NANOSYSTEM PHOTONICS G

第11回環境研究シンポジウム
2013年11月13日一橋大学一橋講堂

水中の汚染物質の検出法の開発
～ナノ材料と光を用いた高感度な検出法について～

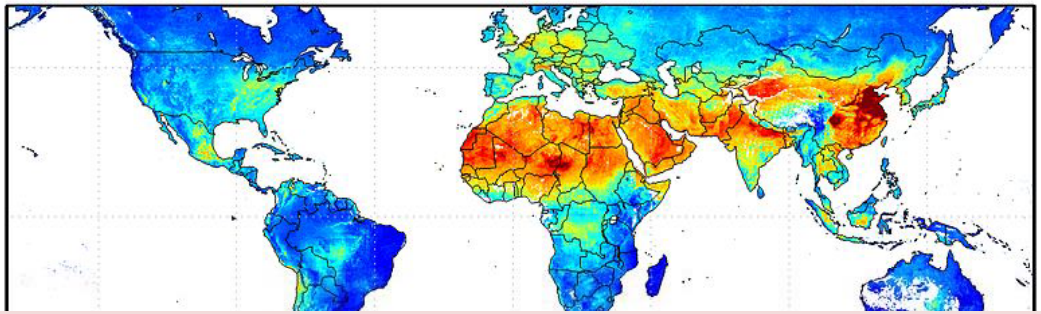
物質・材料研究機構　国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
グループリーダ
長尾　忠昭

協力：　京都電子工業株式会社　　営業企画部
国連環境計画　リソースパーソン
田口　正

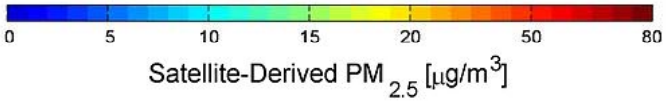
Nano Revolution for the Future

地域・国境を越えて飛来する有害物

PM2．5



PM2．5の分布 (アメリカ航空宇宙局 NASA)

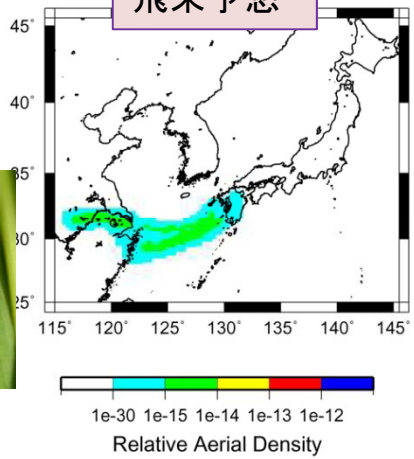


中国で8600人死亡

イネの害虫ウンカ

ウンカとそれによる坪枯れ被害

飛来予想

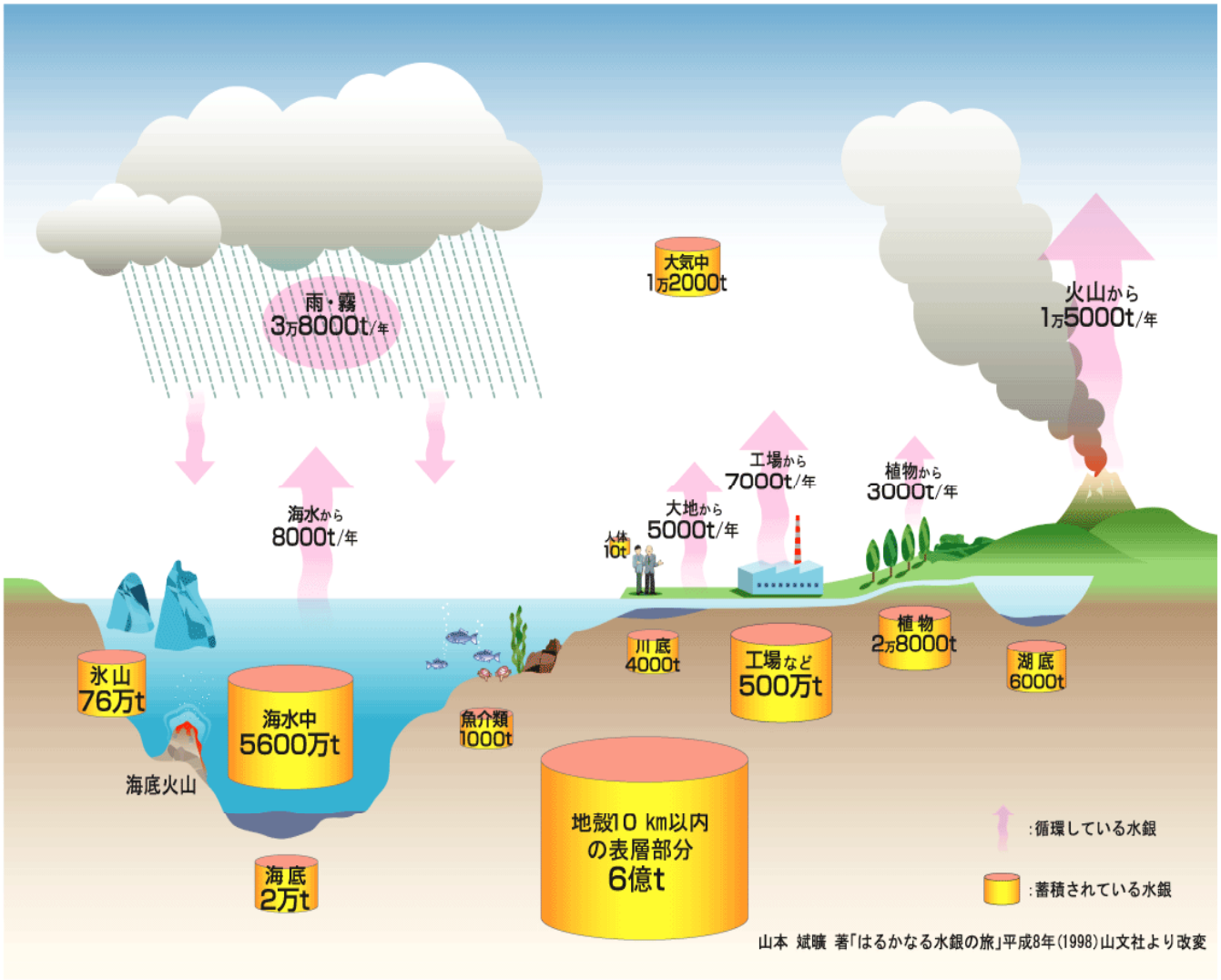


放射性物質

農研機構　九州沖縄農業研究センター　大塚彰

NIMS NANOSYSTEM PHOTONICS G

水銀： 容易に気化するために地球規模で循環



火力発電、金鉱、産業廃棄などの人間活動だけでなく、火山活動により、大気中に放出され、降雨とともに地表に降り河川・湖沼や海水中に流れ込む。

蒸気圧が高く、容易に気化し、大気中を自由に移動するため、<u>世界規模での対策が必要</u>！！

From: Minamata Disease Archives, http://www.nimd.go.jp/archives//index.html

人間活動による水銀の放出

NANOSYSTEM PHOTONICS G

過去

大仏、仏像のメッキ:

金と水銀を混ぜ、像に塗布後、水銀を蒸発させる。(奈良時代に流行った疫病は水銀蒸気も原因？)

近代・現代

吉田ら、八戸大学紀要第35号，83頁

小規模金鉱:

水銀アマルガム法による金抽出。周辺の大気中水銀濃度は250,000μg/m^{3}に達し非常に危険！

現代

石炭発電:

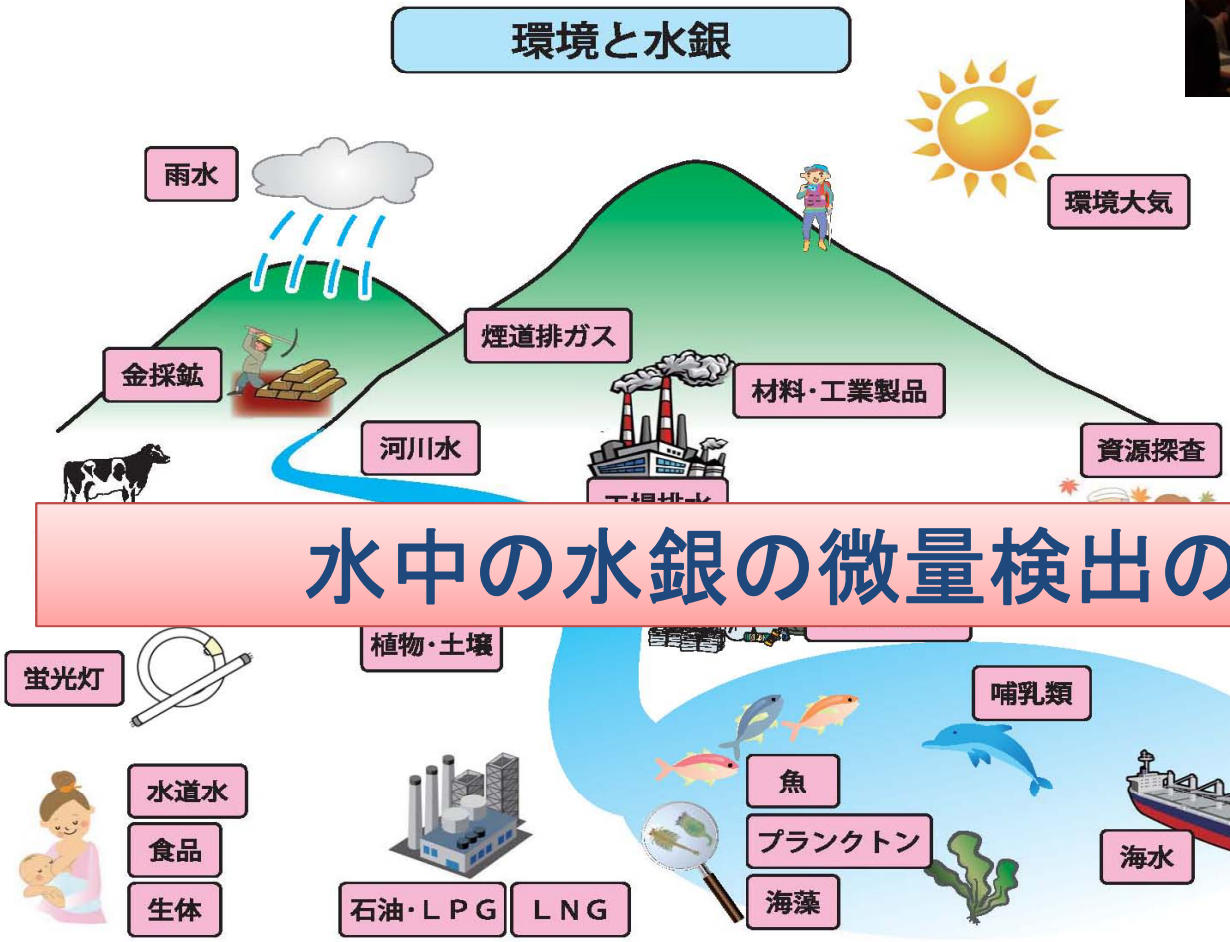
アジア諸国からの排出が全世界の半分以上。中国、インド発電所からの放出が大部分。

その他の水銀利用:

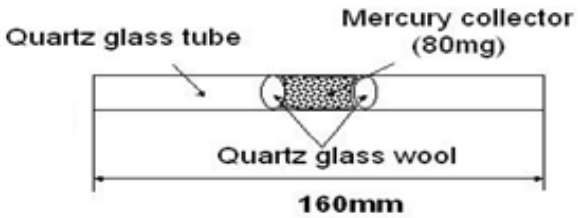
- 赤チン消毒液
- 乾電池・ボタン電池(1995年に全廃)
- ワクチンの防腐剤
- 虫歯充填剤
- 水銀式体温計、血圧計

世界規模での組織的な水銀放出の規制と監視が必要！

- 国連環境計画（UNEP）管理理事会により、水銀の供給、貿易、費用、排出、廃棄等を規定して議論するため、5回の政府間協定開催された。そしてこれまでの成果を踏まえ、今年の10月9日熊本市で締結国による水銀に関する水俣条約の署名がおこなわれた。



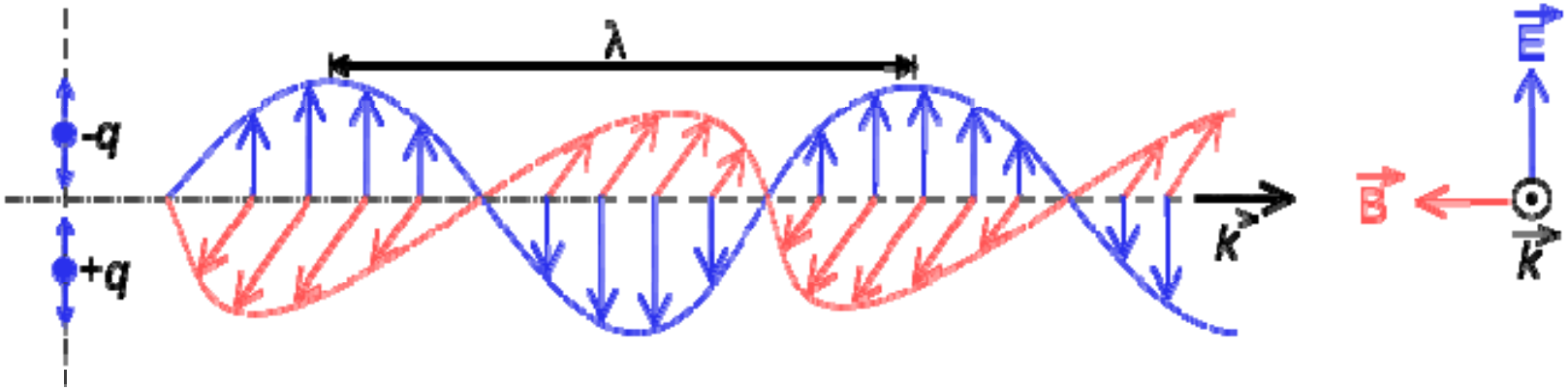
水中の水銀の微量検出の必要性

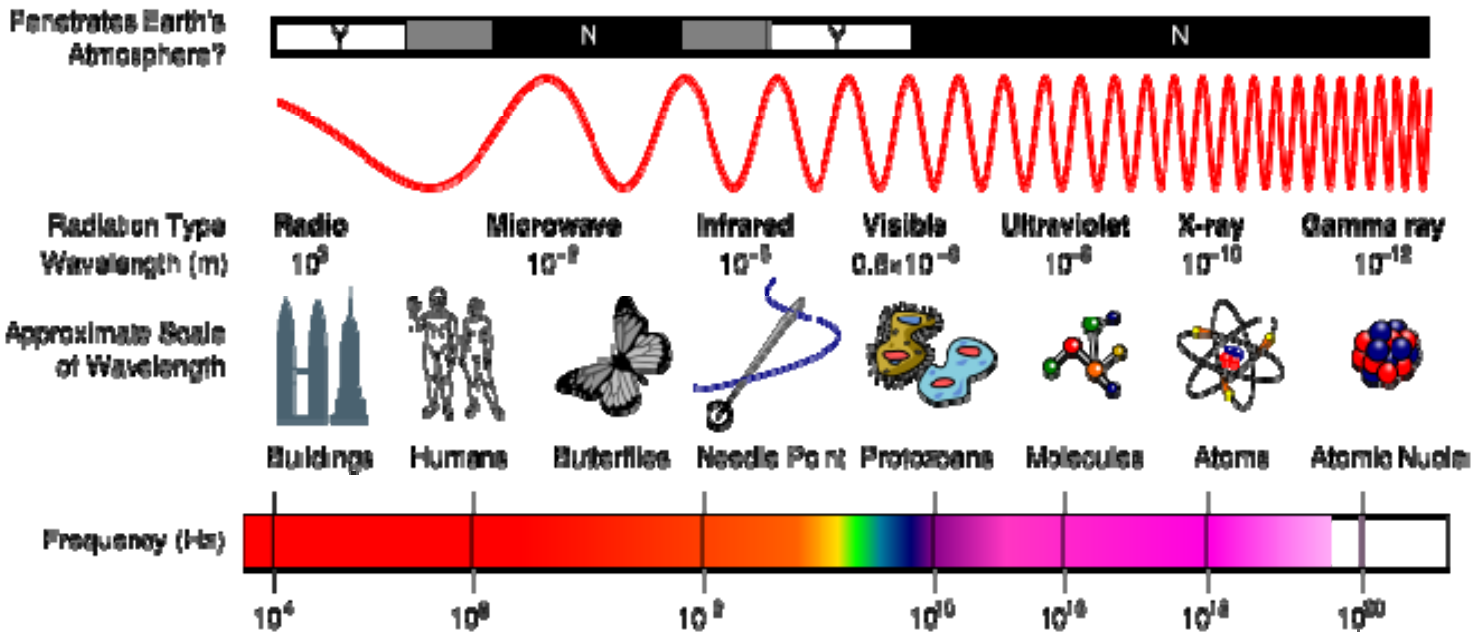


アマルガム水銀捕集管

NANOSYSTEM PHOTONICS G

光は電磁波の一種





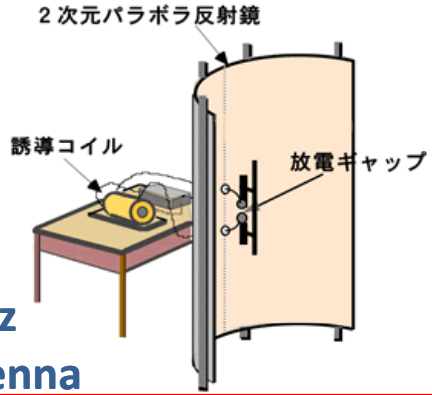
電磁波の増幅器・共振器： アンテナ

NANOSYSTEM PHOTONICS G

Meter scale

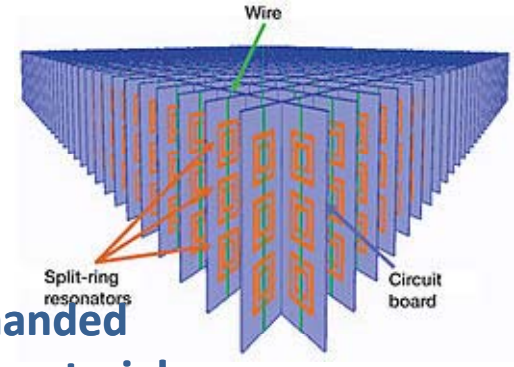
Broadcast antenna

Centimeter scale

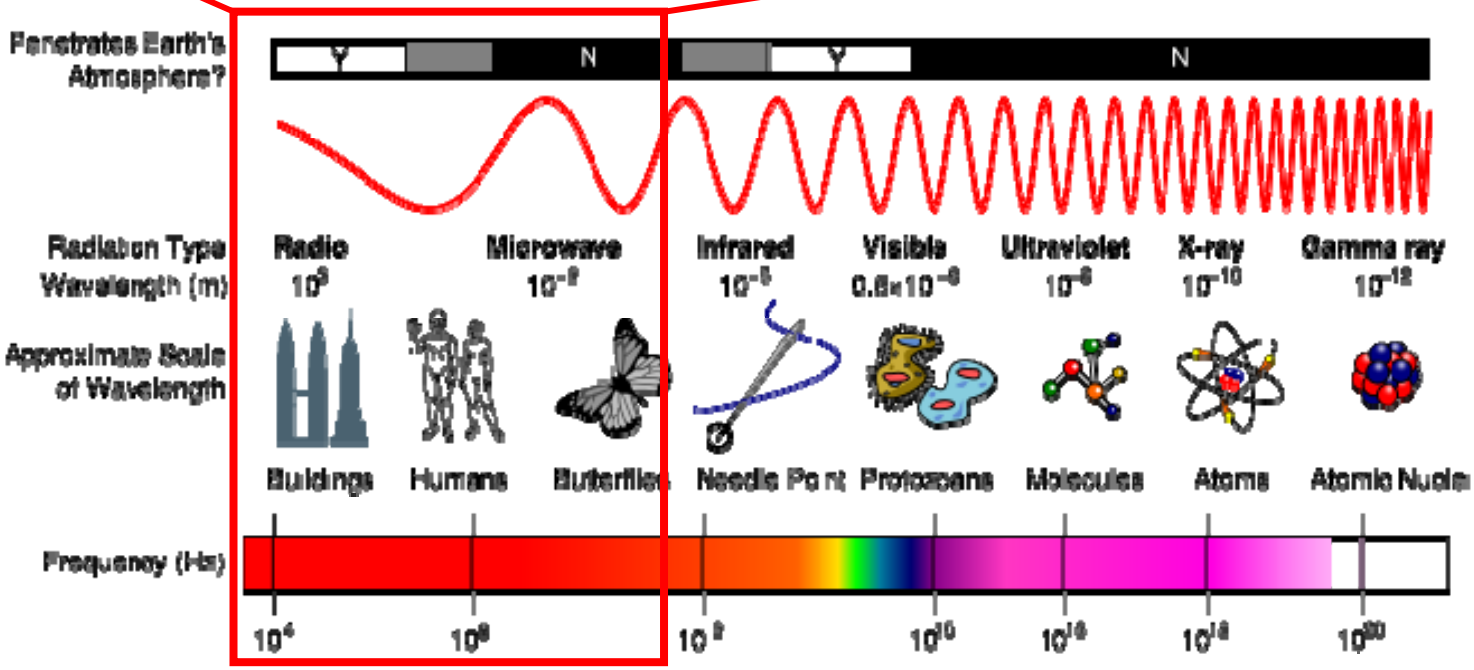


Hertz antenna

Millimeter scale

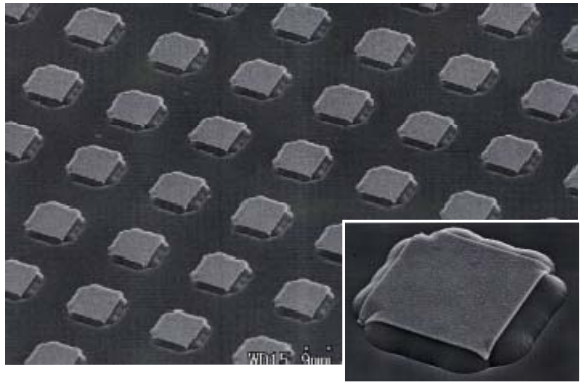


Left-handed metamaterials

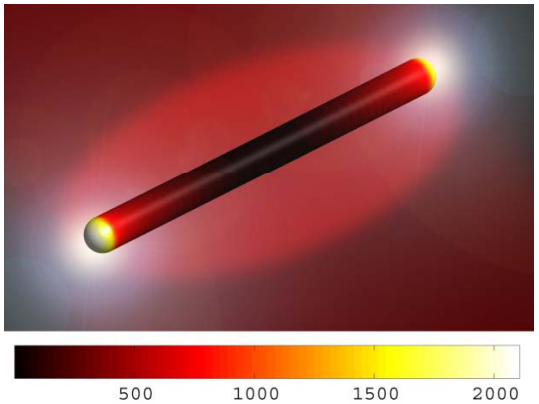


ナノサイズの光の増幅器・共振器： 光のナノアンテナ

NANOSYSTEM PHOTONICS G

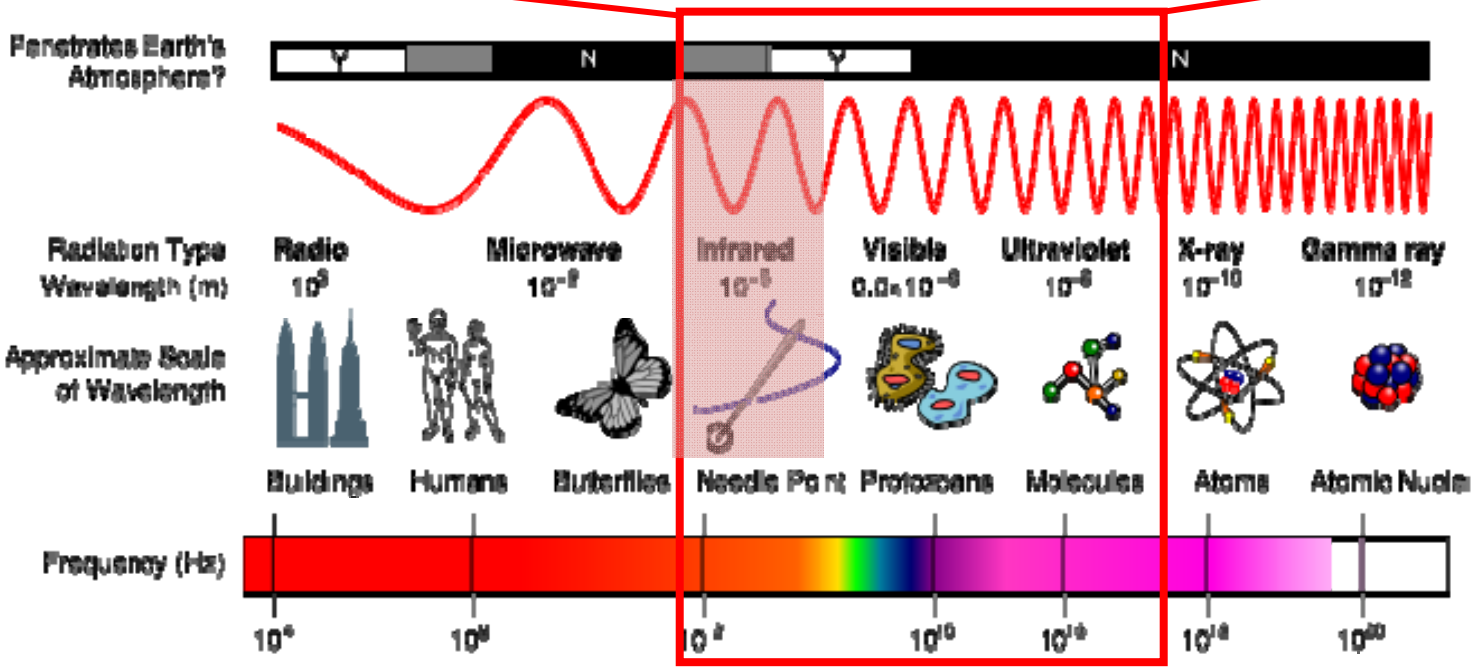


THz共振器：
NIMS　MANAファンドリ製作



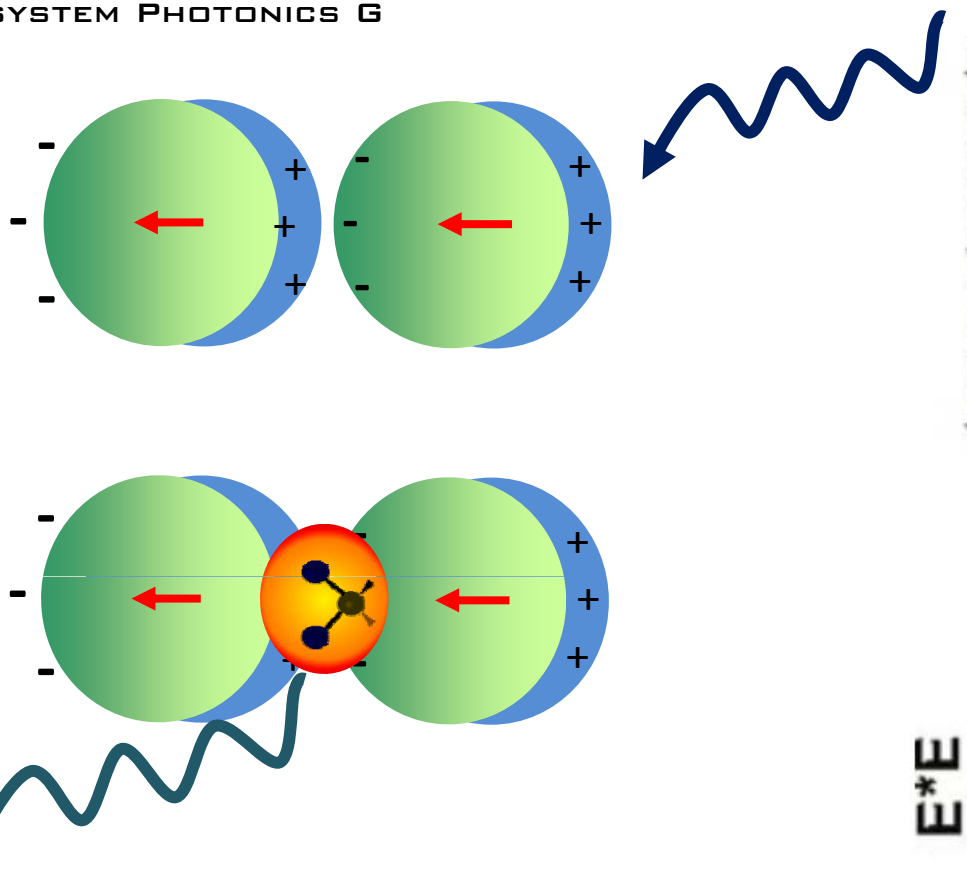
計算　J. Aizpurua,　ドノスティア物理研究所

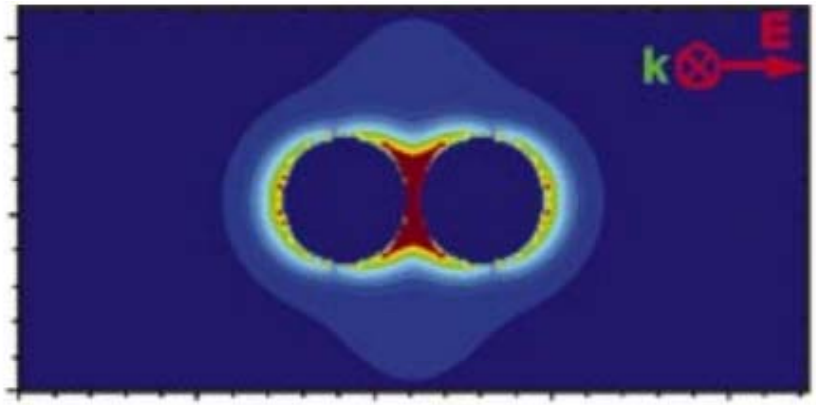
広帯域赤外共振器：
NIMS　ナノシステム光学G

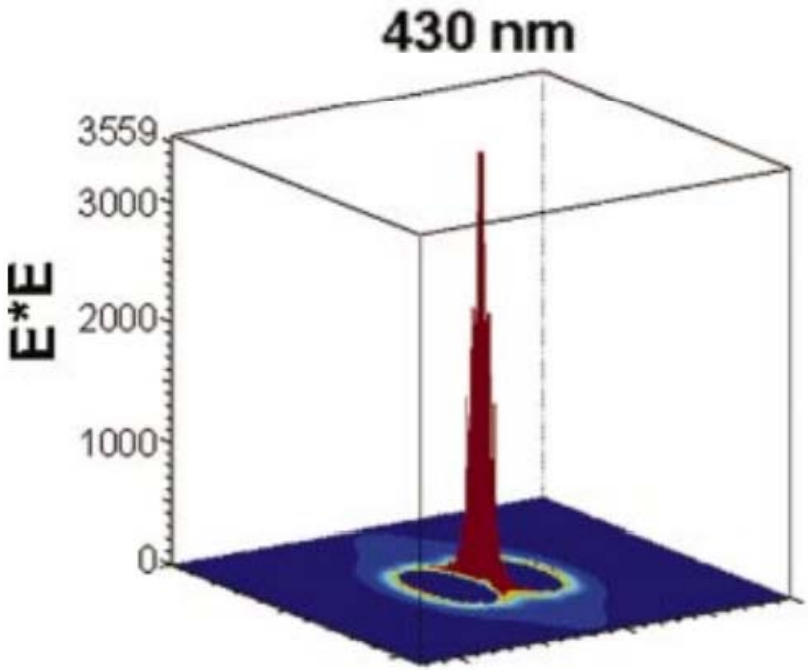


表面増強ラマン散乱：金属構造のアンテナ共鳴を利用

NANOSYSTEM PHOTONICS G





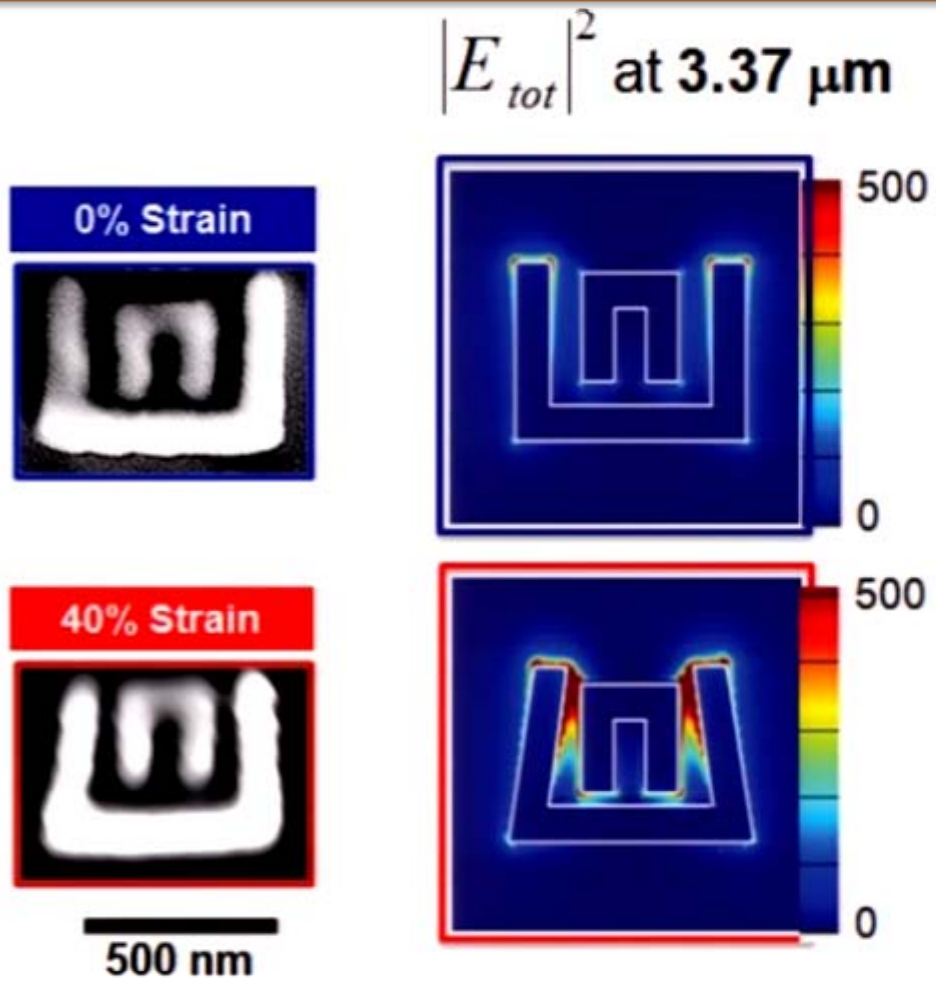


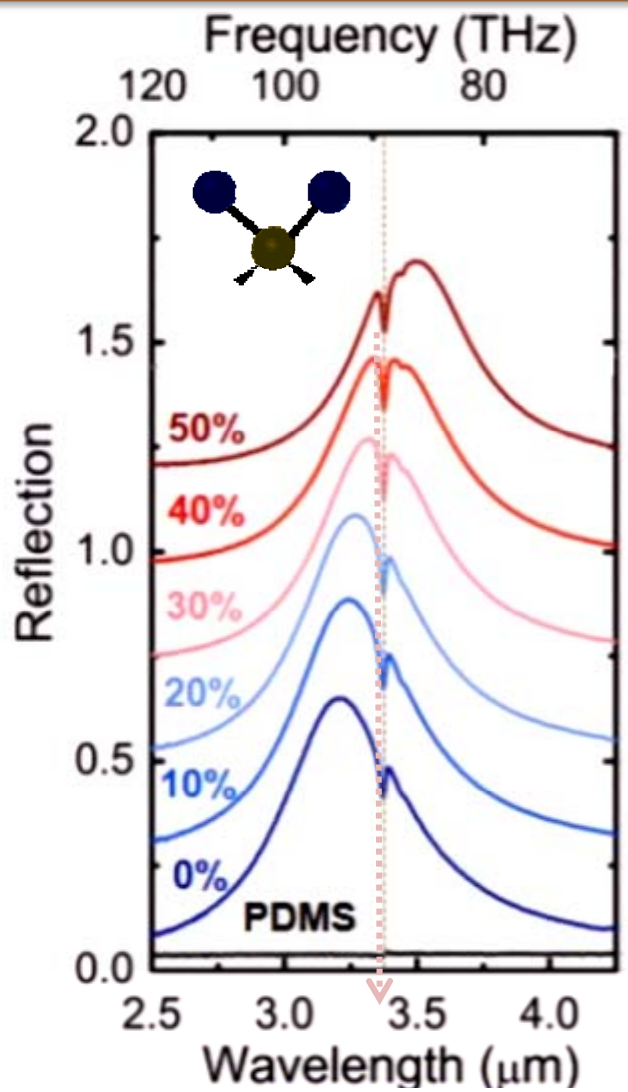
Encai Hao and George C. Schatz

J. Chem. Phys., Vol. 120, No. 1, 1 January 2004

レーザー光を照射すると、金属の自由電子が入射光に共鳴して集団振動を起こし、増強電磁場が発現。この増強電磁場により分子振動によるラマン散乱強度が著しく増強される。

分子の振動に合わせた表面増強赤外吸収用の共振器構造





$$\omega_0 \propto \frac{1}{\sqrt{LC}}$$

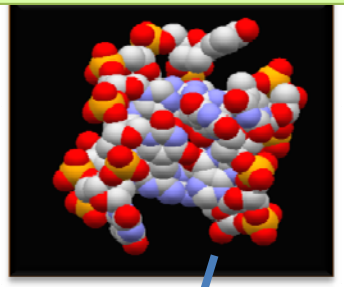
C ↑, ω_0 ↓, λ_0 ↑

I. M. Pryce, et al., Nano Lett. 10, 4222(2010).

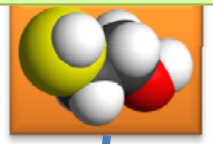
短所： 特定の分子振動しかシグナル増強ができない。

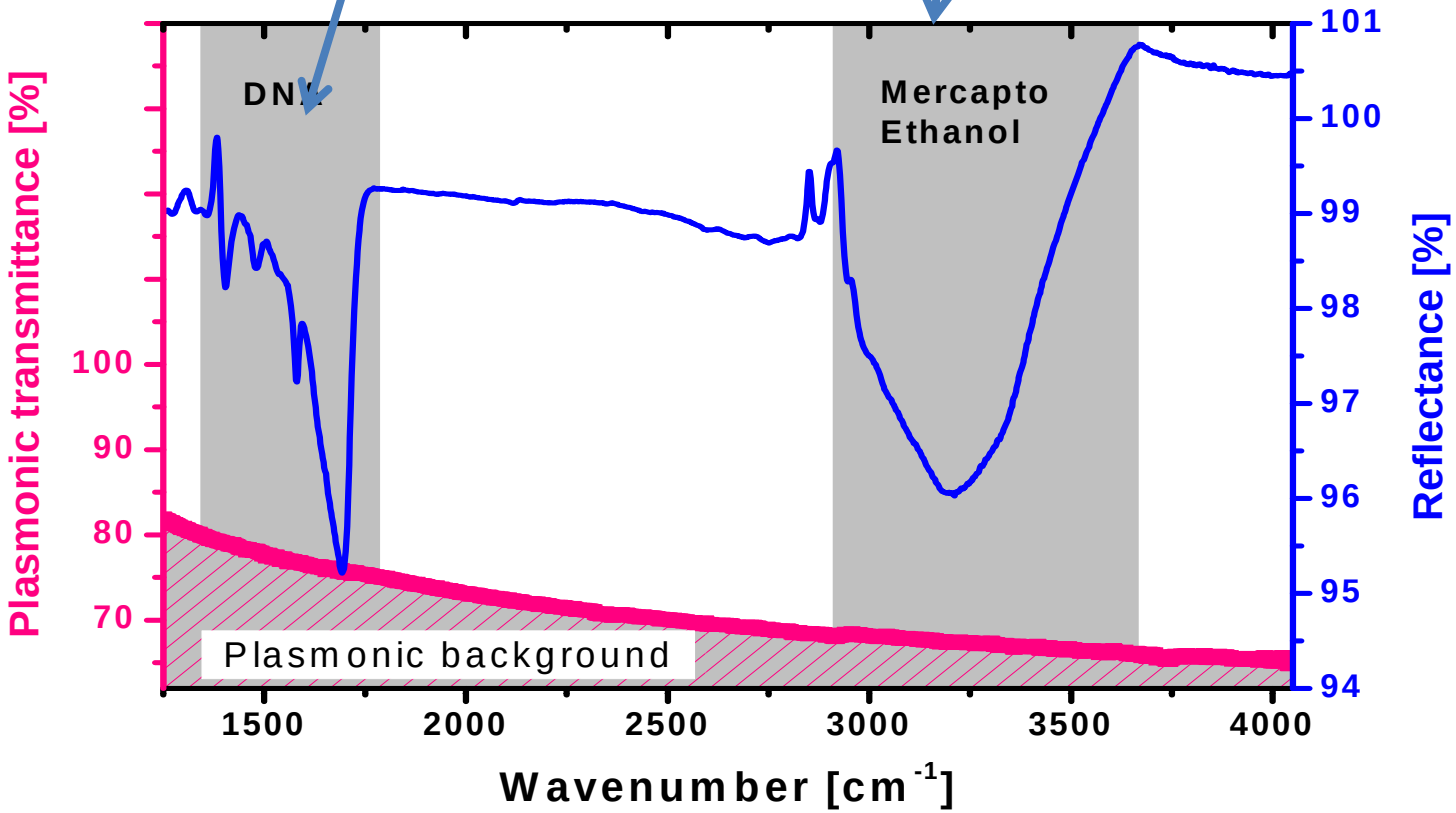
広帯域化により、任意の微量分子のシグナルを増強

15-塩基
一本鎖-DNA オリゴマー

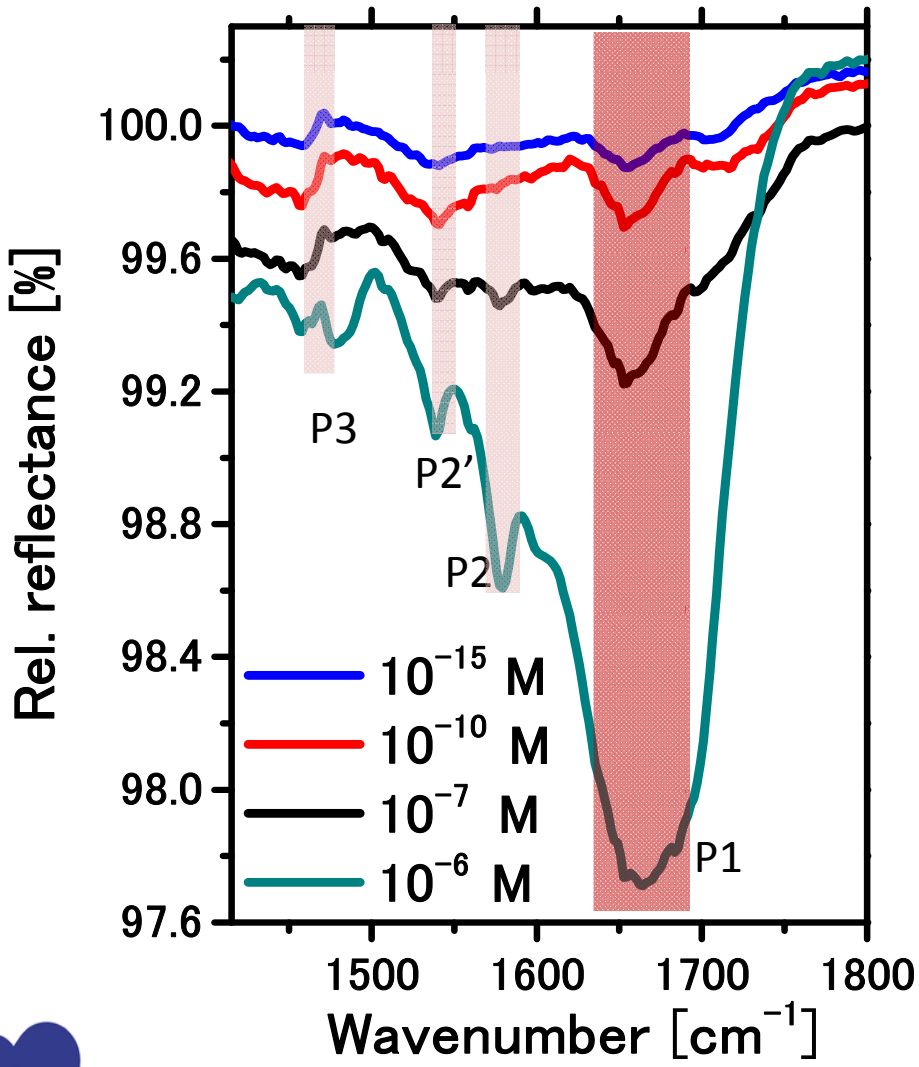


2-メルカプトエタノール:
HS-(CH2)2-OH

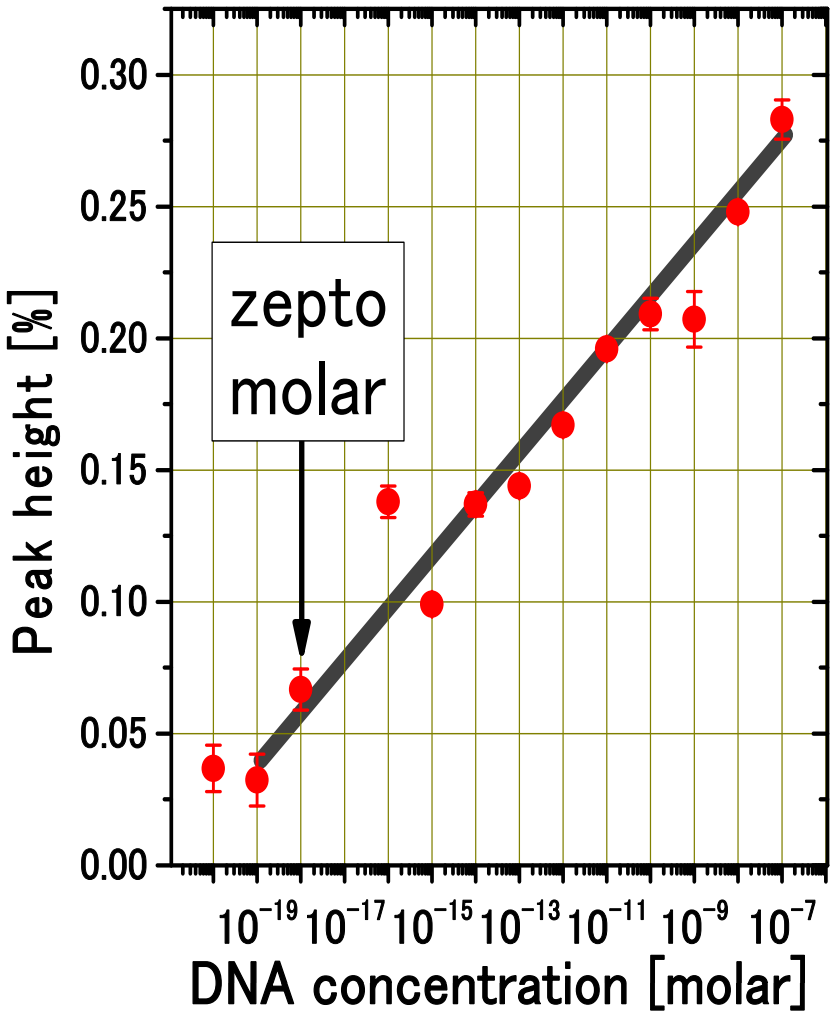




水中分子のその場計測

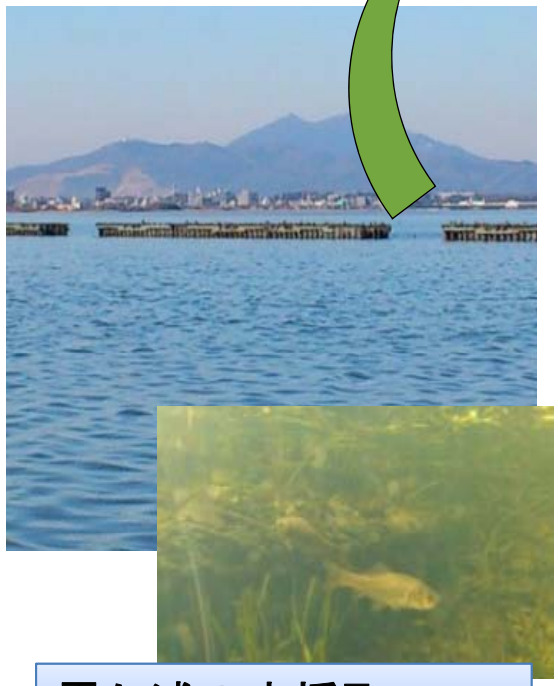


検出限界： アトモラーレベル

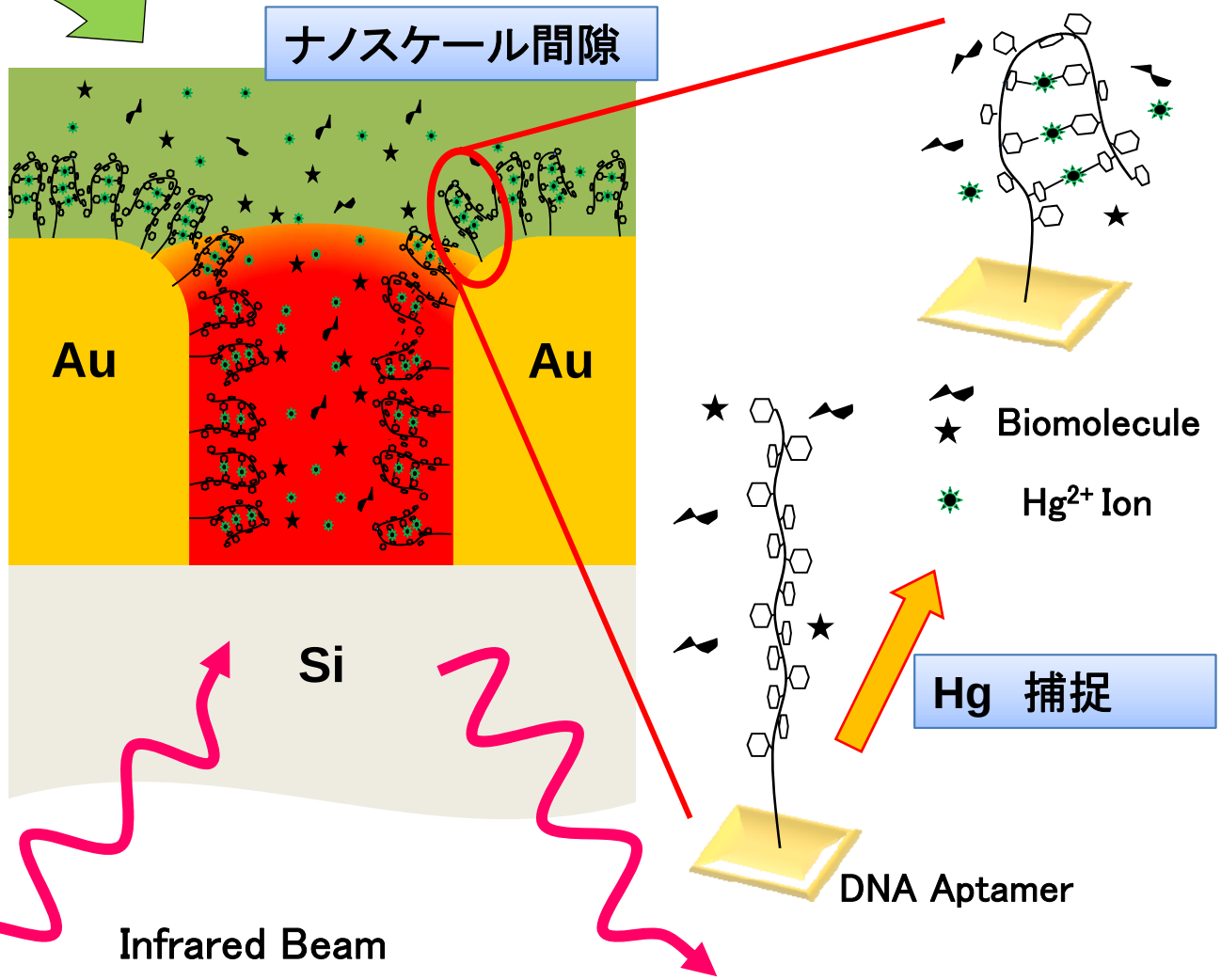


環境水からの有害イオンの高感度検出:
pptレベル感度を持つ簡便な計測法の開発

NANOSYSTEM PHOTONICS G



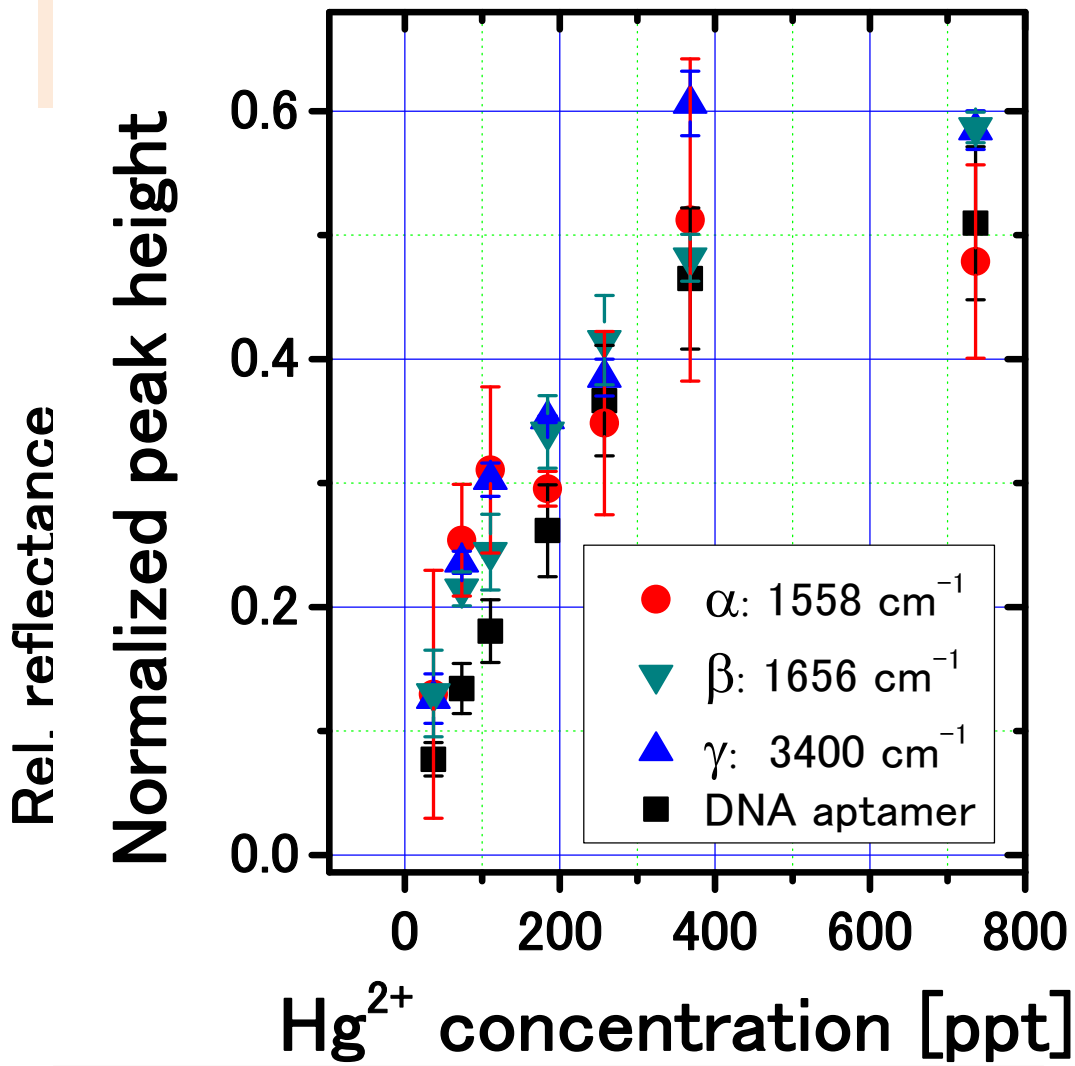
霞ケ浦の水採取

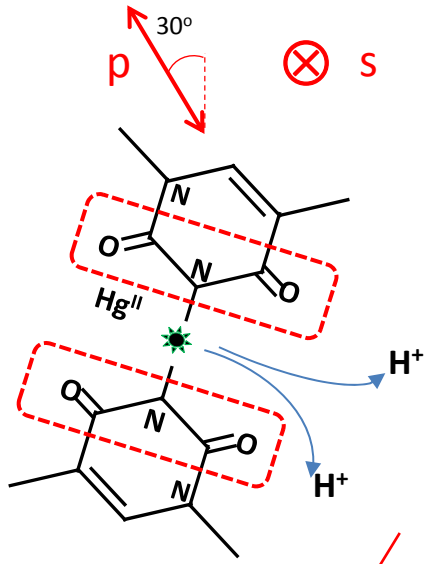


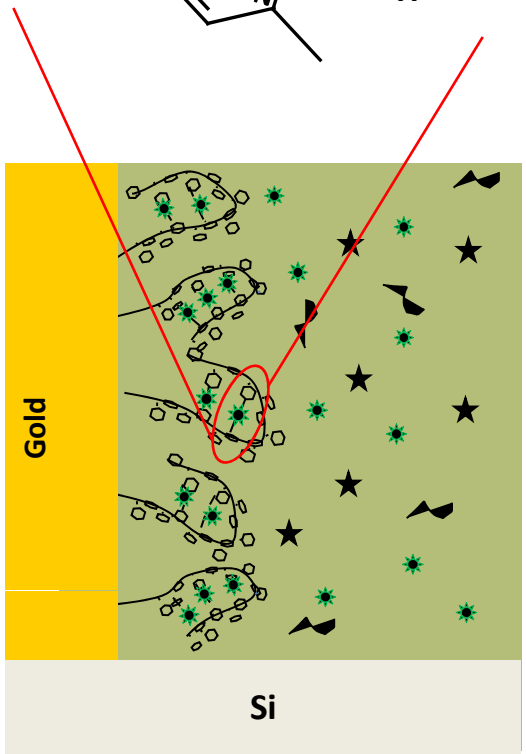
DNA型アプタマー分子を用いた選択的捕集と“ppt”レベルの検出

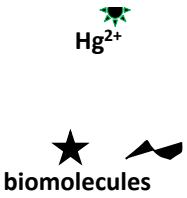
環境水の成分 (アミノ酸など)

NANOSYSTEM PHOTONICS G







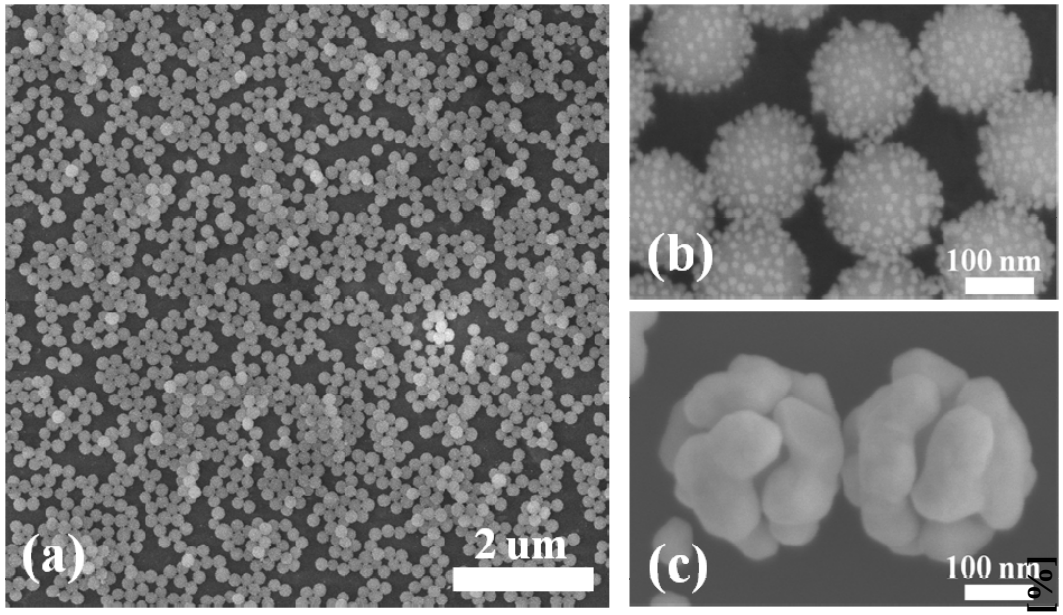


従来法との感度の比較:

ラマン法 (5nM)

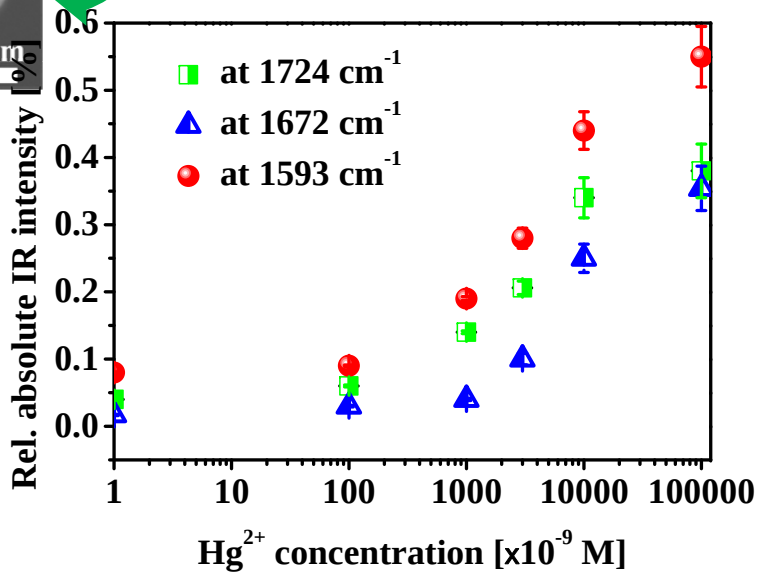
表面プラズモン法 (10nM)

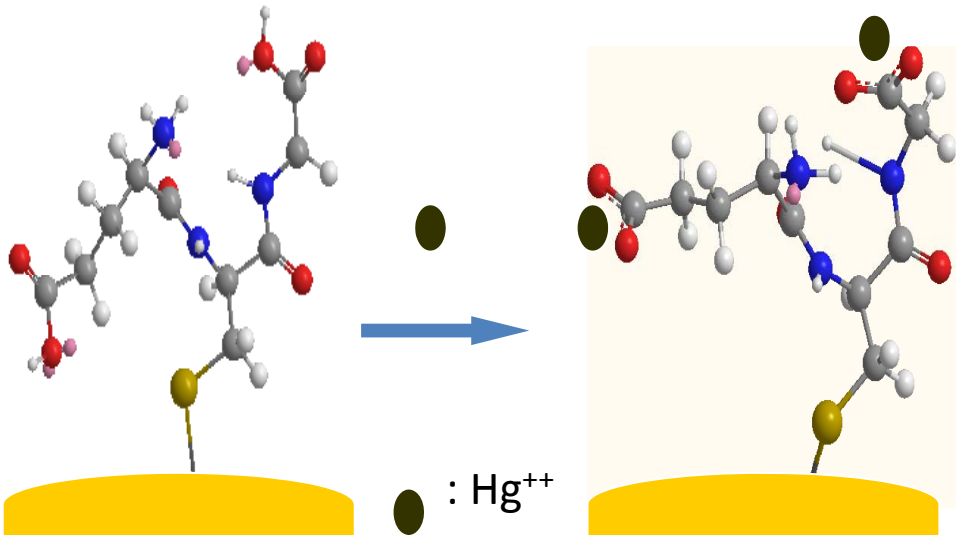
グルタチオン分子をナノ粒子にコートし、アプタマー分子として利用、



Auナノギャップを持つ
シリカナノ粒子：

シリカ(SiO_2)ナノ粒子に
ナノギャップを持つ金
メッキコート





グルタチオン：　自然界、血液中に存在、安価

NIMS
NANOSYSTEM PHOTONICS G

まとめ

NANOSYSTEM PHOTONICS G

・地域、国境を越えて広がる有害物：　PM2.5、ウンカ、VOC、水銀など

・飛来した有害物は山野に降り、湖沼に蓄積

・水銀の規制が今後進み、空気中だけでなく、水中の検出技術の要請

・アプタマーとナノ金属材料を用いた検出法を提案・開発

ご静聴有難うございました

・サブナ

・アプタマーを用いない再利用可能な検出素子の可能性も