

# 石油化学と食料問題

大阪大学工学部 堤 繁  
応用化学教室

最近石油から直接あるいは間接に食料、蛋白あるいはアミノ酸の製造が大きくクローズアップされてきた。

これは西歴2000年では世界の人口は60億に達するとみられ、将来食料の不足が目に見えてきたのも、大きな理由であろう。

石油を食べるバクテリア、最近強力なバクテリアが数多く見出され、たとえば航空機の燃料タンクの材質の腐蝕は特殊バクテリアの作用によることを見出された。

このようにして石油または石油化学製品からの食料、とくに蛋白、アミノ酸の製造は、いわゆる Microbiotic 方法によることはここに述べるまでもない。

しかし乍らバクテリアの繁殖のためには多量の水の存在を必要とし、若し生成物が水溶性のときには、これの濃縮分離に多大の動力を必要として、経済的には有利でなく、よって生成物を水に可溶性とすることが検討されている。

また原料炭化水素としてはメタンが最も適当であるとのニュースも伝えられている。

さて筆者は上述のような Microbiotic 方面には素人であり、しかし Microbiotic に可能であれば、筆者の専門である合成化学的方法でも、可能ではないかとの考え方をもっている。

以下合成化学的立場から石油からの食料の製造についての私見を述べてみる。

## I. 植物生長のための Precursor

植物は葉面で炭酸ガスと水とから炭水化物の生成を営んでいる。勿論このとき太陽の光線の存在が必要である。

それでは炭酸ガスはどこからきたのであろうか。

われわれは植物がどうしてできたかの原因については人間のそれと同様神秘的なベールに包まれて知る由もないが、植物ができ、果実を実らせ、それが熟して地上に落ち、これがバクテリアの作用によってエタノールになったことは間違いないであろう。

現在のお酒は、サル酒を元祖とするとされている。

ブドウの実容易に醗酵してエタノールを生成し、これが猿によってツボに貯えられ、お酒になったというこ

とである。

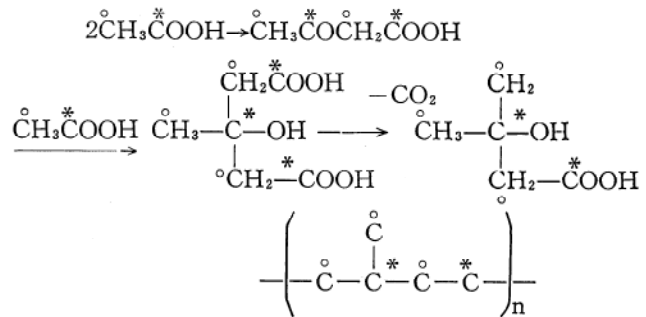
このように考えると、エタノールは数万年前から存在したに違いない。

エタノールは酸化されてアセトアルデヒド、酢酸となるわけで、後2者もまた植物生長の Precursor と考えられるであろう。

現在の植物は炭酸ガスと水との作用によって生長しているが、大古の下等植物は酢酸を Precursor としたのではないかとの考え方もある。

さて酢酸が植物生長の Precursor として大きな役割を演じている証として、天然ゴムの主成分であるポリイソプレンが酢酸を出発物質としていることが解明されたことである。

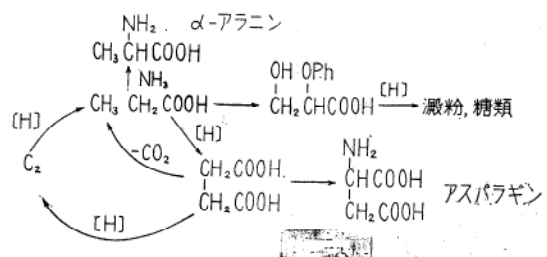
すなわち C<sup>14</sup> の酢酸 CH<sub>3</sub>\*COOH (\*C<sup>14</sup>) をゴムの木に与えると



これに類する問題はして、最近酢酸を原料として Microbiotic にグルタミン酸ソーダいわゆる味の素の合成が可能となったことである。

このように考えてくると、C<sub>2</sub> の化合物が植物生長の根源ともいえるであろう。

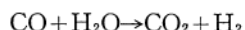
さて、植物体中におけるサイクルとしては従来つぎのように考えられていた。



さて、このサイクルを合成化学的立場から検討してみよう。

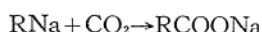
まず C<sub>2</sub> すなわちエタノール、アセトアルデヒド、酢酸からのプロピオン酸の生成はどうであろうか。これについては一酸化炭素の関与が考えられる。たとえばメタノールと一酸化炭素は高温、高圧下で反応せしめると酢酸を生成するのと同様に、エタノール一酸化炭素の反応によるプロピオン酸の生成が考えられる。

しかし乍ら一酸化炭素は植物に対して害を与えないことが知られ、葉面で



のように炭酸ガスと水素になって無害となる由である。

炭酸ガスによる酸の合成は、たとえば



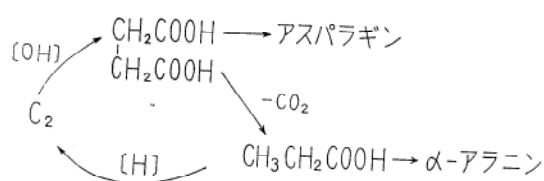
のように、Na, K, Li, Mg などの有機金属化合物との反応によることが多い。

Na, K, Mg が植物の肥料として用いられることは、ここに述べるまでもあるまい。

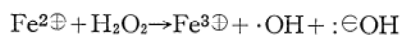
Mg はクロロヒルの中心成分であり、K はカリ肥料として硫酸カリ、塩化カリあるいはリン酸カリの状態で行われ、茎を丈夫にする作用があるといわれる。Na も必須肥料ではないが、K と併用される。たとえば人フンの肥効はその中に含まれている Na によるともされている。海水一人フンの組合せも、たまには用いられている。

このように考えてくると、上述のようなアルカリまたはアルカリ土類金属が C<sub>2</sub> からのプロピオン酸の生成を促進しているかも知れない。

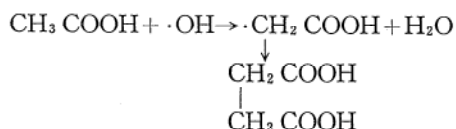
筆者は C<sub>2</sub> からのプロピオン酸の生成が困難なことを考え、むしろつぎのように訂正した方がよいのではないかと考えている。



まず、酢酸からのコハク酸の生成は、筆者の分野では Fenton 試薬を用いて行われている。



ここに生成した  $\cdot\text{OH}$  は酢酸と反応して、つぎのようにコハク酸を生成する。



類似の反応は DTBP のようなパーオキシドの存在下でもおこる。

さてコハク酸は高温によってプロピオン酸となり、プロピオン酸は高温、高圧下で酢酸となり得る。これは Hydrocracking に相当することになる。

## II. 植物生長に対する水素の重要性

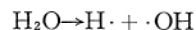
葉面における炭酸ガスと水との反応はどのように考ふべきであろうか。

太陽の光線の存在が必須に近いことを考えると、これは光化学反応によることは確実である。

しかし乍ら水の解離は太陽の光線だけでは至難でクロロヒルが太陽の光エネルギーを吸収し、いわゆる光増感剤の役目をなし、水を解離していることであろう。

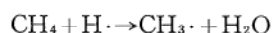
水の解離エネルギーは 113~115 Kcal/mole 程度で、可成り大きい。

さて



のように解離すれば、H $\cdot$  は活性水素として還元作用を押し進め、一方  $\cdot\text{OH}$  は前述のように酢酸からのコハク酸の生成を促進するのではあるまいか。

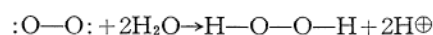
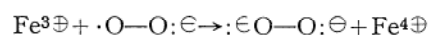
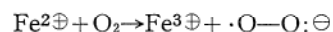
最近 Plasma-jet, Microwave, Discharge, Arc などによって水素分子の水素原子への解離がなされ、このようにして生成した水素原子は高エネルギーのもので、炭化水素たとえばメタンと反応すると



のように水素引き抜き反応をおこない、メタンは最終的にはアセチレンとなる。

筆者の提案した植物生長のサイクルが正しいとすれば、プロピオン酸の酢酸への Hydro-cracking に用いられる水素は可成り高エネルギーのもので推定される。このような考え方は Microbiotic の反応を考えないでのごとく、考えることが絶対必要であることは、筆者も否定するものではないが、一応合成化学的に割り切った考え方の下に議論しているわけである。

つぎに空気中には存在するわけで、また植物体中における鉄イオンの作用が無視できないことを考えると、

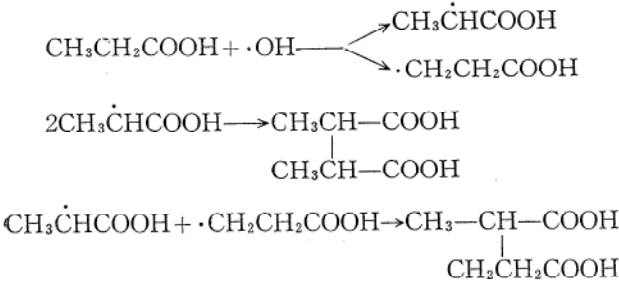


のようにして過酸化水素の中間的生成も考えられ、これは光によって、 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\cdot\text{OH}$  となることが周知であり、 $\cdot\text{OH}$  は水の解離によって生成する  $\cdot\text{OH}$  とともに、植物生長の重要な役割を演ずることであろう。

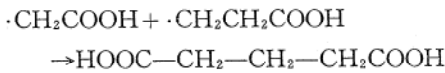
この方面で興味ある問題を追記すると、グルタミン酸

の製造が、Microbiotic に可能であれば、合成化学的にも可能のように考えられることである。

酢酸は Fenton 試薬の作用によって、 $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$  を生成することを前述したが、プロピオン酸はどうであろうか。Fenton 試薬からの作用によって



さて、もしここに生成した  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  が  $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$  と作用すれば



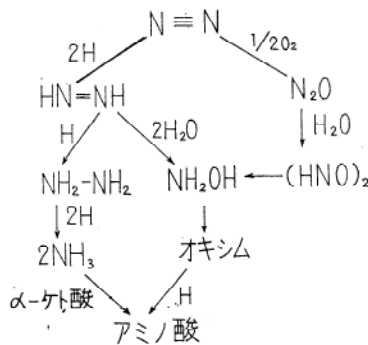
となり、グルタミン酸の Skeleton を生成することになる。

### III. アミノ酸の合成

窒素肥料として硫安、塩安、硝安、尿素などが現在実際上用いられている。

勿論豆科植物は根粒バクテリアの作用によって、別に肥料を与えなくても、空気中の窒素を固定するともいわれている。

これについては

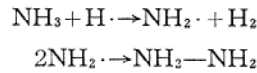


さて、普通の窒素を空気または酸素と作用させて  $\text{N}_2\text{O}$  その他の窒素の酸化物をつくることは化学的方法では中々難しい。

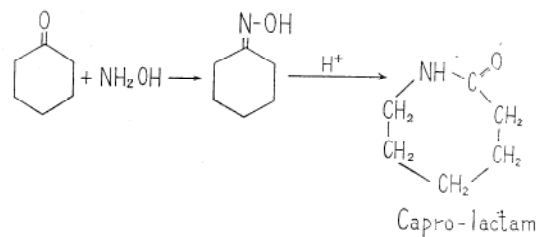
最近活性窒素をつくるのが合成化学方面で問題となり Plasma-jet, Microwave, Electric discharge などの技術の導入が考えられている。そして  $\text{N}_2\text{O}$  の合成は空気の高圧放電の作用によって可能であり、雷の多い年はお米がよくできると伝えられていることが、雷発生するとき

の電気放電によって  $\text{N}_2\text{O}$  ができたのではあるまいか、また高圧線付近の植物がよくできることも、上記の原因によるものであろう。

つぎにヒドラジン  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  の合成は  $\text{N}_2-\text{H}_2$  から中々難しく、アンモニアの無声放電による分解、最近では水素原子とアンモニアとの反応によって収率よくつくられる。

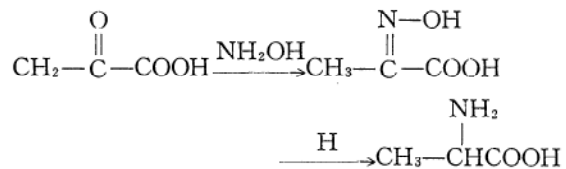


さてアミノ酸生成に因与すると思われるヒドロキシルアミン  $\text{NH}_2\text{OH}$  は現在 6-ナイロンの原料づくりに工業的に用いられているたとはここに述べるまでもない、たとえば

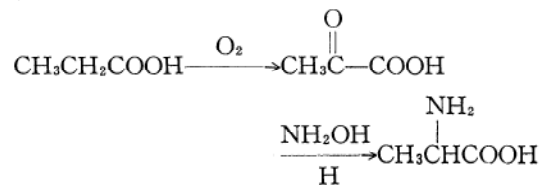


一般的にアミノ酸の合成はケト酸と  $\text{NH}_2\text{OH}$  との反応によるオキシムの合成、その水素添加によってつくられる。

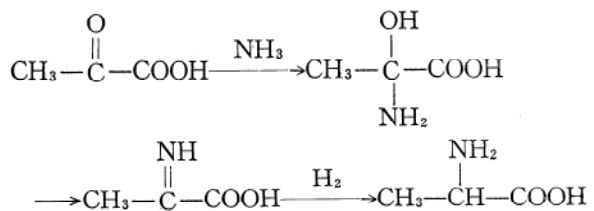
しかして、たとえば  $\alpha$ -アラニンの生成は



さて植物体中におけるアミノ酸の生成は、ケト酸が中間体とされている。よって  $\alpha$ -アラニンの生成は



勿論ケト酸からのアミノ酸の合成は、つぎのようにアンモニア-水素の組合でも可能である。



このように考えてくると、肥料として与えたアンモニア

ア系化合物は、ヒドロキシルアミンに酸化させるか、または単にアンモニアとして作用するからである。

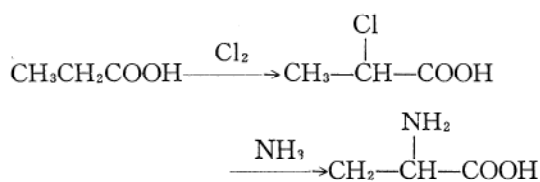
一般常識によるとアンモニア系肥料は一旦硝酸の形に酸化されて、植物に吸収される由である。

しかれば、このようにして吸収された硝酸イオンは、活性水素により還元されてヒドロキシルアミンとなるものであろう。

これはヒドロキシルアミンの工業的製造が硝酸の還元によってつくられていることと類似のものであろう。

さて  $\alpha$ -ケト酸の生成はどうしておこなうであろうか。

たとえばプロピオン酸の酸化による  $\alpha$ -ケト酸の合成は中々難しいとされ、よって  $\alpha$ -アラニンの合成は、 $\alpha$ -クロロプロピオン酸とアンモニアとの反応によることが多い



植物体中には比較的多量の塩素が含まれているといわれている。塩安肥料の肥効については色々の説があり、その使用範囲は、ある程度限られているとも云われている。

たとえば人フンと海水との混用がある程度行われており、またある一部では人フンに少量の食塩を添加し、落葉の防止に役立たせている例もある。

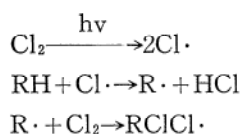
これは食塩のナトリウムが効果を与えたか、または塩素が有効に作用したか判らない。

しかし硝酸カリウムの代りに硝酸ナトリウムが有効に用い得るとの実験例もあるし、また塩素が葉を丈夫にするとの研究結果もあり、ナトリウム、塩素両者が作用しているとも考えられるであろう。

さて、植物中に比較的多量の塩素が存在するとすれば、光照射によって容易に分解する塩素化合物の植物生長に対する役割も無視できない。

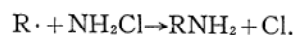
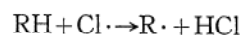
すなわち、BHC の合成はベンゼン-塩素の混合物に対する紫外線照射によって工業的に製産されているからである。

塩素分子は光化学的に塩素原子に容易に解離し、



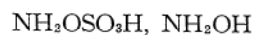
中間的に  $\text{R}\cdot$  のようなラジカルを生成せしめる可能性がある。

ここに特記すべきはアンモニアと塩素との反応により生成する  $\text{NH}_2\text{Cl}$  が光照射によって  $\text{NH}_2\cdot + \text{Cl}\cdot$  となり



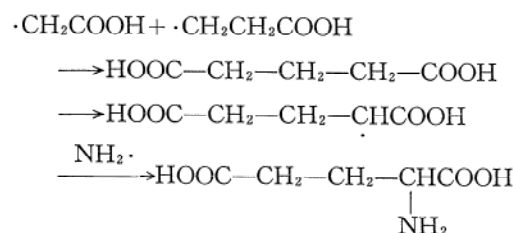
のような反応をおこす可能性があることである。

最近アミノ・ラジカルの生成が問題になっており、



などの金属イオンによる Redox 分解の方法がとられており、よって動き易い水素をもっている化合物へのアミノ基の直接導入も、植物生体中でおこる可能性も考えられるであろう。

グルタミン酸の合成は



のようにラジカル的に進行することも可能性がある。

#### IV. 新しい植物生長促進剤としての石油化学製品

N, K, P は植物生長の必須成分とされ、いわゆる化成肥料として市販されていることは、ここに述べるまでもあるまい。

最近クロロヒルの主成分である Mg を加えたものを出現している。

しかし、これを根から吸収させたときに、N, K, P がどのような割合で吸収されるかは、中々測定が難しい。根からの吸収は根の毛細管の径により、影響されるともいわれ、たとえばナトリウム・イオンは水和イオンの径が大きいため根からの呼気が難しく、カリウムは水和されることが少く、そのために根から吸収され易いとされている。

一方根からの吸収に代って葉面散布の方式が大きくクローズ・アップされてきた。

たとえば尿素有希薄溶液の葉面散布は古くから行われ、タバコの葉は尿素有葉面散布によって、その中のグルタミン酸、その他のアミノ酸の含有量が増加すると報ぜられている。

しかし葉の表裏何れか吸収し易いか否かが一時議論され葉裏から吸収させた方がよいとされていたが、最近では葉の表からの方がよいとの考え方が多いようである。

しかし葉の表裏は高級脂肪酸、そのエステルあるいはワックスによって防水され、葉面散布によってその肥効を得るためには、これらの、いわゆる防水剤をある程度

