

食塩水を加えたもの)を加え,沈澱物を濾別し,沈澱を乾燥後,局方アルコール,並びに60%アルコールで抽出し,ゼラチン溶液を加え沈澱を濾別した濾液を加え沈澱を濾別した濾液をも加え3種類ずつの毛管像を作成する。

吸収スペクトルによる測定: 石英分光器を使用し,観測管内液層は100mm, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は充分炭酸ガスを追い出した蒸留水を使用して1/5000mol 溶液とし, 没食子酸はアルコール同濃度1/5000mol 溶液とし, 両者を mol 比に11個作り(1:0, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 0:1)測定する。また $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ は1/10000mol, ピロガロール及び没食子酸メチルは1/5000mol 濃度で測定する。

没食子酸バリウムの生成と性質 没食子酸稀アルコール溶液にバリウム水を加え,濾過して青緑色の溶液を得る。溶液にエタノールを過剰に加えると黒青色不定形物が再び沈澱する。この操作を数回繰り返して精製したものは,融点 300°C 以上,元素分析値 $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ として計算値 $\text{C}=23.5$, $\text{H}=2.2$, 実験値 $\text{C}=22.03$, $\text{H}=2.03$ で,常法により Ba を定量すると,計算値38.5%, 実験値38.5%, 結晶水は計算値15.05%, 実験値14.34%である。

本物質は有機溶媒に不溶,水に僅かに溶ける。水溶液の $\text{pH}=5.2$ で青緑色であり,アルカリに溶けて黄褐色液となり,塩酸により赤変する。青緑色の本物質水溶液を塩酸酸とするに $\text{pH}=4.8$ から赤変し,苛性アルカリ液には $\text{pH}6.2$ 以上で黄褐色を呈する。酸として稀硫酸を用いると,赤変後直ちに BaSO_4 の白色沈澱を生ずる。水溶液に FeCl_3 試液を加えると赤変した後褐色を呈する。

大野武男, 河合洋, 河合睦子: 植物中の無機成分の分析化学的研究 (第1報)
発光分析法による定性およびポーラログラフ法による定量 (隠花植物)

Takeo Ohno, Hiroshi Kawai and (Miss) Mutsuko Kawai:
Analytical Chemical Studies on Anorganic Components in Plant. I.
Qualitative Determination by Spectrographic Analysis and Quantitative
Determination by Polarography (Cryptogamae)

The authors carried out qualitative determination of anorganic elements by Spectrographic analysis in ash, obtained by dry-ashing of 20 samples of *Filicales*, 7 samples of *Musci*, one sample of *Hepaticae*, one sample of Lichens, and 23 samples of Fungi.

While alkali, alkaline earth and Si were detected in quantities, Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, P and B in most samples, Ag, Cr and Ti in many samples, and Mo, V and Sn were detected in a few samples.

Of these elements Cu, Zn and Mn were quantitatively determined in 10 samples by polarography at $\text{pH} 8.5\sim 9.0$ using $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ -tartrate and following results in 1 g ash were obtained: 14,580 ppm. Zn in *Parmelia tinctorum*, 13,400 ppm. Mn in *Cyclophorus lingua* and 18,600 ppm. Mn in *Vittaria frexiosa*. Cu in *Cyclophorus lingua*, *Vittaria frexiosa*, and *Pogonatum contortum* and Mn in *Phizogonium Dozyanum* and *Armiliaria matsutake*, however, could not quantitative determined by the above methods.

総 論

植物体に不可欠の元素として C, H, O, P, K, S, Ca, Mg, N および Fe の 10 種の主成分元素以外に現在

では更に, Mn, Cu, Zn, Co, B, および Mo 等の痕跡成分も不可欠成分として指摘されている。¹⁾

ところが植物試料は大部分が有機物及び水分であるために, その中の無機成分に至っては極めて微量であって, 通常の化学分析では不可能か又は行うことができても大きな誤差をまぬがれない。しかし最近の機器分析の発達によって, これらの成分の分析が可能となり, 特に発光分析法, 比色法, ポーラログラフ法がよく用いられている。

顕花植物については, 片岡²⁾, 永田³⁾ らが発光分析によって定性を行い, 又山本⁴⁾⁵⁾, Reed⁶⁾, Hinsvark⁷⁾, Jones⁸⁾ らがポーラログラフ法によって定量を行っているが, 隠花植物については山県⁹⁾らの化学分析による系統的分析法の研究の一部に報告されているに過ぎない。

そこで著者らは羊歯類 20 種, 蘚類 7 種, 苔類 1 種, 地衣類 1 種, 菌茸類 23 種を採取し, その灰分について, 第一段階として発光分析法による定性を行い, 次にそれら植物中, ヒトツバ (裸葉), シシラン (裸葉), シシガシラ (裸葉及び根, 根茎), ゼニゴケ, スギバミズゴケ, ヒノキゴケ, チヂレバニワスギゴケ, ウメノキゴケ, マツタケ (子実体) の灰分中に含有されている, Cu, Zn, Mn をポーラログラフ法により定量を行った。

I. 灰化及び発光分析法による定性分析

採集植物の灰分量ないし含有無機成分を定性, 定量するに当り, 試料の処理方法は大きい考慮しなければならない。特に地衣類, 蘚類, 苔類には土壌分の附着が多く, その除去には普通水洗によっているが, これを長くすれば附着分の除去はより完全になるが, 無機成分の一部が溶出するおそれがある。洗滌の不完全な場合は土壌分によって過大の灰分量を与える結果となる。著者等は肉眼的に土壌分が見えなくなるまでまず流水で洗滌し, 次いで蒸留水で洗滌した後, 風乾した。

植物試料の 90~95% を占める有機物の分解には灰化法と湿式分解法が用いられている。

灰化法は普通電気炉で 450°~600°C に加熱分解後, 適当な酸で抽出する方法であり, 湿式分解法は適当な分解剤例えば酸と酸化剤, アルカリと酸化剤, 硝酸マグネシウムと炭酸ナトリウム及び酸化剤⁹⁾ 三塩化酢酸と過塩素酸¹⁰⁾ などを用いて分解する方法である。

両者それぞれ得失があるが, 例えば灰化法は分解剤を必要としないが, 揮発性成分の損失があり, 500°C 以下

- 1) F. A. Gilbert: *J Metals* **1**, No. 5, 8-11 (1949).
- 2) 片岡秀雄: 東北薬大紀要 No. 2, 17 (1955),
ibid, No. 4, 111 (1957).
- 3) 永田暁: 日化 **74**, 462 (1953).
ibid, **74**, 534 (1953),
ibid, **75**, 401 (1954).
- 4) 箱守新一郎, 山本勝己: *ibid*, **75**, 132 (1954).
- 5) 山本勝己: *ibid*, **76**, 1202 (1955),
分析化学 **5**, 340 (1956),
ibid, **6**, 94 (1957),
ibid, **7**, 343 (1958).
- 6) J. F. Reed and R. W. Cumming: *Ind. Eng. Chem. anal. Ed.* **12**, 489 (1940),
ibid, **13**, 124 (1941).
- 7) O. N. Hinsvank *et al*: *Anal. Chem.*, **26**, 1202 (1954).
- 8) G. B. Jones: *Anal. chim. Acta.* **11**, 88 (1954).
- 9) 山県 登等: 分析化学 **6**, 75 (1957).
- 10) 浅岡久俊: 化学の領域 **12**, 318 (1958).

でも P, S, Cl, As, Se などが問題となり⁹⁾ 又 Reed¹¹⁾ らは Cu の定量に際して, 灰化法は湿式分解法より小さい値を与えると報告している.

著者等はまず電気炉により灰化し, この灰分を発光分析法によって定性を行った.

各植物の灰分及び発光分析の結果, 検出された元素を, Table 1 (羊歯類), Table 2 (菌茸類), Table 3 (地衣類, 蘚類, 苔類) に示した. 各元素のスペクトル線の黒化度を5段階に分けて表わしたが, これは絶対量の関係を示すものではない. 又空欄はスペクトル線があらわれなかったものである.

各植物の学名は主に日本隠花植物図鑑¹²⁾, 内外植物原色図鑑¹³⁾ により, 各元素の検出に利用した元素の永存線は既刊の文献¹⁴⁾¹⁵⁾ によった. 又灰分は風乾後の重量に対する百分率で表わした.

各試料よりアルカリ金属, アルカリ土類金属及び Si の他に Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, P および B などはつねに見出され, Ag, Ti, Cr なども多くのもに見られた.

その他, Mo は羊歯類ではシシラン, ヌリトラノオの各葉柄, タマシダ, ミヤマクマワラビ, ハコネソウ, イノモトソウ, ツルシノブなどに, 蘚類ではヒノキゴケ, ナゼゴケ以外の全部 (5種) に検出されたが, 菌茸類では見られなかった.

又 V は極めて少なく, ヌリトラノオの葉柄, ミヤマクマワラビ, カイガラタケなど, および蘚類に検出された. Sn は菌茸類のうちの少数および蘚類に見られた.

羊歯類の裸葉と根, 根茎の両部に分けたものについては, 著しい差異は認められぬが, ヒトツバの Al, Cr, フモトシダの Sr, コシダの Mn, Si などには差が認められた. 又菌茸類においてツチカブリの Mg, Al, ニガクリタケの Na, Si が採集地の異なっているものについての差が見られた.

2. Cu, Zn, Mn, のポーラログラフ法による定量分析

植物中の Cu, Zn, Mn のポーラログラフ法による定量は前述の様に単独¹⁶⁾, 或いは Cu, Zn の同時定量¹⁷⁾ の報告があるが, 三者の同時定量については山本ら¹⁸⁾ が行っているにすぎない.

三者の同時定量において, まず電解液の撰択が問題となり, 酸性溶液では Cu, Zn は波をあたえるが, Zn の折出波に続く H₂ 波のために Zn より後放電物質である Mn は隠蔽されてしまう.

NHCl-NH₄OH は Cu, Zn の良好なる電解液として, その同時定量に用いられているが, Mn, Fe はそれぞれ水酸化物を沈澱して定量が不能となる. しかしこれに酒石酸¹⁸⁾, クエン酸などの諸形成剤を加えると Mn,

11) I. Fielding Reed *et al*: Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **13**, 124 (1914).

12) 朝比奈泰彦: “日本隠花植物図鑑” (1939). (三省堂)

13) 村越三千男: “内外植物原色図鑑” (1936). (植物原色大図鑑刊行会)

14) G. R. Harrison: Wavelength Tables (1939).

15) 応用物理学会編: “分光分析” 164 (1958). (丸善)

16) 例えば Cu: 山本勝己: 分析化学 **5**, 340 (1956).

D. H. Hubbard, E. C. S. Pettel: Anal. Chem. **25**, 1245 (1953),

J. F. Reed, R. W. Cumming: Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **13**, 124 (1941),

Zn: J. F. Reed, R. W. Cumming: *ibid*, **12**, 489 (1940),

山本勝己: 日化 **75**, 132 (1954),

Mn: 浜本英次: Collection **6**, 325 (1934).

17) E. B. Sandell: Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **9**, 464 (1937).

18) 山本勝己: 日化 **76**, 1202 (1955).

Table 1

羊 歯 類

Polypodiaceae (ウラボシ科)

植 物 名	学 名	使用部位	採集日(昭和 33年)	採 集 地	風乾後量(%)に 対する灰分%
ペ ニ シ ダ	<i>Dryopteris erythrosora</i> O. KUNTZE	裸 葉 根茎及根	6.19	金 華 山	4.67
			6.19	金 華 山	3.04
シ シ ガ シ ラ	<i>Blechnum niponicum</i> MAKINO	裸 葉 根茎及根	11.18	金 華 山	11.80
			11.18	金 華 山	2.24
オ オ キ ジ ノ オ	<i>Plagogyria euphlebia</i> METT	裸 葉 根茎及根	11.20	金 華 山	7.15
			11.20	金 華 山	4.33
ホ ラ シ ノ ブ	<i>Odontosia chinensis</i> J. SM var <i>tenuifolia</i> MAKINO	葉 根茎及根	12.3	金 華 山	4.29
			12.3	金 華 山	2.05
ヌ リ ト ラ ノ オ	<i>Asplenium normale</i> DON	葉 根	12.4	金 華 山	3.46
			12.4	金 華 山	1.72
フ モ ト シ ダ	<i>Microlepia marginata</i> C. CHR	葉 根茎及根	12.4	金 華 山	5.23
			12.4	金 華 山	3.24
イ ヌ シ ダ	<i>Microlepia pilosella</i> MOORE	葉	12.4	金 華 山	5.02
ハ リ ガ ネ ワ ラ ビ	<i>Dryopteris Japonica</i> C. CHR	葉	11.20	金 華 山	7.15
タ マ シ ダ	<i>Nephrolepis cordifolia</i> PRESL	葉	12.5	本学温室	3.91
シ シ ラ ン	<i>Vittaria frexvosa</i> FEE	裸 葉 根	5.17	金 華 山	6.13
			5.17	金 華 山	4.03
ヒ ト ツ バ	<i>Cyclophorus lingua</i> DESV	裸 葉 根茎及根	11.19	金 華 山	1.75
			11.19	金 華 山	1.36
ヤ ブ ソ テ ツ	<i>Polysticum Fortunei</i> NAKAI	葉	12.5	本学温室	7.43
ミ ヤ マ ク マ ワ ラ ビ	<i>Dryopteris Polylepis</i> C. CHR	葉	12.5	本学温室	5.64
ハ コ ネ ソ ウ	<i>Adiantum monochamys</i> EATON	葉	12.5	本学温室	11.61
マ メ ズ タ	<i>Drymoglossum microphyllum</i> C. CHR	全 部	11.19	金 華 山	2.47
イ ノ モ ト ソ ウ	<i>Pteris multifida</i> POIR	葉	11.4	本学附近	8.80

Gleicheniaceae (ウラボシ科)

コ シ ダ	<i>Gleichenia linearis</i> CLARKE	葉 根茎及根	11.20	金 華 山	4.25
			11.20	金 華 山	1.38
ウ ラ ジ ロ	<i>Gleichenia glauca</i> HOOK	葉	11.18	金 華 山	4.35

Schizaeaceae (カニクサ科)

ツ ル シ ノ ブ	<i>Lygodium japonicum</i> SW	葉	12.5	本学温室	8.47
-----------	------------------------------	---	------	------	------

Lycopodiaceae (ヒカゲノカズラ科)

ホソバナトウゲシダ	<i>L. serratum</i> Thunberg var. <i>Thunbergii</i> MAKINO	全 草	12.3	金 華 山	3.08
-----------	--	-----	------	-------	------

Na	K	Mg	Ca	Ba	Sr	Al	Fe	Cr	Mn	Mo	Zn	Cu	Ag	Pb	Sn	Ti	V	Si	P	B
2	5	4	5	3	3	2	2	2	3		2	3	1	1				1	1	1
2	5	4	5	4	3	2	2	2	3		2	4	1	1		1				1
1	5	5	5	4	4	2	3	1	2		1	3		1				3		1
1	5	5	5	4	4	4	3	1	2		2	4	1	3		1		2	1	1
2	5	4	5	3	4	4	3	2	3		2	3	1	1				3	1	1
1	5	4	5	3	5	5	3	1	3		1	4	1	1		1		4	1	1
2	5	4	5	3	3	3	3	2	3		2	2	1	1				1	1	1
2	5	4	5	2	2	3	2	1	3		2	2		1				1	1	1
2	5	3	5	3	2	3	2	3	3	1	2	4		1		1	1	1		1
2	5	4	5	3	3	4	3	2	2		2	4	1	2		1	1	2	1	1
2	5	4	5	2	1	1	3	2	3		2	2	1	1				2	1	1
2	5	3	5	1	3	2	3	1	2		2	1	1	2		1		1		1
3	5	3	5	2	3	1	2	2	2		2	4	1	1		1		1		1
2	4	5	5	4	5	3	3	3	4		2	3	1	1		1		3	1	1
3	5	3	5	3	3	2	2	3	2	1	2	3	1	1		1		1		1
2	5	2	5	2	3	1	2	1	5	1	2	1	1	1		1		1		1
2	5	4	5	3	2	2	2	2	4		2	3	1	1		1		1	1	1
3	5	3	5	1	5		3		5		3	1	1	1						1
3	5	5	5	2	4	3	3	2	5		3	3	1	1		1		3	1	1
4	5	4	5	4	5	2	3	3	1		2	3		1		2		1		1
3	5	2	5	1	5	1	3	2	1	1	2	3					1			1
2	5	3	5	2	3	1	3	3	1	1	2	3	1	1		1		5	1	1
3	5	5	5	3	3	4	3	4	4		2	2	1	1		2		1	1	1
2	4	4	5	3	5	4	2	2	1	1	2	3		1		1		3	1	1

3	5	4	5	2	5	4	3	1	4		3	3	1	1				5	1	1
3	5	2	4	1	1	3	2	1	2		3	3		1				2		
2	5	3	5	3	2	4	2	1	3		2	3	1	1				3	1	1

2	5	3	5	2	5		3	1	2	1	2	3		1		1		5	1	1
---	---	---	---	---	---	--	---	---	---	---	---	---	--	---	--	---	--	---	---	---

4	5	3	5	3	3	5	2	2	3		2	3	1	1		1		2		1
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---	---	---	---	--	---	--	---	--	---

Table 2

蕨 類

Polytrichaceae (スギゴケ科)

植 物 名	学 名	使用部位	採集日(昭和33年)	採 集 地	風乾後量(R)に対する灰分%
チデレバニワスキゴケ	<i>Pogonatum contortum</i> LESQ	全 草	4.22	金 華 山	10.29
カギバニワスキゴケ (コスギゴケ)	<i>Pogonatum inflexum</i> JAEG	全 草	11.18	金 華 山	9.38

Hypopterygiaceae (クジャクゴケ科)

ナ ゼ ゴ ケ	<i>Lopidium nazeense</i> BROTH	全 草	11.18	金 華 山	8.97
ヒメクジャクゴケ	<i>Hypopterygium japonicum</i> MITT	全 草	11.18	金 華 山	14.97

Phizogoniaceae (ヒノキゴケ科)

ヒノキゴケ (ムクゲヒノキゴケ)	<i>Phizogonium Dozyanum</i> Lac	全 草	7.7	金 華 山	5.87
------------------	---------------------------------	-----	-----	-------	------

Entodontaceae (ツヤゴケ科)

エダツヤゴケ	<i>Entodon ramulosus</i> MITT	全 草	11.18	金 華 山	16.85
--------	-------------------------------	-----	-------	-------	-------

Schagnaceae (ミズゴケ科)

スギバミズゴケ	<i>Sphagnum acutifolium</i> RUSS et WARNST	全 草	7.17	御在所岳	5.15
---------	---	-----	------	------	------

苔 類

Marchantiaceae (ゼニゴケ科)

ゼ ニ ゴ ケ	<i>Marchantia polymorpha</i> L	全 草	5.17	金 華 山	5.25
---------	--------------------------------	-----	------	-------	------

地 衣 類

Parmeliaceae (ウメノキゴケ科)

ウメノキゴケ	<i>Parmelia tinctorum</i> DESDR	全 草	5.18	高 富 町 三 田 洞	3.85
--------	---------------------------------	-----	------	----------------	------

Table 3

菌 茸 類

Polyporaceae (サルノコシカケ科)

植 物 名	学 名	使用部位	採集日(昭和33年)	採 集 地	風乾後量(R)に対する灰分%
カワラタケ I	<i>Polysiticus versicolor</i> (LINN)FR	子実体	4.29	金 華 山	0.70
		子実体	5.30	岐阜市長良	2.26
ヒイロタケ I	<i>Polysticus sanguineus</i> FR	子実体	4.29	金 華 山	2.75
		子実体	10.15	本学附近	2.75
マ ス タ ケ	<i>Polyporus sulphureus</i> Fr	子実体	11.18	金 華 山	1.33
ヒトクチタケ	<i>Polyporus volutus</i> FR	子実体	4.29	金 華 山	1.32
ウチワタケ	<i>Polysticus flabelliformis</i> KUNTZE	子実体	6.25	金 華 山	1.15
キカイガラタケ	<i>Lenzites pubescens</i> (SCHUM)FR	子実体	4.22	金 華 山	1.95
カイガラタケ	<i>Lenzites betulina</i> (LINN)Fr	子実体	5.13	金 華 山	3.43
シロハカワラタケ	<i>Polysticus hirsutus</i> (Wulf)FR	子実体	7.17	湯 の 山	3.35

Na	K	Mg	Ca	Ba	Sr	Al	Fe	Cr	Mn	Mo	Zn	Cu	Ag	Pb	Sn	Ti	V	Si	P	B
3	5	4	4	2		4	3	2	3	1	2	1	1	2	1	3	1	3	1	1
4	5	4	5	3	3	5	2	2	3	1	2	3	1	2	1	4	1	4	1	1

3	5	3	5	2		4	2	1	2		2	3	1	2	1	1	1	3	1	1
4	5	3	4	1	1	4	2	2	2	1	2	2	1	2	1	3	1	4	1	1

4	5	3	4	1		3	3	2	1		2	3	1	2	1	2	1	4	1	
---	---	---	---	---	--	---	---	---	---	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--

2	5	3	4	3	2	3	3	2	3	1	1	2	1	2	1	3	1	3	1	1
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

5	5	4	5	3	3	4	3	2	3	1	4	3	1	1	1	2		3	1	
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---	---	--

5	5	4	5	2	3	3	2	1	2		3	2	1	1		2		1	1	
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---	---	---	---	--	---	--	---	---	--

3	3	3	5	3	2	4	3	1	2		5	2	1	2	1	3		2	1	1
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---	---	---	---	---	---	--	---	---	---

Na	K	Mg	Ca	Ba	Sr	Al	Fe	Cr	Mn	Mo	Zn	Cu	Ag	Pb	Sn	Ti	V	Si	P	B
3	5	4	5	3	5	3	3	3	3		3	3	2	2	1	1		2	1	1
3	5	4	5	3	5	3	3	3	2		3	3	2	2	1	2		2	1	1
3	5	4	5	2	3	3	2	2	2		2	3	1	1	1	1		2	1	1
2	5	3	5	1	4	2	2	2	2		2	3	2	1		1		1	1	1
5	5	3	4	1	3	1	2	1	2		2	3	1	1				1	1	
3	5	4	5		4	2	2	1	2		3	3	2	1				1	1	1
2	5	3	5	1	3	2	2	2	2		2	3	1	1		1		2	1	1
2	5	4	5	2	4	2	2	3	2		2	3	1			1		1	1	1
3	5	3	5	2	4	3	3	2	2		2	3	1	1	1	1	1	5	1	1
4	5	3	5	1	3	2	3	2	2		2	3	1	1		1		4	1	1

Polyporaceae (サルノコシカケ科)

植 物 名	学 名	使用部位	採集日(昭和33年)	採 集 地	風乾後量(g)に対する灰分%
ヤマイクチ	<i>Boletus scaber</i> (BULL)FR	子実体	7.17	湯の山	1.62
ヤキフタケ	<i>Polyporus pubescens</i> (SCHUM)FR	子実体	5.3	蛭ヶ野	1.83

Mucronopora (キコブタケ科)

コブサルノコシカケ	<i>Tomos robustus</i> (KARST) BOURD et GALZ	子実体	10.21	金華山	1.29
ネンドタケ	<i>Phellinus gilvus</i> (FR) PAT	子実体	5.17	金華山	—
ダイダイタケ	<i>Polyporus illicicola</i> P. Henn	子実体	4.22	金華山	2.85
ニクケイタケ	<i>Polysticus cinnamomens</i> FR	子実体	7.17	湯の山	9.92

Fistulina (カンゾウタケ科)

カンゾウタケ	<i>Fistulina hepatica</i> FR	子実体	11.6	金華山	—
--------	------------------------------	-----	------	-----	---

Agaricaceae (マツタケ科)

ドクベニタケ	<i>Russula emetica</i> (SCHAFF) FR	子実体	7.17	湯の山	6.09
カバイロテングタケ		子実体	7.17	湯の山	—
カレバタケ	<i>Marasmius erythropus</i> FR	子実体	11.6	金華山	4.58
マツタケ	<i>Armillaria matsutake</i> ITO et IMAI	子実体	10.22	稲葉郡蘇原	1.85
ツチカブリ	<i>Lactarius piperatus</i> (SCOR) FR	I 子実体	7.17	湯の山	1.92
		II 子実体	11.6	金華山	—
ニガクリタケ	<i>Hypoloma fasciculare</i> (HUNDS) FR	I 子実体	7.17	湯の山	—
		II 子実体	10.15	本学附近	7.13

Lycoperdaceae (ホコリタケ科)

ホコリタケ	<i>Lycoperdon gemmatom</i> BATSCH	子実体	10.14	本学附近	2.92
-------	-----------------------------------	-----	-------	------	------

Pezizaceae (チャワンタケ科)

オオチャワンタケ	<i>Peziza vesiculosa</i> BULL	子実体	4.22	金華山	2.44
----------	-------------------------------	-----	------	-----	------

Fe は良好なる波を与えるようになる。

NH₄Cl-NH₄OH-tartate 電解液を用いて Cu, Zn, Mn のポーラログラムをとると Fig. I のように完全に3者は分離し、良好な波であるが Fe を多量に含有する場合は Fe の波が Zn と Mn の間に出て、しかも Mn 波と殆んど連続して区別ができなくなり Fe, Mn の定量は不能となる。

そこで、これらから Fe を適当な方法によって除去するの必要を生じてくる、石橋、山本¹⁹⁾らは Fe³⁺ を 6 N HCl 酸性において HCl-エーテルで抽出すれば完全にエーテルに移行しうることを報告し、又山本¹⁸⁾もこの方法によって良好な結果を得ている。しかしポーラログラム的に妨害のない程度まで Fe が除去されるか、又この操作によって、Cu, Zn, Mn が減少しないかどうかの疑いがあったので Cu, Zn, Mn(各 8 × 10⁻⁵M) の NH₄Cl-

19) 石橋雅義, 山本作次郎: 日化 73, 665 (1952).

Na	K	Mg	Ca	Ba	Sr	Al	Fe	Cr	Mn	Mo	Zn	Cu	Ag	Pb	Sn	Ti	V	Si	P	B
4	5	2	4		4	3	2	1	1		2	3	1	1				1	1	1
3	5	4	5	3	4	1	2	3	2		2	2	1					1		

2	5	4	5	4	3	2	2	4	3		2	4	1	1	1	1		1	1	1
3	5	4	5	2	4	2	2	2	3		2	3	1	1		1		1	1	1
2	5	3	5	2	5	3	3	2	3		2	4	1	1		2		5	1	1
4	5	3	5	1	3	4	3	2	2		2	3	1	1		1		3	1	1

2	5	1	3		3	1	2	1	1		2	2	1	1				1		
---	---	---	---	--	---	---	---	---	---	--	---	---	---	---	--	--	--	---	--	--

3	5	2	4		4	3	2	1	1		3	3	1	1				1	1	1
2	5	2	4		4	2	2	1	1		2	2						1		
2	5	3	4	1	4	1	2	1	1		1	2	1					1	1	
2	5	2	4	1	4	3	2	1	1		2	2	2					1		
3	5	1	2	1	4	1	3				2	3	1							
2	5	4	5	1	3	3	2	1	1		1	3	1					1	1	
3	5	2	4		1	3	2	1	1		2	2	1			1		3	1	1
1	5	1	4			2	2	1			1	2	2					1		

2	5	3	5	1	4	2	2	1	1			3	1					1	1	
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	--	---	---	--	--	--	--	---	---	--

3	5	3	5	2	5	2	2	3	1		2	2	1			1		1	1	
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---	---	---	--	--	---	--	---	---	--

$\text{NH}_4\text{OH-tartrate}$ のポーラログラム (Fig. 2a) を求め、次で同試料液に Fe ($8 \times 10^{-5} M$) を添加、その Fe^{3+} を HCl -エーテルで抽出後、同じ電解液を用いてポーラログラム (Fig. 2b) をとった結果、ポーラログラム的に完全で、検量線も直線となり、 Cu , Zn , Mn , の定量に差支えない。この際アルカリ金属、アルカリ土金属、 Al などが多量に存在するが、何れも Cu , Zn , Mn より後放電物質のため、障害しない。又この間に出る Fe 以外の元素は含量が少ないため、波が殆んど得られず、全く障害しない。

その定量結果を Table 4 に示した。

Cu の含量については、ゼニゴケが特に多く Zn は全てのものに含まれて非常に多く、特にウメノキゴケは灰分 1 g あたり約 14.6mg と多量に含有していた。又 Mn についても、特に、ヒトツバ、シシランは灰分 1 g あたり、それぞれ約 13.4mg, 18.6mg という値を示した。この結果、 Zn , Mn , は山本らの行った顕花植物に比較して多く検出され、ウメノキゴケでは Zn が、シシラン、ヒトツバでは Mn がそれぞれ 10 倍以上も含有して

Fig. 1 Cu, Zn, MnのPoralogram.
(NH₄Cl-NH₄OH・tartrate)

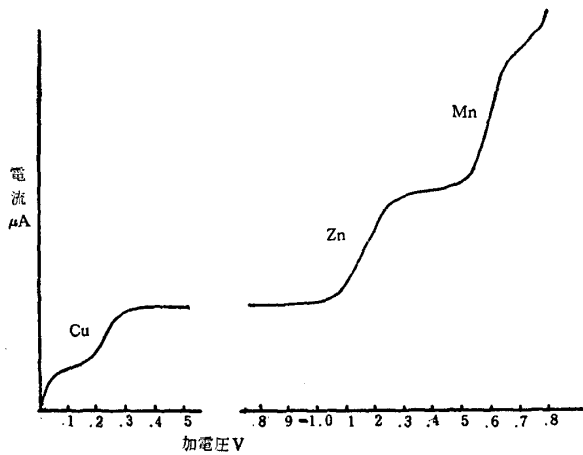


Fig. 2 Cu, Zn, Mn, Polarogram (NH₄Cl-NH₄OH・tartrate)

a) Feを含ませぬもの b) Feを除去したもの

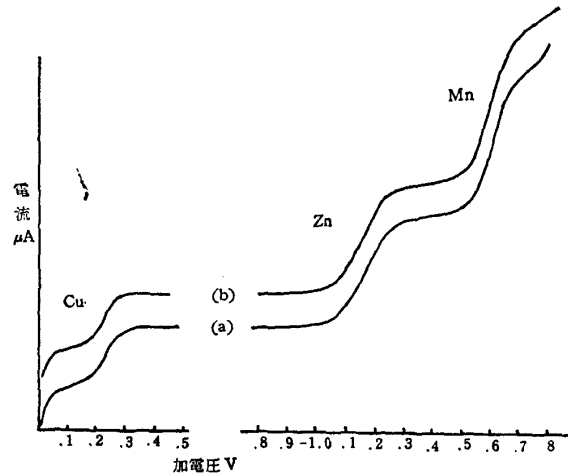


Table 4

植物名	採集地 (岐阜)	部位	採集月日 (昭和 33年)	灰分 %	Cu 含量		Zn 含量		Mn 含量	
					灰分 γ/g	試料 γ/g	灰分 γ/g	試料 γ/g	灰分 γ/g	試料 γ/g
ヒトツバ	金華山	裸葉	11.19	1.75			6326	110.7	13402	234.5
シシラン	金華山	裸葉	5.17	6.13			3602	220.7	18561	1137.7
シシガシラ	金華山	裸葉	11.18	11.80	988	116.6	635	75.0	1095	129.2
シシガシラ	金華山	根茎及根	11.18	2.24	2785	62.4	2388	53.0	1121	25.1
ゼニゴケ	金華山	全	7.8	5.25	2590	136.0	3161	165.9	1648	86.6
スギバミズゴケ	御在所岳 (三重)	全	7.17	5.15	631	32.5	7487	385.5	1785	91.9
ヒノキゴケ	金華山	全	7.12	5.87	572	33.6	1459	85.7		
チヂレバニワ スギゴケ	金華山	全	4.22	10.29			1410	145.1	1855	190.8
ウメノキゴケ	高富町	全	5.18	3.85	445	17.1	14585	561.3	1305	50.2
マツタケ	蘇原町	子実体	5.17	1.85	501	9.3	2272	41.9		

いた。なお表中空欄の箇所はそれぞれの金属による波が殆んど得られなかつたものであるが更に濃縮などの手段を用いれば定量しうるものがあると思われる。

終りに臨み研究に便宜を与えられた宮道悦男学長に謹謝する。又採集植物の鑑定をされた本学生薬学教室水野助手ならびに実験に協力された山本亘昭, 中田孝彦両君に深謝する。

実 験 の 部

装置: 島津水晶分光写真器 QF-60 型

: 島津ポーラログラフ SH-2 型

標準溶液

Cu-標準溶液

$10^{-2}M$ 溶液: 特級 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を水より3回再結晶し, その0.2497 gを水に溶かして全量100ccとした。

$10^{-3}M$ 溶液: $10^{-2}M$ 溶液10ccに水を加えて, 全量100ccとした。

Zn-標準溶液:

$10^{-2}M$ 溶液: 特級 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を水より3回再結晶し, その0.2876 gを水に溶かして全量100ccとした。

$10^{-3}M$ 溶液: $10^{-2}M$ 溶液10ccに水を加えて, 全量100ccとした。

Mn-標準溶液

$10^{-2}M$ 溶液: 特級 KMnO_4 を熱湯より3回再結晶し, その0.1580 gを水に溶かし, 稀硫酸酸性で過酸化水素水で還元して, Mn^{2+} となし, 過剰の過酸化水素を水浴上で飛散させた後水を加えて全量100ccとした。

$10^{-3}M$ 溶液: $10^{-2}M$ 溶液10ccに水を加えて全量100ccとした。

Fe-標準溶液

$10^{-2}M$ 溶液: 特級 $\text{Fe} \cdot \text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を稀硫酸酸性より3回再結晶し, その0.9645 gを水に溶かして全量100ccとした。

$10^{-3}M$ 溶液: $10^{-2}M$ 溶液10ccに水を加えて全量100ccとした。

試薬

塩酸は2回蒸溜した(6N)

HCl-エーテルは蒸溜せるエーテルに同量の蒸溜HClを加えて2~3回振ってHClを飽和させたもの。

その他は全て試薬特級を用いた。

ポーラログラム電解液

酒石酸 75 g (1M)

28%アンモニア水 68cc (2M)

塩化アンモニウム 80.3 g (3M)

アンモニア水を加えて pH 9 に調節し, 水を加えて全量500ccとした。

なお水は再蒸溜水を使用した。

1. 灰化法—試料の調製

試料は採集後, 流水で充分洗滌し, 次に蒸溜水で洗滌して5~7日間風乾した後, 電気乾燥器中で $100\sim 110^\circ\text{C}$ 5時間乾燥する。この乾燥物を磁皿中にとり, 直火で徐々に熱して灰化し, 得られた粗灰分を白金ルツボに入れて電気炉中で $450\sim 600^\circ\text{C}$ で恒量とする。

2. 発光分析法による定性分析,

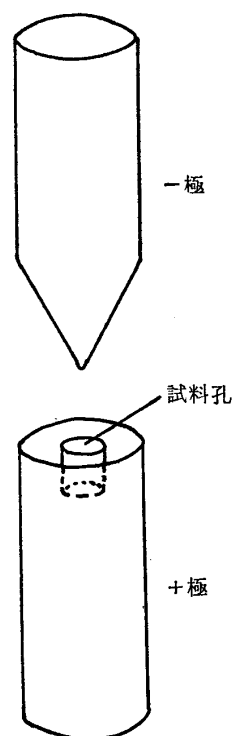
発光条件: 連続弧光放電, 中間結像法

補助電極: 炭素(島津製) 試料孔径2.7mm, 深さ3mm (Fig 3)

電圧, 電流: DC100V, 4.5~5A

極間:	2 mm	スリット:	開き 5×10^{-3} mm	高さ	3 mm
露光時間:	試料		15 秒		
	スペクトル校正用鉄		1.5 秒		
	ブランク炭素		10 秒		
使用乾板:	富士プロセス乾板 (オーソ級) 2×10 インチおよび 4×10 インチ				
現像条件:	現像	FD-131	20~22°C	4分	
	定着	FFH-4	15~20°C	15分	
	水洗		13~16°C	40分	
	(室温 15~20°C)				

Fig. 3 補助電極
電圧, 電流: DC 100V, 4.5 ~ 5 A



3. ポーログラム法による Cu, Zn, Mn の同時定量

A) Fe^{3+} の除去について

a) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} (各 $10^{-3} M$ 溶液) 各 2 cc に電解液 10cc を加え, 水, アンモニア水で pH 8.5~9.0 に調節し, 全量 25cc となしポーログラムをとる. (Fig. 2 a)

b) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} 及び Fe^{3+} (各 $10^{-3} M$ 溶液) 各 5 cc をとり, 6 N HCl 10cc を加え, これを水浴上で加温しながら, Br_2 水 1~3 滴加え, 更に加温を続けて Br_2 を追い出した後, 約 8 cc まで濃縮する. これを分液ロートに 6 N HCl 少量を用いて移し, 同量の HCl-エーテルで 3 回抽出し, HCl 層を殆んど蒸発乾固した後, N/100 HCl 少量を加えて加温溶解し, 冷後水を加えて 25cc とする. この液 10cc に電解液 10cc を加え水・アンモニア水で pH 8.5~9.0 に調節, 全量 25cc となし, ポーログラムをとる. (Fig. 2 b)

B) Cu, Zn, Mn の定量法

灰約 0.5 g を精秤し, 蒸留水 10cc を加えて飛散防止しながら, 6 N HCl 10cc を加えて溶解した後, 更に水 5 cc を加え水浴上 3 時間温浸する. ガラスフィルター (3G 4) で濾過し, (濾液 I) 残渣を王水 10cc で 2 回処理, 蒸発乾固し, 6 N HCl 10cc を加えて蒸発乾固後, N HCl 10cc で可溶部を浸出して濾過する (濾液 II)

濾液 I, II を合併し, 水浴上加温しつつ Br_2 水 1~3 滴を加えて, 更に加温して Br_2 を追い出し, 5~10 cc まで濃縮する. 濃縮液を 6 N HCl 少量を用いて分液ロートに移し, 同量の HCl-エーテルで 3 回振って Fe^{3+} を抽出する.

HCl 層を殆んど蒸発乾固し, N/100 HCl に溶解して全量を 25cc とし, この液 10cc に電解液 10cc を加え, アンモニア水で pH 9.0 に調節し更に水を加えて全量 25cc となししてポーログラムをとる.

その波高と別に作った検量線から定量する. 加電圧 0 ~ -0.6 V で Cu の波をとり, -0.9 V ~ -1.8 V で Zn, Mn の波をとる. なお, 検流計の感度は場合に応じて適当に調節する.

$$\text{計算式} \quad M, B \times 6.25 \times 10^{-2} = C$$

$$\frac{C}{A} = D$$

但し M: グラム分子量, B: 検量線より出した濃度 (M) C: 含量 A: 秤取量 D: 灰 1 g 中の含量
C) Cu, Zn, Mn の検量線の作製

Cu 検線量

Cu 標準液 ($10^{-3}M$) 1 ~10ccについて, 上記電解液および同一容積操作によって作製した (Fig. 4)

Zn 検量線

感度 1/10; Zn 標準液 ($10^{-3}M$) 2.5~12.5cc について上記電解液および同一容積操作によって作製した (Fig. 5)

感度 1/20; Zn 標準液 ($10^{-2}M$) 5 ~12.5cc について上記電解液および同一容積操作によって作製した (Fig. 6)

Mn 検量線

感度1/5; Mn 標準液($10^{-3}M$)2.5~12.5cc について上記電解液および同一容積操作によって作製した. (Fig. 7)

感度 1/20; Mn 標準液($10^{-2}M$)2.5~7.5cc について上記電解液および同一容積操作によって作製した (Fig. 8)

Fig. 4 Cu の検量線 (感度1/5)

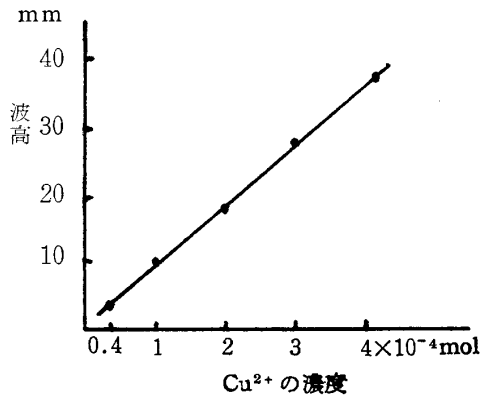


Fig. 5 Zn 検量線 (感度1/10)

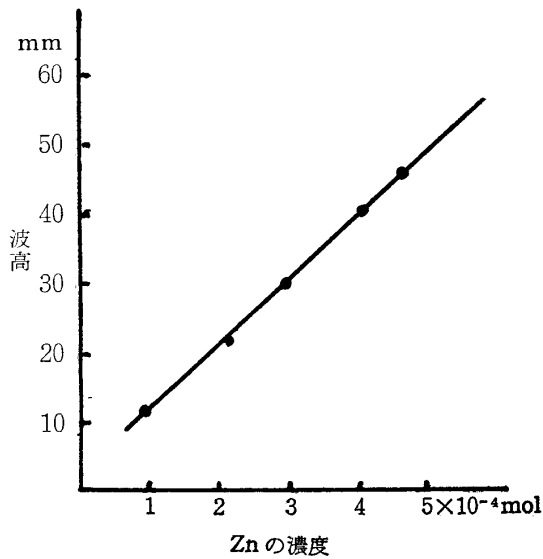


Fig. 6 Zn 検量線 (感度1/20)

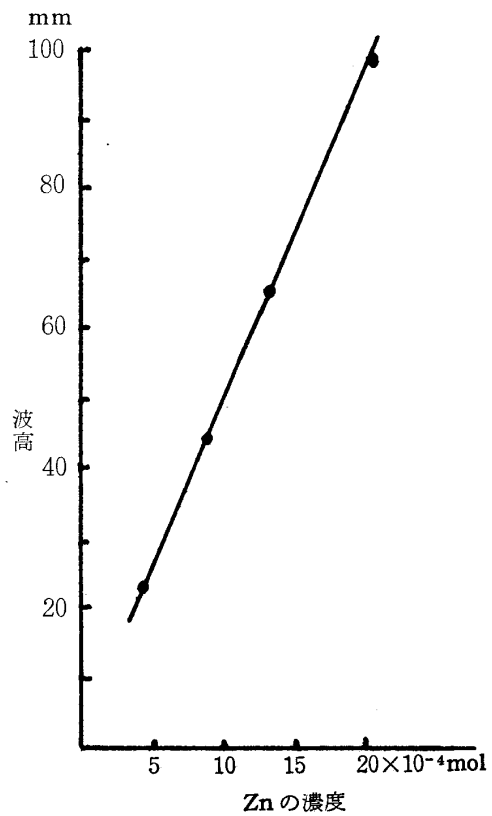


Fig. 7 Mn 検量線 (感度1/20)

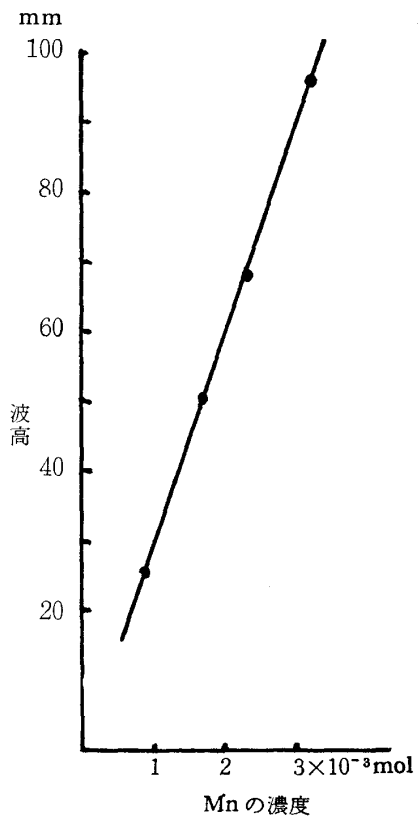


Fig. 8 Mn 検量線 (感度1/5)

