

●——— 水晶増幅光音響分光法による大気中の CO₂ 測定

二酸化炭素 (CO₂) はカーボンニュートラルや地球温暖化問題に関連する重要な化学物質であり、その大気濃度測定はすでに確立された手法が複数存在する。例えば気象庁で用いられる非分散型赤外吸収法や世界気象機関の安定同位体比質量分析法などがある。一方、よりよい測定法が探求されており、分光分析分野では従来法に比べ装置の大幅な小型化が可能な水晶増幅光音響分光法 (QEPAS) が開発され、ここ 20 年で盛んに研究されている。本稿では、QEPAS 測定法に関する最新論文を紹介する。

QEPAS は光音響効果に基づく技術でありレーザー吸収分光法と同様、試料分子をレーザーで励起する。励起された分子が基底状態に緩和する過程で発生する圧力波が圧力変換器で検出され、検出信号強度が分子の数、すなわち濃度に比例する。QEPAS では音叉型水晶振動子 (QTF) が圧力変換器として用いられ、図 1 のように QTF の両側にマイクロ共振器のチューブを配置し、Fork 間距離を外部音の波長より短くすることで、耐環境ノイズ性を向上させている。QTF の共振周波数が低いほど信号強度が増加するため最近では共振周波数が 32 kHz 未満である QTF の開発が活発に行われている。

中国・暨南大学の Dong, Zheng らのグループは共振周波数が 28 kHz の QTF を用いた QEPAS システムを開発した。Lin ら¹⁾は、本システムを水、CO₂、アセチレンの測定に使用し、1 s 積算での検出限界をそれぞれ 1.2 ppm, 2.4 ppm, 28.8 ppb と報告した。また、検出限界に大きく寄与する QTF に対するレーザー焦点の位置、

大気中 CO₂ の水晶増幅光音響分光法測定

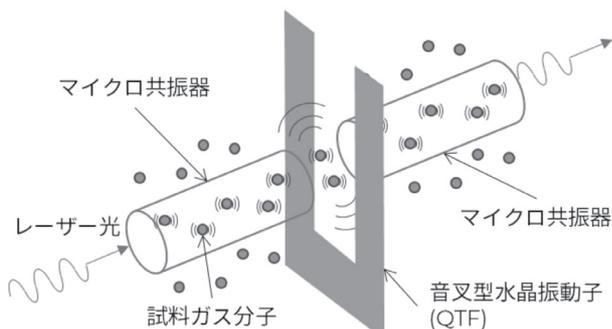


図 1 QEPAS の概要図

マイクロ共振器の形状および位置、そして励起分子の緩和速度が詳細に評価された。本分野では、検出限界の他に、シグナル対ノイズ比が 1 のときの光吸収係数、長期安定性の指標であるアラン分散の評価が定石とされ、当該論文でも同様の評価が報告された。Liu ら²⁾は本装置を用い温室での植物の光合成による CO₂ 濃度の変化を連続的に測定・解析し、光合成現象の把握に有効であることを示した。

QEPAS による大気中の CO₂ 測定法確立には、今後の長期安定性の改良が不可欠だが、¹²CO₂ と ¹³CO₂ の同時計測による安定同位体比計測への発展が期待される。

QEPAS は測定結果が試料分子の緩和速度に依存する興味深い手法である。本稿では詳細を述べられなかったため、紹介論文や関連論文を参照されたい。

- 1) H. Lin, H. Zheng, B. Montano, H. Wu, M. Giglio, A. Sampaolo, P. Patimisco, W. Zhu, Y. Zhong, L. Dong, R. Kan, J. Yu, M. Shao : *Photoacoustics*, **25**, 100321 (2022).
- 2) Y. Liu, H. Lin, B. Montano, W. Zhu, Y. Zhong, R. Kan, B. Yuan, J. Yu, M. Shao, H. Zheng : *Photoacoustics*, **25**, 100332 (2022).
[東京大学大学院新領域創成科学研究科 藤田 道也]

●——— DNA アプタマーによる分子認識とマイクロ流体抵抗パルスセンシング技術を組合せた低分子化合物の超高感度計測

生体内には、低濃度であっても非常に重要な役割を果たしている低分子化合物が存在しており、これらを計測するような高感度計測法の開発が求められている。しかしながら、分子認識させることが難しいことから、低分子化合物を対象とした高感度センサーの設計は容易でない。低分子化合物における分子認識の課題を克服する一つの手段が DNA アプタマーであり、バイオセンサーの分子認識素子として適用されてきた。例えば、DNA アプタマーを修飾した金ナノ粒子は、アナライト存在下において凝集することで色調が変化するため、目視でアナライトを検出できる¹⁾。しかしながら、検出限界が低いという問題点がある。近年、DNA アプタマーを用いるセンサーの高感度分析を可能にするアプローチとして、電解質溶液中の細孔に粒子が通過する際に発生する電気抵抗の変化を観測する抵抗パルスセンシング (resistive pulse sensor, RPS) と組合せた計測技術²⁾が報告されている。

R. Xu らは、DNA アプタマーを修飾したナノ粒子 (Aptamer-SNPs : ~490 nm) および相補配列を修飾したマイクロ粒子 (CS-MPs : ~5 μm) を用いた RPS とマイクロ流体デバイスを組み合わせた計測技術を提案した。この方法では、低分子化合物であるアデノシンを高感度かつハイスループットで計測することに成功している³⁾。Aptamer-SNPs と CS-MPs はハイブリダイゼーシ

ンにより結合しているが、試料溶液中では、Aptamer-SNPs がアデノシンと結合するため CS-MPs から解離する。この試料溶液をマイクロ流体デバイスに注入すると、アデノシン結合 Aptamer-SNPs がフィルターを通過し、約 2 μm のポアに到達する。この微粒子がポアを通過するとき、ポアを挟むように設置された電極間の抵抗値が増加する。微粒子がポアを通過する頻度をシグナルとして用いることで、0.1 nM~10 mM の濃度範囲でアデノシンを計測できることが示され、検出限界値は 0.168 nM (44.85 pg/mL) であった。このことから、本法は ELISA (enzyme-linked immuno sorbent assay) 法よりも高感度かつダイナミックレンジの広い計測技術であることが示された。

DNA アプタマーは低分子化合物の分子認識に有用なツールであり、抗体と比較して安定性が高い。機能性粒子とマイクロ流体 RPS を利用した手法は低分子化合物のハイスルーブットかつ高感度計測に対して大きな可能性を秘めている。RPS は計測装置の小型化が可能であるため、医療や環境分野におけるオンサイト分析にも有用であると考えられる。

- 1) C. Chang, C. Chen, T. Wu, C. Yang, C. Lin, C. Chen : *Nanomaterials*, **9**, 861 (2019).
- 2) O. A. Alsager, S. Kumar, G. R. Willmott, K. P. McNatty, J. M. Hodgkiss : *Biosens. Bioelectron.*, **57**, 262 (2014).
- 3) R. Xu, L. Abune, B. Davis, L. Ouyang, G. Zhang, Y. Wang, J. Zhe : *Biosens. Bioelectron.*, **203**, 114023 (2023).

[東京薬科大学薬学部 守岩 友紀子]

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 2 が出版されました！ 初学者必見！ 正しく分析するための 241 ページです。

本書は書籍化の第二弾として、「入門講座」から分析試料の取り扱いや前処理に関する記事、合計 36 本を再録しました。『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

本書は下記の二章だてとなっています。

(1 章 分析における試料前処理の基礎知識)

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. 土壌中重金属分析のための前処理法 | 11. 大気中揮発性有機化合物分析のための前処理 |
| 2. 岩石試料の分析のための前処理法 | 12. 放射性核種分析のための前処理法 |
| 3. プラスチック試料の分析のための前処理法 | 13. 脂質分析のための前処理法 |
| 4. 金属試料分析のための前処理 | 14. 糖鎖分析のための試料前処理 |
| 5. 分析試料としての水産生物の特徴と取り扱い | 15. イムノアッセイのための前処理法 |
| 6. 食品分析のための前処理法 | 16. 加速器質量分析における超高感度核種分析のための試料前処理法 |
| 7. Dried blood spot 法による血液試料の前処理 | 17. 生元素安定同位体比分析のための試料前処理法 |
| 8. 生体試料のための前処理法 (液-液抽出) | 18. セラミックス試料分析のための前処理法 |
| 9. 生体試料のための前処理法 (固相抽出) | |
| 10. 環境水試料の分析のための前処理法 | |

(2 章 分析試料の正しい取り扱いかた)

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| 1. 生体 (血液) | 10. 岩石 |
| 2. 生体 (毛髪) | 11. 食品 (農産物の残留農薬) |
| 3. 金属 (非鉄金属) | 12. ガラス |
| 4. 金属 (鉄鋼) | 13. 環境 (陸水) |
| 5. 食品 (酒類) | 14. 温泉付随ガス |
| 6. 医薬品 (原薬・中間体・原料) | 15. 透過電子顕微鏡観察の試料調整 |
| 7. 海水 (微量金属) | 16. 環境 (ダイオキシン類) |
| 8. 考古資料 | 17. 高分子材料 |
| 9. 海底下の試料 (地球深部の堆積物および岩石) | 18. 沈降粒子 |

なお、『ぶんせき』掲載時から数年が経過しているため、記事の中には執筆者の所属も含め、部分的に現在の状況とは異なる内容を含むものがあるかもしれません。本書では、各記事の『ぶんせき』掲載年を明記することで、再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご了承いただきたく、お願い申し上げます。

本シリーズが化学分析の虎の巻として多くの方に活用されることを願ってやみません。