

海藻の無機質成分の研究・“カドミウム・銅・ストロンチウムの定量測定” 附記 “アサクサノリの増殖研究”

山 本 作 次 郎
(島根大学文理学部化学教室)
(1969.11.20受理)

The Minor Metallic Elements in the Sea-Weeds : Electrophotometric Determinations of Cadmium, Copper and Strontium.
(Appendix : Studies on the Culture of *Porphyra tenera* Kjellman with Setting-Net Work)

Sakujiro YAMAMOTO

Abstract

The dependence on the vegetable diet in our existence will be suspected enough to switch to Sea-weeds. On the other hand, when Sea-weeds would become usual, the accumulation of the minor minerals in our bodies should offer any influence on our health. That is to be studied hereafter. However, up to now, the studies of these problems are not carried out; the reason seems to be in the fact that those studies are very very difficult, and require many troubles and endurance. The author studied on the Sea-weeds growing in the western district of the Japan Sea, of which he found the quantities of Cd (20-35) μg , Cu (0.12-0.20 $\times 10^{-2}$) μg and Sr (250-580) μg in each one gram of ash respectively, measuring electrophotometrically with the reagents, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, dithizone and o-ctesolphthalene-complexone.

(概 要)

従来海藻(緑藻・褐藻類等)の含有する無機質或は各種元素の含有量についてはアルカリ及びアルカリ土元素そしてハロゲン元素の含有量研究は相当研究されているが、その他の重金属あるいは特殊微量元素の含有量の測定研究はあまり行われていない。同じ種の花藻でも生育場所及び季節により、また生育度により若干の差違を生ずるのは当然であるが著者は地域的立場からして島根半島産のワカメ・アラメ・ノリ・オゴノリの常食的且つ将来野菜の代食として主役をなすべき花藻について、カドシウム・銅及びストロンチウムの三元素の含有量を測定した。ことにストロンチウムは放射性ストロンチウム-90を含有している。これ等元素の花藻生体中への蓄積の累年変化こそ必要であって著者の一ケ年ないし数ケ年の測定による含有量より何ものをも、相対的にも価値ある判断の資料となるものはないであろうが、遠き将来になん等かの比較評価の対象資料になることを期すものである。また花藻が岩石に着根するのは根より栄養

摂取するものではなく、根はただ藻体を物理的に固定する役目をするのみとされて来ているが、果して極微量の無機成分をも絶対に根より吸収しないものか否か、根の顕微鏡細胞構造からしても栄養分の導管細胞はないとされてはいるが、何等かの方法で若干は根部より吸収されるのではなからうかとの故意的発想からして、岩場に種々の無機金属塩を含むコンクリート造面をなし、自然ノリ（ウップルイ）の着生と生育度を3～4年間に互り観察したのであるが、明確な判定は出来ないが、ある種の金属塩の存在では生育しがたいものあるやの結果を得ているが、なお同じような研究と、育成して得た生体中の各元素の含有量の測定比較検討が必要であって、出来れば同位体の放射性金属元素によりトレースしてみたいものであるが漁民の意識感情上からも差しひかえて来ている次第である。それらの実験は御津及び手結の岩場に於て数年間観察したので附記しておいた。

① カドミウム

海藻生体中のカドミウムの含量研究についてはその研究文献に接しかねている。近來鈹害としてのカドミウムの河川及び淡水魚中のそれについては衆知のごとくである。

W. A. P. Black¹⁾ が分光分析により半定量的に多種の金属微量一覧表をかざげている。アルカリ及びアルカリ土類元素及び鉄、砒素、アルミニウム、珪素は相当多量に含有されるがその他に著大に含有され且つ放射性同位体として含有され注意すべきものにセシウム—137及びストロンチウム—90がある。また微量なものにはコバルト、ニッケル、モリブデン、鉛、錫、亜鉛、バナジウム、チタン、クロム、銀、リチウム、バリウム、マンガン、銅、ルビジウム等があげられている。一方古くは銀、銅、亜鉛、鉛、インジウム、ガリウム、ルテニウム、テルル、タンゲステンは海水中には存在不確実とされたこともある。

例えば Salzman のジチオゾン抽出法によれば 10 μ g 以下の濃度のカドミウムを検出することが出来、これを用いて分光分析法でカドミウムの半定量が行いうるとして、この方法により、J. P. Riley, J. B. Mullin²⁾ 等は Irishsea 及び English Channel の海水中のカドミウム濃度は 0.113 μ g/l, 数種の高産動植物について、海藻中には 0.134~16.4 μ g/g 程度、軟体動物石灰質殻では 0.02 μ g/g, 筋肉部には 1.51 μ g/g, 消化管・腎臓部には 500 μ g/g と云う高濃度のカドミウムも検出している。その他 I. Noddack 氏等³⁾ は海水中のカドミウム量は 0.5 μ g/l 以下であるとしている。石橋氏等⁴⁾ によれば大阪府浜寺及び和歌山県白浜田辺湾の海水中のカドミウム濃度は 0.08~0.13 μ g/l, コンブ（北海道産）9.5 $\times 10^{-4}$ %灰分、ワカメ（徳島県産）11.5 $\times 10^{-4}$ %灰分、クロモ（滋賀県琵琶湖産）3.8 $\times 10^{-4}$ %灰分となっているが、著者が行った結果の約 1/2 にすぎないことは問題である。研究例が他にないことと、海藻の生育海域の差、或は何等かの測定誤差又は生体の灰化温度時間等の相違によるかも知れない。更に著者以外に研究が行われることを切望するものである。あるいはまた仮りに十年後に同一場所採取した試料につき同一方法・条件で測定され比較検討されんことをのぞむ。

以上のごとく地球化学的なカドミウムの検出測定は海水については比較的によくの研究があ

るが、海藻及び海産魚貝類についての研究はほとんどなされていない。その理由は含有濃度があまりにも極微であるがためであるので、まずカドミウムの濃縮法を吟味し、鋭敏な発色試薬で分光分析測定すればよい。そのためにはジチゾン抽出法、或はジチオカルバミン酸ナトリウム法等もあるが、共存元素の妨害があるので自然物中のカドミウムの定量は困難である。最近石橋氏⁴⁾は、K. L. Cheng 等⁵⁾の PAN [1(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール] がカドミウムと安定な赤色化合物を形成し、クロロホルム・ベンゼン・四塩化炭素に抽出され、鋭敏な発色をなし分光定量の可能が立証されているので同法を使用することにした。

なお海藻中のカドミウムの存在は、島津製作所の QF-60 型分光スペクトル写真(波長2288.0)にはっきりとその存在が認められた。またカドミウムの濃縮法として硫化銅による共沈法を、又カドミウムの銅その他の妨害元素からの分離には、陽イオン交換樹脂 Dowex 50W×8 を用い、0.5N 塩酸を溶離液として交換分離法によった。

(1) 試薬・器機

カドミウムの標準溶液：塩化カドミウム（関東化学特級） $\text{CdCl}_2 \cdot 212\text{H}_2\text{O}$ を 0.2032 g 取り水 100ml に溶解し、1mg/ml の溶液を作り、希釈して必要な濃度の Cd 溶液を作った。

PAN 試薬溶液：東京化成工業製 PAN [1-(2-pyriolylazo) -2-naphthol] 特級試薬 0.1 g をメタノール 100ml に溶解して 0.1% ナフトール溶液として使用。

硫化水素：キップの装置。洗滌純化して使用。

酢酸ナトリウム溶液：特級酢酸ナトリウム 50 g を水に溶解して 10% 溶液として使用。

ベンゼン・硫酸銅：関東化学特級

イオン交換樹脂：Dowex 50wx-8 H-型 50~100 メッシュ、20mm 径、140mm 高さのカラムとして使用。

吸光度測定器：島津製作所 Q-B50 型分光光度計

PH メーター：東亜電波工業硝子電極 PH メーター、柳本製作所ガラス電極 PH メーター

分光写真機：島津製作所 Q-F-60 型

炭化及び灰化：横型 1 メートル電気炉

恒量化：縦型電気ルツボ炉

その他：熱電温度計、熱電対（横河）電気乾燥器、電気蒸溜器

(2) 海藻灰の調製

水分除去採取した海藻は塩素イオンの反応がなくなるまで蒸留水で充分洗滌した後自然乾燥する。多量の風乾試料はそのままで次の炭化に移るのであるが、試料中の水分が何%程度含有されているかも測定する必要がある。そこで風乾試料 10 g 程度をとって 110°C で約 3 時間加熱して試料を恒量として、次の式より水分を算出した。

$$\text{水分}\% = \frac{\text{風乾重量} - 110^\circ\text{Cで乾燥した重量}}{\text{風乾重量}} \times 100$$

実験結果によると海藻の種類には関係なく水分は生体の12~13%の値を示した。

炭化：多量の風乾試料を炭化するためには内径8cm、長さ110cmのアルミ管に乾燥試料をつめ、長さ1メートルの熱電対を差し込み、一端から吸引ポンプにて管内が真空になるようにセットする。約300°Cで数時間加熱して炭化する。温度勾配をゆるやかに加熱しないとタール分が逸出する。

風乾物の灰分%を求めるには、風乾試料約10gを取って以上の処理により水分を除去・炭化したものを白金ルツボに入れ、堅型電気ルツボ炉で500°C以下で加熱灰化して恒量になるまで数十時間を要する。

$$\text{灰分\%} = \frac{\text{灰化重量}}{\text{風乾重量}} \times 100$$

実験の結果は風乾体の約10%を示した。この灰分%は海藻の種類に関係なかった。

(3) 酸分解 (ケイ酸分離)

海藻灰約1gを少量の水でひたした後、(1:1)塩酸約5mlを加えて100mlビーカーに移し、蒸発乾固し、さらに5mlの濃塩酸を加えて蒸発乾固を5回位繰り返す。これによりケイ酸を不溶性にした後、(1:1)塩酸5mlを加え、さらに水で希釈し、若干加温して可溶性物質を充分溶出せしめてから口別する。必要があれば残留物をやいてSiO₂の含有%を算出する。

(4) カドミウムの共沈濃縮

微量カドミウムの濃縮に当って共存他元素共沈を防ぐため、石橋氏⁴⁾による硫化銅を担体とする共沈濃縮法を用いることにした。その文献によれば各種金属硫化物と共沈したカドミウム量から、その沈殿生成の際の酸濃度と共沈率の関係は表(1)の如くなる。

第1表 各種硫化物とカドミウムの共沈 共沈率 (%)

酸性度 (N)	CuS	PbS	ZnS	NiS	FeS
5	21.70	—	—	—	—
1	11.05	—	—	—	—
0.1	97.28	0	—	—	—
0.01		96.20	99.33	—	—
0.001	94.78	97.17	99.70	85.68	98.49
0.0001	91.97	89.41	99.25	61.94	97.93

上表で明かなように0.1-N酸性度以下で硫化銅を沈降せしめると、カドミウムは犬略共沈させうる。この場合95%以下のカドミウムが共沈する。亜鉛・ニッケル・鉄・鉛などは共沈しない。

実験操作としては酸分解により除ケイ酸した溶液を蒸発乾固して、冷後0.1N-塩酸200mlに溶解し三角フラスコに移して担体として銅イオン10mgを加えて、硫化水素を充分に通じ黒色~黒褐色の沈殿を生ぜしめる。これを一昼夜放置し、ガラスフィルターで吸引口過して、王水45ml位に溶かして蒸発乾固する。これに希塩酸(2N)を5ml前後加えてとかした後に、水30mlを

加えて希釈して 0.1-N 以下の酸濃度の試料溶液とし、次いでイオン交換分離にかける。

(5) イオン交換分離

樹脂は Dowex 50WX-8(H型) のカラムは径 20 mm, 高さ 125mm。

まず銅 10mg とカドミウム 30 μ g を含む塩酸酸性溶液 (酸濃度 0.1-N 以下) を流速 1ml/分の速さでイオン交換樹脂柱を通し吸着させる。

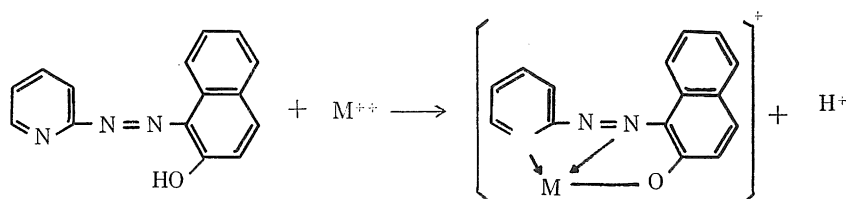
ついで、0.5N-塩酸を用いて 1.1~1.2ml/分の流速でカドミウムを溶離させる。流出液を 10~20ml づつに分けて取り、各部分をビーカーで蒸発乾固し、水と加して PH を上げ、PAN 試薬によりカドミウムの完性発色反応をたしかめるが、0.5N-塩酸をつづけて流すとき 170ml 以上になると銅の紫色反応が現れるので、100ml 以内にカドミウムは分離されることがわかる。したがって 30~100ml の間の溶液をとれば、カドミウムは定量的に分離できることとなる。銅は 2N-塩酸酸性のごとく酸濃度を高くすれば速やかに流出する。石橋氏等⁴⁾ の測定結果によれば 5~6% の±誤差がある。

(6) PAN によるカドミウムの吸光度法による定量。

K. L. Cheng, R. H. Bray⁵⁾ により提案された PAN はカドミウムと、PH=9.5 において安定な赤色化合物を形成し、クロロホルム又はベンゼンで抽出されるので海藻中のカドミウム定量にこの方法を採用した。

染料である 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (以下 PAN) は種々の色の金属キレート化合物を作る。それらの安定性は酸性度によって著しく影響される。アルカリ及びアルカリ土類金属は PAN とは有色のキレートを形成しない。PAN は橙黄色の非結晶性の物質で水に不溶。種々の有機溶媒にはとけて黄色を呈する。

重金属溶液にメタノール PAN 溶液を 2~3 滴加えると次のごとく容易にキレート物を作る。



実験によれば、桃色又は赤色のキレート化合物は酸基に無関係に生成するが、その際の PH は重要である。

カドミウム 0 μ g, 15 μ g を 100ml ビーカーにとり、水 45ml, 0.1% PAN 試薬溶液 0.5ml, 塩化ナトリウム 1.5g 及び 10% 酢酸ナトリウム溶液を順に加えた後、水酸化ナトリウム溶液で PH = 9.5 に調整する。これを 100ml 分液漏斗に移し、20ml ベンゼンを用いて、3 分間振りまぜて Cd-PAN 錯体を抽出する。

抽出ベンゼン層を少量の無水硫酸ナトリウムで脱水し、抽出後 15 分を経て 500~600 μ m の

波長に於いてベンゼンを対照として吸光度を測定し、吸収スペクトル曲線を作った。

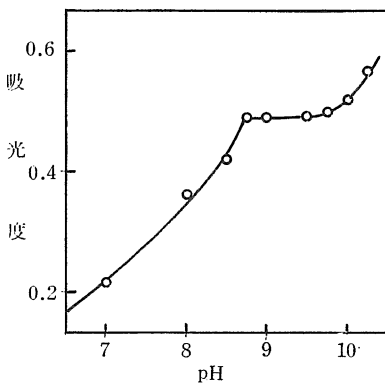
図(1)に見るごとく、PAN 試薬ブランク及び Cd-PAN 錯体の両者とも 558 μm に極大吸収がありカドミウム定量にはこの極大波長を選んだ。

なお本錯体のベンゼン溶液は、密栓して保存すれば、その吸光度の経時変化は認められず、長時安定である。密栓をしないとベンゼンの蒸発によって吸光度が漸次低下する。

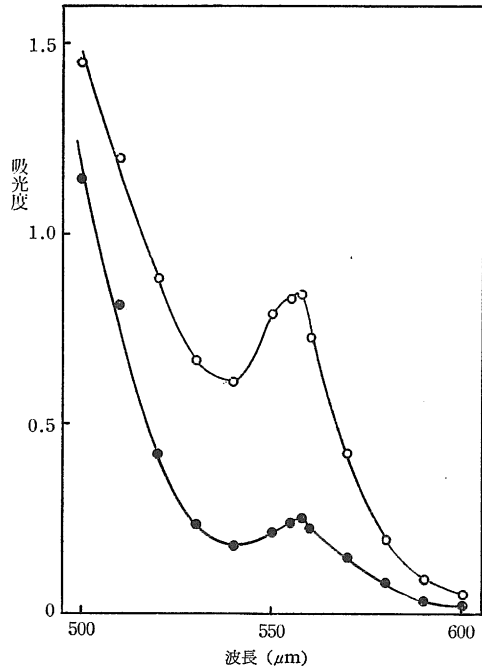
試薬量の影響：PAN 試薬は 図(1)にみるごとくそれ自体着色溶液で、558 μm に極大吸収あり、添加する試薬量の多少の変化によっても吸光度に影響する。実験によれば、0.1% PAN 試薬は 0~30 μg までのカドミウムの定量に対しては 0.5ml 量で充分であることを知った。

PH の影響：Cd-PAN 溶液は PH によって非常な影響を受け、PH の上昇と共に吸光度が高くなる。よって 10 μg Cd について、PH による吸光度の変化を検べた。図(2)が示すように PH 8.7~9.7 の領域ベンゼン層の吸光度が一定になる。

以上の実験結果からカドミウムは次のごとく操作処理することにより正確に定量出来ることがわかった。



図(2) 抽出 pH と吸光度



図(1) Cd-PAN の吸収スペクトル曲線

すなわち 0~30 μg Cd を含む試液約 45ml に 0.1% PAN 試液 0.5ml, 10% ナトリウム液 5 ml, 塩化ナトリウム 1.5 g を加えた後、水酸化ナトリウムを添加して PH = 9.5 に保ち、ベンゼン 20ml を加えて 3 分間振りまぜ、抽出ベンゼン層を少量の無水硫酸ナトリウムで脱水し、抽出後 15 分を経てベンゼンを対照として、558 μm の波長で吸光度を測定する。この操作によって作成した検量線を 図(3) に示した。

検量線作製には、測定値を最小二乗法によって処理した。

(7) 実験結果 (海藻灰 1 g 中の Cd 含有%)

第3表

海藻名(産地)	試料灰量(g)	吸光度	試料中 Cd 含有量 ($\mu\text{g/g}$)	灰分に対する % ($\times 10^{-4}$)
ワカメ(手結浦)	1.0401	0.960	19.02	18.28
アラメ(伊勢湾)	1.7262	1.32	28.50	16.51
アラメNo.1(隠岐)	0.9971	1.33	28.76	27.51
アラメNo.2(隠岐)	0.9977	1.28	27.44	28.82
コンブ(北海道)	1.3936	1.57	35.07	25.81

以上海藻中のカドミウム含有量は産地及び種類により多少の相違はあっても、 $(20\sim 30)\times 10^{-4}$ 程度の微量であって現今海藻を常食していない人体には有害視するほどの蓄積はないかと思われる。

此の研究過程はすべての点で精密、正確を期して行ったものである。

II 銅

海藻中の銅含有量は 10^{-8}g /灰 g 級で、まことに微量であり季節及び場所により犬差はないので、実験試料として島根半島産のノリ(2月採取)、ワカメ(5月)、アラメ(7月)及び北海道産のコンブを用いた。

(i) 試料調製

水洗、風乾、炭化、灰化、除珪等はカドミウムの場合に順じて行った。

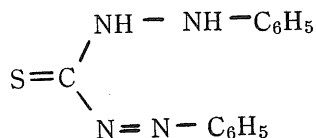
(ii) 試薬

ジチゾン溶液：四塩化炭素の0.001~0.0012%溶液。そのためにはあらかじめ0.01%に亜硫酸を少量加えて安定としたものを殊に夏季は冷蔵庫に保存しておいて必要に応じて毎日新鮮な四塩化炭素溶液として測定に使用する。すなわち特級ジチゾン(Dz)0.01gを62.5mlの四塩化炭素に溶解すると0.01%溶液となる。

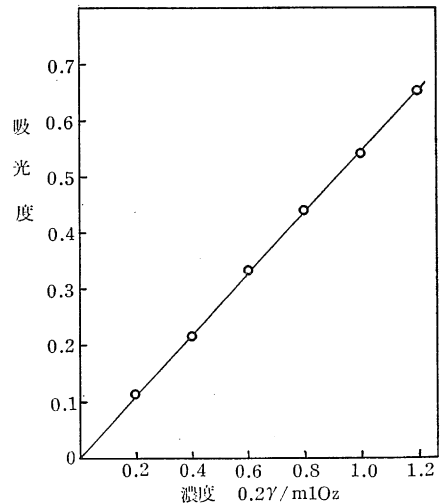
(iii) 標準銅溶液

0.1-N塩酸で1 γ , 2 γ , 3 γ , 4 γ , 5 γ /c.c.のものを作る。0.1964gの $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を500c.c.の0.1-N塩酸にとかすと100 γ /c.c.の銅溶液となる。

これをうすめて1 γ , 2 γ , 3 γ , 4 γ , 5 γ とする。



(分子量 256.17 Dz)

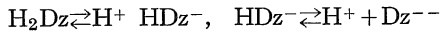


図(3) Cd-検量線

Dz は黄黒色の固体で四塩化炭素又はクロロホルムにとけると緑色を呈する。

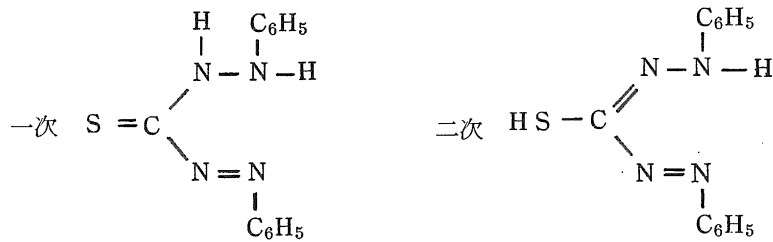
混和しない有機溶媒と反応重金属の水溶液とが共に Dz 四塩化炭素溶液と共振すると、金属の Dz 酸塩が形成されて、スミレ色赤・オレンジ色・黄色等を呈する。Dz 及び Dz 酸塩は中性や酸水溶液には不溶であるが、ジチゾン酸塩のあるものはそのクロロホルムまたは四塩化炭素溶液が希酸と共振されると解離する⁶⁾

Dz は二塩基酸であるので

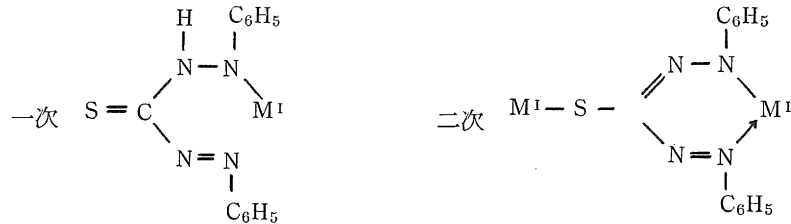


Dz 酸塩はクロロホルムに四塩化炭素よりもよくとけ、強極性有機溶媒には更によくとける。

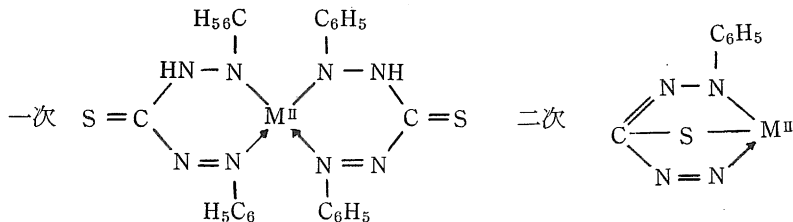
若干の金属と Dz は第一次、第二次錯塩を作る。



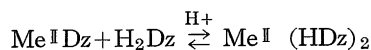
金属 Dz 酸塩としては I 価金属とは



II 価金属とは



酸性溶液中では第一次錯塩が優先的に形成され、アルカリ性溶媒中又は Dz 不足の場合には第二次錯塩が形成される。第二次錯塩は酸と Dz 又は酸のみで処理されると第一次錯塩となる。⁷⁾





鮮明な着色は第一次反応であるが酸化されやすい。8)

(=)Dz-四塩化炭素を使用する場合

検量線：定量に先き立って検量線を作る。0γ（四塩化炭素）及び Dz 各濃度の標準溶液を用いて各波長（500～550mμ）ごとの吸光度を測定し 0γ と同様にして得た吸光度との差が最大の波長すなわち最大吸収波長を測定し、以後その波長で試料について銅の測定を行った。抽出溶媒は Dz- 四塩化炭素である。塩酸酸性（PH=1）で赤色を呈し、銅の 1γ, 2γ, 3γ, 4γ, 5γ の標準溶液を用いて吸光度を 10回以上測定し、最小自乗法で処理し別図のごとき検量線を得た。試料溶液（硫酸銅）の 1ml を 5ml の 0.001% Dz 溶液で抽出したので検量線の目盛としては横軸に 0.2, 0.4, 0.8, 1.0γ/mlCCl₄ をとった。PH = 1 で第一次錯塩を作った。

(図 4)

検量線は図(5)に示した。

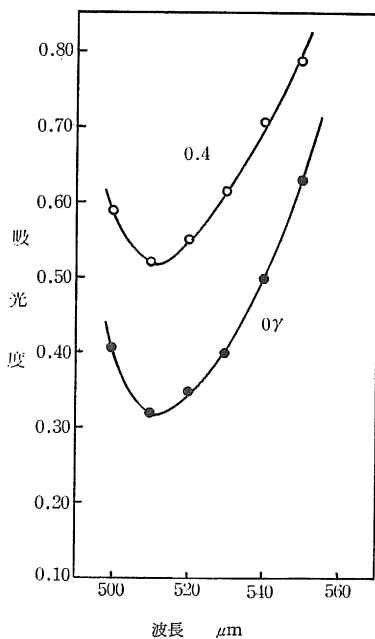


図 (4) Cu-Dz の吸収曲線
(極大吸収波長510～520μm)

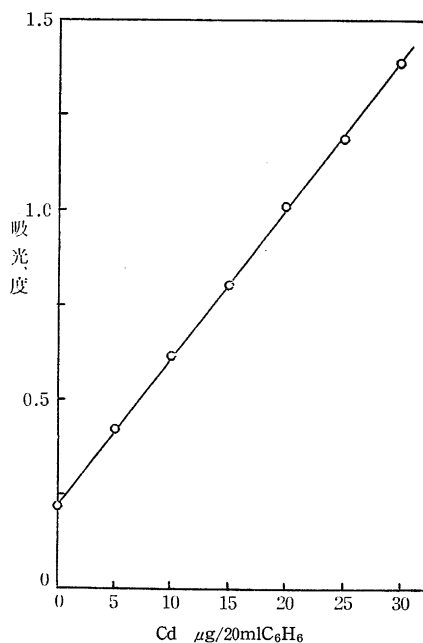


図 (5) 銅の検量線 (波長510μm)

第7表 海藻中の銅 (37年度)

アラメ

試料	吸光度	銅量 γ /灰5g	銅量g/灰g $\times 10^{-8}$
1	0.440	90.8	0.18
2	0.434	89.5	0.18
3	0.476	98.2	0.19
4	0.463	95.5	0.19
5	0.472	97.4	0.19

平均 $0.186 \times 10^{-8} g$

ノリ

試料	吸光度	銅量 γ /灰5g	銅量g/灰g $\times 10^{-8}$
1	0.506	104	0.21
2	0.502	103	0.20
3	0.488	100	0.20
4	0.507	105	0.21
5	0.501	103	0.20

平均 $0.20 \times 10^{-8} g$

コンブ

試料	吸光度	銅量 γ /灰5g	銅量g/灰g $\times 10^{-8}$
1	0.324	66.8	0.13
2	0.320	65.9	0.13
3	0.422	87.0	0.17
4	0.350	72.1	0.14
5	0.446	92.0	0.18

平均 $0.15 \times 10^{-8} g$

ワカメ

試料	吸光度	銅量 γ /灰5g	銅量g/灰g $\times 10^{-8}$
1	0.575	1.280	0.128
2	0.585	1.300	0.130
3	0.570	1.270	0.127

平均 $0.128 \times 10^{-8} g$

III ストロンチウム (Sr-90 も含有)

ストロンチウムはアルカリ土類元素ことにカルシウムと化学的性質が類似しているのと、海藻中に特に大量に含有され、ま魚類の骨にはよりはるかに多量に蓄積され、藻体・人体から排泄される速度もおそいものであり、そのストロンチウム元素の中には放射性 Sr-90 が含まれているので、もし海水中の Sr-90 が蓄積され濃度が大きくなれば海藻中にも、またこれ等を食する人体中の骨にも Sr-90 が蓄積され人体は異常を来たすこととなる。ここには海藻中の現在のストロンチウム含有量を測定した結果を示すにとどまるが、他方 Sr-90 の海水及び海藻

・魚具・土壌・野菜中の Sr-90 の含有量を測定し（未発表）十年乃至数十年後いな永年にわたって以下のごとき測定研究を行い比較検討すべきものであることを強調すると共に核爆発，原子力発電及び原子力潜水艦等による Sr-90 の増蓄の比較材料となれば幸いである。

ストロンチウム の 定量には吸光光度法を採用した。Feigl 等により，古くからストロンチウムの定性分析に用いられているところのロジン酸ナトリウムは試薬そのものが不安定なために，比色定量には不適である。ストロンチウムの比色分析⁸⁾には，ムレキシド，オルト・クレゾールフタレインコンプレキソン，クロルアニル酸などが用いられ，ムレキシドは波長 $515m\mu$ で感度 $0.013\gamma st/ml$ ， $0 \sim 10mg Sr/l$ でランベルト・ベアーの法測に従いオルト・クレゾールフタレインコンプレキソンはムレキシドより感度がよく， $0.003\gamma/ml$ ， $575m\mu$ ， $0 \sim 2.8p.p.m$ でランベルト・ベアー法測に従う。またクロルアニル酸は低濃度のものには適用出来ない。⁹⁾

ここでは，京大の重松氏⁹⁾等の研究にもとづき最も感度のよいオルト・クレゾールフタレインコンプレキリンを用いて比色定量を行った。

この試薬は感度がよいので，少量の試料で定量することが出来るが， Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， Cn^{2+} ， Zn^{2+} ， Fe^{3+} などが妨害する。

ストロンチウムの分離には，アンモニア水で $PH = 4.5$ にして Fe^{3+} ， Al^{3+} 等をリン酸塩（水酸化物）として除却した後，Ca を担体とするシュウ酸塩沈殿，陽イオン交換法を適用した。

その結果，海藻灰（ $500^{\circ}C$ で恒量にしたもの）について40年度は $0.25 \sim 0.57\%$ （ $mg/1g$ ）のものが41年度では $0.523 \sim 0.732\%$ （ $mg/1g$ ）と高度の蓄積を示した。

(i) 試薬及び器機

塩化ストロンチウム溶液： $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ （関東化学・特級）を水に溶液して $100\gamma/ml$ として使用。

塩化カルシウム溶液：沈降炭酸カルシウム（関東化学・特級）の少量の純塩酸に溶液した後，水で希釈し， $0.1-M$ 溶液とした。

塩化アンモニウム—アンモニア緩衝溶液：塩化アンモニウム $0.24g$ とアンモニア水 $5ml$ を水で $100ml$ に希釈した後，アンモニア水で $PH = 11.2$ に調製した。

オルト・クレゾールフタレインコンプレキソン溶液：試薬（同仁薬品化学・特級） $50mg$ を塩化アンモニウム—アンモニア緩衝溶液（ $PH = 11.2$ ） $14ml$ に溶液した後，水を加えて $50ml$ とする。使用前に新調する。

イオン交換樹脂：Dowex 50W $\times 8$ （ $150 \sim 200$ メッシュ）（陽），Amberrite IR-45（ $150 \sim 200$ メッシュ）（陰）。

$0.01-M$ EDTA 溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩を水にとかし， $0.01-M$ 溶液として，塩化カルシウム標準溶液で EDTA 滴定により標定する。

EBT 指示薬：エリオクロムブラック-T (EBT) 0.5 g と塩酸ヒドロキシルアミン 4.5 g に無水エタノールを加えて 100 ml とする。

緩衝溶液 (PH = 10)：塩化アンモニウム 7 g，濃アンモニア水 57 ml を水で 100 ml にする。

PH 測定：Beckman Zeromatic PH メーター。

吸光光度測定：島津分光光度計 QB-50 型。

(ロ) 試料作製：海藻試料は生体を塩素イオンがなくなるまで蒸留水で洗って，風乾し電気乾燥器の中で 105°C に於いて恒量となるまで乾燥した。少量の生体を処理するために湿式灰化を行った。すなわち過塩素酸とトリクロル酢酸を 10 : 1 の割合で混合したの 300 ml を加え (試料 25 g につき)，砂皿上でほとんど蒸発乾涸まで徐熱し，有機物を分解し，炭素は炭酸ガスとして除去する。更に分解を促進させるため濃硝酸を適当に加えてもよいが，強く急速に加熱すると爆発のおそれがあるのでドラフト中で行うにも注意を要する。

(ハ) 定性分析

上述のごとく海藻中には何故か多量のストロンチウムを含有するのであるが，その定性分析はスポット・テストが簡便である。すなわちロジゾン酸ナトリウムを用いて行ったが，この試薬はストロンチウムと次のごとき錯塩を作る。

ストロンチウムの外に，Ca, Ba, Pb 等が反応し，条件・色等は次のごときである。¹¹⁾

Ca：ロジゾン酸ナトリウム 0.2% 溶液はアルカリ性で紫色沈殿を生ず。

Sr：中性で赤褐色沈殿生成。感度 3.9 γ /0.05 ml 希塩酸にとける。

Ba：ロジゾン酸ナトリウム 5% 溶液は中性で赤褐色沈殿生成。感度 0.25 γ /0.05 ml 呈色後，希塩酸を加えると赤変。

Pb：ロジゾン酸ナトリウム 2% 溶液は中性で紫色沈殿生成。弱酸性で赤色沈殿生成。

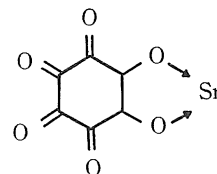
アルカリ土類金属中で，ストロンチウムとバリウムのみが，中性溶液にてロジゾン酸ナトリウムのみが，中性溶液でロジゾン酸ナトリウムと反応して，赤褐色沈殿を生成するので，バリウム共存でのストロンチウムを確認するには，バリウムをロジゾン酸ナトリウムと反応しない化合物に変えればよい。すなわちクロム酸塩にすればよい。クロム酸バリウムは水に不溶である。クロム酸ストロンチウムは充分に水にとけるのでロジゾン酸ナトリウムと反応するのである。

なお，80倍のバリウムの存在下における。

Sr の確認限界：0.05 ml 中 3.9 γ

Sr の限界濃度：1 : 13000

よって，海藻中のストロンチウムの定性分析を次のように定めた。



操作：i) 約 1 g の試料を少量の水にひたした後、6-M 塩酸 5 ml を加えて蒸発乾固する。さらに濃塩酸 5 ml を加えて蒸発乾固の操作を 5 回繰り返して行ない、ケイ酸を不溶性にする。乾固物に 6-M 塩酸、5 ml を加えて、さらに水を加え加温し、可溶性物質を全部溶解し口過する。

ii) 口液をアンモニア水で PH = 4.5 にし、加温、沈殿（鉄またはアルミニウム等のリン酸塩又は水酸化物）を口別する。

iii) 口液に、6-N 炭酸アンモン溶液を滴下する。上澄液に沈殿が生じなくなるまで加え、煮沸しないように、10~20 分間加温した後、口別する。

iv) 沈殿は少量の 1-N 酢酸で溶解し、溶液をほとんど蒸発乾固し、少量の水に溶解した後、アンモニア水で中性にし、ロジゾン酸ナトリウムでスポットテストを行なう。

すなわち、中性試験溶液一滴を、飽和クロム酸カリ溶液に浸して乾燥させた口紙上に落とし、数分後にロジゾン酸ナトリウム 0.2% 溶液を滴下する。

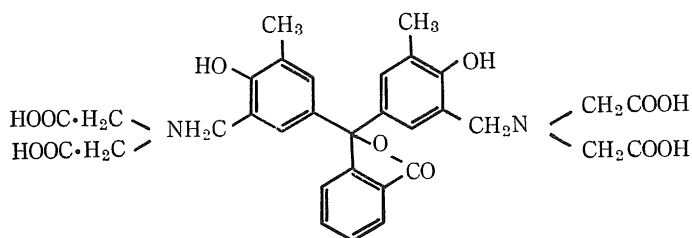
茶褐色ないし赤褐色のスポットはストロンチウムの存在を示す。

以上の操作による結果ノリ・ワカメ・アラメ及びコンブのストロンチウムは明らかに確認された。

(二) ストロンチウムの定量法

オルト・クレゾールフタレンコンプレキソンによるストロンチウムの比色定量における諸条件およびストロンチウム-カルシウムのイオン交換分離について検討し、海藻中のストロンチウムの定量に適用した。

オルト・クレゾールフタレンコンプレキソンは次のような構造式をもっている。

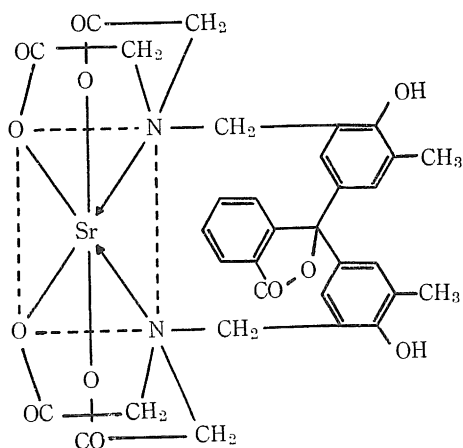


この試薬は、アルカリ土類金属の EDTA 滴定の時の金属指示薬として知られ、PH = 11 以上では深紅色を呈し、色素が遊離状態にあると、金属に結合しているに関せず、着色した色素イオンはすべて同じ波長に吸収帯が現われ、次頁図のごとき構造をもつ錯体を作ると考える。

(ホ) オルト・クレゾールフタレンコンプレキソン-ストロンチウム錯体の吸光度測定。

ストロンチウム 28 mg, 150 mg をとり、それぞれ塩化アンモン-アンモニア緩衝溶液 ((PH = 11.2) 20 ml) を加えて、水で約 40 ml に希釈し、試薬溶液 5 ml を加えて、全容を 50 ml にし、試薬ブランク溶液を対照にして吸光度を測定した。その結果 580 μm に極大吸収を見出した。(図 6)

PH と吸光度 (580 μm) との関係は (図 7) に示した。



た後、3分間は不規則に変化し、約5分後一定吸光度を示し、約20分間は一定値を保つが、それ以後、徐々に吸光度が減少する。

(c) 定量操作

以上の実験結果より、ストロンチウムのオルト・クレゾールフタレンコンプレキソンの定量操作を次のように定めた。

ストロンチウム10~150 μ gを含む試料溶液に塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液20mlを加え、水で約40mlとする。0.1%試薬溶液5mlを加え、水で50mlとする。5分後試薬ブランク溶液を対照にして吸光度を測定し、検量線をもとにして、ストロンチウム量を求める。150 μ g/50mlまではランベルト・ベール法則に従い、分子吸光係数は32,000で感度は高い。

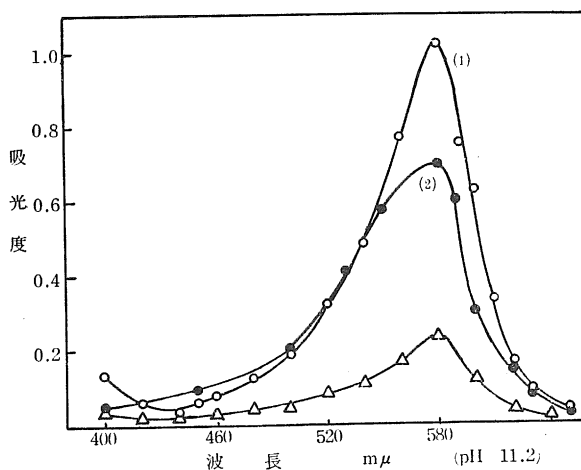
(d) 検量線

既知量のストロンチウム溶液をとり、緩衝液(PH = 11.2)、試薬溶液を加えて、全容を50mlとし

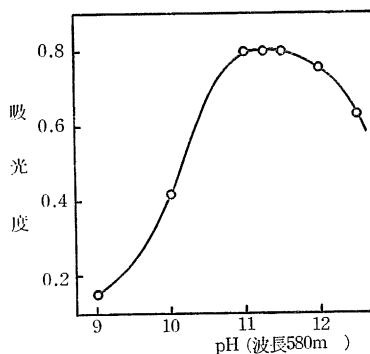
試薬濃度と吸光度の関係をしらべた。ストロンチウム50及び100 μ gに緩衝溶液(PH = 11.2)20ml、水を加えて約40mlとし、試薬溶液の一定量を加え、全容を50mlとして試薬ブランク溶液を対照に580 μ mで吸光度を測定して試薬濃度の影響をしらべた。

結果は試薬量の増加にしたがって吸光度が増大する。

なお、試薬量5mlのものにつき、吸光度の経時変化を調べたところ、試薬を添加し



(1) 150 μ gSr/50ml (2) 試薬 (3) 28 μ gSr/50ml
 図(6) オルト・クレゾールフタレンコンプレキソン-ストロンチウム錯体の吸光スペクトル線



図(7) pHと吸光度

て、試薬添加後5分たってから、試薬ブランク溶液を対照にして、波長 $580\mu\text{m}$ で吸光度を測定して検量線を作成した。(図(8))

(イ) カルシウム・ストロンチウムのイオン交換分離
ストロンチウムの定量を行うに際し Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等妨害するので、これらよりストロンチウムを分離する必要がある。そのためには陽イオン交換法によった。

一晩水に浸セキしておいた陽イオン交換樹脂 Dowex 50W \times 8(150~200メッシュ)を経2cm、高さ26.5cmのカラムとしてアンモニア・水・塩酸・水の順に通して調整して(樹脂や溶媒及びイオンの透過・吸着を円滑にするため)最後に、1-M 酢酸アンモニウム溶液を通して NH_4^+ 型にする。

試料を流速1.0~1.5ml/minで通し、中性になるまで水洗する。次に1.6-N 酢酸アンモン溶液を酢酸でPH=4.9に調整した溶液600mlを通し、カルシウムを溶出させた後、2.-N 酢酸アンモン溶液350mlを滴下して、ストロンチウムを溶離する。

このストロンチウム溶液を蒸発乾固して、このものを温水に溶解して定量するわけであるが、ストロンチウムの溶離に350mlの酢酸アンモニウム溶液を用いるので、この影響が吸光度に現われるであろうと考え、吟味した。

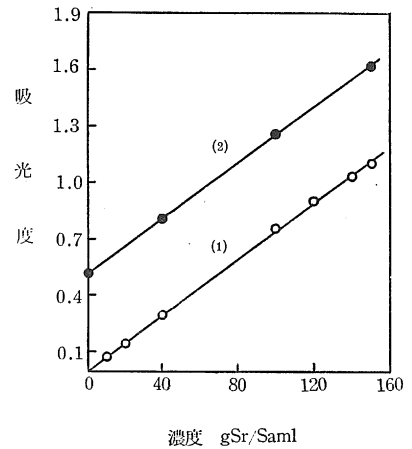
すなわち既知量のそれぞれのストロンチウム濃度溶液に2-N 酢酸アンモン溶液350mlを加えて蒸発乾固後、温水に溶解し、緩衝液、試薬溶液を加えて全容を50mlとして吸光度を測定した結果、先に求めた純粋なストロンチウムのみによる検量線よりも全体に0.518の吸光度の増加があることがわかった。(図8の(2)直線である。)

これは2-N 酢酸アンモニウムの残留物を50ml中に含む場合であるので、その量により切片 $b=0.518$ を減ずるか、又は検量線(1)を用いてストロンチウム量を出したのち、 $b=0.518$ の吸光度に相当するストロンチウム量を差し引くかして換算することにした。

(ロ) 海藻中のストロンチウム定量法の決定

以上の実験検討の結果、ストロンチウムの吸光度法による決定法として次のごとく定めた。

105°Cで乾燥した海藻試料25.0gを秤量し60%の過塩素酸とトリクロル酢酸を10:1の割合に混合したもの300mlを試料に加え、温浴器上で徐々に加熱して分解酸化し、ほとんど乾固した後、10mlの濃塩酸を加え、蒸発乾固する操作を5回くり返して、ケイ酸を不溶性とし、蒸留水を加えて、可溶性物質を全部溶解する。次に不溶性ケイ酸をろ別し、ろ液はアンモニア水でPH=4.5~5.0とし、加温・沈殿をろ過し鉄・アルミニウム等の水酸化物・リン酸塩をろ別する。ストロンチウムの損失量を可及的最小限にするために、沈殿を塩酸にとかし、PH=4.5



図(8) 検量線

～5.0から再沈殿し、口別する。両口液を合して約100mlとし、5%シュウ酸アンモン液30～40mlを加えた後、1時間加温しシュウ酸塩沈殿を口別する（粒子小なるため東洋口紙 No. 5Cを使用）、洗浄して、乾燥器中で80°C位で乾燥した後、白金ルツボで強熱して炭化し、少量の6-N塩酸に溶解し、これを温浴器上でほとんど乾燥するまで蒸発した後、20mlの蒸留水を加えて溶解する。これに沈殿剤として硫酸デメチル7ml、濃硫酸1～2滴を加えた後、メタノール70mlを加える。（ストロンチウムが硫酸塩として沈殿するが、硫酸カルシウムの溶解度は硫酸ストロンチウムの溶解度より大きいので、ここでもわずかではあるがカルシウムとストロンチウムを分離し誤差を小さくし得る。）これを通風室中の過浴器上で1時間加温した後口別する。得られた沈殿をバッチ法で溶解する。これにCl⁻型の陰イオン交換樹脂10gを加えた後、平衡に達するまでかきまぜて沈殿を溶解する。この溶液を陽イオン交換樹脂でイオン交換分離する。すなわちカラム中を流速1.0～1.5ml/minで通し、1.6-N酢酸アンモニウム溶液を酢酸でPH=4.6に調整した溶液600mlでカルシウムを溶出し、2-N酢酸アンモニウム溶液350mlでストロンチウムを溶離し、これを蒸発乾固した後、温水に溶解し250mlとす。これから10mlを分取して、塩化アンモニウム—アンモニア緩衝溶液(PH=11.2)を20ml加えて、水で40mlに希釈した後、試薬溶液5mlを加えて全容を50mlとし、試薬ブランク溶液を対照として、試薬添加5分後に波長580μmで吸光度を測し、検量線よりストロンチウム量を求める。

(x) 定量方法の吟味

以上の定量法を用いて、海藻灰の分析データにしたがい、人工的に灰試料を下記表10のように作り、ストロンチウム量を測定して誤差を求めてみた。

その結果、3%以内の誤差で、加えられたストロンチウム量と測定値とがよい一致を示した。

第10表 人工灰の組成

NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCO ₃	FeCl ₃	H ₃ PO ₄
3.53g	1.34g	5.02g	2.40g	0.017g	0.12g

第11表 人工灰中のストロンチウムの定量値

No.	試料に加えた量	実測値	誤差
1	0.500mg	0.507mg	+ 1.4
2	1.000mg	0.971mg	- 2.9
3	2.000mg	2.020mg	+ 0.7
4	3.000mg	2.974mg	- 1.0

(y) 結果

以上の定量法で昭和40年度はワカメ、アラメ及びコンブについて、昭和41年度はワカメ、アラメ及びノリについて測定したので次頁表に示す。

(考 察) 一応海藻灰又は105～110°C乾燥物中のストロンチウムを損失最小限に分離し吸光度法で比色定量法を決定したが、その結果二年連続測定の結果ではアラメ・ワカメ・ノ

第12表 海藻灰中のストロンチウム量

海 藻 名	灰 分 量	ストロンチウム量	海藻灰に対する%
昭和39年2月採取 ワカメ (手結浦産)	0.1005 g	354 μ g	0.352%
昭和39年7月採取 アラメ (隠岐産)	0.1001	575	0.574
昭和39年3月採取 コンブ (北海道産)	0.1008	257	0.254

(昭和40年2月測定)

第13表 海藻灰中のストロンチウム量 (乾燥試料/g)

	I	II	III	平均 (%)
昭和40年2月 ワカメ (手結浦)	0.638mg	0.652mg	0.646mg	0.646
昭和40年6月 アラメ (隠岐)	0.738	0.727	0.731	0.731
昭和40年12月 朝鮮ノリ (三水産)	0.557	0.551	0.553	0.553
昭和40年12月 ノリ(1) (佐賀)	0.523	0.528	0.519	0.519
昭和41年12月 ノリ(2) (佐賀)	0.538	0.529	0.525	0.525
昭和39年2月 ノリ (手結浦)	0.537	0.541	0.537	0.537

リ・コンブの順に含有量が少ないことが一応考えられると共に、紅藻類より褐藻類により多量のストロンチウムが含まれる結果を得た。ワカメにおいては手結浦産のワカメが昭和39年2月採取のものより昭和40年2月採取のものがより多く、また佐賀県産のノリでも昭和40年12月採取のものより、昭和41年12月採取のものにより多くのストロンチウムが含まれていることが明かにされた。しかし永年にわたり以上のごとき測定を同様条件で測定しその含有量の増加率を検討することは、別に放射性ストロンチウム-90の測定と相俟って重要な意義を含むものと考えられる。まして原爆放射能物質及び原潜の第一次水放出による海水中のストロンチウム及び放射性ストロンチウム-90の蓄積による海藻への影響と食生活が海藻に依存する度に益々大きくなる将来を考える時はこの方面の研究は全国的にもっとはばひろくなくべきものとする。

終りに、以上の研究に協力下さった吾郷常男、小川良子、石倉美智子、橋坂勝彦及び米沢聖子の諸君に謝意を表す。

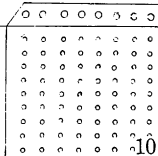
また殊立浜田水産試験場の方々の御協力に謝意を表す。

文 献

- 1) W. A. P. Black and R. L. Mitchell, *J. Marine Biol. Assoc., United Kingdom* **30**, 575 (1952)
- 2) J. B. Mullin and J. P. Riley, *J. of Marine Research* **15**, 131 (1956)
- 3) I. Noddack and W. Noddack, *Ark. Zool.*, **32**, 1 (1940)
- 4) 石橋雅義, 重松恒信, 日化, **83**, 295 (1962)
- 5) K. L. Cheng and R. H. Bray, *Anal. Chem.*, **27**, 782 (1955)
- 6) H. Irving and C. F. Bell, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4253
- 7) 石橋雅義, 山本勇麓, 日化, **79**, 79 (1958)
- 8) E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Trace Metals*, 3rd Ed. MACK PRINTING Co., EASTON, U. S. A. p. 453 (1959)
- 9) 重松恒信, 分析化学, **13440** (1964)

(附 記)

昭和34年11月御津の岩場(写真1)に(写真2)のごとく第1図のごとく約50cm平方に区画してコンクリ造面を北落約5°Cに作った。この各のコンクリート区画のコンクリートにはあらかじめ各金属塩が0.01M/lを含有するように調製した。

セメントのみ 6	MnSO ₄ 7	CuSO ₄ 8	Sr(NO ₃) ₂ 9	 10
CO(NH ₂) ₂ 5	NH ₄ NO ₃ K ₃ PO ₄ CO(NH ₂) ₂ 4	CaCl ₂ MgCl ₂ 3	K ₂ SO ₄ •Al ₂ (SO ₄) ₃ 2	FeCl ₃ 1

第1図 御津岩場 (昭和34年10月)

ノリの付着視察3月4日でおそすぎてほとんどみな腐敗せり。且つ暖冬のため不作。

昭和35, 36, 37……42年と1~2月に視察した結果は写真(2)にみるごとく(8), (4), (5), (6), (8)にもっともよく育生し(2)はやや少く, (1), (7), (9), (10)はほとんど着生せず。尚(10)は径3cmの横穴を管状に作り, この管状穴より径3~4mmの穴を岩面に直角にあけて, 管状穴には尿素肥料の結晶をつめ各ゴム栓で封じ, 徐々に海水により細孔より尿素が肥料として浸出するようにした。各区劃ノリの着生状況は同様であった。ただし(1)の波頭に凸状の岩があって打ち上げる波が, (1)……(10)まで均一に洗う状況ではなく, とかく下側の(1)……(5)がよく海水をうけ, しかも突起岩のため波状的に波が打ち上げるのを観察した。



写真(1) 御津岩場



写真(2) 御津岩場のノリ着生状況(北落約5°)

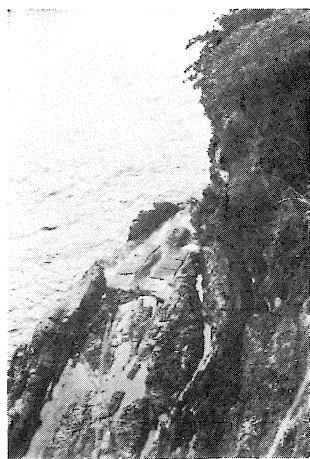


写真 (3) 手結岩場



写真 (4) 手結岩場のノリ着生状況 (南向水平)

そこで昭和37年10月に手結の岩場(写真3)に第2図のごとくコンクリート造面を水平に作った。その混合金属塩は $0.01M/l$ で第2図に示した。その着生状況は写真(4)である。

写真にみるごとく御津岩場とは異り海水が一樣にふれる場所ではいずれもノリが着生したのである。これを数年間観察したのであるが不変である。よってノリの胞子がコンクリートの砂とセメントの間隙に附着すれば、根をはり岩板の生成組成のいかんにかかわらず育生することを知りえたと思う。古来海藻は根より栄養を摂取せず、根部は生体の固着のみの役目することを立証するものと考えられる。また粘板岩や石灰岩その他平滑面岩にはノリが付着生育していないのを数多く観察したのである。

しかしながらこのコンクリート造面に当り放射性同位体を混合しておく時はそのコンクリート面より次第に同位体元素が溶出して海藻の葉体から吸収蓄積される恐れがあるので、この方面の研究が望まれる。この意味において日本海水中の特にセシウム-137及びストロンチウム-90の経年濃度変化と海藻生体内及び魚貝類中におけるそれらの蓄積測定を行いつつあるのであ

$MnSO_4$ 5	$AsCl_3$ 6	$FeCl_3$ 7	$Co(NO_3)_2$ 8
$CrCl_3$ 4	$Pb(CH_3COO)_2$ 3	$SrCl_2$ 2	$AgNO_3$ 1

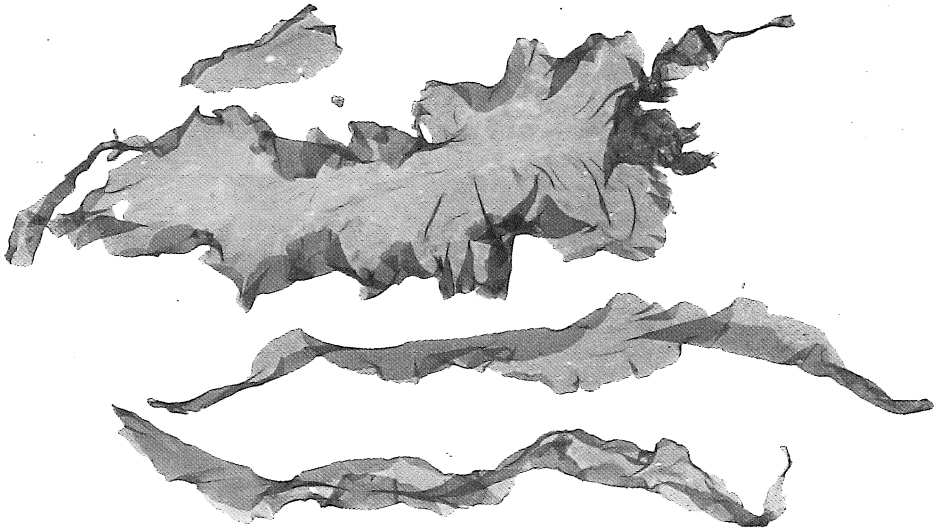
第2図 手結浦岩場 (昭和37年10月)

る。

またウップルイノリは島根県日本海岸から能登半島にわたって自然生育且つコクンリート造面増殖が行なわれているが、この種のノリは細長く巻ズシ用には不向きであり、アサクサノリの方が本州南岸及び九州において人工増殖が行われ、また国内需要に供給が伴わず朝鮮悪質ノリの輸入にまつ現状において、泥土なく清い海水で冬波に育つアサクサノリの増殖が望まれるところから、昭和43年11月23日に松江市寺町山本氏及び大社漁協の藤井氏の協力にて鷺浦湾内にて熊本産のタネつき網を固定式で張り、12月11日に生育したアサクサノリを得たのである。

(写真5) よって今後、島根県・鳥取県等の日本海側の湾内にて大量のアサクサノリの固定網張方式で増殖をなしうる見透しを得たので附記した次第である。

終りにこの研究に数年に亘り御津及び手結漁業協同結組合の方々の御協力に厚く謝意を呈する。



昭43. 11. 22張込
昭43. 12. 11採集