

1975 No. 1

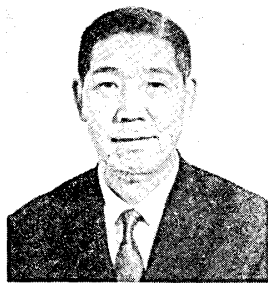
(通巻第75号)

CHEMICAL TIMES

目 次

(通巻ページ)

年 頭 に あ た っ て.....	関東化学株式会社 取締役社長	安 保 五 郎.....1294
正 月 と 長 寿.....	前静岡薬科大学長 薬学博士	鶴 飼 貞 二.....1294
工業分析化学論(XXXXV)	東北大学名誉教授 理学博士	加 藤 多 喜 雄.....1296
有機化合物の構造決定法最近の話題(V).....	茨城大学 教授 理学博士	武 井 信 典.....1299
酸素担体(可逆的酸素錯体).....	電気通信大学教授 理学博士	大 橋 守.....1299
生物学の諸法則(1).....	早稲田大学 理学部 教授 理学博士	多 田 愈.....1301
ミネラルの栄養生化学(2).....	山形大学 理学部 生物学教室 教授 理学博士	中 沢 信 午.....1304
有機合成における微生物の利用(7).....	星薬科大学前教授 薬学博士	涌 井 袈 裟 参.....1306
犯罪とにの分析(1).....	科学警察研究所 理学博士	黒 沢 雄 一 郎.....1308
薬化学の先駆者・長井長義(II).....	法 科 学 第 1 部 長 医学博士	丹 羽 口 徹 吉.....1310
曝気式ラグーン法(L式活性汚泥法)による 有機質廃水処理(1)	長野県食品工業試験場 食品第二部長	根 本 曾 代 子.....1312
編 集 後 記.....	松 橋 鉄 治 郎.....1314	1316



年頭にあたって

社長 安保五郎

明けましておめでとうございます。

驚異的な経済成長の道を歩んで来た我国も、いよいよきびしい世界経済界の激変をかわすことが出来ず、高度成長から一転して総需要抑制政策の道をたどらざるを得なくなりました。正に日本産業界の一大転換期であり、今後如何なる方向に進むべきかは、我々企業人にとって重要な課題であり、長期的展望にたって真剣にこの問題に取り組む覚悟をかためておる次第です。

扨て弊社も48年秋からの石油ショック以降の品不足に際しては、極力原料の確保、生産体制の強化に努力し、需要家各位のご要望をほぼ充足し得、お蔭様で多大のご信用を博し得た事を喜んでおります。

今年は更にきびしい経済情勢のもとに推移することが予測されます。公害測定 of 保証が国会でとり上げられ、計量法の改正も実施され分析測定が極めて大きな社会性をもつ情勢に至っております。私共試

薬メーカーはこうした情勢をふまえて、従来以上に品質管理に力をいれ、社会の要望に応え得る品質の試薬を提供すべく一層の努力を払う覚悟で居ります。生産面に於ても設備の強化を画り、昨年のような急激な情勢の変化にあっても需要に応えられるような生産体制を確立すると共に、昨秋草加工場に完成した自動倉庫を基本にした在庫管理システムも更に強化し、品質及数量の両面から需要家各位のご要望にお応えする体制を完成致したいと存じております。

ご愛読いただいておりますケミカルタイムスも皆様方の暖いご援助により、お蔭様でご好評を得ております。これもご多忙の中弊誌に対し貴重なる玉稿をお寄せ頂いております諸先生方のご協力のたまものと紙面をかり厚く御礼申し上げます。今後とも一層のご叱声、ご鞭撻賜らん事をお願いして新年のご挨拶と致します。

正月と長寿

静岡薬科大学 前学長 薬学博士 鶴飼 貞二

新年号と云えば、よく長寿の話が出てくる。そんなことでこの課題を取りあげてみた。しかし私に長寿の話をする資格が果してあるかないか、いささか不安である。

こんなことがあった。数ヶ月前、私達の中学を出た仲間が、卒業60周年記念同期生会をやった。150人許りの同時に入学したもののうち、6分の1が生存していて、

そのうちの約半数が出席した。ところがこの会合が終わってから今日迄に又3、4名が此世から姿を消してしまったのである。このことは如何に80才前後に赤信号が多いかを如実に示している。さてこうして生残ってみると、平均寿命を遙かに通り過ぎたことと併せて、長寿者の仲間入りをした様な気がするのである。

さて正月になると必ず松飾りをする。松竹梅や福寿草も色々なかたちで出て来る。ゆづり葉やだいだいで祝うこともある。だいだいとゆづり葉とは語呂あわせから、子々孫々に自分の地位や財産を譲るという意味であろう松竹梅の竹は気節を示し、いさぎよく生活しようということであろう。梅は芳香と共に寒気に耐えるので、人生生の苦難を悠々と耐え過す意味であろう。福寿草を何故正月に用いるかについて筆者は一寸思いつかなかった。そこで牧野さんの“日本植物図鑑”を調べてみたら、元旦に用いる故にこの佳名ありと書いてあって、何故正月につかうかという様なことには触れていない。思うにこの季節に咲く花が少なく、またあの渋味のあるところが買われたのであろう。

さて松であるが、これは何故正月用いられるであろうか。正月は一年の計をする季節である。計画をたてるには何か不変(constant)なものを規準としなければならないと考えたのであろうか。若しくは元旦にあたって人生の見通しが不変であることが望ましいと思ったのかも知れない。その実、松の緑は外見上一定している様だけれども、なしくずしに落葉をつじけているわけで恒常性はない。すべて生物というものは、局部又は個体は絶えず新陳代謝するが、全体とか、種とかになると或程度永続するものである。人間とても同様で、個々の人々は新陳代謝をするが、人類全体となると無限ではないかもしれないが、段々文化的に栄えて来ているのは事実である。しかしそれも此頃は少しあやしくなって来た。原水爆の処理如何や公害問題の成行は反対の方向を考えさせられても不思議ではない。その上食料の問題がある。あまり人間が増加すると喰べるものに困る。

インドやパキスタンの例は部分的な悲惨事だが、悪くすると人類全体に覆いかぶさる問題であるかも知れぬ。

世界の総人口37億を肯定しても人口調整問題や、食料資源確保の問題に真剣に取り組まねばならぬであろう。この問題には新しい食料の開発や、肥料の関係、避妊薬生産なども含れていて、われわれ化学や薬学をやるものの責任は重い。

私の中学時代、明治の元勲の一人、大隅重信さんが、氏とあまり関係のない私の母校を訪れたことがあった。当時のこの有名人を迎えるために校長達が努力されたことはわれわれにも充分理解出来たが、長時間待たされたうえ、“わが輩は125才迄生きるんであるんである。”と言だけ述べて降壇されたときには、正直なところを一同啞然としてしまった。さてこの125才説というのは、人間はその成長期の5倍迄は生き得るという当時信ぜられていた説がバックになっていた。こうした仮説は他にもみられるが、寿命と直接の関係はなさそうである。そこで人間は果して何才迄生きられるかは事実について見定めるより仕方がない。ローマ時代の平均寿命は、堀り出した人骨から推定して22才位であり、20世紀初頭のヨーロッパ人の平均寿命は49才であったと云われている。それが医学、薬学の進歩発達で、伝染病の克服や乳幼児死亡

率の減少から、次第に昇っていった人生50年が、人生70年になり、今後成人病治療の成果如何では人生80年となるのも夢ではないと思う。

ミスリモフというソ連人が、一昨年168才の高齢で此世を去ったことは、当時大きく報道されたので周知のことと思うが、彼の孫が90才であり、彼の生れたコーカサス地方には100才を越える人が沢山いるし、またかなり以前から調査されていたので、万更嘘ではあるまい。

神話的な話なら之を上越す例はいくらでもあるかもしれないが、それは科学的とは言い得ない。そこで人間の到達し得る最高年齢はいまのところ170才位ということになる。

寿命というものは遺伝的要素と環境的要素とで定まるらしい。遺伝子が殆ど同じく、極端に言えばDNAの遺伝情報が殆ど等しい双生児でも環境を異にして生きるならば、その受ける運命は異なるであろう。寿命についても当然同様であろう。医薬の進歩も環境改善につながるが、古来長寿者を中心にして長寿法が説かれたものがある。これらの多くは長寿のための環境を記載している。残念乍らそれらの説はまちまちであって、或ものは禁酒を説き、或ものは酒をすすめるといった調子で、一つの原理にまとめることは到底困難である。ただのんびり暮すこと、餘生にあまり義務観をもたぬことなどは共通点であろう。

しかしこうした長寿に対して異論は勿論あろう。いたずらに長命しても何になろう。人間の価値はその仕事ではかるべきであるという意見である。こうした価値観には確かに理由があるように思う。しかしながら或年齢迄働いた後、考後を楽しむのも一つの生き方であろう。筆者の祖父は40才位から隠居生活をしていた。その影響を受けて、人は必ず隠居するものと子供心に思っていた。偶然にも今は責任の多い仕事から解放されて静かに老後を養っているが、これでも73才迄は物心両面の事情から現役の仕事をやったのであった。

スウェーデンの様に社会福祉が完備しておれば隠居するのが常識であろうが、今日の我国ではうっかり隠居しても心楽しくする余裕は少ないであろう。

以上のりくらしと正月と長寿とを中心として述べて来たが、古来仏教の思想の中には恒常的なものを捨て去ることによって安心立命が得られるという考え方があって、これがかなりわれわれの心にしみついている。しからば正月の姿は上下を着た姿であり、平素はもっと普断着姿で暮している様なものであるといえるかも知れない。

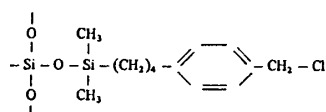
工業分析化学随説 (XXXXV)

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

そしてシラン処理をしてないガラス管を用いるときは液膜は室温では安定であるが、加熱および運転操作により液膜に乱れを生じ、 $\Theta = 0$ だけが安定な液膜を得るための条件ではないとしている。そして分析条件のもとでも安定な液膜をつくるためにはガラス管壁と固定相液体間の適合性 (compatibility) を考慮する必要がある、各固定相液体に適合するシランを用いて処理する必要があるとしている。またこの目的のためにガラスを二官能性の monochloro-dimethyl (4-chloromethylphenyl)butyl silane で処理して表面を下図のようにし、さらに各固定相液体との適合性がよくなるように末端の塩素を他の基と置換する方法を示している。

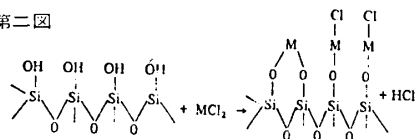
第一図



このような方法は各固定相液体の安定な液膜をつくるために“Tailor made”の表面を用意することになり、極めて確実な方法と思われる。

以上カラム効率の高い毛細管カラムをつくる上で大きな問題になっている液体のコーティングの間から担体の液体によるぬれの問題を簡単に見た訳であるが、最近担体の吸着性と気液間の分配の両方を分離に利用する充てん型カラムが色々に検討されている。液体量の極めて少ない領域における話であるから、担体によってはこのぬれの問題が大きな因子となり得るのではないかと考えている。

第二図



気液分配型ガスクロマトグラフ法が複雑な混合系の分離、定量に優れた力を示していることは周知のとおりであるが、用いる固定相液体の熱安定性によりカラム温度に制限があり、分離し得る試料に限度があること、あるいは試料の気液間の分配に基づく分離という原理により分離能に限界がある等の欠点がある。こうした欠点を埋めるために、熱安定性の高い、あるいは特異な分離能を示す固定相液体の開発が種々試みられ、ある程度の成果をあげている。しかし、一方、吸着型ガスクロ法が、吸

着剤の熱安定性によるカラム温度の制限は問題にならない場合が多いこと、および、固体表面への試料の吸着を利用した分離法であることから特異な分離能を期待出来る等の理由により、最近盛に検討されており、その一部については本項でも既に紹介した。この吸着型ガスクロ法では原理的には吸着性があり、化学的、機械的に安定な固体であれば何でも吸着剤として利用出来る筈であるが、実際に吸着剤として一般に利用、あるいは検討されているものは活性炭、グラファイト化炭素、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト等であり、その種類はそれ程多くはない。したがって、こうした数少ない吸着剤を極めて多くの試料の分離に利用出来るようにするためには製造法の異なる吸着剤を用いたり、あるいは吸着剤の吸着性を適当に調節するために加熱処理をしたり、種々の気体を吸着させたり、液体、固体でcoatingする方法がとられている。そしてこのような処理によって実際に吸着剤の吸着性は驚く程変化し、優れた分離剤として利用出来るようになることが知られている。こうした吸着性の改善についてはこの項で前にも紹介したことがあるが、その後も興味ある報告がいくつか提出されているので、その二、三を紹介することにする。

まず、吸着型ガスクロ法が今まで余り利用されなかった理由の一つは、テーリングが激しく、試料の分離、定量を著しく妨げるという点にある。そしてこれは吸着剤の表面に吸着活性の異なる活性点が分布しているためと考えられ、この不均一性を改質して均一な吸着活性を得るようにすることが実用化のためには必要であると理解されている。そしてこの目的のために種々の物質を吸着させたり、液体、固体でcoatingしたりして特異な吸着活性点をつぶしたり、あるいは加熱して特異な吸着活性の原因となる物質を除いたり、表面の物理的、化学的構造を変えたりする方法がとられる訳である。

そこでまず、吸着剤の表面に特定の物質を吸着させて、表面の特定の吸着活性点だけをつぶし、均一な表面を得る方法について、Neuman等¹⁾のアルミナの改質法を紹介する。Neuman等は温度400°Cにおいてn-ブタノールあるいは無水酢酸を、250°Cにおいてピリジンをアルミナに吸着せしめ、表面の赤外スペクトル、および吸着剤としての分離特性を検討している。そしてブタノール処理をしたアルミナの表面にC=O基の存在の認められることから表面に結合したブタノールは酸化されてカルボン酸の形になっているとし、また、炭化水素の分離挙動は未処理のアルミナと変りないことから、C=Oは表面のOと

結合していると推定している。次にブタノール処理をしたアルミナはさらにピリジンを吸着し得ること、およびピリジン、無水酢酸を吸着したアルミナの炭化水素に対する保持容量が著しく減少し、分離性も改善されていることから、ピリジン等はルイス酸点である表面のAlと結合して、これによる吸着活性をブロックしているとしている。そしてこのような処理法は簡単で、吸着剤の表面積、処理剤の量等を考える必要がなく、最も吸着活性な点だけをブロック出来る等の点で液膜等によるcoating法より優るとしている。しかし吸着剤の寿命、耐熱性等問題のあることも示されており、方法から用い得る処理剤の選択も限られることが予想され、こうした点がこの方法の問題点となるように考えられる。

次に液膜のcoatingによる改質法は例えばグラファイト化炭素の表面に微量に存在する全酸素基、あるいは表面の構造的不均一性に基づく特異な吸着活性をグリセリン²⁾あるいは種々のポリマーの薄膜coating³⁾によりブロックする等、広く利用されている方法であるが、ここでは、Aue等⁴⁾の変った方法を紹介することとする。

Aue等⁴⁾は十分にHCl洗浄を行ってchromosorbおよびCelite系担体、およびシリカゲルにcarbowax 20Mを数%coatingし、これを窒素気流中で長時間260~280°Cに加熱した後、これをさらにメタノールを用いて数日間還流抽出洗浄して、“抽出操作により除去出来ないポリマーの薄膜でcoatingした”充てん剤を調製している。このような処理により本当にcarbowaxの薄膜が担体上に出来るのかという点について、著者等は完全な解明はなし得なかったとしているが、得られた充てん剤が炭化水素、アルコールを良く分離し、対称性のよいピークを与えることから、表面の改質の行なわれたことは確実であり、また、加熱処理後担体から抽出除去された物質が元のcarbowaxと変らなかったことから、著者等はcarbowaxの極く一部が担体表面に固定されて、表面の改質が行なわれたと考えている。そして、Apiezon L Polyethylene等をcarbowaxの代りに用いても同様の効果の得られることから、特にcarbowaxの担体表面における酸化、架橋、あるいは担体表面のシラノール基との縮合等の化学反応によってcarbowaxが担体表面に固定されているのではなく、最も安全な状態に表面に物理的に固定されていると考え、その量はCelite系担体で0.1~0.2%、膜の厚さは数Åで単分子層9程度としている。また、この充てん剤の挙動は炭化水素、アルコールの分配比の試料量による変化の様子等からは気液分配型によく似ているが、担体表面の吸着性も当然試料の保持に寄与しているとし、分配型、吸着型の境界領域に属すると考えている。そして、このような処理を行ったシリカゲルが機性の高いアルコールをよく短時間内で分離し、対称性のよいピークを与えることから、carbowaxの単分子層が表面をよく不活性化し、残った均一な表面活性が試料の分離を効果的に行っているとしている。Aue等の論によれば、このような吸着剤表面の改質法は単に表面の不活性化だけではなく、試料分離

に対する挙動にも変化を生ずることになるが、単分子層程度の膜がいわゆる液体としての性質を示し得るものか、妙な気もする。しかし、担体表面につくった液膜をさらに加熱することにより、抽出操作によっても除去し得ない熱的にも安定な新しい液膜が得られるというのは面白い事実であり、このような液膜を利用した新しい充てん剤系、吸着剤系が得られるようになるかも知れない。

このようなAue等の方法と非常によく似た方法がCirendini等⁵⁾により示されている。この報告ではSpherosic系吸着剤の改質のために β,β' -oxydipropionitrile, cardowax 20M, squalaneを厚さ10~20Åの液膜が得られるようにcoatingし、さらに液膜の耐熱性を高めるために加熱処理を行っている。このような処理により安定な液膜の得られる理由についてはほとんど述べていないが、各種試料の保持時間を著しく短縮出来、分離能も高いとしている。Aue等の方法に比し、抽出操作が省略されており、実用的価値は高いように思われる。

次に固体物質のcoatingによる吸着性の改善はアルミナ、あるいはシリカゲル系吸着剤についてよく行なわれ、種類の無機塩のcoatingによる吸着性の変化が多数報告されている、しかし、吸着性の変化が何故起ったのか、coatingした無機塩はどのような役割を果しているのかといった点になると不明の点が多い。私共もこの方面の仕事をしていた困るのは、こうした処理をした吸着剤について、吸着性の外に、吸着性に関係がありそうな測定出来る性質がなかなか見つからないことであるが、そうしたこともあって、判り難いことが多いというのが現状のように思われる。そこで固体coatingの項ではこの問題に触れたkiselev等⁶⁾の報告を紹介することにする。

Kiselev等は層状結晶構造を有する NiCl_2 および CoCl_2 、および非層状のイオン結晶である BaCl_2 の結晶、およびこれらの塩をsilochrom担体上にcoatingして得られた吸着剤によるXeおよび種々の炭化水素の吸着挙動を検討して次のように述べています。まず、 NiCl_2 、 CoCl_2 の結晶への低温におけるXeの吸着等温線には、結晶表面がXeの単分子膜でカバーされるまでの領域において、垂直に飛躍する部分が二つあることを認め、これより結晶には吸着活性を異にする均一な表面が二つあるとし、一つは Cl^- のみを含む(0 0 0 1)面であり、他方は Cl^- および M^{2+} を含む(10T 4)面であるとした。また、10% CoCl_2 でcoatingしたSilochromを吸着剤として用いるときはXeの吸着等温線に飛躍を一つ認め、これよりこの吸着剤表面は二つの部分よりなるとし、飛躍点の位置から一つはSilochrom担体の不均一な表面であり、他方は Cl^- を含む均一な表面であると考えている。また一方、各吸着剤のベンゼンとの間の特殊な相互作用に基づく吸着熱を求め、 BaCl_2 の成品は BaSO_4 と同程度の値で、 NiCl_2 、 CoCl_2 の結晶の示す値より大きい、Silochromを担体とするときは塩に関せず一定値を示すことを認め、次のように結論している。芳香族炭化水素に対する特殊な吸着性は表面に存在する金属イオンにより決まるから、 BaCl_2 、 BaSO_4 の結

晶が NiCl_2 、 CoCl_2 より大きな吸着熱を示すのは NiCl_2 等には Cl^- だけを含む面があるのに対し、 BaCl_2 ではそのような面はなく、すべて Cl^- 、 Ba^{2+} を含むためとし、Silochromを担体とするときはIRに示ような反応によりいずれも同じような表面をつくるため、吸着熱は等しくなるとした。

このようなKiselev等の取り扱いは結晶構造というbulkの性質だけを考えていること、Silochrom上の塩がすべて上に示したような反応を行っていると考えていること等、不審の点もない訳ではないが、先に述べたように吸着性の変化と関連のある性質を探し求めているのがこの方面の現況であるから、その意味からは興味ある報告である。

文 献

- 1) M. G. Neumann, W. Hertl; J. Chromatogr., **65**, 467(1972)
- 2) A. Di Corcia, D. Fritz, F. Bruner; Anal. Chem., **42**, 1500 (1970)
- 3) A. V. Kiselev, et al., J. Chromatogr., **58**, 19(1971)
- 4) W. A. Aue, et al., ibid., **77**, 299(1973), **87**, 35, 49(1973) **88**, 7(1974)
- 5) S. Cirendini, et al., ibid., **84**, 21(1973)
- 6) L. D. Belyakova, A. M. Kalpakian, A. V. Kiselev; Chromatographia, **7**, (1974).

原子吸光分析用試薬

Reagents for Atomic Absorption Spectrophotometry

■前処理用試薬	品 名	規 格	包装単位
	アンモニア水 25%	原子吸光分析用	500 g
	塩 酸	原子吸光分析用	500 g
	硝 酸 1.38	原子吸光分析用	500 g
	過 塩 素 酸 60%	原子吸光分析用	500 g
	硫 酸	原子吸光分析用	500 g
■抽出用試薬	品 名	規 格	包装単位
	メチルイソブチルケトン	原子吸光分析用	500ml
	クエン酸ニアンモニウム	原子吸光分析用	500g
	酒石酸カリウムナトリウム	原子吸光分析用	500g
■キレート試薬	品 名	規 格	包装単位
	ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム	原子吸光分析用	1 g
	ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム	原子吸光分析用	1 g
■干渉抑制試薬	品 名	規 格	包装単位
	塩化ストロンチウム溶液	原子吸光分析用	500ml
	塩化リチウム	原子吸光分析用	25 g

■標準原液(水溶液)

■有機金属標準品(非水溶媒溶解性)

なお詳細につきましては別にパンフレットがありますので、ご一報下さればお届けいたします。

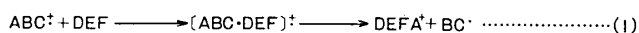
有機化合物の構造決定法最近の話題

その5・化学イオン化マスペクトロメトリー

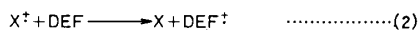
電気通信大学教授 大橋 守
理 学 博 士

前報までに分離方法およびNMRスペクトル法の主な話題を拾って来た。今回から構造研究に益々重要性を増して来ている質量分析法の話題を取上げよう。本誌にマスペクトロメトリーによる構造研究法を紹介して以来¹⁾、この分野でも著しい発展がみられている。その一つは電子衝撃イオン化でえられるマス・スペクトルがQET (Quasi-Equilibrium Theory, 準平衡理論) に基づく反応として理解が深められ、準安定イオンがさまざまに応用され、IKE (Ion Kinetic Energy) スペクトル法が開発されたこと。もう一つは化学イオン化 (Chemical Ionization) やFDイオン化 (Field Desorption ionization, 電場脱着) などの方法が開発され、電子衝撃イオン化 (Electron Impact ionization) スペクトルとは異なった情報を与えるようになった点である。先ず新しいイオン化の方法から話題を拾うことにする。

化学イオン化マスペクトロメトリー (CI-MSと略記) はESSO中央研究所のFieldらにより開発され、1966年始めてアメリカ化学会誌に発表された方法である。¹⁾ 通常の電子衝撃イオン化 (EI) の略記する) 法では 10^{-5} torr (mmHg) 程度のサンプル圧下に数十eVの熱電子を直接ぶつけてイオン化させるのであるが、本法では1 torr程度の反応ガス (Reactant gas) に0.1%程度の試料を混合して電子衝撃を与える。このときイオン化されるのは大部分が反応ガスであり、ついでイオン-分子間反応により試料分子がイオン化される。用いる反応ガスの種類により試料分子のイオン化法は二種に大別される。第1の型はメタンのような原子あるいは原子団の移動をおこしうような分子を用いる場合で、イオン-分子間反応は一般に式1のように表現される (ABCが反応ガス分子、DEFが試料あるいは反応ガス分子とする)



第2の型は稀ガスを反応ガスとして用いる場合でイオン-分子間反応は電荷移動 (Charge-Transfer) 型となり式2で表現される。

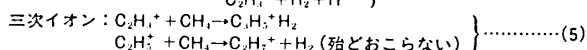
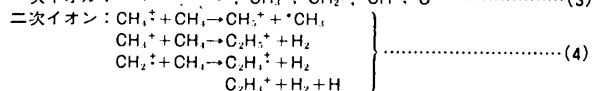
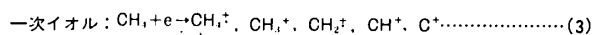


通常前者でえられるスペクトルを化学イオン化スペクトルといい、後者のそれは電荷移動スペクトルと呼ぶ。稀ガスを反応ガスとして生成する試料分子イオンはEIで生成する分子イオンと同じラジカル・カチオン (奇数電子数イオン) であり、EIと同様な分解反応にもとづくイオンを与えるが、分子に与えられるエネルギーが限られるのでEI-MSとは異なったスペクトルとなる。

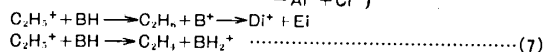
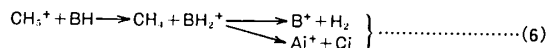
第1の型では反応ガスとしてメタンが最も良く用いられる。このときイオン-分子間反応で生成する試料分子のイオン化は偶数電子イオンを与え、溶液反応にみられるカルボニウム・イオンと同等である。CI-MSとして特に注目されているのはこの偶数電子イオンの分解であり、この型の反応に話題を限ることにする。

メタンはEIをうけて式3で示す一次イオンのみならず、イオン-分子間反応に従って二次 (式4)、三次イオン (式5) を生成するが、1 torr程度の圧力下では CH_5^+ (47%)、 $C_2H_5^+$ (41%) の二種のイオンが大部分を占める。この CH_5^+ 、 $C_2H_5^+$ イオンはイオン化室を出るまでに他

の分子と20~30回程度衝突するがメタン分子に対しては



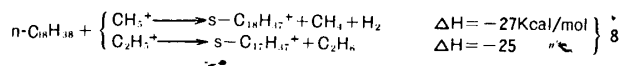
不活性であり、試料分子 (BH) と衝突した時にイオン-分子間反応をおこす。このとき CH_5^+ はBronstedの酸として、 $C_2H_5^+$ はLewis酸として機能し、式6で表現される反応を引きおこす。 $C_2H_5^+$ のBronsted酸としての反応形式 (式7) も存在するが寄与はごくわずかである²⁾。



これらの反応は次の諸点でEIとは異なっている。i) イオン化の過程はFranck-Condon原理に支配されない化学反応である。ii) 最初に生成するイオンは偶数電子数イオンである。iii) イオン化に与えられるエネルギーは限られている。この結果次のような現象がそのスペクトルを特徴づけている。i) 分子量に相当する分子イオンピークの存在することは稀であり、 $M \pm 1$ イオンが強く出現する。このイオンを擬分子イオン (Quasi-Molecular Ion) とよぶ。ii) 分解イオンは溶媒和のない状態でのカルボニウム・イオンの反応として理解できる。iii) 反応ガスの種類によりスペクトルの形は著しく異なる。iv) EIスペクトルに比較してフラグメント・イオンの数は著しく少ない。

以下実例をあげてその特徴を説明しよう。

パラフィン系炭化水素の一例 ($n-C_{18}H_{38}$) を図1に示す²⁾。EIとCIの大きな差 (CIスペクトルにおける強い擬分子イオンピークと規則的で等強度の C_nH_{2n+1} ピーク) は次のように説明される。擬分子イオンは式8により生成する。



ここで $S-C_{18}H_{37}^+$ は二級カルボニウムイオン (secondary carbonium ion) を示す。一級カルボニウムイオンの生成は吸熱反応のためにあまり可能性がない。 $m/e < (M-1)$ のイオン種はC-C結合の切断により生成するものであるが、例えば $m/e 113$ イオン ($C_8H_{17}^+$) の生成は式9のように説明される。



すなわち擬分子イオン ($M-1$) を与えるのは反応活性種のC-H結合への無差別 (メチル基をのぞく) 攻撃によるものであり、一方フラグメント・イオンはC-C結合への無差別攻撃により、その攻撃された所で結合が切断して生成するものである。スペクトルで強度のほぼ等しい規則的なフラグメントイオン・ピークの出現はC-C結合への攻撃が同じ確率で起こっていることを示すものに他ならない。EIでは試料分子は電子衝撃をうけた後分

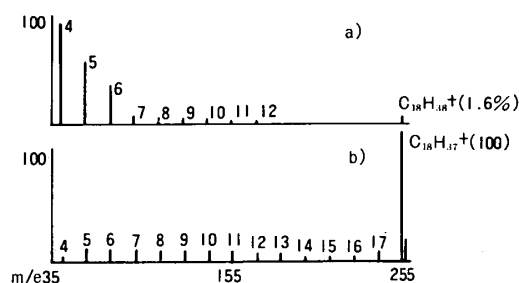
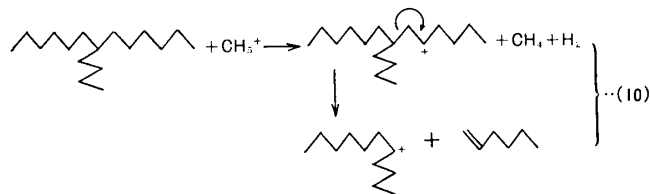


図1 a) $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ のEIスペクトル
b) $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ のCIスペクトル
数字は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ のnを示す

解するまでに、電子の再配列、振動エネルギーの分散などがおこっており、電子のぶつかった位置で切断がおこるのではない。この点で両者は著しい対比を示す。分岐している場合は式10で示される反応が混入し、分岐位置での切断イオンが強められる。



攻撃された位置で結合の切断がおこるとして説明されるスペクトルは炭化水素に限られ、含酸素、含窒素化合物では、これらヘテロ原子への反応活性種の攻撃が支配的となる。図2に1-Decanolのスペクトルを示した^{3), 4)}。EIスペクトルでは分子イオンピーク $m/e/158$ は認められず、フラグメント・イオンはオレフィン・ピークを主とした炭化水素イオンである。メタンを反応ガスとしたEIスペクトルでは式11に従う擬分子($M-1$)イオン: m/e 157, 式12に従った脱水イオン, m/e 141, および $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ のシリーズのピークがみられる。

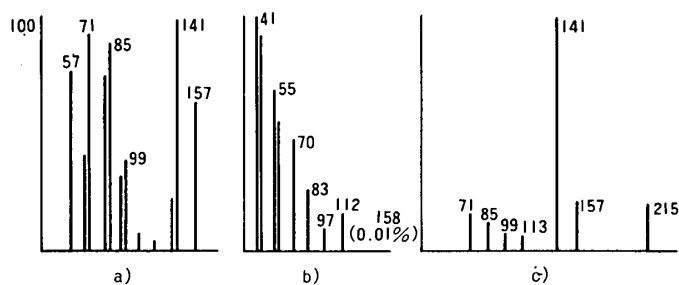
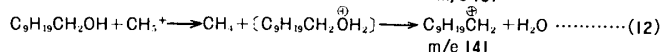
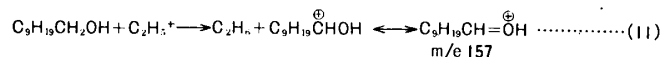
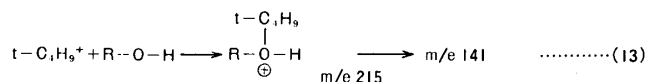


図2 1-Decanolのスペクトル³⁾
a) CIスペクトル(反応ガス: メタン)
b) EIスペクトル
c) CIスペクトル(反応ガス: イソブタン)

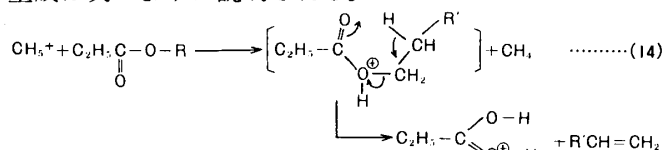


イソブタンを反応ガスとして用いると、反応活性種は主に $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$ (90%以上)であって、主にBronstedの酸として機能するが同時にLewis酸としての性質も示し、

m/e 157, 141は式11, 12と同様に考えるが, m/e 215は($M+57$) $^+$ 種であって, 式13の擬分子イオンが生じていることがわかる。



エステル類⁵⁾では($M+1$)の擬分子イオン, アルキル交換イオン, アルコール部分のアルキル, オレフィン・イオン, 酸部分のプロトン化酸イオン, アシルイオンなどが生成し, 複雑である。たとえば n -アルキルプロピオン酸エステル類で基準ピークとなっている m/e 75イオンの生成は次のように説明される。



複雑な生体構成分子などはEIスペクトルでは分子イオンを与えることができない。エフェドリン(図3)で例示

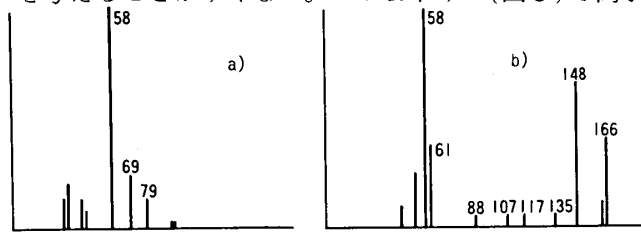
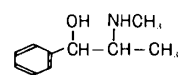


図3 a) エフェドリンのEIスペクトル
b) エフェドリンのCIスペクトル



166 ($\text{QM}^+, M+1$)
148 ($\text{QM}^+ - \text{H}_2\text{O}$)
135 ($\text{QM}^+ - \text{CH}_3\text{NH}_2$)
117 (m/e 135 - H_2O)
107 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{OH}$)
88 ($\text{QM}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$)
58 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NHCH}_3$)

するようにCIイオン化は常に擬分子イオン・ピークを与えるのでEIに比して遙かに分子量の算出が容易であり、かつその切断方式もごく限られるので複雑な構造を有する天然物の構造決定には極めて有用な方法と言える。ガスクロマトグラムと直結したGC-CIマスマスペクトロメトリー、スイッチ一つでイオン源が変えられるEI-CI質量分析計などは既に実用化されているし、高速液体クロマトグラフィとCIマスマスペクトロメトリーの直結方式も報告されている⁶⁾。溶媒に n -ヘキサンのような炭化水素を用いれば同時に反応ガスとしても利用できて好都合である。アルカロイド⁷⁾、アミノ酸⁸⁾ペプチド⁹⁾を始めとし各種化合物のデータも蓄積されつつありたのしみの多い分野である。昨年の有機化合物のマスマスペクトロストリー討論会で漸く国産機種によるCIスペクトルが報告され、国内での研究も益々発展することは間違いないであろう。

文 献

- 1) M. S. B. Munson and F. H. Field, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2621(1966).
- 2) F. H. Field, Accounts Chem. Res., **1**, 42(1967).
- 3) G. P. Arsenault "Biochemical Application of Mass Spectrometry" Ed., Waller, Wiley, New York, 1972 第13章
- 4) F. H. Field, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2672(1970).
- 5) M. S. B. Munson and F. H. Field, ibid., **88**, 4337(1966).
- 6) M. A. Boldain. and F. W. McLafferty, Org. Mass SpecTrom, **1973**, 1111
- 7) H. M. Fales, H. A. Lloyd, G. W. Milne, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1580(1970).
- 8) G. W. A. Milne, T. Axenrod, H. M. Fales, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5170(1970).
- 9) A. A. Kiryushkin, H. M. Fales, T. Axenrod, E. Gilbert, G. W. A. Milne Org. Mass Spectrom., **5**, 19(1971).

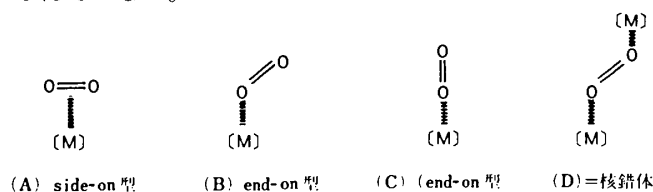
※) 大橋 守, 本誌1966.No. 2, P.678.

酸素担体 (可逆的酸素錯体)

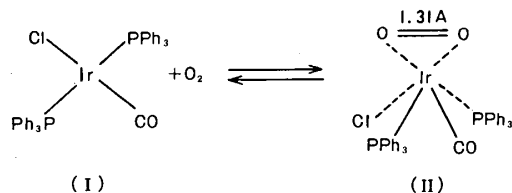
早稲田大学理工学部教授 理学博士 多田 愈

はじめに：酸素は地球の生態系に於て特異な地位を占めている。この理由としては酸素がほとんど全ての元素と化合物を作り、また地球上に最も多量に存在する元素の一つであることが挙げられよう。さらに分子状酸素は種々の点で他の化合物と異なる性質を有しており、物理的性質としてまず挙げられるのが酸素分子の常磁性である。偶数個の電子を有する酸素分子が常磁性を有することは、最高被占準位の分子軌道が縮重しており、この縮重した軌道にスピン平行な2電子が存するためである¹⁾。酸素分子は生物にとって重要な“生命の源”であり、生体中の金属錯体により固定され、酸素分子自身は順次還元されて炭素や水素の酸化物にまで還元され——基質は酸化され、その時生ずるエネルギーが動物の活動源となる。この過程は植物による分子状チッ素の固定と或る意味では似ているが、植物による光合成は大まかに云って酸素固定—呼吸—の逆過程と考えることが出来る。

本稿では有機化学的見地から主として生体反応にも関係深い分子状酸素の金属錯体について解説を試みたい。酸素分子が金属に配位する場合、主として π -軌道を使ったside-on型(A)と n -軌道を使ったend-on型(B)(D)が知られているが、end-on型で直線型(C)のものは知られていない。

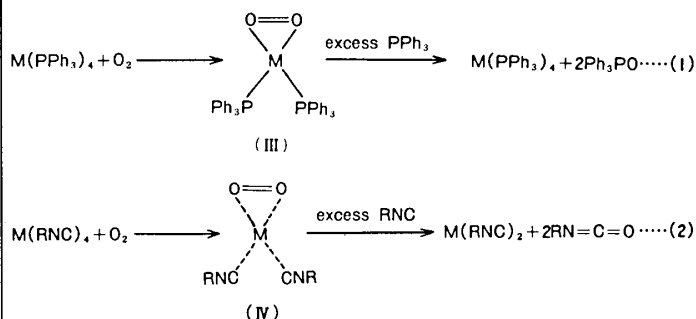


I) side-on型錯体：Vaska錯体(I)²⁾は酸素分子を可逆的に付加するが、その酸素錯体(II)の構造はX線結晶解析から、歪んだ八面体型で酸素はside-on型の配位



をしている³⁾。この錯体の酸素間距離は1.31Åで、中性酸素分子(O₂)の1.207Åよりもスーパーオキシド(O₂⁻)の1.28Åに近く、事実上IIの生成は酸化的付加反応と云うことが出来る。酸素分子が部分的に還元される場合、金属からの電子は酸素分子の反結合性分子軌道に入るので酸素の原子間距離は増大するわけである。

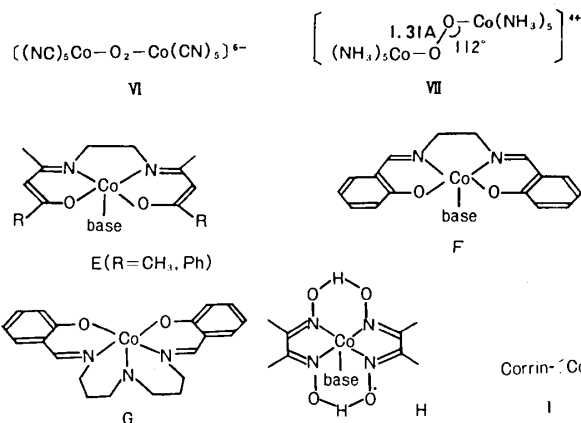
Pt(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₄, Ni(PPh₃)₄, 等のゼロ価金属のホスフィン錯体⁴⁾やNi(RNC)₄, Co(RNC)₄等⁵⁾のイソニトリル錯体に酸素を作用させると酸素錯体III, IVを生ずる(式1, 2)。さらに過剰のリガンドが存在する場合、リガンドの酸化が起る。これは錯体生成により活性化された酸素によるリガンドの酸化であり、金属錯体は触媒の働きをしている。



赤外スペクトルからこれ等の酸素錯体もside-on型とされている。

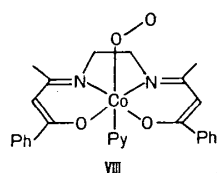
II) コバルト錯体：コバルトシアノ錯体⁶⁾及びコバルトアンミン錯体⁷⁾は各々二核錯体VI, VIIを生成するが、その構造⁸⁾はend-on型錯体(D)で酸素の原子間距離はVIIの場合1.31Åで、やはり電子はコバルトから酸素に移動しており、その意味で酸素分子はかなり還元された状態になっている。コバルト化合物はこの他 Co-acacen(E)

Co-Salen (F), Co-Salpro (G), Cobal oxime (H), Cobalamine (I)

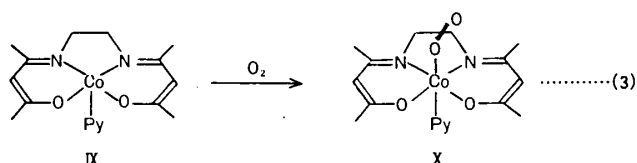


等が酸素分子を可逆的に配位する錯体として知られている^{9,10)}。Cobalamine (I)を除いてこれ等の錯体は条件によりend-on型一核錯体(B)及び二核錯体(D)を生成し、溶

液中では両者間に平衡が存在するCobalamineは一核酸素錯体のみを生成するが、これはcorrin配位子の大きな立体障害によって二つ目のcorrin配位子が酸素に配位出来ないためであろう。一核錯体についてもVIIIの結晶解析が行われており¹¹⁾、酸素の原子間距離は1.25 ÅでVIIのそれに比しかなり短く、還元度が小さいことを示している。



酸素の原子間距離から金属→配位子の電荷移動を考察したが、このことは酸素錯体のESRスペクトルからも示される。すなわち錯体IXに於ては、コバルトの最高被占軌道に1個の不対電子があり、これがコバルト原子核(スピン量子数: $\frac{7}{2}$)とのカップリングで8本に分裂し、そのカップリング定数は80~100 Gaussである。IXは酸素分子を配位して一核錯体Xを生成するが(式3)、XのESRはやはり8重線を示すが、コバルト原子核とのカップリング定数は10 Gaussと約10分の1に減少している¹²⁾。これはコバルト上の不対電子



密度がIXの約10分の1に減少していることを示すもので、Xの生成に際してコバルトから酸素分子への電荷移動をはっきり示している。この様に見てくると、コバルト錯体の酸化還元電位と酸素分子配位能の間には何らかの相関が期待される。事実錯体VIIIの下方塩基配位子を変えた場合、各々の酸化還元電位(ポーログラフ半波電位)と酸素錯体生成の平衡定数の間には図1の様な直線関数が見られ、酸素分子の配位は本来酸化的付加反応の性質を持っていたことを示している。

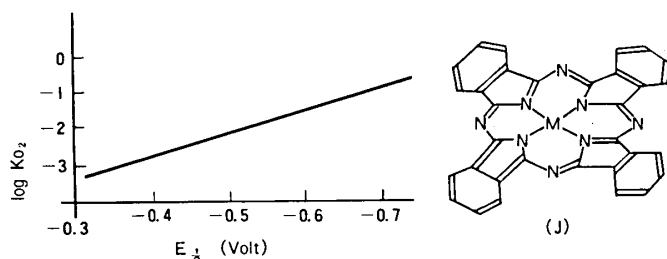
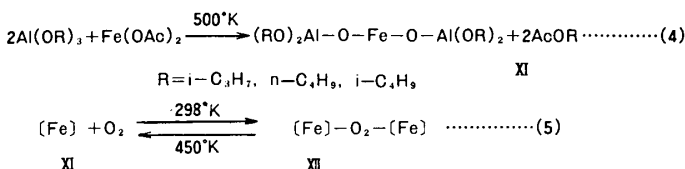


図1

III) 鉄錯体: 酸素分子を配位する鉄錯体としては、生体にとって重要な働きをするヘモグロビンとかミオグロビンがあるが、これらの機能は蛋白の高次構造に大きく依存し、その働きは余りにも複雑である。鉄錯体は一般に酸素によって $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化を受け易く、 Fe^{3+} 錯体は酸素分子を配位しない。この点コバルト錯体とはかなり違った性質を持っている。Co-Salen(F)型の錯体に於て中心金属を Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} と変え

た実験で、酸素を可逆的に配位するのは Co^{2+} だけである¹⁴⁾。一方我々はポルフィリン類似の金属フタロシアニン(J)解媒によるフェノール類の自動酸化を試みたが、Co-Salenとは異り中心金属としては Fe^{2+} のみが有効である¹⁵⁾。この触媒反応は酸素分子が中心金属に配位することにより開始される反応と考えられ、酸素分子を配位する金属イオンの種類は配位子の種類にも依存することを示している。

最近ヘモグロビン類似の可逆的酸素錯体を生成する鉄錯体がいづつか報告されている。まず構造は未詳であるが式4の反応で生成する複核錯体XIは室温で二核酸素錯体XIIを生成し、ジクロロベンゼン中で加熱すると酸素がはずれ、式5の平衡が成立する¹⁶⁾。鉄の他Zn, Co, Mn, MoもXI類似の化合物を与えるが、いずれもXII型の酸素錯



体は生成しない。さきに鉄錯体では Fe^{2+} が酸素で Fe^{3+} に酸化され易いことを記したが、Baldwin等は Fe^{2+} と酸素分子の接近を立体障害でブロックすればこの酸化-完全な電子移動-が妨げるのではないかと云う考えから錯体XIIIを作った。この錯体は低温(-88°C)で可逆的に酸素を配位する¹⁷⁾。XIIIではベンゼン環が鉄を含む分子平面から5 Åもとび出しており(図2)、これが酸素の接近を妨げ、非可逆的 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化を妨げていると説明されている。

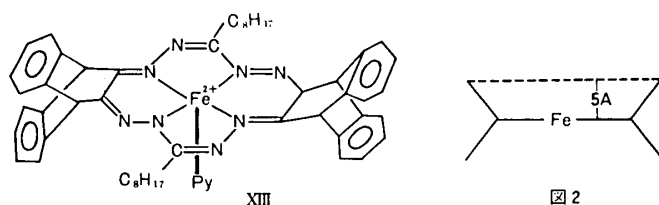
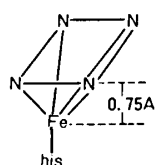


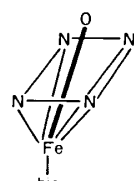
図2

メソテトラフェニルポルフィリンのベンゼン環の自由回転は束縛されている¹⁸⁾。そこでCollman等はベンゼン環のオルト位に置換基を持ったメソテトラフェニルポルフィリン(XIV)を合成し、この錯体の立体的に空いている下方配位子としてイミダゾールを配位させた。このものは室温でも可逆的に酸素を配位する¹⁹⁾。Collmanはこの様な置換基の効果を酸素分子に対する“picket fence”と呼んでいる。

次にヘモグロビンの構造的性質を考察してみると、デオキシヘモグロビン(Fe^{2+})は高スピン状態にあり、 Fe^{2+} はポルフィリンの分子面から下方配位子のヒスチジン側へ0.75 Åも変位している(図3)²⁰⁾。鉄が酸化されたメトヘモグロビンでも高スピン状態では0.4 Åヒスチジン側へ変位している(図3)。これ等はヘム蛋白を構成するヒスチジンが鉄に配位して下方に引張っているためと考え



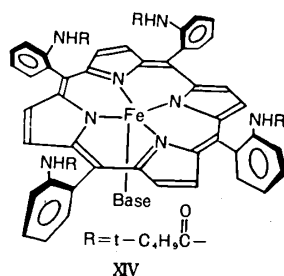
デオキシヘモグロビン



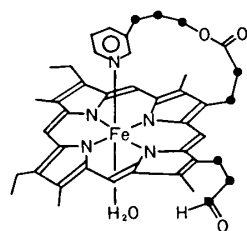
メトヘモグロビン

図3

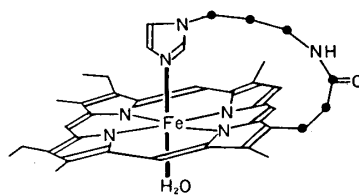
となる。即ち彼等はメソヘム及びピロヘムのプロピオン酸側鎖に各々ピリジン及びイミダゾールを含むグループを結合させて錯体XV, XVIを合成した。これ等はまだ結晶解析は行われていないが、おそらく鉄原子はピリジン側



XIV

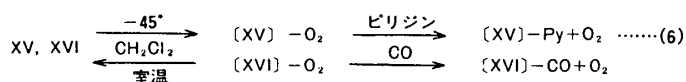


XV



XVI

及びイミダゾール側へかなり偏っているであろう。錯体XV, XVIは -45°C で酸素錯体を形成し、室温では酸素を解離してXV及びXVIを再生する。またこれ等の酸素錯体にピリジンや一酸化炭素を加えると酸素分子はこれ等の配位子におき換えられて遊離する(式6)。



この酸素錯体の生成に関してXII及びXIIIの半量が錯体を生成する酸素圧(P_{+O_2})はXV: 1気圧以上、XVI: 0.2気圧で、後者は鯨のミオグロビンの P_{+O_2} : 0.48気圧(PH8.6, 25°C) とほぼ同様の活性を示す。酸素に対してはXVの配位能はXVIやミオグロビンに比しかなり劣るが、一酸化炭素の配位能はXV(P_{+CO} : 0.2), XVI(P_{+CO} : 0.088), ミオグロビン(0.021) とほぼ同様であり、axial配位子の影響が大きく表われている²²⁾。

おわりに: 以上可逆的に酸素を配位する錯体について解説してきたが、一般に配位には金属から酸素への電荷移動が重要な働きをしており、微妙な点はこの電荷移動の程度が大きすぎても中心金属の非可逆的酸化が起り、酸素担体としての機能を果せない点である。結局酸素分

子以外の五つの配位座を占める配位子の電子的性質、立体要素等が相まって錯体が酸素担体になり得るかどうかを決めていることになる。このような酸素錯体についての研究からヘモグロビンやミオグロビンの有機化学的理解が進んでいる訳であるが、蛋白質の高次構造の生化学的機能を考える時、たとえば人工血液の合成等もまだ道は遠いと云う気がする。

文 献

- 1) C. A. Coulson, "Valence" Oxford Univ Press, London, 1961, P. 104.
- 2) L. Vaska, Science, **140**, 809(1963).
- 3) S. J. Laplaca and J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2581 (1965).
- 4) a) 高橋, 菊頭, 萩原, 日本化学会誌, **87**, 610(1966).
b) G. Wilke, H. Schott, and P. Heimback, Angew Chem **79**, 92(1967).
- 5) S. Qtsuka, A. Nakamura, and Y. Tatsuno, chem. Comm, 836 (1967).
- 6) F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reaction, A Study of Metal Complexes in Solutions," 2nd ed., Interscience, New York, 1967, P. 642.
- 7) J. Simplicio and R. G. Wilkins, J. Am Chem Soc., **91**, 1325 (1969).
- 8) N. G. Vomerberg, Acta Crystallogr., **18**, 449(1965).
- 9) L. H. Vogt, Jr., Chem. Rev., **63**, 269(1962).
- 10) S. K. Madan, J. Chem. Educ., **50**, 670(1973).
- 11) G. A. Rodley and W. T. Raluins on, Nature, **235**, 438(1972).
- 12) B. M. Haffman, D. L. Diemente and F. Bassolo, J. Am. Chem. Soc., **92**, 61(1970).
- 13) M. J. Carter, D. P. Rillema, and F. Bassolo, J. Am. Chem. Soc., **96**, 392(1974).
- 14) L. H. Vogt, Jr., J. G. Wirth, and H. L. Finleiner, J. Org. Chem, **34**, 273(1969).
- 15) M. Tada and T. Katsu, Bull. Chem. Soc, Japan, **45**, 2558(1972).
- 16) T. Quhadi, A. J. Huhert, Ph. Teyssie, and E. G. Derouane, J. Am. Chem. Soc., **95**, 6481(1973).
- 17) J. F. Balduin and J. Huff, ibid, **95**, 5757(1973).
- 18) G. N. LaMar, ibid, **95**, 1662(1973).
- 19) J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbest, J-C, Marcon, and C. A. Reed, ibid, **95**, 7868(1973).
- 20) 杉田, 生物物理, **14**, 27(1974).
- 21) M. F. Perutz, Nature, **228**, 726(1970), **237**, 495(1972).
- 22) C. K. Chang and T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., **95**, 8475(1973).

PYREX® 理化学用硝子

生産体制が整備され、供給体制が整備されました。

CICA 印試薬と一緒にご用命下さい。

生物学の諸法則〔I〕

山形大学理学部 理学博士 中 沢 信 午
生物学教室教授

一般に事物のあいだの不変の関係を法則とよんでいる。法則には人間の意志によって設けた規範法則と、人間の意志と無関係に自然界にみられる自然法則とがあることはいうまでもない。規範法則は、たとえば大学の学則のように、これを破ることもできるし、変えることもできる。しかし自然法則については、たとえば熱力学第1法則のように、これを破ることは不可能であり、変えることはできない。といっても、自然法則も最終的な基本法則以外は、ある条件下でのみ成立するものであるから、その条件をはずしてしまえば大変革がくる。そして、生物学の諸法則については、特にその点がはなはだしい。つまり例外が多くあるという点で生物学の法則は特色をもっている。

たとえば有名なメンデルの法則はどうだろう。赤花の系統と白花のそれとを交雑して雑種をつくる。といった単純な場合は大体は法則にしたがう。しかしこれも遺伝子が染色体に存在するかぎりのことである。現実には染色体には存在しない遺伝子もあり、また花色は発色団物質と酸化酵素や水素イオン濃度の相互作用の結果であるから、単純にメンデルの法則通りにはいかない。その他にも多くの例外がある。

それというのも、生物体が多く物質の混合系で、しかもそれら物質そのものが2次的、3次的な形態をなして存在し、複雑な体制をつくっているからである。それにしても、生物学にはやはり独自の法則があり、それらは未来の生命像建設に足場をあたえてくれるであろう。これから一つ一つの生物学の諸法則をひろってみる。

1. 生物発生法則(Biogenetic law)

“個体発生は系統発生をくりかえす”

これは19世紀ドイツの学者 Ernst Haeckel (1834~1919) が打ち立てた有名な法則である。個体発生 (ontogenesis) とは生物の1個体が1細胞から形態形成しながら成体になるまでの経過であり、これに対して系統発生 (phylogenesis) とはその生物が祖先から現代にいたるまで進化してきた長年月の経過である。この法則のそもそもの出発は、やや先輩にあたる動物学者 Fritz Muller (1821~1897) が1864年に書いた「ダーウィン論」¹⁾の中で個体発生の研究が進化の究明に重要なことを力説したのにはじまる。かれの言葉は“種々の物物についても胚や発育段階の初期においては、より一般的な共通形態をもち、若ければ若いほど一般型を示している”というのであった。Haeckel はこれを一步進めて名著「一般形態学」²⁾の中で次のようにのべている。

“……uns zeigt, dass die Ontogenie weiter nichts ist eine kurze Recapitulation der Phylogenie.”

これがそのまま生物発生法則とよばれるにいたったのである。この法則は当時の一大センセーションで、また以後の進化、系統、分類などに関する主要な考え方となって今日におよんでいる。

なるほどこの法則に立って生物界を見わたすと、個体発生の中にはその生物の系統発生の長い歴史が、くりかえされているように見える。たとえばどの動物も個体発生の最初には1つの卵細胞である。大昔地球上にはじめて生じた生物も、おそらく1個の細胞であったにちがいない。つづいて、たとえば脊椎動物では、卵が2個→4個→8個と分裂して、ついには多くの細胞からなる胞胚とよぶ球形体となる。さらにその胞胚の一部に陥入がおこり、全体として袋状の形をした囊胚になる。それから神経系が分化し、しだいに複雑なオタマジャクシのような形の尾芽胚になる。ここまではどの脊椎動物も似たコースをたどる。それからの個体発生は哺乳類、魚類、両生類、鳥類など、それぞれ別のコースに分かれる。この経過はいかにも個体発生の上に祖先からの進化のあと、すなわち系統発生がくり返し現われているように感じられる。

植物についても例がある。地中海地方に自生するアカシアは葉が単葉だが、種子から発芽してまもない幼植物では本葉が羽状複葉である。やがて発育するにつれて、単葉が生じてくる。この現象は昔この植物が羽状複葉で、進化するにつれて単葉化したらしいその順序を、幼植物の発育という個体発生の中にくりかえしているように見える。

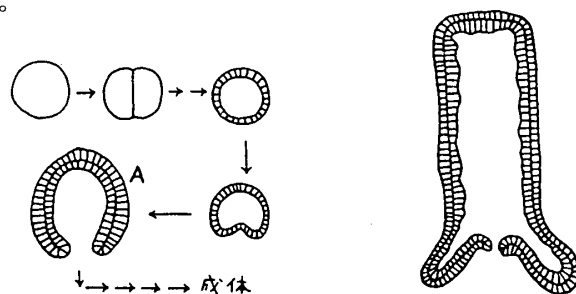


図1 左は高等動物一般の初期個体発生と、その一段階としての囊胚(A)。右はAに相等すると考えられる。現存動物のヒドラの体の縦断面。

Haeckel はこの考え方に立って、すべての後生動物に共通の祖先と思われる囊胚形の体制をもった動物が現存するはずだとして、それをガストrea (Gastrea) とよび、それを探し求めた。その結果現存動物としては淡水産のヒドラ (Hydra) がそれに相当するとみとめた。³⁾ ヒ

ドラは腔腸動物の一種で、体は内外2層の細胞からなり、高等動物の個体発生の囊胚期とおなじ体制をもつのである、という。今日においてもこの点については正しいであろう。しかしヒドラもまた進化して現代に到達したのだから、ヒドラが高等動物の祖先と断定してはいけない。もちろん Haeckel もそれは承知していた。祖先型に相当する体制をもったものとしてヒドラがあるというにすぎない。しかしこれも一つの想像である。この法則の成立にあたっては、まず系統発生の過程が明らかとなり、一方では個体発生が解明され、両者を比較した結果として打ち立てられたのではなかった。

しかしながら、私たちはいろいろの局面でこの法則が適用されるような現象を見ることがある。たとえば、原始時代にはおそらく言語が未発達で、単純なさけび声しか用いられなかったであろう。それが進化とともに発達して、今日では複雑な言葉がしゃべられている。これは私の想像による言語の系統発生である。一方、生まれたての乳児は言語を知らず、さけび声を発するにすぎない。ところが発育とともに簡単な名詞からはじまって、しだいに言語を構成し、青年期にはもはや複雑な言葉を話すことになる。これは言語の個体発生である。そして、個体発生は系統発生をくりかえしていると思われるのである。

知識の発達についても同様である。小学校低学年ではごく簡単なことが教えられる。高学年になるにつれて次第に高級な知識が学ばれ、高校、大学と進むにつれて高等数学や量子力学まで教えられる。この知識の個体発生は、やはり古代から現代に至るその系統発生をくりかえしているといつてよかろう。

Haeckel もおそらく、そうした知識の発達や言語の複雑についてのくりかえしを知っていたであろう。それからの類推として生物発生の法則に気づいたのが順序として当然のようである。ただ今日の生物学では、まだまだ、この法則が確実のものとして認められているわけではない。

2. 倍数性の法則(polyploidism)

“近縁の生物同士のあいだでは、染色体数が、ある基本数を単位として、その簡単な整数倍をなしていることがある。”これが倍数性の法則である。

倍数性の研究は1880年代に Boveri がウマの回虫の染色体を調査したのにはじまる。しかし実際に法則性が明らかになったのは1920年デンマークの植物学者 Täckholm のバラ属(*Rosa*)の研究⁴⁾およびその翌年東北大学の田原正人によるキク属(*Chrysanthemum*)の研究⁵⁾によるものである。バラ属の染色体数は基本数が7で、体細胞では14, 28, 42, 56などの染色体数をもつものがある。またキク属では基本数=9で、

ハマギク	18	シマカンギク	36
リュウノウギク	18	ノジギク	54
ムシヨケギク	18	シオギク	72
アブラギク	18	イソギク	90
フランスギク	36	コハマギク	90

である。また動物においては塩水湖に生育する甲殻類ブライン・シュリンプ(*Artemia*)では正常な場合に体細胞染色体は42本あるが、単為生殖する種類では84, 168 などとなっている。チョウの一種 *Solenobia* では62, 124 などの染色体数をもっている。

染色体数が基本数の何倍であるかにしたがって1倍=haploid, 2倍=diploid, 3倍=triploid, 4倍=tetraploid, 5倍=pentaploid, n倍=polyploid のようによばれている。上にかかげたキク属についてみると、リュウノウギク、ハマギク、ムシヨケギク、アブラギクなどはいずれもdiploidである。したがって染色体数が同一ならば種も同一ということはない。染色体上に存在する遺伝子と、その配列状態によって種も異なるのである。しかし一面においては、染色体数が異なれば種類も異なる場合があり、アブラギクとフランスギクの差異はこれに属する。したがって、もし人為的に染色体数を変えることができれば、人為的に別の種が作られるかもしれない。こういう意図のもとに、染色体を人工的に倍加させようとする実験がいろいろ行なわれた。温度処理、薬品処理、放射線照射などがこころみられ、いずれも多少は有効であったが、それほど見るべき成果は上がらなかった。ところが1936年になって、アメリカで Blakeslee and Avery の両研究者がコルヒチン(colchicine)処理によって染色体の倍加に成功し、一気に研究とその応用が進展した⁶⁾。

コルヒチンはヨーロッパに自生するイヌサフランの種子から抽出されたアルカロイドで、古くから神経痛やリウマチの特効薬として用いられていた。毒性が高く、体重450gのモルモットに対しては30mgが致死量である。細胞学的には、コルヒチンはタンパク質分子の配列を乱す点に主作用がある。したがってコルヒチンによって細胞核分裂の時に出現する紡錘糸が破壊され、分裂が阻害される。しかし染色体の分裂は別のメカニズムによるからコルヒチンでは阻害されず、結果として染色体が分裂しても核分裂がおこらない。したがって染色体数は核内で2倍、4倍、8倍などに増加す。これは人為的な倍数化で、主として植物において多くの例がある。この方法によって種の合成、系統進化、突然変異などの研究が進み、またこうして変わった品種を作り出し、品種改良の技術が進展したというべきであろう。

文 献

- 1) Fr. Müller: Für Darwin. Leipzig, W. Engelmann (1864).
- 2) E. Haeckel: Generelle Morphologie der Organismen. I. Berlin. Gg. Reiner (1866). S. 7.
- 3): Nature und Mensch. Reclam, s. 89 (1912).
- 4) G. Täckholm: Sv. Bot. Tidskr. 14, 300 (1920).
- 5) M. Tahara: J. Coll. Sci. Tokyo Imp. Univ. 43, 50 (1921).
- 6) A. F. Blakeslee and A. Avery: J. Heredity 28, 255 (1937).

ミネラルの栄養生化学〔2〕

硝酸塩・亜硝酸塩・マグネシウム・硅酸・モリブデン

星薬科大学前教授 薬学博士 涌井 袈裟 参

MeintzerおよびSteenbockらは、ラットでの試験ではマグネシウムの炭酸塩、リン酸塩、フィチン塩などによるマグネシウムの吸収の相違については、確実な区別は見いだせなかったという。非常に大量のフィチンを与えるとマグネシウムの吸収はたやすく悪化する。反対にマグネシウムの投与は、リン酸塩の吸収フィチンの分解には全く影響しない。

ビタミンDはマグネシウムの吸収には非常によいが、しかし尿中マグネシウムの排泄は上昇し、マグネシウムの平衡はよくなく返って最悪となる。

実際に大きな意義をもつのは、ウシにおいてマグネシウムの欠乏状態によって、しばしば牧草テタニーといわれるものが現われる。その主な症状はテタニー性ケレレンで、この牧草テタニーは春にのみ現われる。これは春の季節には、牧草は急速に成長したために、たまたま、マグネシウムの含量が普通の時の牧草より低下し、一方普通のものより高度のタンパク質を含むによる。牧草テタニーは牧草のみで飼育すると現われる。それは無機性の $N[(NH_4)_2SO_4]$ による肥料で飼育した結果であろう。これは恐らく牧草によるマグネシウムの摂取が低下するためと考えられる。アンモニウム塩はマグネシウムと難溶性のリン酸アンモンマグネシウム $MgNH_4PO_4$ を形成し、ためにウシなどは Mg^{++} としての吸収または、利用が少なくなるによるからである。牧草テタニーは正常な飼料の場合でも、炭酸アンモンの大量投与によっても出現する。

マグネシウム欠乏現象は、さらに牛乳のみで動物を飼育した場合でも生起する。その生なる症状は異常過敏症とテタニー性けいれんである。これは血中のマグネシウム含量限度が、正常値の $\frac{1}{2}$ に低下した時に起る。この際カルシウムに対するリン酸の血中の値は変化しない。同様にまた柔軟組織中のイオンの濃度にも変化しない。骨中のマグネシウムの含量は著しく低下する。反対に牧草テタニーではカルシウムの含量は、相応の増加を示す。

細胞代謝時におけるマグネシウムの中心的位置は、次のことによってもわかる。それは重いマグネシウム欠乏の際は、急速に生活をおびやかす欠損症状を誘起する。

ラットでは成長の遅延、もしくは体重の減少、血管拡張、異常興奮、悪疫質およびちくでき性緊張性けいれんなどを、試験動物に観察される。

さらにラットでのマグネシウム欠乏症状の観察では充血、皮膚の出血、脱毛ならびに腎作用の障害などがみられ、また組織学的には小脳のプルキンイヤー細胞(Purkinjezellen)の変化、さらに腎機能の変化、門歯の石灰化の異状などを認める。

イヌはマグネシウム欠乏によって、ラットと同様な症状を現わす。すなわち体温の異常降下、血管拡張、異常

興奮、けいれん、そのほかラットで物質代謝の障害が目だつ。

Wenerおよびその共同研究者らは循環系の異常について言及し、重症マグネシウム欠乏症では、イヌは速かに血中マグネシウム含量の低下をきたし、正常時約2.5mg%のものが0.5~0.9mg%となる。これは推察するに、恐らくテタニー性症状が因果的關係で生起するのであろう。さらに血液化学的变化では、血中コレステリン鏡の増加、中性脂肪フラクションの低下などがみられる。血中カルシウムとリンとの濃度の影響はよくわかっていない。

マグネシウム欠乏と同様な症状はウサギにも発現する。異常興奮およびけいれんは、マグネシウムのおもな誘導的な現象である。

ニワトリにおいてマグネシウム欠乏のおもな発育障害である。その他筋肉緊張、悪疫質、けいれんおよび歯の縮少、筋運動調節障害、小脑中のプルキンイヤー細胞の変化などである。マグネシウムの少ない餌や、弗素のゆたかな飼料の場合は、ニワトリの場合は、ニワトリの骨中のクエン酸の含量は少なくなる。

マグネシウム欠乏症はまた、タンパク質の豊かな食飼をとる際にも強化される。また強度のカルシウムを与えても、マグネシウム欠乏は強化される。

ヒトではマグネシウム含量が、血中の正常標準2mEq/lから0.5mEq/lの値に低下した時に、マグネシウム欠乏症が観察される。それは筋肉しんせん、舞踏症、時間的けいれん、うわごと症、飢餓状態、慢性アルコール中毒、糖尿病の昏睡などで、その他多量の出血の際に、マグネシウムを含まない注入溶液のみを使用した際にも、マグネシウム欠乏症は起る。ヒトのマグネシウム欠乏テタニーは、その症状は低カルシウム血症と区別できない。そのような時には最初に、化学的方法によって診断する。

ヒトのマグネシウム必要量は、またはつきりわかっていないが、1日260~295mgをとると平衡するといわれている。この程度の量の摂取により糞中に $153.5 \pm 3.8mg$ 、尿中に $96.2 \pm 3.2mg$ のマグネシウムを排泄する。

大量の汗を出した時には、汗中の全排泄量の25%のマグネシウムを排泄することになる。多量のカルシウムを与えると、マグネシウムの平衡はやや陽性となる。尿中に排泄するマグネシウムの量は、1日平均0.15g Mg^{++} の濃度は尿1l中8mEq(9.7mg%)といわれている。

普通の栄養の際には、マグネシウムの摂取量は、1日0.3~0.5gである。子供のマグネシウム必要量は、体重1kg当たり11.8~14.5mgが最適といわれる。

成長ラット、イヌのマグネシウム必要量は、200~300ppmで乾燥飼料として与える。成長動物では大体100~150ppm、カルシウムをとる時には多少低下し、寒冷時はさらに少なくなる。カルシウムのとりかたが少ない時には、

過量のマグネシウムの投与は障害をおこす。

Wolfgang Wirthによれば、血中には正常時 $2.5\text{mg}/100\text{ml}$ のマグネシウムを含み、Blutspiegel $9\sim10\text{mg}/100\text{ml}$ では軽い麻酔に入り、 $20\text{mg}/100\text{ml}$ で反射性のない麻酔を続ける。

治療には硫酸マグネシウムを使用する。大量を与えると下剤となり、末梢および中枢のマヒを起す。塩または濃厚溶液は、腸粘膜の刺激により吸収が助成されると考えられる。

約 50g の投与で致死的に働く。経口的に与えた量の 40% までは吸収される。マグネシウムは腎から排泄される。量により小児の成長を害する。

Hans Bentzによると MgCl_2 の致死量は、ラッテで静注/ $76\text{mg}/\text{kg}$ 、腹腔内で $225\text{mg}/\text{kg}$ 、皮下で $900\text{mg}/\text{kg}$ といわれる。経口投与の臨床所見としては、吸収後の焦慮感、運動圧迫感、牙関緊張などの後呼吸マヒにより死に至る。

モリブデン

多くのフラビン酵素（キサンチンオキシダーゼ、アルデヒドオキシダーゼなど）はモリブデンを含んでいることが確認されている。モリブデンは生命に必要な元素であり、たとえばラッテでは、飼料中 $40\mu\text{g}$ のモリブデンの含有を必要とし、これがキサンチンオキシダーゼの生合成に最適の必要量といわれる。

各種動物は1日 $0.2\sim0.3\mu\text{g}$ のモリブデンの摂取により必要量を充たす。ヒツジのモリブデン必要量は、飼料中 0.01ppm 以下であり、ヒトのモリブデン必要量はまだはっきりわかっていない。マウスの肝中には乾燥中 $3.0\sim20\text{ppm}$ のモリブデンを含む。

実際のモリブデン欠乏症は、ウォルフラム酸塩の飼料のやり過ぎにより起こる。モリブデン欠乏ラッテの肝ホモジネートは、メタノールをホルムアルデヒドに酸化するのを減少させる性能をもっている。肝中のキサンチンオキシダーゼの活性は、モリブデンの欠乏で強く低下する。

モリブデンの投与は、吸収および保持とも弗化物が一番よい。高度のモリブデンを含む飼料の投与は毒性を現わす。ラッテではすでに 250ppm のモリブデン塩の投与により、成長の障害と低下を起こす。肝に多くのモリブデンを貯蔵すると、肝のキサンチンオキシダーゼの活性は低下し、肝ホモジネートは最少限度の酸素の提供を行うに過ぎない。この肝の状態はラッテにあって、仔ウシにはみられない。

飼料に 0.3% のメチオニンを加えると、高度のモリブデンを与えても、その毒性作用は減弱され、またスルファートの授与も同様の作用を現わす。

イギリス、カリフォルニア、ニュージランドなどの多くの地方では、地中に比較的多くのモリブデンを含んでいる。この地方では家畜がモリブデン中毒症状を起して、その症状が重い時には、悪疫性の下痢を起こす。この地方の牧草には、乾燥物中 $20\sim100\mu\text{g}/\text{g}$ のモリブデンを含んでいる。症状の重さはモリブデンの含量と平衡している。モリブデンの毒性作用については、モリブデンと銅との代謝作用についての研究で、その関係は確認されている。それは資料中に多量のモリブデンを与えると、肝中の銅は低下し、また他の器管中の銅も減少するのを認

められる。ラッテでは、 $500\text{mg}\%$ のモリブデンを飼料中に入れると、動物は1週間で死す。飼料中 $8\sim14\text{mg}\%$ のモリブデンを入れると、成長は阻害され、不妊症を観察する。

モリブデンの毒性作用は、銅の添加により予防失効される。飼料中の銅の作用が $2\text{mg}\%$ では、 $40\text{mg}\%$ のモリブデンの作用を無害にする。他の金属では銅程の効果はない。モリブデンの入った飼料を過剰投与すると（飼料中 1% ）ウサギにも重篤な症状が観察される。

動物はそれにより食意欠乏、体重低下、脱毛症、皮膚病、貧血症などをおこし急速に死んでゆく。これらは銅の添加により、モリブデンの毒性は減殺される。飼料中 0.02% のモリブデンは 0.02% の銅の添加により、無毒性となる。ニワトリでは銅の添加により、モリブデンによる成長阻害は、いくらか毒性が減殺される。ラッテではZnと、モリブデンのコンビではモリブデン単独より発育を強く阻害する。ウシおよびブタでのモリブデン中毒の場合は、骨の鬆疎症を観察する。

それはモリブデンにより、アルカリ性ホスファターゼが強く低下するのと、関連性があるといわれる。モリブデンの作用とアルカリ性ホスファターゼの関連性については、ラッテにおいてもまた同様の所見であるという。それは飼料による肝中のモリブデンの毒性が、酵素に対してさらに強く働くからであるといわれる。

^{99}Mo の助力による研究で、排泄器管である肝・腎中にモリブデンが著しく豊富になることがあきらかになった。また内分泌腺（甲状腺も含む）も比較的多くのモリブデンを吸収する。しかし脳・脂肪組織中には、モリブデンは貯えられていない。48時間の後にはこの元素(^{99}Mo)は肝・腎・甲状腺以外のすべての器管中につり合いのとれた状態で、かなり分布されている。銅の添加はモリブデンの分布には全く影響しない。

参 考

モリブデンは、硫化物またはモリブデン酸塩として自然界に存在する銀白色の金属で、融点 262°C 、比重 10.2 、空気・非酸化性酸には非重に安定であるが、酸化性酸には強くおかされる。酸化モリブデン MoO_3 、弗化モリブデン MoF_6 、モリブデン酸塩は広く工業用に応用される。

Nuclepore®

G. Eが開発した原子炉利用の画期的なメンブレンフィルターをご利用下さい。

工場排水のS. S試験に！

化学分析に！

純水の製造に！

いつでも、どこへでもお届け出来るよう豊富な在庫をもってご用命をお待ちしております。

資料ご請求下さい。

有機合成における微生物の利用(7)

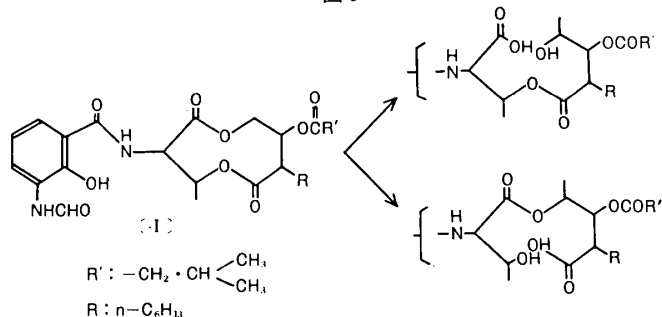
理学博士 黒沢雄一郎

(7) Antimycin Aの変換⁽¹³⁾

Antimycin [I]は, *Strep. olivochromogenus*, *Strept. blastomyceticus* などの培養液または菌体から得られ, A₁, A₂, A₃, A₄などが分離されている。植物病原カビに有効であるが, 毒性も強い。*Aspergillus ochraceus* による変換を行なった結果, ラクトン環がlactonaseによって開環し, acidが得られた。

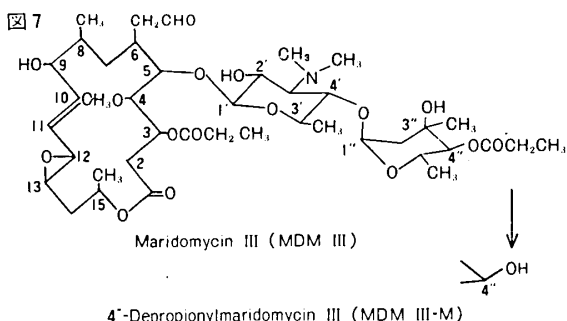
変換化合物の抗菌活性は, [I]と比較して, 著しく低下した。(図6)

図6



(8) マクロライド抗生物質の変換⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

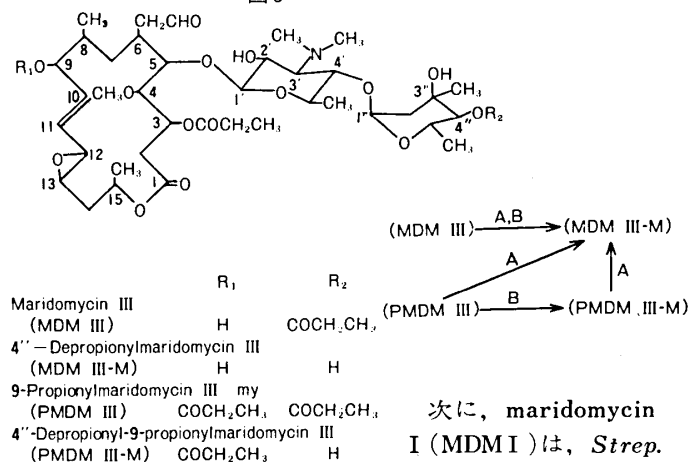
マクロライド抗生物質maridomycin III (MDM III)が, *Bacillus megaterium*によって, 4"-depropionylmaridomycin III (MDM III-M)に脱アチル化される。このエステラーゼ活性は, 本菌以外にも*Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Sporosarcina*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Arthrobacter*, *Mycobacterium*にも存在している。しかし*Bacillus megaterium*が最も活性が強く, 100gの(MDM III)から92gの(MDM III-M)が得られた。



また, (MDM III)は, *Strep. pristinaespiralis* [A], *Strep. olivaceus* [B]によっても脱アチル化され, (MDM III-M)が得られた。次に, 9-propionylmaridomycin III (PMDM III)を出発原料にすると, 菌株[A]では, (MDM

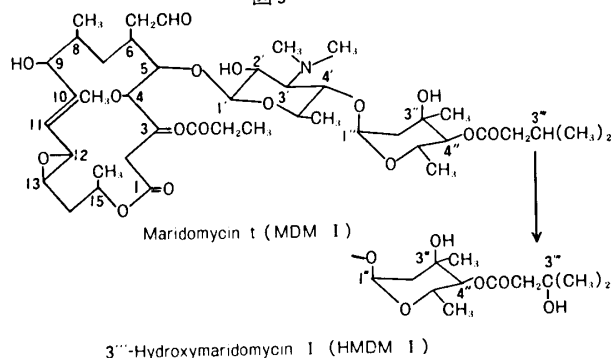
III-M)が, 菌株[B]では, 4"-depropionyl-9-propionylmaridomycin III (PMDM III-M)の生成が認められた。(図8)

図8



次に, maridomycin I (MDMI)は, *Strep. olivaceus*によって, 4"-hydroxymaridomycin I (HMDMI)に変換された。(収量50%)。構造の確認は, NMR, mass, methanolysis, alkaline hydrolysisなどによった。水酸化された変換化合物の抗菌活性は, (MDMI)の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{5}$ に低下したが, in vivoでは(MDMI)と同程度の強い効果を示した。(図9)

図9



また, maridomycinに構造の類似しているjosamycin (JM)も本菌によって, 同様に3''-hydroxyjosamycin (HJM)に変換されたが, 抗菌活性も $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{4}$ に低下された。(表1)

次に, *Nocardia*は(MDM III), (PMDM III), (JM)の18位のアルデヒド基を還元して, 18-dihydro化合物に変換した。抗菌活性が $\frac{1}{50}$ に低下したことから, アルデヒド基

Antimicrobial activity

Test organism	MIC (µg/ml)					
	MMI I	HMMI I	MMI I-M	JMI	HJM	JM-M
<i>Staphylococcus aureus</i> F1A 209 P ⁺	1	5	20	1	2	10
<i>S. aureus</i> Terajima	1	5	20	0.5	2	20
<i>S. aureus</i> No. 87 *	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>S. aureus</i> OF-R *	100	>100	>100	50	>100	>100
<i>Micrococcus flavus</i> IFO 3242	0.2	0.5	0.5	0.1	0.2	2
<i>Sarcina lutea</i> PCI 1001	0.1	0.1	1	0.05	0.1	1
<i>Bacillus subtilis</i> PCI 219 <i>i</i>	0.2	0.5	5	0.5	1	5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IFO 3080	>100	>100	>100	100	>100	>100
<i>Escherichia coli</i> NIHJ	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Proteus vulgaris</i> IFO 3045	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Mycobacterium</i> sp. ATCC 607	20	100	>100	50	100	>100

MDM I-M : 4'-deisovalerylmaridomycin I
JM-M : 4'-deisovaleryliosamycin

(MDM III) $\longrightarrow$ (MDM III-M) $\longrightarrow$ (18-dihydro-MDM III-M)
 $\searrow$ $\longrightarrow$ (18-dihydro-MDM III) $\uparrow$

1. アセチル化

2. 燐酸化
4. 環(ラクトン環)の開裂
5. 水酸化
6. S-オキシド化
7. 還元($-\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$)

終わりに、本稿を発表する機会を与えられた稲垣清二郎先生に、感謝の意を表する。

- 13) K. Singh et al: J. Antibiotics 24, 704(1971).
- 14) K. Nakahama et al: " 27, 425(1974).
- 15) K. Nakahama et al: " 27, 487(1974).
- 16) K. Nakahama et al: " 27, 433(1974).
- 17) 中浜, 貴志, 五十嵐: 昭和49年度日本農芸化学会大会
講演要旨集, 頁427
- 18) 柴田, 上田, 内藤, 森, 前之園: " "
" , 頁428

α -アミラーゼ	リパーゼ	フィシン
β -アミラーゼ	セルラーゼ	パパイン
グルコアミラーゼ	カタラーゼ	トリプシン
プルランナーゼ	グルコースオキシダーゼ	α -キモトリプシン
アルカリ性プロテアーゼ	パーオキシダーゼ	グルコースイソメラーゼ
中性プロテアーゼ	リゾチーム	ウレアーゼ
酸性プロテアーゼ	プロメライン	グルコース定量用試薬
		ウリカーゼ

発売元 関東化学株式会社
製造元 長瀬産業株式会社

犯罪とにの分析〔1〕

科学警察研究所 医学博士 丹羽 口 徹 吉
法科学第1部長

はしがき

行くえをくらましている逃亡中の被疑者の捜査や、被疑者に関係のある物品の選別には警察犬が使用されていることが知られている。最近、排出ガスなど、いわゆる公害の臭気にさまたげられ、特に都会地や工業地帯では警察犬の使用が困難になったのではないかと言われているが、なお世界で広く犯罪捜査の面で活躍し、さまざまな成果をあげている。犬の嗅覚は人間にくらべ、非常に鋭敏であることが実験的に知られており、物によっては1000倍から1億倍も敏感に感じとることができると言われている。従って今後とも、いろいろな面で警察犬の活躍が期待されている。

一方、近年に至り、極めて微量の成分分析法が問題視され、この要求に合致した多種多様の分析機器が開発されるようになり、においの成分についても化学的な研究が急速に進められてきた。このような状態を背景としてにおいを利用する犯罪捜査の面においても、従来もっぱら犬の嗅覚にたよっていた分野に科学的な手法を取り入れようとする試みが国の内外で検討されるようになってきた。

化学感覚

さて、われわれの生活において感覚と言え、いわゆる五感、すなわち視覚、聴覚、味覚、嗅覚、触覚（皮膚感覚）が思い浮かぶが、これらの中で、視覚、聴覚の刺激のもととはそれぞれ光であり、音である。また、触覚は痛、熱、冷などに基因するものであって、これらはいずれも刺激のもととなるものの性質や量を客観的に測定することが可能であり、従って記録し、再現することも容易に可能である。これに対して味覚は、ある特別の物質の分子が舌の味蕾の中感覚細胞（味細胞）を刺激しておこるものであり、嗅覚は化学物質の分子が空中にただよって鼻粘膜に接触し、そこにある感覚細胞を刺激しておこる感覚と考えられている。従って、味覚も嗅覚も何らかの化学物質が刺激のもととなり、しかもその性質や量を客観的に定めることができないと言う共通点をもっている。両者を一括して **Chemical Sense** 化学感覚と称せられている。人が、味やにおいを感じた場合、それが総てであって、味やにおいを記録する手段もなく、従ってそれらを厳密に再現することもできない状態にある。実際、今日でもにおい成分の分析には、よく訓練された測定者が、それぞれの嗅覚によって判別する官能試験が行なわれていることが多い。そして、嗅覚細胞の解剖学的構造は逐次、微細な点まで明らかにされてきたがにおいのもととなるある特別な化学物質の分子がどのような仕組で細胞に刺激を与えているのかは、波動説、振

動説、輻射説などいろいろな、少しずつ違った形の仮説がとなえられ説明されており、今日でも定説となるものはないようである。

においの特長

実際問題としてにおいと感覚について、その特長を具体的に考えてみることにする。

まず、においを発する化学物質の濃度と、においの強さ、言いかえれば嗅覚刺激量との間には特異な関係があり、**Weber-Fechner**は仮説的法則を提案した。

$$S = K \log X$$

S：嗅覚刺激量、

K：においを発する化学物質に固有な定数、

X：においを発する化学物質の濃度。

また、**Stevens**はいわゆるインシスタントの現象をもつ物質——例えばバニリンのように閾値は低いが、その濃度を 10^3 倍位にあげてもにおいの強さは余り上昇しないような物質——の例もあるので、次の式で表わした。

$$S = K \sqrt{X}$$

いずれにしても、においを発する物質の濃度が大きく増減しても、嗅覚の刺激量は緩和されたものとなってくることが示されている。しかしながら、不快感をもたらす悪臭も、その物質の濃度がうすくなると不快の感情はおこらなくなり、むしろ快的なにおいと感じずることもある。逆に快的なにおいでも濃度がある程度以上になると不快感をおこさせるものもある。つまり嗅覚に関しては、においを発する物質の濃度によってにおいの質が変化することもあり、物質濃度と嗅覚刺激量との関係は複雑である。

次に、嗅覚の面から考えてみると、疲労の現象がある。長く同じにおいをかいでいると一時的ではあるが、そのにおいを感じなくなったり、刺激量が小さくなったりすることはよく経験することである。しかし、この場合ある種のおいに対して疲労していても、違う種類のおいに対してはほとんど平常通りであって選択的に疲労がおこることが知られている。官能試験にたずさわる人々は、嗅覚の精度を保持するため疲労に関してなみなみならぬ注意が払われている。

また、嗅覚には個人差が大きいことが特長である。いわゆる鼻に強いと言われる人でも、得手、不得手のにおいがある場合が多い。さらに、ある特定のにおいだけを感じない人もいる。嗅盲あるいは嗅弱と呼ばれる人々である。例えば青酸のにおいを感じない人は、男性で約18%、女性では約5%と言われている。最近の研究によれば、この青酸の嗅盲は遺伝的なものであらうとされてい

る。年齢、性別によっても嗅覚の鋭敏度は異なるとされている。年齢的には25~34才が最も鋭敏で、性別では女性の方が鋭敏であると言うのが通説になっている。その他、身体の状態によっても鋭敏度は大きく変化する。

においの種類

においを発する化合物は40万とも50万とも言われているが、においの種類としてはどのように分類されるのだろうか。同じ化学感覚でも味の場合は四基本味が定説となっているが、においの場合は古くから多くの人がいろいろな分類を試みている。

例えば、

Zwaardemaker (1895)は選択的疲労の現象を利用して9種、Henning(1915)は6種、加幅(1942)は8種、Amoore (1962)は7種に分類している。この中でHenningは、三角柱の各頂点に、花臭、腐敗臭、果実臭、薬味臭、焦臭、樹脂臭の6種を配し、各種のにおいは三角柱表面上の一点で表現されると述べている。加幅はこれを立方体として酢臭、腥臭を余分の頂点に配し、相反する感じのにおいを向き合った対角線の両端において日本人向きのものを考案している。このように何種類かの基本的なにおいを想定しておいて、種々のにおいを対応させて表現する方法の他に、限られた一つの尺度、例えば快適度によって各種のにおいを評価し、多変量解析法によって分析し分類する方法についても検討されている。しかしながら、今日ではなお、先述したとおりにおいの完全な分類に基づく表現法、記録法はないので、厳密な再現性を期待することはできない。従って犯罪に関連するにおいの研究においても、現時点ではにおいを発している微量成分を何らかの方法によって分析し、その結果をもとにしてにおいを表現し、記録することが最良の手段と考えられる。

犯罪に関連するにおいの研究の特長

いうまでもなく、今日では客観的な、科学的なうらづけがなくては犯罪事件を完全に解決することはできない。その時代における最も信頼できる高度な科学的手法を用いて証拠物件を究明し、犯罪の事実を立証しなければならない。においの成分分析に関してもこの基本的な理念は、勿論かわることはない。

さて、一般的には古くから天然物の香気成分、食品関係におけるフレーバー、香料料としての香料成分、また最近では公害に関する悪臭成分の研究などは非常に広く検討されており、これらを総合してにおいの科学としてOlfactronicsと称する部門が体系化されつつある。このように、においを発する物質についてはあらゆる分野で研究されているが、犯罪に関連するにおいの研究は独特の面があり、技術的にもむづかしい問題が山積されている。

その第1点は、においを発する成分を多量に得られないことである。例えば、犯罪現場に遺留された犯人に関係ある物にしみついているにおいの成分と、被疑者自体から発しているにおい成分との異同識別が問題となることがある。このような場合、天然物や食品、香料関係

などのように、においを発する原試料を多く集めることは期待できない。また、においを発する成分の濃度がうすくても、ある程度時間をかけて採取する方法がとれない場合が多い。

次に他と違う点は、においを発している成分が、化学的にどのような化合物からなりたっているかを知るよりも、もっと实际的に、分析結果から得られるさまざまな情報、例えば記録紙上に得られるパターンを比較して異同識別を行なうと言ったような方法が必要になってくるものと考えられる。勿論、どのような化合物からなりたっているにおいであるかを確認することができれば、それにこしたことはない。特に犯罪事件の場合は、ケース・バイ・ケース、目的とするにおいの成分が異なり、どのような系統の化合物であるかを予想することもできない場合があるので、最高の分析条件をみつけることは非常に困難である。従ってできるだけ多くのにおい成分の化合物を分離確認できるような方法が必要となってくるであろう。

以上の点を考慮にいれて、この分野の研究ではまず第一に、においの成分を効率よく捕集し濃縮すること、次にできるだけ分離能の良好な、しかも感度の高い分析方法または分析機器を用いて、捕集濃縮された成分を分析すること、の二段階について検討されなければならない。

におい成分の捕集、濃縮

雰囲気中の希薄なにおい成分の捕集、濃縮については、基礎実験的な段階で、いろいろな方法が試みられてきた。基本的な考え方としては、

- (1) 試料空気を溶媒に通じて目的とする成分化合物を溶解捕集する方法。
- (2) 試料空気を、吸着剤を充てんしたカラムに通じて目的物を一たん吸着させる方法。
- (3) 特殊加工した金属表面に、試料空気中の目的物を吸着させる方法。
- (4) 冷却したトラップに試料空気を通じ、目的物を液化して捕集する方法。
- (5) 前述の(2)と(4)とを組み合わせた方法である。即ち、吸着剤を充てんしたトラップを冷却したものに、試料空気を通じ目的物を捕集する方法、などがあげられる。以下それぞれの方法について概説する。

(1)の溶媒を用いる方法であるが、この方法は次項で述べる分析法とも関連することであり、雰囲気中の希薄なにおい成分を捕集する方法としては適当でないと考えられる。むしろこの方法は、単種の比較的高濃度の目的成分を比色分析などの方法によって定量するような場合に適しているであって、多数の未知成分について、一せいに、できる丈多くの情報を得たい場合には適当な方法とは言えない。

(2)の吸着剤のカラムを通じて捕集する方法については、吸着剤および管について検討されている。一般的には、沸点0~150°Cの揮発性成分が捕集される。

薬化学の先駆者・長井長義 (II)

根本 曾代子



ホフマン教授

ホフマン教授との出会い

長井長義が、薬学の基礎科学である有機化学を選んだ動機は、ホフマン教授との出会いが、彼の運命を決定づけたと言える。

前号で述べたように、政府からドイツ留学を命じられた長井は、明治4年(1871)2月4日、留学生一行と共に、横浜出帆のアメリカ丸に乗船、初物の洋食に閉口しながら、2月27日サンフランシスコに上陸、これも初

めの汽車(日本は明治5年新橋・横浜間鉄道開通)に目をみはりながら、アメリカ大陸を横断して、大西洋を渡り、ロンドン、フランクフルト経由で、4月末ベルリンに到着した。当時のドイツは、フランスとの戦争に大勝した直後で、国運隆々たる勢いで、活気に満ちていた。

長井はまずドイツ語の学習に全力を注いだ。下宿先の親切な老夫人の手引で、ドイツの風習や生活環境に慣れていた。彼は1年間ドイツ語の勉強をした後、政府から医学修業を命じられていたので、明治5年5月、ベルリン大学医学部予科に入学手続をした。そこで聴講したホフマン教授の興味津々たる実験化学のとりこになり、医学を止めて、化学に転向してしまった。彼の化学志向の動機は、前に触れたように、長崎留学中、上野彦馬に培われた芽ばえが、ドイツで開花したことになる。

ホフマン(August Wilhelm von Hofmann 1818~1892)は、有機化学の祖、リービヒ(Justus von Liebig 1818~1873)の高弟で、当時西欧化学界の明星であった。

ドクトルになるまで

化学科に転じて、ホフマン教授の講義に傾聴する一方助手のドクトル・ミリウスの指導で、化学分析の実習にはげみ、教授からその猛勉強ぶりをほめられ一層熱中した。明治7年(1874)早々、チーマン助教授担当の有機無機の合成実習を受ける段階で、官費の留学期間が切れ、政府から帰国命令が届いた。

しかし彼は出発前に、学問の奥義を究めるまでは死んでも帰らぬと、石黒に誓った約束を果たすために、ドクトルの学位を得るまでは、踏みとどまる決意を固め、在独中の旧藩主蜂須賀茂昭侯の援助を受け、また内務省衛生局嘱託となって支給を得、ひたすら勉学をつづけた。

こうして丁子油成分オイゲノールからワニリン及びその誘導体の合成研究が結論に達したので、明治8年に始めてドイツ化学会に研究を発表するとともに、直安を長義と改名した。これがきっかけで、次々に研究成績を化学会に発表し、明治10年(1877)には卒業論文が完成したが、ついに健康を害し、2年間静養しながら、ドクトル試験の準備を怠らなかった。

明治12年(1879)7月、願いかなって、誇り高きホフ

マン教授の助手に指名された。奮起して研究に協力した努力が認められ、明治14年(1881)4月、名誉あるベルリン大学助手に選ばれた。そして同年12月、ベルリン大学から待望のドクトル・デア・フィロゾフィーの学位が授与された。当年37歳であった。

13年ぶりの帰国

ドクトル長井は研究に没頭して、婚期を逸したが、国際結婚は思い及ばなかった。ホフマン教授は、逡巡する彼にふさわしいドイツ婦人との結婚をすすめたが、幸運にも理想的なテレゼ嬢にめぐり逢い、婚約に進行した。

時を同じくして、政府はドイツ化学会に名をあげたドクトル長井の帰国をしきりにうながした。政府は明治初年以來、近代化をはかる応急施策として、各方面から外人教師を招いて、先進文化の移植を推進してきた。明治10年代後半は、ほぼ外人教師の手をはなれて、自主的な近代国家建設の機運が高まり、とくに応用化学部門におけるドクトル長井への期待はきわめて大きかった。

政府がとりわけ力を入れたのは、粗悪な輸入薬品の防止対策として、医薬品の国産化を急ぎ、内務省衛生局の斡旋で、官民合同の大日本製薬会社を設立し、衛生局嘱託であった長井に製薬技師長を委嘱した。

彼も徳島の両親に結婚の了解を得る用件をかねて、明治17年(1884)5月、13年ぶりに日本の土を踏み、非常な歓迎を受けた。ただちに大日本製薬技師長に就任し、京橋木挽町の製薬工場に、ドイツから購入した諸機械を取付け、製造準備に着手した。

その忙中を縫って、相次いで委嘱された東京大学理学部・医学部(薬学)教授、神田和泉町の内務省衛生局東京試験所長、中央衛生会委員等を兼任し、精力的に責務を果たして期待にこたえた。

エフェドリンの発見

大日本製薬会社で製造した医薬品は、東京試験所で品質試験を受け、合格品が供給された。長井所長は試験所の新しい試みとして、漢薬の成分研究に着眼し、所員にテーマを与えて実験化学の指導を行なった。これが薬学における有機化学の出発点となった。

こうして漢薬麻黄の有効成分エフェドリンが発見され、長井教授は明治18年(1885)7月、東京薬学会(現日本薬学会)で講演発表した。エフェドリンの化学構造を明らかにした研究報告は、明治25年の薬学雑誌に掲載された。これより先、エフェドリンの生理・薬理学的研究は、大沢謙二東大医学部教授らによって、散瞳作用であることが明治21年に発表された。

結婚

前後したが、彼は帰国早々、一時に重要な任務を負われ、寸暇もなかったが、思い切って明治18年12月、本務の製薬技師長以外の要職を潔く辞任して渡独した。翌明治19年3月、花嫁の生地アンダーナッハの教会で結婚式をあげた。夫君42歳、新夫人は25歳であった。

同年7月に帰国して、大日本製薬技師長に復職したが、日本語を解さぬ夫人は、新しい生活に慣れるまで、不自由を辛抱強く耐えた。時あたかも欧化全盛のいわゆる鹿鳴館時代で、夫人は進んで上流夫人たちに洋風のマナーを教えながら、日本の風習に順応していった。

帝国大国教授時代

明治21年(1888)1月、日本薬学会会頭(終身)に推薦された。責任感の強い長井会頭は、会の発展に終始、努力と助成を惜しなかった。

同年5月、わが国最初の学位令が施行され、唯一の東京帝国大学の法・文・理・医・工学の新博士25名が誕生したとき、長井元理学部教授は理学博士を授与された。当時は帝大総長の推薦による選衡方式が行われた。

明治25年10月、東京帝大医科大学(明治19年の帝国大学令による各学部は分科大学なる)薬学科講師となり、明治26年(1893)9月、同第三講座(薬化学)担任教授に就任した。本来ならこの地位は、薬学科生えぬきの丹羽藤吉郎助教授の昇任に決っていたのを、丹羽助教授は自身の栄進よりも、薬学発展のために、第一人者の長井講師を推したという義挙が伝えられている。長井教授はこれを機に大日本製薬技師長を辞任した。

明治32年(1899)に初めて薬学博士の学位令が制定され、長井長義、下山順一郎、丹波敬三の薬学科三教授と東京衛生試験所長田原良純の四氏が、初の薬学博士の栄冠をかちえた。このとき長井教授はすでに理学博士を得ているので、二つの学位に異論を唱える向きに対して、長井教授はそれなら薬学博士請求論文を書くが、誰が審査するのかと抗議したといわれる。

このような事実を踏まえて、長井教授は、助手の永井一雄(明治30年薬学科卒)のピロオン族に関する研究を、学位論文として審査する前例をひらき、明治35年(1902)永井は初の論文審査による薬学博士を授与された。

長井教授は、青山の自邸から、人目をひく一頭立ての馬車を駆って、本郷の大学に乗りつける慣例であった。象徴的な銀髪によく調和した日本人ばなれした風貌で、愛用の薬巻をくゆらしながら、悠然と教室に現れる。長井教授の指導要領は、恩師ホフマン流を受けつぎ、実験第一を旨とした。例えば、化学実験に不慣れな一学年の無機化学実習で、いきなり難しい五塩化燐などを扱わせて、薬化学の実験がいかに周到な注意と知識を必要とするかを、痛烈に経験させながら、きびしい技術の実地訓練を習得させて行くのである。

学生指導の傍ら、生涯の研究業績となった、麻黄、苦参、牡丹皮、蒼朮、百部根その他の漢薬及び各種植物から、医薬品としての有効成分を取り出すという薬学の基本的要素に、有機化学を結びつけたところに、長井教授の卓見が光っている。

これらの有効成分の化学構造の決定や、類似化合物の合成研究へと、薬化学は領域を広げて行った。この発展過程において、多くの俊秀が参加協力し、二代三代にわたって輝かしい成果をあげ、文化勲章、学士院賞の対象となった業績も少なくない。

ところで長井教授は明治39年(1906)9月、勅旨をもって帝国学士院会員を仰せ付けられた。明治40年7月政

府から欧米の薬学事情視察を命じられた。外遊中同年11月、昔なじみのドイツ化学会創立40年祝賀会に、日本薬学会、日本化学会を代表して祝辞を述べ、旧知の人々と再会を楽しんだ。翌年ドイツ皇帝から、日独学術文化交流に尽くした功により、星章附勲章を贈られた。

長井教授は大正6年(1917)に東大教授在職25年を迎えたのを記念して、官民の関係者の主催で、教授夫妻を招待し、11月18日上野精養軒に盛宴を張り、73歳の老教授の多年の学恩をたたえ、感謝をささげた。

大正8年12月、正三位勲一等瑞宝大綬章を授けられた。同年、学術研究会議議員となる。

大正10年(1921)10月、懸案の帝大教授60歳定年制の実施にともない、77歳の長井教授は勇退し、名誉教授の称号を贈られた。

長井教授は在職中、日本薬局方調査会長、日本女子大学教授、東京女子高等師範学校講師、独逸学協会中学校長(のち名誉校長)、双葉高等女学校理事長(創立者)、日独協会理事長(創立者)、内国製薬顧問等を兼務歴任し、その多彩な活動分野は広範にわたっている。

退官後の動静

東大教授退官後は、もっぱら日本薬学会会頭として、老軀をいとわず、きわめて誠実に会務の総理に精励し、会の目的である薬学薬業の発展に少なからず寄与した。

私学振興に力を入れたが、異母兄のドクトル長井新吉(農学)の長男、長井敏明の出身校である明治薬学専門学校(農学)の恩田重信校長の懇請で、同校顧問となった直後、大正12年の関東大震災で新築間もない同校舎が全焼したため、気丈の校長も廃校を決意した。長井顧問は「勇気を失ったらお仕舞だ」と次の言葉を贈り、大いに激励し、復興の全国行脚にも校長に同行して、再建に協力した。



長井長義博士(左、80歳)と大塚浩一営業部長
星製薬工場研究室で(大正13年11月)

Gold verloren wenig verloren, Ehre verloren
viel verloren, Muth verloren alles verloren

また星製薬社長星一と親交があり、その縁故で甥の長井敏明を同社製薬工場長に斡旋したので、しばしば同社を訪れ星社長と懇談したり、営業部長の大塚浩一(関東化学(株)取締役会長大塚内蔵氏令兄)に適切な助言を与えた。

バック

曝気式ラグーン法(L式活性汚泥法)による有機質廃水処理〔I〕

長野県食品工業試験場食品第二部長 松橋鉄治郎

曝気式ラグーンとは、および研究の経緯

有機質工場廃水の生物学的処理として従来知られている方法は、メタン発酵法、散水ろ床法、活性スラッジ(汚泥)法などである。メタン発酵法は嫌気的条件下で廃水の有機物をメタンおよび炭酸ガスに分解する廃水処理法で、具体例としては、アルコール工場廃水など、BOD 10,000ppm以上の廃水に適用されている。後二者は、BODが1,000ppmのオーダー、または以下の比較的BOD濃度の低い廃水、あるいはメタン発酵処理水などに適用される好気的条件下での微生物処理法である。いっぽうの散水ろ床法は生物相をろ床に固着させる設備・方式であり、他方の活性スラッジ(汚泥)法は生物相を被処理水中に懸濁させる設備・方式をとるという違いがある。これらは従来から各種の用廃水処理に実用化されている方法である。

ここでは、ごく最近に開発され、目ざましい処理能力が実証された曝気式ラグーンについて実用的な知見を紹介したい。

通常の活性汚泥法(以下、A式と略称)は、1工程1日のサイクルで操作される。また、曝気槽容積当りの標準的負荷は $0.5 \sim 1.0 \text{ BODkg/m}^3/\text{d}$ 、ときには $2 \text{ BODkg/m}^3/\text{d}$ 程度の負荷で運転され、1日ごとに余剰汚泥を排除する二次処理が必要不可欠な操作となっている。これに対して、曝気槽の容量をA式の10倍前後の大きさとし、被処理水(廃水)の平均滞留時間を10日間程度に延長して、長時間連続曝気する活性汚泥処理の変法がある。長時日(Long Term)連続曝気することから、Long Term Activated Sludge Processと言われ、本稿ではL式活性汚泥法と略称するが、サンゴ礁にも似た池で強制的に空気を補給してやることから、「曝気式ラグーン(Aerated Lagoon)法」とも言われている。そして、L式においては、曝気槽(池)容積当りの標準的BOD負荷をA式の $\frac{1}{10}$ 程度に小さくし、 $0.1 \sim 0.2 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ で運転することにより、曝気槽中に廃水浄化に必要なだけの活性汚泥(微生物群)を常時貯留させ、しかも余剰量の活性汚泥を生ぜしめない、すなわち二次処理を必要としない一大特徴がある。

このL式活性汚泥処理法は、わが国においては昭和46年夏、森永乳業(株)・現在 MOエンジニアリング(株)によって初めて実用化されたものの、一般にはよく知られなかった廃水処理方式である。

著者の研究室においては45年以来、長野県内で最大の用水型産業である凍豆腐製造業の工場廃水処理が、関係法規の要請により俄かに筆頭の研究課題とされ諸種検討

を重ねてきたが¹⁾、実は決め手とすべき処理方式を見出しかねていた。当業界代表と著者らとで組織された凍豆腐工場公害防止対策委員会としても、47年1月の時点においては、不満足なことからA式などの従来の微生物処理方式を採用することもやむを得ないとの企業態度に傾いていた。採用すべき技術が自他の研究に見出せぬまま、国と県の公害関係規制が先行し、企業経営者も我々も、まさにジレンマに陥っていたそのとき、委員の一人(旭松凍豆腐(株)副社長 工藤四郎博士)からL式処理法の検討が提案された。著者らは47年2月、急遽、この第1号L式実施設(北海道)を視察調査した結果、従来のA式活性汚泥処理法に比べて幾多の重要な利点、長所があることを認め、ただちに凍豆腐工場廃水を用いての室内中間規模実験と、野外パイロットプラント実験とを併行実施することとなった。幸いにも、それぞれの研究が中小企業庁の助成事業²⁾・³⁾として承認され、1年度間の研究完了を待たずして、凍豆腐公害防止対策委員会として、このL式活性汚泥処理法の採用を決定するに至り、実際に翌48年から、各工場においてL式施設が稼動する次第となった。筆者の知見は、凍豆腐工場廃水を実験材料とした研究成果を中心とするものであるが、広く有機質廃水の処理に適用可能なものと考えられるので、本誌を通じて一企業でも多くご参考にしていただければ幸いである。表1に、3種類の微生物的廃水処理法を比較した筆者自身の見解を示す。^{1)~3)}

表1 3種類の微生物的廃水処理法の特徴と得失

	L式・活性汚泥法 (曝気式ラグーン)	A式・活性汚泥法	塔式散水3床法	
施設・構造	微生物の足がかり 所要面積(容積) 付帯機械施設 全体構造	液(水)中 太 ないに等しい 簡 単	液(水)中 中 多 やや複雑	物 体 上 比較的：小 多 やや複雑
活 性 ス ラ ッ ジ	沈降性 余剰スラッジ処理	良 い 不 要	不安定になりがち 必 要	最終処理で 不安定なこともある 必 要
処 理 能 力	処理水の水量 耐毒性 水量・水量変動の吸収能力 悪臭(二次公害) 平均滞留日数	絶対値が優る 優 大(優) な い 5~10日	おおむね良い 可 小 多少ある 1日1工程	おおむね良い おおむね可 中 多少ある 1日1工程、循環散布
維 持 管 理		簡単、マンパワー不要、安定性がある 土地代を除くと、もっとも安価である	難しい	やや難しい
施 設 費			一般に高価である	必ずしも経済的でない。

L式活性汚泥法の工程

図1に、L式活性汚泥法の工程を図説する。1日の工場廃水量($V \text{ m}^3/\text{d}$)の10倍前後の容積を有する廃水処理槽を設備する。この処理槽は通常、相連なる二槽または三槽の構造とするが、その平面的形状、立体的構築様式

は、このL式処理の目的を全うするものでありさえすればよい。この処理槽の機能は、曝気、すなわちエアレーションによる好気的生物処理を第一目的とするが、同時に、原廃水の貯留、混合槽と、処理水の沈澱、清澄工程をかねるものである。そして、さらに重要なことは、常時、絶え間なく、約 9Vm^3 ないし約 10Vm^3 の被処理水……微生物相を含む被処理水……を、微生物的にアクティブな状態に保持する処理槽であることに特徴がある。放流すべき処理水の量は、原廃水の供給量 (Vm^3/d) と見合っている。

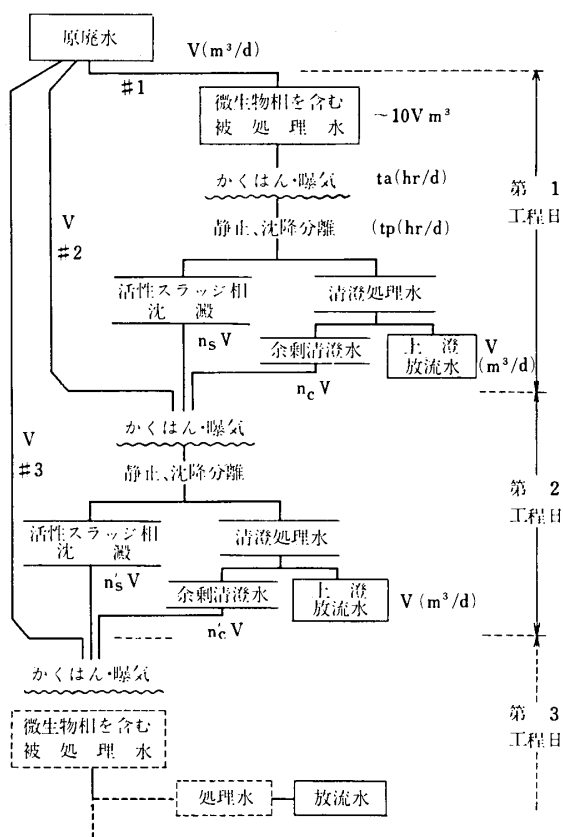


図1 L式活性スラッジ法工程図

かくはん・曝気の目的は、活性スラッジを被処理水全体に均一に懸濁させた状態でエアレーションを行ない、十分に好気的な条件を保たせることにある。放流水ゲート側の処理槽は沈澱槽をかねるため、かくはん・曝気時間は、 $ta=24-tp(\text{hr/d})$ となるが、他の1ないし2槽における曝気時間は、 $ta=24(\text{hr/d})$ である。すなわち、1日24時間、年中無休でエアレーションを行なうゆえに、連続長時間曝気という呼称が生ずる。静止、沈降分離工程時間は短時間であり、通常、 $tp=1\sim2(\text{hr/d})$ である。

図2は、十分な基質（換言すればBOD）濃度の液中に微生物（または活性汚泥）を接種し、十分な酸素を補給しながらバッチ式酸化実験を行なった場合の、有機物量および微生物量（換言すればMLSS）の消長を示す一般的パターンである。図中、I期、Lag Phaseは、微生物

の細胞が生長して大きくなり、次の段階で活発な細胞分裂を行なうための準備期間である。II期、Logarithmic Growth Phaseは、基質濃度が高く、微生物が対数的に増殖し、有機物の分解が激しく、酸素利用速度も大きい。この期間は、微生物はフロックを形成せず個々に分散する傾向がある。III期、Declining Growth Phaseは、基質濃度の低下にともない、微生物の増殖が鈍り、増殖速度は残存有機物量に比例してくる段階である。この時期には細胞分裂の間隔がしだいに長くなり、フロックが形成されるようになる。IV期、Endogenows Phase（内生呼吸期）に至ると、基質濃度はさらに減少し、微生物は飢餓状態となり、体内に貯えた栄養分を消費しつつ代謝を続けていく自己消化の段階を示す。微生物群（活性汚泥）としてフロックを形成しやすい状態にある。最終的には微生物は死滅し、自己分解して他の微生物の基質として利用されたり、一部は芽胞を形成して休眠状態となる。

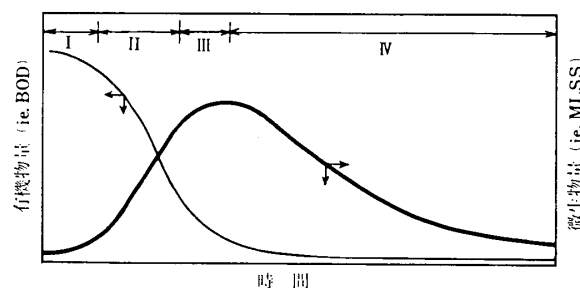


図2 有機物および微生物の一般的消長

L式処理工程の特徴の一つは、このような微生物消長曲線に照して、「曝気槽内の活性汚泥の自己消化量」と、「流入有機物を同化して活性汚泥に転化した量」とをバランスさせ、処理槽内のMLSS (Mixed Liquor Suspended Solids) を一定レベルに維持させる点にある。したがって、従来のA式活性汚泥法などのように、余剰汚泥処理という厄介な二次的処理を必要としない利点が生ずる。

MLSSを一定水準に維持するための工程、処理装置の設計基準は、廃水中の有機物の性状と水量、処理槽の容量、曝気方式と酸素供給量、水温などにより決定される。これら諸要因の相互関係を一元的に数式化することは難しく、今後なおいっそう理論的に究明すべき要点と思われる。具体的には、凍豆腐工場廃水の場合、原水（総合廃水）BOD1,500ppm、平均滞留時間7日間、のような処理条件で、MLSSは2000ppm～3000ppm程度の水準に維持され、期待どおりの性能、効果が確認されている。処理水のBOD（あるいはCOD）は10ppm以下、すなわちppm単位で1桁の数値になり、苛酷な処理条件の場合でも20～30ppm程度におさまる。透視度は容易に30cm以上を記録し、肉眼的には、むしろ千曲川や天竜川の河川水よりも清澄度がまさる。

活性スラッジの濃度と沈降性^{2), 3)}

活性スラッジを構成する微生物の代表的なものは、Zooglea ramigeraなるバクテリアで、この菌の生育適温は20～37℃、至適pHは7.0～7.4とされている。このよ

うなフロックを形成しやすいバクテリアとともに *Vorticella* などの原生物が共存するが、*Sphaerotilus* などの糸状微生物が出現するとスラッジの沈降性が低下する。従来のA式活性汚泥法の場合は、1工程日ごとにスラッジの生育環境条件が変動し、生物学的凝集沈澱、したがって処理水の清澄、分離が不可能となることがしばしばある。これに対して、L式活性汚泥法においては、一度培養された活性スラッジは連続的に同一環境条件に維持されるため、凝集性、沈降性が安定して保持され、処理水の清澄、分離が容易かつ確実になる。このことは、すでに表1に比較したとおりである。

つぎに、同一処理槽にあって、原水BOD負荷量、あるいはMLSSなどが変動した場合、スラッジ沈降性におよぼす影響を検討しよう。

図1にもどり、活性スラッジ相の沈澱、 nsV が余剰清澄水、 ncV に比べて小さいときは、当然のことながら処

理水とスラッジの分離が容易である。図の例では、(平均滞留日数、10日の場合)、 $ns + nc = 9$ である。 SV (静止沈降30分間のスラッジ見かけ容積、原水に対する%)が30%の場合を想定すると、 $ns = 3$ 、 $nc = 6$ となる。これは $v(m^3/d)$ の処理水を放流後、なお放流可能な処理水が多量に存在することを示す。上澄水の放流にともなう処理槽(沈澱槽)内にある程度の攪乱が生じ、スラッジが何程か浮動するゆえ、一旦は分離された $v(m^3/d)$ の(余剰)処理水を、そっくりそのまま放流するわけにはいかない。しかし、合計 $2v(m^3/d)$ の処理水を放流することは、この場合、容易に可能であろう。それゆえ、平均滞留日数を10日から5日に短縮することができ、この状態が永続的に維持されるならば、このL式処理槽全容積を $\frac{1}{2}$ すなわち $5vm^3$ に縮小してよいことになる。活性スラッジの沈降性を示す一指標にSVI (Sludge Volume Index, ml/g)がある。

編集後記

あけましておめでとうございます。1975年が読者各位にとってもっともよい年でありまようご健康とご多幸を心からお祈り申し上げます。

加藤、武井両先生の工業分析化学随説は筆者が本誌の編集を担当し始めからご執筆下され一回も休むことなく現在なおつづけていただき誠に感謝にたえません。大橋守先生には有機化学の構造決定法における最近の進歩を実例についての解説は有機化学研究者には喜ばれていることと信じています。

本誌は有機化学、分析化学、生物学の進歩綜説を目的として参りましたが、時代の進運にともない臨床検査法或は公害の問題もとりあげて参りました。また前号から根本曾代子女史のご執筆による日本の薬化学先駆者史伝を連載して下さるので読者には深い感銘を与えるでしょう。

筆者は本年80才になったためか、よく長寿法をきかれるので、キノコ採集で山登りするとか、規則正しい生活などが長寿につながるといったものだが、今から考えると全く作文で、若い時代は決して規則正しいとはいへ

ない。最近元関東通信病院院長佐々貫之先生が健康長寿成人病の対策なる単行本を出版されたので、そのうちの健康・長寿の方策を引用して、筆者の作文の罪滅しといたします。

1. 食物はバランスのとれたものを腹八部、しかも必要量を摂取する。
2. 運動は自由に、積極的に十分に、しかも各自のペースに合せ加減する。
3. 新鮮な空気、それに外気の呼吸を配慮する。
4. 睡眠は1日7～8時間就床、熟眠時間は5～6時間がよい。
5. 便通は規則正しく順調に、1日1回程度にあるように調整する。
6. 身体は清潔に、手足をきれいに入浴は毎日行う。
7. 風邪やその他の伝染病を避けるように努める。
8. 思想は健全に、よく反省して平静な気持を養成する。
9. 衣服は各季節に適當するように配慮し、厚着は好ましくない。
10. 健康診断を年間1～2回程度にうけるのがよい。

(稲垣)

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 0489 (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 0463 (94)8 5 3 1
大阪支店	〒541 大阪市東区瓦町3丁目1番地	電話 06 (231)1672～1674
札幌出張所	〒065 札幌市東区北九条東1丁目	電話 011 (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 0222 (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 0485 (92)2 3 6 1
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 0423 (24)5 3 1 1
京葉出張所	〒280 千葉県市川市今井町2丁目14番15号	電話 0472 (61)1 3 0 3～4
京浜出張所	〒222 横浜市港北区新羽町2055番地	電話 045 (542)0 8 0 1～3
湘南出張所	〒254 平塚市大神2153番地	電話 0463 (55)2 0 5 1～2
九州出張所	〒804 北九州市戸畑区天神2丁目2番14号	電話 083 (881)3 9 6 1～2
静岡営業所	〒420 静岡市中村町393番地	電話 0542 (81)2 0 1 0
中京営業所	〒491 一宮市大和町妙興寺字中之町4番地	電話 0586 (24)1 7 2 5