微量金属と分光分析

不 破 敬 一 郎

Keiichiro FUWA

東京大学農学部農芸化学科分析化学研究室

は じ め に

1. 元素普存説と微量元素

地球化学の分野における興味深い命題の一つとして、“元素普存の法則”というのがあります。高温液状の岩漿から冷却結晶化して生じた地球上の鉱物岩石の中には、地球上に存在するあらゆる元素が含まれている、という法則であります。地殻の主要構成物である珪酸塩岩石を考えてみますと、主成分と考えられる元素は O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti の 10 元素であります。1%以下 1/100% 以上のいわゆる微量成分、さらに 1/100% 以下の含量に相当するいわゆる痕跡成分を考慮に入れると、元素の数はずっと多くなり、一鉱物中に 70 余りの元素が実際確認された例もあります。そして、極限の場合である試料中 1 原子の存在の有無を考えると、この“元素普存の法則”があるいは成立するのかもしれませんが。1930 年代に、分析技術の発達とともに Noddack 夫妻らによって多くの分析が行なわれて微量の元素が天然物中に見いだされ、分析技術が進歩すればますます多くの元素が見いだされるであろうということ、言い換えるならば、存在しないと思われる元素は単にその元素の分析法の感度がよくないからで、それが十分に進歩すれば必ず見いだされるであろうという考えを導いて、その結論として、すべての元素はすべての天然試料中にある、という上述の“元素普存説”となったわけでありまして、誠に当然の考えであり、分析化学の立場からみても非常に興味ある命題であります。

この元素普存説は、鉱物または岩石について論じられた説であります。地球上のあらゆる物質は直接間接に地殻と接触しているわけでありますから、その範囲をさらに広げて、地球上の生物体に関しても元素普存説を考える人もあり、現に植物体中にはすべての元素が含まれているということを唱えている人もあります。

われわれが通常実験室においてとり扱っている分析試料の大きさに比べて、原子 1 個の大きさは何といっても桁違いに小さいものですから、すべての元素の極限的な有無を検討することは、まず現在においては不可能であり、無意味のように思われます。それは裏をかえしてみるならば、“純粋”な物質というものは地球上でいかに見だし難いものであるかということであり、また動・植物体について用いられている“微量元素”とは、広義に解釈した場合、はなはだ範囲の広いものとなることを意味しているものでもあります。

しかしながら、一般には“微量元素”の範囲は無制限に広いものではなく、どれかの生物に必要と考えられているいわゆる生元素 (bioelements) の範囲内に留まるのが普通でありまして、通常生元素 O, H, C, N, P, S, Cl, K, Na, Mg, Ca, Fe に比べて量的に微量ではあるがやはり生命現象には欠くことができないと考えられる元素 Cu, Zn, Mn, Mo, B, I, Co, V, また機能が不確定なものとして Ni, Cr, Al, Si などを微量元素 (minor elements) または微量栄養分 (micronutrients) と呼んでおります。

従来、巨視的、記述的であった生物学が、近年目ざましい変貌をとげて、驚くほど微視的、物理化学的となり、

分子生物学の名のごとくに、対象が分子、原子の単位になりつつあるのはご承知のとおりであります。したがって、ともすれば無視されがちであった微量元素も、分子中の構成原子としてその役割が何であるかについて、人がより多くの関心を示すようになったのも当然のことといえましょう。

その典型的な例は、金属酵素と称せられる酵素群であり、何万、何十万という蛋白質の中で、1ないし数個にすぎない重金属が酵素作用の本質である活性の中心的役割を果たしているらしいことが判ってきております。酵素の巨大分子の全構成 (composition)、その立体化学的構造 (structure)、そしてそれから説明される生化学的機能 (function) の3事実を知ることによって、微量元素の生物界において果たしている役割がしだいに明らかに、確固たるものとなってくるのであります。

2. 分光分析

ところで、分光分析 (spectrochemical analysis) は、上に述べた微量元素の研究の3目標の中の第1のもの、すなわち金属酵素またはさらに一般に生物体試料の構成を知るために、非常に有効な研究手段となっております。

17世紀の半ば過ぎに、Isac Newton が太陽光を小孔とプリズムを通して部屋に導き入れ、壁の上に七色の可視部スペクトルを写し出したのが分光学の起こりですが、このスペクトルを元素の定性または定量分析に用いる分光分析は、それより約2世紀を経た1860年ころに、Heidelberg大学のG. KirchhoffとR. Bunsenによって初めて行なわれたものであります。スペクトル線が元素固有のものであることが、したがってそれは元素の定性確認に使用しうるものであることが判り、当時まだ見いだされていなかったルビジウムならびにセシウムの両アルカリ金属が、この両科学者によって発見されたわけであり、この両科学者によって発見されたわけであり、その後今世紀に入り、スペクトル線の観察が、逆にそれを発する原子の構造ならびに機構を解明する手段となって、原子模型の提案、さらに近代量子論の発展に進んでいったことは当然のなりゆきであったと言えます。この間、それと並行して、スペクトル線を定性・定量分析に応用する方法も順調に発展をとげて今日に至っているといえます。シャープにスリット像を撮影して

1/100 Å までの波長を正確に測ることにより、それはきわめて specificity の高い定性分析法を与えると同時に、線の強度を測定して各元素の定量分析の方法とすることができます。一般に、感度が高く各元素を同時に記録することができるために、動・植物体の分析に有効であります。

Kirchhoff と Bunsen が行なったスペクトル線の励起源は炎による熱であり、いわゆる発光炎光法に属する方法であったのですが、その後原子の励起法は種々に開発され、炎光法に加えて、弧光法、火花法の3者が最も多く行なわれております。炎光が熱的励起であるのに対して、弧光と火花は熱のほか電気的エネルギーによる励起であり、スペクトル線の形状と適用範囲の広さのために、“分光分析”というところの後2者のことをいって、炎光法は別にとり扱う場合も多いのですが、広義にはいずれも分光分析の中に入りましょう。

また、比較的近年 (1955)、発光炎光法に対して吸光炎光法とも称せられる方法が突然に行なわれ出し、発展の途上にあります。これに対しては、原子吸光または原子吸収 (atomic absorption) の呼称が一般的に用いられております。この方法は、原理的にはむしろ吸光度法の中に入れるべきものかもしれませんが、分散媒として炎が用いられるために、炎光法とともにさらに広義に分光分析の一つとして論じることもあるわけであり、加うるに、原子吸光法は分析感度が上述の他の方法よりまた一段と優れていること、その操作が簡易なことなどのために、微量元素の研究に近年欠くべからざる方法になりつつあります。

したがって、本稿においては、まず狭義の分光分析、とくに火花発光法の微量元素研究についての適用例を2, 3述べた後で、原子吸光法を含む炎光法に関するお話も付加しようと思います。

I. 発光分光分析とその実例

1. Porous cup 法

すでに述べたように、近代発光分光分析は、初めにBunsen 弧によって用いられた炎を使用するよりは、むしろ直流弧光、高圧火花などの電気的励起法を使用して発展し現在に及んでおります。試料を適当な方法で電極内に保存して、電極間に生じる弧光または火花によって試料を励起発光させ、適当な分光器を用いてその発光光

を分光し、最後に必要とするスペクトル線を測定するというのが概略であります。そのそれぞれの過程において、たとえば試料をどのように処理するか、どのようにその試料を電極中に保持するか、どのような電流の条件を選ぶか、あるいはまた種々の分光器、測定法のある中でどれを選ぶかなどのバラエティによって、数多くの形式が考案されております。

光源の性質上固体試料が用いられるのが普通ですが、ときに溶液を試料として使用する場合もあります。その数多い組合せの中の一つとして、生物体試料を対象として、筆者が直接使用していた実例をやや詳しく説明したいと思います⁽¹⁾。その方法は、火花を光源として用いたポーラスカップ法 (porous cup method) という方法であります。

試料——それは組織の1片である場合もあり、精製過程の酵素である場合もあり、完全に精製した金属酵素である場合もあり、あるいは特定の患者の血液である場合もあります——は、あらかじめ正確な重量または容量を測らなければなりません。105°C 恒量のいわゆる dry weight, または場合により蛋白質の量を基準にとることもありますが、いずれにせよ最終分析値を何を基にして表わすかについて、初めから考慮しなければなりません。その測り取られた試料——30mg くらいが普通——は、白金皿上で 450°C, 24 時間灰化を行ないます。灰分を 1~2 ml の 6 規定塩酸に溶解させ、別に内部標準としてあらかじめ調製したバナジウム溶液を少量添加し、その濃度を 7 ppm としてこの溶液を火花法の試液とします。

上方の電極は炭素棒ですが、中央をくり抜いた孔があり、その底は多孔質 (porous) な薄い炭素膜になっています (図1参照)。中空の容積は 0.5 ml で、試料溶液はこの中に入れます。下方の極はやはり純粋な炭素棒または場合により銅極が使われることがあります。

電源は通常の交流電流を変圧器を通して高圧 (1 万 V 以上) とし、図1に示したような原理の回路によって可変部の調整を行ない、電極間に高圧火花を生じさせ、その光線強度をできるだけ一定に保つようにしてあります。2 mm の間隙の電極間に火花がとび、極間に生ずる減圧のために上方電極中の試料溶液は極間中に導入され、速い速度のかつ密度の高い電子の衝撃によって、試料中の物質は励起され、スペクトル線を与える結果になります。

図1 高圧火花法 (porous cup method) による発光分光分析

(Biophysics Research Lab., Harvard Med. School)

中性原子線のほかに、イオン線も多く現われるのが、火花光源の一つの特徴です。

この光源光をできるだけ有効に分光器中に導くために、円柱レンズを用いてスリット結像を行ないます。1~2 分の放電によって、電極中の約 0.4 ml の試料溶液が消費されつくして、スペクトル線は分光器焦点面上に設置した適当な写真乾板上に記録されます。われわれが使用していた分光器は Jarrell-Ash 社製の凹面格子 (concave grating) の Wadsworth mounting 3.4 m 分光写真器で、一次スペクトル 2,500 Å から 5,000 Å の範囲が 2 枚のスペクトル乾板上に記録されます。

この撮影された乾板は分光写真器からとりはずされ、現像、乾燥後、定性ならびに定量分析用の記録となるわけです。そのステップは図2に略示したとおりであり、スペクトル写真を拡大観察し、かつその黒化度を測定する光度計 (densitometer) によって処理されます。線の

図2 写真法による発光定量分光分析

(Biophysics Research Lab., Harvard Med. School)

図 3 鉄の標準スペクトルと元素の定性分析

波長位置を定めて定性分析を行なうには、同時に撮影した鉄のスペクトル（図 3）を基準に行ない、定量分析の目的には線のピークの位置における黒化度——黒化度の高いほど原試料中の諸元素の濃度が高い——を透光度の値で測定し、やはり同時に撮影した標準試料についての値と比較して行ないます。

具体的には、次の 2 点が定量分析の重要点となります。

1) エマルジョンの特性曲線：光源の強度、したがって試料中の元素の濃度と黒化度との関係は、乾板上の写真エマルジョンの性質によって定まるものですから—— $\tau = \tan \theta$ として通常の写真フィルムについてもとられる値——それぞれの使用乾板についてのこの特性曲線をあらかじめ求めて、実測値は光の強度に換算しなければなりません。

2) 内部標準：1) の操作を行ない、また記述したように、光源の回路の安定性について種々の工夫を行なった上でも分光分析の結果の再現性が十分でない場合が多いので、定量分析には一般に内部標準（internal standard）の添加が行なわれます。試料と無関係で、かつスペクトル線の現われる位置ならびにその強度が適当な元素を、試料ならびに標準系列中に一定量加えておいて励起撮影を行ない、求める元素の線の強度とそれに接近している内部標準線の強度との比を求めます。

したがって、最後に得られる検量曲線は、横軸が標準試料中の元素の濃度（ppm）であり、縦軸は求める元素の線と内部標準線との強度比になり、そのグラフから未知試料より得られた強度比に相当する濃度が最後の分析

結果として得られるわけでありす。

われわれの研究室では、バナジウムを内部標準元素として用い、Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cu, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Sn, Mo の 15 元素について、混合標準試料系列を作成して定量分析の対象とし、種々の生物体試料の分析を行なったのであります。分析濃度範囲はそれぞれの元素により異なりますが、0.01 ppm より 10 ppm の範囲内に検量線の直線部分が現われます。

下記の実験は、上述の方法によって行なわれた分析例を示すものであります。

2. アルコール脱水素酵素中の金属

イースト菌中のアルコール脱水素酵素（yeast alcohol dehydrogenase, YADH）またはウマの肝臓より得られた同酵素（equine liver alcohol dehydrogenase, LADH）が、いずれも亜鉛を含有した金属酵素であろうということは、だいぶ以前から考えられ多くの関連した研究がなされています^(2,3)。

ある酵素が金属酵素であるかどうかということを定めるには、当然のこととして鋭敏かつ正確な金属の分析法を必要とするわけであり、そのために上述の発光分光分析が用いられます。天然物中より目的とする酵素を抽出し、それをしだいに精製する過程において、金属の増減を調べます。それは、試料中の蛋白質の量に対して行ない、同時に酵素活性の増加を追跡するわけです。

単位蛋白質当りの酵素活性はしだいに増加して、最終物質が結晶の状態で得られる段階までくるとその比活性の値は最大一定値となるはずで、一方、酵素分子の構成因子となっている特定の金属もしだいに単位蛋白質当りの量が増加して、酵素が純粋な状態になると最大一定値になるはずで、したがって、この段階においてその特定金属に対する酵素活性の比も一定値となります。同時に、その特定金属以外の金属、つまりこの酵素の活性には無関係な元素種は、しだいに減少してゼロに近くなります。

この関係を数式で表わすと；

表 1 イースト・アルコール脱水素酵素の精製過程における酵素活性と金属含有量⁽²⁾

精 製 過 程	A 酵素活性 (v/g p**) × 10 ⁶	B 酵素活性 Zn (v/μg) × 10 ³	C Zn μg/g p	D Mg μg/g p	E Ca μg/g p	F Ba μg/g p	G Al μg/g p	H Fe μg/g p
抽出ならびに 55°C 沈殿; 上澄液	17.2	47.5	362	29,000	2,800	10	63	530
アセトン沈殿; 上澄液 1	14.0	24.1	582	2,200	0	39	17	200
*アセトン沈殿; 上澄液 2	0	0	7,695	2,100	0	0	0	0
透 析 濾 液	24.8	91.5	271	4,100	0	10	12	86
*(NH ₄) ₂ SO ₄ 沈殿; 上澄液 1	1.5	6.6	227	0	150	2.2	5.3	130
(NH ₄) ₂ SO ₄ 沈殿; 沈 殿 1	110	199	554	161	15	0.9	1.1	24
(NH ₄) ₂ SO ₄ 沈殿; 上澄液 2	74.0	128	580	620	33	1.7	1.0	32
結晶 1; 上澄液	44.1	126	351	370	0	3.5	3.0	0
結 晶 1	242	266	910	270	0	0	0	0
結 晶 2	555	290	1,910	95	<1	27	53	0
結 晶 4	550	305	1,800	2.4	0	9.1	0	0

* 棄却. ** p: protein.

K, Na, P あり. Ag, B, Cd, Co, Cr, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti 認められず.

$$R_1 = \frac{\text{metal}}{\text{protein}} = \text{const. 1} \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{\text{activity}}{\text{protein}} = \text{const. 2} \quad (2)$$

$$R_3 = \frac{R_1}{R_2} = \frac{\text{metal}}{\text{activity}} = \text{const. 3} \quad (3)$$

$$\sum \text{extraneous metals} \rightarrow 0 \quad (4)$$

となります。この4つの関係が実験的に証明されることが、ある酵素が金属酵素であるための第1の必要条件であります。

表1は、YADH について行なわれた典型的な測定結果を示すものです。緩衝溶液による抽出、アセトン抽出、透析、硫酸アンモニウムによる沈殿、結晶化などの各操作段階において、試料中の蛋白質、酵素活性と並行して金属元素の分光分析を行なった値が一見して明らかであります。まず、C, D, E, ……H の各欄の金属の値ですが、初めの抽出段階においては Mg, Ca, Fe などの含有量は相当に大きく、total は3%近くに及んでおり、Zn も検出されていますが全体の1/100程度でとくに目立っていません。酵素精製の過程が進むにつれて全金属の含量はしだいに減少して、結晶化の段階に入ると Mg, Ca, Fe などもきわめて少なくなり、ついには検出できないか、またはまったく無視できるような少量になってきますが、ひとり Zn のみは逆にしだいにその量が多くなり、結晶化の最終精製物においては蛋白質中約0.2%という最高

値に達するに至ります。同時に測定している酵素活性との関係は A, B 欄に表示してあるとおりであり、酵素活性は当然物質が純粋になるにつれてしだいに高い値を示し、結晶の最終段階において最高一定値となり、したがって亜鉛に対する活性の値も最高一定値になることが明瞭であります。

表1によって示された実験により、YADH は亜鉛を含有する金属酵素であるらしいという可能性が判ると同時に、初めに存在していた Mg, Ca, Fe などはいずれもこの酵素活性には無関係の元素であることが証明されたことになります。表の欄外に、Ag, B, Cd, Co など12種の元素はスペクトル乾板上で調べた結果検出されなかったことが示されており、また K, Na, P については定量を行なっておりません。表中の亜鉛の分析値より純粋にされた酵素の分子量が測定されれば、酵素蛋白1分子中に亜鉛原子が何個入っているかが計算されるはずですが、この場合、YADH は分子量15万でありますから、4個の亜鉛が1分子中に存在することになります。

ここで大切なことは、この実験結果は、YADH が亜鉛含有の金属酵素であるかもしれないという最初の必要条件を与えたに過ぎないという点でありまして、亜鉛酵素であることを断定するための必要かつ十分な条件を得るためにはさらに次の段階の実験事実——たとえば精製した酵素より今度は亜鉛のみをとり除いて、果たして酵

素が失活するか否かを見るなど——が必要となってくるわけですが、それは本稿の目的から逸脱するので詳述はいたさぬことにします。

3. 核酸 (RNA) 中の金属

蛋白質とならんで最も重要な生体高分子である核酸に関しては、近年枚挙にいとまのないほどの数多くの研究がなされつつあることはご承知のとおりであります。その核酸、ことにリボ核酸 (RNA) 中に含有されている金属の分析を上述の porous cup spark 法によって行なった例を示すことにしましょう⁽⁴⁾。

核酸の分子構造をながめてみますと、糖と磷酸の交互に結合した長い鎖状の骨組に、窒素を数多く含有する複合環誘導体が各糖分子より突出しており、錯塩化学の配位子として考えてみた場合、それはきわめて inviting な配位子でありまして、金属がこれと配位結合を起こす可能性は多分に考えられるわけであります。

実験事実はこのことを裏書きしており、通常の方法によってウシの肝臓より RNA を抽出精製した後にその約 30 mg を白金皿中で灰化し、塩酸に溶解させた後、分光分析にかけてみると、結果は表 2 に示すように 10 種ま

たはそれ以上の種類の金属が検出されます。Mg, Ca などのほかに、いわゆる重金属、とくに生物体中では珍しい元素に属する Cr, Ni などが含まれている点は興味があります。表 2 はまた、ウシの肝臓よりとった同じ RNA の試料について 4 回のくり返し分析の結果を示しており、この分析法の再現性を示す一例ともなっております。

表 3 はやはり RNA 中の金属の分析結果の例ですが、ウシの肝臓ではなく他の動物の器官、子ウシの脾臓、胸腺、ウマの腎臓など、さらに微生物であるミドリムシよりとった RNA などについて分析した結果であります。その定量値がかなりの範囲にばらついている元素もありますが、RNA をとり出した物質の多様性を考えるとき、分析結果はむしろ定性、定量いずれもきわめて類似していることのほうが注目すべきことであろうと思います。

これらの金属元素が——量的にはもちろん多いとは言えず、いわゆる微量元素と言えるわけですが——RNA の中で果たしていかなる作用をしているのか、単なる contamination にすぎないのか、あるいは少なくともその中のあるものは RNA の生化学的機能に不可欠に関与しているものであるのかについては、金属酵素における金属の働きに比較するとまだはっきりとは判っておりません。2, 3 の研究例の文献^(5,6)を記し、はなはだ興味深い研究テーマを与えるものであらうという筆者の見解を申し述べるに留めておきましょう。ただ、このような貴重な分析結果を得るためには、写真法によった発光分光分析がきわめて有効であることは再び強調しておく必要があると考えます。スペクトル写真乾板上に記録することは、その記録が半永久的に保存されるという重要な価値のほかに、特定の元素の特定のスペクトル線の有無

表 2 ウシの肝臓よりとったリボ核酸中の金属の分光分析⁽⁴⁾

分 析	金 属 含 有 量*									
	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
I	560	870	23	46	17	55	66	240	62	310
II	560	930	28	48	11	46	58	180	49	310
III	600	890	24	54	14	47	60	160	58	240
IV	700	870	27	54	12	50	65	140	73	280

* $\mu\text{g/g}$ RNA.

表 3 各種リボ核酸の金属含有量⁽⁴⁾ ($\mu\text{g/g}$ RNA)

試 料	Mg	Ca	Sr	Ba	Pb	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu ^a	Zn	Cd
子ウシの脾臓	340	1,500	75	94	120	34	140	66	230	130	<i>b</i>	620	<i>c</i>
子ウシの脾臓, s-RNA	620	710	18	180	<i>c</i>	78	18	29	230	18	<i>b</i>	200	<i>c</i>
子ウシの胸腺	91	540	46	38	<i>c</i>	21	77	28	220	74	76	200	<i>c</i>
ウマの腎臓	280	500	15	56	52	180	400	95	870	44	<i>b</i>	170	20
ウサギの reticulocyte	980	2,100	190	220	<i>c</i>	140	82	57	41	51	<i>b</i>	170	<i>c</i>
ミドリムシ	400	920	27	91	69	32	76	73	180	60	190	650	<i>c</i>
ネズミの肝臓	580	2,000	14	81	<i>c</i>	630	102	33	180	64	<i>b</i>	1,300	<i>c</i>

a. 微量化学分析, b. 分析を行なわなかった元素, c. 検出できなかった元素.

について、後日新たに検討することができるという優れた利点を持っております。

II. 発光吸収炎光分析

炎を励起源として用いた分光分析についてはすでにふれましたが、原子吸光法との関連について章を改めて略述することになります。

ナトリウムをブンゼン灯の中に入れると黄色を示すことは、第一番に認められたところであったのですが、その強度を測定して定量分析を行なうまでにはすぐには発展しませんでした。その間、いわゆる化学分析法が種々工夫され、たとえば珪酸塩岩石中の Na と K を測定するには、Lawrence-Smith 法として知られるようになった重量分析——過塩素酸アルカリ塩を用いる法——などが人々によって採用されていたわけでありました。それが第二次大戦の途中ならびに直後に至って、分光光度計の発展——たとえば Beckmann 分光光度計など——とともにアルカリ元素の炎光法は改めてとり上げられ、D 線 ($5,890 \text{ \AA}$) を簡単に単色光としてとり出すとともに、バーナーも改良されて試料溶液を簡単に酸水素炎または酸素アセチレン炎中に直接散布できるようになり、急速に普及するようになったわけです。Na, K については ppb の桁の迅速正確な測定が容易にできることになり、現今においては、アルカリ分析に炎光法を使わずに Lawrence-Smith 重量法を使用しているところは、世界中探してもまずまれなのではないかと思われます。言い換えるならば、従来最も難渋とされていたアルカリの分

析が、炎光法の再現によって最も簡単な分析になってしまったのであります。

当然のことながら、アルカリ以外の他の元素もアルカリと同様に、簡単に、鋭敏で、正確にできるようにという方向の努力が、炎光分析ないし分光分析の研究者の間で盛んに始められました。アルカリ土類金属、とくにカルシウムには、ナトリウムと同様にかなり強い輝度の線スペクトル ($4,217 \text{ \AA}$) または帯スペクトル (bh $554 \text{ m}\mu$) を炎光中で与えることが判り、それが実際の分析に使用され出したのですが、他元素による妨害作用、とくに磷酸の存在における強い光度減少がその大きな欠点となることが見いだされたのです。また、アルカリ土類のみならず他の重金属に対して炎光法を適用するために、通常の炎よりさらに高温の炎を与える系——たとえば酸素-シアン炎⁽⁷⁾などが注目され研究されました。

これらの努力がいずれも予期したような成果をあげていない間に、炎の発光を測定する代わりに炎の吸収スペクトル——炎の媒体中の中性原子による原子吸収スペクトル——を使用するいわゆる原子吸収法が、1955 年オーストラリアの A. Walsh 博士によって提案され、それが驚くべく有効な方法であることがしだいに判ってきたのであります。

Fraunhofer 線は太陽の連続スペクトル中に現われた原子吸収スペクトルであり、分光学はその探求によってスタートされたのでありまして、この初めから注目された原子吸収が 20 世紀の半ば過ぎまで分析法として採用することを試みる者がだれもいなかったということは、

図 4 マルチ・チャンネル型炎光光度計⁽⁸⁾

図 5 長光路吸収管法による原子吸光法の実例⁽⁹⁾

これまた驚くべきことと言えましょう。

亜鉛、カドミウムなど蛍光発光法ではまったく検出することのできなかった重金属が、ppb の桁まで簡単に分析することが可能となり、発光法におけるナトリウムと同様に、これらの重金属を分析したいという分析学者の希望は一応かなえられたといっても過言ではないかと思ひます。

原子吸光法、ならびにその前に行なわれているアルカリ（ときによりアルカリ土類元素も含んで）に対しては、やはり最も優れた方法と考えられる発光発光法の詳しい記述は紙数の関係で他にゆずるとして、ここでは発光法に用いられた最近のマルチ・チャンネル型発光光度計の一例⁽⁸⁾——これはまたマルチ・チャンネル型原子吸光法にも適用できる——の概略図（図 4）と、亜鉛酵素など、多くの生体試料に応用された長光路吸収管法⁽⁹⁾によって得られた——現在最も高感度の吸光検量線と考えられる——原子吸光法の一例（図 5）を紹介するに留めます。

お わ り に

広義の“分光化学分析法”は比較的昔からとりあげられた機器分析法の一分野であって、ここに述べた発光分光写真法、発光法、原子吸光法は、いずれも現在さまざまな分野で活躍している方法であります。ある化学分析がテーマとして提示された場合に、いかなる方法を選択すべきであるかは常に決定の難しい問題であります。それは、一つには各種の機器分析はそれぞれに改良進歩が加えられ、できるだけ多くの適用範囲を持とうという努力がなされているためでもありますし、また一個人がそ

のすべての機器分析に精通することは現在ほとんど不可能となってきたという現状にもよると思ひます。

言い換えるならば、分析法のどれを採用すべきかは、分析者の個人的な carrier または好みをも含めて個々の場合に決定されるべきもので、客観的にある方法がとられるべきであると決めるはならないことのように筆者には考えられます。

生物体を対象とした微量金属の分析に対しては、しかしながら、分光分析法が一つの有力な手段を与えるということは間違いのない事実であろうと思ひます。

文 献

- 1) Biophysics Research Lab., Harvard Medical School, Boston, Mass., U. S. A.
- 2) B. L. Vallee & F. L. Hoch : *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 821 (1955).
- 3) B. L. Vallee, J. H. R. Kaegi & F. L. Hoch : *Fed. Proc.*, 17, 326 (1956).
- 4) W. E. C. Wacker & B. L. Vallee : *J. Biol. Chem.*, 234, 3257 (1959).
- 5) K. Fuwa, W. E. C. Wacker, R. Druryan, A. F. Bartholomay & B. L. Vallee : *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 46, 1298 (1960).
- 6) 不破敏一郎 : 科学, 36, 122 (1966).
- 7) K. Fuwa, R. E. Thiers *et al.* : *Anal. Chem.*, 31, 2039 (1959).
- 8) K. Fuwa & B. L. Vallee : *Anal. Biochem.*, 17, 444 (1966).
- 9) K. Fuwa & B. L. Vallee : *Anal. Chem.*, 35, 942 (1963).

新 刊

A new semiannual journal

Advances in Biophysics

Vol. 2, 1971

Editor Masao Kotani

菊判/220 頁/2,400 円

Contents

- I. Tasaki *et al.*, Phase Transition in Membrane with Reference to Nerve Excitation.
- I. Yamazaki, One-Electron and Two-Electron Transfer Mechanisms in Enzymic Oxidation-Reduction Reactions.
- K. Koketsu, Electrogenic Sodium Pump.
- T. Ooi, Structure of Tropomyosin and Its Crystal.
- E. Teramoto *et al.*, Stochastic Theory of Reaction Kinetics.

東京都文京区 振替 東京 59964
本郷東大橋内 東京大学出版会 電話 811-8814