

極微量炭酸塩の高精度安定同位体比分析の実現と 応用研究の展開：環境解析から魚類の資源保全まで

炭酸塩およびCO₂の炭素酸素安定同位体組成(δ¹³C, δ¹⁸O)を従来の1/100程度で高精度分析が可能な分析システムについて紹介する。一連の基礎研究と機器の開発まで個人レベルで遂行しており、その背景、開発過程、そして地球科学分野から水産分野への研究展開についても合わせて解説する。

石村 豊穂

1 炭酸塩の炭素・酸素安定同位体比分析と微量分析のニーズ

地球を構成する軽元素の安定同位体組成は環境の物理化学的な影響を受け、時代や地域毎に同位体比がわずかに異なることが知られている。そのわずかな同位体比の違いは、農産物の産地判別や科学捜査など、我々に身近な場所でも活用されている。地球科学分野においては、鉱物や化石骨格中の安定同位体組成を元にして過去の地球の様子を探ったり、その結果から環境変動のメカニズムを理解し、未来の地球環境変動を予測するための研究に活用されている。特に炭酸カルシウム(CaCO₃:有孔虫・サンゴ・貝類・魚類耳石など、以下炭酸塩とする)の炭素酸素安定同位体組成(δ¹³C, δ¹⁸O)は、生成当時の環境履歴を記録することから、過去60年以上にわたり世界中の地球科学研究で活用されてきた。このδ¹³Cとδ¹⁸Oは以下の式によって国際標準炭酸塩との相対比較で計算され、一般に千分率偏差(‰)で表される。¹³C/¹²C, ¹⁸O/¹⁶Oはそれぞれ炭素と酸素の同位体比を示す。

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準物質}}} - 1 \right)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準物質}}} - 1 \right)$$

生物が作る炭酸カルシウムのδ¹³Cには地球上の炭素循環や生物活動の記録が、δ¹⁸Oには海水準の変動や水温の変化が記録されている(図1)。例えば、有孔虫という海洋の単細胞生物は世界中の海に広域に分布し、有孔虫が作る炭酸塩殻は海洋堆積物中に時代と共に層状に蓄積されるため、時代を遡って「海水のδ¹⁸O」の変動パターンを明らかにすることができる。地球は過去260万年間にわたり周期的な氷期-間氷期のサイクルを繰り返してきたが、氷床に軽い¹⁶Oが蓄積されやすいために

Development of the High Precision Stable Isotopic Analysis of Ultra-microscale CaCO₃: Potential Applications for Environmental Analysis and the Conservation of Fisheries Resources.

生物源炭酸塩の安定同位体組成

炭素同位体比(δ¹³C):主に溶解無機炭素と生理生態で決まる
酸素同位体比(δ¹⁸O):周辺水(H₂O)のδ¹⁸Oと水温で決まる

→炭酸塩生成当時の周辺環境を復元できる

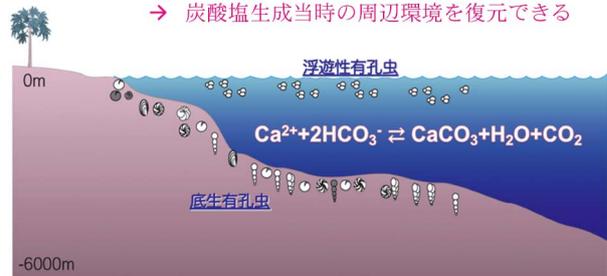


図1 生物源炭酸塩の安定同位体組成の特性

氷期には海水のδ¹⁸Oが相対的に大きくなる。その結果、有孔虫のδ¹⁸Oも同様の変動パターンを示すので、氷期-間氷期サイクルと照らし合わせることで堆積物の年代を決めることができる¹⁾。一方海水δ¹⁸Oの長期的な変動とは別に、炭酸塩が形成された時の短期的な「周辺水の温度変化」によっても同位体値が変動するので²⁾、サンゴや大型二枚貝を成長段階ごとに解析することによって生息現場の水温履歴を高時間分解能(季節ごと~1年ごと)で復元することもできる。近年はこの水温依存性を利用して、魚類耳石(図2)のδ¹⁸O履歴から各魚種の回遊履歴を高時間解像度で推定することへの活用が期待されてきた。しかし、高い分解能での同位体分析を実現するには極微量(炭酸塩量が10μg以下)での分析技術が必要であり、既存の安定同位体比質量分析ではそのニーズに応えることは困難であった。微小領域の分析技術としては二次イオン質量分析(SIMS)が超高解像度分析法として知られているが、サンプル中の不純物の影響を除去できないなどの問題点があるため、高精度での環境履歴解析には課題があった。

そのような状況下で、筆者は1μg以下(従来法の1/100程度)の炭酸塩の安定同位体組成を高精度で定量で

魚類の耳石

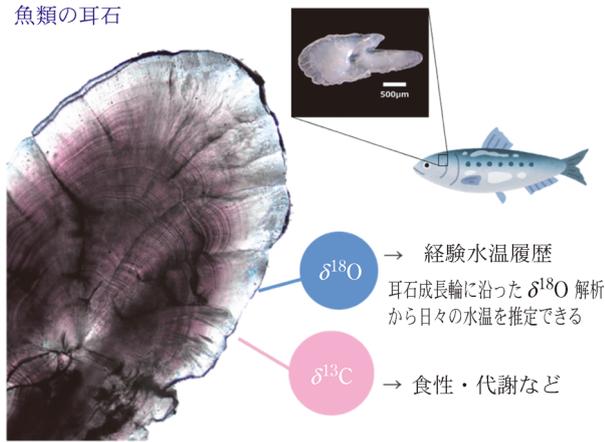


図2 魚類の耳石と成長輪の様子

きる分析システム（MICAL）を開発し、地球科学分野と水産学分野への応用研究を進展させてきた。この分析技術の確立と装置の開発（ハードウェアとソフトウェア）まで個人レベルで実現してきたので、この開発体制が研究対象に応じた迅速な改良を可能にし、新たな研究対象への柔軟な応用に結び付いてきた。本稿ではこの分析技術の開発過程と分析システムの紹介、そして水産分野への応用研究についての概要を解説する。

2 既存の分析法と得られる知見の限界

2.1 炭酸塩の安定同位体分析と分析可能なサンプル量

炭酸塩の安定同位体研究では、以下のリン酸反応によって得られた CO₂ ガスを磁場型の安定同位体比質量分析計（isotope ratio mass spectrometer : IRMS）に導入して δ¹³C と δ¹⁸O を定量する。



従来の IRMS では 100 µg 前後の炭酸塩量での分析が一般的である（2.2 参照）。一方、古環境解析の主要な役割を担ってきた有孔虫研究において、筆者らが扱う個体サイズは 63 µm 以上から 500 µm 程度の個体が多い。殻重量に換算すると、海洋表層に生息する浮遊性有孔虫では 1 個体あたり数 µg～数十 µg 程度、海底に生息する底生有孔虫では 0.1 µg から 100 µg 程度である（図 3）。そのため、有孔虫があまり生息しない場所や小型の有孔虫のみの場所は研究対象になり得なかった。この分析可能なサンプル量の制約が、炭酸塩同位体研究における分析技術の壁となっていた。

2.2 これまでの炭酸塩の安定同位体分析原理

炭酸塩の安定同位体分析は、半世紀以上に渡り主として Dual Inlet 型安定同位体比質量分析法（DI-IRMS）が用いられてきた。これは同位体組成を定量しようとするサンプルガスと同位体組成が既知の標準ガスを交互に

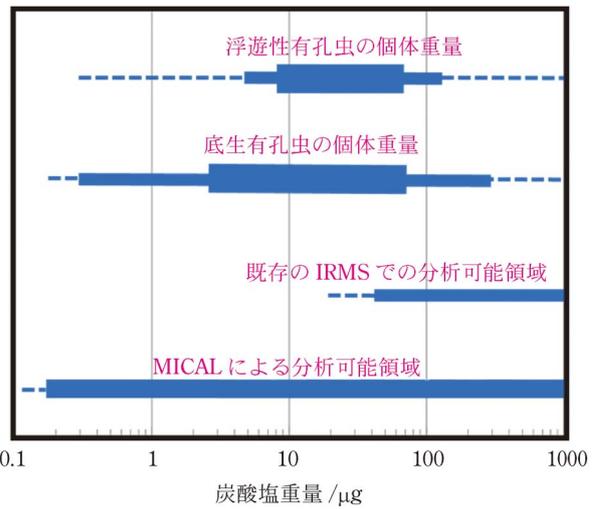


図3 有孔虫の個体重量と安定同位体分析での分析可能領域

質量分析計へ拡散導入し、複数回測定して検出値を平均化することで高精度での同位体分析を実現する手法である。この方法を用いた最新の商用システムでは数十 µg～数百 µg 程度のサンプル量で分析が可能である。一方、高感度分析手法である連続フロー型安定同位体比質量分析法（CF-IRMS）が 1990 年代から普及し、従来の DI-IRMS 導入法に比べて 1/1000 程度のガス量で分析することが可能になった。これは DI-IRMS が拡散したガス試料を連続的に導入する方式であるのに対して、CF-IRMS はヘリウムなどのキャリアガスにのせたサンプルガスをガスクロマトグラフで分離精製し、質量分析計へパルス的に導入する方式であるため、分析に必要なガス量を劇的に低減させることができるという理由による。21 世紀に入ってからは CF-IRMS を用いた分析技術の高度化研究が進み、CH₄、CO、N₂O、炭化水素などの高感度分析が実現されてきた³⁾。

炭酸塩の同位体分析に関しても原理的には CF-IRMS を用いることによって極微量の CO₂ を分析することが可能である。しかし、大気 CO₂ の混入や導入経路に存在するわずかな H₂O との同位体交換、リン酸反応から同位体値の定量にいたるまでの小さな同位体分別の積み重ねが測定結果に大きく影響し、分析の精度を環境解析に有用なレベル（±0.1 ‰ 以下）まで高めることは難しい。そのため、既存の商用 CF-IRMS システムでも分析に必要な炭酸塩量は数十 µg～数百 µg と DI-IRMS と同程度で運用されている⁴⁾。一方で、世界中で分析手法の高度化によって微量分析の取り組みは報告されているが、10 µg 前後での分析例が限界であり⁵⁾、小型の有孔虫を 1 個体で分析できるまでの技術革新には至っていなかった（図 3）。

3 MICALによる微量炭酸塩の安定同位体分析の実現

3.1 微量炭酸塩安定同位体分析システム (MICAL)

筆者が開発した微量炭酸塩の安定同位体分析システム (microgram carbonate auto measurement line : MICAL) は、試料導入システムを独自に開発することによって前述の問題点を解決し、DI-IRMS レベルの分析精度を維持しつつ CF-IRMS の高感度分析の潜在能力を最大限に引き出した分析システムである⁶⁾。分析に必要な炭酸塩量は 0.2 μg (CO₂ 量で 2 nmol) まで低減され、最新の商用分析システムと比べても 1/100 程度、測定精度は ±0.1 ‰ 以下であり、世界で唯一ナノグラムオーダーの炭酸塩の安定同位体組成を、環境解析に有用な精度で分析することが可能なシステムとなった (図 3)。また、分析システム制御機構 (ハードウェアとソフトウェア) も開発し、各バルブ操作や分析ガスの圧力調整、試料の導入を可視化した上で分析を自動化し、分析の安定性と汎用性を高めた⁷⁾。

3.2 MICALの概要と分析手順

MICAL は CF-IRMS をベースに、サンプルガスを精製導入する真空精製ライン部と IRMS へ導入する連続フローライン部 (加圧ライン) の融合システムで構成される (図 4)。このシステムは、金属配管パーツで構築され、真空ライン部は複数の拡散経路からなり、真空ポンプを用いて 0.1 Pa 以下の真空到達度で運用している。分析は、以下の五つのステップで行う (図 4)。

- (1) 真空にした反応管内で試料を 25 °C でリン酸反応
- (2) MICAL の真空ライン部で CO₂ を精製
- (3) 10 nmol 程度の CO₂ を MICAL の連続フロー部に導入し CO₂ の再精製

(4) ガスクロマトグラフを用いた最終的な CO₂ の分離濃集

(5) IRMS による同位体値の定量

分析を通じて大気由来の CO₂ のリークレベルはサンプルに対して 1/1000 以下であり、分析結果への影響は無視できるレベルである。1 サンプルの分析に必要な時間は約 30 分である。

3.3 MICALによる微量分析と優位性

これまでの安定同位体比分析と比較すると、(1) サンプル量が少なく同位体比分析が困難であった試料を研究対象とすることが可能で、貴重な測定対象の消失も最小限に抑えることができ、(2) 既存の分析法とは異なり、ガス量調整ユニットを用いた厳密な分取・導入をするため分析に用いる炭酸塩量を事前に秤量する必要が無く、試料サイズに対する自由度が高い (0.1~500 μg までの分析実績がある)、また (3) 反応した炭酸塩重量を高感度で簡単に定量でき、さらに (4) 質量分析計に導入しなかったガスを保持することが可能で、繰り返し測定による分析精度の向上や長期間保存後の定量値の検証も可能である、という特徴がある。

4 MICAL開発の概要

4.1 試料導入システムと MICAL の開発コンセプト

安定同位体比分析では、IRMS に「試料導入システム」を接続した形で分析を行う。導入システムでは研究目的に応じて、炭酸塩であればリン酸反応と試料の精製、有機物であれば燃焼炉による CO₂ 化などが行われる。一方で、近年の分析機器の自動化と電子化によって導入システムの分析プロセスがブラックボックス化された結果、機器や分析過程の不調を見逃してしまうことも増えている。さらにこの電子化の影響で、研究者自身によ

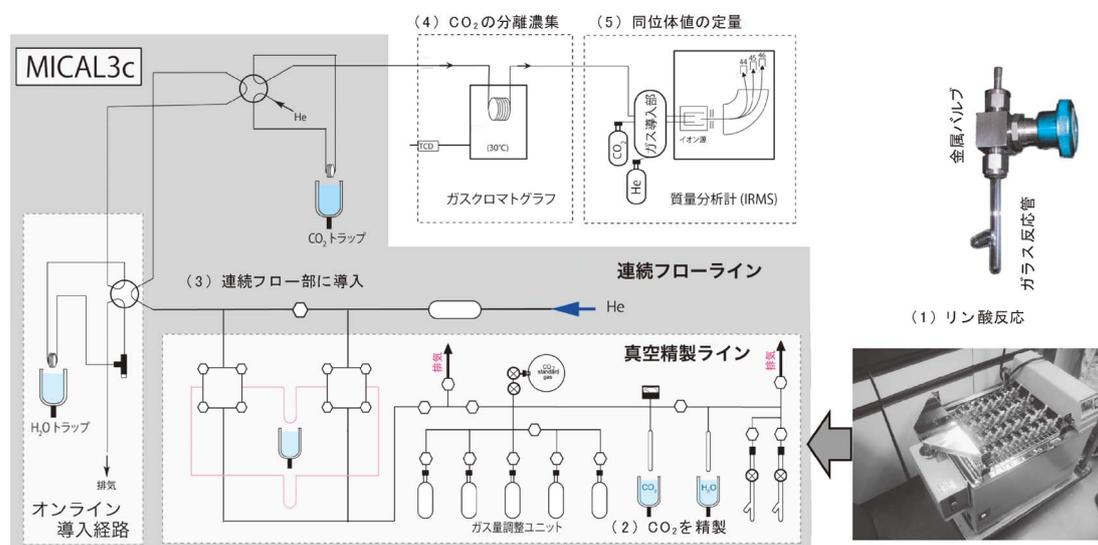


図 4 MICAL の概略図



図5 MICAL 開発の流れと総合分析体制

る機器の高度化や微調整が困難になってきた。このブラックボックス部分を可視化することによって、筆者らが求める高感度分析に対しての微調整と最適化が可能となる。

4・2 MICAL の開発の流れ

MICAL は、炭酸塩試料の処理過程を可能な限り可視化させた上で、分析精度を低下させる可能性がある要因を洗い出し、その影響を極力排除した「試料導入システム」を構築し、最適化を施したものである。これまでのMICALの開発は大きく分けて三つのステージに分けられる(図5a-c)。

(1) リン酸反応で発生したCO₂を精製する過程と、微量のCO₂をIRMSまで運び同位体値を定量するまでの過程、この二つの過程をアナログ化して微量試料の分析精度の向上を目指す「微量分析技術の確立ステージ」

(2) 確立した分析手法を汎用化するために、炭酸塩分

析に特化した試料導入システムを独自に構築し、検証作業を通じて分析の質と安定性を提示する「質の保証ステージ」

(3) アナログ化した分析プロセス(ガスの挙動など)の可視性を維持した上で操作をデジタル化し、半自動分析や炭酸塩以外のCO₂分析にも柔軟に対応するシステムを構築する「高度汎用化ステージ」

である。これらの高度化開発と並行して多分野への応用研究も試行することによって、新たな研究応用に対して必要な機能を加えていった。一連のMICALの基礎実験から機器開発に至るまで高度な専門知識を必要とするプロセスは限られ、次項で解説するように、技術の集積と工夫の積み重ね、そして徹底的な機器のチューニングを重ねることによって同位体分析の高感度化と高精度化を実現した。

4・3 高感度・高精度分析実現の鍵

微量分析に際しては、安定条件下で炭酸塩から発生させた CO₂ ガスを IRMS まで運ぶプロセスが最重要ポイントとなる。定量値に大きな影響を与える可能性がある要因として、試料導入過程での「大気のリーク」、「拡散経路と移動過程での同位体分別と同位体交換」、「導入過程でのメモリー効果」、「各プロセスでの温度変化」などが挙げられる。これらの検証プロセスは多岐にわたるため詳細については割愛するが、検証の基本は、故意に同位体分別や同位体交換を起こさせるような「失敗実験」を繰り返すことである。例えば、ライン中の移動経路の距離や内径、冷媒の温度変化、キャリアガスの圧力、水や大気の混入など、さまざまな要因の一つ一つを検証し、どうしたら同位体値を変化させられるか、そしてどの程度変化させられるのか、その要因を確認する作業を徹底的に行った。この過程で見いだした変化要因を極力排除することで、高感度・高精度分析の実現につながる。その知見は、普段は認識することのない同位体分別の特性や同位体交換比率の基準を把握することにも結び付いている。

4・4 分析システムの可視化と自動化

分析法の開発に際しては「誰にでも使える汎用性」と「分析精度の安定性」が確立されて初めて応用研究の加速が実現される。そのため、分析過程の可視性を担保した上で、自動制御システム（ハードウェア及びソフトウェア）を開発して、タッチパネルでのバルブ操作や分析ガスの圧力調整操作、試料の自動導入を実現し、PC 制御へと移行した（図 5c）。

開発した制御ソフトウェア（DODES）では、ガス精製経路でのガス圧をリアルタイムでグラフ化することによって、混入ガスの確認や精製時の質保証、CO₂ ガス量を高感度で定量することも可能にした（図 5d）。この分析過程において全行程の自動化も可能ではあるものの、分析の質保証のために CO₂ ガスの精製過程までは手動で操作し、目視での判断が必要ない（逆に自動分析が望ましい）段階から自動分析をするようにしている。このマニュアル操作とオート操作の境界設定が、分析過程における質保証と効率化のバランスの鍵を握る。

4・5 質の保証を担保する総合分析体勢の構築

MICAL 分析による分析値の保証には、他の分析システムによる分析値の相互検証も必要になる。また、炭酸塩の同位体研究、特に同位体温度換算式を元に水温復元をする場合には、周辺水（H₂O）の δ¹⁸O と炭酸塩の同位体値を直接比較する必要がある。この質の保証に対して、信頼性の高い分析を実現するために三種類の省スペース前処理ライン（図 5d）を開発し、炭酸塩と海水の酸素炭素安定同位体比を一元管理下で分析・比較する

総合分析を前提とする研究体制を構築した。

これらの開発したシステムは金属パーツ製であり改造が容易で、従来のガラスライン式に比べてサイズは 1/10 程度であり作業効率も数倍の能力がある。加えて、自作の制御ソフトウェアを用いているため、分析過程の透明性を確保した上での全自動での運用も可能となっている。また、このシステム自体が可動式であるために分析機器との連結稼働・分離稼働の柔軟な取り扱いが可能であり、用途に応じたパーツ交換によって将来的には他のガス種の化学組成分析に対応することもできる。

5 MICAL の応用研究展開

5・1 安定同位体国際標準物質の均質性評価

MICAL を開発し応用研究を展開する中で、国際原子力機関（IAEA）から配付されている国際標準炭酸塩（NBS19）を一粒毎（数 μg～100 μg 程度）で分析した際に、まれに定量値が安定しない（ばらつく）という問題に直面した。この NBS19 は CO₂ や炭酸塩の同位体値の絶対的な国際基準であり、同位体値がばらつくことは想定されていない。検証を進めた結果、色や質感などの見かけが異なる粒子を分析すると同位体値が特にばらつくことがわかってきた。最終的に国際標準物質 5 種について検証し、この「ばらつき」は粒子レベルでの同位体組成の不均質によるものであると結論づけ⁷⁾⁸⁾、鉱物学的な観点からも筆者らの結論を支持する検証報告を得ることができた⁹⁾。

近年 IAEA で新たな国際標準の選定評価を進める中で、筆者らの分析結果を基に検証を重ね、すべての主要な国際標準物質は粒子レベルでの同位体値の均質性を保証することはできないと結論づけ、微量分析もしくは大気 CO₂ などの高精度分析をする際の国際標準物質の取扱指針についても提言が示された¹⁰⁾。この国際標準物質の均質性評価により、MICAL 分析の質についても保証を与える結果となった。

5・2 多分野にまたがる応用研究

MICAL による高解像度同位体分析は「分析技術の限界」を打破した一方で、得られる成果はすべて世界で初めての研究成果である。初出データであるが故に解釈に苦勞するデータも多いが、そのデータの積み重ねが後の新たな研究展開につながった事例も生まれ始めている。現在までに、試行錯誤を重ねつつも地球科学、水産学、生物学など、分野横断的複数の萌芽的な研究成果へと結びついてきた。この分析技術は当初有孔虫の安定同位体組成を個体レベルで分析することを目的に開発を開始したものであったが、結果的に「同位体分析技術の壁」を越えてほぼすべての有孔虫を同位体研究の対象とし¹¹⁾、有孔虫殻の部位ごとの分析も可能になった¹²⁾。さらには、異分野の技術融合によって、有孔虫の同一個

体から遺伝子情報、マイクロ X 線 CT による形態解析、そして同位体組成の 3 要素を得られるまでに至った¹³⁾。これらの技術革新は、地球環境解析の高度化に直結する成果を次々に生み出している。さらに近年は、次章で解説する「水産資源分野における魚類の回遊履歴解析」への応用が劇的に進歩を遂げている。

6 魚類の高解像度回遊履歴解析への応用

6・1 水産分野での資源保全研究の課題

水産資源を保全する上で、魚類の生態や回遊履歴を理解していることが前提条件となる。しかし各魚種がどのような水温帯を回遊しているかについては、漁獲情報に基づく断片的な情報しかなく、実際に魚類が経験した水温の変化（経験水温履歴）を詳細に解明する手段は確立されていない。一方、数値モデルの技術革新によって、回遊経路を超高時間解像度（数時間～数日）で推定することが可能となってきた。しかしながら、同じ時間解像度での天然個体の実証データが絶対的に不足していたため、モデルと現場データの比較ができていない¹⁴⁾。この数値モデルと比較しうる高解像度の実証データの獲得が可能になれば、魚類の回遊経路の推定技術は飛躍的に発展を遂げ、資源保全の具体策の提示へと結び付く。

6・2 魚類の経験水温履歴の高解像度解析

魚類の水温履歴を解析する手法として、魚類の頭部に存在する「耳石」の安定同位体組成が注目されてきた（図 2）。炭酸カルシウム（CaCO₃）の耳石は個体の成長

とともに成長輪（日周輪）を付加形成し、各成長輪の $\delta^{18}\text{O}$ は日々の生息環境の水温（経験水温）を反映し、 $\delta^{13}\text{C}$ は餌や代謝といった生体情報を記録している¹⁵⁾。この成長輪の同位体組成を高時間分解能で解明できれば経験環境や回遊履歴の推定が可能となるはずであるが、従来の同位体分析技術では 1 か月程度の解像度でしか分析が出来ず、高精度での回遊履歴の特定には至っていなかった。

そこで筆者らは MICAL と微小領域切削技術（GEOMILL326）¹⁶⁾の融合によって、孵化直後から成魚にいたるまでの経験水温の履歴を高時間解像度で復元する方法を確立してきた。その結果、耳石の成長輪に沿った切削は、幅 7～30 μm 前後、最大深度 50 μm 、サンプル量は 1 μg 以下での分析を実現し、耳石 $\delta^{18}\text{O}$ 分析から得られる経験水温履歴の時間解像度は従来法に比べて 10 倍以上向上（1 日～数日ごとの履歴）し、経験水温履歴の詳細を解明することが可能になった（図 6）。

MICAL を用いた耳石研究は微小領域の耳石同位体解析技術の確立による回遊海域の簡易判別¹⁷⁾から始まり、魚種ごとの $\delta^{18}\text{O}$ —水温換算式の構築（マグロ¹⁸⁾、マイワシ¹⁹⁾、マサバ²⁰⁾）、仔稚魚期（孵化後～数か月）の経験水温履歴の復元と生息環境の推定（マグロ²¹⁾、シラス²²⁾）、回遊経路の解析と海洋モデルとの融合による個体レベルの回遊経路の推定（マイワシ²³⁾）、個体の初期成長と水温の関係解明（マサバ²⁴⁾）など、これまで未知であった魚類生態の理解につながる多数の成果をもたらし、新たな研究領域を創造するに至っている。

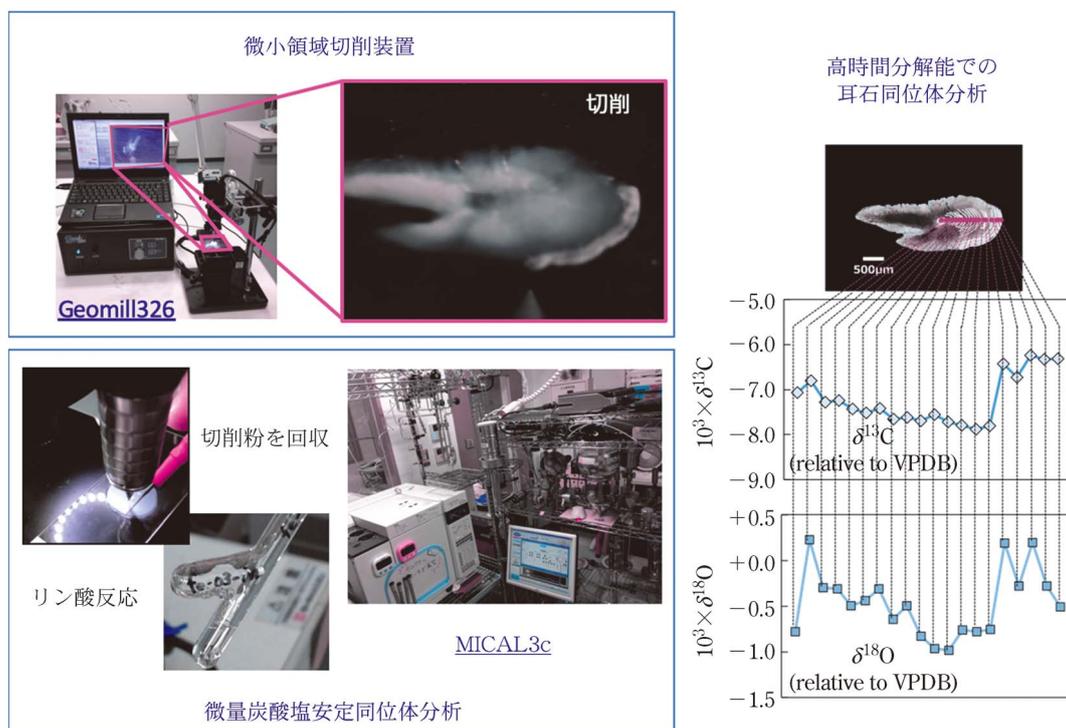


図 6 耳石の高解像度安定同位体分析の流れ

6・3 海洋数値モデルとの融合による個体の回遊経路解析

耳石の $\delta^{18}\text{O}$ から復元できるのは水温履歴であり、海洋環境と照らし合わせることによってどの等水温帯に生息していたかが推定される。その結果、時系列に沿った南北方向の個体の移動の詳細については把握できても、東西に分布する等水温帯のどこを回遊していたかは不明なままである (図 7a)。Sakamoto ら²³⁾は、MICAL 分析で復元した個体の経験水温履歴を、海流・水温・個体の遊泳能力などを加味した海洋数値モデルと融合することによって、従来不可能であった外洋における小型魚種の「個体ごとの回遊経路の復元」まで昇華させた (図 7b)。これは、世界で初めて小型魚種の回遊履歴を高解像度で解析した成果であるとともに、今後他魚種に応用可能な生息履歴の解明手法として世界に先駆けたブレークスルーとなる研究である。現在、共同研究者らとこの解析手法の高度化をすすめつつ、水産資源の動態解析と資源保全に向けて多魚種への応用展開をはじめている。

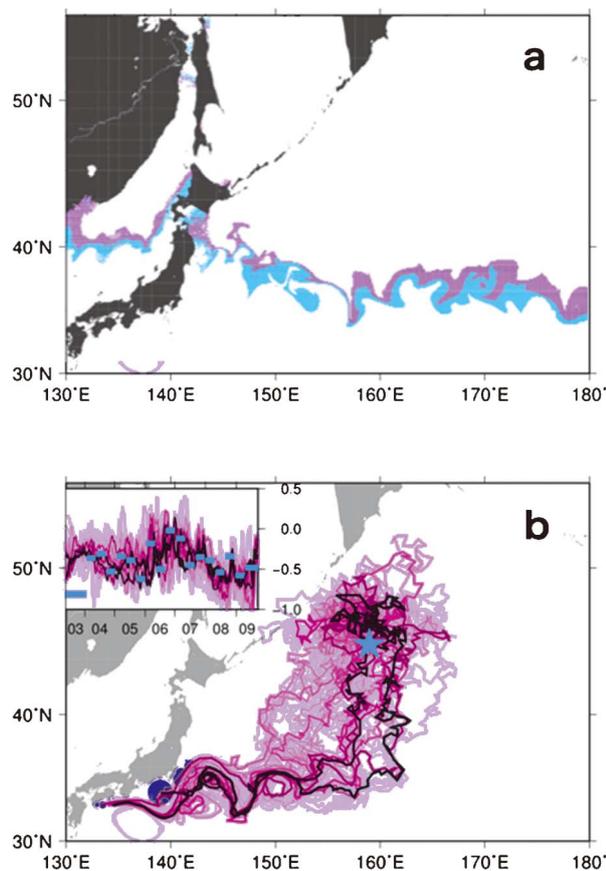


図 7 魚類耳石の $\delta^{18}\text{O}$ から復元した回遊履歴の例
(a) 耳石 $\delta^{18}\text{O}$ から復元された経験水温のみで推定したある日の推定分布域の例 (坂本達也博士提供)。(b) 耳石の $\delta^{18}\text{O}$ と海洋数値モデルを融合して計算されたある個体の回遊履歴の推定ルート。孵化後から漁獲日までの回遊経路が復元されている (Sakamoto *et al.*, 2019)。

7 おわりに

本稿では、微量炭酸塩分析技術の開発過程と応用研究展開についての概要を解説した。筆者は古生物学を専門とし、素人ながら分析技術開発の道に深入りした異端な経緯がある。しかしながら、研究対象を知っているからこそ最適化された分析技術の開発に結び付いてきた部分がある。その結果、新たな研究対象への分析技術の柔軟な応用にも結びつき、水産資源学にまで応用研究を広げることができた。地球科学・水産学分野への応用研究はまだ始まって 10 年ほどであるが、共同研究者らと複数のプロジェクトを始動しており、特に水産分野においては今後の研究展開に期待が寄せられている。本稿で紹介した分析技術は CO_2 であれば微量での分析が可能であるため、今後は脊椎動物の骨組織中の微量炭酸塩分析による生態学的研究や、微量の農産物の同位体分析など、新たな複合分野への応用研究展開も目指している。

謝辞

本稿で紹介した分析技術の基礎研究は北海道大学で推進し、角皆潤博士と小松大祐博士に御指導と多くの有益なアドバイスをいただいた。MICAL の基礎研究は角皆研究室の分析ライン (図 5a) を基盤になされたものである。また、研究基盤の確立と応用研究を展開した茨城工業高等専門学校では、共同研究者の皆さまと高専スタッフ・学生各位、そして高木悠花博士、坂本達也博士、坂井三郎博士、西田梢博士には多大なる御協力をいただいた。他、関係諸氏に厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) J. Imbrie, E. A. Boyle, S. C. Clemens, A. Duffy, W. R. Howard, G. Kukla, J. Kutzbach, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. C. Mix, B. Molino : *Paleoceanography*, **7**, 701 (1992).
- 2) S. T. Kim, J. R. O'Neil : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3461 (1997).
- 3) 角皆 潤 : 地球化学, **52**, 107 (2018).
- 4) K. M. Révész, J. M. Landwehr : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **16**, 2102 (2002).
- 5) H. B. Vonhof, S. De Graaf, H. J. Spero, R. Schiebel, S. J. Verdegaa, B. Metcalfe, G. H. Haug : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **34**, e8878 (2020).
- 6) T. Ishimura, U. Tsunogai, T. Gamo : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **18**, 2883 (2004).
- 7) T. Ishimura, U. Tsunogai, F. Nakagawa : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22**, 1925 (2008).
- 8) K. Nishida, T. Ishimura : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **31**, 1875 (2017).
- 9) S. F. Crowley : *Geostand. Geoanal. Res.*, **34**, 193 (2010).
- 10) A. Assonov, M. Groening, A. Fajgelj, J. F. Hélie, C. Hillaire-Marcel : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **34**, e8867 (2020).
- 11) T. Ishimura, U. Tsunogai, S. Hasegawa, F. Nakagawa, T. Oi, H. Kitazato, H. Suga, T. Toyofuku : *Biogeosciences*, **9**, 4353 (2012).
- 12) H. Takagi, K. Moriya, T. Ishimura, A. Suzuki, H.

- Kawahata, H. Hirano : *Paleobiology*, **41**, 108 (2015).
- 13) Y. Ujiie, K. Kimoto, T. Ishimura : *PLoS One*, **14**, e0213282. (2019).
- 14) 伊藤進一, 船本鉄一郎, 志田 修, 上村泰洋, 高橋素光, 白井厚太郎, 樋口富彦, 小松幸生, 横井孝暁, 坂本達也, 郭 晨穎, 石村豊穂 : 海の研究, **2**, 59 (2018).
- 15) 横内一樹, 天野洋典, 石村豊穂, 白井厚太郎 : 水産海洋研究, **81**, 189 (2017).
- 16) 坂井三郎 : *JAMSTEC rep. res. dev.*, IFREE Special Issue, **35** (2009).
- 17) 尾田昌紀, 鐵 智美, 坂井三郎, 石村豊穂 : 水産海洋研究, **80**, 48 (2016).
- 18) T. Kitagawa, T. Ishimura, R. Uozato, K. Shirai, Y. Amano, A. Shinoda, T. Otake, U. Tsunogai, S. Kimura : *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **481**, 199 (2013).
- 19) T. Sakamoto, K. Komatsu, M. Yoneda, T. Ishimura, T. Higuchi, K. Shirai, Y. Kamimura, C. Watanabe, A. Kawabata : *Fish. Res.*, **194**, 55 (2017).
- 20) M. Nakamura, M. Yoneda, T. Ishimura, K. Shirai, M. Tamamura, K. Nishida : *Mar. Freshw. Res.*, **71**, 1384 (2020).

- 21) Y. Hane, S. Kimura, Y. Yokoyama, Y. Miyairi, T. Ushikubo, T. Ishimura, N. Ogawa, T. Aono, K. Nishida : *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **649**, 175 (2020).
- 22) K. Nishida, A. Yasu, N. Nanjo, M. Takahashi, S. Kitajima, T. Ishimura : *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **2020**, 106946.
- 23) T. Sakamoto, K. Komatsu, K. Shirai, T. Higuchi, T. Ishimura, T. Setou, Y. Kamimura, C. Watanabe, A. Kawabata : *Methods Ecol. Evol.*, **10**, 59. (2019).
- 24) T. Higuchi, S. Ito, T. Ishimura, Y. Kamimura, K. Shirai, H. Shindo, K. Nishida, K. Komatsu : *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, **169**, 104660. (2019).



石村豊穂 (Toyoho ISHIMURA)

京都大学大学院人間・環境学研究科 (〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町)。北海道大学。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》微量安定同位体分析を用いた地球化学・微生物学・水産資源学。《趣味》散歩, もの作り, 人。
E-mail : ishimura.toyoho.8r@kyoto-u.ac.jp

新刊紹介

分析化学実技シリーズ機器分析編 6 蛍光 X 線分析

河合 潤 著

本書は、「分析化学実技シリーズ」の機器分析編 6 に該当する。このシリーズでは全編を通して、「わかりやすい」、「役に立つ」、「おもしろい」を基本方針として編集されているが、本書を読んでそれを実感できる。本書は 4 章から構成されており、まず 1 章だけ読めば、化学の予備知識がなくても、蛍光 X 線分析装置の原理がわかるように平易に解説されている。2 章では 1 章の内容を高度なレベルまで説明しており、試料と試験片 (検体) の違い、分光方式や光学系の違う装置の特徴、X 線スペクトルに現れる弱いピークの意味、化学状態分析への応用など、専門家でも知らないような内容まで解説している。3 章では定性・定量分析について述べており、蛍光 X 線分析装置のコンピュータの中でどのような計算がなされているかを、数式を一切使わずに説明している。4 章は試料の前処理法に関する内容であるが、蛍光 X 線分析では通常省略できる操作であり、高精度、高感度な分析を目指す場合にのみ参照すればよいと述べている。初心者向けに書かれているが、本書を一冊読めば、自信を持って分析できるだけの蛍光 X 線分析の基本事項をすべてマスターすることができるであろう。(本書は新刊ではなく、2012 年刊行の第 3 刷である。)

(ISBN 978-4-320-04396-1・A5 版・92 ページ・2,500 円 + 税・2021 年刊・共立出版)

分析化学実技シリーズ機器分析編 9 イオンクロマトグラフィー

及川紀久雄・川田邦明・鈴木和将 著

イオンクロマトグラフィー (IC) は、環境試料をはじめ多分野においてイオン成分の定量に汎用されている実用的な分析手法である。本書では、IC を基礎から実技に至るまで平易に理解できるよう工夫されている。

1 章では、H. Small ら (1975) の報告に端を発した IC の歴史、日本における普及、今後の展望について紹介されている。2 章では、イオンクロマトグラフの特徴的な装置構成と、要素であるイオン交換体・溶離液・サプレッサ・検出器について概説されている。3 章では、IC のパフォーマンスを評価および最適化するための理論と手法が紹介されている。クロマトグラフィーの基礎理論や、分離度・分離係数などクロマトグラムから読み取れる指標についても解説されている。4 章では、IC の適用範囲を広げるための発展的な技術が紹介されている。5 章および 6 章では、測定およびデータ処理をする上での実技について記載されている。最後の 7 章では、アプリケーションとして各種実試料の分析条件が例示されている。

当シリーズの編集方針である「わかりやすい」「役に立つ」「おもしろい」が体现されており、IC に携わる初学者から実務者にとって有用な 1 冊となるであろう。

(本書は新刊ではなく、2010 年刊行の第 4 刷である。)

(ISBN 978-4-320-04387-9・A5 版・122 ページ・2,500 円 + 税・2021 年刊・共立出版)