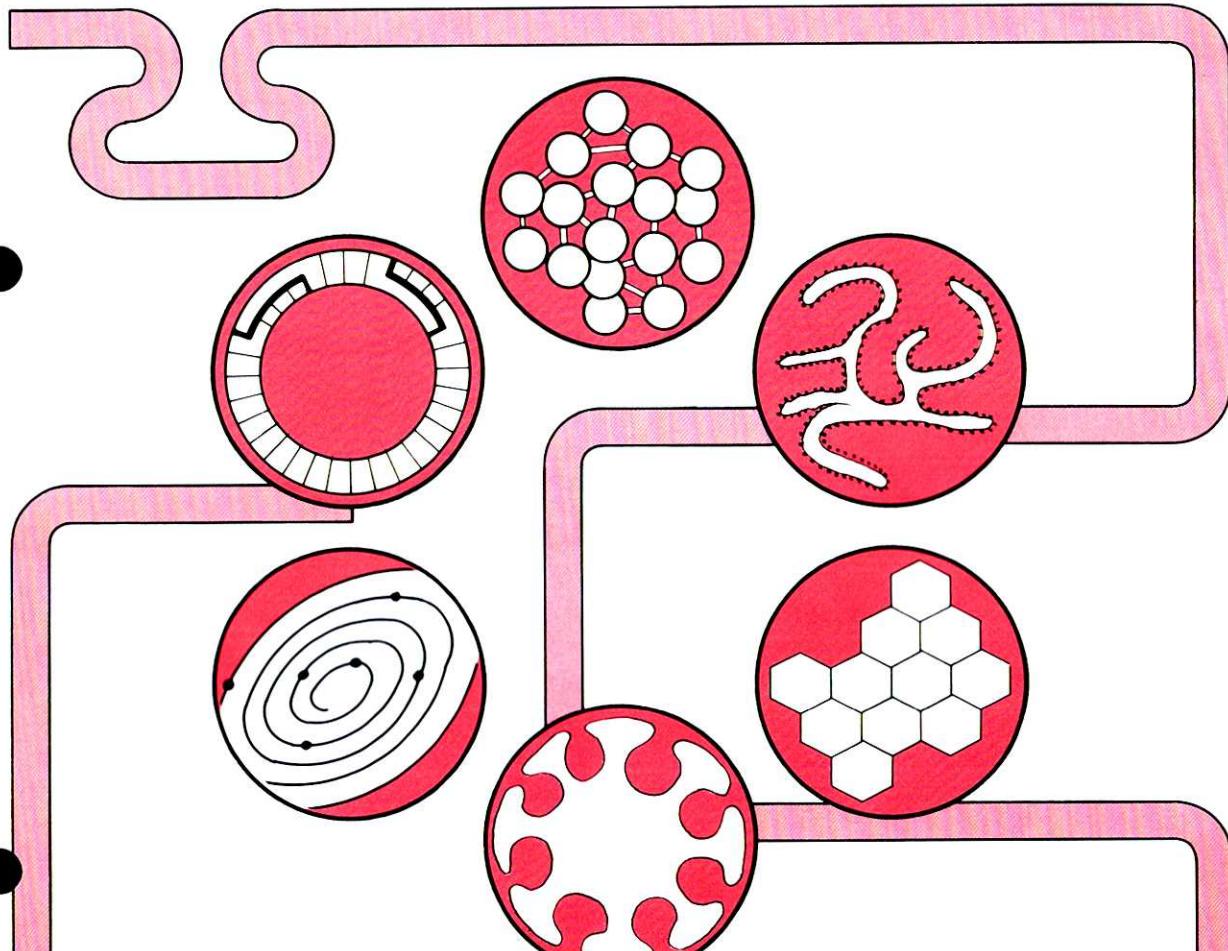


THE CHEMICAL TIMES



目 次

新年のご挨拶.....	野澤 俊太郎.....	2
ダルムシュタットと同窓会.....	森野 哲夫.....	2
ディスコチック液晶.....	藤本 勉.....	7
キノコ類の薬効・食効とその利用(1).....	水野 卓.....	12
くすりの文化交流(9).....	根本 曾代子.....	22
——不老不死薬と黄金——		
編集後記.....		24



新年を迎えるにあたって

取締役社長　野澤一俊太郎

1989年の新年を迎へ謹んでご挨拶申し上げます

昨年の我が国の経済は、円高下の好景気を反映して個人消費が活発になり、いいではそれが内需拡大につながり、一部の業種を除いては大半が好調なうちに推移致しました。とりわけ化学業界は近年なく上昇基調を呈し、ご同慶に行してあります。

こうした情勢下において、当社は将来の飛躍に備えて会社の内容を充実すべき年だと考へ、生産販売、管理と各部門の効率経営を図り、それによって得られたメリットを、できるだけユーザーの皆様方に還元しようと心掛け、実行して参った所でござりますが、果してご期待に副い得ることとなりました。いかが反響の一年でもありました。

今年度もこの好景気は当分の間持続していくものと予想しておりますが、当社としても更に社内の整備充実に留意し、試験、臨床検査室、化成品等におきましても数多くの新製品の開発と、製品群の拡充を図り、電子開発製品につきましても、日進月歩の半導体関係の技術革新に即応できるよう、一層の開発と品質管理に努力して皆様方のご要望にお応えすべく決意しております。

また「ケンカルタイムス」に対しましても執筆者の先生方は勿論のこと、読者の皆様方にも過分のご支援を賜りまして誠に有難く厚くお礼申し上げます。

新春を迎えるに当たりまして、社員一同更に一歩団結して試験を乗り越え、日頃のご要請、ご期待に応えるべく努力する覚悟でございますので、尚一層のご指導、ご鞭撻を賜りますよう心からお願ひ申し上げます。

本年は皆様方にとりましても、何卒良いお年でありますようにお祈りし、新年のご挨拶と致します。

ダルムシュタットと同窓会

三洋化成工業株式会社 研究本部 未来研究グループ 主任研究員 森野 哲夫

西ドイツのヘッセン州にあるダルムシュタットは本誌でおなじみのメルク社のある町として、またリービッヒやケキュレの生まれた町として知られています。私は会社から機会をいただきこの町にあるダルムシュタット工科大学 (Technische Hochschule Darmstadt, 以下 TH と略します) で化学を学びました。帰国してはや13年に

なります。そして TH で化学を学んだ日本人の同窓会であるダルムシュタット会も出来て来年で10年目を迎えます。これを節目に本誌をお借りしてダルムシュタットの知られざる一面とダルムシュタット会の紹介をさせていただきます。

ダルムシュタット

この町は1330年にドイツ皇帝がこのあたり一帯を有していたカツツエンエルンボーゲン伯爵に城壁で周りを囲んだ町を築くのを認めたのが始まりです。1330年といえば日本の鎌倉幕府が滅ぶ3年前のことです。図-1がその認可状です。これはミッテル・ホッホ・ドイチュと呼ばれる中世のドイツ語で書かれています。

人の名前に意味はありませんがこのカツツエンエルンボーゲンをあえて日本語になおすならネコの肘になり、この伯爵はさしつめネコ伯爵といったところです。

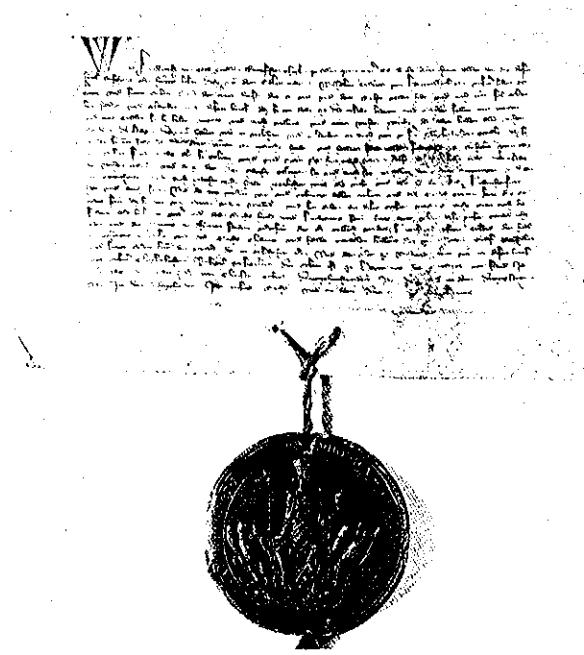
このネコ伯爵にちなんだエピソードを一つ紹介しましょう。この伯爵はライン河の中流ローレライのあたりにも領地を有していました。14世紀の後半にこのネコ伯爵の領地に面してペータースエックと呼ばれるお城が建てられ、対抗上ネコ伯爵もそのお城の近くに新たにお城を建てたのです。この城が後にネコの城と呼ばれるようになります。一方ペータースエックの方は「あんな城はネコの城に喰われてしまうに違いない」と言われたことから後にネズミの城と呼ばれるようになりました。このネコとネズミというユーモラスなお城は現在も残っておりライン河を旅する人々の目を楽しませてくれます。

しかしネコ伯爵の血筋はまもなく途絶え、1547年にゲオルグI（在位1567～1596）の支配する町となり12代目

のE.ルードヴィッヒ大公（在位1892～1918）に至るまでその家系に引き継がれて行きました。このE.ルードヴィッヒ大公の母はイギリスのヴィクトリア女王の娘で、また彼の妹はロシア皇帝ニコライIIの妃となつたのでした。図-2はその婚約をあらわす証書です。一般にヨーロッパの皇族は国を越えてお互いに縁戚関係にあります。つまりヨーロッパの各王国は皆親戚みたいなものなのです。ヨーロッパに王位継承をめぐっての戦争が多いのはこのためです。ダルムシュタットもイギリスとロシアの両方の皇室と関係があったのでした。司馬遼太郎の歴史小説「坂の上の雲」にもニコライIIがダルムシュタットを訪れたときのことが描かれています。

この町が壊滅的な打撃を受けたのは三十年戦争（1618～1648年）とそれに続くペストによる被害および第二次世界大戦における空襲（1944年9月11日）によるものです。三十年戦争はカトリックとプロテスタントの対立をもとに各国がドイツを舞台に戦った戦争です。ダルムシュタットはこの戦争に先立つ1527年にすでにプロテスタントに改宗していました。この戦争が終わったときダルムシュタットでは二千人を越えていた町の人口はたったの二百人になってしまったと言われています。メルクの前身であるエンゲルアポテークが出来たのはそんな時のことでした。

図-1



Reichsurkunde
der Stadt Darmstadt und Umgebung
aus dem Jahr 1330



図-2

また文化の点で特筆されるのはさきに述べた E. ルードヴィッヒ大公が町に芸術家村をつくり、そこに建築や彫刻など各分野の芸術家を呼び芸術活動に専念させユーゲントスタイルの発展に大きく寄与したことになります。これは19世紀末のヨーロッパに現われたアールヌーボーに呼応したものです。アールヌーボーとは産業革命による大量生産、機械生産に対して、芸術を新たに見直そうとの工芸運動です。ドイツではこのアールヌーボーのことをユーゲントスタイルと称し、ミュンヘンとともにダルムシュタットがその中心となつたのでした。その芸術家村は町の少し東はずれにあるマチルデの丘にあります。この丘を遠くから眺めた様子は図-3のようです。向か



図-3

って左にある先が5本に別れた塔はこの芸術家村の設計を行ったオルブリッヒが大公の結婚（1905年）を記念して設計・建築したもので（1907～1908年）、結婚記念塔とも、また人の手に形が似ているのでフィンガー・トゥルムとも呼ばれています。この建設によりオルブリッヒはその作風を完成したといわれています。図-3の中央の建物は展示会場で同じくオルブリッヒにより設計建築が行われました。右端にある丸い塔のある建物をより近くから描いたのが図-4で、これはニコライIIがペテルスブルグの宮廷建築家ズノアに命じて義兄にあたるE. ルードヴィッヒ大公のためにつくらせた（1898年）ものです。その他例えば鉄道の駅（図-5）もピュッツラーによりユーゲント風に建てられてた（1908～1912年）ものです。第二次大戦では空襲で一夜にして壊滅的な破壊を受けましたがその後復旧しマチルデの丘を中心とした建物に、また州立博物館の展示室の作品に19世紀末の芸術家たちの活動の跡を偲ぶことができます。

一方 TH は 1826 年に出来た Reale und Technische Schule がその前身です。これは各種技術の教育と各職業につくための準備を目的とした学校でしたが、1836年



図-4

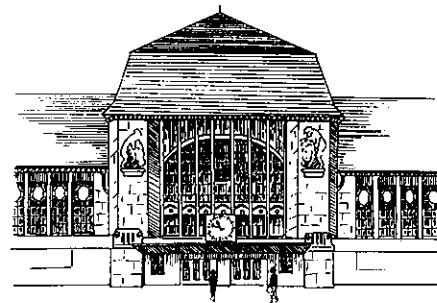


図-5

に Technische Schule に、さらに 1877 にはその名も Technische Hochschule と改められ今日に至っています。1882 年にはドイツの大学で最初の電気工学科が設けられました。20世紀の始め、ドイツの化学は世界をリードしましたがその化学の基礎を築いた人としてダルムシュタット生まれのリービッヒやケキュレが挙げられます。ケキュレはもともとは芸術家を志望しておりましたが、化学を志すに至ったことについて一つのエピソードがあります。それは 1847 年にダルムシュタットで起こった殺人事件でした。当時ギーセンで教授をしていたリービッヒは化学の専門家として証言するため裁判に呼ばされました。そして当然のことながら最初に現場を見た人も呼ばれました。それがケキュレだったのです。この裁判を通じてケキュレはリービッヒと知り合いになり、後に彼のもとで化学を学ぶようになったのです。ケキュレもこの町では研究は行いませんでしたが、TH にはケキュレ室が設けられており、ケキュレの時計、机、さらには拳銃等が保管されています。

なぜダルムシュタットというか

Darm とは腸、stadt は町という意味です。最初はフランクフルターソーセージ用の腸を生産していたのではないかなどと考えていました。しかし腸とは関係ありません。Darmundestadt がなまって Darmstadt となつたのです。しかし珍説もありますのでその話を紹介させていただきます。

その説によるとこの町には貧乏人ばかり住んでいたので Armstadt (Arm: 貧乏な) と呼ばれていました。一方その近くに愚か者ばかりの住んでいる町があり、その町は Dumstadt (Dum: 愚かな) と呼ばれていました。しかし Armstadt の人々はよく働きもはや貧乏でなくなり、また Dumstadt の人々もよく学び愚かでなくなったのです。そこで町の名前を変えようということになり、Dumstadt の D を Armstadt に与えることになりました。そして Dumstadt は Umstadt になり、Armstadt が Darmstadt になったというものです。Umstadt という町は Darmstadt の近くにほんとうにあります。

西洋数珠

メルクの会社は町の北のはずれにあります。もとは町のまん中にあつたのですが、20世紀の始めに将来を見越してこの位置に引っ越したのです。会社は何度か見学させてもらいました。特に完備した排水の処理施設が印象に残っています。

また文献を見せてもらいに行ったこともあります。その時一人で会社の建物の中を歩いたとき奇妙な乗り物を見つけました。エレベーターには違いないのですが、扉のない箱が次から次へと下から上へ上がって行くのです。そして隣のエレベーターではそれが次々と下へ降りて行っているのです。このエレベーターはパーターノスター (Paternoster) と呼ばれています。パーターノスターとはもともとは神父の読み上げる祈禱文のことですが、その際神父は数珠のようなものを手で回しながら読み上げます。揚水機など連鎖式に動く機械が回るさまがこの数珠に似ていることからこの種の機械にこの名がつけられたものです。さしづめ西洋数珠といったところです。このパーターノスターを利用するにはうまく飛び乗り、目的の階に来たときタイミングよく飛び降りなければなりません。少し遅れると落差がありすぎて捻挫または次の階にまで行ってしまい、下手をするとギロチンになります。安全にとかく気を遣う日本の会社ではとても採用されることはないでしょう。しかし思いだしてもなんとなくユーモラスなエレベーターでした。

ドイツ語をマスターする方法

ドイツに限らず外国に行って先ず問題になるのは会話です。私の経験から気のついた点を2,3述べてみます。

その第一は自分の趣味の本を外国语で読むことです。ドイツの軍艦が好きであった私は学生時代に読める読めないにかかわりなくドイツ語の軍艦の本を片っ端から買いました。私の経験によれば文章が判らなくなつても、軍艦の名前が出て来ると、それだけで興味を覚え先へ先へと進んで行けたのです。そして繰り返し読んでいるうちに細かい点は判らなくても全体がなんとなく判つて來るのでした。外国语を勉強するよい方法、それは自分の趣味に関する本をその外国语で読むことだとおもっています。

さてドイツ語はすきな外国语ではあったものの、その国で生活することになると話は別です。会話、特に聞き取りに苦労しました。ドイツ語学校で先生が長い話を読んで聞かせ、あとでその話の内容について話し合う時は実に惨めでした。こちらはグッと身構え、一語も聞き漏らすまいとするのですが、すぐについて行けなくなってしまいます。そうなると頭の中は混線して何の話かさっぱり判らなくなってしまいます。この点ドイツ語学校で知り合った日本人以外の連中は文法の試験はさっぱり出来ないくせに、長い話についていくだけはうまいのです。彼らは細かい点は判つてないくせに全体の要約だけはつかんでいるのです。実にしゃくにさわりました。彼らの頭を構成している脳細胞と、私のそれとでは質にも量にも差はない。あるとすればそれはどこか脳細胞の配線が少し違うだけだ、と自分に言い聞かせて一人ぐざめていたのです。私の聞き取りの力がどの程度であったのか、次の話から御想像下さい。

大学へ入学するためのドイツ語試験の会場です。午前に筆記試験がおわり午後の会話の試験を待っていました。そこに先生がやってきて何名かの名前を読み上げました。私の名前もその中に入っていたのです。我々はとなりの部屋によばれました。ところがその部屋にはいると突然先生は早口で喋べりだし、まわりの人達が皆大喜びしたのですが私には何のことか全く判らなかったのです。隣の男に尋ねたところ、我々は午前の筆記試験の成績が良かったので面接は免除されてもう合格しただと教えてくれたのです。実に私は自分が合格したと先生から話されてもそれを聞き取れなかつたのです。先生に本当にかと尋ねれば「君は聞き取りの力が足りないようだから面接を受けて下さい」と言われやしないかと心配で聞きなおす勇気もなく、また下宿に帰り家と会社に合格した旨の手紙を書きはしたもの投函する勇気もなく、翌

日大学の留学生の係の窓口で学生証をもらい、そこに自分の名前と写真が確かにあるのを何度も何度も確かめてはじめて郵便局へ走っていったのでした。私の聞き取りはその程度のものだったのです。

我々日本人は表意文字である漢字を使います。そして小学校では字を一字一句覚えるのに苦労します。初対面の人で変わった名前の人だったらまず「どんな字ですか」と漢字のつづりを聞いて、それで始めてその人の名前が覚えられます。つまり話すときにもその漢字が無意識の内に頭の中に浮かんで来ているのです。ドイツ語学校で会話を苦労していた私にとって最大の驚きは、ドイツ語が書けない外国人でも喋れる人のいたことです（考えてみればあたりまえで子供は皆そうなのですが）。会話の聞き取りに上達する方法、それは一字一句を追いかけるのではなく、全体を全体として理解することを心がけることだと思っています。そのためにはラジオのニュースを聞くことをおすすめします。個々の内容がそれほど長くないのと、一時間後には殆ど同じ内容が繰り返し聞ける点で聞き取りの勉強には非常によかったと思っています。判らなくてもよいからニュースに耳を傾けてどんなことを話しているのか全体をつかもうとする努力をすること、これが聞き取り上達の早道だと思っています。

帰国してから日本人は会話における聞き取りを左脳で行うが外国人は右脳で行うと書かれているのを読んだとき、細かい点は判っていないくせに全体をなんとなく理解している外国人の聞き取り方を思いだし、目からウロコが落ちたような気がしたものでした。現在ではドイツ人と話す機会は殆どありません。しかしたまにドイツ人と話すときには、何を話すかを考える前にまず口がさきに開いてしまいます。私のドイツ語も少しほとんど右脳に入ったようです。

ダルムシュタット会

さて私はドイツでは大学の先生や学生更には町で知り合った人々など多くの方々のお世話になり、その人達のおかげで無事留学を終えることが出来ました。なんとかお返しが出来ないものかと、同じくダルムシュタットの大学に留学されていた方々と話してこのダルムシュタットで化学を学んだ人々の同窓会であるダルムシュタット会をつくりました。

ダルムシュタットを始めドイツの大学から多くの方々が日本に来られます。特に若い方で日本ははじめてといった方はお世話してあげれば喜ばれるのではないか、また組織をつくるっておけばお世話するのに便利ではないかと考えたのです。

現在会員は約50名で、毎年4月の学会の時期に会を開いております。化学の学会は日本化学会、薬学会そして農芸化学会の三つがあり、開催地が異なるため全員に参加していただくことが出来ないのが残念です。この会に参加される方は共に遊び苦労した仲間、人に言えない失敗をした仲間であったり、また初対面であっても同じ町にいたという共通の思い出があり話がはずみます。特に帰ってこられたばかりの方がスライドで町の近況を説明されると時間のたつのを忘れてしまいます。

本会の主旨をご理解いただき E. メルク社および関東化学㈱からもご支援をいただきおかげさまで今年で9年目を迎えました。これまでダルムシュタットからの教授さらには学生を会に招待したこともあり皆さんによろこんでいただいております。自分がダルムシュタットで多くの方々に親切にしていただいたことから、つぎにそれをお返えしし、さらにそれがまた次に広がってより大きな輪に発展して行くことを期待してまた来年もダルムシュタット会を開催したいと考えております。

ディスコチック液晶

九州工業大学工学部 教授 理学博士 藤本 勉

1. はじめに 棒状分子、円盤状分子¹⁾

液晶は結晶と液体の中間に位置する、物質の存在状態の一つといわれている。液晶発見は古いが(1888年)、その興味ある挙動から、液晶に関する理論的、応用的研究は、液晶性化合物の合成研究と共に、現在でも活発に行われている。液晶はかって、ネマチック相(N相)、コレステリック相(Ch相)、およびスマクチック相(S相)に分けられた。これらは、相の光学組織から分類されたが、いずれも棒状の形をした分子によって形成される液晶相である。それぞれの相は特徴ある構造をもっている。N相では、分子はその長軸を平行に配向させた集合状態をとっている。Ch相は、N相にみられる配向方向が周期的にずれた構造で、N相の一つと考えられている。S相は層状構造を特徴としている。S.Chandrasekherらは1977年に、円盤状の形をした分子が新しい液晶相を形成することを報告した²⁾。この液晶相はディスコチック相(D相)と呼ばれ、円盤状分子が互いに重なり合って出来た円柱状のカラム構造をもつ。D相はまたカラム相とも呼ばれる。

液晶を形成する化合物をメソーゲンと呼ぶ。ディスコチック液晶を形成するメソーゲンが多数合成されている。このなかには、円盤状の形をした分子や円錐状の分子もある。フタロシアニンやポルフィリン誘導体のメソーゲンは、D相のカラム状分子集合体に注目し、機能性材料を指向して合成された。本稿ではサーモトロピック液晶の一つであるディスコチック液晶について、分子設計上の要因となるメソーゲン分子の形に留意しながら、種々のメソーゲンと、それらがつくる液晶構造を紹介する。

話を進める前に、メソーゲン分子の形と液晶形成との関係について簡単に述べておく。結晶は長距離三次元秩序をもっている。分子からなる結晶の秩序には、分子軸に関する秩序(配向秩序)と位置の秩序がある。結晶が融解して、いずれか一方の秩序を失なうと中間相となる。両秩序を失うと液体(等方性液体、I)となる(図1)。位置秩序は保持しているが、配向秩序をもたない中間相

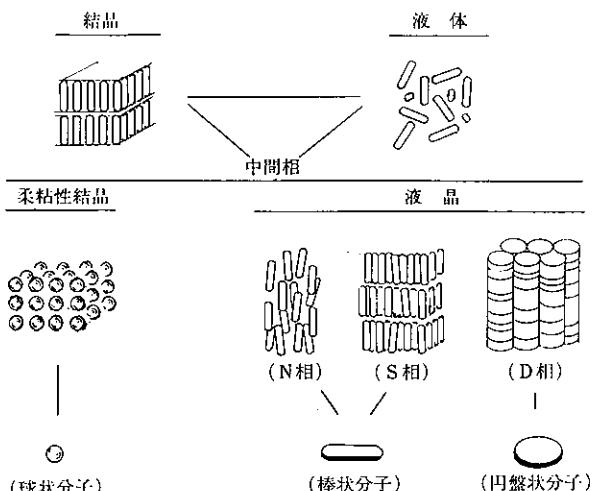


図1. 中間相と分子の形

は柔粘性結晶と呼ばれる。位置秩序は失なわれているが、配向秩序を保持している中間相が液晶である。中間相の形成には分子の形が大きく関わる。メタン、ネオペンタン、ショウノウなどの球状に近い分子は柔粘性結晶をつくる。球状分子は回転によって配向秩序を失ない易いことによる。一方、分子の長軸と短軸の長さ比が大きな棒状分子では、その長軸方向を逆転させるには大きなエネルギーが必要である。したがって、この種の分子は配向秩序を保持し易く、液晶相をつくるようになる。円盤状の形をした分子も、円盤直径と厚さの比が大きく、棒状分子と同様に液晶相を形成し易くなる。メソーゲン分子の形は液晶形成要因の一つである配向秩序保持にかかわるもので、適切な分子間力が作用して配向秩序保持が可能ならば、棒状や円盤状の形に限定しなくても液晶形成は可能となろう。次にD相を形成するメソーゲン分子の形をみよう。

2. メソーゲン

D相は、他の液晶と同様に、偏光顕微鏡による光学組織の観察、示差走査熱量計による熱分析、X線による相構造解析により確められる。以下のD相には、X線構造解析なしにD相を推定している場合も含めてある。

2・1 円盤状メソーゲン

炭素鎖がエステルまたはエーテル結合を介してベンゼン²⁾、トリフェニレン³⁾、トリキセン⁴⁾、ルフィガロール⁵⁾に導入された化合物I・1~I・4はD相を形成する。(図2、表1)。これらは、剛直平面の核に6本の柔軟性鎖が結合した円盤状の分子であり、D相形成メソーゲンの代表例である。これらのメソーゲンが示すD相は比較的粘性が大きく、“broken fan”, “finger print”, “focal conic”などの光学組織を示す。D相から等方性液体(I)への転移熱△H(D-I)が比較的大きいことも特徴の一つである。円盤状分子I-2Cはネマチック相の特徴を示すNd相をつくる。I-3が示すNd相はD相の低温側に現われ、リエンタントネマチック相である。

D相にも、S相と同様に、中間相多形がみられる。これらの相違は、メソーゲン分子の重なりで生じるカラムの二次元配置(六方か直方)、カラム中の分子配置(規則的か不規則か)、カラム軸と分子軸との角度(平行か傾

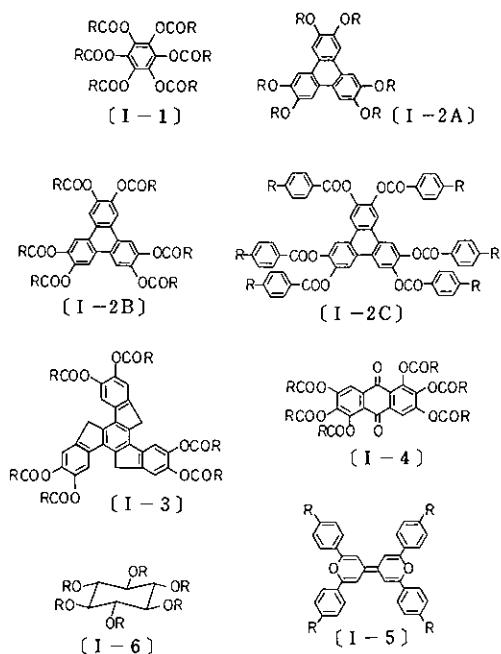


図2. メソーゲン[I]

表I. 転移温度(1)

I-1 (R=C ₇ H ₁₅)	K 81.2	Dhd	87	I
I-2A (R=C ₇ H ₁₅)	K 68.6	Dho	93	I
I-2B (R=C ₁₁ H ₂₃)	K 80	D	93	Drd 111 Dhd 122.3 I
I-2C (R=OC ₈ H ₁₅)	K 186	Dt	193	No 274 I
I-2C (R=OC ₁₁ H ₂₃)	K 145	Drd	179	ND 185 I
I-3 (R=C ₉ H ₁₉)	K 68	ND	85	Dr 138 Dh 280 I
I-4 (R=C ₇ H ₁₅)	K 107.3	Drd	127.5	I
I-5 (R=C ₉ H ₁₉)	K 53.5	D	171.5	I
I-6 (R=COOC ₆ H ₁₁)	K 68.5	D	199.5	I

数値: 転移温度(°C), K: 結晶, I: 等方性液体

むいているか)の違いによる。化合物Iの系では、Dhd, Dho, Drd, Dtの相がみられる⁵⁾(図3)。

ビピラン誘導体I-5⁶⁾も、4本鎖ではあるが、D相を形成する。また、ベンゼン誘導体I-1のベンゼン環をシクロヘキサン環に換えたメソーゲンI-6もDh相を示す⁷⁾。メソーゲンI-6の特徴は、I-1やI-2に比べて、短い柔軟鎖でもDh相を示すことで、また、そのDh相の温度域が非常に広い。円盤状分子の核の部分は芳香族環の他に、複素環や脂環状構造を利用出来ることを、これらの例は示している。

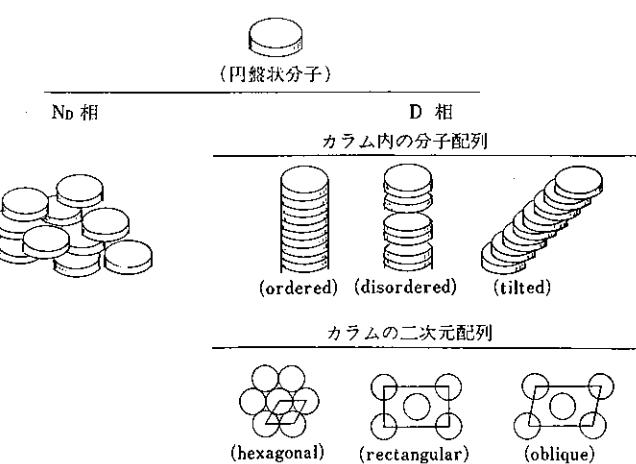


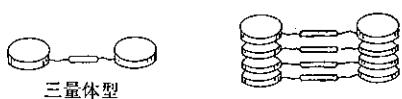
図3. D相とNd相

2・2 二量体、三量体メソーゲン

D相を形成する2つの円盤状メソーゲンを適當な長さの炭化水素鎖で連結した二量体メソーゲンはD相をつくる(図4, 表II)。円盤状分子I-1を長い炭化水素橋で二量化したメソーゲンII-1(n=18)はI-1より広い温度域でD_h相を形成する⁸⁾。しかし、連結鎖n=8の二量体は液晶相を示さない。D相形成には連結鎖のコンホメーションが重要で、二量体メソーゲン中の2つの円盤部分は隣接したカラム中に、それぞれ重なり易いと考えられている。



異なった形をした分子を炭化水素鎖を介して結合した三量体メソーゲンも液晶を形成する。2つの円盤状のトリフェニレン部分と1つの棒状部分を結合したII-2A, およびII-2Bが合成された。II-2A(n=2)は液晶を形成した⁹⁾。この液晶は、分子が重なり合ったカラム状構造をもち、S相の層状構造とD相のカラム構造の特徴をも



つ新しい中間相である。異種三量体メソーゲンは多様な分子集合体構造の構築の可能性を示唆している。

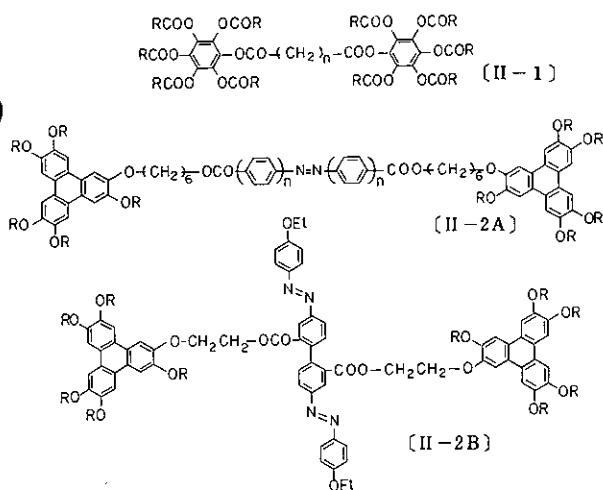


図4. メソーゲン(II)

2・3 ファスミド

円盤状分子の半分の部分を棒状の剛直な核の両端に結合した構造の化合物も液晶相を形成する(図5, 表II)。J. Maltheteらはこのような形のメソーゲンをファスミド(phasmid), その液晶相をファスミド相(Φ_{ob})と呼ぶよ



う提案している(形がよく似た昆虫の名に由来)¹⁰⁾。メソーゲンII-3Aは、新しい中間相構造をもった2種類の液晶相Φ_{ob}とΦ_hを示す。液晶相では、分子は重なり合ってカラムを形成し、炭化水素鎖は融解状態である。カラム配置は、通常のD相とは異なり、Φ_{ob}相ではラメラ状に、Φ_h相では、リオトロピック液晶のヘキサゴナル相に類似した配列が考えられている。

表II. 転移温度(II)

II-1 (n=18, R=C ₆ H ₁₃)	K 112	D _h 121	I
II-2A (n=2, R=C ₆ H ₁₃)	K 72	LC 120	I
II-3A (R=C ₁₂ H ₂₅)	K ₁ 28	K ₂ 70	Φ _{ob} 81.5 → Φ _h 92 I
II-3B (R=C ₁₁ H ₂₃)	K 130	Sc 155	Φ _{ob} 169 → Φ _h 186 I
II-3C R=CH ₂ -C ₆ H ₄ -OC ₁₂ H ₂₅)	K 87	D _h 90	I
II-4 (R=OC ₆ H ₁₃)	K 40.9	D 92.2	I
II-4 (R=OCOC ₁₁ H ₂₃)	K 58.1	D _{ob} 118.8	D _h 140.6 I
II-5	K 64	LC >200	I
II-6 (R=C ₁₂ H ₂₅)	K 121.5	T 141.5	I
II-7A (R=C ₈ H ₁₇)	K 76.1	D ₁ 117.2	D ₂ 141.6 I
II-7B (R=C ₁₂ H ₂₅)	K 124	D 166	I
II-7C (M=Cu, R=C ₁₂ H ₂₅)	K 53	Doh >300	I
II-7D (M=Cu, R=C ₈ H ₁₇)	K 95.5	D ₁ 156	D ₂ 220 I
II-7E (M=Si, R=C ₁₂ H ₂₅)	K ≤60	D 60	I
II-7F (M=Zn, R=C ₆ H ₁₃)	K 61	D ₁ 136	D ₂ 232 I

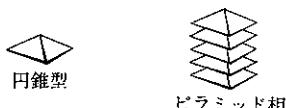
数値=転移温度(°C; K=結晶; I=等方性液体; LC=液晶相Φ_{ob}, Φ_h=ファスミド相; T=管状相)

ファスミドは円盤状分子と棒状分子のハイブリッドと見なすより、6本の柔軟鎖をもった棒状分子と考えられる。II-3Aと同様の棒状剛直性の構造に4本鎖を導入したII-3Bは、短鎖ではS相、N相を、長鎖ではS相と共にファスミド相¹¹⁾を生じる¹¹⁾。中相の形成には、必ずしも6本鎖を必要としないが、柔軟鎖の役割は大きい。

ファスミドII-3Aに比べて、短鎖のメソーゲンII-3CはD_h相を示す¹²⁾。末端のベンゾイルオキシ基の広がりが分子の平面円盤性を増大させたのであろう。

2・4 円錐形メソーゲン

トリベンゾシクロノネンは安定な円錐形のコンホーメーションをとっている。6本鎖のトリベンゾシクロノネンII-4は、非平面であるにもかかわらず、液晶を形成する(図5、表II)¹³⁾。この系においても中間相多形が見られるが、いずれも、トリベンゾシクロノネン環が重なり合ってカラムを形成しているD相である。H. Zimmermann



らは、このような円錐状分子がつくる液晶相をピラミッド相と呼んでいる。円錐形メソーゲンは、D相中のカラム形成には剛直部分が必ずしも平面状でなくてもよい

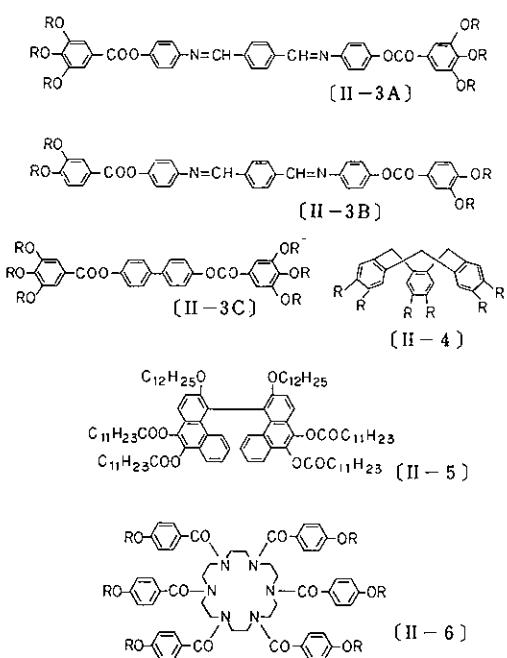


図5. メソーゲン(III)

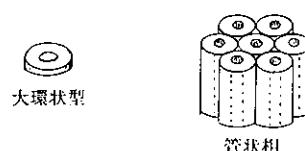
ことを示している。筆者らも、芳香族環を側鎖にもったトリベンゾシクロノネン誘導体を合成し、これらがD相と考えられる液晶相を示すことを見出している¹⁴⁾。

2・5 擬円盤状メソーゲン

最近、擬円盤状の分子が液晶相をつくることが見出された。山村らは、6本の長鎖アルキル鎖をエステルおよびエーテル結合を介して導入した4,4'-ビフェナントリルII-5が64°Cから200°Cをこえる温度範囲で、粘性のある液晶相を形成することを報告している(図5、表II)¹⁵⁾。このメソーゲン分子は、全体としては円盤状に近いが、剛直部分は平面でない。液晶相の構造については言及されていないが、新規メソーゲンはどのような液晶構造をつくるか、興味深い。

2・6 大環状メソーゲン

クラウンエーテルやアザクラウンエーテルなどの大環状物はアルカリ金属イオンなどを取り込むことが出来る空間をもっている。J.-M. Lehnらは¹⁶⁾、大環状ポリアミン、[18]-N₆、[24]-N₆O₂、[27]-N₆O₃のアミノ基をp-ドデシルオキシベンゾイル化したII-6が液晶(T相)を形成することを示した(図5、表II)。この液晶T相は、大環状部分が重なってカラムを形成し、カラムは二次元的に六方格子配置をとっていることから、D相の一種である。カラムの内部に管状の空間をもった液晶相であることから、彼らはこの液晶相を管状中間相(Tubular mesophase)と名づけている。メソーゲン構造の剛直性、



平面性に関して、また液晶相における超分子構造の構築の観点から、大環状メソーゲンは示唆にとむメソーゲンである。なお、クラウンエーテルに1ヶの棒状メソーゲン構造を導入しても液晶(N相)を形成するが、D相形成にはいたらない¹⁷⁾。

2・7 金属配位メソーゲン

金属イオンを配位した液晶性化合物が多数知られている。この場合も分子の形が棒状であるときはN相やS相が形成される。一方、金属イオンを配位して円盤状に近くになると、D相をつくるようになる(図6、表II)。銅錯体II-7A¹⁸⁾やニッケル錯体II-7B¹⁹⁾はD相と推定される液晶を示す。

フタロシアニンおよびその金属錯体は円盤状の剛直な

分子であり、光電導性などの興味ある性質をもつことから、注目されている。C. Piechocki らは、エレクトロニクス、光エレクトロニクスの分野で有用な分子材料の開発を指向して、8本の柔軟鎖を側鎖にもつ液晶性フタロシアニン II-7C およびその銅錯体を合成した。フタロシアニン配位子 II-7C ($H_2, C_{12}H_{25}$) は 80°C から 260°C 、その銅錯体は 53°C から、分解を始める 300°C をこえる温度範囲で液晶を形成した²⁰⁾。液晶相はいずれも D 相である。銅錯体の D 相は、二次元的に六方格子にカラムが配置した D_h 相（カラム間距離 34 \AA 、カラム内のフタロシアニン間距離 3.8 \AA ）で、炭化水素鎖は融解状態になっている。最近、両者の混合液晶系において、フタロシアニンの蛍光の、銅錯体による消光より、液晶内でのエネルギー移動が研究された²¹⁾。

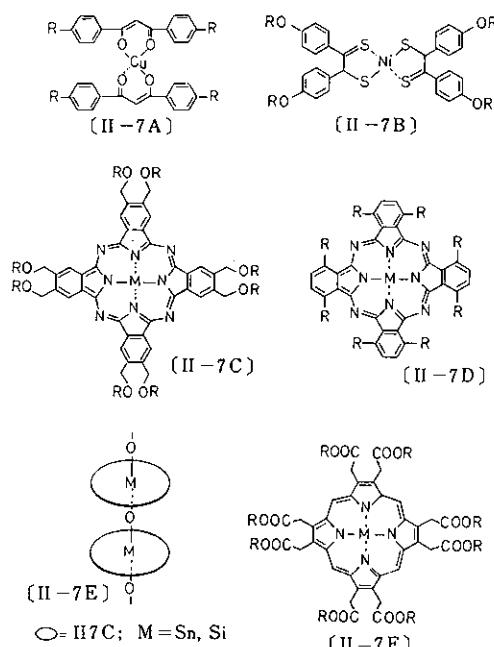


図 6. メソーゲン [IV]

アルキル基がフタロシアニン核の周辺部ではなく、ビロール環に対して両オルト位に導入されたフタロシアニン II-7D およびその銅錯体も D 相の液晶をつくることが、最近見出された²²⁾。この位置の長鎖置換基もフタロシアニン核の重なりを妨げるものではなく、適切にフタロシアニン核の周りに広がってカラム構造形成を容易にしていると考えられる。

最近、C. Sirlin ら²³⁾は Si や Sn を配位した 8 本鎖フタロシアニン II-7C の加熱によって生じる μ -オキソ型オ

リゴマー II-7E も液晶を形成することを見出している、スピネルカラム液晶と名づけている。

ポルフィリン誘導体は、その光エネルギー変換作用や酸化還元反応を利用して光合成モデルの構成、光触媒、或いは酸素運搬剂構築の面で取り上げられ、研究されている。フタロシアニンと同様に、ポルフィリン環は平面状で剛直であり、ポルフィリン環を核とした液晶性化合物の合成研究が行われている。J. W. Goodby らは²⁴⁾、ユロポルフィリン誘導体が 0.1°C の温度域で液晶を形成したと報告している。清水ら²⁵⁾は長鎖テトラフェニルポルフィリン誘導体の結晶が加熱により、液晶様の相転移を経て等方性液体に変ることを見出し、各相の光電導性を調べている。筆者らも、メソ位に置換基を導入したポルフィリン誘導体を合成し、これらの熱挙動において液晶と思われる相変化を見出している²⁶⁾。最近、B. A. Gregg らは²⁷⁾、8 本鎖のポルフィリン誘導体 II-7F およびその亜鉛錯体を合成し、これらが液晶相を形成することを報告している。短側鎖のときは 1 種類の液晶相を、長側鎖では 2 種類の液晶相を示す。いずれも高粘性で、“fan” 様の光学組織を示し、D 相と考えられている。

3. おわりに

メソーゲン分子の形を直感的にとらえて、D 相形成との関連を眺めて来た。D 相形成が見出されて以来、11 年の間に、様々な D 相のメソーゲンが見出され、D 相に関する知見が蓄積されて来た。これからも多様なメソーゲン合成研究が進められるであろう。そしてまた、D 相形成に関する理論研究が液晶における分子の自発的組織化の過程を明らかにしていくであろう。

D 相の特徴はメソーゲン分子の重なりによって生じるカラム構造をもつことである。この特徴は、超分子の化学、分子材料の分野に、一つの組織構造あるいは相を提供するものである。これから D 相研究はカラムの集合形態、すなわち液晶相の構造の多様化をもたらすであろう。円錐形や擬円盤状のメソーゲンはカラム構造に方向性を与える一つの方法を示している。異種三量体型メソーゲンやファスマミドメソーゲンはカラム集合体の多様化の可能性を示唆している。液晶性のフタロシアニンやポルフィリン誘導体に関する研究は D 相のカラム構造を利用した材料指向の研究である。分子材料としての D 相研究も、これから広く展開されるであろう。

文 献

- 立花太郎、小林謙二、林成和、鈴木英雄、本多健一、鶴柄光則 “液晶”（共立出版）（1972）；岡野光治、小林駿介編、『液晶

（以下21頁につづく）

キノコ類の薬効・食効とその利用(1)

静岡大学農学部 教授 農学博士 水野 隼

目 次

- キノコシリーズの序にかえて
- I. ヒメマツタケ（姫松茸）
 - 1. ヒメマツタケの由来
 - 2. ヒメマツタケの化学成分

- 3. ヒメマツタケ子実体の抗腫瘍性
- 4. ヒメマツタケ子実体、菌糸体及び培養ろ液の抗腫瘍性
- 5. ヒメマツタケの薬効・食効と利用法

キノコシリーズの序にかえて

医食同源、薬食同根という言葉を聞くが、まさに、キノコは飽食時代の健康食指向にマッチした食品素材の一つであろう。キノコの栄養価（食品の一次機能）は低いが、嗜好特性（二次機能）と多くの生理特性（三次機能）を兼ね備えた有望な機能性食資源であり、また、副作用の少ない薬品の開発素材となりうる。一方、かけがえのない地球上で生活している人類にとっては、他の植物とともに、キノコ類は貴重な遺伝子資源であり、その種を保存し、バイオ技術を駆使して有効に利活用することが望まれる。

キノコは地球上に数千種あるといわれている。我が国だけでも1,500種以上が山野に自生している。キノコは、カビの仲間の菌類（キノコ類）であり、分類上は、一部は子嚢菌に、大部分は担子菌類に属している。

菌類は葉緑素を持たないので、光合成によって栄養物を自分の体内で生産することが出来ない。そのために、高等植物の葉や茎、あるいは根に相当する菌糸を土の中に、もぐり込ませ、共生生活や腐生生活を営みながら養分を吸収している。こうして、繁殖器官である子実体（植物の花に相当し、種子である胞子を形成する）を形づくっていく。子実体は、菌種により大きさ、形はさまざまであるが、肉眼で見ることのできる大型の子実体をキノコと呼んでいる。

共生キノコ：キノコの中には、特定の樹木の生きている根に菌糸をもぐり込ませ、キノコと樹木の複合体のような菌根（マツタケのシロなど）を形づくり、栄養物のやりとりをしているものがある。キノコは、植物の根から糖類などの栄養分を受け取り、その代わりに、自分が土壤中から吸収した窒素、リン酸、カリウムなどの栄養素や水分を供給している。マツタケや野生のホンシメジなどは、こうした共生生活を営んでいるために栽培が困難である。

腐生キノコ：倒木や枯木など生活力を失った木から栄養分を吸収し、生活を営んでいるキノコが多い。これらは、主に木材の細胞壁成分であるリグニンやセルロースなどを分解し、これを栄養源としている。また、落葉や腐植土に含まれる成分を栄養源として生活しているキノコもある。現在、人工栽培されている食用キノコの多くは、こうした腐生キノコ類である。

このように、キノコはあるものは樹木の根に栄養分を供給し、またあるものは分解しにくい倒木を土に還元して、森林の生態系の維持・循環に欠かすことのできない働きをしている。

キノコ類は、その用途によって食用キノコ（約700種）、薬用キノコ（約50種）、毒キノコ（約50種）、観賞キノコ（10数種）に分けられる。ロシア人、フランス人、イタリア人、中国人、日本人は、特にキノコを好んで食べる国民といわれている。キノコは食用にだけ利用されて来たのではない。キノコには色、形、香りなど“自然”とか“神秘”を感じさせる不思議な魅力がある。東洋では、マンネンタケは靈芝（幸茸、福茸、神芝）と呼ばれ、昔から吉祥、幸福を呼ぶキノコ、厄除けキノコとして、また、その姿形、色香、光沢の良いことから飾り物、置き物、生け花など観賞用キノコとしても珍重してきた。そして、西洋では、キノコを幸福や神の象徴として、特に赤い傘をもつペニテングタケ（毒キノコ）がクリスマスや新年、誕生祝いなどお目出度い席で観賞されている。

キノコは薬用としても古くから用いられてきた。漢方ではマツホド（茯苓）、チョレイマイタケ（猪苓）の乾燥したものを利用している。このほか、和漢薬、民間伝承薬としてコフキサルノコシカケ（梅寄生、樹舌、龍眼菰）やマンネンタケ（靈芝）などが癌に効くキノコとして注目を集めている。また、最近、シイタケの子実体から抗癌薬“レンチナン”が開発された。このように、医薬品の開発素材としてのキノコ（子実体、菌

TAKASHI MIZUNO

Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka, Ohya 422 JAPAN.

- 12 - Development and Utilization of Bioactive Substances from Medicinal and Edible Mushroom Fungi (1).

糸体、液内生産物)、「健康食品」、「機能性食品」としてのキノコも人気を呼んでいる。

最新のバイオ技術を駆使した野生キノコの栽培と増殖、細胞融合育種など改良技術が進歩し、多くの食用キノコや薬用キノコの生産が流通ベースに乗ってきた。さらに、キノコの菌糸体や液内生産物を目的としたタンク培養の技術が確立されつつある。

飽食時代の今日、日常、口にする食品に対して栄養価を抑えた健康志向食(薬膳)、機能性食品が望まれ、さらに進んで、抗癌剤などの薬品開発素材としてのキノコ類から特に生理活性物質の開発と利用に熱い眼差しが向けられている。

本シリーズでは、有望なキノコ一つづつについて、その薬効や食効にかかわりのある生物活性物質を中心に、最新の研究を紹介し、付加価値の高い、その有効利用について考察して見たい。

I. ヒメマツタケ (姫松茸、姫マツタケ、カワリハラタケ)

学名 *Agaricus blazei* Murill, はらたけ科
Agaricaceae

1. ヒメマツタケの由来

米国のフロリダや南カロライナの平原にも分布するといわれているが、主にブラジル東南部サンパウロのピエダーテの山地に自生し、住民が昔から食用にしていた。

この名もないキノコの種菌(胞子)が、1965年、現地の日系人、古木隆寿氏(農業)から、設立間もない三重県津市の岩出菌学研究所(1963年設立、岩出亥之助所長)へ送られてきた。培養試験の結果、これが、はらたけ科、はらたけ属に属する *Agaricus blazei* Murill なる学名のキノコであることが、1967年、ベルギーのハイネマン博士によって鑑定された(写真1)。一見、マッシュルーム



ヒメマツタケのウネ床栽培

(上)発芽 (下)菌糸塊
(シロ)

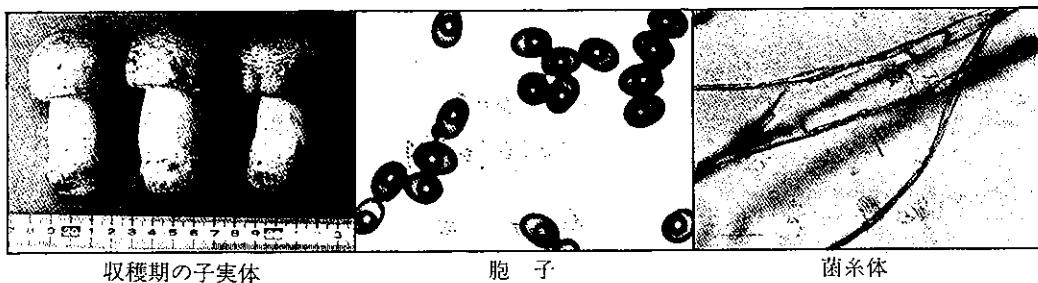


写真1. ヒメマツタケのウネ床栽培における菌糸塊、子実体、胞子および菌糸体

(ツクリタケ)に似てはいるが、その柄が太くて長く、香りが強く、その肉質には甘味があり、歯ざわりも良い特徴がある。そのため、和・洋・中華料理に適しているといわれている。

早々に、岩出菌学研究所(隅谷利光、川出光生、石垣信義、榎並秀所員ら)で、その人工栽培の研究が開始された。日本とブラジルの気候、風土、土壤などの違いから、種菌の培養、さらに効率よく発芽させる人工栽培法の確立には10年余もの歳月を要した。種ワラやサトウキビバガスなどの堆肥の上に土でウネ床をつくり、その根元に種菌を接種する特殊なハウス栽培「ウネ作り法」が確立されたのが1975年であり、さらに、大量生産の目途が立ち、研究所員の努力が実ったのは1978年であった。

このブラジル生れ日本育ちの新しいキノコには、市場に出荷するにふさわしい名前がなかった。分類学上から「変りハラタケ」と呼ばれていた。出荷初日に、遊びに来ていた近所の女の子が、そのキノコを見るなり「まあ可愛いキノコ、オヒメサマのようだわ」と声をあげた。かくて、実用化の記念すべき日に「姫マツタケ」と命名されたのである。

姫マツタケ(ヒメマツタケ、カワリハラタケ)は、現在、三重、愛知、岐阜の三県をはじめ兵庫、島根、鳥取、広島、愛媛、千葉、福井、石川、新潟、福島、北海道など全国各地で契約栽培がなされ、生産量30kg/3m²、生姫マツタケ(傘が開く前に収穫)の市場価額2,000~3,000円/kgである。さらに、1987年からは、人工栽培の適地としてインドネシア ジャワ島のプロポリンゴが選ばれ、岩出菌学研究所による技術指導のもと、スミリン農産工業(宮崎林司社員ら)によって、当地でのキノコ産業の育成がなされようとしている。1987年、クタイティンバーインドネシア会社設立。

ヒメマツタケの栽培には、昼間25°C、夜間20°C、湿度90~95%と高温多湿を必要とする。栽培資料としてサトウキビの搾り粕が最適であることが判明し、栽培条件、資材、それに人件費ともに現地生産に適し、日本へは年間3~5トン輸入することになっている。なお、ジャワ島ではキノコの食習慣はないし、盗難防止のためヒメマツタケの薬剤は知らされていない。

2. ヒメマツタケの化学成分^{1~6)}

生のヒメマツタケ(子実体)は水分85~87%を含む。分析例を表1に示した。乾物当り粗蛋白40~45、糖質38~45、纖維質6~8、粗灰分5~7、粗脂肪3~4%の順となり、糖質とともに蛋白質に富むキノコといえよう。

ビタミン類は、乾物当りB₁ 0.3、B₂ 3.2、ナイアシン

49.2mg%含まれる。この他にエルゴステロールが0.1~0.2%と比較的多く含まれるので、これの光照射と加熱によってプレビタミンD₂を経てビタミンD₂に変化する。

ヒメマツタケのミネラル組成は、栽培に用いた培地素材とキノコの無機成分の吸収・蓄積性に影響される。伊藤ら¹⁾によって表2の分析結果が報告されている。水野ら⁵⁾によれば、全灰分 6.64% (乾物当り) のうち、大半が K 2.97% である。この他 P 7.486, Mg 528, Ca 157, Na 118, B 9.4, Cu 14, Zn 9, Fe 6, Mn 2, Mo 0.1 の順 (乾物当り ppm、原子吸光法、ICP 法にて分析) となっている。制癌性との関連性が注目されている Ge 含量は 28 ppb (乾物当り、ICP 分析法による) と極めて微量であった。Ge は Seとともに、癌などの鎮痛効果をもっているといわれている。体の中に痛みを感じるような症状(一種の警報)が起ると、脳の組織の中のエンケファリンを分解可溶化する酵素(エンケファリネース)が生成し、エンケファリンを溶かすため痛みを感じるのである。この酵素の阻害剤として微量の Ge が働くため鎮痛効果がある。その効果はモルヒネほど強力ではない。

表1. ヒメマツタケ子実体の化学成分

	新鮮物 %	乾物 %
水分	86.59	0
粗灰分	0.74	5.54
粗蛋白	5.79	43.19
粗脂肪	0.50	3.73
粗纖維	0.81	6.01
糖質	5.57	41.56
エルゴステロール	0.02	0.14

表2. ヒメマツタケ子実体の灰分組成¹⁾

	全灰分中 %
K ₂ O	65.49
Na ₂ O	0.50
CaO	0.31
Fe ₂ O ₃	0.52
Al ₂ O ₃	0.81
MgO	2.67
MnO	0.01
CuO	0.07
ZnO	0.31
Cl	4.26
P ₂ O ₅	12.79
SiO ₂	12.25

最近、森木ら⁶⁾によって、ヒメマツタケ(傘部と柄部)の脂質の脂肪酸組成が表3のように明らかにされた。全

脂質、中性脂肪、リン脂質のいずれにも、リノール酸を主体とする不飽和脂肪酸含量(70~78%)が高い。糖脂質ではセレブロシド、ジガラクトシリジアシルグリセロールが主体であった。不飽和脂肪酸の制癌効果⁷⁾、脱コレステロール作用、抗血栓活性などが注目されており興味深い。

表3. 姫マツタケ(傘部)の脂質の脂肪酸組成(重量%)⁶⁾

脂肪酸	全脂質 ^{*1}	中性脂肪 ^{*2}	リン脂質 ^{*3}
ラウリン酸(12:0)	0.2	0.2	0.3
ミリスチン酸(14:0)	0.5	2.4	2.0
ペンタデシリン酸(15:0)	1.0	2.4	2.7
パルミチン酸(16:0)	20.7	17.0	10.8
パルミトレン酸(16:1)	±	1.2	1.4
マーガリン酸(17:0)	0.3	0.3	0.6
ステアリン酸(18:0)	3.5	4.6	2.5
オレイン酸(18:1)	5.6	4.9	2.6
リノール酸(18:2)	64.7	63.5	73.9
リノレン酸(18:3)	0.2	0.5	0.1
アラキニ酸(20:0)	0.7	1.1	1.7
未知酸	1.1	1.8	1.2
その他	0.2	0.1	0.2
飽和酸	26.9	28.0	20.3
不飽和酸	70.5	70.1	78.3

(注)

* 1 全脂質の酸価33.7、過酸化値1.2、カルボニル値13.6、けん化値203.5、沃素値142.6であり、全脂質は中性脂肪44.4%、リン脂質38.7%、糖脂質16.9%から成っている。

* 2 中性脂肪はトリグリセリド27.9%、ステロール29.2%、遊離脂肪酸19.6%、シグリセリド10.3%、モノグリセリド7.4%、ステロールエステル5.5%、その他0.1%から成っている。

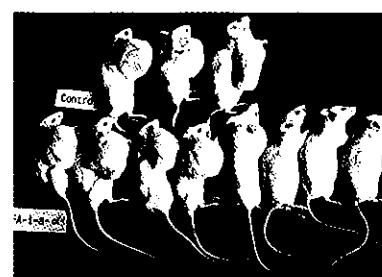
* 3 リン脂質はホスファチジルエタノールアミン45.8%、ホスファチジルコリン+リゾホスファチジルエタノールアミン31.2%、カルジョリビン9.5%、リゾホスファチジルコリン+ホスファチジルセリン12.3%、その他1.2%から成っている。

3. ヒメマツタケ子実体の抗腫瘍性

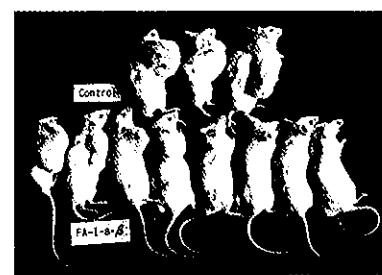
(1) 抗腫瘍活性多糖体

漢方キノコや食用キノコから、抗腫瘍性多糖を分別調製し、さらに細分画精製する水野らの方法¹³⁾(図1)によって、生あるいは乾燥ヒメマツタケから、顕著な活性(腫瘍抑制率、腫瘍完全退縮率、宿主の延命率を比較)を示す6つの高分子画分が得られた(表4、写真2参照)。活性は Sarcoma 180/mice, ip 法(宿主介性の抗腫瘍効果)によってスクリーニングされ、活性多糖体の化学構造が解明された^{10,11,21,23,24)}。

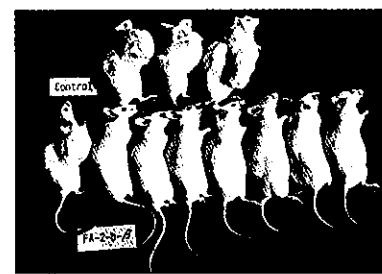
水溶性の中性多糖体 Flo-a- β は β -(1→6) 分岐をもつ β -(1→3)-D-グルカン、酸性多糖体 FA-1-a は FA-1-a- α と FA-1-a- β に分画され、Glc を主要構成糖とし、この



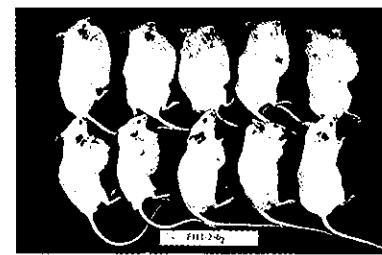
Control
FA-1-a- α



Control
FA-1-a- β



Control
FA-2-b- β



Control
FIII-2-b

写真2. ヒメマツタケ多糖体と核酸の抗腫瘍効果(詳しくは表4参照)

Sarcoma 180/mice, ip 試験法による対照群 (control, 上段) と試験群 (下段) の比較

他に Gal, Xyl, Man, Ara, ウロン酸を含む酸性ヘテログルカンであった。

水溶性多糖類を抽出し終った残渣を、さらに 5% NaOH (30°C) で抽出すると、顕著な活性を示す水不溶性多糖体 FIII-2-b が得られた。これは β -(1→6)-D-グルカンの蛋白複合体 (グルカン:蛋白=55:43 w/w) であった^{10,23,24}。さらに、5%NaOH (80°C) で抽出された FIV-2-b はキシログルカン (Xyl:Glc=2:10, モル比) であり、蛋白 9%, ウロン酸 4% を含むヘテログルカン蛋白複合体であった。

(2) 抗腫瘍活性核酸

3. (1)の分画法によって得られた FA-2-b は、分子量約 1 万の RNA であった。Con A-Toyopearl カラムを用いるアフィニティクロマト法で精製した FA-2-b- β は顕著な活性を示した (表4, 写真2参照)。その構成塩基として A, G, C, U の他に修飾塩基を含み、リン酸、蛋白、構成糖として大部分の Rib とともに微量の Glc, Gal, Man を含む RNA 複合体であった。キノコから得られた核酸に宿主仲介性の抗腫瘍活性が確認された例は極めて珍しい¹⁷。

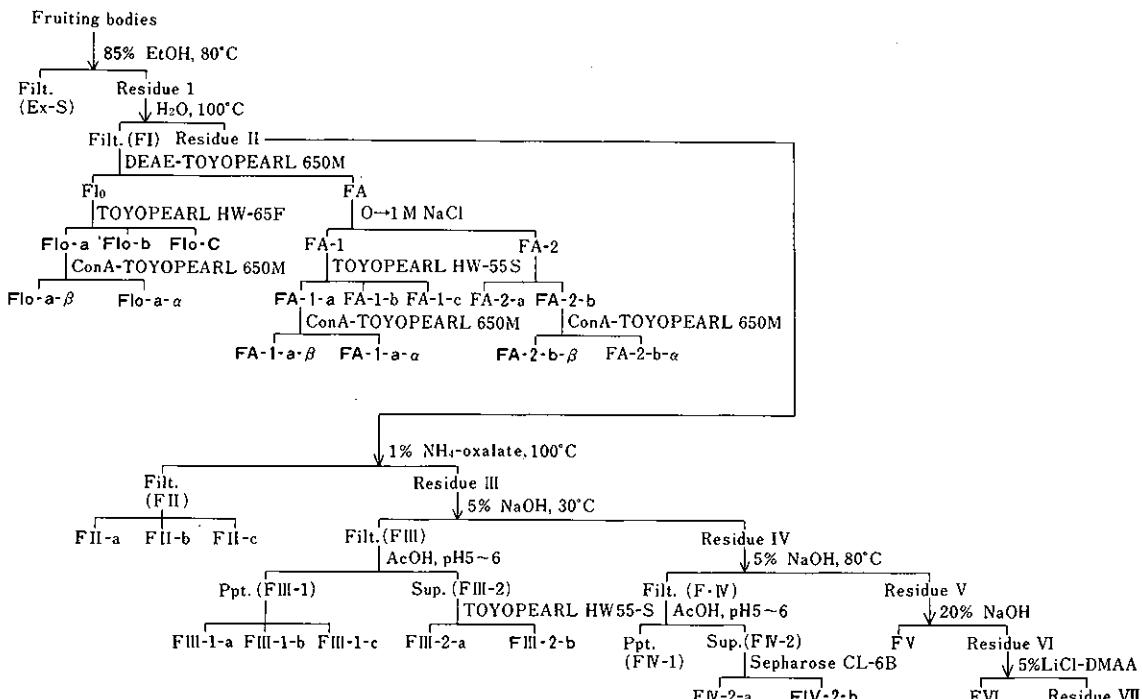


図1. ヒメマツタケ子実体から抗腫瘍多糖類の分別調製
と細分画精製法¹³⁾

(3) レクチン (ABL) の抗腫瘍活性

ヒメマツタケ子実体から図2の方法によって赤血球凝集素 (2種のレクチン NA-aff-ABL と A-aff-ABL) が分離された^{9,18,22}。A-aff-ABL は SDS-PAA ゲル電気泳動的に均一なまでに精製された。これは糖11%を含む糖蛋白であり、MW 64,000, サブユニット数4(16,000×4), ヒト赤血球凝集に対して血液型特異性はなく、室温から65°Cまでの温度に安定であった。

ウシ下頸唾液ムシン (BSM) や、ウシのアシアロフェツィンがこのレクチンの血球凝集を強く阻害する。

2種のレクチン (ABL) に宿主仲介性の抗腫瘍活性が認められたが、あまり顕著ではなかった(表5)。

癌細胞の識別、癌のミサイル療法、癌の診断試薬としての応用が期待されている。

(4) 抗腫瘍活性ステロイド類

ヒメマツタケ子実体のアセトン抽出物から図3に示した分画法によって、6種のステロイドが単離された^{8,25}。これらのうち3種 (図4の構造式1, 2, 4) には子宮頸ガン細胞 (HeLa cells) に対して増殖阻害作用が見出された(表6 参照)。なお、化合物2はエルゴステロールの酸

化物と考えられる新規ステロイドであり、 $[\alpha]_D^{20} -60.8^\circ$
 (CHCl_3) , FDMS m/z 444 [M^+], EIIMS m/z 426 [$M - H_2O^+$], 411 [$M - H_2O - \text{CH}_3^+$], 393 [$M - 2H_2O - \text{CH}_3^+$], IR
 $\nu_{\text{max}}^{\text{film}} 3,400, 1640 \text{cm}^{-1}$ であった⁸⁾。

(5) 脂質の抗腫瘍活性

Folch らの方法で抽出されたヒメマツタケ子実体の脂質画分（リノール酸、オレイン酸、ステアリン酸を主要構成脂肪酸としている）にも、ip 投与によって、マウスの Ehrlich 腹水腫瘍 (EAC) に対して腫瘍の完全退縮を伴う効果が示された¹⁶⁾。

表 4. Sarcoma 180 固型ガン/マウスに対して
 抗腫瘍効果を示した姫マツタケ(子実体)多糖類^{4,10,21,23,24)}

子実体多糖	平均分子量 (万)	腫瘍抑制率 (%)	腫瘍完全退 縮率(匹/匹)	死 亡 数 (匹/匹)	投 与 量 mg/kg/日 (注射)
β -グルカン F1o-a- β	50	71	1/6	4/6	10×10
α -グルカン ^{*1} FA-1-a- α	200	93	4/8	0/8	10×10
β -ガラクトグルカン FA-1-a- β	200	97	5/8	0/8	10×10
核酸(RNA) ^{*2} FA-2-b- β	1	95	7/8	0/8	10×10
たんぱくグルカン FIII-2-b	1~5	99	8/10	0/10	10×10
キシログルカン FW-2-b	1~5	80	4/10	3/10	10×10
水(対照群)	—	0	0/6	10/10	10×10

(注) *1, *2 には経口投与 (50mg, 150mg/kg/10日) によっても腫瘍抑制率68%, 74%を示し、死亡数が非常に少ない (1/6, 0/8)。すなわち、担癌状態で生存が可能であることを意味する。

表 5. ヒメマツタケ子実体レクチン(ABL)の抗腫瘍活性
 Sarcoma 180/ICR/SLC マウス(♀), ip 法

対照群	DEAE-吸着部		DEAE-非吸着部	
	A-ABL	A-aff-ABL ^{*4}	NA-ABL	NA-aff-ABL ^{*4}
投与量 ^{*1} (mg/kg/day)	生理食塩水	5×5	2×6	10×10
腫瘍体積 ^{*2} (cm ³)	28.3	10.7	25.1	19.0
腫瘍抑制率 ^{*2} (%)	0	62.3	20.1	32.7
完全退縮率 ^{*3} (頭数/対照頭数)	0/5	2/5	0/5	45.9

* 1 検体は、Sarcoma 180 移植24時間後から1日1回ずつ5~10日間続けて腹腔内(ip)投与した。

* 2 腫瘍移植3週間後に、腫瘍体積(cm³)を測定し、対照群と比較して腫瘍抑制率(%)を算出した。

* 3 腫瘍移植23日目に、完全退縮頭数を対照群(5頭)と比較した。

* 4 Asialofetuin-Sepharose 4B カラムを用いるアフィニティクロマト法によって精製した。

表 6. ヒメマツタケステロイドの
 HeLa 細胞増殖抑制活性⁸⁾

ステロイド	増殖抑制最少濃度 (ppm)
1	8
2	16
3*	32
4	64
Cerevisterol	活性なし

* Ergosterol からの合成品

(注) Ergosterol には活性なし

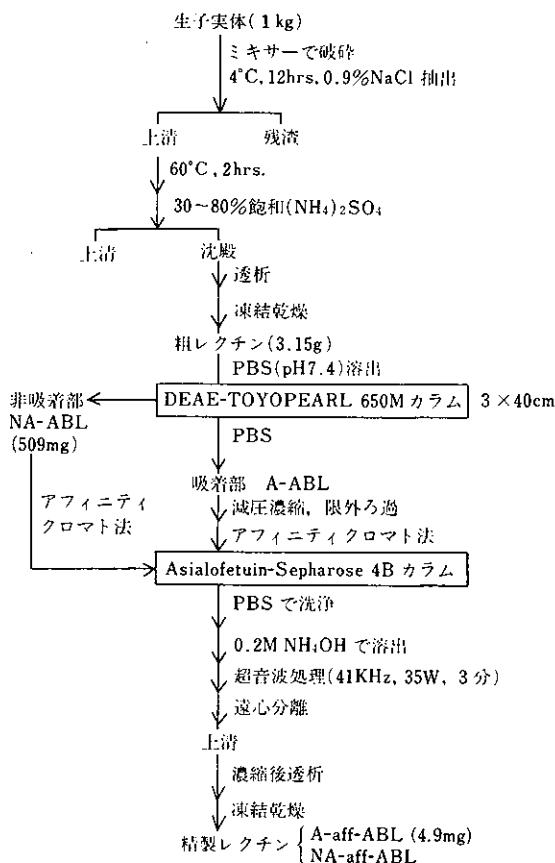


図2. ヒメマツタケからレクチンの分別単離⁹⁾

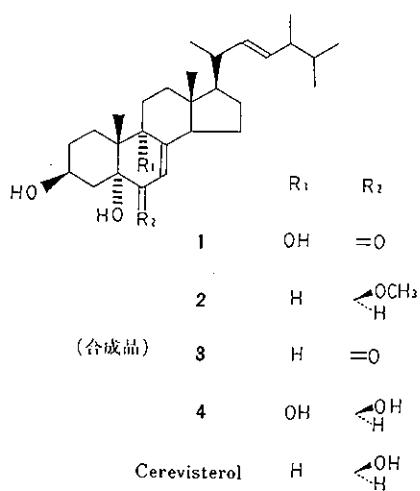


図4. ヒメマツタケ子実体から単離されたステロイド類⁸⁾

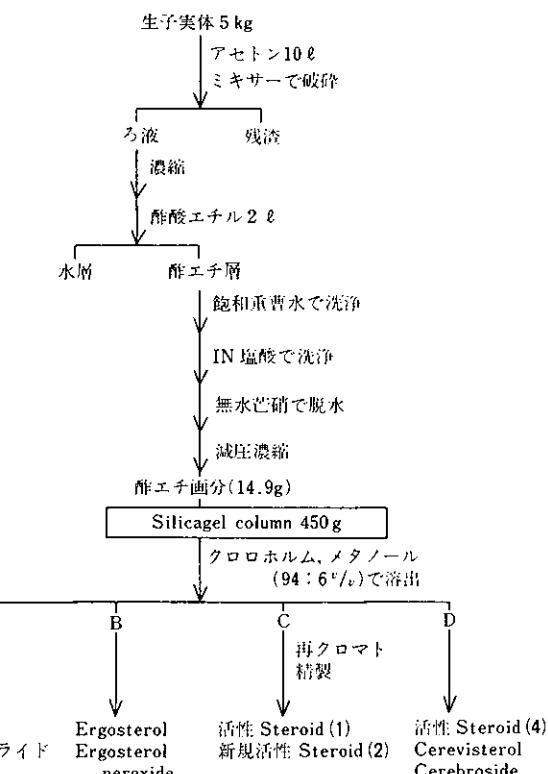


図3. ヒメアツタケから抗腫瘍ステロイドの分離⁸⁾

4. ヒメマツタケの子実体、菌糸体及び培養ろ液から得られた抗腫瘍活性多糖体の比較

伊藤らは、ヒメマツタケの子実体と菌糸体の热水抽出物、及びその培養ろ液から、それぞれ多糖体 AB-P, ATOM 及び AB-FP を得た^{14,15)}。いずれにも顕著な抗腫瘍活性を認めているが、それらは多糖化学的には精製が十分に行われていない。

(1) 子实体多糖(*Agaricus blazei*-polysaccharides, AB-P)

生子実体500 gを破碎し、水1.5 lを加え、95°Cで3~4時間抽出した。冷却後、ろ過し、ろ液を1/3容まで濃縮してから等容のエタノールを加えて多糖を沈殿させた。固液分離し、沈殿をエタノール、エーテルで順次洗浄した後、真空乾燥して0.6 gのAB-Pを得た。

Glc : 蛋白 = 34 : 30 w/w から成るグルカン蛋白複合体であった。顕著な抗腫瘍効果を示した(表7)。

(2) 菌糸体蛋白多糖 (Antitumor Organic Substances Mie, ATOM)

ヒメマツタケ菌糸体を、グルコース20 g、酵母エキス

5 g, 水 1 ℥ から成る液体培地 (pH 5.5) にて, 30°C で 30 日間振盪培養した。遠心分離した菌糸体に 7 倍量の水を加え, 95°C にて 2 時間加熱抽出し, 抽出液にエタノールを加えて多糖を沈殿させた。多糖を遠心分離して集め, アセトン次いでエーテルにて洗浄して, 菌糸体 1 g 当り 21 mg の蛋白多糖 (ATOM) を得た。ATOM は MW $10^5 \sim 10^7$ (ゲルろ過法), $[\alpha]_D +57^\circ$ ($c=2.0$, 水), 蛋白含量 5 %, 少量の Gal と Rib を伴うグルコマンナン蛋白複合体であった。Sarcoma 180 固型腫瘍と同様に Ehrlich 腹水腫瘍に対しても単独あるいは 5-FU (フトラフル, 合成制癌剤) などとの併用投与においても顕著な抗腫瘍効果を示した(表 7)。

(3) 培養液からの多糖体 (*Agaricus blazei*-culture-filtrate Polysaccharides, AB-FP)

(2) 述べた菌糸体を培養して得られたろ液を, 1/6 容まで減圧濃縮し, これに等容のエタノールを加え, 4°C に一夜放置する。生じた沈殿を遠心分離後, アセトンとエーテルで洗浄し, 真空乾燥 (室温) すると培養液 1 ℥ 当り 575 mg の AB-FP が得られた。

AB-FP は MW $10^5 \sim 10^7$ (ゲルろ過法), $[\alpha]_D +63^\circ$ ($c=2.0$, 水), 微量の Glc, Gal, Rib を含むマンナン蛋白複合体であった。ヒメマツタケから得られた AB-P, ATOM と同様に AB-FP にも顕著な抗腫瘍活性を示した(表 7)。

以上, 3. と 4. 項で紹介した研究成果^{4,8~11,14~25)}は, ヒメマツタケが制癌効果の期待できる機能性食品として, また, 制癌剤開発素材としても, 他のキノコ類に比べて優れていることを物語っている。

表 7. ヒメマツタケ子実体, 菌糸体及び培養液から得られた多糖体の抗腫瘍活性の比較^{14,15)}
Sarcoma 180, 固定癌/マウス, ip 法

多 糖 体	投 与 量 (ng/kg×日)	腫瘍抑制率*1 (%)	腫瘍完全退縮率*1 (頭数)
対照 (生食水)	0.25 ml × 10	0	0/68
ヒメマツタケ子実体	1 × 10	80.7	10/16
	10 × 10	93.6	6/10
AB-P	10 × 10	100	10/10
ヒメマツタケ菌糸体	0.5 × 10	52.6	0/10
	5 × 10	99.5	11/11
ATOM	20 × 10	98.2	10/11
併 用			
ATOM + 5-FU	10 × 6	72.5	3/10
ヒメマツタケ培養液	5 × 11	99.7	11/11
AB-FP	20 × 11	99.3	11/11
PS-K	10 × 10	88.7	6/8
チヨレイ	0.5 × 10	83.3	25/30
マンナンタケ	20 × 10	83.9	5/10
酵 母			
Zymosan	10 × 10	81.4	6/12

* 1 腫瘍移植後 28 日あるいは 35 日目に測定した。

5. ヒメマツタケの薬効・食効とその利用法

(1) 姫マツタケの薬効・食効と治験例

今までに研究された, ヒメマツタケの薬効・食効成分および姫マツタケによる治験例を纏めて表 8 に示した。このような結果をどのように理解し, どのように活用するかは, 各人の判断によるしかないが, 今後, ヒメマツタケについての基礎的な研究とともに臨床的な研究の進展が望まれる。

(2) 姫マツタケの用法

(i) 姫マツタケ茶と煮物

乾燥キノコ 20 g (20~80 g) あるいは生キノコ 100 g を水 1 ℥ とともに 2 時間加熱し, この煎じ汁 (姫マツタケ茶, エキス, 一番煎じ液とともに二・三番煎液も可) を 1 日 3~4 回に分けて, 食事時か空腹時に適宜飲用する。

ラットを使った急性毒性試験では, 1 日に乾燥ヒメマツタケ 900 g (生で 9 kg) 連用 30 日間の追跡調査で, その

安全性が確認されている。

なお、煮出して煎液をとった後のキノコは、調味して煮物や佃煮として利用すれば、不溶性の抗腫瘍多糖を含んでおり、さらに食物繊維としての効用が期待できよう。

表8. ヒメマツタケの薬効・食効とその関与成分^{1~25)}

薬効・食効、治験例	研究された成分
抗腫瘍効果 (Sarcoma 180/mice, ip法) 宿主のマクロファージ、補体などの免疫細胞、細胞内皮系機能の活性化、インターフェロンなどのサイトカイン誘発促進、BRMとして作用し、免疫能賦活による延命効果	多糖類など β -(1→3)-D-グルカン、 β -(1→6)-D-グルカン蛋白複合体、酸性ヘテログルカン、キシログルカン、ヘテログルカン蛋白複合体、RNA蛋白複合体、糖蛋白(レクチン)、ほか
制癌作用 (HeLa 細胞増殖抑制作用) 細胞毒性による癌細胞増殖阻止効果	ステロイド類 セレビステロール誘導体2種とエルゴステロール酸化誘導体1種
癌の予防効果 発癌物質の吸着排泄などによる効果	食物繊維 不消化性の β -D-グルカン、ヘテロ多糖、キチン質など
血糖下降作用 (マウス、ip投与法)	多糖体(β -D-グルカン)、多糖蛋白複合体、RNA複合体
血圧降下、コレステロール低下、動脈硬化の改善	食物繊維、脂質を構成しているリノール酸などの不飽和脂肪酸
ビタミン D₂ 作用	エルゴステロールの光照射と加熱による

以上のほかに、関与している成分は不明であるが、ヒメマツタケの熱水抽出液や含水アルコール抽出エキスの服用者によって、以下のような症状に改善効果が認められている。

循環器作用……高血圧、低血圧、心臓病、動脈硬化症、心不全(狭窄症、心筋梗塞)、血栓症、リンパ腫、強心、強壮、スタミナ、半身不随

消化器作用……十二指腸潰瘍、肝肥大、慢性胃炎、胃下垂、胃癌、胃潰瘍、肝硬変、肝癌、大腸癌、慢性口内炎、腸癌、ポリープ、便秘、食欲減退、吐き出物、痔、腎炎

内分泌作用……糖尿病、高脂血症(高コレステロール症)、アレルギー、肝炎、浮腫、肝障害

呼吸器作用……慢性気管支炎、喘息

生殖器作用……乳癌、卵巣癌、乳房炎、婦人病、生理不順、更年期障害

泌尿器作用……膀胱炎、腎炎、腎不全、前立腺肥大、ネフローゼ

その他の作用……浄血作用、冷え症、湿疹、水虫、五十肩、バセドー病、慢性鼻炎、二日酔、腰痛、虚弱体質、膠原病、蓄膿症、口内炎、風疹性関節炎、歯槽膿漏、肩こり、眼病、鼻炎

(ii) 姫マツタケ酒

乾燥キノコ100 g、砂糖または蜂蜜100 gを35度以上の焼酎あるいはウイスキー1 lに漬け、約1ヶ月間、時々容器を振って攪拌し、密栓保存する。その上澄液20~30 mlを寝る前に飲むと効果が期待できる。

(iii) 姫マツタケの料理法¹⁾

生キノコあるいは乾燥キノコを水戻したものを、以下のように調理した例が見られるが、利用者の工夫によって、味良し、香り佳しの姫マツタケ料理(和・洋・中華料理)ができる。

- 1) 煮付け
- 2) アミ焼き、ホイル焼きやバター焼き
- 3) 味ご飯(五目飯)
- 4) グラタン
- 5) にぎり寿司
- 6) クリームシチュー
- 7) 天ぷら
- 8) 茶碗蒸しや土瓶蒸し
- 9) 醋味噌和え
- 10) 三杯酢
- 11) サラダ
- 12) 佃煮
- 13) ピラフ
- 14) 中華風キノコいため
- 15) 和え物
- 16) トマトソース煮
- 17) みそ汁
- 18) 吸物
- 19) 中華風スープ
- 20) キノコギョウザ
- 21) パピヨット
- 22) 四宝湯
- 23) 卸し和え
- 24) 寄せ姫松茸
- 25) キノコハンバーグ

文 献

- 1) 岩出亥之助、伊藤 均:奇跡の姫マツタケ, pp. 1~152(1982), 地球社; 岩出亥之助:姫まつたけの栽培法, pp. 13~15(1979). 日本きのこ生産協会.
- 2) 甲斐良一:ヒメマツタケの秘密, pp. 1~213(1983), 広済堂出版.
- 3) 中村克哉編:キノコの事典、ヒメマツタケ pp. 455~457(1982).
- 4) 水野 卓、伊藤 均、なぜ姫マツタケは効くのか, pp 1~222, (1987), 創樹社.
- 5) 水野 卓、太田原紳一、李 敏軒:静岡大農研報, 38, 印刷中(1988).
- 6) 露木英男、関口晴夫、竹永章生、伊藤真吾:第34回日本食品工業学会大会(昭和62年3月29日、第3会場, No. 333) (1987).
- 7) 沼田光弘、磯田好弘:化学と工業, 39, 763(1986).
- 8) H. Kawagishi, R. Katsumi, T. Sazawa, T. Mizuno, T. Hagiwara and T. Nakamura : *Phytochemistry*, 27, 2777(1988).
- 9) H. Kawagishi, A. Nomura, T. Yumen, T. Mizuno, T. Hagiwara and T. Nakamura : *Carbohydr. Res.*, in press(1988).
- 10) H. Kawagishi, R. Inagaki, T. Kanao, T. Mizuno, K. Shimura and H. Ito : *Carbohydr. Res.*, in press(1988).
- 11) 水野 卓、河岸洋和、伊藤 均、志村圭志郎:静岡大農研報, 38, 印刷中(1988).
- 12) T. Mizuno, K. Ohsawa, N. Hagiwara and R. Kuboyama : *Agric. Biol. Chem.*, 50, 1679(1986); 静岡大農研報, 35, 49 (1985).
- 13) 水野 卓ら:農化誌, 58, 871(1984); 59, 1143(1985).
- 14) K. Shimura, H. Ito et al.: *Japan J. Pharmacol.*, 33, 403(1983); 感染症, 14, 18(1984); 医学と生物学, 109, 299(1984).
- 15) 伊藤 均、志村圭志郎ら:公開特許公報, p. 515, 昭55-74797 (1980); p. 405, 昭55-108292(1980); p. 411, 昭55-108293(1980).
- 16) 伊藤 均、志村圭志郎:第46回日本癌学会総会記事, 1363,

- p. 346(1987); 第47回日本癌学会総会記事, 1863, p. 503(1988).
- 17) A. Tsunoda et al.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 173, 719(1973).
 - 18) 水野 卓, 河岸洋和: 食品と開発, 23, pp. 37~43(1988).
 - 19) 水野 卓, 富田 熱, : キノコ類健康情報調査報告書, pp. 51~96(1987), 健康・体力づくり事業財團, 保健同人社.
 - 20) 寺下隆夫: きのこの生化学と利用, pp. 1~264(1988), 応用技術出版.
 - 21) 萩原俊彦, 中村卓二, 朝倉昭寛, 河岸洋和, 水野 卓, 伊藤 均, 志村圭志郎: 日本農芸化学会昭和62年度大会講演要旨集, 2Q-6, p. 237(1987), 東京.
 - 22) 河岸洋和, 野村あや, 水野 卓, 萩原俊彦, 中村卓二: 日本農芸化学会昭和62年度大会講演要旨集, 3Q-22, p. 532(1987), 東京.

(11頁よりつづく)

- (基礎編、応用編)", 培風館, (1985); G. W. Gray and P. A. Winson Ed., "Liquid Crystals and Plastic Crystals" vol. 1, 2, John Wiley and Sons, (1974).
- 2) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, and K. A. Suresh, *Pramana*, 9, 471(1977); S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, N. V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar, and G. Venkatesh, *J. Phys. Suppl. (C)*, 40, C3-120(1979).
 - 3) J. Billard, J. C. Dubois, N. H. Tinh, and A. Zann, *Nouv. J. Chimie*, 2, 535(1978); C. Destrade, M. C. Mondron, and J. Malthete, *J. Phys. Suppl. C*, 40, 17(1979); C. Destrade, M. C. Bernaud, and N. H. Tinh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 49, 169(1979); N. H. Tinh, C. Destrade, and H. Gasparoux, *Phys. Lett.*, 72A, 25(1979).
 - 4) C. Destrade, J. Malthete, N. H. Tinh, and H. Gasparoux, *Phys. Lett.*, 78A, 82(1980).
 - 5) C. Destrade, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthete, and A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 71, 111(1981).
 - 6) R. Fugnitto, H. Strzelecka, A. Zann, J.-C. Dubois, J. Billard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 271.
 - 7) B. Kohne, and K. Praefcke, *Angew. Chem.*, 96, 70(1984).
 - 8) C. P. Lilya, Y. L. N. Murthy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 2, 121(1985).
 - 9) W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, 1249(1987).
 - 10) J. Malthete, A. M. Levelut, N. H. Tinh, *J. Physique Lett.*, 46, L-875(1985).
 - 11) N. H. Tinh, C. Destrade, A. M. Levelut, and J. Malthete, *J. Physique*, 47, 553(1986).
 - 12) J. Malthete, N. H. Tinh, and A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1548.
 - 13) H. Zimmermann, P. Poukko, Z. Luz, and J. Billard, *Z. Naturforsch.*, 40a, 149(1985); J. Malthete and A. Collet, *Nouv. J. Chimie*, 9, 151(1985); A.-M. Levelut, J. Malthete, and A. Collet, *J. Physique*, 47, 351(1986).

- 23) 水野 卓, 河岸洋和, 横垣隆一, 伊藤 均, 志村圭志郎, 萩原俊彦, 中村卓二, 朝倉昭寛, 阿谷利光: 第10回糖質シンポジウム講演要旨集, B03, p. 71(1987), 東京.
- 24) 河岸洋和, 横垣隆一, 金尾哲郎, 水野 卓, 萩原俊彦, 中村卓二: 日本農芸化学会昭和63年度大会講演要旨集, 3Wp 6, 367(1988), 名古屋.
- 25) 河岸洋和, 佐澤寿美, 勝見亮介, 水野 卓, 萩原俊彦, 中村卓二: 日本農芸化学会昭和63年度大会講演要旨集, 3Ta 10, p. 340(1988), 名古屋.
- 14) 清水和博, 川口憲一, 西野憲和, 藤本 勉, 第25回化学関連支部合同九州大会要旨集 p. 60(1988).
- 15) K. Yamamura, Y. Okada, S. Ono, M. Watanabe, and the late I. Tabushi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 443.
- 16) J.-M. Lehn, J. Malthete, and A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1794.
- 17) G.-X. He, F. Wada, K. Kikukawa, and T. Matsuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1294.
- 18) A. M. Giroud-Godquin, and J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 66, 147(1981); K. Ohta, A. Ishii, I. Yamamoto, and K. Matsuzaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1099.
- 19) M. Veber, R. Fugnitto, and H. Strzelecka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 96, 221(1983).
- 20) C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, and P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5245(1982); C. Piechocki and J. Simon, *Nouv. J. Chimie*, 9, 159(1985).
- 21) B. Blanzat, C. Barthou, N. Tercier, J.-J. Andre, and J. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6193(1987).
- 22) M. J. Cook, M. F. Daniel, K. J. Harrison, N. B. McKeown, and A. J. Thomson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1086.
- 23) C. Sirlin, L. Bosio, and J. Simon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 379; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 236.
- 24) J. W. Goodby, P. S. Robinson, B. K. Teo, and P. E. Cladis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 56, 303(1980).
- 25) Y. Shimizu, A. Ishikawa, and S. Kusabayashi, *Chem. Lett.*, 1986, 1041.
- 26) 村上芳孝, 清末明弘, 津田 徹, 西野憲和, 藤本 勉, 日本化学会九州支部, 中国四国支部合同大会予稿集 p. 115(1985).
- 27) B. A. Gregg, M. A. Fox, and A. J. Bard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1134.

くすりの文化交流(9)

—不老不死薬と黄金—

日本薬史学会 薬学博士 根本 曾代子

初詣での仕来たり

日本の三大祭のひとつ京都の祇園祭を司る八坂神社は、大みそかから元旦にかけて、初詣でとオケラ祭で賑わう。

オケラ祭は古代から伝承されている神事で、ヒノキの板を独自の手法で摩擦して発火させた切り火で、オケラを焚く火祭である。

ヒノキ科の常緑喬木ヒノキ（檜、火の木）*Chamaecyparis obtusa* Sieb. の緻密な材質に着目して火を発明し、火食の文化を進化させた原始人の知性は敬服に値する。『火の木』ヒノキの語源であり、檜の文字が造られた。

キク科のオケラ *Atractylodes japonica* Koidzumi は、山野に自生する多年生草本で、春の若芽は食用にする。根茎を蒼朶、根皮を除去したものを白朶と称し、芳香性健胃薬、利尿薬などに効果がある。精油には強い抗カビ作用があるので、昔から梅雨期の湿気の除去に室内でオケラをいぶす風習が伝わっており、また蚊やりにも効果がある。

当年の健康と幸運を祈願する初詣での縁起のオケラ祭は、伝統を踏襲する京都の人びとにとて、不可欠の新年の行事である。薬用効果のあるオケラの火を火繩に移して持ち帰り、その火で調理したお雑煮で清々しい新春を祝う。屠蘇酒は1年の邪氣を払い、延齢の効があるとしている。中国古代の魏の名医、華陀の処方と伝えられる屠蘇散には、山椒、防風、桂皮、桔梗に白朶（オケラ）が配合されている。

ところで、祇園社（八坂神社）の由来は、平安初期に悪疫が流行して、防疫、治療の手段も不明で惨状を呈した。切実な対策として貞觀18年（876）疫病退散祈願のために創建されたと伝えられている。主護神は、インドの釈迦の説法道場であった祇園精舎の疫病除けの本尊、牛頭天王の身代りに、豪勇の素戔鳴尊を祭神として祀り、祇園社と命名した。悪疫退治の絢爛たる祇園会（祇園祭）の起源である。

ちなみに、牛頭天王像は文字通り、頭が角の生えた牛で、体は人間という容貌魁偉の外観から、悪疫を威嚇し

て退散させるという狙いがうかがわれる。古代インドの牛に対する概念は、超人的な体や力による外形的なものより、むしろ牛を神聖視する祈りの心境が民衆に強く根ざしていた。釈迦が王族の家を捨て、民衆の生老病死苦の救済を祈念し、菩提樹下で宇宙の哲理を感じた時、瀕死の疲労を牛乳で癒やしたという故事によっている。

古代中国の伝説の医薬祖神で三皇のひとり、炎帝神農像も牛頭人身の相似形である。神農は一日に百草をなめて七十毒に恐れず、人体実験によって薬効を確めた農作の開祖に対し、神農の尊号を贈られたのであろう。牛頭の神農像の場合、牛は古代の農耕にはきわめて希少価値の農具であり、かつ超人的な労働力に畏怖したためであろう。炎帝の称号を贈ったのは、人民に火食の法を教えたことによっている。

虚無的な不老不死思想

6世紀中葉の奈良斑鳩の藤ノ木古墳の発掘は、古代史研究に様々な話題と感銘を提供した。専門的解説は別として、テレビの画面で見た限りでは、豪華な宝物もさることながら、石棺の壁面および蓋の内側にくっきり、色鮮やかな朱のなまなましさが、千数百年の時空を超えて印象的であった。

当時の朱（硫化水銀）の用途は、防腐の薬用性よりも多分に呪術的な中国の道教の影響を受けた、不老不死の祈りを込めた魔よけの意図が考えられる。

6世紀中頃と言えば、百濟から仏教伝来（538）に続いて、医・易・曆の博士、採薬師、造仏工、造寺工、呪術師その他、大陸文化の影響を受けた知識人や技術者らの渡来が相次いだ。必然的に思想や信仰をめぐって、対立や混乱が生じた。外来文化による産業技術の進歩に伴って、原始国家から古代国家へ移行する機運に向かっていた。重要な転機に際して575年、まさに救世主の聖徳太子が降誕されたのであった。

時代をさかのぼって、中国最古の薬物書として伝えられる「神農本草經」（原書亡失）の類書によれば、365種の薬が上中下に分類されている。上藥中藥はそれぞれ120

種、下薬には125種が記載されるが、中・下薬はここでは触れない。

上薬は植物性が多数を占め、鉱物は27種に過ぎないが、問題点を多く含んでいる。穀類ほか植物性の上薬に属するものは、日常摂取しても無害で、健康、栄養を保持するために重要なわゆる薬食同源のものをあげている。

鉱物性の上薬は、薬用価値を飛躍させた神仙術によつて、不老、延年の願望を手中に收めようとした意図がうかがえる。たとえば、朴消は服用すれば軽身、神仙、すなわち空中を飛翔する仙人になれる。丹砂（辰砂、朱）も同じく久しく服用すれば神仙、不老、なかでも太一禹余糧は久服して飢えず、不老、軽身、千里を飛行可能の神仙術を得ることができるなど、27種の鉱物は同様の効があるが、唯一の不死薬として水銀を指示している。

前3世紀に万里の長城を増築したことなどで著名な秦の始皇帝が、不老不死の神仙術に騙された故事が伝わっている。寵遇をえた神仙術方士徐福が国外脱出の目的で、3,000人を引き連れて神仙蓬萊島へ不死薬採取の虚構が功を奏した。上陸地は諸説あるが、有力視される紀州熊野の蓬萊山には、後年、紀州藩祖の徳川頼宣（家康の子）が、自領内の史蹟保存のために、徐福の墓を建立した。

徐福が企らんだ不死薬の正体もなぞに包まれ、数種あげられているが、熊野に自生する中国天台山麓原産の天台烏薬もその一つである。

昭和の初め、東大薬学科の近藤平三郎教授は、伝説に興味を示され、現地で採集した天台烏薬の成分研究を試みた。天台烏薬は漢薬名で、漢方では中風薬に用いる。烏薬の名は鳥の濡羽色に由来しているという。

クスノキ科のテンダイウヤク *Lindera strychnifolia* Viel の黒褐色の根で芳香がある。成分試験の結果、テンダイウヤクの根から、リンデラン、リンデレンほかの芳香性物質が抽出された。芳香性健胃薬、香料として用いる。テンダイウヤクの研究領域は広がり成果をあげている。

天界を飛翔する神仙術の夢は、今や地球の至る所、世界の空路を飛行機が飛び交っている。しかし、地球の生物は生者必滅の原則によって不死薬はあり得ない。健やかに長寿を保つ良薬創製が現代の神仙術と言えよう。

鍊丹術と鍊金術

不老不死を盲信する古代中国の神仙術は、更に陰陽五行説や3世紀初めに興った道教の影響を受けて、呪術的な要素を帯びた鍊丹術に移行し定着した。

鍊丹術は中国鍊金術と呼ばれて、西洋の鍊金術と区別されている。鍊丹術の“丹”は、不死薬に位置づけられた水銀を指している。鍊丹術の理念は、道教の道士（方

士または仙人）が、陰陽二元説に基づいて、丹すなわち水銀（陰）を金（陽）に変換させる構想に基づいていた。

端的に言えば、水銀が他の金属とアマルガム（合金）をつくる特異な化学作用や性状は、理解を超えるものであった。視覚に映る水銀の変化や現象に圧倒されて、水銀の本質と過信する錯覚からは、決して真理は現れなかった。可能な限り種々の手法を試みたが、結局、真実のとびらを開くことは不可能であった。

西洋鍊金術の場合も目的は同様で、卑金属の水銀を貴金属の金や銀に転換させるために、あらゆる工夫をこらして実験を試みたが、結局、一攫千金の夢に終った。一方、中国鍊金術の影響で、水銀から不老不死の万能薬を創製しようと試みた欲望も、叶わぬ迷妄の徒勞に終った。

中国の鍊丹術に比べて、ヨーロッパの鍊金術は贋金づくりの悪評を浴びたが、その過程で可能な限りの化学実験を駆使しているうちに、次第に1,000年に及ぶ迷夢の雲間から、真理の光が差し込んで来たのであった。こうして中世の模索の鍊金術 alchemy は影をひそめた。18世紀初め、近代化学 chemistry の夜明けが訪れたのであった。

鍊金術の起源は、前5,000年に文明が発祥した古代エジプトにさかのぼる。古代エジプト人は多産する金属資源を駆使して、高度の冶金や鋳金技術が発達した。数ある文化遺産のなかでも世界に冠たることは、エジプト第18王朝の王、ツタンカーメン（前1358～前1349）のミイラを納めた豪華な黄金の棺に象徴される。魔除けの護符の胸飾りは、美しい色ガラスの玉や貴石をちりばめた純金製で、高度な鋳金技術やガラス工芸の開発技術を物語っている。

藤ノ木古墳の石棺からも多数の色彩豊かなガラス玉や金製の装飾品が発見された。それらがどこで製作され、どのような経路をたどって日本へ運ばれてきたかという、古代の舶来文化の経路は夢とロマンに満ちている。

飛鳥・奈良時代の金銅づくりの仏像は、古代エジプトで開発された独自の蠶型という铸造技術によって、原型を作り、水銀アマルガムの化学作用で建造された。そこに到達するまでの、数世紀に及ぶ流入経路は想像を絶するものがある。

古代エジプトの鋳金技術は、東方文化の中心地であったアレキサンドリアに伝わった。3世紀頃に製薬技術が進み、職業的な鍊金術師が登場した。鍊金術師は地中海を渡ってヨーロッパへ、東はバグダッドを経てシルクロードをたどり、曲折を経て日本に到達する。

奈良の金銅仏の誕生

現代の文明の利器を駆使しても、茫茫たる砂漠のシル

クロードを踏破するのは至難のわざである。ましてラクダの隊商を組んで行く古代の旅は、死の危険にさらされていた。

西域の要衝に当たる敦煌の千仏洞には、中国内地には見られないという仏像や壁画が数多く遺っており、仏教藝術の宝庫として、貴重な遺跡になっている。作者も意図も不明であるが、恐らく3世紀頃にインドのアソカ王が仏教普及の使者として、北方のシルクロードに派遣した僧たちが、仏教を具体的に知らせるために、製作したのではなかろうか。

古代中国は仏教に関心を示さなかったので、朝鮮で布教し、百濟から終着駅の日本に伝來した。前述のように当時中国は道教に関心が集まり、不老不死薬の水銀を金に転換させる魅力にひかれた。

聖徳太子は仏法の教理を信奉して、604年17条の憲法を撰定して政治の方針を示し、初めて暦日が採用された。607年には斑鳩に法隆寺が政治の中核の役割を持って創建された。医薬・衛生の知識は低劣で、悪疫の流行は防ぎようがなかった。仏像は健康・安全を祈る心の扱りどころの重要な使命を持っていた。太子は当代唯一の仏師、鞍作止利に最も重要な金堂に安置する薬師如来、釈迦三尊像を初め、多くの仏像製作を命じた。止利は百濟の帰化人の子孫であった。

その技法は遠く古代エジプトの蠟型鋳金技術に基づいて、水銀アマルガム、つまり水銀が金・銅を熔かして、鍍金を造る原理の応用であった。この製法には必然的に金属とともに、大量の水銀の確保が重要問題であった。

水銀は天然には、辰砂または丹砂と呼ばれる真紅の鉱石として産出する。辰砂または丹砂は硫黄と水銀の化合物で、これを焼いて水銀をつくり、また赤色顔料(朱)を製する。

〈編集後記〉

新春を迎える心より年頭のご挨拶を申し上げます。

昨年は、政治的には波乱の多い年であった反面、経済的には比較的好景気に包まれたところが多かったように思います。今年はどのような展開になりますか、平穀無事で好況なうちに推移するよう期待したいものです。

さて今回は、水野、森野、藤本、根本各先生より夫々



奈良薬師寺本尊薬師如来と脇侍(国宝)

日本古代の水銀の分布はすなわち、辰砂の原石である。文献によると、九州から北海道に及んでいるが、特に奈良地方に集中している。奈良周辺には水銀に因んだ丹生神社や丹生の地名が散見する。奈良の金銅仏像と原料の水銀の産地との偶然の一一致というか、天の配剤の感を深くする。丹は赤色の意で、丹砂は色による表現である。

持統天皇は夫君の先帝、天武天皇が発願された薬師寺の創建に力をつくされた。本尊の薬師如来の造建に必要な大量の水銀を確保するため、産地をしばしば行幸された。698年に大願成就して壮麗な本尊の薬師如来と脇侍の三尊像が落成した。薬師如来の台座は、ギリシアのブドウ唐草模様や幾何学模様、中国の四神など、吉兆の文様が刻まれている。

奈良の大仏で有名な世界最大の毘沙門天像も、同じ鋳造技術で造建された。金・銅や水銀の消費量も莫大であったことは申すまでもない。“奈良には古き仏たち”が、昔も今も人びとの心に生きている。

興味ある玉稿を賜り、掲載させて頂くことができまして厚くお礼申し上げます。

今年もケミカルタイムスが尚一層充実した内容になりますよう心掛けていきたいと、編集委員一同張り切っておりますので、皆様方にはよろしくご指導の程お願い申し上げます。

〈松田記〉



関東化学株式会社

〒103 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
電話 (03) 279-1751

編集責任者 松田 三郎 1989年1月1日 発行