

昭和四十六年四月一日 発行



1971 No. 2

(通巻第60号)

CHEMICAL TIMES

発行者 関東化学株式会社

目 次

(通巻ページ)

工業分析化学随説 (XXX)	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.....1030
人類を動かした植物 (1)	山形大学理学部 理学博士 生物学教室 教授	武井信典.....1033
各種多糖体の展望 (1)	星薬科大学前教授 薬学博士	中沢信午.....1033
電荷移動錯体と有機化学 (1)	京都大学工学部 理学博士 石油化学教室助教授	涌井袈裟参.....1035
酵素阻害物質と医薬品 (1)	京都大学工学部石油化学教室	大橋守.....1037
幻覚剤 LSD (Lysergic acid diethylamide) について (Ⅲ)	理学博士 科学警察研究所 医学博士 化学研究室 長	吉野彰.....1037
寒天の製造化学と物性 (Ⅲ)	長野県食品工業試験場 研究員	黒沢雄一郎.....1039
		丹羽口徹吉.....1041
		松橋鉄治郎.....1043
編集後記.....		1044

ケミカルタイムス編集委員会

KANTO CHEMICAL CO., INC.

工業分析化学随説 (XXX)

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

ガスクロ用検出器として現在も広く利用されている熱伝導度型検出器は殆んどすべての物質に対して感度を示し、検出器の応答と試料濃度の間の直線関係もよく、安定しており、操作も簡単である等多くの優れた点を持っている。しかし更に低濃度成分の分析を要求されるにしたがって感度の不足が指摘されるようになり、また、クロマトグラムそのものから分離された各成分の定性は出来ず、無機塩類の検出に当っては腐食の問題がある等のことがあって、更に感度の良い、あるいは検出と同時に定性も可能なといった要求を満たす検出器が望まれ、これにともなって多くの検出器が開発されている。

ガスクロ用検出器は気相中の極く微量成分を検出するという特殊事情もあって、私共が日頃見なれている分析機器とはかなり異なる原理に基づいてつくられているものもかなりある。

私共が定性、定量といった分析の目的に応用し得る原理としてどのようなものを持っているかは知っておいた方が良いことは云うまでもない。そんなことから本随説、先頃からそうした点について見て来た。そこでここではガスクロ用検出器について、どのような原理が応用されているかを見たいと考えている。しかし、ガスクロ用検出器については既に多くの成書、綜説が出されておる¹⁾。

そこで本項では私共が目にした報告の中で興味を持ったものについてだけ記することにしたと考えている。

しかし、個々の検出器について見る前に、一応現在検出器として利用あるいは検討されているものをあげてみることにする。現在知られている検出器には分離カラム内で分離され、キャリアーガスとともに流出してくる物質の量を測定する積分型検出器と、キャリアーガス内の物質の濃度の変化を検出する微分型検出器がある。しかし、積分型検出器は個々の試料物質に応じた測定方法をとる必要があるため万能ではあり得ないし、感度が悪い等の理由のため殆んど利用されていないのでここでは触れないことにする。微分型検出器はいずれもよく見なれたピーク型の応答を示すもので、一般にはイオン化検出器と非イオン化検出器に大別されている。イオン化検出器はキャリアーガスとともに流出してくる物質を何等かの方法によりイオン化し、これにより生ずる気体の電気伝導性を測定することによって検出するものであり、物

質のイオン化の方法等によって種々の型に分類されている。一方、非イオン化検出器は被測定成分が示す種々の化学的あるいは物理的性質を利用したものであり、その原理によって種々の型に分類されている。その内容はそれぞれ次のようになっている。

イオン化検出器

水素炎イオン化検出器
光イオン化検出器
アルゴンイオン化検出器
放電イオン化検出器
イオン化断面検出器
電子捕獲検出器
電子移動度検出器
電子衝撃イオン化検出器
その他

非イオン化検出器

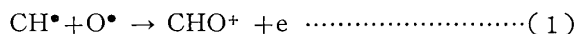
熱伝導度型検出器
気体密度計
発光分光型検出器
赤外部吸光分光型検出器
紫外部吸光分光型検出器
その他(電気容量、表面電位、半導体薄膜など)

このようにいずれの型の検出器にしても極めて多種多様であり、その全部について原理、特徴を見るのは大変であるが、これらの中で、現在実際に利用されているもの、あるいは盛んに検討されているものはそれ程多くない。前記したようにその中から目立つものについて見てゆくつもりである。

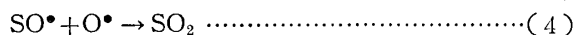
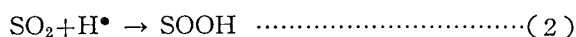
先に記したようによく利用される熱伝導度型検出器に代わるものとして感度の更に高い検出器が望まれたが、現在この要求を満たすものとして水素炎イオン化検出器がよく用いられている。これは分離カラムを出たキャリアーガス(多くの場合窒素が用いられている)を水素-酸素(空気)炎中に導いて、被検出成分を炎の中でイオン化し、これにより生ずるガスの電導性を測定、検出するものである。炎の中でイオンを生ずる理由については十分に明らかにされてはいないようであるが、この検出器の詳細については既にまとめられたものも多いので省略する¹⁾。この検出器は炭化水素類に高い感度を示すが、構

造中に酸素、窒素、リン、イオウ、ハロゲン等いわゆるヘテロ元素を含むと感度が低くなり、 CS_2 、 COS 等のイオウ化合物、および多くの無機化合物に感度を示さない。これはガスクロ装置が研究室における分析機器としてだけでなく、例えば公害問題に関連して、大気中のイオウ化合物の連続測定に利用するような場合には、この検出器の大きな欠点となる。この無機イオウ化合物の検出不可能という欠点を改善した報告がある。通常水素炎イオン化検出器では検出器のバックグラウンド電流を出来るだけ小さくするためにキャリアガス、および燃料として用いる水素ガスは炭化水素のような不純物を含まない純度の高いものを用いたり、あるいはそのための精製等の配慮をしたりする。これに対して Schaefer²⁾はメタン等の炭化水素を不純物として含む水素を用いたり、あるいは水素にメタン等を加えてある程度のバックグラウンド電流があるようにしておくと、 SO_2 、 SCO 、 CS_2 等が炎中に導かれるとバックグラウンド電流が減少し、これによって負のピークが得られることを認め、この現象を利用した水素炎イオン化検出器によるイオウ化合物の検出法を示している。 SO_2 、 H_2S 、 SCO 検出のための燃料ガスの最適混合比は酸素に対し水素過剰になっており、このときの SO_2 、 H_2S 、 SCO のピーク面積比は約1:3:3である。そして酸素混合比を増すと感度は低下し、面積比も1:1:1となるという。この外キャリアガス、水素ガスの流速、バックグラウンド電流を与えるために必要な炭化水素の形、濃度等の検討も行っているが、炭化水素によるイオン化電流がイオウ化合物の存在により減少する理由については次のような考え方を示している。

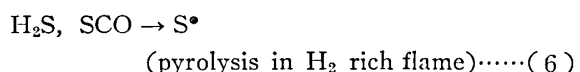
まず炭化水素の水素炎によるイオン化は



によるものとし、酸素原子の存在を必要とするとした。そしてこの系に SO_2 が加わる時は次の(2)、(3)、(4)、(5)の反応あるいは直接(5)の反応により酸素原子を消費し、



これにより(1)の反応により生ずるイオン濃度が減少する結果イオン化電流が減少する。そして H_2S 、 SCO が SO_2 に比し3倍の応答を示すのは



$\text{S}^\bullet + 2\text{O}^\bullet \rightarrow \text{SO}_2$ (in chemi-ionization zone) (7)の反応により SO_2 の形になるまでに酸素二原子を必要とし、都合 SO_2 の3倍の酸素原子を消費するためとした。また酸素濃度の高いとき何れの応答も等しくなるのは H_2S 、 SCO がイオン化の行なわれる炎の領域に達するまでに SO_2 に酸化されてしまい、これにともなって炭化水素のイオン化に必要な酸素原子の消費量が SO_2 と同様となるためと説明している。なお CS_2 は SO_2 と全く同じ挙動を示す。

こうした炭化水素の水素炎によるイオン化に対する負の効果は有機ケイ素化合物にも認められており、バックグラウンド電流の調節等面倒な点はあるにしても、 10^{-6} モル程度のイオウ化合物の定量が可能であり、水素炎イオン化検出器の利用範囲を拓げるものとして注目される。

水素炎イオン化検出器の感度はリン、ハロゲンを含む化合物に対しても低い。これらの化合物に対する感度をあげる方法として検出系に種々のアルカリ水酸化物あるいはアルカリ塩を共存させる方法が知られている³⁾。これは水素炎の中にアルカリ塩、あるいは水酸化物で被覆した金属網を入れたり、電極系にアルカリ塩等を熔着させること等によって行なわれ、この系のイオン化電流はリンあるいは塩素、臭素、ヨウ素を含む化合物の導入により著しく増加する。感度はハロゲンの中では臭素化合物に対して最も高く、リン化合物は塩素化合物に対してよりも高い感度を示す。また、アルカリ金属の中ではK塩が最も高い感度を与える。一方フッ素、窒素を含む化合物に対しては感度の上昇を示さない。また、Karmenは次のような結果を示している。水素炎検出器のコレクター電極の上部にアルカリ塩で被覆した金属網をそう入し、更にその直ぐ上にもう一つの水素炎検出器を置く。そして下部の検出器に分離カラムからのキャリアガスを導くと下部の検出器は感度の違いはあるが、炭化水素、含ハロゲン炭化水素のピークを示し、同時に上部の検出器は含ハロゲン炭化水素のピークを大きな感度で示す。ただし上部の検出器に直接含ハロゲン炭化水素を導入しても大きな感度は得られない。上部の検出器で炭化水素が検出されないのは既に下部の炎内で分解、消失してしまうからであり、また、含ハロゲン化合物の検出されるのはハロゲンが加熱されているアルカリ金属の揮発速度を大にし、揮発したアルカリ金属が上の検出器でイオン化され、含ハロゲン化合物のピークとして検出されるものとし、上部の検出器に直接含ハロゲン化合物を導入しても感度増が見られないのは、このような効果がないためとしている。この検出機構については他の説もあり⁴⁾、必ずしも明らかではないが、この検出器はリンあるいはフッ素以外のハロゲンを含む化合物と他の化合物

の分離カラムによる分離が不完全な場合もリン化合物、ハロゲン化合物のピークだけを選択的に記録し得ることになり、選択的な検出器として興味深い。

このような選択的な機能を持つ検出器は外にもいろいろあるが、その一つとして発光法を利用したものがある。これは適当な方法により分離された成分を励起して、これによる発光を分光光度計により分光、光度測定するのであり、原理的には新しいものではない。ただ得られる発光スペクトルには化合物群により特徴のあることが期待され、したがって特定波長における光度測定を行えば特定の化合物群だけを検出し得ることになり、選択性を持たせ得る点が特色となる。励起の方法としてはいろいろあるが、よく検討されているものに炎光法がある。これは水素炎等の熱エネルギーにより励起するもので、原理的には炎光分光光度法による定量法と全く同じである。ただ、従来の炎光光度法では試料は溶液の形で導入されているのに対し、ガスクロ法ではガスである点が大いに異なる。この違いに対しては Juvet 等⁵⁾ が検討しており、溶液炎光法における溶液として導入された試料からの溶媒除去に起因する炎の冷却効果は、ガスクロ法におけるキャリアガスによる冷却効果に比しかなり高いことが簡単な熱力学的計算からも求められている。したがって同じ炎を用いてもガスクロ法における炎温度は溶液炎光法におけるよりもかなり高く、その分発光光度も強くなり、検出感度も高くなる。また、キャリアガスによる冷却効果が小さいために検出に対するキャリアガスの流速の変化の影響も小さい。更に装置として腐食性試料による装置の腐食の影響を考慮する必要がなく、腐食性無機塩類の検出にも用い得る。金属塩の

場合は金属がそれぞれ特定の炎光スペクトルを示すため、分離不完全なときでも単一金属塩のピークだけを検出し得る利点がある。更に Braman⁶⁾によれば、水素炎炎光法において、窒素、ハロゲン等を含む種々の有機化合物の C_2 , CH , NH_2 等による帯スペクトルの強度は化合物の炭素数よりも形、構造による影響を受けて変化する。したがってそれぞれの帯スペクトルの強度比から化合物の形、構造の推定が可能である。一方、水素炎イオン化検出器ではイオン化電流は炭素数にほぼ比例して変化する。そこで Braman⁶⁾ は一つの水素炎を用いて炎光検出器とイオン化検出器の両方を組立て、 C_2 , CH 等によるスペクトル強度とイオン化検出器の測定値の比からも化合物を推定し得ることを示している。従来のガスクロ法の検出器では標準物質によるクロマトグラムと対比しなければ測定結果だけから定性分析を行なうことはかなり困難である。その点こうした定性分析も併せて行ない得るような検出器はこれからはますます検討を望まれるものと思う。

(つづく)

文 献

- 1) 武内次夫, 柘植 新“ガスクロマトグラフの検出器”(1966) 東京化学同人
A. Karmen "Advances in Chromatography" vol. 2, p.293 (1966) Marcel Dekker Inc., New York
J. D. Winefordner, T.H. Glenn *ibid.*, vol. 5, p.263 (1968)
- 2) B.A. Schaefer: *Anal. Chem.*, **42**, 443 (1970)
- 3) A. Karmen: *ibid.*, **36**, 1416 (1964) 等
- 4) F.M. Page, D.E. Woolley: *ibid.*, **40**, 210 (1968)
- 5) R.S. Juvet, R.P. Durbin: *ibid.*, **38**, 565, 569 (1966)
- 6) R.S. Braman: *ibid.*, **38**, 734 (1966)

新発売

原子吸光分析用標準原液 (水溶液)

種類	Ag Al As B Ba Be Bi Ca Cd Co Cr Cu Fe Hg K Li Mg Mn Mo Na Ni Pb Sb Si Sn Sr Ti V Zn
容量	250ml
濃度	1000 ppm (ただし Hg Be のみ 100 ppm)
特徴	W/V W/W の表示, 陰イオン, 安定剤等の明示。

関東化学株式会社

人類を動かした植物 (1)

山形大学理学部
生物学教室教授

理学博士 中 沢 信 午

昨年来の日米繊維交渉がなかなかはかどらないのを見ていると、繊維というものが国際間に非常に大きな問題であることを感ずる。昔もそうであった。アジアとヨーロッパを結ぶ通商の道がシルクロードといわれたのも、絹という繊維が交易の主役を演じていたことを如実に示している。昔はすべて天然繊維であったことはいうまでもない。綿もその一つである。繊維のみでなく、香料、精油、ゴム、ジャガイモ、砂糖、染料、麻葉などもまた人類にとって重要な資源であり、それらをめぐって移民や戦争や文化の交流などがあつた。そして、その多くは植物資源であった。したがって、これら植物は“人類を動かした植物”といつてよからう。

綿 インダス河のほとりにある有名なモヘンジョダロの遺跡は、紀元前3,000年ごろの文明の跡である。はからずもそこから綿布が発見された。この布は銀貨を包んだままになっていたために保存がよく、調査の結果古代エジプトのように繊維の長い材料を用いず、短かい綿で織ってあることが知られた。とすれば、当時エジプトよりはるかにすぐれた技術が発達していたと見られる。古代ギリシヤの歴史家ヘロドトスもインドの綿については知っていた。「インドには一種の植物があり、その実は羊毛よりも美しいウールをつける。インド人はこれで着物を作っている——」と。さらにラオフラストスは「その木の葉は黒桑に似ている」といつている。BC 372年ごろには、アレキサンダー大王の家来の一人 Nearchus は報告書の中に「インドに羊毛の束のような実をつける木があり、これから作った糸は白く美しいこと天下一品である」などと綿を賛美している。

植物としてのワタは学名 *Gossypium indicum* でアオイ科の草本、インドの原産である。植物としては「綿」の字を、繊維としては「綿」の字をあてる。今日では世界各地に栽培されているが、昔は約3,000年にわたってもっぱらインドがその中心地であつた。中世になってインドの綿の話がヨーロッパに伝えられ、ヴェニスを通してその貿易がはじまった。パキスタンの首都ダッカのモスリンは最高のものとして西洋人によるこぼれた。15世紀の後半に、隊商の衰微によって一時的に綿の輸入がとだえたが、まもなくポルトガル人による海上輸送によって、美しいキャラコがヨーロッパへ持ちこまれた。英国東インド商會が設立され、これによってさらに綿の輸入は促進され、ヨーロッパ市場は綿製品にあふれた。その結果として羊毛が下落し、関係者は一斉に綿の輸入ボイ

コットを示すにいたつた。かれらはじつに身をていして英国の羊毛の質の良さを宣伝し、ついに女王アンヌとジョージ一世の力によって、インドのキャラコ使用を禁止する法令が議會を通過し、1701年にはさらにインドのモスリン輸入が禁止となつた。日本ではモスリン(muslin)を毛織物の一種メリンス(merino)と混同するが、これは正しくない。モスリンは綿織である。さてモスリン禁止令も何ら効果なく、いぜんとしてインドの綿布は密輸入され、女王自からインドのキャラコを好んで着用したという。ついに英国でも綿布を織ることになり、イングランドの都市ランカシャーはその生産が世界一を誇るにいたつた。と同時に、一方ではインドの紡織工業が衰微の一途をたどつた。

とはいえ、インドのみが綿の国ではなかつた。古代ペルーの墓からも綿布が発掘されている。スペイン人たちがアメリカ大陸へやってきたときも、すでにブラジル、メキシコから西インド諸島にかけてワタは作られていたといわれる。布を織る技術も発達していたようである。

アメリカの東南部は今日も有名なワタの産地である。ここに最初にワタが入ってきたのは、ずっと後のことである。1621年、まず実験的にワタの種子がまかれ、それからとつた綿で粗雑な布が織られたのはその世紀も末のころである。その後およそ100年間、ワタの栽培は貧しい農業にすぎなかつた。1747年になり、アメリカから英国へ綿が輸出されている。1794年、Whitney は紡績のための綿繰器 cotton gin を発明し、これによって、いよいよ綿は大工業となり、ワタはアメリカの重要な農作物となつていった。

今日アメリカの黒人問題はこの綿の歴史に端を発する。ワタの産地では温度が高く、炎天下に安い労力を必要とする。そこで白人以外のものを奴隷として使うことが考えられた。しかしアメリカ・インディアンは自尊心が高く、白人の下僕となるよりは死をもって潔しとしたため、これは不適當とわかつた。ちょうど英国の商船が西アフリカ海岸へ寄港し、ついでに黒人を捕えてきてアメリカへ売渡す仕事がこの目的に適合した。これを能率よくするために、船は黒人輸送専用室をつくり、不幸なネグロたちはこの船の中で、たがいに鉄の鎖でつながれ、一人につき167×40cmのせまい空間に横たえられて、アメリカへ連行された。18世紀から19世紀初頭にかけて、約10万人のネグロが、こうして毎年アメリカへやってきたのである。このネグロをタバコ、砂糖、ラム、

糖密などととも船から下ろし、商船はゆう然と英本国へ帰っていった。のちには黒人の女子も捕われ、アメリカへ送られた。アメリカで黒人を繁殖させるほうが、わざわざアフリカから持ってくるより安くすむからであったという。1860年、リンカーンが大統領となるや、奴隷制度に反対して南北戦争がおこり、結果として黒人は自由の身となった。

一方、東洋においては、英国の工業近代化により、インドは逆に英国から綿布を輸入せねばならなくなった。これは英印両国の関係を悪化した。といってもインドはまだ独立国でなく、英国に属する植民地であった。とにかく英国から繊維としての綿を取り上げて行き、織物としてインドへ売りつけたのである。これによって綿工業都市ランカシャーは栄え、インドは貧困となった。ガンジーは自から紡ぎ車を持ち歩いて、手でまわして糸を作り、英国のインド政策にレジスタンスを示した。こうしてかれは英国製の綿布をボイコットし、英国がインドに富をもたらしなことを説いた。だがその成果のあがらぬうちに、1848年、ガンジーは暗殺という悲しい最期をとげた。

香料植物 コショウは学名 *Piper nigrum*、やはりインド原産の常緑樹で、コショウ科に属する。つる状になって他の木にからみつき、黄緑色の花が咲き、赤い実をつける。これを採って乾かすと黒くなり、その果皮を粉碎して製品とする。インド特産のコショウは、エジプトやヨーロッパでは王や貴族のみが食卓に用いた貴重品で、黄金とおなじ価格で売られたという。有名なシバの女王がソロモン王のもとへおもむいた時には、王への贈物としてラクダに積んだコショウを持参したと伝えられている。AD 410年8月、ゴートの王アラリックがローマを占領して住民を虐殺したときに、5,000ポンドの黄金と3,000ポンドのコショウと30,000ポンドの銀を献上品としておさめることを要求している。またフン族の王アッティラーはローマの代償に3,000ポンドのコショウを求めた。13~14世紀になっても、地主はしばしばコショウを小作料として取り立てたこともある。中世のころは王がたがいにコショウを贈呈しあい、よろこばれた。一般国民は子孫に遺産としてコショウを残すことを遺言にしたためた。Herman (1958) の著「発見の大時代」によると、租税、貸借料、輸入税、罰金などもコショウで支払われたことがある。コショウをもって土地を買い、市民権を得ることもできた。コショウさえ持っていれば、すべての物を手に入れることが可能であった。

丁子も香料（または香味料）として価値をもっていた。神聖ローマ帝国のヘンリー2世がローマに入ったときに、道路には丁子の香を一面に散布した。ショウガもまた高価な香味料で、1ポンドのショウガで1頭の羊を

買うことができた。丁子となると、さらに高価で、1ポンドで7頭の羊または2頭の牛を買うことも可能であったという。中国では丁子を口にふくめば太陽と語ることができるさえ考えられていた。香味料は酒に入れ、食物に加えられ、香水につくられ、こう薬や内服薬に混ぜて用いられ、あるいは死者の体に塗られた。ギリシヤ、ローマの神殿では香が神のためにくゆらされた。もちろん東洋でもおなじである。

こうしたインドの香料を最初に持ち出したのはペルシヤ人である。かれらはそれを地中海沿岸にそって旅行するフェニキアの商人に売った。のちアラビア人がこれにかわり、ダマスカスの市場を舞台としてヴェニスの商人に取引した。かれらはセイロンからマラッカまで、香料をもとめて渡りあるいた。のちにインドの西岸マラバル地方が香料の主産地と考えられるにいたったが、アラビア人はそれを秘して語らず、インド洋に海の怪物が出現する話を作って、他国の船が通行しないようにした。この怪談におそれをなし、さすがのヴェニスの商人たちもインド洋へ出るのをためらったといわれる。が、とにかくヴェニスはインドと香料の取引きによって栄え、やがて他の国ぐにのねたむところとなった。

マルコ・ポーロの旅行記「東方見聞録」はおそらく13世紀に出来たと推定されている。この本にはマルコ・ポーロが東洋の香料について現実に見たことをのべている。この話が当時の多くのヨーロッパ人を刺激した。コロンブスはその一人である。かれはしかし、1492年に東洋をめざして西へと航海し、着いたところはバハマ島である。それからキューバへ、南米大陸へとわたるが、ここから持ち帰った品物に香料は入っていない。ヴァスコ・ダ・ガマは1497年アフリカ南端をまわって、翌年5月にインドの西岸カリカット北部に達した。これによって、一般の船が海の怪物と出会うことなくインドまで行ける可能性が明らかになった。その結果、大西洋の東部はヨーロッパからインドへ向かう船でにぎわったといわれる。ヴァスコ・ダ・ガマはたんまりと香料を持ち帰った。この成功はヴェニス人、エジプト人、アラビア人たちを立ち上がらせることになった。ポルトガル人はインド洋沿岸からアラビア人を追い払い、エジプトとインドの連合軍に戦いをいどみ、打ち勝った。この勝利につづいて、ポルトガルはセイロンのシナモン（肉桂）に目をつけ、ここに進出した。ポルトガルの許可なしにシナモンの木を伐り、皮をむいた者は死刑に処するという法律をつくった。マラバル海岸では、都市ゴアを占領し、巨大な倉庫を建てた。かれらはこうして、コショウ、シナモン、カルダモン、(cardamon)、ショウガ、ココヤシなどを持ち去った。この方法でポルトガルは世界の海を行く王者となったのである。もちろん日本へも来た。

各種多糖体の展望 (I)

——シイタケ、イワタケ、クマササなどの多糖体と抗ガン作用——

星薬科大学前教授 薬学博士 涌井 袈裟 参

最近多糖体に対する関心が高まり、それらに関連する研究発表もかなり多く、それだけに社会一般の人にも相当注目されているようである。こうしたことはわが国ばかりでなく世界的傾向であるのかも知れない。

最近の日本の学会を見ても、たとえば昨年夏の札幌での日本薬学会大会でも、同年秋10月の東京で開かれた日本化学会大会でも、多糖体およびこれに関連した研究発表は多くかつこれらえの聴講者も他の部会を抜いて多数であったと筆者は見ている。

その他専門雑誌たとえば日本臨床(1969)の特集シンポジウム、多糖類の抗ガン効果の批判、蛋白質核酸酵素の臨時増刊号(1970, 4月)など専門の雑誌にも発表論述されており、更に日刊紙上にも時々これに関連する記事が掲載されているのを見ても、注目されている度合いがわかるであろう。多糖体がこのように各界の人達に注目され関心をもたれるようになったのはなぜであろうか。

厚生省の人口動態統計によると昭和33年以来わが国の疾病別死因を見ると、脳卒中、悪性新生物(ガン)、心疾患の三つがズバ抜けて高い水準を示し、そのうち35~59才という働き盛りの年代での死因は、「ガン」が第一位を占めているという。このことが個人的にも家庭的にもまた更には社会的にも、大きな不安と重圧とをもたらしておることは確かであり、しかもその重圧物であるガンはその成因もまた解明にまでいたっておらず、ましてや治療法も決定的な段階にまで進んでいないというのが現状であろう。

こうしたなかで最近多糖体が現われ、これが悪性腫瘍の発育抑制、更には阻害阻止作用をあらわすという研究報告があって、多糖体に対する関心が高まったと見るのが妥当であろう。そしてその動向は研究者にも一般人にも、大いなる関心と注目を集めることになったのである。もっとも後述するように多糖体についての研究は今始まったのではなく、すでに1891年、1930~40年代にColey, Shear らによって行なわれているのは、人のよく知る所である。でここでは多糖体についての関連事項の過去を見ながら、現在の研究者の発表文献などを基に

して、多糖体とはどんなものか、またその生理作用は如何にあるかなどについて考えて見たい。

多糖体とは

植物体中での糖類の生成は、改めていうまでもなくその基本は CO_2 と水と太陽光線エネルギー葉緑素などの関係する光化学的反応によるものといわれている。生成過程としては $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{トリオース} \rightleftharpoons \text{ヘキソース}$ の低分子化合物から、遂には澱粉、セルロース、ペクチンなどの高分子化合物に至るものと考えられている。(←は生体内での糖の分解過程をなす。)

糖の命名法

本文中には種々の糖名がでてきてまぎらわしいので、参考までにこの項をつけ加えておく。

その命名法は、1962年に始まり1965年の国際化学会、国際生化学会などの共同委員会での取りきめにしたがって、単糖類はトリオース、テトロース、ペントース、ヘキソース、ヘプトース、オクトース、ノノースなどと呼び、三単糖、四単糖……などと呼ばない。このことは有力雑誌たとえば J. Biol. Chem., 241, 527, 1966 に紹介されている。

尚アルドースは第一炭素にアルデヒド基を、ケトースは第二炭素にカルボニル基をもつ還元性または、潜在的に還元性の単糖の総称である。

天然にある多糖類は分子の大きさがまちまちで、大きいものは分子量 10^6 以上、小さいものは 10^4 位で構成単位糖が約10以下のものは小糖(オリゴ糖)といっている。

多糖体が単一の糖からなっている場合たとえばグルコースのみから成っているものをグルカン、マンノースのみから成るものをマンナン、ガラクトースのみから成るものをガラクタン、フルクトースのみの場合はフルクタン、キシロースのみの場合はキシラン、アラビノースのみの場合はアラビナンという。更にグルカンの中でも結合様式がちがう各多糖体を β -1,4-グルカン(セルロース) α -1,4-グルカン(アミロース) α -1,6-グルカン(デキストラン) β -1,3-グルカン(酵母グルカン) β -1,3-, $\sim$ β -1,6-グルカン(ラミナラン)などと区別する。

尚一般的に糖という意味でのグルコースを語幹に用いた多糖体をグリカンという。

二種の構成糖からなるヘテログリカンの場合グルコースとガラクトースのみを含む多糖体をグルコマンノグリカン、アラビノースとガラクトースのみを含むものをアラビノガラクトグリカンなどという。

以上は本文に関係ある語について記したが以下の名称も同様な意味で、附記しておく。

尚これらのものは今後の研究対照になるものであり、その如何によっては相当重要な役割を演じているものもあるであろうと思われる。

I ムコ多糖, 別名 グルコサアミノグリカン

ヘキソサミンを構成糖として含む多糖体で生体内ではタンパク質と複合体(ムコタンパク)をつくる。

A 酸性ムコ多糖, ウロン酸, シアル酸, 硫酸, リン酸などの酸性残基を含むムコ多糖体

例, ヒアルロン酸, コンドロイチン硫酸A, B, C, ヘパリン

B その他のムコ多糖 例, キチン, ガラクトサミノグリカンなど

II ムコタンパク, 別名ムコ多糖タンパク複合体

例, コンドロムコタンパク

III 糖タンパク

例, 牛アルブミン, 顎下腺タンパク, タカアミラーゼ, プロトロンビン

IV 糖ペプチット, 比較的短かいペプチット鎖と炭水化物鎖とが入り込んだ構造をとるもの

V 糖脂質 糖と結合した複合脂質

例 グリコシルジグリコシッド, セルブロシド

VI その他の多糖 グルコースのみからなる多糖

A グルカン 例 アミロース α -1, 4, セルロース β -1, 4, デキストラン α -1, 6, アミロペクチン α -1, 4- β -1, 6, β -1, 6, グリコーゲン α -1, 4- α -1, 6, ラミナラン β -1, 3- β -1, 6, リヘナン β -1, 3- β -1, 4,

B ガラクタン 例 ペクチン質のガラクトタン, カタツムリのガラクトタン

C マンナン 例 ゾウゲヤシのマンナン, 酵母マンナン, 藻のマンナン

D フルクタン 例, イヌリン, アスパラゴン

E アラビナン 例, ピーナッツアラビナン

F キシラン

G 二種以上の中性糖からなる ヘテログリカン

例, コンニャクマンナン, グアラン, アラビノガラクトグリカン, たとえばヘミセルロース中の成分多糖

H ウロン酸 硫酸またはリン酸を含む酸性多糖

例, ウロン酸を含むもの

アルギン酸, アラビヤゴム, ペクチン質硫酸を含む

もの アガロペクチン

リン酸を含むもの

ホスホマンナン ポリリボースリン酸

多糖体の性質

多糖体を処理操作するに当っては次のことを特に考慮する必要がある。

多糖体は多くの親水基, たとえば水酸基, カルボキシル基などを密度濃くもっているのも, 分子全体としても親水性が高い。

多糖体は高度に枝分れしているが, その分枝の数, 長さなどはまだ厳密には定まっていない。このことは異った材料から得た標品許りでなく, 同一関係から同時に得られた試料間でも認められる。したがって純化された標品であってもいろいろちがった大きさの分子, 時には形状をも, 異にする分子の集合である場合がある。

このことは他の天然物たとえばタンパク質が高分子であっても, その純粋な標品は同一の分子, すなわちアミノ酸組成, 配列, 立体配置のひとしい分子からなることと大きく異っている。このため天然の高分子多糖体を結晶として得ることは困難あるいは不可能に近い。注意すべきことはこのような多分散的な性質は抽出精製の過程で二次的に生ずることもある。

高分子多糖体はきわめて分散されやすく, 温和な化学的, 物理的操作によってさえ, 部分的分解を受けることが知られている。したがって, 純化された多糖体は, しばしばその物理的性質が生体内にあったときと異ることがあり, したがってその操作法は研究の目的によっても, 大いに考慮選択しなければならない。

多くの多糖体は組織細胞などに関与しており, そのため他の生体細胞と強固に結合しているのも抽出にあたっては, まずこのような結合を分解しなければならないが, その操作のやり方によって, 異った標品を得られることを特に考える必要がある。また多糖体の生理的意義を考える際に, 他の物質との相互作用を考慮しなければならない。

多糖体の制ガン作用

多糖体を始めて制ガンに試みたのは1891年Coleyが, 連鎖球菌をつかってガンの治療をして以来のことで, 以来多糖体を用いての制ガン効果についての研究は, 数多くなされている。その中で最も代表的なものは1930年から1941年にかけてのShearの研究であることは, よく人に知られている。

Shearらはレイ菌その他の菌の糖質とか, 高等植物の多糖体を用いてガンの治療を試みたが, その効果は殆んどガン組織での出血という形についてであったようである。

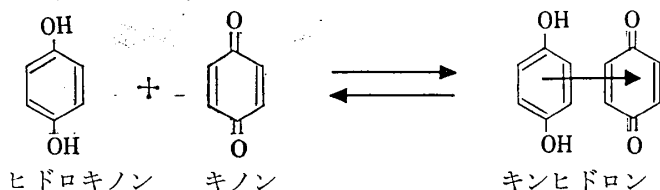
電荷移動錯体と有機化学 (1)

京都大学工学部 理学博士 大 橋 守
石油化学教室助教授
京都大学工学部 吉 野 彰
石油化学教室

昭和46年度の朝日文化賞が東大長倉三郎教授に授与された。“分子化合物の電子論的研究”の表題はあるいは耳新しいかも知れない。電子を与えやすい分子から電子をもらいやすい分子に電子の移動がおこって分子化合物——電荷移動錯体とも電荷伝達錯体ともよばれる——ができるという理論は実験的に実証され、励起状態の化学にまで歩を伸ばした有機化学にとって益々重要な意味をもって来ている。本総説では有機光反応の立場からこの分野の最近の進歩をまとめてみた。

I. 電子供与体と電子受容体の相互作用

ヒドロキノンとキノンとの間にキンヒドロンとよばれる錯体ができることは古くから知られていた。この錯体形成は可逆的で希薄溶液にすると、もとの2つの分子に解離してしまう。



これが現在一般に電荷移動錯体 (Charge-Transfer Complex) あるいは Electron Donor Acceptor Complex, 以後 EDA 錯体とよぶ.) といわれているものである。Mulliken は電子供与体 (ドナー), 電子受容体 (アクセプター) の概念を導入して, これらの錯体の結合力を量子化学的に明らかにした¹⁾。それによれば電子を与えやすい分子 (ドナー分子) から電子をもらいやすい分子 (アクセプター分子) への一電子の移動により新しい結合力が生じ錯体が形成されるというのである。完全に一電子移動してしまえば, $D + A \longrightarrow D^+ \cdots A^-$ のようなイオン対ができるわけであるが, 実際は錯体の構造にいくぶんかイオン構造の寄与があるということである。

この寄与の大小によって錯体の強弱が決まるわけである。簡単な量子化学的表現を用いれば次のように示される。

$$\begin{aligned}\psi_N &= a \cdot \psi(D, A) + b \cdot \psi(D^+ A^-) \\ \psi_E &= b \cdot \psi(D, A) + a \cdot \psi(D^+ A^-)\end{aligned}$$

ψ_N , ψ_E はそれぞれ錯体の基底状態, 励起状態の波動関数を表わす。一般に弱い錯体では $a \gg b$ であり基底状態ではイオン性が弱く, 逆に励起状態でイオン性が強いことになる。

II. 種々のドナー及びアクセプター

1. ドナーのいろいろな型

ドナーとして作用する化合物には大きく分けて2通りある。1つはアルケン, アルキン, 芳香族炭化水素など π ドナーとよばれるのもであり, 錯体形成の際 π 電子がアクセプター分子に移動する。-OCH₃, -N(CH₃)₂ など電子供与性の置換基が入ると強いドナーとなる。 π ドナーのつくる錯体は一般に π complex とよばれる。他の一つは, n ドナーとよばれるものであり, アミン, エーテル, ハロゲン化合物など孤立電子対を有するもので, 電子移動の際 n 電子が関与するものである。いずれの場合もドナーとしての強さはイオン化ポテンシャルと直線関係にある。

2. アクセプターのいろいろな型

a) 無機系アクセプター

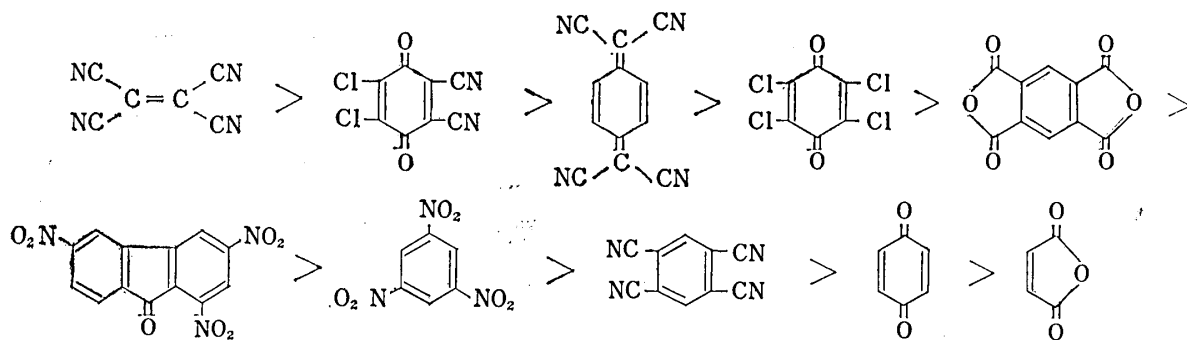
ハロゲン, 特にヨウ素が EDA 錯体をつくるのは良く知られている。ヨウ素の四塩化炭素溶液とベンゼン溶液とで色が異なるのは錯体形成によるものである。

銀塩, 銅(I)塩, 水銀(II)塩, 白金(II)塩, パラジウム(II)塩, ロジウム(II)塩, などの金属イオンはアルケンと錯体を形成し, その一部は結晶として単離されている²⁾。

ルイス酸型触媒として用いられる金属ハロゲン化物もアクセプターとして作用する。例えば臭化アルミニウムは芳香族炭化水素と有色錯体 (ベンゼン中で黄色, キシレン中で橙色) を生じる³⁾。その他, 酸素, 二酸化イオウなどもアクセプターになる場合がある。

b) 有機系アクセプター

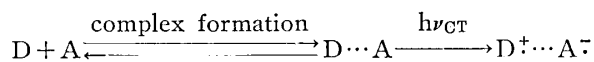
一般に, -NO₂, -CN, など電子吸引性置換基の入った, エチレン, ベンゼン, キノン系化合物はアクセプターとして作用する。例を挙げれば次の通りである。



アクセプターとしての強さは一般に電子親和力と直線関係にある。その他、トロピリウムイオンやピリジニウムイオンもアクセプターとなる。

III. 電荷移動吸収帯 (CT吸収帯)

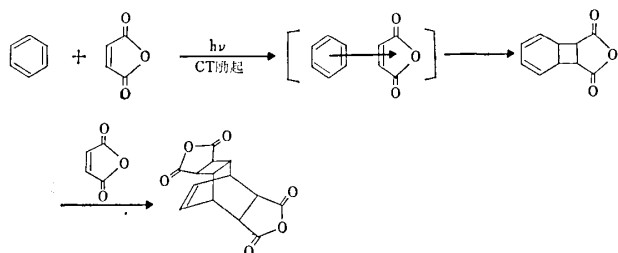
ヨウ素がドナー性溶媒中で示す $300\text{m}\mu$ 付近の強い吸収極大は、ヨウ素にもドナーにも存在しない。従ってこの吸収帯はEDA錯体の吸収と考えられ、電荷移動吸収帯(CT吸収帯)とよばれる。この吸収極大の位置はドナーのイオン化ポテンシャルと直線関係にあることが、ベンゼン ($\lambda_{\text{max}} \sim 290\text{m}\mu$)、トルエン ($\lambda_{\text{max}} \sim 300\text{m}\mu$)、メシチレン ($\lambda_{\text{max}} \sim 330\text{m}\mu$) など多数のヨウ素錯体について確められている。一般にEDA錯体には、こういったCT吸収帯が見られ、吸収極大の位置は錯体の強さと平行関係にある。この吸収による遷移は次のようにドナーからアクセプターへの一電子移動に帰せられる。



このようにCT励起によって、二つの活性種、カチオンラジカル D^+ 、アニオンラジカル A^- が生成するわけであり、これから種々の化学反応が起こることが期待される。以下こういったEDA錯体の光反応について最近のトピックスを中心に述べてみたい。

IV. EDA錯体の光反応

EDA錯体の光反応で最も有名なのは、Bryce-Smith らによるベンゼン-無水マレイン酸の付加反応である⁴⁾。ベンゼン-無水マレイン酸は弱いEDA錯体をつくり、 $\lambda_{\text{max}} \sim 280\text{m}\mu$ に新しいCT吸収帯が現われる。このCT吸収帯を励起することによって付加反応が起こるとい

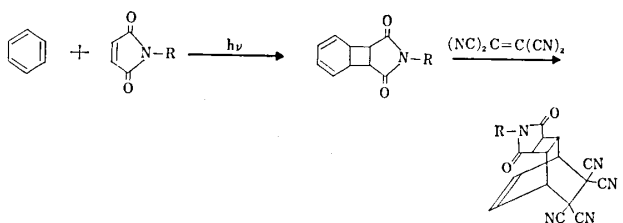


うのである。当初のような機構が考えられていた。

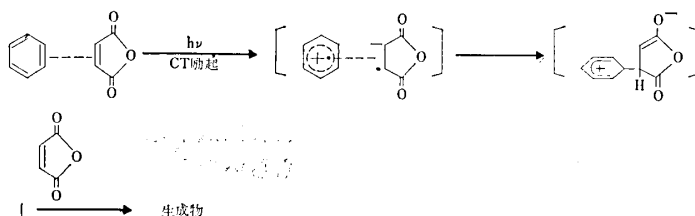
第一段の1,2付加が光化学的に起こり、ついで熱反応である1,4 Diels-Alder 付加が続いて起こるというわけである。ところがテトラシアノエチレンなど、無水マレイン酸より強いジエノフィルを共存させても無水マレイン酸-ベンゼン 2:1 付加物しか得られないことから上の反応機構に疑問が抱かれていた。

しかも奇妙なことに無水マレイン酸と同様にEDA錯体をつくるマレインイミドでは、CT吸収帯を励起しても反応は起こらず、マレインイミド自身を励起することによってはじめて、2:1付加物を与えるというのである。

しかも、この場合には中間体ジエンがテトラシアノエチレンによって、つかまえている。



これらのことから、Bryce-Smith らは最近別の機構を提出している⁵⁾。



文 献

- 1) R.S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952)
- 2) W.F. Eberz, The Chemistry of Petroleum Derivatives, Chemical Catalog Co., New York pp 142,582.
- 3) H. C. Brown, W. J. Wallace, J. Am. Chem. Soc., 75 6265 (1953)
- 4) Bryce-Smith., J. Chem. Soc., 1960, 4791.
- 5) Bryce-Smith., Pure. Appl. Chem., 16, 67 (1968)

酵素阻害物質と医薬品 (1)

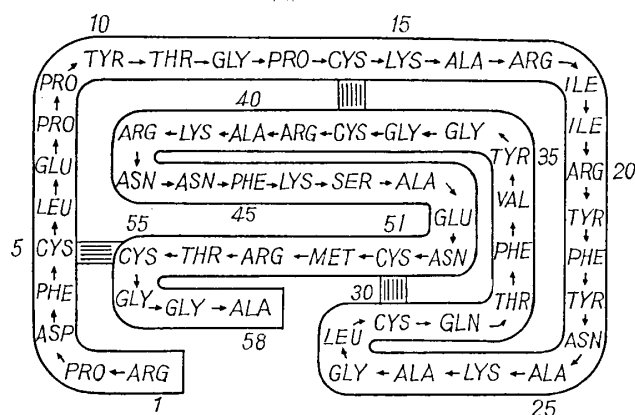
(プロテアーゼ阻害物質について)

理学博士 黒 沢 雄 一 郎

消化酵素として古くから用いられているアミラーゼ、プロテアーゼをはじめ、その他種々の酵素についての研究は、従来から詳しくされているが、近年疾病に対する生化学的解析の進歩とともに、それら酵素の阻害物質に関心をもたれるようになり、活発な研究領域となりつつある。従って今後の医薬品の開発に大いに寄与するものと期待されているが、筆者はこの中で、プロテアーゼの阻害物質を取りあげてみることにした。

最近、生理活性ペプチドの一種であるキニンが、種々の炎症、アレルギー、ショック、リウマチ性疾患、急性肺炎、神経性浮腫等に関与していることが明らかにされ、それぞれの特異性をもった抗キニン剤が要求されている。このキニン類の生成については、衆知のように、血清蛋白 (α_2 -グロブリン) に蛇毒、トリプシン、カリクレイン等が作用すると起こるもので、ブラドキニン (Kinin 9)、カリジン (Kinin 10)、メチオニルリジルブラドキニン (Kinin 11) の3種類のキニンが知られている。そこで、トリプシンやカリクレインはキニン生成酵素ともよばれている^{1),2)}。このキニン類が、炎症時に毛細血管の透過性を増大させ、浮腫の原因を起こすものと一般に解釈されている。その他、疼痛、血圧下降作用、平滑筋の収縮作用等のあることも知られている。そこで、このキニン類の生成に関与しているトリプシンや、カリクレインに拮抗する物質を探してみることは、上記の疾病の治療や予防に役立つものと考えられる。このことは一応理論上考えられるわけで、実際にどの程度に期待できるかは、今後の興味ある問題である。さて、数年前から臨床に利用されている抗カリクレイン剤トラジロール (Trasylol) が登場した。(トラジロールは、バイエル社の商品名だが、抽出物もまたそうよばれている。) この物質は、ウシ肺臓を原料としており、58個のアミノ酸から成り、構造も既に決定され、分子量6511の塩基性のポリペプチドである³⁾。(第1図)

トラジロールは、カリクレイン以外に、キモトリプシンをも強く阻害するが、プラスミンも阻害される。薬効は、急性肺炎(一時的に多量のカリクレインが肺臓から分泌され、その結果キニンによる急激な血圧下降を起こし、ショックを示す)の外に、プラスミンの関与する線



Schematic representation of two-dimensional structure of the kallikrein inactivator from bovine lung.

第 1 図

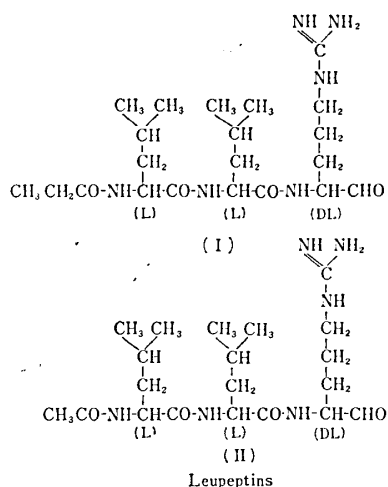
溶亢進性出血、血液凝固障害症等で、その他、組織外傷、腹膜炎、腸管癒着防止にも有効とされている⁴⁾。筆者らも、この物質についての研究を行なっているが、抽出原料はウシ肺臓が最も適している。どうして、このように強いプロテアーゼ阻害物質がウシの肺臓に、特異的に含有されているのかは、全く不明である。犬、ウマ、羊、ブタ、ニワトリ等の肺臓を調べてみたが、ウシと比較すると含有量は問題にならない。プロテアーゼの阻害作用は、既に述べたように動物起源のトリプシン、キモトリプシンを強く阻害するが、微生物起源(放線菌、バクテリア)のプロテアーゼに対しては、殆んど阻害作用は認められなかった⁵⁾。(第1表)

第 1 表

プロテアーゼ	阻害率 (%)
トリプシン(ブタ)[輸入品]	41.2
キモトリプシン(ウシ)[ク]	35.3
プロナーゼ(放線菌)[市販品]	5.0
プロチーム(放線菌)[ク]	0
精製プロテアーゼ(バクテリア)[ク]	0

測定法: 基質に 0.3% カゼイン溶液を用い、ホーリン比色法によって測定し阻害率を求めた。

次に、最近、梅沢博士らによって、放線菌の培養液中から発見された抗トリプシン物質がある。この物質は、ロイペプチン (Leupeptin) と命名され、次の2種類の構造が明らかにされた⁶⁾。(第2図)

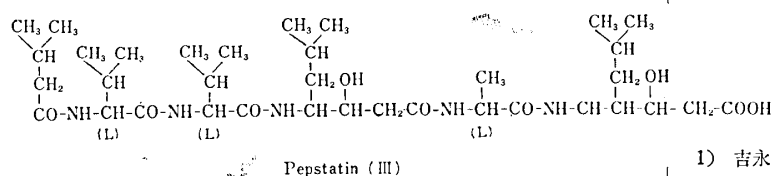


第2図

(I): Propionyl-L-leucyl-L-leuyl-arginal

(II): Acetyl-L-leucyl-L-leucyl-arginal

この物質は、トラジロールと比較して低分子の化合物であることに興味がある。ロイペプチンは、トリプシン以外にプラスミン、パパイン、カリクレインを強く阻害する。薬効は、トラジロールと同様に、肺炎や、キニンの生成に關与する抗炎症効果が期待され、実際に熱傷後に、ロイペプチン軟膏を塗布することにより、疼痛の消失と水泡の形成阻止に効果があったと述べている⁷⁾。また同博士らは、ペプシンの阻害物質を、微生物の培養液中から探索した結果、強い阻害作用のある物質を分離することに成功し、ペプスタチン (Pepstatin) と命名した⁸⁾⁻⁹⁾。その構造は、第3図に示す如く、ロイペプチンと同様に、低分子の化合物である。



第3図

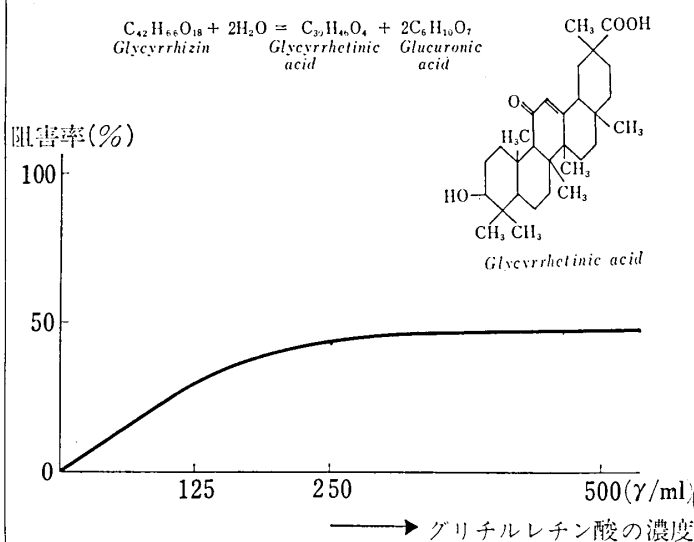
III: Isoleucyl-L-valyl-4-amino-3-hydroxy-6-methylheptanoyl-L-alanyl-4-amino-3-hydroxy-6-methylheptanoic acid

ペプスタチンは、トロンビン、プラスミン、トリプシン、キモトリプシン、パパイン、カリクレインは阻害し

ないが、ペプシン及びカビ (*Aspergillus niger*) の生産する酸性プロテアーゼを強く阻害する。薬効は、ペプシンに關係のある胃潰瘍に注目されることは当然で、ラットを用いた経口投与の実験で好結果が得られ、現在臨床実験の段階のようである。また、ロイペプチンと同様、動物実験で抗炎症作用のあることも認められている⁷⁾。

次に、筆者らも、抗トリプシン作用のある物質を、前に述べてきた考え方で、和漢薬用植物の水抽出物についてスクリーニングした結果、既に数種類の生薬に強い阻害作用のあることを認めた。(日本農芸化学会 関東支部 第248回講演、詳細は別誌にて発表の予定)

そのうち、甘草について述べてみると、水抽出物以外に、抽出物を酸で加水分解したものにも同様に阻害作用のあることを認めた。そこで甘草の主成分は Glycyrrhizin¹⁰⁾ であるので Glycyrrhizin の加水分解物である Glycyrrhetic acid (グリチルレチン酸) にも、恐らく抗トリプシン作用があるものと考え、調べた結果を次の第4図に示した。



第4図

文 献

- 1) 吉永 馨: 日本医事新報, 2218号, 109 (昭和41年).
- 2) 村地 孝: 化学と生物, 651 (昭和43年).
- 3) F. A. Anderer and S. Hörnel; J. Biol. Chem., 241, 1568 (1966).
- 4) トラジロール文献集 (バイエル薬品 K.K.).
- 5) 黒沢雄一郎: 耳鼻咽喉科展望, 10巻, 56 (176) (1967).
- 6) T. Aoyagi et al: J. Antibiotics 22, 283 (1969).
- 7) 梅沢派夫: 蛋白質, 核酸, 酵素, 16巻, 20 (1971).
- 8) H. Umezawa et al: J. Antibiotics 23, 259 (1970).
- 9) H. Morishima et al: J. Antibiotics 23, 263 (1970).
- 10) 劉朱達男, 木村雄四郎: 最近和漢薬用植物, 234 (昭和39年) (広川書店)

幻覚剤 LSD (Lysergic acid diethylamide) について (Ⅲ)

科学警察研究所 医学博士 丹羽 口 徹 吉
化学研究室長

(6) 質量分析法

LSD は、前述のとおり他の薬物や毒物にくらべて極めて微量で生理作用があらわれるものであるから、分析に際しても μg オーダーのものについて問題となるこ

とが多い。したがって、今までに述べた分析法の他に、最も確実な確認法として数 μg ないしは $10\mu g$ でデータの得られる質量分析法が用いられる。LSD のマススペクトルを Fig. 1 に示す。

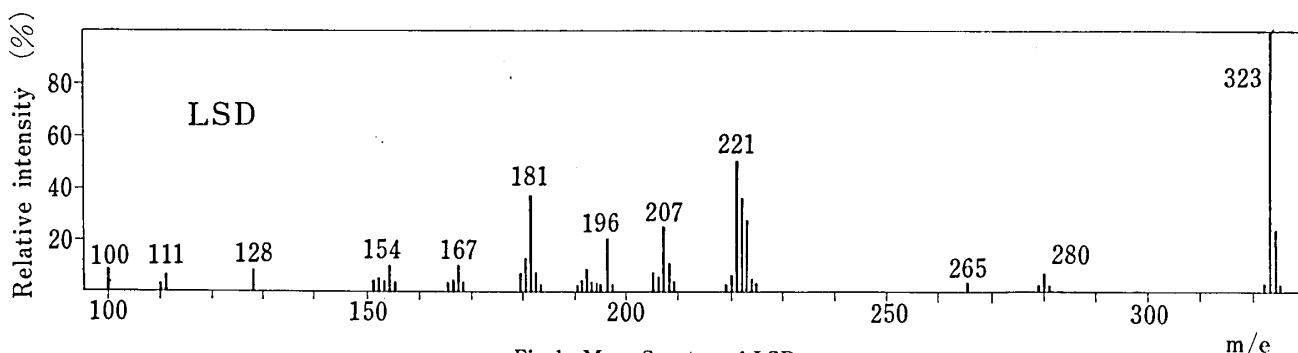


Fig. 1 Mass Spectra of LSD

測定条件は、試料室温度 $100\sim 180^\circ$ 、イオン化室温度 $100\sim 250^\circ$ 、イオン化エネルギー 75 eV 、イオン化電流 $200\mu A$ である。この条件では、 $m/e\ 323$ に親イオンピークが強く表われ、LSD であることを確認することが容易である。不純物が共存する場合でも、薄層クロマトグラフィーで展開後、そのスポットの位置をかきとり、溶媒で抽出したものについて質量分析をおこない、その存在を確認することができる。

フラグメンテーションパターンを Chart 1 に示すが、その特長としては、① 8位の側鎖の脱離によるもの、② 9-10間の二重結合によって誘発される retro-Diels-Alder 反応にもとづく開裂、③ 6-7間および8-9間の開裂による分解様式、などがあげられる。

(7) 定量法

前述したとおり、Van Urk 試薬を用いる比色法、紫外外部吸収測定法、蛍光分光分析法およびガスクロマトグラフィーなどによって定量することが検討されている。しかしこれらの方法は、いずれも夾雑物が存在する場合は、薄層クロマトグラフィーやカラムクロマトグラフィーなどの精製操作をおこなった後、定量操作にかからなければならない。

最近、薄層クロマトグラム用の Densitometer が開発され、展開後、Van Urk 試薬を噴霧した後、発色の濃度を測定して定量する方法が種々検討されている。Genest らは、LSD の類縁化合物、数種類の混合物をこの方法

で測定し、それぞれの成分の定量をおこない好結果を得ている¹⁹⁾。さらに最近、薄層クロマトグラム用の direct fluorometer が開発されてきた。すなわち、薄層クロマトグラフィーで展開後、そのままクロマトグラムを fluorometer 上で走査させ、スポットの蛍光強度を測定する方法である。この方法によれば、同一薄層上では、6%以下の偏差で $0.2\sim 2.0\mu g$ 範囲の LSD を定量することが可能である。なお、薄層の作成法、試料溶液のスポットのしかた、展開後の乾燥法、走査方法など、諸条件について検討されなければならないが、この方法の場合、特別の精製操作を必要としないので、夾雑物の存在する試料や、生物体試料中の LSD の定量には簡易、迅速な方法として推し進めることができよう。

IV LSD の生体内分布および代謝について

LSD の向精神作用、特にその驚異的な幻視作用が確認されて以来、臨床精神科領域や、脳生理学の領域では非常に多くの研究がなされ、LSD を精神病のモデル化剤として用いたり、脳に関する電気生理学的な実験材料として扱う試みがなされてきた。このような背景にもとづいて、LSD の体内分布や、代謝についても、いくつかの研究がなされている。

1. 体内分布

^{14}C 標識 LSD²⁰⁾、 $1mg/kg$ をラット腹腔内注射によって与えた場合、投与後12時間目までに、全放射能の約

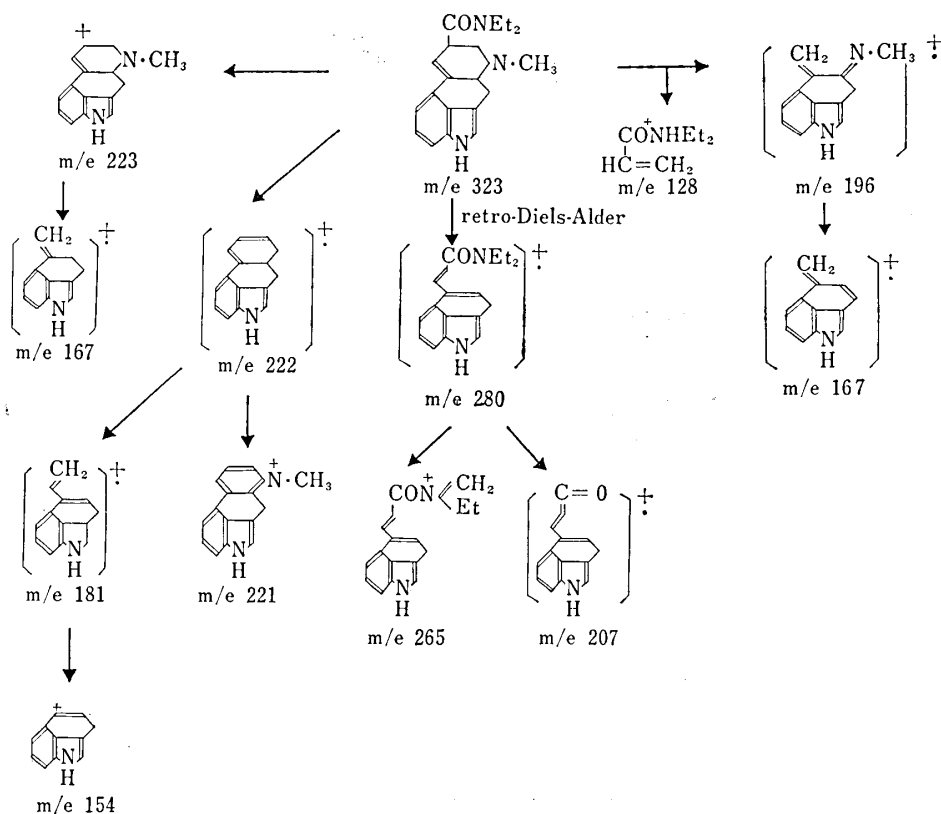


Chart 1

3.5% が呼気中に CO₂ として、また 3% が尿中に、1% が糞中に排泄されることが認められた。投与後、1 時間半～2 時間における体内組織中の放射能分布は、大体一様であるが、肝、腎臓には比較的多く、脳、脂肪組織には比較的少ない。最も高い分布を示したのは腸管で、全投与放射能の 70～80% が蓄積されていた^{29,30)}。

同じように ¹⁴C-LSD (50 μg, 0.81 × 10⁶ cpm/animal) をマウスの尾静脈に注射して、10, 30, 60, 120 分後に断首して各臓器をとりだし、それぞれの放射能を測定して分布状態を調べた。その結果、血液中の LSD は投与後 2～3 分間で消失する。また、各臓器中には 10～15 分後に最も多量に分布し、以後 2～3 時間ゆるやかに減少することが認められている。唯一の例外は小腸で、投与 2 時間後までは増加の傾向をたどり、全投与放射能の 50% を示すようになるが、以後徐々に減少し、4～5 時間後には大部分の放射能は結腸に移動した。また、投与 2 時間後に各臓器中に分布された ¹⁴C-化合物中、未変化のまま LSD として存在するものは、それぞれの臓器中の放射能の 1～10% にすぎないことが確認された。したがって大部分の LSD は体内で化学変化をうけて、比較的短時間内に肝臓、胆汁を経て小腸に排泄されるものと考えた。この結果はラットの胆嚢管を用いた実験でも確かめられている。すなわち、投与 6 時間後には、投与さ

れた全放射能の 70% は胆汁に排泄されるが、未変化の LSD は全放射能の 1% 以下にすぎず、ペーパークロマトグラフィーによると LSD の他に 3 つのスポットが認められている^{31,32)}。

また、脳内における LSD の分布についても同様な実験が試みられている。¹⁴C-LSD (25 μg, 2.73 × 10⁵ cpm/animal) をマウスの脳内、および対照試験として尾静脈内に注射投与し、5, 10, 20, 40, 80 分後に断首して各臓器の放射能を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。脳内注射の場合も、LSD の大部分は肝臓に移行し、小腸に排泄されることが認められる³³⁾。

文 献

- 26) S.W. Bellman: J. Ass. Offic. Anal. Chem., **51** 164 (1968)
- 27) T. Inoue, Y. Nakahara, T. Niwaguchi: 未発表
- 28) A. Stoll, J. Rutschmann, A. Hofmann: Helv. Chim. Acta, **37**, 820 (1954)
- 29) E. S. Boyd, E. Rothlin, J. F. Bonner, I. H. Slater, H. C. Hodge: J. Nerv. Ment. Disease, **122**, 470 (1955)
- 30) E. S. Boyd: Arch. int. pharmacodyn., **120**, 292 (1959)
- 31) A. Stoll, E. Rothlin, J. Rutschmann, R. Schalch: Experientia, **11**, 396 (1955)
- 32) E. Rothlin: Nature, **178**, 1400 (1956)
- 33) T. J. Haley, J. Rutschmann: Experientia, **13**, 1 (1957)

寒天の製造化学と物性 (Ⅲ)

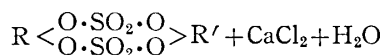
長野県食品工業試験場 研究員 松 橋 鉄 治 郎

(3) 圧搾脱水とアルカリ処理

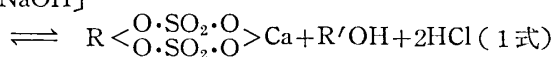
寒天製造法において、もう一つの乾燥法である圧搾脱水法は、全く凍結工程を持たないもので、つぎの原理を応用した製法である。トコロテン（不定形）を薄層にして江戸布に包み、微小な圧力を徐々に加えてやると、水分だけが布の外ににじみ出て行って寒天分が濃縮され、餅のような感触の半透明ゲルが残る。ある程度以上に脱水濃縮されたゲルは、急激でやや大きな外圧、たとえば 3 kg/cm^2 の外圧で加圧脱水が充分に進行する³⁷⁾。このようにしてできたフィルム状濃縮ゲル（厚さは、ふつう 1 mm 以下）を熱風乾燥または天日乾燥して薄い板ニカワ状にし、粉碎して微粉としたものが、いわゆるパウダー寒天である。ゲルのシネリシス現象を積極的に発展応用した製法である。

この圧搾脱水法も日本の発明で、今日世界的に普及しているが、これにはオゴノリのアルカリ処理という革新技術が組合わさっている。戦前は、テングサ属の海藻のみが優良な寒天原藻であった。が、テングサ以外の劣質な海藻寒天質を苛性ソーダで脱硫酸すると、凝固力が増大することが、故柳川鉄之助博士（元、大阪工試）によって指摘されていた⁶⁾。この原理の工業化に成功したのが東京工大・資源化学研究所における小島良夫博士（現、下関水大）および舟木好右衛門博士（前所長、現名誉教授）^{33, 39)} の世界的発明で、この原藻前処理技術により、従前は劣等な配合原藻とされていたオゴノリなどから、テングサ寒天以上に強力凝固力を有する寒天質が製されるようになった。アルカリ処理した海藻寒天質は親水基 SO_3 が減少しているの、それだけ圧搾脱水されやすい⁴⁰⁾。

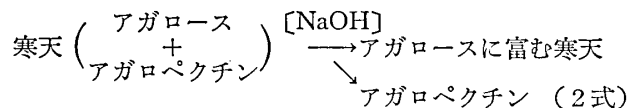
アルカリ処理の機構については、発明者らにより、Caイオン置換反応であるとされたが（1式）、最近、田川・小島ら⁷⁾ の研究によれば、寒天を構成する2大単位成分のうち、凝固力の劣等なアガロペクチンが脱落し、凝固力の大きいアガロース区分が濃縮される結果であるという見解も出されている（2式）。しかし、この問題はまだ充分に解明されてはいない。



[NaOH]



R, R'; 配糖体



(4) 寒天の抽出

海藻の寒天分は、一般には弱酸性にして海藻を煮熟しないと抽出できない。天然寒天製造においては、大気圧下で、煮熟水中 $0.01 \sim 0.02\%$ 相当の硫酸、もしくは 0.05% 程度の酸酢酸を煮熟初期に用いる⁶⁾。海藻を旺盛に煮沸すると、それだけ短時間に寒天の抽出が進行するが、本釜においては作業上の危険があるゆえ、煮熟工程初期のごく短時間だけ煮沸させ、以後は熱液の泡沸溢を防ぐ意図で、またときには寒天質の加水分解を抑止する意図も含ませて、微沸状態、または沸点以下の温度に調節し、最終温度はおおよそ 90°C 前後となる。煮熟工程の所要時間は、後期の蒸し時間を含めて、長野県の場合、16時間（煮熟液量 $5 \sim 8 \text{ m}^3$ ）、岐阜県の場合13時間（液量 $3 \sim 4 \text{ m}^3$ ）が常法となっている。

ところで、寒天は高温時、酸によって著しく破壊され、凝固性を失うので²⁰⁾、寒天を分解せしめずに抽出効果を高めることは至難な技術である。古来、寒天製造業の企業としての波乱の一大要因は、この点にあったと思われる。なお、寒天液の凝固性の良否は、抽出工程が終わって放冷された後に知る以外に、すべはなかったものである。また、長野県の製法では「二番返し」という盲点があり、製品品質に大きく関係していた⁴¹⁾。第10図は、筆者が実測した長野県内、2細寒天工場の本釜における寒天抽出状況の経時的变化の記録である⁴¹⁾。

工業寒天においては一般に圧力釜を用い、その多くは天然寒天製造とはほぼ同容量のものを、通常 $1 \sim 2 \text{ kg/cm}^2$ （ゲージ圧）、中性ないし微酸性で、 $3 \sim 4$ 時間煮熟している。海藻の種類によって異なるが、この場合も高温（高圧）すぎると抽出量は増加しても寒天の凝固力は減失する。なお、一般的には常圧煮熟よりも加圧煮熟の方が抽出効率よく、また特にアルカリ処理オゴノリなどの凝固力の高い寒天質の抽出に有効と認められている。

本項の初めに、使用酸量を煮熟水に対する濃度（%）で表わしたが、天然寒天製造業者は、それぞれの秘伝ないしは同業者からの口伝や自らの経験によって、海藻の産地、種別ごとに、煮熟すなわち寒天抽出に適当な酸量は、「〇〇〇原藻1貫目に対して硫酸〇〇匁」という尺度を用いて釜を操作しており、工業寒天製造業者の大半も、これに習った抽出条件を、それぞれに定めている。

一般に煮沸水の pH で酸量を調整するという事はしない。これは興味ある工程管理法と言うべきであろう。

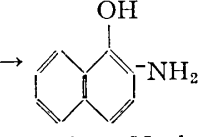
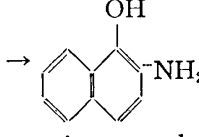
文 献

- 37) 小島良夫・田川昭治・香野 実：イクニグサより寒天の新製造法に関する研究-2, 心太の脱色および脱水について, 水産研報, 9 (3), 917-322 (1960).
- 38)-a) 舟木好右衛門・小島良夫：オゴノリより寒天の製造に関する研究-1, 水産, 16 (9), 401-404, (1951).
- b) 小島良夫・舟木好右衛門：オゴノリより寒天の製造に関する研究-2~4, 水産, 16 (9), 405-422, (1951).
- c) 小島良夫・日下部重明・舟木好右衛門：オゴノリより寒天の製造に関する研究-5, オゴノリ膠質寒天化の工業化試験, 水産, 18 (6) 245-248, (1952).
- 39) 舟木好右衛門：日本特許 175290 (1947); 「海藻より寒天質の製造法」
- 40) 谷井 潔：寒天に関する研究一続, 寒天ゲルのシネリシスについて, 東北水産, 15, 76-48, (1959).
- 41) 松橋鉄治郎：本釜における寒天抽出状況の経時的変化, 食品工誌, 16 (11), 552-525, (1969).

<編 集 後 記>

本号には本誌の編集に格別のご配慮いただいた大橋守先生が東京教育大学理学部から京都大学工学部石油化学教室の助教授に栄転され、今回特に御願ひして電荷移動錯体と有機化学について書いて貰いました。有機化学領域では興味ある問題であることが大橋先生より筆者に寄せられた次の書面によって知ることができましよう。…ケミカルタイムスの総説の中には一つ位は読みごたえのあるものがあっても良からう思いまして、吉野君が書いたものに多少手を入れただけに致しました。でも有機化学を専攻する学生、研究者には面白い読物になるのではないかと自賛しています。……なお本誌は紙数の関係で、大部分の原稿は分割して掲載いたしました。悪しからず御諒承下さい。(稲垣)

1971年No.1 通巻第59号 正 誤 表

頁	行	誤	正
1006	5	水俣病のカドミウム	水俣病の水銀
〃	7	耳口を引くと	耳目を引くと
〃	〃	70年代の第一年は	70年代の第1年は
〃	8	通産省の試売テスト	通産省の試買テスト
〃	11	深く感激	深く感謝
〃	24	戦後の荒廢から	戦後の荒廢から
〃	27	こうして積重ねられた	こうして積み重ねられた
1007	左25	水中の Cod を測定	水中の COD を測定
〃	右19	昆虫がアルコールの香	昆虫がアルコールの香
1012	右30	 2-amino-1-Naphthol (発癌性)	 2-amino-1-naphthol (発癌性)
1014	左13	現場における簡易迅速な	現場における簡易迅速な
1018	左39 40 43 47	薬局法	薬局方
1019	左3	およびソビエト	およびソビエト
	左4	米国薬局法	米国薬局方
	左7	ソ連薬局法	ソ連薬局方
	左42	(米国薬局法)	(米国薬局方)
	右14	USSR薬局法	USSR薬局方
1020	左40	氷が融解しても	氷が融解しても

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 (24) 1331 (代表)
湘南出張所	平塚市大神2153番地 電話 平塚 (55) 2051 (代表)
京浜出張所	横浜市鶴見区駒岡町四ツ田742番地 電話 横浜 (581) 3386 (代表)
札幌出張所	札幌市北九条東1丁目 電話 札幌 (731) 6181 (代表)
九州出張所	北九州市戸畑区天神2丁目2番14号 電話 北九州 (88) 3961・3962
国分寺営業所	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)
京葉営業所	千葉市今井町2丁目14番15号 電話 千葉 (61) 1303・1304
埼玉営業所	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)
三島営業所	静岡県三島市中央町4番6号 電話 三島 (71) 1832
仙台営業所	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