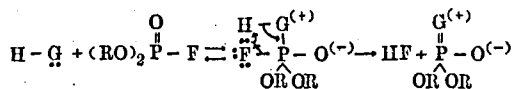


抄 録

Alkylphosphate 類により阻害された acetylcholinesterase の活性化について。

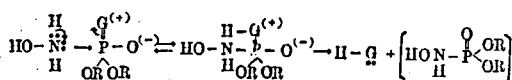
I. Wilson and E. Meislich : Reactivation of Acetylcholinesterase Inhibited by Alkylphosphates. *J. A. C. S.* 75, 4628 (1953)

或る種の磷酸エステル類例えば tetraalkylpyrophosphates, dialkyl p-nitrophenyl phosphates 及び dialkyl fluorophosphates 等は acetylcholinesterase 及びその他一般の esterase 類の強い不可逆的阻害剤である。その致死作用は cholinesterase の不活性化によるものである。この阻害機構は fluorophosphate を例にとるとその阻害反応により、下記の反応式に示すように磷酸化酵素が生ずる。ここで H-G は酵素の活性部で酸性基 (H) と塩基性基 (·) をもつて居る。磷酸化酵素はカルボン酸エステルの酵素加水分解の際の中間物であるアシル化酵素と類似したものである。然しアシル化酵素は水と容易に反応して相當する酸を生じ酵素は再生するが磷酸化酵素は水と極めて徐々にしか反応しない。この反応速度の違いが之等の化合物が置換物質ではなくて阻害物質である所以である。



この説から考えると求核的試薬を使えば酵素を脱磷酸し従つてその活性を復活させることが出来るであろうと想像出来る。R=ethyl (阻害剤=tetraethyl pyrophosphate 又は diethyl fluorophosphate) の場合は amino, hydroxyl, mercaptyl, guanidino, amidino, pyridyl 或は hydroxylamine 等の基を有する多くの化合物により容易に酵素の活性化が出来るが R=isopropyl (阻害剤=diisopropyl fluorophosphate) の場合の活性化は非常に難しい。

Hydroxylamine を例にとつて説明すると活性化は次のようにして起る。



Acetylcholinesterase は活性状態では アニオン部があり、之にアルキル化されたカチオンのアミノ基と結合する。実験によるとこのアニオン部は酵素が阻害

された後も残存しその再生作用に役立つのである。従つて非常に良い活性化剤を作るためには同一分子中の hydroxylamino のような良い活性化基と適当な位置の第4級窒素構造を組合すれば良いように思われる。私達はこの考えに基いて nicotinhydroxamic acid methiodide を合成しこの活性化力を hydroxylamine と比較した。

この新化合物を用いて私達は diisopropyl fluorophosphate による阻害の完全な活性化に初めて成功した。(中島稔)

R	阻 害 剤	活 性 化 剤 (24°, 0.1M)	時間 (hrs)	活性化率 (%)
Ethyl	Tetraethylpyrophosphate (24—48時間作用さす)	Hydroxylamine	0.5	40
		Nicotinhydroxamic acid methiodide	0.25	63
			1	91
Isopropyl	Diisopropyl fluorophosphate (1時間作用さす)	Hydroxylamine	4	17
			24	19
		Nicotinhydroxamic acid methiodide	4	50
			24	96

硫黄との反応による全 Pyrethrin の迅速比色定

量法 L. W. Levy and R. E. Estrada : Pyrethrum Analysis, Rapid Colorimetric Determination of Total Pyrethrins by Reaction with Sulfur. *J. Agr. and Food Chem.* 2, 629 (1954).

著者等の定量方法は硫黄との反応により Pyrethrin を赤褐色に発色せしめ比色定量するものであって、kerosine, 各種協力剤, DDT は妨害作用を示さず少量の試料で足りる。次にその順序を示す。

硫黄-KOH 試薬の製法。硫黄華 0.25g を約 1N の無水 KOH-ethanol (10) ml. に室温で溶解せしめる。

硫黄-CCl₄ 溶液の製法。硫黄華 2.50g を純 CCl₄ 1000 ml に室温で溶解せしめる。

分光器の選択。試料濃度に依り、0.2~1.0 mg. Pyre./ml. に対して 560mμ 分光器を 0.04~0.2mg. Pyre./ml. に対しては 440mμ 分光器を用いる。

供試液の製法。一定量の試料 (油剤, 粉剤, 抽出物) を kerosine で溶解或は稀釈し濃度を 0.2~1.0 mg. Pyre./ml. とする (560mμ 分光器使用の場合)。

標準溶液の製法。0.5 mg. Pyre./ml. の kerosine 溶液を作る。

発色及び比色。正確に供試液 1 ml. を 24×150 mm の試験管に採り正確に硫黄-CCl₄ 溶液 3 ml. を加え更に硫黄-KOH 試薬 3 ml. を加え密栓して 15秒間振盪

し直に湯浴 (30°±0.5°) に漬け正確に73分間発色させる。少量の硅藻土を加え2分以内に比色管内へ濾過し、試薬混合後正確に75分後に比色定量する。この際 1 ml. kerosine のみを同様に処理した液を blank として 100% transmittance とする。標準溶液に対しても同様に比色する。

抽出物自体の色に対する補正。供試液、標準溶液及び blank 液の各々を硫酸を含まない上記試薬で全く同様に処理して夫々の transmittance を読む。

計算法。absorbance ($=\log \frac{1}{\text{transmittance}}$) を算出し抽出物自体の色による absorbance を差引き Beer の法則から直接に比例関係で濃度を算出する。

本法の検討。

発色反応に対する時間、温度の影響。色の強度は湯浴温度が 30° の場合、30分及び55分の所に2つの山を

示し以後連続的に下降する。

Pyrethrins の比率の影響。Pyrethrin-II が多い程稍低い値を示す。

Beer の法則成立の範囲。560 m μ 分光器使用の際は 1.4mg. Pyre./ml. 迄。又 440 m μ 分光器使用の際は 0.2mg. Pyre./ml. 迄が直線上に在り、それ以上の濃度では幾分ずれを示す。最適濃度範囲は夫々 0.3~1.2 mg. Pyre./ml. 及び 0.05~0.15mg. Pyre./ml. である。

干渉物質について。Acetaldehyde は発色するが benzaldehyde, acetone 等は発色しない。Pyrethrin 類縁物質例えば Ethyl-chrysanthemumate は Pyrethrins の約 9%, 又 Allethrolone は約 13% の発色を示す。協力剤、DDT は市販殺虫剤程度の量では全く妨害作用を示さない。(熊沢善三郎)

新 刊 紹 介

屋内害虫の防除ハンドブック

MALLIS, Arnold (1954) Handbook of Pest Control. The Behavior, Life History, and Control of Household Pests. (2nd Edition) 1068 pp. 233 figs. Mac Nally-Dorland Co., N. Y. \$9.25

家屋は人間がその文化的な営みの結果として産み出したもので、まったく自然界に見ることの出来ない特殊な環境を作り出している。比較的恒常な気象状態につけ加えて、人間の営みの産物であるいろいろの物質がうず高く積みかさねて置かれているのである。それは或る種類の昆虫にとっては奥に此の上もなく好ましい住み場所であり、食料であるに違いない。野外の自然とはまったく異つた種類の昆虫がそこに繁殖し吾々人類の生活に大きな干渉を及ぼしている。そこに家屋内の害虫の研究が要求されて来るのである。

しかし、「燈台もと暗し」と言うか、この吾々に一番身近な問題が実は案外にも研究されていないのであって、今までに全般的にまとまつた本は WEIDNER の検索ぐらいであろう。全般的な知識を求めようとするところの本こちらの論文と拾い読みをしなければならなかつた訳である。ところが、茲に紹介するハンドブックはその欠を補うもので、一千頁余の大冊に手際よく多くの知識が述べられている。著者 MALLIS 氏については詳しくは知らぬが、カリホルニア大学出身の新進で衛生害虫防除の研究をしている人である。そ

れにしても、よくこれだけのものをまとめたものだと感心してしまう。この本は1945年に初版が出て、今度のはその増補再版なのであるが、一部はまったく改訂められたくらい45年以後の新知識が述べられている。

鼠、蜘蛛、ダニ以外はすべて昆虫であるが、家屋内に住んで吾々に害を与えている動物を目や科の分類学的区別にしたがって各章にわけて説いている。鼠、シミ、トビムシ、ゴキブリ、コオロギ、ハサミムシ、白蟻、ヒラタキクイムシ等木材潜孔虫、チャタテムシ、ナンキンムシ、衣蛾、カツオブシムシ、蟻、蜂、貯穀害虫、シラミ、ノミ、蠅、アブ、蚊の類、蜘蛛、ダニについてである。もちろん重要性に応じて長短はあり、鼠、白蟻、貯穀害虫、蠅、蚊の類についてはそれぞれ百頁余をさいている。これらについて、それぞれの種類の区別点、生活史と習性、その加害状況、最も適切な防除法にわたって最近の研究まで引用して述べている。特に防除法は新しい最近の方法について詳しく書いてあるので大変参考になる。主な種類についてはその全形図、生活史を示す図が鮮明に印刷されているので大変理解を助ける。この外に3章があって、家屋の木材腐朽菌、家屋内の害虫駆除薬、燻蒸剤について述べてある。各章ごとに引用文献が沢山にかゝってあるが、やゝアメリカの業績にのみかたよりすぎている。

以上のように、机上において大変便利なよい本に違いないが、難を言えば吾々には価格が高すぎることで、対象とする種類が少々日本のものと違つている点である。けれどもこれは勿論本の有用さを損うものではない。(内田俊郎)