

レーザーアブレーション分子同位体分光法 による同位体比のその場分析

レーザーアブレーションで生成するプラズマの原子発光スペクトルを観測することで、試料中の元素を同定することができる。この手法は、サンプルの前処理や大掛かりな装置が不要であるため、その場元素分析への応用が期待されている。近年、その発展として、分子の発光スペクトルを観測してその場で同位体比を測定するレーザーアブレーション分子同位体分光法 (LAMIS) が提案された¹⁾。通常、原子発光線の同位体シフトを観測することは困難であるが、分子の場合、質量の変化が振動準位や回転準位に影響を及ぼすため、シフト量が大きくなる。例えば、¹¹B と ¹⁰B の発光線のシフトは 0.002 nm であるのに対し、¹¹BO と ¹⁰BO のバンドヘッドのシフトは 0.73 nm であり、通常の分光器の分解能で測定が可能となる。

これまで、H, B, C, N, O, Cl, Sr, Zr に対して LAMIS による同位体分析が行われている。Russo らは、¹⁰B₂O₃, ¹¹B₂O₃, BN をターゲットとして実験を行い、部分最小二乗回帰を用いて、¹⁰B/¹¹B 比を 95 % の信頼区間で相対標準偏差 9 % 以内で測定できることを示した²⁾。この正確さは、従来の質量分析技術に匹敵するレベルである。一方、フェムト秒レーザーを光源として遠隔分析を行うフェムト秒フィラメント誘起 LAMIS (F²-LAMIS) が検討されている。高強度フェムト秒レーザーを大気中で伝播させると、カー効果によりレーザー光が自己収束する。さらに、大気中の分子のイオン化によりプラズマが発生し、屈折率が変化することにより、レーザー光が発散する。収束と発散が平衡になることで、レーザービームが絞られたまま安定して伝播する。この絞られたまま伝播するレーザービームをフィラメントと呼び、大気中を長距離伝播する。また、フェムト秒レーザーによるアブレーション過程では熱拡散が小さいため、マトリックス効果が抑制される。Hou らは、F²-LAMIS により、7.8 m 離れた位置に存在する Zr ターゲットの分析に成功した³⁾。また、理論スペクトルのフィッティングを行うことで、標準サンプルを用いずにターゲット中の同位体比をある程度再現することに成功した。

同位体分析は、地球科学や環境分析等、幅広い分野で重要な役割を担っており、その場で迅速な分析を実現できる LAMIS は各分野の発展に大きく貢献する可能性が

ある。特に、アクセスの難しい宇宙や海底での応用が期待される。今後、レーザー誘起蛍光法や吸収分光法等と組み合わせることにより、さらなる感度向上が見込まれる。

- 1) R. E. Russo, A. A. Bol'shakov, X. Mao, C. P. McKay, D. L. Perry, O. Sorkhabi: *Spectrochim. Acta, Part B*, **66**, 99 (2011).
- 2) A. Sarkar, X. Mao, R. E. Russo: *Spectrochim. Acta, Part B*, **92**, 42 (2014).
- 3) H. Hou, G. C.-Y. Chan, X. Mao, R. Zheng, V. Zorba, R. E. Russo: *Spectrochim. Acta, Part B*, **113**, 113 (2015).

[広島大学大学院工学研究院応用化学専攻 田村文香]

EU を中心とした水環境に関する 大規模プロジェクト「SOLUTIONS」

近年、持続可能な開発に関する世界首脳会議 (WSSD) 2020 年目標など化学物質管理に関する議論が国際的に高まっている中、EU では、水質中の化学物質に関する注目のプロジェクト「SOLUTIONS」が進められている¹⁾。SOLUTIONS は、EU を中心に 18 ヶ国 39 機関が参加する大規模プロジェクトであり、第 7 次欧州研究開発フレームワーク計画 (EU-FP7) の支援を受けて、2013 年から 5 年間、総額 1600 万ユーロの予算で実施されている。

SOLUTIONS は、水質に関する環境政策として 2000 年に採択された EU 水政策枠組み指令 (WFD) に対応するための新しい手法の構築と提案を目的としている。WFD では、水質汚染の阻止と現状の改善、人の健康と水域生態系の保護、持続可能な水管理システムの構築などを目標としており、特徴の一つとして、河川の管理を行政単位ではなく、流域単位で行おうとしている点があげられる。WFD 制定以降、EU 各地で実施された水質モニタリングにより大量のデータが蓄積され、EU における化学物質の登録・評価・認可・および制限に関する規則 (REACH 規則) 等の化学物質規制により、化学物質の特性や排出量に関する豊富な情報も入手可能となってきている。しかし、水域生態系で起きている毒性影響と化学物質との関連性を導き出し、水質汚染リスクを低減するための措置を講じるにはいまだ大きな課題がある。SOLUTIONS では、河川水中の有害性を持つ化学物質の網羅的な探索と実用的な手法開発を進めるとともに、発生源情報の整備や環境動態モデルの策定を行い、最終的には、化学物質利用の将来予測や行政施策策定のためのツール (RiBaTox) を開発し、化学物質の適正な管理体制を構築することを目指している。

SOLUTIONS において、有害化学物質の探索には主に「Effect-Directed Analysis (EDA)」という手法が用いられている²⁾。EDA は、バイオアッセイ (生物応答) と分画法、化学分析を組み合わせ、環境試料中の毒性物

質を同定する手法であり、1980年代から研究が行われてきた。EDAでは、まず *in-vitro* (試験管内) あるいは *in-vivo* (生物個体) での毒性試験を行い、毒性が確認された試料については、細かく分画を行う。次に分画ごとに再び毒性試験を行い、毒性を示した分画について、GCあるいはLCとMS (MS/MS) を用いて詳細かつ網羅的な化学分析を行い、毒性を引き起こす可能性がある原因物質の構造決定を行う。SOLUTIONSでは、ケーススタディとして国際河川であるドナウ川とライン川にEDAを適用し、評価を行っている。

EUと島国である日本における河川の事情は異なるものの、膨大な量の実地調査から行政支援ツールの作成までを明確な目標としている本プロジェクトは、参考になる点が多い。SOLUTIONSの最終的な成果とその先の動向に注目したい。

- 1) W. Brack, R. Altenburger, G. Schüürmann, M. Krauss, D. López Herráez, J. van Gils, J. Slobodnik, J. Munthe, B. M. Gawlik, A. van Wezel, M. Schriks, J. Hollender, K. E. Tollefsen, O. Mekenyan, S. Dimitrov, D. Bunke, I. Cousins, L. Posthuma, P. J. van den Brink, M. López de Alda, D. Barceló, M. Faust, A. Kortenkamp, M. Scrimshaw, S. Ignatova, G. Engelen, G. Massmann, G. Lemkine, I. Teodorovic, K. H. Walz, V. Dulio, M. T. O. Jonker, F. Jäger, K. Chipman, F. Falciani, I. Liska, D. Rooke, X. Zhang, H. Hollert, B. Vrana, K. Hilscherova, K. Kramer, K. Neumann, R. Hammerbacher, T. Backhaus, J. Mack, H. Segner, B. Escher, and G. de Aragão Umbuzeiro. : *Sci. Total Environ.*, **503-504**, 22 (2015).
- 2) W. Brack, S. Ait-Aissa, R. M. Burgess, W. Busch, N. Creusot, C. Di Paolo, B.I. Escher, L. M. Hewitt, K. Hilscherova, J. Hollender, H. Hollert, W. Jonker, J. Kool, M. Lamoree, M. Muschket, S. Neumann, P. Rostkowski, C. Ruttkies, J. Schollee, E. L. Schymanski, T. Schulze, T. B. Seiler, A. J. Tindall, G. De Aragao Umbuzeiro, B. Vrana, and M. Krauss : *Sci. Total Environ.*, **544**, 1073 (2016).

[国立環境研究所 家田曜世]

● 「飛び出すカード」で血液を診断する

簡便・迅速な健康診断技術の開発は近年目覚ましい。その中でも紙ベースの診断技術は、従来の印刷技術を応用することで、液体を流すための流路や検出結果を取り出すための電極や回路などを容易に形成することができるため、比較的安価に大量生産できる可能性を秘めている。一方で、流路での流速をコントロールしにくい、途中で溶液が乾燥して濃度が変わりやすい、などの課題もあり、そのため、現在多くの研究者が取り組んできている。

米国ハーバード大学の Whitesides らは、ちょうど飛

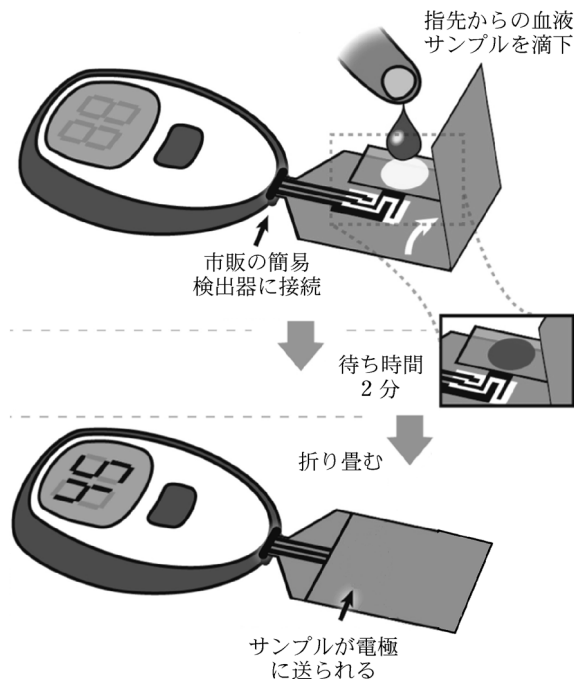


図1 「飛び出す」簡易診断キットでの検査手順例 (文献1より抜粋)

び出すクリスマスカードや絵本のように、1枚の紙を巧みに折り曲げ、簡易診断キット「pop-up-EPAD」を開発した¹⁾。彼らは、市販の簡易検出器を利用して、1型糖尿病患者に多く見られる重篤な代謝異常の1つ「糖尿病性ケトアシドーシス」の診断を可能にする、 β -ヒドロキシブチレート (BHB) の電気化学検出を行った。彼らは、図1に示すように、測定対象の血液サンプルを滴下し化学反応を起こさせる紙面と、測定用の電極を印刷した紙面とを別々に用意し、反応後両紙面を折り重ねることで、反応後の血液と電極とを接触させ、BHBの濃度を測定した。測定結果は、市販のキットとほぼ同じ結果を示した。このように、測定対象の反応場と検出場とを上手に分けることで、反応に十分な時間を確保し測定タイミングのコントロールに成功し、その結果、従来の簡便法と同程度の性能を持ちながらもより安価な診断キットを開発するに至った。

本研究のように、折り紙の原理を利用した紙ベースの検出法に「飛び出す」構造を取り入れることは、多くの自由度と柔軟性ともたらすと考えられる。紙ならではの特徴を活かした簡便・迅速な診断技術の展開に今後も注目したい。

- 1) C.-C. Wang, J. W. Hennek, A. Ainla, A. A. Kumar, W.-J. Lan, J. Im, B. S. Smith, M. Zhao, G. M. Whitesides : *Anal. Chem.*, **88**, 6326 (2016).

[産業技術総合研究所環境管理研究部門 青木 寛]