表 1 Cu-4N 型キレートと Cu-2O2N 型キレートの吸収極大位置の比較

錯 基	$\lambda_{\max} (\text{m}\mu)$	錯 基	$\lambda_{\max} (\text{m}\mu)$
$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \right]^{2+}$	550 ^{a)}	$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \right]^0$	525 ^{a)} (肩) 600
$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \right]^{2+}$	550 ^{a)}	$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \right]^0$	525 ^{a)} (肩) 600
$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \right]^{2+}$	595 ^{b)}	$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \right]^0$	525 ^{b)}
$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \right]^{2+}$	580 ^{c)}	$\left[\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_2 \right]^0$	575 ^{d)}

注 a) Cu^{2+} : アミン = 1 : 10 のモル比で混合したもの。

b) Cu^{2+} : アミン = 1 : 20 のモル比で混合したもの。

c) S. Utsuno, K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 1038(1964)より。

d) pH=8.0 で測定した値。

実験に御協力いただいた安田諦訳，大岩友子両学士に感謝致します。

(1964 年 4 月，日本化学会第 17 年会発表)

塩化金(Ⅲ)酸水溶液の放射線分解と生成する金コロイドの性質

(昭 和 39 年 9 月 15 日 受 理)

藤 田 齊・伊 沢 正 実・山 崎 秀 郎†

塩化金(Ⅲ)酸水溶液に γ 線を照射すると還元反応が起きる。9300~9800 γ/min の高線量率で照射して，金をコロイド状に析出させることができた。溶液の吸光度，濁度，比電導度を測定して，この反応過程を追った。 $G(-\text{Au(Ⅲ)})_{\text{equivalent}}=2.13$ であり，塩化金(Ⅲ)酸の初濃度が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の範囲では，濃度依存性は認められなかった。溶液中の酸素の有無には関係せず，また，見かけの活性化エネルギーは約 1 kcal/mol であった。これらの結果から，塩化金(Ⅲ)酸水溶液を 10^5 r のオーダーの高線量用化学線量計として用いる可能性について検討を加えた。

1 緒 言

種々の金属イオン水溶液^{1)~7)}，あるいは酸素酸イオン水溶液^{8)~11)}への電離放射線照射による酸化還元反応が報告されてい

る。とくに Fe^{2+} の酸化反応^{1)~4)}，および Ce^{4+} の還元反応^{5)~6)}は，化学線量計への応用面から詳細な研究が行なわれている。また，近年錯塩溶液への放射線照射の影響も研究されている。松浦ら¹²⁾は EDTA-コバルト錯塩の放射線分解を報告した。著者らは塩化金(Ⅲ)酸水溶液の γ 線照射による還元反応を研究し，9300~9800 r/min の高線量率で照射した場合に金がコロイド状に析出することを見だし，その結果の一部をすでに発表した¹³⁾。Koulkes-Pujo ら¹⁴⁾は塩化金(Ⅲ)酸またはそのナトリウム塩水溶液に γ 線を照射し，電位差測定法および分光吸光分析法により反応過程を研究し，この反応に対する pH の影響および塩素イオン濃度の影響を報告した。

本報では， γ 線照射により塩化金(Ⅲ)酸水溶液から金の微粒子が析出する際の溶液の可視吸光度，濁度，比電導度の変化の測定および生成した粒子の形状観察から，金微粒子の生成機構を考

† Hitoshi FUJITA, Masami IZAWA, Hideo YAMAZAKI 放射線医学総合研究所化学研究部，千葉市犬川

- 1) A. O. Allen, W. G. Rothschild, *Radiation Research* 7, 591(1957).
- 2) A. O. Allen, V. D. Hogan, W. G. Rothschild, *ibid.* 7, 603(1957).
- 3) J. Weiss, A. O. Allen, H. A. Schwartz, *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy(Held in Geneva, 1955)* 14, 179(1956).
- 4) E. Onat, R. L. Haines, I. H. S. Henderson, *Can. J. Chem.* 41, 2372(1963).
- 5) G. R. A. Johnson, J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. (London)* A240, 189(1957).
- 6) B. Whittaker, *Nature* 180, 1302(1957).
- 7) A. R. Amell, *J. Phys. Chem.* 64, 1277(1960).
- 8) M. Daniels, *ibid.* 64, 1839(1960).
- 9) H. Fricke, E. J. Hart, *J. Chem. Phys.* 3, 596(1935).
- 10) A. R. Anderson, Farhataziz, *Trans. Faraday Soc.* 59, 1299(1963).
- 11) C. H. Cheek, V. J. Linnenbom, *J. Phys. Chem.* 67, 1856(1963).

12) 松浦，篠原，滝沢，*日化* 84, 897(1963).

13) H. Fujita, M. Izawa, H. Yamazaki, *Nature* 196, 666(1962).

14) A. M. Koulkes-Pujo, S. Ziemecki, *J. chim. phys.* 59, 843(1962).

察する。さらに化学線量計への応用について検討を加える。

2 実 験

2.1 試 料

塩化金(Ⅲ)酸は小宗化学薬品製特級試薬をそのまま用いた。水は、モノベット型純水製造装置で脱イオン後、過マンガン酸カリウムを加えて蒸留したものを用いた。塩化金(Ⅲ)酸水溶液の濃度は、過酸化水素で還元して生成した金の重量を測って決めた。また、保護コロイドの共存効果を調べるために、ディフコ製ゼラチンおよび住友化学製ポリビニルアルコール(PVA)を用いた。

2.2 照 射

種々な濃度の塩化金(Ⅲ)酸水溶液を硬質ガラス製の広ロビンに入れ、 ^{60}Co 線源(約 3000 c)で γ 線を照射した。線量率はとくに記す以外は、9300~9800 r/min であった。照射中は試料溶液に酸素または窒素を通気してかきまぜた。照射は通常、室温(25~30°C)で行なった。

2.3 分析および測定

種々な線量の γ 線を照射後、試料溶液の一部をとりだし、つきの分析および測定を行なった。塩化金(Ⅲ)酸の残存量を *o*-ジアニシジン法¹⁵⁾で比色定量した。すなわち、フッ化カリウム 0.17 mol/l, *o*-ジアニシジン 4×10^{-4} mol/l, 塩酸 0.12N となるように試料溶液と混ぜて発色させ、10 分後に 450 m μ での吸光度を測定した。また、試料溶液の可視吸収スペクトルを日立製 EPS-2 型自記分光光度計で、濁度を日立製 EPO-B 型比色計で、比電導度を榊本製 MY-6 型電導度測定装置でそれぞれ測定した。なお、濁度は白色光をあてて直角方向に散乱される光の相対的強度で表わした。また比電導度は 25.0°C で測定した。

他方、生成した金の微粒子を日本電子製 JEM-5Y 型電子顕微鏡で観察した。

3 実 験 結 果

3.1 溶液の変化

まず照射にともなう塩化金(Ⅲ)酸濃度の減少を調べた。すなわち、 2.45×10^{-4} mol/l 溶液に酸素を通気しながら種々な線量を照射後、*o*-ジアニシジン法で比色分析した。図1に示すように、照射線量が増すにつれて塩化金(Ⅲ)酸濃度は直線的に減少する。このような条件では、既報¹³⁾のように金がコロイド状に析出する。

塩化金(Ⅲ)酸の減少すなわち金粒子の生成につれて試料溶液の諸性質も変化する。図2は、 3.7×10^{-4} mol/l 溶液に γ 線を照射した場合の可視吸収スペクトルの変化を示す。550 m μ における吸光度を照射線量に対してプロットすると図3のようになる。塩化金(Ⅲ)酸の初濃度に対応したある線量までは、線量の増加につれて吸光度も大きくなり、以後一定値となった。濁度および比電導度の測定でも、同様な傾向が見られた(図4および図5)。*o*-ジアニシジン法あるいはローダミンB法¹⁶⁾により、図3、図4および図5での各屈曲点は塩化金(Ⅲ)酸が完全に消費された線量に相当することがわかった。比電導度曲線の屈曲点に相当する線量を塩化金(Ⅲ)酸初濃度に対してプロットすると、図6の○印で示すよう

照射条件：酸素通気
○, △は別の実験を示す
図1 照射による塩化金酸の減少

に比例関係にある。以上の結果は酸素を通気しながら照射した場合であるが、窒素を通気した場合も図6の△印のように同様な結果を得た。この図から塩化金(Ⅲ)酸の還元の数値を求めると、 $G(-\text{Au(Ⅲ)})_{\text{equivalent}} = 2.13$ である。

初濃度: 3.7×10^{-4} mol/l
かきまぜ: 酸素通気
照射線量($\times 10^5$ r) —

1: 0, 2: 1.0, 3: 1.9, 4: 3.3,
5: 4.6, 6: 5.4, 7: 6.1~9.2

図2 照射による可視吸収スペクトルの変化

15) F. D. Snell, C. T. Snell, "Colorimetric Methods of Analysis" D. van Nostrand Co., Inc., Princeton (1958) p. 509.

16) F. Feigl, "Spot Tests" Vol. 1 (Inorg. Appl.) Elsevier Pub. Co., New York (1954) p. 124.

図 3 照射による 550 mμ の吸光度の変化
初濃度 ($\times 10^{-4}$ mol/l) —
○: 1.2, △: 2.5, ●: 3.7
かきまぜ: 酸素通気

図 5 照射による比電導度の変化
初濃度 ($\times 10^{-4}$ mol/l) —
○: 1.2, △: 2.5, ●: 3.7, □: 4.9
かきまぜ: 酸素通気

図 4 照射による粘度の変化
初濃度 ($\times 10^{-4}$ mol/l) —
○: 1.2, △: 2.5, ●: 3.7
かきまぜ: 酸素通気

図 6 比電導度曲線の屈曲点線量と初濃度との関係
照射条件 —
○: 酸素通気, △: 窒素通気

3.2 線量率効果

上述の実験はいずれも 9300~9800 r/min で照射したものであるが、つぎに線量率効果を調べるために、初濃度 2.5×10^{-4} mol/l の溶液に 105, 950 および 9800 r/min で照射して比電導度の変化を測定した。図 7 のように、比電導度を測るかぎりでは調べた線量範囲で線量率効果は認められなかった。しかし生成する粒子の大きさや形状には顕著な差異があり、低線量率での照射では薄片状結晶が析出しやすい。

3.3 温度依存性

つぎに、初濃度 2.5×10^{-4} mol/l, 線量率 105 r/min の条

件で照射し、比電導度を尺度として反応の温度依存性を調べた。図 8 に示すように初速度にわずかの差がみられた。これから見かけの活性化エネルギーは約 1 kcal/mol と算出された。

3.4 粒子の形状

この γ 線照射実験において、初濃度の違いにより種々な形状の金微粒子が生成した。初濃度 1.2×10^{-4} mol/l, 照射線量 4.6×10^5 r で生成した微粒子には特徴的な形状は認められなかった

図7 線量率の影響

図8 温度の影響

が(図9(a)), $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $5.9 \times 10^5 \text{ r}$ では環状や三日月状の粒子が観察された(図9(b))。このような特徴ある粒子はDonau ゾルでも見られるもので、微粒子上へさらに金が凝集析出していくために鎖状に延びるものと考えられている¹⁷⁾。 $4.9 \times$

10^{-4} mol/l , $6.3 \times 10^5 \text{ r}$ では、析出した粒子は大部分、比較的厚みのある六角板状であった(図9(c))。図9(b)の場合と初濃度が等しくても照射線量が不十分ならば、生成した粒子の中には、かなり大きく成長した六角板状(ヘキサゴン¹⁸⁾)や三角板状(トリゴン¹⁸⁾)の薄片結晶が観察された(図9(d), $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $1.4 \times 10^5 \text{ r}$ の場合)。この薄片状結晶の上には、ブラッグ反射による等傾角の干渉縞が観察された。このようなヘキサゴ

かきまぜ: 酸素 通気
生成条件: — $\times 10^{-4} \text{ mol/l}$, — $\times 10^5 \text{ r}$
(a): 1.2, 4.6 (b): 2.5, 5.9
(c): 4.9, 6.3 (d): 2.5, 1.4
スケールは 1μ を示す

図9 金微粒子の電子顕微鏡写真

17) J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hiller, *Discussions Faraday Soc. No. 11*, 55(1951).

18) 水渡, 上田, 荒川, 龍山, 京大化学研報告 **26**, 78(1951).

ンは、サリチル酸による塩化金(Ⅲ)酸の還元でも見られており¹⁹⁾、水渡らはスクリー・ディスロケーションによる結晶成長機構で説明している²⁰⁾。

3.5 ゴルの安定性と保護コロイドの共存効果

γ 線照射により生成した金ゾルは負電荷を帯びていたが、あまり安定ではない。たとえば、 $4.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、 $6.9 \times 10^5 \text{ r}$ の条件下で生成したゾルの凝析価は $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l NaCl}$ であった。

安定なゾルを得るために、塩化金(Ⅲ)酸水溶液(初濃度、 $4.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$)へ保護コロイドとして種々な濃度のゼラチンまたはPVAを共存させて、酸素を通気しながら γ 線照射を試みた。線量率 7800 r/min で 70 分間照射した(全照射線量、 $5.5 \times 10^5 \text{ r}$)のち、室温に静置して、生成したゾルの分散状況を観察した。表1に示すようにゼラチンを用いた場合は、 $2 \sim 10 \text{ mg/l}$ では比較的安定であるが、 $20 \sim 200 \text{ mg/l}$ で不安定、さらに $250 \sim 450 \text{ mg/l}$ では安定であった。ゼラチン 450 mg/l では、直径約 $6.5 \text{ m}\mu$ の微細な粒子が生成し¹³⁾、約5日間凝集も変色もみられなかった。このゾルの凝析価は 1.2 mol/l NaCl であった。他方PVAを共存させた場合には、ゼラチンの場合のような安定性の不規則変化はみられず、 2 mg/l 以上で非常に安定なゾルが得られた。

表1 保護コロイドの濃度と生成した金ゾルの安定性との関係

反 応 条 件——										
塩化金(Ⅲ)酸初濃度: $4.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$										
照射線量: $5.46 \times 10^5 \text{ r}$ 、かきませ: 酸素通気										
1日後の状況——										
—: 赤色透明(安定), +: 赤紫色透明(いくぶん安定)										
++: 濁り顕著(不安定), 卍: 沈 降(不安定)										
保護コロイドの濃度 (mg/l)	0	1	2	10	20	100	200	250	300	450
ゼラチン	卍	+	+	+	+	卍	卍	—	—	—
PVA	卍	+	—	—	—	—	—	—	—	—

4 考 察

この実験では塩化金(Ⅲ)酸の希薄水溶液を用いたので、放射線の間接作用が主であろう。電離放射線照射による水の分解は、よく知られているように、

これらの水の放射線分解生成物が、塩化金(Ⅲ)酸分子もしくはそのイオンに作用するものと考えられる。従来の金コロイド生成法から第一に考えられるのは、過酸化水素の作用である。別に実験したところでは、過酸化水素による塩化金(Ⅲ)酸の還元反応は遅く、完結するのに数時間を要した。塩化金(Ⅲ)酸 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ を完全に還元するには、 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の過酸化水素を要し、薄片状結晶が析出した。他方この濃度の溶液を γ 線照射で還元する場合には、 $3.7 \times 10^5 \text{ r}$ を要した。この線量により生成する過酸化水素量は、 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ から $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ と算出され、これだけでは還元を完結させるのに不足である。したがってラジカルの寄与を加えなければならない。Koulkes-Pujoら¹⁴⁾が挙げているような種々な素反応が考えられるが、反応の G 値としては $G(-\text{Au(Ⅲ)})_{\text{equivalent}} = 2.13$ が実験的に求められた。この値は、

Koulkes-Pujoらが $\text{pH } 2.8$ で金(Ⅲ)、 $1 \times 10^{-3} \sim 0.28 \text{ mol/l}$ に対して求めた G 値、 2.3 ± 0.2 に一致する。

経験的に知られているように、通常の反応では活性化エネルギーが数 10 kcal/mol であるのに対し、一般に原子やラジカルの反応では小さく数 kcal/mol 以下である。ここで行なった反応では約 1 kcal/mol という値が得られたので後者に相当する。ラジカル濃度の高いスプールの中で、ラジカル反応が優先的に進行して、主として結晶核生成に寄与するものと思われる。図9(b)と図9(d)との間の粒子の形状や大きさの差異は、過酸化水素による還元反応と HO_2 ラジカル(または原子状水素)による還元反応との反応速度の差で説明できる。過酸化水素による還元反応は遅く、主として結晶成長に寄与する。したがって塩化金(Ⅲ)酸が比較的短時間に消費されるような高線量率で十分な線量が照射された場合(図9(b))には、結晶核が多く生成するので各粒子は十分に成長せず、なかには凝集により鎖状に延びるものもある。これに対して線量が不十分のままで照射をやめた場合(図9(d))には、未反応の塩化金(Ⅲ)酸に酸過化水素が徐々に反応して結晶が成長していく。事実、図9(d)の条件で照射した場合、照射直後には金粒子による溶液の着色はほとんど観察されず、数分後によりやく呈色が認められた。

なお田村らが報告している²¹⁾ように、過酸化水素は金コロイドを触媒として分解する。しかし彼らによれば、 $\text{pH } 4$ 以下では金コロイドの触媒作用は消失する。この実験においては、溶液の pH は $2.8 \sim 3.8$ であったので、触媒作用による過酸化水素の分解は考慮に入れる必要はない。

水素分子も塩化金(Ⅲ)酸を還元するかもしれない。しかし、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の溶液に水素ガスを70分間通気しても金粒子の生成は認められなかった。

最近、水溶液の放射線化学反応においては、さきに挙げた化学種の他に水和電子がその初期過程に重要な役割をすることが知られている²²⁾²³⁾。水和電子が塩化金(Ⅲ)酸の系でどのような反応を行なうかは明らかでないが、Baxendaleら²⁴⁾により調べられた Cu^{2+} 、 Pu^{2+} 、 $\text{Pt}(\text{Cl})_2^{2-}$ などとの反応の速度定数が $\sim 10^{10} (\text{mol/l} \cdot \text{sec})^{-1}$ であるので、水和電子による $(\text{AuCl}_4)^-$ の還元反応も十分考えられる。

保護コロイド共存下で生成させた場合、保護コロイド濃度による金ゾルの安定性の变化の様相がゼラチンとPVAとで異なるのは、つぎのような理由によるものと考えられる。ゼラチンの等電点は $\text{pH } 5$ 付近であるから、ここで実験した pH 領域では正に帯電していて、負電荷の金粒子に吸着しやすい。ゼラチンは荷電を中和するのに反し、非イオン性であるPVAは中和しない。したがって、ゼラチンの場合には保護作用の他に増感作用も現われる。しかし保護コロイドは結晶の成長にも影響を与えるので、単に荷電の中和や吸着による保護効果だけでは解釈できないであろう。

γ 線照射により生成したゾルは単分散ではないので、ゾルの吸光度や濁度の変化は再現性が悪い。しかし比電導度の変化では良好な再現性を得た。そこで比電導度を尺度として、塩化金(Ⅲ)酸

21) 田村, 多羅岡, 水渡, 日化 80, 10(1959).

22) J. Rabani, G. Stein, J. Chem. Phys. 37, 1865(1962).

23) S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, J. K. Thomas, Discussions Faraday Soc. No. 38, 193(1963).

24) J. H. Baxendale, E. M. Fielden, C. Capellos, J. M. Francis, et al., Nature 201, 468(1964).

19) Y. S. Chiang, J. Turkevich, J. Colloid Sci. 18, 772(1963).

20) E. Suito, N. Uyeda, Nature 185, 453(1950).

水溶液を高線量用(10^5 r のオーダー)の化学線量計に利用する可能性について検討してみると、

- 1) 比電導度の変化は照射線量にほぼ比例する(図5, 図6)。
- 2) $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/l では、 G 値が初濃度に無関係で一定である(図6)。
- 3) 水溶液中の酸素の有無により G 値は変わらない(図6)。
- 4) 線量率依存性は小さい(図7)。
- 5) 温度依存性は小さい(図8)。

以上の点で、一見化学線量計として有利にみえる。しかしいくつかの問題が残る。図6は比例関係を示しているが、それは塩化金酸が消費されつくした点での初濃度～線量関係であり、中途の線量で照射をやめた場合には、前述のように過酸化水素による遅い反応の寄与がさらに大きくなるため簡単ではない。図5の上昇線も正確には直線ではなく、下にやや凸の曲線になっているようである。それは、照射が進むにつれて蓄積された過酸化水素による

反応の割合が次第に大きくなるためであろう。また図7で調べた線量範囲では線量率による有意な差は認められなかったが、さらに照射をつづければ、上と同じ理由で低線量率照射の場合の方が曲線の勾配が大きくなるであろう。したがって図6においても、低線量率で照射した場合には直線の勾配が小さくなることが予想される。

しかし、図5において比電導度は照射線量に対して直線的に増加しているとみなせるので、線量率効果を考慮に入れてあらかじめ較正した検量線を作製しておけば、 10^5 r のオーダーの化学線量計として用いることができる。

終りにのぞみ、有益御助言をいただいた広島大学三浦政治教授に厚く感謝いたします。また技術面で協力していただいた放射線医学総合研究所の増沢武男、山崎英一両氏に感謝いたします。

(1961年3月、日本化学会第14年会講演)

海藻中の亜鉛含有量^{*1}

(昭和40年3月13日受理)

石橋 雅義†・藤永太一郎†・山本 俊夫††・藤田 哲雄††・渡部 清勝††

和歌山、京都、兵庫、鹿児島など各地産の海藻試料 50 種 107 個と、ビワ湖産淡水藻試料 8 種 11 個について、その含有する亜鉛をポーログラフ法を用いて定量した。

海藻乾燥体 1 g 中の亜鉛含有量は、最低値オオバモクの 0.016 mg から最高値ウミトラノオの 0.680 mg の範囲にわたっていた(平均値は 0.150 mg)。一般的特徴としては、褐藻類では種類により含有量のとくに多いものと、とくに少ないものとに顕著にわかれているが、緑藻類はいずれも比較的多く含み、反対に紅藻類は比較的低含有量が少ない。ビワ湖産淡水藻中の亜鉛は海藻にくらべてその含有量が多い。海藻試料総数の約 60%以上が 0.5 から 5 の範囲の鉄対亜鉛の原子比であるのに対して、淡水藻ではこの比が 10 をこえるものが多い。

1 緒 言

最近海洋化学者の間においてとくに海水中の微量元素の変動が注目視されてきているが、これには海産生物が重要な役割をはたしているものと予想される。また放射能などの汚染の立場からすれば、生物が海水からどのようにこれを濃縮するかということを知ることも重要である。その際その生物の生育している環境における当該元素の存在量と生物自身の摂取している含量とを比較検討する必要があるが、そのための基礎としてはまず各種の海産生物について多くの定量的研究が必要であろう。海藻は海水から直接養分を摂取し、しかも一定場所に定着してその生活環境の影響を比較的明らかにし得る適切な研究対象であると考えられる。

著者らは、かねて採取年月日、採取場所、処理方法の明確な試料を用い、主として和歌山市加太町(友ヶ島周辺)その他数箇所に生育する海藻の無機成分の研究を行ない、すでに灰分[†]、ナトリ

ウム¹⁾、カリウム²⁾、カルシウム³⁾、マグネシウム⁴⁾、リン⁵⁾、鉄⁶⁾、アルミニウム⁷⁾、マンガン⁸⁾、クロム⁹⁾、銅¹⁰⁾、ストロンチウム¹¹⁾、ベリリウム¹²⁾、コバルト¹³⁾、およびニッケル¹⁴⁾の定量結果を報告した。またポーログラフ法による同一溶液からの亜鉛、銅および鉛の同時定量とニッケルおよびカドミウムの同時定量に関する基礎的研究を行なったのち、実試料へ適用した結果¹²⁾¹³⁾についても報告した。

本報はポーログラフ法による亜鉛、銅および鉛の同時定量の操作¹²⁾に準じて亜鉛単一元素のみの定量を 50 種 107 試料の海藻

2) 山本、日化 81, 381(1960)。

3) 山本、日化 81, 384(1960)。

4) 森井、日化 83, 77(1962)。

5) 石橋、山本、日化 79, 1187(1958)。

6) 山本、日化 81, 388(1960)。

7) M. Ishibashi, T. Yamamoto, F. Morii, *Records Oceanog. Works Japan* Vol. 16, No. 2, 158(1961)。

8) M. Ishibashi, T. Fujinaga, T. Kuwamoto, T. Kumamaru, *ibid.* Vol. 15, No. 4, 91(1960)。

9) M. Ishibashi, T. Fujinaga, T. Kuwamoto, *ibid.* Vol. 15, No. 4, 91(1960)。

10) 山本、藤田、石橋、日化 86, 49(1965)。

11) 山本、藤田、石橋、日化 86, 53(1965)。

12) 藤永、森井、寒竹、日化 83, 1033(1962)。

13) M. Ishibashi, T. Fujinaga, F. Morii, Y. Kanchiku, F. Kamiyama, *Records Oceanog. Works Japan* Vol. 7, No. 2, 33(1964)。

*1 この報文を“海洋に関する化学的研究(第98報) 中海藻の化学的研究(その22)”とする。前報(第97報)、山本、藤田、石橋、日化 86, 53(1965)。

† Masayoshi ISHIBASHI, Taitiro FUJINAGA 京都大学理学部化学教室、京都市左京区吉田本町

†† Toshio YAMAMOTO, Tetsuo FUJITA, Kiyokatsu WATANABE 京都学芸大学化学教室、京都市伏見区深草藤森町
1) 石橋、山本、日化 79, 1179(1958)。