

## 報 文

## 天然塩製塩過程における海水から塩への元素の分配

紀 杉\*, 蔡谷 智規\*, 伊藤 彰英\*, 千葉 光一\*\*, 原口 紘恵®\*

Distributions of elements into natural salt from coastal seawater in  
a natural-salt preparation process

Shan Ji, Tomoki YABUTANI, Akihide ITOH, Koichi CHIBA and Hiroki HARAGUCHI\*

\*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

(Received 20 September 1999, Accepted 23 November 1999)

The distributions of major-to-ultratrace elements into natural salt from coastal seawater in a salt-preparation process were investigated by ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) and ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) with preconcentration using a chelating resin. The coastal seawater samples were collected off-shore near to the Nie coast, where Agehama-made salt is produced by a classical Agehama method. Natural salt was produced from original coastal seawater in the laboratory in a similar manner to the Agehama method. First, the seawater samples were filtered with a membrane filter (pore size of 0.45 µm), and the elements in the dissolved fraction (filtrate) and in the particulate fraction (particulate on the filter) were determined by ICP-AES and ICP-MS. The analytical results for seawater indicate that alkali elements, alkaline earth elements, and oxoanion-forming elements (V, Mo, W, U) were dominantly in the dissolved fraction, while other elements such as Al, Fe, Pb and rare earth elements were mostly in the particulate fraction. The elements in laboratory-made salt and Agehama-made salt were also determined by ICP-AES and ICP-MS after dissolving them in a 0.1 M HNO<sub>3</sub> solution. Although the concentrations of trace elements in laboratory-made salt and Agehama-made salt were almost at the same levels for 27 elements among 34 elements within a factor between ca.1/5 and 5, Ba, Mn, Cd and Pb in Agehama-made salt were much higher (8-30 fold) in concentration than those in the laboratory-made salt. Based on the experimental results mentioned above, the distributions of major-to-ultratrace elements into natural salt from seawater were discussed, taking into consideration the preparation process of natural salt.

**Keywords :** natural salt; coastal seawater; major-to-ultratrace elements; ICP-AES; ICP-MS.

## 1 緒 言

塩は人の健康の維持にとって欠かすことのできない食品である。世界的には岩塩も使用されているが、我が国においてはそのほとんどは海水を起源として製塩された海塩である。海塩は製法の違いにより、天然塩と化学塩に大別される。天然塩の一つである天日塩は、海水を天日濃縮して

\* 名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻: 464-8603 名古屋市千種区不老町

\*\* 名古屋大学工学部化学生物工学科: 464-8603 名古屋市千種区不老町

かん(鹹)水とし、更に鹹水を濃縮して海水に含まれる約3.5%の塩分を最終的に結晶として析出させて、“にがり”を除去して製塩される。これに対し、現在我が国において主流になっている隔膜電気透析法によって製造される化学塩は、イオン交換膜を海水中の Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>のみ通過させた後、NaCl結晶を析出させて取り出すものである。このような製法の違いは、塩中の微量元素ミネラル（金属元素）成分量にも影響を与える。一般に、海水中の微量元素をそのまま塩中に取り込む天然塩のほうが、化学塩よりも微量元素ミネラル成分を多く含むため、天然塩は人体にとって必須な微

量元素の摂取源として古来注目されている。

天然塩中のミネラル成分に関する研究は各元素の全量分析が中心であり、これまでに主成分元素及び微量元素の分析<sup>1)</sup>、あるいは放射化分析による希土類元素の分析<sup>2)</sup>などが報告されている。しかし、これらの研究では数元素から十数元素が測定されているにすぎず、超微量元素を含めて天然塩中の数十元素を同時に測定し、元素の存在度や化学形態を検討した例はほとんどない。著者らは、これまでに海水及び天日塩中微量元素の多元素定量法を開発してきた<sup>3)~9)</sup>。微量元素の定量では、試料の前処理法として、脱塩を伴った微量元素の濃縮が可能な共沈法<sup>3)~5)</sup>やキレート樹脂濃縮法<sup>6)~8)</sup>を用い、誘導結合プラズマ質量分析法( ICP-MS) 及び誘導結合プラズマ発光分析法( ICP-AES)による多元素同時定量を行った。キレート樹脂濃縮法を併用した ICP-MS と ICP-AES による天日塩の分析では<sup>8)9)</sup>、中国福建省産の塩中の可溶成分及び不溶粒子成分に含まれる 36 元素について定量値が得られた。更に、天日塩の可溶成分、不溶粒子成分及び酸可溶成分中の元素濃度の比較、検討から、天日塩に取り込まれる元素の濃度は、海水中の元素総濃度だけでなく、元素の存在形態にも依存することが示唆された。塩の原料として用いられる沿岸海域の海水は、陸起源物質の流入及び活発な生物活動の影響を受けて、海域により微量元素濃度及び元素の存在形態が異なり、また場合によっては人間活動による汚染の影響を受ける。したがって、天然塩中の元素濃度を決定している要因を化学的に理解するためには、塩中の元素濃度だけでなく、製塩に使用した原料海水中の元素濃度及びその存在形態とともに、製塩過程における液相と固相の間の元素の分配についても明らかにする必要がある。

本研究においては、実験室内において海水から天然塩の製塩を行い、海水と塩の両試料中の元素の測定を試みた。海水は、伝統的な塩の製法である揚げ浜塩田法で、現在も塩の製造が行われている能登半島の仁江海岸(石川県珠洲市)において採水し、この海水を原料として、実験室内において汚染を受けないように注意しながら製塩した。海水と塩の両試料中の元素濃度の定量は、キレート樹脂濃縮法による脱塩、濃縮後、ICP-MS 及び ICP-AES により行った。海水試料については、メンブランフィルター(MF) を用いて溶存態成分と粒子態成分に分離し、海水中元素の存在形態別濃度分布を求めた。これらの結果から、天然塩製塩過程における海水から塩への元素の分配について考察した。

## 2 実 験

### 2・1 装 置

海水及び塩中の主成分元素の定量には、マルチチャンネル型誘導結合プラズマ発光分析装置( Jarrell Ash 製

Table 1 Operating conditions for ICP-MS and ICP-AES instruments

ICP-MS	Seiko SPQ 8000A
Plasma conditions:	
Incident power	1.0 kW
Coolant gas flow rate	Ar 16 l min <sup>-1</sup>
Auxiliary gas flow rate	Ar 1.0 l min <sup>-1</sup>
Carrier gas flow rate	Ar 1.0 l min <sup>-1</sup>
Sample uptake rate	1.0 ml min <sup>-1</sup>
Nebulizer	Concentric type
Sampling depth	12 mm
Data acquisition:	
Dwell time	10 ms/channel
Data points	3 points/peak
Number of scans	100
ICP-AES	Jarrell-Ash Plasma AtomComp MK II
Plasma conditions:	
Incident power	1.0 kW
Coolant gas flow rate	Ar 20 l min <sup>-1</sup>
Auxiliary gas flow rate	Ar 1.0 l min <sup>-1</sup>
Carrier gas flow rate	Ar 0.48 l min <sup>-1</sup>
Sample uptake rate	1.2 ml min <sup>-1</sup>
Nebulizer	Cross-flow type
Observation height	18 mm
Data acquisition:	
Integration time	10 s
Accumulation time	3 times
Repetition	3-10 times

Plasma AtomComp MKII) を用いた。また、微量元素の定量には、誘導結合プラズマ質量分析装置(セイコーアンスツルメンツ製 SPQ 8000A) を使用した。ICP-AES 装置及び ICP-MS 装置の測定条件を Table 1 にまとめた。Table 1 の測定条件は、本研究で測定対象とした元素について多元素同時分析の最適条件として得られたものである。キレート樹脂濃縮の際の海水及び塩水試料の pH の調整には、簡易型 pH メーター(堀場製作所製 Twin pH メータ)を使用した。

### 2・2 試 薬

検量線作成用標準溶液は、和光純薬製の原子吸光分析用標準溶液(1000 μg ml<sup>-1</sup>)を混合・希釈して調製した。Table 2 には、ICP-AES 及び ICP-MS 測定に用いた多元素同時測定のための、標準溶液の組成と元素濃度をまとめた。これらの標準溶液は、測定上の便宜、溶液の安定性、分析対象元素の定量範囲などを考慮して調製し、2 M 又は 0.1 M HNO<sub>3</sub> 溶液とした。硝酸、酢酸、アンモニア水は関東化学製の電子工業用試薬を用いた。酢酸アンモニウムとして使用する場合は、これらの酢酸とアンモニア水を等モル量ずつ混合して、目的 pH となるように調整して用いた。キレート樹脂は Bio-Lad Laboratories 製の Chelex 100(100~200 メッシュ)を用い、1 日に 1 回交換しながら 5 日間 5 M HCl に浸した後、純水、2 M HNO<sub>3</sub>、純水の順で洗浄したものを使用した。

Table 2 Standard solutions for simultaneous multielement determination by ICP-MS and ICP-AES measurements

Group	Element	Concentration
ICP-MS measurement <sup>a)</sup>		
Std. 1	Al, Ti, V, Co, Pb	50 ng ml <sup>-1</sup>
	Dy, Ho, Er, Tm, Lu	5 ng ml <sup>-1</sup>
Std. 2	Fe, Cu, Zn	50 ng ml <sup>-1</sup>
	Cd, La, Ce, Pr, Nd, Yb	5 ng ml <sup>-1</sup>
Std. 3	Mn, Mo, Sn	50 ng ml <sup>-1</sup>
	Y, Sm, Eu, Gd, Tb, U	5 ng ml <sup>-1</sup>
ICP-AES measurement		
Std. 4	Na	100 µg ml <sup>-1</sup>
	K, Ca, Mg	50 µg ml <sup>-1</sup>
Std. 5	Sr, Ba	10 µg ml <sup>-1</sup>
	Al, Ti, Pb, Fe, Cu, Zn, Mn, Mo	5 µg ml <sup>-1</sup>

a) Each of the multielement standard solutions for ICP-MS measurement contains Ge, In, Re, and Tl (10 ng ml<sup>-1</sup> each) as internal standard elements. Stds. 1, 2, 3 and 5 are in 2 M HNO<sub>3</sub> solution, and Std. 4 in 0.1 M HNO<sub>3</sub> solutions.

海水中粒子態成分のフィルターごとの分解に用いた過塩素酸とフッ化水素酸は、それぞれ関東化学製の Ultrapur グレード試薬とダイセル化学製半導体用高純度試薬を使用した。

試料溶液の調製及び希釀に用いた超純水は、日本ミリポア製 Milli-Q システム (Milli-Q SP TOC) で製造した。

### 2・3 試料採取と実験操作

揚げ浜塩田法による製塩が行われている能登半島の仁江海岸で、1998年11月17日に沿岸海水（原料海水）を採水した。採水した海水試料の保存用ポリ容器は、6 M 硝酸に1週間浸けておき、蒸留水で5回、超純水で3回洗浄して使用した。

まず採取した原料海水を二つのポリ容器（容器1, 2）に10 lずつ分取した。容器1の海水試料（10 l）は、未済過のまま容器に保存し、直ちに実験室製塩法によって製塩した。実験室製塩法については次節で述べる。容器2の海水試料（10 l）は、採水後直ちにMF（孔径0.45 µm）で済過した。得られた済液は硝酸を添加して、0.1 M HNO<sub>3</sub>を含む海水中溶存態元素測定用試料とした。また、粒子態成分が残存したMFは、海水中粒子態元素測定用試料とした。なお、MFはアドバンテック製フィルター（C045A047A; 直径47 mm）を使用した。

### 2・4 実験室製塩法

本研究では前述のように、容器1に保存した原料海水から以下に記述するように実験室において製塩を行った。ここでは、実験室における製塩法を実験室製塩法と呼ぶが、この実験室製塩法の製塩条件は、揚げ浜塩田法を参考にして決めた。揚げ浜塩田法では塩田に海水を均一にま

き、天日で水分を蒸発させてから、表面に塩が析出した砂を集めて鹹水を取り出すが、実験室製塩法では海水以外からの元素の混入を防ぐために、塩田の砂上で海水を天日濃縮する過程を省き、金属製の器具を使用しないで製塩を行った。また、揚げ浜塩田法では500 lの鉄製容器で鹹水を加熱濃縮するのに対し、実験室製塩では1 lの磁性蒸発皿中で加熱濃縮を行った。実験室製塩法の操作条件は以下のとおりである。

磁性蒸発皿に900 mlの原料海水を入れて、220°Cに加熱したホットプレート上で赤外線を照射しながら約4時間加熱することにより、原料海水を120 ml（約8倍）まで濃縮した。この濃縮海水を一晩放置した後、生成した沈殿（ほとんどはCaSO<sub>4</sub>と考えられる）を除去し、上澄み液（鹹水）だけを分取した。上記のような濃縮操作を3回行って、2700 mlの原料海水から約360 mlの鹹水が得られた。更に鹹水はまとめて磁性蒸発皿に入れ、ホットプレート上で100°Cで約1時間加熱した。塩化ナトリウムの結晶が生成し始めたら、温度を75°Cに下げて更に2時間加熱を続けた。その後、温度を55°Cに下げて加熱し続けた。このとき、塩化ナトリウム結晶の大部分は析出した。残る溶液が約55 mlとなった時点で加熱を止めた。最後に、G3ガラスフィルターで済過することにより塩が得られた。外部からの汚染を防ぐため、原料海水を加熱する操作は、すべてクリーンチャンバーの中で行った。

上記の実験室製塩法を用い、2700 ml原料海水から約60.5 gの塩が得られた。原料海水の塩分濃度は3.15%であったため、これを考慮して計算すると、塩の生成率は約70%となった。塩中のNaClの含有率は93.3%であった。

### 2・5 海水中及び塩中の元素定量法

原料海水を孔径0.45 µmのMFで済過した場合の済液として得られた海水中溶存元素測定用溶液は、硝酸を加えて0.1 M HNO<sub>3</sub>溶液になるように調製した後、含有元素を定量した。主成分元素（Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba）に関しては、海水試料10 mlを0.1 M HNO<sub>3</sub>で10倍又は100倍に希釀した後、ICP-AESで定量した。また、微量元素については、海水試料250 mlを用いてキレート樹脂濃縮を行った後、ICP-MS及びICP-AESにより多元素定量を行った<sup>6,7)</sup>。キレート樹脂濃縮法の操作及び測定元素については、海水試料の場合は既報<sup>7)</sup>に報告したとおりである。本法による定量値の信頼性については、既報<sup>7)</sup>においてNRC (National Research Council of Canada) から頒布されている海水標準物質（CASS-3）の分析を行って評価した。その結果、推奨値が求められている元素（10元素）では、おおむね推奨値と分析精度の範囲内で一致した定量値が得られ、他の元素もほとんどが参考値と同じ濃度レベルの定量値が得られたため、本法は多元素定量法として十分に適

Table 3 Recoveries of trace elements in membrane-filtered coastal seawater (dissolved fraction) and in laboratory-made salt water in chelating resin preconcentration

Element	Membrane-filtered seawater		Laboratory-made salt water <sup>a)</sup>	
	Recovery <sup>b)</sup> , %	RSD, %	Recovery <sup>b)</sup> , %	RSD, %
Al	71.5	2.6	65.7	4.5
Mn	56.6	1.5	66.2	1.8
V	49.5	2.0	53.9	2.0
Fe	79.9	1.0	82.8	0.8
Co	94.5	0.4	97.1	0.4
Cu	95.8	0.9	95.5	1.3
Zn	97.1	0.8	100	0.1
Ga	66.6	5.0	75.5	3.8
Y	95.3	0.4	95.2	0.4
Mo	52.6	2.3	50.2	2.4
Cd	97.5	2.9	92.8	1.2
La	81.7	1.0	84.2	0.3
Ce	81.4	0.9	84.4	1.9
Pr	81.3	1.2	85.6	1.3
Nd	80.4	1.5	84.8	1.0
Sm	87.6	2.8	90.3	1.5
Eu	87.9	1.8	91.4	0.6
Gd	91.5	0.7	90.4	1.2
Tb	88.1	2.1	92.1	1.3
Dy	87.2	1.9	90.7	1.7
Ho	88.4	1.7	92.7	1.5
Er	88.2	2.3	92.0	2.5
Tm	89.6	1.8	92.9	1.8
Yb	87.9	0.2	94.0	1.9
Lu	89.4	1.3	92.2	1.5
W	37.0	11	49.9	2.3
Pb	103	0.9	93.4	0.5
U	86.8	3.2	65.9	3.5

a) The laboratory-made salt water was prepared by dissolving salt with 0.1 M HNO<sub>3</sub> solution to be 4% of NaCl. b) Mean values of 3-times replicate measurements.

用できるものと考えた。

実験室製塩法により製塩した塩は、4%の塩水になるよう0.1 M HNO<sub>3</sub>に溶解した後、海水試料の場合と同様に、主成分元素については希釈してからICP-AESで、微量元素についてはキレート樹脂濃縮後ICP-MSで定量した。キレート樹脂濃縮は既報<sup>8)</sup>では溶解後の試料11を用いたが、今回は海水試料の場合と同じ250 mlに減量化して行った。

キレート樹脂濃縮法の実験操作は次のとおりである。まず、海水又は塩水試料250 mlにキレート樹脂を0.2 g添加し、pHを6に調整した。試料溶液を2時間かくはん後、キレート樹脂をガラスフィルターで沪過し、樹脂に吸着したMg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>を1 M 酢酸アンモニウム(pH 6)8 mlを流下して、洗浄・除去した。キレート樹脂に吸着された微量元素は2 M HNO<sub>3</sub> 6 mlで溶出したため、全体では容量換算で約40倍の濃縮試料溶液が得られた。その後、ICP-MS測定におけるマトリックス効果を補正するため内標準元素(Ge, In, Re, Tl)を試料溶液中に各10 ng ml<sup>-1</sup>を含むように添加した後、ICP-MSにより微量元素の多元素定量を行った。測定値に対するマトリックス効果の内標準補正是既報と同様に行った<sup>4)</sup>。海水試料及び塩

試料共に独立3回の測定を行った。また、いずれの試料についても、定量用溶液とは別に、海水又は塩水試料溶液250 mlに、分析対象元素を5 mg l<sup>-1</sup>又は500 µg l<sup>-1</sup>含む混合溶液を5 ml添加した、添加回収率測定溶液を調製した。この溶液についても試料溶液と同様の濃縮操作及び測定を行い、添加回収率を求めて測定値の補正に用いた。海水及び塩水について前述のキレート樹脂濃縮法によって得られた添加回収率をTable 3に示す。

MF上に集めた海水中粒子態成分中の元素濃度は、既報<sup>9)</sup>に述べたHNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub>法によりフィルターごと酸分解した溶液を蒸発乾固した後、2 M HNO<sub>3</sub>溶液に溶解し、微量元素はICP-MSで、主成分元素は更に0.1 M HNO<sub>3</sub>で希釈してICP-AESにより定量した。

### 3 結果及び考察

#### 3・1 海水中元素の存在形態別濃度分布

仁江海岸において採取した沿岸海水中の溶存態成分及び粒子態成分中に含まれる元素の定量結果をTable 4に示した。定量値はすべて独立3回測定の平均値から空試験値を引いた値とし、粒子態成分中の元素濃度は、海水中濃度に換算して求めた。Table 4から分かるように、溶存態

Table 4 Analytical results for the concentrations of major-to-ultratrace elements in the dissolved and particulate fractions in coastal seawater as determined by ICP-AES and ICP-MS

Element <sup>a)</sup>	Dissolved fraction <sup>b)</sup>	Particulate fraction <sup>c)</sup>
Na <sup>†</sup>	$9.75 \times 10^6$	116
K <sup>†</sup>	$3.95 \times 10^5$	24.6
Ca <sup>†</sup>	$3.50 \times 10^5$	61.3
Mg <sup>†</sup>	$1.09 \times 10^6$	40.1
Sr <sup>†</sup>	$8.94 \times 10^3$	0.89
Ba <sup>†</sup>	5.9	0.30
Al	3.5	26.1
Mn	0.80	0.87
V	1.6	n.d. <sup>d)</sup>
Fe	1.3	44.0
Co	0.005	0.015
Cu	0.310	0.070
Zn	0.990	0.23
Ga	0.005	0.021
Y	0.025	0.026
Mo	12	n.d. <sup>d)</sup>
Cd	0.019	0.005
La	0.006	0.018
Ce	0.005	0.047
Pr	0.0013	0.0053
Nd	0.006	0.021
Sm	0.0013	0.005
Eu	0.0003	0.0011
Gd	0.0019	0.0049
Tb	0.0004	0.0012
Dy	0.0024	0.0046
Ho	0.0006	0.0009
Er	0.0019	0.0028
Tm	0.0003	0.0004
Yb	0.0017	0.0028
Lu	0.0003	0.0004
W	0.027	0.002
Pb	0.043	0.099
U	3.00	0.003

a) The elements with <sup>†</sup> were determined by ICP-AES. Other elements were determined by ICP-MS, b) Concentrations in seawater after filtration with a membrane filter (pore size 0.45 µm), c) Concentrations in particulate remained on a membrane filter (pore size 0.45 µm) after filtration, d) Not detected.

成分に関しては 34 元素の定量値が得られ、Na の約 1% から、Tm, Er の  $0.1 \text{ pg ml}^{-1}$ までの 12 けたに及ぶ広い濃度範囲の定量値が得られた。また、粒子態成分については、Na の  $116 \text{ ng ml}^{-1}$  から Ho の  $0.009 \text{ ng ml}^{-1}$  までの 32 元素の定量値が得られた。定量値の精度（相対標準偏差、RSD）は Table 4 には示していないが、いずれの元素についても 10% 以内であり、精度の良い分析結果であった。また、空試験値はいずれも定量値よりも 1 けた以上小さな値となっており、測定値に与える影響は小さいと考えられる。

次に、Table 4 に示した溶存態元素濃度と粒子態元素濃度を合計して各元素の海水中全濃度とし、この全濃度を

100%としたときの海水中の各元素の存在形態ごとの分布割合を Fig. 1 に棒グラフで示した。Fig. 1 によると、アルカリ、アルカリ土類元素はほぼ 100% が溶存態成分として存在していることが分かる。また、V, Mo, U, Wについてもほぼ 100% が溶存態成分中に存在していた。このことは、これらの元素は海水中で  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $[\text{UO}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$  などのオキソ酸イオンを形成しているとされるこれまでの報告<sup>10)</sup>と矛盾しない結果である。ほかに溶存態成分の割合が高かった元素は Cu, Zn, Cd などであり、約 80% が溶存態成分として存在していた。

一方、Al, Mn, Fe, Co, Ga, Y, 希土類元素, Pb は 50% 以上が粒子態成分中に存在していた。特に、Al, Fe, Ga, 軽希土類元素 (La ~ Eu) は粒子態成分中の存在割合が約 80% あるいはそれ以上であった。今回測定に用いた試料海水は沿岸海水であるために、陸起源である粒子態成分が割合多く存在し、その中に上記の元素が高濃度に含まれていたと考えられる。

また、希土類元素については、溶存態元素の割合は重希土類元素のほうが軽希土類元素に比べて高いという特徴が見られるが、陸水試料の場合でも同様の傾向を示す結果が得られている<sup>11)</sup>。このことは、本研究に用いた沿岸海水中においても、陸水の場合と同様に生物由来の高分子有機物が存在し、希土類元素と結合して存在していることを示唆する。

### 3・2 実験室製塩中の微量元素濃度

Table 5 には原料海水（未済過海水）から実験室製塩法によって作られた塩（原海水製塩）中の元素濃度、分析精度 (RSD), 空試験値及び分析検出限界をまとめた。また、参考のために本実験で用いた仁江海岸の海水から揚げ浜塩田法によって製造された塩（揚げ浜塩田製塩）についても、本実験で測定した元素濃度を示した。定量値は 3 回測定の平均値から空試験値を引いた値とした。空試験値は、塩試料を用いずに試薬及び純水のみの溶液でキレート樹脂濃縮を行って得られた空試験試料溶液を測定することにより求めた。また、分析検出限界は次のように求めた。まず、ICP-AES 及び ICP-MS それぞれにおいて、分析対象元素の発光線波長又は質量数 ( $m/z$ ) において、空試験溶液として 2 M 又は 0.1 M  $\text{HNO}_3$  溶液を 10 回測定して得られたバックグラウンド信号の標準偏差 ( $\sigma$ ) の 3 倍 ( $3\sigma$ ) に相当する元素濃度として定義される装置検出限界を求める。更に本実験では、塩試料 10 g を 0.1 M  $\text{HNO}_3$  溶液 250 ml に 4% の塩水となるように溶解して調製した試料溶液について、キレート樹脂濃縮（約 40 倍）を行い、元素濃度を定量している。したがって、試料の溶液化に伴う希釈率と、キレート樹脂濃縮における濃縮倍率及び回収率を考慮して、装置検出限界を塩試料 1 g 中に含まれる元素の検出限

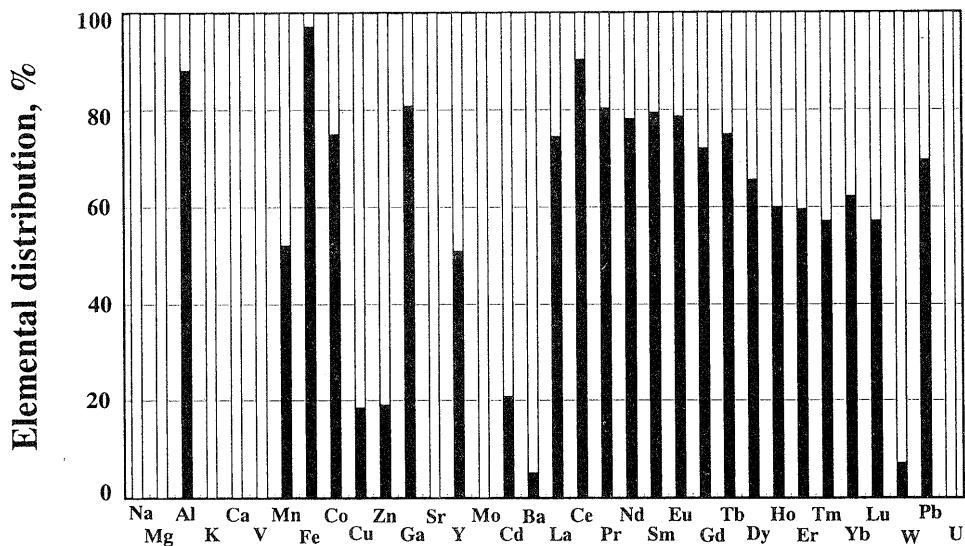


Fig. 1 Distributions of analyte elements between dissolved and particulate fractions in coastal seawater collected from Nic shore

□: dissolved fraction; ■: particulate fraction

界に換算して分析検出限界を求めた。

Table 5 から分かるように、原海水製塩中には濃度で Na の  $3.67 \times 10^8 \text{ ng g}^{-1}$  から Lu の  $0.002 \text{ ng g}^{-1}$  までの 34 元素が、分析精度（独立 3 回測定）10% 以内で分析できた。Fe と Ga は分析精度が 10% を超えているが、これらの元素の定量値は、いずれも定量下限に近い値であるため精度が悪くなつた。空試験値はいずれも定量値に比べて 1 けた以上低い値であったため、定量値に与える影響は小さいと考えられる。

Table 5において、原海水製塩についての結果を同じ海水から作られた揚げ浜塩田製塩の分析結果と比較すると、原海水製塩中の元素濃度は一部の元素（Ba, Mn, V, Cd, W, Pb, U）を除いた 27 元素については、揚げ浜塩田製塩と比べて 1/5～5 倍程度の濃度差であり、ほぼ同じ濃度レベルの定量結果が得られた。しかし、二つの塩の濃度が一致した元素はほとんどなく、Ba, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Pb を除く他の元素は、揚げ浜塩田製塩のほうが低濃度であった。このような濃度差の原因の一つとしては、海水を加熱濃縮する際の温度勾配の違いが、 $\text{CaSO}_4$  沈殿又はにがりと塩の間の元素分配に影響したものと考えられる。Ca 濃度は揚げ浜塩田製塩のほうが 20% ほど低く、濃縮時の  $\text{CaSO}_4$  沈殿の生成量は実験室製塩よりも多かったことが推察される。ゆえに、 $\text{CaSO}_4$  が沈殿する際に他の粒子態成分も沈殿するために、揚げ浜塩田製塩のほうが低濃度を示す元素が多かったと考えられる。

次に原海水製塩と揚げ浜塩田製塩を比べて濃度差が大きかった元素について考察する。V, W, U については、実験室製塩法によって作られた原海水製塩中の元素濃度が 10～15 倍ほど高くなり、ほかの元素に比べて濃度差が大

きかった。これらの元素はにがり中に多く含まれる元素である。にがり中の主成分元素である Mg 濃度は、原海水製塩のほうが 3 倍以上高い濃度となつてゐる。実験室製塩過程においては、揚げ浜塩田製塩の製法と同じ割合でにがりを除去して製塩したが、実際には海水を加熱濃縮するときの温度勾配が違うため、塩とにがりの間の元素分配が異なつたと考えられる。ここでは実験室製塩法によって得られるにがり成分のほうが元素濃度が低くなり、塩中へより高い割合で元素が分配されたため、V, W, U では大きな濃度差が生じたと推測される。

一方、Ba, Mn, Cd, Pb については 8～30 倍ほど揚げ浜塩田製塩のほうが高く、ほかの元素に比べ濃度差が大きかった。揚げ浜塩田製塩中のこれら 4 元素の濃度は、海水中溶存態成分がすべて塩中に取り込まれたと仮定した場合より高濃度であった。ゆえに、Ba, Mn, Cd, Pb は、塩田の砂や周辺環境あるいは塩作りに用いる容器具から混入したために、揚げ浜塩田製塩中で高濃度になったと考えられる。Fe, Co, Cu, Zn についても、揚げ浜塩田製塩中濃度が実験室製塩に比べて 1.5～3 倍ほど高く、これらの元素も、製塩過程において不純物が混入した可能性がある。

以上の結果より、本実験で行った実験室製塩法による塩は、揚げ浜塩田法によって作られた塩に比べて、一部の元素で濃度差が見られた。これは、製塩過程において生成される  $\text{CaSO}_4$  沈殿量や、にがりと塩の分配比の違い、あるいは揚げ浜塩田法においては海水以外からの元素の混入があるためと考えられる。しかし、ほとんどの元素については、二つの天然塩の間の濃度差は小さく、同じ海水から製塩された効果が見られた。

Table 5 Concentrations of major-to-ultratrace elements in laboratory-made and Agehama-made salts as determined by ICP-AES and ICP-MS

Element <sup>a)</sup>	Laboratory-made salt				Agehama-made salt <sup>b)</sup>	
	Concentration <sup>b)</sup> / ng g <sup>-1</sup>	RSD <sup>c)</sup> , %	Blank value/ ng g <sup>-1</sup>	Analytical detection limit/ ng g <sup>-1</sup>	Concentration <sup>b)</sup> / ng g <sup>-1</sup>	
Na <sup>†</sup>	3.67 × 10 <sup>8</sup>	0.9	n.d. <sup>e)</sup>	2000	3.79 × 10 <sup>8</sup>	(0.968)
K <sup>†</sup>	3.22 × 10 <sup>6</sup>	3.7	n.d. <sup>e)</sup>	23700	2.77 × 10 <sup>6</sup>	(1.16)
Ca <sup>†</sup>	3.14 × 10 <sup>6</sup>	1.7	n.d. <sup>e)</sup>	348	2.67 × 10 <sup>6</sup>	(1.17)
Mg <sup>†</sup>	7.54 × 10 <sup>6</sup>	2.8	n.d. <sup>e)</sup>	1580	2.03 × 10 <sup>6</sup>	(3.71)
Sr <sup>†</sup>	7.48 × 10 <sup>4</sup>	3.4	n.d. <sup>e)</sup>	10.9	5.82 × 10 <sup>4</sup>	(1.28)
Ba <sup>†</sup>	91	4.4	n.d. <sup>e)</sup>	28.3	919	(0.101)
Al	141	2.1	4.40	0.019	43.8	(3.22)
Mn	16.3	0.5	0.147	0.036	357	(0.046)
V	3.84	1.0	0.083	0.011	0.242	(15.9)
Fe	29.6	12	4.23	1.57	43.9	(0.674)
Co	0.073	9.3	0.017	0.002	0.129	(0.566)
Cu	2.20	2.9	0.066	0.067	4.54	(0.485)
Zn	3.24	4.1	0.927	0.091	7.37	(0.440)
Ga	0.019	13	0.007	0.003	0.019	(1.00)
Y	0.198	1.7	0.008	0.001	0.034	(5.82)
Mo	78.9	1.0	0.027	0.051	22.4	(3.52)
Cd	0.573	1.2	0.019	0.004	17.4	(0.033)
La	0.137	1.3	0.011	0.0001	0.027	(5.07)
Ce	0.195	0.8	0.008	0.0001	0.044	(4.43)
Pr	0.022	1.1	0.001	0.0001	0.005	(4.4)
Nd	0.096	2.5	0.005	0.0007	0.021	(4.6)
Sm	0.029	4.5	0.001	0.0007	0.004	(7.3)
Eu	0.0041	4.5	n.d. <sup>e)</sup>	0.0002	0.0006	(6.8)
Gd	0.034	3.3	0.001	0.0008	0.006	(5.7)
Tb	0.0045	3.2	0.0002	0.0001	0.001	(4.5)
Dy	0.033	0.5	0.001	0.0005	0.005	(6.6)
Ho	0.006	4.4	0.0002	0.0001	0.001	(6.0)
Er	0.016	1.2	0.001	0.0003	0.004	(4.0)
Tm	0.0019	5.9	0.0002	0.0001	0.0005	(3.8)
Yb	0.013	1.8	0.001	0.0002	0.005	(2.6)
Lu	0.002	3.5	0.0003	0.0001	0.0005	(4.0)
W	0.217	5.6	n.d. <sup>e)</sup>	0.017	0.0658	(12.8)
Pb	2.22	0.6	0.292	0.001	17.2	(0.129)
U	17.6	3.4	0.138	0.001	1.8	(9.78)

a) The elements with † were determined by ICP-AES. Other elements were determined by ICP-MS, b) Mean values of 3-times replicate measurements, c) Estimated from 3-times replicate measurements, d) The values in parentheses are the ratios of the concentrations of analyte elements in laboratory-made salt to those in Agehama-made salt, e) Not detected, where n.d. means that the blank value is below the analytical detection limit of each element.

### 3・3 海水から天然塩への元素分配

製塩過程において、海水中の元素が塩中に取り込まれる割合、すなわち海水と塩の間の元素の分配を検討するため、本実験で作られた実験室製塩中の元素濃度 ([M]<sub>salt</sub>) と、その製塩の原料となった仁江海岸の海水中の元素の全濃度 [溶存態元素濃度と粒子態元素濃度の合計; [M]<sub>seawater</sub> (ng ml<sup>-1</sup>)] に対する割合、元素分配比  $D'_{salt}$  を次の式(1) から求めた。

$$D'_{salt} = ([M]_{salt}/[M]_{seawater}) \times 100(\%) \quad (1)$$

但し、 $D'_{salt}$  の計算において、Table 4 では溶存態及び粒子態元素濃度は ng ml<sup>-1</sup> 単位で求めたので、塩中濃度 (ng g<sup>-1</sup>) と単位を合わせるために、式(1) の海水中元素濃度 [M]<sub>seawater</sub> (ng g<sup>-1</sup>) は次の式(2) によって ng g<sup>-1</sup> 単位に換

算したもの用いた。

$$[M]_{seawater} (\text{ng g}^{-1}) = [[M]_{seawater} (\text{ng ml}^{-1})]/[1.02 (\text{g ml}^{-1}) \times 0.0315 (\text{g g}^{-1})] \quad (2)$$

なお、式(2) の 1.02 は海水の比重 (g ml<sup>-1</sup>)、0.0315 は原料海水の塩分濃度 (g g<sup>-1</sup>) である。

更に、塩中ではその生成過程において Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> など塩分が除去されるので、海水と正確に比較するために式(1) で求めた  $D'_{salt}$  の値は、Na が 100% になるように規格化した。この場合の規格化係数は 1.19 であったので、各元素について求めた  $D'_{salt}$  の値を 1.19 で割った規格化元素分配比  $D_{salt}$  を Fig. 2 に図示した。

Fig. 2 の元素分配比はそれぞれの元素について海水中の

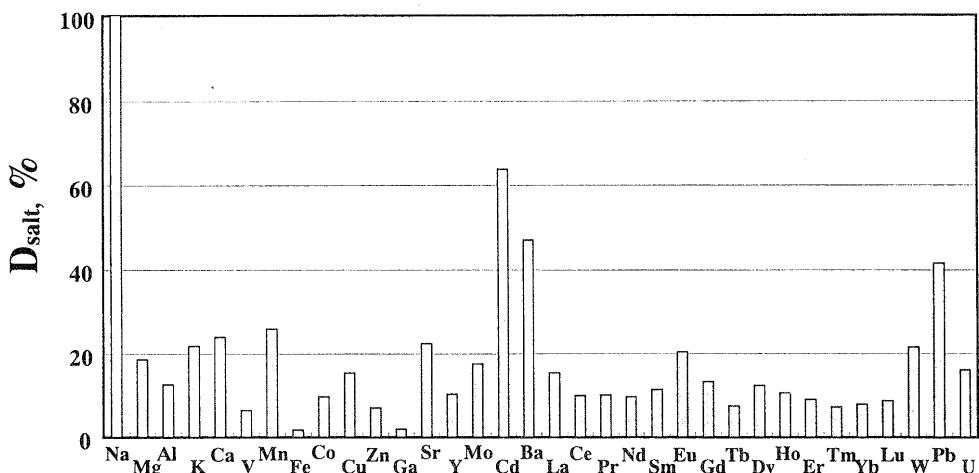


Fig. 2 Normalized distribution ratios ( $D_{\text{salt}}$ ) of analyte elements between laboratory-made salt and coastal seawater

$$D_{\text{salt}} = [([M]_{\text{salt}}/[M]_{\text{seawater}}) \times 100 (\%)]/1.19$$

[M]<sub>salt</sub>: concentrations (ng g<sup>-1</sup>) of the elements in salt; [M]<sub>seawater</sub>: total concentrations (ng g<sup>-1</sup>) of the elements in coastal seawater, where the total concentrations in the unit of ng ml<sup>-1</sup>, obtained from Table 4, were converted to those in the unit of ng g<sup>-1</sup> by using Eq. (2).

含有元素が塩中に取り込まれる割合を示し、分配比 100% の場合には、海水中に存在する元素がすべて塩中に取り込まれたことを表す。Cd, Ba, Pb は 40 ~ 60% と比較的高い分配比を示した。Cd は海水中で  $\text{CdCl}_4^-$  として存在するために、鹹水中に残存しやすいと考えられる。Pb は、湖水や池水などの淡水についての既報<sup>[2]</sup>の結果から、高分子態コロイドに結合した溶存態成分（分子量 300000 Da 以上）として存在するために、ほかの粒子成分よりも鹹水中に残存し、最終段に塩中に割合多く取り込まれた可能性がある。Ba は、海水を加熱濃縮する際に  $\text{CaSO}_4$  とともに沈殿すると考えられるが、鹹水中にもある程度残存し、Pb と同様に高分子態コロイドに結合することにより、Ca よりも多くの塩中に取り込まれたと推察される。Fig. 2 から分かるように Cd, Ba と Pb 以外の元素は 5 ~ 25% 程度であり、元素分配比は全体的に小さかった。これは実験室製塩過程において海水を加熱濃縮する際に、海水中の粒子態成分が  $\text{CaSO}_4$  とともに沈殿したために、鹹水中の微量元素濃度が低くなり、結果として塩中に取り込まれた元素の割合が小さくなつたと考えられる。また、加熱濃縮時に沈殿を生成しなかつたと考えられる Na 以外のアルカリ元素、アルカリ土類元素、V, Mo, W, U なども、海水から塩中に取り込まれる割合は比較的小さかった。これらの元素は塩の生成過程において、液相（にがり）に残存しやすく、にがり成分中に多く含まれたと考えられる。

#### 4 結 言

本研究においては、実験室において海水から天然塩を製塩し、両試料中元素濃度を測定することにより、海水から

塩への元素分配について検討した。海水から塩への元素分配比は、Na 以外はほとんどが 50% 以下で、多くの元素については 10% から 20% であった。これは、製塩過程において、海水を加熱濃縮して鹹水になるまでの  $\text{CaSO}_4$  の沈殿、及び鹹水を濃縮して塩の結晶を取り出すとき多くの元素はにがり中に残存し、塩中に分配しなかつたためである。しかし、海水中の微量元素は微量であるがかなりの割合で塩中に取り込まれた。

塩中の元素濃度は、塩の製法だけでなく、原料海水中の元素濃度及び元素の存在形態の違いに影響を受けると考え、海水中の元素を溶存態成分及び粒子態成分に分画して、塩中元素濃度に与える海水中元素の存在形態の影響を検討した。既報<sup>[3]</sup>の中国福建省産の天日塩の分析結果では、今回の実験室製塩中の元素濃度に比べて、特に海水中で粒子態成分の割合が高い元素の濃度が高かった。実際、実験室製塩では塩中に粒子態成分がほとんど含まれていないのに対して、既報<sup>[3]</sup>の福建省産の天日塩には 0.031% の粒子態成分が含まれていた。この違いは、海水を濃縮する際の温度勾配が、天日塩のほうが穏やかであることによると考えられる。

#### 文 献

- 1) Y. Akama, K. Sato, T. Nakai, M. Kajitani, S. Kishimoto: *Anal. Sci.*, **3**, 141 (1987).
- 2) K. Ogiwara, T. Oi, T. Ossaka, M. Mukaida, T. Honda: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **191**, 273 (1995).
- 3) C. J. Cheng, T. Akagi, H. Haraguchi: *Anal. Chim. Acta*, **198**, 173 (1987).
- 4) H. Sawatari, E. Fujimori, H. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **11**, 369 (1995).

- 5) H. Sawatari, T. Hayashi, E. Fujimori, A. Hirose, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1925 (1996).
- 6) H. Sawatari, T. Toda, T. Saizuka, A. Itoh, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3065 (1995).
- 7) T. Yabutani, S. Ji, A. Itoh, F. Mouri, H. Sawatari, K. Chiba, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2253 (1999).
- 8) S. Ji, C. Kimata, T. Yabutani, A. Itoh, E. Fujimori, K. Chiba, H. Haraguchi: *Biomed. Res. Trace Elements*, **8**, 37 (1997).
- 9) 紀 杉, 薮谷智規, 毛利文彦, 木全千泉, 伊藤 彰英, 千葉光一, 原口紘恵: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 897 (1999).
- 10) 野崎義行: 地球化学, **26**, 25 (1992).
- 11) H. Haraguchi, A. Itoh, C. Kimata, H. Miwa: *Analyst (London)*, **123**, 773 (1998).
- 12) A. Itoh, C. Kimata, H. Miwa, H. Sawatari, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3469 (1996).

## 要 旨

天然塩中の元素の海水からの取り込みを検討するために、揚げ浜塩田法による天然塩で知られる仁江海岸で海水を採取し、実験室で製塩を行い、塩中及び海水中の元素濃度の比較を行った。まず、海水試料は採水後直ちにメンブランフィルター（孔径 0.45 μm）で沪過を行い、沪液を溶存態成分、フィルターに残った粒子を粒子態成分として、主成分元素は ICP-AES で、微量元素は ICP-MS で定量した。なお、粒子態成分の分析では粒子をフィルターごと  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$  の混酸によって分解した。実験室及び揚げ浜塩田法によって製塩された塩試料は  $\text{NaCl}$  4% 塩水溶液となるように 0.1 M  $\text{HNO}_3$  に溶解し、ICP-AES 及び ICP-MS によって元素濃度を測定した。なお、海水及び塩水中の微量元素の定量は、キレート樹脂濃縮法を併用して行った。分析の結果、海水中元素は溶存態成分として 34 元素、粒子成分として 32 元素が定量でき、また塩試料については 34 元素が定量できた。海水中元素の存在形態別濃度分布では、アルカリ、アルカリ土類元素、オキソ陰イオン形成元素 (V, Mo, W, U) は溶存態で高い割合を示し、Al, Fe, Pb, 希土類元素などはほとんどが粒子態成分中に存在した。海水中の溶存態成分と粒子態成分中の元素濃度、並びに実験室製塩と揚げ浜塩田製塩中の元素濃度について比較検討を行った後、海水から天然塩中への元素の分配に関する考察を行った。海水から塩への元素分配比は、Na 以外はほとんどが 50% 以下で、多くの元素については 10% から 20% であった。