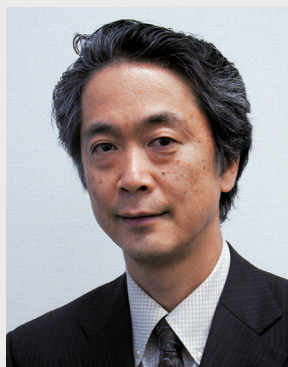


Guest Forum

特集寄稿

2006 堀場雅夫賞 審査委員講演

物質の過去をX線で読む物質史



中井 泉
Izumi Nakai

東京理科大学
理学部 応用化学科
教授
理学博士

蛍光X線を使うと、物質に潜在する過去の情報を読み出すことができる。今回の講演では、和歌山毒カレー事件の鑑定、焼き物の産地推定、環境から有毒なヒ素を吸収蓄積する植物の研究などを例に、放射光を使った蛍光X線分析をわかりやすく紹介する。

はじめに～X線と蛍光X線分析～

私は放射光を使ったX線分析を専門にしてきたが、最近ではポータブルな蛍光X線分析装置や実験室系のX線装置も使っている。蛍光X線分析が中心で、物質の中に含まれている過去の情報を引き出そうというスタンスで研究を行っている。放射光は非常に強いX線源で、最も代表的なSPring-8(Super Photon ring 8 GeV)は一周1.5 kmの非常に大きな放射光施設である。SPring-8では紫外・可視光も出ているが、レーザー光の無いX線領域と一部赤外光などが主に使用されている。放射光の特徴は、①極めて明るい光、②細く絞られた拡がりにくい光(指向性が良い)、③赤外線からX線までの広い波長領域の光である。放射光がどの程度明るいかというと、SPring-8の場合、単位面積当たりの光子数が太陽光の10の10乗倍位明るい。蛍光X線分析で放射光を使う利点は、明るい光のため微量なものが見えることで、微量成分の分析、微小試料の分析に適している。

X線は、いろいろな電磁波の中でも波長が短くエネルギーが大きいため、原子の中の内殻電子と相互作用して特有の現象を示す。原子にX線を当てると、電子と原子核との結合エネルギーよりも大きなエネルギーのX線の場合、光電効果により電子が飛び出す。エネルギー的に最も深い内側のK殻の電子を飛び出させるにはエネルギー

の大きなX線が必要で、電子が飛び出した不安定な状態が励起状態である。励起状態の原子は、電子の抜けた軌道に上の軌道から電子が落ちてエネルギーが余り、X線の発光が起こる(図1)。このX線のエネルギーは元素に固有で、蛍光X線と呼ばれる。物質にX線をあてると元素に固有のエネルギーの蛍光X線が発生することを利用して、物質の中に含まれている元素の種類や量を調べるのが蛍光X線分析である。次に応用例を紹介する。

X線で過去を読む

科学捜査(鑑識)への蛍光X線分析の応用

犯罪とは、人が過去に起こした出来事・事実である。科学捜査とは、過去の人間行動を人の供述や犯罪現場に残された物的証拠から、犯罪を合理的に立証することで、特に物的証拠が重要となる。

実例として、“和歌山毒カレー事件(和歌山市園部の夏祭りの会場で1998年7月25日に発生：死亡者4名・ヒ素中毒60余名)”について紹介する。

鑑定試料は、異同識別対象試料(関連5箇所から押収された亜ヒ酸、紙コップ、プラスチック容器、カレー)で、更に各種亜ヒ酸(中国、韓国、メキシコ、日本；再結晶、上澄み(再結晶))を比較試料とした。図2に示すように、この事件

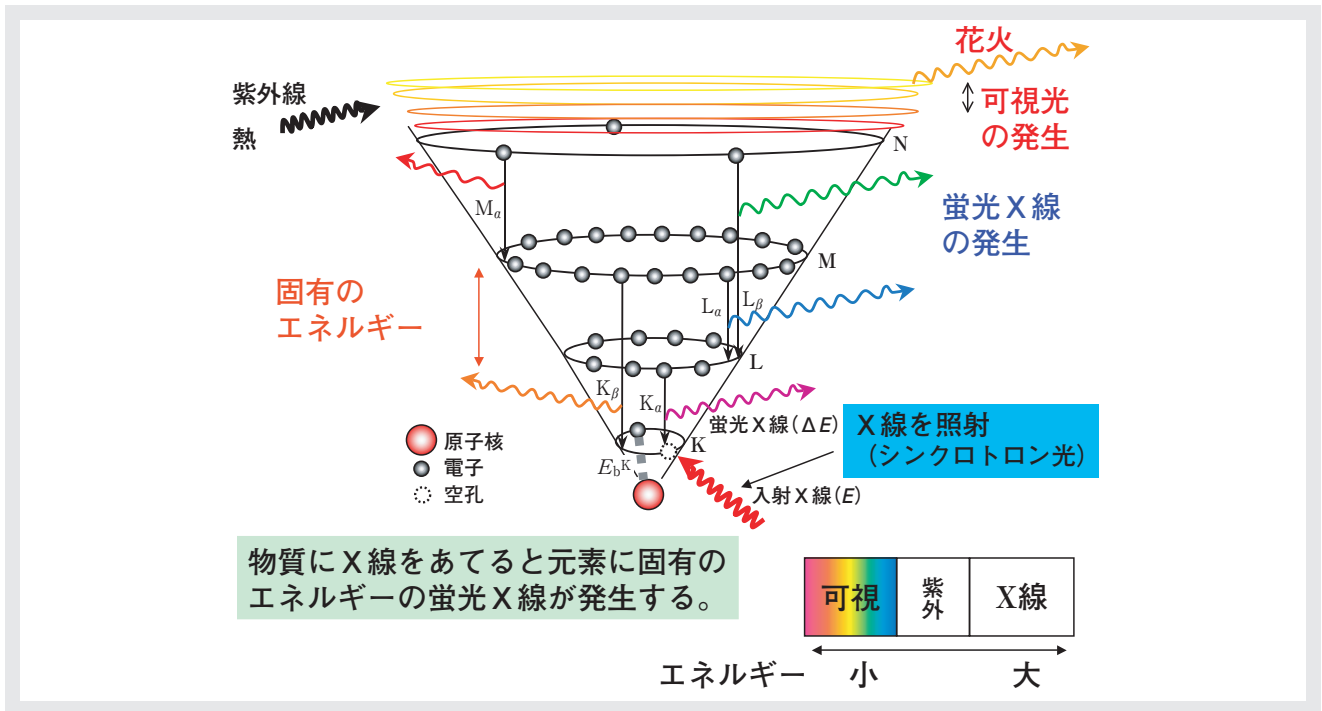


図1 蛍光X線及び可視光の発生(電子のエネルギーレベルと発光の模式図)

において、“亜ヒ酸を、紙コップを使って、プラスチックの容器から取り出して、カレーに入れたから、ヒ素中毒が起きた”ならば、これらの対象試料の亜ヒ酸は同一である。同一であるかどうか調べるのが異同識別で、亜ヒ酸は普通、銅の精錬の際に副生成物としてできるが、採取鉱山や精製過程により最終製品に含まれる微量成分が異なるので、事件に関係する亜ヒ酸の微量成分が一致すれば同一となる。そこで、亜ヒ酸の不純物：アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)(同族)、スズ(Sn)、モリブデン(Mo)(鉱石：原料硫化鉱物由来)に注目して分析を行った。分析には、兵庫県SPring-8及びつくば市フォトンファク

トリー(PF)の放射光を利用した。Biのような重い元素の場合、最も内側のK殻電子を励起するためには大きなエネルギーが必要であり、日本の放射光施設でこのようなエネルギーを使用できるのはSPring-8だけである。外側のL殻を励起しても、多量に共存するヒ素のK線の大きなピークに微量のビスマスのL線のピークが埋もれてしまうのでK殻を励起する必要があった。

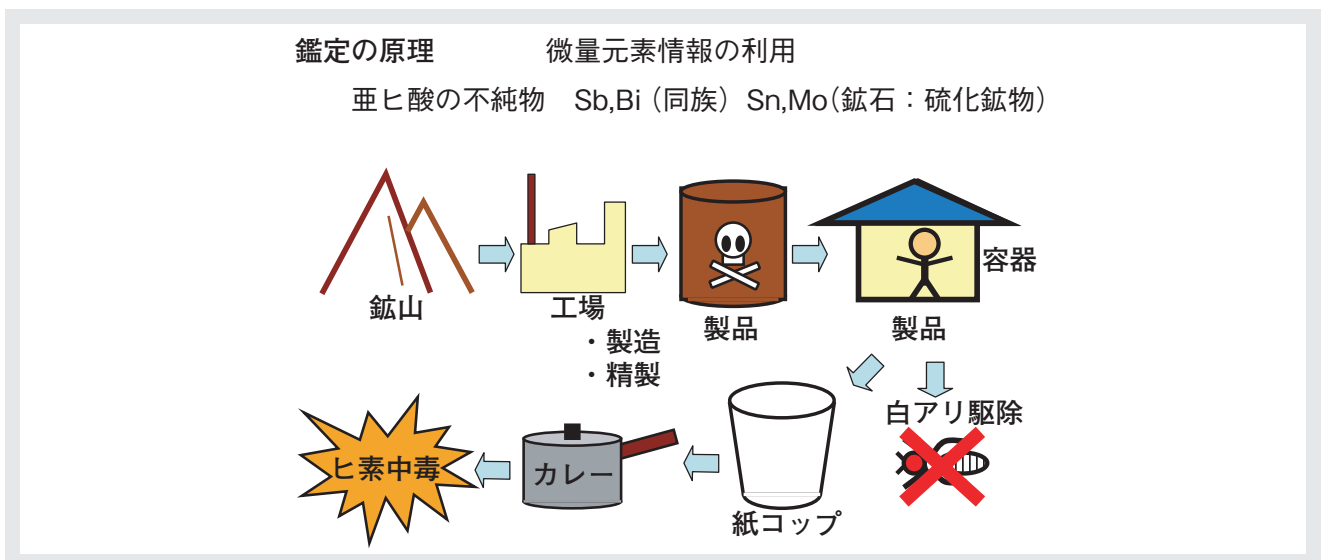


図2 原因物質の履歴の推定

Guest Forum 特集寄稿 物質の過去をX線で読む物質史

高エネルギーX線励起蛍光X線分析システムの構成を図3に示す。原理的にはX線を当て発生する蛍光X線を測るという簡単な仕組みである。SPring-8から発生する白色X線を、モノクロメータにより単色化した115 keVのX線を試料に照射し、ゲルマニウム検出器で測定した。高エネルギー蛍光X線分析を、1998年当時第三世代の放射光を使用して実施しているところは世界中でどこもなく、装置もその場で組み立てた。

図4に、このシステムで亜ヒ酸結晶を測定したスペクトル例を示す。ここでは、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)の3つのピークに注目すればよい。ピークの高さが基本的には濃度に比例する。

また、筑波PFの放射光を利用して、鑑定試料に含まれるモリブデン(Mo)の検出実験を行った。

今回の鑑定は、警察の鑑識の場合とは異なり、全て非破壊で行われた。そのため試料が残り、谷口一雄先生の再

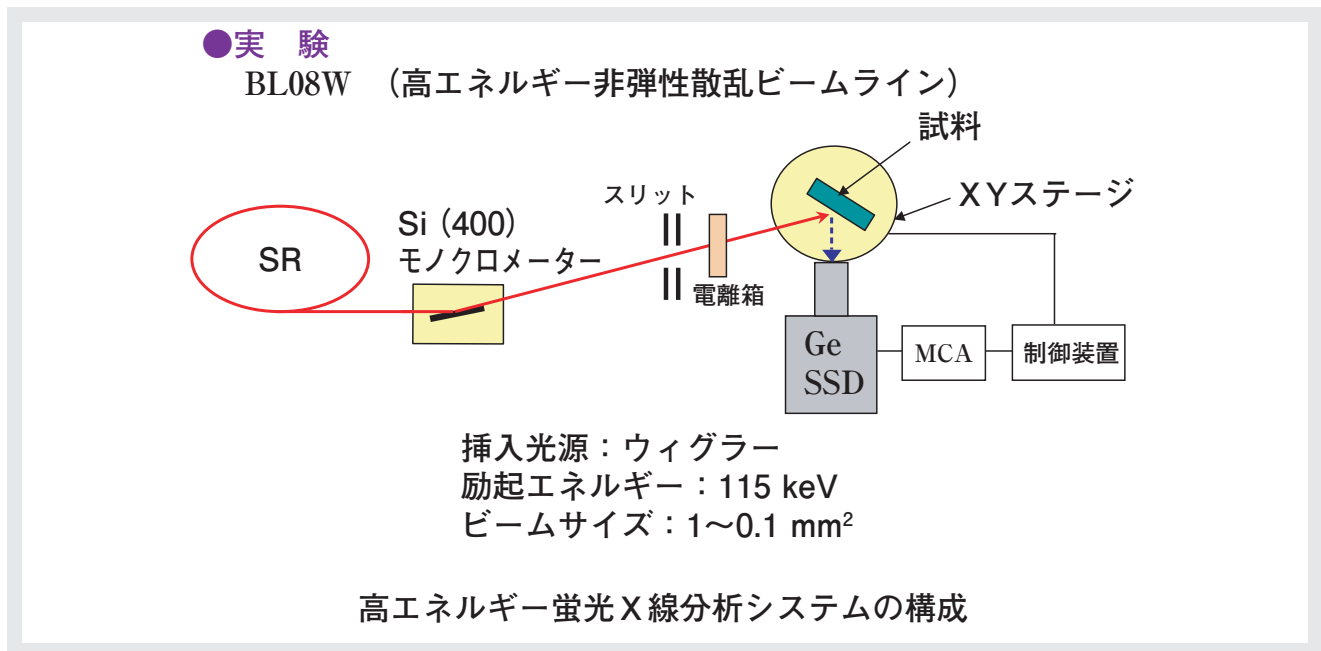


図3 高エネルギー蛍光X線分析システムの構成

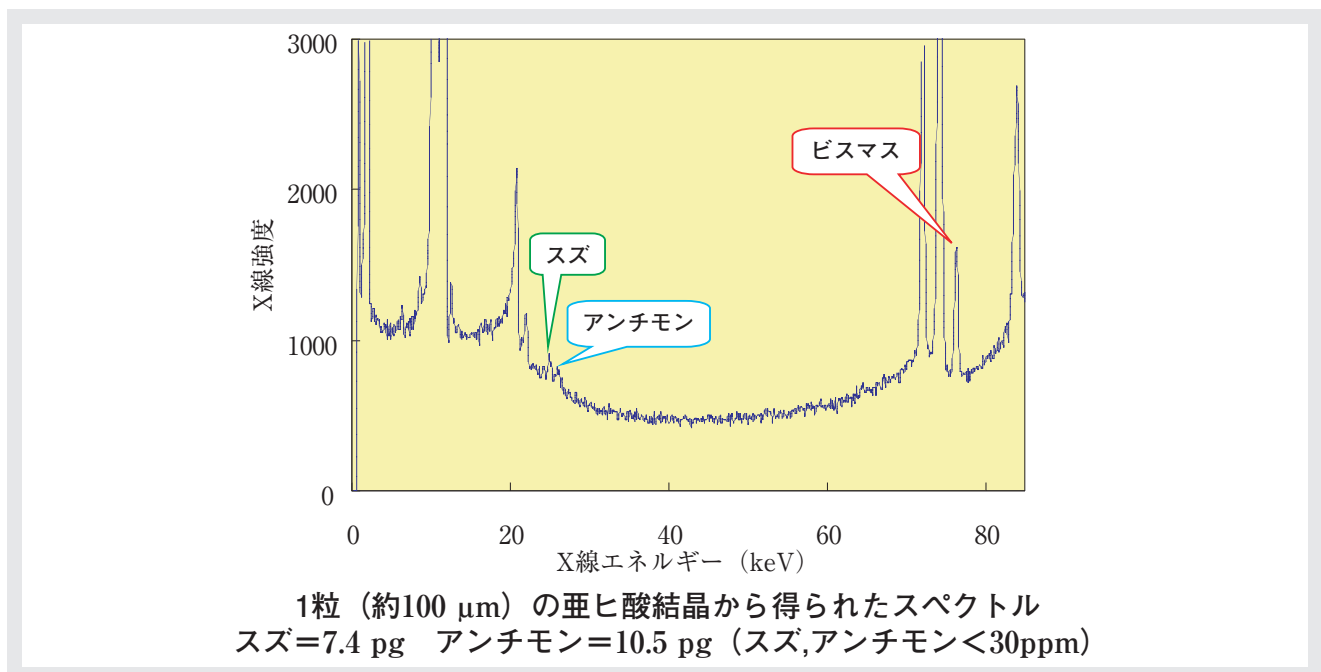


図4 亜ヒ酸結晶から得られたスペクトル例

鑑定が実施できた。鑑定結果として得られた鑑定試料の共通する特徴は、Moがすべての試料に存在し、SnとSbはほぼ等量で、Biはその2~3倍存在したことである。鑑定試料が一致するかしないかは、すなわち鑑定というのは解釈の問題で、私は一致すると解釈した。

“裁判官が、通常人なら誰でも合理的に疑いを差し挟まない程度に真実らしいという心証(確信)を持つと被疑者は有罪”となる。今回の鑑定は、高エネルギー放射光蛍光X線分析の結果と考察で、得られたデータは世界最高の施設での世界初のデータであったが、公判では“化学分析に供した証拠物件が裁判の審理において証明力を保持しているかどうか”すなわち、“依頼方法”、“試料の授受・保管”、“カレーの中から見つかった理由”、“分析した試料の写真”が争点となった。

ここで、これらの判断の正確さについて考えてみると図5のように表せるだろう。科学計測、結果、解釈、判決はすべて誤差を含むのは当然である。ただ一つ言えるのは物質自体は真理だということである。それに対して社会常識による判断は基準があいまいであるし、マスコミによる報道は更に誤差が入りうる。科学技術の進歩に伴い、犯罪が高度化・多様化・複雑化している。分析法は日々進歩改良されており、先端的科学計測の結果を正しく理解、評価できる理系に強い裁判官・検事・弁護士が求められるのではないか。日本の大学では法科学講座が欠如(法医学のみ)している。また、警察の科学捜査部門は日々の鑑定業務で大変忙しいので、我々のような大学の研究者も協力すべきであると考えている。

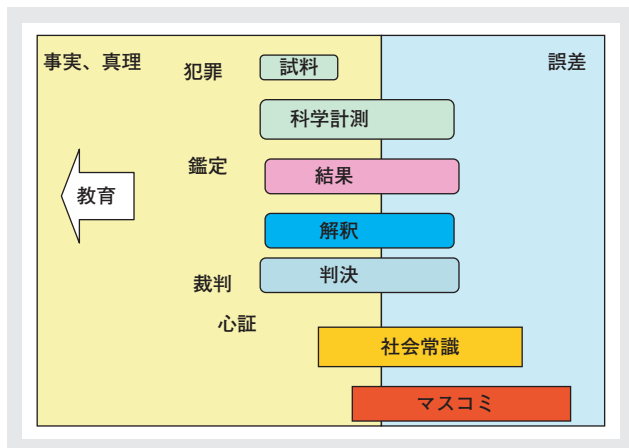


図5 社会常識と裁判

考古学への応用

物質には歴史があり、それを物質史と呼ぶ。すべての物質は過去のある時点で誕生した歴史的存在であり、物質

の中にはその物質の起源と履歴とその環境についての情報が存在する。これが物質史の情報である。高感度な分析により物質史を読むことができる。放射光を当てることにより、物質の過去がわかる。

鑑識科学と考古学は非常に似ている。遺跡から出てきた出土品を調べて、過去の人・事実・交易などを探ること、科学捜査で現場に残された証拠資料から犯罪を辿ることは同じで、この点で、考古学は物質史の研究の対象であり、化学の対象となり得る。すべての物質は歴史的存在であり真理である。遺跡から出土した物質は何を語るか、優れた分析手法を使えば物質の中に潜在している過去の情報をひも解くことができる。

焼き物の産地推定

焼き物は良い土の採れる土地で作られる。陶石はその土地の地質を反映するので、焼き物の土を分析すれば、産地を知ることができる。高価な焼き物を破壊することはできないので、図6のように非破壊で多元素の分析ができる蛍光X線分析法で調べることが必要である。従来の考古学は出土遺物の形・文様・様式から考察を加えた。それに対し、化学は、出土した遺物の物質史の情報(化学組成・構造・組織・物性)の分析により、いろいろな知見を得ることができるので、美術考古学の研究に有用である。講演では、SPring-8の放射光高エネルギー蛍光X線分析を使った、古九谷の伝世品の産地推定について紹介したが、本稿では省略する。

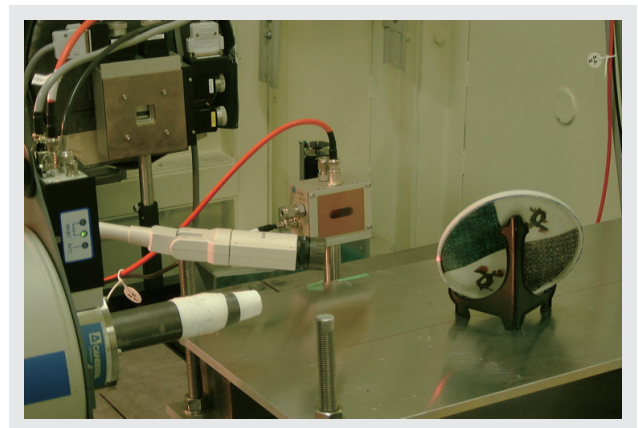


図6 伝世古九谷の名品をSPring-8で非破壊蛍光X線分析をしている様子

古代ガラス製造

ガラスの原料は基本的にアルカリ分に珪砂を混ぜて溶かしたものである。中東地域の古代ガラスは、大部分がソーダ石灰ガラスで、ソーダ源(Na源)の異なるナトロンガラス及び植物灰ガラスがある(図7)。ナトロンという鉱物は、カイロとアレキサンドリアの間にあるワーディー・ナトゥールンという塩湖で採れる。一方、植物灰にはK及びMgが多い。このため、K及びMgの量を調べることで、ナトロンガラスか植物灰ガラスかを判別できる。我々はエジプトのシナイ半島の遺跡でポータブル蛍光X線分析装置を使ってこのようなガラスについて研究を行っており、その実例を講演で紹介したが、本稿では省略する。

環境分析への応用～環境から有害なヒ素を植物がどう除去するのか～

環境への応用として、AsやCdを蓄積する植物の研究を紹介する。図8に示すファイトレメディエーションとは、phyto=植物、remediation=浄化を意味し、植物を利用した環境浄化のことである。モエジマシダ(*Pteris vittata* L.)は、20,000ppmという高濃度でAsを蓄積で

きることが、2003年NatureにMaらによって報告された。他にも、*Athyrium yokoscense*(ヘビノネゴザ)はCdを、*Brassica juncea*(カラシナ)はPbを、蓄積することが知られている。汚染土壤にこのような植物を移植すると、植物が土壤から水や養分を根から吸収する力を利用して土壤から汚染物質を地上部へ移動させ、有害物質を土壤から採取することができる。この方法は、従来の客土法に比べ、低環境負荷、低コスト、表土保護などの利点があり、最近注目されている環境浄化技術である。現在、国内数カ所のヒ素化合物汚染土壤に対してモエジマシダを用いたヒ素汚染浄化対策が実施され、既に企業化されている。しかし、吸収されたAsが植物体内でどのように分布し、どのような状態で存在するかについての化学的知見はほとんど得られていない。蛍光X線を用いると、生きたまま分析可能で、特に放射光を用いると細胞レベルの空間分解能で分析できることから、植物体内での重金属の足取りの分析には適した手法である。

シダは孢子で増えるが、シダのなかでもモエジマシダのみが多量にヒ素を蓄積する特徴を持ち、植物体乾燥重量1 kgあたり20 gを超えるAsを蓄積できる。図9に蛍光X線イメージングで葉の元素分布を見た図を示す。Asは葉脈のところによく分布している。枯れた部分を見ると、Kの

古代ガラス製造

中東地域の古代ガラスは、大部分がソーダ石灰ガラスで、ソーダ源(Na源)により2種類の組成がある。

- ① ナトロン・ガラス ⇒ ナトロン(Na)+石灰岩(Ca)+珪砂(Si)
(K₂O, MgO:1.5%以下*)
- ② 植物灰ガラス ⇒ 植物灰(Na,K,Mg,Ca)+珪砂(Si)
(K₂O, MgO:1.5%以上*)



ワーディー・ナトゥールンのNa炭酸塩鉱物



ナトロン(Na₂CO₃・10H₂O)大英博物館



エジプトで採取した植物の灰

* E. V. Sayre and R. W. Smith, *Recent Advances in Science and Technology of Materials*, 3, 1973.

図7 古代ガラス製造

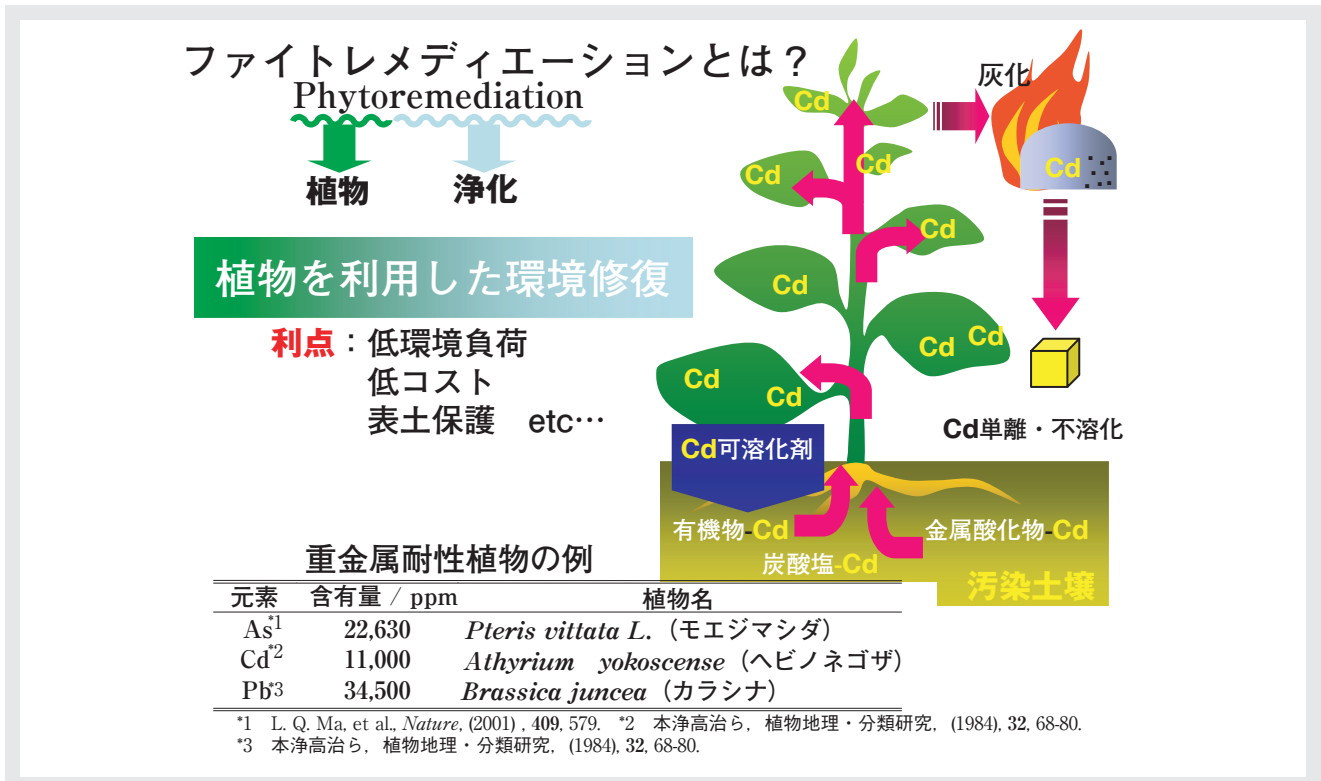


図8 植物を利用した環境修復

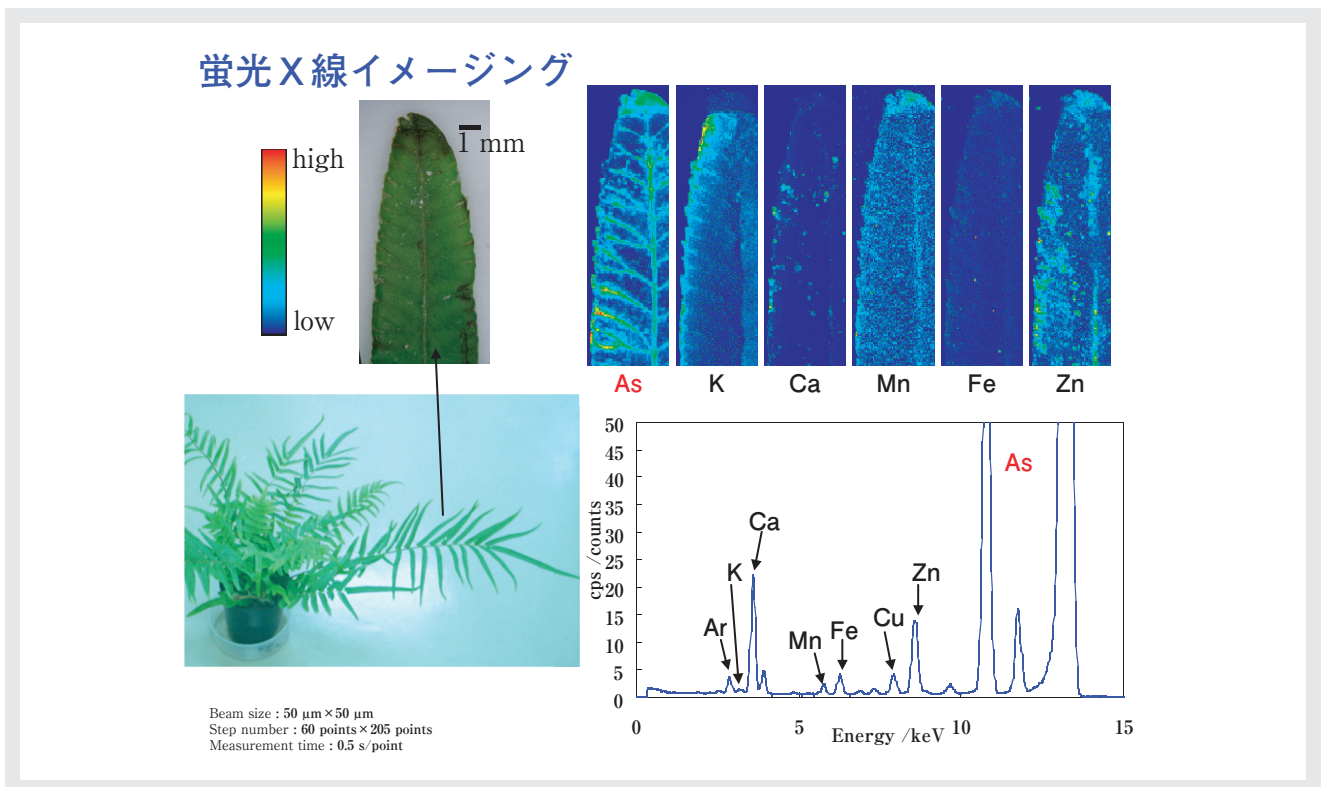


図9 モエジマシダの蛍光X線イメージング

ような必須元素は抜けているが、Asは多く分布していた。若い葉と成熟した葉のAsの分布を比較すると、初期の段階から非常に良くAsを吸い、成熟すると先端部にAsが豊

富になることがわかった。これらはKなどの分布とは全く異なっていた。

モエジマシダの羽片をスライサーを用いて200 μm程度

孢子付け根部のイメージング

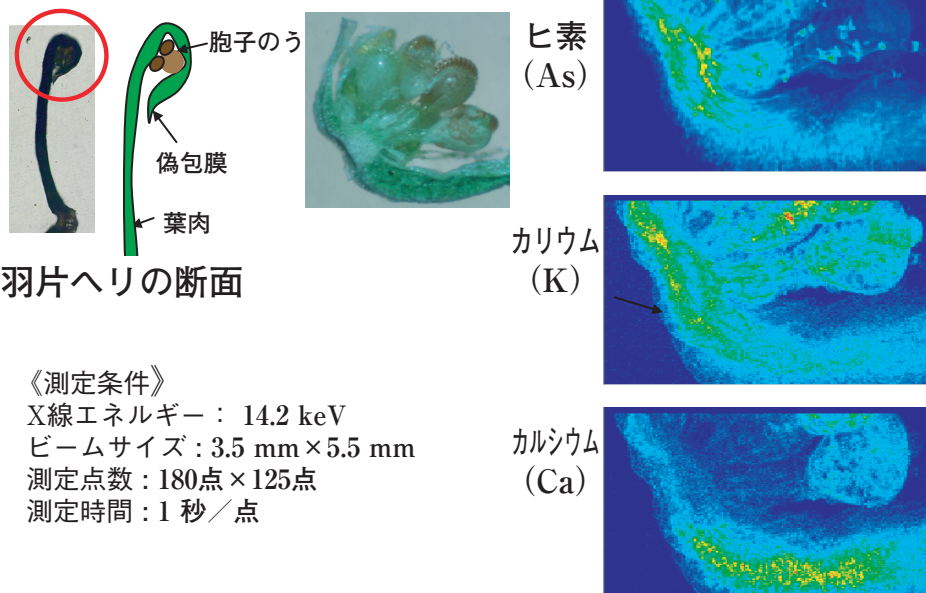


図10 孢子付け根部のイメージング

の薄片にして2次元分析したところ、Asは偽包膜内部の孢子嚢の部分と葉肉の間付近に強い蛍光X線強度が見られた。この部分を更に小さいビームで詳しく測定したところ、孢子にはほとんどAsが移行しないことがわかった(図10)。シダは下等な植物であるが、高濃度のAsを蓄積しても、孢子にはAsは蓄積しない(子孫には伝えない)ようにする防御機構が働いていることがわかった。

状態はXAFS(X線吸収微細構造)やXPS(X線光電子分光法)で、内部組織はX線CTで、構造はXRD(X線回折)で分析できる。電磁波の中でX線だけがこのようにすべての物質情報を得ることができ、更にマイクロビーム分析や非破壊分析、多元素同時分析が可能である。今後の方向性として、試料はそのままの状態でも多次元の物質情報を得ることが分析に要求されることから、そのニーズに合致するX線分析は、ますます普及発展していくと思われる。

おわりに

X線を当てると物質の過去がわかる

X線を使って物質史の情報を引き出すことにより、犯罪現場のごく微量の証拠資料から犯人を探したり、焼き物や考古遺物の産地、原料、製造技術がわかる。また、X線マイクロビームの利用により、植物の細胞レベルの分析も非破壊でできる。

今までの話でこれらのことを紹介したが、X線分析のすばらしさを理解していただけたであろうか。X線分析の特徴は、物質の持つ主要な属性をすべて分析できることである。すなわち、化学組成はXRF(蛍光X線)で、化学

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2006年6月6日)より抜粋>

