

ガスクロマトグラフィー

和田 豊仁, 齋藤 良弘

1 はじめに

ガスクロマトグラフィーは、ノーベル化学賞受賞者のMartinらが1952年に考案した分析手法である。その後六十数年にわたり装置や手法の進歩、発展があり、非常に有力な分析手法として普及していった。ここでは、現在主流となっているキャピラリーガスクロマトグラフの構造と原理、およびガスクロマトグラフ (GC) に接続される前処理装置、分析に伴う注意点等について説明する。

2 GCの構造と原理

図1にGCの構成図を示した。装置の上流側から流量制御部、試料気化室、カラムとカラムオープン、検出器から成り、検出器信号を受け取るデータ処理装置が接続されている。GCには流量制御部を介して一定流量のHe, N₂等のキャリアーガスが試料気化室に供給されている。試料気化室と検出器の間はカラムと呼ばれる分離管が接続されており、試料気化室、カラム、検出器は適当な温度に保たれている。試料気化室に注入された試料は瞬時に気化し、キャリアーガスとともにカラムに流れこむ。カラムの中は固定相の液相 (例えばシリコーンポリマー類) が化学結合または塗布されており、気化した

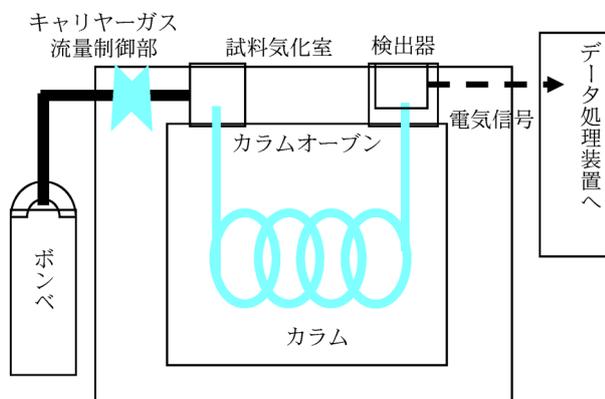


図1 ガスクロマトグラフの構成

Appropriate Usage of Analytical Instruments—Gas Chromatography.

試料が固定相の液相に溶解、気化を繰り返し、キャリアーガスとともに下流に進み、検出器に到達する。試料が固定相に溶解、気化を繰り返す過程は、沸点やカラムの性質など、物理化学的な性質に依存しているため、化合物ごとに液相に溶けている時間、気化している時間が異なる。そのため混合成分が注入されてもカラム出口に成分が到達する時間は異なり、分離検出ができる。検出器に到達した成分は、電気信号に変えられ増幅、データ処理装置に送られる。一定の条件下では化合物を注入してから、検出器に達する時間 (リテンションタイム) は同じ時間になるので、標準試料と未知試料を注入し、そのリテンションタイムを比較することで定性が、ピークの高さを比較することで定量が行える。

次にGCの各構成要素について説明する。

3 試料注入法

キャピラリーガスクロマトグラフィーの場合、スプリット法、スプリットレス法、全量導入法、オンカラム法など、数多くの試料注入法がある。代表的な試料注入法について説明していく。

3.1 スプリット法

スプリット法はキャピラリーガスクロマトグラフィーの中で最も汎用性が高く、非常に多くの分析に活用できる手法である。感度は比較的低下するが、分離を損なわない汎用性の広い注入方法である。

図2にスプリット法の流路構成図を示す。注入口に注入された試料は、試料気化室で気化し、気化室の下流へ移動していく。大部分はスプリットラインから排除され、一部分のみがカラムに導入される。カラムに導入された試料はカラムで分離され、検出部を通過していく。スプリットラインは、注入した試料の大部分を除去するもので、カラムの過負荷を防ぐ、試料気化室内の注入試料の移動速度を早くする等の役割がある。

スプリット比とは、「カラム流量とスプリット流量の比」を示しており、注入試料のおよその分岐比を示している。スプリット比が高い場合 (たとえば1:400) は、注入試料がカラムに導入される割合が低くなり感度が低

下する。一方、スプリット比が低い場合（たとえば1:30）は、注入試料のカラムに導入される割合が高くなるので感度が上昇する。よく使われるスプリット比は、内径0.25 mm～0.32 mmのカラムでは1:50～1:100であるが、必要とする感度、カラムへの負荷量を考慮し、最適なスプリット比を用いて分析を行う。

スプリット法で使用するガラスインサートは、通常不活性化処理済みのグラスウール等の詰め物がしてある。ウールの質、量、詰められた位置が異なると定量値や再現性などが異なる場合がある。大部分のメーカーが最適なウール量、位置を示しているのそれに従うとよい。

スプリット法は比較的簡単な試料注入法である。特徴をよく理解して分析することでより質の高いデータが得られる。

3.2 スプリットレス法

スプリットレス法は、スプリット法と同じ注入口で共用できるものがほとんどである。比較的高沸点（例えば沸点150℃以上）の化合物等が対象で、比較的低濃度の試料を分析する環境分析、残留農薬分析等に活用され

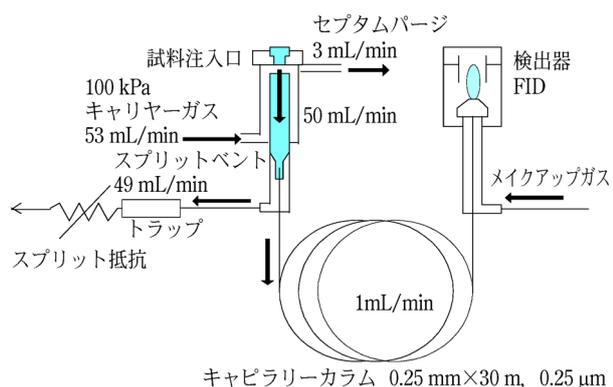
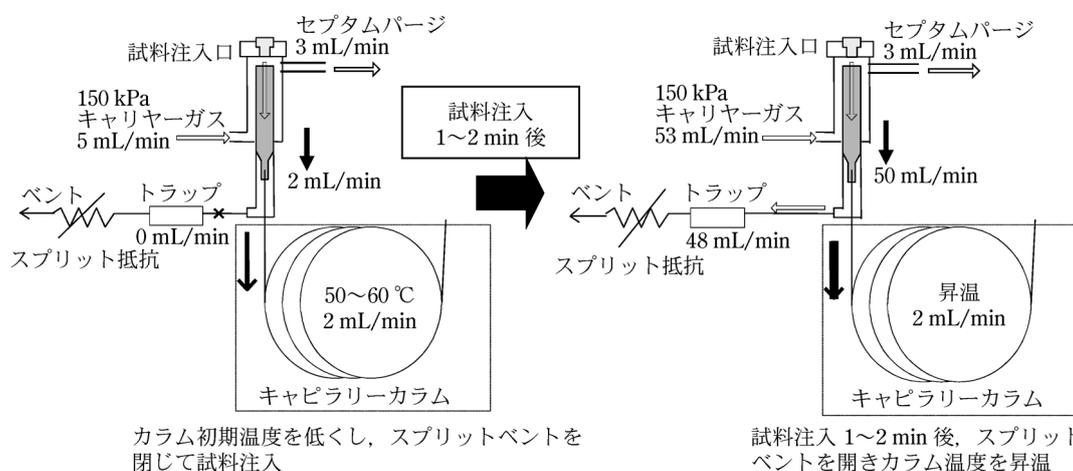


図2 スプリット法の流路構成図



気化した試料がカラムに全量導入されるのにおよそ1～2 minかかる。試料の沸点が充分高い場合は、カラム先端に再凝縮されてピーク幅がせばまる（低温凝集）。

図3 スプリットレス法の概念図

ている。

図3にスプリットレス法の概念図を示す。スプリット法の流路構成図とほとんど同じであるが、スプリットベントラインに任意の時間で開閉できる機構が付属している。

試料注入時の操作、キャリアーガスの流れについて図3をもとに説明する。試料注入前には、図3の左図のように、カラム初期温度を50～60℃に保ち、スプリットラインを閉じる。注入口に試料を注入すると、試料はインサート内で気化する。気化した試料は、注入口インサート内のキャリアーガスにより徐々にカラムへと移動していく。このとき比較的高沸点の成分は、カラム初期温度が低いためカラム先端部で狭いバンドで濃縮される。気化した試料の大部分がカラムに導入されるのに1～2分を要する。その後、図3の右図のようにスプリットラインを開け、注入口インサートとカラムの接続部に滞留している溶媒や試料を除去し、昇温を行い、カラム先端部に濃縮された成分を分離検出する。

スプリットレス法は、分析対象濃度が低く、比較的高沸点化合物に適した分析法であり、若干の注意点はあるが、手軽に高感度分析が達成できる手法として環境分析、残留農薬分析では広く活用されている。

3.3 全量導入法

全量導入法は注入試料がほとんど全量キャピラリーカラムに導入される手法である。使用できるキャピラリーカラムの内径は0.45 mm以上でワイドボアと呼ばれているものが主になる。カラムの長さは25 m以上をお勧めする。15 m以下の短いカラムは設定圧力が低くて使いつらいことが多い。

図4にワイドボアカラム専用の注入口（セプタムパージ型全量導入注入口）の構造図の一例を示した。ガラス

インサートとワイドポアカラム接続部の試料滞留を抑制するために、キャリアーガスの一部がカラム接続部のパージガスとして供給される、もしくはワイドポアカラムがインサート下部に密着するようにインサート下部にテーパがつけてあるなどの工夫がなされているものがほとんどである。セプタムパージ型の全量注入口を用いると、ワイドポアカラムにとって最適流量付近（He 5 mL/min 程度）のキャリアーガス流量で使用することも可能である。

全量導入法は、注入口の構造が単純で手軽にキャピラリー分析が実現できる、優れた分析手法である。

4 キャピラリーカラム

キャピラリーカラムは内径 0.1~0.53 mm、長さ 10~100 m 程度で非常に分離能力が高い。材質は熔融石英で、内壁は液相が化学結合されていて、外側はポリイミド樹脂でコーティングされており、強度を保っているものが主流である。内径 0.25 mm、長さ 30 m 程度のカラムがよく使われている。

分析対象化合物により選択するが、成分数、夾雑成

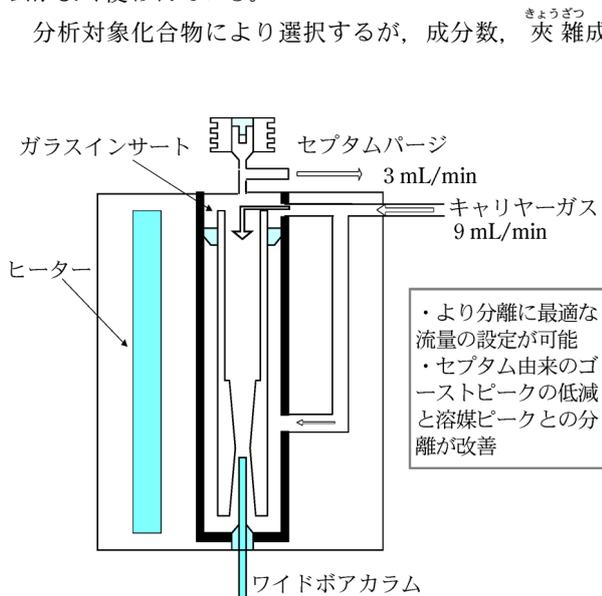


図4 セプタムパージ型全量導入ユニットの構造例

分の多さ、装置の種類により使い分ける。高分離が必要なら小径で長いカラムを選択し、あまり分離が必要ないなら大径カラムを選択する。

カラムの分離に大きく影響する液相は、無極性のメチルシリコン系から高極性のポリエチレングリコール系、シアノプロピル系など多彩である。表1にカラムの液相種類についてまとめた。

分析対象化合物に類似した官能基を持つカラム、類似の性質のカラムを使うことが多い。

5 検出器

ここではGCの検出器について説明し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）については別項目で説明する。

表2によく使われるGCの検出器の特長の一覧を示した。

熱伝導度検出器（TCD）は目的化合物とキャリアーガスの熱伝導度の違いを検出し、キャリアーガス以外、

表2 各種検出器の特長

	検出できる化合物の例	最小検出量*の例
汎用検出器		
TCD	キャリアーガス以外すべての化合物	10 ppm (10 ng)
FID	有機化合物	0.1 ppm (0.1 ng)
BID	He, Ne 以外のすべての化合物	0.07 ppm (0.7 ng)
選択的高感度検出器		
ECD	有機ハロゲン化合物 有機水銀化合物	0.01 ppb (0.01 pg)
FPD	硫黄化合物 有機リン化合物 有機スズ化合物	10 ppb (10 pg)
FTD	有機リン化合物 有機窒素化合物	0.1 ppb (0.1 pg) 1 ppb (1 pg)

* 最小検出量は目安で、化合物の構造や分析条件により異なる。

表1 キャピラリーカラムの極性と液相例

極性	カラム例	代表的な液相名
無極性		スクアラン
微極性	SH-Rtx-1 等	100 % ジメチルポリシロキサン
	SH-Rtx-5 等	5 % ジフェニル 95 % ジメチルポリシロキサン
中極性	SH-Rtx-1301, 624 等	6 % シアノプロピルフェニル 94 % ジメチルポリシロキサン
	SH-Rtx-1701 等	14 % シアノプロピルフェニル 86 % ジメチルポリシロキサン
	SH-Rtx-17 等	50 % フェニル 50 % メチルポリシロキサン
強極性	SH-Rtx-200 等	トリフルオロプロピルメチルポリシロキサン
	SH-Rtx-Wax 等	ポリエチレングリコール
	BPX-90 等	90 % ビスシアノプロピル 10 % シアノプロピルフェニルポリシロキサン

熱伝導度の異なる化合物はすべて検出可能である。汎用性は広いが、比較的感度が低い。無機ガス等のガスの分析によく使われている。

水素炎イオン化検出器 (FID) は化合物を燃焼させてイオン化し、検出するもので、非常に汎用性の高い検出器である。有機物全般に感度がある (ホルムアルデヒド、ギ酸、二硫化炭素等には感度がない)。非常に安定で高感度な汎用検出器で、あらゆる分野で使われている。

バリア放電イオン化検出器 (BID) は近年発売された汎用プラズマ検出器である。石英管上に高電圧を与えることで He プラズマを発生させ、カラム溶出成分が He プラズマからの光エネルギーを受けてイオン化し、検出される。He, Ne 以外の化合物を高感度に検出できるという特徴がある。TCD では検出できなかった低濃度の無機ガス等が高感度で検出できるため、今後の普及が期待される。

電子捕獲検出器 (ECD) は、 ^{63}Ni の放射線源を使用した検出器で、有機ハロゲン化合物や有機金属化合物に高感度である。主にハロゲンを含む化合物が高感度で検出できるが、ハロゲン種、数、構造により感度が大きく異なるので注意が必要である。環境分析でよく使われる。

炎光光度検出器 (FPD) は有機リン化合物、有機硫黄化合物、有機スズ化合物を高感度で、高選択的に検出する。燃焼により発光させた P, S, Sn の選択的波長を、干渉フィルターを通して高感度に検出するものである。安定性が高く高感度で、選択性検出器の中では最も使いやすい検出器ではないかと思う。農薬、悪臭物質、環境分析などによく使われている。

熱イオン化検出器 (FTD) は有機窒素化合物や有機リン化合物に高感度な検出器で、加熱したルビジウム塩のコレクター表面付近で有機窒素化合物、有機リン化合物が分解、イオン化し検出される。高感度であるが、ルビジウム塩のコレクターが使用により消耗していくので、若干感度が変化しやすい検出器である。

6 試料注入

GC で対象となる試料は大部分が気体もしくは液体である。気体試料はマニュアル注入の場合、ガス専用シリンジ (ガスタイトシリンジ) で採取し装置に注入、液体試料の場合は液体専用のマイクロシリンジで試料を注入する。液体試料は自動で試料を注入できるオートインジェクターが広く普及している。

分析によく用いられる注入量は、ガスで 0.2~1 mL、液体では 1~2 μL 程度である。注入量が多いと感度の向上は期待できるが、負荷量が多すぎて分離が悪くなる場合が多い。適切な量を注入しないとトラブルの元となるので注意が必要である。

7 GC/MS の構成と原理

GC/MS は定性、定量能力に優れ、性能と操作性が大きく向上し、急速に普及している。ここでは GC/MS の構成と原理について説明する。

7.1 GC/MS の構成

GC と質量分析計 (MS) で構成される。GC と MS をつなぐインターフェースは、MS に組み込まれている。GC の部分は前述した GC の基本構成とほとんど同じで、キャリアガス制御部、試料気化室、分析カラムとで構成される。MS は、真空排気系、インターフェース、イオン化部、質量分析部、検出部で構成される。

MS の原理を簡単に説明する。化合物を適切な方法でイオン化し、生成したイオンを質量電荷比 (m/z) で分離して、個々の m/z のイオン量を測定することで定性・定量分析する。基本構成は、イオン化部、質量分析部、検出部である。そして、これら全体が PC 等により電子制御されている (図 5 参照)。

a. GC/MS における GC

検出器に相当する MS が高真空で動作するため、キャリアガスの選択と、キャリアガスの流量への配慮が必要になる。最適なキャリアガスは He である。キャリアガスの流量については、真空を保てる限界は装置の真空排気能力により異なるため、その範囲に注意して設定されたい。

b. 真空排気系

高真空を作り出すために、二段排気系という、真空ポンプ 2 種類を連結したものが用いられる。ロータリーポンプで、数 Pa 程度の真空、そして、ターボ分子ポンプで 10^{-4} Pa オーダーの真空を作り出す。

c. インターフェース

GC と MS をつなぐ部分である。インターフェースは、GC の横壁を貫通してカラムオープンに差し込み口が突き出る構造になっている。その差し込み口に、キャピラリーカラムの出口側をイオン化部の近傍まで差し込み、密閉性の高いフェールールで外気の侵入を防ぎ接続している。インターフェース部は温度制御され、試料の吸着等の損失を最小限に留めている。

d. イオン化部

GC/MS で用いられるイオン化法としては、主に電子イオン化 (EI) 法と補助的に化学イオン化 (CI) 法とがある。EI 法は、GC/MS の標準的なイオン化法である。高真空下でフィラメントを赤熱させ生成した電子ビームにより化合物をイオン化させる。化合物分子の電子を取り去ることにより、正のラジカルイオンが生成する。



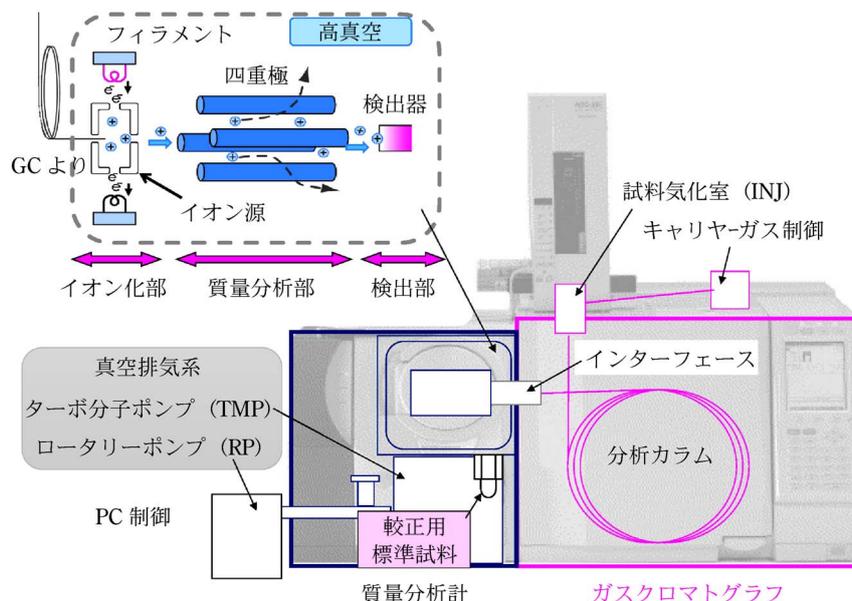


図5 ガスクロマトグラフ質量分析計の構成と原理

同時に、分子構造由来のフラグメンテーションがおり、分子量よりも小さい質量のイオンが生成される。マススペクトルにしたときに、分子構造の推定に大いに役立つ情報となる。EIでのマススペクトルは、データベースが充実しており、豊富なライブラリーにより化合物同定の強力な武器となる。

e. 質量分析部

現在用いられている質量分析部の方式は複数あるが、GC/MSの大部分で用いられている方式が四重極型である。原理を簡単に説明すると、二対の電極に直流と高周波の電圧を調節することで、通過できるイオンの m/z を絞ることができる。四重極は分解能では磁場型などの他の方式に劣るものの、小型で、廉価、操作性が良いなどの特徴を持つ。

f. 検出部

GC/MSに使われる検出器は、EM (electron multiplier) が主流である。イオンがぶつかると二次電子が放出される素子を多段にすることで高い増幅度を実現している。印加電圧により増幅度を変化させることができるが、一方で増幅しすぎて振り切れることがあるため、感度設定は分析の重要なポイントになる。

g. GC/MSの測定法

GC/MSには二つの測定方法がある。全イオン検出法TIM (total ion monitoring) と選択的イオン検出法SIM (selected ion monitoring) である。TIM法は俗称Scan法とも呼ばれており、指定した範囲の m/z のイオンを一定間隔で走査しながら測定し、マススペクトルを記録する測定法である。SIM法は定量のための測定法で、既知の化合物のマススペクトルより特徴的なイオンを2~3個ずつ選んで測定し、一定間隔にイオン強度を記録する測定法である。TIM法は定性に適した測定法

だが、感度がSIM法に比べ劣る。SIM法は定量のための測定であるが、感度に勝る特徴がある。測定法の概念図を図6(A)に示した。

h. GC/MS/MSの測定法

最近普及が進んだ、GC/MS/MSについて簡単に触れる。GC/MSとイオン化部、検出部は共通であるが、質量分析部が三連四重極で、一つめと三つめの四重極(Q1, Q3)は同様に質量分離を行うが、二つめの四重極(Q2)はArガスなどの衝突ガスを満たす機構があり、衝突誘起解離 (collision induced dissociation : CID) させる衝突セルである。プリカーサーイオンをCIDさせると、構造に由来した脱離を経て、プロダクトイオンが生成する。GC/MS/MSにおいて定量に用いられるもっとも有用な測定法である、MRM (multiple reaction monitoring) の概念図を図6(B)に示した。プリカーサーイオンだけをQ1にて選択して、衝突セルに導き、CIDにより生成するはずのプロダクトイオンをQ3にて選択することで、非常に選択性の高い検出が可能となる。GC/MSのTIM法と同様の測定では、Q1とQ2はすべてのイオンを通過させ、Q3のみをスキャンさせる {Q3スキャンモード図6(B)}。GC/MS/MSの測定法の一覧を表3に示す。

8 前処理機器の原理

GC, GC/MSには様々な前処理機器が接続されて使用される。よく使われる前処理法(前処理機器)の原理と概要について説明する。

8.1 ヘッドスペース法の原理と概要

試料を封入、加熱し、密閉された容器の上部の空間(ヘッドスペース)のガスをGCに導入する手法である。

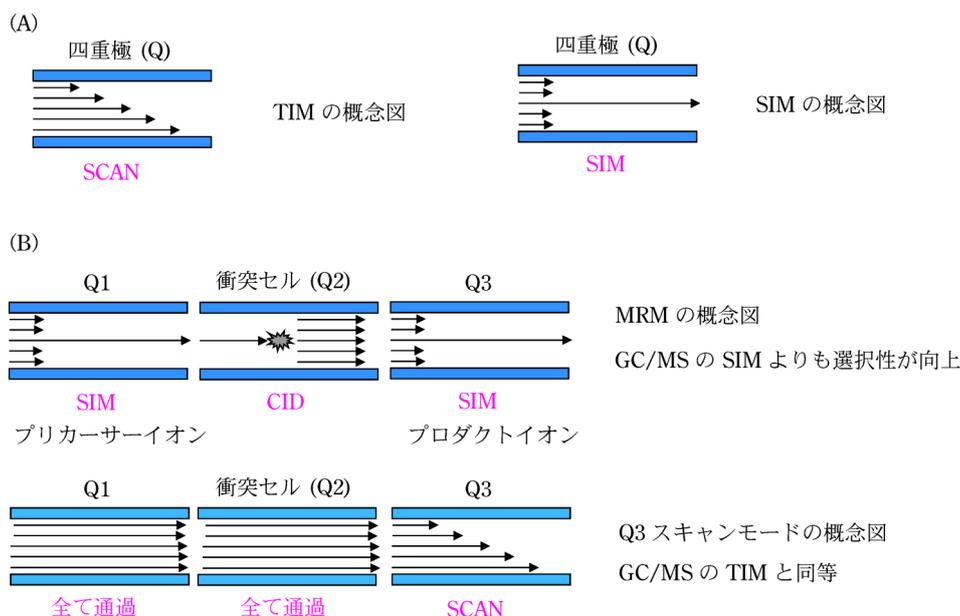


図 6 (A) : GC/MS の二つの測定法, (B) : GC/MS/MS の測定法の一例

表 3 GC/MS/MS の測定方法一覧

測定方法 (モード)	Q1	衝突セル Q2	Q3	備考
Q3 スキャン	全て通過	全て通過	SCAN	定性
Q3 SIM	全て通過	全て通過	SIM	定量
プロダクトイオンスキャン	SIM	CID	SCAN	プロダクトイオン確認
プリカーサーイオンスキャン	SCAN	CID	SIM	定性
ニュートラルロススキャン	SCAN	CID	SCAN (Q1- $\Delta m/z$)	特定官能基のスクリーニング
MRM	SIM	CID	SIM	定量

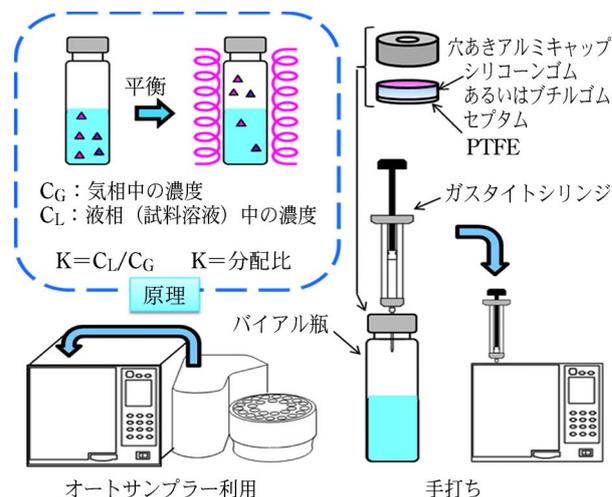


図 7 ヘッドスペース法の原理と手順

比較的揮発性の高い成分が簡便、高感度に検出できる。試料は液体、固体があるが、液体試料が多い。液体試料の場合、一定温度で一定時間保温するとヘッドスペースガスの化合物濃度が平衡状態になる。そこでヘッドスペースガスを測定すると、液体試料の定量が可能となる。

試料を密閉後、適切な温度、時間で保温し、ガスを一定量採取して GC へ導入する。温度、保温時間、ガス採取を自動で行うヘッドスペースサンプラーも普及しており、自動化と分析精度向上に寄与している (図 7)。

8.2 パージトラップ装置の原理と概要

水中の低濃度の揮発性有機化合物 (VOC) の高感度測定に用いられる装置である。試料水にガスを通過させ、VOC をガスとともに追い出す。このガスをトラップ管で捕集、脱離させて分析する。トラップ管は数種の吸着剤があり、対象成分により選択する。

前処理の過程には大きく分けて四つのステップがある

(図 8)。

a. パージトラップ

水試料に He や N_2 などの不活性ガスを通し、揮発性の VOC を追い出し (パージ)、追い出された VOC をトラップ管に捕集する (トラップ)。

b. ドライパージ (水分除去)

パージトラップの際には、水分もトラップ管に捕集されてしまうため、測定への影響が懸念される。パージトラップ後のトラップ管に、不活性ガスのみを流し、できるだけ水分を除去する。測定対象成分が脱離しない程度にドライパージを行う必要がある。測定対象成分の吸着剤への保持力が低く、水との保持力の差が少ない場合には適さない手法となる。

c. 試料導入

トラップ管を加熱して VOC を脱離させ、GC や GC/MS に試料を導入する。脱離効率をよくするため、ト

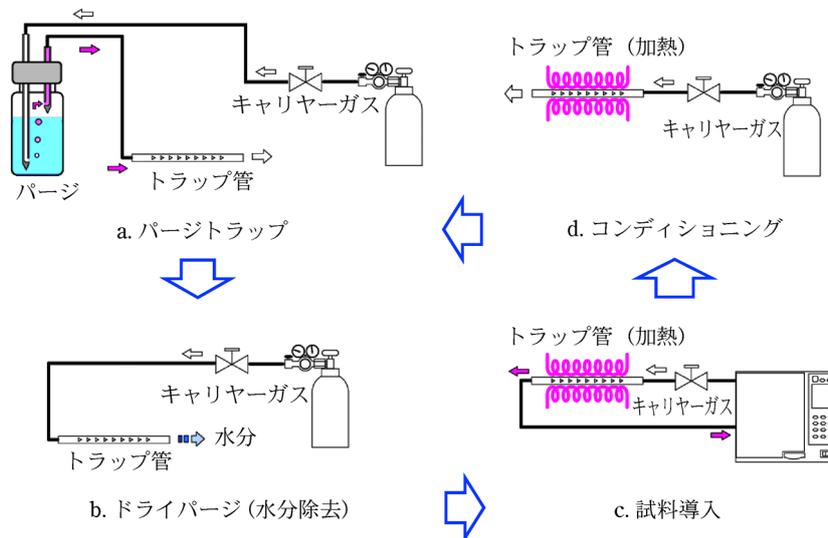


図8 パージトラップ法の概要

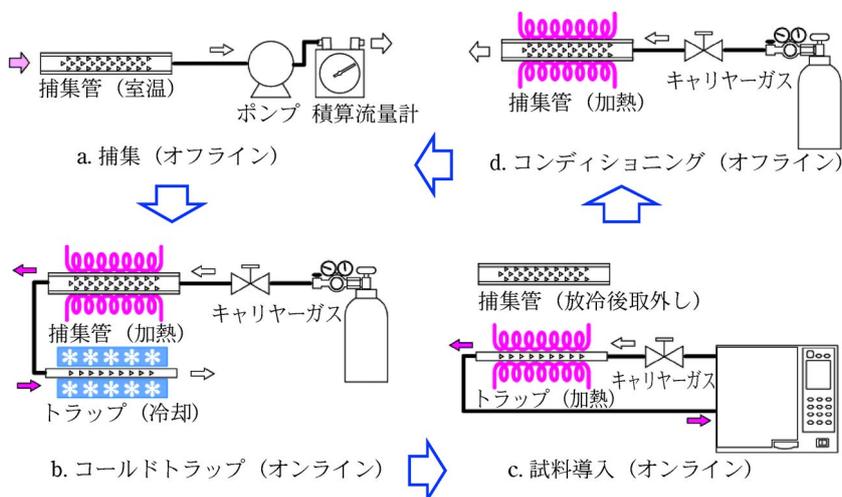


図9 TD法の概要

ラップ管を加熱脱離する際には、キャリアーガスの方向をトラップ時と反対に流す。

d. コンディショニング

不活性ガスを流しながら、トラップ管を加熱し、トラップ管内に残留した有機物を追い出す。

8.3 加熱脱着法 (thermal desorption : TD 法)

環境や室内の大気に含まれる低濃度の揮発性有機化合物 (VOC) を、測定するために、吸着剤を充填した捕集管にガスを一定量通過させ、VOC を濃縮、その後、加熱して成分を脱離、分析する手法である。

過程は大きく分けて捕集、コールドトラップ、試料導入、コンディショニングの四つのステップがある(図9)。

a. 捕集

捕集管にポンプをつなぎ、試料ガスを通過させることで、大気中の VOC を捕集する。捕集した体積を求めるために、積算流量計をポンプの後段に接続しておく。

b. コールドトラップ

GC や GC/MS に導入するために、捕集管から脱離させた VOC を再濃縮する工程である (コールドトラップ)。吸着剤を少量充填したトラップを室温より低温に冷却しておき、捕集管を加熱して VOC を脱離して、トラップで再捕集する。

c. 試料導入

トラップを加熱して VOC を脱離し GC や GC/MS に導入する。

d. コンディショニング

捕集管を加熱して、残留有機物を追い出すことで、再利用が可能となる。これをコンディショニングと呼び、なるべく捕集直前に行うことが望ましい。捕集管の保管には、保管場所の有機物の汚染を防止するため、外気に触れないキャップをする必要がある。

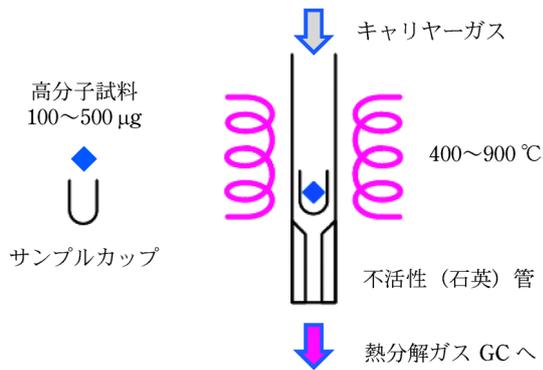


図 10 熱分解ガス分析法の原理図

8・4 熱分解ガス分析法の原理と特徴

高分子試料を、400~900 °C 程度で加熱すると分解ガスが発生する。分解ガスを GC や GC/MS に導入して分析することで、高分子のモノマー・ダイマー・トリマーや、高分子の構造由来の化合物の情報を得る手法である。分解ガスの情報を再現性良く得るためには、なるべく正確な温度で、試料を瞬間加熱することが求められる。瞬間加熱させる代表的な方法として フィラメント型、誘導 (キューリー点) 加熱炉型、加熱炉型 (自由落下) などがある。また、試料量を最小限 (100~500 µg 程度) として、容器 (カップ) も接触反応が起こりにくい不活性な材質あるいは表面処理が求められる (図 10)。

9 まとめ

GC は非常に汎用性の高い分析機器である。試料注入法、カラム、検出器、前処理機器などを選択することで、様々な分析に活用できる。機器の特長を理解し、適切な前処理装置を活用することで効率的な分析が可能になる。また実際の試料を分析する際には、分析までに溶

解、抽出、クリーンアップが必要な場合もあり、装置の操作習熟のほかに、これらの前処理の習熟も必要になる。昨今、分析で要求される測定濃度はますます低濃度化してきている。そのため最適な分析条件を選ぶことのほか、装置を良い状態で維持することは非常に大切である。

参考文献

- 1) “ガスクロ自由自在 準備・試料導入編”, 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編, (2007), (丸善).
- 2) “ガスクロ自由自在 分離・検出編”, 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編, (2007), (丸善).
- 3) “役に立つガスクロ分析”, 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編, (2010), (みみずく舎).
- 4) J. HGros: “マスペクトロメトリー”, 日本質量分析学会出版委員会訳, (2012), (丸善).



和田豊仁 (Toyohito WADA)

㈱島津製作所分析計測事業部グローバルアプリケーション開発センター (〒252-1304 神奈川県秦野市堀山下 380-1)。愛媛大学大学院農学研究科環境化学修士課程修了。農学修士。《現在の研究テーマ》ガスクロマトグラフィーによる分析アプリケーションの開発。《主な著書》“ガスクロ自由自在” (共著) (丸善)。《趣味》釣, 旅行。



齋藤良弘 (Yoshihiro SAITO)

㈱島津製作所分析計測事業部グローバルアプリケーション開発センター (〒259-1304 神奈川県秦野市堀山下 380-1)。筑波大学第2学群生物学類卒。《現在の研究テーマ》GC/MS による各種分析アプリケーションの開発。《趣味》クライミング。

原稿募集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容: 読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意: 1) 1000 字以内 (図は 1 枚 500 字に換算) とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として 2 年以内のものとし, 出所を明記する。

なお, 執筆者自身の文献を主として紹介する

ことは御遠慮ください。又, 二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒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

(公社) 日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[電話: 03-3490-3537]