天 然 水 お よ び 大 気 中 の ア ミ ノ 酸

(昭 和 39 年 10 月 27 日 受 理)

石 渡 良 志・伊 藤 昌 之 助・半 谷 高 久†

有機物の地球化学の研究の一環として、著者らは天然水および大気中のアミノ酸の定性と定量を行なった。試料としては、榛名湖水、隅田川、多摩川、新河岸川水、東京都地下水、雨水、雪および大気を用いた。これらの試料の加水分解前後のアミノ酸総量を求めるとともに、ペーパークロマトグラフィーと高電圧ロ紙電気泳動法を使ってアミノ酸の定性を行なった。その結果つぎのことが明らかとなった。

- 1) 実験したすべての天然水および大気中にアミノ酸の窒素化合物(またはニンヒドリン発色物質)が検出された。
- 2) アミノ酸窒素化合物の存在量は、海水で $n \times (0.01 \sim 0.1) \mu\text{mol N/l}$ 、その他の天然水で $n \times (0.1 \sim 1) \mu\text{mol N/l}$ および大気では $0.1 \mu\text{mol N/m}^3$ であった。
- 3) 天然水および大気中でしばしば検出されたアミノ酸は、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリンの中性アミノ酸、およびアスパラギン酸、グルタミン酸の酸性アミノ酸であった。
- 4) 天然水におけるアミノ酸窒素量は有機態窒素量の 1/4 以下を占めるにすぎないことが明らかとなった。このことは、有機態窒素の大部分はタンパク質であるとの従来の考えと矛盾する。その原因をさらに追求する必要がある。

1 結 言

天然水中のアミノ酸を定量しそれらの分布を研究することは、アミノ酸以外の窒素化合物、炭水化物、有機酸、腐植物質などの有機物の定量とあいまって、天然水中の有機物の種類およびそれらの間の動的平衡を明らかにする上できわめて重要である。さらに、天然水中の有機物の実体を明らかにすることができれば、有機物による新たな天然水の分類ができるし、また水塊の起源の追求が可能となろう。このことはまた、有機物に起因する人為汚染現象解明の手がかりを与えるものと考えられる。天然水および大気中のアミノ酸に関する研究例は数少なく^{1)~7)}、とくに定量的な研究はきわめて数少なく不十分なものである^{8)~9)}。また本邦における測定例はほとんどない。

著者らは若干の湖水、河川水、地下水、雨水、雪および大気中のアミノ酸の総量を求めるとともに、いくつかの試料についてペーパークロマトグラフィーおよび高電圧ロ紙電気泳動法を用いてアミノ酸の定性を行なったので報告する。

2 実 験

2.1 試料とその前処理

採取した試料と採取点を表 1 に示す。

2.1.1 湖水、河川水と地下水：試水を採取し、ただちに懸濁物をろ紙(東洋濾紙 No. 5A)でろ別し取り除いたのち、アミノ酸の微生物による分解を考慮してできるかぎり早急に(大部分のものは採水後ただちに、おそくとも数日以内に処理した)アミノ酸の定性および定量を行なった。なお実験に用いた河川水(隅田川、

表 1 試料名と採取地点

試 料 名	採取日 (年月)	採 取 地 点
河川水	隅田川	1962. 6 東京都墨田区
	新河岸川	1962. 6 東京都北区
	多摩川	1962. 11, 12 東京都大田区田園調布
湖 水	榛名湖	1962. 9 群馬県榛名町
地下水	東 京	1962. 11 東京都杉並区
雨 水	東 京(1)	1962. 11 東京都世田谷区
	東 京(2)	1962. 12 東京都台東区
雪	高 嶺	1963. 1 群馬県高嶺高原
	榛 名	1963. 2 群馬県榛名町
大 気	東 京	1962. 12, 1963. 1 東京都世田谷区

新河岸川、多摩川)はいずれも工場排水や家庭排水による汚染をひどく受けている。

2.1.2 雨水と雪：雨水は降雨時に容器(面積 50 cm² × 50 cm²)を地上約 15 m の屋上に置き集めたのち、容器に混入した塵埃をろ紙(東洋濾紙 No. 5A)でろ別して取り除き実験に用いた。雪はよく洗ったポリエチレン製容器に集め、ただちに熱を加えて溶かした。雪の試料はなるべく人家からはなれたところで採取したが、一度積った雪も風で運ばれるので近くの人家から出る煙が混入したかも知れない。また榛名(雪)は榛名湖上に積った雪で、積ってから数日間経ており、その間雨が降っているのでこれらの影響が加わっているかも知れない。

2.1.3 大気：大気の採取法は Munczak の行なった方法に準じた⁹⁾。すなわち、大型試験管に水 300 ml と氷酢酸 0.5 ml を入れ、これに大気を流し約 50 l/hr で約 1 週間通じた。こうして得た溶液を実験に用いた。実験室より直径 1 cm のゴム管を地上約 15 m の屋上まで導びき、一方の端を上記の大型試験管に通じて大気を採取した。

2.1.4 加水分解：いくつかの試料についてはつぎの加水分解操作を行なった。試水 0.5~2 l を大型蒸発器にとり湯浴上で蒸発乾固し、蒸発残留物を 6N 塩酸 100 ml で丸底フラスコに移し、還流冷却管をつけて 24 時間煮沸をつづけた。加水分解後の溶液を小型蒸発器に移しふたたび湯浴上で蒸発乾固したのち、最初の試水量と同量の蒸留水を加えてこれを実験に用いた。

† Ryoshi ISHIWATARI, Shonosuke ITO, Takahisa HANYA
東京都立大学理学部化学教室、東京都世田谷区深沢町

- 1) S. Fonselius, *Tellus* **6**, 90(1954).
- 2) F. Munczak, *ibid.* **12**, 282(1960).
- 3) K. Park, W. T. Williams, J. M. Prescott, D. W. Hood, *Science* **138**, 531(1962).
- 4) M. Tatsumoto, W. T. Williams, J. M. Prescott, D. W. Hood, *J. Marine Research* **19**, 89(1961).
- 5) B. P. Domogalla, C. Juday, W. H. Peterson, *J. Biol. Chem.* **83**, 269(1925).
- 6) W. H. Peterson, E. B. Fred, B. P. Domogalla, *ibid.* **83**, 287(1925).
- 7) A. D. Semenov, I. N. Ivleva, V. G. Datsko, *Gidrokhim. Materialy* **33**, 172(1961).

2.2 アミノ酸総量の定量

アミノ酸総量の定量法は Semenov らの方法に準じた⁷⁾⁸⁾。定量法の概略を図1に示す。すなわち、試水 0.5~1 l を強酸性陽イオン交換樹脂(Dowex 50-X4)に通してアミノ酸を樹脂に固定した。つぎに 2N アンモニア水でアミノ酸を溶離し溶出液を蒸発乾固したのち、ニンヒドリン試薬を加えて発色させた。発色物質をブタノールで抽出して 570 m μ での吸光度を測定し、あらかじめグリシンを用いてつくった検量線からアミノ酸総量を求め、結果を試水 1 l あたりのモル窒素量(mol N/l, グリシン標準)で表わした。

図1 アミノ酸総量の測定操作

著者らによれば、この定量法におけるロイシン(100 μ g)とアルギニン(100 μ g)の回収率はそれぞれ 96~103% と 67% であった。これらの回収率は、著者らの目的とするアミノ酸総量の近似値を求める上では、ほぼ満足すべきものである。

このアミノ酸総量の定量法はニンヒドリン反応を利用しているためにつぎに述べるような問題が生ずる。すなわち、ニンヒドリン試薬はアミノ酸とのみ特異的に反応するわけではないことが知られている。酸化されてアンモニアを生ずるようなアミノ化合物、すなわちアミノスルホン酸、ペプチド、タンパク質、アミノ糖、第一アミンなどがニンヒドリンと反応する。したがってニンヒドリン試薬を入れて紫色になったからといって、アミノ酸が存在するとはかならずしもいえない。とくに天然水や大気中にはアミノ酸以外の窒素化合物が存在する可能性が大きいので、結果を解釈するさいにはこのことを念頭に入れておかななくてはならない。著者らの定量操作においては、イオン交換を行なってアミノ酸を取りだしているのだから、アミノ酸以外の化合物(たとえばアミノ糖、アミン類)は取り除かれているものと考えられる。

2.3 アミノ酸の定性

アミノ酸の定性はペーパークロマトグラフィーと高電圧ロ紙電気泳動法で行なった。2.2 で得られたアンモニア水による溶出液を蒸発乾固したのち、少量の水に溶かし定性用の試料とした。

2.3.1 ペーパークロマトグラフィー: 東洋濾紙 No. 50 (40 cm $\times$ 40 cm)に試料をつけ、酢酸・ブタノール・水(1:4:2)で1次展開後、フェノール・水(4:1)で2次展開し、十分乾燥後ニンヒドリン・アセトン溶液を吹きつけ発色させた。

2.3.2 高電圧ロ紙電気泳動法: 泳動装置として 富士医療器機

械製作所製・医歯大式・高電圧ロ紙電気泳動装置を用いた。東洋濾紙 No. 51A (10 cm $\times$ 60 cm)を用い陽極側に試料をつけ、0.75 mol/l 酢酸緩衝液を使い *n*-ヘキサン中で冷却しながら 6000 V, 40 mA で 30 分間泳動させた。このロ紙を十分乾燥後ニンヒドリン・アセトン溶液を吹きつけ発色させた。

3 結果および考察

著者らの測定結果を表2の上半分に、これまでの他の研究者らの測定値をまとめて表2の下半分に示す。

3.1 湖水中のアミノ酸

表2に示したように、榛名湖水中のアミノ酸総量は加水分解前では 0.4~2.7(平均 1.1), 加水分解後では 2.7~3.7(平均 3.3) μ mol N/l の値を示した。一方 Semenov らはソ連邦の湖水で加水分解前 0.5~0.6, 加水分解後 1.9~4.1 μ mol N/l という値を得ており、これらの値は著者らの値にほぼ一致している。しかしアメリカの湖水で Peterson らが得た加水分解後 0.4~0.7 μ mol N/l という値は著者らの値よりかなり低い。その理由は、Peterson らの値が Tyr, Try, Cys, His のみの和から求められたためであると考えられる。その点を考慮すれば、Peterson らの値と著者らの値には大きな差は認められない。

榛名湖における表面付近の遊離アミノ酸総量は深部のそれにくらべて 1~6 倍の値を示した。一方、同時に測定した過マンガン酸カリウムによる COD 値から求めた有機炭素(C)^{*1}と遊離アミノ態窒素(N)との比をとってみると、C/N 比は表面付近では 100~500、底水(深さ 12.5m)では 500 であった。このことから、表面付近では有機物のうちでアミノ酸の占める割合が底層部にくらべて大きいものと推定される。また加水分解後のアミノ酸総量が加水分解前にくらべて大きい。これは水中にペプチドまたはタンパク質が存在することを意味している。全アミノ酸^{*2}に対する遊離アミノ酸^{*3}の割合を求めてみると、水中では 20~70% が遊離アミノ酸の形で存在する。堆積物中では遊離アミノ酸は全アミノ酸のわずかに 0.04% を占めるにすぎず、水中とは明らかな対照をみせている。同じような割合は Semenov らの研究においても認められる。すなわち、Tsimiyansk 貯水池、Kadamovski 池水におけるその割合は 15~30% であった。

加水分解後の榛名湖水中に検出されたアミノ酸は、Gly, Ala, Leu, Ser, Met, Arg, Asp, Glu であった。このうち Arg は表面水、Leu, Ser は底水にのみ検出された。一方アメリカの湖では Tyr, Try, Cys, His の4種類のアミノ酸が検出されている。しかし榛名湖ではこれらのアミノ酸は検出されなかった。

3.2 河川水および地下水中のアミノ酸

実験した隅田川、新河岸川、多摩川水中のアミノ酸総量は加水分解前、0.8~2.4 μ mol N/l, 加水分解後 0.3~2.0 μ mol N/l, また地下水では加水分解前 0.3 μ mol N/l となった。このように、隅田川、新河岸川、多摩川という汚濁河川においてもアミノ酸含量が湖水中のアミノ酸含量に近いということは興味深い。

加水分解前後のアミノ酸総量を比較すると、隅田川水と多摩川水(1962年12月採水)においては、加水分解前よりも加水分解後

*1 化学的酸素消費量。この値は近似的に水中の有機炭素量に比例しており、模名湖では 1 mg O₂ $\equiv$ 1.6 mg C であった。

*2 すなわち加水分解後のアミノ酸総量(=結合アミノ酸+遊離アミノ酸)。

*3 すなわち加水分解前のアミノ酸総量。

8) 石渡, 水処理技術 4, No. 11, 61(1963)。

9) 赤堀, 水島, "蛋白質化学(1)" 共立出版(1954)p. 141。

表 2 アミノ酸の定性および定量結果

試 料 名	採取日 (年 月)	アミノ酸総量 ($\mu\text{mol N/l}$)		定 性	文 献
		加水分解前	加水分解後		
湖 水 表 面 水 (榛名湖)	1962. 9	0.6~2.7	3.7	Gly, Ala, Met, Arg, Asp, Glu	
2 m	"	2.4	—		
4 m	"	0.4	—		
6 m	"	0.6	—		
8 m	"	0.9	—		
9 m	"	0.4	—		
10 m	"	0.5	—		
11 m	"	0.5	—		
12 m	"	0.9~1.0	2.7	Gly, Ala, Leu, Ser, Met, Asp, Glu	
12.5 m	"	0.5	—		
表 面 水	1963. 2	2.3	3.4		
氷 (表面)	"	0.5	—		
湖底堆積物	1962. 9	0.11 ^{d)}	300 ^{d)}	Gly, Ala, Val, Leu, Ileu, Ser, Arg, Asp, Glu, Unknown(2)	
湧 水	"	1.1	—	Gly, Ala, Lys, Asp, Glu	
河川水 隅 田 川	1962. 6	1.6	2.0	Gly, Ala, Leu, Ser, Asp	
新 河 岸 川	"	0.8	—		
多 摩 川	1962.11	2.4	0.3		
多摩川(1箇月放置)		0.8	0.6		
多 摩 川	1962.12	1.5~1.6	2.9	Gly, Ala, Ser, Asp, Glu, Unknown(3) (加水分解前)	
地下水 東 京	1962.11	0.3	—		
東京(1箇月放置)		0.2	0.05		
雨 水 東 京 (1)	1962.11	1.0	—		
東 京 (2)	1962.12	0.9	—		
雪 高 嶺	1963. 1	1.1	—		
榛 名 湖	1963. 2	1.9	5.0		
大 気 東 京	1962.12	0.13 ^{b)}	—		
"	1963. 1	0.13 ^{b)}	0.14 ^{b)}	Unknown(one yellow spot)	
湖 水 Lake Mendota		—	0.4 ^{c)}	Tyr, Try, Cys, His	(6)
Devil's Lake		—	0.5 ^{c)}	"	(6)
Green Lake		—	0.6 ^{c)}	"	(6)
Lake Michigan		—	0.3 ^{c)}	"	(6)
Turtle Lake		—	0.7 ^{c)}	"	(6)
Tsimlyansk Res.		0.5	1.9		(7)
Kadamovki Pond		0.6	4.1		(7)
河川水 R. Don		0.5	1.9		(7)
R. Aksai		0.2	—		(7)
R. Kama		—	3.4		(7)
海 水 Reef near British Honduras		—	0.2~0.8 ^{c)}	Gly, Ala, Val, Leu, Ileu, Tyr, Try, Ser, Thr, His, Lys, Asp, Glu, Orn, Glucosamine	(4)
Gulf of Mexico(surface)		—	0.1~0.6 ^{c)}	Gly, Ala, Val, Leu, Ileu, Tyr, Try, Ser, Thr, CysH, Met, Arg, His, Lys, Asp, Glu, Orn, Glucosamine	(4)
" (10~3500m)		—	0.04~0.14 ^{c)}	Gly, Ala, Val, Leu, Ileu, Tyr, Ser, Thr, CysH, Met, Arg, His, Lys, Asp, Glu, Orn, Phe, Pro	(3)
雨 水 Stockholm		—	—	Gly, Ala	(1)
大 気 Vienna		$n \times 0.06^{b)c)}$	—	Gly, Ala, Val, Leu, Pro, Asp, Glu, Amine	(2)

注 a) 単位, $\mu\text{mol N/g}$ (dry mud).b) 単位, $\mu\text{mol N/m}^3$ (air).

c) 値は各著者らの半定量から著者らが再計算して求めたもの。

d) 本報ではアミノ酸はすべてつぎの略号で記載する。

グリシン(Gly), アラニン(Ala), バリン(Val), ロイシン(Leu), イソロイシン(Ileu), セリン(Ser), スレオニン(Thr),
 プロリン(Pro), メチオニン(Met), シスチン(Cys), システイン酸(CysH), フェニルアラニン(Phe), テロシン(Tyr),
 トリプトファン(Try), アルギニン(Arg), ヒスチジン(His), リジン(Lys), オルニチン(Orn), アスパラギン酸(Asp),
 グルタミン酸(Glu).

のアミノ酸総量が大きく、この関係は榛名湖水においてみられると同様である。これに対し多摩川水(1962年11月採水)においては、加水分解後のアミノ酸総量は加水分解前の値の1/8になっている。この原因は、前処理の途中(とくに試水を蒸発乾固する操作)で、試水に含まれる酸化性の物質(硝酸イオンなど)によってアミノ酸が分解を受けたか、共存する他の物質と反応を起したためであると考えられる。上記の隅田川水と多摩川水(1962年12月採水)において、加水分解前のアミノ酸が加水分解後のアミノ酸の50~80%を占め、榛名湖水(20~70%)およびDon川水(30%)¹⁾の場合にくらべてその割合が大きい。これはやはり多摩川水(1962年11月採水)の場合と同じ原因で、加水分解後のアミノ酸含量が少し小さくでているためだと考えられる。

地下水中のアミノ酸総量の値は一例にすぎないが、加水分解前、0.3 $\mu\text{mol N/l}$ と天然水中での最小値を示した。

また多摩川水(1962年11月採水)と地下水を採水してから1箇月放置したのちアミノ酸総量を測定したところ、いずれの場合もアミノ酸総量は減少したが、それにもかかわらず、多摩川水では最初の1/3にあたる0.8 $\mu\text{mol N/l}$ が、地下水では最初の2/3にあたる0.2 $\mu\text{mol N/l}$ が残っていた。

河川水中のアミノ酸の種類についてみると、多摩川水ではGly, Ala, Ser, Asp, Gluが遊離の状態で検出された。また加水分解後の隅田川水ではGly, Ala, Leu, Ser, Aspが検出された。

3.3 雨水および雪中のアミノ酸

加水分解前のアミノ酸総量は、雨水中では0.9~1.0, 雪中では1.1~1.9 $\mu\text{mol N/l}$ と測定された。これらの値は湖水や河川水中の値と大差ない。また榛名湖に積った雪中の加水分解後のアミノ酸総量は5.0 $\mu\text{mol N/l}$ であった。この値は天然水の中でもっとも大きな値である。

雨水中にアミノ酸を検出したのはFonseliusが最初であって、Gly, Alaを検出している。著者らによれば、雨水や雪中にはニンヒドリンで発色する物質がかなり含まれており、Gly, Ala以外のアミノ酸やアミノ酸の窒素化合物が存在する可能性がある。

3.4 大気中のアミノ酸

大気中のアミノ酸は加水分解前0.13 $\mu\text{mol N/m}^3$ 、加水分解後0.14 $\mu\text{mol N/m}^3$ であった。この値はMunczakがVienna市内の大気について得た値($n \times 0.06 \mu\text{mol N/m}^3$)に近いものである²⁾。これらの値はいずれも都会内の大気についての値なので、もちろんこれを大気を代表しているものとはいえない。

著者らは大気を通じた水の濃縮液を試料にして高電圧ロ紙電気泳動を行なった。しかしニンヒドリンで発色した物質はつよいテールリングを起してスポットとして確認することができなかった。しかし高電圧ロ紙電気泳動でわずかに陰極側に移動する黄色物質がはっきりと認められた。この物質については未検討であるが、MunczakやFonseliusその他の研究者らが雨水中に発見している黄色物質と関係があるかも知れない³⁾。またMunczakは大気中にGly, Ala, Val, Leu, Pro, Asp, Glu, Amineを検出している。

加水分解前後のアミノ酸総量の比は1に近く、湖水の場合とは違っている。また都会の大気中にはアミノ酸以外のさまざまな有機化合物が含まれている可能性がある。したがって大気中の“黄色物質”とともに、これらの“ニンヒドリン発色物質”をさらに

検討する必要がある。

3.5 天然水および大気中のアミノ酸の量と種類

これまでの結果から、天然水および大気中のアミノ酸総量は表3に示すようにまとめられる。

表3 天然水および大気中のアミノ酸含量 ($\mu\text{mol N/l}$)

	加水分解前	加水分解後
湖水	0.4~2.7	0.4~4.1
海水	—	0.04~0.8
河川水	0.2~2.4	0.3~3.4
地下水	0.3	—
雨水	1.0	—
雪	1.1~1.9	5.0
大気	0.13 ^{a)}	0.14 ^{a)}

注 a) $\mu\text{mol N/m}^3$.

こうして天然水および大気中にはかなり普遍的にアミノ酸の窒素化合物(厳密にはニンヒドリン発色物質)が存在することが確認された。そしてそれらの存在量は、海水では $n \times (0.01 \sim 0.1) \mu\text{mol N/l}$ 、海水を除いた天然水では $n \times (0.1 \sim 1) \mu\text{mol N/l}$ 、大気中では0.1 $\mu\text{mol N/l}$ である。

表2に示されるように、著者および他の研究者のデータをも含めて天然水および大気中にこれまで検出されているアミノ酸のうち、Gly, Ala, Asp, Gluはほとんどの試料中に見いだされ、つぎにVal, Leu, Serが比較的良好に見いだされている。秋山、佐藤によれば、Gly, Ala, Glu, Val, Leuなどのアミノ酸は遊離の状態でも、また結合した状態でも下水中に多く含まれている¹⁰⁾。またSowdenによれば土壤中にもGly, Ala, Asp, Glu, Val, Ser, Thrのアミノ酸(加水分解後に定量)が多く含まれている¹¹⁾。このように、天然水および大気中にしばしば検出されるGly, Ala, Asp, Glu, Val, Leu, Serなどのアミノ酸は土壌中や下水中にも比較的多量含まれている。このことから、これらのアミノ酸は他のアミノ酸にくらべて量的に多く供給されるためか、これらのアミノ酸類が他のアミノ酸よりも比較的安定であるためではないかと推定される。また一般にアミノ酸は微生物の栄養源として急速に消費されると考えられているにもかかわらず、天然水中に遊離の状態ではアミノ酸が検出されるということは、アミノ酸の消失速度が測定可能な程度であることを意味している。

3.6 天然水におけるアミノ酸窒素と有機態窒素との比率

従来、天然水中の有機態窒素化合物はKjeldahl法による有機態窒素量として求められてきた。そしてその大部分がタンパク質に由来するものと考えられ、“粗タンパク”の形で表現されている。しかしながら表4に示すように、これまで天然水で得られた有機態窒素量とアミノ酸窒素量とをくらべてみると、これらの間には大きな差が認められた。すなわち、アミノ酸として定量された窒素は有機態窒素0.2~26%を占めるにすぎない。この比率は下水の場合(46~74%)とは大きく違っている¹⁰⁾。

このように有機態窒素量とアミノ酸窒素量との間に大きな差が生じた原因としてはアミノ酸の分析法に基づくものと、客観的な相違に基づくものとの二つにわけられる。前者としては、アミノ酸窒素の定量操作の途中でアミノ酸の分解が起るか、またはその

10) 秋山、佐藤、鹿児島大学医学雑誌 15, 366(1963)。

11) F. J. Sowden, *Soil Sci.* 80, 181(1955)。

表 4 アミノ態窒素と有機態窒素との比率

	有機態窒素 ($\mu\text{mol N/l}$)	アミノ態窒素 ($\mu\text{mol N/l}$)	アミノ態窒素/ 有機態窒素
湖 水	16~25.5 ¹²⁾	0.4 ~4.1	0.02 ~0.26
海 水	17.4 ¹³⁾	0.04~0.8	0.002~0.05
河 川 水	16~27 ¹²⁾	1.9 ~3.4	0.07 ~0.21
雨 水	8.1~25.4 ¹⁴⁾	1.0	0.04 ~0.12

他の化学変化が起って系より逃げるために定量値が小さくなったことが考えられるが、定量値が 1/4 以下になるとは考えられな

い。後者であるならば、アミノ態窒素は有機態窒素の一部を占めるにすぎないことを意味する。もしそうであるなら、これまでの有機態窒素のほとんどすべてがタンパク質に由来するものであるとの考えをあらためねばならないことになる。したがってこれらの原因を早急に追求する必要がある。

4 結 語

本報においてはじめて、本邦の天然水および大気中のアミノ酸の定性と定量データが不十分ながら求められた。その結果得られたいくつかの興味あることがらについては、今後の研究でさらに明らかにされよう。

(1963 年 4 月, 日本化学会第 16 年会(一部)講演)

12) 西条, 日化 77, 1184(1954).

13) A. Krogh, A. Keys, *Biol. Bull., Wood Hole* 87, 132(1934).

14) E. Eriksson, *Tellus* 4, 215(1952).

炭酸水素塩を支持電解質とするポーラログラフ法によるアンチモンの定量

(昭 和 39 年 9 月 25 日 受 理)

萩 原 一 芳†・樋 口 嘉 明††・村 木 勇 夫††

アルカリ性の支持電解質である炭酸水素塩溶液中において、アンチモンは錯体を生成し、 -0.81V に半波電位を持つ還元波を生ずることを認めた。これについて若干の基礎的な検討を行ない、さらにアンチモンの定量に適用するための可能性について検討した。この波の対数プロットの傾斜は 74.6mV であり不可逆波であると考えられるが、しかし $i_l/h^{1/2}$ の値が一定値を示し、また温度係数が 1.45% であることから、限界電流は拡散律速であることが判明した。溶液の pH を上げていくと半波電位は負側へ移行する。したがって pH の変化につれて各種の錯体が生成するものと思われる。 pH 8.3 における検量線はアンチモンの 1×10^{-4} ~ $1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ の範囲で良好な直線性を示し、アンチモンの定量が可能である。銅、鉄、ビスマス、鉛、セレン、ヒ素、亜鉛は本定量を妨害しない。

1 緒 言

ポーラログラフによるアンチモン定量の支持電解質として、塩酸、硫酸、硝酸、酒石酸などがよく用いられており^{1)~3)}、また EDTA 基礎液についても検討が行なわれている⁴⁾。さらに硫酸-塩化カリウム⁵⁾、硫酸-塩酸⁶⁾、塩酸-エチルアルコール⁷⁾なども実試料の分析に用いられている。

一方中性あるいはアルカリ性の支持電解質を用いるとアンチモンは水酸化物を形成し、その溶解度はたとえば 0.1N 塩化カリウム溶液中で $3.82 \times 10^{-5}\text{mol/l}$ 、 1mol/l アンモニア-塩化アンモニウム溶液中で $3.64 \times 10^{-5}\text{mol/l}$ 程度にすぎないことが知られている⁸⁾。

著者らはさきにアルカリ性の支持電解質である炭酸水素塩を用いてビスマスが定量できることを報告したが⁹⁾、アンチモンの水

酸化物も同支持電解質溶液に溶解し、ポーラログラフによって、 $E_{1/2} = -0.81\text{V}$ (vs. SCE) に還元波を生ずることを認めた。この波はビスマスの場合と同様に不可逆であると考えられるが、限界電流は拡散律速であることを認めたので、これらについて若干の基礎的な検討を加えた結果、アンチモンの定量に使用できることが判明した。

2 装置および試薬

ポーラログラムの記録は柳本製ポーラログラフ PB-4 型により行ない、溶液の pH は東亜電液製ガラス電極 pH メータ HM-5 型によって測定した。

電解セルは直結型の H セルを用い、対極には飽和甘コウ電極を使用した。寒天橋には硝酸カリウムを用いた。実験は $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽で行ない、使用した滴下水銀電極は、 1mol/l 炭酸水素カリウム溶液中、開回路において、 $t = 3.64\text{sec}$, $m = 1.362\text{mg/sec}$ であった。

アンチモン標準溶液: 塩化アンチモンの塩酸溶液をヨウ素滴定法で標定し、適当量をとって $1 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 溶液 (1mol/l 塩酸溶液)を調製した。実験には本標準溶液を適当に希釈して用いた。

炭酸水素カリウム溶液: 特級炭酸水素カリウムを水に溶解し 2.5mol/l 溶液とした。

3 実験および結果

3.1 実験操作

50ml ビーカーにアンチモン標準溶液を、最終濃度が 1×10^{-4} ~

† Kazuyoshi HAGIWARA 大阪工業技術試験所, 大阪市大淀区大淀北

†† Yoshiaki HIGUCHI, Isao MURAKI 近畿大学理工学部, 布施市小若江

1) 石橋, 藤永, “ポーラログラフ分析法” 丸善(1956)p. 202.

2) V. T. Athavala, R. G. Dhaneshwar, M. M. Mehta, M. Sundaresan, *Analyst* 86, 399(1961).

3) D. Weiss, *Chem. listy* 52, 1815(1958); *Anal. Abstr.* 8, 2107(1959).

4) 吉野, 日化 82, 1012(1961).

5) Yu. V. Morachevskio, A. I. Kalinin, *Zavod. Lab.* 27, 272(1961); *Anal. Abstr.* 8, 4128(1961).

6) 山崎, 東工試報告 53, 213(1958).

7) A. A. Popel, L. M. Skrebkova, *Referat. Zhur. Khim. Abstr.* No. 60637(1958); *Anal. Abstr.* 8, 523(1959).

8) 石橋, 藤永, 松岡, 日化 74, 750(1953).

9) 萩原, 村瀬, 原, 日化 88, 63(1965).