

海水中の鉛の定量について (第3報)

海水, 海底土, 魚貝類および藻類の鉛の定量

高 木 利 治
生 重 哲 男
天 野 秀 昭
田 畑 智 一

Determination of Lead in Sea Water [III]

Determination of Lead in Sea Water, River Water, Bottomsediments, Fish, Shellfish, Marine Plants and Water Plants.

Toshiharu Takagi
Tetsuo Ikushige
Hideaki Amano
Tomokazu Tabata

Pb contents in sea water, river water, bottomsediments, fish, shellfish, marine plants, and water plants found around Toyo Soda factory at Nanyo were determined by colorimetric methods.

A water sample taken from the downstream of the Yaji River showed an exceptionally high Pb content of 60.7 γ /L, when the bank protection and stone quarrying works were being carried out in its upperstream; then, the Pb content of an water plant at the same point was as high as 349.7 ppm.

1 まえがき

前報¹⁾にひきつづき微量鉛の分析法の検討および東洋曹達工業KK近辺の鉛の定量を行なった。最近鉛をも含んだ微量無機成分は各種動植物に対するいわゆるミネラルの生体内での生化学反応における触媒となり又血液酵素等を形成する中心原子として必要元素と考えられるようになり微量鉛の定量法もより精度と簡便さが要求されて来た。著者らは従来食品其の他の微量鉛の定量法として検討されていたDED C法²⁾³⁾⁴⁾を改良し、又Licewicz⁵⁾、Dagnell⁶⁾、によるハロゲン錯イオン抽出などを参考に定量法を検討した。海水、河川水は第2報により海底土魚貝類藻類については改良DED C抽出—ジチゾン法、Pb I 抽出—ジチゾン法によった。各種分析法とも多量他イオンは大半予備分離したのち鉛の抽出を行い最後には選択性、光学的安定性等で問題はあるが感度の点ですぐれているジチゾン法により定量した。夜市川中流(夜市市場)での護岸採石工事中下流での採水にあたり60.70 γ /Lという高い鉛含有量を示した。又その近辺の水草には乾燥試料として349.7PPM

という値を示した。

2 使用した試薬および器具

第2報で報告した試薬器具の他に次のものを使用した。

(1) よう化カリ溶液：試薬特級KI 155gを純水に溶解し100mlに希釈する。

(2) ジエチルアンモニウムジエチルジチオカルバメイト溶液(DED Cと略す)：試薬特級DED C 0.5gをクロロホルムに溶解しロ過後100mlとする。

(3) 0.5%カセイソーダ溶液：試薬特級カセイソーダより0.5%溶液をつくりDowex A—I Na型を通過したもの。

(4) 採水器：透明顛倒採水器、容量2lメッセンジャー付(鶴見精工製)

3 海水の分析について

海水の試料採取は昭和42年2月6日13時30分~17時お

よび昭和42年9月26日13時30分～17時に行なった。河川水の試料採取は昭和42年2月13日9時～12時および昭和42年9月25日13時～15時に行なった。

海水河川水の分析法については第2報と同じであるためここでは省略するが多量の他イオンが存在するときは予備抽出除去を行なわないと、たとえ充分なマスク剤を加えたとしても微量鉛の定量値は低くなる。硝酸酸性煮沸後の口過残渣は微量であり省略した。

Sherwood and Prausnitz⁷⁾らが海水に対する塩類の溶解度と温度変化について述べているが、その結論はHenry および Dalton の両法則が成立する系においては(1)式を示している。

$$\frac{\Delta H}{R} = - \left(\frac{\partial \ln s}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right) P \quad (1)$$

ただし ΔH = 溶解熱 R = 塩類添加系の溶解度

P = 塩類添加系での同温度の蒸気圧

また、松平康雄⁸⁾も述べているが沿岸の海での微量成分を試料採取分析後それにより結論を下すには要因が多すぎるゆえに、分析結果のみ Table I. Fig. I. に示す。Table I-I No 15 は夜市川中流の護岸採石工事のため濁流水を常盤橋下の河岸で採取したものである。Table 1-2 の試料採取時期は約3ヶ月に近い湯水期(降雨なし)であった事を付記する。

Table 1-1

Pb content of Marine and River Waters
(Sampling S.42.2)

No. **	Sampling Vol (L)	Pb content of filtrate γ/L	Temp $^{\circ}C$	pH	Chlorine content g/L
1	10	1.0	10.2	8.05	18.87
2	"	0.3	10.4	8.04	18.72
3	"	0.3	10.4	8.10	18.76
4	"	0.3	9.9	8.08	18.87
5	"	1.0	9.8	8.10	18.83
6	"	1.0	10.4	8.10	18.50
7	"	0.7	10.4	7.92	18.94
8	"	0.6	10.2	8.05	18.65
9	"	0.8	10.9	7.78	18.25
10	"	0.6	10.1	7.80	18.47
11	"	0.8	10.4	8.17	18.58
12	"	0.4	8.8	8.02	16.06
13	"	2.9	9.6	7.75	17.72*
14	"	3.2	10.2	7.75	840.2 *
15	"	60.7	10.0	8.05	8.76

* mg/L. ** The numbers refer to the sampling points given in Fig. 1-1.

Table 1-2

Pb content in Marine and River Water
(Sampling S.42.9)

No. **	Sample Vol (L)	Pb content of filtrate γ/L	Temp of water $^{\circ}C$	pH	Chlorine content g/L
1	10	8.5	24.7	8.10	17.88
2	"	1.9	24.8	8.16	18.07
3	"	3.1	24.5	8.13	17.77
4	"	2.1	24.3	8.00	17.89
5	"	1.6	24.6	7.65	17.83
6	"	2.4	24.5	7.75	17.83
7	"	3.4	24.8	8.10	18.46
8	"	2.4	24.4	8.08	18.62
9	"	2.4	24.8	7.37	18.10
10	"	1.8	24.2	7.32	10.21
11	"	—	20.2	7.13	17.7 *
12	"	—	20.6	7.22	18.8 *

* mg/L. **The numbers refer to the sampling points given in Fig. 1-2.

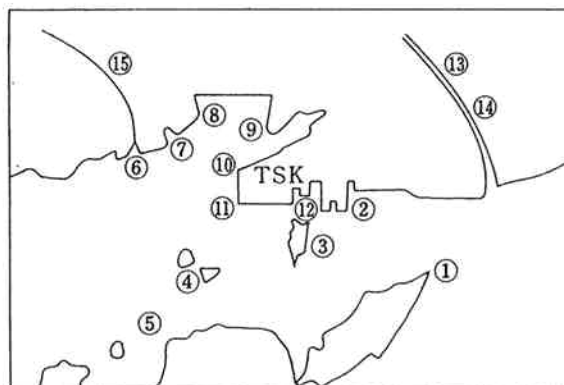


Fig. 1-1 Sampling points.

TSK=Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.

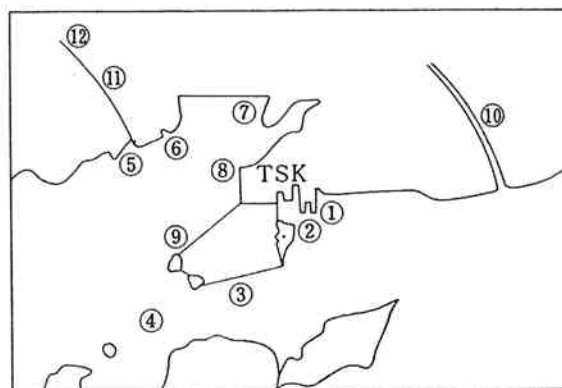


Fig. 1-2 Sampling points.

4 海底土の分析について

海底土の試料採取は昭和42年2月6日13時30分~17時および42年9月26日13時30分~17時に行なった。また河床土の試料採取は昭和42年2月13日9時~12時および昭和42年9月25日13時~15時に行なった。分析法として今回はDED C-クロロホルム溶液による酸性領域における鉛の選択的抽出を試みた。本法は食品中その他の鉛の定量法として以前から議論されてきたが分析法として採用するには再現性と誤差の点で難点があったが酸性領域での抽出という利点により再検討した。

改良点として従来法は抽出時塩酸濃度を1.5Nが推奨されていたが Fig 2. 抽出塩酸濃度と抽出率との関係

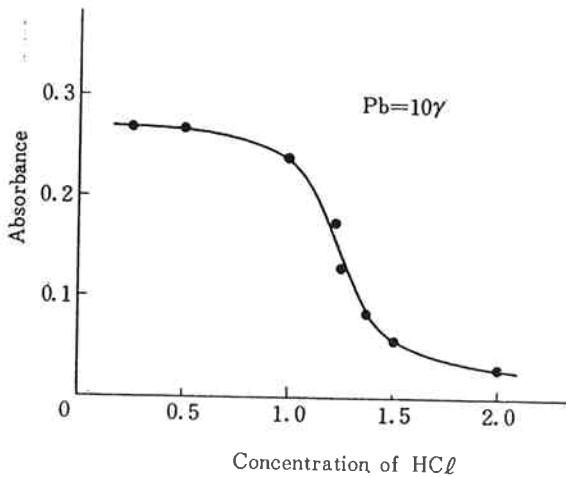


Fig. 2

より0.5N塩酸濃度で抽出を行なうこととした。また従来法でDED C-クロロホルム抽出層を直接乾固する事はDED Cの分解によるSulfurの妨害により分析値が低く出るなど再現性誤差の点で好ましくないため0.5N塩酸酸性で抽出したDED Cクロロホルム層は6N塩酸で逆抽出する事、また多量に存在する鉄分はあらかじめMIBKにて抽出除去する事により再現性のある分析法とした。分析操作として乾燥試料(110°C乾燥貯蔵)約3g精秤後適量の塩酸過塩素酸を加えて有機質を分解後電気炉にて数時間500°Cに保つ。取出し後、少量の塩酸にて白金皿に移し液量が少なくなったのちフッ化水素酸(塩化ストロンチウム処理)数mlの滴下を繰り返してシリカ分を除いたのち塩酸に溶解させて口過し、口過残渣は再度処理を行なう。液をメスフラスコにて一定量に希釈し、試料液とする。

試料液より数々相当量を100mlコニカルビーカーにとり乾固前(乾固しないように)まで蒸発せしめ塩酸(10+6)30mlで分液漏斗に移しMIBK 25~30ml

で1分間振とうする。塩酸層を最初のビーカーに移し過塩素酸2ml加え白煙を充分発生するまで蒸発させて乾固しないように液量を1ml以下にする。4N塩酸5ml加え純水35mlであらかじめ乾燥した分液漏斗に移し0.5%DED C-クロロホルム溶液10mlを加え1分間振とうし、抽出を2回くりかえす。

有機層は分液漏斗に集め6N塩酸25mlで逆抽出し塩酸層をはじめのコニカルビーカーに移し、過塩素酸2ml加えて蒸発させて白煙を充分に発生さす。乾固前で純水にて分液漏斗に移し以後ジチゾン比色法に従う。ジ

Table 2-1

Pb content in Bottom Sediments (Sampling S.42.2)

No.	properties of sample	Pb content γ/g
1	pebble+sand+soil	26.7
2	small sand+shell	22.5
3	small sand+shell	30.0
4	pebble+sand	23.4
5	small sand+shell	19.0
6	small sand+shell	18.2
7	small sand+infant shellfish+shell	33.8
8	small sand+shell+dust	36.0
9	muddy soil+shell	33.8
10	muddy soil+shell	48.0
11	small sand+pebble	25.0
12	pebble+sand+soil	23.5
13	small sand+muddy soil	25.9
14	small sand+muddy soil	49.2

Table 2-2

Pb content in Bottom Sediments (Sampling S.42.9)

No.	properties of sample	Pb content γ/g
1	small sand+small shell	35.7
2	small sand+small shell	19.3
3	small sand+soil+shell	131.1
4	pebble+sand+shell	66.5
5	small sand+shell	40.9
6	small sand+shell	37.0
7	small sand+shell	21.0
8	muddy soil+shell	47.2
9	muddy soil+shell	54.9
10	pebble+sand+soil+shell	26.2
11	small sand+soil	47.2
12	small sand+soil	14.1

チゾン比色法は前報同様に行ない検量線は試料操作と平行して行なう。分析結果は Fig 3. Table 2. に示す。

4 魚貝類藻類の分析について

魚類は肉、骨、内臓にわけて硫酸硝酸で溶解し硝酸カ

ルシウムを加えて蒸発乾固さし電気炉にて500°Cにて灰白色になるまで焼き、塩酸に溶解して一定量に希釈したのち試料溶液とした。藻類はよく水洗いした後水切り後50°Cにて乾燥し、そののち微粉末にし100°Cにて乾燥貯蔵したものより魚類同様処理した。試料を灰化の

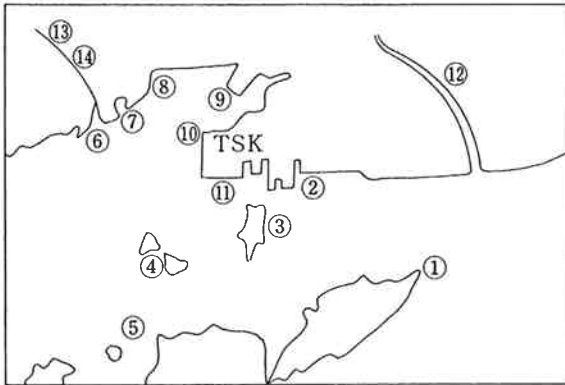


Fig. 3-1 Sampling points

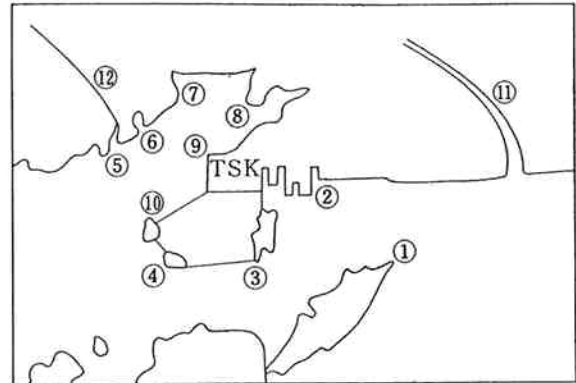


Fig. 3-2 Sampling points

The numbers in the Figs. correspond to the sample numbers in Tables 2-1 and 2-2, respectively

Table 3 Pb content in fish, shell fish, marine plant and water plant. (sampling S.42)

No.	Sample name	Note	Pb content PPM	
1	Clupea sprattus	S.42.2.26 caught at shore of TSC.	meat	0.1
			entrails	2.0
			bone	0.3
2	Gobiidae	S.42.2.26 caught at shore of TSC.	meat	0.2
			entrails	0.7
			bone	0.2
3	Ulva	S.42.2.13 Takeshima islet	wett wt.	dry wt.
			110g	(16.5g)
				(9.7)
4	Nudibranch	S.42.2.6 Takeshima islet	150.2g	(8.2g)
				(11.5)
5	Mytilus edulis	S.42.2.6 Takeshima islet	106.5g	(2.2g)
				(34.7)
6	Kuchiba	S.42.2.13 Takeshima islet	146g	(4.4g)
				(31.4)
7	Paphia philippinarum	S.42.2.13 Takeshima islet	817g	(25g)
				(4.4)
8	Hydrilla vertillate	S.42.2.5 Yaji River (Matoba)		(349.7)
9	Paphia philippinarum (L)	S.42.10.18 Takeshima islet	624g	(89g)
				(3.7)
10	Paphia philippinarum (M)	S.42.10.18 Takeshima islet	1171g	(172g)
				(2.7)
11	Paphia philippinarum (S)	S.42.10.18 Takeshima islet	922g	(92g)
				(2.2)
12	Nudi branch	S.42.10.18 Takeshima islet	88g	(4.7g)
				(6.3)
13	Kuchiba shell fish	S.42.10.18 Takeshima islet	620g	(106.2g)
				(13.1)
14	Ulva	S.42.10.18 Takeshima islet		(3.6)
15	Spirogyra	S.42.9.25 Yaji River (Miyanoaba)		(26.4)
16	Hydrilla vertillata	S.42.9.25 Yaji River (Miyanoaba)		(11.7)
17	Hydrilla vertillata	S.42.9.25 Yaji River (Matoba)		(18.9)
18	Hydrilla vertillata	S.42.9.25 Tonda River (Kawasaki)		(23.7)
19	Clupea sprattus	S.42.10.18	5.7(1.246)	16.7 (95.75)
20	Homaridae	S.42.10.18	4.6(1.42) 7.4(1.61)	5.79 (22.38)

TSC=Toyo Stauffer Chemical Co., Ltd.

Table 4

No.	Sample Name	Fe	Al	Mg	Ca	Si	Cu	Mn	Na	P	Ag	K
1	Water Plant (Yaji River)	+	+	+	+	+	+	-	-	+		
2	Paphia philippinarum L (Takeshima islet)	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-	+
3	Paphia philippinarum M (Takeshima islet)	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-	+
4	Paphia philippinarum S (Takeshima islet)	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-	+
5	Nudibranch (Takeshima islet)	-	-	+	+	-	-		+			+
6	Marine plant (Takeshima islet)	-	-	+	+	-	+	+	+			+
7	Kuchiba shell fish (Takeshima islet)	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-
8	Bottom sediment (Yaji River)	+	+	-	-	+	-	-	-			
9	Bottom sediment (Marine)	+	+	-	-	+	-	-	-			
10	Bottom sediment (Tonda River)	+	+	-	-	+	-	-	-			

際炭素による還元性の ふん囲気での鉛 (mp 327.4°C) の損失について市販の魚類を低温乾燥後、微粉末にして混合し鉛の添加実験を行なった結果では 500°C における灰化時の鉛の損失は認められなかった。

分析法としてエチルエーテル—よう化カリ抽出—ジチゾン法, MIBK—DEDC—ジチゾン法について検討した。MIBK—DEDC 抽出ジチゾン法は土壌の分析の項において述べたゆえ, エチルエーテルよう化カリ抽出—ジチゾン法について述べる。

上記試料溶液より数γ相当量を 100ml コニカルビーカーにとり蒸発乾固前 (乾固させてはいけない) までもってゆき水 10ml 硝酸 1ml を加えて加熱溶解後 100ml 分液漏斗に移し 25ml のエチルエーテルを加えて 1 分間振とう後エーテル層を除く。これに飽和よう化カリ溶液 5ml を加え 20ml の MIBK で 1 分間振とうして鉛を抽出する。さらに MIBK で 2 回抽出をくり返す。鉛を抽出した MIBK は 1 つの分液漏斗に集め 25ml の 0.5% カ性ソーダで 1 分間振とうして鉛を転溶する。MIBK 層を除いたカ性ソーダ層は希硝酸で pH=9.5~10 に合す。

以後ジチゾン法に従って鉛基準液を同時同様に処理して定量する。ビスマスとの分離は Karl Bamback 法によった。試料の定量結果は Table 3. に示す。ただし () 内の数値は乾燥重量, および乾燥試料に対する鉛含有量を示す。海底土河床土貝藻類の発光分光分析による定性結果を Table 4. に示す。

文 献

- 1) 高木利治; “東洋曹達研究報告”, 7, (1), 24 (1963).
- 2) Foodstuffs. Subcommittee; *Analyst*, 79, 397 (1954).
- 3) E. I. Johnson; *Analyst*, 80, 364 (1955).
- 4) A. D. Maynes; *Anal. Chem.*, 29, 1259 (1957).
- 5) F. H. Licewicz; *Anal. Chem.*, 32, 1132 (1964).
- 6) R. M. Dagnell; *Ta Lanta*, 12, 583, 589 (1965).
- 7) Sherwood, Prausnitz; *A. I. Ch. E. Jour.*, 8, 519 (1962).
- 8) 松平康雄; “日本海水学会誌”, 20, 63 (1966).