



南日本分析化学フォーラム

分析化学若手講演会

講演予稿集

2020年9月29日 鹿児島大学稲盛ホール

分析 化学

南日本分析化学フォーラム 注意事項

新型コロナウイルス感染症(COVID-19)の感染を避けるため、以下のことを遵守してください

- 1 : 体温が 37.5 °C以上ある場合はもちろん、その他体調不良のある場合の参加を認めません。
- 2 : 会場入り口での体温チェックと手のアルコール消毒にご協力ください。
- 3 : 会場内ではマスクを常時着用ください。
- 4 : ポスターセッションでは距離をとって討論してください。

南日本分析化学フォーラム プログラム

開会挨拶

13: 00 – 13:05 吉留 俊史 実行委員長 (鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系)

学生招待講演 (講演12分 質疑8分)

O-1. 13: 05 – 13: 25 今村 彰宏 (鹿児島大 理工 化学生命工学)

金蒸着ガラス棒 SPR センサーにおける金表面の修飾と汚染防止性能の関係

O-2. 13: 25 – 13: 45 北川 俊輝 (鹿児島大 理工 地球環境科学)

南部八代海及び水俣湾周辺における海水及び底質中総水銀濃度とその拡散挙動

O-3. 13: 45 – 14: 05 溜池 美緒 (鹿児島大 理工 生命化学)

オクタンチオールエマルジョン中での発光性金属クラスター調製

O-4. 14: 05 – 14: 25 奈須 慎太郎 (鹿児島大 理工 化学生命工学)

合金薄膜の表面プラズモン共鳴現象を用いたセンサーの基礎研究

ポスター発表 奇数 : 14: 30~15: 10 偶数 : 15: 10~15: 50

P-1. 赤坂 舞子 (鹿児島大 理工 生命化学)

Mass-Tag を用いた多色イメージングに要する金属ナノ粒子の開発

P-2. 川野 碧士 (鹿児島大 工 化学生命工学)

赤外 ATR 法と重力沈降現象を利用する新規な粒径計測法の定量性及び粒子相互干渉について

P-3. 川本 泰成 (鹿児島大 工 化学プログラム)

質量分析を用いた金銀合金ナノ粒子の動態

P-4. 上部隼人 (鹿児島大 理 地球環境科学科)

鹿児島湾生体試料中のセレン濃度及び熱水噴気活動の影響

- P-5. 北里 光智・牧野 隆啓 (鹿児島大 理工 化学プログラム)
SALDI-MS を用いた生体内金属ナノ粒子の動態調査
- P-6. 楠本 そよか (鹿児島大 理 地球環境科学科)
水田土壌の水銀汚染によるコメのメチル水銀汚染
- P-7. 境 将太 (鹿児島大 工 化学生命工学)
溶液薄膜から生成するマレイミド結晶膜のミクロレベルでの空間的および時間的挙動について
- P-8. 下鶴 優美 (鹿児島大 理工 化学プログラム)
旧チッソ水俣工場周辺土壌中の総水銀及び有機水銀分布
- P-9. 杉原 健太 (鹿児島大 理工 化学プログラム)
超純水中の有機窒素化合物の高感度測定法の開発
- P-10. 田中 和音・志垣 莉穂 (鹿児島大 理工 生命化学)
酸化チタンナノ粒子薄膜に固定した銀ナノ粒子の分光特
- P-11. 永光 航大 (鹿児島大 工 化学生命工学科)
マレイミド-メタノール 2 成分気相系の凝縮から析出までのプロセスと構造について
- P-12. 野村 俊樹 (鹿児島大 理工 化学プログラム)
枯草菌を利用した銀ナノ粒子の細胞毒性評価
- P-13. 平田 勇輝 (鹿児島大 理工 化学生命工学科)
金蒸着角型ガラス棒 SPR センサーにおけるシリコンゴムシート貼付の効果
- P-14. 藤井 祐太 (鹿児島大 工 化学生命工学科)
波長共鳴型 SPR センサーを用いた PTFE ビーズ混合テフロン AF2400 選択膜による潤滑油基油の加水分解に関する研究
- P-15. 前田 真友子 (鹿児島大 工 化学生命工学科)
PTFE ビーズ混合テフロン AF2400 選択膜被覆金蒸着ガラス棒 SPR センサーの応答特性の評価

- P-16. 松尾 朋樹 (鹿児島大 理工 化学プログラム)
鹿児島湾海水中のヒ素・アンチモンの濃度分布
- P-17. 松葉 正悟 (鹿児島大 理 地球環境科学科)
鹿児島湾に生息する生体試料中の無機水銀濃度及び有機水銀濃度と海底熱水噴
気活動による生態系への影響
- P-18. 宮原 晶宏 (鹿児島大 理工 化学生命工学科)
ゴムシート貼付金蒸着角型ガラス棒 SPR センサーを用いた温度補正に関する
研究
- P-19. 森山 賢太 (鹿児島大学 理 生命化学科)
銀シェル金パラジウム合金ナノ粒子から脱離する金属イオンの質量分析
- P-20. 山本 耕大 (鹿児島大学 理 生命化学科)
脳に到達するメントール誘導体修飾金クラスター粒子を作る
- P-21. 山本 瑞樹 (鹿児島大 工 化学生命工学科)
PTFE ビーズ混合テフロン AF2400 選択膜被覆金蒸着ガラス棒 SPR センサー
によるワインのエタノール濃度の測定における選択膜の乾燥方法の影響
- P-22. 山下 一紀 (鹿児島大 理工 化学プログラム)
金銀合金ナノ粒子の酸化還元挙動
- P-23. 脇丸 太樹 (鹿児島大 理 地球環境科学科)
鹿児島湾海水中における水銀の鉛直分布
- P-24. 渡辺 玖瑠美 (鹿児島大 理工 化学生命工学科)
析出 EuCl_3 結晶の真空中閉鎖環境下で進行する不可逆的蛍光増大について

各賞発表 15: 50~16: 00

閉会挨拶 富安 卓滋 (鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系)

学生招待講演

金蒸着ガラス棒 SPR センサーにおける金表面の修飾と汚染防止性能の関係
Relationship between gold surface modification and antifouling performance
in a gold-deposited SPR-based glass rod sensor

○今村 彰宏, 満塩 勝, 吉留 俊史
(鹿児島大院理工)

【序論】

表面プラズモン共鳴 (SPR) センサーは、金属薄膜と接触している物質の屈折率を迅速に知ることができる。本研究室では、金を蒸着したガラス棒による SPR センサーシステムの研究開発を行っている。水やエタノールなどの金表面に吸着しない成分を測定する際には問題が生じないが、チオールや油分などの金表面に吸着する成分が含まれている系だと、正確な濃度の測定ができなくなってしまう。そこで、本研究は金薄膜の表面をチオール化合物や無機物などで覆い親水化処理を行うことで、様々なモニタリング工程に使用可能なセンサーシステムを開発することを目的とした。

【実験】

測定の対象として、水溶性切削油を用いた。金蒸着ガラス棒は、①表面を被覆していないもの、②PEG チオールの単分子膜を形成したもの、③SiO₂ を蒸着したものの3つを用いた。図1に示す装置を用いて、センサーを透過した光の強度の変化を記録し評価を行った。

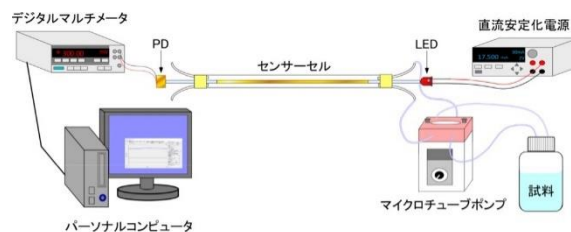


図1 実験装置の模式図

【結果と考察】

図2に①と②の測定の結果を示す。(1)は、金表面を被覆していないセンサーによる測定結果である。図中の0は蒸留水、5は5体積%、10は10体積%の水溶性切削油である。測定時間はそれぞれ5分間とした。応答が安定しておらず、切削油の後に蒸留水を流しても強度が1に戻らなかったことから、成分が吸着したことが明らかになった。

(2)は、金表面を PEG チオールで被覆したセンサーによる測定結果である。(1)と比較して、5分間で応答が安定しており、切削油の後に蒸留水を流すと強度がほぼ1まで戻り、吸着を抑制できたことが判明した。

上述の結果より、金表面の親水化処理を行うと、油分などの吸着を防げることが分かった。PEG チオールより化学的に安定していて親水性の強いもので被覆すれば、さらに吸着を抑制できそうである。本研究より、金表面を親水化することで水溶性切削油等のモニタリングに有効であることが示唆された。

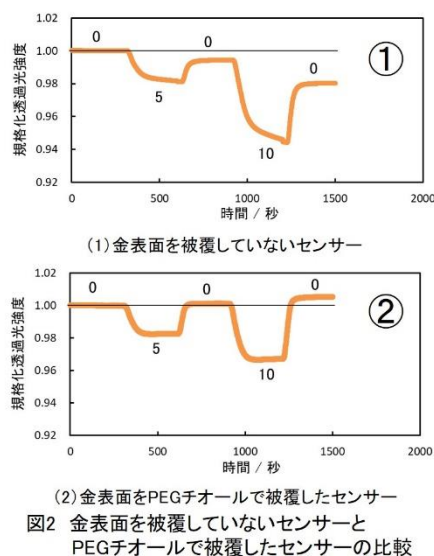


図2 金表面を被覆していないセンサーと PEGチオールで被覆したセンサーの比較

O-2

南部八代海及び水俣湾周辺における海水及び底質中総水銀濃度とその拡散挙動 The mercury concentrations in seawater and sediment of southern Yatsushiro Sea and Minamata Bay: the dispersion of mercury discharged by chemical plant

地球環境科学専攻 2年 北川 俊輝
(環境解析講座)

【緒言】 水俣湾は1932年～1965年にかけて排出されたメチル水銀を含む工場排水により汚染された。1977年～1989年の環境修復事業において 25 mg kg^{-1} 以上の水銀を含む底質は浚渫・埋め立てが行われたが、未だにバックグラウンドの数十倍の水銀を含む底質が存在する。本研究では2013年～2019年に採取された底質及び海水中の総水銀濃度、底質化学組成の測定を行い、当時及び現在の水銀の拡散について検討を試みた。

【試料採取】 南部八代海の36地点、水俣湾内の浚渫された5地点と浚渫されていない2地点(袋湾)で、水産学部附属練習船“あづま”より重力式柱状採泥器を用いて底質及び底質直上海水(直上水)を採取した。さらに、EVA樹脂製バケツを用いて船上から表層水を採取した。柱状に採取した海底質は船上で2 cm厚に裁断後、チャック付ポリ袋に入れて実験室に持ち帰った。

上記に加え、水俣市沿岸の13地点で堤防から表層水の採取を行った。

【測定方法】 底質試料は凍結乾燥後50 mLメスフラスコに約0.1 gずつ量り取り、水1 mL、 HNO_3 - HClO_4 (1:1) 2 mL、 H_2SO_4 5 mLを加え、約 230°C で酸化分解処理を行った後、定容して検液とした。その後10% SnCl_2 溶液を還元剤として用い、還元気化-冷原子吸光光度法により測定した。底質化学組成は、ボールミルを用いてすりつぶした底質を、波長分散型蛍光X線分析装置により測定した。

海水試料は孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し、ろ過海水は溶存態総水銀測定、フィルター上の粒子は懸濁物質中総水銀測定に用いた。溶存態総水銀は、0.2 M BrCl 溶液を1 mL加え紫外線を照射することで水銀化合物を分解した。その後1.7 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液を1 mL加えて過剰な酸化剤を除去し、10% SnCl_2 溶液を還元剤として用い、還元気化-冷原子蛍光光度法により測定した。懸濁物質はフィルターごと風乾後、底質試料と同様に酸化分解処理及び測定を行った。

【結果と考察】 底質中総水銀濃度の鉛直分布では、下層では低く、上層に向けて急激に上昇し最大値に到達後低くなり、表層付近では一定になる傾向が見られ、その濃度は水俣湾に近い程高くなる傾向が見られた。このことから、底質表層に向けた水銀濃度の上昇は、工場排水によって引き起こされたと考えられ、最も高い値は水俣湾口で観察された 20.1 mg kg^{-1} であった。当時の水銀の拡散が、排出されたスラッジを媒体として行われた場合、その影響が底質の化学組成に残されている可能性がある。そこで底質化学組成の測定を行ったところ、水俣湾周辺底質では SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 の三成分で全体の約70%を占めていた。そして水俣湾、袋湾の底質において、 SiO_2 に対する Fe_2O_3 、 Al_2O_3 の割合は八代海底質に比べて高く、 SiO_2 に対するこれらの値は八代海底質とは明らかに異なる領域にプロットされた。これらの化学組成の違いがスラッジの拡散を反映するものかどうか今後詳細に調査を行う必要がある。

次に底質を起源とする水銀の現在の移動を評価するため、海水中総水銀濃度の測定を行った。表層水中の溶存態総水銀濃度が $0.8 \pm 1.0 \text{ ng L}^{-1}$ であったのに対し、直上水中の溶存態総水銀濃度は、 $2.0 \pm 2.0 \text{ ng L}^{-1}$ と有意に高かった。さらに底質表層の総水銀濃度 $1.6 \pm 1.6 \text{ mg kg}^{-1}$ は、直上水懸濁物質中総水銀濃度 $1.8 \pm 1.7 \text{ mg kg}^{-1}$ とほぼ等しく、表層水懸濁物質中総水銀濃度は $0.7 \pm 1.7 \text{ mg kg}^{-1}$ とそれらよりも低かったが、これらの間には有意な正の相関が見られた。これらのことから、現在の水俣湾周辺では、底質から水銀が溶出していること、また水銀を含む表層底質が懸濁粒子として拡散していることが示唆された。さらに、当時工場排水の排水口として使用されていた百間排水口及びその排水口と繋がる丸島港、百間港の表層水の溶存態総水銀濃度は $1.2 \pm 0.4 \text{ ng L}^{-1} \sim 6.5 \pm 3.9 \text{ ng L}^{-1}$ と周辺の表層水よりも高いことが確認された。現在の水俣湾周辺の水銀の動きを理解する上で、底質からの溶出・移動のみではなく、この流入水の影響等についても合わせて検討する必要がある。

【序論】 貴金属クラスターはバルク金属やナノ粒子とは異なる物理的、化学的、光学的特性のために大きな注目を集めている。直径が5 nm以下のクラスターは構成原子数が限られるためにバンド構造を取らずにエネルギーが離散化し、その一部は発光性を示すことが知られている。チオラート保護金クラスターは金とチオールの強い親和性による高い安定性を示すが、生成するクラスターは広いサイズ分布をもつ混合物であり、単一の分光特性を有するクラスターを得るにはサイズ分画が不可欠であった。本研究では、オクタンチオールのエマルジョン溶液中で金イオンと銀イオンを同時に還元することで2種類の発光性クラスターを合成し、この2種類のクラスターについて分画と特性評価を行った。

【実験】 水に0.1 mMの塩化金酸、オクタンチオールを混合し、一分間振盪することでエマルジョン溶液を作成した。その後、0.1 mM硝酸銀水溶液を加えさらに振盪を一分間行い金銀クラスター溶液(AuAgCs)を調製した。このAuAgCsをmPEG-SH (M:5000)で修飾した後、透析(MWCO: 12,000~14,000)にかけ分離した。透析膜の内・外溶液はそれぞれエバポレーターで濃縮した後、各種分析を行った。

【結果と考察】 図に溶液の吸収[I]・発光/励起[II]スペクトルを示す。吸収スペクトル[I]は、エマルジョンの影響もあり、特徴のないものになった。金イオンだけを含む溶液([II] solid line)は610 nm付近に発光ピークを示した。励起スペクトル(thin line)には600 nm付近に発光に相当するバンドが存在しない。この赤色に発光するクラスターは300 nm以下の紫外線でないと励起できない特異な種である。銀の添加量が金に対して1:1になるまでは610 nm付近の発光ピークは維持され、銀の添加量にしたがって420 nm付近の発光バンドが大きくなる。金銀比1:4になると610 nmのバンドは消失する。420 nmのバンドは、銀だけで生成する種(一番下 dotted line)とは励起スペクトルが大きく異なることから、金・銀イオンの共還元によって得られる種であることがわかった。金銀比1:1(dot dashed line)の溶液を透析すると、420-nm発光種のみが透析膜を通過した。TEM観察と併せて、610-nm発光種は420-nm発光種に比べるとサイズが大きいことが明らかになった。420-nm発光種はエマルジョンの構造がAu(I)のクラスター化に影響を与えて生成した種であると考えられる。既報のチオラート保護金クラスターにはない分光特性を示している。一方、610-nm発光種は既報のSR-Au(I)クラスターの分光特性とよく似ている。TEM-EDXでは2 nm程度の金のコアが観察されており、銀イオンの添加がAu(I)クラスターのサイズに影響を与える反応系あることを強く示唆している。

(参考文献: Cha, S.-H.; Kim, J.-U.; Kim, K.-H.; Lee, J.-C. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6297-6303)

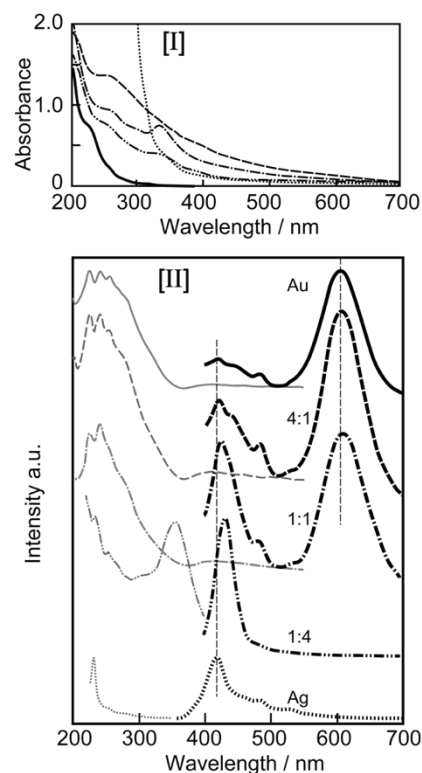


Fig. 1 Absorption spectra [I] and luminescence (thick lines) and excitation (thin lines) [II] of the as-prepared solutions. Au (without Ag) solid line, Au:Ag=4:1 dashed lines, 1:1 dot dashed lines, and 1:4 two-dot dashed lines. Ag (without Au) dotted lines.

○奈須 慎太郎, 満塩 勝, 吉留 俊史
(鹿児島大院理工)

【序論】 高温 Au 薄膜上に Al を蒸着すると合金が生成し、両者の膜厚で組成を制御できる。本研究では作製した AuAl₂ 合金の表面プラズモン共鳴 (SPR) スペクトルの測定を行い、合金による SPR センサーの応答特性の制御に関する基礎研究として知見を得ることを目的とした。

【実験】 10⁻⁴ Pa の高真空中で、石英ガラス (9×9×0.17 mm) またはスライドガラス (18×18×0.15 mm) に Au 薄膜を蒸着後、2 時間 500°C で加熱し、同幅の Al 薄膜を Au 薄膜の 2 倍の厚さに蒸着して、波長掃引型 SPR では 20.9~39.3 nm、角度掃引型 SPR では 21.2 nm の膜厚の AuAl₂ 合金を作製した。高分解能 X 線光電子分光法 (XPS, 島津 Axis-ULTRA DLD) と X 線回折法 (XRD, PANalytical X' Pert PRO MPD) により合金の状態分析を行った。波長掃引型 SPR 装置 (システム・インスツルメンツ SIS-5000) では合金を蒸着した石英ガラスをグリセリン (*n*=1.47) を用いて石英導波路 (*n*=1.46) に固定し、入射角 -8~-5° で 1° ごとに空気 (*n*=1.0000)、水 (*n*=1.3329)、エタノール (*n*=1.3606)、1-プロパノール (*n*=1.3843)、1-ブタノール (*n*=1.3985)、1-ペンタノール (*n*=1.4090) の 1 回反射の SPR スペクトルを室温 (20.4~24.0°C) で測定した。角度掃引型 SPR 装置では合金を蒸着したスライドガラスをマッチングオイル (*n*=1.522) を用いて BK7 (*n*=1.515) のプリズムに固定し、He-Ne レーザー (Melles Griot 05-STP-912, 632.8 nm) を用いて SPR スペクトルを室温で測定した。理論計算では Supansomboon らの合金の誘電率の実測値を用いて、導波路 (プリズム) / 合金 / 試料の 3 層フレネルモデルの反射率を計算した。

【結果と考察】 合金薄膜の目視観察では AuAl₂ 特有の紫色であり、走査型電子顕微鏡では数 10 nm の粒子が観察された。状態分析では、XRD から主生成物は AuAl₂ であることが、XPS から表面には Au₂Al と Al₂O₃ が存在することがわかった。図 1 は膜厚 21.5 nm の AuAl₂ 合金の波長掃引型 SPR スペクトルの実測と理論及び各種膜厚の SPR スペクトルのピーク波長である。両スペクトルは試料屈折率の増加によりピークが長波長にシフトしたが、実測においては高屈折率ではシフト量が小さくなった。この傾向は厚い膜厚で顕著であり、また全ての膜厚で約 750 nm にピークの上限があった。角度掃引型 SPR スペクトルでは、試料屈折率の増加により高角度にピークがシフトした。実測では 1-ペンタノールのピーク角度が測定範囲外にあったが、波長掃引型 SPR 測定とは異なりこの試料でもピークはシフトした。以上より AuAl₂ の SPR を確認することができた。

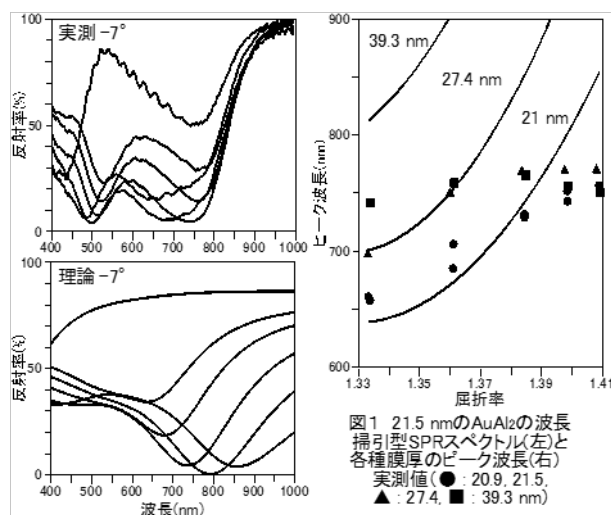


図1 21.5 nmのAuAl₂の波長掃引型SPRスペクトル(左)と各種膜厚のピーク波長(右)
実測値(●: 20.9, 21.5, ▲: 27.4, ■: 39.3 nm)

ポスター発表

P-1

Mass-Tag を用いた多色イメージングに要する金属ナノ粒子の開発

Development and analysis of Metal nanoparticles required for Multicolor-Imaging used Mass-Tag

赤坂 舞子・新留 康郎

(鹿児島大学 理工学研究科 生命化学専攻)

【序論】 IMS(Imaging Mass Spectrometry)は、試料を二次元的にスキャンしながらマシグナルを記録することでターゲット物質のマッピング像を得る方法である。組織切片中の脂質分子や代謝生成物を検出するためには、マトリックス分子を切片に噴霧する必要がある。分子量の大きいタンパク質は脂質よりもイオン化しにくいので、切片中のタンパク質の IMS には脂質の洗浄など追加の操作が必要である。抗体修飾金ナノ粒子を『Mass-Tag』として利用すれば、単純な染色操作で目的タンパク質の IMS が可能であることが所属研究室から報告されている¹⁾。これまでに、金ナノ粒子と金銀合金ナノ粒子の2種類のナノ粒子が Mass-Tag として機能することが明らかになっている(未公開データ)。本研究では金パラジウム合金ナノ粒子を調製し、3種類目の Mass-Tag として機能するかを検討した。

【実験】 アスコルビン酸存在下で金ナノ粒子の表面上にパラジウムイオンを還元(4 °C)し、金(コア)-パラジウム(シェル)粒子を得た。パルスレーザー照射(532 nm, ~10 ns, 1 mJ/pulse)によって融解・融合させることで金パラジウム合金ナノ粒子とした。次にこの粒子表面上で金イオンを還元させて金パラジウム合金(コア)-金(シェル)ナノ粒子を得た。このナノ粒子の表面に抗体(Anti-Goat-IgG H+L, ChickenPoly)修飾を施し、メンブレードットブロッキング(キャスト: Normal Goat IgG)を行った。

【結果と考察】 ドットブロッキングを行ったメンブレンを図(a)に示す。メンブレンにキャストした Normal Goat IgG の濃度に依存して、Anti Goat IgG を修飾したナノ粒子による呈色が濃くなっており、呈色した部分のマシグナル(図(b))では $[\text{Au}_i\text{Pd}_j]^+$ ($i, j=1, 2, 3, \dots$)クラスターイオンが検出された。また図(c)は各スポットに対して $m/z=[\text{AuPd}]^+$ のマシグナル強度をプロットしたものである。(a)と同様に Normal Goat IgG の濃度に依存してマシグナル強度も推移しており、固定した抗体の活性が維持されていることがわかった。以上より調製した抗体修飾金パラジウム合金(コア)-金(シェル)ナノ粒子は Mass-Tag として機能することがわかった。

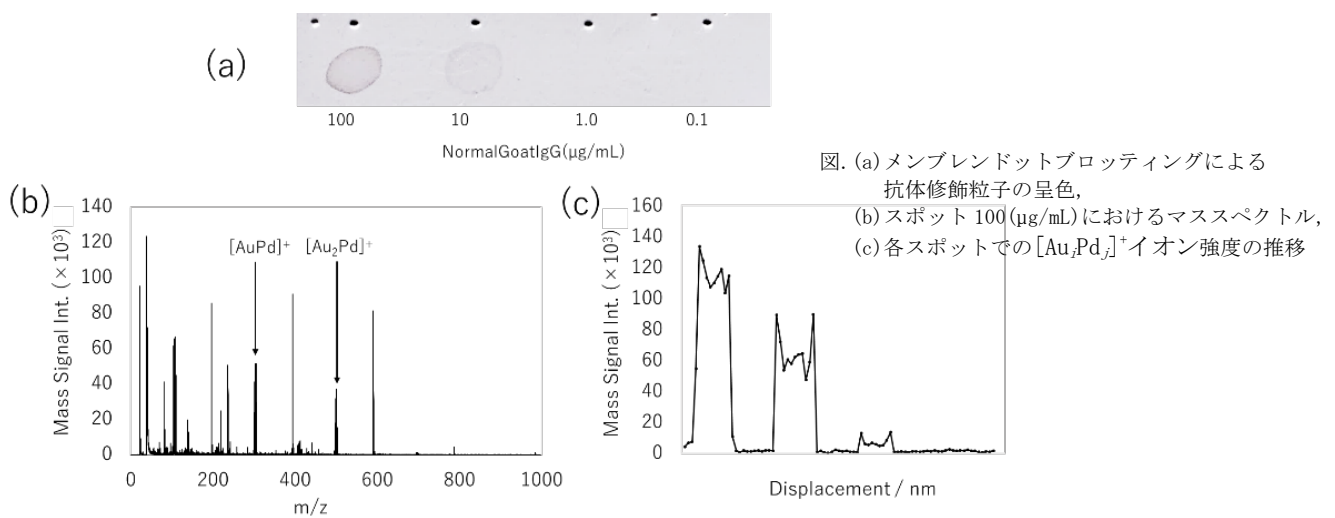


図. (a)メンブレードットブロッキングによる抗体修飾粒子の呈色, (b)スポット 100(µg/mL)におけるマシグナル, (c)各スポットでの $[\text{Au}_i\text{Pd}_j]^+$ イオン強度の推移

1) D. Muko, T. Ikenaga, M. Kasai, J. B. Rabor, A. Nishitani, Y. Niidome, Journal of Mass Spectrometry, 2018, Vol. 54, No. 1, pp. 1-6.

P-2

赤外 ATR 法と重力沈降現象を利用する新規な粒径計測法の定量性及び粒子相互干渉について

Quantitative characteristics and mutual intensity interference of new particle size measurement method using infrared ATR method and gravity sedimentation phenomenon

川野 碧士, 吉留 俊史, 満塩 勝
(工学部化学生命工学科)

【序論】 沈降速度差で粒径計測し、赤外 ATR(IR-ATR)法で成分分析すれば、混合粉体を分別せずに成分ごとにその粒子径を知ることが期待され、かつ試料も少量ですむ。これまで、この新規な粒子径計測法を提案し、その計測理論を構築するとともに、モデル粉体 SiO_2 , SiC を用いて、1 成分系および 2 成分混合粉体系についてその適用性を評価してきた。現在、2 成分混合粉体系で起こる干渉について検討している。

【実験】 プリズム上のセルに試料を滴下し、滴下直後から時間経過ごとに IR-ATR スペクトルを測定する。

【結果と考察】 1 成分 $\Phi 1.5 \mu\text{m}$ SiO_2 (試料量 0.030 mg) の IR-ATR 強度は約 3000 秒まで直線的に増大し、その後ほぼ一定となる傾向を示した。 SiO_2 の試料量を変えて同様の測定を行い、全ての粒子が沈降したときの IR-ATR 強度 (沈降終了強度) を求めた。 SiO_2 では試料量 0.075 mg まで、 SiC では試料量 0.092 mg まで、IR-ATR 強度は試料量におよそ比例した。

2 成分混合粉体系の SiO_2 , SiC それぞれの沈降終了強度の試料量依存性は、1 成分系での沈降終了強度の試料量依存性とそれぞれ近い強度が得られたものの、多少のずれが見られた。すなわち 2 成分系で、 SiO_2 を 0.030 mg に固定したときの SiC 試料量に対する SiO_2 の IR-ATR 強度を、また、 SiC を 0.031 mg に固定したときの SiO_2 試料量に対する SiC の IR-ATR 強度を、図 1 および図 2 にそれぞれ示した。IR-ATR 強度は共存試料量が増加するのに伴って増加した。このように今回 SiC に対する SiO_2 の干渉が確かに起こることが定量的に示された。1 成分系および 2 成分混合粉体系において、本法による粒径計測の可能性が確認された。 SiO_2 に対する SiC の干渉に加え、 SiC に対する SiO_2 の干渉が定量的に明らかとなった。2017 年度及び 2018 年度の結果と比較して、今回は成分粉体同士の干渉が小さくなった。IR-ATR スペクトルに対して分散媒である水の影響が大きいことが分かり、干渉効果にも水が影響していることが示唆された。

今後分散媒に用いる水を工夫することで相互干渉が抑制され測定法としての定量性が高くなり、コロイド化学の測定法としての可能性が開けるものと期待される。

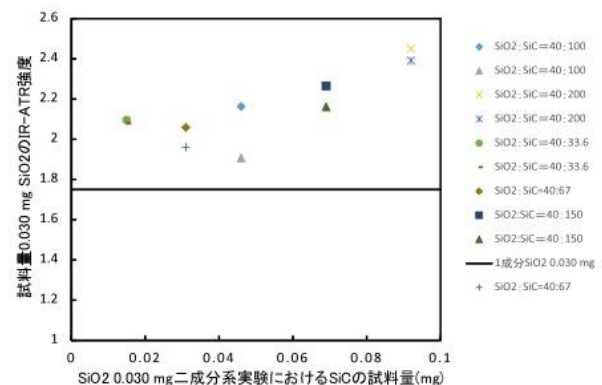


図 1 2 成分系における 0.030 mg SiO_2 強度の SiC 試料量依存性

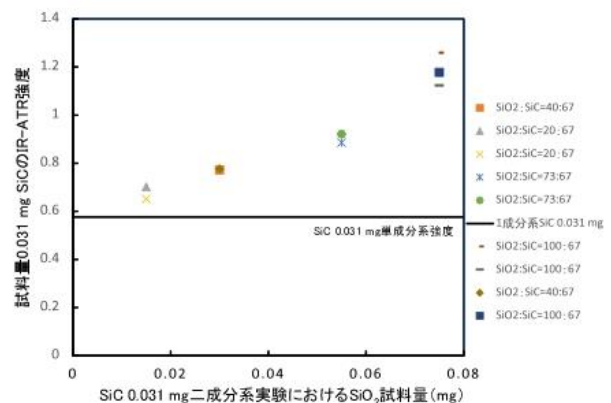


図 2 2 成分系における 0.031 mg SiC 強度の SiO_2 試料量依存性

○川本 泰成, 新留 康郎, 池永 隆徳
(鹿児島大学理工学研究科化学プログラム)

【序論】 生体内でのナノ粒子の動態を評価するためには、高感度かつ選択的な分析法が必要である。Mass Spectrometry (MS) は分子をイオン化し、そのイオンの質量電荷比 (m/z) を検出することで既知の物質の同定や未知物質の構造決定を行う実用分析技術として広く用いられている。金ナノ粒子や金銀合金ナノ粒子は脱離効率が高くマスプローブとして利用可能である。金ナノ粒子をゼブラフィッシュに摂食させた結果、腸管内からだけでなく循環器系に移行した可能性が示唆された。しかし、質量分析で検出できる金の同位体は1種類 (^{197}Au) であり、シグナル強度が低い時は夾雑イオンとの識別が困難であった。本研究では銀のマスプローブとしての適性を評価した。銀は安定同位体が2種類 (^{107}Ag (51.8%), ^{109}Ag (48.2%)) あり、銀イオン (Ag^+) と金銀クラスターイオン (AuAg^+) は二つの同位体由来する2本マスシグナルを示す。この二つのシグナルを用いて、銀イオンと夾雑イオンのシグナルを識別し、より正確かつ高感度なナノ粒子の検出を試みた。

【実験】 金ナノ粒子溶液に硝酸銀水溶液を攪拌しながら添加し、金コア銀シェルナノ粒子を作成した。金コア銀シェルナノ粒子を攪拌しながらパルスレーザー (~10 ns, 532 nm, 4mJ/pulse, 30分) を照射することで金銀合金ナノ粒子 (30±4 nm) を作製した。粒子溶液を餌に浸潤させ、乾燥させた後、ゼブラフィッシュに摂食させた。一定時間後、麻酔下で切片作成処理を施した後、OCT コンパウンドに包埋し切片とした。MALDI-MS 装置 (Autoflex, Bruker) で質量分析、およびイメージング質量分析 (IMS) を行った。

【結果と考察】 金銀合金ナノ粒子を分散させた餌を摂食させた直後では腸管に金銀合金ナノ粒子が存在していることが確認できた (図1上)。1時間後では腸管だけでなく、浮袋の上部からもナノ粒子由来のピークが局所的に検出された (図1下)。浮袋の上部には腎臓や太い血管があり、腸管でナノ粒子が吸収され血中や腎臓へ移動したと考えられる。

餌にナノ粒子を分散したときは Ag^+ イオンのシグナル強度が相対的に強く検出された。一方、BSA に分散したナノ粒子では AuAg^+ クラスターが強く検出された。 Ag^+ イオンと AuAg^+ クラスターイオンの相対強度はナノ粒子近傍の環境を反映していると考えられる。

腸管部分に存在するナノ粒子は Ag^+ イオンシグナルが相対的に強い (白 → 青 (Ag^+ 強)) がわかった。腸管部分から離れた部分でマスシグナルが検出される場合は AuAg^+ クラスターの相対強度が高かった (白 → マゼンダ (AuAg^+ 強))。このことは粒子近傍にタンパク質が多いことを示しており、ナノ粒子が体内に取り込まれ血中に循環していたことを強く示唆している。

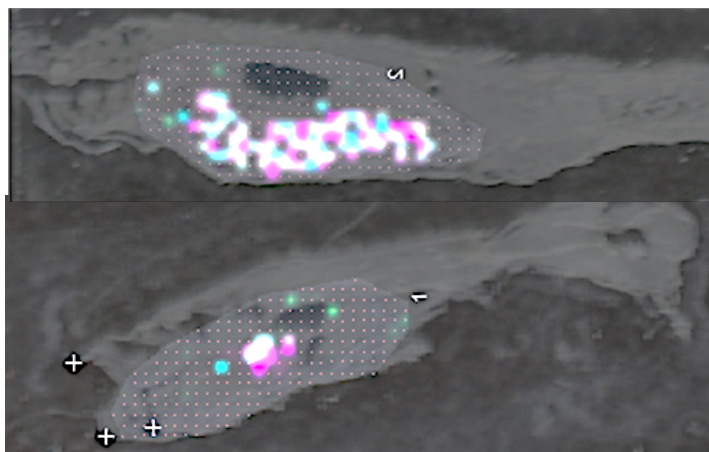


図1 金銀合金ナノ粒子を含む餌を摂食させた直後 (上) と、1時間後 (下) のゼブラフィッシュの IMS 測定

P-4

鹿児島湾生体試料中のセレン濃度及び熱水噴気活動の影響

Influence of submarine fumaroles on Selenium concentration in biological samples of Kagosima Bay

地球環境科学科 4年 上薮隼人
(環境解析講座)

【序論】 鹿児島湾は複数のカルデラ地形からなる湾であり、1973年に湾内において総水銀暫定規制値 0.4 ppm を超える水銀を含む魚が漁獲された。この水銀汚染の原因解明のため様々な調査が行われ、最終的に鹿児島湾海底火山活動が主要な水銀の排出源とされた。一方、セレンは水銀に対して生体内でモル比 1 : 1 で存在することでその毒性を軽減する作用があると報告されており、海底火山活動はセレンの海洋における自然発生源の一つと考えられている。そこで本研究では鹿児島湾の生体試料としてプランクトンと魚試料のセレン定量を行い、生体試料中の生物濃縮及び海底熱水噴気活動の影響について考察することを目的とする。

【試料採取地点】 (鹿児島大学付属練習船南星丸にて採取)

＜プランクトン試料＞若尊カルデラ内熱水噴気域の St. 2 及びこの対照地点として St. 12 を設置し、2 か月ごとに採取を行う。St. 2 では熱水噴気孔の影響を考慮し、採取時の海水の pH の鉛直変動から深度を上層と下層に分け採取を行う。これまでに 6 月と 8 月に採取を行った。

＜魚試料＞魚類は湾奥の牛根沖、加治木沖、三船沖の 3 地点、湾央の St. 12 付近で底曳網漁により採取を行った。



図. 試料採取地点

【試料処理・測定方法】 プランクトン試料は分割器で試料を 2 等分し、一方は目開き 0.1 mm のフィルターを用いて動物プランクトン(>0.1 mm 試料:以下 a11 試料)と植物プランクトン(<0.1 mm)に虚別した。もう一方は、さらにサイズの異なるフィルターを用いて径別試料(>0.5 mm, 0.5-0.2 mm, 0.2-0.1 mm)とした。<0.1 mm 試料は、ろ液を遠心分離して得られた沈殿物として回収した。得られたすべての試料は凍結乾燥して測定に用いた。魚試料は中型魚類では個体ごとに体長を測り、可食部である筋肉部を採取し、凍結乾燥後ミキサーで粉砕して測定試料とした。小型魚類では同程度の体長のを複数混合し、凍結乾燥後ミキサーで粉砕して測定試料とした。

セレン濃度の測定は処理した試料 50 mg をメスフラスコに精秤し、硝酸 2 ml、過塩素酸 1 ml を添加してホットプレート(240°C)上で過塩素酸白煙発生まで加熱処理した後、塩酸 4 ml を添加しホットプレート(160°C)上で煮沸還元した。冷却後、超純水で 50 ml に定容し、その 10 ml を反応容器にとり 4%テトラヒドロホウ酸ナトリウムを添加し水素化物発生原子吸光光度法により測定を行った。

【結果と考察】 6 月に採取したプランクトン試料中セレン濃度は a11 試料では St. 2 の上層で 2.09 mgkg⁻¹ 下層で 0.88 mgkg⁻¹ と熱水噴気孔の影響を受けているとされる下層が上層より低い値となった。また対照地点である St. 12 においても 2.03 mgkg⁻¹ と St. 2 上層と同程度の値を示した。下層では魚卵のようなものが含まれており、これらが濃度に影響していることも考えられる。径別にみると、径の大きいものから小さいものにかけて濃度が低くなっていく傾向が見られた。魚試料は採取された 13 種中、アイアナゴ、マルヒウチダイの 2 種において測定を行ったが現在のところセレン濃度と体長の間には関係性が見られていない。

SALDI-MS を用いた生体内金属ナノ粒子の動態調査
Dynamics of in vivo metal nanoparticles using SALDI-MS

○北里 光智, 新留 康郎, 牧野 隆啓*
(鹿児島大学 理工学研究科 生命化学専攻)

【序論】 近年、環境中に対するナノ材料のリスクが問題視されている。特に生体内のナノ材料リスクの解明のため、私たちは金ナノ粒子を含む魚餌を摂食させたゼブラフィッシュ体内の LDI-MS イメージングによる金ナノ粒子の動態調査を行ってきた。結論として、摂食 12 時間後の切片で腸管以外の部位からも金が検出されることが分かった。しかし、切片作成時に金ナノ粒子が付着した可能性を否定できなかった。従来の LDI-MS では金のピークのみを検出していたが、Pt ナノ粒子を用いた SALDI-MS では Pt ナノ粒子近傍に存在する分子の MS スペクトルが得られるため、ゼブラフィッシュ体内で Pt ナノ粒子が存在する組織を区別することが可能になる。そこで、本研究では Pt ナノ粒子による SALDI-MS イメージングを用いたゼブラフィッシュ体内での金属ナノ粒子の動態調査を行った。併せて Pt ナノ粒子と魚餌等の混合試料の SALDI-MS 解析結果についても報告する。

【実験】 クエン酸還元法により調製した Pt ナノ粒子とそれぞれ魚餌、血液（コイ）、アルブミン（BSA）を混合した試料の SALDI-MS 解析を行い、各試料ごとの特異的な MS ピークを検討した。また、ゼブラフィッシュに Pt ナノ粒子を含む魚餌を摂食させ、経時変化ごとの凍結切片を作製した。この切片に対して SALDI-MS イメージングを行い、特異的ピーク解析の結果をもとに、体内の Pt ナノ粒子の動態を調べた。

【結果と考察】 Fig.1 にそれぞれ Pt ナノ粒子と魚餌、血液（鯉）の混合試料の SALDI-MS 結果を示す。魚餌の混合試料は $m/z=495, 881$ 付近に特異的な MS ピークが現れた。血液（鯉）の混合試料は $m/z=409$ に特異的な MS ピークが現れた。したがって、これらの特異的なピークの強度をゼブラフィッシュの SALDI-MS イメージングのパラメータとして用いることで、Pt ナノ粒子が消化管内に残留しているのか、生体組織に取りこまえたのかを区別することが可能であると分かった。ゼブラフィッシュ組織切片の SALDI-MS イメージング結果については当日、ポスターで発表する。

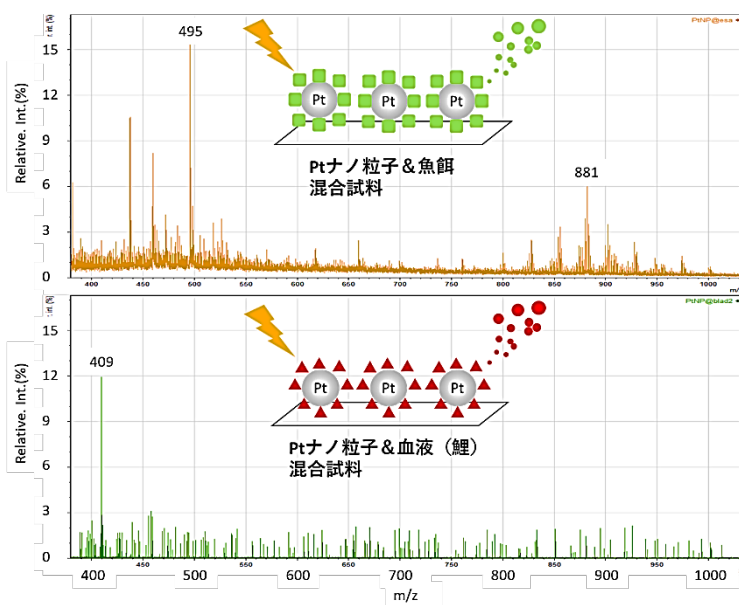


Fig. 1 Pt ナノ粒子と各ターゲット分子の混合試料の SALDI-MS 結果の比較

水田土壌の水銀汚染によるコメのメチル水銀汚染
Methylmercury contamination of rice caused by inorganic Hg contamination of paddy soil

地球環境科学科 4年 楠本そよか
(環境解析講座)

【緒言】近年、無機水銀に汚染された水田でメチル水銀 (MeHg) が生成し、コメに蓄積することが明らかになり大きな問題になっている。所属講座では、非汚染土壌で無機水銀汚染が新たに発生したと仮定して、無機水銀を添加した模擬水田環境を構築し、土壌での MeHg 生成とコメの汚染について研究を進めてきた。その結果、同じ総水銀 (T-Hg) 濃度でも生成する MeHg 濃度は土壌によって異なり、コメに取り込まれる濃度も異なることが明らかになった (瀧砂新太郎、2018 年度理学部地球環境科学科卒業論文)。

そこで本研究では、同一組成の土壌で存在する無機水銀種のみ異なる土壌を利用し、MeHg の生成量を調べることで、無機水銀の化学形態と MeHg の生成量の関係を明らかにすること、また、実際の稲作で実施される中干し (育成途中で湛水から非湛水環境にすること) を行い、土壌 MeHg 濃度の変化と、コメの MeHg 取込みへの影響を明らかにすることを目的に研究を行った。

【実験】模擬水田の構築：2015 年に鹿児島大学付属農場より採取し、水銀イオン (Hg^{2+}) を添加して、2019 年まで毎年、稲を栽培した土壌 (旧土壌) および、2019 年に同農場より採取した土壌 (新土壌) を使用した。各土壌を 2kg ずつポットに入れたものを再現性を確認するため 3 ポットずつ準備し、水を加えてよく攪拌した後、静置して模擬水田とした。旧土壌の T-Hg 濃度は 8 mg/kg であったため、水を加える際に新土壌にも 8 mg/kg となるように Hg^{2+} の添加を行った。また新土壌では水銀未添加の土壌を 3 ポット、旧土壌は、中干しの有無を確認するため 3 ポット追加し、計 12 ポット準備した。ポット間の温度差をなくすため、水を張ったケース内に全ポット設置した。

試料採取：土壌試料は各ポットの土壌から表層を 2 週間に 1 回採取した。測定方法：土壌試料は全て凍結乾燥し、T-Hg の測定には加熱気化冷原子吸光法、MeHg の測定には、HPLC-ルテニウム錯体化学発光法を用いた。また、気温、土壌温、ORP(酸化還元電位)、pH の測定を定期的実施した。

【結果と考察】湛水環境とした表層土壌の T-Hg 濃度は、最初の試料採取 (6 月 2 日) で新土壌において $36.2 \pm 3.70 \text{ mg/kg} (n=3)$ 、旧土壌で $19.1 \pm 2.39 \text{ mg/kg} (n=3)$ と、それぞれ添加濃度の約 5 倍、3 倍となっていることが確認された。これは、存在する無機水銀種の土壌粒子への吸着と、その沈降速度により、表層でのみ濃度が高くなっているものと考えられた。一方、MeHg 濃度は、新土壌において 6 月 2 日採取で $37.0 \pm 17.0 \text{ } \mu\text{g/kg} (n=3)$ 、7 月 29 日採取で $226.0 \pm 66.2 \text{ } \mu\text{g/kg} (n=3)$ となり、水をはって 1 ヶ月で急激に増加した。しかし、旧土壌においては 7 月 29 日採取土壌で $9.7 \text{ } \mu\text{g/kg}$ と、新土壌に比べ MeHg の生成濃度は 1/20 ほどであった。また T-Hg 濃度に対する MeHg 濃度の割合でみても、新土壌で 0.04% (6 月 2 日)、0.49% (7 月 29 日)、旧土壌で、0.07% (6 月 2 日)、0.05% (7 月 29 日) であり、同じ化学成分で同じ T-Hg 濃度を持つ土壌であっても Hg^{2+} として添加したばかりの無機水銀が MeHg に化学しやすいことが確認された。土壌は現在も採取を続けており、また稲 (台中 65 号) についても、同ポット内で育成を進めており、今後、測定を実施する予定である。

【謝辞】稲の育成をご指導頂きました農学部の一谷勝之准教授に深謝いたします。

P-7

溶液薄膜から生成するマレイミド結晶膜のミクロレベルでの空間的および時間的挙動について
Spatial and temporal behavior of maleimide crystal film formed from solution thin film at micro level

境 将太, 吉留 俊史, 満塩 勝
(工学部化学生命工学科)

【序論】 本研究では、溶液薄膜を利用する成膜法に取り組んでいる。垂直に設置した試験管内壁にメタノール溶液薄膜が生成することに着目し、そこから産業に資するような結晶膜、あるいは新規な膜の創製を目指すとともに、その生成過程や構造・状態の解明に取り組んでいる。膜が生成・成長する様子を動画撮影し、マイクロパターンの速度分布を算出した。さらに膜が生成・成長する様子を溶液との関わりで考察した。

【実験】 試験管底に試料溶液を準備し、15分間静置して溶媒を蒸発させ、結晶膜を析出させた。

【結果と考察】 低温・低湿下(18℃~17℃、46%~36%)において、マクロに均一白色膜が常に生成した。ミクロでは、試験管の上部に“麦の穂”、“無構造+星”など、中部に“麦の穂”、“縞”など、下部に“さざなみ”などが頻出した。今回開発した方法を用いることで、ほぼ温度・湿度条件によらず安定してマクロに均一白色膜を作製することができた(図1)。

9種類のマイクロパターンで速度分布を算出したところ、パターンに固有の成長速度があることが分かった。内部構造のあるなしが速度に差異を生じると考えた。

諸パターンが成長する前面には溶液が連なった部分(溶液ライン)がおよそ観られた。また、“稜鱗”の成長前面には溶液の塊(溶液塊)が観られた。これは、“稜鱗”がドメインより遅れて成長することでくぼみができ、そこに溶液ラインから溶液が溜まることによるものと考えられる。

“3D石器”の成長前面付近には大きな溶液ラインが観られ、潮の満ち引きのような挙動が観られた(図2)。このため、

3次元的に縦方向に成長するものと考えられる。1つのパターンから他パターンへの転移がしばしば観察された。特に“3D石器”から他のパターンへ転移するとき、転移の直前に溶液ラインの動きは早くなった。これは転移直前に溶液量が少なくなり、振動振幅が小さく、周期が短くなることによるものと考えられる。

ドメイン同士が衝突すると境界が2種類形成された。一つは“無構造+星”同士や“放射”同士のドメイン間に観られ、細い線状であった。他は、その他の諸パターンのドメイン間に形成され、稜鱗状であった。

温度・湿度条件に依存せず、常にマクロに均一膜を生成する方法を開発した。マイクロパターンには固有の成長速度があった。境界が2種類観られ、一つは線状の境界、もう一つは稜鱗状だった。“3D石器”前面の溶液ラインは、潮の満ち引きのような様子、他パターンへの転移直前には動きが早くなる様子があった。

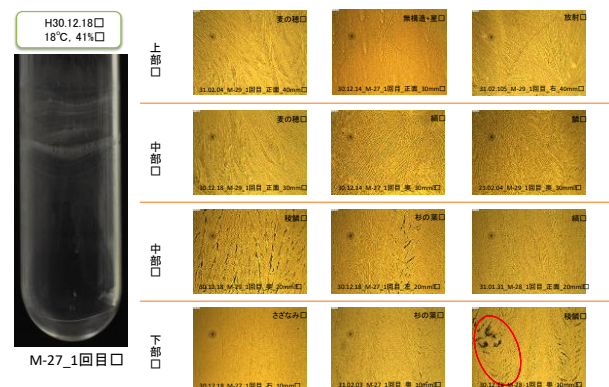


図1 頻出するマクロ・マイクロパターン

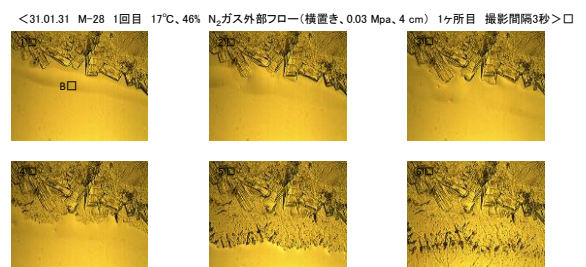


図2 “3D石器”成長前面の溶液ラインと他パターンへの転移

【序論】 水俣湾ではかつて、新日本窒素(株)(現 JNC(株))から高濃度のメチル水銀を含む排水が海に排出され、それにより汚染された魚介類の摂食によって公害病が発生した。従って海域での水銀調査は多く行われてきたが、陸上での水銀の拡散に関する調査はほぼ行われていない。しかし、水銀は高揮発性で大気を通じて拡散する特徴があり、当時の水銀が周辺大気及び土壌の水銀濃度も上昇させていた可能性がある。そこで当時からの水銀の沈着が極力未攪乱で保存されていると考えられる工場周辺の林間や神社を試料採取地点として選定し、風向きや工場からの距離や方角に応じた総水銀及び有機水銀の三次元変動を調査した。

【実験】 JNC(株)から東方向と南東方向に向かい、約 1 km ごとに、柱状採土器を用いて表層から約 30 cm まで、もしくはスコップを用いて表層から 2 cm 毎に 6 cm まで土壌試料を採取した。また、工場から西方向に約 20 km 離れ、八代海を挟んだ対岸となる鹿児島県出水郡長島町伊唐島でも同様に試料を採取した。採取した柱状試料は層が乱れないよう持ち帰り、まず縦方向に切断して断面を観察後、表層から深部に向けて 2 ~ 3 cm 厚に切り分けた。それらは凍結乾燥後、2000 μm 径の篩で礫を取り除き、5 g ずつを 5 段階径の篩にかけて粒径ごとに分けた。粒径別及び全体土壌試料の総水銀濃度(T-Hg)は加熱気化冷原子吸光法で測定し、有機水銀は塩酸で溶出させ、トルエンで抽出し、システインを用いて水相に逆抽出した後に酸化分解を行い、還元気化冷原子吸光法で測定した(Org-Hg)。土壌を構成する化学成分はメノウ製乳鉢で測定用試料を微細化後、波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて測定した。

【結果と考察】 今回調査した全ての地点、層における T-Hg の最高値は 1.2 mg kg^{-1} であり、これは土壤汚染対策法による含有量規準 15 mg kg^{-1} の約 1/15 であった。また、柱状試料の T-Hg は表層付近ほど高く、深部ではほぼ一定の低い値($0.017 \sim 0.123 \text{ mg kg}^{-1}$ 、平均 0.071 mg kg^{-1})を示す傾向があった。このことより水銀の由来が大気からの沈降であることが示唆され、深部の一定濃度は汚染を受けていないバックグラウンド(BG)の T-Hg と考えられる。それらの値をもとに各地点の水銀沈着量を求めると、いずれの方向の試料においても工場に近いほど水銀沈着量の多い傾向があった。また、粒径ごとの T-Hg は、ほぼ全ての地点、層で粒径の小さい粒子ほど高い傾向にあり、これは供給された水銀が粒子表面に吸着していることを示すものである。また、土壤化学成分においては T-Hg が高い層と BG 層において主要成分比の顕著な差異はみられなかった。これらのことは、当時の工場活動で排出された水銀が大気を通じて拡散し、土壤表層の水銀濃度も上昇させていた可能性を支持する結果である。風向きと T-Hg の関係については、工場から西方向と東方向に各々約 20 km の土壌試料の表層 6 cm までにおいて顕著な T-Hg の差が見られなかったことより、水銀が全方位的に拡散していた可能性が示された。また、T-Hg に対する Org-Hg の割合は、多くの地点で 0.5 %程度で推移し、表層付近で上昇する傾向が見られた。このことより、大気拡散した水銀が環境中でメチル化したと考えられる。今後、Org-Hg に対する有機物含有量の影響について調査を継続する予定である。

超純水中の有機窒素化合物の高感度測定法の開発
A sensitive determination method of organo-nitrogen compounds in ultra-pure water

理学専攻化学プログラム1年 杉原 健太
(環境解析講座)

【緒言】現在、様々な分野で利用されている超純水は、一般的に数 ppb レベルの有機炭素濃度 (TOC) を有している。この TOC の原因物質は、超純水製造システム (逆浸透膜処理、紫外線酸化分解、イオン交換、活性炭カートリッジなどを組み合わせたもの) で原水から除去できない尿素などの非イオン性かつ低分子量の有機窒素化合物だと考えられている。

我々は最近、硝酸イオン (NO_3^-) を UV 照射によりペルオキシナイトライトに変換し、ルミノール化学発光で検出する pM レベルの NO_3^- 検出法を確立した[1]。一方、超純水製造システムにおける TOC の測定には、紫外線 (UV) による有機化合物の酸化分解、生成した炭酸イオンの電導度測定が利用されている。よって有機窒素化合物が存在した場合、含まれる窒素は、硝酸イオン (NO_3^-) まで酸化されているものと推測される。

そこで本研究では、UV による有機窒素化合物の NO_3^- への酸化分解と、UV 照射ルミノール化学発光による NO_3^- 検出法を組み合わせることで、超純水中の有機窒素化合物の高感度測定法の確立を進めた。

【実験】超純水に含まれることが知られる有機窒素化合物の一つで、難 UV 分解性として知られる尿素を試料とした。尿素試料水を定流量ポンプにより一定流量で流し、テフロンチューブ越しに UV 照射を行った。この溶液を 6 方バルブで HPLC システムに直接注入して、尿素の分解や硝酸イオンの生成を評価した。UV 光源として 185 nm と 254 nm を主波長とする低圧水銀灯と、その同型で 185 nm をカットした低圧水銀灯 (以下、それぞれ 185 nm ランプ、254 nm ランプとする) を用い、照射時間はポンプ流量により調整した。尿素の分解の確認には、陽イオン交換カラム分離、UV 検出器 (210 nm) を組み合わせた HPLC システムを、生成した硝酸イオンの測定には、陰イオン交換カラム分離、紫外線照射、ルミノール化学発光検出を組み合わせた HPLC システムを利用した。

【結果と考察】100 μM の尿素に紫外線を 480 秒まで照射し、照射時間と分解の関係について調べた。185 nm ランプでは、尿素濃度は 68.4 μM まで照射時間に伴い減少 (31.6%が分解) したが、254 nm ランプでは、96.8 μM とほとんど減少しなかった。そのため尿素の分解には 185 nm ランプを採用した。次に UV 照射した尿素から生成した NO_3^- と NO_2^- の定量を進めた。10 μM の尿素に 185 nm の紫外線を 480 秒照射したところ、 NO_3^- 、 NO_2^- は、それぞれ 4.85 μM 、0.43 μM 生成した。10 μM 尿素が 100% NO_3^- まで酸化分解されたと仮定すると、20 μM の NO_3^- が生成することから、これは尿素の約 25% が NO_3^- に分解されたことを意味する。一方、同紫外線照射により、約 30% 尿素の分解が確認されていることから、UV 照射で分解した尿素のほとんどが NO_3^- まで酸化分解されていることが確認できたと言える。

今後、尿素の分解効率を上げることで、総窒素濃度測定システムの構築や、尿素などを分別定量するシステムの構築を進めていく予定である。

【参考文献】

[1] 久保翔太郎、鹿児島大学理工学研究科修士論文 (2020)

Kenta Sugihara: Graduate school of Science and Engineering, Kagoshima Univ., Kagoshima 890-0065

○田中 和音, 志垣 莉穂, 新留 康郎
(鹿児島大学理工学研究科生命化学専攻)

【序論】 金属ナノ粒子とは、粒径が数十 nm の金属の粒のことで、比較的大きな金属の塊であるバルク金属とは異なる優れた光学的特性（局在表面プラズモン共鳴バンド（SP バンド））を有することが知られている。金属ナノ粒子の SP バンドは他の物質には見られない性質であり、太陽電池からセンサーまで幅広く応用されている。SP バンドは金属の種類や形状、サイズ、形状、あるいは集合状態によって大きく変化する。球状ナノ粒子はサイズや組成を変えることで、ロッド状ナノ粒子はアスペクト比を変えることで、可視域から近赤外域に SP バンドの共鳴波長の調節が可能である。本研究では、プラズモン増強太陽電池を作製するために銀ナノ粒子を酸化チタンナノ粒子薄膜に固定した。銀ナノ粒子(AgNP)や銀シェル金ナノロッド (AuNR@Ag)などの銀ナノ粒子の分光特性を維持したまま酸化チタン層に固定する条件を検索した。

【実験】

酸化チタンペーストの作製

15%酢酸、50% 1-プロパノールそれぞれ 6 mL に酸化チタン(Degusa P25) 1.3 g を加えて攪拌した後、超音波洗浄機にかけて分散させ酸化チタンペーストを作製した。

酸化チタン固定ガラス基板の作製

酸化チタンペーストをガラスに塗布し、450 °C で 30 分加熱した。そのガラスに金属ナノ粒子の溶液を滴下した。酸化チタン層の乾燥は、真空炉内で 80 °C 40 分加熱、あるいは加熱せず真空乾燥を行った。また、酸化チタンペーストに金属ナノ粒子を混合し、ガラス基板に塗布して真空炉内 80 °C 40 分加熱、あるいは加熱せず真空乾燥を行った。

【結果と考察】 図は AuNR@Ag 溶液(破線)と積分球を用いて測定した酸化チタン固定基板の UV-VIS スペクトルである。酸化チタンのみのスペクトル(グレーライン)は酸化チタンのバンドギャップエネルギーに相当する 400 nm 付近から急激に吸光度が立ち上がる特徴を示した。AuNR@Ag を塗布して真空炉内で 80 °C 40 分加熱乾燥した基板のスペクトル (黒線) は 450 nm 付近にブロードなピークを示し、銀の SP バンドが酸化チタン薄膜に固定後も維持されることがわかった。加熱せず真空乾燥を行った場合と酸化チタンペーストに混合した場合は、銀の SP バンドは維持されないことから、乾燥時にナノ粒子が凝集してしまうことが示唆された。

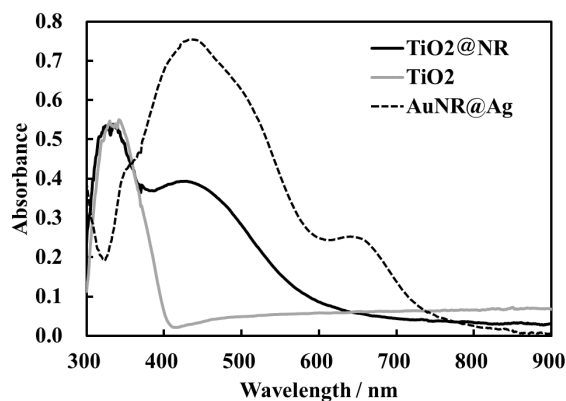


図. AuNR@Ag 溶液 (破線) と AuNR@Ag 吸着前後の酸化チタン(TiO₂)ガラス (前: グレー、後: 黒) の UV-VIS スペクトル

P-11

マレイミド-メタノール 2 成分気相系の凝縮から析出までのプロセスと構造について

Condensation-to-precipitation process and structure of
maleimide-methanol two-component gas phase system

永光 航大, 吉留 俊史, 満塩 勝

(工学部化学生命工学科)

【序論】我々は新規な成膜法の開発と結晶生成・成長の理解のために、均一な構造・状態の結晶膜の作製や非線形/非平衡の統計熱力学の確立への寄与を目標に掲げて研究を行っている。今回、環境温度、溶質・溶媒の状態を様々に変えて実験を行い、結晶が析出するまでのプロセスと構造について調べた。

【実験】セル内に取り付けた加熱用ボート上にマレイミドまたはマレイミド-メタノール溶液を乗せて加熱気化させる。あるいは、プリズム基板にメタノールを $\sim 200 \mu\text{l}$ 準備し、そこにボートからマレイミドを気化させる。あるいはプリズム基板にマレイミド-メタノール溶液を $\sim 200 \mu\text{l}$ 準備する。プリズム基板の媒質を IR-ATR 法を用いて測定・分析する。

【結果と考察】マレイミド-メタノール溶液をボートに準備して気化させ、プリズム基板にマレイミド結晶を析出させた (Fig. 1)。得られた IR-ATR スペクトルのバンドをラベル付けし、約 1108cm^{-1} および約 1035cm^{-1} のバンドを d1 および d2 と称し、主に解析に用いた。d1 および d2 は段階的に変化し、これまでと同様に結晶化が段階的に起こることが確かめられた。

一方、プリズム基板にメタノールを $200 \mu\text{l}$ 準備し、マレイミドをボートから気化させた。d1 および d2 は増大・減少を繰り返し、その後一定となった (Fig. 3)。強度減少の機構として以下のように考えた。溶解が進むにつれて高濃度になるため、マレイミドが気相へ再放出される。あるいは、溶解が進むにつれて界面張力が局所的に変化し、液滴がかさ高くなって検出領域が減少する。一方減少後に増大するのは以下のように考えた：液滴が広がって検出領域が増える、気化が引き続き起こって溶解が進む、溶媒が蒸発して液膜が薄くなり検出領域が増える、など。

同様な実験をプリズム基板にマレイミドメタノール溶液を $220 \mu\text{l}$ 準備して行った。前述の実験 (Fig. 2) と同様に d1 強度に振動が観られ、液膜の運動によるものと考えた。これに対して d2 は一段階のみの変化であり、条件による差異も観られた。

様々な条件下で実験を行った結果、d バンド強度が振動する現象が確認され、それが液膜の運動によるものであることが示唆された。

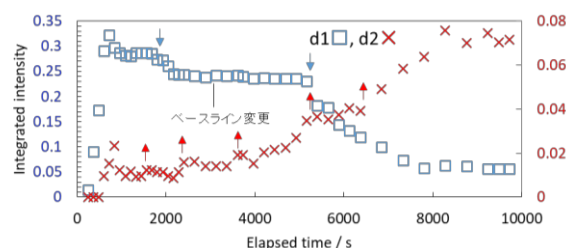


Fig. 1 ボートにマレイミド-メタノール溶液の d バンド解析結果

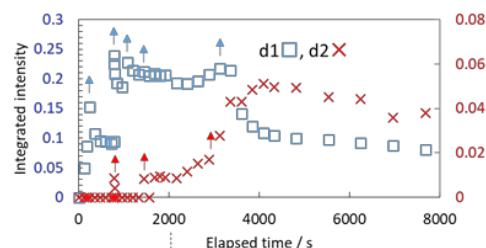


Fig. 2 ボートにマレイミド, プリズム基板にメタノール, セル常温の d バンド解析

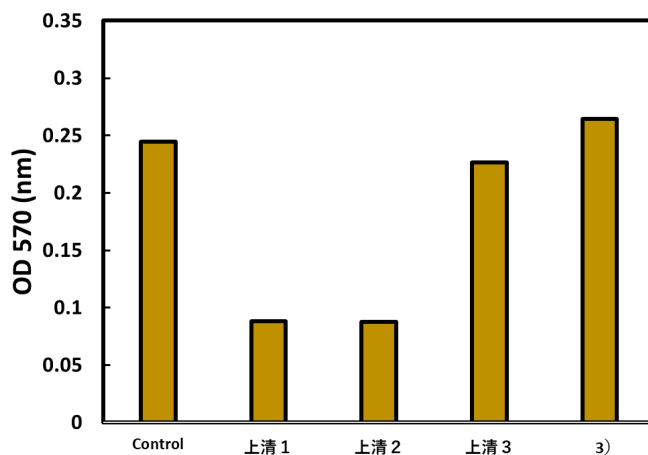
枯草菌を利用した銀ナノ粒子の細胞毒性評価
Cytotoxicity of Silver Nanoparticles using B. Subtilis

○野村 俊樹, 新留 康郎
(鹿児島大学 理工学研究科 化学プログラム)

【序論】 優れた化学的安定性を持つ金ナノ粒子は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)装置を利用した質量分析(MALDI-MS)の「マスプローブ」として利用できる。一方で、銀ナノ粒子は高いイオン化効率を持つのもう一つのマスプローブとして期待されるが、化学的に不安定で生体毒性を持つことが報告されている。しかし、クエン酸保護銀ナノ粒子の抗菌活性を調べると先行研究とは異なり毒性がないという実験結果が得られた。先行研究の銀ナノ粒子の毒性が界面活性剤である Hexadecyltrimethylammonium Bromide (CTAB)の残留に起因すると考えた我々は、表面修飾を変化させた銀ナノ粒子の抗菌活性を評価することで、銀ナノ粒子の毒性の原因を検討した。本研究では銀ナノ粒子の表面修飾で変化する毒性(生体親和性)を枯草菌を利用した抗菌活性試験で評価した。

【実験】 冷凍保存された枯草菌を液体 LB 培地で培養、希釈後に 96 well プレートで銀ナノ粒子と共培養し、6 時間後にマイクロプレートリーダーで濁度(OD 値 @570 nm)を計測、枯草菌の増殖の有無によって粒子の毒性を評価した。銀ナノ粒子はクエン酸三ナトリウム水溶液中で硝酸銀を還元させて作製したものある。平均粒径は 30 ± 10 nm であった。この粒子を CTAB 中に分散させ一晩攪拌することで表面を置換し、遠心分離で粒子上の CTAB を限界まで除去後、分子量 5000 の mPEG-SH 中に分散させ再び表面を置換した。この粒子を 3 回遠心分離して、沈殿を水で再分散することにより溶液内の余分な mPEG-SH を除去した。3 回の遠心分離操作で得られた上清と 3 回目の遠心分離で沈殿した粒子の抗菌活性実験を行った。

【結果と考察】 図は mPEG-SH で修飾後の各回の遠心分離で得た上清と、最終的に沈殿した粒子の抗菌活性実験の結果である。1 番左の Control と同様の OD 値であれば毒性はなく、OD 値が小さければ毒性があると判断する。mPEG-SH で表面置換後、最初の遠心分離で得られた上清(上清 1)と 2 回目の遠心分離で得られた上清(上清 2)では毒性が確認できた。3 回目の遠心の上清(上清 3)と沈殿(再分散したもの)では毒性はないことがわかる。銀ナノ粒子であっても十分に洗浄すれば抗菌活性を示さないことがわかった。上清 1 と上清 2 で示された抗菌活性は、遠心分離によって上清に残留する成分、つまり CTAB に由来していることが強く示唆された。以上のことから、銀ナノ粒子の生体毒性を評価する場合には、粒子の表面状態も含めて考えなければならないことが明らかになった。



図：mPEG-SH 修飾後の各回の遠心分離操作で得た上清と 3 回遠心した粒子(3)の抗菌活性実験

○平田 勇輝¹, 満塩 勝², 吉留 俊史²
 (鹿児島大工¹, 鹿児島大院理工²)

【緒言】 混合液体の屈折率は試料の混合比と温度の両方に依存して変化する。そのため、屈折率を使った濃度測定では、産業に使えるような濃度センサーの構築は難しい。隣り合う二面に金薄膜を蒸着した角型ガラス棒と偏光ビームスプリッタを用いると、隣接する二つの面の表面プラズモン共鳴 (SPR) 応答の同時測定が可能なセンサーシステムを構築できる。そこで、無修飾およびゴムシートを貼付した金薄膜を持つ角型ガラス棒を用いた SPR センサーを構築し、温度に依存せず濃度を計測できるセンサーについての基礎研究を行った。

【実験】 長さ 15 cm で一辺が 2 または 5 mm の正方形の断面 (以下それぞれ 2 mm 角、5 mm 角と呼称) を持った石英ガラス棒の隣り合う二面に 10 cm の長さで膜厚 45 nm の金薄膜層を形成し、片方の面にゴムシートを直接貼付しセンサー素子とした。これを内径約 12 mm の円筒の片側のみを試料排出用チューブと共に樹脂で塞いで直立させ、ため込み型のセンサーセルとした。LED 光をガラス棒の上側から入射し、透過光を偏光ビームスプリッタで p と s 偏光に分けた後、それぞれの強度を PD 及びデジタルマルチメータで測定した。試料の 0 ~ 50 体積%のエタノール水溶液を約 40℃まで加熱した後にセンサーセル上部から注入し、約 30℃に下がる 20 分後までの応答を観測した。

【結果と考察】 無修飾 (a)、シリコンゴムシートを貼付した金 (b)、 (c) が (b) を温度情報として補正した (a) の結果である。エタノール水溶液とシリコンゴムシートの温度勾配が異なるため、(a) の屈折率変化を (b) の温度変化で補正するための係数としてエタノールとシリコンゴムシートの屈折率の温度勾配である -0.00042 および -0.00035 RIU/℃ の比である 1.2 を用い、(b) の変化量に補正係数を乗じたもので (a) を割ったものが (c) である。(c) は (a) と比較して温度の変化の影響を受けておらず、濃度に依存した応答を示していることが分かる。この補正方法により、屈折率の温度変化の影響を相殺し、試料溶液の濃度変化の影響のみを測定できることが分かった。また、シリコンゴムシートを直接金面に貼付したこのセンサーセルでは 50 % 溶液の補正曲線は他のエタノール水溶液濃度における補正曲線と同じく直線的であり、本研究室で以前開発されたセンサーの応答範囲の 0~30% を大幅に拡張する事に成功した。

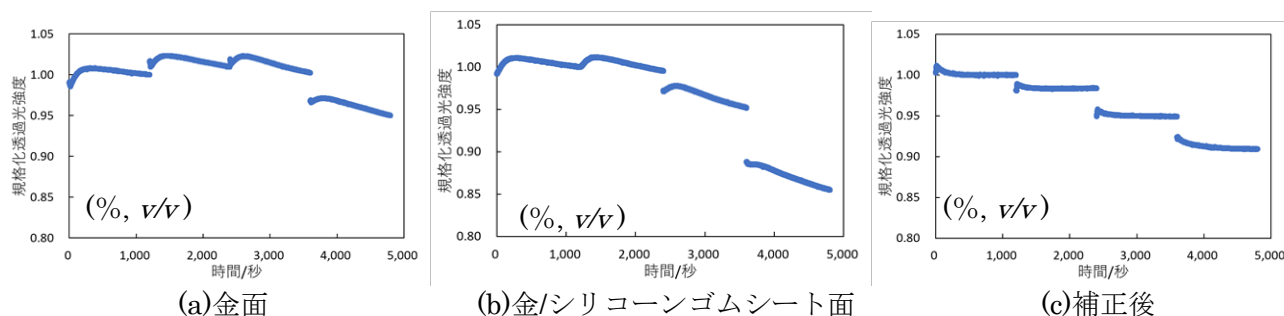


Fig. 1 シリコンゴムシート貼付 5 mm 角金二面蒸着角型ガラス棒センサーの応答

波長共鳴型 SPR センサーを用いた PTFE ビーズ混合テフロン AF2400 選択膜による
潤滑油基油の加水分解に関する研究

Study on Hydrolysis of Lubricating Base Oil Using a Wavelength-based SPR sensor system
with a PTFE Beads Mixed Teflon AF2400 Selective Film

○藤井 祐太¹, 満塩 勝², 吉留 俊史²
(鹿児島大工¹, 鹿児島大院理工²)

【序論】

SPR 現象を利用したセンサーは選択性を持たないが、本研究室では半径 3~8Å の微細孔を持つテフロン AF2400 薄膜を金表面上に形成することで、分子ふるいによる選択性を付与することに成功しさらにテフロン AF 薄膜にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ビーズを混ぜることで、測定の際に試料溶液の浸透圧の影響を受けにくい選択膜の作製が可能である。

アジピン酸ジオクチル (DOA) やセバシン酸ジオクチル (DOS) はジェットエンジンのオイルに使用される基油である。この DOS や DOA に様々な添加剤を加えてジェットエンジンに使用されるが、通常これらは使用時間のみで管理される。しかし、高温高压の環境下においては加水分解などの劣化により予測し得ない潤滑性能の低下が考えられ、より繊細な監視システムの構築が望まれている。そこで本研究では、波長掃引型の SPR センサーを用いて劣化状態を監視するシステムを構築するための基礎研究を行った。

【実験】

金を蒸着したカバーガラスを 20%, w/w の PTFE (セイシン企業、TFW-3000F) を混合させた 35 mg/mL に調整したテフロン AF2400 (DuPont) のフロリナート FC-3283(スリーエム ジャパン)溶液に浸漬し乾燥させることを 8 回繰り返して選択膜を形成した。このセンサー素子をマッシングオイルを用いて高屈折率導波路に密着させ、その上に試料を滴下して SPR 応答を観測した。測定には波長共鳴型 SPR センサー装置(システム・インスツルメンツ、SIS-5000)を使用し、水平から 40.56 度の角度で光を導波路に入射した。SPR 吸収のピークの波長は、吸収ピークトップの±13 nm(計 60 点)の範囲で二次関数当てはめにより決定した。

【結果と考察】

DOS を溶媒としてエタノールと 2-エチルヘキサノールを混合した溶液を試料とし、テフロン選択膜を用いた測定を行った。Fig. 1 に測定結果を示す。濃度変化に対する試料の屈折率変化は DOS/2-エチルヘキサノールの方が DOS/エタノールよりも小さかった。しかし、選択膜を用いた SPR 測定では屈折率の挙動とは逆に DOS/2-エチルヘキサノールの方が DOS/エタノールより大きなピーク波長のシフトを示した。これは選択膜がテフロン膜(屈折率 1.29)と浸透したアルコールの屈折率を測定するためであり、本選択膜を用いた SPR 測定が潤滑油基油の加水分解の検知に有効であることが分かった。

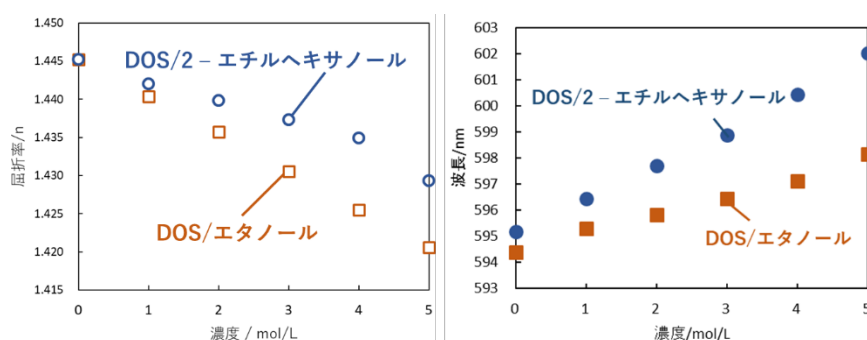


Fig. 1 DOS のエタノール及び 2-エチルヘキサノール溶液の
屈折率と SPR 応答

PTFE ビーズ混合テフロン AF2400 選択膜被覆
金蒸着ガラス棒 SPR センサーの応答特性の評価

Response Properties of a PTFE Beads mixed Teflon AF2400-coated
Gold-deposited SPR-based Glass Rod Sensor

○前田 真友子¹, 満塩 勝², 吉留 俊史²
(鹿児島大工¹, 鹿児島大院理工²)

【序論】

表面プラズモン共鳴 (SPR) 現象を利用したセンサーは、金属表面と接触している測定試料の屈折率に鋭敏に反応する。本研究では、金薄膜層を側面に形成したガラス棒を使用した小型センサーシステムの開発を行っている。テフロン AF2400 薄膜は、SPR センサーに多孔質を利用した分子サイズ選択性を付与できることが知られているが、選択物以外の分子が多量に存在する環境下においては反応が安定しないことが多い。これは浸透圧に起因する現象であると考えられるため、テフロン AF2400 選択膜に耐压素材としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ビーズを混合し、反応特性の評価を行った。

【実験】

石英ガラス棒の側面に 10 cm の長さで、膜厚 45 nm の金薄膜層を形成してセンサーとし、その表面に α -メルカプトエチル- ω -メトキシポリオキサエチレン (PEG チオール) 自己会合膜層を 0.05 mM エタノール溶液を用いて作製した。最後に、20 重量%の PTFE ビーズを混合させた 35 mg/mL のテフロン AF2400 のフロリナート FC-3283 溶液に金蒸着ガラス棒を浸漬して取り出し乾燥させる工程を 8 回以上繰り返して PTFE ビーズ混合テフロン選択膜を作製した。

【結果と考察】

テフロン膜を被覆していない金蒸着ガラス棒センサーによるエタノール水溶液及びグルコース添加エタノール水溶液に対するセンサーは、反応曲線が低透過光強度側へシフトした。これは、5 重量%のグルコースを添加すると屈折率が約 0.007 大きくなり、見かけのエタノール濃度が上がるためである。

PTFE ビーズを混合したテフロン膜被覆センサーによるエタノール水溶液及びグルコース混合エタノール水溶液に対するセンサーの測定結果を Fig. 1 に示す。0 ~ 50 体積%のエタノールに対する反応曲線と、グルコースを添加したものが一致しており、全濃度範囲において選択性が発揮されたことが示された。ビーズを混合しない旧来の AF2400 選択膜では、20~30 体積%以上ではグルコース添加エタノールの曲線が高透過光強度側へシフトしており、高エタノール濃度領域において PTFE 添加の効果が大きいことが分かった。

本研究により、PTFE ビーズをテフロンに混合することで、浸透圧によるテフロン選択膜の収縮を抑え、安定した選択膜の量産ができることが分かった。将来的には、この選択膜を用いて産業に役立つ計測ができると期待している。

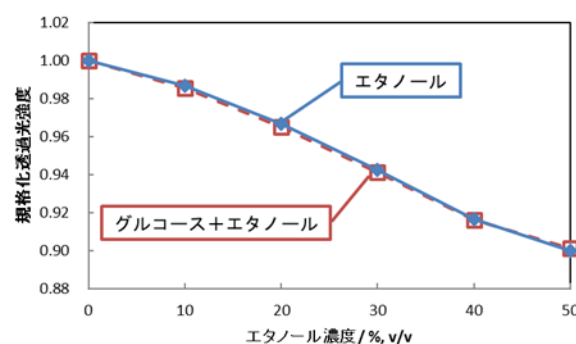


Fig. 1 エタノール及びグルコース添加エタノール水溶液に対する反応 (PTFE ビーズ混合選択膜)

【序論】

鹿児島湾奥部(St.2)には、水深約 200m の位置に海底熱水噴気孔が存在し、そこからヒ素等が放出されている。本研究では、鹿児島湾海水中のヒ素・アンチモンの定量を行い、それらの酸化数別の濃度分布を追跡し、季節変動におけるヒ素・アンチモンの変動要因を解明することを目的とした。

【試料】

採水地点は、海底熱水噴気孔直上を St.2、霧島連山系の河川である天降川河口を St.9N、対照地点として St.12 を選択した。2019年4月から約2か月ごとに、St.2 では6深度(0,50,100,150,180,200m)、St.9N では3深度(0,50,100m)、St.12 では5深度(0,50,100,150,200m)の採水を行った。表層はバケツを、50m 以深では CTD 採水器を用いて採水を行った。

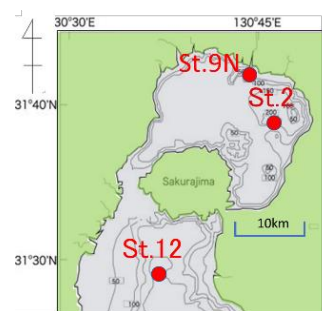


Fig. 採水地点

【実験】

水素化物発生原子吸光光度法により 2 元素の定量を行った。As(III) の測定では、試料を反応容器にとり、1.2M クエン酸緩衝液を加えて、pH 5~6 になるように調整し、4% NaBH₄ を加えて発生させたアルシンを石英加熱セル(1000°C)に導入して原子化し、波長 193.7 nm における吸光度を測定した。As(V)では、試料を反応容器にとり、6M HCl と 20% KI を加えて、As(V) を As(III) へ予備還元した後、4% NaBH₄ を加えて同様の方法により吸光度を測定した。測定された吸光度から As(III) の濃度に相当する吸光度を差し引いた値を As(V) の吸光度とし、As(V) の定量に用いた。アンチモンの測定も同様の操作で行い、波長 217.6nm における吸光度を測定した。

【結果・考察】

対照地点(St.12)における As(III)および As(V)濃度は、平均 0.09 μg/L および 1.51 μg/L で、ほぼ一定の値を示した。St.9N における As(III)および As(V)濃度は、平均 0.14 μg/L および 1.44 μg/L と St.12 とほぼ同じ濃度であった。このことは St.9N は、海底熱水噴気孔だけでなく河川からの影響を受けていないと示唆される。St.2 における海水中のヒ素濃度は 150m 以深で濃度上昇が認められ、特に夏季に 150m 以深では総ヒ素濃度は平均 2.50 μg/L、150m 以浅では 1.45 μg/L であった。夏季には表層水温の上昇に伴う温度躍層の発達により海底熱水噴気活動の影響を強く受けた海水が若尊カルデラ内に停滞することによって、ヒ素濃度が上層に比べて高くなったと考えられる。

いずれの地点においても夏季に表層における As(III) 濃度が下層に比べて上昇しているのが分かった。これは夏季に植物プランクトンの活動が活発になることで As(V) が As(III) へと還元されることが要因であると考えられる。

アンチモン濃度は、St.2 の 2019年8・10月と 2020年8月において下層で総アンチモン濃度が他深度より比較的高い濃度を示し、海底熱水噴気活動の影響が示唆される。しかしながら、夏季における他月においてヒ素では変動がみられたのに対し、アンチモンでは変動がみられなかった月があった。そのため変動要因を追跡するために継続した調査が必要となる。

P-17

鹿児島湾に生息する生体試料中の無機水銀濃度 及び有機水銀濃度と海底熱水噴気活動による生態系への影響

Impact of submarine hydrothermal vent activity on the ecosystem in Kagoshima Bay
～inorganic and organic mercury concentration in biological samples～

地球環境科学科 4年 松葉 正悟
(環境解析講座)

【緒言】 鹿児島湾湾奥部には海底熱水噴気孔(若尊カルデラ)が存在し、水銀が放出されている。1973年に鹿児島湾産タチウオなどから総水銀暫定規制値である 0.4 mg/kg 以上の水銀が検出されたが、生体内に水銀がどのように取り込まれているかは分かっていない。食物連鎖においてプランクトンは最下位に位置し、生態系を支える存在である。本研究では魚類とプランクトンの水銀測定を行うことで、水銀濃縮の手がかりを調査すると共に海底熱水噴気活動との関係について調査を行う。

【採取地点】 海底熱水噴気孔が存在する湾奥部の St. 2 と対照地点の湾中央部の St. 12 の 2 地点において 2020 年の 6 月と 8 月に鹿児島大学水産学部附属練習船南星丸より、がま口式ネットを用いて垂直引きによりプランクトンを採取した。St. 2 では海底熱水噴気域の影響を受けていない上層と受けている下層に分けて採取を行った。上層と下層の区別は海水の PH の変動により決定した。採取したプランクトンはネットから海水で洗い落として、ペットボトルに入れ実験室に持ち帰った。

【試料処理】 採取した試料の内容物を分割器を用いて 2 等分にした。その一方は、目開き 0.1 mm のフィルターで濾過し、動物プランクトン $>100\mu\text{m}$ 、植物プランクトン $<100\mu\text{m}$ として分類した。フィルター上に残った動物プランクトン全てを all 試料とした。もう一方の試料は、動物プランクトンを 0.5 mm、0.2 mm、0.1 mm のフィルターで順に濾過し、径別に分けた。0.1 mm のフィルターを通過した濾液は遠心分離を行い、沈殿物を $<0.1\text{mm}$ 試料とした。処理後の試料を凍結した後、凍結乾燥して測定に用いた。

【測定操作と測定方法】 試料に水酸化ナトリウムを加え加熱分解した後、塩酸-塩化銅(I)を加え酸性にした。トルエンを加え振とう・遠心分離をし、有機水銀をトルエン層、無機水銀を塩酸層に分別した。さらに、トルエン層に L-システイン溶液を加えて振とう・遠心分離を行い、有機水銀をシステイン層に逆抽出した。水銀の測定は塩酸層及びシステイン層の一定量をそれぞれメスフラスコに取り、硝酸-過塩素酸、硫酸を加え加熱し、酸化分解させた後、塩化スズ(II)を加え、還元気化冷原子吸光光度法により行った。

【結果と考察】 右の図は 2020 年 6 月に採取したプランクトン試料の水銀濃度の測定の結果である。各地点の all 試料の総水銀濃度は、St. 12 では 0.091 mg/kg、St. 2 上層では 0.100 mg/kg、St. 2 下層では 0.421 mg/kg であり、St. 2 下層において高い総水銀濃度が示された。これは、海底熱水噴気活動の影響によりプランクトン中の水銀濃度が上昇したものと考えられる。

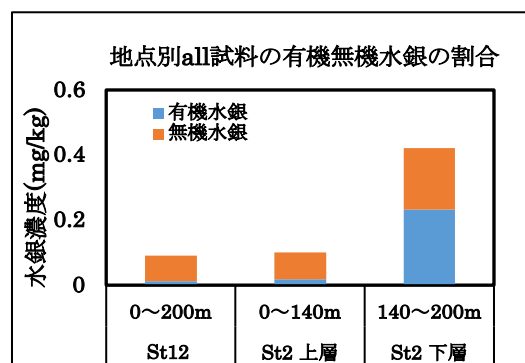


図. 地点別 all 試料の有機無機水銀の割合

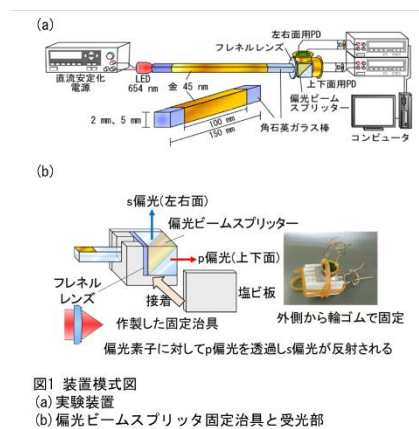
P-18

ゴムシート貼付金蒸着角型ガラス棒 SPR センサーを用いた温度補正に関する研究 Study on Temperature Compensation of a Rubber-sheet Attached Gold-deposited Square-shaped Glass Rod SPR Sensor

○宮原 晶宏, 満塩 勝, 吉留 俊史
(鹿児島大学院理工)

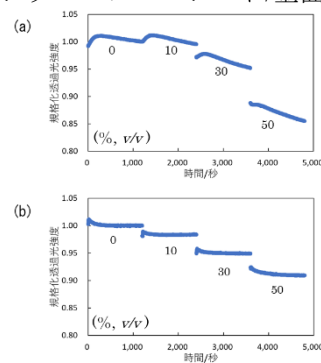
【序論】 表面プラズモン共鳴 (SPR) 現象は、金属薄膜と接触している物質の屈折率を迅速に知ることができる。しかし混合液体の屈折率は試料の混合比と温度の両方の変化の影響を受けるため、大きく温度が変化する場合には SPR 現象に基づくセンサーは十分な効果を発揮できない。そこで本研究では隣接する 2 つの側面に無修飾およびゴムシートを貼付した金薄膜層を持つ角型ガラス棒を用いた SPR センサーを構築し、温度に依存せず濃度を計測できるセンサーについて検討した。

【実験】 SPR 現象は金面に垂直な電場を持つ p 偏光でのみ起こるため、断面が正方形のガラス棒と偏光を組み合わせることで二面の応答を同時に得ることが出来る。図 1 (a) に装置の模式図を示す。二偏光を分けるための偏光ビームスプリッターは図 1 (b) のような治具を作製して固定した。一辺が 2 または 5 mm の正方形の断面 (以下それぞれ 2 mm 角、5 mm 角と呼称) を持った石英ガラス棒の隣り合う二面にそれぞれ膜厚 45 nm の金薄膜層を形成し、この二面のいずれか片方にその金薄膜を覆う大きさに裁断したゴムシートを直接貼付したものをセンサー素子とし、温度が変化する複数濃度のエタノール水溶液を用いて測定した。



【結果と考察】 図 2 にシリコンゴムシートを貼付した 5 mm 角のガラス棒センサーにおける応答を示す。(a)が無修飾の金面の応答であり、(b)はシリコンゴムシート/金面の応答とエタノールおよびシリコンゴムの屈折率の温度勾配である -4.2×10^{-4} , -3.5×10^{-4} RIU/°C を元に算出した係数により (a) を補正したものである。この補正方法により、屈折率の温度変化の影響を相殺し、試料溶液の濃度変化の影響のみを測定する事に成功した。また、2 mm 角のガラス棒を用いて同様の実験を行ったところ、0、10% 溶液の応答は 5 mm 角と同様に正しく補正されたが、それ以上の濃度においてはシリコンゴムシート/金面の応答が安定しなかった。これは、シリコンゴムシートにエタノールが浸透し、温度に対する屈折率特性が変化し、体積に対して表面積が大きな 2 mm 角の方で早くこの影響が現れたものと考えられる。したがって実用的なセンサーを目指すために、温度検知用のゴムシートの材料についてさらなる検討が必要であることが分かった。

本研究より、角型のガラス棒と偏光の組み合わせによる二面の応答の同時測定とゴムシートの温度-屈折率特性を利用した溶液の温度変化の影響の相殺が可能であることが明らかになった。



Masahiro Miyahara, Masaru Mitsushio, Toshifumi

Yoshidome: Dept. of Chemistry and Biotechnology Program, Kagoshima Univ. Kagoshima 890-0065

銀シェル金パラジウム合金ナノ粒子から脱離する金属イオンの質量分析

Mass Spectrometry of Metal Ions Desorbed from AuPd Alloy Nanoparticles with Silver Shells

○森山 賢太・新留 康郎

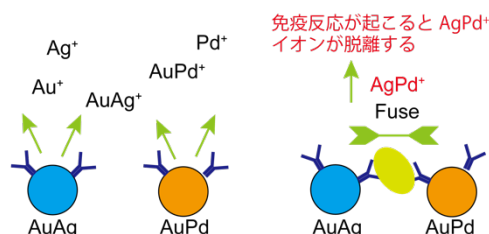
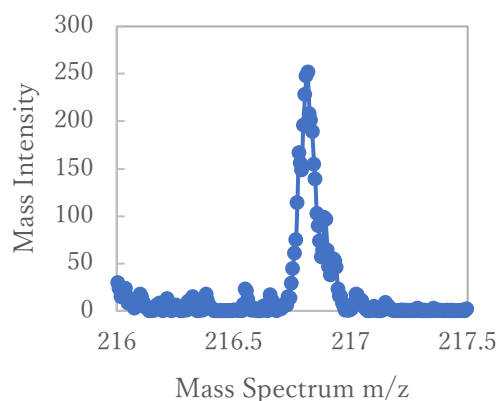
(鹿児島大学 理学部 生命科学科)

1. 序論 金ナノ粒子はレーザー照射による高いイオン化効率を持つため、マスプローブとして機能し、タンパク質などの物質を高感度に検出するために用いられる。しかし、金ナノ粒子溶液に接触したメンブレンや基板は 10^{-8} M オーダーの抗原に相当するシグナルを示すことから、

質量分析が本来有している高感度 (10^{-12} M 以下) を活かすことができない。単純にナノ粒子の量を質量分析で評価するのではなく、抗原抗体反応に伴って特有のシグナルが発生するように系を設計する必要がある。本研究では、金パラジウム合金ナノ粒子と金銀合金ナノ粒子でターゲット物質をサンドイッチし、両者が近接した場合のみ AgPd^+ クラスタイオンが検出できることを期待している (図 1)。ここでは、金パラジウム合金に銀のシェルを付与し、銀パラジウム合金クラスター (AgPd^+) の検出ができるかどうかを検討した。

2. 実験方法 金パラジウム合金ナノ粒子 ($\text{Au}:\text{Pd} = 1 : 1$) に銀をシェルした粒子を調製し、MALDI-MS 装置 (Autoflex Speed, Bruker) を用いて脱離イオンの質量分析を行った。

3. 結果考察 図 2 は Ag-shell AuPd 合金ナノ粒子のマススペクトルである。 $m/z=216.75$ から 216.85 あたりでピークが検出されている。検出可能な銀同位体は 2 種類 (^{107}Ag , ^{109}Ag)、パラジウム同位体は 4 種類 (^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd) である。 AgPd^+ イオンで Ag_2^+ および Pd_2^+ イオンと区別できるのは $^{109}\text{Ag}^{108}\text{Pd}^+$ イオン ($m/z=217$) の 1 種類だけである。図 2 のピークはこのシグナルに合致する。 $^{109}\text{Ag}^{108}\text{Pd}^+$ イオンを金・銀・パラジウム 3 元合金の生成のマーカーに用いることができることがわかった。

Fig. 1. AgPd^+ イオンを用いた免疫反応の検出Fig. 2. Ag-Shell AuPd 合金ナノ粒子から得られた $^{109}\text{Ag}^{108}\text{Pd}$ ($m/z=217$) のシグナル

脳に到達するメントール誘導体修飾金クラスター粒子を作る
Menthol-Modified Gold Clusters that reach to Brain

○山本耕大・笠井 聖仙・鬼束 聡明・新留 康郎
(鹿児島大学 理学部 生命化学科)

【序論】メントール (menthol) とは、モノテルペノイドアルコールの一種で、ハッカ臭を持つ揮発性で無色の結晶である。L-メントール (図 1 A) は歯磨き粉やチューインガムなどの口内清涼剤、菓子類などに多用されるほか、局所血管拡張作用、皮膚刺激作用等を有するため、医薬品にも用いられている。また、鹿児島大学の笠井研究室では、金魚、メダカ、ゼブラフィッシュといった小型魚類に対するメントールの麻酔効果が報告されており、毒性の少ないメントールは麻酔薬としての利用が期待できる。小型魚類におけるメントールの作用部位が脳内である可能性を得ている (Kasai et al, 2014) が、未だ明らかにされていない。この作用部位を検証するためには、メントールが実際に脳内に到達して作用していることを証明する必要がある。本研究では、金イオンをマスマスプローブとして用いるイメージング質量分析によって、メントール修飾金クラスターの体内動態を観察する。金ナノ粒子を用いる質量分析では 10^{-19} mol レベルの超高感度検出が可能である。脳内に移行するごくわずかな物質を検出する方法として質量分析は優れている。ここでは、メントールのヒドロキシ基に末端チオール基を有する PEG 鎖を導入し、粒径 2 nm 程度の金クラスターにメントール誘導体を修飾することを試みる。メントール修飾金クラスターが脳内へ移行するのかどうか、および脳内のどこで麻酔作用を引き起こすのかを調べるのが最終目的である。これまでに、メントール誘導体の合成を試みたので報告する。

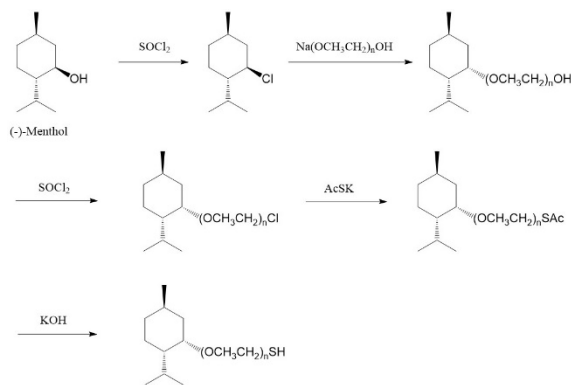


図 1. メントール誘導体の合成経路

【実験】

(-)-Menthol に Ar 置換下で SOCl_2 を加えて約 40°C で一晩加熱攪拌し、カラムクロマトグラフィーと減圧蒸留によって (-)-Menthyl Chloride を得た。次に、Ar 置換下で $\text{Na}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$ に (-)-Menthyl Chloride を加えて約 100°C で一晩加熱攪拌し、カラムクロマトグラフィーによって目的物を得ようと試みたが成功しなかった。

【結果と考察】

(-)-Menthyl Chloride の次の生成物が得られなかった原因として、加熱温度や溶媒などの反応条件が適切でなかったことや (-)-Menthyl Chloride に不純物が混ざっていたことなどが考えられる。

そこで、合成が容易な図 2 のメントール誘導体の合成を行う。S 基に金属ナノ粒子が結合してしまう可能性も考えられるが、早く次のフェーズに研究を進めることを目的として実験を進める。

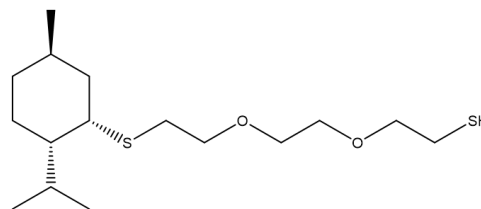


図 2. メントール誘導体

M. Kasai, S. Hososhima, L. Yun-Fei, Open
Neuroscience Journal, 2014, 8, 1-8.

PTFE ビーズ混合テフロン AF2400 選択膜被覆金蒸着ガラス棒 SPR センサーによる
ワインのエタノール濃度の測定における選択膜の乾燥方法の影響

Affect of Drying methods of a PTFE Beads mixed Teflon AF2400 film on a Gold-deposited SPR-based
Glass Rod Sensor in Measurement of Ethanol Concentrations in Wines

○山本 瑞樹¹, 満塩 勝², 吉留 俊史²
(鹿児島大工¹, 鹿児島大院理工²)

【序論】 表面プラズモン共鳴(SPR)現象を利用したセンサーは、金属表面と接触している測定試料の屈折率に鋭敏に反応する。本研究室では、厚さ 45 nm 程度の金薄膜層をガラス棒の側面に蒸着し、光源である発光ダイオード(LED)をガラス棒端面に直接接触させて光を入射させ、フォトダイオード(PD)で透過光の強度を検出することで屈折率を計測可能な SPR センサーシステムの研究開発を行っている。SPR 現象は屈折率のみに応答するため、金蒸着ガラス棒表面の上に多孔質のテフロン AF2400 薄膜を数十 μm の厚さで被覆することによって、分子サイズや、イオン・非イオンによる浸透性の違いを利用し、選択的な測定が可能となる。

【実験】



図1 センサー素子の作製方法

石英ガラス棒(直径 2 mm、長さ 15 cm)の側面に 10 cm の長さで、膜厚 45 nm の金薄膜層を形成した。次に、0.05 mM に調製した α -メルカプトエチル- ω -メトキシポリオキサエチレン(以下 PEG チオール)のエタノール溶液に金蒸着ガラス棒を浸漬させ、自己会合膜層を形成させ、

最後に、テフロンに対して 20 重量%分の PTFE ビーズ(平均粒子径 3 μm 、セイシン企業、TFW-3000F)を混合させた 35 mg/mL のテフロン AF2400 (Du Pont)のフロリナート FC-3283 (スリーエム ジャパン)溶液に金蒸着ガラス棒を浸漬して取り出し、乾燥させる工程を 8 回繰り返した。その後 24 時間以上自然乾燥させたセンサーと 200 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥させたセンサーの PTFE ビーズ混合テフロン選択膜を作製した。

光源として直流安定化電源を用いた LED(発光波長 654 nm)を使用した。センサーを透過した光を PD とデジタルマルチメーターによって電圧として検出し、毎秒 1 点のサンプリング速度で応答の変化を記録して解析を行った。試料の流入にはマイクロチューブポンプを使用した。センサーにエタノール水溶液(0~20%, v/v)を濃度の低い溶液順に流して検量線を作成し、次にワイン(フランジア、甲州ドライ、メルローロゼ、ベネディクション・ルージュ)の測定を行った。最後に、もう一度濃度既知のエタノール水溶液を測定し、ワイン測定前後の応答の平均を用いて検量線を作成した。

【結果と考察】

上図は測定したワインのエタノール濃度の(a) 自然乾燥のセンサーと(b) 加熱乾燥のセンサーの各ワインの測定値と 2 回の測定誤差及び平均値と公称値をまとめた表である。各ワインの測定値は(a) の自然乾燥の方が総じて(b) の加熱乾燥よりも誤差が小さくなった。これは自然乾燥ではベースラインが水平であったが、加熱乾燥ではベースラインが右下がりになってしまったため、誤差が大きくなり生じたと考えられる。

これらの研究成果より、国税庁所定分析法に定められた方法では、醸造酒は一度蒸留して元の体積になるまで留分に加水してから比重の測定が必要であるが、本法ではこれらの前処理が不要で直接エタノール濃度の測定ができるため、連続測定による品質管理に適していることが明らかになった。

表1 乾燥方法の違いによるワインの測定値と
1 回目、2 回目の誤差と平均値と公称値

(a) 自然乾燥	測定値(%、v/v)		誤差	平均値	公称値
	1 回目	2 回目			
フランジア(白)	10.9	11.6	0.7	11.3	11.5
甲州ドライ(白)	12.3	12.8	0.5	12.6	12
メルローロゼ(ロゼ)	13.0	13.2	0.2	13.1	13.0
ベネディクション・ルージュ(赤)	12.5	12.2	0.3	12.4	12
(b) 加熱乾燥	測定値(%、v/v)		誤差	平均値	公称値
	1 回目	2 回目			
甲州ドライ(白)	11.4	12.8	1.4	12.1	12
メルローロゼ(ロゼ)	13.1	15.1	2.0	14.1	13.0
ベネディクション・ルージュ(赤)	12.5	14.8	2.3	13.7	12

金銀合金ナノ粒子の酸化還元挙動
Redox Behavior of AuAg Alloy Nanoparticles

○山下 一紀, 新留康郎
(鹿児島大学理工学研究科 化学プログラム)

【序論】

金銀合金ナノ粒子は、質量分析においてレーザーを照射することで高効率にイオンを脱離するため、生体中のタンパク質を高感度に検出するためのマスプローブとしての利用が期待されている。一方、銀には抗菌活性があることが知られており、これは合金中の銀が銀イオンとなって溶出することが要因であると考えられる。金銀合金ナノ粒子は金と銀の比率を調整することで、抗菌活性と金の有する化学的安定性をバランスさせることができるナノ粒子である。

本研究では、金銀比の異なる金銀合金ナノ粒子のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行い、合金中の銀の酸化電位を比較することで合金ナノ粒子の安定性を評価した。

【実験】

金コア銀シェルナノ粒子を合金化する際のレーザー強度は 12.5 mJ/pulse, 20 Hz、照射時間 10 min の条件で行った。電極は研磨後、水中で超音波洗浄を行った。金銀合金ナノ粒子を遠心処理後、グラッシカーボン(GC)電極表面にキャストして乾燥させる方法で固定した。CV測定は、電位掃引の下限を-0.10 Vに固定し、上限は 0.10 V から高電位側に 0.10 V ずつ変えていき、銀の酸化ピークの電気量を比較することで合金ナノ粒子の安定性を検討した。各電位において、CV測定は 10 サイクル行った。

【結果と考察】

右図は、銀の酸化ピークの電気量を+側の掃引限界に対してプロットしたグラフである。CVの10サイクルの酸化電気量を積算したものを各電位の電気量とした。銀を67%含む合金ナノ粒子(Ag 67%, 緋)では0.2 Vまでの掃引で既に銀の酸化ピークが観察され、ほぼ単体の銀の性質を有していることがわかった。Ag 50% (青)とAg 60% (黄)では、0.2~0.4 Vまでの掃引で銀が酸化したが、0.4~0.7 Vの間は電気量が減少した。0.7 V以上に掃引すると再び電気量が増加した。これはレーザー照射によるコアシェル粒子の合金化が不完全であり、粒子表面に銀が多く存在しているためと考えられる。掃引を繰り返すうちに溶解できる銀が拡散し、電極近傍から失われたと考えられる。Ag 33%(緑)の場合は0.8 Vまで掃引しないと銀の酸化が起こらないことから、Ag 50% (青)とAg 60% (黄)のコアの部分は30%程度の銀を含む合金になっていると考えられる。Ag 33%(緑)合金の0.80 V vs. Ag/AgCl という酸化電位は、このナノ粒子が生体中で用いるには十分に安定であることを意味している。

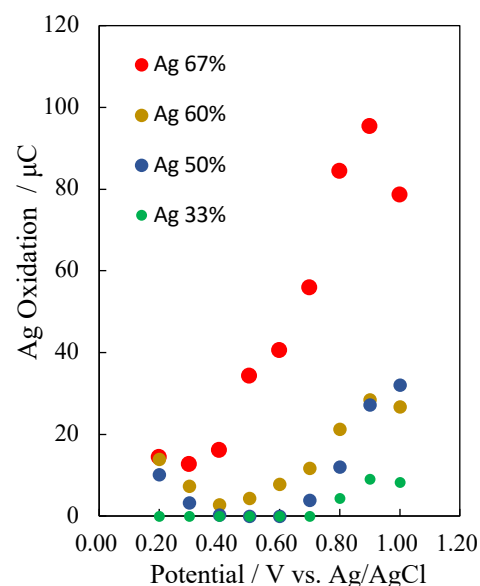


図 CVの掃引上限電位と銀の酸化ピークの電気量

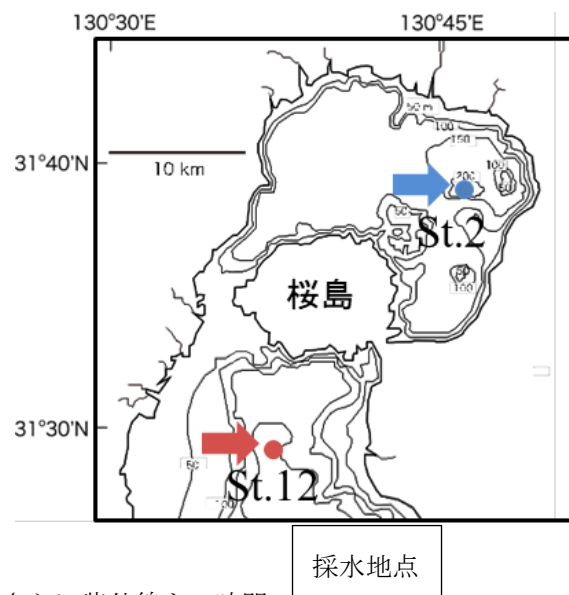
【序論】 1973年に水揚げされた魚から暫定規制値の 0.4mg Kg^{-1} を超える水銀が検出された。鹿児島湾湾奥部には海底熱水噴気孔が存在し、そこから水銀が供給されていることが先行研究により分かっている。本研究では鹿児島湾における水銀の動きを理解するため、鹿児島湾海水を約2ヶ月に一度採水をし、水銀を形態別に分けて定量した。

【試料】 海底熱水噴気孔の直上をSt.2とし、対照地点となる湾中央部をSt.12とした。採水深度は、St.2では0、50、100、150、180、200mの6深度、St.12では0、50、100、150、200mの5深度とした。鹿児島大学水産学部附属練習船南西丸により、2020年6月から約2ヶ月ごとに、表層はバケツを用い、50m以降はCTD採水器を用いて採水した。

【実験】 水銀は原子状水銀(Hg^0)、二価の水銀イオン(Hg^{2+})、溶存態総水銀(FT-Hg)、懸濁態水銀(Hg_p)に分けて測定した。 Hg^0 は海水試料を反応容器に取り、Arガスを通気して気化させた Hg^0 を金アマルガムとして捕集濃縮した後、加熱気化させて冷原子蛍光法で測定した。二価の水銀イオンは海水試料に還元剤として SnCl_2 を添加し、 Hg^0 に還元して以後 Hg^0 と同様に測定した。 FT-Hg は海水を孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで吸引濾過し、濾過水に酸化剤 BrCl 溶液を1ml添加し、さらに紫外線を3時間照射して酸化分解し、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ を添加して過剰な BrCl を還元し、反応容器に移した試料溶液に SnCl_2 を添加して Hg^0 に還元して以後 Hg^0 と同様に測定した。 Hg_p は2Lの海水試料の濾過に使用したフィルターを室温で数日間乾燥させ、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ を2ml、 H_2SO_4 を5ml添加し、ホットプレート(230°C)上で30分間酸化分解した。定容後、その溶液中の水銀を SnCl_2 を用いる還元気化をして冷原子吸光分析法で測定した。

【結果と考察】 St.2では150m以深で明らかな水銀濃度の上昇がみられ、これは熱水噴気孔から放出された水銀が原因であると考えられる。先行研究のデータを見ると、この濃度の上昇は従来温度躍層の発達する夏季に顕著であり、2月の循環期には解消されていたが2019年以降その傾向が明確ではなかった。海底火山活動の変化や海水の循環に何らかの変化があった可能性があり、現在継続して調査を行っているところである。水深50mでは年間を通じて 0.2ng L^{-1} 程度で水銀濃度にほとんど変化が見られないことから熱水噴気活動の影響はこの深度まで及んでいないと考えられる。その一方で、表層の水銀濃度には変動が見られた。これは水銀の大气からの沈降等を示唆するものであり、その可能性の1つとして火山灰の影響が考えられるため、火山灰が及ぼす影響について引き続き検討する。また、河川からの水銀の供給を評価するため、天降川河口近くの採水地点を新たに定めて測定を行う。

- 【参考文献】・武田 彩 2019年3月「鹿児島湾海底熱水噴気孔より放出された水銀のその分布と動態」
・田邊 拓真「鹿児島湾海中における水銀の鉛直分布と火山活動の影響」



析出 EuCl_3 結晶の真空中閉鎖環境下で進行する不可逆的蛍光増大について
 Study on irreversible fluorescence increase of precipitated EuCl_3 crystals
 in a closed environment in vacuum

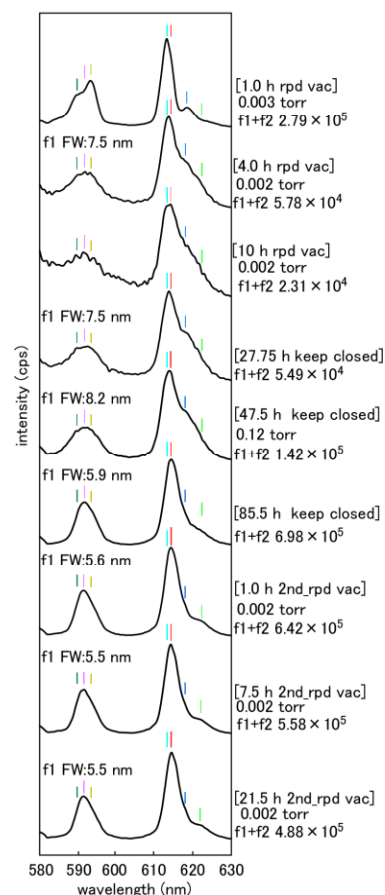
渡辺 玖瑠美, 吉留 俊史, 満塩 勝
 (工学部化学生命工学科)

【序論】 希土類元素は可視領域に顕著な発光を示し、様々な材料設計が行われている。発光材料としては薄膜で使用される場合が多い。我々は、 EuCl_3 水溶液を真空排気して結晶化させる過程において、真空中閉鎖環境下長時間後に安定に強い蛍光を示す状態があることを見出した。この安定な蛍光増大状態を容易に実現すること、およびその機構や構造を解明するために、蛍光スペクトルを定量的に調べた。

【実験】 EuCl_3 、 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ 水溶液をスライドガラス上に滴下した後、様々な手法で溶媒を蒸発させて固相膜を形成し、更にそれを展開した。用いた手法等は以下のとおりである：速排気(膜) (速く真空排気する。到達圧力は約 10^{-3} torr)；閉鎖保存(膜) (真空排気後、排気を止めて系内を真空状態に保つ。ゆっくりと圧力は上昇する)；再速排気(膜) (再び速排気する)。蛍光スペクトルは 391 nm で励起し、580 nm から 630 nm の領域で測定した。590 nm 付近のバンド (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) の積分面積強度を f1、615 nm 付近のバンド (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) のそれを f2 とした。

【結果と考察】 EuCl_3 水溶液を基板に滴下し、速排気を行なった。1.0 h で、f1 領域では 590 と 594 nm にバンドが顕著になった。f2 領域では 613 nm にバンドが顕著になり、618 nm にバンドがショルダーとして現れた。更に排気すると (10 h)、 ${}^7\text{F}_1$ および ${}^7\text{F}_2$ 緩和状態の副準位がすべて同様に出現したようなスペクトルとなった。その後、真空中閉鎖保存を行うと、時間経過に伴い、592 と 614 nm バンドが顕著になり、他のバンドは相対的に弱くなった。その結果、f1、f2 領域ともにシャープになった。その後、再速排気を行ってもスペクトルに変化はほとんどなかった。一方強度は、速排気を開始すると f1 および f2 ともに一端大きくなった後、急激に弱くなった。真空中閉鎖保存すると、再び徐々に大きくなった。再度速排気しても大きい強度を保った。初回速排気と再速排気でスペクトルを比較すると、強度は同様であるが形状は大きく異なり、化学状態が異なることがわかる。

原因を明らかにするために、系に空気や水を導入して、同様な実験を行った。いずれの場合も上記の時間的推移と同じ結果であった。一方、閉鎖保存や空気・水導入を行わずにそのまま排気し続けた場合、強度が次第に減少し、増大することはなかった。これより、真空中閉鎖保存下でスペクトルが変化するには水と時間の 2 つが必要と考察した。すなわち、初回速排気で Eu^{3+} まわりの H_2O がなくなった後、閉鎖保存下でリークしてくる H_2O とゆっくり反応する、あるいは H_2O が結晶膜にゆっくり作用していくものと考えられる。構造の一面として、Forsberg 等の結果を用いて、各状況下での Eu^{3+} 回りの結晶場の対称性を考察している。





<http://www.nanorod.net/Bforum/index.html>

実行委員長 吉留 俊史
(鹿児島大学理工学域工学系)

世話人
鹿児島大学理学部 新留康郎
yniidome@sci.kagoshima-u.ac.jp
099-285-8102