

## 微量元素よもやま話 [6]

## ゲルマニウム

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

## 周期律表から予言された元素ゲルマニウム

1869年、メンデレーフは当時知られていた60余りの元素をもとに周期律表を作成し、その中で将来発見の可能性がある11種の元素の存在を予言しました。中でもアルミニウム (Al) とインジウム (In) の間、およびケイ素 (Si) とスズ (Sn) の間に存在を予想した未知の元素のエカアルミニウムとエカケイ素については、性質を詳しく説明し、それらの発見の近いことを予言しています。

果たせるかな6年後の1875年、フランスの化学者ボアボードランは、メンデレーフのエカアルミニウムと性質の一致する新元素を閃亜鉛鉱中に発見し、祖国フランスの古名ガリアに因んでガリウム (Ga) と命名しました。

1885年秋、フライブルグの近くの鉱山で銀を含む新しい鉱物が発見されました。発見者のフライブルグ鉱山学校の鉱物学教授のヴァイスバハは、銀のラテン名"argentum"に因んで「アルジロダイト (Argyrodite)」と命名し、同僚の化学教授のヴィンクラーに鉱物の正確な組成を決定するよう依頼しました。

ヴィンクラーは分析の結果、銀75%、イオウ

18%、という平均値を得ましたが、100%にならないので何度も分析を繰り返しました。しかし常に7%近くが欠けていることから、この鉱物には未知の元素が含まれているに違いないと結論しました。彼は試行錯誤のあげく、1886年2月新元素の硫化物の沈澱を得、これを水素気流中で加熱して新元素を単離することに成功しました。そしてこの新元素は、ヴィンクラーの祖国ドイツのラテン名ゲルマニアに因んで、ゲルマニウム (Ge) と命名されました<sup>1)</sup>。

ゲルマニウムの性質は表1にみられるように、メンデレーフの予言したエカケイ素の性質と驚くほど一致しており、周期律表のケイ素とスズとの間にあった空席は実在の元素によって埋められました。周期表の第III族と第IV族に隣り合って、ライバルのフランスとドイツの国名を冠した元素が並ぶ結果になったのは、偶然とはいえ象徴的です (図1)。

しかしこの両元素はその兄に当たるアルミニウムとケイ素が地殻の主要元素であるのに比べて存在量は極微量であり (クラーク数はガリウム0.001%39位, ゲルマニウム0.00065%43位), そ

## 本 号 の 内 容

§ 微量元素よもやま話 [6] ..... 1	ゲルマニウム	京都大学名誉教授	高 橋 英 一
§ 水稻育苗箱全量基肥専用肥料「苗箱まかせ」による低コスト栽培の実証 ..... 6		群馬県藤岡地区農業指導センター	高 橋 行 継
§ 肥効調節型肥料によるトンネルスイカの減肥栽培 ..... 9		千葉県農業総合研究センター 生産環境部環境機能研究室	森 孝 夫

表 1. 予言されたエカケイ素の性質とゲルマニウムの性質の比較

	エカケイ素	ゲルマニウム
原子量	72	72.59
原子価	4	4
比重	5.5	5.47
比熱	0.073	0.076

図 1. 周期表におけるGaとGeの位置

族	IIIb族	IVb族
2	B (ホウ素)	C (炭素)
3	Al (アルミニウム)	Si (ケイ素)
4	<b>Ga</b> (ガリウム)	<b>Ge</b> (ゲルマニウム)
5	In (インジウム)	Sn (スズ)
6	Tl (タリウム)	Pb (鉛)

の後長らく注目されることはありませんでした。ところが1942年にアメリカのNDRC (国防研究委員会)が、電子機器に必要な半導体の素材としてゲルマニウムがすぐれていることをみいだすと<sup>1)</sup>、商業的に重要な価値をもつようになり、以後電子工学の分野で利用されるようになりました。

#### ゲルマニウムとの出会い

筆者はかねてからケイ酸含量の著しく高い植物のケイ酸吸収機構に興味をもっていました。エカケイ素と名付けられただけあってケイ素と化学的性質がよく似ているゲルマニウムを使って、比較検討してみたら面白いだろうと考えるようになりました。それにまたケイ素の放射性同位元素 ( $^{31}\text{Si}$ ) は、半減期が2.62時間と極めて短く利用しにくいですが、ゲルマニウムには長寿命の放射性同位元素 ( $^{68}\text{Ge}$ , 半減期280日)があるので、手段的にも一歩前進できるだろうという期待もありました。

こういうわけで1970年頃からゲルマニウムを使う実験にとりかかりましたが、たまたま長野県のトランジスター工場の廃液流入田で水稻に被害が発生し、その原因が廃液中のゲルマニウムにあるらしいという報告が、茨城大学の茅野充男氏 (現東大名誉教授) らによってなされました<sup>2)</sup>。

この報告は、イネはケイ酸と同じようにゲルマニウムの吸収性も大きいこと、しかしケイ酸と異なり体内に集積したゲルマニウムはイネに対して毒性を呈することを示唆しており、大変興味深く思いました。そしてこれに刺激されて実験を急い

でいた矢先、文部省在外研究員として一カ年留守にすることになりました。

そこで植物のケイ酸栄養について共同研究をしていた岡山大学の三宅靖人氏 (現岡大名誉教授) に、イネ、トクサ、ワラビ、スギナなどのゲルマニウムに対する生育反応について、児島湾干拓地の実験農場で水耕試験をしてもらうことにし、筆者は留学先のアラバマ州マッスルショールズにあるTVA (テネシー峡谷開発局) 肥料開発センターのグリーンハウスで、各種作物のゲルマニウムに対する生育反応を、水耕、砂耕、土耕の3段階で検討することにしました。

さらに1972年に帰国してからは、京大農学部温室で大学院生であった蕭聡明君 (昭野聡一氏、現多木化学研究所) とキウリ、インゲンマメ、アサガオ、ヒルガオなどの蔓性植物のゲルマニウムに対する反応を調べました。また当時ラジオアイソトープ研修所の天正清氏らが、放射性ゲルマニウムを使って植物のゲルマニウム吸収について研究されていたので、その技術を教えていただいてトレーサー実験もあわせて行いました。

このようにして三つの異なる場所、三種類の栽培方法、多数の植物について実験を重ねた結果、いくつかの新しい、興味ある現象がみつかりました。その概略をつぎに紹介します。

#### ゲルマニウムに対する植物の反応

第1にゲルマニウム (二酸化ゲルマニウムの粉末あるいは水溶液を使用) の吸収性はケイ酸の場合と同様、植物の種類によって著しく異なり、ケイ酸吸収性の大きい植物はゲルマニウムの吸収性も大きい傾向があります。しかしゲルマニウムはケイ酸と異なり、植物体にある程度 (数百ppm以上) 蓄積すると障害を呈します。このゲルマニウム過剰に対する感受性は、ゲルマニウム吸収性の大きい植物、すなわちケイ酸吸収性の大きいケイ酸植物ほど高い傾向があります。なかでも実際に被害のでたイネはゲルマニウム吸収性が非常に大きく、過剰障害のでやすい作物でした。

第2にゲルマニウムの吸収はケイ酸の存在によって著しく抑制され、この効果はケイ酸吸収性の大きい植物で顕著です。たとえば強酸性土壌を、一方は炭酸カルシウムで、他方はケイ酸カルシウ

ムで同一pHに中和し、ゲルマニウムを添加して各種の作物を栽培すると、ケイ酸カルシウム系列の作物とくにイネは、炭酸カルシウム系列にくらべて障害は軽く(表2参照)、ゲルマニウム吸収量も低くおさえられていました(TVAでの実験)。

表2. ゲルマニウム過剰障害に対するケイ酸塩の軽減効果

地上部乾物重のCaSiO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub>比

(高橋英一 1976)

土壤中 GeO <sub>2</sub> ppm	イ  ネ			トウモロコシ			エンバク		
	CaCO <sub>3</sub> g/pot	CaSiO <sub>3</sub> g/pot	CaSiO <sub>3</sub> / CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> g/pot	CaSiO <sub>3</sub> g/pot	CaSiO <sub>3</sub> / CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> g/pot	CaSiO <sub>3</sub> g/pot	CaSiO <sub>3</sub> / CaCO <sub>3</sub>
0	18.99	20.58	1.1	25.53	27.53	1.1	17.36	17.59	1.0
50	0.52	3.69	7.1	12.20	18.05	1.5	12.17	13.24	1.1
100	0.11	1.61	14.6	4.23	5.97	1.4	5.31	7.95	1.5

第3にケイ酸植物のゲルマニウムの吸収様式はケイ酸のそれとよく似ており、積極吸収です。たとえばイネのゲルマニウム吸収はケイ酸の場合と同様、蒸散を抑制しても影響を受けず活発に行われます(外液のゲルマニウム濃度は時間と共に著しく低下する)。またイネのゲルマニウム吸収はケイ酸の場合と同じく、NaCN, DNP, 2,4-Dなどの代謝阻害剤によって強い障害を受けます。

第4に植物のゲルマニウム吸収における特異性は、ケイ酸の場合と同じく根部に局在しています。ケイ酸吸収性に乏しいトマトの地上部を切除し、茎基部からの溢泌液のケイ酸濃度を測定すると、最初の間は外液より低く、かなり経ってからようやく外液濃度に達するのに対し、イネの溢泌液のケイ酸濃度は短時間に外液より著しく高く濃縮されることが認められています。それと同様にイネの溢泌液のゲルマニウム濃度も短時間に外液の数十倍に濃縮されることが、放射性ゲルマニウム(<sup>68</sup>Ge)を用いた実験で確認されました(表3)。

表3. イネ溢泌液中のゲルマニウム濃度

(高橋英一ら 1976)

処理後 時間	外液中のGe濃度 A		溢泌液中のGe濃度 B		B/A
	<sup>68</sup> Ge <sup>cpm</sup> /ml	Ge ppm	<sup>68</sup> Ge <sup>cpm</sup> /ml	Ge ppm	
0	725	5.0	—	—	—
4	642	4.4	4,770	33	7
24	329	2.3	15,400	106	47
32	279	1.9	19,700	136	71

さらに根部を切除したイネ地上部をケイ酸を含む溶液に浸した場合は、ケイ酸は吸水にとまってとりこまれるに過ぎず、イネの特徴であるケイ酸の積極吸収性はみられませんが、ゲルマニウムの場合も同様で、根部を切除した地上部のゲルマニウムの吸収は激減します(表4)。

また供試した蔓性植物のうちキウリ、インゲンでは、水耕液に1ppmのゲルマニウムが存在すると伸長は阻害されましたが、アサガオ、ヒルガオでは10ppmのゲルマニウムによっても伸長

表4. 地上部の<sup>68</sup>Ge吸収に対する根部の役割

(高橋英一ら 1976)

植 物	地上部 <sup>68</sup> Ge 吸収量		A/B
	根付き地上部 A	根切除地上部 B	
	<sup>68</sup> Ge <sup>cpm</sup> /mg 新鮮重		
イ  ネ	2330	90	26.0
ツル性インゲン	29.2	23.0	1.3
ヒルガオ	6.6	34.4	0.2
アサガオ	4.4	22.4	0.2

は殆ど阻害されませんでした。これらの植物ではゲルマニウムは根部にとどまり、地上部への移行はごく僅かでした。地上部の伸長が阻害されなかったのはこのためと思われます。

そしてヒルガオとアサガオではイネと反対に、根部を切除した場合の方が、地上部へのゲルマニウムの取り込みは多くなりました(表4)。さらに代謝阻害剤は、ヒルガオに対しては初期にはゲルマニウムの吸収を低下させるよりも、むしろ対照(阻害剤無添加)にくらべると若干増加させることが、放射性ゲルマニウムを用いた実験で認められました。

このように根の正常な機能がイネではゲルマニウムの積極吸収に、ヒルガオやアサガオでは吸収抑制に働くという、正反対の現象がみられるのは非常に興味深いことです。

以上に紹介したいいくつかの現象から、つぎの二つを強調しておきたいと思います。一つは選択吸収性は植物の種類によって非常に異なり、それが植物の生態的特性（たとえば異常な化学的環境、ここではゲルマニウム汚染に対する耐性の違い）の主因をなす場合があるということです。

いま一つは元素のin vitro（生体外）での性質の類似性は、in vivo（生体内）でもある程度の類似性を発揮する場合があるということです。ケイ酸植物はケイ酸を吸収集積する特性をもっているが、ケイ素と化学的性質の類似したゲルマニウムに対しても、吸収の面では同じ様な行動をします。

土壌中のケイ素の存在量は33%であるのに対し、ゲルマニウムはその33万分の1の0.0001%に過ぎないので、植物がゲルマニウムに接する機会は極めて少ないと思われませんが、ケイ酸植物の根に存在するケイ酸を取り込む機構は、ゲルマニウムに遭遇したときこれを異物と認めずに受け入れてしまいます。

しかし体内に入ってからではケイ素と異なり、ゲルマニウムの集積した部位は褐変し、甚だしい場合は枯死し、ゲルマニウムは明らかに異物として行動します。植物はゲルマニウムをケイ素と同じように吸収しても、ケイ素の代替物として自己の体制に組み入れることはできないのです。

#### 植物のケイ素栄養研究へのゲルマニウムの利用

植物のケイ素栄養研究の一つに、植物の種によってケイ素含量に大きな違いがあるのは何故かという問題があります。これには植物の養分選択吸収性が関わっていますが、その仕組みの研究には放射性同位元素がよく使われました。

ケイ素にも人工放射性同位元素（ $^{31}\text{Si}$ ）がありますが、半減期は2.26時間と極めて短いので実用的ではありません。しかしケイ素のかわりに吸収の面でよく似た行動をするゲルマニウムを使えば、ゲルマニウムには長寿命の放射性同位元素があるので便利です。また放射性ゲルマニウムを与えた植物のラジオオートグラフをとって、吸収されたゲルマニウムの体内分布を調べることも可能です。

今一つは、吸収されるとケイ素と違って害作用を呈するというゲルマニウムの性質の利用です。これで植物のケイ素吸収性の程度を簡単迅速に知

ることができますが、その興味深い応用の例として、岡山大学の馬建鋒氏らによる「イネのケイ酸吸収欠損変異体の単離」について紹介しておきます<sup>4)</sup>。

同氏らはイネ種子をアジ化ナトリウムで処理して突然変異を誘起させ、ゲルマニウム耐性を検定することによって、多数の種子から幾つかのゲルマニウム耐性（ゲルマニウム吸収性に乏しい性質）をもった変異体を単離することに成功しました。この突然変異種はもとのイネに比べて、リン酸やカリウムの含量に差はないがケイ酸含量は著しく低いことが認められました。そしてそのケイ酸吸収はNaCNや低温処理による阻害を受けなかったため、この突然変異種はケイ酸の積極吸収性のみを失ったものであることが推察されました。

イネなどの特異的なケイ酸集積種にはケイ酸トランスポーターの存在が予想されますが、この突然変異種はトランスポーターやそれに関与する遺伝子の解析などの研究に有益であり、今後の進展が期待されます。

ゲルマニウムはケイ藻にも特異的阻害作用を呈しますが、これは海洋におけるケイ藻の生態を調べるのに利用されています。すなわち海洋に存在する光合成生物の中、ケイ藻のみをゲルマニウムで選択的に抑えることによって、海洋で行われる炭酸固定の中にケイ藻の占める割合を推定することができますが、それによるとケイ藻の寄与率は50%以上にもなるということです。また海苔の養殖に大きな被害をもたらすケイ藻の繁殖防止剤としてのゲルマニウムの利用もあります。

#### マスメディアに登場したゲルマニウム

昭和60年頃だったと思いますが、街角でたまたま「ゲルマニウム温泉」や「ゲルマニウムクリニック」の看板を目にして驚いた記憶があります。調べてみるとゲルマニウムは、水銀やカドミウムによる公害病やガンに効く「神秘の元素」とうたわれ、健康関連商品としてブームになっているらしいことが分かりました。

それを裏書きするように昭和61年には、「ゲルマニウム飲料水は万病に効くと宣伝して摘発」とか、「ゲルマニウム療法で死者一ブームの裏に無機性商品横行」などの記事が新聞に載るようになり

ました。そして昭和63年10月には厚生省から各都道府県知事宛に、「ゲルマニウムを含有させた食品の取り扱いについて」という通達が出されました。

その中には”近年、ゲルマニウムを含有させた食品が健康食品として流通・販売されているが、これを継続的に摂取した結果生じたものと疑われる健康障害の発生が報告されている。このため厚生省では、「食品中に含まれるゲルマニウムに関する専門家会議」を設け検討を行ってきたが、酸化ゲルマニウムを含有させた食品の摂取と、同食品を継続的に摂取した者に散見される人の健康障害の間には、臨床的データから強い因果関係があることが認められ、動物実験においても人と同様の健康障害が発生することが認められるため、酸化ゲルマニウムを含有させた食品を継続的に摂取することはさけること。”と書かれています。

これを契機にブームは沈静化しましたが、ゲルマニウムという言葉がマスメディアから消え去ったわけではありません。たとえば平成10年の第119回芥川賞受賞作品の題名は奇しくも「ゲルマニウムの夜」でした。

#### おわりに

自然界は鉱物界と生物界に大別されますが、それらは原子というもので組み立てられていると化学は教えています。われわれは森羅万象がどのような原子の組み合わせでできているかについては、限られた知識しかもっていません。しかし原子の種類がどれだけあるかは知っています。それは元素の周期律表にまとめられています。

周期律表を眺めていると、元素というものが物理的、化学的類縁性によって結ばれた一大家族として存在していることがわかり、これらによって構成される世界には、おのずから一定の秩序、原則が存在するであろうことが感じられます。ただ周期律表には元素の生物性（生物との関わりについての情報）がもりこまれていないので、生物界との関連をイメージしにくい憾みがあります。

分析化学の著しい進歩によって、現在周期律表の元素の大部分が生物体中に見出されています。しかし生物に対してもつ意味がある程度知られている元素の数は、全元素の三分の一もありません。とはいえ先端技術産業の進出にともなって、元来微量存在するに過ぎなかった元素が人間によって局所的に濃縮され、その結果未知であった元素の生物性の一端が明るみに出ることがあります。ここで紹介したゲルマニウムはその例です。

ゲルマニウムはケイ素と化学的性質が似ているだけでなく、吸収の面でもケイ素と同様の行動をとるという生物的類似性をもっているということが明らかにされました。吸収という面での類似性は、カルシウムとストロンチウム、イオウとセレン、モリブデンとタングステンなどの兄弟元素の間でも認められています。

生物もまた類縁関係に結ばれながら進化してきました。その過程で、とくに上陸後、生物はいろいろな元素と新しい関係を持つようになりました。必須元素もそのような関係の一つですが、今日認められている必須元素の全部がはじめからあったのではなく、進化の過程で必須性を獲得していったと思われる元素もあります（たとえばホウ素）。

生物と元素の関わり合いにはどんな法則性があるのか、机の前に貼り付けた周期律表を時々眺めながら考えています。

#### 参 考 文 献

- 1) ウィークス/レスター著大沼正則監訳：元素発見の歴史3, ゲルマニウム 朝倉書店 (1998)
- 2) 茅野充男, 田中孝之：土肥講演集 16, 64 (1970)
- 3) 高橋英一, 蕭聡明, 三宅靖人：ケイ酸植物のゲルマニウムに対する反応の特異性について, 日土肥誌 47, 183-190, 191-197, 217-22 (1976)
- 4) J. F. Ma, K. Tamai, M. Ichi, and G. F. WU: A Rice Mutant Defective in Si Uptake, Plant Physiology 130 2111-2117 (2002)