HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	重金属分析用蛍光色素の開発と環境試料への適用 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	羽深, 昭
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第11461号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/55686
Rights(URL)	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Akira_Hafuka_abstract.pdf (論文内容の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学　位　論　文　内　容　の　要　旨

博士の専攻分野の名称　　博士（工学）　　氏名　羽深 昭

学　位　論　文　題　名

重金属分析用蛍光色素の開発と環境試料への適用
(Development of fluorescent indicators for heavy metals and their application to environmental samples)

重金属による土壌・地下水汚染は依然として大きな環境問題の一つである。重金属汚染は経済発展が著しい国において特に深刻化しており、人々の健康リスク増加や自然環境の悪化が懸念される。こうした重金属の発生源には自然的起源と、人為的起源があり、重金属排出源の適切な管理、汚染による健康被害の防止のためには重金属のモニタリングが不可欠である。特に、オンサイトで簡易に迅速に重金属を定量する技術が求められている。現在、重金属分析に使用されている誘導結合プラズマ (ICP) 法、原子吸光法などは検出感度が高く、選択性が高いため、公定法に利用されている。しかしながら、オンサイト分析ができない、分析時間が長い、装置本体や分析費用が高価であるといった問題点がある。対照的に、比色法、ストリッピングボルタンメトリー法などの簡易重金属分析法が開発されてきたが、検出感度が低い、阻害物質の影響を受ける、依然としてコストが高いといった問題点がある。比色法と同様の分光分析法の一つに蛍光分光法がある。蛍光分光法は、吸光分光法と比べて検出感度が高いことから、環境分析への応用が期待されている。そこで本研究では重金属簡易分析に蛍光分光法の利用を試みた。重金属を蛍光分光法で分析するためには重金属イオンと結合すると蛍光スペクトルが変化する蛍光色素が必要である。よって、本研究では重金属イオンに応答する蛍光色素を開発し、これを用いて環境試料中の重金属を定量することを目的とした。

本論文は 5 章から構成されており、各章の概要を以下に述べる。

第 1 章では、本研究の序論として研究背景や目的、本論文の構成を示した。

第 2 章では、重金属イオンに応答する蛍光色素の開発とその特性評価を行った。蛍光色素母骨格であるボロンジピロメテン (BODIPY) にイオン配位子を直結し、2 種類の新規蛍光色素 BDP-TPY および BDP-DPA を合成した。これら蛍光色素は金属イオンと配位結合することで吸収および蛍光極大波長がシフトするレシオメトリック蛍光色素であった。これまでにピリジン誘導体のイオン配位子を BODIPY の 3 位に置換した非対称型 BODIPY 蛍光色素を開発した研究はなく、ピリジン誘導体である Terpyridine を導入した本研究の BDP-TPY が初めて例である。一方、比較対象として BDP-DPA にはアミノ基のイオン配位子である Dipicolylamine を導入した。Dipicolylamine は既往の非対称型 BODIPY 蛍光色素に多く用いられている。金属イオンに蛍光色素が配位すると BDP-TPY は吸収および蛍光極大波長が長波長シフト (レッドシフト) したのに対し、BDP-DPA は短波長シフト (ブルーシフト) するという、正反対の波長応答を示した。続いてイオン選択性を調べた結果、BDP-TPY と BDP-DPA はそれぞれ Zn^{2+}、Cr^{3+} に親和性が高いことが明らかとなった。以上の結果から BODIPY の 3 位に導入するイオン配位子の種類によってイオン選択性と波長応答を変更できることが明らかとなった。また、イオン配位子のみを変えることで様々な蛍光色素を開発する手法を構築した。

第 3 章では、開発した蛍光色素 BDP-TPY を用い、実環境試料中の全亜鉛および溶存態亜鉛の定量を行った。分析した試料は路面排水および工場廃水である。環境工学分野における蛍光分光法の簡易分析利用例として、励起蛍光マトリックス (Excitation-Emission Matrix: EEM) を用いた水環境中の溶存有機物 (Dissolved Organic Matter: DOM) の分析があるが、本研究のように蛍光分光法を用いて亜鉛定量を行った研究は極めて少ない。本章ではまず共存金属イオン、pH、DOM が BDP-TPY による亜鉛定量に与える影響を検討した。次に、実際の環境試料中の重金属類、pH、DOC および EC を測定した。その後、環境試料中の亜鉛濃度を蛍光分光法と ICP 発光分析法で測定し、両者の測定値を比較した。蛍光分光法における前処理として、全亜鉛試料は塩酸処理、ろ過、pH 調整を行い、溶存態亜鉛試料は孔径 0.45 μm のフィルターによるろ過のみを行った。その結果、両者の値にはおおよそ直線的な関係がみられた。すなわち、簡易な前処理のみで路面排水中の溶存態亜鉛および全亜鉛を BDP-TPY を用いて蛍光分光法により定量した。さらに、上記の測定誤差がどのような環境因子に起因するかを明らかにするため、スピアマンランク相関係数を求め、統計的に妨害因子を解析することを試みた。

第 4 章では、蛍光色素の性能改良にどのような置換基が有効であるかを明らかにするため、新たな色素の開発とその特性評価を行った。これまでに、Dipicolylamine のような第二級アミンをイオン配位子として、芳香族求核置換反応によって BODIPY の 3 位に直結する合成法が報告されている。この合成法は、イオン配位子を変更することで様々な蛍光色素の合成が容易である。しかし、5 位にはメトキシ基を導入した蛍光色素が大半である。そこで本章では、任意の芳香環を導入できる鈴木‐宮浦クロスカップリング反応を利用し、5 位に異なる電子密度の芳香環を導入することで、3 種類の新規蛍光色素を合成した。また、比較対象として従来多く用いられてきたメトキシ基を置換した色素も合成した。すなわち、4 種類の蛍光色素を開発し、5 位の置換基が色素のイオン選択性や光物性に与える影響を調べた。その結果、芳香環を BODIPY の 5 位に導入することで、蛍光色素の吸収および蛍光極大波長を調節でき、大きなストークスシフトを得られることが分かった。ストークスシフトとは蛍光スペクトルが吸収スペクトルよりも長波長側へずれる現象であり、ストークスシフトが大きいほど励起光と蛍光とを識別しやすく、検出に優れた蛍光色素となる。また、電子吸引性の置換基を導入することで消光作用の強い Cu^{2+} に対してもその消光効果を抑制できることが明らかとなった。

第 5 章は、結論であり、本研究で得られた知見についてまとめた。