

## Academic Program [Poster] | 06. Analytical Chemistry : Poster

📅 Mon. Mar 18, 2024 3:45 PM - 5:15 PM JST | Mon. Mar 18, 2024 6:45 AM - 8:15 AM UTC 🏠 Poster Site  
1 (理エスポーツホール [1階] アリーナ)

**[P1-1vn] 06. Analytical Chemistry**

🇯🇵 Japanese

[P1-1vn-01]

Analysis of natural Amber

○Sachi Miyamoto<sup>1</sup>, Jiro Tanaka<sup>1</sup>, Yuko Nishimoto<sup>1</sup> (1. Kanagawa Univ.)

🇯🇵 Japanese

[P1-1vn-02]

Concentration of trace components in environmental water by freezing and melting

○Itsuki Murakami<sup>1</sup>, Yuko Nishimoto<sup>1</sup> (1. Kanagawa Univ.)

🇯🇵 Japanese

[P1-1vn-03]

Adsorption of tantalum ions on silica gel under strong acidic condition

○Ayaka Saito<sup>1</sup>, Kayo Yanagisawa<sup>1</sup>, Makoto Matueda<sup>1</sup>, Yoshitaka Takagai<sup>1</sup> (1. Fukushima University)

🇯🇵 Japanese

[P1-1vn-04]

Degradation analysis of cellulose polymers - Effects of light and moisture

○Yushiaki Akutsu<sup>1</sup>, Fujio Ooishi<sup>1</sup>, Yuko Nishimoto<sup>1</sup> (1. Kanagawa Univ.)

🇯🇵 Japanese

[P1-1vn-05]

Study of the cross-linked structure of bridged poly(methyl methacrylate) using gel-state NMR spectroscopy

○Koyuki Takahashi<sup>1</sup>, Yasuko Saitou<sup>2</sup>, Yoshiharu Mitoma<sup>1</sup>, Keita Sakakibara<sup>2</sup> (1. Prefectural University of Hiroshima, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

🇯🇵 Japanese

[P1-1vn-06]

Development of auto-analyzing tool for huge numbers of single-molecule fluorescence images.

○Satoshi Kayano<sup>1</sup>, Syoji Ito<sup>1,2</sup> (1. Osaka University, 2. RILACS, Osaka Metropolitan University)

🇯🇵 Japanese

[P1-1vn-07]

Utilization of cesium ion for the mass axis calibration of atom probe

○Kenji Yoshikawa<sup>1</sup>, Masahiro Taniguchi<sup>1</sup> (1. Kanazawa Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

[P1-1vn-08]

Study on Dissolved Carbon Dioxide Detection Using Infrared Optical Waveguide

○Masayuki Taniarashi<sup>1</sup>, Guangji Meng<sup>1</sup>, Ryuhei Nakano<sup>2</sup>, Hiroki Hotta<sup>1,2,3</sup>, Kin-ichi Tsunoda<sup>3</sup>, Takashi Kimoto<sup>4</sup> (1. Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University, 2. Maritime

Sciences, Kobe University, 3. International Maritime Research Center, 4. Kimoto Electric Co, Ltd.)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-09]

Gap distance dependence of infrared absorption enhancement on line and space nanostructures of silicon

○Shiori Sato<sup>1</sup>, Toru Shimada<sup>1</sup> (1. Hirosaki Univ.)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-10]

Study on skin persistence of nonwoven fabric of a new face mask containing silkworm droppings extract(SDE)

○Yukio Watanabe<sup>1</sup>, Tadanobu Sawada<sup>1</sup>, Yasuhito Kondo<sup>2</sup>, Mayu Akai<sup>1</sup>, Hanaka Kajiwara<sup>1</sup>, Hisao Ito<sup>3</sup>, Naoyuki Higashi<sup>4</sup>, Masato Yoshida<sup>5</sup> (1. Meisei University, 2. Gunma Industrial Technology Center Textile Research Institute of Gunma, 3. Art Co. Ltd., 4. Hanakoganei Higashi Skin Clinic, 5. Nippon Medical School Tama Nagayama Hospital)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-11]

Measurement of deteriorate over time in milk using ATR - infrared spectroscopy

○TAIYO YAKUSHI<sup>1</sup>, KOKI JODOI<sup>1</sup>, YUKO HAMEBE<sup>1</sup>, YOSHISUKE FUTAMI<sup>1</sup> (1. National Institute of Technology, Kumamoto College)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-12]

Evaluation of real sample measurements in BCAA analysis using aminoacyl-tRNA synthetases

○Akimitsu Kugimiya<sup>1</sup>, Akari Kawamura<sup>1</sup> (1. Hiroshima City University)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-13]

Development of a High-Precision Single-Molecule Identification Method for Fluorouracil for Genome Editing

○Akari Okada<sup>1</sup>, Takahiro Ohshiro<sup>2</sup>, Yuki Komoto<sup>2</sup>, Masateru Taniguchi<sup>2</sup> (1. Osaka Kyoiku University Tennoji HighSchool, 2. Osaka University, ISIR)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-14]

Development of a Rapid Single-Molecule Detection Method for Cancer Marker Molecules Using Nano-Gap Devices Towards Diagnosis of Pancreatic Cancer

○Yui Yamane<sup>1</sup>, Takahito Ohshiro<sup>2</sup>, Yuki Komoto<sup>2</sup>, Masamitsu Konno<sup>3</sup>, Masateru Taniguchi<sup>2</sup> (1. Tokushima Municipal High School, 2. Osaka University, SANKEN, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-15]

Development of a Single-Molecule Identification Method for 8-Oxoguanosine, a Marker of Aging

○Ryo Kokubu<sup>1</sup>, Takahito Ohshiro<sup>2</sup>, Yuki Komoto<sup>2</sup>, Masateru Taniguti<sup>2</sup> (1. Osaka Meisei Senior High School, 2. Osaka University, ISIR)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-16]

Multi-component analysis in saliva using a paper-based analytical device

○Hitoshi Asano<sup>1</sup> (1. Sanyo-Onoda City Univ.)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-17]

Development of a Single-Molecule Identification Method for N4-Acetylcytosine (ac4C) in Cancer Suppression

○Nakamura Misaki<sup>1</sup>, Takahito Ohshiro<sup>2</sup>, Yuki Komoto<sup>2</sup>, Masateru Taniguti<sup>2</sup> (1. Kyoto Prefectural Rakuhoku High School, 2. Osaka University, ISIR)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-18]

Anion Response of a Fluorescent Probe Based on Zwitterionic Indium(III) Complex

○Koji Kubono<sup>1</sup>, Arisa Ishihara<sup>1</sup>, Yukiyasu Kashiwagi<sup>2</sup>, Keita Tani<sup>1</sup>, Kunihiro Yokoi<sup>1</sup> (1. Osaka Kyoiku University, 2. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-19]

Simultaneous Characterization and Prediction Modeling of Reaction Kinetics and Enthalpy from Spatially Resolved Temperature Profiles in a Flow Reactor

○Jun-ichi Ogawa<sup>1</sup>, Yuuka Manabe<sup>1</sup>, Ryosuke Nakamura<sup>1</sup>, Yuma Otake<sup>1</sup>, Kazuhiko Inamura<sup>1</sup>, Daisuke Kubo<sup>1</sup> (1. Yokogawa Electric Corporation)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-20]

Synthesis of a novel diol having pyrene moiety and its fluorescence behavior in the presence of 2-formylphenylboronic acid and polyamine

○Kisara Murakami<sup>1</sup>, Naoto Hamaguchi<sup>1</sup>, Tetsuo Ohta<sup>1</sup>, Yohei Oe<sup>1</sup> (1. Doshisha University)

---

◆ Japanese

[P1-1vn-21]

Paper-based analytical devices for semi-quantitative analysis of copper and aluminum ions

○Satoko Takeuchi<sup>1</sup>, Aya Katoh<sup>1</sup>, Ryuichi Matsubara<sup>2</sup>, Tetsuya Sawatsubashi<sup>2</sup>, Yuki Hiruta<sup>1</sup>, Daniel Citterio<sup>1</sup> (1. Keio University, 2. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

---

## 天然琥珀の分析

(神奈川大理<sup>1</sup>、総理研<sup>2</sup>) 宮本沙知<sup>1</sup>、田仲二郎<sup>2</sup>、西本右子<sup>1, 2</sup>  
Analysis of natural Amber (<sup>1</sup> Faculty of Science, <sup>2</sup> Research Institute for Integrated Science, Kanagawa Univ.) ○Sachi Miyamoto<sup>1</sup>, Jiro Tanaka<sup>2</sup>, Yuko Nishimoto<sup>1, 2</sup>

Natural amber has been used as jewelry since ancient times, and many artifacts have been excavated from ruins. The main production area for amber in Japan is the Kuji region of Iwate Prefecture, and scientific analysis is also conducted. Natural amber is mainly yellow to red, and the color of amber is affected by the oxygen, pressure, and temperature that the sap receives as it moves underground, as well as the components contained in the sap and the surrounding environment. As a result, even amber mined from the same rock layer can have completely different colors, making it difficult to identify the source through color analysis. In this study, we mainly focused on the color and origin of amber, and measured it mainly through component analysis and thermal analysis, and compared amber from Kuji with amber from the Baltic Sea coast and amber from Lithuania.

*Keywords : Natural amber; Elemental analysis; Thermal analysis; FT-IR, SEM*

天然琥珀は古代から装身具として用いられ、遺跡出土物も多い。我が国の琥珀の産地は岩手県久慈地方が主流であり、科学分析も行われている。天然琥珀は主に黄～赤色が多く、琥珀の色は、樹液が地中を移動する間に受けた酸素、圧力、温度の影響及び樹液に含まれる成分、周辺の環境の影響を受ける。そのため、同じ岩層から採石した琥珀でも全く異なる色を示す場合もあり、色彩分析からの産地同定は困難である。本研究では主に琥珀の色及び産地に注目し、成分分析及び熱分析を中心に測定を行い、久慈産の琥珀とバルト海沿岸産の琥珀、リトアニア産の琥珀を比較した。

検討した琥珀には微量元素として、Al, Si, S, Fe, Ni が含まれるが、黄色の琥珀と比較すると、久慈産の琥珀はSの含有量がバルト海産に比べて多く、黒色の琥珀でも同様であった。リトアニア産のグリーン琥珀ではSの含有量が低く、あらかじめ加熱処理された可能性が示された。

またTG測定から、熱分解開始温度は黄色、黒色共に久慈産の方が低く、TG測定から得られた熱分解の活性化エネルギーも久慈産の方が低くなった。

ヘッドスペースGC-MS及びSEM観察の結果についても報告する。

## 凍結融解過程に注目した環境水中の微量成分濃縮

(神奈川大理<sup>1)</sup> 村上 樹<sup>1</sup>、西本右子<sup>1</sup>

Concentration of trace components in environmental water by freezing and melting

(<sup>1</sup> Faculty of Science, Kanagawa Univ.)

○Itsuki Murakami<sup>1</sup>, Yuko Nishimoto<sup>1</sup>

An aqueous alkali halide solution forms a salt-water eutectic at low temperatures. By maintaining the temperature at around 0 to -20°C, where only the eutectic of salt and water melts, trace components in water can be concentrated in the eutectic mixture. In the temperature range above the eutectic point and below the melting point of ice, only the eutectic mixture exists as a liquid phase, so we believe that a new separation and concentration method at low temperatures can be constructed. So far, we have focused on boron in river water and hot spring water, and have conducted experiments with the aim of constructing and optimizing an experimental system. As a result, it was found that boron was concentrated in the early stages of thawing of frozen samples. In this study, we focused on organic components in environmental water, using amino acids as a model system and comparing the results with boron.

*Keywords : Eutectic mixture; Freezing and melting; Environmental water;*

ハロゲン化アルカリ水溶液は低温で塩と水の共晶を形成する。0～-20°C付近に保持することで、共融混合物中に水中の微量成分を濃縮することができる。低温域での新しい分離濃縮法が構築できる。河川水や温泉水中のホウ素に着目し、実験系の構築と最適化を目指して実験してきた。凍結試料の融解初期にホウ素が濃縮することが分かった。本研究では環境水中の有機成分に着目し、モデル系としてアミノ酸を取り上げ、結果を比較した。

共存塩 (NaCl) 濃度 100mmol/L 以下では L-Thr、L-Ala、L-Met では塩濃度によらず融解初期に濃縮するが、L-Ser では塩濃度に伴って融解初期の回収率が低下すること、L-His では逆に塩濃度に伴って融解初期の回収率が上昇した。L-Ser 及び L-His の分別の可能性が示された。他のアミノ酸についても検討を進めている。

1) 荒井健, 西本右子, *分析化学*, **69**, 673-678, 2020

## 強酸性条件におけるタンタルイオンのシリカゲルへの吸着挙動

(福島大<sup>1</sup>) ○齋藤 文加<sup>1</sup>・柳澤 華代<sup>1</sup>・松枝 誠<sup>1</sup>・高貝 慶隆<sup>1</sup>

Adsorption Behavior of Tantalum Ions on Silica Gel Under Strong Acidic Condition (<sup>1</sup>*Fukushima University*) ○Ayaka Saito<sup>1</sup>, Kayo Yanagisawa<sup>1</sup>, Makoto Matsueda<sup>1</sup>, Yoshitaka Takagai<sup>1</sup>

Tantalum (Ta) has unique chemical properties such as high dielectric constant, excellent corrosion resistance and ductility, and low toxicity to the human body; therefore, it is suitable for many applications to industrial materials such as capacitors device, aircraft engine blades, and artificial tooth roots. Particularly, the recovery systems of Ta are attracting attention, because Ta is essential element using in information communication apparatus and it is also disposed of in large quantities of waste. This presentation shows various type of silica gels work as unique absorbent of Ta in the presence of 68 element in strong acidic solutions. Regardless of the type of strong acid, high adsorption percentages were shown with 100% in the concentration range from 0.01 to 8 M (HCl: 5.7 mg/g, HNO<sub>3</sub>: 5.8 mg/g, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 5.8 mg/g). Almost completes adsorption was reached in only a few minute ( $98.7 \pm 0.5\%$ ). Kinetic analysis was investigated; thus, it was a quasi-secondary reaction. In addition, Raman spectroscopic measurements were also conducted to elucidate the state of adsorption between silica gel and Ta. This study has elucidated that kinetics and adsorption mechanisms with optimum conditions of adsorption.

*Keywords* : tantalum ion, adsorption, silica gel, strong acidic condition

タンタル(Ta)は誘電率が高く、耐食性および展延性に優れ、人体に無害な特徴から、電子機器のコンデンサーや航空機のエンジンプレード、人工歯根など幅広い用途で利用されている。また、情報通信機器に欠かせない元素であるがその廃棄量も多いため、電気電子廃棄物からの回収が注目を浴びている。本研究では、シリカゲルを利用して強酸性条件下における Ta の吸着を検討した。様々な種類のシリカゲルに強酸性条件下で 68 元素を作用させると、Ta およびいくつかの元素が酸性条件下で高い吸着率を示すことがわかった。強酸の種類に関わらず高い吸着率を示し、0.01~8 M の濃度範囲において吸着率 100%を示した(HCl: 5.7 mg/g, HNO<sub>3</sub>: 5.8 mg/g, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 5.8 mg/g)。また、わずかな時間で高い吸着率( $98.7 \pm 0.5\%$ )を示した。反応速度論的な解析を行い、擬二次反応であることを確認した。また、吸着状態を明らかにするためラマン分光による測定を行った。

## セルロース系ポリマーの劣化解析－光及び水分の影響－

(神奈川大理<sup>1</sup>、総理研<sup>2</sup>) 阿久津芳顕<sup>1</sup>、大石不二夫<sup>2</sup>、西本右子<sup>1, 2</sup>

Degradation analysis of cellulose polymers - Effects of light and moisture

(<sup>1</sup> Faculty of Science, <sup>2</sup> Research Institute for Integrated Science, Kanagawa Univ.)

○Yoshiaki Akutsu<sup>1</sup>, Fujio Ohishi<sup>2</sup>, Yuko Nishimoto<sup>1, 2</sup>

As basic research on the durability of celluloid, we investigated the effects of UV irradiation using FT-IR and TG/DTA, and compared the results with cellulose acetate and ethyl cellulose. A decrease in the thermal decomposition onset temperature was observed for celluloid, and an increase in the thermal decomposition onset temperature for cellulose acetate. Information regarding the deterioration of the sample surface was obtained from the thermal decomposition onset temperature of the surface and the IR spectrum, and information regarding the deterioration of the entire sample was obtained from the DTG peak temperature. We will also report on the effects of humidity.

*Keywords : Degradation analysis; Celluloid; Cellulose Polymer; Thermal analysis; FT-IR*

セルロイドの耐久性の基礎研究として、紫外線照射の影響を FT-IR および TG/DTA によって検討し、結果を酢酸セルロース及びエチルセルロースと比較した。熱分解開始温度及び表面の IR スペクトルから試料表面の劣化が、DTG のピーク温度から試料全体の劣化の情報が得られた。

セルロイド試料では 254 nm の照射（光源からの距離 5 cm で 1013  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）では、照射によって熱分解開始温度が低下するが、12 時間以上ではほぼ一定となった。365 nm の照射（光源からの距離 5 cm で 1407  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）では同じく照射によって低下するが、低下の程度はゆるやかで、24 時間以上ではほぼ一定となった。一方酢酸セルロースでは 2 段目の熱分解開始温度が 254 nm の照射に伴って上昇したが、365 nm では 48 時間までの照射では目立った変化は見られなかった。セルロイド試料は 254nm, 365 nm 共に影響が観測されることがわかった。

劣化試料への水分の影響についても報告する。

1) 大城てつや、青柳佑希、山田絵里加、大石不二夫、西本右子, 分析化学, **71**, 523-527 (2022).

謝辞 本研究の一部はセルロイドハウス横濱館の研究助成によって実施した。深謝いたします

## Gel-state NMR 法を用いた架橋 poly(methyl methacrylate)の架橋構造の推定

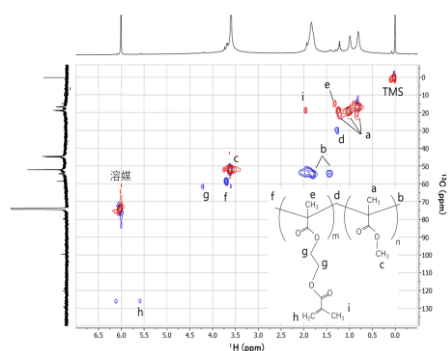
(県立広島大学<sup>1</sup>・国立研究開発法人産業技術総合研究所<sup>2</sup>) ○高橋小幸<sup>1</sup>・齋藤靖子<sup>2</sup>・三苫好治<sup>1</sup>・榊原圭太<sup>2</sup>

Study of the cross-linked structure of bridged poly(methyl methacrylate) using gel-state NMR spectroscopy (<sup>1</sup>Prefectural University of Hiroshima, <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) Koyuki Takahashi,<sup>1</sup> Yasuko Saito,<sup>2</sup> Yoshiharu Mitoma,<sup>1</sup> Keita Sakakibara<sup>2</sup>

In recent years, the investigation for the chemical structure-function relationships has been important in the development of synthetic resins. However, the analysis of cross-linked polymers is currently limited due to their poor solubility in common solvents. In such a context, solution-state NMR is vital for precise structural analysis, but incomplete sample dissolution reduces spectrum sensitivity and resolution. On the other hand, Gel-state NMR spectroscopy achieved precise analysis of insoluble plant samples. In this study, we apply gel-state NMR spectroscopy for the first time to investigate the precise chemical structure of bridged poly(methyl methacrylate) (PMMA). We conducted emulsion polymerization using 36.00 mmol of methyl MMA and 2.02 mmol of ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) as an initiator, and succeeded in attributing EGDM, which exists in a small proportion (Fig.1). In this poster presentation, we will report on sample preparation conditions and future efforts.

**Keywords :** Gel-state NMR; crosslinked polymer; Structure analysis

高機能性樹脂の開発のためには構造-機能相関の解明が重要であるが、架橋高分子は汎用溶媒に対して難溶であるために分析手法が限られている。そのようななか、Gel-state NMR 法は不溶性試料の高分解能のスペクトル取得を達成する手法として期待されている。この方法は元来、植物の細胞壁を分析する方法として提唱されたものであるが、サンプルの調製方法と測定条件を工夫することで精密構造解析を可能にした<sup>1)</sup>。しかしながら、その活用事例はセルロース試料に限られていた。そこで本研究



**Fig.1 PMMA-EGDM (18:1) 共重合体の  
HSQC-NMR スペクトル**  
(In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 600MHz)

では、Gel-state NMR 法の合成高分子への応用を試みた。ペルオキソ二硫酸カリウムを開始剤にメタクリル酸メチル (MMA) 36.00 mmol とエチレングリコールジメタクリレート (EGDM) 2.02 mmol を乳化重合し、存在割合が少ない EGDM ユニットの帰属に成功した (Fig.1)。本ポスター発表では、試料の調製条件とその解析結果について報告する。

1) Role of moisture in esterification of wood and stability of ulstathin lignocellulose nanofibers. S. Iwamoto, Y. Saito, Yagishita, T, Kumagai, A, T. Endo, *Cellulose*, **2019**, *26*, 4721.



## 極めて多数個の一分子に対する蛍光イメージの自動解析ツール開発

(大阪大学<sup>1</sup>・大阪公立大学 LAC-SYS 研究所<sup>2</sup>) ○栢野 智<sup>1</sup>・伊都 将司<sup>1,2</sup>

Development of auto-analyzing tool for huge numbers of single-molecule fluorescence images.  
(<sup>1</sup>Osaka University, <sup>2</sup>RILACS, Osaka Metropolitan University) ○Satoshi Kayano,<sup>1</sup> Syoji Ito,<sup>1,2</sup>

Single molecule tracking (SMT) enables to track the lateral diffusion of molecules with a high accuracy ( $< 10$  nm). Detailed tracking of guest molecules in host materials and successive analysis provide the information on the internal structure of the host materials and the spatial distribution of translational diffusion coefficient. In this material evaluation, the increase in the number of observed molecules leads to the improvement of the spatial accuracy of evaluation. Recently, we have developed a SMT method using fluorescence-switchable dyes and successfully observed  $> 10000$  of single molecules for several hours<sup>1)</sup>. We applied this approach to a polymer alloy and, visualized the microscopic phase-separation structure and translational diffusion coefficient distributions<sup>2)</sup>. To advance this method as a widely applicable evaluation technique, reducing the time for data analysis is a key challenge. In this study, we addressed this challenge by developing a Python-based analysis code. This code automates the determination of molecular positions in each frame of a fluorescence movie and tracks their temporal evolutions. Our approach includes a molecule discriminant method taking into account the variations molecule by molecule in signal-to-noise ratio, size, and shape of fluorescence spot, ensuring highly accurate molecule detection. Additionally, we improved processing speed through parallelization and optimization of calls for image-processing libraries.

**Keywords :** *single-molecule fluorescence image, auto-analysis, single-molecule tracking*

単一分子追跡法は、高精度 ( $< 10$  nm) に分子追跡が可能な手法であり、材料中の蛍光分子の追跡から、材料のナノ構造や、材料中の並進拡散係数の空間分布などの情報取得が可能である。この材料評価において、観測分子数の増加は構造・物性評価の空間精度向上につながるため非常に重要である。近年我々は、蛍光スイッチング分子を用いて数千～数万個以上の単一分子を顕微鏡視野内で数時間にわたり観察することに成功し<sup>1)</sup>、それを応用し高分子固体のミクロ相分離構造と相界面に特異的な並進拡散係数分布の超解像可視化に成功した<sup>2)</sup>。この手法を一般的な評価手法にする上で、データ解析時間の短縮が重要な課題である。そこで本研究では、蛍光動画の各フレーム中の分子位置決定とその経時変化追跡の自動化を主眼に Python を用いた解析コードを開発した。蛍光の SN 比や形状・サイズ等、分子ごとに異なる蛍光強度の空間分布を考慮した判別手法を構築し精度の高い分子検出を実現し、さらに並列化、画像処理呼出の適切化により速度向上に成功した。

1) Arai, Y. et al, Chem. Commun. 2017, 53, 4066.

2) Ito, S. et al, Polym. Chem. 2022, 13, 736.

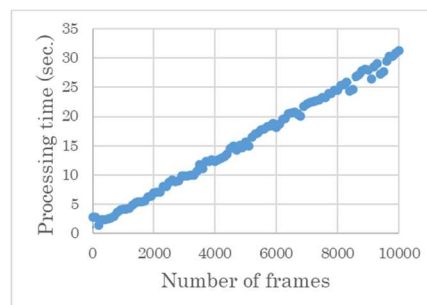


Fig. 1. Processing time as a function of the number of video frames analyzed.

## セシウムイオンを用いたアトムプローブの質量校正

(金工大院工<sup>1</sup>・金工大<sup>2</sup>) ○吉川 兼史<sup>1</sup>・谷口 昌宏<sup>2</sup>

Utilization of cesium ion for the mass axis calibration of atom probe (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Kanazawa Inst Technol.*, <sup>2</sup>*Kanazawa Inst Technol.*) ○ Kenji Yoshikawa<sup>1</sup> Masahiro Taniguchi<sup>2</sup>

The atom probe utilizes the strong electric field around the sample tip's apex to emit the sample material's surface ion by field evaporation. There has been a problem that there are no reasonable metallic materials available as mass markers in the region of mass-to-charge ratio larger than 100 Da.<sup>1)</sup> This study investigated a sample preparation method for obtaining cesium ions ( $\text{Cs}^+$ ) as mass markers. Three alkali metal ions were successfully obtained from the mixture of three carbonates ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) and polyethylene glycol 1000 (PEG) matrix together with fragment ions of PEG. The calibration was performed based on these results and is reported here.

**Keywords :** Atom Probe, Mass Spectrometry, Mass Calibration, Cesium

アトムプローブ (Atom Probe : AP) とは先鋭に加工した試料に電圧を印加して先端付近に強力な電界を生じさせ、電界蒸発したイオンを飛行時間法で逐一分析する装置である。AP において金属の標準試料を用いると質量価数比が 100 以上の領域のマーカがないことが問題であった。本研究ではセシウムイオン ( $\text{Cs}^+$ ) を質量マーカーとして用いるための試料作製方法を先行研究<sup>1)</sup>とは異なる手法で検討した。Figure 1 に示すように、3 種類の炭酸塩 ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) とポリエチレングリコール 1000 (PEG) の混合試料からセシウムを含む 3 種類の金属イオンおよび PEG のフラグメントイオンが検出することができた。この結果をもとに校正を行ったので報告する。

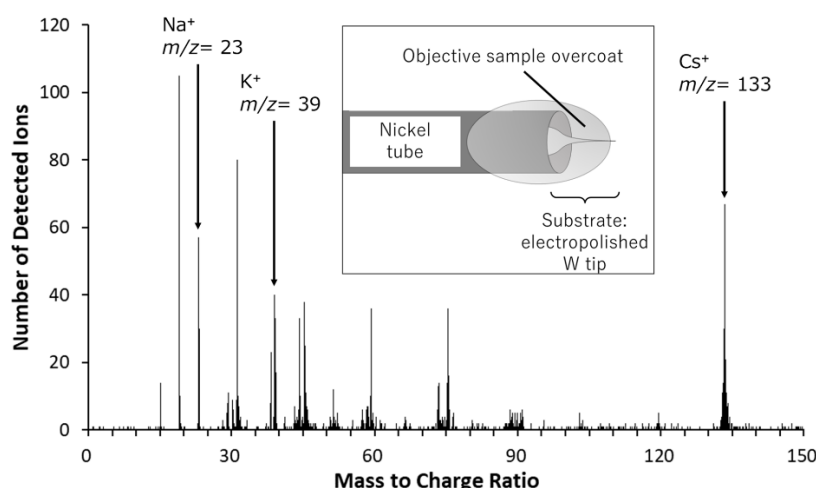


Fig.1 Mass spectrum of carbonates—PEG1000 /W and Schematic drawing of the W tip carrying the sample

1) “Mass axis calibration procedure of atom probe” M. Taniguchi, SISS-18, P-7 (2016).

## 赤外光導波路を用いた溶存二酸化炭素の検出の試み

(神戸大院海事<sup>1</sup>・神戸大海事<sup>2</sup>・神戸大院国際海事セ<sup>3</sup>・紀本電子工業<sup>4</sup>) ○谷嵐 正之<sup>1</sup>・孟 広治<sup>1</sup>・中野 竜平<sup>2</sup>・堀田 弘樹<sup>1,2,3</sup>・角田 欣一<sup>3</sup>・紀本 岳志<sup>4</sup>

Study on Dissolved Carbon Dioxide Detection Using Infrared Optical Waveguide (<sup>1</sup>Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University, <sup>2</sup>Faculty of Maritime Sciences, Kobe University, <sup>3</sup>International Maritime Research Center, Kobe University, <sup>4</sup>Kimoto Electric Co., Ltd.) ○Masayuki Taniarashi<sup>1</sup>, Guangzhi Meng<sup>1</sup>, Ryuhei Nakano<sup>2</sup>, Hiroki Hotta<sup>1,2,3</sup>, Kin-ichi Tsunoda<sup>3</sup>, Takashi Kimoto<sup>4</sup>

Infrared absorption measurements of aqueous solution samples are difficult due to the high absorption by water. Generally, the concentration of dissolved carbon dioxide in an aqueous solution is calculated theoretically after measuring total carbon dioxide using non-dispersive infrared spectroscopy. We have realized an infrared absorption measurement of dissolved carbon dioxide in water by a multiple total reflection method (infrared optical waveguide) using a sapphire rod in the optical path. A hydrophobic porous polymer film on the sapphire rod surface reduced the effect of background absorption by water to a negligible extent<sup>1)</sup>. Dissolved carbon dioxide in the sample penetrated into the hydrophobic polymer membrane and absorbed infrared light propagating through the optical path, making direct measurement of dissolved carbon dioxide possible. Furthermore, since the substance permeating into the membrane was the object of measurement, it was possible to quantify not only gas components but also organic substances such as ethanol and acetonitrile dissolved in water. The feature of this method is that it is possible to measure such aqueous samples without pretreatment.

*Keyword: Infrared Optical Waveguide; Dissolved Carbon Dioxide; Porous Polymer Membrane; Evanescent Wave; Lambert-Beer's Law*

水溶液試料の赤外吸収測定は水による吸収が大きいため困難である。一般的に、水溶液中の溶存二酸化炭素濃度は、平衡器を用いた非分散型赤外分光法により測定された全炭酸から理論計算により求められる。我々は光路にサファイアロッドを用いた多重全反射法（赤外光導波路）により、水中の溶存二酸化炭素の赤外吸収測定を実現した。サファイアロッド表面に疎水性の多孔質高分子膜を張ることで、水によるバックグラウンド吸収の影響が無視できる程度に緩和された<sup>1)</sup>。それにより試料中の溶存二酸化炭素が疎水性の高分子膜に浸透し、光路を伝播する赤外光を吸収するため、直接的な溶存二酸化炭素の測定が可能であった。さらに、膜内に浸透している物質が測定対象となるため、ガス成分のみならず、水中に溶解したエタノールやアセトニトリルなどの有機物質の定量も可能であった。これらの水溶液試料を前処理を行わずに測定可能であることが本法の特徴である。

1) H. Hotta, Y. Miki, Y. Kawaguchi, K. Tsunoda, A. Nakaoka, S. Ko, T. Kimoto, *Anal. Sci.*, 2017, 33, 477.

## シリコン表面ナノ溝構造における赤外吸収増強の溝幅依存性

(弘大教育) ○佐藤栞・島田透

Line space dependence of infrared absorption enhancement on line and space nanostructures of silicon (*Faculty of Education, Hirosaki University*) ○Shiori Sato, Toru Shimada

A recent study has revealed that surface enhanced infrared absorption (SEIRA), which has been thought to occur on metal nanostructured surfaces, also occurs on non-metallic nanostructured surfaces<sup>1)</sup>. However, the reason why surface enhanced infrared absorption occurs on non-metallic nanostructures has not been elucidated yet. The objective of this study is to clarify the relationship between the enhancement factor of the phenomenon and nonmetallic nanostructures. Infrared absorption spectroscopy was performed on line and space (L/S) structures with line spaces of 75 nm, 100 nm, 125 nm, 150 nm, 200 nm, 250 nm, and 300 nm and with a line width of 500 nm. Polyacrylic acid (PAA) thin films were fabricated on these substrates at various film thicknesses, and their spectra were measured using p-polarized multi-angle incidence resolved spectroscopy (pMAIRS). Infrared absorption was enhanced in all seven types of substrates with different line spaces of the L/S nonmetallic nano structures. Narrower line space gives larger enhancement factor.

**Keywords :** *Surface Enhancement Infrared Absorption; Polyacrylic acid; Nanostructure*

近年の研究により、金属ナノ構造表面で起こると考えられてきた表面増強赤外吸収 (SEIRA) が、非金属ナノ構造表面においても起こることが明らかとなった<sup>1)</sup>。しかし、この現象とナノ構造にどのような関係があるかはまだ解明されていない。本研究の目的は、非金属ナノ構造表面で起こる赤外吸収の増強度の溝幅による違いを明らかにすることである。シリコン基板上にさまざまな溝幅のナノ溝構造を作製し、増強度の見積もりを行った。作製したナノ構造の溝幅は 75 nm、100 nm、125 nm、150 nm、200 nm、250 nm、300 nm の 7 種類であり、溝間隔は 500 nm に固定した。これらの基板にポリアクリル酸 (PAA) 薄膜をさまざまな膜厚で作成し、p 偏光多角入射分解分光法 (pMAIRS) によりスペクトルを測定した。解析の結果、非金属ナノ溝構造をもつ 7 種類の基板の全てで赤外吸収の増強が起き、増強度は溝幅が狭いときに大きくなることが明らかとなった。

- 1) What is the Key Structural Parameter for Infrared Absorption Enhancement. T. Shimada, H. Nagashima, Y. Kumagai, Y. Ishigo, M. Tsushima, A. Ikari, Y. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **2016**, *120*, 534.

## 蚕糞抽出液を利用した抗ウイルス性保湿機能をもつマスクの開発と皮膚残留性に関する研究

明星大学<sup>1</sup>・群馬産業技術センター繊維工業試験場<sup>2</sup>・株式会社アート(群馬)<sup>3</sup>・花小金井ひがし皮膚科<sup>4</sup>・日本医科大学多摩永山病院<sup>5</sup> ○渡邊幸夫<sup>1</sup>・澤田忠信<sup>1</sup>・近藤康人<sup>2</sup>・赤井真優<sup>1</sup>・梶原英香<sup>1</sup>・伊藤久夫<sup>3</sup>・東 直行<sup>4</sup>・吉田真人<sup>5</sup>

Study on skin persistence of nonwoven fabric of face mask containing silkworm droppings extract(SDE) (<sup>1</sup>Meisei University, <sup>2</sup>Gunma Industrial Technology Center Textile Research Institute of Gunma, <sup>3</sup>Art Co. Ltd., <sup>4</sup>Hanakoganei Higashi Skin Clinic, <sup>5</sup>Nippon Medical School Tama Nagayama Hospital)○Yukio Watanabe<sup>1</sup>, Tadanobu Sawada<sup>1</sup>, Yasuhito Kondo<sup>2</sup>, Mayu Akai<sup>1</sup>, Hanaka, Kajiwarai<sup>1</sup>, Hisao Ito<sup>3</sup>, Naoyuki Higashi<sup>4</sup> and Masato Yoshida<sup>5</sup>

**Keywords:** Silkworm droppings extract; Faces mask(non-woven fabric);Skin Persistence; Antiviral, Antiallergic and Skin moisturizing ingredients

In a pandemic society, using face masks effectively prevents coronavirus and influenza infections caused by human droplets. However, if you use it for a long time, the temperature inside the mask will reach 28°C and the humidity will reach over 60% due to body temperature changes by exhalation and skin blood flow, then there is concern that sweat accumulates, worsening acne, seborrheic dermatitis, etc. due to the harmful effects of sebum, and causing itching and rough skin. This scientific research focused on the application of silkworm feces extract to a new face mask, which is rich in antiviral, antiallergic, and skin moisturizing ingredients. First, 1.0 g of silkworm feces was extracted into 50 mL of water, and 10, 50, 100, 150 and 200 µL of the silkworm feces extract component solution was added to a nonwoven fabric (30 mm<sup>2</sup>), and ATR measurements were performed by placing this in close contact with the upper arm. We investigated the optimal amount of silkworm feces extract component solution that would not adhere to the skin on the nonwoven fabric in the face mask. Difference spectrum analysis of ATR measurements revealed that the optimal amount of nonwoven fabric (30 mm<sup>2</sup>) to add was below 10 µL.

**【背景・目的】** パンデミック社会の中において人の飛沫からコロナウイルス・インフルエンザ等の感染を未然に防ぐためにフェイスマスクの使用は有効であり不可欠である<sup>1-3</sup>。しかし長時間使用していると、呼吸や皮膚血流による体温変化の影響によりフェイスマスク内の温湿度は 28°C、60%以上にも達し、口腔内の乾きがさらにウイルスの感染を増長し、皮脂の悪影響によりニキビや脂漏性皮膚炎等の悪化が認められ、肌荒れの発症が懸念される。本研究は抗ウイルス性・皮膚保湿性成分等が豊富に含まれている蚕糞の抽出成分に注目し、これをフェイスマスクの不織布に添加することにより蚕糞抽出成分液が皮膚に付着(残留)しない最適添加量について皮膚残留性試験法<sup>4</sup>より検証した。

**【実験】** 蚕糞 1.0g を水 50mL に高压高温(120°C)下で抽出した蚕糞抽出成分液を 5, 10, 50, 100, 150, 200µL それぞれ不織布(30 mm×30 mm)シート上に添加し、これを 10 分間保持させた後、上腕部皮膚に 2 分間貼布させ、0, 5, 10, 15, 20 分毎に ATR 測定を行った。ATR 測定は Jasco(FTIR-4200)製&新潟県素材応用技術支援センターの Perkin Elmer(Spectrum Two)製測定装置をそれぞれ使用した。

**【結果】** ATR 測定による差スペクトル解析の結果、不織布(30 mm×30 mm)に蚕糞抽出成分液を 50,100, 150µL それぞれ添加した場合、定量バンド 1400cm<sup>-1</sup> 付近の吸光度(Abs)値は直線的に上昇し、200µL では不織布から抽出液が流出し、Abs 値は減少した。次に 5~10µL の場合、抽出成分の皮膚残留性は拮抗し、抽出液の最適添加量は 10µL 以下であることがわかった。また、皮膚保湿度が貼布 0 分後、5 分後で著しく上昇することから、蚕糞抽出液の皮膚保湿性効果は期待できると考えられる。

(1) C. Hayashi et al., *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **2004**, 77, 73-78; Mingqian Li, et al., *Evid.-Based Complement. Alternat. Med.*, **2021**, 29:8819538. (2) Dae Woon Choia, et al., *Bioscience, Biotechnology Biochemistry*, **2018**, 82, 1531-1538. (3) Sun Young Jung, et al., *J. Sci. Food. Agric.*, **2019**, 99, 7008-7015. (4) Yukio Watanabe, et al., *66<sup>th</sup> J. Silk Sci. Tech. Jpn.*, **2019**, O-009; *Pacificchem2021*, Poster,#3412981, #3413456, #3575291, Dec. 20, **2021**.

## ATR-赤外分光法による牛乳の経時変化の測定

(熊本高等専門学校<sup>1)</sup> ○薬師 大耀<sup>1</sup>・上土井 幸喜<sup>1</sup>・浜辺 裕子<sup>1</sup>・二見 能資<sup>1</sup>

Measurement of deteriorate over time in milk using ATR - infrared spectroscopy (<sup>1</sup>National Institute of Technology, Kumamoto College) ○Taiyo Yakushi,<sup>1</sup> Kouki Jodoi,<sup>1</sup> Yuko Hamabe,<sup>1</sup> Yoshisuke Futami<sup>1</sup>

Milk has high nutritional value, so it is difficult to store it at home for a long time. Many products have a best-before date of about two weeks. Because milk is highly nutritious, it is known that bacteria can easily grow there. So-called fermentation causes changes in the constituent components. Milk stored under various temperature conditions was used to measure changes in its constituent components over time using ATR-infrared spectroscopy. Fig. 1 shows the time course of the infrared absorption spectrum of milk stored at 20 °C. Absorption attributed to fat was confirmed at approximately 1748 cm<sup>-1</sup>, protein at approximately 1545 cm<sup>-1</sup>, and lactose at approximately 1053 cm<sup>-1</sup>. Fig. 2 shows the changes in absorbance over time. Each component tends to decrease with time. However, the decreasing trend was not uniform. It is expected that acid coagulation accompanying fermentation is the main cause of changes in milk components, however this is uncertain.

**Keywords :** Milk; Infrared Spectroscopy; ATR

牛乳は、栄養価が高い反面、一般家庭での長期保存が難しい食品である。多くの製品の賞味期限には、2週間程度が表示されている。牛乳は、その栄養価の高さもあり、細菌が増殖しやすいことが知られている。いわゆる、牛乳の発酵過程を含めて、保存状況によって成分に変化が生じる。本研究では、ATR-赤外分光法によって、様々な温度条件下で保存された牛乳の構成成分の経時変化を計測した。Fig.1に、20 °Cで保存された牛乳の赤外吸収スペクトルの経時変化を示した。約 1748 cm<sup>-1</sup>に脂肪、約 1545 cm<sup>-1</sup>に蛋白質、約 1053 cm<sup>-1</sup>には乳糖に帰属される吸収が確認された。これらの吸光度の経時変化を、Fig.2に示した。各成分は経時変化に伴い減少傾向である。しかしながら、その減少傾向は一様ではなかった。牛乳の構成成分の変化は、発酵に伴う酸凝固が主要因であると予想されるが不確かである。他の保存条件とも比較して、食品の品質と安定性について検討中である。

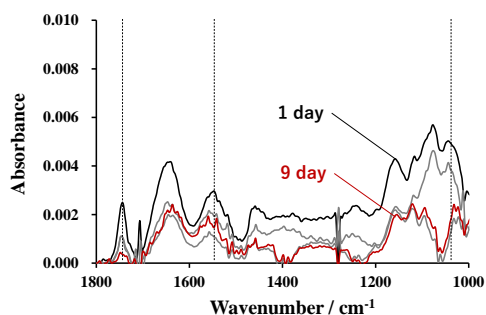


Fig.1 ATR-IR spectra of milk.

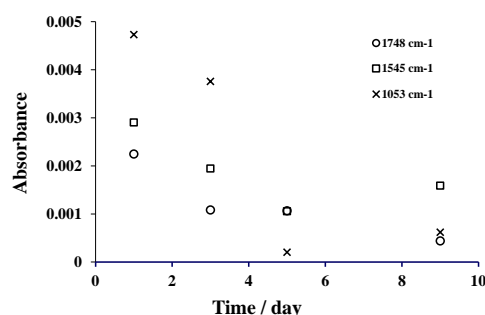


Fig.2 Time change in absorbance of milk.

## アミノアシル tRNA 合成酵素を用いる BCAA 分析における 実サンプル計測評価

(広島市大院情報) ○釘宮 章光・河村 星

Evaluation of real sample measurements in BCAA analysis using aminoacyl-tRNA synthetases  
(Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University) ○Akimitsu Kugimiya,  
Akari Kawamura

A novel enzymatic analysis method for each valine, leucine, and isoleucine was developed using valyl-tRNA synthetase, leucyl-tRNA synthetase, and isoleucyl-tRNA synthetase, respectively and binding abilities and specificities of each enzyme were evaluated. The analysis of each valine, leucine, and isoleucine concentration in real food sample was also examined with the aim of demonstrating the reliability of the system. The absorbances at 560 nm changes with varying initial valine, leucine, and isoleucine concentrations and the absorbance increased in proportion to the corresponding amino acid concentration, and a linear relationship was obtained from 2 to 75  $\mu\text{M}$  each amino acid selectively.

**Keywords :** Amino acid; Aminoacyl-tRNA synthetase; BCAA; Biosensing

血液中の 20 種類のアミノ酸濃度を計測することで各種病態の診断が可能なことが知られている [1]。我々は 20 種類の各アミノ酸濃度を、アミノアシル tRNA 合成酵素 (aaRS) を分子認識材料に用いて検出する方法について研究を行っている [2, 3]。本研究では分岐鎖アミノ酸のバリン、ロイシン、イソロイシンそれぞれを aaRS 酵素を用いて選択的に計測する方法について検討し、また実サンプルを用いる評価についても行った。

大腸菌由来のバリン結合性 aaRS である ValRS、0~200  $\mu\text{M}$  バリン、2 mM アデノシン三リン酸、2 mM 塩化マグネシウムを 200 mM HEPES 緩衝液 (pH 8.0) に溶解し、40°C で 30 分間反応させた。この反応液にトリンダー試薬を添加して呈色反応させ、マイクロプレートリーダーで 560 nm の吸光度を測定することで反応性の評価を行った。大腸菌由来のロイシン結合性 aaRS、イソロイシン結合性 aaRS についても同様に評価を行った。

その結果、2~75  $\mu\text{M}$  バリン、2~50  $\mu\text{M}$  ロイシン、1~150  $\mu\text{M}$  イソロイシンに対してそれぞれ選択的に定量可能であることを示した。これにより、これまで酵素法では困難であった BCAA それぞれの選択的な濃度の計測が aaRS 酵素を用いることで可能であることを示した。また、実サンプルを用いる評価についても行い、夾雑物質の影響を受けることなく目的の BCAA が計測可能であることを示した。

[1] Y. Miyagi et al., *PLoS ONE*, **2011**, 6, 1.

[2] A. Kugimiya et al., *Sci. Rep.*, **2022**, 12:3427.

[3] A. Kugimiya et al., *Biomed. Mater. Dev.*, **2023**, 10<sup>th</sup>, Apr.



## ゲノム編集に向けたフッ化ウラシルの高精度一分子識別法の開発

(大阪教育大学附属高等学校天王寺校舎<sup>1</sup>, 大阪大学<sup>2</sup>) ○岡田あかり<sup>1</sup>, 大城 敬人<sup>2</sup>, 小本 祐貴<sup>2</sup>, 谷口 正輝<sup>2</sup>

Development of a High-Precision Single-Molecule Identification Method for Fluorouracil for Genome Editing (<sup>1</sup>Osaka Kyoiku University Tennoji High School, <sup>2</sup> Osaka University, ISIR) ○Akari, Okada<sup>1</sup>, Takahito Ohshiro<sup>2</sup>, Yuki Komoto<sup>2</sup>, Masateru Taniguchi<sup>2</sup>

This study developed a new method for identifying 2'-fluorouracil (2'FU) and modified RNA molecules, potential editing sites in genome editing, at the single-molecule level. Experiments involved identifying RNA molecules containing the modified nucleotide 2'FU using a nano-gap device. The single-molecule signals obtained were analyzed using machine learning, achieving high discrimination ability with an F-measure over 0.9 between 2'FU and unmodified uracil. This advancement is expected to enhance the precision of gene therapies and reduce side effects.

**Keywords :** *Single-Molecule Detection; Nucleotide; Epigenetic modification; Nano-device*

遺伝子導入は、生物の中に新しい遺伝子を入れることで、その生物に新しい能力や特性を持たすことができる技術である。この際、遺伝子導入を正確に行い、正しく評価する手法が望まれている。本研究では、1分子検出法によるゲノム編集の評価法を提案する。これまで、ナノギャップ電極デバイスによる高速電気計測技術を利用し、核酸塩基・アミノ酸などの生体分子の1分子識別に成功している<sup>1)4)</sup>。一分子検出法は個別の分子を検出できるため、オフターゲット効果や予期せぬ変異を検出可能で、ゲノム編集の精度や特異性を高く評価することが可能である。また、低頻度で発生する変異や編集イベントを高い感度で検出することも可能で、従来の解析では見逃されるような希少な変異も捉えることができる。

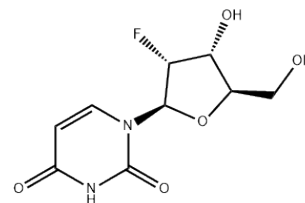


Fig.1 Structure of 2'FU

本研究では、具体的にはゲノム編集の編集点候補である 2'フッ化ウラシル (2'FU : 図) に着目し、修飾 RNA の識別方法を確立することを試みた。ナノギャップ電極を用いて、2'FU と未修飾のウラシル (U) 分子の高速電気計測技術を行った。実験は以下のようにして行った。まず、測定溶液として、2'FU および対照分子である U の水溶液に対して、ナノギャップ電極を用いた高速電流計測を行った。その結果、1分子ごとの電流シグナルを得ることに成功した。これらのシグナルから特徴量を抽出し、機械学習による1分子の識別を試みた。2'FU と U のシグナルデータの八割をもちいて学習した分類器を、残りのデータでテストし、F1 値で評価した。その結果 精度 0.9 以上で識別することに成功した。この技術は遺伝子治療の精度向上と副作用減少に寄与する可能性がある。

引用: 1) Sci. Rep. 2021, 11, 19304, 2) Sci.Rep., 2019, 9, 3886, 3) Nat. Nanotech. 2014, 9,835-840 4) J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 15867-15873



## 膵がん診断にむけたナノギャップデバイスを用いたがんマーカー分子の高速 1 分子検出法開発

(徳島市高<sup>1</sup>・阪大産研<sup>2</sup>・産総研<sup>3</sup>) ○山根 由衣<sup>1</sup>・大城 敬人<sup>2</sup>・小本 祐貴<sup>2</sup>・今野 雅允<sup>3</sup>・谷口 正輝<sup>2</sup>

Development of a Rapid Single-Molecule Detection Method for Cancer Marker Molecules Using Nano-Gap Devices Towards Diagnosis of Pancreatic Cancer (<sup>1</sup>Tokushima Municipal High School, <sup>2</sup>Osaka University, SANKEN, <sup>3</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Yui Yamane,<sup>1</sup> Takahito Ohshiro,<sup>2</sup> Yuki Komoto,<sup>2</sup> Masamitsu Konno,<sup>3</sup> Masateru Taniguchi<sup>2</sup>

Pancreatic cancer is the poorest prognosis cancer, with a 5-year survival rate of about 5%. It is desirable to develop a quick, low-cost, and minimally invasive detection method for the early detection of pancreatic cancer. In this study, we aimed to develop a detection method for hydroxymethyladenosine (AOMe), a chemically modified nucleotide of adenosine (AMP), which increases with the incidence of pancreatic cancer. We focused on the Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) method, which measures the conductance of a single molecule using a metal nanogap electrodes.<sup>1)</sup>

The MCBJ measurement reveals AOMe has higher single-molecule conductance than AMP. Furthermore, we utilized machine learning to discriminate AOMe. The discrimination results are shown in Fig. 1. The discrimination accuracy was 0.70. We succeeded in detecting and identifying AOMe with MCBJ method. This study suggests the possibility of minimally invasive detection of pancreatic cancer markers in bio-samples.

**Keywords :** Single-Molecule Detection; Nucleotide; Epigenetic modification; Nano-device

最も予後の悪い癌が膵癌であり、5年生存率は5%程度である。膵癌の早期発見のための、短時間、低コスト、低侵襲性の検出手法の開発が望まれる。そこで、本研究では、膵癌の罹患に伴い増加するアデノシン(AMP)の後天的修飾分子のヒドロキシメチルアデノシン(AOMe)の検出手法の開発を目的とした。検出手法として、Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)法に着目した。MCBJ法は金属ナノギャップ電極により、単一分子の伝導度を計測する手法であり、修飾塩基の検出にも適用可能である。<sup>1)</sup>

それぞれの核酸塩基を計測した結果、AOMeはAMPよりも電気伝導度が高いことを見出した。さらにシグナルの波形全体の特徴を学習する機械学習を活用して識別を行った。識別結果を図1に示す。識別精度は0.70であり、膵癌診断に重要なAOMeの1分子検出と識別に成功した。本研究はバイオ試料中の癌マーカーを低侵襲に検出できる可能性を示し、膵癌早期発見手法の開発に寄与することが期待される。

1) Single-molecule RNA sequencing for simultaneous detection of m6A and 5mC. T. Ohshiro *et al.*, 2021, *Sci. Rep.*, 11, 19304

True Sample	Predicted Class	
	AOMe	AMP
AOMe	0.72 ±0.03	0.28 ±0.03
AMP	0.32 ±0.02	0.68 ±0.02

図1 AOMe と AMP の識別結果

## 老化原因 8-オキシグアノシンの 1 分子識別法の開発

(明星高等学校<sup>1</sup>, 大阪大学<sup>2</sup>) ○國分亮<sup>1</sup>, 大城敬人<sup>2</sup>, 小本祐貴<sup>2</sup>, 谷口正輝<sup>2</sup>  
 Development of a Single-Molecule Identification Method for 8-Oxoguanosine, a Marker of Aging (<sup>1</sup> Meisei High School, <sup>2</sup> Osaka University, ISIR) ○Ryo Kokubu<sup>1</sup>, Takahito Ohshiro<sup>2</sup>, Yuki Komoto<sup>2</sup>, Masateru Taniguchi<sup>2</sup>

This study developed a highly sensitive and rapid detection method for 8-oxoguanosine(8-oxoG), an oxidative DNA damage marker. Produced by oxidative stress and a key factor in carcinogenesis, 8-oxoG's quantification faced sensitivity challenges. Using a nano-gap electrode device, we electrically detected 8-oxoG in DNA and distinguished it from unoxidized guanosine using machine learning, enabling significant discrimination. This technique promises efficient monitoring of 8-oxoG in pathological cells, offering potential as a biomarker for oxidative stress in cancer and aging.

**Keywords :** Single-Molecule Detection; Nucleotide; Epigenetic modification; Nano-device

超高齢化社会に突入した日本において、老化の影響をおさえて健康寿命を延ばすことは喫緊の課題である。そのため、分子レベルで老化を理解することは重要であり、老化の原因や指標となるマーカー分子の高感度で簡便な識別法の確立も重要である。これまで老化の原因の一つは、生体分子の酸化にあり、遺伝子の本体である DNA で最も酸化されやすいグアノシンは、8-オキシグアノシン(oxoG)となることが知られている(Fig.1).

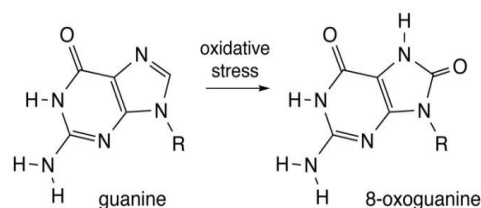


Fig.1 scheme of oxidization of guanine

本研究では DNA のグアノシンの酸化状態をモニタリングできる oxoG に注目し、この修飾分子の検出法として 1 分子検出法を用いることとした。これまで、ナノギャップ電極デバイスによる高感度・高速の電気計測技術を利用し、核酸塩基・アミノ酸などの生体分子の 1 分子識別に成功している<sup>1)4)</sup>。測定溶液として、8-オキシグアノシン(oxoG)および対照分子であるグアニンの水溶液を濃度 1 $\mu$ M に調製しこれを用いた。この溶液を、ナノギャップ電極により高速電流計測を行った。その結果、1 分子ごとの電流シグナルを得ることに成功した。このシグナルから特徴量を抽出し、機械学習による 1 分子の識別を試みた。その結果、グアニンと oxoG との識別能が F1 値としては 0.8 以上とする学習器を作成することに成功した。この技術は病態細胞内の 8-oxoG の迅速なモニタリングと癌や加齢に伴う酸化ストレス評価の新たなバイオマーカーとしての応用が期待される。

引用: 1) Sci. Rep. 2021, 11, 19304, 2) Sci.Rep., 2019, 9, 3886, 3) Nat. Nanotech. 2014, 9,835-840 4) J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 15867–15873

## 紙基板分析デバイスによる唾液中マルチ成分分析

(公立大学法人山陽小野田市立山口東京理科大学) ○浅野 比

Multi-component analysis in saliva using a paper-based analytical device (*Sanyo-Onoda City Univ.*)○Hitoshi Asano

Point-of-care testing (POCT) in health management is extremely important for early detection and prevention of diseases. When conducting such tests on an individual basis, it would be extremely useful if they could be carried out simply and inexpensively without the need for experts or the use of analytical equipment. Paper-based analytical devices, or PADs, are one tool that enables these objectives. In this study, we investigated the analysis of saliva components using a paper-based analysis device.

**Keywords :** *Paper-based Analytical Device; saliva; nitrite; uric acid; pH*

健康管理における臨床現場即時検査 (POCT) は、病気の早期発見や病気を未然に防ぐ上で極めて重要である。このような検査を個人で行う場合、専門家を必要とせず、分析装置を使用することなく、簡便で安価に実施できれば非常に有用である。紙を基板とした分析デバイス (Paper-based Analytical Device)、すなわち PAD は、これらの目的を可能にするツールの一つである。本研究では紙基板分析デバイスによる唾液中の成分分析について検討した。

ここでは PAD を用い、発がんとの関連が指摘されている亜硝酸塩、痛風などの原因となる尿酸、基本機能をチェックする pH をターゲットとした。亜硝酸塩の定量には、スルファニルアミドと *N*-(1-ナフチル)エチレンジアミンとのジアゾカップリング反応を利用した比色法を採用した。尿酸の測定には、Cu(I)-2,2'-ビキノリン-4,4'-ジカルボン酸複合体の形成反応を用いた。pH 測定には、チモールブルー、メチルレッド、ブロモチモールブルー、フェノールフタレインの指示薬を混合したものを使用した。Fig. 1 に多成分 (亜硝酸塩、尿酸、pH) 分析用の PAD の一例を示す。

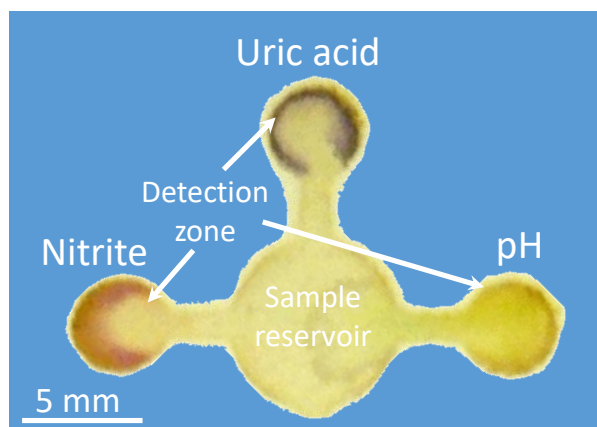


Fig. 1 PAD for analysis of nitrite, uric acid, and pH.

1. Sample wicks into the detection zones. 2. A digital camera digitizes the results. 3. An image editing software analyzes images.

## がん化抑制にかかわる N4-アセチルシトシン(ac4C)の 1 分子識別法の開発

(京都府立洛北高等学校<sup>1</sup>, 大阪大学<sup>2</sup>) ○中村美咲<sup>1</sup>, 大城 敬人<sup>2</sup>, 小本 祐貴<sup>2</sup>, 谷口 正輝<sup>2</sup>

Development of a Single-Molecule Identification Method for N4-Acetylcytosine (ac4C) in Cancer Suppression (<sup>1</sup> *Kyoto Prefectural Rakuhoku High School*, <sup>2</sup> *Osaka University*) ○ Misaki Nakamura<sup>1</sup>, Takahito Ohshiro<sup>2</sup>, Yuki Komoto<sup>2</sup>, Masateru Taniguchi<sup>2</sup>

We developed a method to identify N4-acetylcytosine (ac4C) in RNA, a modification critical for cancer suppression, at the single-molecule level. Utilizing a nano-gap device crafted through precision microfabrication, we measured the electrical conductivity changes of individual molecules. The technique revealed a high discrimination ability between ac4C and unmodified cytosine, offering insights into the epigenetic changes and potential in cancer mechanism elucidation and therapeutic development. This advancement in single-molecule detection paves the way for deeper understanding of RNA modifications and their roles in cancer biology.

**Keywords :** RNA; Single-Molecule Detection; Tunnel-Current; Epigenetics

N4-アセチルシトシン (Fig.1) のアセチル化は、染色体を構造緩和させることで、遺伝子のオン状態の維持に関与することが知られており、遺伝子発現において重要な役割を果たしている。本研究では N4-アセチルシトシンを検出する方法に注目した。これまでに、質量分析法、NMR、HPLC を用いてアセチル基を反応して別の塩基に変換してシーケンシングする方法があるが、この方法では酵素反応を 100%させる必要がある。

本研究では、N4 アセチルシトシン(ac4C)を 1 分子量子計測法<sup>1-4)</sup>により、高感度検出を目指した。実験は以下のようにして行った。まず、測定溶液として、ac4C および対照分子である C の水溶液を濃度 1 μM に調製した。この溶液を、ナノギャップ電極により高速電流計測を行った。その結果、ac4C と C の 1 分子ごとの電流シグナルを得ることに成功した。これらのシグナルを、機械学習を用いて 1 分子の識別を試みた。ac4C と C のシグナルデータを学習し、テストデータの識別結果を F1 値で評価した。その結果 F1 値 0.8 以上の学習器を作成することに成功した。この技術は N4-アセチルシトシンの変化を調べることで、疾患の発生や進行に関与するエピジェネティックなメカニズムを解明し、新たな治療法や予防法の開発に寄与することが期待される。

引用: 1) Sci. Rep. 2021, 11, 19304, 2) Sci.Rep., 2019, 9, 3886, 3) Nat. Nanotech. 2014, 9,835-840 4) J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 15867–15873

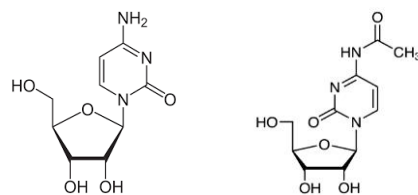


Fig.1 Molecular structures of cytidine (left) and N4 acetylcytidine (right)

## 双性イオン型蛍光性インジウム(III)錯体におけるアニオン応答

(阪教大<sup>1</sup>・阪技術研<sup>2</sup>) ○久保 埜 公二<sup>1</sup>・石原 有彩<sup>1</sup>・柏木 行康<sup>2</sup>・谷 敬太<sup>1</sup>・横井 邦彦<sup>1</sup>

Anion Response of a Fluorescent Probe Based on Zwitterionic Indium(III) Complex  
(<sup>1</sup>Osaka Kyoiku University, <sup>2</sup> Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)  
○Koji Kubono<sup>1</sup>, Arisa Ishihara<sup>1</sup>, Yukiyasu Kashiwagi<sup>2</sup>, Keita Tani<sup>1</sup>, Kunihiko Yokoi<sup>1</sup>

A newly fluorescent probe based on zwitterionic indium(III) complex with 8-quinolinol derivative has been characterized by UV-Vis and fluorescence spectroscopy to research anion response of the complex. The probe solution of zwitterionic indium(III) complex in water/methanol displayed fluorescence. In the addition of diphosphate to the probe solution, fluorescence spectra showed selective decrease of emission intensity. The probe complex was more sensitive than other previously reported probe ones. The mechanism of the turn-off sensing in the probe complex was discussed from the changes of absorption spectra in the titration of diphosphate.

**Keywords :** Fluorescent Probe; Anion Response; Quinolinol Derivative; Indium Complex; Zwitterion

アニオンは環境水中や生体内に微量ながら存在しており、生命活動において重要な役割を果たしている。当研究室ではアニオン分析試薬を合成し、蛍光分析法による微量定量の開発を行っており、これまで 8-キノリノール類にジピコジルアミンを導入した配位子と亜鉛(II)やインジウム(III)との金属錯体型蛍光アニオンプローブについて検討を行ってきた。しかし、これまでのプローブ錯体は水への溶解度がそれほど高くないものや、水溶液中での蛍光強度が低いものがある。そこで、水溶性で且つ蛍光強度の高い配位子 NaHL を開発し、この配位子と塩化インジウム(III)との錯体結晶を合成・単離した。X 線構造解析の結果、この錯体結晶は HL<sup>-</sup>と 2 つの塩化物イオンが配位し、5 分子の結晶水を含む  $\text{InCl}_2(\text{HL}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  であった。なお、配位子のキノリノールの OH プロトンは解離しているが、窒素原子に付加していることから、この錯体は双性イオン型であった。このプローブ錯体の水/メタノール溶液を調整して各種アニオン応答について調べたところ、二リン酸イオン (PPi) に対して高選択的な蛍光強度の減少が見られた(図 1)。PPi 添加した溶液の吸収スペクトルが配位子のみの溶液のスペクトルへと戻らないことから、水/メタノール溶液中ではこの錯体分子は少なくとも 1 つの塩化物イオンが解離し、これに PPi が配位することによって消光していると考えられる。

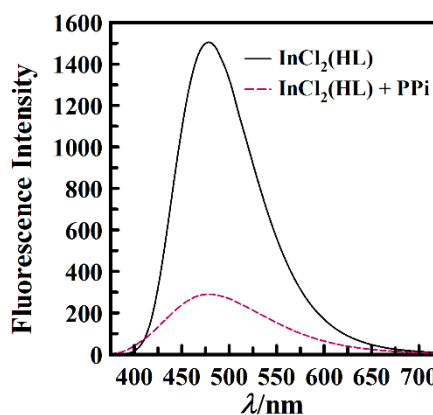


図 1. 蛍光スペクトル

## フローリアクター内の反応温度分布からの速度論と反応熱の同時測定と予測モデルの構築

(横河電機株式会社) ○小川 潤一・眞鍋 優佳・中村 亮介・小竹 佑磨・稲村 一彦・久保 大輔

Simultaneous Characterization and Prediction Modeling of Reaction Kinetics and Enthalpy from Spatially Resolved Temperature Profiles in a Flow Reactor (*Yokogawa Electric Corporation*) ○Jun-ichi Ogawa, Yuuka Manabe, Ryosuke Nakamura, Yuma Otake, Kazuhiko Inamura, Daisuke Kubo

In process development, a quantitative understanding of reaction kinetics and reaction heat is important for optimal operation under safe conditions. Kinetics can be measured using methods based on the rate equation, and reaction heat can be measured using reaction calorimeters. However, the measurement of reaction rate constants involves laborious operations such as the preparation and the quantification of calibration curves. Therefore, we proposed a high-throughput measurement method to simultaneously determine the activation free energy ( $\Delta G^\ddagger$ ) as a kinetic parameter and the reaction heat ( $\Delta H$ ) by using a flow reactor to measure temperature distribution in a flow channel<sup>1)</sup>. In this study, we utilized this simultaneous measurement method to measure  $\Delta G^\ddagger$  with multiple substrate combinations, taking the amidation reaction in peptide synthesis, and discussed the effect of substrate on the reaction rate. We also constructed a prediction model of  $\Delta G^\ddagger$  based on the measured data using materials informatics, and demonstrated its potential for predicting the reaction rate with unknown substrate combinations.

**Keywords :** *Kinetics, Heat of Reaction, Flow Reactor, Materials Informatics*

プロセス開発において、反応の速度論と反応熱を定量的に理解することは、安全な条件下での最適操業に有用である。速度論は速度式に基づいた手法、反応熱は反応熱量計を用いることで測定できる。しかし速度論解析としての反応速度定数の測定では、検量線の作成と定量といった煩雑な操作が伴う。そこで、フローリアクターを用いて流路内の温度分布を測定することにより、反応速度定数を決定づける活性化自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) と反応熱 ( $\Delta H$ ) を同時に求めるハイスループットな測定法を提案している<sup>1)</sup>。本研究では、この同時測定法を活用し、ペプチド合成におけるアミド化反応を例に、 $\Delta G^\ddagger$ を複数の基質の組合せで測定し、基質が反応速度に与える影響について考察した。また、測定されたデータからマテリアルズインフォマティクスを活用し、 $\Delta G^\ddagger$ の予測モデルを構築し、未知の基質の組み合わせに対する反応速度予測の可能性を示した。

- 1) Imamura, Y.; Ogawa, J.; Otake, Y.; Itoh, H. Simultaneous Characterization of Reaction Kinetics and Enthalpy by Calorimetry Based on Spatially Resolved Temperature Profile in Flow Reactors. *Org. Process Res. Dev.* **2023**, 27 (3), 470.

謝辞：測定データのモデル化には、MI-6 株式会社への業務委託契約による成果を含みます。ここに感謝の意を表します。

## ピレンを有した新規ジオール合成と 2-formylphenylboronic acid およびポリアミン存在下での蛍光挙動の検討

(同志社大学<sup>1</sup>) ○村上 綺更<sup>1</sup>・濱口 尚斗<sup>1</sup>・太田 哲男<sup>1</sup>・大江 洋平<sup>1</sup>

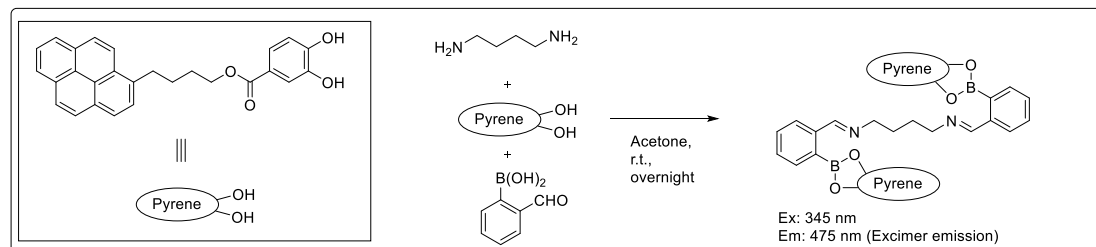
Synthesis of a novel diol having pyrene moiety and its fluorescence behavior in the presence of 2-formylphenylboronic acid and polyamine (<sup>1</sup>*Doshisha University*) ○Kisara Murakami,<sup>1</sup> Naoto Hamaguchi,<sup>1</sup> Tetsuo Ohta,<sup>1</sup> Yohei Oe<sup>1</sup>

Synthesis of a novel diol having pyrene moiety and its fluorescence behavior in the presence of 2-formylphenylboronic acid and polyamine were investigated. Thus, pyrene-tethered diol was prepared by the condensation reaction of 1-pyrenebutanol with 3,4-dihydroxybenzoic acid. 1,4-Diaminobutane was treated with the prepared diol and 2-formylphenylboronic acid in acetone to form the complex, which showed the expected excimer fluorescence at 475 nm.

**Keywords :** Fluorescence; Polyamine; Excimer; Pyrene

ポリアミン類の検出法として、ピレン誘導体によるエキシマー蛍光を利用した手法がある。蛍光体の一種であるピレンは、分子が互いに近接しても二量体を形成しないが、ピレン分子が光を吸収し励起状態となると、近接する他の基底状態のピレン分子と会合してエキシマーを形成する。このエキシマーからの発光現象をエキシマー蛍光と呼ぶ。このエキシマーの蛍光極大波長は 475 nm 付近であり、ピレンのモノマーが発する蛍光波長の 375 nm から大きく長波長にシフトする。本研究では、1-pyrenebutanol を基とした化合物と 2-formylphenylboronic acid、ポリアミンの三成分を用いた系において、蛍光波長が長波長シフトすることを明らかにした。

すなわち、1-pyrenebutanol と 3,4-dihydroxybenzoic acid の縮合反応にて、ピレンを有した新規ジオールを合成した。この化合物それ自体は 378 nm、398 nm の蛍光を示した。アセトン溶媒中、この化合物と 2-formylphenylboronic acid および 1,4-diaminobutane 存在下、室温で一晩攪拌した溶液は 475 nm の蛍光を示し、蛍光波長のシフトが確認された。この挙動は 1,5-diaminopentane、1,8-octanediamine、diethylenetriamine でも同様に観測された。





## アルミニウムイオンと銅イオン濃度測定のための紙製デバイスの開発

(慶応義塾大学<sup>1</sup>・三菱重工業株式会社<sup>2</sup>) ○竹内 聡子<sup>1</sup>、加登 絢<sup>1</sup>、松原 龍一<sup>2</sup>、澤津橋 徹哉<sup>2</sup>、蛭田 勇樹<sup>1</sup>、チッテリオ ダニエル<sup>1</sup>

Paper-based analytical devices for semi-quantitative analysis of copper and aluminum ions (<sup>1</sup>Keio University, <sup>2</sup>Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.) ○Satoko Takeuchi<sup>1</sup>, Aya Katoh<sup>1</sup>, Ryuichi Matsubara<sup>2</sup>, Tetsuya Sawatsubashi<sup>2</sup>, Yuki Hiruta<sup>1</sup>, Daniel Citterio<sup>1</sup>

Currently, stationary analytical instruments are used to detect heavy metal concentrations. However, this method takes several days to obtain the results, because samples must be transported from the sampling site to the laboratory. In order to achieve rapid in-situ analysis, a distance-based analytical device was developed using paper, which has the advantage of being inexpensive and easy to obtain and transport. Hydrophobic channels were formed on filter paper using a wax printer for the devices. Indicators were then placed in the flow paths using an inkjet printer to enable semiquantitative copper and aluminum ion detection. We selected Zincon for copper ion detection and a mixture of CAS and CTAB for aluminium ion detection as the indicators. The concentration response was successfully obtained by actually printing these indicators on paper, applying the sample solution and reading the color-changed length.

*Keywords* : Colorimetric analysis, Microfluidic paper-based analytical device , heavy metals

現在、重金属の濃度測定には定置型の大型分析機器が広く用いられている。しかし、この方法は金属イオンのサンプリング場所から分析場所にサンプルを輸送する必要がある、コストと時間を要する点が課題である。そこで、迅速なその場分析を達成するため、安価で入手が容易、かつ運搬がしやすいという利点がある紙を基板として用いた距離型の分析デバイスを開発した。本デバイスには、濾紙にワックスプリンターを用いて疎水性の流路を形成した。その後、流路上に指示薬をインクジェットプリンターで印刷し、配置した。ターゲットイオンと指示薬との反応により、色変化した距離を測定することで半定量的な銅イオン及びアルミニウムイオンの検出を可能にした。指示薬は、銅イオンの検出には、Zincon 溶液を、アルミニウムイオンの検出には CAS と CTAB の混合溶液を用いた。実際に紙上にこれらの指示薬を印刷し、ターゲットを滴下し、変色長を読み取ることで濃度応答を得ることに成功した。

