

## 2008 年度 フローインジェクション分析研究懇談会 各賞受賞者

2008 年度 JAFIA の各賞受賞者が下記の通り決定し、2008 年 9 月 30 日（火）・10 月 2 日（木）に名古屋ガーデンパレスにて開催の第 15 回フローインジェクション分析国際会議・フローインジェクション分析研究懇談会創立 25 周年記念講演会において表彰されました。

受賞者の方々の栄誉を称え、ますますのご健勝とご研究のご発展をお祈りいたします。

### (1) FIA 学術栄誉賞

原口紘丞氏（名古屋大学名誉教授）

高村喜代子氏（東京薬科大学名誉教授）

Professor Marcela Burguera (University of Los Andes, Venezuela)

Professor Víctor Cerdà (University of the Balearic Islands, Spain)

Professor J. L. F. Costa Lima (University of Porto, Portugal)

Professor Purnendu K. Dasgupta (University of Texas at Arlington, USA)

Professor Kate Grudpan (Chiang Mai University, Thailand)

Professor Miroslav Polášek (Charles University, Czech Republic)

Emeritus Professor Juergen Simon (Free University of Berlin, Germany)

Professor Paul Worsfold (University of Plymouth, UK)

Professor Elias A. G. Zagatto (Universidade de Sao Paulo, Brazil)

### (2) FIA 学術賞

樋口慶郎 氏（小川商会 博士）

業績「自動化と高速化を志向したフローインジェクション分析システムの開発と実用分析への応用展開」

五十嵐淑郎 氏（茨城大学工学部 教授）

業績「高感度反応系を用いる新しい流れ分析システムの開発」

板橋英之 氏（群馬大学大学院工学研究科 教授）

業績「環境水中の金属イオンのスペシエーション・分離・モニタリングを指向したフローインジェクションシステムの開発」

田中秀治氏（徳島大学大学院ヘルスバイオサイエンス研究部 教授）

業績「フィードバック制御フローレイシヨメトリーなど新規フロー分析法の開発」

受田浩之氏（高知大学教育研究部自然科学系 教授）

業績「食品機能を評価するためのフローインジェクション分析システムの開発」

Assoc. Prof. Orawon Chailapakul (Chulalongkorn University, Thailand)

業績「Development of macro and micro flow-based technique for food, environmental and clinical analyses」

Prof. Jin-Ming Lin (Tsinghua University, China)

業績「Flow injection chemiluminescent methods for the environmental water analysis」

Assoc. Prof. Ian D. McKelvie (Monash University, Australia)

業績「Flow analysis techniques for environmental monitoring research」

### (3) FIA 進歩賞

飯田泰広氏（神奈川工科大学応用バイオ科学部 准教授）

業績「酵素センサ用 FIA システムの高機能化に関する研究」

Dr. Jaroon Jakmune (Chiang Mai University, Thailand)

業績「Flow-based analysis with cost-effective instrumentations and electrochemical detection」

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

2008年度 日本分析化学会フローインジェクション分析研究懇談会  
フローインジェクション分析学術賞

樋口 慶 郎 君

Keiro HIGUCHI

株式会社小川商会 取締役 FIA 機器事業部 部長



1956年 高知県に生まれる。1981年岡山大学大学院理学研究科修士課程修了。同年東京化成工業(株)入社。1999年岡山大学大学院自然科学研究科博士課程修了, 博士(理学)の学位取得。2002年エフ・アイ・エー機器(株)設立とともに同社に転籍, 2005年2月より(株)小川商会取締役 FIA 機器事業部部長に就任, 現在に至る。2008年1月より(独)産業技術総合研究所 外来研究員。

【業績】 自動化と高速化を志向したフローインジェクション分析システムの開発と実用分析への応用展開

フローインジェクション分析法は本来の機能と特徴を理解し, それらを十分生かしたシステムを構築することにより, 化学分析の高度化を達成できる。樋口慶郎君は, 特に現場分析において実用性の高いオンラインデバイスおよびそれらを組み込んだ分析システムの開発の研究を行ってきた。また, 高度化とともに, 自動化を推進するための制御システムの開発を行い, その技術をさらに発展させることで FIA を利用した完全自動化モニタリング装置の開発に至った。以下に主な研究業績の概要を紹介する。

1. FIA システムの自動化及びモニタリング装置の開発

各種バルブとポンプを自在に制御できる前処理装置を開発し, 固相抽出による金属イオンの分離濃縮<sup>1)</sup>, フェノール類のオンライン濃縮/吸光度定量法<sup>2)</sup>, 極微量アンモニウムイオンのオンラインガス拡散/イオン交換濃縮/吸光度定量法<sup>3)</sup>に応用した。一方, 養魚場水槽内のアンモニウムイオンのモニタリングを行う方法を確立し<sup>4)</sup>, 引き続き, 試料のサンプリングから分析, データ処理, データの表示及び保存まで完全自動化した排水中のアンモニウムイオンの連続モニタリングシステムを開発した<sup>5)</sup>。

2. オンラインデバイスの開発と高機能 FIA

オンライン前処理デバイスの開発・改良を行い, 化学分析の高度化を試みた。精密分析用ガス透過システムの設計とそれを用いたアンモニア態窒素の定量法<sup>6,7)</sup>, 低圧水銀ランプを用いる紫外線照射分解によるリン化合物の定量<sup>8~10)</sup>や硫酸バリウムを充填した反応促進カラムを用いる硫酸イオンの高感度定量法を開発した<sup>11~13)</sup>。また, 2チャンネル長光路フローセルを用いた微量金属イオンの定量<sup>14)</sup>や, イオン会合性試薬と抽出溶媒の再利用を志向したオンライン溶媒抽出法を開発した<sup>15)</sup>。

3. 窒素酸化物の定量

容易に FIA に組み込むことのできるカドミウム-銅オンライン還元カラムを新規に作製して, 100%の還元率を長時間維持できる環境水中の硝酸, 亜硝酸イオンの定量法を開発した<sup>16)</sup>。河川水中の硝酸, 亜硝酸イオンの定量に関して, FIA 研究懇談会分科会で共同試験を行った結果をまとめ, 報告することで FIA の有用性を示した<sup>17)</sup>。また, パッシブサンプラー捕集法に FIA 技術を応用することで大気中の NO, NO<sub>2</sub> の迅速かつ高精度な同時測定法を確立した<sup>18)</sup>。一方, 尿, 血液, 細胞培養液などの生体試料中の

NO 代謝物としての硝酸, 亜硝酸イオンを高精度かつ高感度に定量できる方法を開発し<sup>19,20)</sup>, NO 関連の新薬合成などの研究にも利用された<sup>21,22)</sup>。

4. オンサイト分析対応ポータブル FIA 装置の開発

ダブルプランジャーポンプの小型化や LED を光源とする小型で省電力な検出器を開発して, DC 12 V でも駆動できるよう持ち運び可能なオンサイト分析対応型 FIA 装置であるポータブルフローアナライザーを新規に開発した<sup>23)</sup>。また, 試薬, 試料及び廃液量の低減化を志向したマイクロフローシステムの構築も行った<sup>24)</sup>。

5. FIA の普及と公定法化

JIS K 0126 「フローインジェクション分析通則」の改正原案作成, 及び「流れ分析法による水質試験(仮称)」の新規 JIS 原案作成(予定)に委員として参加するとともに, FIA についての総説や解説の発表<sup>25~29)</sup>を通じて FIA の実用現場への普及に多大な貢献をしている。

以上, 樋口慶郎君による自動化と高速化を志向したフローインジェクション分析システムの開発と実用分析への応用に関する研究および普及のための活動は FIA のみならず分析化学の発展に貢献できる顕著なものがある。

(フローインジェクション分析褒章委員会)

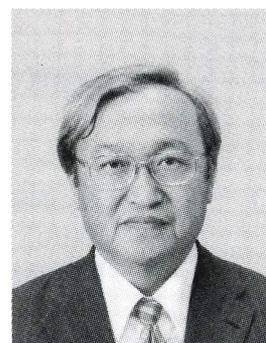
文 献

- 1) *Microchim. Acta*, **158**, 341(2007).
- 2) *分析化学*, **54**, 1183(2005).
- 3) *分析化学*, **56**, 757(2007).
- 4) *Anal. Chim. Acta*, **261**, 345(1992).
- 5) *分析化学*, **57**, 531(2008).
- 6) *分析化学*, **48**, 253(1999).
- 7) 特開平 11-344427
- 8) *Anal. Sci.*, **14**, 941(1998).
- 9) *用水と廃水*, **49**, 3(2007).
- 10) 特開 2008-58038
- 11) *Talanta*, **64**, 1147(2004).
- 12) *Talanta*, **45**, 445(1997).
- 13) 特開 2001-99846
- 14) *Talanta*, **52**, 153(2000).
- 15) *分析化学*, **53**, 323(2004).
- 16) *分析化学*, **49**, 455(2000).
- 17) *分析化学*, **49**, 35(2000).
- 18) 特-2683429
- 9) *Anal. Sci.*, **15**, 129(1999).
- 20) *NO 研究の基礎と臨床*, **1996**, 15.
- 21) *Tetrahedron Letters*, **37**, 4393(1996).
- 22) *Helvetica Chim. Acta*, **85**, 2636(2002).
- 23) *分析化学*, **48**, 477(1999).
- 24) *J. Flow Injection Anal.*, **15**, 81(1998).
- 25) *環境と測定技術*, **25**, 40(1998).
- 26) *J. Flow Injection Anal.*, **20**, 169(2003).
- 27) *工業用水*, **541**, 31(2003).
- 28) *工業用水*, **576**, 12(2006).
- 29) *工業用水*, **578**, 21(2006).

五十嵐 淑郎 君

Shukuro IGARASHI

茨城大学工学部生体分子機能工学科 教授



1952年北海道に生まれる。1981年北海道大学大学院工学研究科博士課程修了(工学博士)。同年東北大学工学部応用化学科助手、1990年東北大学工学部応用化学科講師、1993年茨城大学工学部物質工学科助教授、2001年茨城大学工学部物質工学科教授、2005年茨城大学工学部の改組により生体分子機能工学科教授、現在に至る。この間、1986年～1987年米国・ウエイクフォード大学博士研究員。2000年～2002年日本分析化学会「Anal.Sci.」誌編集委員、1987年日本分析化学会奨励賞受賞。

### 【業績】 高感度反応系を用いる新しい流れ分析システムの開発

五十嵐淑郎君は、超高感度試薬であるポルフィリンを用いた先駆的な FIA の開発から始まり、ポルフィリン類縁体であるフタロシアニン化合物の高感度接触分析法、最近では、無限(定)感度をもつ自己触媒反応を用いたユニークな流れ分析システムを考案するなど積極的に新しい FIA 分野の開拓に挑戦し、優れた業績を挙げている。以下に、主な研究業績を紹介する。

#### 1. 水溶性ポルフィリンを用いた FIA の開発

ポルフィリン化合物は、種々の高感度スペクトル特性(吸光、蛍光、りん光)を有している。特に、モル吸光係数( $\epsilon$ )が50万にも及ぶ Soret 吸収帯を利用する超高感度な分析法の開発が数多く行なわれた[1,2,3,4]。FIA に関しては、水溶性ポルフィリンの一つである 5,10,15,20-テトラキス(4-スルホナトフェニル)ポルフィンを用いる血清中の銅(II)の吸光検出 FIA を開発した[5]。これは、水溶性ポルフィリンが金属イオンの分析試薬として報告された最初の吸光光度法のスペクトルシフト法をフローシステムに応用したものである。また、陰イオン性ポルフィリンが弱酸性条件下で多量化する性質を利用し、血清アルブミンの簡便な高感度吸光検出 FIA を開発した[6]。蛍光に関してはポルフィリンを用いるマグネシウム(II)の蛍光検出-FIA 装置の開発[7]、更に、レーザー蛍光分析法[3]、ミセルや固相担体を利用する室温りん光分析法[8]、最近では、ヘミン[9]やクロロフィル[10]などの化学発光機能を発見するなど、FIA に関連した超高感度な分析法の開発は大きな広がりを見せている。

#### 2. 金属-ポルフィリン錯体の機能を生かした FIA の開発

金属ポルフィリン錯体は、ポルフィン環内を金属によって修飾した機能分子とみなすことができる。カドミウム(II)-及び亜鉛(II)-陰イオン性ポルフィリン錯体の光分解反応と金属イオン交換反応を利用して、コバルト(II)の FIA を開発した。流路に余計な試薬を添加せずに光によって試薬ブランクを消去できる点でユニークな流れ分析法である[11]。この他、銀(I)<sub>2</sub>-陰イオンポルフィリン錯体から銀(I)の脱離反応を利用したイオンクロマトグラフィーのポストカラム検出システムを開発し、陰イオン(S<sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>)などの多成分同時定量を報告した[12]。また、ストップフロー法などの1秒以内に反応が終了する分光光度法[13,14]なども開発した。更に、水溶性銅(II)-フタロシアニン錯体/過ヨウ素酸ナトリウム系において、錯体の接触分解反応を利用して、10<sup>-10</sup>M レベルのルテニウム(III)の FIA システムを開発した[15]。

#### 3. 自己触媒反応による新しい流れ分析法の開発

“自己触媒反応”とは、「反応を速める物質(触媒)をねずみ算式に作り出してどんどん反応を加速し、ある一定時間後一気に反応を終わらせてしまう反応のこと」をいう。これまでは、簡易分析の観点から、人間の目とストップウォッチ(時間計測)による超微量な触媒計測を行なってきた[16,17]。水溶性銅(II)-フタロシアニン錯体/臭素酸カリウム系の自己触媒反応では、10<sup>-14</sup>Mレベルのルテニウム(III)を定量した[18]。最近、流速が一定な FIA を利用すると時間計測が、距離の計測に変換できることを着想し、開発した FIA はコブラフローシステムと命名した[19]。この流れ分析法は、トリガーである 10<sup>-9</sup>M レベルのニッケル(II)の定量に応用した[20]。さらに、長さ計測-マイクロフローデバイス検出器としての開発[21]を行なっている。自己触媒反応に基づく分析法は、極限計測が狙える数少ない化学計測法であり、今後このタイプの反応は数多く見出される可能性があり、有用な新しい流れ分析システムへと応用することが期待される。

以上、五十嵐淑郎君の一連の研究は、一貫して、分析法の高感度化に基づく極限計測を目指したものであり、FIA の発展に寄与するところ顕著なものがある。

[フローインジェクション分析褒章委員会]

#### 文 献

- [1] *J. Flow Injection Anal.*, (Review), **24**, 87(2007).
- [2] *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **46**, 1(1997).
- [3] *ぶんせき (Bunseki)*, **190** (1989).
- [4] *ぶんせき (Bunseki)*, **114**(2002).
- [5] *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **44**, 797(1995).
- [6] *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **46**, 995(1997).
- [7] *J. Flow Injection Anal.*, **17**, 71 (2000).
- [8] *Anal.Chim.Acta*, **320**, 133(1996).
- [9] *Luminescence*, **20**, 401(2005).
- [10] *Chem.Lett.*, **34**, 22 (2005).
- [11] *Anal. Chim. Acta*, **323**, 63(1996).
- [12] *Chem. Pharm.Bull.*, **44**, 226 (1996).
- [13] *Mikrochim.Acta*, **153**, 145 (2006).
- [14] *Microchim. Acta*, **157**, 87(2007).
- [15] *J. Flow Injection Anal.*, **25**, 35(2008).
- [16] *Chem.Lett.*, **1995**, 349.
- [17] *Anal.Lett.*, **36**, 135(2003).
- [18] *Anal.Sci.*, **21**, 705(2005).
- [19] *Anal.Lett.*, **38**, 2431(2005).
- [20] *Anal.Chim.Acta*, **590**, 245(2007).
- [21] *Mikrochim.Acta.*, **161**, 67(2008)

板橋 英之 君  
Hideyuki ITABASHI  
群馬大学大学院工学研究科 教授



1962年群馬県に生まれる。1991年筑波大学大学院化学研究科博士課程修了。同年筑波大学化学系助手、1993年群馬大学工学部助手、1997年同助教授、2004年同教授。2007年群馬大学大学院工学研究科教授（改組）、現在に至る。

### 【業績】 環境水中の金属イオンのスペシエーション・分離・モニタリングを指向したフローインジェクションシステムの開発

環境水中に溶存している金属イオンの濃度と化学形態の把握は水環境を評価する上で極めて重要となる。特に、重金属の場合、その挙動を常時監視する必要があるため、これらのオンサイトモニタリングは環境保全の観点から重要となる。

同君は、フローインジェクション分析(FIA)法の特徴を生かして、環境水中の金属イオンを簡便かつ迅速に定量することが可能なFIAシステム並びに金属イオンの化学形態別分析（スペシエーション）が可能なFIAシステムを開発した。また、連続流れ場を利用した新規な分離システムおよびモニタリングのような間歇測定においても試薬の消費量と廃液量の少ない新規流れ分析（オールインジェクション分析、All Injection Analysis, AIA）法を開発した。以下に主な研究業績の概要を紹介する。

#### 1. 金属イオンのスペシエーションを指向したFIAシステムの開発

鉄(II)による銅(II)の還元反応、バナジウム(IV)による鉄(III)の還元反応、および弱酸性領域における鉄(II)によるクロム(VI)の還元反応に及ぼす配位子の効果を詳細に検討し、これを応用することにより、簡便且つ迅速な金属イオンの酸化状態別FIAを開発した<sup>1)4), 6), 8)10)</sup>。特に、ネオクプロイン共存下の銅(II)を酸化剤として作用させる反応では、鉄(II)とバナジウム(IV)の同時定量を<sup>4)</sup>、フェナントロリン共存下の鉄(III)を酸化剤として作用させる反応では、バナジウム(IV)と(V)の同時定量を可能にした<sup>6), 10)</sup>。また、金属イオンのスペシエーションを行う上で重要な、各種錯形成剤とフミン酸のFIA<sup>5) 17)</sup>、並びに環境水の金属錯化容量の測定が可能なFIAを開発した<sup>7)</sup>。

#### 2. 金属イオンの分離を指向したフローシステムの開発

キレート抽出反応を秒単位で制御できるフローシステムを構築し、平行論的には分離が困難な亜鉛(II)とカドミウム(II)の定量的な分離を可能にし

た<sup>19)</sup>。また、多段抽出フローシステムを開発し、鉄鋼試料中の微量成分定量のための鉄分離除去前処理システムに応用した<sup>14), 16), 17)19)</sup>。

#### 3. 金属イオンのモニタリングを指向したFIAシステムの開発

色素合成反応における銅(II)の触媒作用を利用した超高感度な銅(II)の接触分析法を開発し<sup>12)</sup>、これを利用したFIAシステムを構築した<sup>13)</sup>。また、試薬と試料を1本の細管ループに注入し、循環混合させた後、検出器に導入する新しい流れ分析法“オールインジェクション分析法”を開発した<sup>15)</sup>。その他、イオンクロマトグラフィーを分離場に用いた新しいオンサイト流れ分析システムを開発した<sup>20)26)</sup>。

以上板橋英之君の環境水中の金属イオンのスペシエーション・分離・モニタリングを指向したフローインジェクションシステムの開発に関する研究は、新領域の開拓につながる斬新なアイデアに基づくものであり、フローインジェクション分析の分野のみならず分析化学全般の進歩発展に寄与するところ顕著なものがある。

[フローインジェクション分析報償委員会]

文献

- 1) *Anal. Sci.*, **6**, 721 (1990).
- 2) *Anal. Sci.*, **7**, 115 (1991).
- 3) *Anal. Sci.*, **7**, 163 (1991).
- 4) *Anal. Lett.*, **24**, 1219 (1991).
- 5) *Anal. Chim. Acta*, **261**, 213 (1992).
- 6) *Chem. Lett.*, **1992**, 2227.
- 7) *Talanta*, **40**, 101 (1993).
- 8) *Talanta*, **40**, 750 (1993).
- 9) *J. Flow Injection Anal.*, **10**, 215 (1993).
- 10) *Anal. Sci.*, **10**, 207 (1994).
- 11) *Anal. Sci.*, **11**, 693 (1995).
- 12) *Analyst*, **121**, 1515 (1996).
- 13) *Anal. Sci.*, **15**, 835-839 (1999).
- 14) 鉄と鋼, **87**, 623 (2001).
- 15) *Anal. Sci.*, **17**, 229 (2001).
- 16) *Anal. Sci.*, **17**, 347 (2001).
- 17) 鉄と鋼, **89**, 935 (2003).
- 18) *J. Flow Injection Anal.*, **20**, 49 (2003).
- 19) *ISIJ Int.*, **43**, 1863 (2003).
- 20) *J. Flow Injection Anal.*, **20**, 193 (2003).
- 21) *J. f Chromatogr. A*, **1092**, 250 (2005).
- 22) *Acta Chromatogra.*, **16**, 28 (2006).
- 23) *J. Chromatogra. A*, **1118**, 41 (2006).
- 24) *J. Chromatogra. A*, **1118**, 51 (2006).
- 25) *Talanta*, **70**, 169 (2006).
- 26) *Talanta*, **70**, 174 (2006).

田中秀治 君

Hideji TANAKA

徳島大学大学院ヘルスバイオサイエンス研究部 (薬学系)



1961年大阪府に生まれる。1988年京都大学大学院薬学研究科博士後期課程製薬化学専攻退学。1988年徳島大学薬学部助手、1992年同助教授、2006年同大学大学院ヘルスバイオサイエンス研究部教授、現在に至る。1990年京都大学薬学博士。1999～2000年米国テキサス工科大学 (P.K. Dasgupta 研究室) 客員研究員。2000年より JFIA 編集委員。2006～2007年度 Anal. Sci. 編集委員。1996年日本分析化学会奨励賞、1999年 (財) 康樂會賞、2000年 FIA 進歩賞受賞。

### 【業績】 フィードバック制御フローレイシヨメトリーなど新規フロー分析法の開発

フローインジェクション分析法をはじめフロー分析の分野において、田中秀治 君は、新規原理・方法論に関する基礎的研究を行ってきた。2000年に発表したフィードバック制御フローレイシヨメトリーや2007年に発表した振幅変調多重化フロー分析法は、独創的な発想に基づく分析法であり、自作プログラムを用いるコンピュータ制御によって、計測・制御・解析を自動化している。以下、同君の研究概要を示す。

#### 1. 電解による試薬発生過程を導入した高機能 FIA

FIA に試薬発生過程を導入することにより、化学的活性の高さゆえ不安定な酸化還元試薬の利用を可能にした。Co<sup>3+</sup>酸化前処理法では、フローインジェクション-冷蒸気原子蛍光法による総水銀の定量に応用し、ppb レベル以下の微量水銀の定量を行った。<sup>1)</sup> 各種有機リン化合物の吸光度定量のための Co<sup>3+</sup>前処理法<sup>2,3)</sup>や、Co<sup>3+</sup>酸化に基づく簡便な化学的酸素要求量の測定法も提案した。<sup>4,5)</sup> Cr<sup>2+</sup>還元前処理法については、従来法では困難であったヨウ化物共存下での水銀の還元気化を可能にした。<sup>6,7)</sup> また、HPLC ポストカラム部に Cr<sup>2+</sup>還元分解過程を導入した有機水銀の化学形態別定量法を開発した。<sup>8)</sup>

#### 2. フィードバック制御フローレイシヨメトリー

二つの液をさまざまな流量比で合流させ、この流量比と下流で得られる分析信号との関係から目的情報を得るフロー分析法を開発した。分析信号を実時間で解析し、高い測定効率が得られるよう流量比走査へとフィードバックする。フロー滴定 (電位差滴定,<sup>9)</sup> 光度滴定<sup>10)</sup> への応用では、最高 20 滴定 / 分という効率を達成した。さらに、可変三角波制御と固定三角波制御を併用することによって、1 分間に最高 34 滴定という前例ない効率を実現した。<sup>11-13)</sup> 物性測定への応用では、さまざまなイオン強度や誘電率のもとで電離定数を決定するシステム<sup>14-17)</sup>や、有機

相/水相の流量比を段階的に変化させて薬物の分配を行い、その分配係数を求めるシステムを開発した。<sup>18-20)</sup> 非相分離検出法<sup>21)</sup>を用いて、従来法では測定が困難であった揮発性物質の分配係数測定を行った。<sup>22)</sup>

#### 3. 振幅変調多重化フロー分析法

周波数解析 (高速フーリエ変換 FFT を利用) の原理を導入した新規フロー分析法を考案した。<sup>23)</sup> 複数の試料流量を互いに周波数の異なる三角関数波でそれぞれ制御し、第 3 の流路から供給される試薬溶液や希釈剤と合流させたのち下流で測定を行う。分析信号は振幅変調された各試料中の目的成分情報が多重化された複雑な波形を示す。これを FFT によって各成分の寄与へと分離する。FFT の窓を時間とともに前方へと移動させることにより、多試料/多成分の実時間測定も可能にした。

以上、田中秀治 君の一連の研究は、新規原理に基づくフロー分析法を開拓するものであり、フロー分析法の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[フローインジェクション分析学術賞委員会]

- 1) *Anal. Sci.*, **8**, 93 (1992).
- 2) *Anal. Sci.*, **10**, 769 (1994).
- 3) *Anal. Sci.*, **11**, 787 (1995).
- 4) *Anal. Sci.*, **13**, 607 (1997).
- 5) 分析化学, **47**, 79 (1998).
- 6) *Anal. Sci.*, **8**, 857 (1992).
- 7) *Anal. Sci.*, **9**, 859 (1993).
- 8) 分析化学, **44**, 691 (1995).
- 9) *Anal. Chem.*, **72**, 4713 (2000).
- 10) *Anal. Chim. Acta*, **435**, 289 (2001).
- 11) *Talanta*, **67**, 848 (2005).
- 12) *Anal. Sci.*, **21**, 615 (2005).
- 13) *J. Flow Inject. Anal.*, **25**, 65 (2008).
- 14) *Anal. Chim. Acta*, **499**, 199 (2003).
- 15) *Talanta*, **64**, 1169 (2004).
- 16) *Anal. Sci.*, **20**, 979 (2004).
- 17) *J. Flow Inject. Anal.*, **22**, 19 (2005).
- 18) *Anal. Sci.*, **17**, i1403 (2001).
- 19) *Anal. Sci.*, **18**, 485 (2002).
- 20) *J. Flow Inject. Anal.*, **20**, 43 (2003).
- 21) 分析化学, **53**, 359 (2004).
- 22) *Chem. Pharm. Bull.*, **53**, 374 (2005).
- 23) *Talanta*, in press.

2008年度 日本分析化学会・フローインジェクション分析研究懇談会  
フローインジェクション分析学術賞

受田 浩之 君

Hiroyuki UKEDA

高知大学教育研究部自然科学系農学部門 教授



1960年3月福岡県生まれ。1986年7月九州大学大学院農学研究科博士課程中途退学。同年九州大学農学部食糧化学工学科助手。1991年4月高知大学農学部助教授、2004年12月現職。1991年から92年、ドイツ国立バイオテクノロジー研究所客員研究員。1990年農学博士（九州大学）。1995年度日本食品科学工学会奨励賞、1998年度フローインジェクション分析研究懇談会進歩賞受賞。

### 【業績】

#### 食品機能を評価するためのフローインジェクション分析(FIA)システムの開発

食品は複雑な多成分共存系から成り、各成分は動的な平衡下にあるため、種々の外因的条件はもとより、生化学的な内因的条件によっても速やかに変化する。従って食品機能の評価には、高い選択性と迅速性を有する分析法の開発が必要である。本研究は固定化生体触媒の有する卓越した選択性と、FIA法の有する簡易・迅速性を組み合わせ、食品試料に対する理想的な分析法を開発したものである。以下に研究の概要を記す。

1) 固定化酵素による栄養機能、感覚機能因子の分析：NAD関与の脱水素酵素を固定化し、ビタミンK<sub>3</sub>をメディエーターとして用いた補酵素再生系、並びにNADH酸化酵素による補酵素再生系を創案して、酸素電極を検出端とした脱水素酵素の基質定量系を提案した<sup>1)~5)</sup>。さらに、並列に複数の固定化酵素リアクターを配置した複数流路に、単一、或いは複数の検出器を配置した2つのタイプの多成分同時定量用FIAシステムを開発した<sup>6)~8)</sup>。本FIAシステムは、1回の分析で同時に複数の異種成分を測定しうる多機能性を有するもので、食品試料の総合的な品質評価を可能にする。さらに、乳糖、果糖及び亜硫酸を対象とした固定化酵素-FIAシステムを開発し、実試料への適用を行った<sup>9)~11)</sup>。一方、酵素の中には、その触媒する酸化反応において、活性酸素種の一つであるスーパーオキシドアニオン(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)を生成するものがある。O<sub>2</sub><sup>-</sup>の検出に各種プローブを用いることで、高感度な基質定量システムを構築できることを示し、ヒポキサンチンや脱水素酵素の基質定量に応用した<sup>12)、13)</sup>。この他、FIA技法に基づいてグルタルアルデヒド活性化担体へのタンパク質結合過程の動力学的解析を試みている<sup>14)、15)</sup>。

2) 固定化微生物による栄養機能、感覚機能因子の分析：微生物の有する群特異性を利用すれば、酵素分析の設定が困難な分析項目に対して、簡便な分析システムを構築できることを、牛乳の鮮度指標である遊離低級脂肪酸の分析システムの開発を通じて明らかにした<sup>16)~18)</sup>。また、培養に用いる炭素源の制御により、同じ菌株を異なる物質の分子認識部位に利用できることを、実際の食品試料を対象とした有機酸の分析システムを試作することで明らかにした<sup>19)</sup>。

3) 生体調節機能の簡易・迅速評価系：近年、食品の有する生体調節機能が注目を集めている。このうちO<sub>2</sub><sup>-</sup>の消去作用を評価する新しい分析法を、2種類の水溶性テトラブリウム塩(XTTとWST-1)を発色プローブとして開発し、FIAシステムへ応用した<sup>20)~26)</sup>。さらに高感度化を目指した化学発光プローブを検出に用いたFIAシステムも開発し、これらのシステムが実際の食品試料の抗酸化能評価に利用できることを明らかにした<sup>27)、28)</sup>。これらの方法と共に、O<sub>2</sub><sup>-</sup>を生成するキサンチン酸化酵素の阻害活性<sup>29)</sup>と、過酸化水素の分解活性であるカタラーゼ活性の計測システム<sup>30)</sup>を、各々酸素電極を検出端として試作し、食品試料への適用性を確認した。また生体の有機ラジカルのモデルとして、DPPHラジカルに対する消去活性を評価するためのFIAシステムを、ESRを検出端として試作した<sup>31)</sup>。最近、抗酸化能と共に、血圧上昇抑制作用を評価するための新たな分析法を開発し、FIAへの展開も試みている<sup>32)</sup>。

以上の食品機能を評価するためのFIA開発に関する研究は、FIA法の有用性を食品科学の学術分野のみならず、食品産業の現場レベルにも認知させた先駆的な研究であり、FIA及び分析化学の発展に貢献するところ顕著なものがある。

(フローインジェクション分析褒賞委員会)

#### 文献

- 1) Agric. Biol. Chem., 48, 1879 ('84).
- 2) *ibid.*, 53, 2909 ('89).
- 3) 分析化学, 38, T165 ('89).
- 4) Anal. Sci., 9, 779 ('93).
- 5) *ibid.*, 10, 445 ('94).
- 6) J. Biotechnol., 14, 115 ('90).
- 7) 分析化学, 39, 723 ('90).
- 8) Electroanalysis, 4, 545 ('92).
- 9) Agric. Biol. Chem., 49, 2131 ('85).
- 10) Anal. Chem., 58, 2732 ('86).
- 11) Agric. Biol. Chem., 53, 2347 ('89).
- 12) Anal. Sci., 15, 1141 ('99).
- 13) Food Res. Int., 34, 393 ('01).
- 14) Anal. Sci., 9, 617 ('93).
- 15) Anal. Chim. Acta, 308, 261 ('95).
- 16) Z. Lebensm. Unters. Forsch., 195, 1 ('92).
- 17) J. Agric. Food Chem., 40, 2324 ('92).
- 18) Anal. Sci., 10, 683 ('94).
- 19) *ibid.*, 11, 941 ('95).
- 20) Anal. Biochem., 251, 206 ('97).
- 21) J. Flow Injection Anal., 15, 39 ('98).
- 22) 農化, 72, 1181 ('98).
- 23) Biosci. Biotech. Biochem., 63, 485 ('99).
- 24) 食科工, 49, 25 ('02).
- 25) Anal. Sci., 15, 353 ('99).
- 26) 食科工, 50, 499 ('03).
- 27) Anal. Chim. Acta, 438, 137 ('01).
- 28) 食科工, 49, 679 ('02).
- 29) Anal. Sci., 22, 105 ('06).
- 30) *ibid.*, 20, 471 ('04).
- 31) Talanta, 58, 1279 ('02).
- 32) Anal. Biochem., 364, 104 ('07).

## Orawon Chailapakul

### Associate Professor and Research scholar of the Thailand Research Fund

1958: born; 1982: B.Sc., Mahidol University; 1986: M.Sc., Chulalongkorn University; 1994: Ph.D., the University of New Mexico. 1995: Research assistant scholarship at Texas A&M.; 1997: Visiting scholarship (British Council) at UMIST.; 1999: Hitachi scholarship at Professor Naoki Toshima's Laboratory, the Science University of Tokyo.; 2000, 2002: Visiting Scholarship at Professor Akira Fujishima's Laboratory, the University of Tokyo.; 2003: Radchadapisek sompot award, Chulalongkorn University.; 2004: Visiting scholarship (CHE) at Prof Joseph Wang's Laboratory, New Mexico State University.; 2006: the best article award from JAFIA; 2007: the most citations Award from Faculty of Science, Chulalongkorn University; 2007: UK-Asia Collaboration Development Awards; 2008: Member and Editor Broad of Talanta.



### Development of macro and micro flow-based techniques for food, environmental and clinical analyses

Development of macro and micro flow-based techniques based on electrochemical detection for food, environmental and clinical analyses are summarized. Flow-based techniques including flow injection analysis, sequential injection analysis, liquid chromatography, and microchip capillary electrophoresis have attracted considerable interest in recent years. Electrochemical detectors are particularly suited to such systems because of their simplicity, high sensitivity and their linear response over a wide concentration range. The combination of autoanalyzer with an electroanalytical detector would therefore appear highly favorable. This article assesses the status of electroanalysis in the food, environmental and clinical analysis. Modern trends in electroanalysis, which offer unique possibilities for assays of determination and monitoring processes, are described.

#### 1. Macro flow-based technique coupled with electrochemical detection

Recently, highly boron-doped diamond thin films (BDD) have been realized as outstanding electrode material for variety of electrochemical applications with the unique properties such as wide potential window, very low background current, chemical and physical stability. These attributes make conductive diamond electrodes well suited for current-based electrochemical measurements. The flow injection system with amperometric detector using the as-deposited boron-doped diamond thin films as the working electrode was used for quantitative analysis of thiol-containing compounds such as drugs [1-6], antibiotics [7], iodide [8], malachite green [9] and  $\beta$ -agonists [10]. The aim of the use of FIA-EC was to improve the speed, the sensitivity, the reproducibility, and the detection limits. Furthermore, to increase the selectivity and efficiently eliminate interference, flow-based technique such as HPLC system coupled with BDD electrode was applied to determine the series of important compounds. The results discussed demonstrated that the use of BDD electrode and modified BDD clearly provided an effective methodology for the determination of cysteines [11], tetracyclines [12-13], sulfonamides [14] with high sensitivity, reproducibility and low detection limit. The results exhibit that the use of flow-based system with BDD electrodes can be applied to various fields including food, clinical and environmental analysis. Besides BDD electrodes, other modified electrode such as carbon nanotube-modified glassy carbon electrode was used well for the analysis of contaminated sudans in food after separation by HPLC [15].

To be selective, sequential injection system (SIA) with gas diffusion unit using BDD electrode as the working electrode was used to detect sulfite in wines [16]. We also found that SIA coupled with amperometry using Bi-modified screen-printed carbon electrode can increase the sensitivity and lower the detection limit for the determination of trace heavy metals in water [17-18].

#### 2. Micro flow-based technique coupled with electrochemical detection

An automated microfluidic analysis system that efficiently manipulates sample and reagent solutions in the microliter range per analytical cycle has been investigated. The microchip capillary electrophoresis with electrochemical detection was developed for the separation and detection of contaminated hydrazine compounds [19], phenols [20], explosives [21], in environment and heavy metals in food [22]. Moreover, the influence of polymer structure on electroosmotic flow and separation efficiency for microchip system was described [23]. These findings should be a step towards developing an automated and portable analytical system for on-field analysis.

### Conclusions

Flow-based techniques have been successfully implemented to electrochemical detection. They have been designed for automated analyte detection in a macro and micro format. Together with various kinds of electrodes, these systems can be employed to quantify target analytes in food, environmental and clinical applications.

### References

- [1]. *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 422. [2]. *Sens.Actua. B-Chem*, **2001**, 80, 193. [3]. *Talanta*, **2002**, 58, 1213. [4]. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2002**, 28, 841. [5]. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 499,183. [6]. *Sens. Actua. B-Chem*, **2003**, 91, 60. [7]. *Anal. Sci.* **2008**, 24,493. [8]. *Talanta* **2004**, 64, 1253. [9]. *Anal. Sci.*,**2006**,22, 111. [10]. *Sensors* **2006**, 6, 1837. [11]. *Analyst*, **2002**, 127, 1164.[12]. *Anal. Sci*, **2005**, 21, 531. [13]. *Talanta* **2006**, 68, ,1329. [14]. *Talanta*, **2006**, 64, 1726. [15]. *Food. Chem.* **2007**,109, ,876. [16]. *Sensors*, **2008**, 8,1846. [17]. *J. Flow Injection Anal.* **2008**, 25, 49. [18]. *Anal. Sci.* **2008**,24,589. [19]. *Talanta*, **2005**, 67, 903. [20]. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 556, 301. [21]. *Analyst*, **2005**, 130, 1390. [22].*Talanta*, **2008**, 74, 683.[23]. *Electrophoresis*, **2008**, 29,3128.

## Jin-Ming Lin

Professor of Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing, China

Prof. Dr. Jin-Ming Lin received his BA degree in 1984. He had studied and worked at Showa University and Tokyo Metropolitan University of Japan since 1992 to 2002 and received a PhD degree at 1997. He is currently a full professor and deputy director of Department of Chemistry, Tsinghua University and guest professor of Beijing University of Chemical Technology and Fuzhou University. He is a vice chairman of the Division of Analytical Chemistry, Chinese Society of Chemistry, and a member of council of Chinese Society for Chromatography Science. Dr. Lin is



contributing editor of TrAC, the editorial boards of Talanta, Luminescence, International J. Anal. Chem and seven China national journals. He is the international advisory board of JFIA. He received several awards for his contributions in chemiluminescence and separation science: Outstanding Young Chemist Award(1992), Young Analyst Award for Flow Injection Analysis(2000), Kanton New Century Award(2001), National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (2001) and FIA Award for Science(2008).

### Flow injection chemiluminescent methods for the environmental water analysis

Due to the increasing number of pollutants in environmental water, a wide variety of analytical techniques applicable in environmental monitoring have been developed. The chemiluminescent (CL) method, which is rapid, reliable, cost-effective and smart, becomes a powerful tool for water analysis. Various FIA-CL systems from the reaction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with  $\text{KIO}_4\text{-K}_2\text{CO}_3$ [1-3], cobalt(II)-ethanolamine complex immobilized on resin [4,5] or nitrite [6-8], sulphite with  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-Cu}^{2+}$ [9] or  $\text{ClO}_3^-$ -Rh6G-SDBS[10], humic acid with acidic cerium [11], benzenediols with acidic potassium permanganate [12] have been proposed and applied to determine  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nitrite, sulphite, benzenetriol or humic acid in water. Combing with the on-line flow-injection cloud-point extraction, benzo[a]pyrene was detected with a high sensitivity [13]. An FIA-CL method to analyze total inorganic carbon and total organic carbon in waters by  $\text{H}_2\text{O}_2$ -luminol-uranine CL reaction was developed [14]. The method provided the determination of carbonate with a low detection limit ( $S/N = 3$ ) of carbonate at  $1.2 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ . Combined with the wet oxidation of potassium persulfate, the method was applied to the simultaneously determination of total inorganic carbon and total organic carbon in waters.

Recently, some ultraweak CL systems from the decomposition of unstable compounds have been developed and applied in FIA. 1) Using potassium peroxomonosulfate as oxidant in chemiluminescence, many fluorescent organic compounds can be analyzed [15,16]. The method has also been developed for the determination of low-molecular-mass aliphatic monocarboxylic acids, such as formic, acetic, propionic, butyric, and valeric acid were found

to influence the CL emission [17,18]. 2) On-line preparation of peroxymonocarbonate was founded innovatively by the flow analysis method. An ultraweak CL was observed during mixing the bicarbonate and hydrogen peroxide solution in organic cosolvent. An appropriate amount of fluorescent organic compounds, such as dichlorofluorescein, was added to the  $\text{HCO}_4^-$  solution, a strong CL was recorded. A possible CL mechanism, based on studies of the spectrum of fluorescence, CL and UV-visible spectra, electron spin trapping technique and mass spectra was studied [19-21]. 3) A microfluidic device for the determination and speciation of some trace elements in environmental water samples with CL detection has been developed. Two successful uses of a microfluidic device in an analysis of chromium and arsenate in water samples have been described [22,23].

### References

- 1) *Anal. Chim. Acta* 371, 171(1998).
- 2) *Anal. Chem.* 71, 1760(1999).
- 3) *Microchem. J.* 69(1), 73(2001).
- 4) *Anal. Chim. Acta* 2001, 426, 57-64.
- 5) *Anal. Chem.* 73, 5043(2001).
- 6) *Anal. Chim. Acta* 474, 107(2002).
- 7) *Ibid* 510, 29(2004).
- 8) *Catal. Today* 90, 343(2004).
- 9) *Anal. Chim. Acta* 323, 69(1996).
- 10) *Chin. J. Chem.* 24, 65(2006).
- 11) *Anal. Sci.* 23, 1189(2007).
- 12) *Talanta* 68(3), 646(2006).
- 13) *Anal. Bioanal. Chem.* 384, 1007(2006).
- 14) *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 2175(2006)
- 15) *Anal. Chem.* 72, 1148(2000).
- 16) *Spectrochim. Acta A* 66, 1222(2007).
- 17) *Talanta* 74, 1154(2008).
- 18) *Luminescence* 22(3), 182(2007).
- 19) *Luminescence* 21, 179(2006).
- 20) *J. Phys. Chem. A* 110, 7509(2006).
- 21) *J. Phys. Chem. B* 112, 7850(2008).
- 22) *Talanta* 7, 2062(2007).
- 23) *The Analyst* 133, 1169(2008).

## Ian D. McKelvie

Associate Professor, School of Chemistry, Monash University.

Born 1952, Dip Appl. Chem, Caulfield Institute of Technology, 1973; M App Sc, Victorian Institute of Colleges, 1980; PhD, La Trobe University, 1993; Fellow of the Royal Australian Chemical Institute, 1995. Honorary Professor, University of Plymouth (2007-present). Advisory board member: *Talanta*, *Analytica Chimica Acta*, *Journal of Flow Injection Analysis*, *Encyclopaedia of Analytical Science*. Royal Australian Chemical Institute, Analytical Chemistry Division Medallist, 2004. Japanese Association for Flow Injection Analysis, FIA Award for Science, 2008.



Overseas and local training, and research affiliations with the University of Plymouth, Institute for Grassland and Environmental Research and Lancaster University, UK; Chiang Mai University and Mahidol University, Thailand; CSIRO Marine Research and EPA Victoria, Australia.

### Applications of flow analysis in water quality monitoring and the study of nutrient biogeochemistry

Research activities have focussed on the measurement of total and dissolved nutrients in waste, fresh, estuarine and marine waters, with special emphasis on phosphorus, because of its role as a limiting nutrient [1-12]. This has involved the development of portable FIA systems suitable for chemical mapping of phosphate [13, 14], ammonia [15] and total alkalinity [16]. Of particular interest has been the development of generic techniques to overcome detection problems associated with the schlieren effect in estuarine waters [17-19]. Flow injection techniques have also been more widely developed for other water and air quality parameters such as dissolved oxygen and organic carbon, hydrogen peroxide and carbon dioxide [3, 20-26]. A number of membrane and FFF separation techniques interfaced with FIA have also been described [27-31].

FIA has been successfully applied in the study of phosphorus speciation and transport in streams and wastewater systems [32-38]. A new and growing area of interest in nutrient biogeochemistry is the characterization, behaviour and bioavailability of organic phosphorus species in terrestrial and aquatic environments. This work has involved the use of both soluble and immobilized phosphohydrolytic enzymes, chromatographic separation and selective photo-oxidation in elucidation the nature and mobility of dissolved organic phosphorus [1, 39-54].

Several reviews and book chapters on nutrient measurement and speciation have been published [34, 37, 41, 42, 54-66], as well as a variety of edited books and journals on flow injection, environmental monitoring and the aquatic chemistry of phosphorus [57, 67-69].

### References

- [1] *Analyst*. **114**, 1459 (1989); [2] *Anal. Chim. Acta*. **234**, 409 (1990); [3] *Anal. Chim. Acta*. **282**, 379 (1993); [4] *Anal. Chim. Acta*. **291**, 233 (1994); [5] *Anal. Chim. Acta*. **326**, 29 (1996); [6] *Water Res.* **30**, 1959 (1996); [7] *Water Res.* **30**, 1965 (1996); [8] Pat. 9510780, WO (1995); [9] *Talanta*. **45**, 47 (1997); [10] *Talanta*. **66**, 453 (2005); [11] *Talanta*. **66**, 461 (2005); [12] *Anal. Chim. Acta*. **293**, 155 (1994); [13] *Talanta*. **58**, 1043 (2002); [14] *Mar. Pollut. Bull.* **51**, 113 (2005); [15] *Spectr. Lett.* **39**, 737 (2006); [16] *Talanta*. (In press, 2008); [17] *Anal. Chim. Acta*. **351**, 265 (1997); [18] *Analyst*. **122**, 1477 (1997); [19] *Anal. Chim. Acta*. **499**, 81 (2003); [20] *J. Chem. Educ.* **67**, 262 (1990); [21] *Anal. Chim. Acta*. **261**, 287 (1992); [22] *Lab Robotics & Autom.* **12**, 149 (2000); [23] *Talanta*. **58**, 1285 (2002); [24] *JFIA*. **20**, 177 (2003); [25] *Anal. Chim. Acta*. **485**, 37 (2003); [26] *Talanta*. **62**, 631 (2004); [27] *Talanta*. **65**, 756 (2005); [28] *Anal. Chim. Acta*. **583**, 72 (2007); [29] *Talanta*. **72**, 626 (2007); [30] *Analytical Sciences*. **17**, 423 (2001); [31] *Talanta*. **58**, 1375 (2002); [32] *Water Res.* **35**, 448 (2001); [33] *Hydrobiol.* **235-236**, 573 (1992); [34] Nutrient dynamics in rivers & streams, In 'First Australian Conference on Biological Nutrient Removal from Sewage'. Bendigo, Victoria. (Eds WGC Raper & NH Pilkington) pp. 29-35. (Australian Water & Wastewater Association) 29 (1990); [35] *Whole-stream phosphorus release studies: Variation in uptake length with initial phosphorus concentration* in B. T. Hart & P. G. Sly (Eds) *Sediment/water interactions*, Kluwer Academic Publishers (1992); [36] *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **24**, 2065 (1991); [37] *Chemical limnology in Australia* in W. D. Williams & P. de Deckker (Eds) *Limnology in Australia*, CSIRO & Dr W. Junk (1986); [38] *J. Environmental Monitoring*. **3**, 463 (2001); [39] *Talanta*. **66**, 445 (2005); [40] *Water Res.* **38**, 688 (2004); [41] *Separation, preconcentration & speciation techniques for organic phosphorus in environmental samples* in B. L. Turner, E. Frossard & D. Baldwin (Eds) *Organic phosphorus in the environment*, CAB International (2005); [42] *Inositol phosphates in aquatic systems* in B. L. Turner, Richardson, A., Mullaney, E. (Eds) *Inositol phosphates: Linking agriculture & the environment* CAB International (2007); [43] *Talanta*. **40**, 1981 (1993); [44] *Anal. Chim. Acta*. **316**, 277 (1995); [45] *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7479 (2007); [46] *Environ. Chem.* **4**, 334 (2007); [47] *Environ. Sci. Technol.* **42**, 5112 (2008); [48] *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **88**, 91 (2008); [49] *Anal. Chem.* **65**, 3053 (1993); [50] *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1993 (1994); [51] *Soil Biol. Biochem.* **35**, 187 (2003); [52] *J. Env. Quality*. **31**, 466 (2002); [53] *Soil Biol. Biochem.* **34**, 29 (2002); [54] *Anal. Chim. Acta*. **624**, 37 (2008); [55] *Phosphates* in L. M. L. Nollet (Eds) *Handbook of water analysis*, Marcel Dekker, Inc (2000); [56] *Inorganic nonmetallic substances* in F. R. Burden, I. McKelvie, U. Förstner & A. Guenther (Eds) *Handbook of environmental monitoring*, McGraw-Hill (2002); [57] *Talanta*. **66**, 271 (2005); [58] *Phosphorus* in P. J. Worsfold, A. Townshend & C. Poole (Eds) *Encyclopedia of analytical science*, Elsevier Science (2005); [59] *Phosphates* in L. M. L. Nollet (Eds) *Handbook of water analysis*, CRC Press (2007); [60] *Photometry* in S. D. Kolev & I. D. McKelvie (Eds) *Advances in flow injection analysis & related techniques*, Elsevier (2008); [61] *Principles in Ibid.*; [62] *Environmental applications— waters, sediments & soils* in *Ibid.*; [63] *Trends Anal. Chem.* **12**, 403 (1993); [64] *Anal. Proc.* **32**, 437 (1995); [65] *Anal. Chim. Acta*. **287**, 147 (1994); [66] *Phil. Transactions Roy. Soc.* **357**, 449 (2002); [67] S. D. Kolev & I. D. McKelvie (Eds) *Advances in flow injection analysis & related techniques*, Elsevier (2008); [68] *Anal. Chim. Acta*. **499**, 1 (2003); [69] *Handbook of environmental monitoring*, McGraw-Hill (2002).



1971年東京都に生まれる。1995年東京農工大学工学部物質生物工学科卒業、1997年東京農工大学工学研究科物質生物工学専攻博士前期課程修了、2000年東京農工大学工学研究科物質生物工学専攻博士後期課程修了、博士(工学)取得、同年神奈川県立工科大学工学部応用化学科助手、2005年同講師、2008年同大学応用バイオ科学科准教授、現在に至る。2003年電気学会論文賞、2004年第15回日本MRS学術シンポジウム奨励賞。

## 【業績】

### 酵素センサ用 FIA システムの高機能化に関する研究

飯田泰広君は、固定化酵素と FIA を組合わせた酵素センサに関する研究に注力し、その用途に合ったシステム開発を精力的に行っている。飯田君の研究は、アンモニアや二酸化炭素の高感度検出のための微細なガス拡散デバイスを開発や、酸化酵素の測定範囲を拡大させるためのデバイスや、酵素活性を指標にした阻害剤の評価など多岐にわたる。以下に主な研究の概要を紹介する。

#### 1. マイクロフローガス拡散デバイスの開発と FIA への適用

リアクター型バイオセンサは、固定化酵素により減少する基質量や増加する反応生成物を評価することが一般的である。酵素の種類が異なっても、共通の化合物を生成するものがあり、それらの検出法の開発は、それらの様々な基質を計測するセンサへと応用が可能である。アンモニアや二酸化炭素を生成する酵素は多く知られており、飯田君は、そのような酵素を固定化し、酵素反応で生成するアンモニアや二酸化炭素を回収、分析するマイクロフローシステムを開発を行った。

また、固定化酵素用の単体として、シリカ骨格内にアミノ基を有する新規なモノリスシリカカラムを開発しており、これを固定化担体としてこのガラスキャピラリーと中空糸膜の間に構築、架橋法により酵素を結合させたデバイスを作成している[1]。このシステム開発により、従来のガス拡散膜を用いたシステムに比較し、感度を大幅に向上させることが可能となった。このシステムを用いて、尿素[2-8]やヒスタミン、ヒスチジン、リジンなどの生体成分の計測を行っている。

#### 2. 酵素活性を指標とした酵素阻害剤の評価法の開発

固定化酵素と FIA を組合わせた酵素阻害剤の評価法を開発している。この手法は、薬剤の持続性や、その阻害活性が可逆的なのか、不可逆的なのかといった、これまでの手法では評価することができなかった阻害特性を容易に評価することを可能としている。当該方法を用いて、美白剤のターゲットとなるチロシナーゼ阻害剤のスクリーニングや、抗ピロリ菌剤として期待される、酸性ウレアーゼ阻害剤のスクリーニングなどに適応、既往の薬剤の多くが可逆的な阻害作用であること、また、本スクリーニングによって、不可逆的に活性を阻害できる物

質の存在を見出している[9]。

#### 3. 固定化酵素を用いた金属イオンの分析

金属酵素が、コファクターである金属を取り除かれると活性を失い、付与されると活性が回復することを利用して金属イオン分析法(コファクターセンシング)を開発している。このコファクターセンシングを用いて、亜鉛(II)イオンや、カルシウム(II)イオンなどの計測を行っている[10-11]。

#### 4. FIA 用電解デバイス開発による分析範囲の拡大および感度の向上

飯田君は、フロー分析における流れの中で電解するデバイスを開発、導入することにより、酸素をキャリアーから発生させ、酸素を供給できるシステムを開発、溶存酸素を向上させることにより酸化酵素を識別阻害剤にした酵素センサにおける、測定範囲の拡大を実現している。

電解セルを導入した FIA システムを構築し、酸化酵素の一種であるアスコルビン酸オキシダーゼを用いた L-アスコルビン酸の定量に適応し、通常の計測範囲を 2 倍以上に拡大させることが可能となり、計測範囲による希釈などの操作の低減ができることとなった[12]。当該システムにより実試料(市販飲料水)を計測に適用した結果、既存の L-アスコルビン酸定量キットである F-Kit による値とよく一致していた[13]。また、当該システムをラッカーゼと組み合わせることにより、環境ホルモン様物質として知られるビスフェノール A の効率的除去を可能とすることを見出している[14]。

以上、飯田泰広君の一連の研究は、FIA 法を種々の酵素センサに適用し、その高機能化を実現したことから、FIA の発展に貢献するところ顕著なものがある。

[フローインジェクション分析褒章委員会]

## 文 献

- 1)The papers of Technical Meeting on Chemical Sensor IEE Japan, CHS-07, p.29-32 (2007)
- 2)Flow Injection Anal. 24, 93-101 (2007)
- 3)Analytical Sciences, 22, 173-176, (2006)
- 4) Talanta, 64, 1278-1282 (2004)
- 5)IEEJ Trans. SM, 123, 306 - 312, (2003)
- 6)The papers of Technical Meeting on Chemical Sensor, CHS-02, 131-134, (2002)
- 7)J. Flow Injection Analysis, 19, 133-136, (2002)
- 8) Trans. MRS-J. 28, 1251-1254, (2003)
- 9)マテリアルインテグレーション, 21, 299-306, (2008)
- 10)Electrochemistry, 71, 449-452, (2003)
- 11) Electrochemistry, 71, 453-456, (2003)
- 12)Sensors and Actuators B Chem., 91, 175-179, (2003)
- 13)The papers of Technical Meeting on Chemical Sensor IEE Japan, CHS-03, 123-126, 2003
- 14)Trans. MRS-J. 28, 1255-1258, (2003)

## Jaroon Jakmunee

Lecturer, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University



1970: born, 1990: B.S., Prince of Songkhla University, 1997: Ph.D., Chiang Mai University, Thailand, 2003: Thailand Young Scientist Award (Foundation for the Promotion of Science and Technology under the Patronage of His Majesty the King), 2006: Outstanding Younger Researcher, Golden Elephant (Chiang Mai University), 2008: FIA award for Younger Researchers (Japanese Association for Flow Injection Analysis).

### Flow-based Analysis with Cost-effective Instrumentations and Electrochemical Detection

His research involved the development of cost-effective or low-cost devices / instrument components and flow-based methods employing cheap reagents, as well as analytical methods based on flow based electrochemical detection.

#### 1. Cost-effective flow-based systems

A simple flow injection amperometry employing a gravity driven solution propulsion device based on a Mariotte bottle [1] was proposed for determination of iodate in iodized salt. A cost-effective light scattering detector was developed [2] and applied for sulfate determination. New flow concepts such as Lab-at-valve [3,4], hydrodynamic sequential injection [5], Lab-on-valve monosegmented titration [6] and a new stopped flow injection [7,8] have been introduced. A simple sample injection based on 3-way solenoid valves [9] and a data acquisition/recording system [7,9] were developed. Flow injection systems with simple, cheap and may be unstable reagents such as permanganate [10], murexide [11], aspirin [12] and Guava leaf [13] were proposed.

#### 2. Flow-based electrochemical methods

Electroanalytical methods are particularly interested to incorporate to flow based systems, including voltammetry [14-16], amperometry [1,7,17,18], conductometry [10,19,20] and potentiometry [3,9].

#### 3. Applications

The applications of flow-based systems to local problems have

been aimed, but these should be interested at international level as well. Fields of application included environmental [2,3,11,14-17], agricultural [5,7,8], clinical and medical [21], pharmaceutical [4,10,12,13] and food [1,6,18-20] analyses.

#### References

- [1] *Anal. Chim. Acta*, **438**, 299 (2001).
- [2] *Anal. Sci.*, **19**, 1495 (2003).
- [3] *Talanta*, **65**, 789 (2005).
- [4] *Talanta*, **68**, 416 (2005).
- [5] *Spectrosc. Lett.*, **41**, 221 (2008).
- [6] *Analyst*, **130**, 299 (2005).
- [7] *Talanta*, **68**, 459 (2005).
- [8] *Mj. Int. J. Sci. Tech.*, **2**, 383 (2008).
- [9] *Talanta*, **76**, 365 (2008).
- [10] *Talanta*, **49**, 1023 (1999).
- [11] *Talanta*, **46**, 1245 (1998).
- [12] *Talanta*, **64**, 1237 (2004).
- [13] *Talanta*, **68**, 262 (2005).
- [14] *Anal. Sci.*, **17**, i399 (2001).
- [15] *Talanta*, **58**, 1235 (2002).
- [16] *Talanta*, **77**, 172 (2008).
- [17] *Talanta*, **66**, 461 (2005).
- [18] *Chiang Mai J. Sci.*, **35**, 345 (2008).
- [19] *Anal. Chim. Acta*, **363**, 199 (1998).
- [20] *Anal. Chim. Acta*, **627**, 232 (2008).
- [21] *Talanta*, **60**, 1163 (2003).