



14 分析化学への誘い

東京理科大学理学部応用化学科

中井 泉 教授

「物質史」から
物質の過去を
読み出し
幅広い分野に
応用する

このコーナーでは、私たちの社会や生活に身近な研究テーマをわかりやすく紹介する。第一線で活躍されている研究者の研究内容を中心に、学問の仕組みや今後の可能性などについて、インタビューする。

物質を構成している成分を明らかにする方法を開発し、応用するのが分析化学と呼ばれる領域です。成分が解明できれば、その物質の成り立ちがわかり、その物質に関連した歴史を読み取ることが可能になります。中でも蛍光X線を利用した分析は、分析対象を破壊することなく、極めて微量な元素の情報も読み出すことができ、農作物の産地特定から環境浄化、考古学から犯罪捜査まで、非常に広い範囲に応用されています。

全ての物質は歴史的連続性を持ち 起源や履歴に関する情報を内包する

この世界は、約150億年前のビッグバンから始まりました。ビッグバンの最初は光、すなわちエネルギーしかありませんでしたが、その後、素粒子が誕生し、水素原子やヘリウムが生まれ、やがて核融合で重元素ができ物質世界が形成されました。さらに、分子や鉱物ができて、星が形成され、生命が誕生し、人類へと進化してきました。その人類は、科学技術の力で次々と新しい物質を作り出し、巨大な物質社会を築いています。

ここで重要なのは、地球上の原子の数は一定だということです。地球が誕生してから、大気や地殻を構成する物質はもちろん、生命体を形作る物質や、人類が新たに創出した物質も含めて、その総量は不変であり、ただ、形を変えているにすぎないのです。物質は、過去のある時点で誕生し、複雑な因果関係の中で変化しながら連続性を保って存在しています。

(*1) 耳石を分析…耳石は魚類などの頭部にある炭酸カルシウムの結晶。1日単位で成長するため、年齢判断などに役立つ。海水にはストロンチウム(Sr)が多いので、耳石に含まれるSrの含有量が減った時期が川に上った時期と特定できる。

すなわち、すべての物質は歴史を持っており、私はそれを「物質史」として捉えています。物質には、誕生の起源や、変化の履歴に関する情報が潜在的に書き込まれており、高感度な分析手法を使えば、その情報を読み出すことができます。物質史を解読できれば、その物質に関わる多くの歴史事情が明らかになるのです。

例えば、遺跡から発掘された土器には、ある原料から人の技術によって作られ、売られ、使われ、現在まで存続して出土したという歴史があります。土器の成分の詳細がわかれば、どこの土を使ってどんな技術で作られたのか、当時の交易や文化状況、さらに、現在までの環境変化などに至るまで、多くのことを解明できます。

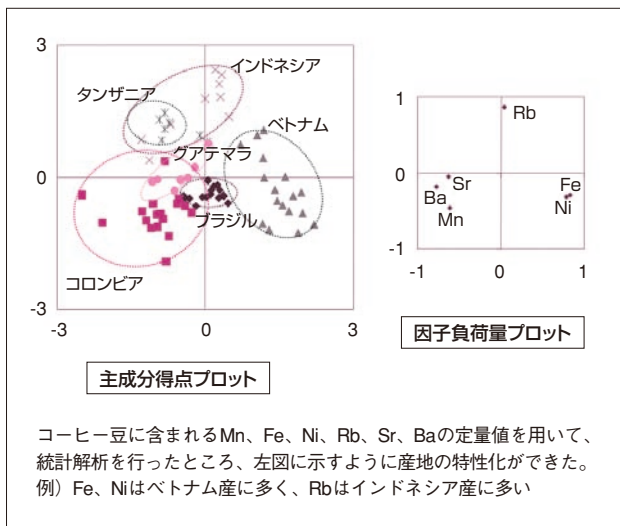
近年、問題になっている食品の産地偽装も、物質史をたどることで見破ることができます。農作物や食肉、魚介などは、基本的に生育した環境中の物質を体内に取り込んでいます。土壤に含まれる微量成分の含有量や割合は、それぞれの土地で特徴がありますから、成分を分析すればどの土壤で育ったものなのかがわかります。ちなみに、コーヒー豆を分析した結果、産地によって微量成分に明らかな違いがあることが判明しています<資料1>。また、海水と淡水とでは含有する元素が異なりますから、海と川を回遊するウナギについても、頭部にある耳石を分析(*1)すれば、川に上った時期が特定できます。

私の研究室では、「鑑識化学」「考古化学」「環境化学」の3つの分野を中心に、物質史を読み解く分析技術の開発や、その応用研究を推進しています。

蛍光X線スペクトルを分析して 微量に含まれる元素などを特定

分析には、主に蛍光X線分析という手法を用います。物質にX線を照射すると、蛍光X線という元素に固有のX線が出ます。照射したX線のエネルギーでエネルギー

<資料1> コーヒー豆の含有微量元素による産地判別



提供：中井教授

の低い軌道の電子が弾き飛ばされ、原子が励起(*2)され、その結果エネルギーの高い別の軌道から空いた軌道に電子が供給され、その安定化エネルギーが蛍光X線として放出されるのです。元素によって原子はそれぞれ異なった電子のエネルギー準位を持っているから、その違いが発生する蛍光X線エネルギーの違いとなって現れます。そこで、蛍光X線のエネルギーを測れば元素の種類が、強度から含有量がわかるのです。

蛍光X線を使った分析は、基本的には試料を壊さないので、考古資料や、美術・工芸品、鑑識資料などの分析には最適です。ただし、これらの資料は、分析装置のある場所まで移動させるのが難しい場合も少なくありません。エジプトなどは、出土品の国外への持ち出しを認めていません。そこで当研究室では企業と共同で、現地を持ち運べるポータブルX線分析装置の開発も行っています。現在使っているものは、ポータブル機器としては世界最高感度を持っており、世界各地で貴重な試料を分析しています。

また、太陽の一億倍もの明るさを持つ放射光を使った蛍光X線分析も手がけています。放射光とは電子をほぼ光速まで加速した後、磁石で進行方向を曲げたときに発生する強力な電磁波のことで、これを照射すると、極めて微量な元素も検出できます。兵庫県の「SPring-8」は、世界最高性能の放射光を発生させることができる施設で、マイクロビームを使えば、数ミクロンの空間分解能で分析できます。このような先端技術を使った分析手法の確立や応用研究も進めています。

(*2) 励起…原子や分子などが、エネルギーの最も低い安定した状態から、他との相互作用によって、より高いエネルギー状態に移ること。

(*3) 異同識別…2つ以上の物質が同一（の起源をもつ）かどうかを証明すること。

蛍光X線分析の技術を使って
犯罪捜査や環境問題にも貢献

蛍光X線分析がどんな研究に応用されているのか、いくつか具体例を上げて紹介していきましょう。

●毒カレー事件の立件に貢献

まずは「鑑識化学」の分野です。犯罪捜査は、人の供述や物的証拠から、犯罪を合理的に再現していくものです。人はウソをつきますが、物質はそれ自身、ウソをつきません。そこで証拠物質の物質史を正しく解き明かし、事実関係を明らかにしていくのです。

例えば、1998年に発生した「和歌山毒カレー事件」では、カレーに混入された亜ヒ酸と、容疑者の自宅にあった亜ヒ酸の同一性が問題になりました。しかし、容疑者自宅のプラスチック容器に付着していた亜ヒ酸は極めて微量で、捜査当局では分析できなかったため、私の研究室に異同識別(*3)の依頼がありました。

どんなに純度の高い物質にも必ず不純物が含まれており、異同識別ではそれが重要な役割を果たします。亜ヒ酸を分析するに当たっては、スズ、アンチモン、ビスマス、モリブデンに注目しました。これらの不純物は非常に微量ですが、原料の産地や精錬技術などにより、最終生成物の亜ヒ酸に含まれる特徴が決まってきます。SPring-8の放射光を使って分析したところ、異同識別を依頼された2つの亜ヒ酸は同一であることが判明し、最高裁判所でも最重要証拠として採用されました。これは、科学捜査で放射光が使われた初めてのケースでした。

●世界最古の鉄剣は宇宙から!?

「考古化学」の分野では、ポータブル装置が大活躍します。研究室では、ギザ、アブ・シーラ、ラーヤ(いずれもエジプト)、シェ・ハマッド(シリア)、カマン・カレホユック(トルコ)など中東の遺跡で活動する発掘隊に依頼されて、化学分析を行うケースが増えており、中東地域の物質移動について研究を進めています。

PROFILE



中井泉(なかい・いずみ)
東京理科大学理学部応用化学科教授

筑波大学化学研究科博士課程修了。筑波大学化学系助手、講師、東京理科大学理学部助教を経て、1998年より現職。2005年から東京理科大学グリーン光科学技術研究センター長、2010年からは同グリーン&セーフティ研究センター長を兼任。X線を用いる新しい先端的分析手法を開発し、「鑑識化学」「考古化学」「環境化学」などの分野に応用。さまざまな分野の試料の「物質史」を読み解いている。



トルコのアラジャホユックの遺跡で発見された鉄剣は、4千数百年前のお墓から出土した、世界最古の鉄剣です<資料2>。鉄の精錬技術が発明される前ですから、どのように鉄が作られたのかが問題となりました。そこで、ポータブル装置を持ち込んで、刀剣部分の分析を行ったところ、ニッケルの含有量が非常に多く、隕鉄（鉄隕石）を使ったものであることが判明したのです。

考古ガラスに関する広域調査も行っています。ガラスは、シリアやメソポタミアなどの中東で誕生し、シルクロードを通してアジア各地に伝わっていったと考えられています。正倉院にあるガラスはペルシャから伝わったものであることがわかっています。また、唐招提寺にある鑑真和尚が伝えたといわれるガラスも中東のもので、日本の古墳から出土したガラスは東南アジアやインドから伝わったものであることを私たちは明らかにしています。

そこで、私たちは陸のシルクロードに対して、「海のシルクロード」に相当するものがあつたのではないかという仮説を立てて、ポータブル分析装置を駆使して東南アジアやインドで出土するガラスを調べ、その仮説を実証したいと考えています。

●植物に重金属を浄化させる

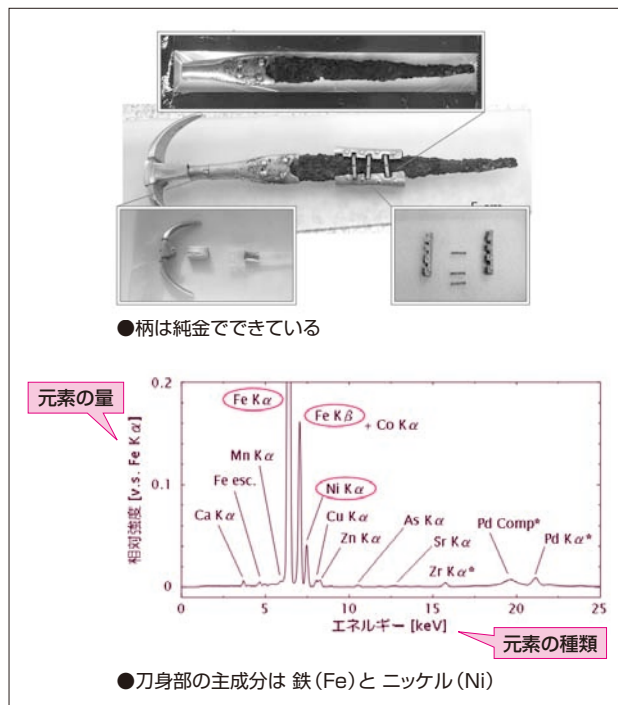
「環境化学」の分野では、植物を使った環境浄化に取り組んでいます。ある種の植物は、ヒ素やカドミウムなどの有毒元素を体内に蓄積することが知られています。例えば、シダはヒ素を22,000ppm、カラシナは鉛を30,000ppm蓄積することがわかっていますが、その性質を利用して汚染された土壌の浄化を目指すのが、ファイトレメディエーションと呼ばれる分野です。汚染土壌にそれらの植物を植え、有害元素を吸収したところで刈り取り、焼却等により安全に有害元素を回収するわけです。

放射光のマイクロビームを使って分析すると、植物のどの部分に、どのように有害元素が蓄積されるかが細胞レベルの分解能でわかります。シダの場合、ヒ素を与えると、30分程度で胞子の回りにヒ素が蓄積をはじめ、24時間後には全体に広がるようになりました。こうした研究は、有害元素の除去に効果的な植物を探すことや、品種改良を行うことに役立ちます。

！文理融合型の共同研究を通して
！応用分野の拡大に期待

蛍光X線分析は、他にもさまざまな学問分野への応用が可能です。その学問分野が蓄積してきた研究成果に、

<資料2>世界最古の鉄剣とそのスペクトル



提供：中井教授

新しい分析技術を導入することで、新たな研究領域が生まれます。従って、私たちの研究室では他分野との共同研究が非常に多いのです。

考古学の場合、出土遺物について調べようとすると、まずは形や様式、文様などの目視による情報から考察していくことが基本です。そのため、出土例が少ない遺物に関しては研究が進みにくい面があります。しかし、蛍光X線分析などの理系の分析手法を使って物質史を明らかにすれば、様式だけではわからなかった潜在情報がわかってきます。それによって、考古学も発展していくわけです。実際、研究室の学生たちは、現地で考古学者と一緒に議論しながら分析し、文理融合的な研究を行っています。

美術鑑定でも力を発揮しています。今年3月には、静岡県熱海市のMOA美術館に所蔵されている国宝「紅白梅図屏風」(尾形光琳作)の金箔部分こうはくばいすびょうぶを分析し、近年の調査で金箔ではないとされて問題となっていた部分が、確かに金箔であることを明らかにしました。また、5月には、岡山市のオリент美術館で今秋開催される中東の銀製品の展示のための組成分析も手がけました。

蛍光X線分析は、まだまだ感度を高くすることが可能ですし、装置の小型化、簡易化をいっそう進めていくことも重要です。そうなれば、さらに応用分野が拡大していくことが期待されます。