

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14505

研究課題名(和文) 触れるプラズマを用いた表面付着物質分析装置の開発と残留農薬分析への応用

研究課題名(英文) Development of a new analytical system for surface adhesive compounds using touchable plasma and its application to residual agricultural chemical analysis

研究代表者

岩井 貴弘 (Iwai, Takahiro)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学研究センター・特別研究員

研究者番号：90756694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：熱に弱い物質の表面に付着している化学物質を高感度かつ迅速に分析できる、低温プラズマを用いた表面付着物分析手法の開発を行った。プラズマガスの温度を零下から100℃以上まで自由に制御できる、温度制御パルスマイクロプラズマ脱離・イオン化源を開発し、本プラズマを用いて0.85 nmolの検出下限値でマラチオン(殺虫剤)の質量分析に成功した。また、高い空間分解能でのマッピング分析を実現するために、低出力レーザーと低温プラズマを組み合わせた新しい表面付着物分析システムを開発した。これらの成果を組み合わせ、実用化を視野に入れた新しい小型サンプリングセルを開発・設計し、試作機を作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、前処理が不要かつダメージフリーな表面付着農薬の高感度な分析手法を提案し、農薬分析の基礎的な検証を行った。より効率的に農薬のサンプリングやイオン化を行うことのできる装置の開発が進めば、検疫所における残留農薬のハイスループット分析が実現できる。さらに、生体、医薬品、食品、工業製品などにおける様々な機材に付着した微量化学物質を高感度に分析することが可能となるため、皮膚表面付着物の分析による疾病の簡易診断、工場などの製造現場におけるオンラインの品質管理、空港での手荷物検査におけるセキュリティチェック、検問における違法薬物使用のチェックなど、広範な分野への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：There is a growing interest in the technique for analyzing chemicals attached on the surface without damaging the substance. In this study, a new analytical system for surface adhesive compounds using touchable plasma was developed and applied to residual agricultural chemical analysis. Temperature controllable high-power pulsed microplasma jet, gas temperature in downstream region of which can be controlled to be a desired temperature (30-100°C), was applied to analyze agricultural chemicals and absolute detection limit of 0.85 nmol was achieved in marathion analysis. To achieve higher spatial resolution in mapping analysis of surface adhesive compounds, a new analytical device was developed by hyphenating low power laser desorption source and low temperature plasma ionization source. Finally, A new plasma desorption/ionization cell was designed and developed for practical use.

研究分野：分析化学

キーワード：残留農薬分析 マッピング分析 温度制御プラズマ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

食品の安全性確保は、人々が安心・安全に健康的な生活を送るために最も重要な課題の一つであるが、依然として、農薬混入事件や食品偽装問題など、食の安全を脅かす事件は後を絶たない。特に、日本は食料の多くを海外からの輸入に依存しているため、検疫所における輸入食品の監視・検査の確実な実施は国民の安全確保のために極めて重要である。これに対し、輸入食品の検査としては、現在、標本を抽出しクロマトグラフなどを用いて残留農薬や動物用医薬品などを分析する手法が実施されているが、本手法では前処理に時間がかかる上に分析コストがかさむという課題がある。そこで、例えば、食品の表面に付着している fmol (10^{-15} mol) から amol (10^{-18} mol) レベルの微量な化学物質を高感度に、かつ食品に損傷を与えず(ダメージフリー)、迅速にその場にてスクリーニング分析を実施することが可能となれば、輸入や加工時の監視体制がより簡素かつ強固なものとなり、危険な食料品が流通することを未然に防ぐ可能性を高めることができる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、熱に弱い物質(生体や食品等)の表面に付着している化学物質を高感度かつ迅速に現場にて分析できる「触れる」低温プラズマを用いた表面付着物分析手法の確立である。従来の付着物分析法は、高強度レーザーや高温ガスを用いるため、生体や食品への適用が困難であった。そこで、研究代表者らが開発した、室温程度のプラズマで付着物を脱離させて質量分析を行う大気圧プラズマソフトアブレーション法(Atmospheric Plasma Soft Ablation method; APSA)と、マルチガスプラズマ及び温度制御プラズマの技術を統合して、新しい超高感度付着物分析装置の開発を行うことにより、試料表面に付着した微量物質がダメージフリーで分析可能となる手法を確立する。

3. 研究の方法

以下の3つのオリジナルアイデアを基にして、本研究の目的である熱に弱い物質の表面付着物分析法の開発を行った。

(1) 大気圧プラズマソフトアブレーション法

研究代表者は、新しい表面付着物高感度分析法である大気圧プラズマソフトアブレーション法(APSA)を考案し、開発を行ってきた。本手法では、研究代表者のグループが開発した、照射対象に熱や放電による損傷を与えない、「触れる」大気圧プラズマ(ダメージフリープラズマ)を利用する。本プラズマによって、表面付着物を熱で蒸発させるのではなく、プラズマ中の高エネルギー粒子の反応によって脱離させ、かつプロトンが付与して質量分析装置に導入することで分析を行う。ダメージフリープラズマを用いるため、皮膚や食品などの熱や放電による損傷が許されない試料にも適用可能である。この分析手法を表面付着農薬分析に最適化することで本研究の目的を達成する。

(2) 高出力マルチガスパルスマイクロプラズマ

研究代表者らは、独自に開発した高出力パルス電源(最大電力約100 kW, パルス幅20 μ s)とホローカソード電極を組み合わせることで、プラズマ中の電子密度やイオン密度が高く、化学的活性が高い高出力マルチガスパルスマイクロプラズマを生成することに成功している。本プラズマは、高出力のプラズマであるが、電源のパルス幅が短いため、プラズマのガス温度を室温程度に抑えることができる。また、照射対象との間で雷放電を生じないため、生体表面を含むあらゆる対象に照射可能なダメージフリープラズマが実現できる。さらに、このプラズマ源は、ヘリウム、アルゴン等の希ガス以外に、プラズマ化することが比較的難しい窒素、酸素、二酸化炭素、空気等のプラズマ化も可能なマルチガスプラズマである。ガスが異なれば生成される活性種も異なるため、照射対象や用途に応じた反応を選択することが可能になる。本プラズマをAPSAに応用して、農薬分析の高感度化を図った。

(3) 温度制御プラズマ

研究代表者らのグループは、プラズマの高い化学反応性を保ったままプラズマガス温度を零下から高温まで任意に制御できる温度制御プラズマを世界で初めて開発した。本プラズマでは、 -90°C ~ 150°C の範囲において、プラズマのガス温度を $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内の精度で自由に制御することが可能である。本技術をAPSAに応用し、適用可能な試料範囲の拡大、およびプラズマと付着物との化学反応の効率化を図った。

4. 研究成果

(1) 温度制御パルスマイクロプラズマを用いた残留農薬の分析特性評価

まず、室温程度の低温のアルゴン高出力パルスマイクロプラズマをAPSA用の脱離・イオン化源として応用した。物体表面に付着しているマラチオン、アミトラスなどの農薬(殺虫剤)を脱離・イオン化し、イオントラップ型質量分析装置に導入して分析したところ、試料分子の質量スペクトルを得ることに成功した。しかし、試料の種類によっては低温プラズマによる脱離効率が低く、実用的に十分な感度で分析できない場合があることがわかった。この問題を解決するためには、

熱によって分析対象試料の脱離を促進しつつ、基質にも損傷を与えないような最適なプラズマガス温度を選択する必要があると考えた。そこで、プラズマ化する前のガスを冷却・加熱することでプラズマガスの温度を制御する温度制御パルスマイクロプラズマを新たに開発して試料脱離とイオン化に用いた。プラズマガス温度を制御して各農薬試料の分子スペクトルとそのフラグメントイオン生成の関係を調査したところ、温度を変更すると各農薬試料に応じてフラグメントイオンの生成パターンが変わるといことがわかった。プラズマガス温度と各種農薬のモノマイオン強度の関係を図 1 に示す。プラズマガス温度を 30 から 100 まで徐々に変化させて農薬の分析を行ったところ、一番高いモノマイオン強度を与えるプラズマガス温度は分析対象の農薬によって異なるということが明らかになった。マラチオンの分析においてプラズマガス温度を 30 から 80 に変更すると、検出下限値が 4.3 nmol から 0.85 nmol となり、室温のプラズマを用いた場合よりも高感度な分析を実現することができた。本装置を用いることで、熱による試料脱離の効率化と分析対象への熱損傷のバランスを取ることが可能になる。

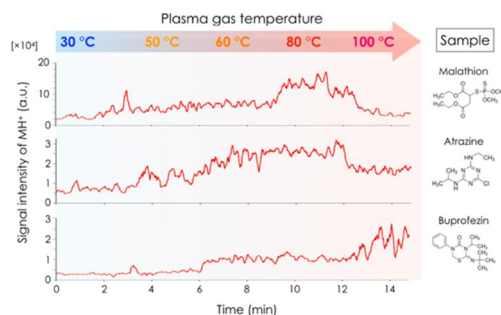


図 1 プラズマガス温度と各種農薬のモノマイオン強度の関係

(2) 低出力レーザーによる微少領域分析法の開発

温度制御パルスマイクロプラズマを脱離・イオン化源として用いた表面付着農薬分析システムの開発に成功したが、プラズマガスで表面付着物の脱離を行うため、高い空間分解能でのマッピング分析は原理的に困難であった。そこで、試料脱離用の低出力レーザーと試料イオン化用の低温プラズマを組み合わせた表面付着物マッピング分析システムを開発した。分析システムの概略図を図 2 に示す。この手法では、まず低出力な半導体レーザーを集光して表面付着物を直径数 100 μm 以下の空間分解能で局所的に脱離させる。レーザーのエネルギー密度は 2.0~3.0 mJ/cm^2 程度であるため照射対象に熱損傷を与えず、熱に弱い試料にも適用可能である。その後、脱離した表面付着物の分子を低温プラズマによってプロトン化して、質量分析装置に導入して分析を行う。本手法を用いてテフロンに付着させた 2-イソプロピルピリジジン 50 μg を分析した結果、低出力レーザー、低温プラズマを共に動作させた時のみ、プロトン付与によりイオン化された試料分子のピーク ($m/z = 122$) が得られ、本手法を用いて表面付着物の分析が可能であることが実証された。

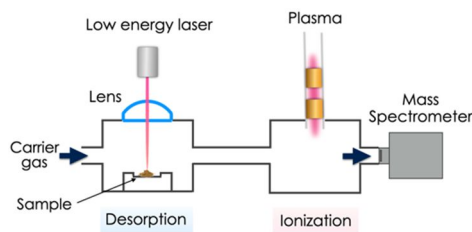


図 2 低出力レーザーと低温プラズマを組み合わせた表面付着物マッピング分析システム

(3) 農薬マッピング分析のための新しい小型サンプリングセルの開発

前述の研究成果 1 および 2 を応用した実用的な残留農薬分析装置を開発するために、新しい小型サンプリングセルを設計し、その試作機を作製した。本装置は一面が開いている箱状の形状になっており、分析対象を覆って使用する。装置と試料表面でできた準密閉空間の中で試料に温度制御プラズマを照射し、試料の脱離・イオン化を行い、イオン化した試料分子を質量分析装置に導入して分析を行う。本装置にはセル内部に任意のガスを導入できる仕組みになっており、試料脱離・イオン化を行う準密閉空間内のガス雰囲気制御することができる。例えば、セル内部に水素ガスを一定量導入することによって、試料イオン化のために重要なプロトンの生成量を増やすことが可能であると考えられる。このように試料脱離・イオン化に最適なガス雰囲気を制御することで分析の高感度化が期待できる。さらに本装置には、試料脱離をアシストするための低出力レーザーを組み込むことができるため、集光したレーザーを試料表面に照射することで試料表面の微少領域の農薬を脱離することができる。これにより、高い空間分解能での農薬マッピング分析が実現可能となる。研究期間終了後の実験において、本サンプリングセルを用いた農薬マッピング分析の分析特性評価を行う。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Aida, T. Iwai, Y. Okamoto, H. Miyahara, Y. Seto, A. Okino	4. 巻 33
2. 論文標題 Development of an ionization method using hydrogenated plasma for mass analysis of surface adhesive compounds	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 578 ~ 584
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7JA00314E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 相田真里, 岩井貴弘, 岡本悠生, 河野聡史, 掛川賢, 宮原秀一, 瀬戸康雄, 沖野晃俊	4. 巻 6
2. 論文標題 Development of a dual plasma desorption/ionization system for the noncontact and highly sensitive analysis of surface adhesive compounds	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 75-81
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5702/massspectrometry.S0075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 岩井貴弘, 宮原秀一, 千葉光一, 沖野晃俊	4. 巻 6
2. 論文標題 さわれる大気圧プラズマを用いた表面付着有機物の質量分析法	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 クリーンテクノロジー	6. 最初と最後の頁 44-46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 4件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 沖野晃俊, 吉田真優子, 御船星, 岩井貴弘, 瀬戸康雄, 千葉光一
2. 発表標題 ソフト脱離・ソフトイオン化による付着物の有機/無機マッピング分析装置
3. 学会等名 メタルバイオサイエンス研究会2019
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Iwai, S. Mifune, K. Ishida, S. Okada, C. Kurata, K. Matsuda, M. Morikawa, H. Miyahara, A. Okino and K. Chiba
2 . 発表標題 Development of High-power Pulsed Microplasma Emission Source for Ultrasmall Sample Analysis
3 . 学会等名 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 A. Okino, Y. Okamoto, S. Mifune, M. Aida, T. Iwai, Y. Seto and K. Chiba
2 . 発表標題 Non-contact mass spectrometry of adhesive compounds on heat-sensitive surface using temperaturecontrollable plasma jet
3 . 学会等名 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Iwai, S. Mifune, S. Okada, Y. Okamoto, S. Moriya, H. Miyahara, K. Chiba, A. Okino
2 . 発表標題 High-sensitive analysis of adhesive compounds on human skin using temperature controllable plasma jet ADI-MS
3 . 学会等名 ISBE2018 (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 T. Iwai, S. Mifune, M. Aida, Y. Okamoto, S. Moriya, H. Miyahara, K. Chiba, A. Okino
2 . 発表標題 Development of Temperature Controllable High-Power Pulsed Microplasma Source and Its Applications for Agricultural Chemical Analysis
3 . 学会等名 40th International Conference on Environment and Food Monitoring (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Okamoto, M. Yoshida, S. Kohno, S. Mifune, T. Iwai, K. Chiba, A. Okino
2. 発表標題 Non-contact mapping analysis device for skin surface compounds using low power laser and low temperature plasma
3. 学会等名 ISBE2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Okamoto, M. Yoshida, S. Kohno, T. Iwai, H. Miyahara, T. Hirata, K. Chiba, A. Okino
2. 発表標題 Measurement of Desorption Region for Surface Compounds on Low Power Laser-Atmospheric Plasma Soft Ablation System
3. 学会等名 Scix2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩井貴弘, 御船星, 岡田将太, 岡本悠生, 守屋翔平, 宮原秀一, 千葉光一, 沖野晃俊
2. 発表標題 皮膚外用薬研究のための生体表面付着物マッピング分析装置の開発
3. 学会等名 平成30年度生体医歯工学共同研究拠点成果報告会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩井貴弘
2. 発表標題 大気圧プラズマを用いた微量試料の高感度無機・有機分析手法の提案と新規分析装置の開発
3. 学会等名 近畿分析技術研究奨励賞受賞記念講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩井貴弘, 御船星, 森大地, 千葉光一
2. 発表標題 大気圧プラズマを用いた新しい無機・有機分析装置の開発と高度化
3. 学会等名 日本分析化学会近畿支部創設65周年記念式典・講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩井貴弘, 御船星, 岡田翔太, 岡本悠生, 守屋翔平, 宮原秀一, 沖野晃俊, 千葉光一
2. 発表標題 温度制御バルスマイクロプラズマを用いた残留農薬の高感度検知装置の開発
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯島勇介, 御船星, 岡田将太, 守屋翔平, 岡本悠生, 岩井貴弘, 千葉光一, 沖野晃俊
2. 発表標題 温度制御プラズマジェットを用いた残留農薬の分析
3. 学会等名 第6回メタロミクス研究フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本悠生, 吉田真優子, 河野聡史, 御船星, 岡田将太, 岩井貴弘, 千葉光一, 沖野晃俊
2. 発表標題 低出力レーザーとプラズマを用いた表面付着物非接触マッピング分析手法の開発
3. 学会等名 第6回メタロミクス研究フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本悠生, 吉田真優子, 河野聡史, 岩井貴弘, 宮原秀一, 平田岳史, 千葉光一, 沖野晃俊
2. 発表標題 低出力レーザーと誘導結合プラズマを用いた表面付着物の無機分析
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 守屋翔平, 岡本悠生, 末永祐磨, 御船星, 岩井貴弘, 宮原秀一, 沖野晃俊
2. 発表標題 表面付着物分析におけるプラズマガス温度の影響
3. 学会等名 プラズマ分光分析研究会2018つくばセミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本悠生, 吉田真優子, 河野聡史, 岩井貴弘, 宮原秀一, 千葉光一, 沖野晃俊
2. 発表標題 低温プラズマ/低出力レーザーによる表面付着物脱離のラマン分光法及びX線光電子分光法による検証
3. 学会等名 平成30年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩井貴弘, 御船星, 相田真里, 岡本悠生, 守屋翔平, 宮原秀一, 千葉光一, 沖野晃俊
2. 発表標題 Application of Touchable High-power Pulsed Microplasma Jet for Direct Mass Analysis of Agricultural Chemicals
3. 学会等名 平成29年度生体医歯工学共同研究拠点成果報告会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩井貴弘, 宮原秀一, 松本義久, 青井貴之, 瀬戸康雄, 沖野晃俊, 千葉光一
2. 発表標題 プラズマを用いた単一細胞分析および生体表面付着物分析装置の開発
3. 学会等名 平成29年度生体医歯工学容堂研究拠点成果報告会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡本悠生, 相田真里, 三宅智子, 宮原秀一, 沖野晃俊, 岩井貴弘, 千葉光一
2. 発表標題 低温プラズマを用いた表面付着物分析における試料台材質の影響
3. 学会等名 平成29年度生体医歯工学共同研究拠点成果報告会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Iwai, S. Mifune, M. Aida, Y. Okamoto, S. Moriya, H. Miyahara, K. Chiba, A. Okino
2. 発表標題 Development of Temperature Controllable High-Power Pulsed Microplasma Source and Its Applications for Agricultural Chemical Analysis
3. 学会等名 2018 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Iwai, S. Mifune, M. Aida, Y. Okamoto, S. Moriya, H. Miyahara, K. Chiba, A. Okino
2. 発表標題 Application of Temperature Controllable High-power Pulsed Microplasma Jet for Direct Mass Analysis of Agricultural Chemicals
3. 学会等名 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Moriya, Y. Okamoto, H. Kawano, M. Aida, S. Mifune, T. Iwai, H. Miyahara, K. Chiba, A. Okino
2. 発表標題 Development of temperature controllable plasma for analysis of adhesive compounds on heat-sensitive substrate
3. 学会等名 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	沖野 晃俊 (Okino Akitoshi)		
研究協力者	千葉 光一 (Chiba Koichi)		
研究協力者	瀬戸 康雄 (Seto Yasuo)		