

昭和四十七年四月一日 発行

1972 No. 2

(通巻第 64 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(XXXIV)	東北大学名誉教授 理学博士	加藤多喜雄.....	1102
茨城大学教授 理学博士	武井信典.....		
生物学放談(II)	山形大学理学部生物学科教室 教授 理学博士	中沢信午.....	1105
幻覚剤 LSD (Lysergic acid diethylamide)について(VII)	科学警察研究所 化学研究室長 医学博士	丹羽口徹吉.....	1108
Vitamin 化学の発達と歴史(1)	武田薬品工業(株) 前学術部長	日馬長三郎.....	1111
絵かきと絵のぐ.....	"S"		1113
寒天の製造化学と物性(1)	長野県食品工業試験場 食品第二部長	松橋鉄治郎.....	1114
編集後記			1116

工業分析化学隨説 (XXXIV)

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

気一液分配型ガスクロマトグラフ法は原理的には気相、液相間の溶質（試料）の分配平衡を利用した分離法として理解される訳であるが、実際問題としてはこの系には気相、液相の外に液相を薄膜状に保持するための担体が固相として存在する。そしてこの担体には溶質を吸着する性質のあるのが普通である。さらに液相表面に対する溶質の吸着も考えられる。したがって、この系の溶質は厳密には気一液間の溶解平衡、気一液表面間の吸着平衡、気一固、液一固間の吸着平衡により律せられると考えられる。したがって気一液分配型ガスクロマトグラフ法における液相量の変化の影響を考えたり、あるいは溶質の保持容量から気一液間の分配平衡を検討したり等する場合には、液相表面および担体表面における吸着が保持容量にどのような影響を示すかを予め知っておく必要がある。この中、液相表面における吸着の影響については前回 Martin, Matire 等の報告を紹介した。それらの報告によれば静止相液体の極性が高く、溶質の極性が低くて溶解度が小さいとき (Martin¹⁾)、あるいは、溶質の極性が静止相液体より低く、溶解度が低いとき (液体中の溶質の活量係数の大きいとき)、および、溶質、液体ともにある程度極性があり、溶質の溶解度の高いとき (Martire²⁾) は保持容量に対する液表面の吸着の影響が大きく、他方、担体による吸着の寄与は小さい。このような結論に対し Udone 等は担体による吸着の大きいことを示しているので、本稿ではまずこれを紹介することにする。

最初 Udone³⁾ は種々の担体に酸処理、あるいはステアリン酸、C₁₆～C₁₈ の第一級アミンによる処理 (Sub-coating) の前処理を行なって後、静止相液体としてポリエチレン glycole を保持させて、これによる C₁～C₄ の飽和アルコールおよび水の溶離を検討し、それぞれの比保持容量は担体およびその前処理法により著しく異なるが、各カラムによる溶質の保持容量の比は全カラムを通じて変化のこと、ならびに、保持容量の温度変化から得られる溶解熱は各カラムについて異なり、また、カラムによる変化は各溶質について一様ではないこと等を明らかにしているが、担体の影響については余り触れていない。しかしその後 Udone⁴⁾ 等は酸処理のみを行なった吸着活性な耐火煉瓦担体、および Hexamethyl-

ldisilazane 処理をして不活性とした担体に非極性静止相液体として squalane を、また、極性液体として tri-o-tolyl phosphate を 0.6～22% 保持させ、それぞれによる非極性溶質として Cyclohexane の極性溶質としてメタノール、アセトン等の溶離を検討し、各静止相液体系について図 1、図 2 に示すような結果を得ている。

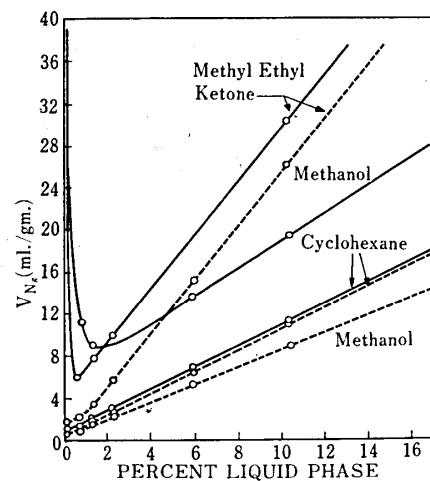


図 1
tri-o-tolyl phosphate 保持量による保持容量の変化 (75°C)
— 酸洗処理のみを行なった活性担体
··· 不活性化処理を行なった担体

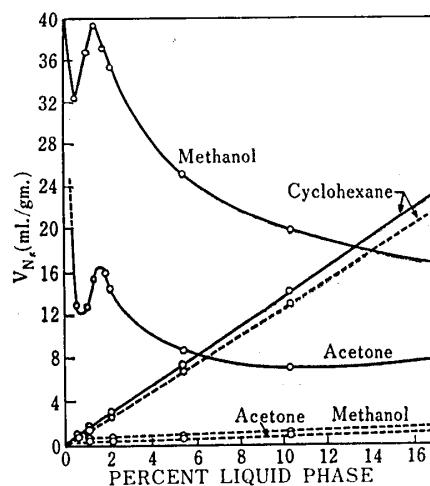


図 2
squalane 保持量による保持容量の変化 (75°C)
— 酸洗処理のみを行なった活性担体
··· 不活性化担体

図1, 2から明らかなように、非極性な溶質 Cyclohexane の保持容量の液相量による変化は静止相液体が極性のときも非極性のときも、担体の性質により余り変りなく、直線的である。また、ケトン、アルコールのような極性のある溶質のときも、担体が不活性のときは保持容量は静止相液体の極性によらず、液相量により直線的に変化する。しかし、担体が吸着活性なときは極性のあるアルコール、ケトンの保持容量は何れの静止相液体についても不活性担体のときより大きくなり、また、その液相量による変化は一様ではなく、さらにその変化は静止相液体により異なる。このような担体の表面活性の有無、静止相液体の極性の有無による極性溶質の保持容量の複雑な変化は Martin 等による液相表面における吸着を考慮するだけでは説明出来ないとして、担体の吸着性の寄与の大きいことを主張している⁵⁾。即ち、図1において、活性担体系で tri-o-tolyl phosphate 保持量 0~2 % の範囲でアルコール、ケトンの保持容量が減少するのはこの範囲で担体の吸着活性点が phosphate によりカバーされ、保持容量への寄与が減少するからであり、保持容量極小の点で担体は phosphate の単分子膜によりカバーされているとする。液相量がさらに多い領域では溶質の気-液間分配の項が加わり、保持容量は直線的に増加する。そして液相量 16% の点でも活性担体のときの方が不活性担体のときより保持容量の大きいことから、液相量のかなり多いときでも担体による吸着性の影響の無視出来ないことを指摘している。次に図2については、活性担体系でアルコール、ケトンの保持容量が squalane 0.6 % 付近で極小値をとるのは図1におけると同様に担体表面が squalane の単分子膜でカバーされ、担体表面による直接の吸着の影響がなくなるためであり、この点から液相保持量 2 % の間ににおける保持容量の増加は液相量增加による気-液分配項の寄与か、あるいは一様な単分子層が液量の増加により乱れるためとしている。さらに液相量 2% を越える領域における減少は、a. 液相量の増加による液相単分子層の再配向、b. アルコール、ケトンの squalane への低い溶解度による液相中への侵入に対する抵抗の増加、c. squalane が担体を濡らす性質が低いとすれば、液相量の増加による担体表面のより完全なカバー、あるいは、c. 小孔あるいは毛管が液体で満されるために吸着活性が減少するなどを原因としてあげているが、はっきりした結論は示していない。

担体の吸着性は液相中に溶解した溶質の吸着、および、担体上の液体との相互作用により液体分子が一定方向に配向する結果より極性の高い溶質の分配係数が増加する、の少くとも二つの点で影響すると考え、前者は高液相量のとき、後者は低液相量のとき、大なる寄与を示すとしている。そしてさらに Urone⁶⁾ 等は tri-o-tolyl

phosphate および squalane を保持させたケイソウ土煉瓦型担体へのアセトンの吸着を重量増加の測定による静的な方法で検討し、 phosphate 系では吸着量が液相量 0.3 %までは減少し、 以下液相量の増加とともに増加するという図 1 に非常によく似た結果を得、 液相量 0~0.3 % の領域における減少は担体表面の吸着活性点が phosphate により順次カバーされてゆくためであり、 液相量 0.3 % は担体表面の単分子膜によるカバーに必要な量にほぼ当り、 この時のアセトンの吸着は立体障害により phosphate が完全にカバーし得ない担体表面によるとした。 そして液相量 0.3 % 以上における吸着量の増加は過剰の phosphate による吸着あるいは溶解によるとし、 吸着総量 O_{total} は

(Q_{\min} : 液相量0.3%のときの極小吸着量, $Q_{\text{phosphate}}$: 0.3%を越えた液体による吸着量)で示されるとしている。これから、溶質の分圧 P のときの総吸着量 Q_P は

$$Q_P = W_S \frac{dQ_{\min}}{dP} P + W_L \frac{dQ_{\text{phosphate}}}{dP} P \dots\dots(2)$$

(W_s , W_L はそれぞれ担体および 0.3% を越えた液相の重量) で示され, $dQ_{\text{phosphate}}/dP = K_L$ が一定 (吸着等温線が直線) の範囲では

が導かれるが、この関係の成立することを実験により確かめている。一方 squalane 系では液相量 2%まではアセトンの吸着量は裸の担体の場合と全く同じであり、担体の吸着活性は squalane により全く不活性とならず、アセトンは溶解度の低い squalane 層を通って担体に吸着される。ただし squalane 保持量が高くなると、アセトン分圧の低いとき若干吸着量は減少するが、分圧が高くなると増加する等の結果を示している。

このように Urone 等は静止相液体および溶質の極性の種々の組み合わせにおいて Martin, Martire の述べているような液体表面による吸着の影響を認めておらず、担体表面の吸着活性の影響が非常に大きいとしている。そして、Martin の結果について、液体窒素の温度における窒素の吸着量から求めた液体表面の表面積はこの温度では液体は固化しており、その表面と液体でカバーされていない担体表面とは区別出来ないために不確実であり、さらに液相量 0 のときの液体表面積は 0 のはずであるがそうなってはいないと指摘し、また、窒素分子と溶質分子の大きさは違うため、溶質分子のはいり得ない小孔等の面積をも含めて考えるのはまずいとしている。

このようにいわゆる気一液分配型ガスクロ法における保持容量の細かい内容については大きく異なる二つの解釈があるが、これらの二つの考え方を総合した取り扱い

もなされている²⁾。その中、Conder 等は溶質濃度の希薄な理想系においては保持容量 V_N は

$$V_N/V_L = K_{obs} = K_L + (K_1 A_1/V_L) + (K_s A_s/V_L) \dots \dots (4)$$

(V_L : 液相の総体積, A_1 : 液体表面積, A_s : 担体表面積, K_L , K_1 , K_s はそれぞれ、気一液、気一液体表面、および気一固間の溶質の分配係数) で示されるとした。ただし、液相量 5~10% 以下では液体膜の厚さは極めて小さく、通常の溶媒としての取り扱いをするのは無理であり、気一液、気一液体表面間の溶質の分配平衡を区別しては考え難いとしている。また実際問題として K_L , K_1 , K_s は溶質の濃度の関数であり、一定ではない。したがって液相量の変化による保持容量の変化を検討するためには K_L 等が一定になるように液相量により溶質注入量を調節して実験を行なう必要があり、Urone⁴⁾ 等の注入量一定の実験では液相量だけを因子として保持容量を考えることは出来ないとしている。そして溶質注入量を一定とした場合の、i. 気一液分配系の溶解度曲線の型(直線型, Langmuir 型, anti-Langmuir 型)による液相量~保持容量曲線の変化、ii. 表面張力の濃度変化、液体表面積の液相量による変化から得られる液体表面における吸着の保持容量に対する寄与の液相量による変化、iii. 担体表面における吸着を気相および液相中の溶質について考え、液体および溶質の極性の大小に応じた担体による吸着の保持容量に対する寄与の液相量による変化、および、静止相液体が担体を濡さない場合の同様の変化をそれぞれ詳細に検討し、さらに、(4)式における各項の保持容量への寄与の大小に応じた保持容量の液相量による変化を液体が担体を濡す場合と濡さない場合、液体と溶質の極性に差のある場合について総合的に検討している。また溶質注入量を調節して溶質濃度を一定に

保った系についての検討も行なっている。そしてこれらの結果からこの稿に示したUrone等の結果も細かく解析し液体表面における吸着の寄与もあるとして説明出来るとしている。一つの実験結果に対してこのようにかなり異なる結論を引き出せるということはこの問題の解析の難しさを思わせるとともに、実験条件の設定に深い注意をはらう必要のあることも改めて知らされる。なお、Conder³⁾ 等は前記の一般的取り扱いによる結論を利用して squalane-アルコール系の検討を行ない、(4)式の K_L を求めているが詳細は省略する。

以上気一液分配型ガスクロ法における保持容量の取り扱いに関する考え方の二、三を紹介したが、Conder 等により示されたようであれば、保持容量は(4)式の三つの因子が複雑に寄与した総合結果であり、その外観から早急に結論を引き出すことは大変に危険なものである。最近は気一固吸着型ガスクロ法の担体の研究もかなり多く行なわれており、それらの結果とあいまって、担体の影響も予め考えに入れた上でさらに分離効率の高い分配型カラムの開発も可能となるのではないかと思われる。

文 献

- 1) R. L. Martin: Anal. Chem., 33, 347 (1961), 35, 116 (1963)
- 2) D. E. Martire: ibid., 38, 244 (1966)
- 3) P. Urone: ibid., 35, 837 (1963)
- 4) P. Urone, J. F. Parcher: ibid., 38, 270 (1966)
- 5) P. Urone, J. F. Parcher: "Advances in Chromatography" vol. 6, p. 299. Marcel Dekker Inc., New York.
- 6) P. Urone, Y. Takahashi: Anal. Chem., 40, 1130 (1968)
- 7) J. R. Conder, D. C. Locke, J. H. Purnell: J. Phys. Chem., 73, 700 (1969)
- 8) V. G. Berezkin, V. M. Fateeva: J. Chromatogr., 58, 73 (1971)
- 9) D. F. Cadogan, J. R. Conder, D. C. Locke, J. H. Purnell: J. Phys. Chem., 73, 703 (1969)



新発売!!

厚生省 通達による牛乳・乳製品の

異種脂肪検査用ステリン標準品

(なたねフィトステリン・大豆フィトステリン・コレステリン 3種 1組)

生物 学 放 談 (II)

流れにさからう現象

山形大学理学部
生物学教室 教授 理学博士 中 沢 信 午

時代の動きに逆行的な言動を、しばしば反動的などという。時代の流れは物理的に測定が困難であるから、本当に反動的であるかどうかは決しがたいであろう。しかし川の流れなどは、流量も方向も測定できるから、これに抵抗する物体はまさに反動的ときめつけることが可能である。さてしかし、広く自然界をみわたすと、自から能動的に流れにさからって動く現象はそれほど多種多様にわたるものではない。私たちの目にふれるそうした現象の多くは、生物の行動か、または生物が操作するメカニズムによるものである。したがってこの“流れにさからう現象”をもって生命の一つの重要な特色とすることもできそうである。実例をあげてみよう。

河に落ちた人

あやまって河に落ちた時に、泳げても泳げなくても、生きているかぎり手足を動かして、自然の流れに抵抗を示す。泳ぎのたくみな人ならば岸へ向かって泳ぎつくであろうし、また上流へ行くこともできる。要するに流れにさからうことが可能である。だが死者にはこれが不可能で、ただ流されるのみである。

ボートが河をさか上るのもおなじく見られる。無人のボートは流されるのみだが、有人にしてはじめて上流へ進める。河岸の近くでは落下した木の葉などが、ときには上流へ向かって移動することもあるが、それは流れが部分的にそちらへ動いているからで、木の葉が流れにさからっているのではない。モーター・ボートにエンジンをかけておけば無人でも上流へ進めることは当然だが、これは人間がそのように操作した結果であり、やはり人為的なものである。

金網に面して直角に風が吹きぬけていく場合、風を背にしてボールを強く網に投げつけると、ボールは金網にあたって一瞬風上にむけはね返る。この時ボールは風の流れにさからって運動したことになる。しかしこれも、ボールの能動的移動ではない。網がボールをはね返す力が、風の圧力よりも大きいからである。しかもそれは人間が最初に投げるというパワーをかけたからにほかならない。自然に坂をころがり落ちた石が、河の中に入り、上流へころがることはある。が、これも落下のパワーが

尽きれば止まる。河底にある石が自から上流へ動きだすことではなく、普通は河底に固定しており、時には下流へおし流される。話によると、ある異常な場合には上流へ移動した石がないではない。大きな石に流れがぶつかる側の砂が流されて低くなり、そちらへ石が転落することによって、わずかに上流へ動くことがある。これはしかし、石の上流側が低くなつたから落ちこんだのみで、自身の能動的なうごきではない。

要するに自然の動きはエネルギーの高から低へ向かうのである。一見してその反対へ動くとみえても、その代償としてかならずパワーが使われており、流れの力を $+a$ とし、流れにさからう力を $-b$ とするとき、両者の和が正であればおし流され、ゼロの時は動かず、負の時には上流へ動くにすぎない。そして自然では、 $-b$ の方向が受動的に、または偶然に決まるのに対して、生物ではこれを自から能動的に規定する方向制御の作用があるという点で大いに独特である。

レオトロピズム

植物のように固着生活する生物の体の一部が、外界からくる刺激の方向に対して屈曲生長する現象をトロピズム (tropism, 屈性) とよび、水流に対する場合をレオトロピズム (rheotropism, 屈流性) という。いろいろの植物の根はこの性質をもっている。たとえばダイコンの根では水の流速が 100~500 cm/min のときに著しい正のレオトロピズム、つまり流れにさからって曲がる。流速がより高まると、しだいにこの性質が弱まり、ついに負のレオトロピズム、つまり下流に向かって曲がる。ただしこの正のレオトロピズムは純水中ではおこらず、水に塩類がとけている場合にかぎるといわれる。

海草の一種ヒバマタ (*Fucus*) の卵については、かつて本誌で紹介したことがある¹⁾。日本では北海道の海岸に生育し、5月から6月にかけて卵の放出がなされる。卵は岩などに付着して発芽し、最初には完全に球形の卵の一部に一つの小さな仮根突起を生ずることからその一生がはじまる。正常な場合、放卵とともに受精し、それから突起の生ずるまで約12時間かかる。実験的に、この卵がまだ球形の時に、海水とともにガラス器の中におく

と、まもなく卵は沈下して器底に付着する。この付着は自身で分泌した多糖類の粘質物による。このまで発生をはじめるが、その発生、つまり仮根突起が卵表面のどの部域に生ずるかは非常にデリケートで、光、温度、電場、諸物質、水素イオン濃度、他物との距離などによって左右される。こうした外因条件をできるだけ均一化するために、まずガラス器を暗黒条件におき、十分な注意の下に、特別に考案した方法で器内の海水を静かに一方へ流して培養する。温度は、 15°C 、pHは各種にコントロールし、放卵後24時間このまま置いてから取り出して観察すると、仮根突起つまり発生の方向は水流の方向と関係あることがわかる。両者の関係を示す式は、

$$V_1 = \sum p \cdot \cos\phi$$

であらわされる。 V_1 は多くの卵が統計的にある方向に発生することを示すベクトル、 p は流れの方向に対して角度 ϕ のひらきをもって生じた仮根突起の数の百分率である。もし $V_1 = +100\%$ であれば仮根がすべて下流に向けて生じたことを示す。反対に $V_1 = -100\%$ のときはすべて上流に生じたこと、 $V_1 = 0$ であれば発生の方向は不定である。

実験結果は海水の pH と流速とによって異なる。pH = 6.5 の場合、 V_1 の値は流速ゼロでは、 0.7 ± 1.6 、すなわちほとんど不定である。しかし流速 $0.01 \mu/\text{sec}$ では $V_1 = 6.7$ 、流速 $0.1 \mu/\text{sec}$ では $V_1 = 19.0$ としだいに上昇して、流速 $1.0 \mu/\text{sec}$ では $V_1 = 25.0$ に達し、ここが最高で、以後は低下し、流速毎秒 $100 \mu/\text{sec}$ では $V_1 = -35.2$ となる。つまり流速が毎秒 $10 \mu/\text{sec}$ までは下流に面して発生がおこるが、流速がより大きいときは上流に面して発生する。pH 8.1になるとこれが大きく変化し、流速毎秒 $1 \mu/\text{sec}$ でも上流へ発生する。この関係は図 1 のように示される。

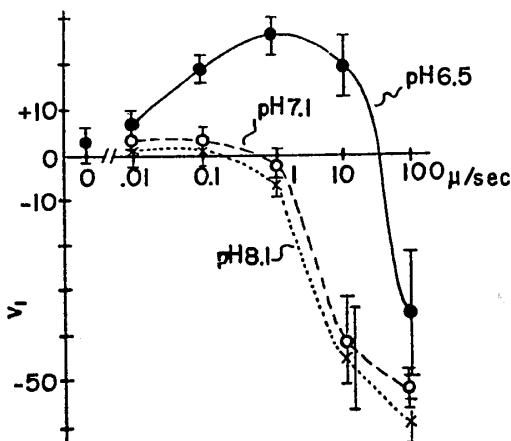


図 1 流れにさからう現象

受精 3~4 時間目から水流の下で培養し、15 時間後に仮根分化の方向を観測した結果、縦軸は V_1 (分化の方向 %)、横軸は水流の速度、pH は海水のそれを示す。Bentrup & Jaffe²⁾により改写。

どうしてこのように上流へ向かう発生がおこるのであろうか。可能性に 2 つがある。(a) 上流に面した側は卵細胞に流れあたる水の圧力がより高く、下流に面してはより低い。(b) 卵から外へ拡散するある種の物質が上流の側では洗われて濃度が低く、下流の側ではよどんで濃度が高くなり、卵はしたがってこの物質の濃度勾配の中におかれたことになる。この実験はドイツの F. Bentrup とアメリカの L. Jaffe 両氏の共同研究で²⁾、かれらは詳しく吟味した結果、後者の可能性が強いことを指摘している。

自分を卵細胞の立場に置いて考えてみよう。自分がいま円形の囲いの中にいて、一方からはげしく吹きつける風に対して、風上に面して囲いを突き出す仕事をするのが、卵の上流への発芽に相当する。風上へ突き出してしまえば、全体が多少とも流線型になり、風の抵抗が減少しそうが、もとの囲いを固定したままで変形せず、風上だけ突き出すのは、かなりの抵抗があり、これにはパワーが必要である。それには体力の消耗がともなう。細胞の出生長もおなじことで、上流に面して細胞壁物質をおし上げねばならない。それには細胞内の ATP の分解、諸酵素反応などが必要条件となるであろう。しかしあ「上流の方向へ！」という号令をだれがかけるのだろうか。またそれにしたがって、その方へ作業を進めるのは細胞の中の何者であろうか。こうした細胞の方向制御のメカニズムは、おそらく多くの物理的号令にしたがって化学変化が空間的に方向をそろえることにあろうが、この分野の研究は今日までまったく手がつけられないままになっている。

レオタキシス

こいの滝登りは威勢のよいもののシンボルであるが、要するに河川の魚は流れの中に生活するから、上流へも下流へも自由に移動できるように体ができている。サケが河を上るのも有名である。そもそも河で生まれたサケの稚魚が海へ下って成長し、シーズン到来とともにまた母なる河の上流へ勢よく上ってくるのは古来神祕とされていたが、今日では嗅覚による一種の記憶説が台頭し、研究の端緒がひらかれてつつある。たとえば河を上りつつあるサケをとり、脳波を測定する装置を取りつけ、いろいろの地域の水を嗅囊に入れてみると、故郷の水を入れた時のみ大きな振幅を示すという。それはともかく、ひとたび海から河に入ると、サケは絶対に食物をとらずに、猛烈な勢で上流へ突進する。1 日に 14 Km ぐらいの速力で上る³⁾。これは明らかに流れにさからう現象の代表的なものであろう。サケのみならず多くの魚についてもこの上りの現象がみられる。アユもその一つである。

魚類のように固着生活ではなく自由生活するものについて、体の一部でなく全体が流れに対してある方向に移動するのをレオタキシス (rheotaxis, 走流性) という。これとは別に特殊な物質の濃度勾配にさからって移動するケモタキシス (chemotaxis, 走化性) があるが、これは一種のレオタキシスとみることもできる。たとえば好気性細菌が酸素圧の高いところへ集まる。シダの精子が有機酸の濃度の低から高へ向けて泳いでいく。この場合に濃度の高から低へ、当然その物質の拡散による一方的流れがあるはずだから、その拡散圧にさからうのは、これまたレオタキシスの一例といえるわけである。粘菌の変形体はレオタキシスを示す一例として有名である。ガラス板にろ紙をはり、垂直にし、下端に変形体をおき、上から水を流すと、変形体は下から上へ水流にさからって移動する。

ある日の三国街道で

私が学生のとき、越後湯沢から峠を越えて群馬県の猿ヶ京温泉へ出る昔の三国街道を歩いたことがある。たしか1937年の8月であった。新潟県境近くの三国村二居までくると台風にあった。今日のように何日も前から台風情報が知られないときである。止むなく二居の某家に一泊し、ものすごい雨の夜が明けると、近くの川が増水し、木造の橋があぶなくなつた。村の男たちが集まって相談したとみるや、一人が危険をおかして橋脚に何本かのロープを結び、その他端を川上へ引いて、橋の上流約30mの左岸にある大きな杉の木の幹をくるりとまわり、またもどってきて、ロープを注意深く橋の下を通して引き上げ、それに伐採したばかりの別の杉の丸太をしばりつけ、激流に投げこんだ。結果として、丸太が流

されようとするその力でロープを引き、ロープは滑車の役割をはたす川岸の杉の木をまわって、橋脚を上流へ引いているのだ。増水した激流はもちろん橋脚にぶつかり、下流へおし流そうとする。その力に匹敵するやや弱い反対の力で、ロープが橋脚を上流へ引く仕くみである。流れの力をを利用して、流れにさからう力をあたえているのだ。もしロープの上流への引きがあまりに強ければ橋はかえってあぶなくなる。実にうまく力の均衡がとれ、橋は無事に増水に耐えることができたその光景がいまも見えるようだ。

流れ落ちる力で他の落下をささえるこのメカニズムは、今日にして思えば生物体の中の仕くみを説明するよすがとなるものではなかろうか。エントロピーの増加が自然の推移であるから、私たちの体はくずれゆき、今日の笑顔も明日は見るかげもなくなるべきなのに、眼も口も、いぜんとしてその形が保たれていくのは、エントロピーの増加をさまたげる仕くみがあるからである。まして一般に生物が生長分化するにいたっては、落下の防止どころか、上流へ引き上げる強い力がかかっているはずである。だからエネルギーが必要で、食物をとらねばならない。そこまでは比較的単純に物理化学的な話ですまさるが、さてその生長と分化の方向を制御するメカニズムとなると、ほとんど未知で、その糸口すら知られていない。現代生物学の最大の難題がここに横たわっている。

文 献

- 1) 中沢信午：ケミカル・タイムス通巻47号 p.795 (1968).
- 2) Bentrup, F.W. & L.Jaffe: Protoplasma 65, 23 (1968).
- 3) 大島正満：魚。三省堂 (1937).



新製品 !!

P C B 分析用

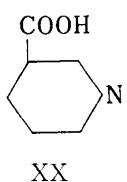
**最純 五塩化アンチモン
標準 十塩化ビフェニル**

Decachlorobiphenyl

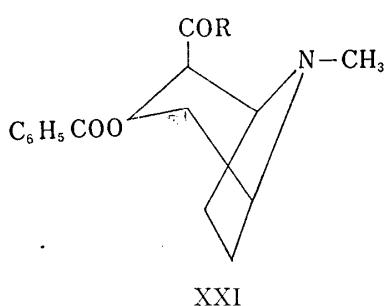
幻覚剤 LSD (Lysergic acid diethylamide) について (VII)

科学警察研究所 化学研究室長 医学博士 丹羽口徹吉

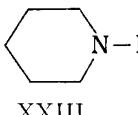
lysergic acid の関連化合物として D 環だけでできている piperidine-3-carboxylic acid, XX の誘導体が



数多く合成されているが、それらの生物活性については報告されていない。ただこれら一連の化合物のうち XXI の構造を有し、R=OCH₃ は局所麻酔薬として知られているコカインである。また、R=N(C₂H₅)₂ は



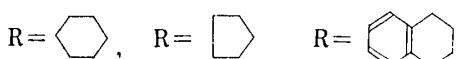
局所麻酔作用の持続時間がコカインより長いが、マウスに対する毒性が 4 倍も強いことが報告されている。そして、これら両者はセロトニンの作用を阻害し、分娩を抑制すると言われている⁸⁰⁾。



さらにこのグループの範囲を広げると、XXII がある。

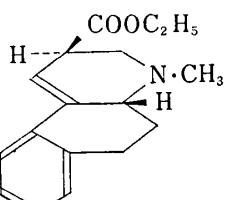
R=C₂H₅O は鎮痛剤の meperidine であるが、副作用として精神作用がある。また R=N(C₂H₅)₂ も中枢神経系に作用を表わすことが知られている⁸¹⁾。ま

た一方、この D 環の N 位に種々の置換基のついた piperidine も合成されている。すなわち XXIII の

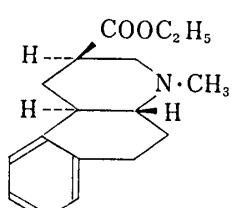


3 種の化合物はいずれも分娩促進作用を有しているが、その活性は弱く、methylergonovine の約 1% と言われている⁸²⁾。

lysergic acid のピロール核のとれたもの、hexahydrobenzoquinoline 誘導体は数グループの研究陣により別個にその合成が試みられてきたが、堀井らによってなしとげられ、すべての立体異性体、10, 10a dihydro 誘導体、diethyl, n-butyl, 2-hydroxyisopropylamide などが新しく合成された。これらの化合物のうち、最も強い分娩促進作用を有するものは XXIV, XXV の化合



XXIV

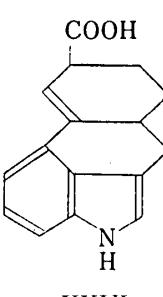


XXV

物で、いずれも ergometrin の 15~16 分の 1 の活性を有することが明らかにされている^{83)~85)}。

その他、XXVI で、2 位がカルボン酸である、2-carboxy-4-methyl-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6-hexahydrobenzoquinoline は 2 つのグループによって別々に合成され、同じように生物活性を有することが認められている^{86)~87)}。

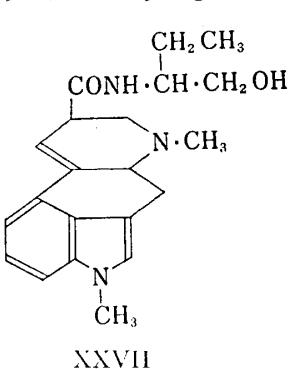
lysergic acid のインドール核の N を S にかえた化合物の合成が進められているが、D 環を付加することに成功していない^{88)~89)}。



XXVI

最近、nor-deazalysergic acid およびその 9, 10-dihydro 誘導体が合成されているが生物活性については報告されていない⁹⁰⁾。

最後に精神病の躁病に対する新薬として 1-methyl-lysergic acid butanolamide (methysergide) が脚光を浴びていることを付言しておく。従来、躁状態は脳内セロトニンあるいはトリプタミン量の増加によるもので、逆にうつ病はその減少によっておこるのではないかと言う仮説がたてられていたが^{91)~93)}、この仮説を裏付けるよう、methysergide XXVII が出現したと言えよう。



XXVII

すなわち、methysergide は末梢でも⁹⁴⁾、中枢⁹⁵⁾でもセロトニンには顕著な拮抗作用を示すし、またさらに中枢ではトリプタミンに拮抗作用を示す⁹⁶⁾ことが明らかにされた。そこで臨床的に、躁状態の患者にこのものを筋肉注射もしくは髄液内注入 (6~10mg/)⁹³⁾によ

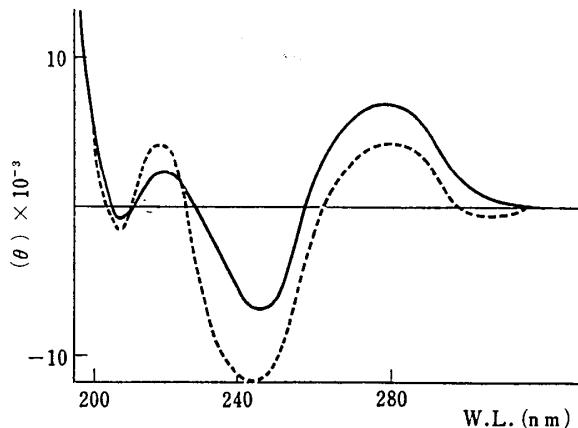
って投与すると非常に有効であることが認められている⁹³⁾。このように、lysergic acid 誘導体の中にはまだまだ、有能な、優秀な向精神作用を有する化合物が発見されるであろうし、また精神薬理学的に興味深い化合物が出現して脳内の複雑な刺戟伝達機構の解明の手がかりとなることが期待される。

VIII. LSD と DNA の相互作用について

先に述べたように、lysergic acid diethylamide (LSD) は催奇形性の作用があり、また染色体に何らかの影響を与えていたのではないかと言う実験的な報告や、逆にそう言った結果を否定するような報告がいくつかなされてきた^{97), 98)}。そこで最近に至り、これらの問題をさらに追究し、染色体異常をおこすものとすればそのメカニズムを明らかにするため、LSD と染色体成分との相互作用について研究が進められている。即ち、LSD と deoxyribonucleic acid (DNA) との相互作用について種々の実験が試みられてきた。まず、Yielding らは仔牛胸腺から得られた種々濃度の DNA を用い、これに d-LSD, l-LSD, dl-2-bromo LSD を加え、紫外部の吸収ならびに蛍光強度を測定してそれぞれの相互作用を論じている⁹⁹⁾。 $1 \times 10^{-6} M$ の d-LSD リン酸緩衝溶液 ($pH=6.1$) に $0.86 \times 10^{-4} M$ から $7.9 \times 10^{-4} M$ の DNA を順次濃度を増加して加え、それぞれの紫外部吸収を測定すると、 $310 nm$ (LSD のピーク波長) における吸光度は DNA の濃度增加に従って減少することが認められた。また、 $1 \times 10^{-6} M$ の LSD リン酸緩衝液に、 $1.76 \times 10^{-4} M$ および $8.80 \times 10^{-4} M$ の DNA を加え、 $310 nm$ の光で励起、その蛍光強度を $400 nm$ で測定したところ、いずれも DNA を添加したものには蛍光強度の減少が認められている。また、同時に l-LSD および dl-2bromo LSD についても同様に検討されたが、これらにも d-LSD の場合と同様の結果が得られた。Klotz らの方法¹⁰⁰⁾によって d-LSD と DNA との結合の解離定数を求めるとき $5 \times 10^{-4} M$ であった。しかし、この結合は DNA が、nonpherical な状態になる $pH 3$ の溶液では認められない。また、 $100^{\circ}C$ で 30 分加熱した DNA を用いた場合や、 $3.4 \times 10^{-3} M$ の $Mg Cl_2$ 溶液を添加した場合も吸光度の減少が少なくなってくる。これらのことから LSD と DNA との結合は DNA の helix に関連しているものと考えた。さらに、yeast RNA を用いて同様な実験を試みたが、 $3.4 \times 10^{-4} M$ の RNA を加えても吸光度の減少はみられず、LSD と DNA との結合は極めて特異的なものであると結論した。

ついで、Wagner は仔牛胸腺の DNA を用いて LSD との相互作用を circular dichroism (CD) 測定によって検討した¹⁰¹⁾。特殊な double sector cell (2つの cell

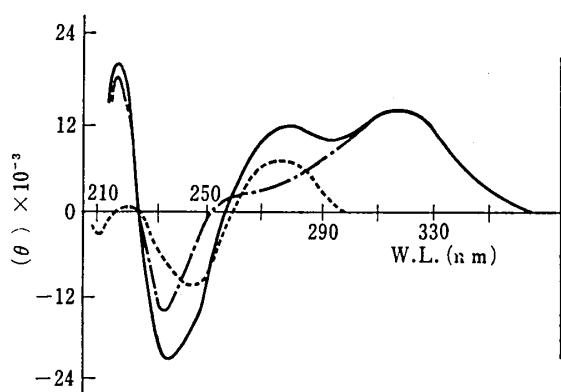
を熔融してくっつけたもの) を用い、まず、 $0.02 mg/ml$ 濃度の DNA $0.1M$ NaCl 溶液と $3.3 \times 10^{-5} M$ 濃度の LSD $0.1M$ NaCl 溶液とを別々の cell に入れ、これを重ねて CD を測定した。次にこの両溶液を混合したものと一方の cell に、他方には $0.1M NaCl$ 溶液を入れたものを重ねて CD を測定した。その結果、DNA と LSD を別々の cell に入れ重ねて測定した CD スペクトルと、DNA と LSD を混合して測定した CD スペクトルとの間には明白な変化がみられた。(第1図) このことから Wagner は、LSD が DNA の conformation に変化をおこさせ、DNA helix 中にとりこまれるのではないかと推論している。



第1図 CDスペクトル (Wagner¹⁰¹)

— DNA, LSD 別々に重ねたもの
····· DNA, LSD 混合したもの

しかしながらこれに反し、Brady らは同じように CD を測定して、LSD が仔牛胸腺の DNA の conformation に影響を与えると言う証拠は得られなかったと報告している¹⁰²⁾。CD 測定にあたって、まず実験に用いる LSD の純度を確かめるため d-LSD と l-LSD (それぞれ $0.01 mg/ml$) の CD を測定し、これらのスペクトルが完全に X 軸に対し対称形であることを確認した。d-LSD を $3.3 \times 10^{-5} M$ 濃度溶液とし、DNA は $20, 30, 60, 75, 120 \mu g/ml$ の溶液を用いたが、いずれの場合も CD スペクトルは、LSD, DNA それぞれのスペクトルの和に一致するだけで、特異な変化は認められなかったと報告している。(第2図) さらに、DNA を $50, 67^{\circ}C$ に加熱、冷却したものを用いて CD を測定したが同じ結果が得られている。また、Bacillus subtilis, Escherichia coli, 牛脾臓、羊骨髓、phage T4 などから得られた DNA を用いて CD を測定したが、仔牛胸腺からのものを使用した時と同様、LSD との相互作用は全くみられなかった。

第2図 CDスペクトラ (Bradyら¹⁰²⁾

— d-LSD, DNAを混合した溶液
— d-LSD $3.3 \times 10^{-5} M$
- - - DNA $20 \mu g/ml$

また, *E. coli* の whole t-RNA および tryptophanyl t-RNA を用い, d-LSD, l-LSD との相互作用を検討したが, いずれのくみ合わせでも変化は認められなかつた. さらにDNAのCDスペクトラムはその age によってその intensity が変化することを確認した. 以上のことから, 初期の LSD-DNA のスペクトラムは正確さを欠き, DNA の age についても考慮が払われておらず, また LSD isomer の点からみても問題があるのでないかと考えた.

一方, Smit らは DNA と LSD の相互作用をみるため, Yielding⁹⁹⁾ らや Wagner¹⁰¹⁾ の方法を追試した¹⁰³⁾. 即ち, LSD と DNA の共存した場合の紫外部吸収ならびに CD を測定したが, いずれの場合も何らの変化は認められず, 220 から 600 nm の間のスペクトラムでは, 単に LSD と DNA のそれぞれのスペクトラムの和に過ぎないことを確認した. また, twisted, circular, covalently closed duplex DNA を用うれば,もし LSD がとりこまれた場合には open circle の DNA になるのでその粘度に変化を示すはずと考え, 予め, とりこみに使われる色素 ethidium bromide と, phage PM 2 から得られた DNA とを用いて粘度の変化を確かめた後, LSD と DNA の種々の比率の混合液について実験をおこなった. その結果, いかなる濃度の DNA に対しても LSD はその粘度に変化を与えないことが確認された. これらのことから Smit らは, LSD が直接 DNA に作用するのではなく, 従って LSD による染色体異常発生のメカニズムも LSD と DNA の相互作用によるものではないと結論した. しかしながら, この実験中, Smit らは, LSD の存在下で DNA に紫外線を照射すると, phosphodiester 結合が開裂することに気づいている. このことは, PM 2 DNA が徐々にではあるが沈殿物

質に変化すること, また電子顕微鏡による観察によれば open circles の形成がみられたことによって裏付けられた. また, LSD が存在しない時は紫外線を照射しても DNA の変化は認められないし, DNA-LSD 混液を暗處に放置した場合も変化は認められていない. 一方, *E. coli* が高濃度の LSD が存在する際, 光作用により突然変異がおこることが報告されているが¹⁰⁴⁾, 多分 in vivo でも, LSD の存在する場合この光による作用が染色体異常に寄与しているのではないかと推論している.

このように, LSD による催奇形性および染色体異常の誘発, さらに LSD-DNA の相互作用についての報告は賛否あいなかばするものであるが, 今後, それぞの実験方法自体の検討, 実験材料の吟味などにも十分な注意が払われ, より精巧な実験の結果明確な結論が得られるのも遠い将来ではないものと考えられる.

文 献

- 80) S. E. Jordan, A. Lasslo, H. L. Livingston, H. Alpern, A. Geersing : Arch. Int. Pharmacodyn. Ther., **115**, 452 (1958).
- 81) A. Lasslo, P. D. Waller : J. Med. Pharm. Chem., **2**, 107 (1960).
- 82) O. Schindler, W. Voegtl : Pharm. Acta Helv., **24**, 207 (1949).
- 83) Z. Horii, T. Watanabe, T. Kurihara, Y. Tamura : Chem. Pharm. Bull., **13**, 420 (1965).
- 84) Z. Horii, T. Kurihara, S. Yamamoto, C. Iwaka, I. Ninomiya, Y. Tamura : ibid., **15**, 1641 (1967).
- 85) Z. Horii, T. Kurihara, S. Yamamoto, I. Ninomiya : ibid., **15**, 1641 (1967).
- 86) H. G. Leemann, S. Fabbri : Helv. Chim. Acta, **42**, 2696 (1959).
- 87) J. Cymerman-Craig, D. M. Temple, B. Moore : Aust. J. Chem., **14**, 84 (1961).
- 88) E. Campaigne, D. R. Knapp : J. Heterocycl. Chem., **7**, 107 (1970).
- 89) E. Campaigne, D. R. Knapp : J. Pharm. Sci., **60**, 809 (1971).
- 90) S. N. Rastogi, J. S. Bindra, N. Anand : Ind. J. Chem., **8**, 377 (1970).
- 91) H. E. Himwich, H. S. Alpers : Ann. Rev. Pharmacol., **10**, 313 (1970).
- 92) A. Coppen : Brit. J. Psychiat., **113**, 1237 (1967).
- 93) W. G. Dewhurst : Nature, **219**, 506 (1968).
- 94) G. Baldratti : Experientia, **21**, 396 (1965).
- 95) K. Tabushi, H. E. Himwich : Biol. Psychiat., **2**, 183 (1970).
- 96) W. G. Dewhurst, E. Marley : Brit. J. Pharmacol., **25**, 682 (1965).
- 97) 丹羽口 : 本誌, **61**, (3) 1058 (1971)
- 98) 丹羽口 : ibid., **62**, (4) 1073 (1971)
- 99) K. L. Yielding, H. Sterglanz : Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **128**, 1096 (1968)
- 100) I. M. Klotz, F. M. Walker, R. B. Bivan : J. Am. Chem. Soc., **68**, 1486 (1946)
- 101) T. Wagner : Nature, **222**, 1170 (1969)
- 102) A. H. Brady, E. M. Brady, F. C. Bouck : Nature, **232**, 189 (1971)
- 103) E. M. Smit, P. Brost : Nature, **232**, 191 (1971)
- 104) B. Papirmeister, J. S. Wolpert : Biochem. Biophys. Res. Commun., **38**, 319 (1970)

Vitamin 化学の発達と歴史 (1)

武田薬品工業株式会社前学術部長 くさ ま 長 三 郎

Vitamin が発見されて 60 年の歴史を経てその数も 20 数種といわれ何れも化学的純度に取出されその構造も判明し更に新しい誘導体が次々と化学的に合成され登場しておる。

ビタミンの種類としては次の様なものが既に知られておる。

A. D. E. F. K. Folic Acid. Pantothenic Acid
Thiotic Acid. P. B₁. B₂ (Niacin). C. B₆. B₁₂.
H(Biotin). L (PABA). Cholin. Inositol. B₁₃. B₁₅.

自然界においてはこれら各種ビタミンは Provitamin として動植物中に存在し、植物中には主として水溶性ビタミン、動物臓器中には主として脂溶性ビタミンが多いとされておる。

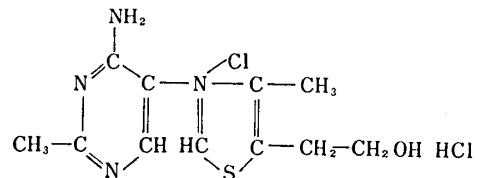
植物の種子が発芽と同時に根を出すこの時期においてビタミン C が多く茎が出て葉が出て、日光のエネルギーにより同化作用が行なわれる場合にはビタミン A. Folic acid などが形成されやがて花が咲いて種子となると B-コーンプレクスなどができる。植物は土壤中の成分と日光のエネルギーを利用して各種の Vitamin を合成しつつある。

動物においてはこれら植物から臓器中殊に肝腎組織中などにおいて脂溶性 Vitamin である A, D を貯蔵されており、京大高田亮平教授の調査では魚類中殊に朝鮮のメン鯛の目玉中には多量な Vitamin B₂ が含まれ B₂ 資源の豊庫であるとさえいわれておる。

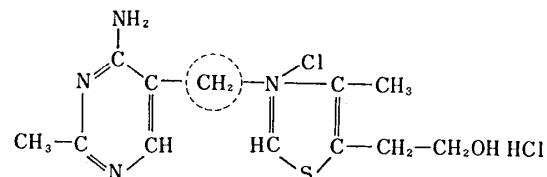
Vitamin B₁ グループの発達

B₁ の発見は 1880 年我国の高木兼寛軍医中将に初り、1897 年にジャワの Eykman がジャワ刑務所などで脚気実験に相次いで、ジャワのクリジンス 1901 年の実験、更に我国の鈴木梅太郎博士が 1911 年に米糠より Oryzanol 抽出となり同時に英國の Funk により Vitamin の命名がなされた（生命に關係ある Amin という意味であった）。その後更にジャワの Yansen & Donarth 1927 年日本の大嶽了氏がその化学構造についての研究があったが、当時は Pyrimidin 核と Thiazol 核の直接結合であるとして次の様な構造を示したが

この構造に疑問を持った慈恵大学生化学教授の楳野博士が大連病院在職中レントゲン線を使用しての実験で、このピリミヂン核とチアゾール核との間に CH₂ Methylen (メチレン基) が介在しておることを発見し、茲に初



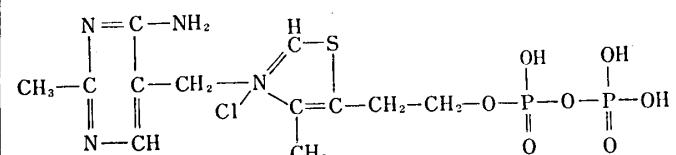
最初の VB₁ の構造



B₁ の構造

めて B₁ の構造が確認されたのである。その後独逸の Windaus 1932 年～1936 年などの研究もあったがメチレン基の存在を知ることが出来ず、遂に 1937 年米国の Williams (ウィルアムス) により B₁ の合成が完成された。

ビタミン B₁ が服用されれば生体内で ATP → AMP から磷酸をとり結合 Co-Carboxylase 補酵素となって作用する事は既に知られており、この Co-Carboxylase を活性 Vitamin B₁ と称えられておるが、その後



Co-carboxylase = 活性型 Vitamin B₁

B₁ の化学の進歩に目覚しいものがあり、種々の誘導体が合成された。先ず第一に

1. Thiamin誘導体 (Thiamin-Pyrophosphate) TPP
(Thiamin-Triphosphate) TTP
2. Allithiamin (Thiamin-allyl-disulfate) TAD
(Thiamin-Propyl-disulfate) TPD
(O-S-Diacetyl-thiamine) DAT
(O-S-Dibenzoyl-Thiamine) DBT
3. (Co-Carboxylase)

Allium Vitamin の起原とその展望

Allium Vitamin の起原については京大の藤原博士、新潟大学の柴田内科の松川男児博士などの研究が本源となったもので、松川博士はたまたま同じ下宿や寮生活で全く同じ献立の食事を同量とっておるにもかかわらず、甲は B_1 欠乏症になり、乙は全くならないという点から或いは体質的なものがあるのではないかと研究中、たまたま糞便中に枯草菌の一種である Ano'linase 菌の発見により、 B_1 が破壊される事を知ったのである。

松川博士の報告によれば、われわれ日本人中にはこの Ano'linase 菌保持者は 100 人中 8 人位とされ、そのうち発病するものは 2 ~ 3 人とされている。Ano'linase 菌保持者は常に腸管中の異常酵素者に多く常にこの異常酵素により、インドール、スカトール、硫黄含有 (H_2S) の悪臭を放つ人に多くまた一面常習性便秘者に多いとされておる。

このアノイリナーゼ菌に抵抗をもつ食物に、ニラ、ニンニク、ヒメニラ、ノビルなどであり即ち十字科植物、百合科植物などで allium 属植物中の揮発油中に含まれる allisin である事を京大藤原博士等によって簡明されたのである。このアリシンを B_1 にとり入れる事によって、アノイリナーゼ菌に破壊されない B_1 誘導体が出来たのでありこれが allithiamin B_1 である。

Allium が人類に貢献した歴史的考察

アリウムが如何に人類に貢献したかについては紀元前 4800 年頃、ピザホの大ピラミットを建設した当時、使用された労働者が毎日食した、ニラ、ニンニク、タマネギなどの量が莫大にのぼったとの記録があり（労働力強

化）また B.C. 3400 年古代エジプトにおいて、ニラ、ニンニク、タマネギなどの栽培が極めて盛んで国民の愛好食品であったといわれる。

またペルシャ、古代ギリシャ、イタリヤなどの絢爛たる文化を今日まで残した国々もアリウム属食品が国民の愛好食品であったといわれる。

熱帯地方の重労働者達もアリウム属である、ニラ、ニンニクによって作業能力の向上をはかったとされておる。

近くは中国、蒙古、朝鮮などにおいて常用食品である事はすでに周知の事実である。allium 属植物中の揮発油中には allisin があり、thiazol 核を形成する上に極めて重要な役割を演ずる事を知ったのが藤原博士等の研究である。

アリウム属の B_1 構成因子**1. 百合科 allium 属**

ニラ、ヒメニラ、ノビル、ステコビル、ネギ、タマネギ、ラッキヨー、ヤマラッキヨー、アサツギ、シロウマアサツキ、ニンニク、キヨシャニンニク。

2. 十字科植物揮発油

カラシ、カブ、大根、ワサビの揮発油、ニンニクの揮発油などこれらの揮発油中成分として

1. Diallylsulfid $(CH_2=CH-CH_2)_2S$
2. Allylpropylsulfid $CH_2=CH-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-CH_3$
3. Diallyldisulfid $(CH_2=CH-CH_2)_2S_2$
4. Diallyltrisulfid $(CH_2=CH-CH_2)_2S_3$

EASTMAN ORGANIC CHEMICALS

カラーフィルムで有名な Kodak 社の優秀な
EASTMAN 有機試薬がお求め易くなりました。

ご用命は 関東化学へ

輸入元 長瀬産業株式会社

販売元 関東化学株式会社



絵かきと絵のぐ

“S”

大分以前に絵かきと絵のぐについて話したことがあるようだ。それについてもう一度ふれて見たい。それは大分世の中が変わってきそうであるからだ。

以前は、世の中に絵かきさんがそれほど沢山はいなかつたから、どんな絵をかいても、また、どんなに沢山同じ絵をかいでも飛ぶように売れたから、同じような絵のぐをいくらあっても余るようなことはなかった。その頃は、世の中の人があまり絵を持っていなかつたし、また、どんどん新しい家も建つので、室にかざる絵も足りなかつたからである。

ところが、近頃は、絵かきさんも沢山ふえたし、絵も非常に沢山作られるようになつたので、以前のようにどんな絵でもよいという人は少なくなつた。古くなった絵にもあきがきたし、眼もこえてきた。できることなら絵を新しいものに取り換えたい。その時は前のと違つてもっと室を引立てるような素晴らしい絵にしたいと思うようになった。

◇

絵かきさん達は多分、以前のような書けば売れるという時代が終りそうだということは大分前から気がついていたようだが、さてどんな絵が売れるようになるかななか見当がつかないまま、何処にいっても同じような、あまり変りばえのしない絵があふれるような時代にきつてしまつた事にいま気がついたようだ。

絵かきさん達には、絵が飛ぶように売れたあの時代、どうしてこのように絵が売れるのかを考えて見る暇もなかつたかも知れないし、また、自分の書いた絵が非常にいい絵だから絵のぐの乾かないうちに買ってくれるのだろう、とうねぼれていたのかも知れない。

◇

絵のぐ屋さん達は近頃、絵のぐが急に売れなくなつたのでびっくりしたようだ。自分達の絵のぐが良かったから卖れていたのだとばかり思っていたのに、急に売れなくなつたのはどうしてだろうか。絵のぐの色がよくないからだろうか。それとも、よその絵のぐ屋さんの絵のぐを買うようになつたからだろうか。いろいろ考えては見るが、絵を買っていた人達の考えが前のようになんでも欲しがっていた時代とは違つてきたことには気がついてはいないらしい。

絵のぐ屋さんは、あの時代、新しい家がどんどん建ち、絵を掛ける壁や場所がいっぱいあって、掛ける絵が足りないから絵が飛ぶように売れていた事には気付かなかつたようだ。どの絵かきさんが上手な絵をかき、ど

の絵のぐが色がかわらず永持ちするかも考えないで、ただよく売れる絵のぐを一生懸命作っていたらしい。

◇

私は絵かきさんではないから、どうして絵が売れるのかよくわからないが、多分その絵が欲しいから高いお金を出してまでも買うのであって、ただでくれるのならば、少々気に入らなくとも有難うといって貰うだろう。金を出すのなら眞実に欲しい絵が見つかるまで探すことと思う。絵かきさんが絵をかくとき、その絵のどのような人に買われ、どのような場所に掛けられ、そして、どのような人達の心を動かすかを考える事は少なく、むしろ、絵を買う人がそのような事を考えて欲しい絵を選ぶのではないだろうか。秋にもなれば、そこここで美術展が開かれ、自分の書いた絵がどんな人に買われてゆくかを見て心ひそかに嬉ぶ絵かきさんと、反対に、買戻したくなるような人に買われて氣を落す絵かきさんもあることだろう。

◇

絵のぐ屋さんは、以前も今も、自分の作った絵のぐがどのような絵になって、どのような所に掛けられているかを知っているのだろうか。絵のぐ屋さん自身、絵について興味があり、自分で絵の勉強をした事があるのだろうか。もっと欲をいえば、絵のぐ屋さんも絵を書いて見ようとは思わないのだろうか。美術展や絵の個展を見に行き、どの絵かきさんがどのように絵を書き、どのような絵がどのような人達に買われてゆくかも調べて見ようという気にはならないのだろうか。

絵のぐなどを売る店へいわれるままに絵のぐを卸すことだけしか考えないで、絵のぐがどのような絵になって何処の家のどのような室の壁に掛けられるかを知ろうとしなければ、どのような絵のぐを作つたらよいかも判らないし、眞実に人の欲しがる絵のぐも作れないだろうと思う。

◇

絵のぐを作る人達は、絵を買う人のことも、絵を書く人のことも、絵のぐを作ることと同じように充分勉強しなければならない。それ以上に大切なことは、眞実に絵を知ることである。人がなぜ絵を欲しがるのかを理解できなければ、眞実に人の欲しがる良い絵のぐを作ることは難かしいであろう。

絵のぐ屋さんは近頃、作った絵のぐが売れなくなつて大変困っているらしい。しかし、絵の好きな人が一ぱいいるのに欲しい絵が少ないということも事実である。

寒天の製造化学と物性 (VI)

長野県食品工業試験場 食品第二部長 松 橋 鉄治郎

5. 寒天の物性(その2) ゾルの物性

(1) ゾルの粘度

寒天ゾルの粘度はあまり大きくない。むしろ他の海藻粘液質(アルギン酸ナトリウム、カラギーナン、ふのりなど)に比べると、寒天は粘度の小さい物質であると言える。Guiseleyは、45°Cにおける1%寒天ゾルの粘度は2~10cpと述べている⁵¹⁾。濃度が0.2%前後のゾルについて測定された相対粘度*を一括して表示すると、第8表のとおりである^{48-b), 54), 55)}。

[注] 粘度に関する用語⁵⁶⁾

i 溶液の粘性率(または粘度); η , 溶媒の粘性率, η_0 , 相対粘度* (relative viscosity); η_{rel} , 比粘度* (specific viscosity); η_{sp} , 還元粘度, (reduced viscosity); η_{red} , 極限粘度 (intrinsic viscosity); $[\eta]$ の間には、それぞれつぎの関係がある。

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_0$$

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{rel} - 1$$

$$\eta_{red} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 C = \eta_{sp}/C$$

第8表 寒天ゾルの相対粘度

測定者	相対粘度 (*主)平均値	測定条件		
		寒天濃度 η_0	温度 °C	寒天の種類
柳川・西田 ^{48-b)}	1.36~2.18(1.71)	0.25 *	45	1929年度製、細寒天37種
谷井 ⁵⁴⁾	1.23~3.36(1.95)	0.2	50	1950年代における代表的な日本製 寒天7種
小島・田川・山田 ⁵⁵⁾	ca. 1.2~1.4 **	0.1 **	40	粉末オゴノリ寒天(凍結脱水法1958製)
	ca. 1.6~2.0 **	0.2 **	40	粉末イカニ寒天(新製法1959製)
松橋 未公表	1.51~1.69(1.60) (0.83~0.93 cp)	0.21~0.23	50	1966年度製、角寒天4種
	2.35	0.22	50	1967年チリーM社製、特寒天(オゴノリ)

* 寒天物濃度。 ** 寒天濃度・相対粘度。括弧書きを除く。

*** pH5.8, 1.5%ゲル強度 87.17%, リンゴ酸度 740, 水分14.3%の寒天。

Cは溶質の濃度(g/cc)

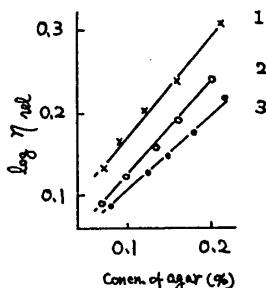
$$[\eta] = [\eta_{sp}/C] c \rightarrow 0$$

* 標準液体、たとえば水の粘度 η_{std} を基準にとり、これを単位として任意の液体の粘度 η をあらわした量…
… $\eta_{rel} = \eta/\eta_{std}$ を「比粘度 (relative viscosity)」ということもある。柳川らは、この意味の比粘度を用いて寒天ゾルの粘度を比較研究した。

ii ポアズ(poise)とは粘性率のCGS単位で、その $1/100$ をセンチポアズ(cp)という。poise=dyn \cdot sec/cm 2 =g ram/C cm \cdot sec) 水の粘性率は、20°Cにおいて 1.002 cp, 50°Cにおいて 0.548 cp である。なお、粘度 η を密度 ρ で割った量 $\nu = \eta/\rho$ を運動粘

度(Rimematic viscosity)といい、その単位をストークス(Stokes)またはcsであらわす。

相対粘度(η_{rel})と寒天濃度(c)との関係について、谷井は濃度 0.1~0.2%の範囲、温度 50°Cにおいて、同一系列(7種)の寒天ごとに η_{rel} と C とはほぼ正比例することを認め⁵⁴⁾、小島らは原料海藻と製法の異なる



第14図 寒天濃度と相対粘度(η_{rel})との関係。

1: テングサ寒天、2: イカニ寒天、

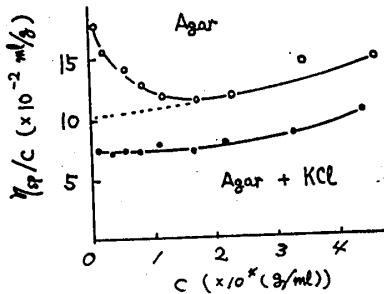
3: アルカリ処理オゴノリ寒天。

(小島ら, 1960)

3種寒天を用い、濃度 0.06~0.2 %ゾルの 40°C 粘度測定結果を Arrhenius の式 $\log \eta_{rel} = K \cdot C$ にあてはめ、Kの値は、アルカリ処理オゴノリの粉寒天 0.90、新製法のイカニ粉寒天 1.12、およびテングサ

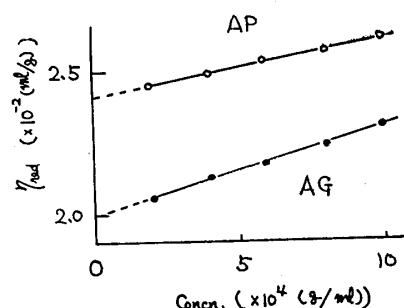
(凍結法)の粉寒天 1.22 となることを報告している。(第14図)⁵⁵⁾

還元粘度・寒天濃度の関係曲線を外挿して求められる極限粘度の測定値としては、あまり稀薄でない濃度範囲(0.02~0.1%, あるいは 0.05~0.23%)において 50°C または 60°C で測定した結果^{54), 57), 58)}と、ゲル化濃度以下の充分に稀薄な寒天ゾル(0.002~0.05%)の 20°C または 25°C での測定結果^{59), 60)}とがあるが、いずれも 1~10 [100ml/g] の範囲におさまっている(第15図)。



第15(i)図 寒天の極限粘度。

(中川, 1951)



第15-2図 アガロース およびアガロペクチンの極限粘度
(田川, 1968)

さて、一般に鎖状高分子溶液の粘性に関しては、次式が導かれている。

$[\eta] = KM$, または $[\eta] = KMa$ ここに, K , a はそれぞれ常数, M は分子量である。すなわち, $[\eta]$ は分子量に比例するものとして重要である。平井・西村は滲透圧・粘度より求めた寒天の分子量 M , 常数 K , および極限粘度 $[\eta]$ を、それぞれつぎのように報告している⁶⁰⁾。 M ; 1.0×10^4 , K ; 3.7×10^{-2} (cc/g), $[\eta] = 370$ (cc/g)。

同一寒天に関しては、粘度は温度の上昇とともに下り、またゾルに対する加熱時間の増加とともに減少し、同時に、ゲル化後は融点の低下をもたらす^{61), 54)}。そして、異なる種類の寒天に関しては、ゾルの相対粘度から寒天の製造履歴、あるいはゲルの性状を推定することができる⁵⁴⁾。小島らは、アルカリ処理オゴノリ寒天はジェリー強度は高いが粘度は低く、(すなわち、弾力性に乏しく), テングサ寒天は、強度は低いが、粘度が高く、弾力性に富む寒天であり、イタニ寒天は、この中間の性質の寒天であることを報告している(第14図参照)。

粘度におよぼす化学薬品の影響⁶²⁾、1%以上の高濃度^{48-a), 61)}あるいは80°Cなどの高温度における粘度^{48-a)}の挙動は、寒天の製造技術、特に渋過工程との関連において重要である。著者らは、CaCl₂などの中性塩類の添加による、寒天抽出液の渋過促進法を考案したが、その操作については、粘度だけによっては律し切れないものがあると考えている⁶²⁾。

(2) ゾルの凝固温度(凝固点)

寒天ゾル(1.0~1.5%水溶液)が凝固する温度について、柳川^{63), 48)}は30°C内外であると記述し、Humm²⁷⁾およびGuiseley⁵¹⁾は、およそ40°Cであると概説している。この喰い違いは、寒天の種類(原料海藻および製法)、寒天の濃度、凝固点の測定方法(定義)、ゾルの冷却条件などによるものと思われる。凝固点について、いま少し、一般的で具体的な概念を得るために、既往の測定値を一括して表示すると第9表のとおりである^{48-a), 54), 55)}。

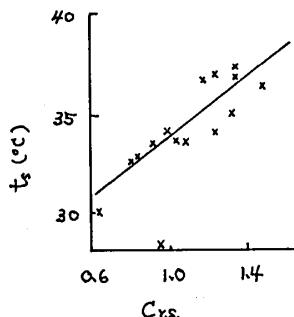
第9表 寒天ゾルの凝固温度

測定者(著者)	凝固温度(°C)		寒天濃度(%)	試料数	寒天の種類
	測定値	平均値			
柳川・西田 ^{48-a)}	21.0~31.0	28~31	1.5*	8	角寒天・細寒天3種、試製寒天5種
谷井 ⁵⁴⁾	28.3~37.3	33~37	1.5	15	アルカリ処理オゴノリ寒天6種、テングサ主原料寒天8種、ほか1種
小島・田川・山田 ⁵⁵⁾	33~38	(33~38)	1.0~1.5	3	アルカリ処理オゴノリの粒寒天、新製法のイタニ粉寒天およびテングサの粉寒天
Humm ²⁷⁾	...	38~42	1.0	...	-般論
Guiseley ⁵¹⁾	...	ca. 40	(1.0)	...	-般論
松橋・片岡・高橋 ⁵¹⁾	31.0~41.0	34~35	1.5*	152	G寒天 長野県内54工場製の角寒天・細寒天、計248種
*	34.0~42.5	38~39	1.5*	96	A寒天

* 風乾物濃度 ** G寒天・テングサを主原料とした寒天 A寒天・アルゼンチン産オゴノリを主原料とした寒天

ゾル凝固点は、0.5~2%の濃度範囲において、濃度とともに比例的に上昇し、その上昇程度は、谷井によると、濃度1.5%付近で1%の濃度増加により2.0~4.4°Cである。このことから、谷井はまた、凝固点が寒天の純度によっても大きく影響されるであろうと述べている⁵⁴⁾。

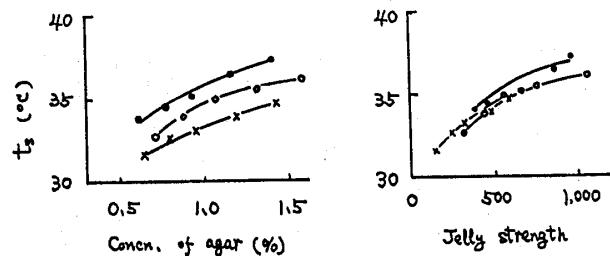
さらに、ゲル性状との関係において、谷井は、凝固点と剛性係数との相関性を示し(第16図)、小島らは⁵⁵⁾、寒天の種類や濃度にかかわらず、凝固点が、その濃度における見かけのジェリー強度とほぼ比例関係にあることを見出している。(第17図)。



第16図 1.5%ゾルの凝固点(t_g)とゲルの

標準濃度換算の剛性係数(C_{rs})

(谷井, 1959)

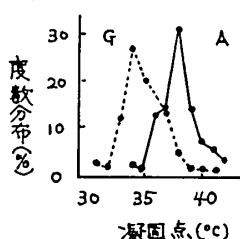


第17図 3種寒天の凝固点(t_g)と濃度、注)-強度の関係。

(小島ら, 1960)

つぎに、著者らの研究グループは、多数試料の凝固点分布などの解析により、アルゼンチン産オゴノリの寒天(A寒天)の構成成分が、在来型の寒天(G寒天)のも

のと若干異なるであろう、と推定している⁶³⁾。第9表、および第18図に示されたように、A寒天は在来型の寒天よりも凝固点が高いが、ジェリー強度や融点は逆に低い特徴がある。柳川・西田の測定値で一つだけ例外的に低い凝固点(21°C)を記録したのは、エゴノリ寒天質であった^{48-a)}。



第18図 凝固点の度数分布。
(松橋ら, 1971)

いずれにしても、ゼラチンやカラギーナンは人為的に冷却しないが、寒天は夏期においても室温で充分に固化するという特性がある。培地を調製する際にも、これが大変な便利をもたらしている。

(3) 凝固能力(ゲル化能力)

常温(20°C)で放冷、凝固しようとする寒天溶液が、肉眼的に流動性を示さぬ固体を保つに至る最小寒天濃度をいう⁶⁴⁾。ふつうの粉寒天で0.15~0.20(%), 角寒天で0.30~0.40(%)である⁶⁵⁾。戦前の柳川のデータによれば、0.40~0.45(%)が一般的な値であった⁶⁶⁾。著者は、ジェリー強度の濃度に対する回帰線とX軸との交点が、この凝固能力に対応する指標ではないかと考えている。

勝浦ら⁵³⁾は、ゲル化能力0.3(%)の寒天を分画して、ゲル化能力0.03(%)のAGと、0.6(%)のAPの2区分を得た例を示している。ゲル化という言葉が、やや違った意味で用いられている場合がある⁵⁹⁾。

- 文 献
- 54) 谷井潔: 寒天に関する研究一統、(寒天ゲルの凝固点、粘度について), 京北水研報, 15, 67~76, (1959).
 - 54-b) 谷井: 同上、(アガロースの立体配位、硫酸基とゲルの性状との関連), p. 82~83.
 - 55) 小島良夫・田川昭治・山田芳生: イタニグサより寒天の新製造法に関する研究-5, 水講研報, 10 (1), 43~56, (1960).
 - 56) 中川鶴太郎: レオロジー(岩波全書), pp. 1~312, (1960).
 - 57) 坂元道太郎・岸本昭: 寒天稀薄水溶液の粘度, 日水産, 26 (1), 25~28, (1960).
 - 58) 田川昭治: 寒天の製造に関する化学的研究, 水大研報, 17 (2), 35~52, (1968).
 - 59) 中川鶴太郎: ゲル状態の研究-3, 日化, 72 (7), 626~629 (1951).
 - 60) 平井西夫・西村範生: ゲル弹性-13, 日化, 75 (3), 248~252 (1954).
 - 61) 布施恒明・後藤富士雄: 寒天の利用に関する研究-8, 農化, 43 (10), 694~698, (1969).
 - 62) 高橋文一・松橋鉄治郎: 塩化カルシウムの添加による寒天の製造試験, 長野県寒天研, 2, 28~29, (1965).
 - 63) 松橋鉄治郎・立沢利美・高橋文一: 長野県産寒天の凝固力-3, 食品

<編集後記>

本年度第2号をお届けいたします。本号の編集中世界をゆるがせた世紀の米中会談について、輕井沢の連合赤軍の逮捕による「あさま山荘事件」などはわが国民にとっては最大の事件であった。読者各位には国際状勢の急変と、わが国民の青少年の一部にはその精神面の異常に気付かれたに違いない、われわれはあすの日本国民としてこれでよいのであろうか。本当に憂慮にたえない、あすの日本をじょってたつ青年の奮起を強く望むものである。

わがケミカルタイムズ誌は有機化学、分析化学、生物化学の分野を通じて、その進歩総説を読者に紹介して、最近の目ざましく進歩発展する学術理論に即応するようにつとめてきました。

本誌に新しく武田薬品工業(株)前学術部長をされた日馬長三郎先生にお願いして Vitamin 化学の発達と歴史について執筆していただきたい。先生は永く学術部長として活躍され、退職後は日本レダリー(株)の指導部長および小野薬品(株)の顧問など実に50年間の長期にわたって Vitamin その他多数の医薬品の開発普及に努力された立志伝中の人物である。最近問題になっている Vitamin の正しい知識およびその功罪を読者に知っていただければ幸いです。

(1972. 3. 稲垣)

昭和四十七年四月一日 発行

発行者 関東化学株式会社

ケミカルタイムズ編集委員会

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)
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	横浜市港北区新羽町2055番地 電話横浜(542)0801(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	北九州市戸畠区天神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	埼玉県北本市大字東間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