

# 海水の多元素プロファイリングアナリシス —生物海洋化学的側面から—

原口紘丞、藪谷智規、紀 杉、稲垣和三\*

## 1. はじめに

海洋は地球の表面積の約70%を占め、平均水深は約4,000 mである。地球の半径は約6,400 kmであるので、海洋は地球全体から見れば約0.063%の厚さの薄い皮にすぎない。しかし、地球が水の惑星と呼ばれ、恐らく宇宙で唯一生物が存在する惑星であるのは、この海洋の存在によるものである。すなわち、常温の液体が地球の表面に存在することが、生命を誕生させ、そして化学進化、生物進化を経て、現在の地球生物を育ててきたと考えられる [1]。未だ解明されたとは言えないが、海洋は約43億年前には誕生し、約40億年前に生命誕生の場となり、オゾン層が形成されて生物が上陸を始める約5億年前までは、生物は海で多様な進化を遂げてきた [2]。そして、現在でも海洋生物資源は、我々人間にとって重要な食糧源となっている。

よく知られるように、約27億年前にストロマトライトによる光合成が始まり、酸素が供給され始められたのも海洋である。この光合成による酸素の供給は、海洋からの鉄の除去を行った後、地球大気を酸素雰囲気に変え、そして生物が上陸を始めた約5億年前頃に成

層圏オゾン層を形成したのである。その結果、地球は初期の嫌気性 (還元的) 雰囲気から、好気性 (酸化的) 雰囲気となった。この間の劇的環境変化における生物進化も、今日の生物多様性とも関連して、解明されなければならない重要な課題である。

このような海洋は、我々人間を含む生物の存在にとって大きな因子となる地球気候も支配している。すなわち、「海洋と生命」は我々研究者にとって、終わることのない科学ロマンの研究対象である。

1920年代ロシアの科学者 Vernadskii は「生物圏 (biosphere)」の存在を提唱し、生物地球化学の先駆者としてその後の進歩に大きな影響を与えた [2]。著者がここで提唱する「生物海洋化学 (bio-marine chemistry)」は、これまでの海洋化学が主に元素組成、元素分布、及び元素循環に関する研究であったのに加えて、生物活動と元素分布の相関とゆらぎ (変動) を加えた学問の体系化をめざすものである。勿論、このような生物海洋化学的な内容をもつ研究は、これまでも多数行われているが、意識的な整理と研究の方向づけは十分に なされていないように思われる。

\* 名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

最近急速に進歩した原子スペクトル分析法である誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) と誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は、主成分元素から超微量元素までの多元素 (同時) 分析を可能にする [4,5]。ゆえに、著者らの研究室では、ICP-AES 及び ICP-MS によって得られる多元素データを用いて地球化学、生物化学、環境化学に関連する試料を解析する手法として原口が提唱している「多元素プロファイリングアナリシス (multielement profiling analysis)」[6] をもとに海水分析の研究を進めている。本稿では、このような海水の多元素分析の例を紹介するとともに、生物との関連で、著者らが行っているヒト血清中の多元素分析データを海水のデータと比較し、生物海洋化学的考察の試みとしたい。

## 2. ICP-AES/ICP-MS による海水の分析

海水の特徴は、約3%のNaClが主成分として含まれることであるが、このほかK, Mg, Ca, 及び塩化物イオン、硫酸イオンが多量に存在することである。海水中の微量成分は極低濃度であるので、上記のNa, K, Mg, Caは主成分 (マトリックス) として、多くの場合分析値に大きな影響を与えるため、誤差の原因となる。ゆえに、海水中の微量元素の分析では、脱塩 (マトリックス除去) と微量元素の濃縮を同時に考えなければならない。

著者らはICP-AES、ICP-MSによる海水の分析のための前処理法として、これまでキレート樹脂 (Chelex-100) 法

[7-10]、ガリウム共沈法 [11-14]、アルミニウム共沈法 [15] を検討してきた。これらの方法は、いずれも多元素分析を念頭においているので、非選択的多元素濃縮を効率的に行うことを目的とした方法である。その中で、キレート樹脂濃縮法を併用したICP-MSによる測定は、現在では250 mlの試料量で約30元素の定量が可能となっている [6]。キレート樹脂濃縮の操作は次の通りである。

海水試料250 mlをビーカーに採取し、酢酸とアンモニア水を用いてpH 6に調整した後、キレート樹脂 (Chelex-100) 0.2g (乾燥重量) を加える。2時間攪拌した後、ガラスフィルターに樹脂を捕集する。この樹脂を純水10 ml, 1 M酢酸アンモニウム溶液 (pH 6.0) 8 ml, 純水10 mlで洗浄し、最後に2 M硝酸6 mlで樹脂に捕集された微量元素を溶出する。これによって、計算上約42倍の濃縮が可能となる。なお、1 M酢酸アンモニウム溶液による洗浄操作はキレート樹脂に一部捕集されたMg, Caを溶出させるためである。ICP-MS測定ではMgとCaはマトリックス効果の原因となるので、最終の濃縮溶液中のMgとCaの含量が $200 \mu\text{g ml}^{-1}$ 以下であることが望ましい。また、ICP-MS測定において内標準法によるマトリックス効果の補正を行うために、濃縮液中に内標準元素としてGe, In, Re, Tlをそれぞれ $10 \text{ ng ml}^{-1}$ となるように添加した。

上記のキレート樹脂濃縮/ICP-MSによって得られた海水中微量元素定量の例を表1にまとめる [10]。表1は、カナダのNRC (National Research Council

表 1. キレート樹脂濃縮/ICP-MS 法による沿岸海水標準試料 (CASS-3) 及び伊勢湾海水試料中微量元素の定量結果と検出限界

	CASS-3			伊勢湾海水		分析検出限界 ng ml <sup>-1</sup>
	濃 度 <sup>a)</sup> ng ml <sup>-1</sup>		推奨値及び文献値 ng ml <sup>-1</sup>	濃 度 <sup>a)</sup> ng ml <sup>-1</sup>		
Al	0.32	± 0.03	0.389 <sup>b)</sup>	2.11	± 0.11	0.005
Ti	(0.10	± 0.03)		(0.15	± 0.03)	0.04
V	1.43	± 0.04	1.50 <sup>c)</sup> , 2.49 <sup>d)</sup>	1.39	± 0.2	0.0003
Mn	2.71	± 0.17	2.51 ± 0.36	4.35	± 1.09	0.0004
Fe	(2.3	± 0.4)	1.26 ± 0.17	(0.8	± 0.1)	0.1
Co	0.038	± 0.003	0.041 ± 0.009	0.056	± 0.004	0.0001
Ni	0.39	± 0.01	0.386 ± 0.062	1.32	± 0.11	0.0009
Cu	0.48	± 0.01	0.517 ± 0.062	0.62	± 0.01	0.0002
Zn	1.38	± 0.03	1.24 ± 0.25	1.68	± 0.11	0.002
Y	0.024	± 0.0004		0.034	± 0.002	0.00001
Mo	9.98	± 0.71	8.95 ± 0.26	9.20	± 1.75	0.004
Cd	0.032	± 0.002	0.030 ± 0.005	0.012	± 0.0009	0.0001
La	0.014	± 0.0004	0.00510 <sup>e)</sup>	0.0075	± 0.0004	0.00002
Ce	0.0061	± 0.0003	0.00159 <sup>e)</sup>	0.0048	± 0.0003	0.00002
Pr	0.0021	± 0.00004	0.00052 <sup>e)</sup>	0.0013	± 0.00009	0.000008
Nd	0.0089	± 0.0001	0.00222 <sup>e)</sup>	0.0057	± 0.0003	0.00002
Sm	0.0069	± 0.0003	0.00191 <sup>e)</sup>	0.0013	± 0.00005	0.00003
Eu	0.00037	± 0.00002	0.00007 <sup>e)</sup>	0.00027	± 0.00003	0.00001
Gd	0.0021	± 0.0001	0.00046 <sup>e)</sup>	0.0023	± 0.0002	0.00007
Tb	0.0003	± 0.00002	0.00006 <sup>e)</sup>	0.00035	± 0.00003	0.00001
Dy	0.0020	± 0.00008	0.00050 <sup>e)</sup>	0.0028	± 0.0001	0.00002
Ho	0.00051	± 0.00003	0.00015 <sup>e)</sup>	0.00070	± 0.00006	0.000007
Er	0.0016	± 0.00002	0.00040 <sup>e)</sup>	0.0021	± 0.00012	0.00002
Tm	0.00025	± 0.00002	0.00006 <sup>e)</sup>	0.00032	± 0.00002	0.000008
Yb	0.0016	± 0.00009	0.00048 <sup>e)</sup>	0.0022	± 0.00008	0.00003
Lu	0.00027	± 0.00001	0.00007 <sup>e)</sup>	0.00037	± 0.00001	0.000009
W	(0.012	± 0.001)		(0.037	± 0.007)	0.0003
Pb	0.0095	± 0.0007	0.012 ± 0.004	0.032	± 0.006	0.0001
U	3.35	± 0.09	2.84	3.54	± 0.19	0.04

a) 3回測定の平均値およびその標準偏差 ( $\sigma$ )、また、かっこ付きのデータは回収率が50%以下あるいは多原子イオン干渉の補正割合が50%以上の元素の定量結果。b) CASS-2の文献値 [16]。c) 文献 [17] より引用。d) 文献 [18] より引用。e) CASS-2の文献値 [19]。

of Canada) から頒布されている標準海水試料 CASS-3 と愛知県常滑沖で採取した伊勢湾海水の分析例である。CASS-3 については、測定値とともに、NRC から出されている Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, U の推奨値、およびその他の元素の文献値 [16-19] を示す。また、表 1 の最後の欄には分析検出限界 (装置検出限界を濃縮倍率とキレート樹脂濃縮の回収率で補正した値) を示す。Fe は ICP-MS 測定における多原子イオン干渉 ( $\text{ArOH}^+$ ,  $\text{CaOH}^+$ ) のため、また Mo と U はキレート樹脂濃縮における回収率が低い (Mo 57.1%, U 81.1%) ために、推奨値よりずれた値となっているが、その他の元素については推奨値または文献値とよく一致した値となっており、本法が信頼できる分析法であることが分かる。さらに、本法は ppt ( $\text{pg ml}^{-1}$ ) ~サブ ppt の濃度レベルにある希土類元素すべてを容易に定量できる特長を有している。

### 3. 海水とヒト血清の希土類元素分布パターン

表 1 に示したように、キレート樹脂濃縮 / ICP-MS による測定によって、海水中の La~Lu までのすべての希土類元素 (14 元素) の分析値が得られている。元素の分布として、原子番号が偶数である元素は、隣り合う原子番号が奇数である元素より濃度が大きいことは Oddo-Harkins 則 [20] として知られているが、この Oddo-Harkins 則は海水中の希土類元素の場合も成立していることが表 1 の分析値から分かる。

また、Oddo-Harkins 則による希土類

のジグザグ型濃度分布を補正して滑らかな濃度分布パターンを得るために、岩石や鉱物などの地球化学試料では地球の始原物質と考えられる隕石中の希土類元素濃度で規格化することが行われる。このような規格化された希土類元素の濃度分布パターンは「希土パターン」と呼ばれ、試料の特徴、起源、変質などを知る指標として多用される [21]。海水の場合には、その希土類元素濃度を海水起源堆積物である頁岩 (Post Australian Average Shale) 中の希土類元素濃度で規格化した希土パターンが用いられている [22]。伊勢湾海水の希土パターンを図 1 に示す。また、外洋海水の希土パターン [23] も図 1 に示してある。隕石中の希土類元素濃度で規格化した場合には、海水の希土パターンでは Ce と Eu で負の異常が見られることが知られているが、頁岩中の希土類元素濃度で規格化した場合には Ce のみで明確な負の異常が認められる。

一方、著者らは最近ヒト血清中希土類元素濃度を初めて定量することに成功した [22]。分析法は、血清試料を硝酸と過塩素酸で分解した後、海水と同じように、キレート樹脂濃縮を行って、ICP-MS で定量する方法である。ヒト血清の場合にも Oddo-Harkins 則が成立しているため、人体の中で希土類元素の特別な質量分離 (mass discrimination) は起こっていないことが示唆される。このヒト血清中希土類元素濃度を頁岩中の希土類元素濃度で規格化した希土パターンを図 1 に示す [24]。

図 1 の希土パターンで特記すべきこ

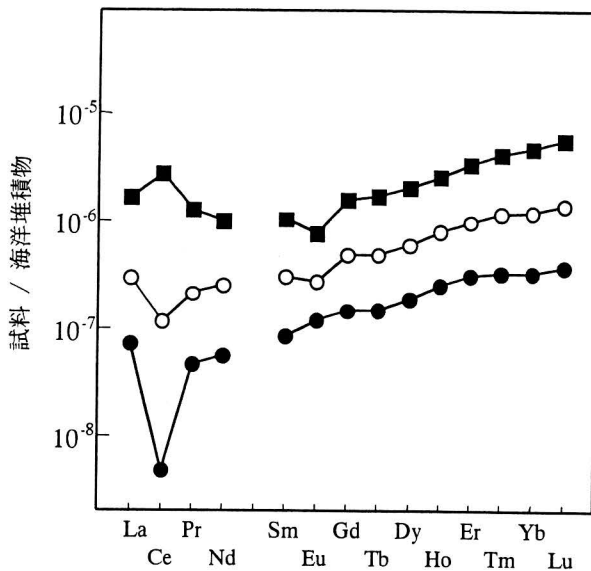


図1. 海水及びヒト血清中の希土類元素濃度分布パターン (希土パターン)

- : 外洋海水、○ : 沿岸海水、
- : ヒト血清

とは、海水とヒト血清では濃度レベルは異なっているが、V字型のパターンが非常に類似していることである。ヒト血清ではCeで正の異常が見られるのは、血清は還元的条件であるためと考えられる。このような海水とヒト血清における希土パターンの類似性は、ヒト血清中の微量元素の濃度分布が海水中の分布と似ていることから、海洋が生命の起源の場であるとされることが関連して非常に興味深いものである。生物がその機能を維持するために元素(またはタンパク質などの生体物質)の濃度をほぼ一定に保つことは、「恒常性(homeostasis)」として知られている。高濃度塩類の存在とともに、ヒト血清中の希土類元素に関する図1の結果は、海洋が生命誕生の場であることの一つの証拠であり、生命の起源の謎を解く

手がかりとなることが期待される。

#### 4. 海水とヒト血清の元素濃度相関

前述のように、海水とヒト血清中の元素濃度の類似性が、海洋は生命誕生の場であることの証拠として語られる。最近の分析技術の進歩は、海水とヒト血清中の微量元素について、より正確な分析値を得ることを可能にしている。ゆえに、著者らのデータを含めて、海水およびヒト血清中の元素濃度について最も信頼できるデータを集めて、その濃度相関を検討した結果を図2に示す[6,25]。図2から、海水とヒト血清においては、その元素濃度はかなりよい相関があることが分かる。しかし、これらの元素濃度は、元素の化学的性質と生物学的機能を反映して異なっていることに注意しなければならない。

図2では、Goldschmidtの「元素の地球化学的分配則」に基づいて[26]、親鉄元素(○)、親石元素(●)、親銅元素(□)に分類して元素をプロットしてある。この元素の地球化学的分配則では、親鉄元素は地球の中心部に濃縮している元素(Fe, Co, Niなど)、親石元素は地球の岩石(ケイ酸塩)及び粘土の構成元素(O, アルカリ元素, アルカリ土類元素, Si, Al, Ti, Feなど)、また親銅元素は主に硫化物鉱物として産出される元素(S, Cu, Zn, Se, Cd, Hg, Pbなど)として分類される。一般に親鉄元素と親石元素は酸素との親和性が大きく、また親銅元素はイオウと親和性が大きい。この観点から図2の元素濃度分布を見ると、親鉄元素と親石元素では、海水とヒト血清中の元素はほぼ一致してい

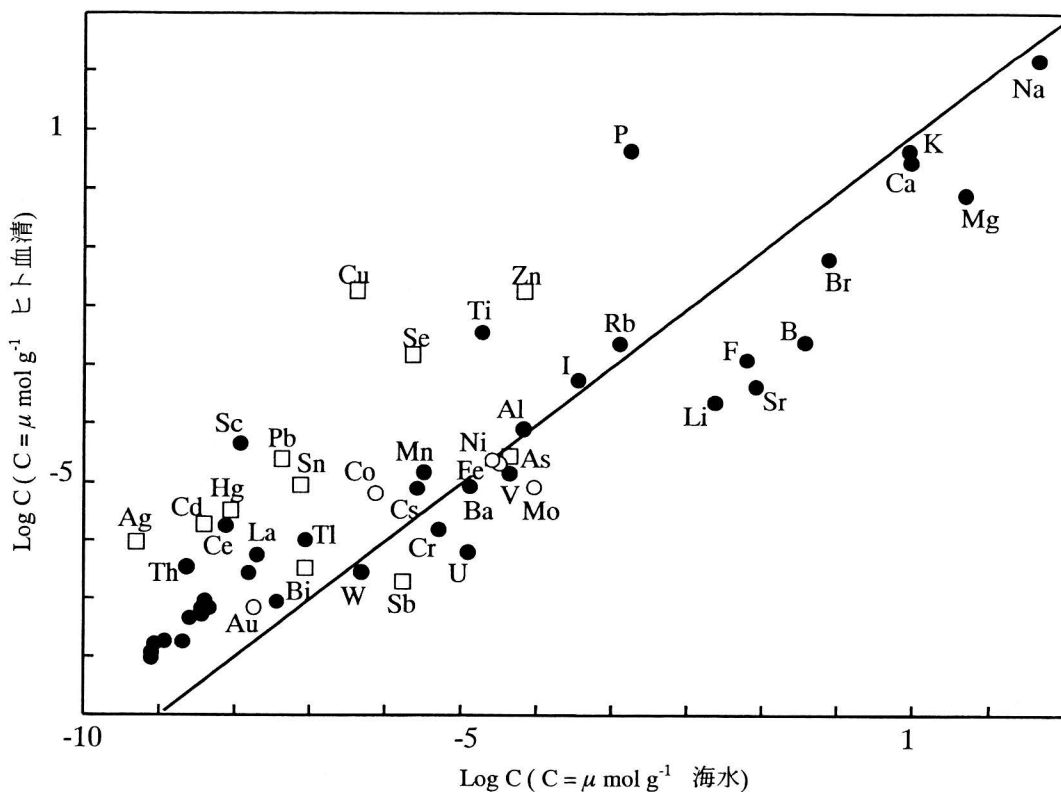


図2. 海水及びヒト血清中の元素濃度の相関

るが、親銅元素ではヒト血清中の濃度が海水に比較してかなり高いことが分かる。

一方、図2の結果は、Pearsonの「硬い酸塩基・軟らかい酸塩基理論 (Hard and Soft Acids and Bases Theory)」に従った分布をしている [27]。すなわち、親鉄元素や親石元素は酸素やフッ素などと大きい親和性をもつ硬い酸であり、酸素やフッ素は硬い塩基である。また、親銅元素はイオウやヨウ素と大きな親和性をもつ軟らかい酸であり、イオウやヨウ素は軟らかい塩基である。ゆえに、図2に示した海水とヒト血清中の元素濃度の関係から、硬い酸に属する元素は海水とヒト血清ではほぼ同じ濃

度であり、軟らかい酸に属する元素はヒト血清中に多い、という傾向があることが分かる。

以上述べたように、海水とヒト血清ではその元素の分布は、「元素の地球化学的分配則」や「硬い酸塩基・軟らかい酸塩基理論」に従っている。では、このような海水とヒト血清における元素分布の差異は、生物との関連ではどのような意味をもつのであろうか。周期表中の元素でH, C, N, O, P, S, Na, K, Mg, Ca, Clは、人体中でその合計が99.4%となり、生体の骨格や生体物質（体液を含む）の構成元素である [28]。また、濃度も高い（主成分100~1%, 少量成分1~0.1%）ことから「必須

常量元素」と呼ばれる。これらの常量元素はすべて親石元素であるが、Pを除くと海水中により多く分布している。図2で親銅元素として示した元素のうち、Zn, Cu, Se, As, Sn, Pbはヒトまたは実験動物で「必須微量元素」であることが知られている [28-30]。一方、親鉄元素、親石元素では、Fe, Mo, V, Cr, Mn, Ni, Coが必須微量元素である。さらに、有害元素と考えられ、親銅元素に属するPb, Sn, Hg, Cdもヒト血清中に非常に高い濃度で存在している。こうしてみると、生物に対する元素の必須性や有害性と、親鉄・親石元素や親銅元素の間には必ずしも統一的に議論できる区分はなさそうである。しかし、ここで考えておかなければならないのは、生命は無酸素状態の嫌氣的条件下で発生し、現在でも生体内、とくに細胞内や血球内は嫌氣的である。すなわち、生体反応の中で重要な生体物質の合成反応は嫌氣的条件で行われるものが多い。この嫌氣的条件下における生体反応(核酸合成、タンパク質合成、タンパク質分解、細胞分裂、抗酸化作用など)には、多くの場合親銅元素であるZn, Cu, Seを含む金属酵素が関与している。これらの元素(または化合物)はタンパク質中でイオウを含むアミノ酸であるシステインと結合し、濃縮されており、酵素反応の活性部位となっている。ヒト血清の本来の役割はタンパク質等の生体物質や微量金属イオンの貯蔵と運搬を行うことであるが、ヒト血清中の元素濃度は生体反応や病気(疾患)を反映することも知られている。ゆえに、図2のような海水とヒト血清中の

元素濃度の相関は、生命進化から生命活動の維持に関して多くの示唆を与えると考えられる。

## 5. ろ過技術を利用する海水中元素の化学形態別分布

海水中の主成分であるアルカリ及びアルカリ土類元素は、そのほとんどは水和金属イオンとして存在している。しかし、多くの元素は超微量レベルであり、Cr(III)とCr(VI)、 $I^-$ と $IO_3^-$ のように価数が違う化学種を除いては、その溶存状態についてはほとんど解明されていない [31]。しかし、生物との関連で微量元素を考察する場合には、その化学形によって生理活性や毒性も異なるので、今後は微量元素についても溶存状態に関する研究が重要となる。このような微量元素の溶存化学形に関する研究は、現在化学形態別分析(chemical speciation)と呼ばれ、世界的に関心が持たれている [6, 32]。

海水は約3.5%の塩類が含まれる濃厚塩溶液であるので、微量成分を濃縮する場合、脱塩が必ず必要となる。微量金属イオンの場合、前述のようなキレート樹脂法や共沈法によって50~100倍の濃縮が可能であるが、化合物をそのままの存在形態を保ちつつ高倍率の濃縮を行うことは、とくに有機物が関係している場合には困難である。ゆえに、海水中微量成分の化学形態分析はあまり進歩していないのが現状である。

近年、膜を使ったろ過技術が進歩して、純水製造や食品加工をはじめ多くの分野で利用されている。そこで、著

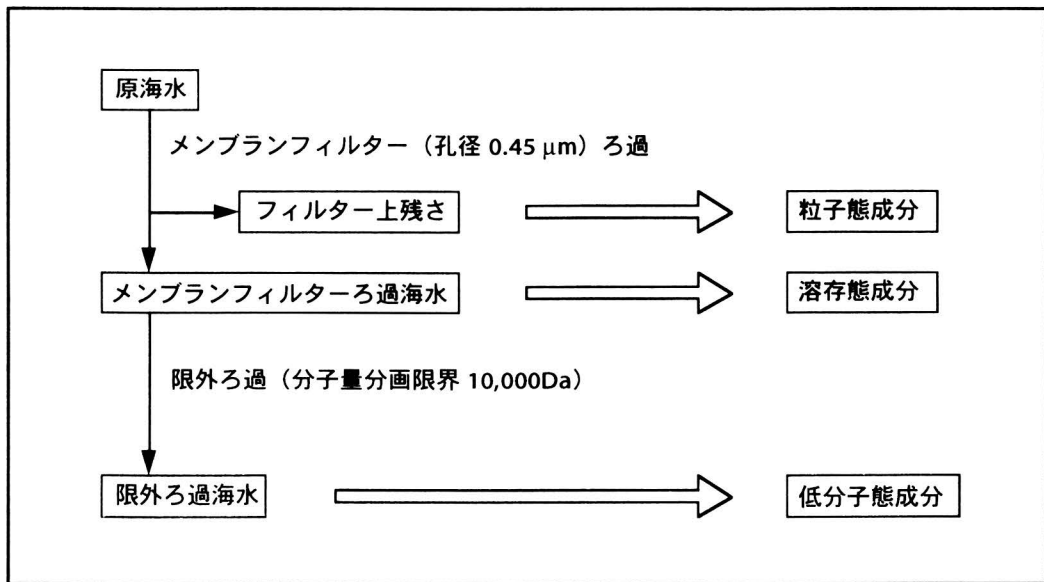


図 3. ろ過による海水成分の分画操作

者らはこのようなる過法を利用して海水中の元素の化学形態別分析を行っているので、その結果をここで紹介する [33, 34]。

この方法では、図 3 のように、海水 (原海水) を採水後すぐに孔径 0.45 μm メンブランフィルターでろ過する。この時、メンブランフィルター上の残さを粒子態成分とし、ろ液であるメンブランフィルターろ過海水は溶存態成分のみを含む海水となる。このメンブランフィルターろ過海水を、さらに分画分子量 10,000 Da の限外ろ過膜を用いてろ過を行う。この場合のろ液を限外ろ過海水とすると、限外ろ過海水は分子量 10,000 Da 以下の低分子態成分のみを含む。そして、メンブランフィルターろ過海水中の元素濃度と限外ろ過海水中の元素濃度との差は分子量 10,000 Da 以上の成分となり、これを高分子態成分とする。実験的には、上記

のメンブランフィルター上の粒子、及びメンブランフィルターろ過海水と限外ろ過海水の分析を行うことで、粒子態成分、溶存態成分、低分子態成分の元素濃度を定量し、さらに溶存態成分と低分子態成分の差として高分子態成分の元素濃度が求まる。

実際の実験では、能登半島の石川県仁江海岸で沿岸海水を採取した。この沿岸海水を 250 ml 単位で図 3 の操作によってろ過し、フィルター上残さ (粒子)、メンブランフィルターろ過海水、限外ろ過海水を得た。フィルター上残さは、硝酸、フッ化水素酸及び過塩素酸を用いて、フィルターごと酸分解を行って溶液化し、ICP-AESと ICP-MS によって主成分元素から超微量元素の定量を行った [33, 35]。分析結果を表 2 にまとめた。

一方、メンブランフィルターろ過海水および限外ろ過海水については、前



表 2. ICP-AES、ICP-MS による海水分画成分中元素の定量結果

元素 <sup>a)</sup>	濃 度 (ng ml <sup>-1</sup> )				
	低分子態成分 <sup>b)</sup>		高分子態成分 <sup>c)</sup>	溶存態成分 <sup>d)</sup>	粒子態成分 <sup>e)</sup>
Na <sup>†</sup>	(9.75 ± 0.11) × 10 <sup>6</sup>	0	9.75 × 10 <sup>6</sup>	116	
K <sup>†</sup>	(3.96 ± 0.07) × 10 <sup>5</sup>	0	3.95 × 10 <sup>5</sup>	24.6	
Ca <sup>†</sup>	(3.56 ± 0.07) × 10 <sup>5</sup>	0.06	3.50 × 10 <sup>5</sup>	61.3	
Mg <sup>†</sup>	(1.10 ± 0.02) × 10 <sup>6</sup>	0.01	1.09 × 10 <sup>6</sup>	40.1	
Sr <sup>†</sup>	(9.02 ± 0.30) × 10 <sup>3</sup>	0	8.94 × 10 <sup>3</sup>	0.885	
Ba <sup>†</sup>	5.64 ± 0.32	0.26	5.90	0.305	
Al	0.716 ± 0.03	2.79	3.51	26.1	
Mn	0.757 ± 0.005	0.042	0.799	0.871	
V	1.56 ± 0.07	0.04	1.60	n.d. <sup>f)</sup>	
Fe	0.863 ± 0.04	0.437	1.30	44.0	
Co	0.005 ± 0.0001	0	0.005	0.015	
Cu	0.22 ± 0.005	0.091	0.31	0.070	
Zn	0.92 ± 0.02	0.066	0.99	0.233	
Ga	0.005 ± 0.00004	0	0.005	0.021	
Y	0.022 ± 0.0002	0.03	0.025	0.026	
Mo	11.8 ± 0.31	0.1	11.9	n.d. <sup>f)</sup>	
Cd	0.019 ± 0.0009	0	0.019	0.005	
La	0.004 ± 0.00006	0.002	0.006	0.018	
Ce	0.0035 ± 0.00004	0.0015	0.005	0.047	
Pr	0.0011 ± 0.00003	0.0002	0.0013	0.0053	
Nd	0.005 ± 0.0001	0.001	0.006	0.021	
Sm	0.0010 ± 0.00003	0.0003	0.0013	0.005	
Eu	0.0002 ± 0.00006	0.0001	0.0003	0.0011	
Gd	0.0016 ± 0.00006	0.0003	0.0019	0.0049	
Tb	0.0003 ± 0.00002	0.0001	0.0004	0.0012	
Dy	0.0019 ± 0.00006	0.0005	0.0024	0.0046	
Ho	0.0005 ± 0.00001	0.0001	0.0006	0.0009	
Er	0.0016 ± 0.00001	0.0003	0.0019	0.0028	
Tm	0.0002 ± 0.000006	0.0001	0.0003	0.0004	
Yb	0.0015 ± 0.00002	0.0002	0.0017	0.0028	
Lu	0.0002 ± 0.000006	0.0001	0.0003	0.0004	
W	0.026 ± 0.002	0.001	0.027	0.002	
Pb	n.d. <sup>f)</sup>	0.043	0.043	0.099	
U	2.93 ± 0.076	0.06	2.99	n.d. <sup>f)</sup>	

- a) † を付けた元素は ICP-AES によって、またほかの元素は ICP-MS によって定量した。
- b) 限外ろ過 (分子量 10,000 Da 以下) 海水中の元素の濃度。
- c) 海水中高分子態成分の元素濃度は  $C_{\text{高分子態}} = C_{\text{溶存態}} - C_{\text{低分子態}}$  により算出。 $C_{\text{溶存態}}$  はメンブランフィルターろ過海水中元素の濃度、 $C_{\text{低分子態}}$  は限外ろ過海水中的元素濃度。
- d) メンブランフィルター (孔径 0.45 μm) ろ過した海水中的元素濃度。
- e) メンブランフィルター (孔径 0.45 μm) ろ過のフィルター上に残存する粒子中の元素濃度。
- f) 検出されず。

述のキレート樹脂濃縮法によって微量元素の濃縮を行い、ICP-MSによって定量した [33]。なお、海水中の主成分元素は純水で10~100倍に適宜希釈して、ICP-AESによって定量を行った。以上の分析結果は、溶存態成分および低分子態成分として表2にまとめてある。また、表2では溶存態成分と低分子態成分の差として求めた値を、高分子態成分として示してある。表2から分かるように、以上の実験によって、いずれの成分についても、33~34元素の定量値が得られた。

表2のデータをもとに、各元素の粒子態成分、高分子態成分、および低分子態成分の含量を100%として、各成分の割合を計算して求めた結果を、図4に存在形態別割合として示す [34]。図4の結果は、海水中の元素を成分別に多元素データとして求めた初めての

例であるが、各成分における元素の存在割合は、海水中元素の溶存状態について興味ある知見を与える。

まず、アルカリおよびアルカリ土類元素 (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) についてみると、いずれも低分子態成分がほぼ100%である。このことは、当然のことながら、これらの元素は水和イオンとして海水中に存在していることを示す。このほか、図4で低分子態成分がほぼ100%である元素は、V, Mo, W, Uである (Vは粒子態成分濃度が定量できなかったために図4に含まれていないが、ICP-MSによる検出限界から粒子態成分は0.01 ng ml<sup>-1</sup>以下であるので、低分子態成分がほぼ100%であると考えてよい)。これらの元素は好氣的条件では化学的に安定なオキソ酸イオンとして存在することが知られており、図4の結果は、海水中でもそのほとんどは低

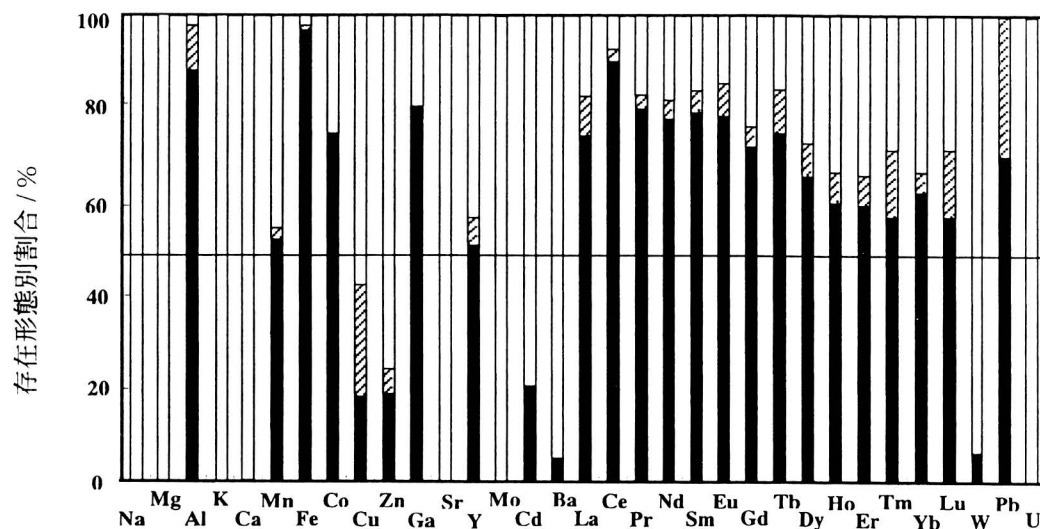


図4. 沿岸海水中の元素の存在形態別分布割合

試料：原料海水は石川県仁江海岸で採取

□ 低分子態成分、▨ 高分子態成分、■ 粒子態成分

分子態のオキソ酸イオンとして存在していることを示唆している。海水中の微量元素の中で、V, Mo, Uは比較的高濃度で溶存している元素であり、その濃度はそれぞれ2~3 ng ml<sup>-1</sup>、約10 ng ml<sup>-1</sup>、3~5 ng ml<sup>-1</sup>である [35]。また、V, Mo, Uは海洋における鉛直濃度分布がほぼ一定である保存型（または定常型）元素としても知られている [35]。V, Mo, Uがこのように割合高濃度の保存型元素であることは、かなり古くから海水中でオキソ酸イオンとして安定化され、海洋循環によってほぼ均一に混合されたことを示す結果であり、極めて興味深い。これらの元素がオキソ酸イオンとして安定化され始めたのは、海洋における光合成が始まった27億年前頃からであろうが、海洋からの鉄イオンの除去がほぼ終わり、地球大気中に酸素が供給され始めた20億年前にはV, Mo, Uはオキソ酸イオンとしてほぼ完全に安定化されていたとする仮説はいかなるものであろうか。

一方、海水中のAl, Fe, Mn, Co, Ga, Y, 希土類元素, Pbは、50%以上粒子態として存在していることが図4から分かる。これらの元素はケイ酸塩鉱物の主成分であるので、このような粒子成分は陸域から供給されたケイ酸塩鉱物の風化微細粒子として海水（沿岸海水）中に浮遊していると考えられる。赤木と原口は多摩川河口域から東京湾における浮遊粒子の分布と動態を詳細に調べ、同様の結論を得ている [36-39]。

図4において注目すべきことは、Cu, Znのほか多くの元素で、粒子態成分、

低分子態成分のほかに、高分子態成分が存在することである。とくに、生物にとって必須微量元素である親銅元素のCu, Znにおいて高分子態成分が存在することは、これらの元素が海水中の生物起源高分子態有機物と結合して存在していることを示唆している。

海水ではまだ明らかにされていないが、著者らは琵琶湖などの淡水について、分子量10,000 Da以上の高分子態成分を限外ろ過法によって分画し、サイズ排除クロマトグラフィーによる分子量分画を行い、ICP-AESやICP-MSによる元素選択的検出を行うことにより、高分子態成分の化学形態を検討している [28, 40-42]。その結果によると、Cu, Znは分子量30,000~50,000 Daの高分子態有機物と結合した高分子態有機物-金属錯体として存在している [40, 42]。これらの元素が海水や淡水などの天然水中で生物起源の高分子態有機物と結合した溶存態として存在することは、水生微生物、プランクトン、その他水生生物がその有機成分を分泌物または死骸分解物として水中に供給して、必須微量元素を保存していると考え、深遠な自然-生物系における自己保存機構として興味深い。CuとZn以外に高分子態成分が存在する元素については、次のような溶存状態であることが湖水や池水に関する研究結果から推測されている [44, 42]。すなわち、AlとFeはほぼ100%が分子量300,000 Da以上のコロイド状無機-有機複合粒子として存在する。また、希土類元素は、分子量30,000~50,000 Daの高分子態有機物-金属錯体と、分子

量 300,000 Da 以上のコロイド状無機-有機複合粒子の両方の化学形態として溶存していると考えられる。

図4に示したように、希土類元素は粒子態成分の割合が大きい、溶存態成分についてみると、重希土類元素の方が軽希土類元素よりも溶存態成分の割合がやや大きい。希土類元素は化学的性質が類似しているとされるが、天然水中では重希土類元素は軽希土類元素よりも溶存態の割合が大きい。このことは、図4に見られる低分子態成分と高分子態成分の割合が重希土類元素で大きいことと一致し、前述のように、希土類元素が生物起源高分子態有機物と結合した錯体としても存在することを示唆するものである。

## 6. おわりに

プラズマ分光法 (ICP-AES, ICP-MS) を用いた、海水およびヒト血清中の主成分元素から超微量元素までの多元素分析の結果について、著者らの研究成果を中心に、数例を紹介した。これらの研究例から分かるようにプラズマ分光法、とくにICP-MSの進歩は、海水やヒト血清について主成分元素から超微量元素まで30~50元素の多元素定量を可能にしている。このような多元素データを用いて、測定試料やその成分の化学的キャラクタリゼーションや動態解析等を行う方法論を、著者は「多元素プロファイリングアナリシス (multielement profiling analysis)」として提唱している [6]。海洋は生命の故郷であり、ヒト血清にはその痕跡が残されている。すなわち、海水中の微量元

素の多くはヒト血清中にほぼ同濃度レベルで含まれ、生命の維持に極めて重要な働きをしていることが、最近原子、分子レベルで明らかになりつつある。また、海洋では藻類などの植物プランクトンによる光合成と有機物生産が行われ、海洋生物の食物連鎖のシステムが成り立っている。このようなプランクトンや海洋生物にも、我々人体と同じように微量元素は必要である。その意味で、海水中の微量元素データを生物学的側面から見直してみることは大いに意義あると考えられる。このような学問体系として、「生物海洋化学」を提案させていただいた次第である。

## 参考文献

- 1) M. Calvin : "Chemical Evolution", Oxford University Press (1969) .
- 2) 丸山茂徳, 磯崎行雄 : 「生命と地球の歴史」 (岩波新書 543), 岩波 (1999) .
- 3) 半谷高久編著 : 「地球化学入門」, 丸善 (1988) .
- 4) 原口紘炆 : 「ICP 発光分析の基礎と応用」, 講談社サイエンティフィク (1986) .
- 5) 原口紘炆, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之訳 : 「微量元素分析の実際」, 丸善 (1995) . ; C. Vandecasteele, C. B. Block : "Modern Methods for Trace Element Determination, John Wiley & Sons, Chichester (1993) .
- 6) H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1163 (1999) .
- 7) C. J. Cheng, T. Akagi, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3229

- (1985) .
- 8) C. J. Cheng, T. Akagi, H. Haraguchi : *Anal. Chim. Acta*, **198**, 173 (1987) .
  - 9) H. Sawatari, T. Toda, T. Saizuka, C. Kimata, A. Itoh, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3065 (1995) .
  - 10) T. Yabutani, S. Ji, F. Mouri, H. Sawatari, A. Itoh, K. Chiba, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2253 (1999) .
  - 11) T. Akagi, K. Fuwa, H. Haraguchi : *Anal. Chim. Acta*, **177**, 139 (1985) .
  - 12) T. Akagi, K. Fuwa, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3823 (1989) .
  - 13) T. Akagi, H. Haraguchi : *Anal. Chem.*, **62**, 81 (1990) .
  - 14) H. Sawatari, E. Fujimori, H. Haraguchi : *Anal. Sci.*, **11**, 369 (1995) .
  - 15) H. Sawatari, T. Hayashi, E. Fujimori, A. Hirose, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1925 (1996) .
  - 16) I. Roduskin, T. Rush : *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1181 (1998) .
  - 17) G. Chapple, J. P. Byrne : *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 549 (1997) .
  - 18) K. Yang, S. Jiang, T. Hwang : *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 139 (1997) .
  - 19) K. E. Jarbis, J. G. Williams, E. Alcantara, J. D. Wills : *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 917 (1996) .
  - 20) P. K. Kuroda : "The Origin of the Chemical Elements and the Oklo Phenomenon", Springer-Verlag, Berlin (1982) .
  - 21) A. Masuda, *Geochem. J.*, **9**, 183 (1975) .
  - 22) H. J. W. de Baar, M. P. Bacon, P. G. Brewer, K. W. Bruland : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1943 (1985) .
  - 23) J. Zhang, Y. Nozaki : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 4631 (1996) .
  - 24) K. Inagaki, H. Haraguchi : *Analyst*, **125**, 191 (2000) .
  - 25) 原口紘炁, 稲垣和三, 保倉明子, 松浦博孝 : 微量栄養素研究, **15**, 11 (1998) .
  - 26) V. M. Goldschmidt : "Geochemistry", ed. by A. Muir, Charenton Press, Oxford (1954) .
  - 27) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963) .
  - 28) 桜井弘, 田中英彦編 : 「生体微量元素」, 廣川書店 (1994) .
  - 29) 原口紘炁 訳 : 「生物無機化学の基礎」, 丸善 (1981) .
  - 30) 千葉百子, 鈴木和夫編 : 「健康と元素 — その基礎知識」, 南山堂 (1998) .
  - 31) H. Haraguchi, T. Akagi : ed. by S. J. Haswell, "Atomic Absorption Spectrometry — Theory, Design and Applications", Elsevier, Amsterdam (1991) .
  - 32) 原口紘炁, 伊藤彰英 : 日本化学会編「地球環境と計測化学」, 学会出版センター (1996) .
  - 33) 紀杉, 藪谷智規, 伊藤彰英, 千葉光一, 原口紘炁 : 分析化学, **49**, 111 (2000) .
  - 34) S. Ji, T. Yabutani, A. Itoh, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, No. 5 (2000) in press.
  - 35) 野崎義行 : 地球化学, **26**, 25 (1992) .

- 36) T. Akagi, K. Fuwa, H. Haraguchi : *Chem. Lett.*, **1985**, 1929.
- 37) T. Akagi, H. Haraguchi : *Chem. Lett.*, **1986**, 1141.
- 38) T. Akagi, H. Haraguchi, H. Tsubota : *Chem. Lett.*, **1988**, 331.
- 39) T. Akagi, H. Haraguchi : *Geochem. J.*, **28**, 81 (1994) .
- 40) A. Itoh, H. Miwa, C. Kimata, H. Sawatari, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3469 (1996) .
- 41) H. Haraguchi, A. Itoh, C. Kimata, H. Miwa : *Analyst*, **123**, 773 (1998) .
- 42) A. Itoh, K. Iwata, K. Chiba, H. Haraguchi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 121 (2000) .