

昭和四十九年七月一日 発行



1974 No. 3

(通巻第73号)

発行者 関東化学株式会社

CHEMICAL TIMES

目 次

(通巻ページ)

工業分析化学随説 (XXXXII).....	東北大学名誉教授 理学博士	加藤 多喜雄.....1262
メンデル余話 (III).....	茨城大学教授 理学博士	武井 信典.....1264
有機化合物の構造決定法最近の話題 (III).....	山形大学理学部教授 理学博士	中沢 信午.....1266
麻薬および依存性薬物の化学分析に関する 円卓会議に出席して (II)	生物化学教室教授 理学博士	大橋 守.....1269
含窒素共役ジェンに対する環化付加反応 (II)	電気通信大学教授 理学博士	丹羽 口 徹吉.....1271
脂酸糖質の栄養生化学的意義 (IV).....	科学警察研究所 医学博士	富松 祥 郎.....1273
簡易試験紙による畜舎汚水大腸菌群の測定について	法科学第一部 部長	井 袈 裳 参.....1275
	明治薬科大学教授 薬学博士	橋倉 一 道 男之昭朝
	星薬科大学前教授 薬学博士	三 土 大 水
	富山県西部家畜保健衛生所 検査課長	
編 集 後 記		1272

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 (XXXXIII)

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

いわゆる気液分配型ガスクロマトグラフ法による溶質の保持容量に対する固定相液体表面における吸着現象の影響についてこれまで本随説において数回にわたって述べてきた。溶質～固定相液体の組合せによっては溶質の保持容量に対する液体および担体表面における吸着の寄与は無視し得ず、したがってこの方法による測定結果から溶質～固定相液体の分配係数、活量係数等の物理化学的な値を求めるには十分な注意が必要ながことこれまでの研究結果により明らかにされている。しかし、それでは測定結果から液面あるいは担体表面における吸着の寄与を除き得れば、ガスクロ法によりバルクの固定相液体と溶質の間の関係が明らかに出来るかという、必ずしもそうではないという結果が示されている。今回はそうした点についての報告を紹介したいと思う。

まず Ureane¹⁾等は気液分配型ガスクロ法における溶質の保持容量が固定相液体への溶解および担体表面への吸着の二つの因子により決り、Martin²⁾が強調した液体表面における吸着の寄与は小さいとしているが、その中で、担体表面に薄膜状に保持されている固定相液体の分子は担体表面の吸着性により一定方向に配向しており、バルクの液体とは異なる性質を示すと考えている。

この点について Okamura, Sawyer³⁾は最近多孔性シリカ系担体 Porasil および Chromosorb 系に水を固定相液体として保持せしめ、種々の炭化水素およびハロゲン化炭化水素の溶離挙動を検討しているが、その中で、ハロゲン化炭化水素の分配係数として次のような値を得ている。

compound	K _L	
	porasil C.	chromosorb W.
CH ₃ Cl	3.1	2.50
CH ₃ Br	4.8	3.65
CH ₂ Cl ₂	12.7	9.58
CHCl ₃	9.9	5.79
CCl ₄	2.1	0.467

この担体による K_L の相違は実験誤差によるとしては大き過ぎ、porasil 上の水分子が一定方向に配向しているか、または、水がシリカを溶解しているためとし、前者は比表面積が 1 m²/g 以上で、十分な表面エネルギーを持っている担体を用いるとき K_L が変ることから、ま

た後者は porasil の比表面積が水で処理することにより 30% も変化することから、それぞれ理由として考えられるとしている。シリカの溶解によるとする考え方はこの系に特有のものであり、一般的ではないが、固体表面における水分子の配向性については多くの研究が行なわれており (Drost-Hansen⁴⁾ がこの分野における研究の詳細な綜説を示している)。担体表面の水がバルクの水とは異なる性質を示すことは極めてありそうなことと思われる。

ところが、Karger⁵⁾等は同じく水を固定相液体として用いたときの種々の炭化水素の液体表面における吸着熱を Sawyer 等と同様に porasil 系および chromosorb 系担体を用いて求め、次のような結果を得ている。

Heat of sorption of hydrocarbons on water-coated porasil D and chromosorb P (6~17°C)

solute	porasil D		chromosorb p		Heat of liquefaction -ΔH _L Kcal/mole
	-ΔH	Kcal/mol	-ΔH	Kcal/mol	
n-C ₇	7.5		7.5		8.7
n-C ₈	8.5		8.3		9.9
n-C ₉	9.5		9.2		11.1
n-C ₁₀	10.7				12.3
2-MeC ₇	8.3				9.5
2,4-diMeC ₆	8.0				9.0
2,2,4-triMeC ₇	7.7				8.4
φH	7.5				8.1
φCH ₃	9.1		8.5		9.1
φC ₂ H ₅	9.8				10.1

n-アルカンについて、吸着熱は固定相液体の量 (porasil: 9~40%, chromosorb: 11~20%) に無関係に一定であり、いずれも各溶質の液化熱より小さい。この理由について Karger 等はカラム内が平衡状態にないとか、試料注入量が多過るとかによるのではなく、また、各担体の比表面積から求められる液膜の厚さが著しく異なる (9.1%-porasil: 50Å, 20%-chromosorb: 2,000Å) にもかかわらず吸着熱が等しいことから、担体上の水がバルクの水とは異なった構造を持つことによるのでもないとしている。Karger⁶⁾等はさらに液相量の低い領域 (2.2~2.6% porasil D) における炭化水素の吸着熱を測定

し、液相量の高いときより若干大きな値を得ているが、これは水の量が極めて少ないときはある配向をすることが考えられるが、露出している担体表面による吸着の寄与があると考えた方がよいとしている。この外にも Karger 等は種々の詳細な検討を行なっているが、Sawyer 等とはほぼ同様の実験から全く異なる結論を得ており、報告の内容からはその理由は未だ判断しかねるが、面白い話である。この外、Guillemin⁷⁾等は porasil を気固吸着型ガスクロ法における吸着剤として用いるためとして、少量の液体担持による表面の改質を行なっているが、その中で非常に興味ある結果を二つ示している。一つは担体の比表面積の小さいときに現われる特異性であり、一つは担体上における固定相液体の熱安定性の変化である。前者については Guillemin 等は種々の比表面積を持った porasil に β, β' -oxy-dipropionitrile を保持せしめてケトン・エーテルの比保持容量を測定し、比保持容量最小値を与える液相量のあることを認め、さらに各溶質についての比保持容量最小値と担体の比表面積が直線関係を示すことを認めているが、これは担体の比表面積が $7 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のときに限るとしている。そしてこれは担体の比表面積が小さく、液相量の少ないときは担体の液体による被覆が一樣でないためと考えている。

しかし少し古い Sawyer⁸⁾等は担体の種類、粒度、比表面積の保持容量、カラム効率への影響を検討しているが、その中で、carbowax-400 を固定相液体として用いるとき、cyclohexanone の比保持容量が Carborundum および Fluoropak 担体系で著しく小さいことを認めており、これはこれらの担体上の液体の保持が一樣でなく、溶質の分配にあずかるのは全液量の一部であるためとしており、吸着性の小さい担体の液体によるぬれは充分ではなく、均一な液膜が出来ないと考えている。(これらの担体の比表面積は他に比し特に小さくはない)。分配型ガスクロ法の測定結果の解析に当っては液体は担体上に均一に保持されていることを前提とすることが多いようであるが、そのようなことは常に保障されている訳ではないから、充分な注意が必要であろう。

次に担体上の固定相液体の熱安定性については Guillemin 等は β, β' -oxydipropionitrile の熱安定性をあげ、シリカ表面上液体間の結合の強いことを指摘しているが、水以外の固定相液体を扱った報告の一つとして Serpinet の報告を紹介する。Serpinet⁹⁾ は担体として graphite を用い、これに固定相液体として docosane を 0.03~5% 保持せしめ、docosane の m.p. 前後における脂肪酸炭化水素およびフッ素化炭化水素の比保持容量の液相量による変化を検討している。そして n-octane の $\log V_G \sim 1/T$ 図から液相量 0.03% 程度では担体の吸着性の不活性化が進むが、m.p. 以上の温度でも系は気

固吸着型であり、さらに液相量が増すと m.p. 以下の温度では吸着型であるが、温度を上げると m.p. を含む遷移領域を経て分配型の性質を示すようになることを認めた。m.p. 以上の温度で直ちに分配型とならず、遷移領域を示す理由について Serpinet は温度の上昇につれて担体面近くの性質の異なる液膜の連続的な融解が起り、分配系に加わるためとしており、液相量 3.5% のとき m.p. (43.7°C) よりかなり高い温度 71.6°C においても液相はなおバルクの液体の性質と異なると解析している。またフッ素化炭化水素溶質系で、docosane の m.p. の数度以下の温度領域で比保持容量が急に減少することを認め、これは docosane の結晶構造がこの温度範囲で変るためと考えている。この外 Serpinet¹⁰⁾ はシリカ系担体を用いるときは graphite 系とは異なる結果を与えることを報告しているが、省略した。

以上、固定相液体膜が担体上でバルクの液体とは異なる性質を示すとする報告の二、三を簡単に紹介した。分配型ガスクロ法における保持容量が分配平衡の外に気液界面および担体表面における吸着の影響を受け、さらに固定相液体の性質も変っているという。その内容の深さに驚かされる。

文 献

- 1) P. Urone, J.F. Parcher: "Advances in Chromatography" vol. 6. p. 229 (1968) Marcell Dekker Inc., New York
- 2) R.L. Martin; Anal. Chem., **33**, 347 (1961)
- 3) J.P. Okamura, D.T. Sawyer: ibid. **45**, 80 (1973)
- 4) W. Drost-Hansen; Ind. Eng. Chem., **61** (11) 10 (1969)
- 5) B.L. Karger, et al.; J. Colloid. Interface Sci., **35**, 328 (1971)
- 6) B.L. Karger, et al.; J. phys. Chem., **75**, 3870 (1971)
- 7) C.L. Guillemin, et al.; Anal. Chem., **43**, 2015 (1971)
- 8) D.T. Sawyer, J.K. Barr; ibid., **34**, 1518 (1962)
- 9) J. Serpinet; J. Chromatogr., **77**, 289 (1973)
- 10) J. Serpinet; ibid., **68** 9 (1972)

イーストマン・クロマグラムシート

薄層クロマトグラフィーの

ご研究には!

(特 徴)

1. 吸着剤
シリカゲル、アルミナ、セルローズ、ポリアミド、ポリカーボネートの各種がある。
2. フレキシブルなポリエチレンテレフタレート上に 100 ミクロンの厚さに均一にコーティングされている。
3. 分離が極めて良く再現性が優れている。
4. 裁断が容易である。
5. 展開装置も便利に出来ている。

関 東 化 学 株 式 会 社

メンデル余話 (Ⅲ)

山形大学理学部 生物学教室教授 理学博士 中 沢 信 午

キールへの旅行

1871年9月7日木曜日、メンデルは Žiwansky と連れ立ってブルノを出発し、ドイツ北部の町 Kiel へ旅立った。これは9月11日から4日間にわたって開かれた養蜂学会大会に出席のためであった。メンデルは修道院の一角に養蜂場をつくり、飼育に熱中していたことは有名である。同行者 Žiwansky はモラヴィア養蜂部会の会長である。二人はブルノを鉄道で出発し、プラハへ出てから、ドレスデン、ライプチヒ、マグデブルク、ハノーヴァ、ハンブルクを経てキールへ向かった。途中のドレスデンではブルノの教え子モーリッシをたずね、キールには11日に到着している。帰路はウィーンをまわり、ブルノに帰ったのは19日である。この間の日程が最近 Dittman によって調査発表されている。そのなかから主要なものをピックアップしてみよう。

9月7日木曜、4時38分ブルノ発、10時27分プラハ発、10時45分プラハ発。

9月8日金曜、午前3時40分ドレスデン着。

9月11日月曜、9時キール着。

キールではステーション・ホテル (Bahnhofs-Hotel) に滞在したようである。地元の新聞 Kieler Zeitung によると、学会には農村地方から300名、キール市内から300名、農業組合から50名、その他から61名が参加したという。

メンデルたちは帰路ハンブルク、ケルン、ミュンヘン、ザルツブルク、ウィーンとまわってブルノへ着いた。

9月15日金曜、7時15分キール発。

9月17日日曜、17時ケルン着。

9月18日月曜、8時12分ミュンヘン着、13時5分ザルツブルク着、21時30分ウィーン着。

9月19日火曜、13時15分ウィーン発、16時28分ブルノ帰着。

この旅行は全12日間、鉄道で3,135kmにわたり、列車は2等車で、旅費は103グルデン(約174マルク)であった。現在の日本円に機械的に換算すれば16,000円となる。

友人ヨゼフ・リズナー

メンデルは気象観測の研究も得意であった。1860年代にはブルノに気象観測所が開設され、メンデルはその観測データの解説役をひきうけ、のちにはこの測候所長になっている。かれは一生の最後の日まで気象学に関心を

もっていた。

1883年12月20日に、メンデルはウィーンのヨゼフ・リズナー (Josef Liznar) 教授に一通の手紙を書き、しかもこれが、メンデルの書いた最後の書簡である。この文面はのちに1924年 Iltis によって、また1965年には Kříženecky によって公表されている。現在手紙は Némec 教授の所蔵するところであるが、これは1965年のメンデル研究シンポジウムで複写し配布された。文面は次のごとくである。

拝啓 ときどき御高著をいただきまして有難うございます。またそれにもかかわらず、特別な場合をのぞいて私はお礼も申し上げず、失礼いたしました。貴台はいまや最もさかんに研究のおできになれるお年ですが、私はその反対の状態にあります。今日私は、自分



図8 メンデル当時のキールのステーションホテル(右端)とその隣の鉄道駅⁹⁾

が久しく気象観測をやっていないことに責任を感じます。実は、私は去る5月以来心臓の病にたおれ、いまや相当に重く、自分ひとりでは観測器機をあつかうことができません。

私たちは、もはや現世において相見ることはないでしょうから、今日は貴台にお別れの言葉をのべさせて頂きます。そしてまた、貴台の気象学に神が祝福をあたえ下さいますことを祈り上げます。

貴台たち御夫妻に栄光あれ

1883年12月20日 ブルノにて

グレゴア・メンデル

この手紙を受けとったリズナー教授は1852年10月28日に Brumovice に生まれ、ブルノで1932年6月12日に死去した人物である。かれはウィーンで数学と物理学を修め、1875年以来ウィーン大学気象・地磁気研究所の助手

となり、1884年にウィーン工業専門学校講師に赴任、1879年ウィーン地質学専門学校教授として気象学を担当し1918年までここに勤務した。のち1920年にブルノの農林専門学校教授、1922年にプラハ大学教授、1927年にはプラハ大学名誉博士があたえられた¹⁰⁾。

メンデルは1878年から晩年の最後の年まで、ブルノで気象観測を行ない、そのデータをウィーンの気象研究所へ送っていた。1870年にメンデルはモラビア王立農業・自然研究会委員に任命され、以来熱心にその発展につくした。当時ウィーンの気象・地磁気中央研究所は毎日の気象情報と予報を発表しつつあった。オーストリア・ハンガリア君主国では農業のために気象予報を出した最初が、モラビア農業・自然研究会であった。それより3か月以前から、ウィーンの気象研究所では国際的な気象情報を発表しはじめていた。チェコのノビ・イチン地方の農業会では、ウィーンの気象予報を利用していた。まず電信で毎日の予報をウィーンから受けとり、それが直ちに同地方の村落に送られるという方法がとられていた。

ブルノ農業会の当時の出版物をみると、最初の気象予報の記事が出ている。その一つは1877年10月1日のブルノ市長名で出されている。その中に農業気象の専門家の気象予報があり、担当者としてグレゴア・メンデルの名がある。1878年2月6日の気象委員会においては、メンデルは気象予報が24～48時間以内しか可能でないことを力説している¹¹⁾。

メンデルが発見したもの

1865年遺伝の法則の発見は、あまりに時代に先んじていたためか、世に受け入れられないまま35年も埋もれていた。しかしメンデルとても、その時代の子であるから、もちろん当時の社会、友人、教師、学説などの影響なしにはこの発見もなし得なかったであろう。そういう見地から、メンデルの友人教師などを一人一人研究して、メンデルの法則の生まれた背景を探り、最近これを集大成したのが Orel 博士であり、その著「メンデルの発見の秘録」(1973)¹³⁾である。

この本は Orel 博士の熱意と、これを日本で翻訳出版するにいたるまでの篠達喜人博士(現国際基督教大学学長)の善意の努力によって成しとげられたものである。この本の原稿はメンデル生誕150年を記念して1971年に英文で書かれ、日本で原出版することとなった。したがって原著は日本語版にほかならない。この本のあらすじは1936年にメンデル研究者 Fisher が提出した3項目の問いに対する解答として構成されている。その問いは1) メンデルは何を発見したのか、2) どのようにしてそれを発見したか、3) かれが発見したものをメンデル自身は何であると思ったか、である。

第1問に対しては遺伝学者 Darlington の言葉を引用

している。つまりメンデルが発見した法則は“一次法則の応用か、または生物学の第一次法則か”である。すなわち自然科学の根本法則があるとして、その生物への応用がメンデルの法則とも考えられる。または、生物学のレベルとしては、メンデルの法則がもっとも基本となる第一次法則にあたるとも考えられるのである。

第2問については、メンデルとその背景の人物や社会などが相当に複雑で、一言にしてのべることはできない。したがってこの本の大部分はこの章にあてられている。多くの登場人物として修道院長 Napp, 友人 Klácel 教師 Unger, 実験した各種の植物とデータなどが、くわしく書かれ、結論として、メンデルの園芸家的実践と、かれの数学、物理学、化学、生物学の知識が総合されて生まれたのがメンデルの法則だという。

第3問については、メンデルは自分の発見した法則を独自の意味をもつものと信じていたらしいが、特に重大なものとは考えていない。ただ農作物や家畜の品種改良に役立ち、また生物の進化を解明するに役立つと思っていたことは確かだといわれる。当時第一級の植物学者である Nägeli とメンデルとの手紙のやりとりを示して、メンデル自身の見解を探っている。これはまた当時の学界の様子をもよく私たちにを見せてくれる。

付録として篠達博士の「ブルーノへの旅」があり、面白い読物でもある。

文 献

- 9) Dittman, G.: *Folia Mendeliana* 7, 37 (1972).
- 10) Vavra, M.: *Folia Mendeliana* 7, 51 (1972).
- 11) Orel, V.: *Folia Mendeliana* 4, 37 (1969).
- 13) V. オレル著(篠達喜人訳): メンデルの発見の秘録. 教育出版社刊行, 1973年

PYREX® brand

理化医療用ガラス製品

信頼できる組成

優れた化学的耐久性

すばらしい耐熱性

製造元 岩 城 硝 子 株 式 会 社

代理店 関東化学株式会社機材部

有機化合物の構造決定法最近の話題 (Ⅲ)

その 3 ^{13}C -NMR スペクトロスコピー

電気通信大学教授 理学博士 大 橋 守

3. ^{13}C -NMR スペクトロスコピー

前報で PFT NMR 法によれば超微量のサンプルでも短時間でスペクトルの測定が可能であることを述べた。もうすこし具体的にこの点を考えてみよう。シグナルと雑音の比 (S/N 比) は積算回数の平方根に比例して増大するので 1 秒間隔 (繰返時間) のパルスを用いて積算するとすれば 1 時間のうちに 3,600 回の積算が可能であり、スペクトルの S/N 比は 60 倍に増加する。すなわち通常測定に用いたサンプルの $1/60$ の量で同程度のスペクトルがえられることになる。今仮に普通の測定に要するサンプル量が 12mg であるとすれば 0.2mg で十分だということになる。1 晩 (16 時間) の積算をおこなわせるとすれば 0.05mg という顕微鏡下の実験量で可能ということになる。これには最早 NMR 測定の制約より超微量サンプルの取扱法の制約の方が遙かに大きいであろう。図 1 に 0.001M 溶液のコレスタン (0.3mg) の積算例をあげた。パルス間隔は 2 秒, 積算回数 250 回, 所要時間は 10 分足らずの結果である [日本電子ニュース 12, 12 (1972)]。

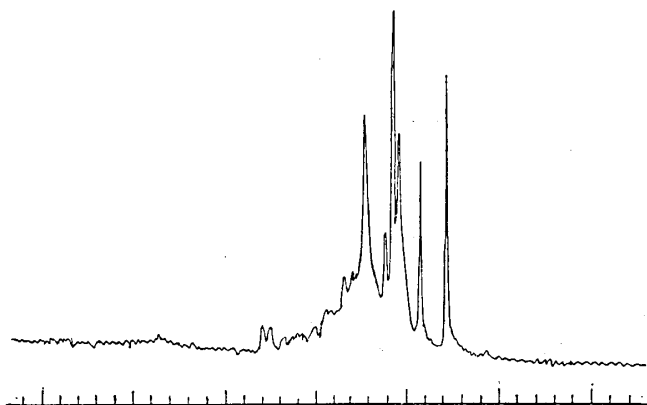


図 1 コレスタンの PFT 測定例

^1H NMR 測定はこれで解決したとしても ^{13}C の場合はそう簡単ではない。天然に存在する炭素は大部分 ^{12}C であって、このものはスピン量子数 0 であり核磁気共鳴に引っかからない。スピン量子数 $1/2$ を有する ^{13}C が測定対象となる。 ^{13}C の天然存在率は 1.1% であり、しかも磁気能率の大きな ^1H の $1/4$, 同一磁場での ^1H に対する相対的シグナル強度は 1.59% と小さい値であって、結果的に ^{13}C の ^1H に対する相対感度は $1/5700$ ということが知られている。すなわち他の条件が同一であるとす

れば, ^{13}C の測定には ^1H の 5,700 倍のサンプル量が必要ということになる。これでは通常測定は不可能である。それでも現在のエレクトロニクスでは試料管の直径を大きくし (通常 8mm) 後述のプロトン, スピン, デカップリング法により低分子量の液体サンプル (neat) あるいは 50% 溶液程度を用いれば 1 回の掃引でシグナルを検出できるようになっている。しかし複雑な天然有機化合物の研究は不可能である。ここで PFT 法がその威力を発揮する。たとえば前述のように 1 晩 16 時間の積算に要するサンプル量が ^1H の測定に 0.05mg が必要であるとすれば, ^{13}C 測定には, その 5,700 倍, すなわち 285mg の量で可能ということになる。さらに ^{13}C -NMR 法にとってもう一つの重要なテクニックとして上述のプロトン, スピン, デカップリング法がある。水素原子と結合している炭素は水素核のスピン-スピン相互作用により多重線に分裂する (スピン-スピン結合定数 $150\sim 300\text{Hz}$)。メチル基の ^{13}C のシグナルは $1:3:3:1$ の強度比を有する四本線に, メチレン基は $1:2:1$ の三本に, メチン基は $1:1$ の二本に分裂し, 最大強度のシグナルでもそれぞれ $3/8$, $1/2$, $1/2$ の強度しか与えない。デカップリングはこのシグナルを一本の鋭い共鳴線にまとめるだけでなく, 核オーバーハウザー効果 (NOE) によって最大約 3 倍程度強度が増加する。すなわちこの手法によればメチレン, メチン基の場合 6 倍, メチル基では 8 倍の強度がえられることになる。こうなると先程 285mg の必要量であったものはさらに $1/6$ にまで減少させることが出来るので数十ミリグラム程度で OK ということになり, さらに PFT の繰返時間を短縮し, 測定時間を長くすれば, さらに少量のサンプル量で測定可能ということになる。図 2 に 0.2M ベンゼン- d_6 中のコレステロールのスペクトルを例示した。25.1 MHz, 繰返時間 0.4 秒, 30,000 回の積算 (所要時間 3.4 時間) の結果である。0.5 ml の溶液を必要とすれば所要サンプル量は凡そ 30mg 程度ということになる。これで ^{13}C スペクトルが実用の段階に入ったことが理解頂けるものと思う。しかも各炭素が 1 本の鋭いシグナルを与えることは, 構造解析を容易にする利点がある。以下 ^{13}C -NMR スペクトルの特徴を ^1H -NMR スペクトルと比較して述べよう。

1) ^{13}C -NMR スペクトルの特徴

i) 化学シフトのひろがり大きいこと。

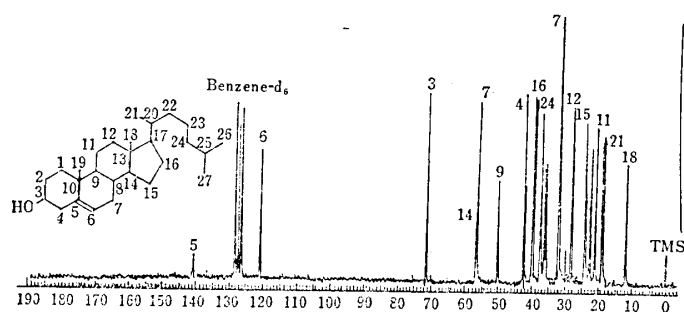


図2 コレステロールの ^{13}C PFT スペクトル
(F. A. L. Anet, G. C. Levy, Science, 180, 141(1973))

大部分の有機化合物の ^1H -NMR シグナルは TMS を基準にして 10ppm の範囲におさまっているが、 ^{13}C では 200ppm の範囲に広がっている。 ^1H の化学シフトは主に 1s 電子の反磁性遮蔽効果および隣接基の磁気異方性効果が主で、常磁性効果はあまり重要でないのに対し、 ^{13}C では常磁性効果が支配的であって、反磁性および磁気異方性効果は寄与はあっても重要ではない。この常磁性効果は電子の励起エネルギーが低い程、また炭素原子の全 π 電子密度が小さい程大きく低磁場側にシフトするといわれている。表1に化学シフトの表をのせた。ハロメタンが最も高磁場で、飽和炭素、不飽和炭素、カルボニル炭素の順に低磁場になる。脂肪族炭化水素では Grant Paul の加性則(式1)が成り立つ。

$$\delta c(k) = B + \sum_l A_l \cdot n_{kl} \quad \text{.....(1)}$$

ここで $\delta c(k)$ は k 番目の C の化学シフト、 B はメタンの化学シフト、 A_l は l 番目の炭素の化学シフトパラメーター ($l=1; +9.12$ (ppm), $l=2; +9.38$, $l=3; -2.53$, $l=4; +0.37$ など) で n_{kl} は k 番目の炭素から l 番目の位置にある炭素数である。一般に C に結合している水素原子の数が少い程低磁場 [4 級 > 3 級 > 2 級 > 1 級の順 (TMS からの化学シフト値にして)] である。脂環式化合物では五、六員環 (30 ~ 24 ppm) にくらべて環張力を有する三員環はかなり高磁場 (2.3

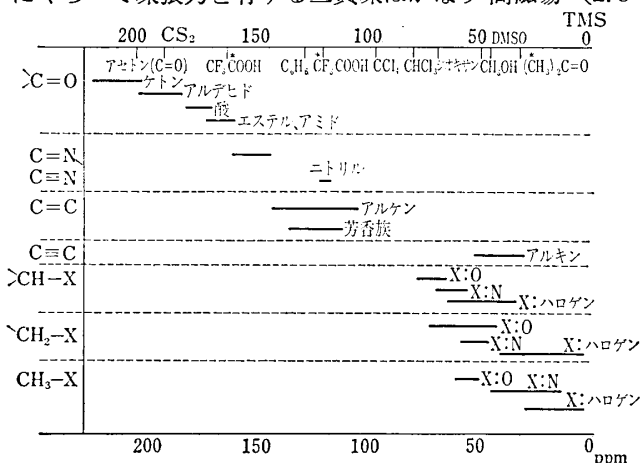


表 1

ppm) に化学シフトを示す。不飽和結合上の炭素は電子状態の異方性が大きく、 $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ 励起の寄与による常磁性効果が大きいので低磁場にシフトする。三重結合炭素は二重結合炭素、芳香族炭素より高磁場である。これは化学シフトを支配する反磁性効果が隣接原子の P 軌道との結合回数にも関係しており、三重結合ではこれがゼロとなるため、反磁性効果が減少しているからと説明されている。 ^1H と異なり芳香環による環電流遮蔽効果は小さいので、芳香族炭素も二重結合炭素も同じ位置に化学シフトを示す。カルボニル炭素は全 π 電子密度の大きさに従って次の順になっている。

ケトン > アルデヒド > カルボン酸 > エステル、アミド

ii) 結合定数とデカップリング

^{13}C -NMR にみられる核スピン相互作用は通常 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ および $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ の二種類であるが、天然存在比で測定する限り前者の相互作用はスペクトル上に観測しえない。後者のスピン相互作用による分裂のみがあらわれる。これは $^1\text{H}-^1\text{H}$ スピン スピン相互作用と本質的に同じで ^1H -NMR スペクトル上にも観測することが出来る。図4に各種化合物の結合定数 $J_{\text{C-H}}$ をまとめておいた。大体 120 ~ 200 Hz の範囲に入ってしまう。J の大きさは炭素原子上の s 電子の性質により支配されるといわれている。遠距離スピンスピン相互作用のみられることもプロトンの場合と同様で、3-クロロプロピンの例では

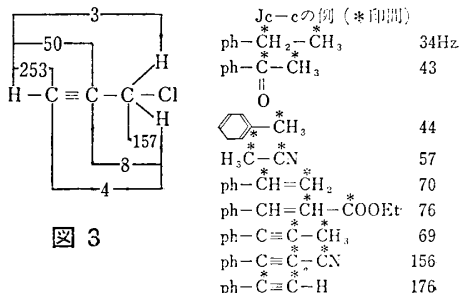


図 3

表 2

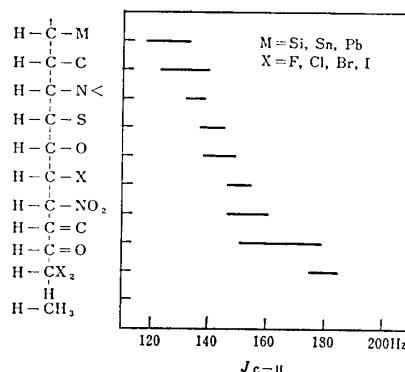


図4 $J_{\text{C-H}}$ の例 (米沢, 森島, 化学 20, 23(1965))

すでに述べたように、この $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ スピンスピン相互

作用による分裂はプロトンの broad-band decoupling 法により消すことが出来る。 ^{13}C 測定サンプルをパルスを与える電磁波 H_1 と異なる第二の電磁波 H_2 で断えず照射する。この H_2 はプロトンのラーモア周波数すべてをカバーする程度の幅広い電磁波である。そうすればすべての $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ スピンスピン結合は消滅し、各 ^{13}C のピークは鋭い単一線となる。この様子を 3-メチルペンタンで例示しよう (図5)。スペクトルAはデカップリングする前のスペクトルであり解析はかなり面倒であるが、スペクトルCはデカップリング後のものであってきれいな単一線となっている。スペクトルBは off resonance 法といわれる部分的デカップリングの手法でえられたもので、分裂のひろがり小さくなり、炭素原子に結合している水素の数をはっきり知ることが出来る。

off resonance とはプロトンのラーモア周波数より 2 ~ 300 Hz 離れた H_2 を照射するものである。この手法はスペクトルCでえられた完全にデカップリングしたスペクトルの帰属をおこなう上では非常に有用なものである。スペクトルBの分裂の様相から容易にメチル、メチレン、メチン基の帰属が可能である。スピンドカップリングによりえられる単一線シグナルはまた核オーバーハウザー効果により3倍を限度として強められることは前述した。核オーバーハウザー効果とは、 H_2 の照射により飽和した ^1H のスピンレベルにある核が双極子-双極子相互作用によって隣接する他核のスピンレベルのポピュレーションに変化を与え、吸収シグナル強度を増加させる現象をいう。特にこの効果はスピンレベルがカップルしている系で著しい。したがって水素と結合していない四級炭素はこの効果を有しないのでシグナル強度はきわだって小さくなっている。NOEによるシグナル強度

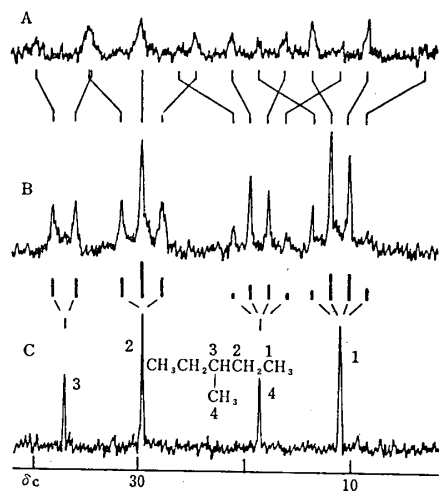


図5 プロトンデカップリングの1例

J. B. Stothers "Carbon-13 NMR Spectroscopy" P 38 Academic Press (1972) N.Y.

の増加は各Cについてまちまちなので、 ^1H のスペクトルのようにシグナル強度の積分により単純にCの数を求めることは出来ない。注意すべきである。

iii) 縦緩和時間 (T_1) の利用

前報で述べたスピン・エコー・フーリエ変換法 (SEFT) を用いれば比較的簡単に ^{13}C の T_1 の測定が可能であり、この T_1 と構造との関係が最近特に注目されて来ている。 T_1 の測定原理は、まず 180° パルスをかけて磁化 M を $-Z$ 方向に倒し (前号参照)、ついで 90° パルスをかけ自由誘導フーリエ変換を行なわせる。 180° パルスと 90° パルスの間隔 (t) がゼロのときは逆転したスペクトルがえられ、 $t = T_1 \cdot \ln 2$ のときシグナルは消失し、さらにこの間隔を長くすればシグナルが復元してその強度を増加させる。したがって $180^\circ-90^\circ$ パルス間隔 (t) を変えて、各 ^{13}C シグナルの変化をみれば、それぞれのCの T_1 を求めることが出来る。図6はアニリンの測定例であって各炭素の T_1 は図5より求められたシグナル強度 ($M(t)$) と $t \rightarrow \infty$ のときのシグナル強度 M_∞ との間に式2の関係があることより、 t について $\log(M_\infty - M(t))$ をプロットしその勾配から $1/T_1$ を求めたものである。2-エチルピリジンでは図7のような結果がえられている。

$$M(t) = M_\infty [(1 - 2 \exp(-t/T_1))] \dots \dots \dots (2)$$

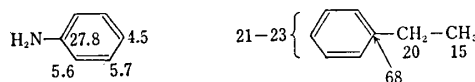


図7

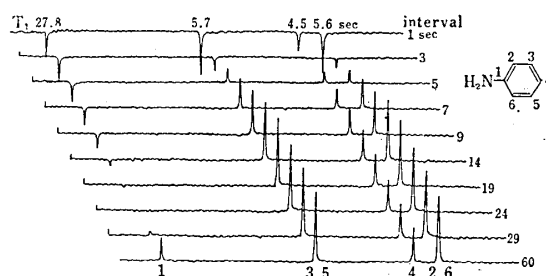
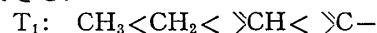


図6 アニリン T_1 測定例

Jeol 技術資料 "パルス・フーリエ変換NMR" より引用

構造に関して T_1 はかなり鋭敏であることがわかる。一般に次の順になっている。この T_1 の測定はスペクトルの帰属に有用だけでなく、積極的に構造の議論に利用できる。



次回に ^{13}C -NMR スペクトルを用いた研究例を紹介する。

文 献

- J. B. Stothers "Carbon-13 NMR Spectroscopy" Academic Press 1972.
- F. A. L. Anet and G. C. Levy "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" Science, 180, 141 (1973).
- E. Breitmaier, G. Jung, W. Voetter; Angew. Chem. Internat. Edit. 10, 673 (1971).
- 米沢直次郎, 森島 績, 化学 20, 345 (1965).
- G. C. Levy, G. L. Nelson "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists" Wiley-Interscience N.Y. (1972)

麻薬および依存性薬物の化学分析に関する円卓会議 (ハンガリー化学会主催) に出席して (II)

科学警察研究所 医学博士 丹羽 口 徹 吉
法科学第一部長

このようにして、熱心な講演討論が終り、最後に Dr. Bayer が遠来の演者の労をねぎらうとともに、この会が非常に有意義であったことを強調されて会を閉じたのであるが、この時、期せずしてイギリスの Dr. Fish が、「このようによく組織化された会を開催されたハンガリー化学会分析化学会に心から感謝する。この会は日本からも参加され、国際的なもので、有益な意見を交換することができた。われわれは Microanalyst であるが、この会こそ Micro United Nations と言うべきであろう。」との感謝の辞があり、一同 MUN? の一員として参加したことに感銘しつつ盛大な拍手のうちに会を閉じた。

全体的な印象としては、現在までの国の経済力を反映してか、大型の新しい分析機器にとびつき、次々に新しい手法の開発に進んで行こうとするアメリカや日本と対照的に、この国では、一つの機器や手法をトコトンまで使いこなし、その成果を見事に整理し、蓄積されたものを慎重に応用し、進歩しようとする執念のようなものが伺え、考えさせられるものがあった。

翌日のブタペストは「Dr. Niwaguchi が東京から暖い空気をもちこんできた。」と言われる程暖かく、雲一つない晴天であった。私たちはハンガリー化学会のきもいりで、英語・ドイツ語交互に間断なく説明するガイドのおばさん付きのバスに乗り、市内の観光にでかけた。その昔、アジアからの移動民族がこの地におちつき、長らくオーストリア・ハンガリー帝国であったが1819年に独立し、現在は人口1,000万人だそうである。ブタペストは、ドナウ川をはさんでブタとペストの両地区が100年前に合併して今日の市ができあがっただけに、街並は4〜5階建ての、日本で言うゲタバキ住宅の古いれんが建築物が整然と並び、枯葉を未だ貯えている街路樹とよくマッチして、青空だけがまぶしく感じられた。そして高層ビルは全くと言っていい程お目にかかることがなかった。ハンガリーの歴史上の功労者14人の銅像に囲まれた記念塔、国内外の建築家が腕を競って建てたと言われる21の建造物、1855年から20年を費して建てられたゴシック風の建物の壮麗な感じを与える議事堂、当初13世紀に作られさらに1874年から1896年にわたって再築された Coronation Church、ドナウ川の畔の350mに達するトンネルなど、この大都市は古さを昔のまま残す半面、第2次世界大戦後建造されたメーデー用の広場や、緑の芝生とアンツーカーのコントラストに映える10万人収容で

きる国民競技場、また街を一望のもとに見渡せる Gellért 丘にそそり立つ自由の塔などの稍々共產圏臭のする新しいものも折りまぜてはいるが、あくまで街は美しく清潔で、東京からきた私に静かな明るい都会の印象を強く与えてくれた。

市内見学を含めた公式の行事はすべて終り、近隣のオーストリア、チェコスロバキヤ、ユーゴスラビヤ、ブルガリアなどからの参加者は早々に駅にかけつけようとするし、一寸離れた国々の人々は奥さんと、2・3日ブタペストの秋を楽しもうとするカップルもあった。いずれにせよ、ちょうど東京で日本各地の北は北海道から南は沖縄までの人々が集まって会議を行なった後のような気易さで、再会を約束しながら三々五々、思い思いの行動に移っていった。

旅なれない私は、未だに残っている時差からくる睡眠不足と、会議での緊張感にいささかの疲れはあったが、好奇心にかられて、学会で用意して頂いた地図を片手に街に出て1人歩きを楽しんだ。全くお目にかかったことのない言葉の看板文字からは、店が何屋さんかを想像することもできず、ショーウィンドーに並べられた品物で判断を下す以外に仕方がない状態であった。ホテルのフロントや、ホテル内の店で通用した英語、ドイツ語は街では全くと言っていい程役にたたなかった。街を歩くと、まずやたらに、くじを売る店が多いことに気がついた。煙草屋さんの狭い店内や、街角の広場に机をだして売っており、買う買わないはともかくとして結構人ばかりしていた。また、ショッピングセンターとなっている繁華街でも、日本やアメリカのようなデパートは見当らず、どちらかと言うと小ささまざまなかまへの専門店が多く、ウィンドーに飾られた品物には明瞭に定価がつけられており、店内での冷かし客は少ないようであった。衣類、靴など身につけるものは比較的豊富で、種類も多くファッションもなかなかのようであった。お国自慢の刺繍ものやレース編を飾った店もあちこちに見受けられたが高価な印象を受けた。TVなどの電気製品やカメラなどは、ぜいたく品なのか種類も少なく高価で、溜息まじりにウィンドーを眺めている姿が目立った。ドイツ製のカメラにまじって、日本では現在余りお目にかからないような旧型の日本製カメラも並べられていたが、これらは最高級に属する値段がつけられていた。

ハンガリーは、基本的には農業国であるが、今ちよう

ど自国で使う消費材を自前で造りだして行こうと努めている段階のように思われる。ブタペスト滞在最終日の朝、ホテルから空港へ向う自動車の車窓からは、広大な原野に工場を建設している活気に満ちた情景を散見することができた。前に述べたように、会議前夜の宴会の席上で、ハンガリーの化学者が、煙草を例に引き、また街を走る自動車を例にして自分の国で造られた物は何もない、皆ソビエトや西欧諸国、アメリカなどから輸入された物なのだ、と真剣な眼差で語りかけてきたことを忘れることはできない。また、会議の休憩時、ロビーでは私の報告した蛍光分析や、討論の際話題になった質量分析に関連して、分光光度計や質量分析装置そのものについての話がはずみ、いずれも「日本製」のものを使用していると言うことで大そううらやましがられたことを思いださずにはいられなかった。そして、チェコスロバキアの Dr. Parrak は、自分の国に関する限り工業化の進んだ地方では麻薬や依存性薬物の乱用が目立つ傾向にあると話しておられたことと、工業化を進めようとしているハンガリーで、その化学会が犠牲を払ってこの円卓会議を催されたことを考えあわせ、学会をあげて祖国の発展に貢献しようとするハンガリー化学会の深慮の程を感じることができた。

一方、これに比し、恵まれた環境でそれ相応の機器装置に囲まれて仕事をするのでできる自分自身の立場を思い、成果のいたらなさにはがゆい思いをした次第である。

ブタペストからの帰路、スイスのジュネーブに寄り、国連の麻薬部を訪問した。この部は麻薬に関する行政部門と研究部門とからできているが、私は専ら後者を見学させて頂いた。ここには日本の厚生省の吉田篤夫技官がスタッフとして派遣されており、多忙な中をいろいろとお世話頂いた。また、実験室の見学は Dr. Lumsden が立会って下さった。ここで第1に特筆すべきことは、世界中の麻薬に関する、特にその分析に関する文献情報が数多く収集されており、それらが light punched card system によって分類され、能率よく参照できる方策がとられていることである。これは、世界中の国々からの麻薬分析に関する問い合わせに即答できる体制をとっておくことがねらいで、将来は本格的なコンピューター化、電話サービスにまで進めるような構想もあるそうである。早速デモンストレーションを試みられたが、私の LSD の蛍光分析に関する J. Chromatogr. 誌上の文献を探し、その reprint を私の目の前にとりだされるのもの1分とはかからない早さであった。麻薬の種類別、分析方法別、やや細かい分析方法の内容・条件別、著者別などあらゆる角度から文献を探しだせるようになっており、さらに国連の性格上、original paper の言語

別にも見られるようになっている。残念ながら日本語は国連の公用語になっていないので日本語のものは加えられていない。

とにかく、ハンガリーの会議でも感じたことであるが、研究者の絶対数が少ないせいも、ヨーロッパでは省力化、システム化、特に今日の文献情報類の整理に関して、非常な熱意をもって真剣にとりくんでおり、一方では分析の自動化、分析結果の整理、コンピューター化なども非常なスピードで進められている。そして、各実験室のスタッフは、本来の目的である研究に専念できるよう配慮されている。この点、私どもも今後の課題として大いに考え、早急に実行に移さなければならない時点にきていることを痛感した次第である。

次に、この研究室の特長は、実際各国で摘発された麻薬のサンプルが収集されており、厳重に保管されていることである。国際化する麻薬犯罪に対処する一つの方策として、現物を保管しておき、次の犯罪の際比較対照することも重要なことであろう。室のほぼ中央に、厳重に施錠された一室がある。特別のはからいで鍵をあげサンプルを見せて頂いた。種々の形の阿片や大麻を始め、ヘロイン、モルヒネ、LSD などのさまざまな剤型のものが各国から集められており、さすがに国連ならではの感を深くした次第である。

ここの chief の Dr. Braenden は、非常に多忙な方で、もちろん国際的に活躍されている。私の訪れた日も、WHO の会議に出席されており、お会いすることはできなかったが、終始一貫して麻薬の恐しさを説かれ、人類を毒するこのいまわしい悪魔の撲滅のため精力的に東奔西走しておられるとのことであった。特に近年、アメリカなど一部で大麻の無害説をとる人がいるが、これらに対しては真向うから立ち向かわれ、少ない予算で、無害論に対する科学的な反証をうちたてようとする努力されているということであった。

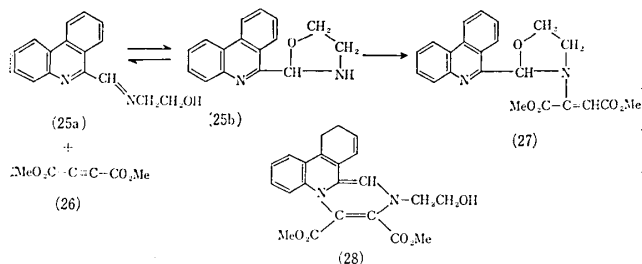
この実験室には、よくいろいろな国、特に開発途上国から麻薬、大麻の分析法習得のため研修にくる人があるそうである。その際問題になるのは何と言っても言葉で、実験室の中で、実験器具や試薬を探すのに一苦労し、時間を浪費してしまう。そこで一寸した工夫がこらされている。室の一隅にスライドの塔があり、点灯すると、ピペットとか、フラスコとか試薬の化学記号などのスライドが現われ、それに No. が付してある。この No. に従って戸棚や、ひきだしを探せば目的の物にありつけると言った具合である。このような細かい気のくばりようにも、いかにも国際的な実験室であると言う感を深くした。以上、短期間かけ足の旅であったが、かけ足でなくては味わうことのできない印象も刻みこまれたのではないかと思っている。

含窒素共役ジェンに対する環化付加反応 (II)

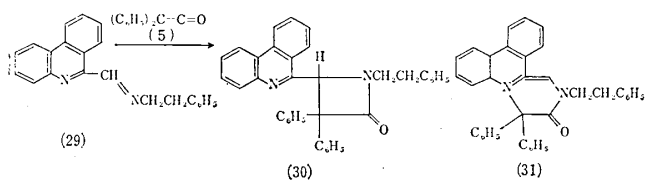
明治薬科大学教授 薬学博士 富 松 祥 郎

3. 環内 C=N と側鎖 C=N の共役による D 型化合物

この型の化合物では特例を除いて脂肪環とその側鎖の共役型は合成が困難であることから止むを得ず芳香核に含まれるが比較的二重結合性が高いと考えられる Phenanthridine 核の C=N 結合に Schiff 塩基の C=N 結合を共役させた (25a) を作り, アセチレンジカルボン酸メチル (26) と反応させたところ, 元素分析値ならびに分子量測定からは (25a) と (26) の 1:1 付加体を得たが, その UV スペクトルが原料 (25a) と類似すること, および NMR スペクトルの検討から, 本物質は (25a) が異性化し, オキサゾリン環を形成した (25b) の型で (26) と Michael 反応した (27) であり, 期待する正規反応付加体 (28) ではないことが明らかとなった¹²⁾.



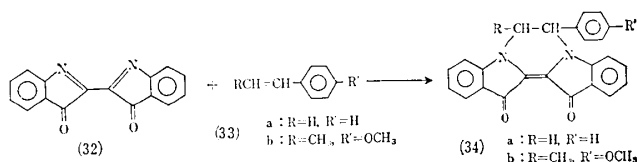
(25a) $\rightleftharpoons$ (25b) の平衡は OH による水素結合に関係すると考えられるので OH を C_6H_5 にかえた (29) を作り, (26) と同様の条件で反応させたが, 構造不明の樹脂状物を得たにとどまった. また (29) とジフェニルケテン (5) を反応させたところ, この場合も前記 (4) の場合と同様に (5) が (29) の側鎖の C=N 結合と 1,2-付加形式によって付加し, 4員環のラクタム (30) を生成し, 1,4-型付加体 (31) は得られなかった¹²⁾.



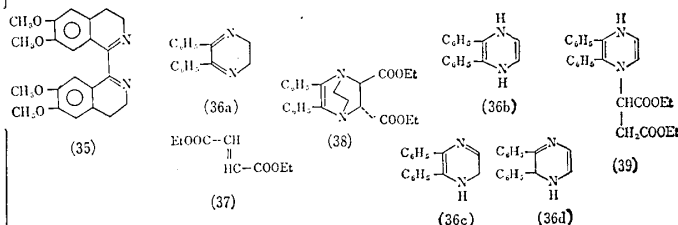
4. 両環の C=N が共役した D 型化合物

この系列の化合物でもっとも注目すべきものは 1940 年 Pummerer ら¹³⁾ によって報告された Dehydroindigo (32) と Styrene (33a) あるいは Anethole (33b) との反応で, これは含窒素共役ジェンのうち, 正規反応が確

認された最初の例であり, 1,4-付加した (34a) および (34b) がよい収率で得られている. しかし (32) は無水マレイン酸 (2) などのような普通に用いられる Dienophile とは反応しない. この現象に対しては (32) の $N=C-C=N$ 系はカルボニルの電子吸引性により系の電子密度が減少しているの (2) より電子密度の豊富な (33a) や (33b) と反応しやすいと説明されている^{1e)}



筆者らはこの系の例として化合物 (35) をとりあげ, (5) およびフェニルイソシアネート $C_6H_5N=C=O$ (36) との反応を試みたが, 前者では Michael 型付加体 (推定), 後者では criss-cross 型 1:2 付加体を得たのみで正規付加体は得られなかったため, ここでは文献を紹介するにとどめ省略する^{6) 11)}.

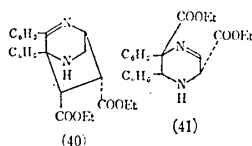


5. 環内で C=N が共役した D 型化合物

この系の例として筆者らは合成容易な化合物 (36a) を選び, フマル酸ジエチル (37) との反応を試みた¹⁴⁾.

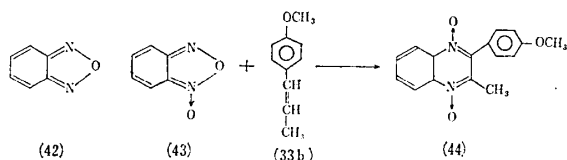
(36a) 1 モルに対し (37) 5 モルを用い油浴中 140~150° に加熱したところ mp. 113~114° の無色結晶が得られた. 本物質は分析値が (36) と (37) の等モル付加体に一致するが IR の $3314cm^{-1}$ に NH 基と見られる吸収が存在することから正規反応の付加体 (38) は否定されねばならぬ. したがって可能な場合は (36a) が互変異性型 (36b) をとって Michael 付加した (39), 互変異性型 (36c) あるいは (36d) をとって Diels-Alder 型付加したそれぞれ (40) または (41) の 3 種のいずれかであるが, 本物質の UV スペクトルには λ_{max} 241 m μ ($\log \epsilon = 3.85$) に吸収があり, この極大吸収は cis-スチルベンに吸収とは異なり, スチレンの吸収に類似するこ

と、およびNMRスペクトルデータなどより (39) および (41) は否定され、(40) であることを決定した。

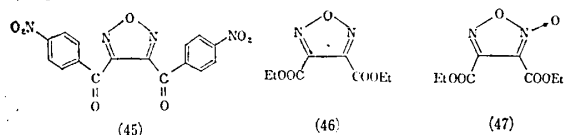


要するに本反応では最初のカテゴリにおける共役系 (D) 型が (B) 型に変化して正規反応をしたことになる。

最後に筆者らは最近、その活性の注目されているベンゾフラザン (42) およびベンゾフロキサン (43) に着目し、電子密度の豊富な Dienophile である Anethole との反応を試みた。その結果、(43) と (33b) との反応から元素分析値が等モル付加体に一致する mp. 215~217° の結晶を得、そのNMRスペクトルから正規反応の付加体 (44) であることを確認した¹⁵⁾。



なお前記 Dehydroindigo (32) の1,4-付加成功例にかんがみ、これより類推して構造的に共通性を有する (45)、(46) および (47) を合成し、これと (33b) との反応を試みたが、結果は原料回収に終り、付加体は得られなかった。



6. 結 論

含窒素共役系は炭素共役系と基本的に異なる性質を示し、とくに (D) 型化合物は特殊な構造的要素を有する場合にのみ 1,4-付加反応が可能であるが、一般的には困難で、反応する場合も 1,2-付加その他の異型反応を起すことが多い。

これは要するに Diels-Alder 型付加反応の必要条件である共役系における π 電子の非局在化が $C=N$ の極性により妨げられるためと考えられる。したがってこの観点からすれば (32) の成功は $N=C-C=N$ 系の 2,3-位にある電子吸引基が系の電子密度を平均化するように作用していると考えれば、理解できるし、(43) の場合はキノイド型が芳香化しようとする傾向が促進効果として働いていると仮定すれば説明できるが、それにしても (45) ~ (47) が反応しないことは上記の見地よりは説明がつかない。したがって正規反応か異型反応かを支配する factor は複雑であって、なお今後の検討を要する問題と思われる。

文 献

- 坂本, 富松: 薬誌, **90**, 1339 (1970)
- Pummerer, Fiesselmann: Ann. Chem., **544**, 206 (1940)
- 坂本, 富松: 薬誌, **90**, 544 (1970)
- 坂本, 富松, 宮沢, 柴野: 日本薬学会第93年会 (1973, 東京) 発表

《編 集 後 記》

本年度第3号をお届けいたします。読者にはよくご存じの幻覚剤 (LSD²⁵ およびその関連化合物) について、殆んど毎号発表された科学警察研究所化学室長の丹羽口徹吉博士は本年4月1日付で同所法科学第一部長にご昇任されました。まことに目出度ございます。

また、これも読者のおなじみの山形大学理学部教授中沢信午博士は昨年はドイツの秋、チェコ、オーストリアの旅、本年はメンデル余話を執筆してくださいました。いずれも読者には興味深いもので、とくにメンデル余話は中沢博士から日本では最初のトピックなので生物学関係者に対して有益だというおはがきをいただきました。

(昭和49.5.18. 稲垣)

イーストマン社製

レーザー用製品

- KODAK IRTRAN Infrared Optical Materials
- Laser Accessories
 - Q-Switch Solutions
 - コード No. A 9740 (for Nd³⁺ Lasers)
 - コード No. A 9860 (for Nd³⁺ Lasers)
 - コード No. A10220 (for Ruby Lasers)
 - Q-Switch Cells
 - Laser Dyes
 - Phthalocyanine-Type Compounds

レーザーに関するパンフレットご希望の方はお申し込み下さい。



関東化学株式会社

脂酸糖質の栄養生化学的意義 (IV)

星葉科大学前教授 薬学博士 涌井 袈裟 参

蔗糖

欧米での蔗糖の一人当りの使用量は 80~120g で、そのカロリーは約 300~500 に相当する。ヒトは普通時 1 日 2,400 Kcal を要用とするが蔗糖によるカロリーは全体の 15~20% であり、これ以上の蔗糖によるカロリーの摂取はつづまなければならない。もしそれ以上の多量の糖を摂取すると、体重の過増、むしろ、糖尿病、心筋硬塞などにかかるおそれがあり注意を要すと Yudekin はいつている。

多くの研究室でのいろいろの動物試験の結果によればラッテ、家畜、ニワトリなどでは幼動物の発育は、多糖体（デンプン、デキストリン）の方が低分子の糖よりも著明によいという。表 I に Scheunert らの実験データを示す。

表 I Das Futter enthielt jeweils 65% Kohlenhydrat

Kohlenhydrat	Gewichtszunahme in 40 Tagen in g	Gehalt der Tiere in % an		
		Fett	P	Ca
Gemisch Dextrin+Maltose	97.2	8.46	6.71	1.11
Dextrinierte Stärke	77.0	6.03	0.76	1.19
Saccharose	74.7	6.68	0.71	1.15
Lactose	52.3	4.29	0.85	1.45
Glucose	58.1	4.9	—	—
Galactose	12.0	3.23	0.88	1.43

Monson およびその共同研究者らの報告によれば、ニワトリのヒナでは

デキストリン	279g
グルコース	259g
蔗糖	206g
ラクトース	140g

の混合食で 4 週間飼育した幼鶏が明かな体重の増加を示し、高分子の炭水化物飼料に少量のタンパク質を含んだものは、特に優秀な成績を示した。

その原因、最もよい成績を示したデンプンとデキストリンを与えたものであるという理由の解明は易くない。多糖体をとると、それが消化管で酵素により消化されて腸壁から吸収され、血中に緩慢に持続的に流入し、そのため血管中の血糖曲線は栄養による糖過剰が最少限度に制約され、このことは同時に腸バクテリアの発育の共同制約にも関係するものと見られる。

サッカロースとグルコースとの比較では、サッカロースが最高の成長と飼料効果を示している。Scheunert の研究でもサッカロースは非常によい発育効果を示している。

サッカロースにフルクトースをいっしょにしたものについては今迄には、実験的に証明されていない。ヒトの筋肉労働力の上ではグルコースもサッカロースも同様の作用をあらわす。

サッカロースで飼育したラッテでは、デンプンで飼育したものよりも体中の脂肪の蓄積量は多い。与えた脂肪とその種類には関係がない。種々なる報告によれば、血中コレステロールの量は栄養炭水化物の種類によって影響する。

表 I に示したようにサッカロースでの飼育では Ca の含量には全く影響ない。Hartless の詳細なる研究によれば 67% のサッカロースの投与でも Skeletts の石灰化には全く影響がない。骨中の Ca とリン酸塩の含量は飼料中の 67% サッカロースを含んでいても、デンプンで飼育したものと同じであった。これに反しラッテの門歯のゾーゲ質とホーロー質との Ca:p の割合は減っていた。

ラクトース

ラクトースは乳幼時の乳汁栄養期間中において特殊な位置を占めるただ一つの栄養炭水化物である。乳汁中にはラクトースの傍ら僅かな量の他のオリゴ糖を含んでいる。乳汁中のラクトースの含量は、その品種により多少の相違があり人乳では 7%, 牛乳では約 4.5% を含んでいる。

人乳中にはフコース 128 mg% を含み、外に 0.6% のオリゴ糖を含む。

乳汁中に含むオリゴ糖中には N-アセチルグルコースアミンがあり、このものは Bifidus-Factor-Aktivitat をもっている。L-フコースは生体内で次の反応によってグルコースから生成される。

グルコース → グルコース-6-リン酸 → フルクトース-6-リン酸 → マンノース-6-リン酸 → GDP-マンノース → GDP フコース。

ラクトースは腸で β -ガラクトシダーゼによって分解される。この酵素は局限された細胞中にあり、小腸の粘膜細胞中でラクトースを分解する。授乳期を了えた後は腸での β -ガラクトシダーゼの活性は微力となり、したがってラクトースの分解は時間がかかり不十分で、一言でいえば授乳期を過ぎた後はラクトースの分解は、生体内では殆どおこなわれていない。

成長したラッテについてのラクトースによる飼育の際、持続的に投与すれば、適応 β -D-ガラクトシダーゼの形成は認証されている。多量のラクトースをとった時にはラクトースの一部は分解しないで、そのまま吸収されて血液に入り定量的に尿中に排泄される。

非口徑的に与えられたラクトースも同様な運命をたどる。不分解のラクトースは体細胞中では価値がなくな

り、そのままでなくデサッカライドとなり更にサッカロースとなる。

成長した動物に対するラクトースの欠点は前記のようにその利用が制限されることであり、したがってこの糖だけの栄養では不適當である。若いラッテ、ニワトリその他の動物での試験によれば、高度のラクトースの投与により不完全な發育が觀察される。

炭水化物としてラクトースのみで飼育したラッテは死亡したが、その際悪性下痢、脱毛症、脱力症、白内障などの生起を觀察した。ヒン死の動物では Handler はグリコーゲン貯蔵の減退を確認している。また血中グルコースの含量は 26~73mg % で亜正常であった。これに反し血中がラクトースの濃度は著明であった。

幼鶏のラクトースは特に少なく、飼料にラクトースを 10% より多く含ませるとテンカン様の発作を起す。ラクトースに対するニワトリの感受性の原因は、体内での中間代謝においてこの炭水化物の不十分なる分解にあるといわれる。この反応は恐らく次の反応によると見られる。

ウリヂンヂリン酸ガラクトース+ガラクトース-1-P
→ウリヂン酸+ラクトース-1-P

授乳動物に対するラクトースの重要な意義は、腸バクテリア菌に対して最高に好条件に対するにあり、他面 Ca の保持にも重要な役割を演ずる。ラクトース飼料は Ca の吸収に大いに役立ち、吸収された Ca の骨格形成に最良の働きをする。ラクトース飼料の影響で幼動物の骨のミネラルの含量は増加する。同様に乳を分泌している授乳ラッテはラクトースにより骨格から Ca の脱出を防止する。

特に明瞭なのは動物体内の Ca 管理に対してラクトースが作用することである。それには副甲状腺が関係をもっている。Ca とラクトースの豊富な供給により、甲状腺摘出術後も長時間血中の Ca 値の値は保たれ、それにより、Tetanie の突然は延期される。

Ca の管理に対するラクトースの作用機作はまだ究明されていない。ラクトースは Ca^{++} Mg^{++} と易くイオン化された錯塩を形成して可溶性物を形成する。

最近 Fournier およびその共同研究者らは、エネルギー供給者としてのデンプン飼料の際ラクトースのみでは充分でなく、他の糖またはその誘導体キシロース、マンノース、ガラクトース、メリビオース、ラフィノース、ソルビット、マンニット、デウルシットなども Ca の大いなる保持者となり骨の形成作用をなすといっている。骨の形成にラクトースが重要な働きを起すことは表 I にも現れている。

脳のグリコリピット（ガングリオシット）およびグリオプロティドの形成にはラクトースまたはガラクトースの外部からの給与は必要でない。ムコ多糖体の形成の場合も（ガラクトースアミンも）同様である。

ラクトース（4-β-D-Galactosido-D-glucose）は変旋光を現わす。二つの型（α-ラクトースと β-ラクトース）は水溶液中では 63.1% β-ラクトース、36.9% α-ラクトースとなり平衡している。この二つのラクトースは栄養、

生理的にも二つの性質を現わす。

むすび

糖のうちグルコース、フルクトース、ガラクトース、サッカロース、ラクトースなどについてその栄養生化的特質、相違点などについて考察してみた。

グルコース（糖）の代謝にはピルビン酸が停止されるが、その解毒解消にはチアミンが必須であるは既に知られた通りである。生体器管中活動性の烈しいと考えられる処に多量のチアミンが含有されているのは興味深い。

心筋肉の 300~350r %、脳、肝、腎の 150~250r % と血液中の 60~120r % に比較し格段の相違がある。もちろん心筋、脳、肝中のチアミンも血液によって運ばれたものであろうが、それが心筋、脳、腎、肝中に異状に多量備蓄されていることは、心筋硬塞、脳軟化などに糖の代謝時に副成するピルビン酸が関連性をもち、その解毒解消にチアミンが備蓄されていると考察すると、自然の神秘性に驚くのである。過日來ビタミンの過剰投与が世間の話題になったが、これらのことが考えられてのことであろうか。

フルクトースはグルコースより化学的活性が大であることはその構造からも考えられる。フルクトースはグルコースよりも呼吸商が大きい、グルコースより N の非節約作用が高い。フルクトースの代謝はインシュリンに独自の働くため糖尿病糖として応用される。

ガラクトースの特質は細胞に対してであろう。最近細胞膜の構造機能などに対する関心が高まっているのは当然のことであるが、その細胞膜はガラクトースを含んだ多糖体から成っていて、ウイルスに対する受容体的性質細胞の社会性的性質など細胞表面の性質はガラクトースに因るとされ、また腫瘍細胞はガラクトースの欠乏が目立つという。ガラクトースの欠乏が腫瘍細胞発生の原因となるのか、腫瘍細胞となったためガラクトースの異状消費により欠乏状態となるのか、その因果は究明されているがまた解決されていない。（前稿多糖体の制ガン作用参照）ガラクトースアミーは臨床家の特に留意すべきであろう。

サッカロースの過量摂取は体重の過増、むしろ発生、糖尿症、心筋硬塞、狭心症などにかかるおそれがあり留意を要する。十年程前筆者は狭心症の診断を受け入院した時、甘味糖の摂取を殆んど禁止されたことがあったが当時を思い出し今でも余りサッカロースはとっていない。

乳幼児にラクトースの必須なことは既に知られているが、おとなにはラクターゼがないのでこれを取ってもどうにもならない。乳幼時はラクトースを栄養源とし乳酸菌と関係において Ca の吸収沈着成骨など有効に働く。

文 献

K. Lang: Biochemie der Ernährung

簡易試験紙による畜舎汚水大腸菌群の測定について

富山県西部家畜保健衛生所

検査課長 三 橋 一 男
土 倉 道 之
大 野 芳 昭
水 田 秀 朝

はじめに

大腸菌群の測定は、環境汚染の尺度としてとりあげられ、近年畜産上でも水質汚濁防止法の適用をうけ、畜舎排水が日間平均1 mlにつき3,000個以下の大腸菌群数であることが規制されている。

しかし、その測定には種々の設備と専門的な技術を必要とし、簡単には実施できないきらいがある。

われわれは、従来牛乳、飲用水などの大腸菌群数の測定に使用されている簡易試験紙を用い、いまだ調査報告がみられない畜舎汚水について調査、検討を試みたところ、その応用価値が高いことを認めたので、その概要を報告する。

1. 調査方法

- (1) 調査時期 1973年11月～1974年1月
- (2) 調査場所 高岡市T養豚場および小矢部市A養豚場
- (3) 調査試料および資材 試料は、養豚場の糞尿処理施設から排出される汚水で、市販のデスオキシコレート寒天培地および大腸菌群簡易試験紙を使用した。
- (4) 測定要領

現況の畜舎汚水大腸菌群数の程度および下水検査の通例などを勘案し、図1に示した要領で実施した。

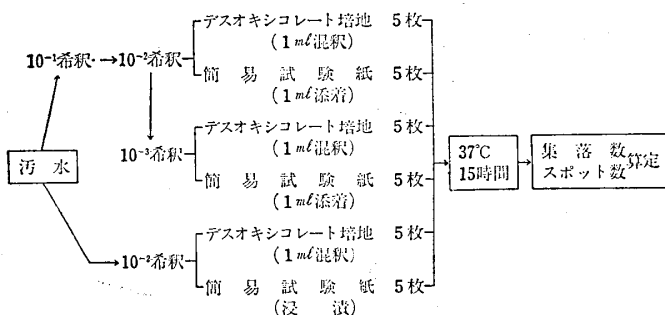


図1 汚水大腸菌群数の測定要領

汚水を段階希釈で 10^{-2} および 10^{-3} 希釈水を、また一方、段階希釈を経ない 10^{-2} 希釈水をつくり、これらの希釈水1 mlをデスオキシコレート寒天培地および簡易試験紙にそれぞれ混釈あるいは添着したが、段階希釈を経ない 10^{-2} 希釈水での簡易試験紙では浸漬した。なおデスオキシコレート混釈培養については、常法により実施した。

2. 簡易試験紙による術式

①使用前に指先を消毒し、ポリエチレン袋を開く、②指先で試験紙のつまみ部分をつまみひきだす、③ピペットで希釈水1 mlを添着する。または、試験紙を希釈水に浸

漬し、ただちに余分の水を静かに切る。④汚染しないように袋に収納する。⑤つまみ部分をきりとる。⑥ポリエチレン袋を上から圧迫し、試験紙を十分に密着させると同時に、袋の中の空気をよく追いだしてから袋を閉じる。

これらの試料は、 37°C 15時間培養のうえ、それぞれの数値を算定した。

3. 調査成績

デスオキシコレート寒天培地で実施のものを以下「培地法」、簡易試験紙で実施のものを「簡易法」という。

(1) 簡易法と培地法の測定値

調査した12例の汚水の測定値は、表1のとおりで、簡易法および培地法いずれも5枚宛の平均算定値を、小数点以下4捨5入した。 10^{-2} 希釈の両方をみると、数値の差が5個以上のもの3例のほかは1～4個の差を認め、 10^{-3} 希釈では、4個の差のもの1例のほかは1～2個の差であった。直接 10^{-2} 希釈では、5個以上の差のもの2例のほかは1～3個の差であり、いずれのものでも近似した数値が認められた。また、1 ml添着と浸漬によった 10^{-2} 希釈の簡易法を比較してみると、1～5個の差で近似した数値を認めたが、12例中10例で浸漬のものがわずかに数値が上まわっていた。これは浸漬のものが余分の水が吸着されたものと思われる。

方法 列数	10^{-2}		10^{-3}		直接 10^{-2}	
	培地法	簡易法	培地法	簡易法	培地法	簡易法
1	14	19	1	2	15	20
2	44	38	4	5	42	41
3	27	23	5	1	26	24
4	15	16	2	2	15	18
5	14	18	1	1	14	15
6	16	20	2	2	19	20
7	24	22	1	1	23	24
8	25	23	2	2	23	24
9	19	17	3	2	21	21
10	22	20	2	2	23	25
11	39	32	4	2	41	36
12	31	27	5	3	30	28

(5枚の平均値で小数点以下4捨5入)

表1 簡易法と培地法による測定値

(2) 簡易法と培地法の相関

両法の測定値をもとに相関についてみたのが図2に示したとおりである。

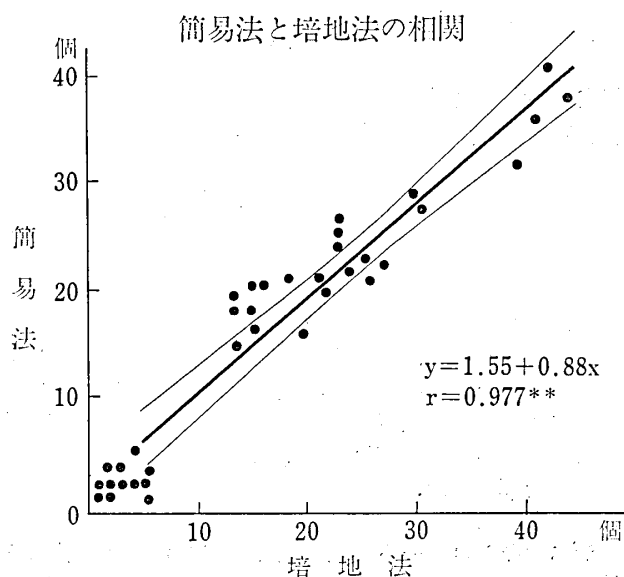


図 2

相関係数は 0.977 であり、1% 水準で有意の差を認めた。また y の回帰直線を求め、95% の信頼限界を求めた。

(3) 浸漬による 10^{-2} 希釈水測定値

あらかじめ水質汚濁防止法で示されている大腸菌群数の上限である $1 \text{ ml } 3,000$ 個に調整した汚水サンプルが、簡易法ではどのような数値を示すかについて検討した成績は図 3 に示すとおりである。

すなわち、 $1 \text{ ml } 3,000$ 個の汚水サンプルから 10^{-2} 希釈水をつくり、試験紙を浸漬した 30 例のスポット発現数は、 28.1 ± 1.5 であった。これは同一の希釈水で実施の培地法 5 例の平均値 30.2 と約 2 個の差を認めた。なお上記 30 例の測定値は、図 2 に示す信頼区間の範囲内にあった。

4. 考察およびまとめ

大腸菌群簡易試験紙を用い、畜舎汚水について測定したところ、つぎのような結果を得た。

1. 簡易試験紙のスポット発現数と、デスオキシコレート寒天培地で得られた数値を比較したところ、両者間

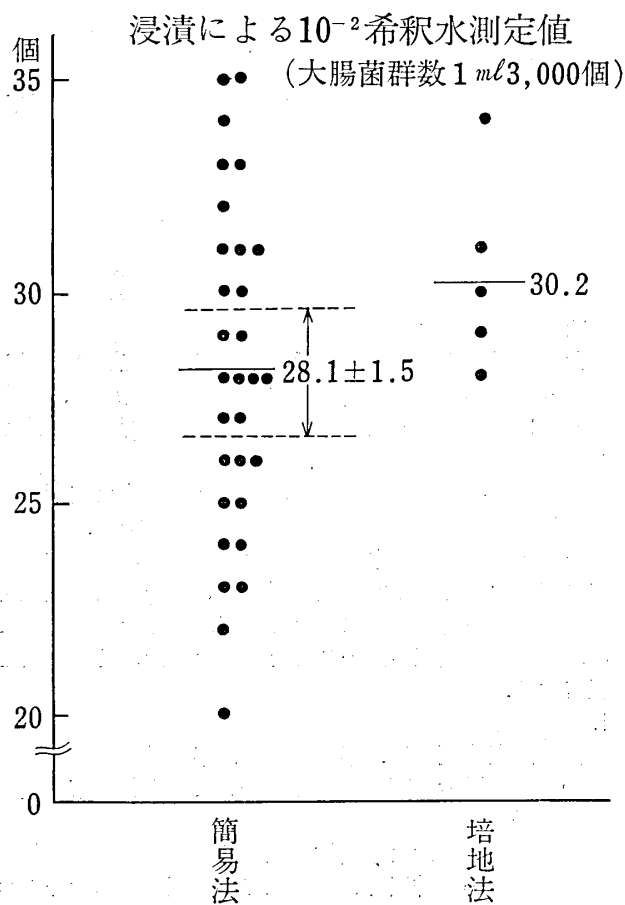


図 3

に高い相関関係が認められた。

2. 大腸菌群数が $1 \text{ ml } 3,000$ 個の汚水サンプルを 10^{-2} 希釈し、簡易試験紙 30 例のスポット発現数は、 28.1 ± 1.5 であった。

以上のことから、畜産農家が畜舎汚水の自主検査、または畜産関係技術者が指導上簡易な現場検査法として十分活用されるものと思われる。

関 東 化 学 株 式 会 社

本 社

〒103 東京都中央区日本橋本町 3 丁目 7 番地

電話 03 (279) 1751 (大代表) TELEX 2223446 (CICAJ)

草 加 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

〒340 埼玉県草加市稲荷町 2048 番地

電話 草加 (24) 1331 (代表)

伊勢原工場

〒259-11 神奈川県伊勢原市鈴川 21 番地

電話 伊勢原 (94) 8531

大阪支店

〒541 大阪市東区瓦町 3 丁目 1 番地

電話 大阪 (231) 1672 ~ 1674

札幌出張所

〒065 札幌市東区北九条東 1 丁目

電話 札幌 (731) 6181 (代表)

仙台出張所

〒983 仙台市日の出町 1 丁目 7 番 9 号

電話 仙台 (94) 0175 ~ 0176

埼玉出張所

〒336 埼玉県北本市大字北中丸字上手 2152

電話 鴻巣 (92) 2361 (代表)

国分寺出張所

〒186 東京都国分寺市東元町 3 丁目 4 番 19 号

電話 国分寺 (24) 5331 (代表)

京葉出張所

〒280 千葉市今井町 2 丁目 14 番 15 号

電話 千葉 (61) 1303・1304

京浜出張所

〒222 横浜市港北区新羽町 2055 番地

電話 横浜 (542) 0801 (代表)

湘南出張所

〒254 平塚市大神 2153 番地

電話 平塚 (55) 2051 (代表)

九州出張所

〒804 北九州市戸畑区天神 2 丁目 2 番 14 号

電話 北九州 (881) 3961・3962

静岡営業所

〒420 静岡市中村町 3 9 3 番地

電話 静岡 (81) 2010

中京営業所

〒491 一宮市大和町妙興寺字中之町 4 番地

電話 一宮 (24) 1725