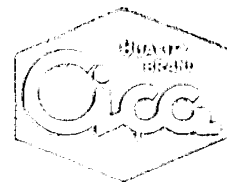


昭和四十一年十月一日 発行



1966 No. 4

(通巻第42号)

CHEMICAL TIMES

発行者 関東化学株式会社

目 次

(通巻ページ)

工業分析化学随説(XIV).....	東北大学名誉教授 理学博士	加藤多喜雄	702
有機水銀化合物の分析法について	東北大学助教授 理学博士	武井信典	
農薬中毒と白米中毒(I).....	東京大学前教授(内科学) 国立熱海病院々長 医学博士 国立ガンセンター顧問	田坂定孝	704
核酸を中心にした酵素の考え方(I).....	星薬科大学教授 薬学博士	涌井袈裟参	707
人工降雨のための発煙剤から発生した 沃化銀エロゾルの結晶構造および氷 晶形成能力に関する研究	東京大学理学部 地球物理学教室 東京電力株式会社 技術研究所	小野晃 石原一成	710

ケミカルタイムス編集委員会

KANTO CHEMICAL CO., INC.

工業分析化学随説 (XIV)

有機水銀化合物の分析法について

東北大学名誉教授 理学博士 加 藤 多 喜 雄
東北大学助教授 理学博士 武 井 信 典

本随説XIIIにおいてジチゾンと有機金属化合物との反応について述べ、さらにその反応を利用する有機金属化合物、特に有機水銀化合物の定量法についても簡単に述べた。この有機水銀化合物は古くは水俣において、さらに最近新潟地方において発生した奇病の原因物質とされており、その強い毒性のため農薬としての利用の禁止を要望されていることは既に御承知の通りである。こうした点から特に微量の有機水銀化合物の定量は非常に重要な意義を持っている。この微量の有機水銀化合物の定量法については既に紹介したように Miller 等¹⁾ によるジチゾンを用いる定量法があり、その後この方法についての検討も行なわれているが、その方法に余り大きな改良は加えられていないようである。そこでまず話を進めてゆく必要上 Miller 等^{1)-a)} によるフェニルおよびエチル水銀化合物のジチゾンによる定量法の概略を示すと次のようである。

フェニルあるいはエチル水銀化合物 RHgX の 50~100 μg を含む試料溶液の 0.5~20 ml を採り、ヒドロキシルアミン塩酸塩 1.1% を含む 3.5 N 塩酸 18 ml を加え、次でこの中の RHg^+ をジチゾンの 10 mg/ℓ クロロホルム溶液 11 ml でジチゾン塩として抽出する。次に共に抽出されたおそれのある無機水銀その他の金属を水相に逆抽出するために有機相を 3 N 塩酸で洗浄し、更に有機相を pH 4.5 の酢酸塩緩衝液で洗浄後、620 $\text{m}\mu$ における吸光度測定値から未反応のジチゾン量を求めて RHgX を定量する。

以上のようにこの定量法は用いる試薬の濃度、使用量を細かく指定してあるが、何故このようにしなければならないかについてはこの報告は余り触れていないし、また、それ以後の報告からもはっきりしたことは判らなかった。そこで必要もあって少しこれらの点について調べてみた。有機水銀化合物を含め、有機金属化合物については多くの成書²⁾、総説³⁾ が既に出されており、この分野における研究の進展を知ることが出来るが、この分野における研究の多くは有機金属化合物の特徴である金属と炭素の間の結合を理論的にあるいは有機化学的に取り扱ったもので、今ここで必要としている有機金属化合物、特に有機水銀化合物の無機化学的反応を扱った研究は余り多くない。以下こうした点に触れた報告の二、三を紹介

介する。

まず、古く Maynard 等⁴⁾ によるとハロゲン化メチル水銀の水に対する溶解度は非常に小さく、また、メチル水銀化合物の水溶液の当量電導度は次表の如くで、それぞれの解離度にかんがりの相違のあることがうかがわれる。

(表 1)

CH_3HgX 水溶液の当量電導度 (25°C, 0.1 N)			
CH_3HgOH	CH_3HgOAc	$(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$	CH_3HgNO_3
0.71	4.92	57.40	101.00

また、 CH_3HgOH の塩基解離定数は 3.9×10^{-11} で非常に弱い塩基であるとしている。その後 Waugh 等⁵⁾ は種々の有機水銀化合物水溶液の解離定数を電位差滴定法で求め、また、難溶性化合物についてはその溶解度積を求めて、次のような結果を得ている。

(表 2)

RHgX の解離定数および溶解度積 (25°C)					
陽イオン	定数	OH	Cl	Br	I
CH_3Hg^+	Ki	3.1×10^{-10}	3.5×10^{-6}	2.0×10^{-7}	2×10^{-9}
	Ks.p.	—	6.9×10^{-8}	1.2×10^{-9}	1.9×10^{-12}
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$	Ki	8.0×10^{-10}	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$	Ki	1.0×10^{-10}	—	—	—
	Ks.p.	—	5.0×10^{-10}	1.8×10^{-12}	1.0×10^{-15}

ハロゲン化物の水に対する溶解度の非常に小さい点 RHg^+ が Hg_2^{2+} に類似していることを思わせる。

また Simpson⁶⁾ も種々の CH_3HgX の解離定数を測定し、次のような値を得ている。

(表 3) CH_3HgX の解離定数

X	$-\log K_i$
SCN^-	6.1
CN^-	14.2
AcO^-	~3.6
$\text{EDTA}(\text{HY}^{-2})$	6.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	~6.5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	4.8
NH_3	8.4

Miller 等^{1)-c)} の示した分析法の中で、無機水銀と有機水銀を有機溶媒への分配の差を利用して分離している

ところがあるが、Simpson は CH_3HgX の水、トルエン間の分配係数 ($D=[\text{CH}_3\text{HgX}]_o/[\text{CH}_3\text{HgX}]_w$) を測定し、次のような値を示している。

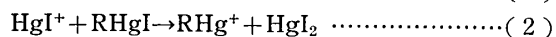
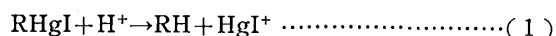
$$D_{\text{CH}_3\text{HgCl}}=11, \quad D_{\text{CH}_3\text{HgBr}}=45,$$

$$D_{\text{CH}_3\text{HgI}}=300\sim500$$

こうした分配係数の値および解離定数の値から有機水銀ハロゲン化合物が共有結合性の強い化合物で、水溶液中でほとんど分子状態で存在するものと考えられ、この点からは Hg^{2+} との類似性がうかがわれる。

なお Barbieri 等⁷⁾ は $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+ \sim \text{SCN}^-$ 系の高次錯体の生成を検討して $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgSCN}^{1-n}_n$, $n=1\sim3$ の生成を認め、逐次生成定数には $K_1=10^6$ として $K_2\sim K_3=1.8\sim2.9$ なる値を示している。

以上の結果から不十分ではあるが一応 RHgX 型化合物の水溶液系における状態をある程度推定し得るが、次に Miller 等の示した分析法に戻って、 RHgX 型化合物の酸性水溶液における安定性が問題となる。この点 Miller 等によると分析条件で $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ の分解は余り問題にならないが $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ はかなり不安定であり、また、竹原⁹⁾ によると、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ は 0.3~0.6 N 塩酸酸性でも 2 時間以上放置すればその分解は無視し得なくなるという。この無機酸による RHgX 型化合物の分解反応は速度定数の測定、反応機構の推定など早くから検討されており、多くの成果が得られているようであるが、ここでは Kreevoy 等⁹⁾ の報告を紹介する。Kreevoy 等は RHgI の水溶液における硫酸、過塩素酸による分解反応を検討し、反応が



で表わされ、律速段階は反応 (1) であるとし、 $[\text{H}^+]=1\sim5\text{ M}$, 温度 100°C 前後で反応を擬一次反応として速度定数 k を求めると k は酸濃度と直線関係を示すという。

反応速度は次表に示すように $\text{Cyclo-C}_3\text{H}_5 \gg \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{iso-C}_3\text{H}_7 > \text{tert-C}_4\text{H}_9$ の順にアルキル基により異なっている。

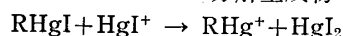
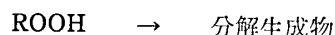
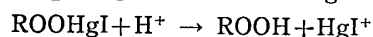
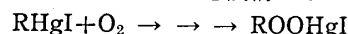
(表 4) 速度定数 ($[\text{H}^+]=1\text{ M}$)

R-	$k_1/[\text{H}^+]$
CH_3	1.72×10^{-5}
C_2H_5	6.8×10^{-6}
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	3.8×10^{-6}
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\sim 2 \times 10^{-6}$
$\text{iso-C}_3\text{H}_7$	2.2×10^{-6}
$\text{Cyclo-C}_3\text{H}_5$	1.3×10^{-2}
$\text{tert-C}_4\text{H}_9$	$\sim 1.4 \times 10^{-7}$

Kreevoy 等はさらにビニルおよびアリル水銀化合物に

ついてもほぼ同様の結果を得、 RHgX 型化合物の酸分解の反応機構、種々の因子の影響等について論じているがここでは省略する。 RHg^+ とジチゾンとの反応、また反応に対する R- の影響等未だ不明の点が多いので、酸に対する安定性等も考慮し、なお検討の余地が非常に多いようである。最後に Miller 等の示した分析法におけるヒドロキシルアミンの使用については多くの有機金属化合物、特に I~III 族ならびに V 族の元素の低級アルキル化合物は酸素に対して非常に敏感であると云われる¹⁰⁾ のでこれに対する予防のためと考えられるが、水銀、カドミウム化合物の反応性は低い¹¹⁾ とされており、 RHgX 型化合物の酸素との反応については Kreevoy 等の報告が見られただけである。Kreevoy 等によると表(4)にあげた化合物の中で $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ および $\text{tert-C}_4\text{H}_9$ 誘導体だけが酸素の存在により異常に大きな酸分解反応速度を示し、酸を加えなくても酸素だけでも分解するという。

Kreevoy¹²⁾ 等はその反応機構として



を推定している。余り研究例が見当らないのではっきりしない点が多いが、酸素だけでも分解するような誘導体があるとすればそれらの分析法についてはなお一層の注意が必要なる。

以上 RHgX 型有機水銀化合物の反応についての二、三の文献を紹介したが、上に述べたようにその分析法について問題となる点が多く残っているように思われるので、こうした点について検討したいと考えている。

文献の調査も充分でなく不案内な分野なので見落している点が多いと思います。御指摘、御教授戴ければ幸いです。

文 献

- 1) V.L. Miller, et al: Anal. Chem., a) **23**, 1286 (1951)
b) **24**, 1622 (1952)
c) **26**, 1333 (1954)
- 2) E.G. Rochow, et al: "The Chemistry of Organometallic Compounds" (1957) John Wiley & Sons, New York
G.E. Coates: "Organometallic Compounds" Methuen, (1956)
近畿化学工業会有機金属部会編 "有機金属の化学と応用" (1965) 朝倉書店 等
- 3) 有機金属化合物シンポジウム: 工化, **60**, 1343 (1957)
市川克彦: 工化, **66**, 1037 (1963)
稲本直樹: 化学の領域, **19**, 13 (1965) 等
- 4) J.L. Maynard, H.C. Howard: J. Chem. Soc., **123**, 960 (1923)
- 5) T.D. Waugh, et al: J. Phys. Chem., **59**, 395 (1955)
- 6) R. B. Simpson: J. Am. Chem. Soc., **83**, 4711 (1961)
- 7) R. Barbieri, et al: J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1325 (1965)
- 8) 竹原 啓: 農化, **39**, 442 (1965)
- 9) M. M. Kreevoy, et al: J. Am. Chem. Soc., **79**, 5927 (1957)
83, 626 (1961)
86, 2435 (1964)
88, 124 (1966)
- 10) 近畿化学工業会有機金属部会編 "有機金属の化学と応用" P. 99 (1965) 朝倉書店
- 11) G.E. Coates の著書 P. 40
- 12) M. M. Kreevoy, et al: J. Phys. Chem., **65**, 1055 (1961)

農薬中毒と白米中毒 (I)

東京大学前教授(内科学)
国立熱海病院々長 医学博士 田 坂 定 孝
国立ガンセンター顧問

戦後のわが国産業の伸び方は極めて著しく、それに伴って工業人口と仕事の内容の拡大化と専門化に伴う種々の化学薬品の増加、農薬の進歩、畜産、食品工業の進歩等は何れも従来みなかった種々の化合物の発明を促し、それらの化合物による中毒は、ますます中毒の症状を多彩にしている。戦後は放射性障害については過敏と思われる程の関心が示されている。しかしレントゲンの傷害などについては無関心であるといっても差支えない。

一般の医師が取扱っているのは上記の諸種の中毒の中で医薬品によるものが主であるが、しかし中毒症状を呈したものは何れも最後は医師の門を叩かねばならない。しかし医薬品は毎年夥しい数の増加を示しているが、効用の点では学んで追付けぬ訳はないが、それらの中毒作用を知る事は困難である。まして医薬品以外の工業用、農薬用、薬品製造用の種々の薬品とその中毒作用については、到底追付けそうにもない。この2,3年有名になったものに東京下町のビニール加工の家内労働者のベンゼンゴムノリによる中毒、クリーニング業者の四塩化炭素中毒、水俣病の有機水銀中毒等があり、又鉛管による鉛中毒はまだ跡を絶たない。

慢性中毒

中毒という言葉は、日常用語であると同時に専門家によっても使われている。この用語は明快な定義を与えることは必ずしも容易ではない。語源的に見れば毒が生体に作用した結果が中毒であるといえる。中毒とは、ともかく、健康障害に対する病因論的解釈を伴った内容の言葉であるといえる。

定 義

慢性という言葉の対称は急性であり、その間に、亜急性、或は亜慢性という言葉が使用され何れも時間に関する概念を包蔵している。

要するに慢性中毒とは化学的物質によって惹起される生体の障害の中で、潜行性にはじまり、多くは症状が激烈ではないが、放置しておけば慢性に経過する場合を総称するといつてよいであろう。即ち、慢性中毒は、急性中毒に比較して、多くは症状が激烈でなく、また時には

必発とも想われている症状を欠いたり、或は急性中毒とは全く趣きの異なった症候さえ呈することがある上、原因物質との間に一義的な因果関係を明確にするのが困難になることが、しばしばあって、本疾患群はややもすれば、軽視され易く、或は不明のままに放置されて、いよいよ重大なかつ不可逆な中毒症を呈するに到って始めて、本人は勿論家人にも気付かれることが多くある。これをいかに早期に発見するか、いかに治療するか、更に、いかに防止するか、即ち慢性中毒症に対する理解と対策は生活の近代化とともに、いよいよその重要性を増してきたのである。

中毒作用

有毒物質の中には反復吸収せられている中に体内への蓄積量が高まり、破壊を免れ、排泄もごく僅かな即ち鉛や水銀の類があつて、毒物の吸収のやんだ後も長期に亘って苦しむものや、反復使用の結果臓器の機能に変調が起こつて症状のでるモルヒネ中毒や又アルコール中毒の如く長期反復の結果、迅速に解毒又は排泄は行なわれたが、時既に遅く生体に不可逆的な障害を来たした場合等種々であります。チロジンのような生体に必要な化合物でも場合によって中毒作用を起こすものもある。

中毒作用と副作用

われわれが日常中毒作用と呼んでいる時には、医薬品以外の薬品によって起こった場合を指しており、医薬品の場合に限って期待している治療効果以外の(余分な)作用を副作用と称している(慣例的に)。

しかしモルヒネやコカイン、煙草などの長期使用によって起こった“副作用”は中毒作用と呼んでいる。化学の発達と共に急速な増加していく合成品や抗性物質の中から生体への害作用が少なくなくて治療目的に使うものだけを選んでいることを考えると、副作用とは中毒作用の中の特殊な場合だけ、即ち普通の治療量に伴うことのある予期せざる作用を指していると考えてよいであろう。

即ち医薬品の中で毒物(毒薬)といわれているものの作用で起こった生体への有害作用は狭義の中毒である。

今回は特に重大な国民保険上の社会問題として取り上げなければならない農薬中毒と、白米中毒の問題について私の研究を基にして述べることにする。

I 農 薬 中 毒

農業の近代化は、現社会における基礎的且重大な課題であり、特にわが国に於ては種々困難な問題を内包している。

わが国における農業の生産性向上の過程に於ける大規模の機械化は、地理的条件から制約を受け、高度の集約農業に向いつつあるが、分けても近來に於ける農業労働事情とあいまって、農業に多量の且大量の化学物質が利用されるようになった。特に戦後における農業の進歩と相俟って、単に殺虫、殺菌等の農作に於ける病虫害の予防、その防除にとどまらず、積極的に、或は植物の成長を促進し、或は抑制し、特に近年に至って、植物に対する普遍的、或は選択的薬剤効果を利用した除草剤が広範且つ大量に使用されるようになったことは着目すべきことである。

一方1930年代からの生化学の進歩は、甚だ幼稚、未分化の生物から極めて高等な人類に至るまで、その生化学的な代謝構造が、その基本的な領域に於て、類似の様式をもつことを明らかにしてきた。従って、これ等植物、下等動物の生命に作用する激烈な薬物は、甚だしい種特性を示してくれるものでなければ、同じ様な薬剤作用を人類に波及する恐れがある。

然るに農業に於ける薬剤の使用は、その使用が、甚だ大量である一方、目的とする薬効に対する経済性の制約があって、低廉なことが要請され、その歴史の浅いことと相俟って、充分な選択作用を発揮させるまでに至っていない。一方社会の要請は急なものがあるために、医学的の検討も充分とは申し難く、或る程度の危険はあっても一定の使用条件を課して、使用が許可される段階にある。実に医学的にみれば、甚だ不充分でありながら、農業であるがために許可される面が必ずしも少なくはないといわざるを得ないのである。ここに於て数多くの農薬について、充分な検討が要請されるのであるが、現在この方面への関心は充分ではない。例えば農薬の出現はその使用歴史が新らしいだけに毎年甚だ多数に上り、日進月歩の状況にある。一方斯かる生物の基本的な生死に関する薬剤の検討は、多大の労力と年月を必要とするもので、その間の事情は各種新薬の使用後に検討される副作用の問題、例えば Chlorpromazine や Salidmide 等の事情についても明らかである。斯くて新農薬は医学的な充分な検討は望むべくもなくして、簡単な毒物学的試験を経過して、種々な条件下で制約を受けながらとはいえ、大量に使用に供されていくのであって、これ等の充

分な検討は、わが国医学にとっても甚だ等閑に附せない重大事と考えられる。これ等の数は甚だ多岐にわたるため、その一つ一つについては述べる余裕はないが、大別すれば、最も数多いものは、有機燐剤系と Chlorinated hydrocarbon 系の薬剤である。

有機燐系殺虫剤の研究は、その急性且重篤な中毒症状のために、甚だしく関係者の注目を集め、むしろ徹底的にその急性毒性については調査され、その対策も一応たてられた。有機燐酸エステル殺虫剤は第2次大戦中に、ドイツで毒ガスの研究により発達してきたのであるが、非常に殺虫作用が強力であるが、人畜に対する毒性も強く、中毒患者は他の農薬の場合に較べ大変多くある。わが国でも戦後この種農薬が盛んに使用され、ことに稲作の増収に対し威力を示したが、最初は使用法のあやまちや不注意により、極めて多数の中毒者を出し、毎年数百名が死亡している。また自殺の目的に使われた例も甚だ多くある。これらの薬物は粉剤、乳剤及び水剤として使用され、DDT 等があまり効果を示さないダニ類、アブラムシ類及び稲の二化メイ虫や、三化メイ虫に絶大な作用をもっている。

作用機序として有機燐酸エステルは、アセチルコリンエステラーゼと結合して、その作用を遮断する。その結合速度及びコリンエステラーゼ有機酸エステルの結合物の安定性は、その化学構造により影響を受ける。コリンエステラーゼの不活性化により組織内のアセチルコリンが増量し、その結果副交感神経節後線維末梢、運動神経末梢、汗腺、血管、子宮及び副腎髄質の交感神経節後線維末梢、自律神経節及び中枢神経のシナプスの刺激過多による各種症状があらわれる。

主要症状は流涙、流涎、発汗、嘔吐及び下痢等のムスカリン類似作用と、おくれて発現する線維性筋攣縮及び痙攣等のニコチン類似作用である。一般に慢性中毒は起こらないが、一度不活性化されたコリンエステラーゼは生体に於て4～6週間も持続する。従って少量でも繰返し吸収されると重篤な症状を呈する。主症状は運動筋の無力状態及び反射の消失で、呼吸もおかされることがあるので注意を要する。即ち問題は急性と思われる例えば上述のコリンエステラーゼの活性阻害についても、自然的な恢復には、相当の時日を必要とするもので、この低濃度の潜在的な例えばパラチオン中毒が個体に及ぼしている影響迄着眼すれば、その検討は猶不充分である。

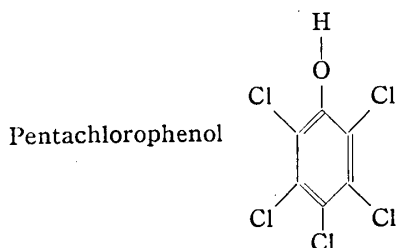
一方有機燐酸のコリンエステラーゼ活性抑性以外の作用についても注目され、近年ようやく慢性中毒について注目が指向されるようになった。

殺虫剤としてのこれ等薬物の使用については、各国の報告があるが、それは省略して次にわが国事情について特に注目しなければならないのは除草剤である。

除草剤中毒

わが国の立地事情は、甚だ人家が密集しており、わが国の農業は又甚だ超集約的農業であります。而も耕地分布が都市と混錯しており、田園への散布も、都市人口への影響を見逃し得ないし、まして一方水利事情まで考えると、田園に散布したこれ等薬剤の都市人口を含めて人体への薬物の影響は、まさに充分に検討する必要がある。

Pentachlorophenol (P. C. P.) は、優秀な殺毒防腐剤として古くから知られている。広範な工業的生産使用は1930年に始まるが、近年わが国に於て水田に於ける除草剤として「ノヒエ」と「イネ」の間の選択的薬効が利用、開発されるに至って莫大な使用量に達している。



P. C. P. の毒性の研究、就中急性中毒については、比較的良く知られているが、慢性中毒については比較的軽視されてきたように思われる。

然し上述の用途に鑑みて、わが国の特殊事情に立脚した重要問題として単なる限られた範囲の職業病としての検討では不十分で、その広がり、用量から考えて、国民的な重要課題として検討されるべき性質の問題となる。

P. C. P. の性質

P. C. P. は無色針状の結晶で mp. 190-191° V. P. 0.12mmHg/100°C, 1 mmHg/135°C で水に難溶(14ppm/20°C)であるが、有機溶媒には良く溶けます。Na-塩は水溶性を得て(33/100g) mp は 187-189° である。現在水田除草剤としてはこの Na 塩が使用されている。

P. C. P. の生物学的性質

- (i) P. C. P. は種々の酵母菌、糸状菌、細菌類に対し極めて強力な抗菌作用を持っている。
- (ii) 植物に対しても、毒性が強く、発芽を抑制し、落葉を起こし、生長を遅延させる。
- (iii) 魚類に対しては特に毒性が強く 0.2ppm で致死効果を示し、流水に 9.5ppm を投与すれば 1.5mile の下流に亘って Snail Australoboris grabatus を完全に死滅させる。
- (iv) 高等動物に対する L. D. 検討は比較的よくなされている。

(ii) 慢性中毒については、その危険性が少ないものとされ、比較的軽視されている。

(iv) これ等の中毒の基本的性質はDinitroorthocresole (D. N. O. C.), Dinitrophenole (D. N. P.) と同じく Phosphorylation uncoupler が提唱され、Weinbach-Lipman 等によって証明された。

最も大きな特徴はここにあって、共通の特性は酸化促進作用、発熱である。

(iv) 急性中毒症例報告の人間に於ける症状は、高度急速な体温の上昇、多量の発汗、呼吸困難、筋肉の痙攣、24時間以内に於ける死亡が特長的なものとして述べられている。近年 Dinitrophenole 等 uncoupling 作用をもつ薬物は、生化学、薬理学に広範な知見を加えるに至り、種々薬物の作用機序も亦生体の酸化機構との関連に於て論ぜられることが多くなってきた。

一方に於て、かかる uncoupling, phosphorylation 機序は、生体に必ずしも有害なものではなく、生体の調節機序乃至生命の過程に何等かの重要な役割を果していると考えられる学者もあり、事実 thyroxin 等の作用機序はかかる観点から論ぜられることが多くある。

他方、かかる作用物質の一連のものは、当然種々の中毒作用、種々の基本的な障害を生体に与えるものとしても考えられ、近年細胞壊死等、4 塩化炭素中毒の過程に於ても、かかる機転が重要視されている。

ここに於て本薬剤のもつ意味は、わが国に於て国民的且つ広範な範囲に亘って、大量に使用されている oxydative phosphorylation uncoupler の生体に及ぼす影響と、その医学的検討という基礎的命題を得るものであり、医学的興味も亦この点に関連した検討に於て甚大なものがある。

P. C. P. の慢性毒性に関する検討

前述の如く P. C. P. の急性毒性、臨床的な急性症状については、既に幾つかの報告が見られる。然しながら、これ等の過程に於ける検討及び P. C. P. 生産工場に於ける詳細な臨床的観察から、慢性に対する検討は極めて重要なものがある。特に前述の如く、その広範且多岐に亘る energy 代謝への干渉の可能性から考えて、潜在的な中毒の危険性というものが、それ自体致死効果を示さなくても、種々な疾病の条件づけ因子として果す役割の甚だ大であろうことを考え合せて、重要なものと考えられるに至った。

核酸を中心にした酵素の考え方 (I)

星薬科大学教授 薬学博士 涌 井 袈 裟 参

核蛋白質と核酸

核蛋白質とは比較的塩基性の蛋白質が、核酸と名づけられる酸性の非アミノ酸成分と結合した一群の複合蛋白質で、長い間細胞核にのみ存在するといわれていたが現在では細胞質にもあることが証明されている。そして細胞核には主としてデオキシリボ核酸 (DNA) が含まれ細胞質にはおもにリボ核酸 (RNA) が含まれている。リボースとデオキシリボースの両方を含む雑種型の核酸はまだ見出されていない。

核蛋白質は細胞核の染色体と結合しており、これらの染色体の核蛋白質は遺伝的性質の伝達に密接な関係があるといわれ、そこに大きな興味を持たれている。

核酸についての最初の研究は F. Miescher で、彼は細胞核の化学的構成に興味を持ち1869年膿細胞から強酸性で著量の磷を含む一種の非蛋白質性物質「ヌクレイン」を得た。さらにサケの精子細胞からヌクレインのほかにプロタミンと名づけた一塩基性物質を得た。Altmann は1889年この物質に核酸なる名称を与えた。

Miescher は引きつづいての研究で核酸が複合蛋白質 (核蛋白質) の成分であり核酸は動物細胞ばかりでなく植物や微生物にもまた広く分布されていることがわかった。

核酸についての最初の深い化学的研究は Albrecht-Kossel (1853~1927) によつて企てられ、P. A. Devene (1869~1940), Walter Jones (1865~1935) らの研究がこれにつづいた。核酸はすべての型の細胞物質中に見出されるが、特に大きな核をもつ細胞中には多く発見される。精子細胞、胸腺、脾臓、脾臓などの腺に富んだ臓器には特に多い。動物組織から得られた核酸中では、胸腺核酸が研究の対象となっているが近年までの核酸についての研究の大部分は、酵母から得られたものである。核酸を含む生物学的物質で特に重要なものは、ウィルスである。

I 核酸の構成成分

酵母核酸を高温時アンモニアで、あるいは冷時水酸化ナトリウムで処理すると加水分解されてヌクレオチドといわれる四種の化合物が得られる。このヌクレオチドは

一個ずつの窒素塩基、単糖、磷酸の三成分が互いに結合したもので、その窒素塩基は、プリンまたはピリミジンの誘導体で糖は五炭糖 D- リボースでこれらの四種のヌクレオチドは次のように命名されている。

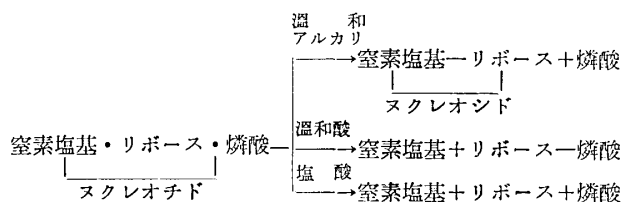
アデニル酸 プリンであるアデニンを含む

グアニル酸 プリンであるグアニンを含む

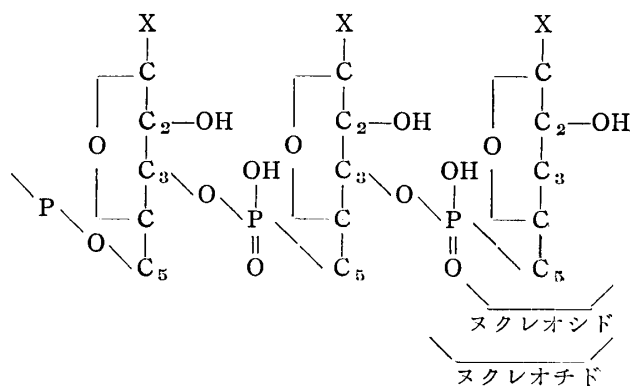
シチジル酸 ピリミジンであるシトシンを含む

ウラシル酸 ピリミジンであるウラシルを含む

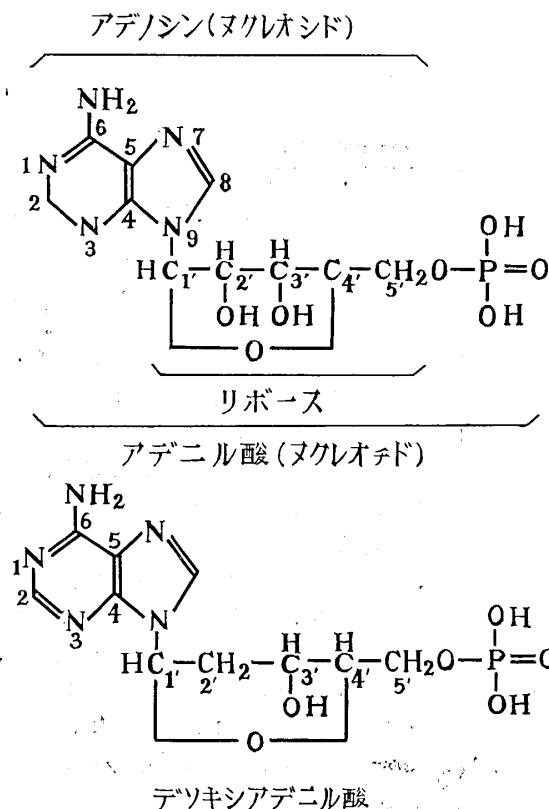
ヌクレオチドを温和にアルカリで処理すると、塩基と糖の結合している化合物、ヌクレシドと磷酸になり、また温和に酸で分解すると一つの窒素塩基と一つの糖磷酸とが得られる。また、ヌクレオチドを塩酸で処理すると完全加水分解をおこして、プリンまたはピリミジンと磷酸、フルフラール (リボースの分解産物) を生ずる。上に述べた四種のヌクレオチドに相当するヌクレシドは、それぞれアデノシン、グアノシン、シチジン、ウリジンである。それでヌクレオチドの三成分の配列は次のように考えられている



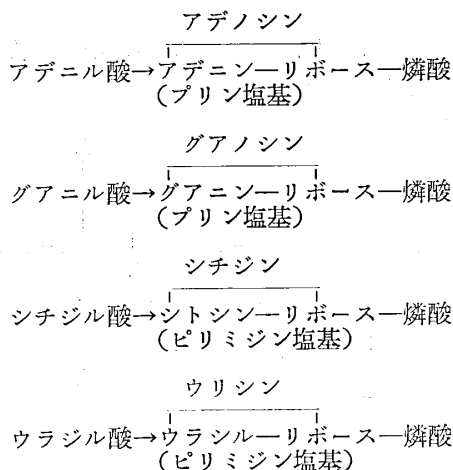
そしてこれらの窒素塩基、リボース、磷酸の結合状態は次のように考えられている。



なお、窒素塩基、リボース、燐酸の結合状態ヌクレオシド、ヌクレオチドの関係をアデニル酸で示すと次のようである。



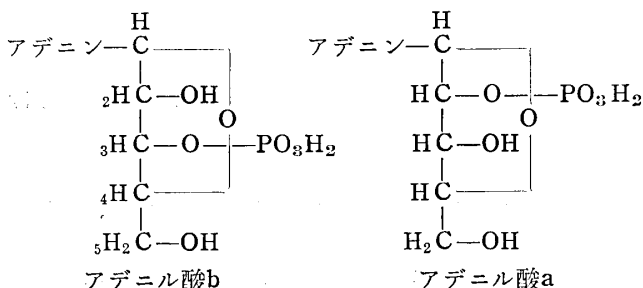
なお、この窒素塩基がアデニンの代りにグアニンをおきかえればグアノシン(ヌクレオシド)→グアニル酸(ヌクレオチド)と同様にしてシトシン(ピリミジン塩基)が入ればシチジン(ヌクレオシド)→シチジル酸、ウラシルが入ればウリジン→ウラジル酸となる。



1. リボースと燐酸の結合位置について

酵母核酸から得たヌクレオチドの燐酸基は、リボース

とその3'の位置の炭素位で結合しているものと長い間考えられていたが、今日では、たとえば、アデニル酸はアデノシン3'燐酸とアデノシン2'燐酸との混合物であることが知られ、さらに牛の肝臓からつくられたリボ核酸を酵素的加水分解すると主生成物アデノシン、グアノシンウリジンの5'燐酸であった。アデノシン2'燐酸および3'燐酸はまたアデニル酸aおよびアデニル酸bと名づけられているがその詳細の決定は困難とされている。



2. 核酸の構造

Levene や Jones らの初期の仕事によって酵母核酸は当時分子量1500と考えられていた四種のヌクレオチドの当量ずつから成ることが示唆され、その一分子はアデニル酸、グアニル酸、シチジル酸、ウリジル酸が各々一分子ずつを出し合ってテトラヌクレオチドを形成しているとされた。また、類推によって胸腺核酸はアデニン、グアニン、シトシン、チミンから導かれたデソキシペントースヌクレオチドの等分子比からなるテトラヌクレオチドであると信じられていた。

しかし、その後核酸がきわめて高分子量の粒子(胸腺からの DNA は 50,000~1,000,000, 酵母からの RNA は 20,000)であることがわかり、Vischer Chargaff らのクロマトグラフィーの応用によりこのテトラヌクレオチド説は全く不合理なものとなった。この仮説にしたがえば、核酸はプリンおよびピリミジンヌクレオチドあるいはプリンとピリミジンヌクレオチドの対が交互に規則正しく配列しているポリヌクレオチドである。そして、酵素的研究の結果酵母RNAはおもにプリンヌクレオチドからなる鎖からなっており、これらの鎖の終りの方に比較的短いピリミジンヌクレオチドが結合しているものと想定されている。

核酸はリボ核酸(RNA)とデオキシリボ核酸(DNA)の二種類ある。リボ核酸は構成単位のヌクレオチド中の糖がD-リボースであり、デソキシ核酸はヌクレオチド中の糖がデソキシリボースである。そして、これらのRNAおよびDNAは後で述べるようにその果す役割に大なる相違がある。

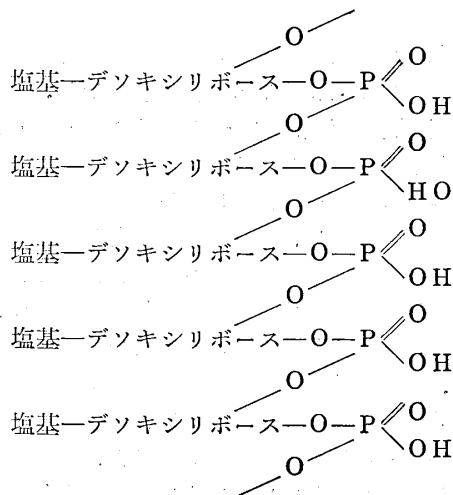
DNAは2本のポリヌクレオチド鎖がアデニンとチミン、グアニンとシトシンという組み合わせにより相補的に

接着し合っており、RNA はチミンがなくウラシル、シトシン、グアニン、アデニンの四塩基を主成分とする。各々の鎖は次図に示すように、連結した複素環塩基、デソキシリボースおよび磷酸エステルを含む。DNA およ

びRNAの構成模型を示すと次のようである。なお、DNA のポリヌクレオチド鎖は直径 $20\text{\AA}$ 、ピッチ $34\text{\AA}$ で分子量は $10^6 \sim 10^8$ とされ、RNA では S-RNA は数万、高分子 RNA は $10^5 \sim 2 \times 10^6$ といわれる。

デソキシリボ核酸 (DNA) とリボ核酸 (RNA) の類似点の相違点

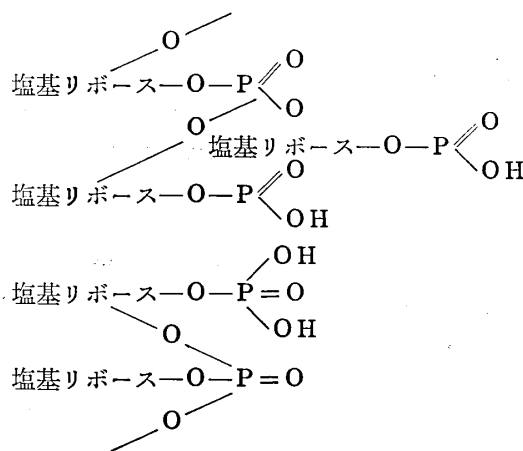
DNA, 多くは線状のポリヌクレオチド鎖
残基は $300 \sim 10,000^*$



塩 基

アデニン 5-メチルシトシン⁺
グアニン 5-オキシメチルシトシン⁺⁺
シトシン
チ ミ ン

RNA, 線状および分岐したポリヌクレオチド鎖
残基は $50 \sim 300$.



塩 基

アデニン
グアニン
シトシン
ウラシル

⁺ 微生物には見出されない。
⁺⁺ ある種のファージに見出される。

* 単一種類の分子をもつ標品は知られていないのでこれは近似値である。



印

新 発 売

Kind-King 改良法

“シ カ フ オ ス”

Cica PHOS

血清アルカリフォスファターゼ測定用試薬

- ① 操作が容易で測定手順を簡素化
- ② 発色後の褪色が少なく信頼度が高い
- ③ 試薬の純度が高く長期保存が可能
- ④ 血清中のビリルビンの影響がない
- ⑤ 優れた再現性を示す

関 東 化 学 株 式 会 社

人工降雨のための発煙炉から発生した沃化銀エエロゾルの結晶構造および氷晶形成能力に関する研究

東京大学理学部 地球物理学教室 小 野 晃
東京電力株式会社 技術研究所 石 原 一 成

1. は し が き

沃化銀は氷晶核として極めて有効な物質で 1947 年 Vonnegut により氷晶形成能力のあることが発見されて以来、世界各国で人工降雨の実験に広く使用されている。

沃化銀が氷晶核として有効に作用することを見いだした時の Vonnegut の考え方は、『結晶構造が氷の結晶構造とよく似ている物質が氷晶核として作用する』ということである。

沃化銀は結晶構造的に見ると二つの低温変態を持っている。一つは面心立方体の内亜鉛鉱構造の γ -AgI で他の一つは六方晶形のウルツ鉱構造の β -AgI である。 γ -AgI²⁾, β -AgI は 146°C より高温で可逆時に体心立方体構造の α -AgI に変わる。

従ってわれわれが氷晶核として使用している沃化銀エエロゾルは γ -AgI と β -AgI との両者があり得るわけである。

γ -AgI と β -AgI とではどちらが氷晶核としてより有効であるかに関しては現在まで研究がなされていない。今までの多くの研究は「ばくぜん」と氷と同じ六方結晶系をしている β -AgI を頭の中にえがいてなされてきたといって良いであろう。

表 1 沃化銀の格子定数

物 質	結晶形	a 軸	c 軸	
α -AgI	立方	5.034Å		高温変態
β -AgI	六方	4.58	7.49	低温変態
γ -AgI	立方	6.47		低温変態
氷	六方	4.52	7.37	

さて人工降雨で微粒子として発煙されている沃化銀エエロゾルは一体、 β -AgIなのか γ -AgIなのか、あるいは全く別の物質になっているのか、この点に関しては驚くべきことにほとんど研究がなされていないのが現状である。

従来この点についてなされた研究としては Manson と Mason の結果がある。Manson¹⁾ は室内実験で注意深く沃化銀を加熱して得られた沃化銀エエロゾルを X 線回折法でその構造を研究した。Manson によれば純

粋の沃化銀を加熱すると 800°~1,000°C の温度で 80% ~90% が β -AgI であったという結論を得ている。

Mason²⁾ は沃化銀—沃化加里—アセトンバーナーおよび沃化銀—沃化ソーダーアセトンバーナーから発生した沃化銀エエロゾルを電子顕微鏡にかけ電子線回折を行なった。Mason によれば、沃化銀—沃化加里—アセトンバーナーから発生した沃化銀エエロゾルは沃化銀に由来する回折線も沃化加里に由来する回折線も得られず、沃化銀沃化加里の固溶体状のものになっているという結論を得ている。また沃化銀—沃化ソーダーアセトンバーナーからの沃化銀エエロゾルについては、 γ -AgI の回折線と沃化ソーダーの回折線が認められるが、 β -AgI に由来する回折線は得られていないという結論を得た。

われわれはこれらの研究結果を参考にして、われわれの手で開発した人工降雨のための沃化銀発煙炉からの沃化銀エエロゾルについて X 線回折による結晶構造の研究を行なった。更に X 線回折の結果、発煙炉の発煙状態で β -AgI が得られたり、 γ -AgI が得られたりすることがわかったので、これら β -AgI と γ -AgI の氷晶形成能力をも測定した。

2. 研究の方法

(1) 試料およびその採集方法

研究に供した沃化銀エエロゾルは (a) 直接加熱方式の電熱炉で沃化銀を使用した場合、(b) 同じく電熱炉で沃化銀沃化加里の混合したものを使用した場合および (c) バーナー方式の発煙炉で沃化銀—沃化加里—アセトンを使用した場合の 3 種類の発煙方法で発生したものを真空ポンプでミリポアーフィルター上に採取した。

(2) X 線 回 折

試料の X 線回折は粉末法で行なった。X 線回折装置としては Geigerflex (理学電機) を使用した。X 線回折強度測定の場合は次の通りである。X 線源として銅対陰極に 35KV 15mA をかけ、Ni フィルターにより銅の固有 X 線 Cu K α ($\lambda=1.540 \text{ \AA}$) を使用した。走査速度は 2°(2 θ)/min 計数回路の時定数は 4 sec, 発散 slit は 1°, 受光 slit は 0.2mm を使用した。

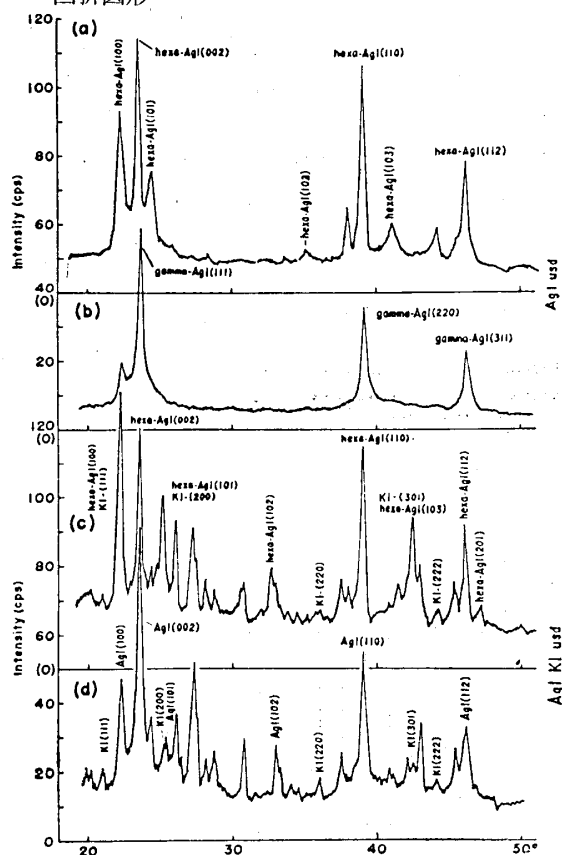
3. X線回折の結果

試料物質の固定は標準物質のX線回折像との比較から行なった。すなわち試料の回折線の散乱角から面間隔および回折強度を求め、これを標準物質の面間隔および回折強度と比較する Hanawalt の方法によった。ここで標準物質としては ASTM X-ray Powder Data File に載っているものを採用した。

(1) 電熱方式の発煙炉からの沃化銀エエロゾルについて。

図 1-a は電熱方式の発煙炉で沃化銀のみを加熱蒸発して得られた沃化銀エエロゾルのX線回折図形である。横軸は散乱角 (2θ)、縦軸は回折強度 (C. P. S) を表わす。図中回折強度極大の所に書いてある数字は ASTM ガードを参照して、面間隔と回折強度より求めた沃化銀の結晶 (この場合は β -AgI の結晶) の面を表わす Miller 指数である。

図 1 種々の発生法で発生した沃化銀エエロゾルのX線回折図形



- (a) 電熱方式発煙炉で沃化銀のみを使用した場合
沃化銀エエロゾルのX線回折図形は β -AgI であることを示す。
- (b) 電熱方式発煙炉で沃化銀のみを使用した場合
沃化銀エエロゾルのX線回折図形は γ -AgI であ

ることを示す。

(c) 電熱方式発煙炉で沃化銀—沃化加里を使用した場合

X線回折図形は β -AgI と KI であることを示す

(d) アセトンバーナー方式発煙炉で沃化銀—沃化加里—アセトン溶液を使用した場合

X線回折図形は β -AgI と KI であることを示す。

表 2 は Hanawalt 法により回折線の強度の強い方から 3 本までを標準物質の回折線と比較したもので、両者は大変よく一致していることがわかる。

表 2 Hanawalt 法による物質の同定

測定値 (図 1 による)	面間隔 $d(\text{\AA})$	3.76	2.307	3.98
	相対強度 I/I_0	100	62	53
β -AgI (ASTMカードによる)	面間隔 $d(\text{\AA})$	3.75	2.296	3.98
	相対強度 I/I_0	100	85	60

従ってこの試料 β -AgI であると結論することができる。

図 1-b は 図 1-a と同様電熱方式で沃化銀のみを使用して得られた沃化銀エエロゾルのX線回折図形であることが明らかである。表 3 は Hanawalt 法による物質の同定結果を表わす。この場合には試料は γ -AgI であると結論することができる。

表 3 Hanawalt 法による物質同定

観測値 (図 2 による)	面間隔 $d(\text{\AA})$	3.70	2.269	1.959
	相対強度 I/I_0	100	61	35
γ -AgI (ASTMカードによる)	面間隔 $d(\text{\AA})$	3.75	2.30	1.959
	相対強度 I/I_0	100	60	30

この様に同じ電熱方式で沃化銀だけを加熱蒸発して得られた沃化銀エエロゾルがある時は β -AgI また別の時は γ -AgI であるという大変興味ある結果が得られた。両者ができる時の発煙炉の条件を詳しく調べた結果次に述べるような事柄が明らかになった。すなわち β -AgI ができるのは、沃化銀の溶解液体がルツボに沢山あり、熱分解による銀がほとんどない様な状態のときである。一方 γ -AgI ができるのはルツボにかなりの量の熱分解による銀がたまっている場合である。

従て、一度蒸発して再結晶する過程で、Ag の蒸気が I の蒸気より沢山あるような条件下では、 γ -AgI ができ、逆に I の蒸気が沢山あるような条件下では β -AgI ができるのではないかと考えられる。なお β -AgI γ -AgI のできる条件については § 4 で更に詳しくのべるこ

にする。

β -AgI と γ -AgI の氷晶形成能力は § 5 で詳しく述べるように、 γ -AgI の方が β -AgI よりもより氷晶核として有効であることがわかった。

図 1-c は電熱方式で沃化銀と沃化加里を (3 : 1) 使用して得られた沃化銀エエロゾルの X 線回折図形である。図 1-a, 図 1-b に比べ回折図形が複雑になっているが基本的には β -AgI と KI の回折図形であることがわかる。X 線回折線が AgI と KI でかなり近接しているものがあることおよび AgI の X 線散乱強度が KI よりも 20 倍近く強いことなどの理由で、KI に由来する回折線は必ずしも明瞭ではない。

図 1-d はバーナー方式の発煙炉で、沃化銀—沃化加里—アセトン溶液を使用して発生した沃化銀エエロゾルの X 線回折図形である。この種の発煙炉は現在世界各国で人工降雨の実験に広く使用されている。図 1-d は図 1-c と回折図形が大変よく一致している。 β -AgI に由来する回折線が明瞭に表われており実に KI に由来する回折線も表われている。従て沃化銀アセトンバーナーからの沃化銀エエロゾルは電熱方式の発煙炉で沃化銀、沃化加里の混合したものを加熱して発生した沃化銀エエロゾルと同一結晶構造を持っていることがわかった。

4. β -AgI と γ -AgI とができる条件について

沃化銀を直接加熱方式で発煙したとき、発煙炉内の状態により、 β -AgI と γ -AgI とができることが明らかになり、一度沃化銀が蒸発し、再結晶する過程で、銀の蒸気が過剰な炉内の状態では γ -AgI ができ、沃素蒸気が過

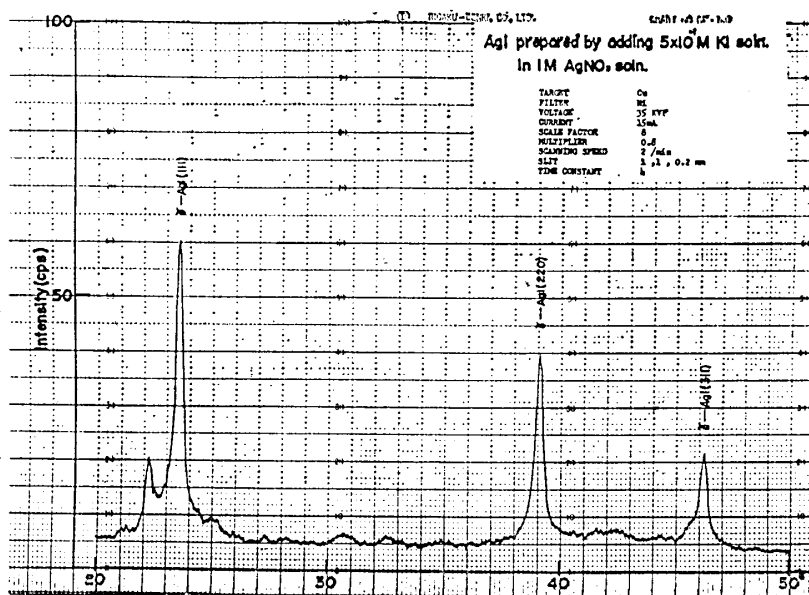
剰な状態では β -AgI ができるのではないかと推論した。

ここではこの事柄を更に実証する目的で、 AgNO_3 水溶液と沃化加里水溶液を加えて沃化銀を析出し、銀イオンが過剰の状態では析出した沃化銀、沃素イオン過剰の状態では析出した沃化銀の結晶構造を X 線回折法で同定解析した。

図 2 は、上にのべたような 2 つの条件下で析出した沃化銀の回折図形である。図 2-a は、銀イオン過剰の条件下で析出した沃化銀の回折図形である。試料は 1 M/l の硝酸銀水溶液に 5×10^{-1} M/l の沃化加里を滴下して析出した沃化銀を十分水洗いして調製した。回折図形は γ -AgI であることを示している。図 2-b は沃素イオン過剰の条件下で析出した沃化銀の回折図形である。試料は 5×10^{-1} M/l の硝酸銀水溶液に、1 M/l の沃化加里水溶液を適下して析出した沃化銀を十分水洗いして調製した。回折図形は β -AgI であることを示している。沃素イオン過剰の条件下で析出した沃化銀は、これを乳鉢ですりつぶすと γ -AgI に変わることがわかった。このため図 2-b に示めす回折図形は析出した沃化銀を特にすりつぶさずそのまま粉末法で X 線回折図形をとったもので、各々の回折線の面間隔は標準物質の面間隔とよく一致しているが、回折線の相対強度は必ずしもよく一致していない。相対強度の不一致は試料の粒径がそろっていないことに由来するものと思われる。

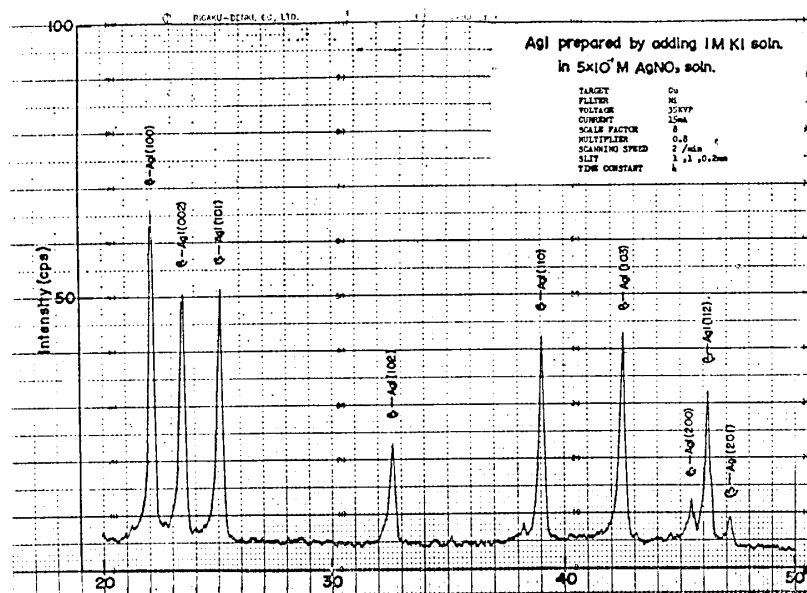
以上述べてきた実験結果から、すでにのべたように、発煙炉内で銀の蒸気が過剰な条件下では γ -AgI ができ、沃素の蒸気が過剰な条件下では β -AgI ができるものと推論することができる。

図 2-a 銀イオン過剰の条件下で析出した沃化銀の X 線回折図形。



試料は 1 M/l 硝酸銀水溶液に 5×10^{-1} M/l 沃化加里を滴下して析出した沃化銀、 γ -AgI としての回折図形が得られている。

図 2-b 沃素イオン過剰の条件下で折出した沃化銀のX線回折図形.



試料は $5 \times 10^{-4} \text{ M/l}$ 硝酸銀水溶液に 1 M/l 沃化加里水溶液を滴下して析出した沃化銀、 $\beta\text{-AgI}$ としての回折図形が得られている。

表4 Hanawalt 法による物質同定
Ag⁺ イオン過剰の条件下で析出した沃化銀のX線回折データ

観 測 値					γ -AgIの標準値 (ASTM)	
指数	2θ	I	d	I/I ₀	d	I/I ₀
(111)	23.6	60	3.766	100	3.75	100
(220)	39.1	40	2.301	67	2.30	60
(311)	46.2	22	1.962	33	1.959	30

I⁻イオン過剰の条件下で析出した沃化銀のX線回折データ

観 測 値					β -AgIの標準値	
指数	2θ	I	d	I/I ₀	d	I/I ₀
100	22.2	61	4,000	133	3.98	61
002	23.5	46	3,782	100	3.75	100
101	25.2	46	3,531	100	3.51	38
102	32.7	18	2,736	39	2.731	16
110	39.1	37.5	2,302	82	2.296	83
103	42.6	38.0	2,120	83	2.119	31
200	45.5	8	1,992	17	1.989	6
112	46.2	27.5	1,963	60	1.959	51
201	47.2	9	1,924	9	1.9228	5

5. β -AgI と γ -AgI の氷晶形成能力測定結果について

既にのべたように沃化銀には β -AgI と γ -AgI との 2 種類の低温で安定なものがあり、発煙炉の条件により β -AgI の沃化銀エネロゾルが発生する場合と γ -AgI の沃化銀エネロゾルが発生する場合とがあることがわかった。

β -AgI と γ -AgI とでは果してどちらが氷晶核としてより有効であるかまたは両者には氷晶核としての作用能力に差が認められないか等に関して、現在までのところ研究が全くなされていない。そして、ただばくぜんと結晶形も格子常数も氷とよく一致する β -AgI が氷晶核として有効であると考えられて多くの研究がなされてきた。

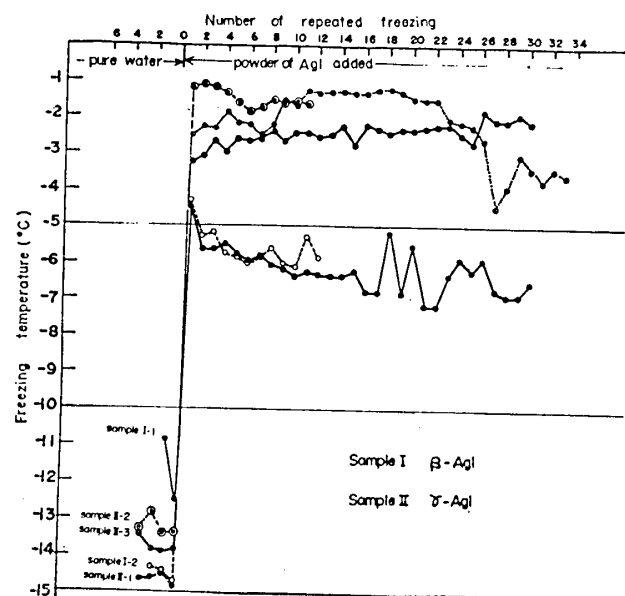
ここではX線回折の結果素性が明かになった β -AgI と γ -AgI とについて氷晶核としての作用能力を測定することにした。試料の凍結能力は次のべる方法で測定した。薄いテフロン板上に載せた半球状の試料を含む水滴 (0.05ml) がほぼ直線的な温度勾配のある低温槽 (上下に温度差のある) 内を一定の速度で下降する。冷却率は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。水滴の温度はテフロン板の下側におかれた熱電対で連続的に自記される。凍結したことの判定は凍結時の潜熱の放出に伴う急激な温度変化から行なった。更に凍結すると、この時に生ずる急激な温度変化から作られるパルスを利用して水滴試料は急に低温槽上部の 0°C 以上の高温領域まで引き上げられる。水滴は完全にとけるまで高温領域にとどまり、とけたあとは再び槽内を下降し、凍結すると 0°C 以上の高温領域に

ひきあげられる。同一水滴試料はこの方法で凍結、隔解、凍結、隔解を自動的にくりかえすことができ、自記紙上の記録から毎回の凍結温度を読みとることができる。

実験は最初純水だけで 5~6 回凍結隔解過程を繰り返して純水の凍結温度を求めたのち、沃化銀粉末をこの純水水滴に加えて、沃化銀による凍結温度効果を測定した。

図3は β -AgI と γ -AgI の凍結温度測定結果である。図3で縦軸は凍結温度を表わし、横軸は同一試料の凍結隔解過程の繰返し回数を表わす。

図3 β -AgI, γ -AgI の凍結温度測定



試料 I は β -AgI, 試料 II は γ -AgI である。

図3からわかる通り、純水に沃化銀粉末を加えると、凍結温度が著しく高くなる。更に沃化銀の種類による凍結促進効果を見ると、 β -AgI と γ -AgI とでは Systematic な差があり、 γ -AgI の方がより高い温度で凍結を促進していることが明らかである。尚純水はいずれの場合も -10°C 以下で凍結しており、沃化銀添加による凍結温度にくらべ遙かに低い。

表5は β -AgI, γ -AgI の凍結温度の測定結果をまとめたものである。 γ -AgI は凍結温度が -2.0°C , β -AgI は凍結温度が -5.8°C であり、 γ -AgI の方が遙かに氷晶核(凍結核)としてすぐれていることが明瞭である。参考のため沃化銀に沃化加里を添加して発生した際の β -AgI の凍結測定結果をのせてある。同じ β -AgI でも沃化加里を添加してある場合は凍結温度が -8.5°C で沃化加里を添加していない場合より約 $+2.0^{\circ}\text{C}$ 低くなっている。この理由としては純水中に完全に溶解している沃化加里が凍結を抑制する作用をしているためと考えられる³⁾。

表5 純水に β -AgI, γ -AgI 粉末を加えた場合の凍結温度の比較

試料	測定例数	平均凍結温度
γ -AgI	3	-2.0°C
β -AgI	2	-5.8°C
β -AgI+KI	2	-8.5°C

6. 総括と討論

X線粉末回折法で、種々の発煙法によって発生した沃化銀エエロゾルの結晶構造を調べた結果、次のことが明らかになった。

(1) 直接加熱方式の発煙炉で、沃化銀を使用した場合、普通一般には β -AgI が発生する。しかし炉内に Ag の蒸気が過剰になってくると、 γ -AgI が発生する。

(2) 直接加熱方式の発煙炉で、沃化銀と沃化加里を併用した場合、発生した沃化銀エエロゾルは、 β -AgI と沃化加里である。

(3) 沃化銀—沃化加里—アセトンバーナー方式の発煙炉から発生した沃化銀エエロゾルは β -AgI と沃化加里である。

(4) β -AgI と γ -AgI のできる条件を明らかにするために、硝酸銀水溶液と沃化加里水溶液を加えて析出する沃化銀の結晶構造を X線回折法で調べた。沃素イオン過剰の条件下で析出した沃化銀は β -AgI であり、銀イオン過剰の条件下で析出した沃化銀は γ -AgI であることがわかった。

次に X線回折の結果、素性のあきらかになった、 β -AgI と γ -AgI について、氷晶核(凍結核)としての作用能力を調べた結果次のことが明らかになった。

(5) β -AgI と γ -AgI とでは氷晶形成能力に有意な差が認められた。 γ -AgI は β -AgI にくらべ遙かに高い温度で水滴の凍結を促進する。 γ -AgI の凍結温度は -2.0°C であり、 β -AgI の凍結温度は -6.0°C である。

雲物理、人工降雨の立場から特に重要なことは、 β -と γ -AgI の生成条件をはっきりおさえることができたこと、および γ -AgI の方が β -AgI よりも氷晶核(凍結核)としてより有効であるという点であろう。

γ -AgI が β -AgI よりも氷晶核としてすぐれていることは次のように考えることで解釈することができる。Fletcher⁴⁾ (1959) は氷の結晶中の水分子の配列に着目し、沃化銀や沃化鉛のどの結晶面に氷が成長しやすいかを理論的に考察している。 β -AgI について考えると (001) 面 (basal plane) は銀の原子(または沃素の原子)だけで構成されており (100) 面 (prism plane) は銀の原子と沃素の原子とで構成されている。Fletcher

は、 β -AgI の basal 面のように同一原子から構成されている面では氷は成長しにくく、prism 面のように銀と沃素の原子から構成されている面では氷が成長しやすいことを示めた。

この考え方を γ -AgI に適用すると以下にのべるように γ -AgI が氷晶核として β -AgI よりもすぐれていることが理解できる。 γ -AgI の (111) 面 (diagonal plane) は幾何学的に β -AgI の basal 面と一致し、かつこの面は銀と沃素の原子から構成されている面である。次に γ -AgI の氷晶形成能力は diagonal 面に由来し、 β -AgI の氷晶形成能力は prism 面に由来するとして、両者の結晶面の原子配列が氷の結晶の原子配列にどの程度似ているかを調べた。 γ -AgI の diagonal 面と氷との misfit は 1.1% であり、 β -AgI の prism 面と氷との misfit は 1.6% で、従って γ -AgI の diagonal 面はより氷に近い原子配列をしていることがわかる。別な表現をすれば、 γ -AgI の diagonal 面は β -AgI の prism 面よりも高い温度で氷を成長させることが可能であることになる。

Fletcher の考え方を適用して得られた、 γ -AgI は β -AgI よりもすぐれた氷晶核であるという結論は、すでに § 4 でのべたように凍結能力を測定して得られた。 γ -AgI の凍結温度は β -AgI の凍結温度よりも 4°C 高いという実験結果と定性的には一致している。

しかし、これはあくまで一つの考え得る解釈であって果して γ -AgI では (111) 面 (diagonal plane) が常に表にあらわれやすい面であるかについては十分な情報が得られていない。

また γ -AgI と、 β -AgI の氷晶形成能力については更にコントロールされた条件下で実験を行なうことが必要であり、現在研究を行なっている。

最後に人工降雨の立場から考えると、 γ -AgI が発生するような方式の発煙炉を使用した方が良いのではないと思われる。Mason²⁾によれば、沃化銀と沃化曹達を併用したアセトンバーナーから発煙した煙は γ -AgI であるとされている。この点に関しては更に実験的に確認することが必要であるが、もし Mason の実験結果が正しければ、沃化銀と沃化加里の併用に代って、沃化銀と沃化曹達の併用がよいのではないかと考えられる。

終りにあたり、この実験の実施についていろいろとご協力いただいた、関東化学(株)の方々に感謝します。

参 考 文 献

- 1) Manson, J. E. (1955): X-ray diffraction study of silver iodide aerosols. *J. Appl. Phys.*, **24**, 423-425
- 2) Mason, B. J. and J. Hallet (1956): Artificial ice-forming nuclei. *Nature*, **177**, 681-683.
- 3) One, A. (1965): Proceeding of International Conference on Cloud Physics. P. 185
- 4) Fletcher, N. H. (1959): Entropy effect in ice crystal nucleation. *J. Chem. Phys.*, **30**, 1476-1482.

人工降雨のための沃化銀燃焼担体の開発研究速報

関東化学(株)営業部 磯 忠 則

早ばつの時、神仏に雨乞いをする事は洋の東西、時の今昔を問わず遍く行われています。しかし、今日ではこれら無根拠な方法でなく雲中にドライアイスや沃化銀を撒き氷晶核を生成し、人工的に雨を降らせる方法が実用化されつつあります。しかしながらドライアイスは沃化銀に比して持続性が短く、又、沃化銀を航空機上より散布する方法(沃化銀沃化カリアセトン溶液燃焼法)は余りにも経済的な束縛が多く、空中散布の実用化が足踏みしていました。ところが今回九州電力と関東化学KKとの共同研究が見事に結実し永年の懸案解決に一步近づきその実験が去る2月中旬と、6月下旬から7月上旬にかけて九州博多郊外で行なわれ大成功でありました。永年の人類の夢であった人工降雨が実用化し、その雨でダムが満され、水田が潤おされる日もま近でありましょう。

この実験結果の詳細は、ケミカルタイムス次号に掲載される予定です。



写真は研究の結果試作した沃化銀燃焼担体をヘリコプターで焼燃飛行中のもので、白煙は沃化銀であります。

《編 集 後 記》

さきに本誌1964年 No. 4号に“日本人におけるRh式 Kidd 式血液型および Private Public 抗原の頻度について”発表された東京大学名誉教授・科学警察研究所々長古畑種基先生はさる8月22日東京で開催された第11回太平洋学術会議で名誉会員に選ばれた。東京新聞8月22日の“ぶろふいる”欄は早速これを記事にしたので、一部引用して読者に紹介する。

40年前同じ東京で開かれた第3回の同会議（当時は汎太平洋学術会議）いらいのメンバーで、それが選ばれた理由だという、だが専門の道では第一線でがんばっておられる。こんどの会議でも遺伝医学、とくに“血液型と皮膚紋”というシンポジウムのコンビアー（招集者）をつとめ、シンポジウムのテーマを決めたり、参加者の人選をするなど重要な役割、自分でも“血液型から日本人”という講演をされた。「学問的にやや立ちおくれ

いる東南アジアからの参加者が多くてうれしいね、大いに助けてあげたい」とはりきっている。

“光陰矢のごとし”とはよくいったもので、本号をもって1966年の最終号となりました。本誌に御執筆されました諸先生に心から御礼申し上げます。1967年 No.1 新年号は新しい有益なる記事を豊富にして年内に印刷し、新年早々発送したいと思っています。あいかわらずご愛読の程願います。

（稲垣）

昭和四十一年十月一日 発行

医療器具洗浄剤

“シカクリーンMI”

ご使用に便利で、保存のきく
500 g 詰ポリエチレンビン
に包装を新らしくしました

血液・蛋白・
脂肪の洗浄に
最適
硝子・金属・
樹脂製品・ゴ
ム製品などあ
らゆる材質の
器具を侵さず
使える……

血液、蛋白、脂肪の洗浄には最適で
硝子、金属、ゴム、合成樹脂等
あらゆる材質の臨床用器具、外科手
術用器具を浸さず洗浄出来ます。

使用法

1. 1ℓの温水(約50°C)に“シカクリーンMI”を10gの割合で溶かし下下さい。(1%溶液になります。添付の「さじ」山盛でシカクリーンMI約5g となります)。
2. この溶液に洗浄する器具類を金網のかごに入れて浸漬して下さい。10~15分浸漬したのち引き上げて水洗い乾燥すれば完全に洗浄になります。
3. 特に汚れのひどいもの、又は古い汚れものは水温を70~80°Cにして浸漬時間を長くして下さい。

注意

- ・中空形の器具は液中に完全に浸漬しないと空気と洗液との境界面にくもりを生ずることがあります。



(試用見本・説明書はお申込次第
お送り申し上げます)

発行者 関東化学株式会社

関東化学株式会社

本社	東京都中央区日本橋本町3丁目7番地 電話(279)1751(大代表) 生産部直通(279)1761~2 地方課直通(279)1763
分室	東京都中央区日本橋本町3-3 志平ビル3階 電話(279)1851 代表
工場	日本工業規格表示許可工場 無機試薬 第6835号・有機試薬 第6836号 埼玉県草加市稲荷町2048番地 電話草加(0489-2)4177~9 東京都北区滝野川3丁目84番地2号 電話(919)4430 平塚市八幡下高間1300番地 電話平塚(21)2051・2052 札幌市北九条東1丁目 電話札幌(73)6181(代表) 北九州市戸畑区天神2丁目2番14号 電話戸畑(88)3961・3962 横浜市鶴見区下吉町863番地 電話鶴見(50)3386~3388 東京都国分寺市東本町3丁目4番地19号 電話国分寺(21)3489・1935 千葉市今井町2丁目14番地13号 電話千葉(61)1303・1304 大宮市大和田町2丁目1437番地 電話大宮(41)9260 静岡県三島市中央町4番6号 電話三島(75)4422 大阪関東化学株式会社 大阪市東区瓦町3丁目1番地 電話大阪(231)1672~1674

ケミカルタイムス編集委員会