

爪に火をともし—人体の硫黄同位体学事始め—

佐々木 昭¹⁾

はじめに

硫黄は自然界で単体あるいは硫化物、硫酸塩などの形で多くの鉱石や岩石に含まれ、また、水圏では硫酸イオンの形で広く存在している。1940年代末に始まった硫黄の安定同位体比 ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) の研究は、このようなさまざまな存在状態の硫黄の地球化学について多くの知見をもたらして来た。

一方、硫黄は生物界でも不可欠の元素の一つである。動・植物を構成する4大元素がH, C, N, Oであることはまず誰でも知っているが、例えば人間の体の中でこれらに次いで多い元素の一つにCa, Pなどと並んでSがあること(第1表)を即答できる人は必ずしも多くない。

生物体(生体)中での硫黄の存在状態にはさまざまあるが、最も多いのはタンパク質を構成するアミノ酸のうち、いわゆる含硫アミノ酸と呼ばれるシステイン、シスチン、メチオニンの仲間である。

生体硫黄の同位体的研究は未だあまり進んでいない。少なくとも、系統的な取り組みがなされた例はごくわずかと言って良い。中でも人体硫黄の同位体組成は、硫黄同位体学のパイオニアであるカナダのThode博士のグループによって、古く1950年代初期に髪の毛を材料に測

られたデータがある(Szabo et al., 1950)が、その後30年以上は何故かかえりみられなかった。腎臓結石中のシスチンに注目してこの問題に再び光を当てたのは、Thode スクール出身者の一人で、やはりカナダはカルガリー大学のKrouse 博士らのグループであった(Krouse and Levinson, 1984; Krouse et al., 1987)。

Krouse 博士らの研究がはじまって間もない頃(1982年夏)、筆者はたまたま来日した博士との対話を通じて生体硫黄への関心呼び覚まされた。30余年前にThode グループによって予察の測定がなされただけになっている毛髪、そして毛髪同様シスチンに富むタンパクのケラチン(角質)を多く含むことが知られている爪、を系統的に取り上げてみようかとの考えがふと脳裏をよぎった。Krouse 博士のすすめもあって、筆者自身を含め身近なところから集めた毛髪や爪の試料についての測定を暇をみて始めたのは、それから間もなくのことであった。

爪の硫黄同位体比分布

前置きはこれくらいにして、まず結果を見ていただく。第1図はこれまでに測定のコ機を得た17カ国75個人からの爪試料(ほとんどが手指の爪)のデータを地域別にまとめたものである。手指の爪をえらんだ理由は予察の結果、毛髪、ひげ、手と足の爪といった人体の異なる部位からの硫黄には同位体組成の上で本質的な差異が認められなかったことと、手指の爪は、ほとんどの人の場合ほぼ定期的に切り取られるので、試料の入手が最も容易であろうと考えたからである。図の横軸(同位体組成)は、試料の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比が、標準物質である隕石硫黄の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比にくらべ、1000分率でどれだけ差があるかを示す $\delta^{34}\text{S}$ パミル(‰)値で、この値がプラスであることは、その分だけ試料中の硫黄が標準にくらべ重い硫黄(^{34}S)に富んでいることを意味する。

さて第1図を見てすぐ気が付くことは、爪から見た人体硫黄の同位体組成には結構大きなバラツキがあって、

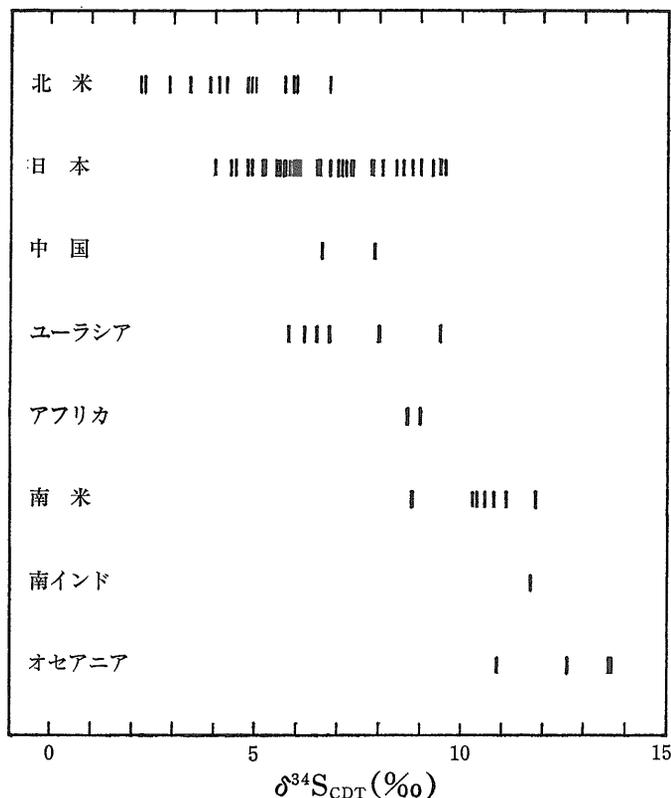
第1表 人体の平均化学組成
(主成分元素の重量%)

O	62.81
C	19.37
H	9.31
N	5.14
Ca	1.38
S	0.64
P	0.63
Na	0.26
K	0.22
Cl	0.18
計	99.94

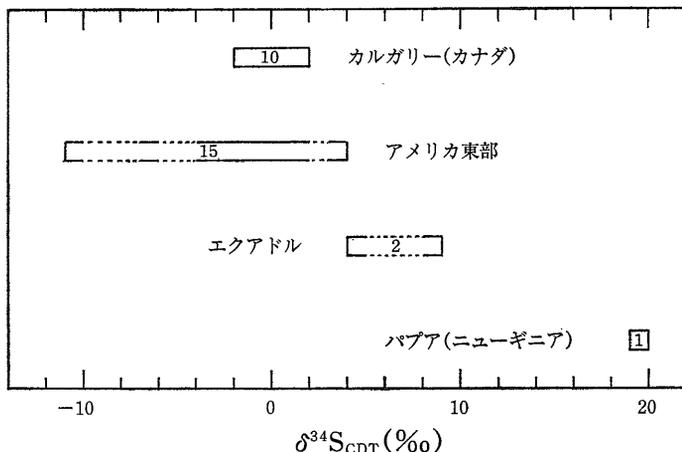
(Mason and Moore, 1982 より)

1) 元所員; 茨城大学教育学部: 〒310 茨城県水戸市
文京2-1-1

キーワード: 硫黄同位体, 爪, 人体硫黄, 食品硫黄, 肥料硫黄, 土壌硫黄, 汚染硫黄



第1図 人間の爪の硫黄同位体比とその地理的分布.



第2図 腎臓結石の硫黄同位体比が示す地域的特徴.

(Krouse and Levinson, 1984). 図中の数字は試料数.

しかも地域的な特徴が明瞭なことであろう。北米大陸（カナダ，アメリカ）在住者に比べ南米，オセアニアといった南半球，あるいは北半球でも低緯度の南インドなどの在住者の方が一般に重い硫黄に富んでいる。アフリカは今のところ南のグループに近いが，ヨーロッパと中国は中間的，日本も中間的だがどちらかと言えば北米に近

いようである。面白いことに，爪の硫黄に見られたこの地域的特徴は Krouse and Levinson (1984) による腎臓結石のデータにも明瞭に表れていて（第2図），北米大陸に比べ南米エクアドルはやや重く，パプアニューギニアでは更にずっと重いという結果が得られている。以下これの意味するところを考えながら，生体硫黄同位体をめぐる筆者の最近の関心事をいくつかご紹介しよう。

Degens 教授の思い出

話を進める前に，第1図にまつわるエピソードを一つ紹介しておこう。筆者が人体硫黄についての仕事を初めて披露したのは，1983年9月，国際科学連合協議会（ICSU）傘下の環境問題科学委員会（SCOPE），国連環境計画（UNEP）ほかがスポンサーとなって，モスコウ市郊外プシュチノ（Pushchino）のソ連科学アカデミー微生物化学研究所で行なわれた“環境中の天然および人為起源硫黄の評価と安定同位体（Stable Isotopes in the Assessment of Natural and Anthropogenic Sulfur in the Environment）”，という大変長い名前のワークショップにおいてであった。この集會に筆者が持参した話題“人間の毛髪および爪の硫黄同位体比予察”は，文字通り全くの予察で大した内容のものではなかったが，いささか奇想天外(?)なタイトルは何人かの出席者の関心をひいたように見えた。とくに，「自分としては今何よりもグローバルな人体硫黄同位体組成の変動に関心があるので今日は丁度良い機会だ，集會の参加者は会期中に是非各人の爪試料を提供して行ってほしい」と言っ，ひそかに用意してあった爪きりと小封筒の束をポケットから取り出して机の端に置き話を結んだ時には会場からやんやの喝采を頂戴した。いくつかのコメントをもらったが，いずれも好意的なもので先ずはほっとした。ハンブルク大の Egon T. Degens 教授もコメントをくれた一人で，よかったら今すぐ自分の試料を提供しようと，つかつかと演壇前に進み出ると，やおら片方の靴下を脱ぎ取って筆者の前に大きな足をつきだしたのには驚いた。それではと言って筆者が爪きりを手



写真1 プシュチノ集会の席上即興で筆者に足指の爪の提供を申し出て満場を沸かした故 Degens 教授。(1983年9月 中井信之氏 撮影)。

にかがみこみ、仕事にかかるゼスチュアをとったところで幕となったが、会場はこれに一段と沸き、あちらこちらでカメラのシャッターの音が聞かれた。写真1はその一つで、名大の中井信之教授の手になるものである。Degens 教授といえば、炭素を中心とする広範な生地球化学分野での数々の貢献とあわせて、現世の海洋底熱水鉱床探究のはしりとなった紅海底重金属堆積物研究の推進者としても著名であったが、1989年2月、遺著となった労作 'Perspectives on Biogeochemistry', Springer-Verlag, 423 pp. の出版とほぼ同時に惜しまれつつ急逝した。

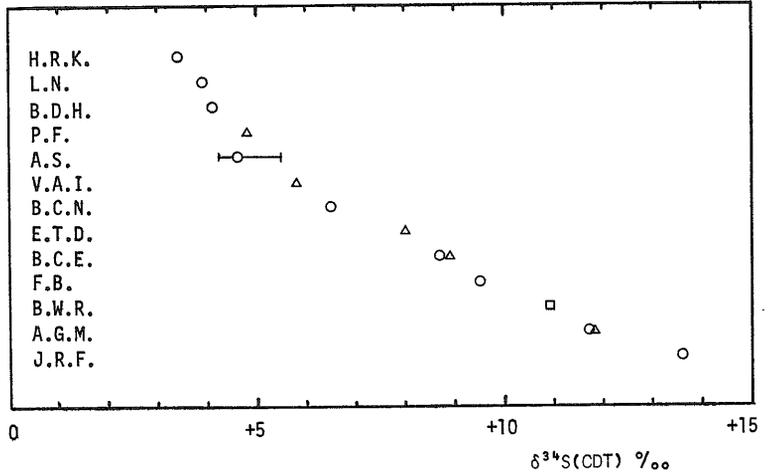
こうして手に入れた Degens 教授をはじめ10余人の人々の爪の $\delta^{34}\text{S}$ データは、1983年末のクリスマスカードに仕立てられ、お礼がてら各提供者に送られた。第3図がそれで、測定結果を軽いものか

ら順に並べただけのこの図から、第1図に指摘した地域の特徴の大枠は既に読み取られていた。「結果についてのコメントを歓迎します」との筆者の添書きに何人かの人が返事をくれた。Degens 教授からは「オセアニアの値が重いのは sea spray による海水硫黄の寄与が大きいため。北米の値が小さいのは軽い大陸硫黄が原因、自分を含めた欧州人は両者の混在型だろう。特に自分の硫黄が丁度全体の平均に近いのは面白いことだ。」といったコメントが送られて来た。第3図はその後原図のまま上記 Degens 教授の遺著で紹介され、はからずも世界の人々の目に触れることとなった。

ジェフ (Jeff) さんの協力

こうして Pushchino ワークショップ以後人体硫黄の同位体比は筆者の脳裏を離れることはなくなったが、テーマから言って当時在職中の地質調査所鉱床部(現鉱物資源部)の守備範囲とは言えず、また筆者自身の時間的余裕もなかったため、その後は全くの余暇に細々とデータを付け加えるのみの数年が経過した。そしてこの間の試料は、居ながらにして手に入るという理由から、専ら

$\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ of your nail sample. In commemoration of 1983 SCOPE/UNEP International Sulphur Workshop, Pushchino, Moscow Region.



H.R.K.(KROUSE); L.N.(NEWMAN); B.D.H.(HOLT); P.F.(FRITZ); A.S.(SASAKI); V.A.I.(ITTEKOT); B.C.N.(NGUYEN); E.T.D.(DEGENS); B.C.E.(EGBOKA); F.B.(BUZEK); B.W.R.(ROBINSON); A.G.M.(MENON); J.R.F.(FRENEY).
○(Finger nails); △(Toe nails); □(Finger and toe nails, composite); —|—(Variation range over 14 months). Analyst: Akira Sasaki.

第3図 1983年のクリスマスカードに使われた第1図の原形。Degens (1989) にも紹介された。

研究室への国内外からの訪問客に‘礼を失しない’範囲で提供を願い出するという消極手段でまかされた。

さて、われわれの体内に含まれる硫黄は、言うまでもなく、食物や飲料を通じて外部から摂取されたものである。従って第1図に見られる爪の硫黄同位体比の地域差は、各地域の食品硫黄の同位体組成の違いを反映していると想像される。若しそうなら、たとえば北米や日本の在住者が南米やオセアニアに移住した場合、あるいはその逆の場合、人体硫黄の同位体比にもそれに応じた変化が現われるはずである。そんなことをぼんやり空想している中に、1986年末ニュージーランド DSIR から科技厅の招へい研究員として J. W. Hedenquist 博士（現在は工業技術院地質調査所勤務、通称ジェフさん、写真2）が3カ月の日程で来日した。筆者としては懸案の解決に絶好のチャンス到来とばかりに、早速にアプローチを試みた。南薩の温泉型金鉱床の研究で来日したばかりのジェフさんは筆者からの思いもよらぬ申し出に一瞬戸惑いの表情を示したが、すぐ協力を快諾してくれた。そして滞日中10日か2週間おきに切取った爪のすべてを提供してくれたばかりか、帰国後も試料を定期的に送り続けてくれた。第4図の(a)はこのときの結果をまとめたものである。まず来日直後の試料では $\delta^{34}\text{S} = 12.6\%$ で、オセアニア住人に特徴的な重い値（第1図）が確認された。その後3カ月の滞日期間を通じても値に大きな変化は見られなかったが、帰国後1カ月たった5月をはじめから明らかな変化が現われ始めた。 $\delta^{34}\text{S}$ 値は次第に下がって7月に9%前後となつてから再び増加に転じ、その後1~2カ月ではほぼオセアニアの値に戻る様子のはっきりと捉えられた。

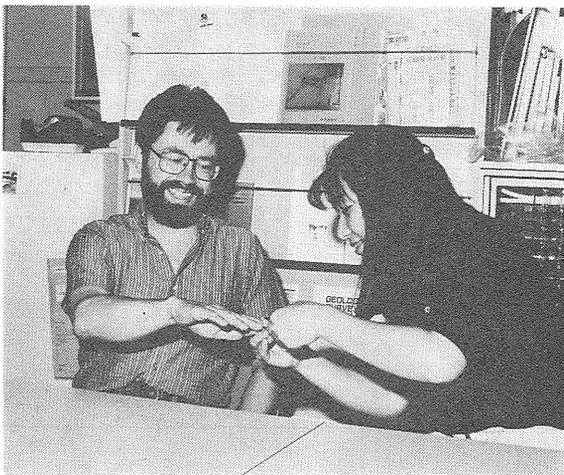
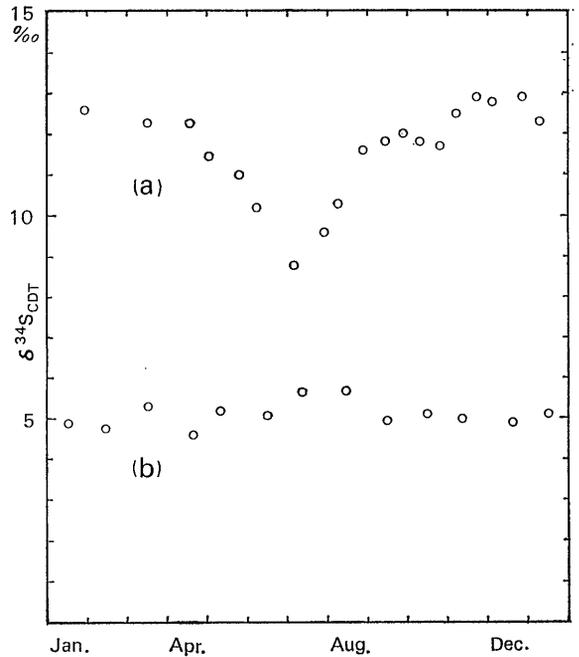


写真2 「爪は捨てる訳には行かなくなった」と現在も試料の提供を続けてくれるジェフさん。右は本稿のために爪切りを手伝ってくださった臨時職員の富島さん。（編集委員会撮影）。



第4図 爪の硫黄同位体比に記録された住環境の変化。

(a)ジェフさん3カ月の滞日の記録；(b)1年余ほとんど旅行に出ることなくつくば市で過ごした筆者の爪はほぼ一定（佐々木，1990）。

一連の変化が3カ月の滞日に関係したものであることは明らかである。ところで、第4図(b)は比較のために、筆者自身の爪について年間の変動を示したものである。試料採取の時期は1986年1月から1987年1月まででジェフさんの試料とは1年のずれがあるが、この期間、筆者は珍しくほとんど全く筑波の地を離れることなく過ごしているため、当地の人体硫黄のバックグラウンド値を見るには適当であろうと判断した。ジェフさんの場合と比べ、筆者の爪の値は極めて安定しており、平均をとると $5.1 \pm 0.3 (1\sigma) \%$ となる。ヒトの爪の再生時間は通常数カ月から半年でいどと言われていたので第4図(a)の結果は、3カ月の滞日でジェフさんの爪が中途まで日本化した状態から再びニュージーランドの値に戻っていった様子を表すものと解釈された。

ほぼこの辺まで話がまとまりつつあった1988年4月筆者の勤務先が茨城大学教育学部に変わることとなり、今度は卒業研究の学生諸君と共に関連の問題に取り組む機会が訪れた。

食品硫黄の同位体比

そこで、先ず人体硫黄と食品硫黄との関連、とくに食

品の硫黄同位体比にも人体硫黄と同様な地域差があることを確かめる目的で、手近なところで入手可能ないくつかの食品について予察的検討を始めた。硫黄を比較的多く含むものとして、まず各種の蛋白質食品、それに、含有量はそれほどなくても、総摂取量が多いために重要な意味をもつと考えられる主食類を眺めてみた。このときになって日本が世界有数の食料輸入国であることが大変幸いした。例えば牛肉などその気になってデパートやスーパーの食品売場を探すと、国内産はもちろん、米国産、カナダ産、オーストラリア産などが容易に手に入る。また、ニュージーランドに帰っていたジェフさんには、自宅のトースターの底にたまっていたパン屑を送ってもらい彼の口に入ったパンの平均試料にした。結果は予想以上に明快で、北米産とオーストラリア産の牛肉の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、丁度人間の爪の硫黄に見られた地域の特徴（第1図）に平行するように変化しており、ジェフさんが食べていたパンは彼の爪とほぼ同じ硫黄同位体組成を示し、その値は筆者の撰っている主食類の $\delta^{34}\text{S}$ 値よりもはるかに重いものであった。こうして食品硫黄との対応も、定性的にはほぼ確認された。

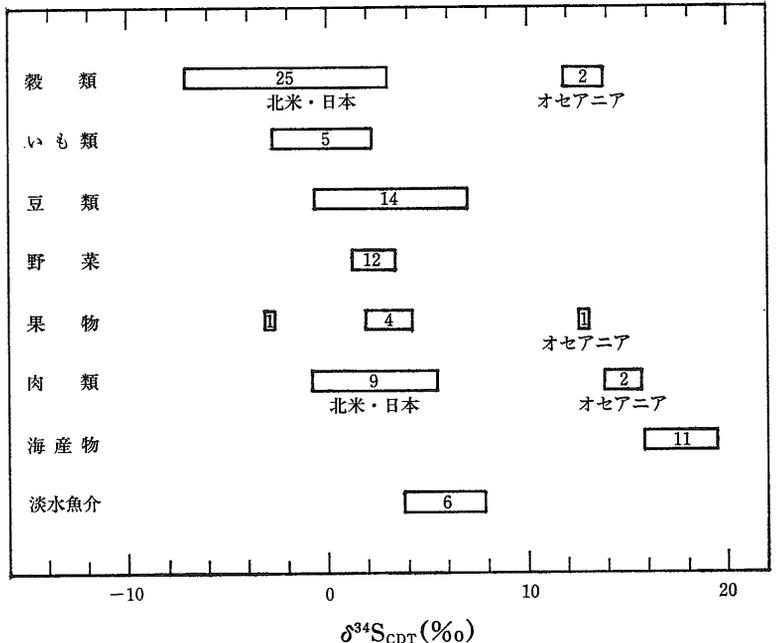
第5図にはこれまでに筆者らが測定した各種の食品の硫黄同位体比データがまとめてある。北米大陸産の穀類および肉類、それに淡水魚類のデータの一部は Krouse et al. (1987) による。図から明らかなように、食品は種類によりまた産地によりその硫黄同位体比がさまざまである。したがって、ある個人の体に含まれる硫黄の同位体比は、摂取された全食品の硫黄同位体比の加重平均に近いことが予想される。これを確かめる目的で、食生活が比較的単純でかつ安定しているとみられた卒研究生の一人に、自身の爪と摂取食品の硫黄同位体比を比較してもらった（桑名, 1991）。まず爪については、ほぼ一月おきに半年間にわたり測定した値は予想どおりほとんど一定で 6.8 ± 0.2 (2 σ)%と実験誤差程度の変動しか示さなかった。摂取食品については、一カ月間の各材料食品の消費総量と、それぞれの平均硫黄含有量ならびに同位体比データから加重平均として見積もった結果10.4%となった。各食品の硫黄が代謝を通じて同位体的に等しく振舞うと仮定す

ることには若干問題が残るが、人体硫黄が食品硫黄に比べ幾分（約3%?）軽いというのは、後でも触れるように硫黄代謝に伴う動的同位体効果としては妥当な傾向と思われる。

第2図の腎臓結石中のシスチン硫黄が示す地域の特徴について、Krouse and Levinson (1984) はペプアニューギニア人の重い値は彼等が海産食品を多く摂取するためであろうとした。しかし第5図に見られるように、オセアニアの食品硫黄は海産物以外でもおしなべて重く、そう簡単に割り切る訳には行かない。

食品硫黄のルーツ

細かなことは別として、次の問題は当然、では食品硫黄の起源はどうかということになる。生物界での硫黄の代謝経路は複雑だが、基本的には次のように要約できよう。植物や微生物では大部分の硫黄は無機硫黄（とくに SO_4^{2-} ）の形で取り込まれ、それが生体内でアミノ酸をはじめとする有機硫黄に転換される。一方、人間を含めた高等動物では、生体が必要とする硫黄のほとんどは無機硫黄としてではなく、システイン、シスチン、メチオニンといった含硫アミノ酸や、ビオチン、チアミンなどのビタミン類その他、さまざまの形の有機硫黄を通じて摂取される。



第5図 各種食品の硫黄同位体組成。図中の数字は試料数。北米産穀類・肉類、淡水魚のデータの一部は Krouse et al. (1987) による。

食品は大きく分ければ海産食品と陸産食品になるが、まず海産物についてみると、それらが含む硫黄の起源は言うまでもなく海水中の SO_4^{2-} である。こんぶ、わかめ、といった海藻類やさまざまな海洋微生物は海水硫酸イオンを直接の硫黄源とする一方、魚類やくじら類などは、これらを出発点とする食物連鎖によって、やはり海水硫黄に結び付いている。

海洋中の SO_4^{2-} イオンは大変によく混ざっており、その硫黄同位体比は陸地のごく近傍を除けば世界中どこでもほぼ一様で、 $\delta^{34}\text{S}=20\%$ とみてよい。したがって海産食品の $\delta^{34}\text{S}$ 値も洋の東西を問わずこの値に支配されている。ただし、硫酸イオンから生体硫黄への転換は一種の還元反応であり、この過程を通じて一般に軽い硫黄 (^{32}S) は重い硫黄 (^{34}S) に比べてより速く反応する。その結果、海産物中の有機硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、元の海洋硫酸イオンのそれに比べ多少とも小さくなる。つまり、負の動的同位体効果が存在する。第5図のデータ (<20%) はこれを明瞭に示している。

一方、陸産食品の中、穀類、豆類、野菜・果物類など植物質の硫黄は、その一部に大気中のガス成分(とくに SO_2)から直接吸収、同化されるものもあるが、一般には根から取込まれる土壌成分中の SO_4^{2-} が主たる源である。動物性食品の鳥類や獣類については、それらが草食の場合は植物質を介して土壌中の硫黄とつながり、また肉食あるいは雑食の場合も、食物連鎖を通じて結局は植物硫黄に、そしてさらに元をたざせば、そのルーツは土壌中の硫黄にあるということになる。もっとも、今日では家畜飼料の一部に海産物も使われているので、場合によっては海洋硫黄とのつながりも考慮しなければならないであろう。

さて、陸産食品の硫黄の源となっている土壌硫黄の同位体組成は、海洋の場合ほど単純ではない。植物の根から吸収される硫黄の形態はほとんどが SO_4^{2-} とみられるが、通常の耕作地の場合、それらには今日では肥料からの寄与が少なくないと思われる。チッソ肥料の代表格として知られる硫酸アンモニウムは20%以上のSを含み、水に溶けることにより容易に SO_4^{2-} を供給する。水田に施された硫酸とそこから収穫された米穀の $\delta^{34}\text{S}$ 値を比べてみると両者の関連は明瞭である。但し、米穀中の硫黄の方が硫酸のそれより1.5~2.0%軽くなっている(黒田, 1991)。これは、水生植物とそれらの生育環境中の硫酸イオンとの間で知られてきた傾向(Mekhtiyeva and Pankina, 1968)とも一致し、植物生育過程の硫黄代謝でも、負の動的同位体効果が働くことを示している。畑作物のいくつかについて行なった予察でも同様の傾向が認められている(黒田, 1991)。

1991年8月号

肥料の硫黄

肥料用硫黄の供給源は、製造者により、また製造時期により、それぞれの地域の原料硫黄の流通状況を反映してさまざまあると考えられる。工業用硫黄原料として今日世界各地で最も広く利用されているのは、石油・天然ガス精製の副産物として回収される硫黄、岩塩ドームや炭酸塩岩に伴う生化学起源の自然硫黄、硫化鉄をはじめとする各種硫化鉱物の処理過程で得られる硫酸などであるが、それらの $\delta^{34}\text{S}$ 値は鉱床の種類、時代などにより広い範囲にわたるので、肥料の $\delta^{34}\text{S}$ 値もさまざまであろう。いずれにしても、肥料として人為的に耕作地に付加される硫黄が作物硫黄の、ひいては各種陸産食品の硫黄の主たる源であろうというのが、筆者の当初予想した筋書きであった(佐々木, 1990)。

つくば市周辺の水田や畑の作物硫黄が、使用されている硫酸や配合肥料中の硫黄に比べ代謝に伴う動的同位体効果分だけ軽いと考えて大体説明できそうなことがわかったので、オセアニアの重い硫黄の源を確かめる目的から、オーストラリアの友人を頼むして、同地の穀物栽培に使われている化成肥料のいくつかを送ってもらった。その中には、硫黄強化過リン酸肥料(sulfur fortified superphosphate)というのがあって、肉眼でもはっきりとわかる細粒の単体硫黄をちりばめた、S45%というすさまじい代物にまず胆を抜かれた。早速調べたその $\delta^{34}\text{S}$ 値は16%で、これまたオーストラリアの食品硫黄さらには同国人の爪硫黄の値を説明するのにぴったりの結果となった。もっとも一緒に送られてきたチッソ肥料や配合肥料中の硫黄は6~9%で、それほど重い値ではなかった。

南半球の土壌硫黄はなぜ重い?

さて筆者としては、どうやらすべてが予想通りの展開となりひそかに満足を感じる一方で、どうにも腑に落ちない謎として一つひっかかったのは、なぜ低緯度地域や南半球の国々が揃って重い硫黄の肥料を使うのだろうか? という点であった。ともあれオーストラリア以外の国々の肥料についても確かめてみなければ、と考えていた或る日、好奇心からたまたま測定したラワン材の硫黄が $\delta^{34}\text{S}=10\%$ と、国内産の例えばつくば市周辺の松材中の硫黄 ($\delta^{34}\text{S}=1\sim2\%$) などと比べて、はるかに重いことを見いだした。問題のラワン材がどこから輸入されたものか不明だが、タイかマレーシアかフィリピンか、いずれにせよ低緯度の熱帯雨林地帯のどこから来たものであることは間違いない。また、それらを育んだであろう

原生林の土壌が大規模な人為的施肥を受けたとは考えにくい。とすると、これらの地域では自然状態の土壌が既に重い硫黄を含んでいたと考えざるをえない。

実はこの推察に解答を与えてくれる格好のデータが既に存在していた。Kusakabe et al.(1976) はニュージーランドの森林のいくつかで、土壌中の可溶性および吸着性硫酸塩、土壌有機物硫黄、そして植生中の硫黄の各同位体比を比較して、それらがいずれも重いこと、中でも硫酸塩硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ は海水硫黄の値に近いことを明らかにしている。耕作地以外の自然状態の土壌が含む硫黄としては、土壌の起源物質となった無機・有機の諸物質に直接間接に由来するものに加えて、雨水の溶存成分として付加されるものや大気成分からの直接吸収による寄与が大ききことはよく知られている (Brady, 1984)。一方、天水や大気中の硫黄の起源には海水飛沫からの飛沫 (sea spray)、火山噴気、海岸・湖沼域での生化学的過程の産物、といった天然物に加えて今日では産業活動による人為起源の放出物が大きな割合を占める。しかし重化学工業による大気汚染が未だあまり進んでいないニュージーランドのような島国の場合、最も大きく寄与しているのは、おそらく海水飛沫のつくろエロゾールであろう。Kusakabe et al. (1976) のデータはそれを明瞭に裏付けているものと見る事ができよう。

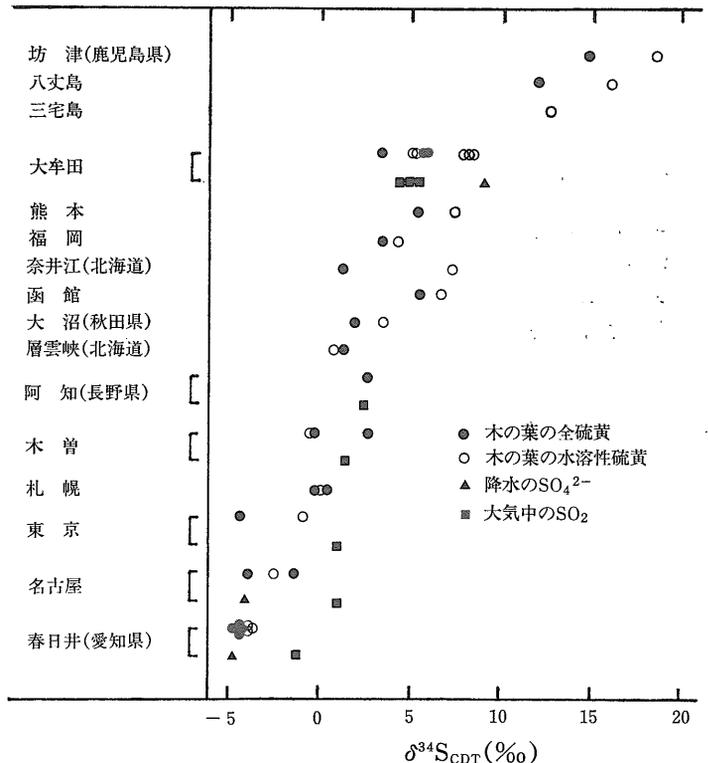
ニュージーランド以外では未だデータがないが、陸地に比べ海の割合が多い南洋からオセアニアの各地が同様の状況下にあると想像するのは困難ではない。試みに地球儀を北極側と南極側から見比べてみれば、南半球が北半球に比べいかに海が多いかが一目瞭然である。オーストラリアの肥料硫黄に、同地の重い食品硫黄を説明するのに好都合なものがあることは事実であるが、自然の土壌も元々重い硫黄に富んでいた可能性が大きい。「オセアニアの人達の爪硫黄が重いのは sea spray のせいだ」との故 Degens 教授のコメントは正しかったということになるかもしれない。いずれにせよ、問題の決着までには耕作地、非耕作地の土壌や肥料について更に系統的な検討が必要である。

北半球の土壌硫黄を支配するもの

南半球の土壌硫黄に海水起源のエロゾールの果たす役割が大きいとしたら、北半

球はどうであろうか。島国という点では日本もニュージーランドによく似ているので、耕作地以外の自然土壌や植生の硫黄には海水硫黄の影響が見いだされてもよさそうな気がする。わが国の土壌硫黄については残念ながら未だほとんどデータがないが、植生に関しては辻・中井(1983) による木の葉についての面白い結果が報告されている (第6図)。北海道から鹿児島まで日本各地の16カ所で採取された木の葉の水溶性硫黄あるいは全硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は-5~19%と著しく広い変動幅を示しているが、八丈島や三宅島のような洋上の離島や、鹿児島県の坊津といった海岸地域では海水硫黄 ($\delta^{34}\text{S}=20\%$) に近い重い値が見られるのに対し、内陸部ではさまざまに軽くなっており、わけても東京をはじめとする大都市や工業地帯の木の葉は-5~0%と最も軽い値をもっている。辻・中井はさらに、これらの試料採集地の多くで、大気中の二氧化硫硫黄や降水中の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ も測定しているが、それらの結果も各地域の木の葉の値とよく似た傾向になっていて (第6図)、それぞれの地域の気硫黄が、直接あるいは降水や土壌を介して木の葉の硫黄につながっていることを示している。

さて、第6図の離島や海岸地方のデータはさきに述



第6図 日本各地の木の葉、降水、大気の硫黄同位体比データ (辻・中井, 1983).

べたニュージーランドなどの場合と同様に考えてよいであろう。一方、大都市や工業地帯の大気成分は人為起源の汚染物質に大きく影響されている。大気汚染をもたらす硫黄のほとんどは化石燃料起源の SO_2 であり、その $\delta^{34}\text{S}$ 値は使用される石炭・石油の産地や時代によりまちまちであろう（例えば Nielsen, 1979 参照）。但しこれら硫黄の大部分は、化石燃料の原材料の堆積時に周囲の海水や湖沼水中の硫酸塩から生化学的過程で生じた有機・無機の還元硫黄種であるので、一般には源の硫酸塩硫黄に比べさまざまな軽いものが多いとみてよい。言い換えれば、人為汚染を受けた大気中の硫黄は海水飛沫が主役を演じる場合に比べ、同位体的には多少とも軽くなるのが普通である。

地表、海洋から大気中への硫黄フラックスの内訳見積りは、地域により、また研究者によりかなりまちまちな結果がえられているが、全地球的には海水飛沫42%、その他の自然過程31%、人為起源27% (Brimblecombe et al., 1989)、また、欧米各地のデータの比重が大きいのと思われる見積りの一つでは、海水飛沫31%、その他の自然過程24%、人為起源45% (Granat et al., 1976) と人間活動で放出される汚染硫黄の割合がはるかに大きくなっている。中井 (1984) は1970年代以降の東京や名古屋の降水中の SO_4^{2-} がもつ $1 \sim 5\%$ の $\delta^{34}\text{S}$ 値を説明するためには、人為起源硫黄の寄与率を60~70%程度と考える必要があるとの見積りを行なっている。いずれにせよ、都市化や工業化の進んだ地域やその周辺では、大気の硫黄したがって降水さらには土壌の硫黄にも、人為起源の汚染硫黄が大きく係わっていることは間違いない。

既に述べたように、地球儀を両極側から眺めくらべてみると、海の多い南半球に対し陸地の割合の大きい北半球の様子が対照的である。大ざっぱに言えば、南半球では約2/3が海洋で占められているのに対し、北半球では丁度その逆で、2/3が陸地である。加えて今日人口が密集し、産業活動が盛んな地域はほとんどが北半球にあると言ってよい。海水飛沫の寄与率が相対的に低い一方で人為汚染の度が高いために、北半球大気の硫黄同位体組成が南半球に比べ全般的に軽くなっているとすると、北半球各地の土壌も施肥には関係なく、元々軽い硫黄で特徴付けられているものが多いのだ、ということになるのかも知れない。耕作地、非耕作地の双方を対象とした系統的な土壌硫黄の同位体的検討が問題解決には不可欠である、というのが爪と付き合ってきた筆者が現在たどりついた認識である。

おわりに

以上爪の硫黄同位体比をめぐる筆者らのこれまでの仕事
1991年8月号

事のあらましをご紹介した。観測されたグローバルな差異の意味を考察する中で、人体の硫黄が当初予想もしなかった多くの問題と関わることを知り驚かされるとともに、研究の面白さをあらためて味わっている。

人体硫黄の同位体組成を決めるのは食品硫黄であり、食品の硫黄は、元をたざせば海水または土壌の硫黄につながるというところ迄は、比較的スラスラと話が進んだが、作物の硫黄は今日の農業ではもっぱら肥料から供給されるものであろうとの予想 (佐々木, 1990) はもう少し慎重に考え直す必要があるであろう。土壌の硫黄を支配する主要因子として、南半球では海水飛沫起源の硫酸イオンを、一方北半球ではこれと同程度またはそれ以上の重要さで、化石燃料の使用による大気汚染を考慮すべきでは？ との観点から目下再検討が進んでいる。

代謝に伴う動的同位体効果を別にすれば、一般には植生の硫黄は生育環境の土壌硫黄の同位体比を反映するとみられるので、非耕作地の自生植物は土壌そのものと共に大変興味ある材料である。とくに樹木類の年輪データと組合せれば、硫黄から見た過去の大気汚染の進行の様子が解読されるかも知れない。石油の採掘や精製を通じ大気中へ放出される硫黄分と、周辺地域の土壌や植生中の硫黄の関連を同位体的に追跡した例は既にあるが (例えば Krouse, 1988 参照)、これをもっとグローバルに眺め、さらに時間の目盛りを入れることができれば、というわけである。

生体必須元素としての硫黄の重要性については既によく知られているが、同位体比を医学的見地から考察したという話は未だ聞いたことがない。しかし例えば、全く同じ食生活を送る個人間に硫黄同位体比の顕著な差異が見られたり、安定した食生活を続けている特定個人の同位体比が大きく変動したりした場合には、その違いは硫黄代謝での何らかの相違に関連しているはずであり、当然医学的にも意味を持つであろう。爪や髪の毛や血液の硫黄同位体比が診断のデータとして使われる日がやがて来ることも考えられる。

難しい議論は別にして、第4図の例が示すような爪に残された何カ月か前の居住地の記録は、犯罪捜査やアリバイ立証などに役立つことがあるかもしれない。食品の産地を鑑定するのに、その硫黄の同位体比が有力な手掛かりとなる可能性も充分考えられる。北米産とオーストラリア産の牛肉の識別など筆者の経験ではいとも容易である。こんな調子で続けていくと、生体硫黄同位体学をめぐる空想の羽はいくらでも拡がり尽きることを知らないが、そろそろこの辺で打ち切ることにしてしよう。

さて最後になったが、表題の「爪に火をともし」とは今日では古典落語や講談の世界でしか聞かれなくなった

が、その昔、ろうそくの代わりに自らの爪に点火して照明とする程のけち人間、を指すとえに用いられた表現である。昭和一桁生まれの筆者は、今日の使い捨て時代では正に‘けちけち’人間に属し、実験用消耗品の使用などで絶えず爪に火をともしている一人であるが、これまで切取って捨てるだけであった爪に別な種類の火をともしることが出来たのを大変愉快に思っている。

引用文献

- Brady, N. C. (1984): *The Nature and Properties of Soils* (9th edition). Macmillan Publishing Co., New York. 750p.
- Brimblecombe, P., Hammer, C., Rodhe, H., Ryaboshapko, A. and Boutron, C. F. (1989): Human influence on the sulphur cycle. In P. Brimblecombe and A. Yu. Lein, Eds., *Evolution of the Global Biogeochemical Sulphur Cycle*. SCOPE 39. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore. p. 77-121.
- Degens, E. T. (1989): *Perspectives on Biogeochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, p. 374-375.
- Granat, L., Rohde, H. and Hallberg, R. (1976): The global sulfur cycle. In B. H. Svensson and R. Soderlund, Eds., *Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur—Global Cycles*. SCOPE Rept. Royal Swedish Acad. Sciences, Orsundsobro, p. 90-110.
- Krouse, H. R. (1988): Sulfur isotope studies of the pedosphere and biosphere. In R. W. Rundel, J. R. Ehleringer and K. A. Nagy, Eds., *Stable Isotopes in Ecological Research*. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo p. 424-444.
- Krouse, H. R. and Levinson, A. A. (1984): Geographical trends of carbon and sulphur isotope abundances in human kidney stones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 187-191.
- Krouse, H. R., Levinson, A. A., Piggott, D. and Ueda, A. (1987): Further stable isotope investigations of human urinary stones: comparison with other body components. *Appl. Geochem.*, **2**, 205-211.
- Kusakabe, M., Rafter, T. A., Stout, J. D. and Collie, T. W. (1976): Sulphur isotopic variations in nature 12. Isotopic ratios of sulphur extracted from some plants, soils and related materials. *New Zealand J. Sci.*, **19**, 433-440.
- 黒田留奈 (1991): 作物生育過程における硫黄同位体分別. 茨城大学教育学部卒業論文 (手記), 44p.
- 桑名敦子 (1991): 人体の硫黄同位体組成への食品硫黄の影響. 茨城大学教育学部卒業論文 (手記), 48p.
- Mason, B. and Moore, C. B. (1982): *Principles of Geochemistry* (4th edition). John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, p. 259.
- Mekhtiyeva, V. L. and Pankina, R. G. (1968): Isotopic composition of sulfur in aquatic plants and dissolved sulfates. *Geokhimiya*, **1968**, 739-742.
- 中井信之 (1984): 硫黄の循環と人間生活. *現代化学*, **1984-12**, 39-44.
- Nielsen, H. (1979): Sulfur isotopes. In E. Jaeger and J. Hunziker, Eds., *Lectures in Isotope Geology*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p. 283-312.
- 佐々木 昭 (1990): 爪試料から見た人体イオウの同位体組成. 茨城大学教育学部紀要 (自然科学), **39**, 9-18.
- Szabo, A., Tudge, A., Macnamara, J. and Thode, H. G. (1950): The distribution of S^{34} in nature and the sulfur cycle. *Science*, **111**, 464-465.
- 辻 康・中井信之 (1983): 日本各地の木の葉の硫黄同位体比. 中井信之 (1984) 中の図5として引用.

SASAKI Akira (1991) : Sulfur isotopes and human fingernails: ecological implications.

<受付: 1991年5月14日>