

同時発表：
筑波研究学園都市記者会（資料配布）
文部科学記者会（資料配布）
科学記者会（資料配布）



水中の希薄な水銀イオンを高感度で検出する方法を開発 —湖沼環境を汚染する水銀の高精度モニタリングと早期発見が可能に—

解禁日：平成25年2月6日（水）午後7時
平成25年2月6日（水）午後2時
独立行政法人物質・材料研究機構

概要：

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）国際ナノアーキテクトニクス研究拠点のホアン・ヴ・チュン博士研究員、長尾 忠昭グループリーダー、青野 正和拠点長らの研究グループは、河川や湖沼などに微量に溶解した有害物質である水銀イオンを、従来の分光法よりも10倍以上高い感度で検出できることを見いだしました。検出には赤外分光法¹⁾を用いています。
2. 水銀は対処法の難しい汚染物質です。金属精錬・鉱山の廃液からだけでなく、化石燃料の燃焼や火山活動、火葬場などから排出されます。また、身近なところでは、乾電池、蛍光灯、体温計、血圧計などの廃棄物からも排出されます。水銀は室温で容易に揮発し、蒸気として大気圏内を拡散してゆくため、世界中に広がります。国連では、平成25年1月13日から多国間交渉が行われ、規制のための条約案が1月19日に採択されました²⁾。一般に生体の水銀汚染は時間をかけて蓄積され、緩やかに進行することから、水環境にある低濃度の水銀を早めに検出することは、最重要の課題です。
3. 今回、本グループは、ナノスケールの隙間を持つ金ナノ構造に、水銀イオンを選択的に吸着できるような表面コーティングを施し、水中から水銀イオンを高感度、かつ、選択的に検出できる方法を開発しました。これまで、水環境の計測には不向きであるとされていた赤外分光法において、金のナノスケール間隙に発生するプラズモン³⁾を用いることで、不要な水のスペクトルを低減しました。またナノスケール間隙内のプラズモンの増強電場により感度を増強することで、市販のフーリエ変換赤外吸収分光器⁴⁾を用いて水銀イオンの検出限界をppt（一兆分の1）レベルにまで低減できることを見いだしました。
4. 水中に溶けた金属イオンは、そのままでは赤外分光法で計測できません。しかし、今回、表面コーティング材料に選択吸着させることで、霞ヶ浦の水に意図的に含ませた30ppt程度の濃度の水銀イオンを、他の成分と共に区別して検出できました。本研究により、赤外分光を用いて、湖沼の水銀汚染を微量なレベルから評価できることが分かりました。今後は、簡便で、精密な水環境モニタリングへの展開が期待されます。また、この計測法を発展させることで、水銀以外の環境汚染や産業排水の水質モニタリングなどにも貢献することが期待できます。
5. 本研究成果は、日本時間平成25年2月6日にScientific Reportsのオンライン速報版で公開されます。

研究の背景：

水銀は室温で容易に揮発し、蒸気として大気圏内を循環し拡散してゆくため、発展途上国のみならず、世界のあらゆる場所で発生しうる、対処法の難しい汚染物質の一つとして大きな問題となっています。水銀の主な放出源は、石炭火力発電所⁵⁾や金鉱、途上国の小規模鉱山⁶⁾や金属精錬工場であり、また火山活動や火葬場（入歯のアマルガム⁷⁾の蒸発）などからの排出も問題となっています。また、身近なところでは、乾電池、蛍光灯、体温計、血圧計などにも含まれ、日常生活の中にも被ばくの危険性が多く存在します。水環境中において水銀は原子(Hg^0)やイオン(Hg^{2+})の形で溶け込み、一部メチル水銀となったものが食物連鎖を通じて魚類などの体内に蓄積し、それを摂取した動物（特にヒト）に対して脳疾患や他の慢性疾患の原因となるとされています。水銀による環境汚染や健康被害を防ぐ為、水銀の含有量や流通量を減らすことを目指した国連の政府間交渉が行われ、平成25年1月19日に規制条約案が採択されました。この水銀規制条約は「水俣条約」として今年10月に採択される予定で、加盟国は大気や水・土壌への排出削減を義務付けられます。

環境中の微量の水銀は生体内に時間をかけて蓄積され、自覚症状のないまま緩やかに汚染が進行することから、低濃度の水銀を早めに検出し対策をとることが特に重要となります。それゆえに、大気環境と共に水環境中の水銀イオン (Hg^{2+}) のモニタリングは非常に重要です。このような微量な水銀汚染を検出する方法として、ガスクロマトグラフィーや還元気化原子吸光法等が知られています。これら方法では専用の高価な装置を導入したり、検出対象からメチル水銀を適切に抽出処理することなどでppb（十億分の1）、pptレベルの感度で水銀を検出できます。一方で、既存の装置を流用し、より安価・簡便に計測できる水銀の検出法があれば、より多くの観測者が簡便に水銀汚染の監視を行うことが可能となり、汚染の防止と健康被害の予防に広く役立つと考えられます。例えば、光を用いる簡便な検出方法の一つとして、水銀と反応する試薬の色で見分ける比色分析法が知られていますが、感度はppm（百万分の1）のレベルに留まります。

今回の研究成果：

今回本グループは、ナノスケール間隙を高密度に有する金ナノ構造の表面に、水銀イオンを選択的に吸着できる分子をコートした材料を開発しました（図1 (c)）。この方法では、金によるナノスケール間隙に電磁場を強く集中させることで、計測の妨げとなる水からのバックグラウンドスペクトルを大幅に低減できます。また電磁場集中効果により分子振動のスペクトルを増強させることで、通常のフーリエ変換赤外吸収分光装置を用いて水銀イオンの存在を高感度に検出することができました。

赤外線は物質の原子・分子振動を高感度に計測できるため、地球温暖化に関連する二酸化炭素濃度の監視や宇宙空間における気体分子や固体（ダスト）の計測などに使用されます。一方、水中の微量物質の計測に対しては水自身の振動スペクトルが邪魔をするため、そのままでは難しいという側面があります。今回の開発では、赤外線のこのような弱点をクリアしつつ、赤外分光の長所である分子振動に対する高い感度をさらに高めることで、水中の微量の水銀の検出に成功しました。

今回の実験では、水銀で汚染された環境水を模す為に、霞ヶ浦（図1 (b)）の水を用いました。採取した水の汚泥を簡単にろ過した後、微量の塩化水銀(II)溶液を注入し、計測を行いました。霞ヶ浦の水の中の塩化水銀(II)の濃度を、36.8ppbから36.8pptまで変化させ、全反射の光入射条件で赤外吸収分光測定を行いました。水銀を選択吸着させる表面コーティング材料には、チオール基で終端した15個のチミンを塩基列に持つDNA分子を採択しました（DNAアプタマー⁸⁾、図1 (a)）。このDNAアプタマーをAu表面上にコーティングし、これに水銀イオン (Hg^{2+}) が取り込まれる際のスペクトル強度を計測した際に、この強度が水中の水銀濃度にはほぼ比例することを見いだしました。図1 (a)、(c)は金表面にコートしたDNAアプタマーに水銀イオン (Hg^{2+}) が取り込まれる様子の模式図を表しています。金のナノギャップ⁹⁾の中で分子が水銀イオン⁺を取り込むと、DNAアプタマーの構造が変化して、増強された赤外スペクトル中の 1400cm^{-1} の振動数にピークが生じます（図2の赤色のスペク

トル)。もちろん、スペクトル中には、霞ヶ浦の水の中に存在する生体由来のアミノ酸やたんぱく質によるスペクトルも同時に計測されていますが（図2の緑色のスペクトル： α 、 β 、 γ ）、水銀由来のスペクトルと良く分離しているため影響は殆どありませんでした。図3は水銀のスペクトル強度を縦軸に、水銀イオンの濃度を横軸にとってプロットしたものです。水銀のスペクトルのピークの大きさは水銀イオンの濃度にほぼ対応していることが分かり、赤外吸収スペクトル強度から水銀濃度が決定可能であることが分かります。

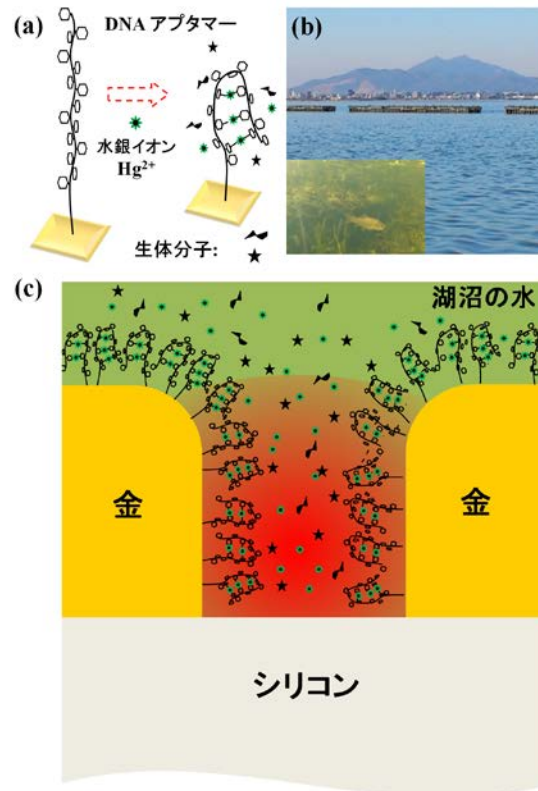


図1 (a) 表面コーティング材料 (DNA アプタマー) の模式図。水銀イオンだけが選択的に吸着し、生体分子は吸着しない。(b) 環境水を採取した霞ヶ浦。(c) 表面コーティング材料で覆われた金表面のナノスケール間隙の模式図。

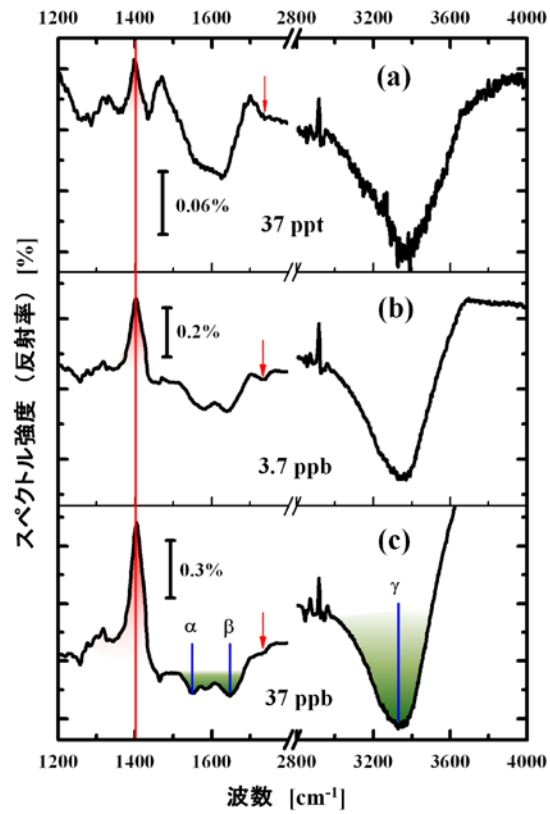


図2 霞ヶ浦の水の中の塩化水銀(II)の濃度を 36.8ppb から 36.8ppt まで変化させ測定した、赤外吸収スペクトル。赤色のスペクトルは水銀イオンによるスペクトル。緑色のスペクトルは霞ヶ浦の水の中の生物に由来するアミノ酸やタンパク質などの生体分子の吸収スペクトル。

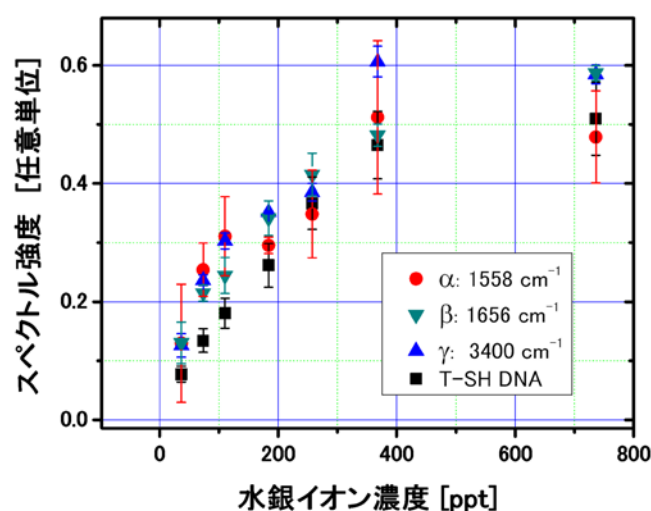


図3 霞ヶ浦の水の中の水銀イオンの濃度 (ppt レベル) と赤外吸収スペクトルとの関係。■T-SH と表示したデータ点が水銀イオンに関連したスペクトル強度。α、β、γのスペクトルは霞ヶ浦の水に含まれるアミノ酸、タンパク質などからのスペクトル。(水銀吸着により DNA アプタマーが折れ曲がることで、ナノスペース間隙に入り込んだ分子。一回の測定でこれらの成分を区別して、水銀のみを ppt レベルで検出できることが分かる。)

社会への波及効果と今後の展開：

赤外吸収分光法は大気中のガス分子や、高分子膜などの分析に用いられる方法ですが、今回の研究では分子振動を持たない水中の金属イオンでも検出が可能であることを見いだしました。また、特別な前処理なしの環境水を市販のフーリエ赤外分光装置を用いて計測可能です。このため、実際の使用に際してコスト面・迅速さでのメリットが大きいものと考えています。同じく光を用いて水を分析する手法として、表面プラズモンセンシング法¹⁰⁾や表面増強ラマン散乱法がありますが、我々の方法はこれらの計測法に比べて1～2桁程度優れた結果を示しています。本研究では、広く普及している赤外分光法が、水中に溶けた微量の金属イオンの計測にも十分応用可能なポテンシャルを持つこと示しました。また、水銀イオン以外にも、DNAアプタマーの塩基配列を変えることで、アミノ酸やタンパク質の検出も同レベルの感度で計測可能であることを確認しています。本研究は赤外光を用いたセンシングの可能性を広げる重要な成果であり、今後水質管理や生体材料のモニタリングにおいて役立つものと期待されます。

用語解説

1) 赤外光、赤外分光法

人間の目に見える範囲の波長を持つ光より、長い波長を持つ光。赤色の光より長い波長である1マイクロメートルから10数マイクロメートルの長さの波長をもつ光。赤外分光法とは、赤外光を測定対象に照射し、その透過あるいは反射光を計測し、スペクトルを得て対象物を同定する方法。

2) 水銀の規制

国境を越える水銀汚染の拡大と健康被害を防ぐため、国連環境計画（UNEP）が水銀の輸出や含有製品の販売を原則として禁じる条約の素案をまとめた。1月にジュネーブで開かれた国連交渉を経て、2013年10月に熊本で開く国際会議での署名・採択を目指している。

3) プラズモン共鳴

金属中の電子が強く振動する現象をプラズモン共鳴と呼ぶ。この現象が生じると、金属の表面に強い電場が生じる。この、電場増強が生じた表面に分子が吸着すると、分子の赤外吸収スペクトルが増強される。本研究で用いた材料は、赤外帯域で強いプラズモン共鳴を持ち、ナノスケール間隙の中で特に強い電場増強が生じる。このため、間隙の中にある測定対象のスペクトルは増強される。一方、この電場は間隙の外のある水には殆ど達せず、このため、水のスペクトルを減少させることができる。

4) フーリエ変換赤外吸収分光器

セラミクスヒーターなどの赤外光源からの連続光を試料に照射し、干渉パターンをコンピューターでフーリエ変換することで対象物の吸収スペクトルを取得し同定する装置。連続光による広いエネルギー範囲の入射光を同時に測定できることから、短時間で簡便な測定が可能。

5) 石炭火力発電所

水銀の総排出量の3分の2はアジアからの排出が占め、そのうち石炭火力発電からの放出が半分近くに達する。例えば、国連環境計画によると、経済成長に伴う電力需要が増えている中国は、2010年の大気への水銀排出量全体のうち、少なくとも3割を占めるとされている。

6) 小規模金採掘

水銀は主に東南アジア、南米、南アフリカなどでの小規模金採掘に需要がある。これと化学工業用の触媒からの水銀の排出量と合わせると、世界の総排出量の5割を超えるとされる。

7) アマルガム

混合物の意味。水銀は他の金属との合金を作りやすく、多くの場合低温で熔融する。例えば水銀に金を接触させると金を水銀中に吸い込み、金アマルガムになる。これを熱して水銀を蒸発させると、そのあとに金のみが残る。小規模金鉱ではこの方法を利用して金採掘が広く行われている。柔軟性が高く、入歯の材料としても過去に良く使用された。

8) DNA アプタマー

特定の分子と強く結合する能力を持った核酸分子（デオキシリボ核酸 DNA、リボ核酸 RNA 分子）、ペプチドなどのこと。標的がタンパク質の場合「溝」や「へこみ」といった立体構造を認識して結合するが、本研究ではチミン塩基が Hg^{2+} と強く選択的な結合をする性質を利用した。

9) ナノスケール間隙

二つの金属の間に存在するナノスケールの幅を持った隙間。これにプラズモンが生じると、両側の金属表面に電荷が蓄積されて、大きな電場が生じる。隙間をナノスケールにすることで、電場の増強効果は強まり、このことにより測定対象のスペクトルを強め、かつ、不要な水からのスペクトルを小さくできる。

10) 表面プラズモンセンシング法

表面プラズモンセンシング法とは、金属表面に分子等が吸着した場合の表面プラズモン振動数の変化を検出して吸着をモニターする方法。

掲載論文

題目：Monitoring the Presence of Ionic Mercury in Environmental Water by Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy

著者：Chung V. Hoang, Makiko Oyama, Osamu Saito, Masakazu Aono and Tadaaki Nagao

掲載誌名：Scientific Reports (2013) (巻・号・頁は未定)

謝辞：

本研究の一部は、科学研究費補助金 若手研究 (S) の支援を受けて行われました。

(問い合わせ先)

独立行政法人 物質・材料研究機構

企画部門 広報室

TEL 029-859-2026 FAX 029-859-2017

(研究内容に関すること)

独立行政法人 物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 グループリーダー 長尾忠昭

TEL 029-860-4746

E-mail NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp