

昭和四十四年一月一日 発行



1969 No. 1

(通巻第51号)

CHEMICAL TIMES

発行者 関東化学株式会社

目 次

(通巻ページ)

年頭のあいさつ.....	関東化学株式会社 社長	大塚 内蔵.....862
工業分析化学随説(XXI).....	東北大学名誉教授 理学博士	加藤 多喜雄.....863
昆虫の幼若ホルモンと変態ホルモン.....	茨城大学 教授 理学博士	武井 信典.....867
現代遺伝学とその将来.....	東京教育大学理学部 理学博士	大橋 守.....869
犯罪と分析化学(IX).....	山形大学理学部 理学博士	中 沢 信午.....872
頭髪を語る.....	科学警察研究所 医学博士	丹羽 口 徹 吉.....874
ニワトリばなし.....	主任 研究 官	佐 藤 彰.....879
尿中 17-Oxosteroids 測定法の研究(1).....	岩手県衛生研究所 医学博士	園 江 稔.....881
編 集 後 記	昭和大学病院 歯科医 長 医学博士	神 戸 川 明.....884
	帝国臓器製薬株式会社 医学博士	
	薬理研究部主任 研究員	

ケミカルタイムス編集委員会

KANTO CHEMICAL CO., INC.



年 頭 の あ い さ つ

関東化学株式会社社長 大 塚 内 蔵

1969年の新春を迎えるにあたり、謹んで新年のお慶びを申し上げます。

省みまするに昨年は有史以来の大型景気といわれ、我が国経済界においては、非常な前進を遂げた年ではありますが、世界的に見るとポンドの切下げ以後も通貨不安の動揺は益々深刻化して、ベトナム和平の曙光が漸やく見えたとはいえ、伸び切った米国景気の鎮静化などにより、国際経済の動向は極めて流動的で景気の先行予測は即断を許さない状況にあります。

国内経済におきましても、表面的な繁栄にもかかわらず、資本自由化に即応しての大型企業の合併および集約化、企業系列の強化など、今後の国際競争に対応すべく産業界の再編成が着々に行われておりまして企業環境のきびしさは益々加わってまいりました。

この間にありまして、試薬業界も国内経済の拡大を反映して、おおむね順調に推移いたしました。

当社の業績も昨年9月期の決算で、売上高は前期比26.7%税引前利益は前期比43.7%とそれぞれ前期の成績を大巾に上廻る予想以上の成果をあげることが出来ました。これは取りもなおさず、当社需要家各位の絶大なる御後援の賜であり、深く感謝申し上げます。同時に、我が社の多年に亘る技術の研鑽と設備の合理化によって生産される Cica 印製品の品質に寄せられた信用の成果であると、益々意を強くしている次第でございます。また昨年6月には多年の懸案でありました本社々屋の新築、

草加工場における有機合成工場の完成、更らに12月には京葉営業所の拡張移転など相つぎ、社員一同感激も新たに社業に邁進すると共に、一層の社内合理化に励み、業務の効率的運営に努力を払っております。

今年の日本は、昨年以上に国内的にまた、国際的にも多面に亘り解決を迫られている問題が山積しておりますが、社会の連帯性は個々の企業に独善的に陥ることを強く警しめております。我が社は「会社の発展が常に需要家各位の利益につながる」ことをモットーに、昨年の実績を今年の踏み石として更に数段の上昇を重ねて行く考えであります。そのためには、今まで以上の厳格な品質管理による品質の向上と、設備合理化によるコスト引下げを計り、絶えず国内国外の市場開拓を積極的に進めると共に、技術的にも品質的にも附加価値の高い新製品の開発に研究部門の一層の充実を期しております。

ケミカルタイムスも新版刊行7年目を迎えました。この間貴重な玉稿をお寄せ下さいました諸先生に厚くお礼を申し上げます。内容の充実と紙面の刷新には編集部一同、常日頃より責任を痛感している次第でございますが、愛読者の皆様、どうぞ今年も相変りませず、一層の御助言とご指導を切にお願いいたします。

決意も新たに1969年を迎え、ケミカルタイムス新年号をお贈りするにあたり、皆様方のご繁栄とご健康を祈念して一言ご挨拶を申し上げます。

工業分析化学随説 (XXI)

東北大学名誉教授 理学博士 加 藤 多 喜 雄

茨城大学 教授 理学博士 武 井 信 典

非水溶媒を用いる金属イオンの抽出反応において非水溶媒相にある金属イオンの溶存状態をよりよく理解することは抽出反応を考える上で欠くことの出来ないことである。そのような意味から本随説前号において抽出反応系の一つの group, halo-metallic acid の抽出系で、抽出反応が非水溶媒相における金属イオンの溶存状態を考慮してどのように考えられているかを示す三つの一般的な考え方、即ち、Irving-Rossotti-Williams の考え方、Morrison-Freiser の考え方、および Diamond の考え方の概略を示した。引き続き本号ではそのような基本的な考え方に基づいて実験的事実がどのように理解されているかを見てゆくことにする。

まず前号の順に従って Irving 等の報告を紹介する。Irving 等¹⁾は前号 (7) に示した抽出反応一般における金属イオンの分配比と水相における水素イオン、金属イオンおよび配位子イオンの濃度との関係式から Fe(III), In(III) の抽出反応等を検討している。重複するが(7)式を下に示しておく。

$$\log D = A + \log(\bar{m}/\underline{m}) + (\bar{m}\bar{h} - \underline{m}\bar{h}) \log [H] + (\bar{m} - \underline{m}) \log [M] + (\bar{m}\bar{n} - \underline{m}\bar{n}) \log [L] \dots (7)$$

(各記号についてはその都度述べるつもりであるが、詳細については前号を参照して載きたい)。

最初に Fe(III)-HCl-R₂O (R: Et, iso-Pr) 系についてみると、まず HCl-R₂O 系において $\partial \log D / \partial \log [H] = \partial \log D / \partial \log a_{HCl} = \bar{h} - \underline{h}$ (R₂O 相, 水相における塩酸の平均組成をそれぞれ $H_{\bar{h}}Cl_{\bar{n}}(H_2O)_{\bar{w}}(R_2O)_{\bar{s}}$, $H_{\underline{h}}Cl_{\underline{n}}(H_2O)_{\underline{w}}(R_2O)_{\underline{s}}$ とする) が水相塩酸濃度 2.8M 以下では零であり、塩酸がエーテル相においても水相に比べると完全に解離していると考えられるが、塩酸濃度が高くなるとこの値は急激に+の値を増すこと、およびエーテル相の水濃度が水相の塩酸濃度の増加とともに極小値を示すことなどから、この抽出系が(7)式を誘導する上で前提とした二つの条件、——両相の溶媒としての性質は変化せず、また、両相の各化学種の水和、溶媒和は変化しない——を満たし得ない非理想系であるとした。そして、Fe(III)-HCl-R₂O 抽出系もしたがって非理想系であることを留意すべきであると強調している。

さて Fe(III)-HCl-R₂O 抽出系についてはまず Fe(III)抽出液の吸収スペクトルが、FeCl₃-LiCl(HCl)-EtOH(MeOH), FeCl₃-HCl-H₂O 各混合溶液および MFeCl₄ (M: アルカリ金属) の結晶の吸収スペクトルと同じであり、抽出液の吸収が Fe(III)濃度と 10⁻³~1.0 M の濃度範囲で直線関係を示す。また、塩酸低濃度域で Fe(III)のイソプロピルエーテル相への分配比は Fe(III)の 10⁻⁵~10^{-2.5}M の範囲で濃度に無関係であるなどの事実から Fe(III) および塩酸の低濃度域ではエーテル相で Fe(III)を含む化学種は多量体をつくっていない。即ち、(7)式において、 $\bar{m} = 1$ であるとしている。

次にこの抽出系においては塩酸の外に塩化物を含まなければ $C_H = C_L = C_{HL}$ である。したがって (7) 式から

$$\partial \log D / \partial \log C_{HL} = (\bar{h} - \underline{h}) + (\bar{n} - \underline{n})$$

となる。ここで水相における Fe(III)を含む化学種の平均組成 $H_{\underline{h}}FeCl_{\underline{n}}(H_2O)_{\underline{w}}(R_2O)_{\underline{s}}$ についてみると、完全に解離しているとして $\underline{h} = 0$, また、 $\underline{n}$ は $FeCl_x^{(3-x)+}$ の逐次生成定数から塩酸濃度範囲が既知であれば推定出来る。さらに Fe(III) がエーテル相で $H_{1.0}FeCl_{4.0}$ として溶存するとすれば $\bar{h}$, $\bar{n}$ は既知となり、したがって、上式の右辺は推定出来る値となる。Irving 等はこうした推定値と測定値との比較を行なっているが、測定値は推定値よりかなり大きな値であり、(7)式を基礎とする反応の解析がこの抽出系の機構を明らかにし得ないようにみえる。Irving 等はその理由として溶媒の活量の変化を考えている。

次に少量のメタノールを含むエーテル相への Fe(III)の分配比の塩酸濃度による変化が極大点を示し、極大点の塩酸濃度は塩酸のエーテル相への分配比が極大点を示す酸濃度に等しいという事実を次のように説明している。まず Fe(III) が $HFeCl_4$ の外に $FeCl_3$ の形でもエーテル相に移行し、エーテル相で $FeCl_3 + HCl \rightleftharpoons HFeCl_4$ の平衡が成立しているためとする考え方はエーテル相の吸収スペクトルが $FeCl_4^-$ によるものだけであるということから除外し、また、エーテル相で $H^+ + FeCl_4^- \rightleftharpoons HFeCl_4$ の平衡が成立しているためとする考え方はそのような場合は Fe(III) の分配比はエーテル相の塩酸濃度の二乗に依存するはずであるがそのような実験的事実は

得られていないとし、結局上に述べたような分配比の変化は溶媒の活量の変化によるものとしている。

このように Irving 等は抽出反応一般に適用し得る一般式として誘導した(7)式により $\text{Fe(III)}-\text{HCl}-\text{R}_2\text{O}$ 抽出系が解析し得ないのはすべて溶媒の活量が連続的に変化する非理想系であるためとしている。

引き続き Irving 等は In(III) の抽出系を出来るだけ溶媒の活量の変化の少ないように留意して酸および溶媒を選び、 $\text{In(III)}-\text{HBr}-\text{isobutyl methyl Ketone}$ 系について In(III) の tracer scale および macro scale で検討している。まず In(III) の tracer scale ($<10^{-5}\text{M}$) では $\partial \log D / \partial \log C_{\text{In}}$, $\partial \log D / \partial \log [\text{H}]$ の測定値から In(III) の極低濃度域では両相で In(III) を含む化学種は多量体をつくらず、単量体として存在すること、および、酸濃度の高い領域では有機相の主成分は HInBr_4 であり、酸濃度が低くなると InBr_3 が主であり、また、このとき MBr (M : アルカリ金属) が共存するときは MInBr_4 も含まれることなどが結論として引き出せるとしている。これは $\partial \log D / \partial \log [\text{Br}]$ の測定値からも確かめられている。その他 InBr_4^- の生成定数、各化学種の分配比の比較なども行なわれているが省略して、 In(III) の macro scale ($10^{-1} \sim 10^{-2}\text{M}$) における結果をみると、まず、 In(III) の濃度の増加にともなってその分配比は減少することを認め、さらに $\partial \log D / \partial \log [\text{In}]$, $\partial \log D / \partial \log C_{\text{In}}$ ($[\text{In}]$, C_{In} : それぞれ In(III) の平衡濃度、初濃度を示す) の測定値から次のような結果を得ている。即ち、有機相においては In(III) はその濃度に関せず HInBr_4 として存在し、水相では In(III) はその濃度の増加にともなって多量体をつくるようになり、その結果 In(III) の分配比は減少する。Irving 等は水相における多量体について種々検討し、二量体が主たるもので、その形は In_2Br_7^- , In_2Br_6 であろうとしている。

このように Irving 等はこの抽出系における In(III) の分配比の In(III) 濃度による変化は水相における In(III) の溶存状態の変化によるもので、有機相に変化はないとしているが、溶媒としてエチルエーテルを用いると In(III) の分配比はその濃度の増加とともに増加し、しかも、エーテル相のラマンスペクトルおよび各イオンの分析値からは HInBr_4 の単量体の存在しか認められないという事実は上のような論拠からは説明出来なくなってしまう。この点については Irving 等はエチルエーテルのような誘電率の低い溶媒系では分配にあずかる単量体 HInBr_4 が静電的に結合したイオン会合体をつくり易く、これが水相における多量体形成の影響を打消しているのであろうとしている。

Irving 等は一般式 (7) の誘導に当って金属イオンを含

む化学種には通常の錯体もイオン会合体も区別なく含めるとはしているが、実際に実験的事実の解析に当ってはイオン会合体のような静電的結合体については定性的に触れているだけで、halo-metallic acid の抽出系のような非常に複雑な系に対してもキレート抽出系と同様な扱いをしようとしている。そのためには理想系、非理想系といった考え方の導入も必要となると思われる。

次に Morrison-Freiser²⁾ は (9) 式を誘導したのち、 Fe(III) の分配比の値を左右する因子として塩酸および Fe(III) 濃度をあげ、次のように述べている。まず、 Fe(III) 濃度の高いときはエーテル相における Fe(III) を含む化学種の多量体化は進み、これに対し、単量体のイオン解離は無視出来るようになる。したがって、(9)式において K_{11} を含む項は無視出来

$$D \doteq K'_D K_7 [\text{SH}^+] \left\{ 1 + n K_{10} (K_D K_7)^{n-1} [\text{SH}^+]^{n-1} [\text{Fe}]^{n-1} \right\}$$

となり、 Fe(III) の分配比は Fe(III) の濃度の増加とともに増加する。これに反し、 Fe(III) 濃度の低い領域ではエーテル相では単量体のイオン解離が主反応となり、

$$D \doteq K'_D K_7 [\text{SH}^+] \left\{ 1 + K_{11} \left\{ K_D K_7 K_{11} [\text{SH}^+] [\text{Fe}] + K_{12} K_D [\text{SH}^+] [\text{Cl}^-] \right\}^{-1/2} \right\}$$

が導かれ、分配比は Fe(III) 濃度の減少とともに増加し、次いで、

$$D \doteq K'_D K_7 [\text{SH}^+] \left\{ 1 + K_{12} K_D [\text{SH}^+] [\text{Cl}^-] \right\}^{-1/2}$$

で示される極大値を与えるようになる。Morrison 等は実験結果を示していないので、上に述べた結果の妥当性は判断出来ない。エチルエーテルを溶媒としたとき Fe(III) の分配比が塩酸濃度の変化により極大値を示すことに対しては β , β' -dichloroethyl ether を溶媒に用いると極大値を示さないことから活量とともにエーテルの塩酸水溶液に対する溶解度の影響を考慮しているが、具体的にどのような内容を持つかは何も述べていない。

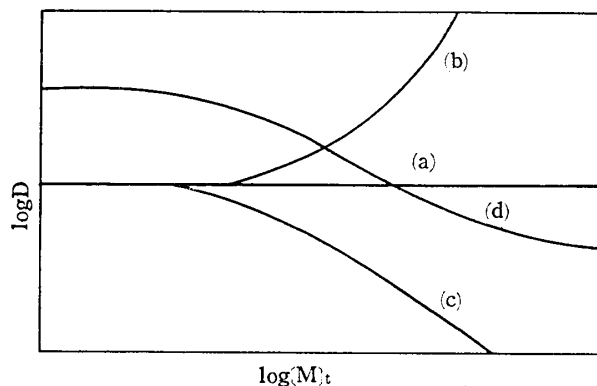
最後に Diamond³⁾ の報告についてみると、Diamond が halo-metallic acid の抽出系における分配比を示す一般式として誘導した前号(4)式は大変複雑で、さらにこの式を基にして測定値の解析のために誘導した式もかなり複雑なものなのでここに示すのはさしひかえ、これにより得られる結果だけを紹介することにする。

まず、金属イオン M の分配比 D の水相における金属イオンの総濃度 $[\text{M}]_t$ による変化は、有機相で金属イオンが中性分子 MX , HMX_2 の形でのみ存在するときは図 1(a) に示すように $\partial \log D / \partial \log [\text{M}]_t = 0$ である。しかし、有機相で二量体 M_2X_2 , あるいはイオン会合体

$M+MX_2$ も存在し得るときは図1(b)に示すように $[M]_t$ の増加にともない $\partial \log D / \partial \log [M]_t > 0$ となり, $[M]_t$ が充分に大なる領域では $\partial \log D / \partial \log [M]_t = 1$ となる. また, 単量体の重合度の増加, あるいは高度のイオン会合体の生成にともなって $\partial \log D / \partial \log [M]_t$ の値は増加する. こうしたことは誘電率の低い溶媒を用いるときあり得ることと Diamond は指摘し, 後で述べるように Fe(III)-HCl-エチルエーテル系でこの点に留意している.

つぎに二量体が水相にのみ存在し得るときは $\partial \log D / \partial \log [M]_t$ は図1(c)に示すように負の値となり, M_2X_2 の濃度分率が1に近づけば傾斜は $-1/2$ となる. これは先に述べたような Irving 等の In(III)-HBr-ケトン抽出系における結論と一致している. さらに, 二量体が水相, 有機相両相に存在するときは $\partial \log D / \partial \log [M]_t$ は両相における二量体の濃度分率の大小により $+1 \sim -1/2$ の間の値をとることになる. この場合は実際問題として, 図1の(b)あるいは(c)の場合と区別し難いようなことも起り得るのではないと思われる.

図 1



次に有機相に HX, HMX_2 が溶存し, それぞれがイオン解離を起し得る場合は, まず水相の HX 濃度が高く, $[M]_t$ の低いときは有機相の水素イオン濃度は HX の分配および解離のみにより決り, したがって HMX_2 のイオン解離は無視出来, $\partial \log D / \partial \log [M]_t$ は HMX_2 が中性の分子種として溶存するときと同じく零となる. しかし $[M]_t$ が大となると有機相の HMX_2 濃度が高くなるとその解離による水素イオン濃度も大となり, 総水素イオン濃度が増加する. この増加により, HX, HMX_2 の分配比は減少するようになり, $\partial \log D / \partial \log [M]_t$ は負の値をとる. そして, $[MX_2]_o \gg [X^-]_o$ のときは $\partial \log D / \partial \log [M]_t = -1/2$ となる. しかし, 有機相における水素イオン濃度の増加は非解離の HMX_2 の濃度を増加することにもなる訳で, これにより $[M]_t$ の増加にともない $\partial \log D / \partial \log [M]_t$ は再び零となる [図1(d)].

これらの変化を溶媒の性質を含めて考えると, 同じ金属イオンの抽出系でも溶媒の誘電率が低く, HX, HMX_2 のイオン解離を無視出来るときは分子種の分配系となり, $\partial \log D / \partial \log [M]_t = 0$. 一方, 溶媒の誘電率が高く, HX, HMX_2 のイオン解離を考えなければならぬときは $\partial \log D / \partial \log [M]_t$ は図1(d)のような変化を示すということになる.

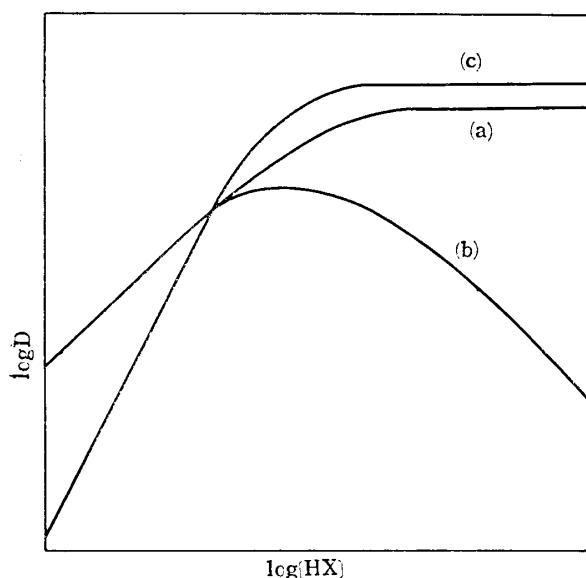
次に HX 濃度による分配比の変化についても Diamond は多くの場合を考えて $\partial \log D / \partial \log [HX]$ の変化を示している. その一, 二を示すと, まず, 簡単な系として, HX, MX が分配され, 水相に M, MX があるときは HX の濃度増により水相の MX の濃度が増し, したがって有機相の MX 濃度も増すということになり $\partial \log D / \partial \log [HX]$ は $+1$ の傾斜を持つことになる. しかし水相の M がすべて MX の形になれば有機相の MX 濃度は一定となり, $\partial \log D / \partial \log [HX]$ は図2(a)のような変化を示すことになる. もし水相に MX_2 または M_2X_2 なども生成されるようなときは HX 高濃度域で分配比は減少し, 有機相に HMX_2 , M_2X_2 も分配されるときは分配比は MX, HMX_2 , M_2X_2 の分配係数の大小により増加, 減少あるいは一定値を示すことになる (曲線(b)). 次に有機相に HX, HMX_2 だけが分配されるような系のときは M^+ の分配比は HX の濃度増加とともに増加するが, $\partial \log D / \partial \log [HX]$ は有機相における HX, HMX_2 のイオン解離の難易により決り, $[H^+]_o \equiv [MX_2]_o \gg [X^-]_o$ のときは $+3/2$. 逆に $[MX_2]_o \ll [X^-]_o \equiv [H^+]_o$ のときは $+2$ となる. 実際にはこの間の値をとることになるわけである. $\partial \log D / \partial \log [HX]$ はさらに水相の HX 濃度が増すと極大値を示すようになり, 水相の M^+ が MX_2 の形をとるときは $\partial \log D / \partial \log [HX]$ は $[MX_2]_o \gg [X^-]_o$ のとき $-1/2$, $[MX_2]_o \ll [X^-]_o$ のとき零の値をとるようになる [曲線(c)]. また, 水相が HMX_2 の形をとるときは $[MX_2]_o \gg [X^-]_o$ のとき $-3/2$, $[MX_2]_o \ll [X^-]_o$ のとき -1 の傾斜を示すようになる. 基になる式を示してないので話が大変唐突で申し訳ないが, こうした結果は Irving 等の方法では具体的に出しにくい所である. そうした点が Diamond の解析法の優れている点と思われる.

この外 Diamond は共存塩共存酸の影響等を一つ一つ詳細に検討しているが省略することとして, Diamond の解析法の具体的な例を Fe(III)-HCl-エーテル系で示すと次のようになる.⁴⁾

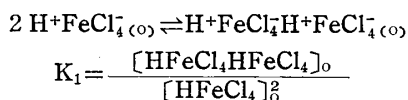
まずこの系における Fe(III) の分配比は次のように示される.

$$D = \frac{[HFeCl_4]_o + [FeCl_4^-]_o + [\text{ion associations}]_o}{[Fe^{3+}] + [FeCl^{2+}] + [FeCl_2^+] + [FeCl_3] + [FeCl_4^-]}$$

図 2



ここで溶媒として脂肪族エーテルのような誘電率の低いものを用いるときは HFeCl_4 のイオン解離は無視出来、したがって $[\text{FeCl}_4^-]_0 \approx 0$ 。イオン会合体を $\text{H}^+ + \text{FeCl}_4^- \rightleftharpoons \text{HFeCl}_4$ で代表させると、



したがって

$$D = \left\{ [\text{HFeCl}_4]_0 + K_1 [\text{HFeCl}_4]^2 \right\} / \sum_{i=0}^4 [\text{FeCl}_i]$$

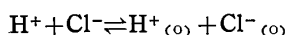
これから Fe(III) の分配比はエーテル相でイオン会合体が生成されるようになれば Fe(III) 濃度に依存するようになり Fe(III) 濃度の増加とともにその分配比は増加すると考えられ、そのような結果は得られているという。一方、 β, β' -dichloroethyl ether のような誘電率の高い溶媒を用いるときはイオン解離は無視出来ないが、逆にイオン会合体の生成は無視出来る。したがって、

$$D = \left\{ [\text{FeCl}_4^-]_0 + [\text{HFeCl}_4]_0 \right\} / \sum_{i=0}^4 [\text{FeCl}_i]$$

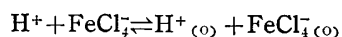
ここでエーテル相について電気的中性の条件から

$$[\text{H}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 + [\text{FeCl}_4^-]_0$$

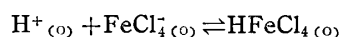
また、



$$\alpha_{\text{HCl}} = [\text{H}]_0 [\text{Cl}]_0 / [\text{H}] [\text{Cl}]$$



$$\alpha_{\text{HFeCl}_4} = [\text{H}]_0 [\text{FeCl}_4^-]_0 / [\text{H}] [\text{FeCl}_4^-]$$



$$\delta = [\text{HFeCl}_4]_0 / [\text{H}]_0 [\text{FeCl}_4^-]_0$$

これらの関係を用いると

$$D = \left(\alpha_{\text{HFeCl}_4} [\text{FeCl}_4^-] \left\{ [\text{H}^+] / \alpha_{\text{HCl}} [\text{Cl}^-] + \alpha_{\text{HFeCl}_4} [\text{FeCl}_4^-] \right\}^{1/2} + \alpha_{\text{HFeCl}_4} \delta [\text{H}^+] [\text{FeCl}_4^-] \right) / \sum_{i=0}^4 [\text{FeCl}_i]$$

が得られる。これから $\alpha_{\text{HCl}} [\text{Cl}^-] \gg \alpha_{\text{HFeCl}_4} [\text{FeCl}_4^-]$ のときは分配比は Fe(III) 濃度に関係となるが、 $\alpha_{\text{HCl}} [\text{Cl}^-] \leq \alpha_{\text{HFeCl}_4} [\text{FeCl}_4^-]$ となると分子の第一項が Fe(III) 濃度に依存するようになり、したがって分配比は Fe(III) 濃度により変化する。極限において $D \propto [\text{FeCl}_4^-]^{-1/2}$ であるという。

さらに、エチルエーテル、プロピルエーテルを溶媒として用いると D が極大値を示す理由については極大点を示す HX 濃度が溶媒により異なること、高濃度 HX 水溶液に対する溶解度の小さい β, β' -dichloroethyl ether を用いるときは Fe(III) の分配比は極大値を示さないことから、エチルエーテル、プロピルエーテル溶媒における D の極大は HX 高濃度的时候はエーテルの水相への溶解量を増し、実質的には水相の HX 濃度が減少したためとしている。

以上 Irving 等, Morrison 等および Diamond の halo-metallic acid 抽出系に対する解析法のごくあらましを紹介した。Irving 等の方法は抽出反応一般の解析を可能とする大きな利点を持っているが、有機相における化学種のイオン解離を無視していることは大きな不備であり、それに反応系の内容が具体的に判り難い所があるように思われる。その点 Diamond の方法は直接この反応系の解析を目的としているため、反応系の内容を具体的にとらえている利点があると思う。

文 献

- 1) H. Irving, et al: J. Chem. Soc., 1906 (1955)
- 2) G. H. Morrison, H. Freiser "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" (1957) p. 62
- 3) R. M. Diamond: J. Phys. Chem., 61, 69 (1957)
- 4) R. M. Diamond, D. G. Tuck "Progress in Inorganic Chemistry" (1960) p. 109

昆虫の幼若ホルモンと変態ホルモン

東京教育大学理学部 理学博士 大 橋 守

昭和42年度朝日文化賞は東北大学竹本、中西両教授による“植物から昆虫脱皮ホルモンの発見”に与えられた。昆虫の成長をつかさどるホルモンとその作用に関する新しい飛躍の第一歩を了見する輝やかな業績である。昆虫の成長を支配する二種類のホルモン、幼若ホルモンと脱皮ホルモンの作用は図1のように表わされる¹⁾。すなわち幼若ホルモンは幼虫の形態を保持する作用をし、脱皮ホルモンは変態を支配する。両者がバランスを保って幼虫は成長し、脱皮あるいは蛹化、蛾化の時期になると幼若ホルモンの分泌が停止し、昆虫は脱皮ホルモンの作用で変態をおこすものと考えられている²⁾。この両ホルモンの本態はどんな化学物質だろうか？ 最近相ついで両者の構造が解明され、合成も完成した。その上に前記両教授により植物にも同じ生理活性を有する物質の存在が発見されたのである。果してこのホルモンは生体内のみでつくられるものだろうか？ それともホルモン活性のある物質はホルモン自体とは別のものではあったのか？ 果てはホルモンとは何ぞや？ の疑問まで飛出しかねまじき話題である。この小文は前記二種のホルモ

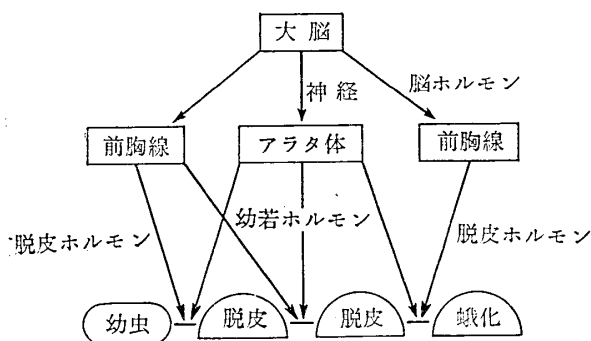
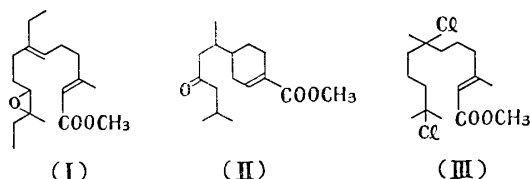


図 1

ンの構造を中心にさまざまな昆虫の生理活性物質を天然物有機化学の立場でごくかんたんに紹介してみたい。

いつまでも幼虫の形態を保つホルモン——人間で言えばまさにいつまでも若さを保つホルモン——は最近天蚕蛾 (*Cecropia* - moth) より Wisconsin 大学の研究者らにより単離され、その構造は次頁に示すような、どちらかといえば単純なテルペン系のエポキシエステル (I) であることが示され³⁾、完全合成により構造確認もなされている⁴⁾。

植物から幼若ホルモン活性物質の発見はカナダおよび北米の紙パルプ中に存在するいわゆる“paper factor”の解明であった。Harvard 大学の Williams らは或種の



南京虫を飼育中、アメリカ製の紙を用いると変態時期がきても蛹化をおこすことなく、幼虫のままの性質が保持されるが、ヨーロッパや日本製の紙にはこの作用がない点に着目し⁵⁾、Bowers らによりこの活性物質が北米産バルサム樺より抽出、構造決定がおこなわれた⁶⁾。その構造は1940年土橋らにより抽出され⁷⁾、百瀬⁸⁾さらに中崎ら⁹⁾により構造決定されたトドマツ酸のメチルエステル(II)であることが判明し、森らによりその完全合成も達成された¹⁰⁾。幼若ホルモンはその応用面で選択的な農薬として使用されうる可能性があり、ヒ酸製剤、DDT につぐ第三期の殺虫剤とも呼ばれている¹¹⁾。IIIはチェコの研究者らにより合成された幼若ホルモン活性物質である¹²⁾。

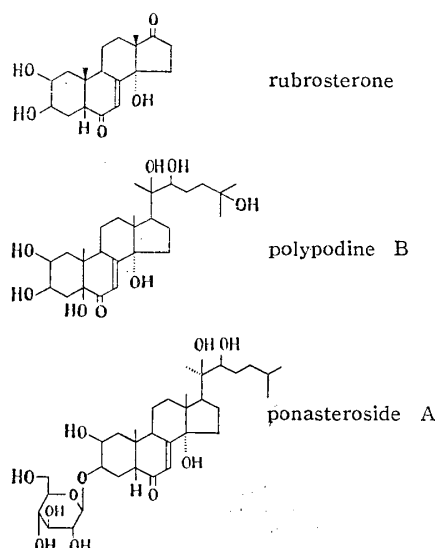
一方脱皮ホルモンの研究は Butenandt と Karlson により1954年500 kgのカイコの蛹から25 mgの結晶ホルモンが単離され、ecdysoneと命名されたことに始まる¹³⁾。この構造は最終的に Hoppe, Huber らによるX線解析でIVのように決定された¹²⁾。その後 Hoffmeister ら(1966)は1トンの蛹から9 mgの活性物質20-hydroxyecdysone¹³⁾を、また Horn らは1トンのザリガニから同物質2 mgを単離している(1966)¹⁴⁾。一方 Thompson らはスズメガ40 kgから3 mgの活性物質を単離し、その構造を20, 26-dihydroxyecdysoneと解明した¹⁵⁾。昆虫から得られた脱皮ホルモンは以上のものであるが、これと全く独立に中西教授らは漢方薬百日青(トガリバマキ)の制ガン成分研究途上、ボナステロンA, B, C, Dと命名した新ステロイド化合物を単離し、その構造を解明した所、Karlson らにより与えられた ecdysone の構造と非常に類似していたことから、それらの生理活性試験を試みた結果、極めて顕著な脱皮ホルモン作用を認め、前記の大発見となったわけである¹⁶⁾。同様に竹本教授らはやはり漢方薬牛膝(イノコズチ)の有効成分検索の途上でやはり同作用活性物質として20-hydroxyecdysone, inokosterone, cyasterone, rubrosteroneなどを単離、構造を決定した¹⁷⁾。その後、広範なスクリーニングの結果シダ類¹⁸⁾、マキ科植物¹⁹⁾などからつぎ

つぎと新活性物質が単離され構造が解明された。

現在武田薬品グループの研究結果によると全検体1845, 分類学上 186 科, 738 属 1056 種のうち, 脱皮ホルモン作用活性植物は 71 種とポー大な数にのぼっている¹⁹⁾。

次に現在までに構造の決定された活性物質を示した。いずれも基本骨格のステロイド部分の構造単位は類似し, C₁₇側枝の構造が多様である。これらの構造決定はX線解析により解明された ecdysone の構造を基本に, NMR および Mass スペクトルを駆使して極めて短時間のうちに解明されたものである。化学的には塩酸処理による脱水生成物の UV 吸収スペクトルの変化が特徴的である。

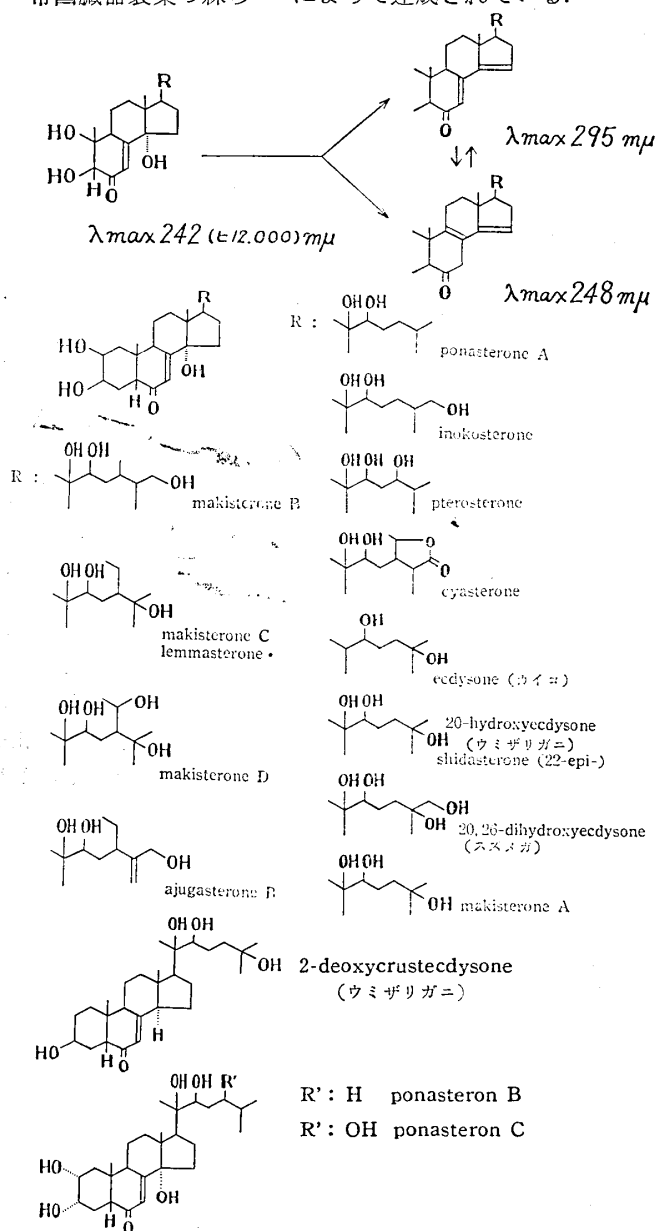
ecdysone の完全合成も米国 Syntex 社²⁰⁾ および独・スイスの Schering/Hoffman-LaRoche 社²¹⁾, さらに帝国臓器製薬の森ら²²⁾ によって達成されている。



植物から多量にえられるようになった幼若ホルモン, 脱皮ホルモンにもとづく各方面の研究はまさに端緒にすぎたばかり, 1969年はこの研究の発展がまたれる年でもあろう。昆虫ホルモンの一種にはこの他 Karlsonらにより命名されたフェロモン (pheromone) の一群があり性誘引物質, ゴキブリの集合フェロモン, アリのトレース物質など興味あるものがすくなくない。昆虫制御剤としての応用面もさることながら, 生命現象に直結する分子生物学方面への探索も益々発展が期待される分野である。

文 献

- 1) P. Karlson, Pure and Appl. Chem., **14**, 75 (1967)
- 2) 長谷川金作, 化学の領域 **22**, 612 (1968)
- 3) H. Röller, K. H. Dahm, C. C. Sweeley and B. M. Trost, Angew. Chem., **79**, 190 (1967)
- 4) K. H. Dahm, B. M. Trost, H. Roeller, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5292 (1967)
- 5) C. M. Williams, Sci. Amer., **217**, 13 (1967)
- 6) W. S. Bowers, H. M. Fales, M. J. Thompson, E. C. Uebel, Science, **154**, 1020 (1966)
- 7) 土橋, 櫛沢, 日化, **61**, 1041 (1940)
- 8) 百瀬, 薬誌, **61**, 289 (1941)
- 9) 中崎, 磯江, Bull. Chem. Soc. Japan **36**, 1198 (1963)
- 10) 森, 松井, Tetrahedron Letters, 2515 (1967)
- 11) A. Butenandt, P. Karlson, Z. Naturforsch., **9b**, 389 (1954)
- 12) W. Hoppe, R. Huber, Chem. Ber., **98**, 2353 (1965)
- 13) H. Hoffmeister, Ang. Chem., **78**, 269 (1966)
- 14) F. Hampshire, D. H. S. Horn, Chem., Comm., **2**, 37, 339 (1966)
- 15) M. J. Thompson, J. N. Kaplanis, W. E. Robbins, R. T. Yamamoto, Chem., Comm., 150 (1967)
- 16) 中西, 是枝, 化学の領域, **22**, 597 (1968)
- 17) 竹本, ヒキノ, 化学の領域, **22**, 603 (1968)
- 18) 竹本, 曳野, 在原, 荒井, 奥山, ヒキノ, 第12回天然有機化合物討論会講演要旨集 p. 182, 仙台 (1968, 10月)
- 19) 今井, 登里, 堀, 村田, 坂井, 中西, 第12回天然有機化合物討論会講演要旨集 p. 192, 仙台 (1968, 10月)
- 20) J. B. Sidall, A. D. Cross, J. H. Fried, J. Am. Chem. Soc., **88**, 862 (1966)
- 21) L. Kerb, P. Hochs, R. Wiechert, A. Furlenmeier, A. Fürst, A. Langemann, G. Waldvogel, Tetrahedron Letters, 1387 (1966)
- 22) H. Mori, Shibata, Tsuneda, Sawai, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **16**, 563 (1968)



現代遺伝学とその未来 (1)

山形大学理学部生物学教授 理学博士 中 沢 信 午

1865年 Mendel による遺伝の法則の発見と、1900年における Correns, Tschermak, de Vries らによるその再発見とによって、今日の遺伝学はすでに基本的立場を確立した。その後の展開にはめざましいものがあるが、それは大きく数段階に分けられる。メンデルイズム100年祭における田中義磨教授の記念講演¹⁾にもられた遺伝学史パノラマを中心として時代分けをすると、第1は遺伝の法則の実証のために多くの実験がつづいて行なわれた時代で、Bateson, Punnett, 外山亀太郎その他の人々が活躍した。一般に遺伝形質がいかなる法則で伝わるかという研究で、これは今日もなお基本的な研究分野としてつづいているが、何といても1900年から1910年ごろは、もっぱら遺伝学の活動はこの方面に集中していたといつてよからう。

第2に1910年から1920年にわたる細胞遺伝学時代が到来する。この時代には染色体の研究がさかんになり、遺伝子が染色体の中になければならないとして、一途に染色体の数、形態変化、構造特異性などから遺伝を理解しようとした。Morgan, Bridges をはじめ、多くの日本の学者も主役を演じた。

第3は遺伝に平行して現われる生理的特性を探究する生理遺伝学時代で、1920年から1930年にわたる。ここで有名な学者はドイツを追われてアメリカへ移住した Goldschmidt であった。かれは昆虫の性の決定の生理的本質を、ある程度まで説明することができたといつてもよからう。

第4はX線処理などによって、人工的に突然変異をつくることが可能になった時代で、1930年から1940年にかけてである。この研究は Muller によって始められたともいわれる。

第5は生化学的遺伝学が創始された時代で、1940年から1950年にわたる。Beadle 一派がアカパンカビ *Neurospora* を実験材料として、一つの遺伝子は一つの酵素の生産にあずかることを明かにした。

第6は集団遺伝学のさかんな時代で、1950年から1960年にかけて、生物の進化の問題と関連して遺伝子が生物群の内部でどのように消長するかを、数学的にとらえるもので、Dobzhansky, Haldane などが大いに活躍している。そして現代が、微生物を中心とする分子遺伝学時

代といわれる。バクテリア、ウィルスなどを材料として、遺伝子の本質が DNA という巨大分子であることが確認され、その構造、作用機序、突然変異などが、一步一步と解明されつつある。現代はまさにこういう時代である。それは、去る8月に東京プリンスホテルにおいて10日間にわたって開催された国際遺伝学会のテーマの大部分が微生物に関係していることからもうかがわれる。

そして、つぎに来たるべき第8の時代は、すでに目前に新しい芽を吹きつつある。それは、遺伝子のひと組みを含む卵細胞から、発生生長によって、どうして、時間的にも空間的にも秩序あるところの、種に固有の体制をもつ生物ができてあがるか?——という問題の解明であり、これは発生遺伝学 (Developmental genetics) の分野である。これから展開すべきこの分野については、もはや疑うべくもない。去る国際遺伝学会でも、すでに一つの部会としてこの方面の多くの発表があったし、またこの分野こそ、遺伝学に残された、もっとも困難な、むずかしい領域なのである。

一般の科学史におけるとおなじく、遺伝学の展開においても、何々研究時代——というのは、その方面の研究が新しいトピックとして時代をにぎわしていたという意味にすぎない。したがって、その時代のような研究が、のちには途絶えてしまったわけではなく、今日もなおつづいていることを忘れてはならない。これを忘れると、人は単に「新しがりや」になってしまう。

現代遺伝学の発端

肺炎双球菌 *Micrococcus pneumoniae* には病原性のある S 型と、非病原性の R 型とがある。S 型は菌体の外側に多糖類の膜をもち、この膜の血清学的特異性にしたがって、さらに小さく S I, S II, S IIIなどに分けられる。一方 R 型には多糖類の膜がない。自然状態で S から R に突然変異をおこすことはしばしばある。しかし反対方向、つまり R から S への変化はほとんどない。S I から変化して生じた R を R I, S II からの R を R II のようによぶ。ここで1928年 Griffith²⁾ の有名な実験があり、それが現代への道をひらいたのである。

まず S II から変化して生じた R II 型の生菌と、S III の死菌とを混合してマウスに注射すると、マウスは病気に

かかる。これはすでに不思議である。なぜなら、注射したのは病原性の死んだ菌と非病性の生きた菌とである。そこでこのマウスから菌をとってみると、そこに病原性のSⅢ型の生きた菌があった。RⅡの生菌またはSⅢの死菌を単独に注射したのではマウス体内にSⅢの生菌はあらわれない。この奇妙な現象によって、マウスの体内ではRからSⅢに変化したことが判明し、これを形質転換(transformation)とよんだ。この転換の原因はSⅢの死菌に含まれる特異的なある物質の作用と考えられ、その物質の正体を追究した結果、これはDNAすなわち deoxyribonucleic acid であることがわかった³⁾⁴⁾。

さらに、SⅢから生じたRⅢに、SⅡのDNAを加えて培養すると、このRⅢからSⅡに変化する。このように、異型のDNAを加えると、ある程度まで自由に転換が可能である。より一段と進み、おなじSⅢ型のなかでも正常株(SⅢ-N)、SⅢ-1、SⅢ-1aその他が区別され、これらの間にも形質転換は容易である。また多糖類のほか、ある種の特異タンパク、ペニシリン抵抗性、醗酵能力その他についても転換がみられ、いずれもDNAが主役を演じている。しかもこのDNAというのは、それが外から菌体に入りこんで突然変異をおこさせるのである。

また、インフルエンザ菌 *Hemophilis influenzae*、枯草菌 (*Bacillus subtilis*) などについても形質転換が知られ、しかも転換する形質は多種多様にある。DNAがどういうメカニズムで転換をおこさせるかは、今日もなお完全にはわからない。だがDNAが主役となっていることが確実なために、これをチャンスとして、DNAの研究がさかんになってきたのである。

遺 伝 子 の 構 造

特定染色体の特定の部位に変化がおこると、それに対応してその生物の形質にも変化があらわれる。たとえばショウジョウバエの第Ⅰ染色体のCO*=57.0という位置にある縞模様が重複していると、この虫の成体では複眼が異常に細い「Bar」という形質をとって現われる。また、第Ⅱ染色体のCO=107.0の位置に異常があると、翅の基部に黒い点が生じ、体色がオリーブ色になる。したがって、特定の遺伝子は特定の染色体上の特定の位置に座(locus)を占めると考えられ、その位置の性質をくわしくしらべた結果、どうしてもそれはDNA以外のものではない、と判明した⁵⁾。そこで、こんどはDNAの分子構造の研究が、あちこちで始まった。これを今日みとめられている構造としてあばき出したのはケンブリッジ大学のWatsonとCrickの共同研究であった。だがおもしろいことに、かれらは自分自身の実験によって解明したのではなく、もっぱら他の研究者の論文を深く

比較研究して、もっとも妥当なDNAの構造を考え出したのである⁶⁾。その論拠となったものは、DNA溶液の粘性、光散乱、分子の電顕像、酵素分解、塩基分析、X線解析などであった。かれらの結論によると、DNAはペントースとリン酸が交互に重合した糸状体に、ペントースの1位にアデニン(A)、チミン(T)、グアニン(G)、シトシン(C)の4塩基のどれかが付いて生じた長いストランドが、2本相対してラセンに巻き、一方のストランドの塩基と他方のストランドのそれとが、水素結合で相対している。そして、AとT、CとGとの割合は、それぞれ1:1であることから、おそらくAに対してはT、Gに対してはCが水素結合していると考えられる。このラセンの半径は10Å、ピッチは34Åである。

このDNA模型は、今日の化学および生物学で常識となっているから、ここで改めてのべるまでもない。要するに、いまや遺伝子の正体はDNAという明確な物質として浮かび上がったのである。ここから、さまざまな事実が容易に理解できるようになった。

*COはcrossing over(交叉)価、morgan単位ともいう。

遺 伝 子 の 増 殖

遺伝子は一般にきわめて保守的に増殖する。たとえば一群のゾウリムシは、分裂増殖するが、そのままだと何代たっても同じ性質のゾウリムシしか生じてこない。また一本の植物体の枝を切りとって、さし木をすると、どの枝からもおなじ木ができる。これはつまり、体のどの細胞にもひとしい遺伝子の一組が分布しているからにほかならない。ということは、この木の種子、さらにさかのぼって、卵細胞に起源する同一体の全細胞がおなじ遺伝子の一組みをもつからと考えられる。こうして、細胞から細胞へ遺伝子は自身を改革することなしに、保守的な増殖をつづける。とはいえ、自然界には生物の進化があり、現実にはしばしば遺伝子の変化による突然変異も

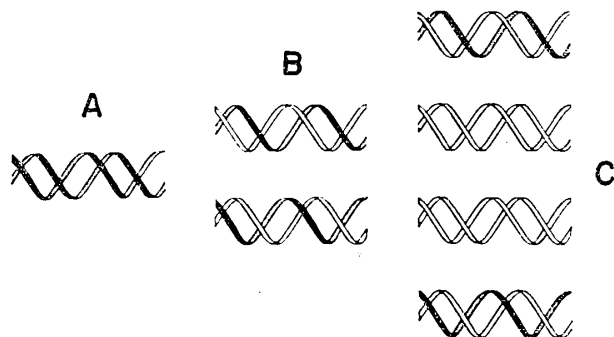


図1 Meselson and Stahlによって示されたDNAの増殖、1代目DNA(A)から生じた2代目(B)、3代目(C)の中に最初のスランドが含まれていくありさまがわかる。

みられる。しかも、同一体の内部で、植物では枝変わり、動物ではカイコの“まだら”のように細胞群の遺伝子突然変異もおこる場合がある。これらは遺伝子の革新的増殖によるものである。だがこの革新的増殖の生ずる率は非常に少い。こうした増殖は DNA の構造から理解できるものである。

DNA の一部を、塩基配列だけについて

—ATGGC—……………(1)

—TACCG—……………(2)

のように書いてみる。つまり(1)と(2)と2本のストランドが対をなしているとする。増殖のときは、各塩基が対をなす相手の塩基をあらたに対をなして配置して

—TACCG—……………(3)

—ATGGC—……………(1)

—TACCG—……………(2)

—ATGGC—……………(4)

のように(3)と(4)をつくり、中央の横線で分離して2個の DNA ができる。(3)は(2)と同一、(4)は(1)と同一だから、DNA は完全にひとしい構造の2分子に増殖したことになる。

ところが、もし(1)あるいは(2)の塩基の一部が何かのはずみで変成すると、つぎに生ずるストランドの塩基がまちがってくる。X線、紫外線、亜硝酸、各種の発ガン剤などはその原因となる。これは突然変異の一種にほかならない。たとえば HNO_2 は酸化的脱アミノ反応をおこさせる。したがって、これが細胞内に侵入すると、DNA の塩基うちの、アデニンの NH_2 が OH に変化してヒポキサンチンになりうる。同様にシトシンがウラシルに、グアニンがキサンチンに変わる。そうすると、

—ATGGC—

—TACCG—

という DNA が、その一部を変化して

—HTXGC—

—TAUUG—

などとなる。Hはヒポキサンチン、Xはキサンチン、Uはウラシルを示す。これが増殖するとまるでちがった DNA ができる。

上に示した正常の増殖にあたって、新しく生じた DNA のうちでも、その片方のストランドは古い DNA から由来したままのものである。つまり最初のストランドである(1)と(2)はそのまま新 DNA の中へ入っていく。したがって、もし最初の DNA をアイソトープでラベルしておけば、新 DNA の放射能は古い DNA のその半量だけを含むはずである。実際にその通りである。この実験は二つの方面からなされた。一つは ^3H ラベルした DNA の増殖の前後におけるラジオ・オートグラフィーであり、ソラマメ *Vicia faba* の根端細胞について行な

われた⁷⁾。この場合は、染色体の放射量が増殖の後で半減する。もう一つの実験は、大腸菌 *E. coli* で、まず菌を ^{15}N 培地で培養し、その DNA にこれを取りこませ、つぎにこの菌を ^{14}N 培地にうつす。すると世代を経るにつれて新しく生ずる DNA は ^{14}N でラベルされる。そこで超遠心力によって ^{15}N と ^{14}N とのわずかの比重の差を利用して両者を分けると、最初の DNA は $^{15}\text{N}/^{15}\text{N}$ のように両ストランドとも ^{15}N からなり、2代目の菌では $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ のように、片方のストランドのみが ^{15}N をもち、3代目の菌では、その DNA の半量が $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ で、他の半量は $^{14}\text{N}/^{14}\text{N}$ となっていることがわかった。したがって、ここでも最初の DNA のストランドは、何代たっても保存されていく⁸⁾。つまり新しく DNA ができるときには、片方のストランドは古い DNA のストランドをそのまま、受けつぐのである。この結果はまた、メンデルの法則を証明するものである。

こうして DNA は自己と同一のものを作る。これが生物の種の安定な原因の一つとなっている。しかしまた、ときには塩基をまちがって取り入れることにより、以前と異なる DNA をつくって突然変異する。

文 献

- 1) 田中義磨 遺伝学のあゆみ(篠遠喜人編)裳華房 (1967)
- 2) Griffith, F. J. Hyg. Camb. **27**, 113 (1928).
- 3) Avery, O. T. et al. J. Exp. Med. **79**, 1137 (1944).
- 4) McCarty, M. et al. Cold Spr. Harb. Symp. Quant. Biol. **11**, 177 (1946).
- 5) Caspersson, T. Naturwiss. **29**, 33 (1947).
- 6) Watson, J. D. and Crick, F. H. Nature **171**, 964 (1953).
- 7) Taylor, J. H. Genetics **42**, 515 (1958).
- 8) Meselson, M. and Stahl, F. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **44**, 761 (1958).

新 発 売 品
血清コレステロール測定
試薬<シカ>403
〔ズルコウスキー改良法〕発色液
250ml (50回分) 標準液は
¥ 2,300円 パーツで発売

本品は Liebermann-Burchard 反応を利用したもので、除タン白・抽出の操作を行わず、操作は簡易迅速、しかも微量検体で測定できます。

一段階の測定操作、優れた再現性、発色後の褪色や、血清中のビリルビンによる影響もほとんどみられません。

犯 罪 と 分 析 化 学 (IX)

科学警察研究所 丹 羽 口 徹 吉
主任研究官 医学博士

J. 塗 膜 片

最近“交通戦争”とまで言われるほど交通事故による災害が増加しつつある。特に自動車対人間の事故はわれわれ一般市民の身近にまで及んでおり、痛ましい事例は跡を絶たない現状である。このなかで、いわゆる「ひき逃げ」の例は最もいまわしい犯罪であるが、その際容疑者の捜査にあたっては現場にのこされた「もの」が唯一の手がかりとなることは他の刑事犯の場合と同じである。車対人の衝突があった場合、現場や被害者の着衣などに必ずと言っていい程のこされている「もの」がある。それは自動車々体の塗膜片ないしは塗料の擦過痕である。もちろん、車対車、あるいは車対他の物、例えば電柱とか建造物の場合でも同様で、被衝突体が堅く、車の速度が大であればのこされる「もの」は多くなるであろう。時としては、2～3ケの1mm×1mm以下の大きさの塗膜片や、着衣に付着した数mm角の塗料痕が問題となり、鑑定を要求されることがある。この際、容疑者と目されるものがすでに検挙されている場合は、現場にのこされた「もの」と、その容疑者の車の車体から得られる対照の塗膜片とを化学的に比較してそれら相互の異同識別をおこなうことが必要になってくる。そしてそれらの結果を、容疑の真否を明らかにする一つの有力な手がかりとするわけである。しかしながら、容疑者が不明の場合は、その「もの」からどんな種類の車であるかをできるだけ詳しく明らかにすることが望まれる。このように一般の化学的常識では一見困難とも、不可能とも考えられる問題を、分析化学的知識を駆使して何とか一歩でも真実に近づけ、真実を明らかにするよう努めることがこの面にたづさわるわれわれの責務である。

さて、一般に塗膜とは、塗料を物の表面に塗布し、ある時間乾燥固化して得られる皮膜であって、物の表面を保護すると同時に美化する役割を果たしている。自動車車体の塗膜を成分的にみると、その主要素は、ニトロセルローズや各種の合成樹脂であり、その他副要素として可塑剤、乾燥剤、乳化剤、重合剤などがあげられる。また、色を与えている成分は顔料で、色顔料、体質顔料、サビ止め顔料などその種類が多い。そしてこれら各成分からなるものに流動性を与えるため、塗膜助要素として溶剤や希釈剤が含まれ塗料となっている。

次に、これら塗膜片の検査方法を述べる前に、塗装工程の概略について説明する。一般的に自動車に限らず、金属体面の塗装には一種の塗料を一回ぬるだけで目的を

達することは稀で、下塗から上塗まで何回かぬり重ねるのが普通である。即ち、まず密着作用と、防錆作用をもった下塗塗料、主としてフタル酸樹脂塗料を塗装する。このものはアルキッド樹脂塗料とも呼ばれ、油変性、ロジン変性、フェノール変性、アルキッド樹脂などが密着力の点ですぐれているため自動車の下塗塗料として用いられている。次いで、表面の細かい凹みを修正するためパテ付けをし、さらに塗料としては色の定着をよくするために中塗塗装をおこなう。このために主として用いられるものはメラミン樹脂塗料で、前述のアルキッド樹脂と混合して用いると、密着力、光沢、硬度、耐薬品性などの面で非常にすぐれており、メラミン・アルキッド樹脂またはアミノ・アルキッド樹脂と呼ばれている。最後に中塗塗装の上にハイソリッドラッカーや先述したメラミン系の樹脂塗料を上塗塗装として2～3回塗装する。ハイソリッドラッカーとは、ニトロセルローズ、樹脂、可塑剤を溶剤に溶かしたもので、こゝに用いられる樹脂としてはフタル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂などが用いられ、通常ニトロセルローズの2～3倍量配合されている。これらのものは一回ぬりの膜厚が厚く、付着力、光沢などがすぐれている。また色彩については、通常2～5種の顔料が配合され、年々販売される車について標準色が幾種類か選定されているようである。

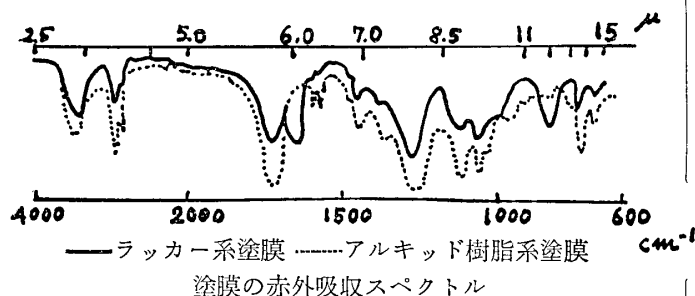
このような塗料および塗装工程は各自動車製造会社独自のものであり、また同一会社でも車種によって塗料、塗装手段、顔料などが異なることはもちろんである。したがって対照資料として自動車製造会社の各車種について標準色の塗装を施した塗膜を収集しておけば、後述する検査法により分析をおこない、現場にのこされた塗膜片からある程度問題の車の車種を鑑別することも可能となってくる。

自動車の場合、中古車、もしくは何らかの事故によって塗膜がはがれた車は、ラッカーや、ハイソリッドラッカーを全面的もしくは部分的に用いて塗膜を補修することがある。したがってこの点は車種の鑑別や、対照の塗膜片を採取する場合にも充分考慮しなければならないことである。

塗膜片の検査にあたっては、まず色、光沢、表面の状態を肉眼的にさらに顕微鏡下で観察する。この際、低倍率の立体顕微鏡または反射顕微鏡を用いると塗装時に生じた気泡やガン肌の状態、また塗装以来の老化現象など、その車に特有な所見が得られる。次に、同じ方法で

塗膜片の断面を鏡検し、断面の厚さ、層の数、層の色、ぬり重ねられた層の順序などを細かく観察する。先に略記したように自動車の塗装は数回重ねておこない、しかもその都度色が異なるので、この断面の検査によりかなり詳しく自動車の種別を推測することができる。また、対照資料がある場合は、それらの異同識別を判断する一つの有力な手段となり得る。しかし、実際には塗膜片は極めて細かいことが多いのでそのままの状態では断面を観察し得ることは少ない。このため、塗膜片を可塑性樹脂中に埋めこみ、固めた後、砥石や研磨紙で塗膜断面が平滑に表われるよう研磨する。この場合、塗膜片が樹脂中に確実に固定されておれば、研磨することによって塗膜片断面の像がくずれることなく、極めて鮮明な断面像を得ることができる。

次に塗膜片に、エーテル、アルコール、石油エーテル、ベンゼン、酢酸エチル、アセトン、メチルもしくはエチルセルソルブなどの有機溶媒を加えて顕微鏡下で観察すると、塗膜片の膨潤の状態、崩壊の状態、色の溶出してくる状態がわかる。また、さらに溶液と、不溶性の沈澱物について、溶媒を揮散せしめた後それぞれの赤外吸収スペクトルを測定することもできる。いずれの溶剤にも不溶のときは、試料をそのままよくすりつぶして微粉とし、臭化カリウム錠剤を製して赤外吸収スペクトルを測定する。ここで得られる吸収スペクトルは展色剤の吸収に顔料の吸収が加わったものであるが、種々の樹脂系の塗膜片についてそれぞれの特長を確認することができる。一例としてラッカー系塗膜、アルキッド系塗膜の赤外吸収スペクトルを示す。



また、有機溶媒に不溶の部分、もしくは塗膜片をそのまま微粉にしたものについて、発光分光分析をおこない、塗膜片に含有されている顔料の金属成分を比較することができる。この場合、土やほりこりによる汚染で、Al, Mg, Ca, Si, Fe などが検出されることが多いので注意を要する。その他、硫酸や硝酸などの酸および、アンモニア水や20%水酸化ナトリウム溶液などのアルカリを加えてその膨潤、崩壊の状態を観察することも重要である。

K. ガラス片

ガラス片も主として自動車による交通事故の際、現場

にのこされる「もの」の一つである。したがって、現場に散乱しているガラスの破片と、容疑のある車のガラスとの同定を問題にされることがしばしばで、多くの場合、試料となるものはガラス片であるか、または細粉の状態になっている。こう言った面で、それらの検査法も独自のものが考案されている。

最も一般的には、まずガラス片もしくは細粉の比重の測定、屈折率の測定がおこなわれている。比重の測定は、浮遊法によることが多く、ヨウ化水銀のヨウ化カリウム飽和水溶液と水とを混合してガラス片が浮上も沈降もしないような混液をつくり、この混液の比重を測定することによってガラスの比重を求める方法がおこなわれている。ヨウ化水銀のヨウ化カリウム飽和水溶液は、比重最高3.0のものを得ることができるので、適宜これを水でうすめることにより目的を達することができる。また屈折率の測定は鉱物学的方法によるもので、細粉にしたガラスの一部をスライドガラス上にとり、屈折率測定用の液を滴加してガラスの細片を完全に浸し顕微鏡下で観察する。今、ガラスと液の屈折率が異なるとすると、ガラス片の周縁には明かるい帯(Becke line と呼ばれる)を生ずる。この時、顕微鏡筒を微に上げるとすると、この明るい帯は屈折率の高い方へ移動し、逆に下げると屈折率の低い方へ移動する。この現象をもとにして、ガラス片の輪郭が全く見えなくなるよう屈折率測定用の液を混合して混液をつくり、この混液の屈折率を屈折計で測定してガラスの屈折率とすることができる。測定用の液としては、通常、トルエン ($n_D^{20}=1.4957$)、ベンゼン ($n_D^{20}=1.5017$)、クロロベンゼン ($n_D^{20}=1.5250$) およびニトロベンゼン ($n_D^{20}=1.5526$) が使用され、これらを混和して測定に用いる。

また、発光分光分析によってそれぞれのガラス中に含まれる成分元素を確認することも重要である。ガラス片を、めのう製の乳鉢で微細な粉末とし、汚染を除くため濃塩酸および水でよく洗い、乾燥して発光分析の試料とする。その他ガラス片中の Na, K, および Ca などについて発光分光分析によりそれらの含量を知り、異同識別をおこなう方法についても検討されている。²⁷⁸⁾ 即ち、ガラス片を微粉とし、先の場合と同様よく洗滌して白金皿中で HClO_4 と HF とにより加熱溶解せしめ、蒸発乾固する。ガラスの種類によってはこの操作を2~3回くりかえし、最後に希塩酸々性の液に溶かして一定容とする。この液について発光分光分析により Na, K はそのまま、それぞれ $589\text{m}\mu$, $768\text{m}\mu$ で。また Ca は Na の影響を除去するため、一たん蓆酸塩として分離した後、 $554\text{m}\mu$ で定量する方法があげられている。

文 献

278) 山村, 丹羽口: 科学と捜査 9, 167 (1956)

《科学随談》

頭 髪 を 語 る

岩手県衛生研究所化学部長 医学博士 佐 藤 彰

1. 頭 髪 と 世 相

「みどりなす黒髪」「カラスの濡れ羽色」などと昔から美容的要素として頭髪の価値は大きい。解剖学的には髪の毛、即ち頭髪と毛髪とは判然と区別されており、頭髪は頭蓋骨上皮を覆っている毛のことで、毛髪とは人体の殆んど全面を覆う毛の総称である。戦前の女性は黒髪の長さを誇ったものだが、戦中戦後は「パーマントは雀の巣」とさわがれた電髪が大流行し、みどりなす黒髪をバッサリと断ち切り、みるみるうちに男性化してしまった。しかしショーペンハウエルの曰く「髪長ければ智慧短かし」を裏返せば戦後の女性は男女共学制によっても相当頭がよくなったわけである。一方丸坊主だった男性諸君は戦後の平和ムードの波にのり、トンボの眼のようにテカテカの長髪が自然となり、子供でもイガ栗坊主の姿をみることがめずらしい昨今である。グループサウンズのおカッパ頭がブラウン管にクローズアップされるたびに世の中が変ったものだと思つて戦前派も多い。

世は正に性の転換時代!!である。男性は女性化し、女性は男性化する。このことは筆者がここ数年来、生化学的研究の目的で頭髪を実験材料とすることがしばしばあり、実際に頭髪の太さを計測した実感である。頭髪の太さは人によって異なるが男性は $0.07 \sim 0.1\text{mm}$ 、女性は $0.04 \sim 0.07\text{mm}$ が標準とされているが、男性にはしばしば 0.05mm というカ弱い毛があると思えば女性には 0.1mm もある剛毛が認められ、生理学的に男女の性転換?がその服装と相俟って外見的にもいよいよ深刻化したと思つてわけである。頭髪は実に世相をきびしく反映するものである。

2. 毛 髪 の 生 理

(種類) 頭髪、毛髪の相違点については前述したがその種類は眉毛、睫毛、鼻毛、髭などが上部にあり、腋毛、恥毛、スネ毛などが下部にある。毛の太さは人によって異なるが、概して恥毛、髭が最も太く次に腋毛、鼻毛、頭髪、眉毛がこれに続いているようである。

(形状) これも個有であり、人種によってその横断面が扁橢円形、卵橢円形を示すといわれ、頭髪の湾曲状態は直毛、波状毛、ちぢれ毛に大別され、日本人の90%は

直毛である。

(毛の数) 頭髪の毛の数はフルオルト氏によると約8万本で 1cm^2 当り 150~300 本でその他の部分の数は2万本といわれている。

(色調) 毛の色は個人によって違ふ外、人種によって皮膚の色と同じように変っている。頭髪は皮膚と同じくメラニン色素を含み、その多少によって淡黄色から黒色まで種々な色相を呈し、人種的な差が著しい。頭髪の色は小児では淡く、年令と共に濃くなるが、毛の太さも増すので色素の濃度が増加するかどうかは簡単に云い切れない点がある。年を取ると白髪になるが、これは毛の栄養が不足して色素が消失したもので銀色に輝やくのは毛質中に発生した微細な気泡のためで、これは過酸化水素が分解して生じた遊離酸素とも云われている。

(成長と脱落) 毛髪が一日に成長する長さは頭髪では平均 $0.2 \sim 0.3\text{mm}$ (1ヶ月約 9mm) 髭が $0.4 \sim 0.3\text{mm}$ といわれ、昼間より夜間の方が成長度が速く、春の方が秋冬よりも幾分よくのびるという。これらの生長度が $1/10$ にでもなれば世の理髪店は生活権をおびやかされることになる。次に頭髪は一日に何本位抜けるかということは年令、季節その他種々の関係より一定しないが 30~120本位といわれ、ピンクスによると一本の毛の寿命は2~3年である。動物では周期的に毛の抜けかわりがあるが人間にはこの現象はなく、一般に秋は木の葉ばかりでなく、脱毛がはげしいといわれている。

(頭髪と感情) 頭髪の栄養は神経的にも影さうされることが多く、非常に心労した人では年よりも早く若白髪になる。昔、木の樽の中に入れられ、ナイヤガラの滝ツボに投げ込まれた男が恐怖のあまり、樽からひっぱり出された時は一夜にして白髪となっていたという話はよくこの事実を裏書きするものである。また頭髪は激怒によりさか立つともいわれ、昔から怒髪天をつくという諺の通り感情が強く支配する。また生理学的にも毛髪は皮膚面に斜に生えており、真皮の中には立毛筋があり寒冷によってこの筋肉が収縮すると斜の毛が直立して鳥肌となる。頭髪は身体の一部であり身体とならんで何等かのつながりを持つとする信仰や習慣がある。建築の棟上げに立てる魔よけの弓矢に頭髪をそなえたり、船霊の神体の一つにしたり、神仏に祈願する者が己の頭髪を切って

そなえたりする習慣は全国的にも広く見られるものである。

3. 頭髪と犯罪

頭髪は犯罪解明の決め手ともなる。犯人不明の殺人死体の手にしっかり掴んでいた一本のかみの毛、または疑問の凶器に付着していた2、3本の頭髪、或いは殺人現場に遺留した一本の頭髪というような場合、法医学上、裁判化学上有力な決め手になる場合がしばしばある。このような時は先づ第一に個人識別が重要なファクターになるわけで人種別、性別、年齢別、職業別などについて科学的に把あくする必要がある。次に参考までに識別法を簡単にのべよう。

〔人種別〕 頭髪について長さおよび末端の形状などについてある程度の根拠が得られる。毛は溶解させて化学的反応により男女頭髪を識別する方法、例えばマンガンの含量測定など……（放射化分析）。毛幹の幅及び毛髓の幅などによる鑑別法なども発表されているが、法医学的な実用に適するまでには至っていない。

〔職業別〕 附着物質、例えば油脂、金属粉、有機性物質などがあればある程度鑑別し得る。筆者はかつて裁判化学上の鑑定で女性頭髪を調べた時、著しい銅を検出し、これが特定職業の女性が使用する髪にふりかける金粉であることを証明し、犯罪者割り出しに一役を演じたことがある。いづれにしても一本の頭髪を追って事件記者ならぬ鑑識Gメン（薬学系技術者が多い）が活躍していることを記憶して欲しい。

4. 頭髪を科学する

〔重金属中毒と頭髪〕 1953年南九州の熊本県水俣市に発生した工場廃水中に含まれている有機水銀が原因であった水俣病、つづいて1958年世界的に有名となり、日本の食品衛生史に一大汚点を残したFM印粉乳の砒素中毒事件、また最近では新潟県阿賀野川流域に発生した第二の水俣病、富山県神通川流域に特異的に発症したカドミウム金属が原因と思われる「イタイイタイ病」など大きな公害問題として世間の注目を浴びる事件が相次いでいる。これらの場合その原因物質がいづれも有害性金属の水銀、カドミウムなどでそれらの究明に一役買っているのが患者の頭髪である。頭髪は同じ目的で実験材料とされる血液、尿などに比較すると、腐敗することもなく保存性に富み、採取も容易なため有用な材料となる。頭髪中に金属類が含有されるメカニズムは頭髪を構成する蛋白質中に存在するSH基の水素が金属によって置換されMe-Sを形成するといわれている。人間は生活環境の中から空気、飲食物に含まれる各種微量金属を体内に摂取し臓器では肝臓に、皮膚では特に頭髪、爪などに特異的

に蓄積されることは学問上の定説であり、筆者らの分析データによっても実証されている。このことから頭髪中の金属成分を把あくすることはその人の生活環境の影響を察知でき、また逆に金属中毒の予防方策の一つとして体内における中毒発症源の役割を演ずる有害性金属量を速やかに探知することが急務で頭髪分析は健康保持上重要な課題を提供するわけである。筆者は某市の鉛、マンガン精錬工場の作業員100余名を対象に頭髪、血液中鉛、マンガンの定量を実施しその結果職場環境の劣悪な条件を裏書きする高濃度の金属を頭髪中より検出し、労働衛生上重要な意義付けを提供した。被検者に何等苦痛を与えることなしに採取し得る頭髪は大へん貴重な実験材料である。

〔頭髪中の微量金属〕 東京医科歯科大の野沢氏の報告によれば頭髪中の微量金属元素は少くとも13種以上よりなるといわれる。その元素を列挙してみるとケイ素(Si)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、マンガン(Mn)、アルミニウム(Al)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、鉄(Fe)、鉛(Pb)、錫(Sn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、燐(P)などが発光分析により認められている。筆者はこの外衛生化学領域より砒素(As)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)なども分析しており特に公衆衛生上有益なデータを提供している。

〔微量金属分析法〕

試料の採取法……頭髪の微量成分は部位によって多少相異があるといわれ、厳密な分析の場合は前頭部、側頭部など一定にすべきであるが、採取の容易さよりすれば理髪店で散髪する時の男子では「スノ刈り」の頭髪を採取して十分その目的を達することができる。一人分は必ず一枚の封筒に入れ、試料番号、住所、氏名、年齢、性別、職業を記入する。なお男女散髪前によく洗髪することが必要条件になる。

〔試料量〕 普通は1～2gあれば十分であるが、特に砒素などの分析にはさらに1gを必要とする。

〔洗滌方法〕 採取された頭髪はそのまま分析することはできない。その理由は金属微量成分は空気中にも広く存在し、常に頭髪の表面に付着しているので分析値に大きな誤差を与えることがある。例えば印刷工頭髪中の鉛を分析する際、洗滌が不十分であると外面付着鉛のために頭髪中に含有される真の鉛量より数倍高い数値が得られ分析は完全に失敗する。洗滌には昔は石鹼水、温湯、エーテル、アセトンなどを用い頭髪に付着している塵埃や油脂類などを溶解除去していたが、筆者は2%ラウリル硫酸ナトリウムの温湯液中に頭髪を1時間以上浸漬したのち温湯で反覆洗滌し、定量用紙に挿んで水分をよく除いたのちフランシ器(37°C)中で一昼夜放置し乾燥させる方法によっている。この方法によれば一日で多数の検

体を処理することが容易である。なお水洗する場合頭髮をステンレス製（100メッシュ以上）の金あみを用いて浮上頭髮片を捕獲するとロスが少なく好都合である。

（頭髮の分解法）頭髮をそのまま分析するのは非破壊分析である放射化分析法以外は困難で、電気炉を用いる乾式灰化法か、強混酸による湿式灰化法によらねばならない。即ち頭髮の蛋白質と結合している重金属成分を無機化すると共に溶解性とする必要があるからである。この方法は測定成分の種類により使い分けるもので例えば鉛、砒素などは成分の揮散を防止するため湿式法により行い、鉄、マンガンなどは電気炉による分解が迅速性がありよい結果が得られる。東京薬大の三雲教授などは頭髮などを材料として砒素の分析を行う場合、硝酸マグネシウムの添加により電気炉灰化操作による損失を防止している。勿論灰化温度は $450 \pm 10^\circ\text{C}$ で一昼夜放置し灰化を完了させる。湿式分解法は頭髮に限らず一般に有機物質を壊機する場合昔から行われている方法であり、酸は強酸である硫酸、硝酸、過塩素酸が使用され、稀には塩酸を用いることもある。頭髮 1 g に対し硫酸 5 ml、硝酸 20～30 ml 位必要で、能率よく分解するにはドラフトチャンバー内にフラスコヒーター（6本架）を入れ、一回に6試料を処理する。筆者は最近硫酸の代り過塩素酸を用い、さらに過酸化水素を添加することにより著しく分解時間を短縮させ得ることが実験的にわかったので概略説明する。よく洗滌乾燥された頭髮を 200 ml のキールダルフラスコに純水約 10 ml を用いて洗い込んだのち混酸（過塩素酸 1：硝酸 2）5 ml を加えて加熱し、沸とうし始めたら火力を弱め、暫らく NO ガスの発生が止むまで加熱をつづけたのち酸液が少し暗色になってきたら一旦火を止め液温が低下したらポリ製噴射瓶から過酸化水素液（1：1）を少しづつ滴加し激しく発泡させつつ火を点じ加熱を続行この操作を 2、3 回繰返すと液が濃厚となり白煙（過塩素酸）が生じ、液の色が無色となり分解が完了する。この方法によると 6 試料が 30 分たらずで終り、従来の硫酸法に比較すると $\frac{1}{3}$ の短時間である。

頭髮中各金属分析法……前述した如く頭髮中に含まれる金属は種類が多いがその含量は割合微量なため感度の優れた分析法によらねばならない。現在まで行われている各元素の分析法を表-1に掲げる。表中比色分析法とは検液に試薬を加えて発色させ分光光度計を用いて測定されるもので微量のものが扱えるがいづれも各元素毎に各個反応のため特に操作が複雑なのが欠点である。次にその他の分析法としてカルシウムの E. T. A 試液を用いる滴定法、カリウム、ナトリウムの測定に用いられる炎光光度法、鉛、カドミウム、銅などの微量金属を定量するためのポーラログラフ法などが挙げられる。ポーラロ法は比色法や炎光光度法に比し感度が劣るため試料

表-1 頭髮中各金属分析方法

検出元素	化学記号	比色分析法	その他の分析法	原子吸光法
ケイ素	Si	モリブデン酸法		○*
カルシウム	Ca		E.T.A-NN法	◎
マグネシウム	Mg			◎
マンガン	Mn	過ヨウ素酸法	ポーラログラフ法	◎
アルミニウム	Al	アルミノン法		◎*
ナトリウム	Na		炎光光度法	◎
カリウム	K		炎光光度法	◎
鉄	Fe	オルトフェナントロリン法	ポーラログラフ法	◎
鉛	Pb	デチゾン法	〃	◎
錫	Sn		〃	○
銅	Cu	デチールデチオカルバメート法	〃	◎
亜鉛	Zn	デチゾン法	〃	◎
燐	P	モリブデングラウ法		×
砒素	As	〃	グットツアイト法	○
カドミウム	Cd	デチゾン法	ポーラログラフ法	
水銀	Hg	デチゾン法		○

* N_2O バーナー使用

が多く必要とするが筆者は1964年頃まではこれらの方法を駆使して頭髮分析を実施した。表中右端の原子吸光法は1961年以来世界的にも無機元素分析法として脚光を浴びている分析法で、わが国でもここ2、3年の間に特に生化学や衛生化学の領域で爆発的人気を博しつつある。筆者はここ4年来、頭髮、血清、尿などを試料として広汎な分析化学的研究を行っている。本分析法の特徴としては簡易性、迅速性、正確性という分析化学の三大要素を十分に満足させ得るもので頭髮などは少量で各種元素を次々と分析可能である。酸分解を完了した試料液を純水で一定容量としたものについて、K, Na, Ca, Mg, Zn, などは検液をそのまま原子吸光装置に導入定量可能で、Fe, Cu, Mn, Pb, Sn, Cd などは検液 p. H を約3としたのち 1% A. P. D. C 2 ml を加え金属を錯塩としつて M. I. B. K 3～5 ml に転溶させたのち有機層を原子吸光装置に導入すれば極微量元素も一回の操作でホローカソードランプを替えるのみで次々と定量が容易である。表中◎印は容易に定量できるもの、○印は可能なもの、×は不可能な元素である。原子吸光の原理

は試料溶液を霧状とし炎光部 (Burner) に導くと、試料中の元素は熱解離 (2,300 ~ 3,000°C) により原子状となり、このフレイム中を各元素特有の共鳴線と同じ波長 (Zn ならば 213.9 mμ, 鉛では 283.3 mμ) を持った光を通すと、試料中の濃度に応じた光が吸収され、この吸光度を測定して定量分析を行うものである。次に筆者が実際にこの分析法によって実験を行ったデータを参考までに掲げてみよう。表-2 は某鉛精錬工場従業員33名の頭髪を採取し行なったもので簡易法として乾式灰化法により得られた灰分 (頭髪約1 g) を0.2N 硝酸 3.0 mlを加え硝酸鉛として溶解したのち遠心分離し上澄液を直ちに原子吸光法に導入したものである。

その結果被検者の半数以上は正常値の5.08~18.24倍の多量の鉛を頭髪に蓄積しているわけで今後の労働衛生分野において慢性金属中毒予防対策をよりよく前進させ

表-2 某鉛精錬工場従業員頭髪中の鉛量 (μg/g)

	例数	年齢	経験年数	鉛量	倍率
対 照	10	28	0	9.50	1
低濃度群	14	31	2	10.88	1.14
中濃度群	11	33	2	48.23	5.08
高濃度群	8	35	2	173.28	18.24
工場総平均	33			70.42	7.41

表-3 某マンガン精錬工場従業員頭髪中のマンガン量 (μg/g)

No.	マンガン含量	No.	マンガン含量
1	7.18	16	13.58
2	4.62	17	14.95
3	5.97	18	5.99
4	6.85	19	11.95
5	5.67	20	5.25
6	7.34	21	35.70
7	10.50	22	11.60
8	8.09	23	38.20
9	15.22	24	20.36
10	16.83	25	7.00
11	9.17	26	41.86
12	11.40	27	52.33
13	5.94	28	11.39
14	4.16	29	20.83
15	5.94	30	39.29

◎対照 (30例) 最高4.0, 最低0.3, 平均 1.7
最高 52.33 平均値 15.17 (8.9倍)
最低 4.16

なければならぬことを物語っている。次に某市マンガン精錬工場従業員30名について頭髪中のマンガン蓄積量を調査したデータを表-3に掲げる。

その結果対照群のマンガン量 (30名平均 1.7 μg/g と比較すると異常であり、頭髪蓄積量からその工場の労働衛生管理状況の不備が察知でき今後の労働衛生のあり方に再考せねばならない問題点が明白に浮きにされてゆく。

以上で簡単ながら原子吸光による応用例の一端を紹介したが今後は産業公害にもとづく健康に及ぼす影響を把あくするため地域住民の頭髪を採取し水銀やカドミウムを始め、大気汚染の被塵影響調査の一環として各種の頭髪に蓄積される有害金属の追究は現代社会に対するわれわれ衛生化学者に与えられた責務であると思う。

5. 頭髪は語る

前述した通り頭髪は毎日 0.2~0.3mm と永久に伸びて行く。頭髪こそはその人の生活環境を適確に示唆してくれる。東京大学薬学部の浮田教授らの研究によると人間頭髪中の水銀量が居住環境によって著しい差異が認められることを指摘している。即ち海外に長期間留学している日本人の帰国時の頭髪中水銀量は、国外在住者の平均 (1.89±1.47 p.p.m Hg) と大差はないが、帰国後次第に増加し、1年から2年後には国内在住者の平均 (6.0±2.88 p.p.m Hg) とほぼ同じ値に還元するという興味ある報告がある。次に女性の長髪約12cmの束をセロファンでまらめ、カミソリで1mmの長さに12サンプルを調製し (1年間分) それぞれについて水銀その他種々の微量金属を測定するとその人の一年間の生活環境 (金属汚染) が把あく出来るとの報告があるがいづれにしても大へん興味のある問題を提供してくれる。それでは一体頭髪の微量金属成分の経月変動は如何という質問に対しては残念ながら文献的には見当たらないので筆者自らの頭髪について昭和36年9月から同37年8月まで1カ年間、理髪店において直接採取した貴重な検体を一括分析を行ない、得られたデータを表-4に掲げよう。この結果鉄、銅は殆んど経月変動が認められず、亜鉛については多少の差異は認められるが全体として十分研究材料の基礎データとして利用し得ることを知った。頭髪は語る最後に筆者が現在まで数多くの頭髪分析を行なった結論を次に述べてみると、

- 1) 一般成分としては Ca が最も多く、次に Na, K, Fe の順であり、特殊成分としては Zn が最も多く、次に Cu, Mn, As の順であった。
- 2) 性別について考えると Kを除いては男子より女子がいづれも含量が多く、特に重金属においては然りである。また Mn は女子にのみ多く、男子はいづれ

表-4 頭髮微量金属成分の経月変化 ($\mu g/g$)

月	元素	亜鉛 (Zn)	銅 (Cu)	鉄 (Fe)
9		262	19.9	17.6
10		209	18.8	11.3
11		214	20.0	14.4
12		203	17.1	13.2
1		233	18.3	11.0
2		220	18.8	11.0
3		279	18.6	13.0
4		205	21.3	15.3
5		193	18.8	13.2
6		198	19.0	14.5
7		220	18.5	15.1
8		218	19.0	13.2
平均		221	19.0	13.5
*		196	19.0	15.0
**		183	18.0	12.0

* 31~40 Age 含 20例の平均値

** 0~80 Age 含 180例の平均値

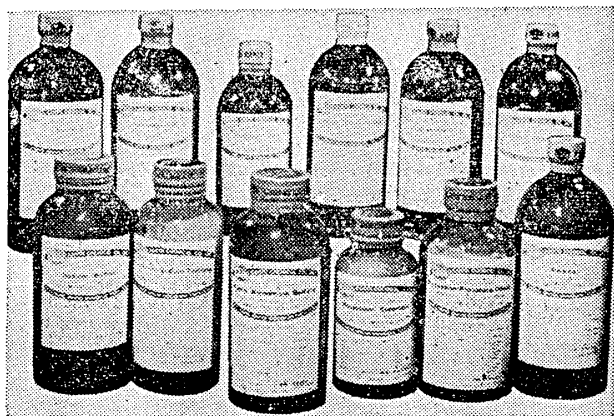
の年齢層においてもほとんど認められなかった。この傾向は地域差（内陸、沿岸部）による関係は認められない。

- 3) 年齢別にみると、女子は男子より年齢差が激しく中でも20~30才台にピークを認められるものに Ca, Zn, Cu, Mn などがあり、これは生理機能と何等かの関連性があるように思われる。また男子は一般に年齢差は少ないが高年齢になるにしたがい各金属量に漸減の傾向が認められた。
- 4) 地域差の点からみると K, Ca などは沿岸の方が内陸部より高率の傾向がみられたが、その他の成分については両地域間に大差は認められなかった。頭髮成分上より見ても男子より女子は何となく神経が鋭敏なためか複雑である。筆者はこの故に今後の公衆衛生学上の研究には専ら男性諸氏の頭髮のみその実験材料として取組んで行くことを記して随談を閉じたいと思う。生命の神秘どうぞ頭髮を大切にお願いする。
(文献省略)



高純度を保証する

Certificate of Analysis 試薬



製造ロット毎に
実際の検査成績
を表示してあり
ますので安心して
ご使用出来ます

ニ　ワ　ト　リ　ば　な　し

昭和大学病院 歯科医長 医学博士 園 江 稔

「随園随筆」で邦訳されている随園の著書に「子不語」いうのがある。子、孔子は鬼を語らないというのから、この本は中国の伝記妖怪変化の物語を集めたものである。今私は出先で本文をしたためているので、この本は勿論何んの参考書も手元にない。まるで試験場で答案を書いているようなもので、記憶をたどるだけなので具体的に欠けるのはやむを得ないし、読者に申し訳なく思う。

たしか前記「不子語」にあった話だと思うが、夏のさなか、某が長屋で閑居して、座敷の壁を踏まえて横臥していると、おもての方がやかましい。誰か、大勢で馳けて行く様子である。かいま見ると、大勢の鬼達が、ワッシュョイ、ワッシュョイとデモを組んで街の方へ進んで行くのだった。某は一番しんが殿にチョコチョコ走っていた小鬼を引っ捕へて家へ引づり込んで、問いつめた。はじめは黙否権を仕行していた小鬼もついに口を割って、我々はこれから街中に伝染病を流行らせに行く所だとぬかした。けしからん奴だ、打殺ろしてくれよう、という小鬼が涙を流し、命ばかりはと手を合せるので、こんな小鬼一匹退治したって大勢に変わりはあるでなし、命は助けるから、その疫病の治療法を教えろという、白毛烏骨の鶏の肝が効くと白状したという。

白毛烏骨の鶏とは烏骨鶏のことで、江戸時代からオコッケーと呼ばれて親しまれた鶏である。中風の薬だとされ、肉や卵が効くのは勿論だが、この鶏の啼声を聞いているだけでもよいといわれてきた。この呪いは現代でも生きていて、先年亡なられた丸山鶴吉氏が存命中、誰に聞いたかこの話を得て、私に烏骨鶏の斡旋をたのんできた。三羽番を御世話したがこの場合は採卵に加えて啼声を聞くにあったようだ。

婆羅門の説話にこんなのがあった。どこかの竹林に鶏の一群が住んでいたが、狸に襲われて次々と食われ、最後に一羽の雌だけが残った。この牝鶏年頃になったが相手がない。思いあまって鳥と通じて子供が出来た。啼声が鳥のようだが鳥ではなく、鶏のようで鶏でない。これは仏弟子の中で姿が僧で心が俗人のあるのを指して比喻した話だった。

日本でも似た話があって、ある在家にいつも入びたっている心臓強い坊主があったが、ある時この家に遠方から別な僧が来たので、いろいろ御馳走して供養したの

で、これを常の僧がそねみ、在家を皮肉って悪口いうと、その家の主人が物語って、或国に形は鶏で声は鳥のようなのがあった。鳥と鶏の合の子だったという。今貴僧は形は沙門で心は俗人、ちょうど烏鶏に似ていると応酬した。

烏骨鶏とは正に白毛烏骨の鶏で、羽毛が絹毛といって一見獣の毛のようになっていて、皮膚、冠、脚は鉛色である。つやつやした鉛色の皮は気味が悪い位である。脚毛のある脚の指が三本以上あるのも特長で、雄は七剣といって七本の指が望まれるが通常は六本である。蹴爪も加へて七本だとする人もいる。冠は二本劔だが小さな薔薇冠の場合もある。赤や肉色では駄目で鉛色でなければならない。

白毛と書いたが黒色の烏骨鶏もいる。また黒に褐色の差毛のあるのを狸毛という。

烏骨鶏は日本鶏だとされ天然記念物に指定されているが、前文を読めばわかる通り外国種である。1900年米国で発刊されたPOULTRYという本にSULTANS SILKIESとして烏骨鶏らしい鶏が載っている。この本にはヨコハマという鳳のようなエッチングがあるのには困ったがチャボは *japanese Bantams* と書いてある。チャボも日本で改良されたのだが原産は名の示す通り占城で今のサイゴンに当る。シャモはシャムでタイ国が原産。もっと古く鶏の古名クダカケは百濟鶏で朝鮮から渡来したものを指したのである。

日本にはずいぶん古くから鶏がいたと思う。紀記の天の岩戸に出てくる常世の長鳴鶏というのは後世の東天紅のことだろうが、常世というのは先住土着の意味があって見れば、天孫民族渡来以前から飼われていたと考えられる。

鶏が飼われた主目的は時報であった。これは可成後世まで続いたので、これにまつわるいろいろな物語が各地にある。総かつすると、大金を持った旅人を鶏に早鳴させて夜明けと誤らせて出立させ途中を要して強奪する筋道である。鶏の早鳴をさせるのには止り木の竹の節を抜いて湯を通すのだとある。中国漢国関で鶏の空鳴をさせた話も有名である。

鶏の刻を告げることは現存する日本鶏でもかなり正確である。一番どり二番どり三番どりと啼く。時報のために飼われた鶏だが、後に一部で闘鶏が行なわれたこと、

洋の東西をまたない。

600 年頃だったか、当時の豪族蘇我一族が闘鶏会を催し一羽の鶏の羽毛を切り、これに天皇の名を付け強そうな方に自分の名を冠し、両鶏の脚に小刀をつけて闘した。ところが、天皇の方が勝ってしまったので、くそ面白くもないとこの勝鶏を殺して食ってしまった。これを聞き知った大和朝廷は物部氏をつかわせて一族郎党70人を皆殺しさせたとあった。その頃闘鶏が盛んで、田1反と鶏1羽と交易するなど幣害ぞく出したので後代朱雀帝がこれを禁じたともある。しかしまたいつのまにか盛んになり、後花園帝の時また禁止令が出た。しかし承久元年から毎年3月10日に宮中で闘鶏会を開き、この日は禁門を開いて公開した由、近年までつづいたという。天皇斜陽の時代にはこれで寺銭をかせいだらしい。

北条高時も闘鶏には闘犬と共に力を入れたらしい。特権貴族階級のスポーツも江戸時代には庶民に浸とうして広まったことは想像できると思う。

現在も各地で秘に行なわれているが、地方によっては県知事が禁止令を出したり、動物愛護家がやかましかったり、大たい闘鶏はギャンブルに通じるので公然とは行なわれない。

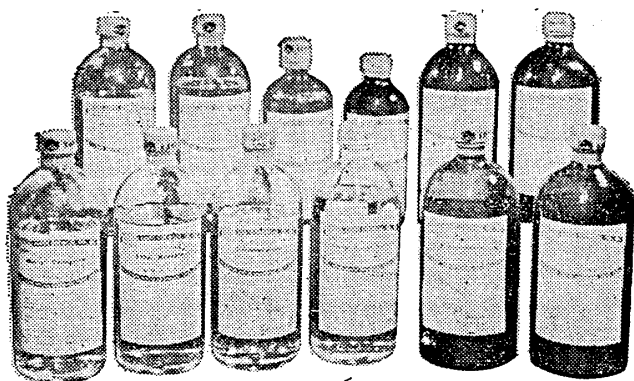
闘鶏のルールも各地で異なるが日本では東京のが一番完成されていると思う、今ここで仔細は書く余白がないが、日本のは住時はとも角現行のはすべて素手の闘技で、脚に劔はつけない。しかし鹿児島地方でだけはサツマ劔付といって左脚に劔をつける。

ヒリッピン、インドネシアなどは皆左脚に劔をつけるのから考えると鹿児島だけが南方式なもの面白い。

しかし脚に劔をつけるのは各国——我国でも昔はそうであったので、今は動物虐待防止法が法律化している英国でも数十年前までは、劔をつけた闘鶏が盛んで闘技場には王立競技場などが用いられ、千ポンドの賞金が懸けられたりした。市長盃が出たりした。出場ルールも今のボクシングのようにやかましいものだった。このルールについては今記している枚数がないが、その出場鶏にはそれぞれ固有の名がつけられ居り、相撲のしこなに似ているのも面白い。男色大鑑に峰の小ざらしという若衆が闘鶏会を開催した条に、鶏の名が挙げてある。天満の力藤、脇見づの早鐘、夢の黒船、磯松大風、川ばた章駄天、前の鬼丸、後の鬼丸、花火丸、鉄石丸、今不二山、平野地崩等々があった。現在でも同様な名前がある。以前私の持鶏で一丁目の黄笹とあだなされたのがあった。一丁目とは片目のことである。産地、持主、羽色、冠形などで識別出来る名がつけられる。羽色でいえば赤笹、ゴミ笹、狸毛、黒油、差羽等々、またエビ尾、差尾、丸る羽、など、冠ではクルミ冠、薔薇冠、苺冠、石冠、菊冠、三枚冠、天人、台切、単冠等々。

ところで昔1800年頃、英国でも日本同様地名などがしこなとなっていたと見えて、ピークン丘とピーチエン崖が撃突するほどの大地震が某日正午に起るとの天示があったとの風説が流れたことがあった。このデマで市民は不安にかられて避難する者続出の大さわぎとなった。がこれは前記名の闘鶏をその日の正午に開催するとの通知が第三者に漏れて、つんぼの早耳で大騒動となったのであった。

研究実験の溶剤・抽出溶媒として自信をもっておすすめする



鹿 印

特級試薬

尿 中 17-Oxosteroids 測 定 法 の 研 究 (1)

(とくに OSKIT について)

帝国臓器製薬株式会社 医学博士 神戸川 明
薬理研究部主任 研究員

序

従来 17-ketosteroids (17-KS) と言われてきたが、国際生化学会の命名委員会で 17-oxosteroids の名に改訂されて、略して 17-OS とも言われ、欧米の新しい報告にはこれが用いられるようになった。本邦でも今後 17-oxosteroids または 17-OS という名を用いるのが望ましいと考える。

この 17-OS の測定には polynitrobenzene 類 (たとえば m-dinitrobenzene とか 3,5-dinitrobenzoic acid trinitrobenzene または picric acid) の活性メチレンに対する求核置換反応 (Zimmermann 反応) を応用した呈色を用いられるが、中でも分極しやすい m-dinitrobenzene が主に汎用されている。

この 17-OS の測定の臨床的应用は副腎と性腺の疾患または副腎や性腺以外の疾患でも、この疾患が副腎や性腺に対しての影響を診ることにある。

この 17-OS が正常より高値のときは副腎性器症候群 (副腎過形成)、多毛症、副腎や性腺の腫瘍、または ACTH や SU4885 を投与したときで、この外ストレス (外科的侵襲、寒冷、疲労、精神的加重など) により上昇する。以上の状態のときは尿中 17-OS は高値であるが、これに比例して 17-OHCS 値も高値である。ただし性腺に由来する高値のときとか、副腎過形成では 17-OHCS は正常値か、これより少し多い程度であり、一般に尿中の 17-OS と 17-OHCS は同時に測ると診断の区別ができて便利である。

17-OS が低値のときはアジソン氏病、類宦官症、下垂体不全などで、また副腎皮質ホルモンの投与により低下する。

この 17-OS の測定法としては Callow¹⁾, Holtorff²⁾ を始め多くの方法が利用されてきたが、酸加熱水解時のロスや尿色素による Zimmermann 反応の干渉、または再現性がよくない点を含んでおり、これらの方法では 50%以上が尿不純物によって占められるといわれる³⁻⁴⁾。これらの影響を除くために Girard 反応による non-oxo 物質の除去、Zimmermann Chromogen (Z. C. と略

す)の有機溶媒による抽出⁵⁻¹⁰⁾、水解時にホルマリン添加¹¹⁻¹⁴⁾、また Fraser¹⁵⁾ や Allen¹⁶⁾ の補正法が試みられたが、いずれも測定法によって測定値が異なり、標準化することが問題となってきた。ここで我々の方法を種々の方法と比較検討し、日常の臨床検査として妥当と思われる方法を考案した結果、従来より正常値は低いがいずれも尿色素や不純物がほぼ完全に除去され、尿中の 17-OS の絶対値が得られるようになった。そこでこの我々の方法によるキットを考案し、OSKIT (Cica) の名で発売されることとなったので、このキットの特長と他の方法との比較について検討を加えた。

著者の尿中 17-OS 測定法 (OSKIT を使用した測定法)

1. 準備

- 1) 試薬：不純物阻止液 ホルマリン液 (OSKIT)
呈色 I 液 1% m-dinitrobenzene アルコール液
安定剤入り (OSKIT)
呈色 II 液 8N-KOH 水溶液 (OSKIT)
標準液 dehydroepiandrosterone (DHA),
androsterone, etiocholanolone (4:3
:3) のアルコール液 100 μ g/0.5ml
(OSKIT)

キット以外に準備する試薬：硫酸、8% NaOH 水溶液、30% アルコール、エーテル、クロロホルム (すべて特級、水は精製水)。

- 2) 器具：25~40ml の共栓試験管
5ml の所に目盛のある約 20ml の試験管 (普通の試験管でも可)。
分光光度計または光電比色計。
約 5cm のロートと約 9cm の丸ろ紙

2. 17-OS 測定操作法

尿 10ml

標準液 0.5ml + 精製水 9.5ml

24時間の尿量を測りその
10mlを共栓試験管にとる 共栓試験管にとる
↓ 以下両者同じ操作 ↓

不純物阻止液の 2~3 滴と硫酸 1ml を加え、沸とう水

中で15分加熱後冷却する

クロロホルム10mlを加え、栓をして振とう後、上層の尿を駒込ピペットで吸いとり捨てる。

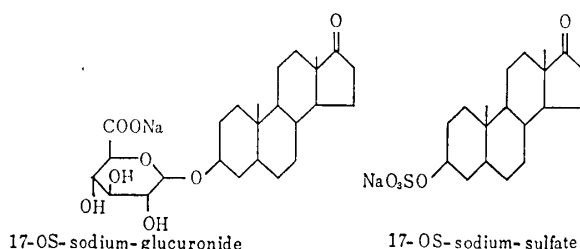
8% NaOH 約3mlを加えて振った後、上層を捨て、さらに8% NaOH 約3mlで洗う。

このクロロホルムを丸ろ紙でろ過してこのろ液を5mlとする。沸とう石を入れて沸とう水中で乾固し、最後にスプレーで乾かす。

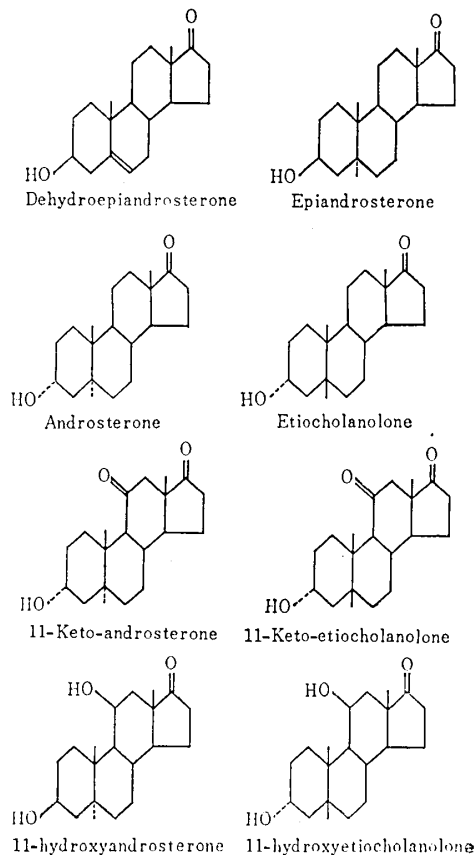
ブランクとして空の試験管を1本用意する。

ブランク、検体、標準の各試験管に呈色I液0.4mlを加えて、乾固した17-OSをとかし、ついでこれに呈色II液0.2mlを加えてよく混和し、室温で暗所に放置する。この温度に対しての放置時間は夏は10~15分、冬は1時間位（詳細は呈色反応速度の項を参照）

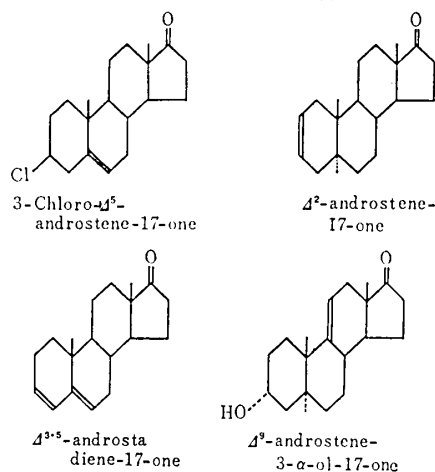
図1 尿中に存在する結合型17-OS



尿より抽出された17-OS



水解抽出で生成した人工産物 17-OS



標準が濃い紫色になったら30%エタノール2mlとエーテル4mlを加えてよく混和後上層をセル（キューベット）に入れ、試薬ブランクに対して検体と標準の520mμまたは緑色フィルターを用いて吸光度を測る。また精度を上げて測りたいときは460, 520, 580の3つの波長の吸光度をはかる。

$$1 \text{ 日 } 17\text{-OS 量} = \frac{\text{検体の吸光度}}{\text{標準の吸光度}} \times \frac{1 \text{ 日尿量}}{10 \text{ ml}} \times 0.1 \text{ mg}$$

3つの波長の吸光度を測ったとき、まずAllenの補正值 = $520E - (460E + 580E) \times 1/2$ (E = 吸光度) をだし、この補正值を上式の検体および標準の吸光度に代入する。

検討ならびに考案

1. 水解

尿中には図1のように glucuronide と sulfate の2つの結合型で存在しており、この17-OSの結合型は水にとけ易く有機溶媒では抽出されない。ゆえに加水分解（水解）して遊離の17-OSにして抽出する必要がある。この水解には17-OSの分画をするとき以外の routine の測定には酸加熱水解が広く用いられているが、塩酸や硫酸で加熱すると（17-O の中でとくに DHA が）図1のような 4-chloro 化合物や脱水されて二重結合がある人工産物が一部できる。しかし、臨床的に17-OSを測るときにこの人工産物も17位に OXO 基があるので同じように呈色するから測定値には影響がない。

1) 標準17-OSも同時に水解すること。

酸と加熱で steroid 自身が一部分解して測定できないものができるが、この水解でのロス標準17-OSを尿と同じように操作することにより無視できる。また標準17-OSは尿中の主要な steroid である DHA, androsterone, etiocholanolone が尿中に存在している割合で入っているから水解のロスばかりでなく、抽出や洗浄および発色までロスや誤差が補正される。

2) 酸濃度と加熱時間の関係

塩酸と硫酸を各々図2の如き濃度で100°Cで尿を水解したとき硫酸を尿に15%の割に加えると、水解も早い分解も早く、加熱時間を長くすると17-OSの収量は低下してゆく。

硫酸を10%の割に加えたとき約15分で最高の収量が得られ、それ以後は低下した。塩酸20%では、硫酸10%の収量とほぼ同じ値が得られたが、塩酸は発煙性であるから、我々は硫酸10%の割に尿に加え、沸とう水中で15分加熱する水解法を用いた。

3) ホルマリン添加による尿不純物の除去法について
純品 DHA や androsterone の水溶液に、ホルマリンを入れたものと入れないものを酸水解しても収量に差異がなかった。このことからホルマリンで17-OSは全

く分解されないことが判明した。ホルマリンを入れずに(無処理)酸水解したものを抽出した液は、図3の左のごとく520m μ 附近に吸収のある赤紫色を示すが、ホルマリン添加水解では尿の着色物がほとんどなく、吸収曲線も低くGirard処理したものよりむしろ良い結果が得られた。このことから尿の酸水解前にホルマリン(5倍希釈液を尿の2%の割に)添加することにより17-OS Z. C. の発色を干渉する着色物が除かれることを示した。次に尿中17-OS値に及ぼすホルマリンの影響を見ると、ホルマリンなしでは、ホルマリン添加に対して約1.3~2倍(平均1.65倍)の尿着色物の影響で高価に出た。また図3の右の如くホルマリンを入れないで水解したものは短波長部の吸収が高目になっており、水解にはホルマリン添加がより正しい値を出すものと思われる。

図2 尿10mlの酸濃度と加熱時間による17-OS量

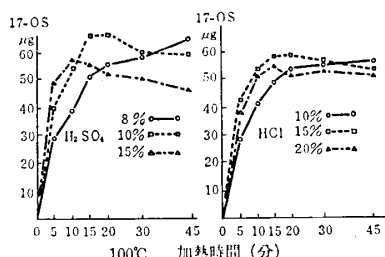
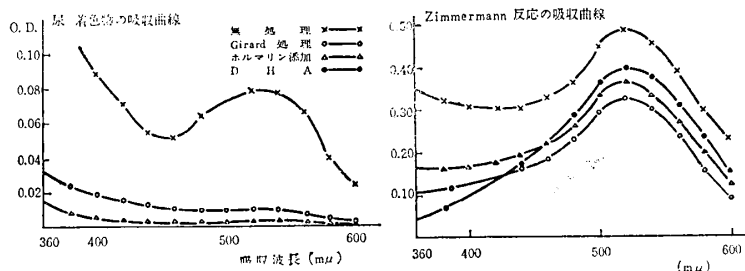


図3 ホルマリン添加とGirard処理、無処理の比較



文 献

- 1) Callow, N. H. et al. : Biochem. J., 7: 1312, 1938.
- 2) Holtorff, A. F. et al. : J. Biol. Chem., 135: 377, 1940.
- 3) Goldzieher, J. W. et al. : J. Clin. Endocr., 22: 1234, 1962.
- 4) Ernest, I. et al. : Acta Endocrinol., 46: 552, 1964.
- 5) Bongiovanni, A. M. : J. Pediatr., 39: 606, 1951.
- 6) Drecter, I. J. et al. : J. Clin. Endocr., 12: 55, 1952.
- 7) Peterson, R. E. : Lipids & the Steroid Hormones in Clinical Medicine Lippincott Philadelphia P. 158, 1960.
- 8) Rappaport, F. et al. : Clin. Chem., 6: 16, 1960.
- 9) Rutherford, E. R. et al. : J. Clin. Endocr., 23: 533, 1963.
- 10) 星形稔他 : 最新医学 20 (No. 9) 2583, 1965.
- 11) Antunes L. N. : J. Clin., Endocr., 16: 1125, 1956.
- 12) Sheath, J. B. : Australian J. Exptl. Biol. & Med. Sci., 37: 133, 1959.
- 13) 神戸川明 : 昭和医学会雑誌, 20 (6) : 76, 1959.
- 14) Ryan, W. T. et al. : Clin. Chem., 10: 191, 1964.
- 15) Fraser, R. W. et al. : J. Clin. Endocr., 1: 234, 1941.
- 16) Allen, W. H. : J. Clin. Endocr., 10: 71, 1950.

〔神戸川明先生の略歴〕

大正15年4月26日生

昭和22年3月 明治薬科大学卒業

昭和22年4月 帝国臓器製薬株式会社入社

昭和30年4月 昭和医大研究科入学

昭和34年3月 〃 修了

昭和35年8月 学位取得

現在 帝国臓器製薬株式会社主任研究員
内分泌学会東部々会幹事

* ホルモン定量は ^{きわめて} 簡単にできます *

ホルモンの測定はやりにくいもの……めんどうなもの……正確な値がでにくいもの……という声がありました。当社はこのたび帝国臓器製薬株式会社監修・同社神戸川明博士指導によるホルモン定量用のキットを開発致しました。試薬メーカーの髓を発揮して高純度の製品をユーザーのお手もとにお届け致します。

測定の発色は Zimmermann 反応で、測定法は Drector の神戸川変法です。呈色液・標準液・不純物阻止液がキットに組まれています(50回分)キット以外測定に必要なアルカリ溶液・エタノール溶液・硫酸・エーテル・クロロホルムはホルモン定量用として特殊調製したものを当社より発売しています。

◎尿中17-オキソステロイド定量試薬

OSKIT®

オスキット〈シカ〉

50回分
¥ 3,500円

◎尿中 17-OHCS 定量試薬の

オーハーキットは近日発売

〔編集後記〕

あけましておめでとうございます。1969年は読者各位にとってもっともよい年でありますよう、ご健康とご多幸を心からお祈り申し上げます。東京教育大学の大橋守博士の「昆虫の幼若ホルモンと変態ホルモン」は昨年度朝日文化賞を受けられた東北大学理学部の中西香爾および竹本常松両教授の“植物から昆虫脱皮ホルモンの発見”を中心にさまざまな生物活性物質を天然物有機化学者の立場から綜説されたものである。

ドイツの有名なる生化学者 Butenandt (1939年度ノーベル化学賞を受く) らによってカイコの蛹から脱皮ホルモン ecdyson が単離されたのは今から15年前であるが、植物界にこのような昆虫ホルモンの存在を指摘された両教授の偉大なる業績は高く評価されよう。

竹本教授は昭和22年から最近まで約20年の長い間、生物活性を有する天然アミノ酸の研究をされ、昨年 Amino Acid and Nucleic Acid 醸酵と代謝 (No. 19号) (1968) にその総説を発表された。竹本教授の海人草の有効成分 Kainic acid の発見は、山村に蔓延せる回虫を撲滅して、戦後の寄生虫蔓延せる時代における大きな貢献であった。

海人草ほど有効成分の長い間不明であったというのは、一寸珍しい。重要な薬用植物は殆んど、その成分が明らかにされて、分子式から構造式さらに薬理作用も究明されているのに、ひとり海人草だけが不明のままその煎

剤あるいは乾燥エキスが利用されていたのである。しかし有効成分の抽出は明治37年頃から多くの学者によって試みられていたもので、粘液素説 (慶松)、アルカロイド説 (田中)、グリコシード説 (武田)、ペタイン説 (諏訪) などが提唱されたのであるが、また爽雜物として含まれている石灰藻の方が効くのだというものもでて (福田)、さらに海人草固有の臭気が回虫がきらいで逃げだすなどという珍説もでたのである。海人草には多量の粘液質と食塩などの無機塩を含有し、約15%のエキス量となるので、それより微量の有効成分を分離抽出することは非常に困難であったが、戦後急速に進歩発展した、カラムクロマトグラフィーという新化学技術によって、この有効成分の分離ははじめて成功したのである。このカイニン酸とサントニンの微量併用すると単味ではほとんど、完全駆虫のできなかった回虫が85~100%という驚くべき完全駆虫率を示すようになった。

竹本教授はその他 Domoic acid (ハナヤナギの駆虫成分)、Tricholomic acid (ハエトリシメジの殺蠅成分)、Ibotenic acid (イボテングタケの殺蠅成分) など……多数の生理活性物質を単離され、これらは一見きわめて簡単な化学構造式を有する酸性アミノ酸である点で注目される。なおこれら生理活性物質のうちトリコロミン酸とイボテン酸の化学については竹本教授が本誌第39、40号 666~668, 675~677 頁 (昭和41年) に詳細発表された。(稲垣)

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) TELEX 222-3446 (CICAKANTO TOK)
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 (2) 4177~9 平塚市八幡下高間1300番地 電話 平塚 (21) 2051・2052 横浜市鶴見区駒岡町四ツ田742番地 電話 鶴見 (581) 3386 (代表) 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 東京都国分寺市東元町3丁目4番19号 電話 国分寺 (21) 3489 (代表) 千葉営業所 千葉市今井町2丁目14番13号 電話 千葉 (61) 1303・1304 大宮営業所 大宮市大和田町2丁目1437番地 電話 大宮 (41) 9260 三島営業所 静岡県三島市中央町4番6号 電話 三島 (75) 4422 仙台営業所 仙台市鉤取字薬師堂33番1号 電話 仙台 (48) 4241 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