



昭和五十年四月一日
発行

1975 No.2

(通巻第76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(XXXXVI)	東北大学名誉教授 理学博士 加藤多喜雄.....1318
有機化合物の構造決定法最近の話題.....	茨城大学教授 理学博士 武井信典.....1318
生物学の諸法則(II).....	電気通信大学教授 理学博士 大橋守.....1320
犯罪とにの分析(2).....	山形大学理学部 理学博士 中沢信午.....1322
無炎原子吸光分析における衛生化学への応用(1).....	生物学教室教授 理学博士 丹羽口徹吉.....1324
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(II)	科学警察研究所 医学博士 佐藤彰.....1326
薬学の先駆者・柴田承桂(III).....	岩手県衛生研究所 医学博士 松橋鉄治郎.....1327
炭素・ケイ素不飽和結合を含む化合物.....	化学部長 根本曾代子.....1328
編集後記.....	長野県食品工業試験場 食品第二部長 多田愈.....1330
	早稲田大学理工学部教授 理学博士1332

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〔XXXXVI〕

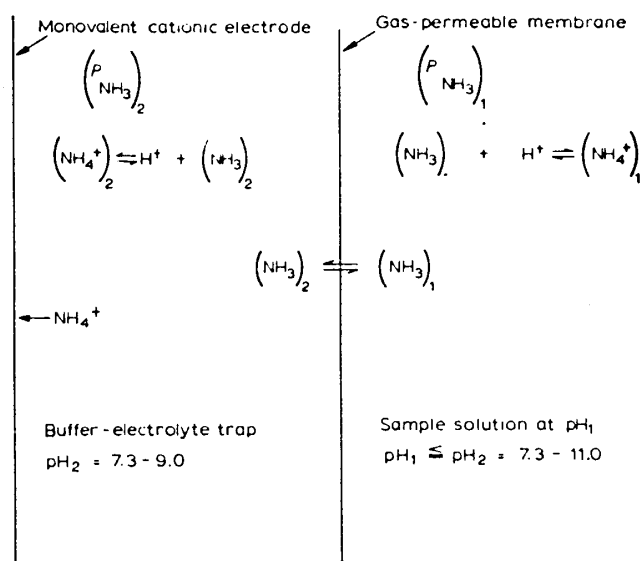
東北大学名誉教授 理学博士 加藤多喜雄
茨城大学教授 理学博士 武井信典

私共が日常利用しているガラス電極 pHメーターは 10^{-10} 、 10^{-11} といった極めて低い H^+ の活量(厳密にはそれに近いと思われる値)を至って簡単に測り得る測定器であり、恐らくこの測定器の無い研究室、試験室は無いであろうと思われる程広く利用され、何か故障でも起さない限りこの測定器を特に意識することも無い。いわば空気のような存在となっている。しかし、一般に私共が微量分析法と称して利用したり、研究の対照にしたりしている方法で用いる測定器は pHメーターよりはかなり高い濃度、活量範囲を取り扱い得るのが大部分であり、通常の実験法では例えば 10^{-10} の濃度、活量の測定はまず不可能であろうと思われる。そのような大変な測定を pHメーターは簡単にしてくれるのであるから、空気所ではなく、驚くべき測定器と云わなければならない訳であり、 H^+ 以外のイオンに対する分析機器の一つの型として目標となし得る丈の十分な資格を持っている。そうしたことから、pHメーターと同様な電気化学的な方法による種々のイオンの活量の測定法が盛に検討され、20数種のカチオン、アニオンの測定を目的としたいわゆるイオン電極も既に市販されている。前にもこの項においてイオン電極について極く簡単な紹介をしたことがあるが、その後も活発な研究が行なわれ、最近では電極の寿命、製作の容易等を考慮した新しい型の電極、および、生化学的利用の研究が目立っているように思われる。そこでそうした研究の中からいくつかを紹介することにする。

ガス電極

現在アンモニア測定用電極には二つの型のものがある。一つは pH電極と同様に溶液中の NH_4^+ の活量を直接測定する型のものであり、他方は NH_3 の濃度に応じた値を示す構造を有するものである。前者 NH_4^+ 電極は NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 等の一価金属イオンに対し感度を示すガラス(Corning 39137)を用いたガラス電極であり、感度は高いが、 K^+ 、 Na^+ の共存の影響が大きく、選択性が劣るという欠点を持っている。後者、 NH_3 電極には二つの型がある¹⁾。一つは NH_4^+ 電極を用いて、その表面を一定 pHの緩衝溶液(内部溶液)の薄膜で被い、さらにこれを NH_3 ガスのみを通す薄膜で被ったものであり、他方は pH用ガラス電極面を NH_4Cl 等の NH_4^+ 塩の溶液で被い、次でこれを上と同様に NH_3 ガスのみを通す薄膜で被ったものである。このような構造を有する電極を NH_4^+ の一部あるいは全部が NH_3 となるよう pHを一定に調節した被検液中に浸すと、前者の場合は次に示すような平衡関係から被検液中の NH_4^+ 濃度に比例した値が NH_4^+ 電極の応答として得られ、定量が可能となる¹⁾。

図 1



また、後者の場合は内部 NH_4^+ 溶液のPHが

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

で示されることから、pH電極で検出した内部溶液のpHの変化から薄膜を透過してきた NH_3 量がとらえられ、被検液中の NH_4^+ 濃度の測定が可能となる。いずれの場合も NH_3 ガスのみを通す薄膜を用いることにより NH_4^+ 電極あるいは pH電極で測定された NH_4^+ あるいは H^+ の活量は被検液中の NH_4^+ 濃度に対応することになり、完全に選択的な電極となる。このような電極はガス電極と呼ばれている。この電極では内部溶液とをへだてる薄膜が重要な意味を持っているが、 NH_3 ガスのみを通し、他のガス、イオン、溶媒の透過を起さないよう、疎水性で、適当な大きさの孔を持っていることが要求される。Montalvo¹⁾は NH_4^+ 電極を用いる場合について、silicone-polycarbonate, collodion, および40%leucine~60%methionineを用いてつくった厚さ1~10 μm の薄膜を検討し、いずれもその機能を果し、10~20分で一定の応答の得られることを認めている。そしてこの型の電極の感度を上げるためには内部溶液の液膜を出来るだけ薄くすること、および内部溶液のpHを被検液のpHより低くとり、 NH_4^+ の内部溶液への濃縮を計ることが望ましいとしている(Orion電極では被検液にNaOHを加え、 NH_4^+ を定量的に NH_3 とする方法が示されている)²⁾。また、さらに、電極を被検液内に浸さないで、空中に置き、被検液から出る NH_3 ガスを測定する方法もあることを指摘している。

このようなガス電極は pH 電極を用いる方法を採用すれば NH_3 の外に CO_2 , SO_2 , H_2S , HNO_2 , HCN 等の測定にも適用可能な筈であり、既に市販、実用化されているものもある。この型の電極では上に記したように薄膜に対しガス成分のみ通し、その他の溶液成分は通さないという性質が要求される。したがって薄膜の疎水性を乱す界面活性剤、有機溶媒を含む被検液、あるいは血液、牛乳等ガス通路をふさぐおそれのあるコロイド成分を含む被検液は好ましくない等、薄膜の機能を乱し、寿命を短くする因子に対する注意が必要となる。そこでこのような欠点を無くするため、Montalvo も検討した電極を空中に置く方式を Ruzicka 等は示している。Ruzicka 等³⁾ は電極を被検液内に浸す方式を採ると内部溶液と被検液とをへだてる薄膜の使用は避けられないが、電極を空中に置くようにすれば薄膜は必要でなくなるとし、また、ガスの気相中における拡散速度が液相、薄膜中における拡散速度より遙に大きいこと、および構造上から薄膜を用いる場合は内部溶液の液膜は余り薄くは出来ないが、薄膜を用いないときは電極表面を電解質溶液で濡らす程度の極めて薄い液膜とし得る等のために応答速度が大きくなるとしている。そしてさらに、電解質溶液の更新は測定の都度可能であり、被検液に対する配慮も必要なく、また、pH 電極を用いる方式を採用すれば、電解質溶液を変えるだけで、 NH_3 , CO_2 等各種のガスの測定の可能であることを長所として挙げている。Ruzicka 等はこのような電極 (air-gap electrode と名付けている) の応用例として NH_3 , CO_2 の測定を示しているが、 NH_3 に対しては電解質溶液として $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{KNO}_3$ 溶液を用い、pH 電極ガラス表面に対する濡れをよくするためにこれに非イオン性界面活性剤を加える。また被検液には NaOH を加えて含まれる NH_4^+ を定量的に NH_3 とし、 NH_3 の気化を促進するため測定の間磁気攪拌機を用いて攪拌する。このようにすると試料 $0.05 \sim 0.1 \text{ ml}$ を用いるだけで、 $0.001 \text{ M NH}_4\text{Cl}-0.01 \text{ M KNO}_3$ 溶液のとき $3 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-4} \text{ M NH}_4^+$ の定量が可能であり、測定に要する時間は $3 \sim 4$ 分であるという。また CO_2 については $2 \times 10^{-2} \text{ M NaHCO}_3$ 非イオン性界面活性剤溶液を用い、乳酸を用いて定量的に CO_2 とする方法をとると、 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ M CO}_2$ の定量が可能であるとし、血液、血漿中の NH_3 , CO_2 の定量に充分に用い得ることを示している。また、この電極を用いることにより廃水中の NH_4^+ が indophenol 法、蒸留-滴定法に比し極めて短時間内に、他物質による妨害を受けず、精度のよい値の得られることを示している⁴⁾。この air-gap electrode は構造も簡単であり、現場分析、あるいは多数の試料を取り扱う場合等非常に便利ではないかと思われる。

固態電極

イオン電極は pH 電極と同様に今後益々盛に利用されるようになっていられるが、そのためには感度、精度共に高く、しかも値段が安く、かつ寿命の長いものであることが望ましい。その上に、私共が電極を簡単に自作出来

るようであれば使う側の者としてこれ程好都合なことはない。そうした点から見ると、ガラス膜を感応素子とする電極の自作はガラスからと考えるとまずあきらめた方がよさそうであり、また、液状イオン交換体膜を用いる電極も仲々面倒のように思われる。これに対し種々の難溶性金属塩の単結晶あるいはその粉末を含むペレットを感応素子とする電極の中には構造が簡単で自作出来るように思われるものがある。最近はこの種の電極に関する報告が目立つので、そのいくつかを紹介することにする。

まずこの種の電極、固態電極に用いられる感応素子には色々の形が考えられているが、この中比較的簡単な構造は単一の金属塩あるいは二種の金属塩の混合物を圧縮あるいは熔融成型してつくったペレット・グラファイトとの混合物をパラフィン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニール等の結合剤を用い成型してつくったペレット、あるいはグラファイト-テフロン系ペレット(棒)を基体としてその先端にだけ金属塩を含ませたものであろうかと思われる。このような種々の形態の固態膜を用いた電極の作動原理は同様であるが、その優劣は例えば Ruzicka 等⁵⁾ が挙げている電極に対する次のような要求をいかに満たしているかによって決ってくる。

1. 測定に対する選択性の高いこと。
2. 出来るだけ広い活量範囲で Nernst の式にしたがう電位変化の得られること。
3. 安定な電位応答を示し、経時変化のないこと。
4. (3) に関連して電極機能の再現性のよい再生が簡単に出来ること。
5. 固態膜の電気抵抗が小さいこと

上記の電極の中最も簡単なのは単一の金属塩だけを用いるもので、 Ag_2S のペレットを用いる S^{2-} , Ag^+ 測定用電極がこれに属し、pH 電極のように膜の内部に内部溶液、内部基準電極を用いず、固体膜に直接リード線を接続した形としてある。これは AgCl で被覆した銀電極が溶液中の Cl^- の活量に応じて電位を示すのと同様に S^{2-} の活量に応じて電位を示し、 S^{2-} の定量が可能となる。また、溶液が Ag^+ を含むときは電極表面で $K_{\text{sp}} \cdot \text{Ag}_2\text{S} = a\text{Ag}^+ \cdot a_{\text{S}^{2-}}$ の平衡が成立するまで Ag_2S ペレットの溶解が起るため、電極表面の $a_{\text{S}^{2-}}$ の測定により Ag^+ の間接的な定量が可能となる。したがって原理的には S^{2-} , Ag^+ とともに Ag_2S の溶解度により決まる測定可能な活量(濃度)下限があり、それにより濃度の低いときは素子の溶解が起り、高い測定値を与えることになるが、 $K_{\text{sp}} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \approx 10^{-51}$ であることから、その下限は極めて低い筈であるが、実際はそれより遙かに高い。この問題はこの種の電極について他にもあり、種々議論の対照となっている。(続)

文 献

1. L.G. Montalvo, Jr., Anal. Chim. Acta, **65**, 189 (1973)
2. Orion Research, analytical methods guide.
3. J. Ruzicka, E.H. Hansen, Anal. Chim. Acta, **69**, 129 (1974)
4. J. Ruzicka, et al., ibid., **72**, 215 (1974)
5. E.H. Hansen, C.G. Lamm, J. Ruzicka, ibid., **59**, 403 (1972)

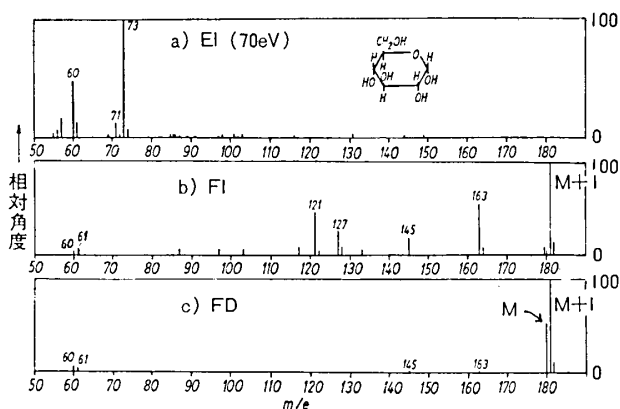


図1 D-グルコースのa)EI (70eV), b)FI, c)FDスペクトル
(参考文献1, P.307)

ii) 強い一次準安定イオン EIと同様イオン化後 10^{-14} ~ 10^{-12} 秒間に分解したイオンはフラグメントイオンとして検出されるが、 10^{-8} ~ 10^{-6} 秒間に分解したものは準安定イオンとして観測される。EI法ではフラグメント・イオンからさらに分解する時の準安定イオンも検出されるが、FI法ではフラグメントイオンが更に分解する程エネルギーが与えられていないので、分子イオンからの分解過程にのみ準安定イオンが観測され、かつ強度も分子イオン程に大きい場合がある。これはEIにくらべて振動エネルギーが小さいので分解速度がおそい事などに由来する。たとえばメントン⁽¹⁾のMcLafferty 転位でえられる m/e 112イオンピークはEI法では基準ピークであるがFI法ではわずか0.6%に過ぎず、しかも m/e 81.5に分子イオンピークの10%程度の強度をもつ準安定イオンがみられ、最大のフラグメントピークとなっている。

α -Terpineol⁽²⁾の脱水ピークはFI法では M^+ のわずか1.7%に過ぎないが、準安定イオンは面積比にして96%に達する。EI法では M^+ が観測されず、基準ピークは $C_9H_{16}OH^+$ となっている(表1参照)。

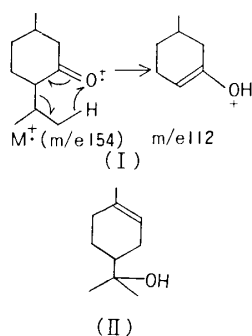
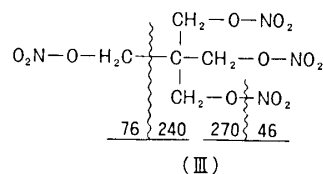


表1 相 対 強 度			
	EI	FI	
m/e 154	—	100	M^+
137	4	14	M^+-OH
136	31	1.7	M^+-H_2O
121	38	—	$M^+-H_2O-CH_3$
93	59	0.1	$C_7H_9^+$
81	35	—	
59	100	6.5	$C_8H_9^+$
43	33	1	$C_9H_{16}OH^+$

α -Terpineolのスペクトル
(文献1, P.290)

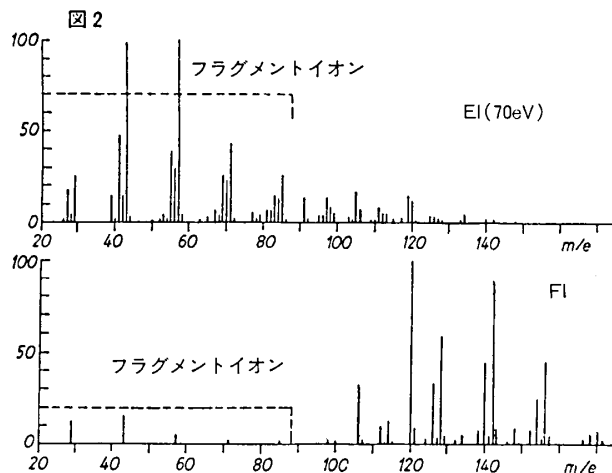
iii) 二次分解イオンは極めて少い。表1でEIで強いピークを与える m/e 121, 93, 81, 43などのイオンはFIでは認められない。これらのピークは単純開裂でなく、多段階の分解反応生成イオンであることがわかる。EIとFIの併用はEI法による分解機構の研究にも有用であることがわかる。又一方EI法は非常に不安定な中間体イオンがFI法では検出される場合がある。ロケット燃料で爆発性のpentaerythrityl tetranitrate⁽³⁾(テトラニトロペンタエリスリトール)はEIでは m/e 46が基準ピークとなり、フラグメントピークとしては10%程度の m/e 76がみられ

るに過ぎないが、FIスペクトルには M^+ (<1%), m/e 240 (2%), 194 (2%), 76 (2%), 46 (100%) の各切断ピークが存在し、構造解析上EIに勝る情報がえられる。



各官能基に特徴的な切断反応もEIと異なる場合が多いが省略する。文献1を参照されたい。

FI, FD法の利用 以上のFI, FDの特徴から各方面への応用が考えられよう。その1は既に利用されている石油成分の分析がある。炭化水素群の分析はEI法ではタイプ分析など複雑な手法を必要とするが、分解イオンがごくすくないというFI法の特徴を活かせば直ちに構成炭化水素の組成を知ることが出来る。図2にガソリンのスペクトルを示した。 m/e 86以上のピークはすべて構成炭化水素の分子イオンピークとみなしてよい(もちろん ^{13}C による同位元素ピークの補正は必要である)。標準偏差は一般に1%以下である。第2の利用分野は化学生態学への応用である。極性、微量物質の分析、構造解析にFD法が有用である点はくり返す必要はあるまい。



第3の利用分野は生命科学、臨床医学への応用である。熱分解とFD法を併用しての生体高分子、合成高分子の構造解析のみならず、細胞膜のPy-FD-MS(熱分解FD)によるスペクトルを指紋にして細菌の同定の試みも既になされており、癌細胞の早期検出の一方法ともなりうる可能性がある。臨床的には代謝異常の検など応用分野ははかり知れない。Varian MATの市販品もすこぶる高価であってデータの蓄積もまだ僅かであるが、いずれ安価な国産品の開発もなされよう。楽しみの多い分野である。

文 献

- 1) H. D. Beckey "Field Ionization Mass Spectrometry" Pergamon Press, Oxford, 1971.
- 2) H. D. Beckey "Biochemical Applications of Mass Spectrometry" Ed., Waller, 第30章, Wiley, New York, 1972.
- 3) Chemical & Engineering News, Nov. 27, 1972, P.18; ibid., May 28, 1973, P.14.

生物学の諸法則〔II〕

山形大学理学部 理学博士 中 沢 信 午
生物学教室教授

3. ウェーバアの法則(Weber's law)

“刺激の強さを I 、これに対する感覚の識別閾を ΔI とすると、 $\Delta I / I = K$ (K は恒数)である。”

この法則は、1831年ドイツのライプチヒ大学教授E.H. Weberによって立てられた。ウェーバアは当時の感覚生理学者で、また解剖学にもすぐれ、魚類のウェーバア器官の発見者としても知られている。

上の法則については次のように説明される。まず第一に生物に対する刺激はすべて物理的、または化学的な量の変化である。私たちが変化のない世界にいる時に「刺激がない」退屈さを感じず。空間的に連続した明るさの中に一点暗い、または特に明るい部分があれば、それも刺激となる。そうした刺激を感受して、私たちは文字を読むことができ、あるいは自然の風景をながめることが可能である。また時間の前後における音量や音質の変化も刺激となって、言葉となり、音楽となる。要するに時間的にも空間的にも、変化を感じつつ生物は生きている。

その場合しかし、あまりに小さな変化は感じとることができない。そこで、感じとることのできる最少の変化度を識別閾(threshold)という。ウェーバアの法則はこの問題に関するものである。たとえばバケツに水を入れて手にさげているとしよう。水の量は2 kgぐらゐと考えていただきたい。これに水を1滴加えても重量が増したとは感じられない。2滴、3滴もだめである。しかし500gも加えると、にわかに重くなったのが感じられる。これはつまり、1滴2滴の量は識別閾以下の値であり、500gは閾以上の値だからである。ではその限界の重量変化すなわち識別閾値はどのくらいであろうか。この場合は実験してみると約70~100gである。もう少し正確にいうと、人体の重量変化識別限界は $K = \frac{1}{100}$ である。つまり60gのものを手に持っていたとすると、 ± 2 g以上の増加があつてはじめて、その変化を感じることが可能である。

表1. 重量変化とWeber法則。 I = 当初の重量,
 I' = 増加が感じられる限界重量, $\Delta I = I' - I$
(Strattonの実験)

I (g)	I' (g)	ΔI (g)	$100 \times \frac{\Delta I}{I} = K \times 100$
1	1.5	0.5	50
5	6.0	1.0	20
10	11.01	1.01	10.1
25	26.33	1.33	5.3
50	52.11	2.11	4.2
75	77.76	2.76	3.7
100	103.53	3.55	3.5
150	155.03	5.03	3.4
200	206.40	6.40	3.2

同様に光に対しては $K = \frac{1}{100}$ 、音では $K = \frac{1}{10}$ 、味覚では $K = \frac{1}{10}$ といわれる。これらの関係はあらゆる刺激の範囲内でのみ適合し、それを越えるとあてはまらない。実例を示すと、表1のようになる。つまり重量変化については $I = 50 \sim 1000$ gの範囲では法則があてはまるが、それ以下では K の値が大きくなり、定まらない。

のち1860年におなじくライプチヒ大学の物理学者G.T. Fecherは精神物理学(psychophysics)を発表し、その中でウェーバアの法則から一つの系を打ち出した。それによると感覚の強さ E は、あたえられた刺激の強さ R の自然対数に正比例し、

$$E = K \log_e R \quad (K \text{は定数})$$

という関係が成立するという。これはウェーバアの法則のフェヒナーによる変形であるから、エーバア・フェヒナーの法則とよばれている。

貧乏人にとっては100円も貴重なものだが、大金持にとっては1万円すらものの数ではない。こうした金銭の価値も上の法則にあてはめることができよう。事実サラリーマンの月給千円時代には100円の昇給も大変なものだったが、10万円もの月給をもらう時代においては1000円の昇給などは上ったことを感じさせない。しかし昔も今も10%上昇となれば上ったという感じがあるのではないだろうか。

4. ハーディ・ワインベルク法則 (Hardy-Weinberg's law)

“隔離されたメンデル集団の中で、そこにある1対立形質がたがいに適応性をひとしくする時、この対立形質に対応する対立遺伝子の集団中における頻度は代を重ねても一定で、またそれにもとずく遺伝子型の比率も一定である。”

この法則は当初は英国の数統計学者K. Pearsonによって問題提起され、1908年にG.H. Hardy⁷⁾とW. Weinberg⁸⁾とが別々に解答を出したので、ハーディ・ワインベルク法則とよばれている。

まずメンデル集団について語らなければならない。ひとくちにえばメンデルの法則が完全に適用されるような仮想的な生物集団を意味する。そこでは有性生殖し、他家受精するある種の生物が大集団をなして生存し、各個体のあいだでは自由に交配がなされる。したがって遺伝子の交流が自由である。そういうメンデル集団が隔離された状態になれば上の法則も考えられない。つまり集団の外とのあいだに遺伝子の交流があれば、いくらでも遺伝子が入り出るから、遺伝子の頻度はどんどん変わる。理想的に、もしも隔離されているとすれば、次代以後における遺伝子の頻度は如何というのである。さてそ

ここで、この集団内に生存する二つの系統の生物について、対立する遺伝子をAおよびaとし、Aの頻度をqとすれば、aのそれは(1-q)である。すると遺伝子型AA, Aa, およびaaの頻度の関係は、

$$q^2 AA : 2q(1-q) Aa : (1-q)^2 aa$$

であり、この比率は何代たっても不変に保たれる。つまりこれは平衡状態であり、このまま存続する。もし同系間交配や自家受精がなされる傾向があれば、AAおよびaa(ホモ接合体)とAa(ヘテロ接合体)との頻度は変化するが、遺伝子頻度qと(1-q)とはやはり変わることはない。

この法則は現代の集団遺伝学の基礎をなすものである。生物の世界では種の安定性という大問題があるが、この法則はある程度までこれを説明してくれるようである。種の定義はまだ十分でないが、とりあえず普通概念で“種類”と考えておけば、生物の種は長時代をかけて進化するとはいえ、一方では千年も2千年も変わることなく保持されている。この安定性の内幕は、一つにはあまり大きな変異が生じても生存できないことと、他の一つにはあまり大きな変異が生じないこと、いかえれば遺伝子型の比率が一定していて、変動が少いことによる。しかしながら上の法則は理想的なメンデル集団でのことであり、また集団をつくっている生物個体数が非常に多くて、無限に近い場合のことである。極端に個体数が少く、たとえば4個体ぐらいであれば、上のような統計が成立しがたい。また実際には遺伝形質のあいだで適応度に差があり、配偶者の選択があり、他の生物による生存の圧迫、近縁の種との交雑などもあって、複雑である。それゆえにこそ、そうした諸条による変異が累積して、生物は進化するといつてよからう。

メンデル集団が小さい場合は遺伝子頻度は浮動し、一定してはいないのが現実である。たとえば人間の血液型、フェニール・チオ・カーバマイドに対する味覚の有無、指の第2節の毛の有無などについての遺伝子は浮動性の例として有名である。この浮動つまり偶然的な遺伝子頻度の不定は特にアメリカの遺伝学者Wright⁹⁾によって研究され、ライト効果とよばれている。いまある集団の中でAおよびaの頻度がひとしいと考える。つまり $q = (1-q) = 0.5$ である。すると、この値は代ごとにその上下に変動し、かならずしも一定してはいない。そしてもし $q = 1$ となれば、完全に他の遺伝子を排除し、もはや純粹の系統となってしまう。

5. シンパー・ブラウン法則 (Schimper-Braun's law)

“高等植物の互生シラセン状に配列する葉の着生については、葉の開度と全周の比をしらべると、いずれも、

$$\frac{1}{n}, \frac{1}{n+1}, \frac{2}{2n+1}, \frac{3}{3n+2}, \frac{5}{5n+3}, \frac{8}{8n+5}, \dots$$

のような級数列のうちどれかに相当する。”

これはドイツのK.F.Schimper(1803-1867)とA. Braun(1805-1877)とによって打立てられた植物形態学における最も明確な法則である。

まず葉の開度についてのべなければならない。茎のまわりにラセン状に配列している葉について、n番目の葉とn+1番目の葉とを、茎の横断面上に投影した時に、両葉の着生する点が、茎の中心から相互に開く角度を開度(divergence)という。双子葉植物では開度 $\frac{2}{3} = 144^\circ$ がもっとも普通である。単子葉植物には $\frac{1}{2} = 120^\circ$ が多い。 $\frac{2}{3}$ の場合は茎にそって5列の直線上に配列し、n番目の葉から数えてn+5番目の茎が同一直線上にくることになる。植物の種類と開度との関係を示すと次のようになる。

1/2	ハナショウブ	8/21	センネンボク
1/3	スゲ、イ類	13/34	オオハングンソウ
2/5	バラ、カシ	21/55	モミ
3/8	トリカブト、アマ	34/89	ヨメナ
5/13	ウルシ、オウバイ	55/144	ヒマワリ

これらは当初にかかげた数式列のnの値を2とおいた場合である。もしn=3とおけば、別の数列が生じ次のようになる。

1/3	スゲ、イ	3/11	ベンケイソウ属
1/4	ヤチハコベ	5/18	ベンケイソウ属
2/7	ベンケイソウ属		

n=4の場合の例としては

1/4	ヤチハコベ	1/5	オオホザキアヤメ
2/9	ヒカゲノカズラ		

また変型として次のような場合もある。

1/3	スゲ属	5/12	ロカイ
1/2	ハナショウブ	8/19	アナナス
2/5	バラ、カシ	13/31	オオバコ
3/7	バショウ	21/50	ナズナ

トリフルオロメタンスルホン酸 3M Trimethylate Acid FC-24

電離度は硝酸の約400倍。プロトン酸中最強の酸トリフルオロメタンスルホン酸が、<3M>印トリムサイレート酸FC-24として製品化されました。触媒、金属エッチング、スルホン化剤等に安定した力を発揮します。お試しください。

FC-24の特性

分子式: CF_3SO_3H

分子量: 150.02

性状: 無色の液体(水分のある空気中では発煙)に強い刺激臭

密度g/cc: 1.696/24.5°C

屈折率: $n_D^{25} = 1.325$

解離定数: $K = 1.26 \times 10^{-5}$ (酢酸中)

沸点: 162°C/760mmHg

84°C/43mmHg

54°C/8mmHg

関東化学株式会社

犯罪とにの分析〔2〕

科学警察研究所 医学博士 丹羽 口 徹 吉
法科学第1部長

吸着剤としては、ガスクロマトグラフィー（GC）用の担体がよく用いられている。それぞれ目的とする成分によって適当に選ぶことができるが、一般的なにおい成分を捕集する目的には、耐火レンガ粒からなる担体の他、ステンレススチール・ワイヤ、グラスウール、グラス粒なども用いられている。これら各種吸着剤の、揮発性物質吸着能については荒木らが詳細に検討を加えている¹⁾。また、吸着剤を充てんする管は、円筒状のものや、U字型のものが使用される。Dravnieksは、長さ10cm、径2cmのステンレススチール製円筒にChromosorb 102 またはFluoropak 80に10% Apieson をコーティングしたものを充てんして、空気中の有機揮発成分を捕集濃縮する方法を推奨している²⁾。

(3)の特殊加工した金属を用いる方法はすでに実用化されているものもある。金属としては、金、酸処理を施したニッケルを用いたものが開発されている。後者はイスラエルで開発された³⁾もので、所持品の中にかくし持っているダイナマイトやTNTの検査に実用化されている。この特殊の金属は、その表面で選択的にこれらの揮発成分を吸着濃縮し、離脱してECD付の特殊な携帯用GC装置に送りこんで検出する仕組みになっている。この装置の感度は非常に高く、例えば5mgのダイナマイトを手にとりまぶした直後、水洗し、石けんで洗ってもなお、手周囲の空気からダイナマイトを検出することができる。また、30gのダイナマイトをパラフィン紙に包み、さらに新聞紙で包んだものを、ビニール製チャック付の書類入カバンに入れておき、1時間後カバンのチャック上方の空気を検査するとこれを検出することができる。しかも1検査は30秒以内に終了するので、この吸着能は非常に大で選択性が強いものであろうが、詳細は不明である。

(4)の冷却したトラップを用いる方法では、ガラス製あるいはステンレススチール製のU字管や蛇管を用い、これを液体酸素（ -183°C ）、イソペンタン液体窒素（ -155°C ）などで冷却しておき、試料空気を通じて揮発成分を捕集濃縮する。実験用小動物の発するにおい成分を検索する目的で、その臭気を捕集するため、第1級トラップではガラス製蛇管をドライアイス・アセトン（約 -80°C ）で冷却し、比較的沸点の高い成分および水分を捕集し、さらに第2段のガラス製U字管トラップを液体窒素で冷却し、目的とする大部分のにおい成分を捕集する方法が報告されている⁴⁾。

また、人の呼気、尿中の揮発性成分を、GCにより検討するため、径0.5cm、長さ1.5mのステンレススチール製蛇管トラップを、イソプロパノール・ドライアイスで冷却し目的成分を捕集する方法が報告されている⁵⁾。

(5)は吸着剤を用い、さらにこれを冷却して捕集濃縮する方法であるが、これは最も広く検討されており、 $-100\sim-200^{\circ}\text{C}$ の沸点をもつ揮発性成分を比較的効率よく捕集することができると言われている。従って近年は公害に関連して種々の方法が報告されている。

荒木、加藤らは非常にうすい大気汚染成分を捕集するために、種々の吸着剤を検討し、20～50メッシュのケイソー土耐火レンガ粒をガラス製U字管に充てんし、液体酸素で冷却する方法が最も一般性があるとしている^{1,6)}。また、大気中の自動車の排気ガス、特に $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ の炭化水素を定量的に検出する目的で、20～30メッシュの耐火レンガに40% dimethylsulfolaneをコーティングしたものを、径8mm、長さ3mの銅製U字管に充てんして液体酸素で冷却、目的とする成分を捕集し良好な結果を得た例が報告されている⁷⁾。同じ目的で、20メッシュのSil-O-Cel C22にdin-butylphthalateをコーティングしたものを吸着剤としてガラス製U字管に充てんし、液体酸素で冷却し捕集濃縮した例も報告されている⁸⁾。

その他、吸着剤については、分析しようとする目的物質に応じて非常に多種のものが検討されており、またその際の冷却方法についても種々考察されている。また、捕集濃縮された目的物質は、さらに定量的に離脱して、分析系に送りこむ必要があるため、これら一連の操作を能率的に進めることのできる装置自体についても検討されてきた。このような点を考慮して、冷却吸着による捕集濃縮の基礎的な理論を展開し、実際的な方法、装置について考案された例が報告されている⁹⁻¹¹⁾。いずれにせよ、実際のにおい成分捕集、濃縮にあたっては、吸着剤の量と冷却温度、および試料空気の流量などをコントロールして最も効率のよい条件を選ぶことが必要であろう。

におい成分の分析

一般的には、上述のような方法で捕集、濃縮されたにおい成分を分離し、何らかの方法で分析固定することが必要となってくる。特に、フレーバーや、化粧品あるいは公害に関連したにおい成分の研究においては、主な成分を化学物質として確認することが要求される。そして確認された成分を基盤にして、新しいフレーバーや化粧品の開発、あるいは悪臭処理の方法などが検討されるわけである。しかもこれらの場合、常に忘れてならないことは、化学的な分析技術と平行して、科学的、客観的な評価方法のない嗅覚による官能試験を行ないながらにおい成分物質を確認する作業を進めなければならない、ということである。さらにまた、ある物のにおいに寄与している成分は、多くの場合多種多様の物質が混合しているため、より一そうにおいの分析を複雑化していると言えよう。

犯罪に関連するにおい成分の分析においても、基本的には全く同じ考え方で行なわなければならないが、前述したとおり、実際的には、におい成分物質を確認することより、まず第一に、におい成分に関してできるだけ多くの分析情報を一せいに集めることが必要となってくる。即ち、Aの物から発したにおいと、Bの物から発したにおいとが同じであるかどうかとか、Aの場所のにおいと、Bの場所のにおいとが同じであるかどうかと言ったことが問題になるわけで、このためには、分析によって得られたそれぞれの結果を比較して異同識別し判断すること

が考えられる。そこで、この目的にそって現時点では、分析の手法としてガスクロマトグラフィーを用いるのが最も効果的であると言えよう。また、今日ではガスクロマトグラフィーによって分離された各成分を、ある程度化学物質として確認できるガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリー(GC・Ms)を用いることも考えられる。すでに、この装置の開発は目ざましいものがあり、ガスクロマトグラフ装置における一種の検出器としてマススペクトロメーターが用いられるまでに単純化されたGC・Ms装置も開発されつつあるので、今後一般的なにおい成分研究の分野には勿論、犯罪に関連するにおい成分分析にも大いに活用されることが期待されている。

ガスクロマトグラフィーによる分析

におい成分を前述のような方法で捕集、濃縮したとは言え、各成分の絶対量は非常に微量であり、濃度も希薄な場合が多いので、できるだけ感度の高い、しかも安定した性能を有するガスクロマトグラフ装置が望まれる。

また、検出器としては、その有用性からみて炎イオン化検出器(Flame ionization detector, FID)を用いるのが普通である。

ガスクロマトグラフィーによる分析時の条件は、一般の場合と同様、カラムの選択、温度の選定、ガス流量の調節などが大きな問題となる。

犯罪に関連するにおい成分分析の際には、対象となる目的成分がどのような系列のものであるか、全く不明の場合が多いので、特別な成分の分離分析にだけ有効な条件を設定しておくことは判断を誤ることもあるので十分に考慮する必要があるであろう。一般的なガスクロマトグラフィーのパラメーターについては、1952年James.Martinによるガスクロマトグラフィーの紹介以来^{12, 13)}、種々論ぜられており、その分離能については、数理的な考え方も導入されてきた^{14, 15)}。また、混合成分の分離のために、カラム充填剤として多種多様の担体や液相が開発され、市販されているが、それらの選択性については定量的な評価がほとんどなされておらず、経験に負うところが多い。

また、Golayにより実用化された毛細管カラム¹⁶⁾や、Halaszにより開発されたいわゆるSCOTカラム(Support-coated open tubular)¹⁷⁾なども、ある程度は香気成分の研究に利用されてきたが^{16, 18)}、未だにこの型のカラムの有用性を完全に使いこなしているとは言えないようである。

Dravnieksらは、ヒトの個人から発するにおい成分をガスクロマトグラフィーにより分析し、得られたガスクロマトグラムのパターンを比較することにより、最終的には個人識別を行なうこともできるのではないかと考え、いろいろなカラムを用い、充填剤を検討しながら種々の実験を行なっている。ヒトのわきがのにおい成分分析に、10ft.×1/8in.のステンレスカラムを用い、充填剤として10% Apiezon LをコートしたChromosorb Pを使用して好結果を得た例が報告されている^{19, 20)}。また、ヒト個人から発する全体のおい成分を分析する目的で、人間を裸にして大きな管に入れて周囲の空気を採取し、後の、“実験例”の項で述べるような特殊な装置を用いて濃縮し、ガスクロマトグラフィーによって、その空気を分析しているが、この場合には、10ft. 5 in.×1/8in. のステンレスカラムに、60~80メッシュのChromosorb Wを5% SE 30でコートしたものを充填して分析に供している^{21, 22)}。

Niwaguchiらは、動物の種差、性別をにおい成分により識別する目的で、実験用動物の家兎、ラット、モルモット、マウスそれぞれの雄、雌から発するにおい成分を集めて濃縮し、ガスクロマトグラフィーで分析して応目的を達している。ここでは、3 m×0.4cmのガラスカラムを用い、充填剤としては60~80メッシュのShimaliteを25% PEGでコートしたものをを用いている²³⁾。

また、これらの分野でも、前述した毛細管カラムを利用したガスクロマトグラフィーについても検討されている。Dravnieksらは、ヒトの膻臭気成分を集めて濃縮し、これを分離分析する際に、Carbowax 20Mをコートした50ft.のゴーレイカラムを使用している²⁴⁾。Teranishiらは、ヒトの呼気や尿中の揮発性成分を分析するため1000 ft.のステンレスカラムをmethylsilicone oil SF96で処理した毛細管カラムを用いてガスクロマトグラフィーを行ない、多くの成分を分離している²⁵⁾。

分析を行なう際のカラム温度は、等温の場合もあるが、低温からの昇温を試み、より多くの成分を分離した例もあり、さらに細かい検討が必要であろう。

また、実際のにおいと、ガスクロマトグラム上に得られたピークとを対応して確認するために、カラムの検出器側を加工し、カラムで分離された各成分を2分して、その一方は検出器へ、他の一方は嗅覚試験のためボックスに導かれるようにしたものが考案されている。そして、クロマトグラム上のピークの信号と同時に、ボックスの方では、よく訓練された人が、その成分のにおいを嗅覚によって確かめるわけである²⁴⁾。

文 献

- 1) 荒木峻, 加藤龍夫: 分析化学II, 533 (1962).
- 2) A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski, J. Burton, A. O'Donnell, T. Burgwald: 11th Conference on Methods in Air Pollution & Industrial Hygiene Studies, Berkeley, California (1970).
- 3) A. Linenberg: Vapor Trace Analyzer Model 103 A型. (Hydronautics-Israel Ltd., Israel).
- 4) T. Niwaguchi, T. Niwase, N. Tsunoda, T. Inoue: Pro. Japan Acad., **45**, 971 (1969).
- 5) A. B. Robinson, P. Cary, L. Pauling: Anal. Chem., **44**, 18 (1972).
- 6) 加藤龍夫: 安全工学, **10**, 97 (1971).
- 7) F. T. Eggertsen, F. M. Nelsen: Anal. Chem., **30**, 1040 (1958).
- 8) P. S. Farrington, R. L. Pecsok, R. L. Meeker, T. J. Olson: Anal. Chem., **31**, 1512 (1959).
- 9) A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski: J. Gas-chromatogr., **4**, 367 (1966).
- 10) A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski: J. Gas-chromatogr., **6**, 144 (1968).
- 11) R. Kaiser: J. Chromatogr. Sci., **9**, 227 (1971).
- 12) A. T. James, A. J. P. Martin: Biochem. J., **50**, 679 (1952).
- 13) A. T. James, A. J. P. Martin, G. H. Smith: Biochem. J., **52**, 238 (1952).
- 14) S. Dal Nogare: Anal. Chem., **37**, 1450 (1965).
- 15) A. B. Littlewood: "Gas Chromatography" Academic Press, New York (1962).
- 16) M. J. E. Golay: "Gas Chromatography" Butterworths, Washington, D. C. P. 139 (1960).
- 17) I. Halasz, C. Horvath: Anal. Chem., **35**, 499 (1963).
- 18) L. S. Ettre: "Open Tubular Columns in Gas Chromatography" Plenum, New York (1965).
- 19) A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski, W. E. Liebs, E. Jungermann: J. Soc. Cosmetic Chemists, **19**, 611 (1968).
- 20) A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski, R. E. Casely, D. Taber: Anal. Chem., **43**, 984 (1971).
- 21) A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski: J. Gas Chromatogr., **4**, 367 (1966).
- 22) A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski: J. Gas Chromatogr., **6**, 144 (1968).
- 23) T. Niwaguchi, T. Niwase, N. Tsunoda, T. Inoue: Proc. Japan Academy, **45**, 971 (1969).
- 24) A. Dravnieks: Private Comm. (1970).
- 25) R. Teranishi, T. R. Mon: Anal. Chem., **44**, 18 (1972).

無炎原子吸光分析における衛生化学への応用(1)

岩手県衛生研究所 医学博士 佐藤 彰
化学部長

1. はじめに

原子吸光分析法は19世紀のはじめ J. Franhofer が太陽スペクトルの中に多数の暗線を見出して以来化学分析への応用が進み、1955年 Walshにより Atomic Absorption Spectroscopy と名づけた応用面の論文を発表したのにはじまり今日では無機化学分析室には必要欠くべからざる機器となった。

ついで1961年に B.V.L'vor により原子化に炎を全く使わない無炎原子吸光分析(Flameless Atomic Absorption Spectroscopy) が発表されて以来今日静かなブームを招来、とくに最近実験室排水の規制が法文化されるに及び、従来ほとんど無制限に使用されている化学薬品を極力抑制しなければならない機運となり、本法の真価を発揮する時代になり化学分析から物理分析への転換が迫られる今日である。そこで当所において昭和47年10月以降とくに環境試料を対象に本分析法を活用し成果を挙げつつあるのでその概要をのべて諸賢の御参考に使いたいと思う次第である。

2. 無炎法について

歴史 1961年ソビエットの L'vor により開拓されたもので最近各国において高温炉の改良が進み、わが国へは1972年にドイツのパークンエルマー社、オーストラリアのテクトロン社などの機器が輸入され、近く国産化も進んでいるという。

特長(試料と試料量) これまでの有炎法が試料が液状のものに限られていたが本法は液状のほか固体試料をそのままグラファイトカーボンチューブ内に入れて分析が可能という。試料量は有炎法では最低2~3mlを必要とするが本法は液状では5~10 μ l(常用20~50 μ l)を特殊なマイクロピペットで注入する。また固体の場合は数mgあれば定量が可能であろう。

(原子化) 有炎法は燃焼バーナーにより可燃性ガスを用いるが本法ではグラファイトチューブを装てんした電気炉、つまりグラファイトアトマイザーで原子化を行い、しかもカーボンチューブ内にアルゴンか窒素の不活性ガスを充満させるので酸化現象がなく感度が著しく高い。(有炎法の100~1000倍)。

(前処理) 有炎法では液体を直接かもししくは濃縮を必要とするが本法では液体を直接、または希釈し特別の場合の外は濃縮操作は必要としないわけである。試料中の水分の蒸発、有機物の除去(灰化)目的元素の原子化操作は自動的にプログラムされる。

(検出感度) 有炎法では検出感度が 10^{-3} ~ 10^{-6} 位と思うが本法では一般に 10^{-6} ~ 10^{-9} 単位まで検出が可能といわれる。

(干渉性) 有炎法に比し本法は干渉性が少ないといわれ

ているが、元素の種類と共存物質の種類と含有量によることは有炎法と同じである。すなわち融点の高いAl, Co, Cr, Cu, Gl, Ni, Mn, Fe などは他元素の干渉性は非常に少ないが原子化温度の低いCd, Zn, Pb, Asなどについては他元素とくにアルカリ金属、アルカリ土類金属が多くなると影響が無視できない。具体例としてはCd, Pb, Asに対するK, Na, Si, Mg, SO₄などが挙げられる。

(干渉に対する保障) 有炎法ではPbは重水素ランプ、Asは近接線にバックグランド測定などが考えられているが、本法も同じく一般的に有機物質の多量に影響を及ぼすので従来の湿式灰化後有機溶媒抽出などを利用することもある。しかしこの場合でも本法では感度が高いのでわずかな試料量ですみ操作時間が少ないという長所が得られよう。

(測定上の留意点)

試料の注入 液体試料5~100 μ lを定量的にピペットでカーボンチューブに注入する操作つまりピペッティングを徹底的にマスターする必要がある。操作法のよし悪しはピークハイトの変動係数を左右する。

原子化 カーボンの脱着、クリーニング、老化時期の判断などを体得する。

試料採取 ガラス器具はすべてパイレックスを使用し、使用時に温塩酸に浸漬、精装再留水で洗浄し使用する。

試薬について 強酸(硝酸、過塩素酸)、アンモニア、各種塩類などは使用濃度にうすめてから目的元素のブランクテストを行い、最も吸収の少ないものを選ぶことが必要である。特級、超特級、精密分析用、原子吸光用などの標示は必ずしもベターではない。

イオンの均質性 液体の場合無色澄明なものはよいが着色、または濁りを認めるものについてイオン分析の場合は酸処理したメンブランフィルターによる汙過後全分析の場合は採水後直ちに検水に塩酸を加えてPH1付近とすること、すなわち1 ℓ から数 μ lをとるのでイオンの均質性がデータの再現性を左右することを特に考慮しなければならない。

4'-ヒドラジノ-2-スチルバゾール (4H2S)

α -ケト酸蛍光定量試薬

ピルビン酸、 α -ケトグルタル酸、フェニルピルビン酸などの特異的、微量分析用試薬として、生化学領域における研究に極めて有用。

100mg 包装

関東化学株式会社

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〔II〕

長野県食品工業試験場食品第二部長 松橋鉄治郎

同一温度条件でBOD負荷を増加していくと、SVが次第に増大する。例えばSV90%の条件では、たとえ処理水のBOD値が許容水準以下であったとしても、実際上の処理水の分離は不可能である。パイロットプラントにおける凍豆腐工場廃水処理は、春夏秋、月間平均水温10℃以上のとき0.3~0.4BODkg/m³/dまで、また月間平均水温10℃以下のとき0.2BODkg/m³/dまでのBOD負荷が可能と認められた。

同一BOD負荷で、処理槽を冷却した場合は、水温低下とともにSVが増大する傾向を示し、結局は高負荷の場合と類似のSV変化をたどる。全水量200ℓの中間規模実験処理槽を、処理槽ごと10℃から5℃にブライン冷却した場所、最初10日間のSV増加はゆるやかで10日後で50%に留っていたが、それ以後のSVは90%前後に急激した。ただし、この場合の負荷は0.125CODkg/m³/dであったが、処理水のCOD値は20ppmまたは以下で安定していた。(注、この場合COD≒BOD)

全水量200ℓの中間規模実験結果と、全水量350m³のパイロットプラント実験結果とを合わせ検討すると、野外における実施設においては、冬期間、水温が0℃近くに低下することはあったとしても、それに至るまでの水温の時間的変化率は小さい。すなわち活性スラッジの生育環境条件は徐々に隠やかに進行するため、室内実験ほどの影響を受けず、微生物相も隠やかに変化、対応していくものと考えられる。いずれにしても、実施設の設計に当っては、冬期間の処理可能な負荷を基準にすることが望ましい。さらに、L式処理についてはMLSSが一定値に保たれると述べたが、一年間を通しては、ある程度の変動巾内で均衡を保ち、余剰スラッジを出さないものと解釈したい。

L式活性汚泥処理の実例、および今後の課題

表2 L式廃水処理施設の実例

		凍豆腐工場廃水(長野県)		S社	M社
		W社、N.Y.米田	パイロットプラント		
負 荷	BOD負荷(kg/d)	450	60-120	120	3,000
	廃水量(m ³ /d)	450	40-80	30-50	2,000-2,500
	滞留日数	10-15	4-9	6-10	6-7
処理槽	全容積(m ³)	6,560	350	300	14,000
	有効水深(m)	3.3	3.0	2.3	5.0
処 理 機	槽の数、構造	本厚気槽4、円型、沈殿池は3、円型	2、角槽型、アクリルゴムシート張り	3、角槽型、アクリルゴムシート張り	2、角型、コンクリート、垂直壁
	所要動力(kwh)	7.5×4基 エアレータ... 7.5×1基	3.75×2基 エアレータ...	7.5×1基 ブロー... 2×2基水車式かくはん機	37.5×3基 エアレータ...
動 力	消費電力量(kwh/month)	(推定23,850)	5,180	5,500	78,800
	施設の稼働開始年月	1971年秋または以前	1972年5月	1972年12月	1973年7月
施 設 費(百万円)	全施設土地面積(m ²)	150**	6・ラクーン池染堤まで478	3.2・	75・
		12,000		340	8,250

* 土地代を除く ** 土地代加算の有無不詳

表2に、L式処理施設の実例を示す。表2に併記したブドウ酒工場(Winery)の処理例は、偶々筆者らが、それと知らずに凍豆腐工場廃水処理実験を屋内と野外とで実施している最中に、フードエンジニアリング誌⁴⁾で見出した記事からピックアップしたものである。技術内容が酷似しているばかりでなく、先方でもパイロットプラントの意味をかねて、米国政府(連邦水質汚濁防止管理局)の補助金を得て実施したものである。

太平洋を隔てた米国と日本で、互いに知らずして同じ目的、技術内容のこを同じようなステップで実用化試験をしていたのは実におもしろい偶然である。しかしながら、W社では4回のエアレーションポンドのほかに、最終沈殿池(クラリファイヤ)2面を併置していることが、筆者が今ここに紹介するL式処理としてはやや例外なことである。土地使用に余裕があったので、深い考えもなく、従来一般の廃水処理法の流儀の惰性でクラリファイヤを併設したもののように推測される。また、もしそうとすると、曝気槽と沈降分離槽との機能を一つにしたアイディアは産業的に抜群な新着想と言えよう。

なお表2のW社に関する数値は筆者の推算が含まれている。L式処理において、流入原水のBODは1,500ppm程度を目標としており、MLSSは、いずれも、2,500ppm程度の実値になっている。

以上のように、L式処理の効果は非常にすばらしい。しかし、今後なお検討すべき問題点としては、①曝気用動力費の節減、エアレーター騒音の防止、②高濃度スラッジ沈降性の改良、が比較的さし迫った問題であり、やや長期的な研究課題としては、③光合成細菌の果す機能、あるいは特定有力菌種存否の検討、④小面積に適応できる深い水深施設の構築、⑤処理水の再利用策、などがあるろう、(1)、(2)については若干の着想もあるが、紙数も多くなったので割愛したい。

文 献

- 1) 松橋鉄治郎ほか：塔式散水ろ床法による凍豆腐工場廃水処理の工場実験結果について、用水と廃水、14(12)、1590-1598(1972)
- 2) 中小企業庁：食品工場廃水の微生物処理に関する研究〔昭和47年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト〕、9、11-27(1973)
- 3) 長野県：中小企業技術改善普及講習会テキスト99、15(1974)
- 4) Anon: Winery Innovates Waste Treatment, Food Engineering, 44(6)、73-75(1972).



薬学の先駆者・柴田承桂(Ⅲ)

根本曾代子

薬学教育の父

柴田承桂博士(1849-1910)は、明治7年(1874)、全く異質のドイツ式薬学教育が、外国人教師の手で、日本の風土に根をおろそうとした時、ドイツ留学から帰朝して、唯一人の日本人教授となった。

新しい学問を、外国語で学ばねばならぬ学生の絶大な理解者となり、創学の苦難を一身になんて、今日の日本の薬学の基礎を築いたのであった。

他方、衛生化学の先覚として、創始期の衛生行政に貢献し、また第一版日本薬局方編纂事業の柱石として活躍し、薬事衛生の出発点に多面的な輝かしい足跡を残した。

現東京大学薬学部教授柴田承二博士の祖父にあたる。

少年期

柴田承桂は、嘉永2年(1849)5月12日、尾張藩医永坂周二の次男として、名古屋長島町の屋敷で誕生した。

永坂氏は代代、60万石尾張藩の医官をつとめたが、進歩的な周二氏は蘭方外科にすぐれ、名が高かった。半面、学芸の盛んなお国ぶりで、桂堂と号して詩文に長じ、書、茶道、古美術鑑賞などに造詣が深かった。

周二氏は、同藩医の柴田龍溪氏とは、同好のよしみで肝胆あい照らす間柄であったので、子息を恵まれぬ柴田氏の懇望で、幼い次男承桂を柴田家養嗣子とする縁組が結ばれた。こうして柴田承桂と改め、健やかに成長して、藩校明倫堂に入学すると、早くも俊童をうたわれた。

その成長期は、近代日本の夜明けを告げる国際的な波動が、鎖国の土台をゆるがしていた。安政5年(1858)柴田少年9歳の年に、幕府は欧米列国の強硬な要求を拒み切れず、勅許を待たずに、各国と通商条約を締結した。これが動員となり、尊皇攘夷党との対立が激化したため、各藩は武術を奨励し、洋学の関心が高まった。柴田少年も勉学の傍ら、剣道修業に励んだ。元治元年(1864)8月、天狗党が尾張領内に来襲した時、16歳の柴田少年は日頃鍛えた腕をふるって、初陣の手柄を立てた。

その頃ろ柴田家の跡目として西洋医術の研修を怠らなかったが、成績抜群で特に文才と外国語がずば抜けていた。そのまれな資質は、後年の膨大な著訳の基礎となった。こうして少年から青年期にかけて、たゆみなき学修に専念している間に、激動する情勢は、幕末から明治維新へと、舞台は大きく歴史的転回をしたのであった。

大学南校の貢進生となる

維新の動乱の中で政権を掌握した明治政府は、近代国家建設の応急策として、各藩から卓越した人材を召集して要路につかせる一方、先進文化の指南役として、外国から各界の専門家をお雇い教師に招いた。

さらに将来の指導者養成機関として、旧幕の開成所と医学所を接収して、大学南校、大学東校と改め、明治3

年(1870)2月、大学規則を制定した。同年7月、官費で教育する貢進生制度を設け、各藩から英才を公募した所、310名集まり、両校へ配分された。

尾張藩の貢進生は柴田承桂(21歳)ら、犬山藩の下山順一郎(17歳)、佐賀藩の丹羽藤吉郎、田原良純(同年の14歳)らは、南校入学に決まった。しかし、このように年齢や学力も一定しないので、大学規則により、中学課程修了の満21歳以上の者の入学を許可し、柴田承桂は大学南校に合格した。下山らの年少組は、同校の中学課程のドイツ語科で、理化学を専修することになった。

貢進生は全員、神田一橋の校舎に隣る寄宿舎に収容されたが、外人教師の講義を聴く学生は、まだ結髪帯刀姿の過渡期の教室風景であった。

ドイツ留学

この年10月、政府は両校から選抜した20数名の第一次留学生を発表した。その一人に選ばれた柴田承桂は、ドイツで有機化学専攻を命じられた。夢のような幸運にとまどいながら、あわただしく12月末、留学生一行と横浜を出帆した。数十日の航海中、彼より一年若い、南校の教授格の松本銈と親交を結んだ。

松本銈は、旧幕医学所頭取松本良順(のちの陸軍軍医総監)の長男で、かつて長崎でオランダ医師ボードインと同理化学士ハラタマに師事し、慶応2年16歳でオランダに渡り、理化学を専攻した異材で、その豊富な知識と経験は、化学志向の留学生の団長をもって自他ともにゆるしていた。

ベルリンに着いた一行は、青木駐独公使の斡旋で下宿に落ちつき、明治4年4月、ベルリン大学に入り、化学界の第一人者、ホフマン教授の講義を聴く手続きを取った。教室に籍をおいたのは、松本銈、柴田承桂、熊沢善庵、小宮基次の4名であった。多数の異国学生と学力を競う教室では、少数の日本人学生は目立つ存在であったので、お互いに祖国の誇りのために、人一倍の勉強を励まし合った。分析実習は助手の指導を受けたが、ホフマン教授も各自に適切な助言も忘れなかった。

1年は夢中で過ぎ、明治5年春、医学をやめた長井長義が合流した。そのころ欧米の医事制度視察中の文部少丞長興専齋がベルリンを訪れ、留学生の歓迎を受けた。長興は西欧で発達している衛生事業を、皆無の日本に導入するため、オランダで衛生学を勉強する意向であった。その着眼に共鳴した柴田承桂は、余暇にドイツの衛生事情や衛生学を研究して見聞を広め、後日その期待にこたえたのである。

彼は留学の終りの年は、ホフマン教授から与えられた「ヤラップの成分コンボルブリンの研究」に没頭したが、ある結論を得たので、報告を教授に提出し、留学の責任

を果たした。

薬学の基礎づくり

明治7年(1874)早早、ホフマン教授に別れを告げ、留学を続ける松本、長井を残して帰国の途についた。新帰朝の彼に、開成学校教授の辞令が渡されたが、3年の間に南校は開成学校と組織が変り、法・理・工(英語)、諸芸(フランス語)、鉱山(ドイツ語)の5学科に改定されていた。

鉱山学に興味のない柴田教授は開成学校を辞し、留学中に知遇を得た、当時文部省医務局長兼医学校長の長與専斎の推薦で、医学校製薬学科教授に転じた。製薬学科は、医薬品の国産振興を目的とするドイツ系製薬指導者養成機関として、明治6年9月発足した所で、ホフマン教授の有機化学を修めた柴田教授は、まさに適材適所の配置であった。

修業年限は5年で、予科の課目は、理化学ユツヒウス、博物学ヒルゲンドルフらのドイツ人教師の講義を、医薬学科合同で受けていた所へ、製薬化学担任の柴田教授が登場したので、学生は闇夜にあかりを見つけたように狂喜した。1期生は南校から転校した下山、丹羽ら6名に、医学から転じた丹波敬三らで9名が在学していた。

神田和泉町の医学校内の製薬学教室は、実験設備のない仮教室で、実験を熱望する学生のために、柴田教授は長與医務局長と計り、医学校構内に新設した医務局管下の司薬場(国立衛生試験所の前身)で、外人教師に協力して、実験指導を行った。それも1年余りで、司薬場が内務省に移管されたため中止となった。

その後、現在の本郷の地に待望の医学校舎と薬学教室建設計画が決定すると、ベルリンの長井、松本に、実験用機器、薬品、文献類の優良品の購入斡旋を依頼して、教室設計に工夫をこらした。建築工事が始まると、学生代表の下山、丹羽、丹波を現場監督にあたせた。勇躍した彼らは、創建に参画した誇りと愛着をこめて、骨身を惜しまず働いた。明治9年11月に舶来の設備をそろえた薬学教室が完成し、初めて薬学が実質的に日本に同化した教室は、師弟の学究的熱気が溢れていた。

学生の実習指導の傍ら、教授も留学時代の研究に関連する「ヤラップの成分コンボルブリンと同一物質を有する日本産牽牛子の研究」論文をまとめ、後に日本化学総覧1号と、東京医事新誌15号に寄稿した。

明治10年(1877)4月、医学校と開成学校を合併して、東京大学が創立した。製薬学科は東京大学医学部製薬学科に再編制された。

明治11年3月に製薬学科第1期生9名の卒業式が行われ、各自心血を注いだ研究論文を演述した。教授は、愛弟子の下山、丹波、丹羽らを後継者として母校助手に指名し、急を要する教科用の原書翻訳をすすめるとともに、教授の翻訳原稿を提供して、彼らの名で出版させる援助を惜しまなかった。

衛生行政の顧問

長與衛生局長の懇請で、明治11年29歳の時に東京大学を辞し、局長補佐として衛生行政に参与し、衛生思想の啓蒙につくすことになった。当時の公衆衛生水準はきわめて低く、コレラが大流行して死者10万余に上った。

柴田局長補佐がまず衛生学の権威たる実力を示したのは、明治12年に初めて公衆衛生諸事項を詳述した“衛生概論”を刊行した卓見で、先鞭をつけた名著として高く評価された。

明治11年5月、衛生局管下の大阪司薬場長に赴任し、輸入薬品試験の実情調査を行った。まだ日本薬局方がなく、各国局方を基準にするため、煩雑な上に統一性を欠き、同じ薬品でも含量が異なるなどの点を指摘し、日本薬局方制定を建言した柴田原案が採択された。

明治13年、政府の依頼を受けた中央衛生会によって、内外医薬学者を網羅した大規模な第一版日本薬局方編纂委員会が結成されるに至った。5年を費やした難事業であったが、柴田委員は終始、主査委員の重責を全うし、明治19年(1886)6月、歴史的公布をみた。

薬局方編纂と並行して、経営手腕もあざやかな柴田局長代行の斡旋で、製薬学科創設以来の懸案であった製薬事業が、官民合同の大日本製薬会社設立の運びとなった。創業を前に明治15年、柴田氏はベルリンに出張して、技師長に推薦したドクトル長井の帰国をうながし、資材の購入、製薬工場巡察に奔走した。帰国後工場設計を指導し、操業が開始された。

官を辞して

これを機に、長與局長の期待に応える所期の任務を果たしたので、慰留されたが、潔く藩閥の官界を退き、30代半ばで自適の著述生活に入った。名利に超然として、あり余る学殖と深い洞察によって、広範な著作に没頭する余暇は、堯溪と号して詩歌を作り、謡曲を吟じた。

しかし、野にあっても薬界の大御所たる徳望に变りはなく、明治20年、薬学会初代会頭に推されたが、辞退して長井長義帝大教授にゆずり、同副会頭に下山順一郎帝大教授を推し、自身は幹事として運営面を担当した。

なお明治22年公布の薬律で制定された薬局、薬剤師は、原案起草の柴田氏の創定による。

明治36年、多数薬学書を刊行し、創学以来の薬学興隆につくした業績に対し、異例の薬学博士の学位が贈られた。54歳であった。

余 栄

明治43年(1910)8月2日、61歳の偉大な生涯を閉じた。病重った7月、宮内省から民間人には特別の恩賞として、次の顕彰文とともに、御紋章附銀盃一組が下賜された。

「学識超倫、専ら著述を業とし、後進を誘掖し、世用を裨益し、夙に力を衛生行政の実施に尽し、曾て日本薬局方編纂の任に当り、その功労少からざる趣聞し召され、特に御紋章附銀盃一組下賜候事 宮内省」

賢明なチタ夫人との間に二男二女を儲けた。長男の柴田桂太東大名誉教授は帝国学士院恩賜賞受賞の植物学者で、承二博士の父君である。次男の前日本学士院長・柴田雄次東大名誉教授も恩賜賞受賞の化学者で、94歳で御健在である。

PYREX® brand	理化医療用ガラス製品
信頼できる組成	製造元
優れた化学的耐久性	岩城硝子株式会社
すばらしい耐熱性	代理店
	関東化学株式会社機材部

炭素・ケイ素不飽和結合を含む化合物

早稲田大学理工学部 教授

理学博士 多田 愈

はじめに よく知られているように単純なケトンのケト・エノール互変異性は圧倒的にケト型に傾いているが、チオケトン場合は圧倒的にチオエノール型に傾いている。これは酸素の原子価殻が2S, 2Pなのに対して、イオウのそれは3S, 3Pであり、炭素、イオウ間二重結合が炭素、酸素間の二重結合に比べてかなり弱いものであることを示している¹⁾。同じ意味で従来ケイ素は二重結合を含む化合物を有しないとされてきた。しかしここでも近年flush thermolysis, 光反応等の新しい武器を用いてケイ素を含む二重結合化合物の存在が解明されてきているので本稿ではこれらに焦点を合せて解説したい。

I. 炭素・ケイ素結合の性質

σ結合に関しては、C—C (83kcal/mol)に比しC—S (69kcal/mol)²⁾はかなり弱い結合といえるが、π結合に関してもWalsh³⁾はC…Si: 30~42kcal/molと算出しており、C…C: 60kcal/molに比しかなり弱いものである。もっともWalshの値は計算値であって、まだ実験的な値は知られていない。しかし大ざっぱに考えてもこれらの数値から炭素・ケイ素二重結合の結合エネルギーは100 kcal/mol, あるいはそれ以上と算出され、この結合は少なくとも熱力学的にはかなり安定な結合であることを示している。したがって従来考えられていた不安定性は動力学的不安定性を熱力学的不安定性にまで拡大解釈していたきらいが有るように思われる。そこでこの動力学的不安定性を克服して炭素・ケイ素二重結合化合物を作り出すためには、不活性気体中に分散した基質をflush thermolysisするとか、低温マトリックス中で光照射するとかの方法が有効であろう。なおその際でも炭素・ケイ素二重結合化合物を常温で単離することは不可能なので適当な捕捉剤を用いることが必要である。

ここで炭素・ケイ素二重結合と述べたし、次節以下でもその表現をするが、この結合のイリド性については充分予想されるものである⁴⁾。電気陰性度について考えると、C: 2.5, P: 2.1, Si: 1.8であり、炭素・リン二重結合が良く知られているようにイリド型である事実を考え合せると、炭素・ケイ素二重結合のイリド性は充分である。以下述べる反応例もそれを支持しているが、そうかと云ってリンイリドと同一の反応性を示すものでもない。

II. シラシクロブタンの分解

ジメチルシラシクロブタン(1)を400~600°Cで熱分解すると不安定種(2)を与える(式1)。このものは種々の化合物と付加反応を起し、図1に見られる生成物を与える^{5, 6, 7)}。アルデヒドとはWittig型の反応をするが、エノール

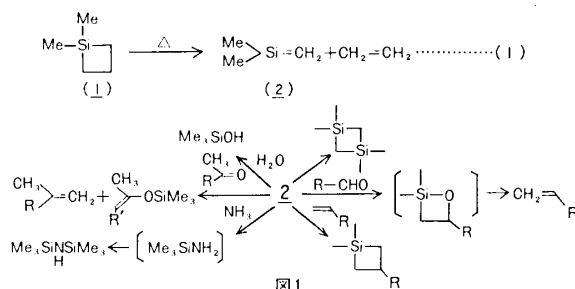
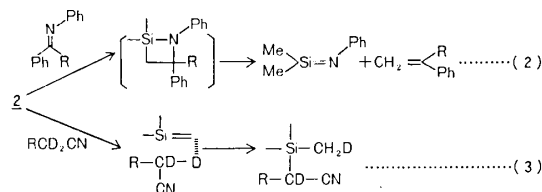


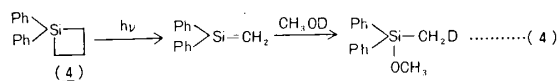
図1

化可能なケトンとの反応ではWittig型生成物の他にエノールシリルエーテルも生成している。2はまたシッフ塩基とも反応してWittig型生成物を与える(式2)⁸⁾。シア



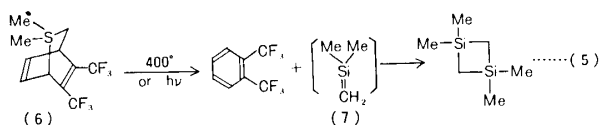
ノ化合物とも反応してαC—H結合への挿入生成物を与えるが(式3), 置換基Rの効果からSommer等は四員環遷移状態(3)を考えている⁹⁾。以上シラシクロブタンの熱分解で炭素・ケイ素二重結合化合物の生成を考えることにより説明される反応を列挙したが、Barton等¹⁰⁾はこの熱分解物を液体チッ素温度でトラップし、赤外吸収スペクトルを測定して1407cm⁻¹の吸収を炭素・ケイ素二重結合に帰属している。

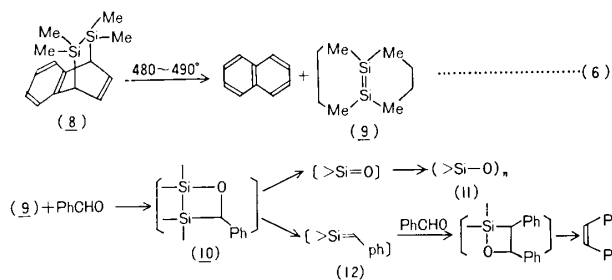
これまで述べてきたのはジメチルシラシクロブタンの熱分解であるが、ジフェニルシラシクロブタン(4)はメタノール中2537nmの光で照射されると分解して不安定種(5)を与え、このメタノール付加体が収率良く得られる(式4)¹¹⁾。



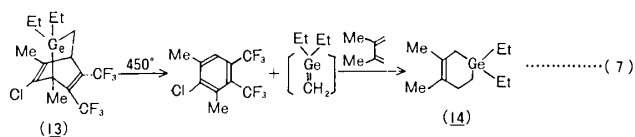
III. 透ジエン反応

橋かけ化合物である(6)や(7)は透ジエン反応でベンゼン誘導体やナフタリンを与えるためそれ等がDriving force になって逆透ジエン反応が起り易く、熱分解或は光分解で二重結合を含む安定化合物(7)や(9)が生成する(式5, 6)^{12, 13)}。特に(8)をベンズアルデヒド存在下に熱分解すると、生成物はシロキサン(11)の他にスチルベンを含んでおり、



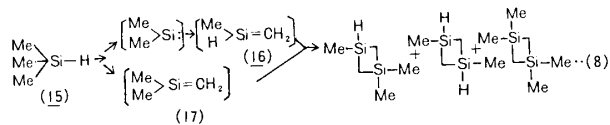


後者の生成には中間にケイ素・炭素(9), ケイ素・炭素(12), ケイ素・炭素二重結合の関与が考えられている。類似の反応はゲルマニウム化合物(13)についても知られており, ジメチルプタジエンの存在下の反応ではジエン付加体(14)を与えている(武7)¹⁴。

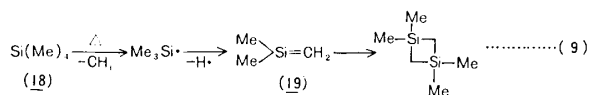


IV. その他の方法

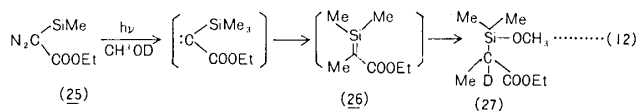
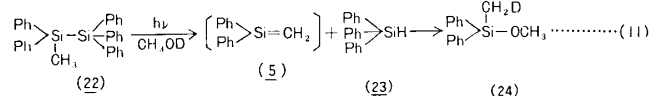
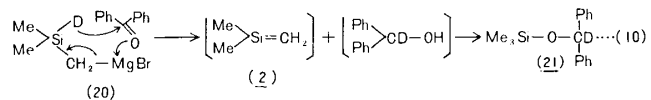
Davidson等はトリメチルシラン(15)の熱分解で三種のジシラシクロブタンが生成することから, 二重結合化合物



(16), (17)を経る機構を考えている(式8)¹⁵。同様にCliford等もテトラメチルシラン(18)の熱分解で不安定種(19)を経てジシラシクロブタンを得ている(式9)¹⁶。



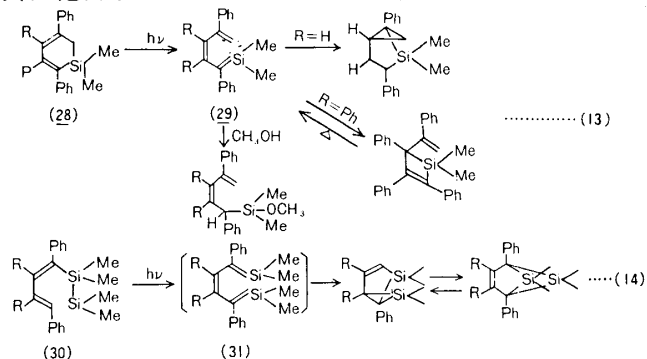
またかわったところではグリニャール試薬(20)とベンゾフェノンとの反応でシリルエーテル(21)が生成するが, これも中間に(2)の生成するためと説明されている(式10)¹⁷。



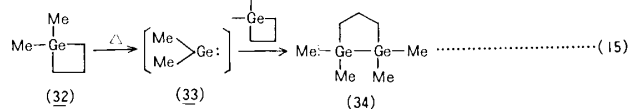
またジシラン(22)の光照射でもトリフェニルシラン(23)の他にメタノール付加体(24)が得られており(式11)¹⁸, ジアゾ化合物(25)の光分解でもメチル基の転位を伴って生成する(26)のメタノール付加体(27)が得られている(式12)¹⁹。

中平等はシラシクロヘキサジエン系(28)の光反応でケイ素を含むトリエン系(29)への環開裂反応を見出し, それか

らの多様な異性反応を明らかにしている(式13)²⁰。またジシラシクロヘキサジエン系(30)でも同様の開裂反応に基づくジシラトリエン系(31)の生成を明らかにし(29)とは異なる異性化反応について報告している(式14)²¹。



おわりに 以上簡単に反応例を挙げてきたが, これ等の事実から炭素・ケイ素二重結合化合物の存在は動かし難い事実と云えそうである。ただ最初にも述べたように熱力学的にはかなり安定な反面, 動力学的には不安定でたとえば(2)は -190°C では安定に存在し得るが, -120°C ではエチレンに付加して(1)に戻ることが赤外スペクトルから確かめられている(式1参照)。ケイ素は他の方四族元素(Ge, Sn, Pb)の性質とはかなり異なるようで, たとえばゲルマニウム化合物(32)の熱分解では二価ゲルマニウム化合物(33)から期待される生成物(34)が得られ, ケイ素型の反応は起っていない(式15)。



以上述べてきたように, とにかくケイ素には不飽和結合が出来ないと云う一つの定説は崩れた訳で, これ等の不定種を用いる合成反応や理論もはた一段と進歩することであろう。

文 献

1. 大野, 化学の領域, **23**, 1069(1969).
2. 化学便覧, 基礎編II, P. 1225. 日本化学会(1966).
3. R. Walsh, 文献参照.
4. R.D.Bush, C.M.Galino and L.H.Sommer, J.Am.Chem. Soc., **96**, 7105(1974).
5. M.Flouer and L.E.Gusel'nikov, J.Chem(B), **419**(1968).
6. N.S.Nametkin, L.E.Gusel'nikov, R.L.Ushakova and V.M.Vdonin, Izv. Akad. Nauk, SSSR, ser. Khim. **1840**(1971). Chem. Abst., **75**, 140063W(1971).
7. D.N.Roark and L.H.Sommer, Chem. Comm. **167**(1973).
8. C.M.Galino, R.D.Bush, and L.H.Sommer, J.Am. Chem. Soc., **96**, 614(1974).
9. R.D.Bush, C.M.Galino, D.N.Roark, and L.H.Sommer, J.Organometal. Chem., **59**, C17(1973).
10. T.J.Barton and C.L.McIntosh, Chem. Comm. **861**(1972).
11. P.Boudjauk and L.H.Sommer, ibid, **54**(1973).
12. T.J.Barton and E.Kline, J.Organometal. Chem. **42**, C21(1972).
13. T.J.Barton and J.A.Kilgour, J.Am. Chem. Soc. **96**, 2278(1974).
14. T.J.Barton, E.Kline, P.M.Carvey, ibid, **95**, 3078(1973).

15. I.M.T.Davidson and C.A.Lambert, J.Chem. Soc.(A), 882(1971).
16. R.P.Cliford B.C.Gowenlock, C.A.F.Johnson, and J.Stevenson, J.Organometal Chem., **34**, 53(1972).
17. A.W.P.Jorwie and R.J.Romley, ibid, **36**, C 7 (1972).
18. P.Boudjouk, J.R.Roberts. C.M.Galino and L.H.Sommer,

- J.Am. Chem. Soc., **94**, 7926(1972).
19. W.Ando, T.Hagiwara, and T.Migita, ibid, **95**, 7518(1973).
20. Y.Nakadaira, S.Kanouchi, and H.Sakurai, J.Am. Chem. Soc., **96**, 5621(1974).
- 21) idem, **96**, 5623(1974).

〈編集後記〉

本誌第2号をお届けいたします。本誌は16頁のところ多数の先生から玉稿をいただいたので順序を不同にし、また分割して次号に連載するものや、切角追補の原稿をお願いしておきながら掲載できなかったのもありまして、

誠に申しわけなく、あしからずご諒承の程願います。

おかげ様で本誌も毎号8000部発行しており、毎年新規申込される読者もあり年々増加している現状であります。今後とも本誌のため格別の御厚誼を願います。

(稲垣)

吸収スペクトル測定用溶媒 UV. IRの測定に是非ご利用下さい

アセトン
アセトニトリル
イソオクタン
(2,2,4-トリメチルペンタン)
イソプロピルアルコール
イソブチルアルコール
エチルエーテル
ギ酸メチル
m-キシレン
クロロホルム
N,N-ジメチルアセトアミド
N,N-ジメチルホルムアミド
デカヒドロナフタリン
ドデカン
トルエン
ニトロメタン
ピリジン
ブチルアルコール
プロモホルム
プロモトリクロロメタン

ヘキサン類(n-ヘキサン)
グリセリン
酢酸エチル
酢酸ブチル
四塩化炭素
1,1,2,2-四塩化エチレン
(パークロルエチレン)
シクロヘキサン
ジクロロメタン
(塩化メチレン)
1,2-ジクロロエタン
n-ヘプタン
ベンゼン
ベンゾニトリル
メチルアルコール
メチルシクロヘキサン
メチルスルホキサイド
1-メチル-2-ピロリドン
2-メトキシエタノール
2,6-ルチジン

関東化学株式会社

カルボン酸分析計に使用される 試薬の新発売ご案内!

カルボン酸の特異的比色定量法が東京大学薬学部薬品分析化学教室において確立され、これに応用したカルボン酸分析装置が盛進製薬株式会社により開発されました。弊社では本装置に使用する高純度で安定な試薬を各種取り揃え発売しましたのでご案内申し上げます。ご照会ご注文をお待ちしております。

カルボン酸分析用

56661 過塩素酸ヒドロキシルアミン溶液(原液) 500ml 入
56662 希過塩素酸ヒドロキシルアミン溶液(使用液) 1ℓ 入
56663 ジシクロヘキシルカルボジイミド(使用液1ℓ調製用) 1瓶
56664 ジシクロヘキシルカルボジイミド(使用液) 1ℓ 入
56665 過塩素酸第二鉄 25g 入
56666 1N-塩酸(0.2N-塩酸調製用) 500ml 入
尚、カルボン酸標準試料及び一般分析用各種試薬もございますので併せてご用命下さい。

関東化学株式会社

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	
伊勢原工場	〒340 埼玉県草加市稲荷町2048番地	電話 0489 (24)1331(代表)
大阪支店	〒259-11 神奈川県伊勢原市鈴川21番地	電話 0463 (94)8 5 3 1
札幌出張所	〒541 大阪市東区瓦町3丁目1番地	電話 06 (231)1672~1674
仙台出張所	〒065 札幌市東区北九条東1丁目	電話 011 (731)6181(代表)
埼玉出張所	〒983 仙台市日の出町1丁目7番9号	電話 0222 (94)0175~0176
国分寺出張所	〒336 埼玉県北本市大字北中丸字上手2152	電話 0485 (92)2 3 6 1
京葉出張所	〒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
京浜出張所	〒280 千葉県市川市今井町2丁目14番15号	電話 0472 (61)1303~4
湘南出張所	〒222 横浜市港北区新羽町2055番地	電話 045 (542)0801~3
九州出張所	〒254 平塚市大神2153番地	電話 0463 (55)2051~3
静岡営業所	〒804 北九州市戸畑区天神2丁目2番14号	電話 093 (881)3961~2
中京営業所	〒420 静岡市中村町393番地	電話 0542 (81)2 0 1 0
	〒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