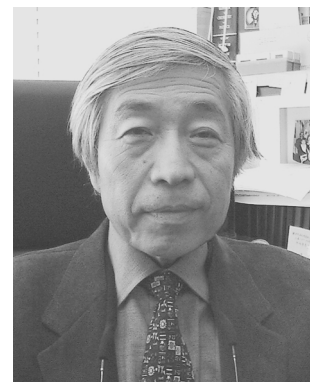


神野 清勝 氏

(Kiyokatsu JINNO
豊橋技術科学大学工学部教授)



1945年4月4日名古屋に生まれる。1968年名古屋大学工学部卒業。1973年名古屋大学大学院工学研究科博士課程を修了し、「中性子利用放射化学的分析法の研究」により工学博士。1973年4月より関東総合研究所集積回路研究所でリソグラフィーの研究に従事。1978年4月より豊橋技術科学大学工学部助教授、1990年より教授。この間、カリフォルニア大学アーバイン校、リバーサイド校、南イリノイ大学カーボンデール校客員準教授、ヘルシンキ大学客員教授などを歴任。J. Anal. Bioanal. Chem. の Editor, Trends Anal. Chem. の Contributing Editor, The Analyst, Anal. Chim. Acta, J. Chromatogr. A, など内外 14 雑誌の Editorial Board を務める。1985年東海化学工業会賞、1995年 Tswett メダル、1998年ヘルシンキ大学メダル、1999年 Golay Award、2000年クロマトグラフィー科学会学会賞受賞。

【業 績】

液相分離技術のマイクロ化とその周辺技術の開発

神野清勝君は、液体クロマトグラフィー (LC) に代表される液相分離技術のマイクロ化についての研究に従事してきた。

通常の分離分析は、試料前処理としての抽出、濃縮プロセス、目的成分を単離する分離プロセス、そして同定、定量する検出プロセスの3プロセスから成る。同君の研究は、この全プロセスを検証し、マイクロ分離分析システムの構築を目指したものであり、以下の3項目に要約することができる。

1. 試料前処理プロセスのマイクロ化^{1)~5)}

1) マイクロ固相抽出 (SPE) と液相分離技術の直接結合
溶媒消費の少ないマイクロ SPE とマイクロ液相分離技術とを有機的に直接結合したマイクロ分析システムを実現した。インターフェースの開発により、必要とされる有機溶媒量は数 μ L 以下で、迅速かつ環境にやさしい経済的な分析方法を確立した。

2) マイクロ SPE のための新しい抽出媒体の開発

より少ない溶媒必要量で、高効率かつ迅速に試料前処理が可能なマイクロ SPE のための新規抽出媒体として高分子ファイバーを用いる手法を開発した。さらに研究を進展させ、GC, LC, CEC など各種分離法のための分離媒体としてファイバーを用い、より高性能なマイクロ分離システムの構築を可能とした。

2. 新規固定相の開発、評価と分離機構の解明^{6)~13)}

マイクロ LC のより少量の固定相を使用して高効率分離が達成できる利点を活かすと、新しい機能、選択性を有する固定相の開発が容易となり、LC の保持分離機構の解明が期待できる。

1) 逆相 LC での保持と化合物の有する性質との相関

逆相 LC での溶質の保持は、化合物の有する種々の物理化学的性質 (疎水性など)、分子の大きさ、形状などとなんらかの相関があると考えられる。化合物の性質を数値化してとらえ、保持値との相関を多重回帰法にて解析することにより、保持に最も大きく寄与する性質、因子を明かにすることができる定量的構造保持相関 (quantitative structure-retention relationships, QSRR) 手法を、多種類の芳香族化合物、各種アミノ酸およびその誘導体、薬物等に適用した結果、多くの化合物に対して疎水性が最も保持に寄与していること、異性体間では、分子の二次元的ならびに三次元的な形状、構造が保持に寄与することが明らかになった。これを基に、化合物の保持を予測し、分離条件の最適化が可能となる手法を提案した。

2) 保持予測を基本としたコンピュータシステムの開発

QSRR の結果から、逆相 LC での化合物の保持と、分離に大きく寄与するパラメーターとの相関式を用いて、1) 任意の逆相 LC 条件下での化合物の保持値を予測でき、2) 分離条件の最適化が可能となり、3) 実測された保持値から、その保持を与える化合物の有すべき何らかの物性値を推定できる。また物

性値のデータベースによりピーク同定が可能となる。これらの機能をシステム化し、病院緊急治療室での薬物中毒患者の診断に使用できるコンピュータシステムを開発し、実際の生体試料分析に適用した。

3) 溶質-固定相相互作用の解明

LC における基本的な保持機構は、分子認識であると考え、目的とする選択性を与える固定相をデザインし、合成、評価する手法を開発した。より配向性の高い液晶固定相、平面で剛性の高いジコロニレンといった固定相をデザインするとともに、C₆₀ をシリカに結合した新規な固定相を合成し、これらがデザイン通りの分子認識能力を有することを確かめた。さらに発想を変え、シリカゲル表面で垂直配向しない多足型フェニル結合相をデザイン、合成、評価した結果、一般的な固定相に比べて逆の分子形状認識能を持つ固定相を作り出すことに成功した。

3. 検出プロセスでのマイクロ化^{14)~20)}

近年の分析科学においては、異なった分析装置、方法を有機的に組み合わせ分析を行ういわゆるハイフェネーテッド技術 (複合化分析技術) が要求され、進展も著しい。カラムのマイクロ化の最大の利点である移動相の体積流量が少量でよいことが、液相分離技術を核とした複合分析システムの実現をより容易にすると考え、以下のような研究を行った。

1) LC-FTIR インターフェーシング

LC 分離された溶質の同定を赤外分光で行うため、マイクロ LC の利点を活かした溶媒除去方式のバッファメモリ法を提案し、世界で始めて、オンライン LC 赤外検出を可能とした。

2) LC-ICP インターフェーシング

原子分光法としての ICP とマイクロ LC を直接結合することで、金属元素と有機化合物との相関を計測するスペシエーション分析が容易に達成できるインターフェースを開発した。

以上、神野清勝君は液相分離技術のマイクロ化とその周辺技術の開発において、創意と工夫に満ちた研究を行い、高い国際的評価を受けてきており、分離分析化学の発展に寄与するところが極めて顕著である。

〔榎島津製作所 千田正昭〕

文 献

- 1) The Analyst, **125**, 807 ('00).
- 2) Electrophoresis, **22**, 3785 ('01).
- 3) Anal. Sci., **18**, 7 ('02).
- 4) 分析化学, **50**, 775 ('01).
- 5) J. Chromatogr. A, **975**, 105 ('02).
- 6) J. Chromatogr., **316**, 1 ('84).
- 7) J. Chromatogr. Sci., **27**, 57 ('89).
- 8) J. Chromatogr. A, **691**, 91 ('95).
- 9) J. Chromatogr., **517**, 193 ('90).
- 10) J. Chromatogr., **557**, 459 ('91).
- 11) J. Org. Chem., **59**, 1246 ('94).
- 12) The Analyst, **122**, 787 ('97).
- 13) Anal. Sci., **17**, 113 ('01).
- 14) 分析化学, **29**, 612 ('80).
- 15) J. Chromatogr., **239**, 625 ('82).
- 16) Appl. Spectrosc., **36**, 67 ('82).
- 17) Anal. Chem., **56**, 1977 ('84).
- 18) Anal. Chem., **57**, 2229 ('85).
- 19) J. Chromatogr., **438**, 329 ('88).
- 20) Anal. Chem., **64**, 476A ('92).

中原 武利 氏

(Taketoshi NAKAHARA)
大阪府立大学大学院工学研究科教授



1942 年 1 月山口県に生まれる。1965 年大阪府立大学工学部卒業。1968 年同大学院工学研究科博士課程中退。同年大阪府立大学工学部助手。1972 年同講師。1985 年同助教授。1993 年同教授。2000 年同大学大学院工学研究科教授。1972 年工学博士。1976~1977 年カナダ・カルトン大学留学。1974 年日本分析化学会奨励賞受賞。1997 年日本分析化学会近畿支部長、2001 年日本分析化学会副会長、2002 年同監事歴任。現在、*J. Anal. At. Spectrom.*, *Microchem. J.*, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 編集委員、日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会長、プラズマ分光分析研究会会長、日本学術振興会製鋼第 19 委員会委員。趣味：水泳、クラシック音楽鑑賞。

【業 績】

原子スペクトル分析における気相試料導入法の開発と応用

中原武利君は、過去約 40 年間にわたり一貫して原子吸光分析、原子発光分析、原子蛍光分析などの原子スペクトル分析の分野で広範な研究を推進してきた。原子スペクトル分析において測定感度を左右する最大の要因は、分析試料の導入効率である。その飛躍的な改善を目指して、同君は、水素化物発生法、水銀の還元・気化法、揮発性化合物への変換・気化法などの気相試料導入法を研究、開発し、種々の原子スペクトル分析に適用して数多くの優れた研究成果を挙げた。それら多くの成果は国際的にも高く評価されている。同君の業績を以下に要約する。

1. 水素化物発生法に関する研究^{1)~20)}

種々の化学炎にも使える新しいバーナーヘッドを開発し、これを“マルチフレーム”バーナーと命名した。このバーナーによるアルゴン（空気）-水素炎を用いて As, Se の原子吸光分析を行い、この低温炎の有用性を初めて実証した。これらの研究は、この種の低温炎が国内外の市販装置で実用化される契機となった。斬新な連続水素化物発生装置も試作し、As, Pb, Te, Sb, Sn, Se, Bi, Ge の高感度原子吸光分析を確立した。この連続水素化物発生装置は国内で市販されるに至った。ユニークな分散・非分散方式の原子蛍光分析システムを構築し、As, Sb, Bi, Se, Te, Pb, Sn の水素化物生成-非分散原子蛍光分析に関する一連の研究を推進した。これらの研究は、我が国の原子蛍光分析分野における先導的な役割を果たした。本法を誘導結合プラズマ (ICP)-発光分光分析 (AES) に適用し、As, Sn, Se, Sb, Bi, Ge の ICP-AES や As, Bi, Sb の多元素同時分析法を開発し、Sb の化学種分析における先駆的手法を実現した。高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ (MIP) を用いる MIP-AES によって、As, Sb, Se, Te の高感度分析法や 2 元素および 3 元素の同時定量法を確立した。本法の原理を ICP 質量分析 (MS) にも適用し、鉄鋼中の超微量 As, Bi, Sb の多元素同時定量法を確立した。

2. 水銀の還元・気化法に関する研究^{21)~23)}

共鳴キャビティを自作すると共に、大気圧 MIP を光源とする AES システムを構築し、還元・気化導入-大気圧ヘリウム MIP-AES による Hg の超高感度分析法を開発した。本法を原子蛍光分析にも適用し、新しい分析システムを構築した。Hg のマイクロ波励起無電極放電ランプと特殊な原子蛍光測定用石英セルを自作し、分散・非分散方式の無炎原子蛍光分析装置を組み立て、Hg の超高感度測定技術を確立した。

3. 揮発性化合物への変換・気化法に関する研究^{24)~35)}

非金属元素の原子スペクトル分析は、当時、未開拓の研究分野であった。同君は、分析元素を化学反応を利用して気体に変

換する試料導入法を新規に開発した。さらに装置改良により、光学系を窒素パージする ICP-AES および MIP-AES システムを構築し、極短波長域での測定を可能にし、非金属元素の高感度な原子スペクトル分析法を確立した。特に、ハロゲン化物イオンを酸化して相当するハロゲンガスに変換する方法について精力的に研究し、ヨウ素のアルゴン ICP-AES 定量法の開発、さらに大気圧ヘリウム MIP-AES によるヨウ素、臭素、塩素の高感度定量法の開発を行った。この方法を利用して、ヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンの分別定量を行い、無機化学種分析を実現した。硫化物イオンや亜硫酸イオンから生成する硫化水素や二酸化硫黄を大気圧ヘリウム MIP 中に導入する硫黄の高感度 AES も実現させた。同様の装置を用いて、炭酸イオンから生成する二酸化炭素をヘリウム MIP 中に導入する炭素の高感度 AES を開発した。鉄鋼中の微量硫黄定量のために、硫酸イオンを強力な還元剤で還元して硫化水素に変換してアルゴン ICP 中に導入する硫黄の ICP-MS の超高感度分析法を確立した。

4. その他の試料気化・導入法に関する研究³⁶⁾

実用的な固体の直接分析のためにレーザーアブレーション-ICP-MS を提案し、蛍光ランプ中の極微量 Hg の迅速半定量分析法を確立した。

以上、中原武利君の原子スペクトル分析における気相試料導入法に関する一連の研究は、分析化学の分野のみならず、環境化学、地球化学、材料開発等の周辺分野の進歩・発展に寄与するところ顕著なものがある。同君の研究成果の一部は、すでに我が国の公定分析法の中にも数多く取り込まれており、社会的貢献も顕著である。

[岡山大学理学部 本水昌二]

文 献

- 1) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 637 ('73).
- 2) *ibid.*, **46**, 639 ('73).
- 3) *ibid.*, **46**, 1706 ('73).
- 4) *ibid.*, **51**, 2046 ('78).
- 5) *Anal. Chim. Acta*, **104**, 173 ('79).
- 6) *ibid.*, **101**, 375 ('78).
- 7) *Anal. Chem.*, **51**, 1589 ('79).
- 8) *Talanta*, **26**, 951 ('79).
- 9) *Appl. Spectrosc.*, **34**, 194 ('80).
- 10) *Anal. Chim. Acta*, **118**, 159 ('80).
- 11) *Spectrochim. Acta*, **36B**, 661 ('81).
- 12) *Anal. Sci.*, **1**, 291 ('85).
- 13) *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 473 ('86).
- 14) *Anal. Chim. Acta*, **131**, 73 ('81).
- 15) *Appl. Spectrosc.*, **37**, 539 ('83).
- 16) *Spectrochim. Acta*, **40B**, 21 ('85).
- 17) *Anal. Chim. Acta*, **172**, 127 ('85).
- 18) *Spectrochim. Acta*, **42B**, 119 ('87).
- 19) *Microchem. J.*, **49**, 202 ('94).
- 20) *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 401 ('98).
- 21) *Microchem. J.*, **41**, 148 ('90).
- 22) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2020 ('78).
- 23) *ibid.*, **65**, 1165 ('92).
- 24) *Spectrochim. Acta*, **40B**, 293 ('85).
- 25) *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **38**, 205 ('89).
- 26) *Appl. Spectrosc.*, **41**, 1238 ('87).
- 27) *Anal. Sci.*, **4**, 223 ('88).
- 28) *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 159 ('94).
- 29) *Appl. Spectrosc.*, **44**, 1673 ('90).
- 30) *ibid.*, **45**, 1561 ('91).
- 31) *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 211 ('92).
- 32) *Spectrochim. Acta*, **53B**, 1209 ('98).
- 33) *ibid.*, **50B**, 393 ('95).
- 34) *Anal. Sci.*, **19**, 395 ('03).
- 35) 分析化学, **47**, 203 ('98).
- 36) 分析化学, **49**, 661 ('00).

渡 會 仁 氏
(Hitoshi WATARAI)
(大阪大学大学院理学研究科教授)



1947 年 3 月 8 日山形県に生まれる。1969 年東北大学理学部卒業。1971 年東北大学大学院理学研究科修士課程を修了。1971 年東北大学理学部文部技官。1975 年同助手。1982 年秋田大学教育学部講師。1983 年同助教授。1988 年同教授。1993 年大阪大学理学部教授。1996 年大学院重点化に伴い大阪大学大学院理学研究科教授。1978 年「アセチルアセトンおよびアルキル置換 β -ジケトンの異性化速度と液-液分配速度に関する溶液化学的研究」により理学博士 (東北大学)。1981~1982 年米国アリゾナ大学 Research Associate。近畿支部長, *Anal. Sci.* 編集委員, 日本溶媒抽出学会会長等を歴任。2000 年日本化学会学術賞受賞。

【業 績】

液液界面反応と微粒子泳動に関する分析化学的研究

渡會 仁君は、従来の分析化学においては研究が困難であった液液界面反応について数々の新測定法を考案し、溶媒抽出系を中心とする液液界面の化学に新領域を開拓した。また、従来の分離分析法では対象としにくかった液体中の微粒子について、光・電場・磁場等の外場を利用する新規な泳動分析法の原理を開発した。これらの独創的な研究は、国際的にも高い評価を得ている。以下に研究業績の要約を紹介する。

1. 液液界面反応の新規計測法の開発と界面抽出機構の解明^{1)~17)}

金属イオンの溶媒抽出機構における界面の役割を解明する上で、界面反応測定法の開発は最重要課題であった。渡會君は、1982 年に高速攪拌法を考案し、この課題にブレークスルーをもたらした。この方法により、初めて界面反応の速度則が実験的に決定され、代表的なキレート抽出系、イオン会合抽出系および協同抽出系における界面反応の速度論的機構が明らかにされた。さらに、界面反応をより直接的に測定するために、二相ストップフロー法、液液界面反射分光法、液液界面緩和法、遠心液膜法、二相マイクロシースフロー法、および遠心液膜顕微ラマン法等の新しい方法を次々と開発し、バルク相および界面の化学種の時空間分解測定を可能とした。二相シースフロー法では、1 ms 以内の高速界面反応の測定に成功し、また二相の直接エレクトロスプレーイオン化により、界面化学種の質量分析を実現した。そして、抽出試薬や中間錯体の界面吸着による界面の触媒機能を明らかにした。また、scaled particle 理論を初めて分配系に適用し、さらには分子動力学シミュレーションを溶媒抽出過程の評価に初めて導入し、試薬の界面吸着性および界面ナノ領域の溶媒効果の評価に有用であることを示した。

2. 界面特異反応の解析と界面特異機能の開発^{18)~26)}

同君は、独自に開発した界面反応計測法を駆使して、バルク相では見られない様々な界面特異反応を開拓した。協同抽出の速度論的研究から、抽出速度を触媒的に促進させる界面配位子交換反応機構を解明した。ピリジルアゾ配位子系では、界面酸触媒抽出機構を見いだした。液液界面に吸着した単一蛍光分子の拡散運動の測定より界面ナノ領域の粘性を評価した。界面の二次元濃縮機能を利用して、ユウロビウム(III)の界面多核錯体生成、パラジウム(II)錯体の界面集合錯体生成および界面集合錯体の分子認識能を見いだした。このような界面特異反応の開発は、「液液界面ナノ化学」の新領域の開拓につながるものと期待される。

3. 新規な微粒子泳動法の原理開発^{27)~35)}

自然界における分子やイオンは、多くの場合微粒子状の集合

体を形成しているが、液中の単一微粒子の分析法は未開拓の領域である。同君は、微粒子の泳動力として様々な外場を検討し、新しい泳動分析法の可能性を開拓した。光泳動においては、光吸収性微粒子の泳動方向の逆転現象を発見した。炭素微粒子の光泳動では媒体の光熱変換相分離を見だし、w/o 型マイクロエマルジョン液滴の泳動では、含まれる光吸収性化合物の濃度に対応して、周期的膨張収縮現象が起こることを発見し、光泳動に新たなモードを開拓した。

次いで、同君は、二次元のマイクロ多重電極を用いる単一微粒子の誘電泳動法を開発した。さらに、誘電泳動をフロー系で行うキャピラリー誘電泳動法を考案し、DNA の誘電トラッピング分離等が可能であることを示した。

さらに、電磁浮力を利用する単一微粒子の電磁泳動サイズ分離法を考案した。また、電磁浮力の制御により、微粒子と壁面との pN レベルの付着力の計測法を考案した。

また同君は、磁気力による単一微粒子の磁化率測定法や磁気トラップサイズ分画法を開発し、さらに、磁気泳動速度より単一微粒子中および界面の磁性イオン量を決定する磁気泳動速度定量法を開発した。そして、10 T の高磁場中での泳動速度より 10^{-18} mol レベルのマンガン(II)の検出に成功した。

その他、マイクロエマルジョンキャピラリー電気泳動法³⁶⁾およびマイクロカプセル金属抽出法³⁷⁾を創始した。

以上、渡會 仁君は、液液界面反応と微粒子泳動について斬新な発想の研究を展開しており、分析化学の発展に幅広く貢献している。

[名古屋大学大学院理学研究科 舟橋重信]

文 献

- 1) *Anal. Chem.*, **54**, 2390 ('82).
- 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 189 ('83).
- 3) *ibid.*, **105**, 191 ('83).
- 4) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3469 ('86).
- 5) *ibid.*, **63**, 2797 ('90).
- 6) *Talanta*, **42**, 1691 ('95).
- 7) *Langmuir*, **10**, 3913 ('94).
- 8) *Anal. Chem.*, **68**, 1250 ('96).
- 9) *Langmuir*, **12**, 6717 ('96).
- 10) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 351 ('97).
- 11) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 957 ('97).
- 12) *Anal. Sci.*, **14**, 237 ('98).
- 13) *Anal. Chem.*, **70**, 2860 ('98).
- 14) *Anal. Chim. Acta.*, **419**, 107 ('00).
- 15) *Chem. Lett.*, **2001**, 204.
- 16) *ibid.*, **2001**, 1238.
- 17) *Anal. Sci.*, **18**, 367 ('02).
- 18) *Chem. Lett.*, **1999**, 89.
- 19) *Anal. Chim. Acta*, **364**, 53 ('98).
- 20) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 603 ('98).
- 21) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2949 ('99).
- 22) *Langmuir*, **16**, 6787 ('00).
- 23) *ibid.*, **17**, 5337 ('01).
- 24) *Anal. Sci.*, **17**, 1313 ('01).
- 25) *ibid.*, **17**, i81 (2001).
- 26) *Quant. Struct.-Act. Relat.*, **3**, 17 ('83).
- 27) *Anal. Sci.*, **16**, 5 ('00).
- 28) *Langmuir*, **16**, 3866 ('00).
- 29) *Chem. Lett.*, **2001**, 250.
- 30) *Anal. Chem.*, **73**, 5214 ('01).
- 31) *Anal. Sci.*, **17**, i169 ('01).
- 32) *Anal. Chem.*, **73**, 5661 ('01).
- 33) *Chem. Lett.*, **2002**, 788.
- 34) *J. Chromatogr. A*, **961**, 3 ('02).
- 35) *Chem. Lett.*, **2003**, 254.
- 36) *ibid.*, **1991**, 391.
- 37) *Anal. Sci.*, **7**, 487 ('91).

飯田 芳男 氏

(Yoshio IIDA)
成蹊大学名誉教授



1925 年東京都に生まれる。1948 年東京物理学校研究科化学科卒業。1948 年東京大学助手。1962 年東京大学より工学博士授与。1962 年成蹊大学工学部助教授。1969 年同教授。1988 年同大学評議員。1994 年定年退職。同年同大学名誉教授。1964~66 及び 1973~75 年度日本分析化学会「分析化学」編集委員、1971~72 年度同学会庶務理事。1992~93 年度同副会長及び常務委員長。1963~97 年度通産省日本工業標準調査会臨時委員後、委員。1974~2001 年度環境計量士国家試験委員。1988 年度~埼玉県狭山市、新座市及び和光市環境審議会会長。1998 年度~埼玉県環境アドバイザー。1978 年度通商産業大臣表彰。1987 年度藍綬褒章受賞。1996 年度日本科学技術情報センター学術賞受賞。

【業 績】

CI-MS 法の高機能化、工業標準化及び学会・地域環境への貢献

飯田芳男氏は、東京大学工学部における無機極微量成分分析の研究を経て成蹊大学工学部に転じ、分析化学研究室を創設して教育と研究に当たった。1975 年頃、質量分析計を設置するや、当時まだ研究が少なかつた気相における化学反応を利用する『化学イオン化質量分析 (CIMS) 法』にいち早く着目し、異性体の判別をはじめ、高感度高選択的な計測法を多数確立し、環境計測等に応用するなど顕著な成果を収めた。

一方、同氏は、工業標準化の委員として多くの JIS 原案作成や改正に携わり、また、環境計量士や技術士の国家試験委員として、分析化学による社会的貢献を活発に行った。さらに、当学会創設時の学会事務から始まり、関東支部と本部の運営に尽力された。以下、同氏の業績についてその概略を記述する。

1. 正イオン化学イオン化 (PCI) 法の研究

メタンやイソブタン試薬ガスを用いて各数十種の $C_8 \sim C_{25}$ アルキルベンゼン、多環芳香族炭化水素、含窒素複素芳香族化合物、農薬の PCI スペクトルを詳細に検討し、分子構造や同定に EI 法より有用な情報を与えること、特にアルキルベンゼンでは両試薬ガスのスペクトル情報を併せれば置換基別のグループ分けはもちろん、個々の異性体判別にも非常に有効であることを見いだした。一方、タウンゼント放電を利用し、各数十種のアルコールとアルケン、ベンゼン置換体の NO 試薬ガスによる PCI スペクトルの特徴を明らかにし、アルコールの級数や異性体の判別、アルケンの二重結合位置の決定や *cis-trans* 異性体の判別も可能にした。また、空気を試薬ガスとするなどの各種新手法の考案も行い、多くの成果を得た。

これらの成果を実試料に適用し、高純度炭化水素中の ppb~ppm レベルの不純物を定量した。また、ガソリン、灯油中多種のアルキルベンゼンを標準物質なしに異性体レベルの同定が可能であることを示した。さらに、環境中 PCB を高次塩素化物の影響なしに塩素数別に検出定量する方法など、極微量分析、極微量成分分析への応用を行った。

2. 負イオン化学イオン化 (NCI) 法の研究

同氏は、当時未開拓の分野であった NCI 法にも先鞭をつけ、その発展の原動力となった。すなわち、熱電子の共鳴捕獲反応により M^- などの負イオンが効率的に生成することを利用し、各数十種の多環芳香族炭化水素、塩素系等の農薬、ハロゲン炭化水素、ニトロアレーンの NCI スペクトルを詳細に検討し、電子親和性の高い化合物では PCI 法に比べ、数~1000 倍以上の負イオンを生成し、サブ pg~fg レベルの検出が可能であることを示した。一方、酸素試薬ガスによりダイオキシンのジオキシン環が二つに分かれたイオンを生じることを利

用して異性体の選択的検出を行った。さらに、電子親和性の低い化合物はフッ素誘導体とし、数十 fg レベルの検出を可能にした。以上の検討結果を多くの実試料に応用し、水、土壌中などの各種塩素系農薬の一斉分析、大気浮遊粒子状物質中のベンゾ(a)ピレンの迅速選択的定量、大気中極微量のニトロアレーンの検出と同定、飲料水、井戸水中のハロゲン炭化水素の定量、大気中の各種揮発性有機塩素化合物濃度の経時変化の測定、あるいはごみ焼却炉飛灰中のダイオキシン異性体の選択的検出と 2,3,7,8-体の定量に適用した。いずれも pg~サブ pg の定慮下限であった。また、NCI 法を生体成分にも適用し成果を挙げた。

3. 教育業績

同氏は、成蹊大学において、分析化学・機器分析、環境化学の講義及び分析化学実験の指導を行い、また卒業研究、大学院生の研究指導に尽力し、多数の有為の人材を輩出した。また、学科の増設に中心的役割を果たし、『計測数理工学科』として数理工学を重視した化学計測、物理計測の教育と研究の場を新たに作った。なお、田中誠之氏と共著の「機器分析」(裳華房)は、教科書等として既に 38 版を重ね高く評価されている。

4. 学会への貢献

同氏は、日本分析化学会創立当初の約 2 年間、事務局長就任前の学会事務を引き受け、今日の発展の礎を作った。その後、関東支部副支部長、本部庶務理事、副会長等を歴任し、支部・本部の運営に尽力した。また、最近では、1996 年に設立された分析信頼性委員会の活動に参画し、フライアッシュ等のダイオキシン類標準物質作成の責任者として活躍している。

5. 社会的貢献

同氏は、大学在勤中より今日まで約 40 年間にわたって分析方法の標準化に力を注ぎ、日本工業規格 (JIS) の制定、改正に携わり、日本工業標準調査会の臨時委員、委員あるいは原案作成委員会委員として、工業標準化の発展に寄与した。また、環境計量士、技術士国家試験委員として長年貢献した。さらに、地元の環境審議会等に係わり、産廃焼却炉によるダイオキシン対策に尽力するなど、分析化学の経験を活かした貢献をしている。

以上、飯田芳男氏の本会及び分析化学界の発展に対する功績は顕著である。

[東京都立大学大学院工学研究科 保母敏行]

文 献

- 1) *Chem. Lett.*, **1983**, 273 ('83).
- 2) *Mass Spectroscopy*, **31**, 205 ('83).
- 3) 日本化学雑誌, **1989**, 1487.
- 4) *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 433 ('93).
- 5) *Anal. Sci.*, **9**, 245 ('95).

池田 早苗 氏

(Sanae IKEDA
徳島文理大学工学部教授)



1934年1月徳島県に生まれる。1956年徳島大学工学部応用化学科卒業。1960年徳島大学工学部助手。1970年同大学工学部助教授。1970年、大阪府立大学より「無機類縁陰イオン群の示差容量分析に関する研究」で工学博士授与。1973年コネチカット大学客員教授。1983年徳島大学工業短期大学部教授。1993年徳島大学工学部教授。1999年徳島大学名誉教授。1999年徳島文理大学工学部教授。1967年日本分析化学会中国四国支部庶務幹事。1984年同会中国四国支部副支部長。1985年同会常議員。1986年「分析化学」編集委員。1988年同会中国四国支部支部長。1993年同会理事。1999年同会中国四国支部参与。趣味はテニスと水。

【業 績】

類縁化学種の形態別迅速分析法の開発

池田早苗氏は、電気化学的手法を用いて無機、有機類縁化学種の形態別分析法の開発を目指して、複数成分混合系の独自の示差迅速分析法を数多く開発した。また、ボルタンメトリーにより各種反応機構を解明し、酸化還元反応に基づく電流または電位差を計測する特異な電流滴定法、電位差滴定法、各種センサーの開発およびフローインジェクション分析法の研究を行うほか、化学反応を利用する新規なイオンクロマトグラフ法を創出した。化学反応を縦横に駆使した類縁化学種の示差迅速分析法は、独創性と実用性に富む先端的方法として、国際的にも高い評価を得ており、分析法の向上に貢献した。また、同氏は、本会支部庶務幹事、常議員、支部長、理事、支部参与などを歴任するとともに、「ぶんせき」、「分析化学」の編集委員も務め、分析化学の普及と発展に尽力した。一方、海部川水系の水質調査評価を行って日本有数の清流であることを明らかにしたり、「とくしま水紀行50選」を選定して、地域社会の発展に寄与した。以下、主な業績の概要を述べる。

1. 電流指示法による迅速定量法

自動記録電流滴定装置¹⁾：滴定試薬の添加が自動制御できる白金電極を用いた電流滴定装置の試作に世界で初めて成功し、感度、正確度、精度ともに自動電位差滴定より優れていることを明らかにし、市販装置の先鞭をつけた。

沈澱生成反応に基づく定電位電流滴定：回転白金電極を指示電極とする電流滴定法によって、シアン化物-シアン酸塩、チオシアン酸塩-シアン酸塩、アジ化物-ハロゲン化物、亜セレン酸塩-ハロゲン化物など種々混合物を逐次定量又は示差定量する多数の新方法を考案した。被滴定溶液のpH、組成、温度などの反応条件を巧みに選定し、最適の電位において滴定するユニークな方法で、高感度かつ精度よく示差的に迅速定量できる。シアン化物ホルムアルデヒドと硝酸でマスクする方法及び単体硫黄の電流滴定法は国際的に高く評価されている。コネチカット大学ストック教授の研究室留学中には、シアン化物との反応を利用したホルムアルデヒドの迅速定量法を創案した。

酸化還元反応に基づく定電位電流滴定：ヨウ素酸カリウムと回転白金電極を用いる電流滴定法を開発し、高感度かつ正確で精度の良い迅速分析法として高い評価を得ている。ヒドラジン-ヒドロキシルアミン混合系ではヨウ素酸カリウムとの反応速度差を利用して、両成分を微量定量できる方法を考案した。ヒドロキノンと α -メチルアミノフェノールは写真現像試薬であるが、両者の酸化還元反応をボルタンメトリーにより解析して、ヨウ素酸カリウムとの反応速度差を利用した両成分の示差迅速定量法を創出し、市販写真現像剤の分析法として実用価値があることを証明した。医療品として有用であるスルファニルアミド、スルフィソミジン、スルファメトキシピリダジンなどの迅速滴定法を開発し、市販の錠剤に応用した²⁾。システイン-シスチンの逐次滴定法、メチオニン-メチオニンサルホキ

シドの電流滴定、ヨウ化カリウムによる過ヨウ素酸塩中ヨウ素酸塩の迅速滴定法も開発した。天然水中微量塩化物イオンを化学増幅定量する高感度電流滴定法も確立した。

電流検出フローインジェクション分析³⁾：白金線と銀円筒からなる微小電流検出器を考案して、ヨウ素酸塩の還元電流を測定するフローインジェクション分析装置を試作し、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、ピロカテコールなどの微量連続分析を可能にした。空気酸化を受けやすい多価フェノールの迅速定量に好適である。化学増幅フローシステムの開発も行った。

2. 電位差指示法による示差定量法

硫黄化学種混合系の示差電位差測定：硫化物、多硫化物、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩などの硫黄化学種は共存することが多く、前処理や分離操作を伴わない示差定量法の必要性が高い。イオン選択性電極や化学反応を導入することによって、新規な優れた自動電位差滴定法を開発した。多硫化物溶液にシアン分解法を適用し、硫化物イオン選択性電極により、硫化物と溶解硫黄を自動滴定することに成功した。銀イオンとチオ硫酸イオンの反応を詳細に検討し、チオスルファト銀酸イオン生成完了を終点とする錯滴定法を考案して、亜硫酸酸塩中の微量チオ硫酸塩の定量を可能にした。

ヨウ化物イオン選択性電極による迅速電位差測定：ヨウ素反応を利用して生じたヨウ化物イオンを銀滴定する方法を創始した。ヨウ化銀の溶解度積が小さいため、ヨウ素滴定より安定で感度と精度が高いのが特徴である。亜硫酸塩、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン⁴⁾、L-アスコルビン酸、ヒドロキノン、グルタチオン、D-ペニシラミン、ヘモグロビンなどの迅速定量法を開発した。

3. 新規な分離分析法

シアン分解法、酸化還元反応、錯生成反応などの化学反応や酵素反応を利用した多硫化物、シアン化物、アデノシンフェイトなどのイオンクロマトグラフィー⁵⁾を開発したが、これらも類縁化学種の形態別分離分析法として独創性と有用性に富むものである。

4. 水質分析による日本分析化学会と地域社会への貢献

世界各地の天然水を水質分析して発表するとともに、徳島の名水選定委員会会長、海部川清流愛護審議会会長、徳島県環境審議会委員などとして、本会並びに地域興しに貢献した。

以上、池田早苗氏の類縁化学種の形態別迅速分析法の開発に関する一連の業績は、分析化学の発展に寄与するところ顕著なものがある。

〔徳島大学薬学部 馬場嘉信〕

文 献

- 1) 分析化学, 21, 177 ('72). 2) 日本化学会誌, 1981, 521. 3) Chem. Lett., 1984, 873. 4) Anal. Chim. Acta, 90, 257 ('97). 5) *ibid.*, 348, 45 ('99).

長谷部 清 氏

(Kiyoshi HASEBE
藤女子大学大学院人間生活学研究科教授)



1939年香川県に生まれる。1964年立命館大学理工学部卒業。1966年北海道大学大学院理学研究科修士課程修了, 1966年北海道大学助手, 1970年同講師, 1973年同助教授(一般教育等), 1992年同教授。1993年北海道大学大学院地球環境科学研究科教授, 2003年同定年退官, 名誉教授。同年藤女子大学大学院教授。1974~1976年コロラド州立大学博士研究員。北海道大学副学長補佐, 文部科学省大学入試の改善に係る会議協議員, 1998~2003年国大協第2常置委員会専門委員。本会常議員, 理事, 北海道支部長, *Anal. Sci.*, 編集委員等を歴任。現在, 本会北海道支部参与。

【業 績】

電気化学検出法の開発と環境分析への貢献

長谷部 清君は, 約40年間一貫してその時々遭遇する環境問題について, 分析化学の立場から電気化学検出器を主体とする新規な分析法を考案し, それらの解決を達成してきた。ポーログラフ法の定常波, いわゆる拡散電流を扱うほかに, 異常波としての極大波を積極的に定量分析に取り入れる新規な手法, 接触触媒反応を電気分析法に組み合わせる手法などを構築し, 高選択及び高感度化, 極微量検出能の開発・応用を展開してきた。

1. 化学反応を伴う反応系を利用する電気分析法の開発

同君は, 当時環境汚染対象物として注目を集めていた合成洗剤, アルキルベンゼンスルホン酸塩 (ABS) を電気化学活性なメチレンブルー (MB) と錯体 (イオン対) を形成させた後, 有機溶媒に抽出し, MBの還元電流を計測することによりABSを間接定量する分析法を開発した¹⁾。この業績は同君の分析化学の研究における記念すべき第1報である。共存する妨害物質について吸光光度分析法と比べて同程度であるが, 検出感度では10~50倍の改善が図られた。MBを利用する他の分析法として, 石油に含まれる硫黄をジメチル-*p*-フェニレンジアミンと反応させてMBに定量的に変換した後, 電気分析検出法による高感度定量法の開発に成功している²⁾。

2. 極大波の積極的利用による高感度電気分析法の開発

同君のこの分野の研究として, 自動車社会の到来に起因する冬期間のスパイクタイヤの利用による車粉塵公害に関するものがある。北海道のような雪国では春先, 鼻炎アレルギー患者が急増し, その原因が車粉塵であることを実証するために, 同君はスパイクタイヤの鉄である鉄に注目し, ターゲット金属として鉄の高感度分析法の開発に成功した。試料である降雪(冬季)と降雨(夏季)中の鉄をEDTAあるいはその類似化合物と次亜臭素酸の接触触媒反応系を構築することで, この増幅効果を利用して試料中の微量鉄の分析を行い, 降雪中の鉄成分が降雨中のその10~50倍高濃度であり, この結果を基にスパイクタイヤ(鉄)の身体への影響について行政へ提言した³⁾。

同様の接触触媒反応を用いる分析法に, 小児がんの一つ神経芽細胞腫の罹患情報である乳幼児尿中のパニルマンデル酸の検出法がある。この手法は, 札幌市衛生試験所との共同研究として発展し, がん患者の早期発見に貢献した⁴⁾。この手法はさらに流れ分析法 (FIA) へと発展し, 省力化に成功した⁵⁾。環境分析関連の問題では, 化学肥料による環境水中の富栄養化が重要な問題となり, 同君は, 河川水中の硝酸塩の微量定量, また家畜飼料中の硝酸態素の高感度定量法を開発している⁶⁾。飼料中の高窒素含量は乳牛の腹部膨張を引き起こし, 死をもたら

すために飼料の調整が必要であり, この問題が解決できた。酪農学園大学との共同研究としてその有用性と情報を的確に掌握できることとなった。

3. 環境ホルモンに関する研究

北海道羅臼漁業協同組合で漁業に携わる人が漁網による肌荒れに悩むとの情報から, 漁網中の化学成分を分析する必要性が急務となり, 同君は電気分析検出により高感度に分析できる手法を構築した⁷⁾。漁網中にはジブチルスズ化合物及びトリブチルスズ化合物が含まれ, これらの化合物が原因物質であることを実証できた。このことはその後, 新聞にも取り上げられて話題となったが, 当時これらの化合物が内分泌攪乱物質であることは知られていなかったが, 昨今, 環境汚染物質の一つとして注目されている。その後, 同君は検出手法は異なるが, 他の有機スズ化合物分析法の開発にも成功している⁸⁾。

4. 酵素触媒反応を利用する電気分析法の開発

同君は酵素触媒反応の特異性に着目し, 新規な電気分析法の構築に成功した。バイオセンサーの開発⁹⁾, アポ酵素利用によるバイオアッセイ¹⁰⁾などがあり, これまで定量が困難であった有機酸の簡便かつ高精度な分析法として注目された。

5. 地域社会への貢献

以上のように同君の研究業績は, 電気分析検出法の高感度化にむけた手法の構築と, それに基づく分析法を用いて環境分析の問題解決に貢献しており, 取り扱った環境試料は多岐にわたる。一方, 同君は, 教育者として, 分析化学を志す多くの大学院生を育成・指導し, 実社会に送り出し, さらに分析化学の啓蒙のために日本分析化学会北海道支部編集等の教科書・実験書の執筆にかかわるとともに, 社会の要請に応じて開催された, 北海道大学公開講座(札幌市教育委員会後援)や, 札幌市生涯学習センター“ちえりあ”主催の市民講座の講師として環境分析の講演をするなど, 学会活動の一端である社会貢献にも大きく貢献してきた。

以上, 長谷部 清君の電気化学検出法の開発と環境分析に関する一連の業績は, 分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[東北大学大学教育研究センター研究部 斎藤 紘一]

文 献

- 1) 分析化学, **14**, 491 ('65).
- 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2110 ('70).
- 3) *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323**, 464 ('86).
- 4) *Anal. Chem.*, **59**, 373 ('87).
- 5) *Analyst*, **112**, 1593 ('87).
- 6) *Talanta*, **31**, 319 ('84).
- 7) *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **310**, 234 ('82).
- 8) *Anal. Sci.*, **9**, 517 ('93).
- 9) *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **348**, 1769 ('94).
- 10) *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **36**, 157 ('95).

古谷 圭一 氏

(Keiichi FURUYA
恵泉女学園大学大学院多文化社会研究科教授)



1934年2月東京都に生まれる。1959年東京大学工学部応用化学科卒業。1961年東京大学大学院化学系修士課程修了。1964年東京大学大学院化学系博士課程単位取得退学。同年東京大学工学部助手。1965年東京大学より工学博士取得。同年東京大学工学部講師，1969年東京大学工学部助教授。1974年東京理科大学理学部I部教授，1999年定年退職。2000年東京理科大学名誉教授。1999年恵泉女学園大学人文学部教授，2001年同大学大学院多文化社会研究科教授。1966年「分析化学」編集委員，1978年日本分析化学会創立30周年記念誌編集委員，1980年同学会庶務理事，1983年同学会関東支部副支部長，2001年同学会創立50周年記念誌編集委員。

【業績】

固体中軽元素分析法の総合化と工業分析化学史の創成

古谷圭一君の研究業績上の特徴は、ガス形成元素（酸素、窒素、水素、硫黄、希ガス元素など）の表面を含む固体中状態を解明するため、単なる化学分析にとどまらず、試料採取，作成から生体影響評価まで各種の機器分析法を総合的に活用して特性化する手法を開発したことにある。この視点は、物質特性化の多角的研究手法としてより本質的なものであり、その業績の多くが独創的で、実用化に適し、工業分析化学の評価が高い。本会に関しては、本部の庶務担当理事，関東支部副支部長，編集委員など多数歴任し，その間，本会の財政基盤の建て直しに多大な貢献をした。

以下に同君の主要な業績の概要を紹介する。

1. 金属中ガス成分分析法の研究

金属中の ppm 量の酸素，窒素，水素の正確な定量を目的とし，同位体希釈法によりガス抽出機構を明らかにし，真空融解法の正確度の向上を図り，低融点金属，難融性金属，希土類金属，セラミックス材料などの酸素，窒素定量法を確立した。また，真空融解炉に四重極質量分析計を接続し，高感度元素別状態別定量に成功し，現在の熱脱離分析法の基礎を築いた。その代表的研究である「シリコン表面の超微量水素状態別定量」¹⁾は，状態別定性として用いられていた本法を，水素吸蔵チタンを用いた検量線を用いて定量を可能としたものである。これにより，シリコン基盤表面に存在する μg 量の水素及びフッ素の状態別定量が可能となり，その制御が可能となり，イオン注入希ガス元素の抽出挙動による酸化材料中格子状態ガス元素の定量や格子間位置による電磁材料物性の特性化にも成功している。また，ガス抽出分析における未抽出成分の存在に基づく負の偏りを明らかにするため，ppm レベルの酸素分析に適用し得るように速中性子放射化分析²⁾を適用し，その正確度を向上させた。現在は商用鋼の参照分析としてのニーズが高まっており，さらに研究が進められている。

真空加熱抽出炉又は熱分析 (DTA-TGA) 装置に四重極質量分析装置を結合させ，高感度化と多成分同時状態別定量を達成し，これが難燃性材料や電磁材料工業に必須の分析法として利用される先駆けとなった。

2. 金属表面ガス成分状態分析法の研究

固体材料の特性化には極表面に存在する軽元素成分状態別分析が必須である。このため，低エネルギー二次イオン質量分析法を考案し，優れた表面分解能を立証し，また軽元素分析に適した長波長放射光励起 X 線・電子分光法により，金属触媒表面吸着酸化窒素の電子状態，窒化処理鋼の窒化膜構造と反応性および耐磨耗性との関係を明らかにして，超表面軽元素についての新しい特性化法を提案した。

3. 大気中酸化物微粒子分析法の研究

レーザー光マイクロビームの有効性に着目し，ラマン分光による組成別画像解析により大気中アスベスト粉塵，クロム酸鉛粒子などの混合粒子状態と混晶粒子の分別に成功し，さらに，

レーザーマイクロプローブ質量分析法による各種大気中微粒子酸性物質の分別同定，ケイ酸塩構造解析に有効であることを立証し³⁾，レーザーソフトイオン化の構造依存性の有効性を実証した。当時の本法についての将来展望論文，講演などはノーベル賞受賞者田中耕一氏の研究の地ならしの働きをしたと言える。

また，石炭フライアッシュをモデル試料とし数 μm までの粒径・密度分離法を完成させ⁴⁾，短時間分解捕集法，He マイクロ波発光粒子分析法，変異原性試験，ラット体内分布測定，病理所見との対応をつけた。当初から，これらは呼吸器疾患に直接関与するサブ μm オーダー径粒子特性化を中心に据えた先見性ある研究であり，特に初めて開発した粒径・密度分離法は産業現場におけるフライアッシュ特性化に必須の技術と認識されるに至っている。さらに，ディーゼルエンジン排ガス中微粒子，酸化ニッケル微粒子，南極大気粉塵，対流圏大気微粒子，山岳大気微粒子，火山粉塵，地下鉄環境微粒子⁵⁾など特性の異なる極めて多様な試料に対する計数法，捕集法，粒径・密度分離法，無機有機を含む各種物理化学的解析，生物学的解析（呼吸器沈着，体内溶解量）や定量法（肺マクロファージ培養法，ヒト・ガン細胞培養法）を総合的に組み合わせた総合的特性化の方法を提案している。

4. 工業分析化学史の研究

1974年，文部省在外研究員としてカナダ・ウォータールー大学にて化学工業論研究に従事し，その成果を基に日本分析化学会編「日本分析化学史」において我が国で初めての明治以降の工業分析化学の総史をまとめた。この中で示されている工業分析化学の体系は，情報システム科学的方法論を取り入れたもので，当時としては世界的にも独創的な工業分析化学システムの捉え方をしている。その他，旧 JIS 制定のきっかけとなった大正期の銑鉄 1 千万円事件，本会創設者の一人である宗宮尚行年表など貴重な史実を明らかにした。さらに，1987 年以降，環境倫理および技術倫理に関する研究を開始し，計測値や計測作業のもつ社会的，人間的意味を明らかにし，この分野における先駆的働きをしている。

5. 日本分析化学会への貢献

本部庶務担当理事，関東支部副支部長の要職のほか，学会誌編集委員など多数歴任している。中でも特筆すべきは，工業分析化学史に関する豊富な経験を基に，本会創立 30 周年記念誌と創立 50 周年記念誌という 20 年の時を隔てた二つの記念誌編集委員として，その刊行の中心的役割を果たしたことである。その他，多数の教科書啓蒙書の出版にも携わり，分析化学教育と普及への貢献も多大なものがある。

以上，古谷圭一君の固体中軽元素分析法の総合化と工業分析化学史の創成に関する一連の業績は，分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[千葉大学工学部 小熊幸一]

文 献

- 1) 分析化学, 39, 553 ('90).
- 2) 分析化学, 19, 775 ('70).
- 3) *Mikrochimica Acta* [Wien], 1991-III, 125.
- 4) *ibid.*, 1988-III, 41.
- 5) *J. Trace & Microprobe Techniques*, 19, 469 ('01).

増田 義人 氏

(Yoshito MASUDA)
第一薬科大学名誉教授



1933年4月福岡県に生まれる。1956年九州大学医学部薬学科卒業。1961年九州大学大学院薬学研究科博士課程を修了、薬学博士。1962年九州大学医学部公衆衛生学教室研究員。1966～69年米国スローンケタリング癌研究所 (New York) フルブライト留学研究員。1969年第一薬科大学助教授。1975年同教授。1998年同薬学部長。2001年同名誉教授。第6回国際ダイオキシン会議 (福岡, 1986年) 議長。1990年WHOダイオキシン耐容摂取量評価委員会委員。1995年日本分析化学会九州支部支部長。1997年日本薬学会九州支部支部長。国際ダイオキシン会議国際委員。Chemosphere編集委員。福岡県油症検診分析班班長。中央環境審議会専門委員。1970年より自宅でガーデニング。

【業 績】

油症 (PCB 中毒) 原因物質の究明及び環境汚染対策への適用

増田義人君は、福岡県で発生した PCB 中毒の研究のために、当時から進歩してきた各種分析機器による微量定量分析の方法を駆使し、油症の原因物質が微量の PCB および極微量のポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) であることを明らかにした。油症はダイオキシン類の中毒事例と解釈されるようになったので、油症原因物質の研究成果が、日本だけでなく世界の PCB、ダイオキシンの環境基準設定に役立っている。以下に同君の業績の概要を紹介する。

1. 食品、薬品、煙草に含有されている極微量発癌物質の分析

焼魚の煙、鰹節、煙草の煙、タール製軟膏¹⁾の極微量の発癌性ベンツピレン (BP) をトリチウム標識 BP 添加の内標準法により、紫外吸収スペクトル又は蛍光スペクトルで正確に定量分析した。煙草煙中の発癌性ナフチルアミン (NA) は、¹⁴C 標識 NA を内標準として加え²⁾、フッ素化誘導体³⁾として、電子捕獲型ガスクロマトグラフにより初めて微量定量分析できた⁴⁾。

2. 油症の原因化学物質の究明

1) PCB に関する研究

油症すなわちポリ塩化ビフェニル (PCB) 中毒は、1968年福岡県を中心に発生し、被害者 (認定患者約 1900 名) は 35 年経過した現在においても、多様な症状に苦しめられている。この中毒の発生当時より油症原因物質の究明を続けた。

PCB は 209 種類の同属体混合物であり、当時はそれらを分離定量分析することが困難であった。それらをガスクロマトグラフ法により定量分析⁵⁾するか、又は完全塩素化して単一の十塩化ビフェニルとしてガスクロマトグラフ法で定量分析⁶⁾する方法を設定した。最近の PCB 分析は、¹³C 標識 PCB を内標準物質とし、分離操作の後、ガスクロマトグラフ/質量分析計で PCB 異性体を正確に定量分析されている。油症患者血液中の PCB 異性体ごとの濃度が一般人のそれとは異なることをガスクロマトグラフ法で発見した。この方法は PCB パターン法⁷⁾として、油症患者診断の一つの基準として使用されている。

2) PCDF に関する研究

油症患者の症状は摂取された PCB の毒性では十分に説明できなかったため、患者が摂取したライスオイル中に存在する PCB よりも更に微量の高毒性 PCDF の分析⁸⁾を始めた。アルミナ等により、PCB の中に微量存在する PCDF を分離し、ガスクロマトグラフ/質量分析計⁹⁾により初めて分離確認した。油症患者に存在するほとんどの PCDF 異性体をそれぞれ合成し、ガスクロマトグラフ/質量分析計で分離定量できた¹⁰⁾。それらを標準品として用いて、福岡及び台湾の油症患者の血液を継続的に定量分析し、PCB、PCDF 異性体の 30 年間の人体における濃度推移を推定することができた。特定の PCB、PCDF 異性体は、半減期 2～10 年で徐々に減少するので、油症患者

の体内には 35 年経過した現在においても、一般人汚染の 10 倍程度残留しており、健康に悪影響をもたらしている¹¹⁾。

3) PCB 代謝物に関する研究

PCB は体内で代謝されて、PCB 水酸化体およびメチルスルホン体となって蓄積される。80 種類のメチルスルホン PCB をそれぞれ合成し¹²⁾、ガスクロマトグラフでの分離状態を検討した¹³⁾。代謝されたメチルスルホン PCB は肝臓および肺に多く残留していることが分かった¹⁴⁾。

3. PCB、ダイオキシン等の環境汚染に関する研究

油症の原因物質である PCB が感圧複写紙に 3% 程添加されており、一般人も PCB に汚染される可能性があることを初めて報告した¹⁵⁾。1970 年ごろは、世界中で PCB による環境汚染が問題になった。厚生省及び環境庁が行う PCB 等の環境汚染実態調査及びその対策の事業に参加し、人体血液、母乳、魚類等の PCB 汚染の状態を解明した。油症はダイオキシン類による人体における中毒事例と解釈されている¹⁶⁾ので、世界及び日本のダイオキシンの環境基準値を検討するときに参考にされている。1990 年世界保健機関、1996 年環境庁、1997 年厚生省、1999 年中央環境審議会等のダイオキシン問題の会議に参加して、ダイオキシン類の人体に対する毒性について説明した。

4. 国際交流事業などへの参加

1978 年米国化学会で初めて発表し、その後も 1980 年第 1 回国際ダイオキシン会議、1981 年中華民国医学会、1983 年フィンランド PCB 会議において油症に関する講演をした。また、1986 年第 6 回国際ダイオキシン会議を福岡において開催し、その議長を務めた。その後、世界の各都市で毎年開催されている国際ダイオキシン会議の国際委員を続けている。JICA (国際協力事業団) による外国人研究者に対する環境汚染問題研修事業において、油症及びダイオキシン汚染に関する講義を、1990 年より毎年行っている。

以上、増田義人君は油症原因物質の極微量定量分析法の開発を通して、原因物質の体内残留性、健康への影響評価系を確立するとともに、ダイオキシンを含む有害有機塩素化合物の毒性検証と健康への影響について国際的な環境基準の設定と評価の確立に中心的役割を果たしてきた。同君の研究活動と成果は、実際の生活環境の改善に大きく貢献しているばかりでなく、本会および分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[長崎大学環境科学部 山崎素直]

文 献

- 1) 分析化学, 22, 1424 ('73).
- 2) Anal. Chem., 141, 650 ('69).
- 3) J. Chromatog. Sci., 7, 694 ('69).
- 4) Nature, 221, 254 ('69).
- 5) Bull. Environ. Contam. Toxicol., 11, 213 ('73).
- 6) 食品衛生誌, 17, 451 ('76).
- 7) 福岡医誌, 65, 25, ('74).
- 8) Food Cosmet. Toxicol., 15, 195 ('77).
- 9) Chemosphere, 7, 771 ('78).
- 10) J. Chromatogr., 541, 131 ('91).
- 11) Chemosphere, 43, 925 ('01).
- 12) J. Chromatogr., 361, 239 ('86).
- 13) Fresenius' J. Anal. Chem., 343, 441 ('93).
- 14) Chemosphere, 15, 2027 ('86).
- 15) Nature, 32, 41 ('72).
- 16) 衛生化学, 34, 197 ('88).

喜納 兼 勇 氏

(Ken'yu KINA
機能材料研究所代表取締役)



1944年11月沖縄県那覇市に生まれる。1968年琉球大学理工学部化学科卒業、1970年岡山大学大学院理学研究科修士課程修了。1970年岡山大学理学部教務員、1971年九州大学工学部助手、1979年(株)同仁化学研究所開発課長、取締役開発部長、同営業部長、同学術部長を経て、1999年より(株)機能材料研究所代表取締役、2000年琉球大学地域共同研究センター客員教授。現在に至る。1981年「蛍光分析法の高感度化に関する研究」により工学博士(九州大学)。1979年度日本分析化学会奨励賞、1999年度日本分析化学会フローインジェクション分析学術賞を受賞。1985年日本分析化学会九州支部副支部長。趣味は写真、ドライブ、裏庭でのガーデニングなど。

【業 績】

水溶性比色試薬の開発とフローインジェクション分析法の普及

喜納兼勇君と有機試薬とのかかわりは、岡山大学での研究に始まる。新たに合成した配位子はしばしば mg 量と少なく、従来法では安定度定数の測定は行い難い。同君はマイクロメーター駆動の 0.5 ml 容量マイクロシリンジを滴定装置とするマイクロ pH 滴定法を完成し、全量 5 ml の滴定を可能にした。これにより、フェニルアゾクロトローブ酸類の酸解離定数およびアルカリ土類金属イオンとの錯生成定数を決定した。九州大学においては液膜型イオン電極の基礎研究に従事し、電極感度の向上には液膜濃度を低く押さえること、イオン選択性は膜溶媒へのイオンの抽出性の序列に従うことなどを明らかにした。応用面ではビタミン B₁ やネオスチグミンなどの 8 種類の医薬品電極を開発している。更に、ミセル共存下における蛍光増大効果を蛍光分析の高感度化に応用した。その後、同仁化学研究所へ転出してからは、市場ニーズの高い水溶性比色試薬の開発を精力的に行っている。以下に、同君の主な業績について説明する。

1. 水溶性ニトロソフェノール化合物の開発

血清鉄の測定は臨床検査で日常的に行われており、試料の微量化、測定の迅速化のために自動分析機に利用できる水溶性試薬が必要とされていた。同君は、鉄(II)に対して高感度であるニトロソフェノール化合物の水溶化によって、この課題を解決した。*m*-アルキルアミノフェノールのアミノ基にプロパンスルフトンを反応させて、*N*-スルホプロピル誘導体を合成し、次いでニトロソ化反応で 8 種類のニトロソフェノール誘導体を得た¹⁾。中でも Nitroso-PSAP が感度の面で最も優れており、試薬として市販されるに至っている。この試薬は特異性に優れ、等モル存在する銅、ニッケル、コバルトでも吸収帯は鉄錯体の近赤外領域の吸収と重ならないので妨害とならない。アミノ基側鎖の修飾によるこの方法は、母核の直接スルホン化により行われていた従来の水溶化法に比べて、試薬の基本的性能を損なうことのない優れた方法である。最近、鉄(II)の検出試薬であるテルピリジン誘導体に電子供与基の水溶性アミノ基を導入し、水溶化とともに感度の向上も確かめている²⁾。

2. 水溶性ピリジルアゾ化合物の開発

簡単な構造でありながら、大きなモル吸光係数(ε値)を示す一連のヘテロ環アゾ化合物類は、電子吸引基と電子供与基が分子の両端に位置し、いわゆる経験則「チャージドキノン説」によってそのε値の増大が説明されている。同君は、高感度比色試薬の分子設計にこの考え方を積極的に活用し、5-プロモ-2-アミノピリジンと*N*-プロピル-*N*-スルホプロピルアミノフェノールとのカップリング反応で5-Br-PAPSを合成した。この試薬は亜鉛に対して13万のε値を示し、μmol/lレベ

ルの血清亜鉛の測定を可能にした³⁾。更に、窒素・窒素-配位の配位子に選択性の向上を期待して、5-Br-PSAAを合成している⁴⁾。8.9万のε値を示すその鉄(II)錯体は配位子置換不活性であり、EDTAでも分解されない。等モル存在する銅(II)やニッケル(II)の妨害はEDTAで完全にマスクできた。電子吸引基として強力なニトロ基を有するNitro-PAPSは鉄(II)に対して9.4万のε値を示し、100 μl量の血清鉄の直接測定を可能としている⁵⁾。

一方、ピリジルアゾ安息香酸系の試薬ではコバルトに対して15.2万、ニッケルに対して13.7万の高いε値を示すことも見だしている⁶⁾。これらは色素材料の新たな応用例として注目を集めている^{7,8)}。

3. フローインジェクション分析法の普及

同君は、フローインジェクション分析法(FIA)が閉鎖系であることに着目し、溶媒抽出への適用を考えた。細管内に大環状化合物を含む1,2-ジクロロエタン溶液を流し、試料水溶液を直接注入する手法によりppmレベルのカリウムの迅速定量を可能にした⁹⁾。これは溶媒抽出FIAの最初の例である。更に、同君はミセル増感蛍光法をFIAに適用して、ガリウムの高感度迅速定量を報告している。ミセル共存下で反応速度に大きな差が生じることから、アルミニウム共存による正の妨害を速度論的にマスキングできることを示した¹⁰⁾。

水溶性チアゾリルアゾ安息香酸系の試薬が銅(II)の高感度比色試薬としてバソクプロインの約4倍の感度を有し、試薬、金属錯体のいずれも水に易溶なことからFIAに適用し、血清中0.6~1.3 ppmレベルの銅の迅速分析を可能とした¹¹⁾。

分析化学に新分野を拓いたFIAについて、いくつかの解説を通して広く普及を図った^{12~15)}。ドージンニュースに「FIA入門：実験と応用」を2年間にわたって連載した。後に、この原稿に加筆して講談社から入門書を出版している¹⁶⁾。本書は、中国においても「流動注射分析法入門」として翻訳出版されている。

以上、述べたように喜納兼勇君の水溶性比色試薬の開発とフローインジェクション分析法の普及に関する一連の業績は分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[茨城大学理学部 大橋弘三郎]

文 献

- 1) 分析化学, **30**, 635 ('81).
- 2) 日本分析化学会第49年会講演要旨集, **3H13**, p. 162 ('00).
- 3) *Clin. Chim. Acta*, **120**, 127 ('83).
- 4) *Anal. Chim. Acta*, **151**, 457 ('83).
- 5) *Clin. Chim. Acta*, **171**, 19 ('88).
- 6) *Anal. Sci.*, **1**, 461 ('88).
- 7) 現代化学, **322**, 12 ('98).
- 8) 色材協会誌, **74**, 88 ('01).
- 9) *Talanta*, **25**, 295 ('78).
- 10) *Anal. Chim. Acta*, **114**, 325 ('80).
- 11) 分析化学, **23**, 776 ('83).
- 12) 化学, **33**, 1001 ('78).
- 13) *ibid.*, **35**, 862 ('80).
- 14) *Analysis & Research*, **17**, 1 ('80).
- 15) ぶんせき, **1989**, 789.
- 16) “フローインジェクション分析法入門：実験と応用”(講談社), ('83).

二宮 利 男 氏

(Toshio NINOMIYA
前兵庫県警察本部刑事部科学捜査研究所長)

1942年7月大阪府豊中市に生まれる。1971年大阪大学大学院理学研究科博士課程修了後、大日本塗料入社。1982年退社、同年兵庫県警察本部刑事部科学捜査研究所入所。化学第二科長、主幹、次長、参事を経て、2000年に所長に就任。2001年に科学捜査研究所内に全国唯一の大型放射光研究科を設置。2003年3月勇退。1971年3月大阪大学より理学博士号授与。環境計量士、一級小型船舶操縦士。趣味は、ヨット、旅行。



【業 績】

科学捜査用非破壊分析手法の開発と事件解決への応用

二宮利男氏は、1982年に兵庫県警察本部刑事部科学捜査研究所に入所後、全国の科学捜査研究所に先駆けて、種々の非破壊的で高感度な分析手法の開発と事件解決への応用を行い、科学捜査力の強化に対応した非破壊的な分析技術の研究開発に多大な成果を挙げてきた。以下、同君の主な業績について説明する。

1. 全反射蛍光 X 線分析手法の科学捜査への応用研究

我が国で1971年に原理が発明された全反射蛍光 X 線分析法の有用性に着目し、この全反射蛍光 X 線分析法を用いて種々の科学捜査資料への応用を検討するとともに、試料量 1 μL で As (ヒ素) の 20 pg を検出し¹⁾、複写された文字のピリオド 1 字を分析することで使用された複写器のトナー成分を分析できること、および複写文字を分析することで複写器に使用された感光ドラム材料を推定できる可能性を示した²⁾。また、科学捜査専用全反射蛍光 X 線分析装置を独自に開発し、この方法を光学的に平滑とはいえない微細繊維片等へ応用する新機軸をだし、世界に先駆けて微細単繊維 (太さ約 20 ミクロン、長さ約 800 ミクロン) 中の非破壊元素分析に成功し³⁾、さらに全反射蛍光 X 線分析国際会議において招待講演を行った⁴⁾。そして、国の予算を得て、より微細な証拠資料に対応すべく性能を向上させた全反射蛍光 X 線分析装置 2 号機を開発し事件解決に応用するなど、先駆的な研究を行っている。

2. シンクロトロン放射光の科学捜査への応用研究

早くから、つくば市の Photon Factory での基礎的な研究を行い、指紋パターンの成分マッピング分析法を提案し⁵⁾、SPRing-8 の完成後には、SPRing-8 向科学捜査専用全反射蛍光 X 線分析装置を開発し、シンクロトロン放射光を用いたマイクロビーム蛍光 X 線分析法や高エネルギー蛍光 X 線分析法、さらには極微量 X 線回折法や X 線屈折コントラストイメージング法の科学捜査への応用研究に取り組み、種々の事件解決に応用するなど成果を挙げている^{6)~10)}。

3. ラマン分光分析法・近赤外分光分析法とケモメトリックスの科学捜査への応用研究

X 線以外の光の科学捜査への利用としてラマン分光分析法、近赤外分光分析法とケモメトリックス解析法を併用した研究に大学と共同して取り組み、象牙類やプラスチック類の新しい非破壊異同識別法を研究開発した¹¹⁾。そして、これらの方法を実際の事件における象牙類の鑑定に応用し、事件解決に貢

献した。

4. その他の非破壊的科学捜査技術の開発研究

1980年代に公害犯罪が多発したが、この時期に排水試料 1 滴を顕微鏡観察することで排出事業所の廃水処理状態を迅速に判定する手法を開発して、公害事件解決に貢献した¹²⁾。また、通常の光学顕微鏡では不可能であった高倍率での大面積の鮮明観察を共焦点レーザー顕微鏡を用いて行い、殺人事件において被害者の体内から発見された微細な湾曲した金属破片の表面の極微細研磨痕が、凶器の刃物の極微細研磨痕と一致することを明らかにして、事件解決に貢献した¹³⁾。さらに1980年代に、フーリエ変換赤外分析法を科学捜査における微細試料の分析に活用すべく先鞭をつけた¹⁴⁾。そして、偏光を利用したプラスチック類の非破壊異同識別法の開発研究も行い、大きな成果を挙げた。

5. 各分析手法の事件解決への応用

有名な香川県豊島における産業廃棄物処理法違反事件¹³⁾や偽高級ブランド事件等の解決に上述の非破壊的な手法等を応用し、特に偽高級ブランド事件ではその独自の鑑定法によって日本警察の国際的な評価を高めた。1999年に発生した建造物損壊容疑事件では、民家の屋根を直撃して破壊した岩石よう物体を非破壊的な分析法を駆使し、「いん石」とであると鑑定して早期の事件解決に貢献した。この事件の鑑定に際して、いん石から世界で初めて半減期の非常に短い放射性同位元素 (Mg28, K43) 等を発見し、さらにSPRing-8においてマイクロビームマッピング法による非破壊元素分布分析を行い、いん石の磁性発現構造を解明するなど、学術的な研究分野でも大きく貢献した¹⁵⁾。また、和歌山カレー毒物混入事件ではカレーからの亜ヒ酸結晶を取り出して確認するための再鑑定を行い、裁判所の要請に迅速に対応した。

以上、二宮利男氏の科学捜査用非破壊分析手法の開発と事件解決への応用に関する業績は、分析化学の発展に寄与するところ顕著なものがあ

り、我が国の科学捜査の発展にも貢献した。

[大阪府立大学大学院工学研究科 中原武利]

文 献

- 1) *Adv. X-ray Anal.*, **32**, 197 ('89).
- 2) 色材, **65**, 176 ('92).
- 3) 公開特許公報, 特願平 5-194381.
- 4) *Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan*, **26s**, 9 ('95).
- 5) *PF Activity Report*#11, 43 ('93).
- 6) 放射光, **15**, 96, ('02).
- 7) *J. Forensic Sci.*, **47**, 944 ('02).
- 8) *SPRing-8 User Exp. Report*, No. **5**, 129 ('00A).
- 9) *ibid.*, No. **7**, 266 ('01A).
- 10) *ibid.*, No. **9**, 65 ('02A).
- 11) *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1154 ('97).
- 12) 科警研報告(法科学編), **39**, 92 ('86).
- 13) ぶんせき, **2000**, 578.
- 14) 日本法医学雑誌, **40**, 740 ('86).
- 15) 科警研報告(法科学編), **54**, 11 ('01).

吉田 多見 男 氏*

(Tamio YOSHIDA)
(株)島津製作所基盤技術研究所長

吉田 佳 一 氏

(Yoshikazu YOSHIDA)
(株)島津製作所基盤技術研究所主幹研究員

秋 田 智 史 氏

(Satoshi AKITA)
(株)島津製作所民生品部主任技師

井 戸 豊 氏

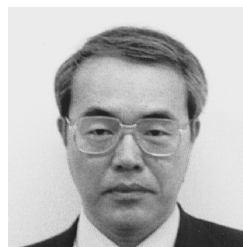
(Yutaka IDO)
(株)島津製作所民生品部専門部長

田 中 耕 一 氏

(Koichi TANAKA)
(株)島津製作所質量分析研究所長



吉田多見男氏



吉田佳一氏



秋田智史氏



井戸豊氏



田中耕一氏

* 1947 年 10 月 18 日神戸市に生まれる。1976 年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了，工学博士。1979 年 11 月株島津製作所入社，中央研究所を経て 1993 年けいはんな研究所長，1997 年基盤技術研究所長（現在に至る）。1998 年から奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科客員教授。1999 年から同志社大学大学院工学研究科客員教授。レーザー学会評議員，(株)日本電子情報産業協会総合委員会委員，同センシング技術委員会委員，日本学術振興会第 130 委員会委員，文部科学省科学技術・学術審議会専門委員。平成 15 年京都府科学技術功労者。趣味はスポーツ観戦，ガーデニング。

【業 績】

ソフトレーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析法の開発

吉田多見男君らは，1982 年からレーザーイオン化飛行時間型 (TOF) 質量分析計 (MS) の開発に取り組み，高質量イオン測定に適した TOF-MS 開発やソフトレーザー脱離イオン化法の発見は，現在のタンパク質の構造解析に必須の TOF-MS の基礎を成すものである。中でも，金属微粒子・グリセリンマトリックスを使用するソフトレーザー脱離イオン化法は現在実用化されている MALDI (matrix assisted laser desorption ionization；マトリックス支援レーザー脱離イオン化) 法の起源として世界的に評価されている (2002 年ノーベル化学賞受賞)。これらの研究成果はグループの優れたチームワークなくしては成し得なかったものである。以下に装置開発及びイオン化法について，その主な成果を説明する。

1. レーザーイオン化飛行時間型質量分析計

1) 高分解能化¹⁾⁶⁾

TOF-MS の質量分解能低下の原因の一つが，生成イオンの初期エネルギーの違いにあった。解決策として，イオンの飛行距離の 2 乗に比例した反射ポテンシャルを発生させた“傾斜電界型イオンリフレクタ”を考案した。イオンを方向転換させることにより，同質量ならエネルギーに依存せず，同時に検出器に到達することを理論的，実験的に示した。もう一つの原因は，イオンの生成時間がレーザーパルス幅以上継続することであった。対策として，遅延イオン引き出し法を考案，実験し効果を確認した。この方法では，分子・イオン反応が促進され，高質量分子イオンの生成量増大の効果もあることも確認できた。これらの改善により，実用可能な質量分解能を実現した。現在実用化されている TOF-MS では，これらの方法を基礎として広く変形応用されている。

2) 高感度化³⁾⁷⁾

従来の検出器では微量な高質量イオンの検出は不可能と予想された。解決策として，検出器直前で後段加速する方法を採用し，効果を確認した。また，イオンを電子に変換した後に検出器に導くイオン-電子コンバータを考案し，高質量域でも高い感度を持った検出器が開発でき，高質量イオンの観測を可能にした。

3) 高速・高精度スペクトル収集回路²⁾⁷⁾

高質量イオンの計測では，レーザー 1 回照射によって得ら

れるスペクトルの信号強度は小さいという問題点があった。当時としては最高速であったアナログ・デジタル変換 (ADC) 回路 (時間分解能 10 nsec) を用いてスペクトル積算回路を開発し，高速で安定したスペクトルを収集することを可能とした。さらに高質量域での質量数精度の向上のために，時間分解能 1 nsec のタイム・デジタル変換 (TDC) 回路も開発し，高精度測定も可能とした。

2. 試料作成法 (ソフトレーザー脱離イオン化法)

1) コバルト微粉末 (UFMP) 添加法⁴⁾⁵⁾⁷⁾

レーザー脱離イオン化の機構を追究し，より急速加熱すれば，分解より蒸発 (脱離) が支配的になると考えた。急速加熱の方法として，金属微粉末 (UFMP: ultra fine metal powder) をマトリックスとして用いる方法を考案し，その顕著な効果を確認し，質量数 1500 程度までの質量域の拡大が実現された。

2) コバルト微粉末・グリセリンマトリックス法⁷⁾⁹⁾

コバルト微粉末添加法の最適化と並行して，グリセリンなど他のマトリックスのレーザー脱離イオン化での有効性の検討を進めていた過程で，両者を混ぜたマトリックスが高質量イオンの生成に極めて有効であることを見いだした。当時に報告されていた最高質量数 3000 程度をはるかに凌ぎ，カルボキシペプチダーゼ (質量数 34500) などの分子イオンが測定でき，最終的には，質量数 10 万のイオンの生成・計測にも成功し，分析可能な質量域を大幅に拡大することができた。

吉田多見男君らの研究が，現在の“プロテオーム”研究の中心核として用いられている MALDI-TOF によるタンパク質などの解析の先駆けとなったことは高く評価できる。現在では，さらに詳細な情報を得るため，MS/MS, MSⁿ などのタンデム分析機能を付加した装置へと展開されている。また，田中耕一君のノーベル賞受賞が若い研究者に勇気と希望を与えるとともに，我が国の分析・計測技術力の高さや，その先端科学技術の基盤技術としての重要性を世界中に知らしめたことは，分析化学の発展に多大な貢献をしたと評価できる。

[元(株)東レリサーチセンター 井垣浩佑]

文 献

- 1) 昭和 62 年度質量分析連合討論会講演要旨集, p. 12 ('87).
- 2) 同上, p. 14 ('87).
- 3) 同上, p. 20 ('87).
- 4) 同上, p. 22 ('87).
- 5) 同上, p. 30 ('87).
- 6) 質量分析, 36, 49 ('88).
- 7) 同上, 36, 59 ('88).
- 8) Second Japan-China Joint Symposium on Mass Spectrometry ABSTRACT, p. 185 ('87).
- 9) Rapid. Commun. Mass Spectrom., 2, 151 ('88).

伊藤 貴志 氏
(Takashi Iro
テキサス A & M 大学博士研究員)



1970年11月石川県に生まれる。1993年東京大学理学部化学科卒業、同年東京大学大学院理学系研究科化学専攻に入学、1995年修士課程修了、1998年博士課程修了。同年東京理科大学理学部第一部化学科助手となり、2001年よりテキサス A & M 大学化学科博士研究員。東大大学院在学中は梅澤喜夫教授の指導を受け、「化学修飾探針を用いた走査型プローブ顕微鏡に関する基礎研究」により博士(理学)の学位を得る。現在は、化学修飾探針 STM に関する研究、ナノチャンネルを用いた分離・分析法の開発、およびカーボンナノチューブの電気化学に関する研究に取り組んでいる。趣味はゴルフ、読書(歴史関係)。

【業績】

化学修飾探針 STM による分子識別法およびナノチューブを用いる単粒子検出法の開発

nm スケールの分析対象を直接検出できる新たな分析法の開発は、ナノテクノロジーにおけるナノデバイスのキャラクターゼーションといった実用的な面のみならず、新たな絶対的定量法の開発につながり得る点で、基礎科学の面でも非常に重要である。表面に吸着した原子・分子については、走査型プローブ顕微鏡により直接観測できるが、同定はしばしば困難である。また、溶液中の個々の分子・ナノ粒子の検出・識別は、多くの場合蛍光標識なしでは非常に困難である。伊藤貴志君はこれまで、分子・ナノ粒子を一つ一つ直接識別・検出できる新たな分析法の開発に取り組み、以下に示す優れた業績をあげてきた。

1. 化学修飾探針 STM による分子識別法の開発

同君は、表面上の個々の原子・分子の観察が可能な走査型トンネル顕微鏡 (STM) の基本原理である電子トンネル効果と電気化学における電子移動が共に電子波動関数の重なりを電子が移動するという点で類似していることと、後者の電子移動が電極表面の化学修飾により化学的相互作用に基づき制御可能であることに着目し、STM 探針表面の化学修飾を行った。その結果として、探針-試料間の電子波動関数の重なりを伴う化学的相互作用(水素結合相互作用、金属配位結合相互作用)によるトンネル電流の促進に基づき、表面官能基・分子が新たに識別できるようになることを初めて見いだした¹⁾²⁾。

同君はまず、グラファイト表面の長鎖アルキル基を持つ分子の単分子膜において、未修飾の探針では末端メチル基やアルキル鎖との識別が困難な水素結合性官能基(水酸基³⁾⁴⁾、カルボキシ基³⁾、エーテル酸素⁵⁾、エステル部位⁴⁾が、それらと水素結合を形成できる部位を有するチオール類を表面修飾した金探針を用いることで、水素結合相互作用によるトンネル電流の促進に基づき、新たに識別できるようになることを見いだした。その際、探針に修飾する分子の水素結合能をコントロールすることにより、官能基選択性が制御できた⁴⁾。また、水素結合相互作用の強さの角度依存性に基づき、エーテル酸素の非共有電子対の向きによりトンネル電流増加の程度が異なることを見だし、この結果に基づき基板上的ジエーテル分子のコンフォメーション分析が可能であることを示した⁶⁾。一方で、ポリピロールを修飾した探針⁷⁾やカーボンナノチューブ探針⁸⁾についても検討を行い、水素結合相互作用に基づく官能基の識別が同様に観測できる上に、その現象が観測される探針の割合がチオール修飾金探針と比べ向上することを見いだした。

さらに同君は、グラファイト表面に吸着したポルフィリンの金属錯体を STM で観察した際、その中心金属部位においても探針に修飾した分子との金属配位結合相互作用によるトンネル電流の促進が起こることを見いだした⁹⁾。その結果、未修飾の探針では全く区別できないポルフィリンの Zn および Ni 錯体

を一分子ごとに金属配位結合相互作用の強さに応じて識別できたことから、本手法により表面分子の種類・数・位置を同時に決定できることが示された。

以上の結果は、化学修飾 STM 探針において、電子波動関数の重なりを伴う化学的相互作用によるトンネル電流の変調とそれに基づく分子識別が一般的に可能であることを示している。

2. ナノチューブを用いる単粒子検出法の開発

同君は、カーボンナノチューブが持つ nm スケールの均一な内径を持つ円筒形の内筒に着目し、それにより形成されたチャンネルを個々の分子・ナノ粒子を対象とする検出法に適用した。

同君は、一本のカーボンナノチューブから成るチャンネル(内径 130 nm, 長さ 1 μm) からなる粒子カウンター (Coulter particle counter) により、電位勾配に従ってチャンネルを透過する、微小なコロイド粒子(直径 27~80 nm)を一個一個検出・識別できることを示した¹⁰⁾。すなわち、ナノ粒子のチャンネル透過に伴うシグナルの大きさと幅から、一個一個のナノ粒子の大きさと表面電荷がそれぞれ同時に決定でき、表面電荷の異なるナノ粒子どうしをシグナル幅から明確に識別できた。この手法の重要な点は、蛍光標識等を施すことなく、溶液中の個々のナノ粒子の大きさと表面電荷をほぼ正確にかつ同時に決定できることで、そのような情報は従来法では得ることができない。

さらに同君は、一本のカーボンナノチューブから成るチャンネルを電位勾配に従って透過する DNA を蛍光顕微鏡で直接観測することに成功し、DNA が密に凝集した形から伸びた形に変形してチャンネルを透過する場合には、チャンネルの形状が透過しやすさに大きな影響を及ぼすことを示した¹¹⁾。

以上のように、伊藤貴志君は、化学修飾 STM 探針を用いることで、探針-試料間の化学的相互作用に由来するトンネル電流の促進に基づき、通常金属 STM 探針では得ることのできない官能基や分子が個々に識別できるようになることを示した。さらに、カーボンナノチューブの内筒により形成されたチャンネルにより、溶液中の個々のコロイド粒子や DNA を識別・検出できることを示した。これらの研究は、ナノスケールの分析対象を個々に直接識別・検出できる分析法の開発につながり得るものであり、独創性の高い優れた研究である。今後の発展も著しく期待でき、分析化学の発展に貢献するところが大きい。

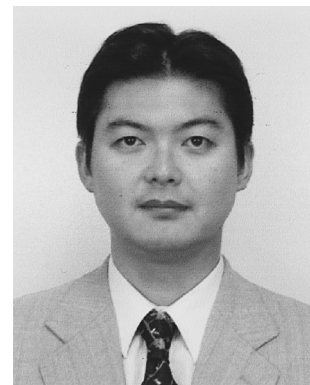
〔群馬大学工学部 角田欣一〕

文 献

- 1) *Rev. Anal. Chem.*, **19**, 331 ('00). 2) *Electrochemistry*, **71**, 522 ('03). 3) *Anal. Chem.*, **70**, 255 ('98). 4) *J. Electroanal. Chem.*, in press. 5) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1867 ('01). 6) *Surf. Sci.*, **490**, L579 ('01). 7) *Anal. Chem.*, **71**, 1699 ('99). 8) *ibid.*, **74**, 4275 ('02). 9) *ibid.*, **73**, 878 ('01). 10) *ibid.*, **75**, 2399 ('03). 11) *Chem. Commun.*, **2003**, 1482.

浜瀬 健 司 氏

(Kenji HAMASE)
(九州大学大学院薬学研究院助教授)



1968年11月大阪府大阪市に生まれる。1991年東京大学薬学部卒業、同年東京大学大学院薬学系研究科に進学、1993年修士課程修了、1996年博士課程修了(1993~6年は日本学術振興会特別研究員DC)。この間、中嶋暉躬教授、今井一洋教授の指導を受け、1996年に「D-アミノ酸の微量分析法の確立及びラット脳内における分布と動態の解析」で博士(薬学)の学位を得る。1996年から九州大学薬学部助手として財津 潔教授のもとで従来の研究を更に展開するとともに、ホルモン等の臨床微量分析や各種機能性試薬の開発に取り組んでいる。2001年より九州大学大学院薬学研究院助教授(現職)。趣味は読書、旅行、その他いろいろ。

【業 績】

哺乳類体内微量 D-アミノ酸の選択的分析法開発

浜瀬健司氏は、従来哺乳類組織における定量が極めて困難とされていた微量 D-アミノ酸に着目し、その高感度かつ選択的定量法を開発するとともに、哺乳類中における機能や制御機構の探索を行ってきた。これらの研究を通し、様々な D-アミノ酸が哺乳類中でそれぞれ特有の体内分布や動態を示すことを明らかにした。これらの知見は、各 D-アミノ酸が哺乳類中で機能分子として働く可能性を示しており、新たな創薬のシーズとなると考えられる。以下に同君の研究業績を紹介する。

1. 哺乳類における微量 D-アミノ酸選択的分析法の開発

D-アミノ酸は生体の主構成要素である L-アミノ酸の光学異性体であり、哺乳類などの高等動物には存在しないと考えられてきた。しかし 1980 年代後半から、ヒトを含む脊椎動物において D-セリンや D-アスパラギン酸の存在が確認され、現在では D-セリンが脳内において神経伝達を調節すること、D-アスパラギン酸が内分泌組織においてホルモン分泌を制御することなどが明らかにされている。しかし、これ以外の D-アミノ酸は組織内含量が極めて低いことに加えて、ペプチドやタンパク質などの妨害を受けるために定量が極めて困難であり、研究がほとんど進んでいなかった。同君はこの哺乳類体内における微量 D-アミノ酸に着目し、これを高感度かつ選択的に定量するため、モレキュラーインプリントポリマーの利用²⁾⁴⁾、分取クロマトグラフィーによるアミノ酸精製¹⁾、高分離能ジアステレオマー法の利用⁶⁾など、様々な分析手法を導入して選択性向上を試みてきた。その結果、逆相マイクロカラムとキラルカラムをルーフトランスファーを介してオンラインで接続したカラムスイッチングキラル HPLC システムを開発し、生体試料における微量 D-アミノ酸定量を可能とした⁵⁾⁷⁾⁸⁾。このシステムは、NBD-F でプレカラム蛍光誘導体化したアミノ酸について、ミクロ ODS カラムによる目的アミノ酸の粗分離とキラルカラムによる光学分割をオンラインで行うものであり、従来の D-アミノ酸分析法と比較して感度及び選択性に優れ、定量性・再現性の向上も達成している。その検出限界は 5 fmol (注入量あたり) で、哺乳類組織に存在する L-アミノ酸の 1000 分の 1 以下のレベルで D-アミノ酸定量を可能とするものであり、生体試料中の D-アミノ酸分析においては画期的なシステムである。本システムを用いて、これまでに D-ロイシン⁵⁾、D-プロリン⁷⁾、D-アラニン⁸⁾ について哺乳類における微量分析を達成している。また、本システムで NBD-アミノ酸の光学分割に使用したキラルカラム (Sumichiral OA-2500S) において、ほとんどのタンパク質構成アミノ酸が良好に光学分割可能であることも併せて明らかにしており¹⁾、本システムは生体試料中の様々な微量 D-アミノ酸定量に展開可能である。

2. 哺乳類における内在性 D-アミノ酸の分布・動態の解析

上記で開発したシステムを用い、同君はラット及びマウスにおける内在性 D-ロイシン、D-プロリン及び D-アラニンの分布・動態解析を行ってきた。D-ロイシンは、同君が初めて哺乳類組織における存在を明らかにした D-アミノ酸である¹⁾³⁾。また、D-プロリン及び D-アラニンはこれまで血液や尿における存在が示されながら、脳や末梢組織での分布、動態などはほとんど明らかになっていなかった。これら 3 種のアミノ酸は哺乳類組織中で L 体に対する D 体の割合が 1% 程度、もしくはそれ以下という極めて微量な D-アミノ酸である。同君はマウス脳内における D-ロイシン及び D-プロリンの分布について検討し、両 D-アミノ酸とも松果体及び下垂体に局在することを明らかにした⁵⁾⁷⁾。また、D-アミノ酸酸化酵素欠損ミュータントマウスを用いた検討により、両 D-アミノ酸の脳移行性が異なることを示し、D-ロイシン及び D-プロリンの組織内濃度が独自の調節を受けていることを示唆した⁵⁾⁷⁾。D-アラニンについては、中枢及び末梢 22 組織を用いて全身の分布を検討している⁸⁾。その結果、D-アラニンは下垂体前葉で最も高濃度に(組織湿重量 1 g 当たり 86.4 ± 9.9 nmol, L 体に対する割合 2.5%)、次いで脾臓に (29.2 ± 5.0 nmol/g, L 体に対する割合 1.3%) 局在していることが明らかになった。これらの組織は、成長ホルモンなどに代表される下垂体前葉ホルモンや血糖調節を司るインスリンなどを分泌する内分泌組織であり、D-アラニンとの関連解明が期待される。この下垂体前葉における D-アラニン含量は加齢とともに変化し、6 週齢で最大値をとる一過性の上昇が認められた。また、興味深いことにこの D-アラニン含量はラットの行動パターンと極めて良く相関し、活動期である暗期には低く、休眠期である明期には高値となる顕著な概日リズムを示した。このような加齢に伴う変化及び概日リズムは L-アラニンには認められず、D 体に特異的な現象であった。

以上のように、浜瀬健司氏はこれまで定量が困難とされていた哺乳類における微量 D-アミノ酸について高感度かつ選択的分析法を開発し、これを用いて様々な微量 D-アミノ酸が哺乳類組織中に存在することを明らかにした。これらの D-アミノ酸はそれぞれ特有の組織分布・動態を示し、生体がこれらのアミノ酸を明確に区別してその組織含量を制御していることを示した。同君の業績は D-アミノ酸をはじめとする微量生体成分の分析並びに創薬展開を大きく前進させるものであり、分析化学の発展に貢献するところが大きい。

〔九州大学大学院工学研究院 今坂藤太郎〕

文 献

- 1) *Biochim. Biophys. Acta*, **1334**, 214 ('97).
- 2) *Anal. Sci.*, **15**, 411 ('99).
- 3) *Amino Acids*, **17**, 277 ('99).
- 4) *Anal. Sci.*, **16**, 417 ('00).
- 5) *J. Chromatogr. B*, **744**, 213 ('00).
- 6) *J. Chromatogr. B*, **757**, 119 ('01).
- 7) *Anal. Biochem.*, **298**, 253 ('01).
- 8) *Anal. Biochem.*, **312**, 66 ('03).

東 達 也 氏

(Tatsuya HIGASHI)
(金沢大学薬学部講師)



1968年10月石川県に生まれる。1991年金沢大学薬学部卒業、1993年同大学大学院薬学研究科修士課程修了。日本グラクソ株式会社で薬物動態研究に従事した後、1995年金沢大学薬学部教務職員となり、1996年同助手、2001年に同講師。学生時代は島田和武教授と小林典裕博士(現神戸薬科大学教授)の指導を受け、1999年に「24,25-ジヒドロキシビタミンD₃の酵素免疫測定法の開発」で金沢大学より博士(薬学)の学位を得る。現在は、痴呆や前立腺癌再燃の克服に貢献すべく、それらとの関連が示唆されている神経ステロイドやアンドロゲンの機能及び動態解析に取り組んでいる。趣味は魚釣り(小魚専門)と中古CD屋めぐり。

【業 績】

LC/MS 用誘導体化法の開発と生体内超微量ステロイド分析への応用

高速液体クロマトグラフィー/質量分析(LC/MS)は、現在最も信頼性に優れた複合型分析システムとして生命科学を始めとする多方面で威力を発揮している。しかし、測定対象によっては感度面で十分でない場合があることや、ソフトイオン化法を用いるため得られる構造情報が少ないなどの欠点も有している。東 達也君は、LC/MSにおけるこれらの問題解決とその適用範囲拡大を目的として各種イオン化法の特徴を踏まえた誘導体化法を開発し、それを骨粗鬆症や痴呆などに関与する生体内超微量ステロイド分析へ応用した。以下に同君の主要な研究業績を記す。

1. ESI-MS 用構造情報指向誘導体化法の開発

ビタミンD₃(D₃)代謝物の一つである24,25-ジヒドロキシビタミンD₃は、1 α ,25-ジヒドロキシビタミンD₃(活性型D₃)とは異なる機構で骨形成を促進し、新規骨粗鬆症薬として期待されている。東君は、その代謝経路の解明を企て、LC/エレクトロスプレーイオン化(ESI)-MSを用いて抱合型代謝物の分析法を構築するとともに¹⁾²⁾、マイクロケミカルな手法を組み合わせた代謝位置の決定法を考案した³⁾。すなわち、通常プロダクトイオンの生成が少ないESI-MS/MSに対しても、非共有電子対を有する窒素原子を導入すれば、それへのプロトン付加によるフラグメンテーション(チャージメディエイトドフラグメンテーション)が起こるものと考えた。そこで代謝物を代表的なCookson型試薬で、窒素原子に富むPTADとの付加体に誘導し、ESI-MS/MSにて解析したところ、D₃骨格上PTADの導入位置付近で開裂が起こり、代謝位置の特定に有用なプロダクトイオンが生成することを見いだした。本法及び γ -シクロデキストリンを移動相に添加する包接HPLCなども駆使して3位水酸基が異性化した代謝物を同定し、D₃の生理作用を制御する新規代謝経路(3位異性化)を世界に先駆けて発見した⁴⁾⁵⁾。また、重水素標識体を用いた代謝実験とそのLC/MSによる解析により、本異性化を触媒する酵素の存在部位や機構も明らかとした⁶⁾。

2. 正イオン検出 APCI-MS 用検出指向誘導体化法の開発

非抱合型ステロイドは極性官能基が乏しいことから、ESIや大気圧化学イオン化(APCI)におけるイオン化効率が必ずしも高くなく、LC/MS分析上実用的な感度が得られない場合も多い。ESI-MSではイオン性官能基の導入により高感度化が可能であるが、マトリックス中の共存物質による測定対象のイオン化抑制(マトリックス効果)が起こりやすく、必ずしも満足し得るものではない。同君はこのような妨害を受けず微量定

量分析に有利なAPCIを選択し、正イオン検出のそれに対してプロトン親和性原子(酸素や窒素など)に富む原子団の導入によるD₃化合物の高感度LC/MS分析法を開発した^{7)~10)}。上述のPTADの場合とは異なり、高質量領域に効率的にプロトン化分子イオンのみを生成させることを目標にCookson型試薬を系統的に検討したところ、酸素及び窒素原子各々数個を有するDMEQTADとの付加体が高感度な応答を示し、誘導体化前と比べて数十倍の感度上昇が認められ、ピコグラムレベルのD₃化合物の検出が可能であった。本手法を活性型D₃のプロドラッグで骨疾患治療薬である1 α -ヒドロキシビタミンD₃の血中濃度測定に適用し、ヒトにおける体内動態を初めて明らかとした⁹⁾。さらに同君は、本手法を用いて生理的条件下のヒト尿試料を分析し、D₃の尿中排泄型代謝物を同定した¹⁰⁾。

3. 電子捕獲 APCI-MS 用検出指向誘導体化法の開発

負イオン検出APCI-MSはバックグラウンドノイズの低さから正イオンのそれに比べて更なる高感度化が期待される。同君はニトロ基の電子親和性に着目し、コロナ放電から発生した電子を捕獲し陰イオンを効率良く生成する誘導体化法を開発した。1,2-ジオール基及びオキソ基を有するステロイド用にそれぞれ、ボロン酸誘導体及びヒドラジン誘導体をデザイン、合成し、2-ニトロ-4-トリフルオロメチルフェニル基を有するそれらが誘導体化試薬として極めて有用であることを明らかとした¹¹⁾。すなわち、これら試薬による誘導体は負イオン検出APCI-MSにおいて強度の強い[M]⁻イオンのみを与え、その検出限界は10⁻¹⁵モルと高感度(誘導体化前の7~225倍)であった。特にオキソ基に対する試薬は神経ステロイド分析用として有用で、ラット脳内5 α 還元型代謝物のLC/MS分析に初めて成功している¹²⁾。さらに本試薬は、前立腺癌再燃因子とされるテストステロン代謝物のLC/MS分析にも有用であり、同君は本法を基盤とする再燃診断法の確立を検討している。

このように、東 達也君は、生命解析に対する質量分析法の適用性と可能性を、有機化学を応用して大きく拡げること的成功し、今後のライフサイエンスへの新しいアプローチを開拓した。その実用性と独創性は、分析化学の発展のみならず、生命科学の進展に大きく貢献するものである。

[広島大学大学院医歯薬学総合研究科 升島 努]

文 献

- 1) *Anal. Commun.*, **35**, 33 ('98).
- 2) *Steroids*, **64**, 715 ('99).
- 3) *Anal. Sci.*, **15**, 619 ('99).
- 4) *Steroids*, **65**, 281 ('00).
- 5) *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **23**, 2475 ('00).
- 6) *Anal. Sci.*, **16**, 477 ('00).
- 7) *Biomed. Chromatogr.*, **15**, 133 ('01).
- 8) *Biol. Pharm. Bull.*, **24**, 738 ('01).
- 9) *J. Chromatogr. B*, **772**, 229 ('02).
- 10) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **29**, 947 ('02).
- 11) *Anal. Sci.*, **18**, 1301 ('02).
- 12) *Analyst*, **128**, 130 ('03).