２０１２年度活動紹介

理学部 応用化学科 中井研究室

教授: 中井 泉　　助教: 阿部 善也

左の写真のSPring-8は，世界最高性能の放射光を利用できる大型放射光実験施設です。当研究室では，このSPring-8や，つくば市にあるPhoton Factoryで，放射光を励起源とする蛍光X線分析，XAFS，粉末X線回折法を環境試料，考古試料，鑑識試料，地球科学試料の分析に応用する様々な研究を展開しています。

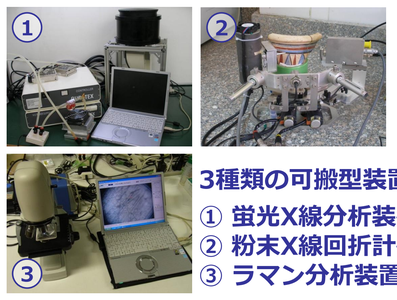
当研究室は自然界や我々の身の回りの物質に内在する諸問題を，構成元素に着目した分析と合成の両面から化学的に解明することを目指す無機・分析化学の研究室です。放射光やレーザーなどを用いる先端光分析技術を環境分析や科学捜査に導入し，安全で住みよい社会の実現への貢献を，また当研究室が装置メーカーと開発した最先端のポータブルX線分析装置を用いた文化財の分析を通して，文理融合型研究により，文化的，精神的豊かさへの化学の貢献を目指しています。

この世の中に存在する人間を含めた全ての物質は，時間の流れの中で生まれた歴史的産物であり，その物質の中にその起源と現在までの歴史が様々な形で刻まれており，これを「物質史」と名付けました。物質史の情報は，その物質を構成する主成分・微量成分組成や元素分布，結晶構造，化学状態，集合組織，同位体組成などの情報として物質に潜在しています。各種の高感度な分析法を用いることにより，物質に刻まれた痕跡量の物質史情報を解読することができます。当研究室では，これらの物質史情報を計測する先端的手法の開発や，物質史情報を活用する以下の広領域の研究を行っています。

考古化学

考古学は，発掘により出土した遺物と遺構を研究して過去を明らかにする学問です。当研究室では先端的分析技術を用いて，考古遺物に潜在する物質史の情報を読み解き，考古学的情報として活用する研究を行っています。遺跡現地や美術館内での分析用に開発したポータブル型分析装置を使った考古遺物の化学的な特性化を行っているほか，最先端の放射光技術を利用した研究も行います。国内外の様々な文化財・考古学資料を対象に研究を進めています。

正倉院展の読売新聞ブースでガラスの考古化学の展示を担当（市民と科学技術対話の推進）

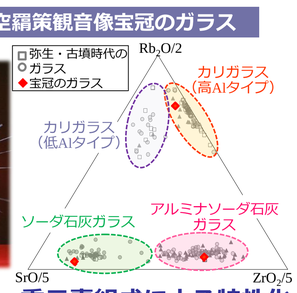


3種類の可搬型装置
① 蛍光X線分析装A6,A7)
② 粉末X線回折計A4,C8)
③ ラマン分析装置

国内での分析調査A2,D5)
- 東大寺 (観音像宝冠: 国宝)
- 日本各地の古墳出土ガラス C5,C6)
- 平山郁夫シルクロード美術館
- 北澤美術館（エミール・ガレのガラス）
- 天理大学附属天理参考館 D2)
- 古代オリエント博物館 D7,D8)
- MIHO MUSEUMA2)

日本：古代ガラスの組成変遷と起源の解明

国宝：東大寺不空羂策観音像宝冠のガラス



重元素組成による特性化

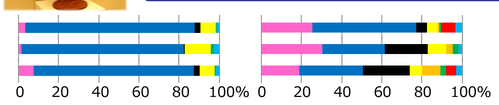
貴重な国宝の化学組成分析を行い，奈良時代の宝冠に古墳時代以前に特徴的な古いガラスが使用されていることを明らかにした。

ガラスの鉛同位体比分析

ガラスの起源を解明するために，高分解能ICP質量分析装置を用いた鉛同位体比分析を行っている。

トルコ：遺跡出土土器の重鉱物分析による産地推定

遺跡から発掘した土器を持ち帰り，含まれる重鉱物の頻度をSEM-EDSで分析して土器の産地を推定することで，当時の土器製作活動や都市間での土器交易を解明している。



土器の重鉱物組成の比較：在地品 (左) と搬入品 (右)

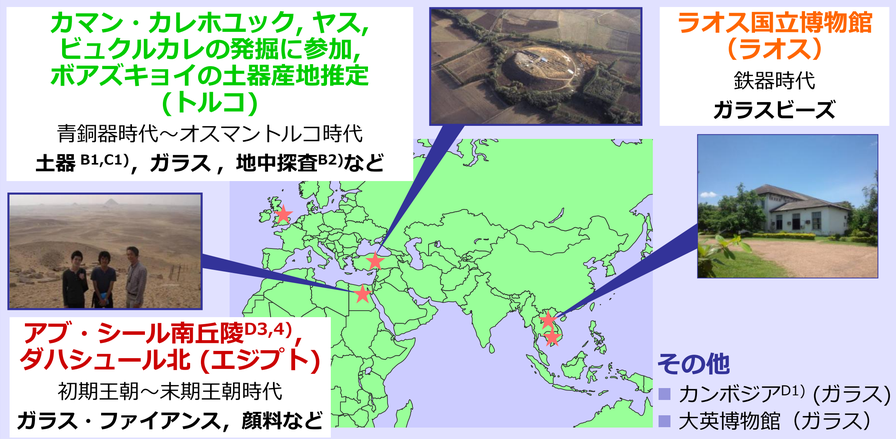
エジプト：古代ガラス・ファイアンス製品の組成変遷と製法の解明

早稲田大学との共同研究として，紀元前のガラスとファイアンス（古代セラミック製品），エジプシャンブルーなどの組成分析による原料や原料産地の推定を行っている。また再現実験・放射光等を利用した製作技法の解明も進めている。

近代ガラスの化学分析

エミール・ガレ（19世紀：フランス）のガラス作品を分析し，素材や着色技法について考察を進めている。

海外でのオンサイト分析調査地域（2012年）



鑑識化学・安全安心化学

鑑識化学は国内の大学で当研究室だけが行っているユニークな研究テーマです。高分解能ICP-MSやLA-ICP-MS，放射光X線分析などの先端分析技術を用いて，法科学応用のための新しい分析技術を開発します。犯罪現場を想定した場合の異同識別法の開発のほか，日本全国から集めた土砂の物質史情報をデータベース化して科学捜査へ応用しようというプロジェクトを進行中です。

安全安心化学では，食品の産地偽装を防止するための新しい産地判別法を開発しています。物質の起源を表す科学的な情報として，食品の微量元素組成や同位体組成に着目し，高感度蛍光X線分析装置や高分解能ICP-MSを用いて食品の物質史情報を抽出し，統計解析などを駆使して信頼性の高い産地判別技術を開発します。

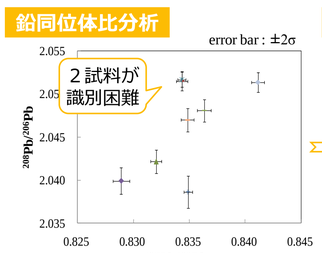
- 高分解能ICP-MSを用いた鉛同位体比による銃弾の識別法の開発
- 放射光X線分析による日本全国の土砂試料の重鉱物・重元素法科学データベースの開発A1,A8,C2)
- 高感度XRF装置，高分解能ICP-MSを用いた微量元素分析とホウ素・ストロンチウム同位体比分析による食品の産地判別C4,C7)

高分解能ICP-MSによる銃弾の異同識別法の開発

ライフル用 13点
ハンドガン用 15点

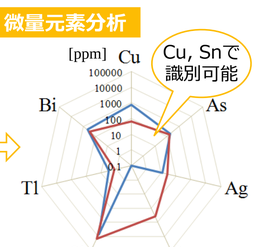
二重収束型ICP-MS (ATTOM)

鉛同位体比分析



銃弾の鉛同位体比プロット(一部)

微量元素分析



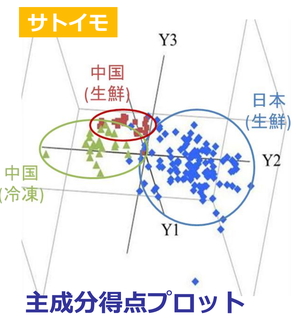
微量元素を用いた識別

鉛同位体比と微量元素組成情報の併用により，全試料を識別可能

食品の産地判別技術の開発

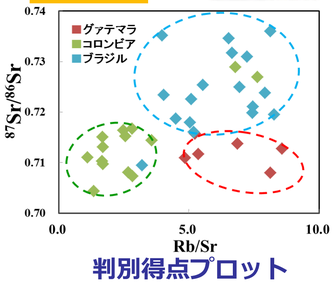
高エネルギーXRF装置 (Epsilon 5)

サトイモ



主成分得点プロット

コーヒー豆



判別得点プロット

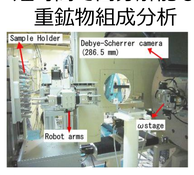
微量元素組成や同位体比により，食品の産地を識別可能

放射光X線分析による日本全国土砂試料の重鉱物・重元素の法科学データベースの開発 A1,A8,C2)

SPring-8の放射光を用いて，全国3024ヶ所の土砂の重鉱物組成と重元素組成を分析し，データベースを構築 ⇒ 科学捜査への貢献

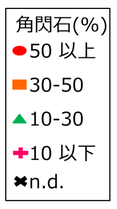
粉末X線回折

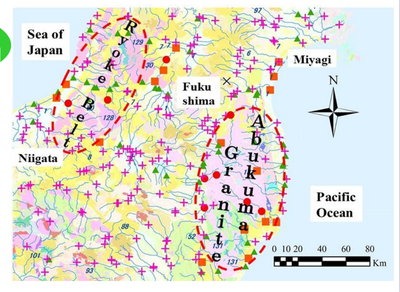
短時間で高分解能な重鉱物組成分析



放射光粉末X線回折装置 (SPring-8 BL19B2)

東北地方の重鉱物分布図

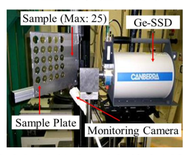




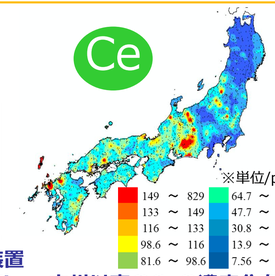
回折データから求めた重鉱物組成情報より土砂の起源を推定する

蛍光X線分析

サブppmレベルの重元素組成分析

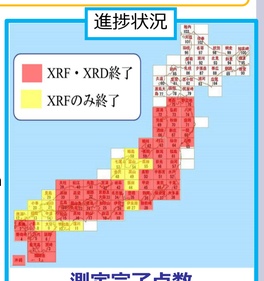


放射光蛍光X線分析装置 (SPring-8 BL08W)



本州以南のCeの濃度分布

進捗状況



測定完了点数
HE-SR-XRF：2326点
SR-XRD：1478点

重元素濃度を可視化し，地域特性化を行う

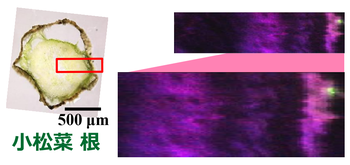
生体・環境微量元素化学

環境浄化への応用が期待される重金属蓄積植物や，原発事故に伴うCs汚染土壌・大気粉塵を対象に，放射光を用いた一粒子，細胞レベルでの重金属分布や化学状態の解明のほか，ハンドヘルド型XRFによる新規重金属蓄積植物の探索など，“グリーン＆セーフティ・ケミストリー”の研究に積極的に取り組んでいます。

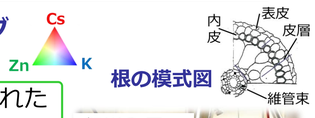
また，LA-ICP-MSや放射光といった高感度分析技術を用いて，従来では分析困難だった微量重元素の研究を進めています。

- 重金属蓄積植物の蓄積メカニズムの解明と探索C3)
- 土壌中の粘土鉱物のCs吸着メカニズムの解明
- 震災の影響を受けたアサリの微量元素イメージング

放射光による重金属蓄積植物の蓄積部位解明

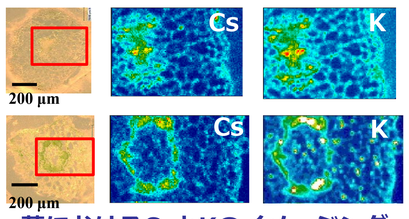


根におけるCs，K，ZnのRGB合成イメージング（左：小松菜，右，チャノキ）

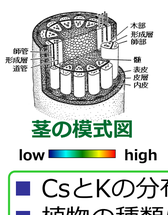


根の模式図

- 小松菜とチャノキでCsの蓄積箇所に差が見られた
- チャノキは表皮にCsを特異的に蓄積



茎におけるCsとKのイメージング（上：サラダ菜，下：小松菜）



茎の模式図

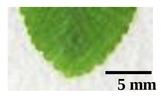
SPring-8での測定風景

- CsとKの分布に相関が見られた
- 植物の種類によって，Csの分布が異なる

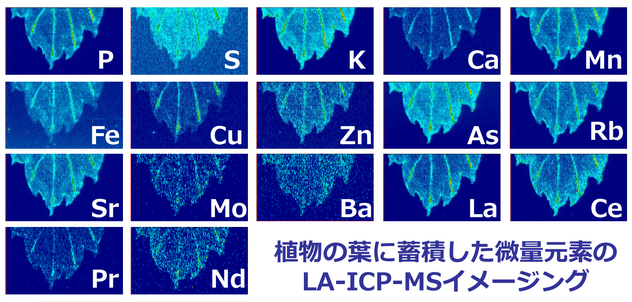
LA-ICP-MSを用いた植物の希土類の蓄積部位解明

軽元素から希土類元素や白金族元素といった微量重元素も含め，試料中に含まれるほぼ全ての元素の2次元分布を同時・高感度に分析することが可能

植物試料



測定部位



植物の葉に蓄積した微量元素のLA-ICP-MSイメージング

- 植物中の希土類元素の可視化に初めて成功
- 希土類元素は葉脈の末端部分に多く分布

LA-ICP-MSイメージングの特徴

- ○ 10 μm～1 cmオーダーという幅広い領域における高感度イメージング
- ○ 軽元素～重元素までの多元素 (最大74元素) 同時イメージングが可能
- × レーザー照射による試料破壊を伴う

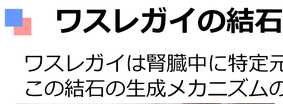
生体鉱物・鉱物資源

ある種の生物はバイオミネラル(生体鉱物)を作ることが知られています。結石も生体鉱物の一種です。結石を調べ，その個体がそれまでどの様に生きてきたかを知るための研究を進めています。

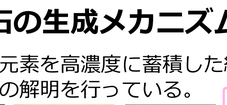
また砂漠の砂から太陽電池用シリコンを作る技術の開発プロジェクトにも参加しています。

ワスレガイの結石の生成メカニズムの解明

ワスレガイは腎臓中に特定元素を高濃度に蓄積した結石を生成することが知られている。この結石の生成メカニズムの解明を行っている。



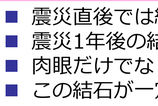
ワスレガイ



ワスレガイの結石（左：震災直後，右：震災1年後）

- 震災直後では結石に縞模様が存在しない
- 震災1年後の結石では縞模様が復活
- 肉眼だけでなく元素も縞状に分布
- この結石が一定期間毎に作り替わる可能性

震災後1年のワスレガイの結石のTOF-SIMSによるイメージング

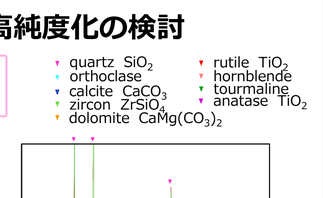


微小領域の高感度，表面分析が可能

砂漠の砂の分析・シリカの高純度化の検討

試料前処理法を組み合わせ，砂漠の砂からのシリカの高純度化のフローを検討

試料採取地



重液分離後の回折パターン比較

2012年度に発表した論文・著書・解説

A. 英文 (審査あり) (9 報)

A1) Bong, W.S.K., *et al.*, *Chem. Lett.*, **40**, 1310-1312 (2011).
A2) Azuma.Y, *et al.*, *AIHV Annales du 18e Congres*, 2009, 51-53 (2012).
A3) N. Kato, *et al.*, *AIHV Annales du 18e Congres*, 2009, 367-372 (2012).
A4) I. NAKAI and Y. ABE, *Applied Physics A*, **106**, 279-293 (2012).
A5) Y. Kawabe, *et al.*, *Electrochemistry*, **80** , 80-84 (2012).
A6) K. TANTRAKARN, *et al.*, *Archaeometry*, **54**, 508-527 (2012).
A7) Y. Abe, et al., *Journal of Archaeological Science* , **39**, 1793-1808 (2012).
A8) W.S.K. Bong, *et al.*, *Forensic Science International*, **220**, 33-49 (2012).
A9) N. Yabuuchi , *et al.*, *J. Electrochem. Soc. 2013*, **160**, 39-45 (2012).

B. 英文 (審査なし) (2 報)

B1) Bong, W.S.K., *et al.*, *Anatolian Archaeological Studies XVII 2008*, pp. 295-311 (2012).
B2) Nakai, I. *et al.*, *Anatolian Archaeological Studies XVII 2008*, pp. 321-323 (2012).

C. 邦文 (審査あり) (8 報)

C1) 五月女 祐亮 他, 『X線分析の進歩』, **43**, 331-340 (2012).
C2) 古谷 俊輔 他, 『X線分析の進歩』, **43**, 341-354 (2012).
C3) 田岡 裕規 他, 『X線分析の進歩』, **43**, 355-368 (2012).
C4) 柴沢 恵 他, 『X線分析の進歩』, **43**, 369-380 (2012).
C5) 松崎 真弓 他, 『X線分析の進歩』, **43**, 437-452 (2012).
C6) 白瀧 絢子 他, 『考古学と自然科学』, **63**, 29-52 (2012).
C7) 今井 晶子 他, 『日本食品科学工学会誌』, **59**, 338-347 (2012).
C8) 権代 紘志 他, 『分析化学』, **62**, 143-154 (2013).

D. 邦文 (審査なし) (8 報)

D1) ラプチェフ・セルゲイ 他, 『第19回ヘレニズム～イスラーム考古学研究』 (2012).
D2) 中井 泉 他, 『天理大学附属天理参考館』, 34-35 (2012).
D3) 中井 泉, 『民族藝術』, **28**, 12-13 (2012).
D4) 中井 泉, 阿部 善也, 『民族藝術』, **28**, 31-40 (2012).
D5) 中井 泉 他, 『鳳翔学叢』, **8**, 222-232 (2012).
D6) 阿部 善也, 中井 泉, 『天理参考館報』, **25**, 57-77 (2012).
D7) 阿部 善也 他, 『古代オリエント博物館紀要』, 229-260 (2012).
D8) 堀内 慧 他, 『古代オリエント博物館紀要』, 207-227 (2012).