

2007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

2007年度 JAFIA の各賞受賞者が下記の通り決定し、2007年11月27日（火）に千葉大学けやき会館にて開催の Separation Sciences 2007 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 学術賞

藤原照文 氏（広島大学）

業績「新規フローインジェクション化学発光分析法の開発」

長岡 勉 氏（大阪府立大学）

業績「フローインジェクション分析法における新規検出器の開発とその機能解析に関する研究」

川久保 進 氏（山梨大学）

業績「接触反応を利用する超高感度 FIA の開発と応用」

(2) FIA 技術開発賞

西野博仁・福山秀敏・生村和子・飯塚竜二 各氏（(株) エイコム）

業績「フローインジェクション分析を支える電気化学技術の開発」

(3) FIA 進歩賞

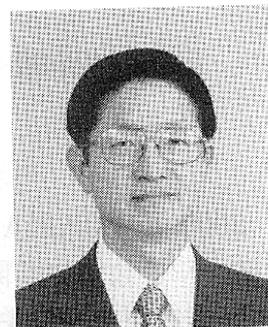
南條陽子 氏（王子計測機器（株））

業績「多機能フローインジェクションバイオセンサーシステムとその応用に関する研究」

（フローインジェクション分析褒賞委員会）

藤原 照文 君

Terufumi FUJIWARA
広島大学大学院理学研究科 教授



1951年兵庫県に生まれる。1978年広島大学大学院理学研究科化学専攻博士課程単位修得退学。1979年広島大学理学部助手、1994年広島大学理学部助教授、2002年広島大学大学院理学研究科教授、現在に至る。1983年理学博士（広島大学）。1984年～1986年米国イリノイ大学博士研究員。2003年～2004年日本分析化学会「分析化学」誌編集委員。

〔業績〕新規フローインジェクション化学発光分析法の開発

化学発光 (CL) 法は高感度という特長をもち、しかも簡便で迅速なフローインジェクション分析(FIA)の特長を損なわないという点で、その検出部に適している。しかし、共存する干渉物質の除去や分離、また CL 活性種への化学的変換など、様々な前処理が必要となることを総説等[1-3]で述べ、FIA 技術を利用し、前処理操作をオンライン化して CL 検出部に結合させた新規 FI-CL 分析システムの開発を行ってきた。また新奇な逆ミセルメディア CL 発光系を開拓した。以下に主な研究業績の概要を紹介する。

1. クロマトグラフ分離を組み合わせた CL 分析法の開発

イオン交換[4-6]やイオン排除[7,8]クロマトグラフ分離法をオンラインで組み合わせた無機イオンの FI-CL 分析法を開発した。ケイ素やヒ素の酸素酸によるルミノール CL 増感[8,9]や中和反応で生じる CL に対する鉄(III)の増感効果[10]を見いだした。

2. 逆ミセルの特異機能を利用した FI-CL 分析法の開発

通常の水溶液系の CL 法は、溶媒抽出法と直接組み合わせることは困難である。この難点を克服するために、逆ミセル中での CL 反応を活用することを着想した。まずヨウ素分子の抽出液をルミノール含有の逆ミセル溶液に直接混合することにより CL が生じることを見いだした[11]。これにより、抽出法を FI-CL 法と直接組み合わせることに初めて成功し、ヨウ化物イオンとヨウ素分子の分別定量に応用した[12]。この抽出-FI-CL 系を半導体粉末光触媒による酸化分解系に結合させて有機ヨウ素化合物のフロー定量システムを開発した[13]。次にキレート抽出を組み入れた FI-CL 法の開発において、逆ミセル中でオキシンやアセチルアセトンの錯体が触媒となる新奇な CL 系を開拓し[14-16]、鉄(II,III)の分別定量やバナジウムなどの定量に応用した[17-19]。さらに金(III)やロジウム(III)のクロロ錯体や鉄(II)のピピリジン錯体が逆ミセル中で CL 増感することを見いだして[20-22]、イオン会合抽出法と組み合わせた FI-CL 法を開発し[23-25]、アトロピン等の有機化合物の間接定量にも適用した[26,27]。また、ストップフロー分光法を用いて、逆ミセル界面のマイクロ環境に関する基礎的研究も行い、その界面への可溶化、物質移動、それに伴う

反応の特異性を明らかにし[28-32]、毒性の低い逆ミセル媒体系の開拓[33]や乳化液膜分離法の開発[34]を行った。

3. 化学的変換操作を組み入れた FI-CL 分析法の開発

酸素酸イオンにおいて CL 活性種に変換するためのヘテロポリ酸生成反応系を組み入れ、さらに ATP の場合には酵素反応系をその前処理として結合した FI-CL 定量法[6, 35]、また銅-ルミノール系 CL に対して消光作用を示すアミノ酸についてキャピラリー電気泳動法と組み合わせた CL 定量法[36]をそれぞれ開発した。

以上、FI-CL 法に対して種々の前処理操作をオンライン化して組み入れた新規な分析法の開発に関する研究は、FIA のみならず、分析化学全般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) *Spectrochim. Acta Rev.*, **13**, 399 (1990).
- 2) *J. Flow Injection Anal.*, **11**, 141 (1994).
- 3) *J. Flow Injection Anal.*, **18**, 21 (2001).
- 4) *Anal. Chim. Acta*, **221**, 249 (1989).
- 5) *Anal. Chim. Acta*, **331**, 239 (1996).
- 6) *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 675 (1996).
- 7) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3401 (1993).
- 8) *Anal. Chim. Acta*, **302**, 173 (1995).
- 9) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2317 (1994).
- 10) *Photochem. Photobiol.*, **62**, 439 (1995).
- 11) *Anal. Chem.*, **61**, 2800 (1989).
- 12) *Analyst*, **125**, 759 (2000).
- 13) *Anal. Chem.*, **75**, 4493 (2003).
- 14) *Chem. Lett.* 1137 (1991).
- 15) *分析化学*, **53**, 285 (2004).
- 16) *Anal. Sci.*, **13**(Suppl.) 59 (1997).
- 17) *Anal. Sci.*, **14**, 203 (1998).
- 18) *Anal. Sci.*, **15**, 293 (1999).
- 19) *Anal. Sci.*, **17**(Suppl.) i1387 (2001).
- 20) *Anal. Chem.*, **63**, 2348 (1991).
- 21) *Anal. Chim. Acta*, **292**, 151 (1994).
- 22) *J. Colloid Interface Sci.*, **310**, 682 (2007).
- 23) *Anal. Sci.*, **7**(Suppl.), 1399 (1991).
- 24) *Anal. Chem.*, **65**, 421 (1993).
- 25) *Microchem. J.*, **49**, 183 (1994).
- 26) *Anal. Chem.*, **72**, 1715 (2000).
- 27) *J. Chinese Chem. Soc.*, **52**, 1037 (2005).
- 28) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 535 (1993).
- 29) *Anal. Sci.*, **17**(Suppl.) i1241 (2001).
- 30) *Anal. Sci.*, **17**(Suppl.) i1473 (2001).
- 31) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 749 (2002).
- 32) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1747 (2002).
- 33) *Anal. Sci.*, **22**, 67 (2006).
- 34) *Microchem. J.*, **65**, 341 (2000).
- 35) *Anal. Chim. Acta*, **349**, 159 (1997).
- 36) *分析化学*, **52**, 1199 (2003).

川久保 進 君

Susumu KAWAKUBO

山梨大学大学院医学工学総合研究部



1953年山梨県に生まれる。1981年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程金属工学及び鉄鋼工学専攻単位取得(満期)退学。同年山梨大学工学部助手。1994年同講師。1997年同助教授。2003年同大学大学院医学工学総合研究部助教授(改組)。2005年同教授、現在に至る。1989年文部省短期在外研究員(オーストリア、ウィーン工科大学)。

[業績] 接触反応を利用する超高感度 FIA の開発と応用

川久保 進 君は、接触反応を利用する超高感度フローインジェクション分析法の開発と応用に関する研究を展開し、化学分析ではこれまで困難であった ppt 域に及ぶ金属元素の超高感度定量法を実用化してきた。一連の研究は、FIA システムの開発とともに速度論的な基礎研究に基づく反応の改善や新規反応系の開発を含み、種々の無機材料、試薬、環境水への応用研究や新しいスペシエーション法の開発にまで及ぶ。以下に主な研究の概略を紹介する。

1. 接触反応を利用する超高感度 FIA の開発

均一溶液中での目的成分の接触作用を利用する分析法(接触分析法)は、通常吸光度法に比べて桁違いに感度のよい方法であるが、再現性よく反応させるためには熟練を要した。自動的に反応と測定ができる FIA の出現により熟練は不要になったが、試料の分散希釈が比較的大きいため、バッチ法に比べて感度が悪くなりやすかった[1, 2]。そこで、V の FIA 定量では反応条件を検討して接触作用を大きくし[3]、数 ppb までの定量を可能にした[4]。誘導期を伴うため FIA への応用が困難な反応では、見かけ上誘導期が現れない反応条件を見だし[5]、2 ppb の検出限界(DL)を持つ Mn の FIA 定量を可能にした[6]。装置面からの高感度化も行い、イオン交換カラムを使う半自動分離濃縮操作のためのフローシステムを開発し、これを上記の V と Mn の定量と組み合わせる ppt 域の定量を行った[7, 8, 9]。また、感度低下の原因となる試料の分散希釈をなくすために空気をキャリアーとする新方式の FIA システムを開発した[10, 11]。さらに新しい反応系の開発も行い、没食子酸(GA)共存下の σ フェニレンジアミン(OPDA) - 臭素酸塩反応[12, 13]により DL=4 ppt の V の FIA 定量を実用化した[14]。OPDA 共存下のアスコルビン酸(AA) - 過酸化水素反応を利用する Mo の接触定量法[15]は、初期反応が遅いため FIA に適さなかったが、反応速度式を基に反応条件を改善し[16]、DL=60 ppt の FIA 定量を可能にした[17]。この他、高感度化に役立つ研究として長光路セル[18]や活性炭カラム[19]を組み込む FIA の開発、多波長測定によるベースラインノイズの低減化[20]についても研究した。

2. 接触反応を利用する FIA の応用

超高感度 FIA を開発と同時に実際試料への応用にも取り組

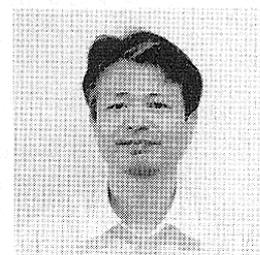
み、陰イオン交換カラムを組み込んだ分離濃縮フローシステムを使い、雨水中の 1 ppb 以下の V を定量した[7]。陽イオン交換分離濃縮フローシステムを使う FIA によって精製塩、塩化ナトリウム試薬、チタン金属標準試料、各種酸試薬、半導体用シリコンに含まれる Mn の定量を可能にした[8, 9]。GA 共存下の OPDA - 臭素酸塩反応を利用する V の FIA 定量法は、分離濃縮なしに各種の天然淡水や水道水の分析に応用できた[14]。OPDA 共存下の AA - 過酸化水素反応を利用する Mo の FIA 定量法では、妨害イオンを効果的にマスキングすることによって同様の水試料に応用できるようにした[17]。従来、接触分析では、接触反応を阻害する共存成分を除くことに力が注がれていたが、共存成分が目的元素と結合して触媒活性を阻害することに着目して、反応性・非反応性を示す目的成分の存在状態(化学結合状態)の違いを明らかにし[21]、この識別法を利用する FIA 定量によって河川水や水道水に含まれる反応性 Fe と非反応性 Fe の濃度と存在状態を明らかにした[22]。

以上、川久保 進 君の接触反応を利用する超高感度 FIA の開発と応用に関する研究はフローインジェクション分析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章委員会]

文 献

- [1] *Analyst*, **112**, 1247 (1987).
- [2] *Analyst*, **113**, 1827 (1988).
- [3] *Anal. Chim. Acta*, **171**, 325 (1985).
- [4] *Anal. Chim. Acta*, **183**, 269 (1986).
- [5] *Mikrochim. Acta*, **1986III**, 71 (1986).
- [6] *J. Flow Injection Anal.*, **5**, 14 (1988).
- [7] *分析化学*, **33**, 609 (1984).
- [8] *日本海水学会誌*, **43**, 48 (1989).
- [9] *Anal. Chim. Acta*, **217**, 23 (1989).
- [10] *J. Flow Injection Anal.*, **10**, 86 (1993).
- [11] *Anal. Chim. Acta*, **282**, 389 (1993).
- [12] *Analyst*, **120**, 2719 (1995).
- [13] *分析化学*, **45**, 965 (1996).
- [14] *Anal. Sci.*, **12**, 237 (1996).
- [15] *Anal. Sci.*, **12**, 767 (1996).
- [16] *分析化学*, **46**, 381 (1997).
- [17] *J. Flow Injection Anal.*, **14**, 25 (1997).
- [18] *分析化学*, **42**, 405 (1993).
- [19] *J. Flow Injection anal.*, **17**, 180 (2000).
- [20] *分析化学*, **54**, 291 (2005).
- [21] *Anal. Chim. Acta*, **388**, 35 (1999).
- [22] *Anal. Sci.*, **19**, 373 (2003).



長岡 勉 君

Tsutomu NAGAOKA

大阪府立大学産学官連携機構先端科学イノベーションセンター 教授

1982年京都大学理学研究科化学専攻後期博士課程修了(理学博士)。1984年山口大学工学部助手, 1987年同講師, 1990年同助教授, 2000年同教授。2003年大阪府立大学先端科学研究所教授(2006年産学官連携機構に改組), 現在に至る。1989-1990カナダ国立研究所(NRCC)招聘博士研究員

【業績】 フローインジェクション分析法における新規検出器の開発とその機能解析に関する研究

フローインジェクション分析(FIA)法は迅速かつ高精度な分析手法として発展してきたが, 長岡勉君は早くから流れ分析法の優れた性質に着目し研究を行ってきた。長岡君は, フロー電解ESR法の開発を始めとし, FIAを含むフロー系検出器の高機能化, 高感度化に対して常に先駆的な研究を行ってきた。また, 同君はFIA法が界面化学現象の解明に対しても優れた研究手法であることに注目し, 固体表面の修飾基の機能解析に関する研究も行った。さらに同君は導電性ポリマーの薄膜から構成される分子鑄型センサーを開発し, FIA法に導入した。また, 最近では金属ナノ粒子の2次元配列膜を用いる斬新なセンサーの開発にも成功している。以下に主な研究の概要を紹介する。

1. 電極界面官能基の特定と分析化学的応用

フロー分析法は不安定種の検出と反応機構の解明によく用いられる。長岡君はこの特徴に注目してストップフロー迅速電解法を創案し, 有機ラジカルの反応機構解析に応用した。^{1,2)}また, フロー分析法は固体表面の官能基の解析に極めて有力な研究手段となることにも着目した。通常, 表面種の濃度は極めて小さく, 表面分析には高感度かつ精巧な分析機器が要求される。これに対しフロー分析法では, 表面種を修飾したカラムを用意することで, その検出を高感度かつ低コストに実現することが可能である。³⁾このような背景に基づいてカーボン粒子表面の機能解析を行い, 電極カラムの高感度解析手法を確立した。⁴⁾⁵⁾また, その成果に基づき, クロマトグラフ用検出器およびカーボン粒子を電極カラムとする電位制御型イオンクロマトグラフシステムの開発を行った。⁹⁾¹³⁾

2. 分子鑄型の作製とFIA検出器への応用

ポリピロールなどの導電性ポリマーは, 合成時にドーパント(陰イオン)を組み込む。長岡君はポリマーの過酸化に伴うドーパントの脱離に注目し, 生成した脱離穴が分子鑄型として機能することを見いだした。^{14,15)}この鑄型膜の分子認識能力は非常に高く, アミノ酸の光学異性体の分離やセンサー開発に応用された。¹⁶⁾¹⁹⁾また, 分子鑄型を有するポリマーコロイドの合成にも成功し, 高速かつ高精度な分離材料としての検討を行った。^{20,21)}さらに, FIA法の検出器に応用する目的で, 銅電極上に過酸化ポリピロール膜を修飾したセンサーを作製し, 痕跡量のアミノ

酸検出に応用した。^{22,23)}

3. ナノ粒子配列膜を用いる高機能センサーの開発

金属ナノ粒子はナノ構築物のための要素材料として最近関心を集めている。長岡君は金属ナノ粒子の導電挙動に注目し,²⁴⁾2次元ナノ粒子配列膜の導電性を応用する新規検出器を考案した。²⁵⁾この方法では, ナノ粒子間に作製された1 nm程度のギャップ中にプローブ分子を配置し, 粒子間の導電性がプローブターゲット結合により変化することを利用する。従って, 粒子間に一本鎖DNAなどのプローブ分子を固定すると, ターゲット分子となる相補鎖DNAが添加されたときに配列膜の導電性が増大する。このような観測に基づき, 種々の条件でDNA解析を行い, 本法が化学センサーとして高感度かつ高選択的な機能を有することを明らかにした。²⁶⁾²⁸⁾

以上, 長岡勉君の一連の研究は, 独自に開発したセンサー技術をFIA法に適用し, 新たな分子認識FIAの分野を開拓したことから, 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賞委員会】

文献

- 1) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1980, 2241-2247. 2) *J. Electroanal. Chem.*, **127**, 1981, 289-295. 3) *Anal. Chem.*, **58**, 1986, 1037-1042. 4) *Anal. Chem.*, **58**, 1986, 1953-1955. 5) *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 1987, 453-456. 6) *Anal. Chem.*, **60**, 1988, 2766-2769. 7) *Anal. Chim. Acta*, **222**, 1989, 127-133. 8) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, 1989, 3757-3767. 9) *Anal. Chim. Acta*, **285**, 1994, 135-141. 10) *J. Electroanal. Chem.*, **336**, 1992, 45-55. 11) *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 1994, 179-188. 12) *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 1994, 315-317. 13) *J. Electroanal. Chem.*, **371**, 1994, 283-286. 14) *Anal. Sci.*, **15**, 1999, 827-828. 15) *Anal. Chem.*, **72**, 2000, 3989-3994. 16) *Analyst*, **127**, 2002, 935-939. 17) *Anal. Sci.*, **18**, 2002, 417-421. 18) *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, 2003, H1-H3. 19) *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 2005, H129-H134. 20) *Analyst*, **125**, 2000, 2249-2254. 21) *Anal. Chem.*, **74**, 2002, 4184-4190. 22) *Anal. Sci.*, **17**, 2001, i1691-i1694. 23) *Talanta*, **58**, 2002, 1203-1211. 24) *Chem. Commun.*, 2003, 1038-1039. 25) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2005, 3280-3281. 26) *Solid State Ionics*, **177**, 2006, 2317-2320. 27) *ECS Trans.*, **3**, 2006, 81-86. 28) *分析化学*, **55**, 2006, 919-923.

2007 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技術開発賞

西野 博仁 君、福山 秀敏 君
生村 和子 君、飯塚 竜二 君
Hirohito NISHINO, Hidetosi FUKUYAMA
Kazuko IKIMURA, Ryuji IIZUKA
株式会社 エイコム 開発部



福山 飯塚 生村 西野

西野 博仁君：1973 年大阪府立大学大学院工学研究科修士修了、1986 年(株)エイコム起業に参画
福山 秀敏君：1973 年日本大学文理学部応用物理学科卒業、1986 年(株)エイコム起業に参画
生村 和子君：1998 年京都工芸繊維大学繊維学部応用生物学科卒業、同年(株)エイコム入社
飯塚 竜二君：1994 年福岡大学大学院薬学研究科博士課程前期修了(薬学博士)、2004 年(株)エイコム入社

[業績]

フローインジェクション分析を支える電気化学技術の開発

1. 高感度電気化学検出器の開発

感度、安定性、再現性に優れ、容易な操作性とメンテナンス性のある電気化学検出器¹⁾を考案した。また、カーボンペーストの利点を持ち、難点を克服した熱硬化樹脂にカーボン粒子を分散させた電極²⁾を開発し、この電極での神経伝達物質モノアミン類の高感度分析を実現した。さらに、ポラスカーボンを用いたクーロメトリック電解セルを開発し、この電解セルを用いて HPLC ポストで難酸化性の 3-ニトロチロシン(生体内一酸化窒素量の指標)を易酸化性の 3-アミノチロシンに還元して高感度検出に成功した³⁾。

2. サンプルング技術の開発

生体内成分の変化を経時的にモニターするためにマイクロ透析プローブを開発した⁴⁾。主に新規開発医薬品の投与による実験動物脳細胞からの神経伝達成分の放出量の変化を追跡するために広く利用されている。その他の組織からの低分子量成分のサンプルングにも利用されている。

3. 生体内酸化窒素分析システムの開発

現在、有用な装置として広く世界中で使用されている。またニトロソグルタチオンの高感度分析⁵⁾にも応用できる。

4. 固定化酵素リアクターの開発と HPLC ポストカラムへの FIA 検出システムの応用

コリンオキシダーゼとアセチルコリンエステラーゼを同時固定したリアクターを HPLC のポストに利用し、神経伝達物質アセチルコリンの分析に応用して検出限界 1nM を達成した。マイクロ透析プローブ採取試料中のアセチルコリン

分析に広く世界中で用いられている。同様の方法でグルタミン酸の分析システムも構築した。

5. 電気化学 *in vivo* 計測

脳を初めとする生体の各部位での物質情報をリアルタイムに *in vivo* 化学計測できる分析技術を開発することは、神経系や生理メカニズムを明らかにする一つの手段になり得ると共に新薬開発や医療にも役立つものと考えられる。*in vivo* マイクロ透析サンプリング法とバイオセンサーシステムを連動した連続フロー法や FIA 法システムを開発し、グルコース、L-グルタミン酸、アセチルコリンの *in vivo* 計測法⁶⁾を開発した。さらにマイクロ透析ファイバー酵素電極^{7,8)}や脳内 L-グルタミン酸を高感度 *in vivo* 計測できる方法⁹⁻¹¹⁾を提案すると共に、グルコースとその代謝生成物の L-乳酸を同時計測できる方法¹²⁾などを開発した。

以上、電極や酵素法の特徴を生かし、医学・薬学関連での利用に適合した分析装置とその周辺技術を開発すると共に、FIA 分析法を同分野、特に脳科学などの研究開発分野に広げ、FIA 分析法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。

(フローインジェクション分析褒章委員会)

文献および参考資料

- 1) 日本特許 182750 号、米国特許 4957614 号、独国特許 P3805493.0 号。
- 2) 日本特許 2017874 号。
- 3) *J. Biochem.*, **141**, 495 (2007)。
- 4) 日本特許 2866301 号。
- 5) 日本特許 3013239 号。
- 6) *Electroanalysis*, **7**, 1114 (1995)。
- 7) *Anal. Sci.*, **13**, 665 (1997)。
- 8) *Electroanalysis*, **9**, 950 (1997)。
- 9) *Talanta*, **45**, 917 (1998)。
- 10) *Anal. Sci.*, **17**, 703 (2001)。
- 11) *Electroanalysis*, **13**, 1361 (2001)。
- 12) *Anal. Sci.*, **19**, 61 (2003)。

南 條 陽 子 君

Yoko NANJO

王子計測機器株式会社



1974 年 7 月大阪府に生まれる。1999 年 3 月大阪府立大学大学院工学研究科博士前期課程修了。同年王子計測機器株式会社に勤務。2007 年 3 月大阪府立大学大学院工学研究科八尾俊男教授の指導の下「Flow-injection Biosensing Systems with Multiple Functions and Their Analytical Applications」により博士(工学)の学位を取得。現在に至る。

【業績】

多機能フローインジェクションバイオセンサーシステムとその応用に関する研究

南條陽子君は固定化酵素バイオセンサーを FIA に組み込んだフローインジェクションバイオセンサーシステムにより、バイオセンサーの高機能化、多機能化、高感度化に関する研究を行ってきた。以下に主な研究の概略を紹介する。

1) デュアル酵素電極を用いた高機能 FIA

デュアル電極の 2 つのセンシング部に複数の酵素を修飾し、オルトリン酸の検出に対して連続的な酵素反応をデザインした。一方のセンシング部はオルトリン酸に対して通常の応答を、他方のセンシング部は基質リサイクリング反応に基づいた増幅応答を与えるデュアル酵素電極を開発し¹⁾、1 回の試料注入で広い濃度範囲にわたってオルトリン酸を、ほぼ特異的に計測することができた。同様のデュアル酵素電極にアミノ酸に対する不斉認識機能を付与し、試料中の D, L-アミノ酸を光学分割して同時検出できる FIA 法を開発した²⁾。さらに、試料溶液のオンラインサンプリングと D, L-乳酸の光学分割検出を可能にしたデュアル酵素電極-FIA システムを開発し³⁾、アルコール飲料中の D, L-乳酸の同時検出に適用した。

2) *In vivo* マイクロ透析 FIA バイオセンサーシステム

脳での興奮性の神経伝達物質である L-グルタミン酸の *in vivo* 連続モニタリング法を開発した⁴⁾。このセンサーシステムは、L-グルタミン酸を増幅してオンライン計測でき、KCl 刺激によりラット脳細胞から L-グルタミン酸が放出される過程の *in vivo* モニタリングに適用した。さらに、脳内神経伝達物質 L-グルタミン酸をより簡便に連続モニタリングできる方法として、オンライン透析された透析液を一定時間間隔で自動的に FIA 流路に注入するフローインジェクションバイオセンサー *in vivo* システム⁵⁾ について検討した。また、脳での主要なエネルギー源であるグルコースとその代謝物質である L-乳酸の同時 *in vivo* 計測法⁶⁾ を検討した。

3) 複数の高活性固定化酵素リアクターと 16 方スイッチングバルブを用いた 2 成分同時定量 FIA

酵素の固定化法やピオチン-アビジン結合を利用した高活

性酵素リアクターの新しい分子設計法を提案した^{7,8)}。さらに提案した FIA システムを魚肉の鮮度測定に応用した。開発した FIA システムは、鮮度指数 $K_1(\%) = ([\text{イノシン}] + [\text{ヒポキサンチン}] \times 100 / ([\text{イノシン酸}] + [\text{イノシン}] + [\text{ヒポキサンチン}]))$ を簡便な操作で求めることができ、鮮度指数 K_1 と 4°C でのタイの保存時間との間に良好な相関があることから、鮮度測定システムとして有用であることを立証した⁹⁾。さらに、オルトリン酸と総リン酸(ポリリン酸と有機リン酸を含む)を同時計測できる固定化酵素リアクター-FIA システムを開発し¹⁰⁾、環境計測に有用であることを明らかにした。

4) 糖尿病診断における糖化ヘモグロビン(HbA_{1c})の FIA 計測
HbA_{1c} は糖尿病の治療や確定診断に有用な指標であり、全ヘモグロビンに対する HbA_{1c} の比率で表される。HbA_{1c} の酵素法による測定が可能な FIA システムを検討した。まず、プロテアーゼによって HbA_{1c} から生成するフルクトシルバルリヒスチジン(FVH)とフルクトシルバリリン(FV)の定量のための固定化酵素リアクター-FIA システムについて検討した¹¹⁾。ついで、プロテアーゼ反応により、HbA_{1c} から FVH を選択的に生成させ、FVH と全ヘモグロビンの同時定量が可能な FIA システムを開発した¹²⁾。このバイオセンサーシステムは血球試料に適用でき、得られた HbA_{1c} 値と日本糖尿病学会及び国際臨床化学連合によって認証された HbA_{1c} 値との相関は非常に良好であり、実用的な HbA_{1c} 測定法として有用であることを立証した。

以上、南條陽子君の一連の研究は、FIA 法を種々のバイオセンシング技術に適用し、多岐にわたる特異的な分子認識 FIA の分野を開拓したことから、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) *J. Flow Injection Anal.*, **19**, 129 (2002).
- 2) *Anal. Sci.*, **18**, 1039 (2002).
- 3) *Anal. Sci.*, **22**, 1135 (2006).
- 4) *Anal. Sci.*, **17**, 703 (2001).
- 5) *Electroanalysis*, **13**, 1361 (2001).
- 6) *Anal. Sci.*, **19**, 61 (2003).
- 7) *分析化学*, **50**, 603 (2001).
- 8) *分析化学*, **50**, 613 (2001).
- 9) *Anal. Chim. Acta*, **470**, 175 (2002).
- 10) *Talanta*, **60**, 845 (2003).
- 11) *Anal. Sci.*, **22**, 1139 (2006).
- 12) *Anal. Chim. Acta*, **583**, 45 (2007).