

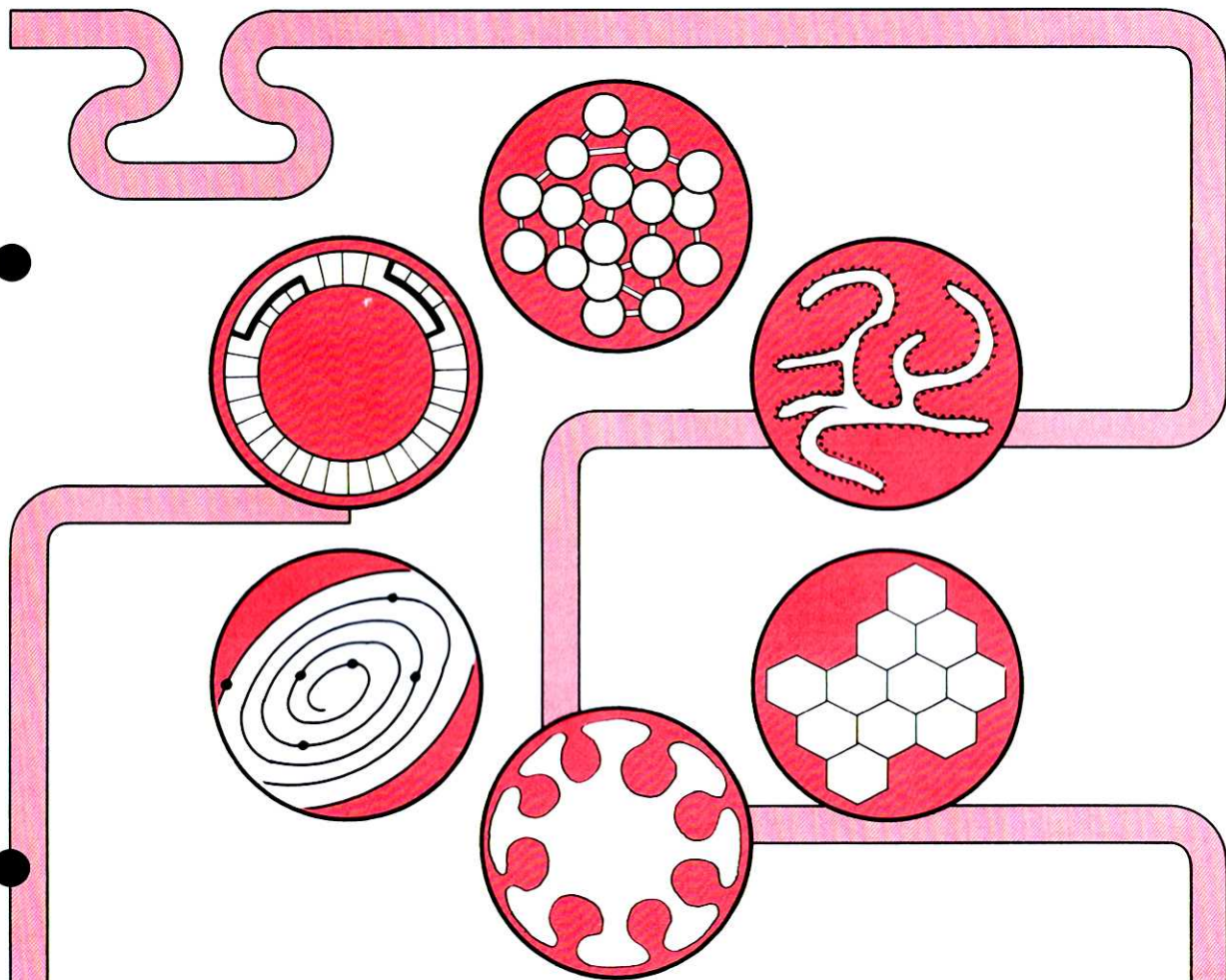
THE

CHEMICAL TIMES

ISSN 0285-2446

KANTO CHEMICAL CO., INC.

1994年 No. 1 (通巻151号)



目次

年頭のご挨拶	野澤 俊太郎	2
臨床化学並びに臨床化学検査への接近	佐々木 禎一	3
11. Glucose 並びにその他の糖 — 血糖 —		
キレート樹脂の合成と金属イオンの捕捉	今井 弘	10
くすりの文化交流(28)	根本 曾代子	22
—— 植物学の偉材 — 牧野富太郎博士 ——		

編集後記		24
------	--	----



年頭のご挨拶

取締役社長 野澤 俊太郎

謹んで新年のご挨拶を申し上げます

昨年の我が国経済は、政府の規制緩和を含む総合経済対策等の実施にもかかわらず、景気回復の兆しがみられず依然として低迷を続け、更に急激な円高や冷夏など悪条件がかさみ、長引く不況に拍車を掛ける結果となり冷え込みの厳しい年でありました。

こうした状況下、連合政権が誕生し細川内閣に政権が交代されました。山積した諸問題をかかえての内閣のスタートですが、政治不信の解決も急務とは言え我が化学業界の活性化にも目を向けてもらいたいものです。

視点を変えると地球規模での環境問題、自然環境保護の為の諸問題解決の国際化への対応があります。当社は昨年から製品安全データシート (MSDS) の交付を行っており、少しでも安全管理や環境保護の面で皆様のお役に立てて戴ければと願っております。

厳しい環境下ではありましたが、当社では昨年大牟田工場に最新鋭工場を新設、また草加工場内に高純度アルカリの専用工場を建設し、時代のニーズに即応した高純度薬品の供給を行っております。弊社は不況をバネにしてより一層飛躍し、技術革新につとめ皆様方のご要望にお応えすべくたゆまぬ努力を続けております。

さて、ケミカルタイムスも本号で第 151 号となりました。昭和25年に第 1 号発行以来44年の長期間皆様方にご愛読いただいております。これからもより充実した技術情報誌としてご提供を続けてゆく所存です。よろしくご愛顧の程お願い申し上げます。

最後になりましたが、本年は皆様にとりましてより良い年でありますよう祈念して新春のご挨拶と致します。

臨床化学並びに臨床化学検査への接近

11. Glucose 並びにその他の糖—血糖—

札幌医科大学附属病院 検査部 佐々木 禎 一

I. はじめに

臨床検査の分野では、生体試料—全血、血漿、血清、尿、髄液、他—中の glucose 量を測定することが多い。これはこれ等の glucose 量の変化を知って、糖尿病で代表される糖類の代謝の変調を来たすような多くの疾患を推定するためである。

大昔糖尿病疾患の認識は、その患者の尿に蟻や昆虫が集まることからであり、また先人はそれを嘗めて尿が糖を含むため甘いということを知って診断の第一歩としたという。もちろん現在は糖尿病患者では、血中や尿中の glucose 値を調べているが、以前から広く分析されてきた血中や尿中の glucose は、それぞれ血糖 blood sugar, 尿糖 urinary sugar として表現されてきた。

しかし対象としているのはいずれも glucose であり、また glucose 以外の糖との区別が必要な場合も多く、現在では血漿（或いは血清）中 glucose {plasma (或いは serum) glucose}、および尿中 glucose (urinary glucose) と、また血中 glucose (blood glucose) と呼ぶ様になった。

血中に見出されている glucose 以外の糖としては、果糖 fructose, galactose, mannose, 乳糖 lactose, ショ糖 sucrose, 五炭糖 pentose 等があげられるが、その量は極めて少ないのが普通である。

本報では glucose の生体内での代謝の概要を述べ、その変動を示す疾患、病態を簡単に紹介し、古くからの諸測定法をまとめて解説し、さらに glucose 以外の糖については次報で言及してみようと思う。

II. 血糖—血清(漿)中 glucose

1. 生理的並びに臨床的意義：

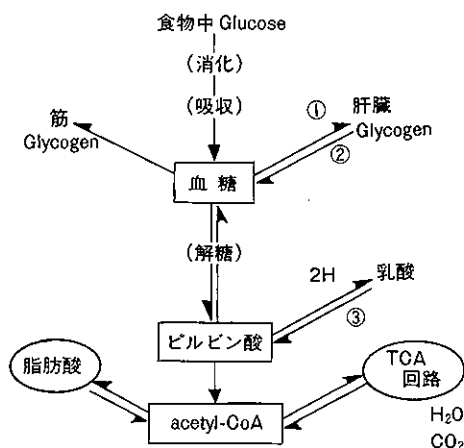
血液中の glucose は図 1. の様な経路で生成成される。食物等から消化吸収で得られた glucose は、腸・肝を介して血中に入り、血中では一定範囲内の値を保ち、いわゆる恒常性 homeostasis を確保している。

そして血糖は赤血球中の酵素群により解糖 glycolysis

を受け、ピルビン酸 pyruvic acid を生成する。好氣的条件下では acetyl-CoA を経てトリカルボン酸回路 (TCA 回路) (或いはクエン酸 citric acid 回路ともいう) に入り、エネルギー生産の重要な役割を果たしている。一方嫌氣的条件下では pyruvic acid は、乳酸脱水素酵素 (LDH ; EC 1.1.1.27) 関与の下還元されて乳酸となる。

血中の過剰な glucose は肝臓中で glycogen として蓄えられ、必要に応じて分解された glucose となる。また一部は筋肉 glycogen となるが、これは通常直接血糖へ戻らない。食物中のデンプンは唾液由来および膵由来の α -amylase (EC 3.2.1.1) により加水分解（消化）され、disaccharide (maltose) となり、これは小腸で glucose に分解され、吸収され門脈を介して肝臓にいたる。

図 1. 血糖の代謝経路概図



- ① glucagon, epinephrine により促進される。
- ② insulin により促進される。
- ③ 乳酸脱水素酵素が関与する。

表1. 血糖値の減少, 増加の機序

血糖の減少	血糖の増加
1. glycogenesis glucose から glycogen の合成	1. 食物よりの供給 食事, 糖質の摂取, 腸 管からの吸収
2. glycolysis 解糖 glucose から pyruvate への変化	2. glycogenolysis glycogen の分解による glucose の生成
3. lipogenesis glucose から脂質の合成	3. glyconeogenesis 糖新生 糖原性アミノ酸, gly- cerol, pyruvate/乳酸か ら glucose の生成(肝臓)

表2. 血糖値異常を示す疾患・病態

○高血糖を示す疾患, 病態

1. 糖尿病 (一次性糖尿病):
2. 器質的原因によるもの:
 - 1) 膵臓「ランゲルス島」の荒廃—急性膵炎, 膵結石, 膵線維症, 膵癌, ヘモクロマトーシス, 膵摘出, 耳下腺炎
 - 2) 慢性肝疾患—肝硬変, 慢性肝炎, 脂肪肝
 - 3) 内分泌疾患—末端肥大症, Cushing 症候群, 褐色細胞腫, グルカゴノーマ, 甲状腺機能亢進症
 - 4) 中枢神経系疾患(脳圧亢進): 脳腫瘍, 脳血管障害, 髄膜炎, 頭蓋骨折
 - 5) その他—心筋梗塞, 肥満症, リポジトロフィ
3. 機能的な原因によるもの:
 - 1) 食事性—胃切除後の oxyhyperglycemia, 糖の過剰摂取
 - 2) 発熱性疾患
 - 3) 貧血
 - 4) 痙攣(てんかん, テタニー, 破傷風)
 - 5) 代謝性疾患—アミノ酸尿, acidosis, CO 中毒, 尿毒症
 - 6) 躁うつ病, 精神分裂症

○低血糖を示す疾患, 病態

1. 人為的原因によるもの:
 - 1) インスリン過剰投与
 - 2) 糖尿病内服薬の過剰投与
2. 器質的原因によるもの:
 - 1) 高インスリン血症—膵頭腺腫, 転移性膵島癌, ラ島肥大
 - 2) 肝疾患—上行性胆管炎, 肝炎, 肝癌, 脂肪肝, うっ血肝
 - 3) 下垂体前葉機能低下—クロム親和性細胞腫, 頭蓋咽頭管腫, シモズ病, 下垂体摘出, 下垂体性粘液水腫
 - 4) 副腎皮質機能低下: Addison 病, 悪性腫瘍, 先天性副腎皮質過形成
 - 5) 中枢神経系疾患(脳幹, 視床下部)
3. 機能的な原因によるもの:
 - 1) 食事性—胃全摘, 胃部分切除, 胃腸吻合
 - 2) 機能的, 反応性低血糖
 - 3) 小児特発性低血糖
 - 4) 腎性糖尿
 - 5) 授乳
 - 6) 激しい筋肉運動

(阿部正和らによる)

2. 血糖値を増減させる因子:

血糖値は表1. に示した様な機序により, 減少や増加をする。すなわち食物からの供給, glycogen から glucose への分解 (glycogenolysis), および肝臓でタン白 (タン白構成の糖原性アミノ酸 saccharogenic amino acids), 脂質 (glycerol), 或いは pyruvic acid/lactic acid 等から glucose を合成する糖新生 glyconeogenesis により, 血糖値は増加し, 一方前述の解糖 glycolysis, glucose から glycogen への生合成 (glycogenesis), 或いは glucose から脂質の合成 (lipogenesis) 等により, 血糖値は減少する。そしてこれ等の機序は自律神経と, 表2. の様な各種ホルモンとの関与を受け, その結果血糖値の増加或いは減少が進捗する。従ってこれ等ホルモンの異常は糖代謝の変調をもたらす訳で, 例えば糖尿病の場合, insulin の分泌不能或いは不足がその原因である。

通常健康正人の血糖値は, 空腹時約60~100mg/dl (SI 単位*では3.5~5.7 mmol/l) と, そのレベルは一定濃度範囲にあり,

- ①食事や糖質の摂取
- ②腸管からの吸収
- ③肝臓での glyconeogenesis
- ④肝臓における glycogen の合成, 貯蔵の分解
- ⑤筋, 末梢組織での糖利用
- ⑥腎からの排泄

等により左右される。

3. 血糖値の増減と診断的意義:

血糖値は前述の様な代謝経路を辿り, その増減には多くの因子が関与している。血糖値が正常範囲上限を上回って高い場合は高血糖 hyperglycemia といい, 逆に下限を下回って低い場合は低血糖 hypoglycemia といい, 共に異常である。血糖値が一定値以上に上昇すると尿中に糖が出現し, いわゆる糖尿となる。この一定値を閾値 threshold value と呼び, 通常160~180 mg/dl である。

高血糖を示す疾病や病態としては, 表2. にまとめた様に糖尿病, 器質的原因や機能的な原因によるものがあり, 一方低血糖を示す疾患や病態としては, 各種の器質的原因並びに機能的な原因によるものや, 人為的な原因によるものがあげられる。もちろん高血糖の状態は疾病や病態の反映であるが, 日常糖尿病の治療の段階では, insulin や糖尿病薬剤の過剰投与による低血糖には十分な注意が必要である。低血糖状態下では, 不安, 痙攣, ショック等を呈し, 昏睡状態となり, ついには死に到る。

*最近では臨床化学や臨床化学検査の分野では, SI 単位採用に傾いてきており, 欧米の journal の多くは SI 単位となってきた。

3. 糖質負荷試験——耐糖曲線の作製とその診断的解析：

血糖調節機構として insulin の分泌作用を知る目的で、日常糖質負荷試験 glucose tolerance test (G. T. T.) をすることが多い。糖質（現在はほとんど glucose の50, 75 或いは 100 g）を経口投与し、投与前と30分毎に3時間後まで採血してそれぞれ血糖値を測定し、その増減を図示したのが血糖負荷曲線、或いは耐糖曲線と呼ぶ。この試験は glucose 経口負荷試験 oral glucose tolerance test (O. G. T. T.) と呼ばれ、日常よく利用される。

耐糖曲線は図2. の様に、正常型、糖尿病型、および境界型に分けられ、また場合によっては glucose 負荷後急峻な上昇をみせる急性高血糖症もみられる。耐糖曲線はもちろん負荷する glucose の量、採血部位（静脈か毛細管か）、血液検体の種類（全血、血漿、或いは血清か）や、測定方法により或る程度の差がみられる。

糖尿病の診断基準としては、日本糖尿病学会、国際糖尿病学会、或いは W. H. O. 等のものがある（表3. 参照）。glucose 負荷後経時的に血糖値を測定するのみならず、分泌 insulin の量や尿糖値の測定も平行して実施すると、

病態の把握上より適確な情報を提供してくれる。

図2. 耐糖曲線の種類

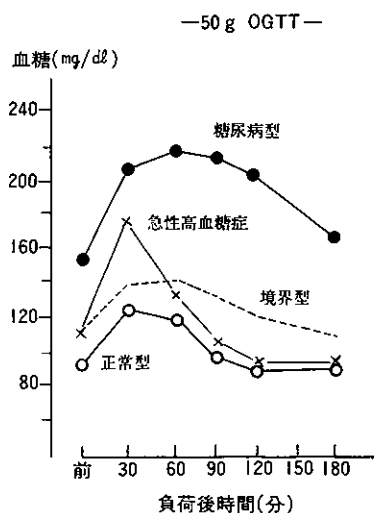


表3. 75 g G.T.T. における判定区分と判定基準（糖尿病の診断に関する委員会報告）

		Glucose 濃度		
		静 脈 血 漿	毛細血管全血	静 脈 全 血
糖尿病型	空腹時値	≥140mg/dℓ (≥8.0mmol/ℓ)	≥120mg/dℓ (≥7.0mmol/ℓ)	≥120mg/dℓ (≥7.0mmol/ℓ)
	または／および 2時間値	≥200mg/dℓ (≥11.0mmol/ℓ)	≥200mg/dℓ (≥11.0mmol/ℓ)	≥180mg/dℓ (≥10.0mmol/ℓ)
正 常 型	空腹時値	<110mg/dℓ (<6.5mmol/ℓ)	<110mg/dℓ (<6.5mmol/ℓ)	<110mg/dℓ (<6.5mmol/ℓ)
	および			
	1時間値	<160mg/dℓ (<9.0mmol/ℓ)	<160mg/dℓ (<9.0mmol/ℓ)	<140mg/dℓ (<8.0mmol/ℓ)
	および			
	2時間値	<120mg/dℓ (<7.0mmol/ℓ)	<120mg/dℓ (<7.0mmol/ℓ)	<110mg/dℓ (<6.5mmol/ℓ)
境 界 型	糖尿病型にも正常型にも属さないもの			

4. 血糖測定法：

血糖の測定法としては、かなり古くから多種多様な方法が開発され、利用されてきたが、その開発および進歩の過程は、臨床化学の歴史そのものに該当するとみることができる。古くからの血糖測定法をまとめて表4. に、また最近の主流となっている酵素的測定法を表5. に示した。

(1) 血糖測定法の概要——

昔は還元糖を沈殿させ、それを重量法や滴定法で定量したが、手技的に複雑で精度も悪く、しかも大量の血液を必要とした。

臨床検査の分野で日常実用される様になった測定法は、矢張り還元法であった。しかし当初は除タン白操作が不可欠であり、また glucose 以外の還元性物質（内因性の glutathione, 尿酸, bilirubin, その他の還元糖, および外因性の ascorbic acid, 等）の干渉があり、特異性に問題があった。従ってその場合の測定値は、glucose のみを特異的に測っている酵素法等と比べて、常に高目であった。

その後糖を H_2SO_4 と加熱し、生成した furfural 誘導体と芳香族アミンと縮合させ、生じた色を比色測定する幾つかの方法があった。この中 o-toluidine 法、或いは

その改良法である o-toluidine-ホウ酸 (o-TB) 法は1970年の前半では少くともわが国の9割程の検査室で用いられていた。しかし危険な試薬 (H_2SO_4 , 氷サク酸) を用い、また glucose 以外の糖も反応する等の面から、より特異性の高い酵素法に主役の座を譲った。

現在は glucose oxidase (GOD; EC 1.1.3.4) を用いる比色測定法が広く普及し、また hexokinase (HK; EC 2.7.1.1)/glucose-6-phosphate dehydrogenase (G6PDH; EC 1.1.1.49) 紫外外部 rate assay が標準法として高い評価を受けている。さらに GOD 反応の際の消費した O_2 、或いは生成した H_2O_2 の量を電極 (それぞれ酸素電極、過

酸化水素電極) を用いて測定する、いわゆる電極法は多くの干渉物の影響を回避できる特異性の高い方法として定評がある。またいわゆる試験紙法を利用した簡易測定法は、現在スクリーニングや self-monitoring の目的で、広く用いられているが、矢張り GOD 反応がその原理となっている。

表5. 各種血糖測定法のまとめ(その2)

〈酵素的測定法〉

1. GOD 比色法: (除蛋白、直接法)
 - (1) GOD/ H_2O_2 直接比色法
 - (2) GOD/還元法—銅, indophenol 使用
 - (3) GOD/CAT 比色法—chromotropic acid 法, acetylacetone 法
 - (4) GOD/POD 比色法—各種法
 - (5) mutarotase/GOD/POD 比色法
 - (6) pyranose oxidase/POD 比色法
 - (7) GOD/KI 比色法
 - (8) GOD/KI 電気的測定法—電位差測定, 電流滴定法, クロマトリー, 他
 - (9) その他
2. GOD/脱水素酵素法:
 - (1) GOD/aldehyde 脱水素酵素/UV 法
 - (2) GOD/alcohol 脱水素酵素/UV 法
3. GOD/電気化学的測定法(電極法):
 - (1) 消費 O_2 測定法(酸素電極法)
 - (2) 生成 H_2O_2 測定法(過酸化水素電極法)
 - (3) その他—光ファイバー法
4. HK/G6PDH 法:
 - (1) 比色法
 - (2) UV 法—G6PDH/NADP/UV 法, PK/LDH/NADH/UV 法
 - (3) 蛍光法
5. glucose 脱水素酵素法:
6. その他の酵素法:

acyl-P: glucose-6-phosphate 転換酵素, 他

(註) GOD: glucose oxidase, CAT: catalase, POD: peroxidase, G6PDH: glucose-6-phosphate dehydrogenase, PK: pyruvate kinase, LDH: 乳酸脱水素酵素 lactate dehydrogenase

表4. 各種血糖測定法のまとめ(その1)

1. 沈殿法, 重量法:
2. 還元法:
 - (1) アルカリ性銅還元法 ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$)

Bang 法(1913), Folin-Wu 法(1920), Somogyi-Nelson 法(1944~), Cu-neocuproine 法
 - (2) アルカリ性鉄還元法 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)

Hagedorn-Jensen 法(1923), Hawkins-Van Slyke 法(1927), 藤田—岩竹法(1932), Hoffman 法(1937)
 - (3) ピクリン酸還元法

Lewis-Benedict 法(1913), Creclius-Seifert 法, 太田—森田法(1965)
 - (4) ジニトロフタル酸還元法

百瀬法(1961, 1962)
 - (5) ジニトロサリチル酸還元法

Sumner-Sisler 法(1944), Leech-Woodford 法(1948)
 - (6) その他の還元法

TTC 法, その他
3. 縮合法:
 - (1) フェノール法(各種フェノール誘導体を用いる法)
 - (2) 硫酸加熱法

硫酸法, 硫酸・シスチン法, など
 - (3) o-アミノピフェニル法

柴田—高橋法
 - (4) o-トルイジン法

Hultman 法(1959), 他
 - (5) o-トルイジン—ホウ酸法

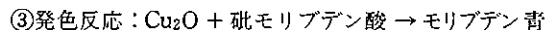
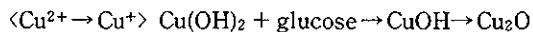
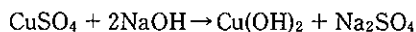
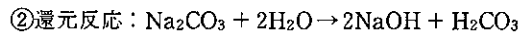
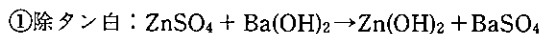
佐々木(匡)法(1964)
 - (6) アンスロン法(1950)
 - (7) その他
4. 酵素的測定法(表5 参照):
5. 特殊分析法:
 - (1) クロマトグラフィー(ペーパークロマトグラフィー, 薄層クロマトグラフィー, ガスクロマトグラフィー, 高速液体クロマトグラフィー, イオン交換クロマトグラフィー)
 - (2) 電気泳動法
 - (3) ポーラログラフィー
 - (4) 赤外分光分析法—近赤外線による無侵襲検査(1993)
 - (5) 生物学的測定法
 - (6) その他

(2)還元法各種——

従来多くの還元法が開発、発表されたが、その中で以前臨床検査によく実用されていたのは、Folin-Wu 法, Hagedorn-Jensen 法, および Somogyi-Nelson 法であった。これ等はアルカリ性下で glucose が示す還元力を利用し、 Cu^{2+} 或いは Fe^{3+} を還元する反応であるが、適切な除タン白剤でタン白その他を除くことが、重要なポイントであった。比較的新しい還元法では除タン白操作が省略され、また自動化測定系では Cu^{2+} の還元反応を利用した Cu-neocuproine 法や、 Fe^{3+} の還元反応を基盤

とした Hoffmann 法が長い期間使われてきた。現在還元法は、自動化測定系の 1 部以外ではほとんど実用されていない。

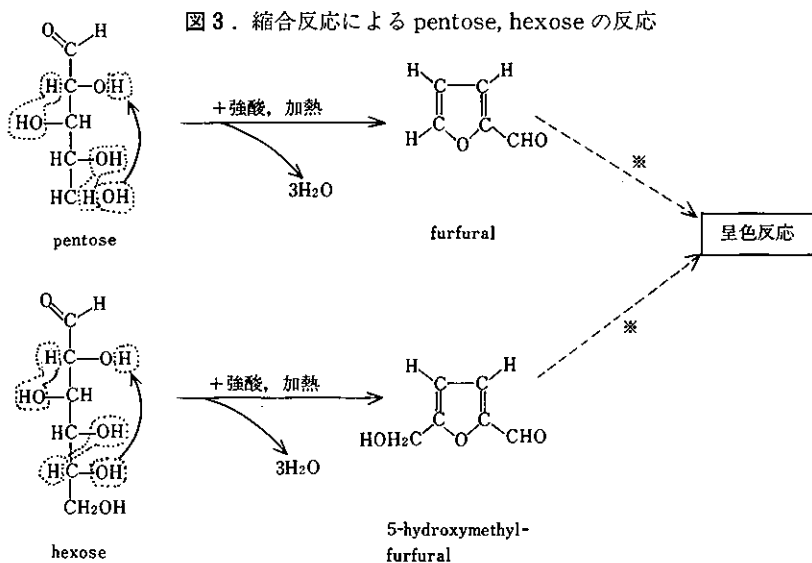
ここでは還元法の 1 例として Somogyi-Nelson 法の反応原理を紹介しておく。その操作過程は



の様に $\text{ZnSO}_4/\text{Ba(OH)}_2$ 混合除タン白剤により除タン白し、アルカリ性にしてから CuSO_4 と反応させ Cu(OH)_2 を生成させ、これが glucose により還元され Cu_2O となる。最後にこの Cu_2O に砒モリブデン酸を反応させてモリブデン青とし、比色定量するという、かなり面倒な方法である。

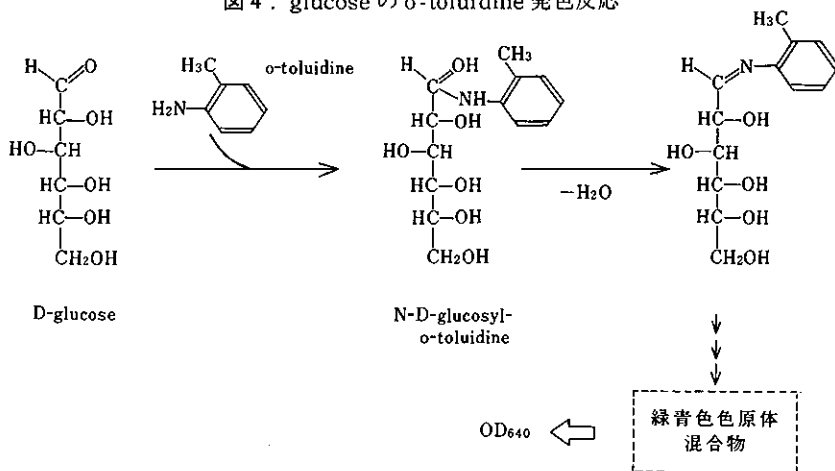
(3)縮合法——

図3.の様に pentose や hexose は硫酸等の強酸と共に加熱すると、脱水されそれぞれ furfural や 5-hydroxymethyl-furfural (5-HMF) を生ずるが、これ等は phenol



※ phenol, 芳香族一級アミン

図 4. glucose の o-toluidine 発色反応



類や芳香族一級アミンと縮合反応の結果呈色する。当初 H_2SO_4 のみで、或いは $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{cysteine}$ 系で反応させる縮合法が、主に研究的な目的で用いられていたが、臨床検査の分野では anthrone, o-aminobiphenyl (o-AB) や o-toluidine (o-T), 若しくは o-TB 法等が実際普及した。特にわが国ではホウ酸を添加した o-T 試薬を用いる直接比色定量法 (o-TB 法) が、操作が簡単であり、特異性が高く高感度である上、除タン白不要の直接法である等の点から、一時期ほとんどの検査室で愛用されていた。

o-T 発色反応の原理は、図4. に示した様に考えられている。本法では glucose 以外の aldohexose (galactose, mannose) も類似の反応を示すが、一方還元性物質の干渉を受けない利点がある。また aldopentose (xylose, ribose, arabinose) は異なった波長極大を有する、高感度の呈色反応を示す。

(4) 酵素的測定法——

現在血糖の測定はほとんど酵素的測定法に依っており、その中心は GOD を用いた諸測定法である。また HK/G6PDH 法は以前から国際的に標準法として推せんされている測定法である。また実用性の面から利用されているいわゆる試験紙法も、正確度の高い電極法も、共に GOD を用いる酵素法が基盤である。

① GOD/POD を利用する測定法：

本法では O_2 存在下で glucose に GOD を働かせること、D-gluconolactone を経て gluconic acid となり、同時に H_2O_2 を生成する。この H_2O_2 のは peroxidase

(POD; EC 1.11.1.7) により, phenol や aniline, 或いはそれ等の誘導体と、4-aminoantipyrine (4-AAP) との酸化的縮合反応の結果 quinoid 色素を生成するので、それを比色定量して求める(図5. 参照)。用いる phenol や aniline の誘導体は現在 30~40 種類以上にのぼり、また 1 試薬による縮合反応も利用されており、呈色も赤色~赤紫色~青色~青緑色と多様である。

後半の共役反応としては、POD のみでなく catalase (CAT; EC 1.11.1.6) を用いる比色法、KI の酸化反応を利用した方法、および alcohol dehydrogenase (EC 1.1.1.2) や aldehyde dehydrogenase (EC 1.2.1.4) 等の脱水素酵素を共役させる方法等がある。また GOD 反応で消費した O_2 , 或いは生成した H_2O_2 の量を電気化学的に測定する電極法があり、還元性物質等の干渉を回避できる方法として、日常かなり普及している。現在検査室で使われている多くの glucose の自動分析装置は、いずれもこの原理に依っている。

水溶液中の glucose は通常図6. の様に、 α 型、 β 型、および鎖状アルデヒド型が、それぞれ 36%, 64%, および痕跡程度の割合で混在して、平衡を保っている。GOD は β -D-glucose を特異的に酸化するので、最近では試料中の glucose を先ず mutarotase (EC 5.1.3.3) ですべて β 型としてから GOD を働かせ、定量性を高める様な方法が推唱されている。

また溶液中で示す glucose の環状構造を念頭に、pyranose oxidase (EC 1.1.3.10) を利用する方法も考案され

図5. GOD/POD を利用する測定法

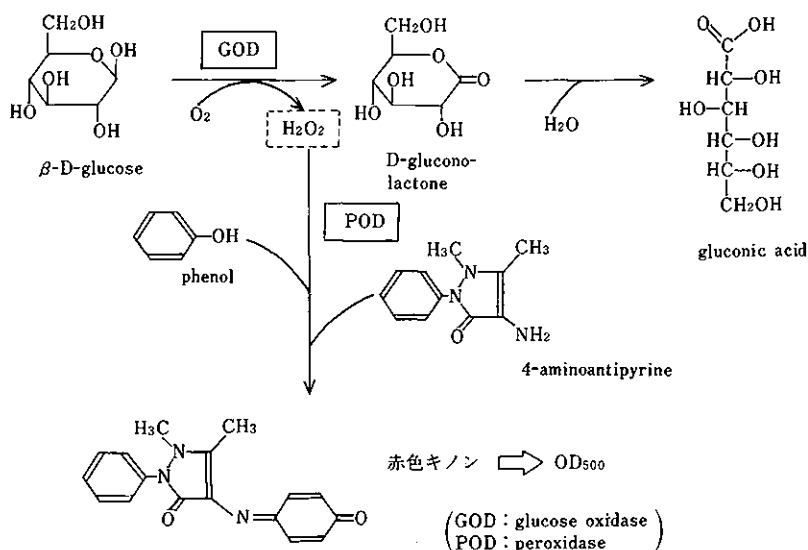


図6. 水溶液中の glucose の構造

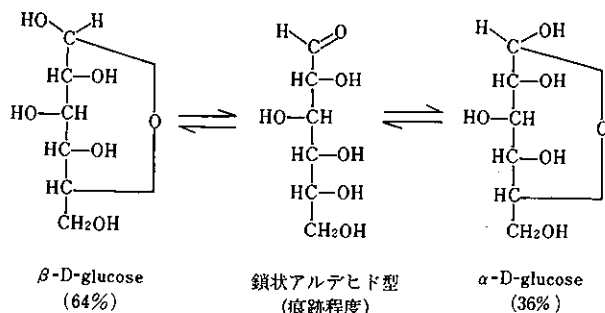
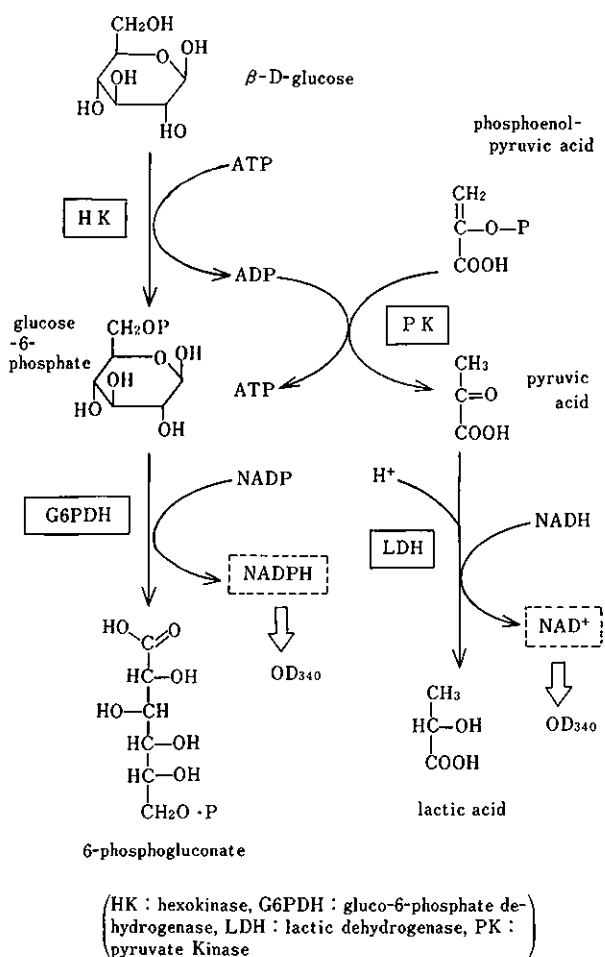


図7. HKを用いる glucose 測定法の原理



ており、この場合別に mutarotase を用いなくてもよい。

② HK/G6PDH や HK/PK/LDH を利用する測定法：

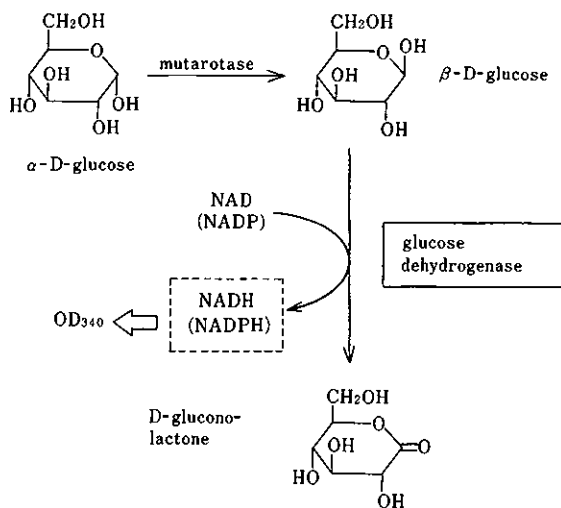
HK を用いる酵素的測定法としては 2 種の方法がある。すなわち図7. の様に ATP の存在下 HK により glucose を glucose-6-phosphate とし、さらにこれを G6PDH により酸化して 6-phosphogluconate とする。この際の共役する $\text{NADP} \rightarrow \text{NADPH}$ 反応を、340nm での吸光度の増加で解析する UV rate assay である。この方法は干渉物の影響を受けず、早くから国際的に標準法として評価されている。

一方 HK による glucose $\rightarrow$ glucose-6-phosphate の反応により、共存する ATP から生成した ADP を定量するもう一種の酵素的測定法がある。この HK/PK/LDH 法では生成した ADP に、phosphoenolpyruvate の共存下で pyruvate kinase (PK ; EC 2.7.1.40) を働かせ、ATP と pyruvic acid を生成させる。さらに後者を NADH と共に LDH を働かせて lactic acid へと変化させ、この際の $\text{NADH} \rightarrow \text{NAD}$ の変化を 340nm で UV rate assay して glucose 量を求める方法である。

③ glucose dehydrogenase を用いる方法：

上記2測定系の他に glucose dehydrogenase (Glc DH; EC 1.1.99.10) を利用する 1 酵素試薬系の測定法もある。この反応原理を図8. に示したが、mutarotase を働かせて試料中の glucose を前以てすべて β 型としてから、GlcDH を働かせるのが普通である。その際の共役反応、すなわち NAD (或いは NADP) から NADH (或いは NADPH) への還元反応を、UV rate assay する。

図8. glucose dehydrogenase を用いる測定法



(つづく)

キレート樹脂の合成と金属イオンの捕捉

関西大学 工学部 教養化学教授 工学博士 今井 弘

1. 緒 言

水に不溶性の高分子物質に種々の配位基を導入すると、金属イオンと錯形成する樹脂が得られる。これをキレート樹脂という。この樹脂の性質は高分子の構造と配位基の種類ならびに立体配置に影響される。この樹脂の特徴は(1)取扱いが容易である、(2)繰り返し使用することができる、(3)特殊な試薬がいらない、などである。

キレート樹脂は金属イオンに対する選択性と捕捉能をもっている。捕捉能は分配係数 K_d によって評価される。

$$K_d = \frac{\text{樹脂に捕捉された金属イオン量 (mol/g)}}{\text{溶液中に残存する金属イオン量 (mol/cm}^3\text{)}}$$

K_d の大きいキレート樹脂は微量の金属イオンを計測可能な濃度に濃縮したり、大量に共存する金属イオンの中から目的とする金属イオンを選択的に捕捉して分離する能力をもっている。

このような性質をもつキレート樹脂は広い分野にわたって利用されている。たとえば、産業廃棄物の1つである重油の脱硫に用いられた触媒から Mo や V の回収、合金屑や選鉱残渣から重金属の回収、さらに鍍金廃液から貴金属の回収などに用いられる。また、廃水処理工程の一部にキレート樹脂を用いて重金属イオンを回収し、環境汚染の防止に役立っている。高分子物質にクラウンエーテルのような大環状の配位基をもつ樹脂は環サイズに適合した金属イオンを選択的に捕捉するので、特定の金属イオン、たとえばアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンの分離定量に用いられる。一方、キレート樹脂の選択的捕捉性を利用して天然資源を採取しようとする試みがある。さらに、金属キレートを含む高分子物質は耐熱性材料、耐炎性材料、電導性材料などにも利用されようとしている。このように、キレート樹脂は分析化学、無機化学、環境化学をはじめとして、放射化学の分野にわたって用いられている。

キレート樹脂の合成は、(1)すでに高分子化した物質または天然高分子物質に配位基を導入する方法、(2)配

位基を含むモノマーを合成してから高分子化する方法、のいずれかである。これに関して、数多くの成書¹⁾や総説²⁾がある。

本稿では、配位基の種類に応じてキレート樹脂を分類し、簡単な合成方法と金属イオンの捕捉能についてまとめた。

2. 合成高分子からなるキレート樹脂

2.1 カルボン酸型

最もよく研究されているものに、イミノカルボン酸型の樹脂がある(配位原子: N, O)。合成方法には、つぎの2つがある。

図1に示したように、*m*-フェニレンジアミンから誘導されたイミノ酢酸型化合物をホルマリンで縮合させると、[1]、[2]が得られる。また、図2のように、ポリスチレン-ジビニルベンゼン(2%)の共重合体にジエチレントリアミンを導入したものを原料として、これに-CH₂COOH や-CH₂PO(OH)₂の配位基をつけた[3]、[4]が³⁾、また-N(CH₂COOH)₂(イミノジ酢酸型)や-N(CH₂CH₂PO(OH)₂)₂(イミノエチルホスホン酸型)をつけた[5]、[6]が合成されている。イミノジ酢酸型の樹脂を用いた興味ある研究として、この樹脂に Sc³⁺、Ir³⁺、さらに3価のランタノイドイオンを捕捉させたのち、XRF スペクトルの測定からこれらの金属イオンを定量している⁴⁾。一方、アミノメチルホスホン酸型の樹脂は亜鉛鉱滓の硫酸浸出液から In³⁺ を回収するのに適している⁵⁾。また、メチルメタクリレート-ジビニルベンゼン(5 vol %)にアミノメチルホスホン酸基をつけた樹脂は Cu²⁺、Pb²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺の共存イオンの中から Ga³⁺、In³⁺ を分離する能力がある⁶⁾。[7]のポリエチレンジアミンの配位基にクロロ酢酸ナトリウムを反応させると、[8]が得られる。これらのほかに、[9]、[10]のような樹脂も合成されている。

[1]、[2]、[5]の樹脂に対する金属イオンの錯形成能力は Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > Sr²⁺ > Ba²⁺ の順に低下する。これらの3種類の樹脂は Be²⁺、V²⁺、

Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , TiO^{2+} , UO_2^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , Se^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} などとも容易に錯形成する。樹脂に捕捉された金属イオンは希酸で溶出させることができる。そのほか、 VO^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Au^{3+} とも錯形成するが、希酸では溶出しにくい。〔3〕, 〔4〕は pH 1~6 で Mo^{6+} を、また pH 2~6 で V^{5+} をそれぞれ約 3 mmol/g・resin 捕捉するので、多種類の金属イオンを含む pH 1 の水溶液から Mo^{6+} と V^{5+} を分離することができる。とくに、酸性領域における〔3〕の選択性は $In^{3+} > Ga^{3+} > Al^{3+}$ の順に低くなるので、 Al^{3+} を多量

に含む pH 1.8 の水溶液から In^{3+} (2.5 mmol/g・resin) や Ga^{3+} (2.5 mmol/g・resin) を捕捉する能力がある⁷⁾。これらは 2 N HCl で溶出させることができる。〔6〕はウランをよく捕捉し⁸⁾, 〔8〕は Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} を捕捉する。〔9〕はカラム法によって Ni^{2+} と Co^{2+} を分離するのに適した樹脂である。同じように、〔10〕もカラム分離に適した樹脂で、金属イオンの選択性は $Zr^{4+} > Th^{4+} > U^{6+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} = Bi^{3+} > Fe^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$ の順に低くなる。

六川はスチレン-ジビニルベンゼンの共重合体にイミ

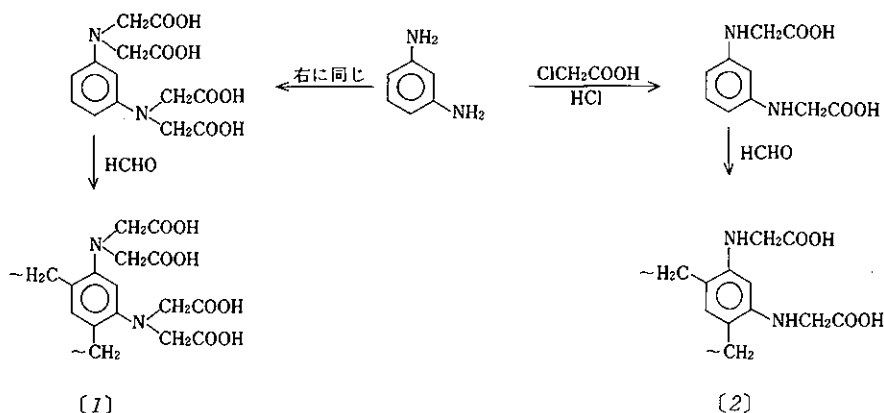


図1. イミノカルボン酸型樹脂の合成

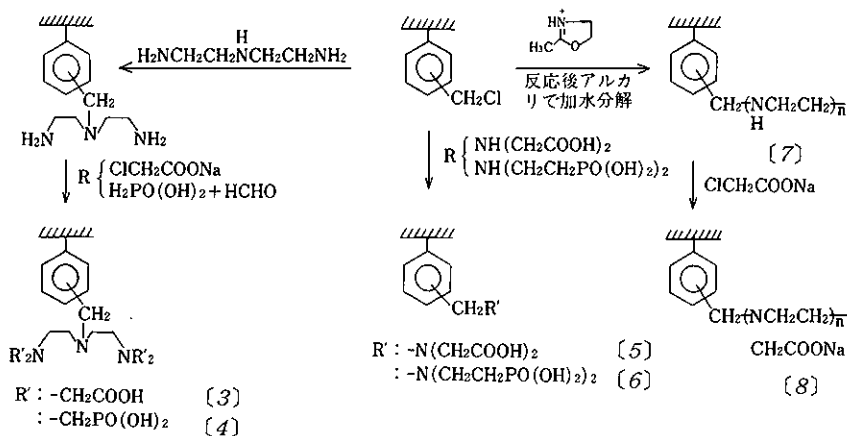
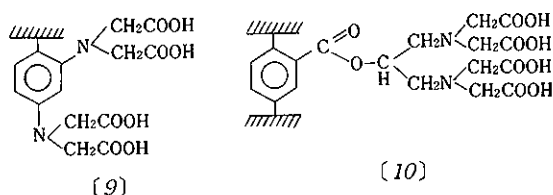


図2. イミノカルボン酸型、ホスホン酸型樹脂の合成

(〔3〕はクロロメチル化したスチレン重合体に)
ジエチレントリアミンを反応させても得られる)

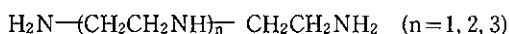


ノジ酢酸を導入した Dowex A-1 の Na 型を用いて Mo^{6+} の捕捉状況を調べた⁹⁾。その結果、pH 0.5~0.9 で最大の捕捉量を示し、pH 8 以上では捕捉されないことを報告している。この Mo^{6+} は 0.5 N の水酸化ナトリウムで容易に溶出する。したがって、pH 1 以下でほとんど捕捉されない Ni^{2+} , Co^{2+} などから Mo^{6+} を選択的に捕集することができる。

なお、図示しなかったが、フェノール系樹脂にイミノジ酢酸を導入したものは、鍍金工業から排出する Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の回収に有用である¹⁰⁾。

2.2 ポリアミン型、ポリイミン型

メタクリル酸メチル-ジビニルベンゼン (1%) の共重合体にポリエチレンポリアミンを導入した樹脂 (配位原子: N) は古くから知られていて、pH 7 で Cu^{2+} を約 1.8 mmol/g·resin, pH 8.5 で Zn^{2+} を 1.3 mmol/g·resin 捕捉し、pH 9 以下では Ca^{2+} をほとんど捕捉しないので、 Ca^{2+} を多量に含む pH 7.0~8.5 の水溶液から Cu^{2+} や Zn^{2+} を分離するのに適している。



ポリスチレンを主鎖にした図 2 の〔7〕 ($n \approx 20$) は金属イオンをよく捕捉し、pH 6 において Hg^{2+} を約 4.7 mmol/g·resin, Cu^{2+} を約 4.5 mmol/g·resin, Cd^{2+} を約 3.7 mmol/g·resin 捕捉する。

すでに述べたように、キレート樹脂による金属イオンの捕捉特性は高分子物質の構造や配位基の構成によって選択性が異なる。この点を考慮してジアリルアミンの環化重合によって Co^{2+} や Cu^{2+} に高い選択性をもつ〔11〕

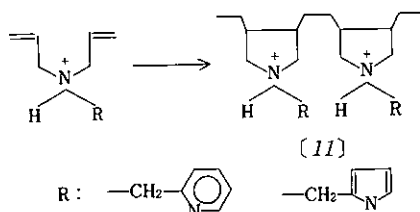
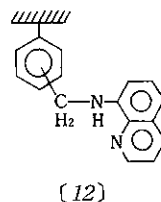


図 3. ポリイミン型樹脂の合成

が合成されている (図 3)。モスクワのベルナドスキー研究所で合成された〔12〕は酸性溶液中でも安定で、3 N HCl 水溶液から Pd^{2+} (110 mg/g·resin), Au^{3+} (100 mg/g·resin), Pt^{4+} (20 mg/g·resin) をそれぞれ選択的に捕捉する。



2.3 アゾ型

この型の樹脂はアゾ基に隣接して SO_3H , COOH , NH_2 , OH などの配位基をもっている (配位原子: N, N または O)。その合成は単量体をホルマリンで高分子化する方法と、高分子物質をニトロ化したのち、常法に基づいてジアゾ化し、目的の配位子をカップリングさせる方法とがある。

図 4 に示した〔13〕は *o*-アミノフェノールをホルマリンと反応させて高分子化したものをジアゾ化し、 β -ナフトールとカップリングさせると得られる。この樹脂は遷移金属イオンに対して優れた捕捉能をもっているので、重金属の除去に用いられる。

一方、ポリスチレン-ジビニルベンゼン (2~4%) の共重合体を常法に基づいてジアゾ化したのち、目的の配位子をカップリングさせると〔14a〕~〔14e〕が得られる。

ビリジラゾレゾルシノールをもつ〔14a〕は pH 約 8 で Cu^{2+} を 180 mg/g·resin 捕捉する。アルゼナゾの配位基をもつ〔14b〕は pH 5 において Cu^{2+} を 134 mg/g·resin, そして La^{3+} を 139 mg/g·resin 捕捉し、また 5 N HCl 酸性の水溶液から Zr^{4+} を 36 mg/g·resin 捕捉する。ニトロオキサミンアゾ基をもつ〔14c〕は 10 N H_2SO_4 のような強い酸性溶液から Pd^{2+} を 94 mg/g·resin 捕捉する。4-(2-ビリジラゾ)レゾルシノールの配位基をもつ〔14d〕は 0.4~1.5 mmol/g·resin の範囲内で種々の金属イオンを捕捉し、そして優れた分離能をもっている。〔14e〕に対する金属イオンの分配係数は酸性領域で $\text{Au}^{3+} > \text{Pd}^{2+} \approx \text{Pt}^{4+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+}$ の順に減少するので、この樹脂は Cu^{2+} と Ni^{2+} が共存する溶液から貴金属イオンを選択的に分離することができる¹¹⁾。

2.4 アルコール性、フェノール性のヒドロキシ型

アルコール性の OH 基をもつ代表的なものにアミノア

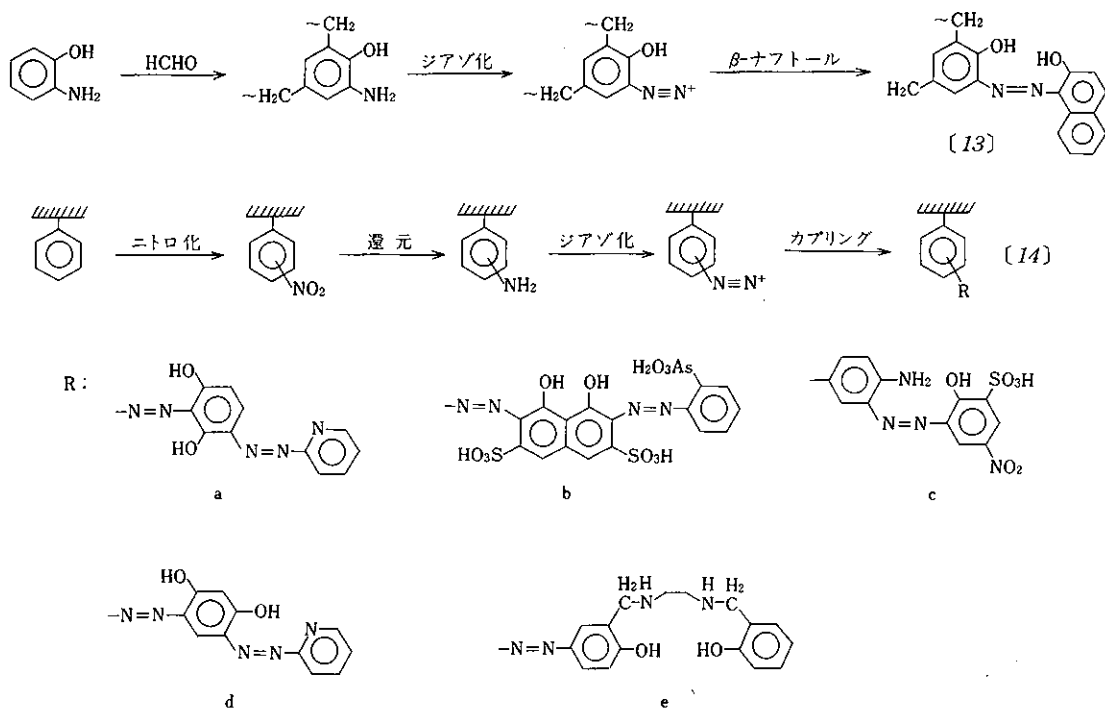


図4. アゾ型樹脂の合成

ルコールをもつ〔15〕がある。これは中間体として図2にあげたジエチレントリアミングループをもつ共重合体から合成される¹²⁾〔図5〕。これはpH1の酸性溶液から Mo^{6+} を捕捉するが、 V^{5+} を捕捉しないので、カラム法によって両者を分離することができる*。また、pH2~6の水溶液中に共存する Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} から Mo^{6+} と V^{5+} を選択的に捕捉する。したがって、重油の脱硫に用いられた廃触媒から Mo^{6+} 、 V^{5+} を回収するのに適した樹脂である。

フェノール性のOH基をもつ代表的な樹脂として、ポリスチレン鎖を基本にした〔16〕が合成されている¹³⁾。

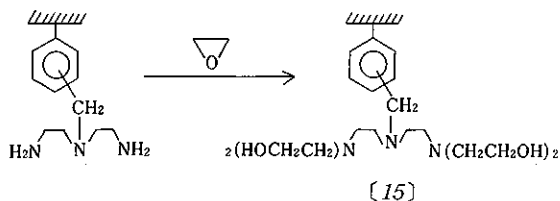
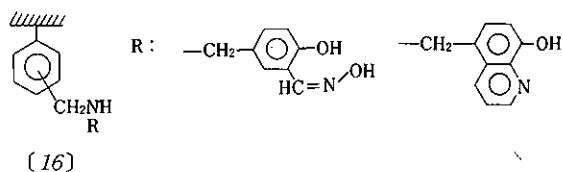


図5. アルコール性OH基をもつ樹脂の合成

これらは Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} のなかで、 Cu^{2+} に対して高い選択特性をもっている。



2.5 β -ジケトン型

β -ジケトン類の配位子は多くの金属イオンと錯形成するので、古くから研究されている(配位原子: O, O)。この配位子をポリエチレンやポリスチレンに結合させた樹脂が合成されている。よく知られている β -ジケトン型の樹脂として、酢酸ビニルを無水酢酸でアセチル化し、これを重合させると〔17〕が得られる。これはカルボニル炭素でポリエチレン鎖に結合した β -ジケトン型と、メチン炭素でポリエチレン鎖に結合した β -ジケトン型の混合物である。また、ポリビニルアルコールから〔18〕ならびに〔19〕が合成されている(図6)。

* Mo^{6+} 、 V^{5+} はオキソイオンとして水溶液中に存在する。

これらは種々の金属イオンを捕捉する能力をもっている。とくに、〔18〕はpH1~4において、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} を捕捉しないが、 Fe^{3+} を選択的に捕捉する。

テレフタル酸ジメチルと種々の芳香族ジアセチル化合物を縮合させると、〔20〕が得られる。また、ポリスチレ

ンのアミノ化合物を β -ジケトン化した〔21〕も合成されている¹⁴⁾。pH5における〔21〕の分配係数は $\text{UO}_2^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ の順に小さくなることから、これらの共存イオンの中から UO_2^{2+} を選択的に捕捉する。

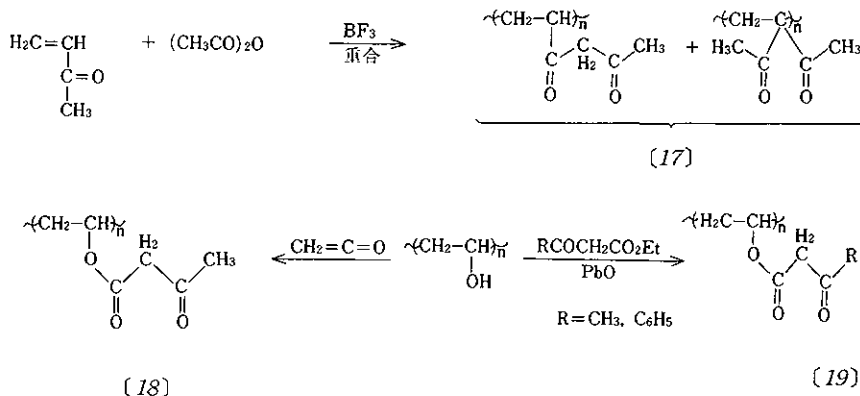
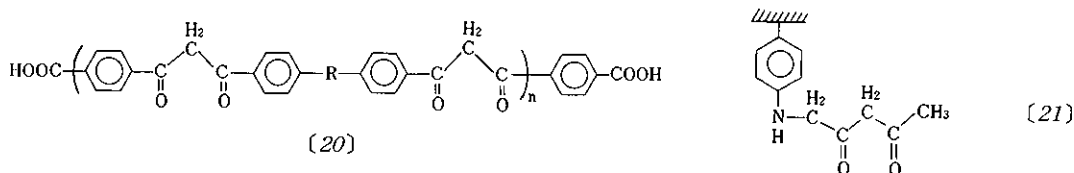


図6. β -ジケトン型樹脂の合成



2.6 チオール型

SH型の樹脂は配位原子としてソフトなS原子をもっている。ソフトな金属イオンに対して高い親和性をもっている。したがって、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Au^{3+} のような貴金属イオンをよく捕捉する。一般に、SH基をもつ樹脂は、(1)水との親和性が悪いので、金属イオンの捕捉に長時間かかる、(2)アルカリならびにアルカリ土類金属イオンをほとんど捕捉しない、(3)濃い酸や酸化剤に弱い、などの欠点がある。

図7に示したように、メタクリル酸グリシジルの重合体をジオキサン中でメルカプト酢酸と反応させると〔22〕が、またチオシアン酸アンモニウムと反応させてO原子をS原子に置換してから、硫化水素カリウムで処理すると、〔23〕がそれぞれ得られる。

〔22〕はソフトな金属イオン、とくに Ag^+ 、 Hg^{2+} ならびに Au^{3+} を選択的に捕捉する。捕捉された金属イオンのうちで、 Ag^+ と Au^{3+} は約0.02N KCN溶液で溶出させることができるので、 Hg^{2+} から分離することができ

る。中性付近の水溶液からは Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Au^{3+} とともに Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} も捕捉する。 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Au^{3+} は約1Nの鉱酸で溶出しないが、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} は溶出するので、上述の3つの金属イオンから分離することができる。〔23〕も低いpH領域において、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Au^{3+} を選択的に捕捉する。また、pH1~10の溶液から As^{3+} ならびに As^{5+} も捕捉する。

ポリスチレン鎖にチオオキシシンが結合した〔24〕は酸性溶液中でも安定であるので、1N HCl溶液から Pd^{2+} を300 mg/g・resin 捕捉する。

2.7 Schiff 塩基型

Schiff 塩基型の樹脂は、 $-\text{CH}=\text{N}-$ に隣接してOH基やSH基があるので、多くの金属イオンと錯形成する(配位原子：N、OまたはS)。一般に、Schiff 塩基のキレート樹脂は二官能性のアルデヒド化合物と二官能性のアミノ化合物が縮合すると得られる。図8に示したように、ヒドロキノン-2、5-ジアルデヒドはジアミン類と縮合す

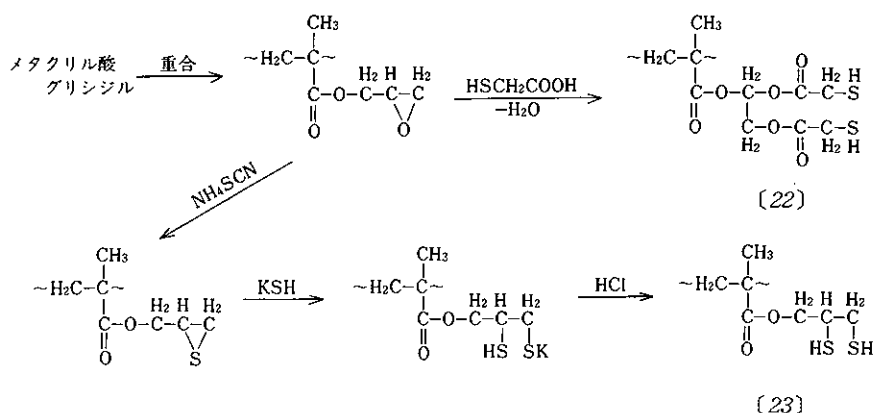


図7. チオール型樹脂の合成

ると、〔25〕が得られる。また、2つのサリチルアルデヒドをCH₂またはSO₂で架橋した化合物もジアミン類と反応して〔26〕が得られる。この〔26〕と類似の構造を示す〔27〕は芳香族アミンにグリオキザールを縮合さ

せたものである。

〔25〕と〔26〕はFe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺などの金属イオンと容易に錯形成するが、〔27〕はチオール基をもっているため、ソフトな金属イオンの捕捉に適している。

2.8 オキシ型

この型は8-ヒドロキシキノリン（オキシ）を配位基とした樹脂である（配位原子：O, N）。代表的な樹脂として、オキシをホルマリンで縮合させた〔28〕が、またレゾルシン、ホルマリン、オキシを1:1:2.5のモル比で反応させた〔29〕が合成されている。

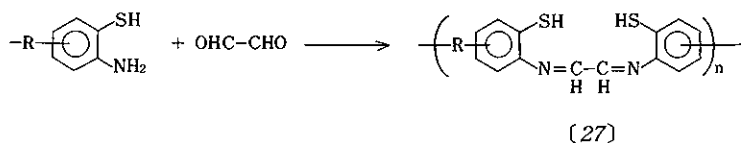
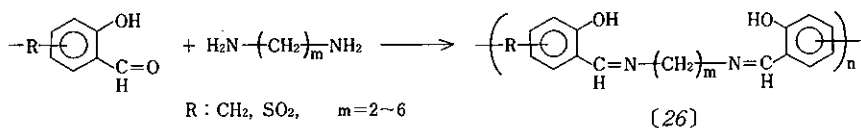
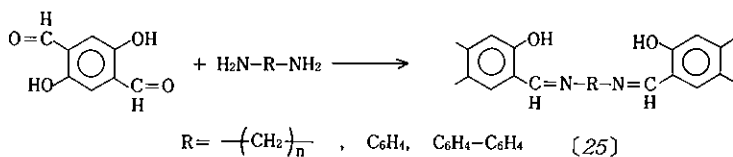
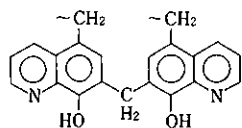
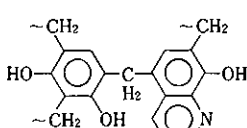


図8. Schiff 塩基型樹脂の合成

〔28〕は Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の捕捉に優れている。とくに, 〔29〕は Cu^{2+} の捕捉量が大きく, $3.3 \text{ mmol/g} \cdot \text{resin}$ である。また, Cu^{2+} のほかに, Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , W^{5+} などについても捕捉特性が調べられている。この樹脂は中性から酸性領域において安定であるので, 繰り返し使用することができる。



〔28〕

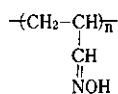


〔29〕

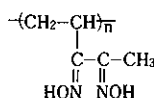
2.9 オキシム型

この型の樹脂は配位基として $=\text{NOH}$ をもっている(配位原子: O, O)。合成方法の一例をあげると, 無水塩化アルミニウムの存在下でポリエチレンとプロピオンクロライドを 1:1 のモル比で反応させて $-\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ を導入したのち, ジオキサン-塩酸中で亜硝酸メチルと反応させ, これを水中に投入するとモノオキシムが得られる。さらに, これをヒドロキシルアミン塩酸塩のアルコール溶液に加えると, ジオキシム型になる。

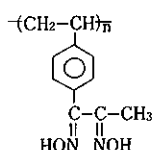
代表的な樹脂として, モノオキシム型には〔30〕, ジオキシム型には〔31〕と〔32〕がある。これらは Ni^{2+} をよく捕捉する。とくに, 〔32〕は約 $1 \text{ mmol/g} \cdot \text{resin}$ の捕捉能をもっている。



〔30〕



〔31〕



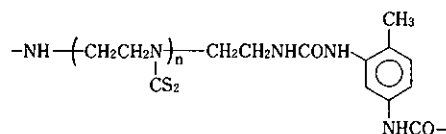
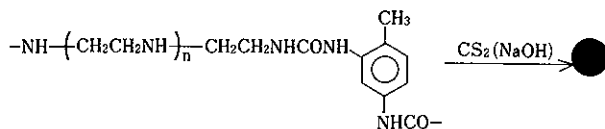
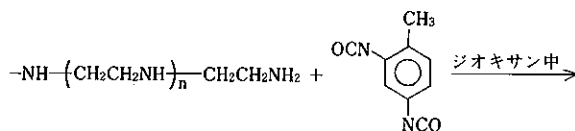
〔32〕

2.10 ジチオカルバメート型

この型の代表的な樹脂に〔33〕がある(配位原子: S)。これはポリエチレンイミン(分子量約1200)にトルエン-2, 4-ジイソシアネートを反応させたのち, CS_2 でジチオカルバミン化すると得られる(図9)。

金属イオンとの錯形成能力は $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ の順に減少する。 Ag^+ に対する捕捉量は $1.8 \text{ mmol/g} \cdot \text{resin}$ である。

このジエチルジチオカルバメートは金属イオンと 1:1 型と 2:1 型の錯体を形成し, 両者の間に平衡が保たれている。しかし, 〔33〕は立体的に 2:1 型錯体が形成されにくく, 図10のような 1:1 型錯体を形成するものと考えられている。



〔33〕

図9. ジチオカルバメート型樹脂の合成

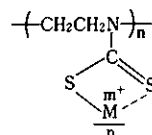


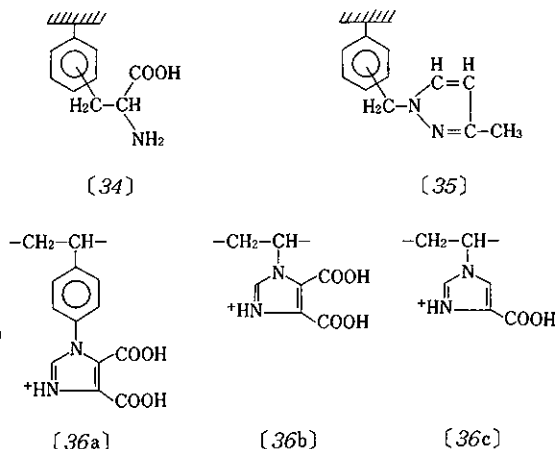
図10. 1:1 錯体の生成

2.11 アミノ酸型, ピラゾール型, その他

ポリスチレン-ジビニルベンゼン(2%)の共重合体にアラニン, ピラゾール, イミダゾールを導入した樹脂がある。

アラニンを配位基とした〔34〕は Cu^{2+} の濃度に対して 10^4 倍の Co^{2+} や Ni^{2+} を含む溶液から, 優先的に Cu^{2+} を捕捉する。ピラゾールを配位基とした〔35〕は酸性溶液中, とくに HNO_3 に対しても安定であるので, 0.5 N HNO_3 水溶液から Ag^+ を $263 \text{ mg/g} \cdot \text{resin}$ 捕捉し, また 1 N HCl 水溶液から Au^{3+} を $660 \text{ mg/g} \cdot \text{resin}$, Pt^{4+} と Pd^{2+} を約 $100 \text{ mg/g} \cdot \text{resin}$, Rh^{3+} , Ir^{4+} , Ru^{4+} をそれぞれ約 $30 \text{ mg/g} \cdot \text{resin}$ 捕捉する能力をもっている。イミダゾール

誘導体を配位基とした〔36a〕～〔36c〕は Cu^{2+} を選択的に捕捉する。しかし、その選択性は〔36a〕＞〔36b〕＞〔36c〕の順に低下する。



メタクリル酸メチル-ジビニルベンゼン共重合体に配位基としてヒドラジドを導入した樹脂は Zn^{2+} を選択的に捕捉する。したがって、レーヨン工場の排水から Zn^{2+} を除去するのに適した樹脂である。捕捉された Zn^{2+} は 2～3 N H_2SO_4 ではほぼ 100 % 溶出させることができる。また、この樹脂は pH 5.7～7.5 において Cr^{3+} をよく捕捉する。この Cr^{3+} は 4 N NaOH で約 92 % を溶出させることができる¹⁵⁾。

その他、ポリスチレン-ジビニルベンゼン(2%)の共重合体にピリジル基やテニル基を導入した〔37〕、〔38〕が合成されている¹⁶⁾(図11)。これらの樹脂に対する金属イオンの最高の捕捉量または捕捉率をまとめると、表1のようになる。

S 原子よりもハードな N 原子をもつ〔37a〕と〔37b〕は〔38〕よりも Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} をよく捕捉する。また、 CrO_4^{2-} との親和性も優れていて、10分以内で99%を捕捉し、約30分で平衡に達する。これに対して、ソフトな S 原子をもつ〔38〕はソフトな金属イオンである Hg^{2+} をよく捕捉する。したがって、〔38〕はハードな金属イオンと共存する Hg^{2+} を除去するのに有効である。〔37a〕と〔37b〕に捕捉された金属イオンは pH 5.2 の酢酸-酢酸ナトリウムの緩衝液で Zn^{2+} が、pH 3.0 の酢酸水溶液で Ni^{2+} が、さらに 0.5 N HCl で Cu^{2+} がそれぞれ溶出するが、 CrO_4^{2-} は溶出しない。また、〔38〕に捕捉された Hg^{2+} も溶出させることができない。

以上のほかに、マロン酸ジヒドラジドをホルマリンで縮合させた樹脂は pH 6 付近で選択的に Cu^{2+} をほぼ 100 % 捕捉する¹⁷⁾。さらに、大環状の配位基をもつキレート樹脂も多数合成されている。目新しい樹脂として、クロロメチル化したスチレン-またはグリシジルメタクリレート-ジビニルベンゼンの共重合体にジオキソテトラアザ型の環状配位基をつけた樹脂が合成されている¹⁸⁾。しかし、このような樹脂に関する詳細は省略する。

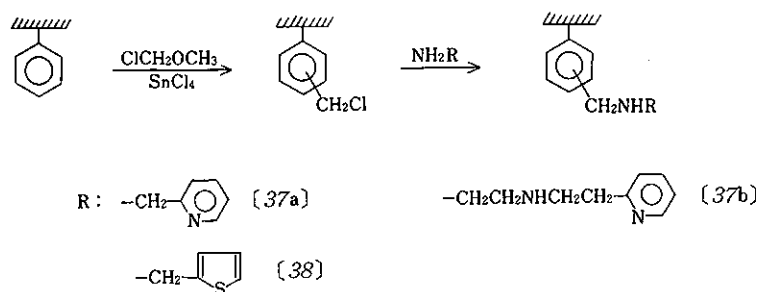


図11. ピリジル基、テニル基をもつ樹脂の合成

表1. 金属イオンの捕捉状況

樹脂	捕捉量 m mol/g·resin				捕捉率 %	
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Hg^{2+}	CrO_4^{2-}
〔37a〕	0.64 (5.2)	0.96 (4.8)	2.02 (3)	1.19 (6.5)		} 99 (3～6)
〔37b〕	0.29 (6)	0.77 (5.5)	1.61 (4)	0.98 (6.5)		
〔38〕	0.03	0	0.05	0.10	99 (2以下)	

注. カッコ内の数字はそのときの pH を示す。

3. 天然高分子物質からなるキレート樹脂

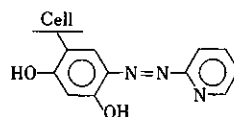
3.1 セルロースからなるキレート樹脂

セルロースは自然界中に多量存在するので、これを原料にして有用な物質を合成しようとする研究がなされている。その1つにセルロースから金属イオンを捕捉するキレート樹脂の合成がある。

セルロースは微量であるが、 Sb^{3+} 、 Hg^{2+} 、 UO_2^{2+} などを吸着する性質がある。そこで、さらに効率よく選択的に金属イオンを捕捉分離するために、アミノ基やカルボキシル基をつけた樹脂、あるいはセルロースの官能基であるOH基に種々の配位基を結合させた樹脂の合成が試みられている。

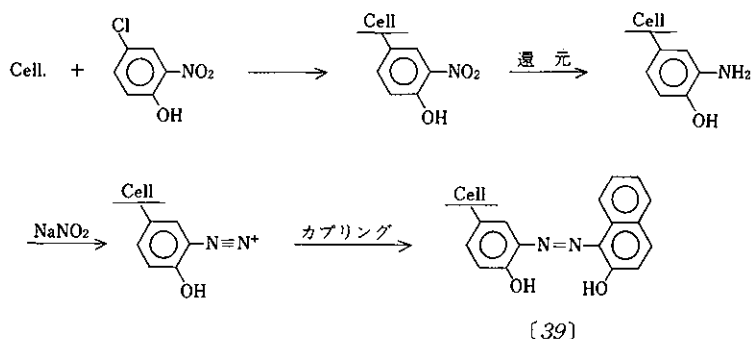
1) **アゾ型** アゾ型の樹脂は多数合成されている。たとえば、セルロースに配位基として1-(2-ヒドロキシフェニルアゾ)-2-ナフトールをもつ〔39〕は図12のような方法で合成されている¹⁹⁾。この樹脂はカラム法によって水溶液から Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 UO_2^{2+} を定量的に捕捉する。とくに、 Cu^{2+} に対する分配係数は 5.9×10^4 であるので、このイオンの濃縮に適している。また、4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシノールが結合した〔40〕は Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mo^{4+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 UO_2^{2+}

などの金属イオンを捕捉する²⁰⁾。



〔40〕

グルコースやサッカロースを重合し、その一部のOH基に種々の配位基を結合させた親水性のゲル状樹脂が合成されている(図13)²¹⁾。たとえば、OHを2-メチルアクリロイルクロライドでメタクリロイル化(図13では2つのOH基が反応したものとして示した)した糖類を重合させたのち、残っているOH基にニトロ基をもった酸クロライドを反応させる。ついで、常法に基づいて還元、ジアゾ化し、8-ヒドロキシキノリンをカップリングさせると、〔41〕が得られる。これは Cu^{2+} を 1.5 mol/g resin 捕捉する。その平衡速度は非常に早く、5分間で水溶液中の Cu^{2+} を約90%捕捉する。なお、〔41〕のほかにアントラニル酸、サリチル酸、ピロガロールなどをカップリングさせた樹脂も合成されている。



〔39〕

図12. セルロース系のアゾ型樹脂の合成

2) **ジチオカルバメート型** この型の樹脂の合成は図14に示したように、セルロースをトルエンスルホン酸クロライドでトシル化したのち、アミノ化合物と反応させると、イミノ誘導体になる。これを CS_2 と反応させると、ジチオカルバメート型の〔42〕が得られる。これはpH5以下で Se^{4+} 、 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Cr^{6+} 、 Mo^{6+} を捕捉し、またpH5~8で Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 In^{3+} 、 As^{5+} をはじめ、 Cr^{3+} や Cu^{2+} も捕捉する。

さらに、図15に示したカルボキシセルロースのメチルエステルにenを反応させて $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ を導入した〔43a〕は水溶液中に微量含まれている多種類の金属

イオンを捕捉することができるので、工場廃水の処理に適している。また、 Hg^{2+} の捕捉にも優れている。この〔43a〕に CS_2 を作用させると、ジチオカルバメート型の〔43b〕が得られる。この樹脂はS原子をもっているので、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} は捕捉されにくい。〔43a〕よりも Hg^{2+} をよく捕捉する。たとえば、 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ の Hg^{2+} を含むpH1~5の水溶液からほぼ100%捕捉する能力がある。これを塩酸で処理すると、 Hg^{2+} を溶出するので、樹脂は繰り返し使用することができる。

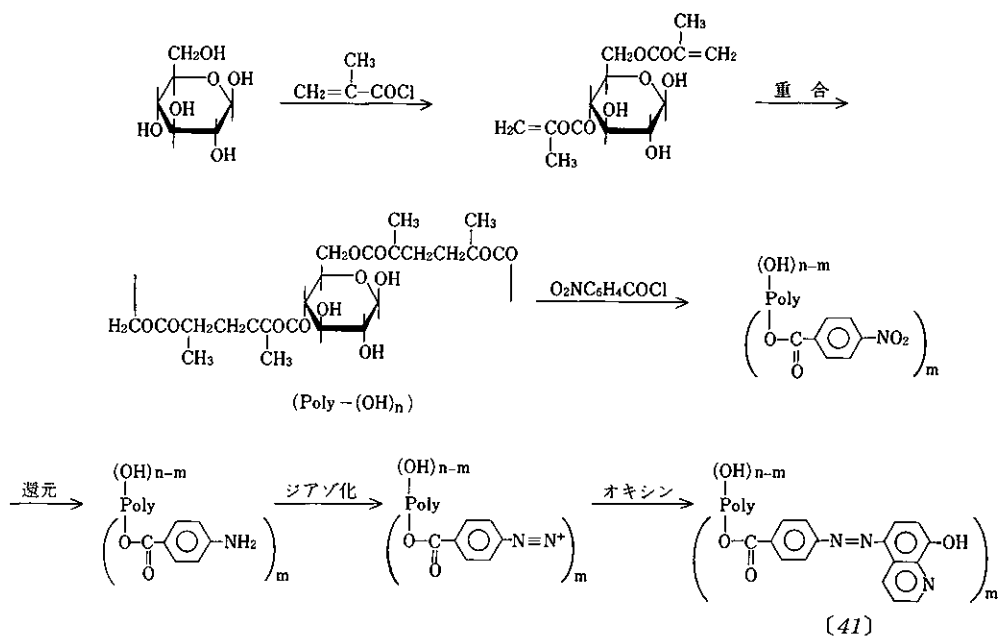


図13. 親水性のゲル状樹脂の合成

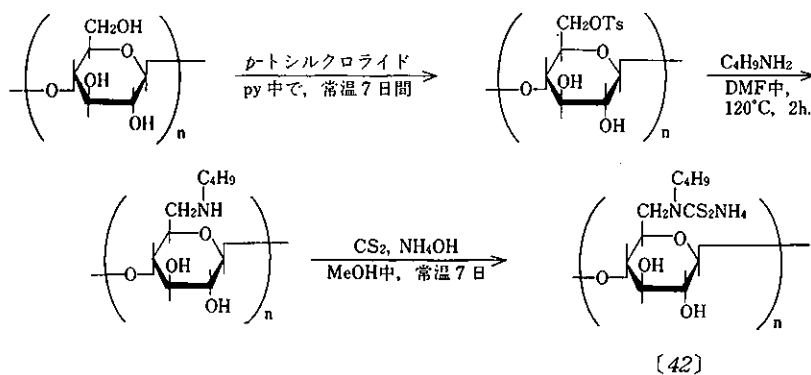


図14. セルロース系のジチオカルバメート型樹脂の合成(1)

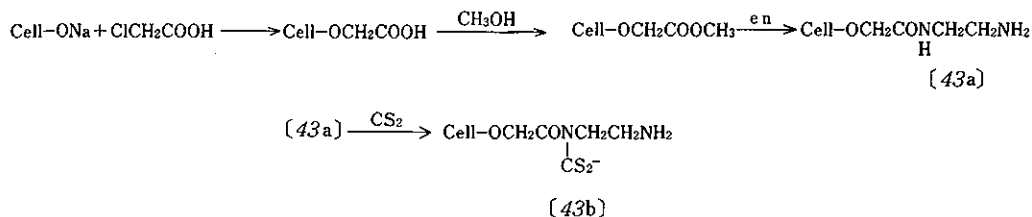


図15. セルロース系のジチオカルバメート型樹脂の合成(2)

3) チオール型 チオール基をもつセルロース誘導体の合成はアルカリセルロースに3-臭化プロピレンを反応させたのち、さらに臭素化し、このBrをSH⁻に置換すると、〔44〕が得られる(図16)。これはHg²⁺と1:1の錯体を形成し、水銀捕集剤として優れた性質をもっている。

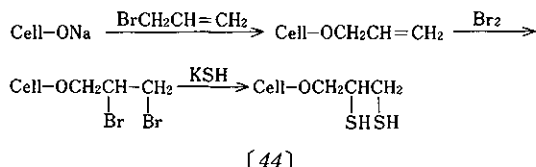
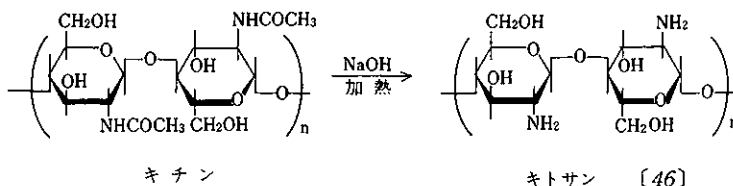


図16. セルロース系のチオール型樹脂の合成

3.2 アルギン酸ならびにキトサン

セルロースについて自然界中に多量存在する高分子物質は海藻類の細胞壁や細胞間粘質物中にあるアルギン酸と、蟹、海老、昆虫などの体表面の外骨格を形成しているキチンである。



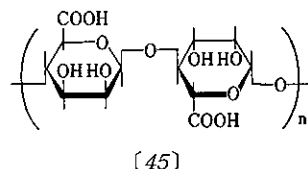
4. おわりに

キレート樹脂は、重金属イオンに対する環境汚染の問題が積極的に議論され始めた1970年頃から活発に研究されるようになり、現在に至っている。その間、非常に多種類のキレート樹脂が合成され、それらの中で優れたものは実用化され、資源としての重金属イオンの回収や環境保全に重要な役割を果たしている。

従来から研究されているテーマの1つに、海水からウランを捕集する問題がある。海水中には約3ppmのウランを含んでいることから、全海洋中におけるウラン存在量は40～45億トンであるといわれている。海水中からウランの回収は1960年、イギリスで初めて試みられた。当時、用いられた吸着剤は酸化チタン(IV)の水和物であった。その後、ジチオカルバメート、アミドキシム、さらに大環状ヘキサケトンをもつキレート樹脂が開発され、実用化への研究がおこなわれようとしている。

一方、天然高分子物質であるセルロースのほか、羊

アルギン酸〔45〕はカルボキシル基をもっているので、Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ag⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺などと容易に錯形成する。したがって、水溶液中に存在する微量の金属イオンを捕集することができる。



キチンを濃アルカリで脱アセチル化したキトサン〔46〕はNH₂をもっている。これはCr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺など多種類の金属イオンと錯形成し、その捕集率は非常に高いので優れた捕集剤となる。

〔46〕のNH₂にピリジン-2-アルデヒドを反応させてピリジエンキトサンが合成されている。この樹脂の選択性はpH6において、Cd²⁺>Zn²⁺>Pb²⁺>Cu²⁺>Co²⁺>Ni²⁺>Mn²⁺の順に低下することが報告されている²²⁾。

毛たんぱく質であるケラチンも金属イオンと錯形成する。そこで、このような天然高分子に種々の配位基を導入して新しいキレート樹脂を合成しようとする研究、さらに米、麦などのワラを化学的に処理して廃水中の重金属イオンを除去する捕集剤の研究もおこなわれている。

このような天然物を用いたキレート樹脂の合成は非常に興味をもたれている。将来、活発な研究がおこなわれるとともに、この分野の発展を期待する。

参考図書ならびに文献

- 1) 高分子学会高分子実験学編集委員会, “高分子実験学第7巻, 機能高分子”, 共立出版(1985), 北条舒正, “キレート樹脂・イオン交換樹脂”, 講談社サイエンティフィク(1989).
- 2) 松下隆之, 庄野利之, 化学, 40, 111(1985), 橋田 勲, 科学と工業, 61, 235(1987), 江川博明, 科学と工業, 63, 392(1989), 城 昭典, 江川博明, 工業材料39, No. 13, 51(1991).
- 3) T. M. Suzuki, T. Yokoyama, *Polyhedron*, 2, 127(1983).
- 4) 守安一久, 水田秀宜, 西川泰治, 分析化学, 40, 175(1991).
- 5) 松田公昭, 青井正廣, 日化, 1990, 976.

- 6) H. Maeda, H. Egawa, *J. Applied Poly. Sci.*, **42**, 737(1991).
- 7) T. M. Suzuki, T. Yokoyama, H. Matsunaga, T. Kimura, *Chem. Letter*, **1985**, 41.
- 8) A. Z. mikilishanskii, Yu. A. Leikin, Yu. V. Yakovlev, B. V. Savelev, *Zh. Anal. Khim.*, **29**, 1284(1974).
- 9) 六川暢了, 日化誌, **1981**, 1227.
- 10) 植鶴宏元, 平井雅英, 高分子論文集, **37**, 651(1980).
- 11) M. J. Djamali, K. H. Lieser, *Angew. Makromol. Chem.*, **113**, 141(1983).
- 12) M. Nishikawa, T. Yokoyama, T. Kimura, M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2859(1984).
- 13) A. Warshawsky, A. Deshe, G. Possy, A. Patchornik, *Reaction Polymers*, **2**, 301(1984).
- 14) M. G. Djamali, K. H. Lieser, *Angew. Makromol. Chem.*, **113**, 141(1983).
- 15) 前田弘憲, 松本陽子, 江川博明, 日化誌, **1982**, 1825.
- 16) T. Yokoyama, A. Kikuchi, T. Kimura, M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 463(1983).
- 17) 今井 弘, 佐藤康之, 田村 裕, 日化, **1987**, 1550.
- 18) A. Jyo, I. Hiwatashi, R. Weber, H. Egawa, *Anal. Sci.*, **1992**, 195.
- 19) K. H. Lieser, B. Gleitsmann, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **313**, 202(1983).
- 20) M. Forster, K. H. Lieser, *ibid.*, **309**, 355(1981).
- 21) H. Gruber, *Monatsh. Chem.* **112**, 273(1981).
- 22) P. Tong, Y. Baba, Y. Adachi, K. Kawazu, *Chem. Lett.*, **1991**, 1529.

新水質基準対応 水質試験用試薬

平成4年12月に水道水質基準が、平成5年3月に環境水質基準が改正されました。弊社ではこれらの新基準に合致した標準液類を多数取揃えております。

揮発性有機化合物 (VOC/メタノール溶液)

- ◆揮発性有機化合物(VOC) 混合標準原液(基準16種類混合、基準16種類+監視7種類混合)
- ◆揮発性有機化合物標準原液(単一化合物)
- ◆内部標準原液(4-プロモフルオロベンゼン)

金属

- ◆水質試験用金属類混合標準液(新水道法対応、JIS K0101 JIS K0102 対応)

陰・陽イオン

- ◆イオンクロマトグラフィー用標準液(新水道法対応、JIS K0101 JIS K0102 対応)

リステック社製 GC 用キャピラリーカラム

- ◆EPA メソッド対応カラム
 - Rtx-VOLATILES (EPA Method 500系、EPA Method, 601, 602, 624 分析用)
 - Rtx-624 (EPA Method Volatiles, 芳香族、ハロカーボン、EPA Method 501.3, 502.2, 503.1, 524.2, 601, 602, 624, 8010, 8015, 8020, 8240 分析用)
 - Rtx-5 (沸点分離、一般分析用、芳香剤、環境分析、芳香族炭化水素、香料分析用)

※詳しくはパンフレットをご請求ください。



関東化学株式会社 試薬事業本部

〒103 東京都中央区日本橋本町 3-2-8 03(3663)7631
 〒541 大阪市中央区瓦町 2-5-1 06(222)2796
 〒812 福岡市博多区山王 1-1-32 博多堀池ビル 092(414)9361

くすりの文化交流(28)

植物学の偉材 — 牧野富太郎博士

日本薬史学会 薬学博士 根 本 曾代子

植物の精の元祖

今でこそ日本の国際的文化的領域は、欧米に比肩する地位を得ており、特に世界一長寿国の誇りも文化度に比例する証左といえよう。

しかし、100年余前にさかのぼって、明治初年の後進国日本は、先進の欧米から近代文明の導入に戸惑いながら、ひたすら国力増進、文化の高度化に邁進してきた。

後進国の屈辱感に反発して、文明開化にひたすら急進し、曲折を経て、今日の国際的地位を確立した過程において、未曾有の敗戦の苦難を乗り越え、各界の有能な先人の努力によって、現在の国際的地位を確立した明治・大正・昭和の歴史を想起せざるを得ない。

特に牧野富太郎博士は卓抜した植物学者の才幹と惜しみなき労力を駆使して、日本の植物研究領域の地位向上に、計り知れない恩恵を注がれた。

今でこそ、植物分類学は、世界に劣らぬ地歩を占めている。しかし、明治初期の頃は、たとえ日本で発見された植物といえども、すべて外国人植物学者に新種と認めてもらい、学名の命名を乞うのが慣例になっていた。

後進国という屈辱感を反発して、明治22年(1889)当時28歳で、しかも小学2年中退という学歴の青年、牧野富太郎は、敢然と先例を打破したのであった。

郷里の土佐で発見した“ヤマトグサ *Cynocrambe japonica* Makino”の学名を堂々と発表して、内外の学界に一石を投じた。

自ら“植物の精”と任じて、植物研究に生涯を没頭した動機は、幼くして両親に死別した感傷から超脱して、人力の及ばぬ自然を対象とする人生観が終生つらぬかれたと思われる。

生いたち

牧野富太郎は、名君で知られる山内容堂を藩主とする土佐の国(高知県)から西へ28キロの佐川町で、文久2年(1862)4月24日出生した。町を流れる春日川は水質がよいので、酒造家が多く、牧野家も代々、酒醸造と雑貨商を手広く営んでいた。

文久2年と言えは、3年前の安政6年(1859)幕府は米・英・仏・露・蘭5カ国の強要に屈して、朝廷の反対を押し切って、通商条約を締結した。その反動で、尊皇攘夷の反撃で世情騒然の渦中に、貿易船がもたらした未知の急症の伝染病コレラが猛威をふるった。

庶民は手当も不明で恐れおののくばかりで、消毒薬として輸入品の石炭酸が配布されても使用法が不明であった。富太郎は守り袋の中へ入れていたといわれる。紙袋に入れて軒先に吊し疫病除けのつもりの家もあった。

そのような恐怖と混乱の中で、父母と祖父は相次いでコレラ禍の犠牲になった。富太郎は6歳で孤児になる最大の悲運に見舞われた。

幸い気丈な祖母は番頭と協力して家業を営む一方、虚弱質の孫の富太郎の健康増進に力を注いだ。

その間、慶応3年(1867)10月14日、15代將軍徳川慶喜が大政奉還して、明治天皇親政の東京遷都とともに近代化の改革が進展した。

明治4年(1871)10歳の富太郎は漢学の大家伊藤蘭林の家塾に入ったが、年長の塾生も及ばぬ抜群の成績で師の期待も大きかった。

その頃から友達と近隣の山野を跋渉して、植物研究に興味をひかれた。その間、藩校の教科目が従来の国漢の外に、英数、窮理、万国地理等の近代諸学科を教えたので転校した。

一方では祖母にせびって小野蘭山講述の“本草綱目啓蒙”全20巻を購入して精読する実力を身につけていた。12歳頃であった。

明治6年(1873)小学校令が發布されたので、13歳で入学したが、すでに実力があり、中退してしまった。その後は植物採集に力を注ぎ、標本を作り植物学者の素養を身につけていった。佐川町では最初の温室を作って、植物培養に努めた。

明治12年18歳の時、小学校長から懇望されて代用教員になった。月給13円。当時すでに植物の記録やスケッチが相当数に上ったので、幾晩か徹夜して作成した“博物

叢書”を同志に配本した。最初に発表した論文であった。

東大植物学教室の研究許可

明治14年(1881)20歳の時、東京で開催中の内国博覧会見物をかねて上京した。当時の交通機関は、高知から神戸まで便船、神戸・京都間は陸蒸汽(汽車)、京都から四日市までは徒歩、四日市から横浜まで船、横浜―新橋は陸蒸汽という大旅行であった。

上京の最大目的は、愛読した“ド・カンドル氏植物自然分科表”の訳者、田中芳男(伊藤主介東大教授の門人、明治初期の文化・産業の功労者、学士院会員)と“植学浅解初編”の著者小田氏(小野蘭山の子孫)の訪問であった。両氏も牧野の実地観察の優れている“土佐植物目錄”を賞賛して懇切に指導に当った。

両氏の紹介で小石川植物園や当時神田一橋の理科大学(東京大学理学部の前身)植物学教室を見学して、研究は東京が万事有利であることを痛感するとともに、祖母の了解を得て決行に移した。

明治17年(1884)23歳、念願叶って東都遊学の途に上った。東大理学部植物学教室に新帰朝の矢田部良吉教授を訪ねた。教授は一介の田舎青年が携えた夥しい標本や、葉脈一本もゆるがせにしない精密美麗な写生図に目をみはった。かつ、植物学の該博な知識や熱意に感嘆した。

教授の快諾に狂喜した富太郎は、毎日飯田町の下宿から人力車で大学に通って、標本の学名を調査し、夜は借用した参考書の筆写に徹夜で没頭した。

最初の“植物学雑誌”創刊と世界的発見

2年後帰郷して再び上京すると、植物学を世界的水準に引き上げるには、機関誌の発行が先決であることを矢田部教授に進言して容認された。

折しも設立した“日本植物学会”の機関誌として、明治20年(1887)2月15日、「植物学雑誌」の創刊号が発行の運びとなった。

特筆されることは、明治22年1月発行の「植物学雑誌」3巻23号に、牧野富太郎自身が発見して命名した“ヤマ



(東京都立大学理学部牧野標本館所蔵)

ヤマトグサ(ヤマトグサ科)

Cynocrambe japonica Makino

1889(明治22)年に牧野博士が四国で発見、命名した。当時の日本では新種の命名(学名)はすべて欧米の研究者によって行なわれており、牧野博士によるこのヤマトグサの学名は日本人研究者による最初の命名であった。



(東京都立大学理学部牧野標本館所蔵)

“花在ればこそ 吾れも在り”と書する牧野富太郎博士
練馬区大泉の自宅にて、90歳頃

トグサ”の学名を発表して話題を呼んだ。当時、日本人が発見した植物の学名を、発見者の日本人の命名は世界学界でのタブーであった。その英断が学界の話題となった。

翌明治23年、東京府下小岩村で採集中、図らずも当時世界で産地が三カ所しか無いといわれたタヌキモを発見して発表した。無名の植物学者、トミタロウ・マキノの名声が、世界的権威のある植物学書に掲載された記念すべき発見であった。

植物学教室追放の理由

植物研究に熱中した牧野富太郎は、矢田部教授の好意で、蔵書の研究調査に熱中するとともに、念願の日本植物誌の刊行に心血を注いだ。専門書の自費出版の費用は、絶大の祖母の援護もすでに他界して頼むすべもなく、家業を番頭に譲って捻出したと思われる。

こうして故郷を離れて、東京で寿衛子夫人と新家庭を築いた。超人的な学者の夫君の協力者として力を注がれた。

多年の研究の労苦が実って、明治21年(1888)「日本植物志図篇第1巻第1集」が自費出版された。各方面の賞賛を浴びたが、中でも牧野氏を感激させたのは、当時、東洋植物学研究の権威として著名な、ロシアのマキシモヴィッチ博士から、絶賛と激励の辞を寄せられたことで、喜びも高まった。

天にも昇る満悦の頭に水をあびせかけられたような、現実には厳しい宣告が待ち構えていた。好意に甘えていた矢田部教授から、思いがけない青天のへきれきのように、「以後、植物学教室出入り禁止」の宣告が下された。

理由は、牧野が大学の文献を利用して、勝手に「日本

植物志図篇」を公刊したことを指摘したものであった。

事前に教授の内諾を得なかった手落ちが悔まれたが、宣告はひるがえすことは不可能である。その傷心を見かねた親友の植物学科生池野成一郎氏（後の農大名誉教授、理学博士）らの斡旋で、駒場の農科大学の一隅に研究の場所が提供された。

植物関係の心血を注いだ専門的な著書を引き続いて出版されたが、労多くして余り売れ行きは期待に反して、家計をあずかる夫人の労苦は計り知れないものがあった。

その間、明治40年(1907)、北隆館から出版した「植物図鑑」は好評で広い読者層を得た。

明治45年(1912)理学部講師に任用されて、月俸30円を支給された。51歳であった。

続いて「植物学講義3巻」「増訂草木図説4巻」を発刊したが、再度経済的危機に直面した。やむなく涙を吞んで、30万点に上る標本を外国研究所に譲渡する決心をつけた。実情を伝聞した渡辺忠吾農学士が、国家的損失であると朝日新聞に寄稿した。その記事を読んだ神戸の池長孟氏が、負債の肩代わりに標本を受納し、池長植物研究所として学術研究の目的が達成された。

永遠の輝き

植物をこよなく愛好された牧野富太郎は、植物の学問的研究のほか、大衆に植物知識を普及させる念願を強め、自ら会長に任じて、植物同好会を各地に結成させる気運に導いた。

最初に発会したのは明治42年(1909)10月、横浜の植物同好会で、幹事役は植物学者の久内清孝氏、薬学者の清水藤太郎氏ら参会者は多数集合した。

明治44年(1911)10月、発会した東京同好会に続いて関西から全国的に普及した。牧野会長の同好者に対する態度は、公平無私で懇切丁寧、しかも和漢洋の博識と巧まざる機智に圧倒的人気と信頼があった。

その蔭で夫人の献身的な内助の功によって、大泉町の雑木林700坪を求めて、二階建ての家を新築し移転され

た。ゆくゆくは邸内に標本館を建て、植物園を造って全国から採集した植物園を造るという夢は、夫唱婦随の理想の境地であった。大正5年(1916)12月で、先生その年65歳、夫人は53歳、結婚36年であった。

無欲恬淡の牧野講師は、周囲から勧められても意欲を示さなかった。好意を無にしてみても、昭和2年(1927)3月、「日本植物考察」と題する論文を提出して、理学博士の学位が授与された。夫人の並々ならぬ背後の援助への感謝の現われでもあった。

その年11月末、北海道帝大でマキシモヴィッチ博士の生誕百年祭が挙行された。牧野博士も出席して講義した帰途、仙台でササの新種を発見した。

年が明けて昭和3年2月23日永眠した夫人を悼んで、仙台で採集した新種のササに、「スエコザサ」の学名を付けて、無限の哀惜の情を込めて墓碑に“世の中のあらん限りやスエコザサ”と刻まれた。最大の悲しみを乗り越えて、執筆と講演に活躍する充実した日々であった。

昭和23年10月7日、植物学に御造詣の深い昭和天皇の御召して皇居に参内し、御苑内の植物について、御進講を勤める栄誉に恵まれた。

昭和25年10月6日、日本学士院会員に推薦された。翌年50万点に達した貴重な植物標本を文部省で保存する予算を計上し、朝比奈泰彦薬学博士（東大名誉教授・文化勲章受章）を委員長として整理に着手した。

翌年7月、文化功労者及び名誉都民に推薦された。昭和32年1月18日、96歳の生涯を閉じた。

超人的な著作活動及び膨大な資料収集の非凡な功勞に對し、故人に異例の文化勲章が贈られた。

大泉の牧野邸跡は、記念庭園と標本館が往時を偲ばせる。東京都立大学構内に牧野博士の偉業を偲ぶ記念標本館がある。

貴重な資料を御忠贈頂きました東京都立大学理学部若林三千男先生に深謝申し上げます。

〈編集後記〉

新年明けましておめでとうございます。

景気低迷のまま新年を迎えましたが、皆様方にはそれぞれの職務に尚一層精励のご決意をかためられておられることと拝察しております。今年こそは不景気にビリオ

ドを打ち、景気回復の年になることを念願しております。

さて今回も諸先生方より貴重な玉稿を賜り掲載させていただくことができました。厚くお礼申し上げます。

最後になりますが、この一年皆様方にとりまして明るく爽やかな年であることをご祈念申し上げます。(山田記)

 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 山田 和夫 平成6年1月1日 発行