

重元素安定同位体の海洋化学への応用：

鉄同位体組成から探る海洋生物の鉄代謝

田中 佑樹*, 平田 岳史**

1. はじめに

生体内では様々な化学反応が存在し、それぞれの反応の進行と停止が高度に制御されることで生命機能が維持されている。これまでの研究により多くの生体反応において金属元素が重要な役割を担っていることが明らかになっている。金属元素を含むタンパク質は他の生体関連物質の合成、分解、代謝などを担っている。生命機能はこれら金属を含む酵素やタンパク質によって厳密に制御されており、それらの酵素やタンパク質を活性化させるには金属元素の存在が不可欠である。また金属元素は、電子伝達、pH調整などイオンとしての機能においても重要な役割を演じている。このように金属元素および金属元素を含む生体物質の代謝過程（取り込み、輸送、排泄）を理解することは、生命機能を理解する上で必要不可欠である。こうした学術的背景を受け、生体反応や生命機能を無機元素の役割や代謝機構の理解を通じて解明しようとする研究「メタロミクス (metallomics)」が注目されている (Haraguchi, 2004)。我々の研究グループでは、生体必須元素のわずかな同位体組成変化を用いて、金属元素の取り込み効率や代謝の変化を調べる試みを行ってきた。例えば鉄は、生体必須元素であるとともに生体内での機能と重要性が最もよく知られた元素である。ヒトを含む高等動物ではカタラーゼによる活性酸素の分解、ヘモグロビンによる酸素の輸送、

ミオグロビンによる酸素の貯蔵などの機能が知られている (例えば, Yip, 2002)。こうした役割から、鉄はヒトはもちろんのこと全ての動植物にとって必要不可欠な元素である。その重要性のために、鉄の血液あるいは細胞液中の濃度に変化しないように制御・維持されている。ヘモグロビンやミオグロビンなど機能性鉄が欠乏した際には肝臓中に蓄えられている鉄が赤血球や筋肉に供給され濃度低下を防ぐ。一方で鉄が過剰に存在する際には、鉄は肝臓に吸収・貯蓄され、過剰な鉄イオンによる細胞の線維化を防ぐ。このように元素濃度を一定に保つ調節機構は、恒常性維持機能 (homeostasis) と呼ばれ、鉄、カルシウム、カリウム、マグネシウムなど多くの生体必須元素、生体物質に対してそれらの濃度を制御する調整機能が用意されている。この恒常性維持機能は生体機能を維持する上では重要であるが、その一方では元素の栄養状態を調べる際には評価の支障となる。これは生体内での元素の栄養状態や元素の利用能 (availability) に関わらず貯蔵組織以外の組織では、元素濃度が常に一定に保たれてしまうためである。このため元素の栄養状態や代謝状態を調べるためには、貯蔵組織中の元素濃度を直接分析する必要がある。しかし、一般に貯蔵組織を定期的にサンプリングすることは難しく、濃度情報から代謝変化を評価することは難しい。こうした問題から我々は元素の栄養状態や利用能を

*東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻

**京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻教授

第229回京都化学者クラブ例会 (平成21年7月4日) 講演

評価する新たな指標として、元素の同位体組成変化に注目した (Ohno et al., 2004; 平田, 海洋化学, 2007; Hirata et al., 2009). 次項では、同位体組成変化がどのような機構で生じるかを概説する.

2. 生体内での鉄同位体組成変化

元素の同位体は、相互に非常に似た物理・化学的性質を持つが、原子核の質量の違いから反応性に違いが現れる. この反応性の違いにより、殆どの化学反応を通じて反応物と生成物では構成元素の同位体組成に差異が生じる. これを同位体効果 (isotope effect) とよび、同位体効果によって同位体比が変化することを同位体分別 (isotope fractionation) とよぶ. これまでに様々な元素に対して、同位体効果に起因する元素の同位体組成変化が観測されている (例えば, Anbar et al., 2000; Beard et al., 2003; Nishizawa et al., 2010). 本研究で取り扱う鉄に関しても、地球試料や植物、動物の間で異なる同位体組成を示し、生物の鉄代謝という生化学反応を通して同位体組成が変化する (Walczyk and Blanckenburg, 2002, 2005). 前述の通り、恒常性維持機能により多くの金属元素濃度は一定に保たれているが、元素の栄養状態や利用能が変化した場合、その変化は元素同位体情報に反映されるはずである. 例えば元素摂取量が増加した場合、その不足を補うために貯蔵源から金属元素が供給され、鉄濃度は一定に保たれるが、鉄の同位体組成はその供給源の同位体組成を反映して変化するはずである. これを利用すれば、金属代謝変化を同位体比変化としてとらえることが可能となる.

一般に同位体効果は小さく、天然に存在する元素の同位体組成変化もわずかなものである. このため元素の同位体組成変化を正確に調べる

ことが難しく、これが重元素を用いた安定同位体地球化学が広く応用されてこなかった大きな理由である. しかし、質量分析計の進歩、特に後述するプラズマイオン源質量分析計の実用化により、重元素に対しても正確な同位体組成変化を検出することが可能となった. 元素の同位体比は、絶対値で表すことは少なく、一般に同位体標準物質からの偏差として記述する. 同一試料を分析することで、様々な試料の同位体データを研究者間で比較することが可能となる. 鉄の場合、ベルギーにある欧州共同体標準物質計測研究所 (IRMM) から配布されている14番目の標準物質 (IRMM-014) からの偏差を、千分率 (‰) で記述する.

$$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right] \times 1000 (\text{‰}) \quad \dots (1)$$

本稿では、特に記述しない限り、 δ 値は IRMM-014からの相対偏差 (‰) を表す.

鉄は生体必須元素であることから、これまでに様々な動植物に対して鉄同位体分析が行われている. これまでに報告されている陸上の動植物の鉄同位体比 ($\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$) を、それぞれの栄養段階に対してプロットしたものを図1に示す. 参考のために、土壌・岩石中の鉄同位体比も示した (図1中の Geosphere). 多くの土壌・岩石試料では鉄の同位体比 ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$) が約1‰程度の変動幅に入るのに対し、動植物全体では鉄同位体比の変動は3‰を越える大きな変動を示す. この変動幅の違いについては様々な原因が提唱されているが、主として反応の温度と元素の酸化数変化が影響している. 例えば、平衡論的同位体効果では、同位体効果の大きさは温度の逆二乗に比例する (T^{-2} 則) ことが知られており、岩石が形成されるような高温過程

(およそ400~1,200°C)では、生体内での反応(およそ30~40°C)に比べ同位体効果は小さくなると予想される。また、反応の前後で元素の結合のエネルギーに大きな違いがあるほど同位体効果が大きくなるのが分かっており、一般に元素の酸化数が増える反応系では同位体効果は大きくなる。土壌・岩石試料と生体試料に見られる鉄同位体比の変動幅の違いは、反応の温度にくわえて、関与した反応で鉄の酸化数変化が影響していると考えられる。事実、同位体組成変動幅の大きい生態系では、鉄の酸化数が増える反応が存在している。図1から読み取れる興味深い特徴として、鉄同位体比と栄養段階の相関(栄養段階が高くなるにつれて鉄同位体比が系統的に低くなる)があげられる。陸上動物では、栄養段階が1段階高くなるにつれて、 $\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 値は約1%低くなっている。これは生物が、食物から鉄を吸収する際に、軽い同位体を選択的に摂取・利用していることを示唆している。動物の鉄摂取源には大きく分け

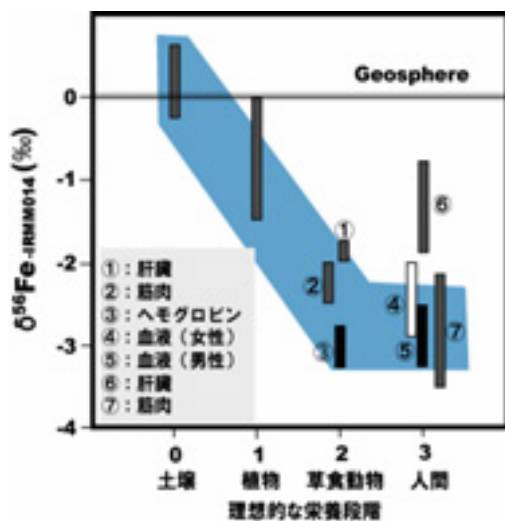


図1 陸上生物の栄養段階と鉄同位体比 ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$) の関係

て植物性食品に含まれる三価の鉄イオン(非ヘム鉄)と動物性の食品に含まれる二価の鉄タンパク質(ヘム鉄)があり、いずれも小腸の上皮細胞で吸収される。ヘム鉄がタンパク質に内包された状態で細胞内に取り込まれるのに対して、非ヘム鉄は一旦、二価に還元されてから吸収される。つまりヘム鉄の吸収の場合には鉄の酸化数は変化しないが、非ヘム鉄の場合は吸収段階で鉄の酸化数が増える。室内での鉄の酸化還元反応実験により、三価の鉄は二価のものに比べてわずかに重い同位体に富む(つまり高い $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比をもつ)ことが分かっている(Johnson et al., 2002; Welch et al., 2003)。このため、非ヘム鉄の吸収過程で還元された鉄(軽い鉄同位体に富む)が吸収されると、吸収した動物の鉄同位体比は、捕集餌や植物に比べて低い同位体比をもつことになる。これが栄養段階における系統的な鉄同位体比変化の原因である。この説明は、栄養段階が高い動物(栄養段階2~3)の動物で鉄の同位体比に大きな違いがないことも説明できる。人間のような雑食系・高栄養段階動物は、必要な鉄を、非ヘム鉄、ヘム鉄の両方として摂取・吸収する。前述の通り、非ヘム鉄(例えば野菜中の鉄)はその吸収段階で酸化数を変化させて吸収するために鉄同位体比が増える。しかし、鉄を栄養段階2の動物から(主としてヘム鉄として)吸収する場合には、酸化数の変化を伴わないため鉄摂取過程での同位体比変化は殆ど起こらない。その結果、人間の場合、栄養段階1の植物よりは同位体比は低くなるが、栄養段階2の動物とはほぼ同じ同位体比となる。また図1からは、同じ生物種でも個体ごとに鉄同位体比に差異があることもわかる。特にヒトにおいては血液中の鉄同位体比に性差があることが確認されている(Walczyk and Blanckenburg, 2002, 2005 ;

Ohno et al., 2004; 田中, 2010). この鉄同位体比の性差は, 男女間での鉄の吸収効率の違いで説明できる. 鉄の吸収効率(ヘム鉄, 非ヘム鉄の合計)は男性が約6%, 女性が約13%であり, 女性の方が吸収効率が高いことがわかっている(Yip, 2002). この吸収効率は, 同位体比の変化に大きく影響する. 食物からの吸収効率が高ということは, 同位体の選択的取り込みが起りにくいことを意味する. 例えば, 食物中の鉄を100%吸収した場合, 取り込んだ鉄の同位体比は食物のそれに等しくなるはずである. 女性が男性より吸収効率が高いことは, 女性が食物(高い同位体比をもつ)に近い同位体比を持つと予想でき, 鉄に見られる同位体の性差はこの予想と整合的である.

同一のヒトから血液を採取し, 鉄同位体比の変化を調べたところ, 1年を通して血液中の鉄同位体比に有意な変動は見いだされなかった(Ohno et al., 2004). 鉄は人間の中で主要無機元素成分であり, 成人一人あたり男性4.0グラム, 女性2.5グラムの鉄を有する. 一日あたりの鉄摂取量は1.0~1.6mgに過ぎないため, ヒト体内の全ての鉄を入れ替える(ターンオーバー)には, 約1,000日が必要となる. 鉄に関しては, この長いターンオーバーのために, 鉄の同位体比は, 栄養状態や利用能の長期的あるいは慢性的な変化を反映し, 短期間での変化の影響は受けにくいといえる. 例えば, 短期間での鉄の過剰摂取(あるいは不足)では, 血液の鉄同位体比は大きく変化しないが, 鉄の慢性的な代謝異常(過剰摂取)を引き起こす遺伝性ヘモクロマトーシス(hemochromatosis)の患者は, 鉄の同位体組成が健康な人と比べわずかに高い同位体比($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$)を示すことが報告されている(Walczyk and Blanckenburg, 2005). こうした理由から, 鉄同位体比は, 長期間での鉄

代謝や利用能の変化を調べる指標として活用できるものと期待できる.

陸上動物では, 鉄同位体データを用いた鉄の栄養段階や利用能を評価する研究が始まっている. その一方で, 海洋生態系では鉄同位体組成に関する研究はあまり進んでいない. これは主として分析学的な理由による. 海洋をはじめ地球表層の水圏では, 現在の酸化的大気の影響で水中に溶存する二価鉄イオンはすみやかに酸化され, 三価の水酸化鉄($\text{Fe}(\text{OH})_3$)として沈殿する. このため海水中の溶存鉄の濃度は極めて低く(1 nmol/L以下), 陸上と海洋環境では, 鉄の摂取環境に大きな違いがある. このため海洋生物は陸上生物とは異なる鉄代謝・利用機構を確立しており, それは鉄同位体比に反映されるはずである. しかし, 海洋環境では試料中の鉄濃度が低かったため, 系統的な鉄同位体分析が行われてこなかった. 海洋生物試料中の鉄同位体組成の研究はこれまでに植物プランクトン, エビ, マグロと3試料のデータに過ぎない(Bergquist and Boyle, 2006; Jong et al., 2007). 近年のICP-MSやTIMSによる分析技術の進歩(高感度化)により, ようやく海水や河川水などの試料中の鉄同位体組成に関する分析が試みられるようになった. 鉄同位体比に基づき, 鉄の栄養状態, 代謝機構, 利用能を議論するためには, 高い栄養段階の試料に対して, より系統的な鉄同位体比データが不可欠であり, さらにこれまで分析されてこなかった栄養段階の高い海洋生物から同位体比情報を取得する必要がある. こうした研究背景から, 本研究では主として栄養段階の高い海洋生物に対して鉄同位体分析を行った.

3. 高精度鉄同位体分析法の開発

本研究で分析対象とした試料は, サメ(15試

料), アザラシ (13試料), ヒト (5試料) から採取した赤血球試料であり, 硝酸および過酸化水素による分解処理ののち, 陰イオン交換法により鉄を他元素から分離・回収した. 同位体分析には多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICP-MS) を用いた. 装置の概観図を図2に示す. 試料溶液を噴霧器 (ネブライザー) により霧化 (エアロゾル化) し, 高温 (6,000K~8,000K) の大気圧プラズマ (ICP) に導入し, 分析元素 (鉄) をイオン化する. 大気圧でイオン化された後, 鉄イオン (Fe^+) は数段の差動排気を介して, 高真空の質量分析計内に導入される. 殆どの質量分析計と異なり, 試料が大気圧下に設置されていることが ICP-MS の大きな特徴である. 質量分析計内に引き込まれた分析元素イオンは, 電場フィルターでエネルギー弁別を受けた後, 磁場により質量分離され, 複数のイオン検出器を用いて分析元素の同位体を同時計測する. 鉄の場合, ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe の3つの鉄同位体の信号強度を測定し, $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 及び $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ の同位体比を計算する. 同位体信号を同時に計測することで, 分析元素の信号強度のふらつき, 経時変化の影響を最小限に抑えることができ, 同位体分析精度を飛躍的に向上することができる. 鉄の同位体

分析を行う際に問題となるのが, 質量スペクトル干渉と非スペクトル干渉 (マトリックス効果) である. 質量スペクトル干渉は, 分析元素に対して同重体や分子イオン (polyatomic ion) が質量スペクトル上で同じ場所に現れ, 分析元素信号強度を正確に測定することができない現象である. 鉄 (^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe) の場合, ^{54}Cr による同重体干渉にくわえ, イオン源であるプラズマ中に大量に存在するアルゴンイオンと大気中の窒素, 溶媒中の水素, 酸素などが結合した分子イオン ($^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 等) が質量スペクトル干渉の原因となる. 本研究では, 鉄に対して質量スペクトル干渉を引き起こす分子イオン信号を低減する目的で脱溶媒試料導入装置を用いた (図3(a)). 脱溶媒試料導入装置では, 噴霧生成した試料エアロゾルを170°C程度の高温に熱し, エアロゾルから溶媒を蒸発させ, さらに全長2メートルの半透膜 (メンブラン膜) を用いて水蒸気のみを効果的に分離除去する (図3(b)). これにより, 溶媒 (H_2O) 由来の分子イオン ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 等) の生成を低減することができ, 正確な鉄同位体分析が可能となる. 脱溶媒試料導入法により質量スペクトル干渉は低減できるが, 鉄の正確な同位体分析を行うためには, 非

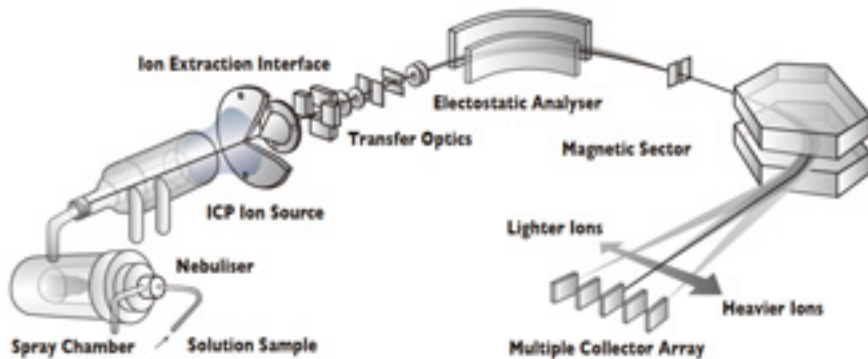


図2 多重検出器型 ICP 質量分析計の概観図

スペクトル干渉の補正も重要である。非スペクトル干渉は、分析元素と共存する成分により、分析元素の同位体間で質量分析系内での透過効率に違いが生じ、見かけ上同位体比が変化したように観測される現象をいう。例えば、試料中にイオン化され易い元素（ナトリウム、カルシウム、マグネシウムなどのイオン化ポテンシャルの低い元素）が含まれると、プラズマ内あるいはイオン引き出し領域に正電荷イオン（ M^+ ）が集中し、それらがクーロン反発する（空間電位効果）。この反発により、質量の軽い同位体ほどイオン軌道の外へと弾かれる傾向が強くなり、結果的に軽い同位体ほど検出器までの透過効率が低くなる。この結果、質量分析計に導入された元素同位体組成と、質量分析計で計測される同位体比が一致しない。これを質量差別効果（mass discrimination effect）とよび、同位体分析の際の系統誤差の主因となる。本研究では、非スペクトル干渉を低減するために、イオン交換法を用いて生体試料に含まれる共存元素（カリウム、ナトリウム、マグネシウム、銅、

亜鉛など）を予め分離除去した。さらに鉄の同位体分析の場合は、正確な同位体情報を引き出すためには、共存元素の影響だけでは不十分であり、分析試料に含まれる鉄の存在形態（主として酸化数）にも留意しなければならない。鉄は溶液中で二価イオン及び三価イオンの形態で存在し得る。鉄の同位体分析を行う場合、質量分析計に導入する鉄の酸化数を変化させると、観測される同位体比データが系統的に変化することが知られている（Zhu et al., 2002）。我々は、分析溶液中の二価鉄／三価鉄の割合を変えた鉄溶液に対して鉄同位体比を測定し、鉄酸化数と観測される同位体比の関係を定量的に調べた。その結果を図4に示す。この図から、観測される鉄同位体比と酸化数には相関があることが明瞭に示された。特に、分析溶液間で二価と三価の鉄イオンの存在割合が40%以上異なる場合は、観測される同位体比は測定精度を超えた変動を示すことが明らかとなった。この影響を抑えるために、本研究で分析した鉄溶液は、予め過酸化水素水による酸化処理を施し、分析試

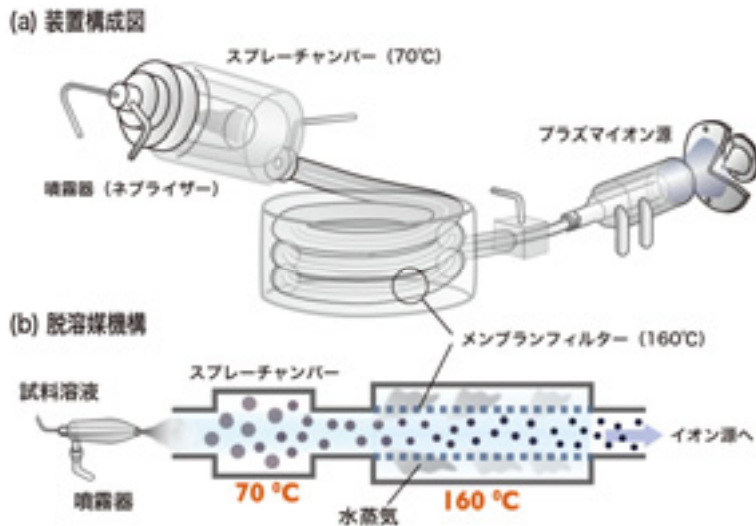


図3 脱溶媒試料導入装置の作動原理図

料溶液の鉄は、ほぼ全てが三価になるように調製した。

4. 生物試料への鉄同位体分析の応用

本研究ではサメ15試料、アザラシ13試料、ヒト5試料に対し同位体分析を行った。サメ15試料、アザラシ13試料から得られた鉄同位体分析結果をそれぞれ図5、図6に示す。両図とも、縦軸は式(1)で定義したように試料の鉄同位体比($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$)をIRMM-014からの相対偏差(千分率, ‰)としてプロットしてある。サメ試料(ネコザメ4種, ドチザメ7種, カスザメ2種, シロザメ1種, マオナガ1種)の同位体比は $-1.1\sim+2.6\%$ の変動幅をもっており、ヒトと同様に個体ごとに同位体比が異なっていることがわかる(図5)。個体ごとの同位体比の差異は、ヒトの場合と同じように鉄の栄養状態や利用能の違いを反映したものと考えられる。しかしオス、メスの両方の試料を分析したネコザメ、ドチザメの結果をみると、ヒトの鉄同位体にみられるような系統的な性差は見られなかった(ネコザメは雌が1試料しかないが性差は示さなかった)。これは、これらのサメについては鉄の吸

収効率の点では性別による違いはない可能性が指摘できる。しかし、これらのサメが鉄を主としてヘム鉄として吸収している場合、吸収段階で鉄の同位体分別は小さいことが予想されるため、鉄の吸収効率に性差があっても血液中の鉄同位体の変化は非常に小さくなると考えられる。サメが餌とする小型の魚類や甲殻類、軟体類の体内にはヘム鉄(ヘモグロビンやミオグロビン)が多いことから、性差の違いが見られないことは、吸収効率に性差がないとする解釈よりも、サメが鉄を主としてヘム鉄として吸収していることを示していると考えた方が自然である。魚類には海水中の鉄をエラ(鰓)から直接吸収する部位が存在すると指摘されている(Bury and Grosell, 2003)。海水中の鉄の溶存形態は複雑であるが、鉄が非ヘム鉄として存在しているとすると、エラから鉄を吸収する際には鉄の酸化数変化や同位体分別が伴うはずである。もしサメの主要な鉄吸収過程がエラからの吸収であるとすると、エラからの鉄吸収効率に性差がない可能性を示唆するが、一般的にサメに必要な鉄の全てをエラからの吸収で賄うのは難しく、食餌からの鉄摂取機構が血液の鉄同位体に影響

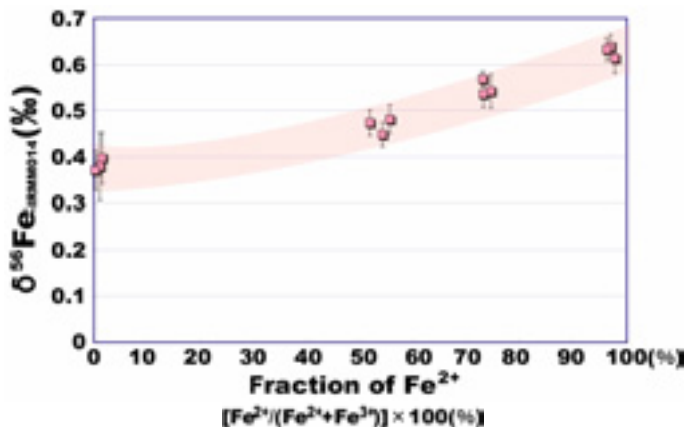


図4 溶液中の2価鉄存在度とICP-MSで計測される鉄同位体比($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$)の関係

していると考えるべきであろう。

アザラシ13種の赤血球から得られた鉄同位体比は $-0.70\sim -1.26\%$ の範囲をもち、変動幅を比較するとサメの結果(図5)に比べ小さいことがわかる(図6)。アザラシの鉄同位体の平均値(-1%)は、サメの平均値(約 -2%)に比べ 1% 程度高くなっている。アザラシもサメと同様に主要な餌としては、体内にヘム鉄を多く含む生物(魚類, 軟体類)を摂取している。前述の通り、ヘム鉄を吸収する場合は、吸収段階で鉄の同位体分別は大きくないため、吸収効率に違いがあったとしても、血液中の鉄同位体には大きな影響を与えないと考えられる。した

がって、サメとアザラシの鉄同位体比に見られた変動幅の違いや平均値の違い(約 1%)を、鉄の吸収効率の違いで説明するのは難しい。アザラシにみられた鉄同位体比の小さな変動は、餌とする生物の持つ同位体比の変動幅がサメと比べて小さい、つまりアザラシは個体ごと餌の種類にあまり違いがないという可能性が高い。さらにアザラシとサメの間で鉄同位体比の平均値が異なる理由としては、生息する海域の違いが考えられる。アザラシの生息していた南極と、サメの生息していた伊豆下田沖の海域での餌の鉄同位体比に違いがあれば、それはサメの血液中の鉄同位体比に反映されるはずである。海水

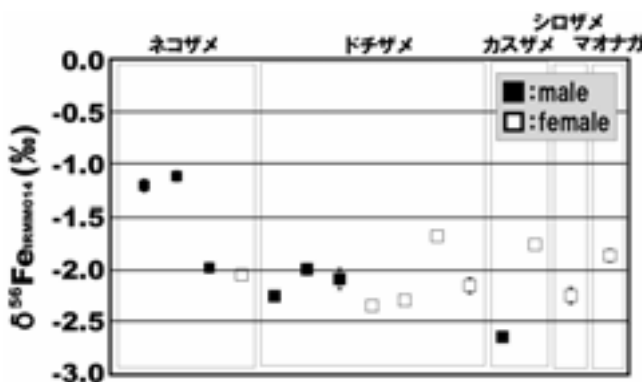


図5 サメの赤血球中の鉄同位体比 ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$)

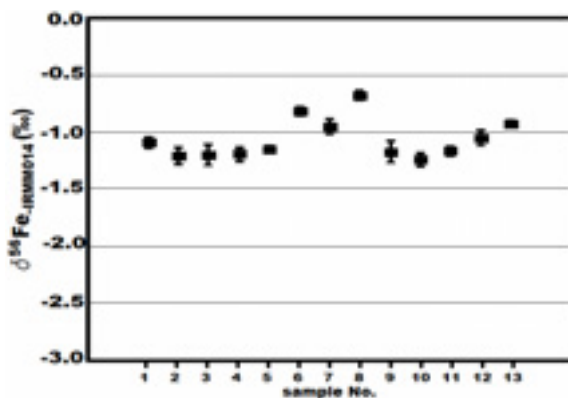


図6 アザラシの赤血球中の鉄同位体比 ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$)

中の鉄同位体組成を変化させる現象の一つとして海水と河川水の混合が挙げられる。河川水中の鉄を含む有機物は、海水との混合で沈殿し海水中から取り除かれる (Sholkovitz, 1976)。この沈殿に含まれる鉄の同位体比が元の河川水の同位体比に比べて有意に高い値を持つことから (Bergquist and Boyle, 2006)、河川から海洋へ流入する鉄の同位体比は、河川水よりも低い同位体比を持つはずである。事実、河川水と海水が穏やかに混合している海域では、河川水や遠洋の海水と比べて鉄同位体比がおよそ1%程度低い値を持つ例も報告されている (Jong et al., 2007)。このような局所的な鉄の同位体分別を考慮すると、南極と伊豆下田沖で海水中の鉄の同位体比に1%程度の違いがあることは十分に考えられ、これが一次生産者の鉄同位体比に反映され、サメとアザラシ間での鉄同位体比の違いの原因になったと考えることもできる。

サメ及びアザラシの鉄同位体比の結果を踏まえて海洋生態系全体の同位体比の変動を陸上生態系のもものと比較すると、両者には大きな違いがある (図7)。環境中の鉄 (陸上生物では土壌・岩石、海洋生物では海水) の同位体比と、

栄養段階が最高位の生物の鉄同位体比の違いを比較すると、陸上では約-3‰であるのに対し、海洋では約-1‰にすぎない。先に議論した通り、サメやアザラシの餌となる生物も、鉄 (ヘム鉄) を吸収する際の同位体効果は小さく、サメ、アザラシと餌となる生物の鉄同位体比の間には大きな変動がないと考えられる。陸上においてもヘム鉄を持つ草食動物とそれを餌とするヒトの同位体比がほぼ一定になっている特徴が見られる。このため栄養段階の高い生物の鉄利用にはそれほど大きな違いはないと言える。しかし栄養段階の低い生物について見てみると、海洋では栄養段階ごとの同位体比の変動が陸上と比べて小さいことが分かる。これは栄養段階の低い海洋生物、特に鉄を環境中や植物プランクトンから非ヘム鉄の形態で摂取する生物が高い吸収効率で鉄を吸収しているためだと考えられる。吸収効率を高くなると、鉄同位体比が摂取源となる環境中や栄養段階の低い生物の持つ同位体比に近づく。この特徴は海洋における溶存鉄の少なさ、あるいは利用能の低さを反映しており、栄養段階の低い海洋生物がより吸収効率の高い鉄吸収 (換言すれば無駄の無い鉄吸収)

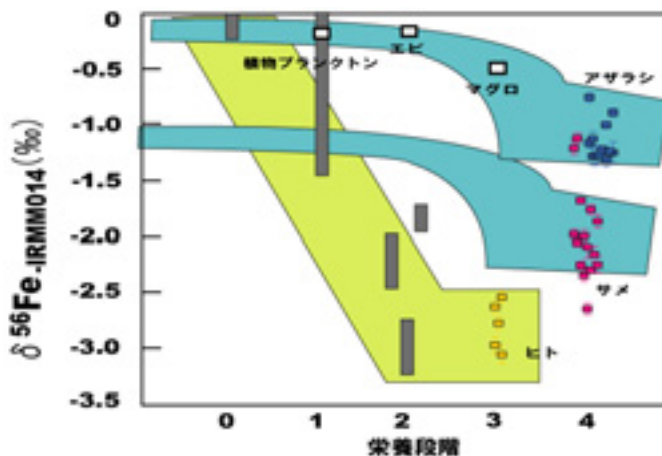


図7 陸上及び海洋生物の栄養段階と鉄同位体比 ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$) の関係

を行っているためであろう。

本研究では海洋生物の鉄同位体組成を分析し、海洋生物の鉄利用について議論してきた。海洋における鉄の存在量は植物プランクトンの生成を制限する要因となり、海洋生態系全体のバランスを左右する要因となる可能性が指摘されている (Martin et al., 1988, 1991)。したがって鉄バイオサイクルの研究は植物プランクトンと大気中の炭素循環の問題にも関係し得る重要なテーマである。また鉄が欠乏した環境で効率良く鉄を摂取する仕組みを持つ海洋生物を研究することで、鉄欠乏性貧血などの欠乏症に苦しむ我々人類にとって有益な知見が得られるかもしれない。

謝 辞

本研究を進めるにあたり数多くの貴重な助言をしてくださった、横山哲也博士 (東京工業大学理工学研究科)、篠原厚子博士 (清泉女子大学文学部)、高田和子博士 (国立健康・栄養研究所健康増進研究部)、大野剛博士 (東京大学理学系研究科) 及び、海洋生物試料の提供と海洋生物に関する多くの情報を提供してくださった大竹二雄博士 (東京大学海洋研究所)、佐藤克文博士 (東京大学海洋研究所)、田中彰博士 (東海大学海洋学部) にこの場をお借りして深く感謝の意を表したい。本研究は文部科学省科学研究費の補助により進められた。

引用文献

- B.L. Beard, C.M. Johnson, J.L. Skulan, K.H. Neelson, L. Cox, H. Sun (2003) Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe, *Chem. Geol.*, 19, 87-117.
- B.A. Bergquist, E.A. Boyle (2006) Iron

isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 248, 54-68.

- N. Bury, M. Grosell (2003) Iron acquisition by teleost fish, *Comp. Biochem. Physiol., Part C*, 135, 97-105.
- H. Haraguchi (2004) Metallomics as integrated biometal science, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 5-14.
- C.M. Johnson, J.L. Skulan, B.L. Beard, H. Sun, K.H. Neelson, P.S. Braterman (2002) Isotope fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 195, 141-153.
- J. de Jong, V. Schoemann, J.L. Tison, S. Becquevort, F. Masson, D. Lannuzel, J. Petit, L. Choua, D. Weis, N. Mattielli (2007) Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), *Anal. Chim. Acta*, 589, 105-119.
- J.H. Martin and S.E. Fitzwater (1988) Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters, *Nature*, 331, 341-343.
- J.H. Martin, R.M. Gordon, S.E. Fitzwater (1991) The case for iron, *Limnol. Oceanogr.*, 36 (8), 1793-1802.
- M. Nishizawa, H. Yamamoto, Y. Ueno, S. Tsuruoka, T. Shibuya, Y. Sawaki, S. Yamamoto, Y. Kon, K. Kitajima, T. Komiya, S. Maruyama, T. Hirata (2010) Grain-scale iron isotopic distribution of pyrite from Precambrian shallow marine carbonate revealed by a femtosecond

- laser ablation multicollector ICP-MS technique: Possible proxy for the redox state of ancient seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 2760–2778.
- T. Ohno, A. Shinohara, I. Kohge, M. Chiba, T. Hirata (2004) Isotopic analysis of Fe in Human Red Blood Cells by Multiple collector-ICP-Mass spectrometry, *Anal. Sci.*, 20, 617–621.
- E.R. Sholkovitz (1976) Fluctuation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 831–845.
- Y. Tanaka (2010) Iron isotope ratio measurement on biological samples using multiple collector-ICP-mass spectrometry, Master Thesis to Tokyo Institute of Technology.
- T. Walczyk and F. von. Blanckenburg (2002) Natural Iron Isotope Variations in Human Blood, *Science*, 295, 15, 2065–2066.
- T. Walczyk and F. von. Blanckenburg (2005) Deciphering the iron isotope message of the human body, *Int. J. Mass Spectrom.*, 242 (2005) 117–134.
- S.A. Welch, B.L. Beard, C.M. Johnson, P.S. Braterman (2003) Kinetic and equilibrium Fe fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 22, 4231–4250.
- R. Yip (2002), Iron (Chapter 30), pp. 311–328, in “Present Knowledge in Nutrition”, eds. B.A. Bowman and R.M. Russell, ILSI Press, U.S.A.
- X.K. Zhu, Y. Guo, R.J.P. Williams, R.K. O’Nions, A. Matthews, N.S. Belshaw, G.W. Canters, E.C. de Waal, U. Weser, B.K. Burgess, B. Salvato (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200, 47–62.