

日本分析化学会

2025 年度中国四国支部分析化学講演会

主催 日本分析化学会中国四国支部

日時 2025 年 11 月 28 日 (金) 14:30~17:00

会場 [第一セントラルビル](#) 1 号館 5 階 会議室 D

(〒700-0901 岡山市北区本町 6 番 30 号・・・岡山駅前です)

※参加費無料 直接会場へお越しください (Zoom 参加可)

講演プログラム

14:30-15:00 (鳥取環境大学) 山本 敦史 先生 (オンライン講演)

「マスマスプロデータベース MassBank と Shin-MassBank」

15:00-15:30 (香川大学) 砂山 博文 先生

「機能性分子インプリントナノ粒子の創製と高感度タンパク質センシング」

休憩

15:40-16:10 (島根大学) 石垣 美歌 先生 (オンライン講演)

「分子分光の立場から生命の神秘に迫る」

16:10-16:40 (徳島大学) 山本 祐平 先生

「環境試料中の微量元素の濃度および同位体分析」

<Zoom 会場>

2025 年度中国四国支部分析化学講演会

時刻: 2025 年 11 月 28 日 02:30 PM~

<https://zoom.us/j/92089662984?pwd=DZ749>

[DjlF0SO93UfJ2q4bhwf3Jz0Qt.1](https://zoom.us/j/92089662984?pwd=DZ749DjlF0SO93UfJ2q4bhwf3Jz0Qt.1)

ミーティング ID: 920 8966 2984

パスコード: 941052



マススペクトルデータベース MassBank と Shin-MassBank

講演者のプロフィール

山本 敦史 (やまもと あつし)
公立鳥取環境大学 環境学部 准教授
689-1111 鳥取市若葉台北 1 丁目 1 番 1 号
TEL : 0857-38-6776, FAX : 0857-38-6776, E-mail : ay@pfos.jp

略歴

1997 年 3 月 九州大学理学部化学科卒業
1999 年 3 月 九州大学大学院理学研究科化学専攻博士前期課程修了
2000 年 4 月 大阪市立環境科学研究所
2014 年 3 月 関西大学大学院総合理工学研究科総合理工学専攻後期博士課程修了 博士・工学
2016 年 4 月 公立鳥取環境大学環境学部 講師
2018 年 4 月–現在 公立鳥取環境大学環境学部 准教授
2023 年 8 月–現在 大阪大学大学院理学研究科附属フォアフロント研究センター招へい准教授
2025 年 6 月–現在 鳥取県警察本部刑事部科学研究所顧問
2025 年 6 月–現在 日本質量分析学会理事

受賞その他

2016 年 6 月 2016 年日本質量分析学会奨励賞
2024 年 12 月 2024 年あにまるすまいる研究奨励賞

研究分野またはキーワード

質量分析, 環境化学, 機能性食品

主要論文など

- 1) 山本敦史, “PFAS ノンターゲット分析”, *環境化学*, 2025 年 11 月 5 日受理.
- 2) K. Kasalica, S. Stojadinović, M. Liešević, P. Ivanov, A. Yamamoto, T. Nakano, J. Radulović, L. Beškoski, N. Radic, V. Beskoski, “Photodegradation of PFOA over rGO-doped TiO₂ coating formed by plasma electrolytic oxidation”, *J. Env. Chem. Eng.*, **13**, 117452 (2025).
- 3) A. Yamamoto, N. Tokai, R. Kakahehashi, D. Saigusa, “Fragmentation Consideration Using Amidoamine Oxide homologs”, *Mass Spectrom.*, **13**, A0158 (2024).
- 4) 山本敦史, “環境リスク物質の微量定量と液体クロマトグラフィータンデム質量分析”, *J. Mass Spectrom. Jpn.*, **72**, 58–64 (2024).
- 5) S. Takemura, Y. Minamiyama, N. Ito, A. Yamamoto, H. Ichikawa, K. Nakagawa, S. Toyokuni, M. Osaka-Oka, T. Yoshikawa, “Heat-treated and/or lysozyme-treated *Enerococcus faecalis* (FK-23) improves the progression of renal disease in a unilateral ischemia-reperfusion injury rat model”, *J. Clin. Biochem. Nutr.*, **75**, 78–89 (2024).
- 6) 山本敦史, 他 54 名. “PFAS の規制動向と対応技術”, 技術情報協会 (2024).
- 7) 馬場健史, 松本雅記, 松田史生, 山本敦史編. “質量分析活用スタンダード”, 羊土社 (2023).
- 8) 山本敦史, 他 9 名. “機器分析ハンドブック I 有機・分光分析編”, 化学同人 (2020).

有機化合物のマススペクトルから構造を読み取る手法は 1950 年すでに電子イオン化 (EI) を適用した炭化水素化合物の組成解明が報告されている。質量分析における EI は多くの場合イオンのフラグメンテーションを伴い、フラグメンテーションは単分子の気相反応であるため極めて再現性が高い。再現性の高さは多くのマススペクトルをデータベースとして収集し、未知試料の質量分析から得られたマススペクトルをデータベースから検索する手法を可能とした。現在の Wiley/NIST23 ライブラリでは 100 万を超える化合物の EI マススペクトルを収載している。1990 年代からエレクトロスプレーイオン化 (ESI) がより広範な化合物をイオン化できる手法として普及するが、フラグメンテーションが起こりにくいソフトなイオン化であるとともに、衝突活性化を伴う多段階の質量分析を用いても少数のフラグメントイオンしか生じない化合物も多いため物質同定には課題があった。このころには質量分析計も高い質量分解能を持つものが市販されるようになり、測定した精密な質量による分子式の決定が容易となった。一方で、衝突活性化の手法によりフラグメンテーションが異なるため、与えるイオン化エネルギーを 70 eV とする分析条件が標準化されている EI と比較して適切なデータベースを構築することが困難であった。このため、ESI が得意とする生体代謝物等極性物質については定量面において多くの分野で画期的であった一方で、未知物質の同定・構造決定はボトルネックとなっている。MassBank は多様な条件で取得された高分解能マススペクトルを収載できるものとして 2006 年に開発が始まった。マススペクトルに添えるメタデータとしての機器や測定条件を定める定義書の拡張性や複数のマススペクトルを受け入れる冗長性が国際的にも受け入れられ、欧州の NORMAN や米国 UC Davis の MassBank of North America 等データベース間広がり相互接続可能なプラットフォームとなっている。質量分析計で検出されるイオンは、装置内でイオン源から検出器まで到達する時間 (約 10^{-5} 秒程度) 以上の寿命を持つものであり、そこで起こるフラグメンテーションは有機化学のルールに従う反応でもある。これら公共のデータベースに蓄積されたデータの再利用を機軸とする研究は今後の予算も人員も限られた小規模な研究機関でも可能な研究であるともいえる。本講演では 10 種類のアルキルアミンオキシド同族体についてそのフラグメンテーションをマススペクトルから解析した例について紹介する。

また、これまで MassBank 等マススペクトルデータベースに収載されたマススペクトルは標準化合物を用いて取得されている。その数は増加しているとはいえ、自然界の化合物全てを網羅できる訳がない。生体試料を含む天然物の分析から得られたマススペクトルを収集し、品質の高いマススペクトルを生成することができれば、カバーできる化合物の数は飛躍的に増加すると考えられる。本講演ではそれを行う Shin-MassBank プロジェクトについても紹介する。

機能性分子インプリントナノ粒子の創製と高感度タンパク質センシング

講演者のプロフィール

砂山 博文 (すなやま ひろぶみ)

香川大学 創造工学部 准教授

〒761-0369 香川県高松市林町 2217-20

TEL : 087-864-2394, FAX : -, E-mail : sunayama.hirobumi@kagawa-u.ac.jp

略歴

2008 年 3 月 神戸大学工学部応用化学科 卒業
2013 年 3 月 神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了 博士 (工学)
2013 年 4 月 神戸大学連携創造本部 研究機関研究員
2016 年 4 月 安田女子大学薬学部薬学科 助教
2019 年 4 月 神戸大学大学院工学研究科 特命准教授
2023 年 4 月 神戸大学大学院医学研究科 特命准教授
2025 年 1 月 香川大学創造工学部 准教授 (現在に至る)

2022 年 4 月–2024 年 12 月 日本分析化学会近畿支部 幹事
2022 年 4 月–2024 年 3 月 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 幹事
2025 年 3 月–現在 日本分析化学会中国四国支部 幹事

受賞その他

2018 年 5 月 第 78 回分析化学討論会 産業界シンポジウム若手ポスター賞
2020 年 11 月 クロマトグラフィー科学会奨励賞
2022 年 3 月 日本化学会第 102 春季年会 優秀講演賞(産業)
2022 年 5 月 第 69 回応用物理学会春季学術講演会 Poster Award
2022 年 9 月 分析化学会 2022 年度奨励賞

研究分野またはキーワード

分子インプリンティング, 人工レセプター, バイオセンシング, バイオ分析

主要論文など

- 1) Sunayama, H.*, Cheubong, C., Takano, E., Takeuchi, T.*, Facile Biotic/Abiotic Sandwich Detection System for the Highly Sensitive Detection of Human Serum Albumin and Glycated Albumin, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2024, 416, 7337–7345.
- 2) Cheubong, C., Sunayama, H.*, Takano, E., Kitayama, Y., Minami, H., Takeuchi, T.*, A Rapid Abiotic/Biotic Hybrid Sandwich Detection for Trace Pork Adulteration in Halal Meat Extract, *Nanoscale*, 2023, 15, 15171-15178.
- 3) Tsustumi, K., Sunayama, H., Kitayama, Y., Takano, E., Nakamachi, Y., Sasaki, R., Takeuchi, T.: Fluorescent Signaling of Molecularly Imprinted Nanogels Prepared via Post-imprinting Modifications for Specific Protein Detection, *Adv. NanoBiomed Res.*, 2021, 1, 2000079.
- 4) Cheubong, C., Takano, E., Kitayama, Y., Sunayama, H., Minamoto, K., Takeuchi, R., Furutani, S., Takeuchi, T.: Molecularly imprinted polymer nanogel-based fluorescence sensing of pork contamination in halal meat extracts, *Biosensens. Bioelectron.*, 2021, 172, 112775

講演概要：

抗体や酵素はその高い分子認識特性から酵素免疫測定法(ELISA)などの分析試薬として広く利用されている。一方で生体由来材料であるため、化学的・物理的に不安定であるといった課題があげられる。標的分子の鋳型をとることで、架橋高分子中に抗体のような標的分子結合空間を作り出せる分子インプリンティングは抗体に代わる安定・安価な分子認識材料創製技術として注目されている[1]。分子インプリンティングによって合成される分子認識材料、分子インプリントポリマー(MIP)は以下の手順で作製される。①標的分子と相互作用可能な官能基を持つ機能性モノマーと標的分子とを分子間相互作用を介して複合体を形成させる。②そこに追加のモノマーや架橋剤を加え、共重合させることで架橋高分子を合成する。③架橋高分子中から標的分子部分を洗い出すことによって、標的分子に対して相補的な空間が高分子材料中に残ることになる。機能性モノマーをはじめとした材料の選択及び組成を調整することにより、抗体に匹敵する親和性・選択性を有する物も報告されている。我々は本技術を独自に発展させ、多機能性MIP合成に関する研究を推進してきた。特に修飾可能部位を有する機能性モノマーを利用して合成したMIPに後天的化学修飾を施すことで、空間選択的な機能化を可能とするポストインプリンティング修飾(PIM)の開発に成功した[2]。これによって結合空間のみに蛍光レポーター分子を配置した高感度・高選択なタンパク質センシングMIPナノ薄膜を実証している[3]。本研究では分子インプリンティングよりタンパク質認識ナノ粒子を合成し、PIMによって蛍光シグナリングの導入し、これを用いた蛍光検出システムについて検討したので紹介する。

標的分子としてブタ血清アルブミン(PSA)を選択し、これを鋳型分子として用いた。PIM部位として2級アミノ基を持つ機能性モノマー4-[2-(*N*-methacryl amido)ethylaminomethyl] benzoic acidを設計・合成し、これとコモノマーと架橋剤をPSA存在下で無乳化剤沈殿重合を行うことでポリマーナノゲル粒子を合成した。この粒子をサイズ排除クロマトグラフィーとイオン交換クロマトグラフィーで精製し、約25 nmのPSAインプリントナノゲル粒子を得た。この粒子にPIMとしてATTO647N NHSを反応させることで蛍光性PSAインプリントナノゲル粒子(F-MIP-NGs)を得た。

このF-MIP-NGsの蛍光特性を蛍光分光光度計で観察したところ($\lambda_{ex}=647$ nm)、667 nm付近にATTO647N由来の蛍光ピークを確認したことからPIMによる蛍光導入に成功した。F-MIP-NGsのタンパク質認識特性を調べたところPSA濃度に依存した蛍光強度の変化が観察され、その変化率から見かけの結合定数を算出したところ、 $1.61 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$ と高い親和性を示した。参照としてPSAを添加せずに作製したナノゲル粒子では大きな応答を示さなかったことから、分子インプリンティングにより結合空間が形成されていることが示唆された。また、選択性試験としてヒトとウシ由来のアルブミンについて検討したところ、標的分子であるPSA添加時に最も大きな変化を示し、高い選択性を有することが確認された。また本技術を基盤として他のタンパク質を標的とした蛍光センシングシステムの構築に関しても検討を行ったので併せて紹介する。

[1] *Chem. Rev.*, **2000**, 100 (7), 2495-2504.

[2] *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 6243-6251.

[3] *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55 (42), 13023-13027.

分子分光の立場から生命の神秘に迫る

講演者のプロフィール

石垣 美歌 (いしがき みか)
島根大学 学術研究院農生命科学系 講師
690-8504 島根県松江市西川津町 1060
TEL : 0852-32-9799, E-mail : ishigaki@life.shimane-u.ac.jp

略歴

2001 年 3 月 神戸大学理学部物理学科卒業
2006 年 3 月 名古屋大学大学院理学研究科素粒子宇宙物理学専攻博士後期課程修了 博士 (理学)
2016 年 4 月 関西学院大学理工学部化学科 助教
2018 年 10 月 日本学術振興会 卓越研究員
2024 年 10 月 島根大学学術研究院農生命科学系 講師
2023 年 4 月-現在 日本分光学会近赤外分光部会 幹事
2025 年 4 月-現在 「Analytical Sciences」誌編集委員

受賞その他

2018 年 3 月 日本分析化学会 近畿分析技術研究奨励賞
2021 年 9 月 日本分析化学会 女性 Analyst 賞・・・

研究分野またはキーワード

ラマン分光法, 近赤外分光法, 生体応用, 非破壊分析・・・

主要論文など

- 1) Ishigaki, M.*, Tamano, R., Inagaki, N., Shirasawa, H., Kumazawa, Y., Takahashi, K., Terada, Y*. Liquid biopsy of embryo culture medium for assessing human embryo viability using Raman spectroscopy. *Scientific Reports* **15** 1-10, 2025.
- 2) Ishigaki, M.*, Ito, A., Hara, R., Miyazaki, S.*, Murayama, K., Yoshikiyo, K., Yamamoto, T., Ozaki, Y. A method of monitoring the number of amide bonds in peptides using near-infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry* **93**, 2758-2766, 2021.
- 3) Ishigaki, M.*, Kashiwagi, S., Wakabayashi, S., Hoshino, Y. In situ assessment of mitochondrial respiratory activity and lipid metabolism of mouse oocytes using resonance Raman spectroscopy. *Analyst* **146**, 7265-7273, 2021.
- 4) Ishigaki, M.*, Yasui, Y., Kajita, M., Ozaki, Y. Assessment of Embryonic Bioactivity through Changes in the Water Structure Using Near-Infrared Spectroscopy and Imaging. *Analytical Chemistry* **92**, 8133-8141, 2020.
- 5) Ishigaki, M.*, Puangchit, P., Yasui, Y., Ishida, A., Hayashi, H., Nakayama, Y., Taniguchi, H., Ishimaru, I., Ozaki, Y.: Nonstaining Blood flow imaging using optical interference due to Doppler shift and near-infrared imaging of molecular distribution in developing fish egg embryos. *Analytical Chemistry* **90**, 5217-5223, 2018.

ラマン分光法は、単色光レーザーを照射し、サンプル内の分子振動モードに依存した光振動数の変化をラマン散乱光として取得できる（図 1）。ラマン分光法を用いると、サンプル内の分子組成や分子構造情報を非破壊、非染色、リアルタイムに取得できるため、生体分析に適している。本発表では、ラマン分光法の生体への応用研究、特に生殖補助医療への応用可能性について検討した研究について紹介する。

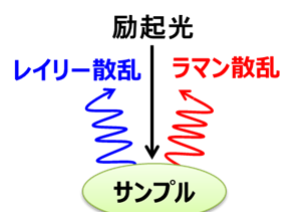


図 1: ラマン分光法のイメージ図。

生殖補助医療は国内外で広く実施されている。その中で、卵子の質（卵質）が、生殖補助医療の治療成績を決める一因となっている。現行での卵質評価は、細胞の色や形、卵割のスピードなど、見た目の形態学的特徴により判断されている。そのため、何が卵質を決めているのか、よく分からず卵質を評価している現状がある。生殖補助医療の更なる成功率向上のためには、分子情報に基づく新たな卵質評価手法の開発が必要である。そこで、生体分析に適したラマン分光法を卵質評価に応用し、非破壊、非侵襲、かつ分子レベルで、細胞を生かしたまま卵質を評価できないか検証した。

我々は第 2 減数分裂中期のマウス卵子を実験に供し、排卵後の受精に向けた卵子成熟による卵質の変化を、ラマン分光法により識別できるか検証した。第 2 減数分裂中期の卵子は、PMSG(妊馬血清性性腺刺激ホルモン)及び hCG(ヒト絨毛性性腺刺激ホルモン)投与による過排卵処理により採取され、hCG 投与後 13, 15, 18, 24 時間後の 4 段階の経過時間で採卵した。排卵後 13 時間から 15 時間にかけて受精・発生能力が高くなり、15 時間を超えると過熟となり、24 時間の卵子では、ほとんど、受精・発生しないことが分かっている。このように、卵子成熟度の異なる卵子に対して、785 nm, 532 nm の 2 つの励起波長を用いて分析した。その結果、卵子成熟度によって不飽和脂肪酸やリン酸由来のバンド強度に違いがあり、シトクロム c の酸化還元状態に違いがあることが明らかとなった。さらに、レーザー照射後の卵子に体外受精を実施し、胚盤胞まで発生するか検証し、レーザーの侵襲性を評価した。その結果、両励起波長とも十分な発生率を示したことから（図 2）、特に卵子へのレーザー照射による侵襲性は確認されなかった。



図 2: 受精後 5 日目の受精卵 (785 nm)。

また、生殖補助医療において、実際にヒトの胚を培養した培養液をラマン分光分析に供し、胚の代謝による培養液成分の違いを、胚のグレードによる違いとして検出できるか検証した（図 3）。その結果、ハイグレードな胚版を培養した培養液では、タンパク質濃度が高く、培養液の pH が若干酸性に偏る傾向が見られた。マイクロドロップレット（ $\sim 20 \mu\text{L}$ ）の pH を非染色に、レーザーを照射するだけで評価できることは、非常に興味深い。



ヒト胚培養液の光分析
胚の代謝による培養液成分の違いを検出
タンパク質濃度、pH に違い

妊娠に至る可能性の
高い胚はどれ？

図 3: ヒト胚培養液のラマン分光分析のイメージ図。

以上、本発表では上記研究成果と、これらの分光学的に得られる分子情報が生化学的にどのような細胞学的違いを反映しているのか、ATP 含量などの生化学的指標との比較についても紹介する。

環境試料中の微量元素の濃度および同位体分析

講演者のプロフィール

山本 祐平 (やまもと ゆうへい)

徳島大学 大学院社会産業理工学研究部 理工学域 自然科学系 講師

770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2 丁目 1 番地

TEL : 088-656-7249, FAX : 088-656-7249, E-mail : yamamoto.yuhei@tokushima-u.ac.jp

略歴

2004 年 3 月 広島大学理学部地球惑星システム学科卒業

2009 年 3 月 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻博士後期課程修了 博士 (理学)

2009 年 4 月 原子力研究開発機構 地層処分部門 特別研究員

2012 年 4 月 徳島大学大学院ソシオアートアンドサイエンス研究部 助教

2017 年 4 月 徳島大学大学院社会産業理工学研究部 助教

2018 年 6 月 日本分析化学会中国四国支部 若手セミナー世話人

2020 年 4 月–現在 徳島大学大学院社会産業理工学研究部 講師

受賞その他

2008 年 9 月 第 52 回放射化学討論会 優秀口頭発表賞

研究分野またはキーワード

微量分析, 環境分析, 重金属, 微粒子, エアロゾル

主要論文など

- 1) Y. Yamamoto, Y. Sanagawa, S. Imai, Determination of Trace Elements in Aerosols at a Rural Mountainous Area and a Local City of Eastern Shikoku Region, Japan, *Anal. Sci.*, **36**, 5, 637-643, 2020.
- 2) S. Takano, M. Tsuchiya, S. Imai, Y. Yamamoto, Y. Fukami, K. Suzuki, Y. Sohrin, Isotopic analysis of nickel, copper, and zinc in various freshwater samples for source identification, *Geochem. J.*, **55**, 3, 171-183, 2021.
- 3) Y. Yamamoto, K. Oka, S. Tokoro, N. Nishii, Y. Kikuchi, J. Nishimoto, S. Imai, Investigation of the concentration ratios of anthropogenic metal elements in fresh snow at mountain area as a tracer for the discrimination between short and longrange transport contributions, *Anal. Sci.*, **39**, 1, 679-687, 2023.
- 4) S. Imai, C. Sasada, Y. Yamamoto, Mechanism of interaction between gaseous atoms and graphite determined from the back edge of atomic absorption signal with graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Sci.*, **41**, 1491-1499, 2025.
- 5) Y. Yamamoto, S. Tokoro, R. Nakada, K. Nagaishi, Y. Kikuchi, J. Nishimoto, S. Imai, High precision Pb Isotope ratio analysis of wet depositions with low Pb concentration using multi-collector type inductively coupled plasma mass spectrometry and solid phase extraction, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, in revision.

はじめに

人為起源エアロゾルは大気汚染の原因物質であり、その発生源の同定は環境化学的観点から重要である。またエアロゾルは陸域から海洋への物質輸送の主要経路であり、地球化学的にも重要である。人為起源エアロゾルの主要成分は硫酸塩、硝酸塩、元素状炭素などであり、これらは発生源が多岐に渡るため単純な濃度分析では発生源の同定は困難である。一方で、重金属元素などの微量元素（通常1 mg/kg未満）は個々の人為活動に特異的な元素がエアロゾルとして放出されるため、その化学組成は発生源の人為活動を反映する。そのため重金属元素の濃度比や同位体比はエアロゾル発生源解析ツールとして利用されている。特に化石燃料燃焼時に多く排出される元素は、経済活動が活発な東アジアからの日本への長距離輸送を解析できるツールとしてよく研究されている。本講演ではこれらに関連する研究トピックを紹介する。

(1) 低濃度試料中の ^{204}Pb -base同位体比の高精度測定のための前処理法および分析法⁵⁾

鉛の安定同位体の内 ^{204}Pb は非放射壊変起源である。存在量が1.4%と低く異同識別できる精度で同位体比を得ることが困難なため、多くの環境試料で分析対象外となっている。人為活動の少ない遠隔地の試料は鉛濃度が低いため、さらに分析が困難である。しかし、 ^{204}Pb 以外の放射壊変起源鉛(^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb)による同位体比は「異なる発生源からの鉛の混合」と「同じ起源物質から異なる年代で分化した鉛」を区別できない場合がある。 ^{204}Pb を用いた同位体比の高精度測定はこの問題を回避できるため分析化学的に意義がある。また遠隔地の試料の同位体比は人為起源鉛の長距離輸送挙動を理解するために地球化学的に重要である。講演者の研究グループでは南極の雪と同程度の鉛濃度の国内遠隔地の雨・雪試料について、キレート樹脂による固相抽出法を用いた前処理とTI同位体ダブルスパイク補正法と脱溶媒装置を組み合わせたマルチコレクター型ICP-MSによる同位体比分析を行い、 ^{204}Pb を用いた鉛同位体比の高精度測定を試みた。

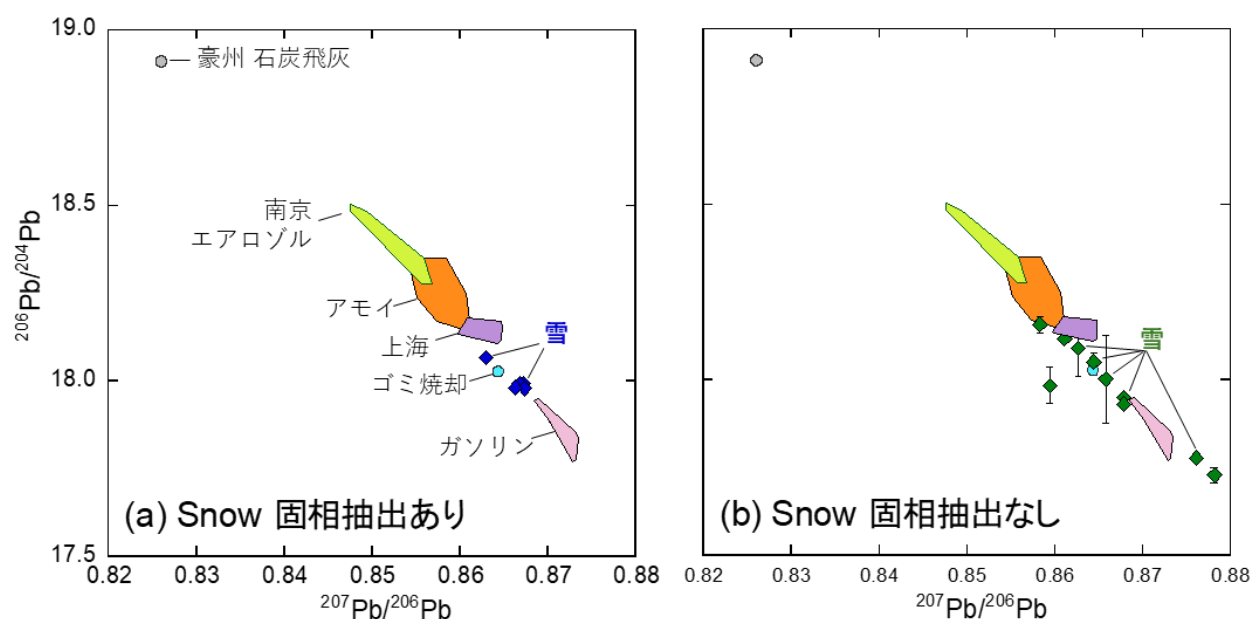


Fig. 1 Comparison of Pb isotopic composition for snow samples with and without solid phase extraction.

雪と雨中の鉛濃度は0.159~1.94および0.0020~0.408 $\mu\text{g/L}$ であり、低濃度試料は南極の雪と同水準であった。鉛同位体比($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)の精度(RSD%)は雪で0.0273~0.0380%、雨で試料量不足で十分に前濃縮できなかった1試料を除いて0.0091~0.0173%であった。比較として同じ地点から採取した雪を固相抽出せずに測定した同位体比の精度は0.0104~0.696%であった。固相抽出なしの同位体比は発生源候補となる値の分布と比較して異同識別が難しい精度の試料がある一方、固相抽出ありでは容易に異同識別できる精度が得られた(Fig. 1)。これらの結果から本手法が低濃度鉛試料の異同識別に有効であることが示された。

(2) 同一降雪イベント試料中の微量元素濃度比を用いた寄与率算出³⁾

元素濃度比を用いた発生源解析では値の類似性で異同識別を行うが、同位体比に比べて精度が低いことが多いため異同識別の不確かさが大きい。そのため濃度比を用いた発生源からの寄与率算出は信頼性に乏しいという問題があった。元素濃度比は同位体比よりも容易に測定できるため、その値から信頼できる寄与率を算出できれば発生源解析に役立つ。講演者の研究グループでは元素濃度比を用いた寄与率算出方法の確立を試みた。

同一の降雪イベントにおいて3地点(都市近傍：愛媛県翠波峰、遠隔地：広島県庄原；高知県梶ヶ森)で雪試料を採取し、V、Ni、Cd、Pbを定量した。後方流跡線解析により、これらの雪試料は同じ移動経路を通過した雪雲によってもたらされていた。雪に取り込まれるエアロゾルは、雲内で雲核に取り込まれる雲内洗浄と雲底下で落下する降雪に取り込まれる雲下洗浄の2通りがある。雲内洗浄は主に長距離輸送の寄与を反映し、雲下洗浄は近距離からの寄与を受けると考えられる。(Fig. 2) 遠隔地2地点の相対元素濃度比($[\text{M}]_{\text{梶ヶ森}}/[\text{M}]_{\text{庄原}}$)はフラットな傾向を示した。これは2地点で元素間の分別が生じていないことを示唆し、同じ長距離輸送起源のエアロゾルを含んでいると考えられる。一方、市街近傍と遠隔地間の相対元素濃度比($[\text{M}]_{\text{翠波峰}}/[\text{M}]_{\text{庄原}}$)はNiとCdが高く、この2元素を含むエアロゾルが近距離から飛来したことが示された。相対元素濃度比が1のPbについて近距離からの寄与を0%と仮定すると、NiとCdはそれぞれ76%と65%が近距離からの寄与であると算出された。このアプローチは雪試料だけでなく、雨試料や乾性沈着でも応用できる汎用性の高い手法である。

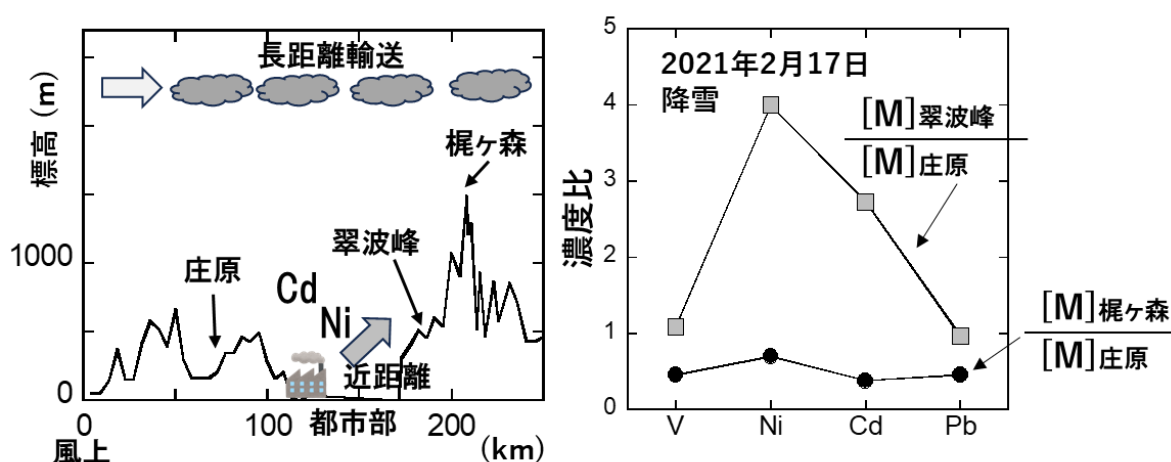


Fig. 2 Illustration of multi-site sampling during a single snowfall event and relative concentration ratios of metal elements.