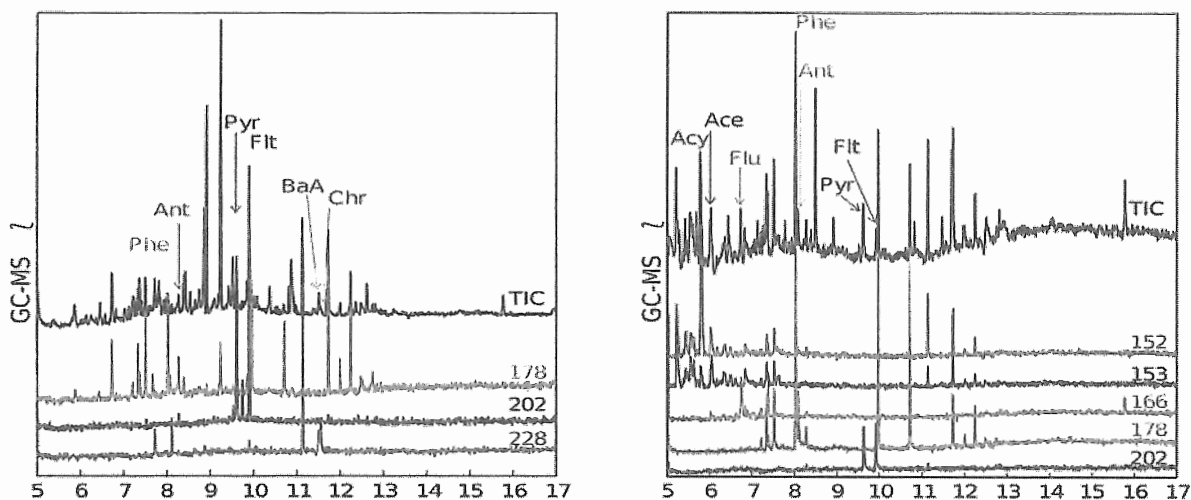


Fig.6 GC-MS クロマトグラム(左:石英繊維フィルター 右:分配型捕集デバイス)

Table.2 トンネル内の空気から捕集した PAHs 量(ng/m<sup>3</sup> Air)

	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Pyr	Flt	BaA	Chr
Quartz filter	N.D.	N.D.	N.D.	28	40	47	128	11	13
Shinwasorb-PDMS	85	29	44	135	49	74	42	N.D.	N.D.

Acy:Acenaphthylene, Ace:Acenaphthene, Flu:Fluorene, Phe:Phenanthrene, Ant:Anthracene, Pyr:Pyrene, Flt:Fluoranthene, BaA:Benzo[a]anthracene, Chr:Chrysene

調製した分配型捕集剤と捕集デバイスによりトンネル内の空気から PAHs を検出し定量できたことで、大気中の SVOC を捕集する際の当デバイスの適用性が認められた。

【参考文献および謝辞】

“Polydimethylsiloxane - coated partitioning sample collection device for the precise quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in air”

Ikuo Ueta et al., J Sep Sci. 2016 Nov;39(21):4202-4208.

捕集デバイス容器および吸引ポンプは株式会社 堀場エステック様により設計されたものであり、捕集デバイスの評価は、山梨大学総合研究部工学域 植田郁生助教により実施された。

今回の発表に際し、データのご提示および掲載許可をいただいた。ここに謝意を表する。

## 「植物が産生するテルペンの GC 分析によるプロファイリング」

Restek コーポレーション 岡村 史子 (おかむら ふみこ)

テルペンはイソプレン (C<sub>5</sub>) 単位が複数結合した植物が産生する天然有機化合物群の総称である。イソプレン単位の数によって、モノテルペン、セスキテルペン、ジテルペン、トリテルペン、テトラテルペンと分類されるが、特にモノテルペン、セスキテルペンは精油の主要成分であり、アロマやフレーバーの正体であるとされる。近年では香り成分が生物に何らかの効果があることが期待され研究が進んでいる。

テルペン類を含有する生薬であるハーブは、ヨーロッパでは古来より料理や虫除け、呪い、魔除け、生薬製剤などに使用されてきた。ハーブ中のテルペンは植物の種類はもちろん、生育程度、場所、採取された季節、天候によっても組成が異なり、テルペンをプロファイリングすることで確認試験や品質の指標となり得ることが考えられる。

本研究では 4 種類のハーブと、3 品種のホップを同条件の HS-GC 法で分析を行い、各種テルペンのついてのプロファイリングを行った。

## 植物が産生するテルペンのGC分析によるプロファイリング

Restekコーポレーション日本支社  
岡村 史子

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

1

## 内容

- テルペンとそのプロファイリングについて
- テルペンの構造と分析条件の設定
- ハーブ4種のテルペンプロファイリング
- ホップ3品種のテルペンプロファイリング
- SPME Arrow, GC-MSの適用
- まとめ

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

2

## テルペン（テルペノイド）とは

精油の主要成分となっている化合物のなかで、イソプレン $C_5H_8$ が先端と末端で結合（頭尾結合 head to tail）した基本骨格 $(C_5H_8)_n$ をもつ化合物を総称してテルペンとよぶ。テルペノイド terpenoid、イソプレノイド isoprenoidともよばれる。テルペンは精油の主要成分であり、精油中のテルペンは、植物の生体内で酵素が酵素の作用によってスクアレンを経てコレステリン（コレステロール）となる生合成の初期段階で生成する。

小学館 日本大百科全書(ニッポニカ)  
日本薬学会 薬学用語解説

- イソプレンが複数結合した天然有機化合物群の総称
- 精油（揮発性、芳香性、脂溶性、可燃性）の主要成分
- アロマ、フレーバーの正体

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

3

## テルペンのプロファイリング

- 植物に含まれるテルペンは、植物種、他、生育程度、場所、採取された季節、天候によってもテルペンの組成が異なる

プロファイリングが確認試験や品質の指標となり得る

→ ハーブに含まれるテルペンに注目し、植物種や品種毎にテルペンの組成の違いが出るのかプロファイリングを行った

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

4

## テルペン生合成経路・分類

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

5

## モノテルペンの構造式

$C_{10}H_{16}$		$C_{10}H_{18}O$	
$\alpha$ -Pinene BP 155 °C	Camphene BP 155 °C	Geraniol BP 230 °C	Linalool BP 198-199 °C
Limonene BP 176 °C	$\alpha$ -Phellandrene BP 171-172 °C	$\alpha$ -Terpineol BP 217-218 °C	Borneol BP 213 °C

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

6

### テルペン分子量, MS

• テルペンは分子量やフラグメントイオンがにかよっている。  
→ クロマトグラフィーとしての分離が必要

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

7

### GC-FID条件

Column Rxi®-624SIL MS, 30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm (cat.# 13868)  
Injection headspace-loop split (split ratio 10:1)  
Liner: Premium **1.0 mm ID** straight inlet liner (cat.# 23333.1)

Oven  
Oven Temp.: 60 °C (hold 0.10 min) to 300 °C at 12.50 °C/min (hold 3.0 min)  
Carrier Gas He, constant flow  
Linear Velocity: 33 cm/sec  
Detector FID @ 320 °C

Make-up Gas  
Flow Rate: 45 mL/min  
Make-up Gas Type: N2  
Hydrogen flow: 40 mL/min  
Air flow: 450 mL/min  
Data Rate: 20 Hz  
Instrument Agilent/HP6890 GC

ライナー内径  
— 1.0mmID  
— 4.0mmID

Peaks  
1. Acetonitrile  
2. Dichloromethane

ヘッドスペース法による試料導入における  
ライナー内径の影響

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

9

### Head Space条件

Headspace-Loop  
Inj. Port Temp.: 250 °C  
Instrument: Tekmar HT-3  
Inj. Time: 1.0 min  
Transfer Line Temp.: 160 °C  
Valve Oven Temp.: 160 °C  
Needle Temp.: 140 °C

Sample Temp.: 140 °C  
Sample Equil. Time: 30.0 min  
Vial Pressure: 20 psi  
Loop Pressure: 15 psi

※ これらの条件, MS条件はテルペンの精確な定量を目的としたものではなく予備的なものである

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

10

### ハーブに含まれるテルペン

- 古来より料理や虫除け, 呪い, 魔除け, 生薬製剤などに使用されており, 近年では精油の薬効にも注目
- フランス規格化協会やISOの公定書ではGC等による精油の成分組成が規定されている

ISO 7359:1985: Essential oils — Analysis by gas chromatography on packed columns — General method  
ISO 7609:1985: Essential oils — Analysis by gas chromatography on capillary columns — General method

分析対象物: パセリ (セリ科), セージ, ローズマリー, タイム (シソ科)

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

11

### ハーブに含まれるテルペン

Peaks	RT(min)
1. α-Pinene	7.37
2. Camphene	7.71
3. β-myrcene	8.02
4. β-Pinene	8.11
5. α-Phellandrene	8.40
6. Limonene	8.71
7. p-Cymene	8.75
8. β-Citronene	8.82
9. Eucalyptol	8.91
10. γ-Terpinene	9.08
11. Terpinolene	9.47
12. Linalol	9.87
13. α-Menthhol	11.58
14. Sarsenol	11.79
15. α-Terpinol	11.29
16. Dihydrocarveol	11.48
17. β-Caryophyllene	13.83
18. α-Thumene	14.21
19. Caryophyllene oxide	15.92
20. α-Bisabolol	16.43

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

13

### ハーブ中テルペンのプロファイリング

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

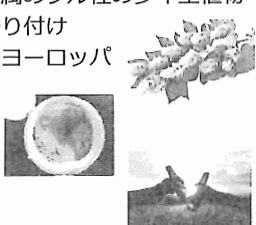
14



### ホップの品種による比較

ホップとは..

- アサ科カラハナソウ属のツル性の多年生植物
- ビールへの苦味, 香り付け
- ハーブの一種としてヨーロッパでは民間薬に利用
- 健胃, 鎮静効果




RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

15

### ホップの品種による比較

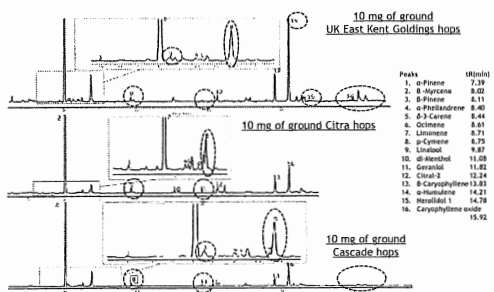
	Cascade	Citra	East Kent Golding
特徴	柑橘やグレープフルーツを含む、フローラルな香り	柑橘、グレープフルーツ、トロピカルフルーツ、強い苦味	ラベンダー、スライス、蜂蜜、タイム、葉木な香り
スタイル	大麦ワイン、アメリカンペールエール、エール、ラガー	インドペールエール、アメリカンエール、アンバー	ペールエール、エクストラスペシャルイングリッシュエール、イングリッシュダークエール、イングリッシュライトエール、ベルギーエール、クリスマスエール
目的	苦味, 香り	苦味, 香り	口付け
産地	US	US	
Total Oil	0.8-1.5 mL/100g	1.5-3 mL/100g	0.85 mL/100g
Myrcene Oil	45%-60%	60%-70%	42%
Humulene Oil	85-16%	75-12%	27%
Caryophyllene Oil	4%-6%	5%-8%	9%
Farnesene Oil	4%-8%	1%	0%-1%



RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

16

### ホップの品種による比較



10 mg of ground UK East Kent Goldings hops

10 mg of ground Citra hops

10 mg of ground Cascade hops

Peak	(min)	(min)
1. α-Pinene	7.29	
2. β-Myrcene	8.02	
3. β-Pinene	8.11	
4. α-Phellandrene	8.40	
5. δ-3-Carene	8.44	
6. Octimene	8.61	
7. Limonene	8.71	
8. p-Cymene	8.75	
9. Linalool	9.67	
10. α-Bisabolol	11.08	
11. Geraniol	11.62	
12. Citral-2	12.24	
13. β-Caryophyllene	13.83	
14. α-Humulone	14.21	
15. Humulidol	14.70	
16. Caryophyllene oxide	15.92	

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

17

### まとめ

- 揮発性を持つテルペン類はGCでの分析が適している
- 構造や分子量, 質量分析でのプロダクトイオンが似通っておりクロマトグラフィー分離が必須である
- 植物種や品種によってプロファイルが異なり, GC-FIDで簡易にパターン分析可能
- SPME Arrowを使用した条件の最適化により, 捕集効率, 再現性の向上が期待されている

RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

20

### Restekの関連製品

カラム: Rxi®-624SII MS, 30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm (cat.# 13868)

ライナー: Topaz 1.0 mm ID straight inlet liner (cat.# 23333)

標準品:

Cannabis Terpenes Standard #1 (19 components)  
 (-)-α-Sisabolol, Camphene, δ-3-Carene, β-Caryophyllene, Geranyl, (-)-Guaifol, α-Humulene, p-Isopropyltoluene (p-cymene), (-)-Isopulegol, δ-Limonene, Limbalol, β-bicycenc, Nerolidol, α-Dimene, α-Pinene, (-)-β-Pinene, α-Terpinene, γ-Terpinene, Terpinolene

Cannabis Terpenes Standard #2 (2 components)  
 (-)-Caryophyllene oxide, 1,8-Cineole (Eucalyptol)

その他

Headspace Crimp Vials, 20 (cat.# 24685)

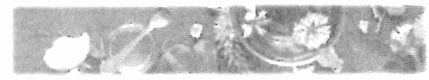
SPME Arrow DVB/PDMS (cat.# 27486)



RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

21

Thank you for your attention!!



RESTEK Pure Chromatography www.restek.com

22

## 都市水循環系におけるマイクロプラスチックの挙動と微量有機化合物との関係

京都大学地球環境学堂・田中周平（たなかしゅうへい）

### 1. はじめに

2016年10月19日に琵琶湖北湖東岸の野洲川河口部で撮影した写真を図1に示す。



図1 琵琶湖北湖東岸の野洲川河口部に漂着したペットボトル

ペットボトルが多く見受けられた。このペットボトルはいつ（when）、どこで（where）、誰（Who）が捨てたものが、どれくらいの時間（How many years）をかけて流れ着いてきたのか。その履歴を辿ることは難しい。そして、このペットボトルが、これからどこへ行き、100年後にはどこで、どのような形状になっているのか。それについても、誰も分かっていないのが現状である。ペットボトルの周りの枯れた植物は、抽水植物のヨシである。ヨシは多年生草本であり、地下部は3～6年かけて生長するが、地上部は冬には枯れて、風波により水域に移行し、やがて微生物によって分解されていく。ヨシの主成分はセルロースであり、こちらも有機物質である。ところがプラスチックとは異なり、生物分解性があるため、環境残留性がそれほど強くない。人工的に生み出された有機物質であるプラスチックの環境残留性などが近年注目されている。

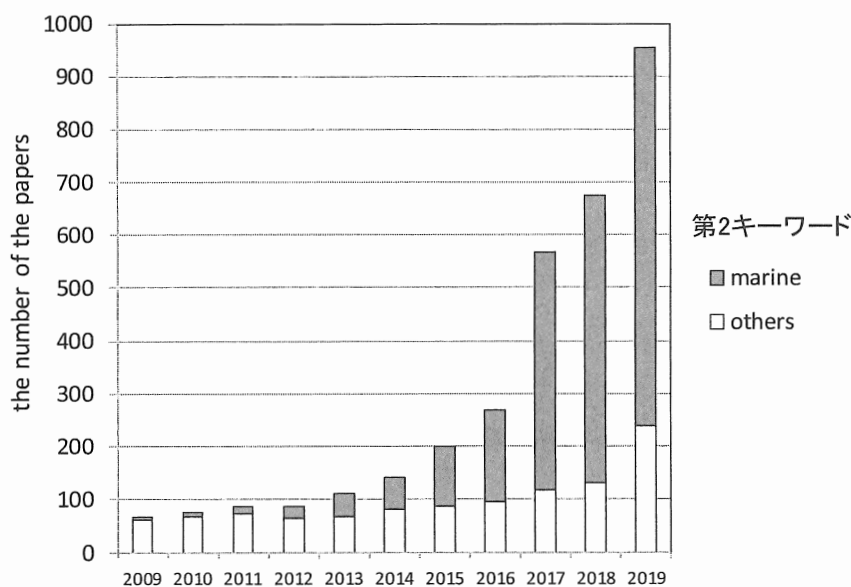
### 2. プラスチックとマイクロプラスチック

プラスチックが生み出されたのは100年以上前であるが、製造量が急激に増加し始めたのは第二次世界大戦後である。現在では、自動車や医療関係器具、食品包装など、ありとあらゆるところで利用されている。2015年時点での世界のプラスチック生産量は4億4800万トンと報告されており、そのうち、1億1600万トンが包装用として使用されている。続

いて多いのが、建物や建設資材として 7200 万トン、繊維関係 6500 万トン、ヘルスケアや農業などその他で 5200 万トンなどである。Roland Geyer ら (2017 年、Science Advances) によると、1950 年から 2015 年までの世界のプラスチック生産量は 83 億トンと報告されており、うち 49 億トンがランドフィルサイトで埋められているか、または海洋に放出されていると推定されている。焼却されているものは 8 億トンであり、大部分が海洋へと移動している。

プラスチック片のうち、もとの形状を残すものをマクロプラスチック、微細片のものをメソプラスチック、5 mm 未満のプラスチック片のことをマイクロプラスチックと呼ぶ。環境中などに放出された包装用紙やシャンプーなどのプラスチック容器などが、太陽光や温度変化、生物分解などにより小さくなり、5mm 未満の大きさになったものを 2 次的マイクロプラスチック、製造段階から 5 mm 未満の大きさで成形されたものを 1 次的マイクロプラスチックと呼ぶ。

2009 年から 2019 年のマイクロプラスチック関連の論文数を図 2 に示す。図中の青色は第 2 キーワードに “Marine” としたときの検索数である。約 7 割の論文が Marine を対象としており、また、多くの研究者は 300  $\mu\text{m}$  よりも大きなマイクロプラスチックを対象に環境調査を実施してきた。



(Science Directを用いた独自検索、2019年8月6日現在)

図 2 Microplastics をキーワードとした論文数の推移

2016 年 11 月 16 日に琵琶湖北湖の表層水を目開き 315  $\mu\text{m}$  のプランクトンネットと目開き 100  $\mu\text{m}$  のプランクトンネットを用いて、それぞれ約 20  $\text{m}^3$  を通水した際の内側を洗い流した際の試料を図 3 に示す。左図は目開き 315  $\mu\text{m}$  の結果を示す。上部に浮いている白色や緑色のもののうち 5 mm よりも小さいものがマイクロプラスチックである (実際は実験室

に持ち帰った後、FT-IR で同定)。一方で、右図は目開き 100  $\mu\text{m}$  の結果を示す。緑色の濁った試料となった。これらの多くは植物プランクトンや動物プランクトンであり、その中からマイクロプラスチックを探し出すことは非常に困難となる。

### 採取方法による試料の違い



図 3 採取方法による試料の違い(目開き 315  $\mu\text{m}$  と目開き 100  $\mu\text{m}$ )

私たちはマイクロプラスチックを分解することなく、これらのプランクトンなどの夾雑物質を取り除く方法を検討してきた。試料にもよるが、過酸化水素水 (30%) などを利用してプラスチック以外の有機物を分解し、ヨウ化ナトリウムなどを用いて比重分離を行うことで無機物を分離するなどの前処理を施している。

### 3. 環境中のマイクロプラスチックと吸着した化学物質

実環境 (表層水) 中のマイクロプラスチックに吸着したペルフルオロ化合物類 (PFCs)、多環芳香族炭化水素類 (PAHs)、塩素化 PAHs の物質量を分子に、その表層水中の各微量化学物質量を分母に取り計算した比を縦軸に、各微量化学物質のオクタノール水分配係数を横軸に取り 図 4 に示す。縦軸はいわゆるマイクロプラスチックによる濃縮倍率 (表層水中と比較) を示す。PFCs、PAHs とともに右上がりの傾向を示した。これは化学物質の疎水性が強いほど、濃縮倍率が高くなることを示しており、マイクロプラスチックの表面に疎水性の微量化学物質が高濃度で吸着していたことを示す。

2019 年 6 月にストックホルム条約で附属書 A に示された PFOA の濃縮倍率は約 1 万倍であり、炭素鎖数 14 の PFTeDA で約 10 万倍の濃縮倍率であった。PAHs については、約 10 万倍以上の濃縮倍率となり、9,10-Cl<sub>2</sub>Ant については約 600 万倍の濃縮倍率を示した。9,10-dichloroanthracene は分子量 247 の化合物であり、皮膚腐食性/刺激性、眼に対する重篤な損傷性/刺激性、特定標的臓器毒性、軌道刺激性などの特徴をもつ。実験条件などの詳

細については、「琵琶湖・大阪湾におけるマイクロプラスチックへのペルフルオロ化合物類および多環芳香族炭化水素類の吸着特性」土木学会論文集 G (環境), 73, 7, III\_1~8 (2017) (鍋谷ら)、「水環境中におけるマイクロプラスチックの粒径に着目した微量有機汚染物質の吸着特性」土木学会論文集 G (環境), 74, 7, III\_527~535 (2018) (雪岡ら) に記載している。

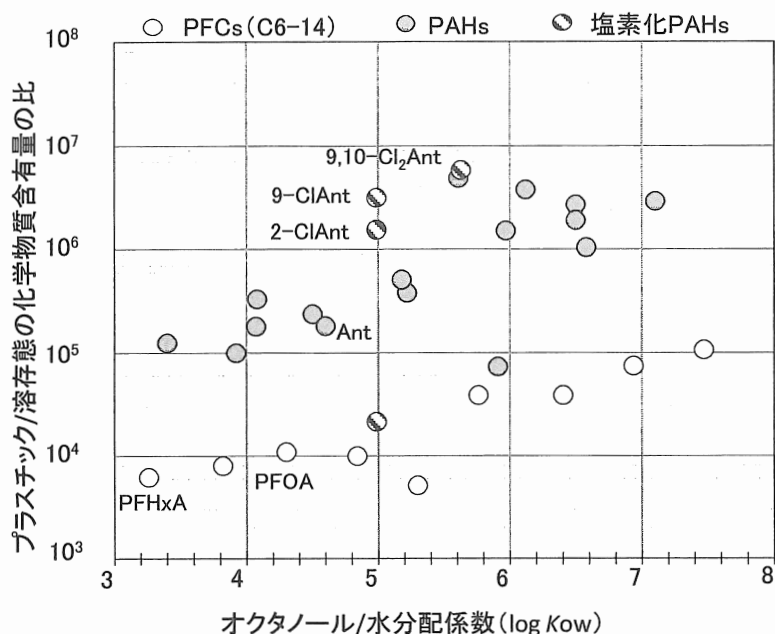
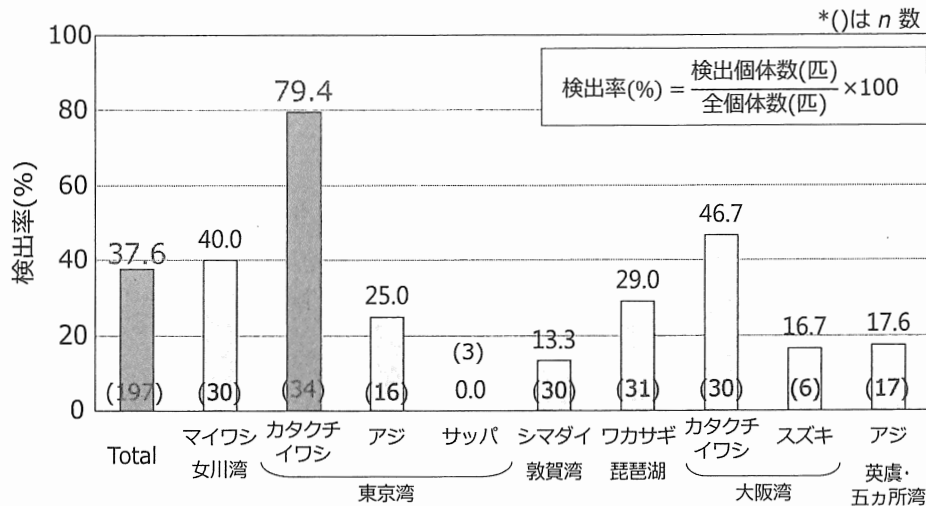


図 4 PAHs, PFCs のプラスチック/溶存態の  
化学物質含有量比とオクタノール/水分配係数との関係

#### 4. 魚類の消化管におけるマイクロプラスチック

2016 年秋に実施した魚類の消化管内のマイクロプラスチックの分析結果(100  $\mu\text{m}$  以上)を図 5 に示す。全 197 匹の魚類の消化管から 140 個のマイクロプラスチックが検出された。検出個体数(匹)を全個体数(匹)で割った検出率は、全体で 37.6%であり、東京湾のカタクチイワシで最も高く 79.4%、次いで、大阪湾のカタクチイワシの 46.7%の順となった。種別にはカタクチイワシで高い傾向が見られた。ろ過摂食の魚類 97 匹の内 54.6%からマイクロプラスチックが検出され、それ以外の魚類では 100 匹の内 21.0%からマイクロプラスチックが検出された。つまり、ろ過摂食がマイクロプラスチックの誤飲を増加させている可能性が示唆された。その他、実験条件などの詳細については、「日本内湾および琵琶湖における摂食方法別にみた魚類消化管中のマイクロプラスチックの存在実態」, 水環境学会誌, 41, 4, 107- 113 (2018) (牛島ら) に記載している。

197匹から計140個を検出



**調査した魚(197匹)の約4割からマイクロプラスチックを検出  
カタクチイワシ(東京湾 79.4%), (大阪湾 46.7%)**

図5 魚類の消化管内のマイクロプラスチックの含有率(100 μm 以上)

## 5. まとめ

環境中に放出されたプラスチックは微細化し、その周りには特に疎水性の微量有機化合物が吸着し、プラスチックはその輸送媒体として機能する。また 100 μm 以上の粒径のマイクロプラスチックは、日本各地の魚類の消化管からも検出されており、特にろ過摂食の魚類での検出率が高い傾向が示された。現在は 10 μm、一部については 1 μm のさらに小さなマイクロプラスチックが環境中から検出されている。タイヤ屑や繊維屑も多く検出されており、それらの排出機構の解明と抑制技術の開発が重要な研究課題である。

## 参考文献

Production, use, and fate of all plastics ever made, Roland Geyer, Jenna R. Jambeck and Kara Lavender Law, Science Advances, DOI:10.1126/sciadv.1700782, 2017

琵琶湖・大阪湾におけるマイクロプラスチックへのペルフルオロ化合物類および多環芳香族炭化水素類の吸着特性, 鍋谷佳希, 田中周平, 鈴木裕識, 雪岡聖, 藤井滋穂, 高田秀重, 土木学会論文集 G (環境), vol.73, No.7, p.III\_1-III\_8 (2017)

水環境中におけるマイクロプラスチックの粒径に着目した微量有機汚染物質の吸着特性, 雪岡聖, 田中周平, 鍋谷佳希, 鈴木裕識, 藤井滋穂, 高田秀重, 土木学会論文集 G (環境), vol.74, No.7, p.III\_527- III\_535 (2018)

日本内湾および琵琶湖における摂食方法別にみた魚類消化管中のマイクロプラスチックの存在実態, 牛島大志, 田中周平, 鈴木裕識, 雪岡 聖, 王 夢澤, 鍋谷佳希, 藤井滋穂, 高田秀重, 水環境学会誌, vol.41, No.4, p.107- 113 (2018)

MEMO

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## リアルタイム分析を用いた、花の香りの長時間モニタリング

エーエムアール株式会社

○坂倉 幹始(さかくら もとし)

### 【はじめに】

メタボロミクス解析は2019年現在ガスクロマトグラフィー質量分析の活用分野における「華」として様々なアプリケーションが発表され、手法もまた洗練され続けている。これらガスクロマトグラフィー質量分析で得られたメタボロミクスの情報は代謝の変動を様々な観点から調査可能になった。一方生体内でおきる代謝活動は刻一刻と変動を続けるため、リアルタイムで変動を追跡するシステムが求められる。これまでリアルタイム直接分析(Direct Analysis in Real Time)法を利用した香気成分等の分析を行ってきた。DARTイオン源はヘリウムをグロー放電により励起し、イオン発展により大気中の水分子をプロトン源に用いるイオン源であり、様々な分子をソフトにイオン化できるイオン源として用いられてきた。しかしながらイオン化に用いるヘリウムの供給問題から長時間の分析に対して異なる技術が求められていた。誘電体バリア放電を利用した新規イオン源SICRIT(Soft Ionization by Chemical Reaction In Transfer)は大気中の窒素ないしはジェネレータからの窒素を放電により励起し続くイオン発展により生成する水クラスターイオンを利用することにより、DART同様ソフトなイオン化が可能である。大気中の窒素を利用するため長時間のモニタリングにおいても供給ガスの不足を心配することなく使用することができる。本発表では花のモニタリングを例にリアルタイム質量分析の可能性を紹介する。

### 【分析システムと特徴】

SICRIT[si:krət]イオン源は質量分析装置のイオン導入部に取り付けるタイプのイオン源となる。イオン源内部にバリア放電部があり、を大気とともに吸い込んだサンプルを放電によりイオン化する。イオン化は励起された窒素によりイオン化された水分子(水クラスターイオン)がサンプルにプロトン付加を行う反応が主として進行する。サンプルは質量分析装置の真空によって吸引される。このほかにもSPME用のインジェクターが搭載可能で加熱した窒素ガスを脱離補助ガスとして利用することが可能になる。また、イオン源に1/4インチスエジロックが接続できるため、ここに1/4インチ→4mm継手を利用し、ETFEチューブから気体を捕集する手法でサンプリングを行った。

### 【データと考察】

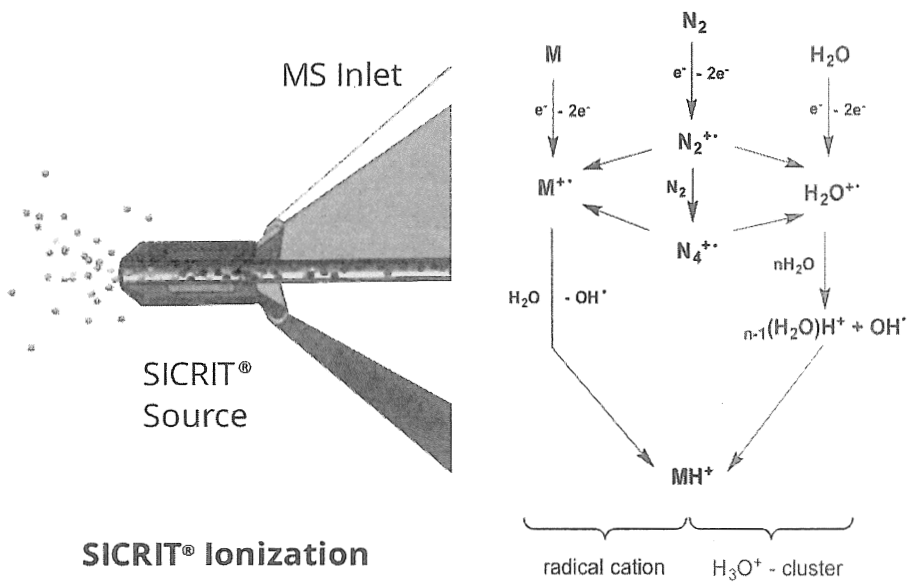
システム確認のため、オレンジ切断時の時系列データを取得した。図3には実験風景及び取得したマスクロマトグラムを示す。切断時にm/z 183が強く立ち始めていることが観測された。

発表では花のリアルタイム測定の結果を紹介する。





図 1 SICRITイオン源をLTQ Iontrap MS (Thermo)に接続した図



**SICRIT® Ionization**

図 2 SICRITイオン源の模式図、吸い込んだ気体をフローチューブ内でイオン化する

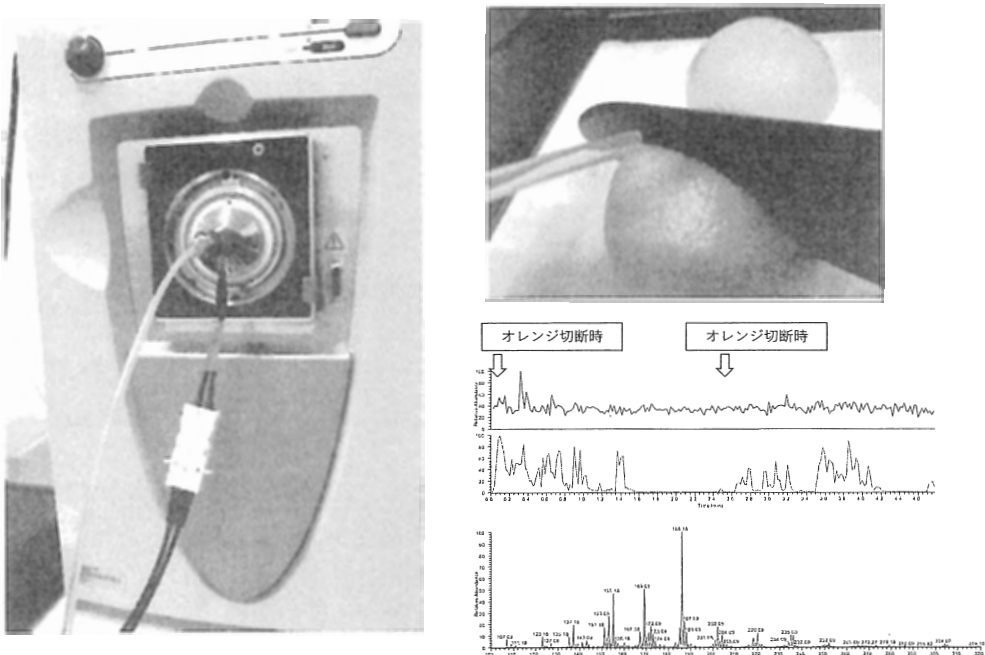


図 3 オレンジを切断した際のTIC(上段)及びXIC(下段)

## 分析装置の感度は嗅覚（感知閾値）を超えられるか？

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社  
クロマトグラフィー & MS 事業部 アプリケーション部  
土屋 文彦（つちや ふみひこ）

### ◆はじめに

2-メチルイソボルネオール (2-MIB) やジェオスミンといったいわゆる“カビ臭”化合物の分析は水質基準の検査項目とされるなど濃度レベルの管理が義務付けられています。一般にこのようなカビ臭分析は、1 ppt (ng/L) という低い濃度レベルを下限とする検量線範囲でモニタリングが行われますが、この下限値がそれらの感知閾値 10 ppt 前後という低い値から設定された分析基準であることは言うまでもありません。このような、“カビ臭”として認識される臭気化合物としては、他にもハロゲン化アニソール類が挙げられます。特に、2,4,6-トリクロルアニソール (2,4,6-TCA) および 2,4,6-トリブロムアニソール (2,4,6-TBA) は、一般に 2-MIB やジェオスミンなどと比較してより低い感知閾値を示すと認識されています。例えば、国立医薬品食品衛生研究所により纏められた「においの閾値」の表に記載されている数値を引用すると、水中の濃度として 2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA の感知閾値はそれぞれ 30 ppq (pg/L) および 20 ppq という非常に低い濃度値を示しています。

この2成分については、近年加藤<sup>1)</sup>らによって食品におけるモニタリングの重要性から GC/MS のモードを駆使した高感度分析の検討が行われ、ppt レベルのモニタリングが可能であると結論づけられています。さらに、環境省による悪臭防止法に対応する分析手段として木下<sup>2)</sup>らは大気中の悪臭成分について加熱脱着装置-GC/MS による検討を行い、2,4,6-TCA をはじめとするかび臭成分のモニタリングに成功しています。このように環境、食品など幅広い分野でモニタリングが求められる「かび臭成分」について先に述べた水中濃度で 20~30 ppq という低い感知閾値を示す一部のハロゲン化アニソールについて、その感知閾値を含む濃度範囲でモニタリングする分析法を開発する事は、人間社会における安全、安心を守る分析ツールの提供として極めて重要であると考えます。

今回、2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA の非常に低い感知閾値付近におけるモニタリングを実現するため、高価な前処理機器を使用せずにルーチン化が可能な手法による分析条件を検討しました。その結果、上水試験法に記載される一般的分析法「SPME-GC/MS 法」の装置仕様をベースに、高感度化を期待できる3つのテクニックを導入する事で、同様の操作性を維持しつつ分析システムの高感度化を実現しました。本発表では、3つのテクニックの紹介および得られた分析結果について示します。

◆テクニック 1 :SRM(Selected Reaction Monitoring) 別称 :MRM

SRMはトリプル四重極の測定モードの一つで、最初に質量を分離する四重極(Q1)、イオンとガスの衝突によりイオンの開裂を誘起(CID: Collision Induced Dissociation)させる四重極(Q2)、最終的に質量分離を行う四重極(Q3)が連動して行われる検出技術です。シングル四重極では、ユニット分解能で質量分離するSIM(Selected Ion monitoring)が可能です。ターゲットの化合物イオンとユニット分解能では分離困難(例: $m/z$  127.8と $m/z$  128.2)なシグナル(カラムブリードや共溶出する化合物由来のイオン)の干渉を受けます。一方、SRMでは、Q2による開裂とQ1、Q3両方の質量分離が可能となり、ケミカルノイズや共溶出するイオンの干渉を軽減し、バックグラウンドを低下させることでSIMに比べ高いS/N比を獲得する事が可能です。

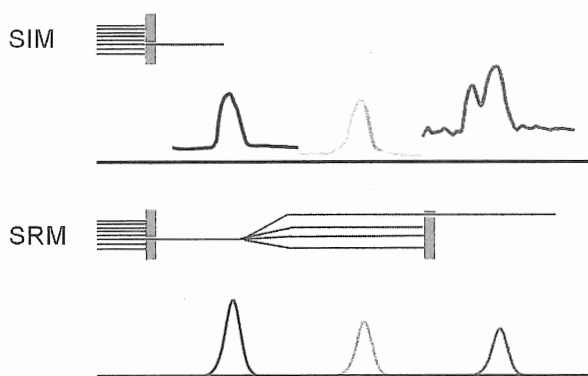


図-1 SIM と SRM の違い

◆テクニック 2 :SPME Arrow

SPME Arrowは、従来より揮発性有機化合物分析で使用される固相マイクロ抽出法(SPME)の改良型であり、従来のSPMEファイバーの捕集担体量を6倍または20倍に増加させた新しい捕集ツールです。この改良により、サンプルガスの捕集量の増大や吸着する速度の向上が期待される事から、高感度検出への一定の効果<sup>3,4)</sup>が期待されます。

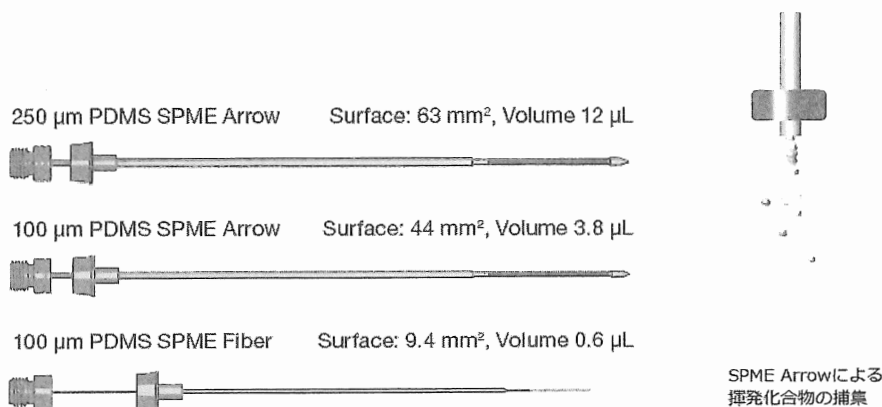


図-2 SPME Arrow

### ◆テクニック 3 :AEI(Advanced Electron Ionization)

AEI は電子イオン化法の一つで、通常のイオン源のデザインを改良したことによりイオンの生成量を増加させることに成功した高感度イオン源<sup>5)</sup>です。ここでいう改良とはフィラメントの位置を変更し放出される熱電子の向きと、レンズに向かうイオンビームの方向と重ねた点です。このデザインは、従来型 EI イオン源がイオンビームに対して直行する熱電子の流れを生むデザインであったのに対し、いくつかのメリットを生みます。

AEI イオン源で使用される強力なマグネットはフィラメントから放出される熱電子の収束性を高める効果があります。これにより細く、かつ長く収束された熱電子はイオンボリューム内で広範囲なイオン化の場を作り、その結果イオン生成量が増加します。

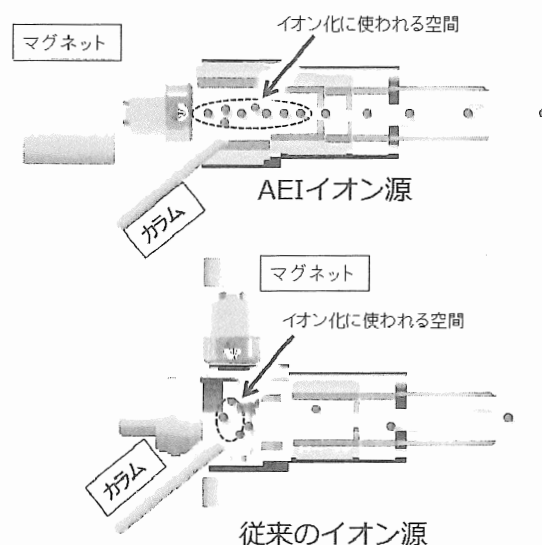


図-3 AEI イオン源と従来のイオン

### ◆装置及び分析条件

#### サンプル調製

3 g の塩化ナトリウムを入れた 20 mL ヘッドスペースバイアルに milli-Q 水 10 mL を入れ、2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA をそれぞれ最終濃度 (ppq) [1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 および 1000] の溶液となるように添加しキャップをした後、十分に攪拌したものを作成しました。なお、内標準物質として 2,4,6-TCA-d5 を各バイアルに 5 ppt 相当になるように添加しました。また市販のミネラル水および実試料水についての測定を繰り返し 3 回で行いました。

#### 測定および解析

測定には Thermo Scientific™ TSQ™ 9000 トリプル四重極 GC-MS システムを使用しました。サンプルからの各成分の抽出には Thermo Scientific™ SPME Arrow (DVB/PDMS:P/N 36SA12E1) を使用しました。

測定条件

● GC 条件

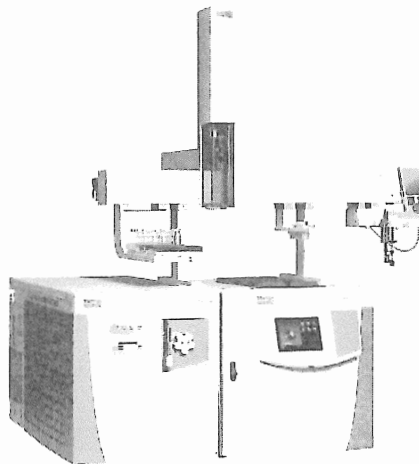
Column : TG-WAXMS 30 m, 0.25 mm I.D., 0.25 μm  
 Oven : 40°C (1 min) -10°C/min - 240°C (3 min)  
 Carrier Flow : 1.2 mL/min  
 Transfer Line Temp. : 220°C

● 前処理条件

バイアル加熱時間 : 80°C-5分  
 抽出時間 : 80°C-20分

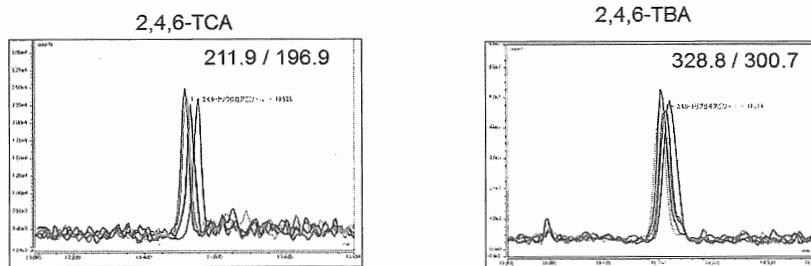
● MS 条件

Ionization Mode : EI (AEI イオン源)  
 Ion Source Temp. : 250°C  
 Electron energy : 50 eV  
 Scan Mode : SRM



◆分析結果1 感知閾値付近の濃度における繰り返し精度

今回の測定条件において、2, 4, 6-TCA および 2, 4, 6-TBA はそれぞれの感知閾値以下の濃度でピークが確認されました。図-4 にそれぞれ 10 ppq のクロマトグラム (N=5) および検量線から算出された含有量を示しました。この結果から、10 ppq という低濃度においても、誤差率±20%以内、繰り返し精度 (RSD) は、それぞれ 6.27%および 6.63%と良好な結果が得られました。



	2,4,6-TCA	2,4,6-TBA
	含有量	含有量
	ppq	ppq
1	11.30	10.50
2	11.03	11.00
3	11.71	9.54
4	11.11	11.43
5	9.86	10.70
平均	11.00	10.63
<b>RSD</b>	<b>6.27%</b>	<b>6.63%</b>

図-4 2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA (10 ppq) のクロマトグラムおよび繰り返し精度  
 ◆分析結果 2 検量線の直線性 (1-1000 ppt) と感知閾値

2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA における検量線 (表示は 1-100 ppq) を図-5 に示しました。また、検量線上にそれぞれの化合物の感知閾値をプロットしました。この結果、検量線の直線性は決定係数 ( $R^2$ ) で、それぞれ 0.9991 および 0.9976 と良好な値が得られ、さらにそれぞれの感知閾値は検量線の範囲内に収まりました。この事は本測定システムがそれぞれの化合物の感知閾値付近の濃度を定量的に評価するのに十分な性能を有していると考えられます。なお、今回の測定では、システムのコンディショニングについても検討を行ったものの、ブランクに存在する微小なピークを完全に除く事は困難でした。

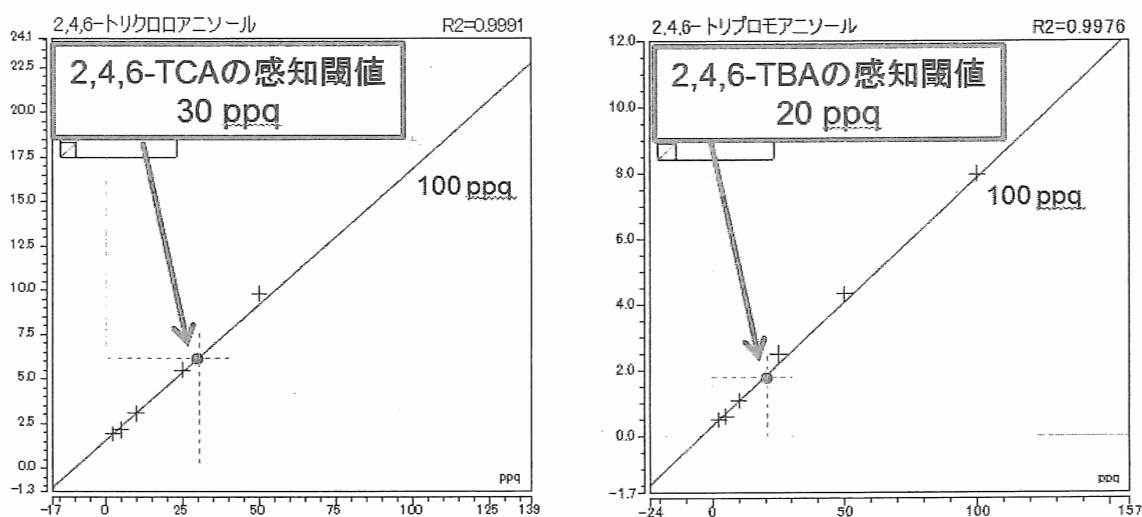


図-5 2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA の検量線 (1-1000 ppt) と感知閾値

◆分析結果 3 検水中の 2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA 定量結果

今回作成した検量線を用いて、市販のミネラル水および実試料水について各成分の定量を行いました。測定の結果、市販ミネラル水からは、2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA それぞれについて、5.6 ppq および 7.5 ppq という定量値が得られ、いずれも感知閾値以下であることが確認されました (図-6 参照)。一方、実試料水からは同じく、403.0 ppq (2,4,6-TCA) および 40.4 ppq (2,4,6-TBA) といういずれも感知閾値を超える水準の化合物濃度が検出されました。この時、それぞれ繰り返し 3 回における精度は、RSD で最大 6.8% と良好な結果が得られました。

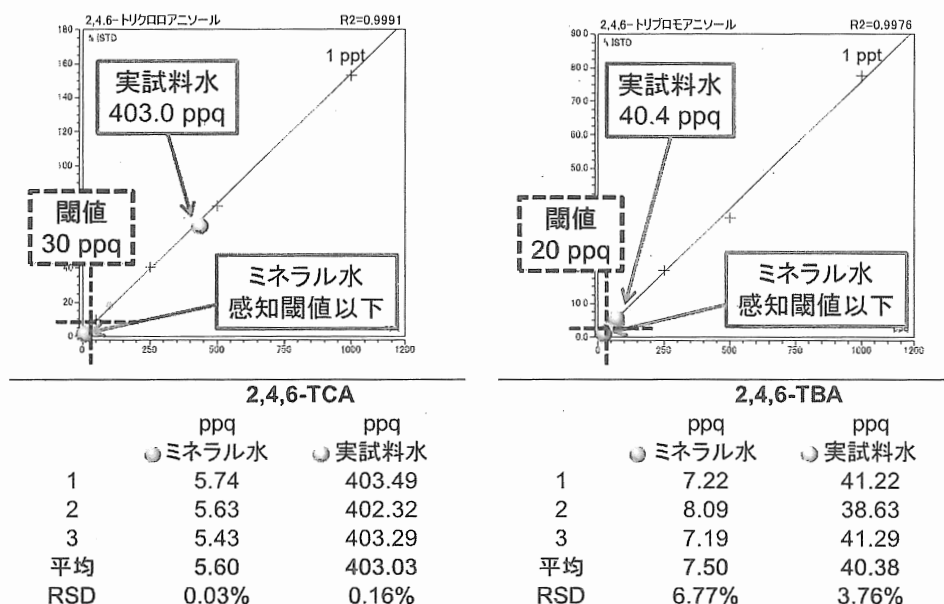


図-6 ミネラル水および実試料の2,4,6-TCAおよび2,4,6-TBA濃度と繰り返し精度

◆まとめ

- 今回の測定条件において、2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA についてそれぞれの感知閾値を含む検量線範囲で定量分析が実現可能である事が示唆されました。
- 実試料の測定から、2,4,6-TCA および 2,4,6-TBA の 10 ppq 以下の濃度においても良好な繰り返し精度が得られました。

◆参考文献

- 1) H. Kato, Mass Spectrometry for Food Taints and Off-Flavors, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* Vol. 66, No. 1, 2018
- 2) 木下誠, 加熱脱着GC/MSによる悪臭物質の一斉分析, 福岡市保環研報, 38, 2013
- 3) A. Kremser, et al. SPME Arrow - Evaluation of a Novel Solid-Phase Microextraction Device for Freely Dissolved PAHs in Water, *Anal. Bional. Chem.*, 408, 943-52, 2016
- 4) A. Helin et al., Solid phase microextraction Arrow for the sampling of volatile amines in wastewater and atmosphere; *J. Chrom. A*, 1426, 56-63, 2015
- 5) K. Steven Lowell, A very high yield electron impact ion source for quadrupole mass spectrometry, The University of Arizona, Ph. D. thesis, 1983

## 健康に役立つ森林の香り・木材の香り -最新の利用技術について-

(国研)森林研究・整備機構 森林総合研究所関西支所

支所長 大平 辰朗(おおひら たつろう)

### 1. はじめに

森林の空気はすがすがしくさわやかです。森林に散策にでかけると、そよ風によって漂ってくる新鮮な香りがし、おもわず「ほっと」することがある。このように森林の香りはヒトの心をやさしく癒してくれ、リフレッシュする効果があり、その科学的メカニズムも明らかにされつつある。一方、森林の主要な産物に木材がある。木材を利用した新築あるいは改築した住宅に入ると、なんともいえない木材のよい香りが漂っており、実におちついた気分になります。昔から日本では木材が生活の様々な場面で使用されており、日本の文化が「木の文化」といわれる所以ともなっている。木材の香りもその文化の一面をになっているといっても過言ではありません。このような森林や木材の香りに関しては最近研究が盛んに行われており、私達の健康に役立つ機能に関する様々な知見が得られている。本講では、これらの研究の概要と、成果を活用した最新の利用技術について紹介する。

### 2. 森林・木材の香り -どのような組成か？-<sup>1)</sup>

#### (森林)

日本の森林にはブナ、コナラ、シイ、シラカンバ等で代表される広葉樹林、スギ、ヒノキ、アカマツ等で代表される針葉樹林、広葉樹、針葉樹の混交林が存在する。地域、標高等に応じて様々な表情をみせる森林では、森林内で検出される香りも多種多様である。

スギ、ヒノキなどの針葉樹林では $\alpha$ -ピネン、カンフェン等のモノテルペン類が主に検出されている。中でも $\alpha$ -ピネンの割合が高く、検出量はヒノキ林の方がスギ林よりも多い傾向であった。ヒノキ林では $\alpha$ -ピネンが特に多く、次いでテルピノレンの順番であった。

広葉樹林は、樹種が多彩である。そのため樹種毎の樹木から発散する香り物質の特性については明確になっていないことが多い。ミズナラ、シラカンバ等の広葉樹林内では、イソプレンが顕著に多いことが特徴で、針葉樹林で多く検出されたモノテルペン類の割合は微量であった。

#### (木材)

新築の住宅に入ると独特の木材の香りが漂っている。それらの香りとはどのような物質で構成されているのだろうか。住宅に用いられている代表的な木材の香りについて以下に示す。

ヒノキ材から検出された物質はモノテルペン類やセスキテルペン類が主体である。他の針葉樹においてもテルペン類が主として検出されますが、樹種の違いにより検出される物質の種類や割合が異なっていた。共通して割合の多いモノテルペン類は $\alpha$ -ピネン、リモネン、カンフェンなど、セスキテルペン類は $\delta$ -カジネン等のカジネン骨格を有する物質であった。



シナノキやハンノキなどの広葉樹では検出された物質の種類は針葉樹ほど多くなく、高級アルデヒド類（ヘキサール、オクタール等）や酢酸等が主体であった。

### **3. 森林・木材の香りの機能性 -どのような効果があるのか？-<sup>1),2)</sup>**

森林や木材の香りには抗菌・抗カビ効果、抗ウイルス効果、防虫効果、防ダニ効果、酸化抑制効果などがあります。その他、私たちの健康に役立つ健康増進効果（リラックス、免疫力増強等）、有害物質浄化能などの機能も見出され、一部の成果においては実用化されたものもある。以下にそれらの研究成果の一部を紹介する。

#### **(自律神経調節作用)**

人が香りを吸引すると、様々な影響が現れます。木材の香りでも人の生理面に様々な影響が現れることが最近の研究で少しずつ明らかにされている。自律神経活動の変化は生体の生理機能の変化（血糖、血圧、体温、エネルギー代謝など）と密接な関係にあることが知られている。これらの調節ができなくなると肥満や高血圧などの生活習慣病を生じる原因になる。そのため自律神経系を調節する方法の開発が急務となっている。樹木の香り成分のラットにおける自律神経系調節作用を各臓器の神経活動を電気生理学的手法により調べた研究例がある。ラットに香り成分を吸引させ、各種神経活動を測定したところ、スギ葉等の香り成分には腎臓の交感神経活動を低下させる効果が強いことが判明した。腎臓の交感神経活動が低下すると生理機能としては血圧が下降する効果（鎮静効果）が期待できる。一方、ヒバ材等の香り成分には腎臓の交感神経活動を上昇させる効果が強いことが判明した。腎臓の交感神経活動が上昇すると血圧が上昇する効果（元氣回復）が期待できる。これらの成果は、日常生活において樹木精油を健康増進の一助として有効利用するための基礎データとして活用できる。

#### **(悪臭・有害物質の浄化作用)**

樹木の香り成分である精油類には、消臭・脱臭作用がある。ヒノキやトドマツの葉油などを用いて、代表的な悪臭源となるアンモニアなどの除去能を調べたところ、有害物質の種類により、脱臭率に違いはありましたが、いずれの精油にも除去機能が認められた。例えば、二酸化硫黄では精油濃度がわずか5%でもヒノキ（葉、材）油やトドマツ葉油では100%に近い脱臭率を示した。この他、アンモニアでは精油濃度が10%のヒノキ葉油では50%を超える脱臭率を示し、100%のヒノキ葉油では脱臭率も97%に達していた。室内空気汚染の代表的な有害物質であるホルムアルデヒドに対する樹木精油類の除去能を調べた結果では、スギ葉油、モミ葉油の除去率は80%を超えていた。精油類による吸着の詳細なメカニズムは、不明であるが、精油構成成分である一部のテルペン類との反応性等が調べられており、これらの機構も吸着性に貢献していると考えられている。

### **4 最新の利用技術 ~エアケア、ヘルケア商品~<sup>2,3)</sup>**

#### **(環境汚染物質の浄化作用に優れた精油類)**

私たちの毎日の生活に欠かせない空気には、排気ガス等由来の二酸化窒素等の環境汚染物質が微量ながら含まれている。中でも二酸化窒素等の窒素酸化物は我々の日常生活に最も大きな影響を及ぼして

いる。二酸化窒素はボイラーなどの『固定発生源』や自動車などの『移動発生源』のような燃焼過程、硝酸製造等の工程などが発生源である。燃焼過程からはほとんどが一酸化窒素として排出され、大気中で二酸化窒素に酸化される。その他、生物活動に由来する自然発生がある。地球規模では二酸化窒素のほとんどが生物活動から発生している。ヒトの健康影響については、二酸化窒素濃度とせき・たんの有症率との関連や、高濃度では急性呼吸器疾患罹患率の増加などが知られているほか、最近では二酸化窒素を含む窒素酸化物は新たな地球環境問題としても取り上げられており、その対策は極めて重要なものとなっている。そのため高性能な吸着剤などが開発されていますが、その浄化効率やコストの点で問題があり、効果的な浄化剤の開発が求められていた。一方で、森林内の空気は周辺環境に比べて二酸化窒素等汚染物質の濃度が低いという研究例があり、その要因として樹木の香り物質（精油成分）の関わりが指摘されていた。詳細な研究の結果、多くの樹種の中で北海道の主要な樹木であるトドマツの葉部に含まれる精油成分が極めて強力な二酸化窒素浄化能を有することを発見し、さらにはβ-フェランドレン、ミルセンなど数種類のモノテルペン類を有効成分として特定した（図1,2）。この精油成分は、既存の吸着剤と同等以上の二酸化窒素浄化力を持ち、かつアレルギー活性低減効果、ストレス低減効果等も認められた。そこで、空気の質を総合的に改善する「空気質改善剤」を企業と共同で開発することにした。

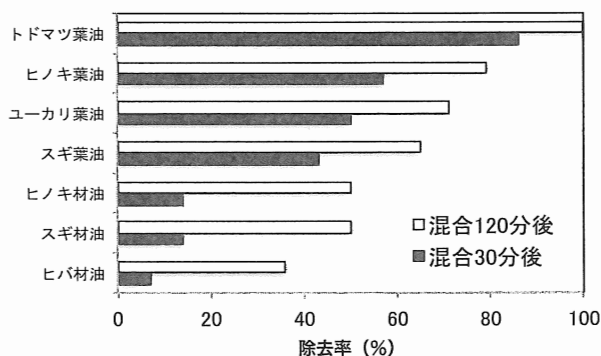


図1. 各種樹木精油の二酸化窒素の除去活性

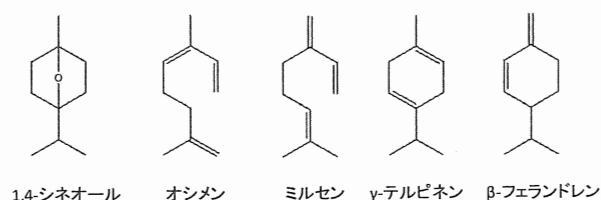


図2. トドマツ精油中の二酸化窒素除去活性物質

### (環境に優しい精油抽出法)

香り成分は葉にわずかしか含まれない（数%（絶乾重量に対して））ため、実用化に向けては①効率的な抽出法の開発、②大量の抽出原料の確保の2点が課題であった。現在実施されている一般的な精油成分の抽出法は、圧搾法、有機溶剤抽出法、水蒸気蒸留法等がある。圧搾法は全ての原料には適さず、収率が低くなることや酸化や酵素による分解の可能性などの問題点があるほか、有機溶剤抽出法は抽出過程での加熱に伴う酸化、異性化、熱分解などが生じるため香り物質の変質する恐れがあること、有機溶剤の除去にエネルギーがかかること、有機溶剤が香り物質内における残存する恐れも指摘されている。また、水蒸気蒸留法は原理が簡単で、装置が安価であるなどの利点があるが、

温度による熱変性や水によるエステル類等の加水分解が生じたり、配糖体の加水分解によるアグリコンの生成やタンパク質の加水分解などにより天然物中の存在形態から物質が変化する可能性が指摘されている。このようなことから、問題点を解消すべく新しい抽出法の開発を試み、特に昨今の社会情勢の変化を鑑みて環境への負荷を考慮した技術（グリーンエクストラクション（Green Extraction））的要素を取り入れることを目指した。この考え方に沿ったいろいろな技術が現在開発されているが、省エネ型で効率的なマイクロ波を利用した精油成分抽出法（減圧式マイクロ波水蒸気蒸留法）を開発した（写真1）。

単なるマイクロ波を利用した精油抽出は、大気圧下での抽出であるため、含有精油成分の変質は避けられず、揮発性の高い物質の回収効率も低いものである。また大気圧下での抽出のため得られる精油の組成は一般的な水蒸気蒸留法と同じで画一的である。実用的には水蒸気蒸留法で得られた精油中には利用する上で問題になる物質や逆に有用性の高い物質が混在して含まれている。そのため精油をさらに蒸留して目的物質を再分画する操作が別途必要となることもあり、その場合、結果的にはコスト高や成分の変質を招く恐れがある。そこでこれらの問題点を解消するために、減圧条件下にて熱源にマイクロ波を利用した新規な水蒸気蒸留法の開発を試みた。その結果、一般的な水蒸気蒸留法に比べて精油採取効率が高いこと、揮発性の高い精油含有成分を選択的に抽出することが可能であること、低含水率の採取残渣が得られることなど従来法にないユニークな特性が見出されている。

#### **（空気質改善剤の実用化）**

大量の抽出原料についてであるが、ここで用いたのは生育している樹木の枝葉を伐採するのではなく、枝打ち、間伐、伐採等により発生し、林地に放置されることが多い枝葉を利用した（写真2）。これらの資源は現在ほとんど利用されておらず、林地等に放置されることが多い。その膨大な資源量<sup>35)</sup>を考えると有効な利用法の開発は重要な課題となっていた。我々の取り組みによりこれまでゴミ同然であり、利用率がほとんどゼロであった枝葉に価値が生まれたため、林業の新しい収入源になろうとしている。開発にあたり抽出原料の収集、抽出操作、機能性の解明、製品加工、製品化をそれぞれ相補的に分担して連携する「クリアフォレスト・パートナーズ事業体」（コンソーシアム）をH23から立ち上げ、事業の効率化を図った。異業種の企業や自治体、大学、公設試験場等を核となる連携体制をとることにより、それぞれの業種における得意分野を活かすことができ、コストパフォーマンスの高い事業運営が可能となっており、新しい形の森林ビジネスモデルになっている。以上の成果を元に、画期的な空気質改善や健康増進機能を有するエアケア、ヘルスケア商品群を開発し、上市することができた（写真3）。

#### **（今後の展望）**

未利用資源“枝葉”を活用した事業は始まったばかりである。植物の葉等は天然物故の安全性の高さなどの利点もあるが、それらを利用した事業を継続するためには得られる精油の品質の均一化

や抽出原料となる枝葉の安定的な供給などの点で問題点も多い。また、製造コストを総合的に低減するためには、精油成分以外に抽出水や抽出残渣の利用も視野に入れる必要がある。現在はトドマツ枝葉を原料にしているが、国内にはスギやヒノキなどの樹種も多く存在している。残念ながらこれらの樹種の枝葉などの利用法はまだ確立していない。スギやヒノキの資源量を考慮すると、十分ビジネス展開も夢ではないために、早急な利用法の開発が必要であろう。日本は世界有数の森林率を誇る森林国である。身近な資源であるからこそ、その価値を再度見直すことで新しい発見が生まれるかもしれない。今後の進展が楽しみである。

参考文献

- 1) 大平辰朗：森林の香り、木材の香り，生物資源研究シリーズ5，八十一出版（東京），62pp(2007)．
- 2) 大平辰朗他監修：テルペン利用の新展開，シーエムシー出版（東京），279pp(2016)．
- 3) 大平辰朗：最新の香り物質抽出法，生物資源研究シリーズ10，八十一出版（東京），110pp(2012)．



写真1. 減圧式マイクロ波水蒸気蒸留装置(実用機)



写真2. 伐採後放置される枝葉(トドマツ)



写真3 トドマツ葉から生まれたエアケア、ヘルスケア商品

(自己紹介)

◎出身：愛知県豊橋市.

◎学歴：静岡大学農学部卒、博士（農学）筑波大学.

◎職歴：農林水産省林野庁、農林水産省林業試験場、  
森林総合研究所、東京大学&名古屋大学非常勤講師.

◎受賞歴：第9回日本木材学会奨励賞(平成10年)、

におい・かおり環境学会学術賞(平成23年)、

第13回日本木材学会技術賞(平成24年)、

第12回産官学連携功労者表彰農林水産大臣賞(平成26年)、

第40回井上春成賞(平成27年)、

平成30年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞.

◎趣味：ドライブ、スポーツ観戦.

◎一言：「成り上がりとぶっちぎり」



<カタログ展示企業一覧>

(五十音順)

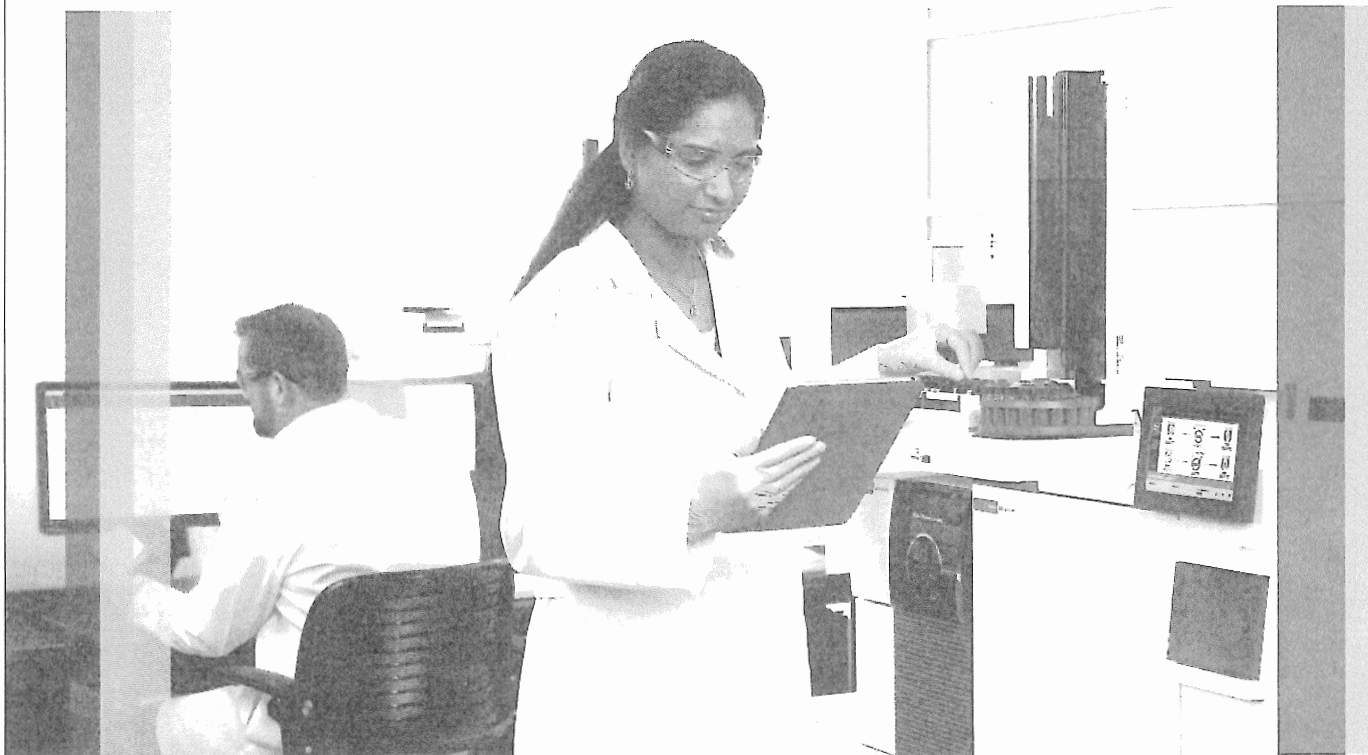
株式会社アイスティサイエンス
アジレント・テクノロジー株式会社
アステック株式会社
エーエムアール株式会社
ゲステル株式会社
サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社
ジーエルサイエンス株式会社
トレイジャンサイエンティフィックジャパン株式会社
西川計測株式会社
日本電子株式会社
林純薬工業株式会社
ピークサイエンティフィックジャパン株式会社
RESTEK コーポレーション

<広告掲載企業一覧>

(掲載順 (五十音順))

アジレント・テクノロジー株式会社
ジーエルサイエンス株式会社
株式会社 ジェイ・サイエンス・ラボ





## Spend More Time on What Matters

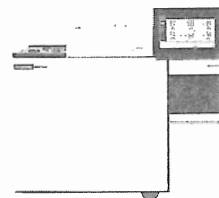
### New Agilent 8890 and 8860 intelligent GC systems

First, Agilent Intuvo redrew the boundaries of GC intelligence. Now, two new GCs have extended that intelligence to the entire portfolio of Agilent GC systems. So, you can have the freedom to work the way you want—while delivering quality data, every time.

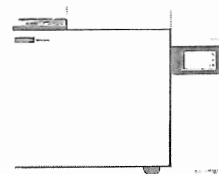
The Agilent 8890 GC ensures that your system is working properly, and guides you through problem resolution. What's more, mobile access features let you check on your lab anytime, anywhere.

The Agilent 8860 GC makes routine analysis anything but routine. It monitors system health, tracks injections, and alerts you to leaks. So, you can plan your work—including maintenance—rather than react to unexpected downtime.

Learn about the latest additions to our family of intelligent GC systems:  
[www.agilent.com/chem/gc](http://www.agilent.com/chem/gc)



Agilent 8890 GC system



Agilent 8860 GC system



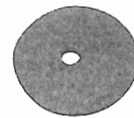
# 香気成分の分析に最適なツール

## 香気成分捕集剤

### MonoTrap

MonoTrapは、連続孔（スルーポア）を有するモノリス構造体で、シリカ骨格に細孔を持つ、表面積の大きい高純度シリカゲルです。捕集能力が高く、濃縮分析の常識を変える画期的な捕集剤で、気体・液体を問わず、あらゆるサンプルに対応が可能なツールです。

- コンディショニング済みなので開封後すぐに使用可能
- 高い捕集効率
- 高不活性
- 多彩なサンプリング方法

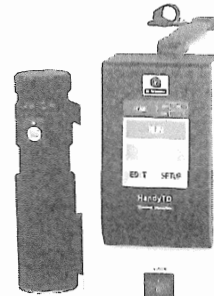


## 加熱脱離装置

### HandyTD TD265

GC注入口を利用し、捕集剤に濃縮された揮発性成分を加熱脱離により試料導入します。捕集剤MonoTrapと一緒に使用することで、サンプリングから試料導入までの操作を簡便に行うことが可能です。

- ダイレクト加熱を採用
- 対応GC機種が豊富
- 常設不要
- ウィザード機能搭載

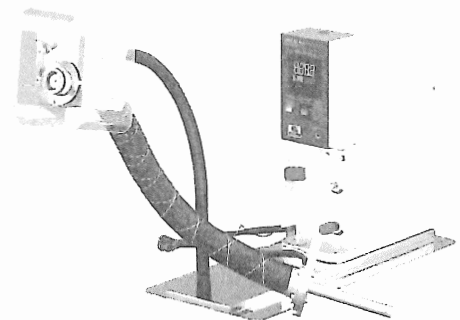


## におい嗅ぎシステム

### OPV277/OPV277 Pro

スニффingポートとにおい嗅ぎソフトウェアから構成されたにおい嗅ぎシステムです。ガスクロマトグラフで検出されたフレーバーなどの香気成分ピークをオペレーターの嗅覚により効率良く検知し、同定するために設計されています。

- トランスファーラインはクーリングゼロ
- 最高300℃まで温度の任意設定が可能
- 省スペース設計で少ないスペースでも設置が可能
- パネリストの鼻の粘膜を乾燥から保護
- 各社GCに搭載可能\*



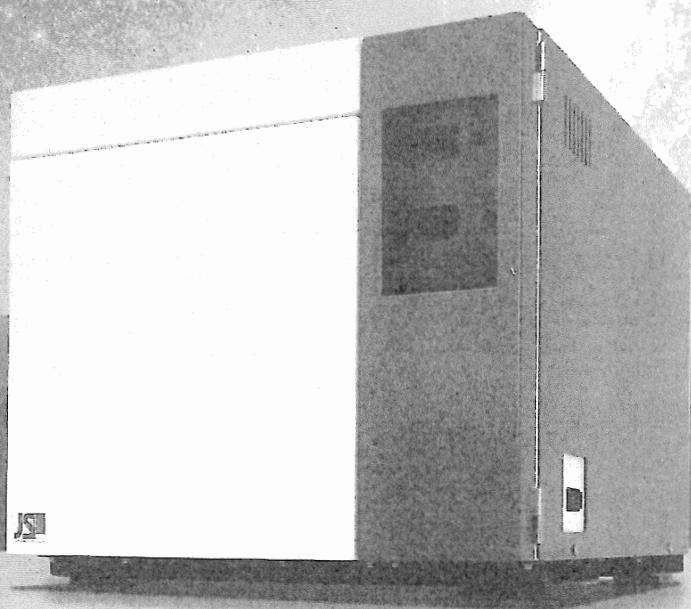
\*：装置によっては別途、取付金具が必要になります。お問い合わせください。

※詳しい資料をご希望の方は下記問い合わせ先まで請求してください。資料請求No. GC0042

さらなる進化を遂げた高性能システムガスクロマトグラフ

SYSTEM GAS CHROMATOGRAPH

**GAS5000 SERIES**



- システムガスクロマトグラフGAS1000の特徴を引き継ぎ、安定性の向上と様々なアプリケーションへの対応力を強化しました。
- 小型専用機でありながらTCDとFIDなど最大2検出器まで同時搭載可能ですので1台で幅広い成分の分析に対応することができます。
- 操作性、機能性を重視した小型専用機ですので、ニーズに応じた幅広いシステムが構成でき、全く経験のないオペレータでも、複雑な分析を快適に行えます。
- 汎用型と何ら遜色のない高精度の測定ができ、微量分析から組成分析まで広範囲なサンプル測定に対応可能です。
- PLCタイプでは本体単独での自動運転が可能ですので、幅広いデータ処理システムで使用することができます。
- 連続分析システムの場合、JC2000と組み合わせることにより、毎回の分析終了後に定量結果を自動転送し、日報・月報などを作成することができます。



株式会社 ジェイ・サイエンス・ラボ

本 社 〒601-8144 京都市南区上鳥羽火打形町3番地1 TEL 075-693-9480 FAX 075-693-9490  
東京事務所 〒113-0034 東京都文京区湯島1丁目11番12-406号 TEL 03-5805-7767

URL <http://www.j-si.com> E-mail [mailbox@j-si.com](mailto:mailbox@j-si.com)

## GC 研究懇談会 運営委員名簿

2019年11月1日現在

役職名	氏名	所属名
委員長	佐藤 博	長崎国際大学
副委員長	和田 豊仁	(株)島津製作所
副委員長	川上 肇	アジレント・テクノロジー(株)
副委員長	前田 恒昭	元 産業技術総合研究所
	秋山 賢一	東京工芸大学
書記	安藤 晶	ジーエルサイエンス(株)
新任	安藤 憲幸	ジーエルサイエンス(株)
	岩崎 貴幸	(株)パーキンエルマー・ジャパン
	岩田 祐子	警察庁科学警察研究所
HP	植田 郁生	山梨大学
	内海 貝	Restek コーポレーション日本支社
書記	大川 真	(株)日立ハイテクサイエンス
新任	大崎 幸彦	小林製薬(株)
	大橋 眞	トレイジャン サイエнтиフィック ジャパン(株)
	大森 啓	トレイジャン サイエнтиフィック ジャパン(株)
	岡野谷 和則	日本たばこ産業(株)
	金井 良太	株式会社 MC エバテック
会計	金子 広之	東京化成製造サービス(株)
	金丸 新	ケイサイエンス株式会社
庶務・展示	神田 広興	グステル(株)
HP	木下 健司	(地独)東京都立産業技術研究センター
	小林 永佑	(株)島津製作所
	坂牧 寛	(一財)化学物質評価研究機構
	坂本 美穂	東京都立健康安全研究センター
	杉田 和俊	麻布大学
	園部 淳	(株)エア・リキード・ラボラトリーズ
	代島 茂樹	元 アジレント・テクノロジー(株)
新任	田中 美穂	東京海洋大学大学院
	田丸 好美	東京化成工業(株)
	土屋 文彦	サーモフィッシャーサイエнтиフィック(株)
	中釜 達朗	日本大学
庶務・記念事業	中里 正光	ジーエルサイエンス(株)
	中村 貞夫	アジレント・テクノロジー(株)
	西島 功	日本電子(株)
	野口 政明	テクノインターナショナル(株)
	羽田 三奈子	アナリティクセンス(株)
交代	原元 綾香	(株)総合環境分析

役職名	氏名	所属名
	藤峰 慶徳	大塚製薬(株)
	本田 俊哉	(株)日立製作所
	松尾 俊介	(株)アイスティサイエンス
	森川 正己	エスアンドエー・ラボ(株)
HP	山上 仰	西川計測(株)
	渡邊 卓朗	(国研)産業技術総合研究所
	鰐川 彰	アサヒビール(株)
地方委員 (東北)	渡辺 吉	フロンティア・ラボ(株)
地方委員 (中部)	津田 孝雄	(有)ピコデバイス
顧問・地方委員 (関西)	小村 啓	元 (公財)サントリー生命科学研究財団
顧問・地方委員 (関西)	瀬戸 康雄	(国研)理化学研究所
地方委員 (関西)	藤村 耕治	信和化工(株)
地方委員 (関西)	古川 雅直	(株)島津製作所
地方委員 (関西)	古野 正浩	大阪大学大学院
地方委員 (関西)	岸本 徹	独立行政法人 酒類総合研究所
地方委員 (九州)	門上 希和夫	北九州市立大学
最高顧問・信頼性委員長	保母 敏行	東京都立大学
事務局	田中 久光	(公社) 日本分析化学会

#### 顧問(専任)

記念事業・アーカイブ担当	渡辺 征夫	元 国立保健医療科学院
	齋藤 壽	元 (株)島津製作所



「科学と文化に貢献するガスクロマトグラフィー」— 人を知る、地球を知る、宇宙を知る —  
(ガスクロマトグラフィー研究懇談会 第 370 回特別講演会 講演要旨集) 定価 2,000 円

---

2019 年 11 月 15 日 初版第 1 刷

編集兼発行人 公益社団法人 日本分析化学会  
発行所 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2  
五反田サンハイツ 304 号  
公益社団法人 日本分析化学会  
電話 : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572

---

©2019, The Japan Society for Analytical Chemistry

本研究懇談会のホームページ(<http://www.jsac.or.jp/~gc/>)では、研究会のご案内や入会などに関する情報がご覧いただけます。