

4P052 生体関連分子の気相分光のための超臨界流体ジェット法の開発 (東工大資源研¹・JST/PRESTO²) ○石内俊一^{1,2}・藤井正明¹

【はじめに】近年、生体関連分子の構造・機能に対するより精密な分子論的アプローチを目的として、その超音速ジェット分光が注目されている。生体関連分子の多くは熱分解性・不揮発性であり、いかに生体分子を非破壊的に気化し超音速ジェットとするかということが難題である。単純なオープンによる加熱気化法以外では、レーザー脱離法とエレクトロスプレー法が提案されている。前者は MALDI 法と同様に、マトリックスに目的試料を埋め込み、マトリックスだけが吸収する波長のレーザー光でアブレーションしキャリアーガスと共に押し流す方法である。しかし、質量スペクトルなど時間積算型測定法には使用できるが、脱離ガス量が固体試料の表面状態に敏感であり、常に一定濃度のジェットを必要とする波長掃引型のレーザー分光実験には適用が難しい。一方、エレクトロスプレー法は溶液中のイオン種を高電圧を印可したキャピラリーより噴霧し、オリフィスより真空中に導入する方法であるが、当然中性種には適用できない。従って、様々な生体関連分子の超音速ジェット・レーザー分光を行うためには、安定なガス供給可能な非破壊的気化法の開発が不可欠である。

そこで、超臨界抽出法を用いる全く独自の方法—超臨界流体ジェット法を考案した。原理は、目的物質を超臨界抽出し、得られた抽出液をそのまま真空中にジェット噴射し、試料分子の気化とジェット冷却を同時に行うというものである(図1)。溶液を真空中に噴射すると液滴あるいは目的試料に溶媒分子が多量に付着したクラスターを形成するが、超臨界流体はもともと気体であるから真空中に噴射された瞬間に気体となるため、そのような問題は起こり難いと考えられる。本研究は超臨界流体ジェット法の確立とそれを用いた生体関連分子の超音速ジェット・レーザー分光研究を目的としている。

【装置構成】超臨界媒体として最も一般的なCO₂(臨界温度:31.3°C)を用いることとした。装置構成を図2に示す。まず、液化炭酸送液ポンプで所定の圧力の液化CO₂を生成させ、オープンにより50°Cに予熱し超臨界CO₂とする。これを真空装置内に設置したサンプルホルダーに導入し超臨界抽出を行う。サンプルホルダーの周りにはヒーターが設置されており、抽出温度を制御できるようになっている。また、サ

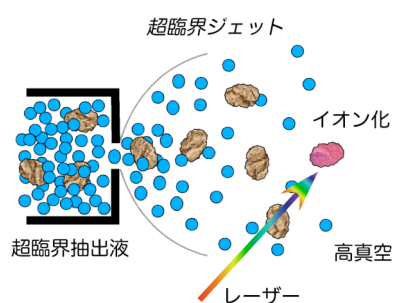


図1 超臨界流体ジェット法の原理

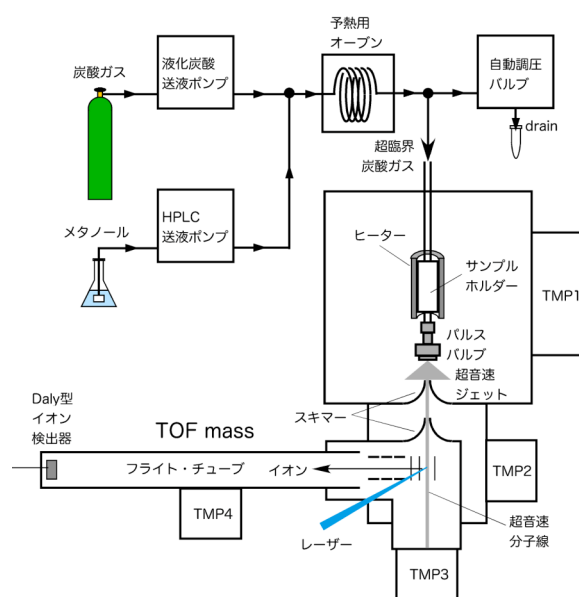


図2 超臨界流体ジェット発生装置
及びリニア型TOF質量分析器

サンプルホルダーの手前で超臨界 CO₂ を分岐し自動調圧バルブに導入して、抽出圧力を制御できるようにしている。サンプルホルダーの直下にソレノイドバルブを接続し、パルス状にガスを噴射する。ソレノイドバルブもヒーターで加熱しノズルが詰まるのを防止する。超臨界流体ジェット発生室は 1600 l/s のターボ分子ポンプで排気し 10⁻⁵ Torr 台の真空度を保つ。スキマーにより分子線に切り出し、もう 1 つのスキマーを通過した後、レーザー照射室に導入される。スキマーで隔てられたそれぞれの部屋は 480 l/s のターボ分子ポンプで差動排気している。レーザー照射によって生成したカチオンは分子線と直角方向に引き出し、リニア型 TOF で質量分析して、Daly 検出器（シンチレーター検出器）で検出する。

【検証実験】 試料として He をキャリアーガスとした通常のジェットの試験でも測定可能な 1-ナフトールを用いることにした。He の場合では 90°C 以上に加熱しないと十分な試料濃度が得られない。そこで超臨界抽出を 50°C, 100 MPa で行い、実際に 1-ナフトールの超音速ジェットが得られるかを REMPI スペクトルを測定することにより検証した。図 3 に純 CO₂ による超臨界流体ジェット REMPI スペクトルを示す。31456 cm⁻¹ に非常に弱いながらも 0-0 遷移を観測することに成功した。超臨界流体ジェット法でも十分なジェット冷却効果が得られることは分かったが、あまりにも S/N 比が悪く、超臨界抽出濃度を上げる必要がある。

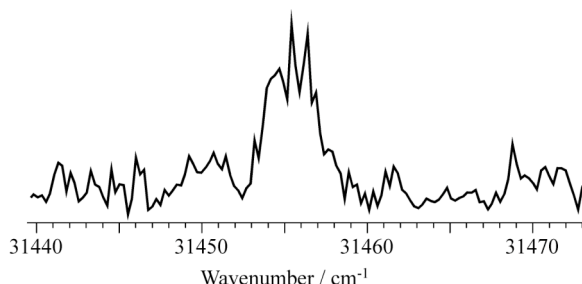


図3 1-ナフトールの純CO₂超臨界流体ジェット REMPIスペクトル

超臨界抽出能力は抽出温度・圧力の最適化の他に、数パーセントの有機溶媒を添加することによっても大幅に改善されることが知られている。そこで図 2 に示した HPLC 送液ポンプを用いて液化 CO₂ にメタノールをおよそ 7 % 添加して超臨界流体ジェット REMPI スペクトルを測定した(図 4)。一見して分かるように、REMPI スペクトルの S/N 比が著しく向上し、超臨界抽出能力が大きく改善した。このような現象は通常のガスキャリアーの実験では起こり得ないことであり、超臨界 CO₂ が“溶媒”として作用していることを示している。また、ガスキャリアーの場合、このような高濃度でメタノールを添加すると 1-ナフトール・メタノール多量体クラスターが生成し、REMPI スペクトル測定妨害となるが、超臨界流体ジェットではそのような問題が起きておらず、He キャリアーの場合に匹敵するクオリティーの REMPI スペクトルが測定可能であることが分かった。

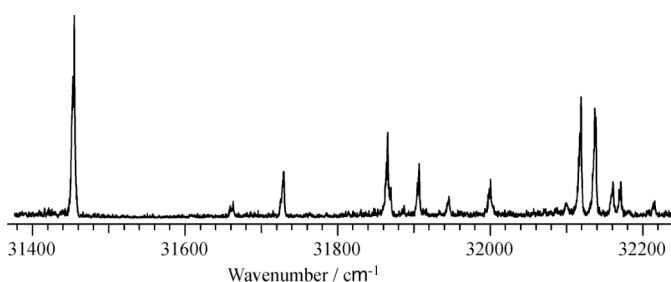


図4 1-ナフトールのメタノール添加CO₂超臨界流体ジェットREMPIスペクトル

本研究は戦略的創造研究推進事業「情報・バイオ・環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」の基に行われています。