

速 報

レーザー脱離質量分析法による汗の成分分析

本間 春雄^①, 大塚 秀子,
山本喜代子*, 石井 輝司**

(1983 年 7 月 2 日受理)

人間の汗中には水分約 99 %, 固形成分 (0.3~0.8) % を含み, 固形成分中に塩化ナトリウムなどの無機成分約 11 種類, 尿素などの含窒素有機化合物約 6 種類, グルコース及びその分解生成物, ビタミン及びホルモンなどが含まれており, 発汗は体温調節の外, じん臓の働きとともに排せつ作用をつかさどっていると考えられる. 先に久野¹⁾ は医学的見地からカルシウム以外の成分は微量で, 排せつ機能としての意味はないと述べている. 汗は人体の諸分泌物中最も希薄な溶液の 1 種であり, 多数の微量成分を含んでいることから, 分析化学的にも興味深いものであるが, 成分の種類と各成分の量的関係及びこれらの挙動について, ほとんど研究が行われていない²⁾.

著者らは汗中の微量成分の種類と組成及びこれら成分の挙動を解明する目的で, 汗の採取方法と採取装置, 高速液体クロマトグラフィー及びイオンクロマトグラフィーによる成分分析を行っているが, 今回はこれら成分の同定法として, レーザー脱離質量分析法による無機及び有機成分の同時検出法を試み, 極めて有用な測定法であることが認められたので報告する.

汗の採取方法: 発汗 (4~5) 分前に全身を洗剤及び温水を用いて十分洗い, 次いで加温した脱イオン水で洗浄し, 脱イオン水で洗浄後加熱乾燥したガーゼで水分をぬぐい去り, 発汗室で発汗した. 発汗室は石川式長波遠赤外サウナ³⁾ を用い, 長波遠赤外ランプ (500 W) 4 本で 1 時間照射して発汗させた (室温 45 °C). 発汗後は汗をガーゼでふきとり, テフロン容器に採取し, メンブランフィルター (東洋汙紙製 PM-2P, 0.45 µm) で汙過し溶液のまま分析試料とした.

正イオン及び負イオンの測定: 調製試料をレーザー脱離質量分析計 (Leybold-Heraeus GmbH LAMMA-

500) の支持台に保持し, ヘリウム-ネオンパルスレーザー (265 nm, パルス幅 15 ns, ビーム径 1 µm) を照射してイオン化し, 常法⁴⁾ により質量スペクトルを測定した. 質量数の較正は, ²³Na, ³⁹K, ⁵⁶Fe, ⁶³Cu, ¹⁰⁸Ag 及び ²⁶CN, ³⁵Cl, ⁵²SO₄, ⁹⁵PO₄, ¹²⁷I を塗布したエポキシ樹脂板 (厚さ 0.5 µm) を用いた.

結果及び考察: 前述の条件で測定した汗の質量スペクトルの例を Fig. 1 に示した. Fig. 1 は m/z 200 以下の正イオン A 及び負イオン B を示しているが, 多数の無機又は有機化合物に由来する親ピーク, フラグメントピーク, 同位体ピーク, 再配列ピーク, 2 価イオンピークなどが検出された.

これらの質量スペクトルから, 汗に含まれている成分を確認するため, 他の分析法で確認した成分及び推定される成分など 24 種類について, 超高純度試薬を用いて (0.01~0.001) M 水溶液, 及びこれらを等量混合した汗モデル溶液を調製して各々の質量スペクトルを測定し, これらと汗のスペクトルの比較から同定した.

Table 1 に, Fig. 1 を含む多くの質量スペクトルの解析結果から確認した無機及び有機成分に由来する正イオンと負イオンを示した.

正イオンでは m/z 23 以下に微量な ¹²C⁺, ¹³C⁺, ⁴⁰Ca²⁺ が検出され, m/z 23 以上では 1 価又は 2 価の原子イオン 29 種類, 多原子イオン 9 種類, 有機物イオン 18 種類などを確認した. 又, 負イオンは m/z 24 以下に ¹H⁻, ¹²C⁻, ¹³C⁻, ¹⁶O⁻, ¹⁷OH⁻ が検出され, m/z 24 以上には ²⁴C₂⁻~⁸⁴C₇⁻, ³⁸F₂⁻, ³⁵Cl⁻, ³⁷Cl⁻ などの原子イオン 7 種類, ²⁶CN⁻ などの多原子イオン 14 種類, ²⁵C₂H⁻ などの有機物イオン 7 種類を確認した.

汗から検出された多数の無機の正イオン及び負イオンは, いずれも基本的成分であり, 汗の捕集条件の差により各イオンの濃度は相対的に変化するが, 種類は (1~3) 原子の増減が認められる. 又, ²⁶CN⁻, ⁴²OCN⁻, ⁵⁸SCN⁻ は従来確認されていないが, ²⁶CN⁻ は, 尿酸 (¹⁶⁸C₅H₄N₄O₃⁺) が検出されていないことから, 尿酸のレーザー励起による生成物と推定される.

有機物イオンは正イオン 18 種類, 負イオン 7 種類が検出された. これらはいずれも汗の機能を解明するために重要な成分であるが, 試料の捕集条件や分析条件などによって大幅に変動する傾向がある. 又, m/z 200 以上に各種ビタミン類及びホルモン類が検出された.

Fig. 1 の質量スペクトル中, 正イオン及び負イオン数種類は未確認である. これら未確認イオンの同定, ²⁶CN⁻ の生成過程, 未検出成分の有無, 定量条件の確立については検討中である. なお, 本法による無機イオ

* 理化学研究所: 埼玉県和光市広沢 2-1

** 明治薬科大学: 東京都世田谷区野沢 1-35-23

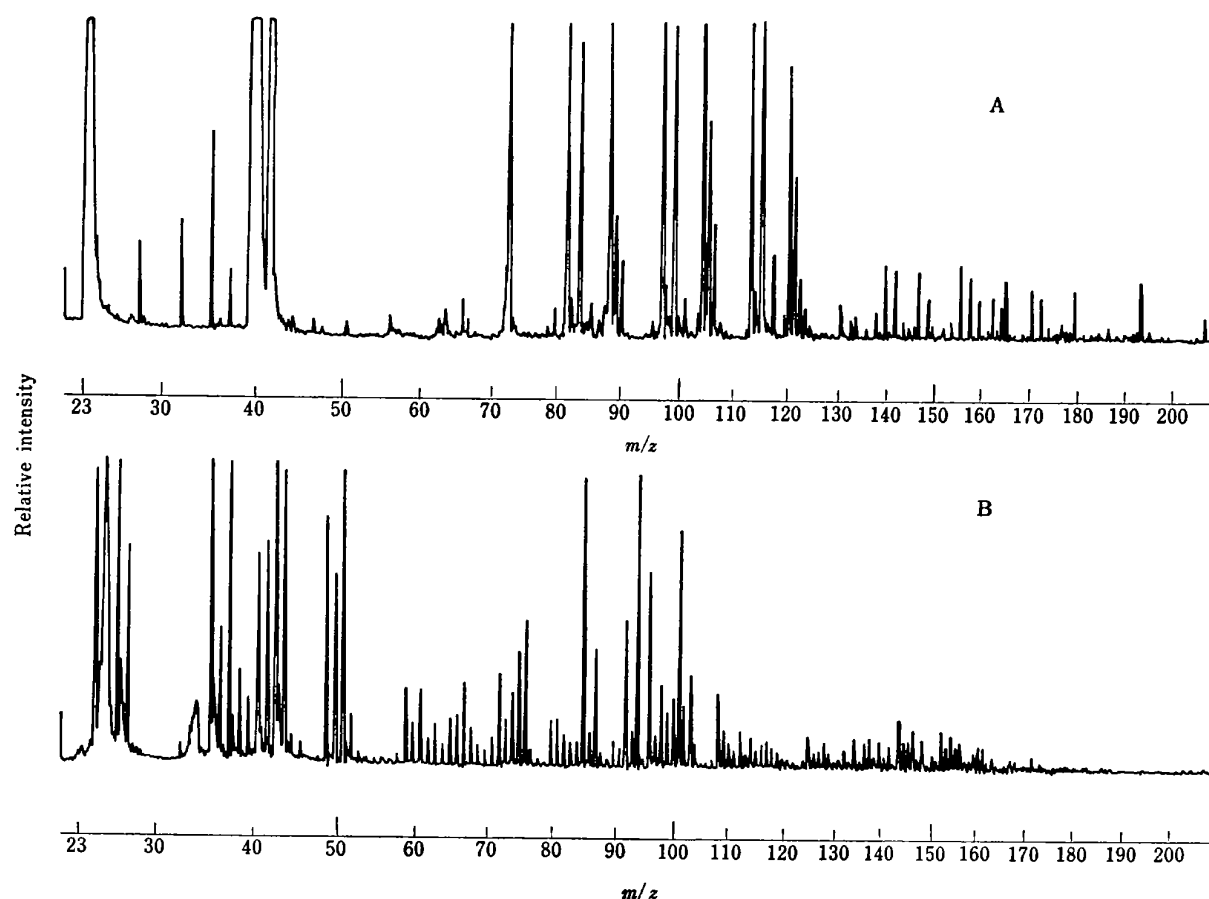


Fig. 1 Laser desorption mass spectrum of a sweat

A : Positive ion, B : Negative ion

Table 1 Main positive and negative ions detected

	Positive ion	Negative ion
Inorganic	$^{23}\text{Na}^+$, $^{46}\text{Na}_2^+$, $^{24}\text{Mg}^+$, $^{27}\text{Al}^+$, $^{81}\text{Al}_3^+$, $^{32}\text{S}^+$, $^{64}\text{S}_2^+$, $^{35}\text{Cl}^+$, $^{37}\text{Cl}^+$, $^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{39}\text{K}^+$, $^{41}\text{K}^+$, $^{78}\text{K}_2^+$, $^{40}\text{Ca}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{55}\text{Mn}_2^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{56}\text{Fe}_2^+$, $^{59}\text{Ni}^+$, $^{59}\text{Ni}_2^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$, $^{64}\text{Zn}^+$, $^{66}\text{Zn}^+$, $^{75}\text{As}^+$, $^{112}\text{Cd}_2^+$, $^{119}\text{Sn}^+$, $^{119}\text{Sn}_2^+$, $^{207}\text{Pb}_2^+$, $^{27}\text{HCN}^+$, $^{46}\text{NO}_2^+$, $^{62}\text{NO}_3^+$, $^{81}\text{NaSCN}^+$, $^{81}\text{KOCN}^+$, $^{81}\text{Na}_2\text{Cl}^+$, $^{83}\text{CCl}_2$, $^{97}\text{NaKCl}^+$, $^{139}\text{Na}_3\text{Cl}_2^+$	$^{12}\text{C}^- \sim ^{84}\text{C}_7^-$, $^{38}\text{F}_2^-$, $^{35}\text{Cl}^-$, $^{37}\text{Cl}^-$, $^{26}\text{CN}^-$, $^{42}\text{OCN}^-$, $^{48}\text{SO}_4^-$, $^{49}\text{C}_4\text{H}^-$, $^{49}\text{NaCl}^-$, $^{58}\text{NaCl}^-$, $^{58}\text{SCN}^-$, $^{65}\text{NaOCN}^-$, $^{75}\text{KCl}^-$, $^{81}\text{KOCN}^-$, $^{81}\text{NaSCN}^-$, $^{95}\text{MgCl}_2^-$, $^{111}\text{CaCl}_2^-$, $^{142}\text{P}_2\text{O}_5^-$
Organic	$^{28}\text{C}_2\text{H}_4^+$, $^{41}\text{C}_3\text{H}_5^+$, $^{44}\text{CH}_3\text{COH}^+$, $^{46}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$, $^{46}\text{HCOOH}^+$, $^{88}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3^+$, $^{88}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^+$, $^{89}\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2^+$, $^{105}\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3^+$, $^{113}\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}^+$, $^{115}\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2^+$, $^{121}\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_2^+$, $^{122}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}^+$, $^{123}\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^+$, $^{130}\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2^+$, $^{132}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2^+$, $^{172}\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2^+$, $^{181}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6^+$	$^{25}\text{C}_2\text{H}^-$, $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^-$, $^{37}\text{C}_3\text{H}^-$, $^{59}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, $^{60}\text{CH}_3\text{COOH}^-$, $^{60}\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}^-$, $^{89}\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$
Peak of unidentified (m/z)	57, 71, 99, 130, 141, 146, 155, 157, 159, 165, 171, 197	39, 40, 41, 43, 45, 50, 64, 66, 71, 72, 73, 74, 79, 80, 84, 91, 93, 97, 99, 100, 101, 102, 107, 112, 124, 151

ソの検出限界は (0.1~1.0)ppm である.

文 献

- 1) 久野 寧: "汗の話", p. 141 (1963), (光生館).
- 2) 鈴木一正: 環境保全研究成果集 (1), 23 (1977), (厚生省).
- 3) 石川 正: 日特公, 昭 790172. 米特公, 3585390.
- 4) R. Wechsung, H. J. Heinen, F. Hillenkamp,

R. Kaufmann: "Principle and Description of a New Instrument", (1982), (Leybold-Heraeus GmbH).

☆

Component analysis of sweat by laser desorption mass spectrometry. Haruo HONMA, Hideko ŌTSUKA, Kiyoko YAMAMOTO*, and Teruji ISHII** (*The Institute of Physical and Chemical Research, 2-1,

