

## 海水中の微量元素探求への出発（1946～1956）

重松 恒信\*

### <はじめに>

本研究所関連者によって1956年までに取り上げられた微量元素は、Ag (1939)、Al (1953)、As (1951)、Au (1938)、Be (1956)、Cr (1950)、Co (1953)、Cu (1940)、Li (1939)、Mo (1953)、Ni (1953)、Rb (1942)、Se (1953)、Th (1954)、V (1951)、W (1953) などである。これらの研究は、分析法の開発やこれら元素の海水中の存在の確認など、基礎ないし出発点となるものが主で、その後、海洋化学的、あるいは分析化学的興味の趣くところにしたがって研究が発展している。更に分析化学の進歩に伴って、より微量の、また分析の困難であった多くの元素が取り上げられてくるが、本稿ではこれらの報告を羅列することはしないで、むしろ初期に取り上げられた元素の数例を挙げ、その後の研究の一例を付記して、研究所の初期（1946～1956）の業績紹介に代えたい。

まえにも文献の記載を省いたが[1]、本稿でも取り上げたものは主として筆者も関係したものである。重松恒信を省いて誌名のみを記すことにした。

### <ヒ素、セレン>

ヒ素、セレンについてはすでに知ら

れていて、特にヒ素は今世紀初から興味をもたれ研究されていた。セレンについては余り検討されていなかったので分析を試みた。当時の分析法では多量の試料を必要とし、20lの海水を用い、共沈濃縮することを試みた。比較的多量のFe(OH)<sub>3</sub>担体を用いて共沈、ついでセレンを硫化ヒ素と共に沈殿させ鉄を除くという面倒な方法になった。これを溶解して、臭化水素と蒸留して、留出したセレンをチオ尿素と反応させ、呈色を比色することにより、海水中のセレンを4～6 μg/lとした[2]。Wattenberg (1938) は4 μg/lなる値を示しており[3]、この値とは良い一致が得られた。

しかしその後の検討で、この値は極めて大きいことがわかったが、この結果の示すところは、海水試料そのものか、試料の取り扱いが問題なのか、或いは間違った方法を適用したのか、ブランク並びに添加実験で十分検討した方法であるが、未だに明らかにするてだてがない。

海水中の微量元素濃度が多種発表された1900年以後の濃度の経過年度による変化は、大部分の元素は大きく減少傾向を示していて、我々の研究の場合もこの例に倣うものが多い。

\* 理事・京都大学名誉教授

海水中の微量元素の濃度の減少と、海産生物、魚などの微量元素濃度の増加の傾向が類似していることから、微量元素濃度の報告値が正しいとすると、魚が海水から微量元素を急速に摂取消費したのではないか、という論も可笑しくはないのではないか、という記述を見たことがある。

セレンの必須栄養素としての認識が高まり、我々も分析法、環境での挙動などの研究を進めている。本稿が分担する年度の範囲を越えることになるが、その後の研究の一例を述べて、前述の値を訂正しておきたい [4]。

海水試料の採取、保管、分析試料の調製など分析結果を左右する、重要で困難を伴う、分析操作の検討が進められ解決されてゆく一方、高感度の定量法の発展も著しい。けい光定量法の開発と海水への適用の例であるが、セレンと2,3-ジアミノナフタレン (DAN) の化合物が発するけい光を利用して、不溶懸濁粒子中のものと溶存のものとの濾過分別を行った試料について、溶存状態のセレンの酸化状態を分別定量する方法を求めた。溶液中のセレンは、Se (IV) を水酸化鉄共沈させ、溶液中に残った Se (VI) を Te (III) を担体として還元共沈、各部を DAN を用いてけい光定量して、これらの相互変化、分布などを明らかにした。なお海水試料を2l用いたが、更に高感度の分析法が求められる。海水試料中のセレンは、近海試料で Se (IV) 0.01~0.05、Se (VI) 0.03~0.2  $\mu$ g/l 程度であった。

ヒ素は生物学的興味が大きかったのか海産生物の研究が多い。海水の分析

を行ったが [5]、臭素で酸化して有機物を分解、水酸化鉄共沈して濃縮、Gutzeit 法 (硫酸酸性下で金属亜鉛で還元し、発生するアルシンを塩化水銀紙片上で反応させ、生成ステインを比較) で定量する面倒な方法を適用した。1~2lの海水を用いて、3~6  $\mu$ g/l、場所による変動の他、深さと共に多少増加する傾向のあることを報告した [6] ことを付け加えておく。

#### <クロム、モリブデン、 タングステン>

この頃の研究の主流は、分析法の開発と応用、海水中の元素の存在の確認であったと思っているが、同時に試料の採取、処理の過程での損失、汚染の重大性が明らかにされた時期でもあった。

クロム、モリブデン、タングステンを取り上げる。これらは海水中でアニオンとして存在することが多いと考えられていた。水酸化物共沈による濃縮を考える時、例えば水酸化物沈殿の生成 pH が重要である。詳細な検討は遅くなったが [7]、モリブデン、タングステンの水酸化鉄共沈にヘキサミンの加水分解を利用する均一沈殿法を利用して成功した [8]。初め通常の水酸化鉄共沈、チオシアン酸法比色分析を適用して~10  $\mu$ g/l のモリブデン値を求めたが、更に均一沈殿による共沈、ジチオール比色法を適用して、モリブデンとタングステンを同時に定量する方法を求め、それぞれ 9.8~11.4  $\mu$ g/l、0.1~0.15  $\mu$ g/l という結果を得た。

当初、海水中のモリブデン量として、

鉄共沈、発光分光分析によって得られた(1936)値 $0.3 \mu\text{g/l}$ が一般に用いられていた。先に述べた様に、一般に分析法の進歩に従い微量元素濃度は小さくなり、 $2 \mu\text{g/l}$  (1938)、 $0.5 \mu\text{g/l}$  (1940)などが報告されているが、モリブデンは逆に $\sim 10 \mu\text{g/l}$ にまでに増大した元素の例である。

クロムについては、初めに存在状態を明らかにしないまま、還元して鉄共沈した後、クロム酸に酸化して分離、比色定量して $0.04\sim 0.07 \mu\text{g/l}$ なる低い値を報告したが [9]、その後、分析法の検討を加え、Cr (III) を水酸化アルミニウム共沈、次に溶液中に残るCr (VI) を還元して回収、それぞれをジフェニルカルバジド法で比色定量して、海水中のCr (III)  $0.01\sim 0.27 \mu\text{g/l}$ 、Cr (VI)  $0.04\sim 0.47 \mu\text{g/l}$ 、また懸濁微粒子中に $0.00x\sim 1 \mu\text{g/l}$ のクロムを見出した。外洋では懸濁粒子は少く、またCr (VI) の海水中的割合は試料により $20\sim 97\%$ と大きく変動した。

#### <ベリリウム、アルミニウム>

けい光分析の高感度に着目、その開発応用に取りかかり、海水へ初めに適用したのはベリリウムである [11]。初に行った分析法では、80lの海水試料が必要であった。その上操作も面倒で、水酸化鉄共沈して捕集、水酸化ナトリウムで融解して冷水で抽出、モーリンけい光法で定量した。瀬戸内海で $0.38 \mu\text{g/l}$ 、白浜沖で $0.03 \mu\text{g/l}$ の値を得たが、現在では一桁小さい値が用いられている。その後ベリリウムをアセチルアセトンに抽出して吸光光度定量す

る方法を開発して環境試料に応用した [12] ことを付け加えておく。ベリリウムに関する研究は余り多くはなく、宇宙線と大気との反応によって生成する $^{10}\text{Be}$ の挙動に関するものが注目される。

アルミニウムは初め $1.2 \text{mg/l}$  (1937)と大きい値が示されたが、京大・石橋研では河合 (1952)、本島 (1952)、藤永 (1952)ら [13]が日本海、瀬戸内海などの試料について研究され、数 $100 \mu\text{g/l}$ 、或は数 $\mu\text{g/l}$ と大きく変動する事が明らかにされた。我々も $10 \mu\text{g/l}$ 程度と推定した [14]が、海水中での状態、貯蔵中の挙動などは分析化学的に興味深く、またけい光定量に適した元素でもあるので、けい光試薬の研究の進歩に従い海水の分析に適用した。

比較的高感度の分析法としてルモガリオンによるけい光法を海水の分析に応用 [15]、海水中のアルミニウムの存在状態 (懸濁粒子の粒度分布、保存中の変化など) について多くの知見が得られた。海水試料 $5\sim 15 \text{ml}$ を用いて分析可能であるが、更に高感度の分析試薬追求の結果、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドセミカルバゾン試薬に到達、これをけい光試薬として、海水試料 $2\sim 10 \text{ml}$ を用いて $0.005\sim 4 \mu\text{g}$ のアルミニウムを定量できる方法を得た [15]。本法を操作簡単、迅速、高感度、高精度のものと推賞したい。外洋深層水中のアルミニウム量を求めたが $5.5\sim 5.6 \mu\text{g/l}$ であった。

#### <おわりに>

分析化学に関する一部分を取り上げ

て、断片的紹介に終わったが、この時期の研究は次の時期（1956～1966）に続いて行く経過でもあるので、不完全はやむを得ないことと許容願いたい。

#### 参考文献

- [1] 本誌 9 (1996) 3.  
[2] Records of Oceanographic Works in Japan, 1 (1954) 44.  
[3] Z. anorg. Chem., 236 (1938) 339.  
[4] 分化、26 (1977) 91 ; 分化、22 (1973) 712.  
[5] 化研講演集、(1951) .  
[6] Rec. Oceanograph. Works, Jap., 5 (1960) 66.  
[7] 分化、29 (1980) 58.  
[8] 化研報、32 (1954) 199.  
[9] 化研報、23 (1951) 59.  
[10] 化研報、55 (1977) 429.  
[11] 化研報、34 (1956) 210.  
[12] 分化、11 (1962) 752.  
[13] 日化誌、73 (1952) 380 ; 73 (1952) 491 ; 73 (1952) 783.  
[14] 化研報、27 (1951) 42.  
[15] 分化、9 (1968) 1092.  
[16] 分化、27 (1978) 109.