

# 衛生試驗所彙報

第三十六號

內務省衛生試驗所

昭和五年三月

# 緒 言

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

昭和五年三月

## 正 誤 表

頁	行	正	誤
123	2行目 122頁 16行目及 123頁 13行目	m-Nitrophenol Nitrophenolreihen	m-Nitrophenol Nitrophenolreichen
129	中央ノ表中	$0.32 \times 10^{-4}$	$7.32 \times 10^{-4}$
"	誤差表中	富貴の湯	富貴の温
"	"	總の湯	綱の湯
"	"	特殊ミハエリス氏法	特殊ミハリエス氏法
137	8行目	Stufe	stufe
138	19行目	濃度との間に	濃度とと間に
144	18行目	移行	行移
抄録3	19行目	except in the	except in the
抄録5	10行目	limited	litted

# 目 次

			頁
1.	醤油中フルアクリル酸の試験法に就て.....	衣坪伊 笠井藤 祿秀 豊平隆	1
2.	醤油中ベタナフトールの試験法に就て(第三報).....	衣服外 笠部二 安 豊藏名	7
3.	ベタナフトールの毒性に関する調査報告.....	伊 東 幹 愛	25
4.	飲食物中サリチール酸の試験法に就て.....	衣服岩 笠部元 安 豊藏恒	33
5.	所謂病原大腸菌に関する研究(第一報) 泌尿器系疾患の病原たりし大腸菌に就て.....	秋 葉 朝 一 郎	65
6.	紙幣, 書状, 及び一般書類の消毒法(第三報) 濕熱消毒竝其實際法.....	秋 川 端 男 勇 葉 朝 一 郎	73
7.	市販消毒劑の消毒力概評.....	秋 川 端 男 勇 葉 朝 一 郎	91
8.	清涼飲料原料試験成績報告.....	衣服柳 笠部喜 安久 豊藏雄	97
9.	サポニン體の藥理作用及び毒性に関する調書.....	伊 東 幹 愛	101
10.	鑛泉及上水の水素イオン濃度に就て.....	藤山岡 田本部 允政 泰秋藏	119
11.	飲食物に於ける水素イオン濃度及び其測定方法に就 て.....	山藤岡 本田部 允政 秋泰藏	157
12.	カピトマール及固形醤油防腐劑と稱するもの、醤油 に對する防腐効力試験成績報告.....	衣服 笠部 安 豊藏	171
13.	ラッカライト製量器試験成績報告(第二報).....	衣服丹 笠部野 安政 豊藏治	179

14. 市乳の加熱度及新鮮度鑑別法に関する研究(第一報).....  
衣服 笠 豊  
秋 山 藤 義  
治 ...183
15. 有機色素の味に就て.....  
久 保 田 貫  
野 添 英 夫 ...231
16. 歐 文 抄 録

# 衛生試験所彙報

## 第三十六號

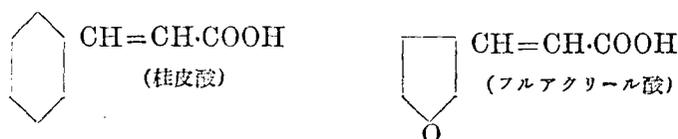
### 醬油中フルアクリール酸の試験法に就て

技 師 衣 笠 豊  
技 手 坪 井 祿 平  
技 生 伊 藤 秀 隆

フルアクリール酸の防腐効力並毒力に關しては既に當所に於て調査報告する所ありたり（衛生試験所彙報第 32 號 147 及 161 頁參照）而して本品は昭和 3 年 6 月内務省令第 15 號を以て改正發布せられたる飲食物防腐劑取締規則により之を防腐劑として飲食物に使用することを禁止せられたるを以て隨つて之が検査法の必要を生ずるに至れり然るに本品の試験法に關しては未だ文獻上何等の徴すべきものなく衛生技術者をして甚だ不安を感ぜしむるものあり茲に於て聊か之が検査に資せん目的を以て一二の試験を行ひ次の成績を得たり依て之を報告せんとす

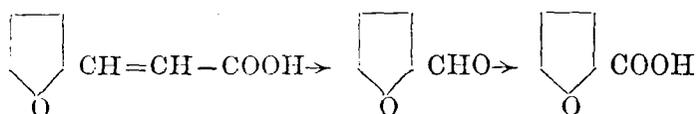
フルアクリール酸は水より結晶せしめたるものは微黄色針狀の結晶にして昇華せしめたるものは白色針狀品をなす。本品は  $141^{\circ}$  に於て熔融し約 50 分の冷水並約 77 分のベンツォール ( $19^{\circ}$  にて) に溶解しリグロイン及二硫化炭素に溶解し難く熱湯、アルコール並にエーテルには容易に溶解す。又本品は水蒸氣と共に蒸餾す。本品のアルカリ鹽は水に溶解し易く其溶液は鹽酸により綠色を呈し過クロール鐵溶液にて煉瓦様赤色の沈澱、硫酸銅溶液にて綠色の沈澱、醋酸ウラニウム溶液にて黄色の沈澱、硝酸銀溶液にて白色の沈澱、醋酸銀溶液にて類黄白色の沈澱を生ず。此等の性質たるやフルアクリール酸多量に存在する場合には參考試験に供し得べしと雖も飲食物中より抽出せる場合の如く微量存在に於ては一層鋭敏適確なる反應を應用するにあらざれば到

底満足すべき結果を得られざるや勿論なり。茲に於て小官等は次の如き想定の下に之が目的を達せんことに努めたり即ち本來フラン核を有する物質にして諸種の試薬に對し鋭敏なる反應を呈するものはフルフロールのみなるを以てフルアクリール酸をしてフルフロールに誘導し得ば容易に證明し得べきや明かなり然るにフルアクリール酸は其構造最もよく桂皮酸に類似するを以て其化學的性質も亦之に類するものなきやを想像せしむべし



而して桂皮酸より容易にベンツアルデヒドを誘導し得る事實に徴し本品も亦之を適度に酸化すれば其アルデヒド體たる目的のフルフロールを化生し得べきや想像に難からず。依て之が酸化法としてアルカリ性過マンガン酸カリウム溶液を以て處理するの法を試みたるに遂に其目的を達することを得たり

然れども本反應は酸化の適度を得ること比較的困難にして稍々もすれば其度を過ぎ一層高級の酸化物たる焦性粘液酸等に分解しフルフロールの反應を呈せざるに至ることあり



且つ檢體中フルフロールを含有する場合には豫め之を除却せざる可らず。全操作甚だ煩雜にしてフルアクリール酸の有無に拘らず最後迄之を施行せざれば結果を得ざるの弊あり。此故に一層簡易なる方法により豫備試験を施して其含有の疑ありと認めたる場合に於てのみ之が確定試験として上記の方法を施行するを最も策の得たるものと考へ豫備試験として一層簡單且鋭敏なる反應の發見に努めたる結果終に次の反應を驗知し得たり

甚だ稀薄なるフルアクリール酸のエーテル溶液は微量の酸化鐵含有の硫酸（濃硫酸 100 g に付 10 % 過クロール鐵溶液 1 滴を加へ乾燥空氣を導入して遊離鹽酸を驅除し

たる後之を 25ccm の水に混和して製す) を層積せしむるときは下層液に於て美麗なる紅色乃至紫紅色を呈す (以下本反應を硫酸反應と記す)

本反應は甚だ鋭敏にして 0.001% (10 萬分 1) 溶液にても尙明瞭に呈色す. 然れども濃厚に過ぐるとき (例へば 0.1% の如き) は直ちに黒褐色を呈し不明に終らしむる虞あるを以てかゝる場合には更にエーテルを以て檢液を稀釋したる後行ふを可とす. 本反應は長時間持續す

前記硫酸試薬に於ける硫酸の濃度は注意を要する點にして餘り強度の硫酸を使用するときは醬油等の試験に際し往々エーテル抽出液中の不純物炭化を來しフルアクリル酸を混和せざるものもありても幾分疑はしき反應を現はすことあり従つて判定上過誤に陥ることなきを保し難し然るに前記の濃度に於ける硫酸を使用するときにはかゝる疑惑を招くが如き呈色を來たすことなく良果を得べし

以上述べたる 2 種の反應を醬油に應用したる場合の試験方法及其成績次の如し

#### 醬油中フルアクリル酸の検査法

試験醬油 試験に供したる醬油は 卍 及 卐 印のものにして之に就き實驗を施し不都合なきを確認したる後其 1 石につき 10—15 g の割合にフルアクリル酸ナトリウムを混和して試験せり

醬油中フルアクリル酸の抽出は檢體を鑛酸々性に於て水蒸氣蒸餾を施すか或はエーテルを以て振盪するにあり依て先づ次の方法に従ひ水蒸氣蒸餾法を行へり

醬油 100ccm を内容約 800ccm の圓底硝子壺に取り之にタンニン酸 1g 及 25% 磷酸 5ccm を加へたる後烈しく水蒸氣を通して蒸餾し餾液 200ccm 宛 2 回分取し第 1 餾液を分液漏斗に移し 20% 硫酸 10ccm 及エーテル 100ccm を加へて 5 分間強く振盪し下層の水液を去り次に第 2 餾液を加へ 20% 硫酸 10ccm を添加し強く振盪すること前の如くし下層の水液を去りエーテル液を 2 回各 30ccm の水を以て洗滌したる後 1% ナトロン滴液 5ccm を加へて強く振盪し分離せる水性液を小瓷皿に移しエーテル液を 2 回各 10ccm 宛の水を以て洗滌し洗液を前の瓷皿に合し之を重湯煎上に蒸發乾涸し残渣を少量の水に溶解して小分液漏斗に容れ 20% 硫酸 10ccm 及エーテル 30ccm を加へ強く振盪して水液を去りエーテル液は少量の水を以て 2 回洗滌したる後無水硫

腐酸ナトリウム 5g を加へて振盪脱水し次に乾燥濾紙を以て小ペッヘル中に濾入し少量のエーテルを以て分液漏斗及濾紙を洗滌し茲に得たるエーテル液約 1.5ccm を小試験管に取り前記の硫酸試薬約 1.5ccm を注意して加へ層積せしむるに紅色乃至紫紅色を呈するときはフルアクリル酸存在の疑あるを以て残餘のエーテル液を低温にて蒸發乾涸し残渣に 1% ナトロン滴液 2ccm を加へて溶解し攪拌しつゝ之に 0.5% 過マンガン酸カリウム溶液を滴加し溶液殆ど無色或は微黄色を呈するに至り析出せる沈澱を濾別し濾液を小分液漏斗に移し 20% 硫酸 10ccm 及エーテル 20ccm を加へて強く振盪し水液を去りエーテル液を乾燥濾紙を用ひて小瓷皿中に濾入し低温に於て蒸發し約 1—2ccm となるに至り之にアニリン 1—2 滴及氷醋酸 1 滴を加へてフルフロール反應を検す

前記水蒸氣蒸餾による抽出法は醬油中の不純物の移行少なく良好なるが如きも事實は然らず且つ本法の最も缺點とする所はフルアクリル酸は只其一部分のみ抽出するに過ぎずして大部分は原液中に残留するを以て稍多量現存するにあらざれば検出するを得ざるにあり。尙ほ鑛酸々に於て加熱するを以てフルフロールを化生する缺點あり。此の如くフルアクリル酸の抽出に對しては水蒸氣蒸餾法は不適當なるを認めたるを以て有機溶劑抽出法の試験に移れり而して醬油中ベタナフトール及其他多くの防腐劑抽出に對してはエーテル及石油エーテルの混液を用ふるを常とす之れエーテルのみの場合にはエムルジョンを生ずること少き利あるも色素等の不純物移行甚だしきを以て石油エーテルを混和して之を防ぐにあり然れども尙幾分の不純物隨伴し來るを以て更に石油エーテルのみにて精製する場合多し然るにフルアクリル酸は石油エーテルには難溶性なるを以て之が使用を避け専らエーテルを用ひて之に轉溶せしめ次に隨伴移行せる不純物除去に對し種々試験を重ねたる結果エーテル抽出液を少量の乾燥酸性白土と共に振盪するときは色素類は之に吸著せられエーテル液は殆ど無色となり以て容易に精製の目的を達するを得たり本精製法は醬油其他の飲食物中防腐劑の検出に對し廣く應用し得べき良法たるを信ず尙ほ醬油中には自然に微量のフルフロールを含有すべく之が除去法としてエーテル抽出液を重亞硫酸ソーダ溶液と共に振盪するときは其大部分は之を除去し得るも未だ完全なる能はず殊に前記水蒸氣蒸餾法に於ける如

く著量のフルフロールを含有する場合に於て然りとす。然るにエーテル抽出液をアルカリ滴液を以て振盪して之にフルアクリル酸を轉溶せしめ次に之を蒸發乾涸するときには全く除別し得べきを認めたり斯くして種々實驗の結果次の試験法を案出し得たり本法によれば醬油1石に付10g以上の割合にフルアクリル酸ナトリウムを混和せるものを確證し得べし

### 豫 備 試 験

醬油 30ccm を内容約150ccm の分液漏斗に取り之に20% 硫酸5ccm 及エーテル30ccm を加へエムルジオンを生ぜざる様注意して5分間振盪したる後下層の醬油液を去りエーテル液を毎水5ccm 宛を以て4回洗滌し次に乾燥酸性白土3gを加へて強く振盪し直徑約7cm の乾燥濾紙を用ひて濾過し濾液約1.5ccm を小試験管に取り之に前記硫酸試薬約1.5ccm を徐々に加へ層積せしめて檢するにフルアクリル酸を含有するときは直ちに或は2,3分後下層液に於て紅色乃至紫紅色を呈すべし(暗褐色を呈するときはエーテルを以て適宜稀釋し試験すべし)

### 本 試 験

醬油 200ccm を分液漏斗に取り之に20% 硫酸30ccm 及エーテル100ccm を加へエムルジオンを生ぜざる様注意して20分間振盪したる後下層の醬油液を去りエーテル液は毎水20ccm 宛を以て數回洗滌し洗液著色せざるに至り之に乾燥酸性白土10gを加へて振盪し上清液を乾燥濾紙を用ひて他の分液漏斗中に濾入し白土は少量のエーテルにて洗滌し濾過し洗液は主液に合しエーテル液に1% ナトロン滴液5ccm を加へて強く振盪したる後下層の水液を小瓷皿に移しエーテル液は約5ccm 宛の水を以て2回洗滌し洗液を主液に合し次に之を重湯煎上に蒸發乾涸せしめ残渣を少量の水に溶解して小分液漏斗に移し20% 硫酸10ccm を加へ次に水液と約同容量のエーテルを加へて強く振盪し下層の水液を去りエーテル液は少量の水を以て1—2回洗滌したる後之を小ベッヘルに移し注意して蒸發乾涸し残渣に1% ナトロン滴液2ccm を加へて溶解し攪拌しつゝ之にピウレットより0.5% 過マンガン酸カリウム溶液を滴加して酸化を行ふべし即ちカメレオン液を滴加するときは初め藍綠色を呈するも漸次淡褐色に變じ且つ濁濁し來るを以て一時滴加を止め攪拌を繼續すべし然るときは沈近全く集團

し液は澄明となるに至る斯くして必要の場合には更に過マンガン酸カリウム溶液を滴加して遂に其液微黄色又は殆ど無色を呈するに至らしむべし（此際カメレオン液の滴加に従ひ其溶液益々褐色を呈するのみにして沈澱集團せざることもあり斯かる場合には暫時之を放置したる後攪拌すべし）茲に於て之を小分液漏斗中に濾入し濾液（淡褐色を呈するを常とす）に 20% 硫酸 10ccm を加へ次に水液と約同容量のエーテルを以て強く振盪し水液を去りエーテル液は少量の水を以て 2 回簡単に洗滌したる後乾燥濾紙にて小瓷皿中に濾入し之を低温にて蒸發し少量（1—2ccm）となるに至り之に無色アニリン液 1—2 滴次で氷醋酸 1 滴を加ふべしフルアクリル酸の存在に於ては紅色を呈すべし若し陰性反應又は呈色不明の場合には之にエーテル 2—3ccm を加へて溶解し其 1 部に就きて硫酸反應を検すべし著明に陽性を呈するときは酸化不充分なるの徴なるを以て残液に就き先づエーテルを蒸散せしめたる後 1% ナトロン滴液を加へてアルカリ性となし注意して重湯煎上に蒸發乾潤し以てアニリンを驅除したる後再び前記酸化法を反復し試験すべし之に反し硫酸反應陰性なるときは酸化強きに過ぎたるの證なるを以て新たに檢體を取り再試験を行ふべし

昭和四年六月

醬油中ベタナフトールの試験法に就て (第三報)

技	師	衣	笠	豊
技	手	服	部	安
元	技	生	丹	野
同		伊	藤	秀
				隆

緒 言

醬油中ナフトールの試験法に關しては既に第2報(衛生試験所彙報第26號第73頁參照)に於て詳細之れが研究成績を報告せり而して小官等の案出せる改良試験法によれば醬油中百萬分一の如き極微量のナフトール含有の場合と雖も確實に之を検出し得べく而かも本法應用の爲め過誤に陥るが如き虞更になく極めて良法たるを確信するものなるも該法は醬油中よりナフトール抽出操作稍煩雜にして且つ多量のエーテル、石油エーテル混液を消費し幾分長時間を要する嫌あり之れが爲め多數の檢體に就き迅速に施行を要する場合多き衛生警察的試験に際しては不便尠からずとなし幾多の缺點あるにも拘らず尙ほ且つ中井氏考案の直接蒸餾法並に同氏のモリブデン硫酸反應を應用する場合多きものゝ如し従つて又不純物による類似反應等の爲め錯誤に陥りし場合之なしとせず小官等も中井氏のβナフトールに對するモリブデン硫酸反應の優良なるを認むると共に其直接蒸餾法も亦極めて簡易なるを以て之に就き少しく改良を施さば簡便確實なる良法を案出し得べきやを期待し種々實驗を重ねたるに幾分改善し得たるも未だ以て充分満足すべき結果を收むる能はざりしを以て終に中井氏の蒸餾法は之を斷念し更に直接振盪浸出法につき簡便法を考究したるに稍其目的を達し得たり以下順次其成績を報告せんとす

一. 中井氏モリブデン硫酸並に有馬氏のモリブデン酸アムモン  
硫酸試薬に就て

中井氏のモリブデン硫酸試薬はモリブデン酸 ( $\text{MoO}_3$ ) 5 分を濃硫酸 100 分中に加熱溶解せしめたるものにして淡黄色を呈す然るに不純のモリブデン酸を使用するときは

往々綠色を帯ぶることあり斯る試薬を用ふるときはβナフトールとの呈色反應極めて不鋭敏なるを免れず。斯の如き場合には該試薬に發煙硝酸適量を添加して加熱酸化せしむるときは良好なる試薬を得べし而して中井氏試薬は從來フレーデ氏試薬（濃硫酸 1ccm 中モリブデン酸のナトリウム鹽又はアムモニウム鹽 0.01 g 又は 0.05 g を溶解せるもの）として知られたるものに類似するを以て小官等は既に第2報に於ける研究の際之を中井氏試薬に對し代用を試みたるにβナフトールの水溶液を以てするも常に藍色反應を呈し其用に堪へざりしを以て之を放棄せり然るに有馬駿也氏（朝鮮藥學會雜誌第6年第3號）は中井氏法に就き種々研究の結果市販モリブデン酸には往々不純のものありて其硫酸溶液は微に青色を呈し之を試薬に供するときは其接界面に於て濃厚なる青藍色を呈しβナフトール反應の妨害をなすを認め次に供試品に硝酸を滴加したる後中井氏試薬を加ふるときは不純モリブデン酸による青藍色を出現することなく且つ中井氏直接蒸餾法に於ける餾液中の夾雜物による藍色反應も亦之を防遏してβナフトールの反應鮮明に生起し且つ其鋭敏度も増大することを驗知し更に進んでモリブデン酸アムモニウムも亦モリブデン酸と同様に硝酸の添加によりて之を代用し得ることを實驗せるを以て氏は特にモリブデン酸を使用するを要せず之より遙かに入手し易き其アムモニウム鹽をモリブデン酸の代りに其同量を濃硫酸に溶解したるものを使用せんことを推奨せり依て小官等も亦之に就き復試し同時に此等の試薬を以てβナフトールの呈色反應試験に際し檢液と試薬との量的關係並にモリブデン硫酸中モリブデン酸の濃度は如何なる場合を以て最好適とするかの點に就きて之を試験したるに次の成績を得たり

#### (イ) 檢液と試薬との量的關係並に硝酸添加により呈色反應の

##### 鋭敏度に及ぼす影響

βナフトールの 10 萬分 1, 25 萬分 1, 50 萬分 1, 75 萬分 1 及 100 萬分 1 水溶液を用ひ中井氏モリブデン硫酸試薬, 有馬氏モリブデン酸アムモン硫酸試薬及兩種のフレーデ氏試薬につき檢液と試薬の種々の使用量に於ける反應の鋭敏度並に硝酸添加による影響を試験せり即ち其成績次の如し

第一表

β ナフトール溶液の濃度	検液の試量(cc)	試薬の使用量(cc)	モリブデン酸アムモン試薬														
			中井氏モリブデン硫酸						有馬氏試薬			フレーデ試薬(稀薄液)			フレーデ試薬(濃厚液)		
			硝酸添加せず	25%硝酸1滴添加	25%硝酸2滴添加	25%硝酸1滴添加	25%硝酸2滴添加	25%硝酸1滴添加	25%硝酸2滴添加	5%硝酸1滴添加	25%硝酸2滴添加	25%硝酸1滴添加	25%硝酸2滴添加	25%硝酸1滴添加	25%硝酸2滴添加		
10 万分1	2	1	鮮紫紅	微紫紅	極微紫紅	極微紫紅	殆無色	極微紫紅	殆無色	極微紫紅	淡紫紅	極微紫紅	微紫紅	微紫紅			
	2	2	同上	上殆無色	殆無色	微紫紅	殆無色	殆無色	殆無色	無色	無色	微紫紅	無色				
	3	2	同上	上僅微紫紅	微紫紅	淡紫紅	微紫紅	微紫紅	淡紫紅	無色	微紫紅	微紫紅	淡紫紅				
	5	2	同上	上鮮紫紅	鮮紫紅 <small>(左より稍濃)</small>	淡紫紅	微紫紅	淡紫紅	淡紫紅	微紫紅	微紫紅	微紫紅	微紫紅				
	5	3	同上	上稍淡紫紅	淡紫紅	鮮紫紅	鮮紫紅	淡紫紅	淡紫紅	淡紫紅	微紫紅	微紫紅	微紫紅				
	5	5	同上	上紫紅	淡紫紅	紫紅	紫紅	紫紅	紫紅	微紫紅	極微紫紅	極微紫紅	微紫紅				
25 万分1	2	1	淡紫紅	無色	無色	極微紫紅	無色	無色	無色	無色	無色	極微紫紅	無色				
	2	2	同上	上無色	無色	同上	同上	同上	同上	同上	同上	無色	同上				
	3	2	同上	上微紫紅	無色	同上	同上	同上	同上	極微紫紅	同上	極微紫紅	同上				
	5	2	同上	上淡紫紅	微紫紅	微紫紅	微紫紅	微紫紅	淡紫紅	極微紫紅	微紫紅	微紫紅	稍微紫紅				
	5	3	微紫紅	稍微紫紅	微紫紅	微紫紅	微紫紅	同上	微紫紅	痕	痕	痕	痕				
	5	5	同上	上微紫紅	極微紫紅	微紫紅	微紫紅	同上	同上	極微紫紅	痕	跡	無色				
50 万分1	2	1	微紫紅	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色				
	2	2	同上	上同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	3	2	同上	上同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	5	2	淡紫紅	微紫紅	同上	同上	極微紫紅	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	5	3	微紫紅	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	5	5	同上	上極微紫紅	同上	同上	無色	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
75 万分1	2	1	極微紫紅	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色				
	2	2	同上	上同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	3	2	同上	上同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	5	2	微紫紅	同上	同上	同上	微藍	微藍	同上	同上	同上	同上	同上				
	5	3	同上	上極微紫紅	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	5	5	極微紫紅	無色	同上	同上	同上	無色	同上	同上	同上	同上	同上				
100 万分1	2	1	痕跡	無色	無色	微藍	微藍	無色	無色	無色	無色	無色	無色				
	2	2	同上	上同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	3	2	同上	上同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	5	2	微紫紅	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上				
	5	3	同上	上同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	微藍	微藍	微藍				
	5	5	極微紫紅	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	上無色	上無色	上無色				

第 二 表

β ナフトール溶液の濃度	検液の供試量 (cc)	試薬の使用量 (cc)	中井氏試薬	モ リ プ デ ン 酸 ア ム モ ン 試 薬					
				フ レ ー デ 氏 試 薬 (薄)		フ レ ー デ 氏 試 薬 (濃)		有 馬 氏 試 薬	
				メルク製	和 製	メルク製	和 製	メルク製	和 製
10 萬分 1	5	2	鮮 紫 紅	紫 紅	綠	濃 藍	濃 藍	濃 藍	濃 藍
25 萬分 1	”	”	淡 紫 紅	淡 紫 紅	同 上	藍	同 上	同 上	同 上
50 萬分 1	”	”	淡 紫 紅	稍 微 紫 紅	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
75 萬分 1	”	”	微 紫 紅	微 紫 紅	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
100 萬分 1	”	”	微 紫 紅	極 微 紫 紅	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
蒸 留 水	”	”	無 色	無 色	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上

備 考 メルク製及和製は夫々メルク社製又は内地製モリブデン酸アムモニウムを使用し調製せることを示す尙第 1 表中のモリブデン酸アムモン試薬は何れもメルク社製品を使用せり

前記成績之を示すが如く中井氏反應は試薬 2ccm 及検液 5ccm の場合を以て最適状態となすべく β ナフトール 100 分 1 溶液に於ても尙ほ陽性反應を認め得べし然るに之に硝酸を添加するときは其反應の鋭敏度は却つて減退するものゝ如くモリブデン酸アムモン試薬に在りてはメルク社製品を以て調製せるフレーデ氏稀薄試薬は中井氏試薬に稍劣るも尙ほ辛じて 100 萬分 1 溶液迄之れが反應を認め得るも爾他の試薬に於ては各濃度に於ける β ナフトール溶液のみならず蒸留水を以てするも既に綠色乃至藍色を呈し何れも使用に堪へず次に有馬氏に従ひ硝酸添加を試むるに前上フレーデ氏稀薄試薬は中井氏試薬の場合に於けるが如く硝酸添加によりて却つて感度減退し同氏濃厚試薬に在りては 25 萬分 1 溶液迄又有馬氏試薬に於ては辛ふじて 50 萬分 1 溶液迄陽性を現はすに至れり此等の場合に於ても亦硝酸の添加量多きに過るときは却つて反應の鋭敏度低下するを認めたり。然れども試薬中モリブデンの低級酸化物等不純物による藍色反應を防止するに要する硝酸量は其不純物の含量に従ひて自ら差異あるべく前記成績に従ひ直ちに硝酸の所要量を決定し得ざるは勿論なり。尙ほ不純のモリブデン酸を以て調製せる中井氏試薬にして藍色反應を呈する場合硝酸添加による關係も亦大體に於てモリブデン酸アムモンの夫れと同様なるべし

以上は前記各試薬と β ナフトールの水溶液とに於ける關係なるも之等の試薬を中井氏直接蒸留法によりて得たる醤油の餾液に就きて試験するときは自ら別種の關係を示

すべきは明らかにして其餾液中には種々の不純物を含有するを以て之等夾雑物の酸化に必要なる硝酸の添加を要するや勿論なり然るに各餾液によりて硝酸の所要量を異にすべく而かも其過量は反應の感度に妨害作用を及ぼすべく其適度を得ること頗る困難なるを免れず

既述の如く有馬氏はモリブデン酸アムモンは一般の試験室に於ける常備試薬なるを以て之をモリブデン酸に代用せんことを推奨せらるゝも市販品の多くは不純物を含有し前記成績の如く其反應極めて不鋭敏なるを以て寧ろ之より純モリブデン酸を製出するに若かざるべし

(口) モリブデン硫酸試薬中のモリブデン酸の濃度と反應の鋭敏度との關係

中井氏のモリブデン硫酸試薬は約 5% のモリブデン酸を含有するも β ナフトールの呈色反應に對しては果して此濃度を以て最適となすや之を闡明するの必要を認め種々の濃度に於ける試薬を以て試験したるに次の成績を得たり

第 三 表 (檢液 5ccm, 試薬 2ccm)

ナフトール水溶液			モリブデン酸の濃度	5 %	3 %	1 %	0.5 %	0.25 %	0.1 %	
1	萬	分	1	濃 紫 紅	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	稍 濃 紫 紅
5	萬	分	1	稍 濃 紫 紅	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	紫 紅
10	萬	分	1	紫 紅	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	淡 紫 紅
20	萬	分	1	淡 紫 紅	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	微 紫 紅
50	萬	分	1	微 紫 紅	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	僅 微 紫 紅
75	萬	分	1	僅 微 紅	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	極 微 紫 紅
100	萬	分	1	呈 色 せ ず	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 上

備 考 モリブデン酸の濃度 0.25% 以上は β ナフトールの各濃度の場合共に其呈色濃度に大差なく、呈色輪帶の廣さは初めモリブデン酸の含量に比例し時間の経過に従ひ却つて之に反比例をなせり

前記成績に示すが如く β ナフトールの水溶液に於てはモリブデン酸の濃度は 0.25—1% にて充分なる事を確め得たり而して更に實際醬油中より抽出せるものに就き試験せる結果は後述の如く水溶液の場合と全く同様にして 0.25% を以て既に良好の成績を示せり故に中井氏モリブデン硫酸試薬中のモリブデン酸の濃度は多少の餘裕を顧慮し 0.5—1% 濃度を以て最も適當とすべきを認めたり

## 二. 中井氏直接蒸餾法の改良に関する試験

中井氏に従ひ醬油を直接蒸餾に附して得たる各分餾液中には多量の不純物質を含有するを以てモリブデン硫酸に作用し濃厚なる藍色乃至紫藍色を現はし爲めにβナフトール固有の紫紅色の反應を陰蔽妨害するの事實は既に第2報に於て之を報告せし所なるが有馬氏は餾液中 50 %硝酸1滴添加によりて良果を納めたりと云ふを以て小官等も亦硝酸添加法を復試すると共に蒸餾法の改良につき種々試験を施行せり今次に其方法及成績を掲ぐべし

以下各試験に於て供用せる醬油は㊦印にして中井氏の反應試験は前記試験成績に従ひ餾液 5ccm 及試薬 2ccm を以てし試薬は中井氏の原法に従ひ調製せるものを使用せり

### 第一次試験

次の第1乃至第12 試験に於ける檢體は㊦印醬油にβナフトールを10萬分1の割合に混和せるものなり

第1試験 檢體 100ccm を取り直接蒸餾法を行ひ餾液 5ccm 宛可及的多數を分取し直ちにモリブデン硫酸反應を試験し或は 50 %硝酸1滴を添加して同反應を検せり

第2試験 檢體 100ccm にタンニン酸 2g を添加したる後直接蒸餾を行ひ以下前法と同様にして試験せり

第3試験 檢體 100ccm に磷酸 (約 90 %以下之に倣ふ) 5g を添加し以下前法に準じて試験せり

第4試験 檢體 100ccm に磷酸 5g を添加し餾液を各 5ccm 宛 10 回分取したる後殘渣に水 20ccm を加へ更に蒸餾を持続し第 13 回餾液迄分取せり

第5試験 檢體 100ccm に磷酸 5g 及酸性白土 1g を加へ以下前法に準じて試験せり

第6試験 檢體 100ccm に水 50ccm 水及磷酸 5g を加へて蒸餾し餾液を各 10 cc 宛分取し之にモリブデン硫酸 3ccm を層積せしめて試験せり

第7試験 檢體 100ccm に 10% ナトロソ液を加へて弱アルカリ性となして蒸餾し餾液 5ccm 宛第 16 回餾液迄分取し次に其殘渣に磷酸を加へて酸性となし水 20ccm を添加し再び同様に蒸餾し 5ccm 宛分取せり

第8試験 檢體 100ccm に磷酸 5g を添加して蒸餾し第1 餾液を 10ccm 第2 餾液以下 5ccm 宛分取せり

第9試験 檢液 100ccm に磷酸 5g を加へて蒸餾し第1 及第2 餾液を 10ccm 宛極めて徐々に餾取し第3 餾液以下稍餾出速度を早め 5ccm 宛分取せり

第10試験 檢體 100ccm に磷酸 5g を加へ亞硫酸試験法に準じ炭酸瓦斯を通じつゝ蒸餾し餾液 5ccm 宛分取せり

第11試験 長頸コルベンを用ひ檢體 100ccm を容れ磷酸 5g を添加して蒸餾し第1 餾液は 10ccm 爾他第6 餾液迄 5ccm 宛分取したる後残渣に水 50ccm を追加し再び蒸餾を行ひ第9 餾液迄各 5ccm 宛爾後 10ccm 宛分取せり

第12試験 短頸コルベンを用ひ第11 試験と同様に施行せり但し蒸餾は前回に比し稍徐々に行へり

第 四 表

試験法 種類	第1試験		第2試験		第3試験		第4 試験	第5 試験	第6 試験	第7 試験	第8 試験	第9 試験	第10 試験	第11 試験	第12 試験
	甲	乙	甲	乙	甲	乙	乙	乙	甲	甲	甲	甲	甲	甲	甲
1	深 藍	深 藍	深 藍	深 藍	深 藍	深 藍	深 藍	深 藍	深 藍	淡 藍	深 藍	深 藍	深 藍	深 藍	深 藍
2	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	鮮 紫	鮮 紫
3	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	紫 紅	同 上	同 上	同 上
4	淡 藍	藍	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
5	藍	呈色せき	微 藍	呈色せき	同 上	同 上	同 上	微 藍	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
6	極 微 藍	極 微 藍	同 上	同 上	紫 紅	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
7	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	紫 紅	紫 紅
8			同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	呈色せき	同 上	深 藍				同 上	同 上
9				同 上		同 上	微 藍	微 藍	同 上	同 上				淡 紫	淡 紫
10				同 上		同 上	呈色せき	同 上	同 上	同 上				同 上	同 上
11							微 紫	微 紫	同 上	同 上				半 紫	半 紫
12							同 上	同 上		同 上				同 上	同 上
13							同 上	同 上		同 上					
14—16										同 上					
17—21										同 上					

備考 甲欄は餾液に硝酸を添加せず乙欄は 50% 硝酸 1 滴を添加して試験せるものなり

前記成績に據れば醬油を磷酸々性に於て注意して徐々に蒸餾するときは反應の妨害をなす不純物質は其大部分初餾液 10—15ccm 中に移行し爾後の餾液に於ては多くは

$\beta$  ナフトール固有の反應を呈するを以て之によりて稍改善を施し得たるが如しと雖も毎次の試験に於て常に一定せる良好の成績を得るには相當の熟練を要すべし而して後掲の試験成績に徴すれば醬油 100ccm に對し 25% 磷酸 5ccm 添加に於ては殆ど其効果を認めざりき然れども兩者の試験方法全然異なるを以て之を比較するを得ざるや勿論なり尙上記試験によりて中井氏直接蒸餾法に據るときは檢體中の  $\beta$  ナフトールは只其一部分のみ餾出するものなることを認むるに足るべし次に有馬氏の硝酸添加法は前記の試験によれば殆ど其効果を認むる能はざりき

### 第二次試験

本試験に於ては醬油を蒸餾に附するに先立ち豫め酸性白土、鉛醋、鉛糖等を用ひて不純物を吸着又は沈澱除去せんことを期したり

次の各試験に於ける檢體は愈印醬油に  $\beta$  ナフトールを 10 萬分 1 の割合に添加せるものなり

#### (イ) 醬油を其儘酸性白土にて處理する方法

檢體 100ccm に乾燥酸性白土 50 g を加へ數分間振盪し暫時放置したる後吸引濾過し残渣は水 50ccm を以て洗滌し洗液を濾液に合して蒸餾に附し餾液 10ccm 宛を分取し各其 5ccm に就き呈色反應を試験せり

第五表

餾液番號	呈色反應	餾液番號	呈色反應
1	深藍	7	藍
2	同上	8	深藍
3	上部紫紅下部微藍	9	同上
4	上部淡紫紅下部微藍	10	同上
5	上部微紫紅下部微藍	11	同上
6	上部極微紫紅下部微藍	12	同上

#### (ロ) 磷酸々性に於て酸性白土を以て處理する方法

檢體 100ccm に 20% 磷酸 5ccm 及酸性白土 50 g を加へ五分間振盪し 1 夜間放置後吸引濾過し残渣は水 25ccm を以て洗滌し洗液を合して蒸餾し餾液を 10ccm 宛分取し中井氏反應を試むるに第 2 乃至第 6 の各餾液に於て微藍色層の上部に現はれたる呈色

層は紫紅色にあらずして稍褐色に類し其呈色の濃度は前回の夫れに比し減少せり

(ハ) 磷酸々性に於て酸性白土を以て處理したる後流動パラフ

インを添加し蒸餾する方法

蒸餾前の豫備操作は(ロ)の場合と全く同様(但し一夜放置せず)にして蒸餾に際し泡起を抑止する目的に流動パラフィン少量を添加せり其成績は(ロ)と大差なく其微藍色層の上部に於ける呈色は(ロ)の場合に比し一層淡く褐色なりき

(ニ) 醬油を其儘酸性白土にて處理したる後流動パラフィンを

添加して蒸餾する方法

前法中の磷酸添加を省略して試験するに其成績次の如し

留液番號	呈色	反應	留液番號	呈色	反應
1	深	藍	6	上部微紫紅下部微藍	
2	同	上	7	同	上
3	極	微	8	上部極微紫紅下部微藍	
4	上部微紫紅下部	微藍	9	同	上
5	同	上			

(ホ) 鉛醋液を以て處理する方法

檢體 100ccm に鉛醋液 50ccm を加へて振盪し暫時放置したる後吸引濾過し濾液を蒸餾に附し 10ccm 宛分餾し其各 5ccm に就き中井氏反應を検したるに各留液共に藍色を現はし紫紅色の呈色は何れも陰性を示せり

β ナフトールは鉛醋によりて沈澱せらるゝを以て前記鉛醋の使用量は多量に過ぎしやも計り難し

(ヘ) 鉛錯及酸性白土を以て處理する方法

檢體 100ccm に鉛醋液 50ccm を加へ醋酸々性となし振盪吸引濾過し濾液に酸性白土 20 g を加へ振盪し再び吸引濾過し濾液を蒸餾し前法と同様にして試験するに各留液は何れも藍色を呈し紫紅色の輪帶を認めず

(ト) 鉛糖及獸炭を以て處理する方法

檢體 100ccm に鉛糖の細末 10 g を加へ振盪し暫時放置したる後吸引濾過し得たる濃褐色の濾液に獸炭 10 g を加へ振盪濾過し濾液を分餾して反應を試みるに何れも藍

色のみなりき

### 第三次試験

本試験に於ては硝酸の代りにアルカリ性過マンガン酸カリウム溶液、過酸化水素、クロール水、過硫酸鹽類等を用ひて醬油の直接蒸餾液中の反應妨害物質を酸化除却する方法につき種々實驗を重ねたるに此等の酸化劑少しく過剰に及ぶときは $\beta$ ナフトールを破壊し適度を得ること極めて困難にして到底實用に適し難きを認めたり。

### 第四次試験

#### 直接蒸餾法と振盪轉溶法との併用

本試験に於ては醬油を直接蒸餾に附して得たる餾液中のナフトールをエーテルに轉溶せしめ更に精製する方法を講じたり以下其成績を掲ぐべし

$\beta$  ナフトール 5 萬分 1 含有醬油 100ccm を直接蒸餾に附し餾液 10ccm 宛を分取し第 1 より第 3 餾液迄を合して A 屬となし第 4 餾液以下を合して B 屬となし各之を分液漏斗に移し稀硫酸を以て酸性となし約同容量のエールを加へ 5 分間強振盪をなしたる後水層を分別しエーテル層に 2% 酸性亞硫酸ソーダ溶液 5ccm 宛を加へて 2 回 3 分間宛振盪洗滌し次に 2% 重碳酸ソーダ溶液 5ccm 宛にて 2 回同様に處理したる後エーテル液に 0.5% ナトロン滴液 5ccm を加へて 3 分間振盪してナフトールを之に轉溶せしめ之をエーテル層より分取して別の分液漏斗に移しエーテル液は更に 1 回同上のナトロン滴液 5ccm を以て同様に振盪處理しアルカリ性水液を合し再び稀硫酸にて酸性となし沸點 40—60° の石油エーテル 15ccm 宛を以て 2 回振盪し石油エーテル液を小ペッヘルに合し 60° 以下の低温に於てエーテル分を蒸散せしめ残渣に水 10ccm を加へ微温を與へて溶解せしめ之を 2 分し其 1 半につき中井氏反應を検するに A, B 兩屬共に鮮紫紅色を呈し毫も藍色を混ざることなし

前記試験によりて餾液中最も顯著なる藍色反應を呈する部分中にも多量の $\beta$ ナフトール溶存することを知ると共に該振盪法によりて反應妨害性物質は完全に之を除去し得べきを認めたり依て該振盪法に立脚して $\beta$ ナフトール 10 萬分 1, 20 萬分 1 及 50 萬分 1 含有の場合の呈色反應を検し同時に操作の簡便改善につき多少の實驗を行へり即ち次の如し

磷酸添加可否並重曹洗滌省略試験

檢體蒸餾に際し 25% 磷酸 5ccm 添加の場合と然らざる場合とにつき比較試験を施行したるに磷酸添加は殆ど其効果を認めざりき之れ前段の試験成績と稍矛盾する如きも本試験は蒸餾液につき直接反應試験を施すにらず更に振盪法によりて精製するものなるを以て前試験の場合と全然其趣きを異にし其何れの餾液中に不純物質移行すとも敢て關せざればなり而して 2% 重碳酸ソーダ溶液による洗滌操作も亦之を省略する方却つて良果を示せり即ち其成績次の如し

第 六 表

25% 磷酸	重曹 洗滌	β ナフト ール含量	中 井 氏 反 應	α ナフチ ールアミ ン反應	衣笠, 辰 濃 反 應	柳 澤, 齋 藤 氏 反 應 (改 良 法)		
						著 色	沈 澱 狀 況	沈澱の酒精製 ナトロン溶液
添加	施行	10萬分1	紫 紅	パ ラ 紅	パ ラ 紅	橙 黄	極 少 量	紫
省略	施行	10萬分1	鮮 紫 紅	同 上	稍 紫 紅	同 上	橙 色 少 量	同 上
省略	省略	15萬分1	淡 紫 紅	淡 紫 紅	淡 紫 紅	同 上	暫時の後橙色少量	同 上
省略	省略	15萬分1	淡 紫 紅	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
添加	施行	20萬分1	極微紫紅	極微紫紅	極 微 紫 紅	極微類黄	殆と沈澱せず	僅微紫
省略	施行	20萬分1	微 紫 紅	微 紫 紅	微 紫 紅	微 橙 黄	數時間後橙色少量	淡 紫
省略	省略	20萬分1	淡 紫 紅	淡 紫 紅	淡 紫 紅	淡 橙 黄	暫時後橙色少量	紫
省略	省略	25萬分1	淡 紫 紅	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
添加	施行	50萬分1	殆となし	な し	な し	な し	な し	無 色
省略	施行	50萬分1	極微紫紅	極 微 紫 紅	極 微 紫 紅	極 微 黄	數時間後極微量橙	淡 紫
省略	省略	50萬分1	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上

備考 本試験に於ては各餾液を合して操作し反應試験に於ける供試量は中井氏反應 5ccm 其他は各 1ccm を以てせり以下皆之に倣ふ。片山, 池田氏反應は何れも不良なりしを以て省略せり

三. 直接振盪法の改良に關する試験

中井氏直接蒸餾法とエーテル, 石油エーテル振盪法とを併用すれば良成績を得べきは既に第二報試験當時に豫想せし所にして前記試験によりて之を確證し得たり然れども斯くては中井氏法の特徴は殆ど全く没却せられたるものと謂ふべきなり依て小官等は前述の蒸餾操作を省略しβ ナフトール含有の醬油を直接エーテル, 石油ペンデン又はトルオール等にて振盪してナフトールを之に轉溶せしめたる後前法に準じて精製し各反應を試験せり而して先きに重曹による洗滌を省略するも殆ど支障なきに鑑み更に酸性亞硫酸ソーダによる洗滌も亦之を省略し得るや否や等につきても種々試験を施行

せり即ち次の如し

第七表

檢 體	β ナフトール含量	稀硫酸添加量	第1振盪溶劑	2%ピスルフィット	0.5%ナトロソ液	第2振盪溶劑	中井氏反應	α ナフチン反應	ナフチン反應	衣辰反應	笠濃反應	片池氏反應	山田氏反應	柳澤, 齋藤氏反應			
														著 色	沈澱狀況	沈澱の酒粕製ナフトソ液	
㊦印 50ccm	50 萬分1	5ccm	エーテル 50ccm	5ccm 宛 2 回	5ccm 2ccm	石油エーテル 15cc 宛 2 回	極紫	微紅	極紫	微紅	極バラ紅	微紅	極紅	極橙	微黃	2-3時間後 橙色微量	淡紫
"	50 萬分1	"	エーテル 100ccm	"	"	"	殆無色	極紫	微紅	極バラ紅	微紅	微紅	?	極類	微黃	2-3時間後 極微量	微紫
㊦印 100ccm	50 萬分1	10ccm	エーテル 100ccm	"	5ccm 5ccm	"	極紫	微紅	極紫	微紅	極バラ紅	微紅	極紅	極橙	微黃	2-3時間後 橙色微量	淡紫
㊦印 50ccm	20 萬分1	5ccm	エーテル 50ccm	省 略	ccm 2ccm	"	紫 紅	淡紫紅	微紅	微紅	微紅	淡 紅	微橙	微黃	直ちに暗赤色	紫	
"	50 萬分1	"	エーテル 50ccm	"	"	"	微紫紅	微紫紅	微紅	微紅	微紅	微紅	微橙	微黃	殆直ちに暗黒色	同上	
"	50 萬分1	"	石油ベンゼン 100ccm	"	5ccm 5ccm	"	淡紫紅	淡類赤	淡紅	淡紅	淡紅	淡 紅	微橙	微黃	直ちに暗黒色微量	深紫	
入正印 50ccm	50 萬分1	"	石油ベンゼン 50ccm	"	5ccm 3ccm	"	微紫紅	微紫紅	微紅	微紅	微紅	微紅	微橙	微黃	殆直ちに暗黒色	紫	
"	50 萬分1	"	エーテル 50ccm	"	"	"	淡紫紅	淡類赤	微紅	微紅	微紅	淡 紅	微橙	微黃	直ちに暗黒色	深紫	
"	50 萬分1	"	石油ベンゼン 100ccm	"	"	"	極紫	微紅	極紫	微紅	微紅	微紅	?	極類	微黃	2-3時間後 極微量	微紫
"	50 萬分1	"	トルオール 50ccm	"	"	"	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	
"	25 萬分1	"	トルオール 50ccm	"	"	"	微紫紅	微紅	微紅	微紅	微紅	微紅	微橙	微黃	殆直ちに橙色微量	淡紫	
㊦印 50ccm	50 萬分1	"	エーテル 50ccm	"	"	"	同 上	微紫紅	微紅	微紅	微紅	同 上	同 上	同 上	殆直ちに暗黒色	深紫	

備考 第1溶劑を以て振盪に際しては醬油 100ccm に對し稀硫酸 (10%) 10ccm の割合に添加し  
 第2振盪劑としては何れも沸點 40-60° の石油エーテルを使用せり  
 最後の試験に於ては石油エーテル振盪液を蒸發することなく 0.1% ナトロソ液 (始め 5ccm 後に 1ccm) を以て 2 回振盪し其水液を 10ccm として反應試験に供せり

前表中第1振盪溶劑としてエーテルの外石油ベンゼン, トルオール, ガソリン等を使用したるも何れも水層との分離状態良好ならず只石油ベンゼンはナフトールの轉溶状態比較的良好なりしを以てタンニン酸を添加して其乳濁化を防止せんことを試みたるも失敗に終れり斯くして水層との分離容易なるの點に於てエーテル最も便利なるを驗知せり而してエーテルの使用量は前記の稀硫酸添加量に於ては醬油と同容若くは倍容量を適度とすべし. 從來振盪法としてはエーテル, 石油エーテル同容量の混液を使用し來りしと雖も水層との分離状態も比較的良ならず且つ之を蒸餾回收して反復使用に

適するや否や疑はしきを以て之が使用を避け可及的單一溶劑を用ひて良果を得んことを期したり

前表中第2振盪劑としては石油エーテルを使用せるも之に代はるに下記の如き品質の石油ベンゼン(市販化學用品)3種を其儘使用したるに次の成績を得たり

	沸 點	含 量	沸 點	含 量
甲 號	40—70°	50%	70°以上	38%
乙 號	”	45%	”	55%
丙 號	”	40%	”	60%

第 八 表

檢體 番號	2%ピ スルフ イト	1.0% ナトロ ン油液	石 油 ベンゼン	石 油 エーテル	0.1% ナトロ ン油液	中井氏 反 應	αナフテ ールアミ ン反應	衣笠, 辰 野反應	片山, 池 田氏反應	柳澤, 齋藤氏反應			
										著 色	沈 澱 の 状	混 濁 の 状	沈澱の 色
1	5cc2 回	5cc 3cc	甲 15cc宛 2回	—	5cc 3cc	微紫紅	微紫紅	微バラ紅	極微紅	類橙黃	殆直ちに 橙色微量	淡紫	
2	”	”	乙 ”	—	”	?	?	?	?	?	?	?	
3	”	”	丙 ”	—	”	?	?	?	?	?	?	?	
4	”	”	45—70° 15cc宛 2回	—	”	紫 紅	紫 紅	バラ紅	淡 紅	橙 黃	直ちに橙 色少量	濃 紫	
5	”	”	—	40°迄 15cc宛 2回	”	陰 性	陰 性	陰 性	陰 性	な し	な し	無 色	
6	”	”	—	40°迄25% 70°迄50% 15cc宛 2回	”	?	?	?	陰 性	?	?	?	
7	10cc宛 3回	”	—	45—70° 15cc宛 2回	”	微紫紅	微紫紅	淡バラ紅	微 紅	微橙黃	殆直ちに 橙色微量	紫	
8	”	5cc 水 3cc	—	”	”	?	?	?	陰 性	?	?	?	
9	”	5cc 3cc	45—70° 15cc宛 2回	—	”	極微紫紅	?	?	陰 性	?	?	?	
10	10cc宛 6—7回	”	”	—	”	陰 性	陰 性	陰 性	陰 性	な し	な し	無 色	
11	—	—	甲 15cc宛 2回	—	”	微紫紅	微紫紅	微バラ紅	極微紅	類橙黃	直ちに橙 色微量	淡紫	
12	—	—	乙 ”	—	”	?	?	?	?	?	?	?	

備考 檢體はβナフトール 50 百分1含有醬油 50ccm, 稀硫酸(10%) 10ccm, エーテル 100ccm  
を使用せり

第2振盪劑は蒸散せしむることなく 0.1% ナatron油液 5ccm 及 3ccm を用ひ2回振盪し

其アルカリ性水液を直ちに反応試験に供せり

第 11 及第 12 號は β ナフトール 50 萬分 1 含有水溶液 5ccm を以てせり

前表に於て認むる如くエーテル 100ccm に對し 1.0% ナトロン液は少くとも 5ccm 以上使用せざる可らず又エーテル液の洗滌に供する 2% ビスルフィット溶液は餘りに多量使用することは之を避くべきなり實にナフトール含有エーテル液の洗滌は最も注意を要する事項にして幾多の試験に徴するにビスルフィット及水の多量使用は勿論少量にても洗滌回数多きに過ぐるときは β ナフトールをも共に溶去せらるゝの虞あることは次の實驗に徴して明かなるべし

本試験に於ては何れも β ナフトール 50 萬分 1 含有醬油 50ccm に 20% 硫酸 2.5ccm を加へエーテル 100ccm を以て振盪し以下ビスルフィット溶液を以て洗滌し或は之に代ふるに水を以てし次に 1% ナトロン滴液と共に振盪してナフトールを轉溶せしめ之に 20% 硫酸 0.5ccm を加へて酸性となし沸點 40—70° の石油ベンチンと共に振盪し更に之を 0.1% ナトロン滴液と共に振盪し茲に得たるアルカリ性水溶液を以て反応試験を施せり

第 九 表

試験 番號	2% ビス ルフィッ ト	水洗滌	1% ナト ロン液量	20% 硫酸	石 油 ベンチン	0.1% ナトロ ン液量	中井氏 反 應	α ナフ チール アミン 反 應	衣笠, 辰 濃反 應	片山, 池田氏 反 應	柳澤, 齋藤氏反 應		
											著色	沈澱狀況	精製ナ フトール 濃液
1	略	5ccm宛 2 回	5cc 3cc	0.5cc	40—70° 15cc宛 2 回	5cc 3cc	微紫紅	微紫紅	淡バラ紅	微 紅	橙 黃	殆直ちに 橙色微量	紫
2	"	"	5cc 3cc	"	"	"	陰 性	?	?	?	?	?	?
3	"	"	5cc 5cc	"	"	"	紫 紅紫	紅	淡バラ紅	微 紅	橙 黃	直ちに橙 色少量	紫
4	5 回 2 回	—	"	"	"	"	淡紫紅	淡紫紅	微バラ紅	同 上	類 橙	殆直ちに 橙色少量	淡 紫
5	略	5ccm宛 2 回	5ccm宛 3 回	"	"	"	紫 紅紫	紅	バラ 紅	淡 紅	橙 黃	直ちに暗 赤色少量	深 紫
6	"	5ccm宛 3 回	"	"	"	"	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
7	"	5cc宛 2 回	15cc 1 回	"	30cc 1 回	8ccm 1 回	鮮紫紅	鮮紫紅	鮮バラ紅	紅 紅	同 上	直ちに暗 赤色多量	同 上
8	"	"	"	"	"	10cc 1 回	紫 紅紫	紅	バラ 紅	微 紅	類橙黃	直ちに暗 赤色少量	同 上

備考 第 7, 8 兩回試験に於ては水洗滌は僅に 10 秒間程度其他は何れも 3 分間振盪を以てせり

前記の試験によりてエーテル振盪液の洗滌はビスルフィット溶液を略して簡単に水洗し以下石油ベンゼン及 0.1% ナトロン滴液による振盪も従來の 2 回分を合して 1 回に短縮する方却つて良結果を示せるを認むべし

更にナトロン滴液の濃度及使用量と石油ベンゼンの使用量に關し試験せる成績を示せば次の如し

第 十 表

檢體 cem	β ナフトール含量	20% 硫酸	エーテル量	水洗滌	ナトロン液量		20% 硫酸	石油ベンゼン	0.1% ナトロン液量	中井氏反應	α ナフチルアミン反應	衣裳濃反應	片山、池田氏反應	柳澤、齋藤氏反應		
					1.0%	1.5%								著色	沈澱の狀況	沈澱の酒粕製ナトロン液
⑤印 50	50 萬分 1	2.5cc	100cc	5cc 2 回	15cc 1 回	—	0.5cc	30cc 1 回	8cc 1 回	鮮紫紅	紫 紅	バラ紅	淡 紅	橙 黃	直ちに橙多量	深 紫
"	"	"	"	"	—	10cc 1 回	"	20cc 1 回	"	紫 紅	淡紫紅	淡バラ紅	同 上	同 上	同 上	同 上
"	"	"	"	"	20cc 1 回	—	"	30cc 1 回	"	淡紫紅	微紫紅	微バラ紅	微 紅	微橙黃	暫時後橙微量	淡 紫
"	"	"	"	"	30cc 1 回	—	"	"	"	微紫紅	同 上	同 上	極微紅	同 上	暫時後橙微量	微 紫
⑤印 100	100 萬分 1	5cc	150cc	"	"	—	1cc	60cc 1 回	"	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上	2 時間後橙極微量	同 上
⑤印 50	"	2.5cc	100cc	"	15cc 1 回	—	0.5cc	30cc 1 回	"	同 上	微バラ紅	同 上	同 上	同 上	同 上	同 上

備考 石油ベンゼンは沸點 45—70° のものを使用せり

表によりて明らかなるが如く第 1 試験に於ける方法順序によりて操作するときには β ナフトール 50 萬分 1 含有の場合には鮮明に 100 萬分 1 の場合に於ても微弱ながら明瞭に其呈色反應を認識することを得たり然れども中井氏反應に於てモリブデン硫酸との接觸面に微量の汚青色の反應を混せるを以て之れが除去につき研究を進めたり其成績次表の如し

第 十 一 表

檢體	β ナフトール含量	20% 硫酸量	エーテル量	水洗滌	ビスルフィット洗滌	1% ナトロン液量	20% 硫酸	石油ベンゼン	ビスルフィット洗滌	0.1% ナトロン液量	20% 硫酸	50% 硝酸	中井氏反應	汚青反應
⑤印 50	50 萬分 1	2.5cc	100cc	—	5% 5cc 2 回 10 秒宛	15cc 1 回	0.5cc	30cc 1 回	—	8cc 1 回	1 滴	—	淡紫紅	+
"	"	"	"	5cc 1 回	5% 5cc 1 回 3 分間	"	"	"	—	"	"	—	微紫紅	+
"	"	"	"	"	2% 10cc 1 回 3 分間	"	"	"	—	"	"	—	淡紫紅	+

"	"	"	"	5cc宛 2回	—	"	"	"	2%3cc <sup>1</sup> 回 3分間	"	"	—	極紫 微紅	殆無
"	"	"	"	—	5%5cc <sup>2</sup> 回 10秒宛	"	"	"	5%2cc <sup>1</sup> 回 30秒宛	"	"	—	—	+
"	"	"	"	5cc宛 2回	—	"	硝 酸 性	"	—	"	"	—	極紫 微紅	+
"	"	"	"	"	1%20cc <sup>1</sup> 回 3分間	"	20%硫酸 0.5cc	"	—	"	"	—	微紫紅	+
"	"	"	"	"	2%20cc <sup>1</sup> 回 3分間	"	"	"	—	"	"	—	"	+
"	"	"	"	"	—	"	"	"	—	"	"	5 滴	紫微紅	+
"	"	"	"	"	—	"	"	"	—	"	"	1 滴	"	+
"	"	"	"	"	—	"	"	"	—	"	"	3 滴	"	+
"	"	"	"	"	—	"	"	"	—	"	"	2 滴	"	+
"	"	"	"	"	—	"	"	石油エーテル 30cc <sup>1</sup> 回	—	"	"	—	紫 紅	—

備考 石油ベンゼン及石油エーテルは共に沸點 45—70° のものを使用せり

前記試験によりて沸點 45—70° の石油エーテルを使用するときは汚青色を呈する成分を除去し得べきを認めたり而して石油ベンゼンの同一沸點に於ける分餾液を使用するときは依然として反應妨害性物質を除去し難きは奇異の現象に似たれども之れ蓋し假令同一沸點を示すと雖も石油ベンゼンは石油エーテルに比し沸點高き部分の含量多きによるならんか。然りと雖も 40° 以下の極めて低き沸點を有するものは之亦適當せざるは前記成績之を立證する所なり之を要するに比重 0.60—0.64 程度の石油エーテル最も之に適すべきを思惟せしむ

前表中最後の試験に於ける操作方法に従ひ 50 萬分 1 β ナフトール含有醬油より抽出し得たる反應試験溶液 5ccm を以てモリブデン硫酸試薬中モリブデン酸の濃度 1% 0.5% 及 0.25% の場合につきて其反應の鋭敏度を試験したるに 0.5 及 1% に於ては濃紫紅色を呈し 0.25% に於ては前二者に比し少しく淡色なるの差あるのみなりき故に既述の如く該試薬中モリブデン酸の濃度は 0.5—1% 最も適當なるを知るべし

#### 四. 醬油中 β ナフトール検査改良法

以上直接振盪法に就き幾多實驗を重ねたる結果案出せる検査方法は次の如し

可檢醬油 50ccm を内容約 250ccm の分液漏斗に取り 20% 硫酸 2.5ccm を添加しエーテル 50—100ccm を加へ 5 分間以上強振盪をなし少時放置し 2 層を分離せしめて水層を分別しエーテル層は水 5ccm 宛を以て 2 回振盪 (10 秒間程度) 洗滌したる後之に

1% ナトロン滴液 15ccm を加へ 3 分間以上強振盪をなし(下層の水液は明かにアルカリ性なるを要す) 水層を内容約 100ccm の分液漏斗に移し 20% 硫酸 0.5ccm を加へて酸性となし沸點 40—70° の石油エーテル 30ccm を加へ 3 分間以上強振盪をなし水層を分別しエーテル性液に 0.1% ナトロン滴液 8ccm を加へ同様 3 分間以上振盪し(下層はアルカリ性なるを要す) 下層液の透明となるを俟て之を分取し  $\beta$  ナフトール検出各反應の供試量となすべし

前上に得たる檢液 5ccm を取りモリブデン硫酸 2ccm を層積せしめて中井氏反應を検し殘餘の内各 1ccm を以て衣笠辰濃反應及柳澤齋藤氏反應並に片山池田氏反應或は  $\alpha$  ナフチールアミン反應を検すべし

注意 (1) 本試験法中エーテル溶液の水洗は單に乳濁化による中間薄層をエーテル層より分離せしむるを目的とするを以て簡単に 10 秒間程度強振盪すれば充分なり

(2)  $\beta$  ナフトールの酸性水溶液を石油エーテルにて振盪する際醬油の種類によりては乳濁化することあり斯かる場合には該分液漏斗を 40—50° の温湯中に數分間浸漬するときは直ちに分離せしめ得べし尙ほ完全に分離するには下層の水溶液を分別したる後石油エーテル液を分液漏斗の上口より他の同容分液漏斗中に移すを可とす

(3) エーテルの使用は通例 50ccm を以て足るも醬油の種類によりては乳濁化甚しく分離困難なることあり斯かる際にはエーテルを 75—100ccm となすときは分離せしめ得べし

## 五. 總 括

敍上の試験成績を總括すれば次の如し

1. 中井氏モリブデン硫酸試薬は可及的純モリブデン酸を使用するを可とす. 若し不純品を用ひたるときは發煙硝酸にて酸化精製するを便とす. 純モリブデン酸アムモンは之をモリブデン酸に代用し得べきを認むるも市販品は往々不純物を含有するを以て寧ろ之より純モリブデン酸を製出するに若かざるべし
2. モリブデン硫酸試薬中モリブデン酸の濃度は 0.5—1% を適度とすべし

3. 不純モリブデン酸及其アムモニウム鹽並に醬油の直接蒸餾液中に含有する不純物による中井氏反應の妨害作用を除却せんが爲め有馬氏によりて推奨せらるゝ50%硝酸添加法は小官等の試験に於ては好結果を得るに至らざりき
4. 醬油を稍多量の磷酸にて酸性となし極めて徐々に蒸餾を施すときは反應妨害性物質は初餾液10—20ccm 中に餾出し爾後の餾液は多くの場合比較的鮮明に $\beta$ ナフトールの反應を生起するものゝ如し
5. 中井氏直接蒸餾法により得たる餾液を合し更にエーテル、石油エーテル等を以て精製するときは不純物は完全に除去し得べきを認めたり
6. 比較的少量の醬油を用ひエーテルを第1轉溶劑として石油エーテルを精製振盪劑として専用し更に稀薄アルカリ液を以て振盪し $\beta$ ナフトールを之等の溶劑中より水溶液中に移行せしめ以て之等有機溶劑の蒸餾又は蒸發操作を省略し且つ其回收を容易ならしめ斯くして50萬分1以下微量の $\beta$ ナフトールを確實に檢出し得る方法を案出せり。本法は比較的短時間内に施行し得べし

昭 和 四 年 十 月

## ベタナフトールの毒性に関する調査報告

技 師 伊 東 幹 愛  
技 生 柴 田 義 雄

昭和4年6月27日付衛保第504號を以て衛生局長より醬油にベタナフトール使用の件に關し之が衛生上危害の程度を諮問し來れるを以て直ちに調査試験を行ひ最近之が成績を得たるを以て次に報告せんとす

## 内 容 目 次

第一章 緒 論	る家兎の組織學的所見
第二章 實驗方法	第四章 結 論
第三章 少量のベタナフトールを連日經口的に投與せ	文 獻

## 第一章 緒 論

ナフトールは $\alpha$ -,  $\beta$ -共に石炭テール中に發見せられしものにして昔カポシ氏<sup>1)</sup>により皮膚寄生蟲病に應用せられしも其の吸収により蛋白尿及び血色素尿を起すを認められナイセル氏<sup>2)</sup>も亦家兎實驗に於て之を證明せり。其の後ブーシャー<sup>3)</sup>はベタナフトールの純品を得之が強き殺菌力を有するを知れり。又シュナイデル<sup>4)</sup>によればベタナフトール及び曹達の等量混液の1%液は脾脫疽菌の芽胞を96時間にて殺し5%のリゾール液は10日間にして之を殺せるを知りリゾールより遙に強力なるを報告せり。又連鎖狀球菌及チフス菌に對してはリゾールより二倍強力なりと

然して其の毒力に關し彼は更に研究を進め家兎に對する致死量を定めたり。則ちアルコール溶液として經口的に與ふる時は體重1kgに對し3.8gにて死を來し皮下注射にては3.0gなりと。又1.5gを皮下に注入する時は蛋白尿を來すも血色素尿は之の應用方法にては致死量を與ふるも之れを見るを得ず。思ふに吸収の緩慢なるによるならん。1%液(アルコールとグリセリンとを適當に加へて作れる溶液)の靜脈内注射にては1kgに對し0.05gにて既に痙攣を起し0.08gにて死に至る。然れども若し門脈内

に注入する時は同一結果を得るに1倍半の用量を必要とす。これはブーシャの説明せるが如く肝臓に於て硫酸と複合して解毒されるによるものならん

猫はウ、ル<sup>8)</sup>ンツ及びサ<sup>9)</sup>ージュに依れば遙かに鋭敏にして1kgに對し0.1gを經口的に與ふるも數時間にして死を來す。白色マウスは猫と同様なり(ベッヒョ<sup>10)</sup>ールド)

犬は其の大部分嘔吐するの故を以て經口的による中毒を見るは至難なり。然れども1kgに對し0.5gにて1—1.5時間にて中毒症狀を發し下痢、血便をともなふ

多くの哺乳動物(モルモット、鼠、猫、犬、馬)等に於てウ、ル<sup>7)</sup>ンツがコーベルトの下に行へる實驗に於ては皆種々の腺臓器に刺激を與へ其の分泌を高む。唾液流出、涙液流出、血鼻汁、氣管枝分泌、尿意、下痢等あり且呼吸困難、細脈體温下降を見る

然して之等を剖見するに臨床的觀察に一致し各粘膜の炎症及び出血、肺出血、肺肝變、腎出血を見犬を除きての動物にては出血性腎炎を見る

1886年ブーシャは偶然にも家兎をナフトリンにて飼育せし際水晶體濁濁を見たり。その後フランスの眼科醫パナー及びドールにより水晶體のみならず網膜にも變化を及ぼすべきを知れり。次いで多くの學者に依りナフトリン白内障及び其他の眼變化に就き主として解剖學的に詳細なる研究行はれたり。然して其ナフトリンに依りて來る眼變化はナフトリンに依る直接作用にはあらでナフトリンが體內にて少くともその一部はベタナフトールに變化し其作用に依るものなりと見做されたり

即ち1901年v. d. Hoeve<sup>5)</sup>は動物實驗にてベタナフトールは毎回水晶體及び網膜に變化を來すべきを確定せり(Snellenjr, Ulry, Saffner, sowie Igersheimer und Ruben)

ナフトールの排泄は主として一部はエーテル硫酸の形に於て(レスニク及びネンキ<sup>9)</sup>)行はるゝものなるもフェノールの如く更に酸化されてデオキシナフトリンにも進むものなるべし

ベタナフトールは此の如き毒力を有する一方には又前述せる如くその殺菌力も著しく強大なるを以て即ちリゾール又はフェノールの5倍以上有力にして其1%液は葡萄狀球菌の如きは15分にして之を殺しフェノールの90分に比すれば遙かに勝れり。故に近來之が防腐劑としての使用如何は俄かに擡頭し來れる問題となれり。然れども

之が可否に就きて猶詳細なる實驗的研究をかけり

上述し來りしベタナフトールの毒性は主として急性中毒を意味し防腐劑として使用せし時の如き少量宛連日服用せしめし時の報告を見ず

よりて小官等は其意味に於ける實驗を行ひたるを以て次に報告する事とせり

## 第二章 實驗方法及び實施

先に衣笠技師等<sup>10)</sup>がフルアクリル酸其他數種藥物の醬油に對する防腐效力を比較試驗して報告せる際同時にベタナフトールの醬油に對する防腐力を試験せられその際本劑が少くとも其防腐力を發揮するには 0.005% を必要とするを報告せられたり

又衛生局長よりの諮問書に添付し來れる全國醬油醸造組合聯合會理事長茂木啓三郎氏の請願書に依るも醸造家がベタナフトールを使用するに一石當り二匁にて防腐の目的を達すと。即ち之を換算せば約 24000 倍にて 0.004% 強となる。即ちほゞ衣笠技師等の報告と一致せるを以て小生等も防腐效力の標準を 0.005% におけり。又茂木氏に依れば 1 石の醬油を 1 人にて使用するに約十ヶ年を要すと。之を 1 日に換算せば 1 日約 50g を要する事となる。即ち老若男女を問はず 1 日約 50g の醬油を攝取するものと見做し此處に健康大人の平均體重を 50kg と假定せば體重 1kg に對し 1ccm の醬油を用ひ若し該醬油が 0.005% の割合にベタナフトールを含むとせば體重 1kg に對し毎日 0.005% ベタナフトール 1.0ccm をとる理となる。此處に於て小官等は實驗動物に家兎を選び毎日其體重 1kg に對し 1 萬倍ベタナフトール 0.5ccm (0.005% とせば 1.0ccm) を飼料に混じて經口的に與へ 4 ヶ月に及びしものを脱血死に至らしめ肝臟、肺臟、腎臟、眼球等に對して其組織學的檢索を行へり

市販ベタナフトールはアルファナフトールを混ざるもの多くアルファ形の毒性はベタ型のものに比し遙かに強力なり。依りて余等は之の誤差を避けん爲市販中最も純品なりと稱せらるゝカールバウム製のベタナフトールを實驗材料として使用せり

## 第三章 少量のベタナフトールを連日經口的に投與せる家

### 兎の組織學的所見

カールバウム製ベタナフトールの一萬倍水溶液を 4 匹の健康なる家兎に其體重 1kg に對し 0.5ccm 宛毎日食料に混じ 7 月 24 日より始め 12 月 3 日—6 日に及ぶ。其内第

3 號は中途にて死せるを以て残りの 3 例に就いてのみ組織學的検査を行ひ得たり。同時に血液の形態學的検査も行へるを以て此處に併記する事とす。然して其組織學的實驗方法としては動物を脱血死に至らしめパラフィン包埋法を用ひ主としてヘマトキシリン、エオジン染色法に依り肺臟、肝臟、腎臟、眼球につき検査を行へり。所見次の如し

### 第 1 例 2.4 kg ♀ 家兎 (不妊)

1:10,000 ベタナフトール 體重 1kg に對する 1 日の投與量	1:10,000 ベタナフトール 1 日の全投與量	投 與 日 數	投與せる全絕對量
0.5 ccm	1.2ccm	24/VII, <sub>29</sub> より 6/XII, <sub>29</sub> に至る 136 日間	17.32mg.
ベタナフトール飼育前の血像		飼育後 136 日目の血像	
血色素 (ザ ー リ ー)	62		62
赤血球數 (トーマツァイス)	6,000,000		6,648,000
白血球數 ( " )	9,000		12,600
白血球種類 % (ギムザ染色)	中性嗜好白血球 (擬エオジン細胞ヲ含ム)	42.8%	37.6%
	エオジン嗜好白血球	0.4%	1.2%
	鹽基性嗜好白血球	0	0
	小 淋 巴 球	44.8%	30.8%
	大 淋 巴 球	7.2%	27.6%
	單細胞及び移行形	4.8%	2.8%

致死前の體重は 2.0kg にて經過中外見的に少しの異狀を認めず。又水晶體潤濁を見ず。尿の蛋白に就きては不絶注意せしに 15/XI,<sub>29</sub> 頃よりの尿に煮沸試験にて毎回痕跡の蛋白尿を見しも血尿は之を全く見ず

剖見するに肉眼的に著明なる變化と認めしものを述べれば右肺臟下葉に比較的廣範なる出血竈を見、觸するに多少硬なり。肝臟は黄膽を思はしむる如く著明に褐黄色を呈しアチヌス著明なり。腎臟は外見上何等の變化なき如く被膜は容易に剝離し得。又切斷面にも異常を見ず

檢鏡するに肺臟は肉眼的所見に同じく一般に充血を呈し肺胞内に多量の出血を見、所によりては小氣管枝中にも小出血を見る。又所々の肺胞内には液性滲出及白血球遊走肺上皮細胞の脱落を認む。本例は三實驗例中最も高度の病變を呈せり (第 1 圖參

照)

肝臓. アチヌス著明にして小輸膽管は殆んど全部胆汁を以て充滿し著しく擴張せり. 又中心静脈附近の肝細胞間の膽毛細管中にも大なる胆汁滴を見る. 然して一般に中心静脈附近の肝細胞は原形質の構造不明にして染色悪しく核染色又不良なり (第 2 圖参照)

腎臓. 前二者の如き著明なる變化なきも一般に稍々充血を見殊に腎絲毬に著明にしてために全體として多少肥大せるを認む. 従ひてポーマン氏囊の内外二葉間の空隙は狭少なり. 又曲細尿管の上皮細胞は多少腫張し果粒も亦増加せるものの如し

眼球. 水晶體異常なく殆んど變化を見ず.

第 2 例 2.3kg ♀ 家兎 (不妊)

1:10,000 ベタナフトール體重 1kg に対する 1 日の投與量	1 日の全投與量	投 與 日 數	投與せる全絶對量
0.5ccm	1.15ccm	24/VII,29より4/XII,29に至る 134 日間	15.41mg
ベタナフトール 飼育前の血像		飼育後の血像	
血 色 素 (ザーラー)	65	63	
赤血球數 (トーマー, ツァイス)	7,293,000	6,000,000	
白 血 球 數 (〃)	10,900	9,400	
白 血 球 種 別 % (ギムザ染色)	中性嗜好白血球 (擬エオゼン細胞を含む)	51.2%	29.2%
	エオゼン嗜好白血球	0.8%	0
	鹽基性嗜好白血球	0	0.4%
	小 淋 巴 球	38.0%	57.6%
	六 淋 巴 球	16.0%	10.0%
	單 細 胞 及 移 行 型	2.4%	2.8%

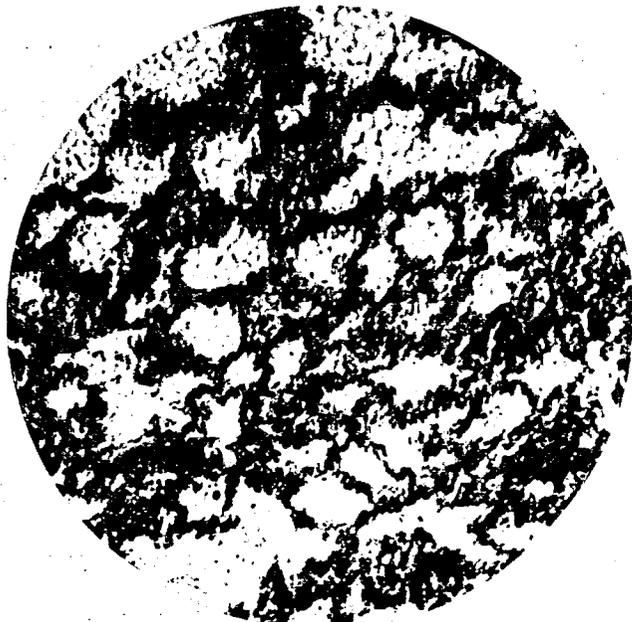
致死前の體重は 2.6kg にて経過中には第 1 例に同じく著明なる異變なく水晶體異常なく尿所見は 20/XI,29 頃より煮沸試験にて痕跡の蛋白を認めしに過ぎず檢鏡するも異常なかりき

剖見するに著明なる變化は肝臓に見られ第 1 例と全く同じ所見を呈し肺, 腎, 眼球には肉眼的には異常を發見し得ず

檢鏡するに

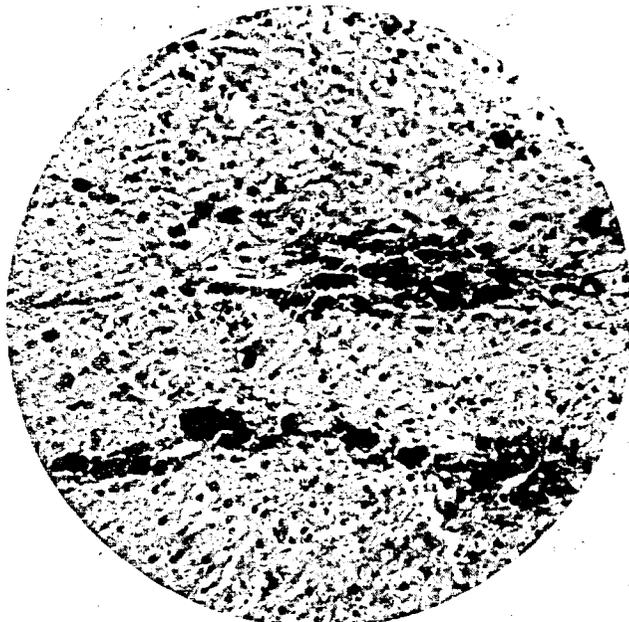
肺臓は第一例と略々同所見なるもその程度は稍々輕微なり

第 1 圖



第 1 例 2.4kg ♀家兔  
 136 日間に全量 17.32mg のベタナフトールを毎日経口的に與へしもの肺臓、ヘマトキシリン、エオジン染色  
 擴大 1:182 肺胞内に著しき出血を認む

第 2 圖



第 1 例 と同じ家兔  
 肝臓：ヘマトキシリン、エオジン染色 擴大 1:162  
 全視野の小輸膽管著しく擴張し且其中及中心靜脈附近  
 の毛膽管に胆汁の鬱滯を見る

肝臓. 所見第1例に同じ

腎臓. 所見第1例に同じ

眼球. 變化を認めず

第3例 2.2kg ♀家兎(不妊)

1:10,000 ベタナフトール體重 1kgに對する1日の投與量	1日の全投與量	投與日數	投與せる全絕對量
0.5ccm	1.1ccm	24/VII, 29より3/XII, 29に 至る 133日間	14.63mg
ベタナフトール飼育前の血液像		飼育後の血液像	
血色素(ザーラー)	59	55	
赤血球數(トーマ, ツァイス)	5,356,000	5,028,000	
白血球數( )	14,000	9,400	
(ギームサ染色) 白血球種別%	中性嗜好白血球(擬エオチン細胞を含む)	51.4%	53.6%
	エオチン嗜好白血球	0	0
	鹽基性嗜好白血球	0	0
	小淋巴球	30.8%	27.6%
	大淋巴球	12.4%	14.4%
	單細胞移行型	3.6%	4.4%

經過中本例に於ては全く異常を認めず. 蛋白尿も之を發見し得ざりき

剖見するに肉眼的には何等異常を見ず

檢鏡するに

肺臓は氣管枝及び肺胞の所々に液體性浸出及び白血球遊走を認め一般に充血を認めしも出血は之を見ざりき

肝臓. 黄膽色なきも小葉間結締織稍く多くアチヌス著明にして細胞索の間隙増大せり

腎臓. 眼球に變化を見ず

以上の實驗成績を綜合するに最も著明なる組織學的變化は肝臓及び肺臓に存し腎臓に於ては一例を除く他の二例に於て輕度の變化を認むるのみ. 眼球には全く變化を見ざりき. 要之肝臓に於ける著明なる變化はブーシャーの言へるが如く腸管より吸收せらるゝベタナフトールの肝臓に於て解毒さるゝ際受くる害によるなるべし

## 第四章 結 論

以上の實驗の結果結論を下す事次の如し

1. ベタナフトールを體重 1kg に對し 0.5mg 宛連日經口的投與を行ひ 133 日以上に及ぶ家兎の肺臟, 肝臟, 腎臟は一定の病的變化を受くるも腎臟の變化は他の二者に比し極めて輕微なり
2. 依りて之を醬油防腐劑として用ふるは不適當なりと認む 以上

## 文 獻

- (1) Kaposi, Wiener med. Wochenschr. 1881 Nr.22—24.
- (2) A. Neisser, Zentralbl. f. med. Wiss. 19.545 (1881).
- (3) Bouchard, Compt. rend. Acad. d. Sciences 105,702 (1887).
- (4) H. Schneider, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskht. 52,534 (1909).
- (5) J. Lesage, Compt. rend. Soc. Biol. 56, 853, 972, 1026, 1028(1906).
- (6) H. Beehold, Zeitseschr. f. Hyg. u. Infektionskht. 64, 112, 137(1906).
- (7) Willenz, aus Heffters Hand-buch d. exp. Pharmakol.
- (8) v. d. Hoeve, Gräfes Archiv f. Ophthalmol. 53. 74(1902).
- (9) M. Lesnik u.M. Nencki, Ber. d. chem. Ges 19, 1534 (1886).
- (10) 衣笠, 服部; 衛生試驗所彙報 第 32 號

# 飲食物中サリチール酸の試験法に就て

技 師 衣 笠 豊  
 技 手 服 部 安 藏  
 技 生 岩 元 恒

## 内 容 目 次

<p>第一章 緒 言</p> <p>第二章 肉類中のサリチール酸試験法に関する研究</p> <p>一、従來の試験法の不備と其改良に就て</p> <p>二、エーテル抽出法に就て</p> <p>三、硫酸による酸度とエーテル層の乳濁化との關係に就て</p> <p>第三章 味噌醬油中のサリチール酸試験法に関する研究</p> <p>一、過クロール鐵及ミロン兩反應を以てする試験に就て</p>	<p>二、味噌醬油中のサリチール酸の類似反應に就て</p> <p>三、従來報告せられたるサリチール酸の呈色反應に就て</p> <p>四、サリチール酸呈色反應の鋭敏度比較試験</p> <p>五、味噌中サリチール酸の特別試験法</p> <p>第四章 食品中サリチール酸検出に對する一改良法に就て</p> <p>第五章 結 論</p> <p>第六章 總 括 引用文獻</p>
---	--

## 第一章 緒 言

サリチール酸は飲食物の防腐劑として古來最も慣用せらるゝものなるを以て飲食物より之を検出する試験法は極めて重要なことに屬す然るに屢々食品の性狀に依り全くサリチール酸を含有せざるに拘はらずサリチール酸類似の反應を生起し爲めに其の存在を誤認せしめたる例尠からず

従來サリチール酸に對する數種の鋭敏なる呈色反應應用せらるゝも未だ固有の反應發見せられざるを以て一定の試験法を確定すること不可能なり故に可檢物質の種類に應じ種々の精製操作を施し之に各種の呈色反應を應用し以てサリチール酸の存否を推定せざるべからず

之を文獻に徴するに果汁、葡萄酒類、肉類、鶏卵、珈琲等に就き施行せられたる試験報告殆ど枚擧に違なきところなるも未だ各種の食品に對し共通的に應用し得べき良法無きは頗る遺憾とするところなり然るに小官等は今回小魚類の佃煮中に惹起するサ

リチール酸の類似反應に就き之れが鑑別試験法研究の必要に迫られ之を機とし從來最も類似反應を呈するものとして知られたる味噌醬油等に就きて亦種々實驗を重ね從來施行せられたる試験法に改善を加へ類似反應を生起せる場合之を究明し確實に判定し得べき各種の反應に就き研究し以て是等の類似反應を生起し易き肉類又は味噌醬油等の中に添加せられたるサリチール酸を明確に鑑識し得べき一新改良法を案出せり今之れが研究の經過並に試験成績を示せば次の如し

## 第二章 肉類中のサリチール酸試験法に関する研究

### 一. 從來の肉類中サリチール酸試験法の不備と其改良に就て

檢體に適當なる溶劑を用ひてサリチール酸を抽出精製したるものに就き過クロール鐵並ミロン氏反應を検し以てサリチール酸の存否を判定する方法は從來最も廣く採用せらるゝ試験法にして日本藥學會衛生調査委員會協定のサリチール酸検査法も亦本法に據れるものなるが本來是等の反應はサリチール酸の固有反應に非るを以て屢々サリチール酸を全く含有せざる食品中よりサリチール酸に酷似せる反應を生起し大なる過誤に陥らしむること少からず。故に歐米に於ては既に 1900 年代よりサリチール酸の固有反應に就き試験せられたる文獻少からざるも未だ適當なるもの發見せられざるが如し然りと雖も之を比較研究するに少くとも現在の過クロール鐵並にミロンの兩反應のみによりて鑑識せんとする方法に比し遙かに優良なるを斷言するに憚らざるところにして寧ろ我國の食品中サリチール酸試験法の何等顧みられずして今日迄放任せられたるを不審とするものなり而して日本藥學會衛生調査委員會協定のサリチール酸検査法中肉類の試験法に関するものを示せば次の如し

細判せる檢體 50 g をベツヘルに取り 2% 炭酸ナトリウム溶液 50ccm を加へ善く混攪して均等なる糜粥狀となし半時間冷浸したる後時計硝子にて覆ひ沸騰重湯煎中に時々攪拌しつゝ半時間加熱し温に乘じ内容物をガーゼ上に移し壓漉し漉液にクロールナトリウム 5g を加へ稀硫酸を以て酸性となし加熱して沸騰するに至り冷後濾過して得たる澄明なる濾液にエーテル及石油エーテルの等分混和液約同容量を加へ強く振盪すべし此際エーテル層乳濁狀を呈するときは分離せる澄明の水層を分別し乳化せるエ

ーテル層にクロールナトリウムの粉末 5g を加へ適度に振盪し斯くしてエーテル層全く分離するに至り水 5ccm と共に 2 回振盪洗滌したる後乾燥濾紙を用ひて瓷皿中に濾入し水約 1ccm を加へ低温を以てエーテル分を蒸發し其殘渣にクロロフォルムを加へて善く攪和し小分液漏斗に濾入し水 1ccm 及新に製したる 0.05% 過クロール鐵溶液 1 乃至 2 滴を混和し振盪すれば水層は紫色を呈し之を硫酸々性となすときは脱色す又殘渣を少量の水に溶解し 10% 硝酸々化汞溶液 2—3 滴を加へ 2 分間煮沸し稀硫酸 2—3 滴を加へたる後 1% 亞硝酸ナトリウム溶液を滴加すれば赤色を呈す (ミロン氏反應)

小官等は前記の方法に従ひ東京三越及松坂屋發賣のワカサギ佃煮、青森縣産罐詰ワカサギ佃煮並にハゼ及白魚の佃煮を購入し之に就き試験したるに何れも過クロール鐵反應陰性を呈し松坂屋ワカサギに就きてミロン氏反應を検したるに是亦陰性を示せり次に松坂屋ワカサギ及ハゼ佃煮にサリチール酸を種々の含量に於て混和し試験を施すに 1 萬分 1 の割合に添加せるものは過クロール鐵反應に於て陽性を示し 2 萬分 1 に於ては多くは陰性を示し時として陽性を呈する等不確實にしてミロン氏反應は何れも陰性なりき

是等の試験成績に徴し本法は極めて不鋭敏なるのみならずエーテル石油エーテル層は著るしく乳濁化し之を 1 晝夜以上靜置するも尙ほ且つ分離完全ならざる場合あり其分離せるエーテル石油エーテル層は檢體の種類に依りては脂肪其他色素類によりて著るしく著色し其蒸發殘渣をクロ、フォルムに溶解し過クロール鐵溶液にて振盪するときは是等の不純物によりて水層に紛はしき色相を生じ以てサリチール酸の呈色反應を著るしく妨害して之を不鋭敏ならしめ又過クロール鐵反應及びミロン氏反應を検するためには別々に檢體を秤取し少くとも 2 回同一抽出操作を反復せざるべからざる等幾多の缺點を有するものなることを認めたり

然るに獨逸國公定肉類中サリチール酸検査法を觀るに前記藥學會の協定法と少しく異なりエーテル性振盪液の蒸發殘渣を一旦クロ、フォルムに溶解せしむることなく直ちに其殘渣につき過クロール鐵反應を検するものにして其際著名なる藍紫色を呈するときは之を以てサリチール酸存在の徴とせらる小官等は或は寧ろ獨逸法の優れるにあらざるかを思惟したるを以て松坂屋ワカサギ及罐詰ワカサギ佃煮につき本法を試みた

るに過クロール鐵によりて著明に帶赤紫色を呈せり次に餾煮製品の過クロール鐵による呈色溶液を硫酸々性となしエーテルを以て振盪轉溶せしめエーテル分を蒸散せしめ残渣を藥學會の方法に従ひ過クロール鐵を以て試験するに依然として陰性なりき更に三越及松坂屋ワカサギ及白魚の各餾煮につき藥學會法に従ひ試験し得たるエーテル石油エーテル混液による振盪抽出液を蒸散せしむることなく直ちに0.05%過クロール鐵溶液と共に振盪するに其水層は何れも顯著なる帶赤紫色を呈せり依て水層の紫色を呈せざるに至るまで同上過クロール鐵溶液を以て數回反復振盪し各水性液を合し之を硫酸々性となすに稍淡色となるも全く消失するに至らず

次に之をエーテルと共に振盪しエーテル層を分取しエーテル分を蒸散せしめ其残渣につきミロン氏反應を検するに何れも陰性を示せり更に三越ワカサギを同様に處理し得たる過クロール鐵による濃紫色の水溶液をクロ、フォルムにて數回反復振盪するにクロ、フォルム振盪液は櫻實紅色を呈し水液は大部分脱色し只僅微の類紫色を呈せり茲に於てクロ、フォルム溶液を2%重碳酸ナトリウム溶液にて數回振盪するに従ひクロ、フォルム層は終に無色となれり依て水液を硫酸々性となしエーテルにて振盪しエーテル分を蒸散せしめ残渣につき過クロール鐵反應を試むるに淡紫紅色を呈せり尙前記無色となれるクロ、フォルム液を蒸散せしめ残渣につき同様に過クロール鐵反應を検するに是亦淡紫紅色を呈せり

以上の試験によりてワカサギ及白魚の餾煮中にはサリチール酸類似の過クロール鐵反應を呈する成分を含有し硫酸々性に於てエーテル石油エーテル混液にて振盪するときは之に轉溶するを認めたり而して之につき日本藥學會衛生調査委員會協定法を嚴守して試験するときはサリチール酸を混加せざるものは陰性の結果を來し良好なるが如きも之に2萬分1以下の割合にサリチール酸を混和せるものも亦陰性にして不銳敏なるを免れず獨逸公定法はワカサギ等の餾煮に對しては全然應用するを得ず茲に於て之れが改良試験法の必要に迫られ種々實驗を重ねたる結果酸性白土を應用するときはエーテル振盪液の乳濁狀を破壊し且つ精製の目的を達し極めて良好なる結果を得べきを確認し次の改良試験法を案出せり

檢體 50 g を秤取し之を陶製乳鉢内に搗碎研磨して可及的均等の状態となし次に之

を2%の炭酸ナトリウム溶液 50ccm を以てベッヘル内に洗入し善く混攪して均等なる靡粥状となし 30 分間冷浸したる後時計硝子にて覆ひ沸騰重湯煎上に時々攪拌しつつ 30 分間加熱し温に乗じて内容物を木綿布上に移し壓漉し残渣に少量の熱湯を加へて再び壓漉し洗液を初めの漉液に合しクロールナトリウム 5g を加へ稀硫酸を以て酸性となし加熱して沸騰するに至り冷後稀硫酸 5ccm を追加して分液漏斗中に濾入し茲に得たる澄明なる濾液にエーテル及石油エーテルの等分混和液約同容量を加へ30分間強く振盪し放置すべし此際エーテル層乳濁状を呈するときは分離せる澄明の水層を分別し乳濁化せるエーテル層にクロールナトリウム 5—10g を加へて飽和せしめ適度に振盪し斯くして可及的水層を除き次に乾燥酸性白土 5—10g を加へて振盪したる後澄明のエーテル液を別の分液漏斗に移し(必要の場合には乾燥濾紙を用ひて濾過すべし) 2 回各 5ccm の水を以て振盪洗滌し乾燥濾紙を用ひてエーテル液を小ベッヘル中に濾入し水約 1ccm を加へ低温を以てエーテル分を蒸發し残渣を少量のクロ、フォルム及水を以て小分液漏斗中に洗入し振盪し水層を分別し之に少量のクロ、フォルムを加へて再び振盪しクロ、フォルム振盪液を合し水約 2ccm を加へ新製の 0.05% 過クロール鐵溶液 2 滴を加へ振盪して水層の紫色を呈するや否やを検し次に前上鐵溶液 3 滴を添加し振盪して呈色の有無及色調を検し更に同上試薬 5 滴を追加して同様に検し最後に 10% 過クロール鐵溶液 1 滴を加へ振盪して檢すべし斯くして水層紫色を呈するときは之を分取しクロ、フォルム層に水 2 乃至 3ccm を加へ同様に過クロール鐵溶液を加へて振盪し此操作を反復して水層紫色を呈せざるに至り呈色せる振盪水液を合し少量のクロ、フォルムにて振盪洗滌したる後水液に稀硫酸を加へて酸性となし 2 回約同容量のエーテルを以て振盪しエーテル液を合し少量の水を以て 2 回洗滌したる後エーテル分を低温に蒸散せしめ残渣を少量の水を以て試験管に洗入し總量を約 5ccm となし 10% 硝酸水銀溶液 2—3 滴を加へ 2 分間煮沸し冷後稀硫酸 2 滴を加へたる後 1% 亞硝酸ナトリウム溶液 3—5 滴を加へ放置すべしサリチール酸又は其鹽類の存在に於ては赤色を呈す(ミロン氏反應)

今本法を應用して東京市販ワカサギ佃煮、鐘詰ワカサギ飴煮、白魚、ハゼ、アミ、アサリ及鮎の各佃煮等に就きて施行せる試験成績を掲ぐれば次の如し

第 一 表

反応の種類 検體の種類	過クロール鐵反應						ミロン氏反應
	0.05% 過クロール鐵溶液			10% 過クロール鐵溶液		過クロール鐵呈色液の硫酸酸性による變化	
	2 滴	3 滴	5 滴	1 滴			
三越ワカサギ 佃煮	呈色せず	呈色せず	呈色せず	淡紫紅色	殆脱色せず	微帶赤紫色	陰 性
同上檢體にサリチール酸 1/5 萬 添加	微帶赤紫色	微帶赤紫色	帶赤紫色	濃帶赤紫色	殆脱色す	無 色	淡 紅 色
同上にサリチール酸 1/10 萬 添加	呈色せず	呈色せず	呈色せず	帶赤紫色	稍脱色す	微帶赤紫色	微 紅 色
松坂屋ワカサギ 佃煮	呈色せず	呈色せず	呈色せず	淡帶赤紫色	殆脱色せず	微帶赤紫色	陰 性
同上檢體にサリチール酸 1/2 萬 添加	美 紫 色	美 紫 色	美 紫 色	濃 紫 色	殆脱色す	—	顯著なる紅 色
同上ワカサギにサリチール酸 1/10 萬 添加	呈色せず	呈色せず	呈色せず	帶赤紫色	稍脱色す	微帶赤紫色	微 紅 色
錦詣節煮ワカサギ	呈色せず	呈色せず	呈色せず	淡帶赤紫色	殆脱色せず	微帶赤紫色	陰 性
同上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	呈色せず	微帶赤紫色	稍 濃 帶 赤 紫 色	帶赤紫色	稍脱色す	微帶赤紫色	微 紅 色
白 魚 佃 煮	呈色せず	呈色せず	呈色せず	微汚紫紅色	—	—	陰 性
同上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	微帶赤紫色	淡帶赤紫色	帶赤紫色	帶赤紫色	殆脱色す	無 色	微 紅 色
鮎 佃 煮	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	淡帶赤紫色	微に脱色す	淡帶赤紫色	陰 性
同上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	帶赤紫色	稍脱色す	微帶赤紫色	微 紅 色
ハ ゼ 佃 煮	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
ア ミ 佃 煮	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
ア・サ リ 佃 煮	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
白 魚 (ボイル)	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—

前記試験成績を觀るにハゼ、アミ及アサリは既に過クロール鐵反應陰性を呈しワカサギ、白魚及鮎は何れも著明なる過クロール鐵反應を生起するもミロン氏反應は全く陰性を示し之に 10 萬分 1 の割合にサリチール酸を添加せるものは明かにミロン氏反應陽性を呈せり。過クロール鐵反應及ミロン氏反應はサリチール酸の特異反應として從來最も推奨せらるゝところにして前述の如く藥學會協定飲食物防腐劑検査法中にも該 2 法を採用せり然るに飲食物の種類によりては之に含有する常成分中過クロール鐵により類似反應を生起するものあるを以て特に注意を要す即ち味噌、醤油の如きは其適例にして之等は特にサリチール酸を混和せざるものと雖も常法に従ひ試験を行ふときは往々過クロール鐵により紫色乃至紫紅色を呈し以てサリチール酸の存在を誤認せしめたる例尠からず然るに此等の類似反應とサリチール酸の反應とは自ら差異あり即

ち後者は過クロール鐵によりて紫堇色を呈し之を稀硫酸にて酸性となすときは直ちに脱色し類似反應に於けるものは硫酸々性となすも容易に脱色せず却つて其色澤鮮明となることあるを以て兩者之を區別し得べしとなすものあるも類似反應を生起する飲食物中サリチール酸を含有するときは之によりて判別し得ざるべし又ミロン氏反應はサリチール酸を含有せざる味噌、醬油中より類似反應として生起することあるを以て總ての飲食物に對しサリチール酸の檢出反應として之を應用し得るや否や疑問なりと雖前記小魚族の佃煮類に對しては小官等の試験せる範圍内に於ては該反應何れも陰性を示し類似反應を認めざりき

## 二. エーテル抽出法

從來食品中よりサリチール酸等の可檢成分の抽出には一般にエーテル及石油エーテルの同量混液を使用す之れ蓋しエーテルのみを使用するときは種々なる點に於て便利なるもエーテルは溶解力強きを以て他の不純物も亦多く隨伴し大ひに精製の目的を妨害するに反し石油エーテルはサリチール酸の如き全く之に不溶なるが如くエーテルに比し溶出力極めて劣るものなるを以て之により不純物質の轉溶を制限するに外ならず又溶劑の乳濁化を著るしく尠からしむる爲に應用せらるゝものなりとの説あるも必ずしも然らざる場合あるを認む

小官等はエーテルを以てエーテル石油エーテル混液に代用せしめんとするに當り各方面より研究し溶劑の乳濁化竝に精製の目的を完全に達し良好なる結果を得たり

一般に溶劑の乳濁化は可檢溶液の酸度と極めて密接なる關係を有するものにして其遊離鹽酸の酸度を適當ならしむるときは全く乳濁化することなく 1—2 時間にして完全に分離するを認めたり即ち前記改良試験法に述べたる「濾液にクロールナトリウム 5 g を加へ稀硫酸を以て酸性となし加熱して沸騰するに至り冷後稀硫酸 5ccm を追加し分液漏斗中に濾入す」の代りに「濾液にクロールナトリウム 5 g を加へ 20% 硫酸を加へてコンゴロート紙を以て檢するに微弱酸性（類紫色）を呈するに到らしめ更に同硫酸 2ccm を追加し強酸性を呈せしめ加熱して沸騰するに到らしめ冷後分液漏斗中に濾入す」の如く處理するときは溶劑は全く乳濁化することなく完全に分離し得べし従つて酸性白土の使用量も前記試験法に比して著るしく少量即ち 3—5 g にて充分

にしてこの際に於ける酸性白土は乳濁液の破壊を目的とするものに非ずして溶劑中に轉溶せる色素等の夾雜物及び混入せる水分を除去するにあり而して本操作によりて浸盪抽出液は殆ど全く無色透明を呈するに到るべし

次に前記抽出液の蒸發殘渣を溶解せるクロロフォルムを水 5ccm を以て洗滌し之を分離してこの操作を約 3 回反復し各洗液を別々の試験管に容れ過クロール鐵溶液を加ふるに第 1 回洗液は最も多量の不純物を含有し多くの場合汚藍色を呈し第 2 洗液は汚褐一汚類黄色にして第 3 洗液は微類赤紫色を呈することあるを以てサリチール酸の反應に類似するときはクロロフォルム液を以てせる鹽化鐵呈色液に合併してこの際注意して可及的完全に洗滌するときは爾後の操作を著るしく良好ならしめ得べし

小官等は次の實驗に於てワカサギ、ハゼ、アユ、アミ、アサリ、白魚等の佃煮類、白魚のボイル、牛肉大和煮及佃煮等と之に 10 萬分 1 の割合にサリチール酸を混入せしめたるものにつき夫々エーテル抽出法とエーテル石油エーテル混液抽出法の兩者を比較對照しエーテル抽出法の優良なるを認めたり其成績次の如し

檢品中 10 萬分 1 の割合にサリチール酸を添加せるものは搗碎研磨せる檢體 50 g に 0.01% サリチール酸溶液 0.5ccm を添加し更に水 50ccm を加へ均等の靡粥狀となし蒸發して原容に復し調製せり

第 二 表

檢體の種類 溶劑の種類		過クロール鐵反應							ミロン氏反應
		0.05% 過クロール鐵溶液			10% 過クロール鐵溶液	過クロール鐵呈色液の硫酸酸性に呈色する變化	硫酸性過クロール鐵液のエーテル振盪後母液の呈色狀況		
		2 滴	3 滴	5 滴	1 滴				
三越ワカサギ稱賣佃煮	エーテル石油エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	淡紫紅色	殆脱色せず	微帶赤紫色	陰性	
同	上	微帶赤紫色	微帶赤紫色	淡帶赤紫色	帶赤紫色	殆脱色せず	殆脱色せず	陰性	
同上檢體にサリチール酸 1/10 萬添加	エーテル石油エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	濃帶赤紫色	稍淡色となる	微帶赤紫色	微紅色	
同	上	微帶赤紫色	微帶赤紫色	淡帶赤紫色	帶赤紫色	著しく淡色となる	微帶赤紫色	微紅色	
松坂屋ワカサギ稱賣佃煮	エーテル石油エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	淡紫紅色	殆脱色せず	微帶赤紫色	陰性	
同	上	呈色せず	呈色せず	呈色せず	帶赤紫色	殆脱色せず	微帶赤紫色	陰性	
同上檢體にサリチール酸 1/10 萬添加	エーテル石油エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	帶赤紫色	稍淡色となる	微帶赤紫色	微紅色	
同	上	呈色せず	呈色せず	呈色せず	帶赤紫色	稍淡色となる	微帶赤紫色	微紅色	

三越	ワカサギ	煮	上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	淡紫紅色	殆脱色せず	微帶赤紫色	陰性
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	帶赤紫色	殆脱色せず	微帶赤紫色	陰性
同上	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	微帶赤紫色	稍濃帶赤紫色	濃帶赤紫色	稍淡色となる	微帶赤紫色	微紅色
同	同上	同上	同上	エーテル	微帶赤紫色	微帶赤紫色	淡帶赤紫色	濃帶赤紫色	著しく淡色となる	微帶赤紫色	微紅色
鮎	佃煮	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	淡紫紅色	微に褪色	淡帶赤紫色	陰性
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	濃紫藍色	殆脱色せず	微帶赤紫色	陰性
同上	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	帶赤紫色	稍淡色となる	微帶赤紫色	微紅色
同	同上	同上	同上	エーテル	微帶赤紫色	淡帶赤紫色	帶赤紫色	濃紫藍色	著しく淡色となる	微帶赤紫色	淡紅色
アミ	佃煮	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
同上	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	微帶赤紫色	前者より稍強	帶赤紫色	完全に脱色す	無色	微紅色
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	帶赤紫色	完全に脱色す	無色	微紅色
アサリ	佃煮	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	微帶赤紫色	脱色せず	微帶赤紫色	陰性
同上	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	淡紫紅色	殆脱色す	無色	微紅色
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	微帶赤紫色	前者より稍強	帶赤紫色	淡色となる	微帶赤紫色	微紅色
ハゼ	佃煮	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
同上	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	完全に脱色す	無色	極微紅色
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	微帶赤紫色	殆脱色す	無色	微紅色
白魚	佃煮	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	微紫汚色	—	—	陰性
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	微紫汚色	—	—	陰性
同上	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	微紫汚色	—	—	陰性
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	帶赤紫色	稍淡色となる	微帶赤紫色	微紅色
同上	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	帶赤紫色	完全に脱色す	無色	淡紅色
白魚	ボイル	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
同上	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	微帶赤紫色	淡帶赤紫色	帶赤紫色	脱色す	無色	微紅色
同	同上	同上	同上	エーテル	微帶赤紫色	微帶赤紫色	淡帶赤紫色	帶赤紫色	脱色す	無色	微紅色
牛肉	佃煮	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	陰性
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	陰性
同上	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	微帶赤紫色	微帶赤紫色	帶赤紫色	殆脱色す	無色	微紅色
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	微帶赤紫色	微帶赤紫色	帶赤紫色	殆脱色す	無色	微紅色
牛肉	大和煮	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	殆陰性
同	同上	同上	同上	エーテル	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	微紅色

同上檢體にサリチーニエーテルを添加	エーテル	微赤	微紫	微赤	微紫	淡赤	淡紫	帶赤	帶紫	帶赤	帶紫	脱色す	無	色 微紅色
同上	エーテル	微赤	微紫	微赤	微紫	淡赤	淡紫	帶赤	帶紫	帶赤	帶紫	脱色す	無	色 微紅色

次に東京市内各公設市場販賣のワカサギ 8 種に就きエーテル抽出法に従ひ試験せる成績次の如し

第 三 表

反應の種類 檢體の種類	過 ク ロ ー ル 鐵 反 應							ミロン氏反應
	0.05% 過クロール鐵溶液			10% 過クロール鐵溶液	過クロール鐵呈色液の硫酸々性による變化	硫酸々性過クロール鐵呈色液の硫酸々性による後母液の呈色狀況		
	2 滴	3 滴	5 滴	1 滴				
浅草區三味線市場購入	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	濃帶赤紫色	微に褪色す	微帶赤紫色	陰 性	
浅草區田町市場購入	呈色せず	呈色せず	呈色せず	濃帶赤紫色	微に褪色す	微帶赤紫色	陰 性	
本所區業平町市場購入	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	濃帶赤紫色	微に褪色す	淡帶赤紫色	陰 性	
本所區綠町市場購入	呈色せず	呈色せず	極微帶赤紫色	濃帶赤紫色	微に褪色す	微帶赤紫色	陰 性	
小石川區都籠町市場購入	呈色せず	呈色せず	呈色せず	濃帶赤紫色	微に褪色す	微帶赤紫色	陰 性	
小石川區春日町市場購入	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	帶赤紫色	微に褪色す	微帶赤紫色	陰 性	
麹町區市ヶ谷市場購入	呈色せず	呈色せず	呈色せず	濃帶赤紫色	微に褪色す	微帶赤紫色	陰 性	
麻布區役町市場購入	極微帶赤紫色	微帶赤紫色	淡帶赤紫色	帶赤紫色	微に褪色す	微帶赤紫色	陰 性	

三. 硫酸に依る酸度とエーテル層の乳濁化との關係に就て

前述の如く可檢液を酸性に於てエーテルと共に振盪するに當り其酸度とエーテル液の乳濁化との間には極めて密接なる關係を有し種々實驗の結果檢液は何れも其種類に依りて硫酸の吸收率（コンゴロート紙を用ひて微弱酸性を呈する迄に要する稀硫酸の添加量）を異にし 20% 硫酸 2—4cm にて微弱鏽酸々性を呈するものあり或は 6—10cm を要するものあり故に従來の試験法に於けるが如く一律に同量の稀硫酸を添加するときは檢體の種類により其遊離硫酸の濃度に著しき懸隔あり爲めに其目的を達し得ざる場合之なきを保せず従つて或一定度の遊離鏽酸々性を保たしむるためには最初コンゴロート紙を用ひて中和乃至微弱鏽酸々性を呈するに到らしめたる後更に必要量の稀硫酸を添加せざるべからず而して種々實驗に徴するにエーテル、石油エーテル

層の乳濁化を避け且つサリチール酸を最もよく抽出し得べき最適の酸度は微弱鑛酸々性又は醋酸々性に於て抽出するに在り然れども斯の如き酸度に於ては次の成績に示すが如くエーテル石油エーテル混合液使用の場合には充分抽出の目的を達し得べきもエーテル振盪法に依るときは 10 萬分 1 サリチール酸所含の檢體に在りては總ての實驗に於てミロン氏反應は陰性を示せり然るにこの抽出母液に更に 20% 硫酸 2ccm を添加し適度の強酸性に於て抽出を反復するときは始めてミロン氏反應陽性を呈する奇現象を示せり而かも此程度の酸性に於ては振盪後 1—2 時間の靜置によりて兩液層は完全に分離し總ての場合乳濁狀を呈することなかりき即ち其試驗成績を示せば次の如し

第 四 表

檢體の種類	溶剤の種類	I				II			
		弱硫酸々性抽出		前上母液を強硫酸々性抽出		醋酸々性抽出		前上母液を強硫酸々性抽出	
		鹽化鐵法	ミロン氏法	鹽化鐵法	ミロン氏法	鹽化鐵法	ミロン氏法	鹽化鐵法	ミロン氏法
松坂屋ワカサギ佶煮 1/10萬サリチール酸添加	エーテル 石油エーテル	陽性	陽性	—	—	—	—	—	—
同	上	陽性	陰性	陽性	陽性	—	—	—	—
三越秤賣ワカサギ佶煮 1/10萬サリチール酸添加	エーテル 石油エーテル	陽性	陽性	—	—	—	—	—	—
同	上	陽性	陰性	陽性	陽性	—	—	—	—
三越館煮ワカサギ佶煮 1/10萬サリチール酸添加	エーテル 石油エーテル	陽性	陽性	—	—	—	—	—	—
同	上	陽性	陰性	陽性	陽性	—	—	—	—
銛 佶 1/10萬サリチール酸添加	エーテル 石油エーテル	陽性	陰性	陽性	陽性	—	—	—	—
同	上	—	—	—	—	陽性	陽性	—	—
同	上	—	—	—	—	同右	陰性	陽性	陰性

前表に示すが如く檢液に 20% 硫酸を添加し弱酸性ならしめたる後更に 2ccm を追加し強鑛酸性を呈せしめエーテル抽出法を行ふときは 10 萬分 1 サリチール酸添加の場合何れも陽性を示し從來の如く徒に多量の稀硫酸を添加する必要無くして充分乳濁化を防ぎ満足なる成績を得べきことを認めたり

### 第三章 味噌並に醬油中のサリチール酸試験法に関する研究

#### 一. 過クロール鐵及ミロン兩反應を以てする試験に就て

味噌並に醬油中にサリチール酸に酷似せる過クロール鐵反應を生起する物質を含有

するものなることは既に喜多尾元英氏<sup>(1)</sup>によりて唱へられたるところにして同氏は數種の味噌に就き各共 50 g をベッセルに取り少量の水を加へて稍軟稠となし之に鹽酸約 1ccm 及クロ、フォルム 50ccm を加へ硝子棒にて克く攪和したる後クロ、フォルムを内容約 100ccm の分液漏斗に移し水 10ccm を加へ之に稀薄過クロール鐵溶液 2—3 滴を加へて振盪するに何れも紫堇色を呈し少量の稀硫酸を加ふれば其色相却つて一層鮮明となるもサリチール酸は之に反して脱色すべきを以て檢體中に一定量のサリチール酸を添加し其脱色の程度を比較し以て之を檢出し得べきことを報告せり然るに本法に依れば微量のサリチール酸の場合は到底之を鑑識すること不可能なり而して檢體を直接クロ、フォルムにて處理する方法は現今も尚ほ屢々採用せらるゝところにして其然る所以は蓋し一般に味噌類の如き濃稠なる檢體を前記藥學會協定法に従ひ 2% 炭酸ナトリウム溶液にて處理し稀硫酸々性に於てエーテル石油エーテル混液にて振盪するときは甚しく乳濁化し液層の分離極めて困難なるを以て比較的簡便なるクロ、フォルム直接抽出法の行はるゝものなるべし

小官等は味噌類に對し前記佃煮の試験に用ひたる改良法を應用したるに極めて圓滑に精製抽出の目的を達しエーテル層は澄明に分離し乳濁化による分離困難を來すことなく極めて良好なりき即ち其試験法次の如し

檢體 50 g につき前記肉類中のサリチール酸試験法に従ひ處理して得たるエーテル抽出液の蒸餾殘渣を前記の如くクロ、フォルムにて處理し之を水洗し其洗液の過クロール鐵溶液により紫色を呈せざる間は之を反復（第 4 回洗液は既に往々サリチール酸類似の紫色を呈することあり通例 3 回洗滌を以て充分なり）したる後クロ、フォルム層を過クロール鐵含有の水を以て數回反復振盪し以下肉類の場合と全く同様に處理しミロンリントナー氏反應を檢せり

本法を應用して市販の味噌類 6 種及び醬油 5 種に就き施行せる試験成績を掲ぐれば次の如し

第 五 表

反 應 檢 體	過 ク ロ ー ル 鐵 反 應						ミロン 氏反應
	0.05% 過クロール鐵溶液			10%過クロール鐵溶液	過クロール鐵呈色液の硫酸々々性による呈色の變化	硫酸々性過クロール鐵呈色液のエーテル振盪後母液の呈色狀況	
	2 滴	3 滴	5 滴	1 滴			
味 噌	呈色せず	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	微に脱色す	僅微帶赤紫色	微紅色
烏 味 噌	呈色せず	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫色	微に脱色す	僅微帶赤紫色	微紅色
金 山 寺 味 噌	呈色せず	呈色せず	僅微帶赤紫色	微帶赤紫色	微に脱色す	極微帶黄紫色	極微紅色
鯛 味 噌	呈色せず	呈色せず	呈色せず	極微帶黄紫色	殆と脱色す	無 色	陰 性
す づ ぼ ん 味 噌	呈色せず	呈色せず	極微帶赤紫色	極微帶赤紫色	脱色す	無 色	痕 跡
柚 味 噌	呈色せず	呈色せず	極微帶赤紫色	淡帶黄赤紫色	極微帶赤紫色	極微帶赤紫色	極微紅色
⊙ 醬 油	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
京 都 良 印 醬 油	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
大 阪 卍 印 醬 油	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
松 葉 印 醬 油	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—
淺 草 三 味 線 堀 市 場 更 入 醬 油	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—

前記の試験成績に據れば醤油は檢品 5 種中過クロール鐵反應を呈するものは皆無にして味噌は 6 種類中鯛味噌一種のみ僅にミロン氏反應陰性を示せるのみにして其他は何れも過クロール鐵反應及びミロン氏反應共に陽性を示し到底斯の如き方法を以ては味噌の防腐劑として使用せられたるサリチール酸を完全に鑑識るすこと不可能なるべきを思考せしめたるを以て次に専ら味噌醤油等の食品中に惹起するサリチール酸の類似反應の鑑別法に就きて研究せり

二. 味噌, 醤油中のサリチール酸類似反應に就て

前述の如く喜多尾氏は味噌, 醤油のサリチール酸試験を行ふの際之に酷似せる反應を呈する物質の存在を認めたる結果醤油の主要原料たる大豆の煮熟せるものを鹽酸を以て分解し其分解溶液よりクロ、フォルムに移行する成分を検したるに恰も味噌, 醤油の鹽酸添加液より同一溶媒に轉溶し來る物質と其過クロール鐵反應に於て同一と認むべき結晶性物質を得其性状を検し本成分を以てチロジンならんと推定せり

然るに町口博士<sup>(2)</sup>は其性状等に徴しチロジンとは全く異種の物質なりとせられ同氏は

醬油中サリチール酸類似の反應生起物質としてバラオキシフェニール醋酸の性状に一致する結晶性物質を抽出せり

之を成書に徴するに過クロール鐵によりて紫色乃至紫紅色反應を呈する物質は多くはフェノール性水酸基を有する芳香族有機化合物にして殊にフェノール類及オキシ酸に屬するもの多し即ちフェノール、アルファナフトール、オルト及バラオキシベンツアルデヒド、オルトオキシベンツアルデヒドメタカルボン酸、サリチール酸アミド、オキシテレフタル酸、オキシナフトエ酸(8,1), テオキシ安息香酸(2,6), トリオキシ安息香酸(3,4,5), レゾルチン及チロジンスルホン酸等は何れもサリチール酸類似の反應を呈す其他ピリヂン属の誘導體例へばテトラオキシピリヂン、コメナミン酸及ピロコメナミン酸の如し尙ほマルトールの如き化合物も亦類似反應を呈す而してワカサギ等小魚の佃煮の場合を考ふるに過クロール鐵によりてサリチール酸類似の反應を呈する成分は硫酸々性に於てエーテル石油エーテル混液中に轉溶し來るものなるを以て或はフェノール類若くはオキシ酸類に屬する物質なるが如きも一方に於てミロン氏反應陰性なるを以て或はマルトールと同様の關係を有する成分にあらざるかを想像せしむ次に醬油は小官等の施行し得たる試験の範圍内に於ては既に過クロール鐵反應殆ど陰性なるを以て問題とするに足らず之に反して味噌類に在りては大部分過クロール鐵及びミロン氏兩反應共に陽性を示せり此等の關係を考察するときはサリチール酸類似の反應を呈する成分は各檢體の異なるに従ひ之を異にするものあるは勿論同一檢體中にも斯かる類似反應を呈する成分は單一の物質にあらざるべきを思惟せしむるに足るべし殊に鹽化鐵反應に於て然りとなす斯の如きを以て果して如何なる物質が類似反應を呈するや之を闡明することは極めて難事に屬すべし故に小官等は前記の事實に徴し此等の類似反應を生起する物質本體の研究は今暫らく之を措き先づ從來のサリチール酸の反應として報告せられたるものを應用し實驗的に類似反應と之を識別する方法なきや否やに就きて研究せり

### 三. 從來報告せられたるサリチール酸の呈色反應に就て

從來サリチール酸の呈色反應として報告せられたるもの、中より主要なるものを掲記すれば次の如し

(一) 過クロール鐵反應

本法はサリチール酸の鑑識法として最も古くより應用せられたるものにして其呈色はホップガルトナー氏<sup>(3)</sup>に依れば  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  なる反應により又ワインランドヘルツ兩氏<sup>(4)</sup>に依れば  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OOO})_2]\text{H}$  なる反應に因くものなりと説明せらる

本反應は極めて鋭敏にしてリンケ氏に依れば檢液 10ccm に對し 40 萬分 1 サリチール酸の存在もよく鑑識し得べしとなす

前述の如く蛋白質の分解産物たるフェノール誘導體も亦鹽化鐵により本反應と類似の呈色反應を生起するを以て蛋白質等の不純物の共存の場合には本反應は著るしく妨害せらるゝを免れず故に食品中より之を鑑識せんとするに當りては一定の精製法を施したるものにつき行はざるべからずこの見地よりゲネルジッヒ氏<sup>(5)</sup>は檢液を磷酸々性となし時計硝子にて覆ひ其内部に稀薄過クロール鐵溶液にて濕潤せしめたる濾紙片を懸垂しつゝ蒸發するときはよく 1 萬分の 1 のサリチール酸の存在に於ても尙ほ紫色を呈し之を鑑識し得べき方法につき報告せり

現時一般に應用せらるゝ方法即ち檢體をエーテル石油エーテル混液及びクロ、フォルム等にて抽出精製したるものにつき 0.05% の新製過クロール鐵溶液 1 滴を添加し鑑識する方法は獨逸公定法肉類中のサリチール酸鑑識法に準據せるものなるべし

(二) ミロンリントナー氏<sup>(6)</sup>反應

従來のミロン氏反應として使用せられたる方法をリントナー氏は特にサリチール酸の鑑識に便せんが爲に次の如く改良せり

檢液に 10% 硝酸水銀溶液 1 滴を加へ 2 分間煮沸し之に 2—3 滴の稀硫酸を添加し必要に應じては再び煮沸し(試薬の過剰を避くべし) 1% 亞硝酸ナトリウム溶液を滴加すサリチール酸並に其鹽類の存在に於ては赤色を呈す. 50 萬分の 1 の鋭敏度を有す

硝酸水銀溶液は硝酸水銀 10 g を 90ccm の水に溶解し加熱し之に純硝酸(比重 1.4) を滴加し硝子棒にて鹽基性鹽類をよく破碎して完全に溶解せしめ冷後水を加へて 100 ccm とすべし

(三) ジョリッセンクレット氏<sup>(7)</sup>反應

本法はサリチール酸と同様の過クロール鐵反應を生起するマルトールの共存する場合之を鑑別し得べき反應として推奨せられたるものにして其方法次の如し

檢液 10ccm に對し 10% 亞硝酸ナトリウム溶液 4 滴, 醋酸 4 滴及び 10% 硫酸銅溶液 1 滴を加へたる後混液を加熱して沸騰せしむサリチール酸の存在に於ては血紅色を呈すべし

(四) シャーマングロース<sup>(9)</sup>氏改良法

前記ジョリッセンクレット氏法を改良せるものにして其方法次の如し

檢液に 10% 亞硝酸ナトリウム又はカリウム溶液及 50% 醋酸各 4—5 滴を加へ次に 1.0% 硫酸銅溶液 1 滴を添加し各試薬の添加毎によく振盪したる後沸湯中にて 45 分間加温し冷後觀察すべしサリチール酸の存在に於ては血紅色を呈す此際試薬と水溶液のみに就き旨驗を行ふべし

本法に據れば 0.005—0.01mg のサリチール酸もよく檢出し得べしオルチノール, アルブチン, レゾルチン, フロリデン等は過クロール鐵反應を呈するも本反應を生起せずフェノール類及サリゲニンも亦サリチール酸と同様に本反應を呈するも其鋭敏度遙に異なるを以て之を識別し得べく水酸化イソフタル酸は 10 萬分 1 の稀薄溶液に於てもよく呈色するも過クロール鐵反應全く異なるを以て容易に鑑別し得べし此等の見地よりシャーマン及グロース氏等は飲食物中のサリチール酸の鑑識法としては過クロール鐵反應, ミロンリントナー氏反應及本反應の呈する成績を綜合して判定すべきことを推奨せり

(五) マンデリン<sup>(10)</sup>氏反應

ヴァナデン酸を濃硫酸に溶解せるものは從來マンデリン氏試薬として一般アルカロイド類の鑑識に使用せられたるものにしてバラール<sup>(11)</sup>氏はサリチール酸の稀薄溶液 3—4 滴を 1—2ccm の硫酸に添加し之に前記マンデリン氏試薬を 2—3 滴添加するときは藍色を呈することを認め次でメール及バイテル<sup>(11)</sup>氏はマルツ珈琲中のマルトールとサリチール酸の鑑別に本試薬 (94—98% 硫酸に 0.5% の割合にヴァナデン酸アムモニウムを溶解す) を應用せり 即ち微量のサリチール酸を含有する檢體を蒸發したる残渣を 5—10 滴の水醋酸に溶解し之に 2 滴のマンデリン氏試薬を加ふるときはサリチール酸の

存在に於ては暗藍色の線條を生じ直に綠色に變ず本反應を應用すれば 0.025—0.05mg の微量のサリチール酸もよく之を検出し得べしと云ふ

(六) コーベルト氏反應

コーベルト氏試薬は從來モルフィンの檢出に使用せられたるものにしてクラール<sup>(12)</sup>氏は之をサリチール酸及其鹽類の鑑識に應用せり即ち固形檢體を濃硫酸 2 滴に溶解し 1—2 滴の本試薬 (濃硫酸 3ccm にフォルムアルデヒド溶液 3 滴を混和せるもの) を添加するときは直に薔薇紅色を呈すアセチールサリチール酸, ザロール等は本試薬添加後 1—2 分時間經過後に於て呈色すべし

サリチール酸以外のフェノール類等の本試薬による呈色反應は次の如しフェノール (赤紫), プレンツカテヒン (紫色), レゾルチン (深橙黄褐色), ヒドロヒノン (汚緑褐色), 焦性沒食子酸 (褐色), アルファ及ベタナフトール (汚褐色), 桂皮酸 (褐色), マンデル酸 (黄色)

(七) セルフ<sup>(13)</sup>氏反應

セルフ氏はサリチール酸の固有の反應を得んとし種々實驗の結果コーベルト氏試薬とマンデルソン氏試薬とを併用し從來の諸反應に優れるものとして之を報告せり其方法次の如し

40% フォルムアルデヒド溶液及濃硫酸同容量を混和しよく冷却し次に檢體を瓷皿中に取り本試薬を滴加して濕潤せしめたる後少量のグァナデン酸アムモニウムを加へよく攪拌するときはサリチール酸の存在に於ては直ちに伯林青を呈し速に緑青色より綠色に變ずサリチール酸或は他の呈色物質存在せざるときは黄赤色又は橙色にして 2—3 分間後に於て帶緑黄色となり終に綠色に變ず試薬の添加量は檢體量に應じ加減するを要すサリチール酸約 1mg に對しフォルマリン硫酸混液 2 滴グァナデン酸アムモニウム 3mg を適量とす本試験に依ればサリチール酸 0.02mg の存在に於ても極めて明瞭に證明し得べし

尙ほ著者は本反應の比較的固有反應なることを證明せんがためフェノール類並にフェノール化合物及びコーベルト氏試薬或はマンデルソン氏試薬によりて呈色すべき物質につきて試験を施行し次の成績を得たり

## 第 六 表

檢	體	硫酸フォルムアルデヒド反應	ヴァナヂン酸アムモニウム添加反應
サリチール酸		呈色せず	伯林青(帯緑青より綠色に變ず)
サリチール酸アルデヒド		淡黄色	同上(同上)
フェノール		淡紅色(蒼白色)	帯褐色(鮮淡紅色より帯褐赤色終に チョコレート褐色に變ず)
レゾルチン		同上	褐色
ピロガロール		同上	同上
バラクレゾール		呈色せず	帯綠色
オルトクレゾール		淡紅色	深紅色
メタクレゾール		同上	洋紅色
ブレンツカテヒン		鮮紫色	汚褐色
グァヤコール		同上	同上
オルチン		橙黄色	褐色
フロ、グルチン		橙 色	呈色せず
アルファナフトール		呈色せず	帯綠色(汚褐色に變ず)
ベタナフトール		微紅色	同上
ワニリン		黄 色	チョコレート褐色
ヒドロノン, チモール, タンニン酸, 没食子酸, ストリキニーネ		呈色せず	赤色及褐色(濃淡種々)
ザロール, ペトール, サリチン, フェナセチン, アンチピリン, 安息香酸, モルヒネ		呈色せず	殆と同上

本試験の實施に當り檢體液狀なるときは呈色妨害せらるゝを以て其酸性溶液を適當なる溶劑にて振盪し少量の極めて稀薄なるアルカリ性溶液となし之を瓷皿に取りて蒸發し其残渣を可及的小面積となし之に就きて前記の如く試験すべし

尙ほ前記7種の呈色反應以外にリンデナー氏<sup>(14)</sup>反應, リーグレル氏<sup>(15)</sup>反應及デニゼー氏<sup>(16)</sup>反應等もあるも實際の應用に際して殆と問題とならざるべきを以て之を省略せり

## 四. サリチール酸呈色反應の鋭敏度比較試験

小官等は次の方法に従ひサリチール酸の10萬分1, 20萬分1, 40萬分1及80萬分1含有水溶液各10ccm(サリチール酸として夫々0.1, 0.05, 0.025及0.0125mgを含有す)を以て前記各反應の鋭敏度を比較せり

(一) 過クロール鐵反應

檢液に 0.05% 過クロール鐵溶液を徐々に滴加し其呈色の最高度を觀察せり

(二) ミロンリントナー氏反應

檢液に硝酸水銀溶液 2 滴を滴加し 2 分間煮沸し冷後 1% 硫酸 2 滴及 1% 亞硝酸ナトリウム溶液 5 滴を加ふ此際煮沸後完全に冷却せしめたる後稀硫酸を添加せざるときは反應の鋭敏度著るしく劣るべし

(三) ジョリッセンクレット氏反應

檢液に 10% 亞硝酸ナトリウム溶液 4 滴, 局方醋酸 4 滴, 10% 硫酸銅溶液 1 滴を加へ煮沸せしむ此際サリチール酸不含の水につき盲驗を行へり

(四) シャーマングロース氏改良法

檢液に 10% 亞硝酸ナトリウム溶液 4 滴, 50% 醋酸 4 滴, 1% 硫酸銅溶液 1 滴を加へ 45 分間沸騰水浴中にて加温す此際サリチール酸を含まざる水に就き盲驗し之と比較せり

(五) マンデリン氏反應

檢液を瓷皿中に取り稀薄ナトロン液にて微弱アルカリ性となし水浴上にて蒸發乾涸し其殘渣を氷醋酸約 1ccm にて小試験管に洗入し之に本試薬 (ヴァナデン酸アムモニウム 0.5% 濃硫酸溶液) 1 滴を加へ振盪す

(六) コーベルト氏反應

檢液を瓷皿中に取り微弱アルカリ性となし水浴上に蒸發乾涸し其殘渣に 2—3 滴の濃硫酸を添加し溶解せしめ之にフォルマリン硫酸 (濃硫酸 3ccm にフォルマリン 3 滴を混和せるもの) を滴加混合す

(七) セルフ氏反應

檢液を瓷皿に取りて微弱アルカリ性となし水浴上に蒸發乾涸し其殘渣にフォルマリン硫酸 (濃硫酸フォルマリン同量混液) 約 2—3 滴を滴加し其呈色を検し之に微量のヴァナデン酸アムモニウムの粉末を添加 (實驗の結果前記マンデリン試薬 1 滴を添加するを便とす) 混和す

其試験成績次の如し

第 七 表

反應の種類	檢液 10cm 中のサリチール酸の含量				備 考
	10 万分 1 溶液 (0.1mg)	20 万分 1 溶液 (0.05mg)	40 万分 1 溶液 (0.025mg)	80 万分 1 溶液 (0.0125mg)	
過クロール鐵法	微 紫	紅 極微(暫時にして極紫紅(微汚濁)に變ず)	痕跡(直に極微汚濁に變ず)	呈色せず	呈 色 非耐久性
ミロンリントナー氏法	淡	紅 微	紅 痕	殆ど呈色せず	呈 色 非耐久性
ジョリッセンクレット氏法	微	紅 呈色せず	—	—	同 上
同上水のみの場合	僅	微 綠	—	—	—
シャーマングロース改良法	鮮 血	紅 淡 血	紅 微	紅 極微	呈 色 非耐久性
同上水のみの場合	無	色	—	—	—
マンデリン氏法	濃藍(直に藍綠より黃綠に變ず)	殆ど呈色せず	—	—	呈 色 非耐久性
コーベルト氏法	呈色せず	—	—	—	—
セルフ氏法	藍(綠より黃綠に變ず)	微藍(直に黃綠に變ず)	極微藍(暫時にして黃綠に變ず)	殆ど呈色せず	呈 色 非耐久性

附記 前表中のセルフ氏反應に於てフォルマリン硫酸のみの添加によりては何れも全く變化なかりしを以て之を省略せり

前記の試験成績を見るに過クロール鐵、ミロンリントナー、ジョリッセンクレット、シャーマングロース改良法、マンデリン及セルフ等の諸反應は何れもサリチール酸 0.1mg の存在に於てよく鋭敏に之を鑑識し得るも獨りコーベルト氏反應は不鋭敏にして既にこの濃度に於ては呈色せず又シャーマングロース氏改良法はジョリッセンクレット氏の原法に比して遂に鋭敏にして 0.0125mg の如き極微量のサリチール酸の存在をも鑑識し得べし但し水浴中に於ける加温時間は必しも 45 分を要せず 10—20 分にて充分なることを驗知せり

### 五. 味噌中サリチール酸の特別試験法

前記試験成績に示すが如く佃煮類に惹起する過クロール鐵によるサリチール酸の類似反應は何れもミロンリントナー氏反應を生起せざりしを以てこの兩反應を應用し多くの場合よく之を鑑別し得べきを信じたるも味噌の場合には其成分中過クロール鐵並にミロンリントナー氏の兩反應を著明に生起するものありて肉類に於けるが如き方法によりては之を鑑識し得ざることを認めたり

小宮等は先づ味噌を前章に於ける肉類試験改良法に準據して處理し其鹽化鐵反應を

呈する成分を分離し更に之をエーテルに轉溶せしめたるものに就きミロン氏反應の外前記各種のサリチール酸檢出反應を應用し以て類似反應を生起するや否やを檢せるに次の成績を得たり但しコーベルト氏反應は前記試験成績に於て著しく不鋭敏なりしを以て之を採用せざりき

第 八 表

反 應 の 種 類	呈 色 反 應
過クロール鐵法	微帶赤紫色
ミロンリントナー氏法	微紅色
ジョリッセンクレット氏法	微帶赤黄色
シャーマングロツス氏改良法	淡帶黄赤色
マンデリン氏法	藍色(直に汚莖黄色に變ず)
セルフ氏法	藍色(直に汚黄色に變ず)

前記成績表を見るに味噌中のサリチール酸の檢出に當りては前章に述べたる佃煮、肉類等に應用せる試験法によりて抽出精製するときは何れもサリチール酸に稍類似せる反應を生起し確實に鑑別すること困難にして特別なる處理法を必要とするものなることを知れり

從來サリチール酸の特種抽出劑として使用せられたるものはクロホルム、トルオール、エーテル石油エーテル混液等なるを以て之等の溶劑を種々交互に組合せて實驗せるも終に満足なる結果を得る能はざりしも偶然過クロール鐵による呈色液を稀硫酸の代りに醋酸々性に於てエーテルにて振盪するときはサリチール酸は完全に抽出せらるゝも類似反應を生起する不純物質は其大部分母液中に保留せられ爲めに大いに精製の目的を達し得べきことを發見せり今シャーマングロツス氏改良反應を應用して施行せる實驗經過を示せば次の如し

試験法は前記試験に於て施行せしと殆ど同一にして唯過クロール鐵による呈色液を稀硫酸にて酸性となす代りに50%醋酸10滴を加へて醋酸々性となしエーテルを以て抽出し其蒸發殘渣につきシャーマングロツス氏改良反應を試験し尙ほ念の爲めエーテル振盪母液を更に硫酸々性となし醋酸々性に於ける抽出の果して完全なりや否やを檢せ

るに何れの場合にても極めて良好なる成績を示せり

第 九 表

検 體	過クロール鐵反應	醋酸々性に於けるエーテル抽出液の呈色反應	醋酸々性抽出母液の硫酸々性に於けるエーテル抽出液の呈色反應
5 萬分1 サリチール酸含有味噌	濃 紫 色	濃 赤 色	微 黄 色
10萬分1 サリチール酸含有味噌	帶 赤 紫 色	微 赤 色	微 黄 色
サリチール酸不含味噌	淡 帶 赤 紫 色	微 黄 色	—

前記の成績に依り過クロール鐵呈色液を醋酸々性に於てエーテルを以て抽出するときは大ひに精製の目的を達しシャーマングロース氏反應に於ては完全に類似反應を防遏し得べきを認めたるを以て更にマンデリン氏及びセルフ氏の兩反應につき試験したるにサリチール酸を混加せざる味噌に在りては何れも陰性を呈し極めて良好なる成績を示せり故に是等の3反應をサリチール酸 10 萬分 1 添加の味噌につき試験せるに何れも明に陽性を示し完全に之を鑑別し得たり即ち之等の成績を示せば次の如し

第 十 表

反 應 の 種 類	10 萬分 1 サリチール酸含有味噌	サリチール酸不含味噌
シャーマングロース氏法	淡 赤 色	微 黄 色
マンデリン氏法	藍 色 (直に綠藍色より淡黄色に變ず)	淡 黄 色
セルフ氏法	藍 色 (直に綠藍色より淡黄色に變ず)	淡 黄 色

前記の試験成績を看れば味噌類に在りては過クロール鐵反應、ミロン氏反應は何れも陽性なるもシャーマングロース氏改良法、マンデリン氏法及セルフ氏法の3反應は何れも陰性にして之に10萬分1の割合にサリチール酸を添加せるものは顯著なる陽性を呈するを以て之によりて確實にサリチール酸の存在を鑑識し得べし而してマンデリン氏反應とセルフ氏反應とは其反應の性質殆ど同一にして總ての場合同一呈色を生起するを以てマンデリン氏反應を以て之を代表し得べし結局過クロール鐵反應を以て豫備試験となし該反應を呈する場合に限りミロン氏反應、シャーマングロース氏反應及マンデリン氏反應を検し以てサリチール酸存否の判定をなすを最も妥當と信ずるものなり

サリチール酸は素より揮發性酸なるを以て前記試験に於て過クロール鐵呈色液を醋

酸々性に於て振盪せるエーテル抽出液の蒸餾に際しては往々にしてサリチール酸の一部溜出し爲めに呈色反應を著るしく不鋭敏ならしむることあるを以て豫めエーテル液にナトロン滴液を添加して微弱アルカリ性となし蒸餾するを可とす

#### 第四章 食品中のサリチール酸検出に對する一改良法に就て

前記の試験成績を通覽するに小官等の試験せる檢體の範圍内に於てはワカサギ等の小魚の佃煮類は過クロール鐵反應のみ陽性にして味噌類に在りては過クロール鐵及ミロンリントナー氏反應共に陽性なるもシャーマングロース及マンデリンの2反應陰性なるを以て容易に之を鑑別し得べし而して小官等の創定せる試験法を應用して抽出精製せる場合サリチール酸以外の成分にして果して之等4種の反應全部陽性を呈するもの存するや否やは尙ほ多數の食品につき實驗するに非れば今遽に之を斷定し得ざるべきも現時に於けるが如く單に過クロール鐵及ミロンリントナー氏の兩反應のみによりて判定するものに比し遙かに優良にして過クロール鐵反應を以て豫試験となしこの試験に於て陽性を呈する場合に限り更に進んで其過クロール鐵呈色液につき醋酸々性エーテル抽出精製法を施し之に就き爾他の3反應を検する試験方法は之を一般食品に應用し殆ど理想に近きサリチール酸試験法なりと信ずるものなり今其一般試験方法を掲ぐれば次の如し

#### 食品中のサリチール酸試験法私案

液狀の檢體に在りては其 100ccm (舍利別狀のものに在りては水を加へて適宜に稀釋し又炭酸含有のものに在りては微温を與へ炭酸を驅除したるもの) を分液漏斗に取りクロールナトリウムを加へて飽和せしめ 20% 硫酸を加へコンゴロート紙を用ひて微弱酸性(類紫色)を呈せしめたる後更に同硫酸 4ccm を追加しエーテル約同容量を加へ 30 分間強く振盪しエーテル層を分取し之に乾燥酸性白土 5—10 g を加へ強く振盪し(エーテル液著しく著色するときは更に適量の酸性白土を追加して振盪すべし) エーテル液を別の分液漏斗に移し(必要の場合には乾燥濾紙を用ひて濾過すべし) 2 回各水 5ccm を以て振盪洗滌したる後乾燥濾紙を用ひてエーテル液を小蒸餾コルベン中に濾入し水約 2ccm を加へ注意してエーテル分を蒸餾し其残渣をクロ、フォルム約 20ccm 及少量の水を以て小分液漏斗中に洗入し(この際水液の總量を約 5ccm とす

べし) 振盪し水層を試験管に分取し之に 10% 過クロール鐵溶液 1 滴を加へて呈色反應を検し更にクロ、フォルム層に各水 5ccm を加へて數回振盪洗滌し各洗液につき同様に過クロール鐵反應を検し以て其洗液呈色反應を生起せざるか若くは微にサリチール酸類似の反應を呈するに至りクロフォルム層に水約 10ccm を加へ新製の 0.05% 過クロール鐵溶液を順次に 2 滴, 3 滴, 5 滴及同 10% 溶液 1 滴を滴加し毎回よく振盪して其呈色狀況を検し斯くして水層紫色を呈するときは之を分取しクロ、フォルム層に水約 5ccm を加へ同様に過クロール鐵溶液を加へて振盪し此操作を反復して水層紫色を呈せざるに至り呈色せる振盪水液を合しクロ、フォルム約 5ccm にて振盪洗滌したる後水液に 50% 醋酸約 10 滴を加へて酸性となし 3 回各エーテル約同容量を加へて振盪しエーテル振盪液を合し少量の水を以て 2 回洗滌したる後エーテル液を小蒸餾コルベンに移し水約 10ccm 及 30% ナトロン油液約 6 滴を加へ微弱アルカリ性となしエーテル分を蒸餾すべし。

固形の檢體に在りては其細碎せるもの 100 g をベッヘルに取り 2% 炭酸ナトリウム溶液 100ccm を加へ善く混攪し 30 分間冷浸したる後時計硝子にて覆ひ沸騰重湯煎上に時々攪拌しつゝ 30 分間加熱し温に乗じて内容物を木綿布上に移し壓漉し残渣に少量の熱湯を加へて再び壓漉し洗液を重湯煎上に蒸發濃縮して初めの漉液に合し 20% 硫酸を加へコンゴロート紙を用ひて微弱酸性(類紫色)を呈せしめたる後同硫酸 4ccm を添加し加熱して沸騰するに至り冷後分液漏斗中に濾入し濾液に食鹽を加へて飽和せしめエーテル約同容量を加へ以下液體の場合と同様に處置すべし。

前上の蒸發残渣を水を以て割度圓筒中に洗入し總量を 15ccm となし之を 3 分し次の試験を行ふべし次の 3 種反應悉く陽性を呈するときはサリチール酸又は其鹽類存在の徴とす。

(イ) 水を加へて約 10ccm となし稀硫酸を以て中和し 10% 硝酸水銀溶液 2 滴を添加し 2 分間煮沸し冷後 10% 稀硫酸 2 滴及 1% 亞硝酸ナトリウム溶液 5 滴を加ふるときは暫時の後紅色を呈す。

(ロ) 水を加へて約 10ccm となし醋酸を以て中和し 10% 亞硝酸ナトリウム溶液 4 滴, 50% 醋酸 4 滴及 1% 硫酸銅溶液 1 滴を加へ各試薬の添加毎によく振盪し 20 分間

沸騰重湯煎中にて加温するときは橙赤色乃至血紅色を呈す

(ハ) 検液を瓷皿に取り重湯煎上にて蒸發乾涸し其殘渣を氷醋酸約 1ccm にて小試験管中に洗入し濃硫酸 1—2 滴を加へたる後之にヴァナデン酸試薬 1 滴を加へ振盪するときは藍色乃至緑藍色を呈し直に綠色より黄色に變ず

10% 過クロール鐵溶液 等量の食鹽を添加調製すべし約 2 ヶ月間は使用し得べし

0.05% 過クロール鐵溶液 前記 10% 溶液を稀釋して使用すべし一日以上貯藏すべからず

10% 硝酸々化汞溶液 硝酸々化汞 10g に水 90ccm を加へ加熱し殆ど沸騰せしめ次に純硝酸(比重 1.4)を滴加し鹽基性鹽全溶するに至り冷後水を加へて 100ccm となし製すべし

ヴァナデン硫酸試薬 ヴァナデン酸アムモニウムを 94—98% 硫酸中に 0.5% の割合に溶解して製すべし

小官等の創定に係る上記試験法に従ひ味噌、醬油、ワカサギ佃煮等に就きて施行せる試験成績を示せば次の如し

第十 一 表

検 體 の 種 類	0.05% 過クロール鐵による反應			10% 過クロール鐵 2 滴による反應	ミロントナー氏反應	シヤーマンズ反應	マンデリン反應
	2 滴	3 滴	5 滴				
仙 臺 辛 味 噌	呈色せず	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫	微 紅	陰 性	陰 性
同 上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	僅微帶赤紫	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫 (上より稍強)	微 紅	淡 血 紅	藍
岡 崎 八 丁 味 噌	呈色せず	極 微帶赤紫	微帶赤紫	淡帶赤紫	微 痕跡	陰 性	陰 性
同 上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	僅微帶赤紫	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫 (上より稍強)	微 紅	淡 血 紅	鮮 藍
越 後 味 噌	呈色せず	呈色せず	微帶赤紫	帶 赤 紫	微 紅	陰 性	陰 性
同 上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	僅微帶赤紫	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫 (上より稍強)	微 紅	淡 血 紅	藍
東 一 味 噌	呈色せず	呈色せず	僅微帶赤紫	帶 赤 紫	僅微紅	陰 性	陰 性
同 上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	僅微帶赤紫	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫 (上より稍強)	淡 紅	淡 血 紅	藍 綠
極 甘 味 噌	呈色せず	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫	陰 性	陰 性	陰 性
同 上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	僅微帶赤紫	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫 (上より稍強)	微 紅	淡 血 紅	藍 綠
西 京 白 味 噌	呈色せず	呈色せず	呈色せず	呈色せず	—	—	—

同上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	僅微帶赤紫	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫	紫	僅微紅	殆と陰性	殆と陰性
同上味噌にサリチール酸 1/5 萬 添加	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫	帶 赤 紫 (上より稍強)	紫	淡 紅	淡 血 紅	藍 綠
◎印醬油サリチール酸 1/10 萬 添加	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫	帶 赤 紫 (上より稍強)	紫	微 紅	淡 血 紅	藍 綠
大阪◎印醬油サリチール酸 1/10 萬 添加	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫	帶 赤 紫 (上より稍強)	紫	微 紅	淡 血 紅	藍
淺草三味線場市販醬油 にサリチール酸1/10萬添加	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫	帶 赤 紫 (上より稍強)	紫	微 紅	淡 血 紅	藍
ワカサギ佃煮	呈色せず	呈色せず	呈色せず	帶 赤 紫	紫	陰 性	陰 性	陰 性
同上檢體にサリチール酸 1/10 萬 添加	僅微帶赤紫	微帶赤紫	淡帶赤紫	帶 赤 紫	紫	極微紅	淡 鮮 紅	淡 藍

前表に示すが如く味噌、醬油及佃煮類等に對しサリチール酸を 10 萬分 1 の割合に混和せるものは西京白味噌を除きては何れも之れが存在を鑑識し得たり而して西京味噌に在りてはシャーマングロース及マンデリンの兩反應殆と陰性を示し之を再三復試するも同様にして何れも極めて疑はしき成績を示せるを以て更にサリチール酸を 5 萬分の 1 の割合に添加せるものに就きて之を検せるに何れの反應も著明に陽性を呈せり

### 第五章 結 論

從來飲食物中サリチール酸の試験法として應用せらるゝものゝ内日本藥學會衛生調査委員協定法は最も適法なるを認むるも既述の如く該法實施に當りて往々遭遇する不便はエーテル石油エーテル混液を以て振盪するに當り乳濁化を來すことにして之れが爲め水層との分離に長時間を要し其分離不完全の場合には不純物による類似反應並に妨害作用一層甚だしく爲めにサリチール酸檢出の鋭敏度を非常に低下せしめ且つ錯誤に陥らしむる缺點あり又幸にしてエーテル層の分離完全なるを得たる場合に於ても其抽出液の精製を施さざるを以て過クロール鐵及ミロンリントナー兩反應共にサリチール酸の含量 1 萬分 1 以上にあらざれば陽性を呈せず過クロール鐵反應の試験に於て水層とクロ、フォルム層との分離良好ならざる場合多く不純物により水液着色し爲めにサリチール酸存否の判定を惑はしむること大なり故にエーテル石油エーテル抽出液を酸性白土にて處理し次に其蒸發残渣をクロ、フォルムに溶かし之を完全に水洗することは絶対に必要なるを思惟せしむ尙藥學會法により過クロール鐵及ミロン兩檢出反應を試験せんが爲めには夫々檢體の規定供試料を用ひて操作せるサリチール酸の抽出物につき試験をするを可とするも斯くては甚だ繁雜なるを免れずさりとて同一供試料

の抽出物を折半して兩反應を検するときは其鋭敏度は益々低下し果して實用に適し得るや否やを疑はしむ更に兩反應の内其一反應のみ陽性を示し他は陰性なる場合之を如何に判定すべきやの問題を生ずべし小官等は此場合兩反應共に陽性を呈したる際に於てのみサリチール酸の存在を判定すべきを至當と認むるも技術者によりては往々にして其一反應のみに従ひ判定することあるを仄聞す之れ各反應によりて其鋭敏度を異にするを以て假令不鋭敏なる反應陰性を示すとも他の鋭敏なる反應陽性なるときは之れが存在を認定するも敢て不可なしとの論據なるべきを思惟せしむ然れども兩反應共にサリチール酸固有の反應にあらざるを以て其一反應のみによりて判定することは極めて危険なるを免れず斯の如き關係は獨りサリチール酸の場合のみに止まらず殆と總ての防腐劑の試験の場合に於ても亦同様にして技術者によりて當該防腐劑存否の判定上見解を異にし爲めに往々物議を醸すことあり是等は主として試験方法の法文上の缺陷に基因するものと云ふを得べし

前記試験成績に従ひエーテル石油エーテル混液抽出法とエーテル抽出法とを比較するに檢體中よりサリチール酸を抽出する能率はエーテル法遙に優れるを認むべし然れども不純物の轉溶する割合も亦混液法に比し一層大なるの缺點あり之れが爲め從來の試験法に於ては多くはエーテルに石油エーテルを混和して之を防遏するにあるも振盪に際し乳濁化の嫌あり故に小官等は優秀の抽出力を有するエーテルを使用し次に之に隨伴移行する不純物の除別法を考案し以て過クロール鐵及ミロン兩反應に於て最も類似の反應を呈する味噌、醬油類に對しても亦實用に堪ゆべき一新検査法を創定し得たり而して前記エーテル石油エーテル振盪液を小官等の案出せる精製法により處理して得たる抽出物のクロ、フォルム溶液に 0.05% 過クロール鐵溶液 2—5 滴添加によりて其呈色反應を検するときはワカサギ等の小魚族等の佃煮の如き過クロール鐵によりてサリチール酸類似の反應を呈する物質もサリチール酸を混加せざる檢體に在りては何れの場合にも陰性を示し之にサリチール酸を添加せるものは其含量 10 萬分 1 の場合には時として陰性を示し或は陽性を呈して一定せざるも 5 萬分 1 以上に及ぶときは常に陽性を示すを認む但し味噌類に對してはエーテル石油エーテル混液抽出法を應用して試験せざりしを以て茲に斷定するを許さざるべきもエーテル抽出法の成績に鑑みワ

カサギ等と同一關係なるべきを想像するに難らず次にエーテル抽出法によりては 0.05% 過クロール鐵溶液 2 滴添加の場合には總ての檢體に於て何れも陰性反應を呈し 5 滴に及ぶときは陰性陽性殆ど相半ばしサリチール酸を 10 萬分 1 の割合に添加するときは何れも 0.05% 過クロール鐵溶液 2 滴添加によりて既に微に陽性を示し次で 3 滴追加によりて稍顯著なる反應を現はし更にミロンリントナー、シャーマングロッセ及マンデルリンの 3 反應も亦何れも陽性を呈し以て其存在を確認し得たり但し西京白味噌のみは前述の如く 10 萬分 1 添加量に於てはシャーマングロッセ及マンデルリン兩反應陰性を示し 5 分 1 量に於て始めて著明に陽性を現はせり

繼つてサリチール酸の防腐效力を考ふるに飲食物の種類によりて一定せざるべきも通例 0.01—0.03% にて保貯の目的を達し時として 0.05—0.1% を要することありと云ふ而して清酒に在りては一石に付約 10 匁 (0.02%) 即ち 5 千分 1 の使用を許容せられ麥酒の如きは 1 L 中 0.05 g (2 萬分 1) にて足ると云ふ (Prior) 又 Hatzfeld 氏に従へばチフス菌及コレラ菌、ブリオは 0.2% 濃度にて 10—24 時間内に之を死滅せしむるも芽生菌に對しては同濃度に於ては效果なく絲狀菌も 0.3% 以下にては其發育抑制の效果なしとせらる然るに Boeseken 及 Waterman 兩氏は Hatzfeld 氏よりも遙かに少量のサリチール酸にて筆狀絲狀菌 (*Penicillium glaucum*) の増殖を抑遏せしめ得たりと云ふ尙ほ一般に醱酵防止には 0.2% にて奏效すと云ふ

斯くの如くサリチール酸を飲食物防腐の目的に使用する場合には 5 萬分 1 以下の微量に於ては殆ど其效果なかるべし従つて小官等の創案に係るエーテル石油エーテル抽出法並にエーテル石油エーテル混液抽出法に於て檢體より得たる抽出物のクロ、フォルム溶液に 0.05% 過クロール鐵溶液 2—5 滴添加により陰性を呈したる場合にはサリチール酸を含有せざるものと判定するも敢て不可なかるべし斯くして陽性の場合に於てのみ前記試験法に従ひ他の 3 反應を検し以てサリチール酸の存在を確認するを便とすべし

次に飲食物中サリチール酸の試験に際し最も注意を要することはサリチール酸含有の清酒を原料として製造したる食醋及之を以て調味せる食品並にサリチール酸含有清酒を調味料として使用せる食品類の場合にあり即ち是等の飲食物中には時として 10 萬

分1程度迄サリチール酸を含有するに至ること之なきを保し難きを虞るゝものにして斯るときは小官等の改良試験法によりて其存在を確認し得るに至るやも計り難し然れとも前記飲食物に對するサリチール酸の保貯力を考慮するときは斯の如き微量のサリチール酸は防腐の目的に故意にサリチール酸を混加せるものとは認め難く殊に可検品が前述の如き關係より微量のサリチール酸混入の可能性を認め得る場合に於ては徒らに之を追究することなく寛大の處置を取るを妥當とすべし尙ほ果實類には天然に微量のサリチール酸を含有することありとせらるゝを以て注意を要すべく此等の果實類及其調製品に對し小官等の試験法を應用したる場合如何なる關係を有するかは後日試験の上報告する所あるべし

第3章に於て述べし如く喜多尾氏は味噌醬油中過クロール鐵によりサリチール酸類似の反應を呈する物質は大豆蛋白質の分解成績物なるべきを思惟し大豆を鹽酸を以て加水分解を行ひ之を検したるにクロ、フォルムに移行せる物質は過クロール鐵によりて著しく紫堇色を呈し且つ稀硫酸に由つて其反應一層鮮明となり之より分離し精製し得たる一結晶性物質は過クロール鐵反應の外ミロン氏反應をも呈するを認めたり依て小官等も亦大豆の加水分解成績物の小官等の改良試験法に對する關係を知らんが爲め黃粉 50 g に 38% 鹽酸 400ccm を加へアスベスト板上に 24 時間加熱分解したる後分解液 100 g を取りエーテル 100ccm と共に振盪し以て前記新検査法に従ひ試験したるに 0.05% 過クロール鐵溶液 2 滴及 3 滴によりて呈色せず 5 滴追加に及びて僅微帶赤紫色を現はし更に 10% 液 1 滴添加によりて淡帶赤紫色を呈せるもミロンリントナー、シャーマングロス及マンデリンの 3 反應は何れも陰性を示せり更に黃粉 50 g に 25% 硫酸 400ccm を加へアスベスト板上にて 16 時間加熱したる後分解液 100ccm を取り同様に試験したるに鹽酸の場合と同様に過クロール鐵により類似反應を呈せるのみなりき

## 第六章 總 括

前記試験成績に従ひ之を總括すること次の如し

1. ワカサギ、白魚及鮎の如き小魚の佃煮は常法に従ひ鑛酸々性に於てエーテル、石油エーテル混液振盪法を行ひサリチール酸を検するときは過クロール鐵によりて

サリチール酸類似の反應を生起するを認めたり

2. 前記エーテル、石油エーテル抽出液を適量の酸性白土と共に振盪するときは極めて分離し難き乳濁層を存する場合に於ても容易に之を解除することを得べく同時に其エーテル液は殆ど無色となり之れが爲め多量の不純物除却せられ大ひに精製の目的を達し得べし
3. 前記精製抽出液の蒸發殘渣をクロ、フォルムに溶解し之を完全に水洗したる後過クロール鐵溶液と共に反復振盪し以てサリチール酸類似の反應を呈する成分を悉く分取し次に其呈色水液を硫酸々性に於てエーテルと共に振盪して之に轉溶せしめ其蒸發殘渣につきミロンリントナー氏反應を検するときはサリチール酸を含有せざるものは常に陰性を示し 10 萬分 1 の如き微量のサリチール酸現存に於ても陽性を呈するを認めたり
4. 然るにエーテル、石油エーテル混液を用ふるときは乳濁狀を來たし水層との分離困難なる場合多きを以てサリチール酸の抽出力該混液より遙かに優れるエーテルを用ひ其缺點たる多量に隨伴移行する不純物の除別法を考究せり即ち此等の有機溶劑と檢液の振盪に際し乳濁狀を來たすは其際現存する遊離鑛酸の濃度に關係するを以て其好適の酸度を檢出し次で其エーテル抽出液をエーテル、石油エーテル混液抽出法の場合と同様に處理して過クロール鐵及ミロンリントナー氏反應を検するときはサリチール酸 10 萬分 1 含有に於ても陽性を呈しエーテル、石油エーテル法に比し操作容易なり
5. 味噌類に在りては前記試驗法によりてはサリチール酸を含有せざるものと雖も過クロール鐵反應のみならずミロンリントナー氏反應も亦陽性を呈するを以て佃煮類に對する試験法は之を應用することを得ず然るに其過クロール鐵呈色溶液を醋酸々性に於てエーテルと共に振盪して之に轉溶せしめ之につきシャーマングロッセ及マンデルリン兩反應を検するときはサリチール酸を含有せざれば常に陰性を示しサリチール酸 10 萬分 1 量の現存に於ても多くの場合陽性を呈し 5 萬分 1 以上に於ては確實に陽性を現はすを認めたり
6. 斯くして液狀の檢體は直接に固形の檢體は常法に従ひ浸出し得たる溶液につき最

適度の硫酸々性に於てエーテルと共に振盪し以下前述の如く處理して過クロール鐵反應を検し陽性の場合には更にミロンリントナー、シャーマングロース及マンデルソンの3反應を検し何れも陽性を呈する場合に於て始めて檢體中サリチール酸存在の判定をなすときは飲食物中他の成分に因る類似反應等の爲め過誤に陥るが如きこと之なかるべきを確信す即ち小官等の創定し得たる新法は従來の検査法に比し遙かに優秀なるを斷言し得べし

7. 小官等の新検査法に據れば檢體中 10 萬分 1 の微量のサリチール酸も多くの場合之を検出し得べく 5 萬分 1 量に於ては常に確實に證明し得べし而して此際特に最も注意すべき點はサリチール酸含有清酒を原料又は調味料として使用せる飲食物試験の場合に在り即ち使用清酒より極微量のサリチール酸移入すること絶對に之なきを保し難かるべきを以て之が判定上大に考慮を要すべし

### 引用文獻

- (1) 喜多尾 元 英 衛生試験所彙報 第 10 號 79 頁
- (2) 町 口 英 三 衛生試験所彙報 第 17 號 99 頁
- (3) Hopfgartner; Monatschr. f. Chem. 21, 689, 1908.
- (4) R. F. Weinland u. A. Herz, Ann. Chem. 400, 219, 1913.
- (5) V. Genersich, Ztschr. f. Nahrungs-u. Genussm. 16, 209, 1908
- (6) C. J. Lintner, Ztschr. ang Chem. 13, 707, 1900.
- (7) A. Klett. Ztschr, analyt. Chem, 42, 458, 1903.
- (8) H. C. Sherman and A. Gross, J. Ind. Eng, Chem. 3, 492, 1911.
- (9) K. F. Mandelin, Ztschr. analyt. Chem. 23, 235, 1884.
- (10) E. Barral. Bull. Soc. chim. 4, 417, 1912.
- (11) T. Merl u. H. Beitter, Ztschr. f. Unters. Lebensm. 56, 472, 1928.
- (12) J. MC. Cral. Analyst. 36, 540, 1911; Apoth. Ztg. 93, 1911.
- (13) P. A. W. Self, Pharm. J. 14, 521, 1915.
- (14) W. E. Rindenour, Amer. J. Pharm. 71, 414; Chem. Zentralb. 1899, II, 848.
- (15) E. Riegler, Pharm. Zentralh, 41, 564, 1900.
- (16) Deniges, Répert. de Pharm. 67, 485, 1913; Pharm. Zentralh. 1913, 828.

昭和四年十二月

## 所謂病原大腸菌に関する研究(第一報)

## 泌尿器系疾患の病原たりし大腸菌に就て

技 師 秋 葉 朝 一 郎

## 緒 論

大腸菌が諸種の疾患を惹起する事實は異論なき處にして腹膜炎、膽囊炎、腎盂炎、膀胱炎、消化器障害、腸炎、産褥熱、局所化膿、肋膜炎、腦膜炎、敗血症等の原因となるは周知する所なり。而て此病原たる大腸菌は腸内大腸菌と異なる性狀を有する *Paracolibakterien* なる場合と全く同一なる普通大腸菌なる場合とありて此を一括して病原性大腸菌屬となす事は不可能なり。腸炎或は消化障害患者の糞より分離せる大腸菌は普通大腸菌と生物學的性狀を異にし且極て毒力高しと云はる (*Dyspepsie Coli nach Adam*)。即ち不節制なる食物攝取により消化管内の環境變移するために變化し易き腸内大腸菌は惡化して腸炎或は消化障害を起すものと思はせらる。此に反して泌尿器系疾患、膽囊炎、腹膜炎等の病因となれる大腸菌は此を腸内大腸菌と區別し得ずとする報告多し。又他方泌尿器系患者より分離せる大腸菌は腸内大腸菌と異なるものなりとする落合、Herold 等の報告あり。思に大腸菌が不斷に棲息する腸管の場合と然らざる泌尿器系其他の場合とにては大腸菌の病原性に當然差異を認めらるべきには非るか。何故ならば大腸菌と常に接觸しをる腸壁は大腸菌に對して可成の抵抗力を有すべく従つて著き組織抵抗の減弱か或は毒力の猛化せる大腸菌の存在するに非ずんば腸炎を起さざるは當然ならん。然しながら他の器官即膽囊、腹腔、腎盂、膀胱等の場合に於ては組織抵抗薄弱なるを以て普通大腸菌と雖も僅少の誘因によりて病原性を逞うし得るものと思はせらる。即大腸菌が疾病の原因となる能力は其侵襲する器官的の差異はあれども普通大腸菌たると猛化せる異型大腸菌たるとを問はざるものには非ざるか。余は此點を解決すべく各器官の病因たりと認めらるゝ大腸菌に就て器官の系統別に研索を續行せんと思考し最初に泌尿器系疾患の病原たりし大腸菌に就て其研索を試み其

結果を第一報として發表せんとす

細菌性腎盂炎、膀胱炎の 80 %は大腸菌によるものなりとせらるゝ程此疾病に關し大腸菌は密接なる關係を有するものにして其主たる理由は泌尿器官と消化器とは相隣接するがために尿道より昇向性に大腸菌が侵入し易き事及兩者とも同一淋巴系統に屬し腸管壁に出發したる淋巴液は泌尿器官を通つて昇流するために淋巴道からも容易に侵入し得る事にして且稀には血管系によつて移行する事も考へらる。大腸菌はかく泌尿器系には侵入し易きものなれども此が病因となる機轉に就ては身體的素因と病原菌との二方面より考へざるべからず。現在の多くの臨床家の意見によれば消化障害、熱病性、慢性重篤疾患による身體衰弱等が誘因となりて此により大腸菌が泌尿器に侵入する機會或は菌發育の好機が與へられ且組織抵抗の減弱と相俟つて炎症起るものなりとせらるれども更に疾病を惹起する大腸菌は普通大腸菌と異なるものにして特殊の病原性を有するものなりてふ説もあり。要するに大腸菌が病因となるには尿の鬱滯、組織抵抗の減弱と云ふ因子の存在が誘因として最有力なる事は臨床的經驗並に河合氏の實驗によりても明瞭にして唯病因となれる大腸菌が腸内大腸菌と異ると云ふ事が果して必要なる因子なりや否やは疑問とする所なり。若し腎盂炎、膀胱炎患者の尿より分離せる大腸菌が常に特殊の性狀を有するものなれば其性狀と病原性との關係を認識して病原性大腸菌なるものを想定せざるべからざるも若し著明なる差異を見出し得ずして幾分の變異の傾向の認めらるるに過ぎざる場合には此は菌が尿路に生存したるために結果せる變性と見るべきならん

次に腎盂炎、膀胱炎患者尿より分離せる大腸菌が腸内大腸菌と異なるものなりや否やに就て實驗せる諸家の報告を以下に摘録するも差異有無の論據とする所は(一)毒力(二)溶血反應(三)脂肪分解作用(四)血清學的反應の四點にあつて其他の性狀に於ては全く區別し得ずとせられる。よつて以上の四點に就て諸家の報告を吟味せん

(一) 毒力 泌尿器系病原大腸菌が腸内大腸菌に比して毒力高しとは Herold, 落合氏等の云ふ所なるが信太氏は多數の菌株に就て實驗して著明なる差を認ずと報告せり

(二) 溶血反應 次に兩者の分別に關して最重要視されをるは溶血反應にしてDudgeon, Wordley & Bawdrel, Bitter & Gundel, Meyer & Löwenberg 等の諸氏は尿路系の

病原性大腸菌と腸内大腸菌と共に溶血性、非溶血性菌株を有し此によりて區別する能はず只病型内至傳染經路の上に幾分の意義をもたしめたるに過ぎ

唯落合氏の報告によれば家兎血球に對する溶血反應を以てしては別ち得ざるも牛、豚血球を以てすれば病原大腸菌は溶血し腸内大腸菌は全く溶血せざる事を認むと云ふ

(三) 脂肪分解作用

大腸菌の有するリパーゼは極て微弱なるも兩者の有する此性狀を比較するに病原たりし大腸菌には些著明なりと落合氏は報告せり

(四) 凝集反應 凝集反應を大腸菌屬の分類に應用せんとせる實驗は多數あれども結局各株特異の關係にあると結論するが妥當なりと考へらるゝ状態にして只溶血性菌株は比較的統一せる成績を示す。凝集反應によつて病原大腸菌と腸内大腸菌とを區別せんとせる實驗も少からざれども患者血清によるも免疫血清を以てするも鑑別し能はずとするが至當ならん

以上を約言すれば泌尿器系の病原たりし大腸菌と腸内大腸菌とは異なるものなりや否や未解決の問題にして余は最近の發表にして從來の實驗とは特異な點に根據を置き彼此相違せるものなりとする落合氏の實驗を追試して本問題を闡明せんと意圖せり

第一項 病原大腸菌と腸内大腸菌との毒力比較

急性亞急性腎盂炎、膀胱炎患者尿より病原たりし大腸菌七株を分離し腸内大腸菌五株を擇び兩者の寒天斜面培養の生菌一定量をマウスの皮下に注射して其最小致死量を定む(第一表參照)

第一表 毒 力 比 較

菌 株	菌 量		1 白金耳	1/2 "	1/4 "	1/8 "	1/16 "
	病 原 大 腸 菌	岩	崎	+	+	-	-
間		取	+	+	-	-	-
岡		田	+	+	+	+	+
岡		岡	+	+	+	+	+
大		塚	-	-	-	-	-
關		口	+	+	+	+	+
大		野	-	-	-	-	-

腸 内 大 腸 菌	A	+	+	+	+5日	+5日
	B	-	-	-	-	-
	C	-	-	-	-	-
	D	-	r	+	+	+
	E	+	+	+	+	+

註 マウス 12—15g, 生菌, 皮下注射, 1—2日にて死するを標準とす

落合氏は病原大腸菌は腸内大腸菌に比して毒力高しと報告せるが余の得たる成績は病原大腸菌にして極めて低きものあり又腸内大腸菌の中にも毒力の高きものありて兩者の毒力に差を認むる事能はざりき。此點は信太氏の成績と一致す。若し病原たりし大腸菌が腸内大腸菌に比して著く毒力高きものなりとせば毒力の高き菌のみが病原性をもつものなりとするか或は大腸菌が泌尿器官に侵入繁殖した爲に毒力が増強したるものなりとせざるべからず。余は腸内大腸菌を尿中に七代五十日間に亘つて培養して毒力が強めらるゝか否かを見たるに毒力は決して増強せず従つて毒力の強い菌株のみが病原性を有するものと考へざるを得ず。此は先に述べし所の毒力の低きものと雖も病原たりうる事實に矛盾するものにして従つて泌尿器系の大腸菌により疾患の起る機轉は身體的誘因のある所に毒力高き菌來りて始て起るものには非して組織抵抗の減弱尿鬱滯等の條件の存在する所に偶々侵入せる大腸菌或は其時迄非病原的に棲息せる大腸菌が發育の好機を與へられて旺盛なる發育をなし本來の毒力には關係なく所謂 „relative Virulence” を得て疾病を惹起するものにして大腸菌の毒力の高低は其病原性に無關係なりと結論すべきなり

## 第二項 溶血反應試驗

Kayser が大腸菌の溶血反應に就て報告せる以來 Mandelbaum, Bark, Schottmüller, Schmidt 氏等の業績續出し大腸菌の溶血反應と毒力とは平行するものには非ず且分類上の標準ともなり得ずと云ふ結論に達せり。又緒論に述べたる如く Bitter & Gundel 其他の諸家の研究によれば泌尿器系疾患の原因たりし大腸菌と腸内大腸菌とは溶血反應によりて區別する事不可能なれども落合氏は家兎血球をもつては區別し得ざるも牛、豚血球を用ふるならば區別し得るものにして即ち病原大腸菌には陽性であり腸内大腸菌にては陰性なりと報告せり。余は前項の毒力試験の結果より推論し

て病原たりし大腸菌にのみ特殊のものに非るべしとの考の下に此反應を研究せり。最近信太氏も血液平板面上塗布試験によりて牛, 豚, 人, 家兎, 蠶の血球に對する溶血反應を試みて兩者の間に差異を認め得ざりしと報告せり。

**實驗方法**

兩種大腸菌のブイヨン五日培養を遠心沈澱して其上清液に動物血球 10% 浮游液を加へ室溫に2週日放置して其結果を讀む

第二表參照 病原たりし大腸菌にて牛, 豚, 家兎血球に對して溶血力を有するものと有せざるものとあり又腸内大腸菌にも有するものと然らざるものとありて差異を認むる事能はず。平板面塗布試験も同様の結果にして此成績は信太氏の成績と一致す

第二表 溶 血 反 應

菌 株	血 球			兎	牛	豚
	岡	田	田			
病原大腸菌	岡		田	+	+	-
	岡	田	隅	±	+	-
	岩		崎	-	-	-
	間		取	-	±	±
	關		口	+	-	-
腸内大腸菌		A		卅	-	±
		B		卅	卅	卅
		C		-	-	-
		D		卅	卅	卅
		E		+	-	-

註 試験管内溶血反應

**第三項 脂肪分解作用試験**

大腸菌の脂肪分解作用を分類上に應用せるは落合氏の創意にして泌尿器系の病原たる大腸菌は腸内大腸菌に比するに稍々著明なる脂肪分解力を有すと云ふ。余の追試成績を以下に記す

實驗方法 Rona-Michaelis 氏等の方法によりて行ふ。即ち 1/15 モル第 1,2 磷酸鹽混合液(PH7.0)の5倍稀釋液を以てトリブチリン飽和溶液を作り此溶液 8 ccmに寒天斜面 24 時間培養菌 1 斜面を 5 ccmの生理的食鹽水に浮游せるもの 2 ccmを加へて全量

を10ccmとなし室温にて作用せしめ一定時間後にドロツブピベットを用ひて滴数を算定して脂肪の分解度を検す。結果は第三表に見らるゝ如く病原性大腸菌、腸内大腸菌の各一株に於てリパーゼ陽性にして兩者間に首肯出來うる程度の相違なし

第三表 リパーゼ作用

菌 株	時 間	直 後	3 時 間	4 時 間	判 定
病原大腸菌	岡 田 隅	124	123	123	-
	岩 崎 時	140	137	135	+
	間 取	120	121	121	-
	岡 田	129	128	128	-
	關 口	122	122	122	-
腸内大腸菌	A	121	122	122	-
	B	128	126	126	±
	C	124	124	124	-
	D	116	118	116	-
	E	124	124	124	-

#### 第四項 結 論

泌尿器系疾患の病原たりし大腸菌と腸内大腸菌との間に於て

(一) 毒力の差を認め得ず

(二) 溶血反應によりてはたとへ牛、豚血球を以てしても此を區別する事不可能なり

(三) 大腸菌の脂肪分解作用は極て微弱にして此によりて兩者の差を見る事を得ず

以上の結論として泌尿器系の病原たりし大腸菌は腸内大腸菌と何等異なるものに非ずとせざるべからず

従つて泌尿器系大腸菌性疾患は特殊の大腸菌即ち病原性大腸菌とも云ふべきものによりて起さるゝには非ずして腸内大腸菌が此に對する抵抗力の薄弱なる疎遠な關係にある泌尿器に侵入し誘因に促されて病原となるものなりと考へるが至當なり。Enterokokken, B. Proteus 等の病原性機轉も同様ならんと考ふ

#### 附 記

腸炎の病原大腸菌は或特殊な猛化せる大腸菌(wildgewordene)なりと云ふ事が一般の定論なるも膽囊炎、泌尿器系疾患等の場合に於ては此と異り病因となりし大腸菌は普通大腸菌と異なる所なし。此は器管の差異に基くものにして腸管は大腸菌の棲息地に

て菌に對する抵抗力は極て強き筈なれば此を障害するには菌の猛變が重要な因子をなすものならんも他の器官にありては大腸菌は侵入異分子であり従つて器官は菌毒に對する抵抗微弱にして大腸菌は容易に病原性を發揮し得るものならんか。斯くの如く大腸菌は侵襲する器官によりて變性して始めて病原となる場合と常態にて病原となる場合とあり。従つて此意味に於て總ての大腸菌は病原性大腸菌とも云ひ得るものにして特に病原性大腸菌屬と云ふものを區別する事は不可能なり。病原性大腸菌と云ふ語は語の構成上一つの菌屬を意味するものと解釋せられ易きが故に余は單に病原たりし大腸菌を意味するものとして「所謂」の二字を此に冠せしめたり

稿を終るに臨み恩師竹内教授の御指導を深謝す

#### 主 要 文 獻

Kolle, Kraus u. a. : Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. 3 auflage. Band VI, S. 415

Bi tter L. u. Gundel M. ; Kli. Wo. 1924.

Meyer K. u. Löwenberg W ; Kl. Wo. 1924

Löwen berg; Kl. Wo. 1925

落 合 貞 俊 衛生學傳染病學雜誌 第 21 卷 22 卷

信 太 格 太 郎 京都府立醫大雜誌 第 3 卷 1 號

Dudgeon, Wordley u Bawdrel; J. of Hyg. 1922. 21.

## 紙幣、書狀及び一般書類の消毒法(第三報) 濕熱消毒並に其實際法

技 師 秋 葉 朝 一 郎

技 手 川 端 男 勇

### 緒 言

圖書館、簡易保險局等にて萬人に接觸するカード記帳等に消毒を行ひつゝある所もあれども未一般に施行されざる状態にあるを遺憾とす。亦傳染病院、結核療養所等に於も之に出入する書狀、病室に使用する書類等に對し充分なる消毒を施すもの稀なるの現状なり。此等書類の消毒機としては減壓、濕熱、Formaldehyd とを協力作用せしむる S. K 式消毒機を完全なるものと思ふ。即ち Formaldehyd の消毒力に此滲透性を助るに減壓を以てし更に濕熱減壓の消毒力を協力せしむる装置なり。かくの如くして S. K 式消毒機は完全なる消毒力を有すれども構造簡易ならず従つて高價なる爲に小部の書狀、書類等の消毒用としては一般に普及せられざるかの憾あり。よつて余等は書狀書類等の大量ならざるものに對する簡便なる消毒を目的として實驗を進たり。従つて其主眼とする所は消毒器製作の簡易なると操作の單純なるとにあり

### 第壹章 濕熱消毒法の理論的實驗

余等の一人川端は佐藤技師と共に衛彙 33 號に於て Formaldehyd には滲透力なき故に書類の中央にては減壓を以てするも長時間作用せしめざれば消毒の目的を達せず。乾熱にては 100°1 時間以上の加熱も尙不充分なりとし而も紙質の變化、書物の形崩れを避けんには 100° 以下の溫度なる事を必要とし 100° 以下にて消毒を全からしめんには濕熱によるを良とすと報告せり。しかし前實驗に於ては此を實際化するに根據となる基礎的成績に到達せざりしが故に余等は引續て溫度、濕度と消毒力との相關關係を追求し其得たる成績並に此實際的應用に對する考案とを報告せんとす

## 實 驗 装 置

### 卷尾結論の部に掲たる圖參照

山越製乾熱電氣滅菌器に壹個の Fan をとりつけ且可及的氣密設備をなせり。Fan は溫度を速に均等化せんがために又空氣の移動は熱の消毒力を高むる事を考慮して備へたるものなり。濕度測定には毛髮濕度計は高溫時の使用不可能なるを以て乾濕球濕度計を用ふる事となし濕球をうるほす貯水の蒸發を最小ならしむるために綿紗の漸く通り得る程度に管頭を狹窄せり

濕度の調節には硫酸と水との一定混合量を蒸發皿に入れて電熱器の上段に載す。揮發性物質（鹽類、硫酸）等の水溶液は水蒸氣の最大張力を下降せしむるが故に水と硫酸との種々量の混合によつて各溫度に於て希望する濕度を滅菌器内容に與へる事を得且此によれば水蒸氣が多少器外に逸走するも水分を補給する事を得るの便あり。蓋此硫酸水を用ひたる所以は消毒器氣密ならず水蒸氣逸散するが爲にして若氣密ならば後章結論の部にて述ぶる如く簡單に一定水量を蒸發せしむれば足れり

## 實 驗 準 備

### 實驗使用カード及紙片其他

カードは縦横各約 3cm の長さを有する正方形にして此 1000 枚を一組のカードとなして滅菌す。此カード群は部厚の書類若くは書物の代用となす。尙他に長さ 3cm 幅 0.3cm の紙片を造り三角コルペン中に入れて滅菌し一定の病原菌を附着せしむるに使用す。更にカードと同質の紙を以て縦横約 3cm の袋をつくり一方を糊着して此を適當の數宛包裝して二重封筒、内部の卷紙其他の書狀に代用せり

### 使用せる菌種

本實驗に於ては結核菌の使用を最適當となすも實驗の繁雜をさけて此を放棄し代ふるに大腸菌及葡萄狀球菌を以てせり。尙脾脫疽菌は實際問題に遠きを以て省略せり。葡萄狀球菌は無芽胞病原菌中最抵抗力強きものにして此に對する消毒力は總ての無芽胞病原菌に對する消毒力を意味するものと考へらるゝなり

菌材料は 37°, 24 時間普通ブイヨン培養を用ひ決して此以外のものを用ひず

## 實驗方法

三角コルペンに入れ滅菌したる長さ 3cm 幅 0.3cm の紙片に菌培養ブイオンを注ぎ菌液を充分しませたる後に過剰のブイオンを去り 37° の孵卵器中にて充分乾燥せしめ可及的紙片の濕度を少からしめ此を 1000 枚カードの兩端部と中央部に挿入す。カード群は二種とし一は緊搏し他はせざるものとす。緊搏せるものは裝釘せる書物にせざるものは堆積せる書状と見做すものなり。其他滅菌時計グラスの上に紙片を載せたるものを準備せり。此所要の濕熱に自由に接觸せしめ得る場合に於ける他の條件の下に於ける紙片への對照となせり。更にカードと同質の幾枚かの紙袋中に菌附着カードを入れ更に此を一重及二重封筒に入れたるものを準備す

以上準備せるものを消毒器中に納め一定溫度一定濕度にて 30 分間處置するものとす。その後各紙片をブイオンに投じ 37° に 48 時間培養して消毒効果を檢す

## 實驗成績

### I. 一定溫度、一定濕度に於ける消毒實驗成績

前述の實驗方法に従ひ各溫度 100°, 90°, 80°, 70° に於ける濕度 100%, 80%, 60%, 40%, 20% を以て 30 分間處置したる實驗成績は第 1 表より第 13 表に表示せり

全實驗成績を通覽するに乾熱消毒にありては 100° 以下の溫度は全くその消毒滅菌の效を認めざるも此に濕度を與ふれば 70° に於ける低溫にてもよく消毒滅菌の效を認めたり。而て濕度は何れの溫度に於ても高さより低に段階的に消毒補助効果を失ふ事を知れり。即ち最消毒滅菌確實なる範圍は 100° 40% 以上, 90° 60% 以上, 80° 80% 以上なりとす

第一表 100° に於て濕度約 80% 作用時間 30 分の場合の  
菌種附着カード消毒試驗成績

紙片附着菌種 紙片挿入場所	大腸菌			葡萄球菌		
	端	中	端	端	中	端
縮有カード	—	—	—	—	—	—
縮無カード	—	—	—	—	—	—

該濕熱に自由に接觸せしめ得る紙片

フ ラ イ	-	-	-	-	-	-
普通封筒中に密封せる紙片						
一重封筒	-	-	-	-	-	-
二重封筒	-	-	-	-	-	-
消毒前に於ける菌種附着紙片						
対 照	+	+	+	+	+	+

第二表 100° に於て湿度約 60% 作用時間 30 分の場合の  
菌種附着カード消毒試験成績

紙片附着菌種 紙片挿入場所	大 腸 菌			葡 萄 状 球 菌		
	端	中	端	端	中	端
綿有カード	-	-	-	-	-	-
綿無カード	-	-	-	-	-	-
濕熱に自由に接觸せしめ得る紙片						
フ ラ イ	-	-	-	-	-	-
普通封筒中に密封せる紙片						
一重封筒	-	-	-	-	-	-
二重封筒	-	-	-	-	-	-
消毒前に於ける菌種附着紙片						
対 照	+	+	+	+	+	+

第三表 100° に於て湿度約 40% 作用時間 30 分の場合の  
菌種附着カード消毒試験成績

紙片附着菌種 紙片挿入場所	大 腸 菌			葡 萄 状 球 菌		
	端	中	端	端	中	端
綿有カード	-	-	-	-	-	-
綿無カード	-	-	-	-	-	-
該濕熱に自由に接觸せしめ得る紙片						
フ ラ イ	-	-	-	-	-	-
普通封筒中に密封せる紙片						

一重封筒	-	-	-	-	-	-
二重封筒	-	-	-	-	-	-
消毒前に於ける菌種附着紙片						
對照	+	+	+	+	+	+

第四表 100° に於て濕度約 20% 作用時間 30 分の場合の  
菌種附着カード消毒試験成績

紙片附着菌種 紙片挿入場所	大	腸	菌	葡	萄	狀	球	菌
	端	中	端	端	中	端		
縮有カード	-	-	-	+	+	-		
縮無カード	-	-	-	-	-	-		
該濕熱に自由に接觸せしめ得る紙片								
フライ	-	-	-	-	-	-		
普通封筒中に密封せる紙片								
一重封筒	-	-	-	-	-	-		
二重封筒	-	-	-	-	-	-		
消毒前に於ける菌種附着紙片								
對照	+	+	+	+	+	+		

第五表 90° に於て濕度約 80% 作用時間 30 分の場合の  
菌種附着カード消毒試験成績

紙片附着菌種 紙片挿入場所	大	腸	菌	葡	萄	狀	球	菌
	端	中	端	端	中	端		
縮有カード	-	-	-	-	-	-		
縮無カード	-	-	-	-	-	-		
該濕熱に自由に接觸せしめ得る紙片								
フライ	-	-	-	-	-	-		
普通封筒中に密封せる紙片								
一重封筒	-	-	-	-	-	-		
二重封筒	-	-	-	-	-	-		
消毒前に於ける菌種附着紙片								
對照	+	+	+	+	+	+		

第六表 90° に於て湿度約 60% 作用時間 30 分の場合の  
菌種附着カード消毒試験成績

紙片附着菌種 紙片挿入場所	大腸菌			葡萄球菌		
	端	中	端	端	中	端
縹有カード	-	-	-	-	-	-
縹無カード	-	-	-	-	-	-
該濕熱に自由に接觸せしめ得る紙片						
フ ラ イ	-	-	-	-	-	-
普通封筒中に密封せる紙片						
一重封筒	-	-	-	-	-	-
二重封筒	-	-	-	-	-	-
消毒前に於ける菌種附着紙片						
對 照	+	+	+	+	+	+

第七表 90° に於て湿度約 40% 作用時間 30 分の場合の  
菌種附着カード消毒試験成績

紙片附着菌種 紙片挿入場所	大腸菌			葡萄球菌		
	端	中	端	端	中	端
縹有カード	-	-	-	-	±	-
縹無カード	-	-	-	-	-	-
該濕熱に自由に接觸せしめ得る紙片						
フ ラ イ	-	-	-	-	-	-
普通封筒中に密封せる紙片						
一重封筒	-	-	-	-	-	-
二重封筒	-	-	-	-	-	-
消毒前に於ける菌種附着紙片						
對 照	+	+	+	+	+	+





第十二表 70° に於て濕度約 100% 作用時間 30 分の場合の

菌種附着カード消毒試験成績

紙片附着菌種 紙片挿入場所	大腸菌			葡萄球菌		
	端	中	端	端	中	端
縮有カード	+	+	+	+	+	+
縮無カード	-	+	-	-	+	+
該濕熱に自由に接觸せしめ得る紙片						
フ ラ イ	-	-	-	-	-	-
普通封筒中に密封せる紙片						
一重封筒	-	-	-	-	-	-
二重封筒	-	+	-	-	+	-
消毒前に於ける菌種附着紙片						
對 照	+	+	+	+	+	+

第十三表 70° に於て濕度 80% 作用時間 30 分の場合の

菌種附着カード消毒試験成績

紙片附着菌種 紙片挿入場所	大腸菌			葡萄球菌		
	端	中	端	端	中	端
縮有カード	+	+	+	+	+	+
縮無カード	-	+	-	+	+	-
該濕熱に自由に接觸せしめ得る紙片						
フ ラ イ	-	-	-	-	-	-
普通封筒中に密封せる紙片						
一重封筒	-	-	-	-	-	-
二重封筒	-	-	+	-	+	+
消毒前に於ける菌種附着紙片						
對 照	+	+	+	+	+	+

第十四表 濕熱消毒實驗成績一覽表

溫度 溫度	10%	80%	60%	40%	20%
100°	-	-	-	-	+
90°	-	-	-	±	+
80°	-	-	+	+	+
70°	+	+	+	+	+

II. 濕熱消毒と乾熱消毒との成績比較

各溫度に於て充分なる濕度の場合と不充分なる濕度の場合と乾熱なる場合とに於ける消毒力を次に表示して濕度が溫度の浸透力を強め消毒力を高むる上に如何に必要なるかを示さん

第一表 濕熱 100° 80%, 乾熱 100° に於て 30 分間處置の實驗成績

紙片附着菌種 熱 紙片挿入場所	葡 萄 狀 球 菌		球 菌		
	濕	熱	乾	熱	
	端	中	端	中	
綿有カード	-	-	-	+	+
綿無カード	-	-	-	-	+
該熱度に自由に接觸せしめ得る紙片					
フ ラ イ	-	-	-	-	-
普通封筒中に密封せる紙片					
一重封筒	-	-	-	-	-
二重封筒	-	-	-	-	+
消毒前に於ける菌種附着紙片					
對 照	+	+	+	+	+

第二表 濕熱 100° 20%, 乾熱 100° に於て 30 分間處置の實驗成績

紙片附着菌種 熱 紙片挿入場所	葡 萄 狀 球 菌		球 菌		
	濕	熱	乾	熱	
	端	中	端	中	
綿有カード	+	+	+	+	+
綿無カード	-	-	-	-	+

該熱度に自由に接觸せしめ得る紙片

フ ラ イ	-	-	-	-	-	-
-------	---	---	---	---	---	---

普通封筒中に密封せる紙片

一重封筒	-	-	-	-	-	-
二重封筒	-	-	-	-	+	-

消毒前に於ける菌種附着紙片

對 照	+	+	+	+	+	+
-----	---	---	---	---	---	---

第三表 濕熱 90° 80%, 乾熱 90° に於て 30 分間處置の實驗成績

紙片附着菌種 熱 紙片挿入場所	葡 萄 狀 球 菌					
	濕 熱			乾 熱		
	端	中	端	端	中	端
縮有カード	-	-	-	+	+	+
縮無カード	-	-	-	+	+	+

該熱度に自由に接觸せしめ得る紙片

フ ラ イ	-	-	-	+	-	-
-------	---	---	---	---	---	---

普通封筒中に密封せる紙片

一重封筒	-	-	-	-	+	+
二重封筒	-	-	-	+	+	+

消毒前に於ける菌種附着紙片

對 照	+	+	+	+	+	+
-----	---	---	---	---	---	---

第四表 濕熱 90° 20%, 乾熱 90° に於て 30 分間處置の實驗成績

紙片附着菌種 熱 紙片挿入場所	葡 萄 狀 球 菌					
	濕 熱			乾 熱		
	端	中	端	端	中	端
縮有カード	+	+	-	+	+	+
縮無カード	-	+	-	+	+	+

該熱度に自由に接觸せしめ得る紙片

フ ラ イ	-	-	-	+	-	-
-------	---	---	---	---	---	---

普通封筒中に密封せる紙片

一重封筒	-	-	-	-	+	+
二重封筒	-	-	-	+	+	+

消毒前に於ける菌種附着紙片

對 照	+	+	+	+	+	+
-----	---	---	---	---	---	---

第五表 濕熱 80° 80%, 乾熱 80° に於て 30 分間處置の實驗成績

紙片附着菌種 熱 紙片挿入場所	葡 萄 狀 球 菌					
	濕 熱			乾 熱		
	端	中	端	端	中	端
締有カード	-	-	-	+	+	+
締無カード	-	-	-	+	+	+

該熱度に自由に接觸せしめ得る紙片

フ ラ イ	-	-	-	+	+	+
-------	---	---	---	---	---	---

普通封筒中に密封せる紙片

一重封筒	-	-	-	+	+	+
二重封筒	-	-	-	+	+	+

消毒前に於ける菌種附着紙片

對 照	+	+	+	+	+	+
-----	---	---	---	---	---	---

第六表 濕熱 80° 60%, 乾熱 80° に於て 30 分間處置の實驗成績

紙片附着菌種 熱 紙片挿入場所	葡 萄 狀 球 菌					
	濕 熱			乾 熱		
	端	中	端	端	中	端
締有カード	±	+	-	+	+	+
締無カード	-	+	-	+	+	+

該熱度に自由に接觸せしめ得る場合

フ ラ イ	-	-	-	+	+	+
-------	---	---	---	---	---	---

普通封筒中に密封せる紙片

一重封筒	-	-	-	+	+	+
二重封筒	-	-	-	+	+	+
消毒前に於ける菌種附着紙片						
對照	+	+	+	+	+	+

第六表 濕熱 70° 80 % , 乾熱 70 に於て 30 分間處置の實驗成績

紙片附着菌種 熱 紙片挿入場所	菌 種					
	葡 萄 狀			球 菌		
	濕	熱		乾	熱	
	端	中	端	端	中	端
締有カード	+	+	+	+	+	+
締無カード	+	+	+	+	+	+
該熱度に自由に接觸せしめ得る場合						
フ ラ イ	-	-	-	+	+	+
普通封筒中に密封せる紙片						
一重封筒	-	-	-	+	+	+
二重封筒	-	+	+	+	+	+
消毒前に於ける菌種附着紙片						
對照	+	+	+	+	+	+

### 結 論

以上の實驗成績によつて結論すれば次の如し

1. 濕熱によつて一般病原菌附着紙片を 30 分間に消毒し得る最低溫度は 80° にして 80° 以下の溫度にては如何に濕度を多くするも消毒の効果を認めず。而て各溫度に於ける最低有效濕熱を示せば 100° 40%, 90° 60%, 80° 80% とす

而て以上の濕熱にては紙質、筆蹟(インク、筆、鉛筆)等に何等の障礙を與へず

2. 濕熱と乾熱とを比較すれば乾熱にては 100° 30 分間にて完全なる消毒滅菌の效無きに反して濕熱にては 40% の濕度を與へる事により完全なる消毒力を現す。同様に 90°, 80° 各 30 分間の乾熱は消毒滅菌效果全くなきに 90 に最低 60%, 80° に最低 80% の濕度を與へる事により完全なる消毒効果を現すに至る

3. 以上の濕熱は故困難なる緊搏せる 1000 枚カードの中央部にまで滲透しよく消毒しうるものとす

## 第二章 實際上に於ける濕熱消毒法

### 1. 濕熱消毒器内に於ける書籍の消毒

余等は第一章に述べたる實驗によりて基礎的成績を得たるにより有效濕熱によりて書籍の消毒を試みたり。先づ皮製、クロス製、紙製各種類の書籍並に 2000 頁、1000 頁、500 頁、300 頁の書籍を撰び此中央部に菌附着カードを密封せる封筒を挿入し此に濕熱消毒を施したる成績を以下の表に記す

成績を通覽するに有效濕熱 30 分の處置によつて總ての書籍は其中央部迄消毒せらるゝ事を知る。而も表裝は 100° 80% に於て幾分の影響をうくるも此以下ならば何等の破損を來さず

第一表 100° に於て各濕度の許に書籍消毒及裝訂變化の實驗成績

消毒 溫度	濕 度	書籍頁數	紙 片 附 着 菌 種		裝 釘 種 類	變 化 狀 態
			大 腸 菌	葡 萄 狀 球 菌		
一 〇 〇 度	80%	2000	—	—	皮 製 表紙	幾分膠溶け背綴變化す
		1000	—	—	クロス製 ”	
		500	—	—	紙 製 ”	
		300	—	—	紙 製 ”	
	60%	2000	—	—	皮 製 表紙	變化なし
		1000	—	—	クロス製 ”	
		500	—	—	紙 製 ”	
		300	—	—	紙 製 ”	
	40%	2000	+	+	皮 製 表紙	變化なし
		1000	—	—	クロス製 ”	
		500	—	—	紙 製 ”	
		300	—	—	紙 製 ”	
20%	2000	+	+	皮 製 表紙	變化なし	
	1000	+	+	クロス製 ”		
	500	+	+	紙 製 ”		
	300	—	—	紙 製 ”		

第二表 90° に於て各濕度の許に書籍消毒及裝訂變化の實驗成績

消毒 溫度	濕度	書籍頁數	紙片附着菌種		裝釘種類	變化狀態
			大腸菌	葡萄狀球菌		
九 〇 度	80%	2000	—	—	皮製表紙	幾分膠溶けるも背綴 變化なし
		1000	—	—	クロス製 ”	
		500	—	—	紙製 ”	
		300	—	—		
	60%	2000	—	—	皮製表紙	變化なし
		1000	—	—	クロス製 ”	
		500	—	—	紙製 ”	
		300	—	—		
	40%	2000	+	+	皮製表紙	變化なし
		1000	+	+	クロス製 ”	
		500	—	+	紙製 ”	
		300	—	—		

第三表 80° に於ける各濕度の許に書籍消毒及裝訂變化の實驗成績

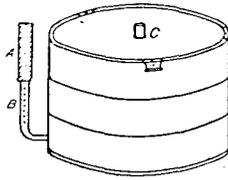
消毒 溫度	濕度	書籍頁數	紙片附着菌種		裝釘種類	變化狀態
			大腸菌	葡萄狀球菌		
八 〇 度	80%	2000	—	—	皮製表紙	變化なし
		1000	—	—	クロス製 ”	
		500	—	—	紙製 ”	
		300	—	—		
	60%	2000	+	+	皮製表紙	變化なし
		1000	+	+	クロス製 ”	
		500	+	+	紙製 ”	
		300	—	±		

## II ガーゼ滅菌器による書状の消毒

家庭用簡易消毒器を目的としてガーゼ滅菌器を選びたり。通常のガーゼ滅菌器にては水蒸器多量に浸入するために水分を内壁及び書状に凝固濕潤せしむる憂あり。よつて可及的蒸氣侵入を僅少ならしむべく下圖の如く改良せり

### 改良ガーゼ滅菌器圖解

ガーゼ滅菌器の側面の蒸氣侵入口を封じ別に側部に數個の蒸氣侵入口を有する管



B をとりつけ此は A なる螺旋筒によつて被はれ小口の開閉調節に用ふ

C は内部の濕熱を測定するために濕度計を挿入する孔なり

蓋は氣密に閉づる事を得るものなりとす

以上の實驗装置に於て小孔全部を閉鎖せる場合には蒸氣の侵入僅少なるために溫度は 90° 以上に昇らず、濕度は約 80% に達するのみ。若し 1 孔乃至 6 孔を開ば 98°—100° 98% に達す。従つて何れの場合に於ても内部に納めたる一重、二重封筒に密閉せる菌附着紙片は完全に消毒せられたり。而も紙質、筆墨、インク、鉛筆等の筆蹟は何等の影響を被る事なし。此成績よりして普通販賣せられつゝあるガーゼ滅菌器の覆蓋に少しく操作を加へて氣密となし且蒸氣入口を封鎖すれば内部の濕熱は僅小の隙間より蒸氣微量に入るを以て 90°—100° 80%—90% となるを以て書狀、紙幣、小冊子等の消毒に充分なり

第一表 ガーゼ改良滅菌器による書狀消毒成績  
(90° に達して後 30 分間)

加熱蒸氣入口	消毒書狀の狀態	紙片附着菌種		濕度狀態	書狀の變化狀態
		大腸菌	葡萄狀球菌		
密閉したる場合	一重封筒	—	—	80% (90°—80°)	變化なし
	二重封筒	—	—		
孔一個開きたる場合	一重封筒	—	—	90% (95°—85°)	”
	二重封筒	—	—		
孔六個開きたる場合	一重封筒	—	—	98% (100°—98°)	”
	二重封筒	—	—		

結 論 及 考 案

以上第一章、第二章に實驗せる成績によつて書狀、書籍等に對して 80° 80% 以上、90° 60% 以上、100° 60% 以上の濕熱を 30 分間作用せしむる事により極て深部に迄到達する消毒力を發揮せしめ得る事を知れり。即 2000 頁の書物の中央部に挿入せる大腸菌及葡萄狀球菌は確實に死滅するなり。而も紙質、筆蹟は何等の變化を被らず只

書籍は 100 80% の濕熱にては幾分膠の軟化を示す。故に書籍等裝釘をなせるものは 100° 60% 以下の濕熱に依らざるべからず。即一般書状、書籍の消毒としては 90°—100° 60% を標準とすべきものなり。

### 考案 I. ガーゼ滅菌器の改良

濕熱消毒を行ふに最簡單なる器械はガーゼ滅菌器に少しく改良を加ふれば足る。即普通ガーゼ滅菌器は蒸氣の侵入多量なるを以て此を極度に小ならしむべし。

覆蓋を氣密になしうる様にし小口全部を封鎖すれば先づ可なり。かくして内部の濕熱は 90° 95—98% 位なるが故に30分間の處置によりて充分消毒しうるものなり。

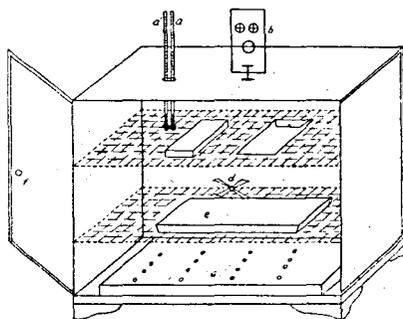
## II. 濕熱消毒器

次に相當量の書状、書籍等を消毒するに適する消毒器の構造を示さん。

1). 装置. 下圖の如き嚴重に濕熱の逸走を防ぎ得る函をつくり 1個の Fan を取附く。Fan は水の蒸發を促進し濕熱を平等ならしむると共に空氣の移動によりて濕熱の滲透を助長するものなり。鐵製蒸發皿は出來得る限り廣き事を必要とし電熱器の上に装置して此に一定量の水を盛る。函の上側に乾濕球濕度計を挿入しうる様になし乾球は平常溫度の指示に用ひ濕球は稀に濕度の檢定に用ふ。

### 2). 濕度の與へ方

余等の實驗に於ては既製乾熱滅菌器を應用せるが爲に可及的氣密操作を施すとも完全に濕熱の遁走を防ぎ得ざりしが故に水と硫酸の混合液を用ひたり。蓋硫酸と水の混合液によれば希望の濕度以上に出ずして而も濕熱の逸走につれて水分を補給し大體希



- a, a'.....乾濕球濕度計
- b.....溫度調節器
- c.....電熱器
- d.....Fan
- e.....鐵製蒸發皿
- f.....密閉しうる扉

望濕度を維持し得るが故なり。然れども此方法は實際には適せず且氣密なる函を用ふ

れば極て簡單に所要の濕度を函内容に與ふる方法あり

即ち一定容積の空氣に任意溫度に任意濕度を與ふるために蒸發せしむべき水量を下記の式によりて算出し此水量を蒸發皿にもりて蒸發せしむれば可なり

§ 水蒸氣張力と一立方m 中に於ける其重さとの關係

一立方 m 中に於ける水蒸氣の重を  $g$  にて現したるものを  $\omega$  とすれば

$$\omega = \frac{a\delta}{760} \times \frac{f}{1+\alpha t}$$

$a$  は氣壓 760mm 及氷點に於ける乾燥空氣一立方m の重さにして 129.278 g

$\delta$  は水蒸氣の空氣に對する比重にして 0.6221

$\alpha$  は  $1^\circ$  に對する空氣の膨脹率にして 0.0367

$t$  は水蒸氣の溫度を攝氏によりて表したるもの

以上の價を前式に置換すれば

$$\begin{aligned} \omega &= 1.05821 \times \frac{f}{1+0.00367t} \\ &= f + f \left( \frac{1.05821}{1+0.00367t} - 1 \right) \end{aligned}$$

此式の第2項は比較的小なるを以て  $\omega$  の略値は直に  $f$  の數値を以てするも可なり

$$\text{即} \quad \omega = f$$

$$\text{而して濕度} \quad S = \frac{f}{F} \times 100$$

$F$  は一定溫度に於る水蒸氣の最大張力

$\omega = f$  を入れば

$$S = \frac{\omega}{F} \times 100 \quad \therefore \quad \omega = s \times \frac{F}{100} \quad \text{となる}$$

故に1方立mの氣中に任意の濕度を與へんとせば上式より所要の水量を算出する事を得べし。従つて兩の容積  $n$  立方m なりとせば所要の水量は  $n\omega$  となる

上式によつて一定の消毒器に就て有效濕熱に對する所要水量を算出して置けば消毒の操作は簡單になしうるものなり

稿を終るに臨み多大の御助言を得たる勝田學士に深謝す

## 市販消毒劑の消毒力概評

技 師 秋 葉 朝 一 郎  
技 手 川 端 男 勇

市販消毒劑は年々その數を増しつゝあれども未だこれが如何なる程度に有效なるやを報告せるものを見ず。これ一つに從來の市販消毒劑なるものゝ世人に重きをなすなきと共に唯一時的出現消毒劑に過ぎざるもの多きがためなるべし。甚だしきに到りては前年の商品と同様なるものを名稱を變更して販賣する等のものあり。勿論此は消毒劑の製造販賣が誰にても自由になし得らる結果なるやも知れず。余等は最近迄に市場に販賣せる消毒劑に就いて實驗せる結果を總括し茲に報告せんとす

### 實驗方法

本實驗は米國公衆衛生局に於て採用せるリデアル・ウオーカー兩氏の改良消毒劑檢定方法を以つて統一實驗せり。使用菌種は標準的チフス菌なり

### 實驗成績

消毒劑には目的によつて種々の種類あり乳劑あり溶液あり粉末劑あり石鹼劑あり故に余等は市販消毒劑を以下三種類に分類しその成績を表示す

乳劑及溶液消毒劑は第一表より第九表にこれを示す

粉末消毒劑は第十表より第十三表にこれを示す

石鹼消毒劑は第十四表より第十六表にこれを示す

### 記載法

石炭酸係數とは可檢消毒劑と石炭酸との消毒力（稀釋度）の比なり。従つて消毒劑の消毒力石炭酸と同等なれば石炭酸係數は 1, 優れば 1 以上, 劣れば 1 以下なり

第一表 乳劑消毒劑 坏ヒローム

作用時間 稀釋濃度	稀釋濃度					
	2.5分	5分	10分	15分	30分	60分
坏ヒローム						
1:1	+	-	-	-	-	-
1:15	+	+	-	-	-	-
1:2	+	+	-	-	-	-
1:4	+	+	+	+	-	-
1:10	+	+	+	+	+	+
局方石炭酸						
1:50	-	-	-	-	-	-
1:75	+	-	-	-	-	-
1:100	+	+	-	-	-	-
1:150	+	+	+	+	-	-
1:200	+	+	+	+	+	+

石炭酸係數 0.0216

製造者 坏 銀 之 助

第二表 乳劑消毒劑 花コーモリ印  
石油乳劑

作用時間 稀釋濃度	稀釋濃度					
	2.5分	5分	10分	15分	30分	60分
花コーモリ印石油乳劑						
1:10	-	-	-	-	-	-
1:15	+	+	-	-	-	-
1:20	+	+	+	+	+	+
局方石炭酸						
1:75	-	-	-	-	-	-
1:100	+	-	-	-	-	-
1:150	+	+	+	-	-	-
1:200	+	+	+	+	+	+

石炭酸係數 0.125

製造所 東京市麹町區有樂町一丁目一番地  
日本石油株式會社

第三表 乳劑消毒劑 エムルデシン

作用時間 稀釋濃度	稀釋濃度					
	2.5分	5分	7.5分	10分	12.5分	15分
エムルデシン						
1:20	-	-	-	-	-	-
1:30	-	-	-	-	-	-
1:40	+	-	-	-	-	-
1:50	+	+	+	+	-	-
1:60	+	+	+	+	+	+
局方石炭酸						
1:80	-	-	-	-	-	-
1:90	+	-	-	-	-	-
1:100	+	+	-	-	-	-
1:110	+	+	+	+	-	-
1:120	+	+	+	+	+	+

石炭酸係數 0.41

製造所 甲府市相生町 宮 澤 良 造

第四表 乳劑消毒劑 ミケゾール

作用時間 稀釋濃度	稀釋濃度					
	2.5分	5分	7.5分	10分	12.5分	15分
ミケゾール						
1:190	-	-	-	-	-	-
1:200	+	-	-	-	-	-
1:210	+	-	-	-	-	-
1:220	+	+	-	-	-	-
1:230	+	+	+	-	-	-
1:240	+	+	+	-	-	-
1:250	+	+	+	+	-	-
1:260	+	+	+	+	-	-
1:270	+	+	+	+	+	-
1:280	+	+	+	+	+	+
1:290	+	+	+	+	+	+
1:300	+	+	+	+	+	+
局方石炭酸						
1:70	-	-	-	-	-	-
1:80	+	-	-	-	-	-
1:90	+	+	+	+	-	-
1:100	+	+	+	+	+	-
1:110	+	+	+	+	+	+
1:120	+	+	+	+	+	+

石炭酸係數 2.75

製造所 東京市日本橋區駿河町壹番地  
三井鐵山株式會社 商 務 部

第五表 消毒剤リゾホルム

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
リゾホルム			
1:20	-	-	-
1:30	+	-	-
1:40	+	-	-
1:50	+	+	-
1:60	+	+	-
1:70	+	+	-
1:80	+	+	+
局方石炭酸			
1:60	-	-	-
1:70	-	-	-
1:80	+	-	-
1:90	+	+	-
1:100	+	+	-
1:110	+	+	-
1:120	+	+	+

石炭酸係数 0.45

製造所 大阪市東區平野町二丁目

吉 萬 商 店

第七表 乳劑消毒剤アルボース消毒薬

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
アルボース消毒薬			
1:2	-	-	-
1:3	-	-	-
1:4	+	-	-
1:5	+	-	-
1:6	+	+	-
1:7	+	+	+
1:8	+	+	+
局方石炭酸			
1:60	-	-	-
1:70	+	-	-
1:80	+	+	-
1:90	+	+	-
1:100	+	+	+
1:111	+	+	+

石炭酸係数 0.058

製造所 扇橋製薬株式会社

第六表 消毒剤リゾール

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
リゾール			
1:130	-	-	-
1:140	+	-	-
1:150	+	-	-
1:160	+	+	-
1:170	+	+	-
1:180	+	+	+
局方石炭酸			
1:60	-	-	-
1:70	+	-	-
1:80	+	-	-
1:90	+	-	-
1:100	+	+	-
1:110	+	+	-
1:120	+	+	+

石炭酸係数 1.9

製造所 大阪東區道修町三丁目

田 邊 五 兵 衛

第八表 乳劑消毒剤クレオリン消毒薬

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
クレオリン消毒薬			
1:50	-	-	-
1:60	+	-	-
1:70	+	-	-
1:80	+	-	-
1:90	+	+	-
1:100	+	+	-
1:110	+	+	+
局方石炭酸			
1:50	-	-	-
1:60	+	-	-
1:70	+	-	-
1:80	+	-	-
1:90	+	-	-
1:100	+	+	-
1:110	+	+	+
1:120	+	+	+

石炭酸係数 1.0

製造所 東京市外田端

大 彦 製 薬 所

第九表 乳剤消毒劑後藤デシン

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
	後藤デシン		
1:80	-	-	-
1:90	+	-	-
1:100	+	-	-
1:110	+	+	-
1:120	+	+	-
1:130	+	+	+
	局方石炭酸		
1:60	-	-	-
1:70	+	+	-
1:80	+	+	-
1:90	+	+	-
1:100	+	+	-
1:110	+	+	+

石炭酸係數 1.24

製造所 神戸市八雲通四丁目

後藤デシン本舗

第十一表 粉末消毒劑

珪弗化マグネシウム

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
	珪弗化マグネシウム		
1:4.0	-	-	-
1:4.5	+	-	-
1:5.0	+	+	-
1:5.5	+	+	-
1:6.0	+	+	+
1:6.5	+	+	+
	局方石炭酸		
1:70	-	-	-
1:80	+	-	-
1:90	+	-	-
1:100	+	+	-
1:110	+	+	+

石炭酸係數 0.056

製造所 東京府北豊島郡名多町

大日本人造肥料株式会社王子工場

第十表 粉末消毒劑カボリット

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
	カボリット		
1:5000	-	-	-
1:10000	+	-	-
1:15000	+	+	-
1:20000	+	+	+
	局方石炭酸		
1:60	-	-	-
1:70	+	-	-
1:80	+	-	-
1:90	+	+	-
1:100	+	+	-
1:110	+	+	+

石炭酸係數 116.0

製造所 Lever Kusen b. Köln a. Rh.

Farbenfabriken Vorm. Friedr. Bayer & Co.

第十二表 粉末消毒劑スメリット

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
	スメリット		
1:5.0	-	-	-
1:10	+	-	-
1:15	+	-	-
1:20	+	+	-
1:40	+	+	+
	局方石炭酸		
1:60	-	-	-
1:70	+	-	-
1:80	+	-	-
1:90	+	+	-
1:100	+	+	-
1:110	+	+	+

石炭酸係數 0.15

製造所 中央商工社

第十三表 粉末消毒劑クライト

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15
クライト			
1:8000	—	—	—
1:9000	+	—	—
1:10000	+	—	—
1:11000	+	—	—
1:12000	+	—	—
1:13000	+	—	—
1:14000	+	+	—
1:15000	+	+	—
1:16000	+	+	+
1:17000	+	+	+
1:18000	+	+	+
局方石炭酸			
1:70	—	—	—
1:80	+	—	—
1:90	+	+	—
1:100	+	+	+
1:110	+	+	+

石炭酸係數 151.5

製造所 東京市日本橋區本町三丁目十一番地

里村三治

第十四表 石鹼消毒劑

藥用ブリアンチン

作用時間 稀釋濃度	2.5分	15分	60分
藥用ブリアンチン石鹼			
1:50	—	—	—
1:60	+	—	—
1:70	+	—	—
1:80	+	+	—
1:90	+	+	+
1:100	+	+	+
局方石炭酸			
1:60	—	—	—
1:70	+	—	—
1:80	+	—	—
1:90	+	+	—
1:100	+	+	—
1:110	+	+	+

石炭酸係數 0.8

製造所 東京市神田區鍛冶町七番地

小野助春

第十五表 石鹼消毒劑

藥用メヂケート石鹼二號

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
藥用メヂケート石鹼			
1:1000	—	—	—
1:1250	+	—	—
1:1500	+	—	—
1:1750	+	—	—
1:2000	+	+	—
1:2250	+	+	—
1:2500	+	+	—
1:2750	+	+	—
1:3000	+	+	—
1:3250	+	+	+
局方石炭酸			
1:70	—	—	—
1:80	+	—	—
1:90	+	+	—
1:100	+	+	—
1:110	+	+	+

石炭酸係數 22.13

製造所 東京市日本橋區鰯鼓町二丁目五番地

安藤非筒堂

第十六表 石鹼消毒劑アルボース石鹼

作用時間 稀釋濃度	2.5分	7.5分	15分
アルボース石鹼			
1:200	—	—	—
1:210	+	—	—
1:220	+	—	—
1:230	+	—	—
1:240	+	—	—
1:250	+	—	—
1:260	+	—	—
1:270	+	—	—
1:280	+	—	—
1:290	+	—	—
1:300	+	—	—
1:310	+	—	—
1:320	+	—	—
1:330	+	+	—
1:340	+	+	—
1:350	+	+	+
局方石炭酸			
1:70	—	—	—
1:80	+	—	—
1:90	+	—	—
1:100	+	+	—
1:110	+	+	+

石炭酸係數 3.61

製造所 扇橋製藥株式會社

## 總 括

以上の消毒劑を石炭酸係數次に記せば下の如し

	消毒劑名	石炭酸係數
乳劑, 溶液劑	ミケゾール	2.75
	リゾール	1.9
	後藤デシン	1.24
	クレオリン	1.0
	リゾホルム	0.45
	エムルデシン	0.41
	花コーモリ印石油乳劑	0.125
	アルボース	0.058
	坏ピローム	0.0216
粉末消毒劑	クライト	151.5
	カポリット	116.0
	スメリット	0.15
	珪弗化マグネシウム	0.0056
石鹼消毒劑	藥用メデケート石鹼 2 號	22.13
	アルボース石鹼	3.01
	藥用ブリアンチン	0.8

## 清涼飲料水原料試験成績報告

技	師	衣	笠	豊
技	手	服	部	安
技	生	柳	喜	久
				雄

昭和4年6月24日付衛保第493號を以て衛生局より起泡劑フォームシラップと稱する清涼飲料水原料の起泡性成分に就き又同年8月3日付衛保第525號を以て無酒精ビール原料と稱するもの、清涼飲料水原料として衛生上危害の有無其他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り依て之を報告す

## 一. 試験材料

衛生局より送附せられたる可検品は2種にして次の如し

## 甲 フォームシラップ

本品は大阪市港區九條南通一丁目堀口商店販賣英國ロンドン、ステブソン、エン下ハウエル會社製造に係り比重 1.072 を有する弱有機酸性濃赤褐色の液體にしてカラメル類似の香氣並に刺戟性の苦味を有し之を振盪すれば著しく泡起す。檢體の總量 217gなり

## 乙 無酒精ビール原料

本品は東京府荏原郡平塚村日本香料株式會社製造に係る濃赤褐色透明の液體にして比重 0.950 を有し生藥的特異の芳香を放つ。之を味ふときは舌端に強烈なる刺戟苦味を與へ且つ久しく持続す。檢體の總量 113gなり

## 二. 試験方法並成績

## (イ) サポニン質の抽出試験

檢體 20g を蒸發皿に秤取し1% 炭酸ナトリウム溶液を以て中和し重湯煎上にて徐々に蒸發せしめて褐色の濃稠なるエキス狀となし之を 95% のアルコール 5ccm 宛を以て5回温浸し各浸出液を合し之よりアルコール分を蒸散せしめ茲に得たる黄褐色エキス

ス状の残渣を 100ccm の蒸留水に溶解し硫酸アムモニウム 20g を加へたる後分液漏斗に移し約 9g の流動石炭酸を加へ反復強振盪をなし 1 晝夜間放置し水液層を除き石炭酸層に蒸留水 50ccm 及エーテル 100ccm を加へ尚ほ振盪の際乳化を避けんがためアルコール約 4ccm を添加し強く振盪し 1 晝夜間放置し兩液層充分に分離したる後水液層を分離し之を重湯煎上に注意して蒸發し茲に残留せる黄褐色のエキス状物質を約 10ccm 宛のアセトにて 5 回反復處理して精製し其残渣よりアセトを蒸散せしめたる後更に 95% アルコールにて數回反復浸出し各浸液を合しアルコール分を蒸散せしめたるに黄褐色飴状の物質を得たり次に之を硫酸乾燥器にて 1 晝夜間乾燥後秤量するに甲檢體は 0.310g 及乙檢體は 0.022g を示せり

之等兩抽出サポニン質の水溶液は何れも強き起泡性を有す之に就き次の呈色反應及溶血作用の試験を施せり。

#### (ロ) サポニン質の呈色反應試験

##### a. 硫酸反應

前記抽出檢體少量を時計皿に取り濃硫酸 1 滴を滴加せるに甲、乙兩者の檢體共に初め黄赤色を呈し徐々に其色調濃厚となり遂に赤色に變じ 20 分後には赤堇紫色となり更に 1 時間後には漸次褪色して灰色に變ぜり而して之等呈色反應の關係は試製の純サポニンの夫れとよく一致することを認めたり

##### b. フレーデ反應

前記抽出精製檢體少量を時計皿に取りフレーデ試薬 (強硫酸 100ccm にモリブデン酸アムモニウム 5g を溶解せるもの) 1 滴を滴加せるに甲檢體は直に濃青色を呈し漸次淡色となり更に帶青綠色に變じ 1 時間後には褪色して終に灰色となり乙檢體は最初青色より漸次濃青色となり 20 分後には帶青綠色に變じ 1 時間後には漸次褪色して灰色となれり。之等の反應は何れも對照として施行せる試製サポニンの反應と殆ど一致せり

#### (ハ) サポニン質の溶血作用試験

内容約 5ccm の小試験管に生理的食鹽水に溶解せる 1% 淡赤色不透明の脱纖維牛血液 1ccm を取りこれに檢體の 0.1% 生理的食鹽溶液 1ccm を加へたるに直に溶血作用

を生起し全く透明となれり然るに對照として生理的食鹽水のみを加へたるものは全く變化なかりき

更に前記脱纖維牛血液 10ccm をペッヘルに取り之に檢液 10ccm を加へ溶血作用のために透明となりたる液體に 0.1% コレステリンエステル溶液 2ccm を加へ約 36° にて 2 時間放置しエステルを蒸散せしむるに殘液は不透明の浮游物を有する液體となれり前記の諸反應は乙檢體に比して著明ならず

### 三. 總 括

前記試験成績に徴するに甲乙兩種の檢體は共にサポニン質を含有するものと認む而してサポニン質の毒性に關しては別紙當所伊東技師の調書に依り明瞭なるも實際種々のサポニン類を清涼飲料水に使用したる場合果して無害のサポニンなるや將た有害性のものなりや之れが鑑別は極めて困難にして到底其取締を遂行し得ざるべきを憂惧するを以て清涼飲料水に起泡劑としてサポニンの使用は當分之を許可せざるを可と信ず

昭和四年十月

## サポニン體の藥理作用及び毒性に關する調書

技 師 伊 東 幹 愛

## 内 容 目 次

第一章	緒 言	第十章	腺臓器に對する作用
第二章	エンチームとサポニンとの交互作用	第十一章	消化管に對する作用
第三章	細菌酵母並に高等植物細胞に對する作用	第十二章	循環系に及ぼす作用
第四章	下等動物に對する局所作用	第十三章	致死量
第五章	高等動物に對する局所作用	第十四章	慢性中毒及び習慣性
第六章	血液に對する作用	第十五章	經口的にサポニンを與へし際の作用
第七章	血液を除外せる他のリポイドに富む細胞に及ぼす作用	第十六章	經口的投與に於ける少量のサポニンは果して吸収さるゝや否や
第八章	中樞神経系に對する作用	第十七章	起泡劑としてサポニンの應用及其可否
第九章	筋肉に對する作用		文 獻

## 第一章 緒 言

サポニン體は廣く植物界に存し植物生理學上重要な機能を有する物質にして殊に含水炭素新陳代謝に大なる關係を有するものゝ如し而して其直接及び間接に人體に對する影響少からざるを以て現今までに研究せられたるサポニンの種類は夥しき多數に上り尙未知のもの多きが如し然れども其大部分は程度に相異こそあれ一定の共通毒性を示し只極めて少數のものは殆ど無毒なり

而して其共通毒性はサポニンの化學的性質なるヒョレステリンとの特異親和力に基因す即ちサポニンは生體細胞の重要成分たるリポイドと化學的に結合しこれよりヒョレステリンを奪ふが故に其外觀のみならず機能をも破壊し細胞を死滅せしむ故にサポニンは細胞毒即ち原形質毒として其毒性を發揮する物質なり

以下項を分ちて其生理的作用に就き述べんとす

## 第二章 エンチームとサポニンの交互作用

サポニンのエンチームに對する作用に關する研究は未だ充分ならざるも植物性エンチームは殆ど影響を受けざるが如く之に反して自然界に於てサポニンの合成並びに破

壊は一に植物エンチームに依りて行はるゝものゝ如し然れども實驗的にサポニン液にエンチーム液を混ずるときは其エンチームは破壊を受くと同時にサポニンも亦破壊せらる例へば Blau u. Sieburg が行へる如く 37° に於てタカヂアスターゼをサポニン液に混ずるときは恰も稀鹽酸と煮沸せるが如く徐々に加水分解を受け其際ヂアスターゼも亦破壊せらる

動物性酵素例へばパンクレアチンはヘレボレインに對し緩徐なる解毒作用をなす即ち之を破壊す (Holste) 故に内服せるサポニンは速に吸収せられざるときは小腸に於て腠液に依り少なくとも其一部は分解せらるべし然れどもフチアリン及び鹽酸ペプシンは何等作用せず (Brandl u. Mayr), コーベルトはキラヤサポニン (Quillaja Saponin), サピンド、スサポニン (Sapindus Saponin), 瘡瘡木皮サポニン (Guajakrindensaponin), オノニスサポニン (Ononissaponin) を反覆犬に與へ其糞便を検せしに何れもサポゲニンとして存在するを知れり

故に若し吸収が行はれざるときは犬の腸管はサポニンをサポゲニンまで分解する能力を有することを知るに足る

されど日常サポニン含有の植物を常食とせる動物にありては後に詳述するが如く猶進んで之を破壊する能力を有するものあるが故に斯る動物に於ては糞便中にサポニン, サポゲニン共に之を證明し得ず

### 第三章 細菌, 酵母並に高等植物細胞に及ぼす影響

サポニンは細菌及び絲狀菌に對し或程度の影響を與ふるも完全なる殺菌力は之を有せず然れどもサポニンは細菌被膜成分たるリポイドを犯すを以て他の消毒藥の浸入を容易ならしめ間接に消毒の目的を果す

反對にサポニンは細菌並びに絲狀菌に依り一定の變化を受け膠狀物質となる主としてサポゲニンの生成に依るものなり

酵母發酵に對するサポニンの作用は區々にして酵母の種類, 其活動狀態及び發酵が細胞を有するメディアム内にて行はるゝや否や等に依りて相異を來す。サポニンの種類及び其濃度に關係あるは勿論なり故に統一せる概念を得るは稍々困難なるを以て次に先人の實驗例を掲ぐる事とす

Lundberg に依ればシクラミンは如何なる濃度に於ても糖液中の酵母細胞を害すと報告し Satava は 0.02—0.03g の Rübensaponin は 100 g の液中に於て甜菜汁の酒精醱酵を抑制せるを見 Neuberger は酵母液にキラヤサポニン、メルクサポニン、デキトニンを加へしに却て其作用を刺激亢進せるを認め生活せる酵母細胞に對しても亦キラヤサポニン、メルクサポニン等は糖變化を促進せしにデキトニン、シクラミンは却つて之を抑制せり

サポニンの醱酵亢進作用は常に其濃度に平行するを以て觸媒作用ならんと考へらる又其作用は鹽類の存否に大なる關係を有す即ち相當量の鹽類を共存せざるときはサポニンは假令高濃度に於ても酵母細胞の發育に對して何等の作用も營爲せざるが如く長時間サポニンとの作用を受けしめし酵母は形態學上殆ど何等の變化を認めず然れどもサポニンと同時に鹽類の作用を受けしむるときは酵母細胞は多く死滅するに至る

サポニンはリポイドと化學變化を營み酵母細胞の原形質リポイドのコロイド状態に變化を來し従つて其透過性も變化す少量のサポニンにより原形質のヒョレステリン分子に輕度の影響を與ふるときは酵母細胞の醱酵能力は促進せらるゝも原形質の構造に著しき變化を來すが如き量に於ては其醱酵能力は全く抑制せらる

サポニン含有植物の貯藏細胞はそれ自身生活能力を害せらるゝ事なく著しき濃度のサポニンを貯藏す高等植物のサポニン貯藏に馴致せられざる部分はサポニンによりて原形質の透過性高まり細胞内容を外部に流出す

#### 第四章 下等動物に對する局所作用

Levaditi u. Rosenbaum によればサポニンの 1 萬倍溶液は既に原生動物に對し著しき影響を與へ甚しきは之を死滅せしむ即ちパラメチエン (Paramäcien), スピロストーメン (Spirostmen), アスタージエン (Astasion) の如きは比較的稀薄液に於て短時間に死滅す。V. Prowazek に依ればカルピデイエン (Calpidien) に稀薄なるサポニン溶液を加ふるときは原形質は光を強く屈折し始め所々に空胞を作り次いで強く光を屈折する顆粒の活潑なる運動並に其間にリポイド小滴出現するを認めやがて膨脹し小空胞 "Cavula," に變ずプロワエックにより „Cavulation des Protplasma“ なる名稱を附せられたる此現象は先づ第一に原形質が其均等状態を失ひ次いでリポイドが小球を作り

二次的に其中に液體貯溜し以てカブラを作るものなり

サポニンはトリパノゾーマに對しても亦有毒なり和田氏に依れば一般に赤血球に對する作用はトリパノゾーマに對する作用と平行す即ち溶液血作用高きサポニンはトリパノゾーマに對する殺菌力強し

### 第五章 高等動物に對する局所作用

中等度の濃度を有するサポニン液中に魚類を放つときは直に呼吸困難を來たし水面に浮びて空氣を求む然るに之を清水中に放つときは直に回復す若しサポニン液中に其儘放任するときは魚類は全く痲痺し腹部を上位に向けて假死状態に陥るべし此事實は古昔ギリシヤ時代より既に普く知られ多くの國民は今日に至るも尙魚獲劑として使用し居れりキラヤ酸は三十萬倍の稀釋液に於ても尙硬骨魚を中毒せしむと云ふ(コーペルト), 頭足類も亦此濃度に於て痲痺せらる然れども蟹及海老類は著しき抵抗力を有す斃死せる魚類を剖見するにえらはサポニンに依り犯されて其組織に變化を來す爲に呼吸困難を來す蚪斗は蛙に比し著しく抵抗力弱く既に稀薄なるサポニン液により死滅す

オーバートンによればサポニン加等張鹽液中に於ては蚪斗は比較的長く生存し時に24時間以上に及ぶ事あるも始め數分間にして一定の刺激症狀を呈す即ち不規則なる體運動を始め皮膚上皮細胞の纖毛運動又不規則となり間もなく全く停止し上皮細胞の外面は膨隆し細胞の遊離を伴ひ次いで皮膚上皮細胞群遂には全皮膚上皮細胞は全く離脱するに至る始め刺激の爲に著しく衰へし運動は該變化終る頃より多くは再び活潑となり尾部の循環も尙完全なり2—3時間後に至れば蚪斗は漸次其容積を縮小し始め遂に半減すオーバートンは此現象を一定の靜水學的壓の下にありし淋巴液が皮膚の上皮を失ひし事により外界に流出するが爲に起るものなりと説明せり故に適當濃度に於けるサポニンの作用は皮膚及びえらの上皮細胞を全く離せしむるが爲に起るものにして尙進んで體内に侵入し他の臓器を直接犯す爲にはあらずこれも恐らく蚪斗の全體表の上皮細胞のリポイドとサポニンが化學的に結合するが爲に起るものなりと魚類に在りてはえらの細胞のみが結合するが爲に生活不能に陥り死滅せるものならんと

哺乳動物及び人類の粘膜に對するサポニンの作用も亦同様に説明し得べしサポニン

液を點眼するときは直に發赤、腫張、流涙及び疼痛を來す。反覆して點眼するときは角膜に白血球の遊走をこり遂に白斑を生ず。キラヤ皮、及サボン草を取扱ふ者に結膜炎、鼻加答兒をみるは周知の事なり纖毛細胞は遊離の状態に於てはサポニンに對し甚だ鋭敏なり1%の割合にキラヤ酸曹達を生理的食鹽水に溶解し之に蛙の咽喉粘膜細胞を投入するに其細胞は直に其機能を停止す但し著しく稀薄なる液は纖毛運動を刺激するが如し

多くのサポニンは刺激性の苦味を有し少しく濃度高きときは口中の灼熱感を覺ゆ少數のものは軽度の刺激と同時に甘味を有するものあり之を古くより矯味料として用ひらるゝ所以なり以上の如き諸症狀は皆サポニンが口腔感覺神經末梢を刺激することによりて發するものにして蒼白なる營養不良の齒齦を有する患者に治療の目的を以てサポニン含有の齒磨を使用せしむる事あり又粘膜刺激による反射作用として所謂祛痰作用をサポニンに望み含嗽及び祛痰劑として用ふ

胃腸粘膜及び其寄生蟲に對する作用も局所作用に屬すサポニンは胃壁を刺激し一定度を越ゆるときは嘔吐を惹起す鋭敏なる患者のゼネガ浸服用後の嘔吐は屢々見る所なり

少量のサポニンによる祛痰作用が嘔吐に先立つ惡心により著しく高めらるゝは論を俟たず小腸に於ては若しサポニンが速に吸収せられざるか又は破壊せられざる時には腸腺の著しき分泌を誘發し腸の蠕動を亢進せしむ然れども肉食動物は著しきサポニン分解性を有するが故に例へば牛、兎、馬の如き動物にては10% 豚にては30% に及ぶ強力なサポニンを與ふるも無害なり若し之等の動物が他の何等かの原因によりて腸加答兒を併發し居れりとせばサポニン含有の食餌を與ふれば動物は腸潰瘍を伴なへる廣範なる腸炎を惹起すべし(コーベルト及びブランドル氏)

腸寄生蟲に對するサポニンの作用はクルスカルが實驗的に證明せるが如く厚き被膜を有する蛔蟲は不鋭敏なるも然らざる蟯蟲の如きものは鋭敏なり

サポニンを温血動物の皮下に注射するときは其刺激により甚だしき疼痛を伴なへる無菌的化膿をおこす之に關しノイマイエルの詳細なる研究報告あるも共にサポニン體は皮下に用ひられざる事を力説し居れり

## 第六章 血液に對する作用

サポニンの血液に對する作用は最も特異にして且又興味多く従つて之に關する研究業績も夥しき多數に上れるを以て先づ遊離赤血球に對する作用次いで脱纖維血液最後に全血液に及ぼす作用に就き述べんとす。

實驗動物の無血清赤血球を 1—2% の割合に生理的食鹽水に浮遊せしめそれと同じく生理的食鹽水に溶解せしめたるサポニン液を添加するときは多くのサポニンは其10萬倍稀釋度に於ても猶好く完全なる溶血現象を呈す無血清赤血球の代りに脱纖維血液の 50—100 倍液を用ふるも等しく溶血を見るも其程度は著しく減弱す

脊椎動物の赤血球にして此現象を呈せざるものは一もなくそれ故に現今に於てはサポニンの檢出法として缺くべからざるに至る然れども同一のサポニンに對し動物の種類により其溶血程度に相違あるが如く同一動物の血液に對する溶血作用はサポニンの種類によりて著しく異なる 1% の血液を溶血せしむる稀釋度 1 萬倍を中等度と見做さば其溶血の強弱によりサポニンを三種類に分ち得べし即ち 10 萬倍以上の稀薄度に於て強溶血作用を呈するサポニンとして知られたるものにサルササポニン (Sarsasaponin), パリリン (Parillin), シクラミン (Cyclamin), キラヤ酸 (Quillajasäure), モーラーサポニン (Mowrahsaponin), チキトニン (Digitonin), 等あり 1 萬倍以下に於て作用を示す弱溶血サポニンにはカメリリン (Chamaelirin) 瘧疾木葉の中性及酸性サポニン (das neutrale und saure Sapönin der Guajakblätter), 瘧疾木皮の中性及酸性サポニン (das neutrale und saure Saponin d. Guajakrinde), g—ストロファンチン酸 (die g-strophantinsäure), グリチリチン酸 (die Glycyrrhizinsäure), オノニス及唐小豆のサポニン (die entsprechende Substanz d. Ononis u. d. Abruswurzel), オイバトリウム, レバンデ, アスムのサポニン (die beiden Saponine des Eupatorium Rebandianum), サポルピン (das Saporubrin), サポルピン酸 (die Saporubrinsäure), パフィオペディルムサポニン (das Paphiopedilumsaponin), コシエウムサポニン (Cosciniumsaponin), ポリシアサポニン (Polysciassaponin), デイオスコレアサポニン (Dioscoreasaponin), メツォノイルムサポニン (Mezoneurumsaponin), ティリアコラサポニン (Tiliacorasaponin), デイプロヒジアサポニン (Diplochisiasaponin), ヘクタプロイルムサポニン

(Heptapleurumsaponin), エリアサポニン (Eriasaponin) 等あり (コーベルト)

既に述べたるが如く之れ等の溶血現象はサポニンのヒョレステリンに對する特異なる親和力に基くものにして則ち赤血球の被膜乃至基質成分たるヒョレステリンをサポニンが奪ふ故に血球は破壊す故にもし豫めサポニン溶液にヒョレステリンを加へてサポニンヒョレステリドを造らしめ之れを赤血球に作用せしむるも全く溶血現象を認めず従つてヒョレステリンを血清乃至血漿中に多量に含有せる全血液はサポニンに對して著しく強度の抵抗力を示す即ち先づ血清又は血漿中のヒョレステリンと結合し尙過剰のサポニンある時は始めて血球に作用するものなり故に血漿のヒョレステリン含量の相異によりてサポニンに對する抵抗力に又差異を來す

以上は専ら試験管内に於ける實驗なるが生體實驗に於てサポニンを靜脈内に注入せる際同様の溶血現象を呈すや否やに就きてはすべてのサポニンに就き未だ全く確定的の結果を得ざるものゝ如し猶詳細は腺臟器に對する作用の項中に記述すべしその内シクラミンに就きては略諸學者の説一致しその致死量以下を靜脈内に注入するときは直ちに血色素の血球外流出を來し血栓形成を誘致す。Tufanonw は多くの解剖の結果次の如き結論を下せり

「シクラミン靜脈注射により致死せる動物の肉眼的及顯微鏡的検査によれば臟器の高度の炎症の外に到る處大部分破壊せる赤血球外に血色素を遊離し又血液凝固を來し横紋筋滑平筋のミオヂンは凝固せり」と

勿論之の事實を總べてのサポニンに應用せんとするは誤れり

### 第七章 血液を除外せる他のリポイドに富む細胞に及ぼす作用

シュロイデルに依ればサポニンは赤血球のストローマに附着する如く他のリポイドに富む細胞, 腦細胞, 肝細胞, 腎臟細胞及腸細胞に附着してその機能を防止すと

### 第八章 中樞神經系に對する作用

サポニンを極めて稀薄なる状態に於て靜脈内に注射するときは (例へばキラヤサポトキシンを體重 1 kg に對し 0.5mg の割合に注入する場合) 之の物質は 1 分の後には、全體中を循環しその血漿中のヒョレステリンと結合するが故にその溶血作用に就きては全く之れを考ふるの必要なし即ちサポニンの全部はヒョレステリドに變化し従つて

解毒され生命に對する危険は除かるべき理なり然るに事實は之に反す Pachorukow に依れば犬又は猫に體重 1kg につき 0.5mg のサポトキシンを靜脈注入せるに第 1 及第 2 日目には何等の著變なく第 3 日目に至り始めて食欲缺乏を來し涙漏，化膿性結膜炎を起し動物は衰弱し始めついに虚脱症狀を呈し死亡せり之を剖見するに肉眼的には何等の變化を認めずと。コーベルトに依れば之の事實は腦及脊髓の重要な部分が流血中より徐々に毒物を吸着し爲めに痲痺に陥るによるものなりと之の際流血中のサポニンヒョレステリドが幾分解離してサポニンが腦細胞に吸着せらるゝものなるか又はヒョレステリドとして痲痺的に作用するかいづれかに考へらる。いづれにせよ腦細胞はかなり強度のサポニン吸着力を有し夫自身は痲痺するものなり

感覺神經の末梢に對しては既述の如くその稀薄液に於ても之を刺激し劇痛を來す運動神經の末梢はその筋肉に入る直前に於て之れを痲痺する故に初めはクラール様に見ゆるもやがて筋自己を犯すに至る

### 第九章 筋肉に對する作用

Overton に依ればサポニンは溶血を起すよりも猶稀薄液に於て筋纖維を犯すと則ちその外層は數分乃至數時間にして死するも内層は數日間は生存し得少しく濃厚なる液を用ふる時は筋肉は始め不透明となり外層は糊狀を呈し内層は多くの不規則なる斷片に分離しシクラミンの如きサポニンはミオジン凝固せしむるに至る

### 第十章 腺臟器に對する作用

人間及脊髓動物のすべての粘液腺は稀薄なるサポニンに依りて興奮し著しき分泌増加を來す眼血膜，鼻，咽腔，喉頭，及び腺腺皆然り。胃腺も亦サポニンに依り刺激され反射的に著しき胃液を分泌す。汗腺に對してはその詳細なる實驗なきを以て不明なるも民間に於てサポニン含有の生藥を發汗劑として永くより用ひおれるものあるを以て見れば同じく分泌増加を來すものならん腎臟に對する作用につきてコーベルトの研究業績を見るに人及犬に於ては或る種のサポニンは利尿作用を有し著しく尿量増加を認めたるも同時に蛋白尿，白血球尿，圓錐尿を引きおこせり則ち少くともある程度の腎臟炎を誘發せるを認む。Tufanow の實驗に於てもシクラミン中毒に於ける動物は廣範なる腎臟炎を惹起しおれるを報告せり

非經口的に用ひたるサポニンが血色素尿を起すや否やに就きては W. V. Schulz の報告は最も精密を極めたるを以て一部此處に轉載す彼はパリリン (Parillin), サルササポニン (Sarsasaponin), スミラサポニン (Smilasaponin) を犬及猫の靜脈内に注射して實驗せる所に依れば之の三物質は略々同様の作用を呈し致死量に至らざるか又は殆んど病的症狀を呈せざる分量に於て赤血球の破壊を來しその色素を血清に遊離すもし破壊せる赤血球の量少き時はヘモグロビンの全量は肝臟にとられ間質の全量は肝臟及脾臟にとらる故に尙進みて障害を來さざるも破壊せる赤血球の量多き時は肝臟, 脾臟骨髓等は血色素及間質の全量を捉ふる能はずして血液, 腎臟, 腸管等に變化を來す即ち血液にては溶血せるヘモグロビンよりメトヘモグロビンを生じ肝臟に於ては過剰の膽汁色素生じ餘りて一部血中に流出す。ヘモグロビン, メトヘモグロビン膽汁色素は一部腎臟より排泄せられ其際腎臟の實質を犯しヘモグロビン及メトヘモグロビンは不溶の状態に於て細尿管中に圓壘を作りマルピキー氏小體のカプセルを塞ぎ遂に曲, 直兩細尿管に及ぶと

尿を褐色乃至赤色に至らしめざる他のサポニンに於てもサポニン注射後赤血球數を數ふる時は著しき減少を來せるもの多しとコーベルトは言へり

### 第十一章 消化管に對する作用

胃の運動は強力なるサポニンに依りて興奮しその結果蠕動及逆蠕動起る鋭敏なる患者のゼネガ根浸服用後往々にして嘔吐することあるは吾人のよく知れる處なり腸運動も亦サポニン刺激によりて興奮し下痢を來す然れども草食動物に於てはサポニンがその腸管内に於て酵素により不溶解性の無毒の終産物に分解するを以て此の作用は不明瞭なり

純粹なるサポニンを靜脈内に注入する時は胃腸粘膜の構造に著明なる變化を認むコーベルトが猫及犬にキラヤ酸曹達を注射せる實驗に於ては胃腸粘膜は先づ充血を起しついで高度の浮腫を來し小出血を認め最後に粘膜の壊死を來す然して兩氏はかゝる變化を起せる粘膜面よりサポニン及サポゲニンを遊離し得たるを以て之の變化は一つにサポニンが胃腸粘膜面より排泄せらるゝがために惹起さるゝものなりと説明せり

### 第十二章 循環系に及ぼす作用

サポニンの多くは動物の体内に入る時は不変のまゝか又はサポゲニンとして心臓に達しその作用を現はす然してその多くは強力なる心臓毒なり。即ち温血並びに冷血動物共に初めその作用を亢進せしめ遂いに収縮性静止を來す事恰もデキタリスの作用の如し又デキタリスと協力作用を有することは Postojew の研究以來廣く知られたることにしてサポニンとデキトキシンを夫々單獨にては中毒量に達せざる微量 (各 0.02mg) を混合するときはその混合物の毒素は著しく高まり忽ちして心室収縮性静止を來す (ストラウブ氏法)

血管並びに血壓に對してその致死量程度に用ふるも初めは大なる作用なきが如し勿論死の直前に至らば血壓は漸時下降し始む。臓器の灌流實驗に於てはサポニンには血管を擴張するものと収縮するものとあるも共にその程度は輕微なり

### 第十三章 致 死 量

サポニン致死量の最も確定的なるものはその静脈内注射によるものなり經口的に與へしものに於ては多くの動物は是を嘔吐するが故にその正確なる量を知る能はず。嘔吐を知らざる動物に於てもその一部は吸収せらるゝことあらんも多くはそのまゝか又は分解して未吸収のまゝ排泄せらるゝか故に不確實なり。又皮下注射によるも前述せる如くその吸収極めて徐々にして不充分なるが故に正確なる吸収率を知りがたきと局所の障害のために死を來す怖あり故に最も確實と思はるゝ静脈内注射によるものゝみをかゝげんと欲す

猫に於てコーベルト及其の門下生の實驗によれば

サポニン種類	mg pro 1 kg Kgw	死に至るま での時間	観 察 者
キラヤサポトキシシ (Quillaja-Sapotoxin)	0.5	4 日	Pachorukow
キラヤ酸ソーダ (Quillajasäure als Na-Salz)	1.0	2 日	Kobert
アグロステンマサポトキシシ (Agrostemmasapotoxin)	1.0	48時間	Kruskall
サポナルビン (Saponalbin)	2.0	23時間	"
サポルビン (Saporubin)	2.0	16時間	V. Schulz
シクラミン (Cyclamin)	2.0	4—6日	Tufanow
ゼネギン (Senegin)	4.5	60時間	Atlass
サピンドゥッサポトキシシ (Sapindussapotoxin)	4.5	48時間	Kruskall
サルササポニン (Sarsasaponin)	40—50	30時間	V. Schulz

バリリン (Parillin)	120—150	12—16時間	v. Schulz
スマイラサポニン (Smilasaponin)	165—230	6日	”

犬は猫と略同じシクラミンの犬に對する最小致死量は體重 1 kgに對し 2—3mg なり (Tufanow)

二十日鼠は猫及犬よりはるかに抵抗力強く Kofler und Schrutka によれば次の如し

サポニンの種類	mg pro lg. Kgw.	死する迄の日数
デギトニン(メルク) (Digitonin(Merck))	0.01	2
プリムラ酸(コフレル) (Primulasäure (Kofler))	0.015	4
ギブソフィラサポニン(コフレル及ダフェルト) (Gypsophilasaponin (Kofler u. Dafert))	0.015	3
サポトキシニン(メルク) (Sapotoxin (Merck))	0.02	1
サポトニン(スターメル) (Sapotonin (Sthamer))	0.02	1
ゼネギン(メルク) (Senegin (Merck))	0.045	2
メルクの白色サポニン (Saponin Pur. allriss( Merck))	0.06	3
粉末サポニン (Powdered Saponin)	0.1	4
グアヤックサポニン(メルク) (Guajaksaponin (Merck))	0.8	2
トチノキサポニン(メルク) (Ross Ksatamin Saponin (Merck))	0.9	1
サピンドゥスサポニン(ホッフマン, ラ, ロッシュュ) (Sapindussaponin (Hoffmann-La Roche))	1.0	1

家兎に就きては多くの正確なる結果の報告なきもコフレルに依れば多くのサポニンにつき猫の致死量の約 4 倍と考ふるを至當ならんと言へり (コフレル)

#### 第十四章 慢性中毒及習慣性

Hueck, Wacker, Köhler に依れば猫にメルクのサポナルピンを致死量以下に反覆して靜脈内に注射するときは一定度の免疫を獲得すと是は血漿中にヒョレステリン増加を來し爲めに次後の注入サポニンを中和して不感となすものなり故にその免疫は用ひしサポニンに對する特種免疫にはあらずしてサポニン一般に共通する種族免疫なり彼等はサポニン注射によりて副腎中のヒョレステリンを高め得る事に成功せるを以て血漿中のヒョレステリン供給所は副腎なりとせり Pohl も亦豫め反覆してソラニンを注射せる家兎血清は十倍もソラニン溶血に對する防禦力を有せるを實驗せり然れどもその赤血球の抵抗力は不變なりき

サポニンを致死量以下に於て毎日兎の静脈内に注射する時は著しく血球及ヘモグロビンを減ず之の作用は流血中の赤血球がサポニンに依り破壊さるゝものに非ずして主として造血臓器殊に骨髓にその毒作用が及ぶ爲めなり勿論すべての組織、細胞はサポニンの作用を受くるも造血臓器細胞は特に鋭敏なり即ち初め少量の時は返つて刺激を受けて骨髓細胞は増殖するも連日サポニンの作用を受くる時はついに骨髓細胞は死滅し従つて著しき血液像の變化を來す

慢性サポニン中毒に於ける白血球の所見も亦興味あるものにして Issac u. Moeckel によれば家兎に於てはその總數正常範圍にあるも脾臓を摘出せるものに在りては著しく上り二萬に迄達す又淋巴球も増加す骨髓の變化にともなひて脾臓及肝臓も亦變化す作用強き時脾臓はついに硝子様變性に落ち入るも中等度の時は濾胞の増殖を來し恰も白血病に見る如き所見を呈す即ち塗抹標本にてはミエロチーテン、メガロブラステン、ノルモブラステンのみにしてリンパ球は殆んど認むる能はず之れ脾臓の主細胞たるミエロイソシユの組織がサポニンによりて直接刺激されしに由る

肝臓もその毛細管は單核強鹽基性白血球にて充滿され所々にミエロチーテン及ミエロブラステンを有する特有なる組織を見る然れども脾臓及肝臓に於て特に血球の破壊が増加せりと思はるゝ所見は之れを發見し得ず

即ち骨髓細胞は破壊せらるゝにかゝはず脾臓及肝臓にては高度の骨髓性化生 (myeloishe Metaplasie) を認む

之れを要するに静脈内注射による慢性サポニン中毒の本態は骨髓の破壊と同時に他の造血臓器の病的の細胞増殖なり然れども各種の細胞は進化せずして骨髓中のミエロブラステンはミエロチーテンに進化せず脾のミエロチーテンは多核白血球とはならずメガロブラステンはノルモブラステン又は赤血球に變化せざるものなり

### 第十五章 経口的にサポニンを與へし際の作用

サポニンを内服せしめし際には静脈内に注射せし時に比し著しくその毒性を減ず多くのサポニンはその静脈内注射による致死量の百倍位を與ふるも殆んどその吸収による中毒症狀を見ず即ち胃腸管壁はサポニンに對して高度の不透過性を有するものなり然れどもこは腸壁が完全なる場合にのみ適用するものにしてもし毒物の量甚だしく多

きか又は他の何等かの原因により局部的に害はれる際にはサポニンは夫より吸収せられて靜脈内注射によると同じ中毒症狀を呈す

眼及鼻その他の粘膜はサポニンに甚だしく鋭敏なるも消化管の粘膜は比較的抵抗大なりサポニンを飲用するか又は含嗽を行ふ時は灼熱的の不愉快なる感を覺ゆ、同時に渴を覺え著しき唾液流出あり何れも口腔粘膜の刺激によるものなり

胃壁も亦刺激を受けその結果惡心、嘔吐、蠕動亢進、胃液分泌増加を來す

靜脈内注入に際しその鋭敏度が動物の種類によりて相異なることは既に述べし如くにして此現象は經口的に與ふる場合猶一層顯著なるを認め得多くの草食動物特に羊、山羊、兎、鼠は經口的にはサポニンに對して免疫性を有するかの如く見ゆ。成長せる牛も亦鈍なり。比較的鋭敏なりと思はるゝは犬、馬、豚、鶏類なりとす

又幼動物は老動物より感受性强く肉食動物は草食動物より著しく鋭敏なりその吸収によらざる局所中毒症狀としては唾液流出、嘔吐、下痢、食慾缺損、全身異和、痲痺症狀なりとす。局所症狀をのぞけばその中毒症狀は靜脈内注射に依るものと全く同一なり

## 第十六章 經口的投與に於ける少量のサポニンは果して吸収さるゝや否や

以上述べ來りしサポニンの作用は主としてその局所作用、非經口的作用及摘出臟器又は遊離細胞に對する作用を述べ來りたるものなるが實際問題として最も意義あるは經口的投與に於ける場合の關係なりとすその消化管に對する局所作用は前述せる處なるもその吸収作用に就きては先づその吸収するや否やに就きて之を論ぜざるべからず少くとも完全なる胃腸管壁は少量のサポニンに對し著しき不透過性を有しその大部分は吸収せざるものなることは多くの學者は之を認めたる事實なることは前述せる所なるもその一部は吸収さるゝと主張するコーベルト及その一派と全く之れを吸収せずと唱導するコフレルその他の諸學者とありて未だ全く一致せる結論を得ず

勿論大量のサポニンを特に反覆して與ふる時重き中毒症狀を惹起し死に至るは腸管よりの吸収によるは論を待たず問題は少量を1回乃至反覆して與へし際に吸収するや否やにあり之れに關しその文獻甚だ多く一々之れを示すは繁に堪へざるを以てその相

對峙せる二説を總括的に述べんと欲す

コーベルト及其の門下のサポニンは少くともその一部は吸収さるゝものなりとせらるる主なる根據は人間及動物に經口的にサポニンを投與せしに少くともその一部尿中にサポニン及サポゲニンを説明せるによる。又サポニンは吸収されずと唱導する Gaisboeck, Kollert, Kofler, Hauptmann, Bayer 等は完全なる腸壁を有する人又は動物の尿中にはサポニン及サポゲニンを證明せずと。又彼等は尿中にサポニン又はゲニンを發見せし時はその吸収に就きて毫も疑ひなきも尿中に排泄されずとて直ちにサポニンの吸収を否定し能はずとし他の方法によりサポニンの吸収につき研究せり即ち非經口的にサポニンが體內に入る時は常に血液中のヒョレステリン増加及有核赤血球の出現あるを以て彼等は人及動物につきて少量のサポニンを1回又は連日經口的に投與しつゝ血液を検査せしも毫も變化なきを確認しヤラッパ、甘汞の如き下劑にて豫め腸壁を刺激せし後にサポニンを與へしに有核赤血球の出現ヒョレステリン増加を確めし事より彼等は完全なる腸壁は全くサポニンを吸収せざるか吸収するとするも現今の方法にては知り得ざる程度のものなるももし腸壁に加答兒その他の刺激あるときは吸収され得と結論し近代の多くの學者も之れに贊するに至れり

### 第十七章 起泡劑としてサポニン應用及其可否

以前よりサポニンはリモナーデ、ソーダ水、サイダーその他の清涼飲料水の起泡性を維持せしむるために使用せられたるはよく吾人の知れる處なり。その爲めに現今迄用ひられしは多くは市販の廉價なるサポニンにしてキラヤ皮(Quillaja-Rinde)、白色サポニン草(Saponin "Sthamer,, Saponin crudum "Merck") 又はサポニン生藥より得たるエキス又は溶液にして次に示す如き名稱を附して販賣せられたり

即ち Gummi crème, Gummi mousseux, Gommalin, Cremolin, Spumatolin, Lychnol Liquor Lautain, Aphrogen, Spumagen 等なりき

此等起泡劑の價値を批判するに際しては一方にその起泡性他方にその生理的作用を考慮せざるべからず。從來はその一方のみに注目し他は等閑視されし傾向あり之の點に関する實例として例へば Mandelhaum の報告あり。彼はアフロゲンなる名稱の下に發賣されをるサポニンを批判して曰く「アフロゲンはスターメル又はショルツのサ

ポニンよりその溶血力は8—10倍弱く又白鼠の皮に注射に際してはその毒性は80分の1なり」と然るにその起泡性に就きては全く言及せず而してアフロゲンはその生理作用弱きのみならずその起泡性も他の市販のサポニンに比し著しく微弱なり。故にもし或る一定度の起泡度を望む場合には多量のアフロゲンは少量のサポゲニンにて充分其の代用を爲し得然もその毒性に於ては兩者の間に大なる差異を認めず。且つその溶血作用も皮下注射による毒力も共に經口的に與へし場合の嚴正なる尺度とならぬ事は既に述べたり

かゝるが故に起泡劑としてのサポニンの價値を批判せんとして種々先人は苦心せるも現今に於ては猶一定の標準方法を得ざる状態にあり殊に飲料水に含まれる如き少量を經口的に連續投與せる場合の衛生上の害否に就きては尙完全なる實驗を缺けり。例へば Mand は起泡劑の價値を批判せんとするに  $\frac{\text{溶血度} \times \text{毒性}}{\text{起泡力}}$  なる式を造れるも之の場合の毒性は皮下注射を意味し溶血度も同じく經口的投與に於ける毒性を示さず。毒性を示すに皮下注射の代りに飼育試験を用ふるは尙一層當を得たるものなるも之の場合にも多くは急性中毒量を示すものにして少量連續投與の場合に於ける参考とはなり難し。即ち前述する如くサポニンの起泡劑としての價値批判には現在に於ては一定の標準なきを以て各場合に就き考慮するを最も至當とす

現今清涼飲料水規準に對しサポニン應用に關する各國の取締狀況を見るに佛、埃、瑞、の三國に於ては之れが使用を嚴禁しをるも獨逸にてはその條文明瞭を缺き少量のサポニンは絶對禁止取締を行はざるものゝ如し

然して事實サポニンが奈邊迄清涼飲料水に添加されあるやに就きては前述の如く禁止されあるがためにその正確なる知識を得るは困難なるも屢々報告せられたるを見るに Utz は 1909 の検査の結果サポニンを全く含まざる清涼飲料水は全くなしと報告し Langer も亦 1911 年清涼リモナーデ中サポニン含有は通常の事なりと言へり。又佛の Cattelain も最近リモナーデにサポニンを發見せるも Kofler u. Wolkenberg は 1925 年に検査せし際はリモナーデにサポニンを發見せるもの一例もなしと報告せり

翻つて嗜好飲料水にサポニンを添加する必要ありや否や又夫れが合理的なりや否や

につきての諸識者の意見を見るに區々にして一致を缺く。多くの衛生學者又は飲食物化學者はサポニン添加を以て一種の瞞着と見做し廢止すべきを主張し製造業者は大部分その必要を力説す。サポニン學の大家コーベルトはサポニンは炭酸ガスの放出を防ぎその飲料水を新鮮ならしむる感を與ふると云ふ點に於てその價値を認めをれり

1906年獨逸飲食物化學者の第5回會合の席上に於て Beythien は「天然の果汁より製せるリモナーデは著明なる泡立性を有するに人工製品は之れを有せざるがために之の缺點を補はんがためにサポニンを加へたりそれ故必ずサポニンを加へざるべからずと云ふ理由はなく従つて茲に大なる價値を認めずたゞ競走上止むを得ず用ひたるなり故に一般に禁止せらるゝならんには實行は容易なり」と述べつゝいて Schaer は多くのサポニンは有毒にして無毒のものとの化學的識別は困難なるを以て一般サポニンは全く之れを禁止したゞ藥理學上大量に於ても比較的無害のもののみを指定して許可するを合理的なりとすと述べたり

又 Hofmann, Kobert und Halberkann の諸大家も有毒サポニンは是を禁じ無毒のものは之を許可するを至當なりと考へ殊にコーベルトは “Beiträge zur Kenntniss der Saponinsubstanzen” に於てグアヤックリンデンサポニンは之れを許可し他のものは全く是を禁止するを可とすと言へり又彼に此の如く比較的穩健なる考を抱かしめし主なる事實は從來人及動物の食用に供されをりし植物より近來多くのサポニンが發見せられしためにして即ち彼は「嗜好品に總べてのサポニンを禁ぜんとする論者は南アメリカのアデン地方民が數百年來毎日サポニン含有のパンを常食とせる事實を如何とす」と指摘せり

更に興味ある事實は最近 Heiduschkan, Zywnew 兩氏の報告なりとす。彼等はトルコ蜂蜜なるハルワ (Halwa) のサポニン含量に就き研究をとげワイスハルワ (Weiss-halwa) は 0.1% タヒンハルワ (Tachynhalwa) は 0.05% のサポニンを含めるを知れり。然るに之の蜂蜜は東洋人種の常食する所にして數百年間大量を食せるにも拘らず何等の障害あるを聞かず。又毎日 20g (サポニン含量 0.01—0.02g) を胃腸病患者に給與せしむるもその中毒例を見しことなし

又ハルワのサポニンは大部分東洋産のサボン草より得たるものなるを以てそのサポ

ニンの種類はサポニクルードゥム, サポニンデプラートゥム, メルク白色サポニン (Saponin Crudum, Saponin depuratum, Saponin pur. albiss.) を出でず然も是等のサポニンは從來有毒のものと思はれるたりしものなり。以て從來述べ來りし文獻との矛盾の奈邊にありやを窺ふに足るべし

叙上の如くサポニンは其種類極めて多く毒性強烈なるもの多しと雖も或種類によりては少量を連續して用ふるも無害のものあり又從來信ぜられし如く赤血球及魚類に對して甚しく有毒なるものも之を経口的に用ふるときは無毒なるものあるを以て嗜好飲料水の類に總てのサポニン類の使用に對し絶對的禁止をなすは稍嚴酷に過ぐる嫌あらざるかざりとて如何なる種類のサポニンを問はず之を許容することの危険なるは論を俟たず。故にコーベルト氏の主張の如く全然無害のサポニンに限り之れが使用を認容するを以て妥當なりと信ず

## 文 獻

- (1) Kobert. Die Saponingruppe aus Heffter's Handbuch der experimentellen Pharmakologie 11 Ed. 1.
- (2) H. Blau. Beiträge zur Kenntniss der Saponin. Diss. Zürich 1911, S. 52.
- (3) E. Sieburg. Archiv der Pharmazie 251, 166 (1913)
- (4) A. Holste. Archiv für exp. Path. u. Pharmakolog. 68, 323 (1912)
- (5) J. Brandl u. E. Mayr, A. f. e. P. u. P. 59, 266, (1908)
- (6) Kobert. l. c.
- (7) J. Lundberg. Ark. f. Kemi, Min. Geolo. 4, 35 (1913); Teits. f. Gärungsphysiol. 2, 223 (1913)
- (8) J. Satava. Chemické listy 14, 1 (1920)
- (9) C. Neuberg. Biochemische Zeitschr. 121, 220 (1921)
- (10) C. Levaditi u. A. Rosenbaum, Annales de l'Inst. Pasteur 22, 223 (1908)
- (11) S. v. Prowazek, Archiv f. Protistenkunde 18, 228 (1910)
- (12) Y. Wada, Biochem. Zeitschr. 130, 299 (1922)
- (13) Kobert, l. c.
- (14) E. Overton, Studien über einigen Wirkungen der Saponin; Lunds Universitets Aarskrift, N. F. Afd. 2, Bd. 9, Nr. 7.
- (15) Kobert l. c.
- (16) J. Brandl, A. f. e. P. u. P. 59, 199 (1908)
- (17) N. Kruskall, Arbeiten d. pharmakolog. Inst. zu Dorpat 6, 88 (1891).
- (18) L. Neumayer, A. f. e. P. u. P. 59, 311 (1908)

- (19) Kobert, I. c.
- (20) Tufanow. aus Hefter's Handbuch der exp. Pharmak. Bd. 11, 2 S. 1502.
- (21) A. Schreuder, Biochem. Zeitschr. 88, 363 (1918).
- (22) D. Pachorukow, Arbeiten d. pharmakol. Inst. Dorpat 1, 19 (1888)
- (23) Kobert, I. c.
- (24) E. Overton, I. c.
- (25) N. Tufanow, Arbeiten d. pharmakol. Institut zu Dorpat 1, 117 (1887).
- (26) W. v. Schulz, Arbeiten d. pharmakorog. Inst. zu Dorpat 14, 66 (1896).
- (27) Kobert, I. c.
- (28) L. Postojew, Biochem. Zeits. 36, 335 (1911)
- (29) R. Kobert, I. c.
- (30) N. Tufanow, I. c.
- (31) L. Kofler u. W. Schultka, Biochem. Zeits. 159, 327 (1925)
- (32) L. Kofler, Die Saponine, 200.
- (33) W. Hueck, Verhandlungen d. deutsch. pathol. Ges., XV. Tagung 1912, S. 251.
- (34) L. Wacker u. W. Hueck, A. f. e. P. u. P. 71, 373 (1913).
- (35) O. Köhler, A. f. e. P. u. P. 71, 386 (1913).
- (36) S. Isaac u. Moeckel, Zeits. f. klin. Med. 72, Heft 3—4(1911).
- (37) Kobert, I. c.
- (38) G. Bayer u. E. Gasiböck, Wien. med. Wochens. 1924, Nr. 39.
- (39) L. Kofler u. V. Kollert u. H. Grill, Wien. klin. Wochens. 1925, Nr. 13.
- (40) M. Mandelbaum. Chem. Ztg. 47 (1923).
- (41) R. Mand, Chem. Ztg. 50, 850 (1926).
- (42) Utz, Arch. f. Chemie u. Mikroskopie 2, 154 (1909).
- (43) J. Langer. Das österr. Sanitätswesen, 1911, Nr. 26.
- (44) E. Cattelain. Journ. Phar. et Chim. 3, 467 u. 511 (1926).
- (45) A. Beythien, Zeits. f. Unters. d. Nahrungs-u. Genussmittel 12, 35 (1906).
- (46) E. Schaer, Zeits. f. Untersuchung. d. Nahrungs-u. Genussmittel 12, 50 (1906).
- (47) Hofmann, Deutsches Lebensmittelbuch 1909.
- (48) R. Kobert, Beitr., S. 94, und Heil-U. Gewürzpflanzen 1, Heft 6 bis 8, 1917/18.
- (49) H. Halberkann, Deutsche Mineralwasserfabrikantenzeitung 1912, Nr. 5 bis 30.
- (50) A. Heiduschuka u. P. Zywnew, Zeits. f. Untersuchg. d. Nahrungs-u. Genussmittel 45. 61 (1923)..

# 鑛泉及上水の水素イオン濃度に就て

囑 託 勝 田 泰  
 囑 託 山 本 允 秋  
 技 生 岡 部 政 藏

## 内 容 目 次

第一章 緒 言	第六章 鑛泉の組成と PH との関係
第二章 測定方針に就て	第七章 キンヒドロソ電池法に就て
第三章 測定方法に就て	第八章 東京市上水の PH
第四章 鑛泉の PH	第九章 總括 文獻
第五章 鑛泉 PH の時日経過に依る變化	

## 第一章 緒 言

水素イオン濃度の論議せられしより茲に三十年此間各方面の學術的研究に及ぼせし之が影響既に甚大なりと雖猶今後益々多方面に涉らむ傾向著きものあるは之を最近數年來年を逐ふて激増せる文獻に徴するも明かなる可し。然るに鑛泉の水素イオン濃度に關せる文獻に到りては極めて稀にして其の數未だ數ふるに足らざるを觀れば從來之が研究の等閑に附され居たるは疑を容れざる事實なるが復一方鑛泉の科學的研究にも水素イオン濃度を應用せんか必や新なる分野の開拓視る可きものあらむとは夙に一部識者の着目せし處なり。果して然らば之が研究は本邦の如き豊富なる泉源を有する國に於て卒先着手す可き好個の問題たるや論を俟たざるなり

余等は曩に本邦に於ける著名鑛泉五十餘種に付き水素イオン濃度の測定に著手せしが今回之を了へたるに因り恰も時を同うして測定を試みたる東京市上水の水素イオン濃度と共に茲に其成績を報告せんとす

## 第二章 測定方針に就て

鑛泉の水素イオン濃度測定に關せる文獻調査を行ひたる結果余等は 1927 年度の Chemical abstract <sup>1)</sup> 誌上に伊太利に於て二十餘種の鑛泉を比色法にて測定せるを報ぜ

ると某著書中に L. Michaelis 氏に依り電池法を以て測定せられたる三種の鑛泉の PH 價の記載あるを知り得たるに止まり之が原文等に到りては遂に入手するの機を得ざりしを以て先づ最良なる測定方法の調査を試みたり

従來水素イオン濃度測定法として最も廣く應用せらるるものを擧ぐれば電池方法並びに比色法の二者なる可きは論を俟たざる處なりと雖尙之等中には多種多様の方法及装置存するものにして實測に當りて之等の選定は一に檢體の性狀に應じて適當に行はれざる可からざるは明かなり。試みに檢體を下の如く分類せん

## I. 檢 體

## A. 緩衝作用を有するもの

1. 強きもの

2. 弱きものB. 緩衝作用を有せざるもの

## II. 檢 體

## A. 酸 性

1. 強

2. 弱B. 中 性

## C. 鹼基性

1. 強

2. 弱

I 及 II 中の劃線を附せる項に同時に該當せる檢體即ち緩衝作用微弱にして且中性附近に在るものの測定は種々の困難を伴ふが爲特に細心の注意と熟練とを要するものなるが鑛泉の多數は實に斯る性狀を有せる檢體に屬せるものと云ふべし。従て之等が測定を比色法に依らむか鹽類誤差 (Salzfehler) 及酸誤差 (Säurefehler) の生ずべきは明かなり。而て鹽類誤差とは檢體中に於ける鹽類の標示藥の色調變化に及ぼす影響に起因せるものにして其程度は標示藥の種類檢體中の鹽類の性狀濃度及水素イオン濃度等に関係を有し酸誤差とは標示藥自體多くは酸 (鹽基の場合も在り) なるが爲檢體中の OH' と作用する事に起因せる誤差にして之が程度は標示藥の種類濃度及檢體の水素イオン濃度緩衝作用の強弱等に関聯せるものなるが鑛泉の如き複雑なる組成を有せる鹽類溶液に在りては之等の補正を従來の鹽類誤差表等に依りて簡單に行ふを得ざる事情の存す可きは蓋し豫想に難からざるを以て正確なる測定を求めんと欲せば比色法のみによりては得可からざるや明かなり。之に反し電池法に依る値の極めて正確にして毫末も誤差の伴はざるは現今一般に信ぜらるる處なりと雖亦檢體の性狀に因りては本法に依る測定之不可能なる場合或は測定に際し困難を伴ふ場合の存せるを考慮せざる可

からず而て一般に緩衝作用微弱にして且 PH=6-8 なるもの、電池法に依る測定は至難の技とせられ適當なる簡易測定法に就ては今尙研究中に屬することを考ふれば鑛泉に於て單に本法のみに依る 1.2 回の測定を以て事了れりとなさば時に誤れる測定値を看過し去るが如き危險無きを保せず

茲に於て余等は電池法と比色法とを併せ行ひ其結果を相互に比較参照し以て鹽類誤差及酸誤差等の算定に資すると共に電池法に依る標準値の正確なる判定に便ならしむる方法を採りたるが實測に當り果して多大の便利を得たるのみに止まらず鑛泉の如き檢體に於ては本法に依るに非らざれば到底正確なる測定を行ひ得ざる可きを痛感せり

### 第三章 測定方法に就て

電池法に使用せる電池は飽和甘汞電極—飽和鹽化加里溶液—水素電極及飽和甘汞電極—飽和鹽化加里溶液—飽和キンヒドロン電極の二種にして比色法としてはミハエリス氏法及クラーク氏法を採用せり以下之等の測定器に付き概要を述べん

#### 一. 電池法に就て

本法に使用せる主要諸器下の如し

蓄電池 4volt 30amp. hour.	島津製作所製
Weston Cadmium 標準電池	東京電機株式會社製
” ” ”	逓信省電氣試験所製
Lead & Northrup Potentiometer-K 型	Lead & Northrup 會社製
Millivolt meter 感度=1.0×10 <sup>-9</sup> amp 内抵抗=10000ohm	北辰電機製作所製
Michaelis 氏 U字型水素電極	
飽和甘汞電極	
Michaelis 氏 Chinhydron 電極	
Kolthoff 氏 Chinhydron 電極	
空氣恆溫槽(冷却兩裝置附)	
Kipp 氏水素瓦斯發生裝置	

元來ミハエリス氏 U字型水素電極は取扱極めて簡單にして且檢體中の炭酸瓦斯其他

揮發性物質の逸散を防ぐに足る便益ありと雖中性附近の緩衝作用乏しき檢體の測定を本器に依らんか正確なる動電力を得難き場合存するを以てむしろ Hasselbach 氏或は Clark 氏の振盪式電極 (Schüttelelektrode) に依るの可なるを説けるものあれ共 Beans 及 Hammott<sup>2)</sup> 氏等の研究に依れば精製せる鹽化白金を以て電極の白金黒を作らば本器を以てするも良く正確なる測定を行ひ得たりと云ふ。余等も亦鑛泉の測定に本器の使用し得可きことを豫め確めたるは勿論なり

此處に擧げたる電壓計は特に水素イオン濃度測定用示零器 (Nullinstrument) として設計せるものなるが内抵抗大なる爲堅牢にして取扱に便なるのみならず如何なる檢體の測定にあたりても極めて迅速に所要の動電力を良く 0.1millivolt 迄判讀し得る便あるものとして推奨せんとするものなり

## 二. 比色法に就て

從來余等の使用に供せる測定器を擧ぐれば下の三種なり

1. ミハエリス氏簡易水素イオン濃度測定器
2. ヘリゲ式水素イオン濃度測定器
3. 陸軍衛生材料廠製簡易水素イオン濃度測定器

1. はミハエリス氏標準液即ニトロフェノール屬 (Nitrophenolreihen) 標示薬を使用せるものにして 2. は同じくニトロフェノール標準液に色調を合せて製したる着色硝子製の恒久標準板を用ふるものなるが元來ニトロフェノール屬標示薬は時日經過に依る變化僅少にして且鹽類誤差及蛋白誤差 (Eiweissfehler) 等も亦少き特徴存すれ共其酸誤差に到りては甚だ大なるを以て特に中性附近の緩衝作用微弱なる檢體の測定に適せざるは明かにして例せば河水、海水、井水、上水、下水等の如きを本標示薬にて測定せんか若大なる誤差を生ずべし。茲に於て余等は新に特殊型とも云ふ可きミハエリス氏水素イオン濃度測定器を製作せしめ使用に供する事とせり

### A. ミハエリス氏水素イオン濃度測定器(特殊型)<sup>3)</sup>

本器は同氏が海水河水等の如き中性附近の緩衝作用に乏きものの測定に際し標示薬添加に依る誤差を可及的に僅少ならしむる目的を以て考案せる特殊の測定器にして其の特徴は極めて稀釋せる標示薬を最少限度に添加して得たる微に着色せる檢體の厚き

液層を透視して比色を行ふ點に在りと云ふ可く其の原理は同氏の緩衝劑標準液を用ひざる測定法と全く同様なり此の際使用に供せし標示薬は m-Nitrophenol 原液 (0.3%) の十倍稀釋液にして測定値は下式に依りて 17.5° に於ける値に換算せるものなり

$$P_H = P_K + \varphi + S + \delta$$

但し  $P_K = -\log K$   $K$  は測定溫度に於ける標示薬の解離恒數なり

$\varphi$  は 17.5° を標準とせる溫度に對する補正項なり

$S$  は鹽類誤差の補正項なり

$\delta = \log \frac{F}{1-F}$   $F$  は呈色度 (Farbgrad) と稱するものにして實驗に依りて

求むる項なり

尙  $\delta$  は  $F$  を知らばミハエリス氏の製作に係る  $F$  及  $\delta$  間の關係圖より直ちに求め得る便あり

#### B. 陸軍衛生材料廠製簡易水素イオン濃度測定器

本器の標準液はミハエリス氏ニトロフェノール屬 (Nitrophenolreichen) 標準液及クラーク氏スルフォンフタレン屬 (Sulfonphthaleinreichen) 標準液の兩者より成り何れも無機鹽類溶液を以て有機標示薬に代へたる所謂恒久標準液 (Indikatordauerreihen, *Permanent standards*) なり而して前者は前に述べたる如く酸誤差大なる爲め此場合使用に堪へざるも後者即ちクラーク氏標準液は此の缺點小なる爲め本測定に於ては専ら同標準液中ブロムチモルブラウ (Bromthymolblau) 及フェノールロート (Phenolrot) の二者を應用せり。本文中クラーク氏法とあるは即ち之に據れるものなり

今回の測定に際し使用に供せし諸藥品中醋酸, 醋酸鉛, 甘汞, キンヒドロロンは C. A. F. Kahlbaum 社製最純品にして蓆酸, 苛性曹達, 硫酸, 鹽化白金, 鹽化加里, 亞鉛は E. Merck 社製最純品に之を求め比色法に使用せる標示薬は總て米國 Hynson, Wescott & Dunning 會社の發賣に依る水素イオン濃度測定用精製品を使用せり。電池法に用ひたる水銀は當試驗所在庫品 (品質不明) を所定の精製法に依りて精製せるものを更に減壓蒸溜を行ひて之に宛てたり。又本實驗に使用せる諸器具の硝子は悉くパイレックス (Pyrex) 或は良硬質硝子を以てしアルカリの溶出せざる様細心の注意を拂ひたるは勿論なり

測定温度に就き述べれば電池法に依る測定は  $18^{\circ}$  に調節せる恒温槽中にて之を行ひ、ミハエリス氏法に依るものは  $17.5^{\circ}$  に換算せるものにしてクラーク氏法に依るものは室温( $17^{\circ}-19^{\circ}$ )に於ける値なり

以下順を追て余等の実施せる測定法に就き述べん

一. 檢體 測定に供せし鑛泉は各泉源地にて採集せるものを内容 500—800 ccm の並質硝子製容器に收めゴム栓にて密栓を施し直ちに送達を乞ひたるものにして亦採集後同一日數を経過せるものに非らざる事を明記し置くものなり(後章参照)

二. 豫備試験 硫化水素を含有せる檢體は水素電極に依る測定不可能なるを以て先づ所定の定性試験法を行ひて之を含有せるものと否とに分類し次で Methylrot (變色點  $\text{PH}=4.5$ ) Rosolsäure (變色點  $\text{PH}=6.8$ ) 及 Phenolphthalein (變色點  $\text{PH}=8.3$ ) 等の示薬反應を試み豫め檢體  $\text{PH}$  の概略の領域を定め以て後の測定操作に便ならしめたり

三. 電池法に依る測定に就て 電池法に依る測定値の正否は一に懸つて動電力測定値の正否に在るは理の當然とする處にして普通正しき動電力を示せるものと見做し得るは下の如き項に該當せる場合なり

1. 恒温槽に於て一度電氣的平衡に達せる以上は時を隔て反覆測定するも其の數値一定不變なる可き事

2. 數個の異なる電極にて測定するも其の結果同一なる可き事

此處に特に注意す可きは檢體の性狀如何に依り電氣的平衡に達する時間に甚だしく長短あるものにして之に就き一般に次の關係在り

1. 緩衝作用弱きものは強きものに比して長時間を要す

2. 水素イオン濃度中性に近き程長時間を要す

3. 電極の種類に依りて多少の相違あり

されど斯る現象の如何なる理に基くものなるやに到りては現今未だ説明せられざる處なるが余等は鑛泉に於ても全く之と同様な現象の存せるを認めたり。即  $\text{PH}=1-4$  間のものは恒温槽に二十分間放置して一定の温度に達せしめたる後直ちに測定せしに既に一定不變の動電力を示せり。 $\text{PH}=4-6$  間に在る檢體は今回の蒐集鑛泉中に存せざりしが故に此點全く不明なるも從來の經驗より推さば  $\text{PH}=4-5$  間に在りては、

PH=1—4間と大同小異にして其測定容易なる可くPH=5—6間に在りては稍長時間を要するならんと豫斷するも蓋し大差なかる可し。中性附近即PH=6—8間に在るものの測定に於ては電氣的平衡に達するに甚だ長時間を要するを常とせるものにして前章に述べたる如く各操作の微細なる點に到る迄周到なる注意を拂ふに非らざれば正しき値を得難き事情存するを以て余等の調査の結果必須なりと認めたる條項を次に擧ぐべし

1. 電極の白金黒附けに使用する鹽化白金液は精製せる鹽化白金を以て製するを要す此の際若し不純品にて白金黒を附けんか他の被檢液に對しては何等の障害を與へずして中性附近に於てのみ著大なる誤差を生ずるが如き場合屢存するを以て特に留意す可き事と思惟す

2. 電極の白金黒部は測定に先だち充分水洗するを要するものにして微量の異物の残留に依りても屢大なる誤差を生ずる事ある可し従ひて本測定用の電極は絶対に之を他種の檢體に使用せざるを要し止むを得ざる場合即ち標準醋酸鹽溶液等を測定せる後は特に洗滌を完全になさざる可からず

3. 電極は使用に際し先づ檢體にて數回反覆洗滌を要す。此の際檢體と水素瓦斯との混合物にて振盪洗滌せば一層可なり

中性附近の鑛泉に在りては電氣的平衡に達する迄の時間各檢體に依りて甚だしき長短あるものにして個々の檢體に就き之等を調査するの煩瑣を避けんが爲余等は次の如き方法に従ひたり即ち電極中に檢體を入れ水素瓦斯を通じ密栓せるものを150—200回靜に振盪し18—20時間放置して之が動電力を測定し悉く平衡に達し居るを確め尙若干の檢體に就きては更に數個の電極にて同時に測定を試み其の結果の一致するや否やを検せり

PH=8—9間に在りては直ちに電氣的平衡に達するものと然らざるもの有りて一定せざるを以て便宜上悉く上述の中性附近の檢體に對すると同一操作を採りたり。硫化水素を含有するものはキンヒドロソ電極に依りたるが元來本法は $\frac{11}{5}$ 以上の含鹽類溶液の測定には鹽類誤差を伴ふものなるも檢體中に斯る濃厚なる含鹽鑛泉存せざりしを以て之に對して顧慮するを要せざりき

動電力は何れの場合にも0.1millivolt迄正確に測定し之よりMichaelis氏の表に依

りて PH を求めたり

四. 比色法に依る測定に就て. 本法は電池法に依る測定の簡單ならざるもの即 PH = 6—9 の檢體に就て施行せるものにしてクラーク氏法に於ては PH = 6.0—6.9 間に Bromthymolblau を, PH = 6.9—8.4 間に Phenolrot を使用し特殊ミハエリス氏法は PH = 7.0—9.0 間に於て之を施行せり

磯部, 増富の如き冷泉に在りては含有せる多量の炭酸瓦斯の水素瓦斯の壓力に及ぼす影響甚大なり. されば炭酸瓦斯の分壓を測定し以て補正を行ふに非らざれば正確なる測定値を得る能はざるものにして斯る一局部に偏し詳細なる測定を試みんか余等今回の實驗の主旨に遠ざかるを以て單に比色法のみにて之が測定を行ひたり

#### 第四章 鑛 泉 の PH

測定値に對する判定 余等の求め得たる數値の果して如何なる正確さを有せるものなるやの問題に就き先づ述ぶる處ある可し. 強酸性泉に屬せるものは電池法に依り容易に正しき結果を得るも中性附近は然らざるを以て測定値の果して正しきや否やを検せざる可からず. 余等は普通同一檢體を二個の電極にて測定し其の結果の大體一致せる事を檢せる後更にミハエリス氏及クラーク氏比色法に依り求めたる値と比較し其の差の鹽類誤差及酸誤差の範圍を出でざるものなる時之を正確なるものと見做したり

元來斯る檢體は之を電池法に依り測定せむか如何に精密なる方法を以て反覆測定を試みるとも之等の結果は全然一致を見るは稀にして多くの場合零以下第二位に於て多少の變動あるは避く可からざるもの如く斯る事實は既に醋酸—醋酸曹達標準液の如き強緩衝劑に於ても現はるる現象にして其原因は檢體の性狀測定全装置の調製具合氣象狀態電極の状態等の微細なる變化の影響に依るものとさるる處なり. 而して一般に電池法に依る測定に際し測定の誤差は PH の小なる方に現るるものなるに依り余等は兩者の中の PH の大なる方の値を正しきものとして採用せり

例せば伊豆山乳の湯を電池法及比色法にて測りたるに下の如し

電池法 7.08 7.11 ミハエリス氏法 7.19 クラーク氏法 7.25

斯る時 PH の大なる方即 7.11 を採用せり又熱海河原の湯に於ては 7.09, 7.07 なる

値を得たるを以て 7.09 を採用せり

第一表 鑛泉の PH 表

温泉名	湯名	温泉所在地	温度 °C	湧出量	電池法	比色法		備考
						ミハエリ ス法	クラーク 法	
浅間	富貴の湯	長野縣東筑摩郡本郷村 大字浅間六六八	25.5°	650升/分	6.85	—	6.85	
山代	源の湯	石川縣江沼郡山代町一 八の一〇	65°	不明	* 7.51	7.28	7.15	
道後	フンコ堀 湯	愛媛縣道後湯之町	32°	5.4升/分	8.91	—	—	
同	神の湯第 一源泉	同	46.2°	182.1升/分	8.72	8.41	8.30	
同	養生湯	同	46°	53.2升/分	9.02	8.93	—	
別府	楠温泉	大分縣別府市大字別府 三五〇	55°	50升/分	6.57	—	6.45	固形物總量 0.65 g/L.
鳴子	庭の湯	宮城縣王造郡鳴子町字 河原湯四〇	51°	100升/分	6.62	—	6.60	固形物總量 1.31 g/L.
霧島	—	鹿兒島縣姶良郡牧園村 下中津川	54°	不明	6.00	—	—	
草津	鶯の湯	群馬縣吾妻郡草津町瀧 下	54.5°	同	* 1.54	—	—	固形物總量 4.09 g/L.
登別	湯瀧	北海道幌別郡登別村湯 の瀧	98°	同	2.24	—	—	
雲仙	延暦の湯	長崎縣小濱町雲仙古湯	69.5°	15升/分	* 2.02	—	—	
湯の川	—	北海道龜田郡湯川村字 鮫川	不明	不明	7.21	—	7.45	
箱根	湯原儘 根の湯	神奈川縣足柄下郡湯原 町宮上字丸山六一六	60°	12升/分	7.36	7.32	7.30	固形物總量 2.00 g/L.
同	湯本御代 の湯	神奈川縣湯本町湯坂 山	54°	8斗/分	8.57	8.41	8.35	固形物總量 0.5835 g/L.
同	底倉三日 月の湯	神奈川縣足柄下郡温泉 村底倉字上の山三六四	60°	15升/分	7.51	7.57	7.45	
同	強羅觀光 館内湯	神奈川縣足柄下郡強羅			3.18	—	—	
定山溪	瀧の湯	北海道札幌郡定山溪	84°	20750升/時	7.03	7.13	7.10	
増富	第一栗平 鑛泉	山梨縣北巨摩郡増富村 大字小尾第六六八七	23°	不明	—	—	6.25	
同	栗平鑛泉	山梨縣北巨摩郡増富村 六六七二	24°	同	—	—	6.50	固形物總量 2.1799 g/L.
栃尾又	川向の湯 No. I	新潟縣魚沼郡湯之谷村 大字上折立字栃尾又九 一〇	26°	55立/分	7.14	7.12	6.90	
同	同 No. II	同 九一〇	29°	4立/分	7.13	7.12	6.90	
同	自在館内 湯	新潟縣魚沼郡湯之谷村 大字上折立字栃尾又九 一〇	36°	14立/分	7.30	7.15	7.00	
同	原泉	同 六七	39°	125立/分	7.46	—	7.15	
伊香保	お蔭の 湯	群馬縣伊香保町字伊香 保	55°	不明	7.08	7.09	7.00	固形物總量 1.34 g/L.
東山	總の湯	福島縣北會津郡東山村 大字湯本字居平	56°	同	7.25	7.20	7.20	

修繕寺	獨 鈷 湯	静岡県田方郡修繕寺町修繕寺	不 明	不 明	7.38	7.31	7.30	固形物總量 1.12g/L
同	菖蒲の湯	同	同	同	7.42	7.45	7.40	
同	石 湯	同	同	同	7.61	7.51	7.45	
同	杉 湯	同	同	同	7.53	7.43	7.35	
同	箱 湯	同	同	同	7.64	7.60	7.55	
武 雄	—	佐賀縣武雄町	48°	170升/分	8.17	8.05	8.00	固形物總量 5.32g/L
城 崎	鴻 の 湯	兵庫縣城崎町湯島	60°	不 明	7.28	7.10	7.00	
同	一の湯及柳湯	同	60°	同	6.89	7.07	6.90	
同	御所の湯	同	60°	同	6.98	7.15	7.15	
伊豆山	錦戸温泉	静岡県熱海町伊豆山字東足川一七〇	55°	1300石/日	7.76	7.59	7.45	
同	御料走湯	静岡県熱海町伊豆山字濱六〇四	60°	6480石/日	3.73	—	—	
同	乳 の 湯	静岡県熱海町伊豆山字東足川一一六	53°	800石/日	7.11	7.19	7.25	
熱 海	河原の湯	静岡県熱海町熱海三六六の甲熱海區有温泉	不 明	不 明	7.09	7.13	7.05	
同	清左衛門湯	静岡県熱海町熱海字濱三二八御料温泉	79°	5升/分	8.41	8.41	—	
鹽 原	御所の湯	栃木縣鹽原町下鹽原古町七五二	90°	3斗/分	7.67	7.59	7.50	
同	河原の湯	栃木縣鹽原町下鹽原鹽の湯三六〇	75°	5斗/分	6.55	—	6.65	
同	子持の湯	栃木縣鹽原町下鹽原福渡戸	50°	2斗/分	6.70	—	6.75	
同	鳩 の 湯	栃木縣鹽原町下鹽原畑下四四九	45°	5斗/分	6.57	—	6.55	
同	寺 の 湯	栃木縣鹽原町下鹽原門前六六七の八	72°	2斗/分	7.34	7.42	7.30	
浪 波	—	新潟縣浪波町大字浪新田	104°	4000石/日	8.75	8.72	—	
大 湯	上 の 湯	秋田縣鹿角郡大湯町大湯上の湯十六	75°	不 明	7.20	7.45	7.25	
三 朝	温泉療養所原泉	鳥取縣東伯郡三朝村大字三朝字半知九四〇	71°	20升/分	7.50	7.46	7.40	
淺 虫	椿の湯第一號	青森縣東津輕野内村大字淺虫字内野一四	75°	18升/分	8.57	8.63	—	
飯 坂	鱒湖温泉	福島縣飯坂町東瀧の町十七	54°	25升/分	8.03	7.39	7.50	
和 倉	—	石川縣鹿島郡端村和倉三部七〇	不 明	不 明	7.29	7.22	7.30	
山 中	菊 の 湯	石川縣江沼郡山中町八の六一六五	50°	同	7.30	—	6.90	
磯 部	—	群馬縣碓氷郡磯部上磯部鹽ノ久保一三一	不 明	同	—	7.52	7.50	
五 色	—	山形縣南陸賜郡山上村大字板谷字五色五〇〇	45.5°	1164 L/日	7.41	7.57	7.30	
栃 木	紅葉の湯	熊本縣阿蘇郡長陽村河陽栃木四二九二ノ二	46°	不 明	7.99	7.73	7.55	
栃 木	石 脊 泉	熊本縣阿蘇郡長陽村	48°	同	7.34	7.03	6.80	

鑛泉のPH表(第一表)に就て 電池法の欄内中 \*印を附せる値はキンヒドロソ電池法に依る測定値にして備考欄の固形物總量は當衛生試験所彙報第12號及第34號日本鑛泉分析表より轉載せるものなり。今之等をPHの大小に依りて分類せば次の如し

PH	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-
鑛泉數	0	1	2	2	0	0	11	30	8	1	0

即ち草津，雲仙，登別次で箱根強羅，熱海御料走湯等は比較的強酸性にして道後，淺蟲，瀬波は比較的強鹽基性に屬せるが殘餘の大多數は中性附近なるを知り得たり。次にPHと水素イオン濃度との關係を中性附近を主として示し以て參考に供せんとす

PH	水素イオン濃度 millimol/L	PH	水素イオン濃度 millimol/L
1.0	$1.0 \times 10^2$	7.3	$0.50 \times 10^{-4}$
2.0	$1.0 \times 10^1$	7.4	$0.40 \times 10^{-4}$
3.0	$1.0 \times 10^0$	7.5	$7.32 \times 10^{-4}$
4.0	$1.0 \times 10^{-1}$	7.6	$0.25 \times 10^{-4}$
5.0	$1.0 \times 10^{-2}$	7.7	$0.20 \times 10^{-4}$
6.0	$1.0 \times 10^{-3}$	7.8	$0.16 \times 10^{-4}$
6.4	$4.0 \times 10^{-4}$	8.0	$0.10 \times 10^{-4}$
6.6	$2.5 \times 10^{-4}$	8.2	$0.06 \times 10^{-4}$
6.8	$1.6 \times 10^{-4}$	8.4	$0.04 \times 10^{-4}$
7.0	$1.0 \times 10^{-4}$	9.0	$0.01 \times 10^{-4}$
7.1	$0.80 \times 10^{-4}$	10.0	$0.001 \times 10^{-4}$
7.2	$0.63 \times 10^{-4}$		

第二表 鑛泉PHのミハエリス氏及クラーク氏比色法に於る

誤差表(補正值を以て表す)

泉名	湯名	特殊ミハエリス氏法	クラーク氏法	泉名	湯名	特殊ミハエリス氏法	クラーク氏法
淺間	富貴の温		±0	修善寺	獨鈷場	+0.07	+0.08
山代	源の湯	+0.23	+0.36	同	菖蒲の湯	-0.03	+0.02
道後	神の湯第一源泉	+0.31	+0.42	同	石湯	+0.10	+0.16
同	養生湯	+0.09		同	杉湯	+0.10	+0.18
別府	楠温泉		+0.12	同	箱湯	+0.04	+0.09
鳴子	姥の湯		+0.02	武雄		+0.12	+0.17
湯の川			-0.24	城崎	鴻の湯	+0.18	+0.28
東山	綱の湯	+0.05	+0.05	同	一の湯及柳湯	-0.18	-0.01

城 時	御 所 の 湯	-0.17	-0.17	箱 根	湯本御代の湯	+0.16	+0.22
伊 豆 山	錦 戸 温 泉	+0.17	+0.31	箱 根	底倉三日月湯	-0.06	+0.12
同	乳 の 湯	-0.08	-0.14	定 山 溪	瀧 の 湯	-0.10	-0.07
海 熱	河 原 の 湯	-0.04	+0.04	栲 尾 又	川向の湯 NoI	+0.02	+0.24
同	清 右 衛 門 湯	±0		同	同 NoII	+0.01	+0.23
鹽 原	御 所 の 湯	+0.08	+0.17	同	自 在 館 内 湯	+0.15	+0.30
同	河 原 の 湯		-0.10	同	原 泉		+0.31
同	子 持 湯		-0.05	伊 香 保	お 齒 黒 の 湯	-0.01	+0.08
鹽 原	鳩 の 湯		+0.02	飯 坂	鯖 湖 温 泉	+0.64	+0.53
同	寺 の 湯	-0.08	+0.04	和 倉		+0.07	-0.01
瀬 波		+0.03		山 中	菊 の 湯		+0.40
大 湯	上 の 湯	+0.25	+0.05	五 色	宗川旅館内湯	-0.16	+0.11
三 朝	温泉療養所原泉	+0.04	+0.10	栲 木	石 苧 泉	+0.31	+0.54
淺 虫	椿 湯 第 一 號	+0.06		栲 木	紅 葉 の 湯	+0.26	+0.44
湯 ケ 原	位 根 の 湯	+0.04	+0.06				

鹽類誤差及酸誤差に就て 第二表は比色法に依る鑛泉 PH の鹽類誤差及酸誤差の和を示したるものと云ふ可く其の結果は曩に余等の豫想せる如く甚だ不規則にして複雑を極む。元來之等の誤差の起因する處も亦前章に於て述べたるが如く甚だ簡單ならざるものなるが故に是れ素より當然の現象に屬するものと言ふ可し。而して是等の誤差に關する理論等に到りては全く不明にして單に個々の場合に付きて電池法との比較に依る補正項の知らるるに止まるが如き状態なり。例せば Phenolrot の 0.5N—NaCl 溶液に對する鹽類誤差の補正值は -0.15 にして濃度減ずるに隨ひて此の符號は - より + に變ずる事實或は m-Nitrophenol の鹽類誤差は 0.1N の含鹽類溶液に於て約 -0.10 なる等の實驗的に知らるる程度なり。素より之等とても完全なる緩衝劑に付きて測定せられしものなれば緩衝作用無きもの或は微弱なるものに對しては一般に適用するを得ざる可し

本測定に使用せる標示薬は悉く酸性標示薬なるを以て酸誤差の生ず可きは豫想し得ると雖之が數量的關係も亦全く不明に屬せるものなるを以て本表に於ては單に之等の誤差の總和を示すに留めたるは蓋し當然なりと云ふ可し。然れ共本表に依らば次の如き諸事實の存在せるを認め得

一. 同一檢體に就てミハエリス氏法とクラーク氏法とを比較せば前者の誤差の後者の夫より一般に小なるを認め得可く従つて特殊ミハエリス氏法の優秀なるを實證せる

ものと見做し得。今クラーク氏法に於ける標示薬中 Phenolrot の検體中に於ける濃度を算定すれば  $8 \times 10^{-6}$  mol にして特殊ミハエリス法に於ける m-Nitrophenol の濃度は  $2 \times 10^{-4}$  乃至  $2 \times 10^{-5}$  mol にして後者の濃度前者の夫れに比して大なるにも係らず其の誤差の小なるを以て m-Nitrophenol は Phenolrot に比して優秀なるを知り得可し。然るに余等は曩に簡易ミハエリス氏測定器を以て之等の測定を試みたるに顯著なる誤差を生じ使用に堪えざるを認めたるが是れ該法に於ては検體中の m-Nitrophenol の濃度  $3 \times 10^{-3}$  mol にして即ち著しく濃度大なるに因る事明かなり。蓋し本標示薬の缺點は色調比較的淡き爲め多量に添加するを要する點に在るものと云ふ可し

二. クラーク氏法中 Bromthymolblau に依る誤差は一般に僅少なり是れ検體の PH と標示薬の PH とは何れも酸性域に存するが爲めに酸誤差比較的小なるに因る事想像に難からざる處なり (尙酸誤差に就きては第七章に於て詳述せんとす)

三. 一般に比色法に依る誤差豫想外に僅少なるより觀れば鑛泉は大體に於て可成緩衝され居るものと認むるを得可し

四. 通常比色法に於ては 0.05 以下は判別し得ざるを以て今  $\pm 0.03$  以下の誤差を零と見做し各補正項の正負の符號に依る分類を試みれば次の如し

測定方法 (標示薬)	検 體 数			
	補 正 値 +	補 正 値 -	補 正 値 0	合 計
特種ミハエリス氏法 (m-Nitrophenol)	21	10	6	37
クラーク氏法 (Phenolrot)	28	4	3	35
クラーク氏法 (Bromthymolblau)	2	3	3	8

補正值の正號なるは一般には鹽類誤差及酸誤差の和と見る可きものなれ共主として酸誤差と見做して大差なかる可く負號なるは明に鹽類誤差を示せるものと云ふを得可し補正值零なるものは含鹽量小にして且つ緩衝作用比較的大なるが爲に鹽類誤差並に酸誤差を生ぜざるか或は兩者の誤差の符號を異にして大さ同様なるため相殺せられたるものと觀るを得べし

## 第五章 鑛泉 PH の時日経過に依る變化

中性鹽の溶液蒸溜水等の如き緩衝作用を全く缺けるか或は之に極めて乏しき中性附近の檢體に在りては大氣中の炭酸瓦斯又は溶出する容器のアルカリ等の影響に依る水素イオン濃度の變化顯著なるは周知の事實なるが鑛泉も之を容器中に放置せるとき時日の経過に従ひて同様な影響を受くるか或は内部の變化例せば遊離炭酸硫化水素の放出難溶性鹽類の沈澱現象等の影響を受け其水素イオン濃度を變ずる事あり得可きを豫想し得るが故に若し斯る變化存在せんか其の程度果して幾許なるやを檢せんが爲余等は中性附近の檢體に就き時を距て數回 PH 測定を試みたるに興味ある事實の存在せるを明にするを得たり

第三表は即ち之れ等の測定値を記載せるものにして測定は比色法を主とし経過日數は其間 10 日乃至 30 日を距てたるものなり

## 第 三 表

## 鑛泉の水素イオン濃度の時日経過に依る變化

註 左右は同時に測定せるものにして上下は時日の経過順位を示すものなり

泉 名	湯 名	PH 電 池 法	PH 特殊ミハエリス法	PH クラーク法	變化の圖示
湯 ヶ 原	間々根の湯		7.24 7.32	7.30 7.35	
栲 尾 又	川向湯 No.1		7.03 7.12	6.90 6.90	
”	川向湯 No.11		7.03 7.12	6.90 6.90	
栲 尾 又	自在館内湯		7.33 7.15	7.00 6.90	

箱根	底倉三日月湯	7.51 7.74	7.33 7.57	7.45 7.65	
鹽原	寺の湯	7.34 7.70	7.10 7.42	7.30 7.60	
"	御所の湯		7.43 7.59	7.50 7.85	
"	河原の湯			6.40 6.65	
"	鳩の湯	6.57 6.82		6.45 6.55 6.80	
"	子持湯	6.70 7.05		6.75 7.05	
定山溪			7.18 7.13	7.10 7.20	
伊香保	お齒黒湯	7.08 7.20	7.08 7.09	7.00 7.20	
五色	宗川旅館内湯		7.40 7.41 7.57		
東山	總の湯	7.25 7.09	7.52 7.20	7.20 7.00	

箱	根	湯本御代の湯		8.77 8.52 8.41 7.47	8.35 7.50	
山	代	源 湯		7.26 7.28		
城	崎	御 所 の 湯		7.13 7.15	7.15 7.20	
”		一の湯及柳湯		7.19 7.07	6.90 6.90	
”		鴻 の 湯		7.07 7.10	7.00 7.00	
武	雄			8.27 8.05	8.00 8.00	
伊 豆 山		錦 戸 温 泉		7.98 7.77	7.80 7.45	
”		乳 の 湯		7.11 7.08	7.25 7.25	
瀨	波			8.71 8.72		
大	湯	上 の 湯		7.48 7.45	7.25 7.30	

三	朝	温泉療養所原泉		7.31			
			7.50	7.46	7.40		
			7.50		7.40		
浅	虫	椿の湯第一號	9.17				
				8.83			
			8.57	8.63			
鳴	子	姥の湯			6.30		
					6.60		
					6.80		
別	府	楠温泉			6.30		
					6.45		
湯	の	川			7.20		
					7.45		
修	善	寺	獨	7.38	7.30		
			鉦	7.39	7.30		
			湯		7.35		
"		菖蒲の湯			7.40		
					7.40		
					7.40		
"		石湯			7.45		
					7.40		
					7.40		
"		杉湯			7.35		
					7.40		
					7.40		
修	善	寺	箱	7.64	7.55		
			湯		7.55		
				7.65	7.55		

鑛泉は時日経過に依る PH の變化より觀察する時之を四種に分類する事を得。即ち下の如し

- |                           |      |
|---------------------------|------|
| 一. 酸性よりアルカリ性に移行する傾向顯著なるもの | 9 例  |
| 二. アルカリ性より酸性に移行する傾向顯著なるもの | 5 例  |
| 三. 極めて安定にして殆んど變化を認め得ざるもの  | 8 例  |
| 四. 變化微弱なるか或は一定せざるもの       | 10 例 |

更に鑛泉分析表を参照せし結果次の如き事實の存在せるを認めたり。

- 一. に屬せるものは悉く遊離炭酸を含有す
- 二. に屬せるものは悉く遊離炭酸を含有せず
- 三. に屬せるものは余等の測定せし檢體と分析表に記載せる檢體と同一なるや否や不明なるもの多きも之に屬せる修善寺の諸湯山中山代等の諸湯は遊離炭酸含有泉ならざるもの如く従ひて遊離炭酸を含有せざるものと見做し得んか。
- 四. に屬せるものは或は遊離炭酸を含有し或は之を含有せず

之等の事實を綜合せんか鑛泉は少くも其の大多數に於ては大氣中の炭酸瓦斯、容器より溶出するアルカリ等の外部的影響に起因せる PH の變化は豫想外に少く之に反し内部の組成の變化即ち炭酸瓦斯の放出或は難溶性鹽類の沈澱等に起因せる變化顯著なるを認め得。余等は斯る現象に付き茲に聊か考察を加へんと欲す

鑛泉の緩衝作用に就て 共通イオンを有する二電解質が同時に存在せる時は各が同一濃度に於て單獨に在る場合とは一般に其の解離度を異にせるものなり。兩者が強電解質なる時は斯る影響は素より生ぜざれ共一方が弱電解質なる時は他方の強電解質の影響に依りて之が解離は減少し亦兩者共弱電解質なる時は双方の解離は質量作用の定律に依りて定まる影響を相互に受けて減少を來すものにして之即緩衝作用の基本的理論たるや論を俟たざる可し

茲に鑛泉中に含有せらるる主要物質を擧ぐれば次の如し

陽イオン  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Al^{+++}$ .

陰イオン  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{--}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{--}$ ,  $SH^-$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $H_2BO_3^-$ ,

未解離状態に残存せる弱電解質

揮發性物質 炭酸, 硫化水素, アムモニア, 亞硫酸

鑛泉の水素イオン濃度は直接には含有せらるる酸鹽基の解離度並に弱電解質の加水解離度に依りて左右さるるは明なるが更に之等の解離度は中性の強電解質の存在に依りて支配さるるものなるを以て直接間接には總ての含有物質に關係ある事を認め得可く換言せば鑛泉は極めて複雑なる緩衝混液にして唯夫れが緩衝力の比較的微弱なるは甚だ稀釋せられたる状態に在る爲なりと觀るを得可し. 試みに之等の酸鹽基の解離恒數を擧げんか次の如し<sup>5)</sup>

H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 stufe	K <sub>18</sub> <sup>o</sup> = 5.0 × 10 <sup>-4</sup>
	2 "	" = 4.6 × 10 <sup>-11</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1 "	" = 8.3 × 10 <sup>-3</sup>
	2 "	" = 5.8 × 10 <sup>-8</sup>
	3 "	" = 3.0 × 10 <sup>-12</sup>
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	1 "	" = 6.6 × 10 <sup>-10</sup>
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1 "	" = 1.0 × 10 <sup>-9</sup>
	2 "	" = 1.0 × 10 <sup>-13</sup>
H <sub>2</sub> S	1 "	" = 2.0 × 10 <sup>-15</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 "	" = 1.7 × 10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1 "	" = 1.7 × 10 <sup>-2</sup>
	2 "	" = 1.0 × 10 <sup>-7</sup>
NH <sub>4</sub> OH		" = 1.7 × 10 <sup>-5</sup>

鑛泉の緩衝作用の上水等の夫れに比し遙に大なる可きは之等の比色法に依る PH 測定に際して鑛泉は上水より酸誤差甚だ僅少なる事實に徴するも明かなり (後章上水の PH 參照)

#### 鑛泉 PH の變化に對する考察

一. 之等は何れも遊離炭酸を含有せるを以て其の水素イオン濃度は所謂炭酸鹽緩衝液 (Karbonatpufferlösung) と認むるを得. 従つて之等の PH が時日の經過と共に漸次アルカリ性に移行せる現象を其遊離炭酸の減少に依る炭酸—炭酸鹽緩衝の變化に歸

せしむれば蓋し真相に近かる可し

二. 之等は悉く遊離炭酸を含有せざるを以て主として鹽基性鹽、酸性鹽等の緩衝液と見做し得可く其 PH は之等の加水解離度に依りて決定せらる可きものにして今アルカリ性より酸性に移行する事實は其の鹽基性鹽の減少に之が原因を歸せしむるを得。例せば不溶性鹽類  $\text{CaCO}_3$  等の生成に依る變化なりとす

三. 之等も亦悉く遊離炭酸を含有せざるものに屬すものの如く余等は之の事實なる可きを信ぜんと欲するものにして其の PH の一定不變なる現象を之が緩衝作用の比較的大なると一及二に於けるが如き變化の生ぜざる事實とに歸せしむるを得んか

四. 一及二等に於ける變化の微弱なる爲か或は之に類似せるものなる可し

尙此項に關する實驗及考察は極めて不完全なるも甚だ興味ある問題の存在せる事を窺ひ得可く以後の研究に俟つもの多きを覺ゆ

#### 第六章 鑛泉の組成と PH との関係

鑛泉の PH と其の組成間には不可分の關係存するは明瞭なる事實なりと雖唯其の組成の甚だ複雑なるが故に此兩者間に必然的に存する數量的關係を正確に求むるの極めて難事たるは蓋し豫想に難からざるも一方に於て其の水素イオン濃度の測定は精密正確を極め良く數億分の一 mol 迄求むるを得るものなるを想はば之が測定を鑛泉分析に應用するを得んか多大の利便を得可きや明かにして之亦今後の好研究問題たるを失はざる可し。余等は今回 PH の測定を試みたる鑛泉の若干に付き之が化學的組成と水素イオン濃度とと間に存する數量的關係の探究を試みたるに遊離炭酸含有泉に關し興味ある問題の存在を認めたり。次に之が概要を述んとす

含遊離炭酸水中に於ける平衡關係に就て

炭酸を溶解せる水中に於ては無水形の  $\text{CO}_2$  水和形の  $\text{H}_2\text{CO}_3$  及イオン形の  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  等の三態の存するは明にして之等には次の如き數量的關係存在す

$$[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_0 P \quad (1)$$

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K' \quad (2)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K'' \quad (3)$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{''}]}{[HCO_3]} = K_2 \tag{4}$$

P は炭酸瓦斯の分壓

$K_0$  は同時に存在せる鹽類の濃度並に溶液の溫度に依り定まる恒數にして其の單位は mol/L なり

$K'$ ,  $K''$ ,  $K_2$  等は何れも平衡恒數なり

斯る溶液中の水素イオン濃度を論議せんとせば此四式に基きて之を行はざる可からず然るに  $[CO_2]$  及  $[H_2CO_3]$  は之を各別々に求むる事不可能なるが故に  $K'$ ,  $K''$  等は決定するを得ざるものなり。然れ共 (2) 及 (3) より次の如き關係の存するを知る

$$(2) \text{ より } \frac{[CO_2] + [H_2CO_3]}{[H_2CO_3]} = K' + 1 \tag{2}'$$

$$(2)' \text{ 及 } (3) \text{ より } \frac{[H^+][HCO_3]}{[CO_2] + [H_2CO_3]} = \frac{K''}{K' + 1} = K_1$$

$[CO_2] + [H_2CO_3]$  は即ち遊離炭酸量なるを以て

$$\frac{[H^+][HCO_3]}{[freieCO_2]} = K_1 \tag{3}'$$

$[H^+]$ ,  $[HCO_3]$ ,  $[freieCO_2]$  等は何れも之を實驗的に求め得らるるものなるを以て  $K_1$  は吾人之を知り得るものにして普通炭酸の第一段の解離恒數と稱せらるるものなれども素より真正の解離恒數は之に非ずして  $K''$  なるは明かなり

Johnstone 氏は Bohr 氏の炭酸の吸收係數表より  $K_0$  を算定し之に基きて更に 25° に於ける値を求めたり

Johnstone 氏  $K_0$  表 (Molekularkonzentration)

gesamte Base oder Salz	0.0mol	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
$K_0$	0.0338	0.0329	0.0321	0.0314	0.0300	0.0270
$Pk_0 = \log \frac{1}{K_0}$	1.471	1.483	1.493	1.503	1.523	1.569

$K_1$  及  $K_2$  を擧ぐれば下の如し

$$K_1 \begin{cases} 18^\circ & 3.0 \times 10^{-7} \\ 25^\circ & \end{cases} \quad Pk_1 = \log \frac{1}{K_1} \quad \begin{matrix} 6.52 \\ 6.47 \end{matrix}$$

$$K_2 \begin{cases} 18^\circ & 4.0 \times 10^{-11} \\ 25^\circ & \end{cases} \quad Pk_2 = \log \frac{1}{K_2} \quad \begin{matrix} 10.22 \\ 10.32 \end{matrix}$$

更に之等の式を對數形にて表せば次の如し

$$PH = P_{K1} + \log [HCO_3'] - \log (freie CO_2) \quad (5)$$

$$PH = P_{K1} + P_{K1} + \log [HCO_3'] - \log P \quad (6)$$

$$PH = P_{K2} + \log (CO_3'') - \log [HCO_3'] \quad (7)$$

$$PH = \frac{1}{2} P_K + \frac{1}{2} P_{K1} + \frac{1}{2} P_{K2} - \frac{1}{2} \log P + \frac{1}{2} \log (CO_3'') \quad (8)$$

又炭酸鹽類の陽イオン總量を  $B'$  とせば次の關係あり

$$B' + H' = [HCO_3'] + 2[CO_3''] + [OH']$$

$$\therefore B' = \frac{2K_0 K_1 K_2 P + K_0 K_1 P (H') + K_w (H') - [H']^3}{[H']^2} \quad (9)$$

又炭酸カルシウムを含有せる溶液に在りては

$$\frac{[Ca^{++}][CO_3'']}{[CaCO_3]} = K \quad (10)$$

今固體の炭酸カルシウム存在せるときは  $[CaCO_3]$  は一定なる可きを以て

$$[Ca^{++}][CO_3''] = K_s \quad (11)$$

$K_s$  = 溶解度積 (Löslichkeitsprodukt)

之等の數式の示す關係は現今一般に認めらるる處にして體液の如き遊離炭酸を含有せるもの或は土壤浸出液の如き炭酸鹽類を含有せるもの等の PH と組成間に存する量的關係の研究に廣く應用せらる

含遊離炭酸泉の組成と PH との關係 上記の數式が鑛泉の如き複雑なる含鹽類溶液中に於ても亦成立するや否やは甚だ興味ある問題なる可けれども其の真相を確むるには鑛泉の嚴密なる定量分析及 PH 測定を同時に行はざる可からざるは明かなり。余等は素より斯る分析化學的測定を行ふ機會を得ざりしと雖も鑛泉の PH と日本鑛泉分析表とを比較参照せる結果次の如き算定を試みたるを以て茲に記載して參考の資に供せんとす

今回 PH 測定用として蒐集せし鑛泉中含遊離炭酸泉に屬し其の分析の結果の判明せ

るもの二例に付き (5) 式に依りて PH 及  $[HCO_3^-]$  より  $[CO_2]$  を又  $[HCO_3^-]$  及  $[CO_2]$  より PH を算定せる結果次の如し

但  $K=3.0 \times 10^{-7}$   $P_K=6.52$  ( $18^\circ$ ) とす.

鳴子温泉 姥の湯

	實 測	算 定
$[HCO_3^-]$	6.3811 ミリモル/L	
$[CO_2]$	5.7500 ”	5.0697 ミリモル/L
PH	6.62	6.57

伊香保温泉御齒黒湯

	實 測	算 定
$[HCO_3^-]$	6.2744 ミリモル/L	
$[CO_2]$	1.3818 ”	1.7281 ミリモル/L
PH	7.08	7.14

又鹽原温泉の若干に付き  $[HCO_3^-]$  及  $[CO_2]$  より PH を算定せる結果次の如し.

	PH (算定)
鹽原温泉 (A)	6.43
” (B)	6.71
” (C)	6.39
” (D)	6.87
” (E)	6.51

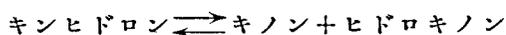
余等の測定を行ひたる鹽原の各鑛泉が上記の諸泉と同一なるや否やは明かならざれども之等の PH は一例を除けば悉く PH=6.0—7.0 間に在りて上記の算定せる結果と頗る相似たり. 之等の結果に徴するに(5)式の如きは鑛泉に於ても亦成立するものと豫想するも蓋し大過なからんか

又  $[freieCO_2]=K_0P$  なる關係を始めとし本項に示せる幾多の數式は如何なる鹽類溶液に於ても成立するものとせるは未だ單に一個の假定に過ぎざるものなりと言ふ. されば鑛泉の如き複雑なる鹽類溶液に於て之等の成否を確むるは極めて興味ある問題た

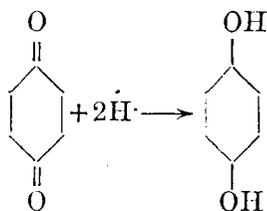
るを失はず。以後の研究に俟つ處多かる可し。

### 第七章 キンヒドロロン電池法に就て

キンヒドロロン(Chinhydron)は  $C_6H_4(OH)_2 \cdot C_6H_4O_2$  なる組成を有しキノン(Chinon)、ヒドロキノン(Hydrochinon)各一分子より成る分子化合物(Molekularverbindung)にして之が水溶液中に於ては其一部次の如く解離せるものなり



更に溶液中の水素イオンの量に應じてキノンの一部は還元せられてヒドロキノンに變ず



此際水素イオンは其の電價を白金極に附與するが爲に茲に電位差を生ずるものにして是れキンヒドロロン電極の原理なりと謂ふ

本法の特徴は操作極めて簡單にして且つ瓦斯電池法に比し遙かに迅速に電氣平衡に達し得る便あるのみならず正常なる測定を行はんか之が測定値をして瓦斯電池法に依る標準値と殆ど差異無からしむるを得る點に在り。従ひて近年之が應用頗る旺んなるは當然にして本邦に於ても既に該法に依る測定器の市販品を見るに到れるが如き現況なり。されど茲に留意せざる可からざるは本法に於ても又檢體如何に依りて全然之を應用し得ざる場合、測定値に誤差を伴ふ場合及び測定に困難を極むる場合等の存する事なり

今從來明かにせられたる測定上の注意事項を擧ぐれば次の如し

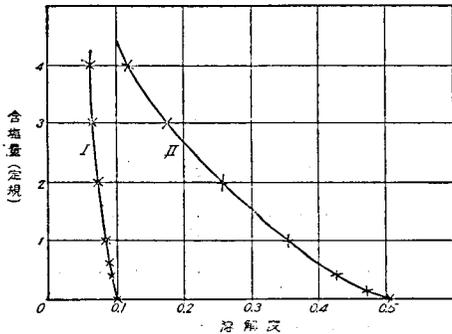
(一) 比較的アルカリ性強き檢體に於てはヒドロキノンの一部酸化せらるる結果キノン及ヒドロキノン間に成立せる數量的平衡關係破られ爲に正しき測定値を得る事能はず従ひて本法の應用範圍はアルカリ性のPH域に於て限界あるものにして Kolthoff 氏に依れば緩衝作用大なる檢體に在りてはキンヒドロロンの添加後迅速に測定を行はば

PH=9.0 迄は測定可能にして PH=8.0 以下に於ては測定容易なりと謂ふ

(二) 檢體に中性鹽類を含有せる場合には結果に誤差を生ずることあり。斯る誤差は含鹽量  $\frac{1}{5}$  N 以下に在りては無視するを得る程度なれ共之を超ゆれば稍顯著なりと謂ふ。S. P. L. Sørensen, M. Sørensen. 及 K. Linderström 氏等は之等<sup>8)</sup>に關し詳細なる研究を發表せり。同氏等は食鹽溶液に就て斯る誤差の大きさを測定せしに次の如き結果を得たり

含鹽量 (定規)	誤 差
0.5	1.3
1.0	2.8
2.0	5.8
3.0	8.9
4.0	12.5

氏等は更に之が原因を探究せし結果キノン及ヒドロキノンの溶解度に及ぼす鹽類の影響が同一ならざるに因ることを明かにせり



I = キノン

II = ヒドロキノン

上圖はキノンの溶解度は含鹽量による影響小なれどもヒドロキノンは之に反し著しきことを示すものなり。尙キンヒドロンの飽和溶液に代ゆるにキンヒドロ<sup>ン</sup>及キノン或はキンヒドロ<sup>ン</sup>及ヒドロキノンの飽和溶

液を以てせば斯る誤差は防ぎ得るものなりと謂ふ。されど斯る多量の鹽類を含有せる檢體は極めて稀なるが故に一般の測定に際しては殆ど顧慮の要なき問題なり。余等の測定せし百餘種の檢體中斯る誤差を生ぜしものは唯一例(醬油)に過ぎざりき

(三) キンヒドロ<sup>ン</sup>、キノ<sup>ン</sup>、ヒドロキノ<sup>ン</sup>等と化學的に作用する物質を含む檢體に於ては測定値に誤差を供ふか然らずんば測定不可能なる可きは當然にして斯る檢體

は比較的多きものなりと謂ふ。蛋白質、ヘモグロビン、其他動植物有機體中に含有せらるる物質中に斯るもの多しと謂はるるも其他に付いては未だ詳らかならず。されば測定者は此點に注意せざる可からず

以上は檢體が可成の緩衝作用を有せるものとして論じたるものなり。緩衝作用微弱なるものは瓦斯電池法に於けると同様に之が測定困難なり。Kolthoff<sup>9)</sup>氏は最近此の種の檢體の測定法に就き大要次ぎの如き研究を發表せり。斯る測定に當りては使用に供するキンヒドロンは極めて純粹なるを要するものにして市販品は總てそのまゝにては使用に堪へず。若し斯るものを使用せんか其の測定の結果は實際より甚だしく酸性なるが如き數値を示すものにして是酸性不純物の含有さるる爲なり。されば市販品(Kahlbaum 製純品)を用ふるに當りては先づ新しき檢體にて三四回之を洗滌せる後使用す可し斯る操作を省略せんとせば Valeur<sup>10)</sup>氏法に依りて精製せるものに依らざる可からず。されど之れを以てするも測定後更に新しき檢體にて洗滌し再び測定を行ひ兩者の結果の一致せるを確むる必要あり

余等は同氏法に従ひて Kahlbaum 製キンヒドロンを數回檢體にて洗滌せる後使用に供せしが好結果を得ること能はざりき。然れども適當なる操作を以てせんか本品を其のまゝ使用するも容易に測定を行ひ得ることを明かにするを得たり

緩衝作用微弱なる溶液の測定に就て

本測定に使用せる電池は下の如し

飽和甘汞電極—飽和鹽化加里溶液—飽和キンヒドロンの電極

(標準電極)

(檢體用電極)

キンヒドロンの電極の檢體用容器としては小型の瓷製坩堝を使用し白金極は經約 3mm 長さ約 5mm に卷きたる白金線を水銀を盛れる細き硬質硝子管に封入せるものを用ひ同時に檢液の攪拌用として便ならしめたり。本器に依らば一回の測定に要する檢液は 2—5ccm にて足り又簡單且つ迅速に測定を行ひ得可し

尙本測定は悉く 18° の空氣恒溫槽を使用して之を行ひたり

元來キンヒドロンの水に對する溶解度は極めて小なるものにして常溫に於て 0.005N なりと謂ふされば檢體を飽和せしむるに必要な量は極めて少量にて足る可き理な

れども通常は目測に依り稍之を過量に添加し白金極の周圍に若干の固形キンヒドロンの残存せる程度を以て可とさる。然るに余等の經驗に依れば斯る操作を行ひて測定するに緩衝作用比較的大なるもの或は比較的強酸性(約 PH=5.0 以下)のものにありては市販のキンヒドロソ (Kahlbaum) を使用して好結果を得れども緩衝作用微弱にして且つ中性附近 (PH=5.0 乃至 PH=8.0) の檢體は之を以ては測定するを得ず。茲に余等は各種の檢體に初めキンヒドロソの微量を添加し次で漸時増量し此間刻々動電力の測定を行ひたるに次の如き二様の現象を認めたり

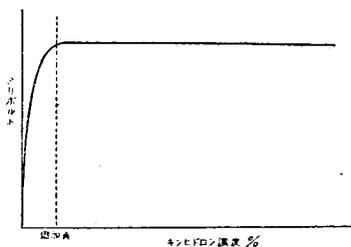
(一) 或る程度以上の緩衝作用を有するか或は比較的強酸性(約 PH=5.0 以下) の檢

體に於ては一たびキンヒドロソを以て飽和せしむれば以後如何に之が過量を添加

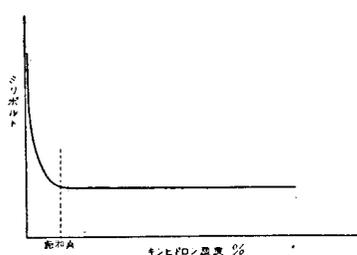
するも動電力は變化せず

之を圖にて示せば次の如し

醋酸—醋酸曹達標準液 PH=4.60  
(瓦斯電池法に依る PH=4.62)



レモンシロップ十倍稀釋液 PH=2.78  
(瓦斯電池法に依る PH=2.76)



實例として擧ぐれば醋酸—醋酸曹達標準液及各種の飲食物(本彙報飲食物の水素イオン濃度参照)等なり。一般に緩衝劑, 動植物體液等は此の種の檢體に屬せるものなる可し

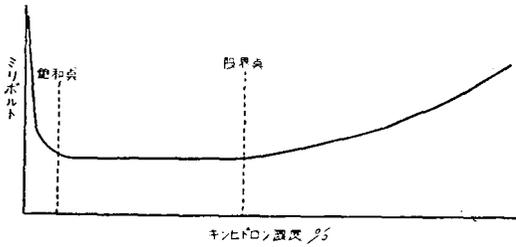
(二) 緩衝作用微弱にして且つ中性附近(約 PH=5.0 乃至 PH=8.0) の檢體に於て

はキンヒドロソ飽和に達せば一定の動電力を示すこと一の場合と同様なれ共更に

之か過量を添加すれば或る量を超ゆるに及んで再びその動電力變化す

之を圖示すれば次の如し。

修善寺温泉菖蒲の湯 PH=7.45  
(瓦斯電池法に依る PH=7.43)



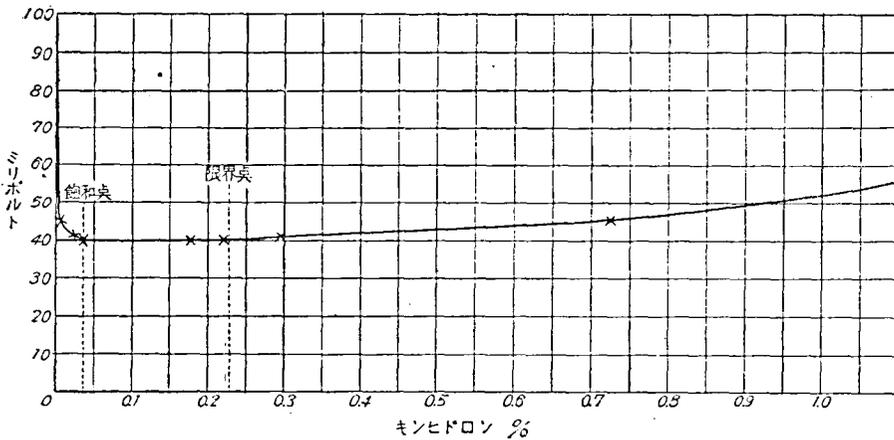
又東京市上水 (PH=8.20—8.30) 6ccm

に m-Nitrophenol 0.3% 溶液 (PH=4.91) 1ccm を添加せる後二時間を経過せる検體(m-Nitrophenol標準液に依る比色法に於てPH=7.20)のキンヒドロロン含量に依る動電力の變化を表示すれば次の如し。

キンヒドロロン含量(%)	ミリボルト
0.013	56.0
—	44.0
0.025	42.6
0.030	40.1
0.175	40.1
0.217	40.1
0.292	41.0
—	41.6
0.767	45.0
1.367	53.0
—	58.0

又之等の結果を圖示すれば次の如し

東京市上水に m-Nitrophenol の一定量を添加せる検體 PH=7.17  
(ミハエリス氏比色法に依る PH=7.20)



尙過量のキンヒドロンを添加して最早正しき一定不變の動電力を示さざるに到れる檢體を新しき檢體にて漸時稀釋しつつ之が動電力の變化を觀察せるに全く同一線上を逆行し遂に限界點を超ゆるに及び再び同一の不變の數値を示すことをも確めたり。而して中性附近の若干の鑛泉に付き實測せるに悉く同様の現象を認めたり

一般にキンヒドロン電池法と瓦斯電池法とに依る測定値は何等電極に障害を與えざる檢體に於ても全然一致を見るは稀にして通常其差 0.01—0.03 あるものなりと謂ふ。而して時日經過に依りて PH 價を變ぜざる修善寺の各鑛泉に付き測定せる結果前述の一定不變の動電力を採りて其の PH を計算し之と曩に測定し置きたる瓦斯電池法に依る値とを比較すれば次の如し

泉名	湯名	PH		
		キンヒドロン電池法	瓦斯電池法	クラーク氏比色法
修善寺	石湯	7.63	7.61	7.40
”	箱湯	7.67	7.64	7.50
”	杉湯	7.57	7.53	—
”	獨鈷湯	7.42	7.38	7.35
”	菖蒲の湯	7.45	7.43	—

即ち極めて良く一致せるを示す

之等の事實に徴するに緩衝作用微弱なる中性附近の檢體の測定に際してはキンヒドロンの添加量に一定の限度を附さば極めて簡単に正確なる結果を得可きや明かなり。されば斯る檢體の測定法として次の如き方法を推奨するものなり

檢體にキンヒドロンを添加するに當りては先ず可及的少量を添加し白金電極にて良く攪拌して動電力を測る可し次で又少量を添加し同一操作を行ひ第一回との動電力を比較して之が一致を見ざる時は更に第三回目の添加を行ふ。斯くすること數回に及べば遂にキンヒドロンの添加量に無關係なる一定不變の動電力を求むるを得可し。尙此の際更に過量を添加して再び動電力の變ずるを觀るも可なり

尙斯る現象は比較的強酸性の檢體に於ても多少表るる場合存するを以てキンヒドロン測定法全般に渡りて次の如き操作を行ふを可とす

檢體 2—5 cm を分析用小型瓷製坩堝に入れ適量のキンヒドロンを添加し白金極を

以て約百五十回攪拌し全く飽和せしめたる後動電力測定を行ふ。次で之を一分間放置して測定を反覆し兩者の全く一致せるを確めたる後更に少量のキンヒドロンを加え暫時攪拌して第3回目の測定を行ひ三者の全く一致せるを確む可し。粘稠なる檢體に在りてはキンヒドロンの溶解に多少長時間を要する事あるを以て注意す可し。尙精密なる測定値を求めんとせば同一實驗を反覆すると同時に瓦斯電池法に依る測定値と比較するを要す

余等は斯る方法によりて多數の飲食物の PH を測定せしに極めて好結果を得たり (本報飲食物の水素イオン濃度参照)

次にキンヒドロン電池法に依りて測定せる若干の鑛泉の PH を擧げん

泉 名	湯 名	PH(キンヒドロン電池法)	PH(クラーク氏比色法)
箱 根	御代の湯	7.22	7.20
伊豆山	乳 の 湯	7.10	7.00
飯 坂	鯖 湖	7.42	7.20
鳴 子	姥 の 湯	8.19	7.60
鹽 原	御所の湯	7.94	
”	鳩 の 湯	7.92	7.00
”	子 持 湯	8.00	7.60
”	寺 の 湯	8.01	
”	河原の湯	7.89	6.85

之等の鑛泉並に前記の修善寺の諸鑛泉は何れも第五章に述べたる鑛泉 PH の時日経過に依る變化を測定せしより更に數十日を経過せるものにして之等の測定値の結果は悉く疊に鑛泉の PH の變化に付きて論じたる事實を證せるものと謂ふ可し。又上記の成績に徴するに鑛泉は少くも PH=8.00 以下のものに於てはキンヒドロン電池法を以てするも正確に測定することを得可し。其の操作簡單なる點に於ては寧ろ瓦斯電池法に優さるものあり。然るに測定法を明かにせるは既に鑛泉の PH 測定を完了せし後のことに屬す。是れ余等の甚だ遺憾とする處なり

## 第八章 東京市上水の PH に就て

東京市上水の水素イオン濃度の精密なる測定は未だ試みられざるが如し。余等は茲に之が測定を試み瓦斯電池法に依る標準値を決定せると共に各種の比色法に依る測定値の誤差を定め更に其の原因を明にし併せて上水の緩衝作用の程度を知るを得たるを以て其の成績を報告す可し

本測定に使用せし諸測定器次の如し

(一) 比色法に用ひたる測定器

- a. 簡易ミハエリス氏水素イオン濃度測定器
- b. ヘリゲ式ミハエリス氏簡易水素イオン濃度測定器
- c. ミハエリス氏簡易水素イオン濃度測定器 (陸軍衛生材料廠製)
- d. クラーク氏簡易水素イオン濃度測定器 (同上)
- e. 特殊ミハエリス氏水素イオン濃度測定器

之等の諸器に就ては既に述べたるを以て茲には余等の實測に使用せる標示薬の檢體中に於ける濃度を算定せし結果を記載するに留めん。a, b, c. 等は何れも檢體 6c.c に對し m-Nitrophenol 0.3% 溶液 1c.c を添加する方法にして檢體中に於ける該標示薬の濃度は 0.43% 即  $3.2 \times 10^{-3}$  mol なり。d は檢體 10c.c に對し Phenolrot 0.02% 溶液 0.5ccm を添加する方法にして之が檢體中に於ける濃度は 0.0005% 即  $8.1 \times 10^{-6}$  mol なり e は檢體の性状に應じて m-Nitrophenol 0.03% 溶液 0.5 乃至 5.0ccm を添加し檢體と共に之が全容量を 45c.c にする方法なるを以て此際に於る檢體中の標示薬の濃度は 0.0003% 乃至 0.003% 即  $2.1 \times 10^{-5}$  乃至  $2.1 \times 10^{-4}$  mol なり

(二) 電池法に使用せる測定器

- a. 飽和甘汞電極—飽和鹽化加里溶液—水素電極  
(標準電極) (檢體用電極)

瓦斯電池法に依る測定は悉く上記の電池を使用せるものにして水素電極としてはミハエリス氏 U字型電極竝同氏梨子型電極を採用せり

- b. 飽和甘汞電極—飽和鹽化加里溶液—飽和キンヒドロロン電極  
(標準電極) (檢體用電極)

キンヒドロロン電極は前章に述べたる簡易装置を使用せり

測定溫度 特殊ミハエリス氏法に依るものは  $17.5^{\circ}$  に於ける値にして其の他の比色

法に依るものは室温 ( $17^{\circ}$ — $19^{\circ}$ ) に於ける値を示し電池法に於ては  $18^{\circ}$  の空氣恒溫槽中にて測定せるものなり

測定方法 當試験所内にて採集せる上水約一立を硝子容器に收めたるものを檢體として各種比色法・電池法に依りて同時に測定を行ひたり

U字型電極の使用に當りては鑛泉の場合に比し更に一層の注意を要す。是れ上水の緩衝作用の鑛泉の夫れよりも遙かに微弱なるに因るものなり。されば電極は絶対に他種の檢體の測定に使用せざるを要す。然らざれば正しき測定を行ひ得ざるは次の事實に徴し明かなり。3箇の電極を使用して測定を試みたる結果は下の如し

電極番號 No. I	PH=8.30
” No. II	PH=8.68
” No. III	PH=7.34

No. I は常に上水のみ測定に供せし電極にして之に依る測定値は正しき結果を示す。No. II は  $\frac{1}{50}$  N 苛性曹達溶液の少量にて洗滌せる後上水を以て數回洗滌を反復せるものにして No. III は醋酸標準液 (PH=4.62 at  $18^{\circ}$ ) の PH を測定せし後上水を以て數回洗滌せしものなるが之等に依る測定の結果は正しからず。されば新たに白金黒附けを行ひたるもの或は標準液を測りたるものは長時多量の溫水中に浸け置きたる後上水の PH の測定を二、三回試む可し。然る時は大體に於て使用に供し得るものとなる可し。電氣平衡に達するには普通數時間を要す

梨子型電極は元來瓦斯流通型電極 (Durchströmungselektrode) なるが故に上水の如き遊離炭酸量に依りて PH を左右せらるる檢體の測定には使用するを得ざるものなれ共適當なる操作を行はば本器に依るも亦測定し得るのみならず其電氣平衡に達するの極めて速やかなる點に於ては寧ろ U字型電極の遠く及ばざる處なりとす。其の操作次の如し、白金極を充分水洗せる後之を挿入して良質のパラフィンにて密封し排氣管にゴム管を接続し之を吸引して瓦斯通入管より檢體を吸ひ上げて内部を充たし更に排氣管口に到らしむ。斯くして完全に空氣を排除せる後排氣管の括栓を閉ぢ水素瓦斯の激しく流出しつつあるゴム管を手早く排氣管に接続し括栓を開けば内部の檢液は水素瓦斯に押され瓦斯通入管より排出せらる。器内に檢液の適量を残して先ず排氣管を閉ぢ

次で通入管の括栓を閉ずれば可なり。約5分間回轉振盪を行ひたる後恒温槽中に三十分放置すれば既に殆ど平衡状態に達す。動電力の測定に當りては鹽化加里管の括栓を開かずして單に二、三回速かに回轉せしむるを以て可とす。余等は斯る操作に依り比較的短時間に上水の PH を測定するを得たり。蓋し本法は鑛泉、海水、河水、井水、下水等の測定にも應用し得るものと思考す

上水の PH 第四表は測定の結果を示すものなり

第四表 東京市上水の PH (但當試験所内にて採集せるもの)

上水採集日並測定日	PH 18°			
	瓦斯電池法	特殊ミハエリス氏法	クラーク氏法	簡易ミハエリス氏法
5年1月16日	8.10 (U字型)	7.53	7.30	6.90—7.00
”	8.12 ”			
”	8.24 ”			
5年1月17日	8.47 ”	7.50	7.30	6.90—7.00
”	8.10 ”			
5年1月18日	8.21 ”	7.50	7.30	6.90—7.00
”	8.45 ”			
5年1月20日	8.10 (梨子型)	7.50	7.30	6.90—7.00
”	8.28 ”			
”	8.22 ”			
5年1月21日	8.13 ”	7.50	7.30	6.90—7.00
”	8.36 ”			
”	8.27 ”			
”	8.56 ”			

備考. 簡易ミハエリス氏法は本章の初めに述べたる三種の測定器を併用せるものなり

一般に緩衝作用極めて微弱なる中性附近の溶液を瓦斯電池法にて反復測定せる PH 價は毎回一致せざるものにして其の理未だ充分明かならず。又斯る際瓦斯電極中にて測定を了へたる檢液と其の原液との水素イオン濃度を比較せんか前者は後者より幾分大なる場合極めて多し。A. Frumkin 及び A. Donde<sup>11)</sup> 氏の研究に依れば是れ水素瓦斯中に於て電極の白金黒が溶液中の水酸イオンを吸著せし結果なりと謂ふ。Kolthoff 及び Kameda<sup>12)</sup> 氏も亦水素電極中の檢體と原液との PH を比色法に依りて比較測定せし

に全く同一の結果を得たりと謂ふ。余等の測定に依れば本上水に於ても亦斯る現象存するものにして即ち Clark 氏比色法に依る PH は電極中の檢體に於ては PH=7.20 にして原液は PH=7.30 を示せり。又本上水は極めて稀薄なる炭酸及炭酸鹽緩衝液 (Karbonatpufferlösung) と見做し得。従ひて微量の炭酸瓦斯の出入に依りても直ちに夫れが PH 價に及ぼす影響尠からざるものと思考せらる。要之斯る種類の檢體中に於ける水素イオン濃度は常に一定なるものに非ずして時々刻々多少の變動あるものと觀るを以て至當なりとす

表中 (U字型) 及び (梨子型) と記せるは夫れ夫れ U 字型電極及び梨子型電極を使用せることを示す。梨子型に依る測定値の平均は PH=8.27. U 字型に依る測定値の平均は PH=8.24 總平均は PH=8.26 となる。されば東京市上水の水素イオン濃度は PH=8.20—8.30 と認むるも蓋し大差なかる可し

上水の PH=8.20—8.30 なりとして各種比色法に依る測定値の概略の補正值を求むれば次の如し

測定法	補正值概算
特殊ミハエリス氏法	+0.60—+0.70
クラーク氏法	+0.90—+1.00
簡易ミハエリス氏法	+1.20—+1.40

即ち顯著なる誤差を生ずるものなるが故に精密なる値を必要とする場合には比色法のみには依るは一考せざる可からず

尙本上水はキンヒドロソ電池法に依る測定不可能にしてこれ緩衝作用の微弱にして且 PH=8.00 以上にあるが爲なること明かなり。

上水中に含有せらるるが如き微量の鹽類に依りては鹽類誤差の殆ど生ぜざる可きこと明かなるが故に之等の誤差の原因は蓋し酸誤差なる可し。余等は試みに果して然るや否やを確むる目的を以て次の如き實驗を行ひたり

檢體に標示薬を添加せしものを更に瓦斯電池法により測定を試みたるに不可能なりき。是標示薬の影響に基くものなる可し。更に之をキンヒドロソ電池法に依りて (前章緩衝作用微弱にして且中性附近の檢體の測定法参照) 測定を行ひたるに次の如き結

果を得たり

検體の種類	比色法に依る PH	キンヒドロソ電池法に依る PH
特殊ミハエリス氏法に依る検液	7.50	7.46
クラーク氏法に依る検液	7.30	7.27
簡易ミハエリス氏法に依る検液	6.90—7.00	7.00

本成績に依れば上水は標示薬の添加に依り夫れ夫れ各種比色法の示す PH に變ぜられたること明かにしてこの原因は標示薬の酸性なるに基くものなり。されば標示薬の種類及添加量 (149頁参照) 如何に依りて誤差の大き異なるは當然の理なり

比色法に於て斯る顯著なる酸誤差の生ずる原因は復之を上水の緩衝作用微弱なるに歸せしむるを得可く余等は次の如き方法に依り之が緩衝能の概算を試みたり

m-Nitrophenol (0.3%) の PH は次式に依りて算定するを得

$$[H'] = \sqrt{K_1 \times [IH]}$$

但  $K_1$  は m-Nitrophenol の解離恒數にして常溫に於ては約  $5.3 \times 10^{-9}$  なり

$[IH]$  は m-Nitrophenol の濃度 (定規) なり

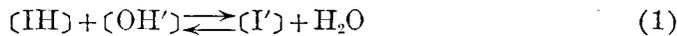
∴ PH=4.97

而して該標示薬のキンヒドロソ電池法に依る測定値は

PH=4.91 にして良く一致せるを見たり

茲に PH=8.00 なる緩衝作用を全く有せざる検體を想像せんか之が 6ccm に m-Nitrophenol (0.3%) 1c.c を添加 (簡單ミハエリス氏法に於ける添加量) せるものの混合液の PH は次の如くして算定するを得可し

検液中には次の如き諸平衡關係存す



$[IH]$  は未解離状態に在る m-Nitrophenol の濃度

$[I']$  は解離状態に在る “ ”

$$[I'] + [OH'] = \text{gesamte } [OH'] = 10^{-6} \quad (2)$$

$$[H'] [OH'] = K_w = 10^{-14} \quad (3)$$

$$\frac{[H'] [I']}{[IH]} = K_1 = 5.3 \times 10^{-9} \quad (4)$$

$$[IH] = \text{gesamte}[IH] - [I'] = 3.2 \times 10^{-3} - [I'] \quad (5)$$

$$\therefore \frac{\left(10^{-6} - \frac{10^{-14}}{[H']}\right)[H']}{3.2 \times 10^{-3} - 10^{-6} + \frac{10^{-14}}{[H']}} = 5.3 \times 10^{-9}$$

$$\therefore [H'] = 5.31 \times 10^{-6}$$

$$\therefore PH = 5.276$$

PH=8.00 なる檢體の 6.ccm に m-Nitrophenol (PH=4.97) 1.ccm を添加せる場合其の混合液の PH は若し檢體が強き緩衝作用を有するならんには原液同様 PH=8.00 なる可く若し緩衝作用を全然有せざるものならんか PH=5.28 なる可きこと上記の算定に徴し明かなり。故に原液の緩衝作用の強弱により其の混合液の PH は 8.00 より 5.28 の間の任意の値を示し得るものなりと知る可し。されば本上水 (PH=8.20—8.30) が簡易ミハエリス氏法にて測定せる結果 PH=7.00—6.90 を示せりとて素より怪むに足らざる可く更らに上水は微弱なりと雖尙多少の緩衝作用を有することを認め得可し。これ溶存せる遊離炭酸及重炭酸鹽等に基づくこと明かなり

又第五表は東京市上水所淀橋貯水池にて採集せる各水種の PH の比色法に依る測定値を示せるものなり

第五表 東京市上水所淀橋貯水池に於る諸水の PH 比較表

昭和五年一月六日採集同年同月七日測定。測定温度 17°—18°

採集場所	PH(特殊ミハエリス氏法に依る)	PH(クラーク氏法に依る)
大開渠四號上	7.35	7.20
沈澄池三號引出口	7.39	7.25
瀘過池乙三號	7.35	7.20
芝井(淨水)	7.40	7.25
本郷井(淨水)	7.40	7.25
淨水池	7.39	7.25

備考。同年同月七日當試験所内にて採集せる上水の PH は次の如し

特殊ミハエリス氏法に依る PH=7.35

クラーク氏法に依る PH=7.20

尙村山貯水池よりの送水の混濁特に著しき場合には大開渠にて明礬を投入し亦細菌數多大なる時或は悪疫流行期に際しては鹽素瓦斯にて消毒することありと謂ふ。余等は斯る操作の PH に及ぼす影響並季節變化に依る之が變化等の有無を検せむが爲昭和五年一月より十二月に至る迄測定を繼續せむとす。されば本項に關する詳細は後報に讓る可し

### 第九章 總 括

(一) 緩衝作用微弱なる檢體の PH 測定法に關する調査を行ひ之に基き鑛泉五十五種の PH を電池法及比色法に依り測定し以て之が正確なる PH 價を求めたり(自119頁至129頁參照)

(二) 鑛泉は多少緩衝作用を有するを以て適當なる装置を撰定せば其 PH 價を比色法に依りて測定するも誤差を比較的僅少ならしむることを得るものにして甚だ精密を要せざる場合には本法に依るを便なりとす。但し特殊ミハエリス氏法、クラーク氏法等は之に適するも簡易ミハエリス氏法は應用し難し(自129頁至131頁參照)

(三) 中性附近の鑛泉の PH の時日経過に依る變化を測定して之を大體四種に分類するを得たり

- 一. 酸性よりアルカリ性に移行する傾向顯著なるもの
- 二. アルカリ性より酸性に行移する傾向顯著なるもの
- 三. 極めて安定にして殆ど變化を認め得ざるもの
- 四. 變化微弱なるか或は變化の方向一定せざるもの

而して(一)は悉く含遊離碳酸泉に屬し(二)及(三)は悉く遊離碳酸を含有せず又(四)に屬するものは或は之を含有し或は之を含有せざる事實あり。此故に斯る變化は鑛泉組成の變化例せば遊離碳酸の放出或は不溶性又は難溶性鹽類の沈澱析出現象に基くものと認めらる。従つて一般に鑛泉の PH は臨地試験に依るか或は新に採酌せるものに付き測定するに非らざれば原泉固有の數値を求むるを得ざるものとす(自132頁至138頁參照)

(四) 鑛泉の組成と PH 間に存する量的關係を或る程度迄明にするを得たり(自138頁至142頁參照)

(五) 緩衝作用微弱にして且つ中性附近(PH=8.00—5.00)の檢體のキンヒドロソ電

池法に依る PH 測定法を調査して簡易にして且正確なる一測定法を明かにし之に依りて若干の鑛泉の PH を測定し更にキンヒドロロン測定法の全般に亘り多少の考察を加へたり (自 142 頁至 148 頁)

(六) 東京市上水の PH を瓦斯電池法に依り精密に測定せり (自 148 頁至 152 頁)

(七) 東京市上水はキンヒドロロン電池法に依る測定不可能にして又比色法に依る測定には著大なる誤差を伴ふ。斯る現象は其の PH の 8.00 以上にして且其緩衝作用の極めて微弱なるに起因するものと思考せらる (自 152 頁至 155 頁参照)

近年に於ける強電解質の研究は遂にイオンに関する可動率(能動性)の定理 (Aktivitätstheorie) を産み水素イオン濃度に関する理論も爲に一新紀元を劃せるやの觀あり従ひて之が測定法も亦長足の發達を見るに到れるは蓋し當然なりと謂ふ可し。唯此間に在りて緩衝作用微弱なる溶液の測定法に關する研究は比較的最近の事に屬し文獻も亦多からず従つて既刊著書中には未だ殆ど之に關する記載を觀ざるが如き狀況に在るは甚だ遺憾とする處なり。此の點に於て本報告は聊か參考に資する處ある可きを窃に信ず

終に臨みて鑛泉を寄贈せられたる諸氏竝此間に斡旋の勞を賜りたる各府縣衛生課長諸氏に對し深甚なる謝意を表す

## 文 獻

- (1) Hydrogen-ion concentration in mineral water. Chem. abstract. 2947. 1927.
- (2) Beans and Hammett; Jour. of the Americ. chem. soc. vol. 47. 1925.
- (3) Michaelis u. Krüger; Biochem. Zeitschr. Bd. 119. s. 307. 1921; Michaelis, L: Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs-u. Genussmittel Bd. 25, s. 25. 1921
- (4) Tanb, Abraham; Permanent standards for the determination of hydrogen-ion concentration. Journ. of the Americ. pharmaceut. assoc. vol. 16. 116. 1927; Ber üb. d. ges. Physiol. usw. 1927.
- (5) Randort. Phys. u. Chem. tabellen.
- (6) Johnston, J. the determination of carbonic acid, combined and free, in solution, particularly in natural waters. Journ. of Americ. Chem. soc., vol. 38. 947. 1916.
- (7) 内務省東京衛生試験所彙報第十二號及第三十四號日本鑛泉分析表
- (8) Sörensen, S.P.L., M, Sörensen u. K. Linderstrom: Ann. de Chim. Bd. 15.
- (9) Koltthoff u. Bosch; Die Anwendung der Chinhydronelektrode zur messung der Wasserstoffionkonzentration in pufferarmen Lösungen. Biochem. Zeitschr. Bd. 183. H. 4/6, s. 434, 1927.
- (10) A. Valeur, Ann. de chim. et phys. Bd. 21. s. 547. 1900.
- (11) A. Frumkin and A. Donde, Ber., 60. 1816. 1927
- (12) I. m. Koltthoff and T. Kameda. Jour. of the Americ. chem. soc. vol. 51. 1930

## 飲食物に於ける水素イオン濃度及び其の測定方法に就て

嘱 託 山 本 允 秋  
 嘱 託 勝 田 泰  
 技 生 岡 部 政 藏

### 結 言

水素イオン濃度を理論化學的に論じたるは既に過去となり近來其の應用方面の進歩發達は眞に刮目に値するものあり。醫化學、生理學、其の他工業方面に迄進出し之に關する知識は既に化學者の常識となれり

斯る隆盛に伴ひ學界に於ても種々専門的の立場より水素イオン濃度の測定を行ひ其の報告を發表する人士尠からず

然るに國民保健上重要なる飲食物に關して未だ纏まりたる報告を見ざるは甚だ遺憾とする所なり。是余等が本實驗に著手せる所以にして其の測定方法としては結果の正確を期する爲め主としてガス電池法を用ひたるも又比較研究の爲キンヒドロロン電池法を併用せり

茲に其の測定結果の報告と共に測定方法を發表して今後研究者の參考に供せんとす

### 測 定 方 法

#### 1. 電極及測定操作の説明

既に緒言に述べたる如く今回の測定に於ては瓦斯電池法及びキンヒドロロン電池法を應用せり。而して瓦斯電池法に於ては

1. ミハエリス氏梨子型水素電極

1. 同 氏U字型水素電極

を使用して測定を行へり

梨子型水素電極は主として水素瓦斯を通ずるも溶液の水素イオン濃度に變化を及ぼさざるものに用ひらる

U字型水素電極は中性附近の緩衝作用に乏しく且、炭酸瓦斯の逸散の爲め測定値に誤差を生ずる如き液、例へば水、體液等に應用すべきものなり

多くの場合に於て瓦斯電池法に依り得たる結果は正確且精密なり。然るに之が測定には熟練を必要とし尙溶液の種類（例へば粘稠なる溶液）に依りては長時間を費さざるべからず。加之檢體中に被還元性物質の存在する時及び水素電極を障害する如き異物の混入する場合は測定不可能か若しくは誤差を生ずるものなり。被還元性物質の存在する時は檢體中に通ぜる水素瓦斯は還元によりて消費せらる。依つて電極内の水素壓力を減少せしめ正確なる測定値を得る能はず。斯る物質としては二價の銅、三價の鐵等の Metalsalz 液及び有機性色素等を挙げ得べし

又電極に障害を與ふるものはアミールアルコール、砒化水素、硫化水素、青酸、アンモニア、クロール、ブroom、ヨード、トルオール、クロロホルム、アセトン等なり。斯る物質は白金電極を不鋭敏ならしめ、又は使用に堪へざらしむ

キンヒドロソ電極としては最近使用せらるる簡易装置を採用せり。之に依れば少量の檢體を用ひて簡易且迅速に檢定し得る便利あるものにして之が構造及測定上の一般注意に關しては本號所載の「鑛泉及び上水の水素イオン濃度に就いて」中に詳述せるを以て本文には之を省略す

凡そ水素イオン濃度の測定に於て其の測定値の正確且精密なる事は願はしき事なり。然れ共之が爲必要以上に努力する事は無益の事に屬す。須く其の要求に應じて工夫すべきなり。例せば上文瓦斯電池法使用上に注意すべき物質として記せるは全然測定不可能を意味するに非ざるなり。其の含有する量に應じて誤差あるべき事を示せるなり。故に溶液の測定に於て其の含有する被還元性物質及電極に障害を與ふる物質の微量にして測定値に大なる影響なき時は之等の僅の誤差は度外視して可なり。但し之等の場合に於ても出來得る限り注意を拂ひ近似値を得ん事に努力すべきなり。即被還元性物質の微量を含む溶液に於ては水素瓦斯を通ずる時間を長くして測定を行ひ、又電極に障害を與ふる物質の混入せる時は可成短時間に水素瓦斯の飽和を行ひ手早く測

定操作すべきなり。尙瓦斯電池法或はキンヒドロロン電池法何れを用ふるも最も注意すべきは電気平衡に達せるか否かを確かむる事なり。キンヒドロロン電極は概して短時間内に一定のボルト数を示すも瓦斯電極は前述の如く溶液の種類操作の如何により容易に確定數を得る能はざる事あり

測定に際して此の如き注意を怠らざれば大多數の溶液特に飲食物は殆んど全部瓦斯電極（梨子型電極）又はキンヒドロロン電極にて測定するを得べし。斯くして得たる値に疑を生じたる時は同一檢體を各兩者を用ひて比較檢定すべし。多少の例外はあれ共飲食物の如きは大部分ニツの測定値は一致若くは接近したる結果を得べし。然らざれば誤差を生ぜしむる大なる原因なき限り測定者の不注意に依ること多しと知るべし

尙今回は使用せざりしも簡易ミハエリス氏法及クラーク氏法等の比色法は飲食物例へば日本酒、麥酒、サイダー類或は其の他細菌培養液等に對し實用上相當の成績を與ふるものとす

2. 各 論

第一表 葡 萄 酒

物 品 名 稱	測 定 温 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロロン電極使用)		
		原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液	原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液
赤 葡 萄 酒(米國産)	25°	3.31	3.50	—	—	—	—
赤 葡 萄 酒(佛國産)	25°	3.23	3.28	—	—	—	—
赤玉白葡萄酒(邦産)	25°	3.84	3.86	—	—	—	—
白 葡 萄 酒(佛國産)	25°	—	—	—	2.83	3.18	—
コーザン赤葡萄酒(邦産)	15°	2.83	3.14	3.77	2.83	3.18	—
スペイン製赤葡萄酒	18°	3.39	3.41	—	3.39	3.40	—

葡萄酒は緩衝作用強く其の含有するアルコールは100分中4—10%を出でず。依つて其のPHは主として梨子型水素電極によりて測定せり。然れ共葡萄酒の測定に於て注意すべきは亞硫酸の含有量なりとす

余等最初白葡萄酒の試験に於て瓦斯電極によらんとせり。然るに其のPHは甚しく小なる値を示し正確なる結果を得る能はず。ここに於て余等は斯る場合にはキンヒドロロン電極に依るべきことの必要を認めたり

赤葡萄酒も亦大體に於て亞硫酸を含有する事は從來の分析成績によりて明なり。故

に其の含量の電位差に及ぼす程度を知らんが爲にキンヒドロソ電極を使用してコーザン赤葡萄酒、スペイン赤葡萄酒に就き兩者の値を比較したるに次の如き結果を得たり

實 験 (一)

コーザン赤葡萄酒	原液	10倍稀釋液	100倍稀釋液
瓦 斯 電 極	2.88	3.14	3.77
キンヒドロソ電極	2.83	3.18	3.79

實 験 (二)

スペイン製赤葡萄酒	原液	10倍稀釋液
瓦 斯 電 極	3.39	3.41
キンヒドロソ電極	3.39	3.40

以上比較試験より考ふるに普通市販品の赤葡萄酒中に存在する亞硫酸は其の量甚だ僅微にして瓦斯電極を用ひて試験するも測定値に影響少きものと認む

之に反し白葡萄酒中には亞硫酸の含量比較的多きことある故斯る場合はキンヒドロソ電極に依るか或は比色法を應用するを以て適當なりと信ず。然りと雖も赤葡萄酒中にも其の含量多くして測定誤差の大なる事あるを想像せざるべからず

是に由りて考ふるに葡萄酒の測定に際して其の亞硫酸含量不明なる時はキンヒドロソ電極に依るを以て安全なりと考ふる次第なり

第二表 日 本 酒

物 品 名 稱	測 定 温 度	PH. (瓦 斯 電 極 使 用)			PH (キンヒドロソ電極使用)		
		原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液	原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液
金 龜 冠	18°	4.43	4.40	—	4.40	4.40	—
月 桂 冠	18°	4.08	4.06	4.48	—	—	—
浮 之 鶴	18°	4.17	4.12	4.53	4.06	4.11	—
利 久	18°	3.72	3.77	—	—	—	—
大 關	18°	4.11	4.01	—	3.97	4.00	—
櫻 正 宗	25°	4.13	4.08	—	—	—	—
泡 盛 (沖繩産)	18°	5.80	—	—	—	—	—
寶 燒 酎 (伏見産)	18°	7.61	—	—	—	—	—

(1) 衛生試験報第十六號「葡萄酒中亞硫酸ノ含量ニ就テ」參照

日本酒中アルコールの含量は 15—19% (容量)に過ぎず. 一般に極めて精密なる値を要する場合は例外として飲食物の測定に於てはエチールアルコールの如き電極に障害を及ぼさざる揮発性物質の影響に基く微細なる誤差の補正は省略して可なり

日本酒の如き緩衝作用強き溶液の測定には梨子型, U字型何れも用ひ得へし. 測定結果に就て見るに瓦斯電極に依る PH は (理研合成酒利久を除き) 其の 10 倍稀釋液の場合反つて減少する特殊現象あるを認むべし. 之に反しキンヒドロソ電極を用いたる場合には斯る現象を示さず. 然れ共 10 倍稀釋液に於ては兩者の値は一致す

酒の如きは之を 10 倍に稀釋するも其の水素イオン濃度は原液と殆ど異なる事なし. 故に比色法により測定せんとせば之を 10 倍に稀釋して固有の色を減少せしむるを可とす. 此場合アルコールに基く誤差は考ふる必要なきを以て甚だ簡單にして且近似値を得るものなり

泡盛及び寶燒酎は U字型水素電極にて測定を行へり. 斯るアルコールの含量多き中性附近のものを比色法に於て測定する場合には標示薬の選擇アルコール誤差等に注意せざるべからず

第三表 洋 酒

物 品 名 稱	測 定 温 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロソ電極使用)		
		原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液	原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液
ヘ ノ シ ー	18°	3.66	3.96	4.86	3.68	—	—
ジョニーウォーカー	18°	4.08	4.17	4.88	4.10	—	—

第四表 ビ ー ル

物 品 名 稱	測 定 温 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロソ電極使用)		
		原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液	原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液
キ リ ン	25°	4.31	4.41	—	—	—	—
キ リ ン 黒	25°	4.31	4.33	—	—	—	—
エ ビ ス	25°	4.29	4.38	—	—	—	—
エ ビ ス 生	25°	4.29	4.40	—	4.31	—	—
カ ス ケ ー ド	25°	4.38	4.48	—	4.39	—	—
カ ス ケ ー ド 生	25°	4.40	4.45	—	—	—	—
ユ ニ オ ン	25°	4.35	4.43	—	—	—	—
ユ ニ オ ン 生	25°	4.40	4.50	—	4.40	—	—

ビール中に存在する炭酸の量は少きは 0.2% (重量) より多きは 0.4% に達す。従つて水素イオン濃度測定に於て水素瓦斯に依り驅逐せらるる炭酸瓦斯の測定値に及ぼす影響は何人も考ふる所なるべし。然れ共此の場合に於ては炭酸の解離は共存する他の酸の爲に妨害され且緩衝作用を有するを以て炭酸瓦斯の逸散は PH に影響を與ふる事少なり。唯にビールのみならず炭酸を含有する總ての溶液の測定に當りて PH 凡 5.00 より小にして且 Karbonat 以外のものにより緩衝作用を有する液體に於ては其の測定値は炭酸瓦斯により左右せらるる事少きものとす。故に是等の溶液の測定に當りては梨子型水素電極を適用するも其の測定値に信を置きて可なり

斯る意味に於て余等はビールの測定には水素瓦斯を通じて含有する炭酸瓦斯を驅逐し然る後に測定を行へり。又之をキンヒドロソ電極にて試験するも表中に示す如く正確なる値を得べし。麥酒は又緩衝作用強きものなれば之を比色法によりて測定する場合 10 倍に稀釋すれば日本酒と同様好結果を奏すべし

第五表 醬 油

物 品 名 稱	測 定 温 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロソ電極使用)		
		原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液	原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液
ヤ マ サ	25°	4.48	—	—	4.49	—	—
キ ツ コ ウ マ ン	25°	4.55	4.84	—	—	4.87	—
キ ツ コ ウ エ ン	25°	4.69	4.89	—	—	—	—
ヒ ゲ タ	25°	4.62	4.92	—	—	—	—

第六表 醸 酵 性 飲 料

物 品 名 稱	測 定 温 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロソ電極使用)		
		原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液	原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液
甘 酒	25°	5.67	5.97	—	—	—	—
カ ル ビ ス	25°	3.79	4.06	—	3.79	—	—
レ ツ キ ス	25°	3.03	3.55	—	3.08	—	—
コ ー ラ ス	25°	3.25	3.52	—	3.32	—	—
キ ッ ペ (ケフキール)	18°	4.21	4.25	—	—	—	—

今醬油を測定するに當り其の分析表を参照するに普通醬油中に含有する NaCl は 100ccm 中 13—20g なり。檢體の NaCl の含量を 100ccm 中約 20g と考ふるに大

略 3.4mol なり. 然るにキンヒドロソ電極は溶液中に  $\frac{M}{5}$  の鹽類を含有する時は誤差を生ずるものなりと云ふ. 故に其の原液の瓦斯電極に據る値とキンヒドロソ電極を使用して得たる値と一致せざるは蓋し當然なりと云ふべし

依つて原液の測定にはヒドロソを應用したるに表中の如く近似せる値を得たり. 10 倍稀釋液に於ては檢體中の NaCl の量は甚しく減少するを以て鹽類誤差は度外視して測定を行ふも實際上大なる誤差を生ぜず

第七表 酢

物 品 名 稱	測 定 溫 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロソ電極使用)		
		原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液	原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液
ミ ツ カ ン 清 酢	18°	2.64	2.99	—	—	—	—
マ ル カ ン 清 酢	18°	3.00	3.20	—	—	—	—
理 研 衛 生 酢	18°	2.21	2.50	—	2.25	—	—
酢	18°	3.59	3.73	—	—	—	—

理研醋酸酢は醸造酢に比し酸性強し 10 倍稀釋液に於ても尙醸造酢原液よりも眞性酸度の強きを見る

醋酸の如き弱酸に於ては其の溶液の水素イオン濃度は酸の濃度の平方根に比例するものなり. 故に醋酸に於ける原液と 10 倍稀釋液の PH との差 0.5 ある時は緩衝作用を有せざるものと見て可なり. 之によりて考ふるに醋酸酢は緩衝作用に乏しきものと云ふべし

第八表 清涼飲料水

物 品 名 稱	測 定 溫 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロソ電極使用)		
		原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液	原 液	10 倍 稀釋液	100 倍 稀釋液
リ ボ ン シ ト ロ ン	18°	3.06	3.73	—	3.09	—	—
三ツ尖シャンペンサイダー	18°	2.91	3.58	—	2.93	—	—
金 線 サ イ ダ ー	18°	2.99	3.68	—	3.01	—	—
平 野 水	18°	—	—	—	5.42	—	—

リボンシトロン, シャンペンサイダー, 金線サイダーの如きは悉く緩衝作用を有せざるなり. 然れ共是等の含有する酸を枸橼酸と見るに其の解離は炭酸の解離を防ぐに充分なる事は解離恆數にて明なり. 従つて之が測定に於て炭酸瓦斯を驅逐するも水素

イオン濃度に與ふる影響大ならずと見て可なり。此理由に依り余等は梨子型水素電極にて水素瓦斯を驅逐して測定を行へり

平野水に於ては其の含有する炭酸瓦斯は測定値に重大なる關係を有す。故に之が測定に於ては開栓後迅速にキンヒドロンの電極を用ひて測定せるに表中の値を得たり。之を約 10 分間放置して試みたるに 5.54 を示し、又試に梨子型水素電極にて含有する炭酸瓦斯を驅逐したる後測定せるにフェノールフタレインに感ずる範圍のアルカリ性 (PH=8.3 以上) となりて PH は炭酸瓦斯の含有量に關係す

第九表 果 實 蜜

物 品 名 稱	測 定 温 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロンの電極使用)		
		原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液	原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液
ザクシロップ(佛産)	18°	2.05	2.90	—	2.06	2.89	—
レモンシロップ(邦産)	18°	1.99	2.76	—	1.96	2.78	—
イチゴシロップ(邦産)	18°	2.07	2.92	—	2.05	2.89	—
オレンジシロップ(邦産)	18°	1.84	2.80	—	1.84	2.77	—
ライムジュース	18°	2.21	2.50	—	2.25	2.45	—
グレープジュース(米産)	18°	2.93	3.16	—	2.95	3.14	—
コーヒーシロップ(邦産)	18°	4.75	4.96	—	4.78	4.92	—

果實蜜の如き多量に砂糖を含有する溶液の測定に於ては梨子型電極若くはキンヒドロンの電極を使用すべし。U字型電極は水、酒の如き液に對しては良好なる結果は得れ共粘稠液或は電導の不良なる檢體に對しては電氣平衡に比較的長時間を要し動もすれば誤差を生ずる缺點あり。總の點に於て到底梨子型電極に及ぶべくもあらず。尙梨子型電極を使用する場合と雖も此點に就き充分注意を拂ふにあらざれば往々にして實際よりも小なる値を得る事あり。斯の如き物質の測定に於ては其結果の正否を檢する爲め之をキンヒドロンの電極による値と比較せば確實なる成績を擧げ得べし。キンヒドロンの電極を使用するに當りても亦キンヒドロンの飽和に注意せざるべからず。余等の經驗に徴するに砂糖の如き物質を多量に含有する時は、其の液粘稠なる爲充分なるキンヒドロンの飽和を妨ぐる事あり。斯くして得たる PH は兎角不満足なる數値を示すべし。余等の使用せる簡易電極によれば其の飽和甚だ簡便にして氣泡の混入等による誤差を生ずるの憂少なり

又此の如き電導不良なる溶液の測定に於ては示零器は特に感度の鋭敏なるものを使用すべし。測定上の不便蓋し大なればなり。測定表に示せる如くライムジュース、グレープジュース、コーヒーシロップ以外のものは緩衝作用を有せず斯る檢體は人工品なるか或は砂糖と共に酸類を加味せる所謂加工品なる疑ありとす

第十表 野菜類

物 品 名 稱	測 定 温 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロソ電極使用)		
		原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液	原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液
ト マ ト	18°	4.19	4.32	4.56	—	—	—
大 根	18°	6.93	—	—	6.90	—	—
タ マ ネ キ	18°	(5.22—5.88) ?	—	—	6.02	—	—
カ ボ チ ヤ	18°	6.80	—	—	—	—	—
人 参	18°	5.95	—	—	5.96	—	—
蓮 根	18°	5.97	—	—	—	—	—
キ ウ リ	18°	5.41	—	—	—	—	—
白 ウ リ	18°	5.45	—	—	—	—	—
甘 薯	18°	5.05	—	—	5.08	—	—
ネ キ	18°	5.81	—	—	—	—	—
馬 鈴 薯	18°	6.09	—	—	6.07	—	—
茄 子	18°	5.55	—	—	—	—	—
ト マ ト	18°	4.25	—	—	4.29	—	—
ゴ ボ ウ	18°	5.73	—	—	5.73	—	—

第十一表 果 汁

物 品 名 稱	測 定 温 度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロソ電極使用)		
		原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液	原 液	10 倍 稀 釋 液	100 倍 稀 釋 液
水 蜜 桃	18°	4.09	4.46	—	—	—	—
夏 蜜 柑	18°	2.76	2.97	—	—	—	—
蜜 柑	18°	4.34	—	—	4.35	—	—
葡 萄	18°	2.93	3.08	—	—	—	—
西 瓜	18°	5.65	5.83	—	—	—	—
梨 瓜	18°	5.65	5.90	—	—	—	—
瓜 (マ ク ワ)	18°	5.38	—	—	—	—	—
キ ン グ メ ロ ン	18°	6.49	—	—	—	—	—
梨	18°	4.22	—	—	4.22	—	—
林 檎	18°	3.57	—	—	3.58	—	—
レ モ ン	18°	2.16	2.47	2.92	—	—	—
パ ナ	18°	4.77	—	—	4.71	—	—

此等の液汁は果實蜜の場合に於ける如く梨子型電極若くはキンヒドロソ電極を使用するを可とす。表中の成績は數種類の實驗に止まり多數材料に就き比較研究せるにあらずと雖も兩者の成績一致して正確なるは説明を要せざるべし

既に述べたる如く著しく粘稠なる液に對しては唯にU字型電極のみならず梨子型電極と雖も其作用を障害せられ爲に容易に電氣平衡に達せざるか或は正確なる値を示さざる事あり。表中玉葱の汁液の如きは其の好例にして之を梨子型電極にて測定せるに當初 5.22 を示し 18 時間を経過せる後 5.88 に達し尙増加の徴候あり。斯る溶液の測定に於ては寧ろキンヒドロソ電極の勝れるに如かず

第十二表 野菜類の位置に依る PH 價の變化

野菜名稱	測定温度	PH		
		基部	中間部	先端
人参	18°	6.40	6.18	6.11
蓮根	18°	5.76	6.12	5.71
キウリ	18°	5.57	5.41	5.33
白瓜	18°	5.60	5.45	5.34
甘藷	18°	6.09	6.33	6.25
大根	18°	6.05	5.67	4.86

六種の野菜に就き各三部に分ちて測定せるに別表の如き値を得たり。之に依り考ふるに野菜類の PH は基部より先端部に互り連續的に變化するものの如し。

第十三表 鐘 詰

物品名稱	測定温度	PH. (瓦斯電極使用)			PH. (キンヒドロソ電極使用)		
		原液	10倍稀釋液	100倍稀釋液	原液	10倍稀釋液	100倍稀釋液
竹子(京都産)	18°	5.02	5.31	5.78	—	—	—
花梨(信州産)	18°	3.00	3.23	3.65	—	—	—
金柑(紀州産)	18°	3.00	3.21	3.63	—	—	—
ハインアップル(臺北産)	18°	3.77	4.01	4.37	—	—	—
アンズ(信州産)	18°	3.06	3.32	3.65	—	—	—
甘露香(信州産)	18°	3.28	3.68	3.89	—	—	—
櫻桃(米澤産)	18°	3.68	3.91	4.36	—	—	—
桃(信州産)	18°	3.40	3.65	3.99	—	—	—
蜜柑	18°	3.47	3.82	4.15	—	—	—
枇杷(安房産)	18°	3.73	4.04	4.53	—	—	—
アスバラガス(米國産)	18°	5.31	5.64	5.99	—	—	—

今回の測定に於て各檢體に就き能ふ限りキンヒドロソ電極と瓦斯電極を併用して其の結果を比較研究する筈なりしも時間の關係上實現出來ざりしは遺憾なり。茲に測定せるは罐内固形物の搾取汁に非ずして罐中に存する液を試験したるなり

第十四表 培 養 基

物 品 名 稱	測定溫度	PH	
		瓦 斯 電 極 使 用	キンヒドロソ電極使用
培 養 基	18°	6.51	—
”	18°	6.23	—
”	18°	—	4.70

培養基は細菌部の依頼によりて測定を行へるものなり。緩衝作用強きものなれば梨子型電極を使用せり

同表中キンヒドロソ電極にて測定せる培養基は寒天を以て作られたる故瓦斯電極にては測定不可能のものなり。よつて加温溶解してキンヒドロソを飽和せしめ一定の溫度に復して後測定せるものなり

第十五表 牛 乳

(イ) 滅菌せざる牛乳の PH

産 地	種 類	搾 取 日 時	測 定 日 時	測 定 溫 度	PH
坂 川 牧 場	混 乳	10/31午前 5—6	10/31午前11—12	18°	6.60
”	”	11/1 ”	11/1 ”	18°	6.57
”	”	11/2 ”	11/2 ”	18°	6.59
”	”	11/4 ”	11/4 ”	18°	6.61
尾 林 牧 場	”	10/31午前 5—7	10/31午後12—1	18°	6.63
”	”	11/1 ”	11/1 ”	18°	6.63
”	”	11/2 ”	11/2午前11—12	18°	6.64
”	”	11/4 ”	11/4午後 1—2	18°	6.63
和 田 牛 乳 店	”	11/20午後 9—11	1/21 ”	18°	6.55

(ロ) 滅菌せる牛乳の PH

産 地	種 類	搾 取 日 時	測 定 日 時	測 定 溫 度	PH
坂 川 牛 乳 店	混 乳	11/6 朝	11/6午後 1—2	18°	6.64

坂川牛乳店	混乳	11/6	朝	11/6午後 1-2	18°	6.59
"	"	11/7	"	11/7 "	18°	6.64
"	"	11/8	"	11/8午後 2-3	18°	6.61
"	"	11/9	"	11/9午前 11-12	18°	6.59
"	"	11/9	"	"	18°	6.57
和田牛乳店	"	11/20	午後 9-11	11/21午後 1-2	18°	6.51

## (ハ) 日時による PH の変化

## 滅菌せざるもの

物品名	産地	種類	採取日時	測定日時	測定温度	PH	備考
牛乳	坂川牧場	混乳	10/31午前 5.15-6.30	10/31午前 11-12	18°	6.60	室温 18° 内外にて密栓のまま
"	"	"	"	11月1日	18°	6.42	
"	"	"	"	" 2日	18°	4.65	
"	"	"	"	" 3日	18°	4.34	
"	"	"	"	" 4日	18°	4.31	
"	"	"	"	" 5日	18°	4.24	
"	"	"	"	" 6日	18°	4.21	

## (ニ) 日時による PH の変化

## 滅菌せるもの

物品名	産地	種類	採取日時	測定日時	測定温度	PH
牛乳	坂川牧場	混乳	11/6 朝	11/6午後 1-2	18°	6.64
"	"	"	"	11/7 "	18°	6.66
"	"	"	"	11/8 "	18°	6.67

## (ホ) 市販牛乳の PH

種類	購入日時	購入場所	測定温度	PH
混乳	11/11 午前	四谷新宿	18°	6.53
"	"	"	18°	4.99
"	11/11 "	芝白金臺町	18°	6.55
"	"	赤坂田町	18°	6.56
"	11/11 "	本所元町	18°	6.64
"	"	本所急澤町	18°	6.64

(へ) キ ッ ペ (Kefir)

物 品 名	依 頼 人	測 定 温 度	原 液	10 倍 量
キッペ 1 號	坂 川 牛 乳 店	18°	4.67	4.64
” 2 號	”	18°	4.35	4.32
” 3 號	”	18°	4.27	4.29
” 4 號	”	18°	4.21	4.25
” 5 號	”	18°	4.19	4.24
” 6 號	”	18°	4.17	4.22
” 7 號	”	18°	4.14	4.21
” 8 號	”	18°	4.14	4.21
” 9 號	”	18°	4.11	4.19
” 10號	”	18°	4.10	4.18

牛乳に於ては主としてU字型水素電極を使用せり。然れ共之を梨子型電極或はキンヒドロ電極により測定するも正確なる値を得るものとす。試みに市販品を用ひて比較検定したるに次の如き結果を示せり

梨子型電極

U字型電極

キンヒドロ電極

6.57

6.57

6.58

表中(イ)及(ロ)に示せるは尾林及坂川兩牧場に於て搾取せるものを6時間を経て測定せる數値なり

其の他種々の場合に於ける測定は之を行ふ能はざりしも文獻の記載と今回の實驗結果に依り次の事を知れり

1. 牛乳は又緩衝作用を有し脱脂前後に於て測定を行ふもPHに影響なく又多少の加水は實際上變化を來さず
1. 滅菌せるものとせざるものとの差は同一のものを比較せるに非ざる故余等の實驗のみにては斷言し能はざるも之を文獻に徴するも殆んど變化なきは明なり
1. 牛乳のPHは時日の経過と共に減少し酸味を増加するものにして滅菌せざるものを室温(約18°内外)にして放置せるに(へ)の如き變化を示せり。滅菌せるものは同表中(=)に示せる如く3日迄は殆んど異狀なきを認めたり4日以後は實驗の都合上省略せり

(ホ)は市場品に就きて試験したる成績にして表中 4.99 なる結果を示すものは明に其の酸敗せることを示す

(ヘ)キッペ (獨逸語 Kefir なり)は市内坂川牛乳店より依頼されて試験を行ひ 10 日間の變化を見たるものなり

本文中に記せる飲食物の分析に關する數字は總て衛生試験所彙報第 10 號及び小山氏著衛生試験法に依りたるものなり

尙水素イオン濃度に關し參考とせる主要文獻次の如し

1. E. Mislowitzer, 1928.  
Die Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration von Flüssigkeiten.
2. Clark. W. M. 1922.  
The determination of hydrogen ions.
3. Michaelis. L. 1922.  
Praktikum der physikalischen Chemie.
4. 水谷通治氏著 水素イオン濃度測定法 瓦斯電池法の部  
同 標 示 薬 之 部
5. 加藤元一氏著 水表イオンに關する知識
6. 安東 洪 次著 比色的水素イオン濃度測定法及其實際的應用
7. Obermeier u. Tillmanns; über die [H] der Milch (Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs u. Genussmittel Bd. 40, S. 23—34, 1920)
8. R. Dietzel und E. Rosenbaum; Die Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration in Wein mittels der Chinhydronelektrode (Zeitschr. f. Untersuch. d. Lebensmittel 53, 321—330, 1927)

# カビトマール及固形醬油防腐劑と稱するもの、 の、醬油に對する防腐効力試験成績報告

## 附 密閉容器中に於ける揮發芥子油 の醬油に對する防腐効力に就て

技 師 衣 笠 豊  
技 手 服 部 安 藏

昭和4年8月26日附衛保發第613號を以て衛生局より照會に係るカビトマール及固形醬油防腐劑と稱する二種の芥子油製品の醬油に對する防腐効力に就き試験を行ひ同時に醬油を密閉容器中に保存せる場合に於ける揮發芥子油の防腐効力に就きても亦之を試験したるに次の成績を得たるを以て便宜上一括して之を報告す

### 一. 試 験 材 料

衛生局より送附せられたる試験材料は合計二種にして次の如し

#### 甲. カビトマール

本品は製造者に從へば揮發芥子油 0.017 g 及酒精 0.015 g を混合し之を直徑 1.3 cm 厚さ 0.6 cm の圓形=ルク栓を水洗乾燥し更に蒸氣滅菌したるもの二箇に濕潤せしめ次にグラーチン溶液 (グラーチン 1g を蒸留水 99 cc に溶解す) 中に投入し直に引上げ乾燥後硝子壺に密栓貯藏せるものにして醬油一升に就き樽詰又は壺詰の際一個を使用するときは醬油黴止めの効力を有すと稱す

#### 乙. 固形醬油防腐劑

本品は製造者に依れば日本産の新鮮にして清潔なる木材を以て直徑及び高さ各1cm 重量 1g の圓筒形木型を作り之を局方揮發芥子油中に五分間浸漬したる後漏斗上に揚げ芥子油を充分滴下せしめ木型 100 個中に局方揮發芥子油 2g を抱合するに至らしめ

別に豫め局方ゲラチン 1g を蒸留水 100 ccm 中に加温溶解し濃縮して總量を 50 ccm となし此の溶液中に前記芥子油を濕潤せしめたる圓筒形木型を投入し直ちに取出して冷暗所に放置し乾燥後著色壘に密栓貯藏したるものにして醬油一升に對し該製品一個を投入密栓するときは産膜性酵母菌の發生を抑制し得べしと稱す

## 二. 試 験 方 法

### (イ) カビトマール及び固形醬油防腐劑に對して施行せる方法

①印醬油一升入硝子壘詰二箇を取り之に水を加へホーメ 15°(比重 1.1152) に稀釋し該稀釋醬油を各壘に約 180 ccm 宛容れ一は其儘試料に供し他は之に 10 分の 1 量の腐敗醬油(綿にて濾過せるもの)を混じ之に各製造者の指定分量即ち前記芥子油製品各一箇宛を投入し元の如く王冠コルクを施し別に對照として前記と同様に調製せる稀釋醬油に檢體を加へざるもの二壘を備へ一は之を密栓し他は紙帽にて覆ひ 9—11 月の期に互りて 28° の孵卵器中に保存せり而して腐敗の程度は器底に沈澱を生じ之を振盪するに著しく炭酸の氣泡を發するか又は液面に菌の聚落を生じ遂に全面に及ぶか或は器物の邊縁に著明に微様物質の附着するを以て度としたり

### (ロ) 密閉器中に於ける芥子油の防腐効力試験に對し施行せる方法

前記(イ)と同一方法に依りて調製せる稀釋醬油に腐敗醬油を添加せるものと然らざるものとに就き各 200 ccm を共栓硝子壘に取り一は紙帽にて覆ひ針にて數個の穴を穿ち他は硝子栓を以て密栓し之に揮發芥子油(比重 1.017)を醬油一石に對し夫々 25, 20, 15, 10, 5 及 1.8 ccm の割合に混合し別に藥物を加へざる對照試料と共に 5—10 月の時期に互りて 28° の孵卵器中に保存せり腐敗の程度は前記(イ)の場合と同一方法によりて判定せり

## 三. 防 腐 耐 久 率

前回の醬油防腐効力試験報告(衛生試験所彙報第 32 號 147 頁)に於て述べたるが如く藥物を加へざる對照試料の腐敗に到りたる日數を以て各種藥物を加へたる試料の腐敗に到りたる日數を除せる商を防腐耐久率となし以て各種檢品の防腐効力の比較對照に便せり

四. 試験成績

(イ) カビトマール及固形醬油防腐劑の防腐効力試験

第一表

日數	腐敗醬油を添加せざるもの				腐敗醬油を添加せるもの				備考
	對 照		カビトマール	固形醬油防腐劑	對 照		カビトマール	固形醬油防腐劑	
	紙 栓	密 栓	一升につき一個の割に添加	一升につき一個の割に添加	紙 栓	密 栓	一升につき一個の割に添加	一升につき一個の割に添加	
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	
6	”	”	”	”	邊縁に微様物發生す	邊縁に微様物微に發生す	”	”	
8	邊縁に微様物を生ず	”	”	”	液面に薄き皮膜を生ず	”	”	”	
11	”	”	”	”	液面微にて覆はる	微様物稍著明に發生す	”	”	
19	液面微にて覆はる	僅微に沈澱を生ず	”	”	”	”	微に沈澱を生ず	僅微に沈澱を生ず	
25	”	”	”	”	”	更に沈澱を生ず	”	”	
34	”	微に沈澱を生ず	”	”	”	液面微にて覆はる	沈澱稍著明に生ず	微に沈澱を生ず	
41	”	”	微に沈澱を生ず	僅微に沈澱を生ず	”	”	”	”	
51	”	更に炭酸醱酵を營む	更に盛んに炭酸醱酵を營む	”	”	”	更に盛んに炭酸醱酵を營む	更に盛んに炭酸醱酵を營む	全部を紙栓に改む
60	”	液面微にて覆はる	微を生ず	微に沈澱を生ず微に微發生す	”	”	液面に微を發生す	液面に微を發生す	
67	”	”	多量の沈澱を生じ液面微にて覆はる	液面に微稍著明に生ず	”	”	液面微にて覆はれ少量生ず	稍多量の沈澱生ず微稍著明に發生す	

前記試験成績を見るに密栓して空氣との接觸を遮斷せる場合には何れも液面に於ける微の發育極めて不良にして従來の開栓試験に於けるが如く液面に微の發生するを以て腐敗の程度を判定することは到底困難なり即ち醬油の表面に發生する微は一般に好氣性菌なるを以て空氣との接觸を遮斷するときは之れが發育は停止すべきも醱酵菌の作用によりて炭酸瓦斯を發生し酵母菌類を器底に沈澱するに至るを以て之によりて醬油の變質せることは疑ふべからざるところにして密栓試験の場合に於ては之を以て腐

敗に到りたるものと判定するの至當なるを認め之を標準として防腐耐久率を算出したるに次の如き成績を得たり

第 二 表

検 體	腐敗醬油を添加せざるもの		腐敗醬油を添加せるもの	
	腐敗に至りたる日数	防腐耐久率	腐敗に至りたる日数	防腐耐久率
密 栓 對 照	19 日	1.0	6 日	1.0
カビト マール	41 日	2.2	19 日	3.1
固形醬油防腐劑	41 日	2.2	19 日	3.1

前表の如くカビトマール及固形醬油防腐劑を密栓容器中に於て製造者の唱ふるが如き分量に於て使用するときには明に一定の防腐効力を認め得べく防腐耐久率は兩者同一を示せるも第一表中の第 41 日以後に於ける兩者の成績を比較するときには固形醬油防腐劑はカビトマールに比して其効力少しく優れることを認め得べし

## (ロ) 密閉容器中に於ける芥子油の防腐効力試験

第 三 表

## 甲 腐敗醬油を添加せざるもの

日数	醬油一石に對する揮發芥子油添加量 cem (紙栓)							醬油一石に對する揮發芥子油添加量 cem (密栓)						
	對照	25	20	15	10	5	1.8	對照	25	20	15	10	5	1.8
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	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
4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
13	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
19	液面に微發に沈澱を生ず	"	"	"	"	"	"	極微量の沈澱を生ず	"	"	"	"	"	"
22	液面に微發に沈澱を生ず	"	"	"	"	"	液面に微發に沈澱を生ず	"	"	"	"	"	"	"

28		異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	液面に微澱を並生せず	僅微量の沈澱を生ず	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	僅微量の沈澱を生ず	
31		”	”	”	”	”	極微量の沈澱を生ず	液面に微澱を多量生ず	”	”	”	”	”	”	
33		”	”	”	”	”			”	”	”	”	”	”	
42		”	”	”	”	”	液面に著しく微を生ず		”	”	”	”	”	”	
45		”	”	”	”	”		微量の沈澱を生ず	”	”	”	”	”	”	
51		”	”	”	”	”			”	”	”	”	”	”	
60		”	”	”	”	”	沈澱を生ず		”	”	”	”	”	”	
67		”	”	”	”	”			”	”	”	”	”	”	
74		液面に微を生ず	液面に微を生ず	液面に微を生ず	液面に微を生ず	液面に微をはる			”	”	”	”	”	”	
87		液面に微は濃を生ず	液面に微は濃を生ず	液面に微は濃を生ず	液面に微は濃を生ず			沈澱多量生ず	”	”	”	”	”	”	
112									”	”(芥子油臭あり)	”(芥子油臭あり)	”(芥子油臭あり)	”(芥子油臭あり)	”(同芥子油臭あり)	沈澱多量生ず(芥子油臭微)
132									”	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし	”
146							液面に微を生ず		”	”	”	”	”	極微量の沈澱を生ず	”
166							液面に微は濃を生ず		”(芥子油臭あり)	”(芥子油臭あり)	”(芥子油臭あり)	”(芥子油臭あり)	”(芥子油臭あり)	微に沈澱を生ず(芥子油臭なし)	更に微を生ず(芥子油臭なし)
173									微に沈澱を生ず(芥子油臭微)	微に沈澱を生ず(芥子油臭微)	微に沈澱を生ず(芥子油臭微)	微に沈澱を生ず(芥子油臭微)	微に沈澱を生ず(芥子油臭微)	微に沈澱を生ず(芥子油臭微)	液面に微にて覆はる

備考 前表中密栓容器を以てせるものは試験著手後166日目に於て全部開栓して30分間空中に露出せり





のと認め得べし又其腐敗の状況を看るに密栓のものは主として酵母菌等の醱酵作用に基くものにして或一定量の菌類を器底に沈著すれば多くは其醱酵作用一時停止し之を開栓して再び空氣と接觸せしむるときは急激に微の發生するを認めたり而して密栓容器中に於けるもの、極めて良好なる防腐効力を呈する所以は勿論添加せる揮發芥子油の揮散せずしてよく殘存するに基くものにして前記の試験に於て盛夏の時期に際し醬油 1 石に對し 18 ccm の微量の揮發芥子油を添加せるものも試験著手後 112 日後に於て尙ほ且つ僅微の芥子油臭を認め得べく 1 石に對し 10 ccm の割合に揮發芥子油を添加せるものは 166 日後に於てもよく之を認め得たり。而して其腐敗は之等芥子油臭の消散と略一致するものにして前記第 3 及第 4 表に示すが如く 1 石に對し 25ccm 15 ccm 及び 10 ccm の割合に添加せるものを 166 日後に於て 30 分間開栓放置し再び栓塞して貯藏するに爾後約 1 週間にして何れも液面微にて覆はれ全く芥子油臭を認めざりき

### 結 論

上記の試験成績に徴すれば密栓容器に醬油を貯藏しよく芥子油の逸散を防止するときには 1 石に對し 5 ccm の微量添加に於ても充分防腐の目的を達し得べし而して衛生局より送附に係るカピトマール及固形醬油防腐劑は製造者に從へば前者は醬油 1 升の添加量と稱するコルク栓 1 箇中には揮發芥子油 0.0085 g 又後者は木栓 1 個中に 0.02 g を含有すべく之を 1 石の用量に換算するときは前者は 2.85 g 後者は 2 g に相當す然るに之等兩製品の防腐耐久率を看るに何れも約 20.—3.0 に相當し之を小官等の密栓容器中に於て施行せる揮發芥子油の防腐効力に關する實驗成績に比較するに製造者の唱ふる製品一箇中に含有する揮發芥子油の分量に比して其防腐効力著るしく良好にして或は製品 1 個中には製造者の唱ふる分量よりも遙かに多量の揮發芥子油を含有するに非るかを疑はしむ

要するに小官等の實驗に依れば醬油を密閉容器中に貯藏するときは著しき少量即ち前記の如く醬油 1 石に對し約 5 ccm 程度の揮發芥子油を以て充分防腐の目的を達し得べきも其完全を期せんがためには 1 石に對し約 10 ccm を必要とするものと認む

昭和四年十二月



第二表 24 時間冷浸せるもの

検 査 器	検 査 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	ヴァイタリール反應	ペプトン鐵反應	ヘーネル反應	フクシン亞硫酸反應	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	
量器	蒸留水冷浸液	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし
同上	4% 醋酸冷浸液	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
同上	50% 酒精冷浸液	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上

第三表 沸騰に至る迄加熱せる浸出剤を以て 30 分間處理せるもの

検 査 器	検 査 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	ヴァイタリール反應	ペプトン鐵反應	ヘーネル反應	フクシン亞硫酸反應	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	
量器	蒸留水温浸液	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	呈色なし	
椀	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	
量器	4% 醋酸温浸液	同上	同上	極微紫色 30分以下	同上	同上	極微紅色	同上	同上	同上	
椀	同上	同上	同上	同上	同上	同上	痕跡	同上	同上	同上	
量器	醸造酢温浸液	同上	同上	微紫色 20分以下	同上	同上	微紅色 10分以下	同上	同上	同上	
椀	同上	同上	同上	同上	同上	同上	極微紅色	同上	同上	同上	
—	沸騰する迄加熱せる醸造酢温浸液	同上	同上	同上	同上	同上	呈色なし	同上	同上	同上	
—	醸造酢直接温浸液	同上	同上	微紫色 20分以下	同上	同上	同上	同上	同上	同上	
量器	月桂冠清酒温浸液 (市販法による)	同上	同上	呈色なし	同上	同上	同上	同上	同上	同上	
椀	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	
量器	利久清酒温浸液 (市販法による)	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	
椀	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	

結 論

前記試験成績に示すが如く其製造方法に改良を加へたる量器及椀は商工省の要求に係る試験方法即ち 40° の 4% 醋酸を滿盛し 30 分間放置せる浸液に就き試験せる結果はフォルムアルデヒド及フェノールの兩反應を認めず。更に参考試験として蒸留水、4% 醋酸及 50% 酒精を以て 24 時間冷浸せるものも亦前記兩反應を全く生起せず

次に沸騰に至る迄加熱せる蒸留水、4% 醋酸、醸造酢、清酒月桂冠及合成酒利久等を滿盛し 30 分間放置せる浸液に就き施行せる試験成績に於ては 4% 醋酸、醸造酢及酒類等にありてはフォルムアルデヒドの呈色反應中ペプトン鐵反應は極めて僅微即

ち約 200 萬分 1 程度に生起するも爾他の反應は何れも隱性なり。然るにペプトン鐵反應は往々にして爾他のアルデヒド類によりて發現することあるを以て此の極微の反應は果してフェルムアルデヒドによるものなりや否や俄かに斷定し難し。又フェノール試験に於ては前記 3 種の浸液は痕跡又は 10 萬分 1 以下に相當する甚だ微弱のミロン反應を生起せり。故に極めて微量のフェノールを浸出せるものと思考せらる。而して今回の試験に於ては沸騰に至る迄加熱せる各浸劑を滿盛し 30 分間放置し前回に於ては各浸劑を滿盛し重湯煎上に 30 分間加熱せるものにして兩者の試験方法に多少差異あるを以て絶對的に比較することは困難なるも本改良品は概して前者に比して進歩の跡著しきものと認めらる。然りと雖も衛生的萬全を期せんがためには更に一段の改良を必要とすべし

昭和 4 年 6 月

## 市乳の加熱度及新鮮度の鑑別法に關する研究(第一報)

技	師	衣	笠	豊
技	手	服	部	安
技	手	秋	山	勝
技	生	阪	本	勳

## 一. 緒 言

市乳は其細菌學的安全を期せんが爲め加熱滅菌を行ふを普通とす従つて其加熱の程度及新鮮度の試験は公衆衛生上必要缺ぐ可らざる事項となし之に關し研究發表せられたる業績は既に 20 數年以前より之を認め得べく其報告は極めて多數に達し殆ど枚擧に遑あらず殊に 1906 年セリグマン<sup>(1)</sup>氏の報告の如き詳細を悉せり。而して近時米國を始め歐州諸國に於ても加熱の乳質に及ぼす影響を虞れ専ら低温滅菌制度を採用するもの多きを加ふるに至れり。然るに低温滅菌法として行はるゝものは主として米國式のホルダー法にして 63° に於て 30 分間加熱を施し直ちに冷却するにあるを以て滅菌装置の不備又は操作上の缺陷等により或は所期の熱度に達せずして不完全なる滅菌に陥り或は過熱に失し爲めに低温滅菌の目的を没却する場合之なきを保し難く其他種々な點に於て市乳の加熱度及新鮮度の試験は最も重要なる意義を有するに至れり

本邦に於ても昭和 2 年 9 月 14 日發布警視廳令によりて東京府下販賣の牛乳は 63° 以下に於て 30 分以内加熱滅菌を施行すべきを制定せられたるを以て生乳と加熱乳との區別、加熱程度竝に新鮮度の鑑別試験法の研究は刻下焦眉の急務たるを信じ昭和 4 年 2 月以來一定方針の下に専ら之れが研究に従事せる際偶々ワインスタイン<sup>(2)</sup>氏の同一問題に關する詳細なる報文を入手せるも之が模倣を避け最初の研究方針に従ひ試験を遂行することの興味あるべきを信じたるを以て其儘研究を續行し次の成績を得たり依て之を録して第 1 報となす

## 二. 供試乳の採取、貯藏及加熱滅菌方法

生乳、加熱乳竝に其新鮮度等の鑑別に對し最も正確を期せんには乳牛の種類、飼料

等にも注意を拂ふべきは勿論可及的新鮮にして正常なる生乳を基礎とし之を種々の温度に於て加熱滅菌せるものに就き試験を行ひ以て標準成績を得ること極めて緊要なるを思惟せしむ。殊に搾乳後試験著手に至る間に於て細菌等によりて汚染せらるゝときは酵素反應に著しき影響を及ぼすべきを以て基礎的調査に供用せし牛乳は悉く小官等直接搾乳場に出張し搾乳直後の混合乳を乾燥共栓付硝子瓶中に分取冷却し或は準備せる滅菌容器中に直接搾乳せしめ冷却後可及的迅速に試験室に運搬し直ちに或は一定時間冷蔵箱内 ( $10^{\circ}$ — $11^{\circ}$ ) 又は室温 ( $15.0^{\circ}$ — $17.4^{\circ}$ ) に放置したる後其生乳竝に次の方法に従ひ之を加熱滅菌したる後試験に供せり

### 生乳の貯蔵法

(甲) 5 時間以上長時の貯蔵を目的とする生乳は試験室に到着後直ちに滅菌 1 合入市乳瓶に詰め王冠コルクを施し一定の温度に於て所要時間貯蔵せる後次の (b) 滅菌法に従ひ滅菌せり

(乙) 5 時間以内短時間貯蔵の場合には試験室到着後一旦滅菌共栓付 1L 入硝子瓶に移し冷蔵箱内に貯蔵せり

### 加熱滅菌方法

(a) 滅菌後直ちに試験に供するものに在りては検乳約 120ccm 宛を數箇の内容約 200ccm のエルレンマイエル硝子壺に容れ之に検温器を挿入せる木栓を施し夫々  $50^{\circ}$ ,  $55^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$ ,  $63^{\circ}$ ,  $65^{\circ}$ ,  $70^{\circ}$  及  $80^{\circ}$  の恒温槽中に加熱し検乳正に所要の温度に達してより正確に 30 分間加熱を持続したる後直ちに流水又は氷水中に冷却して試験に供す

(b) 滅菌後更に一定時間室温に放置し又は冷蔵箱 ( $10^{\circ}$ — $11^{\circ}$ ) 若しくは 28 の孵卵器内に貯蔵したる後試験に供せるものは可及的市乳の條件に等しからしめんが爲めに 1 合入市乳瓶を清洗乾燥滅菌し之に生乳を滿盛し以下 (a) に於けると同様にして加熱滅菌を行ひたる後直ちに滅菌王冠コルクを以て密栓し冷却の上貯蔵試験に供せり

(c)  $100^{\circ}$  加熱滅菌乳に對しては何れの場合も共に検乳を 1 合入市乳瓶に充たし王冠コルクを施し蒸氣滅菌器中に於て加熱し正に  $100^{\circ}$  に達してより 30 分間加熱を持続したる後之を中止し約 10 分間放置の後滅菌器中より取り出し直ちに流水中に冷却し試験せり

### 三. 試 験 方 法

従來の文獻に徴するに生乳竝に各異なる溫度及時間を以て行へる低溫或は高溫滅菌乳の加熱程度の鑑別法は主として牛乳中に含存する各種の酵素殊にオキシダーゼ、カタラーゼ、アルデヒドカタラーゼ、レゾクターゼ及アミラーゼによる反應竝にラーム形成能及アルブミン試験を行ふに在り。前記ワインスタイン氏の研究も亦是等の反應を應用し試験したるものなり。最近ゼンセン<sup>(3)</sup>氏も亦牛乳の加熱度の鑑別に對し之れが徹底的研究を企圖し既にラーム形成能に關し數回に涉り詳細なる研究を發表せられたり

小官等今次の試験に於ては専ら酵素反應による鑑識法を主體として試験を行ひ又之等の諸反應は何れも乳汁の新鮮度に密接なる關係を有するを以て同時に酸度、アルコール試験及細菌學的試験を施行し以て綜合判定上の參考に資せり。今小官等の施行せる試験法を示せば次の如し

1. 酸度 ソクスレット及ヘンケル兩氏法に従ひ檢乳 50ccm に就きて檢定せり
2. アルコール注加試験 フルク氏法に準據し檢乳 10ccm に 68 容量%アルコール 10ccm を加へ檢乳凝固せざるときは (-) となし更に同上アルコール 10ccm を追加し凝固せざるときは (-) とし凝固するときは (+) とす。若し最初にアルコール 10ccm 添加の場合凝固するときは之を (+) となし更に檢乳 10ccm を取り同一アルコール 2.5ccm 宛順次に注加し其凝固點を検し茲に消費したるアルコール量を試験成績中に掲載せり
3. レゾクターゼ試験 米國牛乳標準試験法に準據し試験を施行せり。即ち檢乳 10ccm にメチレン青溶液(乾燥メチレン青 1.1g を水 500ccm に溶解せるもの 1ccm を取り水 39ccm を加へて稀釋せるもの) 1ccm を混加し 37° の溫湯中にて脱色時間を觀測せり
4. アミラーゼ試験 コーニン<sup>(4)</sup>澱粉糖化試験法に依り檢乳 10ccm 宛を試験管に取り可溶性澱粉(メルク社製) 1% 溶液夫々 2, 3, 4, 滴を加へ(各 1 滴は約 0.05ccm に相當す) 振盪混和し 37° の溫湯中にて 1 時間放置したる後約 5 分間氷水中に冷却したるものにヨード溶液(ヨード 1g 及ヨードカリウム 2g を少量の水に溶解し更に水

を加へて全量を 300ccm とせしもの) 1ccm を加へ其色相を觀察せり。而して黄色 (淡黄, 卵黄, 乃至拘櫟黄色) を呈するときは添加澱粉全部轉化の徴とし黄灰色は尙痕跡の澱粉殘存を現はし灰色, 灰青色等は未分解の澱粉存在の徴とす

### 5. カタラーゼ試験

(甲) 容量法 ロベックオッチケル氏カタラーゼ試験器を用ひて試験せり。即ち該試験器の度目管の下部に於ける圓筒管中に一旦煮沸せる水を充たし之を 25° の恒温槽中に約 1 時間加温したる後附屬硝子管中に檢乳 9ccm を容れ再び恒温槽中に於て 15 分間加温し次に 1% 過酸化水素溶液 3ccm を加へ恒温槽中にて少しく搖動して混和せしめたる後直ちに度目管の水位を讀取し更に 2 時間恒温槽中 25° に於て静置の後再び度目管の水位を讀取し其差を以て發生せる酸素の容量となし (氣壓に對する補正を加へず) 之を ccm 數を以て示し別に之より檢乳 100ccm につき分解せる過酸化水素の mg 量を算出して併記せり

(乙) 滴定法 コーニング<sup>(4)</sup>氏法に従ひ檢乳 5ccm に 1% 過酸化水素溶液 1ccm (原法は 5ccm なるも實驗の結果却つて其終末反應點不明瞭なりしを以て之を改變せり) を加へ 2 時間室温に放置したる後濃鹽酸 10ccm 及 10% ヨードカリウム溶液 5ccm を加へ 15 分間放置し次に水 10ccm を加へて稀釋し少量の澱粉溶液を加へて遊離せるヨードを 10 分定規次亞硫酸ナトリウム液にて滴定す。又同一檢乳 5ccm を取り 1% 過酸化水素溶液 1ccm を加へ直に濃鹽酸及 10% ヨードカリウム溶液各 5ccm を加へ以下前記と同様に試験し茲に消費したる 10 分定規次亞硫酸ナトリウム液の量より前記滴定に於ける消費量を減じ其差に 0.0017 を乘じ以て消費せる過酸化水素の mg 量 (カタラーゼ數) を算出し檢乳 100ccm に對するカタラーゼ數を算定せり

6. シェルチンゲル反應 檢乳 10ccm を試験管に取りメチレンブラウフォルマリン溶液 (40% フォルムアルデヒド溶液 5ccm, メチレンブラウ酒精飽和溶液 5ccm 及蒸餾水 190ccm を混和せるもの) 1ccm を加へ流動パラフィン 1ccm を添加し 45° の恒温槽中に入れ脱色時間を觀測せり

7. ストリヒ反應 檢乳 10ccm を取り 0.2% 過酸化水素溶液 (其 1L に硫酸 1ccm を加へて酸性とせるもの) 1 滴及 2% パラフェニレンジアミン溶液 2 滴を加へて振盪

し呈色反應を觀察せり

#### 四. アミラーゼ反應に対する豫備試験

バルテル氏は生乳を  $60^{\circ}$ — $63^{\circ}$  に於て 30 分間加熱するときは他の酵素類は殆ど變化なきか若くは只僅かに影響を受くるに過ぎざるも獨りアミラーゼは既に其の反應を認めざるに至るを以て之を低温滅菌乳の鑑識に適用すべきを推奨せらるゝもウェルツミュラー氏<sup>(5)</sup>は  $60^{\circ}$  以下の温度に於ても破壊せらるゝことあるを認めウェーデマン氏<sup>(6)</sup>も亦  $53^{\circ}$ — $54^{\circ}$  或は  $55^{\circ}$  に於て 30 分間加熱によりアミラーゼの作用は甚しく損傷せられ  $56^{\circ}$  に至れば全く破壊せらるゝを驗知し従つてホルダー法の如き低温滅菌乳の鑑識には不適當なるを指摘せり. 小官等は前述の如く  $63^{\circ}$ , 30分間加熱滅菌法實施に當り装置の不備或は作業上の不注意等の缺陷により  $60^{\circ}$  以下又は  $63^{\circ}$  以上の加熱に至る場合之なきを保し難く殊に  $60^{\circ}$  未滿の加熱の場合には滅菌の効果上極めて憂慮すべきものあるを以て生乳又は  $60^{\circ}$  以下に於ける加熱乳の鑑別に對しアミラーゼ反應の試験は最も必要なるを思惟せしめたり. 而して牛乳中のアミラーゼは乳牛の種類, 搾乳時期等により其反應の程度に差異あるを以て之れが標準を設定すること頗る困難を感せしむ依て先づ次の豫備試験を施行し其結果に従ひ前記の試験法を定め以て更に基礎的調査試験に移れり

アミラーゼ試験は乳汁中の糖化酵素に依りて糖化せらるゝ澱粉の分量に依りて判定するものなるを以て其糖化作用は澱粉の種類竝に作用温度及時間に依りて著しく異なるものとす. ウェルツミュラー氏<sup>(5)</sup>は此點に關して詳細なる實驗を行ひたる結果馬鈴薯澱粉は糖化性最も良好なることを報告せり. 即ち同氏は生乳 10ccm を取り之に 0.5%澱粉溶液を各分量添加し  $15^{\circ}$ — $17^{\circ}$  の室温と  $37^{\circ}$  の温湯中に置き 30 分時間及 1 時間後に於ける各種澱粉の糖化力を比較し次の如き成績を得たり

第 一 表

澱粉の種類	糖化 30 分		糖化 1 時間	
	室 温	$37^{\circ}$	室 温	$37^{\circ}$
馬 鈴 薯	4	5	7	8
ア ロ ル ト	4	3	6	5

バ	ル	サ	ゴ	4	5	6	7
大			豆	2	2	7	6
穀	粉	(コ	ン)	1	3	3	6
豌豆			豆	4	4	5	5
栗	(野生品)	澱皮	除去)	2	1	6	3
大			麥	2	3	3	4
小			麥	1	2	2	2.5
玉	蜀		黍	2	2	3	2
燕			麥	1	1	2	1
	栗			1	1	2	2
	Czirok			1	1	2	2
蕎			麥	1	2	1	2
	米			0.5	1	1	1

備考 表中の数字は糖化されたる 0.5% 澱粉溶液の量(滴数)を示す

小官等は前記コーニングの澱粉糖化試験法に従ひ檢乳 10ccm を試験管に取りメルク製可溶性澱粉の 1% 溶液を夫々 2, 3, 4 及 5 滴の割合に添加し振盪混和し 15.2° の室温及び 37° の温湯中に 30 分間或は 1 時間放置し 5 分間氷水中に冷却しヨード溶液 1ccm を加へて其の色相を観察せり。檢乳は當所附近の和田牛乳店より購入せる混合生乳にして 4 月 11 日午前 4 時頃搾乳せりと稱するものを前記(a)滅菌方法に従ひ加熱滅菌したる後直に氷水中にて冷却し約 2 時間を経過せる後試験に供せり。其成績次の如し

第 二 表

(甲) 糖化時間 30 分に於ける成績

檢體の種類	澱粉量	2 滴		3 滴		4 滴		5 滴	
		室温	37°	室温	37°	室温	37°	室温	37°
生乳		淡黄灰	淡黄	淡灰青	淡黄	灰青	淡灰黄	灰青	灰青
50° 30分 滅菌乳		淡黄灰	淡黄	灰青	淡黄	灰青	淡灰黄	—	—
55° 30分 滅菌乳		淡灰青	淡灰青	灰青	淡灰青	灰青	灰青	—	—
60° 30分 滅菌乳		灰青	灰青	灰青	灰青	灰青	灰青	—	—

第 三 表

(乙) 糖化時間 1 時間に於ける成績

檢體の種類	澱粉量	2 滴		3 滴		4 滴		5 滴	
		室温	37°	室温	37°	室温	37°	室温	37°
生乳		淡黄	淡黄	淡黄微灰	淡黄	淡黄灰	淡黄微灰	淡灰青	淡灰青

50° 30分滅菌乳	淡黄	淡黄	淡黄灰	淡黄	淡黄灰	淡灰黄	淡灰青	淡灰青
55° 30分滅菌乳	淡灰青	淡灰青	淡灰青	淡灰青	灰青	灰青	淡灰青	淡灰青
60° 30分滅菌乳	灰青	灰青	灰青	灰青	灰青	灰青	淡灰青	淡灰青

前記試験成績を看るに澱粉を室温にて作用せしめたるものは糖化 30 分のものも又 1 時間のものも共に何れも其成績極めて不良にして殊に 30 分間糖化のものに於ては生乳に澱粉溶液 2 滴を添加せるものも既に淡黄灰色を呈し且つ室温は毎時一定温度に保つこと困難なるを以て従つて其成績も亦不正確なるを免れざるべし次に 37° の温湯中にて糖化せしめたるものを看るに 30 分間作用の場合は 2 滴竝に 3 滴添加のものは生乳及 50° 滅菌乳は何れも淡黄色にして 55° 滅菌乳は淡灰青, 60° 滅菌乳は灰青色を呈しよく前記 2 者と判別し得べし又 4 滴添加の場合は生乳及び 50° 滅菌乳は何れも淡黄灰色にして 55° 及 60° 滅菌乳は共に灰青色を呈す故に 55° 以上にて滅菌せるものと 55° 以下にて滅菌せるもの及び生乳とを共に識別し得べきも 5 滴の場合には全く不可能なり。次に糖化 1 時間のものを見るに澱粉溶液 2 滴及 3 滴添加のもの、關係は前記 30 分間糖化のものと全く同一にして生乳に 4 滴添加のものは前記 30 分糖化のものに比して稍鑑識し易き傾向を示せり。之を要するに生乳又は 50° 以下の滅菌乳は 1% 澱粉溶液を 2—3 滴を加へ 37° に於て 30 分又は 1 時間作用せしむるときは殆ど完全に糖化しよく之を鑑別し得べく 55° 及 60° の滅菌乳の區別も亦少く注意するときは可能なり又 4 滴添加の場合は澱粉少く過剰にして生乳の場合と雖も微に灰色を呈するを認めたり前述の如く糖化時間 30 分と 1 時間との場合殆ど差異なきが如きも多數の實驗に徴するに 1 時間のものは糖化作用一般に順調にして良好なるを以て爾後の試験に於ては澱粉溶液 2, 3 及 4 滴を添加せるものにつき糖化 1 時間を以て鑑識せり尙ほ念のため 1 滴添加の場合を検せるに總ての場合何れも淡黄色を呈し加熱度の鑑別全く不可能なりき

## 五. 基礎的調査試験成績

### 第 1 次試験

供試乳は府下西新井和田牧場より採取せるものにして 5 月 21 日午後 2 時ホルスタイン種乳牛より搾取せる混合乳より成り搾乳容器より乾燥共栓瓶に分取し冷却後可及

的速かに試験室に運搬せり。比重 1.032 を有し外觀其他に異状を認めず

(1) 冷蔵箱及室内保存生乳の比較試験

前記検乳の試験室に到着直後即ち搾乳より 1 時間経過後に於ける生乳に就き試験を行ひ同時に成べく細菌的汚染を避け数箇の 1 合入牛乳瓶に詰め王冠コルクを施して之を 15°—17° の室温に 17 時間及 23 時間放置せるもの竝に冷蔵箱内に 2 時間, 17 時間及 23 時間保存せるものに就き試験せるに次の成績を示せり

第 四 表

試験項目	搾乳後経過時間 検乳の種類	1 時間	3 時間	18 時間	24 時間	18 時間	24 時間
		試験室到着直後のもの	2 時間冷蔵のもの	17時間冷蔵のもの	23時間冷蔵のもの	17時間室温に放置のもの	23時間室温に放置のもの
酸 度		6.4	—	6.6	6.6	9.0	—
アルコール試験		(—) (—)	—	(—) (—)	(—) (—)	2.5ccm	—
レゾクターゼ試験		5 時間30分以上	—	5 時間30分以上	5 時間30分以上	5 分	—
アミラーゼ試験	2 滴	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡黄微灰
	3 滴	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡黄微灰	淡 灰 黄
	4 滴	淡黄微灰	淡黄微灰	淡黄微灰	淡黄微灰	淡黄微灰	淡 灰 黄
カタラーゼ試験	容量法 滴定法	0.85(26.2)	0.85(26.2)	1.0(30.9)	1.2(37.1)	1.5(46.2)	2.8(86.2)
		1.0 (34.0)	1.0 (34.0)	1.0(34.0)	1.5(51.0)	2.0(68.0)	2.3(74.8)
シャルデンゲル反応		39分	9 分	8 分	8 分	5 分	4 分

備考 本表中レゾクターゼ試験及シャルデンゲル反応は共にメチレンブラウの脱色時間を示しアミラーゼ試験中の滴数は 1% 澱粉溶液の使用量, 又カタラーゼ試験に於ける括弧内の数字は夫々検乳 100ccm につき分解せる過酸化水素の mg 量を示す以下皆之に倣ふ

前記試験成績に就き酸度並アルコール及レゾクターゼ試験等より之を判断するに室温に於て 17 時間 (搾乳後 18 時間) 保存せるものは既に不良に陥るべきも之に反し冷蔵箱内のものは安全なり。又アミラーゼの反応は乳質の變敗に伴ひて其酵素の糖化力も亦衰退し室温 17 時間保存のものは澱粉溶液 3 滴添加の場合淡黄微灰色にして同様に 23 時間保存のものは 2 滴の添加によりて淡黄微灰色を呈し糖化酵素の著しく衰退せることを認め得べし。而して冷蔵箱に貯蔵せるものは酸度, アルコール及レゾクターゼ試験成績と一致して 23 時間経過後に於ても其作用の程度に殆ど變化を認めず之れウェーデマン<sup>(6)</sup>氏の試験とよく一致する所なり即ち同氏は 5°, 53 時間貯蔵生乳の A

ミラーゼ効力に變化なきを認めたり

カタラーゼ反應は容量法に依れるものも滴定法に依れるものも殆ど同一關係を示し變敗に到らざる生乳 10ccm は酸素約 1.0ccm 前後を分離し變敗に近づくに従ひて著しく其分量を増加し室温 17 時間保存のものは容量法にて 1.5 又滴定法にて 2.0 を示し同じく 23 時間保存のものは容量法にて 2.8 又滴定法にては 2.2 に達し著しき増加を示せり。次に冷蔵庫内に 23 時間保存せるものは酸度、アルコール及レゾクターゼ等の試験に於ては乳質に殆ど異狀を認めざるも之に反しカタラーゼの作用は稍其強度を増せり。シャルデンゲル反應は極めて新鮮なる乳汁に在りては却つてメチレンブラウの脱色に長時間を要するを認めたり即ち正常乳にして搾乳後約 3 時間を經過せるものは脱色に 8—9 分、變敗乳に在りては 5—4 分間にて脱色するに搾乳後 1 時間經過の新鮮乳にては 39 分を要するが如き特異現象を示せり

#### (2) 低温滅菌乳の酵素反應試験

前記(1)の試験に供せるものと同一生乳を取り一は搾乳より 1 時間經過(試験室到着直後)後直ちに、他は搾乳より 3 時間經過(2 時間冷蔵庫内保存)後に於て夫々前記(a)滅菌方法に従ひ恒温槽中に 55°, 60° 及 65° の溫度にて各 30 分間低温滅菌を施し流水中にて冷却したるものに就き直ちに前記の各種の酵素反應を試験せり。但し前記の試験成績に徴し變敗試験の必要を認めざりしを以て酸度、アルコール及レゾクターゼ試験は省略せり。其試験成績次の如し

第 五 表

試 験 項 目	滅菌溫度及時間		搾乳1時間後に於て 滅菌せるもの	搾乳3時間後に於て 滅菌せるもの (冷蔵2時間)
アミラーゼ試験	2 滴	55° 30分	淡黄灰	淡黄灰
		60° "	淡灰青	灰 青
		65° "	灰 青	灰 青
	3 滴	55° "	淡灰黄	淡灰青
		60° "	灰 青	灰 青
		65° "	灰 青	灰 青
	4 滴	55° "	灰 青	灰 青
		60° "	灰 青	灰 青
		65° "	灰 青	灰 青

カタラーゼ試験	容量法	55°	30分	0.6(18.5)	0.6(18.5)
		60°	”	0.3 (9.3)	0.3 (9.3)
		65°	”	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)
	滴定法	55°	”	0.7(23.8)	0.6(20.4)
		60°	”	0.4(13.6)	0.4(13.6)
		65°	”	0.2 (6.8)	0.2 (6.8)
シャルデンゲル反応	55°	”	35分	12分	
	60°	”	35分	25分	
	65°	”	2時間以上	28分	

前記の成績を見るにアミラーゼ及カタラーゼの兩反應は搾乳1時間後に滅菌せるものも3時間後に滅菌せるものも殆ど同一成績を示しアミラーゼ反應を前記生乳に就きて施行せる成績と對照するに55—60°以上にて滅菌せるものは淡黄灰—灰青色を呈するを以て前記生乳の淡黄色とよく識別し得べく又澱粉溶液は3滴添加の場合は生乳との鑑別に最も便利なり。次にカタラーゼ反應は容量法に依れるものも滴定法に依れるものも殆ど同一にして55°滅菌乳は0.6又60°滅菌乳は0.3—0.4及65°滅菌乳は0.2を示し前記生乳の1.0に比較するに其滅菌温度の上昇に比例してカタラーゼの作用著しく衰退せるを認むべし。次にシャルデンゲル反應は生乳の場合と殆ど同一關係にして搾乳1時間經過後に於て滅菌せるものは其脱色に30分間以上の比較的長時間を要し搾乳3時間經過後に於て滅菌せるものは前記生乳の場合に比して其滅菌温度の上昇に比例して其脱色時間を延長しよく生乳との鑑別試験に應用し得べきことを認めたり

## 第2次試験

本試験に供用せる檢乳は5月23日午後2時第1次試験に於けると同一場所及同一方法に依りて採取せるホルスタイン種の混合乳にして比重1.032を有し外觀其他に異狀を認めず

### (1) 冷蔵箱及室内保存生乳比較試験

第1次試験に於けると全く同一方法に依りて先づ試験室到着直後の生乳に就き試験を行ひ同時に數箇の市乳瓶に滿盛して王冠コルク(内面にコルク板を備ふるもの)を施したるものを16.2—17.4°の室温に放置せるもの及び冷蔵箱内に貯蔵せるものに就

きて試験せるに次の成績を示せり

第 六 表

試験項目	搾乳後経過 時間	1 時間	3 時間	18 時間	24 時間	18 時間	24 時間
	検乳の 種類	試験室到着 直後のもの	2 時間冷蔵 のもの	17時間冷蔵 のもの	23時間冷蔵 のもの	17時間室温 に放置のもの	23時間室温 に放置のもの
酸 度		7.2	—	7.4	—	9.1	—
アルコール試験		(—) (—)	—	(—) (—)	—	2.5ccm	—
レゾクターゼ試験		5 時間30分 以上	—	5 時間30分 以上	—	3 分	—
アミラーゼ試 験	2 滴	淡、黄	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡 黄
	3 滴	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡 黄	淡黄微灰
	4 滴	淡黄微灰	淡黄微灰	淡黄微灰	淡黄微灰	淡黄微灰	淡 灰 黄
カタラーゼ試 験	容量法 滴定法	0.8(24.7)	0.9(27.8)	1.5(46.3)	1.9(58.0)	2.1(64.8)	3.8(117.4)
		0.7(23.8)	0.7(23.8)	1.2(40.8)	2.0(68.0)	2.0(68.0)	2.7 (91.0)
シャルデンゲル反応		16分	7 分	5 分	4 分	4 分	4 分

前記の成績を第1次試験に於ける生乳の夫れと比較するに試験室到着時に於ける酸度は前回の6.4に對して今回は7.2を示し稍高き數値を示せる外はアルコール、レゾクターゼ及アミラーゼ試験等の成績は殆ど前回と同一にしてカタラーゼ數は搾乳1時間並に3時間後に於て觀察せるものは前回の夫れに比して稍少き傾向を示せるも18時間以上経過のものは何れも却つて著しく増加し又シャルデンゲル反應の脱色時間は搾乳後1時間のものは16分にして前回の39分に比して著しく短縮し其他乳質の變敗に伴ひて速かに脱色し著明に變敗せる牛乳は5分以内にて脱色することを認めたり

前記各反應の成績を綜合するに本實驗に供用せし生乳は運搬時に於ける氣温等の關係に依りて前回の検乳に比して少しく乳酸酸酵に陥りしものに非るかを思惟せしむ

## (2) 低温滅菌乳の酵素反應試験

前記(1)の試験に供せるものと同一生乳を取りて搾乳より1時間經過後(試験室到着直後)直に前記(a)滅菌法に従ひて55°, 60°及65°に於て滅菌を行ひ流水中にてよく冷却したるものを直ちに或は之を3時間冷蔵庫内に保存せるものに就き各種の酵素反應を検し又滅菌後18時間16.2°—17.4°の室温に放置せるものに就き酸度、アルコール及レゾクターゼ試験と共に各種の酵素反應を試験し更に搾乳後18時間經過(冷

藏17時間)の生乳を取りて夫々55°, 60° 及 65° にて滅菌し再び冷蔵庫内に5時間保存したるもの即ち搾乳後約24時間を経過せる滅菌乳に就き其酵素反應等を試験せり

第七表

試験項目	滅菌温度 及 時間	滅菌後の経過時間			17時間冷蔵乳(搾乳後18時間)を滅菌し更に5時間冷蔵せるもの	
		滅菌直後(搾乳1時間後)	3時間冷蔵(搾乳4時間後)	18時間室温放置(搾乳19時間後)		
酸 度	55° 30分	—	—	7.6	—	
	60° "	—	—	7.5	—	
	65° "	—	—	7.5	—	
アルコール試験	55° "	—	—	(-)	—	
	60° "	—	—	(+)	—	
	65° "	—	—	(±)	—	
レゾクターゼ試験	55° "	—	—	3時間10分	—	
	60° "	—	—	5時間30分以上	—	
	65° "	—	—	5時間30分以上	—	
アミラーゼ試験	2 滴	55° "	淡 灰 青	淡 灰 青	淡 灰 青	淡 灰 黄
		60° "	灰 青	灰 青	灰 青	灰 青
	3 滴	55° "	灰 青	灰 青	灰 青	灰 青
		60° "	灰 青	灰 青	灰 青	灰 青
	4 滴	55° "	灰 青	灰 青	灰 青	灰 青
		60° "	灰 青	灰 青	灰 青	灰 青
カタラーゼ試験	容量法	55° "	0.6(18.5)	0.6(18.5)	0.6(18.5)	0.7 (27.3)
		60° "	0.3 (9.3)	0.3 (9.3)	0.4(12.4)	0.1 (3.1)
		65° "	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)	0.1 (3.1)
	滴定法	55° "	0.5(17.0)	0.5(17.0)	0.5(17.0)	0.6(20.4)
		60° "	0.2 (6.8)	0.3(10.2)	0.3(10.2)	0.1 (3.4)
		65° "	0.1 (3.4)	0.1 (3.4)	0.1 (3.4)	0.1 (3.4)
シャルヂンゲル反應	55° "	14分	6 分	17分	7 分	
	60° "	15分	6 分	17分	8 分	
	65° "	20分	16—18分	20分	16分	

前記成績中低温滅菌直後又は之れを3時間冷蔵庫内に保存せる牛乳に就きて施行せる酵素反應を見るにアミラーゼ反應は澱粉溶液2滴添加の場合55°滅菌乳は淡灰青色を呈し又60°滅菌乳は灰青色を呈し同様に3滴及4滴添加の場合55°及60°滅菌乳は何れも灰青色を呈せり。カタラーゼ反應は滅菌直後のものと之を3時間冷蔵せるもの

とは同一にして 55° 滅菌乳は 0.6—0.5, 60° 滅菌乳は 0.3—0.2, 65° 滅菌乳は 0.2—0.1 なるカタラーゼ數を示せり。シャルデンゲル反應に於ては滅菌直後のものは冷蔵 3 時間(搾乳後 4 時間経過)のものに比し何れも脱色時間を延長せり。この現象は前回と同様にしてこの場合に於ても亦搾乳後約 4 時間を経過せるものに就きて試験せざるときは正確なる脱色時間を示さざるものゝ如し。即ち滅菌直後のものは 55° 及 60° 滅菌乳共に 14—15 分にて脱色するも 3 時間冷蔵のものは共に 6 分にて脱色し 65° 滅菌乳は兩者共に 16—20 分にて脱色せり。次に滅菌乳を 16.2—17.4° の室温にて 18 時間保存するときはレヅクターゼ試験に於て殆ど變質を認めざるも酸度及アルコール試験に於ては稍不良の結果を示せり。又其酵素反應を見るにアミラーゼ及カタラーゼ反應は滅菌直後のものと全く同一なるもシャルデンゲル反應は 55°—60° 滅菌乳は何れも其脱色に 17 分を要し 65° 滅菌乳は同じく 20 分を要せり故に是等の結果より判斷すればシャルデンゲル反應は前記の如く搾乳後 4 時間以内に於けるが如く餘りに新鮮なるか又は此の場合に於けるが如く陳久にして乳質に少しく變化を來せるもの以外は大略脱色時間 10 分未滿のものは生乳又は 60° 以内の滅菌乳と認め得べく、脱色時間 10 分を超過するものは 60° 以上の温度にて滅菌せるものと推定し得べし又檢乳を 17 時間冷蔵箱に保存したるものに滅菌を行ひ更に冷蔵箱に保存し搾乳後約 1 晝夜を経過せる牛乳に對し其酵素反應を検するに滅菌後 3 時間冷蔵せる牛乳と殆ど同一の優良なる成績を示し之に依りて完全なる貯藏法に依りて保存するときは牛乳中の酵素は比較的長時間を経過するも其酵素作用に殆ど影響なきことを認めたり

### 第 3 次試験

本試験に供用せる檢乳は 5 月 27 日午後 1 時 30 分前回と同一場所に於て同一方法に依りて採取せるホルスタイン種の混合乳にして比重 1.032 を有し外觀其他異狀を認めず

搾乳後 18 時間(17 時間冷蔵)経過せる生乳を低温滅菌せる場合の比較試験

前回の試験に於ては低温滅菌乳の貯藏又は生乳を 1 定時間貯藏せる後に低温滅菌せる場合の酵素反應を検したる結果其貯藏方法完全にしてよく乳質の變敗を防遏するときは搾乳後比較的長時間を経過するもよく酵素反應を生起するものなることを認めたり

るを以て次の試験に依りて更に之を確試せり

搾乳後1時間経過(試験室到着直後)の生乳に就き酸度, アルコホル試験及レヅクターゼ試験を行ひ又之に直に低温滅菌を行ひたるものと然らざるものとの兩者に就き酵素反應を検し次に其生乳を更に 17 時間冷蔵箱内に保存したる後之を低温滅菌し滅菌前後に於ける酵素反應を試験すると共に滅菌直後に於ける酸度, アルコホル及レヅクターゼ試験等に依りて乳質變化の如何を検したるに次の成績を得たり

第 八 表

試 験 項 目	滅菌温度及時間		検 乳 の 種 類				
			生 乳		滅 菌 乳		
			試験室到着直後 (搾乳1時間後)	冷 藏 17 時 間 (搾乳18時間後)	試験室到着直後 (搾乳1時間後)	冷蔵17時間生乳 (搾乳18時間後)	
酸 度	生 乳		7.0	7.6	—	—	
	55°	30分	—	—	—	7.6	
	60°	"	—	—	—	7.6	
	65°	"	—	—	—	7.6	
アルコホル試験	生 乳		(-)	(±)	—	—	
	55°	30分	—	—	—	(-)	
	60°	"	—	—	—	(-)	
	65	"	—	—	—	(-)	
レヅクターゼ試験	生 乳		5時間30分以上	32.2% (1/2以上50%) (セキ)	—	—	
	55°	30分	—	—	—	5時間30分以上	
	60°	"	—	—	—	5時間50分以上	
	65	"	—	—	—	5時間30分以上	
アミラーゼ試験	2滴	生 乳	淡 黄	淡 青	—	—	
		55°	30分	—	—	淡 灰 青	灰 青
		60°	"	—	—	灰 青	灰 青
		生 乳	淡 黄	淡 黄	—	—	
	3滴	55°	30分	—	—	灰 青	灰 青
		60°	"	—	—	灰 青	灰 青
		4滴	生 乳	淡黄微灰	淡 灰 黄	—	—
			55°	30分	—	—	灰 青
60°	"	—	—	灰 青	灰 青		
カタラーゼ試験	生 乳		0.8(24.7)	1.25(38.5)	—	—	
	55°	30分	—	—	0.5(15.4)	0.6(18.5)	
	60°	"	—	—	0.2( 6.2)	0.4(12.3)	
	65°	"	—	—	0.2( 6.2)	0.3( 9.3)	

シャルデンゲル反應	生乳	20分	3分	—	—
	55° 30分	—	—	16分	7分
	60° "	—	—	16分	6分
	65° "	—	—	21分	30分

備考 前表中冷蔵庫内貯藏の生乳は冷蔵用水中途にて缺乏せる爲め稍不良の結果を來せり又カタラーゼ試験は前記多数の成績に徴するに其測定法は容量法と殆ど同一關係を示し其操作極めて煩雜なるを以て爾後の試験に於ては之を省略し専ら容量法を採用せり

前記の成績を見るに生乳を 17 時間冷蔵庫内に保存せるものは冷蔵用の氷中途にて缺乏せるため乳質稍不良の結果を示せり而して之を低温滅菌に附するに酸度は變化なきもアルコール試験は滅菌前の生乳に比し稍優良なる成績を示し又酵素反應即ちアミラーゼ、カタラーゼ、及シャルデンゲル反應を比較するときは生乳と明瞭に識別し得べく此等の實驗に依り生乳の貯藏法に注意し乳質をして著しく變敗せしめざるときは其酵素反應試験に何等の障礙を生起せざることを確試し得たり

#### 第 4 次試験

本試験に供用せる検乳は 5 月 31 日午前 8 時 10 分府下代々木西原羽衣舎搾乳場に於て滅菌共栓付硝子瓶中に直接搾取せるホルスタイン種の乳牛 2 頭より得たる混合乳にして搾乳後直ちに密栓し氷詰となし可及的迅速に運搬せるものなり。其比重 1.032 を有し外觀其他に異常を認めず試に細菌試験を施行せるに殆ど無菌状態なりき

#### (1) 冷蔵庫内貯藏生乳の試験

前記の検乳に就き試験室到着直後即ち搾乳より 1 時間經過後の生乳に就き其酸度、アルコール及レゾクターゼ並に酵素反應等の一般試験を行ひ又同時に可及的細菌汚染を避けて數本の 1 合入市乳瓶に詰め王冠コルクを施し冷蔵庫内に保存し 4 時間(搾乳後 5 時間)經過後に於て其酵素反應を検し又別に 23 時間(搾乳後 24 時間)經過後の生乳に就き酸度、アルコール及レゾクターゼ反應並各酵素反應を検せるに次の成績を示せり

### 第 九 表

試 験 項 目	試 験 室 到 着 直 後 (搾乳後 1 時間經過)	冷 藏 箱 内 貯 藏 時 間	
		4 時 間 (搾乳後 5 時間經過)	23 時 間 (搾乳後 24 時間經過)
酸 度	7.0	—	7.2

アルコール試験	(-) (-)	—	(-) (-)
レゾクターゼ試験	5 時間 30 分以上	—	5 時間 30 分以上
アミラーゼ試験	2 滴	淡 黄	淡 黄
	3 滴	淡 黄	淡 黄
	4 滴	淡 黄 灰	淡 黄 灰
カタラーゼ試験	0.9(27.8)	0.9(27.8)	0.9(27.8)
シャルデンゲル反応	18—19分	10分	9分

前記の成績を看るに殆ど無菌状態に於ける生乳を冷蔵庫内に貯蔵するときは搾乳後 24 時間を経過するもアルコール及レゾクターゼ試験並アミラーゼ及カタラーゼ反應共に殆ど何等の變化を認めず酸度只僅かに増進するのみ而してシャルデンゲル反應は搾乳後 1 時間に於けるものは 18—19 分間にて脱色し搾乳後 5 時間経過せるものは 10 分間にて脱色し又搾乳後 24 時間を経過せるものは 9 分にて脱色せり即ち前記多數の試験成績に於けるカタラーゼ數及シャルデンゲル反應の脱色時間の動搖は何れも乳汁中に増殖せる細菌に依りて生起せるものなること明瞭なり。但し搾乳後 5 時間以内の新鮮乳のシャルデンゲル反應は其脱色に比較的長時間を要することはよく前回の試験成績と一致するところなり

## (2) 冷蔵庫内貯蔵低温滅菌乳の試験

前記(1)の試験に供せるものと同一生乳を取りて搾乳後 1 時間経過せるものに就き低温滅菌を行ひ之につき先づ酵素反應を検し次に搾乳後 5 時間経過の生乳につき低温滅菌を行ひ滅菌直後に於ける酵素反應を検し又之を 18 時間冷蔵せるものにつき酸度アルコール及レゾクターゼ試験並酵素反應を検せり。尙檢乳中に新に 70°にて滅菌せるものを追加し之に就き各種の反應を試験せり其成績次の如し

第 十 表

試 験 項 目	加熱温度及時間	搾乳 1 時間後の滅菌乳	冷蔵 4 時間 (搾乳 5 時間) 後の滅菌乳	冷蔵 4 時間 (搾乳 5 時間) 後の滅菌乳を 18 時間冷蔵せるもの
酸 度	55° 30分	—	—	7.2
	60° ”	—	—	7.1
	65° ”	—	—	7.1
	70° ”	—	—	7.1

アルコール試験	}	55° 30分	—	—	(-)
		60° "	—	—	(-)
		65° "	—	—	(-)
		70° "	—	—	(-)
レゾクターゼ試験	}	55° "	—	—	5時間30分以上
		60° "	—	—	5時間30分以上
		65° "	—	—	5時間30分以上
		70° "	—	—	5時間30分以上
アミラーゼ試験	2滴	55° "	灰 青	灰 青	灰 青
		60° "	灰 青	灰 青	灰 青
	3滴	55° "	灰 青	灰 青	灰 青
		60° "	灰 青	灰 青	灰 青
	4滴	55° "	灰 青	灰 青	灰 青
		60° "	灰 青	灰 青	灰 青
カタラーゼ試験	}	55° "	0.5(15.4)	0.5(15.4)	0.6(18.5)
		60° "	0.3 (9.3)	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)
		65° "	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)
		70° "	0	0	0
シャルデンゲル反應	}	55° "	15—18分	10分	10分
		60° "	15—18分	10分	10分
		65° "	2時間以上	2時間以上	2時間以上
		70° "	2時間以上	2時間以上	2時間以上

前記試験成績を見るに無菌状態にて搾乳したるものを5時間冷蔵したる後低温滅菌を行ひ更に18時間冷蔵せる牛乳は其酸度僅かに0.1—0.2の増加を示すのみにしてアルコール及レゾクターゼ試験等に於ては殆ど新鮮乳と同様の優良なる成績を示し又其酵素反應に就きて見るにカタラーゼ數は55°滅菌乳は前記生乳の0.9に對し約半減して0.5となり其後貯藏時間の延長に依りては殆ど變化なく又60°—65°滅菌乳のカタラーゼ數は0.3—0.2にして是れ亦貯藏時間の延長に依りては殆ど變化なく70°滅菌乳はカタラーゼ酵素の全く死滅するものなることを認め得べし又シャルデンゲル反應は前記生乳の場合と同様にして搾乳1時間後に55°及60°にて滅菌せるものは15—18分間にて脱色するも搾乳5時間(冷蔵四時間)後に滅菌せるもの及び之を更に18時間冷蔵したる牛乳は共に10分間にて脱色し65°並70°滅菌乳は何れも2時間以上を經過するも脱色せざりき

## 第5次試験

本試験に供用せる検乳は6月5日午前7時30分前記と同一場所に於て搾乳容器中より滅菌共栓付硝子瓶に分取せるホルスタイン種の混合乳を直に密栓の上氷詰として可及的迅速に運搬せるものにして比重1.032を有し外觀其他に異状を認めず

## (1) 冷蔵箱内貯蔵生乳の試験

前記検乳に就き試験室到着直後即ち搾乳より1時間經過後の生乳並に之を4時間(搾乳後5時間)及23時間(搾乳後24時間)冷蔵箱内に保存したるものに就き前記と同様に各種の試験を施せり。而して今回より以後の試験に於ては米國協定法に従ひ直接檢鏡並平板培養に依る細菌試験を追加し以て貯蔵時間と細菌増殖の關係及低温滅菌の細菌學的効果等に就き試験せり。即ち表中の數字は各檢乳1ccm中の菌數及聚落數を示すものなり

第十表

試験項目	試験室到着直後 (搾乳1時間經過)	冷蔵箱内貯蔵時間	
		4時間(搾乳後5時間經過)	23時間(搾乳後24時間經過)
酸度	6.4	6.4	6.6
アルコール試験	(-)	(-)	(-)
レゾクターゼ試験	-	5時間30分以上	5時間30分以上
細菌試験	直接檢鏡	339,420	499,040
	平板培養	300,000	425,600
アミラーゼ試験	2滴	淡黄	淡黄
	3滴	淡黄	淡黄
	4滴	淡黄	淡黄
カタラーゼ試験	1.0(30.9)	1.0(30.9)	1.4(43.2)
シャルヂンゲル反應	25分	8分	8分

前記の成績に就き酸度、アルコール、レゾクターゼ及細菌試験を見るに冷蔵箱内に23時間貯蔵するときは酸度並細菌數を稍増加する傾向を示すもアルコール及レゾクターゼ試験に於ては全く異状を認めざりき又酵素反應の成績を見るにアミラーゼ反應は澱粉溶液4滴添加のものも亦淡黄色を呈し前段の試験に於ける生乳に比して澱粉の糖

化力稍強きを認めしむ又カタラーゼ數は前記無菌的搾乳の檢乳に比して何れも少しく増加し 23 時間冷蔵乳は前者の 0.9 に對して 1.4 なる數字を示し次にシャルデンゲル反應は試験室到着直後のものは前回の 18—19 分に對し今回のものは 25 分にして稍脱色時間を延長せるも搾乳後 4 時間並 23 時間冷蔵乳は何れも 8 分にて脱色せるを以て前回の 9—10 分に比して殆ど大差なく其他一般的に觀るに今回の試験に於ける 23 時間冷蔵乳のカタラーゼ數稍著しき増加を示せる以外は前回の無菌的に搾乳せる檢乳と略類似する成績を示せり

(2) 冷蔵箱及孵卵器内貯藏滅菌乳の比較試験

前記(1)の試験に供せるものと同一生乳を取りて搾乳後5時間(冷蔵箱内4時間保存)経過の後之を低温滅菌し其直後のもの及び 24 時間冷蔵箱内に保存せるもの及び同様に 28° 孵卵器中に保存せるものに就き變敗試験並酵素反應を試験せり而して低温滅菌乳の容器は前回に於けると同様に可及的市販の配達乳と等しからしむるために1合入市乳瓶に詰め王冠コルクを施せり其試験成績を示せば次の如し

第 十 二 表

試 験 項 目	加熱温度及時間		滅 菌 後 の 經 過 時 間			
			滅 菌 直 後 (搾乳後5時間)	24 時 間 冷 藏 (搾乳後24時間)	24時間(孵卵器) (搾乳後24時間)	
酸 度	55°	30'	6.4	6.8	14.0	
	60°	"	—	6.8	11.0	
	65°	"	6.4	6.8	10.0	
ア ル コ ホ ル 試 験	55°	"	—	(-)	凝 固	
	60°	"	—	(-)	凝 固	
	65°	"	—	(-)	2.5ccm	
レ ッ ク タ ー ゼ 試 験	55°	"	5 時間 30 分以上	5 時間 30 分以上	7 分	
	60°	"	5 時間 30 分以上	5 時間 30 分以上	8 分	
	65°	"	5 時間 30 分以上	5 時間 30 分以上	5 分	
細 菌 試 験	直接檢鏡	55°	"	203,652	735,410	無 數
		60°	"	183,596	285,000	無 數
		65°	"	—	79,000	無 數
	平板培養	55°	"	20,000	515,000	無 數
		60°	"	18,000	176,000	無 數
		65°	"	—	21,000	無 數

アミラーゼ試験	2 滴	55° 30'	淡 灰 黄	淡 灰 黄	灰 青	青
		60° "	淡 灰 灰	淡 灰 灰	灰 青	青
		65° "	灰 灰 青	灰 灰 青	灰 青	青
	3 滴	55° "	淡 灰 灰	淡 灰 灰	灰 青	青
		60° "	灰 灰 青	灰 灰 青	灰 青	青
		65° "	灰 灰 青	灰 灰 青	灰 青	青
	4 滴	55° "	灰 灰 青	灰 灰 青	灰 青	青
		60° "	灰 灰 青	灰 灰 青	灰 青	青
		65° "	灰 灰 青	灰 灰 青	灰 青	青
カタラーゼ試験	55° "	0.5(15.4)	0.5(15.4)	0.5(15.4)		
	60° "	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)	0.3 (9.3)		
	65° "	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)	0.7(27.3)		
シャルデンゲル反応	55° "	8 分	11分	7 分		
	60° "	10分	12分	5 分		
	65° "	24分	3 時間以上	9 分		

前記試験成績に就きて看るに生乳を4時間冷蔵したる後低温滅菌を行ひ更に24時間冷蔵せるものはアルコール及レゾクターゼ試験に於ては極めて良好の成績を示すも酸度は滅菌直後に比し0.4の増加を來たし細菌數も亦之に相應して増加を示せり。而して滅菌温度の上昇に従ひ細菌學的關係も亦漸次良好となり殊に65°於て著しく優良なるを認む然るに滅菌後28°の孵卵器中に貯藏せるものは酸度、アルコール、レゾクターゼ並細菌試験の成績全部極めて不良にして全く變敗せるを認むべし。次に酵素反應の關係を看るにアミラーゼ反應は冷蔵せるものに在りては24時間經過後に於ても殆ど變化なく之に反し28°に貯藏せるものは其作用稍衰退を示せり。カタラーゼ試験に於ては滅菌後冷蔵24時間經過後に於ても其作用に變化なく極めて良好の關係を示すも28°貯藏のものは甚しく異狀を呈せり。シャルデンゲル反應も亦殆ど同様の關係を示し孵卵器内に於けるものは其作用寧ろ生乳よりも強烈なるを認む是れ蓋し前述の如く酸度、アルコール及レゾクターゼ試験によりて認め得べき乳質の變化及細菌學的影響に因るものならんか

### (3) 冷蔵箱及流水中貯藏滅菌乳の比較試験

前記(1)の試験に供せるものと同一の生乳にして冷蔵箱内に23時間(搾乳後24時間)貯藏せる生乳を取りて低温滅菌を行ひ滅菌直後のもの及び之を更に24時間冷蔵

箱内に貯藏せるもの竝に同じく 24 時間 19° の流水中に浸漬貯藏のものに就き  
變敗試験及酵素反應を検し次の成績を得たり

第 十 三 表

試 験 項 目	加熱温度及時間		滅 菌 後 の 經 過 時 間		
			滅 菌 直 後 (搾乳後24時間)	24 時 間 冷 藏 (搾乳後48時間)	24 時 間 流 水 中 (搾乳後48時間)
酸 度	55°	30分	6.6	7.0	7.2
	60°	"	—	7.0	7.2
	65°	"	6.6	7.0	7.2
ア ル コ ホ ル 試 験	55°	"	(-)	(-)	(-)
	60°	"	—	(-)	(-)
	65°	"	(-)	(-)	(-)
レ ヅ ク タ ー ゼ 試 験	55°	"	5 時 間 30 分 以 上	5 時 間 30 分 以 上	5 時 間 30 分 以 上
	60°	"	5 時 間 30 分 以 上	5 時 間 30 分 以 上	5 時 間 30 分 以 上
	65°	"	5 時 間 30 分 以 上	5 時 間 30 分 以 上	5 時 間 30 分 以 上
細 菌 試 験	直接檢鏡	55°	—	—	1,979,950
		60°	148,213	—	1,357,680
		65°	88,246	—	113,140
	平板培養	55°	—	—	390,000
		60°	224,422	—	320,000
		65°	51,367	—	75,000
ア ミ ラ ー ゼ 試 験	2 滴	55°	淡 黄 灰	淡 灰 黄	淡 灰 黄
		60°	灰 青	灰 青	灰 青
		65°	灰 青	灰 青	灰 青
	3 滴	55°	淡 灰 黄	灰 青	灰 青
		60°	灰 青	灰 青	灰 青
		65°	灰 青	灰 青	灰 青
	4 滴	55°	灰 青	灰 青	灰 青
		60°	灰 青	灰 青	灰 青
		65°	灰 青	灰 青	灰 青
カ タ ラ ー ゼ 試 験	55°	"	0.5(15.4)	0.5(15.4)	0.5(15.4)
	60°	"	0.3 (9.3)	0.3 (9.3)	0.3 (9.3)
	65°	"	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)
シ ャ ル デ ン ゲ ル 反 應	55°	"	16分	10分	11分
	60°	"	16分	12分	13分
	65°	"	2 時 間 以 上	2 時 間 以 上	2 時 間 以 上

前記成績に徴するに滅菌後 24 時間冷蔵せるものは(2)の試験に於けると同様に其

酸度 0.4 を増し 24 時間流水中に保存せるものは 0.6 を増加し之等の變化に相應して其細菌數も亦増加を示せり。而して酵素反應中アミラーゼ及カタラーゼの作用は冷蔵庫及流水中保存のものも共に滅菌直後と殆ど變化を認めず。シャルデンゲル反應は何れも 10 分以上を示し殊に 65° 滅菌のものは 55° 及 60° ものに比して極めて長時間を要せるは注意すべき處なり

### 第 6 次試験

本試験に供用せる生乳は 6 月 10 日午前 7 時 30 分前記と同一場所に於て同一方法に依りて滅菌共栓付硝子瓶中に分取せるホルスタイン種の混合乳にして直に密栓の上氷詰として可及的迅速に運搬せり比重 1.031 を有し外觀其他に異狀を認めず

#### (1) 冷蔵庫内貯蔵生乳の試験

前記生乳に就き試験室到着直後(搾乳 1 時間後)並 4 時間(搾乳 5 時間後)冷蔵庫内貯蔵の後先づ變敗試験並酵素反應を検し又 1 合入市乳瓶詰となし前記の如く王冠コルクを施して冷蔵庫内に 23 時間及 50 時間貯蔵したるものに就き同様に試験し次の成績を得たり

第 十 四 表

試 験 項 目	試験室到着直後 (搾乳 1 時間経過)	冷 藏 箱 内 保 存 時 間		
		4 時 間 (搾乳後 5 時間経過)	23 時 間 (搾乳後 24 時間経過)	50 時 間 (搾乳後 51 時間経過)
酸 度	6.8	6.8	7.0	9.2
ア ル コ ホ ル 試 験	(-) (-)	(-) (-)	(-) (-)	5.0ccm
レ ッ ク タ ー ゼ 試 験	—	5 時間 30 分以上	5 時間 30 以上分	23 分
細 菌 試 験	直接検鏡	5,657	67,884	無 數
	平板培養	5,650	62,870	無 數
ア ミ ラ ー ゼ 試 験	2 滴	淡 黄	淡 黄	淡 黄
	3 滴	淡 黄	淡 黄	淡 黄
	4 滴	淡 黄	淡 黄	淡 灰 黄
カ タ ラ ー ゼ 試 験	1.0(30.9)	1.0(30.9)	1.0(30.9)	1.2(37.1)
シャルデンゲル反應	9 分	9 分	6 分	2 分

前記の成績に就きて見るに生乳及 11° 冷蔵乳に於ては搾乳後 5 時間貯藏の場合には前記多數の試験成績と同様に新鮮度及酵素反應等に於て殆ど何等の變化なく冷蔵 23 時間に及ぶときは其酸度 0.2 を増し之に相應して細菌數も亦増加し尙シャルデンゲル反應も 9 分より 6 分に短縮せるも其他に變化を認めず更に 50 時間の長きに及ぶときは酸度、アルコール及レゾクターゼ試験並細菌的關係全部不良に陥りシャルデンゲル反應も亦 2 分に短縮せり然るにアミラーゼの作用は特に減退を認めず之れ既述の如くウエーデマン氏の成績とよく一致する所にして此酵素は乳汁を低温に保存するときは乳汁中の細菌の増殖等によりては著しき影響なきものゝ如し。シャルデンゲル反應は本試験の成績に徴するも細菌的影響を受くるものなることを想像し得べし

### (2) 冷蔵箱及孵卵器内貯藏滅菌乳の比較試験

前記(1)の試験に供せるものと同一生乳を取りて搾乳後 5 時間經過(4 時間冷蔵箱内保存)の後之を 63°, 65°, 70°, 80°, 及 100° にて 30 分間滅菌し先づ滅菌直後に於て變敗試験及酵素反應試験を施し又別に 1 合入市乳瓶に詰めたる検乳を同様に滅菌したる後冷蔵箱及 28° の孵卵器内に保存し 24 時間を經過せる後之に就き再び變敗試験並酵素反應を検し次の成績を得たり

第 十 五 表

試 験 項 目	滅菌温度及時間		滅 菌 後 の 經 過 時 間		
			滅 菌 直 後 (搾乳後 5 時間)	24 時 間 冷 藏 (搾乳後 29 時間)	24 時 間 孵 卵 器 (搾乳後 29 時間)
酸 度	63°	30分	6.8	7.0	13.8
	65°	"	—	7.0	14.0
	70°	"	—	7.0	8.2
	80°	"	—	7.0	10.8
	100°	"	6.8	7.0	7.0
ア ル コ ホ ル 試 験	63°	"	(—) (—)	(—) (—)	凝 固
	65°	"	—	(—) (—)	凝 固
	70°	"	—	(—) (—)	凝 固
	80°	"	—	(—) (—)	凝 固
	100°	"	(—) (—)	(—) (—)	(—) (—)

レゾクターゼ試験	}	63° 30	5 時間30分以上	5 時間30分以上	5 分
		65° "	5 時間30分以上	5 時間30分以上	1 時間 30 分
		70° "	5 時間30分以上	5 時間30分以上	1 時間 40 分
		80° "	5 時間30分以上	5 時間30分以上	1 時間 40 分
		100° "	5 時間30分以上	5 時間30分以上	1 時間 30 分
細菌試験	直接検鏡	63° "	0	—	—
		65° "	0	56,570	無 数
		70° "	0	20,265	無 数
		80° "	—	18,000	無 数
		100° "	—	15,000	無 数
	平板培養	63° "	500	—	無 数
		65° "	200	55,000	無 数
		70° "	100	50,000	無 数
		80° "	—	51,000	無 数
		100° "	—	40,000	無 数
アミラーゼ試験	2 滴	63° "	淡 灰 青	灰 青	灰 青
		65° "	灰 青	灰 青	灰 青
	3 滴	63° "	灰 青	灰 青	灰 青
		65° "	灰 青	灰 青	灰 青
	4 滴	63° "	灰 青	灰 青	灰 青
		65° "	灰 青	灰 青	灰 青
カタラーゼ試験	}	63° "	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)	—
		65° "	0.2 (6.2)	0.2 (6.2)	—
		70° "	0	0	—
シャルデンゲル反応	}	63° "	12分	10分	5 分
		65° "	2 時 間 以 上	2 時 間 以 上	1 時 間 30 分
		70° "	2 時 間 以 上	2 時 間 以 上	2 時 間 以 上
		80° "	2 時 間 以 上	2 時 間 以 上	2 時 間 以 上
		100° "	2 時 間 以 上	2 時 間 以 上	2 時 間 以 上

前記成績に就きて看るに滅菌後 24 時間冷蔵せるものは前段試験の場合と同様に各温度に於ける滅菌乳共に其酸度 0.2 を増加し之に相應して細菌数の増加を示せる外アルコール及レゾクターゼ試験は何等の變化なく良好なり。然るに滅菌後 24 時間孵卵器中に保存せるものは滅菌温度によりて夫々異なる關係を示せり。即ち酸度は 100° 滅菌のものは冷蔵の場合と同様に僅かに 0.2 を増加せるに過ぎざるも 80° 以下の滅菌乳は著しく酸度を増加し殊に 70° 未滿に於て甚だし之れ乳酸菌の生存と否とによりて然るに非るか。而してアルコール試験に於ても亦酸度と一致して 80° 以下の滅菌乳は

何れも不良にして 100° 滅菌乳のみ良好の成績を示せり。次にレックターゼ試験の成績を見るに 63° 滅菌乳最も不良にして 65°, 70° 及 80° に於けるもの之に次ぎて不良を示し 100° 加熱乳も亦優良とは稱し難きも爾他のものに比し遙かに優れり然れども細菌學的關係より看れば各温度に於けるものも共に不良に陥り又アミラーゼ試験は滅菌温度 63° 以上のみなるを以て冷蔵及孵卵器中に貯藏せる場合共に滅菌直後と殆ど變化なしカタラーゼ数は 63° 及 65° 滅菌乳共に 0.2 にして冷蔵により變化なく 70° に到れば其作用消失するを認む。シャルデンゲル反應は本試験に於ては 65° 以上の滅菌乳は何れの場合も共に 1 時間以上の長時間を示し 63° 滅菌乳は冷蔵の場合は 10 分を示し滅菌直後と大差なく之に反し孵卵器中に貯藏せるものは 5 分に短縮し第 5 次試験に於けるものと同様の成績を示せり

(3) 24 時間冷蔵生乳の滅菌後孵卵器内貯藏試験

前記(1)の試験に供せるものと同一生乳を前記の如く牛乳瓶に取り冷蔵箱内に 23 時間(搾乳後 24 時間経過)貯藏せる後之を前記(b)及(c)滅菌法に依りて滅菌し一は滅菌直後他は之を更に 24 時間 28° の孵卵器中に保存したる後之に就き變敗並酵素反應を試験し次の成績を得たり

第 十 六 表

試 験 質 目	滅菌温度及時間		滅菌直後(搾乳後24時間)	滅菌後24時間孵卵器内貯藏(搾乳後48時間)
酸 度	65°	30分	6.8	14.0
	70°	"	6.8	7.8
	80°	"	6.8	10.4
	100°	"	6.8	7.8
アルコール試験	65°	"	(-) (-)	2.5 ccm
	70°	"	-	凝 固
	80°	"	-	凝 固
	100°	"	(-) (-)	(-) (-)
レックターゼ試験	65°	"	5 時間 30 分以上	55 分
	70°	"	-	40 分
	80°	"	-	55 分
	100°	"	5 時間 30 分以上	70 分

細菌試験	直接検鏡	65°	30分	39,599	無	數
		70°	"	2,432	無	數
		80°	"	0	無	數
		100°	"	—	無	數
	平板培養	65°	"	34,600	無	數
		70°	"	1,500	無	數
		80°	"	150	無	數
		100°	"	—	無	數
アミラーゼ試験	2滴	65°	"	灰 青	灰 青	
	3滴	65°	"	灰 青	灰 青	
	4滴	65°	"	灰 青	灰 青	
カタラーゼ試験	65°	"	0.3 (9.3)	0.8 (24.7)		
	70°	"	0	0.55(17.0)		
	80°	"	0	1.0 (30.9)		
	100°	"	0	0.8 (24.7)		
シャルデンゲル反應	65°	"	2時間以上	21分		
	70°	"	2時間以上	45分(殆脱色)		
	80°	"	2時間以上	55分(殆脱色)		
	100°	"	2時間以上	2時間以上		

本試験の成績中 24 時間冷蔵生乳の滅菌直後の状態を前段試験に於ける 4 時間冷蔵後滅菌直後のものと比較するに其細菌數は供用せる生乳中の細菌數に比例して差異を來たせる外酸度, アルコホル, レヅクターゼ試験及酵素反應の關係は兩者何れも殆と全く同様にして滅菌後孵卵器中に 24 時間貯藏のものも亦其酸度, アルコホル試験, アミラーゼ反應及細菌的關係は前段試験の場合と同一なり而して 70° 滅菌乳の酸度 80° のものに比して遙かに低きは奇異の現象と認むべく後日再試験によりて之を確定せんことを期す. レヅクターゼ試験に於ては前段試験に比し一層不良の成績を示せり. カタラーゼは前記試験に於ける如く 70° 以上の加熱によりて其作用消失するも更に細菌的汚染によりて其作用復活するを認むべし. シャルデンゲル反應は滅菌直後に在りては各温度におけるものは共に 2 時間以上を示せるも孵卵器中に 23 時間貯藏後に於ては 100° 滅菌乳のみ同一状態を保ち爾他のものは其反應滅菌温度の低下に稍比例して強盛となれり. 即ち屢々縷述せる如く本反應も亦細菌の影響を受くるものと認めざるを得ず

### 第 7 次試験

本試験に供用せる生乳は6月13日午前7時30分府下代々幡町代々木字西原日英舎搾乳場に於て搾取せるホルスタイン種の混合乳を冷却機を用ひて冷却せる後滅菌共栓付硝子瓶中に分取し直に密栓の上氷詰として可及的迅速に運搬せるものにして比重1.030を有し外觀其他に異状を認めず

(1) 冷蔵箱内貯藏生乳の試験

前記の生乳に就き試験室到着直後(搾乳1時間後)のもの及4時間(搾乳5時間後)冷蔵箱内に保存せるもの並に1合入市乳瓶詰となし冷蔵箱内に23時間貯藏せるものに就き變敗試験並酵素反應を検し次の成績を得たり

第十七表

試験項目	搾乳後の経過時間		
	1時間(試験室到着直後)	5時間(4時間冷蔵)	24時間(23時間冷蔵)
酸度	6.4	6.4	6.8
アルコール試験	(-) (-)	(-) (-)	(-) (-)
レゾクターゼ試験	5時間30分以上	—	5時間30分以上
細菌試験	直接検鏡	—	1,657,100
	平板培養	—	622,270
アミラーゼ試験	2滴	淡黄	淡黄
	3滴	淡黄	淡黄
	3滴	淡黄	淡黄
カタラーゼ試験	0.8(24.7)	0.9(27.8)	1.0(30.9)
シャルデンゲル反應	9分	9分	6分

前記の如く今次の試験成績も亦第5及第6次の兩試験に於けると等しく生乳は4時間冷蔵(10°—11°)にては其酸度變化なく冷蔵23時間に及ぶときは0.2を増し細菌數も亦之に相應して増加を來たせり而して第5及第6次兩試験の場合に比して其細菌數遙かに多きは本試験に於ける生乳は前述の如く搾取後冷却機上に流下せしめ以て空氣中露出冷却法を施したるものなるを以て其際空氣中の雜菌に依りて汚染せられたるものなるべし。次にアルコール及レゾクターゼ試験に於ては極めて良好の状態を示

シアミラーゼ試験は第5及第6次試験に於けると同様に1%澱粉溶液4滴添加の場合にも亦淡黄色を呈し其作用爾他の場合に比し稍強盛なるを認む又カタラーゼ数は細菌数の増加に比例して稍増加せるを想像し得べし。シャルデンゲル反應は第6次試験の場合と同様に23時間冷蔵により脱色時間9分より6分に短縮し其反應強盛となれり即ち細菌汚染に關係あるを思惟せしむるに足るべし

(2) 流水中保存滅菌乳の試験

前記(1)の試験に供せるものと同一生乳を一合入牛乳瓶に詰め冷蔵箱内に保存し一は搾乳5時間後に於て他は搾乳24時間經過後に於て滅菌し何れも流水中に24時間保存したる後之に就き試験し次の成績を得たり

第十八表

試験項目	滅菌温度及時間	搾乳後5時間經過生乳を滅菌後24時間流水中保存	搾乳後24時間經過生乳を滅菌後24時間流水中保存
酸度	55° 30分	6.8	7.0
	60° "	6.6	7.0
	65° "	6.6	7.0
	70° "	6.6	7.0
	80° "	6.6	7.0
	100° "	6.6	7.0
アルコール試験	55° "	(-)	(-)
	60° "	(-)	(-)
	65° "	(-)	(-)
	70° "	(-)	(-)
	80° "	(-)	(-)
	100° "	(-)	(-)
レゾクターゼ試験	55° "	2時間50分	2時間
	65° "	5時間30分以上	5時間30分以上
	70° "	5時間30分以上	5時間30分以上
細菌試験	55° "	1,810,240	—
	60° "	1,753,670	406,534
	65° "	848,550	275,394
	70° "	505,120	91,798
	80° "	—	88,249
	100° "	—	5,657

平板培養	55°	”	1,598,450	—	
	60°	”	823,500	860,000	
	65°	”	285,500	800,000	
	70°	”	230,000	380,000	
	80°	”	—	6,000	
	100°	”	—	1,000	
アミラーゼ試験	2 滴	55°	”	淡 灰 黄	淡 灰 青
		60°	”	灰 青	灰 青
	3 滴	55°	”	灰 青	灰 青
		60°	”	灰 青	灰 青
	4 滴	55°	”	灰 青	灰 青
		60°	”	灰 青	灰 青
カタラーゼ試験	55°	”	0.5(15.4)	0.6(18.5)	
	60°	”	0.2(6.2)	0.3(9.3)	
	65°	”	0.1(3.1)	0.2(6.2)	
	70°	”	0	0	
シャルデンゲル反応	55°	”	10分	7分	
	60°	”	12分	8分	
	65°	”	18分	24分	
	70°	”	40分	2時間以上	
	80°	”	2時間以上	2時間以上	

前記成績に従ひ搾乳後5時間及23時間経過の生乳を滅菌後共に流水中に23時間保存せる場合の状況を看るに酸度は各滅菌温度に於けるものも共に滅菌前に比し0.2(只一の例外あり)を増しアルコール試験及アミラーゼ反応は全く同一成績を示しレゾクタラーゼ試験も亦殆んど同様にして細菌の關係は供用せる生乳の陳久なるに準じて其數多きを認む殊に70°以下低温滅菌に於けるものに於て然りとす。カタラーゼ數も亦細菌數に準ぜるが如くシャルデンゲル反應に於ては55°及60°滅菌乳は前述の細菌的關係に一致するも65°及70°のものは寧ろ反對の現象を呈せり。此點は後日尙ほ多數の實驗に依りて之を確定すべし。

#### 六. 基礎的調査試験成績一覽表

前記7回に亘り施行せる試験成績に従ひ生乳及各温度に於ける滅菌乳に就き夫々其酸度, アルコール, レゾクタラーゼ及細菌試験並にアミラーゼ, カタラーゼ及アルデヒドカタラーゼ(シャルデンゲル反應)の各酵素反應の成績を總括して一覽表を示せば

次の如し

(1) 生 乳  
第 十 九 表

試 験 項 目	試験 回数	試験室到着 直後 (搾乳 1時間後)	2時間冷蔵 (搾乳3時 間後)	4時間冷蔵 (搾乳5時 間後)	17時間冷蔵 (搾乳18時 間後)	23時間冷蔵 (搾乳24時 間後)	50時間冷蔵 (搾乳51時 間後)	17時間室温 (搾乳18時 間後)	23時間室温 (搾乳24時 間後)	
酸 度	1	6.4	—	—	6.6	6.6	—	9.0	—	
	2	7.2	—	—	7.4	—	—	9.1	—	
	3	7.0	—	—	7.6	—	—	—	—	
	4	7.0	—	—	—	7.2	—	—	—	
	5	6.4	—	6.4	—	6.6	—	—	—	
	6	6.8	—	6.8	—	7.0	9.2	—	—	
	7	6.4	—	6.4	—	6.8	—	—	—	
アルコール 試験	1	(-) (-)	—	—	(-) (-)	(-) (-)	—	2.5ccm	—	
	2	(-) (-)	—	—	(-) (-)	—	—	2.5ccm	—	
	3	(-) (-)	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	
	4	(-) (-)	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	
	5	(-) (-)	—	(-) (-)	—	(-) (-)	—	—	—	
	6	(-) (-)	—	(-) (-)	—	(-) (-)	5ccm	—	—	
	7	(-) (-)	—	(-) (-)	—	(-) (-)	—	—	—	
レツクタ ーゼ試験	1	5時間30分以上	—	—	5時間30分以上	5時間30分以上	—	5分	—	
	2	5時間30分以上	—	—	5時間30分以上	—	—	3分	—	
	3	5時間30分以上	—	—	3時間 (1分以上 3%脱色 せず)	—	—	—	—	
	4	5時間30分以上	—	—	—	5時間30分以上	—	—	—	
	5	—	—	5時間30分以上	—	5時間30分以上	—	—	—	
	6	—	—	5時間30分以上	—	5時間30分以上	23分	—	—	
	7	5時間30分以上	—	—	—	5時間30分以上	—	—	—	
細菌 試験	5	検鏡	—	—	339,420	—	499,040	—	—	—
		培養	—	—	300,000	—	425,600	—	—	—
	6	検鏡	—	—	5,657	—	67,884	無 数	—	—
		培養	—	—	5,650	—	62,870	無 数	—	—
	7	検鏡	—	—	1,657,100	—	3,003,600	—	—	—
		培養	—	—	622,270	—	853,000	—	—	—
	カタラー ゼ試験	1	0.85(26.2)	1.0(30.9)	—	1.0(30.9)	1.2(37.1)	—	1.5(46.2)	2.8(86.2)
2		0.8(24.7)	0.9(27.8)	—	1.5(46.3)	1.9(58.0)	—	2.1(64.8)	3.8(117.4)	
3		0.8(24.7)	—	—	1.25(38.5)	—	—	—	—	
4		0.9(27.8)	—	0.9(27.8)	—	0.9(27.8)	—	—	—	
5		1.0(30.9)	—	1.0(30.9)	—	1.4(43.2)	—	—	—	
6		1.0(30.9)	—	1.0(30.9)	—	1.0(30.9)	1.2(37.1)	—	—	
7		0.8(24.7)	—	0.9(27.8)	—	1.0(30.9)	—	—	—	

ア ミ ラ イ ゼ 試 験	2滴	1	淡	黄	淡	黄	—	淡	黄	淡	黄	—	淡	黄	淡黄微灰	
		2	淡	黄	淡	黄	—	淡	黄	淡	黄	—	淡	黄	淡 黄	
		3	淡	黄	—	—	—	淡	黄	—	—	—	—	—	—	—
		4	淡	黄	—	—	淡	黄	—	淡	黄	—	—	—	—	—
		5	淡	黄	—	—	淡	黄	—	淡	黄	—	—	—	—	—
		6	淡	黄	—	—	淡	黄	—	淡	黄	淡	黄	—	—	—
		7	淡	黄	—	—	淡	黄	—	淡	黄	淡	黄	—	—	—
	3滴	1	淡	黄	淡	黄	—	淡	黄	淡	黄	—	淡黄微灰	淡	灰	黄
		2	淡	黄	淡	黄	—	淡	黄	淡	黄	—	淡	黄	淡黄微灰	—
		3	淡	黄	—	—	—	淡	黄	—	—	—	—	—	—	—
		4	淡	黄	—	—	淡	黄	—	淡	黄	—	—	—	—	—
		5	淡	黄	—	—	淡	黄	—	淡	黄	—	—	—	—	—
		6	淡	黄	—	—	淡	黄	—	淡	黄	淡	黄	—	—	—
		7	淡	黄	—	—	淡	黄	—	淡	黄	淡	黄	—	—	—
4滴	1	淡黄微灰	淡黄微灰	—	—	淡黄微灰	淡黄微灰	—	淡黄微灰	淡黄微灰	—	淡黄微灰	淡	灰	黄	
	2	淡黄微灰	淡黄微灰	—	—	淡黄微灰	淡黄微灰	—	淡黄微灰	淡黄微灰	—	淡黄微灰	淡	灰	黄	
	3	淡黄微灰	—	—	—	淡	灰	黄	—	—	—	—	—	—	—	
	4	淡	黄	灰	—	淡	黄	灰	—	淡	灰	黄	—	—	—	
	5	淡	黄	—	—	淡	黄	—	—	淡	黄	—	—	—	—	
	6	淡	黄	—	—	淡	黄	—	—	淡	黄	淡	灰	黄	—	
	7	淡	黄	—	—	淡	黄	—	—	淡	黄	淡	—	—	—	
シャルヂ ンゲル反 應	1	39分	9分	—	—	8分	8分	—	—	5分	4分	—	—	—	—	
	2	16分	7分	—	—	5分	4分	—	—	4分	4分	—	—	—	—	
	3	20分	—	—	—	3分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	4	18—19分	—	—	10分	—	—	9分	—	—	—	—	—	—	—	
	5	25分	—	—	8分	—	—	8分	—	—	—	—	—	—	—	
	6	9分	—	—	9分	—	—	6分	2分	—	—	—	—	—	—	
	7	9分	—	—	9分	—	—	6分	—	—	—	—	—	—	—	

(2) 滅菌乳

第二十表 酸 度

試 験 項 目	試 験 回 次	試験室到着直後の滅菌乳 (搾乳後1時間経過)			冷蔵4時間後の滅菌乳 (搾乳後5時間経過)				冷蔵17時 間後の滅 菌乳	冷蔵23時間後の滅菌乳 (搾乳後24時間経過)				
		滅菌 直後	滅菌後 冷蔵3 時間経 過	滅菌後 室温18 時間経 過	滅菌 直後	滅菌後 冷蔵18 時間	滅菌後 冷蔵24 時間	滅菌後 流水中 24時間 中間	滅菌 直後	滅菌 直後	滅菌後 冷蔵24 時間	滅菌後 流水中 24時間 中間	滅菌後 卵器 24時間 中間	
55° 滅菌乳	2	—	—	—	7.6	—	—	—	—	—	—	—	—	
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	7.6	—	—	—	
	4	—	—	—	—	—	7.2	—	—	—	—	—	—	
	5	—	—	—	—	6.4	—	6.8	—	14.0	—	6.6	7.0	7.2
	7	—	—	—	—	—	—	—	6.8	—	—	—	—	7.0

60° 滅菌乳	2	—	—	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	7.6	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	7.1	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	6.8	—	11.0	—	—	7.0	7.2
	7	—	—	—	—	—	—	6.6	—	—	—	7.0	—
65° 滅菌乳	2	—	—	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	7.6	—	—	—
	4	—	—	—	—	7.1	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	6.4	—	6.8	—	10.0	—	6.6	7.0	7.2
	7	—	—	—	—	—	7.0	—	14.0	—	6.8	—	14.0
70° 滅菌乳	4	—	—	—	—	7.1	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	—	—	—	—	—	7.0	—	8.2	—	6.8	—	7.8
	7	—	—	—	—	—	—	6.6	—	—	—	7.0	—
63° 滅菌乳	6	—	—	—	6.8	—	7.0	—	13.8	—	—	—	
80° 滅菌乳	6	—	—	—	—	—	7.0	—	10.8	—	6.8	—	10.4
	7	—	—	—	—	—	—	6.6	—	—	—	7.0	—
100° 滅菌乳	6	—	—	—	6.8	—	7.0	—	7.0	—	6.8	—	7.8
	7	—	—	—	—	—	—	6.6	—	—	—	7.0	—

第二十一表 アルコホル試験

試 験 項 目	試 験 回 次	試験室到着直後の滅菌乳 (搾乳後1時間)			冷蔵4時間後の滅菌乳 (搾乳後5時間経過)					冷蔵24時間後の滅菌乳 (搾乳後24時間経過)	冷蔵24時間後の滅菌乳 (搾乳後24時間経過)				
		滅菌 直後	滅菌後 3時間 経過	滅菌後 室温18 時間経過	滅菌 直後	滅菌後 冷蔵18 時間	滅菌後 冷蔵24 時間	滅菌後 流水中 24時間	滅菌後 孵卵器 中24時 間		滅菌 直後	滅菌 直後	滅菌後 冷蔵24 時間	滅菌後 流水中 24時間	滅菌後 孵卵器 中24時 間
55° 滅菌乳	2	—	—	(-)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	
	4	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	—	—	—	—	
	5	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	凝固	—	(-) (-)	(-) (-)	(-) (-)	—	
	7	—	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	(-) (-)	—	
60° 滅菌乳	2	—	—	(-) (+)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	
	4	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	—	—	—	—	
	5	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	凝固	—	—	(-) (-)	(-) (-)	—	
	7	—	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	(-) (-)	—	

65° 滅菌乳	2	—	—	(-) (+)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	2.5ccm	—	(-) (-)	(-) (-)	(-) (-)	—
	6	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	凝固	—	(-) (-)	—	—	2.5ccm
	7	—	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	(-) (-)	—
	70° 滅菌乳	3	—	—	—	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—
4		—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	—	—	—	—
6		—	—	—	—	—	(-) (-)	—	凝固	—	—	—	—	凝固
7		—	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	(-) (-)	—	—
63° 滅菌乳	6	—	—	—	(-) (-)	—	(-) (-)	—	凝固	—	—	—	—	
80° 滅菌乳	6	—	—	—	—	—	—	—	凝固	—	—	—	—	凝固
	7	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	—	—	—
100° 滅菌乳	6	—	—	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	(-) (-)	—	—	(-) (-)
	7	—	—	—	—	—	(-) (-)	—	—	—	—	—	(-) (-)	—

第二十二表 レゾクターゼ試験

試 験 項 目	試 験 回 次	試験室到着直後の 滅菌乳(搾乳後1時 間経過)			冷蔵4時間後の滅菌乳 (搾乳後5時間経過)					冷蔵23時間後の滅菌乳 (搾乳後24時間経過)				
		滅菌 直後	滅菌後 冷蔵3 時間	滅菌後 室温18 時間	滅菌 直後	滅菌後 冷蔵18 時間	滅菌後 冷蔵24 時間	滅菌後 流水中 24時間	滅菌後 孵卵器 中24時 間	滅菌 直後	滅菌 直後	滅菌後 冷蔵24 時間	滅菌後 流水中 24時間	滅菌後 孵卵器 中24時 間
55° 滅菌乳	2	—	—	3時間10分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	7分	—	5時間30分 以上	5時間30分 以上	5時間30分 以上
	7	—	—	—	—	—	—	2時間50分	—	—	—	—	—	2時間
60° 滅菌乳	2	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	5時間30分 以上	5時間30分 以上	—	—	8分	—	5時間30分 以上	5時間30分 以上	5時間30分 以上
	6	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	5時間30分 以上	—	5分	—	—	—	—
65° 滅菌乳	2	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	5時間30分 以上	5時間30分 以上	—	—	5分	—	5時間30分 以上	5時間30分 以上	5時間30分 以上
	6	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	5時間30分 以上	—	1時間30分	—	5時間30分 以上	—	—
	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55分
	7	—	—	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—	—	5時間30分 以上

70° 滅菌乳	4	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	—	—	—	—
	6	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	1時間4分	—	—	—	40分
	7	—	—	—	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	—	5時間30分 以上
80° 滅菌乳	6	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	1時間4分	—	—	—	55分
	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100° 滅菌乳	6	—	—	—	—	5時間30分 以上	—	—	4時間30分	—	—	—	70分

第二十三表 細菌試験

試験項目	試験回数	試験室到着直後の滅菌乳(搾乳後1時間経過)			冷蔵4時間後の滅菌乳(搾乳後5時間経過)				冷蔵17時間後の滅菌乳	冷蔵23時間後の滅菌乳(搾乳後24時間経過)					
		滅菌直後	滅菌後冷蔵3時間	滅菌後冷蔵18時間	滅菌直後	滅菌後冷蔵18時間	滅菌後冷蔵24時間	滅菌後流水中24時間	滅菌後孵卵器中24時間	滅菌直後	滅菌直後	滅菌後冷蔵24時間	滅菌後流水中24時間	滅菌後孵卵器中24時間	
直 接 検 鏡	55° 滅菌乳	5	—	—	—	203,652	—	735,410	—	無数	—	—	—	1,979,950	—
		7	—	—	—	—	—	—	1,810,240	—	—	—	—	—	—
	60° 滅菌乳	5	—	—	—	183,596	—	285,000	—	無数	—	148,213	—	1,357,680	—
		7	—	—	—	—	—	—	1,753,670	—	—	—	—	406,534	—
	63° 滅菌乳	6	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	65° 滅菌乳	5	—	—	—	—	—	79,000	—	無数	—	88,246	—	113,140	—
6		—	—	—	0	—	56,570	—	無数	—	39,599	—	—	無数	
7		—	—	—	—	—	—	848,550	—	—	—	—	275,894	—	
70° 滅菌乳	6	—	—	—	0	—	20,265	—	無数	—	2,432	—	—	無数	
	7	—	—	—	—	—	—	905,120	—	—	—	—	91,798	—	
80° 滅菌乳	6	—	—	—	—	—	—	18,000	—	無数	—	0	—	無数	
	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	88,249	—	
100° 滅菌乳	6	—	—	—	—	—	15,000	—	無数	—	—	—	—	無数	
	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,657	—	
平	55° 滅菌乳	5	—	—	—	20,000	—	515,000	—	無数	—	—	—	390,000	—
		7	—	—	—	—	—	51,500	—	無数	—	—	—	—	—
	60° 滅菌乳	5	—	—	—	18,000	—	176,000	—	無数	—	224,122	—	320,000	—
		7	—	—	—	—	—	—	823,500	—	—	—	—	860,000	—
	63° 滅菌乳	6	—	—	—	500	—	—	—	無数	—	—	—	—	

板 培 養	65° 滅菌乳	5	—	—	—	—	21,000	—	無數	—	51,367	—	75,000	—
		6	—	—	—	200	55,000	—	無數	—	34,600	—	—	無數
		7	—	—	—	—	—	285,500	—	—	—	—	800,000	—
	70° 滅菌乳	6	—	—	—	100	50,000	—	無數	—	1,500	—	—	無數
		7	—	—	—	—	—	230,000	—	—	—	—	380,000	—
	80° 滅菌乳	6	—	—	—	—	51,900	—	無數	—	150	—	—	無數
		7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60,000	—
	100° 滅菌乳	6	—	—	—	—	40,000	—	無數	—	—	—	—	—
		7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,000	—

第二十四表 アミラーゼ試験

試験項目	試験回数	試験室到着直後の滅菌乳 (搾乳後5時間経過)			冷蔵4時間後の滅菌乳 (搾乳後5時間経過)						冷蔵17時間後の滅菌乳		冷蔵23時間後の滅菌乳 (搾乳後24時間経過)				
		滅菌直後	滅菌後3時間	滅菌後室温18時間	滅菌直後	滅菌後18時間	滅菌後24時間	滅菌後24時間水中	滅菌乳中24時間	滅菌直後	滅菌後5時間	滅菌直後	滅菌後24時間	滅菌後24時間水中	滅菌後24時間		
一 % 澱 粉	55° 滅菌乳	1	淡黄灰	—	—	淡黄灰	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2	淡灰青	淡灰青	淡灰青	—	—	—	—	—	—	淡灰黄	—	—	—	—	
		3	淡灰青	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	—	
		4	灰青	—	—	—	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—	
		5	—	—	—	—	淡灰黄	—	淡灰黄	—	灰青	—	—	淡灰黄	淡灰黄	淡灰黄	—
		6	—	—	—	—	—	—	—	淡灰黄	—	—	—	—	—	淡灰青	—
		7	—	—	—	—	—	—	—	淡灰黄	—	—	—	—	—	淡灰青	—
粉 溶 液 二 滴	60° 滅菌乳	1	淡黄灰	—	—	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2	灰青	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	
		3	灰青	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	—	
		4	灰青	—	—	—	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—	
		5	—	—	—	—	淡灰青	—	淡灰黄	—	灰青	—	—	灰青	灰青	灰青	—
		6	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	—	灰青	—
		7	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	—	灰青	—
添 加	63° 滅菌後	6	—	—	—	淡灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	—	—	—		
		65° 滅菌乳	1	灰青	—	—	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			5	—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	灰青	灰青	灰青	—
6	—		—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	灰青		
一 % 澱 粉	55° 滅菌乳	1	淡灰青	—	—	淡灰青	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		2	灰青	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—		
		3	灰青	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—		
		4	灰青	—	—	—	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	—		
		5	—	—	—	—	淡灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	淡灰黄	灰青	灰青	
		6	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	灰青	—	
		7	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	灰青	—	

粉 溶 液 三 滴 添 加	60° 滅菌乳	1	灰青	—	—	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		2	灰青	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—
		3	灰青	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—
		4	灰青	—	—	—	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	—
		5	—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	灰青	灰青
		6	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	—
		7	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	灰青
	63° 蒸乳	6	—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	—	—
		65° 滅菌乳	1	灰青	—	—	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—
			5	—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	灰青
	6		—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	灰青	
	一 % 澱	55° 滅菌乳	1	灰青	—	—	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—
			2	灰青	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—
			3	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—
4			灰青	—	—	—	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	
5			—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	灰青	
6			—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	灰青	
7			—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	灰青	
粉 溶 液 四 滴 添 加	60° 滅菌乳	1	灰青	—	—	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2	灰青	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	
		3	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	
		4	灰青	—	—	—	灰青	灰青	—	—	—	—	—	—	
		5	—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	灰青	
		6	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	
		7	—	—	—	—	—	—	—	灰青	—	—	—	—	
	63° 蒸乳	6	—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	—	
		65° 滅菌乳	1	灰青	—	—	灰青	—	—	—	—	—	—	—	—
			5	—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	灰青
	6		—	—	—	—	灰青	—	灰青	—	灰青	—	—	灰青	

第二十五表 カタラーゼ試験

試験項目	試験回数	試験直後			冷蔵4時間後の滅菌乳 (搾乳後5時間経過)					冷蔵17時間後の滅菌乳		冷蔵23時間後の滅菌乳 (搾乳後24時間経過)			
		直接	搾乳後3時間経過	搾乳後18時間経過	直接	搾乳後3時間経過	搾乳後18時間経過	搾乳後24時間経過	搾乳後24時間経過	搾乳後3時間経過	搾乳後24時間経過	搾乳後3時間経過	搾乳後24時間経過	搾乳後24時間経過	
55° 滅菌乳	1	0.6	—	—	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2	0.6	0.6	0.6	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—	—	
	3	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.6	—	—	—	
	4	0.5	—	—	—	0.6	0.6	—	—	—	—	—	—	—	
	5	—	—	—	—	0.5	—	0.5	—	0.5	—	—	0.5	0.5	
	6	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	0.6	
	7	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	



60° 滅菌乳	6	—	—	—	—	12分	—	10分	—	5分	—	—	—	—	—	—
65° 滅菌乳	1	2時間	—	—	28分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	20分	16-18分	28分	—	—	—	—	—	—	—	16分	—	—	—	—
	3	21分	—	—	—	—	—	—	—	—	30分	—	—	—	—	—
	4	2時間以上	—	—	—	2時間以上	2時間以上	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	24分	—	—	—	9分	—	—	2時間以上	2時間以上	2時間以上	—
	6	—	—	—	—	2時間以上	—	2時間以上	—	1時間30分	—	—	2時間以上	—	—	21分
	7	—	—	—	—	—	—	—	18分	—	—	—	—	—	24分	—
70° 滅菌乳	4	2時間以上	—	—	—	2時間以上	2時間以上	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	—	—	—	—	—	—	2時間以上	—	2時間以上	—	—	2時間以上	—	—	45分(殆ど色)
	7	—	—	—	—	—	—	—	40分	—	—	—	—	—	2時間以上	—
80° 滅菌乳	6	—	—	—	—	2時間以上	—	2時間以上	—	2時間以上	—	—	2時間以上	—	—	55分(殆ど色)
	7	—	—	—	—	—	—	—	2時間以上	—	—	—	—	—	2時間以上	—
100° 滅菌乳	6	—	—	—	—	2時間以上	—	2時間以上	—	2時間以上	—	—	2時間以上	—	—	2時間以上

### 七. 結 論

前記各試験に對しては夫々其成績に従ひ總括論述せるも更に全般の成績に基き牛乳の加熱度及新鮮度の鑑別に對し酸度, アルコホル, レヅクターゼ及細菌試験並アミラーゼ, カタラーゼ及アルデヒドカタラーゼ反應の關係を綜合考察すること次の如し

**酸度** 生乳は之を10°—11°の冷蔵箱中に貯藏するときは搾乳後5時間經過に於ては其酸度に變化なく 18—24 時間經過に於て約 0.2 度を増加し 50 時間に及ぶときは 9.0 以上の不良乳に變するを認めたり而して生乳を 15.0°—17.4°の室温に於て 18 時間放置するも亦同様に 9.0 以上に達せり. 次に滅菌乳に在りては 55°, 60° 及 65° に於けるものは之を 10°—11°の冷蔵箱内に 23 時間冷蔵するときは 0.4, 又流水(19)中 23 時間保存するときは 0.6 程度の増加を來たし 70°, 80° 及 10.0 加熱乳は冷蔵箱及流水中 23 時間保存に於て 0.2 程度を増加し解卵器中 28° に於て 23 時間保存するときは 80° 以下の加熱乳は 70° の場合を除き何れも其酸度 10.0 以上に達し 100° に於けるものは 0.2—1.0 を増加せしも 8.0 未滿に止まれり. 70° 加熱乳も亦 10.0 未滿なりしは奇異の現象として後日の確證に讓れり而して高温滅菌法實施當時東京市乳 286 種に就き精査せる成績に徴するにアルコホル, レヅクターゼ及細菌試験に於て極めて不良の成績を示

せる檢乳にして其酸度之に一致して増加を示せるものは極めて稀にして多くは 6.4—7.5 の範圍内に在り即ち正常乳と殆ど異なる所なし故に高温滅菌乳の場合には酸度は其新鮮度並に衛生警察的判定上重要な 1 項目とするに足らざるべきを指摘せり (衛生試験所彙報第 28 號 112 頁參照) 然るに低温滅菌乳に在りては全く之に反し酸度の檢定も亦極めて必要とするを認む即ち前記各試験に際し屢々記述せし如く滅菌後冷蔵に際し時間の経過により酸度漸次増加し之に従ひ細菌數も亦増加を示せるもアルコール試験に於ては殆ど常に良乳と認めざるを得ざる状態なりき而して之を細菌的關係より觀察するときは極めて當然の事に屬す即ち高温滅菌乳に於ては乳酸菌死滅し低温滅菌乳の場合には然らざるものあればなり之を要するに加熱乳の酸度は通例 8.0 以上を有するものは陳久の疑あるものとせらるゝも今次の試験成績に徴するに低温滅菌乳に對しては 7.5 以上のものは新鮮ならざるものと判定して不可なきを認めしめたり

**アルコール試験** 生乳及各溫度の滅菌乳を通して之を  $10^{\circ}$ — $11^{\circ}$  に於て 24 時間貯藏するときは本試験によりて殆ど何等の異狀を認めず又  $19^{\circ}$  の流水中 24 時間保存せる滅菌乳も亦同様なりき而して  $15.0^{\circ}$ — $17.4^{\circ}$  の室温に放置せる生乳は 17 時間經過後著しく不良に陥り滅菌後  $28^{\circ}$  にて 24 時間貯藏せるものゝ中  $80^{\circ}$  以下の加熱乳は悉く凝固を來たし獨り  $100^{\circ}$  乳のみアルコール試験によりて異狀なかりき之を要するに低温滅菌乳に對し本試験によりて其新鮮度或は變敗の鑑別試験を行ひ以て衛生的判定上に資せんとするには餘りに寛大に過ぐる嫌あり只綜合判定上の一助たるを得るのみならんか

**レツクターゼ試験** 生乳は  $10^{\circ}$ — $11^{\circ}$  にて冷蔵 23 時間に及ぶも本試験の結果は依然として良好にして 50 時間に到るときは酸度及アルコール試験に一致して惡化を示し室温 ( $15.0^{\circ}$ — $17.4^{\circ}$ ) にて 17 時間放置するときは著しく不良に陥れるは當然と云ふべし次に滅菌乳に在りては冷蔵の場合各溫度に於けるものも共に 24 時間經過するも良好なりしは生乳の成績に徴し當然過ぐる程にして流水中保存の場合にも亦良好なりき室温に 18 時間放置に際しては  $60$ — $65^{\circ}$  加熱乳は良好の成績を示せり而して  $28^{\circ}$  にて 24 時間貯藏の場合には各溫度に於ける滅菌乳共に不良を示し其程度は加熱度の低き程甚し本試験の成績を細菌試験の成績に對照するに大體に於て一致せるを認むべし

**細菌試験** 直接檢鏡法と平板培養法との成績は多くの場合一致せるも時として矛盾

を來たせるものあるを認む特に滅菌乳の場合には培養法に於ける聚落數は直接檢鏡法に依る菌數より超過せざるべき理なるに試験成績中往々反對の現象を呈せるものあり之れ前記東京市乳の試験（衛生試験所彙報第 28 號 113 頁）の際に詳述せし如く直接檢鏡法の不精確に基因するものなり而して細菌數は生乳及低溫滅菌乳を通して酸度の増加に従ひて増加し著しく多數に達するに及び始めてレヅクターゼ及アルコール試験の成績も亦之に一致するを認む尙ほ特に注意すべきは同一生乳を搾乳後 5 時間以内に滅菌せるものと 24 時間冷蔵後滅菌せるものとの細菌數に甚しき差異あること是れなり即ち後者は前者に比し其數常に 10 數倍以上に達せるを認めたり

**アミラーゼ試験** 生乳中アミラーゼ含有の程度は乳牛の種類泌乳の時期等によりて一定せざるべきも今回施行し得たる範圍内に於て之を觀察するに小官等の試験法に依りては生乳は何れの場合に於ても 1% 澱粉溶液 2 滴及 3 滴添加により常に淡黄色を呈し 4 滴に至れば時として淡黄色を呈するも多くは淡黄微灰色或は淡黄灰色を呈し痕跡の未轉化澱粉の存在を示し之を冷蔵するときは 50 時間に及ぶも變化なく室溫に放置すること 17 時間以上に及ぶときは其作用幾分減退するを認む次に加熱に依る影響を看るに 55° 滅菌乳は澱粉溶液 2 滴添加に於ては多くは淡黄灰色乃至淡灰青色を呈し時として灰青色を現はし滅菌後冷蔵するときは滅菌直後と殆ど變化なく室溫(15.0°—17.4°)に放置 18 時間の場合も亦殆ど同様にして 28° にて 24 時間経過するときは初め淡灰黄色を呈せるものも灰青色を現はすに至れり 3 滴添加に依りては多くは淡灰青色乃至灰青色を呈し稀れに淡灰黄色を呈することあるを認めたり更に 4 滴添加の場合には何れも灰青色を呈せり. 60° 加熱乳は澱粉溶液 2 滴添加により多くは灰青色を呈し時として淡灰青色稀に淡黄灰色を現はし 3 滴及 4 滴添加に於ては何れの場合にも灰青色を呈せり又 65° 加熱乳は 2, 3 及 4 滴の各場合共に全部灰青色を呈せり 70° 以上の加熱乳も亦同様なるべきは勿論なり故に本アミラーゼ試験に依りて 1% 澱粉溶液 2 滴添加の場合淡黄灰色又は淡灰黄色を呈するときは 55°—60° の加熱を示し灰青色を現はすときは 55° 以上の加熱乳と認むべし 3 滴添加の場合淡灰黄色を呈するときは 55° 程度の加熱を想像し得べし従つて本試験によりて加熱度の判定を行ふには 1% 澱粉溶液 2 滴及 3 滴添加を可とすべし

**カタラーゼ試験** 生乳のカタラーゼ反應は搾乳後 1 時間後に於ては發生酸素の容量 (ccm) 0.8—1.0 にして之を冷蔵するときは 4 時間後には 0.9—1.0, 17 時間後には 1.0—1.5 又 23 時間後には 0.9—1.9 なる數値を示し室温放置の場合には 17 時間後 1.5—2.1, 24 時間後には 2.8—3.8 に増加せり

滅菌乳の場合を看るに 55° 加熱乳は 0.5—0.6, 60° 加熱乳は 0.2—0.4, 63° 加熱乳は 0.2, 65° 滅菌乳は 0.1—0.2 にして 70° 以上の加熱の場合には何れも陰性を示し各温度に於ける加熱乳共に搾乳後冷蔵 1 時間乃至 23 時間経過に於ける生乳の滅菌直後並に滅菌後冷蔵 24 時間後に於けるものも何れも殆ど一樣にして變化なく同値を示せり而してカタラーゼ反應は牛乳中の細菌に關係すること顯著にして高温滅菌に依りて本反應全く破壊せられたるものも細菌的汚染を受くるときは再び本反應を現はすに到るは既に先人の指摘するところにして小官等の試験に於ても亦之を認めたり即ち滅菌後 28° の孵卵器中に 23 時間貯藏するときは 65° 加熱乳は 0.2—0.3 のものは 0.7—0.8 となり 70° 加熱乳は 0.55ccm, 100° 滅菌乳は 0.8—1.0ccm の酸素量を發生せり但し 55° 及 60° 加熱乳の試験の場合には細菌的汚染甚だしきに拘らず殆ど變化なかりしは奇異の現象に似たれども各場合に於て發生する細菌の特質に原因するによるものなるべく是等に對しても亦後日再試の上決定せんことを期す

以上の如くなるを以て本反應試験によりて酸素の發生量 (ccm) 0.8 以上の場合には生乳, 0.6—0.5 のときは 55°, 0.4—0.2 の際は 60°, 0.2—0.1 の場合には 63°—65° 加熱乳を想像し得べし陰性反應の場合には 70° 以上の加熱乳と決定して然るべし斯の如くカタラーゼ試験は各温度の加熱乳並に生乳の判定上緊要なる 1 項目たるを認むべく爾他の試験に於て加熱乳たること分明せる場合獨り本反應のみ生乳的數値を示すときは明かに細菌的汚染を受けたるものなることを立證するに足るべく其檢乳は著しく陳久又は變敗乳と決定し得べし

**アルデヒドカタラーゼ反應** 生乳のシャルデンゲル反應は搾乳後 1 時間経過のものはメチレンブラウの脱色時間多くの場合 16—39 分にして 10 分以上を要せしも 10 分未滿の場合 2 例あり之を冷蔵するときは時間の経過に従ひ其反應強力となり即ち其脱色時間は搾乳後 5 時間経過に於て多くは 8—9 分 (10 分のもの 1 例あり) 18 時間

後に於て 3—8 分, 24 時間後に於て 4—9 分又冷蔵 50 時間に於て 2 分を示せり而して室温 (15.0°—17.4°) にて 17—23 時間放置するときは其變化一層甚だしく 4—5 分の脱色時間となれり次に滅菌乳の狀況を見るに 55°, 60° 及 63° 加熱乳は搾乳後 1 時間の滅菌直後に於ては 15—35 分, 搾乳後 3 時間 (冷蔵 2 時間) 後の滅菌乳は 12—25 分, 搾乳後 5 時間 (冷蔵 4 時間) 経過せるものの滅菌直後に在りては 10—12 分 (8 分のもの 1 例あり), 搾乳後 18 時間 (冷蔵 17 時間) のものは 6—7 分, 同じく 24 時間 (冷蔵 23 時間) 経過せるものは 16 分を示し滅菌後之を冷蔵するときは時間の経過に従ひ反應強盛となるものあり或は反對に衰退するものありて一樣ならざるも 10—12 分の脱色時間を示すもの多く時として 6—8 分のものありたり滅菌後孵卵器中 28° に貯蔵せるものは 5—7 分にして何れも 10 分未滿を示せり. 70° 以上の加熱乳は搾乳後 1 時間乃至 24 時間冷蔵生乳の滅菌直後並に滅菌後 3—24 時間冷蔵のものも共に脱色時間 2 時間以上を要し 65° 加熱乳に於ても亦殆と同様にして只 2 回 20—21 分の例外を發見せるに過ぎず滅菌後 28° の如き高温に 24 時間保存するに 70 以上の加熱乳は搾乳後冷蔵 4—5 時間程度に於ては依然として變化なく 65° 乳に於ては 2 時間未滿となり時として甚しく反應強盛となるものありたり然るに冷蔵 24 時間の後滅菌せるものは 100° 乳のみ變化なく爾他のものは何れも 1 時間未滿に變ぜり

之を要するに本反應に依りてメチレンブラウの脱色時間 2 時間以上の場合には 65° 乃至 70° 以上の加熱乳なること明かにして 10 分以上 40 分の場合には 55°—65° 加熱乳と見做すも大過なかるべく他のアミラーゼ, カタラーゼ及オキシダーゼ (ストリヒ反應) 試験の結果と綜合判定を行ふときは其加熱度を推定し得べし而して後述東京市乳の試験に際し本反應試験に依りては 2 時間以上の脱色時間即ち 65°—70° 以上の加熱乳なることを示すもカタラーゼ反應と矛盾せる場合あるを發見し之に就き研究を進めたるに再加熱によりて斯かる異常の現象を呈せるものなることを明にせり

以上の如くアミラーゼ, カタラーゼ及シャルデンゲルの 3 反應試験の結果に基き綜合判定を下すときは生乳並に 55° 以上 70° 以下の低温滅菌乳の加熱程度を鑑識し得べし 70° 以上の加熱乳に對してはストリヒ氏反應を試験するときは 80° 未滿又は以上の加熱を鑑別し得べし尙ほ之等の酵素反應と共に酸度, アルコホル及レヅクターゼ試験

を施すときは検乳の新鮮又は陳久乃至變敗乳なるかを容易に判定し得べく更に細菌試験を行はば一層可なるべし

前上論述せる牛乳の加熱度の判定は何れも 30 分間加熱を標準とし之を前提とせるものにして 30 分未満又は 30 分以上の長時間加熱の場合並に生乳と加熱乳との混合の場合如何なる關係を示すや等の問題は擧げて第 2 報以下の研究に譲れり

### 八. 東京市乳の加熱度試験成績

上記試験法に従ひ東京市内の販賣乳に就き調査せる成績次の如し

第二十七表

検體番號	購入 月日時間 (昭和 4 年)	施栓狀況	試 験 項 目						推定加 熱温度	購入場所	栓面の記載 主要事項	
			酸度	アミラーゼ試験			カタラ ゼ試験	シャル ゲンゲ ル反應				ストリ ヒ反應
				2滴	3滴	4滴						
1	10月30日 (水) 午前10時	王冠コルク (經木)	7.0	淡灰 黄	淡灰 青	灰青	0.2	14—16 分	+	60°-65°	下谷區二長町 某A ミルクプ ラント	同所 滅菌 (全乳水曜)
2	10月31日 (木) 午前7時	廣口瓶栓 (紙)	6.8	灰青	灰青	灰青	0.3	18分	+	60°-65°	麴町區三番町 某B ミルクプ ラント	同所 滅菌 (全乳水曜)
3	10月31日 (木) 午前10時	廣口瓶栓 (紙)	5.6	淡灰 黄	灰青	灰青	0.1	14分	+	60°-65°	下谷區二長町 某 合	某C 株式会社滅 菌(全乳水曜)
4	10月31日 (木) 午前10時	王冠コルク (經木)	7.2	灰青	灰青	灰青	0.2	12分	+	60°-65°	淺草町向柳原 某 合	某D ミルクプ ラント滅菌(全乳 水曜)
5	10月31日 (木) 午前10時	王冠コルク (經木)	7.0	灰青	灰青	灰青	0.	2 時間 以上	-	80° 以上	神田區岩本町 某 合	某E ミルクプ ラント滅菌(全乳 水曜)
6	10月31日 (木) 午前10時	王冠コルク (經木)	7.0	灰青	灰青	青灰	0.1	12分	+	60°-65°	淺草區瓦町 某 合	某E ミルクプ ラント滅菌(全乳 水曜)
7	11月1日 (金) 午前11時	王冠コルク (經木)	7.0	灰青	灰青	灰青	0.	2 時間 以上	-	80° 以上	淺草區南稻荷町 某 合	某F ミルクプ ラント滅菌(高温 滅菌金曜)
8	11月1日 (金) 午前11時	王冠コルク (經木)	7.2	灰青	灰青	灰青	0.2	16—17 分	+	60°-65°	下谷區竹町 某カフェー	某G ミルクプ ラント滅菌(全乳 金曜)
9	11月1日 (金) 午前11時	王冠コルク (キルク)	7.4	灰青	灰青	灰青	0.1-0.2	11—12 分	+	60°-65°	淺草區南稻荷町 某 合	某H ミルクプ ラント滅菌(全乳 金曜)
10	11月1日 (金) 午前11時	王冠コルク (經木)	7.2	灰青	灰青	灰青	0.1-0.2	16分	+	60°-65°	上野公園西郷前 某 ミルクプ ラン	某I 株式会社滅 菌(全乳水曜)
11	11月1日 (金) 午前11時	王冠コルク (經木)	6.0	淡黄	淡黄	淡黄 微灰	1.0	10分	+	生乳	上野廣小路 某喫茶店	某J 株式会社滅 菌(全乳水曜)
12	11月1日 (金) 午前11時	王冠コルク (經木)	5.8	灰青	灰青	灰青	0.	2 時間 以上	+	65° 以上	下谷區御徒町 某喫茶部	某J 株式会社滅 菌(全乳金曜)
13	11月4日 (月) 午前10時	王冠コルク (經木)	6.0	灰青	灰青	灰青	0.3-0.4	14分	+	60°-65°	本郷區東片町 某K 株式會社	同所 滅菌 (全乳月曜)
14	11月4日 (月) 午前10時	王冠コルク (經木)	5.9	灰青	灰青	灰青	0.3	11—13 分	+	60°-65°	市外巢鴨町 某L ミルクプ ラント	同所 滅菌 (全乳月曜)

15	11月4日 (月) 午前10時	王冠 (経)	コルク 木	7.0	灰青	灰青	灰青	0.3	14—17 分	+	60°-65°	本郷區春木町 某Gミルクプラ ント	同所 滅菌 (全乳月曬)
16	11月4日 (月) 午前10時	王冠 (経)	コルク 木	6.8	灰青	灰青	灰青	0.3	14分	+	60°-65°	小石川區氷川下 町 某Hミルク プラント	同所 滅菌 (全乳月曬)
17	11月5日 (火) 午前11時	廣口 (紙)	瓶 栓	6.0	灰青	灰青	灰青	0.3	18—20 分	+	60°-65°	本所區龜澤町 某C株式会社	同所 滅菌 (全乳火曬)
18	11月5日 (火) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.8	灰青	灰青	灰青	0.3	9—10 分	+	60°-65°	神田區岩本町 某 亭	某E ミルクプラ ント滅菌 (全乳 火曬)
19	11月5日 (火) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.4	灰青	灰青	灰青	0.	2時間 以上	-	80° 以上	日本橋區錦旗町 某Mミルクプラ ント	同所 滅菌 (全乳火曬)
20	11月5日 (火) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.0	灰青	灰青	灰青	0.2-0.3	2時間 以上	+	再加熱	日本橋區濱町 某カフェー	某J株式会社滅 菌 (全乳火曬)
21	11月5日 (火) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	5.8	灰青	灰青	灰青	0.4	2時間 以上	+	再加熱	本所區元町 某J株式会社	同所 滅菌 (全乳火曬)
22	11月11日 (月) 午前10時	王冠 (経)	コルク 木	15.0	灰青	灰青	灰青	0.3	16分	+	60°-65°	四谷區新宿 某カフェー	某N ミルクプラ ント滅菌 (全乳 木曬)
23	11月11日 (月) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	7.1	灰青	灰青	灰青	0.	2時間 以上	+	65° 以上	四谷區新宿 某軒	某O ミルクプラ ント滅菌 (全乳 月曬)
24	11月11日 (月) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.8	灰青	灰青	灰青	0.	2時間 以上	-	80° 以上	麹町區一三丁目 某軒	某P ミルクプラ ント滅菌 (全乳 月曬)
25	11月11日 (月) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.8	灰青	灰青	灰青	0.1-0.2	14—15 分	+	60°-65°	神田區美土代町 某ミルクホール	某E ミルクプラ ント滅菌 (全乳 月曬)
26	11月11日 (月) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.8	灰青	灰青	灰青	0.3	16—19 分	+	60°-65°	麹町區麹町 某Rミルクプラ ント	同所 滅菌 (全乳月曬)
27	11月11日 (月) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.8	灰青	灰青	灰青	0.4	7分	+	60° 以下	神田區松枝町 某ミルクホール	某E ミルクプラ ント滅菌 (全乳 日曬)
28	11月12日 (火) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	7.0	淡灰 青	灰青	灰青	0.1	15—18 分	+	60°-65°	浅草區 某ミルクホール	某E ミルクプラ ント滅菌 (全乳 火曬)
29	11月12日 (火) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.8	淡灰 青	灰青	灰青	0.1	19—20 分	+	60°-65°	下谷區三筋町 某喫茶店	某E ミルクプラ ント滅菌 (全乳 火曬)
30	11月12日 (火) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	7.0	灰黄	灰青	灰青	0.1-0.2	15分	+	60°-65°	浅草區南松山町 某軒	某E ミルクプラ ント滅菌 (全乳 月曬)
31	11月12日 (火) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.4	淡灰 青	灰青	灰青	0.1	19—20 分	+	60°-65°	下谷區七軒町 某亭	某S ミルクプラ ント滅菌 (全乳 火曬)
32	11月13日 (水) 午前10時	王冠 (経)	コルク 木	6.8	灰青	灰青	灰青	0.	2時間 以上	-	80° 以上	神田區駿河臺 某牛乳店	某P ミルクプラ ント滅菌 (全乳 水曬)
33	11月13日 (水) 午前10時	王冠 (経)	コルク 木	6.8	灰青	灰青	灰青	0.2	11—13 分	+	60°-65°	赤坂區田町 某Tミルクプラ ント	同所 滅菌 (全乳水曬)
34	11月13日 (水) 午前10時	王冠 (経)	コルク 木	7.2	灰青	灰青	灰青	0.	2時間 以上	-	80° 以上	市外大崎町 某軒	某T ミルクプラ ント滅菌 (全乳 水曬)
35	11月13日 (水) 午前11時	王冠 (経)	コルク 木	6.4	灰青	灰青	灰青	0.2	12—13 分	+	60°-65°	芝區白金臺町 某牛乳店	某U ミルクプラ ント滅菌 (全乳 水曬)
36	11月13日 (水) 午前11時	王冠 バ ラン 紙	コ ラ フ 紙	7.0	灰青	灰青	灰青	0.2-0.3	14分	+	60°-65°	麩布區十番 某亭	某V ミルクプラ ント滅菌 (全乳 水曬)

37	11月13日 (水) 午前11時	廣口瓶 (紙栓)	6.9	灰青	灰青	灰青	0.2	18—20 分	+	60—65°	芝區櫻川町 某 軒	某 W ミルクプ ラント滅菌(全 乳水曜)
----	------------------------	-------------	-----	----	----	----	-----	------------	---	--------	--------------	-----------------------------

前記試験成績を通覧するに東京市内販賣乳 37 種中 60°—65° 加熱乳と認むべきもの 25 種、(内 1 種は既に外觀變敗状態を呈せり) 65°—70° 以上 80° 以下のもの 2 種、80° 以上の加熱乳たることを示すもの 6 種 (内高温滅菌たることを明記せるもの 1 種) 生乳と認むべきもの 1 種又 60° 以下の低温滅菌乳に属するもの 1 種にして殘餘の 2 種はアミラーゼ及カタラーゼ反應の試験成績に徴すれば 60° 程度の加熱乳と認むべきもの シェルデンゲル反應に於ては 65°—70° 以上の加熱乳に相當せり該檢乳 2 種は何れも同一配給所の市乳なるを以て更に日を更へて再試験を施したるに全く同一結果を得たり茲に於て前記の基礎試験のみによりては之を解決し得ざる點を發見せるを以て更に次の試験を遂行し以て加熱時間の延長又は再加熱によりシェルデンゲル反應に如何なる影響を及ぼすかを調査したる結果前記檢乳 2 種は再加熱乳の疑充分なるを認むるに到れり即ち次の如し

### 再加熱試験成績

供試乳は和田牛乳店より購入せるものにして國府臺小糸牧場にて搾乳同店ミルクプラントに運搬せる生乳なり

### 第二十八表

檢體 符號	檢體種類	加熱後経過 時間及放置状態	試 驗 項 目						
			酸度	アミラーゼ試験			カタラー ゼ試験	シェルデン ゲル反應	ストリ ヒ反應
				2 滴	3 滴	4 滴			
A	加熱前の生乳	—	6.8	淡黄	淡黄	淡黄	1.0	6 分	+
B	A を加熱せるもの	3 時間流水中	7.0	灰青	灰青	灰青	0.2	11 分	+
C	B を再加熱せるもの	20 時間冷蔵	7.0	灰青	灰青	灰青	0.2	2 時間以上	+
D	B を 18 時間冷蔵せるもの	—	7.0	灰青	灰青	灰青	0.2	14—16 分	+
E	D を再加熱せるもの	3 時間流水中	7.0	灰青	灰青	灰青	0.1—0.2	2 時間以上	+
F	同 上	3 時間流水中 17 時間冷蔵	—	—	—	—	0.2—0.3	2 時間以上	+
G	D 5. 生乳 25 の割合にて 再加熱せるもの	3 時間流水中	—	—	—	—	0.2	36 分	—
H	同 上	3 時間流水中 17 時間冷蔵	—	—	—	—	0.2—0.3	39 分	—
I	D 5. 生乳 5 の割合にて 再加熱せるもの	3 時間流水中	—	—	—	—	0.2	23—25 分	—
J	同 上	3 時間流水中 17 時間冷蔵	—	—	—	—	0.2	24 分	—

K	D25 生乳75の割合にて再加熱せるもの	3 時間流水中	—	—	—	—	0.2	17分	—
L	同 上	3 時間流水 17時間冷蔵	—	—	—	—	0.2—0.3	17分	—
M	再加熱の場合に加へたる生乳	—	7.0	淡黄	淡黄	淡黄	0.9	6 分	—

備考 加熱温度及時間は各62.5°—63.0°, 30 分間にして流水中の温度は 15° 又冷蔵箱内の温度は 6°—11° なり

## 九. 總 括

叙上の試験によりて得たる成績中要點を摘録すれば次の如し

1. 低温滅菌乳の新鮮度乃至變敗鑑別等衛生的試験に對し其酸度の檢定は最も重要な事項の1たることを認めたり之に反しアルコール試験は之に重きを置くには餘りに寛大に過ぐる嫌あり此關係は高温滅菌乳の場合と正反對なり而してレックターゼ及細菌試験は低温及高温滅菌の兩者の場合共に緊要なる試験事項たるべく殊に低温滅菌乳の新陳鑑識上細菌試験の必要適切なるを認む

2. 低温滅菌法に依りては滅菌後に於ける生存細菌數は生乳中の菌數に比例し且つ搾乳後之を 10° 程度に冷蔵するときは其菌數は時間の経過に伴ひ漸次増加するを以て市乳營業當事者は搾乳後直に滅菌を施し可及的迅速に需要者に配達するを可とすべし

3. アミラーゼ, カタラーゼ, アルデヒドカタラーゼ及オキシダーゼの4反應によりて生乳及加熱乳の鑑別並に加熱程度の概測を施行し得るを認むると共に此等の反應は牛乳の新陳鑑別の一助たるを得るを以て低温滅菌乳の衛生警察的試験上緊切なる事項たるを認めしめたり

4. 前記の酵素反應試験法に依りて市販乳中或は再加熱乳に在らざるやの疑あるものを認めたるは興味あることにして從來再加熱乳に對する鑑別法は未だ文献上之を認めざるが如し將來本問題の解決は牛乳取締上極めて必要なるを思惟せしむ

附 某プラント工業所製低温滅菌装置を以て滅菌せる牛乳の試験成績

本滅菌装置は現在本邦に於て行はるゝ低温滅菌方式即ち生乳を 63° にて 30 分間加熱の後冷却せるものを直に市乳瓶に詰むる方法にあらず初め生乳を配達用硝子瓶に詰め王冠コルクを施したる後之を 63° 其他所要の温度に於て所要の時間加熱の後直ちに冷却するものにして滅菌後細菌的汚染の機會少なき點は從來の方式に比し遙に優れる

を認めざるを得ず然れども1日數十石の牛乳滅菌の場合の如き之を大規模に實施し得ざるは缺點とする所なるべし。今之に就き63°及70°度に於て30分間加熱滅菌の場合を試験せしに次の成績を得たり

## (1) 63°, 30分間加熱乳の試験成績

供試乳は6月10日午前7時30分搾取せる生乳(第14表搾乳後1時間経過せるもの)を63°にて30分間加熱せるものなり

第二十九表

試験項目	滅菌後経過時間及保存状態				
	3時間(室温)	6時間(冷蔵)	6時間(室温)	24時間(冷蔵)	24時間(室温)
酸度	6.8	6.8	7.0	6.8	7.4
アルコール試験	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
レゾクターゼ試験 (脱色時間)	5時間30分以上	同 左	同 左	同 左	4時間
細菌試験(培養法)	1,670	2,005	2,289	27,497	無数
アミラーゼ試験	{ 2滴 3滴	灰 青	灰 青	灰 青	灰 青
カタラーゼ試験	0.2(6.2)	0.2(6.2)	0.2(6.2)	0.2(6.2)	0.8(24.7)
シャルデンゲル反応	12分	7分	7分	5分	11分

## (2) 70°, 30分間加熱乳試験成績

供試乳は6月13日午前7時30分搾取せる生乳(第17表搾乳後2時間経過せるもの)を70°にて30分間加熱せるものなり

第三十表

試験項目	滅菌後経過時間及保存状態				
	3時間(室温)	6時間(冷蔵)	6時間(室温)	24時間(冷蔵)	24時間(室温)
酸度	6.4	6.4	6.6	6.6	—
アルコール試験	(-)	(-)	(-)	(-)	—
レゾクターゼ試験 (脱色時間)	5時間30分以上	同 左	同 左	同 左	—
細菌試験(培養法)	—	—	56,570	3,725,418	無数
アミラーゼ試験	{ 2滴 3滴	灰 青	灰 青	灰 青	灰 青
カタラーゼ試験	0	0	0	0	—
シャルデンゲル反応	41分	13分	18分	40分	—

備考 前記兩試験に於て室温は21°, 冷蔵は10—11°なり

前記兩成績を見るにシャルデンゲル反應は基礎的試験の成績と大ひに異なる關係を示せるも如何なる原因によりて然るか全く不明なり將來の研究によりて之を解決せんとす其の他の點に於ては何れも前上諸他の成績とよく一致せるを認むべし

以上の試験に於て細菌に関するものは技手川端男勇之を擔當施行せり

### 引 用 文 獻

1. E. Seligmann; *Ztschr. ang. Chem.* 19, 1540, 1906.
2. P. Weinstein; *Ztschr. f. Lehnsm.* 56, 457, 1928,
3. O. Jensen; *Le Lait* 19, 622, 1929.  
" " " " 19, 724, 1929.  
" " " " 19, 816, 1929.
4. Koning; *Milchwirtschaft. Zentralb.* 3, 41, 1907.
5. F. Welzmüller; *Bioch. Ztschr.* 125, 179, 1921.
6. W. Wedemann; *Arbt. Reichsgesundheitsamte* 56, 359, 1926.

昭和四年十二月

## 有機色素の味に就きて

技師 久保田 實

技生 野添 英夫

有機色素は飲食物の著色料とし廣く使用せられ居れ共其の味に就きては看過せられ居るが如し。勿論飲食物の著色料として使用する量は僅少にして足るを以て味に對し著しき變化を興へざるに依る可きも色素の内にはかなり強き苦味を呈するもの有り且つ實際に於ても著色飲食物を食し味の不快なるもの有れば色素の味に就きて調査し使用者の參考に資せんとす

試験方法 色素を水道水に溶解し硝子棒を以て舌頭にて苦味の有無を決定せり

## 試験成績

## A. 1000 倍液にて苦味を有せざるもの

アツォブラウ (Azoblau)	ビスマルクブラウン (Bismarckbraun)
ボルドー S. (Bordeaux S.)	コンゴロート (Kongorot)
クリソイヂン (Chrysoidin, Merck)	エヒトグリュン (Echtgrün, Merck)
エオジン (Eosin, Kojima)	エリトロシン (Erythrosin)
ギネアエヒトグリュン (Gineaechtgrün)	
ヘルベチアグリュン (Helvetiagrün)	インデゴカルミン (Indigocarmin)
リヒトグリュン (Lichtgrün, Grübler)	リヒトグリュン (Lichtgrün S. F.)
オレンジ (Grange, Merck)	オレンジ I (Orange I, Kahlbaum)
オレンジ G (Orange, Grübler)	オレンジ R (Orange R, Ishio)
ポンソー (Ponceau)	ポンソー 6R (Ponceau 6R)
フロキシソ (Phloxinrot)	ゾイレヴァイオレット (Säureviolett, Grübler)
タルトラヂン (Tarthrazin, Segawa)	ウラニン (Uranin)

## B. 飽和溶液にて苦味を有せざるもの

アリザリン (Alizarin sicc., Grübler)	アニリン黄 (Anilin yellow, Merck)
---------------------------------	------------------------------

アツォゲルブ (Azogelb)                      コラリン (Corallin, Grüber)  
 ヨードエオジン (Jodeosin, Grüber)      ズダン III (Sudan III. Merck u. Grüber)

## C. 1000 倍溶液にて苦味を呈するもの

アウラミン (Auramin)  
 ブリリアントグリーン (Brillantgrün, Merck)  
 ノイトラールロート (Neutralrot, Grüber)  
 パテントブラウ (Patent blau)      トロペオリン OO (Tropaeolin OO)

## D. 10,000 倍溶液にて苦味を呈するもの

アニリングリーン (Anilingrün, Merck)  
 アウランチア (Aurantia)              フクシン (Fuchsine, Grüber, 及 Kojima)  
 クリスタルヴァイオレット Krystallviolett, Grüber)  
 ゲンチアナヴァイオレット (Geutianaviolett, Grüber)  
 ヘリアンチン (Helianthin, Merck)  
 メチルグリーン (Methylgrün, Grüber)  
 メチルオレンジ (Methylorange, Kojima)  
 メチルヴァイオレット (Methyl violett, Grüber)  
 メタニルゲルブ (Metanilgelb, Konishi)

## E. 100,000 倍溶液にて苦味を呈するもの

メチレンブルー (Methylen Blue, Kojima 及 Merck)  
 ピクリン酸 (Pikrinsäure)              サフラニン (Safranin)

## 總括

以上の成績を通覧するに苦味を有する色素は凡て毒性比較的多きものに屬し苦味を有せざる色素の大部分は毒性少なきものにして一少部分は多少毒性を有するものなり。即ち概して言へば苦味なきものは毒性少なきものなり

昭和二年七月

**Bulletin**  
of  
**The Imperial Hygienic Laboratories.**

Abstracts from the Original Papers.

---

1. Detection of Furacrylic Acid in Soy. By *Y. Kinugasa, R. Tsuboi* and *H. Ito.*

---

2. Detection of  $\beta$ -Naphthol in Soy. III Report. By *Y. Kinugasa, Y. Hattori, M. Tanno* and *H. Ito.*

---

3. Toxikologische Untersuchungen über  $\beta$ -Naphthol, als ein Konservierungsmittel der Soya-sauce. Von *M. Ito* und *Y. Shilata.*

---

4. Detection of Salicylic Acid in Food and Drink. By *Y. Kinugasa, Y. Hattori* and *T. Iwamoto.*

---

5. Study on the so-called Pathogenic Bact. Coli. I Report.  
Bact. Coli. from Urinary Infection. Von *T. Akiba.*

The author isolated seven strains of Bact. coli from cases of urinary coliform infection and five typical fecal strains from the feces of some normal healthy persons and examined comparatively their toxicity, hemolytic and lipolytic action. Ochiai<sup>1)</sup> reported recently that "Bact. coli from urinary infection is more toxic than fecal coli. The former is hemolytic against blood corpuscles of cattle and pig, while the latter is not. The lipolytic action of the pathogenic strains seems to be stronger than the other." According to the author's experiments, any differences in these points could not be found between both groups of coli strains and it seems to be warranted to conclude that Bact. coli in urinary infection is nothing else than the intestinal Bact. coli. For causing enteritis, dyspepsia and other intestinal disorders more or less modified Bact. coli (para-

---

1) S. Ochiai, Jour. Hyg. & Infect. Dis. Vol. 21, 113, Vol. 22, 793.

colibacteria or dyspepsiacoli) seems to be necessary, because the intestinal tractus may be rather familiar with the usual coli-toxin and normally too resistant to be easily attacked by it. But to the urinary organs *Bact. coli* is a stranger and their resistance to this bacteria might be, in some way, so weak that it may be easily inflamed by normal intestinal *Bact. coli*.

---

6. Beiträge zur Desinfektionsmethode des Papiergeldes, der Briefe und der allgemeinen Schriften. III Mitteilung.

Über Desinfektion durch feuchte Hitze und ihre einfache Anwendungsmethode. Von *T. Akiba* und *I. Kawabata*.

---

7. On the Germicidal Power of Commercial Desinfectants. By *T. Akiba* and *I. Kawabata*.

---

8. Der Nachweis von Saponinverbindungen in einigen Schaumerzeugungsmitteln der Brauselimonade. Von *Y. Kinugasa* und *Y. Hattori*.

---

9. Über die pharmakologischen und toxikologischen Wirkungen der Saponin-Gruppe. Von *M. Ito*.

---

10. The Determination of the Hydrogen-Ion Concentration in the Mineral Waters of Japan and Water of The Tokyo Central Water Supply. By *Y. Katsuda*, *N. Yamamoto* and *M. Okabe*.

(A) The Hydrogen-Ion Concentration in the Mineral Waters.

We carefully determined the hydrogen-ion concentration in 55 mineral waters from the famous hot springs in Japan. The determinations were made principally using the U-shaped electrode of Michaelis according to the method suggested by Beans and Hammett<sup>1)</sup> for determination of the PH values in unbuffered solutions. The quinhydrone electrode was used for the waters containing  $\text{SH}_2$ .

Basing upon our experimental results we arrange the data as follows according to the PH range:

---

1) Beans and Hammett: Journ. of the Americ. chem. soc. Vol. 47, 1215, 1925.

PH range	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-14
Numbers of mineral waters	0	1	2	2	0	0	11	30	8	1	0

The waters above PH=6.0 were slightly buffered relatively, so that the measurement must be carried out with the utmost precaution. It generally took a long time before the potential reached to a constant value, and moreover, on the repeated measurements of a test solution, it was, in most cases, hardly possible to obtain a strict reproducible result.

We also carried out the colorimetric measurement in order to get the correct PH estimation easily on the electrometric method, and also to determine the total amount of salt and acid errors, comparing the results of the two methods. For these purposes we used the following three kinds of instrument.

1. The ordinary Clark's instrument, using brome thymol blue and phenol red as indicators.
2. The ordinary Michaelis' instrument, using m-nitrophenol as indicator.
3. The specially designed apparatus by Michaelis which is used to measure unbuffered waters, using ten times diluted m-nitrophenol as indicator.

As revealed from our own experiments we assure that the errors in the colorimetric determinations were not large on the determination of the hydrogen-ion concentration in the mineral waters except in the case with the ordinary Michaelis' method. So it is possible that such indicator methods as the special Michaelis' and the ordinary Clark's method are suitable to expect the desirable approximate PH values.

In the case of such kinds of solution as mineral waters which are poorly buffered and their PH values are near the neutral point, it is very probable that their hydrogen-ion concentration is liable to change gradually by various causes, such as, the effect of alkali going into the solution from the glass vessel, or the gradual alteration of the composition in the solutions.

Keeping these in minds we made a series of the PH measurements successively and we came to prove the existence of a remarkable phenomenon that the mineral waters which show PH value near the neutral point can be classified into the following four kinds:

1. The waters which change their PH values remarkably in the direction from acid to alkali.
2. The waters which show a remarkable change of their PH values in the direction from alkali to acid.

3. The waters in which their PH values remain almost constant.
4. The waters in which the alteration of PH values is neither remarkable nor takes a definite direction.

The waters of the class (1) always contain more or less free carbonic acid, those of (2) and (3) always contain no free carbonic acid, while those of (4) contain it occasionally.

The most reasonable explanation of these phenomena is: In (1), a part of the free carbonic acid in waters is gradually escaping into air, making their PH values larger; in (2), a part of the basic metal cations is transformed into some insoluble or hardly soluble salts, combining with its corresponding anions, resulting the original solutions more acid; in (3), not only the change of phases as mentioned above does not likely to take place in the solutions, but they are probably well buffered.

It is a well-known fact that in the carbonate buffer solution there is such a numerical relation among the PH value and the total free carbonic acid as well as the total sum of the bicarbonate radical as described below:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{free CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

or  $\text{PH} = \text{Pk} + \text{Log} [\text{HCO}_3^-] - \text{Log} [\text{free CO}_2]$

where  $[\text{free CO}_2] = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$

Using this formula several numerical calculations of PH and the total concentration of free CO<sub>2</sub> were made. On comparing the experimental data with the calculated results, we can assume that this formula is also applicable to the experiment of the carbonate buffer mineral waters.

(B) The Measurement of the Hydrogen-Ion Concentration in Unbuffered Solution with the Quinhydrone Electrode.

The measurement of the hydrogen-ion concentration in a solution with a small buffer capacity by means of the quinhydrone method is a hard problem. Kolthoff<sup>1)</sup> has recently published a note on the measurement of the hydrogen-ion concentration in such solutions, and reported that when an ordinary prepared quinhydrone is used for unbuffered or slightly buffered solutions, a satisfactory result can not be expected, unless the quinhydrone is washed off several times with the solution and tested prior to the measurement, in order to remove an acid impurity supposed to be present. Kolthoff was, however, able to obtain

---

1) Kolthoff u. Bosch: Biochem. Zeitschr. Bd. 183. H 4/6, S. 434, 1927.

desirable results by using the specially purified quinhydrone according to the suggestion given by Valeur.

We also made some experiments of the unbuffered solutions, using Kahlbaum's quinhydrone which are generally used in the quinhydrone method. Fortunately we were able to prove that even with such a commercial material as this it is also possible to obtain a favourable result by our own method described below.

On treating the unbuffered or poorly buffered solution with an ordinary quinhydrone preparation, its quantity to be added should be strictly adjusted not to show the presence of solid quinhydrone more than a certain limited quantity in the solution, after adding it several times little by little carefully until the solution is saturated with the quinhydrone and the electromotive force becomes constant, otherwise the electromotive force will be measured always to correspond to more or less higher hydrogen-ion concentration than the true value, owing to the presence of an excess of the quinhydrone. In our experiments we used a small porcelain crucible of ordinary form as the electrode cell and a short spiral platinum wire as the electrode.

By this method as briefly outlined above, we were able to measure the correct PH values of various solutions having a poor buffer capacity.

(C) The Hydrogen-Ion Concentration in Water of The Tokyo Central Water Supply.

The PH value of water of The Tokyo Central Water Supply has not yet been determined. We tried to measure its correct PH value by means of the electrometric method. During our experiments we used, at first, the U-shaped electrode of L. Michaelis and then his pear-shaped one. The latter is one of the most popular electrodes of passing gas type and it is not to be used for such a kind of solution which contains  $\text{CO}_2$  and whose hydrogen-ion concentration would be diminished by the passage of a stream of hydrogen. Hence this electrode was treated in a particular way as follows :

The vessel is filled up with the test water, allowing to come up to the end of the upper side tube. Care must be taken to ensure that the whole vessel is quite free from air-bubbles. The hydrogen is allowed to stream through a rubber tube for a sufficient time to remove all the air. The end of the rubber tube is then connected nimbly to the end of the upper side tube of the electrode. Both the taps of the upper and the lower side tubes are now opened, and the hydrogen is introduced gradually into the vessel, expelling a part of the water out of the end

of the lower side tube, until a suitable amount of water is retained in the electrode. First the lower and then the upper tap is closed, and the rubber tube is disconnected and the electrode is shaken about 150 times in the rotating stand.

It was observed that, in the case of the pear-shaped electrode, it took much shorter time before the potential came to be constant than in the other. By repeating measurements it was hardly possible to reproduce a constant PH value, owing to an extremely small buffer capacity of the water.

The quinhydrone electrode was of no use for this water, and this fact indicates that its PH value is more than 8.0 and it is little buffered.

We also worked out with some colorimetric instruments. In these experiments, it was observed that the solution withdrawn from the electrode cell after the electrometric measurement had always less PH value than the original water. This is a characteristic behavior of the unbuffered neutral salt solution recently investigated by several observers. Kolthoff and Kameda<sup>1)</sup>, in their latest paper, have made a discussion about this phenomenon from the results of their precise experiments.

In colorimetric measurement of this water a special care is called for to the fact that there is a considerable acid error on using some indicators.

---

## 11. The Determination of the Hydrogen-Ion Concentration in Food and Drink. By *N. Yamamoto, Y. Katsuda and M. Okabe.*

We have recently determined the hydrogen-ion concentration in some one hundred samples of food and drink, first working with the original solutions and then with ten and hundred times diluted solutions.

The determinations were carried out, in most cases, using the gas electrode and sometimes the quinhydrone electrode.

From these measurements, we can summarize the experimental results as follows :

### I. Wine:—

White wine, containing usually a much quantity of sulphurous acid, which makes the observation of a correct potential impossible by the method of the hydrogen gas electrode, must be measured with the quinhydrone electrode. In the case of red wine, however, which contains a less quantity of the sulphurous acid, the gas electrode is recommended to obtain a favourable result.

---

1) Kolthoff and Kameda: Journ. of the Americ. chem. soc. Vol. 51, 2888, 1929.

## 2. Sake:—

In the measurement of Sake with the hydrogen electrode, the PH values of the ten times diluted solutions were always less than those of the original fruits, such an abnormal case as this could not be observed by the quinhydrone method.

## 3. Beer:—

The PH values of beer measured with the pear-shaped electrode and with the quinhydrone electrode were exactly the same. This fact illustrates that the free carbonic acid in beer gives little effect to their PH values, and it also indicates the presence of stronger acids beside the carbonic acid in beer.

## 4. Soy:—

In the case of Soy containing a considerable quantity of sodium chloride which is likely to make the correct PH estimation by the quinhydrone electrode impossible, the hydroquinone-quinhydrone electrode is to be used. The PH values of all other material could be determined by means of quinhydrone method.

## 5. Fruit-Squashes and Sirups:—

When the sample to be tested has no buffer capacity, it may be assumed that it is an artificial product, for the natural fruit juice has always a buffer action.

## 6. The Local Unequality of the PH Values in the Parts of Some Vegetables.

The PH values of each samples showed a remarkable difference according to the part measured. The value was entirely unequal, usually showing more value in upper parts than in lower portion.

## 7. The PH values of each sample are tabulated as follows:—

Samples	PH
wine	2.88 . . . . . 3.84
Sake	3.72 . . . . . 4.43
beer	4.29 . . . . . 4.40
soy	4.48 . . . . . 4.62
vinegar	2.21 . . . . . 3.59
fruit-squashes and sirups	1.99 . . . . . 2.93
vegetables	4.19 . . . . . 6.93
fruits	2.16 . . . . . 6.49
canned fruits and vegetables	3.21 . . . . . 5.64
fresh milk	6.57 . . . . . 6.64

---

12. Some Soy Preservatives which contain Volatile Oil of Mustard and their Effect on Soy. By *Y. Kinugasa* and *Y. Hattori*.

---

13. Examination of a Liquid Measure made of "Lacquerite", the Condensed Product of Formaldehyde and Carbohc Acid, especially on its Sanitary Effects. By *Y. Kinugasa* and *Y. Hattori*.

---

14. Über den Nachweis stattgehabter Erhitzung von Milch und die Prüfung auf ihren Frischezustand. Von *Y. Kinugasa*, *Y. Hattori*, *K. Akiyama* und *I. Sakamoto*.

---

15. The Tastes of Some Coal-tar Dye-stuffs. By *M. Kubota* and *H. Nozoe*.

---

昭和五年三月二十七日印刷

昭和五年三月三十日發行

著 者

內務省東京衛生試驗所

東京市深川區東大工町四十八番地

印刷者 小林武之助

東京市深川區東大工町四十八番地

印刷所 東京印刷株式會社