



1971 No. 1

(通巻第 59 号)

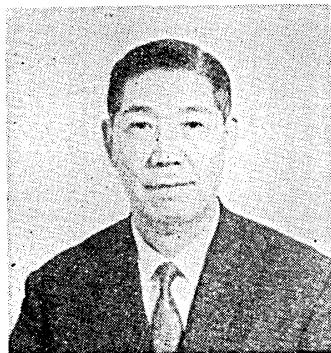
(20周年記念号)

CHEMICAL TIMES

目 次

(通巻ページ)

年頭のご挨拶.....	関東化学株式会社 取締役社長	安保 五郎.....	1006
'71年の試薬界の課題	前静岡薬科大学長 薬学博士	鶴銅 貞二.....	1007
工業分析化学随説(XXIX)	東北大学名誉教授 理学博士 茨城大学教授 理学博士	加藤 多喜雄.....	1008
食品添加物の効害とその代謝(VI).....	星薬科大学教授 薬学博士 衛生薬学科長 薬学博士	涌井 袋井 富參.....	1011
幻覚剤 LSD (Lysergic acid diethylamide)について(II)	科学警察研究所 化学研究室長 医学博士	丹羽口徹吉.....	1014
寒天の製造化学と物性(II)	長野県食品工業試験場 研究員	松橋 鉄治郎.....	1017
いのしし小間切話	昭和大学病院歯科医長 医学博士	園江 稔.....	1022
パイオニア精神	S	S	1025
草加工場だより			1027
~~~~~			
編集後記 .....			1028



## 年頭のご挨拶

取締役社長 安保五郎

明けましておめでとうございます。

我が国経済の高度成長に対し、エコノミックアニマルなどの呼称が騒がれる一方、日米繊維問題から端を発した日米経済関係は「日米経済戦争」が始まったなどといわれ、経済問題が政治問題までにエスカレートするという国際情勢の中にあって、国内に於ては、水俣病のカドミウム、田子浦のヘドロ、自動車の排気ガスによるオキシダント等々新たな公害が大きく問題にされ、ジャーナリズムのキャンペーンが一部産業界から「公害」ではなく「口害」であるなどといわれる程に世人の耳口を引くという情勢の中に、70年代の第一年は経過致しました。

一方この間試薬業界においては、通産省の試売テストが実施され強く品質向上が要求されました。今後共この行政指導は継続される方針が明らかにされています。

こうした情勢下にあって当社もお蔭をもちまして、昨年に引き続き70年代の第1年にふさわしい好成績を収める事が出来ました。これは当社がモットーとする品質第一が需要家各位の絶大なるご支援を得たものと深く感激申し上げます。

今年度は昨年度までの実績の基盤にたって、激動する経済情勢に対応すべく長期計画を策定し、当社に与えられた社会的使命を完うしたいと念願致しております。

### 1. J I S表示製品の強化

既に昨年までに有機試薬30品目、無機試薬67品目の表示許可をとっております。更にこれを3ヶ年計画で3倍にするという目標を持ち、我が国試薬業界の品質向上に率先致したい。

### 2. 公害問題

国際的に注目されている我が国の公害問題は私共産業人にとっても社会的な責任があります。そうした意味で特に公害対策のための薬品の開発にも強い関心を持ちたい。

以上の点を特に今年度の重点施策と致し、更に社業の発展と社会への貢献に努力すべく全社員決意を新たに新年を迎えるました。何卒一層の御指導御支援下さるようお願い申上げます。

ケミカルタイムスも創刊以来20周年を迎えることになりました。この20年間は我が国が戦後の荒廢から立上り、経済大国への道を歩み続けた日本国民にとって、忘れ得ない歴史的な歳月でした。私ども試薬メーカーもまたこの日本の経済発展と共に歩んで参りました。昭和20年代は試薬は物があることで、その使命を果していましたが、30年代に到って「品質管理」の時代に入り、こうして積重ねられた技術がやがて今日のエレクトロニクスの分野になくてならない高純度薬品を提供し得るまでに至りました。ケミカルタイムスもこれら私どもの歩んだ歴史を追いながら、今日に至っております。ここに20周年記念号を発刊するにあたり、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ると共に、愛読頂いております皆様方により一層の御助言御指導をお願い申し上げます。

1970年代の第2年目を迎え、ケミカルタイムス新年号をお贈りするに当り、皆様方のご繁栄とご健康を祈念して一言御挨拶申し上げます。

## '71年の試薬界の課題

前静岡薬科大学長 薬学博士 鵜飼 貞二

正月と云えば子供の頃の小倉百人一首を思い出す。運動神経の鈍い私にはこの方面に活躍した経験は殆ど無いが、それでもこの百首の歌詞位は大体憶えている。特に静岡県にかなり長く住んでいた関係で、山部赤人の田子の浦の歌は親み深かった。静岡の名所絵葉書にもこの浦から望む富士の姿は色々あったが、私には海上から富士を眺める機会は遂に無かった。しかし田子の浦の背景をなしている富士地区（旧吉原地区）には度々所用で出かけ、うち並ぶ製紙工場の煙突と、メルカプタンの悪臭には強い印象を受けたものである。

昨年の某月某日、久しぶりに静岡県庁に竹山知事をお訪ねしたが、知事から問わず語りに、あそこの公害問題は自然にあゝなったのだと聞かされ、はて、どういう公害かなと考えて辞去したが、それから間もなく田子の浦のヘドロ公害が社会問題化したのであった。静岡県としては厄介な問題を抱え込んだわけである。今日ではヘドロと云わず、大気汚染と云わざる公害問題は毎日のジャーナリズムを賑わしており、所謂“鳥の鳴かぬ日はあっても公害の語られぬ日はない”有様である。（もっともこの比喩はあまり適當ではないかも知れない。今や鳥は東京などでは殆ど見かけなくなったからである。）

公害問題が喧しくなれば、その測定に用いる試薬もそれだけふえて来るわけである。水中のCodを測定するにも大気中の汚染物質を測定するにも試薬は欠かせない。検出用や定量用の試薬だけを考えるならばその総量は大したものとはいえないかも知れないけれど有害物質を除くための活性炭や重油の脱硫に用いられる触媒等迄も試薬の中に計えるならそれは相当の量となるであろう。こんなことは素人の私より試薬界の人の方が疾くに御承知のことと思う。日本開発銀行の調査によれば資金10億以上の企業で45年度に公害設備投資をしたものは442社あるとのことである。本年は更に一層増えることと思う。設備投資ということと試薬とは直接結びつかないだろうけれども、一つの趨勢を示す尺度とはなる。

試薬とは違うけれど、試薬を取扱う公害関係の技術者が大変不足していると聞いている。静岡に私がいた時、薬大の中に産業衛生学という講座をつくり、公害問題の研究や技術者の養成をすることにした。自慢ではないがそれが今日大分社会に役立っているらしい。或国立大学の工学部に公害工学科というものが、本年度から発足するそうだが、それ等の卒業生が出るまで何年かかり、

現在の急場には間に合はないであろう。これに対処するにはどうしても短期の講習会でも開いて技術者を養成する他あるまい。試薬業界の方々がこんな方面に一役買われては如何なものであろうか。

公害対策基本法で対象になっている大気の汚染、水質の汚濁、騒音、振動、地盤の沈下、悪臭の6つのうち、はじめの5つには公害の程度を計る単位がある。大気の汚染や水質の汚濁はppmで、騒音はホン、振動は振動数、地盤沈下はcmで表示されるが、ただ困るのは悪臭である。人間の鼻で嗅いで臭いとか臭くないとか云っているに過ぎない。主観と個人差の多い人間の鼻の機能に頼っている限り、決して客観的な数値は得られない。生物でも人間以外の小さい生物を多数用いることが出来たらもう少し客観性が増して来るのではなかろうか。或種の動物の瞳孔が臭に対して感受性が強いという話を誰からか聞いたが、こんなことも研究の対象とはなるだろう。私の記憶に誤りがなければ、酒を醸造する場所には“ぶゆ”的な小昆虫が多数集まっているのを見たことがある。果してそうだとすればこの昆虫がアルコホルの香を好むからではないであろうか。蓼食う虫もすきずきで昆虫の中には魚の腐敗臭（一種のアミン）や、製紙会社から出るメルカプタンの臭を好むものがあるかも知れない。そんな昆虫を探してみるのも一興であろう。

これも静岡にいた時の話であるが、土地柄、茶の香気成分に興味を持ったことがあって、これをガスクロで追及してみたらレテンションカーブに数十個のピークが現わることがわかった。悪臭の場合にもガスクロを用いたら或はひっかかる來るかも知れない。もっとも多数のピークを整理して、目的とする悪臭物質だけの数値を握ることは容易な業ではなく、それだけ研究上の努力を必要とすることであろう。

此一月から臨床検査技師に関する法律が発効する。これは診療に臨床検査が重視されて来た証拠であろう。臨床検査にも色々の試薬を必要とするが、この方面は日進月歩で、常に生化学の発達と相俟って新しい試薬が登場して来るらしい。又オートメ化の傾向が強く、ゆくゆくは電子計算機と組合せて、医師の介在がなくとも或程度の診断が出来るところまで発達するかも知れない。試薬の会社がオートメ化した測定の装置まで取扱う様になつたら薬界のためにも社会のためにも大変よいことであろう。

## 工業分析化学隨説 (XXIX)

## イオン選択性電極 (2)

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

$F^-$  定量用の電極では膜は  $\text{LaF}_3$  の単結晶からつくられ、この結晶は電気抵抗を小さくするため  $\text{Eu}^{2+}$  を含ませてあるという。この電極の起電力は  $F^-$  の  $10^{-1} \sim 10^{-6}$   $\text{M}/\ell$  の範囲で Nernst の式に従って変化する。Lingane によれば⁵⁾ これは  $\text{LaF}_3$  の膜が  $F^-$  だけを通し、起電力は膜の両側における  $F^-$  の活量の差によると説明されている。この電極による  $F^-$  の活量の測定に対して大きな影響を持つのは  $\text{OH}^-$  だけであり、 $\text{OH}^-$  の濃度が  $F^-$  の濃度を越えることは好ましくないという⁵⁾。なお、 $F^-$  の濃度が  $10^{-6} \text{ M}/\ell$  以下になると電極電位は一定値に近づく傾向を示す。これは溶液中の  $F^-$  濃度が低くなると  $\text{LaF}_3$  膜の溶解が起り、溶液中の  $F^-$  濃度は  $\text{LaF}_3$  の飽和溶液の濃度以下にはなり得ないためとされている。なお、この電極はガラス電極とは異なり、使用前水についておく必要はない。この外この電極を用いての  $F^-$  の  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  による滴定曲線の検討⁵⁾、アルコール共存の影響、 $\text{LaF}_3$ ,  $\text{EuF}_3$  の溶解度積の測定⁶⁾、難溶性の  $\text{PbF}_2$  溶液系の  $\text{Pb}^{2+} \sim F^-$  錯体の安定度定数の測定⁷⁾、 $\text{HF}$ ,  $\text{HF}_2^-$  の解離定数の測定⁸⁾ その他の報告があり、この電極の有用性が示されている。

この型の電極ではこの外にハロゲン化銀の薄膜を用いたハロゲンイオン定量用の電極も検討されているようである¹⁾。

次に含沈殿膜電極は上に述べたような結果からすれば、例えば  $\text{BaSO}_4$  の結晶を用いれば  $\text{SO}_4^{2-}$  定量用の固態膜電極がつくれる筈であるが、ある程度の大きさを持ち、機械的にも安定な  $\text{BaSO}_4$  の結晶膜をつくることが困難なために考えられたもので、 $\text{BaSO}_4$  の沈殿粒子を適当な分散媒中に保持してつくった膜を用いて電極をつくろうというものである。最初は  $\text{BaSO}_4$  の沈殿粒子をパラフィン中に保持してつくった膜を用いて検討されていた⁹⁾が、その後 Pungor 等¹⁰⁾により機械的強度も充分な膜のつくり方が示されて以来、この型の電極も実用的なものがつくられるようになっている。Pungor 等の膜のつくり方は 5~10  $\mu$  程度の経の沈殿粒子をシリコーンゴムのモノマーと混合し、これを冷時重合させて、シリコーンゴム中に沈殿粒子を分散、保持した膜とするもので機械的にも強く、密な膜となるという。膜調製時の分

散媒と沈殿粒子の重量比は約50%が最適で、このとき分散媒中の沈殿粒子は次々と接触する形となっており、電荷の移動はこれにより可能となる。これに対し20%以下と沈殿粒子が少なくなると、電極電位の変化は Nernst の式に従わなくなるといわれる¹¹⁾。

さて、この型の膜を用いてつくった電極は  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  選択性のものが検討されているが、ハロゲンイオン選択性以外のものは充分な性能は示していないという¹²⁾。  $\text{I}^-$  選択性の電極についての Rechnitz 等¹³⁾の報告を見ると、この電極は  $10^{-1} \sim 10^{-7} \text{ M}/\ell$  の  $\text{I}^-$  の定量が可能であり、共存する陽イオンの影響は全くない。最も問題となるのは電極の  $\text{I}^-$  に対する選択性であるが、これについては表に示すような結果が示されている。

表 2  $\text{I}^-$  選択性電極の選択性

陰イオン対	見掛け上の選択比	同一濃度における $\Delta mv$
$\text{Br}^-/\text{I}^-$	$2.1 \times 10^2$	140
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{I}^-$	$3.3 \times 10^3$	211
$\text{Cl}^-/\text{I}^-$	$1.7 \times 10^5$	314
$\text{PO}_4^{3-}/\text{I}^-$	$4.8 \times 10^5$	341
$\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$	$1.6 \times 10^6$	372
$\text{SO}_4^{2-}/\text{I}^-$	$3.2 \times 10^7$	451

表2で見掛け上の選択比とは同一条件で同じ電極電位を示す濃度の比を示し、この値の大きい程影響は小さいことになる。また、同一濃度における  $\Delta mv$  とは各  $\text{K}^+$  塩 0.1M 溶液を用いたときの電極電位の差を示し、上と同様にこの値の大きい程、その陰イオンの影響は小さい。この結果からこの電極の選択性比は  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$  となり、各  $\text{Ag}^+$  塩の溶解度順とは一致していない。いずれにせよ、この電極の  $\text{I}^-$  選択性の非常に高いことがこの結果から知られる。ただし、この電極の応答速度は余り早くはなく、平衡値を示すまでに数分を必要としており、 $\text{I}^-$  濃度の早い変化の追跡には向きであらうとしている。しかしこれは個々の膜の性質によるもので、本来的なものではないかも知れぬともしている。

次にこの電極が  $I^-$  活量により電位変化を示す理由については、この膜に含まれてある  $AgI$  の沈殿粒子は  $I^-$  に対する選択性を持たせるためには  $I^-$  過剰の条件のもとでつくる必要があるといわれ、このことから沈殿の表面に吸着されている  $I^-$  と溶液中の  $I^-$  の間の相互作用が電極電位に大きな関係を持つものと推定している。しかし、 $BaSO_4$ -パラフィン膜電極を検討した Fischer 等¹³⁾ は  $Na_2SO_4$  溶液の濃度変化による電極電位の変化と、 $BaCl_2$  溶液の濃度変化による電極電位の変化の方向が逆であること、および  $Na_2SO_4$ 、および  $BaCl_2$  溶液系の膜中の  $BaSO_4$  はそれぞれ  $SO_4^{2-}$  または  $Ba^{2+}$  を吸着していると考えられることから、 $Na_2SO_4$  溶液系での電位変化は沈殿表面の counter ion である  $Na^+$  の、また、 $BaCl_2$  溶液系での電位変化は同じく沈殿表面の counter ion である  $Cl^-$  の膜内における選択的移動によると推定している。

この固態膜電極、含沈殿膜電極における電位発生に対する説明はここに示した報告だけについて見ても必ずしも一致してはいない。Rechnitz 等ははつきりした説明をし得るためにはなお一層の実験が必要であろうとしているが、大変面白いことであると思う。

#### 液一液膜電極（液状イオン交換体膜電極）

水素イオンその他の活量の測定に用いられるガラス膜電極のガラス膜の代りに陽イオンあるいは陰イオン交換能を有するイオン交換液を所定の型としてから薄膜の型に保持した膜を用いると陽イオンあるいは陰イオンのイオン選択性電極として用いることが出来る。この型の電極はかなり前から検討されていたようであるが、実用化されたのは最近のことであり¹²⁾、現在この型の電極で  $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、2価陽イオン、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $ClO_4^-$  等の活量の測定が可能となっており、さらに  $ZnCl_4^{2-}$ 、 $PdCl_4^{2-}$  等の錯陰イオンの測定用電極も検討されている¹³⁾。

この型の電極は例えば  $Ca^{2+}$  活量の測定用電極では金属の抽出試薬として広く利用されている有機酸性リン酸エステル（例えば di-decyl phosphate¹²⁾）の  $Ca^{2+}$  塩を適当な溶媒（例えば di-n-octyl phenyl phosphonate¹²⁾）に溶解したものを多孔性ガラス膜板等で薄膜に保持しており、電極内には 0.1M 等適当な濃度の  $CaCl_2$  水溶液と  $Ag-AgCl$  電極が封じてある。この電極と適当な基準電極一例えは飽和カロメル電極一とを組合せて用い、電極間の起電力から外部溶液中の  $Ca^{2+}$  の活量を測定する。この電極により、pH5.5~11 の範囲内で  $1 \sim 10^{-5}M$  の  $Ca^{2+}$  の活量の測定が可能といわれる。 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $ClO_4^-$  等陰イオン測定用電極では酸性リン酸エステルといった陽イオン交換液の代りに陰イオン交換液が用いられている。

こうした電極を用いての各イオンの活量の測定に当っては固態膜電極の場合と同様に電極の選択性が重要な問題となっており、共存イオンの影響を検討した報告が多い¹⁴⁾。

しかしこの型の電極に用いられる陽イオンあるいは陰イオン交換液はすでに金属の抽出分離の分野で広く検討されており、データも豊富にあるので、これを基にすれば選択性の高いイオン電極の得られる可能性が大きいが、この電極における大きな問題点は薄膜内における交換液の移動が起らないようにすることであるといわれる¹⁵⁾。

#### 膜電極の電位

以上紹介した各種膜電極が各イオンの活量に応じて起電力を示す理由については種々の説明がなされており、この方面に不案内の私にはそれぞれの説明を充分に理解することも出来そうもない。理解し得た範囲内でお伝えすることにする。

例えば私共に最もなじみの深い pH 測定用のガラス電極について見ると、まず、ガラス膜は水素イオンだけを透過する選択性透過膜であり、この電極の示す起電力は膜の両側における水素イオンの活量の相違に基づく次式で示される膜電位であるとする説明がある¹⁶⁾。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(ext)}}{a_{H^+(int)}}$$

( $a_{H^+(ext)}$ 、 $a_{H^+(int)}$  はそれぞれ外部溶液および電極内部溶液の水素イオンの活量を示す)

これは前号に紹介した  $LaF_3$  の単結晶を用いた  $F^-$  の活量測定用電極に対して用いられた説明と同じである¹⁷⁾。この考え方に対しても pH 測定用のガラス膜を  $T^+$  が通過し得ないという否定的な実験結果も示されている¹⁵⁾。この膜電位による説明はこの外に例えば  $Ca^{2+}$  の活量測定を目的としたパラフィン膜電極に対しても用いられており、パラフィン膜は選択性透過膜ではなく、膜内における陰、陽両イオンの輸率の差により電位を生ずるとされている¹⁸⁾。ただしこの場合、パラフィン膜支持のために用いた木綿製のガーゼを取り除くと電位に変化を生ずることから、この系におけるガーゼは単なる不活性な支持体ではなく、電位発生に関与していると考えられており、簡単な系ではないことがうかがわれる。

pH 測定用電極に対しては次のような考え方もある。前号に記したようにガラス膜には吸水性があり、これが水中に浸されると、ガラス中の  $Na^+$  と水中の  $H^+$  の交換反応がある程度起り、このような状態になったガラス膜はプロトン電極と考えられるような働きを示し、この電極が水溶液に浸されるとガラス膜および水相の  $H^+$  の化学ポテンシャルの差に応じた電位を生ずると考える。細かい点は省略するが、膜の両側における状態

が同一と考えられれば結果的には膜電位と同じ結論となり、実際にある不齊電位はガラス膜の両面における状態が全く同じではないからと説明される。

そして、さらにガラス電極がアルカリ性の高い領域では低いpH値を示す、いわゆるアルカリ誤差を示すのは、そのような条件のもとではガラス膜中に入ったH⁺と水溶液中のNa⁺のイオン交換反応が起り、その結果上に述べたようなプロトン電極のような働きをガラス膜が示さなくなるようになるからと考えられる。このようにガラス膜電極の働きを相境界電位（分配電位）¹⁹⁾によって説明するとガラス電極についての種々の事実がうまく説明しきられるので、現在ではこの考え方方が広く採用されている。しかし前にあげた膜電位説が完全に捨てられた訳ではなく、相境界電位と膜電位の合計であるという考え方もある。

次に固態膜電極（含沈殿膜電極）については結晶あるいは沈殿の細かい性質と電位の間の関連が余り検討されてはいないようであるが、例えば、I⁻の活量測定用のAgIの結晶はI⁻過剰のもとでつくる必要があり、したがって結晶の表面にはI⁻が吸着されていると考えられることから、この電極における電位はガラス電極におけると同様に相境界電位であるという考え方がある²⁰⁾。これに対しては前に記したような膜電位説もあり、事情はガラス電極とよく類似している。感度、選択性が良く、安定な電位を示す電極を得るためにも、結晶の調製法およびその細かい性質の検討を含めた研究が今後も続けられるものと思われる。

最後に液状イオン交換体膜については液膜内のイオンの移動がイオン交換体とのイオン対の生成等の影響を受け、非常に複雑になる。この系に対しては Bonnor 等²¹⁾、Eisenman 等²²⁾等の詳細な検討、および固態電極との

比較²³⁾も行なわれているが、私の理解を越えた範囲であり、その紹介はさしつかえる。

こうしたこと、この項を記すに当って考えたこの分野における原理、問題点、限界等大分ぼけてしまい申訳なく思います。

分析方法としては大変魅力のあるものであり、これから発展が期待される。

### 文 献

- 4) T. M. Hseu, G. A. Rechnitz : Anal. Chem., **40**, 1054 (1968)
- 5) J. J. Lingane : ibid., **39**, 881 (1967)
- 6) J. J. Lingane : ibid., **40**, 935 (1968)
- 7) A. M. Bond, G. Hefter : Inorg. Chem., **9**, 1021 (1970)
- 8) K. Srinivasan, G. A. Rechnitz : Anal. Chem., **40**, 509 (1968)
- 9) R. B. Fischer, R. F. Babcock : ibid., **30**, 1731 (1958)
- 10) E. Pungor, J. Havao, K. Toth : Z. Chem., **5**, 9 (1965)
- 11) G. A. Rechnitz, M. R. Kresz, S. B. Zamochnick : Anal. Chem., **38**, 973 (1966)
- 12) J. W. Ross, Jr. : Science, **156**, 1378 (1967)
- 13) G. Scibona, L. Mantella, P. R. Danesi : Anal. Chem., **42**, 844 (1970)
- 14) 例えば  
R. Huston, T. N. Butler : ibid., **41**, 200 (1969)  
K. Srinivasan, G. A. Rechnitz : ibid., **41**, 1969 (1969)  
M. Whitfield, J. V. Leyendekkers : ibid., **42**, 444 (1970)
- 15) G. A. Rechnitz : Chem. Eng. News, **45**, (25), 146 (1967)
- 16) 例えば  
機器による化学分析（日本分析化学会編）p. 23 (昭和29年)  
玉虫伶太 “電気化学” p. 149 (1967)
- 17) J. J. Lingane : Anal. Chem., **39**, 881 (1967)
- 18) A. Shatky : ibid., **39**, 1056 (1967)
- 19) 益子 安 “pH の理論と測定” p. 95 (1967)  
外島 忍 “基礎電気化学” p. 170 (1964)
- 20) G. A. Rechnitz, M. R. Kresz, S. B. Zamochnick : Anal. Chem., **38**, 973 (1966)
- 21) O. D. Bonnor, D. C. Lunney : J. Phys. Chem., **70**, 1140 (1966)
- 22) J. Sandblom, G. Eisenman, J. L. Walker, Jr. : ibid., **71**, 3862 (1967)
- 23) G. Eisenman : Anal. Chem., **40**, 310 (1968)

## 研究実験用として

自信をもっておすすめする



鹿印の

特級試薬

# 食品添加物の効害とその代謝 (VI)

星葉科大学教授  
衛生薬学科長 薬学博士 淳 井 裕 威 参  
黒 河 富 子

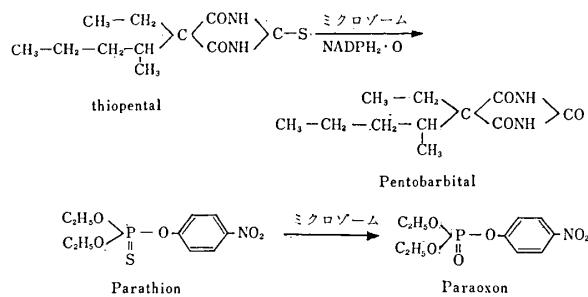
## 6) 側鎖の酸化

側鎖のアルキル基の酸化は、多くの異物の作用を不純性にする。バルビツール酸誘導体などにその例を見る。これに関与する酵素はミクロソーム中の NADPH₂ と O₂ とを必要とする。

しかし酸化の位置により関与する酵素はちがう。末端の炭素位で酸化されてできた OH は更に酸化されて酸にまでなる。

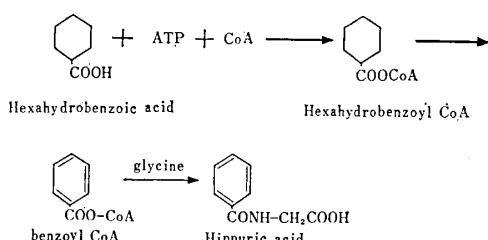
## 7) 酸素と硫黄の交換反応

S 含有物中には、生体内で脱硫して対応する酸素化合物になるものがある。ラットで thiopental は pentobarbital に thiamilal は象兎で secobarbital になる。parathione は生体内で paraxon になる。



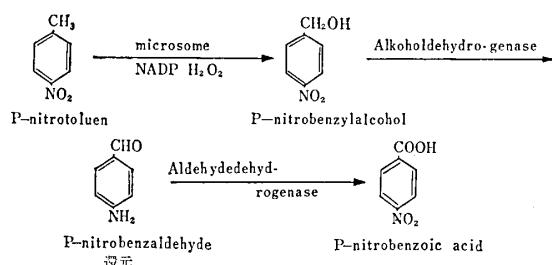
## 8) 芳香環化反応

シクロヘキサン環のものは、多くは芳香族に酸化され、またヘキサドロ安息香酸は安息香酸か馬尿酸となつてはいせつされる。

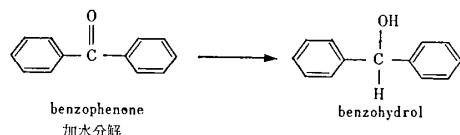


## 9) アルコールおよびアルデヒドの酸化

この反応はアルコールおよびアルデヒドの脱水素酵素と O₂ とが働いて遂に酸となる。



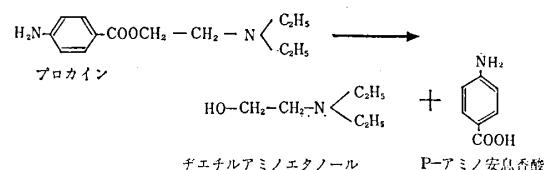
この反応は比較的少ない。



生体内で加水分解を受ける異物は多いがこれをエステルおよびアミドの加水分解に分けられる。

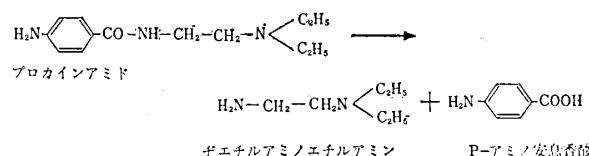
### 1) エステル分解

人の血漿プラズマ中には esterase があってたとえばプロカインは次のように分解される。



### 2) 脱アミド化

多くのアミドは家兔肝 homogenate で加水分解される。この反応はエステル分解より反応がおそい。プロカイシアミドも生体内での加水分解がおそいので、これを利用した医薬品が近年多くつくられている。

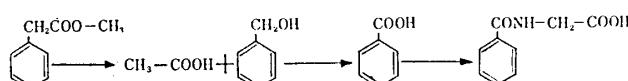


### 第二段階反応

この反応は生体内での合成反応であり、これを解毒と致死合成反応とに分けられる。前者は生体内でしばしば行われる。致死反応は少ない。

解毒反応は、生体内で炭水化物やアミノ酸と、異物またはその分解物との間で行われる合成反応で、抱合反応





## 2) アルコール

geraniol, linalol, phenethylalkohol, borneol, menthol terpineol citronellol 外などがある。多くは毒性が低く、酸に酸化またはグルクロン酸と結合して代謝される。

## 3) アルデヒド類

一般に知られたものとしては benzaldehyde vanillin piperonal などがあり、何れも酸化されて酸になる。

## 4) フエノール類

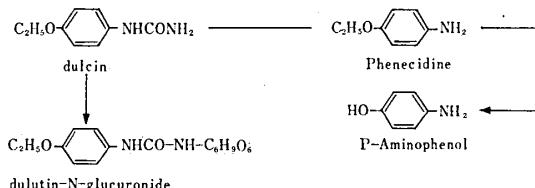
これに属するものは Sulphate glucuronide となり易く解毒代謝される。

この他ケトン類は還元されてアルコールとなり、グルクロン酸と結合して代謝、脂肪酸は酸化されて、 $\text{CO}_2$ と水となる。

## 甘味料

サッカリン、ズルチン、サイクラミン酸があり、サッカリンはそのまま排泄されるといわれるが、食餌中 5% を含むと、ラットの成長は阻害されるという。

ズルチンは phenetidine および p-aminophenol に分解されるといふ。更に gluconide を生成するともいわれるが、他面発癌性の疑いをもたれるなどあって、その使用は禁止されている。

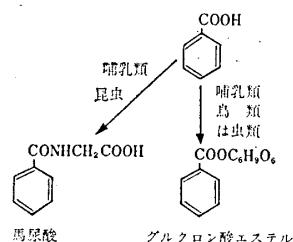


尚サイクラミン酸およびその塩類も、有毒性ありといわれ、使用は禁止されている。

## 保存剤

食品の保存剤として使用許可されているものは、安息香酸、サリチル酸、パラオキシ安息香酸エストル、メチルナフトヒノンなどである。

安息香酸は体内で馬尿酸およびグルクロン酸塩となり、はいせつされる。ヒトは大量与えると、グルクロン酸と結合し、少量の時には馬尿酸となるという。動物はその種類により結合物を異にする。

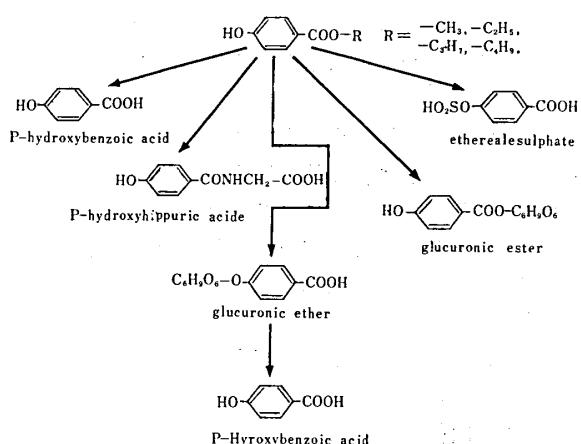


## サリチル酸

サリチル酸の生体内変化については、多くの研究があり、代謝物も多く知られている。多くの動物は、大部分未変化ではいせつされ、グルクロン酸にはエーテル型、エステル型の結合体も見られる。その他の排泄体には、Genetic acid, 2,3-dihydroxybenzoic acid, 2,3,5-trihydroxybenzoic acid などが知られている。

## パラオキシ安息香酸

パラオキシ安息香酸の代謝産物としては、パラヒドロオキシ馬尿酸の排泄が、古くから知られており、また Bray らは 3,4-デヒドロオキシ安息香酸、William はパラカルボオキシフェニル硫酸の排泄を報告している。また Quick はこのものの OH 基および COOH 基にグルクロン酸の結合した diglucuronide をイスの尿中に見出し、また塙本氏は p-ヒドロオキシアルキルエスルから、p-ヒドロオキシ馬尿酸と、少量のエーテルおよびエステルグルクロン酸結合体の排泄を認めている。



## メチルナフトキノン

メナジオンの名称で、ビタミン K₃として知られ、ガビの発生を防止する作用が強い。Rechert によると一部は還元され 1,4-dihydroxy-2-methyl naphtaleine となり更にそのグルクロン酸および硫酸結合体となって排泄されるという。

以上で本稿を終りとするが、食品添加物は更に今後の問題として、充分検討の余地ありと思われ、それによってはズルチン、サイクラミン酸塩、ニトロフラゾンなどのように発癌性の有無などにより取扱選択の必要性も出てくるであろう。これには公害問題と並行してわれらの保健衛生上重大な影響力をもつものと思われる。

尚本稿は次の文献に寄った。感謝の意を表す。

塙本久雄、浮田忠之進他著 衛生化学

K. Lang Biochemie der Ernährung

## 幻覚剤 LSD (Lysergic acid diethylamide) について (II)

科学警察研究所 医学博士 丹羽口徹吉  
化学研究室長

### III LSD の分析法

LSD の分析法については種々報告されており、その一部はすでに紹介した⁵⁾。ここでは主として当研究室で検討したものについて記すことにする。

#### 1. スクリーニングテスト

多くの場合、LSD はあやしげなパーティーなどで売買、飲用されることが多いようである。ところがこのような場所に出入する者は種々の合法的な向精神薬例ええば精神安定剤や催眠剤などを所有していることもあります。数が多くなるとこれらの薬剤をすべて実験室にもち帰り分析検査することは容易でないので、現場における簡易迅速なスクリーニングテストを確立することが要望されてきた。

Look は lysergic acid 誘導体が、p-ジメチルアミノペンツアルデヒドに特異的に反応し、鮮明な青紫色の呈色を示すことを利用し、スクリーニングテストができるのではないかと述べている⁶⁾。Niwaguchi らは、2% p-ジメチルアミノベンツアルデヒドのエタノール溶液にろ紙を浸し、風乾して試験紙を作製し、これについて種々検討している。まず試験紙上に試料錠剤などの小破片をおき、ついで試料中の LSD もしくは LSD 塩を試験紙上に抽出移行させる目的で、2%水酸化ナトリウム・メタノール溶液1~2滴を滴下、よく風乾した後濃塩酸1滴を滴下する方法である。この方法では色々な試料中の LSD 1~2μg を明らかに検出することができる。なお、フェノチアジン系トランキライザーの多くは黄~赤紫色を呈し、中には放置すると10時間以内に青紫色を呈するものもある。ただこれらのうち、レボメプロマジンのみは試薬滴下後直ちに青紫色となり LSD と区別はつかない。その他もちろんエルゴットアルカロイド、lysergic acid 誘導体なども LSD と同じように呈色し、またトリプトファンも同様に反応する。しかしながら現場におけるスクリーニングテストとしては極めて有用であると考えられる⁷⁾。

#### 2. 抽出精製法

##### (1) 抽出法

不法所持される LSD は、錠剤、カプセル、角砂糖にしみこませたものなど、種々の剤型をなしており、確認

試験のためにはこれらのものから LSD を抽出する必要がある。抽出のためには、試料を粉末とし、1%酒石酸溶液中に懸濁させ、さらに炭酸水素ナトリウムでアルカリ性としてクロロホルムで振とう抽出をくり返す。LSD およびその関連化合物は紫外線下で強い青白色の蛍光を発するので、抽出の完了は、クロロホルム抽出液を数滴ろ紙上にとり、紫外線下で観察することにより知ることができる。このクロロホルム層を合し、窒素気流中減圧下で濃縮乾固すれば LSD を得ることができる。LSD はその作用量からもわかるように、1試料中に含まれる量は多くの場合数十μg と極めて微量であるから、抽出ならびに以後の分析操作には充分注意しなければならない。また、光、熱、酸素などにも比較的弱く分解したり、isomerization をおこすことがあるので、この点も充分注意する必要がある。

##### (2) 精製法

現在不法所持される LSD は製造後時日がたっているものが多く、保存法などにも不備の点があるので分解物を含んでいるものが多いようである。したがってカラムクロマトグラフィーにより精製をおこなう必要がある。実際には充填剤として Celite 545 を用い、3本のカラムを通して精製する方法が検討されている^{8,9)}。数十μg の LSD について次のようにおこなう。

第1のカラムには3g の Celite 545 と 1N 炭酸水素ナトリウム液 2~3ml をよく混合し、これにクロロホルム抽出した試料を加えてカラムに充填する。水飽和のクロロホルムを溶出剤として流すと、LSD や iso LSD、分解物が他の夾雑物と分離して溶出されてくるのでこれらを第2のカラムに通す。第2のカラムの充填剤としては 4g の Celite 545 に 3ml の 2% クエン酸液を加えて混合したものを充填し、その上に 2g の Celite 545 と 2ml の水を混合したものを重ねて充填する。同じく水飽和のクロロホルムを溶出剤として流すと、最初に例えば錠剤の色素などが、続いて LSD が溶出されてくる。iso LSD はカラム中に吸着されたまま残るので、これは充填剤をとりだして錠剤のときと同じようにクロロホルムで振とう抽出する。溶出した LSD 分画分はさらに第3のカラムを通す。これには 4g の Celite 545 に 3ml の 8% クエン酸を混合して充填する。溶出剤は先と同様にする。

カラムクロマトグラフィーの場合も、LSD や iso LSD

の溶出の動きは暗所で紫外線照射下、その蛍光を観察することができるので極めて分離が容易である。

### 3. 分析法

LSD の分析に際して最も注意しなければならないことは、分析を依頼される試料の量が極めて少ないとすることである。前述したように成人 1 人あたり大体 50~70 $\mu\text{g}$  で幻覚作用が現われる所以、今日、不法に出廻っている錠剤もそのほとんどは 1 錠中数十 $\mu\text{g}$  の LSD を含有しているに過ぎない。しかしながら分析法も極めて検出感度の良好な方法が検討されているので手ぎわよく操作すれば、十分確認することができる。

#### (1) 薄層クロマトグラフィー

試料としては抽出法で述べた抽出残渣そのまゝのものか、もしくはカラムクロマトグラフィーによって精製されたものを、メタノールもしくはクロロホルム溶液として用いる。

薄層や展開溶媒については非常に多く検討されているがその主なものは次のとおりである。まず、薄層は、シリカゲル G が一般に広く用いられている。この場合の展開溶媒としては、アセトン：クロロホルム (4:1)^{9), 10)}、アセトン：メタノール (4:1)¹⁰⁾、1,1,1-トリクロロエタン：メタノール (9:1)¹¹⁾、クロロホルム：メタノール (1:4)⁸⁾、クロロホルム：メタノール (9:1)¹²⁾、クロロホルム：メタノール (4:1)¹³⁾、アセトン：ピペリジン (9:1)¹⁴⁾、アセトン：エチルピペリジン (9:1)¹⁴⁾、アセトン：酢酸エチル：ジメチルフォルムアミド (5:5:1)¹⁴⁾ などがあげられる。また、アルミナの薄層を用いた場合には、アセトン：メタノール (4:1)¹⁰⁾、クロロホルム：エタノール (96:4)¹⁴⁾、1,1,1-トリクロロエタン：メタノール (98:2)¹¹⁾ が、またシリカゲル G とアルミナ G を 1+1 の割合に混合した薄層を用い、アセトン：メタノール (4:1)¹⁰⁾ もしくはクロロホルム：メタノール (1:4)⁸⁾ で展開した例が報告されている。

展開後、スポットの確認法としては、紫外線 (3660Å) 照射下で蛍光を観察するのが最も鋭敏である。確認限度は 0.1 $\mu\text{g}$  である¹⁵⁾。また、発色試薬としては先述のスクリーニングテストに用いた p-ジメチルアミノベンツアルデヒドによる Van Urk 試液を用いる、このものは、0.125 g の p-ジメチルアミノベンツアルデヒドを 100 ml の 65% 硫酸に溶かし、0.1 ml の 5% 塩化第 2 鉄溶液を加えて作製する。確認限度は 0.3 $\mu\text{g}$  である。この呈色反応はインドール核を有するものに特異的であり、特に lysergic acid 誘導体は鮮明な青紫色を呈するが、インドール核の 2 の位置が反応に関与し、次のような過程を経て発色するものと考えられている⁶⁾。(Chart 1)

その他に発色試薬としてはアルカリイド試薬のドラー

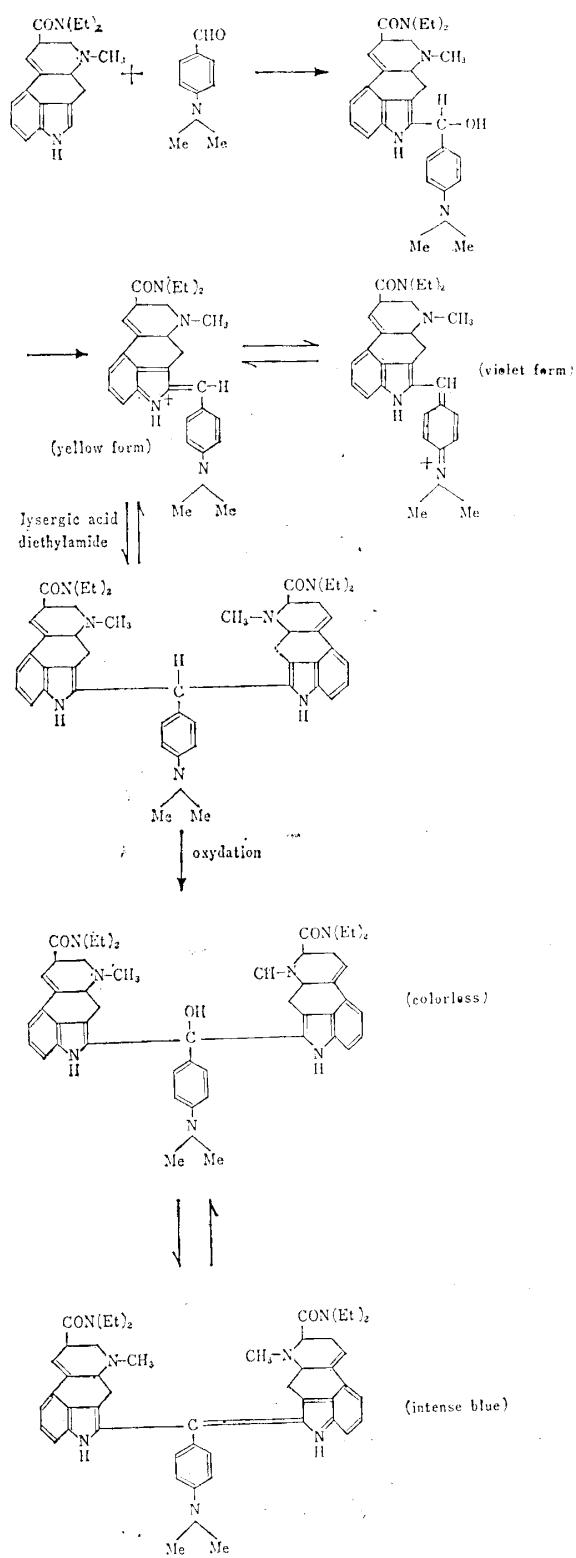


Chart 1

ゲンドルフ（橙々発色）、塩化白金酸ヨウ化カリウム（青～紫）、またニンヒドリン（赤紫）などが用いられることがあるが、検出感度は Van Urk 試液にくらべ、数分の 1 以下におちるので一般的でない。

押収された錠剤などから抽出操作をおこない、精製のためのカラムクロマトグラフィーをおこなわないで、直ちに薄層クロマトグラフィーを実施した場合には、いずれの溶媒系でも LSD のスポットの他に 1～数ヶのスポットを認めることがある。これらは紫外線照射下で黄色、黄緑色、赤色、褐色を呈し、Van Urk 試薬に感じないものもある⁹⁾。

また、LSD が紫外線により分解しやすい性質を利用して試料を薄層上にスポットした後、2 時間、3660Å の光を 1.7cm の距離から照射し、薄層クロマトグラフィーをおこなった例がある。この場合も LSD 以外に 3ヶのスポットを認めている¹⁶⁾。その他に、10μg の LSD を 2～10ml のクロロホルムに溶かし、20ml のビーカーに入れ、13 分間、13cm の距離で 3660Å の紫外線を照射した後薄層クロマトグラフィーをおこない、LSD 以外に 7ヶのスポットを認めた例も報告されている¹⁷⁾。

#### (2) 紫外部吸収測定

試料から LSD を抽出、カラムクロマトグラフィーで精製した後、エタノールもしくは酒石酸々性溶液として紫外部の吸収を測定する。最大吸収波長は 310～312mμ で 20μg/ml 以上の濃度で定量も可能である¹⁵⁾。

#### (3) 蛍光測定

精製したものをエタノールに溶かし、分光蛍光光度計を用いて最大蛍光強度を与える励起光と蛍光の波長を測定すると、それぞれ 324, 400mμ である。酒石酸の溶液ではやや蛍光の波長がシフトし、420mμ 付近になる。Axelrod らはこの方法で、0.001μg 以下の LSD を定量することも可能であるとしているが^{18), 19), 20)}、これは蛍光光度計の感度を非常にあげなければならない。しかしながら、実際の測定にあたっては、感度をあげることにより、バックグラウンドの変動が大きく、したがって定量の誤差も大きくなるので Genest らも指摘しているように¹⁶⁾、0.01～0.3μg/ml の濃度範囲で定量することが望ましい¹⁵⁾。

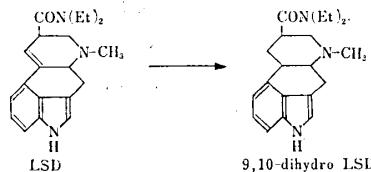
#### (4) 赤外吸収測定

精製したものについて測定する。最初に述べたように提供される試料は数十 μg 以下であるから、3×2mm のプロムカリ微量錠剤を作製し、顕微赤外分光装置により測定する。この方法によれば数 μg でも測定し、確認することができる^{15), 21)}。

#### (5) ガスクロマトグラフィー

Radecka らは、LSD そのままではガスクロマトグラフィーによる確認ができないので、これを還元して di-

hydro-LSD とし、ガスクロマトグラフィーをおこなうことを推奨している。即ち、LSD をメタノール溶媒中、Adam's 触媒を用い接触還元をおこなうことにより、比較的容易に 9,10-dihydro-LSD を得ることができる。このものについて安定なガスクロマトグラムを得ている²²⁾。



これに反し、Katz らは直接 LSD を用い、0.3% SE30 をコーティングしたガラス玉を充填剤としたガラスカラムを用い、カラム温度 280°C でその確認をおこなうとともに、ピーク面積により 3 μg 以下で定量も可能であると述べている²³⁾。また、Lerner も 2% SE 52 のガラスカラムを 250°C として用い、LSD をそのまま導入すると、若干の分解物をともなった LSD のガスクロマトグラムが得られるが、再現性の点で問題があり、trimethylsilyl 化をおこなった後ガスクロマトグラフィーをおこなう方が良好な結果が得られると報告している²⁴⁾。

その他充填剤などの条件についても種々検討されているが、いずれの場合もステンレスカラムでは検出不能で、ガラスカラムを使用する必要がある²⁵⁾。（つづく）

#### 文 献

- 5) 丹羽口徹吉: Chemical Times No. 3, 840 (1968)
- 6) J. Look; J. Pharm. Sci., 56, 1526 (1967)
- 7) T. Niwaguchi, T. Inoue: Proc. Japan Acad., 46, 583 (1970)
- 8) R. J. Martin, T. G. Alexander: J. A. O. A. C., 50, 1362 (1967)
- 9) T. G. Alexander: Laboratory Information Bulletin, Bureau of Science, F. D. A., No. 141 A (1967)
- 10) E. Beyer: Interbureau By-Lines No. 1 (1967)
- 11) L. A. Dal Cortivo, J. R. Broich, A. Dührberg, B. Newman: Anal. Chem., 38, 1959 (1966)
- 12) A. Hofmann: 私信
- 13) T. Niwaguchi, T. Inoue: J. Chromatog., 43, 510 (1969); 丹羽口, 井上: 衛生化学, 15, 290 (1969)
- 14) K. Genest: J. Chromatog., 19, 531 (1965)
- 15) 丹羽口, 井上: 科学警察研究所報告, 22, 126 (1969)
- 16) K. Genest, C. G. Farmilo: J. Pharm. Pharmacol., 16, 250 (1964)
- 17) D. L. Anderson: J. Chromatog., 41, 491 (1969)
- 18) J. Axelrod, R. O. Brady, B. Witkop, E. V. Evarts: Nature., 178, 143 (1956)
- 19) H. Sprince, G. R. Rowley, D. Jameson: Science., 125, 442 (1956)
- 20) S. Udenfriend, D. E. Duggan, B. M. Vasta, B. B. Brodie: J. Pharmacol. Exptl. Therap., 120, 26 (1957)
- 21) R. J. Martin, T. G. Alexander: J. A. O. A. C., 51, 159 (1968)
- 22) C. Radecka, I. C. Nigam: J. Pharm. Sci., 55, 861 (1966)
- 23) M. A. Katz, G. Tadler, W. A. Aufricht: J. Chromatog., 31, 545 (1967)
- 24) M. Lerner: Bulletin on Narcotics., 19, (3) 39 (1967)
- 25) 厚生省薬務局: "LSD の鑑定法" (1970)

## 寒天の製造化学と物性 (II)

長野県食品工業試験場 研究員 松 橋 鉄治郎

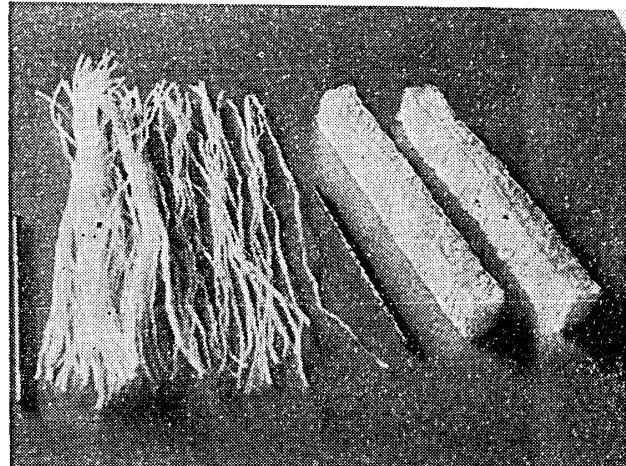
寒天はすでに18世紀後期对中国貿易品として輸出され、昔から国内消費は少なく、戦前における寒天業の最盛期においても全国生産の70%が海外諸国に輸出されていた。しかし、第2次大戦を一大契機として、寒天製造における我が国の独占性は逐年失われ、逆に外国産の寒天が少なからず輸入されており、輸出と国内消費の量比は戦前と逆転した。

寒天の輸出先は現在でも60~70カ国に及ぶが、昔も今も寒天の最大消費国は、アメリカ、イギリス、ドイツ、フランス、などの文明国であることは興味深い事実である。大戦中、米国においては寒天を戦時必需物資第1級品と指定し、同時に米国沿岸の海藻から寒天を生産するための研究が開始された²⁷⁾。また英国においても、日本産寒天の理化学的研究と合わせて、英國沿岸の有用海藻の検索が行なわれた²⁸⁾。また戦後20年間において、原藻を産出する後進諸国は、我が国政府や当業界の無定見さの虚を突いて、寒天製造ノウハウのあらましを、やすやすとタダで手中に收め、それぞれの自國で有望な新興産業としてきた²⁹⁾。これらに対して、我が国内においては寒天を化学製品としてではなく、農水産物とみなす政策などのために、産業科学的な研究が国家的に組織化されず今日に至った。寒天の発明国であり、世界有数の工業国でありながら、化学や細菌培養に供する精製寒天を1桁高い値段で他の諸外国から逆輸入していることは、大いに反省されなければならないまい。(第4表参照) 貿易面での最近の特徴は、ソ連向けの輸出が急増しており、これらは中等品で価額も最安値である。その確かな用途は一つのナゾである。

第4表 1964年における対米寒天貿易  
—「日本から米国への輸出高」と「米国から日本への輸入高」との比較—

	輸 出	輸 入
数 量 (トン)	95	0.3
金 領 (ドル)	347,000	5,900
kg当たり平均価額 (\$/kg)	3.6	13.8~28.2

現在、寒天を生産する諸外国は、韓国、スペイン、ポルトガル、フランス、モロッコ、南アフリカ、アルゼンチン、チリ、オーストラリア、ニュージーランド、イギリス、米国、ソ連、等である。



第6図 細寒天(左)と角寒天(右)

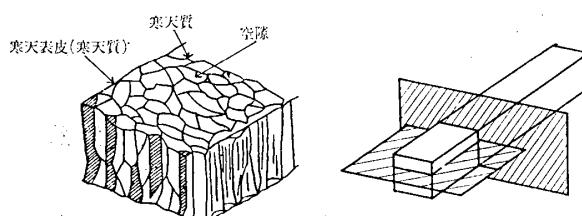
### 2. 寒天の種類

#### (1) 製品の外形と一般的な類別

製品の外形によって寒天は、角寒天 (Bar style, または Block), 細寒天 (String, または Strip), フレーク寒天 (Flake), およびパウダー寒天 (Powder) に大別される。後二者を一括して粉寒天 (Powder) と総称する場合もある(第2表参照)。

第6図は、標準的で而も形質ともに上等品の角寒天と細寒天の写真である。どちらも1本当りの太さ厚みや重量が、工場や気象条件などにより一定し難いが、角寒天の寸法は、巾30±2, 厚さ34±5, 長さ266±6(ふつう262前後) mm, 重量は8±2 g程度(ふつう7.5 gが標準重量)である。細寒天1条の長さは約35cm, 重量は0.15~0.18 g程度である。

角寒天は第7図のような蜂の巣状の空胞を有する内部構造のため、見かけ比重は0.03前後で非常にカサばるが、細寒天は縦方向に蕊のある紐状で、横断面はX字型を示すのがふつうである。なお、同一原料(ゲル)から



第7図 角寒天の析出状況(蜂の巣状の内部構造)

製した角寒天と細寒天を粉碎したものは同粒度でも比重が異なることを著者は見出している。

フレークは20~40メッシュを中心とする粒度、パウダーは80~100メッシュ以下の粉粒が大半を占める。ところで日本産パウダーは60~80メッシュのやや粗大な粉粒も少なからず含まれているが、外国製の粉寒天の多くは日本製のものよりさらに微粉である。

なお、角寒天には赤色および緑色食用色素を使って染色した製品（赤天、青天）もあり、細寒天には業界用語として山成り細寒天（細寒天が板状に貼り重なっているもの）と精選細寒天（1条1条の細寒天にさばいてあるもの）がある。また、粉状のものにはフレークよりは一廻り小粒な粒度に加工したグラニュールと称するものもある。

#### (2) 製法および企業形体による寒天の種類（第2、3表および第3図参照）

「天然寒天」とは、冬期間（11月下旬ないし12月初旬～翌2月下旬ないし3月上旬）に、天然の気象条件を利用してトコロテンを凍結し、乾燥した寒天で、角寒天と細寒天を意味する。機械凍結によって細寒天を製することも希れにあるが、商品価値のある角寒天を機械凍結によって製造することは至難である。

「工業寒天」とは、周年操業形体の工場で、機械凍結法、または冷凍工程のない圧搾脱水法のいずれかによって脱水し、乾燥した寒天で、通常、前者はフレークに、後者はパウダーの形体に加工される。そして、食品または食品加工資材以上の用途を目指して化学的純度を高めた精製寒天、あるいは培地用寒天もある。これらはドイツ、その他の諸文明国で日本産細寒天を原料として再精製したものが多かったが、ごく最近、我が国内でも精製寒天の製造に意欲を燃やしてきたものがあることは、おくれせながらも喜こぼしい傾向である。

しかし、寒天の物性（品質）は製品の外見あるいは企業形態によって決まるものではなく、内外とも、個々の製造業者の技術いかんによって定まるもので、天然とか、工業という言葉に迷わされてはならない。工業寒天といつても品質の優劣が千差万別なことは、ときに天然寒天以上でさえある。

#### (3) 農林規格、輸出検査規格

日本農林規格および輸出検査規格は、それぞれの法律（農林省所管）に基づく規格で、両者ともほとんど同一のものである。³⁰⁾これらの規格は、角寒天、細寒天、および粉寒天の種類ごとに、寒天の外観（色沢、形状、齊整度）、重量（角寒天のみ）、水分、ジェリー強度、熱湯不溶性残留物、粗たんぱく質、粗灰分（粉寒天のみ）によって、それぞれの寒天を特等（細寒天には特等がない）、1~3等に分類したものであるが、寒天の理化学的特性を

充分に織りこんだ規格分類ではなく、特に物性では規格の上下限を大きく逸脱する製品が少なくない現況である。なお、規格には粉寒天という用語がなく、特殊寒天という奇妙な用語が定められているが、これは寒天に対する科学的な認識不足、世界的視野の欠陥を示した政策の名残りと言わざるを得ない。

#### (4) 原料海藻の種類による寒天の類別

テングサ属を主原料とするものは一般に機械冷凍法および天然凍結法で製造され、オゴノリ属を苛性ソーダで前処理したものは一般に圧搾脱水法によりパウダーに加工される。しかしながら、原藻の種類と特定の製造法との組合せは必ずしも固定したものではなく、（第8図参照）また我が国の天然寒天、特に角寒天の多くは、一釜にテングサあるいはテングサ属以外の多種類の原藻を配合して製造することが伝統的な特徴となっている。工業寒天においても程度の差はある、このような考え方を受けつがれているが、国外の寒天は、ほとんど單一種または僅少数種の原藻を用いている。

従来、「テングサ寒天」（冷凍法寒天）と「アルカリ処理オゴノリ寒天」（圧搾法寒天）とはゲルの性状において生ゴムとガラスの違いがあると言われてきたが、筆者の研究によれば、これは原藻種類やアルカリ処理の有無や脱水乾燥方法の選択如何によって決定的に支配されるというものではない。（後述）

数年前より、最多量に輸入されているアルゼンチン産オゴノリの一種のみを原料とする寒天製造が一部に流行し、俗に「单品煮」の細寒天、パウダーなどの呼称で取引上区別されている。

戦前、樺太で同地特産のイタニグサを使って細寒天が製造されたが、このものは在来の寒天に見られない好ましい溶解性やゲルの特性を有していたので、単に「イタニ寒天」と通称される。戦後一時、輸入イタニグサを使った粉寒天が製造されたが、現在、ソ連がこの海藻を専用して沿海州沿岸でその寒天を製造している。

デンマーク寒天やオデッサ寒天、あるいはブリティッシュ・アガーと呼ばれるものは、それぞれ海藻を原料とはするが、寒天類似品であって寒天ではない。カラギーンなどとともにアガロイドと称すべきものである。

#### (5) 薬局法で言う寒天

薬局法に記載されている寒天とは、寒天の外観、形体にとらわれた記述で、理化学的な寒天の本質にはほとんど言及していない嫌いがある。いっぽうまた、諸外国の薬局法など^{31)~34)}に「角寒天」が知られていないのは、日本からの輸出実績が「細寒天」にかたよっていたことから、むしろ当然のことであるが、物体としての寒天の記述は、国々によってさまざまである。しかし、日本薬局法（第7次改正）英語版³¹⁾に、我が国が世界に誇るべき

き「角寒天」や「細寒天」の名称が全く紹介されていないことは残念なことである。

参考のため、アメリカ、ドイツ、およびソビエトにおける寒天の概念を紹介しておこう。また、米国薬局法(USP)³²⁾に指定される寒天の理化学的性状、ならびに米国商社の寒天の品種類別例³³⁾を、それぞれ第5表、および第6表に表示した。なお、USPでは見かけ濃度1.5%でゲルの物性を見るのに對し、ソ連薬局法³⁴⁾では、0.85%絶乾物濃度で物性試験をすることになっている。

第5表 USP(1965)における(Agar)の理化学的性状³²⁾

Identification	(A) Iodine T. S.; Bluish black, partly reddish to violet. (B) 1.5% aq. soln.; Clear liquid. To form a firm resilient gel. s.p. 32~39°C. m.p. >85°C.
Water	<20% (105°C; 5 hr)
Total Ash	<6.5% (on dry weight basis)
Acid-insoluble Ash	<0.5% ("")
Foreign organic matter	<1%
Foreign insoluble matter	<1%
Foreign Starch	Upon cooling of 0.1% soln.; No blue color.
Gelatin	For 5 ml of 1% soln. cooled to ca. 50°C, add 5 ml of Trinitrophenol T. S.; No turbidity within 10 min.
Water absorption	... (>ca. 4)*

* [吸水量(g)/寒天(g)] (USPの規定はこれと異なるが、柳川の表示法⁶⁾(後述)に準じて筆者が換算したもの。)

第6表 米国M社のテングサ寒天(微粉、および粗粉)の粒度分布

粒度(メッシュ)	Fine Powder	Coarse Powder
20~40	1 %	2 %
40~60	4	52
60~80	20	40
80~100	25	4
100~200	30	< 1
200以下の微粉	20	...

(注) 同社のその他の品質規格

水分 13~14%, 灰分 4~5% (対無水物), 酸不溶性灰分 0.1~0.2% (前同), 不溶性残渣 0.2~0.5% (前同), 凝固点 33~34°C, ゲル強度 (1.5% 濃度) 550~700 g/cm².

#### USP (1965) (米国薬局法)³²⁾

寒天(Agar)とは、Gelidium cartilagineum (Linne) Gaillon (Fam. Gelidiaceae), Gracilaria confervoides (Linne) Greville (Fam. Sphaerococcaceae)、および類縁の紅藻類 (Class Rhodophyceae) から抽出された、親水性コロイド物質の乾燥物である。

#### ① 粉砕しない寒天 (Unground Agar):

通常、薄膜質でゆうした紐状のものの集合した束。もしくは、細切片、フレーク状、またはグラニュール状の形状。黄味をおびた淡いオレンジ色、黄味をおびた灰白色、ないしは青白色をおびた黄色、もしくは、無

色。水に浸すと強靭であるが、乾燥するともろい。無臭、ないしは、わずかに臭を有し、粘液質らしい味を有する。

#### ② 粉寒天 (Powdered Agar):

白色ないし黄味をおびた白色、もしくは青白色をおびた黄色のもの。抱水クロラール試薬で、粉の微細片は透明となり、一般に顆粒(グラニュール)状を呈し、筋があつて角ばった粉粒であり、ときとして珪藻の弁殻を含有する。

#### Merck Index (1968)³³⁾

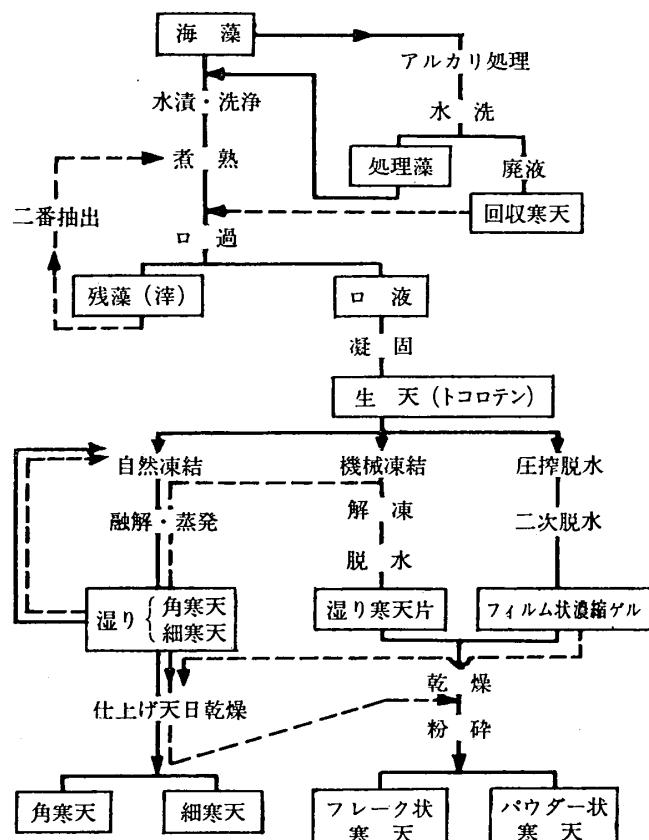
寒天(Agar)とは、Codium corneum (Hudson) Lamoureux、および同類近縁の紅藻類 (Rhodophyceae) から抽出された、粘液質物質の乾燥物である。

#### USSR 薬局法 (1961)³⁴⁾

寒天とは、紅藻海藻(一般に Anfeltia 等)から得られた白色製品、または青白色をおびた黄色を呈する、厚さ20mm以下の多孔質薄板状、または厚さ0.5mm以下のフィルム状のもの。わずかに灰色をおびることはさしつかえない。

### 3. 寒天の製造

#### (1) 製造工程の概要



第8図 現行寒天製造工程図

現行の寒天製造工程を一括図示すると第8図のとおりである。が、さらにその製法原理を要約すれば、すでに第8図に示したとおりである。すなわち、その最大要点の第一は、海藻からいかにして良質な寒天を収量よく能率的に抽出するか、第二には、約100倍量の水を含むゾルまたはゲル状態の抽出物をいかにして脱水、乾燥するか、ということである。この間にあって、海藻煮熟液の済過工程が、隠れた難技術であり、かつ製品の収量や、より高度な製品純度に重大な関係がある。また、見かけの商品価値を高めるための、水洗（変色防止）、漂白、増白技術も無視できぬ要点である。

歴史的に一番古い形体の製品は角寒天であると言われるが、このように、いろいろな工程によりいろいろな形体の寒天が生産されている理由は、寒天業が投機性の産業であること、原料海藻の確保が難しいこと、工程や製品品質が一長一短を有すること、生産コストがまちまちであること、工業寒天の企業規模、機械化、化学技術水準などが必ずしも工業と言い切れるものでないこと、不況時に天然寒天業の耐久力が強いこと、国内では寒天と言えば角寒天のイメージが強いことなどによる。

天然寒天とは言われても、特に長野県のものにおいては抽出工程の海藻煮熟に、煮熟水量は8m³の大釜を操作するすぐれた技術があり、そのほかの部分工程も一見したところでは粗野でありながら、その実はいわゆる工業寒天以上に合理的に運ばれている面もある。したがって、粉寒天の別称として、科学寒天、化学寒天、ないしは工業寒天という呼び方は必ずしも適當ではないことをよく知って頂きたい。しかし、済過工程におけるフィルタープレス使用の有無、脱水乾燥工程中の塵埃附着の有無、ないしは無菌的な設備や製造環境の有無などにより、一般的には、粉寒天（工業寒天）のほうが、角寒天や細寒天よりも純度がよい。

さて、寒天製造は、その脱水乾燥法を一大特徴として発展してきたものであるから、まず、凍結工程から述べることにしよう。

## (2) 凍結・乾燥

トコロテン（寒天ゲル）を凍結すると、氷（水）の中に寒天質がミセル（細胞）状に析出分離する（第7図）。いったん析出した寒天質は冷水不溶性という特性のために、氷が融解しても、もはや水には溶けないで固体として残留する。水分は、滴下、蒸発、あるいは昇華によって寒天質から離脱していく。解凍後の脱水乾燥の難易は、凍結速度や凍結温度条件にともなうトコロテンの氷結晶の大小——換言すれば、凍結によって析出した寒天質のミセル構造の粗密——に支配される。製品の形状品質が重視される角寒天は、天然の気象条件の下にトコロテンえの冷気の熱伝達を巧みに加減して、ミセル構造を

トコロテンの厚みに対して垂直方向に発達させ、融解水の滴下流去を容易にするとともに、凍結→乾燥の反復工程中、機械を使わずに真空凍結乾燥に似た工程も、当事者の知らぬままに織りなされた、独特の凍結乾燥法によって製造されるものである。いっぽう、機械冷凍による場合は最終製品形体をフレークあるいはパウダーとするものであるから、寒天質のミセル構造などに关心なく、また解凍品に外圧を加える融解水を可及的に除去した後、熱風乾燥することができる。機械凍結によって商品価値のある角寒天を製造することはほとんど不可能である。なお、解凍後の寒天質の吸水状態は、僅少量ではあるが寒天質に結びついて存在する  $-SO_3^-$  なる親水基の多少とも関係する。いずれにせよ、これが寒天（あるいはトコロテン）の冷凍による脱水乾燥の原理であり実態である。

さて、寒天ゲルの凍結・乾燥は、筆者がもっとも興味を抱き、工夫をこらして究明した分野の一つであって、いずれその詳細を適當な学術誌に報じたいと思っているが、寒天（製品）の理化学的性状と収率に關係する（または關係しない）要因を列記しておこう。

イ、凍結速度はいくら速くとも、また凍結温度はいくら低くとも、寒天の凝固力は滅失しない。³⁶⁾ ただし、凍結が短時間すぎると、寒天の収率がきわめてわずかに劣る傾向がある。

ロ、機械凍結と天然凍結とでは、寒天に實質的な違いをもたらさない。

ハ、未凍結ゲル（トコロテン）の形状や大きさによつて、寒天の性状や収率は實質的に影響されない。たとえば、同一ゲルでも角寒天に仕上げると、細寒天に仕上げたものより凝固力が低下し、収量が増加するという業界定説は全く誤りである。

ニ、未凍結ゲルの寒天濃度が高いものほど、寒天の収率が大きい傾向がある。しかし、無水物濃度1.2～1.6%の範囲では、ほとんど差異がない。

ホ、凍結したゲルの冷藏温度を高めると、寒天の凝固力は若干、低下する。これは氷結晶の成長、增大にともない寒天分子が機械的に切断されるためと推定され、その損傷度は、フィルム状寒天を粉碎機で粉碎した場合の粉碎度（粒の大小）との関係と酷似している。

ヘ、凍結したゲルの解凍方法は、寒天の性状と収率に密接な関係を有する。製品の Total - SO₃⁻ および収率においては【自然融解】>【自然融解+軽度の圧搾脱水】>【浸水解凍+軽度の圧搾脱水】の順に大きく、いっぽう、寒天の融点およびジェリー強度においてはその逆順である。また、YS指数（ジェリー強度と収率の積で表わされる相対的数値）はむしろ【浸水解凍+軽度の圧搾脱水】が他にまさるとも劣らない。

ト、同一ゲルをいろいろな条件で凍結・解凍(融解)・乾燥した場合に、上記のように寒天収率に若干の変動を生ずることがあるが、このような場合、寒天の灰分、あるいはT-SO₃量は寒天の収率と相関々係を有する。チ、解凍後の乾燥工程は短時間なものほど品質劣化がない。また、天日乾燥の場合は、迅速に仕上がったものほど寒天の色沢がすぐれることが体験される。

リ、従来、天然寒天の凍結乾燥原理については、融解水が地面に滴下することによって脱水乾燥するものように説明されているが、少なくとも茅野市周辺(海拔約800m)の製造条件においては、凍結前のゲルからの蒸発、凍結品および再凍結品からの昇華、並びに、融解水を吸収した状態の濡れ寒天ないしは湿り寒天からの蒸発が大きく作用し、気化による脱水と、融解滴下による脱水との量比は、ごく大まかに言って半々の割合である。換言すれば、0°C前後の低温における空気の乾き度も、天然寒天製造に重要な条件の一つである。(第9図参照)。

ヌ、急速凍結によるものは寒天の析出状況が微細なスポンジ状構造となり、解凍後の吸水量が著大で、外圧を加えないと脱水が困難になりがちである。(これを「生返り」という。)

しかし、(イ)項に指摘したように、急速凍結、または低い凍結温度によって寒天質が損壊され、凝固力が低下するという説が業界のみならず技術者間にも広く信奉されてきたが、これは全く誤りである。そのよ

うなデータ  
は、凍結に  
関する一連

の実験操作  
法の不備に  
よって生じたものと考えられる。

したがって  
天然冷凍と  
機械凍結の  
いずれにおい  
ても、凍結のため  
の温度管理など  
は寒天の  
実質にとって  
無意味、  
無駄なこと  
であった。

ただし、

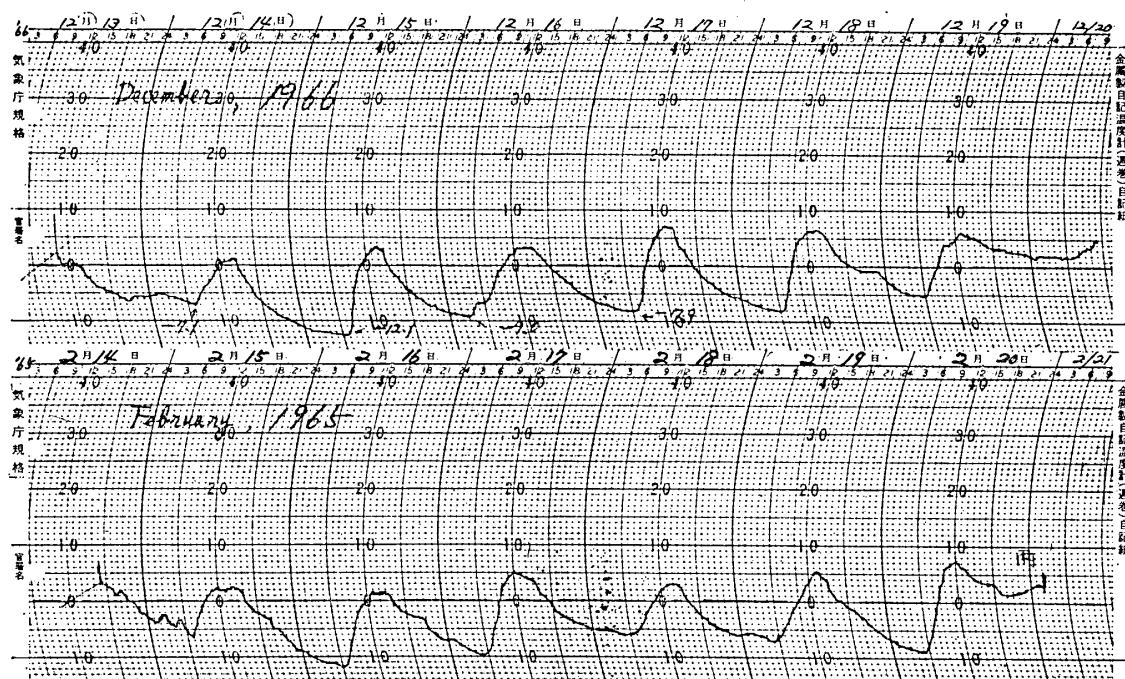
低温凍結のものほど、凍結後の温度上昇幅が大きい理由であり、爾後の操作如何によつては、前記各項の要因、つまり凍結以外の二次的要因が重なつて寒天質が劣化した、ということはあり得よう。

ル、一般に冷凍法の寒天は圧搾脱水法の寒天より凝固力が劣ると言われて來ており、一般工場製品(工業寒天)にそのような事例が多いことも事実である。が、重ねて筆者が実験したところによれば、冷凍工程によつて寒天質が破壊されることはない。これは、同一生天ゲルを2分、3分して両法で寒天を製造したり、あるいは真空凍結乾燥寒天のゲルと、その生天ゲルとの物性を比較することによって証明できる。

## 文 献

- 27) Humm, H. J.; Agar from Florida seaweeds. Reprint from F. A. S. T. J.; Fla. Ass. Sci. Teachers. (1962-63).
- 28) Marshall, S. M., Newton, L. and Orr, A. P.: A study of certain British seaweeds and their utilization in the preparation of agar. Publ. for Ministry of Health and M. of Supply by HM's Stationery Office, London. (1949).
- 29) Adams, C. M. (Capt., GHQ, Tokyo): The Jap. agar-agar industry, Fishery leaflet 283, us Dept. of Interior. (1947).
- 30) 長野県寒天研. 3(松橋鉄治郎). 18-20. (1967)
- 31) The Pharmacopoeia of Japan, 7th ed. Part 1, P. 41-42. (Ministry of Health and Welfare). (1961).
- 32) The Pharmacopoeia of USA, 17th rev. P. 17-18. (USP). (1965)
- 33) The Merck Index, 8th ed. p. 24 (Merck & Co., Inc., USA). (1968).
- 34) State Pharmacopoeia of the Union of Soviet Socialist Republics -9, 9th ed, p. 754 (1961).
- 35) Morningstar-Paisley, Inc.: Agar-agar. Product Information. A-820-G. (1965).
- 36) 松橋鉄治郎: 寒天ゲルの急速凍結について, 日本水産学会講演(1963).

第9図 角寒天製造に関する理想的な気温(天気)のパターン(充分で、順調な寒さ、天気) 上: 1966年12月、下: 1965年2月。



## いのしし小間切話

昭和大学病院 医学博士 園 江 稔  
歯科医長

いのしし *Sus leucomystax leucomystax* 脊椎動物、哺乳綱、偶蹄目、いのしし科、丈低き動物にして肩胛の高さ 840mm 内外あり。重量 75kg を出ず。毛色は黒色にして黒褐色の剛毛を混生し、老成したるものは脊面に白毛を混ざるに至る。頭骨は狭長にして鼻骨極めて長し、歯式は  $\frac{3}{3} \frac{1}{1} \frac{4}{4} \frac{3}{3} = 44$  犬歯は牡は大牙にして牝は小牙を有す。云々

日本動物図鑑 黒田 長礼

丈が低いということは胴が長いということになるが、いのししは丈と胴との比がそれ程大きくはない。牛や犬とほぼ同じである。

亥年に因んでいのししの雑文を小間切でお目にかけることとする。もとより小間切で、まとまったものではない。その点ご了承願いたい。

○いのししは単にししともいう。ししとは肉をさすので、大古ではいのししが食肉の代表であった。鹿をかのししと言ったのに対していのししであった。ししは肉であったから、その物ぞばりににくとも呼んだ場合もある。現在一般に猟師が指すにくとはかもしかのことだが、かもしかをかもししと呼ぶこともある。猪、野猪、山猪と普通当てるが中国では豚も猪も混同して用いる場合がある。現在日本の中華料理店では豚を猪とメニューに記している。古くは豕の字が主であった。家畜史上では犬牛馬羊と並んで最古参のくせに、依然として野性種と不則不離である点、他の犬牛馬等がその原種がはるかかなたに震んで、その出証さへあきらかでないのに比べると大いなる差がある。いのことも呼ばれ、古和名ではくさいいきとも言われた。また山なし姫、山立姫、山竜姫とも呼ばれている。

いのしし、かのししの混同されている例は、各地の地名に鹿谷、鹿井、鹿ヶ瀬等がいづれも鹿の字をししと読ませているのでも知れる。

○向うししには矢も立たづ。

という語があるが、これを向う鹿と解し、鹿が頭を垂れているので、可哀そうだから矢を放てないと意に用いられている。

○窮鳥懷に入れば猿師これを射たづ。

と似た意味であるが、実際には鹿が頭を下げて向って来るのは攻勢防禦のかまへで、命乞いをしているのではない。

ところでこの向うししの句の本来は猪そのもので鹿を指すのではないか私は考えている。猪の剛毛に加えて、猪は樹脂や泥土を体になすりつけてるので、向い矢では、はじかれて通らないという意味だと思う。散弾銃で雁を向い矢で射った場合、太い羽軸などに防げられることがあった。追い矢でならたやすく弾を射ち込める。

○本草啓蒙

野猪年を経る者、甚だ大にして牛の如くなるものあり、甚だしきは脊上木を生ずる者あり。

○五月白

吉宗將軍が小金原で狩して、自ら十文目の鉄砲で五月白と名づけた古猪の頭を打ち、猪一廻した処を衆人折重なって仕留めた。年経たもので鼻尖に白毛生じ、脊に小木生じて花の如く咲くより、この名を負ったという。

○甲子夜話

猪の類はすべて潤泥を以て其の脊を冷やすこれをニタといふ。この泥自から身毛に留って之に木を生ぜしなり。

○帶甲猪

中国の古書に

北方の野猪大いなるもの数百斤、最も齧得にして猟り難し。つねに身を以て松樹を摺りて脂を取りて自ら潤ほし然る後に沙中に臥して沙を背につく、之を久うして其膚堅く厚くして重甲の如し、帶甲猪と名づく、勁弩と雖も入る能はず。

脊中に樹が生えたり、花が咲いては落語ネタみたいだが、この中国の説が一番リアルである。猪は湿泥で謂所ヌタ打ちを行うものである。

○しし食ったむくい。

江戸時代の人は動物蛋白質、殊に獸肉は多食しなかつたので、ししのようなカロリーの高いものを食べると、吹き出物などが出来るとの説が多い。またししは食肉から転じて単に肉の意味にまでかく大され、人の肉体にま

で及んで、太りじしなどの熟語が生れ、その人肉、女体（主に売春婦）に接して花柳病に患ったのを言い、また男性に接した女が孕んだ場合にも引例されている。因果応報説なのである。

○しし食ったむく犬は鷹の餌食かな。 続山井 勝興  
この句がしし食ったむくいの語源だという人があるが違うと思う。これは前記の話を枕にかけたのだと愚考する。余談だが、犬を生かしたまま股肉をそぎ取って鷹の餌にしたからで、徒然草にも、文談抄にもその事の記載がある。犬の肉は鷹の強精剤であったらしい。

○鷹の峰つち餌になる犬桜 宗房  
がそれで、鷹の峰とは竜骨突起のことだと思う。

しし食ったむくいとは、

○しし食った温いが元々の句だと愚考している。

○山くぢら

ししの肉を料理屋ではぼたんという。牡丹にからじし……のしゃれで、対照的なのが馬肉をさくらというので咲いた桜に何故駒繋ぐ、の駒にかけたのである。因に馬肉の別名は、精肉店ではカクという。枝肉の検印が角であるからで、料理屋ではサクラ、ケットバシ。加工業者ではボーズという。けだしホースの訛ったものと考える。バスがバス、デパートがデパート、アパートがアパート等、日本語は濁音と半濁音と混同して用いるくせがあるのであるから、ホースがボーズと訛ったのだろう。

ししの肉を山くぢらとも呼んだ。獸肉を忌避した時代、鯨は魚類だと思われていたので山でとれた鯨と称したものだが、もともと鯨は獸類であって見れば肉質の似ているのは当然であろう。

○のぞこそげ

いのししの肉は豚よりもむしろ牛に似ている。脂肪質は勿論ラードでヘットではないが、味は牛の方に近いと思う。普通は鍋で食うが、味噌を入れるには及ばない、割下も薄味の方が合うように思う。鹿児島の料理にのぞこそげというのがある。猪を皮ごと角切りにし皮を下にして直火に当てる毛が焼け、肉が縮んで皿状となる。その上に薬味、煮汁をかけて食う一種のバイキングだが、焼け残った毛根で喉をこそぐるというのである。

○山立姫、山なし姫とも。

これは前にも書いた猪の別名で、猪や豚は蛇を捕食するので、蛇除の呪文にこの名が出てくる。

嬉遊笑覧に、萩原隨筆に蛇の怖るる歌があるとある。

○あくまたち、我たつ道に横たへば、山なし姫にありと伝へん

この歌は類似のものがいくつかあるが、私は武藏の北沢村、北見伊右衛門が伝えた歌がオリジナルのような気がする。その呪文というのは、

○此の路に錦まだらの虫有らば、山立姫に告げて取

### らせん

別書四神地名録には、伊右衛門は多摩郡喜多見だとあり、同書に、

○此村に蛇除伊右衛門とて毒蛇に食われし時に呪ひをする百姓あり。此辺の土人の云には、蛇多き草中に入るには伊右衛門、伊右衛門と唱へて入れば毒蛇に食われずと云う。守も出す。蛇多きところは三里も五里も守りを受けに来るとの事なり。奇と云うべしと云へり。さて彼の歌はその守りなるべし。あくまたちは赤まだらなるべく山なし姫は山立姫なるべし。野猪を云うなん。野猪は蛇を好んで食う。殊に蝮を好む由也。

しかしこの歌は関東の一部にだけあったのではない。新潟県南蒲原郡にも

○まだら虫や、わがゆく先にいたならば、山たち姫に知らせとらせん。

この呪文を、家を出る時、敷居をまたがぬ前に三遍唱へれば蛇に会わぬとし、もし蛇に噛まれたならばホドロの茎で傷口を撫でながら、前の呪文を唱へれば毒に当らないという。ホドロとは蕨の若芽を指すのだが蕨が登場する呪文もある。

○天竺の茅萱の原に昼寝して、蕨の思を忘れたか、

あぶらうんけんそわか、あぶらうんけんそわか

この呪文は蛇に会って退参させる時のものだが、茅の芽は鋭くて人の足を傷める程なので、蝮が原で昼寝をしていて、のびて来た茅の芽に突き上げられたのを蕨の軟らかな茎が押上げて救ったという話から起きたものである。この呪文は陸中にも房総にもあるから、おそらく全国的に伝わっているのだろう。

○猪と柿

蝮に咬まれた時は、年始に門松に付けた串柿を噛み砕いて付けるとよいという。或は柿の実なり、渋なりをつけてもよいと言われる。

讃岐高松に伝わるのに亥の日に次の歌を歌い合って地をたたくというのがある。

○猪の子神さん毎年ござれ、祝って上ます御所柿をまた亥子餅というのがあって、大豆、小豆、大角豆、胡麻、栗、柿、あめ、の七種をつきませて造るという。この中に柿が加へてある所が味噌で、おそらく猪は熟柿を好食する所からの連想の産物だろうか。

○山 神

山獵師マタギによれば猪には神がついているという。山の猪が行動するについては、猪の先をウジ引命、あと尻指命が常に歩いて歩るいているという。罠獵師はこの二神に祈って、少量の栗を四方にまき散らしてウジ引命尻指命に奉納し、呪文を三唱する。ウジ引命尻指命お頼み申すあぶらうんけんそわか。

すると二神が猪を罠へ誘導して、ためらう猪の尻を尻指命がオッペシてくれると、夜猪の歩るく音を聞くと、その前をネズミの足音程の音が聞える。これがウジ引命だと信じられている。ウジとは獸の路だと私は考える。

#### ○曲亭馬琴衰笠両談

丸山応挙のところへ矢脊という地から、薪を負って通つて来る老婆があった。この老婆の郷矢脊の竹篋に猪が寝ついていると告げたので、応挙は急遽出かけて行って写生し、臥猪の図を完成した。ところが鞍馬から老人が来てこの絵を見て、これは病猪だという。応挙が驚いてその説明を求めるとき、翁のいうに野猪が寝る時は毛髮憤起、四足届居、自から勢があるものだが、この図にはそれがない。と答えた。三四日して矢脊の老婆が来て、不思議な事もあるもので、篋の寝猪は習朝見たら死んでいたと伝へたという。応挙には鶏や馬を書いてそれぞれに似たエピソードがある。この物語は馬琴の上記書にある。

#### ○記紀の猪

猪が日本で最初に文書に現われたのは記紀であろう。もっとも記紀以前に文章はなかった筈だから、最古の文書中にすでに猪は記載されていたということになる。

#### ○蠶貝比売と蛤貝比売

この物語は、稻羽の白兎の事件の余映とも言えよう。八十神である兄貴達をだしひいて、大穴牟遲神は白兎の予言通り八上比売を手に入れてしまった。八上比売は兄貴達を袖にして、「吾は汝たちの言を聞かじ、大穴牟遲の神に嫁わん」

兄貴達は怒って大穴牟遲神を殺そうと謀議する。そこで、伯伎の国手間の山本に着いた時言った。この山に赤猪あり、かれ我どちら追い下しなば、汝待ちて取れ、もし待ちとらずば、かならず汝を殺さん、といつて、火をもちて猪に似た大石を焼いて、転ばし落した。ここに追い下し取る時に、すなわちその石に焼き著かへて死んでしまったと。

一旦死んだ大穴牟遲神を赤貝と蛤が協力して蘇生させるのだが、赤貝の汁を蛤が受けて製薬するあたり、素朴な古代人のセックス観がほの見えてたのしい。

#### ○蛤は宵赤貝は夜中なり

#### ○雄略天皇が鹿猪を狩りに行って製った歌

み吉野の 袞牟漏が嶽に

猪鹿伏すと、

誰ぞ 大前に申す。

やすみしし吾大君の

猪鹿待つと 吕床にいまし、

白榜の 袖着具ふ

手胼に 艱搔き著き、

その蛇を 蜻蛤早食い

かくのごと 名に負わんと、

そらみつ 僕の国を

蜻蛉島とう。

そしてこの時からこの野を阿岐豆野と名付けたと。

#### ○木登り天皇

またある時天皇は葛城山に登った時、巨大な猪に出合つた。天皇は鳴鏑をもって猪を射たが、猪は怒って襲つて來たので天皇は榛の木の上に逃げ登つて歌をよんだ。

やすみしし 吾大君の

遊ばしし 猪の、

病猪の うたき畏こみ、

わが逃げし 榛の木の枝に。

猪に追われて木上に逃げながら病猪とののしるあたり稚氣亦愛す可きではないか。

#### ○婚約不履行

しかしこの雄略天皇で有名なのは婚約不履行物語であろう。引田の赤猪子という名だが獸類ではなくて人の名しかも絶世の美人の名なのである。

この女性が未だ童女の頃、川で洗濯する姿を認めた天皇が、「嫁がずにあれ、いまに召さん」と言って、そのまま忘れて八十年も経ってしまった。待ちくたびれた赤猪子が、「今は容姿も既に老いて、更に恃むところなし。然れどもおのが志を頑わして白さん、とまい出でつらくのみ」と訪ねて來た。天皇「吾は既に先の事忘れたり。然れども汝志を守りて命を待ちて、徒に年過ぐること、これいと愛悲し」しかし今更老女には用はない、と次の歌をよんだ。

引田の若栗栖原

若くへに 率寝てましもの

老いにけるかも。

一寸無責任にも聞える歌だが、赤猪子は着ていた丹摺の袖を悉くしめらす程に泣ぬれて、

御諸に 築くや玉桓

築きあまし 誰にかも依らん、

神の宮人。

またつづけて歌った。

日下江の 入江の蓮

花蓮 身の盛人

とも白ろきかも。

しかし、昔の童女が八十歳になったのなら、天皇は一たい幾才になっていたのだろうか。誇張が過ぎた勇み足だろうが、記紀はもともと史実ではないのだから、日くぢら立てるのには及ばないだろう。

## パイオニア精神

(S)

最近、たまたま初めて米国を旅行する機会があって、いくつかの大都市を馳足で見聞してきた。空の旅も初めてであったので、不安と期待とが半ばしてはいたが、少なくとも、これまでいづれの海外旅行者からも聞かせてもらえたかった点には最も注意を持ってみたいとは思っていた。

羽田からの出発は夜であった。空に飛び上ったのは生れて初めてであったから飛行機とは何んとなく、きゅうくつで、居心地の悪いものであることか、と言う印象しかない。そのきゅうくつさや居心地の悪さで数時間も耐えなければならないことは、地上の旅行では余りないと思う。

快適な空の旅とよく宣伝されているが、第一印象は決してよくはなかった。最もよくないのは空調である。米国内を旅行中、小型のジェット機に乗ったことがあるが、その飛行機は比較的新しい機種であったせいか、かなり乗心地がよかつた。それでも、東海道新幹線の車両並であったように思うが、いづれにせよ、“旅客機”的乗心地はもっとよいものであって欲しい。

今さわいでいる成田新空港が何れ位の大きさになるのか感じがわからないが、米国の空港は立派である。その大きさ、設備、きれいさ、静かさなど何れも申分ない。あのような空港は米国の国土の広さによるものであるから、日本では、たとえ東京湾を埋め立てて作ったとしても無理だと思う。

羽田に戻ってきた時、滑走路が一ぱいで、順番を待つため東京周辺をぐるぐる廻っていて感じたことではあるが、千葉の上空から川崎の煙突を見るまではあつという間にすんでしまう。両方とも煙がもうもうと出ている感じで、これで羽田に降りられるのかなあという気持になつた。飛行場が狭いというだけではなく、周囲が狭すぎるのだ。少なくとも米国の大都市の空港では滑走路の周辺には森や林しかない。何年か前、一度に何機かの旅客機が羽田へ着陸しようとして失敗したことがあるが、その原因はどうとう判らずじまいである。空から見たあの狭さは、“旅客機”を航空母艦の上に着けるようなものではなかろうか。

空港設備としてはもう一定のスタイルが出来ているようだ。それは米国の自動車の普及と人口密度の低さに關係がある。

もし日本での“まね”をすると失敗するだろう。空港周辺の広さに關係があり、空港までの旅客の輸送方法に關係するからである。滑走路と空港ビルとの位置は良いとしても、空港ビルと外部との關係は日本の実情に合わせなければならない。高速自動車道路よりも高速鉄道を考えた方がよいかも知れない。

一口にいって米国はエネルギーと広さであると感じた。米国に着いたのは夕刻であったから、広さについては判らなかった。しかし、そのまま乗継いだ米国の国内線の飛行機で見たスチュワーデスの若さは米国の第一印象としては強烈であった。日本に帰る時乗った日航機のスチュワーデスの感じと比較して見ると余りにもその差がありすぎる。

“旅客”から見たスチュワーデスは旅客に対するサービスだけしかわからないが、米国の若い女の子達の客に対する応対と表情は、その中にあるエネルギーと若さのあふれ出るのを止めることができないといった感じであった。

隣りの座席に座っていた若い男性は乗っていた一時間の間中、婚約者らしい女性をせめ通していたのも印象に残っている。街で見た感じでは女性の若さとエネルギーを男性が“いなしている”というように見たが、少なくとも米国の男女のエネルギーは日本人のエネルギーとは桁が違うように思える。

そのエネルギーの差は明らかに食物の質と量である。もし日本人が米国人と同様の仕事をしようとするならば、食生活を赤ん坊の時から変えなければならないだろう。人間の智的能力はそう差があるとは思わないが、彼等と同じように仕事をするためには余りにもエネルギーがなさすぎる。

彼等が肉食を主としているという事なら、我々も真似が出来る。しかし、彼等のとる量は赤ん坊以来のものであるから今からでは胃袋が少さすぎて真似のしようがない。二次大戦で押しまくられたのも、オリンピックで追つきようがないのも彼等のエネルギーである。彼等は平常エネルギーをもて余す位カロリーをとり、何かの目的に集中すると、日本人が到底まねのできないような爆発的エネルギーを出すことが出来るのだと思う。

米国の大都市は日本の大都市と変りはない。変りがないと思うのは都市の中心部であって、ビルや道路から受

ける感じはたいてい東京の何処かで見られる感じである。しかしながら、周囲部は全く違う。今、日本の大都市の周辺部は団地のアパート群と建売住宅で埋づめられつつある。それは空から見れば最もよくわかる。日本の然るべき人達が数多く海外に視察に出かけるが、このことを何う思っているのだろうか。

極端な言い方をすると、日本の国は世界のスラム街になる心配がある。新幹線の車の窓から見ていても、その沿線で見られるものは人家と工場と人間の墓地と自動車の墓場である。山とその斜面が生かされていない。日本人は今生けんめい日本の国をスラム化することに努力をしているような気がする。

このような感じを受けたのはサンフランシスコの一部にもあった。しかし、彼等は今、サンフランシスコ湾の向う側を拓いているように思った。彼等が広い国土を持つが故にあのような都会とその周辺を持っているのではなく、彼等の物の考え方、やり方がそうさせていることに気がつかなければならぬ。

彼等は土地を次々に広めて利用しているのではなく、利用するつもりで土地を選んでいるのであろう。日本の国をスラム化しない方法は世界の中の日本市を考えることであって、日本という都市づくりを今すぐ計画し、実行することである。平地は都市と工場に、山の傾斜地を住宅地に、そして、新幹線鉄道と高速道路を直ちに建設しなければならない。

米国の広さでは航空機と高速自動車道路があれば充分である。日本では飛行機並の速さの鉄道と100糠をこえる速さで走れる自動車道路が必要である。しかし東名高速道路等では狭すぎる。このようにして、現在の都市に集中した人口を日本中に薄めなければならない。米国の各都市に起きつつある人種問題も、かつての都市周辺部

に見られた人口集中の結果が形をかえてあらわれたとも考えられる。

米国という国は広さとエネルギーがあるがために今の繁栄をもたらしたとも考えられるが、根本はパイオニア精神が今日の繁栄をもたらしていると考えるのか真実だと思う。日本人は確かに情の厚い、人ととのつながりを大切にする人間だとも思うが、逆に他人を余り頼りにしすぎはしないだろうか。

国に頼り、社会に頼り、隣人を頼っていたのでは本末をあやまる。社会をよくするのも、国をよくするのも人であることを忘れかけてきたような気がする。自らが仕事を始め、自らが選んで土地を選び、自らの力で土地を開く気持がないと、現在スラム化しかかっている日本の国を世界の都市にすることは難しいであろう。

アメリカやヨーロッパを見て来て、しかも、一部の国の一つの事柄だけを見て来て、それを日本の国的一部分にとりいれるのでは、他の部分との調和がとれない。都市が次第に膨張し、あるいは、会社が次第に膨張してその周囲を吸収してゆくようなやり方ではすぐゆきづまってしまう。日本の国は狭くはない。狭いのは日本人の考え方であって、米国が広いのではなく、彼等の考え方方が広いのである。

数年前まで東京から大阪へ行くのに数時間以上もかかった。今、米国へはその時間で行ける。日本の国を真実によい大都市にするためには、よい工場とよい街とが必要である。それをつくるのは若いエネルギーである。若いエネルギーですべてのものを開拓することが必要である。若さは必ずしも年令ではない。物の考え方である。1970年代が日本を世界国日本の国とするためのスタートの年代であることを願ってやまない。

## 臨床検査の器具洗浄に



“シカクリーン M I”

特に尿、蛋白、血液の洗浄に

効果を発揮、好評を得ております

関東化学株式会社

## 草 加 工 場 だ よ り

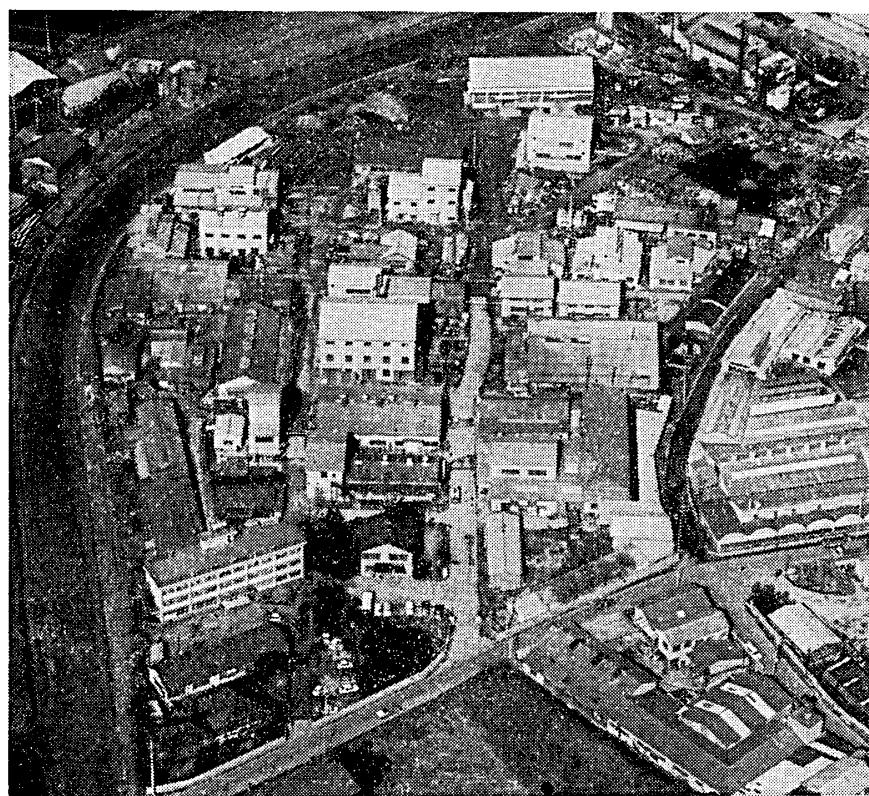
1971年の新春を迎えるに当り、謹んで新年のお慶びを申し上げます。万国博の前景気でスタートした1970年も終始好成績のうちに終了することが出来ましたことは、需要家の皆様の御指導と御支援のたまものと深く感謝致しております。本誌を利用させていただき、関東化学の主力工場である草加工場の現況を述べて見たいと思います。試薬の製造工場と申しますと、実験室的な物静かな小じんまりした工場を想像される方も多いと思われますが、年間大小合せて数万ロットの製造を実施している草加工場は、極めてハイポテンシャルな活気に満ちた工場であり、野沢青年工場長を先頭に各職場とも責任者は殆んどが20歳台から30歳台の若さであり、若さに物を言わせて生産に合理化に努力しております。

先づ私達試薬製造担当者の試薬に対する考え方を明らかに致したいと思います。試薬は極めて多方面な幅広い用途に利用されておりますが、最も大切なことは、重要度の高い各種の実験、検査並に長年の研究成果の分析等に使用されており、その結果に対する技術者、並に関係する皆様の期待は、言葉や数で表現することは不可能な程重要なものであると考えます。従って分析した結果が真の結果と差のある形で出され、それにより結果の判定

を誤った場合の時間と物と金、労力等の損失は計り知れないものになる場合がありましょう。平素私達は、それ故に「試薬の生命は品質である」と確信し、計画、企画、合理化等すべての生産活動はこの考え方を根本として実施しております。この根本精神を常に失うことなく品質向上と生産の増大並に設備の合理化を実施することは誠に多難な事でありますが、日夜研究と試みを繰り返しながらこれを実現し、激増する需要を充足しております。従って工場内は休日、祭日に拘らず、常に改善、増設のための槌音が絶えることがありません。現在、広く皆様に御使用いただいておりますE L規格の溶剤、その他一連の製品は試薬の純度をはるかに超えたものであります。これらはすべて上記の根本精神をもとにして努力して来た賜と考えております。

草加工場における試薬のJ I Sマーク表示許可申請のための準備並に社内標準化活動も完了し、現在は更に改善のために品質管理課が中心となり、経験豊かな技術者から成る品質管理本委員会と各職場、各セクションの若い代表から成る、小委員会が常に品質の維持向上のために活躍しております。既に77品目のJ I Sマーク表示許可をとり、45年度は更に20品目を加えて97品目に達します。

一方、品質が安定した良い製品の生産を実施するためには、製造を担当する従業員の質が大切であり、如何に立派な設備や作業標準を設けても作業担当者の技術と心使いがなければ良い製品は出来ません。以上の考え方から従業員は殆んど工業化学科卒以上の知識を有する人達で構成し、興味と関心をもちながら、製造を実施するように指導しております。中堅幹部の勉強会、更に現場技術教育並に各種委員会を実施し、全員の質とモラルの向上に努力して居ります。1970年は各需要家の方々の御支援と御指導により多くの成果をあげて参りました。1971年も「試薬の生命は品質である」との根本精神を旗印として、品質の向上と生産の合理化を更に強力に押し進め、微力ながら国際競争に挑戦して居られる需要家の皆様に貢献出来ることを目標に努力する決意であります。（平井）



## 《編集後記》

あけましておめでとうございます。1971年が読者各位にとってもっと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。

本誌は分析化学、有機化学、生物学および臨床試験法などの進歩総説を紹介する目的として編集しており、本誌の創刊号は昭和25年3月なので本年が満20年に当るため、本号を20周年記念号といたしました。以前は不定期に発行されていたよ

うであるが、昭和38年より年4回の定期刊行を実施して参りました。発行部数も年々増加し、現在では8,500部に達し、執筆者は大部分第一線にて研究されている大学の教授、助教授あるいは各種研究所や試験場の研究员の諸先生であるから学術的には勿論であるが、応用面においてもそれぞれの分野に多大なる貢献しているもの信じている。

本誌には昨年の新年号と同様前静岡薬科大

学長鶴銅貞二先生に“71年の試薬界の課題”として昨今新聞テレビなどで騒がれている公害の問題について書いて貰いました。公害は今や世界的な問題であるが、特に日本のように狭い国土に多数の人口を持つ国にとっては環境衛生上極めて重大である。産業の発展は同時に公害の増大を意味するのであるから、この問題については為政者は勿論、科学者も真剣に取組んで一日も早く公害のないきれいな国土としたい。  
(稲垣)

● 分析研究用  
● 電子工業用  
高純度薬品  
● 臨床検査薬

表示許可工場

関東化学株式会社

本社/東京都中央区日本橋本町3-7 電話 03-279-1751(大代表)  
工場/埼玉県草加市稻荷町2048 電話 0489-24-1331(代表)

## 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 埼玉県草加市稻荷町2048番地 電話草加(24)1331(代表) 平塚市大神2153番地 電話平塚(55)2051(代表) 横浜市鶴見区駒岡町四ツ田742番地 電話横浜(581)3386(代表) 札幌市北九条東1丁目 電話札幌(731)6181(代表) 北九州市戸畠区天神2丁目2番14号 電話北九州(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) 千葉市今井町2丁目14番15号 電話千葉(61)1303・1304 埼玉県北足立郡北本町大字東間字蔵前30-1 電話鴻巣(42)2361(代表) 静岡県三島市中央町4番6号 電話三島(71)1832 仙台市原町苦竹字川南87番地2 電話仙台(94)0175~0176 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