

# 海藻の生理化学的研究

## V 広島湾産アサクサノリに見出された放射性元素について

敦賀 花人・竹内 脩

### BIOCHEMICAL INVESTIGATIONS OF THE MARINE ALGAE

#### V. Radioactive element found in laver (*Porphyra tenera*) grown in Hiroshima Bay

Hanato TSURUGA, Osamu TAKEUCHI

It was observed that gross-count of the ash of laver (*Porphyra tenera*) would be relatively higher than that of the other sea-weeds, then we assumed the peculiar elemental accumulation in this species of laver.

Radioactivity was found in Ru-fraction which had been separated from crude-ash of the laver by ion-exchange resin, and examining of  $\beta$ -,  $\gamma$ -energy and half life of this radioactivity, we decided this must be  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ .

We predict that this peculiar elemental accumulation must be only in laver, as the result of comparing with green algae (*Ulva pertusa*).

最近、放射性降下物による動植物の汚染が問題になっているが、陸上植物とは多くの点で異なる生理代謝機構を持つ藻類の特殊性から、殊に陸水（雨水）の影響を受けることが多い河口域の浅海に生育するものについて予備的測定を行ったところ、アサクサノリに比較的汚染が多いような傾向がうかがえた。また1958年3月末開かれた水産研究所関係海洋放射能調査報告会において東北水研谷井技官<sup>1)</sup>からもこのような観察が発表された。アサクサノリの化学的組成は他の藻類と較べるとかなり異なっている点がありこのような現象が想像されないわけでもないので、ノリの粗灰分についてその検索を試みたところ、興味ある結果を得たのでここに報告する。

#### 1. 数種の藻類粗灰分の放射能強度の比較

1956年3月、1957年3月にそれぞれ広島湾内海苔養殖場及びその周辺で採取した海藻の粗灰分の放射能強度を測定した結果を Table 1. に示す。粗灰分中の  $^{40}\text{K}$  による放射能は炎光分析による  $\text{K}$  の定量値（日立製 EPU 2 型分光光度計を使用した）によって補正した。

Table 1 Radioactivity of sea-weeds collected from 1956 to 1957 in Hiroshima-Bay

Species	Radioactivity *	Weight of crude-ash	Crude-ash content in
	cpm	counted	dry-matter
		mg	%
<i>Porphyra tenera</i>	5.1 ± 2.8	1180	10.56
"	5.3 ± 2.4	830	12.53
"	2.4 ± 2.5	1400	12.44
"	0.8 ± 1.9	150	7.34
" **	2.9 ± 2.5	940	9.75
<i>Enteromorpha</i>	0.8 ± 2.3	276	18.03
<i>intestnalis</i> }			
"	0.5 ± 2.5	1008	18.83
<i>Gloiopeltis furcata</i>	— 3.6 ± 2.1	290	15.69
<i>Sargassum enerve</i>	— 2.0 ± 2.0	333	17.86

\* revised the radioactivity which derived from  $^{40}\text{K}$  in the crude-ash

\*\* collected in Tokyo-Bay

## 2. 放射性元素の定性分析

## 2-1. 供試材料

1958年3月広島市元安川川口のノリ養殖場で採取したノリを供試したがその化学的組成は Table 2-1 に示す。この分析方法は前報に準じた。

このノリの風乾物3,150 g (無水物として2,986 g) を約500°Cの電気炉中で灰化して得た粗灰分237 g より硅酸を除いたものの溶液約4 l について放射定性分析を行った。粗灰分より1回の除硅酸操作で分離した硅酸にはかなりの放射能が認められたので、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 等量混合融剤で熔融した後 HCl で硅酸を不溶化して分離する操作を3回行って、放射性元素を除硅酸母液に集めた。また熔融の都度、carrier として Cu, Fe, Zn, Ca を50mgづつ添加した。

Table 2-1 Chemical analysis of the laver \* used for the radiochemical analysis in the experiment 2.

	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	P	S	Si
% **	0.785	1.510	0.224	0.400	0.024	0.0022	0.420	2.380	0.102
	Crude ash	total-nitrogen	soluble-nitrogen	amino-nitrogen	total-reducing sugar***				
% **	8.15	4.50	1.10	0.160	45.02				
	water-soluble pigment			chlorophyll					
	495m $\mu$	560m $\mu$	615m $\mu$	665m $\mu$					
O. D. of extract/dry matter (mg) × 1,000	4.33	4.71	2.44	8.75					

\* collected in Hisoshima-Bay Mar. 1958

\*\* percentage in dry-matter

\*\*\* calculated as galactose

## 2-2 定性分析の方法

分属の操作は木村氏に従い、また各属の分離の際にははじめの沈澱を分別後の母液に更に同属の carrier 100mgを加えて再び沈澱をとり、その二つの沈澱を合一したものに hold-back carrier を加えて再沈させて精製した。各属の収量と放射能強度を Table 2-2 に示す。計数値は科研製32進 G. M 計数器で鉛製スタンドの最上段、G-M管 (窓厚1.9mg/cm<sup>2</sup>) との距離約10mmで測定したものである。

Table 2—2 Group separation of radioactivity of the laver (Por. tenera)

Group	Yield g.	Radioactivity cpm/g
Crude-ash (sample)	237.0	46.0± 1.2
Residue by alkali-fusion	4.3	6.4± 0.9
SiO <sub>2</sub>	5.6	16.9± 0.8
Group I	0.8	0.9± 0.6
Group II	2.0	283.1± 2.0
Group III A	49.3	6.8± 0.8
"      B	4.5	3.4± 1.1
Group IV	8.4	2.0± 0.8
Group V	467.0	48.8± 1.6*

\* unrevised the radioactivity which derived from <sup>40</sup>K

### 3. 放射性核種の分離と同定

実験 2. の結果 II 属 (0.3N-HCl 溶液で硫化物として沈澱する) に他属と比較して著しい放射能強度が認められたので II 属について放射化学分析を行った。計数値は科研製 100 進 G—M 計数器で実験 2. と同じ条件で測定した。

#### 3—1 供試材料

1959年2月、広島市元安川川口のノリ養殖場で採取したノリでその化学的組成は Table 3—1 に示すがその分析方法は前報に準じた。

このノリの風乾物 2,240 g (無水物として 1,990 g) の粗灰分 180 g より 2—1 に準じて II 属沈澱を分離した。

Table 3—1 Chemical analysis of the laver used for the radiochemical analysis in the experiment 3.

	Crude-ash	Total-nitrogen	Total-reducing sugar (as galactose)
% in dry matter	10.71	4.59	46.83

#### 3—2 II 属沈澱の半減期, エネルギー

3—1 で得た II 属沈澱を黄色硫化アンモンと処理して Sn 亜属 (放射能強度: 27.0 ± 1.0cpm) を除いた Cu 亜属 (重量: 450mg, 放射能強度: 564.8 ± 3.2cpm) について 5月29日より9月28日まで122日間, 7日乃至14日間おきに放射能強度の減衰を測定し, その帰帰直線によって半減期を算出したが, この試料の調整の過程から単一の核種を想定し得ないので4種の厚さの Al 板でしゃへいした場合の減衰を同時に測定してそれぞれの場合の半減期を併せ算出した。

β線エネルギーは Al 板による吸収曲線から U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> を標準として Feather 法によって算出した。

γ線エネルギーは東芝製 EDS34101型シングルチャンネル波高分析器で <sup>60</sup>Co を標準として測定したが計数率が極めて低いので1チャンネル毎に5分間づつ測定してスペクトルを画いた。

これらの結果を Table 3—2 にまとめた。

Table 3—2 Half-life and  $\beta$ -,  $\gamma$ -energy of the radioactivity of Group II.

Half-life calculated day	Al-plate absorber used mg/cm <sup>2</sup>	Energy cut-off by the absorber Mev
200.9	0	—
261.6	32.2	below 0.17
261.2	163.8	" 0.50
248.4	264.0	" 0.78
242.2	415.2	" 1.06
Energy of $\beta$ -particle	3.21 Mev	
Energy of $\gamma$ -ray	0.55, 0.78 Mev	

## 3—3 イオン交換樹脂による分析

実験3—2の測定結果を単一核種によるものとして考察することは差し控えたいが Table 3—2 の示す数値からはその主要構成元素として  $^{144}\text{Ce}$ — $^{144}\text{Pr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ — $^{106}\text{Rh}$  が想像されるのでこの区分から Ru, Ce の分離を試みた。

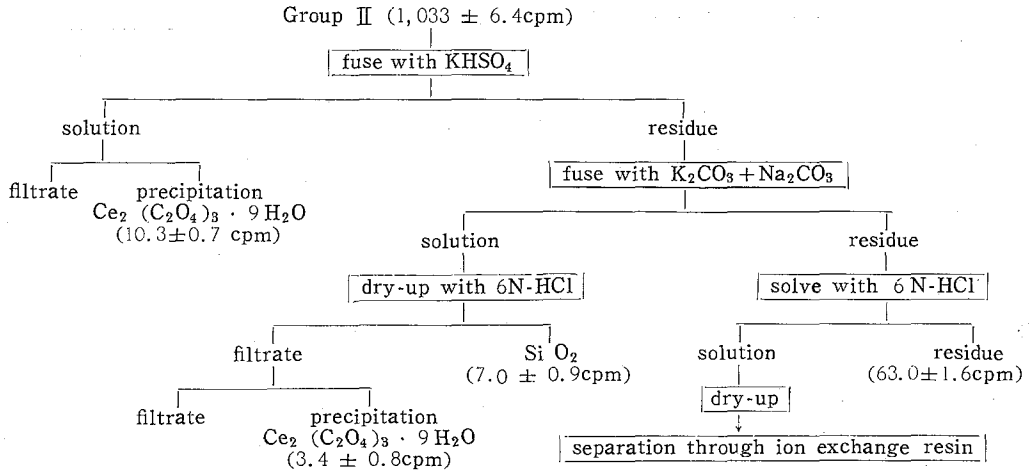
実験3—2で使用したII族沈澱を分離した際に粗灰分より得た粗硅酸(重量:15.2g, 放射能強度:93.8 $\pm$ 2.4cpm/1g)について  $\text{KHSO}_4$  熔融及び  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融(carrierとしてCu 20mgをその都度添加)を行いその抽出液から分離したII族沈澱(重量:510mg, 放射能強度:675 $\pm$ 5.9cpm)と実験3—2で半減期, エネルギーを測定したII族沈澱(重量:460mg, 放射能強度:358.5 $\pm$ 2.6cpm)とを合せて供試した。

この試料を焼灼灰化したものに Ru ( $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Ce ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) をそれぞれ10mg ずつ添加して  $\text{KHSO}_4$  熔融後 1N— $\text{H}_2\text{SO}_4$  で抽出したが放射性元素の抽出が認められなかったので更に Ru, Ce をそれぞれ10mgずつ添加して  $\text{K}_2\text{CO}_3$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融を行った。この融成物を水で煮沸溶解一夜放置後黑色沈澱を沪別, 橙色沪液を蒸発乾固して硅酸(重量:460mg, 放射能強度7.0 $\pm$ 0.9cpm)を除いた沪液より Ce をシュウ酸塩(重量:110mg, 放射能強度8.4 $\pm$ 0.8cpm)として分離した。上記のアルカリ熔融処理液より得た黑色沈澱中には Ru の存在が考えられるのでこれを6N—HClで数回煮沸溶解して不溶残渣(放射能強度:63.0 $\pm$ 1.6cpm)を除き, 6N—HCl 抽出液は合一して蒸発乾固, 本田氏等に従ってイオン交換樹脂(Amberlite CG—120H型, 樹脂柱:13mm $\phi$ ×190mm, 流速:0.4ml/min.)による分別を行ったところ, 陰イオン部分(0.2N—HCl 流出液)に大部分の放射能が集ることを認めた。これに  $\text{SO}_2$  を通じて煮沸(この時試料溶液は黄橙色より暗緑色に変じた)後, 0.3N—HCl 濃度として更に樹脂(Amberlite CG120 H型, 13mm $\phi$ ×150mm, 0.4ml/min)を通過させて Sb を除き, 流出液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じて Ru 区分(放射能強度661.1 $\pm$ 5.9cpm)を分離した。

以上の操作による放射能強度の分布を Fig. 3—3—1に図示し, ここに得たRu区分の $\beta$ 線のAl—板による吸収曲線を Fig. 3—3—2に,  $\gamma$ 線スペクトル(東芝製 EDS34101型シングルチャンネル波高分析器を使用)を Fig. 3—3—3に示す。なお, エネルギーの対照標準としては $^{106}\text{Ru}$ を用いた。

半減期は11月16日より翌3月21日まで126日間2週間おきに放射能強度の減衰を測定し, その対数値の回帰直線によって算出したがこれらの結果を Table 3—3—4に示す。

Fig. 3—3—1 Distribution of radioactivity in Group II



Separation through ion exchange resin

eluting solution	0.2N-HCl		1.0N-HCl	0.5%-oxalic acid	5%-oxalic acid	0.5mol-acetic acid 0.5mol-amm.acetate	2 mol-amm. acetate
elemental fraction	Sb	Ru	Te	Zr, Nb	U, Th	rare earth	alkali earth
radioactivity cpm	3.52 ± 1.41	661.1 ± 5.90	4.27 ± 1.41	13.32 ± 1.41	9.07 ± 1.41	5.07 ± 1.41	1.82 ± 1.41

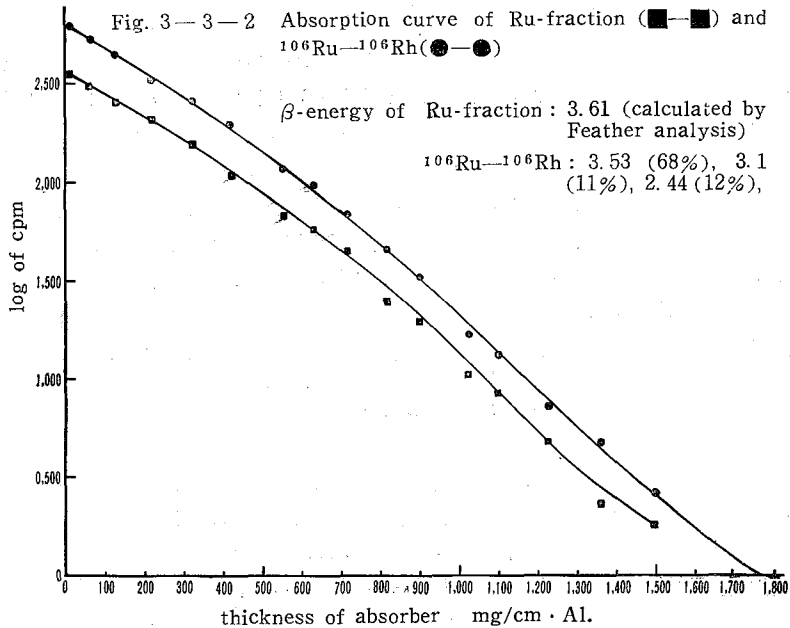


Fig. 3-3-3  $\gamma$ -ray spectra of the Ru-fraction (—) and  $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$  (----)

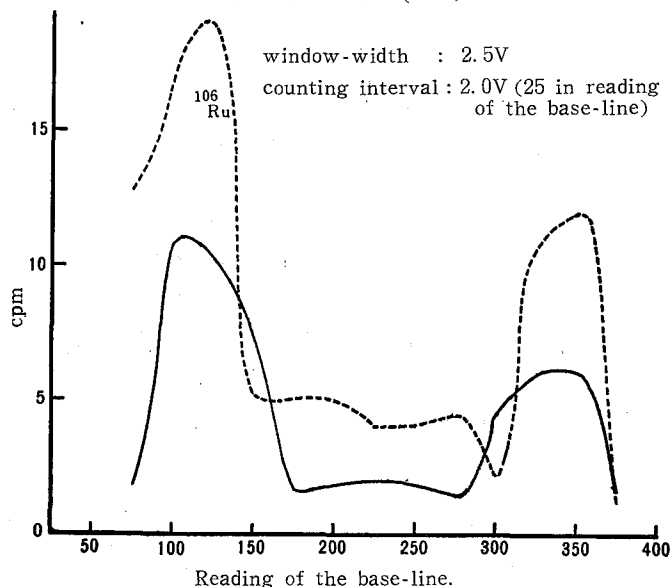


Table 3-3-4 Half-life and  $\beta$ -energy of the Ru-fraction

Half-life	361.7	days
$\beta$ -energy	3.61	Mev.

#### 4. 緑藻アノアサとの比較

以上の実験の結果、著者等はノリに含まれる放射性元素の主要核種として $^{106}\text{Ru}$ を推定するに至った。この現象が藻類全般に認められる現象であるか、あるいははじめに想像したようにアサクサノリにのみ特異的に認められる現象であるかを明らかにするために、厳密な意味での比較ではないが一応緑藻の粗灰分中のRu区分に集まる放射能強度のと比較を試みた。

##### 4-1 供試材料

1959年11月広島市元安川河口ノリ養殖場で採取したアノアサの風乾物360gの粗灰分81.3gを供試した。

##### 4-2 アノアサ Ru 区分の放射能強度

実験3の操作に準じてアノアサの粗灰分について除硅酸、粗硅酸区分の $\text{KHSO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融、II 属の分離、II 属の $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融融成物より黑色不溶残渣をとりそのイオン交換分離によるRu区分の分離を行ってその放射能強度を測定した結果(15.5 $\pm$ 1.0cpm)という数値を得た。

勿論、ノリ及びアノアサについて行った分離の操作は定量的なものとは言い難いし、両試料の生育時期の甚だしい相違もあるからこの結果のみで両者の比較を決定的に論ずることは避けたいが、著者等としてはアノアサ粗灰分中にはアサクサノリにおけるほど $^{106}\text{Ru}$ と著者等が推定する元素の蓄積は行われていないのではないかと想像したい。

#### 5. 要 約

アサクサノリ (*Porphyra tenera*) 粗灰分の gross-count が他の海藻にくらべて高いように観察されたので、ノリの生理代謝の特殊性による特定元素の蓄積の有無を明らかにするためにノリの粗灰分について放射化学分析を行い $^{106}\text{Ru}$ - $^{106}\text{Rh}$ の存在を推定した。そしてこの現象は同じ場所秋に採取した緑藻アノアサにはノリにおけるほど顕著には認められなかった。

この実験を行うに当って分析化学については広島大学理学部品川睦明教授、 $\gamma$ 線スペクトルの測定については広島大学医学部吉永春馬教授、放射化学については原研アイソトープ研究所村上悠紀雄博士に種々御教示を戴いた。記して著者等の深い感謝の意をあらわしたい。

#### 文 献

- |                   |  |
|-------------------|--|
| 1) 敦賀, 新田         | 内海区水産研究所研究報告第10号 P. 42 (1957)          |
| 2) 敦賀, 竹内, 村岡, 新田 | 内海区水産研究所研究報告第13号 P. 23 (1960)          |
| 3) 奥田 綱           | 植物栄養生理実験書 P. 183 (1953)                |
| 4) 木村             | 分析化学実験法 2. 実験化学講座 12A                  |
| 5) 木村, 池田         | 化学の領域増刊17号 アイソトープ実験技術第1集 P. 129 (1955) |
| 6) 青山             | 分析化学 4, 658 (1955)                     |
| 7) 本田・石森・佐々木      | 実験化学講座12放射化学 P. 393 (1956)             |