

# 海水中の鉛の定量について (第2報)

海水 海底土 魚貝類の鉛の定量

高	木	利	治
生	重	哲	男
桃	井	泰	隆
船	津		泰

## Determination of Lead in Sea Water [ 2 ]

Determination of Seawater, Bottomsediments, fish and Shellfishfound

Toshiharu Takagi

Tetsuo Ikushige

Yasutaka Momoi

Yasushi Hunatsu

Pb contents in sea water, bottom sediments, fish and shellfish found around Toyo Soda plant at Tonda were determined by the dithizone colorimetric method.

In determining Pb contents in the sea water, sample solution was passed through Dowex A-I ( $\text{NH}_4^+$  form) column, then eluted by 2N Nitric acid. The Pb in the effluent was extracted by dithizone- $\text{CCl}_4$  solution at pH=11.0.

Pb content was 1~5 $\gamma$ /L in the sea water.

Bottom sediments ;Pb was separated from Fe by the method of J. Minczewski, from Bi by the method of Karl Bambach. Pb was extracted by the similar method as used with sea water.

Pb content was 5~40 p.p.M. in the bottom sediments.

Fish and shellfish ; The ash of there samples were prepared by the dry way for the destruction of organic matter at 450~480°C in the electric furnace. In isolating Pb the method of  $\text{Et}_2\text{O}$  extraction, J. Minczewski's and Karl Bambach's methods were used.

Extraction of Pb was made by the similar method as above.

Pb content was 0.3~2.0P.P.M. in fish and shellfish.

### 1. ま え が き

第1報にひきつづき当社近辺の海水,海底土,魚貝類の鉛の分析を行った。分析法について海底土等多量のFeはスルフォサリチル酸で錯化する J. Minczewski氏法<sup>1)</sup>とエチルエーテル抽出法<sup>2)3)</sup>とを併用した。ジチゾン抽出時の pH は 11.0 で行ない, Bi との分離は Karl Bambach氏法<sup>4)</sup>に従った。

### 2. 使用した試薬および器具

第1報で報告した試薬,器具のほかに次のものを使

用した。

#### (1) スルフォサリチル酸15%溶液

試薬特級品を少量の水に溶解し,  $\text{NH}_4\text{OH}$  にて pH=9.0 に調整後精製ジエチルジチオカルバミン酸ソーダ溶液と四塩化炭素とで抽出を繰返し, 重金属を除去後ろ過して15%溶液としたもの。

#### (2) ジエチルジチオカルバミン酸ソーダ溶液

0.2~0.4%溶液として, 使用のつど四塩化炭素により抽出精製<sup>5)</sup>後ろ過したもの。

#### (3) 弗化水素酸, 試薬特級品。

#### (4) 過塩素酸, 試薬特級品を再蒸留したもの。

- (5) 塩酸 試薬特級品を定沸点蒸留 (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>1g/l 添加) したものを。
- (6) エチルエーテル 試薬一級品を硫酸、苛性ソーダ処理後、脱水精留したもの。
- (7) 硝酸カルシウム10%溶液 試薬特級品をスルフォサリチル酸と同じ操作で、精製し Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O として10%溶液としたもの。

### 3. 予備実験

前記の J. Minczewski 法に従い Pb の定量法を試験した。

#### (1) ジエチルジチオカルバミン酸ソーダによる鉛の抽出と pH との関係

ジエチルジチオカルバミン酸ソーダによる重金属の抽出を行う場合、J. Minczewski は pH=8~9 で抽出している。スルフォサリチル酸を加え pH を変化して Pb のジエチルジチオカルバミン酸塩としての抽出量を試験した結果は Table 1 のとおりである。

Table 1 鉛の抽出と pH の関係

No.	鉛添加量	抽出 pH	吸光度
1	8 γ	1.4	0.065
2	//	5.0	0.235
3	//	5.0	0.233
4	//	9.0	0.234
5	//	9.0	0.233
6	//	—	0.234
7	//	—	0.234

Table 1 No.1~5 は鉛をカルバミン酸塩として抽出して、塩酸 (1:1) 溶出後、蒸発乾固してジチゾン法により発色されたもので、No.6~7 はジエチルジチオカルバミン酸ソーダによる抽出は行わず鉛標準溶液をジチゾン比色法により吸光度を測定した値である。

この実験より pH=5.0 においても pH=9.0 とほとんど同じ抽出効果を示すが、スルフォサリチル酸の Fe 錯塩は pH=8.2 で最も安定であり<sup>6)</sup>、pH=5.0 においては PO<sub>4</sub><sup>---</sup> が存在すればスルフォサリチル酸が影響される等試薬の安定性を考慮して pH=9.0 で抽出を行なうこととした。

#### (2) pH=9.0 における鉛の抽出試験

微粉碎した土壌試料を各 0.7g 採り、鉛標準溶液を添加して弗化水素酸、過塩素酸処理、不溶解分のアルカリ熔融後 pH=9.0 においてジエチルジチオカルバミン酸ソーダによる抽出、塩酸 (1:1) により溶

出乾固後ジチゾン法により比色検出した。分析結果は

Table 2 pH=9.0 における鉛の抽出試験

No.	試料量	鉛添加量	鉛検出量
1	0.700 g	0	(6.2 γ)
2	//	0	(6.2 γ)
3	//	8 γ	8.2 γ
4	//	//	8.0 γ
5	//	20 γ	20.0 γ
6	//	//	20.3 γ
7	//	2.0mg	2.00mg
8	//	//	1.99mg

Table 2 のとおりである。No.7~8 は塩酸溶出後乾固したものをポーラログラフ法により分析した結果である。

### 4. 海水の分析について

海水の試料採取は昭和37年8月4日13時40分~16時30分に行なった。河川水の試料採取は同8月14日9時30分~12時に行なった。Table 3 の試料No.3~7 については干潮時であったため浅く海面下2mの深さは採れず1mとした。No.12~13については水面下10~20cmの深さで2分おきに1Lずつ採取した。

分析法については、海水を一定量採取し硝酸にて pH=2.0~2.1 にし15分間煮沸した後、アンモニアで pH=5.8 に調整してろ過する。ろ液は第1報のとおり DowexA-1 で吸着、溶離後ジチゾン法により定量する。ビスマスとの分離は Karl Bambach 法に従った。第1報では分析を行なわなかったろ過残渣は石英ルツボに入れ 450~480°C で灰化後弗化水素酸処理し、塩酸不溶解分があればアルカリ熔融を行ない塩酸溶液にする。

スルフォサリチル酸を加えて pH=9.0 にしジエチルジチオカルバミン酸ソーダおよび pH=9.0 緩衝液 (AcH+AcNH<sub>4</sub>) を加え、四塩化炭素で抽出する。抽出は新たにジエチルジチオカルバミン酸ソーダを加えて1~3回行なう。抽出液は塩酸 (1:1) にて溶出し、蒸発乾固後、過塩素酸にて分解し少量の塩酸 (1:1) に溶解し (黄褐色を呈すればエチルエーテルにて抽出を行なった後乾固する。)ジチゾン法で比色定量する。定量結果は Fig. 1 Table 3 のとおりである。

Table 3 No.3~7 の試料は干潮時で海底洗いのため濁っていたが主として、海底土と思われる。

他の海水、河川水等についての分析例は Table 4 のとおりである。

Fig. 1 海水試料採取地点

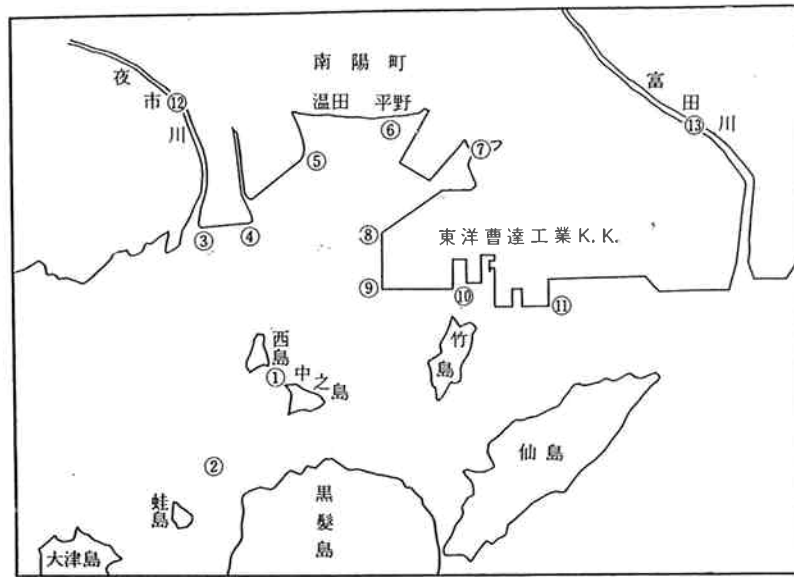


Table 3 海水中の鉛の分析結果(当社近辺)

No.	試料採取量	口液鉛含有量	不溶解分鉛含有量	合計
1	9.9 l	1.4γ/l	0.4γ/l	1.8γ/l
2	9.4 "	1.0 "	0.3 "	1.3 "
3	10.0 "	1.3 "	1.4 "	2.7 "
4	10.0 "	1.5 "	0.9 "	2.4 "
5	10.0 "	2.6 "	1.0 "	3.6 "
6	10.0 "	2.1 "	1.0 "	3.1 "
7	10.0 "	2.0 "	1.2 "	3.2 "
8	10.0 "	1.4 "	0.2 "	1.6 "
9	9.4 "	0.9 "	0.5 "	1.4 "
10	10.0 "	0.9 "	0.6 "	1.5 "
11	10.0 "	1.3 "	trace "	1.3 "
12	10.0 "	2.9 "	trace "	2.9 "
13	10.0 "	2.2 "	trace "	2.2 "

Table 4 海水中の鉛の分析例(他の地域)

No.	鉛含有量	備考
1	1γ/l, 2.4γ/l, 4γ/l	黒田和夫 <sup>7)</sup>
2	2~3γ/l	沿岸海水 (和歌山県, 兵庫県) <sup>7)</sup>
3	約 1γ/l	大洋海水 <sup>7)</sup>
4	0.5~2γ/l	松江吉行 <sup>8)</sup>
5	0.04~1.49mg/l	玉川温泉水 <sup>9)</sup>
6	392γ/l	有馬温泉水 <sup>10)</sup>
7	0.0026%	湯本温泉元湯 <sup>11)</sup>
8	80~270γ/l	定山溪温泉水 <sup>12)</sup>
9	100~360γ/l	鹿部温泉水 <sup>13)</sup>

5. 海底土の分析について

海底土の試料採取は昭和37年6月29日9時~12時に行なった。花コウ岩は海底土採取時黒髪島採石場近辺で採取した。川床土試料採取は同7月3日10時30分~12時に行った。試料は110°C乾燥後、微粉碎してポリエチレンびんに保存し、分析のつど110°C乾燥試料となして採取した。分析法は試料0.7gを白金皿に精秤し、弗化水素酸一定量を加えて、蒸発乾固後塩酸を加えて可溶分を口別し、不溶分は450~480°Cにて灰化後750°Cにて3分間アルカリ熔融する。溶解後前記可溶分と合して塩酸溶液とし15%スルフオサリチ

ル酸 25ml を加え pH=9.0 に調製後緩衝液を加え、新たに精製したジエチルジオカルバミン酸ソーダ溶液を20ml, 2回目以後10mlを加えて四塩化炭素により10分間ずつ抽出を繰り返す。抽出した四塩化炭素溶液に塩酸(1:1)を加えて15分間2回溶出する。溶出塩酸溶液は蒸発乾固し、過塩素酸一定量を加えて有機物を分解する。少量の塩酸(1:1)に溶解し、着色物があればエチルエーテルにて2~3回抽出除去後蒸発してエーテルを追い出す。以後ジチゾン法により比色定量する。分析結果は Fig.2 Table 5 のとおりである。

Fig. 2 海底土, 河床土試料採取地点

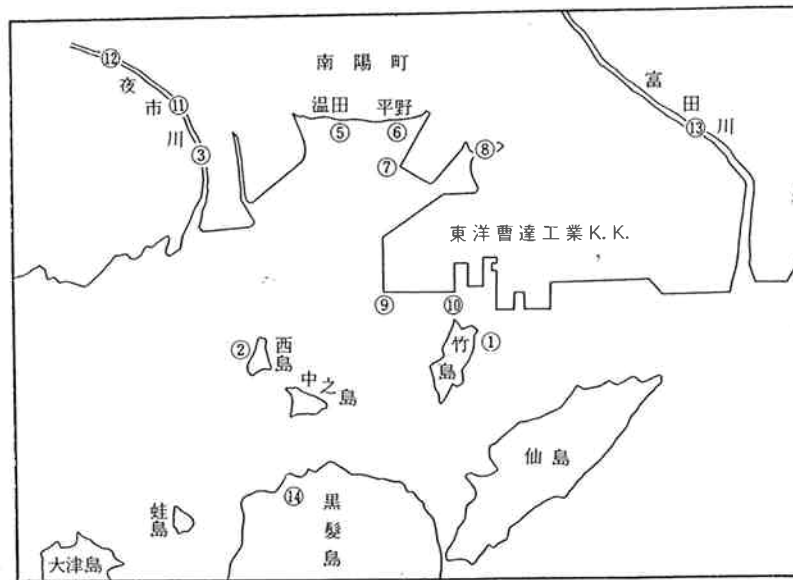


Table 5 海底土, 河床土の鉛の分析結果 (当社近辺)

No.	採取時の試料性状	鉛含有量
1	小さい貝ガラ類+小砂+マッド	19.0γ/g
2	貝ガラ+小石	14.5 //
3	黒色粘土質(乾燥時硫化水素臭)	13.1 //
4	きれいな小砂+貝ガラ少々	31.0 //
5	微粉砂+小さい貝ガラ少々	34.1 //
6	微粉砂+貝ガラ少々	9.1 //
7	黒色で微粉末	7.8 //
8	〃	12.3 //
9	黒色粘土+小石	20.4 //
10	粘土質	11.5 //
11	夜市川(西の端)	10.5 //
12	夜市川(夜市)	8.9 //
13	富田川(川崎セメント橋)	6.3 //
14	花コウ岩(黒髪島石採場)	16.5 //

他の海底土の分析例については Table 6 のとおりである。

Table 6 海底土, 河床土の鉛の分析例 (他の地域)

No.	鉛含有量	備考
1	20~20γ/g	(60±13γ/g)北太平洋赤粘土 <sup>14)</sup>
2	<10~50 //	(19±17γ/g) 有孔虫軟泥 <sup>14)</sup>
3	<10~20 //	(11±5γ/g) 火山泥 <sup>14)</sup>
4	10~200 //	(71±15γ/g)日本海赤粘土 <sup>14)</sup>
5	10~200 //	(49±10γ/g) 〃 その他 <sup>14)</sup>
6	16 //	Sandell による <sup>15)</sup>
7	16 //	Rankama による <sup>16)</sup>
8	0.0019%	那須温泉沈殿物 <sup>11)</sup>
9	2~250ppm	平均27.4γ 31試料中29試料の平均は16.3ppm <sup>17)</sup>

その他, 本邦産花コウ岩中の鉛含有量は黒田氏<sup>18)</sup>によれば 10~90γ/g で44試料中42試料までが 10~20γ/g といわれている。

## 6. 魚貝類の分析について

魚貝類試料について, あさはりは昭和37年9月27日東曹生協において, その他の試料は同9月22日7時~7時40分富田魚市場にて購入したものである。

分析法について魚類は肉(両面の身), 内臓, 骨その他に分けた。貝類はカラは除いて身および内含水を分析した。試料の分解は乾式分解法によった。

試料に硝酸カルシウム溶液を加え徐々に温度を上げて, 450~480°C にて灰化後塩酸に溶解し, J. Minczewski 法によりジエチルジチオカルバミン酸ソーダ抽出, 塩酸(1:1) 溶出を行ない液量が数 ml になるまで蒸発した後, エチルエーテルにて2回抽出し Fe その他の着色物を除き乾固する。過塩素酸を加えて有機物は分解し, 少量の塩酸(1:1) に溶かして後(除き得る着色物があればエチルエーテルにて除き再び乾固する。)ジチゾン法により比色定量する。ピスマスとの分離は Karl Bamber 法に従った。定量結果は Table 7 のとおりである。

Table 7 鉛含有量の ( ) 内は含水試料に対する鉛の含有量を p.p.m. で表わしたものである。No. 8 のあさはりは肉, 内含水量合わせて42g であり, 乾燥身は5.6g であった。あさを乾燥身に換算すると2.22 p.p.m. である。なお試料の全重量に対しては, あじ=0.60p.p.m. たなご=1.27p.p.m. おきあじ=0.66p.p.m. ちいろ=0.44p.p.m. いしだい=0.88p.p.m. いさき=1.30p.p.m. である。

Table 7 魚貝類の鉛の分析結果 (当社近辺)

No.	試料名	長さ	重量	魚肉	鉛含有量(p.p.m.)	内臓	鉛含有量(p.p.m.)	骨その他	鉛含有量(p.p.m.)
1	あじ	20cm	65.1g	26.6g	7.82γ (0.29)	2.8g	6.64γ (2.37)	35.7g	24.43γ (0.68)
2	たなご	16 "	61.5 "	25.2 "	7.89 " (0.31)	4.0 "	9.01 " (2.25)	32.3 "	61.59 " (1.91)
3	おきあじ	15.5 "	65.7 "	22.0 "	8.61 " (0.39)	2.7 "	7.56 " (2.80)	41.0 "	26.88 " (0.66)
4	ちいろ	16.5 "	107.4 "	28.0 "	11.74 " (0.41)	10.5 "	8.41 " (0.80)	68.9 "	26.74 " (0.39)
5	いしだい	15.5 "	76.0 "	20.0 "	23.91 " (1.20)	7.5 "	23.71 " (3.16)	48.5 "	19.09 " (0.39)
6	いさき	14.5 "	49.8 "	15.5 "	15.69 " (1.01)	5.0 "	9.47 " (1.89)	29.3 "	39.23 " (1.34)
7	ささえ	径約6 "	74.0 "	18.0 "	33.16 " (1.84)				
8	あさり	—	91.5 "	42.0 "	12.45 " (.30)				

魚貝類の鉛含有量について分析例は Table 8 のとおりである。

Table 8 他の貝類の分析例

No.	試料名	鉛含有量	備考
1	はまぐり	0.22p.p.m. 0.31p.p.m	兵庫県妻鹿海岸 <sup>1)</sup>
2	あさり	0.24p.p.m. 0.31p.p.m	"
3	しじみ	0.70p.p.m.	兵庫県揖保川 <sup>1)</sup>
4	しじみ	0.34p.p.m. 0.29p.p.m	島根県宍道湖 <sup>1)</sup>
5	まがき	約 0.2p.p.m.	養殖かき <sup>2)</sup>

Table 8 の試料は生試料としての値である。

### 文 献

- 1) J. Minczewski; Chem. Anal. (Warsaw) 6 509~14 (1961)
- 2) Moncilo S. Mokranjac; Acta. Pharm. Tugoslav. 3 253~62(1954)
- 3) " " " 4 177~63(1954)

- 4) Karl Bambach; I.E.C. Anal. Ed. 15 904~7(1942)
- 5) E.A. Hakkila; Anal. Chem. 32 1340(1960)
- 6) C.R. Johnson.; Proc. Trans. Texas. Acad. Sci. 27 45~51(1944)
- 7) 石橋雅義; 日本海洋学会誌 2 No.3 10~18
- 8) 松江吉行; 科学圏 2 No.8
- 9) 南 英一; 日化誌 78 1096~1100(1957)
- 10) 池田長生; " 76 842(1955)
- 11) 池田長生; " 76 1196(1955)
- 12) 大秦康光; " 79 1021(1958)
- 13) 大秦康光; " 81 912(1960)
- 14) 立本光信; " 78 38(1957)
- 15) Sandell; J. Geol 51 99(1943)
- 16) Rankama; "Geochemistry" P.729(1949)
- 17) Pearson. E.A.; Journal W.P.C.F. 32 No.8 858~67(1960)
- 18) 黒田六郎; 日化誌 77 1129(1956)
- 19) 村上敏治; 姫路工大研究報告 13 98(1961)
- 20) 林 陽; 日化会, 中四・九合同常会講演 昭和37年11月16日