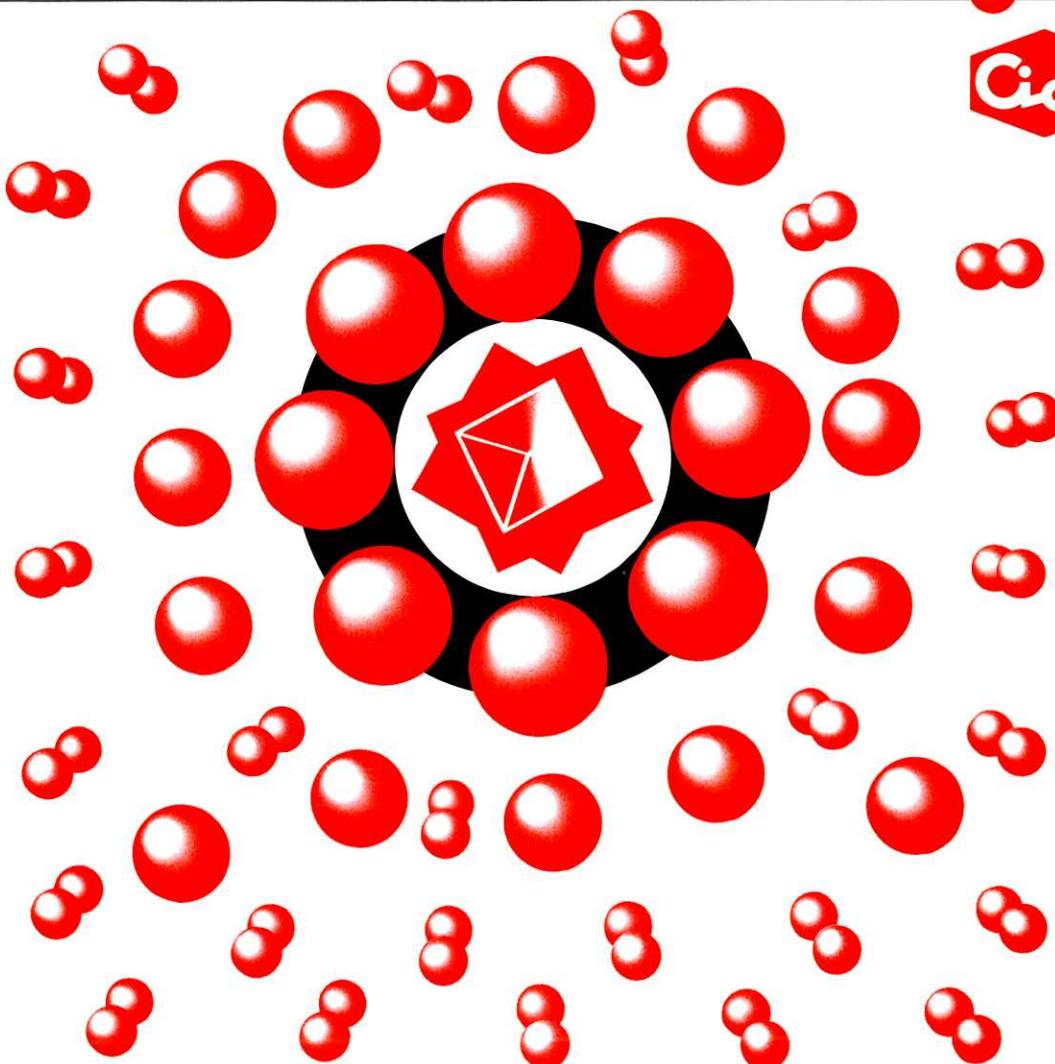


# THE

# CHEMICAL TIMES

ISSN 0285-2446  
KANTO CHEMICAL CO., INC.  
2002 No.3 (通卷185号)



## 目 次

遺伝子情報を医薬品へ(その7).....	坂田 恒昭.....2
遺伝子研究と特許問題	
農業分野で簡易分析計をさらに活用へ.....	鈴木 則夫.....4
Ⅲほう素の環境基準値とその測定法	
これまでの試薬管理 これからの試薬管理.....	大谷 正義.....9
大学における実践をもとに	友岡 克彦
同位体希釈質量分析法による塩素系農薬の定量に関する国際比較.....	井原 俊英.....12
鎌田 孝／吉村 和子／鮑 新努／野村 明	
大塚 聰子／大手 洋子	
アルプバッハのシュレーディンガー教授の墓所を訪ねる.....	原田 馨.....19
編集後記.....	24

# 遺伝子情報を医薬品へ(その7)

## 遺伝子研究と特許問題

塩野義製薬株式会社 医薬研究開発本部 主管研究員 坂田 恒昭

### 7.1 日本人研究者スパイ事件

2001年5月9日米国オハイオ州連邦陪審院は、二人の日本人を経済スパイ法（合衆国法典第18条1831, 1832節）違反などで起訴した。経済スパイ法は、企業秘密で不正をした合衆国以外の企業や政府などに対する処罰の法的な根拠となる法律であり、米国が国際的に優位に立つ知的所有権関連の情報を保護することを目的に定められたものである。訴えられたのは、理化学研究所の研究員（チームリーダー）と米国カンサス大学の医療センターの助教授である。米国は「アルツハイマー病の研究材料が、日本の政府系機関である理化学研究所に持ち込まれた」としている。これに対して理化学研究所は、被告となつた研究員の実験ノートを調べ、米国から持参した試料を実験に使用していないことを確認した。同時にノートに記述がない試料も冷蔵庫に保管されていたが、これらも調査して米国由来でないと結論付けている。ラベルの記載に不備がある試料については、遺伝子のシーケンスまで行ったそうである。また被告になつた研究員も声明を発表し、「起訴状に記載された犯罪の嫌疑を断固否定する」としている。

この事件を米国のヒステリーな言いがかりとする向きもあるが、少なくとも米国は知的所有権に防除を考え、侵害対策では本気で攻撃してくるということは確かである。また、振り返って今まで比較的特許に無関係でいられたアカデミアの研究員に対して、知的所有権の意識に目覚めるように啓蒙する発端にはなつた事件のように思う。いくら自分が特許に関係ないとしていても、一つ間違えば誰もが知らないうちに加害者になる。

日本のバイオ研究者、特にアカデミアの研究者は最近大学・国研の独立行政法人化、各大学のTLOの設立、大学教員のベンチャー設立などにより、知的所有権意識に目醒めてきている研究者が増えてきているとはいえる、なかなか米国のように行かないのが現状である。実験ノート一つにしても、自分でコンビニなどで買った実験ノートに実験記録をつけたものは、自分に所属すると言う

意識がある。しかし、実験ノートは実験データーが記録してある以上、研究室、研究所のものである。これは米国では常識であり、学生、研究生、留学生などは研究室を去るときには実験ノートを研究室に置いておくことが要求される。筆者も米国の大学（UCLA）に留学していたが、研究室に入ると知的所有権は大学に所属すると言う文章に署名させられ、帰国の際には実験ノートは取り上げられた。

### 7.2 特許収入と大学経営

米国スタンフォード大学では、特許ライセンス収入が2,000億円程度有り、一つの巨大なベンチャーキャピタル化して大学教官の起業を支援している。特許収入は大学の重要な財源になっている。

もっとも、学問は全く金儲けとは無縁の存在であるべきだと言う意見も根強くある。もちろん特許取得せずに論文などで「公知の事実」にしてしまえば、何人も特許の取得は出来ない。また、基礎研究をしている以上特許の網からは逃れられている。

しかし米国が国家戦略として特許を挙げている以上、我が国も十分に注意かつ防御をする必要があろう。

### 7.3 特許（知的所有権）とは

特許について詳しくご存知無い方のために若干説明をすると、特許出願後18ヶ月で出願特許が公開される。公開に伴い、特許侵害の有無が調査され特許が成立か不成立かが決定される。特許権の満了期間は概ね20年である。また、知的所有権とは特許、実用新案、意匠、商標とその他の知的財産権の総称である。

特許制度はそれぞれの国で独立している。日本では特許は先願主義であり、先に特許を出願したほうが権利を持ち、世界中のほとんどの国が採用している。一方米国は先発明主義であり、先に発明したほうが勝ちである。また、ある発明を日本に出願して日本で権利化していても、外国に出願して外国で権利化していないような場合

は、その発明は外国においては誰もが自由に実施できる。

特許の成立条件として①新規性②進歩性③産業有用性が挙げられる。いくら新しい発見で特許を取得しても、誰も使ってくれなければ特許維持費だけが負担としてのしかかる。

#### 7.4 遺伝子特許

遺伝子情報の特許は、以前より新規性、進歩性が議論の対象になってきた。2001年2月15日、ヒトゲノムプロジェクト(HGP)の成果がNatureにて公表され、ヒト遺伝子は約3万から4万個と推定されたが、その機能が明らかでないDNAに特許が付与されると、その後の研究開発、ひいては産業の発展に悪影響を及ぼすとの懸念が世界の研究者及び産業界から出されている。そのため、日米欧の三極特許庁において、バイオテクノロジー関連出願の審査における運用の調和をめざして、継続的に比較研究が行われている。2000年5月の主要先進国特許庁長官非公式会合を皮切りとして、6月の三極特許庁専門家会合、7月の九州・沖縄サミットを経て、淡路島を舞台に10月30日から三極特許庁長官会合が行われ、遺伝子関連発明における特許制に関する比較研究報告書が採択された。

遺伝子関連特許についての日米欧三極特許庁長官会議の経緯は以下のとおりであった。まず、2000年6月の日米欧三極特許庁専門家会合では「EST(DNA断片)を含む全ての遺伝子関連発明に関し、機能または特定の実質的で信頼性のある有用性の開示がなされていない場合には特許が付与されない」とした。続く2000年7月の沖縄サミットG8コミュニケでは「遺伝子に基づく発明について、共通の慣行および政策に基づいた公平な知的所有権の保護の必要性を認識する。またバイオテクノロジー関連発明の特許政策の幅広い調和を達成するために、国際的ファーラムによる更なる努力を奨励する」とした。2000年11月の日米欧三極特許庁長官会合での結論は「G8サミット・コミュニケに留意し、サーチ・審査実務についての理解を明確にするための協力をしない、特許政策の幅広い調査に貢献する」ことで合意した。これにより遺伝子関連の世界的特許への基盤が出来た。また、この際「コンピューター検索(ホモジーサーチ)によって得られた、既知のDNA配列との疑似性に基づいて機能を推定した核酸分子関連発明(遺伝子関連発明)」についての報告書が三極ウェブサイトを通じて公表されている。

その内容は、仮想事例として10件例示されており、8件は相同性が低い(30%程度)事例で2件は相同性が高い(90%程度)事例であった。日米欧のいずれも有用性

に関しては、相同性が低い場合にはほとんどなく、高い場合にあると判断している。進歩性に関して、米国は全ての事例であると判断し、日本はケースバイケースと判断した事例が多いのに対し、欧州はほとんどの事例で無しと判断している。結論として、コンピューターを用い相同性検索で機能を推定した遺伝子関連発明は、日米欧は原則的に特許性無しと判断している。しかしながら、米国は、相同性が高い場合には、特許性有りと判断している。日本は、相同性が低く機能が正確に推定できない場合でも、「ある疾患のマーカーに用いることが出来る」等の特定されたタンパク質が予想外に格別の効果を奏する場合には、特許性ありと判断している。このように、今回の会合では、コンピューターを利用して機能を解明した遺伝子に対する有用性・進歩性の判断基準は、三極の間で必ずしも統一されなかった。

#### 7.5 まとめ

以上述べてきたことを参考にして、大学・国研などアカデミアに所属する方々も特許は個人のまた組織および国家の重要な財産であることを十分に認識して欲しい。

#### 参考文献

- 坂田亮太郎、小崎丈太郎、増田智子、佐藤千秋：“遺伝子スパイ事件”強まる基礎研究も契約重視の潮流 日経バイオビジネス2001年7月号 52-61.

# 農業分野で簡易分析計をさらに活用へ

## III ほう素の環境基準値とその測定法

静岡県農業試験場 東部園芸分場 鈴木 則夫

### 1. 水質汚濁に係る環境基準に「ほう素」が追加

平成11年2月に環境庁より水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の項目の追加について告示があった。従来の23項目に新たに「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」、「ほう素」とび「ふっ素」が追加されて26項目となった。ただし、「ほう素」とび「ふっ素」については、海域には基準を適用しないとされている。

追加された基本的な考えは「現在得られている健康影響等に関する知見、公共用水域等における検出状況等から判断して、水環境の汚染を通じ人の健康に影響を及ぼすおそれがあり、水質汚濁に関する施策を総合的かつ有効適切に講ずる必要があると考えられる物質について、環境基準の項目に追加することにした」と述べられ、基準値は「我が国、諸外国及び国際機関において検討され、集約された科学的知見、関連する各種基準の設定状況等をもとに、まず飲料水経由の影響を考慮し、その上で水質汚濁に由来する食品経由の影響についても考慮して設定した」と述べられている。

具体的な基準値は「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」で $10\text{mg/l}$ 以下、「ふっ素」で $0.8\text{mg/l}$ 以下、「ほう素」で $1\text{mg/l}$ と設定された。「ほう素」については、要監視項目の指針値は $0.2\text{mg/l}$ であったので、基準値は環境基準項目に移行して幾分か緩和している。「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」は個々に測定した濃度の和を基準値としている。

同時に地下水の水質汚濁に係る環境基準も改正され、同じ項目が追加され、基準値も同一の値で告示された。

これまで水質環境基準が設定されている項目については、水質環境基準を満たすような土壤環境を確保して水質汚濁を未然に防止するために、土壤環境基準が設定されてきた。このため、上記項目についても、土壤環境基準値の検討が実施されている。

### 2. 植物にとってほう素は窒素とともに必須要素

植物体中には40種類を越す元素が測定されるが、植物の生育に不可欠で、欠乏すると正常な生育が抑制される

必須元素とか必須要素と称されるものは、現在16種類の元素とされている。その他、けい素は水稻栽培では必須と考えられるが、他の多くの植物では必須とは認め難い元素もある(表1)。

表1. 植物の必須要素元素の一覧

元 素	主な吸収形態	元 素	主な吸収形態	
多 量 三 要 素	炭素 (C)	CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	鉄 (Fe)	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
	水素 (H)	H <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup>	マンガン (Mn)	Mn <sup>2+</sup>
	酸素 (O)	OH <sup>-</sup>	ほう素 (B)	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	亜鉛 (Zn)	Zn <sup>2+</sup>
		O <sub>2</sub>	銅 (Cu)	Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
	窒素 (N)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	モリブデン (Mo)	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	リン (P)	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	塩素 (Cl)	Cl <sup>-</sup>
	カリウム (K)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
		K <sup>+</sup>		
素 二 次 要 素	カルシウム (Ca)	Ca <sup>2+</sup>	けい素 (Si) 有 用 要 素	
	マグネシウム (Mg)	Mg <sup>2+</sup>		H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	硫黄 (S)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		コロイド状

有用要素は必須要素でないが、水稻では必須と考えられている。

必須要素のうち、植物の要求量の多少から多量要素と微量要素とに便宜的に分けている。正確な区分けはないが、植物体中の含有量が乾物当たりで概ね0.1%以上を多量要素に、0.01%以下を微量元素に分けている。

多量要素のうち、炭素、水素、酸素は大気中の二酸化炭素や根を通して水から供給されるので、肥料として供給することはない。植物による吸収も多くて土壤中で不足しやすい窒素、リン、カリウムは肥料として施用すると効果が大きいので肥料三要素とされている。カルシウ

ム、マグネシウム、硫黄は三要素に次いで吸収量も多いことから、二次要素とも言わることがある。カルシウムとマグネシウムも肥料として、あるいは土壌改良資材として施用されるが、硫黄は植物養分としては重要であるが、肥料の副産物として含まれていたり、もともとの土壌にも多く含まれることから、特別には施用しないし、肥料の保証成分にも含まれない。

微量要素は鉄、マンガン、ほう素、亜鉛、銅、モリブデン、塩素の7元素があり、植物体中での含有率は低くても、欠乏すると特有の症状が現れたり、生育が著しく阻害される。これらは多くの場合、土壌の天然供給から十分であるが、ほう素やマンガンは野菜とか果樹で欠乏する事例が多いことから、肥料として施用される。また、塩素は肥料の副産物として含まれたり、天然供給量も多いことから肥料の保証成分にも含まれない。

16種類の必須要素のうち、作物の適量の範囲が最も狭い要素がほう素である。欠乏症状も発生しやすいし、過剰の症状も比較的強く現れる。また、作物間によって含有量も異なり、一般に単子葉植物に少なくて双子葉植物に多く含まれる。果実を採るミカン等の果樹類も多く含まれ、欠乏症は発生しやすい。また、作物に吸収されたほう素は植物体内で移動しにくい元素であるので、新しい成長部分には絶えず補給される必要がある。このため、欠乏症状は成長部分に特異的に発生する。

土壌中でも、ほう素は酸性土壌では可溶性になり、降雨や灌漑水によって流亡しやすく、欠乏症状が発生しやすい。一方アルカリ土壌になると不溶性になって植物の根から吸われなく、欠乏症状が発生しやすい。また、土壌が乾燥すると根からの吸収が悪くなり、欠乏症状が発生する。海水中のほう素濃度が高い原因の一つに、陸地から雨水によって海まで流れできたことがある。日本で作物のほう素欠乏が多いことは、酸性土壌が多いこと、降雨量が多いことが挙げられる。

水質汚濁に係る環境基準に、農業分野で肥料として施用する窒素とほう素が追加されたことにより、農地からの負荷低減が一層重要な問題となってきた。窒素とリンに関しては、河川湖沼の富栄養化の要因として農業系に由来する負荷量が大きな要因を占めていることが以前から指摘されていた。今後は、窒素特に硝酸性窒素とともに、ほう素についても流亡防止や効率的な施用法を図って、環境と調和した農業を営むことが課せられた責務といえる。

### 3. ほう素測定上の諸問題

水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法のうち、ほう素についてはメチレンブルー吸光

度法若しくはICP発光分光分析法又はICP質量分析法により測定することと定められた。

農業関係で現在行っている測定法は、土壌では風乾土壌を熱水で抽出したほう素をクルクミン液で発色して吸光度を測定する方法で行っている。水質でも同様にクルクミンによる発色法、植物体でも塩酸による抽出後にクルクミンによる発色法が一般的な方法になっている。植物体の測定では、発光分光分析法は高価な機器を必要とする上、迅速性、簡易さ、分析精度の点で比色法にくらべ必ずしも優れているとはいえないとしている。

しかし、このクルクミンによる発色法は操作が煩雑で熟練した分析技術を必要とするうえ、ガラス器具や試薬によるほう素の混入等の懼れもあり、作物の生育障害発生時や施肥管理に生かす土壌診断の測定には簡単に取り組めないのが現状である。そのため、土壌の改良目標値にはほう素の項もあるものの常に測定されている窒素とかリン酸とは異なり、ほう素についてはほとんど測定されていないのが現状である。

水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準にはほう素が追加されたことから、適切な施肥管理を行う上でも、もっと簡易に誰にでも測定ができる方法の確立が期待される。

### 4. ほう素も簡易分析計で測定可能

農林水産省実用化支援研究事業の一環として、「環境を保全しつつ生産を確保するには、適正な施肥管理を行うことが必要になっていることから、土壌の肥料成分の存在状態及び生育中の作物の栄養状態を簡易に分析、把握するための測定機器等の研究開発を行う」ことを目的に圃場現場で、農家自身が簡便かつ迅速に土壌中の肥料成分や作物の栄養成分を分析・測定し得る試験紙・機器類を開発する仕事を関東化学株式会社と共同で行った。

その結果、作物の必須要素の中で最も測定が難しかったほう素についても、簡易分析計で測定が可能になりつつあり、この技術は環境基準の測定にも応用が可能である。

具体的には小型簡易分光計 SQ-NOVA を利用して、土壌溶液中の微量なほう素の測定法の開発と応用事例の収集を関東化学株式会社中央研究所第三研究室福田寿夫氏、遠藤昌和氏と共同で行った。その成果を日本土壤肥料学会にて遠藤氏が発表したので、その概要を中心に、今後の活用方法について述べる。

SQ-NOVA は写真1に示すように、小型で持ち運びが可能であり、バッテリー駆動により約80項目の測定が可能な機器である。

新たに、中央研究所で開発した測定法と従来からの測定法の原理と概略を表2に示した。本機器を使用したほう素測定用の試薬キットは既に外国製のものが市販されている。しかし、操作上で使用する試薬数は6種類と多く、前処理には抽出操作が必要であり、クロロホルムや濃硫酸等の毒劇物を使用することになっているため、農業生産現場での使用や化学的知識がうすい人には不適切である。従来からのクルクミン発色法の操作煩雑性は先に記したとおりである。本開発法は毒劇物を一切使用せず、操作もより簡便である。

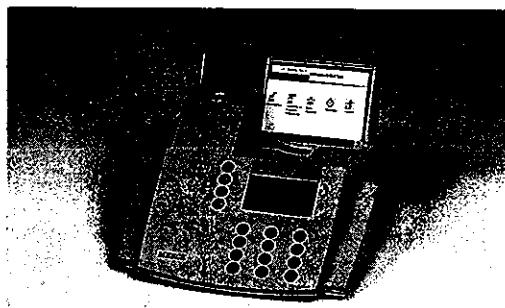


写真1. 小型簡易分光計 (SQ-NOVA) 全景

表2. 新たに開発した測定法と従来からの測定法の原理と概略

(中央研究所: 遠藤作成表を一部改良)

	新開発法	M社測定法	従来の発色法
測定原理	アゾメチル法	クルクミン変法	クルクミン法
使用試薬数	2液	6液	1液
基本操作	混合	抽出後混合	蒸発乾固
熟練度	不要	不要	必要
測定時間	約12分	約20分	約5時間
毒劇物の使用	なし	あり	なし

測定操作は試験溶液10mlに発色試薬溶液A液10mlとB液5mlを加えて混合し、室温で10分間放置した後SQ-NOVAを用いて吸光度を測定する。操作時間も約15分程度で終了する。ほう素の標準液で作成した検量線を図1に示したが、0.02~0.5mg/lという低濃度範囲で良好な直線性を示してゐる。なお、本法による検出限界値は0.005mg/lと算出される。

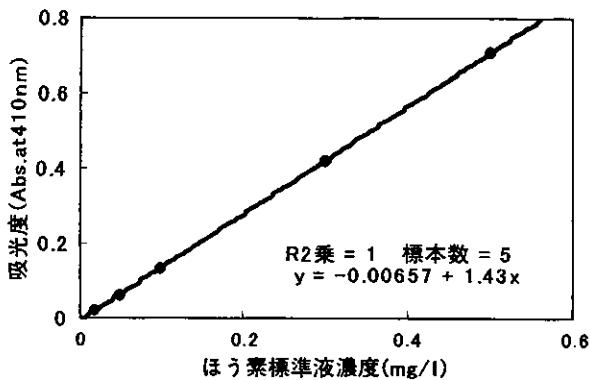


図1. ほう素標準液での検量線  
(遠藤らが作成)

作物栽培土壤で本法の実用性を確認するために、土壤溶液を採取して、本法とICP-MS法を比較検討した。作物の根は、土壤溶液に溶けている養分を水とともに吸収することから、土壤を採取するよりこの土壤溶液に含まれる養分を直接に測定する方が作物生育との関連が的確であると考えられ、土壤溶液診断が多く行われるようになってきた。土壤溶液の採取は、写真2に示したように多孔質素焼管を土壤に埋設して、減圧下で土壤中の水を採取する方式の大起理化工業製のミズトールを用いた。



写真2. 土壤溶液採取装置の埋設状況

得られた土壤溶液を記載の操作で直接SQ-NOVAで測定した時の測定値と、ICP-MS法による測定値の相関を図2に示した。両者間での相関係数は0.895と正の相関

が得られたが、回帰式の係数は 1.4 と SQ-NOVA 測定値が若干低くなかった。原因の一つとして、供試した土壌溶液は濁りはないものの、一部ではうすい黄色から茶色に着色していることが影響したことが考えられた。各種の土壌溶液を採取すると、一部にはこの着色が見られるが、着色の原因は土壌中の有機物の影響か他にあるかは確かでない。

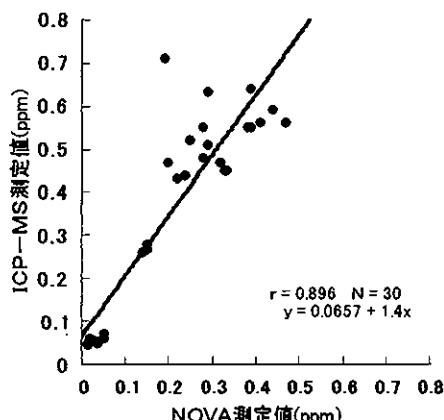


図2. 本法とICP-MS法との関係 その1

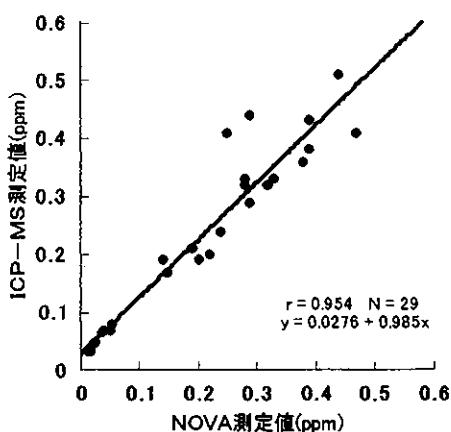


図3. 本法とICP-MS法との関係 その2

そこで、着色をとるために、前処理として活性炭による脱色操作を行って、再度 ICP-MS 法との比較を行った。その結果を図 3 に示した。具体的には土壌溶液 6ml に活性炭を 25mg 加えて、3 分振とう後、ろ液を得て、以下同

様な操作を行った。その結果、両者間での相関係数は 0.954 と正の相関が得られ、脱色操作なしの時より高い相関係数であった。さらに、回帰式の係数は 0.985 とほぼ 1 に近づき、Y 切片もほぼ 0 に近く、本法による測定値と ICP-MS 法の測定値は同等と見なせた。操作そのものも、活性炭を加えて、振とう、ろ過が追加されるのみで、特別に煩雑で熟練を要する分析操作を必要としない。

土壌溶液中に含まれる微量なほう素の測定事例はほとんどないことから、作物栽培歴とか堆きゅう肥の施用量が異なる等の圃場来歴の違う土壌を対象に実態を把握した一例を表 3 に示した。

表3. 圃場来歴の違いによる土壌溶液中のほう素濃度の測定事例

圃場歴の違い	測定事例数 (点)	範囲 (ppm)	平均値 (ppm)
堆きゅう肥多施用40年以上	11	0.190~0.470	0.313
堆きゅう肥少施用20年	10	0.140~0.390	0.252
未耕土から2年栽培	9	0.015~0.053	0.032

毎年 10a 当たり 5 トン以上の堆きゅう肥を施用して、セリリーを中心に 40 年以上栽培している圃場では、平均でほう素が 0.31ppm となっているのに対して、堆きゅう肥の施用量も少なくトマトやセリリー等の各種の野菜を栽培して 20 年になる圃場では、平均で 0.25ppm、未耕土からトマトと軟弱野菜を栽培して 2 年になる圃場では平均で 0.03ppm であった。概して、栽培履歴が長い圃場ほど、土壌溶液中のほう素含有量は高くなっていた。また、いずれの圃場も作物は違うものの、ほう素の欠乏症や過剰症の発生は見られなかった。

本県では、土壌中のほう素の診断基準は、畑土壤と施設内土壤の野菜栽培土壤で热水抽出されたほう素で、0.2 ~ 0.3 mg/乾土 100g となっており、多くの作物では 0.05 mg を下回ると欠乏症状を現すことが多い。

水耕栽培での培養液にもほう素を加えることは必要であり、その濃度は野菜等では 0.5 ppm 程度が基本であり、花きなどでは 0.25 ppm 前後で管理する場合が多い。0.7 ppm 以上は過剰域とされている。

本法で簡易に土壌溶液中ほう素が測定できることから、今後適正濃度を明らかにする必要があろう。

#### 5. ほう素簡易分析の今後の活用方向

今までほう素の測定や診断は操作が煩雑で、熟練した

技術を要し、さらに特殊な機器を要したことから、測定の必要性が判っていても、実際に測定までに至らないことが多かった。しかし、SQ-NOVAを使用することによって、簡易に測定が可能になったことから、活用の範囲は広がることが予想される。

### 1) 環境水場面

水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法は、メチレンブルー吸光光度法若しくはICP発光分光分析法又はICP質量分析法により測定することと定められている。いずれの方法も、特殊な機器や専門的な分析技術を要する。専門的に正確な値を出すことも必要であるが、簡易に多くの測定を実施することも必要である。

今後、本法を環境水の測定に応用した場合の問題点や改善策を明らかにして、公定法に準じる簡易分析法として提案していきたい。

### 2) 農業場面

① 既に溶液となっている水耕培養液での活用面を図る。

現在、特殊な場合を除いて、水耕培養液の管理はEC管理で行われる場合が多い。通常管理の場合は、窒素やリン酸等についても個別に測定することはまれである。ましてや、微量元素までの測定は皆無に近い。し

かし、障害が発生している事例を見ると、その原因が微量元素であることが多い。せめて、月に一度くらいは微量元素までの把握を望む。

② リアルタイム診断の一環として、土壤溶液中の要素分析結果から、肥料養分の過不足を判断する試みが増えている。ほう素の必要量は作物間で異なることが予想されるので、今後測定事例を増やしたり、障害発生時の調査事例から作物別の適正な診断指針の作成が必要である。

③ 土壤についても、現行の測定法は煩雑で専門性を有することから、抽出法を含めた一連の操作を検討して、手軽に他の項目のように測定できる方法と基準値の作成が必要である。

④ 作物体中に含まれるほう素を直接測定する前処理方法や妨害物質等の有無やその除去方法を検討し、作物別のあるいは生育ステージ別の適正域の作成が必要である。

これからは、農業場面では硝酸性窒素とともにほう素に関しても、無駄のない施肥に心がけ、環境と調和した農業を営む時代である。



**IASO 2000**  
Management System for Lab Chemicals

全ての薬品をカンタン操作できめ細かく管理する最新システム。  
ネットワーク機能と豊富な薬品データで、使いやすさを実現。

- カンタン操作で、薬品の使用状況を記録。
- ネットワーク機能で、いつでもどこからでもデータを確認。
- 豊富な薬品データを搭載し、安全性和効率をアップ。

**e-webIASO 2000**  
Management System for Lab Chemicals

日常業務で頻繁に使われる「使用状況登録」、「入庫／出庫処理」、「標識処理」の機能が、Web上で行えるようになりました。さらに詳細な薬品情報、MSDS、構造式も確認することができます。

監修 東京工業大学

**お問い合わせ**

**関東化学株式会社**  
試薬事業本部 <http://www.kanto.co.jp>  
E-mail: instru-info@kms.kanto.co.jp  
1103-0023 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 TEL.03-3667-6471  
541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5番1号 TEL.06-6231-1672  
812-0007 福岡市博多区東比恵2丁目22番3号 TEL.092-414-9361

**東北緑化環境保全株式会社**  
IASOプロジェクト <http://www.tohoku-aep.co.jp>  
E-mail: iaso@tohoku-aep.co.jp  
〒980-0014 仙台市青葉区本町2丁目5-1  
[代表]TEL.022-263-0607 FAX.022-223-5237

# これまでの試薬管理 これからの試薬管理

## ～ 大学における実践をもとに ～

東京工業大学大学院理工学研究科 工学系安全管理室 大谷正義  
応用化学専攻 助教授 友岡克彦

### 1. はじめに

1998年の和歌山県カレーライス事件に端を発した毒物混入事件は、文部省管轄の研究教育機関でも犯罪が発生し、大学における薬品の管理体制が社会的に厳しく問われました。内閣にも毒劇物対策室が設置されました。東京工業大学にも東京都衛生局や文部省高等教育局より再三にわたり毒劇物の管理強化をする旨の通知があり、東京都による立入検査もありました。

その後、一時は収まつたかに見えた毒物混入事件も昨今また再発しており、国立大学で劇物が紛失したとの新聞報道もしばしば見受けられます。

当時、本学工学部では86の研究室が毒劇物を保有していましたが、一部の研究室では依然管理認識の甘さが残り、また、全般的にも必ずしも良好な管理状況とは言えない状態でした。

この様な背景から、毒劇物管理状況実態調査とその問題点及び管理体制の抜本的な指針を示すためにワーキング・グループ(W.G.)を作りました。この活動とその後の大学の試薬管理ネットワーク設置に関わって得た知見を述べます。

### 2. 管理しない理由

毒劇物を保有している86の全ての研究室に対して2度の立ち入り実態調査を行いました。

その結果、管理しない理由、出来ない理由の多くは「薬品を盗む為に実験室に外部侵入者が入ることはなかろう。ましてや研究室の者が罪を犯すことはない。大学ではまだこの様な考えが許される。そんなことより研究に物心を費やしたい。」という一部の教授・助教授層の認識にあることが判りました。

### 3. 毒劇物の厳重管理な出来ない

「厳密な毒劇物管理は出来ない」とする研究室にはそれなりの理由があります。有機合成を研究しているある実

験室では、保有する試薬の種類が3,200件にも及んでいます。試薬瓶の数はこれらをさらに上回ります。この様に大量の試薬を保有する研究者の多くは、有機試薬は官能基別に、無機試薬は含有する金属別に保管管理をしています。この保管方法は特定試薬や同類試薬を系統的に探せるので実験上の利便性も高く、消防法で規定されている混合反応も自然に回避することが出来ます。また、安全衛生面でも有効です。実際、ある研究室では、当時問題となったアジ化ナトリウムは、毒物指定される以前からアジ化属として分類され、致死量が微量で且つ自己反応性化学物質として厳重に管理されていました。この他、低温保存が必要な試薬は冷蔵庫や冷凍庫に、臭気の強い試薬や有害性のガスが発生する恐れのあるものはドラフト内で保管をしており、一律管理することは困難です。

これに対して、毒物及び劇物取締法では、「毒劇物は、一般試薬と分離し、鍵の掛かる堅牢な保管庫に入れ帳簿を付けよ」と定めており、研究室の管理状態とは隔たりがあります。因みに前述の研究室では213種にのぼる毒劇物を保有していました。

多種少量の毒劇物を取り扱う大学の研究室では、例え実験上の利便性を多少犠牲にしたとしても、毒物及び劇物取締法を守り、その上に消防法や労働安全衛生法を完璧に満足することは極めて困難と思われます。多くの化学物質の管理について、法もユーザーも後追いになっている現状が大学の研究室にも現出していると言えそうです。

### 4. 法律とのギャップ

市場に流通する毒劇物の種類は3万件にも達していると言われています。今後、益々多くの毒劇物が大学の研究室で使用されることでしょう。化学物質を規制する法律の多くは「それが大量」に流通しているが故に制定されています。この法律に少量免除規定がなければ、多種

MASAYOSHI OTANI

Technology Administration Office of Safety  
Graduate School of Science and Engineering,  
Tokyo Institute of Technology

KATSUHIKO TOMOOKA Dr. Associate Professor  
Graduate School of Science and Engineering,  
Tokyo Institute of Technology

少量の毒劇物を取り扱う大学もその法の対象になることはまぬがれません。ましてや、現に大学で犯罪が発生している現状では新たな社会責任が生じることになります。そこで本学部はまず、鍵の掛かる多くの毒劇物専用耐震薬品保管庫を各研究室の要望内容に合わせて設置しました。しかし、この措置では、前項の「3. 創物の厳重管理は出来ない」を解決することは出来ず、真に有効な対策とは言えません。

## 5. 管理のコンセプト

これまでの毒劇物の管理は、使用者個人に全てを委ねられている傾向がありました。本来その管理責任は使用者のみならず各階層ごとにあります。

**使用者責任：**先に挙げた一連の毒物混入事件では、「研究室のずさんな管理が犯罪を誘発している」と批判されました。毒劇物を直接扱う使用者責任は重く、その化学的性質を知っている専門家として、管理面でも高い自覚が必要です。

**研究室や講座の管理：**依然として改善が進んでいない原因の多くは、実際実験を行わない教授や助教授の毒劇物管理の認識の甘さにあります。研究室や講座単位での毒劇物管理の点検・評価・公表が必要です。

**学科・研究グループ間での対策：**多くの毒劇物を保有する講座・研究室では単独管理には困難な点があり、場合によっては共同管理による毒劇物専用保管室が必要です。W.G. では保管室入退出と薬品庫鍵を、IC式身分証明書と非接触型カードリーダーを組合せて管理記録する毒劇物専用保管室・モデルルームを作りました。

**部局責任：**保管庫設置やモデルルーム作りは部局として行いました。この様に管理の条件を整える役割とその責任の明確化が必要です。

**大学：**多種の毒劇物を持つ研究室において毒物及び劇物取締法を守るためにには相当数の保管庫を設置する必要があります。また、これを毒劇物専用保管室で共同管理するためにはより大きな面積を要します。現在極限状態にある化学系実験室からこれらのスペースを捻出することは到底不可能です。毒劇物の管理環境を整えるための最大の必要条件は実験室の面積増といえます。大学全体としての施策が必要です。

## 6. 一元管理とユーザー特性

PRTR 法が施行されるまでは、従来型の管理方法でなんとか凌ぐことが出来ました。しかし、今後、試薬管理に要求されるのは PRTR 法のみならず安全衛生や環境保全の点からも益々厳しくなることは明らかです。今や、

各研究室が個別に行って来た試薬管理を大学全体で一元管理する時代が来ました。

先に、大学は多種少量の試薬を使うと述べましたが、それを使う人もまた多様です。4 階層の教職員、学生は学部 1 年生から博士課程学生まで、更に外部からの研究生等々。しかも教職員以外は 1 年ごとに流動性があります。留学生もいます。大学の試薬ユーザーは多様性と流動性に富んでいます。一元管理を図るには、この大学としての特性を十分に考慮しなければなりません。

## 7. これから試薬管理

試薬の一元管理の定番は、コンピューター・ネットワークへの試薬の登録です。PRTR 法の排出量報告のための一元管理であれば、ネットワーク上に集計型ソフトを流すことで解決できるかも知れません。試薬の使用者が社員で、購入が一極化されている民間の研究所ではこの方法も可能でしょう。しかし、大学では大分様子が違います。使用者の多くは先に述べた流動性に富んだ学生で、試薬を登録するのも学生です。使用者責任の観点で学生が試薬を登録することは教育上も意味を持ちますが、学生には管理責任はありません。この点が民間の研究所の社員と根本的に違うところです。また利用目的も有機合成から金属表面のエッチングまで多様です。

「大学の研究室のずさんな管理が犯罪を誘発している」とまで言われましたが、これまで大学の研究室では決して試薬管理をしていなかった訳ではなく、人的問題が阻害要因でもありました。これから大学における試薬管理はこの点も解決できるシステムである必要があります。

## 8. 管理でなく研究支援へ

総合的にみて実験や研究の進行に役立つ試薬管理システムであれば、管理責任のない学生も試薬を登録してそのシステムを利用します。本学では、実験者に負担をかけることなく試薬を登録することにより研究支援が出来て、且つ、管理機能を有するシステム。また、これまで各研究室単位で行ってきた管理機能も有し、その他多くの拡張機能を備え研究支援効果のあるシステムを追求しました。

## 9. TITech ChemRS

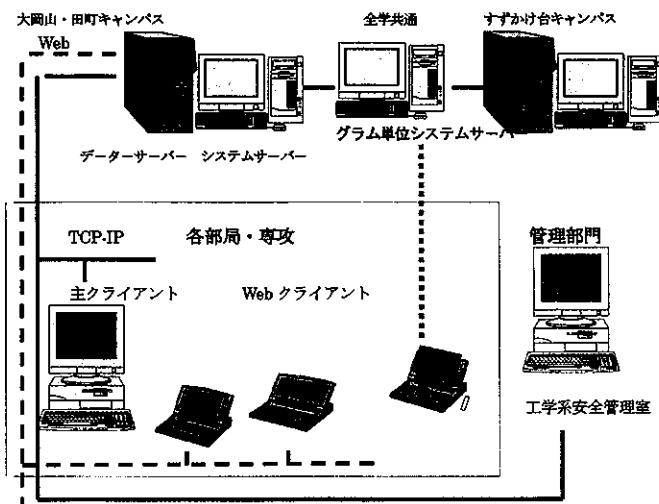
(東工大化学物質管理支援システム)

東工大では、市販の管理システムを基にしたネットワークを作りました。かつて毒劇物専用保管室・モデルルーム作りの際に、自己開発は、「マン×アワー」の割りには成果はイマイチであったとの経験から、経済性や時間

等も考慮して市販のパッケージ・ソフト (IASO 2000 関東化学㈱販売) をもとに関東化学㈱と共にカスタマイズを重ねて図1の様な TITech ChemRS を構築しました。登録は試薬瓶ラベルのバーコードをリーダーで読み取り、東工大固有のバーコードを貼ることにより行います。

システム導入に先駆けて、研究者の多様な利用形態を探し出すためにモニター制を導入し、種々検討とともに、運営体制もあくまでユーザー・フレンドリーになる様努力をしました。

### TITech ChemRS ハード構成図



TITech ChemRS ホームページ開設。使用方法の問い合わせとトラブル解決のメール相談窓口。そして運用方法改善とカスタマイズ要望のメール窓口をそれぞれ別に設けました。

このシステムの要是試薬情報データ・ベースです。関東化学㈱の試薬情報以外に国内外の大手試薬メーカー数社から提供を受けた総計23万件のデータを現在利用しています。

社会的な視点に立てば、法の規制により管理していた時代から、メーカー、販売店、ユーザーが協力して化学物質を管理する自主管理の時代に入った表れとも言えそうです。

#### 10. 今後へ向けて

今後はデータ・ベースに構造式の部分検索機能を追付することなどが考えられます。他方、各研究室が在庫情報を公開することにより、仮想のケミカルショップを作り試薬を共同利用ことにより不用在庫、購入経費、管理対象物及び廃棄処理費等の削減が出来ます。

また、国立大学は2004年度に独立法人化され労働安全衛生法が適用されます。これを機に、誰が、何時、何処で、何の試薬を、どれだけ、何の目的で使ったかが判る

- ◆ 主クライアント：全機能使用可能  
既存 Windows マシン使用。  
専用ソフトをインストール。  
バーコードリーダーと天秤を接続。
- ◆ Web クライアント：限定使用。  
PC の機種、OS を選ばない。  
既存のブラウザを使用するので、  
新たなソフトは不要。バーコードリーダー接続可。

TITech ChemRS のデータを参考にして、リスクアセスメントによるヒト健康管理やドラフトチャンバーと排気処理装置設計の基礎資料として利用できます。

#### 11. おわりに

これまでの試薬管理は、流通する多くの化学物質に対して法もユーザーも後追いになっていました。これからの試薬管理は、単に個の試薬を管理するだけでなく、研究支援と自主管理による作業環境や環境保全にまで目を向けてた管理が求められる時代が到来していると思われます。

#### 12. 謝 辞

ここに述べた多くの知見は W.G. での活動及び TITech ChemRS 構築に際して東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子専攻鈴木将人助教授をはじめとする多くの先生方のご指導によるところが多く、この場をお借りして御礼申し上げます。

また、TITech ChemRS のカスタマイズとメール相談窓口に関しては、関東化学㈱早川和夫、桑田正和両氏の全面的な協力を頂きました。併せて御礼申し上げます。

# 同位体希釈質量分析法による 塩素系農薬の定量に関する国際比較

産業技術総合研究所 計量標準総合センター

井	原	俊	英
鎗	田	孝	孝
吉	村	子	子
鮑	大	和	努
野	塚	新	明
村	聰	村	子
大	洋	手	洋

新エネルギー・産業技術総合開発機構

## 1. はじめに

国際標準化機構 (International Organization for Standardization: ISO) を中心に国際標準化が急ピッチで進められている現在、国際的な商取引等における試験データの同等性の確保や地球規模での環境保全に関わる法規制の必要性等から化学計測においても国際的整合性が叫ばれるようになってきた。そこで、国際度量衡委員会 (Comité International des Poids et Mesures: CIPM) は化学計測における国際標準化のために、1993年、物質量諮問委員会 (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière: CCQM) を発足し、先進国の国立計量研究所を中心となって国際的なトレーサビリティ体系を確立する活動を開始した[1]。CCQM における国際比較では国際単位系 (SI) へのトレーサビリティ体系を満足することが重要とされ、基準となる測定法 (Primary methods of measurement, 以下 Primary method) が提案された[2]。

同位体希釈質量分析法 (IDMS) は、Primary method の一つとして規定され、有機分析、無機分析とともに広く用いることのできる有用な測定技術であることから、IDMS を念頭においた国際比較が既に相当数実施されている[3, 4]。有機分析関連では、英国の LGC (Laboratory of the Government Chemist) が幹事機関となり、2, 2, 4-トリメチルペンタン中の  $p, p'$ -DDE (2, 2-ビス(4-クロロフェニル)-1, 1-ジクロロエチレン) の濃度測定に関する第1回目の研究的な国際比較 (CCQM-P2) が1997年に行われ、その翌年、より複雑なマトリックスを含む試料についての比較試験が必要との認識から、コーンオイル中の  $p, p'$ -DDE について同様の国際比較が行われた (CCQM-P4)。2回の予備試験的な国際比較の結果が概ね一致をみ

たことから、正式な国際比較である基幹比較が1999年 (CCQM-K5) および2000年 (CCQM-K21) と2度にわたって行われた。両者とも魚油中の塩素系農薬の定量を目的に、CCQM-K5 では  $p, p'$ -DDE が、CCQM-K21 では  $p, p'$ -DDT がそれぞれ基幹比較の対象成分となった。なお、同一の試料において  $\gamma$ -HCH の定量も CCQM-P10 および CCQM-P10.2 として同時に行われたが、これについては濃度が低かったこともあり、2回とも研究的な国際比較として位置付けられた。本稿では、これら2回の基幹比較のうち、主に CCQM-K5 について当機関で行った手法に基づき得られた結果を中心に述べ、CCQM で行われてきた国際比較の概要を紹介する。

## 2. 試験の概要

### 2.1 配布された試料

CCQM-K5においては、魚油中の  $p, p'$ -DDE 定量用試料として Sample A (天然物濃度レベル) および Sample B (天然物濃度レベルに添加したもの) の2種類がそれぞれ2本ずつ (アルミシールバイアル容器) 幹事機関から配布された。なお、CCQM-P2 および CCQM-P4 においては IDMS 測定のために標識体化合物 ( $p, p'$ -DDE- $^{13}\text{C}_{12}$ ) ならびに校正用標準液が提供されていたが、基幹比較ということで配布されなかつたため、これらは自ら用意することとなった。

### 2.2 装置及び測定条件

測定には対象成分の分離定量のためにガスクロマトグラフ (GC) を用いることとし、四重極型の質量分析部を有する GCMS-QP 5050 A (島津製作所製、以下四重極型) を主として使用した。又、測定結果の信頼性を確保する

TOSHIHIDE IHARA, TAKASHI YARITA,  
KAZUKO YOSHIMURA, XINNU BAO, AKIRA NOMURA  
National Metrology Institute of Japan,  
National Institute of Advanced Industrial  
Science and Technology  
SATOKO OTSUKA, YOKO OHTE  
New Energy and Industrial Technology  
Development Organization

International comparison on the determination  
of chlorinated pesticides by isotope dilution  
mass spectrometry

目的でイオントラップ型の質量分析部を有する GCQ (Thermo Quest 製, 以下イオントラップ型) ならびに磁場型の質量分析部を有する JMS-700D (日本電子製, 以下磁場型) も一部併用した。質量分析部におけるイオン化はすべて電子衝撃イオン化法とし、四重極型および磁場型は選択イオン検出 (SIM) により測定し、イオントラップ型においてはマトリックス由來の妨害の有無を確認するため MS/MS により測定した。

本比較試験における測定対象成分は、*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT および  $\gamma$ -HCH の 3 物質だけであるが、魚油中には代謝物を含めて類似構造の化合物がいくつか存在しうることから、定性・定量には十分な注意が必要である。特に、農薬として *o,p'*-DDT が使われていたと仮定するとその代謝物である *o,p'*-DDE も含まれている可能性がある。*o,p'*-DDT や *o,p'*-DDE はそれぞれのパラ置換体と分子量が同じであるだけでなく極めて類似した MS スペクトルが得られることから、MS/MS を用いた場合でも質量分析部での分別定量は困難である。そこで、DDT, DDE のオルト置換体あるいは *p,p'*-DDD 等が測定対象物質と GC で分離できることを確認し、以下の測定条件とした。すなわち、注入法はスプリットレスとし、カラムには DB-5MS (J & W 社製, 30m x 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu\text{m}$ ) を用いた。カラム温度は 60°C で 0.5 分保持した後、20 °C/分で 300°C まで外温した。*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDE- $^{13}\text{C}_{12}$  の定量は、四重極型および磁場型においては選択イオンとして、m/z 318, 330 を、又、イオントラップ型においては m/z 318, 330 をプリカーサーイオンとして生成したプロダクトイオンである m/z 246+248, 258+260 を選び、それぞれのクロマトグラムのピーク面積を用いた。

### 2.3 校正用標準液

校正用標準液の調製は主成分原料および希釀溶媒の質量比混合により行ったため、その濃度信頼性を確保するため各測定対象成分について適切な原料および希釀溶媒を用意した。*p,p'*-DDE の原料については、市販試薬をカラムクロマトにより精製し高純度化を行ったものを用いた。この純度評価を示差走査熱量計 (DSC) および GC により行い、両者の平均値および不確かさから純度を  $99.89 \pm 0.06\%$  ( $k=2$ ) とした。一方、*p,p'*-DDT については、市販試薬から純度の良いと思われるものを用意し *p,p'*-DDE と同様の評価を行い、純度  $99.17 \pm 0.07\%$  ( $k=2$ ) とした。また、 $\gamma$ -HCH については純度が低く DSC では評価できなかったため、GC のみで評価を行い、 $98.56 \pm 0.04\%$  ( $k=2$ ) とした。なお、希釀溶媒として用いた 2, 2, 4-トリメチルペンタン (関東化学製、分光分析用) については、GC-MS により各測定対象成分が含まれてい

ないことを確認した。

### 2.4 操作

本国際比較試験においては、測定法や測定用試料の調製に関する制約は特になかったので、当機関では以下に示す手法により *p,p'*-DDE 定量のための試料調製を行った (他の測定対象成分もほぼ同様)。すなわち、予め調製しておいた濃度既知の校正用標準液に標識体溶液を m/z 318 と m/z 330 のピーク強度比が 1.0 程度になるように質量比混合法により精密に混合し、標準溶液を得た。一方、濃度未知の定量用試料 (配布された魚油) にも同様に標識体溶液を加えた後、図 1 に示す過程でゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) および固相抽出 (SPE) によるクリーンアップを行った。GPC のカラムには Envirogel GPC (Waters 製, 300 x 19 mm i.d.), 移動相にはシクロヘキサン: 酢酸エチル 1:1 を用い、試料を 2 mL 注入後、4 分間分取を行い 10 mL の粗精物を得た。このとき、予め *p,p'*-DDE の標準液を GPC に注入し、紫外分光光度検出器

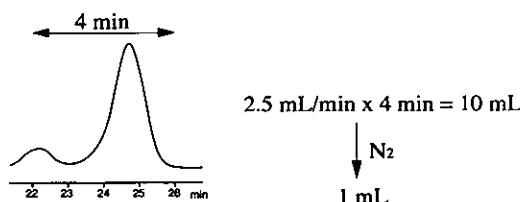
#### GPC clean-up

カラム : Envirogel GPC (Waters) 300 x 19 mm i.d.

移動相 : cyclohexane:ethylacetate 1:1

注入量 : 2mL

検出器 : UV 260 nm



#### SPE clean-up

Silica 690 mg(Waters)

→ cyclohexane:ethylacetate 1:1 10mL  
(コンディショニング)

→ cyclohexane:ethylacetate 1:1 10mL  
(溶出)

11 mL

N2

1 mL → to GC-MS

図 1. 試料の前処理

(UV 260 nm) により溶出位置を確認した。更に、極性成分を除去するため、得られた粗精製物を SPE カートリッジ (Waters 製, Silica 690 mg) に通過させ、窒素ガスにより濃縮し試料溶液とした。なお、*p, p'*-DDE が低濃度と思われる試料 (Sample A) における調製の際には、化学天秤の不確かさを考慮し、標識体溶液をあらかじめ約 1/50 の濃度に希釈したもの用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 定量値の求め方

定量値は各試料の目的イオンにおけるピーク強度比と重量比の関係から求めるため、質量混合比既知の標準試料においてその両者に直線関係が成り立つことを確認した。すなわち、*p, p'*-DDE に関しては m/z 318 と m/z 330 のピーク強度比がそれぞれ約 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 になるように調製した 5 つの標準溶液について、ピーク強度比と重量比の関係を調べた。測定を四重極型で行ったところ、低濃度試料 (Sample A) の測定を念頭において標準溶液については、感度が十分でないこともあり相関係数が 0.996 とやや低い値であったが、高濃度試料 (Sample B) の測定を念頭において標準溶液については相関係数が 0.999 以上であり、いずれの場合もほぼ原点を通る良好な直線が得られた。以上のことから、ピーク強度比と重量比の間に比例関係が成り立つと考えられるが、この関係は次のような前提のもとに成り立っている。

すなわち、

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{(R_y - R_b)}{(R_b - R_x)} \times \frac{(1 + R_x)}{(1 + R_y)}$$

N<sub>x</sub>: 分析対象化合物のモル数

N<sub>y</sub>: 標識体化合物のモル数

R<sub>x</sub>: 分析対象化合物のみのピーク強度比

R<sub>y</sub>: 標識体化合物のみのピーク強度比

R<sub>b</sub>: 分析対象化合物に標識体化合物を加えたときのピーク強度比

このとき、本実験においては *p, p'*-DDE 中に標識体化合物由来の例えは m/z 330 のピークは確認できない水準にあり、また逆に標識体化合物である *p, p'*-DDE-<sup>13</sup>C<sub>12</sub> 中には m/z 318 のピークは確認できない水準にあることから上式は次のように簡単化される。

$$\frac{N_x}{N_y} = \lim_{\substack{R_x \rightarrow \infty \\ R_y \rightarrow 0}} \frac{(R_y - R_b)}{(R_b - R_x)} \times \frac{(1 + R_x)}{(1 + R_y)} = R_b$$

さらに、

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{S_y M_x}{S_x M_y} = k R_b$$

S<sub>x</sub>: 分析対象化合物の分子量

S<sub>y</sub>: 標識体化合物の分子量

M<sub>x</sub>: 分析対象化合物の重量

M<sub>y</sub>: 標識体化合物の重量

であるので、以上のことからピーク強度比と重量比の間に比例関係が成り立つ。

そこで、未知試料濃度 C<sub>p, p'-DDE</sub> は次式により求めた。

$$C_{p, p'-DDE} = \frac{R_{SM} \times M_{calib} \times C_{calib} \times M_{spike(sample)}}{R_{CM} \times M_{sample} \times M_{spike(calib)}} \quad \dots \quad (1)$$

R<sub>SM</sub>: 試料溶液におけるピーク強度比

R<sub>CM</sub>: 標準溶液におけるピーク強度比

M<sub>calib</sub>: 標準溶液における校正用標準液の重量

C<sub>calib</sub>: 校正用標準液の濃度

M<sub>spike(sample)</sub>: 試料溶液における標識体溶液の重量

M<sub>spike(calib)</sub>: 標準溶液における標識体溶液の重量

M<sub>sample</sub>: 試料溶液における定量用試料の重量

このとき、標準溶液の調製は質量比混合法により行っていることから、調製値は化学天秤で計測される質量からきわめて精确に規定されると一般に信じられているが、実際は他の何らかの要因によって天秤の不確かさ以上の調製誤差が生じるものと思って良い。当機関で実際に複数回調製したところ、どの標準溶液を用いるかで測定結果が相対値として最大 0.5% 程度変わりうることがわかった。これについては実験者の熟練度によるところが大きく、一概に言えるものではないが、場合によっては調製の精确さはきわめて重大な問題となることから、必ず検討すべき項目である。

なお、本検討では *p, p'*-DDE に関しては、主に m/z 318 と m/z 330 を用いた Single point calibration (1 点検量線法) により定量を行った。表 1 に各機関の試験方法の概要を示したが、定量イオンは同様の場合が多いが、校

正については Bracketing(挟み込み又は2点検量線法)や Graphical, Exact matching [5]などいくつかの手法が用いられていることがわかる。Graphical methodは、測定再現性の不確かさに比べてピーク強度比の不確かさが小さい場合は良い方法であるが、測定環境および装置がよほど安定でないと難しい。一方、Exact matching

methodは、(1)式における標準溶液と試料溶液のピーク強度比  $R_{CM}$  と  $R_{SM}$  の値を一致させる手法であり、IDMSにおける定量値の精確さという点では最も優れた校正法の一つであるが、ピーク強度比を厳密に一致させるためには試料溶液の調製が一度では済まないという欠点がある。

表1.  $p,p'$ -DDE 測定における各機関の試験方法の概要

試験機関	試料の前処理	装置	校正法	定量イオン $p,p'$ -DDE	定量イオン $p,p'$ -DDE- $^{13}\text{C}_{12}$	イオン比 Sample A	イオン比 Sample B
A	Alumina column	磁場型	Graphical	246	258	1.0	1.0
B	GPC + SPE + HPLC	磁場型	Bracketing	318	330	1.0	1.0
C	GPC + SPE	磁場型	Exact Matching	318	330	1.0	1.0
D	GPC + SPE	磁場型	Exact Matching	246	258	1.0	1.0
E (当機関)	GPC + SPE	四重極型	Exact Matching	318	330	1.0	1.0
F	GPC + SPE	四重極型	Single Point Calib.	246	258	1.03	0.76
G	GPC + SPE	磁場型	Single Point Calib.	$\Sigma 246 + 248$	$\Sigma 258 + 260$	1.1-1.3	1.1-1.2
H	GPC + conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	磁場型	Bracketing	318	330	1.06	1.0
I	GPC	四重極型	Exact Matching	318	330	0.95	0.95
J	conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$	四重極型	Single Point Calib.	318	330	0.9-1.0	1.0-1.6

GPC: ゲル浸透クロマトグラフィー

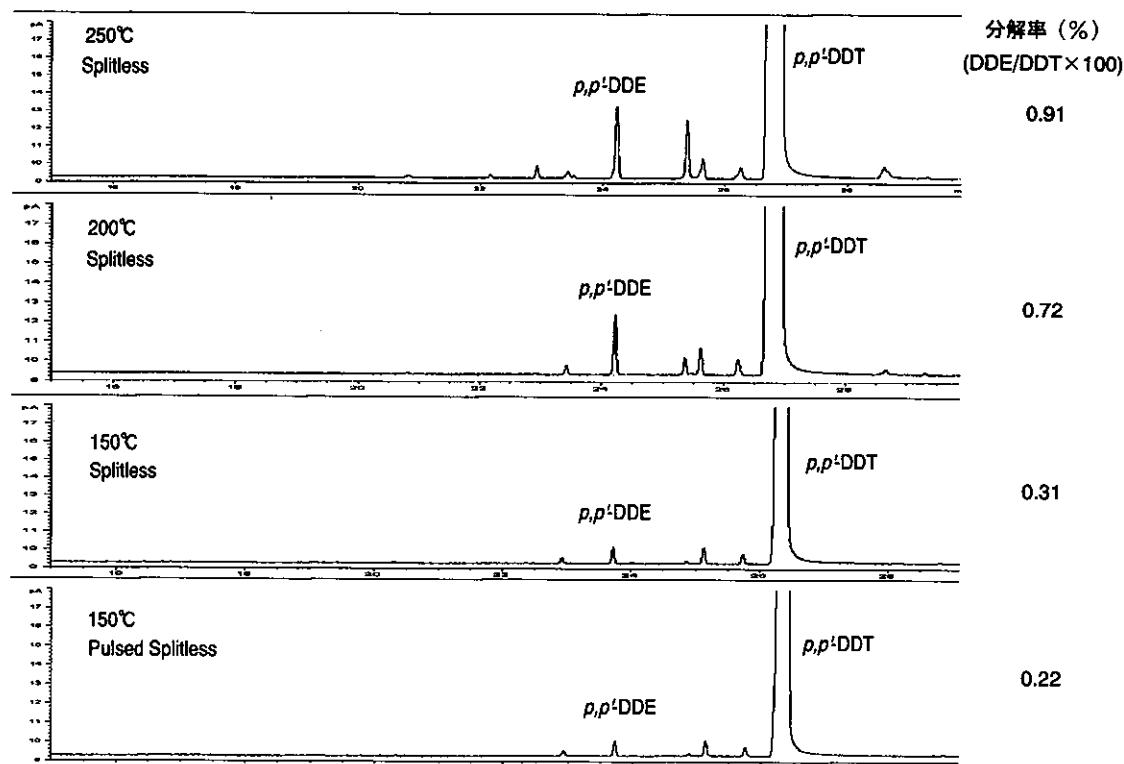
SPE: 固相抽出

### 3.2 定量妨害の確認

$p,p'$ -DDE および  $p,p'$ -DDE- $^{13}\text{C}_{12}$  それぞれの分子イオンを定量イオンとする際、それらの溶出時間に夾雑物由来の  $m/z$  318 あるいは 330 のイオンが混入していないことを確認する必要がある。そこで、四重極型においては  $p,p'$ -DDE および  $p,p'$ -DDE- $^{13}\text{C}_{12}$  のフラグメントイオンである  $m/z$  246, 258 における定量結果と比較し、差違がないことを確認した。又、イオントラップ型においては  $m/z$  230~350 を走査して得られた MS スペクトルからアリカーサーイオンとして  $m/z$  318 および 330 だけを選択し、さらに衝突活性化により生成したプロダクトイオンから  $p,p'$ -DDE および  $p,p'$ -DDE- $^{13}\text{C}_{12}$  に顕著に見られる  $m/z$  246 と 258 および 248 と 260 を合算して得られたクロマトグラムのピーク面積を用いるいわゆる MS/MS によって夾雑物の影響を最小限とした。この定量結果を四重極型で得られた結果と比較したところ、不確かさの範囲で一致し、夾雑物由来の  $m/z$  318 および 330 のイオンは四重極型における SIM クロマトグラムにおいても混入していないことが確認できた。なお、 $p,p'$ -DDE に関しては比較的濃度レベルが高いため、四重極型でも十分な

S/N で測定可能であったが、 $p,p'$ -DDT および  $\gamma$ -HCH の天然物濃度レベルの測定に関しては、四重極型では夾雑物の影響が大きく測定が困難であったため、より分解能(R)に優れる磁場型を用い、R=3000で測定を行った。

又、DDT は代謝以外に熱によっても DDE 等に分解することが知られており、測定条件によっては魚油中の  $p,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDT の定量結果に影響を及ぼす可能性がある。そこで最も考えられる GC の注入口での熱分解に着目し、注入条件を変化させたときの  $p,p'$ -DDT の分解率を調べた。DDT は一部 DDD にも分解するが、本検討では DDE への分解率を指標としたところ、予想されたように注入口温度が低いほど分解率は低下し、さらに pulsed splitless (高圧注入: スプリッターが閉じているときだけカラム入口圧を 2~3 倍とし、試料をカラムにすばやく運ぶ手法) を併用することで、分解率はほぼ問題のない水準に低下することが分かった(図2)。このとき、注入口ライナーの種類も分解率に影響を与えることが確認されたため、本実験では石英製のものを使用した。

図2. 注入口温度の違いによる $p,p'$ -DDTの分解率の比較

### 3.3 不確かさの成分とその評価

測定における不確かさの成分は(1)式に示す数学モデルの各パラメータに対応するものであり、各成分の不確かさを合成したものが測定全体の不確かさとなる。そこで、CCQM-K5におけるSample Bの $p,p'$ -DDE測定を例に、

それぞれの成分について評価を行ったものを表2に示す。

測定値そのものは標準溶液と試料溶液のピーク強度比  $R_{CM}$ ,  $R_{SM}$  から求まるが、3.1で述べたように Single point calibration method を用い、両試料を交互に測定し(1)式から定量値を算出した。したがって、実際は、個々の成

表2.  $p,p'$ -DDE測定(Sample B)における不確かさ成分と評価

標準不確かさ成分	不確かさの要因	$x_i$ 値	$\mu(x_i)$ 標準不確かさの値	$(\partial f / \partial x_i)$	$ (\partial f / \partial x_i) \mu(x_i)$ 合成標準不確かさの成分	自由度	タイプ	データの根拠
				感度係数	( $\mu g g^{-1}$ )			
$P_{method}$	試料溶液間の測定ばらつき	5.873 $\mu g g^{-1}$	0.038 $\mu g g^{-1}$	1	0.038	3	A	4本の試料溶液における分析の再現性
$R_{SM}$	試料溶液におけるピーク強度比 ( $p,p'$ -DDE/ $p,p'$ -DDE- $^{13}C_12$ )	1.0031	-	-	-	-	-	-
$R_{CM}$	標準溶液におけるピーク強度比 ( $p,p'$ -DDE/ $p,p'$ -DDE- $^{13}C_12$ )	0.9652	-	-	-	-	-	-
$M_{calib}$	標準溶液における校正用標準液の量	2.9646 g	0.0001 g	$C/M_{calib}$	0.000198	large	B	化学天秤の校正証明書
$C_{calib}$	校正用標準液の濃度(純度補正あり)	8.299 $\mu g g^{-1}$	0.005 $\mu g g^{-1}$	$C/C_{calib}$	0.00354	large	B	DDEの純度と溶液調製
$M_{spike(sample)}$	試料溶液における標識体溶液の量	0.7236 g	0.0001 g	$C/M_{spike(sample)}$	0.000812	large	B	化学天秤の校正証明書
$M_{spike(calib)}$	標準溶液における標識体溶液の量	3.0765 g	0.0001 g	$-Cx/M_{spike(calib)}$	0.000191	large	B	化学天秤の校正証明書
$M_{sample}$	試料溶液における定量用試料の量	1.0240 g	0.0001 g	$-C/M_{sample}$	0.000574	large	B	化学天秤の校正証明書

分のばらつきが問題となるのではなく、 $R_{SM}/R_{CM}$  という比の不確かさを考える方が妥当であると判断し、測定值のばらつき（数学モデルの左辺）に含まれると考えた。測定値の不確かさは用いた GC-MS によって異なったが、同一試料の繰り返し測定におけるピーク強度比の安定性はイオントラップ型よりも四重極型における SIM 測定の方が優れていたことから、*p, p'*-DDE の定量においては四重極型の測定結果から見積もることとした。測定値は繰り返し測定の平均値で報告することになっていたので、別々に調製した 4 本の試料溶液における各 2 回の測定の平均値を求めた。不確かさとしては、同一試料の 2 回の測定ばらつきを平均化した 4 個のデータについて評価することとし、その標準偏差/ $\sqrt{n}$  ( $n$  はデータ数、本試験では  $n=4$ ) により算出した。その結果、Sample B での試料溶液測定においての標準不確かさ ( $P_{method}$ ) は  $0.038\mu\text{g/g}$  とした。

次に、*p, p'*-DDE の校正用標準液の調製濃度は 2.3 で述べたように、原料純度および溶液調製ばらつきに依存することから、両者を考慮し校正用標準液の標準不確かさ ( $C_{calib}$ ) は  $0.005\mu\text{g/g}$  とした。なお、濃度についても *p, p'*-DDE の化学純度で補正をした。

IDMSにおいては同位体平衡に達した後は、仮に試料溶液の濃縮等がおこっても同位体比が変わらないとされる。従って、試料調製の不確かさは秤量誤差のみであり、用いた化学天秤の不確かさから秤量の不確かさは  $0.0001\text{ g}$  とした。

以上の不確かさをすべて考慮し、GUM (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) [6] に従って不確かさ表を作成した。すなわち、各成分の標準不確かさに(1)式の数学モデルから求めた感度係数 (偏導関

数) を乗じて合成標準不確かさの成分とし、これを二乗和した平方根である  $0.038\mu\text{g/g}$  を合成標準不確かさとした。包含係数  $k=2$  としてこれを 2 倍した  $0.076\mu\text{g/g}$  を拡張不確かさとし、Sample B における測定結果を  $5.873 \pm 0.076\mu\text{g/g}$  として報告した。なお、Sample A における測定結果は  $1.480 \pm 0.014\mu\text{g/g}$  であった。

### 3.4 國際比較試験の結果

図 3 に CCQM-K5 (魚油中の*p, p'*-DDE の定量) の参加 10 機関における高濃度試料 (Sample B) の測定結果を示す。基幹比幹に関する参照値 (Key Comparison Reference Value: KCRV) は、研究的な国際比較である CCQM-P2 および CCQM-P4 から継続的に参加し、平均値からの偏差が一定の水準内にある 8 機関の平均値およびそのばらつきから求めることで合意され、 $5.969 \pm 0.111\mu\text{g/g}$  (図中の実線および点線) となった。KCRV を基準とすると、Sample A の測定結果は当機関を含め 8 機関が  $\pm 2\%$  以内であり、一方、Sample B については 9 機関が  $\pm 2\%$  以内という良好な結果が得られ、微量測定における IDMS の有用性が確認された。又、CCQM-K21 (魚油中の*p, p'*-DDT の定量) においては、天然物レベルの試料が  $74.3\text{ ng/g}$  と比較的低濃度であったため、参加 9 機関中 5 機関が KCRV に対して  $2\%$  以上の偏差を生じる結果となったが、*p, p'*-DDT を添加した試料 (KCRV:  $0.1655 \pm 0.0014\mu\text{g/g}$ ) は KCRV に対して参加 8 機関全てが  $\pm 2\%$  以内と CCQM-K5 同様、良好な結果が得られた。

他機関の試験法についての詳細は明らかではないが、*p, p'*-DDE に関しては表 1 から分かるように定量用試料の前処理には全ての機関が液体クロマトグラフ (GPC を含む) を用いており、半数の機関で SPE を組み合わせた手

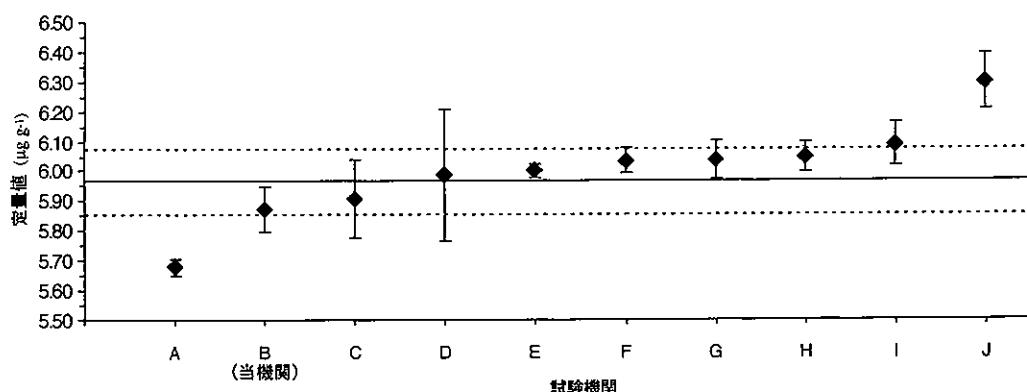


図 3. 各機関における魚油中の*p, p'*-DDE の定量結果

法が用いられていた。測定手法としては IDMS が推奨されていたため全機関で用いられており、ほとんどの機関で  $m/z$  318 及び  $m/z$  330 のピーク強度比が定量に用いられた。又、6 機関が磁場型の質量分析計を測定に用いており、特に低濃度試料の分析において四重極型よりも不確かさの点で有利であることがうかがえた。今回の当機関における  $\alpha, \beta$ -DDE の測定法検討では、主に 2 つのタイプの異なる GC-MS を用いて測定を行ったが、不確かさの範囲内ではほぼ一致した結果を得ることが出来た。ただし、イオントラップ型においては MS/MS 法で測定を行ったことから単位時間あたりのデータ数が十分ではなく、クロマトグラムの再現性に問題があった。又、四重極型では、3.2 で述べたように  $\alpha, \beta$ -DDT および  $\gamma$ -HCH の天然物濃度レベルのような低濃度試料においては不確かさが大きく精確な測定がやや困難であったが、 $\alpha, \beta$ -DDE のように  $1\mu\text{g/g}$  以上の濃度であれば十分実用可能であることが確かめられた。

#### 4. まとめ

塩素系農薬に関して行われた 2 回の基幹比較においては、測定対象とされた  $\alpha, \beta$ -DDE ならびに  $\alpha, \beta$ -DDT とも、不確かさの範囲内でおおむね一致した結果が得られた。特に添加された、濃度レベル ( $1\mu\text{g/g}$  以上) の試料については、ほとんどの参加機関において KCRV の  $\pm 2\%$  以内という結果であったことから、本比較試験の目標はほぼ達成されたと言える。CCQM-K5, CCQM-K21とも配布試料はマトリックスとして魚油を含むものであったにも関わらず、このような良好な一致をみたことで、IDMS を国際的な相互承認に用いる Primary method として位置付ける有力な根拠が得られたと言える。一方、これまでの 2 回の研究的国際比較と異なり校正用標準液が幹事機関から提供されず、各機関でそれぞれ校正用標

準液を用意したこと、その濃度信頼性や不確かさも含めた総合的な校正能力の比較が行われたと考えられる。これらの基幹比較の結果に関しては、各国の国立計量研究所間で締結された国家計量標準と校正証明書の相互承認協定 (Mutual Recognition Arrangement: MRA) に基づき国際度量衡局で作成されたデータベース (KCDB) に登録され、その計量研究所の校正能力の根拠となることから、これまで行われた同種の化合物に関する 2 回の研究的国際比較とは重要性が全く異なるものである。基幹比幹への参加は 1 國 1 機関に限定されており、その測定対象について最高の校正、測定能力を有する機関が本来参加すべきである。国際比較試験は、今後、ますます多くの分野について行われていく様相を呈しており、当機関だけでは到底対応仕切れるものではない。したがって、我が国においても適切な対応が図られるようその枠組みを早期に構築する必要があり、本稿がその一助となることを期待したい。

なお、CCQM-K5 に関しては既に Final report が作成されており、各参加機関の報告値等が詳細に記されているので、国際度量衡局 (BIPM) のホームページ ([www.bipm.fr](http://www.bipm.fr)) をご参照いただきたい。

#### 参考文献

- (1) 倉橋正保：標準物質協議会会報, 30, 1 (1997).
- (2) W. Richter : Accred. Qual. Assur., 2, 354 (1997).
- (3) 野々瀬菜穂子, 日置昭治, 倉橋正保, 久保田正明 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 47, 239 (1998).
- (4) 井原俊英, 高津章子, 野村 明 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 47, 523 (1998).
- (5) A. Henrion : *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350, 657 (1994).
- (6) "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement", (1993), (International Organization for Standardization, Switzerland). また、GUM の翻訳版として、「計測における不確かさの表現のガイド」、日本規格協会 (1996) がある。

## アルプバッハの シュレーディンガー教授の墓所を訪ねる

筑波大学名誉教授 教授 原 田 馨

### ミュンヘンからアルプバッハへ

エルヴィン・シュレーディンガー, Erwin Schrödinger, 1887-1961は量子力学の建設者の人であり、自然学者で量子力学的波動方程式の名称について知らぬ人はいない。本稿ではシュレーディンガーの物理学についてではなく、彼が現役を引退後に隠棲したオーストリア・アルプスのアルプバッハ, Alpbach, について筆者の印象を述べたい。アルプバッハは美しい山村であり、シュレーディンガーはこの村の教会に葬られていることを読んで私は一度この地を訪れてみたいと云う衝動に駆られた。シュレーディンガーはこのチロルの山村アルプバッハをこよなく愛し、没するまでの数年間を平和にこの美しい山村で過したと云うが、どのような村なのかと云う興味が私を捉えたからである。聖オスヴァルト教会にあるシュレーディンガーの墓は簡素な美しいものであると云う。私はアルプバッハを訪ねることにした。ミュンヘンからの経路は次の通りである。

ミュンヘン (München) を早朝に経ち小一時間後インバッハ (Jenbach) で乗り換え、約30分でブリクスレック



図1. ブリクスレック (Brixlegg) を出発したバスは山道を走るが道は広く道路の状態はよい。遠くに高いチロルの山々が見える。谷には広く樹木が茂っている。

(Brixlegg) で下車し、ここでアルプバッハ行のバスに乗る。約40分でアルプバッハ村に到着する。バス旅行の様子は次の通りである。



図2. アルプバッハに近づくと谷は狭くなり、牧草地が広まり、民家が散在している。

アルプバッハ村へ向うバスの乗客はあまり多くない。このバスの停留所は大分標高の高い所にあるようだ。定刻に出発したバスはこれからチロルの山々をかきわけて谷間の道を登る。バス運行のはじめには谷も広く樹木も多かったが、次第に谷が狭くなり、牛を飼う斜面の牧草地が増えてくる。遠くに雪を戴いた高山が見える。民家もまばらになり樹木で仕切られた牧草地の斜面に民家が点在している。山道であるが道路の状態は良好であり、対向車は少ない。日本も山国であるので景色のよい谷間の道路を自動車でドライブするが、チロルの山々の景色と比較すると何と云っても先づそのスケールが違う。景色の質が違うように感じる。次第に左右の谷の斜面が迫っ

て来て、民家が多くなり、アルプバッハ(Alpbach)村に到着した。バスの乗車時間は約40分であった。

アルプバッハは人口約2000のオーストリア、チロルにある山村であり、標高は約1000mである。ミュンヘンの南約120kmに位置している。アルプバッハ村の入口には「アルプバッハはオーストリアで最も美しい村」と云う標識が道路に出ているとのことであったが、残念ながらその標識を見過ごしてしまった。

### アルプバッハ風景

バスはアルプバッハの停車場に到着し下車する。この辺りには平地は殆どない。バスの停車場の近くにツーリスト・インフォメーションがあったので、早速今夜の宿を予約する。決まった宿は停車場から歩いて10分ほどの大型の3階建のログハウスである。2階、3階のベランダは赤い花々に囲まれていて美しい。家の外観は南ドイツのバイエルンの様式に似ている。ベランダを花で飾るのも同様である。それは地理的に近いから当然だと云われればそれまでの話である。この辺りのすべての民家は木造りの頑丈な建物であり、あてがわれた3階の部屋は広く、清潔であった。部屋のベランダは谷に向いているのでチロルの美しい山々、谷々を見渡すことができた。何より空気が透明であると感じた。



図3. ツーリスト・インフォメーションで紹介された宿は大きな3階建のログハウスであり、美しい赤い花で飾られている。

宿で休んでいると濃い雨雲が次第に広がり出し、谷の向うの斜面が見えなくなると、急に大粒の雨が降り出した。数回激しい雷鳴が轟いた。雨の中を走りながら家路を急ぐ人がいる。シャワーの雨粒にたたかれて地面が何といとも言えない独特の匂いを発する。そのような匂いがするのはしばらくの間で地面は雨水に覆われ雨粒が激しく降り注ぐ。約30分ほどでシャワーは止み、雲に切れ

目ができ、青空が見えはじめた。山の斜面を覆っていた雲も少くなり、斜面の雲はゆっくりと谷の方へ下ってゆく。これは平地では見られない景色である。急いで何枚かの写真を撮る。このアルプバッハの村は晴れていても、雨が降っても絵になる所である。白い雲の塊が静かに谷へと降りてゆく様子は激しいシャワーの終わりを告げる幕引きのように感じられる。

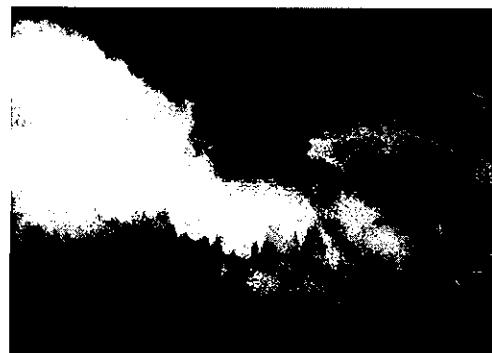


図4. 突然激しいシャワーになり、大粒の雨が降り出したが30分位で次第に弱まり青空が見えはじめた。谷を覆っていた雨雲のかたまりはゆっくりと谷の方へ下がってゆく。これは平地では見られない光景である。

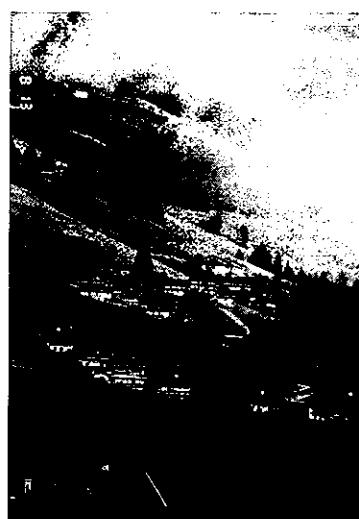


図5. 雨が止むと谷の斜面の牧草地と民家が次第にくっきりと見えるようになる。



図6. 晴れ上がり、雲がなくなると谷の景色がくっきりと、遠くにあるものも一つつか明瞭に見える。空気が透明になったのである。下界の町中ではとても見ることが出来ない景色である。

シャワーが終っても未だあちこちに雲の小さなかたまりが残っているが、空気は一層透明になり、宿からの景色は更にくっきりとしてきた。谷間の斜面の牧草地の縁の樹木が牧場を区割する目印のように立っている。美しいログハウスの壁の白色と屋根の黒色がこの村では統一されていて、アルプバッハの景色に調和している。遠くにある聖オスヴァルト教会 (Saint Oswald Kirche) は壁が白色でシンクの縁取りがあり、屋根は黒く村の民家の色と調和している。谷の斜面を背景にした教会を望遠レンズを使って写したのが図7である。この教会の墓地



図7. 宿のベランダから望遠レンズを使って聖オスヴァルト教会の写真を撮る。

にエルヴィン・シュレジンガー (Erwin Schrödinger, 1887-1961) が葬られている。図8は教会の入口であり、教会墓地は教会の建物の向う側にある。



図8. 聖オスヴァルト教会入口。教会墓地はこの教会の建物の向う側にある。

### 聖オスヴァルト教会

アルプバッハの聖オスヴァルト教会は簡素な教会であると聞いていたが、確かにこの教会墓地は小さいが手入れが行き届いている。壁ぎわにあるシュレージンガーの墓所は容易に発見できた。畳一畳敷より少し大きい位の墓所の周りは生垣でコの字型に囲まれており、真中には鉄製の黒い墓標と共に背の高いバラの木と一塊の赤、白、黄の草花が植えられている。バラには花はついていないが、恐らくこの時期はバラの花の季節ではなかったのだろう。下の長方形の黒い墓標にはエルヴィン・シュレージンガー夫妻の姓名、生年と没年が白い字で書かれている。この長方形の墓標は金色の枠で縁取られている。墓標の下に R.I.P. と記されているが、これはラテン語の *recuiescat in pace* の略語であり、彼（または彼女）は平和に眠っていることを意味する。上方にある丸い黒色の板も同じく金色の飾りにより囲まれているが、そこにはただ量子力学的波動方程式  $i\hbar\psi = H\psi$  のみが書かれている。このことはゲッティングのある M. プランクの墓石には彼の名と共に墓石の下部にプランクの恒数が書かれている事、また O. ハーンの墓石には彼の姓名のみが刻まれ、墓石の下部にウラニウム 235 の中性子による核分裂の反応式が書かれているが、シュレージンガーの場合もこれと同じである。量子力学の波動方程式は他の

誰のものでもなく、シュレーディンガーその人の発見によるものであることは周知のことである。プランク、ハーンによる偉大な発見が、その科学者個人を代表しているのである。これは類い稀な大科学者の場合にはじめて為し得ることである。僅か直径が20cm位の小さな丸い黒い鉄の墓標にさり気なく書かれた小さな波動方程式は何と偉大に見えることかと思う。



図9. E. シュレーディンガーの墓所は教会墓地の壁際にある。この小さな墓地は簡素で美しい。



図10. 墓所は生垣でコの字型に囲まれ、その内側に1)バラの樹木、2)赤、白、黄の草花と共に、3)小さな黒い鉄製の墓標がある。



Erwin Schrödinger *12 VIII. 1887-4. I. 1961	Annemarie Schrödinger *31 XIII. 1896-3. XI. 1965 RIP
--	--

図11. 下の墓標にはE. シュレーディンガー夫妻の生年と没年が記され、上の丸い墓標には量子力学的波動方程式が記されている。この波動方程式は量子力学の一つの表現である。

#### 人間シュレーディンガー

シュレーディンガーはチロルの美しい山村アルプバッハをこよなく愛し、晩年はこの地に移り住み(1958) 静かな余生を送った。病身であったシュレーディンガーにとってこの地は最適であったと思う。偉大な発見をして、近代物理学を大きく前進させ、ノーベル物理学賞を受け(1933)、多くの名誉博士号を受け、多くの国の科学アカデミー会員となったこの大物理学者は結核のために1961年1月4日に没した。そしてシュレーディンガーの遺体は彼の愛するアルプバッハの聖オスヴァルト教会に埋葬された。

彼は偉大な物理学者であったことは云うまでもない。少年時代から人文主義的教育を受け、古典語に精通していたことに加え、成人になってから現代語を学び数ヵ国語に通じていたと云う。彼は物理学者であると共に哲学者であり、また詩人であった。物理学の専門家であると共に多くの対象に知的関心を寄せた。

哲学とは西欧中世の時代から近代に到るまで神学、法学及び医学を除くすべての学問の総体であった。すなわち

ち上記の三つの学問以外のすべての学問を哲学と称した。博士の学位のことを Ph.D. 哲学博士と云うがこの場合の哲学は古い時代の万学をその中に含む哲学であった。それ故物理学、天文学また生物学も古い時代の哲学に属していた。物理学で学位を得た人が何故 Doctor of Philosophy (哲学博士) なのかと云う疑問を持つのは哲学の古い定義と新しい定義を混同しているからである。



図12. 到着日の午後、谷をバスで2停留所ほど下った所にあるリフトで山の上に登つてみた。牛の放牧が行われていた。空気は次第に不透明になってきたようである。

私がシュレーディンガーが哲学的であるとかまた哲学者であると云う時は古い時代の哲学を意味している。彼の思考は幅が広く、天空を舞う鷺が下界のすべてを見透し、重要問題（獵物）を発見すれば、直ちに舞い降りて獵物（問題）を攻撃（思考する）する。彼は一般の物理学者が考えないような問題について思考し考察した。例えば彼は生命現象と云うものに非常な興味を抱き生命とは何か？ 遺伝とは何か？ 生命現象は現在知られている物理法則により理解できるのか？ 或いは生命の理解には何か新しい理論が必要なのか？ 生きていると云う不可思議な現象に対して、シュレーディンガーは物理学的な立場を押し進めて生命現象を物理学的にどこまで理解できるかを物理学的思考により追求した。このような生きていることについての彼の考察は先ず1943年ダブリンの高級学術研究所での公開講演として発表され、これは1944年に *What is Life? —The Physical Aspect of the Living Cell* として Cambridge University Pressから出版された。翌年にはアメリカ版も出版され、その内容のユニークさの故に多くの学問領域において議論を巻き起した。本邦では岡小天及び鎮目恭夫訳の日本語版が1951年岩波新書（青版72）の一冊として出版された。生物物

理、分子生物学が開花する前に物理学の立場から論理的思考を積み上げることにより生命論を展開し、物理学者の間に生命についての関心を呼び起し、生物学者の生物学ではない物理学者の生物学、すなわち「生物物理学」を誕生させることになった。シュレーディンガーは現在生物物理学と云われる領域を学問として成立させることに功績のあった人である。

シュレーディンガーは特に古典的教養の深い人であり、古典古代についても明るく、必然的に古代ギリシアの自然哲学は彼の関心の対象であったと思われる。シュレーディンガーは古代ギリシアの自然学者達の思想について現代科学（物理学）の立場からギリシアの自然学者の論点を取り上げ、比較検討して、ギリシアの自然科学の現代的意義について論じた。シュレーディンガーはこれらの問題についての公開講演を1948年に行なったが、それが本の形で出版されたのは1954年であった。講演（書物）のタイトルは *Nature and the Greeks*, by Erwin Schrödinger であり Cambridge University Press, 1954から出版された。上記の書物は下記のような形で邦訳されている。タイトルは「自然とギリシア人」、エルヴィン・シュレーディンガー著、河辺六男訳、1991に工作社より出版された。

シュレーディンガーの科学論、哲学、歴史への関心は自分に納得のゆく自然科学的な宇宙像、または世界像を構築しようとする彼の知的要求に基づいたものであるが、客観的世界像を求めるながら、その構築の過程とその内容は極めて主観的なものであるように思う。

### おわりに

清らかなアルプバッハの空気を呼吸し、美しいチロルの山々と谷々を眺め、シュレーディンガーの簡素な墓所を訪ね、彼の見い出したいわゆるシュレーディンガーの波动方程式を書いた直径20cmほどの墓碑を見ることができた。あの方程式が1920年代の現代物理学を全く新しいものに変革したのである。私はチロルの山村で見た美しいもの、素晴らしいものを頭に浮かべながらアルプバッハの山を下った。

### 追加

以下シュレーディンガーに関する写真を数葉（図13～16）を本稿の付録として付け加えた。

なお、本稿に掲載されている写真はすべて筆者（原田幹）が撮影したものである。

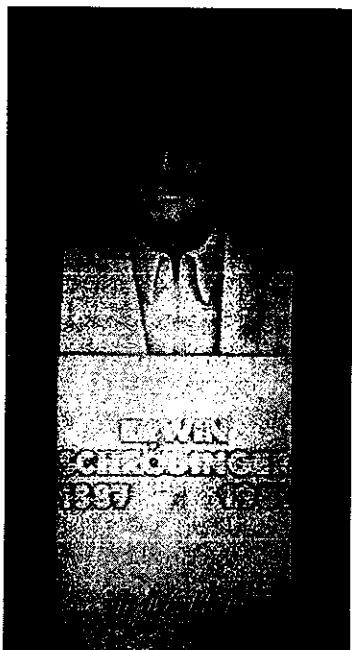


図13. ウィーン大学本部棟のアルカデンホールにある E. シュレーディンガーの大理石像、この胸像の下にも波动方程式が刻まれている。シュレーディンガーはウィーン大学の物理学教授であった。

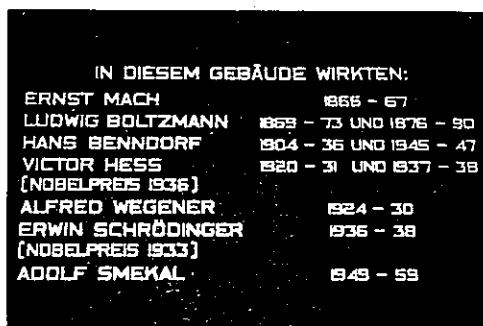


図14. グラーツ大学の物理学教室にはこの大学で研究した物理学者達の名を記した記念板があった。

Ernst Mach, Ludwig Boltzmann, Victor Hess, Alfred Wegener, Erwin Schrödinger など高名な物理学者がこの物理学教室で研究したが、在任の期間が表にして掲げられている。シュレーディンガーはグラーツ大学の物理学教授であった。



図15. オーストリア政府はシュレーディンガーの学問的貢献に応えるために1000シリング札を発行した。この紙幣にはシュレーディンガーの肖像が印刷されている。

〔お願い〕弊誌はご愛読者の皆様に年4回郵送しております。皆様方に確実にお届けするために郵送先の見直しを行っております。「送付先変更又は送付中止」の方のみ、FAX又はEメールで広報室・北原音作まで、ご連絡をお願い申し上げます。FAX 03-3279-5560 E-mail : chemiti-info@gms.kanto.co.jp

〔編集後記〕この6月、日韓共同開催の「ワールドカップ2002」が始まり、全国民を巻き込んだサッカー旋風が湧き起こった。最高のスタジアムで、最高のプレーヤーが、最高のサポーターのもと、最高のプレーを披露し、

熱狂・興奮・歓喜・無念が入り混じった感動と日本チームの期待通りの活躍に、日本人としての一体感と莫大なエネルギーを感じた大会であった。このエネルギーが景気回復の起爆剤になることを期待します。（三城記）



関東化学株式会社

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号  
電話 (03) 3279-1751 FAX (03) 3279-5560  
インターネットホームページ <http://www.kanto.co.jp>  
編集責任者 三城 侑三 平成14年7月1日 発行