

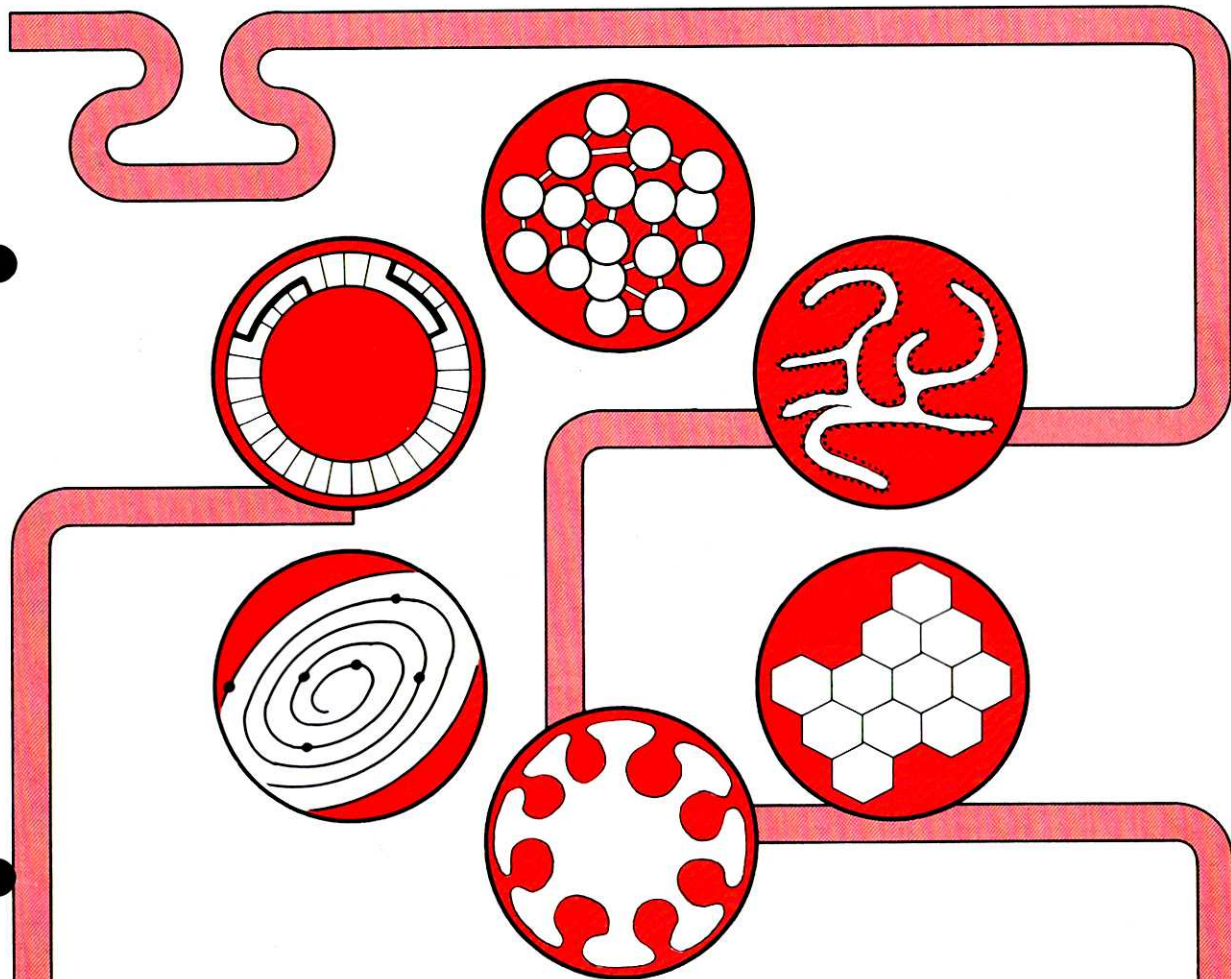
THE

CHEMICAL TIMES

ISSN 0285-2446

KANTO CHEMICAL CO., INC.

1992年 No.3 (通巻145号)



目次

陽極酸化による金属タングステンの表面膜の生成(1).....	三宅 清 司.....	50
膜の成長とその性質		
バイオセンサ(2).....	加 藤 安 彦.....	55
Biosensor(2)		
キノコ類の薬効・食効とその利用(8).....	水 野 卓.....	59
異聞化学言語考現学.....	松 隈 昭.....	66
くすりの文化交流(22).....	根 本 曾代子.....	70
—— 地球の永遠性 ——		

編集後記.....	72
-----------	----

陽極酸化による金属タングステンの表面膜の生成(I)

膜の成長とその性質

帝京大学 教授 理学博士 三宅 清 司

1. まえがき

タングステン、モリブデン等の金属や、シリコン等の半導体は電子部品材料として、古くから、それ等表面の酸化膜に関する研究が行われてきた。特に、真空管材料としての W, Mo, また、薄膜抵抗材料としての Ta, Ti, 等の陽極酸化現象については、極めて多くの研究が行なわれている。^{1,2)} なかでも、酸化タングステン薄膜に関する研究は、1975年、Faughnan 等により発表された電気化学的着色現象とその応用を対象とし、以来、極めて多くの研究がなされ現在に至っている。³⁾

これら材料の研究のうち、陽極酸化膜の生成とその性質に関する研究は、現在、新しい電子部品への応用を目的とし、酸化アルミニウム薄膜,⁴⁾ 酸化シリコン薄膜,⁵⁾ などの研究が続けられているが、また、陽極酸化タングステン薄膜の研究もなお続けられている。しかしながら、陽極酸化によるタングステンの酸化膜の研究は、他の種々の方法による酸化膜の研究結果に比べると、なお、十分な結果が得られているとは云い難く、そのため、電子部品の材料として新しい応用が得られるまでには至っていない。その原因の多くは、酸化膜が成長する金属タングステン表面の微視的不均一性と膜の生成条件にあるかと思われる。

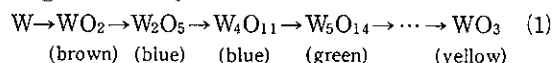
ここで述べる陽極酸化タングステン膜の生成とその性質は、これまでに筆者が発表してきた酸化タングステン薄膜の研究との関連で行った研究結果であって、従来なされてきた多くの研究とは異なり、膜の成長とその物理的性質に重きを置いたものである。したがって、電気化学的立場よりなされた研究結果を追試した一部を除き、実験条件等、若干不十分と思われるところがあると考えられるが、これまでに公表されていない結果であり、より詳細に亘るものである。⁶⁾ 引続き発表するものと共に、一つの新しい結果と理解されればと考える。

2. 金属タングステンの陽極酸化

金属タングステン表面の陽極現象に関するこれまでの

研究は、i) 初期の研究に見られる表面酸化現象に関するもの、⁷⁾ ii) 表面酸化膜の生成とその機構に関するもの、⁸⁾ iii) 酸化タングステン膜の性質に関するもの、および、iv) そのエレクトロクロミズムに関するもの、⁹⁾ の四つに大別することが出来る。用いた金属タングステンは種々あり、棒状、板状、シート状、および、箔状であり、電解質は H₂SO₄, HNO₃, HCl, 等の水溶液が主である。

通常、金属タングステンを酸性水溶液中で陽極酸化すると、タングステン表面に酸化膜が生成され、膜の成長と共に表面の色は変化し、膜中の酸素成分の増加と共に式(1)であらわされる順序で変化するとされている。^{7,10)} また、酸化タングステン膜のエレクトロクロミズムの研究に用いる薄膜の製作には、真空蒸着法が使用されているが、それに使用する酸化タングステン粉末の色は yellow-green である。¹¹⁾



しかしながら、金属タングステンの陽極酸化による表面の色の変化は酸化の程度によるものではなく、後で示すように、一つは、陽極酸化をする時の温度により生成されるが WO₃, または、WO₃ · $\frac{1}{2}$ H₂O が生じるためであり、他の一つは、膜の成長の初期に見られる膜厚の変化に伴う膜の干渉色の変化によるものと考えられる。⁶⁾

図1は金属タングステン板を陽極、白金板を陰極とし、8mA/cm² の定電流でタングステンを陽極酸化したときの両極間の電圧と時間の関係を示したものである。電解液は 1 NH₂SO₄ の水溶液で、実験セルを恒温槽の中に浸し、25℃ から 90℃ の各温度で陽極酸化を行なった結果である。両極間の電圧の変化は X-Y レコーダに記録したもので、金属タングステン板 (35×12×0.1mm) は予め 15% の NaOH 水溶液で表面をエッチングしたものを使用した。なお、直流電源としてガルバノスタットを用い、また、その出力を補助するため電流電源を直列に回路に入れた。

図から明らかなように、酸化時間の経過と共に両極間

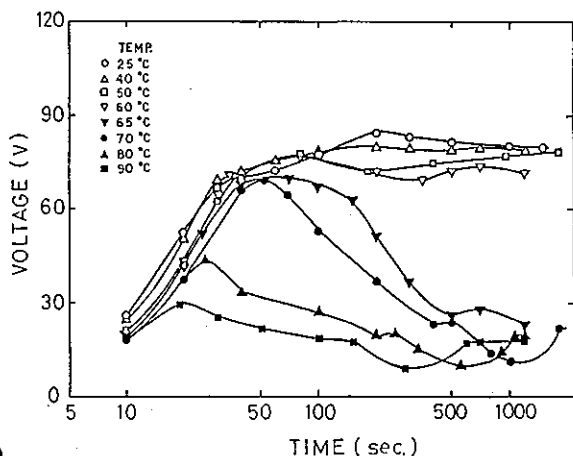


図1. 定電流密度で陽極酸化した両極間の電圧変化, 電流密度 8 mA/cm^2 . 陽極, 金属タングステン板; 陰極, 金板。

の電圧は変化するが, その様子は温度に依存し, 実験セルの温度が 60°C と 65°C では極めて大きな差異が生じていることが判る。セルの温度が室温から 60°C までのときは, 約 50 sec の陽極酸化の結果, いずれも, 極間電圧は急激な上昇を示し, その後, ほぼ一定となる。これに対し, セルの温度を 65°C 以上の各温度とし酸化を行なうと, その様子は全く異なる。

図に示すように, 90°C のときは, 両極間電圧の最大値は約 30 V であって, その後, 電圧は徐に減少する。最大値の大きさは, セルの温度に依存し, 65°C のときは, 60°C で陽極酸化したときの値とほぼ等しい。しかし, 最大値を経過した後, それぞれの値は減少し, 65°C で酸化したとき減少した値とほぼ同じ値になる。図から判るように, 約 30 min の陽極酸化によりタングステン表面に生じる膜は明らかに二つの物質にわかれ, 60°C 以下の温度で生成された膜の電気抵抗は高く, 65°C 以上の温度で生成された膜の電気抵抗は可成り低いと推定できる。

3. 陽極酸化により生成される表面膜

図2, 図3は実験セルの温度を 50°C , および, 70°C とし, 8 mA/cm^2 の定電流密度で陽極酸化を行ない, 一定の電荷量注入後に表面に生成された膜のX線回折パターンを示したものである。また, 図4は, 異なる温度で陽極酸化を行ない, 温度をパラメータとし生成された膜のX線回折パターンを示したもので, 50°C , および, 70°C で生成した膜の厚さは, それぞれ, $12,200 \text{ \AA}$, および, $10,500 \text{ \AA}$ である。電荷量はクーロムメータ, 膜の厚さは

膜厚計を用い測定したものである。

図2に示すように, 50°C で陽極酸化を行なうとき, 注入電荷量 $2,880 \text{ mC}$ で, X線回折パターンに WO_3 の生成を示す明瞭な特性ピークがあらわれる。このときの膜厚は約 $5,500 \text{ \AA}$ である。しかし, 注入電荷量が $17,280 \text{ mC}$ になると, WO_3 の特性ピークの外に, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の存在を示す特性ピークが回折パターンの上にあらわれる。その膜厚は約 $17,300 \text{ \AA}$ である。

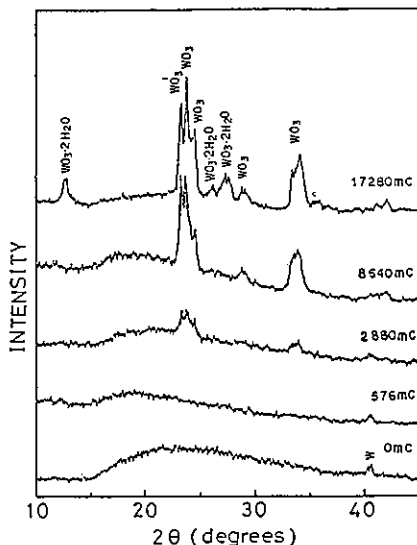


図2. 注入電荷量をパラメータとした 50°C で陽極酸化し生成された膜のX線回折パターン。

陽極酸化膜による表面の干渉色は $5,000 \text{ \AA}$ より薄い膜の時に見る事が出来るが, X線回折パターンの上では結晶生成は認められない。干渉色は, 50°C で酸化をするとき, 初めは blue であるが, 膜厚の増加と共に red に変わる。表面の分光反射率にあらわれる光の干渉による二つのピークの生じる波長と, バルクの屈折率を用いて, その膜厚を計算すると約 $2,500 \text{ \AA}$ であり, その時の注入電荷量は 576 mC である。上に述べたようにX線回折パターンの上で WO_3 の生成が認められるのは電荷量が $2,880 \text{ mC}$ であるが, この時は表面の色が white-gray である。

金属タングステンを 70°C で陽極酸化するとき, 表面に生成される膜のX線回折パターンは図3に示すように, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の特性ピークがあらわれる。図2の 50°C で生成した $17,300 \text{ \AA}$ の厚さ, $17,280 \text{ mC}$ の電荷を注入して生成した膜にX線パターン上の $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の存在を示す特性ピークとは明らかに異なるものである。この $\text{WO}_3 \cdot$

H_2O の色は yellow-green であって、厚さ $5,000\text{\AA}$ 以上の膜はすべてこの色を示す。他方、この陽極酸化の初期にみられる色は干渉によるものであるが、 50°C の場合のような明瞭な色の変化を示さない。注入電荷量 $2,880\text{mC}$ 、厚さ約 $1,300\text{\AA}$ の膜で、干渉による分光反射率のピークは可視光領域にあらわれる。⁶⁾

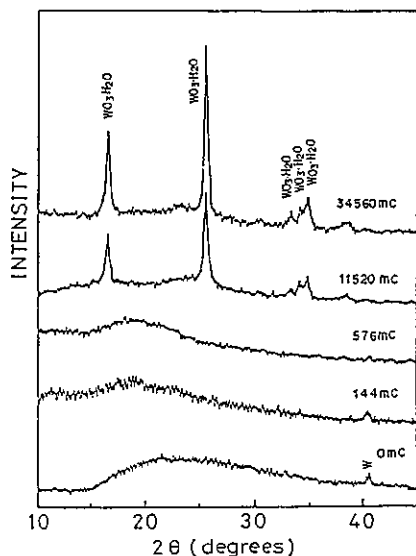


図3. 注入電荷量をパラメータとした 70°C で陽極酸化し生成された膜のX線回折パターン。

金属タングステンは、 H_2SO_4 水溶液中で陽極酸化するとき、図4に示すように、セルの温度により表面に生成する膜は異なる。 25°C から 50°C の間の温度では、明らかに WO_3 の特性X線ピークしかあらわれない。図に示す 50°C のパターンは膜厚 $12,200\text{\AA}$ のものから得られたもので、図2の注入電荷量 $8,640\text{mC}$ で得られた膜のパターンの特性ピークと一致している。他方、 65°C 、 70°C 、 90°C での各膜が示す回折パターンは、いずれも、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の特性ピークを示し、極めてよい一致が見られる。これに対し、 60°C で成長した膜のX線回折パターンは、明らかに、 WO_3 の持つ特性ピークと $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の持つ特性ピークの両方のピークからなっている事が判る。

この事は図1に示した陽極、陰極間の電圧と陽極酸化の時間の関係で、セルの温度が 65°C を境にして異なる振舞をしている事に対応するものであって、金属タングステンを $8\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度、 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ を電解液とした陽極酸化を行なうとき、 60°C 以下の温度ではタングステン表面に WO_3 の組成を持つ膜が、また、 65°C 以上の

温度では $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成を持つ膜が生成される事は明らかである。さらに、 60°C の温度で生成する膜は WO_3 と $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の両者からなる事が判る。

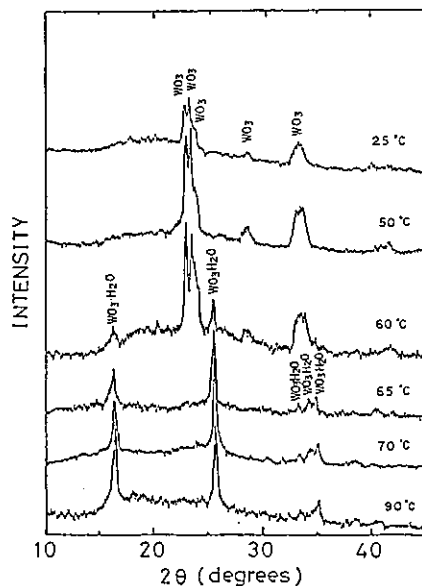


図4. セルの温度をパラメータとした陽極酸化膜のX線回折パターン。

また、図1に示す 65°C における 100sec 経過後、両極間電圧の減少は、後で示すように、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成による膜の電気抵抗の低下によるものであって、 60°C 以下の温度においては、酸化時間の増加と共に両極間の電圧が増加するが、これは WO_3 膜の比抵抗が $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 膜のそれに比べ高い事によるものと推定される。なお、図1に示す両極間の電圧の時間変化の様子は、Dipaola, et alが行った 50°C および 70°C での実験結果と矛盾しない。⁹⁾

4. 酸化タングステン膜の成長と性質

図5は金属タングステン表面に生成される膜の厚さと陽極酸化の時間、および、注入電荷量との関係を示したもので、実験セルの温度は 50°C で一定、また、電流密度も $8\text{mA}/\text{cm}^2$ で一定である。生成された金属タングステン表面の膜は図4で示したように WO_3 であると推定される。図中、黒丸の点は光の干渉による分光反射率の二つのピークの波長と WO_3 のバルクの屈折率2.5を使用し計算して得た膜厚と陽極酸化の時間との関係であり、白丸の点は膜厚計による測定値とその酸化時間である。これ等は、いずれも、異なる時間の陽極酸化を行った各試料

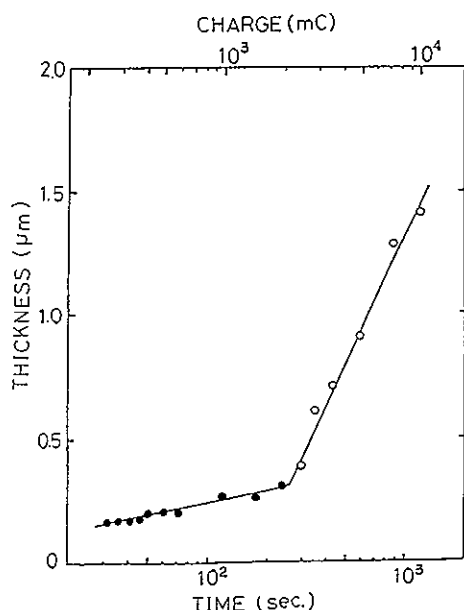


図5. 表面に生成される膜の厚さと陽極酸化の時間との関係。

により得られた値である。70℃で酸化したとき生成する陽極酸化膜についても、50℃のときと同様の膜厚と時間の関係が得られるが、図に示すように50℃でのとき両者の関係に折れ曲りの生じる膜厚が約3,200 Åであるのに対し、70℃のとき折れ曲りの生じる膜厚は約1,500 Åである。

図5に示すように、 WO_3 の膜が生成する陽極酸化の温度で、膜厚と酸化時間の対数は比例関係にあるが、その関係は、膜厚が約3,200 Åを境にして異なる事が判る。このような関係が、70℃の温度で陽極酸化を行った時にも得られるが、生成される膜が $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であるので図には示していない。50℃のときの生成する酸化膜 $d(\mu\text{m})$ 、時間 $t(\text{sec})$ との関係は次式であらわすことが出来る。

$$\text{式(2)は } d = 0.167 \log t - 0.086 \dots\dots(2)$$

$$d = 1.69 \log t - 3.77 \dots\dots(3)$$

干渉色を示す厚さの膜、約3,200 Åの厚さまでの範囲、式(3)は、それ以上の厚さの膜で、約14,000 Åまでの範囲で成り立つものとみてよい。図2で示したように、17,280 mCの電荷が注入され約17,300 Åに膜厚が成長したときは、 WO_3 のみならず、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成されていると考えられるからである。

図6は50℃の温度で金属タングステン表面に成長した酸化タングステンの膜厚と電気抵抗との関係を示したも

ので、70℃で成長した膜の電気抵抗は比較のために示した。抵抗の測定は、生成した膜の上に真空蒸着したアルミニウム電極(1mm²)とタングステン板との間の電流を微小電流計を用いたもので、その値と印加電圧の関係がオーミックである範囲の値を電気抵抗とした。図に示したように、用いた試料膜の生成温度は50℃および70℃である。酸化時間が異なり生成された膜厚の異なる試料を用い、一つの試料表面上の複数のアルミニウム電極を利用し異なる部分の膜の電気抵抗を測定した結果は、一つの試料の表面でも膜の電気抵抗に可成りのバラツキがある事が判る。

図5の膜厚と時間の関係と、図6の50℃で生成された膜の電気抵抗の膜との関係を比較すると、図5で両者の関係が式(2)から式(3)に移る膜厚、約3,200 Åは、図6で電気抵抗(比抵抗)が急激に増加する膜厚約4,000 Åとは、ほぼ一致している事が判る。このような両者の関係に見られる膜厚の一致は70℃で陽極酸化したとき得られる膜の場合にもあり、また、図1に示した両極間電圧の時間的変化の様子の温度依存とも矛盾しない。なお、図6から明らかなように、膜の比抵抗が膜厚に依存せず、ほぼ一定と考えられる膜の厚さは、何れの温度で生成した膜も0.5μm、5,000 Å以上である。

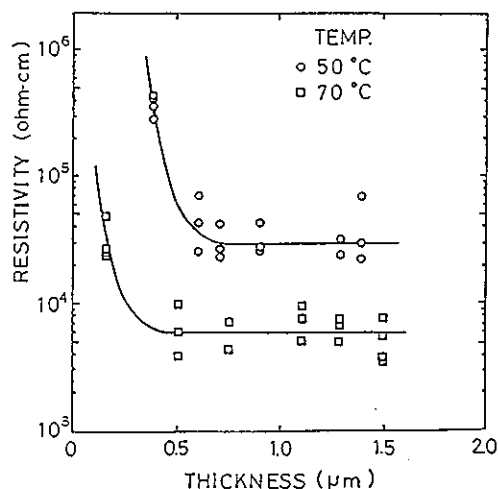


図6. タングステン表面に陽極酸化により生成した膜の電気抵抗

他方、上に述べたように、比抵抗が急激に増加する膜厚は、50℃の場合、約4,000 Åで、それ以下の厚さの膜の比抵抗は $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。また、70℃の場合は、生成される膜の比抵抗は膜厚が1,000 Å程度であっても

$10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満と考えられる。 50°C での値は WO_3 膜の比抵抗であって、真空蒸着法やカソードスパッタ法で作られた WO_3 膜の値と一致する。¹¹⁾ また、 70°C での膜の比抵抗値は図3のX線解析結果からして $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 膜の値と考えられる。さらに、膜厚が $5,000 \text{ \AA}$ 以上の膜の比抵抗値は、生成温度が 50°C 、 70°C 、いずれの場合も、膜厚に依存せず、ほぼ一定と考えられ、それぞれ $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、および、 $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるが、試料表面の膜の位置による値のバラツキが可成り大きい。

図7は陽極酸化タングステン膜の電子顕微鏡写真である。図の(a)、(b)は 50°C 、 8 mA/cm^2 の定電流で酸化した膜の表面を示すもので、膜厚は、それぞれ、 $0.4 \mu\text{m}$ 、 $4,000 \text{ \AA}$ 、および、 $1.3 \mu\text{m}$ 、 $13,000 \text{ \AA}$ である。図の(c)、(d)は 70°C 、同じ電流密度で陽極酸化した膜の表面を示すもので、膜厚は、 $0.5 \mu\text{m}$ 、および、 $1.5 \mu\text{m}$ である。図(a)で見られる表面状態は表面の凹凸が著しく、平滑な面ではないが一樣な膜が生成されていると推測でき、図6に示した膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の高い比抵抗を持つバラツキの比較的小さい状態の膜と符号する。図(b)に示した厚さ $1.3 \mu\text{m}$ の膜の表面も図(a)と同様、表面に凹凸の状態があり、膜厚の不均一な度合は、 $0.4 \mu\text{m}$ の厚さの膜より強いように推測される。なお、図(a)は WO_3 の生成された膜の表面であるが、図(b)は図2から $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も含まれた膜の表面とも推測される。

他方、図の(c)は 70°C で生成した厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の膜の表面で、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ からなるもので、 50°C で生成された膜

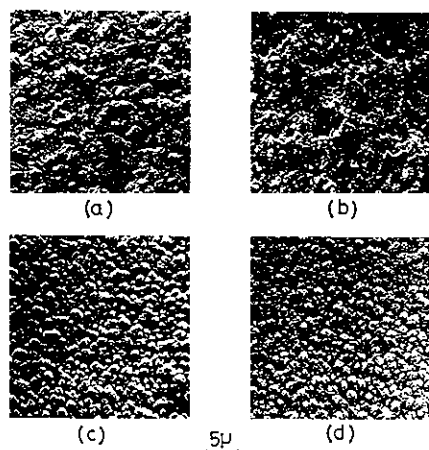


図7. 陽極酸化タングステン表面の電子顕微鏡写真。

- (a)膜厚 $0.4 \mu\text{m}$ 、(b) $1.3 \mu\text{m}$ 、陽極酸化の温度 50°C 。
(c)膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ 、(d) $1.5 \mu\text{m}$ 、陽極酸化の温度 70°C 。

の表面とは明瞭な差異がある。 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は微細結晶粒からなり、その直径は $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の球形のように見える。図の(d)は厚さ $1.5 \mu\text{m}$ の膜の表面であるが、写真で見られる状態は図の(c)と同様で、直径が幾分大きいものがある事が判る。 70°C で生成した膜は 50°C で生成した膜とその表面状態は明らかに異なるのは、 WO_3 と $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の違いと考えられるが、後者は前者に比較し膜質は粗く多孔質であると推定される。

5. おわりに

はじめに述べたように、金属タングステンの陽極酸化膜の生成は膜の生成時の諸条件に強く依存するため極めて複雑である。特に、生成温度に依存する度合は、電流密度、電解液を一定にしても、なお極めて敏感であると考えられる。その様子は図1および図4から明らかである。殊に、表面膜の成長は、温度が一定で WO_3 または、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成する範囲の温度であっても、陽極酸化の時間により生成する膜の質、あるいは、成分が異なる。その例は、図2で判るように、 $17,280 \text{ mC}$ の電荷が注入され約 $17,300 \text{ \AA}$ の厚さに成長した膜は、 WO_3 と $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の両者の微細粒子からなっていると考えられる。この事は図5の膜厚と電荷量の関係を示す図で、 10^4 mC をこえる電荷量が注入されると二つ目の折れ曲りが生じる事が推測される。したがって、金属タングステン表面に生成される膜の生成メカニズムは三つある事が考えられる。同時に、膜の厚さ方向の不均質さは、面方向の不均一さと同様、可成り大きいものと推測される。また、面方向の膜の不均一さは金属タングステン板の表面の均質さを得る事により幾分の改善が得られると思われるが、酸化膜の厚さ方向での均質さを得るためには、定電流を条件としても、今後の精密な実験研究が必要であると思う。

参考文献

- 1) L. Young, Anodic Oxide Films (Academic Press Inc., New York, 1961).
- 2) D. A. Vermilyea, J. Appl. Phys., Vol. 36, 3663(1965).
- 3) B. S. Faughnan, et al., RCA Rev., Vol. 36, 177(1975).
- 4) 谷口敏光, 宮城光信, 電通学会論文誌 Vol. J72-C-II 832(1989).
- 5) 野村滋他, 全上, 862(1989).
- 6) 末富信行, "陽極酸化タングステン膜の性質とエレクトロクロミズム", 山口大学工学部修士論文。
- 7) J. W. Johanson, & C. L. Wu, J. Electrochem. Soc., Vol. 118, 1909(1971).
- 8) G. S. Kelsey, ibid, Vol. 124, 814(1977).
- 9) A. Dipaola et al., ibid, Vol. 125, 1344(1978).
- 10) W. E. Koerner, Trans. Electrochem. Soc., Vol. 31, 221(1917).
- 11) 三宅清司, The Chemical Times, Vol. 127, No. 1, 17(1988).

バイオセンサ (2)

Biosensor (2)

九州工業大学 工学部 教授 理学博士 加藤 安彦

1. バイオセンサ

1.1 生物の認識・識別機能

自然界は多種多様の生物が生息していて、それらが種間や個体間で過酷な闘争や競争を演じている共存場である。したがって、その場に生きる生物にとって、自己との異同、大小、強弱、敵味方、食物、非食物、毒物などを認識し識別する機能は、個体の生存や種の存続にとって必要不可欠である。このように、生物のもつ認識・識別の機能を模倣し、人工化したものがセンサである。

人間を例にとると、人体には感覚を司る器官が備わっている。感覚（五感）と器官の関係は次の通りである。

視覚……目	可視光（多彩な色、遠近、高低、大小、形状など）
聴覚……耳	音波（強弱、高低、音色など）
嗅覚……鼻	気（化）体分子（香気、臭気、種類、強弱など）
味覚……口	可溶性分子（甘味、苦味、渋味、辛味、塩味など）
触覚……皮膚	表面状態（温度、硬軟、粗滑、痛癢、乾湿、快・不快、粘度、麻など）

この他に第六感と称する、脳が支配する心理学、超心理的な感覚がある。これは、多分に学習や経験によって培われ、練磨されるものであろう。

生体内の細胞レベルでは、ミクロな認識・識別機能が働いている。免疫機能がそれであり、免疫細胞が侵入してきた異物を認識して抗体タンパクを生産し、抗体が抗原を識別して破壊する。さらには酵素タンパクが基質を識別したり、補酵素およびインヒビターの識別を行うのも同じ機能であるといえる。

また、バクテリアのような原核生物は、最も下等な生物であるが、これらにも次に示すように、

走光性……	明暗を認識して行動
走熱性……	温度を認識して行動
走磁性……	地球磁場の方向を認識して行動
走化性……	化学物質（栄養素、毒物）を認識して行動

など、人間の五感の原点となる機能が備わっている。

1.2 生物感覚の人工化 — バイオセンサ

センサは、物理センサと化学センサとに大別できる。

物理センサは、

力学的量……位置、力、圧力、速度、加速度、角度、回転数など

熱学的量……温度など

光学的量……光量、照度、色など

電気学的量……電圧、電流など

磁気学的量……磁場、磁束など

音響学的量……音の高低、強弱、音色など

を計測の対象とし、五感の視覚、聴覚、触覚に対応するものが大部分である。物理量の認識は比較的に簡単なので、物理センサの開発は先行している。

これに対して化学センサは、「濃度」だけを対象にする。たとえば、化学センサの典型である pH メーターが水素イオン濃度計であることは周知の通りである。この濃度にしても、人間の五感では液体の場合に味覚で、気体中では嗅覚で対応する。そして、化学センサには対象成分の分離・濃縮といった、手間のかかる前処理操作を一切施さない、という暗黙の前提が存在する。

ところが、濃度を対象にする化学センサは、どんな物質が、どれくらいの濃度で存在するかという情報を正確に与えるものでなければならない。上述の pH メーターの場合は、水素イオンの濃度は測定できるが、酸の種類と濃度は残念ながら特定できない。その意味において、pH メーターは不完全な化学センサと言はざるを得ないのである。化学センサは物質の濃度を対象にするものであっても、物質の種類の特定制も不可欠なのである。

ところが、化学物質の種類と数は膨大であり、その種類だけでも優に数百万にのぼる。そして、常用化学物質とされるものが数万、基幹化学物質といわれるものにも千を越える数が対応する。だから、計測量が濃度に限定されていても、かつ、分類基盤を対象物質だけに限ったとしても、化学センサの種類は膨大な数にのぼるであらう

う。

したがって、人間の味覚や嗅覚を人工化したものは、多種多様の化学物質の濃度と種類に対応しなくてはならないので、それこそ究極の化学センサと呼ぶにふさわしいものとなろう。

バイオセンサは、現在のところ一部例外を除けば、全てが化学センサに属する。「バイオセンサは、生体関連物質を測定対象とする化学センサである」というのが、まずは一般的に支持される定義である。この測定対象は例外を除けば、大部分が有機化合物であり、そして、それらの多くは、複雑な生体成分である。このような物質の濃度を分離や濃縮の前処理なしに、換言すれば、高度に選択的に測定するためには、まず測定対象物質に対する高度の選択的認識性がセンサに要求される。そのためには、特殊な手段を講じなくてはならない。したがって手段に基づいた定義も可能である。すなわち「バイオセンサとは、検出素子に酵素、オルガネラ、生細胞、生体組織などの、生体由来のものを利用する化学センサである」としても、ほぼ誤りのない定義である。

元来、「バイオ」という接頭語は目的の表示にも、また手段の説明にも用いられてきた。他方、「センサ」とか「分析」という言葉の前には、目的または手段を示す言葉のいずれがきてもよいのだから、両者を組合わせた「バイオセンサ」の意味のあいまいさは、いわば当然の帰結であろう。

2. バイオセンサの構成と特徴

2.1 バイオセンサの構成要素

バイオセンサは、生体系の複雑な化学物質と特異的に反応する部位と、その反応によって生じる生成物に由来する物理的变化を感知する部位とで構成されている。前者を「生体識別素子」または「分子認識部位」と称し、後者を「トランスデューサー」または「信号変換部位」と呼んでいる。

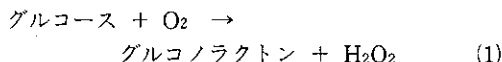
生体識別素子には様々の材料が用いられ、構成されたセンサの名称との対応は、次に示す通りである。

- 固定化酵素……………酵素センサ
- 固定化抗原／抗体……………免疫センサ
- 固定化オルガネラ……………オルガネラセンサ
- 生体組織切片……………組織センサ
- 固定化微生物……………微生物センサ
- その他（固定化細胞など）

また、トランスデューサーとしては、電極、半導体、サーミスター、フォトカウンタなどが用いられる。

2.2 測定原理

図1に示したのは、最も普通のグルコースセンサである。まず化学物質（グルコース）が生体識別素子（グルコースオキシダーゼ固定化膜）で認識・識別され、そこで次のような化学変化を起こす。



その結果、酸素とグルコースが消費され、かわりに過酸化水素とグルコノラクトンが生成する。最後に、トランスデューサー（白金電極）が生成した過酸化水素の濃度に対応する電位に変換するのである。トランスデューサーとして白金電極のかわりに酸素電極を利用すれば、消費された酸素の減少量を測定することで、グルコースの濃度を測ることもできる。

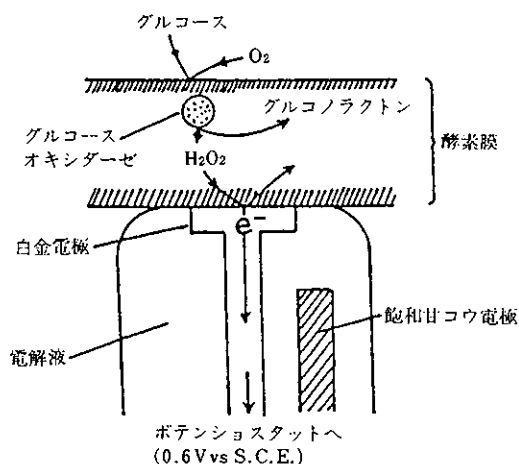


図1. 典型的なグルコースセンサ

このように、バイオセンサは化学変化の前と後で生じる化学物質、補助因子、生成物あるいは二次的な生成物の濃度変化を、トランスデューサーによって電気信号に変換するものである。したがって、バイオセンサは物質の濃度を化学反応量に変換し、さらに電気信号のような単純な物理量に変換して、物質の濃度を測定する装置であるといえる。

化学物質に対して選択的に反応する物質や組織を保持するために、ことに水溶性の酵素などが溶失しないようにするために施す操作を「固定化」と言う。そして酵素を保持した「固定化膜」や「固定化担体」などが作成され、生体識別素子として用いられる。このような固定化膜は、単に酵素の不溶化保持という役割だけでなく、フィルター役目をも兼ね、分子認識部位の選択性を向上

させる場合もある。

また、利用される物理的变化もさまざまである。分子認識部位の反応を、直接または間接的に電気化学反応に導くことができる。あるいは、光化学反応を利用するとしても、最終的には電気的な出力に導かれる。

2.3 分子認識部位の固定化法

生体識別素子の固定化には、表1および図2に示すように種々の方法が開発され工夫されている。酵素を例にとれば、元来、水溶性の酵素を不溶性の有機または無機担体で安定に保持するための操作であるが、勿論、酵素自体の活性は最大限に維持されなくてはならない。

表1. 酵素固定化法の特徴と材料

固定化法	固定化時の失活	酵素安定性	担体材料
共有結合法	大	大	多糖類誘導体 酸アジド誘導体など
担体架橋法	大	大	牛血清アルブミン コラーゲン 多糖類誘導体など
イオン結合法	中	中	多糖類誘導体 多糖類
物理的吸着法	小	小	シリカゲル 活性炭など
包括法	小(大)	中	ポリアクリルアミド ポリ塩化ビニル 多糖類など

表1の共有結合法と担体架橋法を化学的方法といい、他を物理的方法という。固定化法のうちで最も単純かつ簡便、しかも安価なものは物理的方法である。正に荷電した担体（例えばDEAE-セファデックスなど）に負に荷電した酵素を静電結合させたり、疎水結合による吸着法などがある。これらの手法は、固定化操作による酵素の失活が少ない反面、最大の欠点は前者の場合は徐々に、後者では界面活性剤が存在すると、固定化されている酵素が溶出もしくは遊離することである。包括法は、親水性モノマーを架橋して水不溶性高分子とし、その籠構造の中に酵素などを閉じこめる手法である。また繊維包括や微小カプセル包括化も酵素封じ込め法として知られている。特に後者は、微小カプセルが注入可能な人工細胞とみられるため、かなりの注目を集めている。

酵素を水不溶性支持体の表面に、化学的に結合させた実験例は、極めて多数にのぼる。また化学的固定化に用いられてきた支持体材料も有機系、無機系、有機・無機複合系と多岐にわたる。共有結合法では、支持体表面の水酸基、アミノ基、カルボキシル基を、直接または種々

の官能性試薬で活性化して、酵素表面に露出しているリシン残基のアミノ基、アスパラギン酸やグルタミン酸残基のカルボキシル基、セリン残基の水酸基などと共有結合を作らせるものである。媒介結合法と呼ばれる方法もあり、これはスペーサー分子を使用して支持体と酵素を共有結合で繋ぐ方法である。担体架橋法は、コラーゲンまたは牛血清アルブミンのような不溶性タンパクと酵素の混合物にグルタルアルデヒドを加え、三者間に共有結合を作らせて不溶化する手法である。主な固定化法のイメージは図2に示してある通りである。

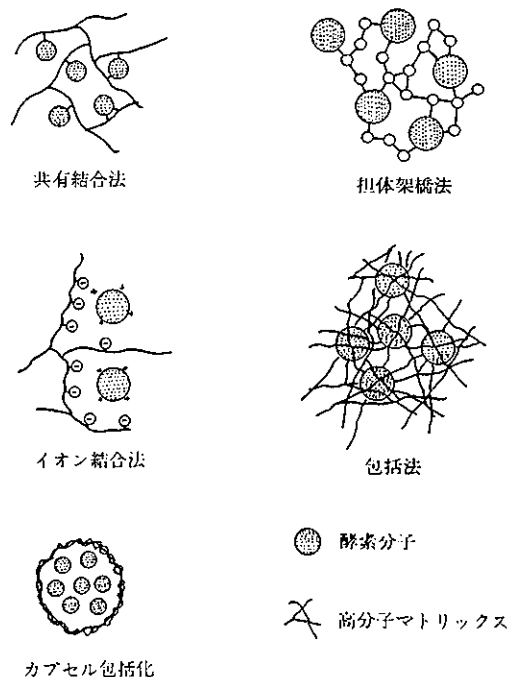


図2. 酵素の固定化モデル

2.4 バイオセンサの特徴

分子認識部位が生体系または生体関連物質で構成されているのがバイオセンサの特徴である。その長所は次の2点である。

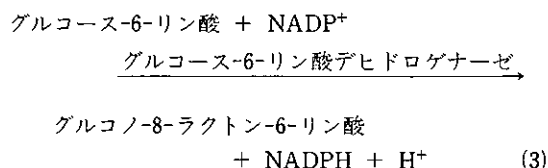
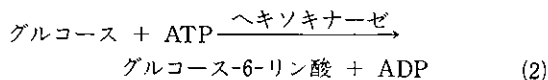
- ①高選択性……前処理操作をしても緩衝液で希釈する程度。着色試料でも測定が可能。
- ②高感度性……極めて微量の試料で、極めて希薄な濃度を検出する。

これ以外にも、さらに次のような長所が挙げられる。すなわち、③操作簡便性、④応答迅速性、⑤自動化容易および⑥記録化可能、などである。これら4つに⑦低コ

ストが加われば、多数試料の日常的な分析機器としては最高の条件を具備することになる。

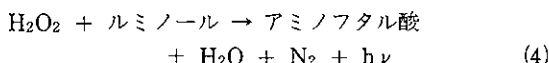
しかしながら、他方では分析測定の上原理上、最も基本的な問題が短所として残っている。すなわち、①精度（再現性）と②正確さ（真の値からの偏り）に関する長期信頼性が不十分である。これは化学センサが等しくもつ宿命であって、分子認識部位が測定対象物質とその都度接触することが測定の基盤であるため、分子認識部位は本来的に「裸」なのである。そのため材質の劣化による精度低下の虞が常につきまとう。

このような欠点はあっても、バイオセンサのもつ多くの優位性が覆るものではない。バイオセンサの実用化はグルコースセンサに始まった。それはグルコースオキシダーゼという酵素が、酸化酵素の中でも飛躍的に安定で固定化にも耐え、基質選択性は十分に高く、しかも高純度のものが安価に入手できたという事情によるのであった。現在、病院で実施しているグルコースの生化学検査でもグルコースセンサが採用されているが、もしもその検査をセンサを用いずに行うとすれば、選択性の点から酵素反応による吸光度法を採用しなければならないのは当然で、代表的なものは次式に示す方法である。



式(3)の反応生成物である NADPH の 340 nm の吸光度変化でグルコース量を定量する。このような方法は、試料の濁りや着色などに影響される。また、手間もかかり、酵素もその都度、使い捨てるので経済的でもない。

それに比べ、グルコースセンサの場合には、応答時間の短縮や安定性の向上などが工夫され、分子認識部位の固定化グルコースオキシダーゼは、通常 1,000 回以上の繰り返し使用に耐える。固定化グルコースオキシダーゼと種々のトランスデューサを組み合わせたグルコースセンサが工夫されている(表2)。表2の測定現象欄の化学的なものは、式(1)の反応で示される酸素消費量、グルコノラクトンおよび過酸化水素などの生成量を、それぞれ直接検出するセンサである。また物理的なものの中の発熱は、酵素反応系の生成熱を検出してグルコースを定量するものであり、さらに発光は(1)式の反応で生成する過酸化水素に次式の反応を適用し、



発光量と過酸化水素量との関係からグルコースの量を求めるものである。

いづれも応答速度が速く、大体、数秒から数分以内で1検体の測定が完了し、測定精度も十分である。多数の試料をかかえた病院の日常的な生化学検査には最適であると考えられる。

参考文献

- “バイオセンサー” ダイヤリサーチ, (1984年) 軽部征夫監修” バイオセンサー最先端技術” シーエムシー, (1987年)
M. D. Trevan, “Immobilized Enzymes” John Wiley & Sons, New York, (1980)

表2. グルコースオキシダーゼを利用する諸種グルコースセンサ

測定対象現象	トランスデューサ	測定範囲(M)	応答速度(秒)*
化学的	酸素消費	酸素電極	$3 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-3}$
	酸生成	H ⁺ 感受性トランジスタ (ISFET)	$\sim 2 \times 10^{-3}$
	H ₂ O ₂ 生成	H ₂ O ₂ 電極	$\sim 10^{-4}$
物理的	発熱	サーミスター	$2 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-4}$
	発光	フォトカウンター	$10^{-8} \sim 10^{-4}$

* 試料液を注入してから定常応答を得るまでの時間。

キノコ類の薬効・食効とその利用(8)

静岡大学農学部 教授 農学博士 水 野 卓

Ⅷ. ニンギョウタケ (人形茸, マツマイタケ, ハゲイロマイタケ, ショウエムタケ, ツツジモタシ)

学名 *Polyporus confluens* Fr.ざるのこしかけ科 Polyporaceae (多孔菌科), たまちょれいたけ属 *Polyporus*

あるいは,

学名 *Albatrellus confluens* (A. et S.: Fr.) Kotl. et Pouz.にんぎょうたけもどき科 Scutigeraceae, にんぎょうたけもどき属 *Scutigeracous*,

ひだなしたけ類 Aphyllophorales

目 次

1. 由 来

2. 子実体多糖の分画と抗腫瘍活性

2.1 多糖の分画精製法

2.2 抗腫瘍活性測定法

2.3 多糖の構造と抗腫瘍活性

3. 菌糸体の培養

4. 菌糸体多糖の抗腫瘍活性

4.1 多糖の調製と精製

4.2 ポリオール多糖の調製

4.3 N-PS の蟻酸分解産物

4.4 抗腫瘍活性

4.5 多糖の構造と抗腫瘍活性

5. 菌糸体多糖の抗潰瘍活性

5.1 抗潰瘍試験

5.2 消化性潰瘍治癒作用

6. 血漿コレステロール低下作用

6.1 動物試験方法

6.2 動物試験結果

文 献

1. 由 来

ニンギョウタケ (人形茸) は, ざるのこしかけ科に属する食用キノコの一つであり, その子実体の形が袖をひるがえして舞う人形の姿を連想して名付けられた (写真1)。

日本をはじめアジア地域, 欧州, 北米にも広く分布している。秋季にマツ林, ブナ林などに群生する。その年の気候によって発生が不定である。現在, 日本では経済的な人工栽培はなされていない。

採集された生鮮な茸は, てんぷら, フライ, 油いため, 和え物, けんちん汁などに利用され, 野生キノコとしては独特の舌触りと風味で人気が高い。

2. 子実体多糖の分画と抗腫瘍活性

2.1 多糖の分画精製法

採集した野生のキノコを直ちに70℃以下で24~48時間通風乾燥してから粉碎する。

子実体粉末を10倍量の85%エタノールにて室温あるいは

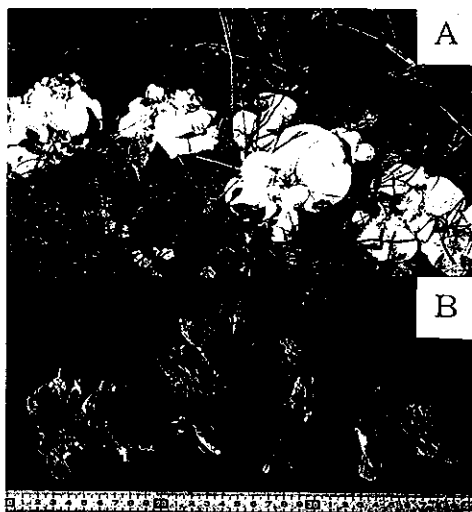


写真1. 野生のニンギョウタケ
生の子実体(A), 同乾燥品(B)

TAKASHI MIZUNO

Department of Applied Biological Chemistry,
Faculty of Agriculture, Shizuoka University,
836, Ohya, Shizuoka 422, JAPAN

- 11 -

Development and Utilization of Bioactive
Substances from Medicinal and Edible Mushroom
Fungi(8); Ningyotake, *Polyporus confluens* Fr.

は80℃位に加温して低分子物質を抽出除去する。得られる抽出残渣を熱水(100℃, 3時間), 1%酢酸アンモニウム液(100℃, 6時間), 次いで5%苛性ソーダ液(80℃, 6時間)によって順次抽出する。それぞれからF I, F II及びF IIIの粗多糖画分を得た。さらに, 粗画分をエタノール濃度分別沈澱法, 等電点沈澱法, ゲル濾過法, イオン交換クロマト法, アフィニティクロマト法などの組み合わせによってそれぞれの多糖を細分画, 精製した(図1及び2)。

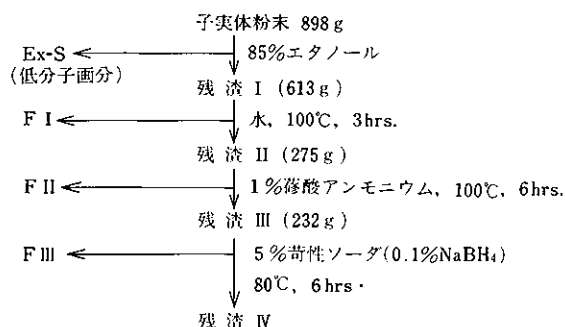


図1. ニンギョウタケ子実体多糖の分別抽出法

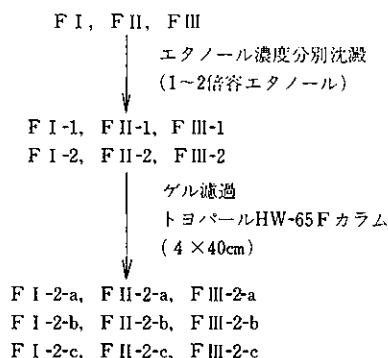


図2. 多糖画分の精製法

2.2 抗腫瘍活性測定法

腫瘍細胞 Sarcoma 180 を7週令のC3H/He, Slc系あるいはICRマウスに移植し, 24時間後から生理食塩水に溶解した検体10mg/kgを毎日1回, 10日間にわたって腹腔内投与(ip)した。

移植後1週間毎に腫瘍の大きさを記録し, 6週間目に

その重量を測定し無処理群と比較し腫瘍増殖抑制率(%)を算出した。また, 腫瘍の完全消失したマウスの頭数及び死亡した頭数を計数した。

2.3 多糖の構造と抗腫瘍活性

子実体から分画精製して得た多糖体の抗腫瘍試験結果を表1に示した。

表1. ニンギョウタケ子実体の抗腫瘍活性多糖類 (Sarcoma 180/C3H/He mice, ip 法)

多糖体	腫瘍抑制率(%)	完全退縮率	死亡率
対照区	0	0/12	8/12
F I-2-a	98.5	6/6	0/6
F I-2-b	97.5	4/6	0/6
F I-2-c	93.0	4/6	0/6
F II-2-a	80.7	2/6	1/6
F III-2-a	82.6	3/6	0/6
F III-2-b	73.8	3/6	0/6

すなわち, 分画精製されたニンギョウタケ多糖のうち F I-2-a, -b, -c; F II-2-a; 及び F III-2-a, -b に比較的高い抗腫瘍活性が認められた。また, 対照区に比べ, 抗腫瘍活性とともに腫瘍完全退縮率, 特にその死亡率は低く良好な結果が得られた。

これら抗腫瘍多糖はいずれもキシロース残基を1~8%, 蛋白を2~4%含有する(1→6)-β-D-グルコシル分岐鎖を持つ(1→3)-β-D-グルカンであった(表2, 図3参照)。

表2. ニンギョウタケ子実体から得られた抗腫瘍活性多糖の理化学的性質

多糖体	全糖*1 % as Glc	蛋白*2 %	構成糖*3 Glc Xyl	分子量*4 ×10 ⁻⁴
F I-2-a	96	2.4	100 3.1	120~100
F I-2-b	73	2.4	100 0.9	90~50
F I-2-c	79	3.5	100 -	30~10
F II-2-a	86	3.3	100 7.6	150~140
F III-2-a	87	3.1	100 8.4	120~110
F III-2-b	93	3.7	100 6.2	100~90

*1 フェノール硫酸法

*2 Lowry 改良法

*3 PPC 及び GC 法

*4 ゲル濾過法(マーカーは標準デキストラン)

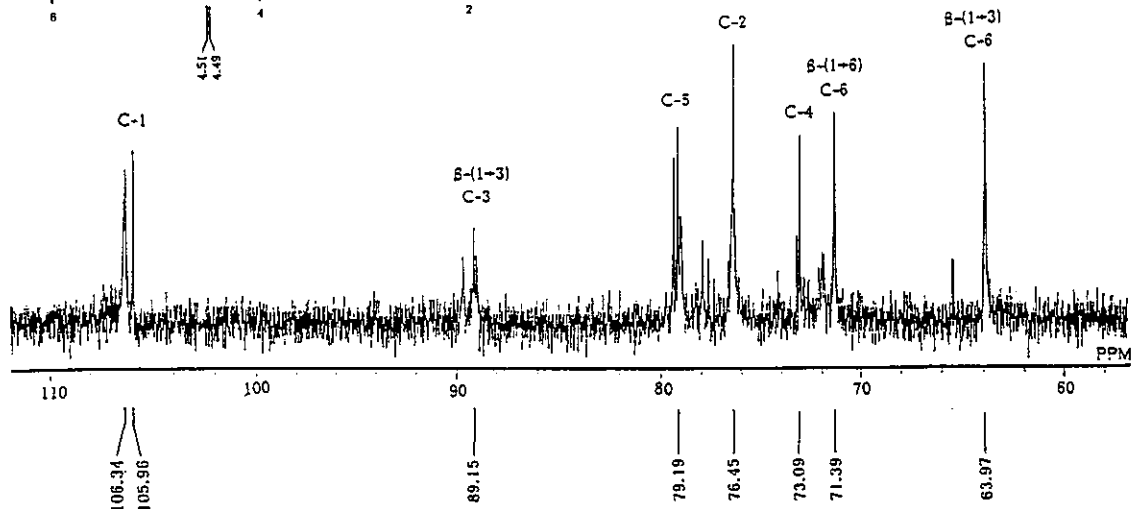
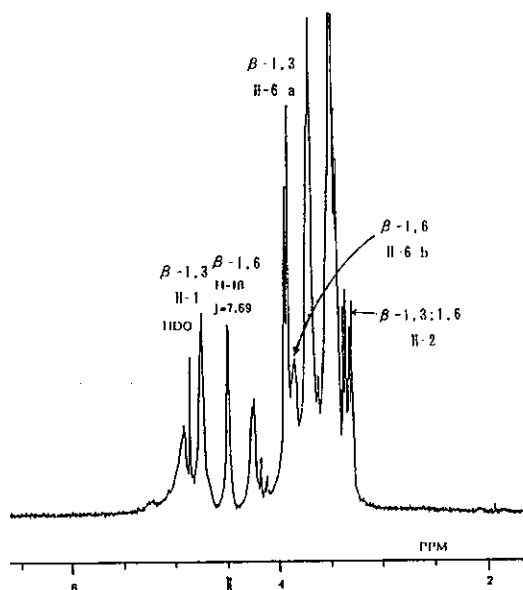


図3. 子実体多糖 FII-2-b の ^1H -及び ^{13}C -NMR スペクトル
(0.3M NaOD 溶液)

4. 菌糸体多糖の抗腫瘍活性

4.1 多糖の調製と精製

菌糸体を含む粘稠な培養液2ℓを100℃、2～4時間加熱処理後、遠心分離、濾過して菌体を除く。得られる濾液に2倍量のエタノールを加えて多糖を沈澱させた。沈澱を流水中で透析してから真空凍結乾燥して菌糸体多糖(N-PS)7gを得た。さらに、0.3M苛性ソーダ液に溶解してから Toyopearl HW-65F カラム(4×40cm)でゲル濾過して精製 N-PS を得た。その理化学的性質は表4にまとめた。

3. 菌糸体の培養

ニンギョウタケ菌糸体の培養は容易であり、他のキノコに比べて生育が良好で、培地に粘質多糖を生産する。人工培地での子実体の発生は困難のようである。

培地：蔗糖15～30g、ポリペプトン1.5～3.5g、酵母エキス1.5～3.5g、硝酸ソーダ8～16g、酸性りん酸ソーダ8～16g、塩化カリ0.3～0.7g、硫酸マグネシウム0.3～0.7gを水1ℓに溶解し、pHを5.0～7.0にしたものを使用する。

培養：上記組成の液体培地200mlずつを1ℓ容三角フラスコに分注し、23～25℃、3～5日間通気培養あるいはロータリーシェーカーを用いて200rpmにて振盪培養すると、菌糸体とともに粘稠な培養液が得られる。

表4. ニンギョウタケ菌糸体多糖 N-PS の理化学的性質

N-PS	
構成成分	多糖：蛋白=100：4.8 w/w
構成糖	Glc：Xyl=100：3 w/w
$[\alpha]_D$	-33.3° (c=0.2, 10% NaOH)
IR ピーク	ν_{max} (KBr) 895 cm^{-1}
^1H -NMR	δ 4.51, 4.49 (d, J. 7.69 Hz)
^{13}C -NMR	δ 106.8, 104.6, 89.2, 80.0, 77.1, 73.4, 72.7, 64.6
MW	120～90×10 ⁴

4.2 ポリオール多糖の調製

N-PS を水に懸濁し、過ヨウ素酸酸化後、水素化ホウ素ナトリウムにて還元することによってポリオール多糖(N-PS-polyol)を調製した(図4)。

4.3 N-PS の蟻酸分解物

N-PS の水に対する溶解性を改善し、抗腫瘍性を増大させる目的で図5に従って蟻酸分解を試みた。

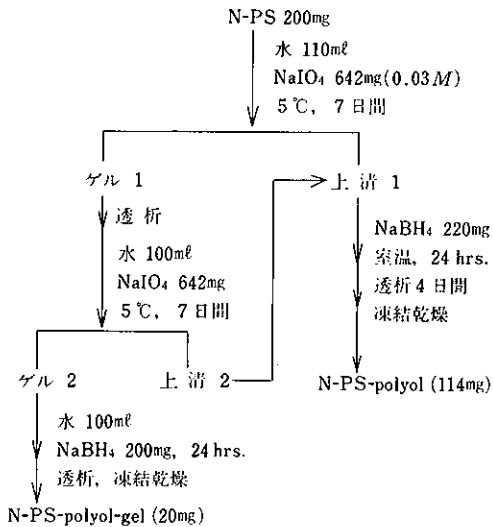


図4. ポリオール多糖の調製法

4.4 抗腫瘍活性

Sarcoma 180/mice, ip 法によって N-PS 及びその誘導体の抗腫瘍活性をスクリーニングし、表3の結果を得た。

4.5 多糖の構造と抗腫瘍活性

ニンギョウタケの培養菌糸体から得られた粘質多糖 N-PS は(1→6)分岐した(1→3)-β-D-グルカンであり(図6, 表4), Sarcoma 180/mice, ip 投与系での動物試験では抗腫瘍活性を示した。N-PS をゲル濾過法によって精製した N-PS-a, -b, -c はいずれもその活性比が原多糖よりも上昇した(表3)。

さらに、N-PS を過ヨウ素酸酸化後、水素化ホウ素ナトリウムで還元することによって得られたポリオール多糖(N-PS-polyol)および N-PS の蟻酸分解産物(N-PS-Fs)にも、原多糖と比較して著しい抗腫瘍活性の増大が認められた。(図5, 表3)

表3. ニンギョウタケ菌糸体多糖及びその化学修飾体の抗腫瘍活性

多糖体	腫瘍抑制率(%)	完全退縮率	死亡率
対照区	0	0/7	8/12
N-PS	56.5	2/6	0/6
N-PS-a	79.1	4/6	0/6
N-PS-b, c	61.3	1/6	0/6
N-PS-polyol	87.0	5/6	0/6
N-PS-polyol-gel	100	6/6	0/6
N-PS-Fs	84.6	4/7	0/7

(略号) N-PS: ニンギョウタケ菌糸体多糖

NPS-a: そのゲル濾過精製画分

N-PS-polyol: その酸化-還元生成体

N-PS-Fs: その蟻酸分解産物のゲル濾過精製体

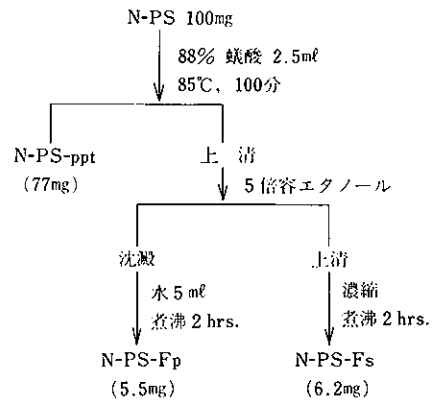


図5. 菌糸体多糖 N-PS の蟻酸分解産物の調製

5. 菌糸体多糖の抗潰瘍活性

従来、消化性潰瘍治療剤として抗コリン作働薬、制酸薬、表皮形成促進薬、抗ペプシン薬、中枢抑制薬、抗ヒスタミン薬、粘膜修復薬などの化学合成薬剤が単品あるいは二種以上配合されて使用されている。これら薬剤の使用には副作用や毒性が問題になっている。

我々は、抗ペプシン作用の強いキノコ多糖体特にニンギョウタケ菌糸体多糖(N-PS)には実験的誘起消化性潰瘍に対して抑制効果のあることをつきとめた⁴⁾。急性毒性(細胞毒性)や副作用が全く見られないのが特徴である。

5.1 塩酸エタノール潰瘍に対する抗潰瘍試験

24時間絶食させた雄性SD系ラット(7~8週令)に被検液としてN-PS、陽性対照液としてフアニリンG(山之内製薬製)を経口投与した。対照群には精製水のみを投与した。

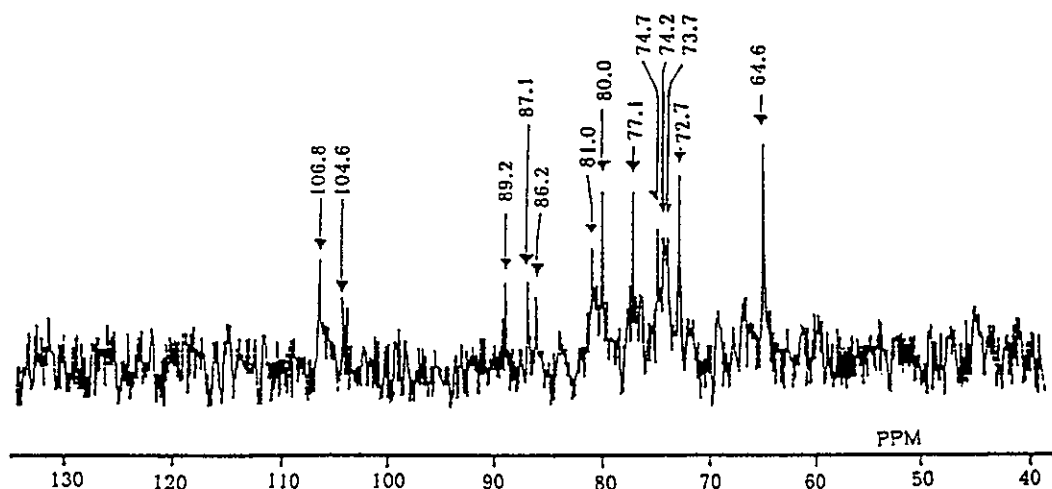


図6. 菌糸体多糖 N-PS の ^{13}C -NMR スペクトル
(0.3 M NaOD 溶液)

一定時間作用させた後150mM塩酸を含む90%エタノール2mlを投与し、30分後にエーテル致死させ、胃を摘出した。胃内に1%ホルムアルデヒド液を注入し、さらに同液中に10分間浸漬した後、大腸部に沿って切断し、実体顕微鏡($\times 10$)にて胃部に発生した粘膜損傷の長さ(mm)を測定し、一匹当たりの長さの総和を損傷係数とした。

5.2 消化性潰瘍治癒作用

動物試験の結果を表5に示した。

表5. ニンギョウタケ菌糸体多糖 N-PS の抗潰瘍作用

薬 物	用 量 mg/kg	粘膜損傷係数 長さ(mm)	粘膜損傷率 %
対 照 群 (蒸 留 水)	5ml	62.4 $\pm$ 10.9	100
ファイナリンG (陽性対照群)	40	29.3 $\pm$ 6.7	46.9
	200	19.3 $\pm$ 5.5	30.9
N-PS	20	43.4 $\pm$ 8.3	69.6
	100	27.9 $\pm$ 8.2	44.7

即ち、ニンギョウタケ菌糸体由来の粘質多糖(N-PS)は、消化性潰瘍治療剤として極めて有効であることが判明した。毒性や副作用は全く見られない。

6. 血漿コレステロール低下作用

ラットにシイタケ粉末を食餌中に混ぜて与えると、その血漿コレステロール値を著しく減少させる効果があることが見いだされ、その効果物質としてエリタデニン(Eritadenine,あるいはLenticin, Lentinacinともいう)(I)、デオキシエリタデニン(Deoxyeritadenin)(II)及び9-(3-カルボキシプロピル)アデニン[9-(3-Carboxypropyl)-adenine](III)が単離された⁶⁻⁸⁾。(図7)

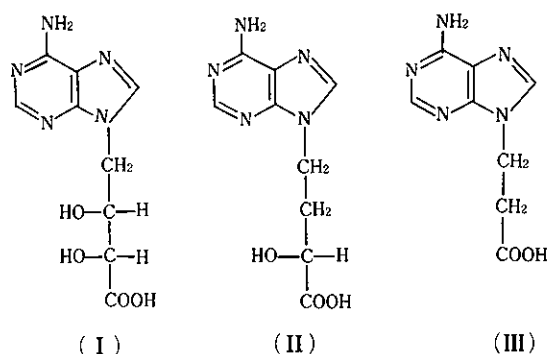


図7. シイタケから得られた血中コレステロール値低下作用物質
エリタデニン(I), デオキシエリタデニン(II),
9-(3-カルボキシプロピル)アデニン(III)

エリタデニンの血漿コレステロール低下機構は生合成抑制とは無関係であり、コレステロールの排泄促進によるものと判断されている。また、シイタケあるいはエリタデニン給与によって血漿 VLDL, HDL が減少することからアポタンパク質と脂肪の結合したりアポタンパク質の形成が抑制される結果、コレステロール値の減少が起きると考えられている。しかし、エリタデニンを与えた場合、肝臓への脂肪の蓄積が顕著であった。

以上、シイタケに見られるラットの血漿コレステロール値低下作用はツクリタケ、キクラゲ、エノキタケ、ナメコなどについては見られない。これはエリタデニン含量が非常に少ないか、全く含まれていないかである⁹⁾。このほか、マイタケやカワラタケの水抽出エキスにも、また、エノキタケ培養菌糸体にも血中コレステロールの低下作用が認められている。(図8及び9)

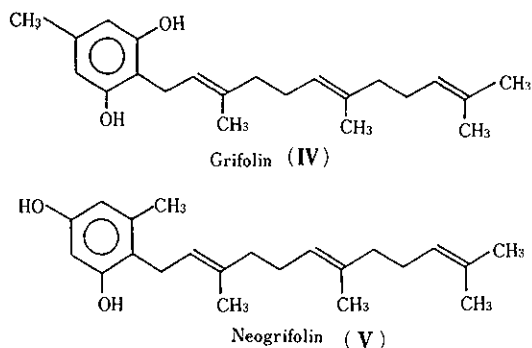


図8. ニンギョウタケから得られた
血中コレステロール値低下作用物質
グリフォリン(IV)、ネオグリフォリン(V)

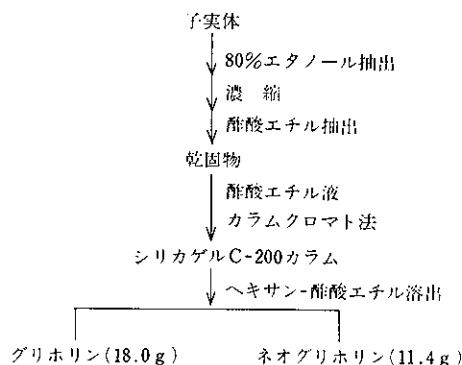


図9. ニンギョウタケ(子実体)から
グリホリンとネオグリホリンの単離

ニンギョウタケ粉末を高コレステロール食(ラット)に添加すると強い血漿コレステロール低下作用を示すことが報告され¹⁰⁾、活性を有する2つの化合物(グリフォリン, Grifolin, IV とネオグリフォリン, Neogrifolin, V)が同定された¹¹⁾。(図8及び9)(IV)と(V)などプレニルフェノール誘導体は、担子菌の産生物中にリボキシゲナーゼ阻害活性を持つ抗菌性物質としてニンギョウタケモドキ科のキノコ(*Albatrellus cristatus*, *A. dispersus* コウモリタケ)から単離されている^{12,13)}。

6.1 動物試験方法

体重110~120 g の Wistar 系雄ラット/SLC に実験食(配合割合、表6)を2週間自由摂取させた。

実験1: コレステロール無添加の25%カゼイン食及びこれに1%コレステロールと0.25%コール酸ナトリウムを添加した高コレステロール食を用い、これにグリフォリンあるいはネオグリフォリンを0.5%、コール酸ナトリウムあるいはネオグリフォリンを0.5%添加した。

実験2: 高コレステロール食に0.5%グリフォリン、等モルのオルシノールあるいはオルシノールとファルネソールを添加した。

飼育終了後、血漿および肝臓の脂質濃度を測定した。また、飼育最後の3日間採糞してそのステロイド含量を測定した。

表6. 試験ラットの飼料配合組成(%)

成 分	基準飼料	試験飼料-1	-2	-3
カゼイン	25	25	25	25
α-コーンスターチ	35.55	30.55	34.99	35.20
シュクロース	20	20	20	20
ラード	10	10	10	10
コーンオイル	2	2	2	2
ミネラル混合物*1	5	5	5	5
ビタミン混合物*2	1	1	1	1
塩化コリン	0.2	0.2	0.2	0.2
コレステロール	1	1	1	1
コール酸ナトリウム	0.25	0.25	0.25	0.25
ニンギョウタケ乾燥粉末	—	5	—	—
グリフォリン	—	—	0.56	—
ネオグリフォリン	—	—	—	0.35

*1 A. E. Harper: *J. Nutr.*, 68, 405(1959).

*2 ビタミンA 30,000 IU, ビタミンD₂ 3000 IU/mg.

6.2 動物試験結果

表7に示したように、コレステロール添加食を用いた試験では、グリフォリンおよびネオグリフォリンはともに血漿コレステロールを半減させたが、コレステロール

無添加食の場合は血漿コレステロール低下作用は見られなかった。ファルネソールは血漿コレステロール濃度を若干低下させたが、グリフォリンの効果に比べて弱く、また、オルシノール単独では有意な効果は見られなかった。従って、血漿コレステロール低下作用の発現にはオルシノールとファルネソールの結合した化合物が考えられる。グリフォリンには糞中へのステロイド排泄促進作用は顕著ではないことから、エリタデニン(シイタケ)とは異なった機構によるものと考えられる。今後の詳しい研究に待ちたい。

表7. ニンギョウタケのラット血漿コレステロール値低下作用

区 分	基準飼料	試験飼料-1	-2	-3
体重増加量 (g/10日間)	55	54	56	53
飼料摂取量 (g/10日間)	121	116	118	116
肝臓重量 (g/体重100g)	4.4	4.6	4.6	4.6
血漿コレステロール (mg/100ml)*	378	138*	180	278
HDL (mg/100ml)	17	—	27	22
LDL (mg/100ml)	361	—	153	256
肝臓内コレステロール (mg/g)	68	52*	60	61

(注) *は基準飼料にたいして試験飼料が1%の危険率で有意であることを示している。

文 献

- 1) 伊藤 均, 志村圭志郎, 隅谷利光, 水野 卓, 成瀬千助: ニンギョウタケ子実体から多糖体を抽出する方法及び当該多糖体を有効成分とする抗腫瘍剤, 公開特許公報(A), 平3-134000, p. 1211~1220(1991)平成3年6月7日, 岩出菌学研究所。
- 2) T. Mizuno, M. Ando, R. Sugie, H. Ito, K. Shimura, T. Sumiya and A. Matsuura: *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 34~41(1992).
- 3) 伊藤 均, 志村圭志郎, 隅谷利光, 水野 卓, 成瀬千助: ニンギョウタケ由来の抗腫瘍活性を有する多糖体を有効成分とする抗腫瘍剤及びその製造方法, 公開特許公報(A), 平3-133934, p. 225~236(1991)平成3年6月7日, 岩出菌学研究所。
- 4) 伊藤 均, 志村圭志郎, 隅谷利光, 水野 卓: 消化性潰瘍治療剤, 公開特許公報(A), 平3-115224, p. 203~206(1991), 平成3年5月16日, 岩出菌学研究所。
- 5) 金田尚志, 荒井君枝, 徳田節子: 栄養と食糧, **16**, 466(1964); T. Kaneda and S. Tokuda: *J. Nutr.*, **90**, 371(1966); キノコの化学・生化学, p. 55~60(1992), 学会出版センター。
- 6) T. Kamoya, Y. Saito, M. Hashimoto and H. Seki: *Tetrahedron Lett.*, **53**, 4729(1969).
- 7) I. Chibata, K. Okumura, S. Takeyama and K. Kotera: *Experientia*, 1237(1969).
- 8) R. J. Suhadolnik: *Induction of Hypocholesterolemia*, John Wiley and Sons, New York, p. 298~310(1979).
- 9) 齋藤衛郎, 安本 健, 金田尚志: 栄養と食糧, **28**, 503(1975).
- 10) 杉山公男, 田中明雄, 佐伯 茂, 河岸洋和, 吉田友史, 坂本秀樹: 1992年日本農芸化学会大会講演要旨集, 農化, **66**, p. 67(1992); 特許出願, P9109181(1991).
- 11) 佐伯 茂, 田中明雄, 河岸洋和, 杉山公男, 吉田友史, 坂本秀樹: 第46回日本栄養・食糧学会総会講演要旨集, p. 32(1992); 特許出願, P9109211(1991).
- 12) L. Zechlin, M. Wolf, W. steglich and T. Anke: *Liebigs Ann. Chem.*, 2099(1981).
- 13) N. Ishii, A. Takahashi, G. Kusano and S. Nozoe: *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 2918(1988).

国際単位系 (SI)

長さや重さの単位を国際的に統一しようと定めた単位のシステム。日本で今、用いているのとは違うため、計量法の改正が必要。例えば栄養のカロリーは存続するか、力の大きさを示す重量キログラム(重さのキロとは別)はニュートンに。圧力の単位はパスカルとなる。

仕事量の表示であるエルグはジュールに、騒音レベルの表示としてなじみが深くなったホンはデシベル、熱量のカロリーはジュールとなる。

尺貫法をやめた昭和41年以来の大幅手直しに困っているのは教育現場と産業界。人の名前と単位がごちゃまぜになる、と先生は頭を抱え、産業界では導入推進のための方策を練っているが、ガスのカロリーは1カロリーが約4.2ジュールとして換算されるなど、厄介な問題を含んでいる。移行までに3~7年の猶予を見込んでいるのも、対応と習熟を待つため。

— 社内報資料通信より —

異聞化学言語考現学

松隈化学技術士事務所 理学博士 松隈 昭

表記の題から読者は如何なる内容を想像されるでしょうか。いきなりクイズ形式で文章を始めましたが実際は化学に関する言葉について問題点を掘り出して雑談的に考察してみようと思います。先ず表記の題そのものですがこれを英訳して下記に註として記していますが、そこには Pseudochemoetymology となっています。題を英語に直訳しようとしても実は出来ないのです。「異聞」は直訳語としてはありませんが、一応 pseudo としておきましょう。「化学」は Chemical または Chemo- でいいでしょう。「言語学」は Philology です。ここで問題は「考現学」になります。私の持っている辞書にはこの言葉はありません。但しこのことはナポレオンが言ったとかいう「我輩の辞書に不可能という言葉はない」ということと次元が同じではありません。考古学という言葉は昔からありますし英語では Archeology と訳すことができます。しかし考現学という語は30年ぐらい前に或る作家が随筆的文章の題に考古学の対の語として用いたのが最初ようです。従って学問的に考古学と対比されるような言葉ではないのです。筆者が造語した Pseudochemoetymology は Pseudo は化学を勉強した人なら知っているでしょうが「擬」と訳すこともあります普通はドイツ語読みのアソイドまたは英語読みのシュードで知られている語で意味は「似て非なる」といったようなことです。しかしここでは「異聞」を Pseudo としました。Chemo は言うまでもなく「化学」です。Etymology は語源学です。言語学ではありません。私がこれから述べることは語源学そのものを掘り下げて論ずるつもりはありません。故に英語の題では Pseudo をつけたのです。しかし Pseudochemophilology とするほどの内容にはなっていないのでこのようにしました。

このように一つの言葉で或る事を表現するとき、その表現が表現者にとっては完全であると考えられたとしても受け取る側にとっては同じニュアンスで取られるかどうかは疑問があります。例えば英語の I に相当する日本語は私(わたし、わたくし)、俺、僕、我輩、拙者、小

生、吾人、自分、それがし、あたい、あっし、あて、あっちなど標準語、階級語、古語、方言の一部の例を示してみたが非常に沢山あります。そうしてこれらは状況によって使い分けられるのであってどれを使ってもよいという訳でないことは御存じのはずです。一方動物の駱駝は日本語では一つのイメージしか浮かばずせいぜいひとこぶらくだとふたこぶらくだの動物学的区別をするぐらいです。しかし駱駝を生活の友としているアラビヤ人は26種類の呼び方をしているということです。このことから駱駝に対するアラビヤ人の心の片鱗を想像することができるもののその本質については窺い知ることは不可能に近いでしょう。同じような例をさらにあげますと蒙古の人達は馬を表現するのに40以上の言葉があるということです。それは彼らが小さな子供のときから馬に乗って遊び、移動し、馬と共に生活してきたからです。故に馬に対する愛着は日本人にとっては到底理解し難いぐらい深いものであると言えます。またエスキモーの人達は氷または雪に付いての極めて多くの単語をもっているということです。一方日本人は雨については五月雨、霧雨、夕立、愁雨、春雨、秋雨、梅雨、夜雨、小雨、大雨、通り雨、豪雨などの言葉がありますがこれらを文法的に外国語に翻訳することは可能であるもののその心を表現するのはきわめて困難です。

次にこのような事に関した単語以外のいくつかの例を示してみよう。昭和20年の終戦によってアメリカ軍が日本に進駐してきて間もない頃、或る日本人がアメリカの軍人の自宅に招かれたとき、その日本人はお世辞のつもりでその夫人に「あなたは鶴のように美しい」とほめたところ顔を真っ赤にして怒ったとのことでありました。日本語では鶴はお目出度い動物であり、鶴のように美しいということは気品のある美しさを意味します。その日本人は理由がわからなかったが取敢えず謝って書いて、帰宅後いろいろと調べたところ鶴すなわち Crane はアメリカにおいては俗語で娼婦すなわち当時の言葉でパンパンを意味し、最低の表現であることを知ったとい

うことです。このように比喩を引用して翻訳することはいろいろと問題があると思います。

今のは悪い例ですが今度はよい例を紹介しましょう。やはり戦後のことですが東京裁判において或る弁論者、それは検事か弁護士かあるいは裁判官かは忘れましたがいずれにしてもアメリカ人の弁論者がシェクスピアの文を引用して論じたとき英語をロシア語に同時通訳する人はこれを直ちにプーシキンの詩を引用しながらロシア語に翻訳したということです。このことはすばらしい同時通訳として世界的に有名になったことでした。しかし考えてみますとシェクスピアの文とプーシキンの詩の両者の言っていることがよく似ていたのでしょうか完全に同じとは思われません。

平成2年4月29日の読売新聞の日曜版を読んでいましたらそのなかの「まんだら人生論」に次のような文がありました。禅の言葉に「大道長安に透る」という語があるそうです。長安は中国、唐の首都であり、透るとは通じるといった意味です。したがってこれは、「すべての道が長安に通じている」ということで、その意味はわたしたちの日常茶飯事がすべて禅への悟りへの道だということです。これは中国、唐の時代の僧侶趙州（じょうしゅう）の言葉なのです。一方シーザーが言ったかどうかは確認していませんが「すべての道はローマに通ず」という言葉があります。この言葉を物理的に解釈しますと前記の長安をローマに置き換えることにより完全に同じ意味になります。しかし「大道長安に透る」は禅の思想を根底としているのに対して「すべての道はローマに通ず」は征服者の奢りの言葉であり到底同義語とはいえません。

化学において蒸留という日本語と Distillation という英語は完全に対応します。また池と Pond も一応訳語として一対一に対応しますが類似した言葉として水溜り、Puddle; 沼, Marsh, Swamp, Bog; 湖, Lake; 海, Sea; 大洋, Ocean のそれぞれの区別は微妙に異なるでしょう。これが古池となると一応 Old pond と訳すことはできますが意志の疎通としては現実には無理な訳でしょう。さらに「古池やかかわず飛び込む水の音」となりますとなにかいawanやということです。

ちなみにこの芭蕉の句の英訳を示しましょう。

The old pond:

A frog jumps in, ……

The sound of the water.

この句の英語への翻訳だけでも百を越すといわれていますが、この翻訳は日本人を妻とし、日本在住は40年を越え、鈴木大拙に師事したイギリス人ブライスの訳であり、はたして英語を母国語とする人に芭蕉の心を理

解させることが出来るのであろうか。私は極めて疑問に思うものであります。

日本語の比喩の一つに「猫に小判」という言葉があります。この言葉は恐らく江戸時代かあるいはそれ以前に庶民の会話から作られたものではないかと筆者は想像しております。この言葉に相当する英語は研究社の英話大辞典では Caviar to the general となっています。これはシェクスピアの書いたハムレットの2-2-457からの引用です。意味は「庶民に与えられたキャビヤ」という意味で、高価すぎて俗受けしない逸品ということです。同じような意味の格言としてラテン語で Margaritas ante porcos すなわち豚の前の真珠という言葉があります。これはフランス語では Ne jetez pas des perles devant les porceaux と訳されます。これは聖書のマタイ伝7-6「聖なる物を犬に与ふな。また真珠を豚の前に投ぐな。恐らくは足にて踏み付け、向き返りて汝らを噛みやぶらん」のなかの「真珠を豚の前に投ぐな」を引用しています。最近では日本語としても「猫に小判」と同じ用法で「豚に真珠」という語が使われます。しかしこれらの言葉はそれぞれ微妙にことなります。このことを一言で表現するのはきわめて困難ですが一部について考察してみます。まず日本語の「猫に小判」ですが猫に小判をみせても全く反応せず知らん振りをしているだけであることを表現しています。しかし「豚に真珠」はその原典の聖書によれば、豚は真珠に対しその価値は認めないが無関心ではなくその真珠を踏み付け、さらに投げた人に対し襲い掛かってくるとしています。実際に豚が真珠に対して常にこのような対応をするかどうかは別としても、聖書を基盤にした教養を持っている欧米人にとってはその引用した原典が頭のなかに入っていることによるニュアンスは当然相違しているはずである。

また週間朝日の平成2年5月18日号の日本語相談欄における投書からひとつ引用してみます。まず問の主文を紹介しますと次のようになります。

私（すなわち投書者）は以前、大学の理工学部に通っていました。他学部の教授達と委員会で会議したとき、「一定の」という言葉が理系と文系では全く違った意味に使われていることに気がきました。化学などの理系においては「一定の」という言葉は文字どおり「変化しないで定まっている」という意味につかいます。ところが法経系の人には「一定の成果を収めた」というように「或る程度の」ぐらいの意味に使うようです。以下略。

これに対し回答者の大岡信氏はつぎの様に述べています。「一定の」を「ある程度の」の意味に使う言い方が流行したのは、たぶん1950年代末期から70年代初期に学

生運動全盛期のころ、どこが発生源かはわかりませんが、たぶん労働組合か、学生運動家か、あるいはそれらをおった大学教師あたりからと推測して誤りはないと考えられますといわれています。当時広場などで大きな音でがなりたてているマイクから連発される「一定の評価を与える」とか「一定の成果をあげたと認める」という言葉を聞いて違和感を強く感じました。ここでの「一定の」は当然「或る程度の」の意味になりますが、さらにその前後の言葉を考慮して詳しく考察しますと、「あまり出来はよくないがまあまあである」ととれるように解釈され、しかも権威主義的なニュアンスをもっています。したがって「或る程度の」の意味の使い方は、本来は誤っていると断定できます。ところが昭和63年秋刊行の国語辞典大辞林では「一定の」の語彙の第3番目の意味として「ある程度のレベルを保っている。ある程度の評価できる。」があるとしています。このようにして「一定」イコール「ある程度」が権威ある辞書によって最近正当化されてしまいました。(文章は多少変換しています)

また「This is 読売」平成4年4月号の朝倉敏夫氏の投稿で日本共産党を批判している文のなかで、同党が発表した論文「チェコスロバキアへの五カ国軍隊の侵入問題と科学的社会主義の原則の擁護」いわゆる10.1論文に「一定の不正確な論及」という語があるとのことですが、この「一定の」は明らかに「或る程度の」を意味しております。共産党の論文にはこのほかにも頻繁に一定をこのような意味で使っているようです。

たまたま同じ「This is 読売」平成4年4月号に童門冬二氏が織田信長の論評の文で、彼は常に「死のうは一定」という小唄を愛していたとのこと。この言葉の意味は「死ぬことだけは決まっている」ということであり、ここでの一定は上述の科学的および社会的な使い方とはいずれもこととなりますが、少なくとも死ぬ時が一定であるという科学的な使い方でないことだけは明白であるといつてよいでしょう。

もう一つだけたとえ話をしてみます。現在世界の空の旅に最も活躍しているジャンボジェット機についてのべてみましょう。この旅客機を開発したボーイング社の社員はその開発時期においては Jumbo の愛称で呼んでいたようです。この言葉は19世紀末当時のロンドン動物園から米国に送られたサーカスで人気を呼んだアフリカ象の名前に由来しています。そうしてその名前の由来はアフリカ原住民の象を意味する言葉 Jamba からきています。それはともかくアメリカ人は Jambo という言葉を太いものとか大きいものとして表現してはいますが、そのニュアンスは日本語では「太っちょ」とか「おでぶち

ゃん」といった言葉に対応し、アメリカにおいてはあまり品のよい言葉ではないのです。ゆえにジャンボというのは日本だけで欧米においてはその型式名である747 (Seven four seven) を使用しています。そのジャンボもスワヒリ語には「こんにちわ」の意味になります。そのこんにちわをアラビア語で言えばアంతاアホウヤとなります。ただしこれは最高に尊敬の意味をもった挨拶です。そうしてこれに対しての最も丁寧な返答はワテカテアホウヤとなります。これらの挨拶がギリシャのアテネでされたとしてその二人がそれではレストランに入って食事をしようということになったとしますとそこはタベルナなのです。さてどうしたらよいのでしょうか。

閑話休題、そろそろ化学に関する話にしましょう。

化学の分野においては今迄示してきたような問題点はあまり多くないと考えてよいでしょう。しかしそれがゼロではなく稀に遭遇します。まず著者の経験からお話しましょう。

私はアメリカ化学会発行の Chemical Abstracts (CA) の抄録を30年以上しております。この間1000報以上の日本の報文を紹介してきました。無論その内容を出来るだけ正しく伝える努力をしてきたつもりです。しかしあとからふりかえてみますと汗顔の至りであったことも経験しました。報文が英語の場合、または抄訳文だけでも英語の場合はあまり問題はないのですが、全く日本語だけの場合は時としてとんでもない抄録をすることがありました。これを過去形で申ししたのは抄録を始めてからしばらくは報文雑誌のいくつかをまるごと担当することになっていました。私の専門とする有機化学の雑誌は抄録が容易ですから既に抄録している人がしっかり抱えてはなしません。それで抄録しにくい雑誌を担当することになりました。その分野は繊維、窯業、石油、電気化学などでした。或るとき電気分解に関する報文を抄録することになり、スラスラとでもないですが、一応困難もなく英文抄録をつくりました。そうしてアメリカに送りました。しばらくして CA から手紙がきて「水銀が析出するのは Cathode であり Anode に析出するのはおかしい。」と書いてきました。私はその時点で未だ気が付かず早速著者に電話し、「自分は貴殿の報文を抄録して CA に提出したところ水銀が析出するのは陰極であり陽極に析出するのはおかしいと書いてきたが実際はどうか」と尋ねました。そうしたらその人は「それは CA の方が間違っている。その反対である。」ということでした。それで私は CA に「著者に直接電話で問い合わせたがまちがいない。」英語で手紙の返事しました。折り返し CA から手紙がきて「著者に電話で問い合わせて確認した

のなら事実でしょう。そのままCAにのせまう」とありました。その最終的な返事がきて半年ほどたった或る日、道を歩いていてはっと思ひあたりました。そうなのです。Cathodeは陰極であって陽極ではないことです。筆者は小学校5年のとき既に百科事典をみてカソードは陰極、アノードは陽極と覚えていました。しかしこのCA抄録を書く時点ではCation=陽イオン、Anion=陰イオンという言葉が先行し、Cat---=陽、An=陰という先入観念が支配していました。それでCathodeは陽極、Anodeは陰極と思い込んだわけです。

日本語では陽イオンは陰極に、陰イオンは陽極に析出するのですが、英語(欧米語)ではCathionはCathodeに、AnionはAnodeに析出するのです。この訳語の逆転を忘れてCAに事実と反対のことを抄録してしまったわけです。

次に筆者がCA抄録を読んでそれから原報を求めたとき上述のような問題にぶつかったことがあります。即ち10-アミノデカン酸を合成しようと思いCAを調べたところ、1950年ごろスペインの文献にあると記述されているのをみつけました。早速その著者に手紙を書きました。このとき英語で出したら無視されることもありますのでスペイン語で書きました。案の定、航空便ですぐに返事がきて、筆者の読みたいと思っていた文献の別刷が同封されていました。ところがその別刷をいくら読んでも10-アミノデカン酸の記述はみあたりません。そのかわり2-アミノデカン酸はAcido α -aminocapricoの名称でその合成法が記載されていました。このことからこの文献の抄録者は α -アミノカプリン酸すなわち2-アミノデカン酸において α -はローカント1すなわち分子末端と考えたが一方は既にカルボキシル基で埋まっているのもう一方の末端メチル基を α -としてしまったため10-アミノデカン酸としたように思われます。

ここでおことわりしておきますがCAは科学的真実を伝えるのが使命ではなく、文献に報告されている事実を伝えるのが使命なのです。この時抄録者が勘違いをして誤った抄録をした場合——上記の2例がそうですが——もありますが、著者自身が誤った事実を報告に書きますとそのまま抄録されます。但し抄録者がその誤りに気が付きますと、抄録者のコメントとして付言することは出来ませんが、誤った報告はそのまま抄録にのせなければならないことになっています。しかし実際にこのようなコメントをつけた抄録をみたことはありません。

誰にでも真実でないと簡単に見破られるような報文が発表されることは減多にないでしょう。しかし専門家が読めばこれはおかしいのではないかというような報文は

ときどき見掛けることができます。次にこれに関する一例を具体例ではなく一般的な例で示してみます。

CAの化合物索引をみますとp-Hexylphenolとかp-Nonylbenzenesulfonic acidのような合成の比較的困難な化合物が少なからず見付けることができます。それでその原報を見ますと合成洗剤やその原料などにつかわれていることがわかります。ここでよく注意してみますと原報ではp-n-Hexylphenolやp-n-Nonylbenzenesulfonic acidを使用しているのではなく、単にp-Hexylphenolやp-Nonylbenzenesulfonic acidを使用しているのですが実はこれらのアルキル基は直鎖ではなくsec-またはtert-の筈なのです。ところがこのような洗剤の研究者の分野ではn-, sec-, tert-といった細分化した表示をする習慣が無いため単にHexylとかNonylとかいった表示しかしないのです。一方CAでは単にC₆アルキルであるHexylと直鎖ヘキシルであるHexylとの区別をしないで両方とも単にHexylとし、しかもHexyl即ちn-Hexylと定義してしまうために起こる混乱であると考えております。即ちこれがCAに抄録された時点では直鎖かどうかは別として単にC₆としてのHexylであったのが索引作成の時点でHexylとされそれが自動的にn-Hexylと認識されてしまうという問題があるのです。

このように原報の記載も抄録の仕方も誤りはないにもかかわらず、実際には未だ誰も合成していないかもしれない化合物がCAに何十、何百、あるいはそれ以上登録されているのです。このような事情をよく認識してCAをみないと大きな過ちをおかすことになります。

(以下続く)

くすりの文化交流(22)

— 地球の永遠性 —

日本薬史学会 薬学博士 根本 曾代子

オゾンの対策

周知のように、地球(earth)は、太陽系の9惑星の一つで、4億年前に太陽系に列したと伝えられている。太陽から地球の距離は、1億4,950万4,201キロメートルで、地球は365.256日で太陽を公転して四季を生じ、自転によって昼夜の別を生じる。問題のオゾン層は、地球の上層部30キロメートルの部位に存在する。

オゾンの有害性が近年国際的に重視されるようになったのは、周知のように、企業の発展に伴って、熱帯雨林の伐採が急増したため、オゾン層の破壊による地球の温暖化が人類の健康障害に及ぼす影響が、国際的な問題提起に発展した。

対策を協議する先進7カ国の地球サミット(環境問題首脳会議)が6月にブラジルで開催を前にして、日本でも首都圏での対策が協議されて、地球の温暖化防止対策に協力を惜しまない。

太陽系の真理

平成4年(1992)は、4年に1度の閏年で、2月は29日が最終日であった。暦(カレンダー)は言ってみれば、地球と太陽と太陰(月)の合作による必然の原理であるが、遠い歴史の背後に、地球や天体の秘密を解明した先人の知性が、ほのぼのと時代を超えて、星の輝きのように伝わってくる。日・月と火星、水星、木星、金星、土星の5つの星を当てはめた7曜表の案出は、不変の真理である。

ところで、現在、世界共通に通用されている太陽暦、すなわち、グレゴリオ暦 Gregorian calendar は、ローマ法王グレゴリウス13世(在位1572~1585)が1582年に、旧制のユリウス暦を改正して制定したものである。

ユリウス暦は紀元前46年、当時ローマの執政官であったユリウス・カエサルが、エジプトの天文学者ソシゼネスに作成させたというユリウス暦を改正したものといわれる。

その原理は、1年を365日6時として、4年目に1回の閏年とするために、ユリウス暦では400年に100回の閏年

となる。これに対して、グレゴリオ暦は97回の閏年ということになる。

日本の太陽暦採用は苦肉の策で、旧暦の明治5年(1872)12月3日を明治6年(1873)1月1日に改暦して、官吏の12月分給料を帳消しにした。

生命科学の理念

日本に暦法が始めて大陸から渡来した発端は538年、百済から仏教が伝来した故事にさかのぼる。百済から援軍の要請に応じた見返りとして553年、百済より医博士、暦博士、易博士らの指導者が派遣された。

更に推古天皇の602年、百済から太陰暦の暦本および天文地理書等が献上された。それまで生活を律する一定の時間体系の基準がなく、経験によって、太陽や月や星の天体の運行を主体とした生活状態が、暦法によって、



法隆寺金堂 薬師如来像(国宝)

判然とした目標を得たことは、大きな文化の進歩であった。

こうして推古天皇の604年、月の運行に基づいて作られた太陰暦（^{ハルビツ}暦日）が採用されたことは、歴史的に画期的な進展であった。摂政の聖徳太子の睿智が背後に光っている。太子は607年、奈良に法隆寺（世界最古の木造建造物）を建立、金堂に本尊の薬師如来像を祀った。

太子は仏教の開祖、釈迦 Sakya（前566～前486）に深く帰依していた。釈迦はインド・ヒマラヤ南麓のクシャトリア（王族）のカピラ城主の後嗣で何不自由ない生活に甘んじせず、悲惨な奴隷の窮状を座視するに忍びなかった。

衆生（一切の生物）救済の一念発起して、王家の地位を捨て、難行苦行の末、宇宙の真理を把握する覚りを開き、仏教の開祖となった。

釈迦が説いた、インド哲学を象徴する深遠な原理は、端的には理解できないが、要するに、自然現象の変化あるいは飲食物等によって、心身の平衡、障害などに波及するという相関関係を説いたものであった。言ってみれば、現代の生命科学の基本的な理念に通じる合理性が相関される。

ちなみに、釈迦は、孔子、アリストテレス、キリストとともに、世界四聖の一人であることは周知の事実である。

なお、仏教はキリスト教、回教（イスラム教）とともに世界三大宗教の一を占めるとともに、信者は最も多い。

釈迦が菩提樹下で真理探究に耽った疲れを牛乳で癒やしたという故事にならって、聖徳太子も牛乳を滋養剤として賞用されたので、乳牛を飼育する牧場が設置された。

釈迦の功德をあがめて、インドでは牛肉を食用にすることはなかった。必然的に日本でも仏教ではいわゆる“四つ足もの”として、牛肉の食用は明治以前には一般に禁忌されていた。

ドイツ医薬の導入

仏教による禁忌の牛肉は、外圧による開国によって、美味の薬用という名目で次第に普及した。幕府管轄の西洋医学所（東京大学医学部の前身）には、牛肉丸という名目で薬棚に置かれていたが、内容は空であった。

近江牛は美味で、藩主の井伊家からは、将軍家に滋養品として献上し嘉納されていた。

徳川15代将軍慶喜が、世界の状況から大政奉還の挙によって、王政復古の親征の詔とともに、慶応4年（1868年7月17日、江戸を東京と改称、9月8日明治と改元）3月14日、内外に五箇条の御誓文を發布して、新しい日本国の方針を公示した。

こうして急速な新旧交替の制度改正の中で、医学薬学はドイツを範とすることが規制されて、明治4年（1871）

8月、ドイツ人ミュルレル L. Müller（外科）とホフマン T. E. Hoffmann（内科）が、それぞれ夫人同伴で、神田和泉町の旧大名屋敷跡の東校（東大医学部の前身）に到着した。

両氏の第一印象は、後年、ミュルレル氏が帰国後に著わした回想録に記載されている。大名屋敷跡の教場と病院は不備かつ不衛生で、300人余りの学徒は年齢も学力も統一がなく、畳敷きの教室で雑然としていた。ミュルレルの指示で、応急に学生を全員退学させるとともに、襖や障子や畳を取り除いて、机に腰掛け式の教室に改造した。

その間、新しい学習要項を予科2年本科5年に定めて、それぞれ学術試験を行い、学力に応じて、予科・本科の入学を許可した。

教科の規定に伴って、予科教師3名、解剖学教師1名、病院薬局薬剤師1名の教育担当者の追加雇傭を政府当局に請求した。

近代医学薬学の事情に未知の政府当局は、財政困難の実情から予算を上回る失費に困惑を隠せなかったが、国民の保健衛生に関する基本政策に積極的姿勢を示した。

すでにミュルレルらは着任早々の要請で、外人教師では最高の600円の月給が支給されていた。この額は当時最高給の太政大臣三条実美の800円に次ぐ高給で、文部卿（後の文部大臣）を上回る高額であった。日本人教授の平均給料は70円位で、しかも先述回の優越感から、教育に関しては日本人教授の介入はもちろん、文部卿でも一目をおく権限を主張し容認されていた。外人教師の月給は、以後300円以下に減給された。

薬剤師ニーウエルトは明治5年（1872）11月ドイツから来任して、それまで病院の医局で医師が調剤投薬していた慣習を指摘して、新たにドイツ式薬局の設営に尽くした。薬局を整備して、局員の指導に努め、日本で初めてドイツ式薬局の模範を示した。3年間の任期を終えて帰国に際し、政府より種々の記念品がその労に対して贈られた。しかし、せっかく基礎を築いた医薬分業方式の典型も、彼の帰国後はまた医局に統合されてしまった。

明治天皇 牛肉を召し上げる

明治天皇は嘉永5年（1852）9月（新暦の11月3日）に、孝明天皇の第二皇子として生誕された。天資英明で、内憂外患の維新の動乱の中で、慶応2年（1866）12月25日、御父孝明天皇が崩御された。

年が明けて慶応3年（1867）1月9日、16歳で122代の天皇に即位された。前述のように世界の大勢に抗し難く、政権を把握した徳川幕府は挫折し、居城であった江戸城を明け渡した。

若き英明な天子は、1000余年の王城の地であった京都の雅びの風土に愛着を残しながらも、政治の中心を江戸に遷都を決断された。明治元年(1868)10月、江戸城を皇居と定め、東京城と改称された。次いで翌明治2年3月、本格的に東京遷都が行われ、皇居と定められた。

宮廷の医療は、京都御所ではもっぱら従来の漢方医が担当していた。しかし、政府は戊辰の役で傷ついた将兵の外科治療を漢方医が忌避したことから、応急に英国公使の厚意で公使館付きの外科医を起用した。

もともと政府の要人の多くは薩長出身で、倒幕の主旨に“攘夷”を掲げた論策から、政権を手中に収めたといっても、一応の了解を世人に公表する必要に迫られた。こうして慶応4年(明治元年)3月7日、「以後、西洋医学を採用する」旨の公示を行なって自己釈明している。

こうして政府は、皇室の医療にも西洋医学の採用を図り、明治元年(1868)オランダで医学を修めて留学から帰国した緒方惟準を、皇室の最初の西洋医学の侍医に任じた。惟準は緒方洪庵の嫡子で、緒方知三郎東大医学名誉教授、緒方章東大薬学名誉教授兄弟の父である。

次いでドイツ医学を採用した政府は、ドイツ人の内科医ホフマンを天皇の侍医に推薦した。ホフマンは天皇に滋養のために牛肉の食用を推奨したといわれる。雅びの京都の淡白な味覚に比べて、躊躇されたと推測されるが、国民に範を示すという帝王の配慮から、侍医の指示を受容された。

牛肉とうなぎ

ホフマンは医学学校寄宿舎の食事の粗末な献立の改善を命じた。朝食は味噌汁に香の物ぐらいに過ぎなかったのが、朝から100匁(375グラム)余りの肉料理で、昼は肉のソップ(スープ)で、夜もご馳走づくめで、学生はびっくりするやら大喜びであった。

当時は生活水準が低く、栄養状態もよくないために、

乳幼児の死亡率が高く、青少年の脚気や結核は悩みの種であった。脚気という病名も今は死語となったが、当時は原因不明の病気で、西洋医と漢方医の間で、脚気論争が交わされたが、結論が出るに至らなかった。

しかし、白米に原因があるらしいことから、民家では毎月1日と15日に赤小豆飯を炊く習慣があった。後年、栄養学的に赤小豆にはビタミンBが含有されていることが判明して、脚気の病因がビタミンB欠乏症によることが判明した。

軍隊でも兵士の脚気対策に麦飯にしたところ、患者が減少したというデータが示された。このビタミンB研究の論拠は、米糠成分オリザニンを含めて内外学者の論点になった問題で、またの機会に譲りたい。

とにかく夏は紫外線の強い照射を避けて、栄養を充分摂取するとともに、適度の運動によって、体力の増進を計り、秋の活動に備えておかねばならない。

牛肉の食用のエピソードから、夏の栄養摂取には、“土用の丑”の代名詞のように、暑気の栄養補給に、“うなぎ”を宣伝しているのは、考えてみると、“丑”はすなわち牛で、牛肉の代用の意味にとれる。江戸時代、牛肉の食用が仏罰に当たるような気おくれから、牛に代えて、うなぎの栄養を案出した智者の機知が連想される。

うなぎの産卵は深海であるが、日本では産卵場所は不明といわれる。ヨーロッパ、アメリカのうなぎの産卵場所は大西洋の中央部という。

うなぎは古くから日本に知られていたことは、万葉集(759)にも載っている。既に夏の栄養食品であったことは、万葉集巻16の次の歌が物語っている。

“夏痩せによしというものぞ、むなぎ(うなぎ)取り召せ”

当時は、うなぎを“むなぎ”と言っていた。

〈編集後記〉 地球に対する環境破壊が叫ばれだしてから、かなり時間が経過したように感じるが、地球の誕生から今日までの期間に比べると、ほんの一瞬のできごとに過ぎない。このように短時間でも、文明の発達とともに、自然の環境が汚染され破壊されていく。せっかく文明の恩恵を享受しながら反面、失っていくものが多い

いのは悲しむべきことだし、大いに反省しなければならない。これからは「地球サミット」にあるように自然と共生する人類社会づくりが必要であると共感させられる。

さて今回の掲載内容はユニークな話題が多く、読者の皆様方にも興味をもってお読みいただけたことと思います。執筆の先生方にも厚くお礼申し上げます。〈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) 3279-1751

編集責任者 松田 三郎 平成4年7月1日発行