

試料は PCP アルコール溶液より、PCP-Na塩として用いた方が鋭敏に反応し、以上の試験によつて Rf 0.89、PCP 10 γ を検出し得た。次にその一例として（河川）水中の PCP の検出法を示す。

水中の PCP の検出

試料 200cc~500cc に 1%水酸化ナトリウムを加え、アルカリ性とした後、約20cc~50cc迄濃縮する。濃縮液を 10%塩酸にて酸性とし、エーテル20ccにて 3回抽出、この抽出液を水洗後その大部分を溜去（残液約 5 cc 程度とす）、得たエーテル残液を加温した蒸発皿に滴下しつゝ除去する。残渣を 0.1%水酸化ナトリウム2~3滴に溶解し検液を調整し、この液を濾紙に附し以下クロマト分析を行う。

0.5 ppm PCP 含有河川水にて、試料 500 cc を使用して試験するに、Rf 0.90 に黄色のスポットを得た。

尚本法の外、著者は Gottlieb のアミノアンチピリン法²⁾を改良した河川水又は土壤中の PCP 微量定量法について先に³⁾発表した¹⁾が、便宜の爲次に載録して参考に供する。

文 献

- 1) W. T. Haskins : Anal. Chem. 34, 868, 1942.
- 2) S. Gottlieb, P.B. Marsh : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 16, 1946.
- 3) 沼田 : 衛生化学 4, 94, 1956.

3. ペンタクロロフェノールの比色定量について

化学科 沼田 一

ま え が き

ペンタクロロフェノール (PCP) は木材、繊維その他パルプ・紙・澱粉・皮革・塗料などの防腐、防黴剤として、また藻類の繁殖防止、除草剤などに広く使用されている。

近時日本住血吸虫中間宿主の宮入貝にたいする強力な殺貝効果が認められ¹⁾²⁾、今まで永年使用されていた石灰窒素は、ほとんど PCP に代わつてしまつた。しかしながら撤布した PCP による被害、とくに河川などに溶出した薬剤の魚類に対する被害が、しばしば問題になり、もつとも繁用される本県においては、特にその被害対策に苦慮している。

Goodnight³⁾によると、鯉科の小魚類は特に PCP に敏感で、0.4ppm で 5~9 時間、1 ppm で 2~3 時間たつとすべて死滅する。

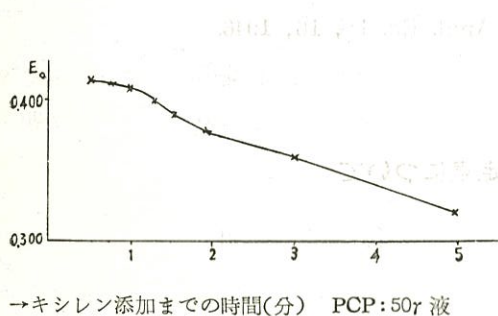
撤布した土壤中の PCP の消長は、この PCP の流出にたいする問題とともに、宮入貝殺貝効果に対しても重要な課題である。

今まで PCP の定量法としては、W. T. Haskins⁴⁾の重炭酸ナトリウム・メチレンブルウ試薬あるいは重炭酸ナトリウム・サフラニン O 試薬を用る方法、W. Deichmann等⁵⁾による発煙硝酸を用いる方法、J. B. Laclair⁶⁾の紫外線吸収による方法、Monsanto 会社⁷⁾の PCP の塩素を無機イオンに変えて行ふ定量法、S. Gottlieb等⁸⁾の 4-アミノアンチピリンおよび赤血塩を反応させて生じた綠色物質を比色する方法など報告されている。

しかしながら、これらの方法は、いずれも筆者の目的の定量法としては不適當であつたが、筆者は S. Gottlieb の測定法を改良することにより、水・土壤などに含まれている微量の PCP の検出定量が確實にできることを知つた。Gottlieb の報告によると、PCP の検出濃度ははなはだ高く（300～1000r）、しかもこの方法を追試した結果によると、反応して生じた色調はきわめて不安定で、直ちに緑色から赤褐色に変色し、かつこの色調は Lambert-Beer の法則にしたがわなかつた。然るに 0.2% 4-アミノアンチピリン溶液の薄い液を用い、逆に赤血塩溶液の過剰を加えることにより、呈色は鋭敏となり、しかもこの呈色はやや不安定であるが、クロロホルム・四塩化炭素・酢酸エチル・ベンゼン・トルエン・キシレンなどの溶媒で抽出すると、色調はきわめて安定で、かつ 10～100r の範囲において、Lambert-Beer の法則にしたがうことを知つた。

この呈色は 0.2% 4-アミノアンチピリン溶液 2.0cc および 10% 赤血塩溶液 1.0 cc を使用し、反応後直ちに溶媒で抽出した場合最高の発色を示し、かつ 574 m μ に吸収極大を得た（抽出溶媒キシレン）（第 1 表、第 1 図）

第 1 図 呈色の時間的变化



第 1 表 試薬量に対する吸光度

0.2% 4-アミノアンチピリン cc	1.0	1.5	2.0	2.5
10% 赤血塩 cc				
0.2		0.335	0.367	0.312
0.4		0.360	0.400	0.411
0.6	0	0.355	0.417	0.415
0.8	0.01	0.385	0.420	0.415
1.0	0.015	0.385	0.420	0.418
1.2	0.035	0.390	0.419	0.420

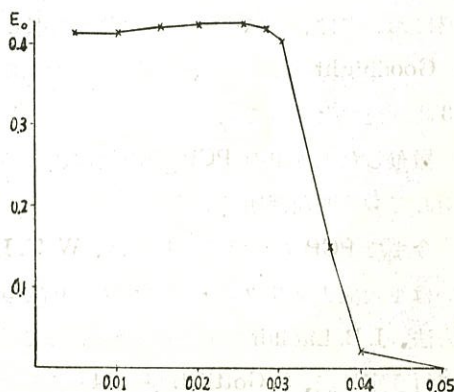
またこの反応は、炭酸ナトリウム液を 0.03% 以上にした場合呈色度は低下した（第 2 図）。

検量線の作成

- 試薬 ① 0.2% アミノアンチピリン溶液：融点 106～107° のものを用いる。
- ② 10% 赤血塩溶液
- ③ 0.025% 炭酸ナトリウム液
- ④ PCP 標準液

PCP（融点 187～188°）100mg を精確に秤り 1% 水酸化ナトリウム液 3cc を加えて溶したのち、0.025% 炭酸ナトリウム液を加えて全量を 1000cc とし、原液とする。原液を 0.025% 炭酸ナトリウム液で 10 倍に薄めて標準液とする。標準液 1cc は PCP 10r を含む。

第 2 図 Na₂CO₃ 液の呈色への影響



操 作

PCP 標準液を 0, 2, 4, 6, 8 および 10cc を 20cc の共栓比色管にとり、0.025% 炭酸ナトリウム液を加えて、それぞれ 10cc とする。各々に 0.2% 4-アミノアンチピリン溶液 2.0 cc ずつを加えて混和し、さらに 10% 赤血塩溶液 1.0cc を加えたのち、直ちに 10 秒間強く振り混ぜ、これに速かにキシレン 5 cc を加えてふたたび振り混ぜて、呈色液をキシレン層に移行させる。この上層を駒込ピットで吸いとり、小型漏斗の脚部に綿をつめたもので濾過し、濾液の吸光度を測定して検量線を作成する（測定波長 574m μ ）。

なおキシレンの添加は、同一時間内に終了することが望ましい。

水中の PCP の定量

検水 50~100cc に塩酸を加えて酸性としたのち、エーテル 50cc ずつで 3 回抽出し、このエーテル抽出液を 2 回水洗したのち、エーテルを溜去する。残渣に 0.13% 炭酸ナトリウム液 5 cc を加え、水浴上で 5 分間加温する。必要があれば、この液を濾過して 25 cc のメスフラスコに移し、容器を少量の水で洗い、洗液をメスフラスコに合して 25 cc とする。この液 10 cc を用いて前の方法と同様に測定する。

なお PCP の濃度が高い場合には、最後に得た検液の一定量を、0.25% 炭酸ナトリウム液で適当に稀釈し、以下同様にして測定する。この方法により、河水について試験した結果は、第 2 表の通りである。

土壌中の PCP の定量

試料約 2g を 200cc の共栓フラスコに正確に秤り、これに 1% 塩酸 5cc を加えて土壌をしめしたのち、ベンゼン 100cc を加えて 30 分間振り混ぜ、注意してベンゼン層を脱脂綿を用いて濾過する。

つぎにベンゼン抽出液 50 cc をとり、1% 水酸化ナトリウム液 40, 30 および 30 cc で 3 回抽出し塩酸を加えて酸性としたのち、前法と同様にエーテル抽出を行い、以下同様にして比色定量する。この方法により、砂質粘土（水分含量 27.65%, pH 5.4）について試験した結果は、第 3 表の通りである。

第 2 表 河川水への PCP 添加試験

PCP含有量 (ppm)	0.1		0.5		1		5	
	回収量 ppm	回収率 %	回収量 ppm	回収率 %	回収量 ppm	回収率 %	回収量 ppm	回収率 %
試験回数								
1	0.098	98.0	0.463	92.6	0.938	93.8	4.951	99.0
2	0.097	97.0	0.481	96.2	0.925	92.5	5.050	101.0
3	0.099	99.0	0.480	96.0	0.963	96.3	4.853	97.1
4	0.100	100.0	0.479	95.8	0.988	98.8	4.951	99.0
5	0.095	95.0	5.000	100	0.975	97.5	4.897	97.9

97.13 \pm 1.12% (危険率 5%)

第3表 土壌へのPCP添加試験

試験回数	1		2	
	回収量 ppm	回収率 %	回収量 ppm	回収率 %
0	0		0	
10	9.85	98.50	9.85	98.50
30	28.97	96.57	28.65	95.50
50	49.54	99.08	47.24	94.48
75	68.47	91.29	72.26	96.35
100	94.22	94.22	93.33	93.33
500	436.42	97.28	505.47	101.09

96.35 ± 2.00% (危険率5%)

(3) 50mg%以下のPCPを土壌に添加して試験した結果、回収率94.35~98.35% (危険率5%)であつた。

文 献

- 1) G. W. Hunter et al : 406th. Med. General Laboratory (1947); 2) Mc Muller et al. : Am. J. Trop. Med. 31, 593 (1951); 3) 津田栄造 : 東京医事新誌 69, 43 (1952); 4) C. J. Goodnight : Ind. Eng. Chem. 34, 868 (1942); 5) W. T. Haskins: Anal. Chem. 23, 1672 (1951); 6) W. Deichmann, L. J. Schefer : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 311 (1942); 7) J. B. Laclair: Anal. Chem. 23, 1760 (1951); 8) Monsanto Chem. Co. : Monsanto Tech. Bl. No. 24 (1945); 9) S. Gottlieb, P. B. Marsh : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 16 (1946)
(衛生化学 4 (2) : 94~96, 1956より転載)

増富温泉地帯の砒素分布について (予報)

沼田 一、雨宮英子、久保田寿々代

先に別項温泉分析試験に於いて述べた如く、筆者等は増富温泉の現在利用されている源泉7ヶ所の中分析試験を行つた結果、その多くに砒素を含有している事を発見した。

よつて筆者等は、衛生上、更に温泉の医治効能上先ず砒素の分布を調査すべく、A、B、Cの各密集源泉群地帯より選んだ、鉱泉15、沢水3、河川水3、飲料水(湧水を導水しているもの)4、沈澱岩3の各試料について分析した結果、亜砒酸として鉱泉中より0.2~18.5ppm、平均5.74ppm、沢水中0~0.27ppm、河川水中0~0.07ppm、沈澱岩中1775~5200ppm、を検出した。

又この鉱泉の放置により析出する鉄化合物に、砒素の約70%が吸着されることを確めた。尚この砒素が生体に及ぼす作用についても考究中である。

詳細な報告は第11回日本薬学会公衆衛生部会に於て行ふ予定である。