

●——粘土鉱物内の鉄が関与する酸化還元反応

Fe (II) と Fe (III) の酸化還元対は酸化還元反応を起こすことにより、他の物質の移動性、生物利用性、毒性に影響を与える。結果として、重要な様々な元素と環境汚染物質の挙動に影響を与える。地圏に存在する鉄の多くは粘土鉱物の中に存在しており、その鉄は酸化還元反応に関与することができることから、粘土鉱物内の鉄の特性について知ることは重要なことである。

粘土鉱物内の鉄の酸化還元電位等は、最近使われるようになったメディエーター型電気化学分析法によって調べられた¹⁾²⁾。粘土鉱物の酸化還元特性は、鉄の含有量、鉄の配位環境、粘土鉱物の層内の電荷、粘土鉱物の組成などに依存することから酸化還元電位と、すべてではないが、それらとの関係について検討が行われた³⁾。この分析法を用いた応用例も示す。黄鉄鉱、菱鉄鉱等が共存しても電子受容容量や電子供与容量が評価でき⁴⁾、核廃棄物の貯蔵所の場所の選定および運用時の指標に使える可能性があることが示された⁵⁾。

粘土鉱物内の鉄がすべて Fe (III) では亜ヒ酸を酸化できないが Fe (II) が共存すると酸化できる事例があり、その反応機構に注目が集まった。酸素がある条件下では Fe (II) が触媒となり OH ラジカル等が生成し酸化を起こし⁶⁾、酸素がない条件下ではエッジ面に Fe (II) が存在すると Fe (III) による酸化反応のスイッチが入ることが明らかとなった⁷⁾。

粘土鉱物に含まれる鉄は酸化還元反応を起こし、膨潤性や陽イオン交換能も含めて粘土鉱物の物性が変わる。その結果、環境中における栄養塩や汚染物質の挙動および生物への影響が変わる。微生物⁸⁾も含めて研究がさらに進むことが期待される。

- 1) C. A. Gorski, M. Aeschbacher, D. Soltermann, A. Voegelin, B. Baeyens, M. M. Fernandes, T. B. Hofstetter, M. Sander : *Environ. Sci. Tech.*, **46**, 9360 (2012).
- 2) M. Sander, T. B. Hofstetter, C. A. Gorski : *Environ. Sci. Tech.*, **49**, 5862 (2015).
- 3) C. A. Gorski, L. E. Klüpfel, A. Voegelin, M. Sander, T. B. Hofstetter : *Environ. Sci. Tech.*, **47**, 13477 (2013). およびその参考文献。
- 4) A. L. Hoving, M. Sander, C. Bruggeman, T. Behrends : *Chem. Geol.*, **457**, 149 (2017).
- 5) A. L. Hoving, M. Sander, L. Frederickx, A. I. Dugulan, C. Bruggeman, T. Behrends : *Appl. Geochem.*, **120**, 104681 (2020).
- 6) S. Yuan, X. Liu, W. Liao, P. Zhang, X. Wang, M. Tong : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **223**, 422 (2018).

- 7) A. G. Ilgen, R. K. Kukkadapu, K. Leung, R. E. Washington : *Environ. Sci. : Nano*, **6**, 1704 (2019).
- 8) G. L. Li, C. H. Zhou, S. Fiore, W. H. Yu : *Appl. Clay Sci.*, **177**, 91 (2019).

〔県立広島大学生物資源科学部 西本 潤〕

●——オンライン紫外線照射法を利用した不飽和リン脂質異性体の LC-MS/MS 分析

細胞を構成する脂質を網羅的に解析するリポミクス研究は、高い分離能と詳細な構造情報が得られる LC-MS/MS により研究が発展してきている。しかし、不飽和脂肪酸の二重結合位置異性体まで分別定量することは困難であるのが現状である。Zhang らは、この二重結合位置異性体を識別するためにオンライン紫外線照射法を利用した LC-MS/MS 法を確立した¹⁾。カラム分離後の溶離液に流路（テフロンチューブ）越しに紫外線を照射可能とした LC-MS/MS 装置により、まず紫外線照射を OFF のまま測定を行う。その後、紫外線照射を ON にして再度測定を行うと、溶離液中のアセトンと脂質の二重結合部位がパターン・ビューチ反応を起こし、脂質内にオキシセタン構造が生成する。この結果、二重結合部位をもつ脂質のみが、アセトン付加分の質量増で観測されることになる。さらにオキシセタン構造部位から特異的に生成するフラグメントイオンから、二重結合の位置情報が得られる²⁾。このようにして新たに得られた情報により、より多くの二重結合位置異性体の同定と、その存在比を高精度でモニターでき、この手法が新たな脂質バイオマーカーを発見するためのスクリーニングツールとなる可能性を示した。

オンライン紫外線照射法は、LC の様々な検出系において測定対象物を検出するのに適した化学種に変換する手法として利用されてきた。一方、Zhang らの研究は、オンライン紫外線照射法が LC-MS/MS 測定において、新たな構造情報を得るための手段にもなることを示した。LC による測定対象物オリジナルの保持時間を変化させず、紫外線の ON・OFF のみで、測定対象物や夾雑物の構造を変えることができる点を上手く活かしたものと言える。オンライン紫外線照射法では、紫外線光源として、現在は安価な低圧水銀灯（主波長 254 nm）が多用されているが、エキシマー光源や UV-LED などの選択肢も増えつつあり、波長による反応の選択や制御も可能であろう。よって今後も LC など流れを利用した分析法において、オンライン紫外線照射法の様々な応用が期待される。

- 1) W. Zhang, D. Zhang, Q. Chen, J. Wu, Z. Ouyang, Y. Xia : *Nat. Commun.*, **10**, 79 (2019).
- 2) X. Ma, Y. Xia : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2592 (2014).

〔鹿児島大学大学院理工学研究科 児玉谷 仁〕