A faint, light gray map of the southern part of Japan is visible in the background, showing the outlines of the islands and the main island of Kyushu.

南日本分析化学フォーラム 2024

要旨集

(部外秘)

特許関連情報が含まれる場合があります
フォーラム参加者以外には配布しないこと

会場

口頭講演：理学部講義棟 2 階 2 2 0 講義室

ポスター講演：理学部 1 号館 2 階 理学部大会議室

スケジュール

2024 年 11 月 30 日（土曜日）

学生招待講演（12 分講演を標準とします）

O-1 13:00 – 13:20

ゼブラフィッシュに摂食させたナノ粒子の体内動態：粒径依存性

鹿児島大院理工 豊永 瑞季、新留 康郎

O-2 13:20 – 13:40

塩化コリン-エチレングリコール深共融溶媒中におけるイオンの反応性

鹿児島大学院理工 日高 朋也、児玉谷 仁、富安 卓滋、神崎 亮

O-3 13:40 – 14:00

水俣市沿岸域に生息するカキ軟体部中水銀及びセレン濃度

鹿児島大学院理工 村上 純奈、神崎 亮、児玉谷 仁、富安 卓滋

国際セッション

International Session: Poster Preview Talk

E-1 14:00 – 14:10

Microplastics as the vector for the attachment of polychlorinated biphenyls: A case study of urbanized Langat River, Malaysia_

Ahmad Ammarluddin Mohd Ali^{1,2}, Sabiqah Tuan Anuar^{1,2}, Wan Mohd Afiq Wan Mohd Khalik^{1,2} Ku Mohd Kalkausar Ku Yusof^{1,2}, Alyza A. Azmi^{1,2}, Yusof Shuaib Ibrahim^{1,2,3}

¹ Faculty of Science and Marine Environment, Universiti Malaysia Terengganu,

² Microplastic Research Interest Group (MRIG), Universiti Malaysia Terengganu,

³ Institute of Oceanography and Environment, Universiti Malaysia Terengganu

E-2 14:10 – 14:20

Impact of submarine volcanic activity on CH₃Hg⁺ in Seawater of Kagoshima Bay

Yuji, Matsuda, Hitoshi Kodamatani, Ryo Kanzaki, Takashi Tomiyasu
Faculty of Science and Engineering, Kagoshima University

E-3 14:20 – 14:30

Activities of Antibody-Modified Gold Nanoparticles after Freeze-Drying

Yumeki Tanimura, Yasuro Niidome

Faculty of Science and Engineering, Kagoshima University

ポスター講演

Group-A 14:40 – 15:20

Group-B 15:20 – 16:00

Group-C 16:00 – 16:40

授賞式・閉会式

16:45 – 17:00

ポスター講演

- 1(A) Microplastics as the vector for the attachment of polychlorinated biphenyls: A case study of urbanized Langat River, Malaysia
Ahmad Ammarluddin Mohd Ali^{1,2}, Sabiqah Tuan Anuar^{1,2}, Wan Mohd Afiq Wan Mohd Khalik^{1,2} Ku Mohd Kalkausar Ku Yusof^{1,2}, Alyza A. Azmi^{1,2}, Yusof Shuaib Ibrahim^{1,2,3}
¹ Faculty of Science and Marine Environment, Universiti Malaysia Terengganu,
² Microplastic Research Interest Group (MRIG), Universiti Malaysia Terengganu,
³ Institute of Oceanography and Environment, Universiti Malaysia Terengganu
- 2(B) Impact of submarine volcanic activity on CH₃Hg⁺ in Seawater of Kagoshima Bay
Yuji, Matsuda, Hitoshi Kodamatani, Ryo Kanzaki, Takashi Tomiyasu
Faculty of Science and Engineering, Kagoshima University
- 3(C) Activities of Antibody-Modified Gold Nanoparticles after Freeze-Drying
Yumeki Tanimura, Yasuro Niidome
Faculty of Science and Engineering, Kagoshima University
- 4(A) 抗体修飾金ナノ粒子・パラジウムナノ粒子の調製と免疫反応
鹿児島大学理・有菌 友翔、新留 康郎
- 5(B) 金蒸着ガラス棒センサーにおける選択性付加に関する研究
¹ 鹿児島大工、² 鹿児島大院理工・乙須 慧士¹、豊嶋 美結¹、満塩 勝²、
吉留 俊史²
- 6(C) 金蒸着ガラス棒 SPR センサーによる銀ナノ粒子生成反応を利用したカテキン
検出法の開発
鹿児島大院理工・小濱 千咲、満塩 勝、吉留 俊史
- 7(A) 鹿児島湾海底熱水噴気活動からの水銀放出形態
¹ 鹿児島大院理工・狩俣 茉奈¹、児玉谷 仁¹、神崎 亮¹、富安 卓滋¹
- 8(B) 塩化銅の深共融溶媒における銅錯体の挙動と塩化物イオンの影響
鹿児島大学理学部理学科・岸下 藍己・児玉谷 仁・富安 卓滋・神崎 亮

- 9(C) パルスレーザー照射による合金ナノ粒子の調製
鹿児島大学理・古賀奏子、新留康郎
- 10(A) 鹿児島湾海水中セレン濃度の季節変動と海底火山活動の影響
鹿児島大院理工・古賀 鈴二、児玉谷 仁、神崎 亮、富安 卓滋
- 11(B) 天降川及び霧島川における水銀の動態
¹鹿児島大学理、²鹿児島大院理工・曾我部直¹、児玉谷仁²、神崎亮²、富安卓滋²
- 12(C) 塩化コリン-エチレングリコール深共融溶媒の酸塩基性
¹鹿児島大学理、²鹿児島大院理工・田島伸志¹、児玉谷仁²、富安卓滋²、神崎亮²
- 13(A) キトサン薄膜層を用いた波長共鳴型 SPR センサーシステムによる 銅イオンの検出
¹鹿児島大院理工・田中 大智¹、吉留 俊史¹、満塩 勝¹
- 14(B) 合金ナノ粒子への抗体修飾と抗体活性の評価
鹿児島大学理・田中 芳樹、新留康郎
- 15(C) Hg²⁺を添加した湛水土壤におけるメチル水銀の生成挙動
¹鹿児島大理 ²鹿児島大院理工・竹馬 優生¹、神崎 亮²、富安 卓滋²、児玉谷 仁²
- 16(A) コメのメチル水銀測定のための前処理法の最適化
¹ 鹿児島大院理工・徳留 愛実¹、児玉谷 仁¹、神崎 亮¹、富安 卓滋¹
- 17(B) さつま町田原における総水銀の鉛直変動と尾鉱堆積場崩壊の影響
鹿児島大院理工・徳永晃輝 児玉谷仁 神崎亮 富安卓滋
- 18(C) イネ育成下での水田土壤におけるメチル水銀生成挙動への肥料成分の影響
¹鹿児島大理・富岡 亜結夢¹、神崎 亮²、富安 卓滋²、児玉谷 仁²
- 19(A) 2種類の合金ナノ粒子を用いた免疫検出：TNF- α 検出の定量性 鹿児島大
理学部・橋本大輔、新留康郎

- 20(B) 溶液薄膜からの析出パターン定量化に用いるフラクタル次元算出法の基礎的検討 および結晶成長過程の toy モデルの構築
¹ 鹿児島大院理工・長谷川 隼¹、小瀨 千咲¹、吉留 俊史¹、満塩 勝¹
- 21(C) さつま湖底質中有機水銀濃度の鉛直変動
¹鹿児島大理、²鹿児島大院理工・東 誠十朗¹、児玉谷 仁²、神崎 亮²、富安 卓滋²
- 22(A) ゴム手袋中の N-ニトロソアミンの挙動と溶出に関する研究
¹鹿児島大理、²鹿児島大院理工・坊野 未空¹、神崎 亮²、富安 卓滋²、児玉谷 仁²
- 23(B) 塩化ユウロピウム (III)結晶への真空環境下での水作用で起こる 前駆的可逆過程から不可逆的蛍光増大過程への遷移
¹ 鹿児島大院理工・山中 渉平¹、中野裕二¹、吉留 俊史¹、満塩 勝¹
- 24(C) 表面プラズモン共鳴センサーにおける酸化チタン薄膜による表面被覆の効果¹
鹿児島大工、²鹿児島大院理工・渡邊 湊¹、鴛本 瑠南¹、満塩 勝²、吉留 俊史²
- 25(A) 天降川・霧島川におけるヒ素、セレン、およびアンチモンの濃度分布
¹ 鹿児島大理、² 鹿児島大院理工・渡辺 日向¹、児玉谷 仁²、神崎 亮²、富安 卓滋²

口頭講演

口頭発表 O-1

ゼブラフィッシュに摂食させたナノ粒子の体内動態：粒径依存性 Biodistribution of nanoparticles fed to zebrafish: Particle size dependence

○豊永 瑞季, 新留 康郎
(鹿児島大学大学院理工学研究科)

【序論】 様々なナノ材料は、センシング材料やイメージング材料として幅広い応用が期待されている。しかし、ナノ材料を使用する場合、100%回収できないことが多く、環境中に分散した場合の生物学的リスクについて慎重に検討する必要がある。本研究では、金銀合金 (AuAg) ナノ粒子をマスペロブとして用い、ゼブラフィッシュに経口投与した場合の生体内分布を調べた。合金ナノ粒子から脱離したクラスターイオン (AuAg^+ 、 Ag_2^+ など) は、同位体の組み合わせによって異なる m/z 値を示す。ゼブラフィッシュの組織切片から脱離した多くのイオンのパターンを分析することにより、金属クラスターイオンと組織切片由来の有機イオンを識別することができた。これまでは、平均粒径 37 ± 7 nm と 2 nm のナノ粒子を用いていた。粒子径は、ナノ粒子の生体内分布に影響を与える重要な因子である。ここでは、大粒径金銀合金ナノ粒子と小粒径の金ナノクラスターをゼブラフィッシュに摂食させ、体内動態の粒径依存性を調査した。

【実験】 クエン酸還元法で作製した金ナノ粒子を種粒子として塩化金酸、アスコルビン酸、クエン酸塩、硝酸銀を用いて金シェル化金銀合金ナノ粒子 (粒径 77 ± 34 nm) を得た。合金ナノ粒子を 2 mL ずつ $1,000 \times g$ で 10 分間遠心分離し、8 倍の濃度になるように合計 1 mL のクエン酸塩で再分散した溶液を得て、魚餌 (0.05 g) に添加し、乾燥機で 70°C 、12 時間乾燥させた。また、水素化ホウ素ナトリウムを還元剤とし、塩化金酸、グルタチオン、メタノールを用いて金ナノクラスター (粒径 2 nm) を得た。金ナノクラスター溶液を魚餌 (0.1 g) に 3 mL 添加し、乾燥機で 70°C 、12 時間乾燥させた。調製したナノ粒子添加魚餌をゼブラフィッシュに与え、大粒径ナノ粒子添加魚餌を与えたゼブラフィッシュは 0、12、24、48、72 時間後、金ナノクラスター添加魚餌を与えたゼブラフィッシュは 48、72 時間後に固定処理を行い、凍結切片を作製した。金ナノクラスターを摂食させたゼブラフィッシュの切片は銀増感処理を行った。その後質量分析装置でイメージング質量分析を行い、Python で解析を行った。

【結果と考察】 図に大粒径と小粒径のナノ粒子添加魚餌摂食後 72 時間経過後のゼブラフィッシュ切片のイメージング質量分析の結果を示す。大粒径ナノ粒子は金・銀原子からなる 14 種類のイオン、小粒径ナノ粒子は銀原子からなる 9 種類のイオンのシグナル強度の和をヒートマップとして示してある。大粒径ナノ粒子は摂食後 24 時間経過後にはほとんど検出できなくなったが、小粒径ナノ粒子では摂食後 72 時間経過後もナノ粒子由来のシグナルが検出された。大粒径ナノ粒子は体内滞留性が悪く、早期に排出されるが、小粒径ナノ粒子は体内滞留性が良く、早期には排出されないことがわかった。

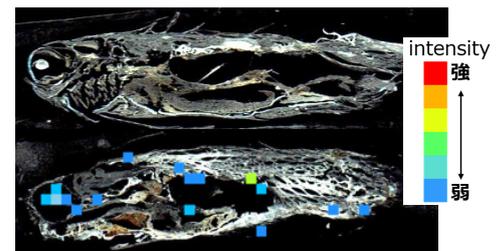


図. 大粒径合金ナノ粒子摂食後 72 時間後のゼブラフィッシュ(上)と金ナノクラスター摂食後 72 時間後のゼブラフィッシュ(下)から脱離する金属イオンのイメージングマスペクトロメモリー

口頭発表 O-2

塩化コリン-エチレングリコール深共融溶媒中におけるイオンの反応性

Reactivity of ion in choline chloride and ethyleneglycol based deep eutectic solvent

○日高 朋也・児玉谷 仁・富安 卓滋・神崎 亮
(鹿児島大院理工)

【緒言】近年、新規な溶媒として深共融溶媒 (DES) が注目されている。DES は 2 種類 (以上) の化合物の混合により共融点が大きく低下し、室温で液体となった非水溶媒であり、電析や合成、分離、抽出への応用が期待されている。代表的な DES は塩化コリン (ChCl) と尿素からなるもので、様々な電解質と有機化合物の組み合わせの DES が見いだされている。しかし、DES 中における電解質の振る舞いや溶存状態については明らかになっていない。そこで本研究では、塩化コリンとエチレングリコール (EG) からなる DES 中においてイオンの溶存状態を明らかにすることを目的とした。

【実験】ChCl + 3EG からなる DES とコリンビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (ChTf₂N) + 3EG からなる DES を合成・乾燥し、任意で混合し、Ag/AgCl 電極を指示電極として電位差測定により塩化物イオンの活量を測定した。

Ag/AgCl | 0.16 ChCl + 0.84 ChTf₂N + 3EG || xChCl + (1 - x)ChTf₂N + 3EG | Ag/AgCl

実験はすべて 25 °C、窒素雰囲気下で行った。

【結果と考察】Fig. 1(a)に示す通り、起電力 (emf) は、 x の増加に伴い単調に減少した。Fig. 1(b)では、emf を $-\log m_{\text{Cl}}$ に対して示している。 $-\log m_{\text{Cl}} > 0.4$ は電位差滴定によって得られた点であり、実線で示した傾き $(RT \ln 10)/F$ の直線で表されることから、Ag/AgCl 電極がネルンスト応答しており、しかもこの領域で塩化物イオンの活量係数が変化していないと結論付けられる。直線は希薄な領域 ($m_{\text{Cl}} \sim 0.032 \text{ mol kg}^{-1}$) を含み、かつ溶媒のイオン雰囲気は一定に保たれていることから、この状態が塩化物イオンの標準状態である (すなわちこの領域で活量係数 $\gamma_{\text{Cl}} = 1$ で保たれる) と考えられる。一方、 $-\log m_{\text{Cl}} < 0.4$ ではバッチ法により測定した。emf が不安定であったが、 $\gamma_{\text{Cl}} = 1$ を仮定した直線上の emf が得られたため、ChCl + 3EG からなる DES 中における塩化物イオンは、無限希薄状態と同様の振る舞いであることが示された。

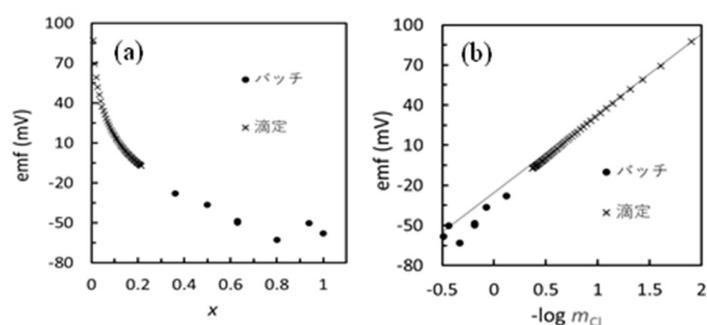


Fig 1 $x\text{ChCl} + (1 - x)\text{ChTf}_2\text{N} + 3\text{EG}$ DES における銀塩化銀電極の電位

口頭発表 O-3

水俣市沿岸域に生息するカキ軟体部中水銀及びセレン濃度

Mercury and Selenium Concentrations in Oyster Soft Parts from Minamata City Coastal Zone

○村上 純奈, 児玉谷 仁, 神崎 亮, 富安 卓滋
(鹿児島大学院理工)

【緒言】水銀を含む工場排水により汚染された水俣湾では、1977～1990年に行われた環境修復事業により高濃度の水銀を含む底質が浚渫されたが、まだ当時排出された水銀が底質中に約1t残留していると見積もられていることに加え、工場から百間・丸島に繋がる排水路からも水銀が溶出していると考えられる。本研究では、残留水銀が魚介類に与える影響を評価すること目的とし、カキを対象として水銀濃度を測定すると共に、水銀の毒性に対して軽減作用があるとされるセレン濃度を合わせて測定した。

【試料】カキ試料は、汚染を受けた百間港、丸島港、袋湾、茂道と、その対照地点とした湯の児の5地点で採取した。採取したカキは、個体ごとに筋肉部である貝柱とそれ以外の軟体部に分別し、それぞれ重量を測定した後、凍結乾燥し、測定に用いた。



【実験】水銀濃度測定は、試料を遠沈管に精秤し、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱分解した後、塩酸-塩化銅(I)水溶液とトルエンを加えて、振とう後、遠心分離を行い、塩酸層に無機水銀、トルエン層に有機水銀を分別的に抽出した。トルエン層の有機水銀はシステイン溶液で逆抽出した。塩酸層、システイン層の一部をそれぞれメスフラスコに分取し、硝酸-過塩素酸と濃硫酸を添加しホットプレート上で加熱処理後定容して検液とし、還元気化-冷原子吸光光度法により測定を行った。セレン濃度測定では、試料をメスフラスコに精秤し、硝酸、過塩素酸を添加しホットプレート上で加熱処理した。冷却後、塩酸を添加し160℃ホットプレート上で煮沸還元した後定容して検液とし、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】軟体部の平均有機水銀濃度は、百間港 0.53 ± 0.095 mg/kg (n=5)、丸島港 0.22 ± 0.065 mg/kg (n=20)、袋湾 0.30 ± 0.093 mg/kg (n=9)、茂道 0.30 ± 0.085 mg/kg (n=10)、湯の児 0.033 ± 0.008 mg/kg (n=20)であり、また貝柱の平均有機水銀濃度は、百間港 0.67 ± 0.16 mg/kg (n=5)、丸島港 0.45 ± 0.087 mg/kg (n=20)、袋湾 0.44 ± 0.11 mg/kg (n=9)、茂道 0.42 ± 0.18 mg/kg (n=10)、湯の児 0.09 ± 0.016 mg/kg (n=20)となり、湯の児の水銀濃度が最も低いことから他の地点は底質に残留する水銀の影響を受けている可能性が考えられる。また、排水路のある百間港と丸島港のカキは茂道と袋湾と比べて含まれる水銀濃度が高く、底質由来の水銀だけでなく、流入水に含まれる水銀の影響も受けている可能性がある。また、全地点で軟体部より貝柱中有機水銀濃度の方が高い傾向にあった。

一方、軟体部中平均セレン濃度は、百間港 1.67 ± 0.70 mg/kg (n=24)、丸島港 0.63 ± 0.25 mg/kg (n=20)、袋湾 0.83 ± 0.36 mg/kg (n=17)、茂道 0.31 ± 0.20 mg/kg (n=17)、湯の児 1.0 ± 0.36 mg/kg (n=20)であり、貝柱中平均セレン濃度は、百間港 1.73 ± 0.38 mg/kg (n=3)、丸島港 1.16 ± 0.34 mg/kg (n=20)、袋湾 1.84 ± 0.52 mg/kg (n=17)、茂道 0.40 ± 0.40 mg/kg (n=17)、湯の児 1.86 ± 0.49 mg/kg (n=20)という結果となった。セレンにおいて、水銀濃度が最も低かった湯の児で高い値が見られた。また、全地点で軟体部より貝柱中セレン濃度の方が高い傾向にあった。今後、水銀・セレンの挙動について、継続した調査により季節変動を追跡するとともに、生物濃縮について検討する予定である。

Microplastics as the vector for the attachment of polychlorinated biphenyls: A case study of urbanized
Langat River, Malaysia

○Ahmad Ammarluddin Mohd Ali^{1,2}, Sabiqah Tuan Anuar*^{1,2},

Wan Mohd Afiq Wan Mohd Khalik^{1,2}, Ku Mohd Kalkausar Ku Yusof^{1,2},

Alyza A. Azmi^{1,2}, Yusof Shuaib Ibrahim^{1,2,3}

(Universiti Malaysia Terengganu)

Researchers worldwide are currently facing with the issue of microplastics and toxic chemical pollution in the ecosystem. Microplastics transport toxic chemicals in the ecosystem as a vector. This study investigated the occurrences and distributions of microplastics and polychlorinated biphenyls (PCBs) in water surface from the Langat River, Malaysia. A comprehensive examination of physical and chemical characteristics was conducted on microplastic samples collected from six selected sampling sites, ranging from the open sea to the riverine areas of Langat River. Microplastic abundances ranged from 181 to 4,157 items/litre, with an average of 2,012 items/litre, across different locations from open sea to river. The microplastics' surface showed cracks, pit holes, adherence of particle, and diatom with aluminium (Al) and potassium (K) were found attached on microplastics using Scanning Electron Microscope/ Energy Dispersive X-ray spectroscopy. In the study conducted on microplastic samples collected from Langat River, Gas Chromatography-Mass Spectrometry analysis revealed the presence of distinct types of PCBs. Overall, our findings highlight the need for routine monitoring of microplastics in Malaysia in addition to measures for controlling plastic pollution on a Southeast Asia scale. Further study should ascertain specific sources of microplastics and analyse their adsorption capacity to organic pollutants.

Keyword: Microplastic; Langat River; PCBs; Freshwater; Heavy metal; surface water

*Corresponding author: sabiqahanuar@umt.edu.my

¹Faculty of Science and Marine Environment, Universiti Malaysia Terengganu, 21030 Kuala Nerus, Terengganu, Malaysia.

²Microplastic Research Interest Group (MRIG), Universiti Malaysia Terengganu, 21030 Kuala Nerus, Terengganu, Malaysia.

³Institute of Oceanography and Environment, Universiti Malaysia Terengganu, 21030 Kuala Nerus, Terengganu, Malaysia

2(B)

Impact of Submarine volcanic activity on CH_3Hg^+ concentration in Seawater of Kagoshima Bay

○Yushi Matsuda Hitoshi Kodamatani Ryo Kanzaki Takashi Tomiyasu
(Kagoshima university)

[Introduction] It has been reported that mercury is released from an submarine active volcano located 200m under the sea in the inner part of Kagoshima Bay, and the influence of mercury on the bay is still of interest. In order to understand the behavior of mercury species released from hydrothermal fumaroles, the concentration of mercury species in water has been measured every two months. In this study, the seasonal variation of CH_3Hg^+ concentration was compared with other mercury species in order to evaluate the impact of submarine volcanic activity on the variation of CH_3Hg^+ concentration.

[Sampling points and samples] The water sampling was conducted at just above the submarine hydrothermal fumarole (St. 2), and the reference point in the central part of the bay (St. 12) (Fig. 1). The water samples were collected from 6 depths of 0, 50, 100, 150, 180, and 200 m at St. 2 and 5 depths of 0, 50, 100, 150, and 200 m at St. 12. Every 2 months from February 2023 by the Kagoshima University training ship Nanseimaru using a bucket for surface water and a CTD rosette type water sampler for water deeper than 50 m.

[Experiment] Mercury was measured separately for dissolved gaseous mercury such as Hg^0 (DGM), Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , filtered dissolved total mercury (FT-Hg), and suspended particulate mercury (HgP). DGM was measured by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after collecting mercury as gold amalgam, which was transferred to the gas phase from seawater samples by Ar gas purging, and evaporating by heating. Hg^{2+} was measured in the same way as DGM after reducing Hg^{2+} to Hg^0 by adding SnCl_2 as a reducing agent to seawater samples. For FT-Hg measurement water samples were filtered by suction filtration using a membrane filter, added BrCl solution, and exposed to ultraviolet light for 3 hours to oxidize all mercury species to Hg^{2+} . The excess BrCl was decomposed by the addition of $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, and the sample solution was transferred to a reaction vessel and subsequently measured in the same way as Hg^{2+} . For CH_3Hg^+ measurement, H_2SO_4 added seawater samples were heated at 110°C . The generated vapor containing CH_3HgCl was introduced by N_2 gas into cooling vessel and condensed. A buffer solution was added to the condensate to adjust the pH to 4.9, $\text{NaB}(\text{Et})_4$ was added and reacted to convert CH_3Hg^+ to Et-Me-Hg, and N_2 gas was vented and collected on a Tenax column. Et-Me-Hg vaporized by heating a Tenax column was separated through the column, and the mercury vapor generated by thermal decomposition was measured by atomic fluorescence spectrometry. The filter used for filtration about 2 L of seawater sample was dried, put in a volumetric flask, and added 2 ml of HNO_3 - HClO_4 and 5 ml of H_2SO_4 . The flask was put on a hot plate (230°C) for 30 minutes to oxidize mercury component to Hg^{2+} . After cooling the content was diluted with pure water to the mark. Mercury in the solution was measured by cold vapor atomic absorption spectrometry.

[Results] At the control point, St.12, total mercury concentrations were below 1 ng/L at all depths throughout the measurement period. In contrast, concentrations of all mercury species, including CH_3Hg^+ , increased at depths below 150 m throughout the measurement period at St.2. In October 2023, the concentration of mercury in the depth below 150 m was several times higher than that in St.12. The increase in mercury concentration in October is considered to be due to the suppression of the vertical mixing of seawater by the development of thermocline in summer, and the bottom layer was affected by submarine volcanic activity for a long time. The CH_3Hg^+ concentration showed a vertical variation similar to that of other mercury species, and the concentration tended to increase in the deeper layer at St.2. There was a significant positive correlation between the concentrations of mercury species, including CH_3Hg^+ , which suggested the influence of submarine volcanic activity on CH_3Hg^+ concentration. The concentration of CH_3Hg^+ (average \pm s.d.) was 156 ± 127 pg/L in St. 12 and 129 ± 81 pg/L in the upper layer of St. 2, whereas the concentration in the deeper layer of St. 2 was significantly higher at 331 ± 146 pg/L. Continuous survey will be required to clarify whether the CH_3Hg^+ is released directly from submarine volcano or generated by methylation of other mercury species in seawater.

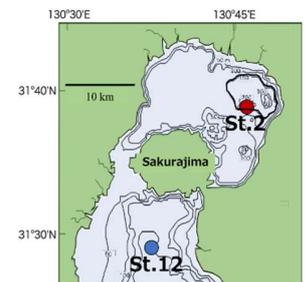


Figure 1. Survey point

【Introduction】 Gold nanoparticles serve as mass probes that generate specific ions upon pulsed-laser irradiation. We have been working on developing a novel immunoassay method using two-types of nanoparticles, AuPd alloy and AuAg alloy, as mass probes. In this method, AgPd⁺ ions generated as “reporter ions” only when the two types of particles are in proximity. To make laser-desorption/ionization mass spectrometry (LDI-MS) measurements, the nanoparticle solutions should be dried on an electro-conductive plate. During the drying process, the nanoparticles in a solution are concentrated at the edge of the droplet, forming a “coffee ring” in which the nanoparticles randomly aggregate. The aggregates generate reporter ions (AgPd⁺) and hinder the quantitative measurements. In this study, we tried to suppress the irreversible aggregation in freeze-dried condition. Isolation of the nanoparticles even after drying is essential for achieving quantitative detection of the reporter ions.

【Experiments】 Gold nanoparticles were synthesized by the reduction of tetrachloroaurate using citrates. The gold nanoparticles were modified with two-types of antibodies (anti-Goat IgG and Goat-IgG). The two-types of antibody-modified gold nanoparticles were mixed in a tube, incubated for specified periods, and the freeze-dried with or without trehalose. The freeze-dried nanoparticles were redispersed in water, and their spectroscopic properties were examined to evaluate the extent of the irreversible aggregation.

【Results and Discussion】 The surface plasmon band (SP) intensities of the gold nanoparticles, measured without the freeze-drying and after the redispersion, are plotted against the incubation periods (Figure 1). The SP intensities decreased with increasing incubation time without the freeze-drying processing (blue plots). This comes from the aggregation induced by the two-types of antibodies. After the freeze-drying in the absence of trehalose (gray plots), the reduced SP intensities indicated a significant extent of irreversible aggregation. In contrast, in the presence of trehalose (orange plots), the SP intensities were larger than those observed without trehalose (gray plots). This indicated that the trehalose effectively reduced the extent of the irreversible aggregation. The time course of the orange plots was similar to that observed without the freeze-drying (blue line). This indicated that the aggregations caused by the immuno-interactions were retained even under the freeze-dried conditions in the presence of trehalose.

These results indicate that trehalose is effective to preserve the immuno-interaction under the dried condition as well as a cryoprotectant.

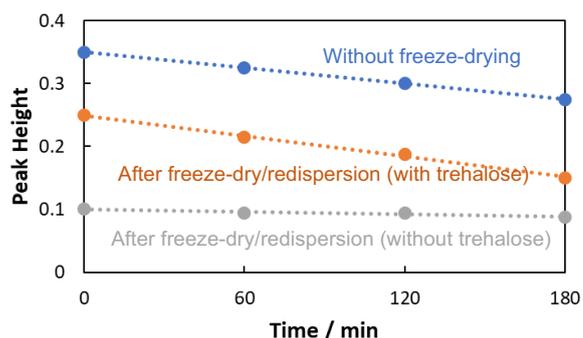


Figure 1. Surface plasmon band (SP) intensities before and after the freeze-drying processes plotted against incubation periods after the mixing of the two-types antibody modified nanoparticles.

4(A)

抗体修飾金ナノ粒子・パラジウムナノ粒子の調製と免疫反応

○有菌友翔, 新留康郎
(鹿児島大学理学部理学科化学 PG)

【序論】

我々は金、金銀合金、金パラジウム合金ナノ粒子を免疫検出用マスペローブとして用いる研究を進めてきた。金ナノ粒子に抗体を固定する技術は最適化されているが、その他のナノ粒子上に抗体を固定した際に抗体の活性が維持されるかどうかは個別に評価する必要がある。本研究ではパラジウムナノ粒子 (PdNP) を調製し、イムノクロマト法の試験紙からのレーザー脱離イオン化質量分析 (LDI-MS) によって、PdNP 表面の抗体活性を評価した。

【実験】

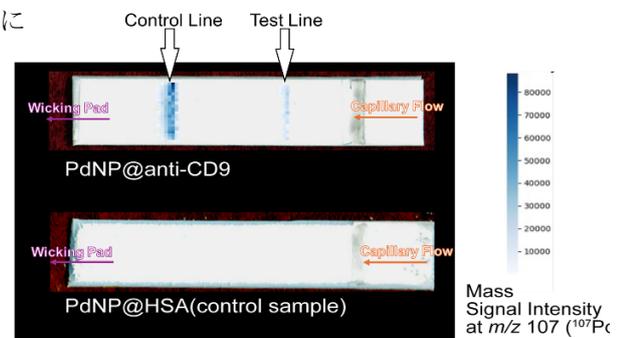
PdNP はクエン酸還元法によって調製し、anti-CD9 IgG 抗体を物理吸着によって修飾させたのちにヒト血清アルブミンとポリエチレングリコールを用いてブロッキング処理を行った。遠心分離によって未反応の抗体を取り除き、NaCl を最終濃度 80 mmol/L になるように添加した。細胞外小胞用イムノクロマトキット (Exorapid-qIC (CD9), 大日本塗料) を用い、イムノクロマト試験紙に CD9 (4 ng/20 μ L) を流し、洗浄したのちに anti-CD9 抗体修飾ナノ粒子 (PdNP@anti-CD9) を展開させ、洗浄操作を行った。パラジウムは可視域に表面プラズモンバンドを示さないため視認性が悪く、肉眼では免疫反応に伴う呈色を確認できなかった。試験紙の保護フィルムをはがし、抗体が固定されたメンブレンを導電性基板に固定し MALDI-TOF-MS 装置 (Autoflex Speed, Bruker) を用いてイメージング質量分析をすることで、抗体活性の評価を行った。

【結果と考察】

図は試験紙のイメージング質量分析 (Pd^+ m/z 107) の結果を光学像に重ねたものである。PdNP はプラズモンバンドを可視域に示さないため視認性が悪く、肉眼ではコントロールライン/テストラインのいずれの着色も観察することはできなかった。一方、イメージング質量分析では、PdNP@anti-CD9 をフローした試験紙 (上) ではコントロールラインとテストラインから Pd^+ イオンが検出された。ヒトアルブミン (HSA) を修飾した PdNP@HSA をフローした試験紙 (下) では Pd^+ イオンは検出されなかった。

PdNP@anti-CD9 は抗原抗体反応によって試験紙に固定されたことがわかった。

イムノクロマトグラフ試験紙のイメージング質量分析によって、PdNP に修飾した抗体の活性を明らかにすることができた。



イムノクロマト試験紙のイメージング質量分析 Pd^+ (m/z 107)

5(B)

金蒸着ガラス棒センサーにおける選択性付加に関する研究

Studies on adding selectivity to the gold-deposited glass-rod SPR sensor

○乙須 慧士¹, 豊嶋 美結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) 現象とは、金属表面に存在する自由電子の波である表面プラズモン波と、高屈折率媒体内において全反射時に発生するエバネッセント波の波数が一致した時に起こる光の共鳴吸収であり、金属表面と接する試料の屈折率を迅速に測定することが可能である。本研究室では、金蒸着ガラス棒 SPR センサーの開発を行っている。また、SPR センサーは選択性を持たないため、金表面上に選択膜層を形成することにより選択性の付加を試みている。本研究は、テフロン AF1600 による分子ふるい効果を利用した選択膜及び酸化グラフェン (GO) への特定の形状を持った分子の吸着を利用した選択膜により、金蒸着ガラス棒センサーに選択性を付加するための知見を得ることを目的とした。

【実験】 断面が正方形または円形の石英ガラス棒 (直径または一辺 2 mm、長さ 15 cm) の側面に膜厚 45 nm の金薄膜層を形成した。断面が円形のガラス棒についてはこの金表面上に AF1600 の選択膜を作製した。断面が正方形のガラス棒については、金蒸着面の 1 面に酸化グラフェン水分散液を模型用のエアブラシで塗布乾燥させたものをセンサーとした。センサーを透過した光をフォトダイオード (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、その規格化透過光強度をグラフ化した。

【結果と考察】 図 1 に丸形ガラス棒によるテフロンのみを被覆したセンサーによるエタノールとこれに 5 重量%のグルコースを添加したものに対する応答を示す。テフロンはグルコース分子を通さないほどの微細孔を有していることがわかっている。テフロンのみ 12 回被覆では、グルコースなしとありで応答が一致し、グルコースの影響を受けないことが確認された。

図 2 に GO を被覆した金蒸着角型ガラス棒センサーのカフェイン水溶液に対する応答を示す。これはエアブラシを用いて GO を吹きかけ、10 分乾燥させるのを被覆回数 1 回として、GO を 3 回被覆したものである。カフェイン水溶液流入後に応答がみられ、その深さがカフェイン水溶液の濃度に対応していることから、GO のカフェインに対する増感作用が確認できた。これらの結果から、金蒸着ガラス棒センサーに選択膜層を形成させることで様々な物質に対する選択性を付加できることが分かった。

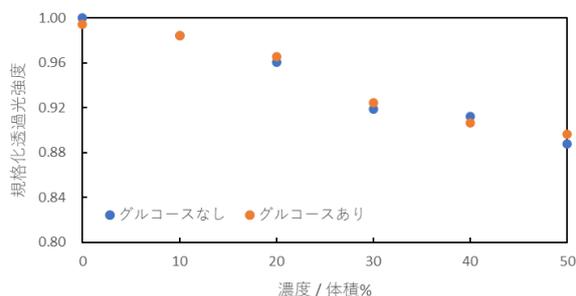


図 1 エタノールとグルコース添加エタノールに対する応答

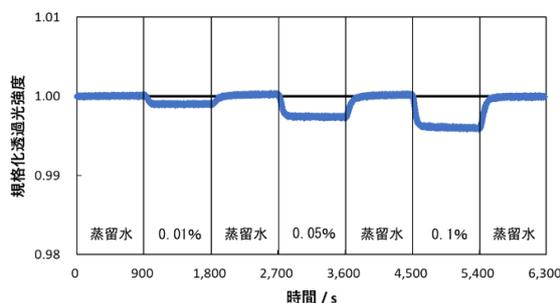


図 2 Au/GO センサーにおけるカフェイン水溶液の応答

6(C)

金蒸着ガラス棒 SPR センサーによる銀ナノ粒子生成反応を利用したカテキン検出法の開発 Development of a catechin detection method using a silver nanoparticle formation reaction on a gold-deposited glass rod SPR sensor

○小瀨 千咲, 満塩 勝, 吉留 俊史
(鹿児島大学院理工)

【序論】令和2年4月に改正された食品表示法により、安価で高感度な食品の栄養素分析法の開発が望まれている。表面プラズモン共鳴 (SPR) センサーは金属表面と接触している試料の屈折率を迅速かつ簡便に測定することができる。本研究では銀ナノ粒子の生成反応を SPR センサーの金表面で起こすことで SPR 応答が大きくなることを見だし、ポリフェノールの還元作用を利用した超高感度検出が可能な金蒸着ガラス棒 SPR センサーの構築を行った。

【実験】SPR センサーとして、石英ガラス棒の側面に膜厚 45 nm の金属薄膜層を形成したものを使用した。センサーを透過した光はフォトダイオード (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、応答の変化を記録して解析を行った。実験に使う溶液として、 5.0×10^{-4} M に調製したカテキン水溶液、銀イオン濃度が 4.7×10^{-3} M のジアンミン銀 (I) イオン溶液 (以後銀錯体溶液と表記する)、2wt% 水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

【結果と考察】 図 1 に金蒸着ガラス棒によるカテキン水溶液に対する応答を示す。銀錯体溶液を吸着させる前の 0 秒から 900 秒までは、蒸留水とカテキン水溶液に対する応答が変化しないことが確認できた。次に錯体溶液、蒸留水の順に流入し、カテキンを流すと大きな応答が得られ、その後蒸留水に戻しても応答に変化は見られなかった。これは銀錯体溶液作成時に生じた酸化銀が金表面に沈着して、その後カテキンを流したときに還元され銀ナノ粒子がセンサー表面で生成して大きな SPR 応答を示したためであると考えられる。

本研究からカテキンの還元作用により酸化銀が還元してカテキンに対する応答が得られることが分かった。金銀を蒸着したガラス棒を酸化したセンサーでもカテキンに対する応答が得られるかを測定した結果、応答することが分かった。図 2 に酸化した金銀蒸着ガラス棒によるカテキン水溶液に対する応答を示す。

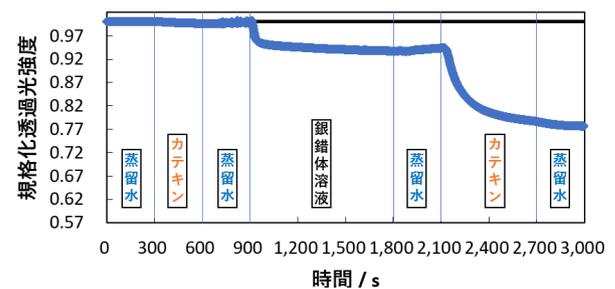


図 1. 金蒸着ガラス棒によるカテキンへの応答

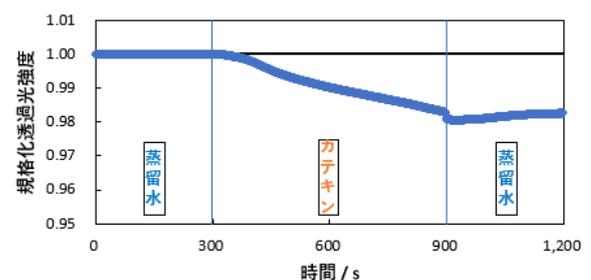


図 2. 酸化した金銀蒸着ガラス棒によるカテキンへの応答

7(A)

鹿児島湾海底熱水噴気活動からの水銀放出形態

Forms of mercury emission from submarine hydrothermal fumarolic activity in Kagoshima Bay

○狩俣茉奈, 児玉谷仁, 神崎亮, 富安卓滋
(鹿児島大院理工)

【序論】 人体の水銀曝露の主要因は、食物連鎖により魚類に蓄積されたメチル水銀(MeHg)とされており、海域での水銀挙動の理解は必須となっている。鹿児島湾は活発な熱水噴気活動に伴う水銀の放出が知られている¹⁾。しかし、放出されている水銀化学種や、その海水中での形態変化については研究が進んでいない。ジメチル水銀(DMHg)は、メチル水銀の生成や分解に重要な水銀形態のうちの一つと考えられているが、その海水中での詳細な挙動は明らかになっていない。そこで、鹿児島湾海底熱水噴気活動から放出される水銀化学種とその挙動について調査を進めた。

【実験】 鹿児島湾奥の熱水噴気孔直上の地点を St. 2 とし、同程度の深度を持つ湾中央部の St. 12 を対照地点として船上から表層はバケツ、各深度はニスキン採水器を用いて 2023 年 2 月から 2 ヶ月毎に試料採取を実施した。耐圧ビンに採取した海水試料に 20 分間窒素ガスをパージすることで、揮発性水銀種である DMHg と原子状水銀(Hg^0)を気相に移し、樹脂捕集管及び多孔質金捕集管を通過させた。試料採取から時間が経つと DMHg、 Hg^0 濃度が大きく低下することが明らかになったことから、2023 年 12 月の調査からは船上で直ちに捕集操作を行った。DMHg は、加熱により樹脂捕集管から脱着させ、ガスクロマトグラフィーによる分離後、熱分解で原子状水銀とし原子蛍光法で検出する GC-Py-AFS 装置を用いた。DMHg の標準液はメチルコバラミンを用いた低濃度 DMHg の調製法で作成を行った²⁾。一方、 Hg^0 は、多孔質金捕集管を加熱して Hg^0 を脱着させ、原子吸光装置で測定を行った。MeHg 測定では、揮発性水銀種を分離した後の海水試料を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過したものをを用いて、蒸留による海水試料からの分離と、テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化により揮発性とし、DMHg と同様に樹脂補修管に捕集した後、GC-Py-AFS 装置で測定した。

【結果と考察】 2024 年 10 月に採取した試料の Hg^0 、DMHg、MeHg 濃度の鉛直分布を図に示す。St. 12 では表層から深部までほとんど変化がなかった。一方、St. 2 では 100 m 以深で Hg^0 の上昇が確認された。夏季の海水温の上昇に伴い温度躍層が発達し、St. 2 では熱水噴気活動により放出された水銀が深部に閉じ込められることが報告されている¹⁾。DMHg と MeHg 濃度は最深部(200 m)で 0.1 ng/L と同レベルで、表層に近づくにつれて濃度は減少した。しかし、MeHg は表層(0 m)で上昇する傾向が確認されたことから、日光による MeHg 生成の可能性があると考えた。そこで、水深 180 m で採取した試料を日照下で約 3 時間放置

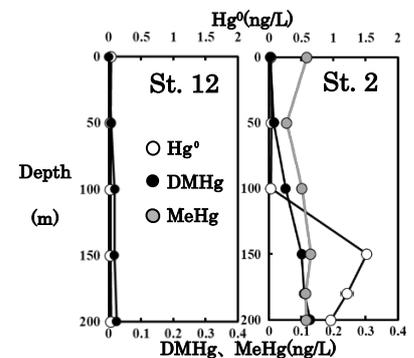


図. Hg^0 、DMHg、MeHg 濃度の鉛直分布

したところ、日照前と比較して MeHg 濃度は 0.168 ± 0.04 ng/L (n=3) から 0.252 ± 0.04 ng/L (n=3) に増加した。

【謝辞】 本研究は、鹿児島大学水産学部実習船南星丸により実施されています。東船長ならびに乗組員の皆様に深謝致します。

【参考文献】 1) T. Tomiyasu et. al., Mar. Chem. 177 (2015) 763. 2) West, J. et. al., (2022). ES&T, 56, 5920-5928.

Mana Karimata et. al.: Dept. of Science, Kagoshima Univ. Kagoshima 890-0065

8(B)

塩化銅の深共融溶媒中における銅錯体の挙動と塩化物イオンの影響

Reserch on Copper Complexes and Chloride Ions in Copper Chloride DES

○岸下 藍己¹・児玉谷 仁²・富安 卓滋²・神崎 亮²
(鹿児島大理¹鹿児島大院理工²)

【序論】近年、水や有機溶媒に並ぶ新たな溶媒として深共融溶媒(DES)が注目されている。DESは2種以上の化合物を混合することによって著しく共融点が低下して生成される。DESは電析や抽出、合成、触媒作用への応用が期待されているが、金属塩を使用したDESの構造や物性の研究報告は少なく、早急な解明が求められている。そこで本研究では金属塩に塩化銅を使用したDESの構造・物性を解明する手がかりとして、塩化銅DES中における銅錯体の挙動と錯体形成に関わる塩化物イオンの影響を明らかにすることを目的とした。

【実験】塩化銅とトリフルオロメタンスルホン酸銅($\text{Cu}(\text{TfO})_2$)、塩化コリン(ChCl)の3種を水素結合受容体、エチレングリコール(EG)を水素結合供与体として各DESを調製した。得られたDESを一定量混合し、銅と塩化物イオンのモル比が1:0~1:15となるDESを新たに調製し、紫外可視赤外分光光度計V-550で測定した。測定は波長範囲250nm~800nmで行い、セルは光路長0.1mmの石英ガラスセルを使用した。

【結果と考察】 $\text{Cu}:\text{Cl}^- = 1:0 \sim 1:2$ のDESは塩化銅DESと $\text{Cu}(\text{TfO})_2$ DESを混合して調製した。V-550の測定結果から、塩化物イオンのモル比が増加していくにつれて、吸光スペクトルが赤外側へ遷移していくことが確認された。これは塩化物イオンのモル比の増加によってDES中の $\text{Cu}-\text{Cl}$ 結合が増加することによって、吸光スペクトルが塩化銅DESの吸光スペクトルに近づいているものと考えられる。 $\text{Cu}:\text{Cl}^- = 1:3 \sim 1:15$ のDESは塩化銅DESと ChCl DESを混合して調製した。V-550の結果から、モル比が1:6~1:15のDESにおいて405nm付近の波長に新たなピークが発生していることが確認された。このピークはDES中で塩化銅にEGが配位したことによって新たに形成された銅錯体、または塩化コリンの塩化物イオンが塩化銅に配位して新たに形成された $[\text{CuCl}_3]^-$ や $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ などのクロロ銅錯体の何れかのものであると考えられる。

Aiki Kishishita, Ryo Kanzaki:Dept.of Chemistry¹, The Graduate School of Science and Engineering²
Kagoshima Univ. Kagoshima 890-0065

9(C)

パルスレーザー照射による合金ナノ粒子の調製 Preparation of Alloy Nanoparticles using Pulsed-Laser Irradiation

○古賀 奏子, 新留 康郎
(鹿児島大学理学部)

【序論】金ナノ粒子はパルスレーザー照射によって金イオンを脱離する「マスプローブ」として機能する。我々は金銀合金ナノ粒子と金パラジウム合金ナノ粒子をマスプローブとして用いる 研究を進めてきた。プローブの種類は多い方が分析技術としては優位であり、我々は 3 種類目のマスプローブナノ粒子として銅イオンを脱離するナノ粒子の調製を試みてきた。純粋な 銅ナノ粒子は溶存酸素により容易に溶解するため、実用的なマスプローブとするには金銅合金ナノ粒子とする必要がある。先行研究では、金ナノ粒子表面に銅シェルを付与し、これをパルスレーザーで融合・合金化することで金銅合金ナノ粒子を調製したが、この方法は再現性が悪く、実用量の合金ナノ粒子が得られなかった。本研究では、より簡便かつ再現性良く金銅合金ナノ粒子を調製できる手法として、銅ナノ粒子を金ナノ粒子と共存させて、パルスレーザー光融合によって金ナノ粒子と合金化する方法の開発に取り組んだ。

【実験】 クエン酸還元金ナノ粒子(AuNP)と塩化銅(II)溶液を混合し、AuNPの金と塩化銅のモル比を1:4、1:6、1:8とする3種類の溶液を調製した。銅イオンを NaBH_4 で還元し、直後からNd-YAGレーザー光第2高調波を20分間照射することで合金化を試みた。レーザー光照射後に塩化金酸をAuNPの金原子モル量と同量加えた。この操作で合金ナノ粒子の表面に存在する銅原子を金原子と置換する(エッチング処理)。MALDI-TOF-MS装置によって銅イオンのレーザー脱離イオン化挙動を明らかにし、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)によって粒子の組成を確認した。

【結果と考察】 図1に金銅合金ナノ粒子の吸収スペクトルを示す。レーザー光照射・エッチング処理直後(実線)には、金ナノ粒子の表面プラズモン(SP)バンドに相当する520 nm付近にピークを示すスペクトルが得られた。少なくとも表面は金原子で覆われた均一性に優れた粒子が得られたことがわかった。また、調製した金銅合金ナノ粒子を使ったイムノアッセイ法では、金銅合金ナノ粒子に抗体を修飾できていることを確認した。さらにLDI測定では、銅イオンの脱離を確認することができたため、この合金ナノ粒子は銅イオンを脱離するマスプローブとして機能することが示された。調製10日後の合金ナノ粒子のSPバンドには大きな変化はなかった(破線)。特に脱気を行わずにサンプル瓶に密閉した状態で、銅イオンを脱離できるマスプローブ粒子(金銅合金ナノ粒子)を少なくとも10日以上保存できたことは大きな成果である。

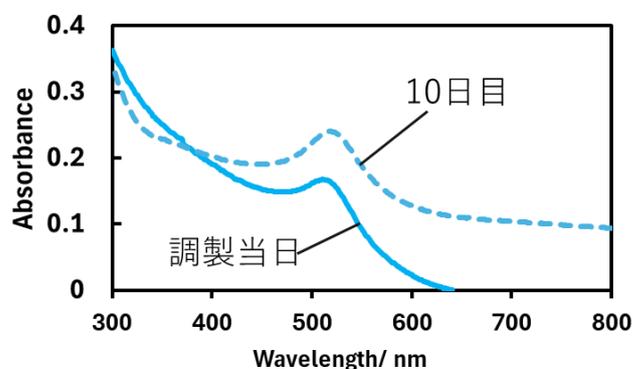


図1 金銅合金ナノ粒子の吸収スペクトル

鹿児島湾海水中セレン濃度の季節変動と海底火山活動の影響
 Seasonal variation of selenium concentration in seawater of Kagoshima Bay
 and the influence of submarine volcanic activity

○古賀 鈴二、児玉谷 仁、神崎 亮、富安 卓滋
 鹿児島大学大学院理工

【緒言】セレンは過剰摂取の場合は健康に影響があるが必須微量元素である。また、水銀とセレンのモル比 1 の無毒で安定なセレン化水銀を形成することにより、水銀毒性に対して拮抗作用を示す元素としても知られている。すなわち水銀毒性を評価する上でも、セレンの存在量を考慮することが重要とされる。セレンは自然界に広く存在しており、海洋における自然起源は一般的に海底火山活動や河川からの流入である。鹿児島湾は、湾奥部に海底火山が存在しており、その活動によって海水中に放出された水銀がプランクトンや魚類中の水銀濃度に影響を与えていることが分かっているが、鹿児島湾海水中のセレン濃度やその変動についての報告はない。このことから本研究では鹿児島湾海水中のセレン濃度の季節変動を追跡し、海底火山活動の影響について検討した。

【採取地点】採水地点を図 1 に記す。採水地点は海底熱水噴気孔直上の St. 2、流域に温泉地帯を持ち湾奥部に流入する河川として流量が最も多い天降川の河口約 1 km 沖合となる St. 9N、およびそれらの対照地点として熱水噴気孔の影響を受けていない湾奥部に St. 12 を設定した。採水深度は St. 2 では 0、50、100、150、180、200 m、St. 9N では 0、50、100 m、St. 12 では 0、50、100、150、200 m とした。

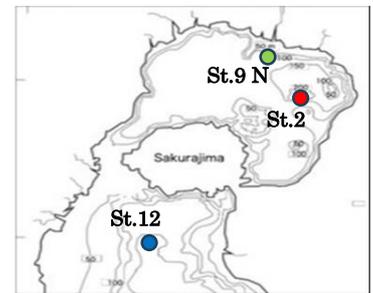


図 1 試料採取地点

【採取方法】

表層はプラスチック製バケツで採水、50 m 以深では CTD-ロゼット式採水器を用いて採水を行った。採水した海水は 2 L ペットボトルに入れて研究室に持ち帰り、濾過を行った。濾過した海水を試料とし測定した。

【測定方法】試料 20 mL を 50 mL 遠沈管にはかり取り、臭化カリウム 0.8 g、6 M 塩酸 4.5 mL を加えて、150°C のホットプレート上で試料中の温度が 80°C になってから 20 分間加熱し、冷却後純水で 50 mL 定容した。これを検液とし 0.2% テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いて、水素化物発生 - ICP-MS 法で測定を行った。

【結果・考察】海水における Se 濃度の鉛直変動は St. 12 では表層の 0 m (平均 0.033 $\mu\text{g/L}$) から深部の 200 m (平均 0.046 $\mu\text{g/L}$) にかけて濃度が上昇しており、海水に含まれる栄養塩の変動と同様の傾向が見られた。一方 St. 2 では表層の 0 m (平均 0.034 $\mu\text{g/L}$) から 150 m (平均 0.040 $\mu\text{g/L}$) までは濃度が上昇したがそこから 180 m (平均 0.037 $\mu\text{g/L}$)、200 m (平均 0.037 $\mu\text{g/L}$) にかけて一定もしくは低下する傾向が見られた。水深 100 m の St. 9N では深度、季節によらず Se 濃度は 0.040 $\mu\text{g/L}$ でほぼ一定だったが 2 月の 0 m で 0.072 $\mu\text{g/L}$ と高い値が見られた。この時の表層の電気伝導度は顕著に低かったことから天降川河川水に含まれる Se の影響を受けた可能性がある。St. 2 の海水中水銀濃度は躍層の発達する夏季に深部で上昇し、冬季に一定となるという季節変動を示したが、セレンにはその様な季節変動は見られず、海底火山活動の影響は現在のところ確認されていない。しかし 1 年間分のみのデータなのでセレン濃度の鉛直変動の要因や季節変動を見ていくために引き続き濃度変動を追跡していく必要がある。

【謝辞】採取に協力していただいた鹿児島大学附属練習船南星丸の船員の皆様に心から感謝申し上げます。

天降川及び霧島川における水銀の動態
Mercury dynamics in the Amorigawa and Kirishima Rivers

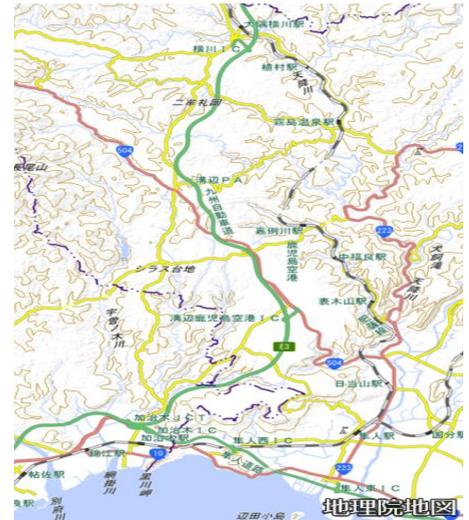
児玉谷 仁、神崎 亮、富安 卓滋、○曾我部 直、
(鹿児島大学)

【緒言】水銀は低濃度でも有毒な物質であり、中でもメチル水銀は水銀の化合物の中でも毒性が高いことが知られている。水銀の自然起源としては火山活動が主要なものとしてあげられるが、地熱水に含まれるメチル水銀については殆ど研究が進んでいない。本研究で地熱地帯を有する霧島市を流れる天降川及び霧島川における水銀の濃度と化学形の変動について評価することを目的とした。

【採取地点】霧島市を流れる天降川の上流から下流にかけて9か所、支流と安楽温泉の源泉を1か所ずつ採取を行った。水試料はバケツ、底質はスコップを用いて採取を行った。

【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(HgP)、メチル水銀(Me-Hg)、総水銀(T-Hg)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分析法で測定した。二価の水銀イオンは、河川水試料に還元剤として $SnCl_2$ を添加して Hg^0 に還元し、 Hg^0 と同様に測定した。FT-Hgは河川水を孔径0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引濾過を行い、濾過水に酸化剤BrCl溶液を1ml添加し、さらに紫外線を14時間照射して全ての水銀化学種を Hg^{2+} へ酸化分解したのち、 $NH_2OH \cdot HCl$ 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。HgPは約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、 HNO_3-HClO_4 を2ml、 H_2SO_4 を5ml添加し、ホットプレート(230 $^{\circ}C$)上で30分間酸化分解した。定容後、その溶液中の水銀を $SnCl_2$ を用いる還元気化冷原子吸光分析法で測定した。T-Hgは50mlメスフラスコに、試料を入れて精秤しHgPと同様に測定を行った。Me-Hgは、 H_2SO_4 を添加した河川水を110 $^{\circ}C$ に加熱し、窒素ガスを通気して発生した水蒸気をアイスバスにつけた容器に導入し冷却して凝縮回収した。その凝縮液に緩衝溶液を加えて、pH4.9に調整し、テトラエチルホウ酸ナトリウムを加えて反応させ、メチル水銀をエチル-メチル水銀に変換した後、窒素ガスを通気して、Tenaxカラムに捕集した。Tenaxカラムを加熱して気化させたエチル-メチル水銀をカラムに通して分離させ、加熱分解して発生した水銀蒸気を原子蛍光光度法で測定した。

【結果・考察】FT-Hgは0.89~8.03ppt、P-Hgは1.10~11.8ppt、 Hg^{2+} は0.06~0.52ppt、MeHgは0.18~0.40pptであった。すべての水銀種で、上流で水銀濃度が高く、下流で低くなる傾向が見られた。そして、すべての地点でMeHgが測定されており、約5%を占めていることが分かった。総水銀のうち粒子状水銀がほとんどの地点で半分以上を占めており、天降川における水銀輸送の主要な媒体は懸濁粒子であることが示唆された。また天降川の支流では天降川よりも高い濃度の水銀が含まれていたため、天降川や霧島川以外の川についても検討が必要である。



塩化コリン-エチレングリコール深共融溶媒の酸塩基性
The acid-base property of choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent

○田島 伸志¹, 児玉谷 仁², 富安 卓滋², 神崎 亮²
(鹿児島大理¹, 鹿児島大院理工²)

【緒言】深共融溶媒(DES)は共融点室温以下となる化合物の混合によって得られる液体である。目的に応じた広い範囲の物質の液体を得ることができることから、新しい溶媒として注目されている。特に、塩化コリン(ChCl)のような電解質を含むDESは、熱・電気安定性や不揮発性、調製の容易さなどから、溶媒の新たな選択肢として期待されている。しかしながら、電解質系DESは、高濃度の電解質を含む有機溶媒という点で、これまでの溶媒では実現し得なかった反応場を提供するため、その特性が明確に発揮される応用研究は進んでいない。そこで本研究では、深共融溶媒を従来の溶媒と同じレベルで理解することを目的とし、特に溶媒の酸塩基性に焦点を当て、塩化コリンとエチレングリコールからなる深共融溶媒の酸塩基性の解明を試みた。

【実験】最初に報告されたDESは、塩化コリンと尿素(モル比1:2)によるものである。しかしながら、この組成のDESは粘度が高く取り扱いが困難なため、本研究ではモデルDESとして塩化コリンとエチレングリコール(EG)による深共融溶媒を用いた。ChCl:EG = 1:3で混合し、70℃に加熱して溶解したのち、凍結乾燥機で乾燥してDESを得た。カールフィッシャー滴定によって得られたDESの水分率は<1,000 ppmであった。トリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)およびジアザビシクロウンデセン(DBU)は購入したものをそのまま用いた。水溶液中でTfOH(アンプルに封入された状態で供給される)による中和滴定によりDBUの純度を決定した。酢酸ナトリウムは乾燥機で160℃で数週間乾燥して用いた。ChClとEGによるDES中ではガラス電極がpH指示電極として作動したので、pH測定は全てガラス電極(ORION 8115)により行った。実験はすべて25℃、窒素雰囲気下で行った。

【結果と考察】Fig.1は、TfOHによるDBUの中和滴定により得られた滴定曲線である。曲線はpHジャンプを示しているため、深共融溶媒中でもガラス電極は適切に応答していることが示された。この滴定から得られたDES深共融溶媒の自己解離定数(pK_{AP})は $pK_{AP} = 15.8$ であり、水素電極を用いた測定による値($pK_{AP} = 16.1$)と近い値であった。この値はEGの $pK_{EG} = 15.6$ に近い値であることから、このDES中におけるプロトン授受はEGによるものであると考えられる。すなわち、EG中では $HO-C_2H_4-OH_2^+$ が H^+ 供与体として作用している。しかもその酸塩基性は共存電解質(ChCl)にほぼ影響されないことが示された。Fig.2に、DES中における酢酸の電離度を $-\log [H^+]/(\text{mol dm}^{-3})$ に対してプロットしたものを示す。最小二乗フィッティングにより、DES中における酢酸の酸解離定数(pK_a)は $pK_a = 6.58$ と決定された。水中における酢酸の酸解離定数4.76よりも大きい値であり、DES中では酢酸の電離が抑制されていることを示す。このことは、DES中において以下に示すように $HO-C_2H_4-OH_2^+$ が H^+ 供与体として作用していることを裏付ける。

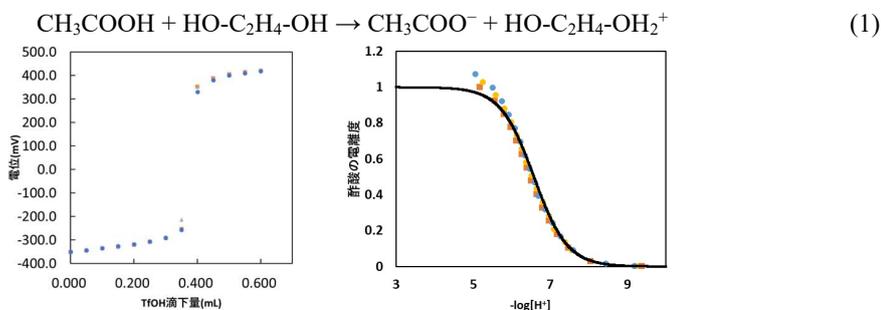


Fig.1 TfOH と DBU の中和滴定曲線 Fig.2 深共融溶媒中における酢酸の電離度

13(A)

キトサン薄膜層を用いた波長共鳴型 SPR センサーシステムによる銅イオンの検出
Detection of copper ions with a wavelength-resonant SPR sensor system using a chitosan thin layer.

○田中 大智, 満塩 勝, 吉留 俊史
(鹿児島大院理工)

【序論】 半導体製造現場における洗浄液中の監視や環境保全の観点から、金属イオンの微量検出の需要が高まっている。表面プラズモン共鳴 (SPR) センサーは金属表面と接触している試料の屈折率を迅速かつ非破壊で測定することができるが、表面修飾を行っていない SPR センサーでは金属イオンの微量検出は難しい。そこで本研究では、SPR センサー表面に金属と配位結合するキレート試薬 1) であるキトサンを被覆し、金属イオンのモデル物質として銅イオンを用いて感度向上に関する評価を行った。

【実験】 図 1(a) に使用したセンサー素子の模式図を示す。図 1(b) に導波路の模式図を示す。キトサン 0.4g、0.1g をそれぞれ 1 体積%酢酸約 100g に溶かし、この溶液にグルタルアルデヒドを約 0.025g 加え、架橋したものをキトサン溶液とした。その後、金を蒸着した SPR センサーにキトサン溶液を滴下し、860rpm のスピナーで 5 分間被覆を行った。

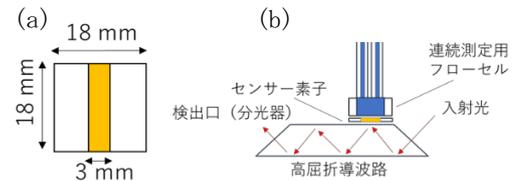


図 1 センサー素子と導波路の模式図

測定は波長共鳴型 SPR センサー (システム・インストルメンツ、SIS5000) を用いて行った。硫酸銅を緩衝液に溶解させ、0.001、0.01、0.1、1 重量%の濃度に調整して、この試料を用いキトサン溶液を被覆した金蒸着センサーと被覆していない金蒸着センサーで測定を行った。

【結果と考察】 図 2 に 0.4 重量%キトサン被覆センサーの実際の SPR 測定の結果を示す。硫酸銅水溶液の濃度が高くなるほど長波長側にシフトしていることがわかる。図 3 に硫酸銅水溶液の各濃度測定時の蒸留水測定時の SPR ピークからのシフト値をプロットしたものを示す。プロットは 2 回行った測定の平均とした。1 重量%硫酸銅水溶液の測定において、0.1 重量%キトサン被覆センサーでは無修飾のセンサーよりシフト値は明らかに大きくなった。また、0.4 重量%キトサン被覆センサーは、無修飾のセンサーに比べて、どの濃度でもシフト値は大きくなった。これらのことから SPR センサーにキトサン膜を被覆することで、金属イオンの高感度かつ低濃度測定が可能となった。

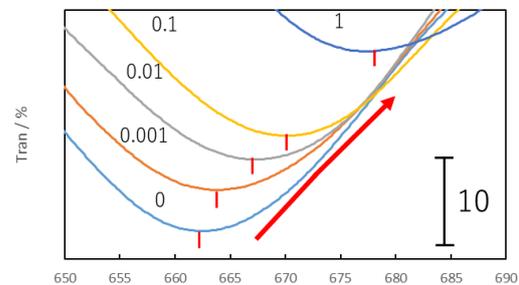


図 2 キトサン被覆センサーの SPR 測定結果

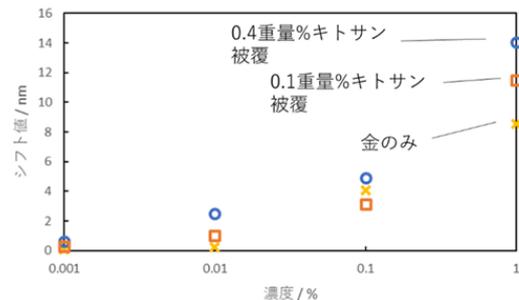


図 3 金のみとキトサン被覆センサーのシフト値

14(B)

金属ナノ粒子への抗体修飾と抗体活性の評価

Antibody-modification on metal nanoparticles and evaluation of their antibody activities

○田中芳樹, 新留康郎
(鹿児島大学理学部)

【序論】 所属研究室では、金、金銀合金、金パラジウム合金ナノ粒子を免疫検出用マストプローブとして用いる研究を進めてきた。ナノ粒子に抗体を固定する技術は、金ナノ粒子に抗体を固定する為に最適化されている。各種合金ナノ粒子上に抗体を固定した際に、抗体の活性が維持されるかどうかは個別に評価する必要がある。本研究では金ナノ粒子を標準のナノ粒子として、金銀合金・金パラジウム合金ナノ粒子の粒子表面に固定した抗体の活性を評価した。

【実験】 金ナノ粒子をそれぞれリン酸緩衝液中に分散し、低吸着ナノチューブ内で金ナノ粒子の 355 nm の吸光度を 0.3 cm^{-1} に調製した。Normal-Goat-IgG 抗体と Anti-Goat-IgG 抗体を修飾し、ヒト血清アルブミンとポリエチレングリコールを用いてブロッキング処理をした。反応していない抗体を遠心分離によって取り除き、NaCl を最終濃度 80 mmol/L になるように添加した。2 種類の抗体修飾金ナノ粒子を 100 μL ずつ混和した。混和溶液中での抗原抗体反応の進行による凝集体生成過程を吸収スペクトル変化によって評価した。同様の測定を、金パラジウム合金ナノ粒子と金銀合金ナノ粒子の組み合わせを用いて行った。

【結果と考察】 右図は、2 種類の抗体修飾金ナノ粒子溶液を混和した時点 0 分から 180 分までの吸光スペクトル変化である。表面プラズモンバンド(SP)ピークは 525 nm から 532 nm と長波長シフトし、バンド強度が小さくなった。吸収ピークの長波長シフトは金ナノ粒子の小規模な凝集体形成に由来すると考えられる。小規模な凝集体の規模がそのまま大きくなり続ければピークは長波長側へのシフトとバンド強度減少が続くはずであるが、スペクトル変化は 2 時間ではほぼ停止する。ナノ粒子に固定した抗体 (Goat-IgG と Anti-Goat-IgG) のいずれか抗体活性が不十分であると考えられる。ナノ粒子への抗体の固定量が少ないことと、あるいは固定に伴って抗体の 3 次構造が壊れてしまったことが原因と考えられる。合金ナノ粒子を用いた組み合わせでもほぼ同様のスペクトル変化を示した。合金ナノ粒子にも抗体固定は可能であり、固定した抗体は活性を示すが、その活性は不十分であることがわかった。

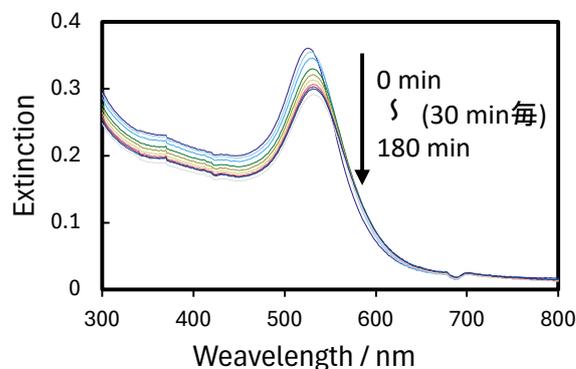


図. 抗体修飾金ナノ粒子混合溶液の吸収スペクトル

Hg²⁺を添加した湛水土壌におけるメチル水銀の生成挙動(Formation behavior of methylmercury in flooded soils with Hg²⁺ addition)○竹馬 優生¹, 児玉谷 仁², 神崎 亮², 富安 卓滋²

(1 鹿児島大理, 2 鹿児島大院理工)

【序論】近年、水銀に汚染された水田土壌では、微生物活動により無機水銀からメチル水銀 (MeHg) が生成し、その MeHg がコメに蓄積することが明らかになった。水銀の毒性は、化学形態によって異なり、特に MeHg は水俣病の原因物質である。よって水銀汚染を受けた土壌における MeHg 生成挙動の理解が必要となっている。しかし、土壌の化学組成は多種多様で、生息する微生物も大きく異なる。また土壌の水銀汚染は、噴火等の自然災害や工業排水等により起こるため、土壌に存在する水銀の化学形態も異なることになる。

そこで本研究では、土壌が水銀イオン (Hg²⁺) により汚染されたと仮定し、土壌に Hg²⁺を添加して MeHg の生成、土壌化学成分の変化を追跡することで、水銀汚染を受けた土壌で起こる MeHg 生成挙動の一端を明らかにすることを目的に研究を進めた。

【実験】日本各地から 12 種類 (A~L) の水田土壌を採取して実験に用いた。採取した土壌は風乾後、2 mm のフルイを通して小石などを取り除き保管した。50 mL の褐色遠沈管に土壌 20 g を採取し、純水 40 mL、1000 mg/kg の Hg²⁺ (0.1 M 硝酸溶液) を 200 μL 加え、添加水銀濃度が 10 mg/kg となる湛水土壌試料を調製した。1 地点につき 20 本の試料を準備した。これらのサンプルを 35°C のインキュベーターで静置した。静置中、湛水を保つため、減少した湛水の量と同程度の純水を加えた。一定期間おきに試料を 2 本ずつ回収し、直ちに冷凍した。最後に回収する (90 日後) 2 本の遠沈管には、Eh 電極を入れて土壌酸化還元電位 (Eh 値) の追跡を行った。冷凍した試料は、凍結乾燥を行った後、粉末化して測定用試料とした。総水銀 (THg) 濃度は、加熱気化-冷原子吸光光度法で測定した。MeHg 濃度は HPLC-Ru 錯体化学発光検出法を用いて測定した。加えて、水溶性成分の変化を確認するための溶出実験を行った。粉末化した試料を 2 g、純水を 5 mL 加え、24 時間振とうし、溶出液の pH を測定した後、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。ろ液中の不揮発性全有機体炭素、全窒素、主要な溶出イオンを測定した。

【結果と考察】図に 5 種類の土壌試料の MeHg/T-Hg 割合の経日変化を示す。各土壌試料で、総水銀に対する MeHg の割合は異なっており、B、J、K の試料では約

1.8%、G の試料では約 0.8% の最大値を示した。いずれの試料においても湛水開始から 10 日前後で最大値を迎え、その後、低下していく動きは同様であった。MeHg の割合が高くなる湛水開始 10 日にかけて、土壌の Eh 値も急激に低下しており (例えば K 試料 2 日目 170 mV、10 日目 -144 mV)、嫌気環境の形成と MeHg の生成に関係性が見られた。また、硫酸イオン濃度も湛水開始から 10 日前後で減少 (例えば K 試料 2 日目 0.43 mg/L、10 日目 0.23 mg/L) することが確認された。

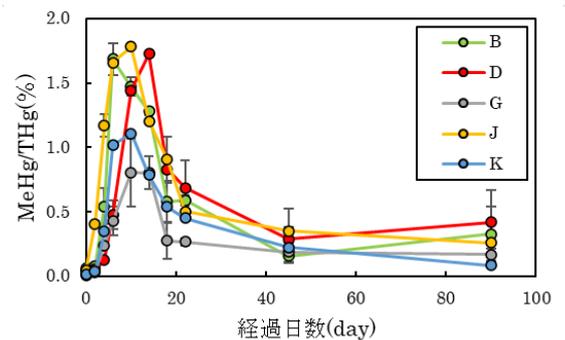


図 各土壌の総水銀に対する MeHg の割合

コメのメチル水銀測定のための前処理法の開発
～マスク剤の検討～

Development of a pretreatment method for the determination of methylmercury in rice
～Consideration of masking agents～

(鹿児島大院理工) ○徳留愛実, 児玉谷仁, 神崎亮, 富安卓滋

【緒言】 近年、コメに含まれる水銀が人体の水銀曝露源の主要因となり得ることが明らかになった¹⁾。水銀の毒性は、その化学形態によって大きく異なるため、特にコメに含まれるメチル水銀 (MeHg) 濃度の定量が重要となっている。しかし、既存の MeHg 測定法は主に魚介類試料の測定のために確立されたものであり、コメ試料における MeHg 測定値の信頼性が担保されていない状況にある。

我々は、これまで独自の MeHg 測定法を開発し、生体試料や土壌試料を対象とした前処理法の確立を進めてきた。コメの MeHg 濃度を土壌試料と同様の前処理により測定したところ、白米に含まれる水銀のうち 80% 以上が MeHg であるという結果を得た。この手法では、塩化物イオンを用いて MeHg をトルエン相に塩化メチル水銀として抽出するため、共存物質による抽出妨害を防ぐマスク剤として Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Hg^{2+} を添加している²⁾。しかし、コメ試料の測定において、マスク剤が必要であるかは確認していない。そこで本研究では、コメ試料におけるマスク剤の種類と濃度について検討を進めた。

【実験】 市販の玄米を精米して白米とし、粉末化して測定に用いた。MeHg 測定の前処理は、白米試料 0.5 g に対し、5 M 塩酸溶液を 20 mL 加え 80°C で 30 分加熱することで主成分であるデンプンを分解し、ヘキサン抽出で脂質を取り除いた後、トルエンとマスク剤となる金属イオンを加えることで、塩化メチル水銀としてトルエン相にメチル水銀を抽出し、EDTA 溶液により水相へ逆抽出することで実施した。この逆抽出溶液に水銀と強く結合する部位と $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ と強い化学発光反応を起こす部位を合わせ持つ EmetineCS₂ を添加した後、HPLC-Ru 錯体化学発光検出法を用いて測定した³⁾。

【結果と考察】 トルエン抽出時のマスク剤の影響を図 1 に示す。土壌試料と同様に 5 M 塩酸中で 0.1 M Cu^{2+} 、5 mM Pd^{2+} 、0.05 mM Hg^{2+} の濃度になるようにマスク剤としてこれら金属イオンを加えた際、 $4.17 \pm 0.18 \text{ ng/g}$ となった。一方、未添加では $0.54 \pm 0.20 \text{ ng/g}$ となったことから、コメに含まれる成分により塩化メチル水銀として抽出が妨げられていることが確認された。また、0.1 M Cu^{2+} と 5 mM Pd^{2+} では $4.26 \pm 0.14 \text{ ng/g}$ となり、0.1 M Cu^{2+} では $2.97 \pm 0.60 \text{ ng/g}$ 、5 mM Pd^{2+} では $4.17 \pm 0.23 \text{ ng/g}$ となったことから Pd^{2+} がマスク剤として効果的に作用していることが確認できた。また、 Cu^{2+} よりソフトな金属イオンとして知られる Cu^+ では、 $3.45 \pm 0.18 \text{ ng/g}$ となり、 Cu^{2+} より高い効果が得られた。今後は、さらにマスク剤の種類や濃度、試料量との関係を検討していく予定である。

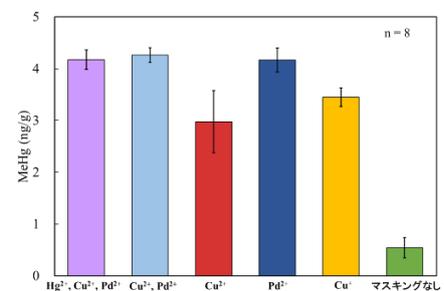


図 1 : マスキング剤による MeHg 濃度の違い

【参考文献】

- 1) X. Feng et. al., Environ.Sci.Technol. 42 (2008) 326.
- 2) 徳留愛実, 第 84 回日本分析討論会, 京都, 2024.5
- 3) H. Kodamatani et. al., Chemosphere 247 (2020) 125827.

Manami Tokudome et.al.: Dept. of Science, Kagoshima Univ. Kagoshima 890-0065

17(B)

鹿児島県さつま町田原土壤中総水銀濃度の鉛直変動における旧永野金山尾鉱堆積物の影響

徳永晃輝、児玉谷仁、神崎亮、富安卓滋
(鹿児島大学院理工)

【序論】 鹿児島県さつま町永野と霧島市横川町山ヶ野地区には、江戸時代から昭和28年まで続いた永野金山が存在していた(郷土史, 1968)。1876年には水銀アマルガムを使う製錬法が導入されたとされている。その精錬によって排出された尾鉱の堆積場が穴川沿いに点在しているが、その堆積場の尾鉱が昭和初期に大雨によって穴川へ崩落したと地元住民の聞き取りで明らかになっている。この崩落によって水銀に汚染された尾鉱が下流域へと輸送され汚染が広がった可能性がある。本研究では、堆積場の下流から12 kmとなるさつま町田原においてボーリングコアを採取し水銀濃度の鉛直変動を調べ、そこに残された尾鉱堆積物の輸送・堆積について評価することを試みた。

【試料採取、処理方法】 さつま町田原で2024年6月にオールコアボーリングを用いて2地点で採取し、それぞれをR6-1'とR6-2とした。また、コアの観察を行い柱状図を作成した。その後5 cm 間隔で分取後、凍結乾燥を行い測定に用いた。

【総水銀濃度分析法】 50 ml メスフラスコに、試料を入れて精秤し、純水1 ml、1:1 硝酸 - 過塩素酸2 ml、硫酸5 ml を加え、約230℃のホットプレート上で30分間加熱分解する。室温まで冷却後、純水を加えて定容とし、その一部(<10 ml) を測定装置の反応容器にとり、塩化スズ(II)溶液1 ml を加えて、還元気化冷原子吸光度法により測定を行った。

【結果と考察】 コア観察の結果R6-1'は深度0~22 cm で耕作土、22~40 cm でシルト礫を含む盛土、40~42 cm で黒土、42~92 cm でシラス質埋土が確認された。R6-2は0~6 cm で砂礫、6~12 cm で礫混じり埋戻し土、12~20 cm で粗砂、20~73 cm で中粗砂、73~105 cm で礫混じり粗砂、105~135 cm でシルト混じり粗砂、135~140 cm で礫混じりシルト、140~178 cm で粗砂混じりシルト、178~220 cm で耕作土がみられた。



R6-1'はコア長さ100 cm で水銀濃度は、平均 $0.06 \pm 0.04 \mu\text{g/g}$ 最大値が $0.159 \mu\text{g/g}$ 、最小値が $0.006 \mu\text{g/g}$ となった。深度0~15 cm と30~35 cm の層で水銀濃度の上昇がみられ、深度75~85 cm の層で水銀濃度の低下がみられた。R6-2はコア長さ220 cm で水銀濃度は、平均 $0.294 \pm 0.04 \mu\text{g/g}$ 最大値が $1.102 \mu\text{g/g}$ 、最小値が $0.025 \mu\text{g/g}$ となった。深度165~180 cm の層で水銀濃度の上昇がみられ、深度30~35 cm の層で水銀濃度の低下がみられた。コア観察の結果と総水銀の結果から、R6-1'の総水銀濃度の最大値は耕作土とシルト層の間で確認された。深度が深くなるほど水銀濃度が下がりつつある。R6-2の総水銀濃度の最大値は礫混じり粗砂の層と旧耕作土の層の間で確認された。水銀の濃度が20~135 cm、135~165 cm、165~175 cm へ段階的に上昇している。R6-1'とR6-2の間は400mほど距離があり、尾鉱が堆積した量が変わったと考えられる。そのため、水銀濃度の差に影響を与えたと考えられる。水銀濃度が $1.0 \mu\text{g/g}$ を超えた層では何らかの水銀供給を示すものとして興味深く、積層年代と合わせて、その原因の調査が求められる。

イネ育成下の水田土壌におけるメチル水銀生成挙動への肥料成分の影響

The influence of fertilizer components on MeHg formation behavior in paddy soil under rice cultivation

○富岡 亜結夢¹、山口 修弥¹、川崎 玲華¹、児玉谷 仁²、神崎 亮²、富安 卓滋²
(1 鹿児島大理、2 鹿児島大院理工)

【緒言】 これまで、人体へのメチル水銀(MeHg)の曝露は、主に魚食によるものと考えられてきた。しかし近年、世界人口約半分の主食であるコメにも MeHg が蓄積することが明らかとなった。コメの MeHg 汚染は、湛水(水田に水をためること)土壌中で、嫌気性細菌の働きにより、無機水銀から MeHg が生成し、イネの根を経由してコメに蓄積することで起きる。

我々は、湛水管理により土壌の MeHg 濃度を制御することで、コメの MeHg 汚染を抑制できないか研究を進めてきた。これまでの研究から、土壌の湛水開始後、約 1 ヶ月で土壌中の総水銀(T-Hg)濃度に対する MeHg 濃度の割合(MeHg/T-Hg)が最大になり、その後低下していくことを確認した。この土壌中での MeHg 生成挙動を利用し、2022 年度は湛水開始時期を調整して、土壌中の MeHg 濃度が低い状態でイネを育成することで、コメの MeHg 濃度を低減できることを確認した。しかし、同一の水銀添加土壌を毎年繰り返して利用しているためか、2023 年度に実施した実験では、湛水開始後も土壌中の MeHg 濃度が変化しなかった。コメの収量も明確に減少したため、何かしらの土壌化学成分の枯渇により、イネの生育や土壌細菌叢に変化が起きたと考えられた。

植物の成長には、窒素、リン、カリウムが必要であることがよく知られていることから、本研究では、化成肥料の添加の有無で、イネの育成のみならず、土壌中の MeHg 生成挙動に違いが出るのか確認を進めた。

【実験】 2024 年度の実験として、ポット(8 L)を 14 個準備して番号を付け、それぞれに約 9 mg/kg の T-Hg を含む土壌を均等に約 2.5 kg ずつ分けた。1~7 番のポットを A グループとし、苗植えの約 2 ヶ月前に湛水開始した。一方、8~14 番のポットは B グループとし、苗植えの前日に湛水開始した。また、A、B のグループ内で、化成肥料 3 g(窒素、リン、カリウム、1:1:1)を添加したもの、未添加のもの、計 4 種類の土壌条件で実験を行った。

土壌温・気温の測定、各ポットの土壌 Eh の測定、表層土壌の採取を行った。表層土壌は、採取後すぐに凍らせて、凍結乾燥し、根などを取り除き、粉碎し均一化した後、T-Hg 濃度、MeHg 濃度の測定を行った。

【結果と考察】 2022 年度の実験では、土壌の湛水開始後、土壌 Eh が低下し嫌気性条件になるに従い、MeHg/T-Hg が上昇し、1 ヶ月ほどで最大 0.27%を示した。しかし、2023 年度の実験では、土壌 Eh は同様に低下したのに対し、MeHg/T-Hg は湛水開始からイネの育成終了まで 0.06%ほどで、ほとんど変化がなかった。穂の収量も 2022 年度の平均 22.7 ± 16.4 g ($n = 11$) に対し、2023 年度は平均 7.7 ± 1.2 g ($n = 12$) であった。2024 年度において、穂の収量は肥料有りだと平均 14.1 ± 2.5 g ($n = 6$)、肥料無しだと平均 5.9 ± 1.0 g ($n = 6$) と化成肥料のイネ育成への効果が確認されたが、肥料の有無にかかわらず、MeHg/T-Hg は湛水開始後 1 ヶ月では変化がなく 0.04%ほどであり、化成肥料の MeHg 生成への影響は確認されていない(現在、測定中)。土壌において MeHg 生成に関与している物質の同定は、水銀汚染土壌であっても MeHg 生成を抑制することに繋がるため、今後、2022 年度~2024 年度の土壌の化学成分を詳細に調べていく予定である。

【謝辞】 本研究を進めるにあたり、イネの育成にご協力頂きました鹿児島大学農学部の一谷勝之教授に深く感謝いたします。

2種類の合金ナノ粒子を用いた免疫検出法の開発：TNF- α 検出の定量性
Immunoassay Using Two Types of Alloy Nanoparticles: Quantitative Detection of TNF- α

○橋本大輔, 新留康郎
(鹿児島大理)

【序論】 金ナノ粒子は高感度なマスプローブとして機能するが、免疫検出のプローブとして用いる場合はメンブレンや基板へのナノ粒子の非特異吸着が検出限界を決めてしまうため、質量分析装置の高感度性を活かさないという課題がある。本研究では、2種類の合金ナノ粒子：金銀合金と金パラジウム合金ナノ粒子が近接した時にのみ得られる銀パラジウムイオン(AgPd⁺)をレポーターイオンとして腫瘍壊死因子の一つである(TNF- α)を検出する実験系を構築し、その定量性を評価した。

【実験】 金銀合金ナノ粒子と金パラジウム合金ナノ粒子をそれぞれ TNF- α に対する抗体ペアで修飾した。これらの抗体修飾ナノ粒子と TNF- α を混合し、MALDI-MS を用いて質量分析を行った。TNF- α が存在すると抗原抗体反応によって金銀合金ナノ粒子と金パラジウム合金ナノ粒子が隣接することが期待される。隣接した2種類の合金ナノ粒子を含む溶液を導電性基板にキャストし、MALDI-MS装置中のパルスレーザー光が照射されるとレポーターイオン(AgPd⁺)を検出できる。

【結果と考察】 図1は、TNF- α 濃度を変化させたときの m/z 313 のイオン強度の TNF- α 濃度依存性である。 m/z 313 には4種類のイオン(¹⁰⁹Ag¹⁰²Pd¹⁰²Pd⁺, ¹⁰⁷Ag¹⁰²Pd¹⁰⁴Pd⁺, ¹⁰²Pd¹⁰⁵Pd¹⁰⁶Pd⁺, ¹⁰⁴Pd¹⁰⁴Pd¹⁰⁵Pd⁺)のシグナルが重複している。イオン強度の測定値はレーザー照射エリア内の粒子濃度に依存するので、シグナル強度を金イオンのシグナル強度(粒子濃度の指標である)で規格化した。

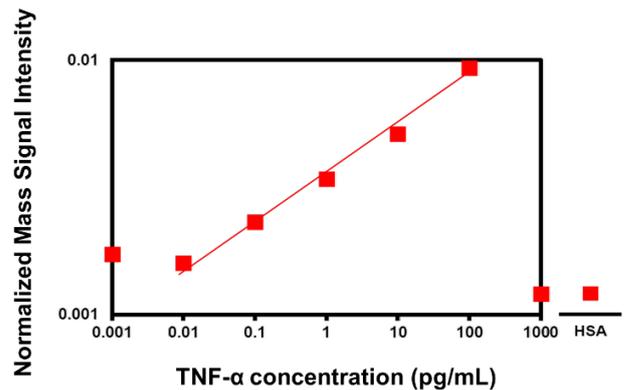


図1 m/z 313 のシグナル強度の TNF- α 濃度依存性

TNF- α の代わりにヒト血清アルブミン(HSA)を加えたブランク試料のシグナル強度は非常に小さかった(右

端)。TNF- α 濃度 0.01~100 pg/mL の範囲で、シグナル強度はブランクと有意な差があり、TNF- α 濃度に応じて明らかに強度が増えた。このことから、 m/z 313 のイオンは TNF- α の存在を示すレポーターイオンであることがわかった。

TNF- α の濃度が 1000 pg/mL の点では、シグナル強度は大きく下がり、ブランクと同じレベルになった。これは TNF- α の濃度が高すぎて、TNF- α 分子が各粒子の抗体と結合し、抗原を2種類の粒子がサンドイッチする構造を取れなかったためだと考えられる。

Daisuke Hashimoto: Faculty of Science, Kagoshima Univ, Kagoshima 890-0061

Yasuro Niidome: Faculty of Science, Kagoshima Univ, Kagoshima 890-0061

20(B)

溶液薄膜からの析出パターンをフラクタル次元で定量化するプログラムの開発と 成長過程の toy モデルの検討

Development of a program to quantify deposition patterns from solution thin films by fractal dimension
and investigation of a toy model of the growth process

○長谷川 隼、小濱 千咲、吉留 俊史、満塩 勝
(鹿児島大院理工)

【序論】均一で新規な構造・状態の結晶膜の作製・創製、そして非線形・非平衡統計熱力学の確立への貢献を目的として研究を行っており、基板表面の薄い液膜から結晶膜を作成する。これまで様々な結晶パターンを“網”や“唐草”などと定性的に表現してきた。パターンの特徴を表現する定量化を試みて、今回フラクタル次元を採用し定量化を試みた。また、結晶生成・成長の濃度依存性などの調査を基礎に、既報を参照して生成・成長過程の toy モデルを検討した。

【実験】試験管に準備したマレイミドメタノール溶液がその内壁に薄い液膜を形成し、それから結晶膜が生成・成長する様子を動画撮影した。ボックスカウント法を用いて結晶パターンのフラクタル次元を算出した。Yamazaki ら¹⁾が提案したアスコルビン酸水溶液薄膜系の toy モデルに更に項を追加してマレイミドメタノール溶液からの結晶生成・成長過程の系に応用した。

【結果と考察】“網”や“唐草”などの諸パターンの頻出度をマレイミドメタノール溶液の濃度を変えて（低濃度 12 本、高濃度 11 本）調べた。低濃度では、パターンの集合は分散し、その中でも“無構造”は多く観られ(6 回)、“樹(太枝)”は一度も観られなかった。高濃度では、パターンの集合は局在して唐草”(7 回)、“網”(7 回)、“樹(太枝)”(7 回)などがよく観られ、“無構造”は一度も観られなかった。このように頻出度が濃度に大きく依存するパターンが存在した。次に、ボックスカウント法を用いてパターンのフラクタル次元を算出

した。5 回の平均で、“石器”は 1.29(SD 0.02)、“蘇鉄”は 1.50(SD 0.04)、“蝶”は 1.60(SD 0.05)、“唐草”は 1.66(SD 0.02)となった。このようにパターンによってフラクタル次元が異なり、パターンの定量化に成功した。フラクタル次元がパターンの特徴量として適切か否かを含め、さらに他の数学量も検討する。多くの場合、結晶膜が溶液薄膜から生成・成長する場合、連続的に成長する(連続成長モード)。しかし条件によって、結晶膜が周辺溶液の振動を伴いながら生成・成長する特徴的な様子が観測された(はじけるモード)。更にこのはじけるモードには顕著な濃度依存性が見られた。この特徴的な結晶の生成・成長の様子に着目して、その機構解明を目指し、既報を参考に toy モデルを作成している。今回、実験で観られる結晶生成・成長の濃度依存性を再現することを試みて、既報の式に試料濃度の階段関数を乗ずる式を提案した。その結果、試料濃度の違いによるはじけるモードの有無を再現することができた。今後、結晶膜生成・成長過程を全体的に再現するシミュレーションを作成していく。

1) Y. Yamazaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 83, 064002 (2014).

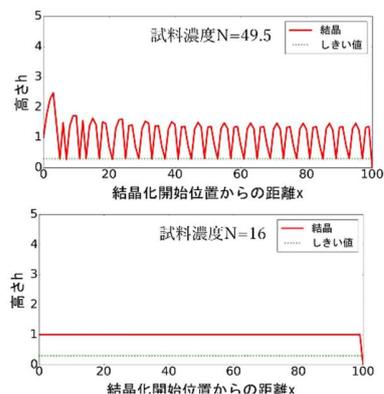


図 toy モデルのシミュレーション結果

さつま湖底質中 有機水銀濃度の鉛直変動

Vertical variation of organic mercury concentration in the sediment
of Lake Satsuma

○東 誠十朗、児玉谷 仁、神崎 亮、富安 卓滋
鹿児島大学理

【緒言】火山活動は自然界における水銀の主要な放出源の一つであり、放出された水銀の環境挙動に関心もたれている。本研究では火山に近接する湖底堆積物における水銀濃度の鉛直変動と火山活動の影響について評価することを目的とし、鹿児島県日置市にあるさつま湖で採取されたピストンコアの水銀濃度を測定した。



図 1:調査地点

【採取地点、処理方法】さつま湖は約 30 km 北東方向に桜島があり、約 40 km 南東方向に開聞岳がある。2 本のピストンコア (S1 約 141 cm, S2 約 97 cm) が採取され、1 cm で区切られた試料を凍結乾燥し、細かく粉砕して測定に使用した。

【総水銀濃度分析法】50 ml メスフラスコに、試料を入れて精秤し、純水 1 ml、1:1 硝酸-過塩素酸 2 ml、硫酸 5 ml を加え、約 230 °C のホットプレート上で 30 分間加熱分解する。室温まで冷却後、純水を加えて定容とし、その一部 (<10 ml) を測定装置の反応容器にとり、塩化スズ(II)溶液 1 ml を加えて、還元気化-冷原子吸光光度法により測定を行った。

【有機水銀濃度分析法】50 ml 遠沈管に試料を入れて精秤し、CuCl 0.4 g、3%NaCl - 3M HCl (以下 HCl) を 10 ml 加え振盪、遠心分離を行う。HCl 層に溶出した無機水銀・有機水銀にトルエン 10 ml を加え、振盪・遠心分離を行うことで有機水銀のみをトルエン層に抽出した。HCl を 5 ml 加え、振盪・遠心分離を行う洗浄作業を 2 回行い、トルエン層を分取する。そこに 0.1%L-システイン溶液を 2 ml 加え、有機水銀の逆抽出を行った。システイン層 1.5 ml を 25 ml メスフラスコに分取し、そこに 1:1 硝酸-過塩素酸 1 ml、硫酸 2.5 ml を加え、総水銀濃度分析法と同様に加熱、測定を行った。

【結果・考察】S2 における有機水銀の鉛直変動では、平均 0.371 ± 0.404 ng/g、最大値が 1.338 ng/g、最小値が 0 ng/g (<0.08 ng/g) となった。13.5~56.5 cm の中層で検出限界以下となった。57.5~94.5 cm の深層では総水銀濃度の上昇に伴い有機水銀濃度の上昇が確認された。一方で 0.5~12.5 cm の表層では、中層と総水銀濃度は大きく変わらなかったが、有機水銀が検出された。この結果は表層に対して何らかの要因で有機水銀の供給が行われたことを示している。水銀濃度が上昇している層への供給源については、非常に興味深い点であり、同地点におけるもう 1 つのコア S1 との比較とともに引き続き調査する必要がある。

Seijuro Higashi, Hitoshi Kodamatani, Ryo Kanzaki, Takashi Tomiyasu

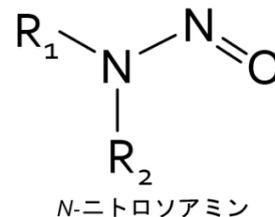
Dept. of science and analytical chemistry, Kagoshima Univ. Kagoshima 890-8580

22(A)

ゴム手袋中の *N*-ニトロソアミンの存在量と溶出挙動 Study on the presence and elution behavior of *N*-nitrosamines in rubber gloves

○坊野 未空¹、児玉谷 仁²、神崎 亮²、富安 卓滋²
(¹ 鹿児島大理、² 鹿児島大院理工)

【緒言】*N*-ニトロソアミン類は右図のような構造を持ち、その一部は遺伝毒性及び発がん性を有することが知られている。*N*-ニトロソアミン類の一つである *N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) は、国際がん研究機関によって、「グループ 2A (人に対しておそらく発がん性がある)」に分類されている。近年、この NDMA が医薬品合成や水処理過程などでの副生成物として混入するしていることが問題になっている。一方、ゴム製品には *N*-ニトロソアミン類が含まれることが古くから知られ、米国や欧州ではゴム製品に含まれる NDMA 量に規制値が設けられている。



我々は、最近、独自開発した高感度 *N*-ニトロソアミン測定法である HPLC 化学発光法を用いて、様々な製品に含まれる NDMA の確認を進めたところ、実験や食品を扱う際に使われるゴム手袋に多量の NDMA が存在し、容易に水に溶出することを確認した。そこで、本研究では様々な場面で使用されるゴム手袋に NDMA が含まれる原因や、含まれる NDMA の挙動を明らかにすることを目的に研究を進めた。

【実験】市販のゴム手袋を素材、厚み、メーカー等の違いで 8 種類購入して試料とした。裁断したゴム手袋を 100 mL のポリプロピレン樹脂ボトルにはかり取り、ゴム試料 1 g に対して 20 mL の純水を加え、設定した温度で静置した。ボトルから設定した時間ごとに純水全体の体積変化を無視できる範囲で試料水を採取した。この試料水を HPLC 化学発光検出装置に注入することで NDMA を測定した。加えて LC-MS/MS により、ゴム手袋からの溶出物が NDMA であることの同定を行った。

【結果・考察】最初に HPLC 化学発光法で、NDMA が 1 $\mu\text{g/L}$ 以上含まれると確認できた試料を用いて、LC-MS/MS 法により、このゴム手袋中からの溶出物が NDMA であるかの同定を進めた。結果、NDMA 標準液から得られるピークの保持時間、プリカーサイオン (m/z 75.09) およびプロダクトイオン (m/z 43.00) が、試料水から得られる NDMA のピークと一致した。よって以降の実験では、LC-MS/MS 法より 1000 倍ほど高感度で、効率よくデータを得ることができる HPLC 化学発光法を利用して実験を進めた。ゴム手袋に含まれる NDMA を水に完全溶出させるため、ゴム手袋試料の処理 (刻み方) について検討した。約 5 mm 四方に細かく刻んだゴム手袋試料からの NDMA 溶出が 232 ± 15 ng/g、大きくランダムに刻んだ試料では 274 ± 24 ng/g と細かく刻んだ方が濃度が低くなるという現象が見られた。NDMA は揮発性であるため、裁断中にもゴム手袋から NDMA が揮発しているなどの可能性も考えられる結果となった。次にゴム手袋と接触させる純水の温度を 4 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ に変えて NDMA の溶出がどのように変化するか調べた。結果、温度が高いほど急激に NDMA が溶出し、温度が低いほど NDMA の溶出が緩やかだった。また厚手のゴム手袋試料で溶出が遅いことが確認された。いずれの試料でも水との接触後 9 時間でほぼ一定の濃度となり、ゴム試料から NDMA が完全溶出したと判断された。8 種類のゴム手袋の NDMA 濃度は、ニトリルゴム手袋で 7.6、39、50、216、747 ng/g、天然ゴム手袋で 0.55、12.8 ng/g、塩化ビニル手袋で 2.42 ng/g であった。今後、なぜニトリルゴムに多く NDMA が含まれるのか、検討を進める予定である。

塩化ユウロピウム (III) 結晶への真空環境下での水作用で起こる
前駆的可逆過程から不可逆的蛍光増大過程への遷移

Transition from a precursory reversible process to an irreversible fluorescence-enhancing process occurring during the action of water on europium(III) chloride crystals under vacuum conditions

○山中 渉平¹・中野裕二¹・吉留 俊史¹・満塩 勝¹
(鹿児島大院理工¹)

【序論】EuCl₃固相膜を水溶液から形成し、それを真空排気等で展開する過程で蛍光増大を見出した。今回、この蛍光増大に至るまでの前駆過程を中心に解析し、蛍光増大を引き起こす要因について考察した。

【実験】EuCl₃水溶液をガラス基板上に準備し、シリカゲルデシケータ中で溶媒を蒸発させて固相膜を作製（初期状態）した。固相膜は真空槽中で \sim mTorrまで排気した（初回速排気）後、排気を止めて少しずつ空気を導入（真空中閉鎖保存）し、その後再び排気（再速排気）した。蛍光スペクトルを391 nm励起で、580 nmから630 nmの領域で測定した。590 nm付近、615 nm付近のバンドの面積強度をそれぞれf1、f2とした。

【結果と考察】初回速排気した後、閉鎖保存すると、蛍光バンドのf1およびf2は緩やかな増加（微増領域）の後に急激に増大（急増領域）した。f2/f1は初回速排気で約4.5を示し、閉鎖保存で減少して1.7（図1の(I)）を示した後、再速排気では若干大きい2.0を示した（図1）。初回速排気と再速排気はともに圧力が \sim mTorrで同じ環境であるにも関わらず、f1、

f2、f2/f1が大きく異なった。このことから、EuCl₃固相膜の構造・状態は閉鎖保存のある時点で不可逆的に変化すると考えられる。実験より、不可逆的变化は微増領域中期から次第に起こるか、あるいは微増領域後期と急増開始の間で急速に起こるかのいずれかであることがわかった。一方、閉鎖保存での空気導入過程で化学的変化を引き起こす要因は空気中の水と予想されるが、このことを、水分を取り除いた窒素を1 atmまで段階的に導入することで調査した（図2）。その結果、f1およびf2は300 Torrまで変化しなかったが、760 Torrまで若干増加した。f2/f1は25 Torrまでは変化しなかったが、その後760 Torrまで約5.0から4.3まで(14%)単調に減少した。この変化は、空気導入過程での閉鎖保存におけるf2/f1の変化（約4.5から約1.7）に比較して非常に小さい。したがって、空気導入過程で起こる化学的変化には水が主に影響していることが示された。

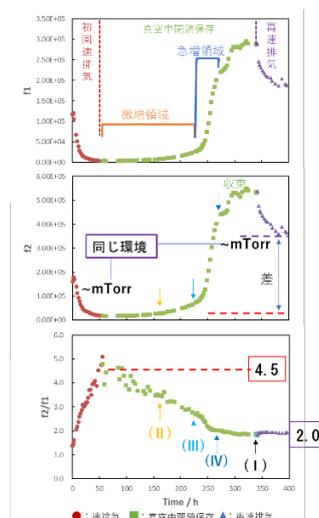


図1 EuCl₃の典型的な蛍光挙動

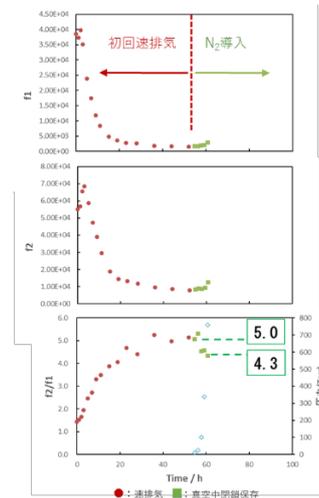


図2 窒素雰囲気下でのEuCl₃の典型的な蛍光挙動

Shohei Yamanaka, Yuji Nakano, Toshihumi Yoshidome, Masaru

Mitsushio:Dept. of Chemistry and Biotechnology, Kagoshima Univ. Kagoshima 890-8580

SPR センサーにおける酸化チタン薄膜による表面被覆の効果
Effect of TiO₂ surface coatings on an SPR sensing element

○渡邊 溪, 駕本 瑠南, 満塩 勝, 吉留 俊史
(鹿児島大工, 鹿児島大院理工)

【序論】 表面プラズモン共鳴(SPR)センサーは、その構造の単純さや金や銀など化学的に安定している金属が利用できることから、環境監視やバイオセンサーなど様々な用途での利用が検討されている。しかし、金表面に堆積物が付着するとその屈折率の影響を強く受けるため、検体の濃度などを正しく測定することができない。また、これは表面保護膜でも同様である。本研究では、TiO₂薄膜で金表面を被覆することによる金表面の防汚と SPR 応答に与える影響に関する研究を行った。

【実験】 チタンテトライソプロポキシド (TTIP) 0.71Mのエタノール溶液を攪拌しながらエタノール、蒸留水、塩酸の混合溶液をゆっくりと滴下してさらに3時間攪拌したものをストック溶液とし、これにエタノールを加えて0.5、0.2体積%のTiO₂ゾルを得た。この溶液をスピコート法を用いてSPRセンサーの金薄膜表面に塗布乾燥後、マッフル炉を用いて500℃で30分焼成を行うことでTiO₂被覆を行った。

【結果と考察】 図1に抵抗加熱蒸着で作製した50nmの金上にTiO₂薄膜層を形成したセンサーについて、エマルジョンタイプ切削油を5.0、10.0体積%に蒸留水で希釈したものを試料とした場合のSPR角度-反射率曲線を示す。無修飾のセンサーでは2回目の0%で元の共鳴角に戻ることはなかった。滴下法では蒸留水による接触角が0°となり、また5、10体積%測定後に0%を再度測定すると初めと同じ共鳴角を示し、明確な防汚効果が発揮されていることが分かった。これに対しスピコート法では、接触角が約12.4°まで大きくなったが十分な防汚効果が発揮され、また共鳴角が全体的に下がっていることからTiO₂の影響が小さくなっていることが分かった。本研究により、TiO₂薄膜がSPRセンサーに与える影響を最小限にして防汚性能を発揮させる作製条件についての知見を得ることができた。

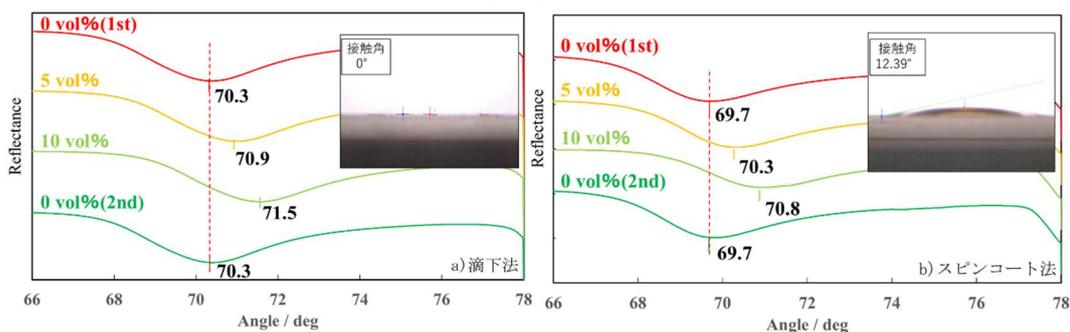


図1 滴下法とスピコート法によるTiO₂コーティングの効果

25(A)

天降川・霧島川におけるヒ素、セレン、およびアンチモンの濃度分布

Concentration distribution of arsenic, selenium, and antimony in the Amori and Kirishima Rivers

○渡辺 日向、児玉谷 仁、神崎 亮、富安 卓滋
鹿児島大学大学院理工

【緒言】水銀、ヒ素、アンチモンは毒性を持つ元素であるが、地熱活動によって環境中に放出されることが報告されている。また、セレンは水銀の毒性を抑える作用があるとされ、同じく地熱活動が自然起源の一つとされている。そこで、本研究では流域に地熱地帯を有する天降川・霧島川の数地点でサンプリングを行い、上流から下流にかけて各地点におけるこれらの濃度を測定し、鹿児島湾へのこれらの流入について評価することを試みた。

【採取地点】天降川および霧島川の計15地点で採水を行った(右図)。また、温泉から河川へのヒ素、セレン、アンチモンの流入を評価するために、安楽温泉周辺にある源泉の1ヶ所からも採水を行った。

【採取方法】川岸に降りられる箇所では、河川から2Lペットボトルに直接採水を行い、川岸に降りることが難しい地点では、橋の上からプラスチック製バケツをおろして採水し、2Lペットボトルに入れた。採水した河川水は孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて濾過し、濾過した河川水を試料として測定を行なった。

【測定方法】As(III)のみの定量では、河川水を50 mL遠沈管に量りとり、1.2 Mクエン酸緩衝液1.5 mLを加えて測定試料とし、その一部を反応容器にとり、 NaBH_4 を加えて発生したアルシンをお石英加熱セル($1000\ ^\circ\text{C}$)に導入して原子化し、波長193.7 nm原子吸光測定した。As(V)の定量では、河川水を30 mL遠沈管に量りとり、6 M HCl 1.35 mLと20% KI 12 mLを加えてAs(V)をAs(III)に予備還元し、以降はAs(III)と同様の操作で吸光度を測定した。Sbの定量については、As(V)と同様の操作を行ったのち、波長217.6 nmにおける吸光度を測定した。Seの定量では、河川水50 mLを加熱用ビーカーに量りとり、KBr 0.9 gと6 M HCl 5 mLを加え、 $200\ ^\circ\text{C}$ ホットプレート上で加熱してSe(VI)をSe(IV)に還元したのち、純水を用いて試料を50 mLに定容した。その一部を反応容器にとり、以降As(III)と同様の操作を行い、波長196.03 nmにおける吸光度を測定した。

【結果・考察】As(III)、As(V)はそれぞれ $0.6\sim 3.8\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.0\sim 3.3\ \mu\text{g/L}$ であり、最も高い値は⑦の採水地点で測定された。この地点は、周囲から温泉水が流入しており、その影響を受けたと考えられる。Sbは $0.01\sim 0.51\ \mu\text{g/L}$ とAsに比べて低く、⑦の地点で特に高い値を示す傾向は見られなかった。Seは現在測定を進めている。



出典：国土地理院

南日本分析化学フォーラム 事務局

実行委員長 新留康郎

発行日 2024年11月28日

(部外秘)