

トピックス

●——メタン分子レベル放射性炭素同位体測定法： 地球生命科学と深部炭素の新しい描像

最近、科学界の内外で、カーボンニュートラル、カーボンフリー、カーボントレーディングなどの炭素（カーボン）に関する話題をよく耳にする。炭素の化学形態のうち、もっとも還元的なものが、メタン（ CH_4 ）である。地球のメタンの起源を大別すると、微生物起源と熱分解起源に分けられる。微生物起源は、メタン生成アーキアと呼ばれる始原的な微生物によるものである。より詳細な進化系統樹や真核生物の共通祖先との共生的物質授受も認識され、地球生命科学のホットなトピックになっている¹⁾²⁾。メタンは、化学式 CH_4 であるから、 $^{12}\text{C}-\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 、 $^{14}\text{C}-\text{CH}_4$ の安定および放射性炭素同位体が存在する。メタン分子レベルの安定炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ：千分偏差）に関する先駆的な調査研究と様々な計測値の蓄積により、その起源や化学動態の理解は、飛躍的に進んだ。

一方、 $^{14}\text{CH}_4$ の測定法、すなわち、メタン分子レベル放射性炭素同位体測定法の最前線は、どうだろうか。分子レベル放射性炭素は、年代測定法としてだけでなく、環境中の炭素動態を読み解くための追跡指標（トレーサー）としても有効である。地球生命科学や地球化学の分野では、試料中の ^{14}C 濃度を示す $\Delta^{14}\text{C}$ 値がよく使用され、多成分系でのプロセス評価にも用いられる。試料に含まれるメタンの一次情報を正確にとらえるには、分析ラインや大気中からの炭素の混入をゼロにすることが必須である。Kawagucci らは、メタンの精製ラインの最適化とハイスルーブット化³⁾ を行い、安定炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）と放射性炭素同位体比（ $\Delta^{14}\text{C}$ ）の多次元プロットを可能にした。

最近、地球深部のメタンについて新しい知見が報じられた⁴⁾。茂原地域を中心に南関東一帯には、約 600 年のメタン埋蔵量が知られている。それに加えて、他地域と比較した地下圏のバイオマス量の大きさ、メタン生成の補酵素 F430 が示した活性度に基づく、深部流体層のメタン生成アーキアは、さらに現在進行形でメタンを生成していることが判明した。はるか遠くの話ではなく、我々の足下深くに広がる「オアシス」からのメタンとも言えよう。

^{14}C 濃度を正確に測る加速器質量分析法のうち、特に、難易度の高い(超)微量測定技術⁵⁾とのシームレス化は、 $^{14}\text{CH}_4$ を含め、様々な分子種の高分解能な情報を引

き出せる意味で画期的である。近年、 $^{14}\text{CH}_4$ の分光スペクトルによる非破壊分析法の開発⁶⁾が進んでおり、分析化学的な関心も高い。 $^{12}\text{CH}_4$ 、 $^{13}\text{CH}_4$ 、 $^{14}\text{CH}_4$ の高分解能な評価により、新しい分析手法の進展が拓く地球生命科学の描像に期待したい。

- 1) P. N. Evans, J. A. Boyd, A. O. Leu, B. J. Woodcroft *et al.* : *Nature Rev. Microbiol.*, **17**, 219 (2019).
- 2) C. Schleper, F. L. Sousa : *Nature*, **577**, 478 (2020).
- 3) S. Kawagucci, Y. Matsui, G. L. Fruh-Green : *Geochem. J.*, **54**, 129 (2020).
- 4) 日本経済新聞 記事：2021年1月25日：A. Urai *et al.*, *ACS Earth & Space Chem.* (2021).
- 5) M. Yamane, Y. Yokoyama, S. Hirabayashi, Y. Miyairi *et al.* : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **455**, 238 (2019).
- 6) 例えば、S. Larnimaa, L. Halonen, J. Karhu, T. Tomberg *et al.* : *Chem. Phys. Lett.*, **750**, 137488 (2020).

国立研究開発法人海洋研究開発機構
生物地球化学センター 高野淑識

●——ローダミンベースの蛍光色素を用いた 高感度水銀検出

2013年10月に『水銀に関する水俣条約』の採択および署名が行われて以降、水銀に関連する製品製造、輸出入、排出、廃棄物管理、小規模金採掘などの規制の厳格化が推進されてきた。また、2020年までに水銀鉱山の開発禁止と廃鉱、リストに掲載された水銀添加製品の、製造、輸出入が禁止されることが示されている。このように規制の強化が推進されている水銀は、腎臓、肝臓及び中枢神経系における様々な機能障害につながる有毒金属であることは過去の事例からも広く認識されている。以上のことから、水銀の高感度分析のための加熱気化式もしくは還元気化式の原子吸光や原子蛍光光度法、誘導結合プラズマ質量分析法などが開発されてきた。一方で、高い選択性と感度に加え、操作の単純さから、有機蛍光色素を用いた検出法が過去数年間で高い注目を集めている。Singh らは、ローダミンをベースとしたセンサー部位と NS_2 イオン認識部位を有する有機蛍光色素の合成と応用について報告している¹⁾。そもそも、ローダミン骨格を有する有機蛍光色素は、スピロ環構造の開閉に伴った高い蛍光量子収率とイオン認識部位の導入の容易さから、陽イオンの分析への応用例が多数報告されている。水銀の分析に関しても、ローダミン骨格を有する蛍光色素の報告²⁾はあったものの、著者らは、ローダミン 6G をベースとして用いており、既存の報告のあるローダミン B をベースとした蛍光色素と比較しても低濃度領域（10 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）の水銀測定において良好な結果を得ている。また、環境中の濃度差を想定した他の金属イオン（Ca：200 mg/L 、Mg：50 mg/L 、Al：200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Pb：10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Co：20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Cr：50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Cu：2 mg/L 、Ni：

20 µg/L, Fe : 200 µg/L, Zn : 2 mg/L) の存在下における水銀 (5 µg/L) の測定において, pH が 7.0 の場合, Cu による干渉を受けるものの, pH を 5.25 に制御することにより, その濃度を正確に測定可能であることを明らかにしている。上述の条件 (pH 5.25) における分析精度は, 検出下限値が 0.27 µg/L, 定量下限値が 0.92 µg/L, RSD ($n=6$) が 2.9 %, 検量線範囲が 0.9~20 µg/L であり, その際の R^2 値は 0.997 であった。また, 実試料測定において, ICP-MS により, 潜在的に水銀が含有していないことが確認された水道水及び河川水に対して, 1 及び 2 µg/L の水銀を添加した際の回収率は, 88.0~101.0 % (1 µg/L) 及び 93.5~99.0 % (2

µg/L) と非常に良好な結果が示されている。以上のことから, 今後は従来の還元気化式や加熱気化式の原子吸光もしくは原子蛍光光度法による測定だけでなく, 本稿に示すような有機蛍光色素を利用した測定法による現場及びラボでの水銀分析の簡便化が期待される。

- 1) S. Singh, B. Coulomb, J. L. Boundenne, D. Bonne, F. Dumur, B. Simon, F. R. Peillard : *Talanta*, **224**, 121909 (2021).
- 2) J. Huang, Y. Xu, X. Qian : *J. Org. Chem.*, **74**, 2167-2170 (2009).

〔高知大学理工学部 小崎大輔〕

~~~~~

## 原 稿 募 集

ロータリー欄の原稿を募集しています

### 内 容

談話室：分析化学, 分析方法・技術, 本会事業 (会誌, 各種会合など) に関する提案, 意見, 質問などを自由な立場で記述したもの。

インフォメーション：支部関係行事, 研究懇談会, 国際会議, 分析化学に関連する各種会合の報告, 分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたもの。

掲示板：分析化学に関連する他学協会, 国公立機関の主催する講習会, シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したもの。

### 執筆上の注意

1) 原稿量は 1200~2400 字 (但し, 掲示板は

400 字) とします。2) 図・文献は, 原則として使用しないでください。3) 表は, 必要最小限にとどめてください。4) インフォメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は, 自由投稿欄ですので, 積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2  
五反田サンハイツ 304 号  
(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会  
[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]