



昭和五十年七月一日 発行

1975 No.3

(通巻第77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 (XXXXVII)	東北大学名誉教授 理学博士 加藤多喜雄.....1334
生物学の諸法則〔Ⅲ〕	茨城大学教授 理学博士 武井信典.....1334
ミネラルの栄養生化学〔3〕 硝酸塩・亜硝酸塩・マグネシウム・モリブデン・珪酸・カルシウム	山形大学理学部 理学博士 中沢信午.....1336
カルバニオン型金属化合物を用いる... 最近の合成反応〔I〕	星薬科大学前教授 薬学博士 涌井袈裟参.....1338
犯罪とにの分析〔3〕	早稲田大学理工学部教授 理学博士 多田 愈.....1340
無炎原子吸光分析における 衛生化学への応用〔II〕	早稲田大学理工学部化学教室 篠崎 開.....1340
薬学の先駆者・下山順一郎〔IV〕	科学警察研究所 医学博士 丹羽口徹生.....1341
曝気式ラグーン(L式活性汚泥法)による 有機質廃水処理〔III〕	岩手県衛生研究所 医学博士 佐藤 彰.....1343
編 集 後 記	化学部長 根木曾代子.....1344
	長野県食品工業試験場 食品第二部長 松橋鉄治郎.....1946
	1948

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〔XXXXVII〕

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

前回の本随説で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を感応素子とする固態電極が内部溶液、内部基準電極を用いない最も簡単な構造のイオン電極であることを述べた。その一つである S^{2-} 、 Ag^+ 測定用の電極は Ag_2S のペレットを用いているが、このペレットは Ag^+ によるイオン電導性を示すため電気抵抗が小さく、化学的安定性も高い。このような Ag_2S の性質を利用して、これを化学的に不活性な高電導性の構造材料として用い、これに、 Ag_2S よりは溶解度積の大きい $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 AgI 、 $AgSCN$ 、 CuS 、 PbS 、 CdS の粉末を混合してつくったペレットを用いる Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 測定用の固態電極がつくられている。これらの電極では高感度で安定な感応素子の調製法が重要な問題となるので、ペレット型ではないが、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 測定用電極についてRuzicka等¹⁾⁻³⁾の報告があるので、これを紹介する。Ruzicka等はTeflonを混合して疎水性としたグラファイト棒の先端に種々の活性物質をすりつけてつくった電極を検討しているが、 Cu^{2+} 測定用電極について¹⁾ Cu 金属粉、 CuS 、 CuS/Ag_2S 、 CuS/HgS 、 CuS/CdS による活性化を検討し、活性剤の組合、純度が感度に大きな影響を及ぼすことを認めている。そして均一沈殿法、EDTA共存下における沈殿法等により得た CuS/Ag_2S 混合沈殿を充分洗浄、乾燥後グラファイト棒にすりこみ、さらにEDTA溶液に浸漬して前処理を行うと、次表に示すように他の活性物質より広い Cu^{2+} の濃度範囲にわたってNernstの式にしたがう電位変化を示すとしている。

活性物質	測定可能なpCu範囲		E° (at pCu=0. mV) (vs S.C.E)
	pH 4.7	pH 8.9	
Cu	4 ~ 1	4 ~ 1	+ 96
CuS	8 ~ 1	12 ~ 1	+ 351
CuS/Ag_2S	10 ~ 1	13 ~ 1	+ 369
CuS/HgS	8 ~ 1	11 ~ 1	+ 345
CuS/CdS	4 ~ 1	6 ~ 1	+ 352

(この濃度範囲は $Cu^{2+} \sim NTA$ 、 $Cu^{2+} \sim EDTA$ の Cu^{2+} 緩衝溶液を用いて求めたものである)

そしてpCu = 0のときの電極電位外挿値(対飽和カロメル電極)が活性物質としてCu金属粉末を用いたときにだけ+96mVと Cu^{2+}/Cu 系の標準電位にほぼ等しい値を示し、他の系はいずれも+345~+369mVとこれよりは遙かに高く、しかもほぼ等しい電位を示すことから、硫化物を用いた電極の電位はいずれも次式で示されるとしており⁴⁾、これはRoss, Jrにより示された(3)(4)式とは異なる。

っている。

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[(a_{Cu^{2+}})_{aq} \cdot (a_s)_{Cus} / (a_{S^{2-}})_{aq} \cdot (a_{Cu})_{Cus}] \cdots \cdots (1)$$

$$E^\circ = \frac{1}{2} [E^\circ_{Cu/Cu^{2+}} + E^\circ_{s^{2-}/s}] \cdots \cdots (2)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_M \cdots \cdots (3)$$

$$E^\circ = E^\circ_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{sp}(Ag_2S)}{K_{sp}(MS)} \cdots \cdots (4)$$

さらにRuzicka等は Cd^{2+} 測定用の電極については²⁾ $CdS \sim Ag_2S$ のモル比を1:5~1:20とし、硫化物沈殿生成時の Na_2S 添加量は10~30%過剰とすると、高感度で安定な電極が得られ、また Pb^{2+} 測定用電極については³⁾ $PbS \sim Ag_2S$ のモル比を1:1あるいは2:1とし、 Na_2S を20~40%過剰に加えて硫化物の沈殿をつくるとき良好な電極用活性物質が得られ、 CdS 、 PbS は単独では安全な活性物質として用い得ないとしている。そして電極電位はいずれの場合も(3)、(4)式ではなく、(1)、(2)式により示されるとしている。

これらの固態電極については電極用活性物質の調製に充分な配慮の必要ながうかがわれるが、金属イオンのキレート適定等に極めて有効であることが示されている。同様な実験は Pb^{2+} および Cd^{2+} 測定用電極についてMascini⁵⁾等が行っている。Mascini等は硫化物とpolyethyleneの粉末を70:30~90:10の割合に混ぜ、加熱、加圧成型して感応素子をつくり、 LaF_3 の結晶を用いるF電極同様に内部溶液、内部基準電極を用いて電極を構成しており、電極の構造は著しく異なるが、電極物質について次のような結果を示している。 PbS あるいは CdS と Ag_2S の等モル混合物を酸性溶液から H_2S ガスを用いて沈殿せしめ、これをさらに H_2S 気流中で加熱したものを用いたときにだけ良い結果が得られ、 Ag_2S を含まないもの、 Na_2S を用いて沈殿をしめたもの、加熱処理をしていないものは経時変化が大きく、無関係塩の共存の影響が大きく、 Pb^{2+} あるいは Cd^{2+} に対し選択的でない等の理由により用い得ない。Mascini等はこの理由について種々論じているが、この結果はRuzicka等の結果とは著しく異なっている。その理由としては電極物質の構成が全く異なること、Ruzicka等は電極の前処理としてEDTA溶液に浸漬しているが、Mascini等はこの処理を行っていないこと、硫化物沈殿に対する加熱処理をRuzicka等は行っていない等、種々異なる点のあることが挙げられ、尚単なる比較検討は出来ないと思われる。

次にこのような難溶性塩を用いる固態電極によるイオ

ンの定量限界について見ると、まずRuzicka等⁷⁾は各イオンの標準溶液として緩衝されていない溶液を用いることはpH計のチェックにpH非緩衝の溶液を用いるのと同様に適当ではないとして金属イオン緩衝溶液を用いて電極特性を検討している。そしてCd²⁺およびPb²⁺電極についての定量限界は各硫化物の条件溶解度積より求められる計算値と一致するとしている。しかし実際にこのような電極を用いて測定を行う場合には溶液は目的イオンについて緩衝されているとは限らないので、緩衝されていない条件のもとにおける定量限界について検討しておく必要がある。この方面の研究も広く行なわれており、固態膜を用いるイオン電極の定量限界は、

- i 固態膜の溶解度により制限される
- ii 定量目的イオン以外のイオンの影響により制限される。
- iii 容器壁へのイオンの吸着現象により制限される。

等の説があり⁶⁾、必ずしも単純ではない。Parthasarathy等⁶⁾の最近の報告ではAgClペレットによる固態電極により測定されるCl⁻は次のような内容を持つとして、それぞれについて詳細に検討している。

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + K_{CE}$$

ここでC₁はCl⁻の溶液濃度、C₂はAgClペレットの溶解によるもの、C₃はイオン強度を調節するために加えた電解質溶液中に不純物として含まれていたものによる部分、K_{CE}はCl⁻以外のイオンによる妨害の項である。著者等はC - C₁を種々のC₁について詳細に検討し、C₁の極く低い領域で電極電位がP_{Cl}による直線的に変化しなくなるのはC₂、C₃、K_{CE}すべての項の寄与によるとしてい

る。そしてこの検討により得られるAgClの溶解度積は文献値とよく一致するとしている。しかし、LaF₃の結晶を感応素子としたF⁻電極を用いるときはさらに感応素子によるF⁻の吸着も考慮する必要があるとしており、この問題は個々の電柱上について特有の因子を考慮する必要があるように思われる⁷⁾。また、さらに、難溶性塩の溶解度が沈殿粒子の状態により異なることを考えると、難溶性塩のペレットの示す溶解度積が一般に用いられている文献値と同じであるかどうかとも考慮する必要がある⁸⁾、さらに溶解平衡が電極表面で直ちに成立するかどうかとも考えなければならない。その上、個々の試料にはそれぞれ定量に影響を及ぼす特有の因子が含まれていると思われるので⁹⁾、低濃度領域の測定には十分な注意が必要と思われる。

この外、固態電極の電位に関する理論的扱いも種々なされているが、省略した。

文 献

- 1) E.H.Hansen, C.G.Lamm., J. Ruzicka, Anal. Chim. Acta. **59**, 403(1972).
- 2) J.Ruzicka, E.H.Hansen, *ibid.*, **63**, 115(1973).
- 3) E.H.Hansen, J.Ruzicka, *ibid.*, **72**, 365(1974).
- 4) M. Sato, Electrochim. Acta, **11**, 361(1966).
- 5) M.Mascini, A.Liberti, Anal. chim. Acta. **60**, 405(1972).
64, 63(1973)
- 6) N.Parthasarathy, J.Buffle, D.Monnier. *ibid.*, **68**, 185(1974).
- 7) J.Buffle, N.Parthasarathy, W.Haerdi, *ibid.*, **68**, 253(1974)
- 8) J.J.Lingane, Anal. chem., **39**, 881(1967).
- 9) R.Jasinski, I.Trachtenberg, D.Andrychuk, *ibid.*, **46**, 364(1974). T.B.Warner, D.J.Bressan, Anal. chim. Acta, **63**, 165(1973).

—— 関東化学の —— 臨床検査薬

何時も検査する人の立場で厳密に製造しております!!

血清トランスアミナーゼ測定用 エ ス ゴ ッ ト	100回分	血清カルシウム測定用 <シカ> Ca テ ス ト	50回分
アルカリ性ホスファターゼ測定用 新 シ カ フ オ ス	100回分	血中尿酸測定用 <シカ> U.A テ ス ト	50回分
酸性ホスファターゼ測定用 酸 シ カ フ オ ス	50回分	血清無機リン測定用 <シカ> P テ ス ト	50回分
中性脂肪測定用 リ パ テ ス ト	45回分	尿中17-KGS測定用 <シカ> KGS テ ス ト	50回分
血清総コレステロール測定用 コ レ ス キ ッ ト	250回分	尿中17-OS測定用 オ ス キ ッ ト	50回分
血糖測定用 グ ル コ テ ス ト	100回分	尿中17-OHCS測定用 オーハーキット	50回分
尿素窒素測定用 ユ リ ナ イ ト	50回分	テクニコン社処方 オートアナライザ用試薬	各 種



鹿 印

関東化学株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目7番地
〒103 T E L (03) 279 - 1751 (大代表)

生物学の諸法則〔III〕

山形大学理学部 理学博士 中 沢 信 午
生物学教室教授

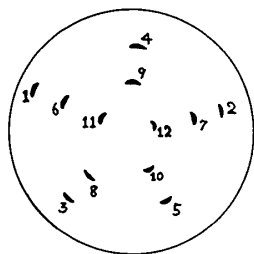


図2 開度2/5をなお葉序,
第1葉の直上に第6葉,
その直上に第11葉があ
る。以下同様。

これらの開度を知るには、本来は隣りあった2葉の角度を測るべきであるが、実際には左巻きと右巻きの斜列線をかぞえ、その数を書けばよい。たとえば図2については第1葉から左巻き方向への列は1・3・5・7……と2・4・6・8……の2列があり、右巻き方向へは1・4・7・10……, 2・5・8・11……, 3・6・9・12……と3列があり、これから2+3=5、これを分母として2/5が得られることとなる。

要するに互生葉序においては、隣りあう葉を順々につらねて、斜線をえがいてラセン状に茎をとりまく線が、茎のまわりを2回まわるあいだに5葉があつて、6番目の葉が当初の葉の真上にくる場合は開度2/5となる。

一連の級数について、ある数値が、一つ前の数値と、そのもう一つ前の数値の和であるような数列すなわち、

$$A_n = A_{n-1} + A_{n-2}$$

をFibonacci級数という。シンパー・ブラウン法則は、この級数に相当するものである。これは植物における偶然か必然か、それは知られていない。

葉と葉とのあいだの配列順序が、いかにして決まるものであるかを発生学的に探ることによって、上の法則の詳細がわかるであろう。

そもそも葉の形成は茎の頂端部における小さな突起にはじまる。茎の頂点は円屋根状になっていて、その中心からわずかに外れた位置に葉の原基として小突起ができる。この小突起のはじまりは頂端部の表皮細胞の一部に表皮面と平行な面で分裂がおこることに出発する。ここで問題は、いかにしてこの部分だけに表皮面と平行した細胞分裂が誘導されるかである。これには当然のことながら特異の化学反応がともない、その反応生成物が、そのまわりに拡散していくであろう。Turing¹¹⁾の研究によると、はじめに均一な分裂組織の中で、2種以上の相互に反応しあう物質があれば、その反応生成物は空間に周期的に分布するから、規則的な形態分化がみちびかれる。

この考えをおしひろめて、先端部域で生じた代謝産物が反応しあつて、規則的にリーゼガングの輪のように、集結してはそこに葉の原基をつくるとしている。たとえば代謝産物が基部から頂部へむけて拡散していくと同時

に、反対に基から茎へむけて別の代謝産物が拡散し、両者の接点である反応がおこり、そこに葉が分化する。この時に茎の頂きが左または右にわずかにラセンをえがいて生長しつつあれば、側方に分化する葉の生長の中心は、ある間隔をおいてラセンをえがくであろう、といわれる。葉の分化に関する研究者Wardlaw¹⁰⁾もこの考え方に賛成している。しかし実際にいかなる物質がこれにあづかっているか、それはまだ証明されていない。のみならず、葉の開度が種に固有であり、また同一の植物体のなかでも茎の位置によって多少の変化がある場合があるが、その変化のし方はその植物種に特異的である。この特異性を説明する途はまだまだ遠いようである。

優劣の法則 Law of dominance

雑種形成の時に、1対の対立形質に対応する遺伝子が同一細胞内に共存する場合は、一方の形質のみが表現型としてあらわれる。これが優劣の法則で、また支配の法則、優性の法則などともよばれている。

この法則を暗示する実験は古くからあったが、正確にこれを証明したのはMendelのエンドウ(豆)に関する雑種の実験である。1865年にこの研究は次にのべる分離の法則、独立の法則とともに発表され、いわゆるメンデルの法則の一部をなすものとして1900年以来みとめられている。

たとえばイネのモチ性の系統を母とし、ウルチ性の系統を父として人工受粉すると、その結果として母体にみのった種子はすべてウルチ性である。その反対の交配、すなわちウルチを母、モチを父として雑種をつくっても結果はおなじく、母体にみのった種子はウルチである。遺伝学的にみると、母体にみのった種子は父方と母方と両方に由来する遺伝子を所有している雑種第1代(F_1)である。したがってこの F_1 の性質として、どちらの系統を父または母としても、それにかかわりなく、きまってしまう一方の性質(この場合はウルチ性)が表現されることになる。こうしてウルチの性質はモチ性に対して優性(dominant)であり、モチはウルチに対して劣性(recessive)である。これらの性質は、いずれも米の胚乳の多糖類の特性によるもので、ウルチは主として澱粉を含み、モチはデキストリンを多く含んでいる。

いろいろの生物について、1対の遺伝形質のあいだで優性・劣性の関係をひろってみると次のようになる。

細胞学的にみると、対立形質の遺伝子は多くの場合に相同染色体の相対応する位置に座を占めている。そして優性とはその1対の遺伝子のうち一方だけが活動する

生 物	優 性 形 質	劣 性 形 質
エ ン ド ウ	種子円形	種子に凸凹ある
	子葉黄色	同 緑 色
	花が腋生	花が頂生
	草丈高い	同 低 い
トウモロコシ	澱粉質	糖 質
メダカ	体色赤	体色白
ショウジョウバエ	複眼細型	同正常型
	翅脈デルタ型	同正常型
	体正 常	体小型(dm)
ヒ ト	皮膚黒色	同 白 色
	毛髪ちぢれ	毛髪直状
	正 常	血友病
	血液型 A	血液型 O
	眼色ブラウン	眼色ブルー

ことである、と考えられる。活動しても途中で形質の発現にあずからない場合はまた別で、ここでは論外とする。そこで遺伝子 (DNA) が活動するというのは、生化学的にいえば、DNAを原型とするRNAが合成されるということにはほかならない。したがって、父と母とに由来する1対の遺伝子のうちの、一方だけが選択的にRNAの合成にあたるというのが優性の原因をなしている。ではなぜ一方だけがRNA合成を行なうか、このメカニズムについては、いわゆる現代の分子遺伝学の領域であり、それはDNAの活性を制御するリプレッサー、イフェクター、オペレーター、諸酵素などの問題が相互に関連しあい、ここでは論外とする。

さてしかし、この優劣の法則なるものは完全ではなく、多くの場合には劣性の方の形質も多少ともあらわれる傾向をもっている。すなわち対立する遺伝子のうち、両方とも活動するのだが、一方がより多く活動する場合が多いというのが真実であるらしい。それで私たちは活動の低い方の性質が目立たないので、一方の形質が完全に優性であるかのごとく感じとっているようである。つまり優性は多少とも不完全なのが通例であるということになる。両親に由来する1対の遺伝子が、おのおの同様に活動する結果として、両親の中間の形質が F_1 にあらわれることがある。

たとえばオシロイバナ (*Mirabilis jalapa*) の花色の赤系統と白系統との F_1 にさいた花はピンク色である。サクラソウ (*Primula*) の花の形についても両親の中間型ができる。カイコ (*Bombyx mori*) の幼虫の黒いしま模様のある系統と、白色のそれとの F_1 は中間色で、しま模様がうすい。ニワトリでは白色レグホン種とブラウン種との F_1 は淡いブラウンとなる。あるいはまた、ニワトリのアンダルシアン種において、両親の一方が黒羽、他方が白羽の場合、 F_1 は中間色となるが、これは F_1 の羽の白地に細かい点々となって黒色があらわれたことによる。これも不完全優性の一つの場合とみられる。

植物のヤナギでは、コリヤナギの雄花では1本のおし

べがあり、その先端に2個の葯 (ヤク) をもち、ここに花粉を生ずる。一方キヌヤナギは2本のおしべがあつて、それぞれ1個の葯をもっている。両者の F_1 の花では奇抜なことに1本のおしべが伸長して、さきの方で2本に分岐し、それぞれの先端に1個ずつの葯を着ける (図3)。すなわち、 F_1 では発生の初期にはおしべの単一性が優性であり、途中で逆転しておしべ2本性が優性となり、全体としては中間性を示すこととなる¹⁾。

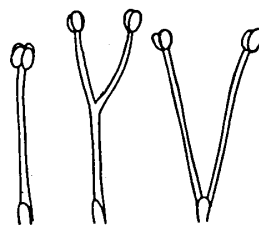


図3 左コリヤナギ、右キヌヤナギ、中央は F_1 のおしべを示す。(池野¹²⁾より模写)

文 献

- 7) G.H.Hardy: Science **28**, 49(1908).
- 8) W.Weinberg: Jahreshefte Verein. Naturk. **64**, 368(1908).
- 9) S.Wright: Evolution **2**, 279(1948).
- 10) C.W.Wardlaw: Amer.J.Bot. **44**, 176(1957).
- 11) A.M.Turing: Phil. Transac. **B237**, 37(1952).
- 12) S.Ikeno: Zikken-Idengaku. Nippon-No-Rômazi-Sya (1918).

新しいタイプの吸着剤

ZEORARB

ゼオハーブ

- モルデナイト系ゼオライトに属する吸着剤です。
- 内部には5～6Åの細孔が無数に存在し、空洞内で選択吸着の現象を起します。
- 種々の用途に適合した各種タイプの製品の量産化が可能です。
- 経済性、作業性にすぐれている。
- 用 途

● 気体混合物、液化ガスの濃縮・分離 ● 触媒および触媒担体 ● 液化ガスや液体中の微量水分の除去 ● 汚過材、イオン交換体 ● 公害関連ガスの吸着処理 ● 実験、研究用

発売元 関東化学株式会社

製造元 大阪酸素工業株式会社

ミネラルの栄養生化学〔3〕

硝酸塩・亜硝酸塩・マグネシウム・モリブデン・珪酸・カルシウム

珪酸

珪酸は地殻中に広く分布し、また植物の体成分として存在する。植物体の珪酸の含量は、その種類器管により種々である。植物でも含量の特に多いのは、草本植物である。

珪酸は植物体中では一部は可溶性の形で、一部は高度に多層化して不溶性の形として、また一部はアルコールに可溶性の形となり有機体と結合して存在する。

珪酸は植物体の大部では、細胞壁中に多層化珪酸として存在し、このものをもった皮殻は、年数を経るにしたがって常に強化されてゆく。

血液や諸器管中の珪酸の含量についての従来の報告は修正の必要があり、以前に示された含量度は著しく高い。

H. Baumannによれば、ヒトの血液中の珪酸の含量は、 $0.4\mu\text{g}$ であるが、栄養の摂取状態により $1\mu\text{g}$ まで上昇するがそれ以上にはならない。可溶性珪酸が 300mg に達すると、Blutspiegelは $6\mu\text{gSiO}_2/\text{ml}$ となる。珪酸の濃度はプラズマでも赤血球でも同じようでない。血中ではすべての珪酸は、モリブデン塩活性で単独性の形で存在し、タンパクと結合していない。ウシの血中には SiO_2 の濃度は $1.5\sim 2.4\text{ppm}$ で、牛乳中の濃度も大体同じである。

可溶性珪酸は非常に速かに腸から吸収され、同時に全細胞外液に分布される。オリゴ珪酸は、試験管内での研究では、細胞中に速かに滲透する。すでにインキュベーション60分後に、全体の濃度が均等となる。珪酸はその際細胞液中で遊りの状態とでけている。

SiO_2 は腎から速かに排泄される。その速度は1分間に平均 100ml と計算されている。今までの研究では生体中の貯蔵は全く示されていない。また尿中に排泄される珪酸は、モリブデン塩活性である。尿中の濃度はヒトでは正常時 $10\sim 40\text{ppm}$ とされ、これを1日の排泄量に換算すると $10\sim 60\text{mg}$ に相当する。また尿中の珪酸はモノ珪酸として存在するが、 120ppm を越える濃度の際には、一部は多層化された珪酸を生成する。そして珪酸濃度が低くなると多層化された珪酸は徐々にモノ珪酸に変わってゆく。一般に植物性食品を多食した場合は、尿中の珪酸は多層化を全く形成しない。それはアルカリ性反応が多層化を還流させるからである。

参考に各種動物の尿中に排泄する珪酸の量を示すと第3表のようである。

第3表 各種動物の尿中に排泄される珪酸の量

種 類	$\text{mg}\% \text{SiO}_2 \text{ im Harn}$
ネ コ	0.3—0.8
イ ヌ	0.7—2.7
ウ サ	7.2—27.2
モ ル モ ッ ト	8.2—28.6
ヒ ツ ジ	11.9—17.2

植物性食品の多食による珪酸摂取は、事実魚類食よりも多い。植物性食品の多量の摂取は、それにより尿中に SiO_2 の排泄も多い。しかし珪酸の少ない植物食を与える

星薬科大学前教授 薬学博士 涌井 袈裟 参

と、尿中に排泄される珪酸の量も著しく低下する。それ故に尿中珪酸の排泄の高低は、事実栄養食物のいかんによる。

多層珪酸または天然の珪酸塩を経口的に与えると、尿中に排泄する SiO_2 の量は増大する。単一の製品もしくはは無機質として含まれているものは、その際分離される。これについての追加研究は、KingおよびMc Gergeにより検討された。この研究の最も重要な結果は、第4表に示している。

第4表 各種珪酸製品食餌による尿中珪酸の排泄増加量、可検物質5gを20mlの牛乳に入れ胃ゾンデで投与

	$\text{mg SiO}_2 \text{ im Harn ausgeschieden in}$				
	24 Std.	48 Std.	72 Std.	96 Std.	120 Std.
標準食餌のみ	1.6	3.5	5.2	7.0	8.6
沈降珪酸(乾燥物)	5.8	8.8	11.2	13.7	16.4
珪酸ゲル	2.2	4.8	6.3	7.7	8.8
石英ビ粉	5.7	7.8	9.9	11.5	12.6
ひうち石ビ粉	4.8	6.9	8.4	10.6	12.4
珪酸石灰無晶形	12.6	24.5	29.6	34.1	37.2
長 石	6.9	10.4	13.4	15.7	17.7
カオリン	2.2	3.2	5.1	6.4	7.5

ヒトでは微細にした SiO_2 の製品の投与によって SiO_2 の尿中排泄の増加は全くみられなかった。

珪酸の多量排泄は次の制約を受ける。それは体液で明白なのは消化液ならびに、とけている周囲の多層珪酸などに関係がある。生理的濃度では単一珪酸は無害な物質で、体中の異物として長く存在しても、全く無害である。高濃度の場合においては(10mg%)単一珪酸でも、細胞の代謝に障害を与える。ラッテの肝ミトコンドリアは酸化的リン酸化の結合に分離性を示し、それを増かしめる。DNA依存の方法では低下する。その根源は恐らく、 H_4SiO_4 に対する H_3PO_4 の交換によるものであろう。リボヌクレイン酸に対してこのような交換は、試験管では水溶液で検出される。

中毒

(急性)珪酸ソーダ(Na_2SiO_3)の水溶性は、強いアルカリ性反応を現わし、急性のアルカリ中毒を起す。1年半の幼児は、みがき粉(水ガラスとソーダの混物)を顔にふりかけるか、吸入すると、気管枝炎または気管肺炎をおこす。

(慢性)遊離の結晶性珪酸(礦石粉)あるいは活性珪酸塩の吸入により、しばしばじん肺を誘発する。

珪酸は結締組織の形成を促進し、それにより繊維質の形成を助成する。

カルシウム

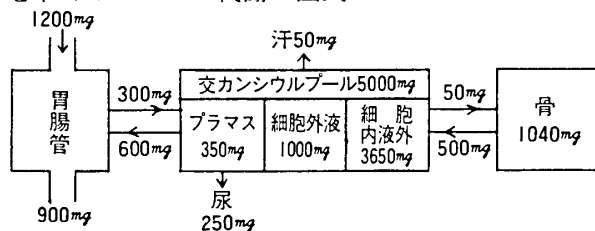
カルシウムは骨格の構成成分としてばかりでなく、またすべての他の組織および器管(柔軟組織)にとっても不可欠の成分である。しかし血液中および柔軟組織中にはそれ程大量に含まれていない。プラズマ中に $10\sim 12\text{mg}\%$ 多くの器管中には $5\sim 15\text{mg}\%$ のカルシウムを含む

に過ぎない。

しかしカルシウムは生命の持続には重要な働き、機能をもっている。それは器管による刺激の応答、あるいは神経の興奮の伝達などは、カルシウムの存在なしには不可能である。

またカルシウムは無力化した器管の活性化の調制力をにぎっている。カルシウムなしには血液凝固の複雑な過程は進行しない。

ヒトのカルシウム代謝の図式



プラズマ中にはカルシウムは3つの形で存在する。

1. カルシウムイオン Ca^{++} として、5~7 mg%。
2. 複合結合体としてのカルシウムとして、主にアニオン性クエン酸複合体、濃度0.1~1.2 mg%。
3. タンパク結合体としてのカルシウム濃度3.5~4.0 mg%。

腎ミトコンドリアは大量の Ca^{++} と結合している。その結合は酸化性の物質（たとえばイソシトラートあるいはズクチナート）、ATP、オルトリン酸、および Mg^{++} の存在を前提とする。

ATPの存在なしではミトコンドリアは、 Ca^{++} と全く結合しない。

多くの加水分解酵素たとえば α -アミラーゼは、カルシウムを含んでいる。このカルシウムイオン Ca^{++} は内部で結合して酵素の活性化には不可欠である。いうまでもないが酵素の活性化イオンは種々あるが、 Ca^{++} Mn^{++} Mg^{++} などはその範囲が広い。

カルシウムは細胞あるいは小器管、たとえばミトコンドリアなどとの相互粘着に際しての役割をする。また単一細胞の分離に際してはエチレンジアミンテトラ醋酸のようなセラト(キレート)形成物を加えると Ca^{++} はその接近を阻害する。

またガン細胞の転移の際の役割は、局在する Ca^{++} の濃度が想像以上に影響する。

カルシウムの不十分な投与は悪い結果を起す。成長動物は体重が増加しない。体重は低下し、刺激に反応し易くなる。しばしば過剰な卒中をひき起こす。多くの場合出血をひき起こし最後に死に至る。

カルシウムの欠乏していない栄養をとった場合は柔軟組織および血液中のカルシウムの含量は正常である。

ラクトースおよび他の多くの炭水化物はカルシウムの吸収がよい。ラクトースはそればかりでなく、他のアルカリ土金属の吸収もよい。ラクトースのこの吸収メカニズムはわかっていなかったが、最近ラクトースは Ca^{++} と一つのキレートを形成し、このKöplexが積層されるためであるという。この理論によれば吸収をよくするためには1Caに最小限10分子のラクトースが作用することになる。Wassermanは次のように説明している。

それは物質代謝がかかっている、あるいはその性能をもっている粘膜細胞の表面にカルシウムの受容が成立し、これがラクトースなどにより除去されるのであると。

ま と め

硝酸塩、亜硝酸塩は食品添加物としても最近論議され注目の対象となっている。飲料水中の硝酸、亜硝酸塩が直接間接に消化管中に入って、その中にあるバクテリアにより還元されて $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_2$ と変化して亜硝酸塩を生じ、これがヘモグロビンにあってメトヘモグロビンを生成することは、ことに乳幼児にとっては注目すべきことであり、さらに乳牛が硝酸塩を多量に含んだ土地の牧草なり、飲料水を飼料としたとき、それらの土地で飼育された乳牛からえた乳汁、さらにその乳汁を原料としてつくられた乳製品（たとえば粉乳）を乳幼児に与えると、粉乳が貯蔵中、あるいは消化管に入ってから $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow$ メトヘモグロビンとなり、ヘモグロビンの本来の働き、酸素の血液による各器管への運搬は、阻害されることになる。また硝酸塩、亜硝酸塩の直接的作用により減酸または無酸症をひき起こし消化作用を減退させることになる。

現在粉乳中のこれらの試験はどうなっているのか、牛乳中に他の脂肪などの混在が騒がれることのあるを思うと、いささか気になり、恐ろしいような感じがする。関係識者の留意を念願したい。野菜のホーレン草なども幼児には注意して与えるべきであろう。

マグネシウムの酵素活性作用はよく知られているが、改めて再確認すべきであろう。筆者はかつて、ラブ酵素の牛乳凝固に対する各種ミネラル(金属)の活性度を検討したことがあるが、Ca, Mg, Mnは何れも他の金属より強い活性を示した。

マグネシウム欠乏とタンパク、ビタミンDとの関係も注目したい。解糖反応、したがってその逆反応には Mg^{++} は必須である。海水中のMgの濃度と河川のそれとの比較から地球の年令を推測されるという文献を見たことがある。今後一層の注目をみるであろう。

モリブデンは作用量が微量であるだけに、その取扱いは特に牧草との関係において注意が必要であり、解毒作用としての銅または亜鉛との相互作用も考慮に値する。珪酸は最近ガンなどとの関連性で細胞膜が注目されてきた折柄興味がある。

珪酸は結締組織の形成を促進し、それによって繊維質の形成を促進する。と善悪ともどもに興味深い。

尚今春仙台での年次薬学大会で行われた、東北大桜井英樹教授の講演、「有機珪素化学の最近の進歩」は細胞膜に興味をもつ筆者に大いなる示唆を与えてくれた。当方の請いを受け入れられてBio-Organosilicon Chemistry M.G.Voronkor. なる文献まで送っていただいた。感謝にたえない。

文 献

- Hans Bentz: Nutztiervergiftungen (1969).
Wolfgang Wirth. et. al: Toxikologie Fibel.
K. Lang: Biochem der Ernährl.

カルバニオン型金属化合物を用いる最近の合成反応〔I〕

早稲田大学理工学部教授 理学博士 多田 愈

早稲田大学理工学部化学教室 篠崎 開

はじめに

有機リチウム化合物や銅化合物が有機合成試薬として広く用いられだしたのは、1960年代後半からであるが、現在では有機合成関係の論文に占めるこれらの比率は非常に大きい。その使用法も多様であるが、本稿では1974年に現われた文献から新しい使われ方をいくつか選んで紹介する。有機金属化合物がイオン性であるか、共有結合性であるかについては個々の化合物によっても異なり、いちがいに断定も出来ないが反応に関しては、いずれも求核的であるので本稿では一応アニオンとしての取り扱いをしている。

I) メタル化剤

メタル化剤はカルバニオン生成に重要な役割を果たしている。最近ではn-ブチルリチウムのほか、さらに強力なsec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムが使用されている。これらアルキルリチウム化合物は求核性が強いのでカルボニル化合物のメタル化には使用できない。他方リチウムジイソプロピルアミド(LDIPA)、リチウムジシクロヘキシルアミド(LDCA)、等は求核性が弱いので、カルボニル化合物のメタル化に用いられている。

メタル化の活性化剤として、テトラメチルエレンジアミン(TMEDA)

1, ジアザビシクロ-2,

2.2-オクタン 2 が使われ

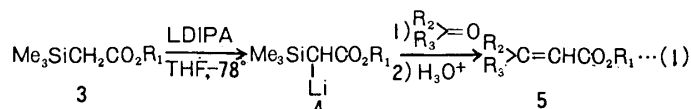
るがこれらはキレーションによりメタル化剤を活性化し、さらに生成するリチウム化合物を安定化すると考えられる。

メタル化を促進する溶媒としてはTHFが広く使用されているが、ジメトキシエタン(DME)、ヘキサメチルホスホトリアミド(HMPA)、ジメチルスルホキシド(DMSO)なども用いられる。

これら各種の組み合わせにより各種カルバニオンが容易に得られるようになっている。

II) エノレート型アニオン

α , β -不飽和エステルの合成法としては、ホスホネートカルバニオンを用いるWadsworth等¹⁾の方法が用いられているが、立体障害の大きいケトン、エノール化しやすいケトン及びエノンには適用できない。



トリメチルシリル酢酸エチテル 3 をLDIPAでリチウム化し、さらにカルボニル化合物と反応させ、その後室温にするとシラノールの脱離を伴ない、 α , β -不飽和エステル 5 が得られる^{2), 3)}(式1) この反応はエノン類にも適用でき $\alpha\beta\gamma\delta$ -不飽和エステルが生成する。各種カルボニル化合物に対する反応の収率を表Iに示す³⁾。

フェニルスルフィニル酢酸エステル 6 はTHF, DME, HMPA中等でアニオン化されて7を与える⁴⁾。アニオン7はハロゲン化物と室温で反応し付加物8を与える。8を75~85°Cで熱分解するとフェニルスルフェン酸が脱離し

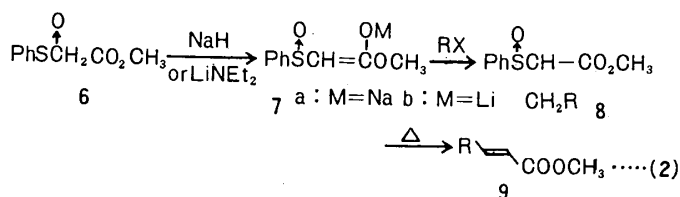
 $\alpha\beta$ -不飽和エステル 9

が得られる(式2)。各種ハロゲン化物との反応結果を表IIに示す。

アニオン7はハロゲン化合物のみならず、 π -アリルパラジウム錯体11と末端アリル位で反応し、不飽和エステル12を与える(式3)。

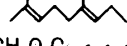
表I

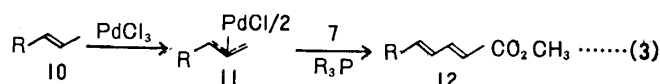
カルボニル化合物	収率(%)
PhCHO	84
ノナナール	81
シクロペンタノン	81
カルコン	86
アセトフェノン	63
ピナユロン	21
β -イオノン	82



この反応は $\frac{1}{2}$ 当量のホスフィン存在下パラジウム錯体11のDMEやDMSOの溶液に、アニオン7を反応させるものであり、 $\alpha\beta\gamma\delta$ -不飽和エステルの合成に有効である。これらの反応結果を表IIIに示す。

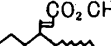
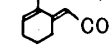
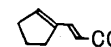
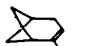
表II

R-X	9の収率(%)
PhCH ₂ Br	30
 Br	86
CH ₃ O ₂ C-  I	82



表II, IIIに見られる反応では二置換体ではE体のみが得られるが、三置換体ではE, Zの混合物が得られている。

表III

オレフィン	錯体	生成物	収率(%)
			55
			81
			27
			59

文 献

- 1) W.S.Wadsworth, Jr, W.D.Emmons, J.Amer. Chem. Soc., **83**, 1733(1961).
- 2) L.Hortzell, D.F.Sullivan, M.W.Rathke, Tetrahedron Lett., **1974** 1403
- 3) H.Taguchi, K.Shimoi, H.Yamamoto, H.Nozaiki, Soc. Chem. Bull. Japan, **47** 2529(1974).
- 4) B.M.Trost, W.P.Conwoy, P.E.Strege, T.J.Dietsche, J. Amer. Chem. Soc., **96** 7165(1974).

犯罪とのおいの分析〔3〕

科学警察研究所

法科学第一部長

医学博士 丹羽 口 徹 吉

ガスクロマトグラフィーへの導入

以上述べたように、基本的にはにおい成分を捕集、濃縮してこれをガスクロマトグラフィー (GC) あるいは、ガスクロマトグラフィー・マススペクトルメトリー (GC・Ms) によって分離分析し同定しようと言うわけであるが、この一連の実験で最も難しい点の一つは、濃縮した成分を効率よく GC 系へ導入する方法である。即ち、いかに効率よくにおい成分を濃縮しても、100% GC 系へ導入することができなければ満足な結果を得ることはできない。そこで、この導入系に関しては、濃縮方法とともに種々の方法が考案されている。

濃縮方法としては、前述したように最も一般的には、低温による方法もしくは低温吸着による方法が繁用されている。従って、原理的には、冷却して捕集した成分を加温して再びガス化し、GC 系へ導入すればよいわけであるが、実際にはガス化による容積の増大、そしてそれに伴う庄力等々装置についてもさまざまな問題が生じてくる。また、GC で分析するにあたっては、水分による妨害があるのでこれを除去する方法も考えなければならない。従ってこれらの点を勘案して種々の装置が考案されているが、多くのものは、濃縮した成分を一たん加温してガス化させ、GC へ導入直前再び小容量に冷却または冷却吸着させて再加温し、こゝでガス化した成分を GC に直結した注入針を通して一気に導入する方法がとられている。脱水の方法についても種々検討されており、濃縮装置の前、あるいは前後に脱水処理を行なう方法がとられている。脱水剤をつめた管を用いる場合は、目的とするにおい成分まで脱水剤により吸着されてしまうおそれもあるので注意しなければならない。^{1, 6, 26)} また、におい成分の液化に影響を及ぼさない程度の冷却管、例えば氷・塩あるいはドライアイス・アセトン等の寒剤を用いた管による脱水方法も報告されている⁴⁾ が、いずれにせよ、目的とするにおい成分に応じて種々異なるので予めよく検討しておく必要があろう。

実験例

実際に用いられたにおい成分の捕集、濃縮装置、GC への導入系、および分析結果等を総合して紹介してみることにする。

1. 悪臭の分析⁶⁾

加藤等によって開発され、組み立てられた大気中の悪臭成分分析のための装置であるが、このものは比較的広く、いろいろな面でおい成分の分析に利用されるのではないかと考えられている。

原理的には、におい成分を冷却吸着によって捕集濃縮し、次いでこれを小容量の GC 試料管に移しかえた後、独特の導入系を用いて定量的に GC に試料ガスを注入する方法をとっている。まず、濃縮管は長さ 30cm、径 2cm のガラス製 u 字管に、ケイソー土耐火レンガ粒をつめたものを用い、冷却のためのジュワービンを用意すると同時に、u 字管には被覆ニクロム線がまいてあり、冷却による成分の捕集濃縮後、ジュワービンをとってから管自

体を加熱できるように装置されている。冷却剤としては液体酸素を用いる。また、試料空気を吸引して捕集濃縮できるようポンプがそなえられており、その通過速度と捕集濃縮の効率について詳細な検討がなされている。大気中の悪臭成分の濃度は極めて低く、ppb あるいはそれ以下のものが問題になるので、以上のような捕集濃縮の諸条件を確立するにあたっては基礎的な実験がくり返されたことは言うまでもない^{1, 6, 26)}。

大気中の炭酸ガス、水分は GC 分析では好ましくないもので、選択的に除去しなければならないが、この装置では、それぞれソーダライム、無水炭酸カリを用い、試料空気の採取口の部分と、さらに、GC 試料管の前に両試薬を混合充填した管をとりつけている。試料空気は、通常 100ℓ を 10~15 分間で吸引し、u 字管に導かれるよう調整されている。こゝで u 字管に捕集濃縮されたにおい成分は、小容量の GC 試料管に移しかえられる。これがためには、まず小形ジュワービンに液体酸素を入れ、GC 試料管を冷却しておき、コックを操作して u 字濃縮管に通ずるようしておく。次いで u 字濃縮管の液体酸素をはずし、加熱し、ポンプを作動させて濃縮されたにおい成分を u 字管から追いだして GC 試料管に移しかえる。この試料管は、内容積 2.5~3.0ml で、ケイソー土耐火レンガ粒 1g が充てんされており、上端には四方コックを備えたすり管が容融され、L 型のすり管が装着できるようになっている。この GC 試料管はコックの操作で完全に密封できるようになっているので、一連の濃縮装置からとりはずし、GC 装置の処へ持ち運ぶことができる。そして一方のガラス管に注射針のついた L 型接続管をつけて試料管と、GC 注入口とを接続し、小型電熱炉を用いて試料管を 150° に加熱し、切かえコックを操作して試料管中のにおい成分を GC に導入する。(図 1)

この方法によれば、-100℃ から +200℃ の広い沸点範囲の成分を定量的に捕集濃縮して GC による分析を行なうことができる。濃縮倍率は 10⁶ 倍まで可能であって、検出感度は 10⁻¹² ppt まで定量も可能であるとされている。

実際、石油コンビナートの空気や、パルプ工場から 850m 離れたビルの屋上空気、魚腸骨処理工場周辺の環境空気などを測定し、それぞれ好結果を得ている。

2. 種々のにおい成分の分析

Dravnieks 等は、いろいろなものから発するにおい成分の分析を試み、濃縮装置、GC 導入系について検討を加えている。

人から発するにおい成分を分析する目的で次のような方法を行なっている。被験者を裸にして、寝かせた状態ですっぽり入れるような大きさの管に入れ、におい成分濃縮器に連結し、空気を吸引する。におい成分濃縮器は直径約 2cm、長さ約 10cm の円筒で、中には Chromosorb 102 が充填されている。これに捕集濃縮されたにおい成分ガスは、アルミニウム・ブロック中で 120° に加熱されて追いつき出され、予め液体窒素で冷却された銅ブロックの中に

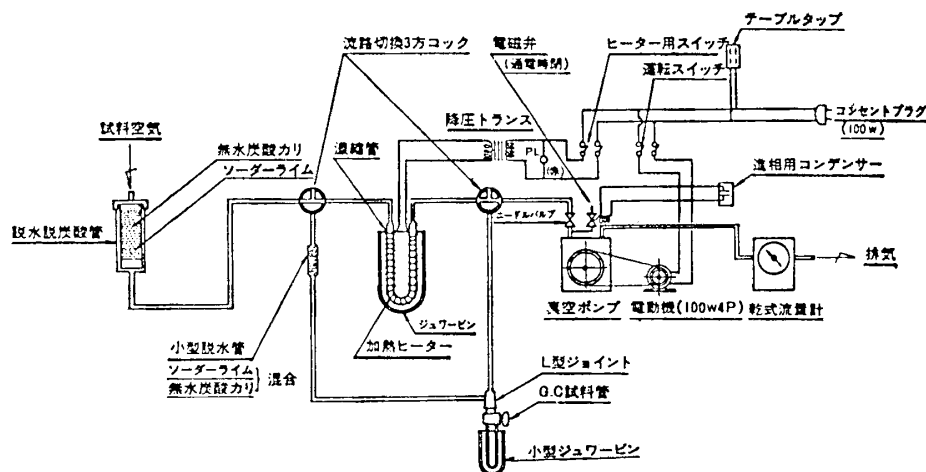


図1 におい成分濃縮装置系統図⁶⁾
(加藤 龍夫)

おかれた注入器に移しかえられる。この際、移しかえのキヤリアーガスとしては純ヘリウムガス（ボンベから出たヘリウムガスを液体窒素で冷却し、不純分を完全に除去したもの）を用いている。次いで、特別に加工されたG Cのセプタムに注入器の針の端が挿入され、注入器は予め250°に熱せられた銅ブロックの中におかれる。10秒間そのまゝ加熱し、マンメーターをよみながらコックをあけてG Cに試料ガスを注入する。このようにして得られた人のガスクロマトグラムのパターンは日によって異なる場合もあるが、同一人であればそのピークの60~70%は同じ形を保っており、個人の識別はある程度可能であると言えよう。（図2）。

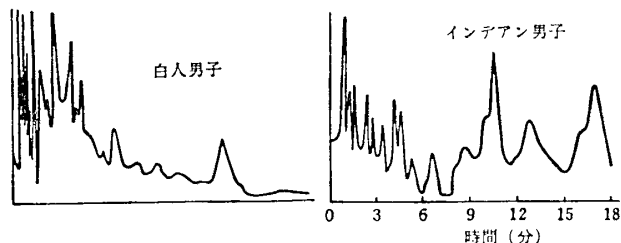


図2. 人間より発する成分のガス
クロマトグラム (A. Dravnieks) 10, 24)

また、特殊な捕集器で、人の腋の下の空気を採取し、前述の方法で濃縮、分析し、腋臭の臭気成分^{27, 28)}や、腋臭と石けんとの関係²⁹⁾について検討している。

3. ダイナマイト探知機

イスラエルのHydronautics社でLinenberg等によって開発され実用化されているもので、ダイナマイトとTNTの検出に使用される。非常にコンパクトに作られており、持ち運びが可能である。この装置は、空気捕集のための吸引ポンプ、非常に選択性の強い成分吸着装置、分析のためのエレクトロニキヤプチャー(ECD)付のG C装置の部分からできている。最大の特長は、成分吸着装置であって、特殊加工したニッケル板が使われていると言われるが、詳細は明らかにされていない。非常に吸着能が強く、しかも選択性が強い。大気中のpptレベルのダイナマイト、TNTから発する成分だけを選択的に吸着し、G C分析が可能にまで濃縮する性能を有している。次にこの装置の特長としてあげられるのは、濃縮さ

れた成分をG Cに送りこむ部分であるが、これも特殊バルブを使用していると言うだけで、その詳細な機構は明らかにされていない。いずれにせよ非常に鋭敏であって、ダイナマイト5mgをとり、手にまぶした直後、水、石けんで洗った後も、手の付近の空気からダイナマイトを検出することができた。また、ダイナマイト5g入りのシールされたビニール袋を、2~3秒間ポケットに入れておき、とりだしたあとのポケット内空気からも反応陽性の結果を得ている。このように、非常に鋭敏に検知することができると同時に、操作は極めて簡単に行えるよう設計されている。即ち、単に押しボタンを押すだけで、試料空気の吸引から、G C分析までが連続的にしかも自動的に進行し、記録紙上にピークが画かれるようになっていく。反応陽性の場合には、警告のベルが鳴り、装置上面のパイロットランプが点滅すると言った配慮もなされている。また、一検査あたり30秒で終了するということもあって、非常に実用的な装置であると言える。

おわりに

以上述べたように、犯罪鑑識の周辺分野におけるにおい成分の研究は、だんだん実用化の方向に向いつ、ある。特に最近の環境問題に関連する悪臭成分分析の手法の開発、進歩はめざましいものがあるので、時と場合によってはこれらを活用させて頂くと同時に、分析機器の精度、感度の向上についても新しい知識を会得し、総合的に検討して行く必要がある。

実際にこれらの仕事に携わって、雰囲気中のppd, pptレベルの成分分析を行なっていると、常に問題になるのは、目的成分と汚染成分との競合であり、分析結果からこれらを適確にふるいわけ判断することも必要になってくるし、また、分析操作前にさかのぼって、装置、分析機器等の汚染をどのようにして排除するかが大きな問題となってくる。分析機器の感度があがればあがる程、繊細な手技、手法が要求される。装置や機器にふりまわされることなく、時には基礎的な問題にたちかえって検討し、開発の途をたどることが大切であろう。

文 献

- 26) 荒木 峻：分析化学，9，250(1960)
- 27) A. Dravnieks, B.K.Krotoszynski, R.E.Casely, D.Taber：TGA Cosmetic J., Winter(1969).
- 28) A. Dravnieks, B.K.Krotoszynski, R.E.Casely, D.Taber：Anal Chem., 43, 984(1971).
- 29) A. Dravnieks, B.K.Krotoszynski, W.E.Lieb, E.Jungermann：J. Soc. Cosmetic Chemists, 19, 611(1968).

無炎原子吸光分析における衛生化学への応用〔II〕

岩手県衛生研究所化学部長 医学博士 佐 藤 彰

電源対策 本法に用いられる原子化時のカーボン灼熱時は5kWの電流を必要とするので電圧を220Vに規制する必要がある。200Vや100Vのところではスライダックで調節する。またAl, Si分析の際は2600°Cの高温を必要とするのでとくにVoltageが完全に10Vを指すようにコントロールすること(HGA-70の場合)。

実験室対策 本法ではppbオーダーの元素分析を行うので実験室の空気は原則として清浄でなければならない。当所では専用の実験室を使用し、強制ダクト、パイピングが常備されている。常時室内の清掃が肝要であろう。

3. 応用分析例

(1) 飲料水

フレームレス原子吸光分析の好例で前処理は試料をそのまま、もしくは適宜に希釈するだけで直ちに20~50mlを注入すればよい。現在飲料水分析項目中Cd, Cu, Cr, Mn, Pb, Feに応用し迅速性と正確性が立証されている。各元素ごとの至適濃度、炭化、原子化条件をプログラムするほか、ピペット操作による繰返し分析がポイントである。

現在まで5000例以上分析しているが、蒸発残留物が、200ppm以下の試料であれば、ほとんど妨害元素の影響は認められずCdなどは2ppb位を、Pbは10ppb位を何等前処理することなしにワンタッチで分析が可能である。

(2) 工場排水

飲料水と同様に実施可能であるが有機物の多い場合は圧化時間を少し延長(40~60秒)すればよい。Cd, Pbなどはアルカリ金属が50ppm以上含有する時はプラスの干渉が認められるので普通の有炎法を同じくAPTDC-MIBK法を利用できるが試料が少量でよい。メッキ排水中のNi, Crは試料を直接または希釈して10ppb台の分析は至極容易である。またFeの0.1ppm以上含有の場合は、2483nmよりもむしろ3720nmのほうが希釈誤差も少なくよい結果が得られる。いづれにしても有炎法より一般的に操作が簡単で分析単価が安い。

(3) 温泉分析

あらかじめ酸性とした試料についてFe, Al, Mn, Cuなどが0~100倍希釈後直接注入。Pb, Cdは有機抽出してもようが酸性泉のように鉄分が多い場合はAPTDCよりキサントゲン酸カリウムがよい。この場合でも本法では有炎法の1/10で済むので能率的である。またAs, Sb, Seについては目下検討中であるが、いずれもアルカリ金属の影響ありFe, Zrによる共沈法を採用し目的元素の抽出分離と濃縮方法を吟味している。最近特に温泉水中の有害

元素の河川放流による環境汚染も心配されており今後の新しい局面を打開するためにも本法はルーチン法としても脚光を浴びることと思われる。

(4) 海水分析

本法によりはじめて達成した海水中の痕跡元素(Al, Cd, Cu, Mn, Fe, Pb, Zn)の分析について概説する。10,000ppm以上のアルカリ金属溶存試料よりppbオーダーの目的元素を抽出濃縮する手段としてキレートイオン交換樹脂を利用した。海水250mlをメンブランフィルターで汙過してpHを6附近にコントロールしたのち樹脂筒内に流し込み、海水の主成分であるアルカリ金属とすべての陰イオンを分離後、樹脂内に定量的に吸着された目的元素を2N-硝酸50.0mlとしてメスフラスコに溶出させ直ちにグラファイト汙中に注入定量を行なった。各元素の回収率は97~102%であり再現精度も抜群で現在まで予想もできなかった大容量の干渉元素の中から痕跡元素の抽出定量に成功した。この研究成果は昭和49年春仙台市で開かれた日本薬学会に発表した。

(5) 医薬品分析

ドリンク剤の重金属分析に応用した。市販品40種についてCu, Mn, Co, Feはそのまま、Znは10倍希釈、Pb, Cdは有機抽出法によったが、有炎法より迅速、簡易に測定が可能であった。またPbが検出したものについて汚染原因を検討したところ一部の容器中ふたのプラスチックから溶出することを突きとめた。容器の中ふたにpH3のクエン酸溶液5mlを入れ一昼夜放置後、直接法でその20μlを注入しPbを定量した。また市販注射用蒸留水に含まれる超微量の重金属定量を行なった。Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, Feなどにつき測定したが何等濃縮抽出も行う必要なく、簡易性、迅速性、正確性を満喫できた。この結果により評価を行なったが病院薬局関係者が大変興味を持ち今後製剤や品質チェックの場合有力な手段になることを確認できた。目下一般注射剤について同様金属分析を実施中である。



下山順一郎博士

薬学の先駆者・下山順一郎(Ⅳ)

根本曾代子

生薬学・天然物化学の門ひらく

下山順一郎博士(1853~1912)は、東京帝国大学医科大学薬学科初代教授として、今日の生薬学・天然物化学の領域を位置づけ、薬学指針となる多数著書の刊行、多くの逸材育成など、明治期の薬学振興に偉大な足跡を印した。

激動期の学修過程

下山順一郎は、近代日本の多難な夜明けを告げる嘉永6年(1853)2月18日、犬山藩の藩校助教・犬山健治の長男として生れた。学齢に達して藩校に入ると、成績も腕力も抜群で、藩校教授村瀬太乙に嘱望された。

その間に国内情勢は目まぐるしく変転し、幕府が崩壊して、政権を掌握した新政府は、先進国から専門家を多数招いて、急速に近代化を進めることになった。

その一環として、近代科学教育実践に先立って明治3年(1870)10月、各藩から英才を公募した。3万石犬山藩は1名の割当に対して、村瀬教授は17歳の下山順一郎に白羽の矢を当てた。この転機に際して、父健治氏は近く行われる廃藩置県の改革を見越して、一家は浅草北島町に移住した。

順一郎は神田一橋の南校(東京大学の前身)の寮に収容され、漢学から一足飛びに、ドイツ人教師から理化学教育を受けることになった。帯刀姿で乗り込んだ少年たちは、散髪して洋服姿に早変りした。

変貌は身辺だけではなく、社会環境も急激に文明開化の大波にゆれ動いていた。例えば、明治5年8月の学制発布で、南校は第一大学区第一番中学と改組され、9月には新橋・横浜間に鉄道開通、そして12月3日を明治6年1月1日とする太陽暦採用の太政官布告など、話題をにぎわす大事件の連続であった。

明治6年4月、第一大学区第一番中学の新校舎が竣工して、開成学校と改称、明治天皇の臨幸を仰いで盛大な開校式が挙行された。しかし学制改革で、ドイツ語科の理化学が英語に変わり、ドイツ語は新設の鉱山学に限定されたため、下山順一郎らは方向転換を余儀なくされた。折よく医学校(東京大学医・薬学部的前身)に創設が決まった製薬学科が、ドイツ系の理化学を基礎とする唯一の分野と判り、喜んで生徒募集に応じた。

ところが明治6年9月開講した神田和泉町の校舎は、まだ実験設備もない粗末な仮教室で、ドイツ人教師による医薬学科合同の予科授業が行われ、実習を期待した薬

学生を少なからず失望させた。初の日本人教授となった柴田承桂教授の尽力によって、学生の念願がかなえられ、本郷に近代式設備を整えた校舎が落成した。明治10年(1877)4月、我国最初の総合大学として東京大学が創立、東京大学医学部製薬学科と組織を改め、ランガルト、マルチン、コルシェルト、柴田承桂、熊沢善庵、大井玄洞、飯盛挺造、勝山忠雄らの内外人教授が各課目を担任した。

こうして過渡期の制度の変革の中で、たくましく5年の製薬学科課程を修了した9名の第1期生は、明治11年3月、晴れの卒業式を迎え、各自心血を注いだ卒業論文を発表した。首席の栄冠を射止めた下山順一郎は「豆腐の説、日本産芫菁の説」について演述を行った。助手として母学に残った下山順一郎は、語学の実力に物を言わせて、薬学書の訳述に打ち込み、製薬全書・前編を刊行し、明治13年4月、助教授に昇任した。27歳であった。翌年、第1版日本薬局方編纂御用掛を命じられ、ドイツ薬局方を調査したのが、後年のドクトル試験に役立った。

ドイツ留学の成果

近代国家建設が進むにつれ、薬学教育を含めて、学制改革は必至となり、下山助教授は生薬学の調査研究のため、3年間ドイツ留学を命じられた。旧師ランガルト氏の紹介で、南ドイツのストラスブルク大学の生薬学の権威 Flückiger 教授の指導を受けるため、明治16年9月日本を出発した。F教授の円熟した学識と人格に敬服して、生薬学の研修に寝食を忘れた。

目指すドクトル試験のテーマについて、助手のメーヤーの助言で、アジア特有の素材を検討した。その結果、当時西欧学界でも難解であった澱粉の化学的研究に着目、日本産モチゴメ澱粉の化学的研究に全力を傾注し、「日本産モチゴメ澱粉に関する研究」と題する主論文をまとめた。

副論文は、植物化学のデバリー教授の指導で、かつてドイツ薬局方調査の際に発見した、キナアルカロイドの定量法に関する疑問点の追試解明に懸命な努力を惜しまなかった。そして「キナアルカロイドの定量法」と題する論文を、アーヒープの1884年(明治17年)版に発表し、ドイツ薬局方の盲点を示唆した叡智が、学界の反響を呼んだ。

この正副2題の学位請求論文は、審査の難関を通過して、翌明治18年、ドクトル・デル・フィロソフィーの学

位を授与された。時に31歳であった。

主目的の大任を果たしたので、西欧の各国薬科大学の薬育事情を視察した上、教材用に収集した生薬や植物の珍しい各種標本類を留学みやげに、明治20年4月帰朝と同時に教授に就任した。

教授時代の多彩な活動範囲

明治19年の帝国大学令で学制が改革され、薬学教育の方針も、過渡期の製薬化学中心から、医学との連携に主眼がおかれ、帝国大学医科大学薬学科と機構が改まった。

教科目も一新して、下山順一郎教授は生薬学・薬用植物学・製薬化学、丹波敬三教授は衛生・裁判化学、丹羽藤吉郎助教授は有機化学・薬品分析等を担任した。明治20年9月再出発した薬学科に入学した第1回生は5名であった。

下山教授は講義の傍ら、和漢薬の形態学と成分研究に着手し、新しい境地をひらいた「ブコ葉の純植物学的研究」及び「ブコ葉の揮発油成分ブコカンファーの理化学的性質の研究」論文を、1888年(明治21年)刊のアーヒープに寄稿した。

この業績によって、明治25年ロシア政府から同国博物館の名誉会員に推薦され、翌26年には米国フィラデルフィア薬科大学名誉教授の称号を贈られた。

さらに多数和漢薬の成分研究が続行され、苦木、ツワブキ、吉草、ヒヨス、マンダラ、ヤマジソ、ハブ草、エビス草、和産大黃、鼠李子、白河附子、草烏頭、桂皮等の研究報告が矢継ぎ早に大学紀要に収載された。このほか薬学雑誌、薬剤誌には、ブコ葉、遠志、当薬、紫陽花、蜜柑油、山椒、連銭草等の成分研究、日本茶のカフェイン定量法、カンタリジン、ナルコチンの定量法、水銀軟膏の製法その他の報文を精力的に寄稿している。

一方、薬学興隆の使命感から、薬学書の著述に精魂をかたむけ、明治22年に生薬学、24年に日本薬局方註解、25年に薬用植物学、独訳日本薬局方等の労作が相次いで出版された。いずれも周到な実験確認に裏付けされた必読の薬学書として、薬学発展に果たした先駆的貢献度は計り知れない。

明治32年に初めて薬学博士の学位令が制定された時、下山教授は帝大総長推薦による薬学博士を授与された。

その間、第一高等学校教授、日本薬学会副会頭(終身)、東京薬剤師会会長、東京薬学校長、日本薬局方調査会委員、中央衛生会委員、薬剤師試験委員ほか、公私の役職を歴任された。

ところで下谷下根岸の下山邸は、徳川將軍家の剣道指南番であった柳生但馬守の屋敷跡で、元子夫人は柳生子爵の息女である。

明治35年には再びヨーロッパ各国の薬学教育事情調査のため渡欧中、37年2月に日露大戦の勃発で急ぎ帰国した。

戦争を契機として、医薬品の需要が急増するにつれて、医薬品の輸入量が増大し、国家経済の見地から、国産化

が緊急問題となった。下山教授は格段に進歩した西欧の製薬業界を視察して、学問の実用化を痛感し、各方面の要請に応じて、積極的に製薬化学の工業化の研究指導に乗り出した。

公的な研究活動は、台湾総督府の依頼で、樟脳油からサフロールの抽出に成功し、醸造試験所嘱託として、清酒速醸法の研究を完成して、薬学雑誌に発表した。

また、民間各社及び門下の依頼に応じて、稲の害虫駆除薬、消毒薬、治癩特許薬、松脂乳剤、皮膚病薬、結核薬、鎮静剤等、独創的な各種製剤の研究に力を尽くし、懇切な製法指導により製品化の運びになった。

一方、教授は客員待遇のジャワのボーデブルグ植物園ほか、欧米各国の著名植物園と薬用植物の種苗交換を行い、嘱託兼務の東大植物園で栽培試験の自信を得た。そこで、かねて念願の学生の実地指導のために、英断をもって明治40年、私財を投じて赤羽十条の農地約千坪を買収した。

是好薬園と命名した薬草園造成には非常な意気込みで、助手と共にどろまみれになって、施肥をしたり、各種薬用植物の栽培に努めた甲斐あって、見事に生育した。日本種は別として、欧米から取寄せた主な洋種は次のような品種が記録されている。

タマリンド、アロエ、アラビアゴムノキ、ジギタリス、ロベリア、ヒヨス、月桂樹、ラベンダー、茴香、支那産大黃、甘草、桂樹、丁子、亜麻、蓖麻、トンカマメ、キナその他。

是好薬園は、学生及び関係者の薬用植物研究の利用価値を高め、好評を博した。本望を達した下山教授は、明治44年9月の薬学会例会で、薬園の実績を講演され、翌月の薬学雑誌に概要が掲載されたが、これが最後の華々しい業績となった。

余 光

下山教授は生涯、学問以外の事には超脱して、薬学振興の理念をつらぬき、最善の努力を惜しまぬ明治の学者の晩節を全うして、明治45年(1912)2月12日、明治とともに忽然とこの世を去った。享年59歳であった。

生前の功により、従三位勲二等に陞叙し、旭日重光章を授けられた。向島の常泉寺に永眠されるが、同境内に追慕する人びとの建立した顕彰碑がある。胸像もゆかりの各所に建てられた。

生理学の権威である名古屋大学名誉教授高木健太郎医学博士は下山博士の令孫に当たる。

東京大学薬学科(現薬学部)の生薬学講座は、高弟の朝比奈泰彦博士(東大名誉教授・文化勲章受章者)に受け継がれ、現在は柴田承二教授が担当されている。

曝気式ラグーン(L式活性汚泥法)による有機質廃水処理〔Ⅲ〕

長野県食品工業試験場食品第二部長 松橋鉄治郎

L式活性汚泥法処理の施設費と消費電力

凍り豆腐製造9工場について、L式またはL式変法による廃水処理施設に要した経費(土地収用経費を除く。昭和47~48年)を集計した結果はつぎのようである。

資本金	1工場当り	平均	39,500,000円
施設費	"	"	42,700,000円
廃水量	"	"	1,630m ³ /d
BOD負荷	"	"	1,470kg/d

このデータから、さらにつぎのような諸元単位の施設費が算出される。

凍り豆腐製造1日廃水量当り施設費	26,200円/m ³
" 1日BOD負荷当り施設費	29,200円/BOD kg

大豆処理量1トン当り施設費	6,200,000円/大豆t/d
〔資本金〕:〔施設費〕	100:108

すなわち、資本金4千万円程度の中小企業が、資本金を上廻る施設費を投じて工場廃水処理を具体化した。その企業努力は、大いに評価されてよい。

つぎに、表2にも例示されたM社(L式)およびS社(L式変法)における廃水処理施設の消費電力は、つぎのようになる。

廃水量当り電力量	1.06(M)~3.62(S) kw/m ³ /d
BOD負荷当り電力量	0.89(M)~1.50(S) kw/kg BOD/d

参考までに、千葉県下で廃水処理成績が良いとみなされている某製鉛工場のA式(ふつうの活性汚泥法)処理施設の消費電力は、廃水量当り1.25kw/m³/d、BOD負荷当り0.90kw/kgBOD/dである。これらを比較すれば、S社の特例は別として、L式処理の消費電力は、廃水量当りにしても、また、より公平な比較としてBOD負荷当りにしても、従来のA式と同等か、むしろ若干経済的な傾向さえあることが証明されたと言ってよからう。

なお、S社の事例は、諸制約のため外注せず、工場主自らが設計・製作した施設であったために、当初、曝気量に対する認識が不足したことなどにより、例外的に消費電力が大きくなったものである。ただし、S社は、長野県下の凍り豆腐製造業としては最小規模で製造業を営む者でありながら、同業他社に先んじて自力でこのような廃水処理施設を建設したものである。この事例は、全国諸種製造業の中小企業者に、技術以前の企業態度としてその努力を買っていただきたい。

曝気方式の改善点と動力費の節減

曝気槽を1日24時間、年中無休で稼働させるということは、電力消費の面から一考を要する問題と思われる。これは、ただ単に運動経費を節減したいからのことではなく、オイルショック、電力危機にともなう事業所動力

の一率削減が要請された場合に当惑した大問題でもあった。機械は任意に休転させられるが、微生物群の生命活動は停止できないからである。

図3は、L式処理実験において、1日当りの標準負荷に相当する原廃水を一時に供給し、供給直後から1日間の曝気槽内、被処理水のCOD経時変化を示す略図である。この図によると、除去されるべきCODの大半約90%量は、最初の4時間で除去されている。すな

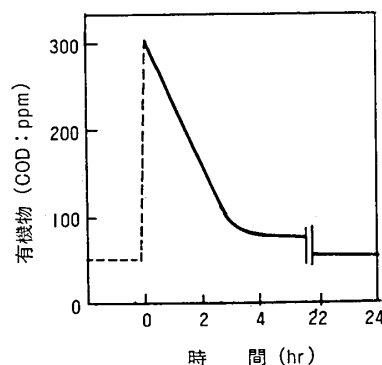


図3 L式処理における曝気時間と有機物(COD)除去の関係

わち、処理槽内における有機物の分解量は時間帯によって変動があること、したがって、供給すべき酸素必要量も時間帯によって変動しうることが示唆されている。連続長時間曝気と言っても今後ある程度は改良の余地が残されているものと考えられる。

MO社のエアレータは、かくはん能力および酸素供給能力がともにすぐれていると言われるが、住宅地域内では騒音が問題となることがある。防音壁、防音林などの対応策もあるが、曝気方式の異なる「水中曝気装置」を採用することにより騒音を未然防止するシステム

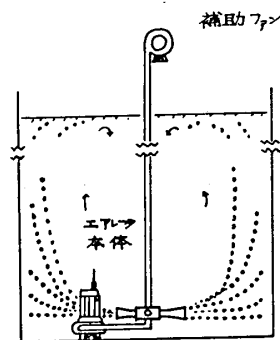


図4 水中曝気装置の概要

ムが、脚光を浴びつつある(長野県更埴市T社)。この曝気装置によるL式処理は、とくに立地条件に制約の多い中小企業工場により適した廃水処理法と言えよう。図4に水中曝気装置(ジェットエアレータとも言われる)による曝気方式の概要を示す。曝気装置本体が曝気槽の水中に没するので非常に音が小さい。この曝気方式は、小容量の曝気槽にも適用できる特徴がある。

なお、通常のプロワーを地下に設置して騒音防止に成功している実例もある。

スラッジ沈降性の改良

L式処理においては、スラッジの沈降性が継続して良好に保たれる特徴があることはすでに述べた。しかし、従来のA式処理技術に傾倒された方々は、「もし、MLSSが増大し、SVの増大、沈降性悪化を招いた場合の対応策は？」という質問をしばしば発せられる。実際の施設において長期間にわたって、このような心配も無用なことが実証されたことも、簡単ながらすでに紹介したとおりである。しかし、起りうる条件、状態を想定して、そのような対応策を検討しておくことも、将来に備えて必要なことである。

このような意図により、低温や過負荷によって増大したSVに対して、ポリ塩化アルミニウム(PAC)を添加し、その凝集沈澱効果を検討したところ、卓効のあることが認められた。PACのような無機凝集剤を、廃水の微生物処理に組合わせた研究は従来ほとんど試みられなかったようである。L式処理におけるPACのスラッジ沈降性向上効果は明らかであるが、欠点としては、効果が一時的であって翌日のプロセスにまで持続しないこと、スラッジの生物的活性を低下させるらしいこと、アルミニウムが、スラッジもしくは曝気槽内に濃縮された場合の長期的な諸影響が不明であること、などがある。これらの事項は今後に残された研究課題として興味深い。いずれにしても、既往のA式処理をも含めた微生物的廃水処理において、PACの利用は、スラッジ沈降性改良のための応急的措置として実用化してよいものと筆者は考えている。

脱窒素光合成細菌

活性汚泥は一般に汚褐色を呈するが、凍豆腐工場廃水の曝気式ラグーンにおいては紅赤色の菌相を呈するに至った。これについて最近、東京都立大学 北村教授らの研究グループは、これが光合成細菌であることを確かめ、分離菌の一つは *Rhodopseudomonas spheroides* か、またはそれに酷似した菌種であることを報告している (Agr, Biol, Chem., **38**(9), 1749~51, 1974)。この菌の最大の特徴は、硝酸塩(NO_3)を利用し、結果的には窒素ガスを放出する機能、すなわち脱窒素機能を有することである。有機質廃水処理に際して大変好都合な役割りを演ずることになる。この菌は、硝酸塩が存在する場合は嫌気的条件下でも成育するし、遮光下でも成育する。いずれにしても、この菌株は、脱窒素機能を有する光合成細菌として新たな注目を浴びており、学問的な関心とともに、微生物的廃水処理という産業上の応用研究の発展が期待されている。

補足 75号P.13, 16末尾補足

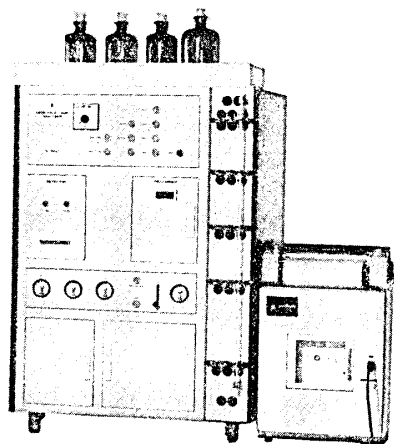
本誌1975年No. 1 通巻第75号1316頁 松橋鉄治郎先生による論文の末尾に印刷もれがありましたので、下記のように補足いたします。

$$SVI = SV / MLSS$$

$$\text{i.e. } \left\{ \begin{array}{l} SV, 300 \text{ ml} / 1,000 \text{ g (または 30\%)} \\ MLSS, 3,000 \text{ ppm} \end{array} \right.$$

$$SVI = 300 / 1,000 \times 10^6 / 3,000 \\ = 100 (\text{ml/g})$$

カルボン酸分析計のご案内



(写真は全自動型です)

価格 標準型 (S-303) 475万円
全自動型 (S-603) 650万円

カルボン酸の特異的比色定量法を用いるカルボン酸分析計が発売されました。これに用いる専用試薬は弊社で販売して居りますので、ご照会下さい。

カルボン酸分析計の性能：

1. 検出感度：10 μg /Peak
2. 定量性：各カルボン酸について0.1~4 μmol までBeerの法則に従います。
3. 分析時間：1サイクル分析は通常2時間です。全自動型は連続16サイクル32時間の分析が可能です。
4. 試料の調製：複雑な天然試料も汙過又は遠沈処理等で分析にかけられ、特別な前処理は必要ありません。

関 東 化 学 株 式 会 社

(装置製造元 盛進製薬株式会社)

【編集後記】

本誌第3号をお届けいたします。

多田先生には特にお願いして次のような論文の説明をしていただきました。ここに厚くお礼申し上げます。本稿は、有機金属試薬を使った新らしい合成法の紹介で、近年発展したこれらの方法は性誘引物質等種々の昆虫フェロモンの合成にも広くとり入れられ、新らしい有機合成の有用な手段となっております。

最近では医療ミスによる事故を患者が法廷に持ちこんで争うようになった。だが大部分は訴訟ぎたになる以前の段階でウヤムヤになったり、患者の泣き寝入りになるのが実情だ。たとえ全身麻酔による患者の死によって裁判になっても、参考人から5000人に1人の割合でこのような場合もあるというだけで無罪となった例も過去にはあった。

欧米では逆に医者の方が医療事故保険に加入して自己防衛に躍起になっている。大変な違いである。とくに米国では医療事故による保険金の支払いが、かさんで保険会社がネをあげ保険料の引上げを決めたほどだ。これに対して医者は多額の保険料を払わされては採算がとれないとストまでして保険料の引き上げに反対している。ところがわが国ではほんの一部の医者が医療事故保険に加入しているだけで泰然自若としたものだ。

もちろん日本の医者の腕が確かなため事故発生率が低いわけではない。名医の沖中重雄氏（前東大病院内科部

長）でさえ「私の東大在職中の誤診率は14.2%だった」といった。そのとき一般の人はあの沖中先生でも誤診がそんなにあるのかと驚いたが、医師はさすがに沖中先生だけあって少ないものだと感心したものである。それにもかかわらず医者が医療ミスに平然としておれるのは、まず第一に大衆の医療知識が貧弱で、権利意識が低いため、簡単に患者をまるめこむ自信をもっているからだ。第二には医者同士の団結がきわめて強く、医療上のトラブルが起きても患者との直接交渉を拒み、日本医師会の医事紛争処理委員会に回すからだ。第三は裁判制度の違いである。米国の裁判には陪審制度があり、陪審員が患者の立場になって判断を下すことができる仕組みになっている。また弁護士にも医療にくわしいものがいて、患者は安心して訴訟に持ちこめる。ところがわが国では、裁判で勝てる見込みが少ないので患者が訴訟をあきらめてしまう。

頭の高い医者、腰の低い患者—その結果堂々まかり通っている社会的不正をただすには医療紛争を取り扱う第三者的な調停機関を厚生省が設けることだ。医者が患者を見下している限り医療の水準が上がるはずはなく、目にみえない医療ミスがふえるばかりである。

昨年は当社の大塚会長夫人が都下の医大病院麻酔科にて不慮なる不幸に遭遇され、本年は筆者が解熱薬の副作用による皮膚病にて悩んでいるとき東京新聞昭和50年5月14日筆洗欄に医療ミスの問題が掲載されたので、筆者の知見も加えて本編集後記に引用いたしました。（稲垣）

研究室・実験室の排水処理に

スタンレー電気(株)

電解式多目的排水処理装置を!!

処 理 項 目

シ ア ン

ク ロ ム

重 金 属

販売元 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	
	〒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)1303~4
京浜出張所	〒222 横浜市港北区新羽町2055番地	電話 045 (542)0801~3
湘南出張所	〒254 平塚市大神2153番地	電話 0463 (55)2051~3
九州出張所	〒804 北九州市戸畑区天神2丁目2番14号	電話 093 (881)3961~2
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