

# THE KANTO CHEMICAL CO., INC. Cica CHEMICAL TIMES

2010 No.2(通巻 216号)

ISSN 0285-2446

有機ELデバイスの高効率化	時任 静士	2
家畜および食肉から分離されるESBL産生菌	石井 良和	9
新・私の古生物誌(7) -生きている化石カモノハシ(その1)-	福田 芳生	13
化学分析における基礎技術の重要性(10) -正確な分析の背景-	井上 達也 菅原 健一	17
ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(29) オットー・ハーン	原田 馨	22
編集後記		24



# 有機ELデバイスの高効率化

Improvement of emission efficiency in organic light-emitting devices

日本放送協会 放送技術研究所 表示・機能素子研究部 部長 時任 静士

SHIZUO TOKITO

NHK Science & Technology Research Laboratories, Display & Functional Devices, Director

## 1. はじめに

非常に薄い有機膜に電流を流し込むと、発光が生じる。これは「電界発光」(Electroluminescence)と呼ばれる現象で、この現象を利用したものが、「有機ELデバイス」である<sup>1,2)</sup>。1987年、Tangらによる新しい概念に基づいた材料と素子構造の提案によって従来にない発光効率の改善が報告された<sup>3)</sup>。現在、有機ELデバイスは液晶ディスプレイやプラズマディスプレイに続く次世代のフラットパネルディスプレイとして期待され、企業や大学で活発な研究開発が続けられている。有機ELディスプレイの特徴としては

- 1) 自発光型であるため視野角依存性がなく、視認性に優れている。
  - 2) 応答速度が非常に速いため、動画表示に適している。
  - 3) バックライト等が不要なため、非常に薄く軽くできる。
  - 4) 構造が単純であるため、低コストが期待できる。
- などが挙げられる。

また、最近ではディスプレイだけでなく、薄型固体照明への応用も期待されている<sup>4)</sup>。その背景には環境問題とも絡んで省電力で環境にやさしい照明を目指す社会的ニーズがある。実験室レベルではあるが蛍光灯を凌ぐ発光効率が白色発光で実現できるようになってきた。

有機ELデバイスが抱える課題としては、消費電力を低減するためのさらなる発光効率改善、信頼性確保のための長寿命化、さらには低コストで歩留まりの高い製造プロセス開発が挙げられる。これらの課題に対して多くの企業や大学での研究開発が進められている。

本稿では、有機ELデバイスの基礎となる基本的なデバ

イス構造と材料、動作機構、新しい発光メカニズムや材料に注目したさらなる高効率化について紹介する。読者の皆さんが有機ELを理解する上での一助として頂ければ幸いである。

## 2. 基本デバイス構造と有機材料

有機ELデバイスの基本構造は、発光層となる有機薄膜を陰極と陽極で挟んだだけの非常に単純なものであるが、最近では図1に示すような3層構造<sup>5)</sup>、あるいは必要に応じて4層、5層とさらに多層化した構成がとられるようになってきた。3層構造の場合でいえば、ガラス基板上の透明陽極(anode)に、正孔輸送層(hole-transport layer)、発光層(emitting layer)、電子輸送層(electron-transport layer)が重ねられ、最後に金属陰極(cathode)が重ねられる構成となる。陽極と陰極に挟まれた層は、すべて有機薄膜(固体)で構成されており、これら各有機層の厚みは数十nmで、有機層全体でも150nm程度と非常に薄い。一般に、発光層は電子や正孔の電荷輸送を担当するホスト材料と発光を担当するドーパント(ゲスト)材料の2成分系で、ドーパントは0.1~1%程度の濃度でホスト材料中に均一に分散されている<sup>6)</sup>。これら有機層の構造上の特徴は、「結晶」ではなく「緻密な非晶質」という点であり、その理由の1つが、この薄さでのデバイスの動作安定性の確保にある。結晶性の薄膜の場合、不均一で疎な膜質となりやすく、陽極と陰極間で短絡する確率が高くなってしまふ。ここでの透明陽極には酸化インジウム錫(ITO)、金属陰極にはアルミニウム(Al)が一般的に用いられている。

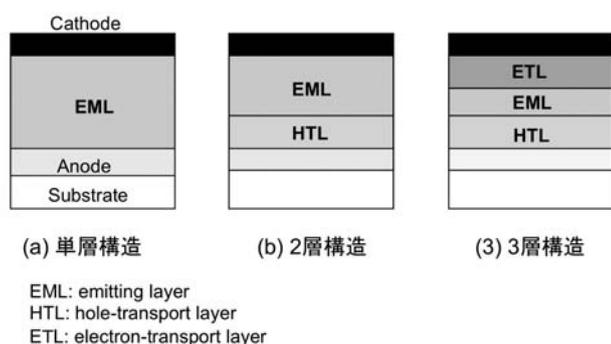


図1 有機EL素子の代表的な構造

有機材料(分子)には低分子系と高分子系があり、両方も炭素-炭素の2重結合をもち、分子内に自由な電子系をもつ分子構造となっている。この自由な電子系は2重結合による $sp^2$ 混成軌道の $p_z$ 軌道の混じりあいからなり、電子や正孔の輸送、発光、あるいは励起エネルギー授受の機能を担う。その代表的な材料を図2に示す。低分子材料としては、正孔輸送材料である $\alpha$ -NPDや電子輸送材料のキノリノールアルミ錯体( $Alq_3$ )があり<sup>3)</sup>、その分子サイズは1-2 nm程度である。 $Alq_3$ は発光層のホストとしても用いられる。発光するドーパントとしてはクマリン6が緑色の代表例であるが、このドーパントを換えることで発光色を変えることができる。この場合、ホストもそのドーパントに合わせて適切に選択する必要がある。

一方、高分子系には、ポリパラフェニレンビニレン(PPV)系とポリフルオレン(PFO)系などの主鎖共役系高分子を基本として、チオフェン骨格や芳香族アミンを導入した共重合高分子があり、これらは分子長が0.1~1 $\mu$ mの鎖状の有機材料である<sup>7,8)</sup>。共重合の組成によって、発光波長や電荷輸送性が異なる。高分子を用いる有機ELデバイスは、図1とは少し異なり、導電性高分子(例えば、PEDOT:PSS)との積層が基本の2層、または3層構成となり、低分子系よりも単純な構造である。3層構成では導電性高分子層と発光層の間に中間層(インターレーヤー)を設けることで発光効率と寿命が改善することが報告されている<sup>9)</sup>。その役割としては、発光層への不純物拡散の防止や励起状態の消光現象の抑制が指摘されており、高分子EL素子の高効率化や長寿命化には不可欠な層となっている。

基板上での有機材料の薄膜作製は、低分子系が「真空蒸着法」(真空中での加熱によって蒸発させる方法)、高分子系が「溶液からの塗布法」で形成される。一般

に、将来の大面积化や高精細化、さらには低コスト化を考慮すると、塗布法が適用できる高分子系が優位とされている<sup>10)</sup>。ただ、ごく最近では、低分子系で塗布形成できる材料も開発されており、どちらが優位かは今後の研究開発状況を見極める必要がある。塗布法としては、インクジェット法、グラビア印刷法やノズルコート法などがあり、量産化のためにこれら印刷プロセスの検討が進められている。

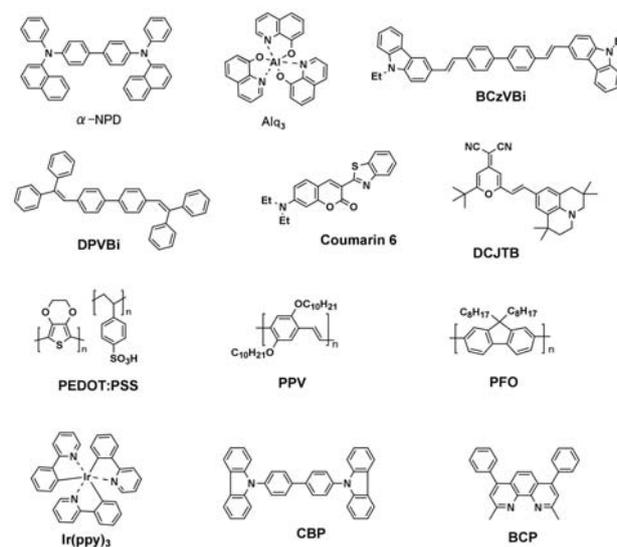


図2 代表的な低分子系と高分子系の有機EL材料

### 3. 動作機構と発光効率

ここでは、有機ELデバイスの動作機構を、できるだけ簡潔に説明することとする。3層構造の低分子有機ELデバイスのエネルギー構造を模式的に描くとすると、図3のようになる。デバイスに外部から数Vの直流電圧を印加

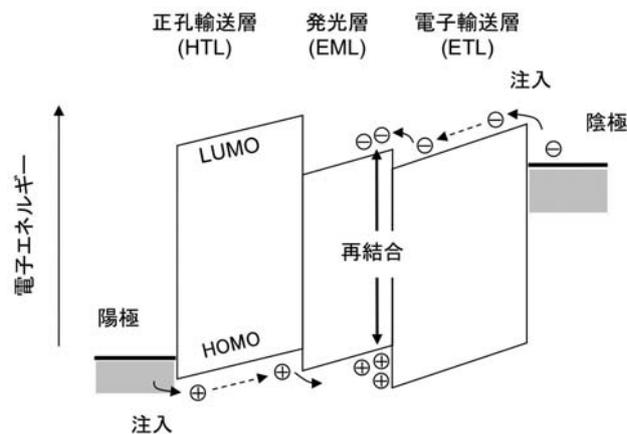


図3 3層構造からなる有機EL素子のエネルギーダイアグラム

すると、電流が流れ、このとき金属陰極からは電子が注入され、電子輸送層の空の分子軌道(最低非占有分子軌道:LUMO)を移動する。一方、透明陽極からは正孔が注入され、正孔輸送層の電子が満ちた分子軌道(最高占有分子軌道:HOMO)を移動し、両キャリアは発光層へと注入される。

この電子や正孔の移動を化学的な現象で説明するならば、ラジカルアニオン(電子)あるいはラジカルカチオン(正孔)が生成し、これらが中性分子との間で電子の授受を繰り返すことで、電荷が分子間をホッピング的に移動する。この電荷輸送は有機分子間での分子軌道の重なり具合(transfer integral)と分子変形の再構築エネルギー(Reorganization energy)によって支配され、端的にはマーカスの式で表現できる<sup>11)</sup>。無機半導体のように連続的に化学結合を張り巡らす結晶構造ではないため、その移動度は非常に遅く、実測されている電子と正孔のキャリア移動度は、 $10^{-3}$ から  $10^{-8}$ cm<sup>2</sup>/Vsの範囲で、シリコン結晶に比べると百万分の1程度と非常に低い。しかし、有機ELデバイスは縦型構造で各有機層が非常に薄いため、このような低い移動度でも、動作上はまったく問題はないということは注目すべき事実である。

次に、電子と正孔が注入された発光層内での現象を説明する。発光層へ注入された電子と正孔は、有機分子上で再結合し、発光する。この再結合が起こる領域(再結合領域)は発光層自体の電荷輸送性と注入された電荷密度に依存する。たとえば、同数程度の正孔と電子が注入され正孔移動度が高い場合は、電子輸送層との界面側で再結合が生じることになる。よって、発光層の電荷輸送性と両側からの電荷注入量を制御することで再結合領域の位置を制御できることになる。発光の素過程と分子励起状態の緩和過程を図4に示す。電子と正孔の再結合は、発光層を構成する有機分子の励起状態を生

み出し、その励起状態は、電子スピンの向きによって「一重項励起状態」(2個の電子スピンの向きが逆のままの励起状態)と「三重項励起状態」(2個の電子スピンの向きが同じになった励起状態)に分かれる。過去の研究からその生成確率はほぼ25%と75%と見積もられている<sup>12)</sup>。一般に、「三重項励起状態」がもとの状態へと戻っていく過程は、非発光(熱的なエネルギー緩和)であるため、励起状態が「一重項励起状態」となった場合のみ、発光(蛍光)することになる。ここで、発光層がホストとドープアントの2成分系の場合は、一般にはホスト分子で生成した「一重項励起状態」がドープアント分子へエネルギー移動して、ドープアント分子が発光する。発光層で発生した光は、発光層、陽極、ガラス基板を通して外部へ出ることになるが、実際に外部へ取り出されるのはその一部だけである。この外部への光取り出し効率はデバイスの発光効率を大きく左右する重要な因子で、およそ20~30%が実験的あるいは理論的に推測されている。

有機ELデバイスの発光効率としては「電流効率(cd/A)」と「外部量子効率(%)」がよく用いられている。電流効率は単位電流量に対する輝度を表す。一方、外部量子効率は素子に外部から注入した電子数に対する発生した光子数を百分率(%)で表現する。外部量子効率( $\eta_{ext}$ )は前述した素過程から電子と正孔のキャリアバランス因子( $\gamma$ )、発光に寄与する励起状態の生成確率( $\chi$ )、その励起状態からの発光量子効率(PL量子効率、 $\phi_{PL}$ )、デバイス外への光取り出し効率( $\eta_{out}$ )を掛け合わせたスキーム1によって表す<sup>13,14)</sup>。

$$\eta_{ext} = \gamma \chi \phi_{PL} \eta_{out} \quad \text{スキーム1}$$

キャリアバランス因子とは、電極から注入された電子と正孔が再結合して励起状態を生成する確率を示す。仮に発光量子効率が100%の蛍光材料を用いてキャリアバランスの取れた理想的な有機ELデバイスを試作したとすると、「発光の外部量子効率」は5~7.5%(光取り出し効率が20~30%と仮定)の値が導き出せるが、この値が一般に言われる、蛍光材料を用いた外部量子効率の理論限界値である。

図5(a)にAlq<sub>3</sub>をホスト、クマリン6をドープアントとして用いた一般的な有機EL素子の特性を示す。印加電圧が2V付近から緑色の発光が観測され、急激な増大の後に緩

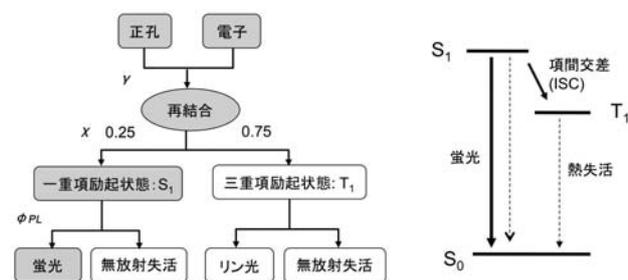


図4 有機EL素子における発光の素過程と励起分子のエネルギー状態

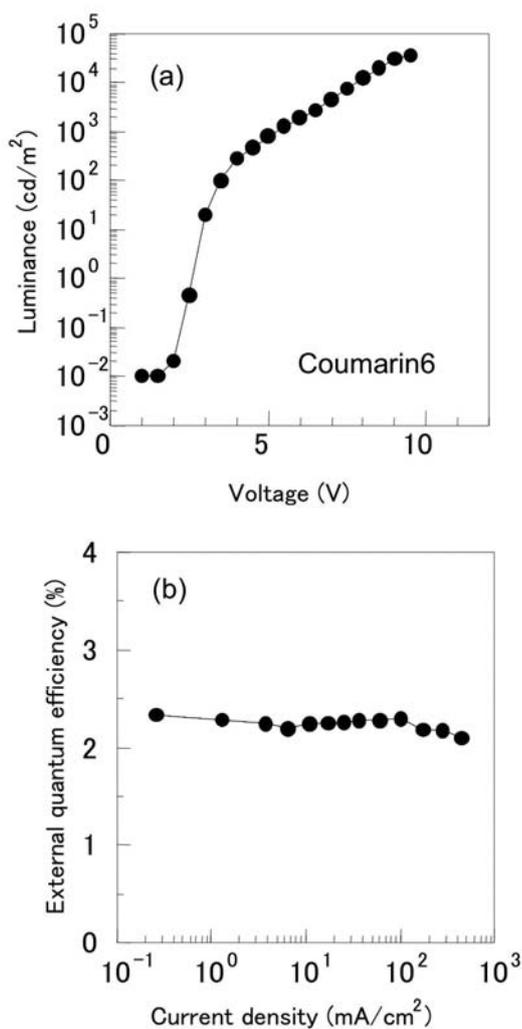


図5 代表的な蛍光有機EL素子の特性：  
(a) 電圧-輝度特性、(b) 電流密度-外部量子効率

やかな増大を示し、10V印加で数万cd/m<sup>2</sup>の高輝度となる。素子面積と電流密度を考慮して外部量子効率を算出したのが同図(b)である。外部量子効率として約2.3%の値が得られ、電流密度にはほとんど依存しない。この特性が蛍光材料を用いた有機EL素子の代表的な例である。

## 4. 発光効率の向上

### 4.1. キャリアバランスの改善

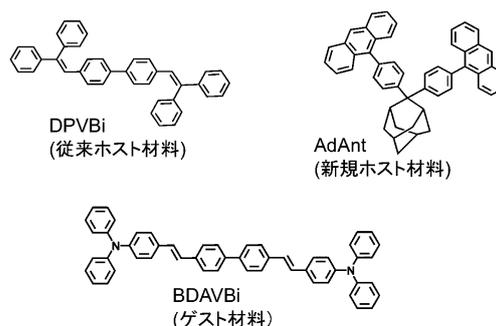
有機ELデバイスの発光効率は前述したようにいくつかの因子によって支配されている。発光量子効率の高い材料を用いるとともにキャリアバランス因子を理想的な値である1.0に近づける必要がある。そのためには、材料の組み合わせや膜厚制御などの素子構造の最適化が不可欠である。電子輸送層、発光層、正孔輸送層の3層構成であ

れば基本的には注入された電子と正孔を発光層に閉じ込めて100%近い確率で再結合させて励起状態を生成させることが可能である。そうすることによって、発光材料として蛍光材料を用いた場合の理論限界値(5~7.5%)に近づくことができる。現在は、赤、緑、青色の3色の場合とも、ほぼ理論限界に近い値が達成されている。

### 4.2. 三重項-三重項消滅の活用

一般的な蛍光材料の三重項励起状態は熱失活することになるが、その密度が高くなると衝突によって一重項励起状態が生成する三重項-三重項消滅 (Triplet-triplet annihilation)、 $T_1+T_1 \rightarrow S_0+S_1$ 、が起こる<sup>15)</sup>。この過程が有機EL素子内で起これば、熱失活する三重項励起状態を一重項へ変換し蛍光発光に寄与させることになる。そうすると、従来の上限である5%あるいは7.5%の発光効率を超えることが可能となる。すでに、いくつかの報告例があり、コダックの研究グループは黄色発光と赤色発光で約10%の外部量子効率を報告している。パルス駆動の実験から三重項状態の寄与分が40%近いと指摘している<sup>16)</sup>。また、三洋電機の研究グループからも緑色で10%の効率が報告されており、この場合も三重項-三重項消滅過程による一重項励起状態の生成の可能性がある<sup>17)</sup>。

筆者らも、代表的な青色蛍光材料をゲストに用いた有機ELデバイスで、ホスト材料によってこの効率増大効果を発現することを報告している。ホスト材料としては2個のフェニルアンラセンをアダマンタン基で結合した新規化合物 (AdAnt) で、捩れ構造によって熱的に安定な薄膜を形成する。図6にホストとして従来のスチリル誘導体 (DPVBi) とこのAdAntを用いたデバイスの特性を示す。高輝度側



	外部量子効率 (%)	電流効率 (cd/A)	色度座標	
			x	y
AdAnt	7.38	11.5	0.148	0.207
DPVBi	5.46	8.7	0.150	0.216

図6 青色蛍光有機EL素子での高効率発光

(大電流側)で発光効率に差が認められ、 $10000\text{cd/m}^2$ では約7.4%の外部量子効率を得ている。パルス電圧を用いた過渡EL現象から、遅延蛍光が観測されており、三重項-三重項消滅を示唆する結果が得られている。この過程は蛍光材料を用いた高効率化の一つの方向性として注目され始めており、今後の現象解明が必要である。

### 4.3. 三重項励起状態からの発光

「一重項励起状態」のみを利用するこれまでの蛍光材料では、究極的な効率改善を実現することは難しいと言える。そこで、次世代の発光材料として出現したのが、三重項励起状態でも発光する「リン光材料」である<sup>18,19</sup>。代表例としては、図7に示すような、中心に白金やイリジウムのような重原子を有する金属錯体がある。これらは中心の重原子による「スピン軌道相互作用」によって、一重項から三重項へのエネルギー移動(項間交差:ISC)と三重項からの発光(リン光)を高効率で起こす。重原子の核スピンの磁気モーメントと電子の自転による磁気モーメントがお互いに作用することで、本来は禁止されている一重項から三重項へエネルギーが移る。中には、一部のイリジウム錯体のように、リン光発光のPL量子効率が100%近いものもある。リン光材料は、金属錯体の重原子の周りには芳香族系の配位子を化学的に修飾することで発光波長を変化させることができる<sup>20</sup>。また、重原子の種類を変えることでも発光波長は変化するが、一方で、原子番号が小さくなると室温でのPL量子効率が極端に低下してしまう。たとえば、原子番号の小さいパラジウムやロジウム錯体では、配位子が同じであっても室温でのPL量子効率はほぼゼロとなる。

リン光材料を発光層のドーパントとして用いた場合の有機ELデバイスの発光効率は、蛍光材料の場合に比べて大幅に改善されることがわかっている。図8にイリジウム

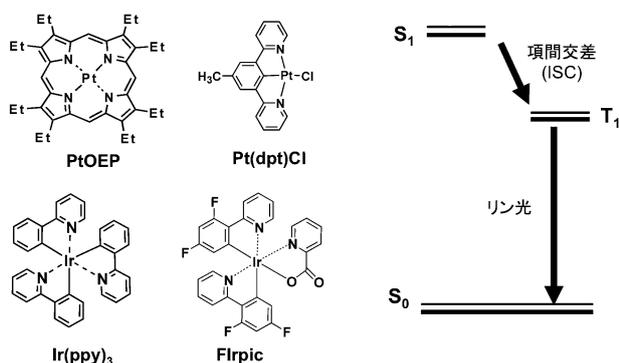


図7 重原子を含む金属錯体の三重項励起状態からの発光

錯体のIr(ppy)<sub>3</sub>を用いたリン光有機ELデバイスの特性を示す。蛍光材料と同様に10V程度の印加電圧で $10000\text{cd/m}^2$ 以上が容易に達成でき、外部量子効率も10%程度と従来の蛍光材料よりも高い値が得られる。大電流側では効率の低下が観測される。これは、三重項-三重項衝突による消滅過程と思われる現象であり、リン光有機EL素子では必ず観測される。発光効率自体はホストや正孔阻止層の材料を最適化することでさらに向上する<sup>21,22</sup>。

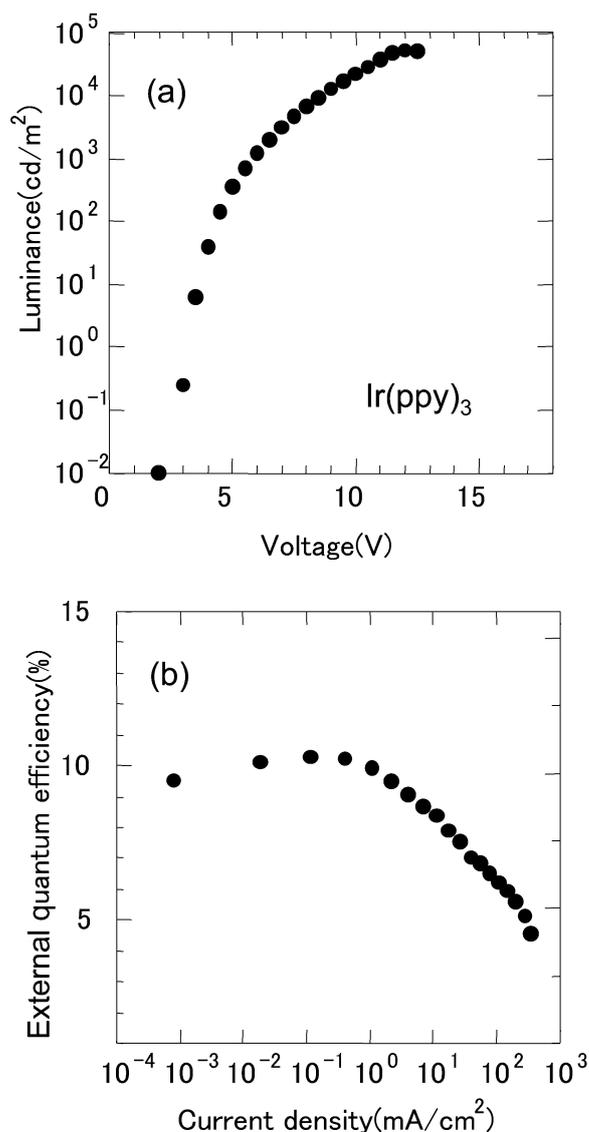


図8 代表的なリン光有機EL素子の特性：  
(a)電圧-輝度特性、(b)電流密度-外部量子効率

リン光有機ELデバイスの場合、注入された電子と正孔の再結合はホスト分子上ではなくドーパントであるリン光材料の分子上で直接に起こる。ここで重要なのが、ホス

ト材料を含む周辺材料の三重項励起準位(三重項エネルギー;  $E_T$ )である。ホスト分子の三重項エネルギーが発光させるリン光材料よりも小さい場合、ホスト分子へのエネルギー移動が生じてしまう。たとえば、図9に示すように青色リン光材料のFlrpicは2.64eVの三重項エネルギー( $E_T$ )を有するため、従来のCBP( $E_T=2.55$ eV)をホスト材料として用いた場合はCBPへのエネルギー移動が生じる。一方、筆者らが報告した大きな三重項エネルギーを有する新規ホストCDBP( $E_T=2.79$ eV)を用いた場合には、三重項エネルギーはFlrpicに閉じ込められ有効にリン光発光に寄与する<sup>23)</sup>。そのため、CDBPを用いた有機ELデバイスの方が高い外部量子効率を実現できている。この結果はホストの三重項エネルギーの影響を実験的に示した最初の例である。また、ホスト材料だけでなく発光層と接する電子輸送層の三重項エネルギーも大きくすることで30%近い値が緑色では報告されている<sup>24)</sup>。これまで報告されているリン光材料と従来の蛍光材料の外部量子効率を図10で比較する。蛍光材料でも三重項-三重項消滅の寄与を考慮すると10%程度の高効率化は期待が持てる。しかし、究極的な効率改善を求めるとすれば、リン光材料の活用は不可避と思われる。青色と赤色ではさらなる高効率化の余地が残っている。勿論、蛍光材料と同等レベルの寿命達成も課題としてある。

リン光材料の今後の展開として塗布系がある。高効率かつ印刷などの塗布法が適用できる発光材料は省電力なディスプレイを低コストで製造できる可能性を秘めている。ここで、その例として非共役系高分子タイプと dendritic リン光材料を紹介する<sup>25,26)</sup>。非共役系はビニルポリマーに側

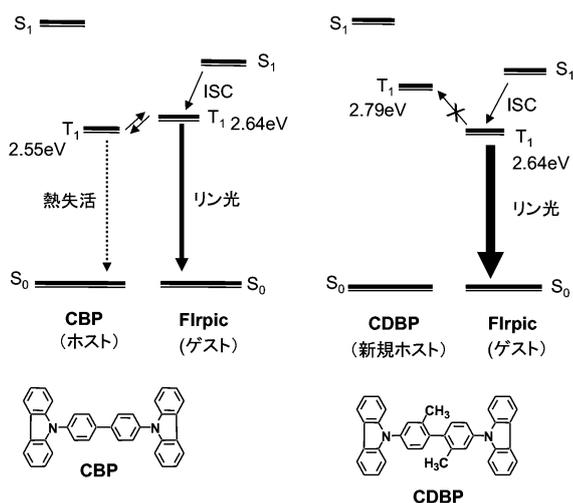


図9 ゲスト分子への三重項エネルギーの閉じ込め

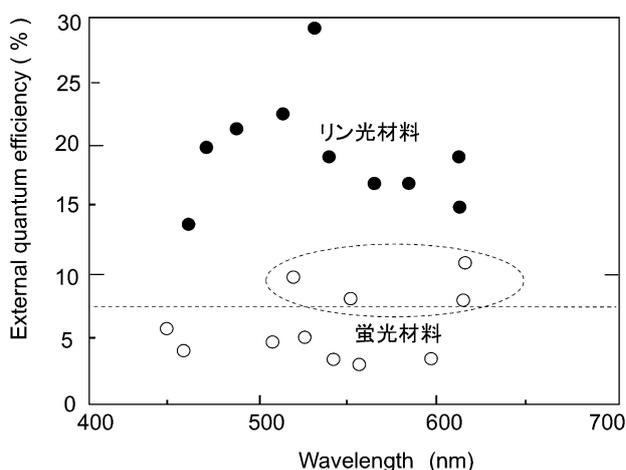


図10 リン光材料の外部量子効率と蛍光材料の外部量子効率

鎖として電荷輸送基とリン光基が結合しており、汎用有機溶媒に容易に可溶である。電荷輸送基の比率を最適化することで12%を超える外部量子効率を実現できる。一方、 dendritic 型は中心にリン光基を有し、 dendron として正孔輸送性のカルバゾールを有する。外部量子効率としては8%程度を得ている。最近では、リン光材料に関しても低分子材料に塗布法を適用する研究が活発化している。塗布法は高分子材料の特権といった固定概念はなくなりつつある。

以上、述べてきた量子効率以外に、電力効率も重要な発光効率である。この場合、デバイスへの印加電圧が関係するため、できるだけ動作電圧を低減する必要がある。その場合に重要となるのが電極と有機層界面の電位障壁である。陽極側はHOMOとのエネルギー差、陰極側はLUMOとのエネルギー差を小さく抑える。特に、効果的なのがドープ層<sup>27)</sup>や酸化モリブデン<sup>28)</sup>などの注入層を界面へ挿入する検討で、長寿命化も含めて検討されている。

## 5. おわりに

昨今の景気の問題はあるにしても、新規有機材料の開発やディスプレイ構造の改良などによって発光効率や寿命の改善が進めば、有機ELデバイスの実用化は間違いなく加速されると確信している。まずは数インチパネルでの市場拡大が急務であるが、その後は当然ながらテレビ市場への参入が目標となる。30インチクラスの有機ELテレビの生産を計画しているメーカーもあり、今後の進展

が期待できる。またディスプレイだけでなく、次世代の薄型固体照明としての応用も期待できる。リン光材料を用いた白色発光では、100 lm/W以上の効率が達成できている。地球環境に優しいグリーンデバイスとして有機ELディスプレイや有機EL照明が世の中に受け入れられていくことを期待して、筆者らも微力ながら研究開発の一端を担っている。

## 引用文献

- 1) 時任静士、安達千波矢、村田英幸: 有機ELディスプレイ、オーム社 (2004)。
- 2) 城戸純二、有機ELのすべて、日本実業出版、2003年
- 3) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys., Lett.*, **51**, 913(1987).
- 4) B. D. Andrade, Y.-Y. Tsai, C. Lin, P.B.Mackenzie, and M. S. Weaver, *Information Display* **2/07**, 24(2007).
- 5) C. Adachi, S. Tokito, T. Tetsuo, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L713(1998).
- 6) C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610(1989).
- 7) H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, and H. Schoo, *Adv. Mater.*, **10**, 1340(1998).
- 8) S. J. M. O'Connor, C. R. Towns, R. O'Dell, and J. H. Burroughes, *Proc. of SPIE*, **Vol.4105**, p.9(2001).
- 9) J.-S. Kim, R. Friend, I. Grizzi, and J. H. Burroughes, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 023506(2005).
- 10) W. Feehery, D. Flattery, N. Herron, C. Lang, and M. O'Regan, *Information Display* **10/07**, 28(2007).
- 11) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265(1985).
- 12) W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229(1965).
- 13) J. C. Scott, G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, L. Bozano, and S. A. Carter, *Proc. of SPIE* **Vol.3476**, 111(1998).
- 14) T. Tsutsui, *MRS Bulletin*, **22**, 39(1997).
- 15) M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Process in Organic Crystals and Polymers*, Second Edition. Oxford Press(1999).
- 16) J. P. Spindler, W. J. Begley, T. K. Hatwar, and D. Y. Kondakov, *SID 09 DIGEST*, 420(2009).
- 17) K. Okumoto, H. Kanno, Y. Hamada, H. Takahashi, and K. Shibata, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 063504(2006).
- 18) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. Forrest, *Nature*, **395**, 151(1998).
- 19) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 904(2000).
- 20) T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, and S. Tokito: *Adv. Mater.*, **15**, 1455(2003).
- 21) M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 156(2001).
- 22) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **90**, 5048(2001).
- 23) S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, and F. Sato: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 569(2003).
- 24) D. Tanaka, H. Sasabe, Y.-J. Li, S.-J. Su, T. Takeda and J. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L10(2007).
- 25) M. Suzuki, S. Tokito, T. Igarashi, K. Kondo, T. Koyama, and T. Yamaguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 103507(2005).
- 26) T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, and S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 4151(2005).
- 27) J. Hung, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, and S. Y. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 139(2002).
- 28) S. Tokito, K. Noda, and Y. Taga, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, 2750(1996).

# 家畜および食肉から分離されるESBL産生菌

Extended-spectrum  $\beta$ -lactamase producing bacteria from poultry and chicken meats.

東邦大学医学部微生物・感染症学講座 助教 石井 良和  
YOSHIKAZU ISHII (Assistant Professor)

Department of Microbiology and Infectious Diseases, Faculty of Medicine, Toho University School of Medicine

## 1. はじめに

薬剤耐性菌は、病院内あるいは抗菌薬投与中に発症する感染症の原因微生物と考えられている。しかし、耐性菌感染症は健常人にも発症する場合がある。例えば、市中感染型 (Community acquired: CA) MRSAは、健常人に対しても致死的な感染症を惹起する場合がある。また、ヨーロッパでは基質特異性拡張型 $\beta$ -ラクタマーゼ (Extended-spectrum  $\beta$ -lactamase: ESBL)産生大腸菌が健常人の尿路感染症の原因微生物として注目を集めている。本稿では、このESBL産生大腸菌の特徴に関して私見を交えて述べてみたい。

## 2. ESBLとは

表1にBushおよびJacobyによって提唱された最も新しい $\beta$ -ラクタマーゼの分類とAmblerの分類を示した<sup>1)</sup>。 $\beta$ -ラクタマーゼはAmblerらにより、保存されたアミノ酸配列をもとにA、B、CおよびDの4クラスに分類された。クラスBを除く $\beta$ -ラクタマーゼは活性中心にセリン残基を有する、いわゆるセリンペプチダーゼである。一方、クラスBに属する酵素は、その活性に2価の金属イオンを必要とする $\beta$ -ラクタマーゼであることから、メタロ- $\beta$ -ラクタマーゼとも呼ばれている。一方、Bushらは $\beta$ -ラクタマーゼの基質特異性や阻害剤に対する反応性などの機能をもとに分類している<sup>1)</sup>。

ESBLはクラスAおよびクラスDに属する $\beta$ -ラクタマーゼの中で、オキシイミノセファロスポリン系薬を分解する能力を有する、Bushらが2beに分類した酵素を指す<sup>1)</sup>。クラ

表1 Bush-Jacobyによって提唱された $\beta$ -ラクタマーゼの新分類

Bush-Jacobyの 新分類	分子クラス	好適基質	阻害剤		特徴	代表的な酵素名
			クラブラン酸または タリバクタム	EDTA		
1	C	セファロスポリン系薬	無効	無効	ベンジルペニシリンと比較してセファロスポリン系薬をよく分解。セファマイシン系薬も分解	E. coli AmpC, P99, ACT-1, CMY-2, FOX-1, MIR-1
1e	C	セファロスポリン系薬	無効	無効	セフトジジムおよび他のオキシイミノセファロスポリンの分解促進	GC1, CMY-37
2a	A	ペニシリン系薬	有効	無効	ベンジルペニシリンをセファロスポリン系薬と比較してよく分解	PC1
2b	A	ペニシリン系薬、第一世代セファロスポリン系薬	有効	無効	ベンジルペニシリン系薬とセファロスポリン系薬を同程度分解	TEM-1, TEM-2, SHV-1
2be	A	第二世代、第三世代セファロスポリン系薬およびモノバクタム系薬	有効	無効	オキシイミノセファロスポリン系薬の分解促進 (セフトジジム、セフトリアゾラム、セフトリアキサム、セフトゾキサム)	TEM-3, SHV-2, CTX-M-15, PER-1, VEB-1
2br	A	ペニシリン系薬	無効	無効	クラブラン酸、スリルバクタムおよびタリバクタムに耐性	TEM-30, SHV-10
2ber	A	第二世代、第三世代セファロスポリン系薬およびモノバクタム系薬	無効	無効	オキシイミノセファロスポリン系薬の分解促進およびクラブラン酸、スリルバクタムおよびタリバクタムに耐性	TEM-50
2c	A	カルベニシリン	有効	無効	カルベニシリンの加水分解促進	PSE-1, CARB-3
2ce	A	カルベニシリンおよびセフェピム	有効	無効	カルベニシリン、セフェピムおよびセピロムロムの加水分解促進	RTG-4
2d	D	クロキサシリン	不定	無効	クロキサシリンあるいはオキサシリンの加水分解促進	OXA-1, OXA-10
2de	D	第二世代、第三世代セファロスポリン系薬およびモノバクタム系薬	不定	無効	クロキサシリン、オキサシリンあるいはオキシイミノセファロスポリン系薬の加水分解促進	OXA-11, OXA-15
2e	A	第二世代、第三世代セファロスポリン系薬およびモノバクタム系薬	有効	無効	セファロスポリン系薬を分解。クラブラン酸による阻害を受けるがアズトレキサムによる阻害は受けない	CepA
2f	A	カルバペネム系薬	不定	無効	カルバペネム系薬、オキシイミノセファロスポリン系薬およびセファマイシン系薬の加水分解促進	KPC-2, IMI-1, SME-1
3a	B (サブクラス B1)	カルバペネム系薬	無効	有効	カルバペネム系薬を広く加水分解	IMP-1, VIM-1, CorA, IND-1
	B (サブクラス B3)	カルバペネム系薬	無効	有効	幅広い基質特異性を有するが、モノバクタム系は分解せず	LI, CAU-1
3b	B (サブクラス B2)	カルバペネム系薬	無効	有効	カルバペネム系薬をよく加水分解	CphA, Sfh-1

文献1を改変

スAに属するESBLは、TEM-型やSHV-型、CTX-M-型、VEB-型、GES-型などである。このうち、TEM-型およびSHV-型はESBLおよび非ESBLが混在しており、それらの区別が難しい。クラスAに属する酵素のうち、SME-型、

IMI-型、NMC-型、KPC-型および一部のGES-型β-ラクタマーゼは、カルバペネム系薬を分解する能力を有している。Bushらはこれらの酵素を2fに分類しており、ESBLとは区別している<sup>1)</sup>。クラスAに属するβ-ラクタマーゼは、その阻害剤であるクラブラン酸やスルバクタム、タゾバクタムを利用して検出することができる。ESBLは例外を除いて、セフトキシムの分解が得意なものと、セフトジジムの分解が得意なもの2種類に分類することができる。したがって、セフトキシム高度耐性ESBL産生株がセフトジジムに感性を示すことや、逆にセフトジジム高度耐性株ESBL産生株がセフトキシムに感性を示すことがある。そのため、セフトキシム高度耐性株にセフトジジムやセフトアマイシン系薬の投与や、セフトジジム高度耐性株にセフトキシムやセフトアマイシン系薬が投与されることがある。しかし、その有効性については疑問視する意見もあり、現時点ではESBL産生菌による重症感染症にはカルバペネム系薬が一次選択薬とされている。

2010年にClinical and Laboratory Standards Institute (CLSI)によって刊行されたドキュメント(M100-S20)から、セフェム系薬およびカルバペネム系薬のブレイクポイントが改定された<sup>2)</sup>。すなわち、ESBL産生の有無とは関係なく、薬剤感受性試験成績をもとに感染症の治療に用いる抗菌薬が選択されることになる。米国ではCTX-M-型β-ラクタマーゼの検出頻度が低く、米国を除く国々ではCTX-M-型産生株の検出頻度が高い。CTX-M-15を除くCTX-M-型β-ラクタマーゼ産生株は、セフトキシムに高度耐性を示すのに対して、セフトジジムに対する感受性が高いのが特徴である。今後、CLSIが設定したカテゴリー分類をもとに、正しく抗菌薬を選択することが可能か否かの検討が必要であると考えている。

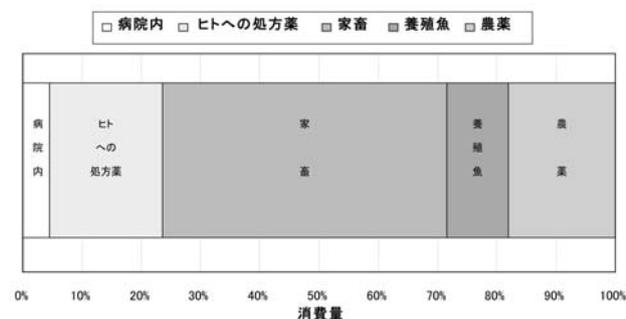


図1 抗菌薬が使用される場所および消費量の内訳

著者らは、ESBLに関して、その臨床上の重要性を鑑みて、CTX-M-型酵素を中心に包括的な研究を進めてきた<sup>3-13)</sup>。すなわち、疫学的検討から、酵素学的検討および構造生物学的検討の両面から詳細な酵素の反応メカニズムを解明してきた。現在も、CTX-M-44 (Toho-1)を中心に酵素の基質認識機構の解明を進めている<sup>11)</sup>。

### 3. 抗菌性物質使用とESBL産生菌検出状況との関連性

我々は、現在まで農畜水産領域で用いられる抗菌性物質に対して十分な注意を払っていなかった。図1に示すごとく、ヒトに用いられる抗菌薬と農畜水産物用抗菌薬を比較すると、農畜水産物への使用量は臨床用抗菌薬使用量を凌駕している<sup>14)</sup>。

環境に生息する微生物は、抗菌性物質にさらされる可能性がほとんどないと考えられる。しかし、抗菌薬の影響がないと考えられるような環境からも抗菌薬耐性因子を保有する菌が分離されている。例えば、Sargasso海からはカルバペネム系薬分解酵素をコードする遺伝子、南極からメタロβ-ラクタマーゼ産生菌、黒潮の南側からセフェム系薬耐性緑膿菌、湖沼からカルバペネム系薬耐性緑膿菌あるいは*Shewanella*属菌がそれぞれ分離されている<sup>15-17)</sup>。これらの報告は、環境中には薬剤耐性因子をコードする遺伝子がプールされており、それを抗菌性物質の使用が選択・増幅して人体に影響する可能性を示唆するものである。

我々の身の回りの愛玩伴侶動物や家畜の糞便や食肉を汚染する耐性菌についての報告が散見される。本邦でもKojimaらが肉用鶏の便から分離されたESBL産生菌について報告している<sup>18)</sup>。その分離頻度は卵鶏や豚、牛の便から分離されるESBL産生菌と比較して高かったと述べている。肉用鶏に使用される抗菌薬量は卵鶏の場合と比較して多くない。特に、セフェム系薬は鶏や家禽に対する適応がなく、基本的に使用されることがない。我々は、ESBL産生株の選択に重要と考えられているオキシミノセファロスポリン系薬が全く使用されない鶏からESBL産生株が分離される原因を理解できていない。

### 4. β-ラクタム系薬

世界各国でESBLを産生する大腸菌やサルモネラ属菌を保菌する家畜についての検討は実施されている。これ

までにESBL産生大腸菌やサルモネラ属菌が分離された動物は、卵鶏と肉用鶏を含む家禽や豚、家兎、牛などである。このうち、特にESBL産生株の検出報告が多い動物は家禽である。さらに肉用鶏から検出されるESBLの型は、CTX-M-型やTEM-型、SHV-型であり、ヒトから検出されているものと同一である。また、家禽を中心に、CMY-2などクラスCに属するプラスミド性AmpC産生大腸菌も検出されている。本邦でもKojimaらは、1999年から2002年に、全国1443農場から収集された大腸菌(合計2747株)を対象としてセファゾリンに対する耐性因子の解析を行った<sup>18)</sup>。その結果、18株(2.7%)のセファゾリン耐性大腸菌が12農場の肉用鶏から分離された。そのうち、4農場から分離された6株は、オキシミノセファロスポリンに耐性を示したのに対して、セフォキシチンには感性を示した。この結果は、これらの菌株がESBLを産生していることを強く示唆するものであり、著者らは耐性因子の特定を試みた。その結果、これらの菌株が産生するESBLの型はCTX-M-2あるいはCTX-M-18であることを特定した。一方、12株のセファゾリン耐性株は、セフォキシチンに低感受性を示し、セフェピムに対する感受性が維持されていた。この結果は、これらの菌株がAmpC産生株であることを強く示唆するものである。大腸菌は、通常AmpCの産生量が極めて低いことから、Kojimaらはプラスミド性AmpC産生を疑い、その特定を試みた。その結果、8株からCMY-2であることが確認された。残り4株のセファゾリン耐性株を含む8株の大腸菌からはプラスミド性AmpCをコードする遺伝子が検出されず、大腸菌の染色体上に存在するAmpCのプロモータ領域に突然変異が認められ、その産生量が増加した菌である可能性を指摘している。繰り返しになるが、肉用鶏に対してセフェム系薬が使用されることはなく、なぜ使用されてもいない抗菌薬に対する耐性菌が検出されたのかは不明である。

上述のごとく、食肉鶏はCTX-M-型に属するESBLやCMY-2などのプラスミド性AmpC産生大腸菌を保有している。したがって、食用の鶏肉がCTX-M-型やCMY-型β-ラクタマーゼ産生菌によって汚染されている可能性は低いと考えられる。Warrenらは英国内で市販されている鶏肉を購入して、ESBL産生大腸菌の分離を試みている。その結果、129検体中17検体から、CTX-M-1、CTX-M-2、CTX-M-8およびCTX-M-14などのCTX-M-型に属するESBL産生大腸菌が分離された<sup>19)</sup>。Hasmanらはオラ

ンダで市販されている家禽肉由来のサルモネラ属菌について検討し、TEM-52が検出されたと報告している。TEM-52産生サルモネラ属菌は家禽肉のみならず、オランダ国内の家禽およびヒトからも検出されているが、それらの血清型には違いが認められ、同一起源の菌株が拡散したのではないことが示唆されている<sup>20)</sup>。本邦では、Matsumotoらが中国から輸入された鶏肉について検討し、分離された*Salmonella enterica* serovar Enteritidisがセフォタキシム耐性を示しており、CTX-M-14をコードする遺伝子が本菌株から検出された<sup>21)</sup>。

Bertrandらは、ベルギーおよびフランスで飼育されている家禽、家禽肉およびヒトから分離されたCTX-M-2産生*Salmonella enterica* serovar Virchowを対象にパルスフィールドゲル電気泳動法(PFGE)を実施したところ、17株中15株のバンドパターンが一致し、これらは同一起源の株であろうと述べている<sup>22)</sup>。さらに彼らは、それら15株の中には家禽、家禽肉およびヒト由来株が含まれており、ヒトから分離されたCTX-M-2産生*S. enterica* serovar Virchowは、食品を介して取り込まれた可能性を指摘している。

著者らも健康成人および国産鶏肉からCTX-M-1、CTX-M-2およびCTX-M-9に属するESBLを産生する大腸菌を分離している。2009年において実施した東邦大学医学部医学科の学生実習で、70名の学生の同意を得て便中のESBL産生菌のスクリーニングを実施した。その結果、4名の学生からESBL産生大腸菌が分離された。4株の大腸菌のうち、1株がCTX-M-44(Toho-1)、2株がCTX-M-14、1株がSHV-12を産生していた。彼らの抗菌薬投与歴も調査したが、いずれの学生も3ヶ月以内の抗菌薬の投与歴はなかった。現時点では、調査対象数が少ないため、健康人におけるESBL産生菌保有率を論じることはできない。しかし、少なくともESBL産生菌は健康人も保有していることが明らかとなった(未発表)。

さらに、著者らは鶏肉や肉用鶏の糞便、臨床材料から分離された大腸菌株の血清型、PFGEやMLSTなどによる遺伝子型あるいはプラスミドのレプリコン型についての検討を進めている。現在までの検討から、これらの大腸菌間に明確な関連性は認められていない(未発表)。しかし、CTX-M-型酵素をコードする遺伝子の周辺構造に高い類似性が認められており、現在はこの遺伝子構造および病原因子を含めて詳細な解析を行っている。

## 5. おわりに

耐性菌は、抗菌薬を投与中あるいは投与後のヒトから検出されると考えられてきた。そのため、ヒトに対する抗菌薬が適正に使用されれば、耐性菌の出現を制御できると信じられてきた。上述の状況から、耐性菌はヒトのみ問題ではなく、食品や家畜、環境から検出される耐性菌にも注目し、その制御のためには総合的な対策が必要になると考えている。

## 引用文献

- 1) K. Bush, and G. A. Jacoby. An Updated Functional Classification of  $\beta$ -Lactamases. *Antimicrob Agents Chemother.* (2009).
- 2) Clinical and Laboratory Standards Institute. Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing; Twentieth Informational Supplement, M100-S-20. CLSI, Wayne. (2010).
- 3) S. Harada, Y. Ishii, and K. Yamaguchi. Extended-spectrum  $\beta$ -lactamases: implications for the clinical laboratory and therapy. *Korean J Lab Med* **28**:401-12. (2008).
- 4) A. Ibuka, A. Taguchi, M. Ishiguro, S. Fushinobu, Y. Ishii, S. Kamitori, K. Okuyama, K. Yamaguchi, M. Konno, and H. Matsuzawa. Crystal structure of the E166A mutant of extended-spectrum  $\beta$ -lactamase Toho-1 at 1.8 Å resolution. *J Mol Biol* **285**:2079-87. (1999).
- 5) A. Ibuka, Y. Ishii, M. Galleni, M. Ishiguro, K. Yamaguchi, J. M. Frere, H. Matsuzawa, and H. Sakai. Crystal structure of extended-spectrum  $\beta$ -lactamase Toho-1: insights into the molecular mechanism for catalytic reaction and substrate specificity expansion. *Biochemistry* **42**:10634-43. (2003).
- 6) Y. Ishii, M. Galleni, L. Ma, J. M. Frere, and K. Yamaguchi. Biochemical characterisation of the CTX-M-14  $\beta$ -lactamase. *Int J Antimicrob Agents* **29**:159-64. (2007).
- 7) Y. Ishii, S. Kimura, J. Alba, K. Shiroto, M. Otsuka, N. Hashizume, K. Tamura, and K. Yamaguchi. Extended-spectrum  $\beta$ -lactamase-producing Shiga toxin gene *Stx1*-positive *Escherichia coli* O26:H11: a new concern. *J Clin Microbiol* **43**:1072-5. (2005).
- 8) Y. Ishii, A. Ohno, H. Taguchi, S. Imajo, M. Ishiguro, and H. Matsuzawa. Cloning and sequence of the gene encoding a cefotaxime-hydrolyzing class A  $\beta$ -lactamase isolated from *Escherichia coli*. *Antimicrob Agents Chemother* **39**:2269-75. (1995).
- 9) S. Kimura, M. Ishiguro, Y. Ishii, J. Alba, and K. Yamaguchi. Role of a mutation at position 167 of CTX-M-19 in ceftazidime hydrolysis. *Antimicrob Agents Chemother* **48**:1454-60. (2004).
- 10) L. Ma, J. Alba, F Y Chang, M. Ishiguro, K. Yamaguchi, L. K. Siu, and Y. Ishii. Novel SHV-derived extended-spectrum  $\beta$ -lactamase, SHV57, that confers resistance to ceftazidime but not cefazolin. *Antimicrob Agents Chemother* **49**:600-5. (2005).
- 11) Y. Nitanaï, T. Shimamura, T. Uchiyama, Y. Ishii, M. Takehira, K. Yutani, H. Matsuzawa, and M. Miyano. The catalytic efficiency  $k_{cat}/K_m$  of the class A  $\beta$ -lactamase Toho-1 correlates with the thermal stability of its catalytic intermediate analog. *Biochim Biophys Acta.* (2009).
- 12) T. Shimamura, A. Ibuka, S. Fushinobu, T. Wakagi, M. Ishiguro, Y. Ishii, and H. Matsuzawa. Acyl-intermediate structures of the extended-spectrum class A  $\beta$ -lactamase, Toho-1, in complex with cefotaxime, cephalothin, and benzylpenicillin. *J Biol Chem* **277**:46601-8. (2002).
- 13) T. Takenouchi, Y. Ishii, and K. Yamaguchi. Properties of extended-spectrum  $\beta$ -lactamases constructed by site-directed mutagenesis. *J Infect Chemother* **8**:211-7. (2002).
- 14) 小若順一. シンポジウム 耐性菌問題を考える, 東京, 11月21日. (2003).
- 15) N. H. Khan, Y. Ishii, N. Kimata-Kino, H. Esaki, T. Nishino, M. Nishimura, and K. Kogure. Isolation of *Pseudomonas aeruginosa* from open ocean and comparison with freshwater, clinical, and animal isolates. *Microb Ecol* **53**:173-86. (2007).
- 16) L. Poirel, C. Heritier, and P. Nordmann. Genetic and biochemical characterization of the chromosome-encoded class B  $\beta$ -lactamases from *Shewanella livingstonensis* (SLB-1) and *Shewanella frigidimarina* (SFB-1). *J Antimicrob Chemother* **55**:680-5. (2005).
- 17) J. C. Venter, K. Remington, J. F. Heidelberg, A. L. Halpern, D. Rusch, J. A. Eisen, D. Wu, I. Paulsen, K. E. Nelson, W. Nelson, D. E. Fouts, S. Levy, A. H. Knap, M. W. Lomas, K. Nealson, O. White, J. Peterson, J. Hoffman, R. Parsons, H. Baden-Tillson, C. Pfannkoch, Y. H. Rogers, and H. O. Smith. Environmental genome shotgun sequencing of the Sargasso Sea. *Science* **304**:66-74. (2004).
- 18) A. Kojima, Y. Ishii, K. Ishihara, H. Esaki, T. Asai, C. Oda, Y. Tamura, T. Takahashi, and K. Yamaguchi. Extended-spectrum  $\beta$ -lactamase-producing *Escherichia coli* strains isolated from farm animals from 1999 to 2002: report from the Japanese Veterinary Antimicrobial Resistance Monitoring Program. *Antimicrob Agents Chemother* **49**:3533-7. (2005).
- 19) R. E. Warren, V M. Ensor, P O'Neill, V Butler, J. Taylor, K. Nye, M. Harvey, D. M. Livermore, N. Woodford, and P. M. Hawkey. Imported chicken meat as a potential source of quinolone-resistant *Escherichia coli* producing extended-spectrum  $\beta$ -lactamases in the UK. *J Antimicrob Chemother* **61**:504-8. (2008).
- 20) H. Hasman, D. Mevius, K. Veldman, I. Olesen, and F M. Aarestrup.  $\beta$ -Lactamases among extended-spectrum  $\beta$ -lactamase (ESBL)-resistant *Salmonella* from poultry, poultry products and human patients in The Netherlands. *J Antimicrob Chemother* **56**:115-21. (2005).
- 21) Y. Matsumoto, H. Kitazume, M. Yamada, Y. Ishiguro, T. Muto, H. Izumiya, and H. Watanabe. CTX-M-14 type  $\beta$ -lactamase producing *Salmonella enterica* serovar enteritidis isolated from imported chicken meat. *Jpn J Infect Dis* **60**:236-8. (2007).
- 22) S. Bertrand, F X. Weill, A. Cloeckert, M. Vrints, E. Mairiaux, K. Praud, K. Dierick, C. Wildemaue, C. Godard, P Butaye, H. Imberechts, P. A. Grimont, and J. M. Collard. Clonal emergence of extended-spectrum  $\beta$ -lactamase (CTX-M-2)-producing *Salmonella enterica* serovar Virchow isolates with reduced susceptibilities to ciprofloxacin among poultry and humans in Belgium and France (2000 to 2003). *J Clin Microbiol* **44**:2897-903. (2006).

# 新・私の古生物誌(7)

New Series of My Paleontological Notes(7)

## —生きている化石カモノハシ(その1)—

—The Platypus(Ornithorhynchus) as a Living Fossil—

医学博士 福田 芳生  
M.Dr. YOSHIO FUKUDA

### 1. はじめに

皆さんは、何かの機会にオーストラリアに生息する、カモノハシという奇妙な哺乳類の名前を、耳にしたことが御有りと思います。そこで、カモノハシとは一体どんな動物ですかと問われると、「どっか南の方に棲む哺乳類の一種じゃないですか、詳しいことは分かりませんね」とか「あー、ビーバーの仲間でしょう」、さらに「哺乳類のくせに卵を産むっていうのは本当なの?」といった類の答えが返ってくるでしょう。

このカモノハシは卵で繁殖し、体の仕組みも先祖の爬虫類に似た原始的な所があって、哺乳類の進化を考える際、大変興味深い生き物と目されています。

でも、私たちには馴染みがないので、時々テレビのクイズ番組に登場するぐらいです。しかし、19世紀末のヨーロッパではカモノハシの分類学的な帰属を巡って、大論争が繰り広げられたのです。今回、この哺乳動物界のシーラカンスとも言うべきカモノハシについて、発見時のエピソード、体の仕組みや生態に焦点を絞って、述べることにします。

### 2. カモノハシの発見

1799年のことです。大英博物館の動物分類学者ジョージ・ショウ博士のもとに、1枚の毛皮が送られて来ました。それはオーストラリアのニューサウス・ウェルズ州のホークスビルより発送された標本で、是非ショウ博士に専門的な立場から調べて欲しいというものでした。

濃褐色のビロード状の毛皮には、何とカモノにそっくりの嘴が付いているではありませんか。短い足の先には水掻きと、鋭い鉤爪があり、ビーバーのような平らな尾を備えて

います。

それを目にした動物学者は、「カワウソの毛皮にカモノの嘴を付けたゲテモノだろう、人を馬鹿にするのもいい加減にしろ」と大変な怒りようでした。

しかし、いくら調べても人工的な細工の跡がありません。1802年になって、例のショウ博士の研究室に、今度はアルコール漬けにした2匹の雌の個体が届きました。

雌なのだから、当然子供を保育するための乳腺、その分泌孔である乳頭が存在するはずなのに、一向に見あたりません。従って、哺乳類に入れることもできません。とりあえず、カモノに似た嘴を持つことから、この未知の動物にカモノハシという名前を付けました。

このカモノハシをプラティプスと呼ぶことがありますが、それは水掻きを備えた足が扁平に見えたので、扁平足(プラティプス)と命名したのです。

ところが、同名の甲虫が先にいたので、プラティプスの方は無効であると判定されました。しかし、現在でもカモノハシを指してプラティプスと表現している論文も多いので、あまり気にすることもないでしょう。

さて、このカモノハシが哺乳類の一員であると正式に学界に認知されるまで、大変な紆余曲折があります。まさか、ショウ博士のもとに送られて来た1枚の毛皮が、ヨーロッパの動物学会を二分するような大騒ぎにまで発展するとは、当時誰が予想し得たでしょうか。

### 3. 体の仕組み

カモノハシは現在オーストラリア東部やタスマニア島に分布しています(図1)。体長40~50センチメートル、重量



図1 カモノハシの分布  
密な斜線の部分が生息地。この図からオーストラリア東岸とタスマニア島全域に及んでいることが分かる。このような分布の偏りは、外敵が少なく、年間の水位がほぼ一定していることと関連があるという(A.M.ムッサーによる)。

は1~2キログラムといったところです。

そして、生殖孔・尿道・肛門がまとめて、1つの穴の中に開口しています。これを学術用語で総排泄腔とよびます。外見では1つの穴に見えますから、カモノハシを単孔類と称する訳です。このような仕組みは、爬虫類や鳥類に独特のものと考えられて来ました。と言うのは、カモノハシやハリモグラが発見されるまでは、本当にそうだったのです。

このカモノハシは水中生活を送るためでしょうか、体は紡錘形に近く、水の抵抗を軽減するようになっています。先述のように体表は濃褐色の短毛でびっしりと覆い尽くされています。短い前肢や後肢には、水掻きのある5本の指を持ち、前肢の水掻きが特に大形で、オールのような推進器の役目をし(図2)、後肢は主に舵として機能します。

ビーバー型の扁平な尾は後肢と同様、舵の働きをしますが、水底に向かって潜行したり浮上する時に、その運動を助けます。

カモノハシの雄では、水掻きのある両方の後肢内側に、長さ1.5センチメートルほどの鋭い蹴爪があります(図2のa)。この蹴爪は注射針のように中空になっていて、大腿部にある大形の毒腺と導管で連なっています(図3)。

毒液はクサリヘビやマムシの持つ出血毒のカテゴリーに入り、相手に激痛を与えます。蹴爪で傷付けられると、小型のイヌやウサギは短時間で死亡するほどの威力があります。

トガリネズミの毒液よりも強力なことから、哺乳

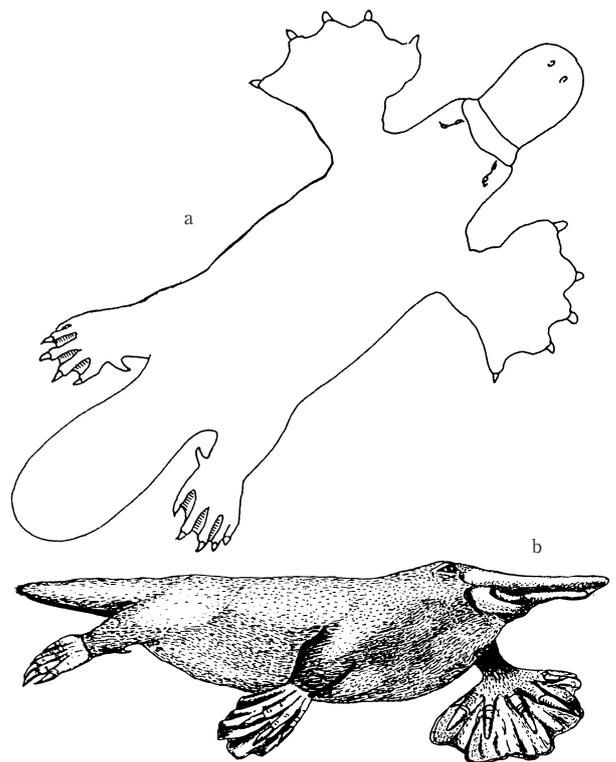


図2 カモノハシ(雄)の外形  
a.体を上方より見たもの。特有の嘴と小さな眼、推進器の役目をする大型の前肢が特徴的である。後肢内側に、それぞれ蹴爪が見える。体末端に扁平なビーバー型の尾があり、潜行や浮上時に、その運動を助ける。b.遊泳時の姿を示したもの。前肢が強力な推進器の役目を果たしていることがよく分かる(aはT.R.グラントとP.D.テンプル・ウッドによる。bはP.R.マンガーとJ.D.ペティグリュウによる)。

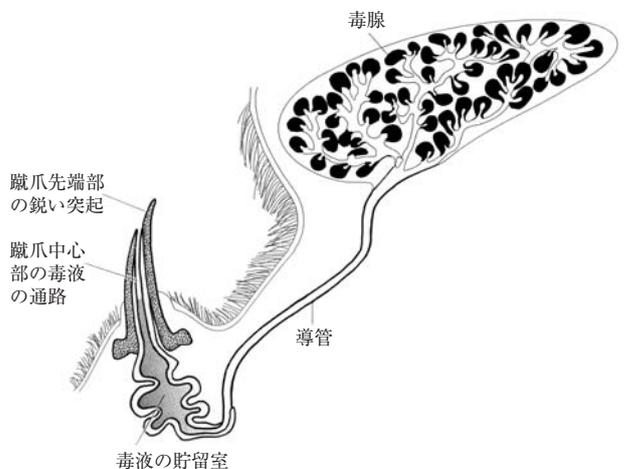


図3 カモノハシの蹴爪と毒線  
後肢の付根付近に、ブドウの房を思わせるような大型の毒腺がある。毒液は細長い導管により、中空の蹴爪内部に送られる(T.R.グラントとP.D.テンプル・スミスによる)。

動物界では最強と目されています。この毒腺は雄のみに存在するので、テリトリーの確保や繁殖時に雌を獲得するための武器と考えられています。

4. 太古のカモノハシには歯があった

次に、カモノハシのトレードマークとなっている嘴と、その付属物について述べましょう。カモのような嘴は、上顎骨が前方に伸び出したもので、上方から見ると広い隙間があり、鉗を開いたクワガタムシのような格好をしています(図4のa)。

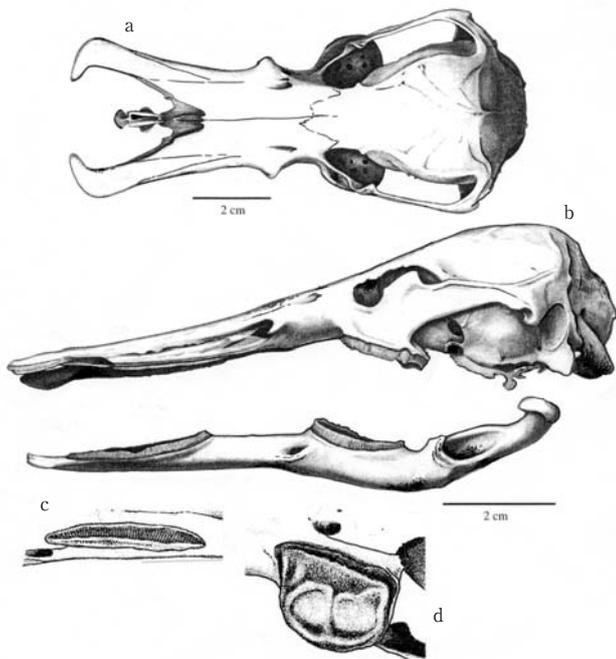


図4 カモノハシの頭骨とデンタルパッド  
a.頭骨上側。嘴の先端で分離した上顎肢の様子は、クワガタムシの鉗に似ている。b.頭骨側面。歯を全く認めることができない。代って、嘴前方内側に“植木鋏”と呼ばれる鋭い切断装置(c)、その後方にデンタルパッド(d)がある。いずれも角化層より構成されている。c,d.それらの拡大図で、上側より見たもの(A.M.ムッサーとM.アーチャーによる)。

そこに皮膚が張り渡されているので、カモの嘴型になるという訳です。嘴の本体は皮膚の延長物ですから、軟らかく弾力性に富んでいます。そして、上下の嘴表面に無数の小孔が口を開いています。そして、皮下に知覚神経の束が高い密度で分布しています(図5)。実はこの小孔こそ、カモノハシ独特の感覚器なのです。この感覚器については、項を改めて述べることにします。

さて、カモのような嘴内側には、全く歯がありません。でも幼若期には、顎に小さな歯を持っていました(図6)。それは上顎に4本、下顎に6本を数えることができます。それらの歯は、孵化後間もなく消失してしまいます。

歯の様子は、2億年ほど以前に栄えた原始的な哺乳類のものに類似しているそうです。成体で歯が無いことを

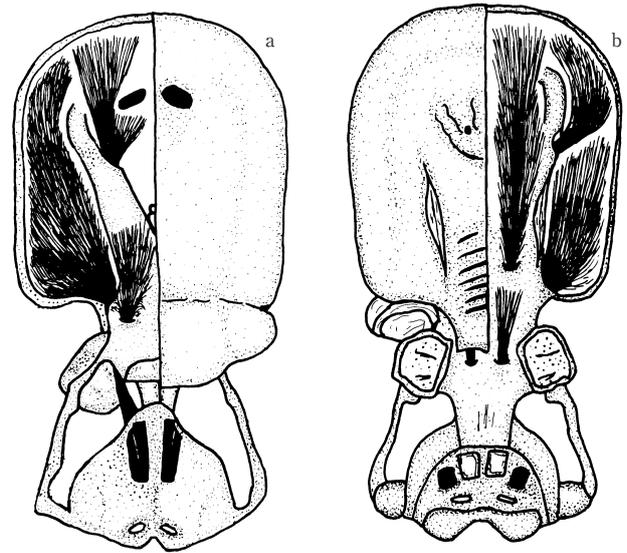


図5 カモノハシの嘴に分布する知覚神経の密な分岐肢  
a.上嘴外側。b.同口蓋側(P.R.マンガーとJ.D.ベティグリュウによる)。

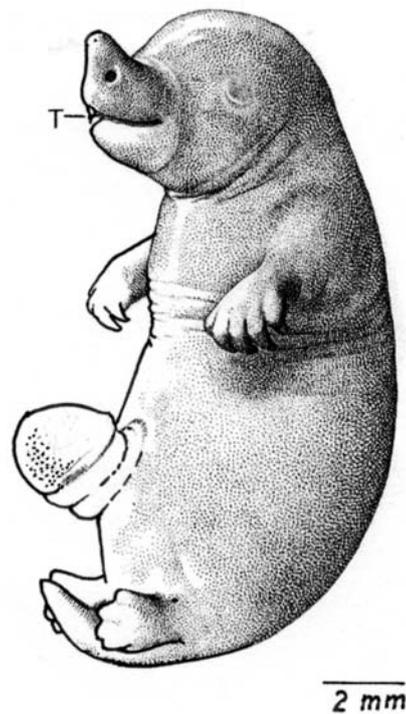


図6 孵化後間もないカモノハシの子供  
口内に歯(T)を持つ。腹部の隆起物は卵黄の残存物。哺乳の開始と共に消失する(R.L.ヒューエスとL.S.ハルによる)。

根拠に、アリクイのような貧歯類の一種に違いないと、大真面目に主張する学者もいたほどです。

では、カモノハシは食物を丸呑みにするののかと言うと、そうでもなさそうです。顎骨の内側前方に、“植木鋏”と呼

ばれる丈の低い突起があります(図4のb,c)。その上縁は刃物のような形をしていて、食物を切断するのに適した構造になっています。

そして、顎骨のずっと奥に“角化したデンタルパッド”と呼ばれる低い台形の隆起物が存在します(図4のb,d)。上方から見ると、臼歯にそっくりです。このデンタルパッドは以前、臼歯のあった場所に位置しています。

カモノハシはまず“植木鋏”で食物を切断し、次いでデンタルパッドで押し潰して呑み込みます。歯が無いとはいえ、その代用品で十分埋め合わせているという訳です。

デンタルパッドを構成する角化層は磨耗すると、すぐに補充されるので、機能の低下はありません。

さて、1992年のことです。ニューサウス・ウェルズ大学の動物学者アーチャー博士は、クイーンズランド州北西部にあるリバースレイの石灰岩層より、カモノハシの頭骨を発見しました(図7)。この石灰岩層は、今から約1500万年前(中新世中期)に形成されたものです。

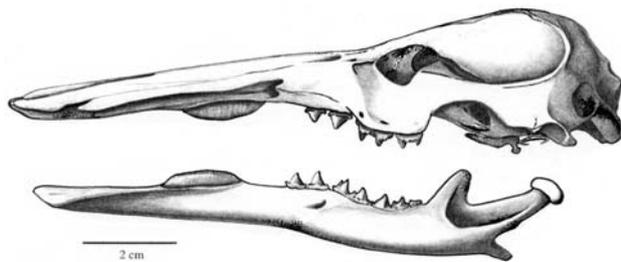
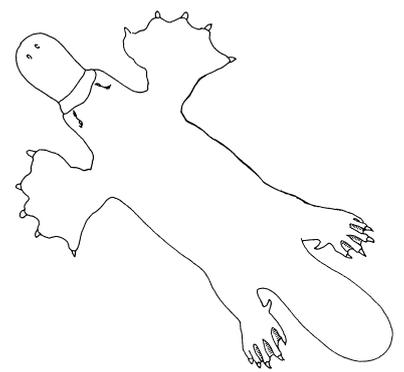


図7 約1500万年前のカモノハシ、オブデュロドン・ディクソニの頭骨(側面)  
図は復元されたもので、上下の顎骨内側に1対の“植木鋏”と立派な本物の歯がある。この歯は生涯失われることがない(A.M.ムッサーとM.アーチャーによる)。

頭骨は長さ13センチメートル、幅5センチメートルほどあり、ほぼ完全と言ってもよい保存状態です。椎骨や四肢骨が見つからないのは、頭骨が川の浸蝕面に露出していたことから考えると、発見前に消失していた可能性があります。

オブデュロドン・ディクソニと命名された、この頭骨は成体のものです。驚いたことに、上下の顎骨に立派な臼歯を備えています。従って、デンタルパッドの出現は、1500万年以降と申せましょう。食性も現在のカモノハシとは異なっていたでしょう。カワウソのように魚食性であったかもしれません。



※以下「生きている化石カモノハシ(その2)」へ続く。

# 化学分析における基礎技術の重要性 (10)

Importance of The Basic Technique on Chemical Analysis (10)

— 正確な分析の背景 —

— Background of The Accurate Analysis —

関東化学株式会社 草加工場検査部 井上 達也  
TATSUYA INOUE  
菅原 健一  
KENNICHI SUGAWARA  
Inspection Dept., Kanto Chemical Co., Inc.

## 1. はじめに

化学分析を行う上で、器具や装置を正しく取扱うことが重要な基本姿勢であり、多くの試験所で、試験者への教育の根幹を形成していることであろう。しかし、器具の使用方法や装置の操作方法において逸脱が生じた場合、分析結果に対していかなる影響を与えるかを示すデータは、なかなか目にする事ができない。本来、試験者の教育において正確な分析の背景となるこうしたデータを示せば、後継者の育成に理想的な展開がはかれることになる。また、試験者の逸脱に対する意識も深まることであろう。

本稿では、使用方法や操作方法の逸脱が分析結果に与える影響を、いくつかの例を上げて紹介する。

## 2. プッシュボタン式液体用微量体積計の使用法の影響

プッシュボタン式液体用微量体積計を使用する際、多くの試験者は、正しく体積計を垂直に保持し、チップの先端を液面から数mm程度挿入し吸引していると思うが(図1 A)、もしチップを深く液面に差し込んだ場合どのようになるのか(図1 B、C)、また、体積計を45度程度傾けて使用した場合どのようになるのか(図1 D)、知見が必要である。そこで、図1に示した条件で体積計を操作し、その採取量の正確さを求めることで、使用方法による影響を調査した。

100~1000 $\mu$ Lのプッシュボタン式液体用微量体積計を用い、図1のA~Dの使用条件で水500 $\mu$ Lを吸引し、あらかじめ2 mLの水を入れたはかり瓶に吐出し、その質量を測定 (n=10) して、変動係数と正確さについて比較を行っ

た(図2)。変動係数と正確さは、JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計に基づいて求めた。

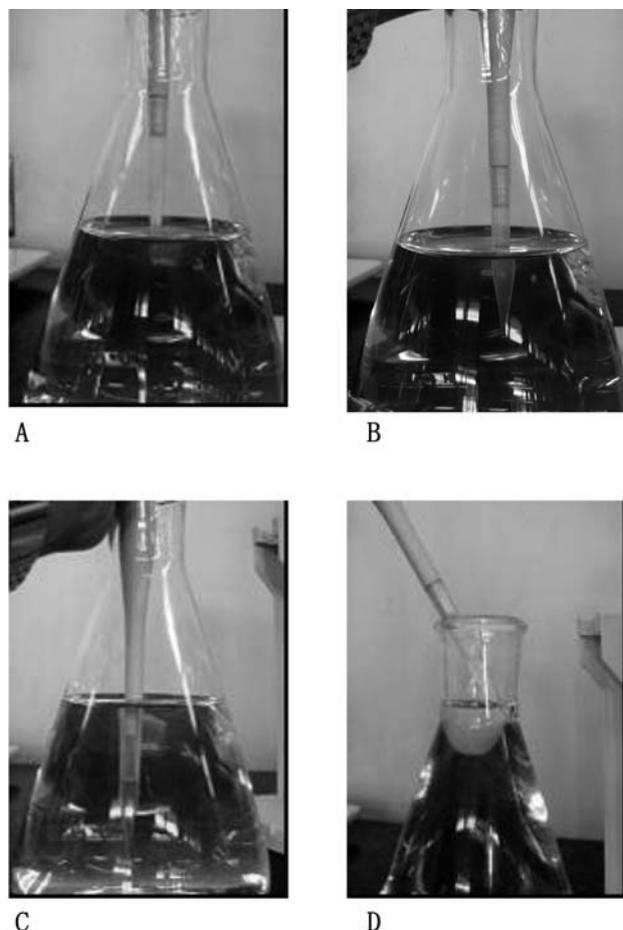


図1 プッシュボタン式液体用微量体積計の使用条件  
A: チップの先端が水面から3 mm程度になるように垂直に差し込み、採取する。  
B: 500 $\mu$ L吸引したチップの液面と水面が同程度になるよう垂直に差し込み、採取する。  
C: チップがほとんど水没するように垂直に差し込み、採取する。  
D: 条件Aと同程度差し込み45度程度傾けて採取する。

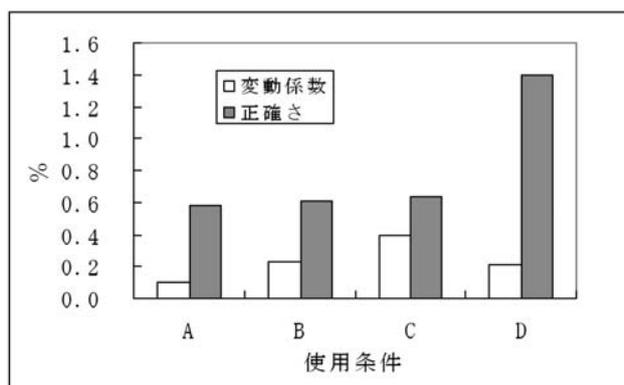


図2 プッシュボタン式液体用微量体積計の使用条件と変動係数および正確さ  
 実験時の環境条件：室温(°C) 21.8±0.5、相対湿度(%RH) 43±5  
 水温(°C) 21.3±0.4、気圧(hPa) 1025.2

条件Aが正しい使い方であり、これと他の条件を比較すると、チップの液に対する差し込み深さが、変動係数に影響していることが読み取れる。これは、チップの差し込み深さにより、チップの内面だけでなく外面の濡れ残りやチップ内への水圧に差が生じていることが、主な要因ではないかと推察される。一方、角度については正確さに大きな影響があり、チップ内の圧力と水圧の差が要因ではないかと推察される。



図3 BRAND社Transferpette

プッシュボタン式液体用微量体積計を用いた一般的な分析においては、これらの操作の違いが分析結果に大きな影響を与えることは少ないが、体積計の校正においては、その操作に注意を払わなければならない。記述した例よりも、表示容量が小さい体積計であれば、更に影響が大きくなる。昨今では、測定の不確かさが議論されることが多くなりつつあるが、これらの操作の違いが不確かさの一要因となりえることを理解しておく必要がある。

一方、実験に使用した100~1000 $\mu$ Lのプッシュボタン式

液体用微量体積計 (BRAND社Transferpette、性能仕様：正確さ $\pm 0.6\%$ 、変動係数0.2%)(図3)は、手入れはしているものの5年間使用に供している。この実験結果は、JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計に規定する正確さ(表示容量350 $\mu$ L以上、750 $\mu$ L以下で正確さ $\pm 1.2\%$ )を満たすばかりでなく、性能仕様の正確さ $\leq \pm 0.6\%$ および変動係数0.2%も満たしており、使い方を間違えなければ、かなりの堅牢性を有していることが確認された。

### 3. 蒸発量の影響

JIS K 0970プッシュボタン式液体用微量体積計では、正確さの試験において蒸発量の補正が規定されている。化学分析は、通常溶液を扱うため、分析誤差の要因となる溶媒の蒸発の問題に常にさらされている。しかし、その蒸発量が分析結果に与える影響については、試験があまり実施されていない。

図4は、前述のプッシュボタン式液体用微量体積計の使用条件の実験を実施した際の、水の蒸発量を測定した結果である。実験では、はかり瓶に水2 mLを入れ、ふたをして質量を正確にはかり、次にふたを一定時間開放した後、再びふたをして正確に質量をはかり、開放による質量の変化を体積に換算した。体積の減少を蒸発量とみなすと、はかり瓶のふたの開放時間が長くなるほど、蒸発量は当然多くなっている。

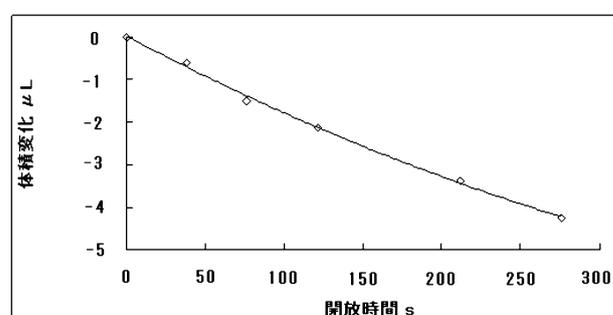


図4 はかり瓶の開放時間と水の体積変化  
 実験時の環境条件：室温(°C) 21.8±0.5、相対湿度(%RH) 43±5  
 水温(°C) 21.3±0.4、気圧(hPa) 1025.2

一般的に乾いたガラス器具に少量の水溶液を接触させる場合は、蒸発が起こりやすい。したがって、全量ピペット、ビュレットなどのガラス器具を使用する場合、用いる液で共洗いをを行い、液をなじませるとともに、濡らすことで急激な蒸発も抑えている。しかし、試験者はこのような

蒸発の影響を意識することが少ない。

また、吸光度を測定する試験において、有機溶剤を溶媒として使用することはごく一般的である。分光光度計に試料を入れたガラス製または石英製のセルをセットして吸光度を測定する際に、セルにふたやスクリーキャップをするように指導することが一般的である。その理由は、外部からの汚染と溶媒の蒸発の防止であるが、試料からガスが発生する場合、装置の故障や汚染防止にも役立つ。試験に用いる有機溶剤がどの程度蒸発するかというデータはほとんど公表されていない。そこで前述の水の蒸発の実験と同様に各々2mLをとり、5種類の有機溶剤について実験を行った(図5)。

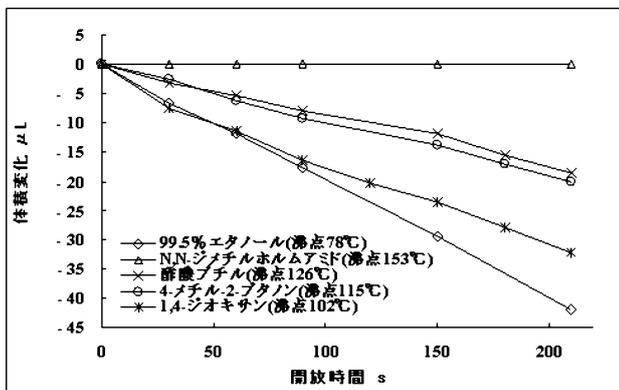


図5 はかり瓶の開放時間と有機溶媒の体積変化  
 実験時の環境条件：室温(°C) 21.8±0.5、相対湿度(%RH) 43±5  
 液温(°C) 20.7±0.4、気圧(hPa) 1019.2

この結果は、ガスクロマトグラフィーで使用する混合標準液を調製する際に、注意すべきことを示唆している。すなわち、少量の揮発性試料を混合・希釈して混合標準液を調製する場合、乾いた全量フラスコにその少量の試料を先に入れると蒸発による損失が大きくなる。一方、希釈する溶剤を先に入れ、そこに少量の試料を加えていくことでより正確な混合標準液が調製できる。ここで希釈に用いる溶剤は、安定で揮発性が低いことが望ましい。

次にこのデータの開放時間210秒における、各有機溶剤の体積変化量とそれぞれの有機溶剤の沸点を表1に示す。この関係をグラフ化すると、直線性を示し、相関が高いことがわかる(図6)。

有機溶剤を試験に使用する場合、蒸発による損失のみならず、吸湿や二酸化炭素吸収の影響にも留意する必要がある。したがって、このような簡単な実験で得られた相関が、すべての試験に適用できるわけではなく、化学分析でよく用いられる有機溶剤の性状の一つとして理解

しておくといよい。要は、有機溶剤の蒸発は決して軽視できないということである。図5が示すように、20℃付近であっても有機溶剤は、ほんのわずかな時間で蒸発しており、試験所の作業環境保全や引火事故などに対する安全対策へも、配慮が必要であることを示している。

表1 各有機溶剤試料の沸点と蒸発による体積変化(210秒開放時)

試料	沸点°C	体積変化μL
99.5%エタノール	78	-42.02
1,4-ジオキサン	102	-32.16
4-メチル-2-ブタノン	115	-20.01
酢酸ブチル	126	-18.64
N,N-ジメチルホルムアミド	153	-0.01

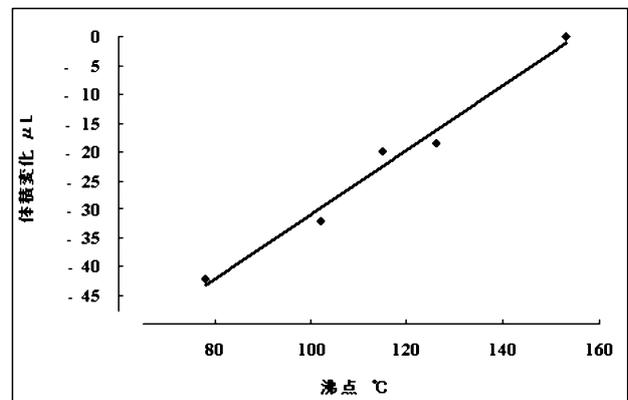


図6 有機溶媒の沸点と蒸発による体積変化の関係

#### 4. 光の影響

化学分析では、しばしば遮光して一定時間放置するといった操作が必要になることがある。光によって変化しやすい有機試薬を用いた試験や、よう化カリウムを用いた試験に代表される。次に示す例は、よう化カリウムを用いた試験で、実際に遮光の有無による分析結果への影響を検証したものである。

0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液の標定は、乾燥したよう素酸カリウムを水に溶解し、よう化カリウム及び硫酸を加え、直ちに栓をして穏やかに振り混ぜて暗所に5分間放置後、でんぷん溶液を指示薬として0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する操作が、JIS K 8001試薬試験方法通則に規定されている。ファクターは、次の式によって算出する(スキーム1)。

$$f = \frac{m \times 25 / 250}{0.0035667 \times V} \times \frac{A}{100}$$

スキーム1

f : 0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター  
 m : はかりとったよう素酸カリウムの質量 (g)  
 A : よう素酸カリウムの純度 (質量分率 %)  
 V : 滴定に要した0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液の体積 (mL)  
 0.0035667 : 0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液1 mLに  
 相当するよう素酸カリウムの質量 (g)

通常はビュレットを用いたマニュアル滴定でファクターを求めており、滴定時間が短いため滴定中の光の影響は受けにくいと考えられる。一方、自動滴定装置を用いた電位差滴定では、滴定時間が長くなるため光の影響を受けるものと考えた。そこで、同一試料をマニュアル滴定と自動滴定(遮光なし・遮光あり)で各々10回ずつ試験して、その結果(ファクター)を比較した(表2)。

表2 0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液の操作別滴定結果の比較

種別	マニュアル 滴 定	自動滴定(電位差)	
		遮光なし	遮光あり
回数	1~1.5分	12~15分	12~15分
1	1.0004	0.9952	1.0015
2	1.0003	0.9945	1.0014
3	1.0001	0.9942	1.0012
4	1.0011	0.9951	1.0007
5	1.0008	0.9953	1.0016
6	1.0002	0.9955	1.0011
7	1.0007	0.9953	1.0019
8	0.9998	0.9956	1.0004
9	1.0002	0.9945	1.0006
10	1.0006	0.9952	1.0007
平均値	1.0004	0.9950	1.0011
標準偏差	0.00038	0.00047	0.00050
変動係数	0.038	0.047	0.049

表2のとおり、自動滴定装置を用いた電位差滴定でファクターを求めた際、マニュアル滴定との差が観測された。さらに、自動滴定における遮光の有無でも差が観測された。これらのデータは、次の重要な情報を与えている。一つは、ビュレットを用いたマニュアル滴定でも、熟練した試験者は自動滴定装置を上回る再現性(標準偏差、変動係数)を示すことができること。二つには、自動滴定装置を用いた滴定の際、遮光の有無によって明らかな差が生じること。

自動滴定は一般的な条件で実施したが、マニュアル滴

定に比べ滴定時間が長くなるため、よう化カリウムを含む被滴定溶液が光に暴露される時間も長くなり、よう化カリウムからよう素が生成してしまい、その分滴定量が増加しファクターが低くなると判断された。実際に、遮光して自動滴定を実施することで、マニュアル滴定の結果に近づけることができた。よう化カリウムを使用するこの滴定では、周辺環境中に酸化性の気体が存在すると、よう化カリウムが酸化されてしまい結果に影響する場合も考えられるが、今回のケースでは影響した要因の大部分を光によるものとした。

## 5. 1滴の影響

前述の滴定操作では、ビュレットからの最後の1滴が、滴定結果に影響を与える。このため、終点付近では1/4あるいは1/5滴相当をビュレットの先端に出し、これを取り込んで滴定するかどうか、試験者の熟練度の差となって表れる。しかし、ビュレットにもそれぞれ癖があると同時に、管理の状態によってそれぞれの1滴の量が変わってくる。通常、ビュレットの1滴の量は、10滴以上を採取して質量や体積を求めて等分している。図7は、4本のビュレット(A~D)について、それぞれ10滴以上を採取し1滴あたりの体積を換算し、使用開始からの経時変化を示したものである。

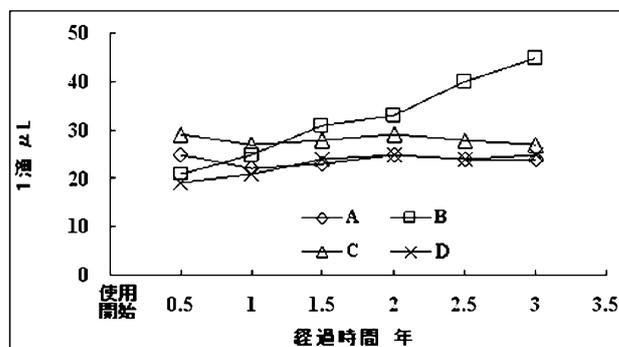


図7 ビュレット(A~D)の1滴の経時変化

1滴の体積が多くなるビュレットでは、先端部分に多くの傷が発見されている。先端部分の傷によって、滴下する際に毛細管現象に近い作用でガラスの先端の周囲に液が盛り上がり、1滴の体積が多くなる現象が起きていると考えられる。ビュレットの管理では、やはり先端部分を傷つけぬよう丁寧に扱う必要があることを示唆している。

## 6. おわりに

正確な化学分析を行うには、多くの難題があり、それらをひとつひとつ解決しなければならない。そのためには、複雑にからみ合った正確な分析を脅かす要因を究明し、対策をとる必要がある。このような難題解決を数多く経験して、試験者は熟練し、正確な分析ができるようになる。したがって、熟練した試験者を短時間で養成することはきわめて難しい。また、試験所においては、常に次世代の試験者を育ていかななくてはならない。さらには、後継者を教育できる能力のある試験者を育て上げなければならない。指導者はその困難さに頭を悩ませているものと思われる。個性ある人間の集団を育てるには、誰とでも意思や考え方のキャッチボールができる人材でなければならない。それとともに、次の世代が教育に利用できる基礎データを整備して残すことが、現在、試験者の立場にある我々の使命であると考ええる。

本誌194号から掲載をしている「化学分析における基礎技術の重要性」シリーズ(表3)をもとに、より実践的な

化学分析での問題点とその解決法を試験者の目線で記述し、可能な限り基礎データを掲載した「試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識」(ダイヤモンド社)を上梓した。本シリーズと併せて、化学分析に携わる試験者の方々の何らかの助力となれば幸である。

表3 「化学分析における基礎技術の重要性」シリーズ

通巻	サブタイトル	発行
194号	試薬と品質管理	2004年10月
196号	重量法及び比濁分析法の実際	2005年04月
197号	微量分析における汚染源の特定とその対策	2005年07月
198号	試薬と精度管理	2005年10月
200号	中和滴定の基礎技術	2006年04月
203号	不確かな試験方法とその工夫	2007年01月
204号	試薬の性質と装置の性能	2007年04月
206号	データの解析力と分析の品質管理(精度管理)	2007年10月
209号	化学分析の信頼性と設備機器の管理	2008年07月

### 参考

1. JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計
2. JIS K 8001 試薬試験方法通則
3. JIS K 0050 化学分析方法通則

### 【書籍紹介】

関東化学だからこそ出来る社会貢献!

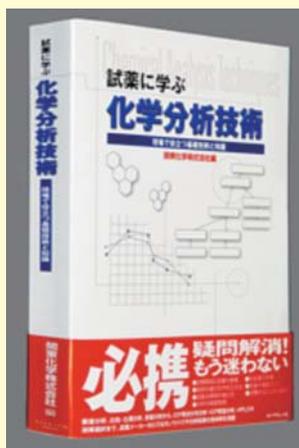
お客様のニーズに応えた内容で、現場が求める化学分析の基礎技術を1冊の本にまとめました。

## 試薬に学ぶ化学分析技術

現場で役立つ基礎技術と知識 — 関東化学株式会社編 —

### 目次

- 第1章 化学分析を取り巻く環境
- 第2章 トレーサビリティとSI単位
- 第3章 分析用器具
- 第4章 試験環境と設備
- 第5章 水と試薬
- 第6章 重量分析
- 第7章 比色・比濁分析
- 第8章 容量分析
- 第9章 金属分析
- 第10章 イオンクロマトグラフィー
- 第11章 液体クロマトグラフィー



### 執筆者

井上達也 (1~10章担当)  
1980年3月 埼玉大学工学部卒  
1980年4月 関東化学株式会社入社  
現在、検査部長

澤田 豊 (11章担当)  
1985年3月 立教大学理学部卒  
1985年4月 関東化学株式会社入社  
現在、生産技術部 試薬生産技術課 課長代理

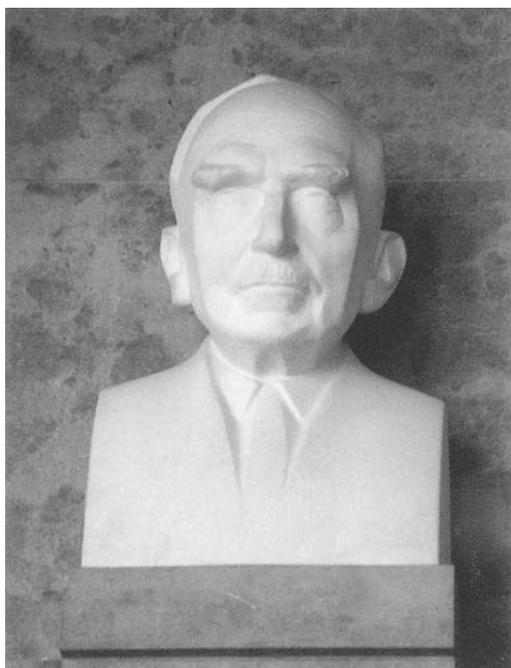
編 社：関東化学株式会社  
発行所：株式会社ダイヤモンド社  
定 価：3,990円(税込)  
発 行：2009年1月

# ドイツの切手に現れた科学者、技術者達(29) オットー・ハーン

*Scientists and Engineers in German Stamps (29). Otto Hahn*

筑波大学名誉教授 原田 馨  
KAORU HARADA

*Professor Emeritus, University of Tsukuba.*



ミュンヘンのドイツ博物館に展示されているハーンの頭像



フランクフルトの生家跡ツィーゲルガッセにあるハーンの頭像

## オットー・ハーン

オットー・ハーン (Otto Hahn, 1879—1968)、ドイツの放射線化学者。核化学の先駆者であり、核分裂に関する研究を行った。

ハーンはフランクフルトに生れ、マールブルク大学で有機化学を専攻した。学位を得た後、1904年イギリスのラムゼー (William Ramsay, 1852-1916) のもとに留学し、放射線化学の研究を行った。ハーンは「私は放射線化学について全く予備知識がありません」と云うと、ラムゼーは「知らないと云うことはよいことだ。何も偏見を持っていないと云うことだ」と云って励ましたという。ラムゼーから与えられた仕事は試料からラジウムを取り出し原子量を測定することであった。この研究でハーンはラジオトリウムを発見した。次いでラムゼーの勧めによりモントリオール大のラザフォード (Ernest Rutherford, 1871-1937) の研究室に移り、ラジオアクチニウムを発見した。1906年ドイツに帰り、ベルリン大学のフィッシャー (Emil Fischer, 1852-1919) の研究室の地階の木工室で研究を続け、メズトリウムを発見した。1912年には新しく設立されたカイザー・ヴィルヘルム研究所 (Kaiser Wilhelm Gesellschaft, KWG) に移り、1928年同化学研究所の所長となった。

ハーンは1907年以来オーストリアの女性物理学者リーゼ・マイトナー (Lise Meitner, 1878-1968) と30年にわたり共同研究を行った。その間1918年にはプロトアクチニウム、1921年には最初の核異性体ウランZを発見した。長年の共同研究者であったマイトナーはオーストリア国籍のユダヤ人だったので、ナチス政権下のベルリンで研究を続けることは危険なため、1938年コペンハーゲンに亡命した。マイトナーを失ったハーンは助手のシュトラスマン (Fritz Strassmann, 1902-1980) と共に超ウラン元素の生成について研究を行い、核分裂 (Kernspaltung) が起っていることを証

明し、1939年シュトラスマンと共にその結果を発表した。しかしその論文にマイトナーの名は含まれていなかった。一方コペンハーゲンに亡命したマイトナーは核分裂説を支持し、核分裂の可能性を口頭で発表していた。核分裂と云う言葉はマイトナーの命名である。ハーンとシュトラスマンは原子核分裂の発見により1944年ノーベル化学賞を受けた。その後ハーンは1946年カイザー・ヴィルヘルム研究所の総裁となったが、1948年同研究所はマックス・プランク研究所 (Max Planck Gesellschaft, MPG) と改名され、1960年まで同研究所の総裁となった。ハーンに関する一般的な読物に彼の自伝、Mein Leben (1968) がある(オットー・ハーン自伝、山崎和夫訳、みすず書房、1977)。

フランクフルトの生家は現在残っていないが、ツィーゲルガッセ (Ziegelgasse) にハーンの頭像と記念板がある。ウラニウムの核分裂を記念するブロンズの大きな記念板がベルリン自由大学本部棟にあり、またベルリンのフンボルト大学化学教室にはハーンとマイトナーのレリーフがある。ゲッチンゲン市営墓地にあるハーンの墓所にはOTTO HAHN の名が墓石の頂上近くに大きく刻まれ、墓石の下部にウラニウムの中性子による核分裂の反応式が刻まれている。

※本稿に掲載の写真は、著者の撮影によるものである。



ミュンヘンのドイツ博物館に展示されているハーンとシュトラスマンが1938年に初めてウラニウムの核分裂に成功したオリジナルの核分裂装置



ダーレムにあるベルリン自由大学の古い化学教室の建物の2~3階部分にハーンとシュトラスマンによるウラニウム235核分裂成功の記念板が掲げられている



ベルリンの住居前にあるハーンの記念碑



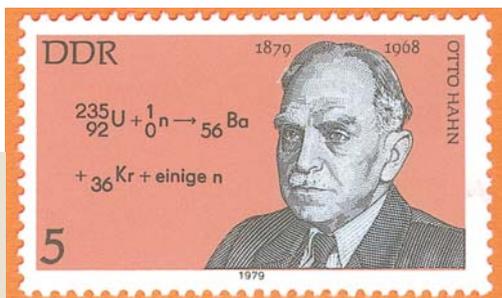
外壁に掲げられている記念板の拡大写真



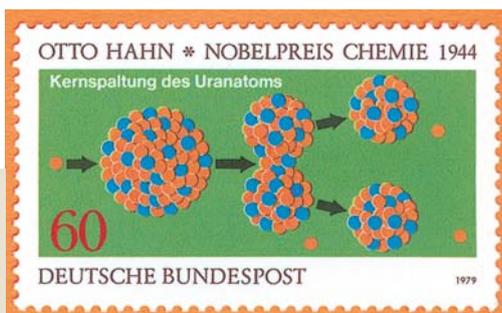
外壁のものと同様ウラニウム235核分裂成功の記念板が旧化学教室の2階の壁に掲げられている

## ドイツの切手に現れた科学者、技術者達 (29) オットー・ハーン

ウランウ235の核分裂発見40周年記念切手、1979年DDR発行。核分裂による生成物はバリウム56とクリプトン36である



ハーンのウランウ235の核分裂発見40周年と1944年ノーベル賞受賞記念切手、1979年、西ドイツ発行



ゲッチンゲン市営墓地にあるハーンの墓石



ハーンとシュトラスマンの核分裂発見25周年記念切手、1964年、西ドイツ発行



女性物理学者リーゼ・マイトナー。西ドイツ31人女性切手シリーズの内の一枚。1988年ベルリン発行。



ベルリンのヘッセン通りにあるフンボルト大学の古い化学教室に「ハーンとマイトナーはこの化学教室の地階でラジウム同位体について1906年～1912年の間研究を続けた」という記念版が掲げられている

### 表紙写真

#### タカネバラ (高嶺薔薇) (バラ科バラ属)

山を歩き、多くの高山植物にも触れるようになりましたが最初にこのタカネバラを見たときは、その赤が他に例えようも無いほど鮮やかなものでした。その後撮りごろの綺麗なタカネバラにはなかなか接することが出来ませんでした。北アルプス登山の折久しぶりにこのような状態のものを撮影できました。亜高山帯～高山帯に生える高さ1m以下の落葉低木で3cmほどの花は、或るホームページに寄れば、今まで見たどのバラ園の花よりも高貴で感動モノとか・それもうなずけます。別名・ミヤマハマナスですが、見たことの無い方にこの花の説明としては言い得て妙の別名です。(写真・文 北原音作)

### 編集後記

春爛漫の候、皆様におかれましては、いかがお過ごしのことでしょうか。

暖冬の気象予報でしたが、北極振動の影響か雪が多く寒かった今年の冬も、桜の花芽の休眠打破には良い影響を与えたようです。

昨年で終了した気象庁による桜の開花予想に替わる、民間気象事業者の予想では、いずれも平年より早く咲く所が多いとのことでした。本誌がお手元に届く頃、桜前線はどのあたりを進んでいることでしょうか。

本誌では、時任先生の有機ELデバイス、石井先生のESBL産生菌、福田先生のカモノハシ(1)、原田先生の切手(29)と当社の井上・菅原の化学分析(10)を掲載させていただきました。

この度、関東化学は、総合カタログ“The Index of Laboratory Chemicals No.26 2010”を発行させていただきました。本誌と併せまして、皆様方のご愛顧を何卒宜しくお願い申し上げます。

(築島 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 築島 功 平成22年4月1日 発行