

衛生試驗所彙報

第三十三號

內務省衛生試驗所

昭和四年三月

緒 言

本號は衛生事項に關する化學的、細菌學的並藥理學的
研究及調査成績を收録したるものなり

昭和四年三月

目 次

		頁
1.	飲食物中亞硫酸の試験法研究成績報告……………	1
✓ 2.	果汁及果實シロップ中安息香酸の定量法研究成績報告……………	41
✓ 3.	果實汁に對する安息香酸の防腐效力試験成績報告……………	53
4.	蟹罐詰肉のフォルムアルデヒド反應に關する試験成績報告(第一報)……………	57
5.	陶器類の溶性鉛分試験成績報告(第一報)……………	81
6.	紙幣、書狀及び一般書類の消毒に就て(第一報)……………	113
7.	同上(第二報)……………	123
8.	花柳病豫防劑の消毒力調査試験報告……………	135
9.	ナトリウムメルクリオキシチアナート、タルタラート コナモールの毒力並に殺菌力試験報告……………	147
10.	市販アイスクリーム試験成績報告……………	159
11.	白粉試験成績報告……………	169
12.	ラックライト試験成績報告……………	175
13.	泡盛酒中メチールアルコール試験成績報告……………	181
14.	醬油防腐劑アンゼン錠の醬油に對する防腐效力試験成績報告……………	187
15.	歐文抄録	

飲食物中亞硫酸の試験法研究成績報告

技 師 衣 笠 豊
 技 手 服 部 安 藏
 技 手 早 津 清 二
 技 手 秋 山 勝 治
 技 生 伊 藤 秀 隆
 技 生 一 方 井 昇

内 容 目 次

緒 言

第一章 亞硫酸の定性的試験法の研究

一、 鉛糖紙を以て鑑識する法

二、 ヨード酸カリウム澱粉紙を以て鑑識する法

第二章 亞硫酸定量法の研究

(甲) ヨード溶液を以て酸化する定量法

一、 イエルヴィネン氏法

二、 蒸餾滴定法

三、 蒸餾液滴定後重量法の應用

四、 重量法

五、 直接滴定法

六、 蒸餾滴定法に關する緊要事項に就て

イ. 炭酸瓦斯の精製

ロ. 蒸餾装置中空氣混入による影響並に炭酸瓦斯通入速度

ハ. 稀釋水量, 蒸餾時間並に其速度

ニ. 蒸餾水のヨード定規液消費量

ホ. 檢體のアルカリ處理

ヘ. 分解用酸類

ト. 酒精性飲料の蒸餾滴定

チ. 揮發性物質の影響

リ. 澱粉糊液

七、 直接滴定法に關する緊要事項に就て

イ. 稀釋法

ロ. カリ滴液の濃度に依る影響

ハ. カリ滴液を以てする分解時間に依る影響

ニ. ゲラチン及麥酒中亞硫酸の直接滴定

附 試験成績

八、 蒸餾及直接滴定試験法案 附 試験成績

イ. 蒸餾滴定試験法

附 滴定液重量法

ロ. 直接滴定法

ハ. 各種檢體に就き施行せる蒸餾滴定法と滴定液重量法及び重量法の比較試験成績

ニ. 結 論

ホ. 蒸餾滴定法による菓子類の試験成績

(乙) 過酸化水素を以て酸化する容量分析法の研究

イ. 酸化用過酸化水素液に就て

ロ. 試験方法の研究

ハ. ウイリアムス氏法の改良試験法案

ニ. ウイリアムス氏改良法とヨード法との比較試験

ホ. 結 論

總 括

結 言

亞硫酸は飲食物の防腐劑として、又は漂白劑として廣く使用せらるるところにして、硫黄の燃化等によりて容易に得られ、瓦斯狀に於て容器或は器具の殺菌に、又はプランキット $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 等の漂白劑として、飲食物の漂白、精製の目的に屢々應用せらる。亞硫酸は遊離狀態に於ては多く無水物として瓦斯狀をなすを以て、遊離の儘保留せらるること尠く、空中に飛散消失し、或は自然酸化によりて硫酸となるべしと雖も、有機性成分と結合せるものは長く食品中に殘存す。

從來各國に於ては各々法規に従ひ、之が使用を嚴禁せしと雖も、歐洲大戰以後歐米諸國に於ては孰れも漸次各食品につき、製造行程上又は其貯藏上必要とする極限量を限定し、以て其使用を許可せんとするに到れり。即ち次の如し。

檢體 100 萬分中の亞硫酸(SO_2)認容量

品 種 國 別	乾 杏 砂	糖	ゲラチン	糖	蜜	葡萄酒	水 筒 類 (コンシロップ)	麥 酒	果汁類	果實シロップ
英 國	2000	70	10.30	—	—	450	450	70	350	(果實及砂糖より當分の遊離量を示す)
獨 逸	1250	—	—	—	—	{ 總遊離 200 50	{ 常成分量なきと 制限なきを原則とす	{ 總遊離 100 25	—	—
米 國	制限なし	原則 總遊離 350 70	原則 總遊離 350 70	{ 制限なきを 原則とす	? 200	—		—	—	—
佛 國	—	—	—	—	—	總 350	—	—	—	—
埃 國	—	—	—	—	—	{ 結遊離 200 16	—	16	—	—
瑞 西	1250	—	—	—	—	{ 總遊離 200 20	4.0	20	—	—
カ ナ ダ	25.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
オーストラ リヤ	1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
デンマルク	1250	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ウルグアイ	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ブラジル	—	—	—	—	—	—	—	總 350	—	—

備考 總は總量、遊は遊離亞硫酸量を示す。

本邦に於ては法規により之等防腐劑の使用は嚴禁せらるるところなりと雖も、世界の大勢に順應し許可制を採用せんとするに當り、まづ之が簡單なる試験法の必要に迫られたるを以て、從來の内外文獻に徴し最も適當なりと思考せるものを選び、各種檢體に就き比較研究せり。以下各章に分ち順次其成績を報告すべし。

第一章 亞硫酸の定性的試験法の研究

或特種の飲食物に對し一定量の亞硫酸含有を許容せんとする場合、其限界量を超過

するや否やに就き、簡單なる豫備的定性試験を施行するを得ば、飲食物の衛生警察的取締上最も便利とするところなるを以て、先づ初めに其定性的試験法を研究せり。而して亞硫酸の定性的鑑識法として行はるるものは、ヨード酸カウム澱粉紙法、フクシン紙法、赤血鹽鹽化鐵紙法、鉛糖紙法等あり、是等の試験法中フクシン紙法はフクシン溶液を以て濾紙片を染色し、之を檢體の酸性水溶液上に懸垂し亞硫酸による褪色を以て鑑識する方法にして、之を試験するに、本法はフクシンに依る一定標準の着色紙を得ること難く、又其褪色の程度を鑑識すること困難にして、實用に堪えざることを知れり。次に赤血鹽鹽化鐵紙法にありては、赤血鹽の0.1%水溶液を以て濾紙片を潤ほし、之に鹽化鐵溶液を以て褐色の斑點を生ぜしめ、之を亞硫酸瓦斯中に懸垂するときは著しく藍變するにあるも、本法は極めて新鮮なる赤血鹽を使用するに非ざれば、既に鹽化鐵溶液との接觸に於て藍變乃至綠變し、普通市販の赤血鹽にては實用に堪えざるの懸念ありて、本法も亦適當ならず、故に専ら其他の二方法に就て試験せり。

(1) 鉛糖紙を以て鑑識する方法

本法は亞鉛及び鹽酸を以て亞硫酸を還元し、生成せる硫化水素を鉛糖紙を以て檢する方法にして、小官等の施行せる試験方法次の如し。

長さ約18cm、直徑約2.5cmの試験管に、亞硫酸ソーダ溶液並其他の檢液一定量を取り、水25ccm亞鉛約0.2g及局方鹽酸2ccmを加へ、試験管の中央部に綿栓を寬く施し、アムモニア水にて濕せる鉛糖紙を懸垂せる木栓にて試験管を寬く栓塞し、室温に30分間放置し、次に沸騰重湯煎上に2分間加温し、更に30分間放冷して鉛糖紙の黒變するや否やを檢す。

亞硫酸ソーダ溶液、水飴及ゲラチンに就き本法に従ひ試験せる成績次の如し。

第 1 表

檢體の種類	供試量	無水亞硫酸量(mg)	冷 時	温 時	加 温 後
亞硫酸ソーダ溶液	50ccm	0.02	黒變せず	{ 黒變す(2分後) 黒變せず(5分)	—
同	同	0.05	黒變す(19分後)	—	—
同	同	0.1	同 (9-20分後)	—	—
同	同	0.5	同 (8分後)	—	—
水 飴	0.4g	0.02	同 (21-29分後)	—	—
同	1.0g	0.05	同 (15-18分後)	—	—
同	2.0g	0.1	同 (12-20分後)	—	—
同	3.0g	0.15	同 (13-17分後)	—	—

ゲラチン	0.1g	0.05	黒變せず	黒變せず	黒變す(1分後)
同	0.2g	0.1	黒變す(15-20分後)	—	—
同	0.3g	0.15	同(10-12分後)	—	—

前記成績に示すが如く、各検體によりて一様ならざるも、總じて本法は其感應度頗る鋭敏なり。而して本試験法に於ては、検體の採取量は5—10gを以て適度とすべく、然るときは供試量5gの場合には検體1kg中4—20mg、又10gの場合には2—10mgの亞硫酸(SO₂)を検出し得べき鋭敏度を示せり。尙ほ植物性食品中往々微量の硫化物を含有することあるを以て、本法實施に當りては時として亞硫酸以外のものによりて陽性反應を呈することあるを忘る可らず、斯の如く本法は一大缺點を有すると共に寧ろ鋭敏に過ぐるを以て、飲食物中の亞硫酸に對し一定の限界量を設け、本法を應用して之が存否の定性的豫備試験を施行することは、到底不可能なるべきを思料す。

(2) ヨード酸カリウム澱粉紙を以て鑑識する方法

本法は亞硫酸の定性的試験法として、最も廣く應用せらるゝ方法にして、小官等は次の方法に依りて之を施行せり。

(a) 内容約200ccmのエールンマイエールコルベンに検體一定量を容れ、水50ccm及25%磷酸5ccmを加へ、下端を水にて潤せるヨード酸カリウム澱粉紙を懸垂せる木栓にて栓塞し、直に又は一定時間放置後、重湯煎上に5分或は10分間加温し、次に之を放冷し、其際試験紙の藍變によつて之を鑑識せり。其成績次の如し。

第 2 表

検體種類	供試量	無水亞硫酸量(mg)	冷 時	加温時間	温 時	加 温 後
亞硫酸ソーダ溶液	50ccm	0.1	藍變せず(30分)	5分	藍變せず	藍變せず(30分)
同	同	0.15	同(同)	同	同	藍變す(10-20分後)
同	同	0.2	同(同)	同	同	藍變す(5分後)
同	同	0.3	同(同)	同	同	藍變す(10分後)
同	同	0.5	藍變す(18分後)	—	—	—
同	同	0.1	藍變せず(10分)	10分	藍變せず	藍變す(5-6分後)
同	同	0.15	同(同)	同	同	藍變す(5分後)
同	同	0.2	同(同)	同	藍變す(5分後)	—
同	同	0.3	藍變す(8分後)	—	—	—
同	同	0.5	藍變せず(10分)	10分	藍變す(5分後)	—
同	同	0.1	—	同	藍變せず	藍變す(9-15分後)
同	同	0.15	—	同	同	同(12-17分後)

亞硫酸ソーダ溶液	50ccm	0.2	藍變せず(10分)	10分	{ 藍變せず 藍變す(9分後)	藍變す(6分後)
同	同	0.3	—	同	{ 藍變せず 藍變す(9分後)	藍變せず(30分)
同	同	0.5	—	同	藍變す(8-9分後)	—
亞硫酸添加水飴	1.25g	0.1	藍變せず(10分)	同	藍變せず	藍變す(5-6分後)
同	1.88g	0.15	同	同	同	同(5分後)
同	2.5g	0.2	同	同	{ 同 藍變す(5分後)	同(1分後)
同	3.75g	0.3	藍變す(8分後)	—	—	—
同	6.25g	0.5	藍變せず(10分)	10分	藍變す(5分後)	—

(b) 次にエルレンマイルコルベンの内容を 100ccm のものに代へ、又添加水量を 25ccm に減じ、且つ添加磷酸量及び加温等の處理法を變じて試験したるに、次の如き成績を得たり。

第 3 表 (25%磷酸 5ccm 添加)

檢體の種類	供試量	無水亞硫酸量(mg)	冷 時	加温時間	温 時	加 温 後
亞硫酸添加水飴	0.63g	0.05	藍變せず(30分)	5分	藍變せず	藍變す(10分後)
同	1.25g	0.1	{ 藍變す(13分後) 藍變せず	5分	藍變す(2分後)	—
同	1.88g	0.15	藍變す(13-16分後)	—	—	—
同	2.5g	0.2	同(7-22分後)	—	—	—
同	3.75g	0.3	同(7-10分後)	—	—	—
同	6.25g	0.5	同(6分後)	—	—	—
白葡萄酒	0.37ccm	0.05	藍變せず(30分)	5分	藍變せず	藍變す(5分後)
同	0.75ccm	0.1	同(同)	同	同	同(同)
同	1.12ccm	0.5	同(同)	同	藍變す(5分後)	—
同	1.49ccm	0.2	藍變す(22-26分後)	—	—	—
砂糖	5g	0.05	藍變せず(30分)	5分	藍變せず	藍變す(5-10分後)
同	同	0.1	{ 同 藍變す(30分後)	同	藍變す(1分後)	—
同	同	0.2	同(14-17分後)	—	—	—
乾杏	0.2g	0.1	藍變せず(30分)	2分	藍變せず	藍變す(5-6分後)
同	0.5g	0.25	同(同)	同	同	同(5-7分後)
同	1.0g	0.5	同(同)	同	同	同(1分後)

第 4 表 (25%磷酸 1ccm 添加)

檢體の種類	供試量	無水亞硫酸量(mg)	冷 時	加温時間	温 時	加 温 後
砂糖	5g	0.02	藍變せず(30分)	5分	藍變せず	藍變せず(30分)
同	同	0.04	同	同	同	同
同	同	0.05	{ 同 藍變す(28分後)	同	同	藍變す(7分後)
同	同	0.1	同(15-19分後)	—	—	—
同	同	0.15	同(12-14分後)	—	—	—
同	同	0.2	同(10-15分後)	—	—	—

第 5 表 (5% 磷酸 1ccm 添加)

検査の種類	供試量	無水亜硫酸量(mg)	冷 時	加温時間	温 時	加 温 後	
砂	糖	5 g	0.02	藍變せず(30分)	5 分	藍變せず	藍變せず(30分)
同	同	同	0.04	同 (同)	同	同	同 (同)
同	同	同	0.07	同 (同)	同	同	同 (同)
同	同	同	0.12	{同 (同)	同	同	藍變す(1分後)
同	同	同	0.17	{藍變す(26分後)	—	—	—
同	同	同	0.22	{同 (25-26分後)	—	—	—
同	同	同	0.22	{同 (2-9分後)	—	—	—
キリンビール	1.3ccm	0.02	藍變せず(30分)	5 分	藍變せず	藍變せず(30分)	
同	3.3ccm	0.05	同 (同)	同	同	{同 (同)	
同	6.6ccm	0.1	同 (同)	同	同	{藍變す(15分後)	
同	13.3ccm	0.2	同 (同)	同	同	同(5分後)	
同	33.5ccm	0.5	同 (同)	同	同	同	
白葡萄酒	0.15ccm	0.02	同 (同)	同	同	藍變す(25分後)	
同	0.37ccm	0.05	同 (同)	同	同	同(3分後)	
同	0.75ccm	0.1	同 (同)	同	同	同 (同)	
同	1.49ccm	0.2	同 (同)	同	同	同(1-3分後)	
同	3.7ccm	0.5	—	—	藍變す(1-2分後)	—	
亞硫酸添加水飴	0.25g	0.02	—	2 分	藍變せず	{藍變せず(30分)	
同	0.63g	0.05	—	同	同	{藍變す(27分後)	
同	1.25g	0.1	{藍變せず(30分)	同	藍變す(2分後)	同(4-5分後)	
同	2.5 g	0.2	{藍變す(21分後)	—	—	—	
同	同	同	{同 (10-17分後)	—	—	—	
乾 杏	0.1 g	0.05	藍變せず(3分)	5 分	藍變せず	藍變す(6-9分後)	
同	0.2 g	0.1	同 (同)	同	{同	同(10分後)	
同	0.5 g	0.25	同 (同)	同	藍變す(5分後)	—	
同	1.0 g	0.5	同 (同)	同	同 (同)	—	

第6表 (1% 磷酸 1ccm 添加)

検査の種類	供試量	無水亜硫酸量(mg)	加温時間	温 時	加 温 後
白葡萄酒	0.15ccm	0.02	2分	藍變せず	藍變せず (30分)
同	0.37ccm	0.05	同	同	{同 (同)
同	0.75ccm	0.1	同	同	{藍變す (22分後)
同	1.49ccm	0.2	同	同	同 (7 分後)
同	0.15ccm	0.02	5分	同	同 (5-10分後)
同	0.37ccm	0.05	同	同	藍變せず (30分)
同	0.75ccm	0.1	同	同	藍變す(4-15分後)
同	1.49ccm	0.2	同	同	同 (2-3分後)
同	0.15ccm	0.02	5分	同	同 (1分後)
同	0.37ccm	0.05	同	同	同 (1分後)
同	0.75ccm	0.1	同	同	同 (1分後)
同	1.49ccm	0.2	同	同	同 (1分後)
亞硫酸添加水飴	0.25g	0.02	2分	同	藍變せず (30分)
同	0.63g	0.05	同	同	藍變す(23-29分後)
同	1.25g	0.1	同	同	同 (3-6分後)
同	2.5 g	0.2	同	同	同 (1-3分後)
同	0.25g	0.02	5分	同	藍變せず(30分)

同		0.63g	0.05	5分	藍變せず	藍變す(10-22分後)
同		1.25g	0.1	同	同	同 (2分後)
同		2.5 g	0.2	同	同	同 (1-3分後)
同	亜硫酸含有水飴	0.4 g	0.02	同	同	藍變せず(30分後)
同		1.0 g	0.05	同	同	同 (同)
同		2.0 g	0.1	同	同	同 (同)
同		4.0 g	0.2	同	同	同 (同)
同	糖	5.0 g	0.02	2分	同	同 (同)
同		同	0.05	同	同	同 (同)
同		同	0.1	同	同	同 (同)
同		同	0.2	同	同	藍變す(4-21分後)
同		同	0.02	5分	同	藍變せず (30分)
同		同	0.05	同	同	同
同		同	0.1	同	同	藍變す(15分後)
同		同	0.15	同	同	同 (5-6分後)
同		同	0.2	同	同	同 (4-5分後)
同	キリンビール	1.50ccm	0.02	2分	同	藍變せず(30分)
同		3.76ccm	0.05	同	同	同 (同)
同		7.52ccm	0.1	同	同	同 (同)
同		15.04ccm	0.2	同	同	同 (同)
同		1.50ccm	0.02	5分	同	同 (同)
同		3.76ccm	0.05	同	同	同 (同)
同		7.52ccm	0.1	同	同	{同 (同)
同		15.04ccm	0.2	同	同	{藍變す (4分後)
同						{藍變す (4分後)
同						{藍變す (21分後)
同	杏	0.1 g	0.05	同	同	{藍變せず (30分)
同		0.2	0.1	同	同	{同 (同)
同		0.5 g	0.2	同	同	{藍變す (3分後)
同						{藍變す (1-3分後)
同	蜜	0.105g	0.02	同	同	藍變す(15-30分後)
同		0.262g	0.05	同	同	藍變す(9-10分後)
同		0.525g	0.1	同	同	{同 (4.5分後)
同		1.05g	0.2	同	同	{藍變せず (30分)
同	ラチン	0.1 g	0.05	同	同	同 (同)
同		0.2 g	0.1	同	同	藍變す(7-9.5分後)
同		0.5 g	0.25	同	同	同 (4-7分後)
同		1.0 g	0.5	同	同	同 (3.5-9分後)
						藍變せず (30分)

第 7 表

検體の種類	供試量	無水亜硫酸含量(mg)	添加磷酸量	加温時間	温 時	加 温 後	
水	飴	5g	0.25	5% 0.5ccm	5分	藍變せず	藍變せず(30分)
同		同	同	25% 1ccm	同	同	同 (同)
同		同	同	25% 2ccm	同	同	同 (同)
同	蜜	同	0.02	25% 1ccm	同	同	同 (同)
同		同	0.05	同	同	同	同 (同)
同		同	0.1	同	同	同	同 (同)
同		同	0.2	同	同	同	同 (同)

前記試験成績に見るが如く、砂糖、ビール、葡萄酒、乾杏等に在りては本法は頗る鋭敏にして、コルペンの内容を100ccmとせるものは、200ccmのものに比して、稍々良結果を得べく、又添加すべき燐酸の多量なるものは、少量なるものに比して却つて不鋭敏なるが如く、1%燐酸1ccm添加量を以て最も適度とすべし。是れ蓋し酸性強きに過ぐるときは、含有する微量の亜硫酸の發生急激に過ぎ、爲に試験紙に呈色せしむることなく、逸散するに起因するなるべし。而して乾杏及ビールに在りては、加温するに非ざれば多量の燐酸を使用するも反應を生起せず、又少量の燐酸を用ふるときは最も、分解し易き葡萄酒に在りても、冷時には反應頗る遅緩なり。尙ほ加温は沸騰重湯煎上2分間にては不充分にして、燐酸を添加後試験紙を垂下せる木栓を以て栓塞するや、直ちに沸騰重湯煎上に5分間加温し、放冷30分間内に觀察するときは、最も良好なる成績を得べし。本試験法の鋭敏度は大體に於て、亜硫酸含量(SO₂)0.02mg乃至0.1mgの間に在り。今假りに檢體の供試量を5gとせば、0.02mgの亜硫酸は檢體1kg中4mgに相當す。然れどもゲラチン及糖蜜類に在りては、鋭敏度は其水溶液の濃度によりて著しく影響せられ、一定の濃度以上に達するときは、反應頗る不鋭敏となるを認む。又水飴の如きは亜硫酸の結合状態によりて、鋭敏度著しく異なる、即ち亜硫酸添加檢體は亜硫酸不含の水飴に1kg中60mgに相當する計算量のブランキットを加へ、重湯煎上に約3時間加温して均等ならしめたるもの、又亜硫酸含有の水飴は市販品にして、亜硫酸含量1kg中50mgに相當するものなり。前記兩者の試験成績に徴するに、前者は極めて微量の亜硫酸も亦之を検出し得たるも、後者は燐酸添加量25%1ccmより1%1ccmに至る各種試験共に反應陰性にして、更に水飴5g(SO₂0.25mg含有)を20ccmの水に溶解し、之に6%カリ滴液30ccmを加へ、15分間放置の後、25%燐酸37ccmを加へて酸性となせるものに就き、試験せるものに在りても亦反應陰性なりき。即ち含窒素物、膠狀物質等を含有する檢體に在りては、亜硫酸の分離著しく妨害せらるるものの如く、極めて稀薄なる溶液に於てはゲラチン及糖蜜と雖も良好なる成績を得たれども、水飴に至りては終に満足すべき方法を發見するを得ざりき。

要するに本試験法は、檢體の種類及亜硫酸の結合状態等によりて、其反應の鋭敏度著しく差異を生じ、砂糖、ビール、葡萄酒及乾杏に在りては餘りに鋭敏に過ぎ、ゲラチン及糖蜜も亦微量の供試量に於ては同様にして、供試量多き時は却つて不鋭敏とな

ると雖も、而かも之によりて或一定限界量を定めて其存否の豫測に資すべくもあらず。更に水飴に至りては甚しく不鋭敏に失する嫌あり。故に本法も亦飲食物中亞硫酸の試験に對し或は一定の限界量を設定し、以て之によりて亞硫酸存否の豫試験となすには、到底不適當なりと判定せざるを得ず。

第二章 亞硫酸定量法の研究

前上に於ける試験の結果亞硫酸の鑑識法として、最も鋭敏なる硫化水素化生法及ヨード酸カリウム澱粉紙法は、共に亞硫酸の一定限界量設定の下に之れが存否を鑑識する豫備試験として不適當なるを認めたるを以て、檢體に就き直ちに定量法を行ひて判定せざるを得ざるに至れり。

亞硫酸の定量法として、從來最も廣く應用せらるるものは、1882年ハース氏²⁾によりて創案せられたる重量法にして、檢體の水溶性液に炭酸瓦斯を通じつゝ亞硫酸を蒸餾し之をヨード液中に導入して硫酸に酸化したる後、鹽酸々性となし過剰のヨードを驅逐し、硫酸をクロールバリウムにて沈降せしめ、硫酸バリウムとして定量するにあり。本法は比較的正確なる方法なりと雖も、其實施に長時間を要する爲、多數の檢體の處理に際しては適當ならず、且つ微量の亞硫酸含有の場合には、硫酸バリウムの沈降を完全に析出せしむるには、甚しく長時間を要し而かも正確なる成績を得難し。

イェルグイネン氏³⁾は此不便を除却せんが爲め、蒸餾コルベン内に於て鹽酸及大理石によりて炭酸瓦斯を發生せしめて蒸餾を行ふときは、キールダール蒸餾架臺或はライヘルトマイスル數測定用裝置を應用し得べく、斯くして同時に多數の檢體につき試験し得べしと報ぜり。小官等は後に述ぶるが如く本試験法に就き反復追試せるも、終に良法と認むるを得ざりき。

1904年獨逸國衛生局試験所に於て、シュミット氏⁴⁾は簡易なる亞硫酸の容量分析法に就きて報告せり。本法は前記重量法に於けると同様の蒸餾裝置に於て、3個の受器を連結し、第1受器には亞硫酸ソーダ溶液にて滴定せる一定の力價を有するヨード溶液を容れ、第2及第3の受器にはヨードカリウム溶液及び澱粉糊液の混合液を容れて連結し、蒸餾後之等受器中の溶液を合し、酸化に消費せられたるヨード量を滴定し、以て亞硫酸量を算定す。

本法は瑞西國飲食物試験書記載の葡萄酒試験法の項に於ては、次の如く改良せられたり。即ち蒸餾壺に炭酸瓦斯を通じつつ検液 50ccm を容れ、之に磷酸 15ccm 加へて蒸餾す、受器はペリゴー管を用ひ所要量の水及び澱粉糊液を充たし、別にピウレットに 50 分定規ヨード液を用意し、蒸餾し始めてより 0.5ccm を滴下し、藍色の消失する間滴下し、以て 1L 中の亞硫酸(SO_2)の mg 含量を測定す。

前記の諸法は何れもヨードを以て酸化する方法なり。然るに 1920 年フロベゼ⁹⁾氏は過酸化水素を以て酸化し、容量法によりて測定する方法に就き報告せり。本法は内容 750 ccm の蒸餾コルベンに、長さ 40cm のキールダール蒸餾用管を附し、之にリービッヒ氏冷却器を連結し、更に球管を有する硝子管を附し、其末端を 10 分定規重炭酸ナトリウム液 40ccm を容れたるエルレンマイエル壺中に没入せしめ、蒸餾壺中に炭酸瓦斯を通じつつ検液 400ccm を入れ、次に 25% 磷酸 50ccm を以て酸性となし、約 75 分間に於て 200ccm を定規重曹溶液中に蒸餾し、之を約 3 分間加熱しつつ 30% 過酸化水素水にて酸化す。酸化の完了は振盪によつて炭酸及び酸素の氣泡を生ぜざるに到るを以て徴とす。次に之を冷却し、メチールオレンジを標示薬とし、10 分定規鹽酸を以て滴定し、消費せる重曹溶液より亞硫酸量を算出す。小官等は本法を追試せしに、30% の過酸化水素水は之を市場に求め難く普通の 10% のものにては酸化不充分にして、満足なる成績を得る能はざりき。

ウリアムス氏⁹⁾は前記フロベゼ氏の試験方法を次の如く改善せり。即ち内容 1500ccm の圓底コルベンに、2 孔を有するゴム栓を附し、之に直角に曲げたる硝子管 2 個を挿入し、1 は其末端を殆ど壺底に達せしめて炭酸瓦斯の通入に供し、他の 1 は餾出用に供す、即ち之を傾斜せる冷却管に接続し、其下端を直角管に接続せしめ、之を内容 200ccm のエルレンマイエル壺の底部に達せしめ、更に之に 2 個のペリゴー管を連結す、各接続部は全部ゴム栓を以て緊密ならしむべし、エルレンマイエル壺中には純粹なる 10 容量% の硫酸を含まざる過酸化水素水 10 ccm を容れ、第 1 ペリゴー管には 10ccm の過酸化水素水、第 2 ペリゴー管には 5ccm の過酸化水素水及び 5ccm の鹽酸々性クロールバリウム溶液の混液を容れ、約 1 時間蒸餾の後、エルレンマイエル壺及び第 1 ペリゴー管中の溶液を合し、よく水洗し、之をメチールオレンジ又はブロームフェノールブラウを標示薬として 10 分定規ナトロン液にて滴定す。尙ほ本法の實施

法に關しては後章に之を詳述すべし。

其他シュマッヘル及フェテル⁶⁾兩氏は、蒸餾せる亞硫酸をヨード酸カリウムの定規溶液を以て滴定する方法を案出せり。尙ほ獨逸及瑞西等に於ては白葡萄酒中亞硫酸の試験に對し、重量法と共にヨード定規液を以てする直接滴定法を採用せり。

小官等は前記諸種の亞硫酸定量法を比較研究し、之を改善し以て比較的短時間内に於て施行し得べく且つ簡易にして正確なる試験法の案出に努力せり。次に其成績を敘述すべし。

(甲) ヨード溶液を以て酸化する定量法の研究

(1) イェルヴィネン氏亞硫酸定量法

イェルヴィネン氏はバイチーン及ボーリッシュ⁷⁾兩氏の亞硫酸定量法を改良し次の如き方法を提稱せり。即ち内容 500ccm のコルベンに切截せる果實 25g を容れ、水 30ccm、大理石小片 5g 及濃鹽酸 25ccm を加へ、次に之を垂直に立てたる冷却器に連結し、受器には内容 250ccm のエルレンマイエルコルベンを用ひ、之に水 25ccm 及 10 分定規ヨード液 25ccm を容る。斯くして蒸餾コルベン中炭酸の發生止み大理石殆んど全部消費せられたる後(約1時間後)、小火焰を以て徐々に熱し、2—3 時間にして蒸餾コルベンの内容約 100ccm を残留するに至り、餾液を取り常法に従ひ過剰のヨードを驅逐し、溶液を濃縮して化生せる硫酸を、鹽化バリウムを以て沈降せしめて定量す。

小官等は大理石中に夾雜する硫化物の影響を慮り、大理石に代ふるに日本藥局方沈降炭酸カルチウムを以てせる外、全く上記方法に従ひ精製糖蜜に就きて試験し、之次の重量法と比較せり。即ち内容約 750ccm のコルベンに檢體 25g を取り、之に水を 150ccm、濃燐酸 5g を加へ、炭酸瓦斯を通じつゝ蒸餾し、10 分定規ヨード液 50ccm を容れたるペリゴ管中に餾取し、蒸餾コルベンの内容約 3分の1 となるに至りて蒸餾を止め、餾液は常法に従ひ過剰のヨードを驅逐し、濃縮して鹽化バリウム液を加へ、化生せる硫酸バリウムを定量するに、兩者の成績次の如し。

第 8 表

	檢出せる亞硫酸(SO ₂)量(1 kg 中の mg 量)		
	第 1 回	第 2 回	平均
イェルヴィネン氏法(改良法)	210	214	212
重量法	214	209	212

即ち兩者の成績は略々一致するを以て、イェルヅ、ネン氏法は果實等の如き完全分解の困難なる檢體の場合に適用して可なるが如きも、蒸餾開始後は炭酸の發生なく、且つ小火焰を以て加熱する爲め、蒸餾コルベン内の減壓と共に受器中のヨード液は冷却器中に逆流し來り、屢々蒸餾コルベン中に至らんとする傾向あるを以て、小官等は受器としてペリゴー管を代用せるも、然るときは蒸餾コルベン中に空氣逆流する傾向あり、更に蒸餾コルベン中に炭酸カルチウム及鹽酸を追加する方法をも考案せるも、共に完全なる能はず、殊に蒸餾コルベンに炭酸瓦斯を通じて亞硫酸を驅逐すること無きが故に、2—3時間の長時間を要する事等を考慮するときは、イェルヅ、ネン氏法は安全至便なりとは稱し難きが如し。

(2) 蒸餾滴定法

瑞西國飲食物試験法記載の方法に準據し次の如く施行せり。即ち内容約 750ccm の圓底硝子壺を取り、之に2孔を有する栓を施し、其1孔には殆ど壺底に達する硝子管(甲)、他の1孔には壺頸に終る硝子管(乙)を挿入し、乙管をリービッヒ冷却器に連結し、冷却器には有孔栓及受接管(下端の内徑約 5mm を有するもの)により球附U字管(兩側の球約 200ccm、底部の球約 50ccm の内容を有するペリゴー管)を附し、甲管より炭酸瓦斯を通じて装置内の空氣を全く驅除したる後、ペリゴー管に澱粉糊液 10ccm を容れ、ヨードカリウム 1g を添加し、一旦煮沸したる水を以て約 50ccm となし、ピウレットより 50 分定規ヨード液 3 滴を加へたる後、炭酸瓦斯を通じつつ僅かに開栓し、檢體 25g を容れ、一旦煮沸したる水 200ccm を以て之を洗入し、磷酸 5g を加へ再び栓塞し、絶えず炭酸瓦斯を通じつつ蒸餾し、ペリゴー管中の溶液脱色せんとするときは、ピウレットより 50 分定規ヨード液を滴加しつつ絶えず淡藍色を呈せしめ、茲に消費したる 50 分定規ヨード液の ccm 數より、檢體 1kg 又は 1L 中亞硫酸の總量を算定す。50 分定規ヨード液 1ccm は無水亞硫酸 0.64mg に相當す。

(3) 蒸餾滴定液重量法

前記蒸餾滴定法を施行せるペリゴー管中の溶液を取り、鹽酸々性となし、蒸發して過剰のヨードを驅除したる後、化生せる硫酸を常法に従ひ鹽化バリウムを以て沈澱せしめ、硫酸バリウムを定量し、之より亞硫酸を算定す。

(4) 重量法

蒸餾，秤量等の諸操作は前項と全く同一なり。但しペリゴ管中にはヨード溶液 50ccm を充たす。

ヨード溶液は純ヨード 5g 及ヨードカリウム 7.5g を水に溶解して 1L となして製す。

(5) 直接滴定法

檢體の水性液を直接澱粉糊液を標示薬とし 50 分定規ヨード液を以て滴定し，其消費量より前項の如く亞硫酸を算定す。

上記 4 種の試験法を基礎とし，各種檢體に就き之を試験し，其優劣を比較對照せり。

(6) 蒸餾滴定法に關する緊要事項に就て

本法は蒸餾法によりて檢體中より亞硫酸を分離し，澱粉糊液を標示薬とし，50 分定規ヨード液を以て滴定するものなるが故に，先づ第 1 には檢體中より完全に亞硫酸の分離を行ふこと，次には呈色を最も鋭敏明瞭ならしむることを要す，就中最も重要なものは亞硫酸の完全なる餾出にして，亞硫酸は檢體中種々なる物質との結合の状況によりて餾出に難易あり，故に此點に關し種々實驗を重ね最も適當なる餾出法を驗知し，又滴定數に障礙を附與する原因を探究し之を除外せり。次に之等試験成績に就き述ぶべし。

(イ) 炭酸瓦斯の精製に就て

亞硫酸は空氣との接觸酸化によりて容易に硫酸に變化するを以て，蒸餾操作中は絶えず炭酸瓦斯を通じて蒸餾コルベン中の酸化作用を防止せざるべからず，従つて多量の炭酸瓦斯の通入を必要とするを以て，若し該瓦斯中に硫黄化合物を含有するときは檢出亞硫酸量を増大すべきは勿論なり。故に炭酸瓦斯はカメレオン溶液又は硫酸銅溶液を以て洗滌精製するを要すること次の實驗によりて之を證明し得たり。即ちキップ装置を用ひ大理石を鹽酸にて分解し，發生せしめたる炭酸瓦斯を水にて洗滌し，適當なる速度に於て 2 時間ヨード溶液（純ヨード 13.0 g，ヨードカリウム 20.0 g，水 1000.0 ccm）50ccm 中に通じたる後，之を鹽酸々性となし，加熱してヨードを揮散せしめ，クロールバリウム溶液を加ふるときは，白色の硫酸バリウムを沈澱す，之を重量法に依りて定量するに，次の成績を得たり。

第 9 表

第 1 回	第 2 回	第 3 回	第 4 回	平 均
1.75mg	1.65mg	0.55mg	1.52mg	1.37mg

次に上記炭酸瓦斯をカメレオン溶液（過マンガン酸カリウム 1.0 g, 水 100.0ccm, 鹽酸少量）及水にて洗滌し、前記と同様な試験を行へるに、全く沈澱を析出せざりき。

（ロ） 蒸餾装置中空気混入による影響及び炭酸瓦斯の通入速度に就て

蒸餾コルベン中に空気を混入すれば、加熱により亞硫酸は容易に酸化されて硫酸となり、コルベン中に留るべきを以て、當然検出せらるゝ亞硫酸量は低下すべきなり、此影響を検せんとして精製糖蜜に就きて次の試験を行へり。即ち蒸餾装置は前掲蒸餾滴定法に於けるものを用ひ、檢體、水及び磷酸を蒸餾コルベンに容れ、ペリゴ管中には適量のヨードカリウム溶液を容れ、ペリゴ管の開放口に硝子管を装したるゴム栓を施し、之より適當に吸引して、蒸餾コルベン中に絶えず空気を通じつゝ加熱し、正確に一時間蒸餾し、餾液を常法に従ひて處理し硫酸バリウムを定量す。尙ほ同時に同一檢體に就きて蒸餾滴定法及び滴定液重量法を施し、之を比較するに次の如し。

第 10 表

	検出せる亞硫酸 (SO ₂) 量 (1 kg 中の mg 量)			
	第 1 回	第 2 回	第 3 回	平 均
蒸 餾 滴 定 法	355	350	350	352
滴 定 液 重 量 法	346	353	—	350
空 氣 蒸 餾 法	301	303	299	303

空気を全く排除し、炭酸瓦斯を通じつゝ蒸餾せるものに比し、空氣蒸餾法に依れるものは、亞硫酸の約 13% は酸化されて蒸餾コルベン中に留まれるが如し。即ち蒸餾コルベン中の空氣は絶対に排除せざるべからざるを知るべし。而して小官等の行へる空氣排除法は次の如し。

蒸餾コルベンに蒸餾水を満たし、2 個の硝子管を有する蒸餾用ゴム栓を施して傾斜し、炭酸瓦斯を通じて水を全く排出せしめ、尙ほ僅に炭酸瓦斯を通じつゝ開栓して檢體、水、磷酸及タンニン酸を入れ再び栓塞し、之を冷却管に密に連結し、ペリゴ管中のヨードカリウム澱粉溶液に 50 分定規ヨード液 1—2 滴を滴下して藍色を呈せしめた

る後、檢體、水等と共に蒸餾コルペン中に混入せる空氣を排除せんが爲め、更に15分間炭酸瓦斯を通ず。小官等の實驗によれば、洗氣壘を通過する炭酸瓦斯の氣泡數は1分間180乃至200近く數へ得べく、斯る速度にありては15分間に大約800乃至1000ccmの瓦斯を排出す。故に全内容約800ccmを有する蒸餾コルペンは、檢體、水、燐酸等によりて約200ccmを減じ約600ccmの空隙を有するを以て、之に僅に混入せる空氣を排除せんには、瓦斯排出口の大小によりて異なるべきも、通常洗氣壘を通過する炭酸瓦斯の速度1分間大約150乃至180の氣泡數に於て、15分を以て充分なるものと思ふ。而して加熱後も略々同様或は稍々緩徐なる速度を適當とすべし。若し炭酸瓦斯の速度急激に過ぐるときは、ペリゴ管中に來れる瓦斯狀亜硫酸の幾分は吸收されずして遁竄し、滴下せるヨード液の幾分も亦飛散する惧あり。即ち吸收用ペリゴ管2個を連結し、急激に炭酸瓦斯を通ぜる場合の影響を精密に就きて蒸餾滴定法を以て檢し、之を緩徐なる通入の場合と比較するに次の如し。

第 11 表

炭酸の通入速度	亜硫酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)	
	第1ペリゴ管	第2ペリゴ管
急激なるもの	334	10.3 (硫酸バリウムとして檢す)
緩徐なるもの	352	硫酸バリウムの沈澱を認めず

即ち炭酸瓦斯の通入は急激に過ぎざる様注意するを要す。之を要するに蒸餾コルペン中の空氣は之を絶対に排除したる後加熱を開始すべく、蒸餾中は餘りに急激なる炭酸瓦斯の速度は之を避くるを要す。

(ハ) 稀釋水量、蒸餾時間竝に其速度に就て

水に易溶性の檢體にありては、亜硫酸の分解餾出容易にして、比較的蒸餾の初期に於て蒸餾せらると雖も、乾杏の如き水に難溶性の檢體にありては、其餾出徐々にして比較的長時間連續す。而して其餾出亜硫酸の總量は、勿論稀釋水量及蒸餾速度によりて異なるべし。從來一般に施行せられたる試験法に於ては、是等の點に關し極めて寛大にして、蒸餾残渣原容積の2分の1又は3分の1となるに及び蒸餾を中止すべし等の規定によるときは、檢體の種類によりては檢出亜硫酸總量に著るしき差異を來すべし。此の點に就き正確ならしむべき必要を感じたるを以て、次の試験を施行せり。

乾杏 25 g を取り前記蒸餾滴定法に従ひて試験を行い、混加水量、蒸餾速度及時間の検出亜硫酸量に及ぼす影響に就き試験せり、其成績次の如し。

第 12 表

試験 番號	混加水量	蒸餾速度 (滴)	検出せる亜硫酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)									滴定液 重量法
			10分	20分	30分	40分	50分	60分	70分	80分	90分	
1	100	18-20	307	379	389	402	412	422	—	—	—	423
2	100	20.	289	361	387	402	415	422	—	—	—	—
3	100	22-24	320	379	399	415	428	438	—	—	—	—
4	150	18-20	307	339	397	415	425	438	443	445	448	457
5	150	40-50	320	376	399	410	422	435	—	—	—	442
6	200	50-60	282	358	387	399	415	425	440	—	—	459
7	200	50-60	353	331	410	428	440	448	458	—	—	—
8	200	50-60	333	337	410	412	420	435	456	—	—	—
9	200	70	328	369	389	404	417	428	433	—	—	—
10	300	70	351	392	404	417	425	435	443	451	456	448
11	300	70-80	343	387	410	420	430	440	451	461	—	—
12	300	80-90	335	384	407	420	433	443	451	461	—	—
13	300	70	330	374	384	404	417	428	438	445	456	—

備考 蒸餾速度は1分間に於ける滴数を示す

前表に示すが如く固形の検體にありては、之を細割して可及的均等ならしめたりと雖も、液體に於けるが如くなる能はず、同一條件に於て施行せる試験に於ても、同一の成績を得ること困難にして、概して蒸餾1時間を以て大部分の亜硫酸は蒸餾し得られたるものと認め得べきも、微量の亜硫酸は尙ほ數時間の蒸餾によりても持續するものなることは、次の實驗によりて明かなり、

乾杏 25 g を取り最初に水 150ccm を加へ、カリ分解 (後文参照) を行ひたるものに就き、常法に従ひ蒸餾液重量法を施行し、蒸餾1時間毎に加熱を中止し、蒸餾コルベンの稍々冷却するに至りて受器を交換し、蒸餾コルペンには更に炭酸瓦斯を通じつゝ速に水 150ccm を加へ蒸餾を繼續し、毎餾液に就きて検するに次の如し。

第 13 表

検出せる亜硫酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)			
第 1 回	第 2 回	第 3 回	第 4 回
44.0	35	15.3	16.4

前記の如く4時間に亙る蒸餾に於ても、尙ほ且つ微量の亜硫酸の餾出は免れざるものなるが故に、乾杏中の亜硫酸の絶対量を検出することは困難なるべきも、最も適當なる稀釋水量即ち200ccmの水を加へ、1分間50—60滴の蒸餾速度に於て、蒸餾し始めてより1時間の蒸餾を以て満足せざるべからざるものと思ふ。而して亜硫酸の餾出量は蒸餾速度に關係するものなるを以て、一定の蒸餾速度を保ち一定時間蒸餾する方法は、從來の蒸餾残渣の目測に依つて蒸餾を中止する方法に比して、遙に正確なるべく、餾出最も困難なる乾杏の蒸餾時間を以て基礎とするときは、其他の檢體に於ては何等の支障なかるべし。蒸餾時間に對する規定は最近の文獻に徴するに、フロベゼ氏は75分を以てしウ、リアムス氏は1時間、但し乾果類にありては少しく延長するを要すと定めらる。而して之等は加熱直後よりの時間を示せるものなるが故に、小官等の蒸餾液滴下し始めてより1時間の規定に、略準すべきものと思ふせらるべし。

(二) 蒸餾水のヨード定規液消費に就て

蒸餾水中に稀薄ヨード定規液を滴下するときは、亜硫酸の存在せざる場合に於ても、之を消費するものなることは、既にトレドゥル氏によりて實驗せられたる所にして、同氏は蒸餾水中に豫め1gのヨードカリウムを添加するときは、其消費量を著るしく少からしめ得たり。小官等は50分定規ヨード液を以て試験せしに、次の如き消費量を示し、之にヨードカリウム1gを加ふるときは、全く此障礙を除去し得るものなることを知り得たり。

第 14 表

檢水量 (ccm)	50分定規ヨード液消費量 (ccm)		
	第 1 回	第 2 回	平均
50	0.04	0.03	0.035
100	0.08	0.07	0.075
150	0.13	0.11	0.12
200	0.17	0.15	0.16
50 <small>(ヨードカリウム1gは添加せるもの)</small>	0.01		
100 "	0.01		
150 "	0.01		
200 "	0.02		

故に其實施に當りては、豫めペリゴ管中に澱粉糊液と共に1gのヨードカリウムを添加するを可とす。但し酒精含有檢體にありては蒸餾液は澱粉糊液を藍色より紫色

に變ぜしむるも、其觀測上何等の支障を來すことなし。

(ホ) 檢體のアルカリ處理に就て

乾杏類中の亞硫酸は其抽出比較的困難なるを以て、豫め之をアルカリ滴液にて處理し亞硫酸をアルカリ鹽となしたる後、磷酸を加へて之を分解するときは、其抽出を比較的的良好ならしめ得べし。即ち次の如し。

(a) アルカリ處理を行へるもの

乾杏 25 g を取り水 200ccm を加へ、次に 6% カリ滴液 30ccm を加へ、細到して可及的糜粥狀となし、30 分間放置の後、炭酸瓦斯を通じつゝ磷酸 8 g を添加し、蒸餾速度 1 分間 50—60 滴に於て 1 時間蒸餾し、前述の方法に従ひ滴定し、次いで其滴定液に就き重量法によりて定量し、別に前記の如くアルカリ處理法を行ひたるものを重量法によりて定量せるものと比較せり。

第 15 表

試験 番 號	検出せる亞硫酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)						滴 定 液 重 量 法	重 量 法		
	10 分	20 分	30 分	40 分	50 分	60 分				
1	甲 16.9	甲 18.8	甲 19.6	甲 20.0	甲 20.2	甲 20.4	513	512		
	乙 432	乙 481	乙 502	乙 512	乙 517	乙 522				
2	甲 15.6	甲 18.0	甲 19.1	甲 19.6	甲 20.0	甲 20.2			514	520
	乙 399	乙 460	乙 489	乙 502	乙 512	乙 517				

備考 表中甲は 50 分定規ヨード液の消費 ccm 數、乙は無水亞硫酸の mg 量なり以下之に準ず

(b) アルカリ處理を行はざるもの

乾杏 25 g に水 200ccm、磷酸 5g を加へ、前記蒸餾滴定法に依りて之を定量せり。

第 16 表

試験 番 號	検出せる亞硫酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)						滴 定 液 重 量 法	
	10 分	20 分	30 分	40 分	50 分	60 分		
1	甲 12.0	甲 16.2	甲 17.5	甲 18.4	甲 18.9	甲 19.2	490	
	乙 307	乙 415	乙 448	乙 471	乙 484	乙 491		
2	甲 13.0	甲 17.5	甲 18.0	甲 18.6	甲 18.7	甲 19.0		489
	乙 333	乙 448	乙 491	乙 476	乙 479	乙 486		

前記の試験成績は何れも米國産乾杏を試料とし、可及的均等となし、同一状態に於て施行せるものにして、アルカリ分解を行ひたるものと然らざるものとを比較するに、後者は検出亞硫酸量少なし。故に乾果類にありてはアルカリ處理法を行ふべきものと

す。乾果類以外の水に可溶性檢體にありては、アルカリ處理法を行へるものは、行はざるものに比して却つて其數値を減少す。蓋し其理由は水に可溶性檢體をアルカリにて處理し蒸餾法を行ふときは、其分解作用急激に過ぎ、爲に微量の亞硫酸逃散するに因るに非すやを思はしむ。次にゲラチン及び赤糖蜜を以て施行せる成績を示すべし。

第 17 表

檢 體	處 理 法	試 験 方 法	檢體 1kg 中亞硫酸 (SO ₂) の mg 量		
			第 1 回	第 2 回	平 均
ゲラチン	アルカリ處理せず	重 量 法	559	559	559
同	同	蒸 餾 滴 定 法	566	571	569
同	同	滴 定 液 重 量 法	532	560	561
同	アルカリ處理す	蒸 餾 滴 定 法	535	547	541
赤糖蜜	アルカリ處理せず	重 量 法	251	261	256
同	同	蒸 餾 滴 定 法	285	280	283
同	同	滴 定 液 重 量 法	278	252	265
同	アルカリ處理す	蒸 餾 滴 定 法	247	250	249
同	同	滴 定 液 重 量 法	216	215	216

(へ) 分解用酸類に就て

従來飲食物に含有せらるる亞硫酸化合物の分解に使用せらるる酸類は、鹽酸及磷酸なり。小宮等も亦此兩種に就きて蒸餾滴定法を以て其適否を検したり。

(1) 鹽 酸

乾杏に就き 30% 鹽酸 16ccm (6% カリ滴液 30ccm の中和に要する約 4ccm を控除せば、實際杏果に作用するものは約 12ccm なり) を以て試験し、之を對應する磷酸 (25% 25ccm) と比較す。即ち次の如し。

第 18 表

分解用酸類	檢 出 亞 硫 酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)			
	第 1 回	第 2 回	第 3 回	平 均
鹽 酸	589	593	574	582
磷 酸	562	576	573	570

前記の如く鹽酸の場合は磷酸の夫れに比し稍々高き數値を示す。然れども前者にありては加熱後短時間にして、蒸餾コルベンの内容物黒變し、著しく炭化せるを認めたり、依て鹽酸量を半減し、杏果に作用する鹽酸量を 4ccm として試験せしに、亞硫酸

検出量稍々減ぜるに反し、黒變の度依然として著しく、更に5ccm (杏果に作用する實際の鹽酸量約1ccm)を以てせるも、25% 磷酸25ccm を使用せるものに比し、乾杏の色稍々悪しく、亞硫酸検出量稍々低し。即ち鹽酸は磷酸に比し炭化を促進すること強く、可及的炭化を避くべきヨード液滴定法には適當ならざるが如し。

(2) 磷酸

25% 磷酸15ccm, 25ccm, 35ccm 及 50ccm の各量を以て乾杏に就きて試験せり。而して磷酸は3 鹽基性酸にして其鹽類の中性を呈する點不明なるを以て、6% カリ鹵液30ccm を中和して酸性を呈するに至る量を檢するに、25% 磷酸約12ccm を要したり。故に6% カリ鹵液 30ccm を含む檢體を中和したる過剰の磷酸及び其水素1 箇をカリウムと交換したる酸性磷酸カリ (此のものも亞硫酸鹽を分解す) の混合物の量は上記各磷酸より12ccm を除したる3ccm, 13ccm, 23ccm 及 38ccm なりとす。亞硫酸の検出量及其餾出狀況次の如し。

第 19 表

添加磷酸量 (ccm)	作用磷酸量 (ccm)	検出せる亞硫酸(SO ₂)量 (mg/kg)			
		第 1 回	第 2 回	第 3 回	平均
25%15	3	425	426	415	422
同 25	13	440	456	440	445
同 35	23	444	444	442	443
同 50	33	—	—	440	440

第 20 表

添加磷酸量 (ccm)	亞硫酸の餾出割合(1時間後に於けるものに對する%)						N ₅₀ - F 液總消費量 (ccm)
	10 分	20 分	30 分	40 分	50 分	60 分	
25%15	64%	82%	90%	94%	97%	100%	16.5
同 25	72	86	92	95	98	100	17.4
同 35	77	89	93	96	98	100	17.3
同 50	78	87	92	96	98	100	17.2

前表中磷酸 50ccm を加へたる場合は稍々炭化を來たし過量なりしも、其他は杏果の色調に殆ど變化なく、而して25 及 35ccm の場合は検出量餾出狀況殆ど等しく、15ccm を用ひたるものは成績稍々劣れるを認む。依て更に糖蜜に就き之を檢するに、次の成績を得たり。

第 21 表

添加磷酸量 (ccm)	亜硫酸の餾出割合(1時間後に於けるものに對する%)						N 50 ヨード液 總消費量	亜硫酸(SO ₂) (mg/kg)
	10分	20分	30分	40分	50分	60分		
25% 5	81%	93%	96%	97.5%	99%	100%	13.44ccm	344
同 10	86	93	96	97.5	99	100	13.44	344
同 15	90	94	97	98	99	100	13.6	348
同 25	91	94	97	98	99	100	13.55	347
同 35	93	93	97	98	99	100	13.5	346
同 50	92	96	98	*99	99.5	100	13.7	351

備考 * 點頃より稍々炭化を來せり.

前記成績を看るに、糖蜜は乾杏に比し、各場合の差異少なりと雖も、磷酸5及10ccmの場合には餾出状況及検出量共に稍々劣り、50ccmの場合には炭化を來せるを以て磷酸過量と言ふべく、15ccm、25ccm及35ccm量に於ては餾出状況及検出量殆ど相等し、即ち乾杏に於ては25ccm及35ccm、糖蜜に於ては15ccm、25ccm及35ccmの各場合餾出状況、検出總量共に何れも大差なく、50ccm(乾杏にありては作用量38ccm)に至れば稍々炭化を來すが故に、可及的炭化を避くるを要するヨード液滴定法にありては、35ccmよりも寧ろ25ccmを以て適當とすべし。而して乾杏の場合にありては、糖蜜及其他の水に可溶性なる檢體に比し、炭化を來し易きが故に、比較的磷酸の少量なるを可とすべく、添加せるカリ滴液に關せず、總ての場合を通じて25%磷酸25ccmを使用するを以て、最も安全且つ適當なるものと思ふ。

(ト) 酒精性飲料の蒸餾滴定に就て

酒精性飲料中亜硫酸を含有するものは、葡萄酒及び麥酒にして、前者は主として容器の燻蒸により、後者は亜硫酸にて處理せるホップの使用に起因するものとす。之等に就き次の試験を施行せり。

(1) 葡萄酒

當衛生試験所封緘の赤葡萄酒に適量のプランキットを加へ、均等なる試料を調製し、次の試験を行へり。

(a) 檢體を水にて稀釋せざるもの

檢體100ccmを取り磷酸5gを加へ、徐々に注意して蒸餾するに、約1時間に於て殘渣

約20ccmとなり、炭化の虞あるを以て、加熱を中止せり、斯くして溜出亜硫酸を前記の如くして、50分定規ヨード液を以て滴定し、該滴定液より更に硫酸バリウムとして定量し、別に前記の如く約一時間蒸餾せるものを重量法に依りて定量せるものと比較せり。

第 22 表

試験番號	検 出 せ る 亜 硫 酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)						滴定液重量法	重 量 法		
	20 分	30 分	40 分	50 分	60 分					
1	甲	33.0	甲	34.0	甲	35.0	甲	37.3	222	240
	乙	211	乙	217	乙	224	乙	239		
2	甲	35.0	甲	35.5	甲	37.0	甲	38.0	217	239
	乙	224	乙	227	乙	237	乙	243		

(b) 檢體を水にて稀釋せるもの

前記葡萄酒 25ccm を取り水を加へて總量を 200ccm となし、燐酸 5g を加へ 1 分間 40—50滴の蒸餾速度にて 1 時間蒸餾し、滴定液を重量法によりて定量し、別に同一方法によりて蒸餾せる餾液に就き重量法によりて定量比較せり。

第 23 表

試験番號	検 出 せ る 亜 硫 酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)						滴定液重量法	重 量 法		
	20 分	30 分	40 分	50 分	60 分					
1	甲	8.2	甲	8.4	甲	8.6	甲	9.4	223	247
	乙	213	乙	218	乙	223	乙	241		
2	甲	8.2	甲	8.4	甲	8.6	甲	9.3	244	238
	乙	213	乙	218	乙	223	乙	238		

今前記試験成績を總括して比較對照すれば次の如し

第 24 表

檢 體 處 理 法	試 驗 回 數	檢 體 量 (ccm)	検 出 せ る 亜 硫 酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)		
			蒸 餾 滴 定 法	滴 定 液 重 量 法	重 量 法
檢體を水にて稀釋せざるもの	1	100	239	222	240
	2	同	254	217	239
	平 均		247	220	240
檢體を水にて稀釋せるもの	1	25	241	223	247
	2	同	233	244	238
	平 均		240	235	243

前表に示すが如く、水にて稀釋せる場合と然らざるものとは、其數値は殆どよく一致するも、蒸餾滴定法に於ては水にて稀釋せるものは、蒸餾容易にして且つ反應の終

末比較的鮮明なり。次に従來の試験法に依る蒸餾法、即ち炭酸瓦斯を通じつつ注意して熱し、蒸餾して半容となすべしの方法に従へるものと、可及的少量に到る迄蒸餾せるものとの、兩成績を比較するに、前者は亜硫酸の餾出不完全なるを思はしむべしと雖も、葡萄酒の如き檢體にありては、之を稀釋することなくして半容以上の蒸餾を繼續するときは、残渣濃稠エキス狀を呈し、泡起して往々蒸餾困難に陥るか又は器壁に附着せる部分に於て炭化の虞あり。斯る檢體に於ては豫め水を以て5倍乃至10倍に稀釋しタンニン酸一刀尖を附加するときは、容易に之等の支障を除去し得べし。

(2) 麥 酒

檢液 200ccm を取り之にタンニン酸 1 刀尖及び燐酸 5g を加へ、常法に従ひ蒸餾滴定す其試験成績次の如し。

第 25 表

檢 體	50 分 定 規 ヨ ー ド 液 消 費 量 (ccm)						檢出亜硫酸(SO ₂)量(mg/kg)	
	10 分	20 分	30 分	40 分	50 分	60 分	蒸餾滴定法	滴定液重量法
キリンビール	4.1	4.8	4.9	5.0	5.0	5.0	16.0	17.1
同	4.1	4.7	4.8	4.8	4.9	4.9	15.6	14.4
エビスビール	2.3	2.5	2.6	2.6	2.7	2.8	9.0	10.3
同	2.3	2.4	2.6	2.6	2.7	2.8	8.8	13.4
サッポロ黒ビール	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	5.12	2.4
同	0.7	0.8	1.0	1.2	1.3	1.5	4.8	3.8

前記檢體中キリンビール並にエビスビールの2種に就き、前法と同一蒸餾法により處理してヨード溶液中に蒸餾し、重量法によりて之を定量せり。其成績次の如し。

第 26 表

檢 體	檢 出 せ る 亜 硫 酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)		
	第 1 回	第 2 回	平 均
キリンビール	14.1	11.4	13.3
エビスビール	9.3	15.8	12.5

前記試験成績に示すが如く、ビールの如き酒精含量少く又エキス分も比較的少なきものにありては、檢體 200ccm を以て蒸餾するも特に困難を來すことなく、終末反應も鮮明に識別し得べし。

(チ) 揮發性物質の影響に就て

檢體中に亞硫酸と共に揮發性物質を含有するときは、其の酸化作用の妨害せらるるものなることは、既にウィリアム氏等によりて報告せられたる所にして、此事實に關し小官等は揮發性物質としてアセトアルデヒードを用ひ、赤砂糖、水飴等に就き 1 kg 中 1000mg 又は 100mg の割合にアセトアルデヒードを混じ、常法に従ひ蒸餾滴定法に依り定量し、次の成績を得たり。

第 27 表

檢 體	検出せる亞硫酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)		
	第 1 回	第 2 回	平 均
水 飴(亞硫酸を含有せるもの)	59.3	58.0	58.7
同 (檢體 1kg 中 1000mg のアセトアルデヒードを含有せしむ)	27.0	28.5	28.0
同 (檢體 1kg 中 100mg のアセトアルデヒードを含有せしむ)	52.9	52.8	52.9
同 (亞硫酸を添加せるもの)	450.9	444.6	447.8
同 (檢體 1kg 中 1000mg のアセトアルデヒードを含有せしむ)	299.3	317.0	308.2
同 (檢體 1kg 中 100mg のアセトアルデヒードを含有せしむ)	443.8	413.0	428.4
赤砂糖(亞硫酸を含有せるもの)	116.1	116.2	116.2
同 (檢體 1kg 中 1000mg のアセトアルデヒードを含有せしむ)	114.7	114.7	114.7

前記試験成績を見るに、水飴中亞硫酸の含量比較的少きものにおいて、檢體 1kg 中 1000mg のアセトアルデヒードを含有せしめたるものに於ては、検出亞硫酸量はもとの約 2 分の 1 に減少すれ共、檢體 1kg 中 100mg を加へたるものに於ては、其影響極めて僅少なり、又亞硫酸の含量比較的大なるものにおいて、少きものに比して其影響少し、次に赤砂糖に於ては殆ど亞硫酸の影響を認め得ざりき。斯の如く檢體 1kg 中アセトアルデヒード 100mg の存在に於ては、此影響極めて僅少にして、可檢食品中アセトアルデヒード等の揮發性物質は其最大なる場合に於ても、檢體 1kg 中 100mg を超過すること稀なるべきを以て、本試験法に於ては其實施に當り揮發性物質の影響は顧慮するに足らざるべし。

食品中芥子、葱類等の如く天然に揮發性硫黄化合物を含有するものは、前記蒸餾操作によりて之等の物質を餾出すべく、従つて亞硫酸の試験上之が影響を驗知する必要があるを以て、小官等は次の數種檢體即ち亞硫酸を全く含有せざる調製品又は其製造上亞硫酸を使用せずと認めたるものに就き、前上の蒸餾滴定法によりて 50 分定規ヨード液の消費量を檢定せり。

供試材料

1. 葡萄酒 葡萄果に等量の酒精を混じ搗碎壓搾せる汁液
2. ネーブル果汁 ネーブル果を搗碎壓搾せる汁液
3. 林檎果汁 同上調製
4. 乾柿 市販品
5. 日本産乾杏 同上

第 28 表

檢 體	檢 體 量	50分定規ヨード液消費量	檢體1kg中亞硫酸(SO ₂)の mg 量
1. 葡萄酒	100ccm	0.45ccm	2.8
2. ネーブル果汁	100ccm	0.7 ccm	4.4
3. 林檎果汁	100ccm	0.45ccm	2.8
4. 乾柿	25g	0.2 ccm	5.1
5. 日本産乾杏	25g	0.25ccm	6.4

前表の如く果實製品等の芳香性揮發成分を含有せる食品は、何れも 50 分定規ヨード液を消費するも、其量は檢體 1 kg 中 10mg に充たざるべきを信ず。

(リ) 澱粉糊液に就て

ヨード液を以て滴定するに當り必要なる澱粉糊液は、トレドウェル氏に従へば其製法極めて嚴格にして複雑なるも、小官等の實驗に徴するに、後に述ぶるが如き簡單なる方法により製したるものを以て、充分共用に堪へ得べきを認めたり。

(7) 直接滴定法に関する緊要事項に就て

白葡萄酒、水飴、糖蜜の如き淡色の液狀物質竝に砂糖類の如き其水溶液淡色にして、ヨードと急速に化合する有機性物質を含有すること僅微なる檢體に在りては、直接滴定法を應用するときは極めて簡便に定量し得べしと雖も、其水溶液の稠度等によりて反應の終末點明瞭ならざることあり、此點に關し先づ適當なる稀釋法に就き試験せり。

(イ) 稀釋法に就て

水飴(重量法に依る亞硫酸含量平均 597mg を含有せるもの) 10g を取り、之に直接或は水にて稀釋せる後、6% カリ滴液 30ccm を加へ、30 分間放置せる後、澱粉糊液 2ccm 及び 25% 硫酸 10ccm を加へ、可及的速に 50 分定規ヨード溶液を以て滴定せり。

第 20 表

試験 番 號	供試量 (g)	稀釋水量 (ccm)	6% カリ鹼液の 添加量 (ccm)	2% 硫 酸 の 添加量 (ccm)	50分定規ヨード 液消費量(ccm)	檢體 1kg亞硫 酸(SO ₂)のmg量
1	10	—	30	10	9.35	593
2	”	—	”	”	9.25	593
3	”	20	”	”	9.55	611
4	”	”	”	”	9.45	605
5	”	50	”	”	8.96	573
6	”	”	”	”	9.10	582
7	”	100	”	”	9.60	614
8	”	”	”	”	9.60	614

備考 前記表中第7及び第8はアルカリ分解 30 分後水にて稀釋せるものなり

前記成績を觀るに其1及び2は稀釋水を使用せず、直接アルカリ鹼液に溶解して滴定せるものなるも、其反應の終末點は比較的不明瞭なり、其3及び4は水20ccmを以て稀釋したる後、アルカリ分解を行ひ酸性となし滴定せるものにして、終末反應明瞭にして其數値は重量法に依り得たるものに比して少しく大なり。其5及び6の成績は前記の方法と同じく、たゞの水の添加量を50ccmとせるものなるが、其數値稍々低下せり。又其7及び8は豫めアルカリにて直接分解せしめたる後、水100ccmにて稀釋せるものなるが故にアルカリ濃度の影響比較的少く、其1及び其2に比して稍高き數値を示せるは、稀釋水量の多きため過剰の定規液消費せられたるものと思ふべく、又其5及び6の一般に稍々低き數値を示せるは、豫め檢體を50ccmの水にて稀釋せるものなるを以て、アルカリの濃度を弱め、其分解力の衰へたるに歸因すべし、斯くして諸種稀釋法中20ccmの水にて稀釋する方法は最も適當なりと雖も、尙一般に蒸餾滴定法及び重量法に依つて得たる成績に比して稍々高き數値を示せり。

(ロ) カリ鹼液の濃度に依る影響に就て

前項稀釋法中に述べたるが如く、其試験成績は稀釋水量と、苛性カリ溶液の添加量との關係、即ちアルカリの強度に依りて影響せられ前記試験に於ては檢體10gに對て稀釋水量20ccm、30分時間放置を以て最も適當と認めたり。更に本項に於ては亞硫酸含有白糖蜜(重量法により平均372mg含有品)に就き、アルカリ濃度による影響を試験せるに、次の成績を得たり。

第 30 表

試 番	稀釋水量 (ccm)	アルカリ 濃 度	カリ 滴 液 添 加 量 (ccm)	25% 硫 酸 添 加 量 (ccm)	50分定規ヨード 液消費量(ccm)	檢 體 1 kg 中 亞硫酸の mg 量
1	100	6%	30	10	6.4	411
2	"	"	"	"	6.3	403
3	"	"	"	"	6.5	416
4	"	"	"	"	5.6	357
5	"	"	"	"	5.7	366
6	"	"	"	"	5.7	363
7	"	10%	20	"	6.3	403
8	"	"	"	"	6.1	392
9	"	"	"	"	6.5	416
10	"	20%	10	"	6.1	392
11	"	"	"	"	6.9	444
12	"	"	"	"	5.3	342
13	20	6%	30	"	6.2	396
14	"	"	"	"	6.2	396
15	"	"	"	"	6.2	396
16	50	"	"	"	6.1	392
17	"	"	"	"	6.2	396
18	"	"	"	"	6.1	392

前記試験に於ては檢體秤取量は何れも 10g にして、カリ滴液との接觸時間は之を 30 分となし、各種檢體中アルカリの絶対量を同一ならしめ、その濃度を種々變化せるものなり。即ち其 1—3 は 6% カリ滴液 30ccm を加へて 30 分後に水にて 100ccm に稀釋せるもの、其 4—6 は同じく水 100ccm にて稀釋せる後、6% カリ滴液 30ccm を加へて 30 分間放置せるものにして、前者の檢體 1kg 中の亞硫酸含量平均 410mg なるに對し、後者は 363mg にして著しく低下せり、即ちアルカリ滴液の濃度の亞硫酸檢出數値に著るしく影響するものなることを知り得べし。尙ほ其 7—9 は 10% カリ滴液 20ccm 添加 30 分後水 100ccm にて稀釋せるもの、其 10—12 は 20% カリ滴液 10ccm 添加 30 分後水 100ccm にて稀釋せるものにして、何れも其カリの絶対量に於ては前記 6% カリ滴液の場合と同一にして、其濃度を異にせるのみなるも、前表に於けるが如く、アルカリ濃度の上昇につれて、其數値に著るしき差違を生ずることを認めたり。

斯くして 6% カリ滴液を以て處理することの、最も適當なることを知り得たるを以て、其 13—15 に於ては檢體を 20ccm の水に溶解し、6% カリ滴液 30ccm を加へ、又其 16—18 にては檢體を 50ccm の水に溶解し、6% カリ滴液 30ccm を加へて試験したるに、

兩者殆ど相等しき成績を示せり。故に前項稀釋法に於けるが如く、稀釋水 20ccm を加へ、6% カリ滴液 30ccm を以て處理するを最も適當と認めたり。

(ハ) カリ滴液の分解時間に依る影響に就て

前記試験により滴液の濃度及び稀釋水量等に就き、其最も適當なる方法を知り得たりと雖も、更にカリ滴液との接觸時間に就き研究すべき必要を認めたるを以て、次の試験を施行せり。即ち檢體 10g を水 20ccm に溶解し、6% カリ滴液 30ccm を加へ、種々異りたる時間放置せる後 25% 硫酸 10ccm を加へ、50 分定規ヨード液にて滴定す。前記と同一種の糖蜜を以て施行せる試験成績次の如し。

第 31 表

試験番號	分解時間	檢出せる亞硫酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)						
		5 分	10 分	15 分	20 分	30 分	40 分	60 分
1		381	384	394	400	406	400	394
2		384	387	394	400	406	400	406
3		384	394	395	406	406	406	400
平	均	383	388	394	402	406	402	400

前表に於けるが如く、各種の分解時間に依る亞硫酸の檢出量を比較するに、5 分より 30 分に到るに従ひ順次其數値を増大し、それより時間の延長に伴ひて却つて其數値を減少す。故にアルカリを以てする分解時間は 30 分を以て最も適當なるを認めたり。

(ニ) ゲラチン及びピール中亞硫酸の直接滴定に就て

ゲラチンの如く水に溶解して強き粘稠性を有する物質にありては、之を直接滴定し得ざることは既に文獻に示すところなるも、之を適當に稀釋するときは或は満足すべき成績を得べきやを思考せしめたるを以て次の試験を施行せり。

ゲラチン 5—25g を取り、之に種々の割合に水を加へ、微温を與へて之を溶解し、冷後 6% カリ滴液 30ccm を添加し、30 分放置し、25% 硫酸 10ccm を加へて酸性となし、常法の如く 50 分定規ヨード液にて滴定せり。其成績次の如し。

第 32 表

檢體量 (g)	添加水量(ccm)	稀釋割合(倍数)	終末反應鮮明度	50分定規ヨード液消費量(ccm)	檢體 1kg 中亞硫酸の mg 量
25	200	8	不明瞭	19.2	492
5	100	20	"	4.8	621

5	100	20	不明瞭	5.2	654
"	"	"	"	5.3	675
"	200	40	"	5.7	735
"	"	"	"	5.8	740
"	300	60	"	5.4	692
"	"	"	"	5.1	649
"	"	"	"	5.3	675

前記成績に於けるが如く、グラチンは其稀釋に多量の水を用ふるにも係はず、反應の終末點不明瞭にして亞硫酸の許容限界點の認定困難なり。故に本品は直接滴定法に依りては定量し能はざるものとす。

其他ビールにありては、蒸餾滴定法又は重量法に依りて得たる數値に比し、約10倍量に相當するが如き極めて多量の50分定規ヨード液を消費す。この現象は亞硫酸以外の還元性有機物質の存在に歸因するものなるが故に、ビールも亦直接滴定法に依りて、之を定量すること不可能なり。

(8) 蒸餾及び直接滴定試験法案 附 試験成績

前段數項に分ち蒸餾竝に直接滴定の兩者に就きて比較研究の結果、次の如き試験法を案出せり。

(イ) 蒸餾滴定試験法 附 滴定重量法

内容約750ccmの圓底硝子壺を取り、之に2孔を有する栓を施し、其1孔には殆ど壺底に達する硝子管(甲)、他の1孔には壺頸に終る硝子管(乙)を挿入し、乙管をリービッヒ氏冷却器に連結し、冷却器には有孔栓及受接管(下端の内徑約5mmを有するもの)により球附U字管(兩側の球約200ccm、底部の球約50ccmの内容を有するペリゴ管)を附し、甲管よりカメレオン溶液竝に水にて洗滌せる炭酸瓦斯を通じて装置内の空氣を全く驅除したる後、ペリゴ管に澱粉糊液10ccmを容れ、ヨードカリウム1gを添加し、一旦煮沸したる水を以て約50ccmとなし、ビュレットより50分定規沃度液3滴を加へたる後、炭酸瓦斯を通じつゝ緩かに開栓し、檢體25g(液狀の檢體にありては25ccm)を容れ、一旦煮沸して水180ccmを以て洗入し、タンニン酸0.2g及び25% 磷酸25ccmを加へ、再び栓塞し絶へず炭酸瓦斯を通じつゝ15分間經過したる後、注意して加熱し、1分時間40—50滴の餾出速度に於て蒸餾し、ペリゴ管中の溶液脱色せんとするときは更にビュレットよりヨード液を滴加し、絶へず淡藍色を

呈せしめ、蒸餾液餽出し始めてより正確に1時間蒸餾の後、茲に消費したる50分定規ヨード液のccm數(ヨード液1滴によるヨード澱粉の藍色1分時間以上を持続するを要す)より、檢體1kg中の亞硫酸(SO_2)總量を算定す、(50分定規ヨード液1ccmは亞硫酸(SO_2)0.64mgに相當す)。

前記可檢液を更に重量法によりて定量せんとするときは、ペリゴ管中の溶液を内容約500ccmのベツヘル硝子に移し、ペリゴ管は水を以て善く洗滌し、少量の鹽酸を加へ蒸發して約150ccmとし、必要あらば之を濾過し濾紙は善く洗滌し、液量多きときは再び蒸發して約150ccmとなし、加熱して沸騰するに到り、之に熱クロールバリウム溶液を注加し、沈澱の生ぜざるに至りて放置し、其上澄液にクロールバリウム溶液1滴を加へて全く硫酸の沈澱せしや否やを検し、尙1回煮沸し温處に6時間放置し、其上澄液を灰分既知の小濾紙上に注ぎ、ベツヘルガラスの沈澱には數回熱湯を注ぎて洗滌し、毎回沈著するを俟ちて其上澄液を濾紙上に注ぎ、終りに沈澱を濾紙上に集め、熱湯を以て洗滌し、其濾液硝酸銀溶液に由つて潤濁せざるに至れば沈澱を濾紙と共に乾燥し、豫め秤量せる白金坩堝内に於て灰化熾灼し其殘留物を少量の硫酸を以て濡し、次に遊離硫酸を蒸發したる後、微に熾灼し除濕器内に放冷して秤量し、茲に得たる硫酸バリウムの量より亞硫酸を算定すべし。但し硫酸バリウム1gは亞硫酸(SO_2)0.2744gに相當す。

前記試驗法中乾燥果實類にありては、檢體の細截せるもの25gを乳鉢内に取り、6%のナトロン滴液30ccmを加へ、善く研和して糜粥狀となし、30分時間放置したる後之を蒸餾壺に容れ試験すべし。

砂糖、水飴類に在りては、檢體25-50g又麥酒に在りては、200ccmを取りて試験すべし。但し麥酒の場合には水を以て稀釋するを要せず、尙ほ澱粉糊液中にヨードカリウムを添加すべからず。

澱粉糊液の製法 澱粉0.2gを少量の水中に混攪し、之を沸湯200ccm中に注加し、攪拌しつつ、1-2分間加熱したる後、茲に得たる糊液を乾燥濾紙を用ひ温に乗じて濾過し、冷後之を用ふべし。本液は用に臨みて之を製すべし。

本蒸餾滴定法實施に當り注意すべき要項を擧ぐれば次の如し。

1. ヨード稀薄定規液は力價を減じ易きを以て注意を要す。而して流動パラフィン

以て其液面を覆ふときは大ひに之を防ぎ得べきも、尙ほ1ヶ月間に約2%の減力は免れ難きを認めたり。

2. 各檢體は試験直前に其容器を開封して秤取するを可とす。開封後時日の経過に従ひ、亞硫酸含量に著しき變化を來たすもの少からず。

3. 炭酸瓦斯を通ずる速度は、1分間150泡前後を可とす。

4. 多量の亞硫酸存在するときは、加熱以前に若干のヨードを消費すべし。

5. 蒸餾中澱粉糊液は常に淡藍色、若くは淡藍紫色を呈せしむべし。

6. 澱粉糊液のヨードによる色調著しく類赤色(アルコール含有檢體の場合特に甚し)を帯ぶることあるも、成績上特に影響なし。

7. 1時間蒸餾後ヨード液1滴によるヨード澱粉の藍色乃至藍紫色1分間以上持續するを要す。若し1分間以内に消失する場合は、加熱強きに過ぎ蒸餾壺の内容物稍々炭化を來すか、又は檢體中の亞硫酸含量異常に大なるに起因するものなるを以て、此點に注意するを要す。

(ロ) 直接滴定試験法

檢體10gを約200ccmのペッヘルグラスに取り、水20ccm(難溶性の檢體にありては適宜少量の水を加へ、或は水溶上に加温溶解し冷却すべし)及6%カリ鹼液30ccmを加へて溶解し、30分間放置の後之に澱粉糊液2-3ccm及25%硫酸10ccmを加へ、直に50分定規ヨード液を滴加し、ヨード澱粉の藍色1-2分間持續するに至らしめ、茲に消費せる50分定規ヨード液の量より亞硫酸量を算定すべし。但し麥酒及びゲラチンの類にありては本方法を以て定量するを得ず。

(ハ) 各種檢體に就き施行せる蒸餾滴定法、滴定液重量法及重量法の比較試験成績前記試験方法及び重量法を以て各種檢體に就き施行せる試験成績を總括して表示すれば次の如し。

第 33 表

檢 體	試 驗 方 法	檢 出 せ る 亞 硫 酸 (SO ₂) 量 (mg/kg)		
		第 1 回	第 2 回	平 均
水 餾 (亞硫酸添加)	重 量 法 蒸 餾 滴 定 法 滴 定 液 重 量 法 直 接 滴 定 法	594	600	597
		599	599	599
		576	585	581
		611	605	608

白 糖 蜜 (亞硫酸添加)	重蒸 滴定	直接	滴	定	法	373	370	372	
						量	382	380	381
						重	371	370	371
赤 糖 蜜 (亞硫酸添加)	重蒸 滴定	直接	滴	定	法	403	403	403	
						量	251	261	256
						重	285	280	283
赤 葡 萄 酒 (亞硫酸添加)	重蒸 滴定	直接	滴	定	法	278	252	265	
						量	121	118	120
						重	128	131	130
白 葡 萄 酒 (亞硫酸添加)	重蒸 滴定	直接	滴	定	法	115	117	116	
						量	133	135	134
						重	131	133	132
ゲ ラ チ ン	重蒸 滴定	直接	滴	定	法	125	131	128	
						量	181	181	181
						重	550	550	559
乾 杏	重蒸 滴定	直接	滴	定	法	566	571	569	
						量	562	560	561
						重	512	520	516
キ リ ン ビ ー ル	重蒸 滴定	直接	滴	定	法	522	517	520	
						量	513	514	514
						重	14.1	11.4	13.3
エ ビ ス ビ ー ル	重蒸 滴定	直接	滴	定	法	16.0	15.6	15.8	
						量	17.1	14.4	15.6
						重	9.3	8.3	8.8
サ ツ ホ ロ ビ ー ル	重蒸 滴定	直接	滴	定	法	9.0	8.8	8.9	
						量	10.3	13.4	11.8
						重	5.12	4.8	5.0
白 ざ ら め	蒸 滴定	直接	滴	定	法	2.4	3.8	3.1	
						量	2.56	2.56	2.56
						重	18.1	18.1	18.1
黄 ざ ら め	蒸 滴定	直接	滴	定	法	21.4	20.0	20.7	
						量	15.8	20.2	18.0
						重	5.12	5.12	5.12
氷 糖	蒸 滴定	直接	滴	定	法	5.12	5.12	5.12	
						量	12.8	11.5	12.2
						重	12.8	11.5	12.2
赤 砂 糖 (上 等 品)	蒸 滴定	直接	滴	定	法	16.0	19.2	17.6	
						量	15.4	17.6	16.5
						重	15.8	15.8	15.8
赤 砂 糖 (中 等 品)	蒸 滴定	直接	滴	定	法	15.1	15.0	15.1	
						量	160	160	160
						重	160	160	165
赤 砂 糖 (下 等 品)	蒸 滴定	直接	滴	定	法	164	157	160	
						量	133	133	133
						重	132	137	135

終末反應點不明瞭にして判定不能

(二) 結 論

上記試験成績を通覽するに重量法、蒸餾滴定法、直接滴定法及び滴定液重量法の各成績は共に略一致すれども、一般に重量法は比較的最も數値低く、蒸餾滴定法は之に次ぎ、直接滴定法最も高きが如し、之を按ずるに重量法にありては、硫酸バリウムの沈澱が洗濯用熱湯に微に溶解する損失及び蒸餾の際避け難き微量の亞硫酸の酸化に依りて僅に減量し、蒸餾滴定法にありては檢體に含有せらるゝ僅微の揮發性還元物質、

加熱によりて生ずる痕跡の分解物質のヨードに及ぼす影響及び流通炭酸瓦斯による微量のヨード逃竄等の総合的原因に依りて増量を來し、又一方に於ては重量法に於けると等しく蒸餾中僅微の亞硫酸の酸化に依りて減量し、爲めに増減相殺して中程度を保つものなり。又直接滴定法の一般に最も高き數値を示すは、滴定液中の全亞硫酸が反應に參與し更に滴定液にはヨードカリウムを添加すること能はざるを以て、水量のみによる消費によりて影響せられ(水 70ccm は 50 分定規ヨード液約 0.05ccm を費消す)又滴定液中に含有する有機物質の幾分もヨードを費すべき恐ある等之が原因たるべきか。然れども此等成績の差異僅少にして、而も共に長短全くなしとせざるを以て、3 方法の操作の繁簡便否を參考として考察すれば、重量法は比較的長時間を要するを以て、飲食物試験等に於て多數の檢體を處理するに不便にして、直接滴定法も亦限られたる檢體にのみ應用し得らるるものなれば、一般的總ての檢體に應用せられ、重量法に比し遙に短時間に施行し得べく、且つ數次の試験成績又良く一致し、尙ほ必要に際しては滴定液重量法をも併施し得べき蒸餾滴定法を以て、最も卓越せる方法と認め得べし、然れ共直接滴定法も亦他の 2 方法との差違甚しからず、操作頗る單簡にして良く一致せる成績を得べきを以て、飴類、白糖蜜、白葡萄酒、砂糖等の試験に當りては、好適の方法たるものと信ず。

今歐米各國に於ける亞硫酸の許容限度を標準とし、假りに各其 1 kg 中の亞硫酸(SO₂)量、乾杏果 1000mg, グラチン 500mg, 糖蜜 300mg, 葡萄酒 200mg, 水飴類 30mg 麥酒 20mg, 及砂糖 20mg を以て許容限度と見做すときは、容量法と重量法とに於て次の數字的關係を有すべし。

第 34 表

檢體種類	檢體1kg又は1L 中許容SO ₂ mg量	供試量	供試量中 SO ₂ の mg 量	供試量中の SO ₂ に對應する ヨード液量 ^{N/50} (ccm)	供試量中の SO ₂ に對應する硫酸 バリウム mg 量
乾 杏	1000	25g	25	39.1	91.1
ゲ ラ チ ン	500	25g	12.5	19.5	45.5
糖 蜜	300	25g	7.5	11.7	27.3
葡 萄 酒	200	25ccm	5.0	7.8	19.2
水 飴 類	30	50g	1.5	2.34	5.46
”	30	25g	0.75	1.17	2.73
砂 糖	20	50g	1.0	1.56	3.64
”	20	25g	0.5	0.78	1.82

麥	酒	20	200ccm	4.0	6.25	14.6
"	"	20	50ccm	1.0	1.56	3.64
"	"	20	25ccm	0.5	0.78	1.82

前表の示すが如く水飴、砂糖及ビール類は檢體の供試量 25-50g 又は 25-50ccm に於ては重量法に依りて定量すること極めて難事にして、到底満足すべき成績を得難きに對し、蒸餾滴定法にありては檢體 25g 或は 25ccm の場合に於ても容易に且つ比較的正確に測定し得るの特徴あり、是等の關係よりするも飲食物中亞硫酸の檢定に對しては本蒸餾滴定法最も適當するものと認めざるを得ざるべし。

次に前記蒸餾滴定法により、各種檢體中の亞硫酸檢出に際し、餾出し始めてより、1 時間終了に至る迄の間に於ける、亞硫酸の餾出狀況を示せば次の如し。

第 35 表

檢 體	1kg 中亞硫酸 (SO ₂)のmg量	亞硫酸の餾出割合 (1 時間後に於けるものに対する%)						
		10 分 後	20 分 後	30 分 後	40 分 後	50 分 後	60 分 後	
水	飴	46.1	—	61	75	86	94	100
"	"	33.0	42	65	81	92	98	100
砂	糖	20.8	75	80	—	83	94	100
"	"	25.6	70	75	80	88	—	100
"	"	40.3	70	77	84	87	94	100
ゲ	ラ	32.8	71	81	91	95	98	100
"	チ	25.6	75	85	90	95	—	100
白	葡	23.2	73	83	91	95	—	100
飴	菓	32.0	49	56	72	84	92	100
"	子	23.2	56	67	70	78	89	100
乾	(赤色)	522	83	92	96	98	99	100
"	(綠色)	517	77	89	95	97	99	100
麥	杏	16.0	82	96	98	100	100	100
"	酒	9.0	82	89	91	93	96	100
糖	蜜	382	92	95	96	98	99	100
"	"	379	91	94	96	98	99.1	100

前記成績に徴するに、亞硫酸餾出の狀況は、各檢體の種類によりて一様ならず、故に蒸餾 1 時間以内殊に 30 分間以内に於ける餾出亞硫酸量に、或る係数を乗じて以て、可及的短時間に檢體中の亞硫酸量を概測せんとするが如き事は、寧ろ過誤に陥る處あるを以て、上記の方法に従ひ正確に 1 時間蒸餾するを可とすべし。

(ホ) 蒸餾滴定法に依る菓子類の試験成績

市販菓子類に就きて蒸餾滴定法を試みるに成績次の如し

第 36 表

検 體 の 種 類	50分定規ヨード液消 費量 (ccm)	亞 硫 酸 (mg/kg)	硫酸バリウム沈澱
森永ミルクキャラメル	0.6	15.3	(+)
水 無 餡	0.65	16.6	(+)
餡 菓 子 (赤色品)	1.25	32.0	(+)
同 (綠色品)	0.9	23.2	(+)
砂糖包餡 (赤色品)	1.2	30.3	(+)
同 (青色品)	0.15	4.0	(+)
オブラート包餡 (黄色品)	1.05	27.0	(+)
同 (白色品)	1.05	27.0	(+)
同 (赤色品)	0.3	7.3	?
バナ、ゼリー (白色品)	0.3	7.3	?
同 (青色品)	0.2	4.9	?
同 (赤色品)	0.25	6.4	?
ア ル ヘ イ	0.2	5.0	—
同 (黒色品)	0.4	10.2	(+)
同 (南京豆入淡黒色品)	0.45	11.5	(+)
梅 干 (小形赤色品)	10.55	270.0	亞硫酸として220mg/kg
同 (大形餡色品)	0.4	10.2	(+)
同 (大形黒色品)	0.85	21.8	(+)
同 (大形赤色品)	0.5	12.8	(+)

(乙) 過酸化水素を以て酸化する容量分析法

小官等は先づ前記ウィリアムス氏の試験法に準據し、蒸餾水 500ccm 及び濃磷酸又は純濃鹽酸 20ccm を蒸餾壺に容れ、炭酸瓦斯を通じつゝ少時間煮沸して空氣を排除し冷後檢體 100g を迅速に壺中に容れ、1 時間徐々に炭酸瓦斯を通じつつ加熱蒸餾し、蒸餾の終了直前に當り、冷却器中の水流を止め、冷却器及び誘導管を徐々に加温せしめ、以て管中の亞硫酸含有水蒸氣を凝結せしむることなく、悉く受器中に到達せしむべし。勿論此間受器は之を水にて冷却するを要す。受器の受接垂直管に手を觸るるに溫暖を感ずるに到らば之を分離し、該管は少量の水にて受器中に洗入すべし。次にペリゴ管の内容液を受器に合し、善く洗し洗液を合して總量を約 40-50ccm となし、之を 10 分定規ナトロン液にてブロームフェノールブラウ又はメチールオレンジを標示薬として滴定す。之等の標示薬は揮發性有機酸によりて變化することなし。尙ほ必要あるときは硫酸バリウムを形成せしめ重量法によりて比較對照し得べし。

(イ) 過酸化水素溶液に就て

本法に使用する過酸化水素は、可及的鏽酸を含有せざるものたるべし。若し之を含有するときは、豫め之を滴定し使用せる過酸化水素溶液 20ccm に相當する 10 分定規ナトロン液消の費量を控除せざるべからず。又滴定後更に重量法を施行する必要があるときは、豫め其含有硫酸量を定量し之を控除するを要す。

今市販過酸化水素に就き定量せる鏽酸量を示せば次の如し

第 37 表

検 液	検液 20ccm に対する 10 分定規ナトロン液消費量 ccm	検液 20ccm に対する硫酸バリウムの mg 量
メルク製過酸化水素	0.4 (SO ₂ として 1.23)	4.46 (SO ₂ として 1.22)
三共製オキシフル	0.4 (SO ₂ として 1.23)	2.88 (SO ₂ として 0.79)
㊤會社製過酸化水素液	0.91 (SO ₂ として 2.692)	6.86 (SO ₂ として 1.87)
第一製薬會社製ベルゾーン	0.1 (SO ₂ として 0.32)	1.5 (SO ₂ として 0.41)

(口) 試験方法の研究

前記ウイリアムス氏法に據り、檢體 100g を取り、内容 1500ccm の圓底蒸餾コルベンに水 500ccm 及び磷酸 20ccm を加へ、1 時間炭酸瓦斯を通じつゝ蒸餾し、又別に内容 750ccm の蒸餾コルベンを取り、之に檢體 25g 水、180ccm 及び 25% 磷酸 25ccm を加へ、1 時間蒸餾し、兩者の成績を比較するに、兩者殆ど同一にして又ウイリアムス氏に従ひて磷酸に代ふるに濃鹽酸 20ccm を使用するに、注意して加熱するときは、其成績磷酸と同一なるも加熱急激に過ぐるときは、稍々高き數値を示せり。次に水飴、糖蜜等に就き施行せる成績を示すべし。

第 38 表

検 體	檢 體 (g)	添 加 水 量 (ccm)	10 分定規ナトロン消費量 (ccm)	檢體 1kg 中の亞硫酸の mg 量
亞硫酸含有水飴	100	500	1.6	51.2
”	100	500	1.6	51.2
”	25	180	0.4	51.2
”	25	180	0.4	51.2
亞硫酸含有精製糖蜜	100	500	11.2	358.4
”	100	500	11.1	355.2
”	25	180	2.8	358.4
”	25	180	2.8	358.4

前表に於けるが如く本試験法はウイリアムス氏の原法と、之を改良したるもの即ち蒸餾コルベン並に檢體採取量を小ならしめたるものにて於て、何等其成績に差異なく

前記水飴の場合に於けるが如く、檢體 1 kg 中の亞硫酸含量 51.0mg の少量に於てよく定量し得たり。故に本改良法はウ、リアムス氏原法に比し寧ろ遙に優れるを認めしめたり。以下該改良法に就き稍詳細に之を説述すべし。

(ハ) ウ、リアムス氏法の改良試験法案

内容約 750ccm の圓底硝子壺を取り、之に 2 孔を有する栓を施し、其 1 孔には殆ど壺底に達する硝子管(甲)、他の一孔には壺頸に終る硝子管(乙)を挿入し、乙管をリービッヒ氏冷却器に連結し、冷却器には接続管により内容 200ccm のエルレンマイエル壺に接続し、接続管の下端は殆ど壺底に達せしめ、この受器に底部の球約 10ccm を有するペリゴー管 2 箇を連結し、まづ受器竝に第 1 ペリゴー管に 3% 過酸化水素液 10ccm 宛を容れ、第 2 ペリゴー管に過酸化水素溶液及び鹽酸酸性クロールバリウム混合液を 10ccm (1L 中クロールバリウム 20g、濃鹽酸 4ccm 及び 10 容量% 過酸化水素液 400ccm を含有するもの)を容る。

前記蒸餾コルベンの甲管より炭酸瓦斯(過マンガン酸カリウム溶液を以て洗滌せるもの)を通じて装置内の空氣を全く驅除したる後、炭酸瓦斯を通じつつ硝子壺を緩かに開栓し、固形の檢體に在りては、細割せるもの 25g (乾果類に在りては之を乳鉢内に取り 6% ナトロン滴液 30ccm を加へ善く研和して糜粥狀となし 30 分間放置したる後)液狀の檢體に在りては、25ccm を蒸餾壺内に容れ、一旦煮沸したる水 180ccm を以て之を洗入し、25% 磷酸 25ccm を加へ再び栓を施し、絶へず炭酸瓦斯を通じつゝ 15 分時間經過したる後、注意して加熱し、1 分時間約 40-50 滴の餾出速度に於て蒸餾し、蒸餾し初めてより 1 時間の後蒸餾を中止し、第 1 ペリゴー管の内溶液を受器中に合し、善く洗滌し、メチールオレンジ又はブロームフェノールブラウを標示薬として滴定し、之より豫め測定せる使用過酸化水素液 20ccm の消費する 10 分定規ナトロン液量を控除し、之れより檢體 1kg 又は 1L 中の亞硫酸(SO_2)量を算出す。(10 分定規ナトロン液 1ccm は亞硫酸 3.2mg に相當す)。

第 2 ペリゴー管は受器竝に第 1 ペリゴー管にて捕捉し得ざりし亞硫酸の逸出を検知する装置なるも、多數の實驗の結果斯の如き必要は殆ど認めざりき、又ウ、リアムス氏原法に於けるが如く蒸餾を止むる直前に冷却器中の水流を止め、亞硫酸の餾取を完

全ならしむるが如きは、實驗上殆ど其必要無きものゝ如し。

(二) ウィリアムス氏の改良法とヨード法との比較試験

次に諸種檢體に就きて前記改良法を試み、更に 10 分定規ナトロン滴液を以て滴定したる餾液を蒸發濃縮し、鹽酸酸性となしクロールバリウム溶液を滴加して硫酸バリウムを沈降せしめて定量し、別に過酸化水素水に含有せらるゝ硫酸を定量して得たる數値を減し茲に得たる重量法の成績を滴定に依りて得たるものと比較せり、尙ほ同一檢體に就きヨード液に依る蒸餾滴定法及び滴定液重量法を併施し、以て彼我對照に資せり。

第 39 表

檢體の種類	檢 體 1kg 中 亞 硫 酸 (SO ₂) の mg 量				
	過 酸 化 水 素 法		ヨ	ド 法	
	滴 定 法	重 量 法	蒸 餾 滴 定 法	滴 定 液 重 量 法	重 量 法
水 餾	51.6	52.8	51.5	—	51.5
”	51.6	54.3	—	—	—
赤 砂 糖	83.2	—	84.0	82.0	82.7
”	83.2	—	—	—	81.6
白 葡 萄 酒	173	163	—	—	—
”	179	163	—	—	—
精 製 糖 蜜	347	374	340	343	—
”	343	374	—	—	—
”	343	388	—	—	—
乾 杏	300	306	314	315	—
”	307	290	—	—	—
”	391	393	405	401	404
”	371	376	—	—	—

(ホ) 結 論

上表に見るが如く、過酸化水素法に於ける滴定數値は略々ヨード法の夫れと一致し、重量法も亦略類似すれども、精製糖蜜にありては、重量法によりて得たる數値は滴定法に依りて得たるものに比し、稍高き傾向を示せり。概して過酸化水素酸化法は滴定法の正確なるに比し其重量法は稍々劣れるやの感あり、且つ過酸化水素液中の硫酸含量は必ずしも豫め滴定による 10 分定規ナトロン液の消費量より算出せる硫酸バリウムの計算量に一致することなく、同一種類のものにもありても其容器の異なるに従ひて検出する硫酸バリウムの含量多少異り、各試験實施に先立ちて毎回之れが定量を行ふは煩

難に堪えざるべく、且つ實驗上誤謬に陥り易きが故に過酸化水素滴定液を更に重量法に依りて定量する方法は到底實用に堪えざるべし。

以上の如くヨードを以てする蒸餾滴定法と、過酸化水素による容量分析法は、其正確度に於て殆ど優劣なく、兩者共に良好なる試験法と稱し得べし。殊に過酸化水素法は檢體中の揮發性還元物質によりて影響を受くること極めて少なく、且つ硫化物及び揮發性硫黄含有々機物質存在に於ても、過酸化水素は之を硫酸に變化することなきを以て好都合なり。

總 括

以上各章に於て得たる實驗成績に基き總括すること次の如し。

1. 先づ亞硫酸の定性的豫備試験法に就きて考究したるに、從來最も廣く應用せらるゝ硫化水素化生法及ヨード酸カリウム澱粉紙法は、共に餘りに鋭敏に過ぎ、微量の亞硫酸によりては反應せず一定の限界量以上に於て始めて檢出し得べき試験法としては適合せず、爾他の諸法も亦種々の點より用に堪えず、要するに定性的鑑識法によりて豫備試験を行ふを得ざるを認めたり。

2. 定量的試験法に於てはヨードを以て酸化する方法中重量法、蒸餾滴定法、滴定液重量法及び直接滴定法を比較研究したるに、蒸餾滴定法最も卓越せるを認め、之が實施上須要なる條件につき精査し、以て優良と認むべき新定量法を案出せり。

3. ウィリアムス氏の過酸化水素應用による蒸餾滴定法を追試して之が改良試験法を考案し、次で之を前記ヨード法と比較精査し、以て兩者共に實用上價值ある良好の定量法なることを確定せり。

引 用 文 獻

- (1) B. Haas, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 154, 1852.
- (2) K. K. Järvinen, Ztschr. f. Lebensm. 40, 283, 1925.
- (3) H. Schmidt, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt. 21, 233, 1904.
- (4) V. Froboese, Arb. a. d. Reichsgesundheitsamt. 52, 657, 1920.
- (5) G. W. Monier-Williams. Brit. Food. J. 20, 51, 1927.
- (6) Th. Schumacher u. U. Feder, Ztschr. f. Nahr.-u. Genussm. 10, 642, 1905.
- (7) A. Beytien. u. P. Bohrisch, Ztschr. f. Nahr.-u. Genussm. 5, 401, 1902.

昭和三年五月

果汁及果實シロップ中安息香酸の定量法 研究成績報告

技 師 衣 笠 豊
技 手 小 毛 利 三
技 生 丹 野 政 治

安息香酸及其ナトリウム鹽は飲食物防腐の爲め最も屢々使用せらるるものの一なるも、從來米國を除きては世界各國共に各法規を設け之が使用を嚴禁せり。米國に於ては1908年安息香酸ナトリウムの人體に及ぼす影響に對し、ロング、ヘーター及チャッペンデン⁽¹⁾の3博士夫々主任となり、半ヶ年に亘りて、多數の人體に就き詳細なる試験の結果、(1)安息香酸ナトリウムは日々0.5g以下の少量を食料と共に體内に攝取するも有害作用を呈せず、健康上何等の支障を認めず。(2)日々4gに至る多量の安息香酸ソーダを食料と共に服用せしむるも、一般健康上特に有害の影響を認めず、又試験期間中毒物的作用を呈せしことなかりき。(3)安息香酸を少量又は多量飲食物中に混和するも、之が爲當該飲食物の品質又は營養價値を損傷するものと認むる能はざりき。此の如きを以つて米國に於ては一般に安息香酸ソーダの普通使用量を認めたり。但し之を使用したる場合には其飲食物の容器に、安息香酸含有の旨を明記すべきを規定せり。而して夫の世界大戰の結果歐洲諸國に於ける食糧政策も劃期的變動を來たし、防腐劑に對し最も嚴格なる禁止主義を取れる獨逸を始め、各國共に食品の製造行程上又は貯藏上必要とする最少量を限度として安息香酸又は其ナトリウム鹽の使用許可制を採用するに至れり。即ち英、米、獨逸國に於ける果汁及果實シロップ類中安息香酸の認容量(mg/kg)を示せば次の如し。

英 國	荷 葡 汁	2000
”	其他の果汁	600
獨 逸		1000
米 國		1000

本邦に於ても世界の太勢に順應し、從來の防腐劑嚴禁主義を改め、果實汁類等の如き

特種の飲食物に對して、一定量の安息香酸又は其ナトリウム鹽の使用を許可せんとする場合には、當然安息香酸定量法制定の必要を來すを以て、其の試験法に就き研究したるに次の成績を得たり、依て之を報告す。

飲食物中安息香酸及其鹽類の試験に關する從來の文獻を按ずるに、其の定量法は次の階梯に分たるるものの如し。即ち (1)飲食物中より安息香酸の抽出、(2)粗製安息香酸の精製、(3)精製安息香酸の測定、是なり。

前記安息香酸の抽出に對して從來最も廣く用ひらるるものは、檢體の水性液を鑛酸々性に於て、エーテル又はエーテル及石油エーテルの混液を以て、振盪轉溶せしむるにあり。而して檢體中多量の蛋白質類を含有するときは、振盪に際しエムルジョンを生じ易く、爲めに定量的抽出を遂行し得ざる場合あり。故に各檢體の種類に従ひ豫め適當の方法を施し、是等妨害物質を除却するを要す。殊に固形の檢體にありては、豫め其の水性液を調製せざるべからず。又轉溶劑としてエーテルを使用する場合、之を幾何量使用し幾回振盪するときは、以て安息香酸を水性液中より定量的に浸出し得べきかに関しては、最近に於けるグロスフェルド氏⁽²⁾の研究成績、最も參考となすに足るべし、即ち次の如し。

水 量(ccm)	エーテル量(ccm)	安 息 香 酸	
		水 中	エーテル中
10)	100	1.23%	98.77%
100	50	2.44%	97.56%
100	20	5.88%	94.12%

故にエーテルにて浸出する場合には、數回エーテルを取換へ、反復振盪操作するを要すべし。グロスフェルド氏は振盪劑としてベンツォールを推奨し、米國協定法に於てはクロロフォルムを使用す。

肉類等固形の檢體に在りては、前記の如く之を水性液となして有機溶劑を以て振盪すること困難なるを以て、レーマン氏⁽³⁾竝にクルューゲル氏⁽⁴⁾等は鑛酸々性に於て水蒸氣蒸餾を行ひて抽出する方法を採用せり。然れども該法は長時間を要し且つフィッシャー及グルーネルト兩氏⁽⁵⁾の試験によれば、餾液 3L を得る迄蒸餾を持續するも、尙ほ其の83%を抽出し得るに過ぎずとせらる。依つてネツツェル氏⁽⁶⁾は水蒸氣に代ふるに石油を使用して良果を收めたりと云ふ。本法の實施に關しては後に詳述すべし。然るに最近ウィリアムス氏⁽⁷⁾は果實及植物性製品に對し、特種の水蒸氣蒸餾法を行ひ好成績

を擧げ得たりと云ふ。

前記振盪法又は水蒸氣蒸餾法等によりて、檢體より分離せる安息香酸中には、種々の不純物を夾雜するを以て、之を除却するを要す。而して之が精製に對して最も廣く用ひらるるものは、過マンガン酸カリウムにして、サリチル酸及乳酸の如きは之によつて分解せらる。然れども桂皮酸共存の場合には、安息香酸に變移するを以て注意を要すべし。斯く過マンガン酸にて精製を施したるものも亦、未だ純粹とは稱し難き場合多きを以て、全く精確を期するには、更に之を昇華精製するに若かず。

最後に安息香酸を測定するには、其昇華物を直接秤定すると共に、之を酒精等に溶解しアルカリの定規液を以て滴定し、斯くして兩者對照して其の量を決定するを以て、最も正確となすべく、或は昇華法を省略し直ちにアルカリ液にて滴定する方法あるも、其の正確度前者に及ばざるは勿論なりとす。

次にデョーンズ氏⁽⁵⁾はモール氏反應を應用して、比色定量法を行ひ良果を得たりと云ふ。即ち標準ロダン鐵溶液を用ひ比色測定するにあり。グロスフェルド氏⁽⁶⁾も亦飲食物中少量の安息香酸の定量に對し、前記の比色法を應用せんことを推奨せり。

本邦に於ても歐米諸國に倣ひ、果汁及果實蜜類に對し 1kg に就き 600mg 程度の安息香酸の使用を許容せんとするときは、前記比色法は却つて不適當と認めたるを以て之を省略し、主として米國協定法⁽⁹⁾、ネッツェル氏⁽⁶⁾石油蒸餾法及ウィリアムス氏⁽⁷⁾水蒸氣蒸餾法を比較研究し、各其の長を取り短を棄て、以て一つの改良試験法を案出せり。以下其成績を詳述すべし。

1. 米國協定法

米國協定法は檢體の水性液を作り、食鹽を加へて飽和せしめ、ナトロン滴液又は石灰乳を以て微弱アルカリ性となし、析出する蛋白質類等を除却したる後、酸性に於て安息香酸をクロロフォルムに轉溶せしめ、次に之をアルカリ定規液にて滴定するにあり。小官等は之を次の如く實施し試験せり。

檢體100gを内容 200ccm のメスコルベンに取り、10%ナトロン滴液を以て弱アルカリ性となし、食鹽の細末を加へて飽和せしめ、次に飽和食鹽溶液を加へて 200ccm となし、時々振盪しつつ 2 時間以上放置したる後(1 夜間放置すれば最も良果を得べし)、乾

燥濾紙を用ひて之を濾過し、濾液 100ccm (原檢體 50g に相當す) を分液漏斗に取り、稀鹽酸(1+3)を以て中和し更に同鹽酸 5ccm を追加したる後、クロロフォルム 70, 50, 40. 及 30ccm を以て4回注意して振盪浸出すべし。振盪に際してはエムルジョンを生ぜざる様注意すべし。クロロフォルム振盪液は之をエルレンマイエル硝子壺に容れ、分液漏斗は 5-10ccm のクロロフォルムを以て3回洗滌し、洗液を硝子壺に加へ重湯煎上に低温に於てクロロフォルムを蒸餾し、殘留液約 3ccm になるに至らば硝子壺を重湯煎上より去り、温に乗じて乾燥空気を送り蒸發乾涸したる後、一夜間硫酸除濕器内にて乾燥し、殘渣を95%の中性アルコール 30-50ccm に溶解し、4分1容の水を加へフェノールフタレンを標示薬となし、20 分定規ナトロン液を以て滴定すべし。本定規液 1ccm は安息香酸 6.1mg (安息香酸ナトリウム 7.2mg) に相當す。

前記米國協定法は蒸餾を行はず、浸出液を蒸發し直接滴定するにあるを以て、極めて簡易なるが如しと雖も、他の酸性物質を伴ひ常に高き數値を與へ、且つクロロフォルム振盪に際しエムルジョンを生じ易く、比較的長時間を要するを以て良法とは認め難し。

2. ネッツェル氏石油蒸餾法

本法は前述の如くネッツェル氏の考案に係る新定量法にして、水蒸氣の代りに石油と共に蒸餾して安息香酸を抽出するにあり。而して肉類及卵類の如きは直接石油と共に蒸餾するにあるも、果汁の如き糖類含有のものに在りては、一旦酸性に於てエーテルと共に振盪して安息香酸を之に轉溶せしめたる後石油蒸餾を施すにあり。小官等の行へる實施法次の如し。

檢體 50g (果實シロップに在りては水を加へて約 2 倍に稀釋すべし) を分液漏斗に取り、10%硫酸を以て酸性となし、4回各エーテル 50ccm を加へて善く振盪し、エーテル振盪液を合し之を内容約 500ccm の圓底硝子壺に移し、10%ナトロン滴液約 0.5ccm を加へ低温に於てエーテル分を蒸餾し、殘留物に 25%の燐酸 10ccm 及細粒狀の輕石約 0.5g を加へ、次に精製石油 (成るべく純良の石油を蒸餾し 150-215° に於て餾出する部分を集め濃硫酸と共に數回振盪精製し、濾過し更に 10%ナトロン滴液を以て同様に處置したるもの) 120ccm を加へ、之に 2 孔を有する栓を施し、其の 1 孔に寒暖計、他の 1 孔に壺頭に終る硝子管を挿入し、寒暖計の球部を硝子管の下端と同高ならしめ、

硝子管に短かさリービヒ冷却器を連結し、蒸餾壺をバボー氏皿上に置き、注意して加熱しメスチリンデル中に蒸餾し、水分全く餾出したる後火力を強め、25-30 分間に於て約 195 迄の温に於て餾出する石油液約 90ccm を得るに至り、蒸餾液を潤大なる分液漏斗に移し、適量量の石灰水を加へて振盪すべし。此の際水溶液は明らかにアルカリ性を呈せざる可らず（茲に要する石灰水は通例 150ccm 以内にて足るべし）。若し乳濁状を呈するときは石油層の約半量に相當する石油エーテルを加へて處置すべし。茲に於て分離せる水溶液を水を以つて濡ぼせる濾紙を用ひて圓底硝子壺中に濾入し、石油層は 2 回各 10ccm の石灰水を以て同様に處置し、之を硝子壺に加へ輕石 0.5g を添加し、煮沸蒸發して約 150ccm となるに至り之を約 40° に冷却し、5% 過マンガン酸カリウム溶液を滴加し、數分間微紅色を持続するに至らしめ、次に亞硫酸ナトリウムを以つて之を脱色し、必要の場合には石灰水を以て再び弱アルカリ性となし、生成せる沈渣を濾過し善く洗滌すべし。茲に得たる濾液は無色澄明ならざるべからず、若し著色せるときは過酸化水素水數滴を加へ煮沸し濾過すべし。斯くして得たる冷却せる溶液を分液漏斗に入れ、10% 硫酸を以て酸性となし、4 回各エーテル 50ccm を以て振盪しエーテル振盪液を合し、水各 5ccm を以て 3 回洗滌し、次に無水硫酸ナトリウム適當量を加へ、時々振盪しつつ半時間乾燥したる後之をエルレンマイエル硝子壺中に濾入し、重湯煎上に 45° 以下の溫度に於てエーテル分を蒸餾し、残留液約 2ccm となるに至り之を重湯煎上より去り、温に乘じ乾燥空氣を送入してエーテル分を揮散せしめ、硝子壺を除濕器内に於て 2 時間乾燥したる後、残渣を少量のエーテル及アルコール同容混液（フェノールタレインに對し中性なるを要す）に溶解し、フェノールフタレイン溶液 1-2 滴を加へ、20 分定規ナトロン液を以て滴定すべし。尙ほ前記エーテル残留液を試験管に移し次項に於ける方法に従ひ昇華滴定を行ふときは一層精確なる結果を得べし。

前記ネツェル氏法は水蒸氣蒸餾に於ける缺點を補はんが爲め石油を用ひて安息香酸を其昇華溫度以上に於て石油と共に蒸餾し、以て檢體中に於ける安息香酸を全部餾出せしめんことを期するものの如きも、同氏の使用せし如き良質の石油を得ざりしを以て、規定の蒸餾液を餾取し能はざりしに依り甚だ低き結果を得たり。従つて本法の良否は今俄かに明言し難し。

3. ウィリアムス氏水蒸氣蒸餾法

本法は英國ウィリアムス^の氏が果實及植物性製品中の安息香酸の定量に對し特に考案せる新法にして、小官等は之を次の如く實施せり。

檢體 50g をペーヘルグラス中に秤取し、之を内容 500ccm の圓底硝子壺に移し、ペーヘルグラスは全量 500ccm の水を以て 3 回洗滌し、洗液を硝子壺に加へ壺には食鹽 40g 及 25% 磷酸 10ccm を加へ、2 孔を有する栓を施し、其 1 孔には上端鈍角に曲り下端稍細く展引せる硝子管を挿入して殆ど壺底に達せしめ、他の 1 孔には球附蒸餾管を挿入し、之をリービヒ冷却器に連結せしめ、受器には 500ccm の處に劃線を有する内容約 800ccm の硝子壺を用ひ、豫め之に 5% ナトロン滴液 2-5ccm を容れて水蒸氣蒸餾を行ひ（餾液はアルカリ性なるを要す）、壺内の液増減せざる様注意して約 1 時間半に於て餾液 500ccm を得るに至り蒸餾を止め、餾液を瓷皿に移し、冷却器及受器は 0.5% ナトロン滴液 25ccm を用ひて洗滌し、洗液を瓷皿に加へ沸騰重湯煎上に蒸發（溶液はアルカリ性なるを要す）して 10-30ccm となし、40-50° となるに至り 5% 過マンガン酸カリウム溶液を滴下し、數分間微紅色を持続するに至らしめ、冷後亞硫酸ナトリウム飽和溶液を加へて脱色し、稀硫酸を以つて酸性となすべし。茲に得たる溶液は無色透明ならざる可からず。若し着色せるときは少量の亞硫酸ナトリウム溶液を加へて脱色せしめたる後、毎回 50ccm のエーテルを以て 4 回反復振盪し、各エーテル振盪液を内容約 300ccm の分液漏斗に容れ、各 5ccm の水を以て 3 回洗滌し、無水硫酸ナトリウム適量を加へ、時々振盪しつつ半時間乾燥したる後、乾燥濾紙を用ひてエルレンマイエル硝子壺中に濾入し、分液漏斗及濾紙は少量の無水エーテルを以つて洗ひ洗液を硝子壺に加へ、重湯煎上に 45° 以下の温に於てエーテル分を蒸餾し、殘留液約 3ccm となるに至り壺を重湯煎上より去り、エーテル液を内徑 1.5-1.8cm 高さ 15-16cm の試験管に移し、硝子壺は極めて少量の無水エーテルを以て數回洗滌し、洗液を試験管に加へ、30-35° の温湯中に於て乾燥空氣を送入して徐々に蒸發せしめたる後、精製海砂 2g を加へ、次に試験管の下端より約 5cm の部位に 1 片の濾紙を水平に裝し、之を直徑 3.5cm 高さ 7cm の秤量壺に 4cm の高さ迄流動パラフィンを容れたる昇華浴中に致す。即ち浴は 2 孔を有する石棉板を以て覆蓋し、其 1 孔に寒暖計、他の 1 孔に該試験

管を挿入し、其下端より 4cm の處迄浴中に没入せしめ、昇華浴を砂浴上にて 180—190° に於て約 1 時間熱して安息香酸を昇華せしめたる後、注意して昇華物の附着せる處より約 1cm の下方に鏽傷を附し、熾灼せる硝子棒を以て試験管を切斷し、硫酸除濕器内に 1 時間放置したる後之を秤量し、次に昇華物を中性のエーテルアルコール同容量混液を以て小エルレンマイエル硝子壺中に溶入し、試験管は少量のエーテル、アルコール混液を以て洗滌し、洗液を硝子壺に加へ、試験管を乾燥し除濕器内に放冷し秤量す。前後秤量の差は安息香酸の量なり。次に前記エーテル、アルコール溶液に就き、フェノールフタレインを標示薬となし、20分定規ナトロン液を以て滴定すべし。

ウィリアムス氏は前記カメレオン溶液にて酸化したる後、得たる硫酸々性無色清澄の溶液を 100ccm の共栓割度硝子圓筒に移し、瓷皿を善く洗滌し（溶液の全容量 60—80ccm なるべし）、食鹽を溶液 100ccm に對し 33g の割合に加へて飽和せしめ、次に 4 回各エーテル及石油エーテル（30—40° の沸點を有するもの）同容混液 15ccm を加へ栓を施し、注意して圓筒を反復轉回浸出し、毎回得たるエーテル浸出液を内徑 1.5—1.8cm、高さ 15—16cm の試験管に移し、クロールカルチウム管を附し、之を 30—33° の温湯中に没し、乾燥空氣を通し徐々に蒸發乾涸せしめたる後精製珪砂約 2g を加へ、該珪砂層の上部約 4 分の 3 インチの位置に濾紙を垂平に挿入し、管に寛く栓を施し、次に管の下端より 4cm 迄空氣浴中に垂直に挿入し、管と空氣浴の金屬板の接觸部は石綿紙を用ひて緊密ならしめ、約 160° に於て 1 時間乃至 1 時間半熱して昇華を施せり。

小官等は初めウィリアムス氏の原法に従ひ試験したるも不便尠からざりしを以て、之を前記の如く改變して施行せり。

前記ウィリアムス氏法は餾液の捕集量 500ccm にては安息香酸の餾出未だ不充分なるものの如く、常に低き價を與へ且つ過マンガン酸カリウムを以て酸化後、多量の亞硫酸ソーダ及硫酸を使用する爲、エーテル液の水洗甚だ困難にして、之を中性となすには多量の水を要し、従つて安息香酸損失の虞あり。又水洗不充分なるときは昇華に際し濾紙を炭化し、管壁に硫酸附着し、昇華物を不純ならしむるを以て、試験成績甚だ不同なるを免れざりき。

4. 改良定量法の研究

以上3定量法は共に一長一短ありて未だ満足すべき良法と認め難きを以て、之が改良法の案出に努力し稍々其目的を達するを得たり。即ち次の如し。

(a) 振盪及水蒸氣蒸餾連合法

先づエーテル振盪法と水蒸氣蒸餾法を結合せる方法を試みたり。其實施法次の如し。
 檢體 50g を内容約 250ccm の分液漏斗に取り、水50—100ccm 及 10% 硫酸 10ccm を加へ、4 回各エーテル 50ccm を以て振盪し、エーテル振盪液を内容 500ccm の圓底硝子壺に容れ、ナトロン滴液適量を加へてアルカリ性となし、低温に於てエーテル分を餾去し、殘留物に水 50ccm 及食鹽 30g を加へ、25% 磷酸を以て中和したる後更に同磷酸 10ccm を追加し、前記ウイリアムス氏法に従ひ水蒸氣蒸餾を行ひ、餾液をアルカリ性に於て蒸發濃縮し、カメレオン溶液にて酸化し、重亞硫酸ナトリウムを以て脱色し、必要の場合にはナトロン滴液を追加してアルカリ性となし、生成せる沈澱を濾過し、茲に得たる無色澄明の濾液を以て、前記ウイリアムス氏法に於て施行せる方法に従ひ、硫酸々性に於て安息香酸をエーテルに轉溶せしめ、エーテル液を無水硫酸ナトリウムにて乾燥したる後エーテルを餾去し、殘留物を試験管内にて昇華せしめ、斯くして得たる安息香酸を秤定し、次に其エーテル、アルコール溶液をアルカリ液にて滴定す。

前記の方法に準據して宮崎葡萄酒 1kg に對し 600mg の割合に安息香酸を混加せるものに就き試験せしに其の成績次の如し。

滴定法(昇華物をエーテル、アルコール同容混液に溶解し滴定す)……………494.1mg

重量法(試験管内に昇華せるものを秤量す)……………520.0mg

即ち滴定法に於ては混加安息香酸の 82.35%、重量法にては 86.7% を檢出せるに過ぎず。而して本試験操作中後半に於てエーテル振盪液を合し之を 5ccm 宛の水を以て洗滌する際、エーテル溶液中の亞硫酸臭は容易に脱却するを得ず、爲めに洗液は絶えずコンゴロート紙に酸性を呈し、最後の昇華に際し試験管の底部に炭化を來たせり。

次にカメレオンにて酸化後、生成せる 2 酸化マンガンを濾別することなく、重亞硫酸ナトリウム及稀硫酸の添加によりて溶解せしめて試験したるに、前上に於けると同様に昇華に際し著しく炭化せり。是れ既にウイリアムス氏法に於て述べし所と一致せり。依て重亞硫酸ナトリウムの使用を避け、カメレオンにて酸化したる後、微紅色に

着色せる濾液に過酸化水素水を滴下し、暫時煮沸して脱色せしめたるものを硫酸酸性となし、エーテルにて振盪せるに昇華の際以前に比し炭化甚だ少きを認めたり。

(b) 振盪昇華法

檢體 50g を分液漏斗に取り、水 50-100ccm を以て之を洗入し、10%硫酸 10ccm を加へ、4 回各エーテル 50ccm を加へ注意して振盪し、エーテル振盪液を合し之を別の分液漏斗に容れ、3 回各 2.5% ナトロン滴液 10ccm を加へて振盪し、アルカリ性水溶液を瓷皿に移し、之を重湯煎上に温めてエーテル分を驅逐し、約 40° に於て 5% 過マンガン酸カリウム溶液を滴下し、以下ネツェル氏法の後半に於ける方法に準じ操作して得たる安息香酸のエーテル液を蒸餾し、残留物を試験管に移し、ウリアムス氏法に於て記載せる如く操作して昇華せしめ、昇華物を秤定し更に滴定す。

葡萄スカッシを檢體とし、其 1kg 中 600mg の割合に安息香酸を混加せるものに就き本法を試験したるに其の成績次の如し。

	檢出安息香酸の量(mg/kg)	添加量に對する檢出量の割合
重量法	567.3	94.5%
滴定法	566.8	94.4%

本法は前上混合法に比し稍優れるが如しと雖も尙ほ昇華に際し幾分炭化作用を來すを免れざりき。

(c) 振盪昇華改良法(果汁及果實シロップ中安息香酸定量法私案)

檢體 100g をベッヘルグラスに取り、食鹽の細末を加へて飽和(シロップ及スカッシの如き濃稠なるものは約 16g、又葡萄液等の如き果汁は約 30g を要す)せしめ、石灰乳(又は 10% ナトロン滴液)を以てアルカリ性となし(ラクムス紙にて檢す)、之を内容 200ccm のメスコルベンに移し、ベッヘルグラスは飽和食鹽溶液を以て洗滌し洗液をメスコルベンに加へ、次に飽和食鹽溶液を以て全量を 200ccm となし、時々振盪しつつ 2 時間以上放置し(檢體の製法及其種類によりて短時間にて足るものあるも、果汁の如きは 1 夜間放置するを可とす)、溶液澄明となるに至り乾燥濾紙を用ひて濾過し、濾液 100ccm (檢體 50g に相當す)を分液漏斗に容れ、ナトロン滴液を用ひてアルカリ性となしたる場合には、アルカリ性の濾液を 1 回適量のエーテルにて振盪し之を分別したる後、水性液を稀鹽酸(1+3)を以て中和し、更に同鹽酸 5ccm を追加し、次に注意して

エーテル及石油エーテル(沸騰點 60° 以下のもの)同容量混液 80, 70, 70 及 60ccm (濾液 100ccm に對しエーテル, 石油エーテル混液 80ccm 以上を使用するときはエムルジョンを生ぜず)を以て4回振盪し, エーテル振盪液を合し, 三回各水 5ccm を以て振盪洗滌したる後, 無水硫酸ナトリウム適量を加へ, 時々振盪しつつ半時間乾燥し, 次に乾燥濾紙を用ひて之をエルレンマイエル硝子壺に濾入し, 少量の無水エーテルを以て分液漏斗及濾紙を善く洗滌し, 重湯煎上にて 60° 以下の温に於て蒸餾し, 残留液約 3ccm となるに至り之を重湯煎上より去り, 温に乘じ乾燥空氣を送入してエーテル分を揮散せしめ, 残留物を再び少量の無水エーテルに溶解し, 之を内徑 1.5-1.8cm 高さ 15-16cm の試験管に移し, 少量の無水エーテルを以て硝子壺を善く洗滌し, 管を $30-35^{\circ}$ の温湯中に挿入し, クロールカルチウム管を通過せしめたる乾燥空氣を送入して徐々に蒸發乾涸せしめたる後, 精製硅砂約 2g を加へ, 少量の無水エーテルを以て管壁を洗ひ, 前の如くしてエーテルを揮散せしめ, 次に管の下端より約 5cm の部位に1片の濾紙を水平に裝し, 直徑 3.5cm 高さ 7cm を有する秤量壺に流動パラフィン¹を 4cm の高さまで満たし, 2孔を有する石綿板を以て覆蓋し, 其の1孔に寒暖計, 他の1孔に前上の試験管を挿入し, 其下端より 4cm の處までパラフィン¹中に没入せしめ, $180-190^{\circ}$ に於て約1時間熱して昇華せしめたる後, 注意して昇華物の附著せる處より約 1cm の下方に鈍傷を附し, 熾灼したる硝子棒を以て試験管を切斷し, 硫酸除濕器内に容れ, 1時間乾燥の後秤量し, 次に昇華物をエーテルに溶解し, 之を小エルレンマイエル硝子壺に容れ, 管をエーテルを以て善く洗滌し, 之を水蒸氣乾燥箱内に乾燥し, 除濕器内に放冷して再び秤量すべし. 前後秤量の差は安息香酸の量なり. 次に前記エーテル溶液に同容量のアルコール(エーテル及アルコールはフェノールフタレインに對し中性なるを要す)を加へ, フェノールフタレインを標示薬となし, 20分定規ナトロン液を以て滴定すべし.

以上の如く本法は米國協定法に少しく變更を加へて安息香酸を浸出し, 更に昇華滴定法を行ふの法にして, 稍々低き價を與へ全く精確なりとは稱し難きも, 爾他の諸法に比し稍良法なりと信ず. 即ち本法に従ひ 1kg 中 600mg の安息香酸を含有する檢體 50g (安息香酸 30mg) に就き施行したる成績は 28mg 以上にして 2mg 以内の差なり. ネットセル氏の報告せる石油蒸餾法に於て, 昇華を行はざるも 1mg 内外の差あり, 更に

昇華を行ふときは其差は一層大なるべし。故に本法に於ける 2mg 以内の差も亦他に良法なき限り蓋し止むを得ざる所なるべし。

今上記諸法に従ひ検體 1kg 中 600mg の安息香酸を添加せる果實及果實シロップ等に就き施行したる試験成績を、一括して表示すれば次の如し。表中レモンカップは米國製品にして安息香酸を含有せり。

試 験 法	検 體 の 種 類	検出せる安息香酸量 (mg/kg)				備 考
		重 量 法		滴 定 法		
		検出量	検出量の混加 量に対する%	検出量	検出量の混加 量に対する%	
米國協定法	オレンヂスカッシ	—	—	634.0	105.67	
”	”	—	—	634.0	105.67	
”	”	—	—	634.0	105.67	
石油蒸餾法	オレンヂシロップ	—	—	427.0	71.17	
”	”	—	—	463.0	77.17	
”	”	—	—	427.0	71.17	
”	”	560.0	93.33	561.2	93.53	
”	”	562.4	93.73	—	—	
水蒸氣蒸餾法	葡 萄 液	532.0	88.67	—	—	試験管中に挿入せる濾紙炭 化せり
”	”	520.0	86.66	—	—	”
”	”	546.0	91.00	—	—	”
振盪昇華改良法	葡 萄 液	562.4	93.73	—	—	
”	”	560.0	93.33	—	—	
”	”	568.0	94.67	—	—	
”	”	580.0	96.67	—	—	優良硬質試験管使用
”	”	584.0	97.33	—	—	”
”	米國製 葡 萄 液	560.0	93.33	—	—	優良硬質試験管使用
”	”	584.0	97.33	—	—	”
”	”	576.0	96.00	—	—	”
”	”	—	—	585.6	97.60	
”	オレンヂシロップ	560.0	93.33	561.2	93.53	
”	”	580.0	96.67	—	—	優良硬質試験管使用
”	イチゴシロップ	560.0	93.33	—	—	
”	林 檜 汁	584.0	97.33	—	—	優良硬質試験管使用
”	米國製レモンカップ Lemoncup	572.0	95.33	573.4	95.57	”
”	”	592.0	98.67	—	—	”
”	”	588.0	98.00	587.5	97.91	”
”	”	580.0	96.67	—	—	”

(d) 安息香酸昇華に対する注意事項

安息香酸を昇華せしむるに際し、普通の試験管即ち軟質硝子製のものを使用すると

きは、管内曇り、パラフィン中に没入せる部分の管壁、管底等に、白き線状物或は班點を生じ、線状物は殊に空氣とパラフィンとの接界部に於て著し。而して此等の曇り、線状物及班點等は決して不純物によりて生ぜるものにあらずして、安息香酸の一部高熱に際し、硝子のアルカリと結合して鹽を形成せしに因るものなり。従つて之を 180—190° に於て長時間加熱するも昇華せず。故に安息香酸の昇華には新しき良質の試験管を使用せざるべからず。前記の如き附著物を生ぜる試験管を切斷し、秤定或は滴定せば、時に甚だ低き價を招致することあるべし。尙ほ良質（硬質硝子製）の試験管と雖も、使用前鑛酸を以て處置すべきなり。

軟質硝子製試験管は如何にせばアルカリの析出を防止し得べきやに就き、種々なる含量の鹽酸、硫酸を用ひ沸騰重湯煎中に加熱して試験したるに、10%及15%鹽酸並に10%、20%、25%、30%、50%及80%硫酸を用ひて30分乃至2時間加熱したるも其効果なきか或は極めて少なかりき。又濃硫酸を以て30分間加熱したるも大差なかりき。次に之を濃硫酸と共に180—190°の高温に於て1時間熱したるものは、前者に比し附著物甚だ僅少にして、同温度にて2時間加熱せるものは一層良好にして使用に堪へざる程にあらず。故に普通試験管を用ふる場合には、之を初め稀鹽酸を以て善く洗ひたる後水洗乾燥し、次に其3分2容迄硫酸を満たし、硫酸の温度180—190°（パラフィン浴を用ふるときは硫酸の温度は浴の温度より約20°—30°低きを以て注意すべし）にて1時間以上熱し、冷後水洗し（石鹼其他アルカリ性物質を使用すべからず）乾燥して使用すべし。

硫酸處置を経たる硬質試験管の昇華成績は極めて良好にして、何等の附著物を生ずることなく美麗に昇華せり。即ち30mgの安息香酸を昇華せしめて30mgの昇華物を得たり。而して軟質試験管を單に稀鹽酸にて洗ひたるものは等しく30mgの使用量に於て昇華物との差3mgを超へたることあり。然るに前記の如く鹽酸及濃硫酸を處置せるものは少しく班點を生ぜしと雖も其差僅かに0.3mg以内なりき。

引 用 文 獻

- 1), U. S. Depart. of Agriculture, Report No. 88, 1909.
- 2), J. Grossfeld, Zeitschr. f. Lebensm. 1927, 63, 467.
- 3), K. B. Lehmann, Chem. Ztg. 1908, 32, 949.
- 4), A. Krüger, Zeitschr. f. Nahr. u. Genussm. 1913, 26, 12.
- 5), K. Fischer u. O. Gruenert, 1909, 17, 276.
- 6), O. Noetzel, Zeitschr. f. Lebensm. 1927, 53, 383.
- 7), G. W. Monier-Williams, Brit. Food. J. 1927, 29, 21.
- 8), A. J. Jones, Pharm. Journ. Bd. 115, S. 115.

昭和三年五月

果實汁に對する安息香酸の防腐效力 試験成績報告

技 師 衣 笠 豊
技 手 服 部 安 藏

本年6月15日内務省令第23號を以て、天然果實汁及び天然果實蜜類中に安息香酸又は安息香酸ナトリウムを防腐劑として使用することを許可せられたるを以て、之れが果汁に對する防腐效力を試験することの徒爾ならざるべきを思考し、之に就き試験を施行したるに次の成績を得たり依て茲に之を報告す。

試 験 方 法

各種の果實を搗碎、壓搾、濾過し其濾液100ccmを各エルレンマイエルコルペン中に取り、之に種々の割合に安息香酸ナトリウムを添加し、振盪溶解せしめ紙帽を以て覆ひ、攝氏30度に保ち常に水分を蒸發せしめ適度の濕度を有する孵卵器中に入れ時時之を観察せり。

一般に新鮮なる果汁にありては、其上液透明なるも、醱酵作用を営みたるものは之を軽く搖盪するに盛んに炭酸の氣泡を發生し、數日にして醱酵作用止み上液稍濁濁し著るしく淡色となるか又は全く透明となりて器底に沈澱物を生ず、又醱酵作用を營むことなく液面に微様聚落を發生し、數日にして液面を覆ふに到るもの或は醱酵作用と微の發生とを同時に營むもの等あり、余等は之等の現象に従ひ醱酵又は腐敗の程度を観察し、之に藥物を添加し之等の現象を呈するや否やによりて其防腐效力有無の判定に資せり。

試 験 成 績

上記の方法に従ひ試験したる成績次の如し。

1. 莓 果 汁

日 数	檢體 1 kg 中 に 添 加 せ る 安 息 香 酸 の mg 量						對 照
	1000	800	600	400	300	200	
1	異狀なし	異狀なし	異狀なし	異狀なし	異狀なし	異狀なし	異狀なし 盛んに炭酸醱酵を營む 液面微にて覆はる
4	"	"	"	"	"	"	
18	"	"	"	"	"	"	
62	"	"	"	"	"	"	

2. 林檎果汁

日 数	検體 1 kg 中 に 添 加 せ る 安 息 香 酸 の mg 量						對 照
	1000	800	600	400	300	200	
1	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし
5	"	"	"	"	"	"	盛んに炭酸醱酵を替む 上液淡色透明となる
6	"	"	"	"	"	"	
12	"	"	"	"	"	盛んに炭酸醱酵作用止め底部に沈澱を生ず	
14	"	"	"	"	"	上液淡色透明となる	
62	"	"	"	"	"		

3. ネーブル果汁

日 数	検體 1 kg 中 に 添 加 せ る 安 息 香 酸 の mg 量						對 照
	1000	800	600	400	300	200	
1	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし
5	"	"	"	"	"	"	液面に徴を生ず
6	"	"	"	"	液面に徴を生ず	液面に徴を生ず	液面徴にて覆はる
7	"	"	"	"	液面徴にて覆はる	液面徴にて覆はる	
13	"	"	"	液面に徴を生ず			
14	"	"	"	液面徴にて覆はる			
62	"	"	"				

4. 葡萄果汁

日 数	検體 1 kg 中 に 添 加 せ る 安 息 香 酸 の mg 量							對 照
	1000	800	600	400	200	100	50	
1	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし
2	"	"	"	"	"	"	盛んに炭酸醱酵を替む	盛んに炭酸醱酵を替む
3	"	"	"	"	少しく炭酸醱酵を替む	上液淡色となり炭酸醱酵を替む	上液淡色となり炭酸醱酵弱る	上液淡色となり炭酸醱酵弱る
4	"	"	"	"	盛んに炭酸醱酵を替む	"	"	"
5	"	"	"	"	"	上液淡色透明、醱酵止む	上液淡色透明、醱酵止む	上液淡色透明、醱酵止む
6	"	"	"	"	上液淡色透明、醱酵止む			
7	"	"	"	"	少しく炭酸醱酵を替む			
8	"	"	"	"	上液淡色、盛んに炭酸醱酵を替む			
9	"	"	"	"	上液淡色透明、醱酵止む			
15	"	"	"	"				
16	"	"	"	上液稍淡色となり炭酸醱酵を替む				
17	"	"	"	"				
62	"	"	"	"				

5. 稀釋單舍利別

局方單舍利別を約3倍量の水にて稀釋し、比重を1.100となし、其100ccm宛をエレルンマイエルコルペンに取り、之に安息香酸ナトリウムを安息香酸として1kg中1000, 800, 600, 400, 200, 100mgの割合に添加し、前記の如く試験せしに、對照檢體と共に試験著手後第2日目に於て何れも白色絮狀の浮遊物を析出し、全く防腐效力無きを認めたり。

總 括

前記試験成績に示すが如く、安息香酸は單舍利別稀釋溶液に對しては、其可檢液1kgにつきて1000mgの量に於ても全く防腐效力を認めざるも、莓果汁にては1kg中200mg以上、林檎果汁にては300mg以上、ネーブル果汁にては600mg以上、葡萄果汁にては400-600mg以上にて防腐制酵作用を有するを認めたり。この作用は勿論果實の種類、酸度、成熟の程度、糖分竝に試験の時季等に著るしき關係を有するを以て、一概に論ずるを得ざるべきも、一般に果汁1kg中600mg以上を含有せしめたるものは、比較的長時日の貯藏に耐ゆることを認めしむ、而して歐米諸國に於ては安息香酸の許容限度は多くは1kg中1000mg以上と定められたりと雖も、實際に於ては今回本邦に於て規定せられたる使用量、即ち檢體1kg中600mgの量にて充分なるべく、又果實の種類に依りては或は製造行程中單に比較的短期間の制酵防腐のみを必要とする場合に於ては、更に之れより少量にて足るを知るべし。

今回發布の法規は天然果汁又は果實蜜中其1kgに對し600mgの安息香酸の使用を許可せられたりと雖も、保健衛生的見地より之を觀れば防腐制酵に必要な最少量を使用するを以て理想とすべし。故に製造當事者は徒に該許容限度を固執することなく、果汁の種類又は使用の目的に應じて最少必要量を用ひ以て可及的衛生飲料たらしむるに留意すべきなり。

昭和三年十二月

蟹罐詰肉のフォルムアルデヒド反應 に関する試験成績報告（第一報）

技	師	衣	笠	豊
技	手	小	毛利	三
嘱	託	堤	清	雄
技	生	伊	藤	一
技	生	清	水	永
				治

曩きに衛保第 1189 號を以て衛生局長より、蟹罐詰にして自然にフォルムアルデヒド反應を呈するものありとせらるるが、果して自然にフォルムアルデヒドを化生するものなりや。若し化生するものとせば、其分量等調査すべき旨照會ありたるにより、之に就き試験したるに次の成績を得たり。依て之を以て第一報となす。

試 験 方 法

1. 蒸 餾 試 験

第 1 法 檢體 30g を内容約 500 ccm の圓底硝子壺に取り、水 200 ccm を加へて均等の混和物となし、30 分間放置の後、25% 磷酸 10 ccm を加へ、水蒸氣蒸餾を行ひ、餾液 50 ccm 宛第 1 より第 5 餾液迄捕集す。

第 2 法 檢體 100 g を取り前法と同様にして蒸餾す。

第 3 法 檢體 100 g を内容約 500 ccm の硝子壺に取り、水 200 ccm を加へ 1 晝夜放置の後、濾過し濾液に 25% 磷酸 10 ccm を加へ水蒸氣蒸餾を行ひ、50 ccm 宛第 3 餾液迄分取す。

第 4 法 檢體 100g を取り水 2000 ccm を加へ、次に 10% アムモニア水 5 滴を加へてアルカリ性となし、1 晝夜放置の後濾過し、濾液を取りて第 3 法と同様にして蒸餾す。

2. 反 應 試 験

前記蒸餾法によりて得たる各餾液に就き、次の呈色反應を試験せり。

(1) **ザルコウスキー氏反應** 本反應はリーチ氏反應に於て牛乳の代りにウキッテペプトンを使用せるものなり。而して幾多の實驗に徴し次の如く之を實施するを以て、最も良果を收め得べきを認めたり。ペプトンはウキッテペプトン之に適し照内氏ペプトンは使用に適せざるが如し。

甲法 檢液 10cm を内徑 2 cm 高さ 18cm の平底比色試験管に取り、之に 1.5 % ウキッテペプトン溶液 5 cm を加へ善く混和し、次に過クロール鐵含有鹽酸(藥局方鹽酸 1L に對し 5% 過クロール鐵溶液 1 cm を加へたるもの) 15 cm を加へ、5 分間沸湯中に加熱したる後直ちに水を以て冷却すべし。フォルムアルデヒド存在に於ては紫色を呈す。

乙法 檢液 5 cm を前上比色試験管に取り、同上ペプトン溶液 2.5 cm 及前記の鹽酸 7.5 cm を加へたる後甲法に準じて試験す。

(2) **リミニー氏反應** リミニー氏の原法は檢液 15 cm を以て試験しビルハシー竝にザバリツユカ及ハルニッシュ氏等に從へば、100 萬分 1 の鋭敏度を有すとせらる。小官等は檢液 5 cm を以て次の 2 法により試験せり。

甲法 檢液 5 cm を取り新製の 4 % 鹽酸フェニールヒドラチン溶液 1 cm 及新製の 0.5 % ニトロプロシッドナトリウム溶液 3—4 滴を注加したる後、10 % ナトロン滴液を加へアルカリ性となすときは、フォルムアルデヒド存在に於ては藍色を呈す。

乙法 檢液 5 cm を取り前記鹽酸フェニールヒドラチン溶液 0.5 cm 及前上ニトロプロシッドナトリウム溶液 3 滴を加へ、次に 10 % ナトロン滴液 3 滴を加へアルカリ性となすべし。フォルムアルデヒド存在に於ては藍色を呈す。

(3) **ヴァタリー氏反應**

甲法 檢液 5 cm を取り新製の 4 % 鹽酸フェニールヒドラチン溶液 1 cm 及 4 % 過クロール鐵溶液 3 滴を加へたる後、鹽酸々性となすときはフォルムアルデヒド存在に於ては赤色を呈す。

乙法 檢液 5 cm を取り、甲法と同様に鹽酸フェニールヒドラチン溶液及過クロール鐵溶液を加へたる後、鹽酸 3 滴を加へよく混和すべし。

(4) **フクシン亞硫酸反應**

檢液 5 cc を取り、濃硫酸 1 cc を發熱せざる様注意して混和し、次にフクシン亞硫酸溶液（現行公定メチールアルコール試験法に規定せるもの）5 cc を加へ、徐々によく混和しゴム栓を施し放置するときは、ホルムアルデヒド存在に於ては 1 時間乃至 2 時間後に於て紫色乃至紫紅色を呈す。

(5) ロスアニリン亞硫酸反應

檢液 5 cc を取り、濃硫酸 1 cc を發熱せざる様注意して混和し、次にロスアニリン亞硫酸溶液（パラロスアニリンの粉末 0.2 g を温湯 120 cc に溶解し冷後重亞硫酸ナトリウム 2 g を水 20 cc に溶解せるもの）を加へ、次に濃鹽酸 2 cc を加へ總量を 200 cc とす）5 cc を加へよく混和しゴム栓を施し放置するときはホルムアルデヒド存在に於ては紫色を呈す。

(6) アポモルフィン反應

檢液 0.1 cc を白紙上に置ける時計硝子に容れ、之に鹽酸アポモルフィン 0.02 g を濃硫酸 10 cc に溶解したる試薬 0.5 cc を滴下するときは、ホルムアルデヒド存在に於ては暗灰紫色を呈し陰性の場合には微弱灰紫色を呈す。

(7) グァヤコール反應

檢液 0.1 cc を白紙上に置ける時計硝子に容れ、之にグァヤコール 0.02 g を濃硫酸 10 cc に溶解したる試薬 0.5 cc を滴下するときは、ホルムアルデヒド存在に於ては鮮明なる暗赤色を呈し陰性の場合には微黄色を呈す。

(8) 獨逸公定法

本法 檢液 5 cc を潤大なる試験管に取り、之に新鮮なる牛乳 2 cc 及比重 1.124 の鹽酸（其 100 cc に就き 10 % 過クロール鐵溶液 0.2 cc を加へたるもの）7 cc を混和し、熱して約 30 秒間微に沸騰せしむ。ホルムアルデヒドの存在に於ては紫色を呈す。

別法 檢液 10 cc を取り前記試薬の 2 倍量を用ひ同様に於て試験す。

(9) 柳澤丸山氏法 本法は前記獨逸公定法の牛乳の代りに鶏卵白を應用せるものにして、前反應に比し一層鋭敏且つ鮮明なり。而して種々試験の結果次の 2 法を採用せり。

甲法 檢液 10ccm を取り生卵白 1 分に水 4 分を加へ、よく混和して得る透明溶液 5 ccm 及鹽酸 (局方鹽酸 1 L に就き 5% 過クロール鐵溶液 1 ccm を加へたるもの) 15 ccm を加へて、半分乃至 1 分間煮沸せしむるときは、フォルムアルデヒド存在に於ては紫色を呈す。

乙法 檢液 5 ccm を取り前記各試薬の半量を用ひ同様にして試験す。

(10) ヘーネル氏反應

ヘーネル氏の原法は牛乳を用ひたるも之に代ふるに卵白、ペプトンを使用するものあり。之れ亦種々試験の結果次の第 1 法 (牛乳法) を以て最も良果を得べきを認めたり。

牛乳法 檢液 5ccm を取り等量の水にて稀釋せる牛乳 5ccm を加へ、硫酸 (90—94% の硫酸 100 ccm に付き 5% 過クロール鐵溶液 1 ccm を加へたるもの) 5 ccm を管壁に沿ひて加ふるときは、フォルムアルデヒド存在に於ては接觸面に紫色の輪帶を生ず。

ペプトン法 前法中牛乳の代りに 1.5% ペプトン溶液 5 ccm を用ひ同様にして試験す。

卵白法 牛乳法中の牛乳の代りに柳澤丸山氏法に於ける卵白溶液 5 ccm を用ひ同様にして試験す。

(11) ザバリツヅカ, リーゼンベルグ氏反應

本反應の原法は檢液 2 ccm, 0.1% フロログルチン溶液 1 ccm 及 10% カリ滴液 1 ccm を使用するにあるも、檢液及試薬量を種々の割合に變更して試験したる結果、次の方法を以て最も良好とすべきを認めたり。

檢液 5 ccm を取り 0.1% フロログルチン溶液及 10% カリ滴液各 1 ccm を加へ善く混和するときは、フォルムアルデヒド存在に於ては赤色乃至橙赤色を呈す。

(12) シュリーフェル氏反應

檢液 5 ccm を取り新製 1% 鹽酸フェニールヒドラチン溶液 1 ccm 及新製 5% フェリチアンカリウム溶液 0.5 ccm を加へ、濃鹽酸 2.5 ccm を加ふるときは、フォルムアルデヒド存在に於てはフクシン紅色を呈す。

以上の諸反應を稀薄のフォルムアルデヒド溶液に就き試験せる成績次の如し。

第 1 表

反応の種類	検液量 ccm	フォルムアルデヒド含量											
		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		1萬	5萬	10萬	20萬	25萬	50萬	75萬	100萬	150萬	200萬	300萬	500萬
ザルコウスキー氏法	甲法	10	+	+	+	+		+	+	+			
	乙法	5	+	+	+		+	+	+		+		+
リミニー氏法	甲法	5	+	+	+	+		-					
	乙法	5	+	+	+		+	稍暗綠色	淡黄綠色	同左		淡黄色	
		10	+	+	+		+	稍暗綠色	黄綠色	同左		淡黄色	
	15	+	+	+		+	稍暗綠色	黄綠色	同左		淡黄色		
ヴィタリー氏法	甲法	5	+	+	+	+		+					
	乙法	5	+	+	+		+	+	淡橙赤色	淡黄色			
		10	+	+	+		+	+	淡橙赤色	淡黄色			
	10	+	+	+		+	+	淡橙赤色	淡黄色				
フクシン亜硫酸法	5	+	+	+	+		-						
	5	+	+	+	+		-						
アポモルフィン法	0.1	+	+	+	-		-						
グアヤコール法	0.1	+	+	-	-		-						
獨逸公定法	本法	5	+	+	+		+	+	+	汚褐色	灰褐色	-	-
	別法	10	+	+	+		+	+	+	汚褐色	灰褐色	-	-
		15	+	+	+		+	+	+	汚褐色	灰褐色	-	-
柳澤丸山氏法	甲法	10	+	+	+		+	+	+	+	微紫色	極微紫	-
	乙法	5	+	+	+		+	+	+	+	微紫色	極微紫	-
		15	+	+	+		+	+	+	+	微紫色	極微紫	-
ヘーネル氏法	牛乳法	5	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
	牛乳別法	10	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
		5	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
	ベトン法	10	+	+	+		+	+	+	+	+	+	?
	卵白法	5	+	+	+		+	+	+	+	+	?	-
	10	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	
ザバリチユカリーゼンベルグ氏法	5	+	+	+		+	+	淡褐赤色	淡褐赤色		淡黄色	-	-
シュリーフェル氏法	5	+	+	+		+	+	+	+	+	+	橙赤色	?
	10	+	+	+		+	+	+	+	+	+	橙赤色	?

備考 リミニー氏反應中檢液 10ccm 及び 15ccm の場合には甲法と同一試薬量を使用セリ
 ヴィタリー氏反應中 10ccm の場合には 1 は乙法と同一試薬量を、他の 1 は其の 2 倍量を使用セリ
 獨逸公定法中供試量 15ccm のときは試薬も亦 3 倍量を使用セリ
 柳澤丸山氏反應中 15ccm の場合には乙法の 3 倍量の試薬を使用セリ
 ヘーネル氏反應中供試量 10ccm の場合には何れも 5ccm のときと同一試薬量を使用セリ

試 験 成 績

第 1 次 試 験

(1) 蟹肉罐詰 3 種及白魚ボイルド罐詰 1 種に就き第 1, 第 2, 第 3 蒸餾法に従ひ

蒸餾し得たる各餾液を以て獨逸公定法，同別法，柳澤丸山氏法（甲法）及ザルコウスキー氏法（甲法）竝にヘーネル氏法中のペプトン法及卵白法の各反應を試験せり。其成績次の如し。

(A) 供試品・赤旗印蟹肉罐詰（中島製） 總量 675 g, 肉量 388 g, 硫酸紙 12 g, 外觀臭味異狀なし。

第 2 表

反 應 蒸 餾 法 餾 液	柳 澤 丸 山 氏 法 (甲 法)			ザ ル コ ウ ス キ ー 氏 法 (甲 法)		
	第 1 法	第 2 法	第 3 法	第 1 法	第 2 法	第 3 法
第 1 餾 液	極微紫色	淡 紫 色	(-)	淡 紫 色	紫 色 (100萬分1より 稍弱し)	紫 色 (100萬分1より 稍弱し)
第 2 餾 液	"	"	(-)	"	"	"
第 3 餾 液	"	"	(-)	"	紫 色 (100萬分1)	"
第 4 餾 液	"	"	(-)	"	紫 色 (100萬分1より 稍弱し)	"
第 5 餾 液	"	"	(-)	"	"	"

備 考 獨逸公定法及同別法は全部陰性を呈せり。又ヘーネル氏反應に在りてはペプトン法に於て第2蒸餾法の第1—第4餾液微に紫色（100萬分1より稍強し）を呈し其他は何れも陰性なりき。

(B) 供試品・ 印蟹肉罐詰（中島製），總量 559g, 肉量 397g, 硫酸紙 20g, 外觀臭味異狀なし。

第 3 表

反 應 蒸 餾 法 餾 液	柳 澤 丸 山 氏 法 (甲 法)			ザ ル コ ウ ス キ ー 氏 法 (甲 法)		
	第 1 法	第 2 法	第 3 法	第 1 法	第 2 法	第 3 法
第 1 餾 液	極微紫色	紫 色 (100萬分1よ り稍強し)	(-)	淡 紫 色	紫 色 (100萬分1より 稍弱し)	微 紫 色
第 2 餾 液	"	"	極微紫色	"	紫 色 (100萬分1程度)	"
第 3 餾 液	"	紫 色 (100萬分1程 度)	"	"	"	"
第 4 餾 液	"	"	"	"	紫 色 (100萬分1より 稍弱し)	"
第 5 餾 液	"	"	"	"	"	"

備 考 獨逸公定法及同別法竝にヘーネル氏反應は全部陰性を示せり。

(C) 供試品.  印蟹肉罐詰 (三菱商事會社製), 總量 570 g, 肉量 447, 硫酸紙 20g, 外觀臭味異狀なし.

第 4 表

蒸餾液	柳澤丸山氏法 (甲法)			ザルコウスキー氏法 (甲法)			ヘーネル氏法 (卵白法)		
	第1法	第2法	第3法	第1法	第2法	第3法	第1法	第2法	第3法
第1 餾液	紫色 (100萬分1より稍弱し)	極微紫色	(-)	紫色 (100萬分1より稍弱し)	紫色 (100萬分1より稍弱し)	淡紫色 (200萬分1より稍弱し)	(-)	帶黃紫色	微紫色
第2 餾液	紫色 (100萬分1より稍強し)	微紫色	極微紫色	"	紫色 (100萬分1より稍強し)	淡紫色 (200萬分1より稍強し)	極微紫色	微紫色	褐紫色
第3 餾液	"	極微紫色	"	"	"	"	(-)	微褐紫色	"
第4 餾液	紫色 (100萬分1より稍弱し)	"	"	"	紫色 (100萬分1より稍弱し)	淡紫色 (200萬分1より稍弱し)	(-)	"	"
第5 餾液	"	"	"	"	"	"	(-)	"	"

備考 獨逸公定法及同別法並にヘーネル氏反應中ペプトン法の諸反應は全部陰性を示せり.

(D) 供試品.  印白魚ボイルド罐詰 (逸見山陽堂株式會社製), 總量 494 g, 肉量 257 g, 液汁量 159 g, 外觀臭味異狀なし.

第 5 表

蒸餾液	獨逸公定法			同別法			柳澤丸山氏法 (甲法)			ザルコウスキー氏法 (甲法)		
	第1法	第2法	第3法	第1法	第2法	第3法	第1法	第2法	第3法	第1法	第2法	第3法
第1 餾液	(-)	極微紫色	(-)	極微紫色	紫色 (75萬分1より稍強し)	(-)	極微紫色	50萬分1より稍弱し	(-)	75萬分1より強く50萬分1より弱し	50萬分1程度	100萬分1より稍強し
第2 餾液	(-)	"	(-)	"	紫色 (75萬分1程度)	(-)	"	微紫色	(-)	100萬分1より稍強し	"	"
第3 餾液	(-)	"	(-)	"	"	(-)	"	"	(-)	100萬分1程度	50萬分1より稍弱し	"
第4 餾液	(-)	"	(-)	"	"	(-)	"	"	(-)	"	"	"
第5 餾液	(-)	"	(-)	"	"	(-)	"	"	(-)	"	"	"

第 6 表

蒸餾液	ヘーネル氏反應					
	ペプトン法			卵白法		
	第1法	第2法	第3法	第1法	第2法	第3法
第1 餾液	帶褐紫色	帶褐紫色	帶褐紫色	紫紅色	紫紅色	紫紅色

第 2 餾 液	帶 褐 紫 色	帶 褐 紫 色	帶 褐 紫 色	紫 紅 色	紫 紅 色	紫 紅 色
第 3 餾 液	”	”	”	”	”	”
第 4 餾 液	”	”	”	”	”	”
第 5 餾 液	”	”	”	”	”	”

前記試験成績に示すが如く、3種の罐詰蟹肉は獨逸公定法及同別法の反應は何れの蒸餾法に於ても皆陰性を示し、之に反し柳澤丸山氏法竝にザルコウスキー氏法に於ける兩反應は、殆ど各餾液共に陽性反應を呈し、殊にザルコウスキー氏反應に於て著明にして、其内最も顯著なるものは100萬分1 フォルムアルデヒド溶液の呈色より稍強し。ヘーネル氏反應は或者は陽性を示し、其他のものは陰性を呈する等一定せざりき。而して白魚ポイルド品は各反應共に何れも陽性を現はし、最も著明なるものは50萬分1 フォルムアルデヒド溶液の呈色に殆ど相匹敵せり。依つて此白魚肉 100g に就き水蒸氣蒸餾を行ひ餾液約 300 ccm を取り、炭酸石灰 2g を加へて再餾し、餾液をアムモニヤアルカリ性となし、低温に蒸發して濃厚となし、之に就きウロトロピン昇汞複鹽による特異結品の檢出に努めたるも失敗に終れり。

(2) 蟹肉罐詰 6 種、海老罐詰 1 種、魚類罐詰 3 種及貝類罐詰 2 種、生貝(シジミ) 1 種及之を加熱したるものに就き、前記第 1 及第 2 蒸餾法に従ひ得たる各餾液を以て、ザルコウスキー氏法(甲法)、リミー氏法(甲法)、ヴィタリー氏法(甲法)、フクシン亞硫酸法、ロスアニリン亞硫酸法、アボモルフィン法及グァヤコール法の 7 反應を試験したるに次の成績を得たり。

第 7 表

檢體種類	商標	製造元	罐全量(g)	肉量(g)	液汁量(g)	硫酸紙量(g)	ザルコウスキー反應(甲法)			液汁	硫酸紙
							第1法	第2法	第3法		
蟹 罐 詰	赤旗印		570	425		10	600萬分1	300萬分1			700萬分1
”	⊙印	磯名米會社	575	445		18	”	{ 第1及第2餾液 250萬分1 第3-第5餾液 300萬分1			(-)
”	⊕印	中西商店	310	232		11	700萬分1	200萬分1			(-)
”	熊奈印		270	190		10	600萬分1	”			(-)
”	★印	中西商店	550	375	56	16	600萬分1	{ 第1餾液 150萬分1 第2-第3餾液 100萬分1 第4-第5餾液 400萬分1	{ 第1-第4餾液 200萬分1 第5餾液 200萬分1	乃至 400萬分1	(-)
”	⊕印	伊藤四三堂	290	190		22	800萬分1	{ 第1餾液 200萬分1 第2-第5餾液 100萬分1		800萬分1	800萬分1

海老罐詰		北海道根室 藤野	340	232	10	(-)	(-)	(-)
ほつき貝 罐詰	☆印	同上	574	271	203	(-)	(-)	(-)
あわび貝 罐詰	(二)印		540	241	217	(-)	(-)	(-)
白魚水 煮罐詰		逸見山陽堂	490	225	193	400萬分1		400萬分1
鮑魚水 煮罐詰			590	400	95	800萬分1	800萬分1	
鯛肉つみ 入罐詰			375	250	63	300萬分1		300萬分1
生 蜆 貝						800萬分1		
蜆 貝 を 加 熱 し た る も の						800萬分1		

備考 肉汁試験に於ては☆印は 56g, (二)印は 27g, 其他は各 50g に就き試験せり。

前記試験に於てザルコウスキー氏反應の外は全部陰性を呈せるを以て之を省略せり。尚ほ蜆貝は生貝を購入し1つは其儘直ちに第1蒸餾法によりて試験し、他の1つは之を 130° に於て1時間加壓釜にて蒸熱したる後之を同様に試験せり。

以上の試験に於て海老、ほつき貝、あわび貝の外は全部ザルコウスキー反應を生起し、蟹肉にありては各餾液中最高 100 萬分 1 フォルムアルデヒド溶液に相當する呈色を示し、蟹肉を包める硫酸紙も亦極めて僅微ながら類似反應を呈せるものあるは注意すべきことに屬す。

(3) 次に千葉縣 99 里濱にて漁獲せる眞蟹を入手し、其生肉 (1 個の蟹より約 70 g を得たり) を細截せるもの 100 g を取り、前記第 1 法に従ひ水蒸氣蒸餾を行ひ、第 1 乃至第 5 の各餾液 (50ccm 宛) に就き獨逸公定法、柳澤丸山氏法及ザルコウスキー氏法の諸反應を試験したるに全部陰性を示せり。依て前上の蟹生肉 100 g を加壓釜中 15 ポンドの壓にて 30 分間蒸熱したる後、之を同様に水蒸氣蒸餾を行ひて各餾液につき前記 3 反應並にリミニー、ヴェイタリー等の諸反應を試験せしにザルコウスキー氏反應のみ陽性を呈せり。即ち第 1 乃至第 3 餾液は 200 萬分 1 より強く 100 萬分 1 より弱き反應を呈し、第 4 餾液は 200 萬分 1 程度、第 5 餾液は之より稍弱き呈色を示せり。如此蟹肉は之を蒸熱するによりて、始めてペプトン鐵反應に於て紫色を呈するに至るを認む。而してザルコウスキー氏反應にしてフォルムアルデヒド固有の反應なりとせば、蟹肉の蛋白質等は加熱によりて加水分解を受け、以て微量のフォルムアルデヒド

ドを化生するものと解せざるを得ず。尙ほ前記ポイルせるものは時日の経過に従ひ如何に變化するものなるやを確めんが爲め、該供試品と同一の眞蟹肉を取り、滅菌せる硝子瓶 6 個中に各 150 g 宛容れ、之を加壓釜中にて 15 ポンドの壓に於て 30 分間蒸熱したる後、直ちに密栓し貯藏せり。之が試験成績は第 2 次試験に於て詳述すべし。

(4) 以上の如くザルコウスキー及其他の呈色反應の成績に従ひ蟹肉中フォルムアルデヒドを化生するものとせば實際如何なる程度迄之を化生するものなるやを検せんが爲め、フォルムアルデヒドの反應を呈せざる鮭肉罐詰に就き、次の割合にフォルムアルデヒドを加へ、前記と同一條件に於て水蒸氣蒸餾を行へり、其成績次の如し。

第 8 表

	A	B	C
肉 量	100 g	100 g	100 g
フォルムアルデヒド溶液添加量	0.2%溶液0.5ccm	0.2%溶液 1 ccm	0.5%溶液 1 ccm
水 添 加 量	200 ccm	200 ccm	200 ccm
肉に對する添加フォルムアルデヒドの割合	10 萬分 1	5 萬分 1	2 萬分 1

前記調製檢體の餾液に就き獨逸公定法、同別法、柳澤丸山氏法(甲法)、ザルコウスキー氏法(甲法)、リミニー氏法(甲法)、ヴィタリー氏法(甲法)及フクシン亞硫酸法の各反應を試験し、陽性反應のものは含量既知のフォルムアルデヒド溶液による呈色と比色せり。

第 9 表

反應 特色の 餾液	獨逸公定法			同 別 法			ザルコウス キー氏法(甲法)			柳澤丸山氏法 (甲法)			リミニー氏法 (甲法)			ヴィタリー氏 法 (甲法)			フクシン 亞硫酸法		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C			
第 1 餾液	(-)	(-)	紫色	(-)	(-)	紫色	$\frac{1}{200}$ より強	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{10}$ より弱	$\frac{1}{25}$ より強	(-)	$\frac{1}{50}$ より弱	$\frac{1}{25}$ より強	(-)	(-)	$\frac{1}{10}$ より強	$\frac{1}{50}$ より強	$\frac{1}{25}$ より強	(-)	(-)	$\frac{1}{10}$ に近し
第 2 餾液	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"	"	"	"	(-)	"	"	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"
第 3 餾液	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"	"	"	"	(-)	"	"	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"
第 4 餾液	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"	$\frac{1}{200}$	"	"	(-)	"	"	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"
第 5 餾液	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"	"	"	"	(-)	"	"	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"	(-)	(-)	"

前記試験成績により肉に 10 萬分の 1 以下の割合にフォルムアルデヒドを加へたる

ものは、唯ザルコウスキー反応のみ陽性を示し、爾他の反応は悉く陰性にして、5 万分 1 に至れば、ザルコウスキー反応の外柳澤丸山氏法及ヴィタリー反応も亦陽性を示し、2 万分 1 程度に至れば前記諸反応は全部陽性を呈するに至れり。斯の如くザルコウスキー反応のみに従ひ観察するときは各餾液は添加ホルムアルデヒドの約 10 分 1 濃度の呈色を表すことを認むべし。

(5) 前記罐詰蟹肉の呈色反応は果してホルムアルデヒドによるや否やを検せんが爲め赤旗印及㊦印の 2 種罐詰蟹肉 (100 万分 1 程度の反応を呈するもの) 各 100g を取り前記の如く水蒸氣蒸餾を行ひ餾液 250 ccm を取り之に炭酸石灰 2g を加へて再餾し餾液 200 ccm を取り、アムモニヤ水を以てアルカリ性となし低温に於て蒸發したる後ウロトロピン昇汞複鹽の特異結晶による證明に努力せしも陰性の結果に終れり。

(6) 前記各試験に於ては何れも第 5 餾液迄分取したるも、果して幾何量を餾取するときは此等の反応は陰性を呈するに至るものなるか、即ち完全に蒸餾するには幾何量を餾取すべきかを知悉するの必要あるを以て、前記生蟹を蒸熱せるもの、罐詰蟹肉及ホルムアルデヒドの反応を呈せざる鮭罐詰肉にホルムアルデヒドを加へたるものの 3 種につき、水蒸氣蒸餾を行ひて試験したるに、生蟹を蒸熱せるもの及罐詰蟹肉は各 50 ccm 宛 17 回餾液を捕集したるに各餾液は、ザルコウスキー氏反応に於て何れも僅微ながらも紫色を呈せり。然るにホルムアルデヒドを加へたる鮭肉の餾液は第 7 餾液に至り既に紫色を呈せざりき、是れに依りて觀れば特種の魚貝肉は加熱によりて肉成分分解を受け、以てホルムアルデヒド若くは之に類似の反応を生起する物質を化生するものと認めざる可らず。

第 2 次 試 験

前上の試験に於て罐詰蟹肉の呈するホルムアルデヒド反応に就きては大體、其原因等を驗知し得たるを信ずるも、未だ少しく盡さざる所ありたるを以て更に第 2 次試験を行へり。即ち今次の試験に於てはホルムアルデヒドに對する各種の呈色反応に就き檢液量、試薬の濃度、其注加量等總ての點に於て精査したる後最も鋭敏に反應すべき所謂最適條件と認めたる方法を以て試験せり。即ち其反應は前記試験法に於て記述せるものの内ザルコウスキー氏法 (乙法)、柳澤丸山氏法 (乙法)、ヘーネル氏

法 (牛乳法), リミニー氏法 (乙法), ヴィタリー氏法 (乙法), フクシン亞硫酸法, ザバリツユカ, ローピンベルグ氏法及シュリーフェル氏法の 8 種にして, 其試験成績次の如し.

(1) 供試品. 赤旗印蟹罐肉 (罐マーク F.C. 19)

(a) 第 2 蒸餾法に従ひ蒸餾し 50 ccm 宛第 9 餾液迄捕集し, 各餾液に就き試験せり.

第 1 0 表

試験方法 \ 餾液番號	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ザルコウスキー氏反應	$\frac{1}{50万}$ 弱	$\frac{1}{75万}$	$\frac{1}{75万}$	$\frac{1}{100万}$ 強	$\frac{1}{100万}$ 強	$\frac{1}{100万}$	$\frac{1}{100万}$	$\frac{1}{100万}$	$\frac{1}{100万}$
柳澤丸山氏反應	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
ヘーネル氏反應	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
リミニー氏反應	稍暗綠色	淡黄綠色	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
ヴィタリー氏反應	(+)	淡橙赤色	同 左	同 左	同 左	淡橙黄色	同 左	淡黄色	同 左
ザバリツユカ	淡褐赤色	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
ローピンベルグ氏反應	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
シュリーフェル氏反應	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
フクシン亞硫酸反應	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

(b) 第 3 及第 4 蒸餾法に従ひ蒸餾し 50 ccm 宛第 3 餾液迄分取せり.

第 1 1 表

蒸餾法 \ 反應	ザルコウスキー氏法 (乙法)		柳澤丸山氏法 (乙法)		ヘーネル氏法 (牛乳法)		リミニー氏法		ヴィタリー氏法 (乙法)		ザバリツユカ		シュリーフェル氏法		フクシン亞硫酸法	
	第3法	第4法	第3法	第4法	第3法	第4法	第3法	第4法	第3法	第4法	第3法	第4法	第3法	第4法	第3法	第4法
第 1 餾液	$\frac{1}{75万}$	$\frac{1}{75万}$	(+)	(+)	(+)	(+)	淡黄色	淡黄色	淡橙赤色	淡橙赤色	淡褐赤色	淡褐赤色	(+)	(+)	(-)	(-)
第 2 餾液	$\frac{1}{50万}$ 弱	"	(+)	(+)	(+)	(+)	稍暗綠色	"	"	"	"	"	(+)	(+)	(-)	(-)
第 3 餾液	$\frac{1}{75万}$	"	(+)	(+)	(+)	(+)	淡黄綠色	"	"	"	"	"	(+)	(+)	(-)	(-)

(2) 供試品. 三菱印蟹罐詰肉

(a) 檢品 100g を取り第 2 蒸餾法に従ひ蒸餾し, 第 1—10 餾液は各 25 分間に 50 ccm を, 第 11—20 餾液は各 5 分間に 50 ccm を, 又第 21—25 餾液は各 5 分間に 100 ccm 宛を餾取し, 最も鋭敏なるザルコウスキー及ヘーネル兩反應を試験したるに第 25 餾液に於ても尙 200 萬分 1 程度の呈色反應を現はせり. 而して其の第 10 餾液迄の諸反應

の状況を示せば次の如し。

第 1 2 表

餾液	反 應	ザルコウ スキー氏 法(乙法)	柳澤丸山 氏法 (乙法)	ヘーネル 氏法 (牛乳法)	リミニ ー氏法 (乙法)	ヴィタリ ー氏法 (乙法)	ザバリツユカ リーゼンベル グ氏法	シュリー フェル氏法	フクシン 亜硫酸法
第 1 餾液		$\frac{1}{50}$ 弱	(+)	(+)	淡黄緑色	淡橙赤色	淡褐赤色	(+)	(-)
第 2 餾液		$\frac{1}{75}$	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 3 餾液		$\frac{1}{75}$ - $\frac{1}{80}$	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 4 餾液		"	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 5 餾液		$\frac{1}{100}$	(+)	(+)	"	淡黄色	"	(+)	(-)
第 6 餾液		"	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 7 餾液		$\frac{1}{200}$ 強	(+)	(+)	"	"	淡黄色	(+)	(-)
第 8 餾液		" "	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 9 餾液		$\frac{1}{200}$	(+)	(+)	淡黄色	"	"	(+)	(-)
第 10 餾液		"	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)

(b) 検品 100 g を取り第 3 蒸餾法に従ひ試験せる成績次の如し。

第 1 3 表

餾液	反 應	ザルコウ スキー氏 法(乙法)	柳澤丸山 氏法 (乙法)	ヘーネル 氏法 (牛乳法)	リミニ ー氏法 (乙法)	ヴィタリ ー氏法 (乙法)	ザバリツユカ リーゼンベル グ氏法	シュリー フェル氏法	フクシン 亜硫酸法
第 1 餾液		$\frac{1}{75}$	(+)	(+)	淡黄緑色	淡橙赤色	淡褐赤色	(+)	(-)
第 2 "		$\frac{1}{100}$ 強	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 3 "		"	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)

(3) 供試品. 70 印蟹罐肉

前項(a)の試験に於て兩日に亘り第 25 餾液迄蒸餾を繼續したるに、其最終餾液は尙ほ依然として陽性反應を呈せるを以て、本試験に於ては更に蒸餾を延長して試験せり。即ち検肉 100 g を取り第 2 蒸餾法に従ひ水蒸氣蒸餾を行ひ、100 cc 宛第 41 餾液迄捕集せり。其反應狀況次の如し。

第 1 4 表

餾液 番 號	反 應	ザルコウ スキー法 (乙法)	柳澤丸山 氏法 (乙法)	ヘーネル 氏法 (牛乳法)	リミニ ー氏法 (乙法)	ヴィタリ ー氏法 (乙法)	ザバリツユカ リーゼンベル グ氏法	シュリー フェル氏法	フクシン 亜硫酸法
1		$\frac{1}{50}$ 弱	(+)	(+)	淡暗緑色	(+)	淡褐赤色	(+)	(-)

2-4	$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	淡暗緑色	淡黄色	淡褐赤色	(+)	(-)
5-11	$\frac{1}{200万}$	(+)	(+)	淡黄色	"	淡黄色	淡赤褐色	(-)
12-25	$\frac{1}{300万}$ 弱	(+)	(+)	"	"	"	"	(-)
26	$\frac{1}{200万}$	(+)	(+)	"	"	"	"	(-)
27-29	$\frac{1}{200万}$ 弱	(+)	(+)	"	"	"	"	(-)
30-41	$\frac{1}{300万}$ 弱	(+)	(+)	"	"	"	"	(-)

備考 第26 餾液は翌日餾取せる第1 餾液なる爲めか他に比し稍々反應著明なりき。

(4) 前記の外更に4種の蟹罐詰肉に就きて各100gを取り、第2蒸餾法に従ひ試験せる成績次の如し。

第 1 5 表

餾液	検商 體標	ザルコウス キー氏反應 (乙法)	柳澤丸山 氏反應 (乙法)	ヘーネル 氏反應 (牛乳法)	リミニ ー氏反應 (乙法)	ヴィタリ ー氏反應 (乙法)	ザバリウユカ リーゼンベル ク氏反應	シュリー フェル氏 反應	フクシン 亞硫酸反 應
第1餾液	F.C. 35	$\frac{1}{50万}$ 弱	(+)	(+)	淡暗緑色	(+)	淡褐赤色	(+)	(-)
	N.G.K	$\frac{1}{50万}$ 強	(+)	(+)	"	(+)	"	(+)	(-)
	C.P.A ¹⁰⁰	$\frac{1}{25万}$ 強	(+)	(+)	(+)	(+)	橙赤色	(+)	(+)
	F.C. 2	$\frac{1}{50万}$ 強	(+)	(+)	淡暗緑色	(+)	淡褐赤色	(+)	(-)
第2餾液	F.C. 35	$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	淡黄緑色	淡黄色	"	(+)	(-)
	N.G.K	$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	淡黄色	"	"	(+)	(-)
	C.P.A ¹⁰⁰	$\frac{1}{25万}$ 弱	(+)	(+)	(+)	(+)	橙赤色	(+)	(+)
	F.C. 2	$\frac{1}{75万}$	(+)	(+)	淡黄緑色	淡橙赤色	淡褐赤色	(+)	(-)
第3餾液	F.C. 35	$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	"	淡黄色	"	(+)	(-)
	N.G.K	"弱	(+)	(+)	淡黄色	"	"	(+)	(-)
	C.P.A ¹⁰⁰	$\frac{1}{25万}$ 弱	(+)	(+)	(+)	(+)	橙赤色	(+)	(+)
	F.C. 2	$\frac{1}{100万}$ 強	(+)	(+)	淡黄緑色	淡橙赤色	"	(+)	(-)

第4餾液	F.C. 35	$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	淡黄緑色	淡黄色	淡褐赤色	(+)	(-)
	N.G.K	$\frac{1}{200万}$ 強	(+)	(+)	淡黄色	"	"	(+)	(-)
	C.P.A100	$\frac{1}{50万}$ 強	(+)	(+)	淡暗緑色	(+)	"	(+)	(-)
	F.C. 2	$\frac{1}{100万}$ 強	(+)	(+)	淡黄緑色	淡橙赤色	"	(+)	(-)
第5餾液	F.C. 35	$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	"	淡黄色	"	(+)	(-)
	N.G.K	$\frac{1}{200万}$ 強	(+)	(+)	淡黄色	"	"	(+)	(-)
	C.P.A100	$\frac{1}{50万}$	(+)	(+)	淡暗緑色	淡橙赤色	"	(+)	(-)
	F.C. 2	$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	淡黄緑色	淡黄色	"	(+)	(-)

(5) 第1次試験の際眞蟹肉を15ポンドの壓を以て30分間蒸熱したる後硝子瓶中に密栓貯藏せるものに就き第2蒸餾法に従ひ試験したる成績次の如し。

第 1 6 表

餾液	反 應	ザルコウスキー氏法(乙法)	柳澤丸山氏法(乙法)	ヘーネル氏法(牛乳法)	リミノー氏法(乙法)	グイタリ-氏法(乙法)	デバリウツカリー-モシヘルグ氏法	シュリーフェル氏法	フクシン亞硫酸法
第1餾液		$\frac{1}{100万}$ 強	(+)	(+)	淡黄緑色	淡橙赤色	淡褐赤色	(+)	(-)
第2餾液		$\frac{1}{50万}$ 弱	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第3餾液		$\frac{1}{100万}$ 強	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第4餾液		$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	"	淡黄色	"	(+)	(-)
第5餾液		"	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)

備 考 前記試験中ザルコウスキー氏反応は第1次試験に於て蒸熱せるものに比し遙かに強し。

(6) フォルムアルデヒド反応を呈せざる鮭罐詰肉 100g宛を2個の硝子壺に容れ、各水200ccmを加へ、其1(A)に0.2%フォルムアルデヒド溶液0.5ccm、他の1(B)には1ccmを添加したる後密栓し、時々振盪し2晝夜放置したる後、之に就き第2蒸餾法に従ひ蒸餾し、50ccm宛餾液を集め、ザルコウスキー氏反応陽性を呈する間之を繼續したるに、A 檢體に在りては第6餾液、B 檢體に在りては第10餾液に至り陰性を呈せり。即ち次の如し。

第 1 7 表

餾液	反 應	檢 體	ザルコウ スキー氏 法(乙法)	柳澤丸山 氏法 (乙法)	ヘーネル氏 法(牛乳法)	リミニー氏 法(乙法)	ヴィタリ ー氏法 (乙法)	ゴパリツカ リーゼンベル グ氏法	シュリーフ エル氏法	フクシン 亞硫酸法
第1 餾液	A		$\frac{1}{200}$ 弱	(+)	(+)				(+)	(-)
		B	$\frac{1}{50}$ 弱	(+)	(+)	淡黄綠色	淡橙赤色	淡褐赤色	(+)	(-)
第2 餾液	A		$\frac{1}{40}$ 弱	?	(+)				(+)	(-)
		B	$\frac{1}{100}$ 弱	(+)	(+)	淡黄色	(-)	淡褐赤色	(+)	(-)
第3 餾液	A		$\frac{1}{40}$ 弱	?	?				?	(-)
		B	$\frac{1}{20}$ 弱	?	(+)	(-)	(-)	(-)	?	(-)
第4 餾液	A		$\frac{1}{40}$ 弱	(-)	(-)				(-)	(-)
		B	"	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
第5 餾液	A		"	(-)	(-)				(-)	(-)
		B	"	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

備 考 B 檢體に於て第 6—9 餾液は何れも約 400 萬分 1 フォルムアルデヒド溶液に相當せり。

前記各餾液の呈するザルコウスキー氏反應の濃度に従ひ 餾出せる フォルム アルデヒドの總量を算出し、之を初め添加せる量と對照するに A 檢體に在りては、添加量の約 11 分の 1, B 檢體に在りては約 8 分の 1 に該當せり。

(7) 白魚に就き 1 ッ(A) は生肉其儘のもの、他の一つ(B) は加壓釜にて蒸熱せるもの各 100 g を取り、第 2 蒸餾法に従ひ水蒸氣蒸餾を行ひて試験せり。

第 1 8 表

反 應	第 1 餾液		第 2 餾液		第 3 餾液		第 4 餾液		第 5 餾液	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
ザルコウスキー氏法(乙法)	$\frac{1}{200}$ 弱	$\frac{1}{100}$ 弱								
柳澤丸山氏法(乙法)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
ヘーネル氏法(牛乳法)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
リミニー氏法(乙法)	(-)	淡黄綠色	(-)	淡黄綠色	(-)	淡黄綠色	(-)	淡黄綠色	(-)	(-)
ヴィタリー氏法(乙法)	(-)	淡橙赤色	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
ゴパリツカリーゼンベルグ氏法	(-)	淡褐赤色	(-)	淡褐赤色	(-)	淡褐赤色	(-)	淡褐赤色	(-)	(-)
シュリーフェル氏法	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

前記の試験に於て生肉の場合、第 13 餾液迄試験したるに依然として呈色し、其濃度は 200 萬分 1—400 萬分 1 程度なりき。而して本試験に於ても亦蒸熱せるものは生肉に比し呈色反應 1 層強きを認むべし。

(8) 熊祭印蟹罐詰肉及前記眞蟹瓶詰肉各 100 g を分液漏斗に容れエーテルを以て數回振盪し、エーテル液は之を 0.5% アムモニヤ水と共に振盪し、アムモニヤ性水性液を蟹肉に合して水蒸氣蒸餾を行ひ、エーテル液はエーテル分を餾去し、殘渣に水 200 cc を加へ同様に水蒸氣蒸餾を行へり。但し試製品はエーテル振盪後其肉に水 200 cc を加へて温め、温に乗じて濾過し、殘渣及其濾液に就きて試験したるに、兩檢體のエーテル可溶分は各餾液共に全部陰性反應を呈せり。

(a) 蟹 罐 肉

第 19 表

餾液	反 應	ザルコウス スキー氏 法(乙法)	柳澤丸山 氏法 (乙法)	ヘーネル 氏法 (牛乳法)	リミニ ー氏法 (乙法)	ヴィタリ ー氏法 (乙法)	ザバリツユカ リーゼンベル グ氏法	シュリー フェル氏 法	フクシン 亜硫酸法
第 1 餾液		$\frac{1}{50万}$ 強	(+)	(+)	淡暗綠色	(+)	淡褐赤色	(+)	(-)
第 2 餾液		$\frac{1}{50万}$	(+)	(+)	"	(+)	"	(+)	(-)
第 3 餾液		"	(+)	(+)	"	(+)	"	(+)	(-)
第 4 餾液		"	(+)	(+)	"	(+)	"	(+)	(-)
第 5 餾液		$\frac{1}{50万}$ 弱	(+)	(+)	"	(+)	"	(+)	(-)

(b) 試 製 品

第 20 表

餾液	檢體	ザルコウス スキー氏反 應(乙法)	柳澤丸山 氏反 應(乙法)	ヘーネル 氏反 應 (牛乳法)	リミニ ー氏反 應 (乙法)	ヴィタリ ー氏反 應 (乙法)	ザバリツユカ リーゼンベル グ氏反 應	シュリー フェル氏 反 應	フクシン 亜硫酸反 應
第 1 餾液	肉渣	$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	淡黄綠色	淡黄色	淡褐赤色	(+)	(-)
	濾液	$\frac{1}{100万}$ 弱	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 2 餾液	肉渣	$\frac{1}{100万}$	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
	濾液	$\frac{1}{100万}$ 弱	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 3 餾液	肉渣	$\frac{1}{200万}$ 強	(+)	(+)	淡黄色	"	淡黄色	(+)	(-)
	濾液	$\frac{1}{200万}$	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 4 餾液	肉渣	"	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
	濾液	"	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
第 5 餾液	肉渣	"	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)
	濾液	"	(+)	(+)	"	"	"	(+)	(-)

(9) 富山縣下に於て漁獲せるトラバ蟹(腐敗を虞れ 1 回煮熱したる後當地に輸送せり)を入手したるを以て、之に就き其 100 g を第 2 蒸餾法に従ひ蒸餾し、各種反應を試験せり。其成績次の如し。

第 2 1 表

反 應 / 餾 液 番 號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ザルコウスキ ー氏法(乙法)	$\frac{1}{25}$ 強	$\frac{1}{25}$ 強	$\frac{1}{25}$ 強	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{50}$ 強	$\frac{1}{50}$ 強	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$
柳澤丸山氏法 (乙法)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
ヘーネル氏法 (牛乳法)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
シュリーフェ ル氏法	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
フクシン亞硫 酸法	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

(10) 魚貝類中に含有するグロコーゲンが加熱によりて分解し、フォルムアルデヒドの如き呈色反応を生ずるやも知れずとの疑問を懷き、蠣を原料として製出せるグロコーゲンに就き、常法の如く水蒸氣蒸餾を施して50 ccm 宛第 5 餾液迄捕集し、之に就きザルコウスキー氏反応を試みたるに僅微の陽性を呈せり。

第 2 2 表

反 應 番 號 / 餾 液	1	2	3	4	5
ザルコウスキー氏法 (乙 法)	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{50}$ 弱	同 左	同 左	(-)

以上の蒸餾試験に於ては各餾液は 20—30 分間に之を餾取せり。而して第 1 次試験に於ては之よりも稍々短時間に餾取せしを以て兩者の成績に於て多少の差異を來せるを認むべし。

(11) 熊祭印(罐マーク㊥22)蟹罐詰肉の細剖せるもの 100 g を内容 1000 ccm のコルペンに取り、蒸餾水 300 ccm を加へ、振盪して 30 分間放置し、之に 25% 磷酸 10 ccm を加へ、直火にて加熱蒸餾し、餾液を 50 ccm 宛 3 回分取し、之に就きザルコウスキー氏反応を試験したるに、各餾液は約 50 萬分 1 程度の反応を呈せり。

翌日其蒸餾殘渣に更に蒸餾水 200 ccm を加へて同様に蒸餾し、餾液を 50 ccm 宛 3 回分取して比色試験を行ひたるに、各餾液は約 100 萬分 1 程度の反応を呈せり。

(12) 赤旗印(罐マーク㊥19)蟹罐詰肉 100 g を蒸餾壺に取り、水 300 ccm を加へ振盪して 30 分間放置し、次に 25% 磷酸 10 ccm を加へ、窒素瓦斯を通じつゝ、43—45°に於て減壓蒸餾を行ひ、約 30 分間に 50 ccm 宛を 3 回分取す。此際フォルムアルデヒドの通逸を防がんが爲め、0.5% アムモニヤ水 50 ccm を容れたる第 2 受器を附して蒸

餾せり。各餾液は 400—500 萬分 1 程度の反応を呈し、第 2 受器は陰性なりき。翌日更に蒸餾壺に水 150 ccm を加へ 43° に於て、50 ccm 宛 2 回餾取したるに、500 萬分 1 以下の反応を呈せり。又温度を上昇せしめ 53° にて餾取したるに、400 萬分 1 程度の反応を呈せり。

(13) 豚脂、牛脂、グリセリン等に就き水蒸氣蒸餾を行ひ各反應を試験したるも、フォルムアルデヒド類似の反應を呈せざりき。然れども陳久の脂肪類は稍々類似反應を呈せり。特にザルコウスキー氏反應に於て然りとなす。

(14) アツェトアルデヒド、ベンツアルデヒド及フルフロールに就きザルコウスキー、リミニー、ヴィタリー、フクシン亞硫酸、ザバリツェカリーゼンベルグ、シュリーフェル及ヘーネルの諸反應に對する關係を試験したるに次の成績を得たり。

第 23 表

アルデヒド類 濃度	アツェトアルデヒド		ベンツアルデヒド		フルフロール		フォルムアルデヒド
	1/1千	1/1万	1/1千	1/1万	1/1千	1/1万	
ザルコウスキー氏法 (乙法)	淡暗紫紅色	微暗淡赤色	藍色 (不鮮)	淡暗紫藍色	黄色 (不鮮)	淡黄色 (不鮮)	紫色
リミニー氏法 (乙法)	橙赤色	橙黄色	淡橙黄色 (濁)	淡橙黄色 (濁)	漸次橙赤色	漸次橙紅色	藍色
ヴィタリー氏法 (乙法)	淡黄色 (濁)	淡黄色	淡黄色 (濁)	淡黄色 (濁)	橙赤色 (濁)	橙黄色 (濁)	赤色
フクシン亞硫酸法	淡紫色	呈色せず	同	左同	左同	左同	眞紫色
ザバリツェカリーゼンベルグ氏法	漸次橙赤色	漸次微橙赤色	帯赤色となる	殆ど呈色せず	漸次淡橙黄色	漸次橙赤色	眞紅—橙赤色
シュリーフェル氏法	淡黄色	淡黄色 (濁)	淡黄色 (濁)	淡黄色 (濁)	橙黄色 (濁)	黄色 (濁)	フクシン紅色
ヘーネル氏法 (牛乳法)	淡褐色	淡黄色	淡藍色	淡黄色	褐色紫色	褐色紫色	紫色

結 論

蟹罐詰肉中にフォルムアルデヒドの反應を呈するものを含有することは石田氏(藥學雜誌大正 6 年 300 頁)によりて始めて研究發表せられたる所にして、同氏は新鮮なる蟹肉は殆ど其反應なく時日の経過に従ひ漸次増加するが如く、然れども長時日を経たる又は變敗せる罐詰は其反應却つて著しく微弱なることを發見し、之を以て化生せるフォルムアルデヒドの酸化せられて他の物質に變移せるものと解せり。次で米國に於てディル及クラーク兩氏(D. B. Dill and P. B. Clark, J. Assoc. Official Agr. Chem.

9, 117-22, 1926) も亦甲殻類の鰯詰肉中にフォルムアルデヒドの化生を確認し、此生成は微生物の發育竝に容器の如何に關係せず、遊離酸素の存在せざる場合に生起すとなし、其含量は 30 萬分 1 に及ぶを驗知せり。而してフォルムアルデヒドの反應を呈せざる鰯鰯詰肉に、フォルムアルデヒドを加へて試験せる結果、其 3 分 1 より以上檢出する能はざりしに徴し、蟹肉中のフォルムアルデヒドの實際量は、10 萬分 1 に達すべきを思惟せり。同氏は蟹の外 Red rock cod 及 鮭、青魚の鰯詰肉も亦同様にフォルムアルデヒドを化生し、鰯、鮭、其他多くの魚類の鰯詰肉は然らざるを認めたり。タンカード及バグナル兩氏(A. R. Tankard and Dr. J. T. Bagnall, Analyst, 51 565-7, 1926) はシュリーフェル氏反應を用ひ、種々の魚類に對して試験したるに、約 60 %は 100 萬分 1—2 程度の陽性反應を示せり。兩氏は其微量にして、而かも殆ど一定量なることよりフォルムアルデヒド以外の物質殊に恐らくトリメチールアミンが、此反應の原因なるべしと想像せり。而して前記フォルムアルデヒドの鑑識に對しては石田氏は終に之をウロトロビン昇汞複鹽の特異結晶として確證せるも、爾他の諸氏は單に呈色反應によりて其存在を認定せるものゝ如し。

最近水産講習所に於て木村金太郎及川口民雄兩氏は、6 種の蟹鰯詰肉に就き、供試量として 100 g を用ひ、獨逸公定法に準じて試験を施し、呈色反應により餾液中 50 萬分 1—3 程度のフォルムアルデヒドの存在を認め、一方に肉類中よりフォルムアルデヒド餾出割合試験を行ひたる結果、現存フォルムアルデヒドの約 10 分 1 量を餾出することを發見し、之により可檢蟹鰯詰肉中には 2 萬分 1—5 萬分 1 程度のフォルムアルデヒドを含有するものと推定せり。

小官等が施行せる前記 2 回の試験に於て、檢體中フォルムアルデヒドの試験は、常法に従ひ鹽酸々性に於て水蒸氣蒸餾を行ひ、其餾液につき各種の呈色反應を試みたり。而して其檢體の供試量は、獨逸公定法に従へば 30 g にして、通例 30—50 g なるも前記石田氏及木村氏等の試験の場合をも顧慮し、30 g 及 100 g を取り、且つ石田氏に倣ひ一晝夜浸出せる水浸液に就きて之を試験し、フォルムアルデヒドの呈色反應としては從來最も著明のものとして知られたるものを用せり。今之れが試験成績を通覽するに第一回試験に於ける蟹鰯肉 9 種の試験成績中、ザルコウスキー氏反應

に在りては、30 gの水蒸気蒸餾に於て5 餾液(50 ccm 宛)の呈色度は、300 萬分1—700 萬分1、検体量100gの場合には、100 萬分1—400 萬分1のホルムアルデヒドに相當し、検體100gを1晝夜冷浸せる水浸液は、前記兩者の中間の反應度を示し、柳澤丸山氏反應も亦殆ど同一程度の陽性を示せり。ヘーネル氏反應は之に次ぎ、時として陽性を現はし、リミニー、ヴィタリー、フクシン亞硫酸、ロスアネリン亞硫酸、アポモルフィン及グァヤコールの諸反應は何れも陰性を呈せるは、前記ザルコウスキー氏反應によりて推定せるホルムアルデヒドの含量より觀るも蓋し當然なるべし。次に白魚、鮑魚及鯛の罐詰肉も亦ザルコウスキー氏反應に於て陽性を示し、殊に白魚ボイルド罐詰肉の如きは最も顯著なる反應を現はせり、然るに海老、ほっき貝、あわび貝及鮭罐肉は全く陰性を呈せり。

第二次試験に於て施行せる蟹罐詰肉7種は、検體100gに就き水蒸気蒸餾を施して得たる5 餾液(各50 ccm)はザルコウスキー反應に於て、25 萬分1—200 萬分1に該當し、柳澤丸山氏法、ヘーネル及シュリーフェルの3反應も亦共に陽性を呈し、ヴィタリー反應も亦陽性を呈せる場合多く、リミニー及ザバリツェカリーゼンベルグ兩反應は微に陽性を示し、フクシン亞硫酸反應はザルコウスキー氏反應に於て25 萬分1以上の濃度を示すとき始めて陽性を示せり。

以上の呈色反應の關係は、獨り市販品たる罐詰蟹肉のみに於て然るにあらず、小官等が特に入手せる眞蟹及タラバ蟹に就きて施行せる成績も亦全く同様に於て、殊に後者の如きは他の坊間罐詰製品に比し寧ろ一層強烈なる反應を呈せり。且つ此等の反應の度合は50 ccm 宛5回餾取せる場合に於て然るも、前記成績に示すが如く蟹肉を鹽酸々性に於て長時間に亙り水蒸気蒸餾を行ふときは、100 ccm 宛40餘回餾液を捕集するも、尙ほ且つ依然として陽性反應(ザルコウスキー、柳澤丸山、ヘーネル及シュリーフェル反應)を呈し、又白魚の生肉に就き施行せる場合も、第13 餾液に至るも依然として呈色反應を現はせり。次に水蒸気蒸餾を廢し、直接蒸餾を行ふも殆ど同様に於て、可及的低溫に蒸餾するときは餾液の反應度微弱にして、高溫となるに従ひ呈色反應も亦漸次強烈となるを認むると共に、ホルムアルデヒドの反應を呈せざる魚肉に、5 萬分1に相當するホルムアルデヒドを添加して水蒸気蒸餾を施すときは、

50ccm 宛 10 回蒸餾するときは、既にフォルムアルデヒドの反応陰性となり、又眞蟹の生肉は陰性反応を呈せるに、之を蒸熱せるものは陽性を現はし、白魚の蒸熱せるものは其生肉よりも呈色反応の強烈なる等の関係を綜合すれば、蟹及其他特種の魚貝肉は、之にフォルムアルデヒドを混加せざるも、之を水と共に加熱するときは、其肉成分に分解を來たし、以てフォルムアルデヒドに對する諸反應を呈するに至ることは、疑ふ可らざる事實にして、其反應の強弱は加熱の狀況、即ち溫度、時間、壓力等によりて種々之を異にするものゝ如し。而して前記眞蟹を以てせる試験瓶詰品につき試験せる成績に徴すれば、時日の経過により呈色反應度稍々増進するが如き感あるも未だ明確ならず。

以上の如く蟹罐詰肉等のフォルムアルデヒド反應を以て、其肉成分の分解によるものとせば、主として蛋白質の分解によるか、或は又脂肪及グリコーゲン等の如き物質は之に關與せざるか等の問題に就き、少しく實驗せる處によれば、蟹肉中の脂肪分は呈色反應を生起せざるも、グリコーゲンはザルコウスキー氏反應に於て微弱の陽性を呈し、新鮮なる牛脂、豚脂及グリセリン等も亦陰性なるも、陳久の脂肪類は時として稍々類似の反應(殊にザルコウスキー氏反應)を呈せり。故に蟹罐詰肉の場合は専ら蛋白質の分解により化生するものと解するを至當とすべし。小官等は以上の呈色反應は果してフォルムアルデヒドによるや否やを確定せんが爲め、屢々ウロトロビン并汞複鹽の形成による證明に努力せしも常に失敗に終れるを以て、實際フォルムアルデヒドを化生せるものなるや、或は他の類似反應を呈する物質の化生によるや、將又兩者共存によるや、未だ之を闡明するを得ず。

前述の如く蟹肉は加熱によりてフォルムアルデヒドの反應を呈する物質を化生するものとせば、之等檢體中フォルムアルデヒドの試験に對しては加熱操作は絶対に之を避けざる可らず。従つて在來の試験法は之を適用するを得ざるべく、茲に於て別種の新檢出法の考案を要するに至るべし。又一般市販蟹罐詰肉は一旦加熱を施したるものなるを以て、既に幾分のフォルムアルデヒド反應を呈する物質を化生せるものと認めざる可らず。故に是等微量の化生物によりては陰性を呈し、特に故意にフォルムアルデヒドを混加せる場合に於て、始めて檢出し得るが如き良好なる反應を撰用し、

以て天然に化生せるものと人意的に混加せるものとの鑑別に資せざる可らず。是等の問題に關しては續いて研究中に屬するを以て、他日報告するの期あるべし。

總 括

今本試験成績中最緊要の諸點を摘録すれば次の如し。

1. 蟹及其他 數種の魚貝肉は之を 水と共に加熱するときは 其肉成分に分解を來たし、ホルムアルデヒドに對する諸反應を呈する物質微量を化生することを 確認せり。
2. 前記物質の化生量は加熱の狀況如何によりて之を異にす。而して市販罐詰蟹肉 100 g に就き、前記の如く水蒸氣蒸餾を施し、50 cc 宛 5 餾液を捕集するときは各餾液の呈する反應の強度は、25 萬分 1 乃至 600 萬分 1 ホルムアルデヒド溶液の夫れに略相當せり。
3. 之等ホルムアルデヒドの反應を呈する物質は、果してホルムアルデヒドなるや否や不明なり。

昭和三年四月

陶器類の溶性鉛分試験成績報告 (第一報)

技 師 衣 笠 豊
 技 手 服 部 安 藏
 技 手 秋 山 勝 治

内 容 目 次

緒 言	(ニ) 第4回試製品
第1 試験材料	(ホ) 結 論
第2 検品の焼成法	第5 繪具の種類と鉛分溶出の関係
第3 試験方法	(イ) 試験成績
第4 試製品に対する鉛の溶出試験	(ロ) 結 論
(イ) 第1回試製品	第6 食器中の鉛分の鑑識と其定量法に就て
(ロ) 第2回 "	第7 鉛分溶出の時間的關係に就て
(ハ) 第3回 "	總 括

緒 言

一般飲食用器具として使用する陶器類は、通例含鉛繪具にて彩色するものなるが故に、之を厨房用食器として使用するに際し、往々衛生上有害なる鉛分を溶出することあり。この原因は其製造方法と密接なる關係を有するものなるを以つて、衛生局松尾技師親しく岐阜縣某陶器製造所に到り、當路の専門技術者と協議の上焼成せる各種の檢體を送附せられたるにより、之に就き試験を施行し、次の成績を得たるを以て之を報告す。

第一 試 験 材 料

檢品は直徑約17cm高さ約5cmの菊形5寸井にして、内容約500ccmを有し、一つは其内面に錦繪模様を焼付けたるものにして、殆ど全面に黄、黒、代赭、緑、赤、青、紺青等の繪具を以つて彩色せられ、他は内容外形等前者と同型の井にして、其内面に於て中心より約4.3cmの位置に、各1種の繪具にて幅約2.8cmの輪狀の模様を彩色せるものと、中心部に直徑7.5-8.5cmの圓狀に彩色せるものとの2種なり。

即ち之を分類表示すれば次の如し。

第 1 表

燒窯別	類別	燒窯内の位置	錦 繪		丸 印		
			枚數	番 號	種別	枚數	色 彩 別
第1燒成品	イの部	外2の上	4	3-6	四形	0	○
"	"	外3の上	4	8-10	"	7	白, 黒, 紺青, 緑, 黄, 緋紅, 代赭
"	"	外3の中	2	7, 12,	"	2	赭黄, 桃
"	"	中2の中	3	1, 2, 11,	"	2	藤, 青
"	ロの部	外4の中	2	8, 9,	"	2	赭黄, 代赭
"	"	外5の上	5	1-5	"	2	桃, 藤
"	"	外5の下	2	10, 11,	"	2	紺青, 緋紅
"	"	外6の上	0	0	"	5	白黒, 紺青, 緑, 黄
"	"	外8の下	1	12	"	0	○
"	ハの部	外7の上	7	3-9,	"	3	黒, 代赭, 黄
"	"	外7の中	1	10	"	4	桃, 緑, 青, 藤
"	"	外7の下	2	11, 12,	"	3	紺青, 緋紅, 赭黄
"	ニの部	外1の上	7	1-7	"	5	黒, 紺青, 藤, 青, 桃
"	"	外1の中	1	9	"	3	緑, 緋紅, 代赭
"	"	外1の下	3	10-12	"	2	黄, 赭黄
"	ホの部	中心の上	0	0	"	8	} 桃, 緋紅, 代赭, 藤, 黒, 白, 青, } 緑, 赭黄, 紺青, 黄
"	"	中心の中	10	1, 2, 4, 5 7-12	"	3	
"	"	中心の下	0	0	"	0	○
第2燒成品	タの部	外11の上	4	8, 10, 11, 12,	"	5	緑, 黄, 青, 緋紅, 桃
"	"	外11の中	4	3, 5, 6, 7,	"	2	代赭, 赭黄
"	"	外4の中	0	0	"	1	紺青
"	"	外12の下	2	1, 2	"	1	黒
"	レの部	外8の上	3	10-12	"	3	桃, 青, 緑
"	"	外8の中	4	4, 5, 7, 8	"	6	赭黄, 黒, 黄, 代赭, 緋紅, 紺青
"	"	外9の下	3	1-3	"	0	○
"	ヲの部	外5の上	2	11, 12	"	3	代赭, 赭黄, 黒
"	"	外5の中	4	6, 7, 9	"	5	黄, 桃, 赭黄, 青, 緋紅
"	"	外6の下	4	1-4	"	1	緑
"	"	外2の下	1	10	"	0	○
"	ツの部	外1の中	6	5, 6, 7, 8, 11, 12	"	8	○ } 代赭, 紺青, 桃, 緋紅, 黒, 赭 } 黄, 青, 緑
"	"	外2の下	4	1-4	"	0	
"	"	外2の下	0	0	"	1	
"	ネの部	外心の上	6	5, 6, 8, 10, 11, 12	"	3	黄, 緋紅, 紺青
"	"	中心の中	0	0	"	4	黒, 青, 代赭, 赭黄
"	"	中心の下	4	1-4	"	2	桃, 緑
第3燒成品	ヘの部	外2の上	3	10-12	輪形	1	黒
"	"	外2の中	3	6, 8, 9,	"	5	} 緑, 緋紅, 黄, 白, 桃, 赭黄, 紺 } 青, 代赭, 青
"	"	外2の下	4	1-4	"	4	
"	トの部	外4の上	4	9-12	"	2	黄, 代赭
"	"	外4の中	3	6-8	"	5	青, 緋紅, 緑, 桃, 赭黄
"	"	外4の下	3	3-5	"	2	紺青, 黒

第3焼成品	チの部	外3の上	4	9-12	輪形	3	黒, 代赭, 黄
"	"	外3の中	3	6-8	"	3	緋紅, 青, 赭黄
"	"	外3の下	3	3-5	"	4	緑, 紺青, 白, 桃
"	リの部	外1の上	3	10-12	"	0	○
"	"	外1の中	3	7-9	"	5	代赭, 赭黄, 紺青, 黄, 青
"	"	外1の下	4	1-4	"	3	緋紅, 黒, 緑
"	ヌの部	中2の上	3	10-12	"	1	桃
"	"	中2の中	4	6-9	"	5	黄緑, 代赭, 紺青, 赭黄
"	"	中2の下	3	1, 4, 5	"	4	黒, 白, 青, 緋紅
第4焼成品	ルの部	外6の上	4	1, 10, 11, 12	"	1	黄
"	"	外6の中	1	8	"	1	紺青
"	"	外7の中	3	4-6	"	2	赭黄, 桃
"	"	外7の下	3	1-3	"	4	代赭, 緋紅, 青, 白
"	オの部	外3の上	4	7-10	"	4	黒 } 青 } 赭黄, 代赭, 緑, 白, 紺青, 黄, 緋紅 桃 }
"	"	外4の下	3	1-3	"	4	
"	"	外4の中	2	5, 6	"	2	
"	ワの部	外1の上	4	8, 9, 11, 12	"	3	緑, 黄, 紺青
"	ワの部	外2の中	2	5, 7	"	3	桃, 黒, 赭黄
"	"	外2の下	3	1-3	"	4	白, 青, 緋紅, 代赭
"	カの部	外11の上	2	1-10	"	4	黄, 青, 緑, 緋紅
"	"	外11の中	1		"	1	紺青
"	"	外11の下	4	1-4	"	4	代赭, 桃, 赭黄, 黒
"	"	外9の上	4	5, 6, 7, 12	"	0	○
"	ヨの部	外9の上	1	4	"	1	黒
"	"	外9の中	5	5-9	"	4	緋紅, 赭黄, 代赭, 桃
"	"	外9の下	2	11, 12	"	1	紺青
"	"	外11の上	2	11, 12	"	1	紺青
合計			205			185	

其他参考試験として供用せる彩色用繪具は、總數9種にして其の種類、價格、製造所名を示せば次の如し。

第 2 表

種	類	數	量	價	格	製	造	所
小	豆	茶	450g		1.700	金澤市	友田	
海		碧	"		4.100	"		
白		盛	"		3.300	"		
代		赭	"		1.700	"		
岡		子	"		7.500	J. P Emery		
淡		綠	"		1.500	多治見町	山米	
淡		黄	"		1.000	金澤市	友田	
	黒	"	"		1.500	多治見町	山米	
	紺	青	"		1.500	"		

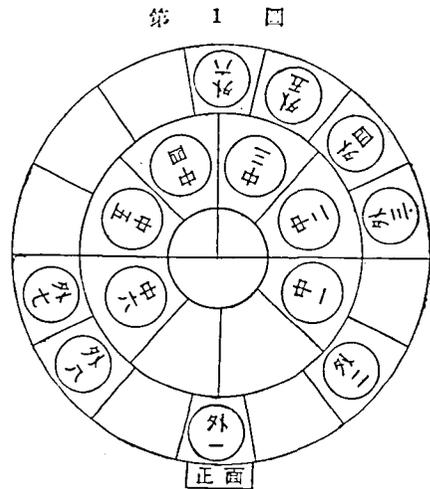
第二 検品の焼成法

前記各種検品の焼成時に於ける窯内部の温度、位置、加熱方法等を示せば次の如し。

第1回試製品 (い, ろ, は, に, ほ, の部類に属すべきもの)

1. 電気窯使用 (窯内径3尺2寸高さ3尺3寸)
1. 積入個数 約1350個
1. 送電時間 7時間6分
1. 消費電量 250キロワット
1. 熱 度 パイロメーター620度
ゼーゲル約709度

窯内の配列位置第1圖の如し

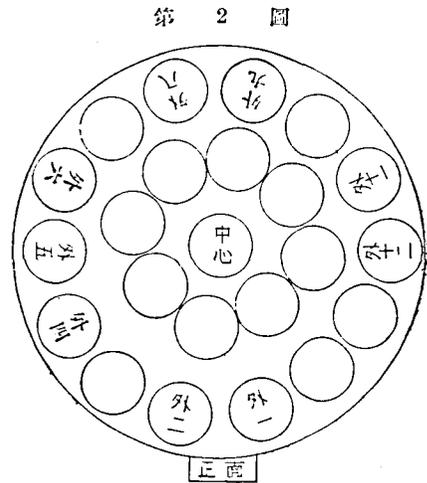


第2回試製品 (た, れ, そ, つ, ねの部類に属すべきもの)

1. 電気窯使用 (第1回試製に用ひたるものと同一のものを用ふ)
1. 積入個数 約1350個
1. 送電時間 6時間42分
1. 消費電量 220キロワット
1. 熱 度 パイロメーター620度
ゼーゲル 795度

備考 前記方法によりて一旦焼成せるものを更にパイロメーター熱度600—620°に於て1時間5分加熱を持續せり。

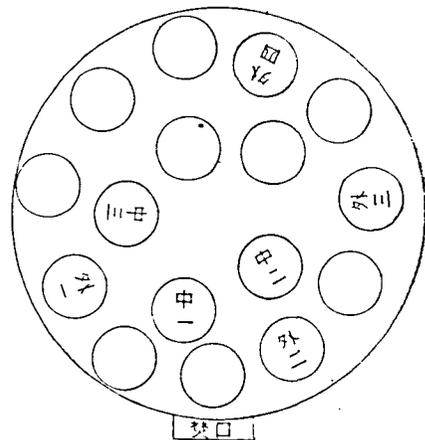
窯内の配列位置第2圖の如し



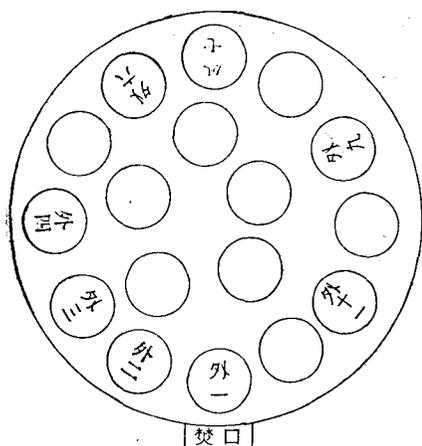
第3回試製品 (へ, と, ち, り, ぶ, の部類に属すべきもの)

1. 薪窯使用 (内径2尺6寸高さ3尺2寸)
1. 積入個数 約950個
1. 加熱時間 7時間50分
1. 熱 度 パイロメーター590—620度
ゼーゲル 790—815度

窯内の配列位置第3圖の如し



第 4 圖



第 4 回試製品 (る, を, わ, か, よの部類に属すべきもの)

1. 薪窯使用 (内径 2 尺 8 寸 3 分 高さ 3 尺 1 寸 5 分)
1. 積入個数 約 930 個
1. 加熱時間 11 時間 45 分
1. 熱 度 パイロメーター 520 度
ゼーゲル 730 度

窯内の配列位置第 4 圖の如し

第三 試験方法

非煮沸用食器の一般衛生學的試験法に準據し
次の如く施行せり。

各可檢容器に最初に 1% 醋酸 500ccm を容れ、硝子棒を以て絶へず攪拌しつゝ、5 分並に 10 分経過毎に其 100ccm 宛を分取し、更に 30 分間攪拌浸出を繼續し、斯くして得たる 3 種の浸液につき試験し、次に同一容器に 4% 醋酸を以て 1% 醋酸の場合と全く同一方法によりて得たる 3 種の冷浸液につき鉛の定性試験を行ひ、既知量の鉛を含有する鉛糖溶液と比較對照し、其含量を概測せり。今便宜上對照試験に依りて概測せる鉛の含量を可檢容器より得たる其浸液 500ccm 中に於ける鉛の絶對量を mg 單位を以て示せば、千分の 1 は 500mg, 1 萬分の 1 は 50mg, 10 萬分の 1 は 5mg に相當すべし。

鉛の鑑識に應用せる試験方法次の如し。

(イ) 硫化鉛沈澱試験

浸液 20ccm を取り鹽酸々性となしたる後、之に硫化水素を通ずるに、暗色を呈し若しくは黑色の沈澱を生ず。

(ロ) クローム酸鉛沈澱試験

浸液 20ccm を取り之に 5% クローム酸カリウム溶液 1-2 滴を加ふるに、黄色の濁濁又は沈澱を生起す。

(ハ) 硫酸鉛沈澱試験

浸液 10ccm を取り 50% 硫酸 2 滴を加へ、同容量の酒精を加へよく振盪したる後白濁又は白色沈澱の生起を検すべし。

小官等は前記の 3 反應全部陽性の場合に於て、初めて檢品中に鉛を含有するものと判定せり。尙ほ本項に關しては後章に之を詳述すべし。

第四 試製品に對する鉛の溶出試験成績

加熱の方法，溫度竝に窯の構造等種々燒成法を異にせる 前記錦繪模様試製品につ
き，上述の方法に従ひて鉛分溶出試験を行ひ次の成績を得たり。

但し前記の如き多數の供試品全部に就き試験することは，甚しく長時間を要し且つ
煩雜極りなきを以て，同一窯製品中其燒成せる時の窯内部の位置，其他の條件全く同
一なるものより代表的のもの一を選び，之に就き試験せり。

(イ) 第1回試製品

第 3 表

檢 體 番 號	燒窯内部 の 位 置	醋酸 濃度 (%)	5 分 間			10 分 間			30 分 間		
			硫 酸	ク ロ ー ム 酸	硫化水素	硫 酸	ク ロ ー ム 酸	硫化水素	硫 酸	ク ロ ー ム 酸	硫化水素
イ04	外2の上部	1	なし	なし	なし	なし	なし	なし	20万分1	20万分1	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	8万分1	5万分1	4万分1 (褐黑色)
イ010	外3の上部	1	"	"	"	"	"	"	20万分1	20万分1	15万分1
" "	" "	4	"	"	20万分1 (褐黑色)	"	"	10万分1 (褐黑色)	10万分1	5万分1	5万分1 (褐黑色)
イ011	中2の中央	1	"	"	なし	"	40万分1	なし	30万分1	20万分1	なし
" "	" "	4	"	"	20万分1 (褐黑色)	"	なし	10万分1 (褐黑色)	10万分1	5万分1	9万分1
イ012	中3の中央	1	"	"	なし	"	"	なし	なし	なし	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ロ04	外5の上部	1	"	"	"	"	40万分1	"	20万分1	15万分1	20万分1 (微灰濁)
" "	" "	4	"	"	"	"	なし	"	10万分1	5万分1	5万分1 (褐黑色)
ロ08	外4の中央	1	"	"	"	"	40万分1	30万分1	10万分1	10万分1	10万分1
" "	" "	4	"	"	20万分1	15万分1	10万分1	7万分1	6万分1	2万分1	2万分1
ロ010	外5の下部	1	"	40万分1	なし	30万分1	20万分1	40万分1 以下	5万分1	5万分1	15万分1
" "	" "	4	"	なし	20万分1	10万分1	2万分1	5万分1	2万分1	5千分1	3万分1
ロ012	外8の下部	1	"	"	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ハ04	外7の上部	1	"	"	"	"	40万分1	"	40万分1	20万分1	10万分1
" "	" "	4	"	"	"	"	なし	"	40万分1	10万分1 弱	10万分1
ハ010	外7の中央	1	"	"	"	"	"	"	20万分1	20万分1	4万分1
" "	" "	4	"	"	"	40万分1 以下	"	"	10万分1	10万分1	4万分1
ハ011	外7の下部	1	"	"	"	なし	"	"	40万分1	20万分1 以下	40万分1 (灰黒濁)
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	40万分1	10万分1	40万分1
ニ03	外1の上部	1	"	"	"	"	"	"	40万分1	20万分1	10万分1
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	40万分1	10万分1	10万分1
ニ09	外1の中部	1	"	"	"	"	"	"	25万分1	40万分1	20万分1
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	25万分1	15万分1	8万分1
ニ010	外1の下部	1	"	"	"	"	"	"	なし	なし	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	40万分1	"
ホ02	中心の下部	1	"	"	"	"	"	"	"	なし	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	40万分1	40万分1	"

前表に示すが如く第1回試製品即ち電気窯を用ひ、送電7時間6分、使用電力250キロワットを消費し、パイロメーター熱度260°、ゼーゲル熱度約709°に於て焼成せるものは、1%及び4%醋酸にて5分間処理せる浸液中硫酸、クローム酸及び硫化水素によりて沈澱を析出せるものは絶無にして、10分間処理に於ては、1%醋酸浸液にありては、ロの10號1種、4%醋酸にありては、ロの8號及び10號の2種、次に1%醋酸にて30分間処理せる浸液に於ては、イの10號、ロの4號、8號及10號、ハの4號、10號、及11號、ニの3號及9號の9種に達し、4%醋酸30分間処理せるものは、イの4號、10號及11號、ロの4號、8號及10號、ハの4號、10號及11號、ニの3號及9號にして合計11種の多きに及ぶ。今假りに4%醋酸にて30分間処理せる浸液に就て施行せる成績を以て、檢品總數15種に對する鉛分溶出物の割合を求むるに73.33%の高率を示せり。而して此等成績の個々就て看るに、ロの10號、8號及4號、イの11號、10號及4號等は最も著量の鉛分を溶出し、更に其成績最も不良なるロの10號に就て見るに、其4%醋酸30分間浸出液は、硫酸の場合2萬分の1、クローム酸によりては5千分の1、又硫化水素によりては3萬分1の鉛分量に該當せり。此等概測量の中間をとりて約1萬分1量の鉛分を溶出せるものと假定するときは、檢品中より1回に溶出せらるる鉛の量は約50mgに達すべし。

之等の成績を窯内部の位置より觀察すれば、何れも外側に位置せるものは概して不良にして、中心又は積み重ねの下位にあるものは火力強烈にして、熱の冷却緩徐なるを以て焼成完全なるものと思ふ可し。

(ロ) 第2回試製品

第 4 表

檢體 番 號	燒窯内部 の 位 置	醋酸 濃度 (%)	5 分 間			10 分 間			30 分 間		
			硫 酸	クローム 酸	硫化水素	硫 酸	クローム 酸	硫化水素	硫 酸	クローム 酸	硫化水素
タの2	外12の下部	1	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
タの5	外11の中央	1	"	"	"	"	"	"	40萬分1	30萬分1	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	25萬分1	25萬分1	(微褐濁)
タの10	外11の上部	1	"	"	"	"	"	"	40萬分1	20萬分1	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	40萬分1 以下	40萬分1	"

レの1	外9の下部	1	なし	なし	なし	なし	なし	なし	40萬分1以下	20萬分1	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	40萬分1	"	12萬分1	5萬分1	7萬分1
レの8	外8の中央	1	"	"	"	"	30萬分1	"	20萬分1	20萬分1	40萬分1
" "	" "	4	"	40萬分1	"	40萬分1以下	20萬分1	20萬分1	8萬分1	3萬分1	7萬分1
レの10	外8の上部	1	"	なし	"	なし	なし	なし	40萬分1	20萬分1	20萬分1
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	10萬分1	5萬分1	7萬分1
ソの3	外8の下部	1	"	"	"	"	"	"	なし	なし	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ソの6	外5の中央	1	"	"	"	"	"	"	"	25萬分1	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	なし	"
ソの11	外5の上部	1	"	"	"	"	"	"	"	20萬分1	30萬分1
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	40萬分1以下	なし	なし
ソの3	外2の下部	1	"	"	"	"	"	"	なし	"	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ソの7	外1の中央	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ネの2	中心の下部	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ネの10	中心の上部	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"

第2回試製品は第1回試製品に於けると同一電気窯を使用せるものにして、送電時間6時間42分、使用電量220キロワットを費し、パイロメーター熱度620°ゼーゲル熱度795にて焼成せる後、更にパイロメーター熱度600-620°に於て1時間5分加熱を追加繼續せるものにして、前記試験成績を見るに上述の三沈澱反應全部陽性を呈せるものは、1%並4%醋酸5分間處理浸液及1%醋酸10分間處理浸液にありては絶無にして、4%醋酸10分間處理浸液にありてはレの8號1種、1%醋酸30分間處理浸液にありては、レの8號及10號の2種、4%醋酸30分間處理浸液にありては、レの1號、8號及10號の3種陽性を示せり。其他タの5號及10號は硫酸及びクローム酸によりて20萬分の1乃至40萬分の1の鉛に相當する微量の沈澱を析出せるも、硫化水素によりては微褐色の潤濁を呈せしのみなるを以て、鉛に依る反應と認めざりき。而して今次に於ける成績を第1回試製品との比較對照に便せんが爲め、4%醋酸30分間浸出液のみに就きて比較するに13種の檢體中衛生上有害と認むべき鉛分を溶出せるものは3種にして總數の23.07%に過ぎず、之を第1回試製品の73.33%に比すれば著るしく良好なる成績を認め得べく、又其個々に就て見るに、其鉛の反應最顯著なるものはレの8號にして、1%醋酸30分處理浸液は硫酸及びクローム酸によりて20萬分の

1, 硫化水素によりて 40 萬分の 1 の鉛量に相等する沈澱を析出せり. 依て約 30 萬分の 1 の鉛量を溶出せるものと假定せば, 1 回の試験により 検品中より溶出する鉛分を概測するに, 約 1.66 mg に相當し, 其他の場合に於ても第 1 回試製品に比して著しく少量なるを認め得べし.

次に燒窯内部の位置の關係を觀るに前回到けるものと同じく中心部並に下部の火力強烈なる部位に於けるものは, 成績良好にして外側にあるものは概して不良なり.

(ハ) 第 3 回試製品

第 5 表

檢體 番 號	燒窯内部 の 位 置	溶出 率 (%)	5 分 間			10 分 間			30 分 間		
			硫 酸	ク ロ ー ム 酸	硫 化 水 素	硫 酸	ク ロ ー ム 酸	硫 化 水 素	硫 酸	ク ロ ー ム 酸	硫 化 水 素
への 2	外2の下部	1	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
への 6	外2の中央	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
への 10	外2の上部	1	"	"	"	"	"	"	"	30 萬分1	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	なし	"
トの 3	外4の下部	1	"	"	"	"	"	"	"	"	40 萬分1
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	なし
トの 6	外4の中央	1	"	"	20 萬分1	"	"	10 萬分1	40 萬分1	30 萬分1	5 萬分1
" "	" "	4	"	"	なし	"	"	なし	なし	なし	30 萬分1
トの 10	外4の上部	1	"	"	40 萬分1	"	"	40 萬分1	40 萬分1	25 萬分1	20 萬分1
" "	" "	4	"	"	なし	"	"	なし	40 萬分1	15 萬分1	30 萬分1
チの 4	外3の下部	1	"	"	"	"	"	"	なし	なし	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
チの 7	外3の中央	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
チの 10	外3の上部	1	"	"	20 萬分1	"	"	20 萬分1	"	20 萬分1	10 萬分1
" "	" "	4	"	"	なし	"	"	なし	10 萬分1	5 萬分1	15 萬分1 (微灰濁濁)
リの 8	外1の中央	1	"	"	"	"	"	"	なし	なし	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
リの 3	外1の下部	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
リの 11	外1の上部	1	"	"	"	40 萬分1	30 萬分1	"	30 萬分1	10 萬分1	20 萬分1
" "	" "	4	"	"	"	40 萬分1 以下	18 萬分1	7 萬分1	15 萬分1	9 萬分1	5 萬分1
ヌの 1	中2の下部	1	"	"	"	なし	なし	なし	なし	なし	なし
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ヌの 8	中2の中央	1	"	"	"	"	"	"	40 萬分1	20 萬分1	20 萬分1
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	10 萬分1	10 萬分1	5 萬分1 (褐色)
ヌの 12	中2の上部	1	"	"	"	"	"	"	40 萬分1	20 萬分1	20 萬分1
" "	" "	4	"	"	"	"	"	"	なし	10 萬分1	5 萬分1 (褐黑色)

第3回試製品は薪を燃料とせる焼窯にて製せるものにして、燃焼時間に7時間50分を費し、其終了時に於けるパイロメーター熱度 590°, ゼーゲル熱度 790° なるも、其後餘燼尙ほ多きため更に熱度上昇し、パイロメーター熱度 620°, ゼーゲル熱度 815° となり2時間餘熱を保持せるものなるを以て、結局總加熱9時間50分を要せるものなり。

前表に示すが如く其の成績良好にして、前記3沈澱反應全部陽性を呈せるものは、1%醋酸にて5分及び10分間處理せるもの竝に4%醋酸にて5分間處理せる浸液中には絶無にして、4%醋酸10分間處理浸液にありては、リの11號1種のみ陽性を示し、1%醋酸30分間處理浸液にありては、トの6號及び10號、リの11號、ヌの8號及12號の5種陽性を呈し、4%醋酸30分間處理浸液にありては、トの10號、チの10號、リの11號、ヌの8號の4種陽性を示せり。斯くして4%醋酸30分間處理浸液の示せる成績を以て、總檢品15種に對する鉛分溶出檢體の割合を算出するときは、26.66%に過ぎず。又其個々に就きて看るに何れも其析出量僅微にして多くは20萬分の1乃至40萬分の1の間にある。其反應最も著明なるもの即ち、ヌの8號、4%醋酸30分間浸出液に就て見るに、硫酸及びクロム酸により10萬分1、硫化水素によりて5萬分1の鉛量に相當せり。之を平均して約8萬分1の鉛量を溶出せるものと假定するときは、1回の溶出試験に於て檢品中より溶出する鉛の分量は約6.2mgに過ぎず。

次に之を其燒窯内部の位置より觀るに積込み部位の下層等火力強烈と思考せらるゝ部位に於けるものは其の成績良好にして、上部にあるものは概ね不良なり。

(二) 第4回試製品

第 6 表

檢 體 燒 窯 内 部 番 號 の 位 置	試 液 (%)	5 分 間			10 分 間			30 分 間		
		硫 酸	ク ロ ム 酸	硫 化 水 素	硫 酸	ク ロ ム 酸	硫 化 水 素	硫 酸	ク ロ ム 酸	硫 化 水 素
ルの2 外7の下部	1	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
” ” ”	4	”	”	”	”	”	”	”	”	”
ルの6 外7の中央	1	”	40萬分1	”	10萬分1	20萬分1	20萬分1	10萬分1	10萬分1	10萬分1
” ” ”	4	”	なし	15萬分1	10萬分1	なし	10萬分1	7萬分1	2萬分1	3萬分1

ルの10	外9の上部	1	なし	30万分1	なし	40万分1	10万分1	30万分1	5万分1	5万分1	10万分1
"	"	4	"	なし	10万分1	20万分1	5万分1	5万分1	5万分1	2万分1	1.5万分1
オの3	外1の下部	1	"	"	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	"	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"
オの5	外1の中央	1	"	"	"	"	40万分1	"	40万分1 以下	20万分1	"
"	"	4	"	"	"	"	なし	"	なし	なし	"
オの7	外3の上部	1	"	"	"	40万分1	20万分1	"	20万分1	5万分1	15万分1
"	"	4	"	"	10万分1 (褐黒色)	10万分1	10万分1	7万分1 (褐黒色)	5万分1 以下	1万分1	3万分1
ワの3	外2の下部	1	"	"	なし	なし	なし	なし	なし	20万分1	なし
"	"	4	"	"	"	"	"	"	"	なし	"
ワの7	外2の中央	1	40万分1	20万分1	"	20万分1	10万分1	40万分1	5万分1	3万分1	20万分1
"	"	4	30万分1	30万分1	(灰微濁)	10万分1	3万分1	8万分1 (灰褐色)	6万分1	1.5万分1	3万分1
ワの12	外1の上部	1	20万分1	10万分1	20万分1	10万分1	4万分1	10万分1	7万分1	2万分1	8万分1
"	"	4	7.5万分1	3万分1	5万分1	5万分1	2万分1	2万分1	2万分1	1万分1	1万分1
カの2	外11の下部	1	なし	なし	なし	なし	40万分1	なし	20万分1	20万分1	10万分1
"	"	4	40万分1	"	10万分1	10万分1	5万分1	5万分1	5万分1	1万分1	3万分1
カの6	外9の上部	1	なし	40万分1	なし	なし	20万分1	30万分1	20万分1	10万分1	10万分1
"	"	4	"	なし	"	40万分1	なし	なし	10万分1	3万分1	5万分1
ヨの1	外9の下部	1	"	"	"	なし	"	"	なし	20万分1	5万分1
"	"	4	"	"	"	"	"	"	20万分1	20万分1	10万分1 (褐黒色)
ヨの8	外9の中央	1	20万分1	20万分1	5万分1	10万分1	5万分1	5万分1	3万分1	2万分1	3万分1
"	"	4	なし	なし	5万分1	10万分1	30万分1	3万分1	5万分1	8万分1	1.5万分1
ヨの12	外11の上部	1	15万分1	15万分1	3万分1	10万分1	5万分1	3万分1	2万分1	1.5万分1	2万分1
"	"	4	10万分1	なし	5万分1	7万分1	20万分1	4万分1	1万分1	5万分1	2万分1

第4回試製品は第3回試製品と等しく薪を燃料とせる焼窯を用ひ、加熱 11 時間 45 分を要し、パイロメーター熱度 520°, ゼーゲル熱度 730° に於て焼成せるものなり。故に加熱時間は第3回試製品に比して約 2 時間延長せるも、之に反し其の熱度は約 100° 低温なり。今前記成績に就きて見るに、第3回試製品に比して著しく不良なり。即ち 3 沈澱反應を共に生起せるものは、1%醋酸にて 5 分間處理せるものによりては、ワの 12 號、ヨの 8 號及 12 號、4%醋酸にて 5 分時間處理せる浸液に於ては、ワの 12 號にして、1%醋酸 10 分間處理浸液によりては、ルの 6 號、10 號、ワの 7 號、12 號、ヨの 8 號及 12 號、又 4%醋酸 10 分間處理浸液によりては、ルの 10 號、オの 7 號、ワの 7 號及 12 號、カの 2 號、ヨの 8 號及 12 號の多數に及べり。次に 1%竝に 4%醋酸にて 30 分間處理せる浸液に於て陽性反應を呈せざるものは、ルの 2 號、ワの 3 號、5 號、ワの 3 號の 4 種 (1%醋酸處理にては尙ほヨの 1 號) に過ぎず。即ち檢品 14 種中鉛分溶出の虞あるものは 10 種にして、總數に對し 71.43% に相當し、又之を其個々に就き

て観るに、溶出鉛量は何れも比較的多量に達し、其最も多きものはワの12號にして、4%醋酸30分間處理浸液にありては、3種反應に於て平均約1萬分1の鉛量に相當するを以て、1回の鉛分溶出量約50mgに達し、其他のものにありても5萬分1乃至10萬分1の中間量に位するもの多し。而して燒窯内の上部等火力微弱と認むべき部位に於て燒成せるものの成績不良なるは、既述の成績とよく一致するところなり。

(ホ) 結 論

前記4回の試製品に就き施行せる試験成績に徴するに、加熱時間、溫度等燒成法を異にせる試製品に對し、1%及び4%醋酸を以て、5分、10分及び30分間處理して得たる各浸液中、硫酸、クロム酸及び硫化水素の3沈澱反應に於て、全部陽性を呈せるものを總括して之を比較し、檢體總數に對する割合を示せば次の如し。

第 7 表

試製品別	檢體總數	熱源	加熱時間	消費電量	熱 度		硫酸、クロム酸及硫化水素の3反應を生起せるものの總數に對する割合					
					パイロメーター	ゼーゲル	1%醋酸處理			4%醋酸處理		
							5分	10分	30分	5分	10分	30分
第1回	15	電氣	7時6分	250(キロ)	620度	約709度	—	1(6.63%)	9(60.00%)	—	2(13.33%)	11(73.33%)
第2回	13	"	6時42分 1時5分	220 不明	620度 660-620度	795度	—	—	2(15.38%)	—	—	3(23.07%)
第3回	15	薪	9時50分	—	590-620度	790-815度	—	—	5(33.33%)	—	1(6.66%)	4(26.66%)
第4回	14	"	11時45分	—	520度	730度	3(21.42%)	6(42.85%)	7(50.00%)	1(7.14%)	7(50.00%)	10(71.43%)

前記成績中電氣窯を用ひたるもの、即ち第1回及第2回試製品に於ける燒成法の状況は、既述の如く前者はパイロメーター熱度、620°ゼーゲル熱度709°にて7時間6分熱灼せるものにして、總消費電量250キロワットに達し、後者は同一窯を用ひパイロメーター熱度620°、ゼーゲル熱度795°にて6時間42分熱灼し、總電量220キロワットを消費して一旦燒成せるものを、更にパイロメーター熱度600—620°にて1時間5分灼熱を繼續せるものにして、兩試製品の鉛分溶出状況を比較するに、10分間浸出液に於ては、1%及4%醋酸の場合共に前者の成績不良にして、30分間浸出液に於ては、1%醋酸浸出の場合、第1回試製品の陽性を呈せるもの9個(60.00%)に對し、第2回試製品は2個(15.38%)を示し、又4%醋酸30分間浸液にありては、第1回に於て陽性を呈せるもの11個(73.33%)なるに對し、第2回は3個(23.07%)を示し、1%竝に

4% 醋酸浸液共に第2回試製品は、第1回試製品に比して遙に良成績を示せることを首肯し得べし。蓋しこの主因は後者は1旦前者と殆ど同一程度に焼成せるものを、更に1時間5分灼熱を續け、總加熱時間に於て約40分を増加せしめたることに起因すべし。若しゼーゲル熱度を正確とせば、第2回は第1回に比し遙に高熱を以て焼成せるを認むべく、其成績の良好なるは主として之に因るべきを首肯せしむ。

次に第3回及び第4回試製品は共に薪を燃料とせる燒窯を用ひたるものにして、前者はパイロメーター熱度 590°、ゼーゲル熱度 790°にて7時間50分にて燃焼を終りしも、其餘燼多きため火力比較的強く薪材燃焼し盡せる後、パイロメーター熱度 620°、ゼーゲル熱度 815°に上昇し、約2時間この高熱を持続せるを以て、結局其加熱時間は9時間50分に達せり。然るに後者の加熱時間は11時間45分の長きに及ぶも、其の熱度はパイロメーター熱度 520°、ゼーゲル熱度 730°にして、前者に比して著るしく低温にて焼成せるものなり。而して是等兩製品の鉛分溶出狀況を比較するに、前者は1% 竝に4% 醋酸にて5分間浸出の場合には陰性にして、4% 醋酸10分間浸出のものに於て唯1個(6.66%) 陽性を示せるのみなるも、後者は1% 醋酸5分間處理のものに於ては3個(21.42%)、及4% 醋酸5分間處理のものに於ては1個(7.14%) 陽性を示し、同じく1% 醋酸10分間處理のものに在りては、6個(42.85%) 陽性を呈し、4% 醋酸10分間處理のものに在りては、7個(50.00%) 陽性を示せり。次に30分間浸出に就きて見るに、其1% 醋酸浸液に於て、前者の陽性を呈せるもの5個(33.33%)なるに對し、後者は7個(50.00%)を示し、4% 醋酸浸液に於ては、前者の陽性なるもの4個(26.66%)に對し、後者は10個(71.43%)に及び、甚だ不良なる成績を示せり。今此等薪を以て施行せる兩試験成績より觀れば、低温の場合には只徒に長時間加熱するとも、鉛分の固定に對しては何等の効果を與ふるものに非ず、必ずや一定度以上の強熱を必要とすること明瞭なるを知るべし。

第五 繪具の種類と鉛分溶出の関係

前記試験成績に依りて焼成不完全なるときは、醋酸により鉛分を溶出せらるゝものなることを知り得たり。次に繪具の種類異なるによりて特に鉛分を多量に溶出するものなりや否やを檢せんがため、まづ前記送附せられたる繪具9種に就き一般成分竝に鉛分を定量せり。

(オ) 赭黄	4	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
(オ) 緋紅	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" " "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
(ツ) 桃	1	"	"	"	"	30万分1	"	40万分1	10万分1	(微灰濁)	"
" " "	4	"	"	"	"	なし	"	なし	40万分1	なし	"
(ツ) 緋紅	1	"	"	"	"	"	"	"	なし	"	"
" " "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
(ツ) 黒	1	"	"	"	"	"	"	40万分1	5万分1	"	"
" " "	4	"	"	"	"	"	"	20万分1	10万分1	10万分1	(褐黒色)
(ツ) 桃	1	"	"	"	"	"	"	なし	10万分1	なし	"
" " "	4	"	"	"	"	"	"	"	なし	"	"
(ツ) 緑	1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
" " "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
(ツ) 赭黄	1	"	"	"	"	"	"	"	30万分1	"	"
" " "	4	"	"	"	"	"	"	40万分1	20万分1	40万分1	以下
(ツ) 青	1	"	"	"	"	10万分1	"	10万分1	7万分1	5万分1	(褐色)
" " "	4	"	"	"	"	なし	"	10万分1	5万分1	7.5万分1	(褐黒色)
(ツ) 代赭	1	"	"	"	"	"	"	なし	なし	なし	"
" " "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
(ツ) 紺青	1	"	"	"	"	15万分1	"	10万分1	5万分1	10万分1	"
" " "	4	"	"	"	"	なし	"	20万分1	10万分1	10万分1	(褐黒色)
(ツ) 黄	1	"	"	"	"	"	"	なし	なし	なし	"
" " "	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

(口) 結 論

前記試験成績に基づき1%及び4%の醋酸を以て5分、10分並に30分間処理せる各浸液中硫酸、クローム酸及び硫化水素の3沈澱反應を悉く生起せるものを總括すれば次の如し。

第 10 表

色 別	檢 體 總 數	硫酸、クローム酸及び硫化水素の3反應を生起せるものの總數に對する割合					
		1% 醋 酸 浸 液			4% 醋 酸 浸 液		
		5 分	10 分	30 分	5 分	10 分	30 分
黒	4	0	1	2	0	2	3
白	3	0	0	0	0	0	0
代 赭	4	0	0	0	0	0	0
青	4	0	0	2	0	0	3
黄	4	1	1	1	0	1	1
緋 紅	4	0	0	0	0	0	0
緑	4	0	0	1	0	1	1
紺 青	4	0	1	3	0	1	3
赭 黄	4	0	0	0	0	0	1
桃	4	0	0	0	0	0	0
藍	1	0	0	0	0	0	0

前表に依れば黒色、紺青の兩繪具は鉛分の溶出最も著明にして青、黄、緑、赭黄等之に次ぎ、其他のものに於ては殆ど鉛分の溶出を示さざりき。

第六 食器中鉛分の鑑識と其定量法に就て

食器中溶性鉛分の衛生化學的鑑識法として一般に應用せらるるものは、硫酸、クローム酸カリウム硫化水素及ヨードカリウムに依る沈澱反應なるも、小官等は藥學會衛生調査委員會協定法に準據し専ら前記の3反應を應用し、之を一定量の鉛を含有する標準鉛糖溶液と比較對照して其含量を概測せり。然るに各反應に依る成績は同一檢體に就き施行せるものと雖も3者一致する場合比較的尠きを認む。此の現象は之等の3の鉛のみに作用して沈澱を生ぜしむるものに非ずして、其他の重金属及びアルカリ土試薬は檢液中類も亦之を沈澱せしむるに起因するものにして、鉛の鑑識判定に際して

3沈澱反應の併用を必要とする所以蓋し茲に存するものにして、硫酸々性となし約50%酒精溶液となすときはカルチウム、バリウム及び其他のアルカリ土類は等しく沈澱せられ、又クローム酸カリウム溶液によりては鉛以外に蒼鉛、バリウム、ストロンチウム等も亦黄色の沈澱を析出し、鹽酸々性に於て硫化水素を通ずるときは、一般アルカリ土類は沈澱せらるることなきも、鉛以外に水銀、蒼鉛等は黒色に、銅は青黒色に、アンチモニウム及び錫は橙赤色乃至褐色等極めて鉛に類似せる沈澱を生起するを以て、彩色に使用せる繪具の種類によりては此等の沈澱反應に對し種々の影響を來すべし。依て此等の關係を探究することの極めて必要なるを認め次の試験を施行せり。

次項に於ける鉛分溶出の時間的關係の試験に際し得たる4%醋酸24時間冷浸液中、最も著明に鉛の反應を生起するもの4種を選び、其100 ccmを取り鹽酸々性となして硫化水素を通じ、少しく加温して温時に濾過し、温硫化水素水にて洗滌したる後乾燥秤量し、茲に得たる硫化鉛の量より鉛の量を算出し、次に之を坩堝に移し燃化したる後、硝酸を以て加温溶解せしめ其溶液を濃縮し、之に稀硫酸を滴加し再び濃縮を續けて少量となし、冷後同容量のアルコールを加へ、暫時放置し生成せる沈澱を濾集し洗滌乾燥したる後秤量し、茲に得たる硫酸鉛の量より鉛の量を算出し、此等の兩法によりて測定せる鉛量と、一定の鉛分を含有する標準溶液との比較によりて得たる概測量とを對照するに次の如し。

第 11 表

檢 體	試 験 方 法	比 較 法		重 量 法
		概 測 量	檢液 100ccm 中の 鉛の mg 量	檢液 100ccm 中の 鉛の mg 量
ロ の 8 號	硫 化 鉛	3千分1	33.0	15.9
”	硫 酸 鉛	7千分1	14.0	13.0
チ の 10 號	硫 化 鉛	3千分1	33.0	7.8
”	硫 酸 鉛	1萬分1	10.0	8.4
ヲ の 紺 青	硫 化 鉛	4千分1	25.0	8.4
”	硫 酸 鉛	2萬分1	5.0	5.5
ヲ の 緑	硫 化 鉛	4千分1	25.0	7.9
”	硫 酸 鉛	2萬分1	5.0	4.3

前記試験成績を通覧するに、檢液中硫酸及硫化水素による沈澱を、一定量の鉛分を含有する標準液より得たる沈澱に、比較對照して得たる鉛の概測量は、重量法によりて實測せるものに比して一般に高き數値を示せり。殊に硫化鉛の場合に於て其の差異特に甚しく、其概測量は實測量の2—4倍に達せり。硫酸鉛の場合は前者に比し遙かに優良にして、兩者の差異著しからず寧ろ大體に於て相一致するものと云ふを得べし。而して硫化鉛の沈澱より概測せるものと、硫酸鉛の沈澱より得たる概測量とを比較するに、前者は後者に比し著しく高き數値を示し、之に反し兩法に依る實測量は稍近似値を示せり。又クローム酸沈澱より概測せる鉛量は實驗の結果硫化水素及硫酸沈澱による概測量の中間に位し、且つ其沈澱は黄色特異の色彩を有するを以て極めて微量の場合と雖も比較對照し易く硫酸による沈澱に比して遙に便利なり。

以上の如く、クローム酸、硫酸、及硫化水素の各反應は、何れも鉛のみの固有反應に非ざるを以て、其内唯1種の反應のみによりて鉛分溶出の判定を下すことの極めて危険なることは茲に贅言を要せざる所にして、小官等は前記3反應全部陽性の場合始めて鉛の存在を確認すべきものと思ふ。尚ほ今次の試験に於ては前述の如くヨードカリウム反應を施行せざりしと雖も、本反應も亦前記反應と同一關係にして本反應のみ單獨に之を使用することは極めて危険なるべし。

第七 鉛分溶出の時間的關係に就て

前記試験によりて含鉛繪具を施せる陶器は、其燒成不完全なるときは有害性鉛分を溶出することを確認せり。而して其試験法は1%又は4%醋酸を以て5分乃至30分間

浸出せるものに就き、各種反應を検せるものなるが、醋酸の濃度及浸出時間は、一般飲食用器具として使用する場合を考慮し、之を標準として定むべきものなるを以て、1—4%の醋酸を使用するときは、實際飲食の場合に略適合するものと云ふを得べきも、其浸出時間は飲食器の場合を考ふるに、甚だ不定にして或は酸味を有する調理品を容れて1晝夜又は數日間放置すること之なしとせざるべし。又斯く長時間使用の場合溶出鉛分は多量に達することなきか、又最初に於て多少の鉛分を溶出するものも數回使用後に於ては、全く鉛分を溶出せざるに到ることあるや否や、此2點を明瞭ならしむることは衛生上極めて緊要なりと思惟せしめたるを以て、次の試験を施行せり。

可檢井に4%醋酸 500 ccm を容れ、1晝夜放置の後其 10 ccm を取り、之にクローム酸カリ溶液 1—2 滴を加へ、沈澱又は濁濁を生ずるときは、全内容を他の容器に移し、新に4%醋酸 500 ccm を容れ、斯の如く連日此試験を反復施行し、終に該反應を呈せざるに到れば、更に4%醋酸を容れたる儘一定期間放置したる後、再びクローム酸鉛の反應を検し、若し陽性を呈するときは、更に前記の操作を反覆し、斯くして得たる各浸液に就き上述の3沈澱反應試験を施行したるに次の成績を得たり。但し可檢井は前上の試験に於て3沈澱反應を著明に生起せるものと、全く陰性のものとの兩種を撰びて之に就き試験せり。

試 験 成 績

(1) 3 沈澱反應を著明に生起せるものに就き施行せるもの

第 12 表

(イ) 錦 繪 井 5 種

檢 體	日 數	硫酸による沈澱	クローム酸による沈澱	硫化水素による沈澱
ロの8號	1 (1%醋酸30分浸出液)	10萬分1 (5.00)	10萬分1 (5.00)	10萬分1 (5.00)
	2 (4%醋酸30分浸出液)	6萬分1 (8.33)	2萬分1 (25.00)	2萬分1 (25.00)
"	3	7千分1 (71.43)	5千分1 (100.00)	3千分1 (166.66)
"	4	2萬分1 (25.00)	1.8萬分1 (27.77)	3萬分1 (16.66)
"	5	20萬分1 (2.50)	20萬分1 (2.50)	20萬分1 (2.50)
"	6	20萬分1 (2.50)	20萬分1 (2.50)	20萬分1 (2.50)
"	7	20萬分1 (2.50)	20萬分1 (2.50)	20萬分1 (2.50)
"	8	なし	なし	なし
"	13	15萬分1 (3.33)	10萬分1 (5.00)	10萬分1 (5.00)
"	23	15萬分1 (3.33)	10萬分1 (5.00)	8萬分1 (6.25)
"	29	なし	なし	なし
"	36	15萬分1 (3.33)	15萬分1 (3.33)	10萬分1 (5.00)

ロ	8 號	43	25萬分1	(2.00)	20萬分1	(2.50)	10萬分1	(5.00)	
"	"	57	30萬分1	(1.66)	30萬分1	(1.66)	20萬分1	(2.50)	
"	"	64	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
"	"	71	40萬分1	(1.25)	40萬分1	(1.25)	20萬分1	(2.50)	
"	"	78	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
"	"	85	"	"	"	"	"	"	
"	"	92	40萬分1	(1.25)	30萬分1	(1.66)	40萬分1以下	(1.25)	
"	"	99	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
"	"	106	40萬分1	(1.25)	40萬分1以下	(1.25)	40萬分1以下	(1.25)	
		合	計	(137.16)		(184.42)		(252.07)	
チ	10 號	1	(1%醋酸30分浸出液) (4%醋酸30分浸出液)	なし	20萬分1	(2.50)	10萬分1	(5.00)	
"	"	2		10萬分1	(5.00)	5萬分1	(10.00)	15萬分1	(3.33)
"	"	3		1萬分1	(50.00)	7千分1	(71.43)	3千分1	(166.66)
"	"	4		7萬分1	(7.14)	2萬分1	(25.00)	2萬分1	(25.00)
"	"	5		10萬分1	(5.00)	30萬分1	(1.66)	3萬分1	(16.66)
"	"	6		10萬分1	(5.00)	殆 なし		7萬分1 (微褐濁)	(7.14)
"	"	7		15萬分1	(3.33)	なし	なし	10萬分1	(5.00)
"	"	13		なし	なし	"	"	なし	なし
"	"	13		10萬分1	(5.00)	5萬分1	(10.00)	7千分1	(71.43)
"	"	23		15萬分1	(3.33)	3萬分1	(16.66)	1萬分1	(50.00)
"	"	29		30萬分1	(1.66)	30萬分1	(1.66)	20萬分1	(2.50)
"	"	36		30萬分1	(1.66)	7萬分1	(7.14)	10萬分1	(5.00)
"	"	43		30萬分1	(1.66)	7萬分1	(7.14)	20萬分1	(2.50)
"	"	50		なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	"	57		20萬分1	(2.50)	7萬分1	(7.14)	7萬分1	(7.14)
"	"	64		なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	"	71		15萬分1	(3.33)	5萬分1	(10.00)	7萬分1	(7.14)
"	"	78		なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	"	85		殆 なし		5萬分1	(10.00)	3萬分1 (微褐濁)	(16.66)
"	"	92		なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	"	99		"	"	"	"	"	"
"	"	106		"	"	"	"	"	"
"	"	113		15萬分1	(3.33)	5萬分1	(10.00)	2萬分1	(25.00)
"	"	120		なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	"	127		"	"	"	"	"	"
"	"	134		15萬分1	(3.33)	5萬分1	(10.00)	2萬分1	(25.00)
"	"	141		なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	"	148		"	"	"	"	"	"
		合	計	(101.27)		(200.31)		(441.16)	
ミ	12 號	1	(1%醋酸30分浸出液) (4%醋酸30分浸出液)	2萬分1	(25.00)	1.5萬分1	(33.33)	2萬分1	(25.00)
"	"	2		1萬分1	(50.00)	5萬分1	(10.00)	2萬分1	(25.00)
"	"	3		5萬分1	(10.00)	1萬分1	(50.00)	1萬分1	(50.00)
"	"	4		10萬分1	(5.00)	10萬分1	(5.00)	7萬分1	(7.14)
"	"	5		40萬分1以下	(1.25)	殆 なし		7萬分1	(7.14)
"	"	13		なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	"	13		15萬分1	(3.33)	10萬分1	(5.00)	10萬分1	(5.00)

ヨの12號	23	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	29	15萬分1	(3.33)	40萬分1	(1.25)	10萬分1	(5.00)
"	33	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	43	"	"	"	"	"	"
"	50	"	"	"	"	"	"
"	57	"	"	"	"	"	"
"	64	"	"	"	"	"	"
"	71	10萬分1	(5.00)	10萬分1	(5.00)	5萬分1	(10.00)
"	78	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	85	"	"	"	"	"	"
"	92	"	"	"	"	"	"
"	99	"	"	"	"	"	"
"	106	"	"	"	"	"	"
"	113	15萬分1	(3.33)	40萬分1	(1.25)	10萬分1	(5.00)
"	120	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	合 計		(106.24)		(110.83)		(139.28)
シの8號	1(1%醋酸30分浸出液)	10萬分1	(5.00)	5萬分1	(10.00)	7萬分1	(7.14)
	1(4%醋酸30分浸出液)	20萬分1	(2.50)	20萬分1	(2.50)	40萬分1	(1.25)
"	2	7千分1	(71.43)	7千分1	(71.43)	4千分1	(125.00)
"	3	7萬分1	(7.14)	3萬分1	(16.66)	3萬分1	(16.66)
"	4	8萬分1	(6.25)	7萬分1	(7.14)	4萬分1	(12.50)
"	5	10萬分1	(5.00)	9萬分1	(5.55)	4萬分1	(12.50)
"	6	10萬分1	(5.00)	10萬分1	(5.00)	10萬分1	(5.00)
"	7	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	13	8萬分1	(6.25)	7萬分1	(7.14)	3萬分1 (微褐濁)	(16.66)
"	23	10萬分1	(5.00)	10萬分1	(5.00)	10萬分1	(5.00)
"	29	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	36	10萬分1	(5.00)	8萬分1	(6.25)	10萬分1 (微褐濁)	(5.00)
"	43	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	50	30萬分1	(1.66)	30萬分1	(1.66)	10萬分1 (微褐濁)	(5.00)
"	57	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	64	30萬分1	(1.66)	30萬分1	(1.66)	10萬分1	(5.00)
"	71	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	78	30萬分1	(1.66)	30萬分1	(1.66)	20萬分1	(2.50)
"	85	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	92	"	"	"	"	"	"
"	99	"	"	"	"	"	"
"	106	9萬分1	(5.55)	5萬分1	(10.00)	20萬分1	(2.50)
"	113	なし	なし	なし	なし	なし	なし
"	120	"	"	"	"	"	"
"	127	"	"	"	"	"	"
	合 計		(129.10)		(151.15)		(203.71)

備考 前表中括弧内の數字は、検體の浸出液總量、即ち 500ccm 中に溶存する鉛分の mg 量を示す。又錦繪の中央紺青にて彩色せられたる部分は漸次褪色し第 3 日及び第 4 日目に於ける褪色の割合は其沈澱量に比例せるも第 5 日以後は褪色の度合不明瞭となれり。

前記成績に就き各検品より得たる浸液 500ccm 中に溶存する鉛量竝に其溶出状況を比較調査するに、ロの 8 號は 2 日目即ち 24 時間冷浸液にありては、113 mg の鉛を溶出し、第 3 日目には約 23mg に減じ、第 4 日目以後は溶出鉛量約 2.5mg 程度を繼續し、第 8 日目に到りて一旦溶出中止せるも、更に之を 1 週間放置して繼續冷浸するとき、第 13 日目に於ては約 4mg の鉛分を溶出し、爾後 1 週間冷浸毎に、15 萬分 1 乃至 40 萬分 1 (3.33-1.25mg) 程度の極めて緩徐なる溶出状態を繼續し、終に 105 日に於て試験を中止せり、而して全試験期間中に検品より溶出せる鉛の總量は、平均 188.44mg にして、第 2 日目迄に於て既に 137.14mg 即ち全量の 72.77% を溶出し、第 3 日以後第 7 日目迄は、1 晝夜浸出に於ける鉛溶出量 2-3mg に及ぶも、其後に於ては之を 1 日の溶出量に換算すれば、僅かに 0.5mg 以下に過ぎず。又チの 10 號は 24 時間浸液にありては鉛分溶出量約 96mg を示し、第 3 日目に於ては約 19mg となり、其後漸次遞減を續け、第 7 日目に於て溶出中止し、爾後一週間冷浸を施す毎に、2-3mg の微量を溶出し、第 134 日以後 148 日に到るも溶出せざりしを以て試験を中止せり。本品も亦前記ロの 8 號に於けるが如く浸出第 2 日乃至第 3 日の初期に於て、既に大部分の鉛は溶出せらるゝものなることを認めたり。又ヨの 12 號及レの 8 號に於ける試験成績も亦前二者とよく一致するところにして、錦繪模様中紺青にて彩色せられたる部分の褪色素明なるは、興味ある事實にして、前記第 5 項丸印模様のものに就きて行ひたる試験に於ても亦、紺青色繪具よりは比較的著量の鉛分を溶出せる點より觀れば、このものは稀酸によりて比較的分解せられ易きものと思せらるべし。

第 13 表

(ロ) 丸印模様并 5 種

検 品	日 数	硫酸による沈澱	クロム酸による沈澱	硫化水素による沈澱
ホ の 黒	1 (1%醋酸30分浸出液) (4%醋酸30分浸出液)	10萬分 1 (5.00)	5萬分 1 (10.00)	5 萬分 1 (10.00)
		10萬分 1 (5.00)	2萬分 1 (25.00)	2 萬分 1 (25.00)
”	2	7千分 1 (71.43)	7千分 1 (71.43)	(黒 褐 色) 3 千分 1 (166.66)
”	3	7千分 1 (71.43)	1萬分 1 (50.00)	3 千分 1 (166.66) (褐 褐 濁)
”	4	1萬分 1 (50.00)	1.5萬分 1 (33.33)	2 萬分 1 (25.00)
”	5	5萬分 1 (10.00)	2.5萬分 1 (20.00)	4萬分 1 (12.50)
”	6	7萬分 1 (7.14)	3萬分 1 (16.66)	7萬分 1 (7.14)
”	7	8萬分 1 (6.25)	3.5萬分 1 (14.30)	10萬分 1 (5.00)
”	8	な し	な し	な し
”	13	7萬分 1 (7.14)	3萬分 1 (16.63)	3 萬分 1 (16.66) (淡 褐 濁)

ホの黒	23	7万分1 (7.14)	5万分1 (10.00)	10万分1 (5.00)
"	29	なし	なし	なし
"	36	"	"	"
"	43	5万分1 (10.00)	3万分1 (16.66)	10万分1 (5.00)
"	50	なし	なし	なし
"	57	"	"	"
"	64	"	"	"
"	71	"	"	"
"	78	"	"	"
"	85	"	"	"
"	92	"	"	"
"	99	"	"	"
"	106	"	"	"
	合 計	(250.53)	(284.04)	(444.62)

ヲの紺青	1 (1%醋酸30分浸出液) (4%醋酸30分浸出液)	5万分1 (10.00) 5万分1 (10.00)	1.5万分1 (33.33) 1.5万分1 (33.33)	5万分1 (10.00) 2万分1 (紺青色) (25.00)
"	2	2万分1 (25.00)	1.5万分1 (33.33)	4千分1 (紺青色) (125.00)
"	3	7万分1 (7.14)	5万分1 (10.00)	20万分1 (2.50)
"	4	40万分1以下 (1.25)	40万分1以下 (1.25)	なし
"	5	40万分1以下 (1.25)	40万分1以下 (1.25)	"
"	6	なし	なし	"
"	7	"	"	"
"	13	40万分1 (1.25)	10万分1 (5.00)	"
"	23	なし	なし	"
"	29	"	"	"
"	36	"	"	"
"	43	15万分1 (3.33)	7 万分1 (7.14)	"
"	50	なし	なし	"
"	57	"	"	"
"	64	"	"	"
"	71	15万分1 (3.33)	7 万分1 (7.14)	"
"	78	なし	なし	"
"	85	"	"	"
"	92	"	"	"
"	99	"	"	"
"	106	40万分1以下 (1.25)	10万分1 (5.00)	殆なし (微 褐濁)
	合 計	(63.80)	(136.77)	(162.50)

備考 ホの黒は褪色を認めざるも、ヲの紺青は褪色極めて著明なり。

ヲの黄	1 (1%醋酸30分浸出液) (4%醋酸30分浸出液)	7万分1 (7.14) 10万分1 (5.00)	4万分1 (12.50) 3万分1 (16.66)	4万分1(褐黒色)(12.50) 3万分1(褐黒色)(16.66)
"	2	2万分1 (25.00)	1万分1 (50.00)	3万分1 (16.66)
"	3	7万分1 (7.14)	3万分1 (16.66)	5万分1 (10.00)
"	4	7万分1 (7.14)	20万分1 (2.50)	7万分1 (7.14)
"	5	10万分1 (5.00)	40万分1 (1.25)	20万分1 (2.50)
"	6	10万分1 (5.00)	40万分1 (1.25)	20万分1 (2.50)
"	7	10万分1 (5.00)	40万分1 (1.25)	20万分1 (2.50)
"	8	なし	なし	(微褐濁) なし
"	13	10万分1 (5.00)	20万分1 (2.50)	20万分1 (2.50)

ヲ	黄	23	5万分 1	(10.00)	20万分 1	(2.50)	5万分 1	(10.00)	
"	"	29	15万分 1	(3.33)	20万分 1	(2.50)	7万分 1	(7.14)	
"	"	36	20万分 1	(2.50)	20万分 1	(2.50)	10万分 1	(5.00)	
"	"	43	20万分 1	(2.50)	20万分 1	(2.50)	15万分 1	(3.33)	
"	"	50	殆	なし	20万分 1	(2.50)	18万分 1	(2.77)	
"	"	57	な	なし	な	なし	な	なし	
"	"	64	10万分 1	(5.00)	7万分 1	(7.14)	15万分 1	(3.33)	
"	"	71	な	なし	な	なし	な	なし	
"	"	78	15万分 1	(3.33)	5万分 1	(10.00)	40万分 1	(1.25)	
"	"	85	な	なし	な	なし	な	なし	
"	"	92	15万分 1	(3.33)	5万分 1	(10.00)	7万分 1	(7.14)	
"	"	99	な	なし	な	なし	な	なし	
"	"	106	殆	なし	殆	なし	殆	なし	
"	"	113	10万分 1	(5.00)	5万分 1	(10.00)	7万分 1	(7.14)	
"	"	120	な	なし	な	なし	な	なし	
"	"	127	"	"	"	"	"	"	
"	"	134	7万分 1	(7.14)	5万分 1	(10.00)	7万分 1	(7.14)	
		合 計		(118.55)		(164.21)		(127.20)	
ヲ	緑	1	(1%醋酸30分浸出液)	7.5万分 1	(6.63)	2万分 1	(25.00)	10万分 1	(5.00)
		1	(4%醋酸30分浸出液)	10万分 1	(5.00)	3万分 1	(16.66)	4千分1(褐色)	(25.00)
"	"	2		2万分 1	(25.00)	1.5万分 1	(33.33)	4千分1(褐濁)	(125.00)
"	"	3		7万分 1	(7.14)	5万分 1	(10.00)	5 万分 1	(10.00)
"	"	4		30万分 1	(1.66)	20万分 1	(2.50)	(微褐濁)	
"	"	5		30万分 1	(1.66)	30万分 1	(1.66)	10万分 1	(5.00)
"	"	6		40万分 1以下	(1.25)	40万分 1以下	(1.25)	30万分 1	(1.66)
"	"	7		な	なし	な	なし	な	なし
"	"	13		10万分 1	(5.00)	7万分 1	(7.14)	10万分 1	(5.00)
"	"	23		な	なし	な	なし	な	なし
"	"	29		20万分 1	(2.50)	10万分 1	(5.00)	10万分 1	(5.00)
"	"	36		な	なし	な	なし	(微褐濁)	
"	"	43		"	"	"	"	な	なし
"	"	50		20万分 1	(2.50)	10万分 1	(5.00)	10万分 1	(5.00)
"	"	57		な	なし	な	なし	な	なし
"	"	64		"	"	"	"	"	"
"	"	71		30万分 1	(1.66)	20万分 1	(2.50)	10万分 1	(5.00)
"	"	78		な	なし	な	なし	な	なし
"	"	85		"	"	"	"	"	"
"	"	92		"	"	"	"	"	"
"	"	99		"	"	"	"	"	"
"	"	106		"	"	"	"	"	"
"	"	113		40万分1以下	(1.25)	10万分 1	(5.00)	7万分 1	(7.14)
"	"	120		な	なし	な	なし	(微褐濁)	
"	"	127		"	"	"	"	な	なし
"	"	134		"	"	"	"	"	"
		合 計		(61.28)		(115.04)		(200.46)	
ツ	青	1	(1%醋酸30分浸出液)	10万分 1	(5.00)	7万分 1	(7.14)	5万分 1	(10.00)
		1	(4%醋酸30分浸出液)	10万分 1	(5.00)	5万分 1	(10.00)	7万分 1	(7.14)

ツの青	2	5千分1 (100.00)	3千分1 (166.66)	2千分1 (250.00)
"	3	3千分1 (166.66)	1萬分1 (50.00)	3千分1 (166.66)
"	4	10萬分1 (5.00)	殆なし	15萬分1 (3.33)
"	5	殆なし	なし	15萬分1 (3.33)
"	6	なし	"	なし
"	7	"	"	"
"	13	"	"	"
"	23	"	"	"
"	29	"	"	"
"	36	"	"	"
"	43	"	"	"
"	50	"	"	"
"	57	"	"	"
"	64	"	"	"
"	71	"	"	"
"	78	"	"	"
"	85	"	"	"
"	92	"	"	"
"	99	"	"	"
"	106	"	"	"
"	113	15萬分1 (3.33)	"	7萬分1 (7.14)
	合	計 (284.99)	(233.80)	(447.60)

前記の如く各色彩別による繪具を以て焼成せる丸印模様檢體に就き、施行せる試験成績に依れば、ホの黒は浸出第2日目に於ては約103mgの鉛分を溶出し、第4日目に於ては36mg程度に減じ、以後漸減して8日目に於て溶出一旦中止し、爾後13日及び23日目に於て微量の溶出を示せるも、第43日目に於ては約10mgとなり、其後106日間放置せるも全く鉛分を溶出せざりき。今この試験全期間に於ける溶出鉛分總量を算出するに大約326mgにして、第4日目迄に溶出せる鉛分總量は262mgに達し、全溶出量の80.36%に相當す。故に本品も亦比較的浸出の初期に於て、大部分の鉛分を溶出するものと認め得べし。又ヲの紺青は浸出第2日目は約61mgの鉛分を溶出せしも、第3日目には6.5mgに激減し、以後硫酸及びクロム酸によりては微量の沈澱を生起せるも硫化水素によりては殆と沈澱を析出することなく、106日目に於て試験を中止せり。即ち全試験期間に於ける鉛分溶出總量は約121mgにして、浸出第2日目に於ける溶出量は101mgに達し、溶出總鉛分量の83.47%に及べり。故に此の場合にても亦大部分の鉛分は、其初期に於て溶出せらるゝものなることを認め得べし。特に紺青色の繪具は其褪色程度の顯著なるは、前記錦繪に就きて施行せる試験成績とよく一致するところなり。

其他ヲの黄, ヲの緑, ツの青等に就きて施行せる成績も亦, 前記兩試験成績と殆ど全く一致するところにして, 醋酸可溶性鉛分は比較的浸出の初期に於て, 既に其大部分溶出せらるゝことを認め得べし.

(2) 3 沈澱反應を著明に生起せざるものに就きて施行せるもの

第 14 表

(イ) 錦繪井5種

検 體	日 数	硫酸による沈澱	クロム酸による沈澱	硫化水素による沈澱	
ロ の 12	1 (1%醋酸30分浸出液) (4%醋酸30分浸出液)	なし	なし	なし	
	2	1萬分 1 (50.00)	1萬分 1 (50.00)	1萬分 1 (50.00)	
	3	15萬分 1 (3.33)	10萬分 1 (5.00)	20萬分 1 (2.50)	
	4	20萬分 1 (2.50)	30萬分 1 (1.66)	30萬分 1 (1.66)	
	5	なし	なし	なし	
	8	7萬分 1 (7.14)	5萬分 1 (10.00)	8萬分 1 (6.25)	
	15	10萬分 1 (5.00)	10萬分 1 (5.00)	10萬分 1 (5.00)	
	22	10萬分 1 (5.00)	10萬分 1 (5.00)	10萬分 1 (5.00)	
	29	なし	なし	なし	
	36	10萬分 1 (5.00)	10萬分 1 (5.00)	10萬分 1 (5.00)	
	合 計	(77.97)	(81.65)	(75.41)	
ヘ の 6	1 (1%醋酸30分浸出液) (4%醋酸30分浸出液)	なし	なし	なし	
	2	なし	なし	なし	
	3	20萬分 1 (2.50)	10萬分 1 (5.00)	30萬分 1 (1.66)	
	4	なし	なし	なし	
	8	なし	なし	なし	
	15	7萬分 1 (7.14)	4萬分 1 (12.50)	7萬分 1 (7.14)	
	22	20萬分 1 (2.50)	20萬分 1 (2.50)	20萬分 1 (2.50)	
	29	なし	なし	なし	
	36	8萬分 1 (6.25)	5 萬分 1 (10.00)	8萬分 1 (6.25)	
		合 計	(18.39)	(20.00)	(17.55)
ツ の 3	1 (1%醋酸30分浸出液) (4%醋酸30分浸出液)	なし	なし	なし	
	2	なし	なし	なし	
	3	なし	なし	なし	
	8	なし	なし	なし	
	15	10萬分 1 (5.00)	7萬分 1 (7.14)	10萬分 1 (5.00)	
	22	なし	なし	なし	
	29	7萬分 1 (7.14)	7萬分 1 (7.14)	10萬分 1 (5.00)	
	36	10萬分 1 (5.00)	10萬分 1 (5.00)	30萬分 1 (1.66)	
		合 計	(17.14)	(19.28)	(11.66)
	チ の 7	1 (1%醋酸30分浸出液) (4%醋酸30分浸出液)	なし	なし	なし
2		5 萬分 1 (10.00)	2萬分 1 (25.00)	5萬分 1 (10.00)	

チ	7	3	なし	なし	なし	なし
”	8	8	8万分1 (6.25)	5万分1 (10.00)	7万分1 (微濁)	(7.14)
”	15	10	10万分1 (5.00)	10万分1 (5.00)	10万分1	(5.00)
”	22	15	15万分1 (3.33)	10万分1 (5.00)	15万分1	(3.33)
”	29	20	20万分1 (2.50)	20万分1 (2.50)	30分萬1	(1.66)
”	36	20	20万分1 (2.50)	30万分1 (1.66)	殆なし	
		合	計	(29.58)	(49.16)	(27.13)
ヲ	5	1	(1%醋酸30分浸出液)	殆なし	20万分1 (2.50)	なし
”	2	2	(4%醋酸30分浸出液)	7万分1 (7.14)	3万分1 (16.66)	5万分1 (10.00)
”	3	30	30万分1 (1.66)	40万分1 (1.25)	40万分1	(1.25)
”	4		なし	なし	なし	
”	8	10	10万分1 (5.00)	5万分1 (10.00)	20万分1	(2.50)
”	15	15	15万分1 (3.33)	10万分1 (5.00)	20万分1	(2.50)
”	22	15	15万分1 (3.33)	20万分1 (2.50)	30万分1	(1.66)
”	29	15	15万分1 (3.33)	20万分1 (2.50)	35万分1	(1.43)
”	36	15	15万分1 (3.33)	20万分1 (2.50)	40万分1	(1.25)
		合	計	(27.12)	(42.91)	(20.59)

前表に示すが如く、前記第4項鉛の溶出試験に於て、1%及び4%醋酸にて30分間浸出の場合、全く鉛の反応を呈せざりしもの、即ちアの12號を更に4%醋酸にて24時間冷浸するときは、其浸出液500ccm中より50mgの鉛を溶出し、3日目に於ては約3mgに激減し、5日目には1時溶出止むに到りしもの、更に浸液を容れたる儘放置するときは、9日目に到りて約8mgを溶出し、其後5日目毎に約5mgの溶出を繼續し、36日目に於て試験を中止せり。今假りに7日間に5mgを溶出するものとすれば、1日には僅かに0.7mgを溶出するに過ぎざるべく、又36日間に於て溶出せる鉛分の總量は約78mgにして、第2日目に於て既に50mgを溶出し、全溶出量の約64%に達するを以て、本品も亦浸出の初期に於て、比較的多量の鉛分を溶出するものなることを認め得べし。又への6號は浸出2日目に於ても全く鉛分を溶出することなく、3日目に於て約3mgを溶出し、爾後8日目に到るも溶出せざりしを以て、15日目迄11日間浸液を容れたる儘放置せるに、約8.9mgの鉛分を溶出し、其後1週間經過後の22日目に於ては2.5mgを溶出し、29日目に於て再び試験せるも鉛の反応を呈せざりしを以て、36日迄14日間繼續浸出せしに、僅に7.5mgを溶出せるに過ぎざりしにより、試験を中止せり。而してこの全試験期間に於て溶出せる鉛の總量は17.81mgなるを以て、前記著明に鉛の反応を生起せる并に就きて施行せる成績に比し、極めて微量の鉛を溶出するに過ぎざることを認め得べく、殊にアの3號に於ては浸出8日間に及ぶ

も、全く鉛の反応を生起することなく、15日目に於て僅に約6mgの鉛分を溶出せるに過ぎず。其後1週間目毎に5-7mgの鉛分を溶出し、36日目に於て試験を中止せるに、其鉛分溶出總量約16mgの微量に過ぎず。其他チの7號、ヲの5號等何れも前記3者と大同小異の良成績を示せり、

第 15 表
(ロ) 丸印模様井7種

検 體	日 數	硫酸による沈澱	クローム酸による沈澱	硫化水素による沈澱	
ホ の 白	1	1%醋酸30分浸出液 4%醋酸30分浸出液	なし	なし	なし
	2		"	"	"
	8		10萬分1 (5.00)	15萬分1 (3.33)	15萬分1(微濁)(3.33)
	15		15萬分1 (3.33)	10萬分1 (5.00)	30萬分1 (1.66)
	22		なし	なし	なし
	29		"	"	"
	36		15萬分1 (3.33)	10萬分1 (5.00)	殆 なし
	合 計		(11.66)	(13.33)	(4.99)
ホ の 緑	1	1%醋酸30分浸出液 4%醋酸30分浸出液	なし	なし	なし
	2		"	"	"
	8		10萬分1 (5.00)	5萬分1 (10.00)	40萬分1 (1.25)
	15		なし	なし	なし
	22		20萬分1 (2.50)	5萬分1 (10.00)	殆 なし
	29		なし	なし	なし
	36		30萬分1 (1.66)	7萬分1 (7.14)	"
	合 計		(9.16)	(27.14)	(1.25)
〜 の 桃	1	1%醋酸10分浸出液 4%醋酸10分浸出液	なし	なし	なし
	2		"	"	"
	8		"	"	"
	22		"	"	"
	29		"	"	"
	36		"	40萬分1 (1.25)	40萬分1 (1.25)
		合 計	○	(1.25)	(1.25)
〜 の 代 赭	1	(1%醋酸30分浸液) (4%醋酸30分浸液)	なし	なし	なし
	2		"	"	"
	8		"	"	"
	15		"	"	"
	22		"	"	"
	29		"	"	"
	36		"	"	"
	合 計	○	○	○	

ヲの赭黄	1	(1%醋酸30分浸出液)	なし	なし	なし	
	2	(4%醋酸30分浸出液)	なし	なし	なし	
	3		20万分1	(2.50)	30万分1 (1.66)	30万分1 (1.66)
	4		なし	なし	なし	なし
	8		10万分1	(5.00)	7万分1 (7.14)	10万分1 (5.00)
	15		15万分1	(3.33)	10万分1 (5.00)	15万分1 (3.33)
	22		10万分1	(5.00)	5万分1 (10.00)	15万分1 (3.33)
	29		15万分1	(3.33)	7万分1 (7.14)	15万分1 (3.33)
	36		20万分1	(2.50)	20万分1 (2.50)	20万分1 (2.50)
	合	計	(21.66)	(33.44)	(19.15)	
ヲの緋紅	1	(1%醋酸30分浸出液)	なし	なし	なし	
	2	(4%醋酸30分浸出液)	なし	なし	なし	
	8		20万分1	(2.50)	30万分1 (1.66)	20万分1 (2.50)
	15		なし	なし	なし	なし
	22		10万分1	(5.00)	10万分1 (5.00)	10万分1 (5.00)
	29		なし	なし	なし	なし
	36		10万分1	(5.00)	10万分1 (5.00)	10万分1 (5.00)
		合	計	(12.50)	(11.66)	(12.50)
	ツの黄	1	(1%醋酸30分浸出液)	なし	なし	なし
2		(4%醋酸30分浸出液)	20万分1	(2.50)	40万分1 (1.25)	18万分1 (2.77)
3			なし	なし	なし	なし
4			殆なし	殆なし	殆なし	40万分1 (1.25)
5			なし	なし	なし	なし
8			30万分1	(1.66)	40万分1 (1.25)	20万分1 (2.50)
15			なし	なし	なし	なし
22			15万分1	(3.33)	15万分1 (3.33)	20万分1 (2.50)
29			なし	なし	なし	なし
36			20万分1	(2.50)	殆なし	殆なし
		合	計	(9.59)	(5.83)	(9.02)

前記丸印模様検體中、著明に鉛の反應を呈せざるものに就きて、施行せる試験成績に依れば、への代赭及びへの桃は、36日間に於て全く或は殆と全く鉛の反應を呈することなく、ホの白、ホの緑、ヲの緋紅は8日目に於て何れも5-2mgの鉛を溶出せるのみにして、ヲの赭黄は3日目に於て2mg、8日目に於て5mgを溶出し、ツの黄は2日目に於て約2mgを溶出せるも、其後に於ては極めて微量を溶出せるに過ぎざりき。此等7種検體の36日間に於ける鉛分溶出總量は、ヲの赭黄の24.7mgを最高とし、其他は何れも10mg内外に過ぎず。

前述の如く鉛の3反應を著明に生起するものと、然らざるものとの兩種に就き、施

行せる試験成績に徴すれば、前者は何れも著量の鉛分を溶出するも、後者は2日目或は數日後に於て極めて微量の鉛分を溶出するに過ぎず。又溶出せらるゝ鉛分總量の大約80%は一晝夜の浸出によりて完全に溶出せらるゝものにして、この現象は衛生的見地よりして含鉛繪具を用ひたる陶器の處理上興味ある事實なるべし。

總 括

前記多數の試験成績に就き之を總括すれば次の如し。

1. 熱源、燒成時の溫度、窯内部の位置等を異にせる檢品に就き試験せる成績に依れば、鉛分溶出の程度は、火力及び加熱時間に緊密なる關係を有するものにして、含鉛繪具を用ひたる陶器に就き、其の鉛分溶出をして最も僅微又は絶無たらしめんがためには、一定の溫度及び一定の加熱時間を必要とするものにして、概して燒成時に於て窯内積み重ねの上位にあるものは燒成不完全にして鉛分溶出多量なることを認めたり。

1. 鉛分の溶出は繪具の種類によりて大いに異なるものにして、試験の結果、黒色、紺青の兩繪具は最も著量の鉛を溶出し青、黄、緑、赭黄等之に亞ぎ、白、代赭、緋紅、桃、藤等の繪具は全く鉛を溶出せざりき。

1. 食器中の鉛分試験法として一般に應用せらるゝ硫酸、クロム酸及び硫化水素による沈澱反應に依つて鑑識し、同時に標準鉛溶液を用ひて之を比較對照し、次に其含量を概測し、又別に硫化鉛及び硫酸鉛として重量法に依りて定量し、之を前記概測量と比較せるに、一般に概測法によるものは重量法によれるものに比して高き數値を示し、殊に硫化鉛の場合に於て其差甚し。然れども硫酸鉛の場合には兩者の差異著しからず、大體に於て相一致するを認めたり。

1. 陶器其他飲食用器具類の溶性鉛の試験に於ては、前記3沈澱反應悉く陽性の場合に於て、初めて鉛の存在を確認すべきものにして、其内1反應若しくは2反應のみによりて判定することは、寧ろ危険の虞あるべし。

1. 1%又は4%醋酸30分間處理に於て著明の鉛反應を生起せるもの(甲)と然らざるもの(乙)との兩種に就き、各々4%醋酸を満たし、長時間浸出の場合に於ける鉛分溶出狀況を觀察せるに、兩者共に浸出の初期即ち2-3日間の浸出に於て、約80%の

鉛分を溶出するものにして、前者（甲）の極めて多量の鉛分を溶出せるに反し、後者（乙）は其溶出鉛分總量極めて少量なりき。又色彩を異にする各種繪具を以て施せる上繪中、紺青色は稀薄酸に依り褪色極めて顯著なることを認めたり。

終に臨み前記試験は衛生局松尾技師及び勝屋技手の多大の助力によりて完成せるものなることを附言す。

昭和三年九月

紙幣、書狀及び一般書類の消毒法に就て (第一報)

フォルマリン消毒法に就て

技 師 佐 藤 徠 作
技 手 川 端 男 勇

緒 言

最近、銀行、郵便局、保健署等より傳染病豫防の目的を以て紙幣、書狀及びその他一般書類等の適當なる消毒方法に就て照會し來るもの少からず。例へば某保健署員の如きは多數の結核患者より送らるる書狀の適當なる消毒方法無きが爲に困却せりと語れり。抑々紙幣その他重要書類等の消毒に際しては、第一にその紙質をして變化せめず、完全に消毒の目的を達し得る方法を以て必要となす。此の目的に比較的適當なしらんと認むるものにフォルマリン消毒法竝に一定の溫熱消毒法等あり。

茲に先づフォルマリン消毒法に就て研究せる成績を報告せんとす。

フォルマリン消毒法

フォルマリン消毒法は從來室内消毒等に於て廣く應用せられ居れ共、紙幣その他書類等の消毒目的に應用されたる例は餘り聞かず。是れガス體は物體の深部に到達して消毒力を發揮するに困難なる缺點を有するが爲ならん。依て余等はフォルマリン消毒を行ふ装置を、豫め可及的真空状態と爲してガス體の滲透力を強大ならしめ、且一方に於ては装置内のガス張力の低減によりてその爆發の危険を防ぎ、以て消毒の目的を達し得るや否やに就ての實驗を試みたり。

實 驗 装 置

本實驗は火氣を避くべき物體の消毒を主眼とせるを以て、其の第一の方法として過マンガン酸カリウムを用ひ、フォルマリンよりフォルムアルデヒド瓦斯を發せしめたり。實驗に使用したる用器は可及的フォルムアルデヒド瓦斯を遁散せしめざらん

が爲に、シャイペ氏エキシカートルを實驗上の装置として採用せり。而して豫め装置内の容積を測定し種々なるフォルマリン作用時間に於て、單位體積 1000 ccm に對する所要のフォルマリン量を測定せり。

實驗に使用せるカード及び紙片に就て

實驗の目的は紙幣、書狀及その他一般書類の消毒に在れ共、紙幣の如きは之と全然同一種類の紙質を得る事不可能なりしを以て、本實驗に於ては便宜上可及的紙幣の紙質に類似せる用紙を選び、之を一定の大きいさのカード又は紙片に裁りて使用せり。

即ち 6 cm² の同紙カード 1000 枚を以て一組となし、締を施せるカードの組と、締を施さざるカードの組とに分てり。別に幅 0.5 cm 長さ 3 cm の同紙片を用意して所定の菌液を附着せしめ、カード中の適宜の場所に挿入し、フォルマリン消毒後該紙片を取り出して培養試験管中に紙片のまゝ培養し、附着菌の生死を觀察し、以て消毒滅菌の成否を判定せり。而して紙片附着の普通大腸菌及脾脱疽菌に對する實驗に於ては、豫め滅菌したるカード並に紙片を使用し、紙片附着空中菌の實驗に於ては滅菌せざるカード及紙片を使用せり。

實驗使用菌種竝に紙片に菌液を附着する方法に就て

實驗には普通大腸菌、脾脱疽芽胞菌並に空中菌を使用せり。即ち普通大腸菌は實驗室保存の 100 號菌株にして、其 24 時間普通ブイヨン培養 10 ccm を、前記紙片 100 枚を投入したるまゝ滅菌せる内容 50 ccm の三角コルベン中に注加してコルベン内に於て培養菌液を充分紙片に浸潤せしめ、紙質纖維を破壊せしめざらんが爲に餘分の菌液水分を棄て、37° の孵室中に於て 48 時間乾燥せり。而して該菌液附着乾燥紙片は 3 日間以内に之を使用し、3 日以後を經過せる時は新に調製せり。此の期間に於ける紙片附着大腸菌のフォルマリンに對する抵抗力には差違無きを認めたり。脾脱疽菌も亦實驗室保存菌株を使用し、その普通寒天 24 時間培養の全斜面を搔取り、滅菌生理的食鹽水 10 ccm 入りの試験管内に加へて菌淨游液を作り、前記紙片を投入せるまゝ滅菌せる内容 50 ccm の三角コルベン中に該菌液全量を混和し、充分菌液をして紙片に浸潤せしめ、紙質纖維を破壊せしめざらんが爲に餘分の菌液水分を棄て、37° の孵室に 48 時間置き乾燥したる紙片を 1 ヶ月以内繼續使用せり。此の期間に於ける紙片附着脾脱

痘芽胞菌のフォルマリンに對する抵抗力には差異なきを認めたり。空中菌を紙片に附着せしむる實驗に於ては、別に空中菌の菌種を選定せず、滅菌せざる紙片に附着せる空中菌をそのまま實驗に供せり。

實 驗 操 作

紙片に附着せしめたる普通大腸菌並に脾脱痘菌に對するフォルマリン消毒の實驗に於ては、前述各該當菌を浸潤せしめて後乾燥したる紙片を、前記1000枚を以て一群となせるカード群中に挿入せり。挿入の位置は締を施せるカード群と、締を施さざるカード群とに分ち、カード群の中央部と端部とに分てり。之れ1000枚を以て一群となせるカードの中央部と端部とによりて、ガス到達効果の相違有無を知らんが爲なり。而して紙幣又は書類等を束となさず單獨に1枚として自由にガス體に接觸し得る場合は、前記の場合に比して容易に消毒滅菌され得べきは當然考へらるる所なり。因て此の場合に關する實驗としては、前記菌液浸潤乾燥紙片を個々に無菌ウールグラス中に置きてフォルマリンガスを通ずる事となせり。

紙幣その他書類に附着せる空中菌に對する殺菌試驗、即ちカード滅菌の効果を知る實驗としてのカード群も紙片類も滅菌せざるまゝのものを使用し、普通大腸菌、脾脱痘菌の場合と同様に、締を施せるカード群及締を施さざるカード群とに分ち、各カード群の一定の場所即ち中央部と端部とに該紙片を挿入し、又別に該紙片を無菌ウールグラス中に置きて紙片表面に自由にガスを通ぜしむる事、普通大腸菌又は脾脱痘菌の實驗の場合も同様なり。而して右の如く用意せられたる紙片挿入カード群並にウールグラス内紙片群を、無菌的に前記實驗装置エキシカートル中に靜置してエキシカートルの蓋を蔽ひ、空氣竝にフォルマリン瓦斯の通路のみはゴム栓に挿入せるガラス管の活栓によりて調節をなし、全裝置を外氣に對して密閉せり。而して實驗開始に當りて先づ活栓を開きロータリポンプを以て裝置内の可及的減壓を行ひ、殆んど眞空に近い程度に至りて止む。右の可及的減壓の程度は別に裝置せるマンメーターによりて、常に水銀柱2mmを以て標準となせり。内容を減壓したる後はエキシカートル内に用意せる磁製シャーレに、豫め盛れる一定量の過マンガン酸カリウムに同量のフォルマリンを滴下し、眞空密閉エキシカートル内に於てフォルムアルデヒド瓦斯を發生せしめ

1000:4.0ccm	縮有カード	-	-	+	+	+	+	+	+	-
	縮無カード	-	-	+	-	+	+	+	+	-
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000:5.0ccm	縮有カード	-	+	-	-	+	+	-	+	-
	縮無カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

第2表 フォルムアルデヒド瓦斯消毒滅菌第二回試験成績

(気圧2ミリメートルの下に於けるフォルムアルデヒド瓦斯フォルマリン24時間作用48時間観察)

ノオキマシリン酸	紙片並にカード群中のフォルマリン瓦斯に接する状態	紙片附着菌種			大腸菌			脾脱疽菌芽胞			空中菌		
		カード群中に於ける紙片挿入位置											
		端	中	端	端	中	端	端	中	端	端	中	端
1000:4.0ccm	縮有カード	+	+	+	+	+	+	-	+	+			
	縮無カード	-	-	+	-	+	+	+	+	-			
	フライ (自由表面に於て瓦斯體に接する紙片)	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
1000:5.0ccm	縮有カード	-	+	+	+	+	+	-	+	+			
	縮無カード	-	-	-	-	-	+	+	-	-			
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
1000:6.0ccm	縮有カード	-	-	-	-	-	-	+	+	+			
	縮無カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
1000:7.0ccm	縮有カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	縮無カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
1000:8.0ccm	縮有カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	縮無カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

1000:5.0ccm	縮有カード	-	-	-	+	+	-	+	-	-
	縮無カード	-	-	-	-	-	+	-	-	-
	フライ(〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000:6.0ccm	縮有カード	-	-	-	+	+	-	-	-	-
	縮無カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	フライ(〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000:7.0ccm	縮有カード	-	-	-	-	+	-	-	-	-
	縮無カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	フライ(〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000:8.0ccm	縮有カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	縮無カード	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	フライ(〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

紙片附着脾脱痘芽胞菌と空中菌とのフォルムアルデヒド瓦斯に対する抵抗力は、時によりて相並行せざる成績を示すものもあるも、大體に於て略同程度の抵抗力を示すものの如し。又カードに対する消毒滅菌の成績は、消毒せらるべきカードのフォルムアルデヒド瓦斯に接する状態によりて相當の差異あり。消毒滅菌の最も容易なるは個々のカードの表面に自由にアルデヒド瓦斯の接觸し得る場合にして、消毒装置内容 1000ccm に對して 1ccm の割合の作用フォルマリン量によりて完全に消毒滅菌せらる。

次に消毒滅菌の效果良好なるは、縮を施さざるカードにフォルムアルデヒド瓦斯を作用せしむる場合にして、消毒装置の内容 1000ccm に對して作用フォルマリン量 6ccm の割合にて完全に消毒滅菌せらる。之に反して縮を施せるカードにフォルムアルデヒド瓦斯を作用する場合には、消毒滅菌最も困難にして、消毒装置の内容 1000ccm に對して作用フォルマリン量 8ccm に於て、初めて消毒滅菌の目的を達し得べし。尙 1000 枚を以て一群となせるカードに於ては、其の消毒滅菌の效果はカードの外端部に於て容易にして、中央部に至る程困難なり。

2. フォルマリン短時間作用消毒滅菌實驗成績

本實驗に於てはフォルマリン作用時間 24 時間の場合に於て、消毒装置内容 1000ccm に對し完全に消毒滅菌し得る作用フォルマリン量 8ccm の條件を一定して、同條件の下にフォルマリン作用時間自 1 時間至 10 時間短時間内に於ける消毒滅菌の效果を實驗せ

七 時 間	縮有カード	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	縮無カード	+	+	-	+	+	+	+	+	-
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
八 時 間	縮有カード	-	+	+	+	+	+	+	+	+
	縮無カード	-	+	-	+	+	+	+	+	-
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
九 時 間	縮有カード	-	-	-	+	+	+	-	-	+
	縮無カード	-	-	-	+	+	-	-	-	-
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
十 時 間	縮有カード	-	-	-	+	+	+	-	-	-
	縮無カード	-	-	-	+	+	-	-	-	-
	フライ (〃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

以下に於ては完全に消毒滅菌の目的を達し得ず、而して若しフォルマリン量 8 ccm 以上を使用する時は、假令真空近く迄減壓せる消毒装置の容器も内部に過大の張力を感ぜざるを以てカード紙片類を前記消毒装置内に於て消毒滅菌するには、内容 1000ccm に對しフォルマリン量 8 ccm 以下を使用し長時間、例へば 24 時間繼續作用せしむるを以て適當なりと認む。

結 論

以上の實驗に據りて次の結論を得たり。

(1) 減壓 2 mm の容器中に於てフォルムアルデヒド瓦斯を 24 時間作用せしむれば、1000 枚を以て一群となし、縮を施せる紙幣類似紙質を有する用紙カードを變質せしめず完全に消毒滅菌し得。

(2) 前記消毒滅菌所要フォルマリン量は紙類に附着せる菌種により、又紙類のフォルムアルデヒド瓦斯に接觸する状態によりて相當の差異あり。例へば縮を施せるカード類に附着せしめたる脾脱痘菌、又は附着せる空中菌の如きを完全に消毒又は滅菌するには、消毒装置の内容 1000 ccm に對して 8 ccm のフォルマリン量を要す。然れ共直接瓦斯體に接し得るカードの表面に附着せる大腸菌の消毒には、消毒装置の内容 1000 ccm に對して 1 ccm のフォルマリン量にて充分なり。

(3) 余等の實驗せる範圍内に於てはフォルムアルデヒド瓦斯の滲透力竝に張力等の影響の大なるを認めたり。故に消毒容器は豫め可及的減壓し、所要フォルマリンを長時間作用せしむるを以て最も適當なりとす。

紙幣、書狀及び一般書類の消毒法に就て (第二報)

A. 乾熱消毒滅菌法に就て

B. 濕熱消毒滅菌法に就て

技 師 佐 藤 徠 作
技 手 川 端 男 勇

A. 乾熱消毒滅菌法に就て

緒 言

紙質に對する消毒滅菌として、從來熱性處置なるものは、殆んどこれが顧られざる状態に置かれり。これ一つに紙類は其性質上熱抵抗の、他の諸物質に比較して相當變移性に富める結果當然の現象ならん。加之余等が今回試験目的中特に「紙幣書狀」等に就てはこれが貴重なる點に於て他に譲らず。然れども是等廣汎なる流通力を有すると共に危険なる病原細菌の媒介者たり得るのみならず、殊に結核患者に接したる紙幣書狀及び書類等に依りて起る害毒の輕視すべからざる状況に就ての實例は、既に前報告フォルムアルデヒド消毒の際、之を詳述せしところなり。乃ち可及的良好なる消毒滅菌方法の選擇は當然の要求なり。

茲に於て余等は或る一つの有效と認むべき結論に到達せしめんとする順序としフォルムアルデヒド消毒に繼ぎ熱性消毒滅菌處置の中、乾熱を以て紙質抵抗の許容する範圍内にて、之が消毒滅菌結果を以下實驗に依りて求めんとせり。

實 驗 裝 置

本實驗に使用せる乾熱滅菌裝置は溫度調節の正確を期せんが爲め電氣自動調節器設備のものを選びボルト110, アンペア20にして160°C. に至る高温をも自由調節し得らるゝ電氣乾熱滅菌器を使用し更に一度以上の誤差無き様之れが留意せり。

實驗使用カード紙片

實驗は可及的實驗に便宜なる方法を工夫すると同時に實際状態に規準を置きたることは前報告フォルムアルデヒド消毒法と全然同一にして一定の大きさのカード型に同

質紙を断ちてこれを使用す。即ち 6cm^2 の同紙カード1000枚を以て一組となし締を施しこれを硫酸紙にて包装滅菌し、一方幅 0.5cm 長さ 3cm の同紙質、紙片を内容 50ccm の三角コルペン中に入れ滅菌準備せり。この場合對照として使用せるカード紙片に就ては何等滅菌處置を施さざりき。

實驗に使用せる菌種及びその準備處置

該實驗に使用せる菌種は當試驗所細菌室保存の大腸菌 100 號及び同じく當試驗所保存脾脫疽菌を用ひたることは前報告 フォルムアルデヒド消毒法に於けると同一なり。

大腸菌 100 號はこれを普通ブイヨン 37°C . 24 時間培養し、その一つを常に試験管内の状態に於ける乾熱滅菌試験に供し、他を大腸菌附着カード紙片を作るに供せり。

大腸菌附着カード紙片を作るにはこの大腸菌培養基を可及的振盪混和し更にその菌浮游状態を均等にせしむべくこれを滅菌濾紙、漏斗にて無菌的に濾過し、その濾液全量を豫め滅菌準備せる内容 50ccm 三角コルペン中の短冊型カード紙片中に注加し括栓すると共に充分コルペンを振盪し大腸菌濾液のこのカード紙片に全部浸潤せるを見たる後その過剰濾液をピペットにて除去しカード紙片の柔化を防ぐことはこれ又前報告にて詳述せるが如し。

斯して作りたる大腸菌附着カード紙片は作りてより 3 日間に至るまでを使用に耐へ得るものとしてこれを保存せり。勿論これが 3 日間たる根據は、余等がこの實驗に先ちて豫備實驗として行ひたる結果 3 日間經過大腸菌附着カード紙片の使用は、實驗に對して更に障礙なきを確認してのことゝす。

次に同じく 100 號大腸菌を普通斜面寒天 37°C . 24 時間培養し、これを生理的食鹽水 10ccm に一白金耳浮游せしめたる程度の混濁度と更に全斜面培養の全部の大腸菌生理的食鹽水浮游液とを作れり。之れ從來論ぜらるゝところの實驗室内に於ける大腸菌の熱抵抗の關係を示し、本實驗カード附着大腸菌の熱抵抗を一層明らかにし、一方にあつては菌量の關係を對比せんとするにありたり。

脾脫疽菌はこれを普通寒天斜面 37°C . 24 時間培養しこれが全斜面を生理的食鹽水に浮游し前記滅菌内容 50ccm 三角コルペン内紙片に注加し脾脫疽菌附着カード紙片を作

ることは大腸菌附着カード紙片の際と異るところなし。然れどもこれが使用有効期日に於ては大腸菌の3日間に對して脾脫疽菌はこれが30日間の有効期間を有する相違あり。

これ脾脫疽菌は主として最も強き芽胞を實驗目的となせる結果なり。

實 驗 操 作

實驗施行の爲め準備せる大腸菌及脾脫疽菌附着カード紙片を、1000枚一組カード群中に挿入する方法は前記報告フォルムアルデヒド消毒法に於て行ひたると全く同一にして何れも無菌的にピンセットにてそのカード紙片を三角コムペン中より取り出し、その一枚づつを兩端及び中央部に手早く挿入せり。尙對照としての空中菌附着カードは滅菌せざる同型のカード紙片を同型の1000枚一群のカード内に挿入せり。而して一方にこれと同時に大腸菌 37°C. 24時間普通ブイヨン培養及び大腸菌普通斜面寒天 37°C 24時間培養の全斜面生理的食鹽水浮游液及び10ccm中一金耳生理的食鹽水浮游液の試験管を作用時間の單位數に相當しこれを金網試験管立に列ぶ、然れども脾脫疽菌に於ては唯單にカード紙片挿入に止め菌浮游液に就ての熱抵抗を省略せり。

是等各菌種の絶對純粹なるや否や及び發育力を有するや否やを検する爲め、實驗に先立ち常にこれを普通ブイヨン中に入れ且つ普通寒天斜面に塗布し對照せり。

斯して全部を整へたる後一定溫度に調節なせる乾熱滅菌器中に同じ條件の下に入れ而して30分、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間及び24時間これを各々作用せしめ各時間毎に順次取り出して直ちに挿入の菌種附着カード紙片を、火焰滅菌ピンセットにて普通ブイヨンに移殖す。尙大腸菌普通ブイヨン 37°C. 24時間の試験管及び大腸菌生理的食鹽水浮游液の各試験管は、これを普通寒天斜面に劃線培養しこれを 37°C. 孵室中に 48時間培養しその結果を判定せり。

尙乾熱滅菌の場合に於てはフォルマリンと相違し非常に紙質の毀損する恐れあるを以て、總てをこの紙質の損ぜぬ範圍内にて行ふやう留意し、その度毎にその溫度に於ける紙質を觀察せり。然れども前記に述べたるが如く、この實驗を行ふに先立ち既にこのカード群は硫酸紙を包裝し一回滅菌せるものなるが爲め直ちにこれを以て紙質變化

を觀察する能はず。依て同實驗溫熱に於ける紙質試験は滅菌處置を施さざる同型カードにて、その各溫度の作用時間に至る紙質の變化を觀察せり。

實 驗 成 績

I. 乾熱各溫度作用に於ける實驗成績

前述實驗方法に於て最底溫度 70°C. より 120°C. に到る 10°C. 間隔溫度を以て作用時間 30 分, 1 時間, 2 時間, 3 時間, 4 時間, 5 時間及び 24 時間各繼續して行ひたる實驗成績はこれを第一表より第六表に表示せり。

之に依りて全實驗成績を通覽するに、その菌種に依りて非常に差異あるも略これが階段的にその消毒滅菌效果を示せり。

大腸菌にありては 70°C. 24 時間, 80°C. 5 時間, 90°C. 3 時間, 100°C. 2 時間, 110°C. 1 時間, 120°C. 1 時間にて完全に滅菌することを得。脾脫疽菌にありては 90°C. 24 時間, 100°C. 24 時間, 110°C. 5 時間, 120°C. 5 時間にて完全に滅菌す。尙空中菌にありては 90°C. 24 時間, 100°C. 4 時間, 110°C. 4 時間, 120°C. 4 時間にて完全に滅菌せり。

大腸菌普通ブイヨン 24 時間培養をその儘各溫度に於ける各時間、作用せる成績は 70°C. 2 時間にて完全に滅菌せられ。大腸菌普通斜面寒天 37°C. 24 時間培養全斜面生理的食鹽水浮游液及び大腸菌普通斜面寒天 37°C. 24 時間培養 1 白金耳 10 cm 生理的

第一表 攝氏 70° 乾熱滅菌に於ける 30 分 1 時間 2" 3" 4" 5" 及び 24" 作用の實驗成績

消毒時間 作用時間	カ ー ド 状 態						對 照			試 驗 管 内 状 態		
	大腸菌		脾脫疽菌		空中菌		大腸菌	脾脫疽菌	空中菌	大腸菌 37°C. 24 時間 普通ブイヨン 培養	大腸菌 37°C. 24 時間 斜面寒天 培養 生理的食鹽水浮游液	大腸菌 同培養 白金耳 浮游液
30'	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1°	+	+	+	+	+	+				+	-	-
2°	+	+	+	+	+	+				-	-	-
3°	+	+	+	+	+	+				-	-	-
4°	-	+	+	+	+	+				-	-	-
5°	-	+	-	+	+	+				-	-	-
24°	-	-	-	+	+	+				-	-	-

第二表 攝氏 80°C 乾熱滅菌に於ける30分 1時間 2"3"4"5" 及び 24" 作用の實驗成績

消毒滅菌狀態		カ - ド 狀 態									對 照			試 驗 管 内 狀 態	
作用時間	菌種 挿入位置	大腸菌			脾脫疽菌			空 中 菌			大腸菌 脾脫疽菌 空 中 菌	大腸菌 37° 24時間普ブ イオン培養	大腸菌 37°24時 間普塞斜面培 養全斜面浮液		
		端	中	端	端	中	端	端	中	端					
30'		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-
1°		+	+	+	+	+	+	+	+	+				-	-
2°		+	+	-	+	+	+	+	+	+				-	-
3°		-	+	-	+	+	+	+	+	+				-	-
4°		-	-	+	+	+	+	+	+	+				-	-
5°		-	-	-	+	+	+	-	+	+				-	-
24"		-	-	-	+	+	+	+	-	-				-	-

第三表 攝氏 90°C 乾熱滅菌に於ける30分 1時間 2"3"4"5" 及び 24" 作用の實驗成績

消毒滅菌狀態		カ - ド 狀 態									對 照			試 驗 管 内 狀 態	
作用時間	菌種 挿入位置	大腸菌			脾脫疽菌			空 中 菌			大腸菌 脾脫疽菌 空 中 菌	大腸菌 37° 24時間普ブ イオン培養	大腸菌 37°24時 間普塞斜面 浮游液		
		端	中	端	端	中	端	端	中	端					
30'		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-
1°		+	+	+	+	+	+	+	+	+				-	-
2°		-	+	-	+	+	+	+	+	+				-	-
3°		-	-	-	+	+	+	+	+	-				-	-
4°		-	-	-	+	+	+	+	+	-				-	-
5°		-	-	-	+	+	+	-	+	-				-	-
24"		-	-	-	-	-	-	-	-	-				-	-

第四表 攝氏 100°C 乾熱滅菌に於ける30分 1時間 2"3"4"5" 及び 24" 作用の實驗成績

消毒滅菌狀態		カ - ド 狀 態									對 照		
時間作用	菌種 挿入位置	大腸菌			脾脫疽菌			空 中 菌			大腸菌	脾脫疽菌	空 中 菌
		端	中	端	端	中	端	端	中	端			
30'		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1°		-	+	+	+	+	+	+	+	+			
2°		-	-	-	+	+	+	+	+	+			
3°		-	-	-	+	+	+	-	+	-			
4°		-	-	-	+	+	+	-	-	-			
5°		-	-	-	-	+	-	-	-	-			
24"		-	-	-	-	-	-	-	-	-			

第五表 攝氏110°乾熱滅菌に於ける30分 1時間 2"3"4"5" 及び24"

消毒滅菌状態 百 程 挿入位置	カ - フ 状 態									對 照		
	大 腸 菌			脾 脫 痘 菌			空 中 菌			大 腸 菌	脾 脫 痘 菌	空 中 菌
	端	中	端	端	中	端	端	中	端			
30'	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1°	-	-	-	+	+	+	-	+	+			
2°	-	-	-	+	+	+	-	+	-			
3°	-	-	-	-	+	+	-	-	+			
4°	-	-	-	-	+	-	-	-	-			
5°	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
24°	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

第六表 攝氏120°乾熱滅菌に於ける30分 1時間 2"3"4"5" 及び24"

消毒滅菌状態 百 程 挿入位置	カ - フ 状 態									對 照		
	大 腸 菌			脾 脫 痘 菌			空 中 菌			大 腸 菌	脾 脫 痘 菌	空 中 菌
	端	中	端	端	中	端	端	中	端			
30'	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1°	-	-	-	+	+	+	+	+	+			
2°	-	-	-	+	+	+	+	+	+			
3°	-	-	-	+	+	+	-	+	-			
4°	-	-	-	-	+	+	-	-	-			
5°	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
24°	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

食鹽水浮游液の、各温度に於て各時間作用の成績は 70°C. 1時間にて完全滅菌せることを認めたり。

II. 乾熱高温短時間作用に於ける實驗成績

余等は實驗成績(I)に於て假令低温たりともこれが長時間作用せしめし紙質カードは、爲めにその紙質に好結果を齎らざることを知り得たり。依りて今回は寧ろ高温即ちこの場合、高温と稱するも紙質を變化せしめざる程度の高温に於ける可及的短時間、温熱作用處置の各菌種消毒滅菌結果の如何を實驗せり。これが成績は第七表及び第八表に表示せり。

これに依れば大腸菌は 140°C. 30分にて完全に滅菌せられ 150°C. にては30分にて完全

第七表 高温攝氏 140°1時間以内作用に於ける實驗成績

菌種 挿入位置 作用時間	大腸菌			空中菌			對照	
	端	中	端	端	中	端	大腸菌	空中菌
15'	-	+	-	+	+	+	+	+
30'	-	-	-	+	+	+		
45'	-	-	-	-	+	+		
60'	-	-	-	-	+	-		

第八表 高温攝氏 150°30分以内作用に於ける實驗成績

菌種 挿入位置 作用時間	大腸菌			空中菌			對照	
	端	中	端	端	中	端	大腸菌	空中菌
15'	+	+	+	+	+	+	+	+
20'	-	-	-	+	+	+		
30'	-	-	-	-	-	-		

に滅菌せられたり。

脾脱疽菌附着紙片挿入のカードは到底短時間にてはこれが滅菌不可能と認め、これを省略せり。然れども全然絶望するにはあたらざる意味に於て、脾脱疽菌より熱抵抗弱きも相當の熱抵抗を有する空中菌を用ひしに 150°C. 30 分にて漸く滅菌し得るの成績を得たり。該實驗成績は第八表に之を表示せり。

III. 乾熱滅菌各温度作用に於ける紙質變化狀態の實驗成績

紙質と乾熱各温度との關係を實驗するに當りては前述病原菌附着カード紙片挿入の 1000枚一組のカードと同質同型カードの滅菌處置を施さざるものを準備し、病原菌附着カード紙片挿入カードの試験と共に乾熱滅菌器中に入れ所要時間即ち病原菌附着カード紙質を乾熱滅菌器より取り出し培養基に移殖すると同時に、これが紙質を對照カードと比較して其變化せる狀態を觀察せり。該實驗成績はこれを第九表より第十四表に表示せり。

之の成績に依れば 70°C. には各時間共に紙質に變化なきも 24時間作用にありては幾分粘稠度を失ふ傾向あり。80°C. に於ても殆んど大同小異の成績を示せり。90°C. 3時

間に於ては極僅少紙質に着色を認め得れども、これが加熱に依るものとも判定し難き状態にあり。

第九表 攝氏70°乾熱滅菌に於ける紙質變化状態の觀察

30分作用	1 時間作用	2 時間作用	3 時間作用	4 時間作用	5 時間作用	24時間作用
變化なし	變化なし	變化なし	變化なし	變化なし	變化なし	紙質粘附性を失ふ 着色を見ざるも幾分

第十表 攝氏80°乾熱滅菌に於ける紙質變化状態の觀察

30分作用	1 時間作用	2 時間作用	3 時間作用	4 時間作用	5 時間作用	24時間作用
變化なし	變化なし	變化なし	變化なし	變化なし	變化なし	紙質粘附性を失ふ 着色を見ざるも幾分

第十一表 攝氏 90° 乾熱滅菌に於ける紙質變化状態觀察

30分作用	1 時間作用	2 時間作用	3 時間作用	4 時間作用	5 時間作用	24時間作用
變化なし	變化なし	變化なし	も紙質變化なし 稍々着色を認めれど	同 上	同 上	粘附性を失ふ 着色を認め稍々紙質

第十二表 攝氏 100°乾熱滅菌に於ける紙質變化状態の觀察

30分作用	1 時間作用	2 時間作用	3 時間作用	4 時間作用	5 時間作用	24時間作用
變化なし	難き程度 も普通に於て識別し 僅に着色を感ずれど	も紙質變化なし 稍々着色を認めれど	同 上	同 上	保つ も紙質に未だ粘附度 着色著明なり然れど	使用に耐えず 着色と共に紙質脆弱

第十三表 攝氏 110°乾熱滅菌に於ける紙質變化狀態の觀察

30分作用	1 時間作用	2 時間作用	3 時間作用	4 時間作用	5 時間作用	24時間作用
變化なし	難き程度も普通に於て識別し僅に着色を感ずれど	の幾分脆弱を伴ふ 稍々着色を認め紙質	なる 着色著明紙質脆弱と	同 上	同 上	使用に耐えず 着色と共に紙質脆弱

第十四表 攝氏 120°乾熱滅菌に於ける紙質變化狀態の觀察

30分作用	1 時間作用	2 時間作用	3 時間作用	4 時間作用	5 時間作用	24時間作用
難き程度も普通に於て識別し僅に着色を感ずれど	の幾分脆弱を伴ふ 稍々着色を認め紙質	なる 着色著明紙質脆弱と	同 上	同 上	用に耐えず 着色著明紙質脆弱使	同 上

次に 100°C. 3 時間にて稍々僅かに着色を認めたれども 100°. 1 時間にありては殆んど變化無し. 110°C. には 2 時間にて同程度の着色を見る. 120° にありては 1 時間にて同程度の着色を認めたり.

以上の成績に依りてこれ以上の高温に於ける實驗は殆んど不必要なりとなし、次に高温短時間に於ける紙質變化を實驗せり、該實驗成績は第十五表第十六表に表示せり.

これに依れば 140°C. 45 分にて前述と同程度の着色を見、150°C. には 30 分に略同程度の着色を示す.

第十五表 攝氏 140°高温短時間乾熱滅菌に於ける紙質變化狀態の觀察

15分作用	30分作用	45分作用	60分作用
變化なし	難し も普通に於て識別し 僅に着色を感ずれど	の幾分脆弱を伴ふ 稍々着色を認め紙質	同 上

第十六表 攝氏 150°高温短時間乾熱滅菌に於ける紙質變化の状態の觀察

10分作用	20分作用	30分作用
變化なし	難し も普通に於て識別し 僅に着色を感ずれど	に變化なき程度 着色を認むるも紙質

結 論

以上の實驗に據り下の結論を得たり。

(1) 大腸菌及び脾脱疽芽胞菌附着カード紙質は普通實驗室内に於ける該菌培養並びに生理的食鹽水浮游液に比較し遙かに熱抵抗を有す。

(2) 紙質の乾熱に依る完全消毒滅菌程度は、その附着菌に依りて差異あり。脾脱疽菌の如き最も抵抗性強き菌種附着の紙質にありては紙質を變ぜずしては完全消毒を得られず、但し大腸菌及び是に類似の菌にありては、その紙質に依りて相當の結果を得らるゝことを認む。

(3) 余等の實驗に依れば一般に紙質の乾熱滅菌は低温長時間作用の處置よりも高温短時間處置の方、その紙質の保存に良好なかと考ふ。低温長時間作用にありては常に紙質本來の粘稠度を失ひ、爲めに脆質になり易き傾向あり。

(4) 高温乾熱短時間作用に於ても脾脱疽菌等の抵抗性強き菌種の消毒は紙質を變ぜずしては完全消毒を行はれ難し、但し大腸菌及びこれに類似の菌種にありては 140 C 30 分、150°C. 20 分にて完全に滅菌せらるゝことを認む。

B. 濕熱消毒滅菌に就て

實 驗 方 法

該實驗に於ては便宜上普通消毒滅菌用蒸氣釜及び高壓蒸氣釜(Autoclav)の二種を使用せり。余等はこれが實驗に先立ちて如何にして、この多大なる蒸氣の爲め紙質を再び使用に堪えられざるが如き状態となるを、防ぎ得べきかに腐心せり。勿論絶對的防止は得て望み難きことなれども或る程度まで是等蒸氣の浸入を防止し得らるるなれば

と種々これを試みたる結果、次の方法を案出するを得たり。

即ち硬質大試験管の口に綿栓を施し、これが上を硫酸紙 3-4 枚にて蔽ひ、これを糸にて幾重にも絡み各蒸気釜に入れたるにその所要時間の作用に於ても左程に蒸気の浸入せるを見ず幾分湿氣を管壁に認め得る程度なり。更に實際に近き物質に就いての實證を知るべく郵便端書及び紙幣類似紙質の紙片にてその湿潤程度を検せしに、僅かに蒸気の浸入し管内壁は爲めに曇りを生ぜしも紙質は勿論その表面に於ける文字にも變化を認めず。室温に放置すること暫時にして大氣に是等の蒸氣は發散せる程度の状態にありき。

故に余等は試験管内に挿入し得る小カード群、即ち幅 1cm 長さ 3cm の大きさのカード 40 枚位を一組となしたるものを豫め滅菌處置し、これに前記各菌種附着カード紙片を挿入し綿栓を施し硫酸紙にて包裝し糸にて絡み付けたり。而してこれを普通蒸気釜に於ては 100°C. 30 分、高壓釜に於ては 120°C. 15 ポンド 20 分作用後、これを取り出し普通ブイヨン培養基に移殖し 48 時間後にこれを観察し、その結果を判定せり。

該實驗に於て同時に紙質變化の状態を検せしに上述の温度及び作用時間壓力にありては極めて僅かに着色を認め得たれ共紙面の文字等には何等變化無き程度なりき。

實驗成績

第十七表は 3 回施行せる實驗成績の總括にして常に完全消毒滅菌の成績を示せり。

第十七表 蒸気釜及アウトクラーフに於ける各菌種附着カード紙片の消毒滅菌試驗成績

加熱蒸氣の種類	各菌種附着カード紙片	大腸菌附着紙片	脾胃菌附着紙片	空中菌附着紙片	附號(一)は菌の死滅を示す
蒸気釜 100°C. 30分作用	—	—	—	—	
アウトクラーフ 120°C. 15ポンド 20分作用	—	—	—	—	

結論

余等は以上の實驗に依りて次の如き結論を得たり。

(1) 濕熱消毒滅菌即ち蒸気釜 100°C 30 分、或はアウトクラーフ 120°C. 15 ポンド 20 分作用に於ては、紙質を變化せしむる事極めて少しにて、實驗使用カード附着大腸菌、

脾脱痘芽胞菌及び空中菌を完全に消毒滅菌することを認む。

(2) フォルムアルデヒド消毒, 乾熱消毒滅菌及び濕熱消毒滅菌の三方法を比較するに, フォルムアルデヒドには, 刺戟性瓦斯の發散と共に瓦斯滲透性を充分發揮せしめんが爲, 相當の設備と手數とを伴ふ缺點あり。又乾熱消毒滅菌法に於ては, その溫度と作用時間に依りて紙質變化少からざる短所あり。反之して濕熱消毒滅菌法に於ては取扱ひ簡便なると共に紙質變化極めて少き點に於て, 兩者に比し有用なる方法なりと認む。

然れ共濕度浸入の可及的防止竝に濕熱の紙消毒滅菌に對する應用に就ては, 尙一層考究の價值ありと考ふるものなり。

花柳病豫防劑の消毒力調査試験報告

技 師 佐 藤 徠 作
囑 託 林 倉 一

緒 言

花柳病豫防法實施に當り花柳病豫防劑の巷間に販賣せらるゝものも亦漸く多數に上らんとするものゝ如し。然るに本病豫防劑の主成分は概ね相當強力なる毒力を有する藥品なるが故に、之が一般の應用特に婦人に於ける連用等に在りては、藥品の配合或はその含有量によりては、慢性中毒の危険なき能はざるのみならず、萬一消毒力不充分なる藥品の廣く使用せらるゝが如き場合に於ては、本病は一層流行蔓延するの恐れ無しとせず。因つて公衆衛生上花柳病豫防劑の取締は愈よ慎重を要すること勿論なり。而して花柳病豫防劑の效力を判定せんが爲めにも、或は毒力強き藥品の使用量を決定せんが爲めにも、一に豫防劑の消毒力を基準とせざるべからず。

乃ち諸種花柳病豫防劑の消毒力に關する調査試験を行ひ、一般の參考に資せんとせる次第なり。

試 験 材 料

本試験に於ては先づ目下内務省衛生局に於て相當有效なりと認められたる製劑に就て施行せり。

次に供試製劑の種類及び其處方を摘記すべし。

1. 海軍式製劑（青酸酸化汞製劑）

澱 粉	50.0
グリセリン	80.0
石鹼末	2.0
青酸々化汞	0.46
水	330.0

香料（ローズ油） 若干

2. 陸軍式製劑（靑酸酸化汞及靑酸銀製劑）

トラガントゴム	140.0
水	2,836.0
酸化チアン汞	6.0
鹽酸アコイン	15.0
靑酸銀	3.0

3. メチニコフ氏式製劑（甘汞膏）

甘汞，ラノリン，豚脂，各等分

4. ナイセル氏式製劑（昇汞膏製劑）

昇 汞	0.3
クロールナトリウム	1.0
トラガント	2.0
澱 粉	4.0
ゲラチン	0.7
アルコール	15.0
グリセリン	27.0
水を加へて	100 とす

試 験 方 法

供試製劑の内水溶性のものは、リデアル、ウォーカーの兩氏方法に準據して消毒試験を行ひたれ共、不溶性のもの例へば前記製劑の内糊劑又は膏劑の如きものに對しては、余等の考案せる試験方法を採用せり。

即ち淋菌に對する消毒試験に於ては 0.1 ccm 馬血清加マルタンブイヨンの淋菌 48 時間培養均等菌液を 0.1 ccm, 0.5 ccm 及 1.0 ccm 宛を採りて、夫々各種製劑の 5 g 宛に加へ、練板上に於て竹筥を以て菌液及製劑を 30 秒時間能く混和せり。

前記操作の無菌的に行ひ得たる事は雜菌試験によりて確めたり。

菌液及藥劑の混和時間を 30 秒となせるは、豫め上記諸種製劑にフクシン色素の充

分混和するに30秒を要したるを以て標準となせり。

而して菌液と藥劑との混和後菌液に對する藥劑の作用時間は、30秒より1分、1分半及2分となせり。實際の使用に鑑み短時間を選びたるなり。

菌液藥液混和直後より1分半に至る各作用時間に於て、右混和液より直徑1.0mmの白金耳にて一白金耳を採りて、前記の馬血清加マルタンブイヨンに加へ、37°、48時間培養後、菌發育の有無を判定せり。

此際白金耳に附着し來る消毒劑の爲に、培養液中の菌發育を阻止せざることに就ては豫防試験に於て確めたり。

豫 備 試 験

消毒試験に於て可檢消毒劑の絹糸或は白金耳に附着したる少量の藥劑も、移植培地に於て菌の發育を阻止する事あるは、在來の文獻にも見る處なり。

殊に本試験の場合に於けるが如く、可檢消毒劑が糊劑又は膏劑にして、作用菌に附着したるまゝ培養液中に移行する量比較的多きが爲に、該移行藥劑が菌の發育を阻止するや否やに就いて豫備試験を行へり。

即ち移植培地としての0.1ccm馬血清加マルタンブイヨン10ccm入りの試験管數本を用意し、各試験管に同培地淋菌48時間培養を1白金耳宛加ふるに際し、第1の試験管には淋菌培養液1白金耳のみを植え、第2の試験管には淋菌培養液1白金耳と藥液1白金耳とを同時に混和培養し、第3の試験管には淋菌培養液1白金耳と藥劑2白金耳と云ふが如くして藥劑を各試験管に増量的に加へ、淋菌の發育に對する移行藥劑5白金耳迄の影響を検査せり、

而して各製劑共にその5白金耳迄の量に於ては、移植淋菌1白金耳の培養液中に於ける發育を阻止せざるの成績を得たり。

糊劑又は膏劑性製劑の淋菌に對する消毒試験成績

海軍式、陸軍式、メチニコフ氏式及ナイセル氏式等の糊劑性又は膏劑性製劑の淋菌に對する消毒試験成績は、第1表乃至第4表に之を表示せり。表中附號(+)は菌の發育を陽性、(-)は菌發育陰性を示す。

自第1表至第4表成績によれば、海軍式製劑並にメチニコフ氏式製劑は、2分迄の作

用時間に於ては、淋菌の培養菌液量(リデアル, ウォーカ兩氏消毒力検定法使用菌量)に對しては消毒力を有せず、但し海軍式製劑は作用時間5分以上にて消毒力を現せり。然るに陸軍式製劑竝にナイセル氏式製劑は淋菌培養液 0.1 ccm 以上 1.0 ccm迄の菌量に對して完全に消毒力を示す。因て陸軍式製劑竝にナイセル氏式製劑に對しては更に消毒力の程度を知る要あり。其爲に余等は各製劑中の主要成分を如何なる程度に迄減じても尙消毒力を發揮し得るかを調査する方法を採れり。

第 1 表

海軍式製劑(靑酸酸化汞製劑)消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
	0.5	+	+	+
	1.0	+	+	+
	1.5	+	+	+
	2.0	+	+	+
	5.0	-	+	+
	10.0	-	-	-
	15.0	-	-	-
操作による雜菌混入有無		-	-	-

第 2 表

陸軍式製劑(靑酸酸化汞毒及靑酸銀製劑)消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
	0.5	-	-	-
	1.0	-	-	-
	1.5	-	-	-
	2.0	-	-	-
操作による雜菌混入有無		-	-	-

第 3 表

メチニコフ氏製劑(甘汞劑)消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
	0.5	+	+	+
	1.0	+	+	+
	1.5	+	+	+

2.0	+	+	+
5.0	+	+	+
10.0	+	+	+
15.0	+	+	+
操作による雑菌混入有無	-	-	-

第 4 表

ナイセル氏式製劑（昇汞膏劑）消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
0.5		-	-	-
1.0		-	-	-
1.5		-	-	-
2.0		-	-	-
操作による雑菌混入有無		-	-	-

陸軍式製劑に於て青酸酸化汞を漸減したる場合に於ける消毒試験成績

自第5表至第7表成績に依れば陸軍式製劑に於て青酸酸化汞を半減したる場合には使用菌量 0.1 ccm 以下に於ては作用時間 30 秒に於て既に消毒力を示し、使用菌量 0.5 ccm 以上 1.0 ccm 以下に於ては作用時間 1 分以上に於て消毒力を現せり。

製劑中の青酸酸化汞を $\frac{1}{4}$ 減じたる場合に於ては作用菌量 1.0 ccm 以下に對しては作用時間 1 分半以上に於て完全に消毒力を示せり。

製劑中青酸酸化汞を $\frac{1}{8}$ 減ぜる場合に於ては、作用菌量 0.5 ccm 以下に對しては作用時間 2 分に於て消毒力を現出すれども作用菌量 1.0 ccm に對しては作用時間 2 分以下に於て消毒力を消失す。

因つて陸軍式製劑中に青酸酸化汞 6.0g を含有せしむれば、作用菌量 1.0 ccm の大量に對しても作用時間 30 秒の短時間に於て、完全に消毒せしめ得る程度の効果を發揮し得べし。

第 5 表

青酸酸化汞を半減 (3.0) したる場合に於ける陸軍式製劑の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
0.5		-	+	+
1.0		-	-	-
1.5		-	-	-
2.0		-	-	-
操作による雑菌混入有無		-	-	-

第 6 表

青酸酸化汞を $\frac{1}{4}$ (1.5) に減じたる場合に於ける陸軍式製剤の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
0.5		+	+	+
1.0		+	+	+
1.5		-	-	-
2.0		-	-	-
操作による雑菌混入有無		-	-	-

第 7 表

青酸酸化汞を $\frac{1}{8}$ (0.75) に減じたる場合に於ける陸軍式製剤の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(cc)	0.1	0.5	1.0
0.5		+	+	+
1.0		+	+	+
1.5		+	+	+
2.0		-	-	+
操作による雑菌混入有無		-	-	-

ナイセル氏式製剤に於て昇汞を漸減したる場合に於ける消毒試験成績

先づ最初ナイセル氏式製剤中の昇汞を自 $\frac{1}{2}$ 至 $\frac{1}{8}$ 程度の割合に漸減したるものに就いての消毒試験を行ひたるに、その成績は自第 8 表至第 10 表之を表示せるが如く製剤中の昇汞を $\frac{1}{8}$ 迄減したる場合に於ても尙作用菌量 1.0 cc 迄に對して 30 秒の短時間作用に於ても完全に消毒力を發揮せり。

因つて更に製剤中の含有昇汞量を漸減したる場合に於ける消毒試験を次に施行せり。本剤の處方は全量 100 に對して昇汞 0.3 g 即ち約 333 分の 1 の割合に含有せらる。

第 8 表

昇汞を半減(0.15)したる場合に於けるナイセル氏式製剤の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(cc)	0.1	0.5	1.0
0.5		-	-	-
1.0		-	-	-
1.5		-	-	-
2.0		-	-	-
操作による雑菌混入有無		-	-	-

第 9 表

昇汞を $\frac{1}{4}$ (0.075) に減じたる場合に於けるナイセル氏式製劑消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
	0.5	—	—	—
	1.0	—	—	—
	1.5	—	—	—
	2.0	—	—	—
操作による雑菌混入有無		—	—	—

第 10 表

昇汞を $\frac{1}{8}$ (0.0375) に減じたる場合に於けるナイセル氏式製劑の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
	0.5	—	—	—
	1.0	—	—	—
	1.5	—	—	—
	2.0	—	—	—
操作による雑菌混入有無		—	—	—

従つて昇汞 $\frac{1}{8}$ 減の製劑中には原製劑に比して 2664 分 1 の昇汞含有せらる。

次の試験に於ては原製劑中の昇汞量に比して自 $\frac{1}{10000}$ 至 $\frac{1}{1000000}$ の割合に昇汞を含有せる場合竝に昇汞を全然含有せざる場合に於ける消毒力を検査せり。

その成績は自第 11 表至第 15 表に於て順次之れを表示せり。

以上の成績によれば $\frac{1}{50000}$ 以上の昇汞を含有せる場合に於ては、作用菌量 1.0 ccm 以下に對して作用時間 30 秒に於ても完全に消毒力を示せり。

次に $\frac{1}{100000}$ の昇汞を含有せる製劑は作用菌量 1.0 ccm に對しては作用時間 2 分迄に於ては消毒力を消失すれ共、作用菌量 0.5 ccm 以下に對しては作用時間 1 分以上に於て消毒力を現はし、 $\frac{1}{1000000}$ の昇汞を含有せる製劑に於ても 0.1 ccm の作用菌量に對しては、作用時間 2 分に於て消毒力を保持せり。而して全然昇汞を含有せざる製劑は尙他の消毒劑成分、アルコールを 15% の割合に含有すれ共消毒力完全に消失するを知れり。

第 1 1 表

 $1/1000$ 量の昇汞を含有せるナイセル氏式製剤の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
	0.5	-	-	-
	1.0	-	-	-
	1.5	-	-	-
	2.0	-	-	-
操作による雑菌混入有無		-	-	-

第 1 2 表

 $1/5000$ 量の昇汞を含有せるナイセル氏式製剤の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
	0.5	-	-	-
	1.0	-	-	-
	1.5	-	-	-
	2.0	-	-	-
操作による雑菌混入有無		-	-	-

第 1 3 表

 $1/10000$ 量の昇汞を含有せるナイセル氏式製剤の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
	0.5	+	+	+
	1.0	-	-	+
	1.5	-	-	+
	2.0	-	-	+
操作による雑菌混入有無		-	-	-

第 1 4 表

 $1/10000$ 量の昇汞を含有せるナイセル氏式製剤の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
	0.5	+	+	+
	1.0	+	+	+
	1.5	+	+	+
	2.0	-	+	+
操作による雑菌混入有無		-	-	-

第 15 表

1/8 量の昇汞を含有せるナイセル氏式製劑の消毒試験成績

作用時間(分)	作用菌液量(ccm)	0.1	0.5	1.0
0.5		+	+	+
1.0		+	+	+
1.5		+	+	+
2.0		+	+	+
操作による雑菌混入有無		-	-	-

花柳病豫防劑中に含有せらるる主要成分の消毒力試験

以上行ひたる試験に於て前記各種花柳病豫防劑そのもの、消毒効果を知り得たるを以て、次に其製劑中の主要消毒薬成分の各々に就ての消毒効果を知らんと欲して本試験を行ひたり。

即ち海軍式製劑中に含有せらるる青酸酸化汞、陸軍式製劑中に於ける青酸酸化汞及び青酸銀、甘汞膏中に於ける甘汞、昇汞製劑中の昇汞並にアルコールに就ての消毒試験なり之等の内、水溶性の青酸酸化汞、昇汞及びアルコールは滅菌蒸餾水を以て稀釋せる水溶液に就て試験を行ひ、青酸銀、甘汞の如き水に不溶性のものは滅菌蒸餾水を以て浮游液を作り、その浮游液の状態のままに稀釋して試験を行へり。

而して青酸酸化汞甘汞、及びアルコールは日本藥局方の製品を、青酸銀はメルク製品を使用せり。試験方法はリデアル、ウォーカ兩氏の石炭酸係數測定法に準據せり。但し使用菌種は實驗室保存の淋菌にして、成績の判定は 37° 72 時間培養を以てせり。

而して試験成績の大略は自第 16 表至第 20 表に於けるが如く、供試各藥品の消毒力を石炭酸係數を以て示せば青酸酸化汞は 30.00、青酸銀は 0.57、甘汞は 0.02、昇汞は 833.33 アルコールは 0.03 なるの成績を得たり。

而して石炭酸の淋菌に對する消毒試験成績の平均値を第 21 表に示せり。

第 16 表

青酸酸化汞消毒力測定試験成績

作用時間	可檢液稀釋度	1/1000	1/2000	1/3000	1/4000	1/5000	1/6000	1/7000	1/8000
	2.5'		-	-	-	+	+	+	+
5.0'		-	-	-	-	+	+	+	+

7.5'	-	-	-	-	+	+	+	+
10.0'	-	-	-	-	+	+	+	+
12.5'	-	-	-	-	+	+	+	+
15.0'	-	-	-	-	+	+	+	+
石炭酸係數								30.0

第 1 7 表
青酸銀消毒力測定試驗成績

作用時間 \ 可檢液稀釋度	1/40	1/50	1/60	1/70	1/80	1/90	1/100	1/110
2.5'	-	-	+	+	+	+	+	+
5.0'	-	-	+	+	+	+	+	+
7.5'	-	-	-	-	-	+	+	+
10.0'	-	-	-	-	-	-	+	+
12.5'	-	-	-	-	-	+	+	+
15.0'	-	-	-	-	-	-	+	+
石炭酸係數								0.57

第 1 8 表
甘汞消毒力測定試驗成績

作用時間 \ 可檢液稀釋度	1/2	1/3	1/5	1/10	1/20	1/30	1/40	1/50
2.5'	-	+	+	+	+	+	+	+
5.0'	-	-	+	+	+	+	+	+
7.5'	-	-	+	+	+	+	+	+
10.0'	-	-	+	+	+	+	+	+
12.5'	-	-	+	+	+	+	+	+
15.0'	-	-	+	+	+	+	+	+
石炭酸係數								0.21

第 1 9 表
昇汞消毒力測定試驗成績

作用時間 \ 可檢液稀釋度	1/40000	1/50000	1/60000	1/70000	1/80000	1/90000	1/100000	1/110000
2.5'	-	-	-	-	-	-	+	+
5.0'	-	-	-	-	-	-	+	+
7.5'	-	-	-	-	-	-	+	+
10.0'	-	-	-	-	-	-	+	+
12.5'	-	-	-	-	-	-	+	+
15.0'	-	-	-	-	-	-	-	+
石炭酸係數								833.33

第 20 表 アルコーホルの消毒力測定試験成績

作用時間	可檢液稀釋度	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
2.5'		-	-	-	-	-	+	+	+
5.0'		-	-	-	-	-	-	+	+
7.5'		-	-	-	-	-	-	+	+
10.0'		-	-	-	-	-	-	+	+
12.5'		-	-	-	-	-	-	+	+
15.0'		-	-	-	-	-	-	+	+
石炭酸係數									0.03

第 21 表 石炭酸消毒力測定試験成績

作用時間	可檢液稀釋度	1/80	1/90	1/100	1/110	1/120	1/130	1/140	1/150
2.5'		-	-	+	+	+	+	+	+
5.0'		-	-	-	-	-	+	+	+
7.5'		-	-	-	-	-	+	+	+
10.0'		-	-	-	-	-	-	+	+
12.5'		-	-	-	-	-	-	-	+
15.0'		-	-	-	-	-	-	-	+

總 括

花柳病豫防劑竝に其主要成分の淋菌に對する消毒試験成績を總括すれば下の如し。

(1) 海軍式製劑はリデアル, ウォーカー兩氏消毒檢定法使用菌量に對して作用時間 2 分以下に於ては消毒力を示さず, 作用時間 10 分以上に於て初めて消毒力を現出す。

メチニコフ氏製劑は同上リデアル, ウォーカー兩氏使用菌量に對しては作用時間 15 分以下に於ては全然消毒力を有せず。

(2) 陸軍式製劑竝にナイセル氏製劑は同上リデアル, ウォーカー兩氏消毒力檢定法使用菌量の 10 倍の菌量に對しては, 作用時間 30 秒に於て既に完全に消毒力を示せり。

(3) 因つて陸軍式製劑竝にナイセル氏製劑に於ては其毒性を低下せしめんが爲には, 主要成分の減量を行ふも差支無きものの如く, 例へばナイセル氏製劑の如きはその内に含有せらるる昇汞量の 1/10000 量の昇汞を含有せる場合に於ても尙能く消毒力を發揮するを認めたり。

(4) 諸製剤中に於ける主要成分の消毒力の:大略を石炭酸係数を以て示せば 昇汞 833.33, 青酸酸化汞 30.0, 青酸銀 0.57, アルコホル 0.03, 甘汞 0.02 の順序なり.

ナトリウムメルクリオキシチアナートタルタラートを主成分とせるコナモールの毒力並びに殺菌力試験

技 師 伊 東 幹 愛
 嘱 託 松 島 義 一
 嘱 託 一 倉 英 二 郎

内 容 目 次

第一章 緒 言	第三章 殺菌力比較成績
第二章 毒力試験成績	第一 肺炎双球菌に対する殺菌力比較試験
第一 コナモール南京鼠皮下注射試験	第二 ギフテリー菌に対する殺菌力比較試験
第二 青酸々化汞南京鼠皮下注射試験	第三 インフルエンザ菌に対する殺菌力比較試験
第三 コナモール家兎静脈内注射試験	第四章 結 論
第四 青酸々化汞家兎静脈内注射試験	

第一章 緒 言

昭和3年9月衛生局長よりナトリウムメルクリオキシチアナートタルタラートを主成分とせるコナモールと稱するものにつき、その毒力試験及普通一般に使用せらるゝ含嗽劑、吸入劑とし炎症性疾患に對する效力、殊に殺菌力を諮問し來れるを以て、之れが實驗調査を行ひ最近その結果を得たるを以て此に報告せんとす。

第二章 毒力試験成績

衛生局長よりの諮問書に添付し來れる歎願書によれば、本品は青酸々化汞を原料とせるものにて、本劑全量の8309分の1の割合に青酸々化汞を含有すと云ふ。

本品は外觀上白色微細なる粉末にして、何等臭氣なく水によく溶解す。

余等は本藥品と青酸々化汞との毒力を比較試験せりその成績次の如し。

第一 コナモールの南京鼠皮下注射による毒力

動物番號	體 重 (g)	注 射 量 (mg/g)	注 射 日 時	轉 歸
I	23	50	6/VII前10時40分	同日午後1時40分死
II	21	25	” ” 41分	翌朝死
III	18	12.5	” ” 42分	9/VII朝死

IV	25	10.0	6/VII 前10時43分	6/VII 朝死
V	15	"	9/VII 前10時26分	11/VII 朝死
VI	14	"	" 1分	13/VII "
VII	33	9.0	" 2分	12/VII "
VIII	13	"	" 3分	"
IX	30	"	" 4分	"
X	15	"	" 5分	"
XI	12	"	" 6分	"
XII	25	8.0	" 7分	13/VII 前10時死
XIII	29	"	" 8分	12/VII 朝死
XIV	19	"	" 9分	1週間を経るも死せず
XV	16	"	" 10分	12/VII 朝死
XVI	19	"	" 11分	1週間を経るも死せず
XVII	27	7.0	" 12分	"
XVIII	19	"	" 13分	"
XIX	26	"	" 14分	12/VII朝死
XX	18	"	" 15分	1週間を経るも死せず
XXI	19	"	" 16分	16/VII朝死
XXII	21	"	6/VII 前10時40分	9/VII朝死
XXIII	21	6.0	9/VII 前10時17分	1週間を経るも死せず
XXIV	16	"	" 18分	"
XXV	18	"	" 19分	"
XXVI	20	"	" 20分	"
XXVII	19	"	" 21分	"
XXVIII	25	5.0	6/VII 前10時45分	"
XXIX	23	2.5	" 46分	"
XXX	17	1.0	" 47分	"

以上 30 例の實驗中、南京鼠體重 1g につきコナモール 9 mg 以上は、必ず死を來し、又 6 mg 以下は 1 週間を経るも死せず、8 mg に於ては、5 例中 1 例のみ 1 週間を経て尙生存し、7 mg にては 6 例中 3 例に於て死し、3 例に於て生存す。之の價即ち體重 1g に對し、7 mg が南京鼠に對するコナモールの致死量なりとす。

第二 靑酸々化汞の南京鼠皮下注射による毒力

靑酸々汞としては小西發賣のものを用ひたり

動物番號	體 重 (g)	注 射 量 (mg/g.)	注 射 日 時	轉 歸
I	31	0.003	25/VII前11時47分	1週間をふるも死せず
II	29	"	" 48分	"
III	26	0.004	" 51分	30/VII朝死
IV	33	"	" 53分	1週間を経るも死せず

V	21	0.005	25/VII	前11時54分	30/VII朝死
VI	25	"	"	前12時	"
VII	29	0.006	"	" 5分	"

則ち青酸々化汞 0.004 mg を南京鼠體重 1 g の割に注射せる時が、1 例に於て死し、1 例に於て生存す、之を以て致死量とす。

第三 コナモールの家兎静脈内注射による毒力

本実験に際しては、各例を通じコナモールを 20 % の割合に生理的食鹽水に溶解し、之れを耳静脈に注入す。

動物番號	體重 (kg)	性	注射量 (g/kg.)	注入後直ちに起る顯著なる症状	轉歸
I	2.2	雌	0.8	直ちに強直死、呼吸麻痺	直、死
II	1.7	"	"	"	直、死
III	2.4	"	0.7	強直、痙攣、呼吸困難、鼻口より多量出血	5分後死
IV	2.1	"	0.6	強直、痙攣、呼吸困難、角膜反應消失、下痢、無尿	4日死
V	1.9	"	"	弱直、呼吸麻痺	直死
VI	1.9	"	"	"	"
VII	1.9	"	"	"	"
VIII	1.9	"	0.5	強直、痙攣、呼吸困難、下痢、無尿	3日死
IX	2.0	"	"	強直、痙攣、呼吸麻痺	數分後死
X	2.0	"	0.4	強直、痙攣、呼吸困難、無尿	4日死
XI	2.1	"	0.3	"	"
XII	2.3	"	0.2	注射直後は何等の症状なきも日々體重減少し極わずかの出血蛋白尿あり	7日死
XIII	2.2	"	0.1	ほとんど作用なし	10日をふるも死せず

則ち家兎静脈内注射に於ては、體重 1 kg に對し 0.2 g にて 7 日目に死す、即ち致死量とす。

第四 青酸々化汞家兎静脈内注射による毒力

本実験に於ては各例を通じ青酸々化汞を 1 % の割合に生理的食鹽水に溶解し、之れを耳静脈に注入す。

動物番號	體重 (kg)	性	注射量 (mg/kg)	注入後直ちに起る顯著なる症状	轉歸
I	2.4	雌	0.3	何等の症状なし	1週間をふるも死せず
II	2.3	"	0.5	"	"
III	2.1	"	1.0	"	"
IV	2.7	"	2.0	注入直後輕度の痙攣あるを見るのみ	"
V	2.8	"	3.0	強直性痙攣、呼吸困難	5分後死
VI	2.7	"	5.0	強直、呼吸麻痺	直死

則ち致死量は體重 1 kg に對し 3 mg なり。

以上の実験を總覽するに、南京鼠皮下注射試験に於てはコナモールは青酸々化汞の

1750 分の 1 の毒力を有し、家兎静脈内注射に於ては約 67 分の 1 の毒力を有す。

第三章 殺菌力比較試験

毒力試験と同じくコナモールの原料たる青酸々化汞、及其の他含嗽剤として好んで用ひらるゝ過酸化水素液に就き比較試験を行ひたり。

青酸々化汞は第二章に於けると同じ材料を、過酸化水素液は日本薬局方のものを用ひたり。

次に試験使用菌種としては、本剤が含嗽又は吸入薬としての目的に作られたるものなるを以て、上気道棲息病原菌として(1)デフテリア菌(2)インフルエンザ菌(3)肺炎双球菌第 1 系乃至第 4 系(以下之れを略記して P_I , P_{II} , P_{III} , P_{IV} と記載す)を用ふ。然して本試験に使用せる菌種は、何れも東京帝國大學附屬傳染病研究所より分與せられたるものなり。

試験方法としてはリデアール、ウォーカー氏による短時間接觸消毒試験方法を採用せり。

第一 肺炎双球菌に對する殺菌力比較試験

培養基及菌液作製

普通ブイオンを使用せり、何れも P_{II} は 7.7 としたるもにて、之れに無菌的に採取せる馬血清を 10 ccm 培地に對し 0.1 ccm 宛加へ、 37° 孵卵器に 1 夜放置し、その無菌的なるを證明せる後使用す。

然して前記分與せられたる菌株血液寒天培養基より、上記の方法にて製せるブイオンに 1 白金耳を移植し培養し、翌日更にその 0.1 ccm をとり 10 ccm のブイオンに移植培養し、翌日更にその 0.1 ccm をとり 10 ccm のブイオンに移植培養せる菌液の 24 時間培養を以て本試験の菌液とせり。(リデアール、ウォーカー氏に依る)

可檢液の作製

可檢液は滅菌蒸留水を以て一定倍數稀薄溶液を作り、雜菌試験を行ひその無菌的なるを證明せるものを試験に供せり。

試験の實施

消毒用試験管に可檢液 5.0 ccm を入れ、 20° の水浴中に 5 分間浸しおき、然る後前記培養菌液を管壁に觸れざる様に 1 ccm 滅菌毛細ピペットにて 3 滴を滴下し、直ちに該

試験管を振盪混和し一定時間作用せしめ後、其の一白金耳を培地に移植し、直ちに孵卵器中に移して24時間乃至48時間観察し發育抑制作用ありや否やを見、更に眞の殺菌力を見んため72時間に於て観察し之の時菌の發育の有無を判定して別表に示せり、

A. コナモールの肺炎双球菌に對する殺菌力.

肺炎双球菌としては P_{II} を使用す、 $P_{II}=7.7-7.5$ プイヨン.

第 1 例

作用時間 \ 稀釋度	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+
15分	-	-	+	+	+	+

第 2 例

作用時間 \ 稀釋度	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+
15分	-	-	+	+	+	+

第 3 例

作用時間 \ 稀釋度	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	-	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+	+

P_{II} に對する試験

第 1 例

作用時間 \ 稀釋度	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+	+

第 2 例

作用時間 \ 稀釋度	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+	+

第 4 例

作用時間 \ 稀釋度	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+	+

第 5 例

作用時間 \ 稀釋度	5分	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	+	+	+	+	+	+

第 6 例

作用時間 \ 稀釋度	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	-	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+	+

第 3 例

作用時間 \ 稀釋度	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+	+

第 4 例

作用時間 \ 稀釋度	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	-	-	+	+	+

第 5 例

殺菌度 作用時間	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+	+

第 6 例

殺菌度 作用時間	5倍	10倍	20倍	40倍	60倍	80倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+	+

B. 靑酸々化汞の P₁ に對する殺菌力

P₁₁=7.7-7.5 プイヨン使用

第 1 例

殺菌度 作用時間	千倍	2千倍	4千倍	6千倍	8千倍	蒸水
5分	-	-	+	+	+	+
10分	-	-	-	+	+	+
15分	-	-	+	+	+	+

第 4 例

殺菌度 作用時間	千倍	2千倍	4千倍	6千倍	8千倍	蒸水
5分	-	-	+	+	+	+
10分	-	-	-	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+

第 2 例

殺菌度 作用時間	千倍	2千倍	4千倍	6千倍	8千倍	蒸水
5分	-	-	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+

第 5 例

殺菌度 作用時間	千倍	2千倍	4千倍	6千倍	8千倍	蒸水
5分	-	-	+	+	+	+
10分	-	-	-	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+

第 3 例

殺菌度 作用時間	千倍	2千倍	4千倍	6千倍	8千倍	蒸水
5分	-	-	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+

第 6 例

殺菌度 作用時間	千倍	2千倍	4千倍	6千倍	8千倍	蒸水
5分	-	-	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+

C. 過酸化水素液の P₁ に對する殺菌力

第 1 例

殺菌度 作用時間	原液	2倍	3倍	4倍	5倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+
10分	-	-	+	+	+	+
15分	-	-	-	+	+	+

第 2 例

殺菌度 作用時間	原液	2倍	3倍	4倍	5倍	蒸水
5分	-	+	+	+	+	+
10分	-	+	+	+	+	+
15分	-	-	+	+	+	+

第 3 例

稀釋度 作用時間	原液	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	+	+	+	+	+
15 分	-	+	+	+	+	+

第 4 例

稀釋度 作用時間	原液	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+
15 分	-	-	+	+	+	+

第 5 例

稀釋度 作用時間	原液	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+
15 分	-	-	+	+	+	+

第二 チフテリー菌に對する殺菌力比較試験

培養基マルタン氏培地使用.

A. コナモールのチフテリー菌に對する殺菌力

第 1 例

稀釋度 作用時間	20倍	40倍	60倍	80倍	100倍	120倍	140倍	160倍	蒸水
5 分	-	-	-	+	+	+	+	+	+
10 分	-	-	-	+	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	-	+	+	+	+	+

第 4 例

稀釋度 作用時間	40倍	60倍	80倍	100倍	120倍	140倍	160倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	-	+	+	+	+

第 2 例

稀釋度 作用時間	40倍	60倍	80倍	100倍	120倍	140倍	160倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+	+	+
10 分	-	-	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	-	+	+	+	+

第 5 例

稀釋度 作用時間	40倍	60倍	80倍	100倍	120倍	140倍	160倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+	+	+

第 3 例

稀釋度 作用時間	40倍	60倍	80倍	100倍	120倍	140倍	160倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+	+	+

第 6 例

稀釋度 作用時間	40倍	6 倍	8 倍	100倍	120倍	140倍	160倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+	+	+
10 分	-	-	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+	+	+

B. 青酸々化汞のデフテリ菌に對する殺菌力

第 1 例

稀釋度 作用時間	6千倍	8千倍	1萬倍	2萬倍	4萬倍	蒸水
5 分	-	-	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+
15 分	-	-	-	-	+	+

第 3 例

稀釋度 作用時間	6千倍	8千倍	1萬倍	2萬倍	4萬倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	-	-	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+

第 2 例

稀釋度 作用時間	6千倍	8千倍	1萬倍	2萬倍	4萬倍	蒸水
5 分	-	-	+	+	+	+
10 分	-	-	-	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+

第 4 例

稀釋度 作用時間	6千倍	8千倍	1萬倍	2萬倍	4萬倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	-	-	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+

第 5 例

稀釋度 作用時間	6千倍	8千倍	1萬倍	2萬倍	4萬倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	-	-	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+

C. 過酸化水素液のデフテリ菌に對する殺菌力

マルタン氏培地使用

第 1 例

稀釋度 作用時間	原液	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	+	+	+	+

第 3 例

稀釋度 作用時間	原液	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	蒸水
5 分	+	+	+	+	+	+
10 分	-	+	+	+	+	+
15 分	-	+	+	+	+	+

第 2 例

稀釋度 作用時間	原液	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	蒸水
5 分	+	+	+	+	+	+
10 分	-	+	+	+	+	+
15 分	-	+	+	+	+	+

第 4 例

稀釋度 作用時間	原液	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	蒸水
5 分	+	+	+	+	+	+
10 分	-	+	+	+	+	+
15 分	-	+	+	+	+	+

第 5 例

稀釋度 作用時間	原液	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	+	+	+	+	+
15 分	-	+	+	+	+	+

第 6 例

稀釋度 作用時間	原液	2 倍	3 倍	4 倍	5 倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+
15 分	-	-	+	+	+	+

第三 インフルエンザ菌に対する殺菌力比較試験

本試験に於てはマルタン氏倍地 (P_H=7.3-7.5) に家兎全血液を 3 滴宛加へしものを培養基として使用せり

A. コナモールのインフルエンザ菌に対する殺菌力

第 1 例

稀釋度 作用時間	2百倍	4百倍	6百倍	8百倍	千倍	1千2百倍	蒸水
5 分	-	-	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+	+

第 3 例

稀釋度 作用時間	2百倍	4百倍	6百倍	8百倍	千倍	1千2百倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	-	+	+	+

第 2 例

稀釋度 作用時間	2百倍	4百倍	6百倍	8百倍	千倍	1千2百倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+	+

第 4 例

稀釋度 作用時間	2百倍	4百倍	6百倍	8百倍	千倍	1千2百倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+	+

B. 靑酸々化汞のインフルエンザ菌に対する作用

第 1 例

稀釋度 作用時間	10萬倍	20萬倍	40萬倍	60萬倍	80萬倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	+	+	+	+

第 3 例

稀釋度 作用時間	10萬倍	20萬倍	40萬倍	60萬倍	80萬倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	+	+	+	+

第 2 例

稀釋度 作用時間	10萬倍	20萬倍	40萬倍	60萬倍	80萬倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+
15 分	-	-	+	+	+	+

第 4 例

稀釋度 作用時間	10萬倍	20萬倍	40萬倍	60萬倍	80萬倍	蒸水
5 分	-	+	+	+	+	+
10 分	-	+	+	+	+	+
15 分	-	-	+	+	+	+

C. 過酸化水素液のインフルエンザ殺菌力

第 1 例

作用時間 \ 稀釋度	原液	2 倍	4 倍	6 倍	8 倍	蒸水
5 分	-	-	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+

第 3 例

作用時間 \ 稀釋度	原液	2 倍	4 倍	6 倍	8 倍	蒸水
5 分	-	-	+	+	+	+
10 分	-	-	+	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+

第 2 例

作用時間 \ 稀釋度	原液	2 倍	4 倍	6 倍	8 倍	蒸水
5 分	-	-	+	+	+	+
10 分	-	-	-	+	+	+
15 分	-	-	-	-	+	+

第 4 例

作用時間 \ 稀釋度	原液	2 倍	4 倍	6 倍	8 倍	蒸水
5 分	-	-	+	+	+	+
10 分	-	-	-	+	+	+
15 分	-	-	-	+	+	+

以上殺菌力比較試験を總覽して考察するに、

コナモールはインフルエンザ菌に對しては 200 倍迄完全なる殺菌力を有し、400 倍に至りては十分接觸後に殺菌力を示す。又デフテリー菌に對しては 40 倍迄完全殺菌力を示し、60 倍にては十分接觸後に殺菌す。又肺炎双球菌に對しては $P_1 P_{11}$ 共 5 倍にて完全に殺菌せられ、10 倍にては十分接觸後に殺菌せらる。

次に青酸々化汞はインフルエンザ菌に對し 10 萬倍迄完全殺菌力を示し、20 萬倍に於ては接觸十分後にその作用を示す。又デフテリー菌に對しては 6 千倍迄完全殺菌せるもの 3 例、8 千倍迄のもの 2 例なりき。又肺炎双球菌(P_1)に對しては 2 千倍迄完全に殺菌し、4 千倍に於ては 10 分又は 15 分後に殺菌せらる。

則ちコナモールと青酸々化汞との完全殺菌力を標準として其の程度を比すれば次の如し。

菌 種	完 全 殺 菌 力		比 率
	コ ナ モ ー ル	青 酸 々 化 汞	
インフルエンザ菌	200倍	10萬倍	1:500
デフテリー菌	40 倍	6 千倍	1:150
肺 炎 双 球 菌	10 倍	2 千倍	1:200

過酸化水素液はインフルエンザ菌に對し 2 倍にて完全殺菌を示し、4 倍にては 10 分又は 15 分接觸後にその作用を示す。デフテリー菌に對しては原液のまゝにて完全殺

菌し、2倍液に於ては15分接觸後に於ても或ひは殺菌し、或ひは殺菌せず。肺炎双球菌(P₁)は原液にて完全死滅し2倍液にては10分又は15分後に死滅す。

第四章 結 論

以上の實驗の結果結論を下すこと次の如し

1. コナモールは南京鼠皮下注射試験に於てはその體重1gにてし7mgにて之を死に至らしめ、青酸々化汞の約1750分の1の毒力を示す。
2. コナモールは家兎靜脈内注射試験に於てはその體重1kgに對し0.2gにて死を來し、青酸々化汞の約66分の1の毒力を示す。
3. コナモールはインフルエンザ菌に對し200倍溶液迄その殺菌力を示し、青酸々化汞の500分の1の殺菌力を有す。(5分間接觸試験にて。以下皆同じ)
4. コナモールはデフテリー菌に對し40倍溶液迄その接觸力を示し、青酸々化汞の約150分の1の殺菌力を有す。
5. コナモールは肺炎双球菌に對しその10倍溶液迄殺菌力を示し、青酸々化汞の約200分の1の殺菌力を有す。

昭和四年一月

市販アイスクリーム試験成績報告

技	師	衣	笠	豊
技	師	佐	藤	徠
技	手	服	部	安
技	手	川	端	男
技	手	秋	山	勝
囑	託	林	倉	一
技	生	丹	野	政
				治

最近アイスクリームの需要は急速なる増加を示し、都鄙を通じて到る所に製造販賣せらるゝに到れりと雖も、我國に於ては未だ之が取締規則制定せられず、爲めに品質、製法等に一定の規準なく、市販品中には往々衛生的見地より見て危虞すべきもの少からず、依て今夏7—9月の時期に於て主として東京市内に於て製造販賣せらるるものに就き、之が試験を施行し次の成績を得たるを以て之を報告す。

供 試 材 料

供試材料は7月24日より9月21日に到る約2ヶ月間に於て、市内各方面の販賣業者に就き購入せるものなるも、試験施行期間中は概ね雨天冷涼の日多く、購入に際し多大の不便を來せるも、特に炎暑の日を選びて購入せり。即ち次の如し。

番 號	購 入 期 日	購 入 時 刻	一人前に對する		購 入 場 所
			代價(錢)	重量(g)	
1	7月24日	午前10時	15	98	淺草區向柳原壺丁目
2	同 上	午前11時	10	80	下谷區二長町
3	7月26日	午前10時	10	61	麻布區阪下町
4	同 上	午前9時	20	90	府下日黒驛前
5	同 上	午前10時	20	68	府下日黒驛前
6	同 上	午前10時	20	60	麻布區新網町壺丁目
7	同 上	午前10時	4	約70	麻布區十番通

8	7月26日	午前10時	4	約70	同上
9	7月30日	午前10時	15	133	浅草區役所前通
10	同上	午前10時	20	67	下谷區上野驛前
11	同上	午前10時	20	65	下谷區上野廣小路
12	同上	午前10時	20	93	浅草區田原町
13	9月10日	午前11時	25	90	神田區須田町
14	同上	午前11時	20	72	日本橋區西河岸
15	同上	午前11時	25	78	日本橋區濱町
16	同上	午前11時	30	62	本所區兩國橋西詰
17	9月12日	午前11時	30	78	京橋區銀座尾張町
18	同上	午後0時	30	87	日本橋區室町
19	同上	午後0時	25	67	京橋區銀座尾張町
20	同上	午後0時	15	80	京橋區銀座尾張町
21	9月14日	午前11時	10	70	深川區城東電鐵停留場前
22	同上	午後0時	15	83	深川區洲崎辨天町
23	同上	午後0時	10	78	深川區黒江町
24	同上	午後0時	15	137	深川區東大工町
25	9月21日	午前11時	10	73	本郷區駒込逢來町
26	同上	午前11時	10	96	本郷區駒込吉祥寺町
27	同上	午後0時	5	79	} 本郷區根津神社境内(露天商人)
28	同上	午後0時	5	80	

前表中第17號, 18號, 19號及20號は市内屈指の薬局, 洋食店, 及デパートメント食堂發賣品, 又第27號及28號は根津神社祭典に際し露天商人より, 其他は氷店, 餅菓子店, 洋食店等より購入せるものなり. 尙ほ第7號及第8號はアイスクャンデーに屬すべきものなるも参考として之を試験せり.

試 験 方 法

1. 酸度及澱粉試験

酸度は牛乳中の酸度試験法に準據し試験せり. 即ち檢體 2—3 g を秤取し蒸留水 50 ccm を加へて稀釋し, 之に酒精製 2% フェノールフタレイン溶液 2 ccm を加へ 4 分定規ナトロン液を以て滴定し, 檢液 100 g の中和に要する 4 分定規ナトロン液の ccm 數を以て示せり. 澱粉は常法に従ひ稀薄ヨード溶液を以て之を検せり.

2. 一般成分の定量

煉乳の試験法に従ひ之を施行せり. 但し脂肪はリットハウゼン氏法によりて蛋白質を沈降せしめ, 之に珪砂を加へよく攪和し乾燥せるものを, ソクシレット浸出法によ

りて定量し、其母液を一定容量となし、之に就き乳糖竝に蔗糖を定量せり。又ヨーロ
により著明に藍色を呈するものは、之に就き澱粉を定量せり。

3. 汚物検定

汚物は検體約 20g を秤取し水 500ccm を加へて稀釋し、ゲルベル氏法に従ひ汚物を
割度遠心沈澱管中に集めて其容積を讀取し、次に之を秤量し、檢體 100 g 中の含量を
計上せり。但し澱粉を混入せる試料に在りては、多量の澱粉を沈降するを以て本試験
を應用するを得ざりき。

4. 細菌數試験

試験方法は米國標準牛乳検査協定法 (Standard methods of milk analysis of the
American public health association and the association of official agricultural
chemists, 1923, Forth edition) に準じ顯微鏡下に於て直接菌數を計算し、且つ同時
に平板培養を行ひ其聚落數を算出し、各檢體 1ccm 中の菌數及聚落數を計上せり。但
し直接檢鏡に於ては10倍稀釋を所定の如く作り、各標本の20視野宛を検査し平板培養
試験に在りては、室溫に於て48時間培養を行へり。

試験成績

上記の試験方法に従ひ施行し得たる成績次の如し。

試験 番號	外 觀	酸度	ヨー ド反 應	含窒素 有機物 (和蛋 白)	粗脂肪	乳糖	蔗糖	澱粉	灰分	水分	汚物			細菌數	
											(容量)	(重量)	(外觀)	直接 檢鏡法	平板 培養法
1	淡ク リム 黄	4.2	なし	3.858	2.495	2.896	9.306	—	0.645	80.800				103,032	271,572
2	同 上	5.0	著明	1.637	1.560	3.567	19.745	2.311	0.390	70.790				294,377	1,952,666
3	同 上	6.8	なし	2.758	3.151	4.658	18.614	—	0.544	70.275				559,317	71,000
4	淡卵 黄	6.3	なし	4.025	1.582	4.114	15.305	—	0.796	74.178				132,469	36,670
5	淡ク リム 黄	7.1	なし	6.199	4.653	5.902	14.066	—	1.066	68.174				191,345	241,400
6	同 上	8.1	なし	4.093	4.092	3.945	18.556	—	0.769	67.745				103,032	350,950
7	黄	酸性	—	0.054	—	(轉化糖) 4.147	19.489	—	0.045	76.265				—	29,200
8	赤	同上	—	0.050	—	(轉化糖) 4.140	19.480	—	0.043	76.307				—	5,600
9	淡ク リム 黄	6.0	著明	3.615	2.809	3.822	14.748	1.576	0.640	72.790				176,626	133,466
10	同 上	6.4	なし	6.500	4.876	7.384	10.221	—	1.224	69.792	0.006	0.005	褐色	294,377	542,833
11	同 上	6.9	なし	5.831	1.591	6.223	17.834	—	0.870	71.651	0.004	0.003	淡黑色	412,128	612,200

12	淡クリーム黄	7.5なし	3.826	3.812	4.643	14.518	—	0.611	72.590	0.005	0.004	褐色	235,502	568,533
13	同上	8.3なし	3.671	3.235	5.086	12,433	—	0.706	74.839	0.006	0.005	褐色	117,751	680,150
14	同上	3.3なし	4.231	2.656	4.537	20,759	—	0.499	67.318	0.005	0.003	褐色	235,502	25,636
15	同上	6.7なし	4.487	3.206	5.695	16.178	—	0.705	69.720	0.006	0.005	褐色	500,000	141,650
16	同上	6.4なし	3.671	13.158	4.171	15.031	—	0.632	62.337	0.005	0.003	褐色	332,600	609,625
17	同上	7.1なし	5.807	8.495	7.598	22.762	—	0.995	54.343	0.002	—	灰白色	235,502	256,266
18	同上	7.5なし	4.094	12.711	6.749	20.089	—	0.670	55.687	0.003	0.003	汚灰色	3,238,153	7,272,500
19	同上	6.3なし	4.761	6.037	5.898	18.655	—	0.820	63.025	0.002	—	灰白色	1,471,888	21,911,440
20	同上	7.8なし	4.541	3.360	12.158	21.233	—	0.849	57.639	0.002	—	灰白色	3,532,531	762,656
21	淡卵黄	1.6 著明	1.067	0.851	2.752	24.879	1.005	0.169	69.277				353,253	665,350
22	淡クリーム黄	4.8なし	5.404	3.894	6.762	12.213	—	0.612	71.115	0.006	0.003	褐色	294,377	183,666
23	同上	4.3なし	5.170	0.776	4.474	21.499	—	0.583	67.501	0.007	0.004	淡褐色	441,566	5,931,300
24	淡卵黄	3.8 著明	3.631	2.117	3.870	12.642	2.876	0.234	74.630				500,441	6,521,750
25	同上	2.4 同上	1.473	1.438	2.078	19.417	0.867	0.229	74.468				588,755	4,925,600
26	同上	3.3 同上	1.630	1.133	2.164	24.033	0.435	0.064	70.601				1,177,510	387,466
27	卵黄	0.9 同上	0.761	0.233	1.109	24.227	13.959	0.254	59.457				3,826,908	754,800
28	同上	0.4 同上	0.396	0.107	1.546	15.997	0.705	0.042	81.207				883,132	336,066

總 括

アイスクリームは牛乳、クリーム又は乳製品、蔗糖等を原料として製すべきものなるも、單に之等のみを原料として製せるものは、製造後直ちに消費せざるときは、氷の結晶を析出し著しく風味を害するものなるを以て、之を防がんが爲めスタビライザー(安定剤)として、普通ゲラチン、トラガカンタゴム其他植物性粘液質等使用せられ、又生産原料を低廉ならしむる目的を以て、クリーム或は其他の乳汁固形物(Milk solid)の代りに、フィラー(増量物)として各種澱粉、米粉、小麦粉、鶏卵或は過量のゲラチン等を使用することあり。又之等のフィラーはスタビライザーの代用に供せらる。

アイスクリームは冷涼の感により味覺は麻痺せられ、爲めに其品質欺瞞せられ易きを以て、他の一般の飲食物に比して偽造等比較的容易に行はれ得べし。又アイスクリームは凍結状態に於て貯藏せらるる間は、腐敗其他細菌の増殖等に依る危険少なしと雖も、其原料として用ひらるるものは何れも細菌に對して最も良好なる培養基なるを以て、凍結せしむる以前に於て極めて周到なる衛生的設備の下に處理せざるか、又は

製品の一旦溶解せるものを放置せる後再び凍結せしめ食用に供するが如き場合に於ては、大なる危険を伴ふを免れず。

アイスクリームに對して比較的古い歴史を有し且其需要額最も多きは米國にして、其取締法規も亦最もよく完備し、各州各都市に於て各其製造販賣に關し一定の法規を設けて之を取締れり。今1911年より1920年に互り各州各都市に於て發布せられたる該取締法規則を看るに、何れも大同小異なるを以て其代表的なるもの2,3を掲ぐれば次の如し。

ニューヨーク市(1920年4月29日發布)

第177條 模擬品(Misbranded)又は贋造品(Adulterated)はアイスクリームと稱して販賣に供するを得ず。

本條に於てアイスクリームと稱するものは滅菌せるクリーム、牛乳又は乳製品を主成分とし蔗糖を以て調味し純良食用ゲラチン、植物性ゴム質又は他の粘性物質を加へて調製したる凍結製品なり尙ほ之に良質の香料、果實、胡桃、ココア、チョコレート、鶏卵其他菓子類を加ふことを得べし。乳脂8%以上を含有せざる可らず次の如きアイスクリームは之を贋造品と認むべし

- (1) 品質の低下又は毀損を來すべき物質一種以上を混入せるとき、
- (2) 劣等品又は廉惡の材料を以て其原料の一部或は全部を代用せるとき、
- (3) 製品中主成分の一部又は全部を缺除せるとき、
- (4) 一部又は全部腐敗分解せる動物或は植物性物質より成るもの或は食用に不適當と認むべき動物性材料を用ひ、若くは疾病又は斃屍動物より得たる製品を用ひたるとき、
- (5) 製品中に有害、又は保健上危害を及ぼすべき成分を含有するか、又は購買者、消費者に公知せしむることなく防腐劑を使用せるとき、
- (6) 製品中クローム黄、サッカリン、食鹽又は銅、酸化鐵、フォルムアルデヒード、硼酸、赭土又は他の鑛物質、有害性色素及香料其他有害性成分を含有せるとき
- (7) 製品中の乳脂含量8重量%以下なるとき、

(8) 純良ゲラチン、植物性ゴム質又は他の粘性物質を1%以上含有せるとき、

(9) 製品中植物性又は動物性脂油を含有せるとき、

次の如き製品は之を模擬品と認むべし。

(a) 模造品 (Imitation) なるか、或は他の特異の名稱を附して販賣に供し、又は需
要者を欺瞞誘惑するが如き票紙又は烙印を施せるもの、

(b) 包装品にして其内容の分量を包装の外部に正確に明記せざるとき、

(c) 包装或は票紙中に製品の内容、成分等に関して不正又は詐欺的説明、意匠又は
圖案を施せるもの、

アイスクリーム又は模造品として販賣することなく、其物質本來の明確なる名稱の下
に周知の混和物又は化合物として販賣するものに對しては、其固有の名稱と共に製造
月日及製造所を票紙又は烙印中に明記するに於ては本條の規定を適用せず。

ビューモンド市(1912年1月1日發布)

第1條 個人、會社、法人に於て其主體又は代表者或は雇人等何れを問はず本市内に
於て市保健局の許可なくして販賣の目的にアイスクリームの製造を行ふものは違法
たるべし。

第2條 アイスクリーム製造販賣の許可を得んとするものは市保健局の願書様式に依
り其姓名、住所及製造所等を記入したる願書を提出し市保健局當該吏員により其製
造所の検査を受くべし、次の指定事項を嚴守履行するに非らざれば許可證を交付せ
ず。

- 1 アイスクリーム製造所は適當なる障壁を設備すべし。
- 2 床、壁、天井等は衛生的清潔を保持すべし。
- 3 製造所に接近して大小便所を設く可らず。
- 4 アイスクリーム混合室は完全なる閉塞竝換氣設備を有し、且つ周圍を衛生的な
らしむべし。
- 5 アイスクリームの製造又は運搬用具は陶磁製にして良質のものを用ふべし。
- 6 アイスクリーム製造其他の従業員は身體竝に衣服を清潔ならしむべし。
- 7 従業員は適當なる服裝を保ち且つ健康者たるべし。

- 8 罐は華氏 212 度にて15分時間以上加熱滅菌し、この滅菌を維持し得べき適當なる室に保存すべし。
- 9 一旦製造所より持出したる製品は再び返戻、交換等すべからず。
- 10 アニリン色素を使用す可らず且つ之を製造所内に貯藏するを許さず。
- 11 従業人の外何人と雖も要務にあらざれば製造所に出入するを得ず。
- 12 アイスクリーム製造に用ふる材料は新鮮にして完全に保存すべし。

尙如何なる場合と雖も腐朽或は過熟せる果實を用ふ可らず。

本條の許可は届出でたる製造所に於てのみ有效なり。若し出願者にして製造所を變更せんとするときは直ちに其旨を届出で新に許可を受くべし。

第3條 本法令の命ずる所に従ひ營業許可を受たる個人、會社、法人にして前條指定事項の一部と雖も之を無視違犯の行爲ありたるときは市保健局は其許可を取消し營業停止を命ずべし。且つ市裁判所に於て有罪と判決せるものは本文第8條によりて處罰せらるべし。

但し市保健局は其營業許可を取消すに當り豫め注意書を交付すべきを以て之に對し不服あるものは5日以後申出づべし。

第4條 本市内に於てアイスクリーム販賣の目的に其製造許可を得たるものは其製造所に許可證を明示すべし。

第5條 アイスクリームは新鮮なる純良クリーム又は全乳及クリームを原料とし之に純良白色粒狀蔗糖及無害性香料を加へ調味して製すべし、著色せんとするときは無害性色素を使用すべし。

- (1) 普通のアイスクリームは乳脂8%以上を含有し、混和物(ゲラチン及植物性ゴム質)0.2%以上を含有すべからず。
- (2) 果實アイスクリームは乳脂6%以上を含有し、混和物0.2%以上を含有すべからず。果實は新鮮にして完全なる成熟果を用ふべし。
- (3) 胡桃アイスクリームは乳脂6%以上、混和物0.2%以下を含有し胡桃は完全にして惡臭味を有すべからず。

第6條 本令は既に市參事會の協賛を経て發布せるアイスクリームに關する法令の追

加補足と認むべきものとす。

第7條 本令は市參事會の協贊と市長の承認を経て1912年1月1日より有效とす。

第8條 本令の規定に違犯するものは個人、會社、法人の論なく有罪と認むべし。而して市裁判所に於て有罪の判決を受たるものは25弗以上200弗以下の罰金に處せらるべし。

ミシシッピ州(1918年2月21日發布)

- (1) アイスクリームは馬或は其他の動物の厩舎内又は全部或は一部家事又は就寢用に供すべき室内に於て之を製造竝貯藏するを得ず。其製造竝貯藏室は州保健局の指定に従ひ建築物中他の部分と全く隔離するを要す。
- (2) アイスクリーム混合室は完全に天井を張り換氣を良好ならしめ障壁を設くべし。アイスクリーム製造竝貯藏用室内の壁、床板は迅速に且つ完全に清潔ならしめ得べき構造を有せざる可らず。尙其室内には混合、凝結、貯藏、販賣竝運搬用器具の滅菌、洗滌装置を備へ一度使用したる用具類は熱湯を以て完全に洗滌するか、若くは蒸氣を以て滅菌すべし。アイスクリームの製造又は販賣用容器は他物の使用に供す可らず。
- (3) アイスクリームの製造、販賣、運搬等に関する總ての従業員は身體竝服裝を清潔ならしむべし。且つ各材料の混合、凍結、處理等に從事する直前に完全に手を清洗し全製造作業中之を清潔に保つべし。
- (4) アイスクリームの製造竝貯藏室に接近して大小便所を設く可らず。
- (5) 料理店及其他の商店等に於て販賣に供するアイスクリームは覆蓋を有する箱又は冷蔵庫中に貯藏すべし。
- (6) アイスクリームの製造、貯藏、運搬、販賣等の従業員にして本人又は其家族或は使用人中若くはアイスクリームを處理する建築物内に於て傳染病者を生じたる時は、直ちに州又は市保健局に届出で該官廳は直ちに防疫策を講ずべし。
- (7) アイスクリーム製造用牛乳又はクリームは州保健局の取締規則に準據して得たるものを供用すべし。
- (8) アイスクリーム 1ccm 中 50 萬以上の細菌を含有するものは之を販賣に供するを

得ず。

(9) 製造者に返還せられたる陳久又は溶解せるアイスクリームは再び之を製造用に供するを得ず。

(10) アイスクリームの行商は當然州保健局規定の條項に違犯すべきを以て之を禁止す。

前記の如く米國に於けるアイスクリームの製造販賣に關する取締法規は極めて嚴格にして、其製造處理等に關しては多大の衛生的考慮を拂へるものなることを知り得べく、其品種の規準に關しては有害性色素並に金屬の使用を禁止せるは勿論の事にして、其他脂肪、混和物、細菌數等にして其酸度に對する規定を設けたるは各州、都市中クリーブランド1市のみにして同市の規定に依れば酸度0.25%以下なるべしと規定せられたり。今全米國各州、各都市規定法規より之等に關するものを摘録すれば次の如し。

洲 及 市 名	規則發布年月日	脂 肪	夾 雜 物	細菌數 (1ccm中)
マサチウセツ州	1913年6月6日	7%	—	—
バーモント州	1917年3月2日	14%但し果實及胡桃製は12%	—	—
ミシシッピー州	1918年2月21日	—	—	500,000
ニューヨーク市	1920年4月29日	8%	ゲラチン、植物性ゴム等1% 其他植物又は動物性脂油類は含有すべからず	—
ビュームンド市	1912年1月1日	8%但し果實及胡桃製は6%	ゲラチン、植物性ゴム等0.2%	—
クリーブランド市	1911年7月8日	—	新鮮鶏卵、純良ゲラチン、トラガカンタゴム等 1.5%	—
コロンバス市	1911年11月14日	10%	澱粉、ゲラチン、アラビアゴム トラガカンタゴム 1.7%	—
リットルロツキー市	1911年8月7日	—	—	400,000
リン市	1911年8月9日	—	—	500,000
ナシビリ市	1912年6月12日	8%	ゲラチン其他無害性混和物 1.7%	—
サンアントニオ市	1916年11月20日	8%但し果實胡桃製品は6%	純良ゲラチン、トラガカンタ ゴム其他植物性ゴム 1.5%	500,000

前記東京市内に於けるアイスクリームの分析成績を通覽するに、其脂肪量8%以上のものは僅かに3種にして6%以上のものも亦4種に過ぎず。其他は何れも米國規定のアイスクリームの定義に對照して之をアイスクリームと認め難し。殊に第21, 23, 27及28號品の如きは牛乳又は乳製品を使用せしものなるや疑なき能はず。蓋し本邦に於

て其原料にクリームを應用し其乳脂量を6%以上に保たしめたるものは何れも一人分30錢以上の販賣價格に達すべきを以て、需要者の購買力及經濟的關係等より斯く廉價粗製品の流行を來せしものならんか。

アイスクリームの如き冷凍製品の細菌検査に對しては、勿論平板培養法に従ひ試験すべきを至當とするも、小官等は參考の爲め米國標準牛乳検査法に従ひ平板培養法と共に直接檢鏡法をも併用して試験したるに、アイスクリーム中には多量の蔗糖又は其他の固形物を含有し、之れが爲め直接檢鏡法をして牛乳の場合よりも一層不正確ならしめ、到底信用すべき成績を得難きを認めしめたり。而して前記米國に於ける細菌數の標準に従へば、檢品1ccm中50萬以上のもの28種中14種(50%)の多きに及べり。

敝上の如く我國に於けるアイスクリームの需要は年々歳々劇増し、其消費額は實に驚くべきものあり。然るに未だ之に對する取締規定なきを奇貨とし劣等拙惡の製品を販賣するもの少なからず。殊に夏季に於て一層甚だしく爲めに之が飲用によりて胃腸傷害等を來たせるもの頻々なるを聞けり。前記成績に徴するも東京市販賣のアイスクリームは大部分劣等品なりと判定せざるを得ず。爾他各地の製品も亦推して知るべきのみ。而して保健衛生上此現況の儘に放任すべきにあらざるべきは論を俟たず、將來之が取締法規制定の緊要なるを信ず。

昭和三年十二月

白粉試験成績報告

技 師 衣 笠 豊
 技 手 服 部 安 藏
 技 手 秋 山 勝 治

市販白粉の調査に關しては、大正10年3月内務省衛生局に於て、各方面より蒐集せられたる試料118種に就き試験を施行し、市販品中含鉛白粉の意外に多きを認め、其取締の急務たるを力説せるところにして、爾來約8年の歳月を閱し其間東京に於ては大震災の慘禍あり、其後帝都の復興とともに諸事更新せられ、又近時含鉛白粉は所謂小兒腦膜炎の原因をなすものなり等の新學説稱へられ、世人の含鉛白粉に對する恐怖心漸く大ならんとする秋に際し、東京市内に於て販賣せらるゝ白粉に就き、鉛の有無試験を施行することの、徒爾ならざるべきを思考せるを以て、東京市内各方面に涉りて購入せる試料77種に就き、之れが試験を施行し次の成績を得たるを以て之を報告す。但し大正10年試験の際無鉛白粉なることを確認せる66種中に屬するものは、之れが試験を省略せり。

試 験 材 料

第 1 表

購入番號	品 目	容 器	外 觀	單 價	購 入 場 所	摘 要
1	ドン白粉	硝子瓶	煉桃色	300	神田區和泉町方面	
2	つぼ白粉	陶製壺	固煉	260	"	
3	オンリー薄形コンパクト	ニツケル容器	板	1,000	"	
4	オンリー粉白粉	ボール函	粉	400	"	
5	オンリー煉白粉	硝子壺	煉	500	"	
6	オンリーチタン粉白粉	ボール函	粉	400	"	
7	秤り賣煉白粉	硝子壺	固煉	200	神田區同朋町附近	
8	峰之華水白粉	硝子瓶	水製	1,000	神田區駿河臺下	主婦之友社代理部より購入
9	峰之華粉白粉	ボール函	粉	850	"	"
10	峰之華煉白粉	硝子壺	固煉	850	"	"
11	サユリ粉白粉	ボール函	粉	500	"	"
12	マスター百番水白粉	硝子瓶	水製	550	"	"
13	ネー ジ ユ	"	煉	300	神田區小川町	東京美容院發賣
14	モンド水白粉	"	水製	350	下谷區竹町方面	

15	ダニエル水白粉	硝子瓶水製	500	下谷區竹町方面
16	サンキス水白粉	"	300	"
17	ニデン粉白粉	ボール函粉肌色	350	"
18	リ、ス白粉	硝子壺固煉	600	"
19	ヤマカ粉白粉	ボール函粉	300	"
20	くも井白粉	"	丸薬状	140
21	樂屋つかひ百美人白粉	紙包粉	45	"
22	巴里院水白粉	硝子瓶水製	380	下谷區池の端方面
23	センダン粉白粉	ボール函粉	500	"
24	清花堂チタン水白粉	硝子瓶水製	400	"
25	大阪のあかしや白粉	陶製壺固煉	250	"
26	上方おしろい	"	250	"
27	小町おしろい	"	250	"
28	加茂川おしろい	"	270	"
29	京屋おしろい	"	煉	230
30	ミホ美刷毛白粉	ボール函粉	300	下谷區上野方面
31	ミホ美煉白粉	硝子壺煉	300	"
32	ミホ美固煉白粉	"	固煉	450
33	ホーヨーコンパクト	ニツケル容器板	250	下谷區上野廣小路
34	エスヤコンパクト	"	300	"
35	高級ムエン煉白粉	硝子壺固煉	350	"
36	高級ムエン白粉	硝子瓶水製	350	"
37	きよ花壺白粉	陶製壺固煉	350	淺草區柳橋方面
38	別製いろ糸白粉	"	250	"
39	資生堂固煉白粉	硝子壺	500	"
40	へちまつぼ白粉	陶製壺	50	淺草區吉原遊廓附近
41	藤田つぼ白粉	"	350	"
42	上方おしろい	"	350	"
43	つぼ白粉	"	300	"
44	壺おしろい	"	500	"
45	ローゼ打粉	ブラフイン紙袋粉	320	"
46	スワロコンパクトパウダー	ニツケル容器板	600	"
47	白粉錠	"	800	"
48	ホワイトローズコンパクト	ボール函	250	"
49	けいし香柳清香	紙包粉	140	日本橋區方面
50	オンリー水白粉	硝子瓶水製	600	"
51	桃の葉白粉	"	煉	300
52	ホシ水白粉	"	水製	400
53	匂入ばっちり	紙包粉	45	日本橋區芝町方面
54	ボンピヤン粉白粉	ボール函	900	日本橋區人形町方面
55	理容ハイジニツククリーム	硝子壺煉	700	"
56	理容固煉白粉	"	固煉	700
57	ライラツククリーム	"	煉	800
58	ライラツク粉白粉	ボール函粉	700	"
59	ライラツク水白粉	硝子瓶水製	700	"
60	理容水白粉	"	木製肌色	700
61	理容煉白粉	硝子壺煉	700	"

へちま水
さらし玉白粉
生白粉

柳屋生白粉

生白粉

62	リーダー煉白粉	硝子壺	煉	1000	芝區品川方面	
63	コンパクトパウダー	ニツケル容器	板	1000	"	
64	フラウパウダー	"	"	400	"	
65	マツド水白粉	硝子瓶	水製	600	麴町區丸ビル内	
66	マツド粉白粉	ボール函	粉	600	"	
67	マツド煉白粉	硝子壺	固煉	500	"	
68	風鳥はき白粉	ボール函	粉	300	"	婦女界社代理部より購入
69	丸菱煉白粉	硝子壺	煉	320	"	
70	ベルコンパクト	ニツケル容器	板	1000	"	
71	ドオラン白粉(白)	ボール函	チツク状	800	"	婦人公論社代理部より購入
72	" (肉色)	"	"	800	"	"
73	" (肌色)	"	"	800	"	"
74	チャーム50番粉白粉	ニツケル容器	粉	1100	"	"
75	シモン粉白粉	ボール函	"	1100	京橋區銀座方面	フランス製
76	Or say	"	"	700	"	"
77	リビロ	"	"	1200	"	米國製

試験成績

第2表 含鉛白粉(18種)

購入番號	品目	外觀	主成分	鹽基性炭酸鉛(%)	製造所
2	つぼ白粉	固煉	鹽基性炭酸鉛	68.06	大阪市三原製
7	秤り賣煉白粉	"	"	48.65	東京にて製造
20	くも井白粉	丸藥狀	鹽基性炭酸鉛、澱粉	30.22	東京銀座丸八製
21	樂屋つかひ百美人白粉	粉	鹽基性炭酸鉛	99.55	東京百助商店
25	大阪のあかしゃ白粉	固煉	"	47.88	不明
26	上方おしろい	"	"	74.11	京都蘭空堂
27	小町おしろい	"	"	51.94	京都にて製造
28	加茂川おしろい	"	"	32.82	"
29	京屋おしろい	煉	"	50.14	不明
37	きよ花壺白粉	固煉	鹽基性炭酸鉛、グリセリン、カルシウム	52.83	東京三田村清花堂
38	別製いろ糸おしろい	"	鹽基性炭酸鉛	61.40	不明
40	へちまつぼ白粉	"	鹽基性炭酸鉛、グリセリン	54.72	京都五條光琳閣
41	藤田つぼ白粉	"	鹽基性炭酸鉛	51.62	大阪市藤田
42	上方おしろい	"	"	61.25	京都市蘭空堂
43	つぼ白粉	"	"	55.31	京都にて製造
44	壺おしろい	"	"	58.43	不明
49	けいし香柳清香	粉	"	96.48	東京日本橋柳屋本店
53	匂入ばつちり	"	"	97.18	柳下製

第3表 無鉛白粉(59種)

購入番號	品目	外觀	主成分	製造所
1	ドン白粉 オンリー薄形コンパクト	煉桃色 板	酸化亜鉛、タルク、グリセリン 酸化亜鉛	東京小石川區西原町1ノ10 磯野化學研究所 東京オンリー商會

4	オンリー粉白粉	粉	酸化亜鉛、澱粉	東京オンリー商會
5	オンリー煉白粉	煉	酸化亜鉛、グリセリン	"
6	オンリーチタン粉白粉	粉	酸化亜鉛、澱粉、チタン	"
8	峰之華水白粉	水製	" " "	東京日本橋伊勢町25 齋藤満平
9	峰之華粉白粉	粉	" " "	"
10	峰之華煉白粉	固煉	酸化亜鉛、チタン	"
11	サユリ粉白粉	粉	酸化亜鉛、タルク	サユリ株式會社
12	マスター百番水白粉	水製	酸化亜鉛、グリセリン	東京尙美堂
13	ネージュ	煉	" "	東京美容院
14	モンド水白粉	水製	酸化亜鉛、硼酸、グリセリン	不明
15	ダニエル水白粉	"	" " "	東京銀座一丁目佐々木商店
16	サンキス水白粉	"	酸化亜鉛、グリセリン、カルシウム	東京西巢鴨集島58田村宗吉
17	エデン粉白粉	肌色粉	酸化亜鉛、タルク	大阪角倉
18	リ、ス白粉	固煉	" "	東京リ、ス化粧園
19	ヤマカ粉白粉	粉	酸化亜鉛、澱粉	山本嘉一
22	巴里院水白粉	水製	酸化亜鉛、硼酸、グリセリン	不明
23	センダン粉白粉	粉	酸化亜鉛、澱粉	東京高橋東洋堂
24	清花堂チタン水白粉	水製	酸化亜鉛、チタン	不明
30	ミホ美刷毛白粉	粉	酸化亜鉛	東京三保松美堂
31	ミホ美煉白粉	煉	酸化亜鉛、グリセリン	"
32	ミホ美固煉白粉	固煉	" "	"
33	ホーヨーコンパクト	板	酸化亜鉛	東京村上商會
34	エスヤコンパクト	"	" "	東京大崎エスヤ商會
35	高級ムエン煉白粉	固煉	" "	不明
36	高級ムエン白粉	水製	" "	"
39	資生堂固煉白粉	固煉	酸化亜鉛、グリセリン	東京銀座資生堂
45	ローゼ打粉	粉	酸化亜鉛、タルク	不明
46	スワローコンパクト パウダー	板	酸化亜鉛	"
47	白粉	"	" "	"
48	ホワイトローズコンバ クトパウダー	"	酸化亜鉛、タルク 植物性ゴム質、酸化亜鉛、硼酸、グ	"
50	オンリー水白粉	水製	リセリン硫酸マグネシウム	only Company
51	桃の葉白粉	煉	酸化亜鉛	東京鈴木桃園
52	ホシ水白粉	水製	酸化亜鉛、グリセリン	星製薬株式會社
54	ボンビヤン粉白粉	肌色粉	酸化亜鉛	米國ボンビヤン商會
55	理容ハイジニツククリーム	固煉	脂肪	新橋竹川町12 理容館
56	理容固煉白粉	"	酸化亜鉛、グリセリン	"
57	ライラツククリーム	煉	脂肪、硼酸	"
58	ライラツク粉白粉	粉	酸化亜鉛、澱粉、カルシウム	"
59	ライラツク水白粉	水製	酸化亜鉛、グリセリン 硫酸マグネシウム	"
60	理容水白粉	肌色水製	酸化亜鉛	"
61	理容煉白粉	煉	酸化亜鉛、グリセリン	"
62	リーダー煉白粉	"	" "	東京日本橋區橋町二丁目九 リーダー商會
63	コンパクトパウダー タルガントパウダーフ ラウ打粉	板	澱粉、タルク、硫酸マグネシウム	不明
64	マツド水白粉	水製	酸化亜鉛、グリセリン、硫酸マグネ シウム	東京丸ビルクレオ研究所
65	マツド粉白粉	粉	酸化亜鉛	"
66	マツド煉白粉	固煉	酸化亜鉛、澱粉、タルク	"

68	風鳥はき白粉	粉	酸化亜鉛、澱粉	不明
69	丸菱煉白粉	煉	酸化亜鉛、タリク、グリセリン	東京丸ビル丸菱呉服店
70	ベルコンパクト	板	澱粉、タルク	不明
71	ドオラン白粉(白)	チツク ^取	酸化亜鉛、脂肪	東京百助コスメチツク商會
72	” (肉色)		” ”	”
73	” (肌色)		” ”	”
74	チャーム50番粉白粉	粉	酸化亜鉛、澱粉、タルク	不明
75	シモン粉白粉	”	酸化亜鉛、澱粉、硫酸マグネシウム、タルク	”
76	Or Say	”	酸化亜鉛タルク	”
77	リビロ	”	酸化亜鉛、カルシウム、硫酸マグネシウム、タルク	米國クリーブランド市メーゾンチャーム會社

結 論

小官等は既述の如く、大正10年衛生局に於て全國より蒐集せる白粉類につき試験し、檢體118種中52種(44%)の含鉛白粉を検出し、之が取締法制定の一日も忽緒に附すべからざることを主張せるところなるも、當時の檢體は主として關西、殊に大阪方面より得たるもの多く、東京市内に於ける販賣品は比較的僅少なりき。然るに大震災後急速なる文化的生活の流行と共に、美容術及化粧品の方面にも亦著しき進歩を示し、現時市内に於て所謂美容院を經營するもの20以上を算し、其の過半は何れも自家製造白粉を發賣し、某美容院の如きは20數種の多きに及べり。之等は何れも品質の改良及び無鉛製品なることを標榜し居れり。

斯の如く無鉛製品の種類漸次市場に多からんとする傾向あるは、洵に衛生上喜ぶべき現象なりと雖も、今回小官等の東京市内販賣品につき試験せる成績によれば、含鉛白粉は可檢品77種中18種(23.4%)に達し、之を去る明治36年當所に於て分析したる東京市内販賣品31種の内含鉛品12種(39%)、及同39年に於て試験したる44種中含鉛品33種(75%)に比較するときは、著しき減少を示せるも未だ以て憂慮すべき状態を脱せず。殊に前記含鉛製品の總檢體に對する比率は、23.4%に過ぎざるが如きも、實際上其消費額の割合は遙に大なるべきは、種々の狀況より類推して誤なき所なるべく、今之を市内に於ける分布状態に就きて見るに、花柳街附近即ち下谷池の端、淺草柳橋、吉原遊廓其他麴町區富士見町、牛込神樂坂等に於ける販賣品中、含鉛白粉の最も多きは殊に注意すべき點にして、花柳界方面に於て是等製品の需要盛なることを、想像するに難からざるべし。而して今次の試験に於て發見せる含鉛白粉の過半数は、京

都、大阪の壺入製品にして含鉛白粉の製造盛んなる關西方面に於ける販賣品を試験せば、含鉛品の種類及數量は蓋し驚くものあるべし。大正10年に於て施行せる試験成績に比し、其含鉛品の比率寧ろ著しく大なるべきを思惟するときは、國民の保健上實に憂慮に堪へざるなり。

含鉛白粉の衛生上有害なるは、既に梨園社會に於ける幾多犠牲者の慘狀よく之を立證して餘りあり。且つ近時の學說に於て所謂小兒腦膜炎の大部分は、鉛中毒に原因するものなること明瞭となれるに拘らず、尙ほ且つ之れが需要の盛んなるは、要するに前記第一表に示すが如く、含鉛白粉は比較的低廉にして、皮膚に密著するの狀態即ち「のび」の善きこと、遙かに無鉛製品に優るの特點を有すると共に、鉛毒の斯く恐るべきものなることを知悉せざる者多きに依るべし。

小官等は日常最も多量の白粉を使用する梨園社會に於ける實狀を調査するの緊要なるを認め、東京市内に於ける有力の俳優諸氏につき、含鉛白粉に對する意見を徴せしに、何れも其害毒の恐るべきを痛感し、其取締法の一日も早く制定發布せられんことを切望し、且つ現時に於ては全く含鉛白粉の必要なく、各主腦者は其座員に對し極力其使用を禁止し居るにも拘らず、時として之を使用するものあるを嘆じ、某有力者の如きは「手間を惜みて命を失ふこと勿れ」と輩下を嚴戒しつゝありと云ふ。尙ほ無鉛白粉製造者として一般信用を博したる製品中、往々同一商標を有するものにして含鉛なるものあり。之れ多くは偽造に由來するを以て、有力の俳優諸氏は何れも製造元より直接入手使用し居れりと云ふ。斯の如く梨園社會に於ては、一般人士に比して遙に嚴重に含鉛白粉の使用を警戒しつゝあるに拘らず、却つて花柳界及び比較的下流社會に含鉛白粉の流行を見るは、保健衛生上誠に寒心に堪えざる所にして、一日も速に含鉛白粉の製造販賣を禁止し嚴重なる取締法を制定すべきものと思料す。

昭和四年一月

ラッカライト試験成績報告

技 師 衣 笠 豊
技 手 服 部 安 藏
技 生 丹 野 政 治

昭和3年1月30日付衛醫第1198號を以て、衛生局長よりラッカライトを量器の材料として使用する場合、其衛生上危害の有無に關し、調査方照會ありたるを以て、之に就き試験を施行し、次の成績を得たるを以て之を報告す。

本品は従來の漆器代用品として使用することを目的とせる特許製品にして、其特許明細書の要領に依れば、本品は石炭酸とフォルマリン及びアセトンの混液に鹽酸及び鐵の鹽類を加へ、還流冷却器を附して水浴中に加熱し、以て油狀質のものより水分の分離するを待ち、次にアルカリ性となし、ヘキサメチレンテトラミンを加へ、充分溶解せしめ、急に加熱脱水して植物性纖維を研和し、全く水分を去り粉末となし、所要の型に注入して常壓下に於て加熱硬化せしめたる石炭酸縮合物にして、本品は其實質均一堅牢にして、光澤を有し、收縮率少なきを特徴とせらる。

1 試 験 材 料

衛生局より送附せられたる可檢品は、内容約180ccmを有する圓筒形容器1個にして、既に何等かの試験に供したるが如き形跡あり、所要の試験材料としては甚だ不充分なりしを以て、同一製造元より同一材料を以て製造せりと稱する、直徑11.31cm深さ4.5cmを有する暗褐色の椀形容器10個を入手し、専ら之につき試験を施行せり。

2 試 験 方 法 並 成 績

非煮沸用器具の一般衛生的試験法に準據し、まづ4%醋酸溶液、次に蒸餾水、1%ナトロン鹼液及び1%鹽酸を各可檢容器に滿盛し、時々攪拌しつゝ24時間放置せる後、其浸液200ccmを取り、之に25%磷酸10ccmを加へ、水蒸氣蒸溜を行ひて得たる餾液(50ccm)、並に純酒精、50%酒精及び10%酒精を以て、前記と同一の方法に依り浸出せる浸液100ccmを、硫酸々性に於て蒸餾に附し、其餾液(20ccm)に就き、又清酒月桂

冠及びマルカン印食酢を用ひ、同様に冷浸したる後、前者は之を石尾氏改良法によりて蒸餾し、後者は4% 醋酸の場合と同様に處理し以て得たる餽液につきフォルムアルデヒド、フェノール、アセトン等の試験を施行せり。其試験成績次の如し。

第 1 表

檢 液	呈色反應									
	フォルムアルデヒド呈色反應					フェノール呈色反應				
	リミニー 反 應	グイタリ 一 反 應	ペプトン 鐵 反 應	ヘーネル 反 應	フクシ 亞 硫 酸 反 應	ミ ロ ン 反 應	ブ ロ ー ム 反 應	ク ロ ー ル 石 灰 反 應	過 ク ロ ー ル 鐵 反 應	
4%醋酸冷浸液	呈色せず	呈色せず	痕 跡	呈色せず	呈色せず	呈色せず	沈澱析出 せず	呈色せず	呈色せず	
蒸餾水冷浸液	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
1%ナトロン冷浸液	"	"	極微藍紫	"	"	微 赤 (約10万分1)	"	"	"	
1%鹽酸冷浸液	"	"	痕 跡	"	"	呈色せず	"	"	"	
純酒精冷浸液	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
50%酒精冷浸液	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
10%酒精冷浸液	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
清酒月桂冠冷浸液	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
清酒月桂冠石尾氏改良法餽液	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
食酢(マルカン印)冷浸液	"	淡 橙	淡 紫 (約50万分1)	痕 跡	"	"	"	"	"	
マルカン酢水蒸氣蒸餾液	"	淡 橙	淡 紫 (約50万分1)	痕 跡	"	"	"	"	"	

備考 アセトン反應は各檢液に就き施行せるも之を検出せず

前記試験成績を觀るに4% 醋酸、蒸餾水、純酒精、50% 酒精、10% 酒精、1% 鹽酸、清酒及び食酢を以てせる各冷浸液中にはフォルムアルデヒド、フェノール、アセトン等を溶存すること無く1% ナトロン冷浸液はフォルムアルデヒドの試験に於てペプトン鐵反應僅微の陽性を示し、又フェノール試験に於てミロン氏反應微に陽性を呈するも共に之を問題とするに足らざるべし。

次に煮沸用器具として使用する場合の衛生的害否を考慮し次の如き試験を施行せり
前記容器に4% 醋酸を滿盛し、時計硝子を以て之を覆ひ、時々攪拌しつゝ重湯煎上に30分間加熱す、此の際液の溫度は約70—75度を示し、溫時には微にフェノール様臭氣を發す、次に之を白金皿に移し、蒸發乾涸するに、微量の暗褐色樹脂狀の物質を殘留し、之を秤量するに0.0228gにして、該樹脂狀物質を燃化するときは灰分0.0048gを留む、更に同一容器につき前法と同様に4% 醋酸を以て反覆處理し、其可溶性物質を定量せるに第2回目には0.01g、第3回目には0.009g、第4回目に於ては1時間加熱せるに0.016gにして次に加熱時間を2時間に延長せるに0.018gを示せり、此の試験

成績に徴すれば第1回 30分加熱時に於ては最も多量の可溶分を有し、其後は漸次減少を示せるも毎回浸出残渣を留めたり。此の樹脂状物質は冷水には極めて難溶性にして、之に硝酸を加へ重湯煎上に数時間加熱するときには水に易溶性にして強き苦味を有する黄色々素に變化す。

該樹脂状物質に就き定性分析を施行したるに微量の鐵分を含有し、有害性金屬類を検出せず。

次に可檢容器を前法の如く4%醋酸にて温浸して得たる樹脂状物質約0.024gを生理的食鹽水に加温溶解し、全量を3ccmとなし其1ccmを體量16gの南京鼠に其2ccmを體量17gの南京鼠に各皮下注射を施行せるに、翌日に至るも何等の異状を呈せざるを以て本樹脂状物質は強烈なる毒性を有せざるものと認む。

可檢容器に蒸餾水を満たしたるもの竝に4%醋酸を満たし同一容器につき繼續して4回各重湯煎上に30分間宛加熱して得たる各温浸液を、前法の如く水蒸氣蒸餾に附して得たる餾液につき、フォルムアルデヒド、フェノール、アセトン等の試験を施行せるに次の如き成績を示せり。

第 2 表

檢液	呈色反應		フォルムアルデヒド呈色反應					フェノール呈色反應				
	リミニー反	ヴィタリ反應	ペフトン鐵反應	ヘーネル反應	フクシン硫酸反應	亞ミロン反應	プローム反應	クロール石灰反應	過クロール鐵反應			
蒸 餾 水 温 浸 液	微 綠 藍	微 紅	淡 紫 (約80万分1)	極 微 紫	呈 色 せ ず	淡 赤 (5万分1)	類 黃 色 の 沈 澱 を 生 ず	呈 色 せ ず	呈 色 せ ず			
4% 醋 酸 温 浸 第 1 液	淡 藍	淡 紅	淡 紫 (約20万分1)	"	"	淡 赤 (5万分1)	"	"	"			
同 上 第 2 液	微 綠 藍	極 微 紅	淡 紫 (約100万分1)	呈 色 せ ず	"	" (6万分1)	"	"	"			
同 上 第 3 液	"	痕 跡	淡 紫 (約120万分1)	"	"	" (8万分1)	"	"	"			
同 上 第 4 液	僅 微 綠 藍	"	微 紫 (約150万分1)	"	"	微 赤 (10万分1)	"	"	"			

備考 アセトン反應は各檢液につき施行せるも之を検出せず

前記試験成績に示すが如く、温浸試験に依れるものは蒸餾水にて處理せる場合に於て、既にフォルムアルデヒド竝にフェノールの呈色反應を示し、4%醋酸にて處理せるものは前者に比して其呈色反應著明にして、更に之を同一容器につき繼續して4回温浸せるものに就き試験せるに、毎回漸次遞減の傾向を看るも全く消滅するに到らざりき。次に之を清酒及び食酢を以て重湯煎上に30分間加熱處理したる場合の影響を試験せり。即ち其成績次の如し。

第 3 表

検 液	呈色反應		フォルムアルデヒド呈色反應					フェノール呈色反應				
	リミニー 反 應	ヴィタリ 反 應	トリペ 鉄 反 應	プトン 反 應	ヘー ネ ル 反 應	フクシ ン 硫 酸 反 應	亞ミ ロ ン 反 應	ブロ ム 反 應	クロ ール 石 灰 反 應	過ク ロ ー ル 鐵 反 應		
清酒 月桂冠にて檢體 30 分温浸液	呈色せず	呈色せず	微紫 (約10万分1)	紫 (約20万分1)	呈色せず	呈色せず	微赤 (約10万分1)	赤 (約10万分1)	類黄白色沈澱析出	呈色せず	呈色せず	
食酢 (マルカン印) 檢體 30 分第1回温浸液	淡	藍	紅	淡紫 (約20万分1)	紫 (約30万分1)	微紫	極微赤 (約10万分1)	類黄白色沈澱析出	”	”	”	
同 上第2回温浸液	”	淡	紅	淡紫 (約50万分1)	紫 (約60万分1)	微紫	極微赤 (約10万分1)	”	”	”	”	
同 上第3回温浸液	微	藍微	紅微	微紫 (約10万分1)	極微紫 (約100万分1)	微紫	痕	赤	沈澱を析出せず	”	”	

備考 アセトン反應は各檢液に就き施行せるも之を検出せず

即ち前表に示すが如く清酒を以て温浸せる場合は、微量のフォルムアルデヒド類
似の反應竝に稍著明のフェノールの反應を示し、食酢の場合は前記 4% 醋酸温浸の場
合と殆ど同一關係を示せり。

尙ほ念のため衛生局送附の檢體水容器 1 個に就き、最初に 4% 醋酸にて 24 時間冷
浸し、次に 4% 醋酸を用ひて 30 分間温浸し、更に同一檢體に就き、順次に純酒精、50%
酒精、10% 酒精、1% ナトロン滴液及び 1% 鹽酸を以て、前記と同一方法に依り 24 時
間冷浸して之を試験せるに、次の成績を得たり。

第 4 表

検 液	呈色反應		フォルムアルデヒド呈色反應					フェノール呈色反應				
	リミニー 反 應	ヴィタリ 反 應	トリペ 鉄 反 應	プトン 反 應	ヘー ネ ル 反 應	フクシ ン 硫 酸 反 應	亞ミ ロ ン 反 應	ブロ ム 反 應	クロ ール 石 灰 反 應	過ク ロ ー ル 鐵 反 應		
水容器 4% 醋酸冷浸液	呈色せず	呈色せず	痕	跡	呈色せず	呈色せず	呈色せず	沈澱を析出せず	呈色せず	呈色せず		
同上 4% 醋酸温浸液	極微綠	藍微	淡	紫極微	紫	”	淡	赤	類黄色の沈澱析出	”	”	
同上 純酒精冷浸液	呈色せず	呈色せず	痕	跡	呈色せず	”	呈色せず	”	沈澱を析出せず	”	”	
同上 50% 酒精冷浸液	”	”	”	”	”	”	”	”	”	”	”	
同上 10% 酒精冷浸液	”	”	”	”	”	”	”	”	”	”	”	
同上 1% ナトロン冷浸液	”	”	極微藍	紫	”	”	微赤 (約 1 万分 1)	”	”	”	”	
同上 1% 鹽酸冷浸液	”	”	淡	綠	”	”	呈色せず	”	”	”	”	

結 論

前記試験成績に示すが如く、ラッカライト製品を量器の材料として専ら冷溶液にの
み使用するとき、小官等の使用せし試験材料につき施行せる試験範囲内、即ち冷水、
4% 程度迄の醋酸、微弱の鑽酸性又はアルカリ溶液、各濃度の酒精竝に清酒及食酢等
に就き行ひたる試験に於ては、之等の液體の量器として使用する場合には、衛生上有

害の虞之なきが如しと雖も、長時の使用に際し常に上述の如き好成绩を保続し得るや否や、尙ほ何れの製品も亦常に前記と同一成績を示すや否や、之を保し難く、且つ蒸餾水にて温浸するときは浸液は既にフォルムアルデヒード及フェノールの反應を呈するを以て觀れば、ラッカライト製品を材料とせる容器は、温熱に對する抵抗力弱く、之によりて僅微なりとは云へ其構成々分たるフォルムアルデヒード及フェノールに分解する場合あるものと解せざるを得ず。然るに各種の液量器は時として清洗其他の爲め之を温湯にて處置する場合之なしとせず。斯の如きを以て衛生上萬全を期せんが爲めにはラッカライト製品は之を液量器（殊に飲食物用）の材料として使用せざるを可とすべし、而して温水の外、4% 醋酸等にて處理せるものは、前記試験成績に示すが如く、有害金屬は之を検出せずと雖も著量の樹脂狀物質を溶出し、此物質は動物試験に於て著しき毒性を示さざりしも、温浸液は何れも著明のフォルムアルデヒード竝にフェノールの呈色反應を示し、數回連續的に温浸するときは、樹脂狀物質竝に前記兩呈色反應は漸次遞減の傾向あるも全く消失するに至らず、之等の成績に徴すれば、ラッカライト製品を材料とする器具を温液體の容器として使用することは、衛生上有害の虞あるものにして、従つて之を廣く一般飲食物用器具として使用することは、不適當なりと判定せざるを得ず。

附 記

當衛生試験所檢明部に於て依頼試験の爲め提出せしめたるラッカライト製量器（衛生局より回送せられたるものと同一形なるも其色澤を異にせり）に就きて施行せる成績に據れば、4% 醋酸にて40餘時間冷浸し、又は熱湯を容れ12時間放置するときは、其浸液はフォルムアルデヒード及フェノールの反應を呈せり。

昭和四年二月

泡盛酒中メチールアルコール試験成績報告

技 師 衣 笠 豊
 技 手 服 部 安 藏
 技 手 秋 山 勝 治

昭和3年12月22日附衛保第903號を以て衛生局長より照會に係る泡盛酒中メチールアルコールの有無試験に關し、之れが試験を施行し次の成績を得たるを以て之を報告す。

試 験 材 料

衛生局より送附せられたる可検品は陶製壺入にして、其内容量、外觀、比重及び酒精含量を検せるに次の如し。

第 1 表

番 號	内容量(ccm)	外 觀	比 重	酒精含量 (容量%)	備 考
第 1 號	150	無 色	0.9474	41.95	酒造組合(京都博沖繩縣賣店品)
第 2 號	150	同 上	0.9607	39.54	馬場商店(同上)
第 3 號	130	微 黄 色	0.9568	37.58	黒田商店(同上)
第 4 號	360	無 色	0.9509	37.09	二ノ宮商店(同上)
第 5 號	115	微 黄 色	0.9505	33.71	二ノ宮商店(阪神博出品物)
第 6 號	200	無 色	0.9523	38.61	酒造組合(沖繩縣物産販賣大阪幹旋所宣傳品)
第 7 號	120	同 上	0.9515	36.81	玻璃城商店(同上)
第 8 號	20	同 上			家庭用試料品

試 験 方 法 並 成 績

現行公定メチールアルコール試験法に従ひ先づ豫試験を行ひたるに、其結果第1號檢體は最も著明のメチールアルコール反應を生起し、第2號乃至第4號檢體も亦微弱の類似反應を呈せるを以て、更に進んで之をヘキサメチレンテトラミン昇汞複鹽として立證する確定試験を施行せるに、其成績次の如し。

第 2 表

檢 體	豫 備 試 験(フクシン亞硫酸溶液に對する反應)				確 定 試 験(ヘキサメチレンテトラミン反應)	
	10 分 後	20 分 後	1 時 間 後	2 時 間 後	5%昇汞溶液による結晶生成狀況	
第 1 號	紫	紫	紫	紅紫	紅	特異結晶少數析出
第 2 號	微 藍	紫微 藍	紫淡	紫淡	紫	特異の結晶を検出せず
第 3 號	極 微 藍	極 微 藍	藍微	藍淡	藍	同 上
第 4 號	殆ど呈色せず	極 微 藍	藍微	藍微 藍	紫	同 上
第 5 號	殆ど呈色せず	極 微 藍	殆ど呈色せず	殆ど呈色せず		
第 6 號	殆ど呈色せず	極 微 藍	殆ど呈色せず	極 微 藍		
第 7 號	呈色せず	呈色せず	殆ど呈色せず	殆ど呈色せず		
第 8 號	檢液少量にて試験不可能					

以上の試験成績によれば第 1 號檢體中にはメチールアルコールを含有する事稍確實なるも、第 2 號乃至第 7 號檢體はメチールアルコールを含有するものと認め難し。而して第 8 號檢體は少量の爲め公定法に準據して試験するを得ざりしを以て、曩に小官等の創案せる試験法(衛生試験所彙報第 32 號 322 頁参照)に従ひて試験し、同時に耐他の檢體に就きても亦同様に試験し其結果を公定法に於ける成績と相對照し、以てメチールアルコール存否の判定に資せり。今小官等の改良試験法を略述すれば次の如し。

可檢泡盛酒 10ccm を内容約 50ccm の蒸餾硝子壺に容れ、炭酸石灰 0.1—0.5g を加へたる後之に約直角に 2 回屈曲せる長さ 75cm の蒸餾用硝子管を緊密に連結し、其管の中央部は幾分流下口に向つて傾斜せしめ、硝子壺をアスベスト板上に置き、小火焰にて徐々に熱し、1ccm を氷冷せる割度小圓筒中に溜取し、餾液 0.1ccm, 0.2ccm 及 0.3ccm を 3 個の試験管に容れ、各水を加へて總量を 5ccm となし、之に 1% 過マンガン酸カリウム溶液 5ccm 及 50% 硫酸 0.4ccm を加へたる後 2 分間放置し、8% 鞣酸溶液 1ccm を加へて脱色せしめ、次に濃硫酸 1ccm を添加(但しメチールアルコールの限界量を試験すべき必要あるものは濃硫酸 2ccm を發熱せざる様注意して添加すべし)し、次にフクシン亞硫酸溶液 5ccm を加へ、軽く搖動してよく混和し、栓塞して放置すること 1 乃至 2 時間の後、紫色乃至紫紅色を呈するときはメチールアルコール存在の徴とす。フクシン亞硫酸溶液は現行公定法に従ひ調製す。

前記試験方法に従ひ可檢試料 8 種に就き試験を施行せるに次の成績を得たり。

第 3 表

検 體	各滴液の 供試量 (ccm)	濃 硫 酸 1 ccm 添 加				濃 硫 酸 2 ccm 添 加			
		10分後	20分後	1時間後	2時間後	10分後	20分後	1時間後	2時間後
第 1 號	0.1	淡 藍 紫	淡 藍 紫	藍 紫	紫 紅				
	0.2	同	同	同	同				
	0.3	同	同	同	同	淡 藍	淡 藍 紫	紫 紅	紫 紅
第 2 號	0.1	微 藍 紫	淡 藍 紫	淡 藍 紫	淡 藍 紫				
	0.2	同	同	同	同				
	0.3	同	同	同	同	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず
第 3 號	0.1	極微藍紫	極微藍紫	微 藍 紫	極微藍紫				
	0.2	微 藍 紫	微 藍 紫	同	微 藍 紫				
	0.3	同	同	同	同	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず
第 4 號	0.1	極微藍紫	極微藍紫	微 藍 紫	微 藍 紫				
	0.2	微 藍 紫	微 藍 紫	淡 藍 紫	淡 藍 紫				
	0.3	同	同	同	同	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず
第 5 號	0.1	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず				
	0.2	殆ど呈色せず	同	同	同				
	0.3	同	殆ど呈色せず	同	同				
第 6 號	0.1	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず				
	0.2	同	同	同	同				
	0.3	同	同	同	同				
第 7 號	0.1	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず				
	0.2	同	同	同	同				
	0.3	同	同	同	同				
第 8 號	0.1	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず				
	0.2	同	同	同	同				
	0.3	同	同	同	同				

次に當所に於て購入せる市内販賣に係る下記泡盛酒六種に就き試験せるに、次の成績を示せり。

- 第9號 薩州泡盛 東京湯島天神下 若松屋源兵衛詰品
- 第10號 琉球泡盛 同 上
- 第11號 養老龜の歳 同 上
- 第12號 琉球泡盛 沖繩縣首里市赤田町
- 第13號 琉球泡盛 東京神田橋鹿兒島屋詰品
- 第14號 純琉球泡盛 東京飯田橋岡本商店詰品

第 4 表

檢 體	供試量 (ccm)	濃 硫 酸 1 ccm 添 加			
		10 分 後	20 分 後	1 時 間 後	2 時 間 後
第 9 號	0.1	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず
	0.2	同	同	同	同
	0.3	同	同	同	同
第 10 號	0.1	殆ど呈色せず	殆ど呈色せず	呈色せず	呈色せず
	0.2	同	同	同	同
	0.3	極 微 藍	極 微 藍	同	同
第 11 號	0.1	殆ど呈色せず	殆ど呈色せず	呈色せず	呈色せず
	0.2	極 微 藍	極 微 藍	同	同
	0.3	微 藍	微 藍	殆ど呈色せず	殆ど呈色せず
第 12 號	0.1	極 微 藍	極 微 藍	呈色せず	呈色せず
	0.2	同	同	同	同
	0.3	同	同	同	同
第 13 號	0.1	極 微 藍	殆ど呈色せず	呈色せず	呈色せず
	0.2	同	同	同	同
	0.3	同	同	同	同
第 14 號	0.1	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず
	0.2	同	殆ど呈色せず	同	同
	0.3	極 微 藍	極 微 藍	同	同

前記14種に就き施行せる試験成績に徴するに、濃硫酸 2ccm 添加に於ても尙著明に呈色するもの即ち小官等の設定せるメチールアルコールの限界量 0.05% 以上を含有せりと認むべきものは第1號品1種にして其他の檢體にありては濃硫酸 1ccm 添加の場合に於て稍メチールアルコール類似の反應を呈するものあるも、供試量 0.3ccm に對し濃硫 2ccm 添加試験に於ては總て消失せり。

今メチールアルコールの反應を全く呈せざる50%標準酒精を調製し之に種々の割合にメチールアルコールを含有せしめ前記第1號品と對照し其含量を比色定量せるに次の如し。

第 5 表

檢 體	各濃度の供試量 (ccm)	濃 硫 酸 1ccm 添 加				濃 硫 酸 2ccm 添 加			
		10分後	20分後	1時間後	2時間後	10分後	20分後	1時間後	2時間後
0.05%メチールアルコール含有50%酒精	0.1	極微藍	極微藍	極微藍	極微藍	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず
0.1%メチールアルコール含有50%酒精	同	微藍	紫微藍	紫微藍	淡紫	呈色せず	呈色せず	極微藍	極微藍
0.3%メチールアルコール含有50%酒精	同	淡藍	紫淡藍	淡紫	淡紫	紫極微藍	微藍	淡紫	淡紫
0.5%メチールアルコール含有50%酒精	同	淡藍	紫淡藍	淡紫	淡紫	紫微藍	淡紫	淡紫	淡紫
1%メチールアルコール含有50%酒精	同	淡紫	紫	紅紫	紅紫	紅淡紫	淡紫	紫	紅紫
檢體第一號	同	淡藍	紫淡藍	淡紫	淡紫	極微藍	微藍	淡紫	淡紫

備考 前表の試験成績は總て 15° の室溫に於て施行せるものなり。

前記比色試験成績に徴すれば第 1 號檢體中のメチールアルコール含量は約 0.3% (容量) に該當するものと認む。

結 論

以上の試験成績を通覽するに第 2 號、第 3 號及第 4 號檢體は公定法豫試験に於て僅微の類似反應を呈せるも、確定試験に於ては何れも陰性を示し、小官等の創定せる試験法に於て第 2 號乃至第 4 號檢體はメチールアルコール含量 0.05% - 0.1% 未滿の程度の呈色反應を示し、第 5 號乃至第 8 號は全部陰性を呈せり。此の如く檢品中其數種は稍メチールアルコールの類似反應を呈するものあるも此現象は既に前回の報告 (衛生試験所彙報第 32 號 322 頁) 中に詳細論述せるが如く主として天然の果實を原料として製造する果實酒竝にブランデー、ウキスキー及燒酎等に往々發見するところにして其含量多くは 0.05% 以上 0.1% 未滿に過ぎず、何れも製造原料中のペクチン質より化生する場合多く小官等の創定せる試験法に従ひ、濃硫酸 2ccm を使用するとき其 1ccm 添加の場合に於て呈色せるものも完全に消失すべし。然るに第 1 號檢體は公定法竝に小官等の私法に於て共に稍顯著なる呈色反應を現はし、且つウロトルピン昇汞複鹽として之を確證し得たり、依て之を一定のメチールアルコール含有 50% 標準酒精を用ひ、比色定量を施すに約 0.3% 含有のものに相當せり。而して參考の爲め東京市内販賣の泡盛酒 6 種に就きて試験せるに何れも全く陰性の成績を示せり。斯くして合計 14 種の泡盛酒中只 1 種のみ稍顯著なるメチールアルコール反應を呈する所以のものは、其原因奈邊に存するや全く不明に屬すと雖も、此の如き微量のメチールアルコールは之を故意に混加せるものとは認め難く、恐らく他の僅微の類似反應を呈する檢體と同様に製造行程中自然に化生せるものにあらずやと思考する處にして、第 1 號檢體は或は製造原料、醸造法竝に蒸餾法等に於て爾他の夫れと之を異にするものなき乎、若し然りとせば其製造方法に改善を加へ、以て可及的メチールアルコール不含の衛生的優良品の製出に努力すべきを至當と信ず。

昭和四年二月

第2表 腐敗醬油を加せるもの

醬油に水を加へボーメ15度に稀釋したるものに就き約10分1量の腐敗醬油（綿にて濾過せるもの）を混じ次の如く藥物を加ふ。

日 数	對 照	醬 油 1 斗 に 對 す る 檢 體 添 加 量					芥 子 油 石18g
		1 個	2 個	3 個	4 個	5 個	
1	異狀なし	異狀なし	異狀なし	異狀なし	異狀なし	異狀なし	異狀なし
3	"	"	"	"	"	"	"
6	徴を生ず	徴を生ず	徴を生ず	徴を生ず	徴を生ず	徴を生ず	"
8	徴にて覆はる	徴にて覆はる	徴にて覆はる	徴にて覆はる	徴にて覆はる	徴にて覆はる	"

前記2表中芥子油を石18gの割合に添加せるものは、試験著手後30日を經過せるも異狀なし。之等の實驗は何れも10月乃至11月の時期に於て之を施行せり。

結 論

前記試験成績に示すが如く、本品は製造者の唱ふところよりも遙に多量を使用するも、醬油に對しては殆と全く防腐效力を認めず。而して芥子油の醬油に對する防腐效力試験成績は、既に當所試験彙報第32號147頁に示すが如く、醬油1石に對し18gを使用するときは稍々防腐效力を認むるものにして、本品の醬油1石に對する添加量中の芥子油總量は1.8gに相當するを以て、斯かる微量にては全く無効なるは極めて明瞭なるべし。且つ本品を使用せる醬油は液面に恰も微類に近似せるパラフオンを浮遊するを以て一見不快の感を懷かしむ。故に本品は醬油防腐劑としては全く價値無きものと認む。

昭和三年十一月

Bulletin
of
The Imperial Hygienic Laboratories.

Abstracts from the original papers.

1. Studies on the determination of sulphurous acid in foods. By *Y. Kinugasa, Y. Hattori, S. Hayatsu, K. Akiyama, H. Ito* and *N. Ippoi*.

After surveying the various methods proposed for the determination of sulphur dioxide in food stuffs, especially on comparison of those described by Haas¹⁾, Järvinen²⁾, Schmidt³⁾, Froboese⁴⁾, and Williams⁵⁾, the following method is suggested by the authors to be suitable and practicable for the estimation of sulphurous acid in dried apricots, wine, beer, sugar, gelatine and other foods:

A round-bottomed flask of 750 ccm. capacity, provided with two tubes, is connected by the exit tube with a Liebig's condenser. The lower end of the condenser is connected by an adapter about 5 mm. internal diameter in its lower end, to a Peligot tube which has two vertical globes of 200 ccm. capacity respectively and a horizontal globe of 50 ccm. Through another tube of the flask reaching to its bottom, a current of carbon dioxide, purified by means of potassium permanganate, is introduced into the flask, at the rate of about 150 bubbles per minute. After the air in the apparatus is displaced completely by CO₂, 10 ccm. of a starch solution are introduced into the Peligot tube together with 1 g. of potassium iodide, and filled up to about 50 ccm. with recently boiled water, and then added 3 drops of N/50 iodine solution from a burette. The current of CO₂ being continued further, 25 g. of the sample are introduced by momentarily removing the stopper into the flask, rinsing the vessel of the sample with 180 ccm. of recently boiled water, then added 0.2 g. of tannic acid and 25 ccm. of a 25 per cent solution of phosphoric acid. The mixture is allowed to stand for 15 minutes in the current of CO₂. The contents of the flask are then carefully heated, so that 40-50 drops distil over per minute in the

1) B. Hass, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15, 154, 1832.

2) K. K. Järvinen, Ztschr. f. Lebensm. 40, 283, 1925.

3) H. Schmidt, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt. 21, 233, 1904.

4) V. Froboese, Arb. a. d. Reichsgesundheitsamt. 52, 637, 1920.

5) G. W. Monier-Williams, Brit. Food J. 29, 51, 1927.

current of CO_2 . The distillation is continued just for one hour, adding N/50 iodine solution from the burette into the Peligot tube from time to time, so as to keep the solution not decolorized. The amount of sulphur dioxide per kg. of the sample is calculated from ccm. of N/50 iodine solution here used, and it may be controlled by the gravimetric method as follows if necessary. After the distillation is completed, the contents of the Peligot tube are poured into a beaker and sulphuric acid formed by oxidation of the SO_2 precipitated and weighed as barium sulphate. In the case of dried fruits, the sample is at first mixed thoroughly with 30 ccm. of a 6 per cent solution of sodium hydroxide and after standing for 30 minutes it is introduced into the distillation flask.

2. On the determination of benzoic acid in fruit juices and sirups. By *Y. Kinugasa, M. Komori and M. Tanno.*

In the new method proposed by the authors for determination of benzoic acid in fruit juices and sirups, extraction with a mixture of ether and petroleum spirit from a salt solution is combined with separation of benzoic acid by quantitative sublimation. The procedure of the method is as follows:

Introduce 100 g. of the sample into a beaker and saturate with pulverized sodium chloride. Transfer the mixture to a 200 ccm. volumetric flask, rinsing the beaker with saturated sodium chloride solution. Make slightly alkaline to litmus paper with milk of lime or 10 per cent sodium hydroxide solution and fill to the mark with saturated salt solution. Allow to stand for at least 2 hours, shaking frequently, and then filter through a dry paper. Transfer 100 ccm. of the filtrate to a separatory funnel. Neutralize the solution with dilute hydrochloric acid (1+3) and add an excess of 5 ccm. of the same acid. Extract carefully with a mixture of equal volume of ether and petroleum spirit (b. p. below 60°C .), using successively portions 80, 70, 70, and 60 ccm. Transfer the combined ethereal extracts to a second separatory funnel, wash 3 times with 5 ccm. of water, and reject the aqueous layer, then add a sufficient quantity of anhydrous sodium sulphate into the ethereal layer and dry for half an hour, with frequent shaking. Filter the ethereal solution through a dry filter into an Erlenmeyer's flask, rinse the funnel and the filter with anhydrous ether. Distil slowly the greater part of the solvent on a water-bath at a low temperature under 60°C ., evaporate the remainder to dryness at room temperature in a current of dry air. Dissolve the residue in a small portion of anhydrous ether and transfer the ether solution to a test-tube measuring approximately 15 to 16 cm. in

length and 1.5 to 1.8 cm. internal diameter, rinsing the flask with the solvent. Evaporate the ether to dryness at room temperature, or by clamping the test-tube in position in a water-bath at about 30°C., in a dry air current. Introduce about 2 g. of pure dry sand into the tube. Wash down the benzoic acid adhering to the side of the tube with a few drops of the solvent and evaporate the latter again in the dry air current. Push down a piece of filter paper into the tube until it is about 5 cm. above the bottom of the tube. Fill liquid paraffin up to 4 cm. in height in a weighing bottle of 3.5 cm. in diameter and 7 cm. in height. Place the tube upright in this paraffin bath, so that the lower 4 cm. of the tube are immersed in the bath, fitting the tube into one of the two holes cut into a piece of asbestos plate which is covered closely on the bottle, while a thermometer being placed in the other hole. Carry the sublimation out for about one hour at a temperature of 180–190°C. Remove the tube, allow to cool and cut off the lower part between the sand layer and the filter paper disc. Then remove carefully the filter paper. Dry the tube for one hour in a desiccator and weigh it. Dissolve the sublimate out with neutral ether, and reweigh the tube after being rinsed with the solvent and dried in a steam oven, then cooled in a desiccator. The difference in weight is taken as the amount of benzoic acid, and it is controlled by the titration as follows :

To the ether solution of the sublimate add an equal volume of neutral alcohol and 1 or 2 drops of phenolphthalein indicator and titrate with 0.05 N. sodium hydroxide.

3. Effect of benzoic acid on the preservation of fruit juices. By *Y. Kinugasa* and *Y. Hattori*.

4. On the natural development of formaldehyde in canned crab meat. By *Y. Kinugasa*, *M. Komori*, *M. Tsutsumi*, *K. Ito* and *E. Shimizu*.

5. Ueber das lösliche Blei von glasierten Nuss- und Trinkgeschirren aus Ton, Steingut und Porzellan. Von *Y. Kinugasa*, *Y. Hattori* und *K. Akiyama*.

6. Beiträge zur Desinfektionsmethode des Papiergelds, der Briefe und der allgemeinen Schriften.

I. Mitteilung. Ueber Formaldehyddesinfektion.

Von *R. Sato* und *I. Kawabata*.

7. Beiträge zur Desinfektionsmethode des Papiergelds, der Briefe und der allgemeinen Schriften.

II. Mitteilung. A. Ueber Sterilization durch trockne Hitze.

B. Ueber Sterilization durch feuchte Hitze.

Von *R. Sato* und *I. Kawabata*.

8. Zur Untersuchung über die Desinfektionskraft des Verhütungsmittel von den Geschlechtskrankheiten. Von *R. Sato* und *K. Hayashi*.

9. Untersuchung über die toxische und bactericide Kraft der neuen Gurgelmittel "Conamol". Von *M. Ito* und *E. Matsushima*.

10. Analytical Examination of ice cream. By *Y. Kinugasa*, *R. Sato*, *Y. Hattori*, *I. Kawabata*, *K. Akiyama* and *K. Hayashi*.

11. Analytical examination of toilet powders. By *K. Kinugasa*, *Y. Hattori* and *K. Akiyama*.

12. Examination of a condensed product of formaldehyde and carboric acid, "Lacqerite", especially on its sanitary effects. By *Y. Kinugasa*, *Y. Hattori* and *M. Tanno*.

13. Examination of methyl alcohol in a alcoholic drink "Awamori". By *Y. Kinugasa*, *Y. Hattori* and *K. Akiyama*.

14. Effect of a preservative "Anzen" tablet on the preservation of soy. By *Y. Kinugasa* and *Y. Hattori*.
