

卷頭言

環境計量の信頼性確保

For the trustworthy Method of
the Environmental measurement

社団法人 日本環境測定分析協会
会長(理学博士)

笠井 光博



化粧品会社やIT企業の粉飾決算、また乳製品製造業者の大腸菌汚染、建築物の耐震強度虚偽等が報道されています。一昨年には、環境計量においてもダイオキシン濃度の虚偽報告の不祥事が発生しており、「企業の社会的責任」が今ほど問われている時代はないと思われます。

環境計測技術は、国民の安全・安心への関心が高くなると共に、国際的な傾向としてワンステップ・テスティングの実現を目指しており、現在社会において極めて大きな社会的責任を負っています。

環境計量証明事業所にとって「企業の社会的責任」とは何かを考える時、法規範の遵守は言うまでもなく、企業としての倫理規範や技術者の倫理観の充実が求められています。協会におきましては、「環境測定分析業界における企業行動規範」や「環境測定分析技術者のための倫理規範」を作成・配布して、企業倫理の実践に喚起してきました。更に計量証明業の社会的責任として、特に測定値の信頼性が重要であると思われます。社会や顧客に対して「信頼性の高い測定値の提供」が必要であり、そのためには努力しなければなりません。

「測定値の信頼性」を高めるためには、環境計測技術面において「精度管理」が重要であると思

われます。精度管理のためには、事業所における品質システムの構築・管理、測定技術者の技術力、トレセビリティー、の3点があげられます。

品質システム

計量法施行規則に述べられている計量証明事業所の事業規程や、ISO17025の品質システムの確実な実践と記録を行えばそれは達成されると思われます。

計量証明事業所においては、測定技術的管理者である計量管理者(環境計量士)のもとで、測定技術者の教育・訓練を行い、その技術力の保持・向上を図らなければなりません。一方環境測定技術者は、測定における標準作業手順書に示された方法を確実に実施し、その記録を残すことが必要であると思われます。測定機器について計量管理者の指示によりその担当者は、測定機器の保守・管理の徹底を図り、常に良好な状態で使用することが必要です。

測定技術者の技術力

品質システムを持ち実行されても、計量には技術者の熟練が必要である。特に環境計量においては、試料のマトリックスや測定対象成分の濃度が異なるものが多く、その試料に合った前処理が必要になり、この前処理には環境測定技術者個

CONTENTS

卷頭言

・環境計量の信頼性確保

笠井光博 1

報文

・蛍光標識化HPLCへの挑戦！

今井一洋 / 三田智文 3

・還元気化 - 金アマルガム -

原子吸光分析法を用いた頭髪水銀分析

吉永 淳 / 大野佐代子

荒川千夏子 7

解説

・超高速液体クロマトグラフ

LaChromUltraシステム

伊藤正人 / 豊崎耕作 / 石井公彦

清水克敏 / 和田宏之 / 東野洋幸

筒田恒治 / 福田真人 11

学会発表ミニファイル

テクニカルデータ発行ミニファイル 14

新技術説明会ミニファイル

..... 22

新製品紹介

・日立超高速液体クロマトグラフ

LaChrom Ultra™ 発売 23

・日立分光光度計

U-1900/2900 発売 23

・酸化チタン酸化法を応用した、

オンライン型TOC計「TOC-3000」の

ご紹介 23

お知らせ

・「SINAV(エスアイナビ)」のご紹介 24

人が多くのノウハウを持って行っていると思われます。これには測定技術者個人の“力”がなければ満足した測定結果が得られないと思われます。しかしながら技術者は、測定に慣れてくると往々にして「自己流」となり、自分の力を過信することが多く、その測定値は計量管理者や顧客が考えている予想外の値であることがあります。常に謙虚になり試料の測定値に対して推敲しなければならないと思われます。そのためにもクロスチェック、各種技能試験や当協会のSELFに参加し、自己の技術の確認が必要になると思われます。

日本においては、多くの場合個人の信用よりも企業の信用が重視されているために、計量証明事業所に所属する測定技術者の個人の技術力を客観的に「外から見える形」で示す必要になっていると考えられます。そのために(社)日本環境測定分析協会において、環境測定技術者の「技術力」を担保するために環境測定の「1, 2, 3級環境測定分析士」の制度を立ち上げています。(詳細につきましては協会事務局にお問い合わせください)

「環境測定分析士」は、1, 2, 3級があり、3級は環境測定についての幅広い知識を身に付けてもらうと共に、広く社会一般に環境測定に関心を持っていただこうことを主眼にしてあります。2級においては、環境測定の分野ごとに区分(4区分)に分け、1次試験は筆記試験を行い、分析の実施(所属事業所にて測定を行いその結果を報告する)更に面接の2次試験を行うことになっています。1級は環境測定分析のスペシャリストを養成することを目指しています。また、1, 2級は登録・更新制度を導入して、時代に合った技術を身に付けていただくことになります。

この制度は、環境測定技術者の社会的ステータスの向上、技術者の技術の保持・向上に寄与するものであると考えております。

技能試験は、日常行っている測定業務が適正であるかどうかを確認するためのものであり、多くの測定技術者が参加して報告された測定値に対して自分の測定値が、適正な範囲に入っているかどうかを確認することにより、自分の測定技術力をフォローすることができます。また適正な範囲を超えた場合には、その測定(前処理も含めて)が通常の測定操作に不備があると考えられ、その原因を追究し、対処することにより測定値の信頼性向上に役立つものであると思われます。

トレセピリティ

現在の計量測定技術は、機器による計量が多く測定のために標準物質が使われています。また、安全・安心のできる社会生活やワンステップ・テスティング等の実現のために、適正な計量の確保をすることが必要であり、そのために測定値が信頼されるものになるには、国際的に認められた「ものさし」が必要となり、多くの計量標準が求

められます。しかしながら日本においては、国家計量標準の供給は(独)産業技術総合研究所で行われていますがその数は少ないので現状です。そのため現在中央計量審議会において、検討されています計量法改正により、業界団体、協会、学会等により認知されている標準試料を「指定標準試料」として認められることになります。「指定標準試料」が数多く認知されれば、トレセピリティの取れた測定値としてより信頼性の高いものとなると考えられます。

特に環境計量の試料には、マトリックスが多種多様であるため、標準試料の種類は少ない。環境計量の測定値の信頼性向上のためにも、協会において「環境計量のための標準試料」の開発・供給を行わなければならないと考えています。

終わりに

環境計量は、環境行政の施策や現状の把握の一環として行うことが多く、その目的を十分に理解して行わなければなりません。環境測定は自然を対象としているために、試料採取・現場測定においてその地形、季節、天候等を考慮しなければ、目的に合った測定値が得られないと思われます。サンプリングした試料を分析室に持ち帰って行う精度管理にも増してサンプリングにおける精度管理が要求される。しかしながら、未だサンプリングの精度管理の「常道」は確立されておらず(非常に困難なことであるが)、今後十分に検討されなければならない。

これから環境計量は、地球上の生物の共存が重要視されるようになると環境ホルモン等の極微量の化学物質の測定が要求されるようになる。また、環境測定機器の発達により、ppb, pptの極微量成分の測定が可能になるだろう。環境測定技術者は、今より更に「オペレーター」としての役割になると思われる。「ただのオペレーター」にならないために、測定機器からの「生の測定値」についてその妥当性を十二分に吟味することが必要になり、測定分析技術だけでなく、水文学・陸水学・生物学等の他の分野の幅広い知識が求められるようになると思われる。

価値ある測定値を目指して日頃の努力が必要であると考えている。

著者略歴

笠井 光博

1943年 和歌山県生まれ
72年 東京理科大学大学院 博士課程終了
81年 (株)環境科学研究所 取締役所長
98年 同 代表取締役 現在にいたる
89年 (社)日本環境測定分析協会 理事
95年~04年 同 教育企画委員長
97年~04年 同 常任理事・関東支部長
05年 同 会長
2003年 経済産業大臣より功労者表彰 授与

U.D.C.535.371 : 621.039.85 : 577.112 : 612.398.018 : 543-4 : 66-92

蛍光標識化HPLCへの挑戦！

A Further Challenge to Fluorogenic Derivatization-HPLC Method!

今井 一洋* 三田 智文**



今井 一洋



三田 智文

1. はじめに

我々は生理活性物質(アミノ酸、ペプチド、タンパク質、ホルモン、薬物)などのHPLCによる分離定量を手がけているが、これら物質の存在量は微少量であるため、HPLCで分離定量するときには種々の工夫が必要である。例えばアミノ酸分析計のようにHPLCカラムの後にニンヒドリン反応液を合流させて、分離されて溶出してきたアミノ酸を流れの中で発色反応させて、高感度検出定量することが通常行われている(ポストカラム反応法)。また、さらに高感度検出するために、ニンヒドリンの代わりに蛍光試薬であるオルトフタルアルデヒド(OPA)を反応させ、生じる蛍光物質を検出定量することも行われている。一方で、試料中のアミノ酸を予め蛍光試薬で標識化してから、HPLCカラムに注入して分離し、蛍光検出器で検出定量することもある(プレカラム標識化法)。プレカラム標識化法は余りポピュラーではないが、しかし、医学薬学研究領域で有用な方法である。例えば、7-Fluoro-4-nitrobenzo-2,1,3-oxadiazole(NBD-F、図1)でアミノ酸を標識し、HPLC-蛍光検出すればアミノ酸の高感度分離検出ができる¹⁻³⁾。この方法を自然発症高血圧ラットの血漿中アミノ酸定量に適用したところ、本ラットでは血圧下降に対抗して生体に生じるアルギニン動員に問題があることが判明した⁴⁾。また、新生児ろ紙血液中アミノ酸定量に適用すれば、先天性アミノ酸代謝異常症の診断⁵⁾(図2)ができる。これら標識化アミノ酸の分離に光学活性固定相カラムを組み合わせると、アミノ酸のD体とL体の分離(キラル分離)を簡易に行うことができ、統合失調症の診断が可能である⁶⁾。また、チオール基用蛍光標識化試薬であるAmmonium 7-fluoro-2,1,3-benzoxadiazole-4-sulfonate(SBD-F)や7-Chloro-N{2(dimethylamino)ethyl}2,1,3-benzoxadiazole-4-sulfonamide(DAABD-Cl)を利用す

るとプロテオーム解析ができる⁷⁾。この方法により、線虫のタンパク質の一斉分析が可能となり^{8,9)}(図3)。本方法の病態診断への適用可能性も現在検討しているところである。

本稿は、読者の方々にこのような蛍光標識化HPLCの有用性を理解して頂こうと企画されたも

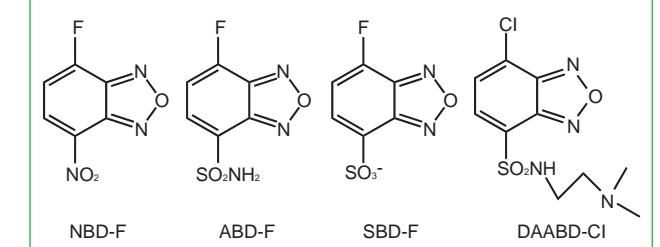
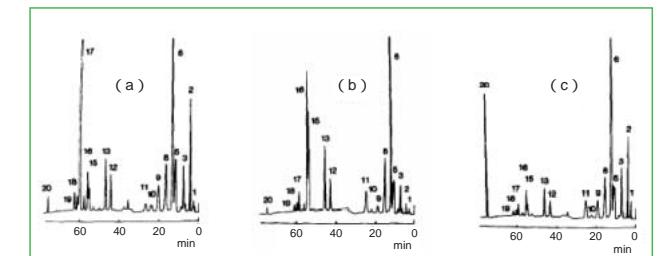


図1 本稿で紹介したベンゾフラザン骨格を有する蛍光標識化試薬

図2 先天性代謝異常疾患者のろ紙血液中アミノ酸をNBD-Fで標識化して得られたクロマトグラム⁵⁾。a) フェニルケトン尿症, b) メープルシロップ尿症, c) チロシン血症

ピーク：1 = NBD-Asp, 2 = NBD-Glu, 3 = NBD-Ser + NBD-Asn, 4 = NBD-His, 5 = NBD-Gly + NBD-Gln, 6 = NBD-OH, 7 = NBD-Arg, 8 = NBD-Thr + NBD-Tau, 9 = NBD-Ala, 10 = NBD-Pro, 11 = NBD-NH₂, 12 = NBD-α-aminocaproic acid, 13 = NBD-Val, 14 = NBD-Met, 15 = NBD-Ile, 16 = NBD-Leu, 17 = NBD-Phe, 18 = NBD-Orn, 19 = NBD-Lys, 20 = NBD-Tyr.

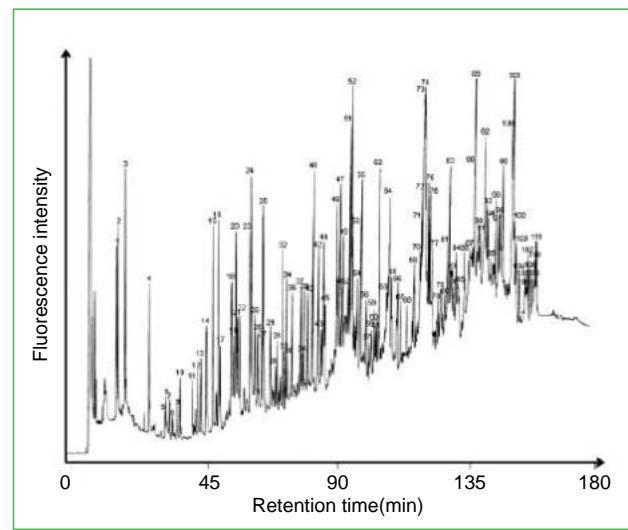


図3 線虫可溶性文画タンパク質をDAABD-CIで標識化して得られたクロマトグラム⁹⁾。

のであり、筆者らがこれまでに開発したNBD-F, SBD-F及び4(Aminosulfonyl)-7-fluoro-2, 1, 3-benzoxadiazole(ABD-F)などのベンゾフラザン蛍光試薬を用いて得られた研究成果を中心に記載した。

2. 蛍光標識化試薬

生理活性物質には無蛍光性のものが多い。そのためこれらを蛍光標識化試薬で標識化し、HPLC分離・検出すると高感度定量ができる。この際、蛍光標識化試薬には以下に述べる特徴があることが望ましい。1) 標識化に用いた過剰な蛍光試薬が対象分子の検出を妨害しない、即ち、試薬自身には蛍光がなく、分析対象分子と反応して初めて蛍光性となる。2) 分析対象分子と緩和な条件で反応し、また反応により生じた蛍光標識化体が安定である。3) 生成した標識化体の励起・蛍光波長が、天然に存在する蛍光物質由来の蛍光による妨害を避けることができる長波長域である、さらにストークスシフトが大きい(高感度検出(S/N比が大きい))。4) 標識化試薬自身の分子量が小さい(分子量の大きな試薬は対象分子との反応性が低いことや、標識化されても目的分子の特性が相対的に小さくなり、他の標識化体との分離が困難になる)などである。このような条件を満たす蛍光標識化試薬が少ないことが、プレカラム標識化法がポピュラーでない原因である。しかし、上に記したNBD-F, SBD-F, ABD-F及びDAABD-CI等(図1)は何れもこれらの条件を満足している優れた試薬であり、今後、標識の自動化などの工夫をすれば、簡易で有用な方法として広く使われるであろう。

3. 蛍光標識化HPLCの諸条件(カラム、分離、蛍光検出条件)

通常、分離能に優れる逆相分配型固定相担体(3~5μmの粒子径で内部に数nm~数十nmの細孔を有するオクタデシル化シリカゲル、ODS)を、内径4.6mm、長さ250mmのカラム管に充填したODSカラム(理論段数約一万段)が用いられる。分析対象分子の性質に応じて、内径2.1mmのセミミクロカラム、カラム長150mm、75mmなどの短いカラム、あるいは担体としてオクチル化シリカゲルなども用いられる。緩衝液と有機溶媒(メタノール、アセトニトリル等)の混合溶液による勾配(グラジエント)溶離が分離に用いられる(流速0.2~1.2mL/min)ことが多い。カラム温度は室温~数十度である。励起波長は300~500nm、蛍光検出波長は400~600nmが汎用される。

4. 蛍光標識化HPLCの実際

ここでは我々の開発したベンゾフラザン蛍光試薬の実試料への適用例について記す。

4.1 還元型と酸化型チオール化合物の同時定量

構造式(図1)からも類推されるように、蛍光試薬SBD-Fは水に易溶であり有機溶媒(酢酸エチルなど)には不溶である。一方、ABD-Fは水に可溶であるが、有機溶媒にも溶解する。両者は共に還元型チオール基と反応し蛍光標識化体を与える。酸化型チオール基とは反応しないが、還元すれば反応する。両試薬と反応後の標識化体は、共に共通の蛍光波長380~390nm、励起波長500~510nmを有しているため、単一の蛍光検出器で検出できる。一方で、同一の物質のそれぞれの標識化体はODSカラムに対する分配能が異なるため、異なった保持時間を与える。これらの性質を利用して、還元型と酸化型のチオール化合物、例えば、アミノ酸のシステインやペプチドのグルタチオン等の還元型と酸化型を同一のHPLCカラムを用いて分離・検出・定量できる¹⁰⁾。即ち、まず試料中還元型チオールをABD-Fで標識化する。酢酸エチルで過剰のABD-Fを抽出除去し、次いで還元剤の存在下SBD-Fを加えて反応させれば、酸化型チオールは還元型チオールに変換されると同時にSBD-Fと反応しSBD標識体となる。反応混合物をHPLC-蛍光検出系に注入すれば、両者は分離されて検出・定量される。ABD標識体は還元型チオールの存在量を、SBD標識体は酸化型チオールの存在量を示している。標品のチオール類をこの

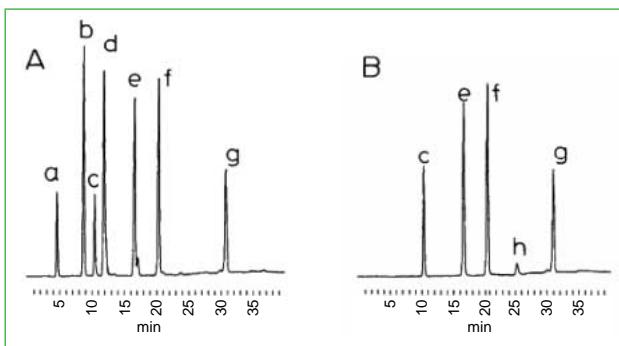


図4 チオールおよびジスルフィド混合物をABD-F, SBD-Fで標識化して得られたクロマトグラム¹⁰⁾。(A) 試料をABD-Fで標識化した後に還元剤存在下SBD-Fで標識化；(B) 試料をABD-Fで標識化

ピーク : (a) SBD-cysteine ; (b) SBD-homocysteine ; (c) ABD-cysteine ; (d) ABD-glutathione ; (e) ABD-homocysteine ; (f) ABD-glutathione ; (g) ABD-N-acetylcysteine ; (h) ABD-Fの加水分解物

ようにして処理した試料から得られたクロマトグラムを図4に示した¹⁰⁾。この方法を実験的臓器がん¹¹⁾やC型肝炎マウス¹²⁾に適用すると、病態時においては、酸化型/還元型チオールの比率が増加しており、生体が酸化状態にあることが明らかになった。

4.2 アミノ酸とD,L-アミノ酸の分離・定量

上記したように、NBD-Fと反応して生成したNBD標識化アミノ酸は、ODSカラムHPLC-蛍光検出により高感度分離・定量できる^{1~3)}。これらを基に、本年改正の日本薬局方第15改正版には、NBD-Fがアミノ酸用蛍光試薬として収載されている。

ODSカラムにて分離されたNBD標識化セリンのピーク画分を、カラムスイッチングを使用して光学活性固定相カラムに送り込むとNBD標識化D-セリンとNBD標識化L-セリンが分離定量される。血清中全セリン濃度に対するD-セリン濃度の比をとると、統合失調症患者では健常人に比べ低いことが判明した¹³⁾。このことは当該疾患の診断に使える可能性がある。

同じようにしてラット脳内のアスパラギン酸濃度を調べてみたところ、松果体のD-アスパラギン酸濃度がL-アスパラギン酸濃度より高いことが分かった⁵⁾。この事実は当時の常識からすれば信じられないことであった。その後、D-アスパラギン酸がバイオリズムを司るメラトニンの分泌に関与することが示唆され、さらに、神経の成長過程¹⁴⁾や精子生成時の出現¹⁵⁾が明らかにされるに及び、現在では、D-アスパラギン酸が哺乳類体内である種の役割を果たしていることが明らかとな

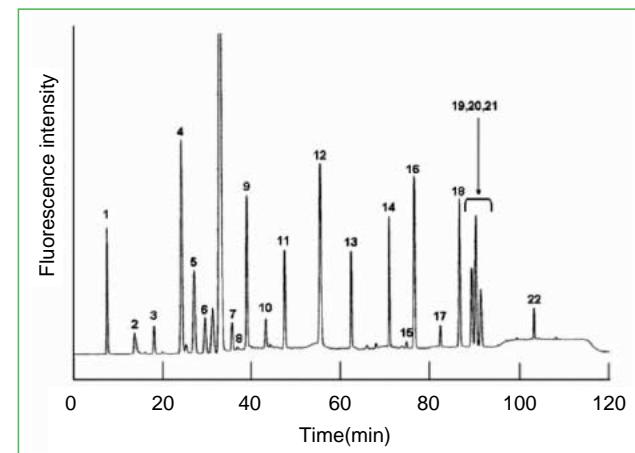


図5 ラット血漿中アミノ酸をNBD-Fで標識化して得られたクロマトグラム³⁾。

ピーク : 1 : NBD-Tau, 2 : NBD-His, 3 : NBD-Asn, 4 : NBD-Gln, 5 : NBD-Ser, 6 : NBD-Arg, 7 : NBD-Cit, 8 : NBD-Asp, 9 : NBD-Gly, 10 : NBD-Glu, 11 : NBD-Thr, 12 : NBD-Ala, 13 : NBD-Pro, 14 : NBD-*a*-amino-n-caproic acid(IS) 15 : NBD-Met, 16 : NBD-Val, 17 : NBD-Orn, 18 : NBD-Lys, 19 : NBD-Ile, 20 : NBD-Leu, 21 : NBD-Phe, 22 : NBD-Tyr.

りつつある。

4.3 NBD-Fによるラット血漿中アミノ酸の分離定量の操作手順と結果

ここではNBD-Fによる血漿中アミノ酸の分離定量について記す³⁾。まず、採取した血漿10μLに、内部標準物質-D-アミノ-n-カプロン酸(100μM)水溶液10μL、アセトニトリル125μL、メタノール355μLを加えて激しく攪拌しタンパク質を変性させた後、遠心分離し除タンパクした後の上清を得る。この20μLを減圧乾固し、ホウ酸緩衝液(0.1M, pH8.0)20μLとNBD-Fアセトニトリル溶液(10mM)25μLを加え、60℃, 2分間加熱する。冷却し、0.1%トリフルオロ酢酸溶液(水/アセトニトリル=90/10)455μLを加える。得られた溶液をメンブランフィルターでろ過し、25μLをHPLCに注入する。固定相にはODSカラムを用い、移動相には、トリフルオロ酢酸を0.05~0.1%含んだ、水、アセトニトリル、テトラヒドロフランの混合溶液を用いてグラジエント溶離を行い、NBD標識化アミノ酸を分離し、励起波長470nm、蛍光波長530nmで蛍光検出する。得られたクロマトグラムを図5に示した。

5. おわりに

本稿では、方法の普及化を願いつつ、蛍光試薬を用いるHPLCのプレカラム標識化法の現状を記した。一般読者の方々が、蛍光標識化HPLCに少

しでも興味を感じ、試してみたいと思われたらこの上なく嬉しいことである。メーカーの方々も本稿により、蛍光標識化HPLCの自動化を試みてみようという気になって頂けたら、これもまた嬉しいことである。

参考文献

- 1) Y.Watanabe and K.Imai : Pre-Column Labelling for High-Performance Liquid Chromatography of Amino Acids with 7-Fluoro-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole and Its Application to Protein Hydrolysates. *J.Chromatogr.*, 239, 723-732(1982)
- 2) C.Aoyama, T.Santa, M.Tsunoda, T.Fukushima, C.Kitada and K.Imai : A fully automated amino acid analyzer using NBD-F as a fluorescent derivatization reagent. *Biomed.Chromatogr.*, 18, 630-636 (2004)
- 3) M.Tomiya, T.Fukushima, J.Kawai, C.Aoyama, S.Mitsuhashi, T.Santa, K.Imai, T.Toyo'oka : Alteration of plasma and cerebrospinal fluid glutamate levels in rats treated with N-methyl-D-aspartate receptor antagonist, ketamine. *Biomed.Chromatogr.*, 20, 628-633(2006)
- 4) P.Prados, H.Matsunaga, T.Mori, T.Santa, T.Fukushima, H.Homma, C.Kasai, K.Imai : Changes of plasma L-arginine levels in spontaneously hypertensive rats under induced hypotension. *Biomed.Chromatogr.*, 13, 27-32(1999)
- 5) Y.Watanabe and K.Imai : Sensitive Detection of Amino acids in Human Serum and Dried Blood Disc of 3mm Diameter for Diagnosis of Inborn Errors of Metabolism. *J.Chromatogr.*, 309, 279-286 (1984)
- 6) K.Hashimoto, T.Fukushima, E.Shimizu, N.Komatsu, H.Watanabe, N.Shinoda, M.Nakazato, C.Kumakiri, S.Okada, H.Hasegawa, K.Imai and M.Iyo : Decreased Serum Levels of D-Serine in Patients With Schizophrenia. *Arch.Gen.Psychiatry*, 60, 572-576(2003)
- 7) C.Toriumi and K.Imai : An Identification Method for Altered Proteins in Tissues Utilizing Fluorescence Derivatization, Liquid Chromatography, Tandem Mass Spectrometry, and a Database-Searching Algorithm. *Anal.Chem.*, 75, 3725-3730(2003)
- 8) M.Masuda, C.Toriumi, T.Santa and K.Imai : Fluorogenic Derivatization Reagents Suitable for Isolation and Identification of Cysteine-Cotaining Proteins Utilizing High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 76, 728-735(2004)
- 9) M.Masuda, H.Saimaru, N.Takamura and K.Imai : An improved method for proteomics studies in *C.elegans* by fluorogenic derivatization, HPLC isolation, enzymatic digestion and liquid chromatography-tandem mass spectrometric identification. *Bio-med.Chromatogr.*, 19, 556-560(2005)
- 10) T.Toyo'oka, S.Uchiyama, Y.Saito and K.Imai : Simultaneous Determination of Thiols and Disulfides by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Anal.Chim.Acta*, 205, 29-41(1988)
- 11) T.Toyo'oka, F.Furukawa, T.Suzuki, Y.Saito, M.Takahashi, Y.Hayashi, S.Uzu and K.Imai : Determination of Thiols and Disulfides in Normal Rat Tissues and Hamster Pancreas Treated with N-Nitrosobis(2-oxopropyl)amine using 4(Aminosulfonyl)7-fluoro-2,1,3-benzoxadiazole and Ammonium 7-Fluoro-2,1,3-benzoxadiazole-4-sulfonate. *Biomed.Chromatogr.*, 3, 166-172(1989)
- 12) K.Moriya, K.Nakagawa, T.Santa, Y.Shintani, H.Fujie, H.Miyoshi, T.Tsutsumi, T.Miyazawa, K.Ishibashi, T.Horie, K.Imai, T.Todoroki, S.Kimura and K.Koike : Oxidative Stress in the Absence of Inflammation in a Mouse Model for Hepatitis C Virus-associated Hepatocarcinogenesis. *Cancer Res.*, 61, 4365-4370(2001)
- 13) K.Imai, T.Fukushima, K.Hagiwara and T.Santa : Occurrence of D-Aspartic Acid in Rat Brain Pineal Gland. *Biomed.Chromatogr.*, 9, 106-109(1995)
- 14) K.Sakai, H.Homma, J.Lee, T.Fukushima, T.Santa, K.Tashiro, T.Iwatubo and K.Imai : Emergence of D-Aspartic Acid in the Differentiating Neurons of the Rat Central Nervous System. *Brain Res.*, 808, 65-71(1998)
- 15) K.Sakai, H.Homma, J.A.Lee, T.Fukushima, T.Santa, K.Tashiro, T.Iwatubo and K.Imai : Localization of D-Aspartic Acid in Elongate Spermatids in Rat Testis. *Arch.Biochem.Biophys.*, 351, 96-105, 1998.
- 16) K.Hashimoto, T.Fukushima, E.Shimizu, N.Komatsu, H.Watanabe, N.Shinoda, M.Nakazato, C.Kumakiri, S.Okada, H.Hasegawa, K.Imai and M.Iyo : Decreased Serum Levels of D-Serine in Patients With Schizophrenia. *Arch.Gen.Psychiatry*, 60, 572-576(2003)
- 17) H.Hasegawa, T.Fukushima, J-A Lee, K.Tsukamoto, K.Moriya, Y.Ono and K.Imai : Determination of serum D-lactic and L-lactic acids in normal subjects and Diabetic patients by column-switching HPLC with pre-column fluorescence derivatization. *Anal.Bioanal.Chem.*, 377, 886-891(2003)

U.D.C.391.5 : 543.421-145.1 : 543.272.81 : 546.49 : 669.213.2

還元気化 - 金アマルガム - 原子吸光分析法を用いた頭髪水銀分析

Hair mercury analysis with cold vapor - gold amalgamation - atomic absorption spectrometry

吉永 淳* 大野 佐代子** 荒川 千夏子***



吉永 淳

大野 佐代子

荒川 千夏子

1. はじめに

1950年代のメチル水銀による水俣病の発生は、日本の公害史上もっとも重大な事件のひとつであった。とくに母親にはほとんど影響がないレベルのメチル水銀によって、生まれてきたこどもに重篤な健康影響が出現する「胎児性水俣病」は、いかに胎児が弱い存在であるかをわれわれに教えてくれた。有害化学物質などの対策・規制は、常に胎児のように脆弱な対象を念頭に置いて行われるべきである。

ヒトのメチル水銀への曝露レベルを表す指標としてよく用いられるのは、頭髪中の総水銀濃度である。日本人のように魚をよく食べ、職業曝露などによる水銀曝露のないヒトの場合、頭髪中に含まれる水銀は9割以上がメチル水銀だからである¹⁾。血液(全血)総水銀濃度も良い指標であるが、頭髪の方が採取が容易で、室温でも保存できるので便利である。さらに頭髪は毛根側から先端にかけて、メチル水銀曝露の時間経過を記録しているので、数週間から数ヶ月前からの曝露歴も明らかにできる利点がある。環境中に天然に存在する微量のメチル水銀は食物連鎖の過程で濃縮されるために、マグロなど肉食の栄養段階が高位の大型魚類には高濃度のメチル水銀が蓄積している。したがってこうした魚をよく食べる日本人の頭髪水銀濃度(3686人の幾何平均値で1.96mg/kg²⁾)は世界的に見ても高いレベルであることも知られている。

1970年代になってイラクでも食物汚染による大規模な集団メチル水銀中毒が起こり、頭髪水銀を指標としてさまざまな調査が行われた。その過程で、妊婦の頭髪水銀濃度が20mg/kg程度でも、生まれてきたこどもの成長に遅れ(一人立ちが遅い、おしゃべりの始まりが遅い、など)が見られる可能性が指摘された³⁾。このレベルの頭髪水銀濃度は、けっして異常に高いというほどではなく、

魚をたくさん食べる人々の頭髪中濃度との差はそれほど大きくなない。たとえば筆者らの研究室で10人程度の学生を対象に頭髪水銀を測定すると、平均値は2 mg/kg程度に落ち着くが、6 mg/kgくらいの者は簡単に見つかる。すなわち、メチル水銀による健康影響は、重篤さの点ではともかく、水俣病やイラクでの中毒のような特別な場合でなくとも、われわれが日常摂取する魚からの曝露によっても起こるかもしれない、ということを意味している。

こうしたことを背景として、1980年代になると、魚食民族を抱える国を中心としてメチル水銀の胎児期曝露と小児の発達に関する大規模な疫学調査が行われるようになった(表1)。このなかで、デンマーク領フェロー諸島で行われた疫学調査⁴⁾の結果は信頼性の点で優れているために、日本の厚生労働省をはじめ各国におけるメチル水銀

表1 胎児期メチル水銀曝露と小児の発達に関する代表的な疫学

	年*	母親頭髪 Hg µg/g	子供数	子供年齢(月)	影響**
カナダ	1983	6	234	12-30	なし
NZランド	1986	8.3	74,234	48,72	あり?
ペルー	1995	7	131		なし
セイシェル	1995	5.9	>700	6.5-109	なし?
フェロー諸島	1997	4.5	588-883	12-168	あり
ポルトガル	1999	9.6	149	83	あり

* 論文が公表された年。

** 胎児期メチル水銀曝露によって何らかの発達影響が見いだされた場合に「あり」

表2 メチル水銀を多く含む魚類の摂食頻度の制限
(厚生労働省, 2005)^{*}

摂取量の目安 1回約80gとして妊婦は…	対象となる魚介類
2ヶ月に1回まで	バンドウイルカ
2週間に1回まで	コビレゴンドウ
週に1回まで	キンメダイ, メカジキ, クロマグロ, メバチマグロ, エッチュウバイガイ, ツチクジラ, マッコウクジラ
週に2回まで	キダイ, クロムツ, マカジキ, ユメカサゴ, ミナミマグロ, ヨシキリザメ, イシイルカ

* 妊婦および妊娠の可能性のある女性のみに適用。

のリスクアセスメントの基礎的データとなっている。2003年6月に厚生労働省が公表した「水銀を含有する魚介類等の摂食に関する注意事項」、その改訂版である2005年11月の「妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項」(表2)も、このフェロー諸島での知見を元に策定されたものである。

2. メチル水銀曝露評価法としての頭髪水銀分析

表1をみると、どの調査でも胎児期のメチル水銀曝露レベルは母親の妊娠中の頭髪総水銀濃度で表されていることがわかるであろう。このように頭髪総水銀濃度は子どもの発達影響を調査研究する環境保健学の分野ではルーチン分析項目となっている。疫学では数百人レベルの大規模な調査を行う場合が多いので、頭髪水銀分析には精度(真度)および精度(正確度)だけでなく簡便さも求められる。

総水銀の場合、水質、土壤など環境基準にかかる公定法は還元気化原子吸光法(CVAAS)が採用されている。これは検液中の水銀イオンを、塩化スズなどの還元剤を用いて水銀蒸気(Hg^0)に還元する一方、検液をバブリングすることによって追い出した Hg^0 を原子吸光検出器に運び、そこで原子吸収を測定する方法である。頭髪総水銀分析には公定法はないが(2004年環境省の「水銀分析マニュアル」⁵⁾の中には頭髪の分析法が挙げてある)、通常は酸分解後CVAASで定量してきた。頭髪を酸分解する際には、多くの場合硝酸をベースとする混酸が用いられるが、分解後の溶液中に残存する硝酸は、還元気化装置でバブリングすると NO_x の蒸気として検出部に運ばれることになる。 NO_x は水銀の原子吸収波長(253.7nm)に干渉する分子吸収を持つ。したがってほとんどの市販のCVAASシステムには還元気化後のガスを洗浄

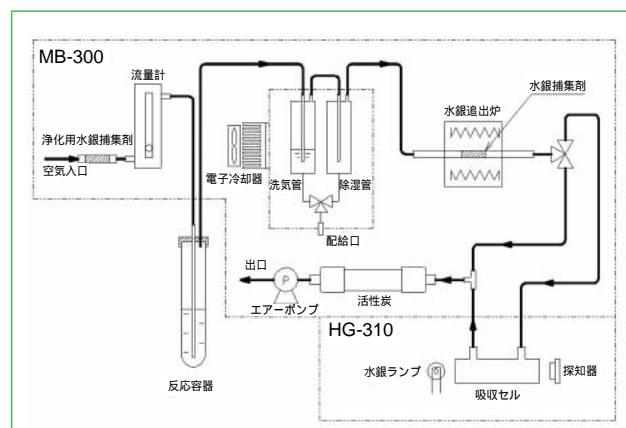


図1 還元気化 - 金アマルガム - 原子吸光分析システム(平沼産業
株製)

し、 NO_x を除去するためのアルカリ溶液トラップがついている。国外では還元気化した Hg^0 を含むガスから干渉成分を取り除くために金アマルガム法を採用している装置がある。これは金と元素状水銀が選択的・定量的にアマルガムを形成することをベースとした方法である。国内では加熱気化原子吸光分析装置には金アマルガムを使用して干渉成分を除去する機種が多いが、現在CVAASに金アマルガム法を採用した機種は市販されていない。今までのところ、アルカリ溶液トラップを使用したCVAASで妨害ガスの干渉による問題は指摘されていないが、複雑なマトリックスをもつ環境・生体試料の分析ではなるべく効果的な干渉抑制が望ましい。そうした意味で妨害除去実績の高い金アマルガム法をCVAASへ採用することを検討してみる価値があると考えた。

図1に示したのは、われわれが今回検討したCV-金アマルガム(GA)-AASシステム(平沼産業株)の構成図である。反応容器内硫酸酸性下で塩化スズにより還元気化した Hg^0 は珪藻土の表面にコーティングされた金とアマルガムを形成してトラップされるが、 NO_x など他の妨害ガスはトラップされることなく排気される。キャリアガスを十分流して妨害ガスを完全に除去したら、バルブを切り替えたのちに金アマルガムトラップを加熱して Hg^0 のみを水銀吸収セルに導入するものである。

3. CV-GA-AASシステムによる頭髪分析の基礎的検討

標準溶液としてシスティン0.001%を含む0.1mol/L硝酸溶液(Hg濃度、0~7.5ppb)を作成した。これを反応容器に5mLとり、硫酸(1+1)0.5mL、

表3 CV-GA-AASシステムの分析パラメータ

測定パラメーター	設定値
バブリング流量	0.3L/min
バブリング時間	5min
Hgランプ波長	253.7nm
金アマルガム加熱時間	1.0-1.5min
金アマルガム加熱温度	550-600

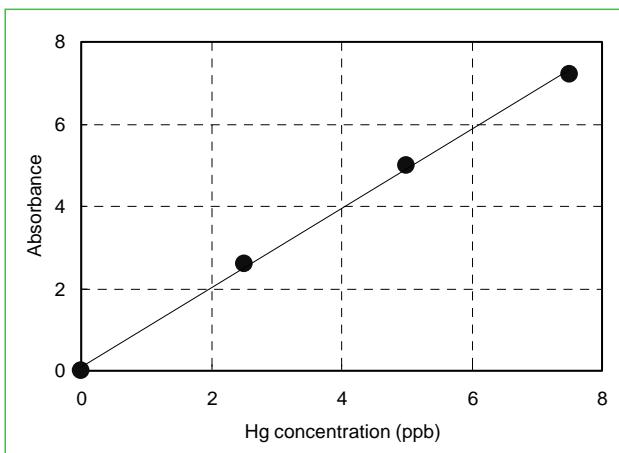


図2 CV-GA-AASシステムによる水銀の検量線

100g/L塩化スズ溶液0.5mL添加し、表3の条件で還元気化、金アマルガム化、原子吸光測定を行った。得られたピーク面積から図2のような検量線を作成して定量に用いた。プランクの吸光度の3に基づく検出下限は0.002ppb、総水銀絶対量として0.01ngであった。反応容器にとる試料量を増やせば検出下限はより低くなる。一方、標準液の濃度10ppb × 5mL = 50ngだと検量線は直線にならず、やや湾曲が見られる。7.5ppb × 5mL = 38ngくらいが検量線の直線性の上限であった。併行精度は1.4%と良好であった。

7mL容のネジ蓋付きPFAバイアルに頭髪試料25mgをとり、硝酸1mLを加えて蓋をし、ステンレス製の密閉分解容器にいれて120度で3時間分解した⁶⁾。冷却後、ガラス製遠沈管にPFAバイアルの内容を精製水で洗い込み、10mLに希釈した。頭髪中の水銀濃度は高いので、この希釈液を反応容器に1mLとて、0.001%システィン溶液を4mL、硫酸、塩化スズそれぞれ0.5mL添加してCV-GA-AASシステムで分析した。なお、この分析手順を考慮した場合、総水銀の頭髪中検出下限は0.004mg/kgとなる。日本人の頭髪水銀濃度は2mg/kg程度であるから、感度的には十分であることがわかる。

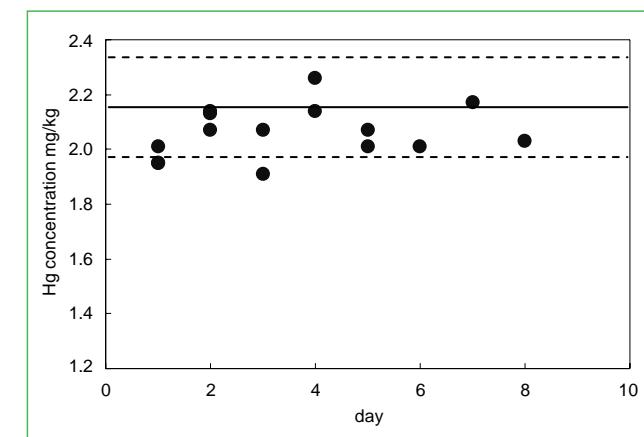


図3 頭髪認証標準物質(GBW09101)の測定結果。図中実線は認証値、点線はその不確かさの幅を示す。

4. CV-GA-AASシステムによる頭髪総水銀分析の精度

図3に示したのは、頭髪の認証標準物質(Certified Reference Material, CRM)である、GBW09101(Shanghai Institute of Nuclear Science, 中国)の分析結果である。筆者らの研究室では、1バッチの頭髪試料分解(~10試料)の際に、少なくともプランクとCRMをそれぞれ1つ以上試料同様に用意して、毎バッチの分析の精度管理を行っている。図3には合計で8バッチ分解の際の、CRM15サブサンプルの分析結果をプロットした。総平均 ± 標準偏差は、2.06 ± 0.09 mg/kgであり、認証値の2.16 ± 0.21mg/kgとよく一致した。国立環境研究所の頭髪CRMである、NIES CRM No.5の分析結果も、認証値4.4 ± 0.4mg/kgに対し4.51 ± 0.06mg/kg(n=3)ときわめて良い一致をした。CV-GA-AASシステムによって精度な分析値がえられることがわかった。

5. CV-GA-AASシステムの展望

以上のように今回検討したCV-GA-AASシステムは頭髪総水銀分析において十分な感度をもち、かつ精度・真度のよい、信頼性の高い分析値を提供しうることがわかった。そもそも頭髪は総水銀濃度が高いために、本研究においては一般的な装置の使用法で十分な感度が得られたが、環境水などのように試料の種類によっては水銀濃度がきわめて低い場合がある。その場合にもこのシステムを使用すれば金アマルガム形成によって水銀を干渉成分と分離することができるだけでなく、金トラップ上に水銀を濃縮することで検出下限濃度を下げることができる。これは単純に反応容器に導入する試料量を増やすことで達成できる。ただし

還元気化時のバブリング時間や塩化スズの添加量などを最適化する必要がある。

6. 日本人妊婦の頭髪総水銀分析への適用

2004年9月～2005年9月の間に九州地方某県内の2つの産婦人科を受診した妊娠20週以降の153名の妊婦を対象に、化学物質曝露によるヒト生殖能力への影響に関する調査⁷⁾の一環として頭髪を提供してもらった。このうち54名の頭髪総水銀濃度をCV-GA-AASによって測定した。その結果、最小～最大は0.4～4.4mg/kg、幾何平均1.2mg/kg(幾何標準偏差：1.8)であった。フェローフ島のデータを解析した結果、妊婦の頭髪総水銀濃度として12mg/kg以下であれば生まれてきた小児の発達影響が見られないとされている。このデータから考えると、今回の妊婦さんたちの頭髪総水銀濃度は最大(4.4mg/kg)でもその1/3であり、発達影響の問題はないことがわかる。

謝辞

本稿執筆にあたって平沼産業(株)の小滝修一、前出由紀男氏にお世話になりました。感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Suzuki et al.: Arch. Environ. Health, 48, 221 (1993)
- 2) A. Yasutake et al.: Tohoku J. Exp. Med., 199, 161 (2003)
- 3) IPCS: Environmental Health Criteria 101 Methylmercury, WHO, Geneva(1990)
- 4) P. Grandjean et al.: Neurotoxicol. Teratol. 19, 417 (1997)
- 5) 環境省: 水銀分析マニュアル(2004)
- 6) K. Okamoto, K. Fuwa: Anal. Chem. 56, 1758(1984)
- 7) 荒川: 東京大学博士論文(2006)

U.D.C.543.544.5 : 66-947.1 : 621-185.4 : 681.3 : 534.54

超高速液体クロマトグラフLaChromUltra™システム

LaChromUltra, Ultra High-Speed Liquid Chromatograph System

伊藤 正人* 豊崎 耕作* 石井 公彦* 清水 克敏*
和田 宏之* 東野 洋幸* 筒田 恒治* 福田 真人*

高分離性能を実現する。

2. 高速化の考え方

液体クロマトグラフィーの高速化とは一言で言うと、非保持ピークの出現時間 t_0 を極力小さくしていくことである。この単位時間である t_0 は、カラムに送り込む液体(移動相)がカラム1本分を通り過ぎるために要する時間である。移動相のカラム通過時間 t_0 が短くなれば、自ずとそれ以降に分離されるピーク(保持係数 $k=0, 1, 2, 3, \dots$)もそれに比例し速く溶出することができるわけである(図2)。

単位時間 t_0 を最小化するためにはカラム体積 V を小さくするか、流量 F を増加するかいずれかの方法がとれる。より本質的にはカラムの断面積 S の寄与を考慮から外すことができ、カラム長さ L を短くするか、線速度 u を引き上げるかのいずれかの手法をとることになる。ところが、長さ L を短くすることも、線速度 u を必要以上に引き上げることも、分離の性能である理論段数 N を著しく



図1 分離分析の新時代を切り拓く超高速液体クロマトグラフLaChromUltra™

*株日立ハイテクノロジーズ

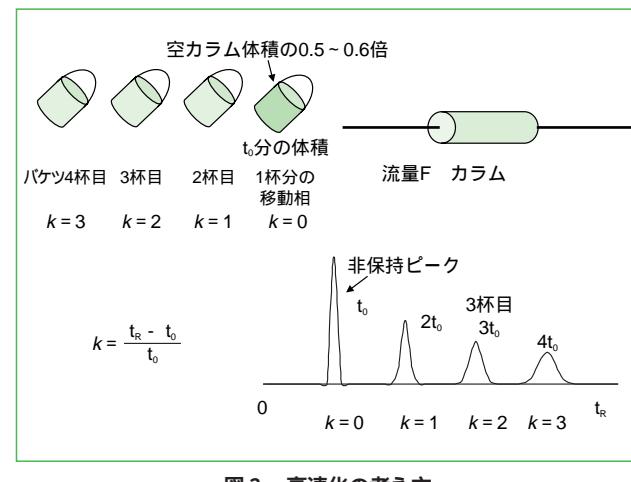


図2 高速化の考え方

低下し、一般的には高速性能と分離性能は相反することになる¹⁾。

ここでブレークスルーを起こすのが粒径2μmの充填剤である。粒径2, 3, 5μm充填剤の分離流速特性を所謂、van Deemter Plot(H vs u)で示す(図3)。粒径2μmは、3と5μmに比較し、線速度 u が増加しても理論段高さ H (理論段一段当たりの高さ : L を N で除したもの)が悪化しない特長を有している。粒径2μmを用いることにより、高速化に必要な条件、つまり長さ L を短くすること、および線速度 u を引き上げることいずれにも対応可能になるわけである。

移動相の送液圧力に限界のあることは高速化を阻害する一要因である。例えばカラムの分離性能 N を2倍に上げようとすると、カラムの長さ L を2倍にしなければならない。この場合流量 F をそのまま送液していても、分析(単位)時間 t_0 が2倍かかってしまう。さらに悪いことに送液圧力が制限されていると、このままでは圧力が2倍かかってしまうため流量 F を1/2倍にせざるをえず、結局は分析時間 t_0 が4倍になってしまふ。圧力制限下では分離性能 N を向上すると、分析時間は N の2乗に比例してかかってしまうことになる。このことが、システム圧力を引き上げることが高速高分離化のひとつの要件になっている理由である。

3. 製品の概要

LaChromUltraは単にシステム圧力の上限を60MPaに引き上げるだけではなく、様々な観点から高速・高分離化に必要な性能向上を図った。

(1) システム圧力

L-2160U形ポンプは吐出圧力を従来の1.5倍の60MPaに向上した。また性能向上のため、プランジャー・シール、チェック弁、圧力センサやポン

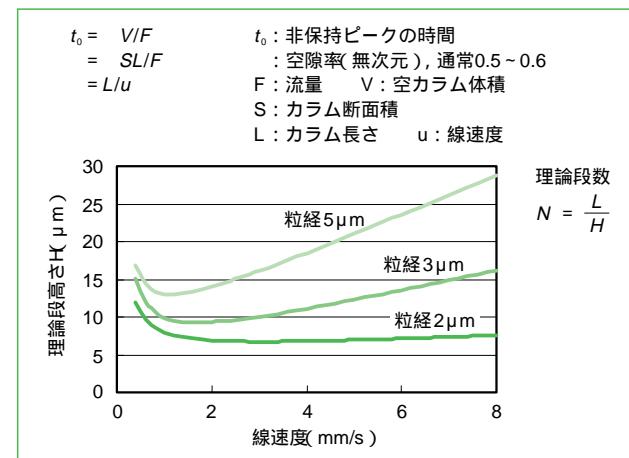


図3 分離流速特性 van Deemter Plot

プヘッドの構造を新規に設計した。L-2200U形オートサンプラーについても、ニードル、注入ポート、および注入バルブの耐圧力性能を引き上げた。

(2) 検出信号・データ収集時間

L-2400U形UV検出器は、クロマトグラム時間が短くなることに対応し、レスポンス(過渡応答時定数)を0.01(10ms)にまで高速化した。これに伴いデータ処理システムEZChrom Elite™ for Hitachiは、ピークのデータポイント数を確保するためにデータ収集時間を10ms(100Hz)サンプリングまで対応可能とした。

(3) カラム外の広がり

超高速分析では、カラム体積が比較的小さく分離性能も向上しているため、サンプル注入量が1~3μL(従来比1/10~1/3)と小さくなり、クロマトグラムの成分ピークを形成する濃度バンドの体積も小さくなる。このためピーク形状は配管チューブなど流路系内部体積での拡散の影響を顕著に受けやすい。この拡散影響を低減するためにオートサンプラー上の注入から検出器のフローセルまでの内部体積を小さく設計した。例えば内径0.1mmの細いチューブを採用し、検出器は低容量の3μLフローセルを標準装備とした。

(4) グラジエント溶出法

一般にグラジエント溶出法を用いる場合、タイムプログラム上で移動相を切り替えて、その移動相が実際にカラムに到達するまでに遅れの時間が発生する。この遅れをうむ体積はデュエルボリュームと呼ばれている。超高速分析ではグラジエント溶出法の妨げになるデュエルボリュームを極力小さくすることが要請される。LaChromUltraシステムでは、ポンプにある2液移動相の混合ポイントからカラムまでの流路内部体積も低減し、さらに低容量の200μLミキサも標準装備とした。

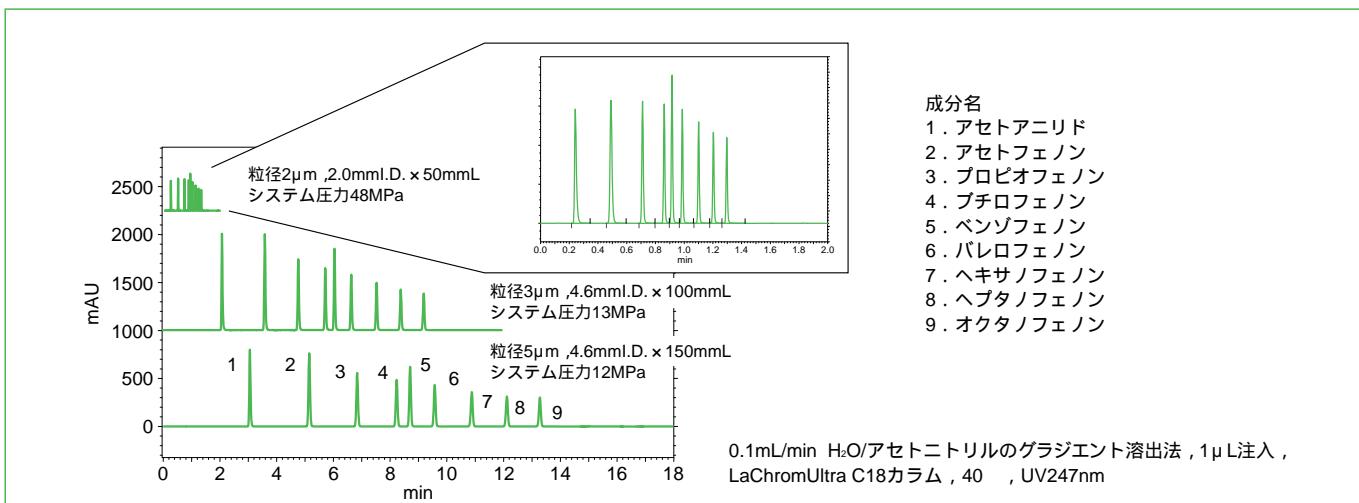


図4 アルキルフェノンの分析法移行性

またデュエルボリュームを考慮し、注入より先にグラジエント溶出を開始させ、注入の動作工程を一定時間遅れさせる先行グラジエント機能も選択可能とした。先行グラジエント機能により、サンプル注入後、即ち、切替えの移動相をカラムに送り込ませることができ、高い検出強度のシャープなピークが得られることになる。

(5) カラム温度

分析の高速化の手法として、カラム温度を比較的高めにして移動相の粘度を下げることによりカラムの圧力損失を抑える方法もとられている。汎用のL-2300形カラムオープンでは室温から65までカラム温度が設定可能である。L-2350形カラムオープンを使用すれば、さらに85まで温度を上げることができる。

4. 分析法

超高速液体クロマトグラフシステムのアプリケーションとして液体透過性の高いLaChromUltra C18(2 μm)カラムを用いた高速分析の例を示す。この充填剤は、オクタデシル基を持つ一般的な逆相クロマトグラフィー用シリカゲルであり、シリーズには分析法の移行性確保のために化学的な特性の等しい粒径2, 3, 5μmのラインナップを揃えた。

図4はアルキルフェノンの分析例である。高速分析には粒径2μmを、分析時間がかかる高分離分析には粒径5μmを用いた。高速分析から高分離分析へ、あるいは逆に高分離分析から高速分析へと粒径を換えることにより容易に分析法を移行することができる。

昨今、カテキン類は健康飲料・食品などに含ま

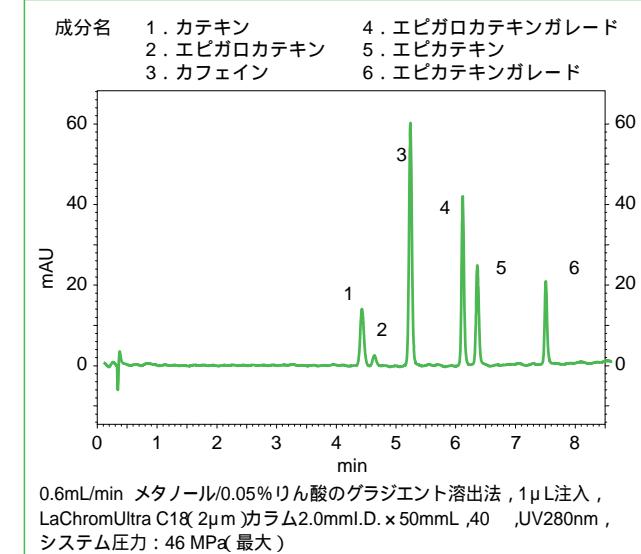


図5 カテキンの高速高分離分析例

れ成分分析のニーズが増しているが、類縁物質との分離が比較的難しい天然低分子化合物である。粒径2μmカラムを用いることにより高速かつ高分離に分析ができた(図5)。

5. おわりに

今後とも日立高速液体クロマトグラフは、ハードウェア・モジュール、データ処理ソフトウェア、およびカラム技術の向上を伴う分析法アプリケーションの開発を推し進め、高速・高分離・高感度など高性能化を目指す。

参考文献

- 津田孝雄 著「クロマトグラフィー 第2版 分離のしくみと応用」丸善(1995)



学会発表
ミニファイル

1. 23rd International Carbohydrate Symposium(2006.7/23 ~ 28 Canada)

Y. Takegawa(北海道大学), 他 : Glycopeptide profiling by using a zwitterionic type of hydrophilic-interaction chromatography/electrospray ionization ion trap mass spectrometry

2. 第26回日本糖質学会年会(2006.8/23 ~ 25 宮城県)

伊藤(日立ハイテクノロジーズ), 他 : 糖ペプチドの正・負MSⁿスペクトルを用いた直接構造解析

【要旨】近年, 質量分析計による糖タンパク質, 糖ペプチドシーケンス解析が急速に進歩しつつあるが, 糖鎖部分も含めた完全な構造解析にはまだ多くの課題がある。我々は, PA(2-アミノピリジン)化糖鎖を用いて, 正及び負イオンCID MSⁿスペクトルマッチングによる糖鎖構造解析を行ってきた。しかし, 試料の微量量化に伴い, 糖ペプチドから糖鎖を酵素や化学処理で切り出すことなく, 直接糖鎖構造解析することが要求されている。そこで今回, NanoHPLC/ESI-LinearIT-TOF MSを用いた糖ペプチドの正・負MSⁿスペクトル構造解析方法の検討を行った。

卵黄由来のN結合型ジシアリル糖ペプチドの負イオンCID MSⁿ(n=1~3)スペクトルは, 正

イオンモードと異なり, シアル酸の脱離が抑制される。更に, MS₁の親イオン($m/z=953.8$ ($z=3$))から得られたMS²スペクトルは, キトビオースのグリコシド結合間で開裂したフラグメントイオン($B_6, m/z=1000.4$ ($z=2$))を生成する。そのイオンから得られるCID MS³スペクトルは, PA化N型糖鎖から得られたCID MS₃スペクトルと一致することから, B6タイプのフラグメントイオンに対するMS³スペクトルマッチングによる糖鎖構造解析が可能であることが分かった。さらに, 糖ペプチドのアミノ酸シーケンスや糖鎖結合位置の決定も, MS³スペクトルにより可能である。

3. 17th International Mass Spectrometry Conference(2006.8/27 ~ 9/1 Czech)

K. Kanda(日立ハイテクノロジーズ), 他 : An Automated Proteomics Platform by On-line 2D-nanoLC/LIT-TOFMS Information Acquisition Techniques

【Summary】The challenges of comparing human serum proteins between the patient and healthy individuals lead to discover novel disease markers. However, to identify these markers require a platform, which is automated and efficient for the comprehensive analysis of human serum. In this study, we established fully automated system of on-line 2D nanoLC/LIT-TOFMS, which the data processing protocol called Information Based Acquisition(IBA)was introduced to support the analysis of complex protein mixtures. Here, we evaluated the performance of this system, whether it achieves to increase the identification number of unique proteins automatically from human serum.

Y. Sasakura(日立ハイテクノロジーズ), 他 : Identification of the Interacting Protein of Heme-regulated Phosphodiesterase from Escherichia coli Using Protein Microarray

【Summary】In our previous study, we have developed the novel protein immobilization method for the protein-protein interaction analyses on the solid surface. Anti-Tag antibody(Ab)was in advance, immobilized on the solid surface and tag-fused target proteins

were captured by antigen-antibody interaction. Using this method, the already known interaction of the heme-regulated phosphodiesterase from *Escherichia coli*(Ec DOS)was successfully detected on the solid surface.

In this study, we adopted this novel immobilization method to identify the protein interacting with Ec DOS. Ec DOS was immobilized on the solid surface via anti-Tag Ab, and *E.coli* lysate was applied in it. Interacting pro-

teins were captured on the surface, eluted from it, and analyzed by Nano-LC/LIT-TOF MS. We succeeded to identify GntR, which is the transcriptional regulator of Gnt operon, as the novel protein interacting with Ec DOS, and demonstrated their physiological relationships in vivo. These results suggested that this method would be useful to clarify the unknown protein-protein interactions.

K. Deguchi(北海道大学), 他 : Structural Analysis of N-glycopeptides by Using NanoHPLC/ESI-Linear IT-TOF MS and MS_n Spectral Matching

4. 2006 China-Japan-Korea Symposium on Environmental Analytical Chemistry (2006.9/14 ~ 18 中国)

K. Tanikawa(日立ハイテクノロジーズ), 他 : Sensitive Analysis by HPLC for Positive List System

5. 日本分析化学会第55年会(2006.9/20 ~ 22 大阪府)

松崎(日立ハイテクノロジーズ), 他 : メタクリレート系固相抽出剤を用いたアミノ酸分析のためのクリーンアップ法の検討

山本(日立ハイテクノロジーズ), 他 : セレン - DAN - 固相抽出 - 電気加熱原子吸光法による食品中セレンの高感度分析

【要旨】4価のセレンとDANの錯体である4,5-ベンゾピアセレノールを逆相系固相抽出剤ノビアスRP-SG1(日立ハイテクノロジーズ製)に抽出し, 溶出液を電気加熱原子吸光法(GF-AAS)により定量することにより, 数十ng/Lレベルのセレンを定量する手法を開発し, 環境水に適用した結果を第67回分析化学討論会にて発表した。今回はこの手法を食品試料に応用するための検討を行った。NIST SRM 1567a Wheat

Flourを硝酸-過塩素酸分解しセレン-DAN固相抽出した溶液の測定値は $1.0 \pm 0.05 \mu\text{g/g}$ となり認証値($1.1 \pm 0.2 \mu\text{g/g}$)の範囲内に入る良好な結果を得た。

また, Wheat Flour 0.5gを50mLの1M塩酸や5%NaOH溶液で振とう抽出した溶液をセレン-DAN固相抽出し測定したところ全セレンの30%程度が4価のセレンとして検出された。

米谷(日立ハイテクノロジーズ), 他 : 電気加熱原子吸光法を用いたケイ素分析におけるプランク値の低減化 河原井(日立ハイテクノロジーズ), 他 : 親水性GPC樹脂を用いた非放射線ECDによる食品中残留農薬の簡易分析 蛭田(日立ハイテクノロジーズ), 他 : メタクリレート系固相抽出充填剤を用いた非放射線ECDによる水中農薬の分析

堀込(日立ハイテクノロジーズ), 他 : 分光蛍光光度計を用いた固体試料蛍光量子収率の測定方法の検討

【要旨】蛍光材料の発光効率の評価に, 蛍光量子収率の測定がなされている。固体試料の量子収率を測定する際には, 量子収率が既知の標準蛍光物質がないため, 一般に測定されて

いる相対法を用いることができず、絶対法により量子収率を算出しなくてはならない。固体試料の場合、蛍光は表面測光のため、それぞれの試料により発する蛍光の方向依存性があり、それらの蛍光を集めるために積分球が必要とする。また、分光蛍光光度計は、測定システム由来(光源、分光器、積分球、ホトマールなど)の装置固有の波長特性があるので装置

関数を取得し、スペクトルの補正が必要である。特に、積分球を除いたスペクトルの補正方法は確立されているが、積分球を含めた補正の方法は、未だ完全ではない。本報告では、量子収率を測定する際のスペクトル補正に関して検討を行い、固体試料の量子収率の測定法を検討した。

6. 第18回日環協関東支部環境セミナーin Niigata(2006.10/12~13 新潟県)

坂元(日立ハイテクノロジーズ)、他：逆相系固相抽出剤を前処理に用いたセレンの高感度分析

7. Separation Science 2006(2006.10/26~27 東京都)

河原井(日立ハイテクノロジーズ)、他：親水性GPC樹脂を用いた食品中残留農薬の簡易分析
原田(日立ハイテクノロジーズ)、他：HPLCによる食品中糖分析法の検討

8. Human Proteome Organisation, 5th Annual World Congress(2006.10/28~11/1 USA)

M. Watanabe(日立ハイテクノロジーズ)、他：The Identification of Serum Proteins using Information Based Acquisition Techniques on Nano-LC/LIT-TOFMS

【Summary】This study reports the evaluation of Information Based Acquisition(IBA) method on NanoFrontier LD for the identification of serum proteins.

1. The repetitive measurement of the human

serum by NanoFrontier LD with IBA increased the number of identified proteins.

2. A model biomarker added to the human serum at the patient level was identified by the repetitive measurement with IBA.

Y. Sasakura(日立ハイテクノロジーズ)、他：Sample preparation methods using immobilized proteins prior to the Mass spectrometry analyses

【Summary】The concentration of the target proteins and the rapid proteolitic digestion would become necessary for the focused proteome analyses using Mass spectrometry (MS) In this study, we adapted the protein immobilization techniques to develop these sample preparation methods.

First, a method to capture the interacting protein was constructed. Target protein was immobilized on the solid surface via anti-Tag Ab, and clued lysate was applied in it. Interacting proteins were captured on the surface, eluted from it, and analyzed by Nano-LC/LIT-TOF MS. We succeeded to identify the novel

protein interacting with model protein, and demonstrated their physiological relationships in vivo. These results suggested that this method would be useful to clarify the unknown protein-protein interactions.

Second, protein digestion system using immobilized enzymes was developed. We constructed the reaction unit for the micro-scale sample convection on the enzyme-immobilized solid surface. Proteins were digested using this unit, and successfully identified by MS. Glycopeptidase F(NGF) an enzyme that cleaves N-glycans from glycoproteins, was also immobilized and used to remove the gly-

cochains from human immunoglobulin G (IgG) Trypsin and NGF were immobilized on the single solid surface and used to obtain peptides and glycochains from IgG, simultaneously. Glycochains were labeled with fluorescence reagent and analyzed by HPLC. Several

peaks corresponding to the glycochains of IgG were detected. These results suggested that the simultaneous digestion system, by immobilized multiple enzymes(trypsin and NGF)would be effective for the rapid structural analysis of proteins and glycochains.

9. 第17回クロマトグラフィー科学会議(2006.10/31~11/2 宮城県)

伊藤伸(日立ハイテクノロジーズ)、他：NPLC/MS/MSによるラット脳中のリン脂質の分析

【要旨】リン脂質の一種であるPhosphatidylInositol(PtdGlc)は最近発見された新規の脂質で、分子内にリン酸とグルコースを有する。グリア細胞の一種であるアストログリアのラフトと呼ばれる生体膜中の脂質微小領域に局在し、神經細胞の回路形成に関わっていると思われる成分であり、現在精力的に研究が進められている。

生物試料中に存在するリン脂質成分を分析する場合、生体試料から脂質を抽出した後に、溶媒抽出法や各種クロマトグラフィー法を組み合わせて各脂質成分を分離精製することが汎用さ

れる。今回、ラット脳より抽出したPtdGlcを含む脂質抽出物をLC/MS/MS測定し、各脂質クラスの相互分離とPtdGlcの分析を行う系について検討した。分離カラムには(株)GLサイエンス製Inertsil SIL-100A(0.075mmID × 150mmL)を、LC / M Sには(株)日立ハイテクノロジーズ製NanoFrontier Lをそれぞれ用いた。分離カラムには(株)GLサイエンス製Inertsil SIL-100A(0.075mmID × 150mmL)を、LC/MSには(株)日立ハイテクノロジーズ製NanoFrontier Lをそれぞれ用いた。順相クロマトグラフィーにより

リン脂質を分離した場合、各脂質クラスはほぼ同じ溶出挙動を示すことが知られている。LC/MSシステムによる各種リン脂質混合試料の測定結果をFig. 1に示す。シリカカラムを用いることで、PtdGlcを含む各脂質クラスを相互分離することが可能であった。各成分の同定は保持時間だけでなくMS / MSスペクトルパターンからも行い、同質量数の官能基を有するPtdGlcとphosphatidylinositol(PtdIns)が識別出来ることを確認することができた。

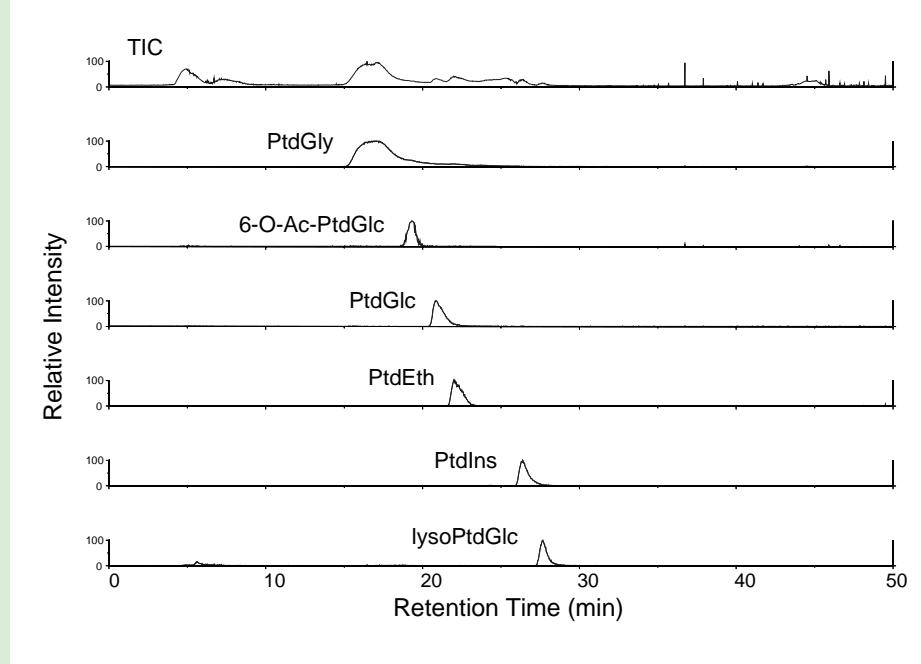


Fig. 1 Total ion chromatogram and extracted ion chromatograms of the glycerophospholipids standard mixture.

成松(日立ハイテクノロジーズ)、他：アミノ酸分析における高分離分析法の検討

10. プロテオーム医療創薬研究会ワークショップ(2006.11/10 神奈川県)

神田(日立ハイテクノロジーズ), 他: プロテオミクスのための前処理および質量分析装置

11. THE 2006 MEETING OF THE SOCIETY FOR GLYCOBIOLOGY(2006.11/15~19 USA)

H. Ito(日立ハイテクノロジーズ), 他: Structural Analysis of O-Glycopeptides Employing Negative- and Positive-Ion MSⁿ Spectra Acquired by nanoHPLC/ESI-Linear Ion Trap Time-of-Flight Mass Spectrometer

【Summary】 Recently, we reported that MSⁿ spectral matching simply based on correlation coefficient calculations between positive/negative-ion MSⁿ spectra is useful and applicable to the structural assignment of PA N-glycans and N-glycans binding to peptides without releasing them, enzymatically or chemically. In this presentation, this approach is extended to the structural assignment of O-glycan of glycopeptides. This direct assignment method of O-glycans is particularly suitable for O-glycopeptides which is still missing a versatile enzyme like PNGase F for N-glycopeptides. Experiments were performed by using a Hitachi NanoFrontierL system consisting of a capillary HPLC and an ESI-Linear IT-TOF MS. The samples used were synthetic O-glycopeptides binding a sialyl N-acetyllactosamine(3'-SLN) and a sialyl Lewis x(sLex). The samples were dissolved in water/acetonitrile.

Flow rate was 200 nL/min. MSⁿ spectra were acquired varying CID gain(energy) in 0.6-2.6. Positive-ion MS² spectra caused neutral losses of a fucose and a sialic acid, and therefore, they were useless for the structural assignment of O-glycans. In the negative-ion mode, the CID MS² spectra of O-glycopeptides showed a relatively abundant glycoside-bond cleavage between the core Nacetylglucosamine(GlcNAc) and serine that yields deprotonated C3-type fragment ions of O-glycan. The structure of sLex oligosaccharide was simply assigned by comparing the CID MS³ spectrum derived from the C3-type fragment ion with the CID MS² spectra of the sLex and sLea standards(i.e., negative-ion MSⁿ spectral matching). The amino acid sequence of the peptide including the glycosylation site was determined from the MS² spectrum in the positive-ion mode.

12. LC-DAYS 2006(2006.11/30~12/1 長野県)

谷川(日立ハイテクノロジーズ): イオン化率の向上法

13. 第3回茨城地区分析技術交流会(2006.11/30~12/1 茨城県)

原田(日立ハイテクノロジーズ): HPLCによる糖分析法の検討

【要旨】 オリゴ糖や糖アルコールが示す整腸作用や抗う蝕性などの生体調整作用に注目が集まり、糖分析の重要性が高まっている。糖類を高感度に分析する方法としてHPLCが一般的に用いられる。糖類がUV吸収を示さないことから、検出法としては示差屈折率検出器(RI), ポス

トカラム誘導体化蛍光検出、電気化学検出器(ECD)などが用いられる。演者らはこれらの分析法の比較検討を行い、種々の試料の糖分析に応用した結果、各試料に適した糖分析法に関する知見を得た。

14. 第1回 明日の質量分析を創る若手討論会(2006.12/7 山梨県)

渡辺(日立ハイテクノロジーズ), 他: The Identification of Serum Proteins using Information Based Acquisition Techniques on Nano-LC/LIT-TOFMS

15. 第200回記念液体クロマトグラフィー研究懇談会例会(2006.12/22 千葉県)

谷川(日立ハイテクノロジーズ): 最先端を食品分析に

お詫び

前号Vol.49 No.2 学会発表ミニファイル6. 30th Symposia on High Performance Liquid Chromatography and Symposia on Column Liquid Chromatography(2006/06/18~22 米国)(16ページに掲載)の図が間違っていました。正しい図は下の通りです。お詫びして訂正いたします。

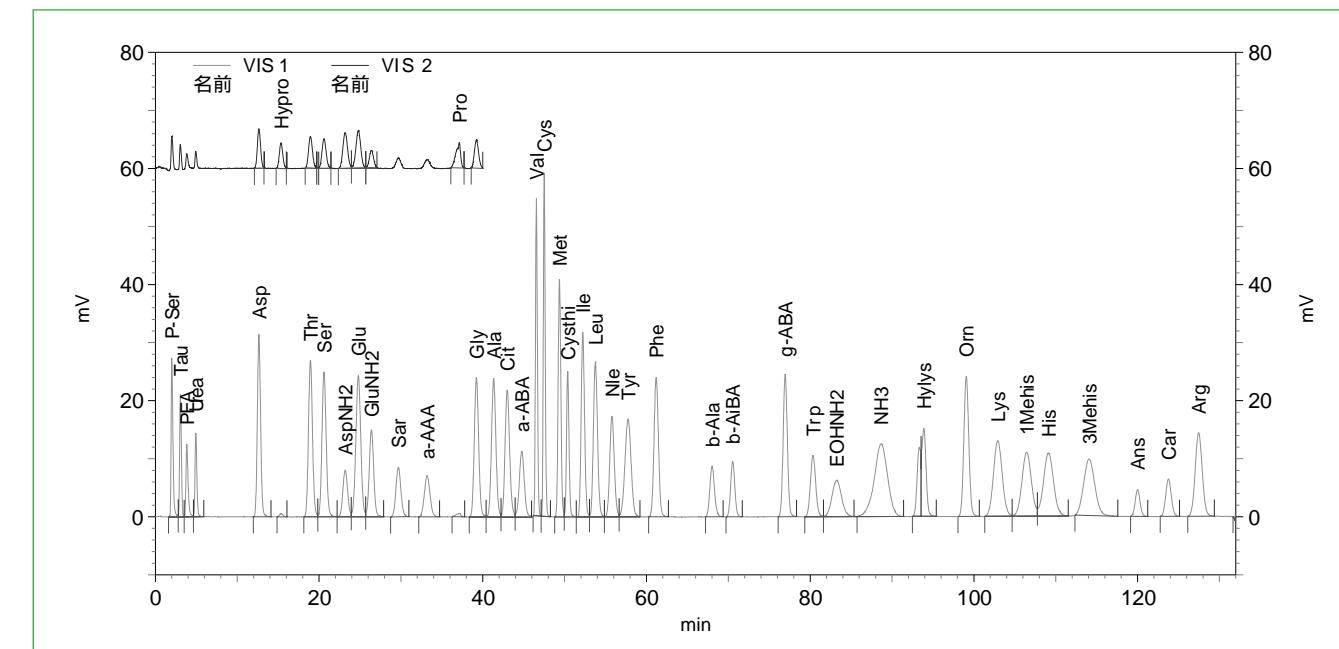


図2 ノルロイシン(Nle)を含む高分離生体液法クロマトグラム

テクニカルデータ発行ミニファイル

日立ハイテクが製品別に発行しているアプリケーションデータシート“TECHNICAL DATA”発行紹介です。

題目	コエンザイムQ10の分析 Analysis of Coenzyme Q10
機種	L-2000形日立高速液体クロマトグラフ Model L-2000 Series High Performance Liquid Chromatograph
シートNo	LC NO.194
発行日	2006年7月
要約	<p>コエンザイムQ10は脂溶性ビタミンの一種であり、体内においてエネルギー生産、抗酸化作用などの働きを示すことが判っています。これまで代謝性強心剤の医療用医薬品として承認・販売されてきましたが、平成13年に規制緩和され(医薬発第243号)、食品として扱えるようになりました。近年、その機能性から、健康食品素材として注目を集めており、コエンザイムQ10を含有した一般食品(いわゆる健康食品)が数多く商品化されています。</p> <p>本稿では、食品中のコエンザイムQ10の分析例をご紹介しています。食品分野では、目的成分の同定を行うことも重要であることから、ここではダイオードアレイ検出器を用いて分析を行っています。</p>
題目	陰イオン界面活性剤の分析(2) Analysis of Anionic Surfactant(2)
機種	L-2000形日立高速液体クロマトグラフ Model L-2000 Series High Performance Liquid Chromatograph
シートNo	LC NO.195
発行日	2006年7月
要約	<p>平成15年5月に水質基準に関する省令が改正され、その検査方法が公布されました。陰イオン界面活性剤は、その発泡性により浄水工程を妨害することが指摘され、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5成分の合計(C10:デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、C11:ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、C12:ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、C13:トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、C14:テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)で0.2 mg/Lの基準値が定められました。検査方法は、告示の別表第24「固相抽出-HPLC法」として定められています。</p> <p>No.175「陰イオン界面活性剤の分析」において、直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸(LAS: Linear Alkylbenzene sulfonate)の分析例についてご紹介しました。本稿では、アルキル鎖が分岐型の陰イオン界面活性剤の分析例についてご紹介しています。固相抽出による前処理では、日立固相充填カラム NOBIAS RP-OD1(L)を使用しました。</p>
題目	カメラ付き携帯電話に用いられる光学素子の分光特性の測定 - 微小サンプル測定付属装置の紹介 - Measurement of Spectroscopic Characteristics of Optical Parts for Cellular Phone with Camera - Introduction of Microsample Measurement Accessory -
機種	U-4100形分光光度計(固体試料測定システム) Model U-4100 Spectrophotometer(Solid Sample Measurement System)
シートNo	UV-VIS NO.140
発行日	2006年7月
要約	<p>カメラ付携帯電話やデジタルカメラ、デジタルビデオカメラなどの撮像素子の普及に伴い、それらの小型化・高機能化が進んでいます。特に目で見た映像を忠実に表現するために、微小なレンズやレンズとともに使用されるフィルターの光学特性を正確に評価することが求められています。</p> <p>U-4100形分光光度計は、測定目的に応じて分光器、試料室、検知器を組み合わせてカスタマイズできるという特長をもつため、光学部品の分光特性を測定する目的に最適です。本稿では、微小サンプル測定付属装置とU-4100形分光光度計を組み合わせてカメラ付き携帯電話に用いられるレンズユニットの透過特性を評価した例を紹介しています。</p>

題目	のぞき見防止フィルムの可視光透過率測定 - 角度可変透過付属装置の紹介 - Measurement on Visible Transmittance of Film -Introduction of Variable Angle Transmittance Accessory -
機種	U-4100形分光光度計(固体試料測定システム) Model U-4100 Spectrophotometer(Solid Sample Measurement System)
シートNo	UV-VIS NO.141
発行日	2006年7月
要約	<p>近年、IT機器の小型化が進み、携帯電話やパソコンがあらゆる場面で使用されています。それに伴い、これらの機器が公共の場で使用する機会が増え、プライバシーの保護のために、ディスプレイに貼るのぞき見防止フィルムが開発され市販されるようになりました。</p> <p>のぞき見を防ぐためには、携帯電話やパソコンを斜め方向からは見ることをできなくし、さらに垂直方向からはよく見えるようにする必要があります。つまり、フィルムに対して斜め方向の透過率は低い値を示し、垂直方向の透過率は高い値を示すものが優れたのぞき見防止フィルムと考えられます。</p> <p>本稿では、携帯電話用ののぞき見防止フィルムを取り上げ、U-4100形分光光度計(固体試料測定システム)と角度可変透過付属装置を用いて入射角を変えた時の透過スペクトルを測定し、フィルムの性能を評価した例を紹介しています。</p>
題目	肥料中カリウムの炎光分析 Analysis of Potassium in a fertilizer by atomic emission Spectrometry
機種	Z-2000シリーズ日立偏光ゼーマン原子吸光光度計 Model Z-2000 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer
シートNo	AA NO.114
発行日	2006年7月
要約	<p>肥料には作物の生育に必要な様々な成分が含まれており、肥料製造メーカー・農業試験所・肥飼料検査所・大学などの研究機関や分析センターなどでこれらの成分の測定が行われています。なかでも、肥料中の重要な成分として窒素、リン酸、カリウムがあり、三要素と呼ばれています。さらに、このなかでも、カリウムは根の発育を促進するため「根肥」といわれ、カリウムが不足すると、根の生育不良の他に果実の味や外見が悪くなる、葉の変色といった障害が起こります。従って、肥料中のカリウムの濃度管理は大変重要です。</p> <p>「肥料分析法(農林水産省農業環境技術研究所) - 1992年版 - 」において肥料中のカリウムの分析方法は、フレーム光度法(炎光光度法)が採用されています。本稿では炎光光度法を用いた肥料中カリウムの分析方法について紹介しています。</p>
題目	非放射線電子捕獲検出器による絶縁油中PCBの測定 Measurement of PCB in Trans Oil by Non Radioactive-Electron Capture Detector
機種	G-6000形日立ガスクロマトグラフ Hitachi Model G-6000 Gas Chromatograph
シートNo	GC NO52
発行日	2006年8月
要約	<p>PCB(ポリ塩化ビフェニル: Polychlorinated biphenyl)の構造は、ベンゼン環が2つ連なったビフェニル骨格の水素が塩素(1~10個)に置換されたもので、塩素基の数や置換位置により209の同族体が存在します。それらの中には、ダイオキシン類や残留性有機汚染物質(POPs)に分類されるものもあります。</p> <p>PCBは、熱・酸・アルカリに強く、分解しにくいという特性をもっており、絶縁油・コンデンサーなど多くの製品に使われてきました。しかしその毒性が問題となり国内では製造・使用が禁止され、無害化処理を行うまで保管が義務づけられています。</p> <p>絶縁油中のPCBの機器分析法ではGC/MS, GC/ECDが使用されていますが、絶縁油からのPCBの精製は困難であり、試料中に夾雜成分を多く含むためECDによる分析が主流となっています。</p> <p>これまでの非放射線電子捕獲検出器(Nr-ECD)は、クロマトグラム上に原因不明の反転ピークが出現するという問題があり実用化に至っていませんでした。日立G-6000形Nr-ECDはドーパントガスのイオン化過程にペニング効果を導入することによって反転ピークを抑制する新しいECDです。本稿では、絶縁油中のPCBをNr-ECDにより分析を行った例を紹介しています。</p>

ミニファイルでご紹介しているアプリケーションデータの詳細をご希望の場合は下記のアドレスよりお申込みください。
または24ページにご紹介しているSINAV(会員制サイト)にご入会いただければ直接インターネットで参照することができます。
http://www.hitachi-hitec.com/science/index_contact.html

新技術説明会ミニファイル

2006分析展の際に幕張にて開催された「新技術説明会」の内容をご紹介いたします。

新型ナノLCおよびLC/MSによる応用分野の拡大
伊藤伸也(バイオシステム営業本部 国内営業部 先端バイオ課)
新発売のナノLC「NanoFrontier nLC」とLC/MS「NanoFrontier LD」について発表しました。安定した低流量送液を実現したNanoFrontier nLCと、CIDモードを追加し成分・目的に応じたMS/MSが可能になったNanoFrontier LDの特徴を説明しました。また応用データとして糖鎖やリン脂質分析データを紹介し、これまで注力してきたたんぱく質・ペプチドだけでなく、低分子化合物を含めた幅広い分野に対応可能であることを示しました。

HPLCを上手に使いこなすコツ

鈴木裕志(那珂アプリケーションセンタ バイオグループ)

HPLCを使用していると、装置は正常に動作しているにも関わらずノウハウなどの面からデータが上手く取れないという状況に遭遇することがあります。しかし、知っている人は知っている「ちょっとしたコツ」というものは、専門書では逆に取り上げられにくいものです。お客様のデータ精度をさらに高めていただくために、装置、前処理、測定、再計算の「ちょっとしたコツ」を実際のデータとともに紹介させていただきました。

日立HPLCの高速化への取り組み

伊藤正人(那珂アプリケーションセンタ バイオグループ)

HPLCの高速化の手段として様々な装置やカラムが発表されている中、過剰に高い圧力や温度を用いなくとも、従来の1/10以下、1分間以内の分析時間を実現する「日立超高速液体クロマトグラフ LaChrom Ultra™」を開発しました。本システムは高い液体透過性のカラムを搭載することにより比較的穏やかな分析条件で運転することができます。粒径2 μm充填剤を用いる高性能カラムの能力を最大限に引き出すため、システム最大圧力を60MPa(当社比1.5倍)に強化し、検出・収集スピードを10ms(当社比5倍)まで高速化します。本システムを実際の分析データを交えながら紹介しました。

新形F-7000による最新アプリケーションと蛍光光度計の分析テクニックのご紹介

堀込純(那珂アプリケーションセンタ バイオグループ)

ますます需要の大きくなるライフサイエンス、バイオテクノロジー、また液晶、有機ELの工業材料分野など広い分野で有用な蛍光分析のテクニックを最新アプリケーションに併せて紹介しました。ライフサイエンス、バイオテクノロジー分野では、試料濃度の微量

化が進んでいることからも、超微量試料に関する分析テクニックを紹介しました。また、工業材料分野では波長特性の無い蛍光スペクトルを取得するためのノウハウとしてF-7000形から新規に採用された励起・蛍光スペクトルの補正技術(特許申請中)と有機ELの測定例を紹介しました。

「ノビアス」ならできる! 前処理のブレークスルーをあなたへ!

小野哲義(那珂アプリケーションセンタ バイオグループ)

分析装置を用いて試料を分析する際に、前処理がどれだけ重要なかを説明し、日立ハイテクグループとして、分析のトータルソリューションを提供する内容を紹介しました。(1)環境分野として、分析エラーを減少させることを目的として、(a)日立固相充填カラムの基本的な使い方、(b)試料中の微量有機溶媒存在時、(c)試料pHによる捕捉回収率を最新アプリケーションに併せて紹介しました。(2)食品分析としてポジティブリスト制施行後、残留農薬分析の迅速簡便化方法が求められていることから、新規開発品のノビアスGPC分画前処理カラムの紹介を行い、PR点として、(a)試料前処理ステップの減少、(b)有機溶媒使用量の減少、(c)前処理後の試料濃度の増加を最新アプリケーションデータに併せて紹介しました。

Z-2000形原子吸光光度計による 最新アプリケーションと原子吸光光度計の 分析テクニック(化学修飾剤)のご紹介!

米谷明(那珂アプリケーションセンタ バイオグループ)

Z-2000形による最新アプリケーションデータを、新発売の原子吸光データ集CD-ROMとともに紹介しました。また、電気加熱原子化法で用いられる化学修飾剤の原理、種類、調製方法、装置条件などの分析テクニックについて、特に環境分析における使い方、レジスト、重油などの分析における使い方と応用例を中心に紹介しました。

基礎からもう一度! 分光光度計による溶液測定のコツとノウハウ

和久井隆行(那珂アプリケーションセンタ バイオグループ)

分光光度計はバイオ、材料、食品、医薬など幅広い分野で使用されています。しかし、その準備や測定は簡単そうに見えて意外とコツやノウハウが要求されます。今回はセルの取り扱い方法、溶媒の選択方法、分光光度計の性能確認方法、低濃度、高濃度のサンプル測定方法を取り上げ、デモ対応で長年蓄積した「ちょっとしたコツ」を実際のデータとともに紹介しました。

新製品紹介

NEW PRODUCTS

日立超高速液体クロマトグラフ LaChrom Ultra™ 発売!

このたび日立ハイテクでは、超高速LC用カラム(2 μm充填剤)の採用と、超高速分析を実現するための各モジュールの最適化を行った超高速液体クロマトグラフ LaChrom Ultra™ を発売いたしました。

分離効率を維持したまま従来のHPLCと比べ、分析時間を1/10に短縮します(当社比)。それにより、使用溶媒も従来のHPLCと比べ削減することができます。



日立分光光度計 U-1900/2900 発売

このたび、汎用のU-1800/2800A/2810形分光光度計の後継機種として、U-1900/2900/2910を発売いたしました。

U-1900形は、測定条件を5つまで保存可能にし、多彩な測定機能を凝縮したベーシックなレシオビーム分光光度計、U-2900形は文字も大きく視認性の高い大形カラー液晶を採用したダブルビーム分光光度計です。U-2910形は従来同様ダブルビームのPC制御専用機です。また、オプションの小形サーマルプリンタ(DPU-414)は、従来は数値の印字しかできませんでしたが、スペ

クトル・検量線グラフを含むデータの印刷が可能となりました。



酸化チタン酸化法を応用した、 オンライン型TOC計「TOC-3000」のご紹介

全有機炭素(Total Organic Carbon)の量は改正水道法の基準でこれまで有機物の指標とされた「過マンガン酸カリウム消費量」に替わって、精度が優れている点で採用され、飲料水、リサイクル水、河川水、排水などの汚れ具合の指標として用いられています。

測定方法は、近紫外線を用いた光触媒酸化チタン酸化法を採用し、酸化効率に優れて安全性も高く、メンテナンスコストの低いコンパクトサイズの分析計で、ガスボンベも不要で有害な廃液の排出もないために夜間運転にも適しています。本法

は2006年1月公定法に採用されました。

(平沼産業株)
設計部 高橋 一)



ご紹介

日立ハイテクの会員制情報検索サイト 『SINAVI(エスアイナビ)』

「お客様の分析をサポートする日立ハイテク会員制サイト」です！

豊富なコンテンツをご提供 !!

主なコンテンツ

- ・製品概要、特長、仕様、カタログPDF、価格表
- ・アプリケーションデータ：約3000件掲載
- ・製品の技術解説・展示会・セミナー情報
- ・S.I.NEWS(本誌)をPDFファイルで掲載

ダイレクトに情報を届け !!

製品情報や展示会・セミナー情報などを定期的にメールでお知らせいたします(月2回)

ご質問・お問い合わせが簡単 !!

お問い合わせいただいた内容はお客様サポートセンターを通じて速やかにご回答します。

資料請求には送付先住所等の入力は不要です。

ご入会は無料です。お申込みは下記のアドレスで承っております。

http://www.hitachi-hitec.com/science/member/sinavi_info.html



より検索しやすく・使いやすく
2007年4月に
リニューアル予定！

◎ 株式会社日立ハイテクノロジーズ

北海道支店 札幌 (011) 707 - 3347
東北支店 仙台 (022) 264 - 2219
筑波支店 土浦 (029) 825 - 4801

本社(サポートセンター)
東京 (03) 3504 - 7211
中部支店 名古屋 (052) 219 - 1881
関西支店 大阪 (06) 4807 - 2511
京都営業所 京都 (075) 241 - 1591

四国営業所 高松 (087) 814 - 9911
中国支店 広島 (082) 221 - 4511
九州支店 福岡 (092) 721 - 3511

分析機器に関する各種お問い合わせは...

お客様サポートセンタ 電話(03)3504 - 7211

受付時間 8:50~11:50 12:45~17:30(土・日・祝日および弊社休日を除く)

本ニュースは会員制情報検索サイト「SINAVI」でもご覧になれます。

ご入会は無料ですので、下記URLにアクセスください。

http://www.hitachi-hitec.com/science/member/sinavi_info.html

編集後記

今年も冬が過ぎ、春になろうとしています。しかし、今年は異常なほど暖冬で、東京では、史上初めて雪の降らない冬だったとのことです。京都議定書が発効した2年前の本欄でも地球温暖化防止と国際間の枠組みのことを書きました。技術的課題や対策などいろいろ研究していることは情報として伝わってきますが、未だに各国がその対策を模索しているように見えます。早急に実行してもらいたいものです。さもないと、氷河の崩壊を招き、多くの島が消え、陸地が減少し、異常気象が多発することになるでしょう。

さて、私事になりますが、約5年間、本誌の編集人を受持ち、本欄を書いてきました

たが、本号で交代することになりました。内容が硬かったかと反省しております。長い間ご愛読いただき、本欄を借りて御礼申し上げます。

本誌は今後も継続して発行していきます。より読みやすく、皆様のお役に立つよう努力してまいります。ご意見等ありましたら、ご一報くださいようお願いします。

(原田 記)

インターネットホームページ
株日立ハイテクノロジーズ
ライフサイエンス関連
URL : <http://www.hitachi-hitec.com/science/>
本ニュースに関するお問い合わせは右記または、
株日立ハイテクノロジーズの上記各事業所へご連絡ください。

株日立ハイテクノロジーズ 販売促進部

〒105-8717 東京都港区西新橋1-24-14

電話(03)3504-7811 FAX(03)3504-7756

株日立ハイテクノロジーズ

那珂アプリケーションセンター

〒312-0057 茨城県ひたちなか市石川町11-1

電話(029)354-1970(代)

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
MARCH, 2007 VOL. 50 No. 1

発行 2007年3月10日

編集人 原田 勝仁

発行人 小林 紀雄

発行 株式会社日立ハイテクノロジーズ

〒105-8717

東京都港区西新橋1-24-14

電話(03)3504-7811(ダイヤルイン)

印刷 日立インターメディックス株式会社