

羊毛防蟲に關する諸問題

(紐育大學教授 W. C. Mc Tavisch 原著⁽¹⁾)

宮 島 式 郎 抄 譯

羊毛防蟲に關して、最近幾多の論文或は千にも餘る特許を見ると云ふ事の反面には此の問題に對して、未だ適切な研究の缺けてゐる事を物語るのであつて、蟲害に依る損失は今尙毎年數百萬ダラーの巨額に達してゐる。此の損失の一部は大衆の不注意に依るものであるけれど、大部分は政府或は信用ある商業機關の適切な宣傳の如き積極的な教育的運動に依つて除くの外ないのである。現在種々の防蟲劑があるにも拘らず、未だ理想的な物が出來てゐない事は否むことが出來ない。此處には、(1)未だ餘り問題とされてゐない大切な要求を指摘し(2)、此の方面の現状を簡單に批判し、(3)更に將來の研究の基礎ともなる事項について述べて見度い。

理想的防蟲劑と云ふのは人類に對して無毒で、然も最も損じ易い羊毛、毛皮及羽毛等の諸種の製品又は未製品に簡單に使用出來、無色無臭で、被處理品本來の特性に悪影響を及ぼさず、水性洗滌劑やドライクリーニング用の諸種の脂肪溶劑に遭ふも剝離せず、且又常用しても被處理品の品質低下を來すことなく、永久に效力を有するものでなければならぬ。

一つの防蟲劑が、どの程度迄完全に近い物質であるか、どうかを試験するには可成な困難が伴ふ。其の理由は多くは技術が不充分である事と生きてゐる蟲に依る短期試験の爲に結果が不正確なのである。是等實驗的困難は Moore⁽²⁾の論文にも記載されてゐる。防蟲試験に當つて次の二點に注意を要する。即ち第一には 蟲は成長する爲に毛織物を喰害し、第二には成熟期に繭を作る材料として纖維を嚙み切ると云ふ事である。後者の様な場合には普通の食物毒では其の被害を免れる事の出來ないことは明かである。各種處理品をベトリ皿に入れて並べて試験すると云ふ簡便法は只單に蟲の忌避作用の強弱を窺知し得るに過ぎない。即ち若し一片丈けあつた場合に蟲が其れを最後迄蝕害せぬかどうかといふ確實性が無いのである。それから又蟲自身の年齢とか種類とかの問題もあり、もし若きに過ぎた場合は常に死亡率多く、反對に老齡に過ぎた場合は、も早や食を攝らずして繭を作らうとする傾向を示すのである。従つて適當な幼蟲を人工的に選擇する事が必要である。又答問の防蟲試験専門研究室(Commercial testing laboratory)では既に無数の試験で其の祖先が殺されてゐる蟲を使用する。従つて現在の子孫は普通

使用されてゐる多くの毒物に對して著しい抵抗力を有つて居り、且又普通の蟲よりも亂暴な取扱ひにも良く馴れてゐるのである。處が防蟲劑の效力を精しく判定するには是等の諸條件が正確に一定標準にされて居る事が必要である。

防蟲劑として知られてゐる幾百の物質の中で實用的價值あるものは僅か二三種に過ぎない。是等は一時的效力を有するものと、相當永續的效力を有するものとの二つに分類し得る。一時的效力を有するものは其の瓦斯或は液體に依つて成蟲、幼蟲或は其の蛹又は卵をも殺した後、處理品を密閉容器に入れて害蟲の再び侵入するを機械的に不可能ならしめて保存するのである。そこで西洋杉で内張りをした洋服箆筒に入れて保存するのと青酸瓦斯燻蒸するのと何れが良いかと云ふ様な問題だが、これは效力の大小と、實際使用の難易と云ふ事が分岐點となる。然し、眞に實際問題になると、多くの場合に次の様な妥協點に落付く。即ち比較的危険の無い、取扱ひの容易な、そして瓦斯壓の高いものが最も良い。斯う云ふ點でナフタリンとバラ・ヂクロール・ベンゼンが最も廣く實用化されて居る。只遺憾に思ふのは製藥業者が此の危険の無い安全な良い防蟲劑の正確な使用法及び使用量等を公衆に教示しない事であつて、其の爲に、一般の人は何か其處に特殊な加工法でもあつて、效果に差異でもある様に考へる事である。液體防蟲劑は瓦斯防蟲劑に較べて使用法は六ヶ敷いが、より效果的である。液體は噴霧又は灌注に依つて害蟲に直接接觸させる。(近付き難い場所に使ふには液體及瓦斯の兩防蟲性を有つ二鹽化プロピレンと四鹽化炭素⁽⁴⁾の混合物が推奨されてゐる。) 色々の液劑が發表されてゐるが此の中で普通のガソリンが最も効果がある様である。(火の危険を減ずる爲に四鹽化炭素で稀釋する。)

所謂永久効果を有するものに就いては大きな改良が必要とされてゐる。接觸に依つて害蟲を殺した上で揮發し去る様な前記の物質に較べて此の種の物質は處理品中に殘留して害蟲が食へば何時でも毒力を表すものである。珪弗化鹽類に明礬を混合したもの、稀薄な水溶液が一般家庭で廣く用ひられてゐる唯一のものであつて、處理品は相當期間害蟲を近付けないが併し毎年處理し直す方が良い。又他の總ての水溶性物質と同様屢々濡したり又は洗濯したりすると容易に剝離し、尙ほ其の上此のものを用ひるには、水で損傷を受けない物にのみ限る等の缺點を有つてゐる。次に普通のドライクリーニング溶劑に可溶な防蝕劑の中で最も良く知られてゐるのは規那アルカロイドであつて之は單獨或はオレイン酸と化合させて用ひる。此の種忌避劑は一般家庭で用ひられる域には達してゐないけれど共ドライクリーニング業者が廣く用ひてゐる。規那誘導體の防蝕效果は普通に使用する場合には珪弗化鹽類と同程度に保持性がある。

Jackson 及 Wassell⁽⁴⁾ 氏等に依つて發表された處に依ると、此の物は水には強いがドライクリーニングの都度加工し直さねばならぬといふ事である。歐洲では Martius-yellow 類似の無色の水溶性誘導體が相當使はれてゐる。此の防蝕染料の歴史は古く埃及時代に遡り、近代化學者に依つて今尙ほ研究されつゝある。Eulan は最も良く知られてゐる化合物であつて Eulan new は最近(1934年)改良されたものだと云はれてゐる。此の種の防蝕劑は恐らく他の何物よりも理想に近いであらう。之は被處理纖維に薄膜狀に附着するもの、様で機械的の力や水洗或は脂肪溶劑に強い。併し惜しい事には大氣中の濕氣や光線に依つて、他の物同様に效力が無くなる。此の様な染料防蝕劑は既成品に加工するよりも仕上工程に於て使用すべきもので、一般の家庭用には不適當である。

防蝕劑に關する最近迄の化學的研究は殆んど全部經驗的に非ずんば偶然的のものであつて、靑酸鹽類、二硫化炭素、又は弗化物が害蟲に有效である事は隨分以前から知られてゐる事である。改良された新防蝕劑を採究するに當つては化學智識にのみ頼るよりも寧ろ類推に依ると云ふ事が必要である。此の好例は最近の特許(U. S. 1, 955, 207) に示されてゐる。即ち aryl-sulphonic acid amide の或物が防蝕劑として非常に良いと云ふ事が判つたけれ共、此の物は脂肪溶劑に難溶なためにドライクリーニングの場合に使用出来ない。そこで之れを sulphonic 及 carboxylic 基を有つてゐない有機磷化合物と混合すると此の缺點を除き去る事が出来ると云ふのである。即ち $\text{Ar}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}\cdot\text{R}_2$ と $(\text{RO})_3\equiv\text{PO}$ を混合する。

防蝕力を一層強くする事、例へば纖維にしつかりと定着させて永久に安定させると云ふ様な方法は其の物質の一般的性質から大體判る。例へば規那アルカロイドは次の様な既知の諸性質に基いて用ひられるのである。即ち(1)鹽類を形成する事。(2)苦味ある事。(3)腸に對する刺戟作用。(4)殺菌、防腐性。(5)收斂性。(6)或種誘導體が局所麻醉性を有する事等である。

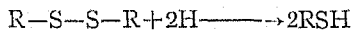
殺蝕性を最初一般的に化學式の形で表はしたのは凡らく Lommel 及 Munzel の特許であらう。其の化學式は次の様である。
$$\begin{array}{c} \text{—N—X=Y} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$
 此の式中 R は水素又は根、X は窒素或は炭素、Y は窒素、炭素又は原子團を表はす。此の様な化學式は勿論極めて漠然たるものである。

Minaeff 及 Wright⁽⁵⁾ は此の化學式に従つて多くの物質を試に二つに分類して見た。即ち一は Anilin 及其の染料様誘導體で他は一個又は數個の Benzol 核を有つた尿素誘導體である。そして其の中 Anilin 及 Anilin 色素は比較的效果少なく、其の無色の誘導體は防蝕劑としては全然無効か又は被處理品の表面を損傷する事を認めた。然し尿素の誘導體に就いては極めて興味あ

る結果を得た。即ち thiourea, phenylthiourea, allylthiourea 及 tolylthiourea 等は優秀な防蝕力を示し、併も永續性を有するもの、如く思はれるが allylurea, thiocarbulide 及 diphenylthiourea 等の化合物は無効なのを知つた。又兩氏は Lommel 氏の化學式は尿素誘導に就ては無意味であるが、一般的には概して當てはまる。そして此の種の良好な防蝕性化合物には硫黄及び少く共一個の amide 基を必要とすると結論してゐる。

少々迂遠かも知れんが、此の問題を今少しく解説して見やう。衣類害蟲の根本的な化學的特性は丁度他の高等動物が食物中の各種蛋白質を消化するのと同様に、羊毛中の Keratin を消化する力を有つてゐると云ふ事である。一般に Keratin は多くの動物の消化器内の酵素に依つては容易に消化されないものである事は以前から知られてゐる。従つて羊毛を消化するためには獨特な酵素即ち Keratin を加水分解し得る酵素を有つてゐなければならぬ。斯の様な酵素を便宜上 Keratinase と稱するならば、防蝕に關する問題の理論的研究をするには、結局此の Keratinase の諸性質に就ての基礎的研究を爲す事が必要である。此の事が防蝕問題の研究者の注意を惹かないのは寧ろ不思議な事である。最近有名な生化學者 K. Linderstrom-Lang 及其の門弟 F. Duspiva⁽⁶⁾ 兩氏に依つて、衣類害蟲の Keratinase に關する興味ある論文が發表された。兩氏は衣類害蟲(衣蛾の幼蟲)の腸細胞から分泌する蛋白酵素の性質を研究して、腸分泌物はカゼインを加水分解する強い蛋白分解酵素を有つてゐるが、此のものは羊毛 Keratin を分解しないし、その外には別に羊毛 Keratin を速かに加水分解する様な Keratinase を有つてゐない事を知つた。一方に於て同時に衣類害蟲と極めて近い關係にある Wax moth (蜂の巢綴り蛾の幼蟲)の腸内酵素が羊毛以外の他の蛋白質の加水分解に就ては色々の點で衣類害蟲の腸内酵素に類似してゐる事を發見した。此の事柄は無論 Wax moth が羊毛を食物として利用出来ないと云ふ既知の事實と矛盾しない。此の極めて近い關係にある二種の蟲の消化力の異なる原因を探求した結果、衣類害蟲の腸内分泌物は強い還元力を有して居るのに反して Wax moth の分泌物には此の性質が無いと云ふ事が發見された。實驗的にも此の事は説明出来るのであつて、此の二種の害蟲に indigo disulfonic acid で染色し、蠟で被覆した少量の羊毛を食はせて見たのである。そして嚥下された羊毛纖維を調べて見ると、衣類害蟲の腸内では indigo は無色の indigo white に還元されるが、Wax moth の方では此の様な還元が認められない事が明かにされた。そこで衣類害蟲の腸液を検索すると化學構造不明の一種の thiol 化合物の存在する事が明かとなつた。そして此の物が腸液に強い還元力を與へてゐるらしい。従つて此の物は、Keratin 消化に對する重要な作用を有するものである。此の假説を證明するために Duspiva 氏は次の様な

面白い實驗をしてゐる。氏は Wax moth の腸液は、其の儘では Keratin を消化する力は無いが、此れに Cystein の様な一種の thiol 化合物を加へてやると羊毛 Keratin を加水分解し得る事を認めた。此の様に昆蟲の中でも衣類害蟲は極めて厄介な存在で腸から thiol 化合物を分泌して此の物が蛋白酵素の羊毛消化作用を援助するのであると云ふ事が判つた。次に此の様な化合物が蟲の腸内で、どう云ふ機構で作用するのであらうかと云ふ疑問が起つて来る。これに關聯して羊毛の化學構造を想起して見るのは興味ある事である。羊毛は他の天然蛋白質と同様にアミノ酸が互に長く鎖狀に連結して出來た所謂ポリペプチドから成立つてゐる。是等のアミノ酸中で Cystine が羊毛蛋白の 7 乃至 8% に達してゐる結果總ての他の蛋白が有つてゐる基本的なポリペプチド連鎖の外に羊毛蛋白は Cystine 分子内にある幾個かの disulphide linkage を有つてゐる事になる。さて或 disulphide linkage は強い還元劑に依つて次の様に破壊される。



羊毛も亦此の法則に洩れず、衣類害蟲の腸内で未知の Thiol 化合物 (USH) が上述の様に還元力を表はして羊毛に次の如く作用するものと考へられる。



事實此の概念は確實な實驗的基礎に依つたものであつて Michaelis 及 Goddard⁽⁷⁾ に依れば羊毛を thio glycollic acid のアルカリ溶液で處理すると容易に溶液になる。此の場合 thio glycollic acid のアルカリ溶液は羊毛に對して上式の USH 化合物と同様に働く事が判つた。尙ほ兩氏は斯くして得た羊毛溶液を、酸性にすると再び蛋白混合物を沈降するが此の沈降物は、も早や羊毛とは全く異つたものである。此の沈降した羊毛蛋白を膵臓の蛋白分解酵素である trypsin は容易に消化するが普通の羊毛を消化しないと云ふ重要な觀察を行つたのである。

此の研究は兩氏が蝕害の一方法を明にした點で防蝕問題に關聯した重要な事柄である。即ち若し蟲の腸内分泌物中の thiol 化合物が嚙下した羊毛を還元する前に、此の thiol 化合物を酸化してしまふ様な藥劑で豫め羊毛を處理してさへ置けば蟲は餓死するか、他に適當な食物を探すであらう。thiourea 誘導體を防蝕劑として利用する特許は極めて多い。此の種化合物に關して上記の研究發表以前に特許出願があるのを見ると、經驗的には確かに有效なのに違ひ無い。要するに thiourea- 化合物の反應機構は、其物の酸化還元作用に依る事は明かである。そして、結局腸内分泌物中の thiol 化合物を酸化して disulphide 化合物とし Keratin の消化を不能にするのである。

文 獻

- (1), Soap: Vol., XIV, No. I, p. 103, (Jan. 1938).
- (2), J. Ind. Eng. Chem., (Anal. Ed.) Vol. 2, p. 365 (1930).
- (3), Mich. Agr. Exp. Sta., 1934.
- (4), J. Ind. Eng. Chem., Vol. 19, p. 1175 (1927).
- (5), J. Ind. Eng. Chem., Vol., 21, p. 1187 (1929).
- (6), Zeit. physiol. Chem., **237**, 131-158 (1935), **241**, 168 (1936) **241**, 177-200 (1936).
- (7), J. Biol. Chem., **106**, 605 (1934).

編 輯 後 記

防蟲科學研究所も創立以來滿一ケ年餘を迎へることとなつた。初代理事長松井元興博士の總長任期滿了退官と共に理事長も退職せられ、代つて現總長濱田耕作博士が理事長に就任せらるることとなつた。尙ほ又岸書記官と岸田會計課長の退官に代つて、中村書記官が監事に、入江會計課長が主事に就任せられた。

羊毛防蟲に關する問題も最近著しく一般注目的となつたことは、國策上同慶の到りである、研究所の事業も順調に進み、研究業績の出版も左程遠くはあるまいと思ふ(山田記)。