目　次

1. 遜羅在留邦人○○○○の吐物並糞便に對する毒物有無の檢査報告 …… 石尾正文 秋葉朝一郎 田邊左門 外三名 …… 頁 1

2. 食品と腸炎菌との關係（第1報）餡中に於ける腸炎菌の繁殖に就て …… 秋葉朝一郎 市川忠次 宇田川國松 ……24

3. 食品中パラオキシ安息香酸エステルの試驗方法に關する調査報告 …… 石尾正文 坪井祿平 遠藤與作 ……31

4. パラオキシ安息香酸ノルマルブチルエステルの毒性に就て …… 東弘臣 ……47

5. 陶器類の溶性鉛分試驗成績報告（第2報） …… 服部安藏 秋山勝治 ……49

6. Electro-Katadyn の殺菌機能に關する實驗 …… 秋葉朝一郎 市川忠次 ……58

7. 飲料水タンクに揮發油を注入することの衞生上害否に關する調査報告 …… 田邊左門 ……72

8. 工場內空氣中の酸性瓦斯試驗成績 …… 上遠野與作 ……75

9. 空氣衞生に關する研究（第1報）空氣中炭酸瓦斯の新定量法 …… 石坂音治 片田繁 ……80

10. 空氣衞生に關する研究（第2報）空氣中一酸化炭素の新定量法 …… 石坂音治 ……91

11. 食肉類中の Trimethylaminoxyd に關する研究（第3報）食肉類中の Trimethylaminoxyd の含量及其分解に依りて化生する Formaldehyd に就て …… 服部安藏 長谷部俊彥 ……95

12. 除蟲菊及其製劑中有效成分の定量法に就て 附蚊取線香及除蟲菊粉劑の分析成績 …… 石坂音治 近藤稔 栗林俊明 …… 106

13. パイナップル印酢の素中遊離燐酸の試驗報告 …… 石尾正文 小暮明正 梅田靜夫 …… 136

14. 學童用繪具の試驗成績に就きて …… 大島寅彥 青木陽吉 …… 140

15. 寒天の試驗成績に就きて …… 大島寅彥 青木陽吉 …… 149

16. 銅の藥理作用並毒性に關する調書 …… 田邊左門 …… 152

衞生試驗所彙報

第五十號

暹羅在留邦人〇〇〇〇の吐物並糞便に對する毒物有無の檢査報告

技師　石尾正文
技師　秋葉朝一郎
技師　田邊左門
技手　石坂音治
技手　東弘臣
囑託　市川忠次

昭和〇〇年〇月〇〇日附衞醫第〇〇號を以て衞生局長より暹羅在留邦人〇〇〇〇死去に關する證據物件に付毒物有無の檢査方照會あり命に依り試驗を行ひ次記の結果を得たるを以て之を報告す.

內容目次

Ⅰ 檢査物件
Ⅱ 檢査事項
Ⅲ 檢査資料
（イ）〇〇〇〇の死亡に關する關係事情の總括的記載
（ロ）同人の屍體脾臟より〇川博士の分離せる菌株
Ⅳ 檢査手續
（イ）檢査物件の點檢
（ロ）檢査方針
Ⅴ 生物學的毒物試驗成績
Ⅵ 化學的毒物試驗成績
Ⅶ 細菌學的試驗成績
Ⅷ 總括的結論
附記 〇〇〇〇の死因に關する考察

Ⅰ 檢 査 物 件

證據物件として送付されたる檢査物件次の如し.

證第一號　吐瀉物（發病初期のものと思料さる）
證第二號　糞　便（　同　）
證第三號　糞　便（死亡直前頃のものと思料さる）

Ⅱ 檢 査 事 項

本件に對しては檢査物件に付き照會に係る毒物有無の檢査の外病原性細菌有無の檢査を必要とするものと認む.

Ⅲ 檢 査 資 料

（イ） ○○○○の死亡に關する關係事情の總括的記載

衞醫第○○號を以て衞生局長よりの照會文書に添付せる本件に關する當時遲羅國駐劄○○公使よりの數回に亘る報告書並歸朝中の○○副領事及屍體解剖に立會せる○川博士の兩人より當所に於て聽取せる內容其他○月○○○日付特驗受第○號の內を以て當所より照會に係るもの丶回報等に基き以下本件檢査資料の概要に就き述ぶる所あらんとす.

（一） 生 活 狀 況

死亡者○○○○は事件發生の１ケ月餘前遲羅に渡航し，當時は同國○○○○○縣農園業○○○○方に滯在農業に從事し居りし趣にして同縣醫官○○○○○・○○○○○○○の意見書によれば當人は貧困にして食事にも事缺き畑の瓜及日本米を乞ひて食し居り渴する時は池の水を飮み居たりと云ふ. 當所よりの照會に對する○○公使の回答報告書によるも略之と同じく，附近住民の話によれば園主○○宅に於ては地上水を溜めたるものを飮用及使用し當人は食料缺乏の爲當時園主○○留守中は農園より西瓜を採り來り主として之を食し居たる由なり.

（二） 疾病の症狀並に經過

當人發病より死亡に至る間，土地不便の爲專門醫師は一人も診察し居らざる由にして發病後の臨床症狀並經過に就て專門的所見を知る事を得ず. 現場に赴きたる前記○○○○○縣醫官○○○○○・○○○○○○○の意見として報告されたるものも頗る簡單なり.

比較的詳細なるは昭和○○年○月○日附○外務大臣宛○○公使回報に係る報告書にして前記

兩者の報告を綜合するに大要次の如し.

昭和○○年10月30日午後7時半頃死亡者○○○○が知人○○○を訪問せし際は平常と變りなく元氣なりしが翌31日午後3時頃右知人が往訪したる時は既に重態にして高さ約2尺の床上に自力にては上り得ざる程度に衰弱し居り，前夜より十數回下痢し且何も食せずと申立てたり．而して屋內には固形物を認め得ざる程度の靑黑色の糞便と吐物各所に散在しありたりと云ふ．依て右知人は湯水，粥或は賣藥等を當人に與へんとしたるも之を攝取し得ず，且其後は嘔吐を催さゞりしも糞便は時々橫臥の儘少量づゝ漏泄せる由なり.

翌11月1日（發病第3日）午前7時頃には當人の衰弱頓に加はり呼吸荒く言語を發し得ざる程度となり，午前8時半頃には意識不明に陷りたり.

而して同日午前9時35分頃來診せる前記縣醫官○○○○○·○○○○は當人は既に死亡せりと診斷せり．尙園主○○の言によれば當時○○の身體には幾分の溫みありたりと云ふ．同縣醫官の意見書によれば室內には點々と靑色且液體性の糞便散在し居り，且床上には押し潰されたる糞便の爲褐色に汚されたる布あり，股の附根には糞便が線狀をなして附着し居りたる由なり.

○○○○の病狀並經過は以上の如く見舞者○○○竝に招電により11月1日朝歸宅せる園主○○の證言によるものにして，當人の病中終始看護せる者なく又生前醫師の診察無かりしを以て，精確なる臨床所見を得る事能はざれども諸種の事情を綜合するに，○○○○は10月30日午後8時頃急激に發病し嘔吐下痢を主徵とし，病狀急速に惡化し11月1日午前9時半頃（發病後37時間前後）死亡せるものなりと推定せらると云ふ.

（三）屍體解剖所見

屍體解剖所見に關しては暹羅國法醫の病理解剖學的記述ありや否や不明にして，昭和○○年○月○日付○○外務大臣宛○○公使報告中にある○○中央病院醫師○○・○○○○○○の極めて簡單なる陳述以外には余等が當人屍體解剖に立會せる○川○○博士の上京來所せられたる際，同博士の口述せる肉眼的解剖所見を聽取，記錄せるものあるのみ，屍體の各內臟組織の顯微鏡的所見に就ては全く知る所なし.

以下○川博士より聽取せる肉眼的解剖所見の概要を記述せん．○○○○の屍體解剖は○○中央病院に於て昭和○○年11月3日午前11時頃より取行はれ，右解剖に立會せる邦人醫師は○川，○○，○○，○○の四氏なり.

1. 外表檢查

屍體の身長は5尺5寸位にして體格優良發育亦良好なり.

上下肢約120度に屈曲し居り，下顎は前上方に突出し，强直著明なり．全體として後弓反張の體勢を取る．頭部，胸部，四肢の皮膚には赤紫色乃至暗紫色の斑あるも皮下出血を認めず．陰囊は特に暗黑色を呈す．顏面は暗褐色にして腫れ眼瞼は閉づ.

鼻口，口腔より少量の出血あり．全身に外傷等を認めず．

2. 內 景 檢 査

胸腔並腹腔を切開せり．

腹壁を開くに特有の臭氣あるガスを噴出す．

胃腸はガスの爲膨滿せり．腹膜は薄く光澤ありて異常を認めず．

腹腔內に出血，癒着等を認めず．各臟器の漿膜下出血を認めず．

胃は正常の約2倍大に膨脹す．

執刀醫は胃の噴門部と幽門部とに於て結紮之を切除し毒物檢査の目的を以て別器に移し入れたるを以て，內部の性狀不明なり．(括弧內 49 字省略)．

肝臟は褐紅色にして表面は滑澤，外見上異常を認めず．

毒物檢査の爲左葉を切取りて別器に移す（○○中央病院醫師○○○○○○○○の陳述書に據れば，右方肝臟全部を切り取りたりと云ふ)．

脾臟は青紫色を呈し，大さは正常の約1倍半に肥大せり．此際○川博士は脾臟に割を入れ其割面より白金耳を以て普通寒天斜面上に塗抹培養を試みたり．脾臟も同じく切出し別の容器に移し入れたり．

腎臟は左右兩腎共外見上異常なし．纖維素性癒着を認めず．左側腎臟を切出し別器に移し入れたり．

腸は小腸より結腸に至る迄兩端結紮の上切除し別器に移し入れたり，爲に腸內容物及內壁の性狀は不明なり．

腸間膜には異常を認めず．腸間膜淋巴腺には異常なき樣記憶するも詳細は不明なり．腸間膜血管は正常より少しく怒張せる程度なり．

肺は收縮し其一部は胸腔內壁に癒着し居たり．外見上殆ど異常を認めざるも，肺尖部に炭黑色の部分あり．心臟壁，心囊には脂肪の沈着を認めたるのみにして他に異常を認めず（○○中央病院醫師○○○○○○○○の陳述に據れば心臟の全部と肺の一部とを切り取りたりと云ふ)．

○川博士より聽取記錄せれものは大要以上の如くなるが，○○中央病院醫師○○○○○○○○の報告に據れば切除せる各內臟器官は總て 95% アルコールに浸漬し科學局分析課に送付せる由なり．

(四) 死因に關する關係各醫師の意見

1. ○○○○の死亡直後に檢屍せる前記縣醫官○○○○○・○○○○○○○は糞便の性質に徵しコレラなりとは認めず，又何等炎症の徵も見當らざるが故に身體皮膚を冒す毒藥により死亡せしものとは認めず．聽取せる當人の生活狀況及病狀並檢屍事項等を綜合し Acute Diarria (譯註，急性下痢）又は下痢の爲に死亡せるものと診斷せり．

2. 11月1日○○死亡後に來診せる邦人醫師○○○○は死因は急性傳染病に非すやとの意見なりしも確信なかりしを以て園主○○と協議し死因を確むる爲在○○○○○○醫師を招聘せり.

3. 同日現場に檢診に赴きたる右○○醫師は檢屍の結果毒殺の疑あるが故に解剖の要ありとの意見を述べたり.

4. ○○の屍體解剖に立會せる○川○○醫師は脾臟よりモルモットに對し毒力ある細菌を培養し得たる事實に鑑み死因は細菌性急性胃腸加答兒なるべしとの意見を持したり.

(五) 遲羅國科學局に於ける毒物檢査成績

前記の○○○○屍體臟器內に於ける毒物有無に關し科學局分析科化學技師○○・○○○・○○○の報告によれば毒物を檢出せず.(以下 216 字省略)

(六) 其 他 の 事 項

1. 本件發生後公使館より○○巡査部長を現場に出張實地調査せしめたる所,同地には何等排日の風潮認められず,又死亡者○○は附近住民より怨恨を受けたる形跡なく,又財產目當ての犯罪とも考へられざりし由なり.

2. 遲羅國地方に於ける風土病に關し○川博士の意見を徵したる所,該地方に於ては四季を通じコレラ存在する由なり.

尙赤痢,腸チフス等の傳染病又尠からずと云ふ.

3. 當時農園に於て使用し居りたる殺蟲劑,殺鼠劑に關する當所よりの照會に對する回報によれば,殺蟲劑としては農園用砒酸鹽及デリスを使用せるも殺鼠劑は使用し居らずと云ふ.

(ロ) ○○○○の屍體脾臟より○川博士の分離せる菌株

上記物件は當所よりの請求により昭和○○年○月○○○日送付されたるものなり.

IV 檢 査 手 續

檢査物件を點檢したる後後記の方針に基き試驗に着手せり.

(イ) 檢査物件の點檢

受領したる檢査物件は昭和○○年○月○日當所に廻送せるものにして厚さ約 1cm の板より成る縱約 34cm, 橫約 22.5cm, 深さ約 15cm の木箱の表面中央に「○○外務大臣殿在遲羅○○公使」と記し右側に「亞一普通第○號附屬物」と朱書し左側に「普通公第○○○號附屬物なるを以て開披無用」と記し注意符を朱書し裏面に「神田區和泉町東京衞生試驗所御中」と書し左下に「(衞醫第○○號別品)」と記す.

木箱を開くに鉋屑を填充し各個別に新聞紙二重折に包みたる3箇の2封度入廣口共栓硝子壜を收め夫々洋罫紙を貼付し證第一號,證第二號,證第三號と記入せり. 硝子壜は夫々內面を新聞紙片にて被ひたる共栓を以て蓋閉し尙ほ外側より朱封蠟を以て密閉せらる. 上記物件に就き先づ其外狀を檢するに次の如し.

證第一號

證第一號

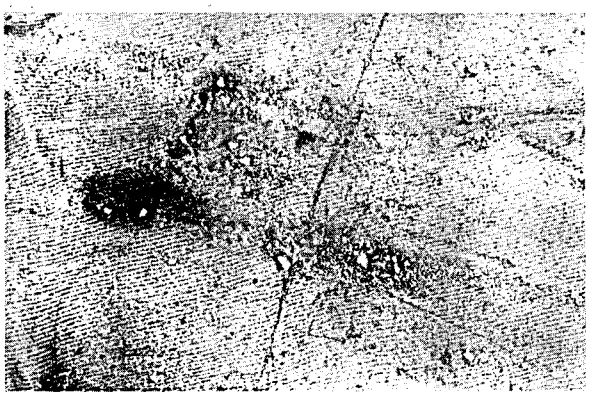
證第一號の内容物は全量約 60g あり．淡青色の洋手拭(縦 72cm, 横 33cm) 一枚の内側中央部及稍々側方に少量の吐物附着し其の周圍著明に汚染す．吐物は類褐色にして一部黄色を呈し殆ど臭氣無し．之をルーペを以て檢するに殆ど乾涸し，半は消化せる米粒及果實纖維を混交し，西瓜の種子に類似せる類白色物 1～2 個散在するを認む．

證第二號

證第二號

證第二號の内容物は全量約 29.7g あり．シーツ様白色布切れの類方形に切り取りたるもの (縦 36cm, 横 33cm) 一枚にして内側中央部に少量の糞便乾涸物附着し其の周圍淡褐色に汚染す．糞便は殆ど乾涸し黒褐色にして周邊類褐色を呈し殆ど臭氣無し．之をルーペを以て檢するに西瓜の種子に類似せる類白色物 1 個及其跡形 2～3 個，他に果實纖維に類する物數個混在するを認む．

證第三號



證第三號

證第三號の内容物は全量約 50.7g あり．暗綠色に染色せる防水布様の布を略圓形に切りたるもの (徑 37～38cm) 一枚の表面中央部に少量の糞便様物質の附着せるものにして汚染の形跡は布全面に亙るものゝ如し．ルーペを以て檢するに糞便様物質は黒褐色を呈し汚染物中には塵埃，土砂を混入し毛髪數本を認む．布の裏面には粗製綿を附着するを認む．

(ロ) 檢 査 方 針

檢査物件に就て施行したる試驗は前記の檢査事項に準據し毒物檢査として生物學的並化學的試驗を行ひ同時に細菌學的試驗に着手したるものにして後記の如く各試驗を分擔して之を施行せり.

V 生物學的毒物試驗

擔當者 技師 田 邊 左 門
同 技手 東 弘 臣

(イ) 原因毒物に關する想定

本件を毒物に因る中毒死と假定すれば如何なる毒物に因るものなりやを考量し置くは，毒物試驗施行の上にも亦毒物鑑定の上にも必要なり．而して之が爲には當該中毒患者の臨床所見を出來得る限り精細に知ること必要なり．何となれば各種の中毒に於て當該毒物に固有なる症狀を現はすものは極めて少く，大多數の毒物はその中毒症狀に互に共通なるものありて鑑別上困難を感ずるもの頗る多し．而も中毒に因る症狀と通常の疾病に因る症狀との間にも共通なるものあり．例へば嘔吐につきて考ふるも一酸化炭素中毒に因る嘔吐を胃腸內に攝取せられたる毒物に因るものと誤認し，或は尿毒症，腦膜炎，腹膜炎等に於る嘔吐を毒物中毒に因るものと誤認するが如し．

本件に於る主なる症狀は急性胃腸炎なるもゝ如しと雖も，急性胃腸炎なるものは獨立せる疾患として存在する外に，多くの中毒の部分症狀として發現すること甚だ屢々にして單に本病名より毒物を想定することは極めて困難なりと云はざるべからず．而も若し本件が犯罪事件ならば既述の症狀に信を置き難きは勿論にして，○○が發病より死亡に至る間，醫師の診察を受くることなかりし爲精細なる臨床症狀，血液，尿等の檢査成績を知ること能はざるは遺憾なり．

○○生存中の臨床症狀につき吾人の知り得たる所は，前記檢査資料中「○○○○死亡に關する事情の總括的記載」の項目中に記述せられたる通りなるが，是に據れば同人はコレラ類似の急性胃腸炎の症狀の下に斃れたるものゝ如く，發病より死亡に至る迄の經過時間は約 37 時間半なり．○○○○縣醫官の意見に依れば○○の病名は Acute Diarria 病（譯註，急性下痢病）にして糞便の性質よりしてコレラとは認めずと云ふ．尙ほ糞便の性質として青色且つ液體性なる記述あるも，青色の意味不明にして適當なる解釋を與ふること能はず．又，本件に於ては毒物攝取の方法につきても不明なるが，經口的攝取によりコレラ類似の急性胃腸炎の下に 30 乃至 40 時間にして死に至らしむる毒物に砒石，アンチモン化合物，毒茸，コルヒチン等あり．之等は毒物學上所謂毛細管毒に屬し，體內諸臟器殊に腸間膜の血管を麻痺せしめ，更に胃腸上

皮細胞を壞死に陷らしめ，其の結果として猛烈なる下痢を起すものなるが，之に對し中毒の本態を異にすれども部分症狀として急性腸胃炎を伴ひ前記の時間內に死に至らしめ得るものにクロム酸鹽，バリウム鹽（非溶解性鹽を除く），鹽素酸加里，水銀鹽，サビナ油，弗素化合物等あり．其他一般に重金屬化合物の大量を經口的に攝取する時は吐瀉を惹起するものなれども通常死に至らしめざるか，若くは死に至らしむるも更に長時間を要するものなり．

尙ほ中毒症狀の前記症狀に一致せざれども，入手し易く從て屢〻中毒死を來すものに燐，硼酸，硫酸等あり．

而して以上に擧げたる諸種の毒物は從來人間に於る中毒例を知られたるものにして，尙ほ之以外に未知の毒物にして急性胃腸炎の症狀の下に人命を奪ふものあるやも知られざるは考慮し置くべきことなりとす．

○○公使よりの報告によれば○○の働き居りし農園に於ては殺蟲劑として砒酸鹽及びデリスを使用し殺鼠劑は使用し居らざりしと云ふ．砒素化合物は屢〻誤りて，若くは故意に食物中に混入し中毒を招くことあるは古より著聞する所にして，其の主症狀はコレラに類似する急性胃腸炎にして本件鑑定上特に注意すべき毒物なり．デリスの人に於る中毒症狀は不明なれども犬に於る實驗によれば前記の症狀と相違せり．

余等は以上の如き想定の下に石尾技師及び石坂技手に囑し，檢體を先づ滅菌したる後，金屬鹽を含む溶液とアルカロイドを含む溶液とに分ちて得んことを求め，以下3種類の檢體につき，各2種類宛の溶液を以て動物試驗を行へり．而して各檢體を化學的操作に移すに先ちルーペを以て檢査したるも芽類部分體を認め得ざりき．

（ロ）實驗方法

各檢體より抽出せられたる被檢液は其の量極めて少く，從て各種の動物に就て試驗を行ふこと能はざるを以て，各1種類の檢液に付き體重 15g 前後の二十日鼠3頭宛を使用して實驗を行へり．

先づ檢體を豫め 70% アルコールを以て滅菌し置き，抽出物は石坂技手に依囑して，得らるべき最高濃度の水溶液となし，之を二十日鼠に注射し得る最大量，卽ち體重の大小に關らず一樣に各 1cc を背部皮下に注射したり．而して注射後 14 日間に亘り中毒症狀を觀察し，併せて生死何れの轉歸を取るやを記錄せり．

尙ほ檢液はアルカロイド類を酒石酸鹽として分離するの目的を以て酒石酸を 1.0% 以下種々の割合に加へあるを以て，過剩の酒石酸が毒作用を現すことあるべきを慮り，對照試驗として 0.1及び1.0%の各酒石酸水溶液を製し之を動物に注射し本試驗と併行して其の症狀を觀察せり．

成績下の如し．

（ハ）實驗成績

(一) 對 照 試 驗

i 0.1% 酒石酸水溶液注射試驗

本液 1cc を動物の皮下に注射したるに動物は何等特記すべき全身症狀を示さず. 3 頭共 14 日間生存せり. 3 頭中 1 頭は注射後 5 日目に局所に潰瘍を生ぜり.

ii 1.0% 酒石酸水溶液注射試驗

本液 1cc を動物の皮下に注射したるに動物は何等認むべき全身症狀を示さず. 3 頭中 2 頭は 14 日間生存し, 1 頭は 13 日目に斃死せり. 3 頭共注射後約 1 時間半にして局所に潰瘍を生ぜり.

(二) 本 試 驗

1. 證第一號毒物試驗

i 吐物より抽出せる金屬性毒物を含むべき溶液の注射試驗

本液は微に白濁せる微弱酸性水溶液にして濃度約 0.3%, 酒石酸含有量は 0.1% 以下なり. 之を動物に注射したるに全身並局所症狀共に之を認めず. 全て 14 日間生存せり.

ii 吐物より抽出せるアルカロイドを含むべき溶液の注射試驗

本液は微に類黃色を帶ぶる澄明弱酸性水溶液にして濃度約 1.9%, 酒石酸含有量は 1.0% 以下なり. 之を動物に注射したるも何等特記すべき全身症狀を現さず. 全部 14 日間生存せり. 但し 3 頭共注射後既に 1～2 時間にして局所に潰瘍を生ぜり.

iii 吐物に汚染せられたる洋手拭より抽出せる金屬性毒物を含むべき溶液の注射試驗

本液は微に溷濁せる淡黃色微弱酸性水溶液にして濃度約 0.3%, 酒石酸含有量は 0.1% 以下なり. 之を動物に注射したるも全身並局所症狀を認めず. 全部 14 日間生存せり.

iv 上記洋手拭より抽出せるアルカロイドを含むべき溶液の注射試驗

本液は類黃色澄明弱酸性の水溶液にして濃度約 0.6%, 酒石酸含有量は 0.2% 以下なり. 之を動物に注射したるも全身並局所症狀共に之を認めず. 全部 14 日間生存せり.

2. 證第二號毒物試驗

i 發病初期のものと思料せらるゝ糞便より抽出せる金屬性毒物を含むべき溶液の注射試驗

本液は殆ど無色澄明微弱酸性の水溶液にして濃度約 0.3%, 酒石酸含有量は 0.1%以下なり. 之を動物に注射したるも認むべき全身症狀なし. 局所症狀亦なし. 全部 14 日間生存せり.

ii 上記糞便より抽出せるアルカロイドを含むべき溶液の注射試驗

本液は類黃色澄明弱酸性水溶液にして濃度約 0.6%, 酒石酸含有量は 0.2% 以下なり. 之を動物に注射したるに全身症狀, 局所症狀共に之を認めず. 全部 14 日間生存せり.

3. 證第三號毒物試驗

i 死亡直前に排泄せられたるものと思料せらるゝ糞便より抽出せる金屬性毒物を含むべき

溶液の注射試験

本液は淡帶赤黃色澄明の弱酸性水溶液にして濃度約 1.3%，酒石酸含有量は 0.6%以下なり．之を動物に注射したるも何等の認むべき全身症狀を示さず．局所症狀亦無し．3頭中2頭は 14 日間生存せるも，1 頭は9日目に斃死せり．

i　上記糞便より抽出せるアルカロイドを含むべき溶液の注射試驗

本液は淡褐色澄明の弱酸性水溶液にして濃度約 0.5%，酒石酸含有量は 0.2% 以下なり．之を動物に注射したるに何等認むべき全身症狀を示さず．局所症狀亦無し．3 頭中2頭は 14 日間生存し1頭は 13 日目に斃死せり．

而して實驗に供したる動物は總て實驗終了後解剖に附し各內臟及び組織の肉眼的檢査を行ひたるも認むべき變化なかりき．

（ニ）實驗成績の考察

以上の實驗成績に就て考察するに．其の全部を通じて特記すべき全身症狀を示したるものなく，殊に下痢を認めず．轉歸に就ては對照試驗 ii，本試驗 3. i 及び 3. ii に於て各1頭宛中途に於て斃死したるも，斯の如きは長期實驗に於ては往々見る所にして，殊に二十日鼠に對し水溶液 1cc を皮下に注射することは動物を非生理的狀態に陷らしめ，爲に動物は時に衰弱して斃死することあるも止むを得ざるなり．

局所作用に就て見るに對照試驗は酒石酸に局所腐蝕作用あることを示せり．而して本試驗に於て注射液中に酒石酸を最も多量に含有する本試驗 1. ii に於て局所に潰瘍を生じ，他の試驗に於ては潰瘍を生じたる例無きことより見れば，本潰瘍は恐らく酒石酸の腐蝕作用に歸すべきものにして檢液中の毒物の作用には歸し難しと思考す．

故に本實驗の成績は陰性なりと斷ずるを憚らず．

（ホ）結　　論

本件證據物件證第一號より證第三號に至る吐物並糞便につき生物學的毒物試驗を行ひたるに其の成績は總て陰性なり．

Ⅵ 化學的毒物試驗

擔當者　技師　石　尾　正　文
同　　技手　石　坂　音　治

檢査物件は證第一號，第二號及第三號共何れも其量極めて少きを以て之に就き各種毒物の一般檢索を施行するは却て所期の目的を達し難きを察し本件現場に赴きたる關係醫官の死體檢案及死者の症狀を假に中毒死によるものとするときは毒物は主として無機性有毒物殊に金屬性毒

物に因るに非ずやとの田邊技師の助言に依り特に此種の毒物の檢索を主眼とし猶ほ其他一般の毒物に顧慮し他方に於て田邊技師の分擔施行せる生物學的試驗の結果を參照しつゝ次記の方法を以て證第一號，第二號及第三號を各別個に檢査したり．

（イ）試驗方法

檢査物件は何れも之を1夜アルコール中に浸漬して滅菌したる後次記各種の水性浸出液を調製す．

（イ）公知のスタス・オットー法に準據し上記滅菌後酒石酸酸性となしアルコール浸出を反復し浸液を合して精製すること數回，最後に弱酸性のアルコール溶液となし低溫に於て蒸發し玆に得たる濃縮物を水を以て處理し水浸出液(甲)を調製す．

（ロ）(甲)液調製に於ける殘渣全部を合し殘存せるアルコールを驅除したる後水にて處理し水浸出液（乙）を調製し，尋で之を公知のフレゼニウス・バボー法に據りて壞機し水溶液(丙)を調製す(壞機殘渣を認めず)．

（ハ）(乙)液調製に於ける殘渣全部を合し右同樣フレゼニウス・バボー法に據りて壞機し水溶液(丁)を調製す．

（ニ）上記壞機殘渣を灰化したる後アルカリ熔融に附し水溶液(戊)を調製す．

前記調製の各水液中(甲)液はアルカロイド(植物性鹽基毒を含む)，催眠劑及其他アルコールに可溶性の毒物を含有し，(乙)液((丙)液は(乙)液に準ず)はアルコールに不溶にして水に可溶性の毒物（主として無機性毒物）を含有すべく，(丁)液及(戊)液は難溶性の金屬毒を溶存すべし．

依て本試驗は豫め前記(甲)及(乙)液各約3分の1量を生物學的毒物試驗用として田邊技師に分與し症狀を檢したる後之を行ひ，(甲)液はスタス・オットー法に據りて4族に分ち各族に就きアルカロイド其他の有機性毒物の有無を檢し(丙)(丁)及(戊)の3液は公知の硫化水素法に據り金屬性毒物の有無を檢す．

上記試驗方法に據り各檢査物件に就き施行したる試驗の結果は次の如し．

（ロ）試驗成績

(一)(甲)液に對する試驗(アルカロイド・催眠劑及其他の毒物の檢索)

1．證第一號の吐物に對する試驗

洋手拭に附着せる吐物は既に殆ど乾涸せるを以て各部より剝ぎ取りて集め其約3分の2量に該當する約 2g を取り之に 95V％ アルコール約 100 cc を和し1夜浸漬滅菌したる後ルーペを以て檢するに果物纖維及半ば消化せる米粒の他結晶性物質を認めず．液性を檢するに殆んど中性にして極く微弱酸性を呈す．依て少許の酒石酸を和して酸性となしスタス・オットー法に據りてアルコール浸出精製を反復施行せり．斯くて最後に浸出物を低溫にて速かに蒸發濃縮し之

に約 10cc の蒸溜水を和し冷浸し不溶物を濾過除去して得たる水浸液は微に類黄色を帯ぶる澄明の液にして弱酸性を呈し濃度約 1.9% なり.

本浸液に就き試験すること次の如し.

i 浸液約 3cc を生物學的毒物試験用として田邊技師に分與せり.

ii 殘液を用ひスタス・オットー法の分類に從ひて4族に分ち次の反應を施行せり.

第1族 殘渣僅微にして結晶性物質を認めず. 之に就き(i)マルメ試藥(ii)マイヤー試藥(iii)ドラゲンドルフ試藥(iv)タンニン酸溶液(v)鹽化白金溶液(vi)ピクリン酸溶液及(vii)ピクロロン酸溶液等の試藥を加ふるに何れも其成績陰性なり.

第2族 殘渣僅微にして結晶性物質を認めず. 之に就き前記第1族に對して行ひたると同樣に(i)～(vii)の試藥を加ふるに其成績何れも陰性なり.

第3族 エーテル抽出液は無色澄明にして其蒸發殘渣は僅微而も結晶性物質を認めず. 之に就き(i)～(vii)の試藥を用ひて試驗し猶(viii)ワンゲリン反應を檢するに何れも陰性の結果を與ふ.

第3族 アミルアルコール抽出液は微黄色澄明にして其蒸發殘渣は僅少而も結晶性物質を認めず. 之に就き(i)～(iii)の試藥, (ix)マルキー試藥, (x)フーゼマン反應を檢する試藥, (xi)フリヨーデ試藥, (xiii)ゾンネンシャイン試藥, (xiv)ワグナー試藥等の試藥を加ふるに何れも陰性の成績を示す.

第4族 殘渣は少量にして油狀を呈す. 之に就き前記(i)～(vii)の試藥, 前記(xiii)及(xiv)の試藥を用ひて試驗するに其成績何れも陰性なり.

2. 證第一號の汚染せる洋手拭に對する試驗

前記吐物を剝ぎ取りたる洋手拭の汚染せる部分約 17g を切り取りて細切し之に 95V%アルコール約 100cc を和し1夜浸漬滅菌したる後スタス・オットー法に據りてアルコール浸出精製を反復施行せり. 斯くて最後に浸出物を低溫にて速かに蒸發濃縮し之に約 10cc の蒸溜水を和し冷浸し不溶物を濾過除去して得たる水溶液は類黄色澄明の液にして弱酸性を呈し濃度約 0.6% なり.

本浸液に就き試驗すること次の如し.

i 浸液約 3cc を生物學的毒物試驗用として田邊技師に分與せり.

ii 殘液を用ひスタス・オットー法の分類に從ひて4族に分ち前記證第一號吐物に於ける如く試驗したるに之と同樣の成績を得たり.

3. 證第二號に對する試驗

糞便附着し汚染せる部分約 10g を切り取り細切し之に 95V% アルコール約 100cc を和し1夜浸漬滅菌したる後ルーペを以て檢するに結晶性物質を認めず. 液性を檢するに殆ど中性にし

て極く微弱酸性を呈す．依て少許の酒石酸を和して酸性となしスタス・オットー法に據りてアルコール浸出精製を反復施行せり．斯くて最後に浸出物を低溫にて速かに蒸發濃縮し之に蒸溜水約 10cc を和し冷浸し不溶物を濾過除去して得たる水溶液は類黄色澄明の液にして弱酸性を呈し濃度約 0.6% なり．

本浸液に就き試驗すること次の如し．

i　浸液約 3cc を生物學的毒物試驗用として田邊技師に分與せり．

ii　殘液を用ひスタス・オットー法の分類に從ひて 4 族に分ち前記證第一號吐物に對する試驗と同樣に試驗するに各試料の狀態證第一號の吐物の場合と同樣にして之に就き施行したる試驗の成績は何れも陰性なり．

4. 證第三號に對する試驗

糞便附着し汚染せる部分約 5g を切り取り細切し之に 95 V% アルコール約 100cc を和し 1 夜浸漬滅菌 したる後液性を檢するに殆ど中性にして極く微弱酸性を呈す．依て少許の酒石酸を和して酸性となしスタス・オットー法に據りてアルコール浸出精製を反復施行せり．斯くて最後に浸出物を低溫にて速かに蒸發濃縮し之に蒸溜水約 10cc を和し冷浸し不溶物を濾過除去して得たる水溶液は淡褐色澄明の液にして弱酸性を呈し濃度約 0.5% なり，

本浸液に就き試驗すること次の如し．

i 浸液約 3cc を生物學的毒物試驗用として田邊技師に分與せり．

ii　殘液を用ひスタス・オットー法の分類に從ひて 4 族に分ち前記第一號吐物に對する試驗と同樣に試驗するに各試料の狀態證第一號の吐物の場合と同樣にして之に就き施行したる試驗の成績は何れも陰性なり．

(二) (丙)液(丁)液及(戊)液に對する試驗(金屬性毒物の檢索)

1. 證第一號の吐物に對する試驗

證第一號吐物の前條處理殘渣全部を廣口コルベンに集め水浴上に溫め送風しつゝ速かにアルコールを蒸發し去り之に蒸溜水約 50cc を和し水浴上に約 1 時間溫浸し冷後濾過し殘渣に再び蒸溜水約 30cc を和して溫浸し冷後同一濾紙を以て濾過し前回の濾液に合し全濾液を低溫にて送風しつゝ速かに蒸發濃縮し約 15cc となし冷後濾過して得たる溶液は微に白濁せる微弱酸性の液にして其濃度約 0.3% なり．

本水浸液 ((乙)液)に就き試驗すること次の如し．

i　浸液約 3cc を生物學的毒物試驗用として田邊技師に分與せり．

ii　殘液をフレゼニウス・バボー法に據り壞機して得たる檢液((丙)液)に就き硫化水素法に據り次の毒性金屬イオンの檢索を施行せり（壞機殘渣を認めず）．

(i) 銀 イ オ ン　　陰　性

(ii) 鉛イオン	陰性
(iii) 水銀イオン	陰性
(iv) 蒼鉛イオン	陰性
(v) 銅イオン	陰性
(vi) カドミウムイオン	陰性
(vii) 砒素イオン	陰性
(viii) アンチモンイオン	陰性
(xi) 錫イオン	陰性
(x) 亜鉛イオン	陰性
(xi) クロムイオン	陰性
(xii) バリウムイオン	陰性

水浸液((乙)液)調製に於ける殘渣を全部併せ之に水を注加して粥狀となしフレゼニウス・バボー法に據り壞機して得たる檢液((丁)液)に就き前同樣硫化水素法に據り前揭の毒性金屬イオンの檢索を施行したるに其成績何れも陰性なり.

上記壞機殘渣は僅微にして淡類褐色を呈し之を灰化したるに殘渣を認めず.

2. 證第一號の汚染せる洋手拭に對する試驗

證第一號汚染せる洋手拭の前條處理殘渣全部を用ひ證第一號吐物の場合と同樣水浸液約 10 cc を製したるに該溶液は微に溷濁せる淡黃色の液にして微弱酸性を呈し其濃度約 0.3% なり.

本水浸液((乙)液)に就き試驗すること次の如し.

i 浸液約 3cc を生物學的毒物試驗用として田邊技師に分與せり.

ii 殘液をフレゼニウス・バボー法に據り壞機して得たる檢液((丙)液)に就き硫化水素法に據り前揭の毒性金屬イオンを檢したるに其成績は悉く陰性なり(壞機殘渣を認めず).

水浸液調製に於ける殘渣を全部併せ之に水を注加して粥狀となしフレゼニウス・バボー法に據り壞機して檢液((丁)液)を作り硫化水素法に據り前揭の毒性金屬イオンを檢索したるに陰性の成績を得たり.

上記壞機殘渣は僅微にして淡類褐色を呈し之を灰化したるに殘渣を認めず.

3. 證第二號に對する試驗

前條に於て處理したる證第二號殘渣全部を集め證第一號殘渣に於ける如く處理して得たる水浸液((乙)液)は殆ど無色澄明にして微弱酸性を呈し其濃度約 0.3% なり. 1夜室溫に放置したるに少許の結晶性物質を析出せり, 依て水浴上に溫めて全溶せしめたる溶液に就き次の試驗を施行せり.

i 浸液約 3cc を生物學的毒物試驗用として田邊技師に分與せり.

ii　殘液をフレゼニウス・バボー法に據り壞機して檢液（(丙)液）を作り，硫化水素法に據り前揭の毒性金屬イオンの檢索を施行したるに其成績は陰性なり（壞機殘渣を認めず).

水浸液調製に於ける殘渣を全部併せ之に水を注加して粥狀となしフレゼニウス・バボー法に據り壞機して得たる檢液（(丁)液）に就き硫化水素法に據り前揭の毒性金屬イオンを檢索したるに其成績は陰性なり.

上記壞機殘渣は少量にして暗褐色を呈し之を灰化したるに淡灰白色の殘渣少量を得たり．依て約5倍量の無水炭酸ナトリウム・カリウム及少許の硝石を和し熾灼熔融し冷後水浸し尙殘渣に硝酸少量を注加し全溶せしめ前後の浸液を合したるに無色澄明の溶液を得たり．之((戊)液）に就き硫化水素法に據り前揭の毒性金屬イオンを檢索したるに前記水浸液と同樣陰性の成績を得たり.

4. 證第三號に對する試驗

前條に於て處理したる證第三號殘渣全部を集め證第一號殘渣に於ける如く處理して得たる水浸液（(乙)液）は淡帶赤黃色澄明の液にして弱酸性を呈し其濃度約 1.3％なり.

本水浸液に就き試驗すること次の如し.

i　約 3cc を生物學的毒物試驗用として田邊技師に分與せり.

ii　殘液をフレゼニウス・バボー法に據り壞機して檢液（(丙)液）を作り硫化水素法に據り前揭の毒性金屬イオンの檢索を施行したるに其成績何れも陰性なり（壞機殘渣を認めず).

水浸液調製に於ける殘渣全部を併せ之に水を注加して粥狀となしフレゼニウス・バボー法に據り壞機して得たる檢液（(丁)液）に就き硫化水素法に據り前揭の毒性金屬イオンの檢索を施行したるに亞鉛イオンの反應陽性にして他は何れも陰性の成績を示せり.

上記壞機殘渣は少量にして暗綠色を呈し之を灰化したるに同樣暗綠色の殘渣少量を得たり．依て約5倍量の無水炭酸ナトリウム・カリウム及少許の硝石を和し熾灼熔融したるに鮮黃色を呈す冷後水浸し尙ほ殘渣に硝酸少量を注加し全溶せしめ前後の溶液を合したるに黃色澄明の溶液を得たり．之（(戊)液）に就き硫化水素法に依り前揭の毒性金屬イオンの檢索を施行したるに亞鉛イオン及クロムイオンの反應陽性にして他は何れも陰性の成績を示せり.

(三) 總　　括

以上の試驗成績を總括すれば次の如し.

證第一號，第二號及第三號の內容物中には

(1) 有機溶媒に可溶性尿素誘導體催眠劑（アダリン，ブロムラール，カルモチン，バルビタール，ヂアール，ルミナール等）を檢せず.

(2) アルカロイド中主要なるもの（ストリキニーネ，ブルチン，コカイン，アトロピン，アコニチン，コデイン，ニコチン，キニーネ，コニイン，エメチン，ナルコチン，アポモルヒネ，モル

ヒネ，ナルセイン等）を檢出せず．

（3）金屬毒（銀，鉛，水銀，苔鉛，カドミウム，銅，砒素，アンチモン，錫，亞鉛，クロム，バリウム等及其化合物）を檢出せず．但し證第三號の內容物中アルコール及水に不溶解の部分を壞機後調製したる水溶液に少量の亞鉛を又灰化殘渣をアルカリ熔融に附したる部分に少量の亞鉛及クロムを檢出せり．

（ハ）結　　論

試驗材料としての檢査物件は僅少に付之に對し充分なる化學的毒物試驗を期待し能はざること最初より了知されたる所なるが故に本試驗に於ては檢査すべき毒物の範圍を金屬毒を主とし其他前揭の如きアルカロイド及催眠劑に之を限定して試驗したるに其結果は悉く陰性の成績を得しものなり．但し證第三號よりは亞鉛及クロムを檢出せるも此成績を以て直に證第三號の糞便中亞鉛及クロムの存在せりとは認定し難きものとす，蓋し證第三號は土砂を混有し糞便以外に塵埃を以て汚染せる形跡顯著なるのみならず其布片は暗綠色に染色されたる品なるが故に本試驗に於て檢出したるが如き少量の亞鉛及クロムは檢査物件中に介在せる染料關係物質若くは塵埃に歸因することなきを保し難ければなり．

VII 細菌學的試驗

擔當者　技師　秋葉朝一郎
同　　囑託　市川忠次

內容目次

（イ）檢査材料　　（ホ）檢査成績
（ロ）檢査指針　　附　分離菌株の一般性狀
（ハ）檢査事項　　（ヘ）結　　論
（ニ）檢査方法

（イ）檢査材料

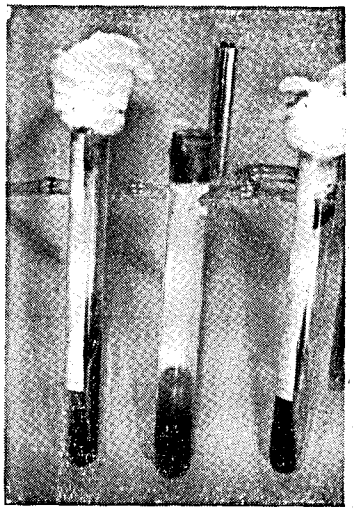
（一）證第一號吐物（發病初期のものと思料さる）
（二）證第二號糞便（同　　上）
（三）證第三號糞便（死亡直前頃のものと思料さる）
以上の3材料に關する記載は前揭
（四）○○○○の屍體脾臟より○川博士が分離せる菌株
○川博士の分離培養に係る寒天培養2株並ブイヨン培養1株都合3菌株を東亞局○○課長より東京衞生試驗所長宛送付し來れり．

菌株 1 號　寒天斜面培養なり．綿栓を施せるのみにて蠟封を行ふことなく試驗管の表面には「〇〇君の脾臟より培養せるもの」と記したる紙片貼附しありたり．

寒天培地は全く乾燥して菲薄なる膜様となりて管壁に密着し其中央部に龜裂を生ぜり．而して培地表面には菌苔乾涸せるものと覺しき所見を認む．

菌株 2 號　ブイヨン培養なり，其約 7cc を容れたる試驗管はキルク栓を以て密栓し更に蠟封を施し且試驗管の表面には「寒天培養を更にブイヨン培養せるもの」と記したる紙片貼附しありたり．

菌株 3 號　寒天斜面培養なり，綿栓を施せるのみにて蠟封を行ふことなく試驗管の表面には「モルモットに接種して其脾臟より培養せるもの」と記したる紙片貼附しありたり．



〇川博士の分離せる送付菌株

寒天培地は全く乾燥し細長菲薄なる膜となりて管壁に附着し中央に龜裂を認む．培地表面には菌苔の乾涸せりと覺しきものを認む．

（ロ）檢査指針

〇〇〇〇の死因が病原菌の感染にありと假定せる場合に，病原として檢索を試むべき細菌の種類は，臨床症狀，病理解剖所見並に暹羅地方に於ける風土病等を考察し，次の如き種類に限定して支障無からんと思考す．

（一）サルモネラ屬腸炎菌

（二）コ　レ　ラ　菌

（三）赤　　痢　　菌

ゲルトネル腸炎菌，鼠チフス菌並其他の腸炎菌に基因する食物中毒症中には，激烈なる嘔吐，下痢を主徴とし急激なる經過を取りて鬼籍に入るもの尠からざる所謂コレラ型と稱する病型あるを以て，本件の如き場合にありては，腸炎菌の檢索は最重要なる事項なりと思料す．

次に暹羅國に於ては，四季を通じ風土病たるコレラの發生を見るを以てコレラ菌に關する檢討も亦必要とすべし．因に，檢屍せる〇〇〇〇〇縣醫官〇〇〇〇〇・〇〇〇〇〇〇〇は糞便の性狀に徴しコレラを否定せり．

更に赤痢菌の感染によりても屢々食物中毒症の如き腸炎症狀を呈し短時日の間に死の轉歸を取る者あるを以て之亦檢索を要すべし．

以上の如き理由により，サルモネラ屬腸炎菌，コレラ菌並赤痢菌を以て本件に於ける檢索の

對象となしたり.

(ハ) 檢 査 事 項

(一) 前記病原細菌の分離培養

サルモネラ屬腸炎菌は抵抗力強きを以て本檢體の如き陳舊且乾燥せる物件よりするも分離培養多分に可能なるも，コレラ菌，赤痢菌等の如きは抵抗力劣弱にして特に乾燥狀態に於ては短時間內に死滅するを以て，本檢體より之を分離せん事は到底不可能なるべきも，一應之が檢索をも試みたり.

(二) バクテリオファージの檢査

陳舊又は乾燥の爲に病原菌の分離培養不可能となりたる糞便の如き試料に就きて，感染の有無を探索すべき殘されたる方法は，假令確實性を缺くの缺點ありと雖もバクテリオファージの檢索以外に方法無きを以て，證第二並第三號に就きコレラ菌並赤痢菌バクテリオファージの存否を檢査せり.

(三) ○川博士が屍體脾臟より分離培養せる菌株の種屬決定

(ニ) 檢 査 方 法

(一) 分離培養並分離菌株種屬決定

1. 檢査材料浸出液の製法

i　證第一號　洋手拭に附着乾涸せる吐物にして主として飯粒の凝塊よりなり其表面所々に黑色乃至灰白色の黴發生せり. かゝる凝塊數個より 0.6g 量を秤取して試驗管に容れ滅菌食鹽水 10cc を注加し暫く放置して膨化せしめたる後硝子棒を以て壓碎して可及的微粒となすに液は微濁淡褐色となり褐色粗粒の沈渣を生ず.

ii　證第二號　白色綿布（敷布ならんか）が水樣便によりて汚染せられしものと推定され汚染部は淡褐乃至黑褐色を呈し僅微の乾涸物あり. 惡臭全く無く又血便と覺しきものを認めず. 約 20 cm^2 の布片 2 個を切除して各別に細切せる後 2 個の試驗管に容れ夫々 10cc の滅菌食鹽水を注加し硝子棒を以て攪拌しつつ浸出液を作るに液は黃色溷濁液となる.

iii　證第三號　下痢便の附着せるものなりと稱する暗綠色の綿布なるも糞便の乾涸物と覺しきもの若くは糞便による着色又は惡臭等の糞便汚染の形跡を判然と認むる能はず. 中央部より約 20 cm^2 の布片 2 個を切取り之を各別に細切せる後三個の試驗管に容れ滅菌食鹽水 10cc を注加し，前項と同樣に處置して浸出液を作るに液は黃綠色の溷濁液となる.

2. 分離培養手技

前記の試料卽證第一號 1 種，證第二號 2 種並證第三號 2 種の浸出液より 0.5cc づつを取り下記各種增菌用培地 10cc に各別に注加して增菌培養を行ひたる後特選培地によりて分離培養を施行せり.

i　サルモネラ屬腸炎菌檢出の目的にはカウフマン培地或は膽汁培地を以て增菌せる後遠藤培地によりて分離培養を行ふ.

ii　コレラ菌檢出の目的にはペプトン培地を以て增菌培養を行ひたる後アロンソン培地を以て分離培養を試みたり.

iii　赤痢菌檢出の目的には浸出液より直接又はブイヨンに培養せるものより，遠藤培地を以て分離培養を試みたり.

3.　分離菌株の種屬決定手技

上記の分離培養を施行し發生せる菌集落に就きて先づ簡易なる生物學的並血淸學的試驗を試みたり．然るにコレラ菌並赤痢菌と認むべき集落の發生を認めずして，只證第二號試料 1 種並證第三號試料 2 種より腸炎菌を疑はしむる集落多數發生せるを認めたり．玆に於て集落より純培養を行ひて得たる十數株に就き精細なる生物學的並血淸學的試驗を施行せり．生物學的性狀はカウフマン及ミツキの鑑別表に依りて檢討し，血淸學的性狀はカウフマン及ホワイトの抗原分析表を參考として近似菌種間の鑑別を試みたり.

（二）○川博士が分離培養せる菌株の種屬決定

送付菌株 1 號並 3 號は寒天培地全く乾燥し菌苔亦同樣にして釣菌全然不可能なりしを以て，送付試驗管內にカウフマン增菌培地 10cc を注加して培養に附し，送付菌株 2 號のブイヨン培養よりは其 0.5cc を取りてカウフマン培地に混加して增菌培養に付し，然る後遠藤培地によりて分離培養を施行せり.

然るに送付菌株 1 號及 3 號に於ては細菌既に死滅し居りたる爲菌培養不可能なりしも，菌株2號よりは細菌を培養する事を得，且該細菌はサルモネラ屬菌種なる事を檢知し得たるを以て其精細なる生物學的性狀並血淸學的性狀は前項記載の檢査材料分離菌株に於けると同樣なる方法によりて檢討し以て其種屬を決定せり.

（三）バクテリオファージの檢出

1.　檢査物件浸出液の製法

證第二號　糞便の汚染比較的濃厚なりと推定せらるゝ部分約 30cm² の布片を切除し之を細切せる後試驗管に投じ之にブイヨン 15cc を注加し硝子棒を以て時々攪拌しつつ 2 時間室溫に放置し，次で浸出液を分取し，之を遠心沈澱して澄明なる液となし更にベルケフェルド N 濾過器を以て濾過し無菌液となす.

證第三號　約 40cm² の布片を切除し之を細切せる後試驗管に容れ 20cc のブイヨンを注加し以下證第二號に於けると同樣に處理して無菌浸出液となす.

2.　試　驗　菌　種

コレラ菌　　原型，異型並中間型各 1 株

赤痢菌　志賀，フレキシナー，駒込 A，駒込 B，中村，川瀬，大原各型菌各 1 株

腸炎菌　分離菌株，送付菌株，鼠チフス菌，ゲルトネル腸炎菌，豚コレラ菌各型各 1 株

以上の各菌株を 2.5%寒天斜面培地に 24 時間培養せる後其 1mg 量を中性ブイヨン 1cc 中に浮游せしめたるものを菌液とす.

3. バクテリオファージ檢出手技

內藤氏の發表に係るバクテリオファージ簡易微量檢出法に準據して施行せり. 卽 2%寒天斜面培地(pH 7.4～7.8)を少しく傾斜せる試驗管架臺に培地を上となして固定し，先づ浸出液 0.5 cc を培地斜面の反對側卽傾斜固定試驗管の下壁を傳はしめつつ注入し，次で菌液 0.2cc を同樣にして注加す. 試驗管を直立せしめて 37° の孵竈中に 9 時間放置してファージの增殖を圖る. 然る後之を取出し試驗管を傾斜して管底にある檢液並菌液の混合液を以て培地斜面上を一樣に均霑せしめ，再び之を直立せしめて 37° の孵竈中に 24 時間納めたる後斜面上に於ける菌苔發生の狀態を觀察して檢査物件浸出液中に於けるバクテリオファージの有無を判定す.

(ホ) 檢 査 成 績

(一) 證第二號及證第三號(發病初期並死亡直前頃のものと思料せらるゝ糞便附着布片)より鼠チフス菌を檢出せり(附參照).

(二) ○川博士が○○○○の屍體脾臟より分離せる細菌は鼠チフス菌なり. 而て本菌株は檢査材料より分離せる菌株と其生物學的性狀全く一致す(附參照).

(三) 檢査材料より鼠チフス菌以外のサルモネラ屬菌種並コレラ菌，赤痢菌等を檢出せず，但しコレラ菌並赤痢菌の陰性なるは檢査材料陳舊にして且乾燥せるを以て當然なりと云ふべく之を以てコレラ菌又は赤痢菌の感染を否定する證據となす事を得ず.

鼠チフス菌以外のサルモネラ屬菌に就きても亦同樣に考慮するの要あるべし.

(四) 證第二號及證第三號よりコレラ菌，赤痢菌並腸炎菌に對するバクテリオファージを檢出せず. 但しバクテリオファージ陰性なりと雖も該菌感染を否定する事能はず. 蓋し感染せる場合にありてもバクテリオファージ陰性なる事多々あるを以てなり.

附　檢査材料分離並屍體脾臟分離鼠チフス菌株の一般性狀

證第二號及證第三號より分離せる菌株(以下分離株と記す)並○川博士の分離送付せる菌株 2 號より培養し得たる菌株(以下○川株と記す)の主要なる性狀を檢査せる成績次の如し.

1. 形態　分離株並○川株共に短桿菌にして芽胞を有せず，周邊性鞭毛を有し活潑なる運動を營む. グラム染色陰性.

2. 培養上の性狀　遠藤培地上薄桃色圓形集落を作り，寒天培地上に於ては黃白色濕潤性且半透明にして少しく隆起せる集落となり，之を數日間室溫に放置すれば Greatz の所謂 Rosettenform, Elkeles の所謂 Radspeichenform なる形狀を呈するに至るも粘液堤を形成せず.

ゲラチン液化性なし.

3. 生物學的性狀　カウフマン及ミツキの鑑別表に從つて檢査せる成績次表の如し.

附表　分離株並○川株の生物學的性狀

菌株＼培地	モルラクムスケ	葡萄糖(瓦斯)	マトンニッ	アラビゼ	ドウルチット	イノシット	ビッターラムノーゼ	ステルンブイヨングリセリン	醋酸鉛寒天	キシロゼ	右旋酒石酸	粘液堤	原性對するマウスに病
分離菌 分離株II No.1	赤—青	+	+	+	+	+	−	+	+	+	+	−	+
〃 〃 No.2	〃	+	+	+	+	+	−	+	+	+	+	−	+
〃 III No.1	〃	+	+	+	+	+	−	+	+	+	+	−	+
〃 〃 No.2	〃	+	+	+	+	+	−	+	+	+	+	−	+
〃 〃 No.3	〃	+	+	+	+	+	−	+	+	+	+	−	+
○川株 No.1	〃	+	+	+	+	+	−	+	+	+	+	−	+
〃 No.2	〃	+	+	+	+	+	−	+	+	+	+	−	+
對照菌 鼠チフス菌	〃	+	+	+	+	+	−	∓	+	+	+	−	+
パラチフスB菌	〃	+	+	+	+	∓	$\overline{(+)}$	+	+	+	−	+	−
スタンレイ菌	〃	+	+	+	+	−	+	+	+	+	+	−	−
リーディング菌	〃	+	+	+	+	+	∓	+	+	+	+	−	−
デルヴイ菌	〃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−
馬流産菌	〃	+	+	+	+	−	∓	−	∓	+	−+	+	+
羊流産菌	赤	+	−+	$\overline{−+}$	$\overline{−+}$	−	−	−	∓	+	−+	−	−
ブランデンブルク菌	赤—青	+	+	+	+	−	∓	+	+	+	+	−	−

註 1. ＋＝陽性，－＝陰性，∓＝陰性或は陽性，$\overline{(+)}$＝多くは陰性，例外的に陽性.

$\overline{−+}$＝常に陰性或は初め陰性數日後陽性，$\underline{−+}$＝陽性或は初め陰性，數日後陽性.

−＋＝初め陰性數日後陽性.

2. ビッターラムノーゼ＝培養 20 時間後判定.

ステルンブイヨン＝培養 7 日間後判定.

酒石酸培地＝培養 24 時間內判定.

粘液堤＝培養 7 日間後判定.

3. マウスに對する病原性は經口感染の場合を意味するものなり.

4. 毒力　分離株並○川株の寒天培地 24 時間培養菌を體重 12～17g の雄白ハツカネヅミに接種せるに其毒力次の如し.

i 腹腔內注射　菌量 50 分の 1～10 萬分の 1mg 量の接種により試獸は 2～11 日間に何れも斃死せり.

ii 經口投與　10 分の 1～5mg の投與により試獸は何れも 2～12 日間に斃死せり. 斃死獸は總て鼠チフス菌の全身感染によりて斃れたるものなり.

5. 血清學的性狀　分離株並○川株をパラチフス A 菌，パラチフス B 菌，豚コレラ菌並ゲ

ルトネル腸炎菌(カウフマン及ホワイトの抗原分析表中 A, B, C, D 各群の代表株)の O 血清を以て試驗凝集反應を行ひたるにパラチフス A 菌，豚コレラ菌並ゲルトネル腸炎菌血清には陰性にしてパラチフス B 菌血清にのみ陽性反應を呈せるを以て分離株並〇川株は B 群菌なる事明なり．次でパラチフス B 菌 OH 血清並鼠チフス菌 OH 血清を以て H 凝集反應を檢したるに鼠チフス菌血清に對し一層著明なる反應を呈するも兩者間の差違しかく明瞭ならず．

以上の生物學的並血清學的檢査成績より分離株並〇川株は鼠チフス菌 (Salmonella typhi murium) なる事確實なり．

(へ) 結　　論

(一) 死亡者〇〇〇〇が鼠チフス菌の感染を受け居たる事實を立證する知見を得たり．

(二) コレラ菌並赤痢菌の感染を推定せしむるに足る知見を得る事能はざりき．然れども檢體の性質に徵し此成績を以て該菌感染の存在を否定する事能はず．

VIII 總括的結論

以上の生物學的並化學的毒物試驗の範圍に於ては，證據物件中に毒物の存在を證するに至らざりしものとす．而して細菌學的試驗に於ては證第二號及證第三號より鼠チフス菌を檢出し，本菌は〇川博士が〇〇〇〇の屍體脾臟より分離せる細菌と同種なることを確證し得たるを以て同人は鼠チフス菌に感染せるものと認む．

附記　〇〇〇〇の死因に關する考察

死因の鑑定に當りては，醫師の見たる詳細なる臨床症狀並屍體の正確なる病理解剖所見を必要とし，之に基きて必要あらば更に內臟，組織，血液，排泄物等の毒物學的檢査及細菌學的檢査を行ふを順序とし以上の所見並檢査成績を綜合し以て死因の鑑定を行ふべきものなり．

されば本件に於けるが如く重要なる資料たる臨床症狀並病理解剖所見不充分なる上に，單に陳舊なる吐物及糞便の一部，而も僅少量にして殊に最初の吐物を逸したる疑ある材料に就き檢査を行ひたる場合に於ては死因の鑑定は極めて困難なりと云はざるべからず．

然れども玆に余等の得たる檢査成績に基き本件の死因に關し，毒物學的並細菌學的見地より考察を試みるに次の如し．

先づ毒物學的見地より考察するに，動物試驗に依る毒物檢査の成績は 3 種類の檢體に付悉く陰性なり．

然れども之を以て直に本件を中毒死に非ずとは斷言すること能はず．

何となれば

(一) 假令攝取せられたる毒物が吐物乃至糞便中に排泄せらるゝものとするも本件に於ては

既に何回かの嘔吐又は下痢に依りて毒物排泄せられ終り，吾人に送付せられたる檢體中には既に存在せざりしやも知れず.

（二）毒物を經口的に攝取せる場合，其毒物の性質（胃腸より吸收せられ易きもの）又は胃腸の狀態（空腹時に於ては滿腹時に比して吸收速かなり．又胃腸粘膜に缺損あらば吸收速かなり）に依り速かに體內に吸收せられ局所作用に因らずして吸收作用として嘔吐及下痢を來したるものとすれば吐物及糞便中に毒物を含有せざる可能性あり.

（三）毒物の性質上，吸收後胃腸以外の排泄器官即ち主として腎臟より尿中に排泄せらるゝ時は本檢體中に證明し得ざることあるべし.

（四）毒物若し揮發性のものにして既に揮發し去りたるか或は又分解し易きものにして酸化，醱酵等に因り既に變化し終り毒性を失ひたるものとせば之を證明し得ざることあるべし.

（五）假に檢體中に毒物ありとするも其含有量が二十日鼠に對して毒性を現すに足らざるか，或は人間に對すると動物に對すると毒性に差異あるか，或は又毒物投與の方法に相違（例へば經口的投與と注射による投與）あれば動物試驗に於て陰性の結果を示すことあるべし.

而して化學的毒物試驗の成績に就ても證第一號及證第二號に付ては（五）の理由を除き上記と同斷なり．證第三號よりは小量の亞鉛及クロムを證明し得たれども之を以て是等の金屬類が糞便中に存在したるものと認定し難きは既述の通りなり．且一般に化學分析に依りて何等かの毒物を證明し得たる場合と雖も直に死因を之に歸せんとするは早計にして鑑定上過誤に陷ることなきを保せず.

之を要するに毒物學的には本件を中毒死なりと斷ずること能はざると同時に中毒死に非ずとも斷じ得ざるものなり.

飜て本件を細菌學的見地より見るに，○○○○の病狀に激烈なる嘔吐並に下痢卽ち急性胃腸症狀の存在を推定せらるゝ事，病理解剖所見に於て著明なる脾臟の腫大を認め，且之より鼠チフス菌を培養し得たる事，並に糞便汚染布片より鼠チフス菌を證明し得たる事等の事實は○○○○の病因並死因が鼠チフス菌の感染に基くものならんとの推定に對し有力なる論據となるものなり．併しながら鼠チフス菌の如き腸炎菌の感染は他種疾患の合併症として來る場合あるを以て腸炎菌の感染を證明し得たる場合と雖も他種疾患の同時的存在を明確に否定し得ざる限り該菌感染を以て唯一無二の病因並死因と斷定する事を得ず.

而して本件に於ては精細なる臨床所見並病理解剖所見を缺き且檢査材料不適切にして毒物學的並細菌學的檢査成績に關し明確なる判定を下し得ざる點存在するを以て他種疾患の同時的存在を明確に否定し得ざるが故に鼠チフス菌の感染を證明し得たりと雖も之を以て唯一の病因並死因とは斷定することを得ざるものと思料す.

昭和 12 年 7 月

食品と腸炎菌との關係(第1報)
餡中に於ける腸炎菌の繁殖に就て

技師　秋葉朝一郎
囑託　市川忠次
助手　宇田川國松

緒言

餡餅，大福餅或は饅頭等餡に關係ある食物の攝取に基因する中毒は往々世上に其發生を見る處なるが，此中，砒酸鉛を餅取粉と見誤りて使用せるが如き（昭和 11 年埼玉縣下某村に於ける中毒）化學的毒物が原因をなせし場合あるも，化學的毒物を全然檢出し得ず病原細菌に基因するものと斷定せられしものあり，或は亦細菌學的檢索不充分にして病原細菌を確定する事を得ざりしと雖も，病狀經過等より推定して細菌性食物中毒なりと思惟せらるゝものあり．

餡餅を原因食となし，病原菌の確定せられたる中毒例に 2 例あり．第 1 例は江口氏の報告せる處の昭和 6 年 9 月佐世保市に於て發生せる祝餅による中毒にして，ゲルトネル腸炎菌に基因するものなり．第 2 例は昭和 11 年 5 月濱松市を中心として勃發せる大福餅による中毒にして，同じくゲルトネル腸炎菌に原因せしものなり．

餡餅，饅頭等の如き食品は製造後直ちに攝食せらるゝ場合よりは，數日に亙りて消費せらるる場合多し．かくの如く短時日ながら保存せられ且煮熱せずして消費せらるゝが如き食品が，病原細菌に汚染せられんか，菌の增殖は當然推定せらるゝ處にして，玆に大なる危險性を包藏するものと言はざるべからず．

大福餅，饅頭等が腸炎菌に汚染せらるゝ時，菌は餡或は餅の何れの部分に於てよく繁殖するものなりや，兩者に就て詳に檢討を要する處なるも，余等は先づ餡に就て之が檢索を試みたり．蓋し，余等の本實驗を企てたるは濱松市に於ける中毒事件を契機とする處なるも，該事件に於ては，餡に於ける汚染が，餅に於ける夫よりも，疑惑濃厚なりしが爲なり．

該事件に於ける大福餅製造の情況を見るに，某店より縣立中學校に納附せし大福餅の餡は 5 月 6, 7, 8, 9 日の 4 日間に製造し，餅は 9 日に搗き，大福餅は 9 日の夜より 10 日の早曉にかけて製造し，10 日の午後中學校に搬入せしものなり．かくの如く餡は消費せらるゝ迄に 1～4 日間作業室（設備不完全にて鼠族出入の形跡歷然たり）內に放置せられたるものなり．而して，後日の調査により，中學校關係の中毒事件發生（5 月 10 日～12 日）に先だつ事 2 日卽 5 月 8 日に該商店より購入せし饅頭を食して發病せるもの 11 名（食せしもの 12 名）ありた

る事實を知れり．之に使用せる餡は中學校納入の爲に造くりたる餡を使用せるものと推定せらる．此事實より推論する時は，中學校關係の中毒事件に於ては，5 月 9 日に製造せる餅の汚染は不明とするも，之に先ちて製造し保存せる餡に腸炎菌が既に混入し增殖し居りたるを疑はしむ．其他，菌の全餡中への澗散經路(攪拌，新舊餡混和等)，餡中よりの菌檢出等餡の汚染を考慮せしむべき點數からざりしが爲なり．

餡中に於て，腸炎菌の增殖可能なるべきは想像に難からざる處なるも，餡中には防腐力を有する蔗糖を相當量混入しあるを以て，菌の增殖必しも可能なりとは言ふべからず．

若し，糖の含量一定限度以上ならば，腸炎菌混入するも，增殖することなしとせんか，此限度以上の餡は，不幸にして菌の汚染を受けしとするも，限度以下の餡に比し遙に安全なりと云ふを得べし（此點に關しては考察の項に於て詳述すべし）．

玆に於て，本研究の主眼とする處は，腸炎菌增殖の可能なる糖量の限度を知らんとするにあり．

實　驗　の　部

1. 豫　試　驗

東京市內に於て販賣されつゝある大福餅の餡に就き糖量，水分量其他の組成を知らんと欲し，市內 10 軒餘の店舖より大福餅を購入し一般分析を施行せり．販賣店は，本鄉，上野廣小路，淺草，新宿等の盛場に所在する大衆的店舖なり．

第 1 表揭示の成績を概括すれば次の如し．

（イ）蔗糖量の最低は 22.89%，最高は 32.18%なり．餡中に於ける轉化糖は概ね 0.5%以下なるを以て表示せず．

（ロ）糖含量は製造時期によりて異り，盛夏の候に製造せるものにありては何れも 30% 以上なり．糖含量を增加する事によりて餡の變敗を，比較的長く防止し得る事は業者の經驗的に知悉する處なり．

（ハ）6 月に購入せる餡に於ては，9 種中糖量 27%以上のもの 6 種，26%以下のもの 3 種なり．

第 1 表　市販品餡の一般分析試驗

試　料	購　入　月	水　分	含窒素物(蛋白質として)	糖　分(蔗糖として)	其他の無窒素有機物	鑛物質(灰　分)	備　考
1	昭和 11 年 6 月	44.07	6.13	31.90	17.47	0.43	漉　餡
2	〃	47.75	6.08	26.74	18.78	0.65	潰　餡
3	〃	45.58	5.88	30.43	17.67	0.44	〃

4	昭和 11 年6月	44.11	5.95	26.81	22.19	0.94	漬　餡
5	〃	48.54	6.02	22.89	21.57	0.98	〃
6	〃	41.76	7.30	31.98	18.09	0.87	漉　餡
7	〃	39.03	7.96	25.38	26.92	0.71	〃
8	〃	41.23	7.00	26.28	24.69	0 80	〃
9	〃	37.39	6.63	28.48	25.59	0.63	〃
10	昭和 11 年8月	42.08	6.73	31.49	19.21	0.49	〃
11	〃	42.29	6.55	30.97	19.56	0.63	〃
12	〃	41.50	6.64	32.18	19 12	0.56	〃
13	〃	40.03	6.74	30.83	21.76	0.64	〃

註　(1) 表中数字は試料 100g 中の g 数を表す.
(2) 糖分中轉化糖量は概ね 0.3～0.4%なり.

2. 實 驗 方 法

(イ) 餡 の 調 製

余等は前記の成績に徴し，市販品に略々一致する組成を有し，糖量のみを種々に變化せしめたる餡を調製して檢體と爲さんと欲し，且市販品に可及的適合せしめんが爲に之を業者の手によりて製造せしめんとしたるも，毎常希望する含糖量の餡を造らしむるは到底不可能なりしを以て，當初は業者製造の餡を使用せるも，後には實驗室に於て之を試製せり.

使用せし餡は其都度一般分析に附したるものにして，水分 37～43%，蛋白質 6～7%，無窒素有機物 18～20%，灰分 0.4～0.6%なり.

尙業者製造の餡は傳染病研究所小島教授の好意によりて分與を受けたるものなり.

(ロ) 使 用 菌 種

腸炎菌 (S. enteritidis) 及鼠チフス菌 (S. typhi murium) 各1株を使用せり，前者は濱松に於て中毒患者糞便より分離せるもの，後者は業室保存の菌株なり．其生物學的性狀，血清學的性狀及毒力等の諸性狀に關する記載は省略す.

(ハ) 實 驗 操 作

餡を密栓し得る滅菌硝子壜に容れ，100° の流通蒸氣中に於て 1 時間加熱せるものに就き，蔗糖量及轉化糖量其他を檢するに，加熱前と相違せざるを知る．而して，前記の加熱餡に食鹽水を混和し充分攪拌せる後暫時靜置し，其上澄液を取り，遠藤培地を用ひて振盪培養に附するに，菌集落の發生を認めず.

玆に於て，100°1 時間加熱せる餡を檢體となし，其 30g を滅菌せるペトリー皿に秤取し，之に 1mg の菌を 10cc の生理的食鹽水に浮游したる液の 1cc を加へて充分に混和して室溫に放置す．混和後 30 分，2 日，4 日，6 日，8 日經過後，夫々檢體 1g 宛を秤取し，之に生理的食鹽水 9cc を注加攪拌し，次いで其上澄液を適宜に稀釋し，稀釋液の一部を取り，遠

藤培地を用ひて振盪培養に附し，37° 24 時間培養後發生せる細菌集落數を計算せり．

試驗實施期間は 6 月 8 日より 10 月 4 日に至る期間なるも，8 月中は實驗を中止せり．各實施期間中の室溫は表中に揭示せり．餡 30 g に菌浮游液 1 cc を混和せるを以て表中の糖百分率は之に關する補正を施せるものなり（零點下 1 位は 4 捨 5 入せり）．

實　驗　成　績

第 2 表　餡の含糖量と S. enteritidis の發育との關係

含糖量 ＼ 放置日數 ／ 集落數	菌混和直後	2 日後	4 日後	6 日後	8 日後	試驗開始日	試驗期間中の室溫 最高	最低
0%	20	2873	6353	無數	無數	8/VI	28°	22°
17%	8	1464	2253	2624	無數	8/VI	28°	22°
20%	10	109	421	740	1310	8/VI	28°	22°
20%	45	211	1070	644	235	7/IX	32°	29.5°
21%	7	251	436	374	23	7/IX	32°	29.5°
23%	16	390	785	295	297	4/VII	28°	21°
23%	23	201	560	431	446	10/IX	32°	25.5°
24%	17	91	19	8	3	10/IX	32°	25.5°
25%	108	424	795	39	0	22/VII	—	—
27%	46	7	3	1	1	24/IX	28°	20°
23%	25	20	33	28	30	4/VII	28°	21°
29%	13	3	2	1	1	24/IX	28°	20°
33%	20	13	12	9	5	4/VII	28°	21°
34%	24	16	8	8	—	8/VI	28°	22°
38%	11	11	9	9	—	8/VI	28°	22°

第 3 表　餡の含糖量と S. typhi murium の發育との關係

含糖量 ＼ 放置日數 ／ 集落數	菌混和直後	2 日後	4 日後	6 日後	8 日後	試驗開始日	試驗期間中の室溫 最高	最低	餡の變敗
23%	154	375	441	146	—	10/IX	32°	25.5°	室溫 29°～32° に於ては第 3 日より變敗臭あり
24%	65	132	133	68	35	10/IX	32°	25.5°	室溫 19°～23° に於ては第 4 日より變敗臭あり
27%	41	18	14	13	10	24/IX	28°	20°	室溫 20°～28° に於て第 7 日變敗臭なし第 7 日より僅に糊狀となる
30%	14	5	5	3	1	24/IX	28°	20°	室溫 20°～28°，第 7 日變敗臭なし第 9 日より僅に糊狀となる

第2, 3表に示すが如き成績を得たり. 此結果によれば, 餡中に混和したる S. enteritidis は糖量 23%以下なるものにありては著明なる增殖を, 24～25% の餡に於ては輕度の增殖を示すも, 27%以上なる餡にありては, 全然增殖せず反つて漸減するを認む. S. typhi murium に於ても同樣, 增殖の限界は 27% 以下なり. 但し, 以上の成績は, 室溫最低 20° 最高 32° なる, 6～7 月及9月の候に於けるものにして, 室溫の變動により成績に若干の相違を來たすべきは論を俟たず.

次で, 製造せる餡を, 滅菌處置を加ふる事なしに, 室溫に放置し, 變敗の過程を檢せるに, 糖量 23～25%程度の餡は, 室溫最低 29° 最高 32° (9 月中旬) の時期に於ては, 製造後第 3 日目より變敗臭發生し, 第 7 日頃より軟糊狀を呈するに至るも, 室溫低下し最低 19° 最高 23° (10 月初旬) の時期に於ては, 變敗少しく遲延し第 4 日より僅に變敗臭發生し第 7 日に到れば著明となる. 然るに糖量 27%以上の餡となれば, 室溫最低 20° 最高 28° (9 月下旬乃至 10 月初旬)の時期にありて製造後 1 週日を經過するも變敗臭なく, 僅に黴を發生し或は僅に軟糊狀となる程度なり.

次に, 20%, 25% 及 30% の餡を 10 名の成人に味識せしめて回答を徵したるに, 20%の餡に於ては 1 名が適切なる甘さなりと云ひしのみにして, 他は何れも甘味不足なりと稱し, 25%の餡にありては, 甘味適當なりとせるもの大多數にして, 甘味不足とするものなく, 甘味少しく過ぎたりとせるもの 2 名あり, 30% の餡に於ては甘味適當なりとするもの過半數, 過ぎたりとするもの 3 名あり.

之によりて考ふるに, 糖量 25%前後の餡は充分嗜好に適するものと云ふべく, 且氣溫高き時季(盛夏を除く) に於ても 2～3 日間の保存に堪ゆるを以て, 販賣上に使用し得るものなり. 6 月下旬購入せる市販餡中に含糖量 23%乃至 25%のもの存在せる事實は之を裏書するものと云ふべし.

考　　察

腸炎菌 (S. enteritidis), 鼠チフス菌 (S. typhi murium), 豚コレラ菌 (S. cholerae suis) 等のサルモネラ屬食中毒菌は本來動物間に流行する病原菌にして, 人體に對する感染性 (Infektiosität) 低く, チフス菌, パラチフス菌, 赤痢菌等に比すべくもあらざる事は一般の認むる處なり.

次の事實は其例證と見るべし.

(1) 接觸感染の尠き事. 本菌屬に基因する食物中毒は, 勃發的に多數罹患するも, 極めて短時日の中に終熄し, 爾後散發的に人より人への感染を見る事極めて尠し. 濱松事件に於ては 2200 餘名の患者を出せしも接觸感染と認むべきものは其 2% に當る 50 名未滿なり. 而も該接觸感染患者は, 食物中毒が腸炎菌に基因するものなりと發表せらるゝ以前卽ち一般の患家に

於て何等防疫處置を講ぜざる時期に感染せるものにして中毒原因の發表と防疫指針の布告行はれし以後に於ては，接觸感染患者の發生を認めざりき．又，濱松事件以前に本邦に於て發表せられたるサルモネラ屬菌に因る食物中毒多發例は約 15 例患者總數 2000 餘名に達するも，接觸感染患者發生の例は平井，昆野兩氏の報告せるもの僅に 1 例（接觸感染患者 2 名）に過ぎず．外國の文獻に徵するも同樣極めて稀なり．

(2) 腸炎菌，鼠チフス菌を利用する野鼠驅除劑使用による感染例の尠き事．我國にありても，過半數の府縣に於て前記の野鼠驅除劑 (rat-virus, Rattenschädlinge) を使用するも，其際各府縣農事試驗場は單に培養液を分讓するのみにて，各町村農會は之を入手し小麥粉，蕎麥粉等に捏合して團子となし，農民の手によりて田畑に散布するものにして，其間消毒處置を行ふと云ふも實施者の專門的敎養の程度より考へ，嚴重なる防疫操作の施行せらるゝとは稱し難き實情にあるに係はらず，感染患者は殆ど發生せざる狀況にあり．

(3) 感染發生の頻度尠き事．本邦に於ても，牛，豚，家鴨等の食用動物或は狐狸等の養畜間にサルモネラ屬腸炎菌に原因する疾病決して尠からずと聞くも，牧畜業者間に於ける感染極めて尠きが如し．又靜岡縣衞生課，陸軍軍醫學校，傳染病研究所等に於ける調査報告を見るに，家屋內に棲息する鼠族間に相當數の保菌鼠存在するが如く，從つて腸炎菌による器物の汚染決して稀有ならずと想像せらるゝも，感染患者の發生は汚染度に比して遙に僅少なりと推測せらるゝなり．

以上の如き事實のみに見るも，腸炎菌の人體に對する感染性低きは疑なき處にして，卽腸炎菌の僅少の侵入は感染を成立せしむるに足らず，多量の菌若くは多量の產出毒素の攝取せられたる時にのみ感染成立するものと云ふを得べし．

濃厚なる菌の侵入が，感染成立の重要なる因子なる事は，次の如き諸點の立證する處なり．

(1) 食物中毒發生の時期　腸炎菌に基因する食物中毒多發例の報告を見るに，發生の時期は殆全部 5 月乃至 9 月の間にあり，11 月乃至 3 月の冬期に於けるもの極めて稀なり．5～9 月の間は本邦各地の平均氣溫は 20～30° にして、腸炎菌繁殖の適溫圈內にあり．

(2) 原因食品の種類　食物中毒の原因たりし食物を檢するに，肉類，卵，蒲鉾，折詰辨當等菌の混入あらば，繁殖可能にして且菌の繁殖に充分なる期間保存せられし後に攝取せらるるが如き食品に限り，乾燥せる食品，菓子等菌の繁殖不可能なりと推定せらるゝ食品に基因するもの無し．

之等の兩事實は，食物中毒に於ては，食品中に於ける菌の繁殖が，感染成立の重要なる條件たる事を物語るものと云ふべし．

以上記述したる諸種の事實より，腸炎菌に汚染せられたる食物を攝取せる場合に必ずしも感染成立するものには非ず，極めて濃厚なる汚染を受けたる食品若くは菌の增殖せる食品を攝取

せる場合に於てのみ，感染罹患するに至るものなりと歸結するも誤なかるべし．而して，散發的發生は別として，數拾名以上に及ぶ多發的食物中毒に就て考ふるに，若し食物の汚染が保菌者或は保菌獸の排泄物による經路にありたる場合には，多量の食品が極めて濃厚なる汚染を受くべしとは思はれざるを以て，かゝる場合には，食品中に於ける菌の增殖が中毒發生の必須條件たるべしと思惟す．

かくの如き見地より，余等の先に述べたる餡中の糖含量と腸炎菌の發育との關係を考察するに，30%以上の糖を含有する餡に於ては，腸炎菌は繁殖する事不可能なるを以て，假に汚染せらるゝ事ありとするも，安全性を多分に保有するものと云ふを得べし．之に反して 23～25% 程度に糖を含有する餡に於ては，味覺及保存性より見て實際上の使用に適するものなりと雖も，一度腸炎菌の汚染を受けんか，氣溫高き時期に於ては，菌は容易に繁殖し來たるを以て，含糖量高き餡に比し遙に危險性を包有するものと云ふべし．

今假に，濱松事件に於て，大福餅を製造せる某店が，値段の關係上，味覺及び保存上可能なる最低限度の糖量卽ち 22～25% の餡を製造使用せるものとし，之に家鼠の排泄物によつて腸炎菌が混入せしものと假定し，且 3 日間の保存期間中乾燥層の發生を防ぐため上下層を時々混攪し又陳舊餡の味識を防がん爲，新舊餡を混和したりとせば，腸炎菌は增殖しつゝ全部の餡に瀰漫し得たりと想像する事も可能にして，かゝる臆說も成立し得べし．

結　　論

(1) 昭和 11 年 6 月竝に 8 月，東京市內に於て販賣せる餡 13 種を購入して，一般分析を行ひたるに，其蔗糖含量は最低 22.89%最高 32.18%なりしも，大多數は 26～30%なり．

(2) 17～39%に糖を含有する餡を試製し，之にS. enteritidis 及 S. typhi murium を混和して室溫（最低 20° 最高 32°）に放置し，菌增殖の如何を檢したるに，糖含量 25%以下なる餡中に於ては菌の增殖を認むるも，27%以上の餡に於ては菌の增殖不可能なり．

附　記

實驗材料の御分與を賜りたる傳染病研究所小島教授の御厚意を深謝す．尙本實驗に關しては石尾技師，遠藤技手竝に椹田助手等の多大の御援助を得たり．

昭和12年 1 月

食品中パラオキシ安息香酸エステルの試驗方法に關する調査報告

技師　石尾正文
技師　坪井祿平
技手　遠藤與作

1924 年 Sabalitscka[1] 氏の發表に係るクリーム，果汁其他の食料品に對するパラオキシ安息香酸エステルの防腐作用に關する報文は其當時に於て學界竝に食料品製造業者の興味を惹起し爾後諸方面より之に關する研究報告を續出するの端緒をなしたるものなり．就中 1929 年には Schübel & Mangel[2] 兩氏の藥理學的研究ありて本エステルの毒性はサリチル酸及安息香酸に比し寧ろ寡少なることを報告さるるに及び本エステルは無害性防腐劑として廣く推奬せらるるに至れり，而して 1932 年には獨逸國政府[3] は各種の食品に付限量的にエチル及プロピル等のエステル竝に之等のナトリウム化合物の使用を許可せり．我國に於ても先年黑野[4] 氏等は淸酒竝醬油に對する效果を試驗し遊離酸は無效なるもエステルは有效なること特にブチルエステルの有利なることを提唱し，當所に於ても著者[5] 等は醬油に對する作用を試驗し伊東技師[6] 等は藥理作用に關する試驗を行ひたり．以上の諸報告を綜合すればパラオキシ安息香酸のエステル類中エチル，プロピル及ブチル等のエステルは食料品の防腐劑に供してサリチル酸又は安息香酸等に比し其效果は同等以上にして毒性は却つて之等より弱きこと及メチルエステルは人體內に於てメチルアルコールを化生する懸念あることを結論し得べし．

前記の如き見解に依ればパラオキシ安息香酸エステル類中メチルを除くエチル及プロピル竝ブチル等の化合物は食品の貯藏上適當なる防腐劑を有せざる現今の狀勢に在りては不良防腐劑の潛用に依る危害の防遏手段に充當し得るが如きも素より之等は榮養料に非ざるが故に其濫用は保健衞生上看過し能はざるものなり．卽ち之が使用を容認する場合には獨逸國の如く使用食品及其使用量の範圍を限定するを可とす．隨て之れが取締上食品中パラオキシ安息香酸エステルの試驗方法を必要とするや勿論なり．然るに獨逸國は曩に本エステルの使用を許可せるにも拘はらず其試驗法は未だ公定するに至らず．諸外國にも亦斯る試驗法の制定せるを知らざるも著者等は我國に於ける本エステル使用要望に處するの手段として適切の試驗方法を確立せんことを企圖して本調査に著手したるものなり．

食品中に添加したるパラオキシ安息香酸エステルの量を檢知する方法に關しては Weiss[7] 氏竝 Fellenberg[8] 氏の報告あり．Weiss 氏はパラオキシ安息香酸を定量するに比色法及重量法

を又各エステルの分別定量法としてエステルの鹸化生成物なるアルコールにパラ-ニトロフェニールヒドラチンを作用せしむる方法を提案し，Fellenberg 氏はプロピルアルコールの呈色反應を利用する分別定量法を記述せり．之等以外に尙パラオキシ安息香酸をアルカリ液を以て滴定する方法或はフェノール基にブロムを附加する反應を應用する定量法等あり．以上の諸方法中ミロン反應を用ふる比色法竝にヒドラゾン化法は實驗上正確なる成績を期待し難き憾みあるものにして現に比色法の提案者なるWeiss 氏自身と雖も其報文中には之等の方法による實驗成績を詳記せず專ら重量法を採用せるを看取すべし．プロピルアルコールの呈色反應を利用する方法も亦た遽に信賴し難きものなれども此方法は比較的簡易なる呈色反應を以て各エステルを分別定量せんと企圖せるものなるを以て其趣旨に敬意を表し之を追試する所あるべし．尙試驗方法として簡易なるはパラオキシ安息香酸を直接測定する方法に係る重量法及アルカリ滴定法竝ブロム附加法なるを以て檢査法として孰れが適當なるや比較せんと欲す．

Weiss 氏は曾て獨逸國に於てパラオキシ安息香酸エステルなる名稱を附せる製品中にサリチル酸，時には安息香酸を混合せる製品を發見したり．無論本エステルの需要旺盛なる場合の弊害と見做すべきものならんも又等閑に附し得ざる事項にして若し我邦に於て之に類する現象を想像するときはベタナフトールの混用は最も懸念すべきことなるべし．無論之等は禁止防腐劑なるを以てパラオキシ安息香酸エステルと誤認せざる樣警戒を要するものなり．又之と同樣の處置を要するものに屢々食料品の調理に香味料として使用さるる物質にしてパラオキシ安息香酸に類する組成を有するものあり．例へばワニリンの如く或は蕃椒の成分 Capsaicin の如き之なり．之等は有害性の物質に非ざるも分析上輒もすればパラオキシ安息香酸と混同し易き物質なり．概して防腐劑の試驗に於ては供試品（食品）より目標とする防腐劑を抽出することを最初の著手方法とするものにして此際目的物以外の夾雜物は可及的に之を除去する手段を講ずるを常法とす．著者等は此目的に對し先づエーテルを用ひて抽出し，之を重炭酸ソーダ液にて洗滌したる後更に鹸化法を行ひ，アルコール分は蒸溜して定性竝定量用に供し，酸分は二硫化炭素にて處理したり．卽ち重炭酸ソーダ洗滌に據りサリチル酸或は安息香酸の如き酸性物質及ワニリンの大部分は除去され，二硫化炭素を以てする處理法に據りナフトール及ワニリンの殘部竝にカプサイチン等は之を除別し得べし．

パラオキシ安息香酸エステルの鑑識法には Sabalitschka[9] 氏法 Weiss[7] 氏法，衣笠[10] 氏法等あり．前記ブロム沈澱反應も亦之に利用し得るものなり．遊離酸の定性には前記の方法中 Sabalitschka 氏法を除きて他は之に適用し得べく，アルコール類の試驗としてはメチルアルコールに對しては周知の Denigés 氏法，プロピルアルコールに對して Fellenberg[8] 氏法あり．而して分析の常法に從ひ定量に先ち定性を行ふの必要ありとせば本試驗方法は甚しく複雜化すべし．蓋し本試驗の目標物たるパラオキシ安息香酸エステルはメチル，エチル，プロピル及ブ

チルの4種類を抱含するを以てなり．要するに食品中パラオキシ安息香酸エステルの試驗に於て未だ其方法の公認されたるものを看ざる所以は分析上各エステルに適合する定性竝に定量の簡易にして且正確なる方法を提案することの容易ならざるに基因するものと思料す．本調査に於ては特に此の點に就て愼重に考慮せり．

本調査中實驗に供したる材料は清酒，醬油，ソース，果實汁，トマトケチャップ，果實蜜，マルガリン，卵黄，製菓原料のクリーム及アイスクリーム等にして食料品中の小部分に過ぎざるも貯藏品として腐敗し易きものは略之を採用したりと思量するを以て玆に實驗の一段落を遂げたる機會に於て其成績より到達し得たる結果を報告せんとするものなり．

1. パラオキシ安息香酸エステルの性質に關する試驗

（イ） 試料の組成

試驗材料に供したるエステルはメチル(融點 126 度)，エチル（融點 117 度)，n-プロピル(融點 98 度）及 n- ブチル（融點 71 度）の 4 種にして各品とも 99%以上の純度を有せり．ナトリウム化合物には市販のプロピルエステルのナトリウム化合物1種を試用したるも，本品は凝固して既に粉末の形態を失ひ遊離酸を 16.3%含有せり．貯藏中水分を吸收し鹸化作用の行はれたるものと認む．

（ロ） 清酒，醬油に對する溶解量及防腐效力表

エステル其他	清酒			醬油		
	防腐效力量 (g)	最大溶解量 (g)	備考	防腐效力量 (g)	最大溶解量 (g)	備考
メチルエステル	0.1以上 (0.03)	0.40	(風味を害せず)	0.044 (0.03)	0.1	(風味を害せず)
エチルエステル	0.075—0.1 (0.03)	0.18		0.017 (0.03)	0.04	
n-プロピルエステル	0.02—0.03 (0.02)	0.10		0.011 (0.02)	0.025	
n-ブチルエステル	(0.01)	0.075		(0.005)	0.008	
プロピルエステルのナトリウム化合物	—	—		—	0.025	
遊離パラオキシ安息香酸	(0.03)	—	(有臭に付サリチル酸の代用とならず)	(なし)	—	
ベタナフトール	—	—		0.005	—	
サリチル酸	0.02—0.03	—		—	—	

註　表中の數字は清酒及醬油共に其 100cc 中に於ける量を表し，括弧內は%量にして黑野氏等の報告（前出）中より引用せるものとす．

上表の記錄に據ればエステルの效力量と最大溶解量とは清酒の場合には其の間に相當の差を認むれども醬油の場合には兩者は甚しく接近し，ナトリウム化合物は醬油に對しては其最大溶

解量はエステルを用ひたる場合と同一の成績を示せり．是れ醤油は酸性強きが故にヒドロオキシル基はナトリウムと結合して存在することを得ざるが爲めなれば該品は醤油に用ひる場合には其の特徴を沒却することを知る．

（ハ） 食料品中に添加されたる本エステル類の安定度に關する試驗

エステルは酸性溶液中にありては安定なりとは吾人の概念なるもパラオキシ安息香酸エステルは其鹸化物なると本來のエステルなるとに因り毒性竝に防腐效果に於て著しく相違するを以て本調査に於ては豫め食品中に於ける本エステルの安定度を檢討するの要ありと思料す．蓋し食品中には其の特異成分の作用に據り或は其の酸度の關係上パラオキシ安息香酸エステルに鹸化作用を爲すもの無きを保し難く，又使用に際しても熱時に之を添加するを可とするものに在りては加熱に因る影響を知悉する要あり．長時間貯藏に附するものに在りては最後迄不變なりや審ならざるものあればなり．

前記の疑點に關する解決方法として次記の如き試料を調製し之に就き後文に記載する定量方法に據り各種の場合に於けるパラオキシ安息香酸エステルの量を測定して其變化の有無を檢せり．

試料 I. pH 2.0 のエチルエステル溶液． エチルエステル 80mg を pH 2.0 の緩衝液（M/10 第二枸櫞酸ソーダ溶液 30.7cc を M/10 鹽酸 69.3cc に混じて製す）の 10 倍稀釋液 100cc 中に溶解し 2 時間之を煮沸す．

試料 II. pH 2.0 のプロピルエステル溶液．プロピルエステル 95mg を用ひて試料 I の場合と同樣に處置す．

試料 III. pH 4.0 のエチルエステル溶液． エチルエステル 80mg を pH 4.0 の緩衝液（M/10 第二枸櫞酸ソーダ溶液 56.0cc を M/10 鹽酸 44cc に混じて製す）の 10 倍稀釋液 100cc 中に溶解し 2 時間之を煮沸す．

試料 IV. pH 7.0 のエチルエステル溶液． エチルエステル 80mg を pH 7.0 の緩衝液（M/15 第一燐酸カリ溶液 38.5cc を M/15 第二燐酸ソーダ溶液 61.5cc に混じて製す）の 10 倍稀釋液 100cc 中に溶解し 2 時間之を煮沸す．

試料 V. 醤油． ㊗印醤油 100cc に付エチルエステルを 40.0mg の割合に添加し，火入法に準じ之を 60～65° に約 1 時間溫めてエステルを溶解す．

試料 VI. 淸酒． 月桂冠印淸酒 100cc に付エチルエステルを 40.0mg の割合に添加し，火入法に準じ之を 50～55° に約 1 時間溫めてエステルを溶解せしむ．

試料 VII. 林檎汁． 市販の壜詰品の 100g に付エチルエステルを 90.0mg の割合に添加し全容量を變ぜざる樣注意して之を 10 分間煮沸しエステルを溶解す．

試料 VIII. アイスクリーム． 市販品を求め其の 100g に付エチルエステルを 15mg の

割合に添加し，エステルを溶解せしむるの目的を以て之を 70～80° に 30 分間温め善く混合したる後冷却して原狀に復す.

試料 IX. 生卵黄.　鷄卵黄 100g に付エチルエステルを 800 mg の割合に添加し乳鉢内にて善く混合す.

試料 X. マルガリン.　市販品 100g に付エチルエステルを 80mg の割合に添加したるものをコルベンに容れ 10 分間煮沸してエステルを溶解す.

加熱によるエステルの鹸化作用に關する試料成績表

試　料	エステルの種類	試料の pH	添加量 (mg)	鹸化量 (mg)	鹸化率 (%)
I	エチル	2.0	80.0	0.736	0.92
II	プロピル	2.0	95.0	0.478	0.54
III	エチル	4.0	80.0	0.138	0.17
IV	〃	7.0	80.0	2.484	3.11

註　表中エステルの量は試料 100cc に對するものとす.

前表の成績よりパラオキシ安息香酸エチルエステルは酸性の水溶液中に在りては加熱して 2 時間之を煮沸するも著しく分解すること無きことを檢知せり.

食料品の貯藏中に於けるエチルエステルの鹸化作用に關する試驗成績表

試料 番號	試料 種類	貯藏日數	外觀氣味 調製時	外觀氣味 試驗時	試料の pH 調製時	試料の pH 試驗時	エステルの添加量 (g)	鹸化したるエステルの量 (g)	鹸化率 (%)
V	醬油	3	異狀なし	異狀なし	4.96	4.96	0.04	0	
〃	〃	60	—	異狀なし稍暗色を增し濃稠化の傾向を認む	—	4.96	—	0.0037	9.25
〃	〃	270	—		—	4.70	—	0.017	30.00
VI	清酒	170	異狀なし	異狀なし	4.10	4.10	0.04	0	
VII	林檎汁	110	〃	〃	3.30	3.30	0.09%	0	
VIII	アイスクリーム	4	〃	〃	6.30	6.30	0.015%	0	
IX	生卵黄	7	〃	腐敗す	—	—	0.80%	0	
X	マルガリン	60	〃	異狀なし	—	—	0.08%	0	

註　表中エステルの量は試料 100cc に對するものとす.

上表の成績に據れば 6 種の食品中醬油を除きては貯藏中パラオキシ安息香酸エチルエステルに鹸化作用を生起したるものを認めず.

醬油は 2 ケ月後エステルの約 10%を鹸化し，9 ケ月間の貯藏に由り約 30% を分解せり. 但此結果は實驗室内に於ける經驗に過ぎざるが故に實際問題として醬油の樽詰又は壜詰品に對するパラオキシ安息香酸エステルの鹸化狀態に關しては未だ斷定の限りに非ざるものとす.

2. パラオキシ安息香酸エステルの抽出及精製に關する試驗

防腐劑試驗の常法に從ひパラオキシ安息香酸エステルの試驗に於ても其主眼とするエステルの含量檢定に對しては豫め供試食品より本エステルを抽出し之を精製して定量用の試驗材料を調製するを要す，而して抽出方法は本エステルの水に可溶なること並にエーテルに易溶なることの性質を利用するものにして，先づ供試品より水浸液を作り次に之をエーテルを以て處理して本エステルをエーテルに轉溶せしむるの順序に據り，精製方法は前文中に記載したる如き趣旨に從て操作す.

供試食品液狀なるときは直に之を水浸液に供し得る場合あれども，概して食品は成分の關係上共儘之を用ひるときはエーテル抽出の際に阻害作用を呈するが故に之に適合する水浸液の調製は省略し難きもの多し．例へば酒精含有飲料はアルコールを除去するに非ざれば正確なる抽出の成績を獲難く，醬油は Carrez 法を準用してコロイド性物質を分離するを效果的とするが如し.

液體に非ざる食品に於ては抽出に阻害作用を爲すものは主として其脂肪分なり．脂肪に富む食品例へばマルガリン或は卵黄に對しては最初に 50%アルコールを用ひて抽出することに由り本エステルを脂肪より分離することを得，次に之よりアルコールを除去して水浸液を調製する方法に依りエーテル抽出に於て好結果を得たり．アイスクリームに對しては醋酸を用ひてカゼインを除去したる後前記の方法を準用するを可とす.

前記の如き方法に據りて調製したる水浸液に稀硫酸を加へて弱酸性の液となし之をエーテルと共に振盪すればパラオキシ安息香酸エステルはエーテル中に移行す．次に此のエーテル抽出液中に混入し來りたる不純物中特に酸性物質を除去するの目的を以て之を重炭酸ソーダの 1% 溶液を用ひて洗滌したる後エーテルを溜去すれば大部分の不純物より分離されたるエステルを捕捉し得べし．此際尙夾雜物として共存する中性物質を除去する爲めには之にアルカリ液を加へ熱して鹼化したる後蒸溜に附して，本エステルを組成するアルコール分を溜去し殘留液より酸分をエーテルを用ひて抽出し，之を二硫化炭素を用ひて洗滌すれば略パラオキシ安息香酸の精製品を獲べし.

以上は抽出方法の要旨なるが實施上に於ける詳細なる記載は便宜上後文の食品別の試驗成績の部に讓る.

3. パラオキシ安息香酸エステルの定量

上述の如くして抽出精製せるパラオキシ安息香酸エステル類を定量するには直接エステルを供用する場合と其鹼化生成體を以てする場合とあり.

前法は操作簡易なるも理論的に夾雜物の影響を免れざるを以て正確なる成績を期待するには後法に據るを可とす．次記は鹸化生成體を定量する方法に據るものとす．

（イ）　プロピル及ブチル兩アルコールの分別定量に據る方法

Fellenberg 氏はパラオキシベンズアルデヒドのプロピルアルコールに對する呈色反應を用ひてメチル，エチル，及プロピル等のアルコール混合液よりプロピルアルコールの量を索め，メチルアルコールは Deniges 氏の呈色反應を利用して其存在量を知り以て各アルコールの量より其エステル量を分別定量する方法を提案したること既に述べたる所の如し．要するに Fellenberg 氏の方法はプロピルアルコールの定量方法を發案せるものなり，然るに我邦に於てはパラオキシ安息香酸エステル類の使用範圍はブチルエステル迄擴張せるを以て之に對應する試驗方法にありてはプロピル及ブチルの二アルコールの分別定量方法を用意するの必要あり．偶々著者等は Fellenberg 氏法を檢討中パラオキシベンズアルデヒドの呈色反應はブチルアルコールの定量にも應用し得ることを驗知したるを以て次の方法を組成して試驗を行へり．

試驗方法．前文記載の方法に據り供試食品より調製したるエステルの抽出物を少量のエーテルを用ひて試驗管に移入しエーテルを驅除したる後之に水 1cc を加へ尋でベックマン氏混合液（重クロム酸カリ 5g 及硫酸 2.8cc を水 30cc に溶解したるもの）0.5cc を添加し時々動搖しつつ之を 50 度に保てる重湯煎中に 10 分間加溫し，試驗管の內容物（不溶性の結晶を看ることあり）を 30cc の水を以て分液漏斗中に洗入し之にエーテル 30cc を加へて 5 分間振盪す．尋でエーテルを更新して此浸出液を反覆すること 2 回の後全部のエーテル浸出液を合し之を最初水 10cc を以て次に 1%重炭酸ソーダ溶液 10cc を以て 1 回更に水 10cc 宛にて 2 回洗滌し，斯くして淸洗されたるエーテル液を內容約 50cc の小コルベンに容れエーテルを溜去したる後コルベン內の殘留物に水 4cc を加へ加熱して溶解し，玆に得たる水浸液に冷時 10%の苛性ナトロン溶液 1cc を加へ小火焰上に 5 分間煮沸して鹸化し，冷後之に稀硫酸 1cc 及炭酸石灰約 0.1g を加へて蒸溜し溜液を氷水を以て冷却せる受器中に導入し其 4cc を得るに至り蒸溜を終了し，溜液を次記 2 種のアルコール反應に對する試料に供す．

プロピルアルコールの定量．　試料 1cc を試驗管に取り之にパラオキシベンズアルデヒドの 0.1%溶液 0.8cc 及び硫酸 2cc を混和し重湯中に 20 分間加熱したる後直に冷却するに試料中プロピルアルコール存在するときは玆に紫紅色を徵す．以上の試驗に於て反應陽性なるときは豫め試驗管 5 箇に標準溶液（プロピルアルコールの 0.2%溶液）を 0.1 cc—0.5cc 宛を取り，水を追加して全液を 1cc となしたるものを用意し之等を試料と同樣に處理して比色定量す．

ブチルアルコールの定量．　試料 1cc を試驗管に取り，之にパラオキシベンズアルデヒドの0.1%溶液 0.5cc 及び硫酸 4cc を混和して重湯煎中に 20 分間加熱し速かに冷却するに檢液赤色を呈するときはブチルアルコール存在の徵なるを以て，其含量を測定する爲め試驗管 5 箇

を取り之に標準溶液（ブチルアルコールの 0.2%溶液）を 0.1—0.5cc 宛を容れ各試験管とも水を加へて其全容を 1cc となしたる後之を試料と同様に處理し以て比色定量す．但プロピルアルコールの共存せる場合には前記の試驗法に從ひ之を測定し其檢出量を各對照液中に添加して色調を補ひ試驗すべし．

前記の方法に據る試驗の結果は次の如し．

成　績　表

	種類		水溶液	醬油	果汁（オレンヂ）	トマトケチャップ
試料	供試量		100cc	40cc	20g	20g
	エステルの添加總量(mg)		20	16	20	20
	內	エチルエステル(mg)	6.66	5.33	6.66	6.66
	內	プロピルエステル(mg)	〃	〃	〃	〃
	內	ブチルエステル(mg)	〃	〃	〃	〃
成績	プロピルエステル	檢出量(mg)	6.60	4.80	7.20	6.24
	プロピルエステル	檢出率(%)	99.1	90.1	108.1	93.7
	ブチルエステル	檢出量(mg)	6.81	5.24	6.50	6.29
	ブチルエステル	檢出率(%)	102.3	98.3	97.6	94.4

註　醬油は 60～70° に加溫して本エステルを溶解せしめたり．

上表に於ける檢出率はブチルエステルの場合に略統一せる結果を示すも，プロピルエステルの場合には不同にして 4 種の試料に付き約 20%の誤差を示せり．これ主としてパラオキシベンズアルデヒドの呈色反應はブチルアルコールに對しては顯著なるもプロピルアルコールに對しては不銳敏なるに基因するものなり．

前表には記載せざるも清酒を實驗材料とする場合に本試驗方法は之を應用し難し，何となればプロピル及ブチルエステルを混和せざる清酒に在りても既に之等兩アルコール類似反應を呈すればなり．

（ロ）　遊離パラオキシ安息香酸を秤定する方法

ワイス氏の方法に準ぜるものにして前文記載の方法に據り供試食品よりエーテルを以て抽出し更に之を精製したる後エステルを鹼化し玆に得る酸性物質を二硫化炭素にて處理し其不溶性殘留物を秤量する方法なり，其試驗成績は之を便宜上後に記述すべし．

（ハ）　アルカリ滴定に據る方法

前記（ロ）の重量法に於て遊離酸を秤定する代りに二硫化炭素に不溶の殘留物を水に溶解し之を適當なる標示藥を用ひて定規アルカリ液にて滴定する方法なり．本法は從來適當なる標示藥[11]を發見すること能はざりし爲め其用法を阻まれしものなるが近年標示藥の研究進展したる

結果種々なる色素を之に充用するに至り Neutralrot 又は Bromkresolpurpur は本試験に適用し得ることを知りたるものなり.

本滴定法に於て十分定規アルカリ液 1cc はパラオキシ安息香酸 13.8mg に適應す.

(ニ) ブロム附加反應に據る方法

ブロム反應は定量分析下パラオキシ安息香酸 1 分子に對しブロム 3 分子の割合に作用す. 本試驗は前記 (ハ) の場合と同一なる酸性物質の水溶液を試料となし. 之に作用せしむるにブロムは十分定規ブロム液及鹽酸の混液を用ひ, 反應終了後之にヨードカリを作用せしめ玆に遊離するヨードを十分定規チオ硫酸ソーダ液を以て滴定し, 附加作用に與らざりし十分定規ブロム液の量を還測し以てパラオキシ安息香酸の附加作用に與りたる該液の消費量を求むる方法に係り, 十分定規ブロム液 1cc はパラオキシ安息香酸 2.3mg に適應す.

パラオキシ安息香酸の檢出成績表

	種類	清酒			醬油		
試料	供試量 (cc)		50.0			40.0	
	エチルエステルの添加量 (mg)	0	20.0		0	16.0	
	パラオキシ安息香酸の存在量 (mg)		16.6			13.3	
	試料番號	1	2	3	1	2	3
成績	重量法 檢出量 (mg)	0.3	16.5	17.8	1.1	14.0	14.5
	重量法 檢出率 (%)	—	99.4	107.2	—	105.3	109.0
	アルカリ滴定法 十分定規アルカリ液の消費量 (cc)	—	—	—	0	0.90	0.95
	アルカリ滴定法 檢出量 (mg)	—	—	—	—	12.4	13.1
	アルカリ滴定法 檢出率 (%)	—	—	—	—	93.2	98.5
	ブロム附加法 十分定規ブロム酸カリ液の消費量 (cc)	0	7.00	7.05	0	5.65	5.70
	ブロム附加法 檢出量 (mg)	—	16.1	16.2	—	13.0	13.1
	ブロム附加法 檢出率 (%)	—	97.0	97.7	—	97.7	98.5

上表の成績に於て對照試驗に供したるパラオキシ安息香酸エステルを含有せざる試料に對しアルカリ滴定法竝にブロム附加法は陰性の結果を示すも, 重量法は陽性の結果を與ふるを以て重量法は他の 2 方法に比し實驗誤差の範圍加重せるものと認めらる. 表中同一試料に對する 2 回の實驗例 (試料番號 2 及 3 のもの) の間に生じたる檢出率の差は重量法にありては 7.8%, アルカリ滴定法にありては 5.3%, ブロム附加法にありては約 1% なり. 此點より觀るときは 3 方法中ブロム附加法最も信據するに足る成績を與ふるものと謂ふべし.

4. パラオキシ安息香酸エステル類の試驗に於て必要とするエステルの鑑識法

パラオキシ安息香酸エステルとして當今市場に販賣せらるるものはメチル, エチル, n-プロピル及*n*-ブチル等のエステルにして, アミルエステルは其純良品を製出することの困難なるに賴りベンチルエステルは製造費の甚しく加增さることに因り共に未だ商品化するに至らざるものなり. 故に防腐劑として使用するパラオキシ安息香酸エステルは實際上メチルより*n*-ブチルに至るエステルの範圍を出でざるものなり. 而して之等4種のエステルに共通なる反應はニッケル氏の試藥を用ふる Sabalitscka[9] 氏の改良法を推すべく, 各エステルに共通なるパラオキシ安息香酸の反應には Weiss[7] 氏の提唱するミロンリントナーの反應及衣笠[10] 氏の報告に係る諸反應, 並にブロムを作用せしむる沈澱反應等あり. 各エステルに特有なる反應にはメチルエステルに對し Denigés 氏のメチルアルコール反應, プロピルエステルに對し Feller berg 氏のパラオキシベンズアルデヒドを用ふる反應, ブチルエステルに對し著者等の提案する前記の改良法等あり. 若しパラオキシ安息香酸エステルの定量に於て以上の諸鑑識法を省略し能はざるものとすれば其試驗方法は甚しく煩雜なるべし.

前記諸鑑識法中 Sabalitscka 氏の提唱する呈色反應は試驗中に於てパラオキシ安息香酸エステルの存在を明かに承認したる場合には其の要を認めざるものなり. 卽ち前文に揭げたる如きパラオキシ安息香酸エステルの定量法に適用する抽出法に據りエステル分を抽出し之を重炭酸ソーダ溶液にて洗滌したる後鹼化して不揮發物を作り之を二硫化炭素を以て精製し, 玆に得たるものに付遊離パラオキシ安息香酸を鑑識し得たるときはパラオキシ安息香酸エステルの存在は確認し得たるものなるを以て斯る場合には該試驗は之を省略するも不可無きものとす.

遊離パラオキシ安息香酸の鑑識法に關する前記の諸反應中ブロム附加沈澱反應は爾他の反應に比し銳敏度に於て劣るも著者等は前記の如き方法を以て抽出並に精製したる材料に就き本反應を試みるに, 供試食品中にパラオキシ安息香酸エステルを 10mg 以上添加したるものは試驗時に於て黃色結晶性のブロムフェノールを析出することを驗知せり. 仍て斯る程度の銳敏度を以て滿足するに於ては本反應に於ける析出物は結晶性にして鑑別を謬る惧れ無きものなるが故にパラオキシ安息香酸の鑑識に供することを得べし. 又定量分析に於てもブロム附加沈澱法を選定する場合には同一手段を以てパラオキシ安息香酸の定量と鑑識との兩目的を同時に達成し得るの便あり.

パラオキシ安息香酸の各エステルに特有なる前記の鑑識法はエステルを分別定量する場合には最も緊要なるものなり. 例へばメチルエステルの如き其生理的作用に鑑み之を問題視するものに在りては定量分析と無關係に其定性試驗の必要は絕對的なるものとす. エチル及ブチルの兩エステルに對する前鑑識法には效果的なるものを缺如するを以て現時の分析法に於ては未だ定量分析と鑑識法とを相互に利用するの機會に到らざるものと認む. 從てブチルエステルの鑑識法も效果を致すに至らざるものとす. アミルエステルの鑑識法は當該製品の產出を見ざる今

日に於ては敢て茲に掲ぐるの必要無きも參考の爲め之を記載すれば次記の如き方法にて足るべし.

アミルアルコールの試驗方法. エステルを鹸化したる後蒸溜して得たる溜液より其0.5ccを分取し, 之にサリチルアルデヒドの 0.2%, アルコール溶液 0.1cc 及硫酸1ccを加ふるに試料中アミルアルコールの存在するときは1分間以內に本混液は鮮赤色を呈す. 此際メチルアルコール及エチルアルコールは黃色を呈し, プロピルアルコール及ブチルアルコールは淡褐色を呈するに過ぎざるを以て之等のアルコールの混在はアミールアルコールの鑑識に影響するに至らず.

5. 余等の提案せんとする試驗方法竝其成績

食品中パラオキシ安息香酸エステルを添加したりや否やは可檢食品より製出したるエステル性抽出物の不揮發性鹸化物をブロムに作用せしむる方法に據り之を鑑識し得べく, 又メチルエステルの存否は前記試驗材料と同時に調製し得る揮發性鹸化物に就きメチルアルコールの試驗を行ふことに由りて鑑識し得ること旣に記述したるが如し. 而してパラオキシ安息香酸エステルを含有する食品に對し之が含量を測定するには, 使用したる本防腐劑にして混合エステルなるときは正確なる實驗値を與ふる分別定量法を茲に提案し能はざるも單一エステルを使用せるものに就ては定性法と同一手段に據りブロムを作用せしむる方法を以て所期の目的を達成し得ることも旣に述べたり. 尙パラオキシ安息香酸の混合エステルを使用したる食品に對しても其使用總量の概要を知る便宜として之に相當する遊離パラオキシ安息香酸の量を求めんとする場合にはブロム附加定量法は最も之に適應するものなり.

前上の趣旨に據る試驗方法は (1) 可檢食品より水浸液の調製, (2) エステルの抽出竝精製, (3) 鹸化に據るアルコールと酸との分離, (4) メチルアルコールの鑑識, (5) パラオキシ安息香酸の定性竝定量の操作より成るものにして其中水浸液の調製方法は食品の種類に由り異同あるが故に以下食品別に之を列記すべし.

甲. 試 驗 方 法

(1) 水浸液の調製

(イ) 淸酒. 檢體 50cc を分液漏斗に取り同容量の水を加へて稀釋して用ふ.

(ロ) 醬油. 檢體 50cc をベッヘルに容れアルコール 30cc を加へ時計硝子を以て覆ひ重湯煎上に 10 分間加熱し, 冷却後リトマス紙を用ひ 5%のナトロン溶液を以て中和し之を內容 250cc の測容壜に移し水を以てベッヘルを洗滌し洗液を壜中の液に合し更に水を加へ液の容量を約 220cc となし, 之に 15% の黃血鹽溶液及 30%の硫酸亞鉛溶液各 5cc を順次添加し再び水を追加して全容量を 250cc となし壜を密栓して善く振盪し 30 分間靜置の後沈渣を乾燥濾紙

を用ひて濾過し，其濾液 200cc（檢體 40cc に相當す）を分液漏斗中に分取し試驗に供す．

（ハ） ソース． 醬油の場合に同じ．

（ニ） 林檎汁，オレンヂ汁，杏ジャム及トマトケチャップ． 檢體 40g を內容 200cc の共栓劃度硝子圓筒に容れ水を加へて全容量を 200cc となし 10 分間善く振盪したる後乾燥濾紙を用ひて濾過し其濾液 100cc（檢體 20g に相當す）を用ふ．

（ホ） マルガリン． 檢體 25g を硝子塲に容れ之に 50%アルコール 50cc 及稀硫酸 3 滴を加へ還流冷却器を附し重湯煎上に 1 時間煮沸冷却したる後上澄液を傾瀉して分取し，塲中の殘留物は再び前と同一の方法にて處理し，前後に得たるアルコール性浸出液を合し 90 度を超えざる溫度に於てアルコールを溜去し其殘留液を一旦中和したる後醬油の場合と全く同一の方法を以て Carrez 法を適用す．此際本水浸液 200cc は試料 20g に相當すべし．

（ヘ） 卵黃． 檢體 10g を硝子塲に容れ之に 50% アルコール 70cc を加へ還流冷却器を附し注意して 30 分間煮沸し，冷後之に稀硫酸 5cc を加へ更に 50%アルコールを加へて全量を 100g となし濾過し其濾液 40g を取り水 160cc を加へて稀釋しエーテル抽出用に供す．此際供試量は卵黃に相當す．

（ト） 製菓料クリーム． 檢體を 25g 硝子塲に容れ之に 50%アルコール 100cc 及醋酸 0.5 cc を加へ還流冷却器を附し注意して 30 分間煮沸し，冷後 50% アルコールを追加し全量を 250g となし濾過し其濾液 200g を硝子塲に取り 90 度以下に於てアルコールを溜去し，殘留物を內容 200cc の測容塲に移入しアルカリを以て中和したる後 Carrez の沈澱劑を加へ水を和して全量を 200cc となし其濾液 150cc（檢體 15g に相當す）を分取して試驗に供す．

（チ） アイスクリーム． 檢體 100g を硝子塲に容れ之に純アルコール 100cc 及 20% 醋酸 1cc を加へて還流冷却器を附し 1 時間煮沸し冷後之に 50% アルコールを加へて全量を 250g となし，濾過し其濾液 200g を硝子塲に分取し 90 度以下に於てアルコールを溜去したる後殘留液を測容塲に移入しアルカリ液を以て中和したる後 Carrez の沈澱劑を加へ尙で水を以て稀釋して全量を 250cc となし濾過し其濾液 200cc（檢體 64g に相當す）を分取してエーテル抽出用に供す．

(2). エステルの抽出竝精製

前記淸酒，醬油，ソース，林檎汁，オレンジ汁，杏ジャム，トマトケチャップ，マルガリン，卵黃，製菓料クリーム及アイスクリームに就き夫々操作して得たるエーテル抽出用浸出液を分液漏斗に取り，之に稀硫酸 5cc を和し之を 3 回各エーテル 100cc を以て振盪しエーテル振盪液を合し，之を最初 1 回水 50cc を以て次に 2 回各 1%の重炭酸ソーダ溶液 30cc を以て，更に 2 回各水 20cc を以て振盪洗滌したる後エーテル溶液を硝子塲に移し，少量のエーテルを以て分液漏斗を洗滌し洗液を塲中の液に合し重盪煎上にて 60 度を超えざる溫に於て蒸溜す．

(3) 鹸化によるアルコールと酸との分離

堝中に前記のエーテル液約 10cc を殘溜するに至り之を內容約 70cc の硝子堝に移し蒸溜に用ひたる堝を少量のエーテルを以て洗浄し洗液を主液に合し，再び重湯煎上に注意して溫めエーテルを蒸散せしめ殘液約 5cc となるに至り加溫を熄め堝內に空氣を通してエーテルを驅除し，殘留物にナトロン滴液 2cc 及水 3cc を加へ還流用リービヒ冷却器を附し石綿板上に加熱して 15 分間煎沸したる後冷却し水約 10cc を以て冷却器に附著せる水分を堝中に洗入し．之に稀硫酸 5cc 及炭酸石灰約 0.1g を順次に混和し堝口に蒸溜用硝子管（內徑 5—6mm 長さ 75cm にして蒸溜堝と垂直に連結し堝口より 25cm の所に於て之と約 75 度の角度をなして屈曲し其處より 25cm の所に至り垂直に屈曲し受器に通ずるもの）を連結し再び石綿板上に徐々に加熱して蒸溜し，氷片を以て冷却したる受器（試驗管）中に初溜液 3cc を捕集するに至り蒸溜を熄め溜液(甲)及殘留液(乙)を分取す．

(4) メチルアルコールの鑑識

前記試驗管中の初溜液(甲) 3cc に 1%の過マンガン酸カリ溶液 2cc 及稀硫酸 1cc を混和し 2 分間 35 乃至 40 度の微溫湯中に溫め次に 6.7% の蓚酸溶液 1.5cc を加へ，必要あらば再び先の微溫湯中に溫めて液を脫色せしめ次に冷却しつゝ徐々に硫酸 0.5cc を添加し，之にフクシン亞硫酸溶液（フクシンの粉末となせるもの 0.1g 及重亞硫酸ソーダ 0.7g を水 88cc に溶解し 1 時間の後鹽酸 25 滴を加へて之を脫色するに至らしめたるもの）2cc を加へ試驗管を栓塞し輕く動搖して放置するに 2 時間以內に持續する藍紫色或は紫色乃至紅紫色を呈すればメチルエステル存在の徵とす．

(5) パラオキシ安息香酸の定性竝びに定量

前記蒸溜堝中の殘留液（乙）は之を分液漏斗に移し少量の水を以て堝を洗浄し洗液を分液斗漏中の液に合し稀硫酸 5cc を加へ，之を 3 回各エーテル 30～50cc を以て振盪しエーテル振盪液を合し 2 回各水 10cc を以て振盪洗滌し，茲に得たるエーテル溶液を內容約 300cc の共栓堝に移し分液漏斗を少量のエーテルを以て洗浄し洗液を堝中の液に合し，之を重湯煎上に溫めてエーテルを溜去し更に堝內に空氣を通してエーテルを完全に驅除したる後殘留物に二硫化炭素 5cc を加へ重湯煎上に溫めて二硫化炭素の沸騰するに至り加溫を熄め，冷後其液分を乾燥濾紙を用ひて濾過し更に 2 回堝中の殘留物を各二硫化炭素 5cc を以て溫を加へずして洗浄し洗液を先の濾紙を用ひて濾過し，然る後エーテル 10cc を用ひて濾紙上の殘溜物を共栓堝中に洗入し之を加溫してエーテルを驅除したる後其の殘留物に水 100cc を加へ溫めて溶解し，冷後之に十分定規ブロム液 20cc 及鹽酸 5cc を加へ堝を栓塞し 3 分間連續振盪し更に時々振盪しつつ 10 分間放置せる後ヨードカリ約 1g を添加し直に栓塞し屢々振盪しつつ 5 分間放置し，之を澱粉溶液を標示藥となし十分定規チオ硫酸ソーダ液を以て滴定し，其の消費量を十

分定規ブロム液の使用量（20cc）より控除し作用したる十分定規ブロム液の量を求むべし.（十分定規ブロム液 1cc はパラオキシ安息香酸 2.3mg に相當す）

十分定規ブロム液.　1l 中ブロム酸カリ（$KBrO_3$=167.0）2.784g を含有する液（ブロム酸カリ 3g 及ブロムカリ 25g を水に溶解し全容量を 1l となし之より製すべし）にして，本液 20cc を內容約 300cc の共栓壜に取り水 100cc，ヨードカリ約 1g 及鹽酸 5cc を加へ直に栓塞し振盪しつつ 5 分間放置して得たるヨード溶液は 10 分定規チオ硫酸ソーダ液 20cc に由て脫色すべし.（標示藥澱粉溶液）

本液は共栓壜中に容れ密栓し光を遮り貯ふべし.

乙. 試 驗 成 績

前記の方法に據る試驗の結果は次表の如し.

成　　績　　表

試驗材料	試驗番號	エステルの存在量（mg）				メチルの反應	パラオキシ安息香酸としての存在量（mg）	十分定規ブロム液の消費量（cc）	パラオキシ安息香酸		ブロム附加反應
		メチル	エチル	プロピル	ブチル				檢出量（mg）	檢出率（%）	
清酒（50cc）	1	0	0	0	0	−	0	0	—	—	
	2	3.0	0	0	0	±	—	—	—	—	
	3	5.0	0	0	0	+	—	—	—	—	−
	4	0	15.0	0	0	−	12.48	5.35	12.31	98.6	+
	5	0	0	15.0	0	−	11.50	4.85	11.15	97.0	+
	6	0	0	0	15.0	−	10.67	4.55	10.47	98.1	+
	7	0	5.0	5.0	5.0	−	11.54	4.90	11.27	97.7	+
醬油（40cc）	8	0	0	0	0	−	0	0	—	—	
	9	3.0	0	0	0	±	—	—	—	—	
	10	5.0	0	0	0	+	—	—	—	—	−
	11	0	12.0	0	0	−	9.97	4.25	9.77	97.9	+
	12	0	0	8.0	0	−	6.13	2.60	6.00	98.2	±
	13	0	5.33	5.33	5.33	−	12.31	5.20	11.96	97.2	+
ソース（40cc）	14	0	0	0	0	−	0	0	—	—	
	15	0	16.0	0	0	−	13.30	5.55	12.77	96.0	+
林檎汁（20g）	16	0	0	0	0	−	0	0	—	—	
	17	0	18.0	0	0	—	14.96	6.40	14.72	98.4	+
オレンジ汁（20g）	18	0	0	0	0	−	0	0	—	—	
	19	5.0	0	0	0	+	—	—	—	—	−
	20	0	6.66	6.66	6.66	−	15.38	6.45	14.84	96.5	+

杏ジャム (20g)	21	0	0	0	0	—	0	0	—	—	
	22	0	18.0	0	0	—	14.96	6.25	14.38	96.1	+
トマトケチャップ (20g)	23	0	0	0	0	—	0	0	—	—	
	24	0	6.66	6.66	6.66	—	15.38	6.40	14.72	95.7	+
マルガリン (20g)	25	0	0	0	0	—	0	0	—	—	
	26	0	16.0	0	0	—	13.30	5.65	13.00	97.7	+
卵黄 (4g)	27	0	0	0	0	—	0	0	—	—	
	28	0	16.0	0	0	—	13.30	5.55	12.77	96.0	+
製菓料クリーム (15g)	29	0	0	0	0	—	0	0	—	—	
	30	0	18.0	0	0	—	14.96	6.25	14.38	96.1	+
アイスクリーム (64g)	31	0	0	0	0	—	0	0	—	—	
	32	0	9.6	0	0	—	7.98	3.50	8.05	101.0	+

註　表中括弧内の數量は供試量とす.
　　表中の記號＋は反應陽性なるもの，－は陰性なるもの，±は不明瞭なるもの.

上表の成績に於て檢出率はアイスクリームの場合を除き一様に 100%を超過せず. 最低96%なり. 表中の成績に於て特に注目を惹くは各試驗品とも對照試驗の場合には孰れも十分定規ブロム液を消費せざる事實なり. 尙パラオキシ安息香酸エステルの鑑識に當る結晶性ブロム附加物の析出限度はパラオキシ安息香酸として 8mg 以上なることを檢知す.

結　　論

前記各試驗成績を綜合して茲に本調査の結果を記せば次の如し.

1. 本調査に於てはパラオキシ安息香酸エステル類中飮食物の防腐用に供せらるるものは現在に於ける其の需要供給の關係上メチル, エチル, プロピル及ブチル等4種のエステルなることを前提として, 飮食物中パラオキシ安息香酸エステルの試驗は特に一種類のエステルを使用したる場合に限り其鑑識竝定量とも可能なることを檢知せり. 但之が試驗に際しては次記の如き多岐に亙る實驗を行ふを要す.

(1)　エステルの構成分子としてのパラオキシ安息香酸の定性竝定量

(2)　エステルの構成分子としてのメチルアルコールの定性

(3)　エステルの構成分子としてのプロピルアルコールの定性

(4)　エステルの構成分子としてのブチルアルコールの定性

2. パラオキシ安息香酸エステル類中エチル, プロピル及ブチルの 3 エステルを限り之を飮食物の防腐劑として使用することを容認する場合に本エステルの使用量を參照する爲めに行ふ

パラオキシ安息香酸の試験に對しては實驗の範圍は前項の場合に比し次記の如く狹少なり.

(1) エステルの構成分子としてのパラオキシ安息香酸の定性竝定量

(2) エステルの構成分子としてのメチルアルコールの定性

此際ブロム附加反應をパラオキシ安息香酸の定性的定量方法に利用するときは本試驗は更に簡易化す.

3. パラオキシ安息香酸のエチル, プロピル及ブチルの 3 エステルに對し其使用量に相當するパラオキシ安息香酸の量を檢討せんとする趣旨を以て本調査に於て余等の提出せる試驗方法は之を淸酒, 醬油, ソース, 林檎竝オレンジ汁, 杏ジャム, トマトケチャップ, マルガリン, 卵黄, 製菓料クリーム及アイスクリーム等に施行するに, 其結果に於てパラオキシ安息香酸エステルを添加せざるものは孰れも陰性の成績を示し, 添加せるものは檢出率 95% 以上にして, パラオキシ安息香酸エステルの鑑識に充當せる其ブロム附加物の銳敏度はパラオキシ安息香酸として 8mg の存在を限度とするを以て本試驗方法はパラオキシ安息香酸エステルを 0.02% 以上含有する前記の飮食物に對し準用するに足るものと認む.

文 獻

(1) Sabalitschka: Pharm. Monatshefte **5**. 235 (1924)
(2) Schubel & Manger: Arch. Path. **146**, 208 (1929)
(3) 日本衞生化學會誌: **4** (6). 437 (1932)
(4) 黑野・岩下・鳥山: 醸造試驗所報告 **117**, 1 (1933)
黑野・岩下: 醸造試驗所報告 **119**, 37 (1934)
(5) 石尾・遠藤: 衞生試驗所彙報 **45**, 171 (1935)
(6) 伊東・東・汪: 衞生試驗所彙報 **45**, 177 (1935)
伊東・東: パラオキシ安息香酸ノルマルブチルエステルの毒性調査報告(未發表)
(7) Weiss: Zts. Lebensmittel **55**, 24 (1928)
Weiss: Zts. Lebensmittel **59**, 472 (1930)
(8) Fellenbenberg & Krause: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **23**, 111 (1932)
(9) Sabalitschka: Angew. Chem. **42**, 936 (1929)
(10) 衣笠・坪井・柳: 衞生試驗所彙報 **39**, 41 (1932)
(11) Kaplan: Ber. **63**, 1589 (1930)

昭和 12 年 1 月

パラオキシ安息香酸ノルマルブチルエステルの毒性に就て

技手　東　弘臣

余は故伊東技師と共に先に[1]衛生局の依囑によりパラオキシ安息香酸のメチル，エチル，プロピルの3種のエステルに就き其の毒性を調査報告せし處更にパラオキシ安息香酸ノルマルブチルエステル (P-Oxybenzoesäure N-Butylester) の毒性に就き照會に接したるに依り追加調査中の處次の如き成績を得たるを以て茲に報告す.

パラオキシ安息香酸ノルマルブチルエステルの藥理作用若くは毒性に關しては未だ知られたる所少きもゝ如く余の非才よく文獻を發見し得ず，その生物學的性質に關しては Sabalitschka[2] 及黒野，肥田[3] 兩氏の醱酵抑制又は醬油酒類に對する防黴防腐作用に關する報告に接し得るのみ．その毒性に關しては之を見出すを得ざりき．よりて余は前報告に於けると同じく之をマウスの皮下に用ひ之が毒性を檢せり，余の試驗に供せる檢體は衛生局より送附のものにして白色美麗なる結晶にて水に難溶なり，其の融點は 69～70° を示せり.

既述の如く本品は水に難溶なるを以て注射の目的には本品 2g をとり豫め 37～38° に暖めたる局方オレフ油を徐々に加へ振盪しつゝ溶解せしめて全量を 10cc となせり，即ち之の 20g/dl 液を健康雄マウスの脊部皮下に體重 10g に對し一定量宛 (cc) 注射し以て其の症狀經過を觀察せり，成績次表の如し.

雄マウスに對する皮下注射（5 月）

動物番號	體重(g)	體重 10g に對する注射量 (cc)	全注射量 (cc)	主なる症狀	生	死			
					當日	1日目	2日目	3日目	4日目
1	13.7	0.6	0.822	大なる異狀を認めず	生	〃	〃	〃	〃
2	13.7		0.822		生	〃	〃	〃	〃
3	13.9		0.834		生	〃	〃	〃	〃
4	14.3	0.7	1.001	約2時間後にして麻痺作用現れ歩行活潑ならざるも翌日回復す	生	〃	〃	〃	〃
5	14.0		0.98		生	〃	〃	〃	〃
6	14.0		0.98		生	〃	〃	〃	〃
7	13.0	0.8	1.04	約1時間位にして歩行活潑ならず2時間位を過ぎれば無力困憊の狀を呈し外部的刺激に對し何等の反應なし	生	死			
8	13.5		1.08		生	死			
9	13.7		1.096		生	死			
10	13.4	0.9	1.206	同上	死				
11	13.4		1.206		死				
12	13.4		1.206		死				

即ち以上の成績より換算せばパラオキシ安息香酸ノルマルブチルエステルのマウスに對する最小致死量は皮下注射にて體重 1kg に對し 16g にして極めて毒性少なきを示せり.

今之を既に報告[1]せる他のエステル類の毒性と比較する意味に於て之等を表記するに次の如し.

檢體名	マウス體重より換算して 1kg に對する最小致死量 (g)
パラオキシ安息香酸メチルエステル	5.0
〃 〃 エチルエステル	5.0
〃 〃 プロピルエステル	10.0
〃 〃 N-ブチルエスル	16.0

即ちパラオキシ安息香酸ノルマルブチルエステルは其のプロピルエステルよりも更に毒性少き物質なりと云ふを得べし.

附記

本試驗は故伊東技師と共に施行せるものなり. 謹んで弔意を表す.

文　献

1) 伊東・東・汪：衞試彙 45 號　昭和 10 年
2) Sabalitaschka：同上誌より引用
3) 黒野・肥田：釀試報告 119 號 昭和 9 年

昭和 11 年 6 月

陶器類の溶性鉛分試験成績報告（第2報）

技　師　服　部　安　藏
技　手　秋　山　勝　治

緒　　言

飲食用陶器類は，通例含鉛絵具にて彩色するものなるが故に之を厨房用食器として使用するに際し往々衛生上有害なる鉛分を溶出することあり．この原因は其製造方法と密接なる關係を有するものなるを以て先年其基本調査として種々の熱度に於て焼成せる各種の陶器製品に就き試験したる結果鉛分溶出量の多寡は主として彩色に使用せる釉薬の種類及焼成時に於ける窯内部の温度及加熱時間等に密接なる關係を有するものなることを確認し之を第1報として報告せり．（衛生試験所彙報　第 33 號参照）

保健衛生的見地より之を論ずれば鉛分を全く溶出せざる良品の産出を必要とすることは贅言を要せざるところなるも製造業者の言に從へば良品の産出には當然燃料費等に多額の經費を要するを以て其生産費を騰貴せしめ爲めに從來の如く低廉なる製品を市場に提供するを得ずとなす．果して然りとせば衛生的見地より其取締を嚴格ならしむるときは廉價なる市場品の供給を禁遏する結果を招來することとなり社會經濟上考慮を要すべき問題を醸成するなきやを虞る．而して本問題解決の一助として更に全國に亘り可及的廣汎に市場品を蒐集し之に就き一定の試験法に從ひ一律の下に試験して鉛分溶出の狀況を調査するの必要を認めたるを以て直接余等の購入せる檢品及各府縣衛生課より送附に係る檢品に就き次の試験を施行せり．

1. 試　驗　方　法

今回の試験に於ては次の試験法案を作成し之に基きて試験せり．

陶器中の溶性鉛分試験法案

(1) 試　　藥

1. 4% 醋　酸
2. クローム酸カリウム溶液

クローム酸カリウム (K_2CrO_4) 1 分を 19 分の蒸餾水に溶解すべし．

3. 稀硫酸 (10%)
4. 稀鹽酸 (10%)
5. 硫化水素

[illegible]

6. 酒精（90%）

7. 標準鉛溶液

イ 5 萬分 1（0.002%）溶液

日本藥局方醋酸鉛 $(CH_3COO)_2$ pb+$3H_2O$ 0.183g を 4%醋酸に溶解し全量を 1*l* となし以て 1 萬分 1（0.01%）含有基本溶液を調製し其 200cc を取り 4% 醋酸を以て全量を 1*l* に稀釋すべし.

ロ 10 萬分 1（0.001%）溶液

前記基本溶液 100cc を取り 4%醋酸を以て全量を 1*l* に稀釋すべし.

ハ 20 萬分 1（0.0005%）溶液

前記 10 萬分 1 溶液を同量の 4%醋酸を以て稀釋すべし.

(2) 浸出方法

檢品を水にて清洗し豫め其內容量を檢したる後之に 4%醋酸を全滿し硝子棒を以て靜に攪拌しつゝ正確に 5 分時間浸出したる後之を適當の硝子製容器に移すべし. 但し酒盃其他小形の陶器類にして其內容 30cc に充たざるものにありては同一檢品 2 箇を取り各 4%醋酸を用ひて浸出し浸液を合して試驗すべし.

前記浸液中溷濁せるものは豫め濾過し澄明液に就き試驗すべし.

(3) 試 驗 方 法

本試驗には直徑約 1.8cm 長さ 15～18cm を有する試驗管を使用すべし.

1. 硫化鉛沈澱試驗

浸液 10cc を試驗管に取り稀鹽酸約 2 滴を加へて鹽酸酸性となしたる後末端を稍引延ばしたる硝子管を用ひ徐々に硫化水素を通じて充分飽和せしむべし. 鉛存在に於ては暗色を呈するか又は黑色の沈澱を生ず.

2. クローム酸鉛沈澱試驗

浸液 10cc を試驗管に取り之にクローム酸カリウム溶液 2 滴を加ふべし. 鉛存在に於ては黃色の溷濁又は沈澱を生ず.

3. 硫酸鉛沈澱試驗

浸液 10cc を試驗管に取り稀硫酸 2 滴を加へ次に同容量の酒精を加へよく振盪すべし. 鉛存在に於ては白濁又は白色の沈澱を生ず.

(4) 判 定 方 法

前記 3 反應の判定に當りては 5 萬分 1, 10 萬分 1 及 20 萬分 1 の鉛含有標準溶液 10cc 宛を取り檢體の浸液と全く同一條件に於て試驗し以て之等標準溶液の硫化水素, クローム酸及硫酸によりて生ずる溷濁又は沈澱を各檢體によりて生ぜるものに比較對照すべし.

1　硫酸竝にクローム酸の沈澱は試藥添加 1 時間を經過せる後に檢すべし．觀測に際しては檢液をよく振盪して均等なる浮游液となし試驗管を黑色滑澤紙上に置き上部より透視し標準鉛溶液と比較すべし．

2　硫化水素の沈澱は硫化水素を通じ 1 時間經過の後試驗管を白紙上に置き上部より透視し標準鉛溶液と比較すべし．但し本試驗は一夜放置し沈澱の沈定したる後之を觀測するを可とす．

2. 試驗成績

前記試驗法案に基きて施行せる成績次の如し．

檢體番號	形態並種類	府縣別	産地又は燒名別	4 %醋酸浸出液 (ccm)	沈澱反應による鉛概測量			鉛糖標準溶液との比較判定			
					硫酸	クローム酸	硫化水素	3反應共に5萬分1以上を陰性と看做す	3反應共に5萬分1以下を陰性と看做す	3反應共に10萬分1以上を陽性と看做す	3反應共に20萬分1以上を陽性と看做す
1	2寸5分重蓋物（綠）	東京府	淡路燒	50	40萬分の1	40萬分の1	40萬分の1以下	−	−	−	−
2	同（群靑）	同	同	同	な し	な し	な し	−	−	−	−
3	同（黃）	同	同	同	な し	な し	な し	−	−	−	−
4	同（緋紅）	同	同	同	な し	な し	な し	−	−	−	−
5	水色達磨形醬油差し	同	同	100	な し	な し	な し	−	−	−	−
6	茶色丸形醬油差し	同	同	150	な し	な し	な し	−	−	−	−
7	薄靑駒形醬油差し	同	同	100	な し	30萬分の1	な し	−	−	−	−
8	丸小井	同	伊萬里燒	250	な し	な し	な し	−	−	−	−
9	六角小井	同	同	200	な し	な し	な し	−	−	−	−
10	錦付船人物給長角皿	同	九谷燒	150	な し	な し	な し	−	−	−	−
11	菊給盃	同	同	20	な し	40萬分の1以下	な し	−	−	−	−
12	葉付勳章盃	同	同	20	な し	な し	な し	−	−	−	−
13	渦卷模樣長皿	同	淸水燒	200	な し	な し	な し	−	−	−	−
14	能道具模樣丸皿	同	同	100	2萬分の1	1萬分の1	5千分の1	+	+	+	+
15	中央橘實模樣丸形5寸井	同	駄知燒	45	な し	な し	な し	−	−	−	−
16	寶舟模樣丸皿	同	同	80	な し	な し	な し	−	−	−	−
17	中央壽字模樣錦菊形5寸井	同	同	500	な し	40萬分の1以下	な し	−	−	−	−
18	中央松竹梅模樣錦菊形5寸井	同	同	500	な し	な し	な し	−	−	−	−
19	中央田字模樣錦菊形6寸井	同	同	850	な し	な し	な し	−	−	−	−
20	高砂模樣角皿	同	瀨戶燒	100	な し	な し	な し	−	−	−	−
21	風景模樣菱形皿	同	同	150	な し	40萬分の1以下	な し	−	−	−	−
22	大形菊形蓋物（藍色）	同	大正燒	300	な し	な し	な し	−	−	−	−
23	小形菊形蓋物（赤色）	同	同	150	な し	な し	な し	−	−	−	−
24	敷紙方菓子皿	同	樂燒	20	1萬分の1	8千分の1	6千分の1	+	+	+	+

25	敷紙方菓子皿	東京府	樂燒	20	5萬分の1	3萬分の1	1萬分の1	+	−	+	+
26	茶碗	同	同	100	2千分の1	5千分の1	1千分の1以上	+	+	+	+
27	同	同	同	100	2千分の1	5千分の1	1千分の1	+	+	+	+
28	勳章菊盃	同	燒名不明	25	な し	な し	な し	−	−	−	−
29	同	同	同	25	7萬分の1	3萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
30	國旗模様盃	同	同	35	な し	な し	な し	−	−	−	−
31	土釜	同	同	1000（全容2500）	な し	な し	な し	−	−	−	−
32	土鍋	同	同	500	な し	な し	な し	−	−	−	−
33	小井	富山縣	九谷燒	170	15萬分の1	20萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
34	同	同	同	240	15萬分の1	20萬分の1	25萬分の1	−	−	−	−
35	同	同	同	100	7萬分の1	10萬分の1	8萬分の1	−	−	+	+
36	同	同	同	140	な し	な し	な し	−	−	−	−
37	同	同	同	140	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
38	同	同	同	120	3萬分の1	5萬分の1	5萬分の1（褐黑）	+	−	+	+
39	丸皿	同	同	120	10萬分の1	15萬分の1	10萬分の1	−	−	−	+
40	同	同	同	120	8萬分の1	10萬分の1	12萬分の1	−	−	−	+
41	同	同	同	110	10萬分の1	10萬分の1	12萬分の1	−	−	−	+
42	同	同	同	150	2萬分の1	3萬分の1	3萬分の1	+	+	+	+
43	同	同	同	110	40萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
44	七角皿	同	同	160	7萬分の1	8萬分の1	5萬分の1	−	−	+	+
45	丸皿	同	同	90	7萬分の1	7萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
46	小井	同	燒名不明	200	5萬分の1	5萬分の1	5萬分の1（褐黑）	+	−	+	+
47	丸皿	同	同	100	2萬分の1	2萬分の1	3萬分の1	+	+	+	+
48	同	同	同	100	2萬分の1	3萬分の1	2萬分の1	+	+	+	+
49	同	同	同	120	2萬分の1	3萬分の1	2萬分の1	+	+	+	+
50	同	同	同	120	8萬分の1	10萬分の1	10萬分の1	−	−	+	+
51	同	同	同	130	10萬分の1	10萬分の1	10萬分の1	−	−	+	+
52	同	同	同	120	3萬分の1	3萬分の1	3萬分の1	+	+	+	+
53	同	同	同	160	7萬分の1	7萬分の1	10萬分の1（褐黑）	−	−	+	+
54	丸形井	同	同	700	5萬分の1	8萬分の1	5萬分の1	−	−	+	+
55	小井	同	同	280	3萬分の1	5萬分の1	3萬分の1	+	−	+	+
56	丸皿	同	同	220	5萬分の1	5萬分の1	3萬分の1	+	−	+	+
57	丸深皿	同	同	260	20萬分の1	18萬分の1	な し	−	−	−	−
58	丸皿	同	同	150	な し	な し	な し	−	−	−	−
59	菊形壺	同	同	200	な し	な し	な し	−	−	−	−
60	小井	同	同	200	7萬分の1	7萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
61	丸皿	同	同	100	8萬分の1	8萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
62	丸深皿	同	同	190	10萬分の1	15萬分の1	15萬分の1	−	−	−	+
63	同	同	同	300	な し	な し	な し	−	−	−	−
64	菊形深皿	同	同	130	5萬分の1	8萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+

65	丸	皿	佐賀縣	多治見燒	80	なし	なし	なし	−	−	−	−
66	同		同	同	110	20萬分の1	30萬分の1	なし	−	−	−	−
67	同		同	同	140	8萬分の1	8萬分の1	8萬分の1（褐黒）	−	−	+	+
68	同		同	同	120	40萬分の1	30萬分の1	なし	−	−	−	−
69	同		同	同	120	10萬分の1	10萬分の1	10萬分の1（褐黒）	−	−	+	+
70	同		同	同	120	25萬分の1	10萬分の1	なし	−	−	−	−
71	同		同	同	120	なし	なし	なし	−	−	−	−
72	同		同	同	120	なし	なし	なし	−	−	−	−
73	菱形	皿	同	同	160	30萬分の1	25萬分の1	なし	−	−	−	−
74	同		同	同	160	25萬分の1	25萬分の1	なし	−	−	−	−
75	同		同	同	160	なし	15萬分の1	なし	−	−	−	−
76	同		同	同	160	なし	なし	なし	−	−	−	−
77	小	井	同	同	200	7萬分の1	7萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
78	丸	皿	廣島縣	燒名不明	80	5萬分の1	5萬分の1	3萬分の1	+	−	+	+
79	同		同	燒名不明	80	なし	なし	なし	−	−	−	−
80	同		同	同	90	20萬分の1	18萬分の1	20萬分の1	−	−	−	+
81	中丸	皿	同	同	100	25萬分の1	18萬分の1	20萬分の1	−	−	−	−
82	同		同	同	160	10萬分の1	12萬分の1	12萬分の1	−	−	−	+
83	丸	皿	同	同	100	なし	なし	なし	−	−	−	−
84	長角	皿	同	同	100	20萬分の1	15萬分の1	20萬分の1	−	−	−	+
85	菱形	皿	同	同	120	15萬分の1	17萬分の1	15萬分の1（褐濁）	−	−	−	+
86	同		同	同	130	10萬分の1	10萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
87	小	井	同	同	100	6萬分の1	5萬分の1	7萬分の1（褐沈）	−	−	+	+
88	菊形小	井	同	同	180	13萬分の1	12萬分の1	微褐濁	−	−	−	−
89	同		同	同	160	なし	25萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
90	小	井	同	同	200	7萬分の1	8萬分の1	30萬分の1（褐黒）	−	−	−	−
91	菊形小	井	同	同	340	なし	なし	なし	−	−	−	−
92	同		同	同	900	17萬分の1	25萬分の1	20萬分の1	−	−	−	−
93	長角	皿	山梨縣	燒名不明	130	15萬分の1	15萬分の1	20萬分の1	−	−	−	+
94	同		同	同	130	10萬分の1	10萬分の1	25萬分の1	−	−	−	−
95	丸	皿	同	同	140	5萬分の1	7萬分の1	4萬分の1	−	−	+	+
96	同		同	同	80	8萬分の1	8萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
97	菊形	井	同	同	480	12萬分の1	15萬分の1	12萬分の1	−	−	−	+
98	同		同	同	850	8萬分の1	7萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
99	長角	皿	同	同	110	25萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
100	菊形深	皿	同	同	350	なし	なし	なし	−	−	−	−
101	六角小	井	鹿兒島縣	燒名不明	160	30萬分の1	なし	30萬分の1	−	−	−	−
102	菊形深	皿	同	同	300	なし	なし	なし	−	−	−	−
103	丸形	井	同	同	600	なし	なし	なし	−	−	−	−
104	菊形	井	同	同	450	なし	なし	なし	−	−	−	−

105	丸皿	和歌山縣	燒名不明	100	なし	なし	なし	−	−	−	−
106	同	同	同	100	7萬分の1	7萬分の1	10萬分の1（褐沈）	−	−	+	+
107	菊形井	岡山縣	同	350	20萬分の1	10萬分の1	10萬分の1	−	−	−	+
108	丸皿	同	同	120	なし	なし	なし	−	−	−	−
109	長角皿	同	同	140	なし	なし	30萬分の1	−	−	−	−
110	扇形皿	同	同	130	20萬分の1	15萬分の1	10萬分の1	−	−	−	+
111	菱形皿	同	同	150	5萬分の1	5萬分の1	3萬分の1	+	−	+	+
112	丸皿	同	同	90	7萬分の1	5萬分の1	10萬分の1（褐沈）	−	−	+	+
113	同	同	同	70	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
114	同	同	同	60	2萬分の1	2萬分の1	3萬分の1（褐沈）	+	+	+	+
115	同	同	同	50	7千分の1	7千分の1	7千分の1	+	+	+	+
116	丸形深皿	同	同	350	5萬分の1	5萬分の1	20萬分の1（褐沈）	−	−	−	+
117	長角皿	同	同	125	なし	なし	なし	−	−	−	−
118	丸皿	同	同	95	1萬分の1	1萬分の1	1萬分の1	+	+	+	+
119	同	同	同	100	15萬分の1	10萬分の1	12萬分の1	−	−	−	+
120	角形盃洗	同	同	950	なし	なし	なし	−	−	−	−
121	丸皿	同	同	150	3萬分の1	5萬分の1	2萬分の1	+	−	+	+
122	同	同	同	110	なし	なし	なし	−	−	−	−
123	同	同	同	110	7千分の1	7千分の1	5千分の1	+	+	+	+
124	同	同	同	200	なし	なし	なし	−	−	−	−
125	丸形深皿	同	同	400	5萬分の1	5萬分の1	3萬分の1	+	−	+	+
126	丸皿	同	同	150	3萬分の1	7萬分の1	5萬分の1	−	−	+	+
127	同	同	同	40	3萬分の1	3萬分の1	2萬分の1	+	+	+	+
128	菊形深皿	同	同	500	25萬分の1	20萬分の1	20萬分の1	−	−	−	−
129	丸皿	同	同	160	7萬分の1	7萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
130	同	同	同	35	25萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
131	丸形井	同	同	1000	5萬分の1	5萬分の1	5萬分の1	+	−	+	+
132	丸皿	同	同	160	2萬分の1	2萬分の1	2萬分の1	+	+	+	+
133	同	同	同	90	10萬分の1	8萬分の1	8萬分の1	−	−	+	+
134	同	同	同	90	なし	なし	なし	−	−	−	−
135	梅形深皿	同	同	350	なし	なし	なし	−	−	−	−
136	丸皿	同	同	160	7萬分の1	7萬分の1	10萬分の1	−	−	+	+
137	菱形小皿	同	同	35	5萬分の1	5萬分の1	3萬分の1	+	−	+	+
138	丸皿	同	同	75	3萬分の1	5萬分の1	5萬分の1	+	−	+	+
139	同	同	同	125	なし	なし	なし	−	−	−	−
140	菊形井	同	同	1000	なし	なし	なし	−	−	−	−
141	丸形深皿	同	同	760	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
142	菊形井	同	同	1000	なし	なし	なし	−	−	−	−
143	丸皿	同	同	160	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
144	同	同	同	160	なし	なし	なし	−	−	−	−

145	丸　　皿	岡山縣	燒名不明	90	10萬分の1	7萬分の1	10萬分の1	−	−	+	+
146	同	同	同	180	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
147	同	福岡縣	同	180	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
148	同	同	同	160	5萬分の1	5萬分の1	5萬分の1	+	−	+	+
149	同	同	同	45	2萬分の1	2萬分の1	2萬分の1	+	+	+	+
150	同	同	同	180	2萬分の1	2萬分の1	1萬分の1	+	+	+	+
151	丸形蓋物	同	同	120	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
152	盃	同	同	35	15萬分の1	10萬分の1	15萬分の1（褐沈）	−	−	−	+
153	丸　　皿	高知縣	燒名不明	115	15萬分の1	12萬分の1	12萬分の1	−	−	−	+
154	同	同	同	115	2萬分の1	2萬分の1	1萬分の1	+	+	+	+
155	同	同	同	115	2萬分の1	2萬分の1	2萬分の1	+	+	+	+
156	同	同	同	115	7千分の1	1萬分の1	7千分の1	+	+	+	+
157	同	同	同	115	15萬分の1	10萬分の1	10萬分の1	−	−	−	+
158	同	同	同	115	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
159	同	同	同	115	2萬分の1	2萬分の1	1萬分の1	+	+	+	+
160	同	同	同	115	1萬分の1	5千分の1	5千分の1	+	+	+	+
161	同	同	同	115	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
162	同	同	同	115	7千分の1	2千分の1	3千分の1	+	+	+	+
163	同	同	同	70	7萬分の1	3萬分の1	5萬分の1	−	−	+	+
164	同	同	同	50	7千分の1	7千分の1	7千分の1	+	+	+	+
165	梅形小井	北海道	瀬戸燒と稱す	170	7萬分の1	7萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
166	丸形小井	同	同	153	2萬分の1	2萬分の1	2萬分の1	+	+	+	+
167	六角小井	同	駄知燒と稱す	230	7萬分の1	7萬分の1	7萬分の1	−	−	+	+
168	菊形小井	同	同	200	5萬分の1	5萬分の1	5萬分の1	+	−	+	+
169	丸　　皿	同	同	115	5萬分の1	5萬分の1	5萬分の1	+	−	+	+
170	梅形小井	同	同	200	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
171	菊形小井	同	同	350	25萬分の1	20萬分の1	20萬分の1	−	−	−	−
172	丸　　皿	同	同	50	5萬分の1	5萬分の1	5萬分の1	+	−	+	+
173	同	同	同	160	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
174	同	同	多治見燒と稱す	115	5萬分の1	5萬分の1	5萬分の1	+	−	+	+
175	同	同	同	200	12萬分の1	12萬分の1	12萬分の1	−	−	−	+
176	同	同	同	115	2萬分の1	1萬分の1	1萬分の1	+	+	+	+
177	同	福井縣	燒名不明	100	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
178	菊　形　井	同	同	550	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
179	菊　形　皿	同	同	120	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
180	同	同	同	120	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
181	菱形小井	同	同	150	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
182	菊　形　井	同	同	550	な　し	な　し	な　し	−	−	−	−
183	丸　　皿	同	同	180	15萬分の1	12萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
184	菊形深皿	同	同	310	な　し	な　し	30萬分の1	−	−	−	−

185	梅形小井	福井縣	燒名不明	200	なし	なし	なし	−	−	−	−
186	丸皿	同	同	130	なし	なし	なし	−	−	−	−
187	菊形皿	同	同	120	なし	なし	なし	−	−	−	−
188	丸皿	同	同	100	なし	なし	なし	−	−	−	−
189	同	同	同	100	なし	なし	なし	−	−	−	−
190	同	同	同	180	なし	なし	なし	−	−	−	−
191	菊形皿	同	同	120	3萬分の1	2萬分の1	5萬分の1（褐沈）	+	−	+	+
192	菊形深皿	同	同	300	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
193	丸皿	同	同	100	なし	なし	なし	−	−	−	−
194	同	同	同	150	20萬分の1	15萬分の1	20萬分の1	−	−	−	+
195	菱形皿	同	同	300	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
196	菊形皿	同	同	100	15萬分の1	10萬分の1	20萬分の1	−	−	−	+
197	丸皿	同	同	150	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
198	同	同	同	200	なし	なし	なし	−	−	−	−
199	丸形深皿	同	同	170	12萬分の1	10萬分の1	15萬分の1（褐沈）	−	−	−	+
200	丸皿	同	同	120	20萬分の1	15萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
201	丸形猪口	同	同	50	なし	なし	なし	−	−	−	−
202	菱形小井	同	同	155	なし	なし	なし	−	−	−	−
203	丸形小井	同	同	185	なし	なし	なし	−	−	−	−
204	菱形皿	同	同	195	15萬分の1	10萬分の1	20萬分の1	−	−	−	+
205	長角皿	同	同	160	なし	なし	なし	−	−	−	−
206	菊形皿	同	同	400	なし	なし	なし	−	−	−	−
207	角皿	兵庫縣	京燒	90	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
208	丸皿	同	同	110	20萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
209	同	同	同	110	なし	なし	なし	−	−	−	−
210	丸形小井	同		340	なし	なし	なし	−	−	−	−
211	丸皿	同		60	3萬分の1	3萬分の1	4萬分の1	+	+	+	+
212	菊形深皿	同	多治見燒	230	7萬分の1	5萬分の1	5萬分の1	−	−	+	+
213	同	同	同	200	3萬分の1	3萬分の1	5萬分の1（褐沈）	+	−	+	+
214	同	同	同	400	20萬分の1	10萬分の1	10萬分の1	−	−	−	+
215	丸形深皿	同	岐阜産	310	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
216	丸形井	同	燒名不明	900	なし	なし	なし	−	−	−	−
217	同	同	駄知燒	950	なし	なし	なし	−	−	−	−
218	同	同	燒名不明	1000	なし	なし	なし	−	−	−	−
219	同	同	同	1000	30萬分の1	30萬分の1	30萬分の1	−	−	−	−
220	菊形井	同	同	1000	なし	なし	なし	−	−	−	−
221	同	同	同	670	なし	なし	なし	−	−	−	−

總　括

前記檢品 221 箇に就きて施行せる試驗成績を看るに 4%醋酸にて 5 分間處理せる各浸液中硫酸，クローム酸及硫化水素の 3 沈澱反應を悉く生起せるものを鉛標準溶液に比較せる成績を總括すれば次の如し．

5 萬分 1 以上を陽性と看做せる場合，陽性の成績を示すもの 46 種
（總數に對して 20.8%）

5 萬分 1 以下を陰性と看做せる場合，陽性の成績を示すもの 27 種
（總數に對して 12.2%）

10 萬分 1 以上を陽性と看做せる場合，陽性の成績を示すもの 76 種

20 萬分 1 以上を陽性と看做せる場合，陽性の成績を示すもの 99 種
（總數に對して 44.8%）

附　記

本試驗は昭和 4 年より同 5 年に亘り各府縣より送附せられたる試料に就き施行せるものにして尙ほ全國に於ける市場品に對する試驗の完成を 俟ち報告 の豫定 なりしを以て本報告は一時之を保留せるものなり．

昭和 11 年 2 月

Electro-Katadyn の殺菌機能に關する實驗

技　師　秋　葉　朝　一　郎
囑　託　市　川　忠　次

內　容　目　次

Ⅰ 緒　　言
Ⅱ 實 驗 方 法
Ⅲ 實 驗 成 績
(1) E. K. のチフス菌，赤痢菌並大腸菌に對する殺菌力
(2) E. K. の殺菌力と菌數との關係
(3) E. K. の殺菌力と溫度との關係
(4) E. K. の殺菌力と pH との關係
(5) E. K. 賦活水の保存と其殺菌力
(6) E. K. の殺菌力と水質との關係
(7) E. K. の oligodynamic effect の本態に關する考察
Ⅳ 總　　括
Ⅴ 考　　察

Ⅰ 緒　　言

スヰスの植物學者 Nägeli (1880～1890 代) は或種の金屬鹽が極微量にて能く藻類 (Algae) に對して殺菌力を發揮する事實を發見し此現象を Oligodynamie (dynamic action of minute quantity の意) 或は oligodynamic metal effect と命名せり．其後數多の學者の研究により金屬鹽溶液の極微量は單に殺菌作用のみならず溶血作用，酵素破壞作用等を有する事明にせられ且其本態に關しては (1) 金屬イオンに吸着されし酸素の觸媒作用に基因するものならんとする Herzberg, Miller の說 (2) 金屬イオンの化學作用に非ずして不明なる物理作用 (Fern Wirkung) ならんと稱する Saxl の說等の假說を經て今日に於ては (3)金屬イオンに基因する殺菌作用なりとする定說を見るに至れり．かくして Pro. Dr. Neisser は "Oligodynamie" とは「極微量の陽性荷電金屬イオンの微生物に對する作用」と解釋すべきなりと定義せり (Fortschritt der Medizin Nr. 126, 1932).

金屬の Oligodynamie を飮料水の消毒に應用し其實用化を最初に試みたるは Dr. George A. Krause なり．彼は活性銀を磁器小圓筒中に微粒子狀に分散せしめて銀の水との接觸面積を大ならしめ，以て銀の溶出量を可及的に增加せしめんとするものを考案せり．之を Katadyn-element と稱し其多數を容器に納め之に飮料水を滿して一定時間放置し，銀の Oligodynamie

によりて飲料水を消毒する事を目的とするものにして，之を Katadyn と命名し München の Katadyn Gesellschaft より發賣せり．尙 Katadyn とは，銀イオンが，殺菌作用 (Oligodynamische Wirkung) と同時に觸媒作用 (Katalytische Wirkung) とを有する事より考案せる名稱なりと云ふ．

純粹なる銀は Oligodynamie を有せざるものにして，唯，外因によりて其表面に難溶性にして微量溶解する銀鹽を生ずる事によりて Oligodynamie を獲得するものなり．卽ち溶解せる微量の銀鹽が解離して生ずる銀イオンが殺菌作用を呈するものなる事は Doerr, Messerschmidt, Baumgarten, Bechhold 等の夙に唱へ內外諸家の認むるに至りし處なり．

Beyer (Wie entsteht die Natürliche Oligodynamie der Metalle? Med. Diss. Leipzig 34) によれば，純粹なる銀は空氣及水の常成分の作用によつては尠とも數週間乃至數ケ月間に於ては oligodynamie とはならず，恐く Ozon，過酸化水素，或は鹽素等の混在(此等の物質は必要なる濃度に自然環境に於て存在す）によりて oligodynamie に變化するものならんと云ふ．然れども銀の自然的賦活化に於ては個々の場合によりて其活性度に相違あるを免れず．玆に於て G. Krause の考案せる Katadyn-element に於ては活性化せる微粒子銀 (Ag_2O ならん）を磁器中に澌散せしめたるものなりと稱す．然し乍ら Katadyn-element に於ては常時使用する場合には，其表面に浮游物，有機物，鹽類等が附着し其被覆によりて活性度漸次減少するの憂尠しとせず．

Katadyn-element に於ては，かくの如き根本的缺陷を認めたるが故に Katadyn に對して餘り其效を期待し得ざるものと思考しゐたり．然るに其後 Katadyn-Gesellschaft に於ては Electro-Katadyn と稱するものを考案し發賣するに至れり．

本器は2本の銀棒又は銀板を電極として水中に挿入し之に低壓の微電流を通じて銀イオンを水中に溶出せしめ其 Oligodynamie によりて水を消毒せんとするものにして恐く Walter Kruse und Maximilian Fischer (Archiv. f. Hygiene, Bd. 113, S. 46, 1935) の創案に由來するものなるべし．

Electro-Katadyn に於ては，

(1) 多量の水の消毒をなし得る事

(2) 銀イオン量を加減し得る事

(3) 銀表面を清掃し得る事

等の使用上に於ける數多の利點あり．

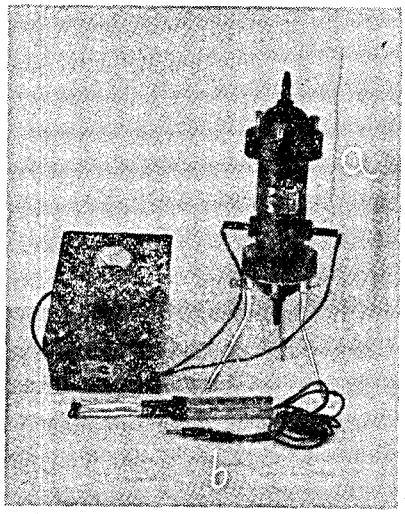
本器は其目的に應じて家庭用小型のもの，工場用，プール用等の大設備に至るもの等種々あるも其原理は何れも同一なり．余等は家庭用小型の Electro-Katadyn を入手するの機會を得之が機能を試驗せるを以て其成績を玆に報告せんとす．

Electro-Katadyn の構造

余等の實驗に使用せる小型 Electro-Katadyn に3種あり.

(a) 高さ約 30cm 直經約 8cm のベークライト製圓筒内に縦 12cm 横 4cm 厚さ 0.5mm の銀板電極を對立せしめて納めたるものを Katadyn と稱し，銀板電極は電導線を以て Aktivator に接續し得.

Aktivator は高さ 9cm 横 13cm 縦 17cm の木製箱内に 2volt の乾電池，電流計，抵抗器，切換スウィッチ等を裝置せるものなり．今寫眞の如く Katadyn と Aktivator とを接續せる後，水を下口より流入し上口より流出せしめ且抵抗器によつて電氣量を調節しつゝ電流を通ずる時は所要の銀を溶出せしむる事を得，且流出する水量を調節する事により水中に一定量の銀を含有せしめ得るものにして，流出せる水は任意の大さの水槽に受け之を一定時間貯藏せる後飲用に供するものとす.(寫眞參照)



Electro-Katadyn

(b) Katadyn 部は長さ 11cm 直徑 2.5cm の金屬製圓筒把持器の一端に長さ 6cm 直徑 0.5cm の銀棒2本を嵌入せるものにして，銀棒電極は二條の電導線によりて前記の Aktivator に連結し得るものなり．硝子若くは磁製容器に消毒すべき水を盛り，之に Katadyn の銀電極部を挿入し適宜の電流を所要時間通じて，所要量の銀を溶出せしむるものなり.(寫眞參照)

(c) Pocket Electro-Katadyn と稱する携行に便なる小型 Electro-Katadyn にして，口徑約 1.5cm 長さ約 14cm の金屬製圓筒把持器の中に棒狀乾電池 (2volt) を納め此把持器の一端に直徑約 0.5cm 長さ約 6cm の銀棒電極2本を挿入し得るものにして携行時は2本の銀棒を取りはづし，把持器と共に革製サック中に納めおき，用に臨みて，把持器に電極を嵌入し容器に盛れる水中に電極を挿入すれば銀を溶出せしめ得るものとす．本器に於ては電流計の裝置なきを以て水量に應じて電極に挿入し攪拌すべき時間を加減する事によつて消毒の目的を達するものとす．卽ち約 500cc の水中には約 80 秒間銀棒を挿入攪拌せる後，1 時間放置して飲用すべき旨使用書に記載しをれり.

George A. Krause の考案せる Katadyn の用途は專ら小量の飲料水の消毒のみに使用せらるゝに過ぎざりしも Electro-Katadyn の發明せらるゝに至り銀 Oligodynamie の用途は一大飛躍をなしたり．其理由は要するに大量の水を賦活し得らるゝ事，並に含有銀量を任意に調節せしめ得る事に基因すべし．現今利用せられつゝありと稱する用途を記載すれば大約次の如

し.

(1) 飲料水の消毒, (2) 遊泳プール水の消毒, (3) 製氷用水の賦活, 卽ち (a) 飲用氷, (b) アイスクリーム, (c) 屠場, ソーセージ工場等に於ける殺菌氷, (d) 冷凍用殺菌氷等の製造に用ひらるゝ水の賦活, (4) 洗滌用水の賦活, 卽ちビール濾過器, パイプ, 容器等の洗滌用水の賦活, (5) 鑛泉の賦活, 自然鑛泉或はエッセンス等を加へた人工鑛泉の變敗防止の爲に利用す, (6) 食酢, 葡萄酒, 果汁等の賦活.

こゝに「賦活す」と稱するは水中に銀を溶出せしめて水に殺菌力 (Oligodynamische Wirkung) を賦與するを意味す.

銀の Oligodynamie を利用する場合には, 水に何等の異臭味, 色等を賦與する事なく且數十日以上の長期に亙りて殺菌力を保持せしめ得るを以て, 其應用範圍は可成廣汎なる事を得べし. 尙銀が Oligodynamie 作用高き反面, 其毒性低きは衞生上大なる利點とすべし. 文獻に徵するに 30g の硝酸銀を自殺の目的の下に服用せるものありしも, 致死せざりしと云ひ, 亞急性中毒又は慢性中毒に關しては硝酸銀を膀胱病或は癲癇の治療に使用せし時代の經驗によるに, 皮膚着色の症狀を見るに到る迄の服用總量は 17～34g なりしと云ふ. 尙 Parole 氏は, 現今の銀製劑に於ては上記の量を以てするも何等中毒症狀を起す事なしと稱す. 而して銀の Oligodynamie は飲料水に於ては 0.03～0.07 p. p. m. (p. p. m. は pa.t per million $=\frac{1}{1,000,000}$ の略號卽ち水 1l 中の mg に當る), 飲用鑛泉に於ては 0.1～0.3, p. p. m., 食酢に於ては 0.1 p. p. m., 葡萄酒及果汁に於ては 0.1～0.9 p. p. m. を使用すれば充分なりと云ひ, 殊に日常飲用する水に於て 0.03～0.07 p. p. m. の小量を以てするものとせば衞生上の害は顧慮せずとも可ならん.

今玆に參考の爲, 銀と同等若くは夫以上の毒性を有するものと考へらるゝ銅及鉛に關する衞生警察上の見解を見るに米國に於ては上水中に於ける銅含量 0.2 p. p. m. 卽ち水 1l 中 0.2mg 以下鉛含有量 0.1 p. p. m. 以下卽ち 0.1mg 以下なるものは衞生上支障なきものとして許可しをる實情にして, 然りとせば銀 Oligodynamie の利用に對し衞生的顧慮を拂ふの要なきものと云ふ事を得べし.

II 實　驗　方　法

(1) 溶　出　銀　量

上述せる如く Electro-Katadyn は 1.5～2.0 volt の乾電池を並列に聯結せるものと電極とを接續し, 之より直流電氣を水中に通ずるものにして Voltage は常に水の decomposition point たる 1.6 volt 以下に保つものとす. 余等の用ひたる Aktivator に於ては附屬電流計は 5m. Amp. 迄を測定し得るものなり. 常に 1～2m. Amp. の微電流を通じて實驗せり.

銀の溶出量は，Faraday の法則によれば，電氣量 1 Ampere-hour に對して 4.0265g の銀を溶出するものなるも，Electro-Katadyn 添附使用書の記載によれば，余等の使用せるものに於ては，通常の水に就ての銀溶出量は Farady 法則の 40%なりと云ふ．卽ち 1 Amp-hour の電氣量に對し陽電極より 1.6g 卽 1 m. Amp-hour に對し 1.6mg の銀量溶出すと稱す．

水道水を，1.5～2 m. Amp. の電流を通じつゝある圓筒型 Electro-Katadyn 中を，徐々に流過せしめしに，5 時間中の總流過水量は 2350cc に達せり．此間に於て通ぜし電氣總量 649 m. Amp-sek. なり．該水に就き其中に含有せらるゝ溶出銀量を化學的に測定したるに，銀量 18,288mg を得たり．故に 1 m. Amp-hour に對する銀溶出量は $\frac{18,288\,mg}{649}\times 60 \fallingdotseq 1.7\,mg$ なり．卽大體 Electro-Katadyn 說明書記載の數字に一致す．依つて以下の實驗に於ては溶出銀量の算定は說明書の記載に從ひ 1 m. Amp-hour の電氣量に對し溶出銀量 1.6mg として計算せり．

(2) Oligodynamische Wirkung の測定法

菌ブイヨン培養を滅菌水道水を以て適宜に稀釋せるものを以て檢水となす．本檢水を Elektro-Katadyn を以て處置せる後，一定時間毎に其 0.1 cc を取り遠藤培地或は寒天培地を以て振盪培養に附し 37°, 48 時間培養後發生せる集落數を檢測せり．

菌種は當研究室保存の大腸菌 (B. coli communis), 腸チフス菌, 赤痢菌（志賀型 並 Flexner 型）等にして，菌株は消毒藥の檢定に使用する都度，其抵抗力を檢し，比較的強く且抵抗性安定せるものなり．尙大腸菌に就ては平板培養法のみならず，醱酵法によりても大腸菌に對する Oligodynamische Wirkung を檢査せり．

Katadyn は實驗の便宜上，主として棒型 Electro-Katadyn を使用せり．使用前に銀棒表面の淸淨なるや否やを檢し，表面著く暗黑色を呈せる場合には微粒の鑢紙を以て表面を磨き，水洗し充分拂拭して淸潔ならしめたる後使用す．使用後は淸潔なる ガーゼを 以て 銀棒を淸拭す．Electro-Katadyn は同一方向に電流を長時間通ずる時は，水中に溶存解離せる鹽類の陰イオンは，陽極に於て銀鹽を造り以て陽極の表面を被覆し，電流の流過を阻害するに到るを以て 15 分毎に極を轉換すべき必要あり．（說明書記載）

III 實 驗 成 績

(1) Electro-Katadyn の殺菌力 (oligodynamic effect)

棒型 Electro-Katadyn を使用せり．溶出銀量は計算上 0.066 r.p.m. となしたり．

(a) 平板培養法による成績

第1表　平板培養試驗

菌種＼時間		Katadyn 作用前	Katadyn 作用後經過時間 10分	20分	30分	45分	60分
チフス菌	對照	1630	0	0	0	0	0
		1820	—	—	—	—	1730
赤痢菌	對照	1480	22	6	2	0	0
		990	—	—	—	0	860
大腸菌	對照	1000～2000	0	0	0	0	0
		1480	—	—	—	—	1360

註. 数字は檢水 1cc に付發生せる集落數を示す.

第1表は數回反覆せる實驗成績の中より1例を摘錄せるものなれども上表の如く 1cc 中に 1,000～2,000 個前後の菌數を含有せしめたる場合に於て銀量 0.066 p.p.m. の微量を以てして腸チフス菌及大腸菌は 10～30 分以內に（多くは 10 分以內に）全部死滅せしめられ比較的抵抗力強き赤痢菌も 60 分以內に於て必ず死滅せしめらるゝ事を認めたり.

卽銀イオンは上水の如き淸澄なる水中に於ては微量にしてよく强大なる殺菌作用を呈する事を知る.

(b)　醱酵試驗法による大腸菌殺菌力試驗成績

滅菌水道水に大腸菌を浮游し之に Electro-Katadyn を作用せしめ作用後所定時間毎に所定量の檢水を採取し之を1%乳糖加ペプトン水含有 Durham 醱酵管に注加して培養しガス形成の有無により檢水中に於ける大腸菌の存在を檢し以て銀イオンの殺菌力を測定せり. 成績は第2表の如し.

假に大腸菌陽性なる最小檢水量 1cc なる場合を大腸菌價 (coli-titer) 1 とし 10 進法により 0.1cc 以下なる場合を逐次 10, 100, 1,000 等とし, 又, 大腸菌陽性最小檢水量 10cc 以上なる場合を夫々逐次 0.1～0.01 等とするならば次表の如き成績より大腸菌價 10,000 の檢水は 30 分後には 1 以下 60 分後には 0.01 以下となる事を知る. 但溶出銀量 0.055～0.066 p.p.m. (計算上)なり.

第2表　醱酵試驗法による大腸菌殺菌力試驗

經過時間＼檢水量		100cc	10cc	1cc	0.1cc	0.01cc	0.001cc	0.0001cc	Coli-titer
Katadyn 作用前		+	+	+	+	+	+	+	10,000
Katadyn 作用後	15′	+	+	±	±	−	−	−	10～0.1
	30′	±	±	±	−	−	−	−	1～>0.01
	60′	−	−	−	−	−	−	−	<0.01

註. (+)は検水中大腸菌の檢出を示し(−)は檢出せざるを示す. (±)は數回の試驗に於て檢出する場合と檢出せざる場合とあるを示す.

(2) Electro-Katadyn の殺菌力と菌數との關係

Oligodynamic Substance の本態がイオン化せる銀なりとせば其消費量は溶液中に於ける有機物の量如何によりて影響せらるゝ事の大なるべきは勿論なり, 卽其殺菌力は菌數の多寡によりて或は水質によりて尠からず影響せらるゝものなり. よつて先づ滅菌水道水を用ひ之に種種量の大腸菌を浮游し之に一定量の銀を溶出せしめて殺菌力を檢したるに次の如き成績を得たり.

第 3 表 E. K. の殺菌力と菌數との關係

作用直前	10 分	20 分	30 分	45 分	60 分	120 分
1200	0	0	0	0	0	0
2440	35	3	0	0	0	0
5493	255	10	0	0	0	0
12780	873	39	2	0	0	0

註. 銀量=0.066 p. p. m., 大腸菌使用

菌數增加せば菌體個々に吸着せられ結合すべき銀イオン量は菌數に反比例して漸減するにより菌の死滅に要する時間は延長す. されども菌數の多寡は著しき影響を認めず.

(3) Electro-Katadyn の殺菌力と溫度との關係

銀イオンの殺菌力が菌原形質と銀イオンとの結合によりて成起する化學變化にありとすれば殺菌力が溫度と相關關係を有すべきは當然豫想せらるゝ處なるを以て, 此關係を明白ならしめんと試みたり. 然るに實驗の結果銀イオンの殺菌力に於ては此關係比較的深からずして, 比較的多量の銀量(0.066 p. p. m.)或は少數の菌數を用ひて實驗したる場合には溫度の影響殆ど認められざるに鑑み(第 4 表 A 參照), 0.033 p. p. m. の銀量と種々の菌數とを結合せしめ實驗せるに第 4 表 B の如く若干の影響あるを認めたり. 卽ち 600～2,500 前後の菌數を用ひたる場合に於ては 2°, 20°, 37° の間に於て殆ど殺菌力の相違を認めざりしも 6,000～7,000 の菌數を浮游せる檢液に於ては 37° に於て oligodynamic effect 最も强く溫度低下するに從ひ輕度乍減弱するを認めたり. されど 20° と 2° との間に於てはさほど著明なる相違を認めず.

第 4 表 A E. K. の殺菌力と溫度との關係

作用時間＼作用溫度	2°	20°	37°
作用直前	3800	4390	3950
30 分後	0	0	0
60 分後	0	0	0
90 分後	0	0	0
120 分後	0	0	0
180 分後	0	0	0

註. 1. 菌種 大腸菌
2. 銀量 0.066 p. p. m.
3. 數字 檢水 1 cc に付發生せる集落數

第 4 表 B　E.K. の殺菌力と溫度との關係

作用時間＼作用溫度	2°			20°			37°		
作用直前	600	2485	6300	680	2265	6400	590	2500	7340
30 分後	0	2	460	0	1	479	0	0	431
60 分後	0	0	109	0	0	11	0	0	0
90 分後	0	0	51	0	0	7	0	0	0
120 分後	0	0	21	0	0	1	0	0	0
180 分後	0	0	0	0	0	0	0	0	0

註 (1) 菌種　大腸菌
(2) 銀量　0.033 p. p. m.
(3) 數字　檢水 1cc に付發生せる集落數

(4) Electro-Katadyn の殺菌力と pH との關係

滅菌水道水を以て大腸菌の浮游液を作り，先づ其 0.1cc を採りて平板培養に附したる後直ち之に炭酸ソーダ或は乳酸を加へて所要の pH となし，然る後直ちに Electro-Katadyn を作用せしめて 0.066 p. p. m. の銀を溶出せしめ，かくして oligodynamic effect 開始後所定時間後に檢水 1cc を採りて平板培養に付したり．檢液の水素イオン濃度は pH 3～9 とす．

其成績は第 5 表に示すが如く，銀の oligodynamic effect は medium の pH によつて，さして著明ならざれども其影響を受るものなり．卽アルカリ性なる場合には幾分增强せらるゝ傾向を示し，酸性に於ては酸度の上昇と共に oligodynamic effect は漸次減弱するを認む．併しながら此程度の減弱は實際應用の立場に於ては些少なる問題と見做す事を得べし．されども，medium の pH の影響は如何なる mechanism によりて現るゝものなるやの問題は理論上興味ある處なれども玆には其檢討を省略せり．

第 5 表　E.K. の殺菌力と pH との關係

	作用直前	直後	30分後	60分後	120分後	180分後			試驗直前	180 分後
pH 9	12633	183	0	0	0	0		pH 9	6840	3780
pH 8	11126	936	0	0	0	0	對	pH 8	9760	5810
pH 7	12023	1836	0	0	0	0	照	pH 7	8660	5640
pH 6	12393	2790	1	0	0	0		pH 6	7210	3930
pH 5	11260	3376	7	0	0	0		pH 5	6410	2330
pH 4	12520	5555	29	0	0	0		pH 4	6196	1980
pH 3	11703	4722	158	25	0	0		pH 3	6300	350

註 (1) 溶出銀量　0.066 p. p. m.
(2) 大腸菌使用
(3) 檢水 1cc に付發生せる集落數

(5) 賦活水の保存と其殺菌力

Electro-Katadyn を以て水中に一定量の銀を溶出せしめて水に殺菌力を賦與（賦活と稱す）したる場合に賦活水 (activated water) の殺菌力は變化する事なく長時日持續するものなりやを檢せり．卽賦活水を普通硝子瓶に入れて室內散光所に放置し時々其一定量を取りて之に大腸菌を混じ其殺菌力を檢せり．

第 6 表 賦 活 水 の 殺 菌 力

賦活水の經過日數	賦活直後	2 日	5 日	10 日	20 日	30 日
作用前の菌數(1cc中)	5010	3870	4090	4820	2670	2900
作用 30 分後の菌數	0	0	0	0	0	0

第 6 表の如く賦活後 30 日を經過するも尙，殺菌力の減退を示さず．

(6) Electro-Katadyn の殺菌力と水質との關係

銀イオンが清純なる水質中に於て强大なる殺菌力を示す事は上述の如し．然れども，水質不良なる場合にありては銀イオンと結合して，之を非活性化する物質含有せらるゝが故に oligodynamic effect は低下せざるを得ざるべし．玆に於て余等は水質不良にして飮料に適せざる水として，當所構內にある廢井の水及江戶川の河水を採酌し，之に大腸菌を浮游せしめたるものを檢體となし，棒型 Katadyn を以て 0.066p.p.m. の銀を溶出せしめ，以て其 Oligodinamie を檢したり．此場合井水，河水及對照の水道水は何れも滅菌せず．蓋し井水，河水は其 1cc の遠藤培地培養に於て赤化集落數 10 個以下，水道水に於ては零なるを確めたるを以てなり．

第 7 表 E.K. の殺菌力と水質との關係

		不良井水	河水	水道水
$KMnO_4$ 消費量	—	* 10.12	5.92	0.9122
蒸發殘渣	—	481.00	128.00	88.000
鹽素	—	* 430.47	10.78	5.606
硬度	—	15.12	1.03	2.186
Katadyn 作用前細菌集落數 (1cc 中)	—	1915	5892	4300
Katadyn 作用後細菌集落數 (1cc 中)	10 分後	1230	4107	280
	20 分後	982	3302	0
	30 分後	680	2827	0
	45 分後	320	2607	0
	60 分後	241	2460	0
	120 分後	140	1010	0

註 1) 大腸菌使用

2) * 印は飮料適判定標準を超過せるもの

3) 化學分析の數字は 1l 中の mg 數を示す

第 7 表の如く不良井水或は河水等に於ては銀の oligodynamic effect は極て著明に減弱せ

しめられるものなり．而して水質の中如何なる要素が銀 Oligodynamie を阻止せしむるものなるやを考ふるに，從來諸家の報告する處によれば有機物及鹽類に阻止作用ありと稱せらる．有機物殊に蛋白體の阻止作用は金屬イオンと結合するにあり．又，鹽類の阻止作用（所謂 Salzhemmung）に關しては Leitner の精細なる實驗ありて，彼の所說に從へば鹽類の阻止作用には鹽類の種類によりて三樣の機轉ありと云ふ．

（1） 易溶性金屬鹽を不溶性若くは難溶性金屬鹽に變化せしむる鹽類　$AgNO_3$ 溶液は $(NH_4)_2S$ によりて不溶性 Ag_2S となり又 NaCl によりて難溶性 AgCl に變化して oligodynamic effect を減弱するが如し．

（2） 金屬イオンと Komplexsalz を形成して金屬イオンの存在を減少し從て oligodynamic effect を減弱せしむる鹽類　蓚酸鹽，枸櫞酸鹽，靑酸鐵鹽等の如し．

（3） 金屬イオンには全く無關係なるも菌體の帶電量を低下せしめ，以て金屬イオンの吸着力を減弱せしむる事によりて oligodynamic effect に阻止的に作用するもの．　NaCl, KCl, $CaCl_2$, K_2SO_4, $MgSO_4$ 等．

玆に水質中主要なる關係を有すると思考せらる $KMnO_4$ 消費量，鹽素，蒸發殘渣及硬度に就て河水，水道水とを比較するに最著明なる差異を示すものは $KMnO_4$ 消費量（河水：水道水＝5.8：1）にして鹽素（河水：水道水＝1.9：1）之に次ぎ，蒸發殘渣量は大差なく硬度は水道水の方却つて高し．而して鹽類の阻止作用は Leitner, Ikeda, 松本及淺井等の實驗成績によれば，しかく著明なるものに非ざるを以て，河水に於ける Electro-Katadyn の殺菌力低下せる主因は有機物の多量なるに依存すべきものと思考す．

（6） Electro-Katadyn の oligodynamic effect の本態に關する考察

銀棒を電極となし之を井水，水道水等の鹽類を含有する天然水中に挿入して電流を通ずる場合陽極の銀棒より溶出する銀の種類として Ag, Ag_2O（1 部は液中にて AgOH となる），Ag_2CO_3, Ag_2SO_4, AgCl 等を主として考ふる事を得べく而して Ag_2CO_3, Ag_2SO_4 は鹽化物の存在する場合に於ては總て變じて AgCl となるを以て，結局天然水中に溶出する銀は Ag, Ag_2O, AgCl の三者の他に出でざるべし．

水道水に Electro-Katadyn を作用せしめ，少しく過剩の電氣量を通ずる時は水は白濁す．之を室內に於て散光に曝露し置く時は淡紫色となり次で暗褐色の沈澱を生じ液は暗色となり液中に鹽化銀の存在を思はしむ．Katadyn を作用せしめし直後の，白濁し且白色沈澱を生ぜし液に HCl 若くは H_2NO_3 を滴下するも濁度に變化なく沈澱溶解せず．然るに NH_3OH を滴下するに白濁並沈澱は速に溶解し液は透明となる．又，上記白濁液を蒸發乾固せしめて得たる暗黑色銀化合體は H_2NO_3 を注ぐに溶解せずして NH_3OH には殆ど全く溶解す．Ag 並 Ag_2O は H_2NO_3 に容易に溶解するものなるを以て Ag 並 Ag_2O は殆んど存在せざるものと考へ得べ

く，沈澱物が H_2NO_3 に溶解せずして NH_3OH に容易に溶解する點よりして，溶出する銀は AgCl なりと見て誤りなからん．卽鹽化物を含む天然水に Elektro-Katadyn を作用せしむる場合には銀は AgCl として溶出するものと見做すべきものならん．

次に上述の如く鹽化銀が消毒力發揮の主體なりとせば鹽化銀溶液をつくり其 oligodynamic effect を檢討し其成績が Electro-Katadyn 使用の夫と一致せば Electro-Katadyn の oligodynamic substance の本態を鹽化銀なりとする結論の裏書ともなるべし．玆に於て鹽化銀溶液を調製し實驗を試みたるも同時に酸化銀，炭酸銀並硝酸銀の三種に就ても同樣なる檢討を試みたり．

鹽化銀 (AgCl) 酸化銀 (Ag_2O) 炭酸銀 (Ag_2CO_3) の三種は極めて難溶性なるを以て 20°～25° に於ける飽和水溶液を造り，之を適宜稀釋せるものを使用せり．濃度は計算上算出せるものにして化學的分析或は電氣的測定の結果に非ざるを以て精確度は充分ならざるも大體の效果を知るに足るべし．

溶 解 度

AgCl 1.54×10^{-4}g in 100g wasser bei 21°
Ag_2O 2.15×10^{-3}g in 100g wasser bei 20°
Ag_2CO_3 3.2×10^{-3}g in 100g wasser bei 25°
$AgNO_3$ 53.5× in 100g wasser bei 0°

第 8 表 AgCl 溶液と Electro-Katadyn との殺菌力比較

		AgCl 溶 液			Electro-Katadyn	
Ag 濃 度		0.1p. p. m.	0.03p. p. m.	0.03p. p. m.	0.06p. p. m.	0.03p. p. m.
作用前菌数 (1cc 中)	—	6780	6650	6990	4390	6400
作用後菌数 (1cc 中)	30 分	790	2345	1935	0	479
	60 分	156	173	680	0	11
	90 分	3	66	607	0	7
	120 分	0	11	375	0	1
	180 分	0	0	135	0	0

註 1) 銀量とは AgCl の濃度に非ずして Ag の濃度を示す．
2) 大腸菌使用．

第 8 表の成績によれば，大體同一の銀量を溶解せしめたりと認めらるゝ場合の兩者の oligodynamic effect を比較するに，Electro-Katadyn の方が效果著明なり．卽常水に Electro-Katadyn を作用せしめたる時に溶出する銀は鹽化銀なりとなす上述の成績と相反するものなり．然りと雖も Prof. Kruse も既に注意せるが如く，Electro-Katadyn に於ては活性度 (activity) の高き銀鹽を生ずるものと考へられるものにして，等しく鹽化銀なるも Electro-Katadyn

に於ては所謂發生期 (nascent state) の鹽化銀なるが爲に oligodynamic effect 强まるものに非るか. 但此點に關しては數多の實驗をなさゞれば遽に斷定し得ざる處なり.

第 9 表　銀鹽の oligodynamic effect

Ag	濃　　度	ca. 0.2 p.p.m.	ca. 0.1 p.p.m.	ca. 0.06 p.p.m.	ca. 0.03 p.p.m.	對　照
AgCl	濃　　度	—	0.15 p.p.m.	0.09 p.p.m.	0.044 p.p.m.	
	混加前	—	6780	6656	6990	6050
	〃 後 30 分	—	790	2345	1935	—
	〃 後 60 分	—	156	173	680	—
	〃 後 120 分	—	0	11	375	3380
Ag_2O	濃　　度	0.21 p.p.m.	0.1 p.p.m.	0.07 p.p.m.	0.036 p.p.m.	—
	混加前	5590	5780	3270	950	5420
	〃 後 30 分	0	0	0	55	—
	〃 後 60 分	0	0	0	0	—
	〃 後 120 分	0	0	0	0	4300
Ag_2CO_3	濃　　度	0.26 p.p.m.	0.13 p.p.m.	0.085 p.p.m.	—	—
	混加前	11030	10800	8490	—	5910
	〃 後 30 分	0	0	0	—	—
	〃 後 60 分	0	0	0	—	—
	〃 後 120 分	0	0	0	—	4280
$AgNO_3$	濃　　度	0.32 p.p.m.	0.16 p.p.m.	0.10 p.p.m.		
	混加前	15900	19980	16990	—	18000
	〃 後 30 分	105	4510	11500	—	—
	〃 後 60 分	0	214	1169	—	—
	〃 後 120 分	0	0	9	—	11400

註 (1) 銀鹽の濃度とは第 1 段の Ag 濃度に該當する濃度を表す.

$$\text{p.p.m.} = \text{part per million} = \frac{1}{1{,}000{,}000}$$

(2) 大腸菌使用.

次に AgCl, Ag_2O, Ag_2CO_3, $AgNO_3$ の四種水溶液の略々同一銀濃度液に就て其 oligodynamic effect を比較するに Ag_2O 並 Ag_2CO_3 の殺菌力は略等しく, AgCl 並 $AgNO_3$ の殺菌力亦略等しく前二者は後二者に優る事を知れり.

$$Ag_2O \fallingdotseq Ag_2CO_3 > AgCl \fallingdotseq AgNO_3$$

略同一量の銀量に於て其 oligodynamic effect に差違を呈す理由如何? Oligodynamie の本態に就て現今一般の承認を得つゝあるものは金屬イオンの作用なりとなす學說にして此見地

より考へて同一銀量にして oligodynamic effect に差違を來す所以のものは上記銀鹽の解離度の相違に基因するものに非ざるか.

尙上記 4 種の銀鹽に就き其殺菌力を銀鹽の濃度(g%)に依りて比較すれば, $Ag_2O>Ag_2CO_3>AgCl>AgNO_3$ の順序となるを知るべし.

IV 總 括

Electro-Katadyn に付て施行せる以上の實驗成績を總括すれば次の如し.

(1) Electro-Katadyn は化學的に純良なる水に於ては極微量の銀量(0.03～0.07 p. p. m.)を以てチフス菌, 赤痢菌並大腸菌等に對し極て優秀なる殺菌力を顯す.

(2) 被消毒水中の細菌數が增加するに伴ひ消毒所要時間は延長せらるゝも其程度はさして著明ならず.

(3) 水溫の殺菌力に及ぼす影響は僅微にして, 之を 37°, 20°, 2° とに就て比較するに, 銀量比較的多量 (0.066 p. p. m.) なる場合に於ては差違を認めず, 銀量尠く (0.033 p. p. m.) 併も菌量多き場合卽殺菌作用に不利なる條件下に於て比較するに 37° に於て殺菌力最强く水溫低下するに從ひて減弱する事實を認め得るも, 20° 並 2° の間に於ては其差極て小なり.

(4) 水の水素イオン濃度と殺菌力との關係を見るに, アルカリ性に移行するに從ひて輕度ながら殺菌力の增强を示し, 酸度增加するに從ひ其減弱を示す. 卽 pH 3～9 の間に於ては, Electro-Katadyn の殺菌力は水素イオン濃度と相反する現象を示す.

(5) Electro-Katadyn を以て水を處理して殺菌力を賦與したる所謂賦活水を作業室內に保存したるに 30 日後に至りても殺菌力の減退を示さず.

(6) Electro-Katadyn の殺菌力に及ぼす水質の影響を檢するに, 河水或は不良井水にありては, 殺菌力は著き減退を示し, 其主因は有機物の多量なるに在りと云ふべし.

(7) Electro-Katadyn を以て井水, 水道水の如き鹽化物を含有する水を處理する場合に, 銀は陽極より AgCl として溶出するものなり.

(8) 難溶性銀鹽 AgCl, Ag_2O, Ag_2CO_3 並 $AgNO_3$ の 4 種に付き計算上銀濃度略々同一なる溶液をつくり其 olygodynamic effect を檢したるに Ag_2O 並 Ag_2CO_3 の殺菌力は略々等しく, AgCl 並 $AgNO_3$ の夫も亦略々等しく, 而して前 2 者の殺菌力は後 2 者に優る. 尙, 銀鹽の濃度 (g%) より論ずる時は殺菌力の强さは $Ag_2O>Ag_2CO_3>AgCl>AgNO_3$ の順となる.

V 考 察

銀の oligodynamic effect を應用する Electro-Katadyn は化學的に淸純なる水に於ては銀

量 0.03～0.07 p.p.m. にて優秀なる消毒力（處理後 1 時間以内にて病原菌死滅す）を示すものなるも水質不良なる水に於ては著しく其效力減弱せしめらるゝものなり．從つて水質不良なる水に於ては其水質に應じ使用すべき銀量を實驗的に定めざるべからず．而して實驗の結果多量の銀量を使用せざるを得ざる場合には，衞生上並經濟上の不利を考慮せざるべからず．斯の如き理由より水質不良なる水に對しては之を濾過器によりて一旦濾過して化學的に純良なる水となしたる後に Electro-Katadyn を使用するが適當なる方法とすべし．

而して使用すべき銀量は飲料適否判定標準（化學的）に合格する水に對しては 0.03～0.07 p.p.m. にて充分なるを以て其毒性は考慮するの必要なしと認めらる．

尙，Electro-Katadyn は水に何等の異臭味を與ふる事なきのみならず其性能上相當大量なる水に對しても，又家庭用の比較的小量の水に對しても之に適應する各種の機械を製作し得べく且處理操作極めて簡易なるを以て，飲料水乃至は淸凉飲料の原水等の消毒器として廣く利用し得べきものならん．

主　要　文　獻

1) Walter Kruse und Maximilian Fischer : Die wissenschaftlichen Grundlagen des neuen System der silbernen Antisepsis und Chlordesinfektion.
Arch. Hyg., **113**, 46, 1935
Münch. med. Wschr., 49, 1934.

2) Schingo Ikeda : Beiträge zum Studium der oligodynamischen Silberwirkung mit besonderer Berücksichtigung der Halogen-Silberverbindungen.
Zbl. Bakter., I Orig. **136**, 269, 1936.

3) Leitner : Der Einfluss von Elektrolyten auf die bakterizide Wirkung von Kupfer-und Silbersalzen. Die Abhängigkeit der bakteriziden Wirkung von der elektrostatischen Ladung der Bakterien.
Biochem. Z., **221**, 42, 1930.

4) 田中國男：微生物に及ぼす金屬並金屬イオンの影響に關する研究　衞生傳染誌. **25**, 913.

5) 松本一雄，淺井　徹　Katadyn の殺菌機能に就て　臺灣醫會誌. **34**, 3.

昭和 11 年 10 月

飲料水タンクに揮發油を注入することの衛生上害否に關する調査報告

技師 田邊左門

昭和 12 年 9 月 7 日付警第 3348 號を以て南洋廳ヤルート支廳長より東京衛生試驗所長宛照會に係る飲料水タンクに揮發油を注入して天水を貯藏飲用に供することの衛生上害否に關し予の調査したる所を茲に報告す. 所謂揮發油とは原油を劃溫蒸溜し攝氏 150 度以下に於て餾出するものを謂ひ, 之を更に餾出溫度によりて細別すれば下の如し.

品名	餾出溫度
石油エーテル	40— 70°
リグロイン	80—120°
ナフタ	80—110°
石油ベンヂン(局方)	50— 75°
ガソリン	70— 90°
洗滌油	120—150°

之等の製品は化學的には主としてペンタン, ヘクサン及びヘプタンより成り, 餾出溫度高きものに於てはオクタンをも含有す.

之等の混合物卽ち揮發油は, 蒸氣として吸入せる場合にも液體として經口的に攝取せる場合にも毒性あり. 卽ち局所作用として結膜を刺戟する以外に, 蒸氣を吸入すれば, 眩暈, 惡心, 嘔吐, 胸內灼熱感を起し, 或は遂に嗜眠狀態に陷る. 空氣中の揮發油含有量 2～2.5%に達すれば眩暈を感じ人をして堪へざらしむ. 而して輕症に於ては恰も酒精中毒の如く自制心を喪失するの程度なれども, 重症に於ては呼吸作用, 心臟機能も障害を蒙り時に死に致ることあり.

慢性中毒に於ける症狀もほゞ右と似たれども四肢の脫力感, 知覺異常等を伴ふ. 揮發油を遠くれば恢復す.

揮發油を經口的に攝取せる場合に於ける中毒症狀は呼吸困難, チアノーゼ, 意識喪失, 皮膚厥冷及び瞳孔散大等にして, 小兒に於ては一般症狀殊に重篤なり. Jaffé の集めたる揮發油中毒死亡例 9 例中 8 例迄は小兒中毒例なり. 小兒に於て揮發油 10～15g を用ふれば死に致らしむと云ふ.

而して揮發油中毒と稱せらるゝものゝ中には不純物若くは混合物によるものもあるべけれども, 揮發油の化學的成分よりすれば之が毒性を有することは疑無きが如し.

本照會例の如くタンク內に貯藏せる水に揮發油を混じて之を飲料に供したる場合の衛生上害

否は如何と云ふに，右様の報告例を發見せざるを以て不明と云ふの外無きも，かゝる場合に於ける問題は要するに揮發油の水に對する溶解度なるべし．今之を理論的に考ふるに，揮發油を靜かに水面上に重疊せる場合に於ては水に溶解する揮發油の量は極めて僅少なるべく，かゝる水を飲用するも人體に及ぼす影響は恐らくは問題とするに足らざるべし．併し乍ら降雨時雨水激しくタンク内に流入せる場合に於ては恰もビーカー内にて混合液を攪拌せる場合と同様揮發油浮游液を形成し飲料水の揮發油含有量は增加すべし．

右に就き予は 4 種類の油類を用ひて溶解度に關する小實驗を試みたり．卽ち 4 個の分液漏斗内に適宜水道水を滿し之に水面を被覆するに足るだけの局方石油ベンヂン，自動車用ガソリン，局方流動パラフイン並に局方大豆油を各別に重疊し，之を振盪して浮游液となし，油の分離狀態を比較觀察せり．其の結果は局方ベンヂン及び自動車用ガソリンは比較的速かに水面上に分離するに反し，局方流動パラフインは分離速度稍々遲く，大豆油は最も長時間を要せり．振盪後一定時間を經過したる後各分液漏斗よりビーカー内に水を移し入れて臭氣及び味を檢するに，總て各油類に特有なる臭氣と多少の味あり．殊に流動パラフインを加へたる水は收斂性後遺味を有し，大豆油を用ひたるものは不快なる味を有せり．而して石油ベンヂン及び自動車用ガソリンは沸騰點低きが故に，之等を用ひたる水を試に瓦斯焰上にて數分間加熱し僅かに沸騰せしめて檢したるに，局方石油ベンヂンを加へたるものは殆ど全く無味無臭となりたるに反し，自動車用ガソリンを加へたる水は尙ほ特有の臭氣を殘せり．

右の小實驗の結果によれば局方石油ベンヂンは比較的に水に混合若くは溶解し難きものゝ如く，且つ加熱によりて容易に蒸發驅逐し得るの利便あり．自動車用ガソリンは加熱によりて石油ベンヂンと殆ど同様に容易に蒸發驅逐し得べき理なれども吾人の嗅覺は其の不快臭を識別し得るなり．

前述の如く揮發油には毒性あるを以て之に飲料水に加ふることは能ふれば避くるを可とせんも，充分なる貯水設備をなすこと不可能なる場合に於ては之が使用もまた止むを得ざる所ならん．本照會例に於るが如き場合に於ては局方石油ベンヂンをタンク内に使用し，飲用に際しては之を煮沸して用ふれば或は可ならんか．而して雨水は滴下の途中空氣中の微生物を含み來り，爲に貯藏中腐敗を來し易きが故にタンク内に晒粉を 20 乃至 25 萬分の 1（鹽素として 1p.p.m.）の割合に投入，時々攪拌して水の腐敗を防ぎタンクの蛇口には濾過裝置を設備すれば更に可なるべし．若し又，晒粉をタンク内に 10 乃至 12 萬分の 1（鹽素として 2 p.p.m.）の割合に投じ，時々攪拌し鹽素の分解消失と共に晒粉を補給投入すれば，石油ベンヂン其の他の併用を用ひずして蚊の發生を防止し得るに非ずやと思料す．本法にして效果あらば最良の方法なるべし．

地上潴溜水の消毒には引火し易き揮發油若くは石油の使用を避け石油乳劑の使用を可とすべし．

參考の爲に次に石油乳劑處方を揭ぐべし。

石油乳劑處方

石　油	1 升
石　鹼	12～15 匁
水	5 合

昭和 12 年 10 月

工場內空氣中の酸性瓦斯試驗成績

技師　上遠野與作

本篇は曩に造幣局の囑託により舊工場當時作業中室內空氣に包含せる酸性瓦斯の試驗を施行し其成績を報告したるものにして本彙報第 30 號に於て報告したる同局電解分銀工場內空氣中の硝酸，亞硝酸及二酸化窒素の試驗に續いて施行したるものなり.

試驗箇所

1. 第一化學室內蒸發室
2. 第二化學室內排氣室戶口
3. 彫刻場內酸洗滌室
4. 彫刻場內鍍金槽
5. 地下蓄電池室
6. 地下室內クローム鍍金場

試驗方法

內容約 200cc の洗氣瓶 2 個を取り各アルカリ性（KOH＝1%）となしたる蒸溜水 80cc を盛りゴム管を以て接續し之に吸氣裝置 (Muenckes aspirator) を連結し洗氣瓶を搖動しつゝ試驗箇所の空氣各一定容積を吸引したる後蒸溜水を加へて全液を 200cc となし左記の試驗法に據り諸種の酸性瓦斯を測定し之を空氣 1l 中の含量 (mg) に換算せり.

1. 硝酸 (HNO_3) 及亞硝酸 (HNO_2) の定量

硝酸の定量はヂフェニールアミン硫酸溶液を試藥とする比色試驗法に據り亞硝酸の定量はナフチオン酸ナトリウム及ベタナフトール混合液卽ちナフトール試藥を以てする比色試驗法を應用せり（本彙報第 30 號中前回報文參照）.

2. 鹽化水素 (HCl) の定量

可檢液 50cc を蒸發皿に取り，水浴上に蒸發濃縮して之を劃度試驗管に移し蒸溜水を加へて 5cc となしたる後硝酸酸性となし硝酸銀溶液 2 滴を加へ玆に呈起せる白濁の程度を標準溶液に由て呈起せる白濁と比較し可檢液中に含有せる鹽化水素の量を概測せり標準溶液としては $N/1{,}000$–HCl 液を用ひ其 1cc は鹽化水素 0.03647mg に相當す.

3. 亞硫酸 (SO_2) の定量

可檢液 50cc を蒸發皿に取り稀鹽酸を和して殆ど中和したる後之に $N/10$–J_2 溶液 3cc を加へ水浴上に加熱し亞硫酸を酸化して硫酸となし蒸發濃縮して全く無色となるに至り全量 10cc となし之を試驗管に移し鹽酸及クロールバリウム溶液各 2 滴を加へ硫酸バリウムの析出に由る

溷濁の程度を標準溶液に由て呈起せる溷濁と比較して可檢液中に含有せる硫酸 (H_2SO_4) の量を概測し之を亞硫酸 (SO_2) に換算せり.

標準溶液は $N/400$–H_2SO_4 溶液を用ひ其 1cc は 0.12261mg の硫酸 (H_2SO_4) を含有し亞硫酸 (SO_2) として 0.08008mg に相當す.

4. チアン水素 (HCN) の定量

可檢液 40cc を蒸發皿に取り黄色硫化アムモニウム液3滴を加へ水浴上に蒸發乾涸せしめて之を 10cc の蒸溜水に溶解し鹽酸及鹽化鐵溶液各2滴を注加し玆に呈起せる赤色の色相を標準溶液に由て呈起せる色相と比較して可檢液中に含有せるチアン水素 (HCN) の量を概測せり.

標準溶液は純チアン加里 0.1g を 1%の苛性アルカリ溶液に溶解して全量 1l となし其の 1cc は 0.0415mg のチアン水素 (HCN) に相當す.

5. クローム酸 (CrO_3) の定量

可檢液 10cc を試驗管に取り稀硫酸を加へて酸性となし之に癒疵木丁幾 1cc を注加して輕く振盪し玆に呈起せる青色の色相を標準溶液に由て呈起せる色相と比較し可檢液中に含有せるクローム酸 (CrO_3) を概測せり.

標準溶液は重クローム酸カリウム 0.1g を蒸溜水に溶解して全量 1l となし其 1cc はクローム酸 (CrO_3) 0.068mg に相當す.

試 驗 成 績

番號	試驗場所	試驗月日	扇風機	吸引空氣容積 (單位 l)	空氣1l中硝酸mg量上 $N_2O_5+N_2O_3$下 HNO_3+HNO_2	空氣1l中硝酸mg量上 N_2O_5下 HNO_3	空氣1l中亞硝酸mg量上 N_2O_3下 HNO_2	空氣1l中硝酸及亞硝酸を二窒素 (N_2O_3) として表したるmg量	空氣1l中亞硫酸 (SO_2) mg量	空氣1l中鹽化水素 (HCl) mg量	空氣1l中總酸 ($HNO_3+HNO_2+SO_2+HCl$) mg量
1 (1)	第一化學室內蒸發室中央	5月5日	廻轉す	70	0.0485 0.0570	0.0439 0.0513	0.0046 0.0057	0.0429	0.0366	0.0008	0.0944
1 (2)	同上排氣室戸口	〃 6日	廻轉せず	70	0.9907 1.1589	0.9478 1.1059	0.0429 0.0530	0.8580	0.0321	0.0042	1.1952
1 (3)	同上	〃 7日	廻轉す	70	0.1480 0.1735	0.1366 0.1594	0.0114 0.0141	0.1300	0.0321	0.0063	0.2119
2	第二化學室內排氣室戸口	〃 9日	——	110	0.0034 0.0041	0.0022 0.0026	0.0012 0.0015	0.0033	0.0466	0.0066	0.0573
3	彫刻場酸洗滌室硝酸液上約1尺	〃11日	——	27	0.1878 0.2291	0.0490 0.0572	0.1388 0.1719	0.2097	——	——	——

番號	試驗場所	試驗月日	吸引空氣容積單位 l	空氣1l中靑酸 (HCN) のmg量	空氣1l中亞硫酸 (SO_2) のmg量	空氣1l中クローム酸 (CrO_3) mg量
4	彫刻場內鍍金液上約1寸	5月10日	70	0.0059	——	——
5	地下蓄電室床上約3尺	5月13日	70	——	0.0457	——
6	地下室クローム鍍金場液上約1尺	5月13日	70	——	——	0.0291

酸性瓦斯（及蒸氣）の有害限界量

空氣 1*l* 中 mg 量

(Grundriss der Hygiene von Prof. Dr. H. Selter. (1920) I. P. 276)

	Prof. Dr. K. B. Lehmann 氏に據る			Dr. Rouzani 氏に據る 1ヶ月後障害なき量
	30 分～1 時間にして致死すべき量	30分～1時間にして重き障害を起さゞる量	6 時間にして輕微の症候を呈すべき量	
硝酸及亞硝酸	0.6 ～1.0	0.2 ～0.4	0.2	0.1
鹽酸	1.8 ～2.6	0.06～0.13	0.013	
亞硫酸	1.4 ～1.7	0.17～0.64	0.06～0.1	0.1
チアン水素	0.12～0.15	0.05～0.06	0.02～0.04	
クローム酸	記載なし			

說　明

1. 第一化學室內蒸發室の空氣試驗に就ては

(1) 扇風機を廻轉したる場合略室の中央に於て床上約 4 尺高さの空氣 (70*l*) を吸引して之が試驗を施行したるに可檢空氣 1*l* 中に檢出したる酸性瓦斯の總量は 0.0944mg を示せり而して鹽化水素の量は 0.0008mg にして前記レーマン氏の記錄に係る 6 時間の呼吸に由り輕微の症候を呈すべき量 0.013mg の約 16 分の 1 に該當し硝酸及亞硝酸の量は 0.057mg を示し之が有害限度 0.1mg に對し其約 2 分の 1 亞硫酸の量は 0.0366mg にして 6 時間の呼吸に由り輕微の症候を呈すべき量 0.06～0.1mg の約 1.6～2.7 分 1 に該當せり.

(2) 扇風機を廻轉せざる場合に於て排氣室戸口の空氣 (70*l*) を吸引し之が試驗を施行したるに可檢空氣 1*l* 中鹽化水素の量 0.0042, 亞硫酸 0.0321 並に 硝酸及亞硝酸の量 1.159mg を檢出し酸性瓦斯の總量 1.1952mg を示せり. 而して硝酸及亞硝酸の量は甚だ多くして之が有害限度量 0.1mg に對し其約 12 倍に該當し且つ 30 分～1 時間の呼吸に因り速に致死すべき空氣 1*l* 中の含量 0.6～1.0mg を遙に超過せり, 從て扇風機を廻轉せざる場合に於ける排氣室戸口の空氣は甚だ危險なり.

(3) 扇風機を廻轉したる場合に於て排氣室戸口の空氣 (70*l*) を吸引して之が試驗を施行したるに可檢空氣 1*l* 中鹽化水素の量 0.006mg (6 時間の呼吸に由り輕微の症候を呈すべき量 0.013 mg), 亞硫酸 0.0321mg (同上 0.06～0.1mg) 並に 硝酸及亞硝酸の量 0.1735mg (有害限度量 0.1 mg) を檢出し酸性瓦斯の總量 0.2119mg を示せり, 從て扇風機を廻轉したる場合に於て排氣室戸口の空氣は有害の炭れ無しとせず.

2. 第二化學室の空氣試驗に就ては

排氣室戸口の空氣 (110*l*) を吸引して之が試驗を施行したるに可檢空氣 1*l* 中酸性瓦斯の總

量 0.0573mg を示し其大部分は亞硫酸にして 0.0466mg を檢出し硝酸及亞硝酸 (0.0041 mg) 並に鹽化水素 (0.0066mg) の量は極めて微量なり而して亞硫酸の量は之をレーマン氏の記錄に徴すれば 6 時間の呼吸に由り輕微の症候を呈すべき空氣 1 l 中の量 0.06～0.1 mg の約 1.3～2.1 分の 1 に該當し且本瓦斯に慣習なき者に對して劇しき作用を呈すと云へる空氣 1 l 中の量 0.0858～0.115mg の約 1.8～2.5 分の 1 に該當せり從て排氣室の戸口に於て作業に從事する際適當なるマスク（石灰水濕布を裝入したる呼吸保護器の如き）を用ふるに於ては中毒障碍を呈起するの虞之れ無きものと思考せらる．但し適當なる換氣法を講じて室內の換氣狀態を良好ならしむる要ありと認む．

3. 彫刻場內酸洗滌室の酸性瓦斯試驗に就ては

作業の際硝酸液上約 1 尺高さの空氣 (27 l) を吸引して之が試驗を施行したるに可檢空氣 1 l 中硝酸及亞硝酸として 0.229mg（有害限量 0.1mg の約 2, 3 倍）を檢出せり．而して同洗滌室は甚だ狹隘にして窓扉を開放するも排氣狀態良好ならず風の爲屢々工手の顏面に酸性瓦斯を吹き付けることあり從て作業の際は適當なるマスク（同上の如き）を使用し且つ之が作業には常に壯健なる工手を當て時に交代するの方法を講じて障碍を避くるの要ありと認む．

4. 彫刻室內鍍金液より發生するチヤン水素の試驗に就ては

電鍍中液上約 1 寸程度の空氣 (70 l) を吸引して之が試驗を施行したるに可檢空氣 1 l 中チヤン水素 (HCN) の量 0.0059mg を檢出せり而してこの量はレーマン氏の記錄に係る 6 時間の呼吸に由り輕微の症候を呈すべき空氣 1 l 中の量 0.02～0.04mg の約 3.4～6.8 分の 1 に該當せり從て絕えず室內の換氣狀態を佳良ならしむるに於ては障害を呈起するの虞之れ無きものと思惟せらる．但しチアン水素は頗る猛毒性にして空氣 1 l 中 0.12～0.15mg を含有するときは 30 分～1 時間の呼吸に由り速に致死すべく且つ人體に對する內服致死の量は 60mg（チアン加里 150mg）とせらるゝが故にチアン加里又は其溶液は之が取扱の際直接手指に接觸し，或は空氣中に於て鹽酸硫酸等の如き普通化學工場にて使用すべき酸類に接觸して 1 時に多量のチアン水素を發生せしむるが如き危險を起さゞる樣常に注意を拂ふ要あり．

5. 地下蓄電池室の亞硫酸瓦斯試驗に就ては

チヤーヂ (charge) して瓦斯の發生旺盛となる時（午後 1～2 時）略室の中央に於て床上約 3 尺高さの空氣 (70 l) を吸引して之が試驗を施行したるに可檢空氣 1 l 中亞硫酸 (SO_2) の量 0.0457mg を檢出せり而してこの量はレーマン氏の記錄に係る 6 時間の呼吸に由り輕微の症候を呈すべき空氣 1 l 中の量 0.06～0.1 mg の約 1.3～2.2 分の 1 に該當し且つ本瓦斯に慣習なき者に對して劇しき作用を呈すと云へる空氣 1 l 中の量 0.0858～0.115mg の約 1.9～2.5 分の 1 に該當せり．從て比重の測定，器具の修理其他室內に於ける作業に從事する際適當なるマスクを使用し之が刺戟を避くるに努むるに於ては障害を呈起するの虞之れ無きものと思惟せらる．

6. クローム鍍金液より發散する蒸氣に就ては

電流約 70 アムペアの時液上約1尺高さの空氣 (7 l) を吸引して之が試驗を施行したるに可檢空氣 1 l 中クローム酸 (CrO_3) として 0.0291 mg を檢出せり而して此際約 1 間離れたる箇所に居り試驗作業に從事したるに著しく眼鼻の粘膜を刺戟し且つ其刺戟性は硝酸及鹽酸等の蒸氣に比して一層强き感ありマスクを使用せざれば殆ど耐へ難きを覺へたり而して化學工場に於て永くクローム作業に從事する工手の間には往往鼻腔の加答兒，鼻隔の穿孔或は鼻隔軟骨部に於ける潰瘍等慢性症狀を惹起することあり殊にクローム粉塵或はクローム蒸氣に永く觸るゝときは損傷なき皮膚と雖疼痛性の潰瘍を生ずることありと云ふ．從て斯の如き鍍金裝置には適當なる覆蓋又は排氣設備を施し且室內の通風を佳良ならしむると共に作業の際はマスクを使用し顏，手及前膊等蒸氣に觸れ易き部分は時々石鹼を以て洗滌し之が自衞に努むるを可とす．

空氣衛生に關する研究 (第1報)

空氣中炭酸瓦斯の新定量法

技手　石坂音治
助手　片田繁

I. 緒言

現今空氣中の炭酸定量法として最も簡便にして而も比較的正確なる成績を示すものとしてPettenkofer 氏のバリット法を推擧し其改良法たる瞥視廳式定量器を以てする方法を日本藥學會協定法となす.

余等は日本藥學會協定法の良法なることは充分之を諒知するも豫ねて空氣中の炭酸を定量するに當り急を要する場合聊か本法の不便なるを痛感し, 可及的短時間内に定量成績を得んことを思ひ, Pettenkofer 氏法に匹敵する正確度を有し而も卽時定量成績を得る別法を考究せり. 幸に Lunge 及 Zeckendorf 兩氏の所謂 minimetrische Methode が Pettenkofer 氏法以上に定量法の簡易なることに着目し, 其原理に基き一新定量法を考案し, 是を實際に應用したるに極めて滿足すべき成績を得たるを以て以下報告せんとす.

II. ルンゲ及ツエケンドルフ氏法

Lunge 及 Zeckendorf 氏法の原理を述べんに, 本法はフェノールフタレインを以て赤染せる炭酸ソーダの稀溶液(無水炭酸ソーダ Na_2CO_3 5.3g を固形フェノールフタレイン 0.1g と共に水に溶解し全量を 1l となす, 其 2cc を取り新に煮沸して冷却したる蒸溜水を以て 100cc に稀釋し, 其稀釋液卽ち $N/500$-Na_2CO_3 液) の一定量(毎回 10cc) を内容一定(約 110cc) の硝子壜に注入し直に送風管付護謨栓を以て密閉し振盪しつゝ一定量の空氣を送入し尙ほ充分振盪し空氣を炭酸ソーダ液に接觸し炭酸を悉く吸收せしむ, 斯くて尙ほ液の脫色せられざる場合は更に一定量の空氣を送入し前回同樣善く振盪混和し遂に液の脫色するを限度とし之に要したる空氣の容積を測定す. 空氣の容積は送氣護謨球の容積と是を壓迫したる回數に依り算定せらる.

$$Na_2CO_3+CO_2+H_2O=2NaHCO_3$$

通常該定量器に附屬する表に照し護謨球より空氣を壓送したる回數を數へ直に空氣中の炭酸量を知るものとす.

本法は其原理一應尤もなるも空氣中炭酸の概量を知るに止るものと云ふべし, 蓋し送氣法に就ては護謨球の壓迫常に一樣に行はるゝものと云ひ難く, 又排氣孔を有する爲め必ずしも充分

に炭酸と Na_2CO_3 液の接觸し吸收せらるゝものと思考する能はず．試藥に就て一考せらる可きは $N/500$ Na_2CO_3 液は不安定にして其調製に萬全を期す能はざるべし．

III. 余等の考案したる新定量法

余等は前記の缺點を考慮し，迅速且つ比較的正確なる一新定量法を考案せり．

（1） 新定量法の原理

Pettenkofer 氏法に限らず一般にアルカリ試藥に依る炭酸の定量は空氣中の炭酸をアルカリ試藥に吸收せしめ，滴定法に於ては中和に與りたるアルカリ量を求め，所謂容積法に在りては中和吸收作用に依り減少したる瓦斯量を測定し．又所謂電位計法に於ては炭酸吸收前後に於けるアルカリ液の電氣抵抗度を測定し其變異差を求め，夫々炭酸量を算定するを原則とす．是蓋し地上に於ける常態の空氣成分中アルカリと作用する氣體が殆ど炭酸以外に考慮するの要無きに據るべし，故に若し炭酸以外にアルカリと作用する氣體を夾雜し汚染せられたる空氣に在りては適宜の方法に據り補正せらるべきは言を俟たず．

本報告は常態の空氣に就てのみ考究することゝす．以上より推惟するに Lunge 及 Zeckendorf 氏法に於ては必ずしも中性炭酸ソーダのみを使用する必要なかる可し．故に余等は最も常用せらるゝアルカリ試藥たる苛性ソーダを代用し同樣の成績を得るものと信じ以下述ぶる如き原理に基き新定量法を考案せり．

空氣中の炭酸は炭酸ソーダ又は苛性ソーダ溶液と作用し，先づ重炭酸ソーダを生じ．

$$Na_2CO_3+CO_2+H_2O=2NaHCO_3 \quad \cdots\cdots(1)$$

$$NaOH+CO_2=NaHCO_3 \quad \cdots\cdots(2)$$

反應（2）に於ては同試藥の過剩に由り中性の炭酸ソーダとなる．

$$NaHCO_3+NaOH+Na_2CO_3+H_2O \quad \cdots\cdots(3)$$

故にフェノールフタレインを標示藥とする時は反應（1）及（2）に於て炭酸の過剩に由て脫色し，逆に炭酸の不足に由て呈色す，而て呈色と脫色の變位點は反應（1）に於ては Na_2CO_3 の消滅點に在り，反應（2）に於ては更に進んで（3）式の反應過程中一部 Na_2CO_3 の化生に由り直に呈色すべし．

故にフェノールフタレインを標示藥とし炭酸ソーダ又は苛性ソーダを用ひ空氣中の炭酸を定量する場合は，何れも一分子反應に依り中和す．斯くて理論上此等試藥と作用せる炭酸量は（1）及（2）式に基き各試藥の消費量に對應し算定することを得べし．然れども實際にアルカリを水溶液となす場合純粹の試藥を得難く一部酸性又は中性の炭酸鹽を混溶す．

余等は Pettenkofer 氏法に於てバリット液の滴定に蓚酸溶液を使用せるに鑑み，理論上フェノールフタレインを標示藥とする限り基本物質として安定なる蓚酸溶液を以てアルカリ試藥の

力價を檢定するを實際上至當なりと思考す.

先づ炭酸ソーダ液の力價檢定に於ける反應を考察するに蓚酸が該試藥を中和する過程次の如し((2) 試藥の力價檢定參照).

$$[Na_2CO_3+NaHCO_3(\text{夾雜})]+(COOH)_2$$

$$NaOOC-\underset{\downarrow}{COO}H+NaHCO_3+NaHCO_3\ (\text{夾雜}) \cdots\cdots (4)$$

$$NaOOC-\underset{\downarrow}{COO}Na+NaHCO_3 \cdots\cdots (5)$$

フェノールフタレインに呈色せられたる炭酸ソーダ液が蓚酸滴定に由り正に脫色する點は將に反應(5)に達したる時なるべし, 蓋し酸性炭酸ソーダは中性蓚酸ソーダの共存に依て本標示藥に由り呈色せず只中性炭酸ソーダのみ呈色するが故なり.

次に苛性ソーダ液の力價檢定に於ける場合を考察するに蓚酸が該試藥を中和する反應過程次の如し.

$$[NaOH+Na_2CO_3\ (\text{夾雜})]+(COOH)_2$$

$$NaOO\underset{\downarrow}{C}-COOH+Na_2CO_3\ (\text{夾雜}) \cdots\cdots (6)$$

$$NaOO\underset{\downarrow}{C}-COONa+NaHCO_3\ (\text{夾雜}) \cdots\cdots (7)$$

前述の炭酸ソーダに於けると同樣フェノールフタレインに依つて呈色せられたる苛性ソーダ液が蓚酸滴定に由り正に脫色する點は將に反應(7)に達したる時なるべし.

以上は標示藥フェノールフタレインに對し其脫色への過程を論じたるも逆に呈色への反應過程も全く同樣に論ぜらる. 故に炭酸ソーダを炭酸の吸收劑とする場合は反應(1)及(5)より, 又苛性ソーダを吸收劑とする場合は反應(2)及(7)に據り總て蓚酸を基本物質とし各吸收劑の力價を直に炭酸量として檢定することを得.

$$(COOH)_2 : 2Na_2CO_3 : 2NaOH : 2CO_2$$

而て蓚酸結晶$\left(\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}+2HO_2\right)$ 0.5632g を水に溶解し全量を 1l となしたる溶液 1cc は標準狀態に於て炭酸 (CO_2) 0.2cc に相當するを以て, フェノールフタレインを標示藥とし蓚酸標準液を中和するに正に同一容量を要するアルカリ液の力價は炭酸 (CO_2) 0.2 cc に對應すべし.

最後に一考を要するは先に空氣中の炭酸はアルカリと作用し重炭酸ソーダの狀態に於てフェノールフタレインに對し變色點に止ると論じたる事項なり. 元來重炭酸ソーダは强アルカリと弱酸とより成る鹽なるを以て理論上水解しアルカリ性を呈するものにして是がフェノールフタレインの呈色點 pH 8.2 に達するには或る一定の濃度を必要とすべし.

$$NaHCO_3+H_2O \rightleftarrows NaOH+H_2CO_3$$

故に苛性アルカリ又は炭酸アルカリを用ひ炭酸の定量を行ふ際は極めて稀薄なる重炭酸鹽を生じて反應終結する場合は盲驗補正に依り良好なる成績を得るならんも空氣中の炭酸量增大し重炭酸ソーダ生成多量となるに從ひ pH 增大し遂に重炭酸鹽其物もフェノールフタレインに

て呈色するに至るべし．從つてフェノールフタレイン變色點に止る爲めには一部溶解炭酸の介在を要し，結局空氣中の炭酸量増大に伴ひ斯種定量法は炭酸の實在量より過小値を與ふるの缺點あり（IV．参照）．然れども空氣衛生上炭酸含量の多少を測定するに如何程の不都合あるやは未だ檢索を要す．

以上の考察を基とし更に完全なる炭酸定量を求めんに，結局吸收劑を苛性ソーダとし，之に充分空氣中の炭酸を作用せしめ一部僅少の中性炭酸ソーダ鹽を生じて後明確に呈色する標示藥を選定するにあり．今フェノールフタレインに近似せる變色域を有する標示試藥を列記すれば次の如し．

	pH
Thymolblau	8.0～9.6
Cresol-phthalein ortho	8.2～9.8
Phenolphthalein	8.2～10.0
Thymolphthalein	9.3～10.5

就中チモールフタレイン最も優秀なり，蓋し pH 9.3 以下に於て無色之以上のアルカリ性に於て青色を呈するが故なり．

余等はチモールフタレインを標示藥とし NaOH 液を吸收劑とする時現今空氣中炭酸の定量法として最も優秀なる新定量法を達成し得るものと期待す．以下其原理を說述すべし．

本法に於てはチモールフタレインを標示藥とする關係上，空氣中の炭酸と苛性ソーダ液の中和反應は次式の如く進行す．

$$[NaOH+Na_2CO_3\ (夾雜)]+CO_2$$
$$\downarrow$$
$$NaHCO_3+Na_2CO_3 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (8)$$

反應 (8) に於て $NaHCO_3$ は標示藥に呈色せず Na_2CO_3 の一定量を共存して後呈色す．故に若し初めより苛性ソーダ液中に夾雜する Na_2CO_3 極めて微量なる場合は炭酸と作用したる酸性炭酸鹽の一部が過剩の苛性ソーダと作用して中性鹽となり遂に中性鹽の總量 pH 9.2 以上に達したる後直に青色を呈することゝなるべし（(3) 定量法参照）．

斯る場合は中和に要する苛性ソーダ量過大視せらる．然れども常法に從ひ豫め盲驗を施行する時は能く此の誤差を補正し得べし．即ち (2)試藥の力價檢定に於て後述する如く定量時の中和溶液と等量のチモールフタレイン水に苛性ソーダ液を滴加し全液の淡青色を呈するに至らしむ．

淡青色

定量反應	試藥夾雜 Na_2CO_3	試藥中和 Na_2CO_3	試藥中和 $NaHCO_3$	可檢空氣中和 $NaHCO_3$	····(a)
盲驗反應	試藥夾雜 $NaHCO_3$	試藥中和 Na_2CO_3	試藥中和 $NaHCO_3$		····(b)

(a) 及 (b) に於て

$$(a)\ \boxed{\text{試藥中和 } NaHCO_3} = (b)\ \boxed{\text{試藥中和 } NaHCO_3}$$

$$\therefore\ (a)\ \boxed{\text{總 } Na_2CO_3} = (b)\ \boxed{\text{總 } Na_2CO_3}$$

$$(a)\ \boxed{\text{夾雜 } Na_2CO_3} > (b)\ \boxed{\text{夾雜 } Na_2CO_3}$$

$$\therefore\ (a)\ \boxed{\text{試藥中和 } Na_2CO_3} < (b)\ \boxed{\text{試藥中和 } Na_2CO_3}$$

$$(a)-(b) = \boxed{\text{可檢空氣中和 } NaHCO_3} \quad \cdots\cdots(9)$$

となるを以て，結局(9)式に據り空氣中の炭酸は苛性ソーダと一分子反應を以て吸收中和し完全に定量することを得.

次に苛性ソーダの力價檢定を考察するに其反應過程次の如し.((2) 試藥の力價檢定參照).

$$[NaOH + Na_2CO_3\ (\text{夾雜})] + (COOH)_2$$

$$NaOOC-\underset{\downarrow}{C}OOH + Na_2CO_3\ (\text{夾雜})$$

$$NaOOC-\underset{\downarrow}{C}OONa + Na_2CO_3 \quad \cdots\cdots(10)$$

結局 Na_2CO_3 に由て呈色し蓚酸に對し二分子反應を行ふ. 故に (9) 及 (10) 式に據り，フェノールフタレインを標示藥とせる場合と同樣蓚酸を力價檢定基本物質とする時次の關係成立す.

$$(COOH)_2 : 2NaOH : 2CO_2$$

實際アルカリ試藥の力價檢定もフェノールフタレインを標示藥とせる場合同樣施行することを得 (次節參照).

(2) 試藥の調製及力價檢定

空氣中の炭酸量は極めて少量なるを以て其定量に使用する試藥も亦稀薄溶液なるを常とす. 故に試藥は用に臨みて新に調製するは可なるも，其貯藏に關しては尙ほ變化無き樣萬全の注意を要するは言を俟たず. 余等は貯藏に際し試藥に接する空氣中の炭酸を可及的避くる爲め第1圖の如き試藥壜を考察せり而て炭酸の吸收劑にはソーダ石灰粒を使用す.

第 1 圖

試藥の調製 (1) 苛性ソーダ液 原液として約 $N/10$-NaOH 液を常法通り調製し，用に臨みて其 10cc を蒸溜水に稀釋し約 $N/100$-NaOH 液となす.

(1)′ 炭酸ソーダ液 常法に從ひ $N/50$-Na_2CO_3 液を調製す.

(2) 蓚酸標準液 純蓚酸 $\left(\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}+2H_2O\right)$ 0.5632g を蒸溜水に溶解し全量を 1l となす. 該液 1cc は標準狀態 (0°760mm) に於ける炭酸 (CO_2) 0.2cc に相當す.

(3) チモ・フェノールフタレイン水 固型のチモールフタレイン 0.2g フェノールフタレイン 0.1g を 80% アルコール 100cc に溶解したるものを原料とし，用に臨み其1滴 (約 0.04cc)

を 3V%アルコール水 50cc に滴加し稀釋す.

(3)′ フェノールフタレイン水 0.2% Phenolphthalein per 80% alcohol を原液とし，用に臨み其 1 滴（約 0.04cc）を蒸溜水 50cc に滴加し稀釋す.

實際空氣檢査に際しては標示藥を滴加し呈色したるアルカリを用ひ，チモ・フェノールフタレイン水又はフェノールフタレイン水に蒸溜水を代用するも可なり.

試藥の力價檢定　炭酸定量器の檢色管と同一容量のチモ・フェノールフタレイン水又はフェノールフタレイン水を附屬試驗管（第 2 圖參照）に取り攪拌棒を挿入し，靜かに上下に攪拌しつゝアルカリ液を滴加し正に全液の微に紫赤色（又は赤色）を呈し褪消せざるに至らしむ，之に要するアルカリ液の量 acc を炭酸定量時の盲驗量とす. 次にアルカリ液の一定量 2.00cc を追加し全液を均一に呈色せしめたる後靜かに攪拌しつつ 蓚酸標準液を 以て滴定し全液の將に脫色せんとするに至らしむ. 之に要する蓚酸標準液量を bcc とせば，該アルカリ液の力價 F は次の如し.

$$\frac{0.2\times b}{2.00}=0.1\,b$$

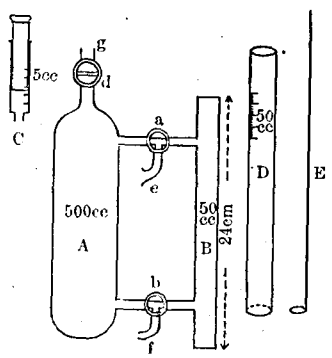
F＝標準狀態に於ける炭酸 (CO_2) 0.1 b cc

通例苛性ソーダ液は F≒0.2cc，炭酸ソーダ液は F≒0.25cc となるも，用に臨み小數點下第三位迄で可及的正確に檢定するを要す.

(3) 裝置及定量法

定量裝置　本裝置は總て硝子製（必ずしも硬質硝子を要せず）にして，第 2 圖に示す如く測定管は內容既定の採氣管 A（約 500cc を密閉時正確に檢定明記す）及檢色管 B（約 50cc を密閉時正確に檢定明記す）を三方括栓 a 及 b にて連結し而も外氣に連通可能なる如くす. アルカリ液注射管 C（目盛部 5cc 最小目盛 0.1cc）は定量に際し是を測定管に挿入し括栓 d を以て採氣管 A に連結す. D は附屬試驗管にして容量 50cc の前後に目盛を附し水液の採取に便す. E はアルカリ液の力價檢定用攪拌棒なり. 注射管は大小二種を用意し置くを便とす.

第　2　圖



裝置の洗滌は注射管を除き大型バット中に水を注加全滿しつゝ括栓を拔き取り測定管と各個に投入す. 測定管は數回新に水を注入振盪し再び括栓を付けたる後 2～3 回新に少量の蒸溜水にて洗滌後アルコール・エーテル混液少量と振盪洗滌し送風に依り速かに乾燥することを得. 注射管はアルカリ試藥を容るゝ關係上使用後必ず洗滌し密着せざる樣注意を要す.

定量操作 測定管を e 及 f を上向にして臺上に横たへ，三方括栓 a 及 b を (I) の如く插入し漏斗 e よりチモ・フェノールフタレイン水（又はフェノールフタレイン水）を注入し B に全滿するを俟ち括栓 a 及 b を 180° 廻轉し (II) の狀態に於て過剩の水液を悉く排去す.

(I)

二連球を用ひ可檢空氣を f より採氣管 A に送入し初め g 及 e を經て排出せしむること約 10 回次に括栓 d を閉ぢ更に e を經て約 40 回斯くて可檢空氣約 2*l* を導通し管內の空氣外氣と平均するに及び括栓 a 及 b を 90° 廻轉し (III) の狀態に移す. 玆に水液は A 及 B 管に連通す. 次に注射管 C にアルカリ液少量を吸ひ込み善く管の內面を濕したる後排出し，改めて該液 5cc 以上を吸ひ込み氣泡を去りて全滿し定量に供す. 先づアルカリ液を g 管に溢したる後注射管を插入密着せしむ.

(II)

(III)

斯くて氣泡の注射管に侵入せざる樣注意して括栓 d を開き速かにアルカリ液少量を測定管に注入し再び直に閉塞し C 管下部及 A 管下方を握り液を混和し强く振盪す. 初め，赤紫色又は赤色を呈したる液は漸次褪色し遂に脫色するに至る. 更にアルカリ液少量を注入後振盪し脫色を反復し最早や脫色せず檢色 B 管に液を移し透視するに正に淡紫赤色（及は淡赤色）を呈するを度とし，之に要したるアルカリ液の總量を讀取す. 正常の空氣中に於ける炭酸の定量は僅かに半時間內に終了す.

計算法 アルカリ液の消費量を d cc（但し初回の注射液量に就きては括栓 d の孔量を差引く）とせば前記アルカリ液の力價檢定に基き空氣 1*l* 中の炭酸量 X cc は

$$X=\frac{0.1\,b\,(d-a)\cdot 1000}{A\cdot N}$$

$$=\frac{100\,b\,(d-a)}{A\cdot N}$$

但し A····密閉採氣管及 3 個の括栓孔の總和卽ち採氣量 cc 數

N····採氣量を標準狀態 (0°760mm) の容積に換算する補正恒數（日本藥學界協定法第 3 表參照).

IV. 新定量法の正確度

凡そ空氣中の炭酸定量法に絕對正確度を有するもの無きは勿論にして本章に於ては空氣衞生上の見地に基き比較的正確度を考察することゝす.

(1) NaOH 法と Na_2CO_3 法の比較試驗

前章のフェノールフタレイン法に於てアルカリ液を苛性ソーダ液とせる場合（a 法）又炭酸ソーダ液を用ひたる場合（b 法）室內空氣の炭酸定量に如何なる成績を得るや比較試驗したるに第 1 表に見る如き成績を得たり.

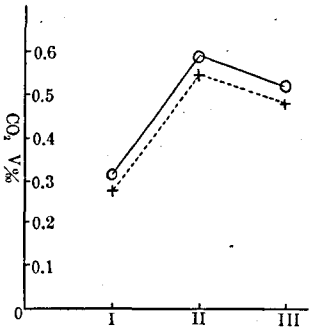
第1圖表に見る如く NaOH 法は Na_2CO_3 法に比し常に炭酸量過大となる，蓋し Na_2CO_3

第　1　表

回數	定量法	採氣量	氣溫	氣壓	アルカリ消費量	CO_2 V‰
Ⅰ	a 法	508.8 cc	23.5°	768.5 mm	0.72 cc	0.3125
	b 法	501.3 cc			0.52 cc	0.2795
Ⅱ	a 法	501.3 cc	23.5°	768.5 mm	1.32 cc	0.5810
	b 法	508.8 cc			1.03 cc	0.5448
Ⅲ	a 法	508.8 cc	23.5°	768.5 mm	1.18 cc	0.5117
	b 法	501.3 cc			0.89 cc	0.4778

但し　Fc＝0.205 cc　Fb＝0.250 cc

第1圖表　NaOH 法 ⊙ と Na_2CO_3 法＋に據る測定成績の比較



法に於ては炭酸ソーダの解離度大にして試藥自身が重炭酸鹽に移行せんとする傾向を有し爲めに空氣中の炭酸は共通イオンの相反作用に因り吸收困難となるを以て炭酸ソーダはフェノールフタレインに對し比較的速かに呈色するなるべし．

以上の成績に基き NaOH 法は Na_2CO_3 法に比し炭酸の吸收率良好なるものとす．

(2)　日本藥學會協定法と新法の比較試驗

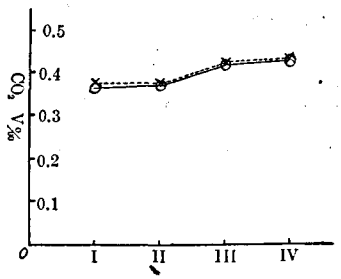
NaOH 法を日本藥學會協定法に比較し空氣衞生上其採用價値の如何を考察せん爲め，先づ

第　2　表

回數	定量法	採氣量	氣溫	氣壓	アルカリ消費量	CO_2 V‰
Ⅰ	協定法	1032 cc	23.5°	767.8 mm	1.80 cc	0.3743
	新　法	501.3 cc			0.95 cc	0.3660
Ⅱ	協定法	1039 cc	23.5°	767.8 mm	1.82 cc	0.3759
	新　法	501.3 cc			0.97 cc	0.3737
Ⅲ	協定法	1043 cc	23.5°	767.5 mm	2.06 cc	0.4239
	新　法	501.3 cc			1.10 cc	0.4238
Ⅳ	協定法	1032 cc	24.0°	767.0 mm	2.10 cc	0.4385
	新　法	501.3 cc			1.12 cc	0.4334

但し　F＝0.189 cc

第2圖表　日本藥學會協定法 × と NaOH 法⊙に據る測定成績の比較



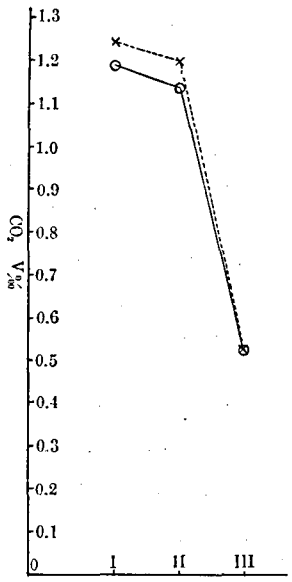
フェノールフタレイン法，次にチモ・フェノールフタレイン法に就きて室內空氣を用ひ比較試驗せり．

i)　**フェノールフタレイン法**　炭酸量少き場合を試驗したるに第2表及第2圖表に見る如く炭酸量 0.5 V‰以下にありては殆ど協定法に一致したる成績を得僅かに低率を示す．

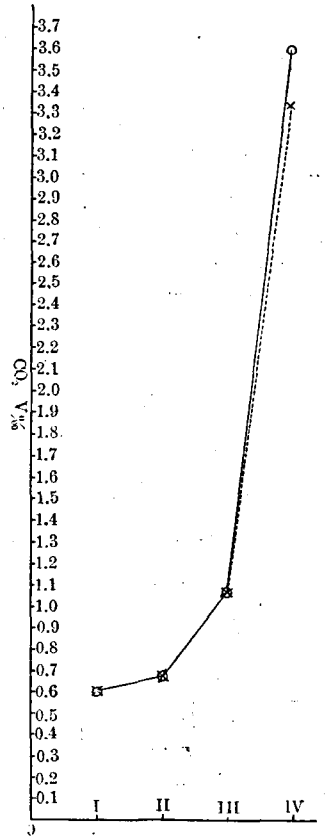
次に炭酸量 1.0 V‰以上の場合を比較定量したるに第3表及第3圖に見る如くフェノールフタレイン法は協定法に比し稍々低率を示す．然れども協定法の 1.243 V‰ に對して 1.189 V‰を示し其差僅かに 0.054 V‰ に止る．

ii) **チモ・フェノールフタレイン法**　チモールフタレインを標示藥とする場合は實際にフェノールフタレインに比し炭酸量高率に表示さるゝも，變色點の檢色極めて困難なるを以て，先づフェノールフタレインの呈色に由り注意を喚起し然る後チモールフタレインの呈色に由り淡紫赤色に變じたる點を以て檢色終末となす方法を採用することとせり，(III の (2) 參照)．然る時は第 4 表及第 4 圖表に見る如く，フェノールフタレイン單獨の場合に比し炭酸量増大し，而も含量の多少に關せず協定法に殆ど一致したる成績を示す．

第 3 圖表　協定法 × と NaOH 法 ⊙ に據る測定成績の比較



第 4 圖表　協定法 + と NaOH (P.T) 法 ⊙ に據る測定成績の比較



更に炭酸量大なる時 IV に於ける如く寧ろ協定法に比し高率を示す．是れ協定法のバリット水は稀薄なるを以て可檢空氣との振盪時間 15 分にては充分炭酸との接觸吸收行はれざるに因る可し，故に振盪時間約 1 時間後に於ける協法との成績を比較試驗したる結果は第 5 表及第 5 圖表に見る如く新法のフェノールフタレイン呈色とチモ・フェノールフタレイン呈色に由る成績の中間に位置し，チモ・フェノールフタレイン法の成績に近似す．

第　3　表

回數	定量法	採氣量	氣溫	氣壓	アルカリ消費量	CO_2 V‰
I	協定法	1032 cc	22.5°	767.7 mm	6.00 cc	1.243
	新　法	501.3 cc			2.78 cc	1.189
II	協定法	1039 cc	23.0°	767.7 mm	5.78 cc	1.194
	新　法	508.8 cc			2.70 cc	1.139
III	協定法	1043 cc	23.0°	767.7 mm	2.57 cc	0.5288
	新　法	501.5 cc			1.22 cc	0.5222

但し　F＝0.200cc

(3)　**定量器の乾燥**

最後に空氣中の炭酸は僅少なるを以て測定管の洗滌は固より，乾燥も充分なるを要するは論無きも，念の爲め測定管を滌洗後乾燥せずして直に使用せる場合の定量成績を比較するに第 6

第 4 表

回數	定量法	採氣量	氣溫	氣壓	アルカリ消費量	CO_2 V‰
I	協定法	1032 cc	22°	765.7 mm	2.90 cc	0.6024
	新法	508.8 cc			1.33 cc	0.6023
II	協定法	1050 cc	23.2°	765.6 mm	3.25 cc	0.6656
	新法	501.3 cc			1.40 cc	0.6654
III	協定法	1032 cc	23.7°	765.3 mm	5.10 cc	1.068
	新法	508.8 cc			2.28 cc	1.068
IV	協定法	1020 cc	24°	765.1 mm	15.70 cc	3.327
	新法	501.3 cc			7.58 cc	3.596

但し　F=0.220 cc

第 5 表

回數	定量法	採氣量	氣溫	氣壓	アルカリ消費量	CO_2 V‰
I	Ph. 法	501.3 cc	20.5°	770 mm	1.87 cc	0.8444
	協定法	1020 cc			4.80 cc	1.000
	Th. Ph. 法	501.3 cc			2.22 cc	1.002
II	Ph. 法	501.3 cc	20.0°	770 mm	4.77 cc	2.147
	協定法	1039 cc			10.55 cc	2.151
	Th. Ph. 法	501.3 cc			4.94 cc	2.223
	Ph. 法	501.3 cc	21.5°	769.7 mm	7.28 cc	3.318
	協定法	1032 cc			17.50 cc	3.604
	Th. Ph. 法	501.3 cc			8.08 cc	3.683

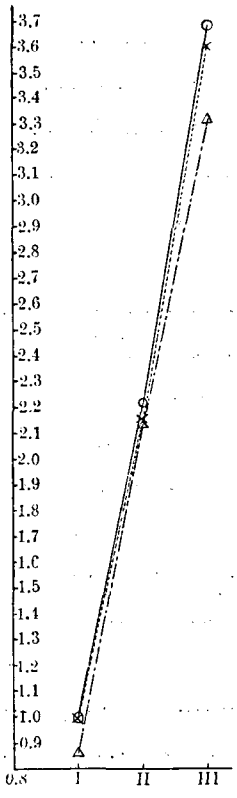
但し　F=0.213 cc

第 6 表

採氣管の狀態	採氣量	氣溫	氣壓	アルカリ消費量	CO_2 V‰
乾燥	508.8 cc	23.0°	766.1 mm	2.94 cc	1.243
非乾燥	501.3 cc	23.0°	766.1 mm	2.42 cc	1.038

但し　F=0.2500 cc

第 5 圖表　協定法×と新法（T. P. ⊙・P. △）の比較



表の如し.

（4）考　　察

以上第一節及第二節に於て得たる成績を基とし考察するに，先づ日本藥學會協定法を標準とする時新法 NaOH 法は Na_2CO_3 法に優のものとす．NaOH 法はフェノールフタレインを標示藥とする場合協定法に比し空氣中の炭酸量を低率に示し而も含有率の增大に伴ひ炭酸の定量差に開きを生ず.

此の差異を生ずる原因は，第一に前述の如くフェノールフタレインに對する $NaHCO_3$ の呈色濃度變域即ち炭酸量の增大は吸收中和に由りて生ずる $NaHCO_3$ の濃度を增加し遂に $NaHCO_3$ 自身の呈色を來し，從つて一部遊離炭酸の共存に由り初めてフェノールフタレイン中性となる．從つて第二に炭酸の吸收率過小視せらる．第三，協定法に於ては盲驗時より定量時に於て

試藥の外氣と接觸する機會多き缺點あり．第四に採氣法の相異を考慮せらる可く，協定法に於ては 1*l* の細口捕集壜を直立せしめ排氣口上方に位置する關係上炭酸量多き空氣を捕集する場合は二連球の壓力にては一旦送入したる比較的比重大なる炭酸は一部其停滯を見る可し．以上が主要なる原因と目すべく尙ほ協定法に於ても不充分なる點認めらるるものにして，余等の考案せる NaOH 法が如何なる程度に正確なるやは確言の限りに非ざるもチモ・フェノールフタレインを標示藥とする時以上の缺點は悉く除去せられ强て言へば中性及酸性炭酸鹽の緩衝作用の影響を考慮せらるゝ外，凡そ今日空氣中炭酸の定量に最も理想的なる方法と云ふを得可し．

V. 總括竝結論

余等は操作簡易にして迅速而も能く比較的正確なる成績を得る炭酸定量法を考究せるが前述せし所を總括結論するに次の如し．

(1) ナトリウムアルカリ液を空氣中炭酸の吸收劑とせる場合，苛性ソーダ液は炭酸ソーダ液に比して吸收力優る．

(2) 余等の考案せる NaOH 法は日本藥學會協定 $Ba(OH)_2$ 法に比し空氣中の炭酸量を低率ならしむるが其度僅少にして炭酸含有率 1.0V‰ に對しフェノールフタレインを標示藥とせる場合 0.05V‰以下に止り，チモ・フェノールフタレインを用ひたる場合は更に僅微となる．

(3) 新定量器は是を以て一旦捕集したる空氣に最早や外氣と接觸する機會を與へざる特徵を有す．

今日所謂バリット法が尙ほ缺點無きものと認められざる以上，前記チモ・フェノールフタレイン標示藥とする苛性ソーダ法は空氣衞生上炭酸の含量測定に關し，簡易，迅速而も比較的正確なる點能く所期の要件目的を達成し得たるものと云ふ可く，現今の日本藥學會協定法に比し優るとも劣らざる新定量法なりと信ず．

昭和 12 年 11 月

空氣衛生に關する研究 (第2報)
空氣中一酸化炭素の新定量法

技手 石坂音治

I. 緒言

現今日本藥學會協定法として採用せられ居る空氣中一酸化炭素の定量法[1]は其定量操作に於て繁雜を極め而も時間的に長時間を要し，又最後に一酸化炭素を加熱酸化して得たる炭酸の捕集定量に相當の誤差[2]を認むるものなり．空氣中一酸化炭素の中毒量を 0.5V‰ とし[3][4] 炭酸の場合を考慮し(炭酸の中毒量 20V‰其衛生上許容限度 1V‰)今假に其衛生上許容限度を 0.025 V‰ とせば現今の協定法を以てしては最早や其定量意義無きを認む可し．而て一酸化炭素は炭酸と異り血液中ヘモグロビンとの結合力强大にして濃度の增大に伴ひ毒性著しく强化するものなれば其定量に際し萬全の方法を選ぶべきや言を俟たず．從來一酸化炭素に對し鹽化パラヂウムの酸化作用銳敏なる事實認められ現に協定法の鑑識に採用せらるるものにして余は該反應を利用し Adam. A. Christman 等[5]の方法に倣ひ余が考案したる炭酸定量器を以て空氣中一酸化炭素の定量を行ひたるに極めて滿足すべき成績を得たるを以て以下報告す．

II. 新定量法

(1) 原理

本定量法の原理とも云ふ可きは已に周知の反應を應用せるものにして，空氣中に還元性物質として一酸化炭素外に無き卽ち準常態の空氣に就きてのみ論ずることゝせり．故に水素，アセチレン其他の物質夾雜せる場合は別に考慮せらるべきものとす．

鹽化パラヂウムは酸性溶液に於て空氣中の一酸化炭素と作用し還元せられて金屬パラヂウムを析出す．

$$PdCl_2+CO+H_2O=Pd+CO_2+2HCl \cdots\cdots (1)$$

又鹽化パラヂウムはヨードカリと作用して沃化パラヂウムを生じ微量の場合呈色す．

$$PdCl_2+2KJ=PdJ_2+2KCl \cdots\cdots (2)$$

故に一定量の鹽化パラヂウム液を一定量の空氣に接觸せしめ (1)式に由て一酸化炭素と作用したる後殘部の $PdCl_2$ を濃度既知の標準 KJ 液にて比色法に依りて逆測し豫め $PdCl_2$ 液に就き測定時同樣盲驗を行ひたる際消費せる標準 KJ 液量より差分を求め該差分に對應する CO 量を算定し可檢空氣中の含量を求むるを得べし．而て (1) 及 (2) 式に據り CO 1 分子は KJ_2 2 分子に對應す．

(2) 試薬及定量操作

定量装置として先に余が考案したる炭酸定量器中測定管の外，容量約 60cc の比色試験管，小型漏斗，No. 5c 7cm 濾紙を使用す．

試薬 (1) 塩化パラヂウム液 $PdCl_2$ 0.1g を 30%鹽酸 5cc に溶解後蒸溜水にて 100cc に稀釋したるものを原液とし，用に臨み其 1.5cc を量取し蒸溜水にて 500cc に稀釋す(約 0.0003%溶液)．

(2) ヨードカリ標準液 KJ を正確に 29.65mg 秤取し蒸溜水に溶解して全量を 1l となす．該液 1cc は 0°760mm に於て CO 0.002cc に該當す．

(3) 硫酸礬土液 2% $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液を使用す．

定量操作 測定管の検色管中に $PdCl_2$ 液を全満したる後常法に従ひ可検空氣を採氣管に捕集す．検色管と採氣管とを連通せしめ 15 分間振盪後更に屢々振盪しつゝ約 10 分間放置す．全液を検色管中に移し透視するに若し暗色を呈する時は可検空氣中に CO の存在を認むるものにして含量の測定を要す．

硫酸礬土液 0.5cc を採氣管中に注入し善く混和したる後豫め善く水洗したる前記定量用濾紙を以て濾過し初液 5cc を去り次の濾液 40.00cc を正確に比色管に取る．別に比色標準液として2本分を夫々前記と同量 $PdCl_2$ 液を取り之に硫酸礬土液 0.5cc 宛を混和し同様濾過後濾液 40.00cc 宛を正確に量取す．先づ可検液に KJ 標準液 8cc を注加し混和後比色に供す (KJ 標準液不足の場合は更に追加し PdJ_2 を充分呈色せしむ)．次に比色用標準液に KJ 標準液を滴加し滴加後毎回善く混和し可検液と比色し可検液の呈色と同一色調濃度に達せしむ．斯て比色用標準液2本と可検液を比色することに由りて略正確に KJ 標準液の消費量 a cc を知る．

次に比色用標準液2本に就き KJ 標準液を相前後して追加し毎回混和後比色し KJ 標準液の追加に由り最早や色調濃化無き點を決定し之に要したる KJ 標準液の量 b cc を求め是を盲驗量とす．

計算法 標準狀態 (0°760mm) に於ける可検空氣 1l 中の CO 量を x cc とせば，

$$X=0.002\,(b-a)\frac{B+0.5}{40}\cdot\frac{1000}{A\cdot N}=\frac{2(b-a)(B+0.5)}{40\cdot A\cdot N}$$

$$\fallingdotseq 0.05\frac{(b-a)\,(B+0.5)}{A\cdot N}$$

但し，A……採氣量 cc 數

N……氣溫 0° 氣壓 760m.m に對する採氣量の補正恒數 (日本藥學會協定法第 3 表參照)

B……検色管内試薬 $PdCl_2$ 液の容量 cc 數

III. 新定量法の正確度

從來空氣中一酸化炭素の定量に其意を得たる定量法無き爲め新定量法の正確度を比較試驗する能はざりし爲め本稿に於ては單に該法に據り (1)定量可能なる空氣中一酸化炭素の最大限度及 (2) 實驗誤差範圍の如何を實驗値に基き聊か論述するに止めむ.

(1) 前章に說述せし如く, 試藥 $PdCl_2$ 液 50cc が悉く還元せらるる爲めには計算に依り可檢空氣の採氣量 500cc なる時 1l 中約 $0.002\times10\times2=0.04$cc を定量し得べき理論なるも實際は還元に由り析出したる金屬 Pd を比色容易ならしめる目的を以て $Al_2(SO_4)_3$ 液にて除去する爲め濾過補正を必要とす. 而て濾過用濾紙は豫め善く水洗せる方濾過誤差小きものゝ如し. $PdCl_2$ 液 50cc に對し濾過誤差を檢したる結果第 1 表の如く約($0.002\times0.08=$) 0.00016cc の CO に對應するを認めたり.

次に $PdCl_2$液 50cc を完全に還元し, 濾液の比色に當り全く呈色せざる爲めに空氣中の一酸化炭素を振盪し酸化し盡す時間を過剩の一酸化炭素に就き檢したるに約 15 分間にして殆ど全く酸化還元相互反應終了す, 故に新定量法に於て可檢空氣の振盪時間を約 25 分と規定せり.

第　1　表

回　數	$PdCl_2$液+$Al_2(SO_4)_3$ 液	濾液 40cc に對する KJ 標準液の消費量
I	50.00 cc+0.50	5.90 cc
II	50.00 cc+0.50	5.82 cc
III	50.00 cc+0.50	5.86 cc

(2) 本定量法は最後的決定的測定として PdJ_2 の呈色度を比色し之に對應する KJ 標準液の消費量を求むるものなるが個人に依り肉眼的視力誤差は當然考慮せらるべき事項なり. 然れども實際は盲驗を行ひ試驗時に要したる KJ 標準液との差分に就き一酸化炭素の含量を計算するを以て斯る視力誤差は相對的に解消せらるゝものと想定するを得べし. 次に考慮す可きは KJ 標準液の滴加に由る色調の變化鑑別限度にして, 實驗の結果は KJ 標準液1滴卽ち 0.04 に對しては明かに色調の變化を識別し得るものにして實際上 CO ($0.002\times0.04=$) 0.00008cc 以下の比色誤差を

第　2　表

回　數	採氣量	氣　溫	氣　壓	$PdCl_2$ 液+$Al_2(SO_4)_3$ 液		濾液 40cc に對する KJ 標準液の消費量	CO V%
I	501.2 cc	18.5°	764.2mm	59.0 cc	0.50 cc	2.16 cc	0.0136
	512.2 cc			52.2 cc	0.50 cc	2.42 cc	0.0132
II	501.2 cc	19.0°	764.0mm	59.0 cc	0.50 cc	1.82 cc	0.0115
	512.2 cc			52.2 cc	0.50 cc	2.06 cc	0.0113
III	501.2 cc	20.0°	763.0mm	59.0 cc	0.50 cc	1.90 cc	0.0121
	512.2 cc			52.2 cc	0.50 cc	2.12 cc	0.0117

見るものとす.

以上は空氣中一酸化炭素の定量に際し特に考慮せらるべき測定誤差の要因にして，余が實際室内空氣に就き木炭火上約 20cm の空氣を内容約 10l の壜中に一旦捕集せるものを用ひ試驗したる結果に就きては第 2 表に見る如く最大 0.0004V‰ CO の誤差を認めたり.

IV. 總括竝結論

現今空氣中一酸化炭素の定量に關し適當なる定量法無き爲め余が考案したる定量法の正確度を比較試驗し得ざりしは遺憾とするも以上述べし所を總括結論するに次の如し.

(1) 一酸化炭素の還元力を應用し $PdCl_2$ を還元し，殘部の $PdCl_2$ を PdJ_2 となし比色法に據りて逆測し準常態空氣中の CO 量を定量することを得たり.

(2) 空氣中一酸化炭素以外の還元性成分の補正は論外とし，新定量法に據り直に CO の有無を鑑識し，大約 0.03–0.0000V‰の範圍は CO の定量可能にして，測定誤差約 0.0004V‰に止むることを得たり.

之を要するに新定量法は空氣中一酸化炭素の定量に關し從來測定誤差範圍内の CO 量を完全に定量し得るものにして，空氣衞生上 CO の中毒量 0.5V‰の約$\frac{1}{20}$量 0.025V‰ を許容量と假定し，其有無鑑識は勿論定量も充分施行し得るものなり. 而て 1 回の檢定に對し最大 $PdCl_2$ 使用量 (0.0003×2=) 0.0003g 費用約 1 錢不足とするも，時間的操作的に迅速 (1 回定量完了約 40 分間) 且簡易なる點を思へば能く定量全般の經濟を補足し得るものと信ず.

主要文獻

1) 日本藥學會協定衞生試驗法 44 頁 2) 日本衞生化學會誌第 9 卷，第 2 號 70 頁 3) 内務省衞生局藥物致死量調 50 頁 4) 井上善十郎著近世衞生學 6 頁 5) Indust. & Engin. Ch. Anal. Ed. Vol. 9, No. 4, 153～156 頁

昭和 12 年 11 月

食肉類中の Trimethylaminoxyd に關する研究(第3報)
食肉類中の Trimethylaminoxyd の含量及其分解に依りて化生する Formaldehyd に就て

技師　服部安藏
囑託　長谷部俊彦

本研究中 Formaldehyd 化生母體の鑑識及其本體の抽出法等に關しては既に第1報[1] 及第2報[2] に於て之を報告せり.

今回余等は前記研究の繼續に當り一般食肉類に於ける Trimethylaminoxyd の含量と之より Formaldehyd 化生の關係を試驗することの必要を認めたるを以て先づ檢肉中の Trimethylaminoxyd 及其加熱に依りて化生する Formaldehyd の簡易定量法に就き研究の結果一簡便法を考案し之を食肉類73種に應用せり. 次で本法を應用し季節による魚類筋肉中の Trimethylaminoxyd 含量の變化及魚類の體內中 Trimethylaminoxyd の分布狀態を試驗し最後に魚肉調理の際 Trimethylaminoxyd より化生する Formaldhhyd を定量せり. 以下其試驗方法及成績を報告すべし.

本研究に對し終始御指導を賜はりし所長衣笠博士に謹謝し又山崎英子君の實驗上の助力を謝す.

1. 食肉類中の Trimethylaminoxyd 及之より化生する Formaldehyd の定量.

A. Trimethylaminoxyd の定量

文獻に徵するに Trimethylaminoxyd 定量法には次の3法あり.

(イ) Regine Kapeller-Adler 及 Julie Krael 兩氏の施行せる方法[3] にして同氏等は動物筋肉の純酒精エキスを 30% NaOH にて加熱鹼化後減壓蒸溜して Trimethylamin 等を除き其殘留液に亞鉛塵を添加して Trimethylaminoxyd を還元して Trimethylamin となし再び減壓蒸溜し溜出する Trimethylamin を N/10-HCl に吸收せしめ其消費量より Trimethylaminoxyd を定量せり.

(ロ) A. Hoppe-Seyler 及 W. Lineweh 兩氏の魚類の血液又は尿に應用せる方法[4] にして檢液を濃縮し之を純酒精にて處理して得たるエキスに MgO を加へてアルカリ性となし減壓蒸溜に依りて Trimethylamin を除去し其殘渣を HCl 酸性となし Zinnchlorür-Lös. にて還元し再び MgO にてアルカリ性となし減壓蒸溜して C_3H_9NO より化生せる Trimethylamin を N-HCl に吸收せしめ其消費量より Trimethylaminoxyd を定量せり.

（ハ） W. Lintzel 氏の發案せる方法[5] にして檢尿を Na_2CO_3 アルカリ性となし之に CH_2O–Lös. を加へアムモニア不含の空氣を通じて揮發性の Trimethylamin を N/50–HCl 中に吸收せしめ其消費量を測定し次に Na_2CO_3 アルカリ性液を HCl 酸性となしデバルタ合金にて還元し化生せる Trimethylamin を前法と同樣にして定量し之より Trimethylaminoxyd を算出せり.

余等は前記 3 法を Trimethylaminoxyd 不含の魚肉（かつを）に一定量の Trimethylaminoxyd を添加せるものに就き試驗したるに Kapeller-Adler 及 Kracl 兩氏法竝 Lintzel 氏法は實存の Trimethylaminoxyd 量に比し稍高き數値を示し又 1 回の試驗に 12 時間以上を要する缺點あり共に余等の試驗の目的に不適當なることを認めたり. 次に Hoppe-Seyler 及 Lineweh 兩氏法は前記 2 法に比し遙に正確なる數値を示し且つ比較的短時間にて試驗を完結し得る利點あるを以て本法を改良して次の試驗法を考案せり.

（1） **檢液の調製** 細截せる檢肉 100–200g に 5 倍量の水を加へ約 2 時間重湯煎上にて加熱したる後ガーゼを用ひて壓搾濾過し殘滓を 2 回同樣に反覆操作し濾液を合し重湯煎上にて蒸發して小容量となし多量の脂肪を含有するときは豫めエーテルにて脫脂したる後數倍量の純酒精を加へ反覆溫浸し浸液より酒精を溜去し殘渣を 5% SO_4H_2 に溶解し之に 5% SO_4H_2 製 20 %燐タングステン酸を加へて沈澱を完了せしめ一夜間放置後之を濾集し沈澱を 5% SO_4H_2 にて洗滌し之をバリット水にて處理して沈澱藥を除き濾液に 5% SO_4H_2 を加へて過剩のバリットを除きたる後濃縮して全量を 100–200cc となす.（本液 1cc は檢肉 1g に相當す）

（2） **Trimethylaminoxyd の定量** 前記の如く調製せる檢液 1–5cc を取り鹽酸 10cc 及水 100cc を加へアスベスト板上にて 1 時間加熱後冷却し NaOH Lös. にて中和し稍過剩の MgO を加へてアルカリ性となし減壓蒸溜を施して揮發性鹽基類を完全に verd.-HCl に吸收せしめたる後コルベン內の溶液を濾過して MgO を除き水にてよく洗ひ洗液を合し verd.-HCl にて微弱酸性となし 40% Zinnchlorür-Lös. 10cc を添加しアスベスト板上にて 20 分間加熱し冷後注意して NaOH-Lös. を添加して微弱酸性となし之を再び蒸溜コルベンに移し稍過剩の MgO を加へてアルカリ性となし浴溫 50–60°, 30–40m.m. の減壓下にて蒸溜し溜出する Trimethylamin を豫め N/100–HCl 一定量を容れたる內容約 300cc のペリゴー管中に捕集し冷却器の上端蒸溜コルベンに連結せる部位に挿入せる赤色ラクムス紙の最初靑變せるもの再び赤變するに至る迄蒸溜を繼續したる後過剩の HCl を N/100–NaOH にて滴定（標示藥ロゾール酸）し以て Trimethylamin によりて消費せられたる HCl 量を求め之より Trimethylaminoxyd を算出す.

Trimethylaminoxyd 不含の魚肉（かつを）100g 宛に夫々やり烏賊より抽出せる Trimethylaminoxyd 及合成品の各鹽酸鹽 0.1g を添加し（1）法に從ひ檢液 100cc を調製し其 5cc に

就きて（2）の方法に從ひ試驗したるに次の成績を得り.

試驗回數	やり烏賊より得たる $C_3H_9N\cdot O\cdot HCl$		合成せる $C_3H_9N\cdot O\cdot HCl$	
	N/100-HCl消費cc數	檢出$C_3H_9N\cdot O\cdot HCl$g量	N/100-HCl消費cc數	檢出$C_3H_9N\cdot O\cdot HCl$g量
1	4.5	0.00501	4.6	0.00513
2	4.7	0.00524	4.5	0.00502
3	4.4	0.00491	4.4	0.00491
平均	4.53	0.00505	4.5	0.00502

前記成績に示すが如く余等の試驗法は魚肉類中の Trimethylaminoxyd の定量法として適合するものと認め得べし.

B. Trimethylaminoxyd より化生する Formaldehyd の定量

Trimethylaminoxyd より化生する CH_2O の定量に對し余等は前回の報告に於て Trimethylaminoxyd の一定量を水溶液となし封管中 210° にて1時間加熱し化生せる CH_2O を卵白鐵鹽酸法[6]に依りて比色測定せり. 然れ共本法は多量の檢肉より純粹に抽出せる Trimethylaminoxyd に就きてのみ施行し得る方法にして少量の檢肉に就き簡易に試驗する能はず. 然るに Trimethylaminoxyd は之を水蒸氣と共に加熱すれば封管加熱の場合に比し遙に低溫且つ短時間にて CH_2O を化生するを以て檢肉の水浸液を水蒸氣蒸溜に附し其蒸溜液に就き試驗するときは充分所期の目的を達し此際夾雜する不純物に依り妨害せられざることを驗知し次の試驗法を案出せり.

余等の考案せる化生 Formaldehyd 定量法

內容約 300cc の圓底コルベンに（1）法によりて調製せる檢液 1–5cc を容れ次に素燒小破片約 5g を添加し（加熱中水滴壁底に流下し爲めに壁を破損することあるを以て之が防止に供す）之に 2 孔を有するコルク栓を施し其 1 孔に上部鈍角に曲がれる硝子管を挿入し其下端を殆ど壁底に達せしめ管の上端を過熱水蒸氣發生器に連結し他の 1 孔に上部銳角に曲がれる硝子管を挿入し其下端壁頸に終り上端を冷却器に連結せしめ過熱水蒸氣を通入しつつコルベンを油浴中に加熱し浴溫を 180° に達せしめ同溫度にて 30 分間に約 50cc を溜出する速度に於て蒸溜し溜液 100–200cc を得るに至らば次の溜液 5cc を取りて卵白鐵鹽酸反應を檢し斯くして CH_2O 反應全く陰性となるに及び蒸溜を中止し全溜液をよく混和し其 5cc を取り化生 CH_2O を比色定量し之より全量を算出す.

前記試驗法の考案に當り余等は Trimethylaminoxyd 不含の魚肉（かつを）100g にやり烏賊より抽出せる Trimethylaminoxyd 及合成品の各遊離鹽基 0.1g を添加し前法に從ひ檢液 100cc を調製し其 5cc に就き試みに（1）法に從ひ處理の際最も著量の CH_2O を化生する溫度を知らんが爲め 110° より 190° に至る溫度を 10° 毎に 50cc 宛劃溫蒸溜せる溜液中其 5cc に就き卵白鐵鹽酸反應に依り化生する CH_2O を比色定量し之より其全量を算出したるに次の成

績を示せり.

加熱温度	やり烏賊より得たる Trimethylaminoxyd		合成せる Trimethylaminoxyd	
	卵白鐵鹽酸反應による比色量	溜液 50cc 中の分量に換算せる化生 CH_2O g 量	卵白鐵鹽酸反應による比色量	溜液 50cc 中の分量に換算せる化生 CH_2O g 量
110°–120°	1/70萬	0.000073	1/80萬	0.000063
120°–130°	1/50萬	0.0001	1/50萬	0.0001
130°–140°	1/16萬	0.0003	1/16萬	0.0003
140°–150°	1/13萬	0.00036	1/12萬	0.00042
150°–160°	1/17萬	0.000294	1/18萬	0.000278
160°–170°	1/60萬	0.000083	1/50萬	0.0001
170°–180°	1/70萬	0.000073	1/80萬	0.000063
180°–190°	痕跡	——	痕跡	——
合計		0.001283 (理論量 0.001999)		0.001324

前記成績を看るに兩者共に 110°–120° より CH_2O を化生し始め 140°–150° に於て最大に達し 180°–190° に至り殆ど完了し共總量は C_3H_9NO 1 分子より理論上 CH_2O 及 C_2H_7N 各 1 分子を化成するものとせば天然品よりは理論量の 64.15% 合成品よりは 66.2% の CH_2O を定量し得たり. 尙ほ念の爲め 0.1% Trimethyaminoxyd 水溶液 5cc を取り之に就き直接試驗したるに前記魚肉と共に試驗したるものと略同様の成績を示し理論量の 64–67% の範圍に相當する數値を得たり.(本定量法に於て供試 Trimethylaminoxyd より理論量に相當する CH_2O を化生せざる理由は他日之を報告すべし)

C. 食肉類中 Trimethylaminoxyd 及之より化生する Formaldehyd 定量成績

余等は前記定量法を應用し最も普通食膳に供せらるる生魚貝類及鳥獸肉類 73 種に就き Trimethylaminoxyd 及之より化生する CH_2O を定量したるに次の成績を得たり. 供試品の學名, 産地, 試驗時期及水分量を一括表示すれば次の如し.

番號	名稱	學名	産地	試驗時期	水分 (%量)	C_3H_9NO (%量)	化生 CH_2O (%量)
1	よしきりざめ	Prionace glauca Linne	宮城縣	3 月	72.0	0.7803	0.2100
2	ほしざめ	Cynias manaso Bleeker	千葉縣	6 月	77.0	0.7058	0.1923
3	らくださめ	Lamna nasus Bonnaterre	岩手縣	6 月	73.0	0.8709	0.2364

4	あかえひ	Dasybatus akajei M. & H.	千葉縣	3 月	79.0	0.5700	0.1520
5	あんこお	Lophiomus setigerus Vahl	千葉縣	3 月	85.0	0.1922	0.0510
6	まぐろ	Thumnus orientalis T. & S.	千葉縣	4 月	53.2	0.0015	0.0004
7	めじまぐろ	（まぐろの幼名なり）	神奈川縣	4 月	68.3	0.0030	0.0007
8	たら	Gadus macrocephalus Tilesius	北海道	3 月	82.0	0.1360	0.0366
9	さけ	Oncorhynchus Kata Walbaum	北海道	4 月	70.2	0.0263	0.0070
10	ます	Oncorhynchus masou Brevoort	北海道	3 月	74.0	0.0200	0.0058
11	ぶり	Seriola quinqueradiata T. & S.	神奈川縣	3 月	52.0	0.0094	0.0025
12	いなだ	（ぶりの幼名なり）	千葉縣	5 月	71.3	0.0571	0.0165
13	まぼら	Mugil cephalus Linne	茨城縣	4 月	77.0	0.0086	0.0025
14	まだひ	Pagrosmus major T. & S.	兵庫縣	4 月	73.9	0.1209	0.0342
15	きだひ	Taius tumifrons T. & S.	岩手縣	4 月	76.0	0.1186	0.0310
16	こだひ	（各種たひの幼名）	千葉縣	3 月	75.0	0.1710	0.0495
17	くろだひ	Sparus macrocephalus Barilewsky.	千葉縣	4 月	71.0	0.1059	0.0305
18	かれい	Limanda angustirostris Kitahara.	千葉縣	3 月	75.7	0.2100	0.0570
19	ひらめ	Paralichthys olivaceus T. & S.	千葉縣	4 月	73.3	0.1847	0.0520
20	かつを	Katsuwonus vaguns Lesson.	千葉縣	4 月	68.3	檢出せず	檢出せず
21	さば	Scomber japonicus Houttuyn.	千葉縣	3 月	65.5	0.0375	0.0110
22	きす	Sillago sihama F. & T.	愛知縣	4 月	73,0	0.0826	0.0235
23	まあじ	Trachurus japonicus T. & S.	千葉縣	4 月	74.0	0.2102	0.0580
24	かながしら	Lepidotrigla strauchi Steindachner.	岩手縣	3 月	75.0	0.1110	0.0310
25	たちうを	Trichiurus japonicus T. & S.	千葉縣	4 月	63 3	0.1652	0.0490
26	にしん	Clupea pallasi C. & V.	北海道	4 月	69.7	0.2102	0.0598
27	とびうを	Cypselurus agoo T. & S.	小笠原島	4 月	74.7	0.0631	0.0160
28	いわし	Sardinia melanosticta T. & S.	千葉縣	3 月	78.0	0.0500	0.0150
29	こち	Platycephalus indicus Linnaenus.	千葉縣	4 月	75.2	0.2853	0.0776
30	めこち	Thysanophrys merder Voortii.	千葉縣	4 月	78.9	0.2027	0.0590
31	いしもち	Nibea schlegeli Bleeker.	岩手縣	4 月	77.0	0.2252	0.0608
32	ほうぼう	Chelidonichthys kumu L. & C.	山口縣	4 月	77.9	0.2027	0.0580
33	おこぜ	Inimicus japonicus C. & V.	靜岡縣	4 月	82.6	0.2440	0.0654
34	めばる	Sebastodes güntheri J. & S.	千葉縣	4 月	80.0	0.1967	0.0570
35	いさき	Therapon oxyrhynchus T. & S.	神奈川縣	4 月	73.3	0.1707	0.0500
36	さわら	Scomberomorus niphonicus C. & V.	神奈川縣	4 月	63.6	0.1164	0.0310
37	かわはぎ	Monacanthus cirrhifer T. & S.	靜岡縣	5 月	78.0	0.0706	0.0223
38	さより	Hyporhamphus sajori T. & S.	千葉縣	4 月	78.2	0.0758	0.0210
39	さんま	Cololabis saira Brevoort	岩手縣	9 月	60.3	檢出せず	檢出せず
40	まふぐ	Spheroides prophyreus T. & S.	千葉縣	4 月	79.2	0.1126	0.0308
41	まあなご	Astroconger myriaster Brevoort	宮城縣	4 月	77.0	0.1809	0.0508

42	やりいか	Loligo bleeker Keferstein	北海道	5月	83.0	0.5886	0.1576
43	するめいか	Ammastrepher solani steenstrupt pacificus	靜岡縣	3月	83.6	0.2330	0.0630
44	つめいか	Onychoteuthis banksü Leach	愛知縣	3月	83.2	0.2550	0.0680
45	ししいか	Sepia peterseni appellöf	千葉縣	3月	88.0	0.1130	0.0308
46	こうらいか	Sepia esculenta Hagle	千葉縣	3月	82.0	0.2170	0.0574
47	まだこ	Polypus vulgaris Lamarck	千葉縣	2月	88.0	0.1340	0.0381
48	いひだこ	Polypus fangsias d Orbigng	千葉縣	3月	87.6	0.0976	0.0271
49	しばえび	Penaeopsis joyneri Miers	山口縣	3月	75 8	0.3310	0.0921
50	ぼたんえび		千葉縣	3月	80.0	0.3630	0.1050
51	さるえび	Trachypenaeus curvirostris Stimpson	千葉縣	3月	76.6	0.2660	0.0702
52	いせえび	Panulirus japonicus de Haan	三重縣	3月	75.0	0.2130	0.0584
53	たいしようえび		大連	3月	76.5	0.2010	0.0570
54	くるまえび	Penaeus japonicus Bate	東京府	4月	74.6	0.1727	0.0485
55	しやこ	Squilla oratoria de Haan	東京府	4月	76.0	0.1276	0.0320
56	あをがに		愛知縣	2月	77.6	0.1020	0.0285
57	けがに	Pilimunus denaani Miers	宮城縣	3月	78.3	0.1400	0.0380
58	なまこ	Stichopus japonicus Selenka	千葉縣	3月	92.3	痕跡	痕跡
59	あさり	Tapes philippinarum ad & Rue	東京府	3月	83.9	0.0013	0.0004
60	かき	Ostrea gigas Thunb	宮城縣	4月	87.5	0.0014	0.0004
61	ふな	Crassius auratus Linnie	新潟縣	4月	75.0	0.0041	0.0013
62	こひ	Cyprinus Carpio Linnie	群馬縣	3月	72.1	0.0010	0.0003
63	うなぎ	Anguilla japonica T. & S.	靜岡縣	3月	65.0	0.0040	0.0010
64	どぜう	Misgurnus anguillicaudatus cantor.	宮城縣	3月	73.3	0.0031	0.0008
65	なまず	Parasilurus asotus Linnie	茨城縣	5月	82.5	0.0015	0.0004
66	あゆ	Plecoglossus altivelis T. & S.	栃木縣	9月	80.0	檢出せず	檢出せず
67	いわな	Salvelinus pulvius Hilgendorf	群馬縣	11月	79.8	檢出せず	檢出せず
68	くぢら	Physeter macrocephalus Linnie	宮城縣	4月	65.0	0.0015	0.0004
69	牛肉ロース		宮城縣	3月	61.7	0.0010	0.0003
70	牛肉肩肉		宮城縣	3月	63.7	0.0010	0.0003
71	豚肉ロース		宮城縣	3月	73.3	0.0003	痕跡
72	豚肉ヒレ肉		宮城縣	3月	50.0	0.0002	痕跡
73	鷄肉		宮城縣	3月	64.3	0.0033	0.0010

前記成績を看るに一般に鹹水魚類は淡水魚類又は鳥獸肉類に比し多量の Trimethylaminoxyd を含有し鹹水魚類中に在りても鮫，鮫鰊及えひ等の軟骨魚類，烏賊及章魚等の軟體動物，蝦及蟹等の甲殻類中には其含量特に著しく其他大部分の鹹水魚類中には孰れも多少の Trimethylaminoxyd を含有せり．又之を其肉質の點より看るに鮫，蝦及蟹等の如く特異粗鬆なるか或は烏賊及章魚等の如く特異緻密にして孰れも其肉色白きものは概して之を含有すること多く

之に反し鮪，鰹，鰯，鯛，鮭及鱒等の魚類，鯨，牛，豚及鷄肉等の鳥獸肉類の如く其肉赤色のものは概して其含量極めて少きか又は全く之を含有せざりき．

以上の事實より Trimethylaminoxyd は之等の肉類の構成成分と密接なる關係を有するものと認め得べく將來この方面の研究は肉類の榮養學的見地より極めて重視すべきものと信ず．

2. 季節による魚類筋肉中の Trimethylaminoxyd 含量の變化．

季節により魚類筋肉中の Trimethylaminoxyd 含量の變化を知らんが爲め比較的多量の Trimethylaminoxyd を含有し且つ四季を通じ容易に市場に求め得べき次の3種の魚類を選び試驗したるに次の成績を得たり．

番號	名稱	産地	試驗時期	水分（%量）	C_5H_9NO（%量）
1.	よしきりざめ	宮城縣	1 月	75.0	0.8260
		宮城縣	3 月	72.0	0.7803
		茨城縣	5 月	75.0	0.9010
		岩手縣	6 月	77.0	0.8829
		岩手縣	9 月	77.0	0.4430
		岩手縣	11 月	76.0	0.8260
2.	やりいか	北海道	1 月	84.3	0.4129
		北海道	3 月	85.0	0.1420
		北海道	5 月	83.0	0.5886
		北海道	6 月	82.0	0.7418
		北海道	8 月	85.0	0.4384
		新潟縣	8 月	84.0	0.4730
		——	10 月	（市場品なし）	——
		——	11 月	（同　上）	——
3.	しばえび	山口縣	1 月	76.5	0.3130
		山口縣	3 月	75.8	0.3310
		大分縣	5 月	77.0	0.3420
		大分縣	6 月	76.3	0.3459
		千葉縣	9 月	77.5	0.0730
		千葉縣	11 月	76.8	0.2470

前記成績を通覽するに3種の魚肉中の Trimethylaminoxyd の含量は該魚類の産卵期と密接なる關係を有し産卵前には其含量最も多く産卵後には著しく減少せり．卽ち葦切鮫及芝鰕の産卵期は 7–8 月，槍烏賊の産卵期は 6 月下旬なるを以て是等の魚肉中の Trimethylaminoxyd は孰れも産卵期の前後に於て著しき相違を示せり．次に槍烏賊は産卵期と關係無く1月より漸次 Trimethylaminoxyd の減量を來し 3 月に於て最も甚しく 5 月より再び次第に增量し同じく葦切鮫は 1 月より 3 月に至るに從ひて極めて僅かに其減退を示せるに過ぎず又芝鰕は全く

この傾向を示さざりき．之等の理由は恐らく槍烏賊の如く北海道近海の嚴寒の海洋中に棲息する魚類は冬季に於ける其直接又は間接餌料たるプランクトン等に缺乏を來し榮養不良狀態に陷りたるに原因し葦切鮫及芝鰕の如く比較的溫暖の海洋中に棲息する魚類は前述の如き餌料の缺乏によりて影響せられざるものと思惟し得べし．

以上は今次試驗に供せる單に3種の魚類のみに就きて得たる成績なるを以て之を以て魚類全般を律するは聊か早計に失すべきも恐らく他の魚類に在りても同一關係を示すものと想像し得るところにして若し然りとせば魚肉中の Trimethylaminoxyd 量の多寡は該魚類の生理榮養狀態に密接なる關係を有し從つて魚肉の風味を著しく左右するものと思料し得べし．

3. 魚類の體內中 Trimethylaminoxyd の分布．

余等は魚類體內に於ける Trimethylaminoxyd の分布關係を知らんが爲め次記6種の魚類に就き筋肉，臟器，魚精及魚卵等の各部分に於ける Trimethylaminoxyd を定量したるに次の成績を得たり．

番號	名稱	產地	試驗時期	檢肉採取部位	水分（%量）	C_3H_9NO(%量)
1.	あかえひ	千葉縣	3月	筋肉	79.0	0.5700
				胃袋	83.0	0.1442
				魚精	82.0	0.0350
				肝臟	30.0	痕跡
2.	あんこう	千葉縣	3月	筋肉	85.0	0.1922
				魚精	60.0	0.0014
3.	にしん	北海道	4月	筋肉	69.7	0.2102
				卵	70.6	0.0375
4.	やりいか	千葉縣	6月	筋肉	84.0	0.7379
				卵	70.0	0.2368
5.	なまこ	千葉縣	3月	筋肉	92.3	痕跡
				臟腑	83.3	痕跡
6.	らくださめ	岩手縣	6月	筋肉	73.0	0.8709
				鰓肉	81.4	0.0330

前記成績に示すが如く魚類の筋肉中には臟器，魚卵及魚精等に比し著しく多量の Trimethylaminoxyd を含有することを認めたり．

4. 魚肉調理の際 Trimethylaminoxyd より化生する Formaldehyd の分量．

上述の如く鮫，烏賊，えひ及鰕類は著量の Trimethylaminoxyd を含有するを以て之を調理加熱するときは其際相當量の CH_2O を化生することあるべきは想像し得るところにして斯の如き場合其化生量は衞生上顧慮する必要無きや否やを試驗することは極めて重要なりと信じたるを以て普通食膳に供せらるる魚肉中より生鮫，生槍烏賊，乾鰯及生芝鰕の4種を選び之を煮

物，燒物及天ぷら等に調理したるものに就き內務省令飮食物中防腐劑漂白劑試驗法に準據し次の如く施行せり．

調理檢肉のよく細刻せるもの 10g を硝子壜に取り蒸溜水 100cc を加へ栓塞し時々振盪しつつ 1 時間放置し次に 50% H_2SO_4 10cc を加へ再び時々振盪しつつ更に 1 時間放置後濾過し濾液に蒸溜水を加へ全量 200cc と爲し之を內容約 500cc の硝子壜に容れ素燒小破片數箇を添加し石綿板上に熱し 5 分間に約 5cc の溜出速度に於て 50cc を溜取し次の溜出液 5cc に就き卵白鐵鹽酸反應を檢するに全く陰性となるに及びて蒸溜を中止し全溜液をよく混和し其 5cc に就き卵白鐵鹽酸反應により化生 CH_2O 量を定量したるに次の成績を示せり．

品名	產地	加熱溫度及時間	調理により化生せる CH_2O（%量）
生よしきりざめ煮物	岩手縣	煮沸 10 分	0.000714
同上　燒物	岩手縣	加熱 25 分	0.00196
同上　天ぷら	岩手縣	130°-140° 加熱 10 分	0.00083
同上　天ぷら	岩手縣	170°-180° 加熱 4 分	0.00206
生やりいか煮物	靜岡縣	煮沸 11 分	0.00083
同上　燒物	靜岡縣	加熱 5 分	0.00095
同上　天ぷら	靜岡縣	180° 加熱 5 分	0.00155
乾するめ燒物	北海道	加熱 4 分	0.00143
同上　天ぷら	北海道	180° 加熱 4 分	0.00143
生しばえび煮物	愛知縣	煮沸 10 分	0.00063
同上　燒物	愛知縣	加熱 7 分	0.00063
同上　天ぷら	愛知縣	180° 加熱 4 分	0.00083
同上　天ぷら	愛知縣	250° 加熱 2 分	0.00090

以上の成績を通覽するに調理により化生する CH_2O の量は加熱溫度の上昇に略々比例して增大し煮物は其化生量最も少く燒物之につぎ 250° の如き高溫にて揚げたる天ぷらは最も多量の CH_2O を化生せり．而して天ぷらは 130°-140° の如き低溫にて揚げたるものは其化生量比較的少きも魚肉の天ぷらは高溫にて短時間に揚げたるもの程美味にしてこの爲めには少くとも 180° 以上 250° 以內にて可及的短時間にて揚ぐるを可と稱せらるを以て高溫に揚げたるものを標準品と看做さざるべからず．

前記成績を衞生學的見地より考察するに最も著量の CH_2O を化生せる生葦切鮫の天ぷら及燒物は檢肉 100g 中約 2mg，生槍烏賊の天ぷら竝乾鰯の燒物及天ぷらは共に約 1.5mg，生芝鰕の天ぷらは 0.9mg の CH_2O を化生するを以て比較的著量の Trimethylaminoxyd を含有する魚類の加熱調理肉は該肉 100g 中平均 1-2mg の CH_2O を含有するものと看做して可なり．而して CH_2O の有害性に關し先年當所伊東技師の報告[7]せる調書に依れば CH_2O を連日攝取せる場合の人體に對する最少作用量は H. W. Wily[8] の實驗に徵するに 1 日量 0.1g なる

を以て今假りに R. G. Eccles[9] 氏の所謂防腐劑としての最大許容量たる其の 20 分 1 の分量を採用せば 5mg に該當し之を天ぷら及燒物等の場合に就きて考ふるに生鮫肉の天ぷら及燒物等の如き最も多量の CH_2O を化生するものに在りても連日平均 200–300g 以上攝取の場合始めて衞生上有害の危險あるものと認めらる. 然れ共斯の如き事例は殆ど有り得べからざるところにして通例天ぷら又は燒物等に調理せらるる鰕及烏賊等の魚肉は孰れも Trimethylaminoxyd の含量之より遙に少きを以て其調理に依りて化生する CH_2O の分量も少く從つて之を食膳に供するも殆んど懸念を要せざるものと看做し得べし. 尙ほ Trimethylaminoxyd を人體に攝取したる場合其尿中に排泄せらるる該物質の量的研究に關しては近年 Lintzel 氏の詳細なる報告[5] あり. 同氏に依れば人間の正常尿中には通例 1 晝夜間の平均排泄尿量を 1–1.5l とせば其中に Trimethylaminoxyd 約 66mg を含有し此際Trimethylaminoxyd を故意に攝取すれば尿中に排泄せらるる Trimethylaminoxyd 量を增大すと報告せられたり. 然れ共同氏の報告に於ては Trimethylaminoxyd は體內にて CH_2O を化生することの有無に關しては觸るるところなし. 今若し多量の Trimethylaminoxyd を含有する肉類を食したる場合人體內にて CH_2O を化生することありとせばこれ亦衞生上考慮すべき問題なるを以て余等も亦 2, 3 の實驗を試みたるも本問題は極めて重要事にして輕々に結論を下し能はざるを思惟せしめたるを以て他日研究を補足の上報告することとせり.

總　　括

前記成績を總括すれば次の如し.

1. 一般肉類中の Trimethylaminoxyd 及其加熱に依りて化生する CH_2O の簡易定量法に就き研究の結果檢肉の冷水浸液に燐タングステン酸液を加へ析出する沈澱をバリット水にて處理して得たる水溶液の一定量を取り之に含有する Trimethylaminoxyd を Zinnchlorür-Lös. にて還元して玆に化生する Trimethylamin を N/100-HCl 中に吸收せしめ其消費量より Trimethylaminoxyd の含量を算出し次に殘餘の Trimethylaminoxyd 含有溶液の一定量を取り 180° の油浴にて過熱水蒸氣を通入しつつ蒸溜し其溜液に就きて卵白鐵鹽酸法に依りて CH_2O を比色定量し以て Trimethylaminoxyd の加熱分解に依り生成する CH_2O を測定する一簡便法を考案し之を食肉類 73 種に應用せり.

2. 季節による魚類筋肉中の Trimethylaminoxyd 含量の變化を檢せんがため鮫, 槍烏賊及芝鰕につき試驗したるに其含量は海洋中に存する食餌の多寡によりて著しく影響せられ寒冷の海洋中に棲息する鮫及槍烏賊は共に 3 月には其含量稍減退を來したるも之に反し比較的溫暖の海洋中に棲息する芝鰕は然らず. 是等は孰れも其產卵直前には最大量に達し產卵後には著しき減少を示せり.

3. あかえひ，鮫鰊，鮒，槍烏賊，海鼠及らくだ鮫の6種に就き其筋肉，臓器，魚卵及魚精等の Trimethylaminoxyd を檢したるに筋肉中には最も著量を含有し肝臓，魚卵及魚精中には極微量又は痕跡量の含存を示せり．

4. Trimethylaminoxyd 含有の魚肉類にして調理加熱の際 CH_2O を化生すとせば其分量の如何は衞生上顧慮を要する事項なるを以て之を檢せんが爲め生鮫，生槍烏賊，乾鮒及生芝蝦を煮物，燒物及天ぷらとなし其際化生する CH_2O を定量したるに其化生量は調理の際の加熱溫度に比例して增減し煮物の場合最も少く天ぷらも 130°–140° にて揚げたるものは煮物と略同樣にして檢肉 100g 中通例 0.6–0.8mg の CH_2O を化生し又 180° 以上にて揚げたる天ぷらは燒物の場合と殆ど同樣にして煮物の約2倍量に相當し檢肉 100g 中通例 1–2mg の CH_2O の化生を認めたり．

文　　獻

1) 日衞化，6, 326 (1934). 2) 藥雜，54, 1081, (1934). 3) Biochem. Z., 211, 437, (1930). 4) Z. physiol. chem., 196, 47, (1931). 5) Biochem. Z., 273, 243, (1934). 6) 日衞化，5, 157, (1933). 7) 衞試彙，45, 117, (1935). 8) Bl. U. S. Agr. Chem., 84, 5, (1908). 9) Die Bedeutung d. Konservierungsmittel für d. menschliche Ernährung (1906).

昭和 12 年 10 月

除蟲菊及其製劑中有效成分の定量法に就て

附蚊取線香及除蟲菊粉劑の分析成績

技手　石坂音治
助手　近藤稔
助手　栗林俊明

内容目次

第1章　緒言
第2章　ピレトリン定量法の研究
　第1節　バリウム鹽法に就て
　第2節　比色法に就て
第3章　除蟲菊の有效成分の定量竝分析成績に就て
第4章　蚊取線香の有效成分の定量竝分析成績に就て
第5章　除蟲粉劑の有效成分の定量竝分析成績に就て
第6章　總括竝結論
　文献

第1章　緒　　言

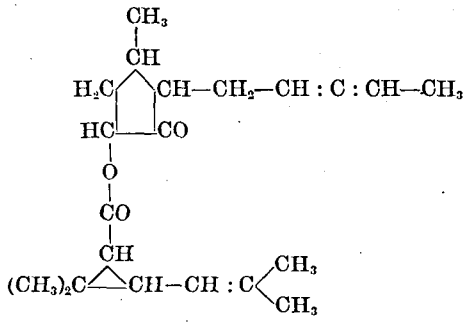
本邦の風土は除蟲菊 Chrysanthemum cinerariifolium[1)27)] の栽培に好適し，主として和歌山，岡山，廣島，愛媛，香川の諸縣の他特に最近北海道に栽培せられ昭和 10 年度に於ける其總收穫高は 3,388,743 貫に達し實に世界總產額の約 90% を占め其大部分は海外に輸出せられ年額平均約 700～800 萬圓の多きに達し[2)3)] 樟腦及薄荷腦等に伍し斯種輸出主要物產中の首位を占むるに至れり．從つて其品質の判定上從來の如く單に生藥學的檢査[1)] に基き之が等級を定むるのみにては滿足なる能はず其有效成分の含量の檢査に依りて品質を鑑定する必要を生じ夙に我國に於ても其有效成分の化學的性狀に關し佐藤捨三郎[4)]，藤谷巧彦[5)]，山本亮[6)] の諸氏に依りて研究せられ其本體の闡明に關し著しく功獻する所ありたり．其後山本氏の報告に前後して H. Staudinger 及 L. Ruzicka[7)8)9)10)] 氏等は遂に其化學的構造を明確ならしめ殺蟲效力の本體は Pyrethrin なることを確證せり。

從來生藥學上除蟲菊の品位は肉眼的乃至顯微鏡的觀察に由て定められ特に顯微鏡的に夾雜物の有無及花粉粒數等を檢したり．藤田氏[1)] に據れば良品は少くも菊の粉末 1mg 中に花粉粒數は最低 1,300～1,500 箇あるを要すと云ふ．然れども今日有效成分の本體が Pyrethrin なりと判明するに及び當然其含量に從ひ品位の優劣を決定すべきものなるや論を俟たず．現今除蟲菊の

品位判定上の公定法を規定せるは第5版瑞西藥局方[11]のみにして同法は Flos Pyrethri と題し其判定標準は第一に生藥學的觀察第二にエーテルエキス分少くも 5 % 以上なるべきこと及灰分多くも 10 %以下なるべきことを規定す．又米國に於ては除蟲菊其他一般除蟲菊製劑の判定に後述の Gnadinger-Corl 兩氏の Pyrethrin 定量法を概ね採用すと云ふ．

凡そ除蟲菊の使用目的は殺蟲なるを以て昆蟲接觸試驗[12]に依り殺蟲力の優劣を檢するは勿論重要視すべき事なり，而て多數の試驗報告及調書に就きて見るに昆蟲の性別，年齡，發育榮養，試驗時季其他一般試驗條件極めて繁雜にして試驗所要時間の大なるを共通的缺點とす故に寧ろ化學上有效成分 Pyrethrin の判明せる今日に在りては之を定量し隨時隨所に簡單且つ正確なる效力を決定するを可とすべし．然れども亦化學的方法と雖も完全なりとは云ふを得ず，蓋し本法の主要目的は殺蟲力の決定なるを以て若し有效成分と化學的同一性狀を有し而も殺蟲力無き物質ありとせば化學的定量法は其意義を失ふべし．故に殺蟲試驗と相俟つて決定せらるべきものなり．從前は單にエーテル又は石油エーテル可溶分の定量及其鹼化數，ヨード數又灰分，窒素，水分等の測定によりて滿足するの止む無き狀態にありしも Pyrethrin の定量法發表せられてより除蟲菊品質判定に著しき進歩を來すに至れり．

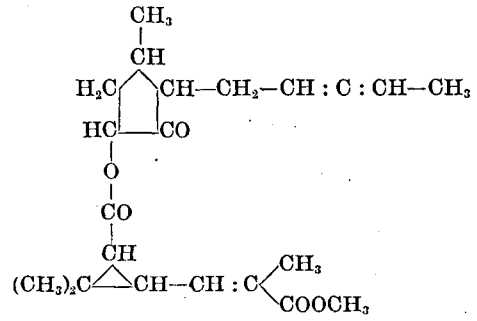
第　1　表



Pyrethrin-I

$C_{21}H_{30}O_3$

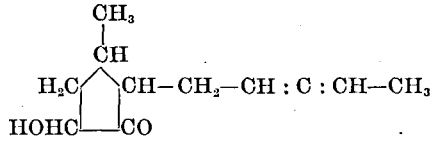
(Mol. Gewt. 330)



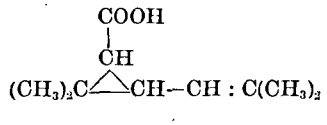
Pyrethrin-II

$C_{22}H_{30}O_5$

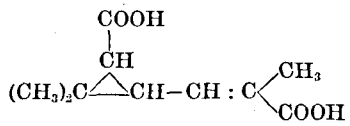
(Mol. Gewt. 374)



Pyrethrolon $C_{11}H_{16}O_2$ (Mol. Gewt. 180)



Chrysanthemum-monocarbonsäure
$C_{10}H_{16}O_2$
(Mol. Gewt. 168)



Chrysanthemum-dicarbonsäure
$C_{10}H_{14}O_4$
(Mol. Gewt. 198)

化學的定量法としては Pyrethrin I 及 II は第 1 表に示す如く還元性の Carbonyl 基を有し且酸とアルコールとの結合したる一種のエステルなること[7] に著眼し主として (1) 1927 年 Staudinger 及 Harder 兩氏[13] が提唱したる Semicarbazon-Methode[14] (セミカルバゾーン法), (2) 同じく兩氏[13] が發表したる所謂 Säure-Methode[14] (酸法或は鹼化法), (3) 1929 年 Gnadinger, Corl 兩氏[15] の提唱に關はる Colorimetrische Methode (比色法一名銅還元法或は Gnadinger-Corl 法), (4) 1931 年 Martin 及 Tattersfield 兩氏[16] が提案したる Fericyankali-Methode (酸化法) 及 (5) 最近 1934 年 Ripert[17] 或は Seil 氏[18] 等が鹼化法を改良したる所謂 Bariumsalz-Methode[19] [20] 等あり. 此等諸定量法は何れも其後研究改善せられたるも夫々長短ありて未だ確定的良法と認むべきものなし. 本邦に於ても近時之に關する研究漸く盛んとなり鄕に吉田氏[21] [22] 等は Tattersfield 氏の酸法の改變法に就きて報告し, 武居氏及其協力者[23] [24] [26] は Gnadinger, Corl 兩氏の比色法を紹介し其後同氏等[25] は Tattersfield 氏酸法を幾分改變し其成績を比色法と比較對照せり. 又 Gnadinger-Corl 比色法に關しては最近長澤氏[28] の研究報告あり.

前記の如く除蟲菊有效成分たる Pyrethrin の確定に伴ひ其定量法に關し內外諸家に依りて研究報告せられたる業績頗る多きも之を實用に供するに當り從來法を追試研究の結果之等の方法中には尙ほ幾多の缺點の存することを認め種々比較實驗の結果之を改善したる一新定量法案を作成し之を除蟲菊及其製劑に應用したるに極めて滿足なる成績を得たり依つて次に之を報告す.

尙ほ本研究の資料は和歌山縣警察部衛生課の好意に依りて寄贈せられたるものなり, 併記して衷心より謝意を表す.

第 2 章 ピレトリン定量法の研究

第 1 節 バリウム鹽法に就て

一般に所謂酸法[13] [14] は除蟲菊の有機溶劑抽出分を苛性アルカリにて加水分解し斯くして得たる Chrysanthemumsäure を遊離せしめ滴定するを原理とす. 然れども一考を要するは未だ除蟲菊中に Pyrethrin の加水分解に由りて生ずる酸以外他の酸の存在せざる事を實證せし者な

く寧ろ Protocatechusäure, Isovaleriansäure, Caprorsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Oleinsäure, Linoleinsäure 其他アルカリ中和價を有する物質の存在を立證せる[17] 今日該法は非科學的定量法たるの誹を免れず. 斯くて Ripert, Seil 其他の諸氏は Chrysanthemumsäure の Ba-鹽の水溶性なることに[6) 17) 18)] 着眼しバリウム鹽法を發案せり.

余等は同氏等の改良法を首肯するも未だ水溶性有機酸バリウム鹽は Chrysanthemumsäure のみによりて生成せらるゝものなることの確證を見ず依つて余等は從來知られたる有效成分 Pyrethrin の性狀卽ち主として(1)クロロホルムに易溶性なること, (2) アルカリに由り加水分解して Chrysanthemumsäure を生ずること, (3) Chrysanthemumsäure の Ba-鹽が水溶性なること, (4) 遊離狀の Chrysanthemumsäure がエーテルに可溶性なること等の事實に立脚し次の如き操作に由り除蟲菊中水溶性バリウム鹽を生ずる有機酸の定量を施行せり.

試料 12g を正確に秤取し內容約 200cc の分液漏斗に容れ尙ほクロロホルム 80cc を以て定量的に洗入す. 屢々振盪しつゝ 1 時間放置したる後抽出液を少許の脫脂綿を用ひて濾過し濾液 50cc (=試料 7.5g) を正確に量取す. 斯くて得たるクロロホルム溶液を水浴上にて速かに蒸發濃縮し殆ど乾固するに至らしめ殘渣に 1%バリット水を初め 20cc 次に 15cc 加へて水浴上に各 10 分間加熱溫浸し最後に水 15cc を和して溫浸し, 每回浸液は豫め水 50cc を容れたる第二の分液漏斗に直徑 7cm の濾紙を用ひて濾入す. 玆に得たるバリット水溶液に 10% 鹽酸 2cc を加へて酸性となし析出したる有機酸を 3 回各 20cc のエーテルを以て浸出す. エーテル浸出液を合して第三の分液漏斗に移し 2 回各 20cc の飽和食鹽水にて振盪し洗滌す. 洗液を去りエーテル溶液を豫め 100° に於て乾燥秤量せる秤量壜に直徑 7cm の乾燥濾紙を用ひて濾入し分液漏斗及濾紙は少量のエーテルにて洗滌す. 水溶上にてエーテルを蒸發したる後殘渣を 100° に於て 15 分間乾燥し除濕器中に放冷後秤量す (a g). 秤量後殘渣にアルコール 10cc を加へ溶解したる後 Phenolphthalein 溶液を標示藥とし N/10-KOH を以て滴定し橙赤色を呈するに至らしむ (b cc). 斯くて更に N/10-KOH を追加し滴定液と合して該試藥の總量を 5cc となしたる後水浴上に 10 分間溫め冷後 N/10-HCl を以て過剩のアルカリを還測す (c cc). 但し溶劑は總て中性なるを要す.

市販の除蟲菊乾花に就き余等の施行せる實驗成績を揭ぐれば次の如し.

第 2 表

試料	水分	a cc	b cc	(5-c)cc
I	6.50%	0.0564 0.0617	1.30 1.30	2.40 2.40
II	6.35%	0.0810 0.0810	1.46 1.46	3.03 3.03
III	6.40%	0.0575 0.0579	0.96 0.96	2.53 2.43

エーテル蒸發殘渣 (a) は淡褐色透映極めて濃稠の液にして少許の結晶粒混在し, 刺戟臭を有し味は初め苛烈にして後苦く次で淸凉感を貽す, アルカリ性銅溶液を還元せず又殺蟲力殆ど無し. 滴定後の殘液に $CaCl_2$ 溶液を滴加する時は結晶性沈澱を生ず.

前記成績を要約すれば次の如し.

(1) 除蟲菊乾花のクロロホルム可溶成分はバリット水に由り水溶性の有機酸鹽を分離す.(2) 該有機酸鹽より得たる遊離の物質は酸の他にエステル, ラクトン或は Säureanhydrid の如き性狀を示す. (3) 斯くて得たる有機酸は還元性及殺蟲力殆ど無し.

以上の成績により除蟲菊有效成分定量法の所謂酸法及バリウム鹽法は未だ根本的究明の必要あるを痛感せり.

第2節 比色法に就て

比色法卽ち Gnadinger-Corl 氏法[15]は前述の酸法と異り除蟲菊乾花より沸點限定せる石油エーテル抽出に依りて得たる成分中に還元性強大なる物質を徹底的に究明し Pyrethrin 及其分解產物たる Pyrethrolon 以外に無き事[7]を絕對條件とし提案せられたるものなり.

1929 年 Gnadinger, Corl 兩氏は Pyrethrin の純品を單離し.[15][28] 續に Staudinger, Ruzicka 兩氏[7]が Pyrethrin の構造研究に際し其分解成績體たる Pyrethrolon のアルカリ性銅溶液を還元する特性を明示したる事實に鑑み, 尙ほ Pyrethrin I 及 II 自身にも夫々還元性あることを確證したり. 卽ち曾て Folin 氏[29]が血液中の微量葡萄糖定量に使用したる所謂Folin 氏檢糖管を使用し空氣との接觸酸化を防ぎつゝ Pyrethrin のアルカリ性銅溶液の還元力を發揮せしめ, 斯くて得たる亞酸化銅の沈澱に同氏の燐モリブデン酸試藥を作用せしめ深青色の呈色度を觀察せり.

Gnadinger, Corl 兩氏は 700 回以上の實驗を行ひ最も正確なる數値を示すべき條件を決定したり. 其結果葡萄糖を標準として比色し得ることを確認し且つ葡萄糖の一定量に對して種々の量の Pyrethrin を比色したるに還元力に表さるゝ葡萄糖當量と Pyrethrin の實存量との割合は一定ならずして多少の相違あることを認めたり, 卽ち實驗値を Graph 上に點綴したるに直線とならずして曾て Allihn 氏 (1880)[31] が葡萄糖の研究に際して得たる拋物線式に等しき二次曲線を示せり. 斯くて氏等は Pyrethrin と葡萄糖の間に二次方程式の成立することを認め, 之に最小自乘法を適用して次の二つの方程式を得たり.

(1) Pyrethrin I $\cdots y=-0.2536+0.2237x-0.00365x^2$

(2) Pyrethrin II $\cdots y=-0.0101+0.1437x-0.0009x^2$

而て方程式 (1) の y に葡萄糖の値として 0.750mg より 2.875mg の間の數字を代入して當量の Pyrethrin I を算出し又除蟲菊中 Pyrethrin I 及 II の含量割合一定ならざる所より假に兩者が等量混在するものとし Pyrethrin I の量に係數 1.0666 を乘じて Pyrethrin I 及 II の總量を計算し第 3 表を得たり.

第 3 表

Copper Reducing Power of Dextrose and Pyrethrins*

Dextrose	Pyrethrin I	Phreth. I & II	Dextrose	Pyrethrin I	Phreth. I & II
mg	mg	mg	mg	mg	mg
0.750	4.87	5.19	1.825	11.42	12.18
0.775	5.01	5.34	1.850	11.60	12.37
0.800	5.14	5.48	1.875	11.78	12.57
0.825	5.28	5.63	1.900	11.96	12.76
0.850	5.41	5.77	1.925	12.15	12.96
0.875	5.55	5.92	1.950	12.33	13.15
0.900	5.69	6.07	1.975	12.52	12.35
0.925	5.82	6.21	2.000	12.71	13.56
0.950	5.96	6.36	2.025	12.90	13.76
0.975	6.10	6.51	2.050	13.10	13.97
1.000	6.24	6.66	2.075	13.30	14.19
1.025	6.38	6.81	2.100	13.49	14.39
1.050	6.52	6.95	2.125	13.69	14.60
1.075	6.67	7.11	2.150	13.90	14.82
1.100	6.81	7.26	2.175	14.11	15.05
1.125	6.95	7.41	2.200	14.31	15.26
1.150	7.10	7.57	2.225	14.52	15.49
1.175	7.25	7.73	2.250	14.73	15.71
1.200	7.39	7.88	2.275	14.95	15.94
1.225	7.54	8.04	2.300	15.17	16.18
1.250	7.69	8.20	2.325	15.40	16.42
1.275	7.84	8.36	2.350	15.62	16.66
1.300	7.99	8.52	2.375	15.85	16.91
1.325	8.14	8.68	2.400	16.09	17.16
1.350	8.29	8.84	3.425	16.33	17.42
1.375	8.44	9.00	2.450	16.57	17.68
1.400	8.60	9.17	2.475	16.81	17.93
1.425	8.76	9.34	2.500	17.05	18.19
1.450	8.92	9.51	2.525	17.31	18.46
1.475	9.07	9.68	2.550	17.58	18.75
1.500	9.23	9.85	2.575	17.85	19.04
1.525	9.39	10.02	2.600	18.11	19.32
1.550	9.55	10.19	2.625	18.38	19.61
1.575	9.72	10.37	2.650	18.67	19.91
1.600	9.88	10.54	2.675	18.95	20.21

1.625	10.04	10.71	2.700	19.25	20.53
1.650	10.21	10.89	2.725	19.56	20.86
1.675	10.38	11.07	2.750	19.86	21.18
1.700	10.55	11.25	2.775	20.20	21.55
1.725	10.72	11.43	2.800	20.55	21.92
1.750	10.82	11.62	2.825	20.89	22.28
1.775	11.07	11.81	2.850	21.24	22.65
1.800	11.24	11.99	2.875	21.59	23.05

*Third column calculated for a mixture of equal parts of Pyrethrins I and II.

第3表は實に Gnadinger-Corl 比色法の施行上重要缺くべからざるものなり．次に該比色法に關し重要なる實驗的根據を揭ぐるに

(1) Pyrethrin の Semicarbazon は殆ど銅還元力を示さず．(2) Pyrethrin は 90° にて長時間加熱すれば變化し石油エーテルに不溶性の物質を生じ殺蟲力を失ふも銅還元力は僅に增加を來す．(3) Pyrethrin I をアルコール性ナトロン液にて鹼化すれば銅還元力を低下す．(4) Pyrethrin I 及 II の混合 Semicarbazon をメタノール性ナトロン液を以て 0° に於て鹼化し Fp. 203° の Pyrethrolonsemicarbazon を得，之をベンゾール及酸化硫酸カリ溶液を以て長時間振盪しケトンアルコールたる Pyrethrolon を單離せり．斯くて得たる Pyrethrolon の銅還元力は Pyrethrin I よりも僅かに劣り而も其石油エーテル溶液を 3 %過マンガン酸カリ溶液にて洗滌する時は其殆ど全部 (98.5%) は酸化せられ洗滌液中に移行し石油エーテルに殘存する物質の還元力著しく低下す．(5) 石油エーテル抽出液を 1 %ナトロン液又は濃厚なる酸性亞硫酸ソーダ溶液にて洗滌するも何等アルカリ性銅溶液を還元する物質を除去し得ず．(6) 石油エーテル抽出液を 3% クロム酸溶液又は 3% 過マンガン酸カリ溶液にて洗滌するも銅還元性物質の損失を來さず．(7) 石油エーテル抽出分中 Pyrethrin 以外には銅還元性物質を檢出せず．

〔I〕 Gnadinger, Corl 兩氏の比色法原法に就て

試藥 (1) 石油エーテル[28] 蒸溜溫度 20～40° なるも其最高溫度 60° を越えず純度 90～99% の石油エーテル．

(2) 脫アルデヒド酒精 95% アルコール 1*l* に *m*-phenylene-diaminehydrochloride 5g を加へ屢々振盪しつゝ 24 時間放置の後少くも 8 時間煮沸還流を行ひ一夜靜置後蒸溜し初溜液 10 % 及び最終溜液 5% を除きたる主溜液を採り使用前之を密栓し暗所に貯藏す．

(3) 鹽基性醋酸鉛溶液 純鹽基性醋酸鉛 20g を新に煮沸し冷却したる蒸溜水に溶解し全量を 1*l* となす．

(4) アルカリ性銅溶液[28] 最純硫酸銅 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 2.5g を約 100cc の蒸溜水に僅かに加溫して溶解せしめ放冷す．別に最純酒石酸カリソーダ 5g 及最純苛性ソーダ 7.5g を夫々約 100cc

の冷蒸溜水に溶解す．以上3種の溶液を内容 500cc の測容壜に注入し善く混和して蒸溜水を加へ全量を 500cc となす．該試藥は調製混和後 3 日以上を經れば使用すべからず．

(5) Folin 氏試藥[28]　モリブデン酸ソーダ ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) 150g を蒸溜水 300cc に溶解し内容 1l の測容壜に濾入し，蒸溜水 75cc を以て洗滌す．次にブロム 0.1～0.2cc を和し振盪し溶解せしむ．1 時間放置後振盪しつゝ 85 %燐酸 225cc を加へ，次に稀硫酸（水 3 容，硫酸 1 容）150cc を注加し玆に發生するブロム瓦斯を送風に依り約 1/2 時間揮散せしむ．最後に99% 醋酸 75cc を注加して善く混合し蒸溜水を和し全量を 1l となす．

(6) 標準葡萄糖液　純無水葡萄糖 1g を蒸溜水に溶解し内容 200cc の測容壜に洗入し之に脫アルデヒド酒精 40cc を混和し，更に蒸溜水を注加し全量 200cc となす．該液 10cc を分取し内容 250cc の測容壜に注入し之に脫アルデヒド酒精 210cc を加へ更に蒸溜水を注加し全量 250cc となす．斯くて得たる稀釋液 10cc は葡萄糖 2mg を含有す．定量用葡萄糖濃厚液は數ケ月安定なれども稀釋液は毎週新製するを要す．

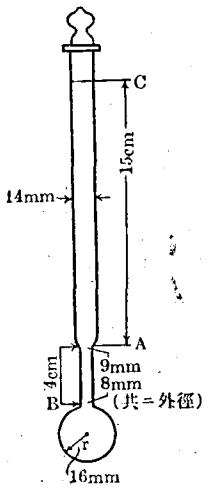
定量裝置　(1) 恒溫槽 78° に保ち ±0.2° 以内に調節し得るを要す．

(2) 比色計　人工光源を有する Duboscqu 又は Klatt 型比色計．

(3) Folin 氏檢糖管[30) 28)]　檢液を充すべき下部の球の内容 15.5cc にして 78° に加溫せる際球内の液膨脹し液面 A B 間に在るを要す．細管及球の大さは一定のものを揃へ置くべし（第 1 圖）．

定量操作[28)]　粉末（約 30-mesh 大）試料 20g を Soxhlet 抽出器に容れ石油エーテルを以て 5 時間抽出す．抽出液を 20° に冷却し少くも 1/2 時間同溫度に放冷す．次に定量濾紙を用ひ内容 40cc のベッヘル中に濾過し濾液に沸騰石數箇を投じ 75° 以下にて溶劑を溜去す．溶劑盡く揮散するを俟ち直に沸騰脫アルデヒド酒精を以て 5～6 回に分ち殘渣を定量的に内容100cc の測容壜に洗入し全量を 80～85cc となす（測容壜は豫め 80cc の所に目盛を附すを便とす）．斯くて熱アルコール溶液に鹽基性醋酸鉛溶液 15cc を注加し更に熱脫アルデヒド酒精を加へ熱時全量 100cc となす．激しく振盪したる後直に 20° に冷却し再び脫アルデヒド酒精を注加し全量を 100cc となす．次に之を濾過し濾液に無水炭酸ソーダ1gを加へ屢々振盪しつゝ 10～15 分間放置したる後再び濾過す．濾過後澄明濾液 10cc（試料 2g に相當す）を速かに分取し Folin 氏檢糖管に注入し更にアルカリ性銅溶液 6cc を注加し善く混合し混液を球内に留らしむ．

第 1 圖
Finlo 氏檢糖管



別に第二の Folin 氏檢糖管に標準葡萄糖稀釋液 10cc（葡萄糖 2mg を含有）を注入し更にアルカリ性銅溶液 6cc を注加し善く混合す．

以上第一及第二の兩管を 78° の恒槽中に同時に直立せしめ正確に 45 分間保持したる後管を 20° の水中に 3 分間浸漬冷却す．冷後 Folin 氏試藥 10cc を管に注入し 3 分間靜置の後密栓振盪して完全に混合せしめ夫々內容 100cc の測容壜に洗入し蒸溜水を加へて全量 100cc となす．

檢液は石綿を裝備せる Gooch 坩堝にて靜かに吸引濾過す．此際濾紙を用ふることは絕對に不可なり，又標準葡萄糖液は濾過を要せず．玆に得たる澄明液を直に比色計に依りて標準液と比色測定す．之れより常法に從ひて檢液の濃度に相當する葡萄糖量を計算し第 3 表に據り Pyrethrin 量を求め得べし．但し此際の Pyrethrin 量は試料 2g 中の總量 (mg) を表す．

昭和 9 年大阪工業試驗所報告[28]に於て長澤氏は Gnadinger-Corl 氏法を多少改變し好成績を得たりと發表せり．余等は氏が總て本邦製の試藥を使用したるに鑑み主として日本藥局方品[32]を用ひ氏の報告に準じ比色定量せり．但し試藥中鹽基性醋酸鉛溶液には日本藥局方次醋酸鉛液其儘を用ひ，標準葡萄糖液は日本藥局方葡萄糖を除濕器中に乾燥したるものを以て原報に從ひて調製し稀釋液 10cc 中の葡萄糖量は原液 20cc（約 0.1g を含有）に就き Allihn 氏法[31]に依り葡萄糖量を算定し原液 10cc 中の葡萄糖量の 1/25 量を以て決定せり，蓋し比色法に於て葡萄糖量は其還元力に由てのみ量定せらるゝを以てなり．因に葡萄糖含量の檢定に關しては原法及長澤氏の改變法共に規定する所無し．比色計は Erma-Duboscq の比色計を使用し光源は白色光（日光）を用ひたり．而て定量操作中初め石油エーテル抽出液は內容約 200cc の長頸丸底コルベンに移し水浴上に減壓にて溶劑を溜去することゝし沸騰石を用ふる法を取らず．又特に溫度を明記せざる場合は 20° を規定溫度とし施行せり．

市販の除蟲菊乾花約 30g を硫酸除濕器中に 3 日間乾燥したる後粉碎器にて約30–mesh の粉末となしたるもの (A) に就き定量したる結果次の如し．

(A) 供試量	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
13.0458g	5.0: 44.1	2.207mg	15.32mg	0.117	8.36

* 但し標準葡萄糖液 10cc 中の葡萄糖量は 1.947mg とす．

卽ちピレトリン總量餘りに僅少なるを觀る．而てアルカリ性銅溶液に試料を處理して得たる淸澄濾液 10cc を加ふる際多量の沈澱溷濁を生じ爲めに還元反應著しく阻害せらるゝが如し，斯くして反應終了後 Folin 氏試藥に由り沈澱溷濁溶消せず，之を濾過するに初めて濾液澄明となる．又アルカリ性銅溶液の還元に供する檢液 10cc は濾過時淸澄なるも直に溷濁し又稀鹽酸或は稀硫酸に由りて白色の沈澱を又クロム酸に由りて黃色絮狀の沈澱を生ず．

之を要するに本定量法に於て鹽基性醋酸鉛溶液を原法通り調製せざりしに由るべし．換言すれば日本藥局方次醋酸鉛溶液は鹽基性醋酸鉛約 18 %を含有し從つて原法の鹽基性醋酸鉛溶液が約 2%溶液なるに對し約 9 倍の濃度を有し爲めに所謂樹脂樣夾雜物を除去して殘りたる鹽基

性醋酸鉛は 1g の無水炭酸ソーダに由りて充分飽和沈澱せられざるに因す.

依て余等は上法に於て得たる濾液 10cc に 10%鹽酸溶液（爾後單に稀鹽酸と記す）の稍々過剰（1cc）を加へ善く振盪混和し玆に生ずる白色の沈塗（主として $PbCl_2$）を直徑 7cm の乾燥濾紙にて濾過除去したるに全く澄明の淡黃色液を得たり. 斯くて濾液を豫め水 50cc を容れたる內容約 200cc の分液漏斗に移し濾過殘渣及容器は 3 回各 10cc のエーテルを以て善く抽出洗滌し前回と同一濾紙を用ひて分液漏斗に洗入せり. 次で5分間振盪し液層の分離を俟ち水液を第二の分液漏斗に注入し之にエーテル 10cc を和して振盪しエーテル浸出液を第一分液漏斗中のエーテル液に合せり.

最後にエーテル溶液を Folin 氏檢糖管に少量宛注入し低溫にてエーテルを揮散せしめ殘渣を脫アルデヒド酒精 10cc に溶解し以下原法に從ひて處理し標準葡萄糖液と呈色度を比色したるに次の成績を得たり.

(A) 供試量	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピントリン總量	含有%量	水分%量
13.0458g	15.0: 18.7	15.62mg	102.7mg	0.788	8.36

以上の操作に由りて過剰の鹽基性醋酸鉛を除去する時はアルカリ性銅溶液と作用して殆ど沈塗を生ぜず Pyrethrin の還元力を能く發揮せしめ得ることを認めたり.

然らば原法に於て鹽基性醋酸鉛の過剰を除去するに無水炭酸ソーダ卽ちアルカリ性試藥を以て行ひたるは果して次にアルカリ性銅溶液の還元に酸性試藥の阻害作用を來すやの疑義を提す.

故に余等は次の操作法を案出し同じく市販の除蟲菊 (B) に就きて定量せり.

約 30-mesh の粉末試料 1.2g（又は其倍量）を正確に秤取し Soxhlet 抽出器を用ひて約160 cc の石油エーテルを以て一夜浸漬したる後水浴上にて少くも3時間抽出す.

抽出液を內容約 200cc の長頸丸底コルベンに移し少量の石油エーテルを以て洗入し水浴上に減壓下にて溶劑を殆ど全く溜去せしむ. 殘渣に脫アルデヒド酒精 10cc を和し塞栓し 78°の恒溫槽中にて溫め殘渣を速かに溶解せしめ之に次醋酸鉛液 2cc を加へ再び密栓し激しく振盪混和したる後 20° に冷却し屢々動搖しつつ 30 分間同溫度に放置す. 斯くて析出物の沈底するに至り直徑7cmの乾燥濾紙を用ひて容量 10cc に標線を刻したる內容約20cc の筒狀容器に濾入し濾液 10cc を正確に量取す. 濾液に稀鹽酸 1cc を注加し直に強く振盪し善く混合したる後豫め水 50cc を容れたる內容約 200cc の分液漏斗に直徑 7cm の乾燥濾紙を用ひて濾入し, 殘渣及容器は 3 回各 10cc のエーテルを以て善く抽出洗滌し同一濾紙を用ひて濾入す. 次で5分間振盪し靜置後液層の分離するを俟ち水液を第二の分液漏斗に注入し, 之にエーテル 10cc を和して振盪し, 液層分離後上層のエーテル溶液を第一分液漏斗中のエーテル溶液に合す. 合一し

たるエーテル溶液を 1%炭酸ソーダ溶液（爾後單に炭酸ソーダ溶液と記す）10cc を以て5分間振盪し洗滌す.

最後にエーテル溶液を Folin 氏檢糖管に少量宛注入し低溫にてエーテルを揮散せしめ殘渣を脫アルデヒド酒精 10cc に溶解し以下原法に從ひて處理し標準葡萄糖液と比色す. 但し特に溫度の記載なき場合は 20° を規定溫度とす.

	(B) 供試量	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
I	0.8333g	15.0: 22.9	1.272mg	8.34mg	1.001	9.43
II	0.8333g	15.0: 25.0	1.168mg	7.68mg	0.922	9.43

* 供試量は檢體秤取量 1.0000g の 10/12 卽ち 0.8333g に對應す. Iは炭酸ソーダにて洗滌せる場合, IIは同洗滌を行はざる場合.

斯く比較定量の結果は果してアルカリ性銅溶液の還元に對し酸性試藥の混入絕對に避くべき事を實證せり.

以上は鹽基性醋酸鉛の過剩を除くに專ら酸性試藥を以てする方法を追試し極めて良好なる成績を得たり. 然れども又原法に則し次醋酸鉛液の濃度を減少したる場合を一考せざるべからず. 依つて余等は市販の除蟲菊（C）に就きて日本藥局方次醋酸鉛液を約5倍稀釋したる溶液を用ひ前回の試料（A）と同樣原法に則したる定量を追試せり.

然るに此の場合も最後にアルカリ性銅溶液に注加すべき濾液は依然として直に溷濁す. 故に一夜靜置後稍々澄明なる液を得たるを以て之をアルカリ性銅溶液に注加したるに尙ほ稍々多量の沈澱を生じたり.

(C) 供試量	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
10.0000g	15.0: 25.2	1.159mg	76.2mg	0.762	8.49

濾液 10cc を取り之に稀鹽酸 1cc を和し以下試料（B）同樣に處理し炭酸ソーダ溶液にて洗滌せるものに就き定量したる結果は次の如く還元力增大せり.

(C) 供試量	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
1.0000g	15.0: 20.0	1.460mg	9.58mg	0.958	8.40

斯くの如く次醋酸鉛の阻害作用あることを知りたるを以て更に原法に準據して製したる鹽基性醋酸鉛溶液を用ひ試料（A）に於けると同一方法に依り試料（C）に就きてピレトリン總量を求めたるに上記の稀鹽酸處理後の成績と全く一致せり.

(C) 供試量	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
1.0000g	15.0: 20.0	1.460mg	6.58mg	0.958	8.40

依て余等は試料(B)に於て提案したる操作法(爾後單に提案法と記す)と Gnadinger-Corl 原法を比較する爲め試料(C)及(D)に就きて定量せり.

第　4　表

試料	定量法	供試量	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
C	原法	1.0000g	15.0:20.0	1.460mg	9.58mg	0.958	8.40
	提案法	1.0000g	15.0:20.0	〃	〃	〃	〃
D	原法	1.0000g	15.0:23.0	1.270mg	8.33mg	0.833	8.06
	提案法	1.0000g	15.0:23.0	〃	〃	〃	〃

以上實驗成績を要約し結論すれば次の如し.

(1) 日本藥局方次醋酸鉛液を5倍に稀釋せる溶液は空氣中の炭酸と可成り容易に作用し變化するを以て本試藥を稀釋する事は上策と云ふを得ず, 又樹脂樣物質を除去する能力も弱り剩へ1g の無水炭酸ソーダに由りても尙ほ充分に其過剩を除去する能はず.(2)Gnadinger-Corl 氏法に於て樹脂樣の夾雜物を除去するに鹽基性醋酸鉛溶液を以てしたる場合該試藥の過剩は可及的完全に除去すべき事, 卽ち元來有效成分 Pyrethrin の還元力を充分發揮せしむる爲に之を防害する物質を除去する目的に用ひたる鹽基性醋酸鉛も其剩餘殘留する場合は却て面白からざる結果を來す. 而て該試藥の過剩を除去する爲めには無水炭酸ソーダを用ふるは可なるも寧ろ豫め鑛酸を以て迅速且つ完全に殆ど不溶性なる鉛鹽を化生せしめ除去したる後アルカリ性試藥を以て洗滌しアルカリ性銅溶液の還元作用を阻害する酸性物質を除去するを上策とす. (3) 余等が試料(B)に於て提案したる操作法に據る時は定量成績原法と全く一致す.

〔II〕 除蟲菊乾花の石油エーテル抽出分中アルカリ性銅溶液を還元する物質の一部檢索

前記 Gnadinger, Corl 兩氏[15)7)] の說の如く除蟲菊乾花の石油エーテル抽出分中アルカリ性銅溶液を還元する物質は Pyrethrin 以外に無しとせば果して余等が提案したる處理法に依り Pyrethrin 以外に還元性物質無きことを實證し得るや否やに關し余等は其一部證明として (1) 提案法に從ひ樹脂樣物質を除去したる場合の還元力 (a)と之を除去せず直接石油エーテル抽出分に就き行ひたる還元力(b)との比較, (2)Gnadinger-Corl 兩氏[15)] が嘗て Pyrethrin の精製に應用したる 3 %過マンガン酸カリ洗滌を施行したる場合還元力 (a) 及 (b) の相違如何, (3) 加熱に由る還元力 (a)及(b)の變化 (4)殺蟲力の有無に就き試驗を施行せり. 卽ち次の如し.

(1) 前回の試料 (c) に就き提案法に作りて處理せる場合(a)と石油エーテル抽出液を水浴上にて減壓下に殆ど蒸發乾固し殘渣をエーテルにて Folin 氏檢糖管に洗入し溶劑を低溫にて揮散せしめ以下提案法に依りて處理したる場合 (b)との還元力の比較試驗を行ひたるに次表の成績を示せり.

第 5 表

處理法	供試量(g)	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
a	1.2500	15.0:16.2	1.806mg	12.03mg	0.962	8.40
	1.0000	15.0:20.0	1.460	9.58	0.958	〃
	0.8333	15.0:23.8	1.228	8.05	0.966	〃
b	1.2500	15.0:20.0	1.460	9.58	0.766	〃
	1.0000	15.0:26.0	1.123	7.40	0.740	〃
	0.8333	15.0:27.5	1.062	7.02	0.842	〃

(2) 提案法に依り處理して得たるエーテル抽出液を 3%過マンガン酸カリ溶液 10cc を以て 5 分間振盪し次で 5 %蓚酸溶液 30cc を以て洗滌し液層分離後水液を去りエーテル溶液を水洗したる後炭酸ソーダ溶液 10cc を以て洗滌し斯くて得たるエーテル溶液に就き以下提案法に從ひて處理したる場合 (c) と石油エーテル抽出液を水浴上に減壓蒸溜して得たる殘渣をエーテル 30cc に溶解したるものに就き分液漏斗中にて (c) 同樣 3%過マンガン酸カリ溶液を以て處理したる場合(d)との還元力を比較試驗したるに次の如き成績を得たり.

第 6 表

處理法	供試量 (g)	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
c	1.2500	15.0: 18.3	1.596mg	10.51mg	0.841	8.40
	1.0000	15.0: 22.0	1.327	8.69	0.869	〃
	0.8333	15.0: 24.5	1.192	7.83	0.940	〃
d	1.2500	15.0: 20.0	1.460	9.58	0.766	〃
	1.0000	15.0: 21.0	1.391	9.13	0.913	〃
	0.8333	15.0: 24.0	1.217	8.01	0.961	〃

(3) 試料 (C) 及 (D) に就き總て提案法にて處理するも (e) にありては初め石油エーテル蒸發殘渣を沸騰せる水浴中に 30 分間加熱し (f) にありては最後にエーテル溶液を Folin 氏檢糖管中に蒸發したる殘渣を水浴中に 30 分間加熱したる結果還元力の相違如何を試驗せり.

第 7 表

處理法	試料	供試量(g)	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
e	C	1.0000	15.0: 24.0	1.217mg	8.01mg	0.801	8.40
	D	〃	15.0: 24.2	1.207	7.92	0.792	8.06
f	C	〃	15.0: 22.5	1.298	8.50	0.850	8.40
	D	〃	15.0: 23.0	1.270	8.33	0.833	8.06

(4) 以上 (a) (b) (c) (d) (e) 及 (f) に就きて殺蟲力の强弱を比較試驗するを至當とするも

多期試驗に正確を期待し得ざるを以て今回は單に殺蟲力の有無檢定に止めたり．最後に精製して得たる此等(a)(c)(b)(c) 及 (f) の還元性物質は淡黃色乃至微に黃色を帶ふる極めて濃稠なる油狀の液にして之を舌端にて味ふに初め殆ど無味麻痺性感を起し後永く刺痛を貽す．家蠅は之を舐むるや直に轉倒し肢脚を痙攣し遂に斃死す．Pyrethrin の含有率は(a)及(c)の精製物に就きて約 60～70% を示す．

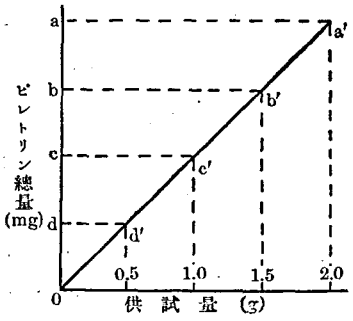
以上試驗成績を要約すれば次の如し．

(1) 試驗の結果は概ね Gnadinger, Corl 等[15] の所論を肯定するものにして，市販品が一般に全開に近き除蟲菊花を生藥に供する現狀にありては余等の提案法に依りて處理したる場合有效成分 Pyrethrin の還元力は充分發現せらるることを知る．(2) Pyrethrin の還元力は除蟲菊に共存して其還元力を阻害する物質の絕對量の增加に由り著しく阻害せらるゝものなり．換言すれば供試量の僅少なる場合は (a)(b)(c) 及 (d) 共に其還元力接近し供試量の增大に從ひ夾雜物の完全なる除去を必要とす．(3) 提案法に於て最後に還元作用に與る物質は未だ不純にして Pyrethrin 本來の性狀と云ふを得ざるも過マンガン酸カリ或は熱處理に依り還元力一般に稍々低下す．

〔III〕 試料の採取量と還元力の關係

除蟲菊有效成分 Pyrethrinの定量に比色法を採用するに當り絕對必要條件と認むべきは試料の採取量と還元力の比率一定なること，卽ち供試量 の多少に關せず常に Pyrethrin の含量に對應する還元力を發揮し從つて比色上にも供試量と一定の比率を保ち得ることなり，更に之を具體的に解說すれば，供試量を橫軸に示し，Pyrethrin 總量を縱軸 にて表す時 Pyrethrin 含有率を表すべき點 a′, b′, c′, d′ は常に直線上に 在り 而も該直線は 0 點を通過すべきを原則とす．尤も比色法は一般に試藥の呈色反感度に因りて一定の限界あり，本比色法に於ても葡萄糖 2mg に由る呈色を最高限界とす．

第　2　圖



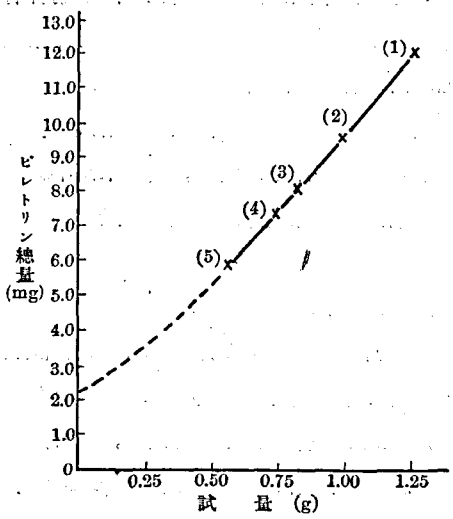
余等は前回迄の實驗に依り提案法が除蟲菊乾花中の Pyrethrin の還元力を充分に發揮せしむるものとせり．然らば果して該提案法に於て供試量と還元力卽ち Pyrethrin總量との間に上記の直線的關係成立するや否やの確證を要す．依つて余等は市販品(c)を用ひ提案法に就き供試量と還元力との關係を試驗せり．

第　8　表

	(C)供試量(g)	比色計の讀みの比	葡萄糖當量	ピレトリン總量	含有%量	水分%量
(1)	$1.5000\times\frac{10}{12}$	15.0: 16.2	1.8 6mg	12.03mg	0.962	9.40

(2)	$1\,2000\times\frac{10}{12}$	15.0: 20.0	1.460	9.58	0.958	9.40
(3)	$1,0000\times\frac{10}{12}$	15.0: 23.8	1.228	8.05	0.966	〃
(4)	$0,9000\times\frac{10}{12}$	15.0: 26.3	1.110	7.32	0.976	〃
(5)	$0,7000\times\frac{10}{12}$	15.0: 33.1	0.882	5.96	1.021	〃

第 3 圖
試量と還元力の關係



此等の數値を前記解說の如く圖示すれば第3圖の如し．卽ち供試量の僅少となるに從ひ還元力卽ち Pyrethrin 總量の比率は大となり從つて含有率も上昇す．

余等は獨に同一試料 (c) に就き提案法に依りて處理したる場合の還元力と直接石油エーテル抽出分の還元力とを比較し今回と同一の結論を得たり．然れども提案法にて處理したる場合は明かに Pyrethrin 含有率の接近し而かも上昇せるを見る．是れ提案法が本定量の目的に背反せざる證左たり．余等は以上の誤因を吟味すべき必要を認め次の試驗を施行せり．

〔IV〕 比色操作法の吟味

凡そ比色法に依る定量法は試藥の呈色及感度に一定の限界ありて自ら試料の採取量に一定の條件を約するを通則とす．Gnadinger. Corl 兩氏も本比色法を提案するに當り葡萄糖 2mg に由る呈色度を基準とし之と比色すべき檢液の濃度を限定し又長澤氏は比色法に依る「定量上の注意」として第9項に比色計の讀みを限定せり．而て是等は單に比色法一般の概則を記載したるに止り本定量法の呈色比色に則したる原則を明記せざりしを遺憾とす．

依つて余等は本比色法の根本要件の吟味に關し次の試驗を施行せり．

(1) 呈色及其强度　前述の如く本比色法の色源はアルカリ性銅溶液の還元に由りて生じたる亞酸化銅 CuO と Folin 氏試藥との呈色反應に基因するものなり．而て此の場合還元に與らざるアルカリ性銅溶液の過剩は其儘元來の青色を殘留し，從つて呈色反應に因る深青色と重複す．故に實際比色せらるる色調强度は斯く重複したる深青色なり．

葡萄糖 2mg に由りてアルカリ性銅溶液を還元したる場合は僅かに試藥本來の青色を殘留するも，全然還元性物質を混和せずして同樣に加熱處理したる場合はアルカリ性銅溶液本來の青

色を依然として保有す．之を檢液の場合に就て考ふるに葡萄糖の還元力に代ふるに之と對應するPyrethrin の還元力を考慮すれば可なり，從つて檢液に就ても標準葡萄糖液に於けると全く同樣に複合せる色調强度を呈す．

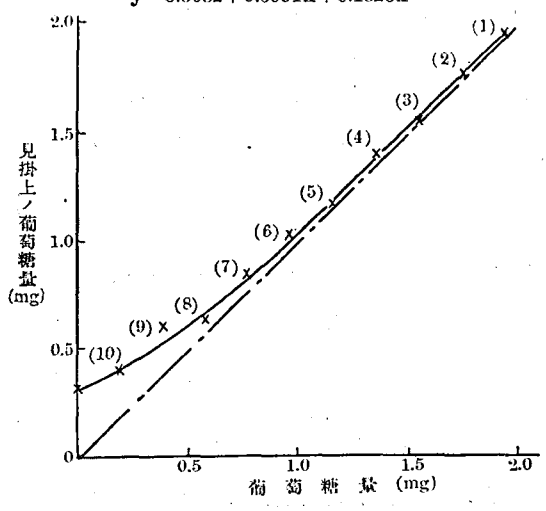
(2) 色調及其安定度　比色に際し他の色調による影響を每回同一ならしむる事は最も望ましき所なるも容易に得難き條件なり．本比色法に於ては幸に檢液の黃色を可及的除去することに由り他の色調による妨害を可及的除去し比較的標準液の色調と接近せしむることを得たり．余等がブロームを可及的揮散せしめて調製したる Folin 氏試藥を標準葡萄糖液（10cc 中純葡萄糖 1.9470mg 含有）及檢液に作用せしめて得たる深青色の色調及强度を Rovibond の Tintometer[33)34)] 及 Erma-Dubosequ の Colorimeter にて試驗したる結果次の如き數値を得たり．

	Tintometer 測定	黃/青	Colorimeter 測定
標準葡萄糖液	青 10.6　黃 4-α	0.37	15.0mm
檢　　液	青　8　黃　3	0.37	20.5mm

斯く色調近似するを以て比色上の感度は數値を以て表し得ざるも各人視力の相違に因る檢定値は多くも 0.2mm 以內の差にて殆ど一致せり．但し檢液が著しく黃色强き場合比色上可成りの注意を要す，卽ち斯る場合は初め視野に黃色を現し漸次液層を厚くし青色の濃度を增し青色のみを比較して强度を一致せしむるを便とす．

又色調の安定なることは比色を正確ならしむる上に必要なる條件なり．本比色法の色調は比較的安定にして而も乾燥濾紙を以て濾過し何等の比例的變化を認めず．[15)28)] 然れども時間の經過に從ひ僅少ながら一般に濃度增大し且つ濃淡相接近する傾向有り．故に余等は比色時間を限定し呈色後 10～30 分間に於て比色することゝせり．

第 4 圖
比色上の補正曲線
$y=0.3032+0.5991x+0.1326x^2$



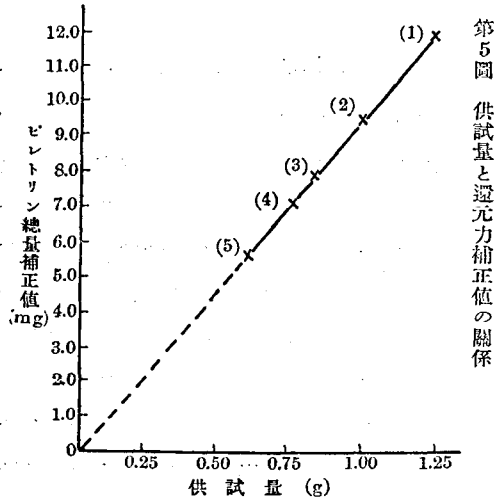
(3) 比色値の補正　前述の如く還元反應行はれざる場合に於てもアルカリ性銅溶液の青色を呈し，又還元反應の大小に依り殘留するアルカリ性銅の色度も多少の相違あり．而て比色の基準たる標準葡萄糖液は常に還元力一定し且つ夫れ自體も多少の重複色を呈す．今假りに Folin 氏試藥の析出せる亞酸化銅の量に比例する强度の呈色をなすものとせば本比色法に依りて得る見掛上の呈色强度は還元性

物質を少量用ひたる場合程該物質の量に比し割合に強度の色調を呈すべし．本定量法に於ては檢液の還元力を葡萄糖量に換算し然る後之に對應する Pyrethrin の量を計算するを以て比色上檢液の呈色誤差は之と當量の葡萄糖に於ける呈色誤差に一致せざるべからず．

依つて余等は標準葡萄糖液に就き其 10cc に對する各 cc 數の呈色度を比色し次の如き二次曲線を得たり．之〔III〕供試量と還元力の關係に於て得たる曲線と全く一致す．卽ち提案法に於て比色値の補正を爲す時全く〔III〕の Pyrethrin 總含有率は一定するを得べし．曲線を最小自乘法に依り算式を以て表せば

$y=ax^2+bx+c$　但し y＝比色に依る見掛上の葡萄糖量 (mg), x＝實際に含有する葡萄糖量 (mg), n＝11 比色値測定個數

	y	x	x^2	x^3	x^4	xy	x^2y
(1)	1.9470	1.9470	3.7908	7.3807	14.3702	3.7908	7.3807
(2)	1.7700	1.7523	3.0705	5.3805	9.4283	3.1016	5.4349
(3)	1.5618	1.5576	2.4261	3.7789	5.8860	2.4327	3.7891
(4)	1.4108	1.3629	1.8575	2.5316	3.4503	1.9228	2.6205
(5)	1.1776	1.1682	1.3647	1.5942	1.8624	1.3757	1.6071
(6)	1.0247	0.9735	0.9477	0.9226	0.8981	0.9975	0.9711
(7)	0.8297	0.7788	0.6065	0.4724	0.3679	0.6462	0.5032
(8)	0.6308	0.5841	0.3412	0.1993	0.1164	0.3684	0.2152
(9)	0.6148	0.3894	0.1516	0.0590	0.0230	0.2394	0.0932
(10)	0.3946	0.1947	0.0379	0.0074	0.0014	0.0768	0.0149
(11)	0.3245	0	0	0	0	0	0
	11.6863 $=\Sigma y$	10.7085 $=\Sigma x$	14.5945 $=\Sigma x^2$	22.3266 $=\Sigma x^3$	36.4040 $=\Sigma x^4$	14.9519 $=\Sigma xy$	22.6299 $=\Sigma x^2y$



第5圖　供試量と還元力補正値の關係

方程式　$11.6863=11c+10.7085b+14.5945a$ ……… (I)

$14.9519=10.7085c+14.5945b+22.3266a$ ……… (II)

$22.6299=14.5945c+22.3266b+36.4040a$ ……… (III)

より a, b, c を計算し，a＝0.1326, b＝0.5991, c＝0.3032 を得．

從つて求むる曲線式は

$y=0.3032+0.5991x+0.1326x^2$

となる．余等は該曲線を比色値の補正曲線と

稱し之を表す方程式を補正式と稱せん.

補正式より得たる補正値

$$x=\frac{-b+\sqrt{b^2-4a(c-y)}}{2a}$$

を求め之に對應する Pyrethrin 總量を以て供試料中の含量とし〔III〕に於ける第 3 圖を第 5 圖に再現せば殆ど直線となり而も零點を通過す.

以上の成績を要約するに (1)凡そ比色に依る定量法は比色値の補正を要す. 余等は實驗値に最小自乘法を適用し補正曲線及補正式を得たり. (2) 余等が提案したる操作法は比色値の補正値を採用することに依り少くも供試量の多少に關係無く含有率一定するを得. (3) 檢液の還元力は標準葡萄糖液の還元力と同等或は以下なるを要す.

〔V〕改良法の提案

余等は以上の研究に基き試料 (B) に於て提案したる操作法が比色値の補正と相俟つて殆ど適確なる定量成績を得るものなることを認むるも未だ有效成分 Pyrethrin の純品を收得し得ず, 從つて純品に基く決定的證據は之を他日に讓るの詮無きも, 今回は只Gnadinger, Corl 兩氏の原法に全く一致する成績を得たるを有力なる證左とし敢て次の如き提案法を暫定し以て更に應用の成績如何を觀, 提案法の是非を究明せんとす.

提案第一法　約 30-mesh の粉末 (第五改正日本藥局方規定第五號篩篩過中末藥) となしたる試料 2～0.7g (但し試料の Pyrethrin 總量含有率小なる場合は更に大量一般に 1.2g の倍量を便とす) を正確に秤取し Soxhlet 抽出器を用ひて約 160cc の石油エーテルを 以て一夜浸漬したる後水浴上にて少くも 3 時間抽出す. 但し水浴の溫度は 80° 以下とす.

抽出液を內容約 200cc の長頸丸底コルベンに少量の石油エーテルを以て洗入し水浴上に減壓下に溶劑を殆ど全く溜去せしむ. 殘渣に脫アルデヒド酒精 10cc を和し塞栓し 78° 恒溫槽中にて溫め殘渣を速かに溶解せしめ之に次酢酸鉛液2cc を加へ再び密栓し激しく振盪混和したる後 20° に冷却し屢々搖動しつゝ 30 分間同溫度に放置す. 斯くて析出物の沈底するに至り直徑7cm の乾燥濾紙を用ひて容量 10cc に標線を刻したる內容約 20cc の筒狀容器に濾入し濾液 10cc を正確に量取す. 濾液に稀鹽酸 (10%HCl) 1cc を注加し直に強く振盪し善く混合したる後豫め水 50cc を容れたる內容約 200cc の分液漏斗に直徑 7cm の乾燥濾紙を用ひて濾入し殘渣及容器は 3 回各 10cc のエーテルを以て善く洗淨し同一濾紙を用ひて濾入す. 次で 5 分間振盪し靜置後液層の分離するを俟ち水液を第二の分液漏斗に注入し. 之にエーテル 10cc を和して振盪し, エーテル浸出液を第一分液漏斗中のエーテル溶液に合す. 茲に得たるエーテル溶液を炭酸ソーダ溶液 (1%Na_2CO_3) 10cc を以て 5 分間振盪洗滌す. 此の際萬一乳濁し液層分離明確ならざる場合は稀鹽酸を注意して滴加し每回善く振盪し正に液層分離明確なるに至らしむ (通例 1～3

滴にて充分なり).

最後にエーテル溶液を Folin 氏檢糖管に少量宛注入し（一時に多量を容るゝ場合はエーテル揮散に際し突沸するを以て注意を要す）低溫にてエーテルを揮散せしめ殘渣を 75% 脫アルデヒド酒精 10cc に溶解し，次にアルカリ性銅溶液 6cc を注加し靜かに管を動かして兩液を善く混合せしめ混合液を球內に移す.

別に標準葡萄糖液 10cc（葡萄糖約 2mg の檢定量を含有）を Folin 氏檢糖管に取り前同樣アルカリ性銅溶液 6cc を注加して善く混和す.

以上兩 Folin 氏檢糖管を 78° の恒槽中に直立せしめ正確に45分間浸漬す. 反應終結後Folin 氏檢糖管を湯浴より取出し 20° の冷水中に 3～5 分間浸漬す. 次に兩管に各 10cc の Folin氏試藥を注加し 3～5 分間靜置の後密栓し反應液を激しく振盪し善く混和せしむ. 此際液は深靑色を呈す. 此等の反應液を別々に內容 100cc の測容壜中に移し蒸溜水にて數回洗淨し，更に水を加へて全量 100cc となす. 呈色したる兩液を夫々直徑 7cm の乾燥濾紙を用ひて濾過し初濾液 5cc を去り次の濾液を用ひて比色を行ふ. 但し本定量操作中特に溫度を明記せざる場合は總て 20° を標準とす.

提案第二法　第一法の炭酸ソーダ溶液にて洗滌したるエーテル溶液に更に 10ccのエーテルを注加したる後 3%過マンガン酸カリ溶液 10cc を以て 5 分間振盪し，次で 5% 硫酸溶液 20cc 及 10cc を以て各 5 分間振盪洗滌し洗液を去り，斯くて得たるエーテル溶液に就き以下第一法に於ける如く處理し，還元力を標準葡萄糖液と比色法に依り決定す.

計算法　供試量　（試料秤取量）$1.2000\text{g}\times\frac{10}{12}=1.0000\text{g}$

標準葡萄糖液の比色計の讀み　15.0mm

檢液の比色計の讀み　30.0mm

標準葡萄糖液に對する檢液の濃度比　15.0/30.0

標準葡萄糖液 10cc 中に含有する葡萄糖量を正に 1.947mg とせば

檢液に當量の葡萄糖量は見掛上 $1.947\text{mg}\times15.0/30.0=0.9735\text{mg}$

補正式 $y=0.3032+0.5991x+0.1326x^2$ に於て $y=0.9735$

を代入し補正値xを求む $x=\frac{-b+\sqrt{b^2-4a(c-y)}}{2a}$

但し $a=0.1326$　$b=0.5991$　$c=0.3032$　$\therefore x=0.928$

當量の Pyrethrin 總量（第 3 表より）$=6.21+0.15\times\frac{3}{25}\fallingdotseq6.23\text{mg}$

總 Pyrethrin 含有率　$=0.00623\times100=0.623\%$

以上の提案法に依る時は供試量を僅少に止むるが故に操作時間を短縮し 1 夜浸漬後 1 日を以て定量し終る. 又比色値の補正は本提案法の正確なる定量値を與ふるものと云ふ可く，從來の Gnadinger-Corl 原法の改良法たり得るものと信ず. 以下提案法の操作上の注意事項を說述す可し.

(1) 試料は其使用量少量なるを以て豫め善く除溫器中にて乾燥 (Pyrethrin 含有量の計算に注意を要す) し均一なる粉末となす可し. 水分 15%以上なる場合は石油エーテル抽出分の本質を害し提案法が石油エーテル可溶分の分析を第一絕對條件とするに反す.[28](2)抽出時間は試料に依りて異ることあらんも乾花にありては試料 2g 以下に對し1夜浸漬後3時間の抽出にて殆ど完全なり. (3) 次醋酸鉛の過剩を除去するに當り, 稀鹽酸を注加し善く混和し全液均等に白濁せしむるを要す, 然らざる時は次のエーテル抽出不完全となり不良なる結果を來す. エーテル抽出を完全ならしむるには先づ鹽酸酸性アルコール溶液の盡く濾過し終りたる後硝子棒を以て善く攪拌しエーテルをして萬遍なく殘渣に浸透せしむるを要す. (4) Folin 氏檢糖管は內容液面まで湯浴に浸漬す可し卽ち細管部まで浸漬するものなり. (5) 比色計は實驗前に檢定し零點を決定し置くを要す. 比色計の讀みは少くとも 3 回以上行ひ其平均値を採るものとす. (6) 標準液の讀みを 15mm とする時未知液の讀みを 15～40mm の間に求め得る樣卽ち 15mm 以下の讀みを得たる場合は試料を減少し之に反して讀數 40mm 以上に及ぶ時は試料を倍加して抽出し再試驗す可し. (7) 標準葡萄糖液の純葡萄糖含量に就きては調製の都度原液 20cc を用ひて Allihn 氏法に依り檢定し, 且つ比色値の補正曲線及補正式を同稀釋液に就きて求め置く可し. (8) 次醋酸鉛の過剩を除去する稀鹽酸に稀硫酸又は稀クロム酸カリ溶液を代用することを得. (9) Folin 氏檢糖管中にエーテル殘渣を溶解する爲め 95 %脫アルデヒド酒精を用ふる時はアルコールの濃度過大の爲めアルカリ性銅溶液の注加に由り稍々溷濁し充分に混合し得ざる怖れあるを以て 75% の脫アルデヒド酒精を用ふるを可とす.

第3章　除蟲菊の有效成分の定量竝分析成績に就て

試料は(1)除蟲菊の開花程度を異にする乾花及(2)等級別に分類せる市販品數種を用ひて有效成分 Pyrethrin の總量を提案法に依りて定量し又基本分析として常法に依り檢花中の水分, 灰分, 石油エーテルエキス, 總窒素及水浸液の酸數を測定し參考に資せり.

〔I〕 開花の程度別に依り採收せる除蟲菊乾花の定量分析

(1) 試料　昭和 11 年 7 月北海道に於て採集し蕾, 三分開, 八分開及全開の 4 種に分ちたるものにして個々の花に就き開花程度を撰別したるに非らずして概ね開花程度一樣なる植付畑より刈取り蒐集したるものなり, 故に蕾, 三分開, 八分開及全開の試料中其大部分が蕾, 三分開　八分開又全開花より成る. 然れども蕾中に八分開及全開花は皆無にして又全開に三分開花及蕾は皆無なりき.

(2) 外觀及香氣　概ね良好にして開花度進まざる蕾, 及三分開花は開化度進みたる八分開及全開に比し香氣强し.

開花度	蕾	三分開花	八分開花	全開花
外観 原形	黄褐色，花瓣黄色	黄褐色，花瓣黄色	帯黄褐色，花瓣淡黄色，花大	褐色，花瓣淡黄色，大花
外観 粉末	鮮黄褐色	帯黄褐色	類褐色	汚褐色

(3) 石油エーテルエキス及 Pyrethrin 總量

第 9 表

試料	石油エーテルエキス	ピレトリン總量（提案第一法に依る）	ピレトリンとエキス分の比
蕾	4.81%	0.892%	0.185
三分開	5.27	0.965	0.183
八分開	4.64	1.072	0.231
全開	3.78	1.092	0.288

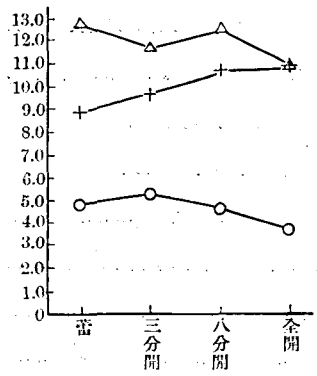
(4) 水分，灰分，總窒素及水浸液の酸數

第 10 表

試料	水分	灰分	總窒素	水浸液の酸數(及色)
蕾	11.66%	6.11%	0.97%	12.79 (赤褐色)
三分開	12.14	5.74	1.56	11.69 (〃)
八分開	11.50	5.50	1.38	12.48 (〃)
全開	12.03	5.29	1.41	10.92 (〃)

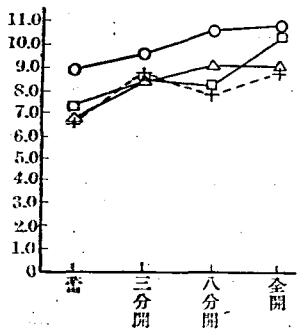
第 6 圖

開花度異る除蟲菊干花の石油エーテルエキス ○ピレトリン10倍合有率及酸數△の關係



第 7 圖

開花度異る除蟲菊干花に就き提案第一法○，及第二法□，又石油エーテルエキス直接△及$KMnO_4$處理後＋の還元力比較



(5) 提案第一法及第二法又石油エーテルエキス分直接及$KMnO_4$處理後の還元力比較　前章第二節〔II〕除蟲菊乾花の石油エーテルエキス分中アルカリ性銅溶液を還元する物質の一部檢索

の實驗（1）及（2）に於て施行したる方法に據り，結果に比色値の補正を爲したる成績を示せば次の如し．

第　11　表

試料＼方法	第一法	第二法	直接法	$KMnO_4$ 處理法
蕾	0.892%	0.734%	0.678%	0.660%
三分開	0.965	0.856	0.853	0.874
八分開	1.072	0.836	0.919	0.798
全開	1.092	1.058	0.916	0.886

（6）要約　定量の結果は (i) 第 9 表及第 6 圖に示す如く開花度進むに從ひ Pyrethrin の含量增大し，石油エーテルエキス 4.81～3.78% に對して 0.892～1.092% の含有率を示す．[35) 28) 26)] 卽ち第 6 圖に見る如く石油エーテルエキスと酸數は比較的相竝行するも有效成分 Pyrethrin の含量は全く無關係にして寧ろ前二者に逆行して增減す．[28)] (ii) 全開に於て有效成分含量の最も大なるは未だ一般試料に就きて斷言し得ざるも曩に Gnadinger, Corl 氏等[35)] の報告せる結果と全然一致す．卽ち氏等は除蟲菊の開花進むに從ひ Pyrethrinの含有率增大し全開に至れば最高含量 0.95～1.20% に達することを證明せり．(iii) 長澤氏[28)] は除蟲菊の冷水可溶物或は其酸價と Pyrethrin 含量の間に次の如き興味ある關係ありと推惟し，

A. V./20≒Pyrethrin（%）

水可溶物質と酸價と Pyrethrin 含量は何れも殆ど正比例して增減すと云ひ，之を水可溶物質中 Pyrethrin の分解成績體に歸因すと解したるも，今回余等が得たる實驗の結果は斯る事實を證明し得ざりき．卽ち酸數の增減は Pyrethrin 以外の酸に歸因するものと解すべし．(iv) 水浸液は總て赤褐色を呈するも，石油エーテル抽出液は全開の場合淡黃色にして八分開，三分開と漸次濃色となり，蕾は最も强く黃色を呈す．(v) 第 11 表及第 7 圖に見る如く提案第一法 (A) 及第二法 (B) 又石油エーテル抽出分直接 (C) 及 $KMnO_4$ 處理後 (D) の還元力は概して A>B>C>D の順位に發現せらる．

〔II〕 除蟲菊標準品の定量分析

（1）試料　昭和 11 年產除蟲菊乾花の標準品 A, B 及 C（A 及 B は 6 月, C は 7 月刈取）及除蟲菊乾莖（6月刈取）に就き翌 12 年 1 月卽ち刈取後 6～7 ヶ月後に定量せり．文字の右下に數字を記し標準品の市販生藥上の等級を示す．

（2）外觀及香氣　外觀，香氣共に概して良好なるも，各等級に準じて多少の差異あり．

試料	外觀	
	原形	粉末
A_2	黃褐色，花瓣黃色，大花（八分開に相當）	鮮黃褐色

A_3	帶黄褐色，花瓣淡黄色，大花(全開に相當)	帶黄褐色
A_4	黄褐色，花瓣黄色(五分開に相當)	鮮黄褐色
B_2	帶黄褐色，花瓣淡黄色，大花(八分開に相當)	帶黄褐色
B_3	褐色，花瓣淡黄色，大花(全開に相當)	帶黄褐色
B_4	褐色，花瓣淡黄褐色，大花(全開に相當)	帶黄褐色
C_3	帶黄褐色，花瓣淡黄色，大花(八分開に相當)	類 褐 色
C_4	汚褐色，花瓣淡黄色，大花(全開に相當)	汚 褐 色
C_5	汚褐色，花瓣汚淡黄褐色，大花(全開に相當)	汚 褐 色
莖	暗褐色，少量の葉及根部を夾雜す	暗 褐 色

(3) 石油エーテルエキス及 Pyrethrin 總量

試　料	石油エーテルエキス	ピレトリン總量 (提案第一法に依る)	ピレトリンとエキス分の比
A_2	5.70%	0.892%	0.156
A_3	4.69	0.885	0.183
A_4	5.99	0.905	0.167
B_2	4.95	1.027	0.207
B_3	4.70	0.875	0.186
B_4	3.95	0.990	0.250
C_3	4.64	0.803	0.173
C_4	3.98	0.719	0.180
C_5	4.20	0.826	0.196
莖	1.14	0.045	0.039

(4) 水分，灰分，總窒素及水浸液の酸數

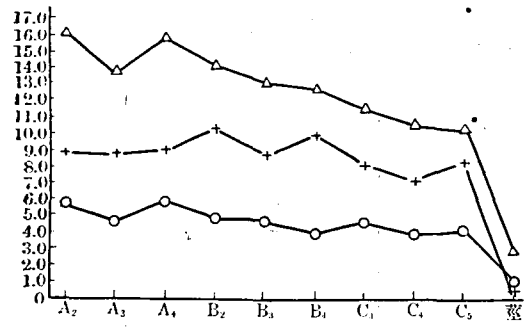
第 13 表

試　料	水　分	灰　分	總窒素	水浸液の酸數	(及　色)
A_2	12.81%	7.89%	1.38%	16.13	(黄褐色)
A_3	11.51%	6.04	1.46	13.81	(赤褐色)
A_4	11.60%	5.64	1.46	15.80	(黄褐色)
B_2	11.99%	6.17	1.78	14.14	(〃)
B_3	13.16%	5.50	1.40	13.12	(淡黄褐色)
B_4	13.06%	5.15	1.38	12.77	(〃)
C_3	13.48%	5.74	1.34	11.44	(赤褐色)
C_4	13.27%	5.93	1.17	10.49	(〃)
C_5	11.54	5.66	1.37	10.34	(〃)
莖	13.30	5.51	1.06	2.94	(暗赤褐色)

(5) 要 約 (i) 從來除蟲菊乾花の標準決定は主として肉眼鑑定に依つて行はれたり．從て第8圖に示す如く有效成分 Pyrethrin の含有率は必ずしも市販の等級別と一致せず[28]．(ii) 第6

第　8　圖

標準品 A. B. C 及莖に於ける石油エーテルエキス○，ピレトリン 10 倍含有率＋及酸數△の關係



圖に於けると同樣第8圖に於ても石油エーテルエキスと水浸液の酸數は略竝行して增減し，Pyrethrin の含有率は必ずしも前二者と竝行せず.[28] 只試料 A, B 及 C の間に著しき性狀の區別あるを認む．卽ち除蟲菊は其產地を異にするに依り生藥學上は勿論化學的性狀も概して特異性を現すものゝ如し．(iii) 除蟲菊の乾花に於て第 8 圖に見る如く Pyrethrin 10 倍含有率は一般に水浸液の酸數と石油エーテルエキス% 量の中間に位するに反し，乾莖に在りては後二者の下位に止る．余等が今回得たる乾莖中の Pyrethrin 含有率は 0.045% にして Gnadinger, Corl 兩氏[35] の分析成績 0.00～0.04% と善く符合す．

第 4 章　蚊取線香の有效成分の定量竝分析成績に就て

蚊取線香は除蟲菊の加工製品として明治 40 年頃より我國に於て次第に製造盛となり，ノミトリ粉と共に最近まで本邦除蟲菊加工製品の首位を占め居たるものなり．

市販の蚊取線香は線狀品と渦卷狀品とに大別せられ，以前は殆ど全て線狀品なりしが，現今は使用に便なる渦卷線香の製造漸く普及するに至れり．線香[28] は一般に (i) 30～70% の除蟲菊花及 30～10% の除蟲菊莖粉を主劑とし，之に (ii) 粘結劑及賦形劑として糊粉（主としてイヌグスの莖粉にしてタブ粉と俗稱，其他黃蜀葵根，葛澱粉，黃檗等と稱するものあり）及木粉各 20～10% を用ひて混合粘結し，(iii) 更に着色劑として靑竹(Malachite green)或は岩紫(Methyl violet) 約 0.3% 及び (iv) 防黴劑として普通安息香酸，β-Naphthol 等を約 0.5% 用ひて適宜捏結調合せるものなり．

(1) 試料　今回余等は關西製渦卷品 11 種及線狀品 4 種に就き前述の除蟲菊乾花同樣，水分，灰分，石油エーテルエキス，Pyrethrin 總量，總窒素量及水浸液の酸數を定量せり．但し試料は昭和 11 年に製造せられたものと思量す．

(2) 外觀及香氣　渦卷蚊取線香は 2 卷を 1 組として紙袋に容れ此の袋を 5 個詰めて 1 箱とす．輸出向のものは半打卽ち 6 袋を 1 箱詰とす．其標準は長さ 2 尺（約 60cm）のものを渦卷とし 1 卷の目方 3.5 匁（約 13g）卽ち 1 箱の內容は 35 匁とす．線狀蚊取線香は 20 本を以て 1 把とし，10 把を以て 1 箱とせり．其標準は 1 把の重量 3.5 匁にして1箱の重量 35

匁とす．試料は總て綠色乃至帶黄綠色を呈し香氣强く除蟲菊に類似す．

(3) 石油エーテルエキス及 Pyrethrin 總量

第 14 表

試料		石油エーテルエキス	ピレトリン總量（提案第一法に依る）	ピレトリンとエキス分の比
渦巻蚊取線香	No. 1	2.47%	0.601%	0.283
	2	2.87	0.453	0.157
	3	3.68	0.519	0.141
	4	2.67	0.435	0.162
	5	3.72	0.714	0.191
	6	2.95	0.531	0.180
	7	2.41	0.474	0.196
	8	5.09	0.692	0.135
	9	2.65	0.237	0.089
	10	4.10	0.545	0.132
	11	3.40	0.579	0.172
線狀蚊取線香	No. 1	5.40	0.542	0.100
	2	3.91	0.416	0.106
	3	3.25	0.395	0.121
	4	3.74	0.366	0.097

* ピレトリン總量の定量には試料 1.2×2=2.4g を秤取し提案法に供せり，但し No. 9 に就ては 1.2×3=3.6g を秤取せり．

(4) 水分，灰分，總窒素及水浸液の酸數

第 15 表

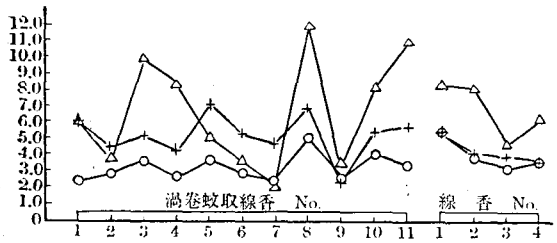
試料		水分	灰分	總窒素	水浸液の酸數（及色）
渦巻蚊取線香	No. 1	10.83%	5.26%	1.31%	6.07（淡黄褐色）
	2	10.27	5.19	1.26	3.81（黄褐色）
	3	11.37	5.73	1.18	9.82（淡黄褐色）
	4	10.46	7.08	1.29	8.36（〃）
	5	10.69	6.00	1.33	5.12（〃）
	6	11.43	6.32	1.31	3.60（〃）
	7	11.93	4.77	1.17	2.06（黄褐色）
	8	11.40	5.68	1.31	11.84（淡黄褐色）
	9	10.83	4.80	1.41	3.55（黄褐色）
	10	12.09	5.28	1.41	8.17（淡黄褐色）
	11	12.19	6.53	1.68	10.86（〃）

線狀蚊取線香	No. 1	11.26	6.72	1.03	8.35（淡黄色）
	2	11.65	6.73	1.25	8.07（〃）
	3	9.77	4.86	1.03	4.65（赤褐色）
	4	11.49	3.88	1.44	6.34（〃）

(5) 要約　(i) 蚊取線香の水分は平均 11%，灰分は 6% にして各種著しき差異を認めず，之れ長澤氏[28]の所說に一致す．(ii) 石油エーテルエキス分は水浸液の酸數と全く並行關係を見ず寧ろ Pyrethrin 總量と略並行關係あるものゝ如し．石油エーテルエキス分は 2～5%にして平均 3.5% なり．(iii) Pyrethrin 總量は 0.2～0.7% にして平均 0.5% を示せり．除蟲菊の Pyrethrin 含量を普通新花にて 0.9% 平均とし之に貯藏變化率を 10～20% と見做せば線香中の除蟲菊は 0.7～0.8% の Pyrethrin 含量のものと考へらる．從つて普通線香中除蟲菊 70 % を含有するものとせば Pyrethrin 量は 0.49～0.56% となり計算量と善く定量上の結果一致するを見たり．之れ亦曩に長澤氏[28]の實證せる所なり．(iv) 着色劑は蚊取線香の酸性なる爲め石油エーテルに殆ど抽出せられず，又次酢酸鉛液に由て除去せられ次に酸性アルカリ性試藥とエーテル溶液に於て振盪洗滌し，最後に Folin 氏試藥に由つて除去褪色せらる．斯くて Pyrethrin の定量上に不都合を來さず．防腐劑に就ても亦然り．

第　9　圖

蚊取線香に於ける石油エーテルエキス○，ピレトリン 10 倍含有率＋及酸數△の關係



以上の成績に依り前記 Pyrethrinは蚊取線香の品質判定上にも亦充分應用し得ることを認めたり．

第 5 章　除蟲粉劑の有效成分 Pyrethrin の定量竝分析成績に就て

蚤取粉及除蟲粉は何れも除蟲菊花粉末其儘か或は其 80% に木粉其他 20% 程度に混合し黄色染料オーラミン (Auramine) の如きを以て染色せるものなり．最近稀に除蟲化學藥品を加味せるものあり．

(1) 試料　關西製除蟲粉劑 13 種に就き水分，灰分，石油エーテルエキス，Pyrethrin 總量，總窒素量及水浸液の酸數を定量せり．但し試料は昭和 11 年に製造せられたるものと思量す．

(2) 外觀及香氣　一般に類黄色の粉末にして除蟲菊臭を有す．但し試料 No. 3 及 6 は共に特異の芳香を發す．

試料	容器及容量	色調	香氣	試料	容器及容量	色調	香氣
No. 1	賦力鑵 500g入	灰黄色	除蟲菊臭	No. 8	賦力鑵 500g入	灰黄色	除蟲菊臭
2	〃 〃	〃	〃	9	〃 〃	〃	〃
3	〃 50g入	類黄色	異臭	10	〃 〃	〃	〃
4	〃 〃	灰黄色	除蟲菊臭	11	〃 100g入	類黄色	〃
5	撒粉鑵 25g入	〃	〃	12	〃 〃	灰黄色	〃
6	〃 〃	類黄色	異臭	13	〃 〃	黄色	〃
7	賦力鑵 50g入	灰黄色	除蟲菊臭				

(3) 石油エーテルエキス及 Pyrethrin 總量

第 16 表

試料	石油エーテルエキス	ピレトリン總量（提案第一法に依る）	ピレトリンとエキス分の比	試料	石油エーテルエキス	ピレトリン總量（提案第一法に依る）	ピレトリンとエキス分の比
No. 1	5.67%	1.169%	0.206	8	6.29	0.955	0.151
2	4.70	0.849	0.180	9	4.79	0.932	0.194
3	5.22	0.593	0.114	10	4.25	1.119	0.263
4	4.75	0.977	0.206	11	3.45	0.865	0.250
5	5.69	0.899	0.158	12	5.37	0.908	0.169
6	3.74	0.525	0.104	13	4.35	0.740	0.170
7	4.24	0.886	0.209				

(4) 水分，灰分，總窒素及水浸液の酸數

第 17 表

試料	水分	灰分	總窒素	水浸液の酸數（及色）
No. 1	5.87%	6.69%	1.61%	14.32 (類褐色)
2	6.46	8.82	1.28	13.97 (〃)
3	9.21	11.88	1.10	3.68 (帶綠褐色)
4	7.96	7.52	2.11	5.21 (〃)
5	6.61	7.79	1.67	6.89 (綠黄色)
6	10.62	11.33	1.00	4.16 (綠色)
7	6.32	7.71	1.51	8.62 (〃)
8	6.67	6.76	1.53	14.92 (黄褐色)
9	6.55	7.37	1.37	9.70 (赤褐色)
10	6.38	6.98	1.68	17.44 (〃)
11	6.94	7.96	1.30	10.09 (黄褐色)
12	5.95	6.13	1.22	13.96 (〃)
13	6.73	9.48	1.12	9.61 (帶黄褐色)

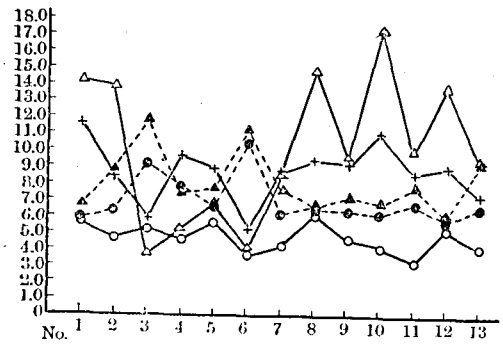
* No. 3 及 6 の灰分は共に多量にして暗灰色を呈す.

(5) 要約 (i) 分析の結果は No. 3 及 6 を除く外概して蚊取線香よりは除蟲菊乾花に類似したる成績を示す. 然れども石油エーテルエキス, Pyrethrin 總量及水浸液の酸數間の關係は全く不定にして No. 1, 2, 8, 9, 10, 11, 12 及 13 に於てのみ除蟲菊乾花に於ける三者間の關係を僅に保つを見る. (ii) 今回の試料に就きて注目すべきは第 10 圖に見る如く分析成績中水分と灰分の略並行して增減し而も此等は共に Pyrethrin 含有率に對し略逆行して增減することなり. (iii) 試料 No. 3, 4, 5, 6 及 7 に於ては水浸液の色調綠色を呈し又酸數の小にして灰分の多量なる點より除蟲菊其他の異物を混入せることを推知せらる. 特に No. 3 及 6 は香氣を異にし水分及灰分共に多量にして其 Pyrethrin 總量は他の粉劑に比し著しく低下す. (iv)着色劑は蚊取線香に於けると同樣 Pyrethrin の定量操作中除去せられ比色上不都合を來さず.

未だ直接殺蟲力の比較試驗を行ひたるに非ざるも以上の成績より除蟲粉劑の品質判定に Pyrethrin 總量の定量は最も有力なる資料たり得ることを知れり.

第　10　圖

除蟲粉劑に於ける石油エーテルエキス○, ピレトリン 10 倍含有率+, 酸數△, 水分●及灰分▲の關係



第 6 章　總括竝結論

前記試驗成績を總括し之を結論すれば次の如し.

1. Ripert 及 Seil の所謂バリウム鹽法を一部追試し, 本法の未だ根本的に究明の必要あることを明示せり.

2. 諸種の定量法中 Pyrethrin の還元性を利用したる Gnadinger-Corl 比色法の最も優れたることを認め之を追試せり.

A) 該比色法の還元反應に於て鹽基性醋酸鉛溶液の濃度及量の影響大なることを認め, 種々實驗の結果比較的簡便にして迅速に施行し得べき改良法を提案せり.

B) 比色上の概則を論じ還元法比色上の補正曲線及補正式を求め, 比色補正値を採用することに由りて提案法の完全を期せり.

C) 提案第一法が善く Gnadinger-Corl 比色原法に一致したる成績を得ることを實證せり.

3. 提案第一法に依り除蟲菊の有效成分の定量を行ひたり.

A) 開花程度進むに從ひ Pyrethrin 總量は增大し八分より全開に至りて其含量最高に達す.

B) 市販品の等級は必ずしも Pyrethrin の總量に一致せず. 除蟲菊乾花の Pyrethrin 總量は大約 0.9% なり.

C) 乾花の Pyrethrin 總量, 石油エーテルエキス及水浸液の酸數の間には產地別に依り概括

的特異性あるものゝ如し.

4. 蚊取線香に就き分析を施行したる結果 Pyrethrin の定量成績によりて除蟲菊の含有量を推定し其品位を決定し得べきことを認めたり. 余等の今回得たる成績に基き判定するに市販蚊取線香の Pyrethrin 總量は大約 0.5% なり.

5. 除蟲粉劑の分析を行ひ, 除蟲菊を原料とする限り其品位決定には Pyrethrin の定量は最も有力なる資料たり得ることを明かにせり.

以上を要するに余等が提案したる第一法は少くも除蟲菊及其加工製品たる蚊取線香並除蟲菊粉劑中の Pyrethrin 總量を決定し得べく, 提案第二法を併せ行ふことに依り更に一般粉劑の品位判定に資する所あるを信ず. 尙ほ液狀除蟲菊劑に關する成績は目下試驗中なるを以て他日之を報告すべし.

本稿を終るに臨み, 終始御敎導を給はりし衣笠所長, 服部部長に對し衷心謝意を表す.

文　獻

(1) 藤田直市: 藥雜 **526**, 1062 (大正 14 年)
(2) 化學工業年鑑 (昭和 12 年)
(3) 農業事報 41 號 (昭和 11 年 7 月)
(4) 佐藤捨三郎: 藥雜 **283**, 776 (明治 40 年)
(5) 藤谷巧彥: 東京醫雜 **21**, Nr. 2324 (明治 40 年); Arch. f. exp. Path. und Pharmakol., **11**, 47 (1909)
(6) 山本　亮: 東京化誌 **40**, 126 (大正 8 年); 日本化誌 **44**, 311 (大正 12 年)
(7) H. Staudinger und L. Ruzicka: Helv. chim. acta., **7**, 177, **7**, 377(1924)
(8) 刈米達夫; 藥雜 **508**, 512, **510**, 670 (大正 13 年)
(9) 岩谷　潔: 日本衞化誌 **6**, 9 (昭和 9 年)
(10) F. B. La Forge and H. L. Haller: J. Am. Chem. Soc., **58**, 1777 (1936)
(11) Pharmacopoea Helvetica V (1933)
(12) H. H. Richardson: J. Econ. Entomol, **24**, 1098 (1931)
(13) H. Staudinger und H. Harder: Ann. Acad. Sci. Fennicae. A. **29**, No. 18 (1927)
(14) F. Tattersfield R. P. Hodson, C. T. Gimingham: J. Agr. Sci., **19**, 266 (1929)
(15) C. B. Gnadinger, C. S. Corl: J. Am. Chem. Soc., **51**, 3054 (1929)
(16) J.T. Martin, F. Tattersfield: J. Agr. Sci., **21**, 115 (1931)
(17) Ripert: Ann. fals., **27**, 577 (1934)
(18) Seil: Soap, p. 89 (May. 1934)
(19) J. J. T. Graham: Ind. & Eng. Chem. Anal. Ed., **8**, 222 (1936)
(20) D. Mann: Chem. Ztg., **60**, 147 (1936)
(21) 吉田武郎: 北海道工試報 36 號 (昭和 7 年 3 月)
(22) 吉田武郎, 伊藤光一: 北海道工試報 41 號 (昭和 8 年 3 月)
(23) 武居三吉, 今木　喬: 農業及園藝 **8**, 961 (昭和 8 年)
(24) 武居三吉, 今木　喬: 農業及園藝 **8**, 1399 (昭和 8 年)

(25) 武居三吉, 大野 稔: 農業及園藝 **8**, 2314 (昭和 8 年)
(26) 武居三吉, 今木 喬, 大野 稔, 山縣敏昭: 農業及園藝 **9**, 1083 (昭和 9 年)
(27) 長澤 徹: 大阪工試報 14 回 1 號 (昭和 8 年 4 月)
(28) 長澤 徹: 大阪工試報 15 回 10 號 (昭和 9 年 12 月)
(29) O. Folin: J. Biol. Chem., **17**, 357 (1926)
(30) O. Folin: J. Biol. Chem., **4**, 372 (1920)
(31) F. Allihn: J. pr. Chem., **22**, 46 (1880)
(32) 第五改正日本藥局方 (昭和 7 年)
(33) J. W. Lovibond: Measurement of Light and Colour Sensations
(34) J. W. Lovibond: Light and Colour Theories (1921)
(35) C. B. Gnadinger, C. S. Corl: J. Am. Chem. Soc., **52**, 680 (1930)

昭和 12 年 2 月

パイナップル印酢の素中遊離燐酸の試驗報告

技　師　石　尾　正　文
助　手　小　暮　明　正
助　手　梅　田　靜　夫

昭和 11 年 2 月○○日附十衞保第○○○○號を以て衞生局長の照會に係るパイナップル印酢の素中遊離燐酸の有無試驗に於て次記の成績を得たるを以て之を報告す.

緒　言

醸造酢中に存在する燐酸は其量 0.04% 未滿を通例とし 0.08% に及ぶは稀にして之等は酢中に在りては概ね鹽の形態に於て存在せるものゝ如し. 蓋酢の灰分は弱鹽基性を呈すればなり. 葡萄酒酢に在りては醋酸醱酵の榮養料として少許の燐酸を混合したる人工培養液を原料中に添加する製法あるも其處方には燐酸鹽の使用を例示せるを以て此製法よりは酢中に遊離燐酸の存在を期待し難し. 合成酢に在りては其配合料に利用する化學製品中材料關係に依り或る種のものは遊離燐酸を含有するもの無きを保し難し. 隨て斯かる品を配合するときは酢中に遊離燐酸存在の結果を招致することあるべし.

酢中に遊離燐酸存在するときは酢中に於ける不揮發性酸類は遊離燐酸 H_3PO_4 以外には酢に特有なる有機酸及燐酸第一鹽例へば NaH_2PO_4 を數ふべし. 從て有機酸の影響を除去せる方針を以て分析したる不揮發性酸の酸度は遊離燐酸と其の第一鹽との和に對應すべし. 仍て此量と總燐酸の含量との關係より遊離燐酸の含量は之を求め得るものとす.

試　驗　品

衞生局より送附されたる品は約 200cc の內容を有するパイナップル印酢の素市販壜詰 3 箇にして試驗液は淡褐色澄明強き醋酸臭を放ち次記の如き分析數を有す.

比　重 (15° に於て)	1.0355
總　酸 (醋酸として)	16.30%
灰　分	0.13%

豫　試　驗

遊離燐酸の鑑識に對し次記の試驗を行ふ.

1. メチルバイオレットに對する反應

本試驗液の 8 倍稀釋液を試料とし對照試驗として次表に掲ぐる各液を用意し, 各 25cc に付 0.1% メチルバイオレット溶液 1 滴を加へ玆に生ずる變色の狀態を檢せり.

メチルバイオレット添加液の呈色表

パイナップル印酢の素 8 倍稀釋液		青　色	變色す
對照試験	水	紫　色	標準色
	2% 醋酸溶液	青紫色	僅に變色す
	1% H_3PO_4 溶液	青　色	變色す
	1% KH_2PO_4 溶液	紫　色	變色せず

2. 灰分のアルカリ度測定

本試驗液 10cc より製したる灰分に就き粉乳の檢査法に掲ぐる灰分のアルカリ度測定法を行ふに本灰分は十分定規アルカリ液 0.3cc を消費したり．卽ち灰分のアルカリ度は −2.3 とす．

3. 鑛酸の定性

本試驗液 25cc を取りて水蒸氣蒸溜に附し最早醋酸を溜出せざるに至り，溜液に就き亞硫酸及鹽酸の存在を檢したるに兩成績とも陰性の結果を與ふ．殘溜液はメチルオレンヂ溶液を赤變し燐酸の試驗を行ふに其多量を檢出し，硫酸の反應は微量にして硫酸ソーダとして其含量 0.008% を檢出し，鹽酸の反應は殆ど檢出せず．

本試驗

豫試驗の結果より本試驗中に鑛酸の存在を檢知し且燐酸以外には鑛酸の存在を徵せざるを以て遊離燐酸の存在を認知す．仍て其含量を測定する爲め次記の試驗を行ふ．

1. 灰分の酸度檢定

遊離燐酸を含有する酢の灰分を製するに燐酸の分解を防ぐ爲には豫め酢中の燐酸を中和して鹽の形態に變じ置くを要す．本試驗に於ては次記の方法に據つて試驗を行へり．

試驗液 10cc を白金皿に取り重湯煎上に蒸發して殆ど乾涸するに至り之に十分定規炭酸ソーダ溶液（力價 1.0404）25cc を加へて再び蒸發乾涸し，次に之を直火にて灰化し灰分を少許の水及十分定規鹽酸 30cc に溶解し重湯煎上に熱して最早炭酸ガスの發生せざるに至り放冷し，玆に得たる酸性溶液をフェノールフタレイン溶液を標示藥となし十分定規苛性ソーダ液を以て滴定したるに其消費量 26.3cc なり．卽ち酸度は本試驗液 10cc に付十分定規酸 20.13cc に對應せり．

2. 不揮發性酸の酸度測定

試驗液 25cc を水蒸氣蒸溜に附し最早醋酸を溜出せざるに至り殘溜液を取り之に水を加へて其全容量を 250cc となし之に就き次記 2 種の滴定法を行ふ．

（イ） 前記試料 20cc（試驗液 2cc に相當す）を取り之に食鹽の飽和溶液 10cc を加へたる後メチルオレンヂ溶液を標示藥となし十分定規アルカリ液を以て滴定するに其 2.0cc を消費し

て中和せり．即ち此場合試驗液 100cc 中不揮發性酸の酸度は定規酸液 10cc に對應す．

（ロ） 前記試料 100cc（試驗液 10cc に相當す）を取り加熱して約 5 分の 1 容量に濃縮したる後食鹽の飽和溶液 10cc を加へフェノールフタレイン溶液を標示藥となし十分定規アルカリ液を以て滴定するに其 20.4cc を消費して中和點に達せり．即ち此場合試驗液 100cc 中不揮發性酸に因る酸度は定規酸液 20.4cc に對應す．

3. 總燐酸の定量

試驗液 5cc を白金皿中に取り重湯煎上に蒸發し殆ど乾涸するに至り 少許の水を加へて稀釋したる後之に石灰乳を加へてアルカリ性に變じ再び蒸發乾涸し尋で灰化し，玆に得たる灰分を硝酸に溶解し之に就き常法に從ひ重量分析を行ひたるにピロ燐酸マグネシウム $Mg_2P_2O_7$ として 0.055g を檢出せり．

即ち無水燐酸 P_2O_5 の含量は試驗液 100cc 中 0.70g にして 0.68%に相當す．

參考試驗

1. 傳導度測定法による不揮發性酸の酸度測定

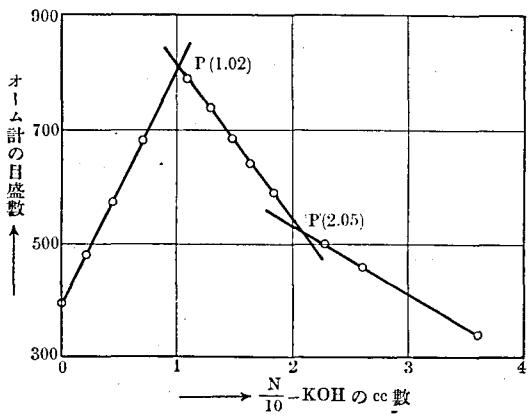
本試驗の 2 に於て試驗液中の不揮發性酸の酸度をアルカリメトリ法により測定したる結果は標示藥にフェノールフタレイン溶液を用ひたる場合はメチルオレンヂ溶液を用ひたる場合に比し檢出量 2 倍の成績を與ふ．周知の如く遊離燐酸 H_3PO_4 は 1 分子のアルカリに由り燐酸第一鹽 NaH_2PO_4 に化し，2 分子のアルカリによりて中和されて燐酸第二鹽 Na_2HPO_4 を化生す．即ち前記の成績は遊離燐酸のアルカリ溶液に對する作用に一致すれども此成績は計算上の結果に過ぎざるを以て其關係を一層明瞭に示す電氣傳導度滴定を行ひて參考に供せんとしたり．

成　績　表

N/10苛性カリ液のcc數	オーム計の目盛數
0	395
0.26	475
0.52	560
0.79	680
1.05	780
1.31	724
1.48	690
1.66	640
1.83	590
2.27	500
2.62	450
3.58	340

註　カリ液の添加量 2.27cc のときフェノールフタレインに感ぜり．

前記本試驗の 2 に於て試料に供したる水蒸氣蒸溜殘液 10cc（試驗液 1cc に相當す）を取り水を以て約 100cc に稀釋し，常法に從ひ十分定規苛性カリ液を滴加しつゝ時々液の傳導度に對應する抵抗計の目盛數を檢したるに左揭の如き結果を得たり．



圖中曲線の交點Pはメチルオ

レンヂ溶液を標示藥としたる場合の十分定規苛性カリ液の消費 cc 數（1.02cc）に對應するものにして P′ はフェノールフタレイン溶液を標示藥としたる場合のアルカリ量（2.05cc）に對應するものなり．圖に表はれたる如く曲線の性質は特異にして燐酸 H_3PO_4 の場合に常に看るものとす．卽ち試驗液中の不揮發性酸は遊離燐酸の性質を具有することを認知し得たるものとす．

2. 市販酢の不揮發性有機酸の含量に關する試驗成績

分　析　表（表中の數字は試料 100cc に對する量とす）

	外　觀	不揮發性有機酸（定規酸のcc數）	灰　分（g）	灰分のアルカリ度	不揮發酸の鑑定
ミツカン印	淡黃色	0.64	0.09	0.34	有機酸
玉　印	褐　色	0.16	0.60	3.06	有機酸
理研衞生酢	褐　色	0.15	0.21	0.85	有機酸

結　論

前記の如く豫試驗並に參考試驗の結果パイナップル印酢の素は遊離燐酸を含有することを認知せり．而して其の含量に關する分析の結果は次表の如くにして總燐酸量を遊離酸と見做したる場合の酸度

試驗液 100cc 中酸の量に關する成績表

1. 總燐酸量 P_2O_5 として 0.70g

　　H_3PO_4 として 0.97g

　　遊離酸 H_3PO_4 として對應する定規酸の量 19.8cc

2. 灰分の酸度（對應する定規酸の量を以て示す）20.1cc

3. 不揮發性酸の量（對應する定規酸の量を以て示す）20.4cc

は灰分の酸度を超過せざるを以て本試驗液中には燐酸鹽の存在は考慮の餘地無く，存在する燐酸は全部遊離酸の形態をなすものと認められ，其含量は試驗液 100cc 中 0.97g を計上し，0.94％に該當することを檢知せり．尙此燐酸含量に基く酸度と不揮發性酸に因る酸度との間には表中の成績に於ては差あるも其數量は果して不揮發性有機酸の存在に基因せるものなりや或は實驗誤差なりや，其量僅少なるを以て前記實驗の範圍內に於ては之を檢明するに至らざるものとす．

昭和 11 年 9 月

學童用繪具の試驗成績に就きて

技手　大島寅彥
臨時阿片技術員　青木陽吉

曩にクレオン並に色鉛筆の約10種類に就き衞生的試驗を施行し其結果を本彙報第23號に發表したるも其後引續き學童間に使用せらるゝクレパス，パステル水彩画用繪具に就き使用せられたる色料の本質を明かにし衞生上の見地より之が害否の考察に關する概要を報告せんとす．

クレパスは其成分の組成に於てクレオンに稍近似せるものにして使用顏料に動，植，鑛物性油脂並に膠質ゴム質を混和し之を適當なる形に固めたるものにしてパステル及水彩画用繪具は動植鑛物性油脂を全然使用せずして造りたるものとす．

試驗方法

A　無機性顏料　ベヒクル（媒質）として加へられたる動植鑛物性油脂或は膠質又はゴム質を除去せんため先づ灰化し尋で酸にて處理し不溶分と可溶分とに分ち不溶分は又之を適當に處理して可溶性となし其各溶液に就き系統的に定性分析を施行し無機成分を檢索せり又灰化に據り分析を困難ならしむる場合には灰化せずして直接有機溶液劑を以て媒質を豫め除去し以て分析を容易ならしめたり．

B　有機性顏料　有機性色素を以て造られたる顏料の栓索に當りて最も考慮すべきはベヒクルの存在にして之等のものは色素の分離を困難ならしむると同時に又色素の各試藥に對する呈色反應を試驗す場合特に硫酸に對する呈色反應を妨げ又染色試驗に對しても亦不良なる作用を與ふるが故に斯る場合に於て其有機色素を抽出するには先づ媒質の除去に努め尋で適當なる溶劑を用ひて色素を抽出す而して之が分析に就ては大體グリーン氏の顏料分析表に準據せり．

色素を抽出する溶劑としては水，アルコール，エーテル，クロロホルム，アミルアルコール，醋酸エーテル，ベンゾール，アンモニア水，2% Na_2O_3 溶液，芒硝飽和水溶液，食鹽飽和水溶液，食鹽苛性ソーダ溶液（35～40% Natronlauge 10cc に食鹽飽和水溶液 100cc を加へたるもの）其他稀酸類等を用ひたり．

抽出したる色素はその適當なる溶液を造り又之を適當に纖維に染色せしめ之等のものに就き種々の試藥に對する呈色反應を檢し Schultz 又は Lunge の著書中所揭の表に照し其色素の何たるやを判定せり．

試驗成績

今玆に其試驗成績を擧ぐれば次の如し．

第1表　クレパス（24色）

	酸に不溶分	CO_2	H_2S	鉛	鐵	クロム	アルミニウム	亞鉛	カルシウム	バリウム	SO_4''	其他	検出せる有機色素	推定主成分
白色（2種）	+++		+++					+++	sp.	+++	+++			リトホン（$ZnSBaSO_4$）（ペヒクルはパラフィン，蠟様物質，豚脂様物質にして以下同じなり）
淡黄色		+++		+++		+++	+	++	+++					クロムエロー（$PbCrO_4$）チンクエロー（$ZnCrO_4$）$CaCO_3$
黄色		+++		+++		+++	sp.	++	+++					同上
うこん色	++	+++		+++		+++			+++		+			クロムオレンヂ（$PbCrO_4 \cdot nPb(OH_2)$）$CaCO_3$
山吹色		+++		+++	sp.	+++	sp.	sp.	+++			Mg sp.		同上
卵色		+++		+++		+++	sp.	+++	+++					クロムオレンヂ，チンクエロー $CaCO_3$
飴色	+	+++			+++				+++		+			鐵の酸化物 $CaCO_3$
焦茶色	+++	+++			+++			sp.	+++		+			鐵の酸化物 $CaCO_3$ 煤
黒色	+++	+++			sp.		sp.		+++			Mg sp.		煤 $CaCO_3$
銀鼠色	++	+++							+++			Mg sp.		同上
ひはもえぎ色		+++		+++	+	+++	sp.	++	+++			Mg sp.	ファーストグリーン＋	ファーストグリーン，クロムオレンヂ，チンクエロー，$CaCO_3$
青磁色		+++			+	+++	sp.	+++	+++				ファーストグリーン＋＋	ファーストグリーン，$CaCO_3$，チンクエロー，油溶性黄色々素
綠色		+++			+++		+	+	+++			フェロチヤン根＋＋＋	ファーストグリーン＋＋＋	ファーストグリーン，ベレンス，$CaCO_3$，油溶性黄色々素
海松色	+++	+++			+++	+++		+++	+++			フェロチヤン根＋＋＋		チンクエロー，$CaCO_3$ ベレンス
うすはなだ色	+++	+++	+++				+++		+++			Si＋＋＋		ウルトラマリン，$CaCO_3$ $(Na_4Al_3Si_3S_2O_4)$
青色	+++	+++	+++				+++		+++			Si＋＋＋		同上
群青色	+++	+++	+++				+++		+++			Si＋＋＋		同上
はなだ色		+++			+++		+		+++			フェロチヤン根＋＋＋		ベレンス（$Fe_4(Fe(CN)_6)_3$），$CaCO_3$

勝色		+++			+++		sp.	sp.	+++			フェロチヤン根+++	フロキシン ++	フロキシン, ベレンス, $CaCO_3$
紫色	++	+++					++		+++				ウオーターブルー, ポンソー 3R	ウオーターブルー, ポンソー 3R $CaCO_3$
紅柿色	++	+++			sp.		++		+++		+		フロキシン	フロキシン, $CaCO_3$
ときいろ	++	+++			sp.		++		+++		+		ポンソー3R	ポンソー 3R, $CaCO_3$
淺蘇芳色	++	+++			sp.		++		+++		+		ポンソー3R	同上

註. 多量+++, 少量++, 微量+, 痕跡 sp.

第2表 パステル (24色)

	酸に不溶分	CO_2	H_2S	鉛	鐵	クロム	アルミニウム	亞鉛	カルシウム	バリウム	SO_4''	其他	檢出せる有機色素	推定主成分
白色	+++	+++						+++	+++		++			酸化亞鉛 (ZnO), $CaCO_3$, $CaSO_4$
黒色	+++	+++			sp.				+++		++	煤+++		煤, $CaCO_3$, $CaSO_4$
銀鼠色	+++	+++			sp.				+++		++	煤++		煤, $CaCO_3$, $CaSO_4$
紫色	+++	+++							+++		++		メチルバイオレット	メチルバイオレット, $CaCO_3$, $CaSO_4$
勝色	+++	+++			+++				+++		++	フェロチヤン根+++		ベレンス, $CaCO_3$, $CaSO_4$
青色	+++	+++	+++				+++		+++		++	Si+++		ウルトラマリン, $CaCO_3$, $CaSO_4$
活色	++	+++	+++		sp.		+++		+++		++	Si+++	パテントブルー	ウルトラマリン, $CaCO_3$, パテントブルー, $CaSO_4$
花淺葱色	+++	+++			sp		+		+++		++		パテントブルー	パテントブルー, $CaCO_3$, $CaSO_4$
十賊色	+++	+++							+++		++		ライトグリーンSF, オレンヂII	ライトグリーン SF, $CaCO_3$, オレンヂ II, $CaSO_4$
綠色	+++	+++					+		+++		++		ライトグリーンSF, ナフトールエローS	ライトグリーン SF, $CaCO_3$, ナフトールエローS, $CaSO_4$
若草色	+++	+++		+++		+++			+++		++		同上	ライトグリーン SF, $CaCO_3$, ナフトールエローS, $CaSO_4$, クロムエロー

橄欖色	+++	+++		+++		+++			+++		++		ライトグリーン SF	ライトグリーン SF, $CaCO_3$, クロムエロー, $CaSO_4$
焦茶色	+++	+++			+++		+		+++		++	煤++		鐵の酸化物, $CaCO_3$, 煤, $CaSO_4$
淡焦茶色	+++	+++			+++		+++		+++		++	煤++ Mn+		鐵の酸化物, $CaCO_3$, 煤, エローオーカー, $CaSO_4$
青茶色	+++	+++			+++		+		+++		++			鐵の酸化物, $CaSO_4$, $CaCO_3$
檜皮黄色	+++	+++		+++		+++	+		+++		++			クロムエロー, $CaCO_3$, $CaSO_4$
山吹色	+++	+++		+++	+++	+++	+		+++		++			クロムエロー, $CaCO_3$, 鐵の酸化物, $CaSO_4$
卵色	+++	+++		+++	+	+++	+	+++	+++		++			クロムエロー, $CaCO_3$, チンクエロー, $CaSO_4$
白茶色	+++	+++		+++	+	+++		++	+++		++			クロムオレンヂ, $CaCO_3$, チンクエロー, $CaSO_4$
黄色	+++	+++		+++	sp.	+++	sp.	+++	+++		++			クロムエロー, $CaCO_3$, チンクエロー, $CaSO_4$
紅藤色	+++	+++			sp.		sp.	sp.	+++		++		ローダミン B	ローダミンB, $CaCO_3$, $CaSO_4$
淺蘇芳色	+++	+++					sp.	sp.	+++	++	++		ブリリアントオレンヂG, ローダミン B	ブリリアントオレンヂG, $CaCO_3$, ローダミン B, $BaSO_4$
朱色	+++	+++			sp.		sp		+++	++	++		ブリリアントオレンヂG, オレンヂII	ブリリアントオレンヂG, オレンヂ II, $CaCO_3$, $BaSO_4$
赤色	+++	+++					sp.	+	+++	++	++		オレンヂII, ローダミン B, パラチンスカーレット A	オレンヂII, ローダミンB, パラチンスカーレットA, $CaCO_3$, $BaSO_4$

第3表　水彩画用繪具1號（24色）

	酸に不溶分	CO_2	H_2S	鉛	鐵	クロム	アルミニウム	亞鉛	カルシウム	バリウム	SO_4''	其他	檢出せる有機色素	推定主成分
白色	+++	++		++				+++				タルク+++		鹽化亞鉛, タルク, 炭酸鉛 ($PbCO_3$)
黒色	+++				sp.		+					タルク+++ 煤+++		煤, タルク

紺	++										+++	+++		インヂゴブルー，クリスタルバイオレット？	インヂゴブルー，$BaSO_4$，紫色有機色素（クリスタルバイオレット?）
紫色	++				sp.				+++			+++		クリスノルバイオレット	クリスタルバイオレット，$CaSO_4$
活色	+++	+++	+++				+++		+++			+++	Si+++		ウルトラマリン，$CaCO_3$，$CaSO_4$
青色	+++	++	+++				+++		+++			sp.	Si+++		ウルトラマリン，$CaCO_3$
濃はなだ色	++				sp.		+++		+++			+++		インヂゴブルー	インヂゴブルー，$CaSO_4$
納戸色	++				sp.						+++	+++		パテントブルー	パテントブルー，$BaSO_4$
勝色					+++								フェロチヤン根+++		ベレンス
緑色	++				++						+++	+++		マラカイトグリーン，黄色色素(不明)	マラカイトグリーン，$BaSO_4$，微量の黄色々素
若草色	++			+++	+++		+++				+++	+++	As+++ Cu+++		セーレスグリーン（$3(CuAs_2O_5)nH_2O$），$CuSO_4$
青磁色	++				++		sp.				+++	+++		マラカイトグリーン，黄色色素(不明)	マラカイトグリーン，$BaSO_4$，微量の黄色々素
焦茶色	+++			+++	+++	+++							タルク+++ 炭素++		クロムエロー，炭末，鐵の酸化物，タルク
樫櫨色	+++				++		sp.				+++	+++	タルク+++		オーカー，タルク，$BaSO_4$
鳶茶色	+++			+++	+++	+++	sp.				+++	+++			クロムオレンヂ，鐵の酸化物，$BaSO_4$
淡焦茶色	++				+++		++		+++			+++			バーントシーナー，$BaSO_4$
山吹色	++			+++	sp.	+++					+++	+++			クロムオレンヂ，$BaSO_4$
黄茶色	+				+++						sp.	sp.			鐵の酸化物
淡黄色	++			+++	sp.	+++			+++			+++			クロムエロー，$CaSO_4$
黄色	++			+++	sp.	+++			+++			+++			同上
紅藤色	++								+++		sp.	+++		ローダミンB	ローダミンB，$CaSO_4$
淺蘇芳色	++								+++			+++		パラレッド	パラレッド，$CaSO_4$
赤色	++								+++			+++		ポンソーG	ポンソーG，$CaSO_4$
朱色				+++										ボルドー	ボルドー，鉛丹（Pb_3O_4）

第4表　水彩画用繪具2號（6色）

	酸に不溶分	CO_2	H_2S	鉛	鐵	クロム	アルミニウム	亞鉛	カルシウム	バリウム	SO_4''	其他	檢出せる有機色素	推定主成分
勝色		++			+++		sp.		++			フェロチヤン根+++		ベレンス，$CaCO_3$
綠色		++			+++				++			フェロチヤン根+++	マラカイトグリーン，黃色色素(不明)	マラカイトグリーン，微量黃色々素，ベレンス，$CaCO_3$
代赭色	+				+++		sp.		+		+			鐵の酸化物，$CaSO_3$
黃色	++			+++	sp.	+++	+	sp.	+		+			クロムエロー，$CaSO_4$
赤色	sp.	++					+	+	++				パラレッド，ローダミンB	パラレッド，$CaCO_3$，ローダミンB，ZnO
朱色	+		+++						sp.		sp.	Hg+++		朱 (HgS)

第5表　水彩画用繪具3號（12色）

	酸に不溶分	CO_2	H_2S	鉛	鐵	クロム	アルミニウム	亞鉛	カルシウム	バリウム	SO_4''	其他	檢出せる有機色素	推定主成分
白色		+++							+++					$CaCO_3$
紫色	++									+++	+++		メチルバイオレット	メチルバイオレット，$BaSO_4$
空色	+++		+++				+++					Si+++		ウルトラマリン
藍色					+++							フェロチヤン根+++		ベレンス
綠色	++			+++	+++	+++	+			+++	+++	フェロチヤン根+++	ライトグリーン SF	ライトグリーン SF，ベレンス，クロムエロー，$CaSO_4$
若草色	+			+++		+++	+	++		++	++		ライトグリーン SF	ライトグリーン SF，クロムエロー，チンクエロー，$BaSO_4$
代赭色	+				+++									鐵の酸化物
黃色	++			+++		+++				++	++			クロムエロー，$BaSO_4$
朱色			+++									Hg+++		朱

洋紅色	++										+++	+++		ポンソー3R, ローダミンB	ポンソー3R, ローダミンB, $BaSO_4$
金色								+++	sp.				Cu+++		眞鍮末
銀色							+++								アルミニウム末

第6表　水彩画用繪具4號（12色）

	酸に不溶分	CO_2	H_2S	鉛	鐵	クロム	アルミニウム	亞鉛	カルシウム	バリウム	SO_4''	其他	検出せる有機色素	推定主成分
白色	+++				sp.		sp.			+++	+++			$BaSO_4$
黒色	+++						sp.					煤+++ タルク++		煤，タルク
空色	+++		+++		sp.		+++					Si+++		ウルトラマリン
藍色					+++		sp.					フェロチヤン根+++		ベレンス
綠色	++				sp.		++		sp.	++	++		ライトグリーン，黄色色素（不明）	ライトグリーン，微量黄色々素，$BaSO_4$
代赭色	++				+++		sp.		sp.	sp.	sp.			鐵の酸化物
蔦茶色	++				+++		sp.			sp.	sp.			同上
黄土	++				+++		++			sp.	sp.			エローオーカー
淡黄色	++	+++		+++		+++	+		+++			タルク++		クロムエロー，$CaCO_3$，タルク
黄色	++	sp.		+++		+++	sp.		sp.			タルク++		クロムエロー，タルク
紅色	++						+					タルク++	ローダミンB，オレンヂII	ローダミンB，オレンヂII，タルク
朱色				+++	sp.								オレンヂII	オレンヂII，鉛丹

第7表　水彩画用繪具第5號（10色）

	酸に不溶分	CO_2	H_2S	鉛	鐵	クロム	アルミニウム	亞鉛	カルシウム	バリウム	SO_4''	其他	検出せる有機色素	推定主成分
白色								+++						酸化亞鉛
紫色	sp.	+++					+		+++	sp.	sp.		メチルバイオレット	メチルバイオレット，$CaCO_3$

	酸に不溶分	CO_2	H_2S	鉛	鐵	クロム	アルミニウム	亞鉛	カルシウム	バリウム	SO_4''	其他	檢出せる有機色素	推定主成分
空色	+++	+++	+++						+++			Si+++		ウルトラマリン，CaO_3
勝色					+++							フェロチヤン根+++		ベレンス
綠色		+++			+++		+		+++			フェロチヤン根+++	ライトグリーンSF，ヒノリンエロー	ライトグリーンSF，ヒノリンエロー，ベレンス，$CaCO_3$
若草色	++	+++			sp.				+++	+++	+++		ライトグリーンSF，ヒノリンエロー	ライトグリーンSF，$CaCO_3$，ヒノリンエロー，$BaSO_4$
代赭色	++	+++			+++				+++					鐵の酸化物，$CaCO_3$
黃色	++	+++			++		+++		+++				ヒノリンエロー	ヒノリンエロー，エローオーカー，$CaCO_3$
洋紅色	sp.	+++					+		+++	sp.	sp.		クロセインスカーレット	クロセインスカーレット，$CaCO_3$
朱色		+++	+++									Hg+++		朱

第8表　水彩画用繪具6號（12色）

	酸に不溶分	CO_2	H_2S	鉛	鐵	クロム	アルミニウム	亞鉛	カルシウム	バリウム	SO_4''	其他	檢出せる有機色素	推定主成分
白色		+++		+++				+++						亞酸化亞鉛，炭酸鉛
黑色	+++						sp.					骨炭末+++		骨炭末
紫色	+									+	+		メチルバイオレット	メチルバイオレット，$BaSO_4$
空色	+++		+++		sp.		+++					Si+++		ウルトラマリン
勝色					+++		++					フエロチヤン根+++		ベレンス
綠色	++			+++	sp.	+++				++	++		マラカイトグリーン	マラカイトグリーン，クロムエロー，$BaSO_4$
焦茶色	+++				++							セピア++		セピア，鐵の酸化物
代赭色	+				+++						sp.	燐酸根sp		鐵の酸化物
黃土	+++				+++		sp.					タルク+		エローオーカー，タルク
黃色	+			+++	+++	+++						タルク+		クロムエロー，エローオーカー，タルク
赤色	+									+	+		パラレッド，ローダミンB	パラレッド，ローダミンB，$BaSO_4$
朱色			+++									Hg+++		朱

以上繪具 3 種 8 組に就き施行したる分析の結果に據れば檢出したる無機性顏料中衞生上無害と認め得べきものは炭酸石灰，硫酸石灰，煤煙，骨炭，ベレンス，ウルトラマリン，オーカー，バーントシーナー，セピア，滑石等にして有機性顏料にてはパテントブルー，ナフトールエローS，ライトグリン，クロセインスカーレット，ポンソー，マラカイトグリーン，インヂゴブルー，ウォーターブルー，フロキシン，ボルドー，ファーストグリーンなりとす而して害否不明に屬する有機性顏料はブリヽアントオレンヂ，ヒノリンエロー，パラレッド，パラチンスカーレットの四種なりき．

又有害或は有害の炭あるものにてはメチールバイオレット，クリスタルバイオレット，オレンヂII，ローダミンの四種なりき．

次に檢出したる無機性類料の內有害性著色料取締規則第 1 條第 1 種及第 2 種に屬すべきものには酸化亞鉛，硫酸バリウム，朱，リトホン，眞鍮末，クロム酸鉛，鹽基性クロム酸鉛，クロム酸亞鉛，炭酸鉛，鉛丹，亞亞酸醋酸銅等あり此內第 2 種に屬すべきものの使用は產業政策上多少斟酌の餘地ありとするも第 1 種に屬するものヽ使用に就きては大いに考慮すべきものと思料す．

抑も之等學童用繪画繪具は飮食物着色料と異り直接經口的に體內に移入せらるヽこと少しとするも使用者は概ね兒童なるが故に直接繪具の附着せる筆を舐め又は繪具の附着せる指を口に運び或は又其指頭を以て眼を擦る等遇々不知の間に口に這入り唾液等と共に體內に攝收する場合なしとせず從て之等の繪具は同規則第十條に規定せられたる小兒玩弄品と同樣に看做し第 1 條第 1 種に屬するものヽ使用は衞生上妥當ならず寧ろ之を禁ずるを可とすべし．

昭和 12 年 11 月

寒天の試驗成績に就きて

技手　大島寅彦
臨時阿片技術員　青木陽吉

寒天は我國特産品の一にしてゼラチン代用食料品としての外醫藥用に供し微生物の培養基，織物用糊其他工業上の用途等多方面に亘り重要産業品の位置を占むることは周知に屬するところなり．由來寒天は海藻を原料とし其製品の種類亦決して少からず，即ち角寒天，細寒天，舟底寒天，粉末寒天等其名稱區々にして其品位如何は原料の優劣並に製造方法によりて異るが故に品質良否の判定に就ては製品の外觀的見察はもとより溶液の凝固力等の一般理化學的試驗の外，特に保健衛生上の立場に於ては往々にして製造中防腐劑として使用せらるべき硼酸及び一般漂白用に供せらるゝ亞硫酸の存否に就き檢するを必要とし，其他特に鉛，銅，亞鉛，砒素等の鑛質成分即ち寒天製造工程中其原料より或は又使用せる容器及び藥品等より夾雜移行したるものが食品としての常用により人體內に入りて有害作用を現すべき該金屬成分に就き之が定性的試驗を行ふことは甚だ緊切なる事項とす．

寒天中の硼酸は往々にして防腐の目的を以て故意に加へられたるものなきにあらずして，此等のものは分析によりて其含量多き點より觀察したるも元來原料たる海藻には天然的に其微少量を包藏するものと見做し得，又幾多の實驗報告に徵するも之を檢出せざる場合殆んどなきが如く，又本彙報第 40 號刈米及び寺崎兩氏の報ずるところに從へば其包含量の多きものはイタニグサ (Ahnfeltia plicata) 100g 中 120mg の如きものあり．要するに寒天中特に含量の高きものに就ては防腐劑として使用を推定し得べしとするも其含量の少きものに至つては的確に之を判別することは容易ならざるものとす．寒天中の無機成分は其製造の中途に於て心太（海藻浸出液の放冷によりて凝固したるもの）より眞の寒天（心太の凍結離水せるもの又陽乾品）となる迄に其包含水と共に流出し略々半減する（日本化學會誌第 58 帙第 10 號荒木長次氏報告）ものとすれば寒天中に含まるゝ硼酸も亦之と運命を同ふすべく，從つて寒天中には普通製造上の如何に拘らず常に硼酸の微量を保留するものと考ふるを得べく，特に此點試驗者の注意すべき事項とす．

食品中硼酸の檢査法は種々あるも余等は便宜上 A. Hebebrand 氏法に大體準據して之を行へり，即ち次の如し．

細く破碎せる寒天 5g を白金皿に取り之を 5cc の水にて軟化し，次で之を 20%炭酸ソーダ溶液を用ひて弱アルカリ性となしたる後蒸發乾燥して灰化し，灰化物を比重 1.19～1.20 の鹽酸 15cc と等容量の純アルコールを以て處理し，更に水を加へて攪和浸出し全容を 40cc と

なして濾過し其濾液の一定量（20cc）を試驗管に取り，クルクミン溶液(0.01%) 0.1cc を加へ冷暗所に 30 分間放置して標準溶液と比色定量を行ふ.

上法によりて檢したる硼酸量は其大體量に過ぎざるを以て該試驗品の包含量の多寡を覗知し得たるものなり．後揭試驗成績表中の硼酸量は檢體 100g 中の H_3BO_3 としての mg 數を示せるものにして試驗件數 48 件の中定量試驗を行ひたるものは 31 件，定性的のもの 17 件此內量の判明せるもので最少のものは 23 號品の 20mg 多量包含のものは 31 號品及び 32 號品の 430mg 又は 470mg にして之に次で 1 號品の 176mg 2 號品の 123mg 51 號品の 100mg なるが如し．而して特に其含量多き 31 號品，32 號品，1 號品，2 號品，51 號品等は防腐劑の目的に於て硼酸を加へたるものと推定し得べきも爾餘のものに在りては恐らくは自然殘在のものなるべきとも的確に之を判別するは困難なりとす.

又，寒天中の亞硫酸は其製品の脫色漂白劑として一般に使用せらるゝものにして後揭試驗成績表に於て見るが如く試驗件數 44 件中亞硫酸を檢出せざるもの 2 件，爾餘は悉く之を檢明したるものにして內務省令第 24 號飮食物の亞硫酸試驗法の規定に適合のもの 31 件にして，不適合のもの 13 件此內含量の最も多きものは 24 號品の 35mg 次に多いものは 25 號品の 28mg，46 號品の 10.5mg なりとす.

又，有害性金屬中亞鉛の定性分析を行ひたるもの 12 件，此內亞鉛の反應を檢明せしもの 8 件且定量を行ひしもの 2 件にして其含量は表揭の如く 31 號品の 16mg，32 號品の 19mg なり．米國農務省試驗法によるゼラチン中の亞鉛の規定含量は 100g 中 10mg 迄許容せるに徵するに以上の檢出量の如きは勿論考慮に價すべきものなり.

以上の試驗成績を一括して表示すれば次の如し.

試驗成績表

番號	名稱	產地	硼酸 (H_3BO_3)	亞硫酸 (SO_2)	金屬
1	寒天	不詳	176		
2	〃	關西	123		
3	〃	信州	53		
4	〃	不詳	53		
5	〃	〃		檢出せず	
6	紙寒天	關西	50	檢出せず	
7	寒天	信州	著明	3.0	
8	細寒天	〃	著明	2.3	
9	角寒天	〃	著明	0.7	
10	〃	〃	著明	1.1	
11	〃	關西	著明	.0	

12	〃	樺太	痕跡		5.6	
13	寒天	不詳	著明		0.7	
14	細寒天	〃	著明		1.5	
15	寒天	關西	痕跡		省令に適合す	
16	〃	〃	痕跡		省令に適合す	
17	〃	〃	著明		省令に適合す	
18	細寒天	〃		63		亞鉛檢出せず
19	〃	〃		62		亞鉛檢出せず
20	〃	〃		56		亞鉛檢出せず
21	〃	〃		56	0.5	亞鉛檢出せず
22	〃	〃		30	0.6	亞鉛痕跡
23	〃	〃		20	0.8	亞鉛痕跡
24	〃	〃			35.0	
25	〃	〃			28.0	
26	寒天	信州	著明		1.0	
27	〃	〃	著明		4.1	
28	〃	〃			省令に適合す	亞鉛痕跡
29	〃	〃			省令に適合す	亞鉛痕跡
30	細寒天	〃		72		亞鉛痕跡
31	〃	〃		430	5.4	亞鉛 16mg
32	角寒天	〃		470	2.8	亞鉛 19mg
33	〃	〃		41		
34	〃	〃		23		
35	〃	〃			3.8	亞鉛痕跡
36	寒天	不詳	著明		省令に適合す	
37	〃	〃	著明		省令に適合す	
38	〃	〃	著明		4.1	
39	細寒天	〃	著明		省令に適合す	
40	粉末寒天	〃		50	省令に適合す	
41	細寒天	關西		45	1.0	
42	〃	〃		40	0.8	
43	〃	不詳		70	省令に適合す	
44	寒天	關西		30	5.6	
45	〃	〃		50	2.2	
46	〃	信州		40	10.5	
47	〃	〃		70	5.7	
48	〃	〃		20	7.2	
49	〃	岐阜		40	8.5	
50	〃	〃		60	3.5	
51	〃	不詳		100	2.0	
52	〃	〃		70	省令に適合す	
53	〃	〃		60	省令に適合す	
54	〃	〃		50	省令に適合す	

昭和 12 年 11 月

銅の藥理作用並毒性に關する調書

技師　田邊左門

內容目次

緒　言
第一章　生體に於ける銅の存在
第二章　生體に必要なる要素としての銅
　第一節　植物界に於ける銅
　第二節　下等動物に於ける銅
　第三節　高等動物に於ける銅
　第四節　銅の作用機轉の本態
第三章　銅の吸收，生體內に於ける運命及び排泄
第四章　銅の藥理作用
　第一節　一般中毒症狀
　第二節　筋肉に對する作用
　第三節　循環系統に對する作用
　第四節　血液に對する作用
　第五節　血糖に及ぼす影響
第五章　銅の毒性
第一節　中毒量
第二節　病理解剖的變化
第三節　慢性中毒
　第一項　動物實驗
　第二項　人間に於ける慢性中毒
　第三項　銅と肝硬變症
　第四項　銅と膽石症
文　獻

緒　言

銅が生物界，無生物界を通じて遍く存在する事は今日に於ては明かなる事實なるが，生物に對する作用若くは意義に就ては從來專ら毒性の有無を論ぜられ，生體內に自然に存在する銅の生理的意義は久しく顧みられざりき．近年一方に於ては化學分析の進歩に伴ひ銅の生體內に於ける分布の割合聞明せられ，他方に於ては生物機能研究方法の新法案出せられて微量の銅の生體に於ける作用に關し新知見發表せらるゝに及び，銅が無意義に生物體に存在するに非ざる所以漸く明かとなり，今日に於ては微量の銅は轉じて生體に必要なる要素たる事諸家の認むる所となれり。併し乍ら毒性に關しても或種の肝臟疾患又は膽石發生の病因的關係に就て，目下東西の學者に依りて研究行はれつゝあり。最近本邦に於て銅を水道管として用ひんとするの議もあるに鑑み，玆に諸家の研究業蹟の主要なるものを集め銅の生物に對する作用を綜合說述せんとす．

第一章　生物體に於ける銅の存在

銅が吾人の食する植物性食料品中に存在する事を初めて報告したるは John, Buchholtz 及び Meissner (1814) の諸氏にして，Sarzeau は 1830 年血液中に銅を證明し，引續き諸種臟器內にも證明せられ，爾來研究の進むに從ひ微量の銅は遍く生物界に分布せること明かとなり，

凡ての植物及び動物の臟器，分泌液，排泄物，進んでは人體諸臟器，分泌液，排泄物等の中にも發見せらるゝに至れり．植物性食料品の銅含有量は該植物の育成する土地の銅含有量に關係あるものゝ如く，銅を含有する事多き土地，殊に花崗石地に育成せるものは最も多量に銅を含有するものゝ如し．又，之を一種類の植物體內の分布狀態に就て見るに，Mac Hargue (1925) は嫩葉，若芽等の如き成長しつゝある植物の活動器官及び次代の繁殖に與る胚種內に銅を多量に含む事を發見し，Cunnigham (1931) は植物の地上部と根部との銅量を測定比較せるに，6種類の植物の平均に於て，葉は 9.9 mg，莖は 9.7 mg，根は 5.5 mg 各 pro kg の銅を含む事を知れり．

下等動物の中，ヘモチアニン動物 (Hämocyanintiere)，節足動物，軟體動物等は銅含有量高きを以て有名なり．卽ち牡蠣の銅含有量は 0.539～6.3 mg pro kg にして，牡蠣が銅及び亞鉛を含有する下水の流入する場所に棲息せる場合には，之等の金屬は動物によりて必要以上に攝取蓄積せられ (Hiltner u. Wichmann, 1919)，從て產地に依りては牡蠣は多量の銅を含有する爲に綠色に着色せらるゝと云ふ。

哺乳動物の諸臟器中，銅の含有量最も大なるは肝臟にして (Lehmann, 1895)，牛の肝臟は 22.5～51.0 mg，犬の肝臟は 3.0～5.4 mg，猫に於ては 7.0～12.0 mg 各 pro kg の銅を含有す．鳥類の肝臟は他の溫血動物に比して常に銅含有量小なり．而して人間に於ても肝臟は最も銅に富む臟器にして，測定者によりて多少の相違あれども，成人に於ては 3～15 mg (Raoult u. Breton, 1877)，10～12mg (Rost u. Weitzel, 1919)，11.8～48.7 mg，12 例の平均値 27.5 mg 各 pro kg (Kleinmann u. Klinker, 1930) なり．初生兒の肝臟が著しく銅に富むことは各學者の一致せる成績にして，v. Italle u. v. Eek(1913) の測定によれば，初生兒に於て 26～30 mg，生後 5 週間を經過せる乳兒に於て 8.0 mg，成人に於ては 3.2～17.7 (平均 10.3 mg) の値を示せり．Kleinmann u. Klinker は初生兒及び胎兒に於て 137～450 mg pro kg，卽ち成人の約 11 倍に相當する値を報告し居れり。Lindow, Peterson u. Steenbock(1929) の研究によれば，白鼠の初生兒の銅含有絕對量は 0.0108 mg にして，其後日を追うて增加し，生後 210 日目より 240 日目の間に 0.4422 mg に達す．然れども體重に對する割合は新生日に最も大にして (11.19 mg pro kg)，夫より漸次減少を續けて生後 85 日目に最低値を示し (2.39 mg pro kg)，210日目より 240 日目の間には再び輕度の上昇を示す (3.15 mg pro kg)．

肝臟內の銅は夫より膽汁に移行す．Meunier u. Saint Laurens (1926) が溶血性色素結石 (hämolytische Pigmentsteine) と名けたる膽石中には 3 g pro kg の銅が說明せられ，Schönheimer u. Herkel (1931) は實に 10.0 g pro kg の銅を證明したり．

Rost u. Weitzel によれば，人間の尿中には通常の食物を攝取し居れる人に於て 1.3～2.4 mg pro kg の銅を證明し，罐詰に貯藏せる食料品を食したる場合には 6.7 mg pro kg に增加すと

云ふ.

動物及び人間の血清中の銅含有量を初めて定量したるは Warburg(1927) なり. 彼はチステイン法 (Cysteinmethode) に依りて弛く結合せる銅と, 灰化して得らるゝ銅とを各別に定量せり. 其の結果によれば人間の血清は常に銅を含有し, 弛く結合せる銅の量は血清 1cc に付き 1.7×10^{-3}mg なり. 馬に於ては灰化せる血清は約 2.5×10^{-3}mg 銅, 灰化せざる血清は 3×10^{-3} mg 銅各 pro cc を含有す. Abderhalden u. Möller (1928) の研究によれば, 哺乳類の血清は 1,000 cc に付き 1.85～2.4 mg の銅を含み, 其の中 0.36～0.39 mg が透析液に移行す. 故に Abderhalden は銅が血清中に於てイオーンの形にて存在する事に疑問を抱けり.

鳥類, 例へば鳩, 鴕鳥に於ては, 血液の銅量は稍ゝ少量なり. 鳩に於て瀉血すれば血清の銅含有量は著しく上昇し, 3～6 倍に達す (Warburg u. Krebs, 1927).

Krebs(1928)は 10 名の健康人に就きて血清の銅含有量を測定せるに, $0.62\sim1.24\times10^{-3}$mg, 平均 0.91×10^{-3}mg pro cc にして, 16 名の姙婦に就て測定せる所によれば, 平均 1.94×10^{-3} mg pro cc にして正常値よりも上昇し居れり. 又, 疾患の種類によりては正常値を超ゆるものあれども, 變化なきものあり. 尙 Warburg u. Krebs (1931) は, 體重 160 g の大黒鼠に 0.5 mg の銅 (硫酸銅として與ふ) を靜脈内に注射して血清中の銅量の變化を見たるに, 注射直後には血清の銅含有量上昇するも, 後速かに下降し, 6 時間にして全く注射前の値に復するを見, 生體には血清中の銅量を恆常に保たんとする機能あるべしと述べたり。

牛乳の銅含有量は最初 Lehmann(1895) によりて定量せられ. 0.25 mg pro kg と報告せられ, Elvehjem, Steenbock u. Hart(1929) によれば, 平均銅含有量は 0.15 mg per Liter にして, 山羊乳も亦之と殆ど同じ値を示す. Supplee u. Bellis (1922) の測定によれば, 牛乳 23 品の平均値は 0.52 mg per Liter なり. 本邦に於て近藤金助博士 (1932) が牛及び山羊の乳の金屬含有量を測定せる成績は次表の如し。

乳汁 1Kg 中の鐵, 銅及び亞鉛量 (mg) (近藤金助博士測定)

動物種類	牝牛 (C.W.S)			牝牛 (M.T.P)			山羊 (E)			山羊 (B)		
金屬名	鐵	銅	亞鉛	鐵	銅	亞鉛	鐵	銅	亞鉛	鐵	銅	亞鉛
最大値	1.40	1.31	5.18	0.54	1.44	2.93	0.28	1.72	7.38	0.49	1.99	9.52
最小値	0.20	0.22	0.50	0.18	0.22	1.16	0.04	0.45	1.15	0.08	0.25	2.23
平均値	0.50	0.50	2.06	0.30	0.53	2.08	0.19	0.89	4.56	0.23	0.75	4.28

Elvehjem 等 (1929) によれば, 食餌に銅を添加するも牛及び山羊の乳の銅含有量は上昇せず, 又, 鷄卵は卵黄中に 0.00076%, 卵白中に 0.00056% の割合に銅を含み, 鷄に毎日 0.5 mg の銅を與ふるも鷄卵中の銅含有量は不變なりと云ふ.

Bodansky (1921) は人腦の銅含有量を測定したるが, 5 ケ月の胎兒に於ては 6.8 mg pro kg,

成人に於ては 3.6～6.0 mg の銅を含むと云ふ。

第二章　生體に必要なる要素としての銅

以上記述せる如く，銅は植物體にも動物體にも發見せらるゝを以て，之等の銅は偶然に發見せらるゝものなりや，或は又，生物に必要なるが故に存在するものなりやが論議せらるゝに至りしは當然なりと云ふべし．以下本問題に關する研究業蹟を植物，下等動物及び高等動物の各々に就きて記述すべし．

第一節　植物界に於ける銅

前述の如く，銅が植物體の生活力最も旺盛なる部分，即ち，嫩葉或は若芽等の中に特に豐富に貯藏せられ居る事は，銅が植物の生活に取りて重要なる要素たる事を思はしむる事實なるが，尙，銅鹽及び其他の金屬が或種の菌類の成長を助長する事は古くより知られたる所にして，アヲミドロ（Spirogyren）其他の下等植物も亦極めて微量の硫酸銅を與ふれば其の成育を促進す（Nägeli, 1893）．

之等の場合，銅は如何なる作用を營みたるかに就て考ふるに，生體に必要欠くべからざる要素として細胞の構成に關與せるものとも想像せらるれども，又他面，銅の純然たる觸媒作用によりて細胞内に於ける新陳代謝に變化を來さしめたる結果とも考へらるべし．クロカビ（Aspergillus niger）に就て Bortels（1927）の行ひたる實驗によれば，クロカビは銅を欠く培養基上には發育極めて不良なる上に，クロカビに特有なる黒色のコニヂェン（Conidien）を形成する事能はずして黄色のコニヂェンを形成す．此の際の銅の作用は，彼によれば，色素形成の際に行はるゝ酸化反應を觸媒するにありと云ふ．

第二節　下等動物に於ける銅

銅が生物にとりて必要なる他の一例は，ヘモチアニン動物の血液に銅が存在する事實なり．或種の軟體動物の血液が空氣によりて暗青色となる事は，既に Ermann が 1817 年に發見せる所なるが，1847 年には Harless が章魚及び蝸牛の青き血液は，鐵を多くとも痕跡の程度に含むのみなるに對し，銅は之を常に含有する事を發見し，Fredericq（1878）は此の物質をヘモチアニン（Hämocyanin）と名け，脊椎動物のヘモグロビン（Hämoglobin）と同樣の機能を營むものなる事を明かにしたり．之等の動物の血液の銅含有量には著しき動搖ある事認められ，夫と相伴ひて酸素結合力にも亦動搖あり（Dhéré 1919/1920）．動物の生活力旺盛なればなる程，血液の銅含有量も亦從て高し（Mendel u. Bradley, 1905）．Henze（1901）は初めて結晶ヘモチアニンを抽出したるが，其の銅含有量は節足動物の種類によりて差異あれども，0.33～0.38% にして，ヘモチアニンの酸素結合量はヘモグロビンのそれに比し約 1/4 なりと云ふ．

章魚（Octopus vulgaris）の全血中には 12～23.5 mg% の銅を含有するに對し，肝臟には

762mg%の銅を含有す．こは恐らくヘモグロビン動物の肝臓内に保有せらるゝ鐵含有色素に相當すべき銅含有血色素なるべし（Henze）．

第三節 高等動物に於ける銅

溫血動物に於ても銅は常に體内に證明せられ，且つ諸臟器内の銅分布の割合は各種の動物を通じて相似たり．Mac Hargue（1926）は大黒鼠を合成飼料にて飼養し，之に銅を添加すれば動物の發育は著しく促進せらゝ事を見たり．卽ち，重金屬及びヴィタミンに乏しき基礎飼料を製し，之を對照動物に與へ，試驗動物には全食餌重量各 100 萬分中に，1）硫酸銅 25 分，2）マンガンペプトナート 100 分，3）乳酸亞鉛 25 分を含ましめたる食餌を與へたるに，對照動物は 17 週間後の體重增加量 59.75g なるに對し，銅を添加せるものは 76.5 g，亞鉛を添加せるものは 76.25g，マンガンを添加したるものは 89.75g，銅，亞鉛及びマンガンを併せ添加したるものは 92g の各增加を示せり．而して Mac Hargue, Healy u. Hill（1928）の研究によれば，ヴィタミン含有量高き臟器には重金屬も亦多量に含まれ，殊に Hart, Chidester u. Eaton(1928）はヴィタミン A 缺乏食餌にて動物を飼養し，之に銅，亞鉛及びマンガンを與ふれば，動物に對して良好なる影響を及ぼす事を認め，之等の金屬にはヴィタミンに似たる作用ありと述べたり．

近年に於ける銅の作用に關する研究中，最も學界の注目を率きたるは Hart, Steenbock 等(1928)が大黒鼠に就て行へる銅の食餌性貧血治癒作用に關する研究なるべし．彼等の實驗によれば生後 3～4 週間を經て離乳せる幼若大黒鼠を牛乳を以て飼養すれば，6～8 週間にして高度の貧血を起す．之れ所謂食餌性貧血なり．かゝる動物に極めて純粹なる鐵鹽の一定量，例へば 0.5 mg の鐵（鹽化鐵として與ふ）を給與するも貧血は治癒せず．然るに鐵鹽と同時に 0.01, 0.05 又は 0.10 mg の銅（硫酸銅として與ふ）を 1 日量として添加する時はよく貧血を治癒せしむ．斯くの如き微量の銅は甘藍，サラダ，或は殊に肝臟中に含有せらるゝを以て，之等食品の灰分をそれのみにては無效量の鐵と共に與ふれば，同樣に食餌性貧血を治癒せしむ．彼等によれば斯る條件の下に於て肝臟が貧血治癒に現す效果は，肝臟内に含有せらるゝ銅によるものなりと云ふ．銅以外の金屬は全く無效にして，砒素が僅に有效なるのみ．

同樣にして鷄の雛を玉蜀黍粉と酵母抽出物とを以て飼養し，貧血を起さしめ，之に 1 日量 0.02 mg の銅を給與して治癒せしむる事を得たり（Elvehjem u. Hart, 1929）．

Mac Hargue, Healy u. Hill（1928）は又，大黄鼠を牛乳にて 4 週間飼養して貧血を起さしめ，其の一群には銅缺乏の犢肝臟灰分を，他の一群には銅含有灰分を與へたるに，6 週間後の血色素含有量は，對照群に於て 70.0～70.8% を示すに對し，銅給與群は 90.6～91.7% を示したり．大黒鼠の牛乳貧血を治癒せしむる銅の適量は，1 日量 0.05～0.1 mg なりとせらる．

之等の研究成績は Kraus, Camiglio u. Görner 及び Flinn u. Inouye 等によりて確認せ

られたるが，Whipple u. Robscheit Robbins（1930）は犬の失血性貧血には一般に銅のヘモグロビン再生作用增强を認めずと報告せり．但し，タルトロン酸銅は時に相當の效果ありと云ふ．併し乍ら，Handowsky u. Cotzhausen（1933）に依れば，犬の失血性貧血に對しチロジン銅，蛋白銅，及び夫よりも作用弱けれどもグリココル銅は强き造血作用を現すと云ひ，フェニールヒドラチン貧血に對してもチロジン銅は之を豫防若くは治癒せしむる事を實驗報告せり．之等の物質は造血臟器に對し鐵よりも强力に作用するものゝ如し．但し犬の失血性貧血は大黑鼠，雞等の食餌性貧血とは異るものなる事は疑無き所なり．

而して大黑鼠の貧血に關する實驗成績も又必ずしも一致せるには非ず．Steenbock 等の實驗によれば，マンガンは效果なしとせられたるに對し，Titus, Cave u. Hughes（1928）によればマンガンは銅と殆ど同等の造血作用を有し，銅とマンガンとを同時に與ふる時は互に協力作用を現すに對し，銅のみを與ふる時は一般に大黑鼠のヘモグロビン生成に對し影響を與へずと報告し，Meyers u. Beard（1929）は，銅は貧血に對して特異に作用するに非ずしてゲルマニウム，コバルト，マンガン，ニッケル及び砒素等も同樣の作用を有すと述べ，Drabkin u. Waggoner（1930）は牛乳食餌によりて貧血に陷りたる大黑鼠に，牛乳中の銅含有量よりも更に銅に乏しき合成飼料を與ふれば著明に急速にヘモグロビンを再生せりと報告せり，

然れども，結局銅の特異性を否定する實驗の多數は其の後の諸家の研究（Underhill, Orten u. Lewis, 1931; Keil u. Nelson, 1931）に依りて誤りとせられ，Hart, Steenbock 等の所說を正しきものと認むるに至れり．尙 Underhill 等の研究によれば，白鼠に銅と鐵とを與へたる上に更にコバルトを添加すれば赤血球過多症を招來すと云ふ．

人間に於ては，Schiff（1931）によれば，小兒貧血に每日 5 mg の銅を投與すれば 1 週間にして著明なる赤血球增加と血色素價の上昇を認め，同時に網狀血球は急速に減少する事を認めたり．彼の說によれば食餌性貧血は腸管內に重金屬複合物造質（Schwermetallkomplexbildner）が銅の觸媒作用を妨ぐるによりて生ずるものならんと云ふ．然れども，今日未だ銅の貧血治癒作用の本態は不明にして，定說として諸家の間に認められゝものなし．又ヘモグロビンの生理的補充に日々幾何の銅が必要なるかも不明（勝沼，1932），ヘモグロビン中にも銅は證明せられ居らず（同上）．

第四節　銅の作用機轉の本態

銅が生體に必要なる要素たる事は以上の諸實驗によりて了知し得れども，其の作用機轉を究むるは困難なる業なり．次に本問題に關する研究業績を述べん．

銅の觸媒作用は强力且つ多面的なるが故に，生體內に於ける酵素の作用の中には銅の觸媒作用と理解すべきものあるに非ずやと云ふ考へは，既に早くより存在したりしが，此の考へに基く實驗は初めて Hecht u. Eichholz（1929）によりて行はれたり．Neuberg の葡萄糖分解式に

よれば，生物に必要なるエネルギーの大部分は2種の反應過程によりて發生す．卽ち，其の一は酸化にして，葡萄糖は Warburg の呼吸酵素によりて炭酸と水とに分解し，他の一は酸素を攝取する事なく乳酸の生成を以て終るものにして，之を解糖（Glykolyse）と呼ぶ．Hecht 等は癌組織に就て實驗を行へり．腫瘍細胞には含水炭素を乳酸醱酵に似たる經路を經て分解する能力あり．彼等は此の解糖反應を細胞の呼吸作用を變ずる事無くして特異に抑制する物質を發見したり．卽ち其の物質とはアミノ酸，糖燐酸，エチーレンヂアミン，ブレンツカテヒン及びオキシヒノリン誘導體等にして，之等の物質の唯一の化學的共通性は重金屬と內的複鹽を形成するの點なり．故に，之等を複合物造質（Komplexbildner）と名けたり．其の化學的親和力は銅に對して最も大にして，エチーレンヂアミンの如きは鐵に對して全く親和力を有せず．此の事實は既に細胞內に於る有效なる重金屬は銅なる事を示すものなるが，更に此の銅假說（Kupferhypothese）に有力なる一事實は次の實驗なり．卽ち二十日鼠に複合物造質を注射し置く時は，靜脈內に注射せる致死量の硫酸銅を解毒して致死せしめず，反之，他の種々なる金屬の致死量を注射すれば之を解毒せしめず．動物は斃死す．

以上の Hecht 等の實驗の示す所に依れば，銅は全く他の重金屬と異る特異の金屬と云ふを得べく，腫瘍細胞に於ける解糖作用は銅を含む物質の觸媒作用によるものなり．此の實驗は生理的に銅が新陳代謝に關與する事を物語るものにして，銅は溫血動物に於ても必要なる要素たる事を示せり．

第三章　銅の吸收，生體內に於ける運命及び排泄

前述の如く，銅は遍く生物界，無生物界に汎布せる上に，工業上にも廣く使用せられ居る爲，吾人は日常多少に不拘食物と共に攝取し居れり．Dubois によれば，文明國人に於ては每日攝取する銅量は 50 mg に達すと云ふ．特別なる場合，例へば媒染せる穀物，銅液を以て噴霧せる葡萄或は銅器にて煮たる野菜等を食したる場合に於ては特に大量の銅を攝取すべし．斯る場合に於ける銅は，食品の種類によつて强弱の差こそあれ，食品と結合し居れり（Effront, 1924）．此の複合物及び不溶解性銅化合物は腸管內に於て徐々に銅を遊離す．卽ち雷に胃鹽酸によりて遊離するのみならず，溶解性銅化合物を生ずるが如き總ての條件，例へばハロゲン鹽，若くはアムモニア（之等の物質は腸內細菌の作用によりて生じ得）の存在に於ても銅を遊離す．從て銅化合物は假令不溶解性のものと雖も胃腸內に於て銅の作用を現し得るものなり．

Flinn u. Inouye (1928) は野菜類と結合せる銅を試驗管內に於て人工的に消化し，セルローゼ膜に對して透析性の或る銅複合物を得，之を麻醉せる猫の腸管內に送りたるに，其の血液中に一部分之が出現を認め，Drummond(1925)の犬に於ける實驗によれば，此の透析性銅鹽の量は，食物と共に胃中に送入せられたる銅量の 0.5%以下なり．Effront 及び Flinn u. Inouye

の說く所によれば，胃酸過多症に於ては，通常の場合に於けるよりも，より大量の銅鹽が透析性形に移行し得べきが故に，金屬毒に對する特異質（Idiosynkrasie）は斯る金屬溶解條件の異常が一因たるべしと云ふ．而して金屬毒に對する特異質は一種類の金屬に對して特異なるに非ずして，斯る特異質を有する人は他種の金屬に對しても之を有す(Flinn u. Inouye).

然れども經口的に攝取せられたる銅鹽の大部分は，腸管内に於て硫化銅に變じ，尿と共に體外に排泄せられ，其の量多ければ尿を暗褐色に着色す．Lehmann(1895)によれば，中等量の銅を與へたる場合に吸收せらるゝ銅の量は其の數パーセントなるべしと云ふ．

吸收せられたる銅の大部分は肝臟に沈着する事周知の如し．Steenbock等(1929)が生後7～8ケ月の大黒鼠に 46 日間毎日 5mg の銅を基礎飼料（1kg に付 3.29 mg の銅を含有す）に添加して與へ，之と基礎飼料のみにて飼養せる對照動物と比較せるに，銅を投與せる動物の各臟器銅含有量は著しく增加せり．之を表示すれば次の如し．

大黒鼠各臟器の銅含有量 (mg/kg)

A‥‥基礎飼料のみにて飼養せるもの

B‥‥基礎飼料に 5mg 銅を添加飼養せるもの

	骨	腦	心臟	腎臟	肝臟	肺臟	筋肉	皮膚	脾臟	睾丸
A	2.50	9.14	9.92	12.41	11.43	6.21	2.00	3.57	3.41	8.65
B	4.25	11.16	12.25	27.20	213.32	10.67	2.10	4.00	17.47	10.00

卽ち右の成績によれば，銅の投與によりて銅含有量は骨體に於て約 1.6 倍，腎臟に於て約 2 倍，脾臟に於て約 5 倍，肝臟に於て約 20 倍に各增加せり．

Flinn u. Inouye (1928) の實驗成績は生體内に於ける銅と他の諸金屬との配分の比較を示すものとして興味あり．卽ち白鼠に 1 年間毎日各金屬 2mg 宛を投與し，各新鮮臟器 100g 中の金屬含有量を 10 頭に付平均するに次表の如し．

	アルミニウム (mg)	銅 (mg)	ニッケル (mg)	錫 (mg)	亞鉛 (mg)
腦	0.21	0.05	痕跡	0.017	0.57
骨體	10.80	0.46	〃	4.80	25.50
毛髮	3.15	2.40	〃	0.25	2.50
心臟	0.11	0.012	〃	0.035	1.42
腎臟	0.24	0.10	〃	0.04	0.67
肝臟	0.14	0.74	〃	0.063	0.72
肺臟	0.067	0.005	〃	0.025	0.032
筋肉	1.07	0.16	〃	0.025	16.62
脾臟	0.32	0.01	〃	0.05	1.02

銅鹽が血液又は臟器内に於て如何なる形にて存在するやは不明なり．恐らく其の大部分は銅アルブミナートとして沈着し居るべく，他の一小部分は無機鹽類，リポイド又は其の他の有機性複合物造質等と結合せるなるべし．又，或る一部分は疑もなく硫黄群と結合せり．

卽ち，家兎に硫酸銅を皮下に注射し，同時に經口的に硫化水素水を與ふれば，諸種の臟器内に硫化銅の沈着を證明す（Almkvist, 1912）．此の場合，沈着物の分布が水銀を注射せる場合と異るを見れば，銅は水銀とは異る組織液成分と結合する事を知り得べし．銅作業者の毛髮が綠色に着色するは，一部は脂肪酸鹽を形成するによる．

銅の排泄は肝臟，腸及び腎臟よりせらる．卽ち，犬に於ては大部分肝臟より膽汁中に排泄せられ，家兎に於ては腸より排泄せらるゝものゝ如し（Lehmann, 1895）．

一旦吸收せられたる銅の排泄は極めて徐々に行はる．卽ち雌犬に 3 日間 0.7 g の硫酸銅を與へたるに，4 日目に至り初めて膽汁と尿の中に銅證明せられたり．大黑鼠に於ては，通常の飼料を與へたる場合に腸と腎臟とより排泄せらるゝ銅量の比は 2:1，銅を與へたる場合には 98 %が尿と共に排泄せられ，同時に尿中の銅量も正常の場合の 5 倍に達す（Steenbock, 1929）．人間に於ては，少くとも小量の銅を與へたる場合に於ては，大部分は尿中に排泄せらるゝものゝ如し．生後 6～12 ケ月の幼兒に銅含有量を異にする種々なる食餌を與へて尿中の銅排泄量の變化を見るに，母乳を與へたる場合には 0.06mg pro Liter，牛乳を與へたる場合には 0.04～0.066 mg，混合食餌を與へたる場合には 0.04～0.65 mg pro Liter なり．卽ち，食物中の銅は大部分腸管より吸收せられ，從て種々なる量に於て尿中に現るゝ事を知るべし（Hess, Snpplee u Bellis, 1923）．

然れども大黑鼠の母獸に銅を與ふるも產兒の銅含有量は上昇せず，卽ち，銅は胎盤を通過して胎兒に移行する事無きが如し．同樣にして，母獸に銅を與ふるも分泌せらるゝ乳汁中の銅量は增加せず（Steenbock 及び共同研究者）．

尙 Rabinowitsch（1933）がモントリオール病院入院患者中，治療或は職業等によりて銅を特に攝取せる事なき患者のみに就て尿中の銅量を測定せる結果によれば，50 例に於て，痕跡～0.41 mg per Liter, 24 時間内に排泄さるゝ量は，痕跡～0.7 mg なり．

一價の銅化合物は生體内に於て二價の銅化合物に變化す（Spagnol, 1926）．二價の銅が生體内に於て一部還元せらるべきは可能なれども，今日迄證明せられ居らず．

第四章 銅の藥理作用

第一節 一般中毒症狀

銅鹽による一般中毒症狀は，小量及び中等量（人間に於ては數瓦迄）に於ては，局所作用が其の主なるものなり．銅鹽には不快なる收斂性金屬味ある外，小量にて既に粘膜腺の分泌を抑

制し，表在毛細管を收縮せしむるを以て，炎症を消散せしむるの作用あり．同時に，無機銅鹽は表在毛細管内の血液を凝固せしめ，出血を阻止す．

潰瘍面に對しても收斂作用及び分泌抑制作用を有す．

濃度大なれば銅鹽は腐蝕作用を現す．此の腐蝕作用は選擇性あるが故に，トラコームの局所療法に用ひられたれども，今日に於ては强度の痛覺を伴ふ爲に用ひらるゝ事少し．

銅鹽は胃粘膜の局所刺戟によりて嘔吐を起す特異なる作用を有す．此の目的を以て汎く廣用せらるゝは硫酸銅にして，之を用ふる時は，胃中に於て腐蝕作用を現すに先ちて嘔吐を起し，用ひられたる銅鹽は同時に排泄せらる．而して，銅鹽は血中又は皮下に注射するも嘔吐を起す事なきを以て見れば，アポモルヒネの如く嘔吐中樞を侵すに非ずして，吐酒石の如く胃粘膜の局所刺戟によりて反射的に嘔吐を起すものなる事を知る．嘔吐作用を有せざる動物に於ては激しき咬噛能の衝動起り，且つ下痢を惹起す．急性燐中毒の場合には，1～2%硫酸銅溶液を毎 5 分毎に 1 茶匙量宛を與ふれば，他の催吐劑に比し極めて迅速に催吐作用を現す．銅鹽の吐劑として優れたる點は惡心期短く，從て虛脫を起す慮少きにあり．

若し嘔吐起りたる後にも猶ほ大量が胃腸内に殘留する時は，胃腸粘膜は腐蝕せられて出血し，爲に吐物に血液を混ずるに至る事あり．夫と共に强度の持續性疝痛及び下痢を起し，時に便中に血液を混ず．特に著しきは前記の甚だしく不快なる金屬味なり．

然れども，斯の如き中毒作用を現す事は極めて稀にして，所謂銅中毒と稱せらるゝものは，細菌性原因による獸肉或は魚肉の中毒を誤認せるものならん（Zangger, 1928）．

銅鹽が大量に吸收せられたる場合，若くは非經口的に與へられたる場合には，速かに全身症狀を現す．蛙に酸化銅 0.0005～0.007g（酒石酸銅ナトリウムとして與ふ）を靜脈内に注射すれば，纖維性搐搦を起し，次に完全なる筋肉麻痺に陷る．注射後二三時間にして電氣刺戟性消失す．此の時期には中樞麻痺も無く，神經傳導性にも異常無きものゝ如く，更に長時間を經過して初めて死す．然れども筋肉の死後强直は起らず（Harnack. 1881）．

家兎，海猽，二十日鼠，犬等に於ける中毒症狀もほゞ右と同樣なり．家兎に於ては皮下注射による致死量は 0.05 g pro kg にして，先づ現るゝ中毒症狀は下肢の不確實と脫力なり．同時に屢ゝ激烈なる纖維性搐搦起り，次で漸次に筋肉麻痺起り，遂には全く麻痺す．此の際，家兎に於ても，蛙に於けると同樣，電氣刺戟性全く消失す．又，心搏動及び呼吸運動も減弱す．特に著明なる症狀は，チアノーゼ强きにも拘，尙ほ知覺喪失せざる事と，其他の中樞機能も長時間侵されざる事なり．家兎は皮下注射によりて二三時間にして心臟及び呼吸の停止に因りて死す．靜脈内注射による致死量は 0.01～0.015g CuO pro kg にして，皮下注射に於けると同樣の症狀の下に數分間にして斃る．犬に於ても致死量，卽ち皮下に 0.4g 酸化銅，靜脈内には 0.025g 酸化銅を與ふれば，橫紋筋の刺戟性は全く消失す．搐搦及び嘔吐は起らず．心臟麻

痺と呼吸麻痺とによりて斃る．姙娠せる動物に於ては子宮内出血の爲に流産を來して斃死す．

人間に於ては，自殺の目的を以て銅鹽を嚥下するも，動物實驗に於けると同樣全身症狀を來す事は極めて稀なり．唯，胃腸粘膜が腐蝕作用を蒙りて自然の保護力を失ひたる場合には中毒の慮れあり．其の際患者は强度の疲憊，筋肉脫力，激烈なる頭痛，冷感，眩暈，心悸昂進等を訴へ，脈搏は小，不整となり，心搏動數は增加す．又，毛細管を侵して組織に鬱血並びに出血を來す．其の爲に心臟機能は愈ゝ衰弱し，體溫は降下し，時に痙攣を伴ひて遂に死亡す．斯の如き急性中毒は銅含有粉を吸入せる場合にも起り得る（Zangger, 1928）と云ふ．但し，其の中には亞鉛熱（Zinkfieber）に似たる症狀も記載せらる（Kölsch, 1923）．

第二節　筋肉に對する作用

筋肉は銅鹽の特異なる筋肉麻痺作用に依りて完全に電氣刺戟性を失ふ．剔出せる筋肉を 100 萬倍硫酸銅溶液中に浸漬すれば，12～18 時間後に電氣刺戟による攣縮力の減退を示す．此の作用に就ては銅はアンチモンの 40 倍の効力を有す．10 萬倍溶液に於ては筋肉の興奮性は 1～3 時間にして全く失はれ，再び恢復する事無し．此の際過剩のカルシウムを供給すれば，銅の麻痺作用を防禦する事を得．又，銅を添加する事により筋肉のストロフアンチンに對する感受性を著しく高むる事を得．銅液を以て處理せざる蛙骨骼筋がストロフアンチンの 10 萬倍溶液によりて初めて機能の變化を受くるに對し，銅液を以て豫め處理したるものは 1 億倍ストロフアンチン溶液にて有効なり（Schoen 1923）．大黑鼠の小腸に對する小量の靑酸の興奮作用は等分子の二價銅鹽溶液の添加によりて增强せらる．銅鹽を以て豫め處理せられたる腸管に對してはアドレナリンは抑制作用を現はさず，反對にトーヌスを高め，腸の振子運動の高さを上昇せしむ（Hazama, 1925）．

第三節　循環系統に對する作用

蛙心に銅複鹽の麻痺量を與ふれば最初心筋を强く刺戟す（Harnack u Hafemann, 1883）．此の場合に見らるゝ現象は，主として搏動數の增加にして，特に銅アルブミン酸を用ひたる場合に著明なり．次で間も無く麻痺せしめ，心臟は收縮性に停止す（Schwarz, 1895）．Schoen も亦 25 萬倍酒石酸酸化銅ナトリウム溶液中に於て，短時間のトーヌス增强を報告せり．併し乍ら，稀薄なる溶液，例へば 500 萬倍溶液に於ては，心筋トーヌスの低下を見ると云ふ．Schoen によれば，銅の心臟に對する作用は間接的にして，銅が陽イオーンの移動を起さしめ，Ca/K 價を小ならしむるにありと述べたり．Fujimaki（1924）は，銅の蛙心に對する作用は，純粹に心筋にのみ働くものに非ずして，心臟の有する凡ての器官に働きて之を麻痺せしむるものなりと說けり．卽ち，先づ上心の神經要素を侵し，同時に又心臟促進器官及び抑制器官をも麻痺せしめ，次で心筋其の物を麻痺せしむると云ふ．

溫血動物に於ても銅の心臟麻痺作用は報告せられ，多くの學者は之を心筋麻痺と考へ居り，

末梢筋肉麻痺と殆ど同時に起る.

Grumach (1923) の實驗によれば，蛙の血管は銅（酒石酸酸化銅ナトリウム）によりて强く收縮せられ，10 億倍の稀薄溶液を以てして 30 分間に 20% の滴下數減少を見る.

第四節　血液に對する作用

銅の血色素生成作用に關しては多數の報告あり．人間に於ても古くより萎黄病の婦人が銅工場に於て作業する時は血色良好となると稱せらる．近時 Hart, Steenbock Elvehjem, Underhill 等の諸氏が行へる動物實驗の成績に刺戟せられ，新しく治療上にも應用せらるゝに至りしは既に述べたる所なり.

試驗管内に於ては金屬銅は溶血作用あり (Tsuchihashi, 1923). 無機銅鹽も同樣の作用あれども，靑酸加里又はグリココルによりて複合物に移行せしむれば起らず (Jakoby, 1916).

動物に銅鹽の大量を與ふれば，試驗管内に於ると同じく，血尿及び血色素尿を招來す (Ellenberger u Hofmeister, 1883).

銅鹽には又，亞鉛及びカドミウムの鹽類と同樣に血液の凝固を抑制するの作用ありて，m/250 以上の濃度に於ては全く抑制せらる (Fischer u. Schmitz, 1933; Häusler, 1934).

家兎に皮下又は靜脈内に一定量の硫酸銅を注射すれば，赤血球の增加及び血色素價の上昇を見る．特にコロイド性硫化銅は 23 時間内に赤血球增加反應を示し，1mm³ 内有核赤血球の數は 25,000 に達す (Lo Coscio, 1929). 斯の如き著明の反應は唯，黑色高度分散性硫化銅によりてのみ可能なり (Meneghetti, 1929).

銅の造血作用の機轉に就ては未だ明かならず．然れども，試驗管内に於て血液に銅鹽を加ふればメトヘモグロビンを生じ (Flinn, 1928)，特定條件の下に於ては動物全體に就きても見らるゝ事實 (Ellenberger u Hofmeister, 1883; de Moor) よりすれば，メトヘモグロビン形成物質は凡て同時に造血器官に對する强き刺戟劑なるを以て，銅の造血作用の少くとも一部は此の機轉に歸するを得べし.

他面に於て，更に大量の銅を用ひたる場合には，銅は造血系統を障害して赤血球及び血色素量の減少を來す．白血球も一時減少すれども，やがて反對に增加し，特に中性嗜好多核細胞の增加を來す．但し淋巴球數は減少す (Campiglio, 1929). 硫酸銅中毒に於ては，尙ほエオジン嗜好細胞增加し，全白血球數の 30% に迄達し得．こは網狀内被細胞系に對する刺戟作用の反應と見做さる (Vacca, 1929).

第五節　血糖に及ぼす影響

銅鹽の小量は血糖量を低下せしむるも，大量は反對に上昇せしむ (Tkachenko, 1927).

Schnetz(1935) は銅，亞鉛，カドミウムは家兎に於けるアドレナリン過血糖を抑制する作用あるも，正常空腹時血糖を低下せしむる作用なき事を報じ，更に本年 (1937) の臨床試驗報告

によれば，健康にして空腹時血糖の上昇し居らざる人に經口的に硫酸銅を與ふるも著しき影響を認めざるに反し，硫酸銅を毎日 20 mg 與ふれば，投與第二日目よりアドレナリン過血糖を抑制し，又，30 g のデキストローゼの投與による食餌性過血糖を第三日目より抑制する事を報告せり．卽ち，硫酸銅は經口的投與によりて，人間に於ても諸種の過血糖を抑制するの作用あり．彼は更に之を糖尿病患者に試用したるに，1 日量 10～20 mg を數週間若くは數ケ月間與へて，過血糖の低下及び糖尿の減退するを認め，患者の新陳代謝を良好に赴かしむるを認め，インシュリン注射に銅の經口的投與を代用する事を得，しかも時には含水炭素攝取量を增加せしむる事を得たり．彼は銅の此の作用をインシュリン節約作用（Insulinsparende Wirkung）と稱す．將來諸家の追試によりて此の作用確認さるれば，注射の煩を省き得る點と，經濟的に廉價なる點とよりして，硫酸銅は糖尿病治療に汎く使用せらるゝに至らん．

第五章　銅　の　毒　性

第一節　中　毒　量

金屬銅は無害なり．犬に 8～32 g を與ふるも中毒症狀を認めず，時々尿が綠色に着色するのみ．難溶の銅鹽に於ては，毒性は水に對する溶解度に比例す（Spagnol, 1927）．

可溶性銅鹽は食物中の含有量 0.05% に達する時は銅の味あり．此の程度の銅濃度は，罐詰の胡瓜，蠶豆，豌豆，杏類の中に見出さるゝ所なり．更に高き濃度に於ては，局所刺戟作用或は腐蝕作用を現し，且つ直ちに嘔吐を催す．嘔吐量は鳩に於ては 0.1 g 硫酸銅（Neebe），猫に於ては 0.05 g 硫酸銅（Hatscher u Weiss），犬に於ては 0.06～0.07 g 酸化銅（Harnack），人間に於ては 0.02～0.05 g 硫酸銅（1 %溶液）なり．

斯の如く，銅には催吐作用あるを以て，經口的投與による致死量は甚しく區々にして，犬に於ては 3～5 g の硫酸銅は一般によく耐へ得らるゝが如しと雖も，他の學者によれば，此の用量にて 10～20 時間にして上行性麻痺の症狀の下に致死せしむと云ふ．Philippeaux（1879）によれば，犬に空腹時に 10 g を與ふれば致死せしむるも，食物と共に與ふればよく之に耐ゆと云ふ．家兎に於ても同樣にして，胃ゾンデを以て 30 mg の銅（鹽化銅として）を與ふれば致死せしむるも，食餌と共に與ふれば中毒を免る．故に Flinn u Inouye(1928) は數ケ月間よく毎日 100 mg の銅を與ふるを得たり．海猽は經口的投與により 0.2 g pro kg に耐ふ．羊は銅の大量に耐へ，毎日 0.5～3 g 宛 140 日間の投與，全量 182 g に耐へたり．

硫酸銅は經口的に與へたる場合には比較的に毒性弱きも，非經口的に與ふれば毒性頗る强し．靜脈內に注射せる場合の致死量は蛙に對しては 0.0005～0.00075，マウスに對しては 0.001 pro 20 g 體重，海猽に對しては 0.002 pro kg（Feldt），家兎に對しては 0.004～0.005 pro kg (Harnack)，犬に就ては全體に對し 0.025 なり．

皮下注射に於ては大量を要す．海猿に於ては體重 500 g に對し鹽化銅 0.018(Sellei, 1913)，若くは酒石酸鹽 8 mg pro kg (Kossel)，家兎に於ては硫酸銅 0.05 g (Harnack)，犬に對しては硫酸銅 0.4 g(Harnack) なり．

人間に於ては，經口的攝取による致死量は 30～60 g の間にありと云はる．然し乍ら，強き腐蝕作用を現す時は，小量にても急性中毒死を招く事あり．Hasselt によれば，0.4～0.5 g の硫酸銅によりて死亡する事ありと云ふ．

第二節　病理解剖的變化

銅の腐蝕作用は胃腸管の全般に亙り，概ね粘膜表層の缺損を來たし，特に發赤性斑點として現れ，血管は銅の毛細管作用の爲に怒張充滿し，粘膜下溢血と出血性潰瘍を見る事あり．時には肝臟，腹膜，肋膜，心囊及び心內膜にも出血を見る．肺にも屢〻變化を生じ，肺出血，肺炎等を惹起する事あり．腎臟も亦屢〻充血し，時に出血性腎炎を起して腎臟內に出血し，從て尿に病的變化を見る事あり．

肝臟の變化は特に近年强調せらるる所，銅鹽の大量を與ふれば必ず之を見ると云ふ (Santesson, 1931)．銅が肝臟を障害すと云ふ事は，既に古く Orfila (1843), Mair (1854), Neebe (1857), Koeck (1872), Filehne (1895) 等によりて報告せられたる所にして，特に Brandl (1896) は肝小葉の中央，中央靜脈の周圍に壞死竈ある事を確認し，中央靜脈附近及び肝小葉の邊緣部には比較的變化少く，正常に近き肝實質の存在する事を述べたり．Santesson によれば，此の場合の一次的病變は强度の毛細管充血及び出血にして，出血の爲に肝臟實質が破壞せらると云ふ．

此の際，血小板先づ破壞して血栓を形成し，肝臟組織の毛細管を閉塞し，次で初めて赤血球破壞し，脫落せる肝上皮細胞と共に無色の顆粒物に變化し，赤血球より逸脫せる血色素はヘモジデリン (Hämosiderin) に變化す．卽ち，壞死は一般に血液の變化とは無關係に生ずるも，一方に於て血液も一次的に障害を蒙りて血塞を生ずるが爲に，全體の變化が複雜化せらるゝなり．

又，電氣膠質性銅溶液は肝臟內クッペル氏細胞系及び脾臟，骨髓の貯藏細胞を選擇的に侵し，核を破壞融解せしむるの作用あり．

第三節　慢　性　中　毒

第一項　動　物　實　驗

金屬銅の細粉を食餌に 1.2～1.3 g pro kg の割合に混じて鳩を飼養するに，6～9 日後に體重の減少現れ，11～12 日にして最大に達す．銅投與を休止すれば，體重再び增加し始め，15～23 日にして最初の體重に復す (Hanslik u. Presho, 1923)．又，幼若なる大黑鼠に銅粉を 2% の割合に食餌に混じて與ふれば，4～5 日にして斃死するも，0.1% の割合に與ふれば正常な

る發育を示す (Waltner, 1929). 犬に於ては，長期間金屬銅及び酸化銅を與へて投與量金屬銅 8g，酸化銅は 5g に達するも何等の不良なる作用を認めず. 動物は稀に嘔吐と下痢を起すも，實驗期間中却て體重の增加を來せり (Bureq u. Ducom, 1877).

可溶性銅鹽に就ては，特に精密なる實驗行はれたり. 體重 8kg の犬に 124 日間每日 0.5g の醋酸銅を與へ，全投與量 72g に及びたるに，時々嘔吐と下痢を見たる外には，却て食慾昂進を來せり (Galipe, 1875). 更に，用量を每日 4.0g に增加したるに，常に投與後 1～2 時間にして嘔吐を催したるにも不拘，動物は殆ど罹患すること無く，長時日を經て初めて慢性下痢を起せり. Lehmann (1895)は 6 頭の家兎，4 頭の猫及び 1 頭の犬に硫酸銅，醋酸銅，鹽化銅，油酸銅，油酸銅，酪酸銅及び乳酸銅等を與へ，投與に當りては最初小量 (0.01～0.03銅)より始め，銅の有する金屬味に慣れしめ，2～4～6 ケ月に亙りて每日量 0.05～0.1g を與へたるに，何等の病狀を認めず. 實驗終了後，動物を解剖したるに，二三の動物に於て胃加答兒を認めたるのみなりき.

Baum u. Seeliger (1897/1897) は猫及び犬に於て 220 日間の試驗を行ひたるに，油酸銅が稍〻毒性勝れるを認めたり.

銅を動物に慢性に投與せる場合に，葉間肝硬變症の發生を說く學者あり (Koeck, 1872; Filehne, 1895, Gautier, 1883; Baum u. Seeliger, 1897/1898). 之等の學者の所說は，近時銅が人類の肝硬變症の發生に對して意義ありと唱導せらるゝに及び，新しく追試檢討せられつゝあり. 之に就きては本節第三項に於て述ぶべし.

第二項 人間に於ける慢性中毒

今日眞正なる意味に於ける慢性銅中毒は諸家の認めざる所にして，古く慢性銅中毒として記載せられたるものは銅の含有する鉛，又は砒素等に原因せるものゝ如し. 本問題の玆に至る迄には，多くの學者の多數の動物實驗あるのみならず，學者自ら銅鹽を嚥みて其の毒性の有無を檢したる貴重なる人體試驗あり.

元來，銅が人體に對して毒性を有するや否やに就ては，古くより論議ありて，十九世紀末葉に至るも未だ決せず，1886 年白耳義國ゲント市大學に於ける諸學者の討論に於ても決着を見るに至らざりき. 之に對して，動物試驗，人體試驗，食品の銅含有量測定等の結果に基き，銅の無害なる事を强調したるは Lehmann なり. 彼は先づ (1891) 7 例の人體試驗を行ひ，ビールに硫酸銅又は醋酸銅を混じて與へ，每日の銅投與量 5～30 mg，投與期間 1～50 日の試驗を行ひたるに中毒症狀を認めず. 銅の中毒と稱せらるるものは，プトマイン又トキシアルブミンの中毒ならんと述べたり. 次に，彼は各種の食料品中に含まるゝ銅量を分析し，其の結果に基きて人間が 1 日に攝取する銅量を算出せり. 下に其の獻立表を揭ぐるに，

		銅量
朝食	50g カカオ+500g 牛乳	2.0mg
	200g 麵麭	1.6
晝食及び夜食	12g 牡蠣	3.6
	800g 牡牛肝臟	40.0
	200g 馬鈴薯+200g 野菜	1.0
	600g 麵麭	4.8
	合計	53.0mg

卽ち; 成人1日の銅攝取量は 53.0 mg となる. 而して玆に用ひたる食品は, 成るべく銅含有量の大なるものを集め, 且つ, 測定値中最大なるものを以て計算したるものなり. 殊に肝臟の銅含有量は餘りに大に過ぐるを以て, 通常は1日に攝取する銅量は 10～20mg を超ゆる事あらざるべしと述べたり(1895).

Lehmann は更に, 急性銅中毒の文獻を蒐めて考察し, 約 30 g の硫酸銅を水に溶解して攝取すれば時に死を招く事あり得れども, 斯の如き大量に於ては, 他の腐蝕性金屬鹽は凡て危險にして, 特に銅のみが危險なるに非ず, 少くとも. 通常不潔なる銅器等を以て食物を調理する場合に食料品中に混じて攝取さるゝ銅量(彼の計算によれば 250～500 mg 銅)にては健康人が死亡せる例を知らずと述べたり. 而して Lehmann 及び其の弟子 Kannt は 1 日量として銅 120 mg(硫酸銅を用ふ)を食物に混じて食したるも無害, 1 回量として 120mg を用ふれば嘔吐を催すも夫以外に何等の症狀なく, Kannt は更に 1 日量 5mg 銅(醋酸銅を用ふ)より漸次增量して 30 mg に至り, 51 日間に醋酸銅 3284,32 mg (=1040 mg 銅)を茶或はビールに混じて攝取したるも何等の作用を認めず, 70 日を經過して再び 30 mg の銅(醋酸銅を用ふ)を 1 回に攝り, 次に 7 日後及び 14 日後に之を反覆したるも常に何等の作用なかりき. 半年を經て更に 5 日間毎日 30 mg 銅(醋酸銅)を攝りたるも, 同樣何等の作用を認めざりき. 他の一人の弟子 Meyerhardt は 50 日間毎日硫酸銅 39.3 mg (=10 mg 銅), 次の 30 日間は毎日硫酸銅 78.6 mg(=20 mg 銅)をビールに混じて飮み, 80 日間に 4,329 g 硫酸銅 (=1,100 g 銅)を攝取したるに, 第一回 39 mg の硫酸銅を 20 cc のビールに入れて呑みたる時に, 一時的の惡心を催したるのみにして, 其後銅を 1/2 Liter のビールに混じて呑みたるに全然異常を認めず. 彼の意見に從へば 1 日量 20 mg の銅は何等差支なしと云ふ.

Lehmann は更に多數の學者の臨床實驗例を參照し, 銅は急性にも慢性にも無害なる事を强調せり. 但し, 彼と雖も, 衞生學上の立場より, 野菜類の貯藏に銅を用ひて着色する事は, 銅の有害なる量を誤つて用ふるの危險ある事と, 着色の理由無き事等より, 之が禁止を望ましき事なりと述べ居れり(1891).

Rademacher は 8 ケ月間毎日 0.24 g の酸化銅を食し, 全量約 58 g に及びたるに何等の障害を蒙らず, 唯, 無痛性下痢ありしも, 常に精々半日間持續して自然に歇みたり. 食慾は一時

却て甚しく昂進せり.

Toussaint も自ら銅を食し, 0.12g より始めて 14 日間に 0.5g 迄增量したるも强き銅味以外には何等の障害を受けず, Burg は 100 例の人體試驗に於て, 毎日 0.2～0.3g の酸化銅を數ケ月間與へたるに全く作用を認めざりき. Lewin(1900)は, 銅工場に働く勞働者に就きて銅中毒の有無を調査したるに, 該勞働者中には銅工場に 5～40 年間勤務せる職工も少からざりしに不拘, 慢性銅中毒患者を發見する事能はず. 銅惡液質(Kupferkachexie), 中樞性若くは末梢性神經病患者等を見ず, 氣管枝若くは肺臟の疾患も他種粉末工場に於けるよりも遙に少かりき. 齒齦には殆ど常に齒質と齒齦との境界部に汚綠色の含銅沈着物を認め, 齒齦は時に有痂性炎症を起して腫脹せる事を認めたり. 毛髮の綠色に着色する事は比較的に少く, 300 人中 8 人を見出したるのみにして, 且つ銅作業より遠ざかれば, 長時日の間には消褪す. 毛髮の綠變は多くは先づ髭毛に起り, 次で頭髮に起る. 稀には眉毛にも着色する事あり. 皮膚には發疹を見ず. 急性中毒として, 銅又は青銅粉の吸入によりて障害を蒙る事無く, 唯, 食道又は氣道に對して異物としての機械的作用, 或は金屬又は其の鹽類に移行せるものゝ粘膜に對する化學的作用あるのみにして, 後遺作用を認めざりき. 故に彼も亦銅の急性及び慢性中毒を否定したり.

第三項 銅と肝硬變症

銅が人體に對して殆ど無害なる事は前項に記述せる諸家の報告によりて明かにして, 今日其の所說は汎く一般に信ぜらるゝ所なり. 然れども, 之等の學者の實驗研究は, 人體の外觀上, 又は一般生活上に於て障碍なしとなすものにして, 病理解剖的檢索を缺けり. 近來醫學の進步と共に, 銅中毒の問題は肝臟疾患及び膽石發生機轉の研究に集中せるの觀あり. 之に關する東西諸學者の研究は少からずと雖も, 其の說く所は未だ全く一致せず, 尙今後の研究に俟つ所多し. 以下本項に於ては銅と肝硬變症發生との關係に關する研究業績の跡を尋ねんとす.

Filehne (1895) は家兎に酒石酸銅加里及び酸石酸銅ナトリウムを經口的に投與して內臟を檢査したるに, 病理解剖的には銅中毒の所見は全く重金屬中毒の場合に於ける所見と一致し, 血液障害(貧血), 肝細胞の脂肪性破壞, 肝臟內結締組織增殖, 黃疸を惹起せんとする傾向, 腎細尿管細胞の退行性變化, 肝臟實質內の黃色顆粒狀色素の沈着等を認めたり. 彼の研究成績は, 僅かに Brandl (1896) の贊成せる以外, 殆ど諸家の顧みる所とならざりしが, 1921 年以降, アメリカの學者 Mallory の研究出づるに及び, 俄然諸學者の注意を惹くに至れり.

Mallory の實驗によれば, 家兎に經口的に醋酸銅を與へたるに 1～3 週間後に主として肝小葉周邊部の網狀內被細胞及び肝細胞に小なる黃色色素顆粒の出現を認め, 4～5 週間後には更に著明となり, 最も强度に色素沈着せる肝細胞は死滅して壞死狀となり, 死滅せる細胞の殘骸と色素とは網狀內被細胞によりて攝取せられ, 葉間結締組織內に移行し, 主として淋巴管內, 血管周圍結締組織, 膽管周圍等に多數發見せらる. 色素の沈着せる肝臟細胞の死滅と共に, 之

に代りて肝細胞新生し，門脈枝附近には結締組織增殖し始め，遂には全く肝硬變症を形成す．肝臟は腫大して硬度增し，表面は顆粒狀となり，黄疸を起す．而して結締組織增殖の起りたる最も早き時期は 5½ 月にして，6½ 月又は 11 ケ月にして起りたるものもあり．

Mallory は此の肝臟に沈着する黄色の色素をヘモフスチン (Haemofuscin) と名け，銅とヘモグロビンとの結合物に非ずして，ヘモグロビンとヘモジデリンとの中間產物なりと述べたり．

同樣の變化は猿，羊等に於ても見られ，殊に羊は銅に敏感にして侵され易く，反對に海豚は銅に侵さるゝ事なしと云ふ．

彼は之等の實驗成績の外，臨床的觀察をも行ひ，所謂，血色素沈着性皮膚變色症 (Haemochromatose) 又は色素沈着性肝硬變症 (Pigmentcirrhose) と稱せらるゝ疾患は，慢性銅中毒によりて起るものとなし，從來ヘモクロマトーゼの原因と見做されたるアルコールも，洋酒を蒸餾する際に，洋酒の原料中に含有せらるゝ有機酸が銅製蛇管に作用して銅を溶解含有する事によると論じたり (1926)．

Aschoff に從へば，ヘモクロマトーゼとは，體內に於て赤血球が徐々に崩解して血色素が逸脫する場合に，皮膚，肝臟，膵臟，心臟，滑平筋等が著明に褐色に着色する疾患を謂ひ，此の場合の色素は鐵反應を示すヘモジデリンと，鐵反應を示さゞる色素とより成る．本疾患は 45 歲以上の老人，殊に男子に多く，アルコール中毒による胃腸障碍の素地の上に生ずと云はれ，慢性中毒による血球破壞と，同時に血液破壞產物を利用すべき細胞機能の喪失とによりて生起するものゝ如し．高度の色素沈着は細胞の變性と，之に代る結締組織の增殖とを來し，從て肝臟及び脾臟には屢〻硬變症を來し，膵臟に於てラ氏島侵さるれば，所謂黄銅色糖尿病 (Bronzediabetes) を起すと．

Schönheimer u. Oshima (1929) は，Mallory の所說を確むる爲に，人體に就き正常肝とヘモクロマトーゼ肝との銅含有量を測定比較せるに，ヘモクロマトーゼ以外の疾患によりて死亡せる患者にして形態學的に肝臟に變化を認めざるもの 17 例に於て 1.3～3.9 mg pro kg，ヘモクロマトーゼ肝 16 例に於ては 9.86～63.29 mg pro kg にして，後者は著明に銅含有量增大し居れり．彼等は Mallory の見解に贊したるも，猶ほ銅がヘモクロマトーゼの唯一の病因たるや否やは未だ確實ならずと述べたり．

Oshima u. Siebert (1930) は 12 頭の家兎を用ひ，其の中 9 頭には Mallory と同樣に每日 200 mg の醋酸銅を經口的に與へ，3 頭には同量の醋酸亞鉛を與へ，61～249 日間の飼養試驗を行ひたるに，試驗終了後の肝臟含銅量は 52～170 mg pro kg，平均 85 mg pro kg にして，正常家兎 6 頭の平均肝臟含銅量 6 mg pro kg に比し著しく增加せるを見たり．顯微鏡的檢査に於ては，實驗例の總てに於て，肝臟に多量の色素沈着を認め，殊に肝小葉周邊部に著明なり．2 例に於て，注目すべき所見として，Kupffer 氏星芒細胞中に著明なる色素蓄積を認め，其の

1 例に於ては色素はリポイドを含有し他の1例に於てはリポイドを含有せず．此の所見はヘモクロマトーゼの初期の所見を思はしむるものなれども，結締組織は 2 例に於て增殖し居れるも，硬變と稱し得る程度に非ず．醋酸亞鉛にて飼養せる動物にては，肝臟の所々に多量の色素沈着を認め得たれども，一般に銅を與へたる場合に比して輕度なり．而して，亞鉛を與へたるものと，對照動物とに於ては，Kupffer 氏星芒細胞は色素を攝取し居らず．其の色素は化學的性質及び染色性に於て Mallory の認めたるものと異れる性質を示し，孤立壞死竈も認むる事能はず，結局，實驗的にヘモクロマトーゼ又は肝硬變症を生成せしむる事能はざりき．然し乍ら，Oshima u. Siebert は Mallory の實驗成績を認め，唯，病因に就ては，銅以外に尙未知の要因あるべしと結論せり．

ジュネーヴ大學の病理學教授 Askanazy(1929)は，人間の肝硬變症には必ず常に肝臟含銅量の增加を見るには非ずと雖も，屢〻增加せりと述べ，銅と肝硬變症との間には關係あるべしとなし，葡萄酒を飲用する事多きジュネーヴに於て肝硬變症多き事を指摘し，其の原因は葡萄酒中に含有せらるゝ銅ならんと述べたり．其の弟子 Andrianoff (1929)は，大黑鼠に硫酸銅を與へて肝硬變症を起さしむる事に成功せるも，色素沈着性肝硬變症を認めず，且つ，有機鹽を以てしては肝硬變症を起さしむる事能はずと報告せり．

併し乍ら，一方之等の學者に反對する學者も亦多く，Lubarsch(1929)は 30～70 歲の人間の肝臟銅含有量を計り，22.7～48.7 mg, 12 例の平均値は 27 mg pro kg にして，Schönheimer のヘモクロマトーゼ肝の夫よりも大なる價を得，反對に Wegelin (1929) は 1 例なれども，色素沈着性肝硬變症に於て，秤量し能はざる程の痕跡の銅を證明したるのみ．又，Lubarsch は，Mallory がヘモクロマトーゼの解剖所見として最も重要なる滑平筋の色素沈着の有無に就て一言も言及せざる事を難じ，且つ，自らの實驗に於て肝硬變乃至ヘモクロマトーゼを認め得ざりきとて夫々反對意見を述べたり．

Flinn u. Glahn(1929)は，海猽に 5 ケ月間每日銅 0.20 mg（鹽化銅として與ふ）を與へ，次で金屬銅 1mg を 13 ケ月間與へ，通計 18 ケ月間の飼養試驗の結果は全く陰性にして，肝臟には色素沈着も硬變もなく，次に同腹の白鼠7頭に 2mg の銅（鹽化銅）を 10cc の水に溶解して飲用せしめ，547 日間の飼養試驗を行ひたる所，結果は前試驗と同樣全く陰性なりき．更に，家兎に金屬銅又は銅鹽を與へたるに，肝臟に黃色若くは黃褐色の色素沈着を認めたるも其の分布狀態は門脈域のみならず，肝小葉のあらゆる實質細胞內に例外なく沈着し，且つ，色素沈着の程度は，銅投與期間の長短，銅鹽の種類，肝臟の銅含有量等と關係あるを認むる能はず．又，硬變と稱し得る程度の結締組織增殖も認め得ず，膽汁の鬱滯，黃疸等も認めず．壞死竈は之を認めたるも，こは銅によるものに非ずして，偶發的合併症によるものとなせり．又，沈着せる色素は Mallory 等がヘモジデリン，又はヘモフスチンの證明に用ひたる染色法により

て常に赤色若くは黄赤色に染色せられたり.

彼等は，之等の變化が銅鹽の酸根に起因するに非ずやと考へ，10 頭の家兎に毎日醋酸曹達 100mg を投與し，5～6 ケ月を經て肝臟を檢査したるに，醋酸銅を投與したる場合と比較し得る程度の色素沈着を認め，之を染色するに全く同樣のものにして，肝臟の銅含有量は標準飼料にて飼養せる場合と同じく，0.34～1.0mg なりき.

次に，標準飼料，卽ち，乾草，燕麥，胡蘿蔔及びキャベツを以て 18 頭の家兎を飼育したるに，門脈域附近に色素沈着を認めたり. 此の場合，計算上，飼料によりて攝取する毎日の銅量は 0.50mg を超えず. 斯の如き小量の銅によりて早期に色素沈着を來す事は考へ能はざる所なり. 約言すれば，胡蘿蔔を與へたる場合の肝臟の變化は，銅の大量又は其の相當量の醋酸曹達を投與したる場合の變化と同樣なり. 之に對し，皮を剝ぎたる燕菁を與へたる場合には，胡蘿蔔を與へたる場合に比して色素の沈着遲し.

以上の成績に基きて，Flinn u. Glahn は Mallory の說を全面的に否定し，肝臟に沈着せる色素は恐らくは體外より來り沈着せるものならんと結論せり.

Polson (1929)も亦，醋酸銅を以て動物に肝硬變症を起さしむる事能はずと報告し，反對に，蒜菜及び燕菁を含む飼料にて飼養せる對照動物の肝臟には 87.5% に於て所謂ヘモフスチンの沈着を見，且つ，對照動物 26 例中 3 例に於て肝硬變症を認めたり. 彼は，斯の如き低き陽性率を以て結論を導き出す事は誤れりとなし，Mallory が 23 例中 3 例に於て肝硬變症を認めたるのみにて銅が肝硬變症を來すと結論せるを難じたり.

以上記述せる所によれば，銅が肝硬變症の原因たり得るや否やに就て，未だ諸家の見解一致せず. 本問題の解決には今後の研究に待たざるべからざるなり.

猶ほ，Mallory が銅の幾何量を以て人體に有害なりとせるやに就き，下に氏の所論を引用せんに，同氏の居住せるブルックリンの眞鍮水管は 15～18 年を經過して甚しく侵害せられ，管壁をピンにて突けば何れの部分も直ちに孔を穿ち得べき程度となり居り，斯の如き銅管より流出する水に含まるゝ銅の量は極めて微量なるべけんも，中毒の源泉と考へ得られざるに非ず (a possible though unlikely source of danger)，併し，吾人は恐らく 1 日量 5～10mg 或は夫以上の銅に耐へ得る事は全く明瞭なりと云へり.

第四項　銅と膽石症

膽石の中に，銅，鐵等の金屬が含有せらるゝ事は，成書に記載せられ居る所なるが，之が膽石形成と關聯せしめて論ぜらるゝは極めて最近の事に屬す. 元來，膽汁中に鑛物質が恒常成分として存する事は既知の事實にして，カルシウム，マグネシウム及び鐵等が主として鹽化物，一部分は燐酸鹽として存し，銅も亦痕跡の程度に存すとせらる (Hammarsten). 故に之等の金屬が膽石形成と何等かの關係ありとせらるゝも敢て異とするに足らず.

Schönheimer u. Herkel (1931) によれば，銅は，純粋なるヒヨレステリン石を除き，其の他のあらゆる種類の膽石の恆常成分にして，しかも膽石中には他の如何なる臟器に於けるよりも多量に含有せり．例へば之を肝臟と比較するに，正常肝臟の銅含有量は 35mg pro kg 以下なるに，膽石中には實に 10,000mg の銅を含有する事ありしと云ふ．猶ほ，亞鉛も亦銅と同じく，膽石中に最も多量に含有せらるれども，其程度は銅に比すれば著しからず．マンガン，鐵等亦然り．然れども，金屬類が斯の如く膽石中に集中する事は，生物學的に如何に說明すべきやに就ては，今日の所不明なりと述べたり．

本問題に關しては，本邦に於ても最近二三の報告あり．釜本學士 (1931) は，家兎 65 例，家鴨 24 例，家鳩 6 例に醋酸銅溶液(1～3%)を經口的に 5～10cc 宛投與し，長期の飼養試驗を行ひたる結果，家兎 8 例，家鴨 8 例，家鳩 2 例に於て，多數のビリルビン結石形成を認め，且つ，銅による肝硬變を惹起したるものに特に膽石を認むる事多しと報告し，實驗的に膽石を形成せしめ得たりと云ひ得べしと述べ，横山學士(1935)は，家兎，海猿，蚕，金線蛙等に就て實驗を行ひ，同じく膽石の形成を認め，銅と共にカルシウムを與へたる場合に陽性率高しと報告せり．而して，銅，カルシウムの併行投與動物の現す一般症狀が，人間の老衰徵候と本態的に同一視し得るが故に，膽石形成の成因に就ては全身的物質代謝をも後景に考ふるを以て妥當とすと述べ，二三の學者が日本人の膽石症には茶の栽培に使用せらるゝ硫酸銅が重視さるべきを指摘したるに對し，横山學士は，計算上製茶 1kg 中に含有せらるゝ硫酸銅は約 2.61g にして，從て製茶 1g 中には純銅 0.66461mg を含有する事となり，之を他の食品に比較すれば甚だ大量なるも，茶を飲用する際には通常 1g の製茶（番茶）を 200cc の水に投入するものなれば，該茶湯 1Liter 中には約 3.32mg の銅を含有する事となり，特に大量と云ふべきに非ずと述べ，茶の飲用が本邦人に於て膽石症の原因となり得ざる旨を論述せり．

藤田及び福田兩學士(1935) も，12 頭の家兎に醋酸銅の一定量を與へて飼養したる所，6 ケ月以上を經過したる後に，3 例に於て膽砂の形成を認め，內 2 例は色素石灰石，1 例はヒヨレステリン石灰石なる事を證明せり．此の際，銅投與家兎に鹽化カルシウムを負荷すれば，血清カルシウムの濃度著しく上昇し，其の上昇度と上昇期間が對照動物に比して勝る事を認め，更に，銅投與家兎の血清 PH 價の下降と，之にカルシウムを負荷せる場合には一層速かに下降する事實とを認め，尙，肝臟に於ては肝糖原の減少，肝脂肪の減少，アゾルビン S の排泄力低下等，肝臟機能の變化を認めたり．卽ち，かゝる家兎に結石を生じたる主因は，血液に起れる反應の變化と，之に基く貯藏アルカリの移動，及び肝臟機能變化とによりて起れる膽汁の變化等にあるものと考へられ，膽石の形成は獨り局所的に止らず，全身的變化も看過し得ずと結論せり．

以上諸家の述ぶる所によれば，銅は人間及び動物に於ける膽石形成に何等かの關係を有する場合あるものゝ如し．

文　　獻

Abderhalden, E., u P. Möller : Hoppe-Seyler's Z., **176**, 95 (1928).
Andrianoff, N., u. S. Ansbacher : Dtsch. med. Wschr., **9**, 357 (1930).
Aschoff, L : Path. Anat., 6. Aufl. (1923).
Bodansky. M. : J. biol. Chem., **48**, 361 (1921).
Bortels, H. : Biochem. Z., **182**, 301 (1927).
Brandl, J. : Arb. Reichsgesdh. amt., **13**, 105 (1896).
Cunningham, I.J.: Biochem J.: **25**, 1267 (1931).
Drabkin, D.L., u C.S. Waggoner : J. biol. Chem., **89**, 51 (1930).
Elvehjem, C.A., u. E.B. Hart : J. biol. Chem., **84**, 131 (1929).
Elvehjem, C.A., A.R. Kemmerer u. E.B. Hart : J. biol. Chem., **85**, 89 (1929).
Elvehjem, C.A. u. E.B. Hart : J. biol. Chem., **95**, 363 (1932).
Filehne, W. : Dtsch. med. Wschr., **19**, 297 (1895).
Filehne, W. : Dtsch med. Wschr., **22**, 145 (1896).
Fischer, A., u. A. Schmitz : Biochem. Z., **259**, 61 (1933).
Flinn, F.B. u. J.M. Inouye : J. amer. med. Assoc., **90**, 1910 (1928).
Flinn, F.B. u. J.M. Inouye : J. biol. Chem., **84**, 101 (1929).
Flinn, F.B. u. W.C. v. Glahn : J. exp. Med., **49**, 5 (1929).
Fujimaki, Y : Arch. f. exp. Path., **104**, 73 (1924).
藤田畎四，福田正 : 實驗消化器病學 **10** 卷, 5 號, 709 (昭 10, 5 月).
Grumach, H. : Arch. f. exp. Path., **98**, 123 (1923).
Hammarsten, O. : Lehrb. d. physiol. Chem., 9. Aufl. (1922).
Handowsky, H. u. v. Cotzhausen, D. : Arch. f. exp. Path., **173**, 187 (1933).
Harnack, E. : Arch. f. exp. Path., **3**, 44 (1875).
Harnack, E. : Hoppe-Seyler's Z., **5**, 198 (1881).
Hart. E. B., H. Steenbock, J. Waddell, u. C.A. Elvehjem : J. biol. Chem., **77**, 797 (1928).
林春雄 : 藥理學 26 版 (昭 11).
Hazama, F. : Arch. f. exp. Path., **106**, 223 (1925).
Hecht, G, u. F. Eichholtz : Biochem. Z., **206**, 282 (1929).
Heffter, A. : Handb. d. exp. Pharm., **3** Bd. 3. Tl. (1934).
Henze, M. : Hoppe-Seyler's Z., **33**, 370 (1901).
Hess, A.F., G.C. Supplee u. Bellis : J. biol. Chem., **57**, 725 (1923).
Hiltner, R.S., u. H.J. Wichmann : J. biol. Chem., **38**, 205 (1919).
Jakoby, M. : Biochen. Z., **76**, 275 (1916).
釜本四郎 : 病理學紀要 **7** 卷, 4 號, 749 (昭 6, 3 月).
勝沼精藏 : 診斷と治療 **19** 卷, 1 號, 1 (昭 7, 1 月).
Keil, H.L., u. V. E. Nelson : J. biol. chem., **93**, 49 (1931).
Kleinmann, H., u. J. Klinker : Virchows Arch., **275**, 422 (1930).
Kobert, R. : Lehrb. d. Intoxik. 2. Aufl. (1906).
近藤金助，森茂樹 : 日本化學會誌 **53** 帙, 12 號, 1190 (昭 7, 12 月).

Krebs, H.A.: Kl. Wschr., **13**, 584 (1928).
Lehmann, K. B.: Münch. med. Wschr., **35**, 603 u. **36**, 631 (1891).
Lehmann, K. B.: Arch. f. Hyg., **24**, 18 (1895).
Lehmann, K. B.: Arch. f. Hyg., **31**, 279 (1897).
Lewin: Dtsch. med. Wschr., **26**, 689 (1900).
Lindow, C.W., W.H., Peterson u. H. Steenbock: J. biol. Chem., **84**, 419 (1929).
Lubarsch, O.: Dtsch. med. Wschr., **42**, 1749 (1929).
Mac Hargue, J.S.: Amer. J. Physiol., **72**, 583 (1925).
Mallory, F.B., F. Baker u. R.N. Nye: J. med. Res., **42**, 461 (1921).
Mallory, F.B.: Amer. J. Path., **1**, 117 (1925).
Mallory, F.B.: Arch. int. Med., **37**, 336 (1926).
Mendel, L.B., u. H.L. Bradley: Amer. J. Physiol., **14**, 313 (1905).
Meyers, V.C., u. H.H. Beard: J. amer. med. Assoc., **93**, 1210 (1929).
Mitchell, H. S., u. L. Miller: J. biol. Chem., **92**, 421 (1931).
Orten, J.M., F.A. Underhill, E.R. Murage u. R. C. Lewis: J. biol. Chem., **96**, 11 (1932).
Oshima, F., u. P. Siebert: Beitr. Path. Anat., **84**, 106 (1930).
Polson, C.J.: Brit. J. exper. Path., **10**, 241 (1929).
Rabinowitsch, M.: J. biol. Chem., **100**, 479 (1933).
Rost, E., u. A. Weitzel: Arb. Reichsgesdh. amt., **51**, 494 (1919).
Schnetz, H.: Arch. f. exp. Path., **178**, 420 (1935).
Schnetz, H.: Kl. Wschr., **19**, 664 (1937).
Schoen, R.: Arch. f. exp. Path., **96**, 158 (1922).
Schönheimer, R. u. F. Oshima: Hoppe-Seyler's Z., **180**, 249 (1929).
Schönheimer, R. u. W. Herkel: Kl. Wschr., **8**, 345 (1931).
Schwarz, L.: Arch. f. exp. Path., **35**, 145 (1895).
Titus, R.W., H.W. Cave u. J. S. Hughes: J. biol. Chem., **80**, 565 (1928).
Tsuchihashi, M.: Biochem. Z., **140**, 140 (1923).
Underhill, A., J.M. Orten u. B.C. Lewis: J. biol. Chem., **91**, 13 (1931).
Waddell, J., C.A. Elvehjem, H. Steenbock u. E.B. Hart: J. biol. Chem., **77**, 777 (1928).
Waddell, J., H. Steenbock u. E.B. Hart.: J. biol. Chem., **83**, 251 (1929).
Waddell, J., H. Steenbock u. E.B. Hart: J. biol. Chem., **84**, 115 (1929).
Waltner, K: Arch. f. exp. Path., **141**, 123 (1929).
Warburg, O., u. H.A. Krebs: Biochem. Z., **190**, 143 (1927).
Whipple, G.H., u. F.S. Robscheit Robbins: Amer. J. Physiol. **92**, 378 (1930).
横山保：東京醫事新誌 **2945** 號，2259（昭 10，8 月）.
横山保：日本外科學會雜誌 **36** 回，8 號，2083（昭 10，11 月）.

昭和 12 年 8 月

緒　　言

本號は醫藥品製造試驗藥用植物の調査及醫藥品の化學的細菌學的竝藥理學的研究及定量試驗に關する報告を收錄せしものなり

昭和十三年三月