

元素の七変化？ —状態分析と分析地球化学—

金井 豊¹⁾

1. はじめに

今から30年以上も前の1956年に、九州で水俣病が発生した。当時は奇病ということで原因もすぐには明らかにならなかったが、その後(1962年)メチル水銀のような有機水銀によるものであることが明らかとなった。水銀は常温で液体状の金属ということで有名であるが、金属状の水銀とイオン形態の水銀(といっても、1価と2価の2種類があるが)、さらに有機態の水銀があって、各々環境中での作用が異なっていることをその後学生になって私は初めて知った。有機・無機を合わせて考えることが重要な一例である。当時「公害」という言葉が作られ、化学に対する暗いイメージが作られたのもそれからだったと思う。また、それから10数年後の1975年、学校の校庭や造成地から有害なクロムが多量に検出されて「クロム禍」と新聞で騒ぎ立てられたのも、クロムが3価でなく6価であるためであった。このように、無機元素の原子価やどのような形態・状態で存在しているのかを知ることは、保健衛生や薬学をはじめ環境化学や生物地球化学の分野において重要な課題となってきている。

岩石のような地質試料を扱う場合にも、原子価の問題は重要かつ馴染みの深いものである。鉄は岩石の主成分元素であり、しかも2価と3価の2種類が存在している。全鉄で表示されてしまえば、試料の鉱物組成に関することは一つもわからないが、それぞれ区別して調べることで鉱物組成の推定に役立つ。また、それぞれの価数の量比は試料の色調にまで効果を示しており、地質学的・鉱物学的・地球化学的にも重要な課題である。

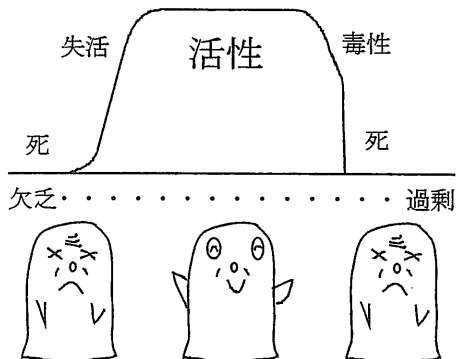
以上述べてきたような元素の持つこのような多様

性は、地球化学的試料の化学分析において近年特に重要視されてきている。一般にこのような多様性を明らかにすることを「状態分析(speciation analysis)」と呼んでいるが、元素の多様性を明らかにする状態分析法の面白さと地球化学における展望について述べたいと思う。

2. 状態分析法とは

状態分析とは広い意味あいを持った言葉で、ある元素の物理化学的な状態を指すばかりでなく、その元素の種別の存在量を指すこともある。原子・分子レベルで分析を行うのであるが、一般の有機物分析においてはたとえ分子のレベルでも状態分析には含まれないようだ。通常は、金属や半金属(metalloids)、有機金属化合物(organometallic compounds)の分析に状態分析法という表現が使用されている。分子やイオンの持つ大きさ・電荷(価数)・極性・酸化還元状態・結合の状態等をパラメーターとして化学種を分離・検出する。

そもそも状態分析法が重要となってきたのは、水



第1図 元素の量と生体に対する影響の概念図.

1) 地質調査所 地殻化学部

キーワード: 状態分析, 分析化学, 地球化学, 有機金属化合物

第1表 元素の欠乏・過剰摂取によって引き起こされる症状の一例(高橋(1980), 松本・不破(1980)のデータに基づく)

元素	欠乏/過剰	症状
Al	欠乏	紫陽花の花の色が藍色にならない
B	欠乏	サトウダイコンの心材腐朽(heart rot) カブの心腐れ病(brown heart) オランダミツバ・セロリの茎割れ病(cracking) リンゴの縮果病(internal cork) ブドウのエビ症(不稔) 桜島大根のアカシン(褐色心腐れ病)
Co	欠乏	反芻家畜の衰弱性諸疾患 家畜の海岸病(coast disease), 食わず病など
Cu	欠乏	柑橘類の枝枯れ病(die back) 柑橘類の皮疹症(exanthema) 穀類・野菜類の開墾病(reclamation disease)
I	欠乏	家畜の流行性甲状腺腫(goiter)
	過剰	イネの赤枯れ病(開田赤枯れ病)
Mn	欠乏	エンバクの灰斑病(grey speck disease) エンドウの湿地病(marsh spot) サトウダイコンの黄斑病(speckled yellow) イネの萎黄病
	過剰	果樹類の異常落葉 リンゴの粗皮病
Mo	欠乏	豆類・キャベツ・カリフラワーの胚状葉症(cupping) カリフラワーの鞭状葉症(whiptail) 柑橘類の黄化病(yellow spot)
	過剰	牛の局地性急性下痢症(teart)
Se	欠乏	家畜の筋肉白化症(white muscle disease)
	過剰	家畜のアルカリ病(alkali disease), 暈倒病(blind stagger)
Si	欠乏	イネの生育不良、いもち病にかかりやすい
Zn	欠乏	微生物の細胞肥大 脊椎動物の睾丸萎縮 脊椎動物の体毛減少 落葉果樹類の小葉病(little leaf) 柑橘類の斑葉病(mottled leaf) トウモロコシの白芽症(white bud) 植物の結実減少
Ni, Cr, Zn, Cu, Hg 等		メッキ工場などからの排水汚染による作物被害
Cu, Zn, As 等		鉱山廃水による作物被害

侯病の例で述べたように生物体に対する作用, すなわち有用性と毒性が同一元素でも化学種によって異なっているためである。一般に元素はある濃度範囲で生物体に有用もしくは無害であり, その濃度範囲より低レベルでも逆に高レベルでも欠乏症・活性阻害の影響を及ぼす(第1図, 第1表参照)。元素の化学形が異なると, 生物の種類によるが生体内への取り込まれ方や生体内の回路での作用の仕方が異なるため, 有害となる濃度のしきい値は変動する。環境におけるこうした化学種の特異性, すなわち状態分析の重要性は生命維持という生命体の根本に関わるわけであるが, 地球規模で考えた場合に地質・鉱床も生命体と切り放して考えることは出来ず, 地質時

代の現象や鉱床成因を説明する上で有用な知見を与えるであろう。また, 地球化学そのものの分野においても, 水系を介する風化・運搬・堆積作用を研究する上で, 化学種の形態によって元素の挙動が異なるためその特定は重要なこととなっている。今後は物質を対象とするすべての研究領域で状態分析の情報が必要不可欠になっていくものと考えている。

3. 元素と環境毒性

ここで環境毒性を有する元素について簡単に触れておこう。先に述べたように毒性の発現にはいくつかの段階があり, まず金属の化学形と濃度, 生体内

第 2 表 年代別の主な分析技術

1850年まで	1850-1900年	1900-1925年	1925-1950年	1950-1975年	1975年以降(主なもの)
滴定法	電解重量分析	ラマン分光分析	γ線分光分析	中性子分光分析	走査型トンネル顕微鏡
重量分析	電量分析	エックス線蛍光分光分析	電子スピン共鳴(ESR)	レーザー分光分析	分析電子顕微鏡
ガス容量分析	原子蛍光分光分析	エックス線回折	原子核共鳴分光分析	電子トンネル分光分析	フーリエ変換分光分析
	容量分析	質量分析(MS)	ガスクロマトグラフィー(GC)	高速液体クロマトグラフィー(HPLC)	赤外顕微鏡
		赤外分光分析(IR)	ペーパークロマトグラフィー	反射高速電子回折(RHED)	走査型オージェ電子分光分析
		同位体希釈分析	分配クロマトグラフィー	電子分光分析	ダイナミックSIMS
		放射化学分析	高周波滴定	低速電子回折(LEED)	コヒーレント反ストークスラマン分光(CARS)
		吸着クロマトグラフィー	電子線回折	二次イオン質量分析(SIMS)	光音響分光分析(PAS)
		電導度分析	放射化分析	メスバウアー分光分析	固体表面非共振ラマン散乱(SERS)
			電気泳動	核四極分析(NQR)	高速中性粒子衝突イオン化法(FAB)-MS
			ポラログラフィー	電子エネルギー損失分光(EELS)	グロー放電光分光(GDS)
				オージェ電子分光分析(AES)	イオンクロマトグラフィー(IC)
				光電子分光分析	エックス線吸収端微細構造(EXAFS)
				フィールドイオン顕微鏡(FIM)	エックス線光電子分光(XPS)
				エネルギー分散型エックス線分光(EDX)	紫外光電子分光(UPS)
				中性子回折	キャピラリー-GC
				ベータ後方散乱	ゲルクロマトグラフィー
				原子吸光分光分析(AAS)	超臨界液体クロマトグラフィー
				マイクロ波分光分析	高速液体クロマトグラフィー(HPLC)
				荷電粒子励起エックス線分析(PIXE)	プラズマ分光分析
					高周波誘導結合プラズマ(ICP)
					マイクロ波誘導プラズマ(MIP)
					二次元-NMR
					多核-NMR
					時間分解分光
					GC-MS
					MS-MS
					GC-AAS
					ICP-MS
					GC-ICP
					レーザー-ICP-MS
					HPLC-MS
					イオン散乱分析法(ISS)
					C-13 NMR
					逆相液体クロマトグラフィー(RPLC)
					固体試料-AAS
					ヘッドスペースガスクロマトグラフィー

への進入経路, さらに生体内での化学形, 生物の排泄機能等が毒性の程度に関与している. 原理的には, 金属がタンパク質(アミノ酸からなる酵素: 特に活性中心にSH基を有する酵素は重金属との反応性が高い)と反応し, その機能を失わせて生体の有する正常なバランスを崩し毒性が発現すると考えられている.

最近“環境にやさしい”という表現が喜ばれているが, “環境にやさしくない”元素の代表としてよく挙げられるのは, ヒ素・セレン等の他に水銀・カドミウム・クロム・スズ・鉛など重金属がその多くを占めている. しかし, ナトリウムやカリウムなども大過剰に吸収すると体液の調整が出来ずに生体機能を不能にしてしまうであろうから, これは単に量的な問題にすぎないと考える.

銅・鉛・カドミウム・アルミニウム等のイオンは水生の生物体にとってかなり毒性があるが, 天然の配位子と結合して複合体を形成するとこれらの毒性は減少するという. といっても, すべてがそうでなく, ある種の生物(daphnide)にとってはフミン酸を共存させるとカドミウムの毒性は増加し, 銅の毒性は減少したという. 水銀や鉛・スズのような元素の有機金属化合物は, 通常無機態の元素よりかなり毒性が高いという. しかし, ヒ素ではその傾向が逆であり, 有機ヒ素の方が無機態のヒ素よりも毒性が少ないという. また, 有機金属種の毒性は生物体の種類によっても異なっており, スズの場合, トリエチルスズは哺乳動物に, トリメチルスズは昆虫にトリブチルスズは魚類・菌類・バクテリア等に高い毒性を示すという(Lund, 1990).

4. 高感度分析技術の開発

多くの状態分析法の中で, 有機態化学種や原子価の異なる化学種の分析に焦点を合わせてこれから話を進めていきたい. このような分析において, 対象となる元素の環境中存在量がもともと微量であることが多い. 元素の総量でも微量であるのに, 種毎に分離定量するとなると超微量となるため, 検出手法はかなり高感度な方法を用いないと困難となる.

第2表には分析化学の分野で開発され使用されてきた手法を年代別に示した. 古くは簡単な天秤とビュレットと化学試薬を用いていたが, 次第に分析機器が使用されていく様子が分かる. では, 実際に地球化学の分野ではどのような分析機器・技術が使用されているのであろうか. 地球化学の学術雑誌の一つである *Geochimica Cosmochimica Acta* 誌に掲載された論文の中で使用された主な分析手法を, 1970年一年間と1992年半年について第3表に示した. 質量分析の多いのが目につくが雑誌の性格によるのであろう. 研究論文には22年前と比べて新しい手法が幾つも利用されてきている. イオンクロマトグラフィー(IC), 誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP), 二次イオン質量分析(SIMS)等である. これらは1970年当時, 開発途中もしくはまだ開発

第3表 *Geochimica Cosmochimica Acta* 誌の論文に用いられた主な分析手法(重複あり)

分 析 手 法	1970年No.1-12	1992年No.1-6
1. 重量・容量分析		
重量法		3
滴定法	1	3
2. 電気分析		
イオン選択性電極		4
3. クロマトグラフィー		
イオンクロマトグラフィー (IC)		8
ガスクロマトグラフィー (GC)	6	12
キャリー点熱分解GC		2
高速液クロマトグラフィー (HPLC)	1	9
4. 原子スペクトル分析		
原子吸光 (AAS)	7	10
炭素炉AAS (フ列ームレスAAS)		1
蛍光X線分析 (XRF)	6	15
シンクロトロンXRF		1
原子発光 (AES)		
誘導結合プラズマ (ICP-AES)		15
レーザーICP		1
フ列ーム発光	3	4
直流プラズマAES		2
スパークAES		1
X線分光		
エレクトロンマイクロプローブ (EPMA)	6	24
荷電粒子励起X線分析 (PIXE)		1
X線吸収分光分析		1
EXAFS (Extended Absorption Fine Structure)		1
X線トポグラフィー		1
電子分光		
X線励起光電子分光 (XPS)		1
低速電子線屈折 (LEED)		1
オーシェ電子分光 (AES)		1
5. 分子スペクトル分析		
吸光度法	2	11
UV-蛍光顕微鏡		1
赤外吸収分光分析 (IR)	3	
フーリエ変換赤外吸収分光分析 (FT-IR)		3
ラマン		2
レーザーラマン		4
核磁気共鳴 (NMR)		4
6. 放射化学分析		
フィッシュントラック	2	1
中性子放射化分析 (NAA)	13	
放射化学NAA		2
機器NAA (INAA)		11
即発γ線NAA		1
αスペクトロメトリ	2	2
βスペクトロメトリ		2
γスペクトロメトリ	4	1
液体シンチレーション	1	1
メスパワー一分光分析		1
7. 熱分析		
熱量計		1
示差熱分析 (DTA)		1
8. 質量分析 (MS)		
GC-MS	4	6
キャリーポイント熱分解GC-MS		2
GC-燃焼-MS		1
質量分析計 (気体・固体)	39	49
Ar-Ar		2
レーザープローブAr-Ar		1
レーザーマイクロプローブガスMS		2
加速器MS (AMS)		3
ICP-MS		5
スパーク源MS		3
イオンマイクロプローブ (SIMS-IMA)		11
9. 電顕		
透過電顕 (TEM)		3
走査電顕 (SEM)		9
SEM-カソードルミネッセンス		1
10. X線回折	9	15
11. 元素分析		
CHN分析計		2
C分析計		2
S分析計		1
12. 理論・モデル・その他	16	31
合計論文数	114	193

されておらず、分析技術の進展が学問の発展に大きく寄与していることが分かる。また、いずれも高感度分析法であり、新しい分野の開拓に道を開いてきたとも言える。

さて、状態分析における分析法は二つの要素から構成される。一つは分離であり、もう一つは検出である。後者の検出は、こうした高感度分析の開発によって容易に達成されてきている。分光学的な手法では、原子吸光法やICP発光分光法等が手ごころな手法となっている。また、電気化学的な手法も使用されている。一方、前者の分離法はクロマトグラフィーに負うところが大きい。固定相とそこを移動する移動相との溶存種の分配比の相違から分離がなされるクロマトグラフィーには様々な種類があるが、ガスクロマトグラフィー(GC)、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)等が試料の種類に応じて使用されている。このクロマトグラフィーは、1903年M.S.Tswettが最初に発見したといわれ、その後1941年から10年余りの間にA.J.P.Martinが分配クロマトグラフィー・ペーパークロマトグラフィー・ガスクロマトグラフィーと次々に発明していった(武藤・及川, 1983)。実際に使用してみるとよく分かるが、クロマトグラフィーは画期的な分離法であり大発明であると思つづく。

5. コンバインド法

このように、分離操作と計測手段とを組み合わせると連続的に(不連続のこともある)分析する手法が幾つか報告されてきている。カップリング法またはコンバインド法(武藤, 1993)、もしくはhyphenated techniqueと称されている(Donard and Martin, 1992)ものである。第2表で分析手法の年代別変遷を示したが、近年の欄で分析手法をハイフンで結合した項目が目立つことは注目に値する。

分離手段にクロマトグラフィー、計測手段に原子吸光法を用いて種々の化学種を同時分析する一例を、第4表に示した。この他の組み合わせでは、分離操作に抽出法やフローインジェクション法、電気泳動法等が、計測法にICP発光分光法、ICP質量分析法(ICP-MS)、放射化分析法等がある。

コンバインド法で一番問題となるのは、オンライン分析におけるインターフェイス部分である。ガス

クロマトグラフで分離する場合はさほど問題とはならないが、高速液体クロマトグラフ(HPLC)で分離する場合には検出機器とのインターフェイスが重要となる。HPLCからの溶離液を原子吸光装置で分析する場合、通常フレーム原子吸光法ではそのまま導入すれば良いが感度が低い。そこで、より感度の高いグラファイト炉を使用すると、炉の昇温・降温があるので連続的なHPLCとの接続はそう容易ではない。また、プラズマ発光分析では直接導入しても、HPLCからの溶離液の量が多すぎるために炭質物の沈澱を生じると同時にプラズマを冷却し消灯の原因となるため、特別な工夫を要している。

例えば、グラファイト炉原子吸光法の場合、HPLCからの溶離液を一定量ずつサンプラーに持ってそれを分析したり(Koizumi et al., 1979)、回転板上の白金製らせん状ワイヤーに溶離液を表面張力で採取してマイクロバーナーで乾燥後フレームに導入分析する(Ebdon et al., 1987)などの工夫が行われている。Blais and Marshall (1989a)は熱噴霧管と石英製マイクロ原子化管の組み合わせからなる石英製T字管をHPLCのインターフェイスに用い、溶離液を瞬間気化して石英炉に導入する方法を開発して、リアルタイムで分析することに成功した。さらに、アルキル鉛をエチル化して気化分離する手法により、検出濃度として1桁低い0.1 ngを得ている(Blais and Marshall, 1989b)。元素がヒ素・セレン・アンチモン・スズ・鉛等の場合には、水素化物発生装置を併用して気液分離することが多いが、感度の上からも得策である。

一方、ICPではピークの広がりや被検出成分の移行効率の低さも問題となる。従来のネブライザーの効率は1-5%程度にすぎず、超音波ネブライザーを用いると10%まで効率を上げることができるが、一方で試料導入部から発光部までの容積(dead volume)をかなり多くしてしまう(Vela and Caruso, 1993)ので、直接導入法が有効と考えられている。一例として、LaFreniere et al. (1987)は高効率のネブライザーを開発し、それを使用して直接導入法でHPLCに接続し、ICP(連続法)の検出感度と同等か1/4以上の感度で検出できる事を示した。彼らのネブライザーでは各種HPLC溶離液でもプラズマは安定であり、従来のネブライザーを用いたHPLC-

第4表 クロマトグラフィーを併用するコンバインド法の環境試料における一例

元素	化学種 (species)	分析 法	分析 例
セレン	Se(IV)/Se(VI), Me- Me- Me- inorg. Se Se(IV)/Se(VI) Se(IV)/Se(VI)	水素化物—低温トラップ—ガスフロー—石英セル原子吸光 ガスフロー—石英セル原子吸光 ガスフロー—グラファイト 炉原子吸光 ガスフロー—マイクロ波誘導発光 液クロ—グラファイト 炉原子吸光 高速液クロ—I C P 発光	大気, 水, 堆積物, 生物体 大気, 水 植物体, 血液 水 水
水銀	Me- Hg(II) Me- inorg. Hg, Me- Me-	ガスフロー—冷蒸気原子吸光 ガスフロー—グラファイト 炉原子吸光 ガスフロー—マイクロ波誘導発光 ガスフロー—原子蛍光法 高速液クロ—冷蒸気原子吸光	水, 大気, 生物体 尿, 汗 大気, 水, 生物体 生物体
ヒ素	As(III)/As(V), Me- Me- As(III)/As(V), Me- As(III)/As(V), Me-, Ph- As(III)/As(V), Me-, Me-Me- As(III)/As(V), Me-, ASB, ASC	水素化物—低温トラップ—ガスフロー—石英セル原子吸光 ガスフロー—マイクロ波誘導発光 高速液クロ—水素化物—石英セル原子吸光 高速液クロ—グラファイト 炉原子吸光 高速液クロ—グラファイト 炉原子吸光 高速液クロ—I C P 発光	大気, 水, 堆積物, 生物体 土壌, 水, 生物体 オイルシェール, 排水 土壌 水, 生物体
アンチモン	Sb(III)/Sb(V), Me-	水素化物—低温トラップ—ガスフロー—石英セル原子吸光	エアロゾル, 水, 生物体
鉛	Me-, MeEt-, Et- Me-, MeEt-, Et- tetra-Alkyl- Me-, MeEt-, Et- Me-, Et- Me-, MeEt-, Et- Me-, MeEt-, Et- Me-, MeEt-, Et-	ガスフロー—フレイム原子吸光 ガスフロー—グラファイト 炉原子吸光 ガスフロー—グラファイト 炉原子吸光 ガスフロー—石英セル原子吸光 高速液クロ—フレイム原子吸光 高速液クロ—グラファイト 炉原子吸光 高速液クロ—マイクロ波誘導発光 高速液クロ—I C P 発光	ガソリン 大気, ガソリン 堆積物 エアロゾル, 粉塵, 大気, 水, 生物体 ガソリン 工業廃水, 大気, 水 ガソリン, 大気, 水
スズ	inorg. Sn, Me-, Bu- inorg. Sn, Me-, Bu-, Ph- inorg. Sn, Me-, Bu-, Ph- Bu-, Ph-	水素化物—低温トラップ—ガスフロー—石英セル原子吸光 ガスフロー—石英セル原子吸光 ガスフロー—フレイム光度法 高速液クロ—グラファイト 炉原子吸光	大気, 水, 堆積物, 生物体 水, 堆積物, 生物体 水, 堆積物, 生物体 有機スズ塵
クロム	Cr(III)/Cr(VI) Cr(III)/Cr(VI)	フローインジェクション—I C P 発光 イオン交換—フレイム原子吸光	大気

Me:メチル, Et:エチル, Ph:フェニル, Bu:ブチル, inorg.:無機態
ASB:Artenobetaine, ASC:Artenocholine

ICP よりも一桁からそれ以上の検出感度の向上がみられている。Shum et al. (1992)も LC と ICP 質量分析計とのインターフェースに直接導入ネブライザーを使用して、水銀および鉛の化合物の分離定量を行っている。

6. 様々な形態を有する元素 —原子価の多様性—

原子価が多様性を持つ理由の一つは、電子構造にある。元素はメンデレーエフが最初に示したように周期的な性質の変化がみられるが、これは電子配置、特に最外殻の電子配置によっている。最も安定な基底状態、もしくは低い励起状態を考慮すれば良い。単純には同族元素の最外殻は希ガスの閉殻構造に族特有の配置をしており、原子価も同じになると考えられている。しかしそれも第3周期までで、第4周期からは遷移金属元素や第6・7周期のラン

タノイド・アクチノイド等のように同一周期の異なる族の原子の最外殻も同数の電子であったりする。これは、主量子数や方位量子数等によって示されるエネルギー順位が近接したり逆転したりして、内殻にも電子が充填されていくためである。この場合、電子の動径分布が外側に広がったり裾を引いたりして、複数の電子を放出するのに要するエネルギーがそれほどでなく安定化エネルギーの方がそれを上回る場合には通常と異なる多種多様な原子価をとるようになる。第5表にアクチノイドのとり複数の酸化状態を一例として示した(朽山, 1992; 富田, 1975)。現在では化合物中の電子密度に関する理解も深まり、結合に関わる電子密度を整数の原子価や酸化状態で表示できないので、原子価というのはむしろ化学式に用いるための形式的な目安に過ぎなくなりつつある。

ここでは、複数の原子価を有したり有機金属化合物を形成するいくつかの元素について簡単に触れて

第5表 アクチノイドの電子配置と酸化状態

原子番号	原子記号	電子配置*	酸化状態**
89	Ac	(Rn) 6d ¹ 7s ²	[+3]
90	Th	(Rn) 6d ² 7s ²	[+4]
91	Pa	(Rn)5f ² 6d ¹ 7s ²	(+3), +4, [+5]
92	U	(Rn)5f ³ 6d ¹ 7s ²	(+3), +4, +5, [+6]
93	Np	(Rn)5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	+3, +4, [+5], +6, +7
94	Pu	(Rn)5f ⁶ 7s ²	+3, [+4], +5, +6, (+7)
95	Am	(Rn)5f ⁷ 7s ²	(+2), [+3], +4, +5, +6
96	Cm	(Rn)5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	[+3], +4
97	Bk	(Rn)5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	[+3], +4
98	Cf	(Rn)5f ¹⁰ 7s ²	[+3]
99	Es	(Rn)5f ¹¹ 7s ²	[+3]
100	Fm	(Rn)5f ¹² 7s ²	[+3]
101	Md	(Rn)5f ¹³ 7s ²	+2, [+3]
102	No	(Rn)5f ¹⁴ 7s ²	[+2], +3
103	Lr	(Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	[+3]

*:(Rn)はラドン閉殻を示す (1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶4f¹⁴5d¹⁰6s²6p⁶)
 **: []は最も安定な酸化状態 ()は不安定な酸化状態

第6表 水銀化合物の毒性の強さ(井村(1980)のデータに基づく)

原子価	化合物	実験動物	投与経路	効果を示す水銀量 (Hg(mg)量/体重1kg当たり)			
				半数が死に至る量	全部が死に至る量	最少致死量	中毒量
Hg(0)	Hg	ラット	腹腔内注射	400			
		犬	吸入*		15		
		人	吸入*				1
Hg(I)	Hg ₂ Cl ₂	ラット	経口投与	178			
Hg(II)	HgCl ₂	マウス	腹腔内注射	10.3			
		マウス	皮下注射	17			
		マウス	静脈注射	5.6			
		ラット	経口投与	27.3			
		家兎	皮下注射		7.3		
		家兎	静脈注射				1.47
Hg(II)	(CH ₃ COO) ₂ Hg	マウス	経口投与	38.9			
		ラット	経口投与	47.7			
org-Hg(II)	CH ₃ HgCl	マウス	腹腔内注射	12.8			
		マウス	経口投与	30			
		モルモット	経口投与	16.5			
		モルモット	腹腔内注射	5.5			
		家兎	静脈注射				12
org-Hg(II)	CaH ₅ HgCl	マウス	腹腔内注射	12.1			
		ラット	経口投与	22.7			
org-Hg(II)	CaH ₅ HgCl	ラット	経口投与	38.4			
		ラット	腹腔内注射				32

*:mg/m³の単位で、この条件下に4時間暴露

おくことにする。

6.1 水銀(Hg)

はじめにも述べたように水銀の毒性および地球化学に関しては関心も高くかなり研究も進んでいる。水銀は高濃度の人為汚染によるものだけとは限らない。古くから自然水銀(Hg)やシン砂(HgS)として知られ、火山からの噴気ガス中にも存在しており、天然に本来存在していると考えた方がよい。魚類に

よる蓄積が行われており、しかも食品中の総水銀の70-94%がメチル水銀であるという結果も得られている(赤木, 1980)。水銀化合物の毒性については、第6表に示した。

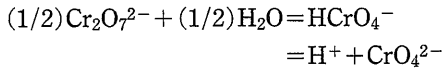
水銀には、Hg(0), Hg(I), Hg(II)と種々の有機態Hgが存在しているが、その化合物は一般に揮発性が高く分離し易いため、沸点の違いによる分離やガスクロマトグラフによる分離がなされている。

例えば, Chiba et al. (1983)は海水の分析にガスクロマトグラフを用いている. 液体クロマトグラフを分離に用いることも多く, マグロの標準試料や尿などの分析例が報告されている (Shum et al., 1992; Bushee, 1988等).

地球化学的には過去に放出された水銀化合物をトレーサーとして堆積物を研究する試みもなされているが, 水銀が移動し易いこともあり注意も必要である. 無機の水銀イオンは, 水銀耐性 *Pseudomonas* K62, 水銀耐性 *E. Coli* 等の微生物や活性汚泥等によって金属水銀に還元される. また, *Clostridium cochlearium*, アカパンカビ, 水銀耐性細菌等においてメチル化が進むと考えられている. 硫酸還元菌 (*Desulfavibrio*) の作用で生じた硫化水素と反応して難溶性の HgS を生ずるが, これからはメチル水銀は生じないという. 一方, 生じた有機水銀化合物は水銀耐性 *Pseudomonas* K62や活性汚泥によって還元的に分解されて金属水銀になるという.

6.2 クロム (Cr)

クロムには, $Cr(II)$, $Cr(III)$, $Cr(VI)$ の酸化状態が溶液中でみられるが, $Cr(II)$ は空気酸化によってすみやかに $Cr(III)$ に酸化されてしまう. $Cr(VI)$ には重クロム酸 ($Cr_2O_7^{2-}$) とクロム酸 (CrO_4^{2-}) とがあり,



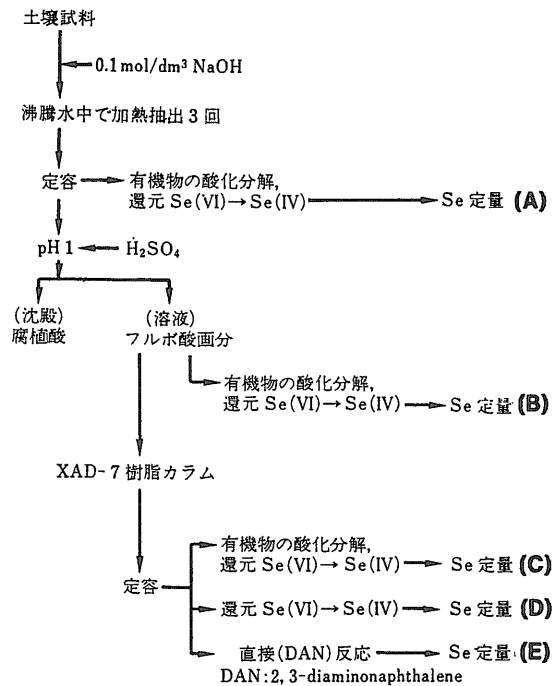
の pH 依存の平衡によって酸性側では重クロム酸 (紅色) が, アルカリ性ではクロム酸 (黄色) が優勢となる. 鉱物中にはクロム鉄鉱 ($FeCr_2O_4$) として $Cr(III)$ で存在している. エメラルドの緑色は $Cr(III)$ を含むためである. $Cr(VI)$ は硝石の堆積物中に二次鉱物として存在が知られている.

クロムを吸入すると鼻中隔に作用して潰瘍をおこし, 軟骨部まで穴を空けて鼻中隔穿孔となる. 皮なめし工場等で多く発生し, 「鼻に穴があかなければ一人前ではない」と職人がテレビで話していたのを覚えている.

$Cr(III)/Cr(VI)$ は, $Fe(II)/Fe(III)$ と同様に呈色試薬によって分別定量されるが, イオンクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーによっても分離可能である.

6.3 セレン, セレニウム (Se)

セレンはイオウと同族元素であり, それと同様に



第2図 土壤中セレンの形態別定量スキーム (山田(1994)による)

(A)-(E)のセレンの定量値から各種形態別セレン量を以下のように求める

- (A) : 全セレン
- (A)-(B): 腐植酸中セレン
- (B)-(C): フルボ酸中セレン
- (C)-(D): 低分子有機態セレン
- (D)-(E): 無機態セレン(VI)
- (E) : 無機態セレン(IV)

いくつかの原子価を有する. 水中では HSe^- (hydrogen selenide) や重金属の selenides (セレン化物; $Se(-II)$) として存在するが, 土壤中では不溶であることが多い. 原子状の $Se(0)$ は同素体として存在し, おそらくコロイドとして存在するかも知れない. $Se(IV)$ は $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} の selenite (亜セレン酸塩) として, さらに $Se(VI)$ は塩基性で酸化的条件下で SeO_4^{2-} (selenate; セレン酸塩) として存在している. 有機態のセレンウムとしては, 揮発性アルキルセレンウムであるジメチルセレナイド (DMSe), ジメチルジセレナイド (DMDSe), $DMSeO_2$ 等が土壤ガス, 湖底堆積物, 汚泥, 空中微粒子などで検出されている. 一般に DMSe は selenite よりも 500 倍も毒性が低いので, これらのメチル化は微生物や動物におけるセレンの解毒化と関係があるものと考えられている. さらに, ネズミ

や人間の尿中や血清中からトリメチルセレンニウム (TMSe⁺) も見いだされている (Dauchy et al., 1994).

セレンの検出は電気伝導度, 紫外吸収, 原子吸光, 蛍光法, ICP, ICP-MS 等様々であるが, 無機態の Se(IV) と Se(VI) の分離には高速液体クロマトグラフィーやイオンクロマトグラフィーが用いられている. 有機態セレンウムの分離分析にはガスクロマトグラフが使用されている. ガスクロマトグラフィーと原子吸光法の結合で加熱冷却をプログラムで制御し, pg (10⁻¹² g) のセレンウムを定量している (Jiang et al., 1992). また, 連続的でない分別定量法ではあるが, 土壌中のセレンの形態別定量法として, 山田(1994)は第2図の分析スキームを提案している. 地球表層の地球化学的試料における形態別の研究はあまり進んでおらず, 別のところでも述べたいと思うがこうした分別定量は今後重要になるであろう.

6.4 バナジウム(V)

バナジウムは単独の鉱床となることは少なく, 少量ながら広く存在している. 石炭や堆積岩に濃集していることがある. 環境中では鉄鋼業や磷酸工業などと共に排出され, 合金に使用されたり化学工業の触媒としても使用されている. V(II), V(III), V(IV), V(V) が知られているが, V(V) が最も

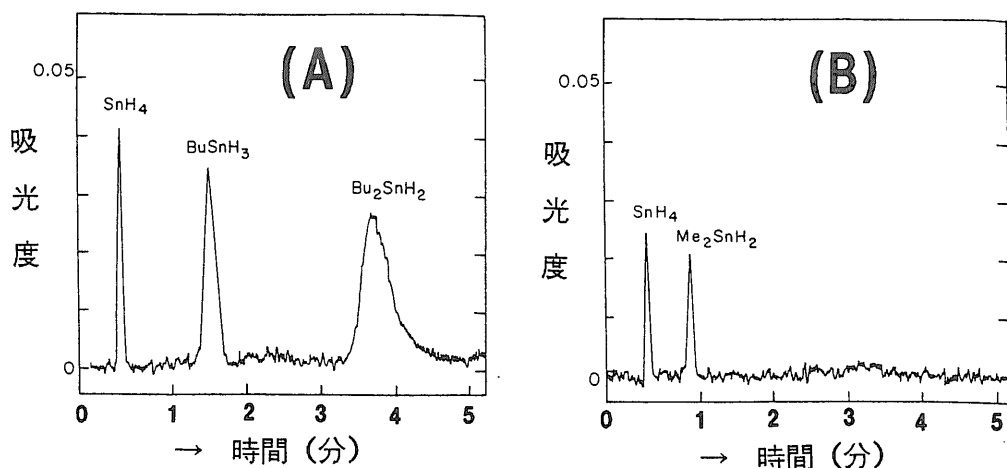
安定である. V(V) として魚類に投与された場合, 他の化学形の場合よりも生理学的に活性であるという.

Beer and Coetzee (1994)は CDTA ((1,2-シクロヘキシレン, ジニトリロ)四酢酸)とバナジウムとの複合体を形成させ, 吸光度計を検出器とした陰イオンクロマトグラフィーを用いて V(IV) と V(V) とをオンラインで分離分析している. Hirayama et al. (1992)は, 連続法ではないがシリカゲルカラムを用いて海水や河川水中の V(V) と V(IV) とを分離し, ICP で定量している.

6.5 スズ(Sn)

スズはスズ石 (SnO₂) や黄シャク鉱 (Cu₂FeSnS₄) として多く産している. 無機イオンでは Sn(II) と Sn(IV) とが存在する. スズの有機化合物は, 貝などが付着するのを防止する目的で漁網や漁船に塗っていた時期があったが, その後有害性が問題となった. 有機スズ化合物の毒性は, アルキル基が4つもしくは3つ結合した化合物がいちばん毒性が強くと, 結合基が減少するにつれて毒性も減少する. 結合する基でも, エチル基, メチル基, プロピル基またはブチル基, フェニル基, オクチル基の順に毒性が減っていくという (Vela and Caruso, 1993).

スズも水素化物発生装置で揮発性の水素化物を生じるので, 分析は水素化物—原子吸光法が用いられ



第3図 スズ化合物の分析例 (Hodge et al. (1979)による)

(A) : ミシガン湖の淡水中のスズ化合物. 10 m で採取した試料中にスズ(IV) 490 ng/l, ブチルスズ 1220 ng/l, ジブチルスズ1600 ng/l であった.

(B) : カリフォルニア, サンディエゴ湾の海水中のスズ化合物. 表層水の試料中にスズ(IV) 38 ng/l, メチルスズ 8 ng/l, ジメチルスズ45 ng/l であった.

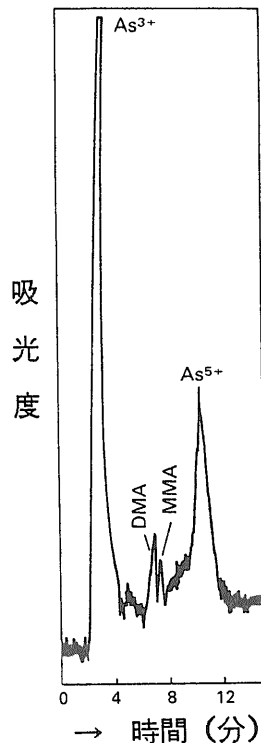
る。ミシガン湖(淡水)とサンディエゴ湾(海水)における水中のスズ化合物の分析例を第3図に示した(Hodge et al., 1979)。ミシガン湖ではブチルスズが検出されており、表層20 mまでがかなり高濃度なので大気起源を示唆するものとみている。また、サンディエゴ湾ではメチルスズが検出されているが、この1割程度は藻類起源であろうとみている。

実際の試料の採取において、いくつかの注意点が指摘されている(Chau and Wong, 1991)。スズ化合物の場合、プラスチックの安定剤としてジアルキルスズが添加されている製品があるため、サンプリングや試料の保存容器にPVCプラスチック製品の使用を避けた方がよいという(Hodge et al., 1979)。また、有機スズ化合物を始めメチル水銀・メチルアルシン酸等の有機金属化合物は微生物や光反応によって分解変質する可能性があるため、ガラス製容器で4°Cの暗闇に保存するのがよい。アルキル鉛化合物の場合1ヵ月間、海水中的のブチルスズ化合物の場合-20°Cで2-3ヵ月間保存できたという。さらに容器への吸着を抑えるためpH 1程度にしたり採取直後に塩を加えたりすることや、堆積物の場合に微生物の活動を抑えるため凍結保存すること等も注意点としてあげている。

6.6 ヒ素(As)

ヒ素の化合物の内、亜ヒ酸(As_2O_3)のような3価のヒ素が一番毒性が強いといわれている。5価になると毒性は1/5程度となり、有機体のジメチルアルシン酸になるとさらにそのまた1/5になるという。3価のヒ素がSH基と強い親和性を持つからである。ネズミに対する毒性をLD₅₀(半数が死ぬ量)で比べると、As(III) : 1.5 mg/kg, As(V) : 5 mg/kg, モノメチルアルシネート : 50 mg/kg, ジメチルアルシネート : 500 mg/kg で、アルセノベタイン(ASB)やアルセノコリン(ASC)等のヒ素化合物ではネズミに対する毒性はみられなかったという(Vela and Caruso, 1993)。

HPLC-水素化物発生-AASのコンバインド法で堆積物中の間隙水を分析した例を第4図に示した(Ebdon et al. (1988))。この他にも、ICP-MSを検出部に用いて種々の物質を分析した例がある(Beauchemin et al., 1989; Heitkemper et al., 1989等)。

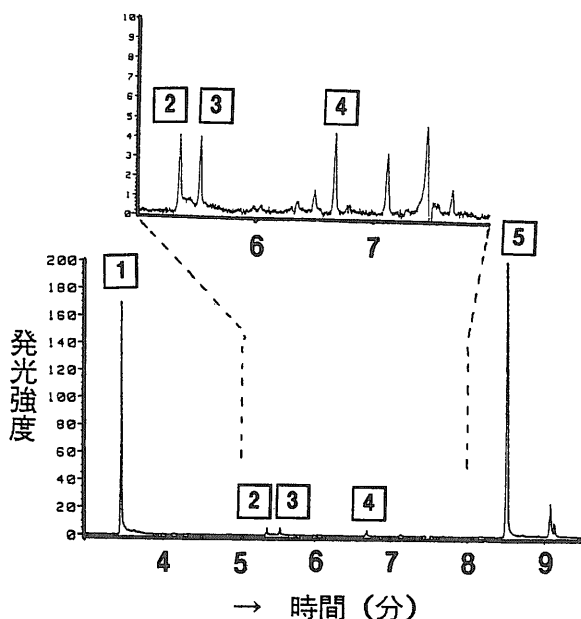


第4図 Tamar Estuary からの間隙水中のヒ素(As)化合物の分析例(Ebdon et al. (1988)による) 試料量は1 ml, 測定結果はAs(III) 120 ng/ml, ジメチルアルシン酸(DMA) 1 ng/ml, モノメチルヒ酸(MMA) 0.6 ng/ml, As(V) 5 ng/mlであった。

6.7 鉛(Pb)

鉛は、以前鉛管や鉛板に広く使用され、その化合物は顔料や塗料としても利用されてきた。また鉛蓄電池としてもその利用は現在も多い。有機鉛では、車のガソリンのアンチノック剤としてテトラアルキル鉛(R_4Pb , R: アルキル基)が添加されるようになり、車利用の急激な増加にともない環境中での有機鉛の存在量の増大をもたらした。また、環境中生物のメチル化機構によっても生じていると考えられている。鉛化合物の内でも有機鉛の毒性は無機鉛よりも高く、特にトリアルキル鉛(R_3Pb^+)はテトラアルキル鉛よりも毒性が強いともいわれている。

鉛の状態分析は、ガスクロマトグラフや高速液体クロマトグラフが分離に、原子吸光やICP, ICP-MSが検出に用いられる。GCでは水素化物発生やブチル化等の誘導体化をして揮発性や感度の向上をしている。水試料・土壌・堆積物・燃料等の分析例



第5図 雨水中の鉛化合物の分析例(Lobinski and Adams (1992)による)
濃縮後ブチル化してGC分離—マイクロ波プラズマ発光分析を行っている。クロマトグラムで各ピーク番号は1:トリメチル鉛39.3 ng/l, 2:ジメチル鉛1.45 ng/l, 3:トリエチル鉛1.73 ng/l, 4:ジエチル鉛2.08 ng/ml, 5:鉛である。

がある(例えば, Blais and Marshall, 1989a; AL-Rashdan et al., 1992等)。一例として, 雨水中の鉛化合物の分析例(Lobinski and Adams, 1992)を第5図に示した。また, Lobinski and Adams (1993)はよく保存されかつ時代の分かったグリーンランドの氷雪層中の有機鉛化合物を調べ, そこに北半球における過去と現在の大規模な大気汚染の記録が残されていることを実証しているが, これも地球環境の問題と絡み興味深い研究結果である。

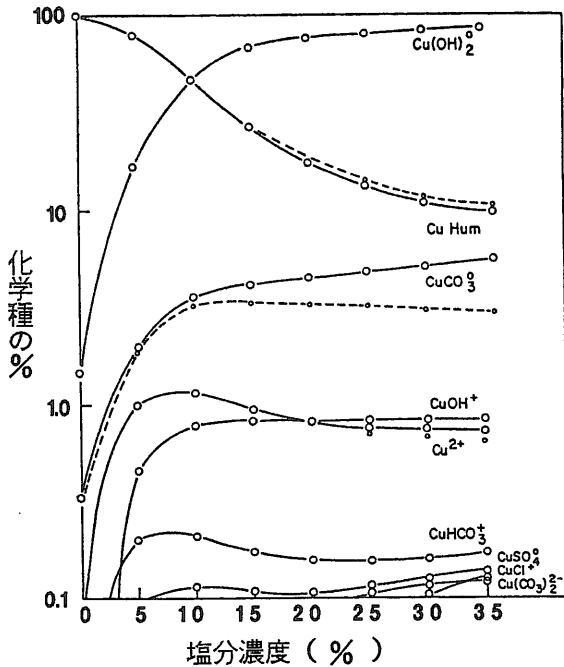
7. 陸水・海水中の化学種

海洋は地球表層の約2/3を占め, 海水の化学組成も溶存主成分に関してはほぼ均一とみなすことができ, それに関しては詳細な研究がなされてきている。一方, 陸水は溶存成分量が少なく, また地域性が大きいためその組成に関してはあまり関心がもたれていなかった。陸水中の溶存化学種に関与するものとしては, 水酸基(または水素イオン濃度(pH)), 炭酸イオン, フミン酸(フミン物質)等が考えられ

る。価数の異なる化学種の分析例ではないが, Hiraide et al. (1994)は河川中の溶存化学種として, マイナスの電荷を有する錯体やフミン錯体等を調べている。鉄やアルミニウム, 銅等が陰イオン錯体やフミン錯体を比較的多く形成しているという結果が得られている。溶存成分の淡水中の化学種については, 熱力学的な計算から塩濃度の異なる水溶液中での存在状態の変化が Mantoura et al. (1978)によって与えられている(第6図参照)。この図で淡水は塩分濃度が0%に相当している。彼らによると, 銅や水銀は90%以上がフミン物質と錯体を形成しているが, カルシウム(Ca), マグネシウム(Mg), マンガン(Mn), コバルト(Co), ニッケル(Ni), 亜鉛(Zn), カドミウム(Cd)等では11%以下に過ぎない。

海水中での存在形態も同様に熱力学的データから計算されている(例えば第6図の塩分濃度が35%のところ)。海水中ではフミン物質の99%以上がCaおよびMgと錯体を形成するのに消費されている。ところで, 海水中にはCr(VI)とCr(III)とが存在することが観測されているが, 平衡計算では実際の分布と異なっており(桑本・藤永, 1980), 溶存状態やそのモデルにはまだまだ考慮すべき点が多い。藤永ら(1971)は海水中に溶存するクロムの内Cr(III)は水酸化鉄と共沈するのに対しCr(VI)はほとんど共沈しないことを明らかにし, 有機錯体に対する考慮を示唆している。海水中のウラン(U)の溶存種についても, 無機態(UO₂(CO₃)₃⁴⁻, U(OH)₄)・有機態の他に“strongly bound U”の存在が指摘されており(Mann and Wong, 1993), さらに価数についても6価と4価の他に5価の存在も可能性として考えられている(Kniewald and Branica, 1988)。海水中の微量元素の存在形態として, ヒ素はHAsO₄²⁻(As(V))とHAsO₂(As(III))やメチル化ヒ素化合物が, ヨウ素はIO₃⁻(I(V))とI⁻(I(-I))が, セレニウムはSeO₄²⁻(Se(VI))とSeO₃²⁻(Se(IV))が, テルルも4価と6価が, バナジウムは5価がそれぞれ検出されているという(野崎, 1992)。こうした課題についての実測データは貴重であり, 今後存在形態を考慮した多くの実測値を集めることが重要となっていくことであろう。

環境水の中で近年地球化学的に特に関心が高まってきたのは, 陸水と海水とが混合する河口域であ



第6図 塩分濃度変化に対する銅の溶存化学種の変化 (Mantoura et al. (1978)による)
実線と点線の違いは活動度係数の計算方法の違いによる。

る。国際会議が毎年開催され、ユネスコも幾つか報告書を出しているという(北野, 1984)。河口域では弱アルカリ(pH 約8.2)の濃厚塩である海水とほぼ中性の希薄な河川水とが混じり合うが、その化学組成は単純な希釈関係ではなく、様々な化学反応が生じているであろう。同時に元素の状態や形態の変化も考えられる。例えば、懸濁粒子に対する元素の吸着も指摘されている(Akagi and Haraguchi, 1994)。また、河口域は懸濁粒子の堆積や生物体の活発な活動の場でもある。このように河口域での現象は複雑な要因が絡んでおり、未だ未解決な点も多い。今後の研究が期待されている分野である。

8. おわりに

以上、同じ元素であっても存在状態の相違からその構造や機能、生体への影響・効果がかなり異なっていることが明らかになったと思う。今後ますます重要となる高レベル放射性廃棄物の処分における核種移行係数や、土壌から植物体への移行係数などの問題においても、元素・核種の存在状態はその動態

を規制する大きな一要因である。このため、このような状態分析法は重要な課題となってきているが、残念なことに溶液中の化学が今まで主となっており、堆積物中の元素の状態に関してはあまり関心が払われていないのが現状である。

クロマトグラフィーは、当初有機物質の分離に利用されていたが、分離カラム充填材や溶離液の開発並びにクロマトグラフィーの種類が多様化によって無機イオン・無機有機複合体の分離も可能となった。元素の検出方法も多種多様・高感度となり、ここで述べたコンバインド法は、より微量の元素の状態分析を可能としてきた。分析技術の発展に伴って科学も進歩するように、コンバインド法を含めた状態分析法が地球上での元素の挙動、特に堆積物—水相互作用を対象とした元素の動態を解明する上で大きな力となることを信じてやまない。

文 献

赤木洋勝(1980): 水銀 —河川底質中水銀の挙動と生物濃縮—。化学の領域, 増刊126号, 59-69。
Akagi, T. and Haraguchi, H. (1994): The surface of particles in Tamagawa estuary and Tokyo Bay and their influence on the distribution of trace elements. *Geochem. J.*, **28**, 81-97。
AL-Rashdan, A., Vela, N. P., Caruso, J. A. and Heitkemper, D. T. (1992): Lead speciation by gradient high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 551-555。
Beauchemin, D., Siu, K. W. M., McLaren, J. M. and Berman, S. S. (1989): Determination of arsenic species by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 285-289。
Beer, H. and Coetzee, P. P. (1994): Vanadium speciation by ion chromatography. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**, 806-809。
Blais, J. S. and Marshall, W. D. (1989a): Determination of ionic alkyllead compounds in water, soil and sediment by high-performance liquid chromatography-quartz tube atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 271-277。
Blais, J. S. and Marshall, W. D. (1989b): Post-column ethylation for the determination of ionic alkyllead compounds by high-performance liquid chromatography atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 641-645。
Bushee, D. S. (1988): Speciation of mercury using liquid chromatography with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*, **113**, 1167-1170。
Chau, Y. K. and Wong, P. T. S. (1991): Recent developments in speciation and determination of organometallic compounds in environmental samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339**, 640-645。
Chiba, K., Yoshida, K., Tanabe, K., Haraguchi, H. and Fuwa, K. (1983): Determination of alkylmercury in seawater at the

- nanogram per liter level by gas chromatography/ atmospheric pressure helium microwave-induced plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.*, **55**, 450-453.
- Dauchy, X., Potin-Gautier, M., Astruc, A. and Astruc, M. (1994): Analytical methods for the speciation of selenium compounds: a review. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**, 792-805.
- Donard, O. F. X. and Martin, F. M. (1992): Hyphenated techniques applied to environmental speciation studies. *Trends in Anal. Chem.*, **11**, 17-26.
- Ebdon, L., Hill, S. and Jones, P. (1987): Interface system for direct coupled high-performance liquid chromatography-flame atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 205-210.
- Ebdon, L., Hill, S., Walton, A. P. and Ward, R. W. (1988): Coupled chromatography-atomic spectrometry for arsenic speciation—a comparative study. *Analyst*, **113**, 1159-1165.
- 藤永太郎・桑本 融・村井重夫・木原壮林・中山英一郎(1971): クロム(Ⅲ) およびクロム(Ⅵ) の水酸化鉄(Ⅲ) 沈澱による共同沈澱. *日化*, **92**, 339-344.
- Heitkemper, D., Creed, J., Caruso, J. and Fricke, F. L. (1989): Speciation of arsenic in urine using high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 279-284.
- Hiraide, M., Hiramatsu, S. and Kawaguchi, H. (1994): Evaluation of humic complexes of trace metals in river water by adsorption on indium-treated XAD-2 resin and DEAE-Sephadex A-25 anion exchanger. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**, 758-761.
- Hirayama, K., Kageyama, S. and Unohara, N. (1992): Mutual separation and preconcentration of vanadium(V) and vanadium(Ⅳ) in natural waters with chelating functional group immobilized silica gels followed by determination of vanadium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst*, **117**, 13-17.
- Hodge, V. F., Siedel, S. L. and Goldberg, E. D. (1979): Determination of tin(Ⅳ) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macro algae by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **51**, 1256-1259.
- 井村伸正(1980): 水銀—動物体内での挙動と毒性—。化学の領域, 増刊126, 71-81.
- Jiang, G., Ni, Z., Zhang, L., Li, A., Han, H. and Shan, X. (1992): Determination of alkylselenides by gas chromatography-electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 447-450.
- 北野 康(1984): 河口域の地球化学(総説). *地球化学*, **18**, 65-71.
- Kniwald, G. and Branica, M. (1988): Role of uranium(V) in marine sedimentary environments: a geochemical possibility. *Marine Chem.*, **24**, 1-12.
- Koizumi, H., McLaughlin, R. D. and Hadeishi, T. (1979): High gas temperature furnace for species determination of organometallic compounds with a high pressure liquid chromatograph and a Zeeman atomic absorption spectrometer. *Anal. Chem.*, **51**, 387-392.
- 桑本 融・藤永太郎(1980): 海水のトレースキャラクタリゼーション —海水溶存化学元素を中心に—。化学総説, No. 28, 117-134.
- Lafreniere, K. E., Fassel, V. A. and Eckels, D. E. (1987): Elemental speciation via high-performance liquid chromatography combined with inductively coupled plasma atomic emission spectroscopic detection: Application of a direct injection nebulizer. *Anal. Chem.*, **59**, 879-887.
- Lobinski, R. and Adams, F. C. (1992): Sensitive speciation analysis of lead in environmental waters by capillary gas chromatography microwave-induced plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **262**, 285-297.
- Lobinski, R. and Adams, F. C. (1993): Recent advances in speciation analysis by capillary gas chromatography-microwave induced plasma atomic emission spectrometry. *Trends in Anal. Chem.*, **12**, 41-49.
- Lund, W. (1990): Speciation analysis—why and how? *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**, 557-564.
- Mann, D. K. and Wong, G. T. F. (1993): 'Strongly bound' uranium in marine waters: occurrence and analytical implications. *Marine Chem.*, **42**, 25-37.
- Mantoura, R. F. C., Dickson, A. and Riley, J. P. (1978): The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **6**, 387-408.
- 松本和子・不破敬一郎(1980): 生体と無機元素. 化学総説, No. 28, 81-92.
- 武藤義一・及川紀久雄(1983): イオンクロマトグラフィー. 講談社, 東京, 174p.
- 武藤利雄(1993): コンパインド法による微量元素の化学形態分析. *Radioisotopes*, **42**, 661-662.
- 野崎義行(1992): 海水中の微量元素: 平均濃度と北太平洋における鉛直分布. *地球化学*, **26**, 25-39.
- Shum, S. C. K., Pang, H. and Houk, R. S. (1992): Speciation of mercury and lead compounds by microbore column liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization. *Anal. Chem.*, **64**, 2444-2450.
- 高橋英一(1980): 土壌—植物生態系における微量元素の動態とその意義. 化学総説, No. 28, 135-148.
- 朽山 修(1992): アクチノイドの化学. 日本原子力学会誌, **34**, 607-612.
- 富田 功(1975): アクチノイド. 「周期表と分析化学」, 日本分析化学会編, 丸善, 東京, 320-346.
- Vela, N. P. and Caruso, J. A. (1993): Potential of liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry for trace metal speciation. *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 787-794.
- 山田秀和(1994): 土壌中のセレンの分布と挙動. *ぶんせき*, **1994**, 433-440.

KANAI Yutaka (1995): Multi-changes in elements
—speciation analysis and analytical geochemistry—

<受付: 1994年9月1日>