

化学溶出実験法による海水魚中の リチウムの存在状態解析

玉利 祐三、土屋 和幸
(機能分子化学科)

(受理日 2005年10月14日)

キーワード：リチウム、存在状態、イワシ、マグロ、化学溶出実験、分画、炎
光分析

1. はじめに

リチウムは海水魚のうちイワシに多く含まれ¹⁾、カタクチイワシではリチウム含有量は捕獲される海域(国)によらずほとんど変動もないことが明らかにされている^{1,2)}。また、生魚のみならず干物、缶詰(オイルサーディン等)のカタクチイワシにリチウムが豊富に含まれることから、躁うつ病等の予防³⁾を目的としたリチウム摂取源として有効な食品であることを指摘してきた²⁾。カタクチイワシでのリチウム含有量は、頭部(7.70 ± 3.66 $\mu\text{g/g}$, dry-weight basis, $n=6$)及び背骨部(12.4 ± 5.5 $\mu\text{g/g}$, dry-weight basis, $n=6$)の骨に高い傾向が明らかにされた²⁾。一般に、魚骨の主成分はヒドロキシアパタイト、アパタイトあるいはそれらの混合物であると考えられている⁴⁾。また、このような炭酸カルシウムあるいはリン酸カルシウム様のもので主成分が構成されている牡蛎の貝殻(17.4 $\mu\text{g/g}$, dry-weight basis)及び哺乳動物の骨(15.3 $\mu\text{g/g}$, dry-weight basis)についても高濃度のリチウムが存在^{5,6,7)}していることも明らかにされ、リチウムはカルシウムを多く含む物質に濃縮される傾向にあると考えられる。

本研究では魚骨中の微量リチウムの存在状態を明らかにするため化学溶出実験^{8,9)}により解析を試みた。一般に、堆積物や土壌中の主成分のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガンあるいは微量のセレン等の存在状態を解析するために地球化学分野では化学溶出実験法^{8,9)}が用いられている。本研究における化学溶出実験では、炭酸塩やリン酸塩等の溶解に有効でかつケイ酸塩を溶解させない 0.1mol/l 塩酸溶液^{9,10)}を用いた。また、塩酸と同じ酸濃度で錯体を形成し得る有機酸として 0.1mol/l 酢酸溶液⁹⁾を用いた。

2. 実験

2.1 リチウムの分析

リチウムの分析には原子吸光光度計(日立製Z-6100型)を空気-アセチレンフレームを用いる炎光モードに設定し、最適測定条件によりリチウムを測定した^{11,12)}。なお、魚骨試料(~ 1 g)は、ガラスビーカー(50 ml)にとり、硝酸-過塩素酸で加熱分解処理後、 6mol/l 塩酸4 ml加え水で希釈して20 mlとし、これをリチウム測定溶液とした(1.2mol/l

塩酸酸性)。なお、本法フレイム光度法によるリチウムの分析の精度及び正確さについては、既報のとおりである^{11,12)}。

2.2 化学溶出実験

化学溶出処理：試料として、カタクチイワシのエラ、エラ以外の頭及び背骨（以下、魚骨試料とする）を用い、溶出溶剤には、魚骨試料（1 g）の表面の付着水等を除去することを目的として、まず水20 mlを用いシェーカーで5分間ふりまぜた後、遠心分離し上澄みの溶出部を分取後、残渣には0.1mol/l塩酸溶液20 mlを加え同様に遠心分離処理した。最終的に残渣を硝酸-過塩素酸で加熱分解処理後、塩酸を加え水で25 mlとした（1.2 mol/l塩酸酸性）。この一連の溶出操作で0.1mol/l塩酸溶液代えて0.1 mol/l酢酸溶液を用いて同様の溶出処理を行った。以上の溶出操作をFig. 1に示す。

同一溶剤反復溶出処理：魚骨試料1 gを共栓付遠沈管（50 ml）にとり、溶出溶剤として0.1 mol/l塩酸20 mlを加え、シェーカーで5分間ふりまぜた後、遠心分離し溶出部を分取し水で25 ml（第1フラクションとする）とした。残渣には新たに同じ溶剤20 mlを加え、シェーカーで5分間ふりまぜた後、遠心分離した（第2フラクション）。このような操作を繰り返して行ない第5フラクションまでの溶出液を調製した。残渣は硝酸-過塩素酸で加熱分解処理後、塩酸を加え水で25 mlとした（1.2 mol/l塩酸酸性）。また、溶出溶剤の0.1mol/l塩酸溶液に代えて0.1 mol/l酢酸溶液についても同様の溶出操作を行った。以上の溶出操作をFig. 1に示す。

分画処理：生マグロの背骨のうち、脊椎1 gをテフロン管に分取し水2 mlを加えた後、ホモジナイザー（日音医理科機器製）により均一液とし、高速遠心処理（10℃にて15000 rpmで30分）後の上澄液について高速遠心処理（100分）にて分子ふるい（バイオフィールド社製、Centricut V-10透析膜：分画分子量10000）による分画処理を行った。

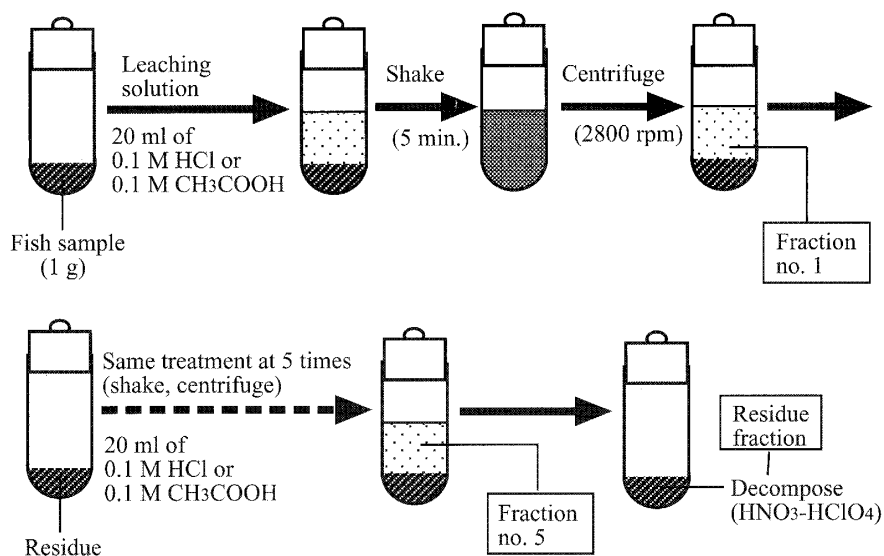


Fig. 1 Scheme of chemical leaching experiment for lithium in ocean fish

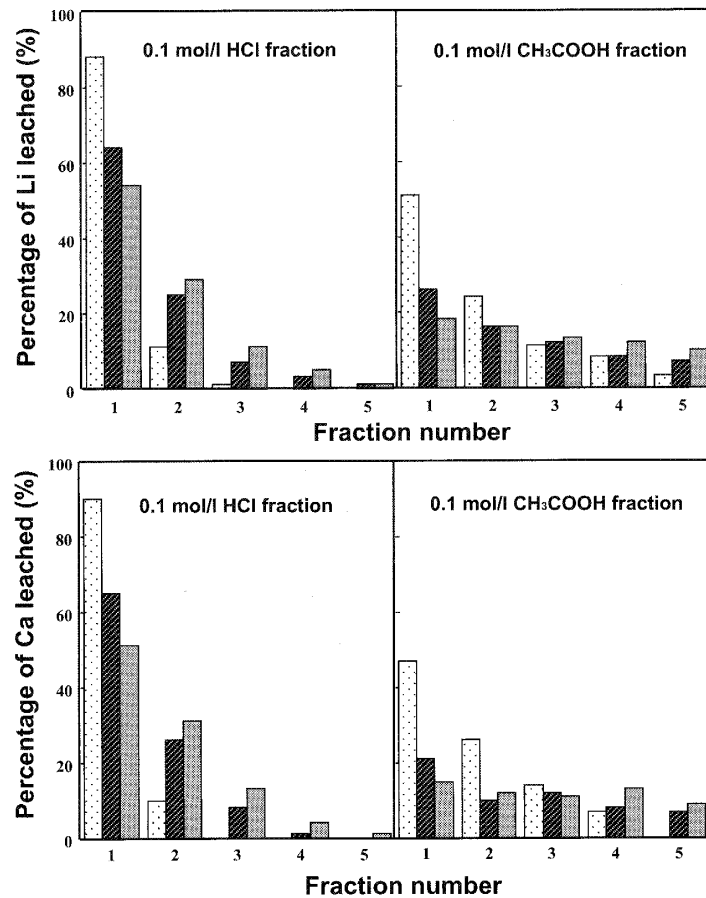


Fig. 2 The results for chemical leaching experiment of lithium and calcium in gill, head except gill and back bone of anchovy

□: Gill
 ▨: Head except gill
 ▩: Back bone

3. 結果及び考察

3.1 化学溶出処理による魚骨からのリチウム溶出結果

カタクチイワシの頭（エラ及びエラ以外の頭）及び背骨を用い、化学溶出処理を行った結果を Table 1 に示す。魚表面の付着水を除くために使用した水溶出部（水洗浄部）ではエラ、エラ以外の頭及び背骨についてリチウムはほとんど溶出しなかった（全リチウム溶出量の4～12%程度）。しかし、0.1 mol/l塩酸溶出部ではエラで73%、エラ以外の頭で71%、背骨で71%とほぼ大半のリチウムが溶出することが明らかとなった。また残査にはエラで15%、エラ以外の頭で22%、背骨で25%程度のリチウムが存在することが分かった。一方、0.1 mol/l酢酸溶出部では、エラで22%、エラ以外の頭で38%そして背骨で22%のリチウムが溶出し、0.1 mol/l塩酸溶出部と比較してリチウムの溶出率が低かったことから、酢酸の錯形成溶解に関わるカルシウム・リチウム等の存在は少なく、酸濃度に依存してリチウムが溶出している事実から炭酸塩等として存在するリチウムの可能性が示

唆される。

そのため魚骨の主成分のカルシウムをリチウムの指示元素として選び、先に溶出処理した溶液部についてカルシウムを定量した。水溶出部ではエラ、エラ以外の頭及び背骨のカルシウムはほとんど溶出せず（全体の1%程度）、0.1 mol/l塩酸溶出部では78～84%とほぼ大半のカルシウムが溶出し、残査には15～21%程度のカルシウムが存在した。一方、0.1 mol/l酢酸溶出部では、エラ、エラ以外の頭及び背骨中の19～42%のカルシウムが溶出した。これらのカルシウムについての結果は、先のリチウムと同様の溶出傾向にあることが分かった。リチウムとカルシウムの相関を検討するため、0.1 mol/l塩酸及び0.1 mol/l酢酸溶出部に溶出したリチウム及びカルシウムについてリチウム/カルシウム比を算出したところ、エラ、エラ以外の頭及び背骨で $5 \pm 2 \times 10^{-5}$ ($3 \sim 8 \times 10^{-5}$, $n=6$)と一定値を示すことが分かった。ただし、水溶出部ではリチウム/カルシウム比は $50 \pm 20 \times 10^{-5}$ ($n=6$)となり、この値は、海水¹³⁾中のリチウム/カルシウム比は 40×10^{-5} とほぼ一致することから、この水溶出部で溶出したリチウムは海水起源と断定される。

3.2 同一溶剤反復溶出処理による魚骨からのリチウム溶出結果

エラ、エラ以外の頭及び背骨について0.1 mol/l塩酸を溶出溶剤とし、繰り返し5回溶出させた。すなわち溶出第一フラクションから第5フラクションまで溶出液を調製し、各フラクションに溶出したリチウム及びカルシウム量を求めた。その結果をTable 2に示し、各溶出溶剤におけるリチウム及びカルシウムの溶出パターンをFig. 2にまとめた。0.1 mol/l塩酸溶出では、エラ、エラ以外の頭及び背骨で第1フラクションから順次第5フラクションまでに全量（100%）のリチウム及びカルシウムが溶出することが明らかとなった。一方、0.1 mol/l酢酸溶出では5回繰り返し溶出してもリチウム、カルシウム共に背骨・エラ以外の頭部で全量の59～69%程度しか溶出されないことが分かった。

フラクションに係わる溶出パターンについて考察すると、リチウムの溶出パターンはカルシウムとそれと極めて類似した形状を示したことからカルシウムとリチウムが一定比において魚骨中に存在するものと推察される。すなわち、0.1 mol/l塩酸溶出部の各フラクションについてリチウム/カルシウム比を算出したところほぼ一定であることが明らかにされ（Table 2参照）、平均 $7 \pm 2 \times 10^{-5}$ ($n=12$)となった。この平均値はカタクチイワシ（頭及び背骨）を溶出処理せず湿式分解して得られた全量についてのリチウム/カルシウム比 $6 \pm 2 \times 10^{-5}$ ($n=9$)ともほぼ一致する。また、0.1 mol/l酢酸溶出では先の塩酸溶出と比べてリチウム及びカルシウム溶出率が低い傾向が認められたものの、この酢酸溶液部に溶出されたリチウム/カルシウム比は0.1 mol/l塩酸溶出で得られたものとほぼ同値を示した。以上の結果から、海水魚の骨に存在するリチウムはケイ酸塩のようなものではなく、0.1 mol/l塩酸溶液に可溶かつ0.1 mol/l酢酸溶液にも溶解するようなカルシウム塩、すなわちアパタイト（リン酸カルシウム塩）あるいはカルサイト（炭酸カルシウム塩）様の化学組成で存在し、カルシウムと一定の割合で存在するものと考えられることができる。

3.3 分画処理による魚骨中のリチウムの存在状態解析

生マグロの背骨を採取し、各部位についてリチウム含有量の分布を調べたところ、Fig. 2に示すように平均値で示すと椎骨で1290 ng (845～1731 ng)と最も高く、脊髄95 ng

(57~131 ng)、軟骨65 ng (63~67 ng)、血管68 ng (51~88 ng) そして筋肉37 ng (32~44 ng) で低値を示した。ちなみにマグロ頭骨では653 ng (381~901 ng) であった。神経細胞と関わる脊髄1 g について分画処理した結果、分子量10000以下の透析膜を通過した溶液(0.4 g)には8.6 ngのリチウムが検出され、これは全リチウムの約18%に相当する。従って、リチウムは脊髄では単なるリチウムイオンとして存在するより、大半が分子量10000以上の分子と何らかの相互作用をもった存在状態、ないしリチウムイオンが錯形成に参与した低分子状の存在状態が推察される。

Table 1 Reaching results of lithium and calcium of anchovy using water, 0.1 mol/l hydrochloric and 0.1 mol/l acetic acid solutions

Parts of anchovy	Leaching fraction	Li (ng)	Ca (mg)	Li (%)	Ca (%)	Li/Ca ($\times 10^{-5}$)
Leaching with HCl solution						
Gill	H ₂ O	103	0.2	12	1	50
	0.1 mol/l HCl	659	15.9	73	84	4
	Residue	136	2.8	15	15	5
	Sum	898	18.9	100	100	
Head except gill	H ₂ O	80	0.1	7	1	80
	0.1 mol/l HCl	850	19.6	71	78	4
	Residue	257	5.4	22	21	5
	Sum	1190	25.1	100	100	
Back bone	H ₂ O	57	0.1	4	1	40
	0.1 mol/l HCl	943	25.7	71	79	4
	Residue	328	6.6	25	20	5
	Sum	1330	32.4	100	100	
Leaching with CH₃COOH solution						
Gill	H ₂ O	90	0.2	7	1	40
	0.1 mol/l CH ₃ COOH	270	9.3	22	42	3
	Residue	889	12.5	71	57	7
	Sum	1250	22.0	100	100	
Head except gill	H ₂ O	111	0.3	9	1	40
	0.1 mol/l CH ₃ COOH	466	6.2	38	20	8
	Residue	650	25.1	53	79	3
	Sum	1230	31.5	100	100	
Back bone	H ₂ O	69	0.2	4	1	40
	0.1 mol/l CH ₃ COOH	340	6.8	22	19	5
	Residue	1150	29.3	74	80	4
	Sum	1560	36.3	100	100	

Table 2 Leaching results of lithium and calcium in leaching fractions from anchovy

Parts of anchovy	Fraction no.	Li amount (ng)	Ca amount (mg)	Li (%)	Ca (%)	Li/Ca ($\times 10^{-5}$)
0.1 mol/l HCl leaching						
Gill	1	811	17.1	88	90	5
	2	97	1.8	11	10	5
	3	7	0.1	1	0	10
	4	ND	ND			
	5	ND	ND			
	Sum	915	19.0	100	100	Av. 7 ± 3
Head except gill	1	888	13.4	64	65	7
	2	340	5.3	25	26	6
	3	97	1.6	7	8	6
	4	42	0.3	3	1	10
	5	7	ND	1		
	Sum	1375	20.6	100	100	Av. 7 ± 2
Back bone	1	757	13.8	54	51	5
	2	396	8.6	29	31	5
	3	154	3.4	11	13	5
	4	63	1.2	5	4	5
	5	13	0.1	1	1	10
	Sum	1384	27.1	100	100	Av. 6 ± 2
0.1 mol/l CH₃COOH leaching						
Gill	1	560	7.4	51	47	8
	2	262	4.1	24	26	6
	3	127	2.2	11	14	6
	4	91	1.2	8	7	8
	5	32	0.5	3	3	7
	Sum	1072	15.2	97	97	Av. 7 ± 1
Head except gill	1	222	3.7	26	21	6
	2	131	1.8	16	10	7
	3	102	2.1	12	12	5
	4	70	1.5	8	8	5
	5	59	1.2	7	7	5
	Sum	583	10.3	69	59	Av. 6 ± 1
Back bone	1	271	3.9	18	15	7
	2	251	3.0	16	12	8
	3	204	3.0	13	11	7
	4	192	3.3	12	13	6
	5	147	2.4	10	9	6
	Sum	1064	15.5	69	60	Av. 7 ± 1

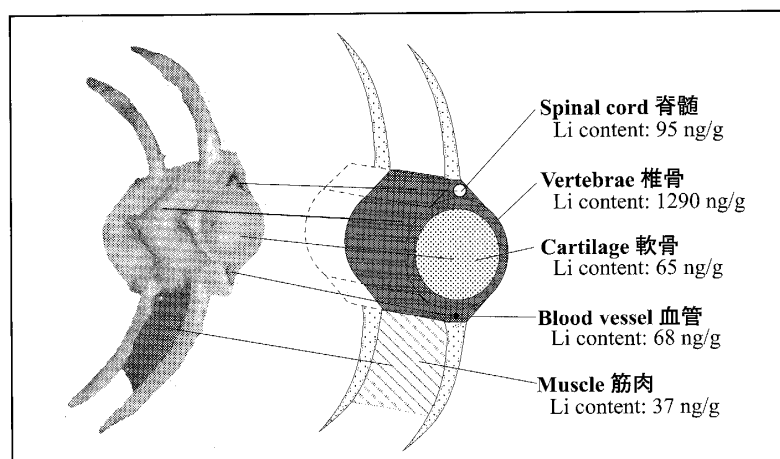


Fig.3 Distribution of lithium in back bone of tuna

Lithium content: Arithmetic mean of 3 determinations (ng/g at wet-weight basis)

文献

- 1) 玉利祐三：精神環境と科学、躁うつ病と予防医学. 玉利祐三、福井裕子、康智善、友久茂子、松尾恒子編：児童虐待についての研究. 甲南大学総合研究所叢書No.70、神戸、2004、1-63頁.
- 2) 玉利祐三、土屋和幸：海洋魚中のリチウム含有量－生魚、干物魚及び缶詰魚の調査－. Biomed Res Trace Elements **15** : 248-258、2004.
- 3) 玉利祐三、土屋和幸、宇野澤景子、吉川之菜：食品、食塩、化学薬品及び炭酸塩鉱物中のリチウム含有量. 甲南大学理工学部紀要 印刷中2005.
- 4) Hamada M, Nagai T, Kai N, Tanoue Y, Mae H, Hashimoto M, Miyoshi K, Kumagai H, Saeki K: Inorganic constituents of bone of fish. Fishers Science **61**: 517-520, 1995.
- 5) 玉利祐三、宇野沢景子：漢方薬中のリチウム含有量とリチウム摂取量. Biomed. Res. Trace Elements **13**: 300-301、2002.
- 6) 玉利祐三：健常者のリチウム摂取量と血清リチウム濃度－血液分析に及ぼす試薬中の不純物リチウム－. Biomed Res Trace Elements **16**: 270-281、2005.
- 7) 玉利祐三、土屋和幸：海藻中のリチウム含有量－化学溶出実験によるリチウムの溶出結果－. Biomed. Res. Trace Elements **15**: 373-375、2004.
- 8) 玉利祐三、平木敬三、西川泰治：堆積物中のセレンの存在状態に関する研究（第一報）－分別溶解法について－. 地球化学 **12**: 37-43、1978.
- 9) Tamari Y, Inoue Y, Tsuji H, Kusaka Y: An analysis of the chemical compositions of groundwaters utilizing a leaching technique. An application to the Rokko mountains and their surroundings. Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**: 3760-3765, 1982.
- 10) Piper DZ: The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Framvaren, a Norwegian anoxic fjord. Geochem Cosmochem Acta **35**: 531-550, 1971.
- 11) 玉利祐三、土屋和幸：フレイム光度法による食品中のリチウムの定量. 分析化学 (Bunseki kagaku) **53**: 41-44、2004.
- 12) 玉利祐三、土屋和幸：母乳中のセレン及びリチウム含有量. 甲南大学理工学部紀要 **51**: 19-30、2004.
- 13) 三宅泰雄：海洋科学基礎講座12 堆積物の科学、東海大学出版会、1972、43頁.

State Analysis of Lithium in Ocean Fish by Chemical Leaching Experiments

Yuzo Tamari and Kazuyuki Tsuchiya

Division of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Konan
University, 8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe 658-0072, Japan

(Received October 14, 2005)

Abstract

Lithium was contained rich in ocean sardine and anchovy; especially concentrated in the back-bone, head or gill of the fish, which were related with calcium as matrix components. In leaching experiments lithium was softly dissolved from the fish bone by shaking with a 0.1mol/l hydrochloric acid or a 0.1mol/l acetic acid solution after washing and removing the surface sea-water on the fish with water. The lithium leached in the acid solutions and remained to the residue was determined by flame photometry using the atomic absorption spectrophotometer with air-acetylene flame, after the decomposition with nitric-perchloric acid mixture. In the gill, head and back-bone of anchovy, 73, 71 and 71% of total lithium were dissolved with 0.1mol/l hydrochloric acid, respectively. Same leaching results were obtained for calcium; 78-84% of total calcium were also dissolved with the same leaching solution. The ratio of lithium and calcium dissolved in hydrochloric acid or acetic acid were almost constant to be $3\sim 8 \times 10^{-5}$ regardless of the sort of acid, the number of leaching fraction and the part of fish bone, and the ratio in the hydrochloric acid leaching was constant to be $7 \pm 2 \times 10^{-5}$. Those values was nearly equal to the ratio of $6 \pm 2 \times 10^{-5}$ ($n=9$) of total lithium content of anchovy. It was, therefore, supposed that lithium was existed in fish bone as calcium compounds which was likely apatite or calcite, or a part of total lithium presented as the complexing component with calcium, which was passed through the dialysis filter less than 10000 as molecular weight.

Keywords: lithium, chemical existing state, anchovy, tuna, chemical leaching experiment, fractionation, flame analysis