

衛生試験所報告

第 78 号

昭和 35 年 9 月

BULLETIN

No. 78

September 1960

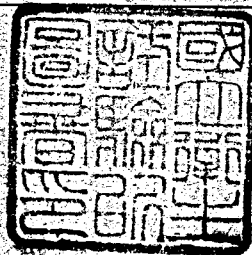
**OF
NATIONAL INSTITUTE OF
HYGIENIC SCIENCES**

(FORMER NATIONAL HYGIENIC LABORATORY)

NATIONAL INSTITUTE OF HYGIENIC SCIENCES

TAMAGAWAYOGA-MACHI, SETAGAYA-KU,

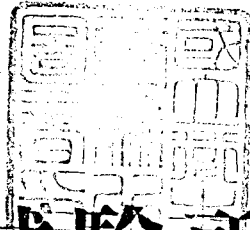
TOKYO, JAPAN



国 立 衛 生 試 験 所

衛生試報

Eisei Shikenjo Hokoku



衛生試験所報告

第 7 8 号

昭和 35 年 9 月

BULLETIN
OF
NATIONAL INSTITUTE OF
HYGIENIC SCIENCES

(FORMER NATIONAL HYGIENIC LABORATORY)

NATIONAL INSTITUTE OF HYGIENIC SCIENCES
TAMAGAWAYOGA-MACHI, SETAGAYA-KU,
TOKYO, JAPAN

国 立 衛 生 試 験 所

目 次

報 文

放射性医薬品の純度試験に関する研究 (第1報)

放射性ヨウ化ナトリウム液中の放射性臭素の検出	長沢佳熊・亀谷勝昭	1
ラマン線スペクトルの偏光板を用いる偏光解消度測定およびフィルター		

溶液について	鹿島 哲・川村次良	5
--------	-----------	---

EDTA の医薬品への応用：カルシウム化合物中のカルシウムの定量	浅海 望	11
----------------------------------	------	----

氷酢酸を溶媒とする数種のアルカロイドおよびアミンの滴定

非水溶液滴定の研究 (第16報)	鹿島 哲・志内賢彦・土屋雅一・ 加納宏一郎	15
------------------	--------------------------	----

マーサリルの交流ポーラログラフ定量法	藤井正道・佐藤 寿	19
--------------------	-----------	----

有機化合物のポーラログラフによる研究 (第17報)

ニトロ化合物およびそれら関連化合物の交流ポーラログラフ	佐藤 寿	21
-----------------------------	------	----

赤外線吸収スペクトル分析の医薬品試験における応用 (第11報)

クロマトグラフィーを併用した噴霧殺虫剤中の γ -BHC の定量	大場琢磨	25
---	------	----

無水アルコールの紫外線ならびに赤外線吸収スペクトルについて	海東常敏・斎藤恵美子	29
-------------------------------	------------	----

蛍光X線分析法による食品ならびに薬品分析 (第1報)	川城 巖・田辺弘也	33
----------------------------	-----------	----

P-アミノサリチル酸の定量について	立沢政義	35
-------------------	------	----

テバインの比色定量	朝比奈晴世・大野昌子	39
-----------	------------	----

ケシ (*Papaver somniferum* L.) の生育ならびに収量におよぼす

燐酸質肥料配合の影響について	木下孝三・中川雄三・伊阪 博・ 小峰常行	43
----------------	-------------------------	----

春日部において栽培されたチューリンゲン 自生 *Artemisia maritima* L.

のサントニン含量について	川谷豊彦・大野忠郎	49
--------------	-----------	----

食品中の錫の定量法について (第1報)

フェニルフルオロンによる比色定量法	川城 巖・岡田太郎・辰濃 隆	55
-------------------	----------------	----

合成樹脂製容器の研究 (第8報)

フェノール樹脂の溶出量について	川城 巖・岡田太郎・辰濃 隆	59
-----------------	----------------	----

結晶トリブシンに対する ^{60}Co 照射の影響	山羽 力・朝比奈正人	65
------------------------------------	------------	----

^{60}Co 照射による脳下垂体後葉ホルモン剤の力価の減少	長沢佳熊・中山豪一・福田秀男	69
---	----------------	----

 ^{60}Co 照射によるヒスタジン溶液からのヒスタミン様物質の

生成について	長沢佳熊・中山豪一・福田秀男	71
--------	----------------	----

γ 線照射による <i>Clostridium botulinum</i> の殺菌に関する研究	小嶋秩夫・関根 隆	73
--	-----------	----

赤外線吸収スペクトル分析による大腸菌および赤痢菌の分類	岩原繁雄・石関令子・越沼きみえ・ 大場琢磨	77
-----------------------------	--------------------------	----

Staphylocoagulase に関する研究 (第3報)

家兎におよぼす Staphylocoagulase の病態生理について	林 富子	81
-------------------------------------	------	----

内毒素投与によるウサギ血漿中のフィブリノーゲン量の変化	岩原繁雄・越沼きみえ・石関令子	89
-----------------------------	-----------------	----

大腸菌の沈降反応と凝集反応との関係について：分離株における実験

(第2報)	林 長男	91
-------	------	----

白癬菌に対する Triphenylmethane 色素と抗真菌剤との併用効果に

ついて	中村正夫・宮沢文雄・目黒久子・ 八田貞義・清水辰太	95
-----	------------------------------	----

アクリリクレジン重合のさいの石こう型内張りとしての高分子膜に

ついて	堀部 隆	101
-----	------	-----

脱脂綿の研究(第1報)

水溶性物質について……………藤井正道・辻 楠雄 107

自動車等の内燃機関の排気ガスによる空気汚染について(第5報)

ガソリンおよびディーゼル車の排気ガス分析結果について……………浦久保五郎・山手 昇 111

工場排水に関する研究(第1報)

脂肪油類含有排水の処理に関する研究……………田中 稔・山手 昇 119

資 料

原子爆実験による放射能汚染(第10報)

昭和34年度における魚類肝臓の放射能汚染調査……………長沢佳熊・亀谷勝昭・城戸靖雅 125

カリ肥料を扱う場所の放射能……………長沢佳熊・河村正一 129

有機リン製剤について(第1報)

DDVP の一確認法……………神谷正夫・浅海 望 133

国立衛生試験所含糖ペプシン標準品……………長沢佳熊・朝比奈正人・高橋昭江 135

インシュリンに関する資料(その5)

インシュリン亜鉛懸濁注射液, 無晶性インシュリン亜鉛懸濁注射液

および結晶性インシュリン亜鉛懸濁注射液の検定成績について……………長沢佳熊・竹中祐典・西崎笹夫・
白井浄二・佐藤 浩…………… 137

昭和34年度日本産あへんのモルヒネ含量について……………中川雄三・伊阪 博 139

市販中性洗剤中の有害性金属量について……………川城 巖・岡田太郎・辰濃 隆 141

輸入中国酒の組成について……………川城 巖・川田公平・細貝祐太郎・
天野立爾…………… 143

輸入干しあんず中の亜硫酸とその除去について……………川城 巖・川田公平・細貝祐太郎・
天野立爾…………… 145

ミルクコアおよびミルクチョコレートの衛生学的検討……………宮沢文雄・目黒久子・児玉定子 149

オゾン殺菌燈の殺菌効力について……………岩原繁雄・栗栖弘光・山手 昇・
加納享一…………… 151

紫外線殺菌灯の応用に関する研究(第1報)

石英製紫外線殺菌灯による未熟児哺育器内部の殺菌効果について……………栗栖弘光 153

癌および細菌に対する化学療法剤のスクリーニング試験成績(第1報)

主として含窒素異項環化合物について……………中村正夫・宮沢文雄・岩原繁雄・
板井孝信・佐子 茂・神谷庄造・
鈴木幸子…………… 157

輸入バターから分離した乳糖分解性腸内細菌の分類学的研究(第1報)

生化学的性状による分類と特に *Escherichia coli* の血清学的性状
について……………林 長男 161

輸入バターから分離した乳糖分解性腸内細菌の分類学的研究(第2報)

非定型株の生化学的性状, KCN test, Aminoacid decarboxylation
test……………林 長男 167

抄 録…………… 173

講演題目…………… 177

業務報告…………… 179

国家検定, 国家検査等の試験成績報告……………総務部 179

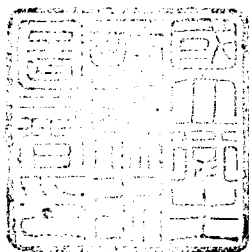
国立衛生試験所の標準品について……………総務部 191

所内講演会…………… 193

CONTENTS

Kakuma NAGASAWA and Katsuaki KAMETANI: Studies on the Purity Test of the Radio-isotope Medicines. I. The Separation of the Radio Br Ion in the Sodium Radio Iodide Solution by the Paper Chromatography.....	1
Tetsu KASHIMA and Zirō KAWAMURA: Determination for the Polarization of Raman Lines by Means of Polarizing Film and the Character of Some Kinds of Filter Solution.....	5
Nozomu ASANOUMI: Application of EDTA to Medicine. Determination of Calcium in the Calcium Chemical Compound.....	11
Tetsu KASHIMA · Yoshihiko SHIUCHI · Masakazu TSUCHIYA and Kōichirō KANŌ: Titration in Nonaqueous Solutions. XVI. Determination of Some Sorts of Alkaloid and Amine in Anhydrous Acetic Acid.....	15
Masamichi FUJII and Hisashi SATŌ: A. C. Polarographic Determination of Mersalyl.....	19
Hisashi SATŌ: Polarographic Studies of Some Organic Compounds. XVII. A. C. Polarography of Nitro Compounds and Their Related Compounds.....	21
Takuma ŌBA: Application of Infrared Absorption Spectroscopy to Examination of Drugs and Their Preparations. XI. Determination of γ -BHC in Insecticide Aerosol with the Aid of Liquid Chromatography.....	25
Tsunetoshi KAITŌ and Emiko SAITŌ: Ultraviolet and Infrared Absorption Spectra of Absolute Alcohol.....	29
Iwao KAWASHIRO and Hiroya TANABE: Application of X-Ray Fluorescence Analysis to Food and Drug Analysis. I.....	33
Masayoshi TATSUZAWA: Determination of <i>p</i> -Aminosalicylic Acid.....	35
Haruyo ASAHINA and Masako ŌNO: Colorimetric Determination of Thebaine.....	39
Kōzō KINOSHITA · Yūzō NAKAGAWA · Hiroshi ISAKA and Tsuneyuki KOMINE: Studies on the Effects of the Composed Ratio of Phosphoric Manures upon the Growth and the Yield of Opium Poppy (<i>Papaver somniferum</i> L.).....	43
Toyohiko KAWATANI and Tadarō OHNO: On the Santonin Content in Thuringian Wild <i>Artemisia Maritima</i> L. Cultivated at Kasukabe.....	49
Iwao KAWASHIRO · Tarō OKADA and Takashi TATSUNO: Determination of Tin in Food. I. Spectrophotometric Determination of Tin with Phenylfluorone.....	55
Iwao KAWASHIRO · Tarō OKADA and Takashi TATSUNO: Studies on Synthetic Resin Container. VIII. Determination of Extracted Substances from Phenolic Resin.....	59
Tsutomu YAMAHA and Masato ASAHINA: Effect of ^{60}Co Irradiation on Crystalline Trypsin.....	65
Kakuma NAGASAWA · Gōichi NAKAYAMA and Hideo FUKUDA: On the Loss of Potencies of Posterior Pituitary Hormone Injections by γ -Ray Irradiation.....	69
Kakuma NAGASAWA · Gōichi NAKAYAMA and Hideo FUKUDA: On the Formation of a Histamine-like Substance from Histidine in Aqueous Solution by γ -Ray Irradiation.....	71
Tsuneo KOZIMA and Yutaka SEKINE: Studies on the Sterilization of <i>Clostridium botulinum</i> by γ -Ray Irradiation.....	73
Shigeo IWAHARA · Reiko ISHIZEKI · Kimie KOSHINUMA and Takuma ŌBA: Classification of <i>Escherichia</i> and <i>Shigella</i> Bacilli by Infrared Spectroscopy.....	77
Tomiko HAYASHI: Studies on Staphylocoagulase. III. Patho-Physiological Effects of Staphylocoagulase on Rabbits.....	81
Shigeo IWAHARA · Kimie KOSHINUMA and Reiko ISHIZEKI: The Effect of Endotoxin on the Fibrinogen Level of Rabbit Plasma.....	89
Nagao HAYASHI: On the Relationships between Precipitation Reaction and Agglutination of	

<i>Escherichia coli</i> . Experiments on the Isolated Strains. I.....	91
Masao NAKAMURA · Fumio MIYAZAWA · Hisako MEGURO · Sadayoshi HATTA and Tatsuta SHIMIZU : On the Combined Effects of Triphenylmethane Dye with Various Antifungal Preparation for <i>Trichophyton</i> spp.....	95
Takashi HORIBE : Studies of Plastic Film Substitute for Tin-Foil in Protecting, Polymerizing Acrylic Resin in Gypsum Moulds.....	101
Masamichi FUJII and Kusuo TSUJI : Studies on Absorbent Cotton. I. Water Soluble Substances.....	107
Gorō URAKUBO and Noboru YAMATE : Air Pollution by Exhaust Gas. V. Determination of Composition of Exhaust Gases from Gasoline and Diesel Motor Cars.....	111
Yutaka TANAKA and Noboru YAMATE : Studies on Industrial Wastes. I. Studies on the Treatment of Fatty Oils Waste	119
Kakuma NAGASAWA · Katsuaki KAMETANI and Yasumasa KIDO : Radio-contamination of Food-stuffs Effected by Atomic or Hydrogen Bomb Explosion. X. Radio-contamination of the Livers of Fishes in 1959.....	125
Kakuma NAGASAWA and Shōichi KAWAMURA : The Exposure Dose of Radiation in Manufactories of Potassium Fertilizer.	129
Masao KAMIYA and Nozomu ASANOUMI : Studies on Organophosphorus Insecticides. I. On the Qualitative Test of DDVP.....	133
Kakuma NAGASAWA · Masato ASASINA and Terue TAKAHASHI : The Saccharated Pepsin Reference Standard of the National Institute of Hygienic Sciences.	135
Kakuma NAGASAWA · Yūsuke TAKENAKA · Sasao NISHIZAKI · Jōji SHIRAI and Hiroshi SATŌ : On the Insulin. V. Test Result of Insulin Zinc Suspension, Amorphous Insulin Zinc Suspension and Crystalline Insulin Zinc Suspension.....	137
Yūzō NAKAGAWA and Hiroshi ISAKA : Morphine Content of Japanese Opium Collected during 1958~1959.	139
Iwao KAWASHIRO · Tarō OKADA and Takashi TATSUNO : Determination of Harmful Metals in Soapless Soap on Market.....	141
Iwao KAWASHIRO · Kōhei KAWADA · Yūtarō HOSOGAI and Ryūji AMANO : Composition of Imported Chinese Wines.....	143
Iwao KAWASHIRO · Kōhei KAWADA · Yūtarō HOSOGAI and Ryūji AMANO : On the Sulfur Dioxide Contents in Imported Dried Apricots and Its Removal Method.....	145
Fumio MIYAZAWA · Hisako MEGURO and Sadako KODAMA : Hygienic Studies of Milkchococ and Milkchocolate.....	149
Shigeo IWAHARA · Hiromitsu KURISU · Noboru YAMATE and Kyōichi KANŌ : On the Germicidal Activity of Ozone-Sterilizer.....	151
Hiromitsu KURISU : Studies on the Application of Ultraviolet Germicidal Lamp I. The Sterilizing Effect of Quartz Ultraviolet Germicidal Lamp on the Inside of a Infant Incubator.....	153
Masao NAKAMURA · Fumio MIYAZAWA · Shigeo IWAHARA · Takanobu ITAI · Shigeru SAKO · Shōzō KAMIYA and Sachiko SUZUKI : Screening Test on Anti-cancer and Anti-microbial actions. I. On Some Derivatives of Nitrogen-contained Heterocyclic Compounds and Others.	157
Nagao HAYASHI : Studies on the Classification of Lactose Fermenting Enteric Bacteria Isolated from Imported Butter. I. On the Classification with Biochemical Behaviour and Particularly Serological Behaviour of <i>Escherichia coli</i>	161
Nagao HAYASHI : Studies on the Classification of Lactose Fermenting Enteric Bacteria Isolated from Imported Butter. II. On Biochemical Behaviour, KCN Test and Aminoacid Decarboxylation Tests of Atypical Biotypes.....	167



放射性医薬品の純度試験に関する研究 (第1報)

放射性ヨウ化ナトリウム液中の放射性臭素の検出

長 沢 佳 熊・亀 谷 勝 昭

Studies on the Purity Test of the Radio-isotope Medicines. I.

The Separation of the Radio Br Ion in the Sodium Radio Iodide Solution by the Paper Chromatography.

Kakuma NAGASAWA and Katsuaki KAMETANI

1 ま え が き

放射性ヨウ化ナトリウム (Na^{131}I) 液の純度試験は、米国および英国薬局方に記載されている。これらの試験法では Na^{131}I 液中の不純物の対象としてヨウ素酸イオンをペーパークロマトグラフィーで分離している¹⁾。しかし ^{131}I は現在ウラニウムの核分裂物質から分離されているから^{1,2)}、放射性臭素(^{82}Br , 半減期35.9時間)を混在する懸念がある。米国および英国薬局方の試験法による75%メタノールを用いると、ヨウ素イオン(I')のRf値は0.78を、臭素イオン(Br')のRf値は0.74~0.76を示し、両者を分離し難い。著者らは I' , Br' および IO_3' を分離するために、水、メタノール、エタノール、n-ブタノール、またはピリジンを用い実験を行った結果、メタノール85、水10、ピリジン5の混合液を用いると、従来報告されている文献^{3,4,5)}の分離能よりすぐれていることを認めた(実験1)。またこの溶媒を用いて放射性ヨウ化ナトリウム液について検討した結果を報告する(実験2)。

2 実 験 (1)

2.1 操作および展開方法

試料：試薬特級の NaI , NaBr および NaIO_3 をそれぞれ0.001モルずつとり、炭酸水素ナトリウム1gを加え、蒸留水100mlに溶かして原液とした。ただし NaBrO_3 を加えるときは炭酸水素ナトリウムのかわりに炭酸ナトリウム1gを用いる

濾紙：短冊型東洋濾紙 No.50 を用い、端から5cmは

なして原液をつけた。

展開溶媒：エタノール、水、n-ブタノールの混液またはメタノール、水、ピリジン混液を内径3cm、高さ45cmの円筒共せんガラス容器に展開溶媒20mlを入れ、室温(15°~20°)で原点から20cmまで上昇法で上昇させた。

2.2 発 色 法

1. I' および IO_3' の発色：展開した濾紙を風乾し、1%チオ硫酸ナトリウム水溶液を噴霧し、さらに可溶性デンプ粉1g、30%過酸化水素水3mlおよび硫酸1mlを水100mlに溶かした液を噴霧して発色させた。

2. I' , Br' および IO_3' の発色：展開した濾紙を風乾し、内径3cmのガラス管に入れて1~2分間硫化水素ガスを通じ、 IO_3' を還元する。これに0.1%フルオレッセイン水溶液を噴霧し、さらに塩素水^{注1)}を噴霧して、 I' , Br' および IO_3' を同時に桃色に発色させた^{注2)}。発色させた濾紙は保存することができる。

2.3 成 績

水、メタノール、エタノール、およびn-ブタノールのおおの100%の溶媒について展開した結果、アルコールの炭素数の増加とともに I' と Br' の分離がよくなるが、n-ブタノールでは Br' はほとんど原点にとどまる。エタノールでは I' および Br' のスポットが広がり過ぎるので、水、エタノールおよびn-ブタノールによる展開を試みた。その結果をTable 1に示す。ただし BrO_3' を展開するときは、展開試液の炭酸水素ナトリウム液を炭酸ナトリウム液にかえる。

注 1) 塩素水は重クロム酸カリウム1分と塩酸(35%)6分を作用させて蒸留水に吸収させて微黄色を呈するまでとした。4~5日以上経たものは呈色しない。

2) この方法によると BrO_3' も還元して呈色する。

Table 1. Rf values of I', Br', BrO₃' and IO₃' in the various solvent mixtures

	Ratio of components of developing solvents			Rf values			
	ethanol	n-buthanol	water	I'	Br'	BrO ₃ '	IO ₃ '
No. 1	80	10	10	0.60	0.41	—	—
No. 2	60	20	20	0.65	0.53	—	—
No. 3	40	30	30	0.66	0.57	—	—
No. 4	90	5	5	0.55	0.40	0.15	0.01
No. 5	85	10	5	0.37	0.18	0.07	0.00
No. 6	85	5	10	0.56	0.38	0.15	0.01

Table 2. Rf values of I', Br' and BrO₃' in the various solvent mixtures

	Ratio of components of developing solvents			Rf values		
	methanol	pyridine	water	I'	Br'	IO ₃ '
No. 1	60	20	20	0.76	0.61	0.23
No. 2	70	15	15	0.75	0.53	0.12
No. 3	80	10	10	0.71	0.42	0.14
No. 4	90	5	5	0.68	0.38	0.12
No. 5	85	10	5	0.67	0.36	0.10
No. 6	85	5	10	0.72	0.44	0.15

以上の結果では、アイソトープを用いるときに分離がなほ不充分と考えて、n-ブタノールをピリジンに変え、さらにエタノールをメタノールに変えて分離を行った。その結果を Table 2 に示す。

以上 Table 1 ではエタノール85, n-ブタノール5, 水10の混合溶媒がすぐれており、Table 2 ではメタノール85, ピリジン5, 水10の混合溶媒がすぐれている。

3 実 験 (2)

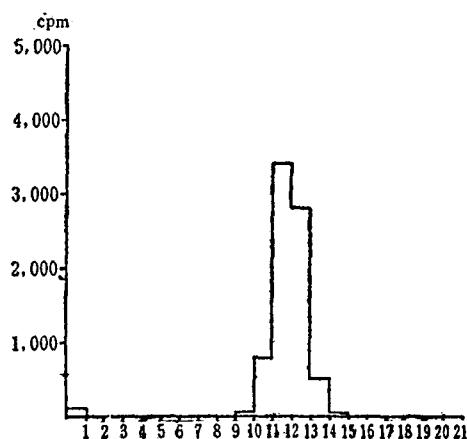
実験1で知った分離度のよい溶媒、即ち、Table 1 の No.6 および Table 2 の No.6 の溶媒で Amersham 製品の Na¹³¹I 液および Abbott 製品のカプセルについて検討した。Na¹³¹I 液 (I_{me}/ml) では 0.1ml を約 4ml の原液に希釈し、カプセル (約100μc) は約 4ml の温湯に溶かして原液とした。

3.1 操作および測定

短冊型の東洋汙紙 No.50 の端から 5cm はなして原液をつけ、原点から 20cm まで上昇させた。展開後汙紙を風乾し原点の下 0.5cm から 1cm ずつの幅に切っておのおの 1, 2, 3, ……21 とし、科研32進型 GM 測定器で 2 分間ずつ測定した。

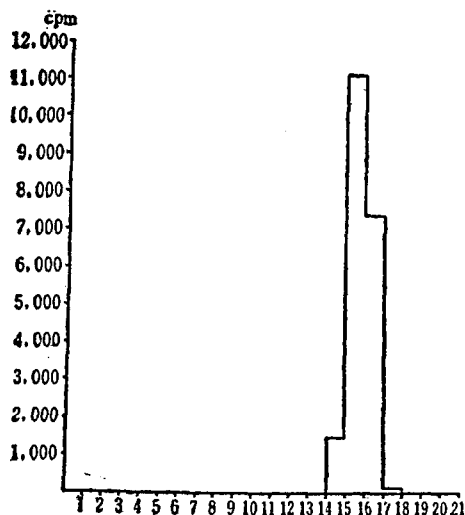
3.2 測定結果

前記の方法で測定した結果を図に示すとつぎの如くになった。いずれの図も横軸に汙紙片の数を示し、縦軸におのおののカウントを示した。



Solvent: ethanol, water, n-buthanol
(85 : 10 : 5)

Fig. 1. Paperchromatogram of sodium radio iodide capsule



Solvent: methanol, water, pyridine
(85 : 10 : 5)

Fig. 2. Paper chromatogram of sodium radio iodide solution

前図からわかるようにエタノール、水、n-ブタノール混液 (85 : 10 : 5) よりメタノール、水、ピリジン混液 (85 : 10 : 5) の方が I' のスポットが拡がらずすぐれている。またカプセルの展開では原点に少量の放射能が残るが、これはカプセルの原料であるゼラチンの影響ではないかと考えられる他、全く不純物は認められない。なお Br' の発色する位置は Fig. 1 では No. 8 近辺であり、Fig. 2 では No. 9 近辺である。

4 む す び

I' , Br' および IO_3' につき、メタノール、エタノール、n-ブタノール、ピリジンおよび水の混液を展開剤として、ペーパークロマトグラフィーを行った結果、メタノール、水およびピリジンの混液 (85 : 10 : 5) を用いると、それらがよく分離できる。 I' , Br' および IO_3' の R_f 値はそれぞれ 0.68, 0.38 および 0.15 であった。ある市販品中の放射性ヨウ化ナトリウム液をこの方法により、試験したが放射性臭素の混在は認められなかった。

文 献

- 1) New and Nonofficial Drugs, (1959), p. 584.
- 2) Pharmacopeia of the United States XV, p. 662 (1955).
- 3) F. H. Polard and J. F. W. McOmie: *Endeavour*, 10, 213 (1951).
- 4) F. H. Burstall · G. R. Davies, R. P. Linstead and R. A. Wells: *J. Chem. Soc.*, 516 (1950).
- 5) E. Lederer and M. Lederer: *Chromatography*, p. 512 (1957).

Summary

To detect radio active Br' ion in the sodium radio iodide solution, I' , Br' and IO_3' ions were separated by paper chromatography with a developing solvent mixed methanol, water and pyridine (85 : 10 : 5). Their R_f values were 0.68, 0.38 and 0.15.

Received February 29, 1960

ラマン線スペクトルの偏光板を用いる偏光解消度測定 およびフィルター溶液について*

鹿 島 哲・川 村 次 良

Determination for the Polarization of Raman Lines by Means of Polarizing Film and the Character of Some Kinds of Filter Solution

Tetsu KASHIMA and Zirō KAWAMURA

1 ま え が き

試験所のラマン線自記記録装置はパーキン・エルマー製で、リトロ型¹⁾の回折格子²⁾とトロント型の低圧水銀灯を使っている点がある。その構造および取り扱いについては「化学の領域」³⁾に掲載した。ラマン線の帰属を決定するために偏光解消度を測定することは重要なことであるが、それには種々の方法^{3~7)}が工夫されている。しかしこの装置を使ってラマン線の偏光の程度を測定するには偏光板を使うより方法がない⁴⁾。そこで薄い偏光板を試料管の外側に巻きつけて測定を行なってみた。

また水銀のe線を使ってラマン線を測定するときには、フィルター溶液として亜硝酸ナトリウム溶液が広く用いられているが^{8~12)}、そのフィルターの理想としてはe線のみを100%透過させ、他の波長の光は全く遮断することが望ましいので、それに近い特性のものをうるために数種のフィルター溶液について検討を行なった。

2 実験材料および装置

a 偏光板 三菱電機の偏光板「ダイクローム」、e線に対する透過度23~28%、2枚の偏光板のZ軸を直交させて重ねたときの透過度は0.2%以下、厚さ0.45~5 mm。

b 亜硝酸ナトリウム 一級試薬を水から再結晶、微黄色柱状品。

c 塩化コバルト 特級試薬、桃赤色結晶。

d エチルバイオレットG 和光純薬の試薬で帯黄緑色の粉末。

e ローダミン 6 GO G. Grubler の試薬で暗赤紫

色の粉末。

f o-ニトロトルエン 東京化成の試薬を10mm Hg 減圧下で分留したときの96°の留分、微黄色液体。

g p-ニトロトルエン 東京化成の試薬で微黄色結晶。

h イソプロパノール 特級試薬を分留したときの82°の留分。

i エタノール 一級試薬を分留したときの78°の留分。

j ラマン線自記記録装置 Raman Spectrometer, Perkin-Elmer Model R, 試料管は20ml用のものを使用。

3 実験方法

使用した装置は低圧水銀灯を一番外側にして冷却用蒸留水、フィルター溶液を入れる二重円筒容器および試料管が同心円筒状に組合わされているので、試料管の外側に偏光板を巻きつけて測定を行なった。偏光板は透過率の同じものを選んで二組使用した。偏光解消度を測定するには、試料管の円筒の縦軸またはそれに直角の方向に偏光板のZ軸を正確に合わせて巻きつけることによって、試料に、水平または垂直に偏光したe線を試料にあてて二回スペクトルを記録させたときの同じ波数のラマン線の強度を比較した。

フィルター溶液を二重円筒容器の内側の部分に8~9分目(約200ml)入れて測定を行なった。そのフィルター溶液としてはEdsallら¹³⁾の処方およびCaryの処方に類似のものを数種ずつつくって検討した。

4 実験結果

まず装置が正常に働くかどうかを試験するために四

* 第6回赤外ラマンスペクトル討論会(昭和34年9月10日)で講演。

塩化炭素のスペクトルをとった (Fig. 1 a). つぎに水平および垂直に偏光した e 線を使って二回スペクトルを記録させた (Fig. 1 b, c). その結果 458cm^{-1} のラマン線が非常に偏光していることは一見してわかったし、以上三種のスペクトルは文献¹⁰⁾にのせられたものに近似していた。

1, 4- ジオキサンのラマン線スペクトルを 亜硝酸 ナ

トリウム飽和水溶液 および Cary の処方に類似のフィルター溶液を使ったときのスペクトルを Fig. 2 a, b に示した。また偏光を使つての長波数の部分のスペクトルを Fig. 2 c, d に示した。種々のフィルター溶液の典型的な透光度曲線を Fig. 3 a, b, c に偏光板のそれを Fig. 3 d に示した。

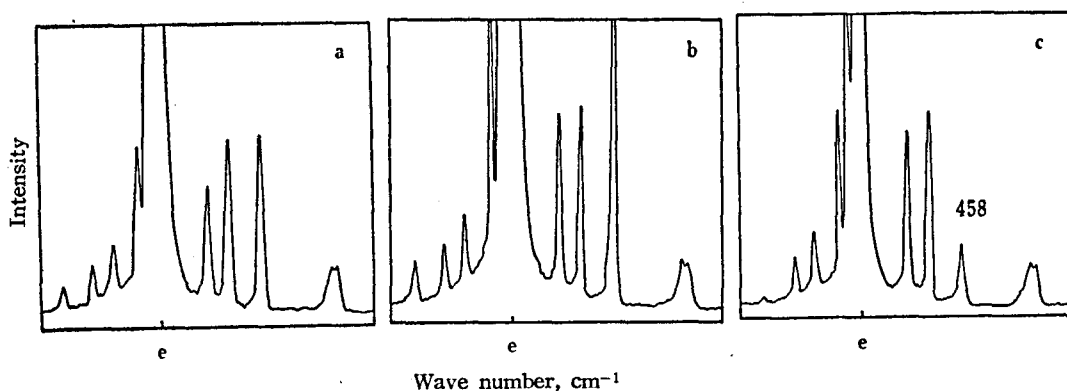


Fig. 1. Raman spectra of liquid carbon tetrachloride, measured photoelectrically on a direct recording spectrometer

- Exciting radiation by normal e line, width of slit is 6 cm^{-1}
- Exciting radiation polarized horizontally, 8 cm^{-1}
- Exciting radiation polarized vertically, 8 cm^{-1} . The strong polarization effect on the 458 cm^{-1} band will be noted.

5 考 察

円筒状に巻きつけた偏光板を通過させることによって偏光をえているため、純粋な偏光 e 線がえられないこと、偏光板の Z 軸を試料管の軸に厳密に垂直および水平に巻きつけることが困難なこと、ラマン線そのものの強度と測定値とが正確に比例しにくいことなどから、精度のよい偏光解消度、 ρ の値をうることはできなかった。しかしそのラマン線が偏光しているかいないかの区別は、例にあげたスペクトルでわかるように可能であった。

そのラマン線の偏光している割合を測定した結果は、そのラマン線の帰属の決定に用いるのが本筋であるが、偏光を使つてスペクトルをとることによって近接したラマン線の確認に役立てることもできる。つまり近接した 2 本のラマン線的一方が強く偏光している

ときは、他方の偏光の程度の少ない線はたとえ弱いものであっても、それを確認できるようになるし、またその線の波数を一層正確に求めることができる。たとえば Fig. 2 に示すように 1, 4- ジオキサンの $2,889\text{cm}^{-1}$ の線は弱いので、近くの $2,885\text{cm}^{-1}$ の強い線のため見掛け上 $2,878\text{cm}^{-1}$ となっているが (Fig. 2 a, b, c), 垂直偏光を使えばその強い線の強度が弱まるから、波数が容易に正しく求めることができる。

なお偏光板の透光度をベックマン分光光度計 DU 型で測定してみると、偏光板の軸の方向によってその透光度に 1.5~5% のちがいを生じた。この結果分光されてきた $436\text{m}\mu$ の光は、タングステンランプを光源として使用するとき 3% 前後、水素放電管を使うとき 10% 前後偏光していることとなる。これは光源の光を分光するため何回か反射させるため偏光すること、水素放電管を出た光の方がタングステンランプの光よ

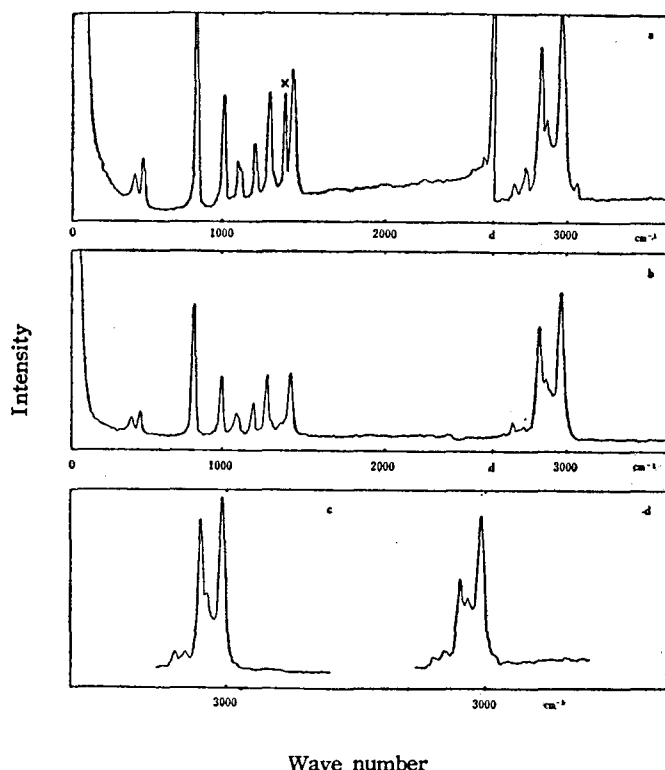


Fig. 2. Raman spectra of liquid 1,4-dioxane

- a. A saturated sodium nitrate aqueous filter solution is used, width of slit : 10 cm^{-1} (before line) and 7 cm^{-1} .
- b. An isopropanol filter solution containing $3\text{ v/v}\%$ *o*-nitrotoluene and $0.003\text{ w/v}\%$ ethylviolet G is used, 6 cm^{-1} and 5 cm^{-1} .
- c. Exciting radiation polarized horizontally, 8 cm^{-1} .
- d. Exciting radiation polarized vertically, 10 cm^{-1} .

りかなり多く偏光しているためと考えられる。

Edsall ら¹³⁾の処方に類似のフィルター溶液を数種つくりその透光度を検討した結果、*p*-ニトロトルエン $3\text{ v/v}\%$ 、塩化コバルト $1.8\text{ w/v}\%$ およびローダミン 6 GO 16 mg/L のエタノール溶液の透光度は *k* 線に対して 1.8% 、*e* 線 58.5% 、*d* 線 4% のものがえられた (Fig. 3, b)。つぎに Cary の処方¹⁴⁾に類似のものを検討した結果、*o*-ニトロトルエン $3\text{ v/v}\%$ および エチルバイオレット G 0.3 g/L のイソプロパノール溶液の透光度は *k* 線に対して 0.2% 、*e* 線 80% 、*d* 線 3% という

よい特性のものが得られたが (Fig. 3, a)，使用していると割合早く *e* 線に対する透光度が 60% 程度に低下した。なおどちらのフィルター溶液を使っても、*d* 線付近の多数の水銀の線および $1,380\text{ cm}^{-1}$ の妨害線を完全に除くことができるし、バックグラウンドのレベルも低下させることができた。しかし *d* 線はふつうわずかではあるが記録される。もちろんこれらのフィルター溶液は在来の亜硝酸ナトリウム飽和水溶液の性質に比較して大いにすぐれているが、その特性が長く保持できないことが欠点である。

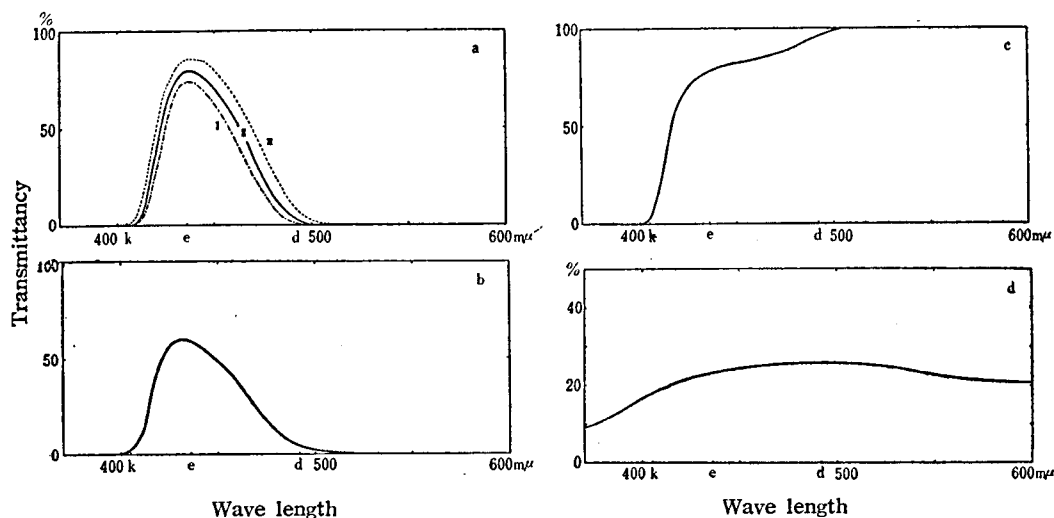


Fig. 3. Transmittancy of Some Kinds of filter solution and a polarizing film

a. An isopropanol filter solution

<i>o</i> -nitrotoluene	ethylviolet G
I : 4 %	0.4g/L
II : 3 %	0.3g/L
III : 2.5%	0.2g/L

b. An ethanol filter solution containing 3 v/v% *p*-nitrotoluene, 1.8w/v% cobaltous chloride and 1 : 60,000 Rodamine 6GO.

c. A saturated sodium nitrate filter solution.

d. A polarizing film.

6 総 括

文 献

6.1 パーキン・エルマー製の ラマン線 自記記録装置を用い、偏光板を使って偏光解消度を測定した。正確な偏光解消度を求めることはできなかったが、目的のラマン線が偏光しているかどうかを見分けることができた。

6.2 垂直に偏光させた *e* 線を用いることによって、近接した2本のラマン線のうち一方が強く偏光しているとき、他方の線の波数をより正確に求めることができた。

6.3 数種のフィルター溶液を検討した結果、*o*-ニトロトルエン 3 v/v% および エチルバイオレット G 0.03g/L の イソプロパノール溶液がよい特性を示し、*e* 線以外の線を全部吸収することができたし、その背景のレベルを低下させることもできた。

終りに御援助をいただいた長沢佳熊部長に厚く御礼申し上げます。

- 1) M. R. Fenske · W. G. Braun · R. V. Wiegand · D. Quiggle · R. H. McCormick and D. H. Rank : *Anal. Chem.*, 19, 700(1947).
- 2) 鹿島哲 : 化学の領域, 12, 954(1958).
- 3) A. W. Reitz : *Z. physik Chem.*, B33, 368(1936).
- 4) J. T. Edsall and E. B. Wilson : *J. Chem. Phys.*, 6, 124(1938).
- 5) F. F. Cleveland : *Ibid.*, 13, 101(1945).
- 6) D. H. Rank : *J. Opt. Soc. Amer.*, 37, 798(1947).
- 7) B. Susz · G. Papazian · M. Bernstein and E. Briner : *Helv. Chim. Acta*, 31, 1133(1948).
- 8) W. Otting : *Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung* (1952), Springer-Verlag, Berlin.
- 9) J. Goubeau : *Raman-Spektroskopie, Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Band III, Teil 2(1955), Georg Thieme, Stuttgart.

- 10) W. West : Chemical Applications of Spectroscopy (Technique of Organic Chemistry, Vol. IX), Interscience Publ., New York.
- 11) 中村俊文夫：ラマン効果，実験化学講座 3 (1958)，丸善。
- 12) 水島三一郎・島内武彦：赤外線吸収とラマン効果 (1958)，共立出版。
- 13) D. Garfinkel and J. T. Edsall : *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3807(1958).
- 14) 益子洋一郎氏 (東京工業試験所) よりの私信。
- 15) A. Simon and F. Fehler : *Ber.*, 69, 214(1936).
- 16) S. C. Burket and R. M. Badger : *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4397(1950).
- 17) F. E. Malherbe and H. J. Bernstein : *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4408(1952).

Summary

All Raman spectra here reported were obtained with an automatic recording apparatus made by the Perkin-Elmer Corp. It had a record of about 50 cm^{-1} per cm at the $4358\text{\AA}$ ($22,938\text{ cm}^{-1}$) mercury line, which was used as the exciting line and isolated with a few sorts of filter solution. The relation between distance of line on the recorded paper and wave number was calibrated using some known substances, which the wave number of the Raman lines is known, for

example, toluene, carbon tetrachloride, chloroform, and so on. The precision of the measurements permitted reading the positions of the sharper Raman lines to 2 or 3 cm^{-1} , but allowing for the error in reading the reference line the uncertainty in the reported frequencies is probably at least $\pm 3\text{ cm}^{-1}$. For broad Raman lines it may be three or four times as great as this. Raman polarization studies were carried out by the method, which a cylinder of polarizing film was wrapped around the Raman tube so that the electric vector of the transmitted light was first parallel to and then perpendicular to the axis of the tube, and the heights of the Raman lines on the recorded paper were compared for both orientations of the polarizing film sheet. Since the intensity estimates were not quantitative, it was probably only to specify the certain lines were definitely or probably polarized.

Sometimes the wave number of the two neighboring lines is more accurately estimated by a polarizing light than by an ordinary exciting one, if a Raman line is very strongly polarized and the other is not.

With an isopropanol filter solution containing 3v/v% *o*-nitrotoluene and 0.003w/v% ethylviolet G, the percentage of transmittancy of e line is 80%, that of k line is 0.2% and d line, 3%.

Received February 29, 1960

EDTA の医薬品への応用(カルシウム化合物中 のカルシウムの定量)

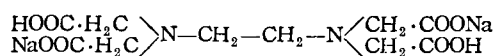
浅 海 望

Application of EDTA to Medicine. (Determination of Calcium in the Calcium Chemical Compound.)

Nozomu ASANOUMI

1 ま え が き

ドイツの I. G. 染料会社から1930年代の終りごろ売
出された硬水軟化剤にトリロンBという名称の試薬が
あった。このトリロンBなる試薬は今日エチレンジア
ミン四酢酸二ナトリウムでつぎに示すような構造式を
持っている。



本品の化学名は、ethylene di-amine tetra-acetic
acid di-natrium, 省略して EDTA, 別の名で comp-
lexon III, 米国では Versen, Versenate と呼ばれわが
国ではピキニの灰以来有名になった試薬である。こ
の EDTA を用いてはじめて硬度測定に応用したのは
Schwarzenbach¹⁾ で以来多くの報告がある。例えば
Cheng²⁾ は植物質中の, Greenblatt³⁾ は生物中の,
Van Asperen⁴⁾, Cheng⁵⁾ は血液中, 石灰岩中のカル
シウムを定量している。ほかにセメント, 硝子, 鉍石,
熔岩中のカルシウム, また医薬品製剤中のカルシウム
定量には Griffenhagen⁶⁾, Stephens⁷⁾, 市川⁸⁾, 板井⁹⁾
等がある。著者は EDTA を用いて間接滴定を行な
い1~2の医薬品カルシウム製剤を定量した。用いた
指示薬は混合指示薬¹⁰⁾, murexide である。

2 実 験 の 部

本実験は前述のごとく混合指示薬, murexide を用
い実験成績を別々に述べる。

2.1 混合指示薬を用いた例

2.1.1 試 薬

EDTA, 塩化マグネシウム, 塩化アンモニウム, 水
酸化アンモニウム, メチルイエロー, 以上の試薬はいず
れも特級のもの, 他に EBT, アルコール (メチルア
ルコール, エチルアルコール)。

2.1.2 溶液の調製

0.1N EDTA 溶液

特級 EDTA 粉末 18.605g を精密に秤り, 一旦煮沸
し冷却した蒸留水に溶解して 1000ml にする。この溶
液 1ml はカルシウム約 2mg に対応する。またこの溶
液はポリエチレン製のびんに貯えたと長期保存に耐え
る。

0.1N 塩化マグネシウム溶液

特級塩化マグネシウムを用いて調製する。

緩衝溶液 (pH=10)

塩化アンモニウム 70g を濃アンモニア水 (比重約
0.99 のもの) 570ml に溶かし水で希釈して 1000ml に
する。

EBT 溶液

EBT 粉末 0.5g を塩酸 ヒドロキシルアミン 4.5g と
一緒にメタノール 100ml に溶かす。この液は長期保存
に耐えない。注意を要する。

メチルイエロー溶液

メチルイエロー 0.1g を 90% アルコール 100ml に
溶かす。

2.1.3 0.1N 塩化マグネシウム, 0.1N EDTA の標 定

(a) 0.1N EDTA 溶液 20ml を水 30ml でうすめ,
5ml のアンモニア緩衝液を加えて 4 滴の EBT 溶液,
5 滴のメチルイエロー溶液を加える。0.1N 塩化マグ
ネシウム溶液で溶液の緑色が消失するまで滴定する。

$$K = \frac{\text{EDTA ml}}{\text{塩化マグネシウム溶液の消費 ml}}$$

(b) 塩化第二水銀 (特級) 0.2g を精密に秤り, 水
25ml, 0.1N EDTA 25ml, アンモニア緩衝溶液 10ml
を加え, さらに 4 滴の EBT 溶液, 5 滴のメチルイエ
ロー溶液を加える。0.1N 塩化マグネシウム溶液で溶
液の緑色が消失するまで滴定する。

$$\text{EDTA の規定度} = \frac{b \times 100}{(25 - a \times K) \times 135.8}$$

ただし a: 塩化マグネシウム溶液の消費量

b: 塩化第二水銀のg数

塩化マグネシウム溶液の規定度 = $K \times \text{EDTA}$ の規定度

上記の方法により 0.1N EDTA, 0.1N 塩化マグネシウム両液の価値を定める。

2.1.4 実験方法

カルシウム化合物を水 30ml (カルシウム糖類の場合には希塩酸 2 ml を加えて) を加えゆるやかに加熱して溶かす。後室温に冷却して 0.1N EDTA 25ml を加え、10ml の緩衝溶液を加える。4 滴の EBT, 5 滴のメチルイエロー両溶液を加え 0.1N 塩化マグネシウム溶液でただちに滴定する。滴定の終末点は溶液の緑色が消える点である。

a 炭酸カルシウム中のカルシウムの定量

本品は 180° で 4 時間乾燥し、上述の方法により、また局方収載の蓚酸法とを併行して実験した。結果を Table 1, Table 2 に示す。

Table 1. Determination of calcium carbonate by EDTA method.

採取した CaCO_3 の量 mg	検出した CaCO_3 の量 mg	%
101.13	100.59	99.47
103.46	102.93	99.49
100.55	100.06	99.52

Table 2. Determination of calcium carbonate by Oxalic method.

採取した CaCO_3 の量 mg	検出した CaCO_3 の量 mg	%
253.40	252.76	99.75
255.79	254.77	99.60
253.99	253.79	99.89

* 上記の Table 1, Table 2 における炭酸カルシウムの検出量は酸化カルシウムよりの換算値である。また試料は 180° で 4 時間乾燥したものは 99% 以上含まれる炭酸カルシウムを使用した。

b チオ硫酸カルシウム中のカルシウムの定量

本品は 10ml 中にチオ硫酸カルシウム ($\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{MW} = 152.212$) 1 g を含むという名称の注射薬である。この注射剤を上記の予備実験と同様に EDTA 法、蓚酸法の両者の定量法を行なった。

EDTA 法: 本品をピペットで 1 ml を精密にとり水を加えて 30ml とし水浴上に加温しこれを室温に冷却しつぎに 0.1N EDTA 溶液 25ml を加え緩衝溶液 10ml, EBT 溶液 4 滴, メチルイエロー溶液 5 滴を加え 0.1N 塩化マグネシウム溶液で滴定する。

0.1N EDTA 1 ml = 7.612mg CaS_2O_3 に対応す。結果を Table 3 に示す。

Table 3. Determination of CaS_2O_3 injection by EDTA method.

採取した注射剤 (CaS_2O_3) ml	CaS_2O_3 としての検出量 ml
1	57.395
1	57.395
1	57.395

蓚酸法: EDTA 法によりこの注射剤は 10ml 中にチオ硫酸カルシウム 573.95mg 含有することが知れた。つぎに本品を蓚酸法により定量した。この注射剤に含まれるカルシウムの量は 1 ml 中 15.11mg である。つぎに本品を 1 ml, 3 ml とり実験した。結果を Table 4 に示す。

Table 4. Determination of calcium in the CaS_2O_3 injection by Oxalic method.

採取した注射剤 ml	検出した Ca mg	CaS_2O_3 として mg
1	15.20	57.74
1	15.23	57.85
1	15.28	58.04
3	45.65	173.40
3	45.66	173.44
3	45.70	173.59

c calcium pantothenate 中のカルシウムの定量

本品は EDTA 法のみ実験し、蓚酸法は実験しなかった。結果を Table 5 に示す。

0.1N EDTA 1 ml = 23.83mg calcium pantothenate に対応する。

Table 5. Assay of calcium pantothenate by EDTA method.

採取した試料 mg	検出した量 mg	%
405.72	403.97	99.56
401.07	400.17	99.58
400.07	397.77	99.43

つぎに murexide を用いて通常の直接滴定法を実験した。

2.2 murexide を用いた例

2.2.1 溶液の調製

0.01M EDTA 溶液

EDTA 3.721g を精密に秤り蒸留水 1000ml に溶かす。1 ml=0.4008mgCa に対応する。

20%苛性カリ溶液

特級苛性カリを用いて調製する。または 1N NaOH 溶液で代用するも可。

検体は局方 2.5% ザルソプロカ糖注射液である。

2.2.2 実験方法

a ザルソプロカ糖注射液中のカルシウムの定量

局方 2.5% ザルソプロカ糖注射液をピペットにより 1 ml を精密に取り、蒸留水 30ml を加え 20% 苛性カリ溶液 1 ml を加え murexide を加えて 0.01M EDTA 溶液で滴定する。murexide の変色は pink→violet である。本品の表示は 20mg/ml である。結果を Table 6 に示す。

Table 6. Determination of calcium in the injection sodii salicylatis calcii bromidi et dextrosi.

検体の採取量 ml	Ca としての検出量 mg	CaBr ₂ としての検出量 mg
1	3.987	19.89
1	4.006	19.98
1	3.995	19.93

つぎにザルソプロカ糖注射液を局方通り定量した結果を Table 7 に示す。

Table 7. Determination of injection sodii salicylatis calcii bromidi et dextrosi. (J.P.VI. method)

採取量 (CaBr ₂ として) mg	CaBr ₂ の検出量 mg
No.1 約 400	398
No.2 約 400	394
No.3 約 400	392
No.4 約 400	398
No.5 約 400	398
No.6 約 400	398

b Vitagreen 中のカルシウムの定量

本品は 1 粒中にカルシウムとして 10mg 含有しているという名称のものである。

操作

Vitagreen 10粒をとり、発煙硝酸および硝酸で疎解し冷後水を加えて 250ml にする。この液 10ml をとり 20% 苛性カリ溶液 2 ml、アンモニア性緩衝液 (pH=10) 10ml、EBT を加え 0.01 MEDTA 溶液で滴定する。

結果を Table 8 に示す。

Table 8. Determination of calcium in the Vitagreen.

Ca としてとった量 ml	検出量 mg	1 粒中の計算値 mg
10 (Ca として 4 mg)	4.655	11.64
10 (Ca として 4 mg)	4.655	11.64
10 (Ca として 4 mg)	4.655	11.64

3 考 察

カルシウム化合物について EDTA 法、局方記載の蔞酸法を比較した。両者の比較より EDTA 法にはつぎの利点がある。1) 操作が簡単で、かつ迅速である。2) EDTA 法は蔞酸法にたいし試料が少量でも実験できる。3) 分析結果も十分に正確である。しかしその反面指示薬による終末点の判別は難しい。特に murexide の場合 Schwarzenbach によれば pink→violet の中間色で止めるよう注意している。しかし本法(混合指示薬法)では murexide よりも色の変化が明らかである。末筆にあたり混合指示薬を用いる EDTA 法は板井部長の指導により行なった。ここに厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) G., Schwarzenbach · W. Biedermann, and F. Bangerter : *Helv. Chim. Acta*, 29, 811(1946).
- 2) K. L. Cheng and R. H. Bray : *Soil Sci.*, 72, 449(1951).
- 3) I. J. Greenblatt and S. Hartman : *Anal. Chem.*, 23, 1708(1951).
- 4) K. van Asperen and J. van Esch : *Nature*, 174, 927(1954).
- 5) K. L. Cheng · T. Kurtz and R. H. Bray : *Anal. Chem.*, 24, 1640(1952).
- 6) G. B. Griffenhagen · J. L. Pfisterer and S. K. Sloth : *J. Am. Pharm. Assoc.*, 40, 359(1951).
- 7) R. L. Stephens : *J. Pharm. Pharmacol.*, 5, 709(1953).
- 8) 市川 · 山手 · 白井 : 衛生試報, 72, 139(1954).
- 9) 板井 · 菅沼 : 衛生試報, 75, 1(1957).
- 10) K. Gerlach : *Angew. Chem.*, 67, 178(1955).

Summary

The determination of calcium in the calcium preparations were carried out. Calcium in calcium carbonate, calcium thiosulfate, and calcium panthothenate were determined using the mixed indicator, and in injection sodii salicylatis bromidi et dextrosi and in Vitagreen using the murexide indicator.

EDTA method seemed to be superior to the

oxalic method by following reasons;

- 1) EDTA method is simple, accurate, and speedy.
- 2) The oxalic method is complicate and needs much time.

With regard to the indicator, the mixed indicator is superior to the murexide indicator. The green color of the mixed indicator made from methyl orange and EBT, clearly disappears at the end point.

Received March 1, 1960

氷酢酸を溶媒とする数種のアルカロイド
およびアミンの滴定
(非水溶液滴定の研究 第16報*)

鹿島 哲・志内 賢彦・土屋 雅一・
加納 宏一郎**

Determination of Some Sorts of Alkaloid and
Amine in Anhydrous Acetic Acid.

(Titration in Nonaqueous Solutions. XVI.)

Tetsu KASHIMA · Yoshihiko SHIUCHI ·
Masakazu TSUCHIYA and Kōichirō KANŌ

1 ま え が き

有機塩基の非水溶液滴定については、今までアンチピリン類¹⁾、メチルキサンチン類²⁾、モルヒネ類³⁾、トロパンアルカロイド⁴⁾、エフェドリン類⁵⁾、キニーネ類⁶⁾など⁷⁾に分けて発表してきた。この報告ではそれらの報文のような系統立ったものではないが、8種の有機塩基およびそれらの塩を滴定し、その定量結果およびそれらの塩基性と構造との関係についてのべる。

2 実 験 材 料

酢酸、無水酢酸、フタル酸水素カリウム、酢酸第二水銀および過塩素酸標準液などについては総説⁸⁾ならびに既報を参照されたい。

(a) パパペリン：局方適品の塩酸パパペリンを水に溶かし、アンモニア水でアルカリ性としクロロホルムで抽出、溶媒を留去しエタノールから再結晶、無色斜方晶、mp 146~147°。

(b) ナルコチン：試薬の塩酸ナルコチンを水に溶かし、アンモニア水でアルカリ性としクロロホルムで抽出、溶媒を留去しエタノールから再結晶、無色斜方晶、mp 175~176°。

(c) 硝酸ストリキニン：局方適品、無色針状晶。

(d) ストリキニン：前記の硝酸ストリキニンを5

%アンモニアで中和し、遊離してきた塩基を70%エタノールから再結晶、無色板状晶、mp 285~286°。

(e) ブルシン：試薬を遮光しながら70%エタノールから再結晶、えられた無色の板状晶を100°で恒量に達するまで乾燥、mp 175~176° (無水物)。

(f) 塩酸ビロカルピン：E. Merck社の試薬、無色結晶性粉末、mp 202~203°。

(g) サリチル酸ビロカルピン：前記の塩酸ビロカルピンをアンモニア水で中和しクロロホルムで抽出、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去し、えられた遊離塩基を少量のエタノールに溶解しサリチル酸で中和 (メチルレッド試験紙による)、遮光してエタノールから再結晶、白色針状晶、mp 118~119°。

(h) サリチル酸エゼリン：局方適品、無色結晶性粉末。

(i) ジヒドロキシプロピルテオフィリン：試薬、白色結晶性粉末、mp 156~158°。

(j) 硫酸ホルデニン：E. Merck社の試薬、白色板状晶、mp 208~210°。

ブルシンを除き硫酸デシケートで24時間以上減圧乾燥してから使用。

3 実 験 方 法

カール・フィッシャー滴定用装置を利用し、ベックマン pH メーター G 型に“42”型のガラス電極と“Fiber”型の甘コウ電極とを組合わせて、22±1°の恒温室で試料の0.01~0.02M 溶液約25mlを0.05N

* 第15報：Chem. Pharm. Bull., 6, 229 (1958)。

** 興和化学名古屋工場

の過塩素酸標準液で滴定した。詳細は総説⁸⁾および既報を参照されたい。なお起電力測定の基準は溶媒陽イオン ($\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$) と溶媒陰イオン (CH_3COO^-) が等量存在する点、すなわち強塩基を過塩素酸で滴定したときの滴定曲線の変曲点の起電力を零とおいた。塩酸塩を定量するときは当量よりやや多い酢酸第二水銀を加えて滴定した。

4 実験結果

パパベリンおよびナルコチンは塩基性の窒素を1個しかもっていないから当然1分子1当量として滴定されるが、水溶液中ではナルコチンの方がパパベリンより塩基性が強いのかかわらず、酢酸溶媒中では逆の結果がえられた (Fig. 1)。

Table 1. Determination of some sorts of alkaloid and amine in anhydrous acetic acid with perchloric acid

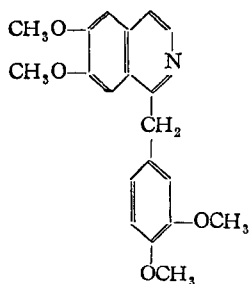
Organic base	Taken g	Found %	Sensitivity %
Papaverine	0.1687	99.4	0.06
Narcotine	0.2275	99.4	0.08
Strychnine	0.0995	98.7	0.1
Strychnine nitrate	0.2082	99.05	0.2
Brucine	0.1872	98.05	0.1
Pilocarpine salicylate	0.0990	99.5	0.06
Pilocarpine hydrochloride*	0.1317	100.3	0.05
Eserine salicylate	0.1427	99.3	0.4
Dihydroxy- propyltheophylline	0.1461	99.7	0.6
Hordenine sulfate	0.1644	99.4	0.15

Each value is the average of three samples.

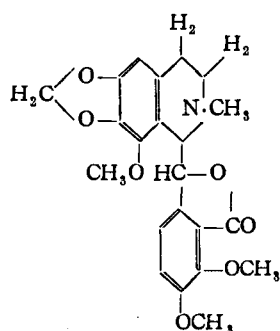
* One equivalent of mercuric acetate is added.

$$\text{Sensitivity} = \frac{\text{Volume of HClO}_4 \text{ causing the change of E.M.F. of 5 mv}}{\text{Total volume of HClO}_4}$$

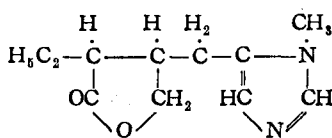
(At the end point)



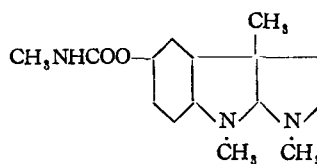
Papaverine



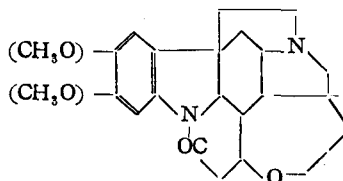
Narcotine



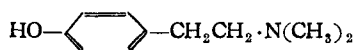
Pilocarpine



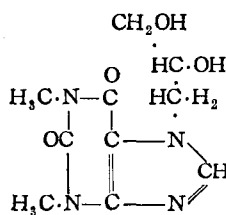
Eserine



Strychnine (Brucine)



Hordenine



Dihydroxypropyltheophylline

ストリキニン、プルシンおよびピロカルピン(サリチル酸塩, サリチル酸は滴定に影響しない⁹⁾)は2個の窒素を有するが1分子1当量として滴定され, ストリキノンの塩基性の方がプルシンのそれよりわずかに強かった。硝酸ストリキニーネは直接滴定で定量でき

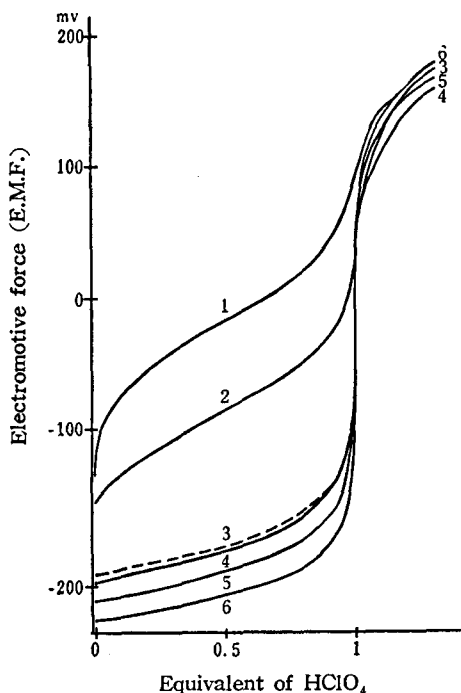


Fig. 1. Potentiometric titration curves of some sorts of alkaloid and their salts (0.02M) with 0.05N perchloric acid in anhydrous acetic acid by glass-calomel electrodes at 22±1°.

1. Papaverine hydrochloride
2. Strychnine nitrate
3. Brucine
4. Strychnine
5. Narcotine
6. Papaverine

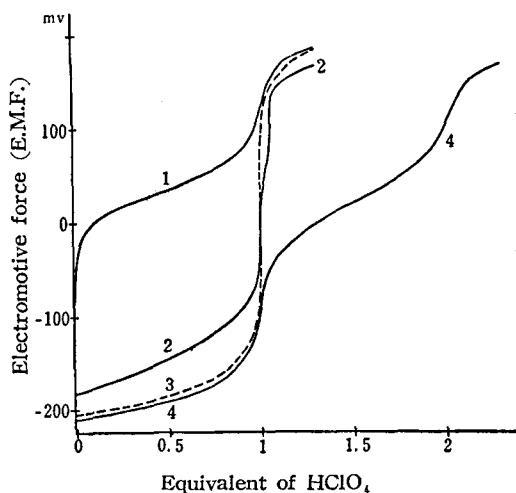


Fig. 2. Potentiometric titration curves of some sorts of organic base and their salts in anhydrous acetic acid.

1. Dihydroxypropyltheophylline
2. Hordenine sulfate
3. Pilocarpine salicylate and hydrochloride*
4. Eserine salicylate

* One equivalent of mercuric acetate is added.

たが、塩酸ピロカルピンには酢酸第二水銀を当量以上加えて定量した。エゼリン(サリチル酸塩)は1分子2当量として二段に滴定され、ジヒドロキシテオフィリンは1分子1当量として滴定された。硫酸ホルデニン(2分子のホルデニンと1分子の硫酸とが結合しているため、1分子1当量として滴定された。試料の定量成績を Table 1 に、滴定曲線を Fig. 1, 2 に示す。

5 考 察

パバベリンの塩基性はキノリン核の窒素によるものであり、ナルコチンはメチルアミノ基によるものであり、その上水溶液中の pK_b ¹⁰⁾ はそれぞれ 8.09 と 7.83 であるから、酢酸溶媒中でもパバベリンの塩基性はナルコチンより弱いものと予期されたが、その関係は逆の結果がえられた。これは今回の実験に使った標準酸⁹⁾が過塩素酸であるため立体障害の影響が考えられること、また窒素のローンペアの電子の移動、共鳴など種々の原因が考えられるから、溶媒が水から酢酸になったための違いにだけに、その塩基性の変化を帰することはできないと思う。

ストリキニンおよびプルシンがともに1分子1当量として滴定されるのは、カルボニル基に隣接する窒素の塩基性が非常に弱いためであり、プルシンの塩基性がストリキニンよりわずかに弱いのは2個のメトキシ基の影響による。ピロカルピン (pK_b : 7.15, 12.57) も1分子1当量としてしか滴定されないのは塩基性の強いメチルアミノ基がまず滴定されてしまうと、もう

一つの素窒の周りの電子がそちらへ引かれてしまうので、その塩基性がほとんどなくなるためである。それに対してエゼリン($pK_b : 6.12, 12.24$)は一方のメチルアミノ基と過塩素酸とが結合しても、他方のメチルアミノ基がまだその塩基性を幾分保持するため1分子2当量となる。ジヒドロキシテオフィリンは先に報告²⁾したテオフィリンと同じく1分子1当量として滴定されるのは当然である。

ここで2個またはそれ以上の塩基性の窒素を有する物質の滴定について少し考えてみよう。2個の窒素を有する化合物で、それらの塩基性がともに強く相互に電子移動や共鳴などによって影響を受けないときには、1分子2当量としてほとんど同じ終点で同時に滴定され(たとえばキニーネ類⁶⁾)、それらの影響を少ししか受けないか、片方の塩基性が僅か弱いだけのときは1分子2当量ではあるが二段に滴定される(たとえばエゼリン)、2個の窒素のうち片方の塩基性が弱い、電子の移動が起るときは1分子1当量として滴定される(たとえばストリキニン、ピロカルピン)、また多数の窒素をもっている化合物でもそれらの塩基性がいずれも弱い、電子の移動が起り易い場合は、1分子1当量としてしか滴定されない(たとえばアンチピリン¹⁾、メチルキサンチン類²⁾)。ホルデニンは正硫酸塩であり、硫酸の第二段の解離は酢酸中では小さいから、1分子1当量として滴定されるが、終点を少しすぎたところで結合した硫酸が遊離するため特異な起電力の飛躍がみられる。硝酸ストリキニンでは、硝酸の解離が硫酸の第二段の解離より大きいため正硫酸塩より滴定精度が悪く、ハロゲン化水素酸塩(たとえば塩酸パベリン)となると直接滴定では定量できにくくなる(Fig. 1, 2)。

なおこれらの試料を滴定するときは、沈殿が生じ易いから、試料液は0.01M以下の濃度にするか、過塩素酸標準液の溶媒として1,4-ジオキサンを使うのがよい。また指示薬を使って滴定すると、指示薬が試料と樹脂状の沈殿を生じたり、生成物に吸着されたり、遊離した硝酸で退色するから使いにくい。

6 総括

(1) パパベリン、ナルコチン、ストリキニン、硝酸ストリキニン、ブルシン、サリチル酸ピロカルピン、サリチル酸エゼリン、ジヒドロキシテオフィリンおよび硫酸ホルデニンを酢酸を溶媒として過塩素酸で、ガラス電極と甘コウ電極とを用いる電位差滴定で定量することができた。

(2) えられた電位差滴定曲線から、酢酸溶媒中ではパベリンの塩基性はナルコチンより強く、ストリキノンの塩基性はブルシンよりわずかに強いことがわかった。

(3) 2個またはそれ以上の塩基性の窒素を有する化合物の滴定について論じた。エゼリンは2個の窒素を有する物質で1分子2当量として二段に滴定される代表例で、多くはピロカルピンのように1分子1当量として滴定される。

終りに御援助をいただいた長沢佳熊部長に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 鹿島 哲：薬誌，74，463(1954)。
- 2) 鹿島 哲：同誌，74，1078(1954)。
- 3) 鹿島 哲・朝比奈晴世・志内賢彦：同誌，75，329(1955)。
- 4) 鹿島 哲・朝比奈晴世・志内賢彦：同誌，75，586(1955)。
- 5) 鹿島 哲：同誌，75，1112(1955)。
- 6) 鹿島 哲：衛生試験，74，9(1956)。
- 7) 鹿島 哲：同誌，73，103(1955)。
- 8) 鹿島 哲：化学の領域 増刊 30，1(1958)。
- 9) 鹿島 哲：薬誌，76，50(1956)。
- 10) Landolt-Börnstein : Physikalisch-chemische Tabellen, 5 Aufl.(1923~1931) Julius Springer, Berlin.

そのほかの文献は8)の文献表を参照されたい。

Summary

Papaverine, narcotine, strychnine, and its nitrate, brucine, pilocarpine salicylate, and dihydroxypropyltheophylline can be directly titrated in anhydrous acetic acid with perchloric acid using glass calomel electrodes potentiometrically. Eserine salicylate can be titrated by two steps, one mole as two equivalents. Hordenine sulfate can be also titrated one mole as one equivalent, because the first dissociation of sulfuric acid is large, but the second is very small in anhydrous acetic acid.

It is known from the titration curves that the basicity of papaverine is stronger than that of narcotine in anhydrous acetic acid, nevertheless the basicity of the former is weaker than that of the latter in water. The basicity of strychnine is a little stronger than that of brucine which has two methoxyl groups.

Received February 29, 1960

マーサリルの交流ポーログラフ定量法

藤井正道・佐藤 寿

A. C. Polarographic Determination of MersalyI.

Masamichi FUJII and Hisashi SATO

1 ま え が き

著者らはすでに衛生試報76でポーログラフイーによる定量法を報告したが¹⁾, しかしマーサリル, 酢酸フェニル水銀ら一般に有機水銀化合物は交流ポーログラフイーでも波を示すことがわかったので, さしあたって本号ではマーサリルに適用した結果について以下報告する.

2 実 験 の 部

2.1 装 置

柳本製ペン記録式交直ポーログラフ PA-101型. 水銀滴下電極は $h=64.0\text{cm}$, open circuit にて, $t=5.00\text{sec}$, $m=1.32\times 10^{-3}\text{g sec}^{-1}$, $m^2/3t^{1/2}=1.573$, 電極間距離 1cm , 電解液の内部抵抗は 500Ω 以下.

2.2 材 料

マーサリル 純品, $2.5M$ 臭化ナトリウム水溶液, Britton-Robinson 緩衝液.

2.3 操 作

マーサリルを含むエタノール性検液を約 5ml + 緩衝液 20ml + $2.5M$ 臭化ナトリウム液 5ml → 全量をエタノールで 50ml として電解液をつくる. 以下同様にして $1\sim 0.2mM$ のマーサリルを含む電解液をつくる. そのままたちに交流ポーログラフイーを行なう.

3 結果および考察

$1\sim 0.2mM$ のマーサリルの交流ポーログラムを Fig. 1 に示す.

直流ポーログラフイーにおいて示される第2段波は交流ポーログラフイーにおいてはほとんど波をあらわさないで, 著者らは定量にあたっては第1段波の波高と濃度との関係を測定した. その結果を Fig. 2 に示す.

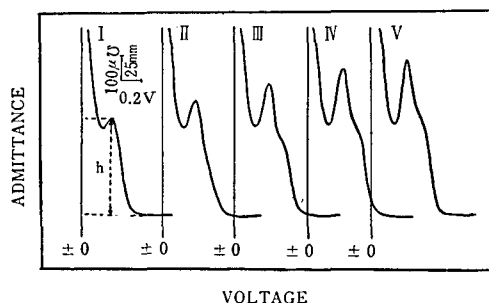


Fig. 1. A. C. polarograms of mersalyI
C., mM: I, 0.2, II, 0.4, III, 0.6, IV, 0.8, V, 1.0.
pH 10.5, S., $4.0\mu\text{V/mm}$, $0.4\mu\text{F}$,
 $\Delta E=15\text{mV}$, 50c/s .

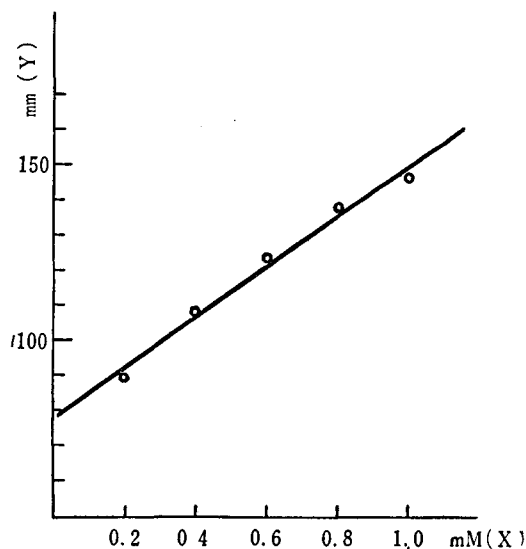


Fig. 2. Relation between wave height (Y) and concentration (X) of mersalyI at pH 10.5

なお交流ポーログラフイーにおいては、その波高の作図法はまだ一定の方法がないので、著者らはもっとも波高と濃度との関係が直線になるような作図法で波高 h を測定した。(Fig. 1 参照)

4 総 括

マーサリルのような有機水銀化合物は交流ポーログラフイーにおいて、その第1段波はいずれも波を示すが、第2段波はほとんど波を示さない。第1段波の波高は濃度に比例するから、交流ポーログラフイーでマーサリルの定量ができることを示した。

文 献

- 1) 藤井正道・佐藤 寿：衛生試験報，76，29(1958)。

Summary

A. C. polarographic behavior of mersalyl in 0.25 *M* sodium bromide, 0.16 *M* Britton-Robinson buffer, in 50% ethanolic Solution has been investigated.

The A. C. polarographic determination of the substance was possible since their wave heights were the best proportional to the concentration in the pH 10.5 and in the concentration range of 1.0~0.2 *mM*.

Received February 29, 1960

有機化合物のポーラログラフによる研究 (第17報)*

ニトロ化合物およびそれら関連化合物の
交流ポーラログラフィー

佐 藤 寿

Polarographic Studies of Some Organic Compounds. XVII.*

A. C. Polarography of Nitro Compounds and
Their Related Compounds.

Hisashi SATO

1 ま え が き

交流ポーラログラフィーにおいては従来の(直流)ポーラログラフィーの場合とはことなり電極反応で可逆性をしめす物質(おもに無機化合物)は非可逆性をしめす物質(おもに有機化合物)よりもはるかに高い波を生ずる。したがってこの現象を利用すれば電極反応の可逆性を検討できる。また交流ポーラログラフィーによってえられる交流ポーラログラムは従来のポーラログラムの微分型波形, すなわち半波電位を頂点とする山状の波形であるから接近した電位をもつ物質の分離判定が容易である。さらに交流ポーラログラフィーにおいては通常酸素波の影響は無視できるから, 電解液に窒素あるいは水素ガスを通ずる必要がない。

つぎに前にものべたとおり交流ポーラログラフィーは可逆性の強い無機化合物には有利であるが, 非可逆性の強い有機化合物には必ずしも有利とはいえないが, しかしニトロ、アゾ、アルデヒドおよび不飽和酸らの化合物では従来のポーラログラフィーより分離の点でやや有利と考えられる。

著者は本実験にあたってニトロ化合物およびそれら関連化合物, すなわちつぎにしめす24種を用いた:

Nitrobenzene (I), p-Nitrobenzyl cyanide (II), 5-Nitrobenzotriazole (III), 6-Nitrobenzotriazole (IV), 5-Nitrobenzimidazole (V), 6-Nitrobenzimidazole (VI), m-Nitrobenzhydrazide (VII), p-Nitrobenzhydrazide (VIII), Ethyl p-nitrophenyl acetate (IX), 3-Nitrophthalic acid (X), o-Nitro-

phenetole (XI), p-Nitrophenetole (XII), 2-Amino-4-nitroanisole (XIII), 2-Amino-4-nitrophenetole (XIV), 2,4-Dinitrochlorobenzene (XV), 2,4-Dinitrobenzobenzene (XVI), 2,4-Dinitroanisole (XVII), 2,4-Dinitrophenetole (XVIII), Ambrette musk (XIX), Ketone musk (XX), Xylene musk (XXI), Picric acid (XXII), Chrysoidine (XXIII) および Iso-nicotinic (acid) hydrazide (XXIV)。

以上著者はこれら化合物の交流ポーラログラフィーを実施したところ, いくつかの知見をえたのでそれらの概要を報告する。

2 実 験 の 部

2.1 装 置

Yanagimoto pen-recording AC-DC Polarograph Type PA-101, 水銀滴下電極は $h=64.0$ cm, open circuit にて, $t=5.00$ sec, $m=1.32 \times 10^{-3}$ g sec $^{-1}$, $m^2/3t^{1/2}=1.573$, 電極間距離 1 cm, 電解液の内部抵抗は 500 Ω 以下。

2.2 材 料

(I), (III)~(VIII) および (XXIV) は第14報¹⁾, (II), (IX) は第15報²⁾, (X) は第12報³⁾, (XI)~(XVIII) は第9報⁴⁾, (XX~XXI) は第1報⁵⁾, (XXII) は mp. 122~3°, (XXIII) は第7報⁶⁾, などに使用したおのこの材料と同じである。

2.3 操 作

緩衝液 5 ml + 2.5M 臭化ナトリウム液 5 ml + 10mM

* 第16報, 佐藤寿: 衛生試験, 77, 51(1959)。

試料エタノール液 5 ml → エタノールで全量を 50 ml (試料濃度, 1 mM の場合) として電解液をつくり, ゼラチン液を加えず, また窒素ガスを通ずることなしにポーラログラフイーを行なった。

なお電解液の内部抵抗による波高への影響を考慮して水銀滴下電極, 水銀池間の距離は 1 cm になるようにした。

頂点電位および波高測定に用いた作図法はつぎのとおりである。すなわちそれぞれの振幅の極大値を結び山状の曲線をつくる。その曲線の頂点と裾の極小点において電圧軸に平行に引いた直線間の垂直距離を波高とし, またそのときの頂点にたいする電圧の読みを頂点電位とした。

3 結果および考察

3.1 各種化合物の交流ポーラログラム

(I)~(XXIV) の交流ポーラログラムを Fig. 1, 2 にしめす。

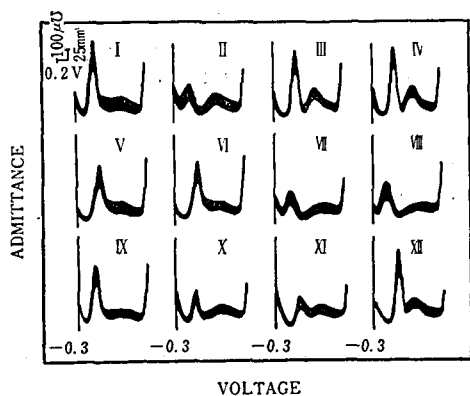


Fig. 1. A. C. polarograms of nitro compounds

I. Nitrobenzene, pH 7.5, II. p-Nitrobenzyl cyanide, pH 8.8, III. 5-Nitrobenzotriazole, pH 8.8, IV. 6-Nitrobenzotriazole, pH 8.8, V. 5-Nitrobenzimidazole, pH 8.8, VI. 6-Nitrobenzimidazole, pH 8.8, VII. m-Nitrobenzhydrazide, pH 8.8, VIII. p-Nitrobenzhydrazide, pH 8.8, IX. Ethyl p-nitrophenyl acetate, pH 8.8, X. 3-Nitrophthalic acid, pH 7.0, XI. o-Nitrophenetole, pH 10.5, XII. p-Nitrophenetole, pH 10.5.

C., 1.0 mM, S., 4.0 $\mu\text{T/mm}$, 0 μF ,

$\Delta E=15\text{mV}$, 50 c/s.

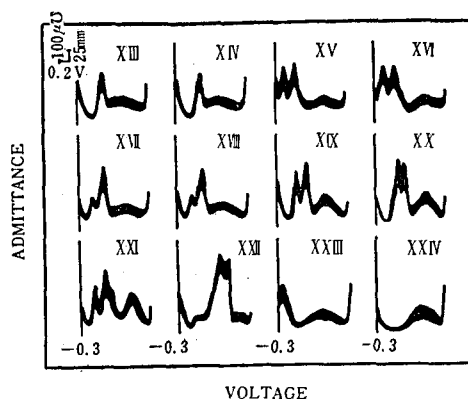


Fig. 2. A. C. polarograms of nitro compounds and their related compounds

XIII. 2-Amino-4-nitroanisole, pH 10.5, XIV. 2-Amino-4-nitrophenetole, pH 10.5, XV. 2,4-Dinitrochlorobenzene, pH 10.5, XVI. 2,4-Dinitro-bromobenzene, pH 10.5, XVII. 2,4-Dinitroanisole, pH 10.5, XVIII. 2,4-Dinitrophenetole, pH 10.5, XIX. Ambrette musk, pH 6.9, XX. Ketone musk, pH 6.9, XXI. Xylene musk, pH 6.9, XXII. Picric acid, pH 6.9, XXIII. Chrysoidine, pH 10.5, XXIV. Isonicotinic (acid) hydrazide, pH 8.8.

C., 1.0 mM, S., 4.0 $\mu\text{T/mm}$, 0 μF ,

$\Delta E=15\text{mV}$, 50 c/s.

(I)~(XXII) の化合物はいずれもニトロ基を 1~3 個もっているもので, それにもとづく高い波を生じている。また (XXIII) のようなアゾ化合物もやはりその基にもとづく高い波を生じている。(XXIV) の化合物もヒドラジンにもとづく波を生じているが, しかしたの化合物の場合ほど高くない。

(I)~(XXIV) の化合物について従来のポーラログラフイーを行なった際のおなじ pH における半波電位 ($E_{1/2}$) と交流ポーラログラフイーにおける頂点電位 (Peak potential) とを比較すると $\pm 0.025\text{V}$ 以内で一致することが認められた, なお従来のポーラログラフイーによる (XXII) 以外の各種化合物の半波電位はすでに第 1 報⁵⁾, 第 7 報⁶⁾, 第 9 報⁴⁾, 第 12 報³⁾, 第 14 報¹⁾, および第 15 報²⁾ でそれぞれ報告してある。

つぎに (I)~(XXIV) の化合物の頂点電位および波高を Table 1 にしめす。

Table 1. A. C. polarographic behavior of nitro compounds and their related compounds

Compound	pH	peak potential (vs.S.C.E), -V	Wave height/C (Admittance), $\mu\Omega$
In 0.25 M NaBr, 0.04 M Britton-Robinson Buffer-80% Ethanol			
Nitrobenzede (I)	7.5	0.87 (1.42)	571.20 (102.00)
p-Nitrobenzyl cyanide (II)	8.8	0.81 1.37	182.00 112.00
5-Nitrobenzo- triazole (III)	8.8	0.95 1.36	522.00 210.00
6-Nitrobenzo- triazole (IV)	8.8	0.96 1.35	560.00 216.00
5-Nitrobenz- imidazole (V)	8.8	0.95 (1.39)	414.00 (120.00)
6-Nitrobenz imidazole (VI)	8.8	0.95 (1.39)	416.00 (124.00)
m-Nitrobenz- hydrazide (VII)	8.8	0.80 (1.44)	186.00 (84.00)
p-Nitrobenz- hydrazide (VIII)	8.8	0.75 (1.42)	254.00 (88.00)
Ethyl p-nitro- phenyl acetate (IX)	8.8	0.84 (1.39)	470.00 (100.00)
3-Nitrophthalic acid (X)	7.0	0.87 (1.39)	232.00 (116.00)
o-Nitrophenetole (XI)	10.5	0.94 (1.42)	212.00 (154.00)
p-Nitrophenetole (XII)	10.5	0.98 1.27	584.00 (192.00)
2-Amino-4-nitro- anisole (XIII)	10.5	0.98 (1.43)	348.00 (152.00)
2-Amino-4-nitro- phenetole (XIV)	10.5	0.96 (1.42)	332.00 (144.00)
2,4-Dinitrochloro- benzene (XV)	10.5	0.64 0.88 (1.46)	288.00 304.00 (52.00)
2,4-Dinitrobromo- benzene (XVI)	10.5	0.65 0.87 (1.46)	340.00 320.00 (76.00)
2,4-Dinitroanisole (XVII)	10.5	0.75 0.99 (1.45)	150.00 412.00 (68.00)
2,4-Dinitro- phenetole (XVIII)	10.5	0.76 0.98 (1.46)	176.00 402.00 (86.00)
Ambrette musk (XIX)	6.9	0.86 1.06 1.45	402.00 468.00 200.00
Ketone musk (XX)	6.9	0.94 1.07 1.50	500.00 464.00 232.00
Xylene musk (XXI)	6.9	0.80 1.00 1.11 1.52	318.00 446.00 296.00 242.00
Picric acid (XXII)	6.9	0.84 1.33 1.50 1.59	64.00 564.00 524.00 94.00
Chrysoidine (XXIII)	10.5	0.50 (1.43)	316.00 (116.00)
Isonicotinic (acid) hydrazide (XXIV)	8.8	1.39	162.00

3.2 各種化合物の定量

Fig. 1, 2 および Table 1 にしめたとおり, それぞ
れの化合物のしめすもっとも高い波の波高は1.0~0.1
mM の範囲では濃度に比例するから定量できることを
認めた.

3.3 各種化合物の頂点電位および波高

(I) の pH8.8 における頂点電位は -0.86V であっ
た. したがって (I)~(K) の pH8.8 における頂点電
位よりみた易還元性の順序は (VIII)>(VII)>(II)>(K)
>(I)>(III) $\approx$ (IV) $\approx$ (V) $\approx$ (VI) のとおりであっ
た. また波高の大きさは (I)>(IV)>(III)>(K)>
(VI)>(V)>(VIII)>(VII)>(II) のとおりであった.

つぎに (XI)~(XVIII) の pH10.5 における第1波の
頂点電位よりみた 易還元性の順序は (XV)>(XVI)>
(XVII)>(XVIII)>(XI)>(XIV)>(XII) $\approx$ (XIII) のとおりで
あった. また第1波の波高の大きさは (XII)>(XIII)>
(XVI)>(XIV)>(XV)>(XI)>(XVIII)>(XVII) のとおりで
あった.

(XIX)~(XXII) の pH6.9 における第1波の頂点電位
よりみた易還元性の順序は (XXI)>(XXII)>(XIX)>
(XX) のとおりであった. また第1波の波高の大き
さは (XX)>(XIX)>(XXI)>(XXII) のとおりであった.

3.4 ポリニトロ化合物の還元機構

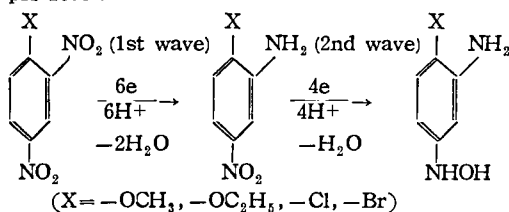
(I)~(XIV) はいずれもニトロ基を1個もつ化合物
であり, (XV)~(XX) はニトロ基を2個, (XXI), (XXII) は
ニトロ基を3個をそれぞれもつ化合物である.

Fig. 1, 2 および Table 1 などよりニトロ化合物は
すくなくともその化合物のもっている, ニトロ基の 数
だけ波を生じている. この現象は従来のポーラログラ
フィーの場合よりも一層はっきりとわかった.

つぎに (XI)~(XVIII) において (XII)~(XIV) の頂点
電位はそれぞれ -0.98V, -0.98V および -0.96V で
ある. (XVII), (XVIII) の第2波の頂点電位はそれぞれ,
-0.99V および -0.98V である. なお (XI) の頂点
電位は -0.94V である. 以上の結果を総合的に考え
ると (XVII), (XVIII) のもつニトロ基のうち p-位置のニ
トロ基は第2波に相当するものと推察できる. また
(XI) の頂点電位が (XII) のものよりも正であるから,
すくなくとも o-位置のニトロ基の波は p-位置のニ
トロ基の波よりも正側に生ずると推察される. またそれ
らの波高について考えると, (XI) は 212.00 $\mu\Omega$, (XVII),
(XVIII) の第1波の波高はそれぞれ 150.00 $\mu\Omega$ および
176.00 $\mu\Omega$ である. 以上の結果より (XVII), (XVIII) の
第1波は o-位置のニトロ基にもつづくものと推定さ

れる。これらの考えは (XV), (XVI) にも適用できると推定される。

pH 10.5 :



なお (XIX)~(XXII) についても上記の考えが適用されるとおもわれるが、いまのところあきらかでない。

4 総 括

(1) (I)~(XXIV) の化合物はいずれも交流ポーログラフ波をしめし、その波高は濃度に比例したので定量できる。なおそれら化合物の頂点電位は従来のポーログラフイーにおける半波電位とくらべて $\pm 0.0025V$ 以内で一致することを認めた、

(2) 頂点電位からみた各種化合物の易還元性の順序および波高の大きさの順序などをしめた。

(3) 水銀滴下電極におけるポリニトロ化合物の還元機構について考察した結果、それら化合物のニトロ基はそれぞれ段階的に還元されているものと推定した。

本研究にさいしてしゅじゅご高配をいただいた療品部長藤井正道博士に謹謝する。

文 献

- 1) H. Sato : *Eisei Shikenjo Hokoku*, 77, 39(1959).
- 2) *Ibid.*, 77, 44(1959).
- 3) *Ibid.*, 76, 35(1958).
- 4) *Ibid.*, 75, 52(1957).
- 5) *Ibid.* : *Bunseki Kagaku*, 6, 81(1957).
- 6) *Ibid.* : *Eisei Shikenjo Hokoku*, 75, 47(1957).

Summary

A. C. polarographic behaviors of Nitro compounds and their related compounds, i. e., Nitrobenzene (I), p-Nitrobenzyl cyanide (II), 5-Nitrobenzotriazole (III), 6-Nitrobenzotriazole (IV), 5-Nitrobenzimidazole (V), 6-Nitrobenzimidazole (VI), m-Nitrobenzhydrazide (VII), p-Nitrobenzhydrazide (VIII), Ethyl p-nitrophenyl acetate (IX), 3-Nitrophthalic acid (X), o-Nitrophenetole (XI), p-Nitrophenetole (XII), 2-Amino-4-nitroanisole (XIII), 2-Amino-4-nitrophenetole (XIV), 2,4-Dinitrochlorobenzene (XV), 2,4-Dinitrobromobenzene (XVI), 2,4-Dinitroanisole (XVII), 2,4-Dinitrophenetole (XVIII), Ambrette musk (XIX), Ketone musk (XX), Xylene musk (XXI), Picric acid (XXII), Chrysoidine (XXIII), and Isonicotinic (acid) hydrazide (XXIV) in 0.25 M sodium bromide, 0.04 M Britton-Robinson buffer in 80 % ethanol have been investigated.

The wave heights of these compounds were proportional to the concentration and in the concentration range of 1.0~0.1 mM.

The mechanism of reduction at the dropping mercury electrode was deduced by applying the results of A. C. polarography.

Received February 29, 1960

赤外線吸収スペクトル分析の医薬品試験における応用（第11報）

クロマトグラフィーを併用した噴霧殺虫剤中の γ -BHCの定量

大 場 琢 磨

Application of Infrared Absorption Spectroscopy to Examination of Drugs and Their Preparations. XI.

Determination of γ -BHC in Insecticide Aerosol with the Aid of Liquid Chromatography.

Takuma ŌBA

1 ま え が き

著者はすでに赤外線吸収スペクトル (IR) 法を応用して第8報¹⁾において噴霧殺虫剤中の気体成分および殺虫成分の定性分析, また第9報²⁾において噴霧殺虫剤中の殺虫増強剤の定量分析について報告した。その際 γ -BHCはIR法ではクロシンの共存のために, その吸収が重なり定性定量ともに困難であることを記した。サンパゾール*中の γ -BHCの定量法は次のような方法である。すなわち無水ケイ酸を吸着剤とした加圧クロマトグラフ法で, 指示色素液を用いこれと共に溶出する γ -BHC部分を集め, 水酸化ナトリウムで分解生成する塩化ナトリウムを硝酸銀, 硫シアン化カリウム滴定法で定量している。又太田³⁾は指示色素液を用いて, ディルドリンと γ -BHC, p,p'-DDTとの分離定量を吸着クロマトグラフィーによって行っているが, このとき流出用溶媒として石油エーテル, 吸着剤として活性アルミナを使用している。

著者はこれを一般化するためにクロマトグラフィーとIR法とを併用して γ -BHCを定量することを試みた。すなわちあらかじめ殺虫液中の γ -BHCとクロシンとがクロマトグラフィーにより分離されるならば, 多少クロシンが混入してもIR法の場合クロシンの吸収は無視されうるため γ -BHCの定量は可能となる。またDDTなどが添加された場合でもそのIRは異なるのでただちに検知できる。クロマトグラフの吸着剤としては各種増強剤 (リーセン384, アレスリン, スルフォキサイド, MGK264, ビベロニルブトオキ

サイド) が共存するためにこれらとの分離をよくするために吸着能力のすぐれた活性アルミナを用いた。流出用溶媒は検討の結果, 石油エーテル:ベンゼン:メタノール (160:40:1) が最もよく, γ -BHCはクロシンおよび他の増強剤, DDTなどと分離できた。流出液の溶媒を留去してえた γ -BHCを二硫化炭素にとかし, これを一定量とし0.5mmのセルに入れ, 波数 910cm^{-1} (11.0μ) において定量したところ, きわめて好結果をうることができた。さらに実際の市販品についても応用し γ -BHCを定量した。

2 実 験 の 部

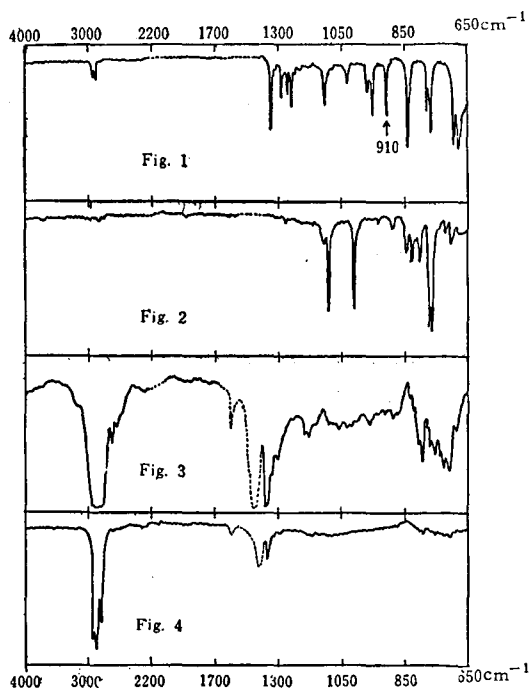
2.1 赤外線分光器

当所に設置された光研 DS 301 型赤外線分光器を使用した。その試料容器 (セル) は厚さ約0.5mmのものである。

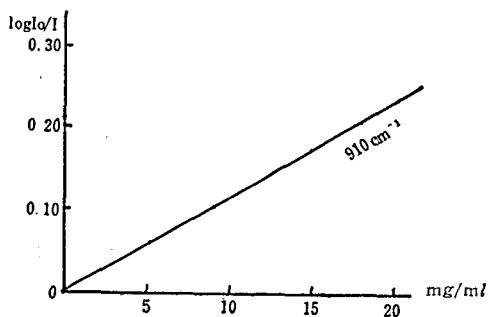
2.2 赤外線吸収スペクトルによる γ -BHCの定量法

γ -BHC (純度99%) の二硫化炭素溶液 (濃度20mg/ml) および p,p'-DDT (純度99%) の二硫化炭素溶液 (濃度10mg/ml) のIRはFig 1 および Fig 2 のごとくである。また実際に使用されているクロシンは芳香族成分の含量が多いが, そのようなクロシンの二硫化炭素溶液の濃度200mg/ml および 10mg/ml のIRはFig. 3 およびFig. 4 のごとくである。

* 三共株式会社製の噴霧殺虫剤

Fig. 1. Infrared spectrum of γ -BHC in CS_2 Fig. 2. Infrared spectrum of p,p' -DDT in CS_2 Fig. 3. Infrared spectrum of Kerosin in CS_2 Fig. 4. Infrared spectrum of kerosin in CS_2

γ -BHC の IR の中で最も他と重なりが少ない吸収である 910cm^{-1} をその定量の key band として選んだが、Fig. 3 および 4 でみられるように γ -BHC に比べてケロシンが少なれば少ないほど、その key band はケロシンに妨害されないわけでありその比が 1 : 1 ぐらいになるとケロシンの影響はまったくなくなる。 γ -BHC の 910cm^{-1} における検量線は Fig. 5 のごとくである。

Fig. 5 Working curve of γ -BHC

2.3 クロマトグラフ管および吸着剤

使用した管は内径約 1cm、長さ約 65cm のガラス管でその吸着剤としてブロックマン製クロマトグラフ用活性アルミナ 30g を使用した。

2.4 流出用溶媒の検討

まず試料液として DDT (3%) と γ -BHC (1%) とを含むケロシン溶液 10g を用いたときにケロシン、DDT および γ -BHC が分離されるような流出用溶媒の撰択を行なった。第 1 に石油エーテルのみを用いたところ三つの分離は全く不可能であった。第 2 に石油エーテル：ベンゼン (4 : 1) を用いたところ、DDT と γ -BHC との分離が悪い。そこで第 3 に、これに 0.5% のメタノールを加えた溶媒 (石油エーテル：ベンゼン：メタノール = 160 : 40 : 1) を使用した結果最初にケロシン、ついで DDT、最後に γ -BHC がきわめて定量的にうまく分離できることがわかった。これらの結果はすべて溶媒を留去した残渣の IR を測定して確認したものである。

2.5 標準混合試料の定量結果

実際に噴霧殺虫剤の殺虫液の組成に近いものを作った。すなわち γ -BHC 3.1%, ビレトリンエキス 6.7%, ビペロニルブトオキサイド 4.3%, リーセン 384 6.7% のケロシン溶液 10g を試料液として前記の溶媒 (石油エーテル、ベンゼン、メタノール) を用いてクロマトグラフを行ない 4ml づつのフラクションに分けてとり、溶媒を留去し残渣の重量を測定したところ、最初の 4 フラクションにケロシン 7.2g がえられ第 5 ~ 10 フラクションに白色結晶 350mg、第 11 フラクションには何も残らず、第 12 フラクションには微量の油状物が残った。この油は IR の測定結果よりビペロニルブトオキサイドであることがわかった。第 5 ~ 10 フラクションの結晶を二硫化炭素に溶かし 25cc とし IR 法で γ -BHC を定量したところ 312.5mg という値をえたが、これは理論値 313mg とまったく一致した。総重量の合計値との差はケロシンの混入と考えられた。繰返しの定量でもほぼ同様の好結果をうることができた。

2.6 市販試料中の γ -BHC の定量結果

市販品の噴霧殺虫剤を第 8 報¹⁾のごとく操作して気体成分と殺虫液とを分離し、後者を 10g とり前記のようにクロマトグラフを行なった。4ml づつ各フラクションをとりその溶媒を留去したところ、最初の 3 フラクションにはケロシン 6.2g、第 4 フラクションには残渣なく、第 5 ~ 10 フラクションには白色結晶 272mg がえられたがこの中には芳香をもった部分があり香料

と一緒に流出されたものと考えられる。第11フラクションには残渣はなかった。この結晶を二硫化炭素に溶かし 25cc とし、IR により γ -BHC を定量したところ 250mg であったが、この表示量は 300mg である。なおこの試料は第 8 報¹⁾で測定した全試料に対する殺虫液の比率が 37% であるので、これより全試料中の γ -BHC の含有率は 0.93w/w% と計算された。また他の 2 つの市販品についても全く同様にして定量を行ったが、その結果を Table. 1. に示す。

Table 1. Determination of γ -BHC in commercial samples

Sample No.	γ -BHC in insecticide solution(mg)		γ -BHC in sample (%)	
	Indicated	Found	Indicated (w/v)	Found (w/w)
1	300	250	0.5	0.93
2	90	100	0.2	0.30
3	250	255	0.5	1.10

殺虫液中の γ -BHC の量は表示と測定値との間に差があるのは有為と認めるが、全試料中の γ -BHC の含有百分率については表示は w/v% であらわされており、測定値は w/w% であるからその差があるのは当然である。このことより考えて試料 No. 1 は不良であるが No. 2 および No. 3 は表示と適合しているものである。

終りに本研究の実験の一部を担当された河合聡、小林茂子両技官ならびに協力された河端五郎君に厚く感謝する。

3 総 括

(1) クロマトグラフィーと赤外線吸収スペクトルと

を併用して噴霧殺虫剤中の γ -BHC の定量を行った。

(2) クロマトグラフィーは吸着剤として活性アルミナ、流出用溶媒として石油エーテル：ベンゼン：メタノール = 160 : 40 : 1 の組成のものを使用し、殺虫液中のケロシンと γ -BHC とを分離した。

(3) えられた γ -BHC を二硫化炭素に溶かし、波数 910cm^{-1} を key band とし、IR 法で定量し好結果をえた。

文 献

- 1) 大場琢磨：分析化学，9，348(1960)。
- 2) 同 上：同上，9，601(1960.)
- 3) 太田悦郎：防虫科学，24，26(1959)。

Summary

The studies reported in this paper were concerned with the method for assay of the γ -BHC in the aerosol insecticide by use of the infrared absorption spectroscopy with the aid of liquid chromatography.

In case of using chromatography, the reagents were applied for the Brockmann's alumina, the mixture of petroleum ether, benzene and methanol with ratio of 160 : 40 : 1 vol., respectively. The available result was obtained that the γ -BHC was able to separate freely from kerosin and synergists which containing of the insecticide solution.

And then, this separated γ -BHC was resolved carbon disulfide and determined by infrared spectroscopy using the key band 910cm^{-1} .

This method could be recommendly used for the general application.

Received February 29, 1960

無水アルコールの紫外線ならびに赤外線吸収スペクトルについて

海 東 常 敏・斎 藤 恵 美 子

Ultraviolet and Infrared Absorption Spectra of Absolute Alcohol.

Tsunetoshi KAITO and Emiko SAITO

1 ま え が き

さきに¹⁾アンモニア性硝酸銀反応が陰性のアルコールを光にさらすと陽性になると報告したが、今回は無水アルコールの市販品および分留したものについて紫外線ならびに赤外線吸収スペクトルを測定したのでその結果を報告する。

紫外線吸収スペクトルによるアルコールの品質判定は七字^{2,3)}によって報告されており、また赤外線吸収スペクトルについて田中⁴⁾は光により変化した無水アルコールは $1,700\sim 1,600\text{cm}^{-1}$ で特徴的な吸収を示すとのべている。

2 実 験 の 部

2.1 装置および測定方法

紫外線吸収スペクトル：日立 EPU-2 型分光光度計を用い、蒸留水を対照として $220\sim 300\text{m}\mu$ における吸光度を測定した。

赤外線吸収スペクトル：光研 DS301 型赤外線分光計を用い $2,000\sim 1,500\text{cm}^{-1}$ における吸収を測定した。

2.2 試 料

(a) 市販無水アルコール、アンモニア性硝酸銀反応陰性のものおよび陽性のもののおの2、計4検体

(b) 1 アンモニア性硝酸銀反応陽性の無水アルコール

2 1をウッドマー分留管をつけて蒸留した初留液

3 中留液

4 後留液

(c) アンモニア性硝酸銀反応陰性の無水アルコー

ルを分留して3留分におけ放置したもの。1初留液、2中留液、3後留液とする。

以上の試料のアンモニア性硝酸銀反応¹⁾とアルデヒド含量¹⁾を示すと Table 1 のとおりである。

Table 1. Ammoniacal AgNO_3 test and aldehyde contents of various samples

Sample No.	Ammoniacal AgNO_3 test	Aldehyde contents mg/100ml
A	1	—
	2	—
	3	+
	4	++
B	1	+
	2	—
	3	—
	4	—
C	1	+
	2	—
	3	—

Note : A1~A4 : Commercial samples

B1 : Sample which is positive for ammoniacal AgNO_3 test

B2 : First fraction of distillate of B1

B3 : Second fraction of distillate of B1

B4 : Third fraction of distillate of B1

C : Samples which were negative for ammoniacal AgNO_3 test and had been standing in colorless bottles for several months after fractional distillation

C1 : First fraction of distillate of C

C2 : Second fraction of distillate of C

C3 : Third fraction of distillate of C

3 実験結果

(1) 試料 A

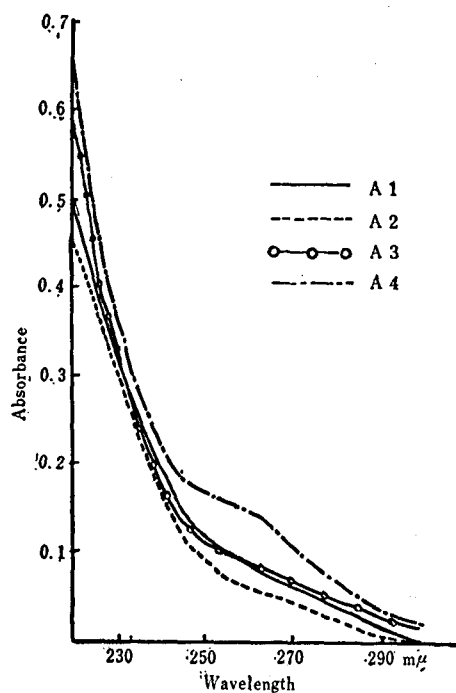


Fig. 1. Ultraviolet absorption spectra of A

(2) 試料 B

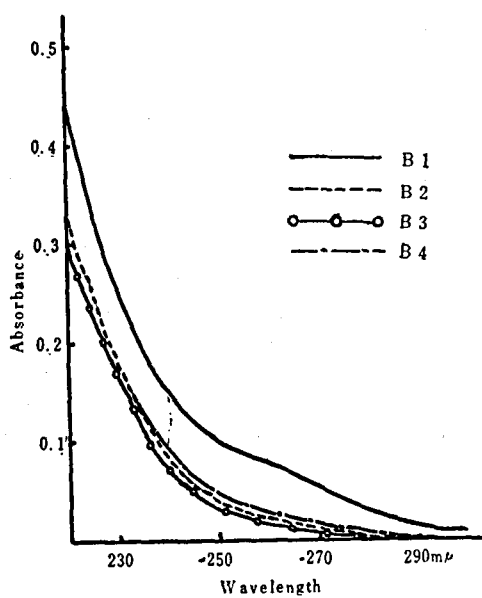


Fig. 3. Ultraviolet absorption spectra of B

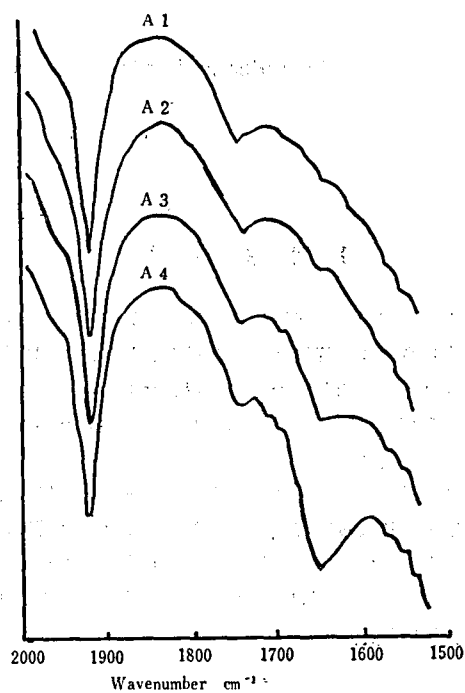


Fig. 2. Infrared absorption spectra of A

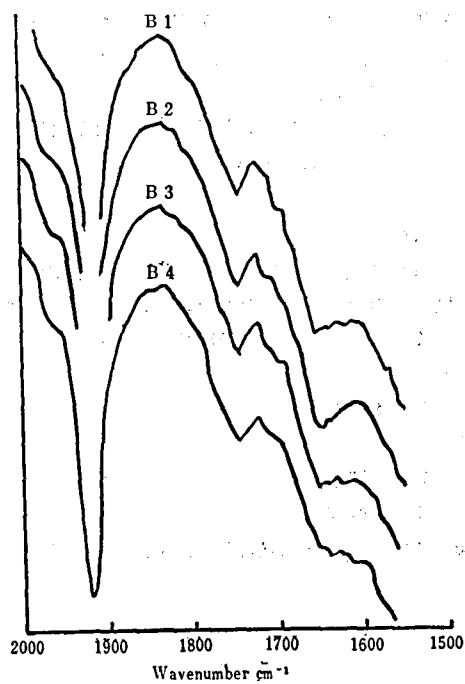


Fig. 4. Infrared absorption spectra of B

(3) 試 料 C

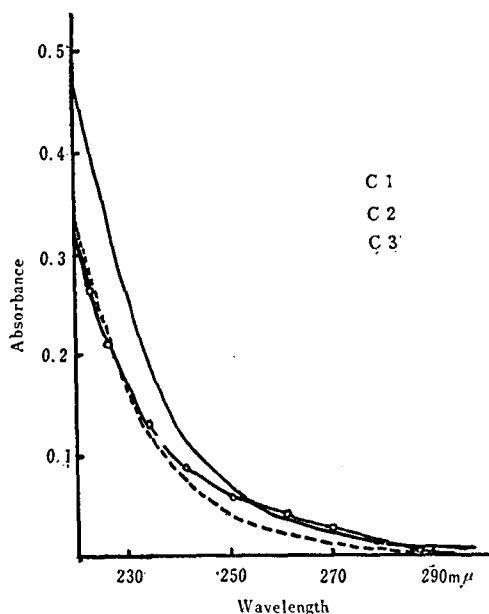


Fig. 5. Ultraviolet absorption spectra of C

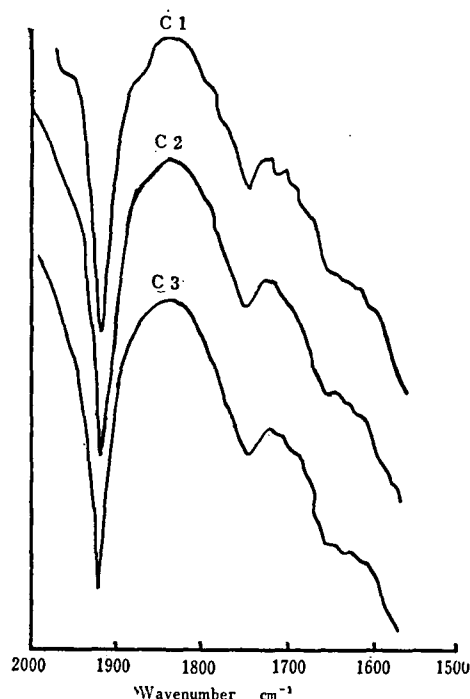


Fig. 6. Infrared absorption spectra of C

4 考察および総括

紫外線吸収スペクトルでは市販品において、250～270 μ 付近に若干強い吸収を示すものがあった。しかしアンモニア性硝酸銀反応との間に明らかな関係はないようである。蒸留すると吸光度は減少し抛物線を示すようになり、品質が純化したことが認められる。

赤外線吸収スペクトルからは市販品においてアンモニア性硝酸銀反応陰性の品と陽性の品では、1,700～1,600 cm^{-1} の間に明らかな差異が認められた。しかしながら陽性の品を蒸留すれば一時的にも反応は陰性になるにもかかわらず吸収は消失しない。また分留して放置せしめた第1留分は陽性であるのにほかの留分との間に差が認められなかった。したがって直接的な関係はないように思われる。

アルデヒドは分留すると初留液に大部分集まり、ほかの留分よりは初留液の方が変化し易いように思われる。

本実験を行なうにあたり御指導いただいた山本医薬品部長に感謝する。

また赤外線吸収スペクトル測定に御援助いただいた

大場技官に感謝する。

文 献

- 1) 海東常敏・小林茂子：衛生試験，77，117(1959)。
- 2) 七字三郎・林多紀：農化，29，626(1955)。
- 3) 七字三郎・山中正美・風袋則夫：醸協誌，14，3(1956)。
- 4) 田中芳男：発表予定

Summary

UV and IR absorption spectra of the commercial absolute alcohol and its distilled fraction were measured. The IR spectra of commercial samples showed apparent difference in 1,700～1,600 cm^{-1} , while they showed some difference between 250～270 μ in UV spectrum.

As far as tested, no significant correlation was found between the ammoniacal AgNO_3 test and the above stated spectra in the distilled fraction.

Received February 29, 1960

蛍光X線分析法による食品ならびに薬品分析 (第1報)

川 城 巖・田 辺 弘 也

Application of X-Ray Fluorescence Analysis to Food and Drug Analysis. I.

Iwao KAWASHIRO and Hiroya TANABE

1 ま え が き

蛍光X線分析法による諸元素の検出定量はわが国においてもすでに鉱石、諸合金あるいは塗料中の金属などの分析に広く応用され、その卓越性が認識されてきたが、主成分が軽元素である場合 back ground の値が大でありまた本分析法が主として金属工業分析の諸家の間で研究されてきたため、本法による有機物中の重元素の検出定量は従来困難視され、文献上にも石油中の鉛およびプロムなど¹⁾の検出定量が報告されている程度に過ぎない。

著者らは、たまたま水俣奇病の原因となる水俣湾産魚介類中の微量諸金属の分析において化学的方法と蛍光X線分析法とを比較検討する機会をえたが、両法による分析値はよく一致しわずかな例からではあるが蛍光X線分析法も有機物中の微量諸元素の検出定量上強力な武器であることを確認するにいたったのでここに報告する。

すなわち蛍光X線分析法は一般に検出限界 10ppm、定量限界 100ppm と称されているが、著者らは水俣湾産乾燥イガイにつき Dithizone 法により水銀含量 98~99ppm なる値をえたので、試みに同検体について蛍光X線分析を行なつた。この結果蛍光X線分析法としては、最も簡易なスペクトルグラフの peak 高比較による定量法によったにもかかわらず、水銀含量 99ppm なる値をえ、化学的分析法と完全に一致する結果をえた。そして水銀と同時に蛍光X線分析法においてマンガン含量 104ppm なる値をえたが、その後化学的定量を行なつたところ 85ppm なる結果をえた。後者の値の低いのはマンガン定量時妨害金属を磷酸塩として除く際、多量に析出する綿状沈殿の吸着性に基づく誤差と推定されるが、比色分析値としては蛍光X線分析値に比較的近い値と見なして差支えない。

以上により蛍光X線分析法が有機物中の諸元素の分析にきわめて有効なことが明らかとなったので、今後さらに本法の食品ならびに薬品分析への応用上の諸要

因につき詳細検討する予定である。

2 実 験 の 部

現地で煮沸後乾燥し送付された水俣湾産イガイをさらに 70°~80° 度で 3 時間乾燥し、一夜真空乾燥器中で塩化カルシウム上に放置したものを検体とし、また市販干物ハマグリを同様に処理乾燥したものを対照として用いた。

2.1 水銀の化学的定量

おもむね A.O.A.C.²⁾ 記載の Dithizone 法に準拠して定量した。

イガイ中の水銀含量：98~99ppm

(sampling 3 回、各回 5 度定量した値の平均値)。

ハマグリ中の水銀含量：0.0ppm

2.2 水銀およびマンガンの蛍光X線分析法による定量

蛍光X線分析用試料の調製：水俣湾産イガイおよび市販ハマグリをそれぞれ 90~100 メッシュの粉末とし、ハマグリ粉末に塩化第二水銀および塩化マンガンの混合水溶液を両金属が 100ppm および 200ppm となるように加え、十分攪拌して完全に均一化し、またイガイ粉末およびハマグリ粉末に上の場合と同容の水を加え攪拌して均一化した。

本操作中の水は蒸留水について脱塩したものを使用した。

以上により添加水分量の全く等しい湿じゆんイガイ粉末、同ハマグリ粉末、銀およびマンガン 100ppm 含有ハマグリ粉末ならびに同 200ppm 含有ハマグリ粉末の計 4 試料を調製した。

定性分析：分析条件—理学電機製 X-Ray Spectrometer, Machlett 製白金X線管球, Scintillation 計数管, および弗化リチウム単結晶を使用。

40KVP, 15mA, scale factor 16, time constant 2 sec, scanning speed 1/2°/min chart speed

2 cm/min

湿じゆんイガイ粉末につき $90^\circ \sim 10^\circ$ にわたって蛍光X線スペクトルグラフを画かせ、 36° 付近に Hg-L α peak を認め、かつ水銀以外にこの位置に peak を示す元素が含まれていないことを確認し、したがってこの peak を用いてイガイ中の水銀含量を定量しうることを明らかにした。また 63° 付近に peak を認め、これが Mn-K α のみによることを確かめ、この peak を用いてイガイ中のマンガン含量を定量しうることを確認した。

湿じゆんハマグリ粉末についても同様にグラフを画かせたところ Hg-L α の位置には全く peak がないが、Mn-K α の位置に小さな peak を認めた。

定量分析：分析条件 time constant 4sec chart speed 1cm/min 他の条件は定性の場合と同じ

測定中電気回路を開くことなく完全に同一の条件下で水銀およびマンガン各 100ppm および 200ppm 含有マグハリ粉末、湿じゆんハマグリ粉末 100ppm おおなほに同イガイ粉末について $37^\circ \sim 35^\circ$ および $65^\circ \sim 61^\circ$ の位置のスペクトルを画かせ Fig. 1 および Fig. 2 のようなグラフをえた。

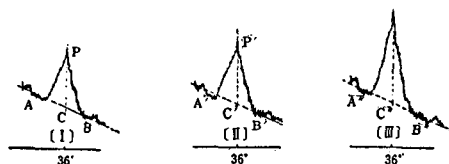


Fig. 1 [I] Hg in sample

[II] 100ppm Hg added into clam

[III] 200ppm Hg added into clam

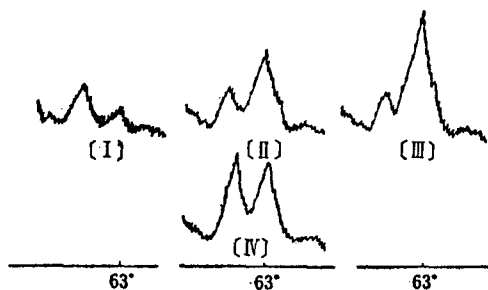


Fig. 2 [I] Mn in clam

[II] Mn in 100ppm Mn added clam

[III] Mn in 200ppm Mn added clam

[IV] Mn in sample

グラフの peak 高 (PC, P/C' など) の比較により水銀含量 99ppm, マンガン含量 104ppm と算出され

た。

なお Fig. 1, Fig. 2 において P, A および B などの点を recording curve の小振動の中点でなく、小振動の振幅中の注意の点に取れば、当然振幅以内で誤差が入ってくるが、その値は推計学的に上記測定条件下で最大相対誤差 15% と計算される、しかし実際にはかなり精確に中点を選べるから、試料粒子の大小および形状に基づく誤差を含めても上記水銀ならびにマンガンの含量値は相対誤差 7~8% 以下と考えられるが、この点についてはなお検討中である。

Mn-K α peak の左肩に現われている peak は Br-K α によるものであるが、Fig. 2 よりイガイ中のブロム含量がハマグリ中のそれに比し約倍量多いことがわかる。

2.3 マンガンの化学的定量

おもむね A.O.A.C.³⁾記載の過ヨウ素酸々化法に準拠して定量した。

イガイ中のマンガン含量 85ppm

ハマグリ中のマンガン含量 6 ppm

3 総 括

水俣病の原因となる水俣湾産イガイ中の水銀およびマンガンにつき化学分析ならびに蛍光X線分析を行ない、両法よりよく一致した分析結果をえた。

文 献

- 1) F. Brown: *Analyst* 84, 344(1959).
- 2) Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 8 th Ed., p. 438(1955) (The Association of Official Agricultural Chemists, Washington).
- 3) *ibid.*, p. 348 (1955)

Summary

We analyzed trace amounts of mercury and manganese in sea-mussels which cause Minamata disease on eating them, by colorimetric and X-ray fluorescence methods.

The results obtained by both analytical methods were in good accordance with each other, showing that the X-ray fluorescence analysis was an excellent method for analyzing elements in organic substances as well as in inorganic ones.

Received February 29, 1960

P - アミノサリチル酸の定量について

立 沢 政 義

Determination of p-Aminosalicylic Acid.

Masayoshi TATSUZAWA

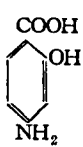
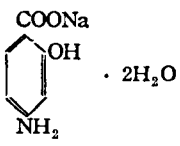
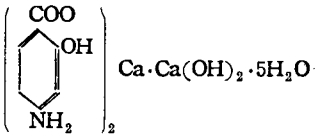
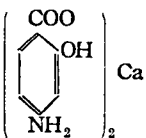
1 ま え が き

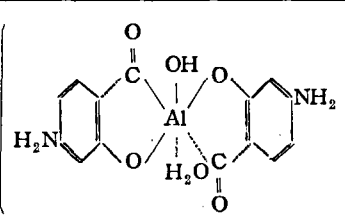
P-アミノサリチル酸 (PAS) およびその化合物の定量法には臭素法^{1,2)}, 亜硝酸法³⁾, キレート滴定法⁴⁾, 脱炭酸による中和法⁵⁾, 非水溶媒滴定法⁶⁾, および比色定量法⁷⁾, など種々あるが公定書記載の定量法としては通常臭素法(JNF, BP) または亜硝酸法(USP)を採用している。臭素法には2種あり JNF法はPASに過剰の臭素液を加えて反応させこの過剰の臭素液にヨウ化カリウムを加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム液で定量する逆測法であるが, BP法は氷酢酸溶媒中で塩酸性でヨウ化カリウム澱粉紙を指示薬として臭素液で定量する直接滴定法である。また亜硝酸法は

氷酢酸溶媒中で塩酸性でヨウ化亜鉛澱粉糊液を指示薬として亜硝酸ナトリウム液で定量する方法である。

これらの方法はいずれも多くの欠点があり JNF法は反応完結に長時間を要しかつ操作が煩雑であり, 澱粉のような賦形薬が混入する場合は, これによる影響があるからその除去操作が必要であり誤差の原因となる。また BP, USP法などはいずれも液外指示薬を用いるためこれも操作が煩雑となり, かつ不なれな場合は終末点の決定が困難であり誤差の原因となり易い。以上の点からより正確かつ簡便な方法の必要性を感じ, インジゴカルミン試液を液内指示薬として臭素液で直接定量する方法について検討したが良好な結果をえたので報告する。

Table 1.

Compound		Structural formula	Molecular weight
p-Aminosalicylic Acid	PAS		153.11
Sodium p-Amino-salicylate	PAS-Na		211.16
Calcium p-Amino-salicylate	PAS-Ca (JNF)		344.35
	(USP)		

Compound		Structural formula	Molecular weight
Alumino Calcium p-Aminosalicylate	Al-PAS-Ca	 Ca·5H ₂ O	494.39

2 実験の部

2.1 試薬

0.1N 臭素液：臭素酸カリウム 3g および臭化カリウム 15g を水に溶かして 1L とする。

0.2% インジゴカルミン 試液：インジゴカルミン 0.2g を水に溶かして 100ml とする。

塩酸（特級）：塩酸として 35～38% を含む。

氷酢酸（特級）：酢酸 99～100% 必要あれば、再蒸留して 115° 以上の留分を捕集して使用する。

2.2 定量法

2.2.1 検液の調製 (a) P-アミノサリチル酸 (PAS), P-アミノサリチル酸カルシウム (PAS-Ca), アルミノニッパスカリウム (Al-PAS-Ca)：本品約 250mg を精密に秤り、氷酢酸 10ml を加え加温して溶

かし、冷後 50ml のメスフラスコに入れ水を加えて 50ml とする。

(b) P-アミノサリチル酸ナトリウム：本品 110° 2時間乾燥 250mg を精密に秤り 50ml のメスフラスコに入れ水を加えて 50ml とする。

2.2.2 定量 検液 10ml を正確に 100ml の三角フラスコに量り、氷酢酸 20ml および塩酸 10ml を加えて水浴上で 60～70° に加温し、温時 0.1N 臭素液で滴定する。終末近辺（黄色の褪色が遅くなった点）でインジゴカルミン試液 4 滴を加えてはげしく攪拌しつつ 10 秒に 1 滴の速度で徐々に滴定する。また同様の操作で空試験を行ない滴定値より差引く。また滴定には磁気攪拌器を用いる。

0.1N 臭素液 1ml = 2.552mg PAS (C₇H₇O₃N)
= 2.919mg PAS Na (C₇H₆O₃NNa)

Table 2. Results of determination

Compound	Percent of official standard		Br ₂ assay (%)			NaNO ₂ assay (%)
			New method	BP	JNF	USP
PAS	>99%	Ave.	99.56	99.75	99.67	99.76
		Max.	99.63	99.85	99.88	99.99
		Min.	99.48	99.65	99.46	99.53
		Ran.	0.15	0.20	0.46	0.47
PAS-Na	>99%	Ave.	99.45	99.60	99.45	99.80
		Max.	99.57	99.71	99.75	100.03
		Min.	99.43	99.48	99.15	99.62
		Ran.	0.14	0.23	0.60	0.41
PAS-Ca	58.4～62.0% (PAS)	Ave.	59.89	59.88	58.35	60.35
		Max.	59.95	59.98	59.05	60.65
		Min.	59.82	59.78	58.05	60.05
		Ran.	0.13	0.20	0.40	0.60
Al-PAS-Ca	60～64% (PAS)	Ave.	60.25	60.51	60.14	60.81
		Max.	60.31	60.58	60.25	60.97
		Min.	60.20	60.45	60.02	60.65
		Ran.	0.11	0.13	0.20	0.32
PAS-Na Tb.	95～105% (labeled amount)	Ave.	99.62	99.73	99.47	100.29
		Max.	99.68	99.83	99.75	100.45
		Min.	99.55	99.62	99.20	100.13
		Ran.	0.13	0.21	0.55	0.32

Ave. : Average
Max. : Maximum
Min. : Minimum
Ran. : Range

Table 3. Effect of other material

Sample (mg)	Other material (mg)	0.1N Br ₂ (ml)	Found (mg)	Error (mg)
PAS Na				
52.87	—	14.1	52.68	—0.19
52.87	+Lactose 100	14.13	52.78	—0.09
52.87	+Starch 100	14.1	52.68	—0.19
52.87	+C.M.C. 50	14.1	52.68	—0.19
52.87	+Talk 100	14.09	52.64	—0.23
52.87	+Mg Stearate 100	14.1	52.68	—0.19
52.87	+1NAH 50	30.85	115.28	+6.24
52.87	+Pyridinamid 100	14.1	52.68	—0.19

2.3 指示薬の精度

通常酸化法においては液内指示薬としてメチルオレンジ、メチルレッド、P-エトオキシクリソジジン、インジゴカルミンなどのごとく酸化剤により破壊されて褪色する色素を用いるが著者はこれらのなかでもっとも精度の良いインジゴカルミンについて検討した。本品は水溶液中では変色が非常に鋭敏であるが氷酢溶媒中では減退する。しかし加温することによりある程度鋭敏となるのでこの欠点を除去することができる。よって本法においては温時定量する必要あり、また本法における指示薬の変色は可逆的でないから終末近辺においては特にげしく攪拌しつつ徐々に滴定する必要がある。

2.4 温度の影響

反応速度は温度の上昇により増加することは周知の事実であるが本法においても顕著である。また低温では終末近辺においてPASの臭素付加体が緑色を呈し終末点が見難くなるが、高温ではただちに淡黄褐色となるため指示薬の変色の妨害とならない。

2.5 溶媒の影響

本法は塩酸酸性で反応を進行させるため水溶液中ではPASを遊離するから氷酢酸溶媒中で定量する必要がある。しかしこの場合酢酸と塩酸の量的関係が重要であり塩酸量が過大であると指示薬の精度が良好になる反面PASの遊離をきたし満足な定量ができない。よって塩酸と酢酸の配合比について検討したが、酢酸は常に塩酸の倍量必要であることが判明した。また酢酸の純度も非常に重要であり、不純であると温時着色し定量上誤差の原因となる。

2.6 賦形薬およびその他の共存物質の影響

本法により製剤を定量する場合賦形薬その他の物質

の影響がありうると予測されるのでそれらの一定量を添加して定量を試みたがTable 3に示すとおりいずれも影響がなかった。しかし1NAHが混入した場合はこれが臭素と反応するため影響があり定量値が過剰となる。

2.7 P-アミノサリチル酸およびその化合物の定量

PASおよびその化合物について本法、BP法USP法、JNF法などで定量を行ない、比較検討した。BP、USP法はいずれも液外指示薬を使用するため操作が煩雑であり、かつ反応によって生じたPASの臭素付加体またはジアゾ化合物の色により指示薬に点滴したとき着色するため変色が不明瞭となる。したがってデーターのバラツキも大きくかつ過剰になり易い。JNF法では賦形薬に澱粉を用いた製剤の場合その除去操作が必要でありそのためにデーターのバラツキが大である。本法では液内指示薬を用いるため反応の連続的観察が可能であり、かつ終末点における変色が鋭敏であるため良好な結果がえられた。また賦形薬の影響がないから製剤の定量には最適である。

3 総括

本法は酢酸溶媒中で塩酸酸性でインジゴカルミン液を液内指示薬として温時臭素液で直接定量する方法であるが、連続的に終末の変色の観察ができるため操作が簡単である。よってデーターのバラツキも少なくまた賦形薬の影響がないから迅速な分析法として特に製剤の定量においては従来の方法にまさる良い方法と思われる。

終りに本研究に際し御指導いただいた医薬品部山本展由部長ならびに鍋島室長にたいして深謝する。

文 献

- 1) D. Coppim : *Farm. Sci. e tec.*, 4, 526 (1949).
cf. *C. A.*, 44, 1365 b(1950).
- 2) O. Seyniour : *J. Pharm. Pharmacol.*, 2, 292 (1948).
- 3) M. Pesez : *Bull. Soc. Chim. France*, 918(1949).
cf. *C. A.*, 44, 3068 b(1950).
- 4) M. Baron : *Aptechnoe Delo.*, 4, 17 (1955). cf.,
Anal. Abstr., 3, 1491(1956).
- 5) G. Kameswara : *J. Pharm. Pharmacol.*, 6, 195 (1954).
- 6) L. Chatten : *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*,
45, 556(1956). cf. *Anal. Abstr.*, 4, 671(1957).
- 7) M. Ostrovskii : *Aptechnoe Delo*, 4, 10 (1955).
cf., *J. Pharm. Pharmacol.*, 8, 615(1956).

Summary

Weigh accurately about 0.25 g of p-aminosalicylic acid, dissolve it in 10 ml of glacial acetic acid and make up to 50 ml with water. To the 10 ml of the sample solution, add 20 ml glacial acetic acid and 10 ml of concentrated hydrochloric acid. The mixture is warmed to 60~70° and titrated with 0.1N Br₂ constantly swirling the contents of the flask during the addition. After adding about 90% of the expected titre, add 4 drops of 0.2 % indigocarmine and continue titrating slowly. When the indicator colour changes from blue to green, add the Br₂ drop by drop, allowing about 10 seconds after each drop, until the end-point when the liquid turns from green to yellow.

Carry out a blank determination, titrating until the indicator is practically colourless.

Received February 29, 1960

テバインの比色定量

朝比奈晴世・大野昌子

Colorimetric Determination of Thebaine.

Haruyo ASAHINA and Masako ÔNO

1 ま え が き

Pfeifer¹⁾は、Wegner のジアゾ反応によってテバインの比色定量を行なった。これはテバインの溶液を希硫酸と20分間水浴上で加熱し、冷水で冷却したのち、水酸化ナトリウム液と p-スルファニル酸のジアゾ液を加えてえられる紫色を 570m μ で測定する方法で、Pfeifer は紫色を呈するのは、テバインの酸加水分解物のコデイノンによると説明している。

Pfeifer はまたコデインを過マンガン酸カリウムで酸化してコデイノンにし、同じ p-スルファニル酸のジアゾ液をもちいて呈色させ、この場合は 500m μ で測定している。

テバインまたはコデインからえられるコデイノンが同じジアゾ液で異なった呈色を示すことは興味深い。

コデインは、酸化によってコデイノンやジアゾ陽性のほかの酸化生成物を経て、ジアゾ陰性の生成物になるといわれている。

しかしテバインの場合、ジアゾ液で呈色するものはコデイノンでなく、むしろテバインと希硫酸との加熱生成物であるテベニンによると解釈したほうがよいように思われる。

Hesse²⁾によると、テバインは希硫酸と煮沸すると 1.5~2 分で完全にテベニンに変化する。

Schöff, Borkowsky³⁾は、テバインに希硫酸を作用させると、第2級塩基であるテベニンを生じ、濃硫酸を作用させると第3級塩基のモルフォテバインを生成すると報告している。

また Knorr⁴⁾によると、テバインを希硫酸と加熱すると、一部分はコデイノンに変化する。テバインが、テベニンまたはモルフォテバインに変化する反応でも、これらはいずれもコデイノンを経てえられる。事実コデイノンからこれら二つの塩基が生成される⁵⁾。

Dyer, McBay⁶⁾は、テバインを N 硫酸と加熱して、“acid treated thebaine” をえて、これの紫外吸収スペクトルを測定している。

Grlic⁷⁾は、テバインを N 硫酸と 20 分間加熱してえられる物質の紫外吸収スペクトルが、テバインの場合と大いに異なり、Dyer, McBay の “acid treated thebaine” の吸収スペクトル、テベニンの吸収スペクトル⁸⁾と一致するところから、これは明らかにテベニンに変化したものであると報告している。

Pfeifer のテバイン酸加水分解物のジアゾ反応による比色定量は、呈色が非常に不安定で、再現性に乏しい。

テバインの酸加水分解物がテベニンであるならば、テベニンはフェノール性水酸基のある 2 級塩基であるから、Folin-Ciocalteu 試液によって安定な呈色えられるはずで、実際、テバイン溶液を希硫酸と 5 分間水浴上で加熱したものは、Folin-Ciocalteu 試液で濃い青色を呈する。これに反し、テバイン溶液はこの試液で呈色しないので、テバインの比色定量をテベニンの Folin-Ciocalteu 試液による呈色で試みた。

2 実験の部

2.1 テバイン溶液の調製

テバイン 0.1003g を 50% メタノール 100ml に溶解し、この液 10ml を水で 100ml にうすめる。

2.2 テバインの酸による加水分解

テバイン溶液 2ml (テバインとして 200.6 μ g) に、2N 塩酸または 2N 硫酸 2ml を加え、水浴上で 5 分または 20 分間加熱したのち、氷水でただちに冷却する。

加水分解物の吸収スペクトル測定には、この液を正確に水で 50cc にうすめたものをもちいる。

2.3 塩酸テベニンの生成

Hesse²⁾にしたがい、テバイン 0.2g を 8% 塩酸 4ml と、気ほうが生ずるまで加熱したのち、ただちに冷水を加えて冷却する。しばらく放置し、析出する結晶を集めて冷水で洗浄し、3% 酢酸から再結晶する。

2.4 紫外外部吸収スペクトル測定

酸と加熱したテバイン溶液, 塩酸テベニン溶液, テバイン溶液 (アルカロイドの濃度はそれぞれ 0.0004%) の, 220~320m μ における吸収スペクトルを, 1cmのセルをもちい, Beckman DU 分光光度計で測定した。

対照液としては, 50ml 中にメタノール 2.5ml を含む水 2ml をもちい, 2N の酸 2ml を加えて同じように加熱した。

吸収スペクトルは第1図吸収極大および極小波長は第1表に示すとおりである。

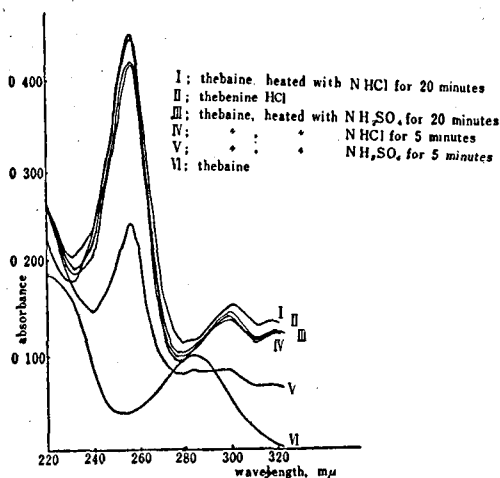


Fig. 1. Ultraviolet absorption spectra of thebaine, after heating with mineral acids (concentration: 0.0004%)

Table 1. Positions of the maxima and minima of spectra of thebaine, after heating with dilute mineral acids

	$\lambda_{max.}$			$\lambda_{min.}$		
	m μ			m μ		
テバイン						
N塩酸加熱						
5分	257	300	320	232	278~9	312
20分	257	300	320	232	2793	12
N硫酸加熱						
5分	257	283	317	240	279	314
		~4	~20			
20分	257	300	320	232	279	312
塩酸テベニン	257	300	320	231	279	312
テバイン	285			256		
塩酸テベニン ⁸⁾	257	300	320	231	279	312
テバイン ⁸⁾	285			256		

2.5 テバイン酸加水分解液の Folin-Ciocalteu 試液による呈色反応

試液:

Folin-Ciocalteu 試液⁹⁾

炭酸ナトリウム液⁹⁾

操作:

テバイン溶液 2ml に 2N 塩酸 2ml を加え, 5 分間水浴上で加熱する。氷中で冷却したのち, Folin-Ciocalteu 試液 1ml を加え, 30 分放置後さらに炭酸ナトリウム液 4ml を加える。10 分後, 青色に呈色した液を, 水で正確に 50ml に希釈する。

1 時間ののち, 765m μ における吸光度を, 1cm のセルをもちい, Beckman DU 分光光度計で測定する。対照としては, 50ml 中にメタノール 2.5ml を含む水 2ml に, 2N 塩酸 2ml を加えて加熱し, 同じように Folin-Ciocalteu 試液, 炭酸ナトリウム液を加えたものをもちいる。

2.6 テバインの検量線

2ml 中にテバイン 50~200 μ g を含む溶液をもちい, 前述の方法で呈色させたのち, 吸光度を測定する。

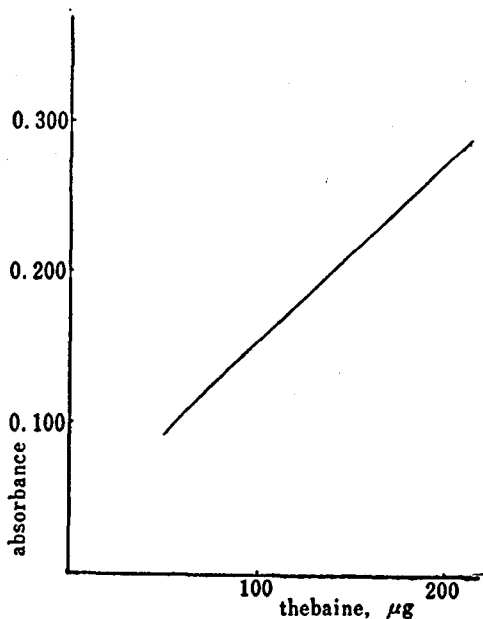


Fig. 2. Calibration curve of thebaine

3 考 察

第1図, 第1表から, テバインを希硫酸と加熱すると, テベニンに変化することは明らかである。

テバインをN塩酸と、5分または20分、N硫酸と20分加熱したものの吸収スペクトル、吸収極大および極小波長は、それぞれ塩酸テベニンによく一致している。

しかしN硫酸と5分間加熱した場合の吸光度は、ほかの場合にくらべて小さい。これは Knorr^{4,5)}のいうように、テバインを希硫酸と加熱すると、一部分コデイノンになり、このコデイノンの吸光度がテベニンにくらべて小さいためで、さらにコデイノンが希硫酸と加熱することによって、20分後にはテベニンになるものと思われる。

またテバインの検量線は、テバイン 50~175 μ g の範囲内で Lambert-Beer の法則にしたがう。

4 結 論

テバインを、塩酸または硫酸と加熱してテベニンにし、Folin-Ciocalteu 試液を加えて青色に呈色させた液の吸光度を測定することによって比色定量することができる。

文 献

- 1) S. Pfeifer : *Bull. Narcotics*, 10, No. 3, 18(1958).
- 2) O. Hesse : *Ann.*, 153, 47(1870).

- 3) C. Schöff and F. Borkowsky : *Ann.*, 458, 148 (1927).
- 4) L. Knorr : *Ber.*, 39, 1409(1906).
- 5) L. Knorr : *Ibid.*, 36, 3074(1903).
- 6) M. S. Dyer and A. J. McBay : *J. Am. Pharm. Assoc.*, 44, 156(1955).
- 7) Lj. Grlić : United Nations document, ST/SOA/SER.K/75(1958).
- 8) P. M. Oestreicher · C. G. Farmilo and L. Levi : *Bull. Narcotics*, 6, No. 3-4, 42(1954).
- 9) 朝比奈晴世・大野昌子 : 衛生試験, 77, 139(1959).

Summary

The solution of thebaine after heating with dilute hydrochloric acid on a water bath for 5 minutes gives a strong and stable blue colour with the Folin-Ciocalteu reagent. This colouration is due to thebenine, a conversion product of thebaine by heating with dilute mineral acid.

The blue solution of the acid treated thebaine follows the Lambert-Beer's Law within the range of 50~175 μ g of thebaine. Thus thebaine can be determined colorimetrically with the Folin-Ciocalteu reagent. This method has much better reproducibility than the diazo reaction.

Received February 29, 1960

ケシ (*Papaver somniferum* L.) の生育ならびに収量に
およぼす磷酸質肥料配合の影響について

木下 孝三・中川 雄三
伊 阪 博・小 峰 常 行

Studies on the Effects of the Composed Ratio of Phosphoric
Manures upon the Growth and the Yield of Opium Poppy
(*Papaver somniferum* L.)

Kōzō KINOSHITA · Yūzō NAKAGAWA · Hiroshi ISAKA
and Tsuneyuki KOMINE

1 ま え が き

けし栽培においてもっとも考慮を要するのは肥料であり、とくに肥料各要素の配合比率の問題である。著者らは、さきに窒素質肥料につきその配合比率がけしの生育ならびに収量におよぼす影響について調査し、現在慣行されているけし栽培耕種基準の施肥量の約2倍程度が適量であると報告した¹⁾。磷酸質肥料についてもその配合比率がけしにおよぼす影響を同様に調査試験しておく必要を認め、著者らは1959年、和歌山薬用植物栽培試験場の土壌を用いてそれらの関係につき試験調査した。若干の成績をえたので、ここに報告する次第である。

2 材料および方法

2.1 材 料

本試験に使用したけしの品種は一貫種系統のもので、1958年6月当試験場で採種したものである。

2.2 方 法

長さ、幅、深さそれぞれ90cm, 90cm, 90cmのコンクリートわくを用い、土壌はやや粘質の壤土で前作水稻無肥料栽培のものを用いた。コンクリートわく内は上部より耕土27cm, 水田床土12cm, 底土(礫を含んだ粘質土)51cmの深さとした。試験区は現在慣行のけし栽培耕種基準の施肥量10アール当り、窒素15.26kg, 磷酸4.54kg, カリ8.81kg, 1区当り窒素12.60g, 磷酸3.75g, カリ7.27gを標準配合(N1, P1, K1)とし磷酸量を増減してつぎの10区を設けた。すなわち無肥料区(N0, P0, K0), 無磷酸区(N1,

P0, K1), 磷酸0.5倍区(N1, P0.5, K1), 磷酸標準区(N1, P1, K1), 磷酸1.5倍区(N1, P1.5, K1), 磷酸2倍区(N1, P2, K1), 磷酸2.5倍区(N1, P2.5, K1), 磷酸3倍区(N1, P3, K1), 磷酸3.5倍区(N1, P3.5, K1), および磷酸4倍区(N1, P4, K1)とし各区とも8個体を供試した。供試肥料は窒素は硫酸, 磷酸は過磷酸石灰, カリは硫酸カリをもってし、それぞれ計算量施用した。基肥に全量の5%, 追肥に20%, 止肥は75%の割合でそれぞれ適期に施用した。別に播種前酸度きょう正の意味で耕土に石灰10アール当り75kg, 1区当り62.5gを散布しよく混和せしめておいた。そのほかの管理栽培法などはすべてけし栽培耕種基準によって行なわれた。1958年11月7日播種し発芽後10日目ごとに草丈、葉数そのほか外見的に観察される生育上の差異について調査し、翌59年5月19日採汁開始、同26日終了、6月2日地上部地下部を収納し各部の生育状態について調査し各区間の比較を行なった。モルヒネの定量はイオン交換樹脂をもちいてモルヒネを分離したのちフオリン試薬を使用して吸光係数を測定比色定量した²⁾。

3 実 験 結 果

3.1 一般生育状態

各区とも11月18日一斉に発芽しその状況は良整であった。その後生育順調に越冬し、越冬後気温の上昇とともに生育の進展いちじるしく、4月30日~5月2日の間正常に開花し、5月19日採汁適期となり同26日採汁終了故障なく収穫を終わった。各区間の差異についてみるに、無肥料区は3月上旬ごろより生育が劣るのがみとめられ葉色はやや黄変し茎葉伸長期に入って

この傾向はますますいじりしくなり、明らかに窒素欠乏の徴候を呈してきた。無磷酸より磷酸 1.5 倍までの各区は生育良好で、外見的の差異はあまり顕著にみとめられない。磷酸 2 倍より 4 倍までの各区は磷酸の

増加とともに生育の劣るのがみとめられ、4 倍区に至っては相当に生育が不良になっているのがみとめられる。つぎに腋芽の発生本数、同重量、採汁期における草丈および葉数などの調査は Table 1 のとおりである。

Table 1. Comparison of lateral buds, plant height and number of leaves among different treatments

Treatment	Lateral buds				Plant height		Number of leaves	
	Number	Fresh weight						
		Ratio	g	Ratio	cm	Ratio		Ratio
N0, P0, K0	0.3	7	0.37	2	91.1	79	13.5	78
N1, P0, K1	3.4	77	12.87	80	113.3	99	15.7	91
N1, P0.5, K1	3.5	78	14.37	90	110.0	96	15.8	91
N1, P1, K1	4.4	100	16.00	100	114.6	100	17.3	100
N1, P1.5, K1	2.8	64	12.12	76	108.6	95	15.7	91
N1, P2, K1	2.8	64	11.25	70	109.5	96	15.3	88
N1, P2.5, K1	2.4	55	10.37	65	108.7	95	15.6	90
N1, P3, K1	2.0	45	8.25	52	105.7	92	14.6	84
N1, P3.5, K1	1.4	32	5.75	36	102.8	90	12.5	72
N1, P4, K1	0.6	14	1.62	10	100.5	88	13.8	80
L.S.D. 5 %	1.19		4.95		7.12		1.79	
L.S.D. 1 %	1.59		6.59		9.48		2.39	

Table 2. Comparison of the yield of crops among different treatments

Treatment	Fr-esh weight of whole plant		Fresh weight of leaves		Fresh weight of stem		Capsule				Fresh weight of roots	
	g	Ratio	g	Ratio	g	Ratio	Fresh weight	Height	Width		g	Ratio
N0, P0, K0	78.6	33	17.1	27	31.7	31	20.0	45	6.32	3.60	9.7	26
N1, P0, K1	218.0	92	45.7	73	90.8	89	44.2	100	8.16	5.43	37.2	100
N1, P0.5, K1	205.5	86	38.8	62	91.2	90	44.2	100	7.55	5.03	31.1	84
N1, P1, K1	238.0	100	62.5	100	101.5	100	43.3	98	8.02	5.53	30.0	81
N1, P1.5, K1	161.8	68	28.5	46	73.3	72	37.7	85	7.74	4.83	22.2	60
N1, P2, K1	171.7	72	35.0	56	80.2	79	32.6	74	7.51	4.72	23.8	64
N1, P2.5, K1	173.0	73	36.8	59	79.2	78	34.8	79	7.81	4.73	22.6	61
N1, P3, K1	165.6	70	38.5	62	71.7	71	29.8	67	6.84	4.32	25.5	69
N1, P3.5, K1	117.2	49	17.7	28	55.0	54	25.2	57	6.83	3.99	19.2	41
N1, P4, K1	130.0	55	19.8	32	64.2	63	22.3	50	5.71	3.62	23.5	63
L.S.D. 5 %	54.94		17.05		22.60		11.60	0.86	0.83		9.41	
L.S.D. 1 %	73.16		22.71		30.10		15.44	1.17	1.11		12.53	

Table 3. Comparison of the yield of opium, the morphine content and the yield of seeds among different treatments

Treatment	Yield of opium		Morphine				Yield of seeds	
			Content		Yield			
	mg	Ratio	%	Ratio	mg	Ratio	g	Ratio
N0, P0, K0	78.8	29	16.95	88	13.3	29	0.88	31
N1, P0, K1	239.5	88	15.36	80	36.7	79	2.51	87
N1, P0.5, K1	263.7	97	15.66	82	41.3	89	2.76	96
N1, P1, K1	272.6	100	17.09	89	46.4	100	2.88	100
N1, P1.5, K1	247.6	91	15.78	82	39.0	84	2.51	87
N1, P2, K1	195.1	72	17.05	89	33.2	72	2.46	85
N1, P2.5, K1	213.3	78	15.11	79	32.2	69	2.21	77
N1, P3, K1	195.2	72	18.19	95	35.5	77	2.08	72
N1, P3.5, K1	133.3	49	16.30	84	21.7	47	1.63	57
N1, P4, K1	130.2	48	19.17	100	24.9	54	1.18	41
L.S.D. 5 %	88.61		N.S.		15.18		1.07	
L.S.D. 1 %	118.00		N.S.		20.21		1.43	

各項目について分散分析を行なった結果、いずれの項目においても1%水準で区間の差の有意性がみとめられた。腋芽は発生のつど摘芽し1本仕立としたが、その発生本数においても生体重量においても磷酸標準区最大を示し、それより磷酸の増減にともない減少を示している。しかし磷酸減量による減少程度は磷酸増量による減少に比して少なく磷酸0.5倍区、無磷酸区と順次し3者の差異は比較的少なくまじり、磷酸1.5倍より以上の各区はその減少程度比較的多くその差異も広く磷酸4倍区に至っては無肥料区よりわずかにすぐれている程度であり無肥料区はもっとも劣っているのがみとめられる。つぎに採汁期における草丈についてみるに、腋芽の場合と同様の傾向がみられるがこの場合各区間の差異は比較的少なく、葉数については採汁期における生葉数についてであるがこれも腋芽、草丈の場合と同様の傾向を示しているのがみとめられる。

3.2 収穫物調査

収穫物の調査の結果を示すと Table 2 のとおりである。

各項目について分散分析を行なった結果いずれの項目においても1%水準で区間の差異の有意性がみとめられた。

3.2.1 生体総重：磷酸標準区最大を示し、これを頂点として磷酸量の増減にともない漸減する傾向を示している。その減少程度をみるに磷酸減量によるは影響磷酸増量による影響に比してはるかに少なく、磷酸増量はかえって生育を阻害していることがみとめら

れた。すなわち無磷酸区、磷酸0.5倍区と順次しているが前3者の差異は比較的少なく磷酸1.5倍区以上の各区は順次劣っているがその差異は大きく磷酸3.5倍区もっとも劣り無肥料区はこれよりさらにまた相当に劣っているのがみとめられる。

3.2.2 生葉重量および生茎重量：両者とも生体総重の場合とほぼ同様の傾向がみとめられる。

3.2.3 蒴果：まず形状をみるに、高さにおいては無磷酸区最大を示し、磷酸0.5倍区、磷酸標準区と順次して漸減しているが、しかし3者の差異は僅少である。これより磷酸量の増加にともない減少する傾向を示し、磷酸4倍区に至っては無肥料区より劣るのがみとめられる。幅においては磷酸標準区最大を示し、無磷酸区、磷酸0.5倍区と順次して漸減しているがこれらの差異は僅少である。磷酸1.5倍区以上の各区は磷酸量の増量とともに減少し磷酸4倍区に至っては無肥料区とほとんど差異がみとめられない。しかし高さの場合に比して各区の差異はかなり大きいのがみとめられる。すなわち生育良好なものは形が大きく丸型を呈し、生育の劣るものほど細いだ円球状を呈している。生体重量においては磷酸0.5倍区および無磷酸の両区はともに差異なく最大を示し、わずかに劣って磷酸標準区と順次し差異はほとんどみとめられない。これより磷酸の増量にともない順次減少し、その減少程度もかなり大きく磷酸4倍区に至っては無肥料区にわずかにまさる程度でほとんど差異がみとめられない。

3.2.4 生根重量：無磷酸区最大を示し、磷酸0.5倍区、磷酸標準区と順次し漸減しているがこれらの差

異は比較的少ない。磷酸 1.5 倍区以上の各区は磷酸の増量にともない順次減少する傾向を示しているがこれらの差異な比較的大きく無肥料区がもっとも劣っているのがみとめられる。

3.3 収量調査

あへん収量、モルヒネ含量および種子収量などの調査は Tabel 3 に示すとおりである。

分析によると、モルヒネ含量を除くほかの分散項目についてはいずれも 1% 水準で区間の差の有意性がみとめられた。

3.3.1 あへん収量：まず液汁分泌の状況を見ると、第 1 回切傷においては全株分泌して区間の差異をみとめないが、第 2 回切傷よりは早くも分泌停止の株がみとめられ分泌率の低下を示しているが、各区とも低下率はそれほどいちじるしくなく第 3 回切傷においては低下率もっともいちじるしく、磷酸標準区、磷酸 0.5 倍区、磷酸 1.5 倍区以外の各区はすべて低下を示しその程度は磷酸量の増加にともないいちじるしく、磷酸 4 倍区は無肥料区とほとんど差異なくもっとも低下率がいちじるしい。第 4 回切傷においては全区低下を示しているが、その程度は第 3 回のそれに比して全般にやや低下率が少なくなっているのが特異の点であるがその傾向は第 3 回の場合とほぼ同様であるのがみとめられる。全期間を通じてみると磷酸標準区もっとも低下率少なく、磷酸 0.5 倍区と順次し両者の差異は比較的少なく磷酸 1.5 倍区、無磷酸区と続き前者よりやや劣り磷酸 2 倍区以上の各区は磷酸の増量にともない低下率を増し、磷酸 4 倍区、無肥料区ともっとも低下率がいちじるしいのがみとめられる。つぎにあへん収量についてみると磷酸標準区最大を示し、これを頂点として磷酸量の増減にともない漸減する傾向がみとめられる。その減少程度をみるに磷酸減量による影響は磷酸増量の場合に比してはるかに少ないのがみとめられる。すなわち磷酸 0.5 倍区、無磷酸区と順次しているが前 3 者の差異は比較的少なく磷酸 1.5 倍区以上の各区は順次劣っているがその差異は大きく磷酸 4 倍区もっとも劣り無肥料区はさらにそれよりはるかに劣っているのがみとめられる。

3.3.2 モルヒネ含量：磷酸 4 倍区最大を示し、磷酸 3 倍区と順次して減少し各区間の差異もやや大であるが一定した傾向はみとめられない。なおこの場合区間の差異に有意性がみとめられない。

3.3.3 モルヒネ収量

磷酸標準区最大を示しあへん収量の場合と同様の傾向を示しているのがみとめられる。

3.3.4 種子収量：磷酸標準区最大を示し、磷酸

酸量の増減とともに減収を示している。しかし磷酸減量による減収程度は少なく、磷酸 0.5 倍区、無磷酸区と順次し差異は比較的僅少である。磷酸増量による減少程度は減量の場合に比して大きく、磷酸 1.5 倍区以上の各区は順次減収を示し、磷酸 4 倍区に至ってもっとも減収を示し、無肥料区はさらにこれより相当減収を示しているのがみとめられる。

4 総括

以上の結果を総合すると、生育状態においても生体総重、あへん収量、モルヒネ収量および種子収量などにおいても磷酸標準区最大を示し、これを頂点として磷酸量の増減にともない漸減する傾向を示している。各区間の減少程度をみると磷酸減量にとまなう減収は磷酸増量の場合のそれに比してはるかに少ないのがみとめられる。すなわち磷酸の増量はその減量より大きい影響をおよぼし生育を阻害し、減収をきたしている。それゆえ現在慣行されているけし栽培耕種基準の磷酸質肥料の施肥量は大体において適量であり、いまだ少し減量してもよいのではないかと考えられる。かく磷酸の増量により生育が阻害され悪影響を受けるのは、けし栽培は追肥に重点をおく栽培法であり磷酸質肥料の追肥は従来よりその効果がみとめられないので、これがかえって生育に悪い影響をおよぼすものと考えられる。また磷酸増量は土壌の酸性化をうながし生育の後期すなわち開花期より採汁期のことに至ってこれが累積し、土壌の酸性化が相当に進んでいると想像され、これが原因して収量の減少をきたしているものと考えられる。実際の栽培にはよく土壌の状態を考慮し、ほかの肥料要素との配合比率をよく考え、磷酸質肥料の多肥におちいらぬよう注意すべきである。なおあへん収量においては前述の影響がみとめられるが、モルヒネ含量については磷酸の増量または減量による影響には一定した傾向はみとめられず、かつ有意の差異もみとめられない。

5 摘要

1959年、和歌山薬用植物栽培試験場の土壌をもちいてけしの生育ならびに収量におよぼす磷酸質肥料配合の影響について試験した。試験区は無肥料区、無磷酸区、磷酸 0.5 倍区、磷酸標準区、磷酸 1.5 倍区、磷酸 2 倍区、磷酸 2.5 倍区、磷酸 3 倍区、磷酸 3.5 倍区および磷酸 4 倍区の 10 区を設けた。結果はつぎのとおりである。

5.1 収 量

あへん収量, モルヒネ収量および種子収量において磷酸標準区もっともすぐれ, これより磷酸量の増減にともない減少する傾向を示している。それゆえ標準量程度の磷酸量がけし栽培における適量であると考えられる。

5.2 モルヒネ含量

モルヒネ含量については磷酸の増量または減量による影響は全くみとめられない。

文 献

- 1) 木下孝三・中川雄三・伊阪博：衛生試報, 77, 267 (1959).
- 2) 喜谷市郎右衛門・木下孝三・中川雄三・伊阪博・今井雅子・東谷芳江：衛生試報, 75, 141(1957).

Summary

Using the soil of Wakayama Medical Plant Experimental Station, the effects of the composed

ratio of phosphoric manures upon the growth and the yield of opium poppy (*Papaver somniferum* L.) were investigated in 1959. Ten plots of different composed ratio of phosphoric manure, namely, no manure (N0, P0, K0), no phosphoric acid (N1, P0, K1), 0.5 fold phosphoric acid (N1, P0.5, K1), standard quantity of phosphoric acid (N1, P1, K1), 1.5 fold phosphoric acid (N1, P1.5, K1), 2 fold phosphoric acid (N1, P2, K1), 2.5 fold phosphoric acid (N1, P2.5, K1), 3 fold phosphoric acid (N1, P3, K1), 3.5 fold phosphoric acid (N1, P3.5, K1), and 4 fold phosphoric acid (N1, P4, K1) were prepared for the experiment. Results obtained are summarized as follows.

1. The fresh weight of whole plant, the yield of opium, the yield of morphine and the yield of seed were seen to be best at the plot of N1, P1, K1, and according to the increase or decrease of phosphoric acid, decreased gradually. Therefore, about standard quantity seems to be the most suitable quantity of phosphoric acid for poppy cultivation.

2. No effect due to increase or decrease of phosphoric acid was recognized on the morphine content of opium.

Received February 24, 1960

春日部において栽培されたチューリングゲン自生 *Artemisia*
maritima L. のサントニン含量について

川谷 豊彦・大野 忠郎

On the Santonin Content in Thuringian Wild *Artemisia*
maritima L. Cultivated at Kasukabe.

Toyohiko KAWATANI and Tadarō OHNO

1 ま え が き

中欧の総合種 *Artemisia maritima* は4亜種に分類される¹⁾。ドイツのチューリングゲン Thüringen のアルテルン Artern には *A. maritima* L. subsp. *salina* Gams (= *A. salina* Willd.) が自生する^{1,2)}。Sagorski (1907, 1908)^{3,4)} はアルテルンに自生する *A. maritima* を広義の *A. salina* とし後者を subsp. *patens* Neilr. と subsp. *monogyna* W. K. の2亜種にわかちさらに前亜種を5変種, 10亜変種, 24品種, 後亜種を5変種, 11亜変種, 17品種にわけた。なお両亜種の間種を *A. hybrida* Sag. とし4変種, 7品種に分類した^{*1}。Wichmann (1957)⁵⁾ によればこれらチューリングゲン産のもののサントニン含量は定性的にきわめて微量であり定量的には行なわれていないとのことである。また細胞遺伝学的研究もないようである。一方川谷 (1953)⁶⁾ は中欧 (オーストリア) 産 *A. salina*, *A. monogyna*, *A. hybrida* に α サントニンを含有せず β サントニンを含有することを報告し、また染色体数 (いずれも $2n=18$) を明らかにした⁷⁾。

Hegi (1929)¹⁾, Heeger (1956)⁸⁾ によれば1923年以来チューリングゲンのGachstedtとアルテルンで *A. maritima* subsp. *maritima* (= 狭義の *A. maritima* (sensu stricto)) と subsp. *salina* が栽培され、第二次

世界大戦までは Erfurt と Magdeburg 南方の間とくにアルテルンを中心として Sangerhausen, Querfurt, Kölleda に伸展した。戦中戦後は減少したが1950年ごろより上昇の傾向を示しほぼ戦前の生産量に達しているという⁹⁾。

かようなわけで著者らはチューリングゲンに自生する *A. maritima* の種類とその含有サントニンに深い関心をもっていたが、これまで2回研究する機会があった。いずれもアルテルンで採集されたもので、その一つは種苗会社 Herm. A. Hesse の好意により入手した1952年秋採集の種子であり、ほかは K. Mothes および G. Wichmann からの1954年秋採集の種子をつけた腊葉標本であった。これらを腊葉および栽培 (1953年から1959年の間) したものについて形態学的にまた化学的に調べ、染色体数 $2n=54$, α サントニンを含有し、subsp. *maritima* と同定することができた。これらについて報告する。

困難な事情の下で東ドイツのアルテルンから1952年産種子をとくに採集送付された西ドイツ Weener の種苗会社 Herm. A. Hesse Baumschulen, これに紹介の労をとられた Marburg 大学植物園長 Prof. Dr. A. Pirson に衷心より感謝の意を表する。また1954年産標本については東ドイツ Gatersleben の Institut für Kulturpflanzenforschung (Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin) の所長 Prof. Dr. K.

* 1 Hegi¹⁾ は *A. maritima* L. subsp. *salina* Gams をさらに4変種, 9亜変種, 8品種に総括分類する。

Sagorski の広義の *A. salina* の分類を Hegi の方式に従えばつぎのごとくなる。

A. salina Willd. subsp. *patens* Neilr.

= *A. maritima* L. subsp. *salina* Gams var. *patens* Neilr.

= *A. maritima* L. var. *salina* Koch

A. salina Willd. subsp. *monogyna* W. K.

= *A. maritima* L. subsp. *monogyna* Gams

= *A. monogyna* Waldst. et Kit.

A. hybrida Sag.

= *A. maritima* L. subsp. *salina* Gams var. *hybrida* Sag.

Mothes および Halle-Wittenberg の Martin-Luther 大学植物学科生薬学教室 Dr. G. Wichmann に負うもので、厚く御礼申し上げる。

2 材料および方法

2.1 材 料 1

種苗会社 Herm. A. Hesse が1952年秋アルテルン (Unstrut) の塩水溝 saline well; Soolgrabenで採種 (採集者 Würzburg 牧師) したもので "*A. maritima salina* Willd." として送付されたもの。2点(A,B)。

2.2 材 料 2

K. Mothes および G. Wichmann が1954年11月10日、アルテルンの塩水溝で採集した種子をつけた腊葉標本13点で、*A. maritima* (亜種名を区別せず) として送付されたもの。

2.3 染色体数の観察

花粉母細胞はなすりつけ法によるアセトカーミン染色法、根端細胞はパラフィン切片法によるフオイルゲン染色法によった。

2.4 栽培の概要

種子は3月下旬ガラス室内の木箱に播種して苗を養成し5月下旬本圃に移植した。管理はクラムヨモギに準じて行なった。収穫は1年株 (播種当年), および2年株 (播種翌年目) 以上の経年株について、開花の直前に地上約15cmのところでもり取り、収草量、サントニン含有率を調べた。

サントニン含量 定量は全草 (太い茎、根をとり去ったもの) について柴田、三橋、原岡、川谷¹⁰⁾の方法により、絶対乾燥重にたいするパーセントである。サントニンの同定は融点によった。

Table 1. Santonin content and chromosome number of Thuringian wild *Artemisia maritima* L. cultivated at Kasukabe (1953~1959)

Seed material	Santonin content (%) ^{c)}						Chromosome number	
	2 nd yr. growth ^{d)}	1 st yr. growth	2 nd yr. growth	3 rd yr. growth	5 th yr. growth		2 n	Date observed
	31/VII 1954	22/IX 1955	25/VII 1956	1/VIII 1957	21/VII 1959			
Material 1 ^{a)}	A	0.67	0.32	0.53	0.57		54	20/VII 1953
	B	0.60	0.23	0.56	0.39		54	28/VII 1953
Material 2 ^{b)}	No. 1		0.00	0.40	0.43	0.55	54	28/VII 1955
	No. 2		0.21	0.34	0.32	0.56	54	28/VII 1955
	No. 3		0.12	0.40	0.30	0.39	54	2/VIII 1955
	No. 4		0.00	0.30	0.31	0.21	54	28/VII 1955
	No. 5		0.00	0.45	0.21	—	54	28/VII 1955
	No. 6		0.00	0.48	0.28	—	54	28/VII 1955
	No. 7		0.00	0.41	0.41	—	54	30/VII 1955
	No. 8		0.10	0.61	0.35	—	54	8/VIII 1955
	No. 9		0.00	0.36	0.28	—	54	8/VIII 1955
	No.10		e)	0.00	—f)		54	30/VII 1955
	No.11		0.33	0.64	0.48	0.72	54	8/VIII 1955
	No.12		0.24	0.59	0.00	0.62	54	2/VIII 1955
	No.13		0.35	0.83	0.77	0.68	54	2/VIII 1955

a) collected at Artern (Unstrut) by Herm. A. Hesse Baumschulen, in the autumn of 1952

b) collected at Artern by K. Mothes and G. Wichmann, in Nov. 1954

c) on moisture free basis

d) second year growth, harvested on July 31, 1954

e) No analysis was made owing to poor growth.

f) No analysis was possible owing to death.

3 実験結果

3.1 染色体数

材料1, 材料2ともに6倍体植物である (Table 1). 材料1に1953年1年株の観察で $n=18$, $2n=36$ のもののおの1個体を観察したが越冬せずして枯死したため翌年サントニン分析を実施できなかった.

材料1 1953年8月観察 1年株 $n=27$; $2n=54$

材料2 1955年7, 8月観察 1年株 $2n=54$

3.2 形態

材料1, 材料2を栽培し1年株および経年株について (材料2は送付された原標葉標本をも) 観察し, また当场で栽培中の欧州産 *A. maritima* の各種, すなわち subsp. *vallesiaca*, subsp. *maritima*, subsp. *salina*, subsp. *monogyna*, subsp. *gallica* と比較して, *A. maritima* L. subsp. *maritima* Gams と同定した.

3.3 サントニン含量

材料1および材料2の1年株のサントニン含有率は Table 1 のとおりで, それぞれ 0.23~0.32% および 0.00~0.35%, また経年株のものはそれぞれ 0.39~0.67% および 0.21~0.83% であった. 含有サントニンは α サントニンである. 材料2は試験した13系統の中で1年株ではサントニンの析出をみとめないもの6系統があったが, これらは2年株ではすべて結晶をとることができた. ただし系統 No. 10 は1年株では生育不振のため分析を行わず, 2年株では結晶の析出なく, のち枯死した.

3.4 収草量

材料2の2年株について1956年7月25日収穫した10アールあたり風乾全草重は No. 1~13の順序に, 70.5, 94.9, 89.5, 28.1, 35.1, 73.0, 69.7, 92.8, 106.0, 35.1, 82.5, 87.0, 118.8kg であった. 収量のきわめ

て悪いものもあるがおおよそミブヨモギ程度である.

4 論 議

かくして著者らが入手したチューリンゲンのアルテルンに自生する *A. maritima* は *A. maritima* L. subsp. *maritima* Gams (= *A. maritima* L. sensu stricto) と同定された. 6倍体植物 ($2n=54$) であり含有サントニンは α である. 川谷が入手した中欧オーストリア産の *A. salina* は2倍体植物 ($2n=18$) であり含有サントニンは β であって, チューリンゲン自生のものはこれとは形態的にも植物化学的にも明らかに別種である.

すでにのべたようにチューリンゲンでは subsp. *maritima* と subsp. *salina* が栽培されるといわれるが, *salina* の栽培という点は奇異に感じられる. チューリンゲンは塩土地帯であり海岸植物の *maritima* の栽培されることは了解できる*.² Herm. A. Hesse によれば^{1,1)} *A. salina* は東西ドイツともに *santonica* サントニン植物 (生薬) として栽培されずまた工業的目的にももちいられていないということであるし, 西ドイツシュレーリングの通信によれば¹²⁾ *A. salina* は西および南ドイツに栽培されず, 戦前の同社の *A. maritima* の栽培も亜種はとくに区別されなかったとのことである. Wichmann⁵⁾ によれば, チューリンゲンの栽培植物の形態が両亜種または subsp. *monogyna**³ を加えて3亜種の間のあらゆる移行型があるので, これらの亜種の一つに明確に所属せしめえないため, *maritima* と *salina* が別々に単独に栽培されるわけではないという. *maritima* と *salina* は Table 2 のごとく形態が酷似し, 一方栽培植物の変異が激しいため外観 *salina* に酷似するものが *salina* として誤認され *salina* が栽培されるようにいわれたもので, 上記のように *salina* が栽培されるとは思われないのである.

*2 subsp. *maritima* の分布^{1,2)} 海岸に自生する. アイルランド海岸, 英国海岸, 北海海岸, バルト海海岸, 南スエーデンに至る北欧海岸, バルト海のエーランド島, ゴトランド島, エーゼル島, ボルンホルム島, リューゲン島などの海岸.

subsp. *salina* の分布^{1,2)} 海岸および内陸の塩土地帯に自生する. バルト海海岸 (南東ユトランドからストラズントまで), 黒海海岸, カスピ海海岸; 内陸ではチューリンゲン (アルテルン, アイスレーベン), ノイジードレル湖およびマルフ平野, ハンガリー, ジーベンビュルゲン.

*3 Wichmann^{13,14)} によればドイツには *monogyna* は自生がない. Sagorski は *monogyna* がチューリンゲンに自生するとして *A. salina* Willd. subsp. *monogyna* の名で報告したが, これは同地方自生のもののうち外観が *monogyna* に酷似するものを誤って同定したものであるとして Wichmann は Sagorski に反対する. subsp. *maritima* には外観が *monogyna* に酷似する var. *pseudo-gallica* Rouy (= var. *gallica* Lange) がある.

Table 2. *Artemisia maritima* L. subsp. *maritima* と subsp. *salina* のおもな形態的相違

	subsp. <i>maritima</i>	subsp. <i>salina</i>
染色体数	六倍体植物 ($n=27$; $2n=54$)	二倍体植物 ($n=9$; $2n=18$)
苗条	白色氈毛を宿存する。茎は草性、基部はほとんど木化しない。	灰白色まれに白色氈毛におおわれる。茎の基部は多くは木化する。
枝	直立して開出するかまたは先端が下方にわん曲する。	水平に分枝し多くは前面にわん曲する。
頭花	直立、最上部のものを除き有柄である。	開出または下垂、最上部のものを除き明らかに有柄である。
根の不定芽	発生はきわめておう盛でよく生育する。	発生はするがほとんど生育しない。

総合種 *A. maritima* の分類は Badhwar (1934), Qazilbash (1942) も指摘することくただ一つの時期のみの観察または腊葉のみで識別することは至難で 15, 16), 幼植物から結実まで野外観察またはできれば栽培によって生育の各時期を観察してはじめて識別しえられるのであり, *salina* と *maritima* の鑑別はとくにしかりである*4。

Wichmann⁵⁾ はバルト海海岸に自生のものとチューリンゲン自生のものを種子から栽培し形態を比較した。それによるとバルト海海岸自生のものはチューリンゲンの栽培のものの場合と同様に変異が激しく亜種名をいずれかに決定しかねるほどであった。またチューリンゲン自生のものに比べて氈毛はより白色で密生する点で違っていただけで、形態的に区別できないという。このことから彼はチューリンゲン自生のものは subsp. *maritima* とするか、または水平に分枝しわん曲する枝をもつものがしばしば現われることから、新しい見地から分類をやり直す必要があるような気がするという。

最近 Borsutski (1955)¹⁷⁾ は中部ドイツで栽培される *A. maritima* から α サントニンのほか β サントニンをも検出した*5。彼は亜種名に言及していないが、このことは subsp. *maritima* に β サントニンを産生する系統の存在を示すものである。また Tomowa (1951, 1955)^{18, 19)} はブルガリアの黒海海岸に自生する *A. maritima* L. var. *salina* Koch は α サントニンを含みその有望な資源植物たることを見いだした。これは subsp. *salina* の 1 変種 (Hegi はこれを *A. maritima* L. subsp. *salina* Gams var. *patens* Neill. とする。49ページ脚注参照) であって, *salina* に α サントニンを産生する系統の存在を示すものである。

本来 α サントニンを産生する種に β サントニンを産生する系統が発見されたものはこれまで 2 例知られている。*A. caerulea* L.²⁰⁾, *A. kurramensis* Qazilbash²¹⁾ の場合がそれである。

著者らの調べたチューリンゲン自生の *A. maritima* は種子の送付を受けて栽培したものである。主として欧州の広範囲にわたり分布する *salina* のすべてについて、とくにチューリンゲンに自生するものについて、実地踏査して各系統の形態を精査識別し、おのの染色体数を検し、サントニン含有の有無と種類を決定することははなはだ興味のあることである。

5 摘 要

(1) ドイツのチューリンゲンには広義の *Artemisia maritima* L. sensu lato が自生しその亜種名は subsp. *salina* Gams とされている。しかしそのサントニン含量もまたその染色体数も調べられていないようである。

(2) 1952年と1954年の秋期にアルテルンで採集されたこのチューリンゲン自生種の二つの種子材料延べ15点を1953年から1959年まで春日部試験場に栽培した。

(3) 形態学的、細胞遺伝学的、植物化学的研究の結果、これらは *A. maritima* L. subsp. *maritima* Gams (= *A. maritima* L. sensu stricto) と同定され、6倍体植物 (染色体数, $2n=54$) であり、 α サントニンを含有することがわかった。

(4) 1年生株および2年生以上の経年株の全草中サントニン含量は、絶対乾燥重にたいしそれぞれ0.00~0.35%および0.21~0.83%であった。

*4 たとえば根の不定芽についてのこの両亜種の相違はいまだ成書に記載を見ないようであるが、著者らは栽培によって明らかな相違を見いだした (Table 2)。

*5 β サントニンのほか ψ サントニンをもえたが、両者は1月半でサントニンに転位したという。

文 献

- 1) G. Hegi : Illustrierte Flora von Mitteleuropa, V Bd., 2 Hälfte, p. 659 (1929), J. F. Lehmanns Verlag, München.
- 2) F. Hermann : Flora von Nord. und Mitteleuropa, p.1022 (1956), Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- 3) E. Sagorski : *Oesterr. Botan. Zeitschr.*, 57, 14 (1907).
- 4) E. Sagorski : *Mitt. Thüring. Botan. Ver. N. F.*, 23, 61 (1908).
- 5) G. Wichmann : Private communication dated Sept. 16, 1957.
- 6) T. Kawatani : *Yakugaku Zasshi (J. Pharm. Soc. Japan)*, 73, 783 (1953).
- 7) 川谷豊彦 : 薬誌, 72, 721 (1952).
- 8) E. F. Heeger : *Handbuch des Arznei- und Gewürzpflanzenbaues—Drogengewinnung*, p. 280 (1956), Deutscher Bauernverlag, Berlin.
- 9) W. Oelssner : *Pharmazie*, 6, 515, 582 (1951).
- 10) 柴田承二・三橋 博・原岡通晴・川谷豊彦 : 薬誌 71, 161 (1951).
- 11) Herm. A. Hesse Baumschulen, Weener, Germany : Private communication dated March 20, 1953.
- 12) A. G. Schering, Berlin : Private communication dated Aug. 11, 1952.
- 13) G. Wichmann : Private communication dated Nov. 24, 1956.
- 14) G. Wichmann : Private communication dated Jan. 9, 1957.
- 15) R. L. Badhwar : Report on the Kurrum Artemisias from the Santonin Standpoint, p. 4 (1934), Manager of Publications (Government of India Publications), Dehli.
- 16) N. A. Qazilbash : *Quart. J. Pharm. and Pharmacol.*, 15, 323 (1942).
- 17) H. Borsutzki : *Arch. Pharm.*, 288/60, 336 (1955).
- 18) M. Tomowa : *Bull. Inst. bot., Acad. bulg. Sci.*, 2, 141 (1951).
- 19) M. Tomowa : *Ibid.*, 4, 277 (1955).
- 20) T. Kawatani and S. Vodopivec : *Yakugaku Zasshi*, 76, 1214 (1956).
- 21) T. Kuroda and T. Kawatani : *Yakugaku Zasshi*, 76, 1445 (1956).

Summary

1. In Thuringia, Germany, *Artemisia maritima* L. sensu lato grows wild and its name of subspecies has been referred to as subsp. *salina* Gams. No study, however, seems to have been made on santonin content in this plant, nor does on its chromosome number.
2. Two seed materials totalling 15 samples, of this Thuringian wild *Artemisia* collected at Artern in the autumn, one in 1952 the other in 1954, were grown at Kasukabe Experiment Station of Medicinal Plants during 1953 to 1959.
3. As a result of morphological, cytogenetical, and phytochemical studies, they have been identified as *A. maritima* L. subsp. *maritima* Gams (= *A. maritima* L. sensu stricto), recognized to be hexaploid plant (chromosome number, $2n=54$), and found to contain α -santonin.
4. Santonin content in the whole plant of the first year growth and of the grown-ups older than the second year growth were 0.00~0.35% and 0.21~0.83%, on moisture free basis, respectively.

Received February 29, 1960

食品中の錫の定量法について(第1報)

フェニルフルオロンによる比色定量法

川 城 巖・岡 田 太 郎・辰 濃 隆

Determination of Tin in Food. I. Spectrophotometric Determination of Tin with Phenylfluorone.

Iwao KAWASHIRO・Tarō OKADA
and Takashi TATSUNO

1 ま え が き

食品中の錫の定量法には重量法と容量法が公定法として記載されている。著者らは C. Luke¹⁾ がはじめ錫の吸光光度定量に使用し、さらに石橋ら²⁾ が詳細にその条件を検討したフェニルフルオロン法を食品にもちいてみた。

2 実験および実験結果

2.1 試薬および装置

錫標準溶液 (20 μ g/ml): 特級金属錫 2.000g を硫酸 50ml に加熱溶解する。つぎに 150ml の硫酸を加え、水で 1L に希釈する。その 100ml をとり硫酸 20ml を加えたのち水で 200ml に希釈する。さらにその 20ml をとり硫酸 (1:2) の 300ml を加え、水で 1L に希釈して標準溶液とする。

カルバメート・クロロホルム液: ジエチルジチオカルバメート 2g を 200ml のクロロホルムに溶解する。(用時調製)

チオグリコール酸液: チオグリコール酸 20ml を水で希釈して全量 200ml とする。

アスコルビン酸一ヨウ化カリウム液: アスコルビン酸 1g とヨウ化カリウム 1g を 40ml の水に溶解する。(用時調製)

酢酸一酢酸ナトリウム緩衝液 (pH4.6): 酢酸ナトリウム 3 水化物 350g を水に溶解し、氷酢酸 192ml を加えたのち水で 1L に希釈する。

フェニルフルオロン溶液: フェニルフルオロン 0.040g をとり塩酸 0.5ml を加えメチルアルコールで溶解し 500ml とする。

アラビアゴム溶液: 粉状アラビアゴム 0.5g を熱湯 50ml に溶解し、吸引濾過する。(用時調製)。

酒石酸液: 特級酒石酸 10g を水に溶解し 100ml とする。

吸光度測定には A. K. A 光電管比色計 5 号 D 型を使用し、pH 測定には東亜電波製 HM-5 型を使用した。吸収セルは光路長 1 cm のものを使用した。

2.2 操 作

300ml のケルダール分解フラスコに試料 10g をとり硫酸 5ml 発煙硝酸 20ml を加えて加熱、有機物がなくなるまで発煙硝酸を加えて完全に壊機する。フラスコ内の液が澄明になったら水を加えて約 50ml とする。この液を Squibb 型分液ロートに移し、25ml のカルバメート・クロロホルム液を加え、30秒間はげしくふりまぜ、分離した水層を 100ml のコニカルビーカーにあける。ついでコニカルビーカーを 50° の水浴中におき約 10 分放置後、Squibb 型分液ロートに移しチオグリコール酸液 2ml、アスコルビン酸一ヨウ化カリウム液 1ml を加え、約 10 分間流水中におきまわりを蒸留水で洗い、再びカルバメート・クロロホルム液 10ml を加え、30秒間はげしくふりまぜ、クロロホルム層を石英製蒸発皿にとる。水層はなお数回カルバメート・クロロホルム液にて抽出、このクロロホルム層は初じめの液に合わせ、沸騰水浴上でクロロホルムを揮散させたのち、硫酸 2ml 硝酸 1ml および過塩素酸 0.5ml を加え、直火でカルバメートそのほかの有機物を分解する。残渣が白くなったら硫酸 (1:5) で残渣を溶解し、10ml に希釈する。

この液 (検液) 1ml を 50ml のビーカーにとり、緩衝液 10ml アラビアゴム液 2ml、酒石酸液 1ml を加え、硫酸で pH2 に調整する。つぎに液を 50ml の比色

管に移し、フェニルフルオロン溶液 5 ml を加え、50°C の水浴中に 5~10 分間放置し、流水中で冷却、1.1N 塩酸で 50 ml とし、30 分間放置後吸光度を測定する。

2.3 検量線

この液（検液）の代りに錫標準溶液を一定量とり、以下は同様に行なう。

検量線は Fig. 1 に示す図のごとく 0~20 µg/ml の錫の濃度においては Beer の法則が成立する。

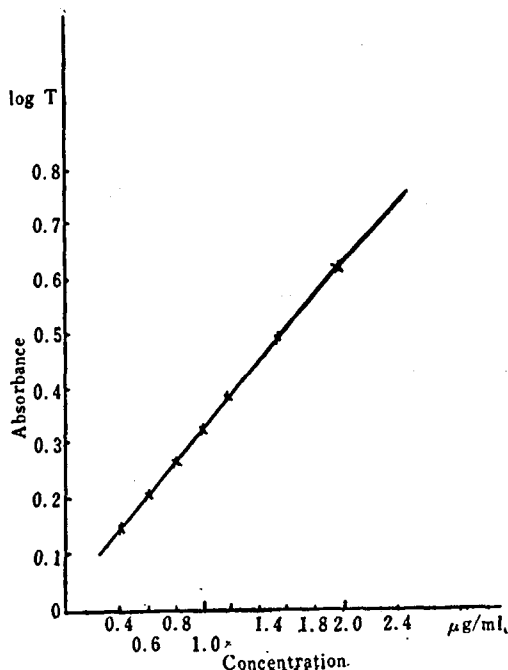


Fig. 1. Calibration curve

2.4 妨害金属の影響

食品中にはアルミニウム、鉄、銅、亜鉛およびその他の微量金属が含まれている。著者らはそれらの金属が錫の発色にいかなる妨害をするか検討した発色の操作は検体や検量線と同様に行なった。その結果は Table 1 に示す。

Table 1 に示したように、この発色には鉄、アンチモンおよび多量のアルミニウムが妨害する。したがって錫だけを抽出する操作が必要である。

2.5 比色法と重量法との対比

外国産フルーツ缶詰 ジュースを試料として、重量法³⁾と比色法とを比較した。また比色法は抽出操作を行わない方法と行なう方法との両者を試みた。その結果は Table 2 に示す。

Table 1. Determination of tin in the presence of other metals

No.	Other metal (µg)	Tin contents (µg)	Tin found (µg)
1	Fe 10	40	34
2	Fe 20	40	28
3	Fe 100	40	18
4	Pb 40	40	40
5	Pb 100	40	42.5
6	Al 100	40	41.4
7	Cu 40	40	40
8	Zn 40	40	40
9	Zn 100	40	41
10	Sb 10	40	40
11	Sb 20	40	41
12	Sb 30	40	43
13	As 20	40	40
14	As 1,000	40	41
15	Al 40,000	40	45

Table 2. Determination of tin in canned fruit juices

No.	Sample	Gravimetric method	Phenylfluorone method	
			Without extraction	With extraction
1	Orange juice	µg/g 197.6	µg/g 127.0	µg/g 196.5
2	Orange juice	184.2	118.7	183.5
3	Pine juice	80.3	56.4	81.0
4	Pine juice	72.6	48.9	72.1

2.6 錫の回収率

著者らは、錫含量既知のジュースに一定量の錫標準溶液を加えて、その比色法による回収率を検討した。その結果は Table 3 に示す。

Table 3. Recovery of tin content

Sample	Tin Added, µg	Tin Recovered, µg	%
Orange juice	80	78.9	98.6
Orange juice	80	79.3	99.1
Pine juice	80	79.5	99.4

3 あとがき

フェニルフルオロン法は重量法に比較して、試料が少なくすむこと、時間のかからぬことの利点があるが、その操作において、抽出時の損失防止や、pH の

調整および発色温度とその時間的關係などの注意すべき点がある。結果としてはその定量値は重量法と同様であった。

文 献

- 1) C. Luke, : *Anal. Chem.*, 28, 1273(1956).
- 2) 石橋雅義・重松恒信・山本勇麿・井上泰：分析化学 7, 473(1958).
- 3) 厚生省編纂，衛生検査指針 Ⅲ，食品衛生検査指針，(Ⅲ) p.86 (1952). 協同医書出版社.

Summary

We attempted the spectrophotometric determination of tin in canned fruit juices. The method

using phenylfluorone was at first developed by C. Luke, and afterwards M. Ishibashi, etc. have discussed elaborately about the detailed factors necessary for the method.

When we used the method, we have to take care of such following points as pH of the test solution, time of allowing it to stand, temperature for coloring and minimizing loss due to extraction.

The calibration curve was in accordance with the Beer's law under condition that the concentration of tin in the test solution was 0~2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (Fig. 1).

The results we obtained by our experiments were shown in Table 1. (Determination of tin in the presence of other metals),

Table 2. (Determination of tin in canned fruit juices) and Table 3. (Recovery of tin content).

Received February 29, 1960

合成樹脂製容器の研究(第8報)

フェノール樹脂の溶出量について

川 城 巖・岡 田 太 郎・辰 濃 隆

Studies on Synthetic Resin Container. VII.

Determination of Extracted Substances from Phenolic Resin.

Iwao KAWASHIRO, Tarō OKADA and Takashi TATSUNO

1 ま え が き

フェノール樹脂はベークライトとして古くから親しまれているが、食器などの成型品とする場合には原料であるフェノールおよびホルマリンを縮合させてできる樹脂状物質に、さらに滑剤としてステアリン酸塩、充填剤として木粉および着色剤などを加えたのち加圧加熱して作られる。

合成樹脂製容器の公定試験法にもこの樹脂を対象としたものが定められているが、現在の試験法では常温で10分間4%酢酸を用いて容器を処理し、その浸出液中のフェノールおよびホルマリンの量を検査することを目的としているのみである。

しかし実際に食品容器として使用される場合には常温以上の温度のこともしばしばあり、また時間も長時間にわたることも予想される。一方樹脂からの浸出液についても4%酢酸のほか一般食品には各種の酸類その他のものが使用される状態にある。

著者らは以上の点を考慮して浸出液としてさきの尿素樹脂¹⁾、メラミン樹脂²⁾の場合と同様に4%酢酸のほかに1%塩酸、3%クエン酸、1%乳酸などの酸類、またアルカリ性の液体として3%炭酸ナトリウム、3%重炭酸ナトリウム、その他水、3%塩化ナトリウム、20%シロ糖および50%アルコールなどの各種の溶液を使用し、温度も25から100°にわたり、浸出時間も10分間から6時間におよぶ種々の条件において樹脂の浸出実験を行なった。その際溶出するフェノールの検出は公定法ではブロム水を加えて行なう方法であるが、最近微量定量に適したものとされている4-アミノアンチピリンを使用する方法を用い、またホルマリンは通常のクロモトロボ酸法を用いて定量を行なった。同時に一部の浸出液については蒸発残留物および過マンガン酸カリウム消費量の測定を薬学会協定衛生試験法に基づいて行なった。

2 実 験 方 法

2.1 浸出方法

フェノール樹脂板(径5cmの円板)1cm²について2mlの割合に各種の溶液に浸漬し、一定温度の恒温槽に放置し一定時間経過後に外に出し室温に冷却したのち検液とした。

2.2 フェノールの定量

4-アミノアンチピリン法^{3,4)}を用いて行なった。

試薬 (イ) 4-アミノアンチピリン(特級 東京化成)
2%溶液

(ロ) 2Nアンモニア水

(ハ) フェリシアン化カリウム2%溶液

フェノール標準曲線の作製 標準溶液5mlをとりアンモニア水を用いてpHを10~11に調整し、4-アミノアンチピリン溶液0.3mlおよびフェリシアン化カリウム溶液1mlを正確に加え水で50mlとする。この液についてコタキ光電比色計を用いフィルター530mμ、

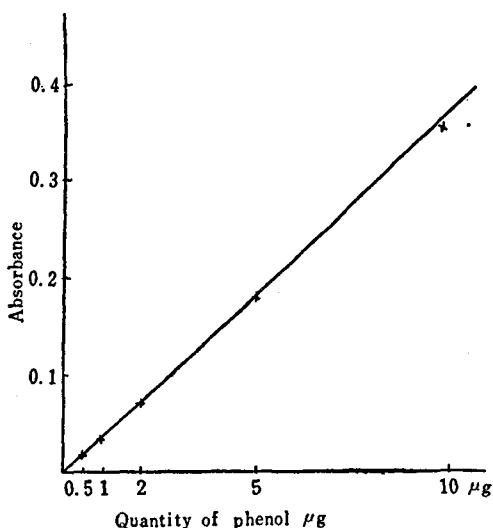


Fig. 1. Calibration curve of phenol in aqueous solution(30 mm cell)

キューベット30mmで吸光度を測定し、フェノールの検量曲線を作製した (Fig. 1).

つぎに各種の浸出液 5ml を用いて同様に操作して得た発色液について標準曲線を用いて定量を行なった。

2.3 ホルマリンの定量

クロモトローブ酸を用い尿素樹脂¹⁾の場合と同様に行なった。

2.4 蒸発残留物および過マンガン酸カリウム消費量の測定

各種の溶出液 100mlを用い衛生試験法⁵⁾の方法に基づ

てい行なった。

3 実験結果および考察

各種の溶液による浸出温度 100°~25°, および浸出時間10分~6時間による浸出液中のフェノールおよびホルマリンの定量値を Table 1, 2 に示す。なお Table 3. は水, 4%酢酸および1%塩酸液による浸出液の蒸発残留物の量であり, なおこれに樹脂水浸液についての過マンガン酸カリウム消費量測定値をあわせ示した。

Table 1. Determination of phenol and formaline in solvents with which phenolic resins were extracted by heating at various time intervals

Dist. water	100°		80°		50°		25°	
	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline
10min.	1.3	2.1	—	1.6	0.2	0.5	—	—
30	2.0	3.1	1.4	2.2	0.5	1.5	—	—
60	3.4	3.9	1.7	2.5	0.5	1.6	—	—
120	4.4	4.4	1.8	2.8	0.5	1.9	—	—
240	6.0	4.5	3.1	3.3	0.7	2.2	0.2	—
360	8.0	4.8	4.4	3.7	0.5	2.4	0.2	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	0.7	2.6

4 % Acetic acid								
10min.	1.5	3.0	1.2	2.1	0.3	0.8	—	—
30	4.3	6.1	1.7	3.0	0.3	1.3	—	0.2
60	5.3	7.0	1.7	3.1	0.5	2.0	—	0.1
120	8.2	8.5	1.7	3.5	0.5	2.6	—	0.1
240	11.0	9.2	2.1	4.0	1.5	2.8	0.1	0.1
360	15.0	9.5	4.3	4.2	2.6	3.0	0.2	0.2
24hr.	—	—	—	—	—	—	0.8	3.5

1 % Citric acid								
10min.	1.9	3.0	1.5	2.0	—	0.7	—	—
30	3.4	4.0	1.7	2.0	0.7	0.5	—	—
60	4.8	4.9	2.0	2.5	0.4	0.8	—	—
120	5.0	5.3	3.0	2.8	0.4	0.8	—	—
240	6.5	5.6	2.8	3.4	0.5	1.3	—	—
360	10.0	5.7	4.3	4.6	0.7	1.8	—	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	0.7	0.6

3 % Lactic acid								
10min.	2.0	2.3	1.3	1.8	—	0.2	—	—
30	2.8	2.7	1.9	2.2	0.4	0.5	—	—
60	3.4	3.6	1.7	2.4	0.3	0.9	—	—
120	6.1	4.0	3.0	2.9	0.3	0.8	—	—
240	7.0	4.5	3.4	3.0	0.4	1.3	—	—
360	11	6.0	4.4	4.1	0.8	1.7	—	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	—	—

1% Hydrochloric acid	100°		80°		50°		25°	
	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline
10min.	5	7	3.4	6.1	—	0.4	—	—
30	12	9	6.0	8.0	0.4	0.4	—	—
60	12	14	7.0	12.0	0.6	0.6	—	—
120	20	15	8.0	13.0	0.6	0.9	—	0.2
240	22	16	8.0	13.0	1.0	2.1	0.2	0.9
360	29	17	10.0	15.0	1.5	2.4	0.3	1.1
24hr.	—	—	—	—	—	—	0.7	2.4

mg per liter of extracte substances

Table 2. Determination of phenol and formaline in solvents with which phenolic resins were extracted by heating at various time intervals

3 % Sodium carbonate	100°		80°		50°		25°	
	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline
10min.	1.2	2.0	0.7	0.1	—	—	—	—
30	1.5	3.0	1.3	0.8	—	0.1	—	—
60	2.2	3.5	1.3	0.9	—	0.3	—	—
120	4.3	4.3	1.9	1.8	0.1	0.4	—	—
240	6.8	5.0	2.7	2.0	0.2	0.7	—	—
360	6.4	5.0	3.3	2.1	0.5	0.8	—	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	—	0.6

3 % Sodium bicarbonate

10min.	1.7	0.2	0.2	0.1	—	0.3	—	—
30	3.9	0.7	0.8	0.3	—	0.3	—	—
60	5.2	1.0	0.5	0.8	—	0.3	—	—
120	7.5	1.2	0.3	0.8	0.4	0.4	—	—
240	8.0	1.2	1.3	0.9	0.3	0.4	—	—
360	9.3	1.4	1.5	0.9	0.4	0.45	—	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	0.2	—

3 % Sodium chloride

10min.	1.0	2.0	0.3	0.5	—	0.6	—	—
30	1.8	3.1	1.5	0.8	—	0.7	—	—
60	2.1	3.4	1.7	0.9	—	0.6	—	—
120	4.5	4.1	2.3	1.3	0.4	0.8	0.1	—
240	4.4	4.8	3.0	1.4	0.5	1.0	0.2	—
360	7.4	5.5	4.8	1.5	0.5	1.2	0.4	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	0.7	1.2

20% Sucrose

10min.	1.7	—	1.3	—	—	—	—	—
30	2.4	—	1.7	—	—	—	—	—
60	4.4	—	1.7	—	—	—	—	—
120	4.4	—	2.8	—	0.4	—	—	—
240	5.4	—	3.0	—	0.9	—	0.5	—
360	6.3	—	3.4	—	0.7	—	0.5	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	0.4	—

50% Alcohol	100°		80°		50°		25°	
	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline	Phenol	Formaline
10min.	—	—	3.4	1.2	1.0	0.3	—	—
30	—	—	5.2	1.5	2.3	0.4	—	—
60	—	—	8.0	1.8	5.6	0.7	—	—
120	—	—	10	2.1	8.4	1.3	—	—
240	—	—	13	3.2	10.8	1.6	—	—
360	—	—	16	3.1	14.6	1.6	0.2	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	0.4	0.3

mg per liter of extracted substances

Table 3. Determination of evaporated residue and consumed potassium permanganate in solvents with which phenolic resins were extracted by heating at various time intervals

Dist. water	100°		80°		50°		25°	
	Evaporated residue	Consumed KMnO ₄	Evaporated residue	Consumed KMnO ₄	Evaporated residue	Consumed KMnO ₄	Evaporated residue	Consumed KMnO ₄
10min.	—	34	—	8	—	3	1	—
30	11	40	2.6	25	2.7	6	3	2
60	12	68	5.7	30	2.9	7.5	3	4
120	40	90	14.0	41	8.3	8.2	3	4
240	45	120	20.0	67	8.3	14.0	5	4
360	48	190	23.0	126	8.4	61.0	8	5
24hr.	—	—	—	—	—	—	8	22

4 % Acetic acid

30min.	20	—	15	—	4	—	3	—
60	31	—	21	—	7	—	3	—
120	37	—	33	—	15	—	3	—
360	61	—	33	—	18	—	2	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	8	—

1 % Hydrochloric acid

30min.	49	—	16	—	7	—	4	—
60	62	—	10	—	11	—	3	—
120	97	—	34	—	20	—	3	—
360	157	—	110	—	34	—	7	—
24hr.	—	—	—	—	—	—	13	—

Evaporated residue mg per 100 ml of extracted substances

Consumed potassium permanganate amounts mg per liter of extracted substances

水および4種の酸類による樹脂浸出液中のフェノール、ホルマリンの量はTable 1の通りであるが、浸出剤として用いたもののうち、塩酸による場合はその浸出量が最も多い。その他3種の有機酸では公定法の浸出剤である酢酸を用いた場合が最も溶出物が多量であり、クエン酸と乳酸は同程度であった。水で浸出したときは、上記酸性液体に比較してフェノールおよ

びホルマリンの溶出は少なかった。温度の影響は25°では一般的に溶出が少なく、僅かに塩酸の場合だけが多少溶出物が認められるに過ぎなかった。また一方各温度における経時変化については30分から1時間程度においてすでに相当量の溶出があり、6時間に至るまで徐々にその値は増大している。なお25°Cにおいては24時間になって多少溶出物が認められ

る程度である。

次の Table 2. は2種のアルカリ性の液、3%塩化ナトリウム溶液、20%しゅ糖溶液、50%アルコール溶液などの溶出結果であるが、この場合は酸性溶液の場合に比較し一般的に溶出物は少量であり、温度による差は100°では多少溶出物が認められるが50°以下ではほとんど溶出が見られなかった。また時間による変化は酸性液体に比較し溶出はおそく1~2時間程度である程度溶出物が見られた。

また2%しゅ糖溶液の場合は水溶液と同様であり、50%アルコール溶液では50°、80°で相当量のフェノールの溶出が認められ、25°では他の溶液の場合と同様ほとんど溶出物は認められなかった。

Table 3. に蒸発残留物および過マンガン酸カリウム消費量の測定値を示した。水、酢酸、塩酸など三者について蒸発残渣の定量を行なったが、やはり塩酸が一番溶出物が多くつづいて酢酸、水の順であった。過マンガン酸カリウム消費量の測定は水溶液の場合についてのみ行なったが、温度の上昇と共に浸出量は増加するが、25°では24時間放置の場合にも溶出量は少ないことが判った。

4 総 括

各種食品中に含有される成分と同様の溶液を使用してフェノール樹脂の溶出実験を行なった。その結果酸性溶液はアルカリ性および中性の液体に比較して相当溶出物があり、特に塩酸が最も多かった。その他の有機酸（酢酸、クエン酸、乳酸）では公定法の浸出剤である酢酸が一番多くフェノール、ホルマリンを溶出することを認めた。

フェノール樹脂は同様の目的に使用される尿素樹

脂に比較してホルマリンなどの溶出物のはるかに少なく、またメラミン樹脂に較べても酸性溶液に対する分解が少量であることが判り、この樹脂で製造された食品容器は衛生的であると思われる。

文 献

- 1) 川城巖・岡田太郎・細貝祐太郎：衛生試報，75，323 (1957)。
- 2) 川城巖・岡田太郎・細貝祐太郎：衛生試報，76，83 (1958)。
- 3) R. Martin : *Anal. chem.*, 21, 1419 (1949)。
- 4) 尾崎知良：分析化学，7，275 (1958)。
- 5) 日本薬学会編：衛生試験法註解，追補 p.25 (1958) 金原出版株式会社。

Summary

Some ingredients contained in liquids with which the phenolic resins were soaked under conditions of various grades of temperature and time intervals were determined. The liquids used for soaking the resins are as follows: dist. water, 4% acetic acid, 1% citric acid, 3% lactic acid, 1% hydrochloric acid, 3% sodium carbonate, 3% sodium bicarbonate, 3% sodium chloride, 20% sucrose and 50% alcohol. For the microdetermination of phenol, the 4-aminoantipyrine method was used, and for the determination of liberated formaldehyde the chromotropic acid method. Furthermore we estimated amounts of both evaporated residues in the liquids namely in dist. water, 4% acetic acid and 1% hydrochloric acid respectively, and consumed potassium permanganate per 1 liter of water. The results of our experiments were shown at Table 1, 2 and 3.

Received February 29, 1960

結晶トリプシンに対する ^{60}Co 照射の影響

山 羽 力・朝 比 奈 正 人

Effect of ^{60}Co Irradiation on Crystalline Trypsin.

Tsutomu YAMAHA and Masato ASAHINA

1 ま え が き

Dale¹⁾の結晶カルボキシペプチダーゼのX線による阻害の研究いらい、多くの酵素に対する放射線の影響が報告されている²⁾。そして一般に水溶液中での酵素の変化は、照射された水の分解生成物(H , OH , O_2H ラジカル等)の二次的作用によることが多いと考えられている。 SH 基はかかる水の照射生成物の酸化作用を特に受けやすいので³⁾、 SH 基を活性基とする SH 酵素は、水溶液中で放射線にきわめて鋭敏である。 SH 酵素でない結晶ペプシン⁴⁾およびトリプシン⁵⁾に対するX線の影響はすでにかなり詳細に調べられているが、本報では結晶トリプシンに対する ^{60}Co 照射による γ 線の影響を調べ、二、三の知見を得たので以下に報告する。

2 実 験 方 法

2.1 酵 素

トリプシンは医薬品として市販されている結晶トリプシン(Trypure Novo)を用いた。酵素の溶解稀釈には特に記載のないかぎり、0.002N塩酸を使用した。

2.2 蛋白分解力測定法

酵素作用の測定及び単位の表わし方は、カゼインを基質にして朝比奈⁶⁾の記載にしたがった。この実験に使用した結晶トリプシンは1,470単位/mgである。

2.3 γ 線照射

γ 線の照射源には当所放射線室の ^{60}Co 照射装置⁷⁾を使用した。2mlの結晶トリプシン溶液を小試験管(内径0.8cm, 長さ10cm)に入れ室温で照射した。照射線量は18kr/hr。

2.4 照射線量の測定

照射線量の測定はモール塩によるドジメトリーによ

った⁸⁾。すなわち上記小試験管に3.5mlのモール塩試薬(再結晶モール塩0.2g, 塩化ナトリウム0.03g, 硫酸11ml, 水で全容500mlにする)をとり、 ^{60}Co 照射装置で一定時間照射後、3,050Åの吸収をベックマンDU型分光光度計で測定した。照射線量の計算は次式より求めた。

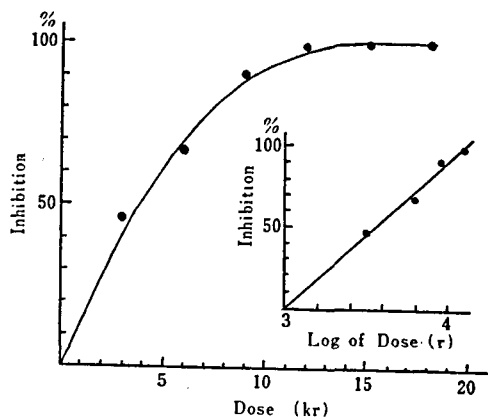
$$R = 2.918 \times 10^4 \times (K - K_0) / t$$

但しR: 照射線量(r/hr), K_0 : 照射前の吸光係数(cm^{-1}), K: 照射後の吸光係数(cm^{-1}), t: 照射時間(hr), G値は15.45を使用した。

3 実 験 結 果

3.1 照射線量とトリプシン活性

結晶トリプシン溶液(20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 0.002N塩酸)2mlを小試験管にとり、一定時間照射後その1mlをあらかじめ30°に保ったカゼイン基質(pH7.5)5mlに加え10分間反応後、その蛋白分解力をFolin-Ciocalteu試薬により測定した。その結果はFig. 1に示すごとく阻害度と照射線量の対数とは直線関係にある。これはホスホグリセロールデヒドデヒドロゲナーゼ(X線照射)⁹⁾やウレアーゼ(γ 線照射)¹⁰⁾の場合と同じである。

Fig. 1. Inactivation of trypsin by γ -rays

3.2 照射に対するトリプシン濃度の影響

放射線による酵素作用の阻害は、一般に稀薄溶液の方が著しいことが知られているが、トリプシンについても同様の結果が得られた。すなわち 20, 50, 100, 200 $\mu\text{g/ml}$ のトリプシン溶液に対して 5 kr の γ 線を照射後、0.002N 塩酸で 20 $\mu\text{g/ml}$ に希釈しその活性を測定し、同じ条件で非照射のばあいをそれぞれの対照として阻害度を求めると Fig. 2 のようになる。

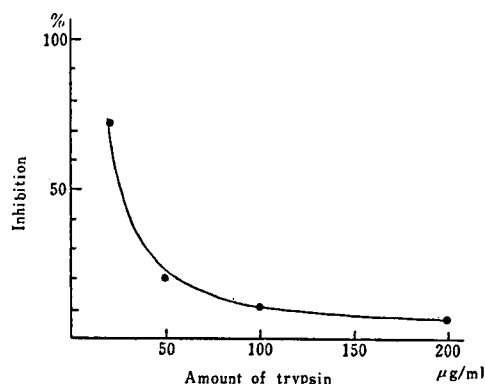


Fig. 2. Relation between inhibition of trypsin by γ -rays and concentration of the enzyme

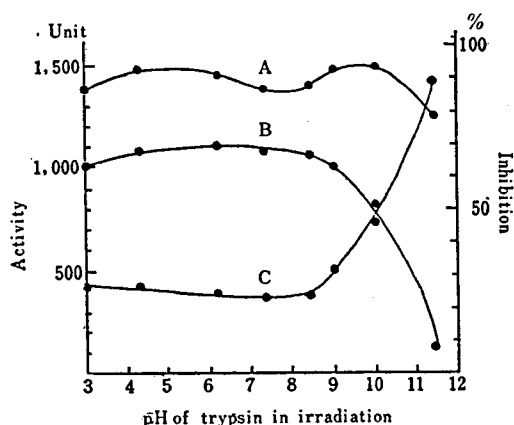
なお結晶トリプシン 1 mg を小型はかりびんに入れ、直接照射後 0.002N 塩酸 50 ml に溶かし照射前後の酵素活性から阻害度を求めると、250 kr で 9.6%, 720 kr で 19% と γ 線照射に対して著しい抵抗を示した。

3.3 照射時の pH の影響

トリプシン水溶液 (40 $\mu\text{g/ml}$) 1 ml と各種 pH の 0.02M 磷酸塩溶液 (0.02M の H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 を組合せて調製した。但し pH10 以上は Na_3PO_4 に適当量の N 水酸化ナトリウムを加えた) 1 ml を混じ、3 kr の γ 線を照射せしめ (10 分間照射), その活性を求めると Fig. 3 となる。

これから分るようにトリプシン作用は酸性で安定で、pH7.5 付近で一番活性が落ち、pH 9~10 で再び安定で、それ以上の pH でその活性は低下する。これは

pH7.5 付近でトリプシン自身による自己消化が一番盛んであるためと考えられるが、照射後にはかかる現象はみられず pH 8 ぐらいからその活性は漸減し、さらに pH が高くなると急激に低下する。その結果阻害度は pH8.5 ぐらいから急に増加する。



A : Activity of trypsin before irradiation
B : Activity of trypsin after irradiation
C : Inhibition of trypsin after irradiation

Fig. 3. Effect of pH on the inactivation of trypsin by γ -rays

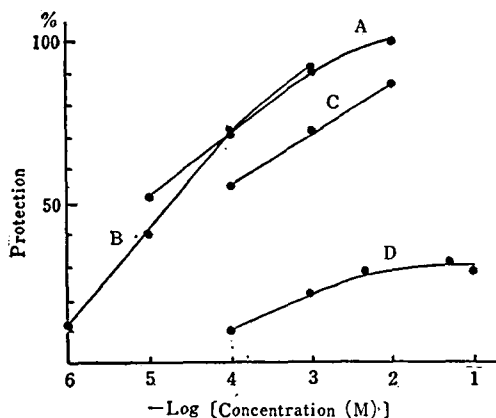
3.4 照射時における共存物質の影響

一般に酵素の放射線阻害は多くの共存物質により保護され、その影響も酵素や共存物質の種類や濃度などの条件で著しくことなり、まだこれらの関係を充分説明することはできていない。ただ SH 酵素のばあい、SH 化合物がその失活を特異的に保護したり、また一度失活した作用を回復することが知られており、これは SH 基の拮抗的な酸化還元反応に関連づけて説明されている¹¹⁾。トリプシンの場合、Table 1 に示すように無機イオン、アミノ酸、基質等によりその失活は抑えられ、それは添加物の濃度によってもかなり左右される (Fig. 4)。しかしある特定の物質による特異的な現象として説明することは現在のところできない。

なおシステインは照射後に加えても、失活した作用を回復しない。

Table 1. Protective effect of various compounds on trypsin against γ -rays

Exp. No.	Compound	Conc. (M)	Dose (Kr)	Inactivation of trypsin (%)	Protection of enzyme (%)
1	None	—	5	48.7	—
	NaCl	1×10^{-3}	5	42.2	13.3
	CH_3COO^-	1×10^{-3}	5	33.7	30.8
	PO_4^{---}	1×10^{-3}	5	43.7	10.4
	BO_4^{---}	1×10^{-3}	5	42.0	14.0
2	None	—	9	77.0	—
	Leucine	1×10^{-3}	9	4.9	93.6
	Glutamic acid	1×10^{-3}	9	28.9	62.5
	Lysine	1×10^{-3}	9	24.3	68.5
	Arginine	1×10^{-3}	9	14.2	81.5
	Cysteine	1×10^{-3}	9	7.3	90.5
	Benzoyl-L-arginine amide	1×10^{-3}	9	9.5	87.7
	Hippuric acid	1×10^{-3}	9	8.9	88.4
3	None	—	9	75.5	—
	Glutathione	1×10^{-3}	9	20.3	63.1
	Caseine	0.04%	9	11.5	84.6



A : Benzoyl-L-arginine amide

B : Cysteine

C : Arginine

D : NaCl,

Dose : 5hr except cysteine(9 hr)

Fig. 4. Relation between various concentrations of added substances and protection of trypsin activity from γ -irradiation

4 総 括

1. ⁶⁰Co 照射による結晶トリプシン阻害を調べた。
2. この阻害は照射時の酵素濃度及び種々の共存物質により著しく影響される。一般に稀薄な溶液ほど

阻害されやすく、共存物質の濃度が高いほど阻害は保護される。

3. 照射時の酵素溶液の pH がアルカリ側の方が阻害度が大きくなる。

文 献

- 1) W. M. Dale : *Biochem. J.*, **34**, 1367 (1940).
- 2) 波多野博行 : 蛋白質核酸酵素 **3**, 184 (1958).
- 3) E. S. G. Barron and U. Flood : *J. Gen. Physiol.*, **33**, 229 (1950).
- 4) J. H. Northrop : *J. Gen. Physiol.*, **17**, 359 (1954).
- 5) M. R. McDonald : *J. Gen. Physiol.*, **38**, 93 (1954).
- 6) 朝比奈正人 : 衛生試験 **76**, 209 (1958).
- 7) 特殊薬品部 : 衛生試験 **77**, 569 (1959).
- 8) 日本分析化学会編 : 放射化学分析法 p. 227, 共立出版社 (1959).
- 9) E. S. G. Barron et al. : *Biological Effects of External X and Gamma Radiation* (ed. Zirkle, R. E.) **1**, 388, McGraw-Hill Book Co., New York (1954).
- 10) S. Tanaka et al. : *J. Biochem.*, **46**, 485(1959).
- 11) E. S. G. Barron et al. : *J. Gen. Physiol.*, **32**, 537 (1949).

Summary

1) The inhibition of crystalline trypsin by ^{60}Co irradiation was studied under several conditions.

2) This inhibition was remarkably effected by the concentration of the enzyme and the pre-

sence of various substances. In the more dilute solution trypsin was more sensitive and it was more protected in the higher concentrations of added substances.

3) The enzyme solution irradiated in the higher alkaline pH was more strongly inhibited.

Received February 29, 1960

^{60}Co 照射による脳下垂体後葉ホルモン剤の力価の減少

長 沢 佳 熊・中 山 豪 一・福 田 秀 男

On the Loss of Potencies of Posterior Pituitary Hormone Injections by γ -Ray Irradiation.

Kakuma NAGASAWA, Gōichi NAKAYAMA
and Hideo FUKUDA

1 ま え が き

前報¹⁾で脳下垂体後葉注射液に ^{60}Co のガンマ線を照射 (46万 r*) するとき、力価が相当減少 (約57.7%) することを報告した。

今回はガンマ線照射量を増加し脳下垂体後葉注射液 (3社) およびオキシトシン注射液 (天然品2社, 合成品1社) について同様の実験をさらに詳細に検討し, またバソプレシン注射液 (天然品1社) についても予備的に実験した。その結果いずれの製品も照射線量の増大とともに力価は減少することがわかった。ただし脳下垂体後葉注射液ではその製造会社の異なるにしたがって力価の減少程度に相当の差異がみとめられた (Table 1, Fig. 1)。

これはそれぞれの製品の精製の程度の差異に起因するものかもしれない。オキシトシン注射液ではほぼ同様の力価の減少をみとめたが合成品の方が天然品にくらべて力価の減少が起り難いように思われる。オキシトシン注射液の方が脳下垂体後葉注射液よりもわずかな照射線量により力価の減少がいちじるしいような傾向を示した。同様にバソプレシン注射液でも照射線量の増加に比例してその力価が減少したが、その程度は天然オキシトシン注射液とほぼ同様であり、さらに詳細な検討を行なうつもりである。

2 実 験 方 法

2.1 検 体

当所で国家検定を行なった脳下垂体後葉注射液

(KH-269, KH-275, KH-277), オキシトシン注射液 (天然品 KO-36, KO-44, 合成品 KO-33) およびバソプレシン注射液 (天然品 KV-2) を使用した。これらの検体はいずれも 0.5ml のアンプル入りのものである。

2.2 ^{60}Co の照射

昭和34年8月および昭和35年1月の2回当所の ^{60}Co 照射装置²⁾で行なった。それぞれの ^{60}Co 線量は距離 1m で 175r/時間および 167r/時間である。検体 (径約 9mm のアンプル入り) は線源から 5cm 離れた円板上におき、そのアンプルの底部が中心から半径約 1cm の円周上にあるようにセロテープで固定し、毎分 1回転させながら照射した。

2.3 力価の定量法

脳下垂体後葉注射液およびオキシトシン注射液は鶏血圧下降法³⁾により、またバソプレシン注射液は脳髄破壊白鼠血圧上昇法^{4,5)}により検定した。

3 実 験 結 果

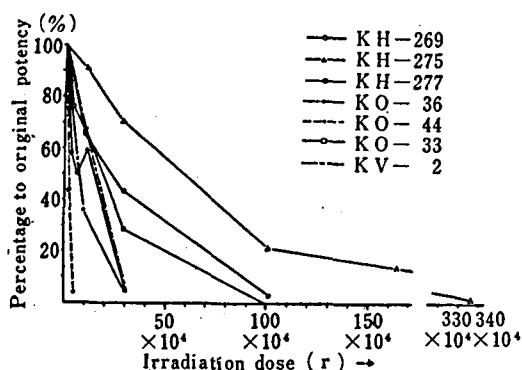
Table 1 に ^{60}Co 照射線量と各種検体の力価との関係を示す。また横軸に照射線量を、縦軸に照射前力価に対する照射後力価の百分率をとり、Table 1 の資料から算出した各検体の力価の百分率をプロットして Fig. 1 に示す。

* レントゲン

Table 1. Loss of potencies of posterior pituitary, oxytocin, and vasopressin injections before and after irradiation of γ -ray

Preparation lot	Before irradiation	$2 \times 10^4 r$	$5 \times 10^4 r$	$10 \times 10^4 r$	$30 \times 10^4 r$	$100 \times 10^4 r$	$164 \times 10^4 r$	$330 \times 10^4 r$
KH-269	10.6u. (88.6~114%)	5.2u. (89.5~110%)	6.2u. (92.7~107%)	0.0u.	—	—	—	—
KH-275	11.7u. (82.9~124%)	—	—	10.6u. (90.6~111%)	8.2u. (87.1~113%)	2.4u. (88.2~112%)	2.0u. (86.4~116%)	0.0u.
KH-277	10.8u. (92.7~109%)	—	—	7.2u. (83.0~103%)	4.7u. (85.0~124%)	0.0u.	—	—
KO-36	12.1u. (88.2~114%)	—	6.6u. (87.8~114%)	4.3u. (87.0~118%)	0.0u.	—	—	—
KO-44	3.4u. (86.0~121%)	1.5u. (86.3~113%)	0.1u.	—	—	—	—	—
KO-33*	10.4u. (86.0~121%)	9.2u. (84.2~120%)	7.9u. (88.4~111%)	7.1u. (92.1~108%)	2.8u. (82.1~118%)	0.0u.	—	—
KV-2	17.3u. (84.9~114%)	—	—	12.1u.	1.2u.	0.0u.	—	—

* synthetic oxytocin injection.

Number of parenthesis is the fiducial limits of error ($P=0.95$).Fig. 1. Loss of potencies of posterior pituitary, oxytocin and vasopressin injections before and after irradiation of γ -ray

4 む す び

脳下垂体後葉注射液, オキシトシン注射液, およびバソプレシン注射液に ^{60}Co のガンマ線を照射すると:

- (1) いずれも線量の増加に比例して力価の減少が起った。
- (2) 各社の脳下垂体後葉注射液の力価の減少程度に相当の差異をみとめた。
- (3) オキシトシン注射液およびバソプレシン注射液

は脳下垂体後葉注射液より力価の減少が—そういちじるしい傾向をみとめた。

文 献

- 1) 長沢佳熊・中山豪一・芹沢淳・佐藤浩・白井浄二: 衛生試験, 75, 5 (1957).
- 2) 特殊薬品部: 衛生試験, 77, 569 (1959).
- 3) 日局 VI, 追補 6, p. 8.
- 4) 中山豪一: 衛生試験, 74, 141 (1956).
- 5) 国薬 I, 追補 2, p. 8.

Summary

The decreasing of potencies of the posterior pituitary, the oxytocin, and the vasopressin injections by γ -ray irradiation was investigated by the chicken blood pressure lowering and rat blood pressure increasing methods. The potency of each preparation was proportionally decreased with increasing the irradiation dose. In the various preparations of the posterior pituitary injections made in the different companies the potency decreasing after the irradiation differed. The oxytocin and vasopressin injections lost more potencies than the posterior pituitary one by the same doses of γ -ray irradiation.

Received February 29, 1960

⁶⁰Co 照射によるヒスチジン溶液からのヒスタミン様物質の生成について

長 沢 佳 熊・中 山 豪 一・福 田 秀 男

On the Formation of a Histamine-like Substance from Histidine in Aqueous Solution by γ -Ray Irradiation.

Kakuma NAGASAWA, Gōichi NAKAYAMA and Hideo FUKUDA

1 ま え が き

Becker¹⁾ および Ellinger²⁾ はヒスチジンに X線または紫外線を照射するとヒスタミン様物質が生成することを報告した。Holtz³⁾ は1:150 ヒスチジン溶液(pH12)に無酸素状態で紫外線を照射し、ヒスチジン1g からヒスタミン7mg が生成されることを証明している。

著者らはヒスチジン* の蒸留水溶液に ⁶⁰Co 照射を行ない、照射線量とヒスタミン様物質の生成量との関係を検討した。その結果照射線量とヒスタミン様物質の生成との間にほぼ直線の関係のあることをみとめた(Table 1, Fig. 1)。ヒスタミン様物質がヒスタミンと同一のものか否かは目下検討中である。

2 実 験 方 法

2.1 検 体

検体として使用したヒスチジンはヒスタミン様物質

を含まないことを予じめ確かめたのち、蒸留水に4%の割合に溶かし、5ml のアンプルに充填し、100°, 30 分間滅菌して使用した。

2.2 ⁶⁰Coの照射

昭和34年8月当所の ⁶⁰Co 照射装置⁴⁾で行った。⁶⁰Co 線量は距離1mで175r/時間である。検体(径約16mmのアンプル入り)は線源から5.7cm離れた円板上におき、そのアンプルの底部が中心から半径約1cmの円周上にあるようにセロテープで固定し、毎分1回転させながら照射した。

2.3 ヒスタミン様物質の定量

体重2.5~3.5kgの健康な雄ネコを使用し、ヒスタミンによる血圧下降と検体による下降とを2-2用量検定法^{5,6)}により比較した。

3 実 験 結 果

Table 2 および Fig. 1 に照射線量とヒスタミン様物質の生成量との関係を示す。

Table 1. Relationship between irradiation dose of γ -ray and the formation of a histamine-like substance

Irradiation dose of γ -ray	10×10 ⁴ r	30×10 ⁴ r	100×10 ⁴ r	168×10 ⁴ r	336×10 ⁴ r	672×10 ⁴ r
Date of irradiating	15. Aug., 1959	15. Aug., 1959	15. Aug., 1959	27~28. Aug., 1959	27~29. Aug., 1959	27~31. Aug., 1959
Date of assay	18. Feb., 1960	18. Feb., 1960	9. Feb., 1960	25. Feb., 1960	2. Feb., 1960	2. Feb., 1960
Amounts of histamine-like substance	0.15 γ per ml	0.42 γ per ml	1.30 γ per ml	1.44 γ per ml	3.46 γ per ml	7.32 γ per ml
Fiducial limits of error(P=0.95)	—	89.9~112%	90.9~111%	87.1~124%	85.3~116%	90.9~110%

* ヒスチジンの4%ロックリンゲル溶液では照射しないのに、ネコ血圧下降を示した。ロックリンゲル液のみではネコ血圧に無作用である。ヒスチジンの4%生理食塩液でも無作用である。

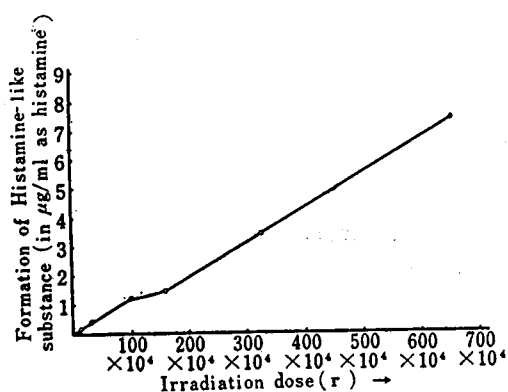


Fig. 1. Dose response curve from the data of Table 1

4 む す び

ヒスチジンの蒸留水溶液に ^{60}Co を照射するとネコの血圧を下降するヒスタミン様物質が生成し、その生成量は生物学的定量法によると、照射線量に対しほぼ直線的に増加する。

文 献

- 1) J. P. Becker, S. Freytag : *Pflüegers Arch. ges. Physiol.*, 231, 26 (1932/33); C. A. 27, 1017 (1933).
- 2) F. Ellinger : *Arch. expll. Path. Pharmacol.*, 153, 120 (1930); C. A. 25, 120 (1931).
- 3) P. Holtz : *Klin. Wschr.*, 12, 1613 (1933); C. A. 28, 710 (1934).
- 4) 国立衛生試験所特殊薬品部 : 衛生試報, 77, 569 (1959).
- 5) 国薬Ⅱ, 324頁.
- 6) J. H. Burn, D. J. Finney, and L. G. Goodwin : *Biological Standardization*, 2nd Ed., p. 75(1950), Oxford Univ. Press, London.

Summary

The formation of a histamine-like substance from histidine in aqueous solution by γ -ray irradiation was suggested by the cat's blood pressure lowering method. The formation of such substance in our experiments increased proportionally with irradiation dose.

Received February 29, 1960

γ 線照射による *Clostridium botulinum* の殺菌に関する研究

小 嶋 秩 夫・関 根 隆*

Studies on the Sterilization of *Clostridium botulinum*

by γ -Ray Irradiation.

Tsuneo KOZIMA and Yutaka SEKINE

1 ま え が き

Clostridium botulinum による食中毒はその芽胞が土壤中に広く分布し食品を汚染する機会が多く、食品中のその産生毒素を摂取した場合非常に高い致死率を示すので食品衛生上もっとも重視すべきもののひとつになっている。加うるにその芽胞は高い耐熱性を示し、嫌気性菌であることと相俟って缶詰食品の殺菌の一つの指標とされているので食品製造の面からも特に留意しなければならない。本菌による食中毒はわが国では従来みられなかったが、1952年中村ら¹⁾によってはじめて報告されて以来東北、北海道地方にその発生を見ている。

一方、食品中の微生物を放射線照射により不活性化し保存をはかる試みは、食品の温度上昇を伴わないので通称“冷殺菌”(Cold sterilization)とよばれ、広汎な研究がなされており、特に *Cl. botulinum* の殺菌に関しては種々の研究が行われている。

著者らは、*Cl. botulinum* の中で最も耐熱性の高い A および B 型菌について、芽胞浮遊液の γ 線照射による殺滅、粗毒素液の照射による力価の変化を調べ、尚、照射残存芽胞による産生毒素の力価の変化および照射残存芽胞をさらに培養して得た芽胞に繰り返し照射を行った結果について報告する。

2 実 験 方 法

2.1 芽胞浮遊液および粗毒素液の調製

Cl. botulinum の A および B 型菌をそれぞれ肝マブイオンで 37°, 24 時間培養後、0.5% にブドウ糖を加えた Brain Heart Infusion broth に移植し、滅菌流動パラフィンを重ねて 37° で 10 日間培養した。培養後室温で 1 週間放置し、流動パラフィンを除き培

養液を 4,000 回転で 10 分間遠沈しその上清液を粗毒素液とし、沈澱はさらに M/15 磷酸緩衝液 (pH6.0) で洗滌して 10ml の M/15 磷酸緩衝液に再浮遊後 60° の恒温水槽で振盪しながら 60 分間加熱し生菌を不活性化したもの芽胞浮遊原液とした。

2.2 芽胞数計算

Brain Heart Infusion 寒天 (Brain Heart Infusion broth 100ml, ブドウ糖 0.5g, 硝酸カリウム 0.1g, 寒天 1.5g, pH7.4) の 10ml 宛を中試験管または扁平特殊試験管に分注、滅菌したものに、芽胞数を計算しようとする浮遊液を液を M/15 磷酸緩衝液で 10 倍、100 倍、1,000 倍に段階希釈し、その 1ml 宛を接種混濁し、さらに 0.1% にチオグリコール酸ナトリウムを加えた普通寒天を 2~3ml 重層して 37° で 2 週間観察を続けながら培養し、発芽形成した集落数より残存芽胞数を求めた。

2.3 毒素の産生および力価測定

毒素の産生は被照射芽胞液について粗毒素液の調製と同様な方法で行ない、力価の測定は毒素液を M/15 磷酸緩衝液で段階希釈して、その 0.5ml 宛をマウス (体重 12~15g) の腹腔内に接種して 4 日間観察しその間に発症斃死したものを陽性とした。

2.4 照 射 方 法

照射の線源として東京水産大学の ^{60}Co の 1,000 curie を用いた。芽胞浮遊液は原液を M/15 磷酸緩衝液で適当な芽胞数になるように希釈したものを、また粗毒素液はそのまます 1ml 宛 2ml 容硝子アンプルに無菌的に注入、熔封したものについて照射を行った。照射はアンプルを 2 本宛線源より一定距離の木製の台の上に線源に対して直角にセロテープで固定して室温で行った。

*東京水産大学

3 実験結果

3.1 芽胞の照射による殺滅

Cl. botulinum A および B 型菌の芽胞の磷酸緩衝浮游液に γ 線照射を行った結果は第 1 表に示すように、両型菌芽胞は照射線量の増加にしたがってほとんど同様な芽胞数の減少を示し、60 万レントゲンの照射で完全に殺滅し得る。両型菌芽胞の間には顕著な差はみとめられない。

第 1 表 照射線量と生残芽胞数の関係

照射線量 (レントゲン×10 ⁴)	A 型 菌		B 型 菌	
	生芽胞数	生残率%	生芽胞数	生残率%
0	5,000	—	7,300	—
5	1,800	36.0	2,100	28.8
10	870	17.4	1,400	19.2
20	780	15.6	430	5.8
40	100	2.0	26	0.4
60	0	0	0	0

3.2. 粗毒素液の照射による力価の変化

両型菌の產生する粗毒素液について照射した結果は第 2 表のごとくであり、照射により力価は減少するが照射線量の増加に伴う力価の減少はみとめられず、両型菌とも 20 万レントゲンの照射によりわずかに力価の減少がみとめられたにすぎない。毒素液を完全に不活性化するためにはさらに大量の照射線量を必要とする。

第 2 表 毒素液の照射による力価の変化

	照射線量 (レントゲン×10 ⁴)	毒素液の稀釈倍数					
		原液	10倍	10 ² 倍	10 ³ 倍	10 ⁴ 倍	10 ⁵ 倍
A 型菌	(対 照)	●1 ●1	●1 ●1	●1 ●1	●1 ●1	●2 ●2	○
	5	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	○ ○ ○	○ ○ ○	○
	10	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	○ ○ ○	○ ○ ○	○
	20	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●2	○ ○ ○	○ ○ ○	○
B 型菌	(対 照)	●1 ●1	●2 ●2	○ ○			
	5	●1 ●1 ●1	○ ○ ○	○ ○ ○			
	10	●1 ●1 ●1	○ ○ ○	○ ○ ○			
	20	●2 ○	○ ○	○ ○			

○マウス健全

●マウス発症致死 (数字は致死までの日数)

3.3 照射残存芽胞による產生毒素の力価の変化

5 万、40 万レントゲン照射して生残した芽胞をふたたび培養して得た粗毒素液についてその力価の変化の有無を調べたところ第 3 表のような結果が得られた。すなわち A 型菌の被照射芽胞の產生毒素の力価には変化がみられないが、B 型菌の場合には 40 万レントゲンの照射をうけた芽胞の產生毒素は完全に不活性化され 5 万レントゲンの照射でさへ產生毒素の力価は明らかに減少している。この結果は両菌型間に差がみられたことと共に非常に興味ある事実でさらに検討してみ必要があるものと思われる。

第 3 表 照射生残芽胞による產生毒素の力価の変化

	照射線量 (レントゲン×10 ⁴)	毒素液の稀釈倍数					
		原液	10倍	10 ² 倍	10 ³ 倍	10 ⁴ 倍	10 ⁵ 倍
A 型菌	0	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●2 ●2 ●2	○
	5	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●3 ●3 ●3	○
	40	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●1	●1 ●1 ●3	○
B 型菌	0	●1 ●1 ●1	●2 ●2	○ ○	○ ○	○ ○	
	5	●1 ●1 ●2	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	
	40	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	

○マウス健全

●マウス発症致死 (数字は致死までの日数)

3.4 繰り返し照射による残存芽胞数の変化

A 型菌芽胞の 5 万、40 万レントゲン、B 型菌芽胞では 40 万レントゲンで残存した芽胞を培養して芽胞浮游液を作り、ふたたび照射した結果は第 4 表のごとくである。一次照射線量の 5 万レントゲンで生残した A 型菌芽胞では二次照射線量の 5 万レントゲンで、一次照射線量 40 万レントゲンで生残した両型菌芽胞では二次照射線量の 10 万レントゲン以下では全然芽胞数の減少がみられず、また二次照射線量がそれ以上でも 1 回照射した場合より高い残存率を示している。すなわち 1 回照射をうけた芽胞が残存した場合さらにその芽胞が増殖形成する芽胞は照射に対して抵抗性が増すように思われる。

第4表 繰り返し照射による生残芽胞数

	一 照 射 線 量 (レントゲン ×10 ⁴)	二 照 射 線 量 (レントゲン ×10 ⁴)	生 残 芽 胞 数	生 残 率 %
A 型 菌	5	0	38,000	—
		5	38,000	100.0
		10	26,000	68.4
		20	16,000	42.1
	40	40	1,400	3.7
		0	68,000	—
		5	68,000	100.0
		10	68,000	100.0
B 型 菌	40	20	18,000	26.4
		40	6,000	8.8
		0	6,000	—
		5	6,000	100.0
		10	6,000	100.0
		20	2,000	33.3
		40	240	4.0

4 考 察

食品をγ線照射により殺菌貯蔵する場合に種々考慮せねならない問題がある。極端に照射抵抗性の *Micrococcus* 2) が報告されているが、これらの無芽胞性の菌は加熱処理によって本菌の芽胞は高度の耐熱性を有するのでこのγ線照射による殺菌は重要な意義がある。

著者らは本菌の芽胞が60万レントゲンの照射で完全に殺滅し得ることを認めたが、Dennyら³⁾は本菌の芽胞は磷酸緩衝液中におけるよりも食品中においてはγ線に対しより一層の照射に抵抗性のあるを述べている。実際に食品中の *Cl. botulinum* 芽胞殺滅するにはさらに大量の放射線量を必要とする。

また、Morgan & Reed⁴⁾は *Cl. botulinum* の芽胞が他のいくつかの腐敗細菌の芽胞よりも照射に抵抗性があることを報告しており、*Cl. botulinum* により汚染された食品について照射殺菌を行った場合、これら腐敗細菌の芽胞を殺滅する程度の少量の照射線量では *Cl. botulinum* の芽胞が生残することは当然考えられる。

著者らの実験結果によれば、照射をうけて生残した芽胞により産生される毒素は特にA型菌において抵抗性がみとめられ、また照射をうけた芽胞が残存し発芽増殖して形成する芽胞は照射に対する抵抗性がさらに増大することがわかった。実際に食品をγ線照射により殺菌する場合には大量の線量で照を必要とする。

終りに臨み、放射線照射に御協力を得た東京水産大学、岡田郁之助教授、菊池武昭氏、平野敏行氏に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 中村豊・飯田広夫・佐伯潔：北海道立衛生研究所報，特報（1952）。
- 2) A. W. Anderson・H. C. Nordan・R. F. Cain・G. Parrish and D. Duggan：Food Technol., 10, 575 (1956)。
- 3) C. B. Denny・C. W. Bohrer・W. E. Perkins and C. D. Townsend：Food Research, 24, 44 (1959)。
- 4) B. H. Morgan and J. M. Reed：Food Research, 19, 357 (1954)。

Summary

In the radiation sterilization, spores of *Clostridium botulinum* assume major importance since it appears to be the most heat resistant. The resistance to gamma radiation of *Cl. botulinum* (Type A and B strain) spore suspension and crude toxin was determined by exposure to ⁶⁰Co.

Spores of both type was completely killed with 600,000 roentgen in phosphate buffer. To inactivate crude toxin of both type needed radiation dose over 200,000 roentgen. In Type A strain, titer of crude toxin produced by irradiated spore was not reduced, but in Type B strain it's toxin was inactivated with 400,000 roentgen. increased resistance was observed after repeated irradiation of spores.

Received February 29, 1960

赤外線吸収スペクトル分析による大腸菌 および赤痢菌の分類

岩原 繁雄・石関 令子
越沼 きみえ・大場 琢磨

Classification of *Escherichia* and *Shigella* Bacilli by Infrared Spectroscopy.

Shigeo IWAHARA · Reiko ISHIZEKI ·
Kimie KOSHINUMA and Takuma ŌBA

1 ま え が き

大腸菌や赤痢菌の分類は今日では主として血清学的方法によって行われている。Kauffman によって確立された凝集反応による大腸菌の型別は、若干の問題点はあるにしても実用的である。沈降反応による分類法が林¹⁾によって報告されているが、凝集反応とくらべて特にまざっているとは思えない。一方赤外線吸収スペクトル分析による細菌の分類が Greenstreet,²⁾ Rideal³⁾ 等によって試みられているが、大腸菌の型別にまではふれていない。われわれは赤外線吸収スペクトル分析を内毒素の研究に利用しているが、内毒素の糖成分にもとづくと考えられる長波長領域($1,000 \sim 650\text{CM}^{-1}$)の吸収が菌種によってことなることに気づき、この事実は内毒素の糖構成の研究に利用できること、したがって菌の分類に利用しうるのであることを報告した⁴⁾。当然のことながら内毒素の赤外線吸収スペクトルにもとづいて細菌を分類するには、煩雑な操作を必要とするわけであって広く実用化することは困難と思われるが、内毒素すなわちO抗原の糖構成ないし結合状態の差による分類と血清学的分類とを比較することは、血清学的特異性の本質を明らかにするためのひとつの研究手段であると考ええる。

2 実験材料および方法

使用菌株 *E. coli* として 0-1, 0-2, 0-3, 0-4, 0-6, 0-55 (以上いずれも Kauffman 標準株), 堀江株, 予研 No.10, 0-26 (分離株), *Sh. flexneri* として 田口 (1b), EW10 (2a), K₃ (2b), 藤原 (2b), 小口 (2b), 大谷 (3a) の合計 15 株である。

菌の培養には普通ブイヨン (ポリペプトン 1%, 極東エールリッヒ肉エキス 1%, 食塩 0.2%) を用い 500cc 坂口フラスコ中で 30°, 24 時間振盪培養する。菌体は DeLaval 型遠心器で集め、アセトン乾燥粉末とする。内毒素は既報^{5,6,7)}の方法によって抽出し、酢酸分解して多糖類分画を得る。

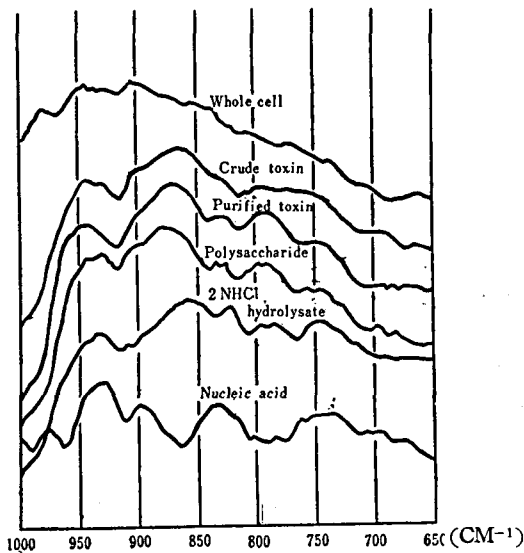
分析装置は光研 DS-301 型を用い、3~6 mg の資料を 700mg の KBr 粉末 (250 メッシュ) と乳鉢中でよく混合し、 15ton/cm^2 の圧力下で 7 分間圧搾し錠剤として分析に供する。

3 実験結果

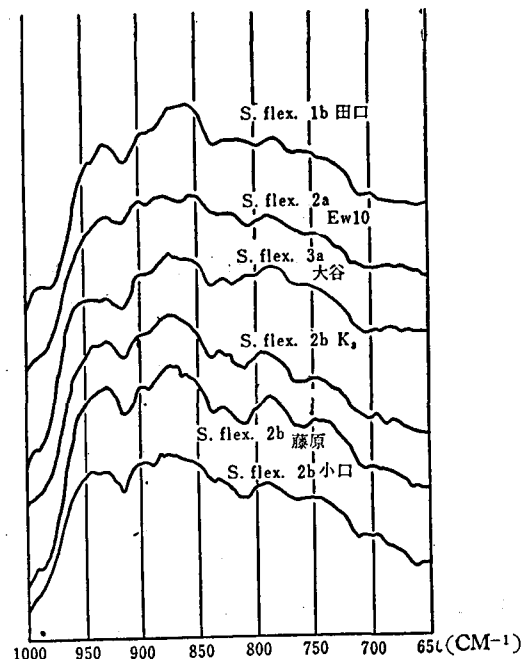
第1図は *Sh. flex. 2b* K₃ 株の乾燥菌体、粗毒素、精製毒素、精製毒素の多糖類分画、多糖類分画の塩酸加水分解物および核酸分画についてのスペクトルの比較を示す。乾燥菌体や粗毒素の場合には主として核酸の存在にもとづく吸収が著明であるが、精製毒素およびその多糖類分画について $1,000 \sim 650\text{CM}^{-1}$ の領域における吸収を比較するときわめて類似しており、この部分の吸収は主として糖にもとづくものと考えられる。

第2図は 9 株の大腸菌から抽出した多糖類分画のスペクトルの比較を示す。0-6 と 0-26 (分離株) とはたがいによく似た吸収を示すが、他の菌株はそれぞれ異なったスペクトルを持っている。いずれの株についても *Sh. flexneri* の場合にみられない $865 \sim 875\text{CM}^{-1}$ の吸収がみとめられる。

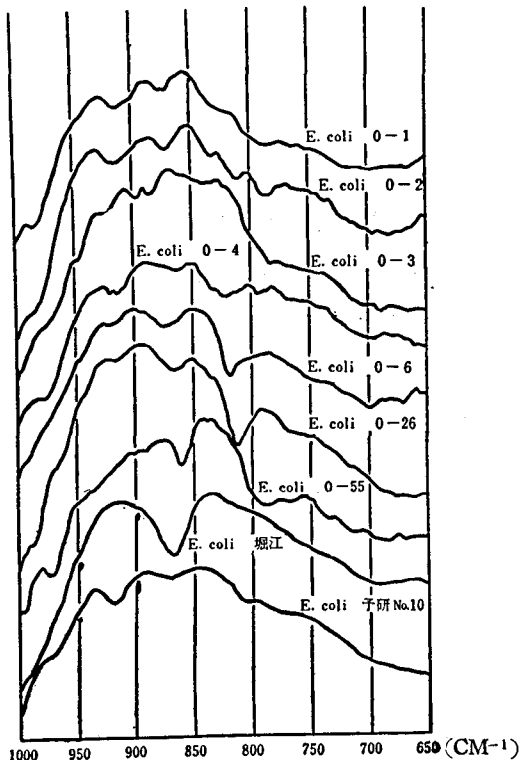
第3図は各 1 株ずつの *Sh. flex. 1b, 2a, 3a* および 3 株の 2b から抽出した精製内毒素についてのスペクトルである。たがいによく似た吸収を示している。吸収は 915, 835, 800~810, 750~760, 700~710 にみられる。



第1図 赤痢菌から抽出した種々の菌体成分の赤外スペクトル



第3図 フレキシナー赤痢菌多糖類の赤外スペクトル



第2図 大腸菌多糖類の赤外スペクトル

4 考察および結論

大腸菌および赤痢菌から抽出した精製内毒素または、その多糖類分画の赤外線吸収スペクトルについて、1,000~650 CM^{-1} の領域における吸収を比較した。

異なった血清型に属する9株の *Escherichia* のうちには 0-6と0-26 (分離株) のごとく、たがいに類似した吸収を示すものもあったが、他の菌株についてはそれぞれ異なった吸収を示した。

6株の *Sh. flexneri* (1b, 2a, 2b, 3aを含む) はきわめてよく似た吸収を示した。この事実はこれらの菌がたがいに共通抗原で結ばれており、単糖構成が類似していることと関係があるかもしれない。

内毒素に含有される多糖類の赤外線吸収スペクトルによる分類と免疫学的分類の結果とを比較することは、免疫学的特異性の本質を明らかにするためのひとつの研究手段であると考ええる。

吉川克業・河端五郎両君の技術的援助を感謝する。

文 献

- 1) 林長男: 日本細菌学雑誌, 14, 494 (1959).
- 2) J. E. S. Greenstreet and K. P. Norris: *Spectrochimica Acta*, 9, 177 (1957).

- 3) E. K. Rideal and D. M. Adams : *Chemistry and Industry*, 762 (1957).
- 4) S. Iwahara · K. Koshinuma · R. Ishizeki and T. Ōba : *Japan J. Microbiol.*, 3, 39 (1959).
- 5) 岩原繁雄・大淵令子 : 衛生試験, 75, 299 (1957).
- 6) C. Nishimura · M. Nakamura · R. Ōfuchi · S. Iwahara and Y. Nozaki : *Japan J. Microbiol.*, 2, 179 (1958).
- 7) C. Nishimura · M. Nakamura · R. Ōfuchi · S. Iwahara and Y. Nozaki : *Japan J. Microbiol.*, 2, 247 (1958).

prepared from nine strains of *E. coli* and six strains of *Sh. flexneri*.

Infrared absorption spectra of these fractions were investigated.

In the case of *E. coli*, the absorption bands in the region from 1,000 to 650 CM^{-1} differed remarkably from strain to strain, but those of six strains of *Sh. flexneri* (including 1b, 2a, 2b and 3a) were very similar each other.

Infrared absorption spectra of polysaccharide fraction of the endotoxin of bacteria are thought to be useful for the classification of bacteria.

Summary

Received February 29, 1960

Polysaccharide fractions of the endotoxin were

Staphylocoagulase に関する研究 (第3報)

家兎におよぼす Staphylocoagulase の 病態生理について

林 富 子

Studies on Staphylocoagulase. Ⅲ.

Patho-Physiological Effects of Staphylocoagulase on Rabbits.

Tomiko HAYASHI

1 ま え が き

前報において、産生条件ならびに分離法¹⁾とその試験管内の血漿凝固能について報告を行なった staphylocoagulase が、生体に対してはいかなる影響をあたえるかを観察するため、coagulase に対する血漿の感受性が人と同様に強いところの家兎をもちいて静脈注射を行なったところ 5mg 前後では短時間内に痙攣を起こして死亡することを認めた。そこでこれらの症状を観察すると同時にこの間の家兎体内における変化を主として血液成分の面から追究し coagulase の生理的影響を検討した。

2 実 験 結 果

2.1 注射量と症状

粉末 coagulase は蒸留水で 10mg/5 ml の溶液とし使用前に健康家兎血漿を用いてその凝固能が1時間で 1:200,000~1,000,000 であることを確かめた。家兎は 1.5~2 kg の雄を使用し耳静脈に注射した。

第1表のごとく注射後の症状は大体注射量に比例して重篤性を示し、家兎No. 4, 5, 6, 7, 9', 10"のごとく 5mg 前後の量では非常に短時間で痙攣を起こし死亡した。さらにこれより減量して注射した場合、家兎はまず数分後より嗜眠状態あるいは虚脱状態に落ち頭をふらつかせ、30分頃より排尿排便の回数が多くなり、便は徐々に軟便から下痢状になるが、まもなく症状は回復にむかいこれとともに便も急速に正常化するのがみられた。また短時間内に死亡した家兎のほとんどが死亡直前に痙攣を起こしたことは、死因につながる大きな特徴と思われるが、家兎 No.1, 10 のごとく初

期に比較的強い痙攣を起こしても、死亡せずに立直った例もみられた。

2.2 白血球数および血小板の消長

白血球、血小板の増減は血液にあらわれる症状として重要視されているが、coagulase の静注によっても第3表にみられるごとく短時間に極端な減少を示した。

第1表 注射量と症状

家兎 No	注射量 (mg)	症 状
1	1.5	5min痙攣, 虚脱, 3hr回復,
2	2.5	嗜眠, 虚脱, 2hr下痢, 4hr回復
3	3	嗜眠, 虚脱, 48hr死亡,
4	4	50min 痙攣, 死亡,
5	4	30min 痙攣, 死亡,
6	5	60min 痙攣, 死亡,
7	7	3min 痙攣, 死亡,
8	1.5	嗜眠, 虚脱, 3hr回復,
8'(10日)	2.5	嗜眠, 虚脱, 2hr下痢, 5hr回復,
8"(20日)	3	嗜眠, 虚脱, 3hr下痢, 5hr回復,
9	1.5	嗜眠, 虚脱, 2hr下痢, 4hr回復,
9'(10日)	5	60min 痙攣, 死亡,
10	3	30min 痙攣, 虚脱, 4hr 回復,
10'(4日)	4	嗜眠, 虚脱, 7hr回復,
10"(8日)	5	嗜眠, 虚脱, 2hr下痢, 4hr痙攣死亡

1 () 内の日数は第1回注射日よりの日数。

第2表 白血球数 ($\times 100$)

家兎 No	注射量 (mg)	注射前 白血球数	注射後白血球数 (hr)								
			0.5	1	2	3	4	7	20	25	35
2	2.5	54	—	20	8	8	8	23	63	56	—
3	3	85	—	63	96	67	90	—	218	—	128
8	1.5	118	—	48	30	38	—	—	175	119	—
8' (10日)	2.5	105	—	44	22	35	—	230	—	162	121
8'' (20日)	3	87	—	14	17	16	60	207	—	389	163
9	1.5	71	—	29	19	25	—	—	—	210	56
9' (10日)	5	70	15	9	死亡	—	—	—	—	—	—
10	3	101	—	38	17	20	—	29	—	96	—
10' (4日)	4	98	45	—	—	15	—	30	—	90	—
10'' (8日)	5	80	—	12	—	7	死亡	—	—	—	—

表の成績から、白血球数は注射後1時間で、注射前の $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ に減じ2時間後には $\frac{1}{8}$ 前後となることがわかる。また家兎 No 9', 10'' のように死亡した例での減少度はさらに著しいが生存の場合はこのような減少も、3時間頃より回復にむかい、20時間前後では注射前の2倍くらいに増加したのち正常に戻った。

血小板は注射後各時間ごとに心臓より採血した血液を同一条件で遠沈し血球と血漿の界面に生ずる白い血小板層の比較から大体の傾向をうかがった。結果は白血球と同様に注射後2時間前後の血液と死亡家兎の血液には、明らかな減少がみられた。

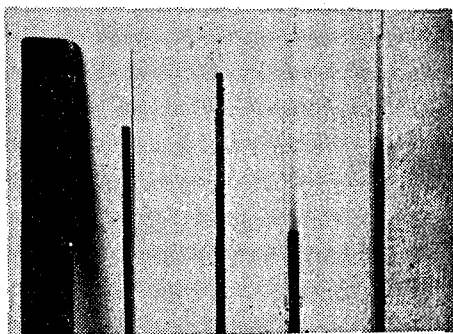
2.3 赤血球沈降速度と沈降状態

coagulase 静注の場合、非常に短時間に急激な血液の変化をみとめるため、赤沈の異状を予想して実験を行なった。

第3表のごとく判定2時間目までは、注射後各時間採血とも大きな差はないが、24時間、48時間後では大きな差を生じてくる。特に30~60分後に採血されたものは第1図の如く、沈降経過中に管内で小血球塊を生じ、どの家兎の場合も赤沈判定は不能の状態を示すことを知った。

第3表 赤沈値

家兎No (注射量)	判定 時間 (hr)	注射 前赤 沈値	注射後赤沈値					
			0.5hr	1hr	2hr	4hr	6hr	
11	4mg	0.5	1	1.3	—	2	1.5	—
		1	1.5	2.5	—	5	3	—
		2	3	5.5	—	7	5	—
		24	17	異状	—	50	29	—
		48	29.5	〃	—	75	53	—
11' (8日)	4mg	0.5	0.8	—	1	1	1	0.8
		1	1.5	—	2	2	2	1.5
		2	3	—	7	5	5	3
		24	16	—	異状	45	55	8
		48	25	〃	70	80	80	25
11' (16日)	5mg	0.5	0.5	0.8	—	1.8	1	—
		1	1	1.2	—	3	2	—
		2	2	2	—	4.5	4	—
		24	19	異状	—	37	34	—
		48	30	〃	—	55	45	—
13	4mg	0.5	1	1.5	—	1	1	—
		1	1.5	3	—	2	2	—
		2	2.5	5	—	4	4	—
		24	20	異状	—	50	30	—
		48	30	〃	—	70	45	—



第1図 Coagulase静注血液の赤沈 (48hr)
 1 注射前 3 注射2hr後
 2 注射30分後 4 注射4hr後

この沈降異状の発現は、赤沈開始後5時間頃より、血球層で小血球塊がみとめられるようになり、その凝縮と沈降が同時に進み漸次明瞭となる。沈降中このような経過を示す血液は、この時期に採血されたものに限られており、これ以前、すなわち注射後10分の血液では、赤沈開始後間もなく全血が凝固して沈降は停止する。また注射後2時間の血液では赤沈が最も亢進するが、48時間後も、沈降の異状はみられない。その後採血された血液の赤沈の亢進は大体回復にむかう。これらの経過は、血中でcoagulaseの凝固力が保たれておりまた時間にもなう力価の減弱を意味するものと解される。すなわち注射後30~60分では凝固性の

消失寸前となり、非常に弱められた凝固力によって沈降中部分的な凝固が生ずる結果みられる現象であろうと思われた。

2.4 Coagulase 静注血液および血漿の凝固性変化

前項での実験結果、静注後の血中に存在するcoagulaseの凝固力についてさらに時間的な観察を行なうとともに、coagulaseの凝固力が認められなくなった血液に対して、thrombin, およびcoagulaseを添加して、血液自身の凝固性が失なわれ、かつ回復される経過を観察した。

第4表 血中 Coagulase の凝固力と血漿凝固性の変化

凝固剤 凝固性	採血時間		注射前	注 射 後							
	判定 添加剤 時間			5min	10min	30min	1hr	2hr	4hr	7hr	24hr
自然凝固	抗凝固剤 使用	1hr	—	+	+	—	—	—	—	—	—
		5hr	—	+	+	±	—	—	—	—	—
	抗凝固剤 使用せず	1hr	+	+	—	—	—	—	—	—	—
		5hr	+	+	±	—	—	—	—	—	—
凝固剤添加	Coagu	1min	+	+	±	—	—	—	—	±	+
		5hr	+	+	±	—	—	±	+	+	+
	throm	1min	+	+	±	—	—	—	—	+	+
		5hr	+	+	+	±	—	—	±	+	+

表の如くまずcoagulase静注後、5分、10分、30分、1hr、2hr、4hr、7hr、24hrにクエン酸曹達を用いて採血し、5分、10分のものは血液のまま、その後のものは判定を明確にするために血漿として室温に放置し観察した。注射後5分の血液は5~10分で凝固する。これは試験管内で同割合に血液とcoagulaseを混合した場合の凝固時間とほぼ等しいが10分後の血液では20~30分を要するようになり、30分後の血漿は5時間放置後、わずかなfibrin塊を析出する程度に減弱しその後のものには凝固反応は全く起きなかった。一方これらと同じ、クエン酸曹達血液および血漿に、10mg/5ml coagulase液の0.2mlおよび100unit/5ml thrombin液の0.2mlを別々に添加した結果は10分までの血液は1分前後で凝固したが30分後の血漿はこれら過剰の凝固剤に対して2~3時間後に弱い凝固を示すのみで、さらに1hr、2hr後のものは全く反応しなかった。また別のcoagulase静注家兎を用いて、抗凝固剤を使用せずに採血した血液についても注射後同

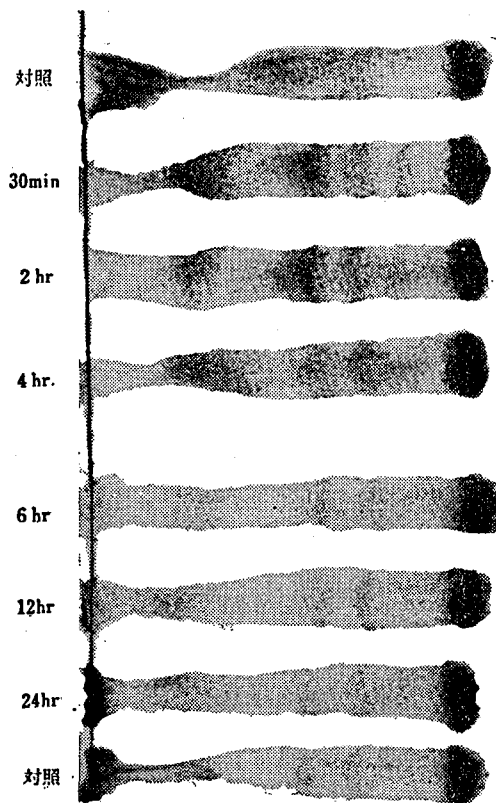
時間の血液は自然凝固を起こさない状態になっていることがみとめられた。また表中()内に示した凝固時間については、血中にcoagulaseが存在するため、20~30分後に凝固をする状態の血液でも、抗凝固剤を用いずに採血した場合は、5分前後で凝固したことを示すものでcoagulase凝固とは関係なく、自然凝固が起こるものとみられた。

2.5 fibrinogen の消失および fibrinolytic activity について

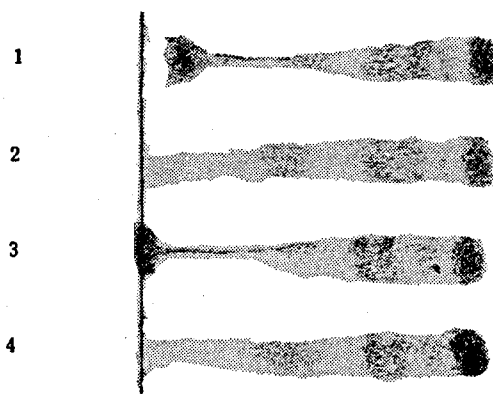
凝固剤の添加および自然凝固に対して非凝固になることについては、まずfibrinogenの消失が考えられるが、fibrinogenの定量は通常Caまたはthrombinによってfibrinに転化したものについて測定される²⁾故に非凝固血漿については、簡単な測定法がないため、紙電気泳動法³⁾による泳動像の比較によって観察した。

第2図は注射後各時間採血の血漿の泳動像であるが

原点またはそれに最も近い部位にある蛋白が、減少と回復を示しており、これが **fibrin** であることは第3図の結果からもわかる。すなわち血漿の上に **thrombin** 液を重さねて泳動させると、正常な血漿では原点に **fibrin** の固着がみられ、異状血漿ではこの部位は空白



第2図 Coagulase注射血漿の時間別
滲紙電気泳動像



第3図 血漿の滲紙電気泳動像

- 1 正常血漿
- 2 Coagulase 静注血漿 (2 hr後)
- 3 正常血漿と thrombin
- 4 Coagulase 静注血漿と thrombin

である、また **thrombin** をあたえなくても、加える抗凝固剤を減量すると **fibrinogen** は泳動後間もなく **fibrin** を析出する傾向があり本実験もその条件を利用して **fibrin** 部位を比較した。

coagulase の凝固力が体内で血液に作用し、ために血栓を生ずることは最近 Smith らの報告^{4,5,6)} もあり、また本実験に使用した家兎についての病理組織学的な所見でも、主として肺に多量の血栓がみられたが、通常、健康家兎血漿は 100 倍稀釈後も、凝固剤によって凝固し、上記のような体内の部分的血栓で、**fibrinogen** がすべて **fibrin** 化されたと考えることには疑問があるが、電気泳動の結果は図にみられる如く一時的にほとんどの **fibrinogen** の消失を思わせる状態であった。そこで同時期における血漿中の **fibrinolytic activity** について、朝比奈の方法⁷⁾ にしたがって測定を行なってみたがいずれもカゼインに対して活性を示さず、また **profibrinolysin** の測定についても対照との差をみとめえなかった。しかし操作中血漿の pH を 5.3 に調整した際に異状血漿では直ちに水に難溶の **fibrin** 様塊を析出浮遊することを見たのでさらに硫酸^{1/4}飽和での沈澱状態をみるとこの場合も類似の結果を来とし、正常血漿の場合と状態を異にした。この析出物は遠沈しにくく、従って対照との沈澱量を簡単に比較し得ず、またこの浮遊物が **fibrin** であるかどうか未確認であるが、**coagulase** 注射によって、初期にいくらかの **fibrinogen** は **fibrin** となるが時間を経過するうちに **fibrin** 化しない状態になるのではないかと想像された。

2.6. coagulase 補助因子について

血液凝固に関して **thrombin** と **coagulase** の大きな差異は前者が **fibrinogen** に直接作用するのに対し後者は補助因子⁸⁾を必要とすることである。それ故血液の中にこの補助因子を含む、人、家兎、その他の動物の血液は、**coagulase** の作用を受けるが、これを含め動物の血液は **thrombin** では凝固するが **coagulase** では影響されず、補助因子の添加によってはじめて凝固する。したがって精製 **fibrinogen** も **coagulase** のみでは凝固せず補助因子の添加を必要とする。この際使用する補助因子としては、これを含む動物の血漿を少量用いてもよいが、本実験では、家兎血清のプロアクセリン分画中に非常に強く示されることをみとめこれを使用した。**coagulase** の静注血漿が **coagulase** のみ非凝固性となるのではなく **thrombin** に対しても非凝固性となることは、補助因子だけの傷害の結果でないことは明らかであるが、補助因子の変化も考えられるので以下の実験を行なった。

第5表 Coagulase 補助因子の減少

血漿稀釈度		4	16	64	128	256	1,000	4,000	1,6万	6万	13万	25万	50万	100万
血漿	添加物													
	Coagu	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
注射前	Coagu fibrinogen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	±	-
4mg注	Coagu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Coagu fibrinogen	-	-	±	+	+	+	+	+	+	±	-	-	(+)
5mg注	Coagu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Coagu fibrinogen	±	+	+	+	+	+	+	+	+	+	±	-	+

* 死亡

注射前血漿および coagulase 注射後血漿の 0.5cc を表の如くおのおの倍数稀釈し 10mg/5 cc coagulase 液 0.2cc づつを加えると、前者は 128 倍まで凝固し、後者は凝固しない。この状態の上に、市販精製 fibrinogen の 0.3% 溶液 0.5ml づつを加えるとすべて 256 倍前後を中心に 2~3 分で凝固が起こり、15分で 2,000~4,000倍、1時間では表に示した如く 25 万倍前後まで凝固するがその後はわずかに絮状物質が認められたりする程度となる。この間もちろん精製 fibrinogen と coagulase のみの混合液は非凝固である。また表中() 内の+は補助因子添加後、数分で凝固したことを示す。coagulase 注射血漿での高濃度部位の非凝固は後述する coagulase inhibitor のためと思われる。coagulase の静注によって補助因子は多少減少する模様であるが、そのために非凝固性となるような決定的な条件にはなっていないことがみられた。

2.7 coagulase inhibitor の出現について

fibrinogen の消失あるいは変化が、非凝固性の決定的な条件と思われるに至ったが、これと関連性を持つか、あるいはまた全然無関係な問題として、coagulase inhibitor の出現を考えねばならぬ、事実正常血漿と coagulase 静注血漿との混合血漿に coagulase の一定過剰を加えると、凝固は非常に長時間を要するか非凝固である。そこで第6表の如く、coagulase 静注家兎から各時間ごとに得た血漿を、0.5ml づつ 2 組にとり 128 倍まで倍数稀釈し、これらのすべてに 5 倍に稀釈した正常血漿の 0.5cc づつを加えて作られた混合血漿の一方に、10mg/5 ml coagulase 液 0.2ml 他方に

100unit/5 ml thrombin 液の 0.2ml をそれぞれ添加し 37° の恒温水槽中で凝固状態を観察した。

凝固は表中() 内に記した凝固時間の示すように coagulase 注射血漿の低濃度の方から順次起こり、ある程度、高濃度に達すると凝固時間は長く、さらに高濃度では全く凝固が阻止された。この阻止力は、注射後 2 時間で最も強く、16 倍に稀釈された血漿で、1 時間以上、正常凝固を阻止した。この阻止性は thrombin に対しても共通であることがわかったが、同様の実験で coagulase あるいは thrombin の濃度および正常血漿の濃度を増すことによってある程度阻止力に対抗して凝固を進めうることもみとめた。

3 考 察

家兎に coagulase を静注すると、多量ではその症状の発現が極めて早く大半は痙攣を起こして死亡するが死亡しない場合、大体一定の型を経過して回復する。白血球、血小板の減少、赤沈の亢進 fibrinogen の減少などは注射後 2 時間前後が最も大でまたその時期に下痢をとまうことが多い。その後これらのすべてが回復にむかうがこの症状の極期に coagulase inhibitor の力価が最も強くあらわれる。この inhibitor は thrombin に対しても阻止力を示すが、このことは coagulase と、補助因子によって生じる Activator が thrombin に類似していることを示すものであろうと思われて興味深い。死亡した場合ほとんどが痙攣をとまったことについては肺の血栓が関連するものと思われる。また実験中、同一家兎をも用いて注射を繰返

第6表 Coagulase inhibitor

採血時間		血漿稀釈倍数	2	4	8	16	32	64	128
		添加物							
注射後 30 (min)	正常	Coagu	—	+	+	+	+	+	+
		throm	+	+	+	+	+	+	+
1 (hr)	血將水(五倍)	Coagu	—	±	+	+	+	+	+
		throm	±	+	+	+	+	+	+
2 (hr)	正常	Coagu	—	—	—	—	+	+	+
		throm	—	—	±	+	+	+	+
4 (〃)	血漿(五倍)	Coagu	—	±	+	+	+	+	+
		throm	—	+	+	+	+	+	+
正常血漿	血漿(五倍)	Coagu	+	+	+	+	+	+	+
		throm	+	+	+	+	+	+	+

1, 判定は1時間で行った。

2, ()は凝固時間を示す。

えし試みた結果諸症状において“慣れ”の現象はみられなかった。

古来よりブドウ球菌感染患者の血液は、抗凝固剤の存在下でも凝固する⁹⁾ことが述べられておりこれら感染症の病態が、coagulase の血液におよぼす影響となんらかの関連性をもつのではないかと考えられる。

4 結 論

(1) 家兎は Staphylo coagulase 3 mg/kg 前後の静注でショック症状となり、短時間内に痙攣を起こして死亡する。注射量を減らすと、嗜眠状態あるいは虚脱状態となり、下痢をともないまたときに痙攣をみるが数時間後には回復する。

(2) 白血球血小板は注射後2時間前後で著しく減少し、赤沈もこの時期に最も亢進するがその後、間もなく回復にむかう。

(3) 静注された coagulase が血中で保つ凝固力につ

いてはクエン酸曹達血液あるいは血漿のまま室温放置してその凝固状態を観察されるが注射後数分間は注射前の力価と大差なく、漸次減弱し、60分前後で消失する。その後の血漿は coagulase または thrombin の添加に対しても凝固性を失ない、自然凝固も起こらなくなる。この凝固性の変化は2時間前後がもっとも大きく4~7時間ごろより回復にむかう。

(4) 注射後2時間前後の血漿はその浮紙電気泳動像から fibrinogen をほとんど失なっていることがわかるが coagulase 補助因子には大きな減少はみられないまたこの時期には coagulase inhibitor が最も強く現われ、正常血漿と coagulase および thrombin 間の凝固作用を阻止するが数時間後には消失するとともに、fibrinogen 量の回復がみられる。

終始御指導戴きました岩原部長ならびに、多くの御助言を仰ぎました中山豪一、朝比奈正人両先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 林富子 : 衛生試験, 77 387, 391 (1958)
- 2) P.R. Morrison : *J. Am. chem. Soc.*, 69, 2723 (1947)
- 3) 小林茂三郎・村井京子 : 臨床検査, 2, 139, 203 (1958)
- 4) D. D. Smith and J.M. Tohnston : *Nature*, 178, 982 (1956)
- 5) D.D. Smith and J.M. Tohnston : *Brit. J. Exp. path.*, 39, 165 (1958)
- 6) R.G. Bragton and M.B. Zuclser : *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 96, 418 (1957)
- 7) 朝比奈正人・岡万千子 : 衛生試験, 72, 113, 117 (1954)
- 8) S.D. Elek : *Sfaphylococcus pyogenes and its Relation to Pisease*, P. 181 (1959) Livingstone, Ediburgh.
- 9) R. Cruickshank : *J. path. Bact.*, 45, 295 (1937)

Summary

1) The rabbits died through shock followed by spasm within a short period of time by the intravenous injection of about 3 mg/kg Staphy-

locoagulase. With the lesser doses the animal recovered after several hours through sopor or collapse followed by diarrhea and occasional spasm.

2) The remarkable leucopenia and thrombopenia and the peak of erythrocyte sedimentation reaction were observed after about 2 hrs from the injection, being followed by the gradual recovery.

3) The activity of coagulase in blood was observed for several minutes after injection, but disappeared completely after about 60 mins. The plasma obtained after this period, did not react on coagulase or thrombin and also resisted against natural coagulation. The change of plasma was most manifested after about 2 hrs and gradual recovery began from 4-7 hrs.

4) By electrophoresis of the plasma which was obtained 2 hrs after the injection of coagulase the amount of fibrinogen was almost null, but no big change in the amount of coagulase cofactor was noted. At this period the coagulase inhibitor is most remarkable, inhibiting the coagulating reaction between normal plasma and coagulase or thrombin, but the coagulase inhibitor disappeared after several hours accompanying the recovery of fibrinogen in amount.

Received February 29, 1960

内毒素投与によるウサギ血漿中のフィブリノーゲン量の変化

岩 原 繁 雄・越 沼 き み え・石 関 令 子

The Effect of Endotoxin on the Fibrinogen Level of Rabbit Plasma.

Shigeo IWAHARA・Kimie KOSHINUMA
and Reiko ISHIZEKI

1 ま え が き

血漿中のフィブリノーゲン（以下Fと略す）量は動物の個体により、またその状態によってかなりの変動があるが、その増量にさいしては血液は凝固しやすくなり、血栓形成を招きやすくなることが予想される。Brunson¹⁾はシュツルマン反応にさいしては血管に血栓を形成することが重要な病態であることを動物実験によって証明している。また McKay²⁾は内毒素その他による準備注射によって血漿中のFが増量し、このため惹起注射による血栓形成が起きやすくなるのであると説いている。島本³⁾の動脈硬化の成因に関する新説をみても血管内膜の表面の変化と広義の血栓形成とが中心をなすものであり、Fの占める役割が重要であろうことは想像に難くない。いずれにしても血漿中のF量の変化が生体に与える影響は大きいものと考えられる。一方Fは肝で形成されることが知られているので、F量の増加は肝機能亢進の結果とも考えられ、他の血漿蛋白との関連において興味ある問題を提供するものであろう。

著者らは大腸菌および赤痢菌の乾燥菌体、内毒素、またはその醋酸分解でえられた多糖類分画をウサギに静注または経口投与したばあいの血漿中のF量の変化を測定した。

2 実験材料および方法

2.1 菌 株

Escherichia coli 01 (U5/41) および *Shigella flexneri* 2b (K₃)

2.2 乾燥菌体

肉汁寒天培地を用いて培養した菌をアセトンで乾燥したもの。

2.3 内毒素およびその多糖類分画

著者らがすでに報告した方法^{4,5)}によって製造された。

2.4 血漿中F量の測定

耳静脈または心腔から血液1ccを採取し、3.8%クエン酸ナトリウム水溶液0.3ccとよく混合し、3,000rpm 5分間遠心沈澱して血漿を分離する。ついで血漿に0.85%食塩液25ccおよび2.5%塩化カルシウム水溶液1ccを加えよく攪拌して放置する、数時間ないし一夜後に析出するフィブリン凝塊を0.85%食塩液で洗ったのち恒量になるまで乾燥して秤量する。

3 実験結果

内毒素またはその多糖類分画をウサギに静注したばあい、24時間以内にF量は注射前の120~230%に増加した。内毒素は0.001mcg/kgの注射によっても明らかな増加をひきおこしたが、1mcg/kgの多糖類分画はF量に影響をあたえなかった。しかし、*E. coli*, *Sh. flex.* いずれの多糖類分画も10mcg/kgでF量を注射前の120~230%に増加せしめた。なおこの程度の投与量はウサギに静注したさいに発熱を起さず、また白血球および血小板数にも影響をあたえなかったことから興味ある事実と考える。内毒素を大量(5mg/kg)静注した例についてもF量の増加は著明でとくに減少はみられなかった。

F量の回復は一般に長期間を要し、2~3週間後にも注射前のF量まで回復しない例がしばしばみられた。

乾燥菌体(*Sh. flex.* 2b K₃, 100mg/kg)や内毒素(*Sh. flex.* 2b K₃, 10mg/kg)を経口投与したばあいにはF量の増加はみとめられなかった。

以上の実験においてみとめられたF量増加の機序や生体にあたえる影響についてはあらためて検討したい。

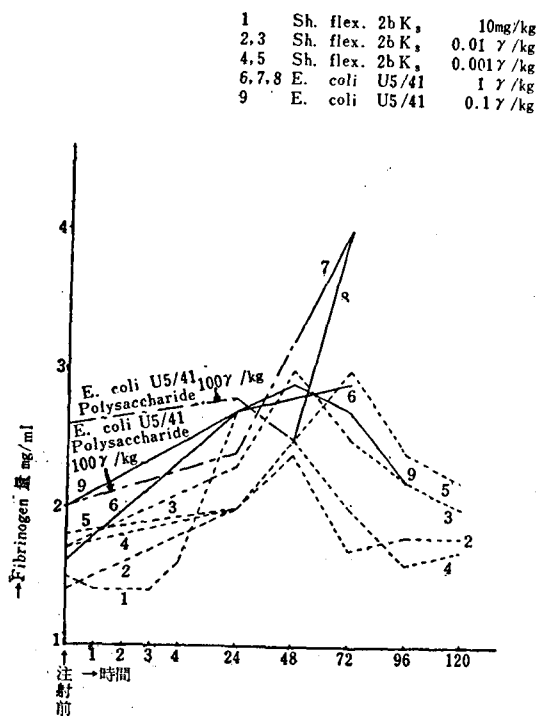


Fig. 1. Endotoxin 注射によるフィブリノーゲン量の変化

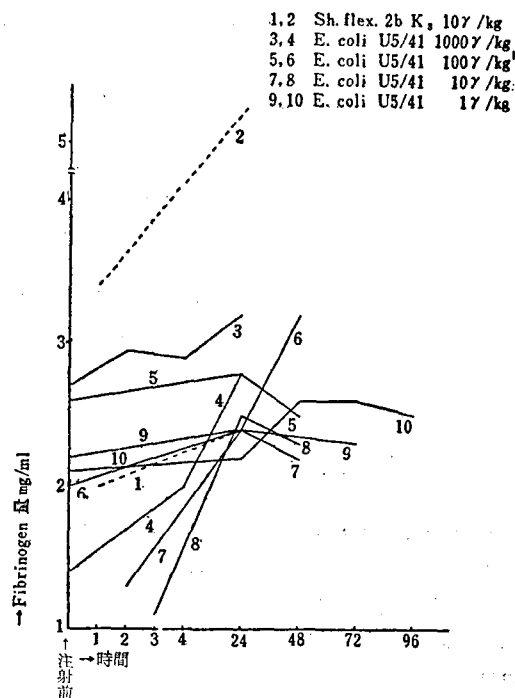


Fig. 2. 多糖類分画注射によるフィブリノーゲン量の変化

文 献

- 1) J. G. Brunson · L. Thomas and C.N. Gamble : *Am. J. Path.*, 31, 655(1955).
- 2) D.G. McKay · S.S. Shapiro and J.N. Shanberge : *J. Exp. Med.*, 107, 353(1958).
- 3) T. Shimamoto · H. Yamazaki · T. Fujita · T. Sunaga · T. Ishioka · S. Iwahara and G. Yajima : *Proc. Japan Acad.*, 35, 632(1959).
- 4) 岩原繁雄 · 大淵令子 : 衛生試報 75, 299(1957).
- 5) C. Nishimura · M. Nakamura · R. Ōfuchi · S. Iwahara and Y. Nozaki : *Japan J. Microbiol.*, 2, 247(1958).

Summary

When endotoxin or polysaccharide fraction of endotoxin were injected intravenously to rabbits, the fibrinogen level of blood plasma increased remarkably in less than twenty four hours.

It is interesting that very small dose of polysaccharide such as 10 mcg/Kg increased the fibrinogen to 120~230% of normal level. This dose did not elicit fever, leucocytosis nor thrombocytopenia.

The increased fibrinogen level continued for about seven days or more.

The elevation of the fibrinogen level was not observed when these fractions were given perorally.

Received February 29, 1960

大腸菌の沈降反応と凝集反応との関係について 分離株における実験（第2報）

林 長 男

On the Relationships between Precipitation Reaction and Agglutination of *Escherichia coli*. Experiments on the Isolated Strains. II.

Nagao HAYASHI

1 ま え が き

第1報において大腸菌標準株について0.4%苛性ナトリウム0.3%醋酸、pH7.0生理食塩液、90%石炭酸の各抽出抗原を作り、これら抽出抗原の沈降反応と凝集反応を比較したところ、0.4%苛性ナトリウムと0.3%醋酸による抽出法が類属反応を除去する点において凝集反応よりも優れていることを報告した。

そこで今回は大腸菌分離株の菌型を凝集反応によって決定しさらにこれらの同定株に対し0.4%苛性ナトリウムと0.3%醋酸抽出抗原の沈降反応を行ない、両者の成績を比較し、沈降反応がどの程度類属反応を除き得るか、また同定に際してどの程度意義を有するものか実験を行なった。

2 実験材料および方法

食品、糞便から分離した大腸菌をO-group1~136の血清を用いて凝集反応によりその菌型を明らかにし、ついでこれらの同定株のうち特にO-group1~25血清と凝集し同時にO-group26~136血清とも類属凝集反応を示す21株と単一血清とのみ特異的に凝集する8株合計29株、さらにこの29株と凝集したO-group1~136血清に対応する標準株38株を対照として実験に供した。

2.1 凝集反応

抗原は1mg/ccの浮遊液として100°, 60分、O-8, O-9血清と一致した菌株は121°, 150分加熱を行なった。供試菌29株はPolyvalent, Monovalent O-血清を用い試験管内法により終価を求めた。なお供試菌の同定は10,000倍以上の終価を示すO-血清に1,600倍以上に凝集したもの、終価10,000倍以下のO-血清では2管以内の差で凝集したものを対応O抗

原と決定し、2種以上のO-血清と凝集した場合は吸収試験によりいずれかを決定した。

2.2 沈降反応

0.4%苛性ナトリウムと0.3%醋酸抽出抗原を作るにあたって菌量を第1報の100mgに対して今回は50mgにしたことと抗原の稀釈を×2, ×4, ×8, ×10, ×20, ×40, ×80, ×100……×4,000としたことの他はすべて第1報に示した通りである。なお沈降反応による同定は一応供試菌が標準株の沈降価に最も近いにあるいはそれ以上の反応を示したとき該当O抗原とみなす事にした。

3 実験成績

健康人糞便分離株(H)19株、乳牛糞便分離株(C)5株、バター分離株(B)5株の合計29株に対する凝集反応と沈降反応の成績を下記に示す。

第1表 単-O血清と凝集した分離株

供試 菌株	凝集 O血 清	凝 集 価		沈 降 価			
		0.4%苛性ナ トリウム		0.3%醋酸			
		分離株	標準株	分離株	標準株	分離株	標準株
C247	3	3,200	3,200	○ 80	100	○ 10	4
H98	8	12,800	12,800	10	40	20	100
H1	9	3,200	3,200	○ 8	10	2	10
H30	11	12,800	12,800	○ 400	100	○ 400	800
H248	11	3,200	12,800	○ 400	100	○ 800	800
H64	12	6,400	12,800	20	100	○ 10	10
H149	16	6,400	3,200	○ 400	200	○ 400	100
C10	43	1,600	51,200	原	20	原	10

第1表の8株はいずれも単一O-血清と特異的に凝集した分離株である。第1表に示すごとく凝集反応では8株中4株が標準株の価と等しく、その他はC10を

除いて1~2管の差で一致を示した。これらの分離株に対する沈降反応は0.4%苛性ナトリウム抽出抗原(苛性ナトリウム)に一致したと思われるのが5株、0.3%醋酸抽出抗原(醋酸)に5株で凝集反応と比較して大体同様の成績であった。以下沈降反応により一致したと思われるものは○印で表わす。

第2表 O-68を共有する分離株

供試 菌株	凝集 O血 清	凝 集 価		沈 降 価			
				0.4%苛性 ナトリウム		0.3%醋酸	
		分離株	標準株	分離株	標準株	分離株	標準株
H268	●25	12,800	12,800	2	80	○	8
	68	1,600	1,600	原	400	○	8
	100	3,200	6,400	4	10	○	20
H 43	18	6,400	6,400	○	100	○	10
	●35	12,800	12,800	○	400	○	100
	68	1,600	1,600	4	400	○	1,000
H131	18	25,600	6,400	○	80	○	40
	●35	12,800	12,800	○	200	○	200
	68	1,600	1,600	2	400	原	1,000
B62	4	800	25,600	○	原	2	0
	●18	25,600	6,400	○	200	○	80
	68	1,600	1,600	4	400	原	1,000
B103	●18	25,600	6,400	○	100	○	100
	68	1,600	1,600	4	400	2	1,000
	79	1,600	6,400	4	400	8	200
B335	●18	25,600	6,400	○	100	○	100
	68	1,600	1,600	2	400	○	1,000
	100	3,200	6,400	8	100	2	40

第2表の分離株はいずれもO-68を、またH268を除けばO-18も共有する6株である。これらのうち○印の5株は凝集反応と沈降反応の成績が一致したものでH268は凝集反応によればO-25であるが沈降反応では醋酸のみ一致していると思われる株であった。以下凝集反応により一致したものは●印で表わす。

第3表 O-2,O-74を共有する分離株

供試 菌株	凝集 O血 清	凝 集 価		沈 降 価			
				0.4%苛性 ナトリウム		0.3%醋酸	
		分離株	標準株	分離株	標準株	分離株	標準株
H29	●2	12,800	6,400	80	1,000	○	100
	74	12,800	12,800	20	800	○	100
H60	●2	12,800	6,400	○	2,000	○	1,000
	74	6,400	12,800	○	400	○	4,000
H189	●2	12,800	6,400	○	1,000	○	400
	74	6,400	12,800	100	800	○	100
	47	1,600	12,800	○	40	○	8

第3表の3株はいずれもO-2、O-74を共有する分離株で3株とも凝集反応の結果O-2と同定した。しかし沈降反応では表中○印が示す如くいずれとも判定つかず、中にはH60に対する醋酸の如く標準株×200に対し分離株×4,000と大きな開きを見せた例もあった。

第4表 O-8,O-43,O-60並びにO-5,O-65を共有する分離株

供試 菌株	凝集 O血 清	凝 集 価		沈 降 価			
				0.4%苛性 ナトリウム		0.3%醋酸	
		分離株	標準株	分離株	標準株	分離株	標準株
H135	8	6,400	12,800	○	100	○	100
	43	6,400	51,200	○	40	○	8
	●60	6,400	12,800	○	40	○	8
C172	8	6,400	12,800	○	100	○	100
	43	6,400	51,200	○	8	○	8
	●60	6,400	12,800	○	10	○	8
C71	●5	1,600	3,200	原	10	○	4
	65	3,200	12,800	0	20	○	4
	70	1,600	6,400	原	40	○	8
B343	●5	3,200	3,200	2	10	○	8
	65	3,200	12,800	○	10	○	8

第4表におけるH135、C172はいずれも同一O-血清と凝集し、またC71、B343はO-5、O-65を共有している分離株である。凝集反応の結果前者はO-60後者はO-5と同定したが沈降反応では○印で示す如く必ずしも凝集反応の成績と一致しなかった。

第5表 O-13を共有する分離株

供試 菌株	凝集 O血 清	凝 集 価		沈 降 価			
				0.4%苛性 ナトリウム		0.3%醋酸	
		分離株	標準株	分離株	標準株	分離株	標準株
H10	13	6,400	12,800	4	100	10	100
	●14	3,200	3,200	4	200	10	100
H13	13	3,200	12,800	0	100	4	100
	21	3,200	6,400	○	4	8	100
	●83	102,400	12,800	4	800	100	400
H238	13	12,800	12,800	10	100	40	100
	22	12,800	12,800	200	800	○	400
	23	12,800	25,600	10	100	40	400
	26	51,200	102,400	○	400	○	400
	●83	25,600	12,800	10	800	400	200

第5表の3株はいずれもO-13を共有している。このうちH10、H13は沈降反応によって同定できなかった。しかしH238は凝集反応の結果O-83と同定したが沈降反応ではO-26が妥当と思われた。

第6表 2種～5種の類属反応を示す分離株

供試 菌株	凝集 O 血 清	凝 集 価		沈 降 価			
		分離株	標準株	0.4% 苛性 ナトリウム		0.3% 醋酸	
		分離株	標準株	分離株	標準株	分離株	標準株
B256	● 3 68	1,600 1,600	3,200 1,600	原 4	100 400	○ 20 4	4 1,000
C52	● 17	6,400	12,800	80	400	○ 2,000	800
	62	6,400	3,200	○ 40	20	○ 40	20
	68	3,200	1,600	8	400	8	1,000
	73	1,600	6,400	○ 40	2	○ 20	20
	106	6,400	25,600	10	100	8	40
H36	○ 17	12,800	12,800	○ 1,000	400	○ 2,000	800
	77	6,400	3,200	10	100	○ 20	10
	106	25,600	25,600	○ 100	100	○ 100	40
H66	● 12 98	12,800 1,600	12,800 12,800	20 4	100 400	○ 20 4	10 100
H140	1	6,400	1,600	○ 80	10	○ 10	10
	● 47	3,200	12,800	8	80	40	100
	50	1,600	25,600	○ 8	10	○ 40	10

第6表は2種から5種の類属凝集反応を示す5株を集め凝集反応と沈降反応の成績を比較したものである。●印と○印が示す如く両者の完全一致は H36 に認められた。しかし H36 の O-17, O-106 は bilateral な関係を有し、沈降反応にも同様の成績を示していることが見受けられた。

4 考 察

単一血清と特異的に反応した分離株は第1表に示される如く凝集反応と沈降反応の間に大差を認めなかった。しかし第2表から第6表に示す同一抗原を共有する分離株、また血清学的には関連性のない標準株と類属反応を示す分離株は第1表の成績と幾分異なり凝集価と沈降価に必ずしも一致した成績を示さないが Ewing²⁾ の示す bilateral または unilateral の関係にあるものは沈降反応も多少の例外を除いて大体凝集反応と同様の傾向を有し、沈降反応による類属反応を防ぐという意味の特異性は見受けられなかった。

著者は第1報において苛性ナトリウムと醋酸による沈降反応の成績は類属反応を多数示す凝集反応よりも優れていることを報告したが実際に分離株の抽出抗原による成績をみると沈降反応によって同定することは難があり凝集反応による方が優れている。

そこでこれらの成績を第1報の成績と比較すると、まず標準株において凝集反応は前回の成績と titer に大差が認められなかった、しかし沈降反応では抗原の

菌量を 100mg から 50mg に半減したにもかかわらず前回の報告中苛性ナトリウムの O-4、醋酸の O-25 が原液と全く反応しなかったのが今回ではいずれも×2、×10の沈降価を示し、反対に O-21 の如く前回×25の価を示したのが、今回では反応しない例が認められ沈降反応より凝集反応の場合にははっきりした安定度を示した。

5 結 論

第1報に引き続いて大腸菌分離株 29 株、標準株 38 株に対し苛性ナトリウムと醋酸による沈降反応を行ない、これらの凝集反応の成績と比較した結果次の如き傾向がうかがわれた。

- (1) 凝集価が低くければ沈降価も低い価を示す。
- (2) 凝集反応で bilateral な関係を示す分離株は沈降反応でも同様な傾向が見られる。
- (3) 完全ではないが凝集反応と沈降反応の成績は並行している。
- (4) 分離株における沈降反応は標準株の場合と異なり類属反応を簡単に除き得ない。

本研究の概要は昭和 32, 33 年の日本細菌学会関東支部例会において発表した、稿を終るに臨み御指導御校閲を賜った日大農獣医学部教授小堀進博士に深甚なる意謝を捧げると共に、多大の御援助を賜った国立衛生試験所衛生微生物部長岩原繁雄博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 林長男：日本細菌学雑誌，14，494（1959）。
- 2) W. H. Ewing, H. W. Tatum, B. R. Davis and R. W. Reavis : Studies on the Serology of the Escherichia coli Group., U. S. Department of Health Education and Welfare Public Health Service Communicable Disease Center, (1956) Atlanta, Georgia.

Summary

In 29 isolates and 38 standard strains of Escherichia coli, the agglutination reaction was compared with the precipitation reaction using the antigen extracted by 0.4% NaOH and 0.3% acetic acid solutions. It was found that the precipitation reaction could not exclude the overlapping reactions and was inferior for identification purpose.

Received February 29, 1960

白癬菌に対する Triphenylmethane 色素と 抗真菌剤との併用効果について

中 村 正 夫・宮 沢 文 雄・目 黒 久 子*

八 田 貞 義**・清 水 辰 太***

On the Combined Effects of Triphenylmethane Dye with Various Antifungal Preparation for Trichophyton spp.

Masao NAKAMURA・Fumio MIYAZAWA・Hisako MEGURO・

Sadayoshi HATTA and Tatsuta SHIMIZU

1 ま え が き

近年における抗生物質の発展は、細菌性疾患の治療分野に画期的な進歩をもたらしたが、反面、真菌性疾患を誘発せしめるとの見解もあり、真菌症の治療剤が強く望まれるようになった。代表的な真菌症である白癬症に対しても、古くから化学療法並に理学療法など臨床的にあるいは実験的に多方面から追究されてはきたが、未だ決定的な治療法は見出されず、皮膚科領域において難治な疾患の一つとして挙げられるものである。

著者らは以前より色素剤の生体並に種々の微生物に対する影響を検討してきたが、今回は白癬菌に対し抗菌活性の強い Triphenylmethane 系塩基性色素を中心に、従来用いられている数種の抗真菌剤との併用実験を試み、効果ある成績が得られたので報告する。

2 実 験 方 法

2.1 実験に用いた試剤

色素剤は Triphenylmethane 系塩基性色素の Gentian Violet (Grübler), Malachite Green (Merck製) および Brilliant Green (Merck製) (以下 G.V., M.G., および B.G. と略す) の 3 種である。抗真菌剤としては抗生物質である Trichomycin および Variotin を水銀製剤としては Merzonin (Sodium Ethylmercuri-

thiosalicylate) を選んだ。その他陽性石鹼である Hyamin [Di-isobutyl-phenoxyethoxyethyl]-dimethylbenzyl ammonium chloride monohydrate] と食品防黴剤として採用されている Vitamin K₃ (2-methylnaphtho-quinone) をも併用実験に用いた。

2.2 実験に用いた菌株

白癬症は起因菌の種類によって極度に治療に抵抗するといわれるが、本実験に用いた菌株は、その代表的な菌である *Trichophyton mentagrophytes* および *Trichophyton rubrum* の 2 種である。

2.3 抗菌力の測定

予め所定濃度に色素剤と各併用試剤とを組合わせ、Sabouraud 寒天培地に添加して、平板培地として調製した。

次いで予め Sabouraud 寒天培地に 7～10 日間 25° に培養した新鮮菌をとり、前記調製培地に直接塗抹し 25°, 7 日間培養後の菌の発育状態より抗菌濃度を測定するとともに、各組合わせ濃度における発育状態を比較し、その併用作用を観察した。

3 実 験 成 績

3.1 供試剤の単独効果

まず併用効果を述べる前に、各供試剤の白癬菌に対する抗菌濃度(完全発育阻止濃度)を第 1 表に挙げた。即ちいずれの供試剤も強い抗白癬菌作用を示すが、菌

*社会保険都南病院

**日本医科大学衛生学教室

***昭和薬科大学

種別にみると、*Trichophyton mentagrophytes* の方が *Trichophyton rubrum* よりも一般的に各薬剤に対して感受性が低い。本実験の主剤である、Triphenylmethane 系の色素剤も、他の抗真菌剤と同様に、良好な抗菌活性を示している (第1表参照)。

第1表 白癬菌に対する抗菌作用

供試剤	<i>Trichophyton mentagrophytes</i>	<i>Trichophyton rubrum</i>
Gentian Violet	10.0	10.0
Malachite Green	2.5	1.25
Brilliant Green	2.5	2.5
Trichomycin*	0.38	0.19
Variotin*	0.5	0.25
Merzonin	2.5	0.625
Hyamin	100.0	100.0
Vitamin K ₃	10.0	5.0

注：表中数値は各供試剤の発育阻止濃度 $\mu\text{g/ml}$ (*印では u/ml) を示す。

3.2. 色素剤と抗真菌剤との併用効果

従来 Triphenylmethane 系色素の抗菌機作は、永久型から生長型に変わる際に障害を与えるといわれ²⁾ 著者らが用いた三者の色素剤も、前述のような強い発育阻止作用を示したが、併用実験においては、いずれの色素剤も各併用試剤との間にほとんど全く同様の傾向を示すのが認められたので、紙面の関係もあり、G. V. と各供試剤の併用実験成績のみを表として記載し、他は文中に述べることにする。

(a) 色素剤と Trichomycin との併用

各試剤の無効濃度の組み合わせにより、白癬菌の発育は若干阻止された。即ち色素剤を主体に考えると Trichomycin の最大無効濃度を組み合わせることにより G. V. の有効濃度は $5 \mu\text{g/ml}$ より $2.50 \mu\text{g/ml}$ へと増強された。その他の色素剤即ち M. G. および B. G. も Trichomycin の最大無効量を併用することにより、いずれの菌に対しても、色素剤の最小有効量の $1/2 \sim 1/4$ 量で発育を完全に阻止した (第2表その1参照)。

第2表その1 白癬菌に対する色素剤と

Trichomycin との併用効果

a. *Trichophyton mentagrophytes*

		Trichomycin u/ml			
		0.38	0.19	0.095	0.048
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—
	5	—	—	+	+
	2.5	—	+	+	+
	1.25	—	+	+	+

b. *Trichophyton rubrum*

		Trichomycin u/ml			
		0.19	0.095	0.048	0.024
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—
	5	—	—	+	+
	2.5	—	+	+	+
	1.25	—	+	+	+

注：—は試剤の組み合わせにより発育を阻止した場合
+は発育を阻止しない場合を示す。
以下の表もこれに準ずる。

(b) 色素剤と Variotin との併用

供試色素剤と Variotin との併用に於いては、いずれか一方の試剤が有効濃度域に至らなければ白癬菌の発育は阻止し得ない。即ち無効濃度同志の組み合わせに於いては、各試剤の単独効果時の発育と全く変わらず、作用の増強はみられなかった (第2表その2参照)。

第2表その2 白癬菌に対する色素剤と Variotin との併用効果

a. *Trichophyton mentagrophytes*

		Variotin u/ml			
		0.5	0.25	0.125	0.062
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—
	5	—	+	+	+
	2.5	—	+	+	+
	1.25	—	+	+	+

b. *Trichophyton rubrum*

		Variotin u/ml			
		0.25	0.125	0.062	0.032
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—
	5	—	±	+	+
	2.5	—	+	+	+
	1.25	—	+	+	+

(c) 色素剤と Merzonin との併用

Triphenylmethane 系塩基性色素と Merzonin との間には、明らかに協同作用が認められた。*Trichophyton mentagrophytes* に対し Merzonin の無効量である $1.25 \mu\text{g/ml}$ を G. V. と併用すると G. V. の $0.625 \mu\text{g/ml}$ で完全に発育は阻止され、その、単独効果の最少有効濃度 $10 \mu\text{g/ml}$ に比較して、16 倍の作用の増強がみられた。これを Merzonin を主体に観察しても、G. V. の無効濃度である $5 \mu\text{g/ml}$ との併用により Merzonin の最小有効濃度 $2.5 \mu\text{g/ml}$ より $0.156 \mu\text{g/ml}$ と16倍に増強されている。*Trichophyton rubrum* に対

しては Merzonin の無効濃度である $0.313\mu\text{g/ml}$ の併用により G.V. の発育阻止作用は 8 倍に、また G.V. の発育許容濃度 $2.5\mu\text{g/ml}$ との併用により Merzonin の作用は 8 倍にそれぞれ増強されている。M.G. あるいは B.G. と Merzonin との組み合わせにおいても G.V. と Merzonin との併用時と全く同様に 8～16 倍に抗菌力は増強された。(第 2 表その 3 参照)

第 2 表その 3 白癬菌に対する色素剤と Merzonin との併用効果

a. *Trichophyton mentagrophytes*

		Merzonin $\mu\text{g/ml}$					
		2.5	1.25	0.625	0.312	0.156	0.078
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	+
	2.5	—	—	—	+	+	+
	1.25	—	—	+	+	+	+
	0.625	—	—	+	+	+	+
	0.312	—	+	+	+	+	+

b. *Trichophyton rubrum*

		Merzonin $\mu\text{g/ml}$					
		0.625	0.312	0.156	0.078	0.039	0.019
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	+	+
	2.5	—	—	—	+	+	+
	1.25	—	—	+	+	+	+
	0.625	—	+	+	+	+	+
	0.312	—	+	+	+	+	+

(d) 色素剤と Hyamin との併用

G.V. と Hyamin との併用実験では、両者の最大無効濃度を組み合わせた際に、僅か発育の程度が悪い位で、特に協同作用を示すものとはいえなかった。M.G. および B.G. と Hyamin との併用に於ても同じような結果であった(第 2 表その 4 参照)。

第 2 表その 4 白癬菌に対する色素剤と Hyamin との併用効果

a. *Trichophyton mentagrophytes*

		Hyamine $\mu\text{g/ml}$			
		100	50	25	12.5
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—
	5	—	±	+	+
	2.5	—	+	+	+
	1.25	—	+	+	+

(b.) *Trichophyton rubrum*

		Hyamin $\mu\text{g/ml}$			
		100	50	25	12.5
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—
	5	—	±	+	+
	2.5	—	+	+	+
	1.25	—	+	+	+

(e) 色素剤と Vitamin K₃ との併用

各色素剤と Vitamin K₃ とは相加的協同作用を有する。表に示すように *Trichophyton mentagrophytes* に対しては、発育許容濃度である G.V. の $5\mu\text{g/ml}$ と Vitamin K₃ の $5\mu\text{g/ml}$ の併用により、白癬菌は完全に発育を阻止された。*Trichophyton rubrum* に対しても同様に Vitamin K₃ の $2.5\mu\text{g/ml}$ の併用により G.V. の抗菌濃度は $10\mu\text{g/ml}$ より $2.5\mu\text{g/ml}$ と 4 倍に増強されている。M.G. あるいは B.G. の両色素剤も同様に Merzonin との併用により、各最大無効濃度の組み合わせで発育は阻害された(第 2 表その 5 参照)。

第 2 表その 5 白癬菌に対する色素剤と Vitamin K₃ との併用効果

a. *Trichophyton mentagrophytes*

		Vitamin K ₃ $\mu\text{g/ml}$			
		10	5	2.5	1.25
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—
	5	—	—	+	+
	2.5	—	+	+	+
	1.25	—	+	+	+

b. *Trichophyton rubrum*

		Vitamin K ₃ $\mu\text{g/ml}$			
		5	2.5	1.25	0.625
Gentian Violet $\mu\text{g/ml}$	10	—	—	—	—
	5	—	—	+	+
	2.5	—	—	+	+
	1.25	—	+	+	+

4 総 括

従来色素剤のなかには抗菌活性の非常に強いものがあり、その特異性から細菌学的には種々の菌の検出分離増地として用いられ、また臨床医学的には防腐消毒剤に利用されてきたものもある。合成色素剤のうち特に Triphenylmethane 系塩基性色素の抗菌性については Eisenberg³⁾ Churchman⁴⁾ らがグラム 陰性菌より

もグラム陽性菌に対して強い抗菌作用を有することを認め、その作用をグラム特異性 (Gramspezifität) と名付けた。さらに Kawai⁵⁾ はこれを検討し、グラム特異性というより孢子特異性 (Sporogenospezifität) と呼称すべきであると主張した。いずれにしても Triphenylmethane 系塩基性色素はグラム陽性菌および孢子形成菌に特異的に強い抗菌作用を有する。

医学領域における真菌に対しても Stovall⁶⁾, 義甘⁷⁾ 美甘ら⁸⁾ 宮沢⁹⁾ らは最近特に注目されてきた Candida 症の起原菌に強い抗菌活性を示すと述べており, Hillegas¹⁰⁾ 右田¹¹⁾ は色素剤の抗白癬菌作用を検討している。

著者らは Triphenylmethane 系塩基性色素即ち, G. V., M. G. および B. G. を中心に, 従来の抗真菌剤として常用されている Trichomycin,^{12~15)} Variotin,^{16~20)} Merzonin^{21~23)}, Hyamin^{24, 25)} および Vitamin K₃^{26~29)} を組み合わせ, 実験的に抗白癬菌作用を追究した。

まず Triphenylmethane 系塩基性色素と Trichomycin とは, 両者の無効濃度域の組み合わせにより, 白癬菌の発育を抑制し得るが, その協同作用は非常に僅少で, 相加的なものであった。供試色素剤と Variotin の併用では, 作用の増強はみられない。

Merzonin は供試したいずれの色素剤とも相乗的な協同作用がみられ, いずれか一方の試剤, (最大無効濃度) に他方の試剤の無効濃度を組み合わせた場合を観察すると後者は 8~16 倍に作用が増強された特に色素剤が臨床的に応用されにくい弱点としての色調の点でも, Merzonin を主剤とした場合には, ほとんど色調が問題にならない程度の色素剤を加えることにより, 前述のような協同作用が得られている。Hyamin は色素剤の作用になんら影響を示さなかったが Vitamin K₃ は, その無効濃度を色素剤に加えることにより 2~4 倍に抗菌作用を高めることが出来た。

5 結 論

白癬菌に対する抗菌性を Triphenylmethane 系塩基性色素を中心に, 数種の薬剤との併用による協同作用を実験的に検討したところ次の結果を得た。

(1) Triphenylmethane 系塩基性色素と Merzonin とは相乗的作用を有する。特に Merzonin を主剤としてみると, 殆んど色素剤の色調がみられない程度の添加でも, 協同作用の効果は観察される。

(2) Triphenylmethane 系塩基性色素と Trichomycin 或は Vitamin K₃ とは相加的作用を有する。

(3) Triphenylmethane 系塩基性色素と Variotin 或は Hyamin とはなんら協同作用はない。

文 献

- 1) 八田真義・青山好作・宮沢文雄・大竹作左衛門・小田幸子：公衆衛生, 16, 37 (1954)。
- 2) 小林栄三：細菌学雑誌, 4401, 1019 (1932)。
- 3) P. Eisenberg: *Zentr. Bakt. Parasitenk.* (b), *Orig.*, 71, 420 (1913)。
- 4) J.W. Churchman: *J. Exp. Med.*, 16, 221 (1912)。
- 5) N. Kawai: *Zentr. Bakt. Parasitenk.* (b), *Orig.*, 115, 241 (1930)。
- 6) W.D. Stovall, and H.P. Creeley: *J. Am. Med. Assoc.*, 91, 1346 (1928)。
- 7) 義甘上：日本医科大学雑誌, 21, 575 (1949)。
- 8) 義甘義夫・池本秀雄・福島孝吉・金子克巳・明石哲二・進藤秀雄：*J. Antibiotics*, Ser.B, 6, 53 (1953)。
- 9) 宮沢文雄：衛生試験, 74, 349 (1956)。
- 10) A.B. Hillegas and E. Camp: *J. Investigative Dermatol.*, 6, 217 (1949)。
- 11) 右田健次：日本医科大学雑誌, 17, 25 (1950)。
- 12) 細谷省吾・添田百枝・今村晋・岡田和夫・中沢昭三・小松信彦：日本細菌学雑誌, 9, 74 (1954)。
- 13) 小堀辰治・池永 実・細谷省吾・添田百枝・今村晋・岡田和夫・中沢昭三・小松信彦：皮膚科性病科雑誌, 64, 51 (1954)。
- 14) 多山 博・西尾一方・馬場真澄：皮膚と泌尿, 17, 59 (1955)。
- 15) 小森谷正義・渡辺昌平：臨床皮膚泌尿器科, 8, 601 (1954)。
- 16) 北村精一・本村昌幸：日本化学療法学会雑誌, 7, 247 (1959)。
- 17) 小堀辰治・鳴海淳郎・太田逸郎：日本化学療法学会雑誌, 7, 248 (1959)。
- 18) 樋口謙太郎・占部治邦・坪井 尚・植松一男：日本化学療法学会雑誌, 7, 249 (1959)。
- 19) 宮崎寛明・田沼 葎：日本化学療法学会雑誌, 7, 251 (1959)。
- 20) 岡崎寛蔵・河口達二：薬学雑誌, 73, 156 (1953)。
- 21) 樋口謙太郎・占部治邦・坪井 尚・岩崎博：総合研究報告集録医薬編 (昭28), 553 (1954)。
- 22) 坪井尚・多山博：皮膚と泌尿, 16, 493 (1954)。
- 23) W.A. Jacobs・M. Heiderberger, and C.G. Bull: *J. Exp. Med.*, 23, 577 (1916)。
- 24) J.C. Huogerheide: *J. Bact.*, 49, 277 (1945)。
- 25) F. Conzalez: *Science*, 101, 494 (1945)。
- 26) C.A. Colwell, and Mc. Coll: *Science*, 101, 592 (1945)。
- 27) 山田寛司：日本医科大学雑誌, 19, 650 (1952)。
- 28) 三浦祐昌・田中和之：皮膚科性病科雑誌, 65, 834 (1955)。

Summary

The authors studied on the effect of combined treatment of triphenylmethane dye with various antifungal preparations for *Trichophyton* spp.

With regard to the triphenylmethane dye, its bacteriostatic action had been reported by Eisenberg,

Kawai and other investigators, but has not been used for clinical application on account of its toxicity, having colour and so on. However, it would be expected that these weak point will be recovered by combined use. Really synergism was observed between triphenylmethane dye and merzonin.

Received February 29, 1960

アクリリックレジン重合のさいの石こう型内張りとしての 高分子皮膜について

堀 部 隆

Studies of Plastic Film Substitute for Tin-Foil in Protecting, Polymerizing Acrylic Resin in Gypsum Moulds.

Takashi HORIBE

1 ま え が き

義歯床用アクリリックレジンの重合のさいにレジンとの分離を目的として石こう型内張りに錫はくを使用し、近時その代用としてアルギン酸塩の溶液の塗附をおこなっている。Fergusonら¹⁾は錫はくの代用として珪酸ソーダ、ナイロン66、アルギン酸溶液などを、Harold ら²⁾はラバーダムを使用した結果、いずれも短所があることを報告している。本研究は各種高分子皮膜を錫はくの代りに使用し、アクリリックレジンを重合したさいの化学的および機械的性質を、錫はくを使用したものと比較検討した結果を報告する。

2 実験方法および結果

2.1 試 料

型内張り材料として使用した高分子皮膜は8種で、比較のため錫はくおよびアルギン酸溶液をもちいる。その種類および厚さはTable Iに示す。

Table I. Mould lining materials

Mould lining material	Manufacturer	Thickness mm
None	—	—
Tin foil	—	0.02
Cellophane film	—	0.03
Poly ethylen film	—	0.02
Polyethylen film	—	0.08
Mayler #50 film	Du Pont(U.S.A)	0.02
Mayler K22 film	Du Pont(U.S.A)	0.02
Vinyl chloride film (non-plasticiser)	KANEKA	0.03
(plasticiser D.O.P)	SEKISUI	0.03
Vinyl-vinylidene chlor- ide co-polymer	KUREHA	0.05
*Alginate soln.	—	—

*Alginate soln. composition ; sodium alginate
15 g, trisodium phosphate 5 g, sodium citrate
0.1 g dissolved in 100 ml of water

アクリリックレジンに藤倉化成KK製透明歯科用アクリリックレジン粉末および液を使用。

2.2 試 験 装 置

撓み試験：JIS³⁾に準拠した撓み試験機、硬さ試験：ショア硬さ計。

2.3 試 験 片 作 製

レジン粉末対液の比率は22g対9mlにとる。石こう型はFig.1(A)に示す角型フラスコおよび(B)の義歯床用フラスコをもちい、型の内面に所定の高分子皮膜を内張りしたのちレジンを充てん、常法により重合した。角型レジン試験片(65×50×5mm)をセーバーで

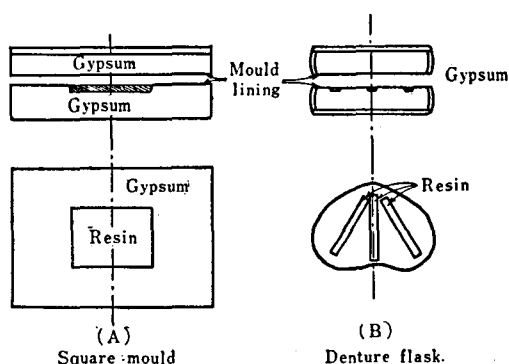


Fig. 1. Position of specimen invested in gypsum in flask

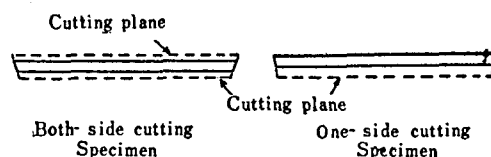


Fig. 2. Cutting specimen

Fig. 2 の如く上下面或は一面を平削したのち、研磨紙で J. I. S 所定の寸法に仕上げた。Fig. 1 (B) 義歯床用フラスコで重合したレジン、皮膜をとり化学的および機械的試験をおこなう。

レジンの表面観察 高分子皮膜を内張り、アルギン酸溶液を2回塗附、および内張りせぬ型で重合し、皮膜をのぞいたレジンの表面を観察した結果は Table II にしめす。

Table II. Surface of cured acrylic resin

Mould lining material	Surface state		
None	Little unevenness, gypsum adhered		
Tin foil	Smooth, clear and non-colour change		
Alginate soln	Little unevenness, " "		
Cellophane film	Little crease " "		
Polyethylen "	" " "		
" "	" " "		
Myler #50 "	Smooth " "		
" K22 "	" " "		
Vinyl chloride (non-plasticiser)	Little unevenness " "		
" (D. O. P.)	" " "		
Vinyl vinylidene chloride	Smooth " "		

錫はく、マイラー#50, K22, 塩化ビニル・ビニリデンフィルム試料は平面で、たは表面にこまかいしわができ、とくにポリエチレンフィルム (0.08 mm) は波状のしわがみとめられた。塩化ビニル系フィルムはレジン面に強固に附着をみたが、たは容易にはくりし、かつ透明な光沢面をあらわし変色はみられなかった。また内張りせぬものは石コウが全面に附着し、粗面で研磨を必要とした。

2.4. 溶解量試験 (過マンガン酸カリ法)

義歯床用フラスコで重合したレジン試験片を1本に 20ml の割合で2日間 37° 水中に全漬し、その浸漬液を50mlとり、薬学会協定の合成樹脂飲食器具試験法⁴⁾

にじゅんじて、N/100過マンガン酸カリ溶液で滴定し、浸漬液中の有機質溶解量を測定した結果は、Table III にしめす。過マンガン酸カリ消費量のもっともすくないものは塩化ビニル・ビニリデンフィルム、錫はくで、ポリエチレンフィルム (0.02, 0.08mm) マイラー-K22 がこれにつぎ、マイラー-50, アルギン酸溶液、塩化ビニル (無可そ剤, D. O. P入) セロファンは過マンガン

Table III. Water solubility test of cured resin (Permanganate method)

Mould lining material	Permanganate required (P.P.m)	Mould lining material	Permanganate required (P.P.m)
Tin foil	3.4	Myler #50 film	4.5
Alginate soln.	4.5	" K22 "	4.1
Cellophane film	4.5	Vinyl chloride (non-plasticiser)	4.5
Polyethylen "	3.7	" (D. O. P)	4.5
" "	3.7	Vinyl vinylidene chloride	3.0

酸カリの消費量がだいであった。溶出有機質としてはメチルメタクリレート残留モノマーに加えて、型内張り材料の残留成分の溶出が加わるものとおもわれる。

吸水量および溶解量 (JIS 法) JIS³⁾ にじゅんじてアルギン酸溶液および錫はくを内張りして重合した試験片について吸水量、および溶解量を測定した結果は Table IV にしめすごとく両者ともに差異はなかった。

Table IV. Water adsorption and water solubility test of cured resin (JIS method)

Mould lining material	Water absorption (mg/cm ²)	Water solubility (mg/cm ²)
Tin foil	0.69	-0.040
Alginate soln	0.68	-0.038

硬さ 試験片の水中に浸漬まえおよび 37° 2 日全漬のちの硬さは Table V にしめす。

Table V. Shore hardness of cured resin

Mould lining material	Cured in square mould				Cured in denture flask	
	both side cutting		one-side cutting		side specimen	centre specimen
	dry state	in water 37°	dry state	in water 37°	in water 37°	in water 37°
None	82	79	81	72	76	74
Tin foil	84	75	84	81	77	76
Alginate soln	82	76	83	74	76	74
Cellophan-film	85	77	81	74	76	73
Polyethylen //	85	79	82	74	78	74
// //	83	78	78	72	77	73
Myler #50 //	84	75	82	75	75	72
// K22 //	86	78	83	75	77	74
Vinylchloride //(no plasticiser)	82	78	78	71	74	60
// (D. O. P) //	82	78	78	77	73	68
Vinyl-vinylidene chloride //	83	75	81	73	74	67

両面切削したレジン内部の硬さは乾燥状態で 86~82, 37° 水中では 79~75 で、この皮膜内張りによる差がすくない。これに反してレジン表面の硬さは乾燥状態で 84~78, 37° 水中では 81~71 で内張りの種類により差異がおおい。そのうち錫はく、マイラー系フィルムは硬さがたかく、塩化ビニル系フィルムは硬度がひくい。また義歯床用フラスコ中で重合したとき、外側試料の硬度はたかく、中心部はひくいことがみとめられた。また前報⁵⁾とおなじく全般的にレジン^{37°}浸漬により硬さが 10~5 低下することがみとめられるのは吸水によるものとおもわれる。

撓み試験 JIS³⁾ にじゅんじ撓み試験で破断するまで荷重を加え、荷重-撓み曲線を測定し、荷重 3.5kg, 5kg の弾性係数 E (kg/cm^2) および破断強さ (破断の際の試験片の中央における内部応力 kg/cm^2) を計算した。

重合レジン²⁾を両面切削した試料につき荷重-撓み曲線をもとめた結果は Fig. 3 にしめし、弾性係数* および破断強さ*は Table VI にしめす。ビニル系フィルムは同一荷重で撓みがおおきく弾性がすくなく、セロファンがこれにつぎ、錫はく、内張りせぬもの、ポリエチレン (0.02mm) アルギン酸溶液は弾性がおおきいことがわかる。また破断強さは錫はくが最高で、ポリ

エチレン、塩化ビニル・ビニリデン、塩化ビニル (D. O. P 入) マイラー-K22 などが良好であった。

また重合レジン²⁾を片面のみ切削した試料についての結果は Fig. 4, 5 Table VII にしめす。フィルム面に対し荷重をかけたさいには、ポリエチレン (0.08mm)

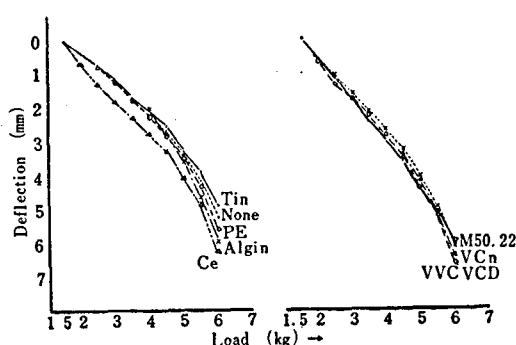


Fig. 3. Transvers stress-strain curves for specimen (both side-cutting) of resin cured for tin- foil substitutes lining gypsum mould.

None : no lining of gypsum mould. Tin : tin-foil. Algin : Alginate soln. PE : Polyethylen film. Ce : cellophane. M50 : Myler50. M22 : Myler K22. VCn : Vinyl chloride (no-plasticiser). VCD : Vinyl chloride (D. O.P) VVC : Vinyl Vinylidene chloride film.

$$* \text{弾性係数 } E = \frac{Wl^3}{4\delta bd^3} \quad \text{ただし } W: \text{荷重 (kg)}, l: \text{支点間距離 (cm)}, b: \text{試験片の幅 (cm)}, d: \text{試験片の厚み (cm)}$$

$$* \text{破断強さ } R = \frac{3Wl}{2d^2b}$$

また E および R の計算において、撓みによる試験片の長さ l の変化を補正する。

Table VI. Physical properties of cured resin both-side cutting

Mould lining material	Elastic const.		Transvers st. R (kg/cm^2)
	E3.5kg ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^4$)	E5kg ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^4$)	
None	4.6	2.9	702
Tin foil	4.2	2.3	842
Alginate soln	4.5	2.9	752
Cellophane film	3.1	2.5	748
Poly ethylen //	3.5	2.6	799
" "	3.0	2.2	760
Myler #50 //	3.0	2.2	799
" K22 //	2.8	2.3	789
Vinyl chloride (non-plasticiser)	3.3	2.5	779
" (D. O. P.)	3.0	2.4	762
Vinyl-vinylidene chloride	3.1	2.3	768

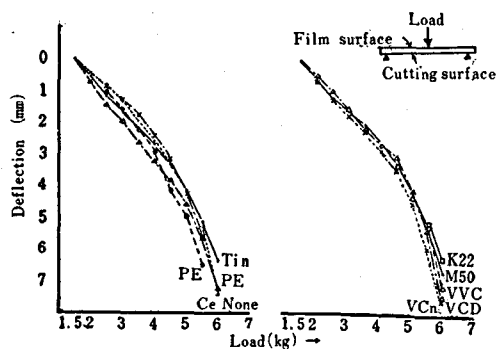


Fig. 4. Transvers stress-strain curves for specimen (one-side cutting) of resin cured for tin-foil substitutes lining gypsum mould.

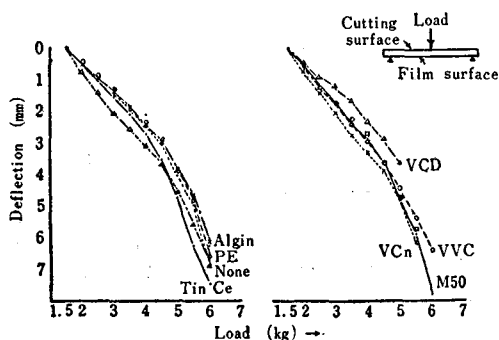


Fig. 5. Transvers stress-strain curves for specimen (one-side cutting) of resin cured for tin-foil substitutes lining gypsum mould.

Table VII. Physical properties of cured resin one-side cutting

Mould lining material	Load to outside surface		
	Elastic const.		Transvers st. R (kg/cm^2)
	E3.5kg ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^4$)	E5kg ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^4$)	
None	3.7	2.4	712
Tin foil	3.9	2.5	781
Alginate soln	4.0	2.5	745
Cellophane film	2.6	2.1	728
Poly ethylen //	3.4	2.3	701
" "	3.2	1.7	670
Mayler #50 //	3.2	2.4	770
" K22 //	3.3	2.4	745
Vinylchloride //	3.1	2.2	719
" (D. O. P.)	3.2	2.4	736
Vinyl-Vinylidene chloride	2.9	2.2	702

Mould lining material	Load to cutting surface		
	Elastic const.		Transvers st. R (kg/cm^2)
	E3.5k ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^4$)	E5k ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^4$)	
None	3.6	2.4	753
Tin foil	3.6	2.2	720
Alginate soln.	3.8	2.7	740
Cellophane film	2.7	2.2	737
Poly ethylen //	3.6	2.5	760
" "	2.9	1.9	670
Mayler #50 //	3.1	2.1	774
" K22 //	2.8	2.1	682
Vinyl chloride //	2.5	2.1	665
" (D. O. P.)	2.8	2.1	666
Vinyl-vinylidene chloride	3.1	2.3	683

が弾性がすくないほかは、あまりかわらず、破断強度は錫はくがつよく、ポリエチレン (0.08mm) はよわいが、たの強度はあまりかわらない。これにはんし、フィルム面の反対方向より荷重をかけたさいには、塩化ビニル系、マイラー、ポリエチレン (0.08mm) フィルム、錫はくは弾性係数がひくく、アルギン酸溶液、ポリエチレン (0.02mm) が比較的弾性係数がたかい。破断強度はポリエチレン (0.02mm) マイラー 50 がつよく、ポリエチレン (0.08mm)、錫はくがよわい。また塩化ビニル (D. O. P入) は弾性係数がたかいのに

破断強度がひくいのがめだった。そうじてポリエチレン、塩化ビニル系フィルムは背面荷重に弾性係数がたかく、錫はく、マイラー系フィルムはフィルム面荷

重に弾性係数がたかかった。

また義歯床用フラスコで重合したままの試験片についての結果は Table VIII にしめす。型内張りせぬもの、

Table VIII. Physical properties of cured resin no-cutting

Mould lining material	Side specimen			Centre specimen		
	Elastic const.		Transvers st. R	Elastic const.		Transvers st. R
	E3.5kg (kg/cm ² × 10 ⁴)	E5kg (kg/cm ² × 10 ⁴)		E3.5kg (kg/cm ² × 10 ⁴)	E5kg (kg/cm ² × 10 ⁴)	
None	3.3	2.1	685	2.7	2.2	680
Tin foil	3.0	2.5	709	2.8	2.1	700
Alginate soln	2.8	2.1	667	2.7	2.2	614
Cellophane film	2.5	1.9	589	2.1	1.7	618
Polyethylen //	2.9	2.1	623	2.3	2.5	624
" "	3.1	1.9	601	3.1	2.1	615
Myler #50 //	2.8	2.2	707	2.8	2.0	684
" K22 //	3.9	2.4	708	2.9	2.0	700
Vinyl chloride // (non-plasticiser)	2.9	1.9	619	2.0	1.8	603
" " (D. O. P.)	2.4	1.9	562	2.0	1.8	525
Vinyl-vinylidene chloride	2.8	1.9	564	2.6	2.1	537

錫はく、マイラー K22 は弾性係数がたかく、セロファン、塩化ビニル（無可そ剤）（D. O. P.）は弾性がすくない。また強度も錫はく、マイラー系フィルムはつよく、セロファン、塩化ビニル系フィルムはよわい。また高分子皮膜のいかにかわらず、左右外側試験片の弾性係数および破断強度は、中央の試験片よいであることがみとめられた。臨床義歯床の重合のりださい、口がい部がこの部位に相当し、義歯床がそしゃく中、ときに破損をするさいに口がい部中央におおいのは、力学的にみてこの部位に最大の応力集中がみられるというほかに、この部位のレジンの単位強度がよわいことが一因となるとおもわれる。

2.5 平均重合度（粘度法）

レジンの片面切削のときの切削片を表層（表面より～0.7mm）中間層（0.7～1.5mm）深層（1.5～2.5mm）を四分法により 3g/l の割でとり、クロロホルムに溶解し、粘度法により平均重合度を Schulz の式^{6,7,8}により算出測定した。

$$\bar{P} = \frac{[\eta] - 0.0095}{0.47 \times 10^{-4}} \quad [\eta] = \frac{\eta_{SP}/C}{1 + 0.3\eta_{SP}}$$

ただし $\bar{P}$ ：平均重合度 C：濃度 η_{SP} ：比粘度
その結果は Table IX にしめす。各試料とも 3,500～2,900 で比較的差異がすくなく、また表層から内部にむ

かい平均重合度が減少する傾向がみられた。

Table IX. Average polymerisation degree of cured resin

Mould lining material	Average polymerisation degree		
	Surface layer	Middle layer	Centre
None	3,300	—	3,200
Tin foil	3,400	—	3,200
Alginate soln.	3,000	3,000	2,900
Cellophane film	—	3,700	3,200
Polyethylen //	—	3,300	3,200
" "	3,500	3,400	3,200
Myler #50 //	—	3,400	3,200
" K22 //	3,200	3,200	3,200
Vinyl chloride // (non-plasticiser)	3,100	3,200	3,100
" " (D. O. P.)	3,500	3,500	3,300
Vinyl-vinylidene chloride	3,400	3,400	3,400

3 考 察

石こう型中でアクリリックレジンに湿熱重合を行なう途中において、型より水分の浸入、或は石こう中へモノマーの拡散¹がおり、レジン重合のときの水分

の浸入によりくもり、失透がおこらぬが¹⁾、レジンの機械的性質への影響があると考えられる。このため金属はくにかわって高分子皮膜の内張りにより、石こう型よりの水分のレジンへの浸透、モノマーの拡散を減少し、機械的性質への影響をすくなくすることが可能と考えられる。炭酸ガス、酸素、窒素などの気体透過度⁹⁾は塩化ビニル、ビニリデン、マイラー、ポリエチレン、塩化ビニルの順ですくなく、透湿度¹⁰⁾は塩化ビニル・ビニリデン、マイラー-K22、ポリエチレン(低圧法)、塩化ビニル、マイラー-#50の順ですくない、したがって高分子皮膜中の気体透過度および透湿度のすくないマイラー、ポリエチレンフィルムの使用が、錫はくにかい弾性係数、破断強度をしめしたものと考えられる。

高分子皮膜の型内張りとしては前述のごとく、化学的には過マンガン酸カリ消費量試験などの溶解量試験においてあまりかわらず、かつ臨床的にまた技工操作上より表面の滑沢さ、不変色性、弾性係数および破断強さを要求されることから考え、錫はくにかい強度および弾性係数が匹敵しうるマイラー系フィルム(#50, K22)ポリエチレン(低圧法)が良好と考えられ、またべつの観点より歯ぎんととの接触かんわ作用として軟性をあたえるため、義歯裏装部に塩化ビニル系フィルムが表面硬度の軟さをあたえ、かつ機械的性質もあまり劣化しない点で実用的価値があると考ええる。

4 結 論

義歯床用アクリリックレジンの重合時の石こう型内張り材料として、錫はくの代りに高分子皮膜を使用したさいの化学的および機械的性質への影響を錫はくと比較し検討をおこなった。

(1) 重合したレジンの表面はマイラー、塩化ビニル・ビニリデンが平滑であり、また全体に透明で、くもり、白濁がみとめられなかった。

(2) 過マンガン酸カリ試験による重合レジンの溶解量は高分子皮膜と錫はくとの差異がわずかである。

(3) 表面の硬さは錫はくに比べ塩化ビニル系フィルムがややひくく。また撓み試験による弾性係数および破断強度はマイラー系、ポリエチレン系フィルムは錫はくにかい。

(4) 義歯床用フラスコ内での重合では各高分子皮膜ともに外側が中央部より弾性係数および破断強度がまざっていた。

(5) 平均重合度はそうじて3,000前後で表面より内部がいくぶんひくいことがみとめられた。

本研究にさいしてしゅじゅ御高配をいただいた療品部長藤井正道博士に謹謝します。

文 献

- 1) G.W. Ferguson-G.C. Paffenbarger and I.C. Schnoorer: *J. Am. Dentae Assoc.* 38, 573 (1949).
- 2) J.C. Harold and I.C. Schnoorer: *J. Am. Dental Assoc.*, 39, 1 (1949).
- 3) JIS, T, 6501 (1959).
- 4) 川城巖・岡田太郎: プラスチックス 10, 6 (1959).
- 5) 藤井正道・堀部隆・亀田務: 衛生試験, 71, 154 (1953).
- 6) Schulz: *J. Pract. Chem.*, 158, 130 (1941).
- 7) 増原英一・樽見二郎・平沢忠: 歯材研報, 2, 21 (1954).
- 8) 桜田一郎: 高分子化学, 2, 258 (1945).
- 9) 伊藤行雄: 工芸研究 16, 6 (1957).
- 10) 伊藤行雄: 工芸研究 16, 22 (1957).

Summary

For experimental eight commercial plastic films and film-forming tinfoil substitutes were investigated their relative effectiveness, as compared with tinfoil, in protecting acrylic resin that were polymerized in gypsum moulds.

None of the substitute films were protected resin from blanching or fogging. Tinfoil, Cellophane, Polyethylen, and Mayler films always were prevented the adherence of the resin and gypsum. And Vinyl chloride, Vinyl-Vinyri den chloride co-polymer film were adhered on the resin.

The Mayler film protected resin were as mnch as tinfoil protected resin in Transvers strength and Elastic cnstant, and Vinyl chloride films protected resin were poor in Elasticity.

Received February 29, 1960

脱脂綿の研究(第1報)

水溶性物質について

藤井正道・辻 楠雄

Studies on Absorbent Cotton. I.

Water Soluble Substances.

Masamichi FUJII and Kusuo TSUJI

1 ま え が き

日本薬局方にきめられている脱脂綿の水溶性物質の試験法は、もっとも包括的な不純物試験¹⁾で、水溶性物質は原綿を精練、漂白、水洗等の操作をへて、製品になるまでの間において混入する不純物や、各操作の影響²⁾と繊維の変質および原綿そのものにふくまれている不純物などである。

水溶性物質は大別して無機質と有機質とにわけられ、無機質はおもに原綿そのものにふくまれている土砂、塵埃などが精練漂白によって大部分は取除かれるが、繊維内にのこった一部分やまた精練、漂白および水洗に使用する工業用水にも影響されるのではないかとおもう。

つぎに有機質は各操作による繊維の化学変化、おもに酸化繊維素、水化繊維素および糖類で一部は繊維中にふくまれている抽脂や蠟質である。

以上のことより日本薬局方による市販脱脂綿の水溶性物質ならびに熱灼残留物の試験、有機質と無機質との関係、工業用水の影響、脱脂綿中にふくまれている水溶性物質の総量について検討をおこなったのでその結果を報告する。

2 実 験 の 部

2.1 水溶性物質ならびに熱灼残留物

日本薬局方の試験方法にしたがって市販の脱脂綿101種について水溶性物質と熱灼残留物について測定した。結果を Table 1, Fig. 1, Table 2, Fig. 2 にしめた。

Table 1. Relation of the result of measurements
water soluble substances in absorbent
cotton

Class mg	Frequency
4.5~ 4.9	3
5.0~ 5.4	5
5.5~ 5.9	18
6.0~ 6.4	14
6.5~ 6.9	11
7.0~ 7.4	13
7.5~ 7.9	12
8.0~ 8.4	8
8.5~ 8.9	5
9.0~ 9.4	5
9.5~ 9.9	3
10.0~10.4	3
10.5~10.9	1

$\Sigma 101$

$\bar{X}=7,047\text{mg}$

$s=1,577\text{mg}$

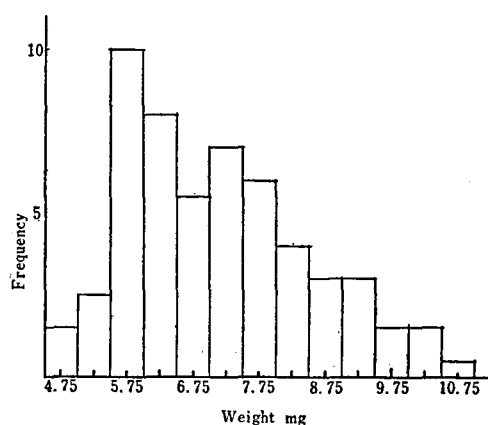


Fig. 1. Relation between the frequency and it's
water soluble substances

Table 2. Relation of the result of measurments water souble substances in absorbent cotton

Class mg	Frequency
1.5~1.9	1
2.0~2.4	1
2.5~2.9	4
3.0~3.4	7
3.5~3.9	11
4.0~4.4	4
4.5~4.9	7
5.0~5.4	9
5.5~5.9	12
6.0~6.4	18
6.5~6.9	9
7.0~7.4	7
7.5~7.9	4
8.0~8.4	2
8.5~8.9	3
9.0~9.4	1
9.5~9.9	1

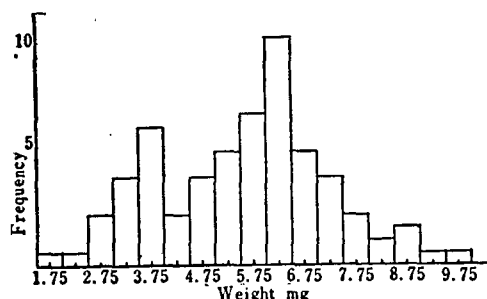
 $\Sigma 101$ $\bar{X}=5.567\text{mg}$ $s=1.785\text{mg}$ 

Fig. 2. Relation between the frequency and residue on ignitions

以上の結果市販脱脂綿の水溶性物質の平均値 $\bar{X} = 7.047\text{mg}$ 標準偏差 $s=1.577\text{mg}$ また熱灼残留物の平均値 $\bar{X}=5.567\text{mg}$ 標準偏差 $s=1.785\text{mg}$ で局方によって規定されている水溶性物質 14mg 熱灼残留物 15mg よりはるかにすくなくよい成績をえた。

2.2 脱脂綿に含まれている水溶性物質の総量とその有機質、無機質との関係

日本薬局方では水溶性物質は、脱脂綿 5g をとり水 500ml 中で 30 分間加熱し脱脂綿より溶出した水溶性物質を濃縮して測定されているので脱脂綿中にふくまれている水溶性物質の総量をもとめるために、つぎのようになされた。

脱脂綿をこがさないように 100° で完全に乾燥したのち約 5g を正確に量り、ソックスレーで水約 70ml で 45 時間加熱抽出し、液を蒸発乾涸させ、105° で恒量をもとめた。また完全に水溶性物質が抽出されたかは α -cellulose を測定し³⁾て判定した。

Table 3. Relation of the result of measurments between organic and inorganic substances in the water soluble substances

Sample No	Water soluble substance mg	Inorganic substance mg	Water soluble substance of the examination by J.P VI mg	Ex-tract %
1	26.6	17.4	6.3	23.7
2	10.9	6.3	5.7	52.3
3	13.3	3.0	6.2	46.5
4	8.6	2.4	4.8	55.8
5	29.3	12.7	8.9	32.9
6	127.4	30.6	39.6	31.1
7	85.2	26.8	20.4	23.9
8	25.3	16.2	6.0	23.7
9	20.6	11.3	8.5	41.3
10	37.2	21.0	10.7	28.9
11	25.4	16.3	8.7	34.3

水溶性物質の有機質と無機質の関係は水溶性物質が 40mg 位までは比例し増加してゆくが 40mg を超えると無機質の増加率は減少して⁴⁾ゆく。また水溶性物質の総量が 15mg 以下では局方による試験で 50% 位抽出されているが 25mg 以上では 20~30% 位しか抽出されていない。

2.3 工業用水が水溶性物質におよぼす影響について

原綿が製綿工程をおえ精練直前の綿 5g をとり、実験 2 の方法で水溶性物質を抽出した。つぎに同一原綿で精練、漂白の操作をへてきた脱脂綿を同一の方法で測定してつぎのような結果をえた。

Table 4. Relation of the result of measurments between raw cottons and absorbent cottons

Sample No	Water soluble substance mg	Inorganic substance g	Inorganic substance %
Rawcotton			
1	178.4	52.9	29.7
2	119.4	39.1	32.8
3	96.7	30.6	31.6
4	125.6	35.4	28.2
Absorbent cotton			
1	26.5	12.5	47.2
2	16.8	9.3	49.1
3	12.3	4.6	37.4
4	12.5	4.3	33.5

Table 4の結果より考えて、原綿の水溶性物質は非常におおいが精練、漂白によって大体10~13%に減少する、原綿の水溶性物質は繊維の表面に附着している土砂、塵埃など油脂、蠟質の一部でこの中の無機質は30%前後であるが、脱脂綿のそれは40%前後でこのことよりして工業用水による無機質の影響はほとんどないものとみられる。

3 結 論

最近の脱脂綿の水溶性物質と熱灼残留物は局方に規定されたものよりも50%以下で、かなりよい結果がえられた。

脱脂綿中に含まれている水溶性物質は45時間位の抽出で大体完了し、局方試験で溶出される量の2~4倍位ふくまれている。そしてその有機質と無機質の関係は40mg位までは直線的に増加してゆく。

水溶性物質の無機質は使用する工業用水に影響されるように思われたが、その影響はほとんどないようである。

おわりに本研究に御援助いただいた森田技官ならびに試料を提供下さった開進舎小林健夫氏、純正舎神田滋氏に厚く謝意を表します。

文 献

- 1) A. W. Clark · R. O. Smith and L. Forman : *J. Am. Pharm. Assoc.*, 9, 958(1920).
- 2) 吉村 淳・遠藤 勝 : 衛生報試 77, 421(1959).
- 3) B. Andrews : *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 377(1923).
- 4) 喜谷市郎右門・中島辰己・伊藤西一・遠藤 勝 : 日本薬剤師協会雑誌, 6, 40(1954).

Summary

1. The water soluble substances and its ignition residues were less than 50% the values of J.P.VI examinations.

2. The water soluble substances in absorbent cotton had been almost finished in the soxhlet on 45 hours. The amounts were twice to four times that extracted J.P.VI examinations. Relation between the organic and inorganic substances increased linearly on limits in 40 mg.

3. The water using the refinements and bleachments were approx. confirmed the none effects on the water soluble substances.

Received February 29, 1960

自動車等の内燃機関の排気ガスによる空気汚染について(第5報)

ガソリンおよびディーゼル車の排気ガス 分析結果について

浦久保五郎, 山手 昇

Air Pollution by Exhaust Gas. V.

Determination of Composition of Exhaust Gases
from Gasoline and Diesel Motor Cars.

Gorō URAKUBO and Noboru YAMATE

1 ま え が き

自動車等の排気ガスは空気汚染の要因をなしているが、その組成に関する研究報告は比較的少ない。1,2,3,4) 汚染対策上これらの排気ガスの適確な組成を把握することは極めて重要なことと考えられる。そこで各種国産自動車を用い、種々の走行条件における排気ガスの分析を行ない有益な結果をえたので報告する。

2 試 験 方 法

試験は昭和34年1月20日から2月10日の約20日間にわたり、有料道路である湘南道路、戸塚道路および笹子トンネルで行なった。

2.1 試 験 車

ガソリン車として乗用車(トヨペット6人乗り)、三輪トラック(ふそう1トン車)および四輪トラック(トヨタ5トン車)の3種。
ディーゼル車として四輪トラック3種(ふそう7.5トン車、いすゞ6トン車と4.5トン車)およびバス1種(日野64人乗り)。

2.2 試 験 条 件

2.2.1 湘南道路試験区間 勾配0%, 全長737m
を走行速度30,50km/hrの往復, 空車と載荷の場合。

2.2.2 戸塚道路試験区間 勾配3.3%, 全長937m,

走行速度40,60km/hrの往復, 空車と載荷の場合。

2.2.3 笹子トンネル試験区間 勾配0.5%全長1,475m, 走行速度30,50,70km/hrの往復, 空車と載荷の場合。

3 試 験 項 目

3.1 排 気 ガ ス

あらかじめ自動車排気管にとりつけた誘導管から、走行中に排気ガスを採取した。炭酸ガス、酸素および一酸化炭素はオールザット法、一酸化炭素(微量)と二酸化窒素は北川式検知管法、ホルムアルデヒドはクロモトロップ酸法、鉛はジチゾン法、煤煙は労研式汚紙塵埃計によりそれぞれ測定を行なった。

3.2 燃 料 消 費 率

各走行試験時に燃料消費量計によって消費量を求め燃料消費率ml/kmを算出した。

3.3 排 気 温 度

排気管に熱電対を挿入して測定した。

3.4 走 行 速 度

自動車についている速度計によって走行と同時にストップウォッチによって試験区間走行中の時間を測定して算出した。

4 試 験 成 績

Table 1. Results of analysis of exhaust gases

Kind of motor-cars	Degree of slope %	Speed km/hr	Weight of load ton	Amount of fuel consumption ml/km	Exhaust temp. °C	Carbon dioxide %	Oxygen %	Carbon monoxide %	Nitrogen dioxide ppm	Formaldehyde ppm	Lead $\mu\text{g/L}$	* Smoke
Passenger car "Toyopet" gasoline	+0.5	30	0.3	83	35	7.21	8.83	1.29	120	<2	0.9	0.005
	"	50	"	89	90	8.54	9.01	1.29	158	"	<0.3	0.019
	"	70	"	100	160	8.80	7.10	0.90	385	"	0.31	0.015
	-0.5	30	"	71	65	7.03	8.79	1.76	140	"	<0.3	0.006
	"	50	"	76	105	5.95	10.74	1.81	334	"	1.2	0.011
	"	70	"	89	170	2.80	16.60	0.20	206	"	<0.3	0.010
	0	30	"	76	0	2.90	16.10	0.30	25	"	0.97	0.008
	0	70	"	98	160	7.00	9.80	1.10	95	3	6.45	0.032
	-3.3	40	"	44	40	1.00	18.30	0.50	28	<2	0.84	0.042
	"	60	"	57	50	4.10	14.03	0.65	360	"	1.55	0.037
	+3.3	40	"	130	80	6.94	9.54	1.08	71	"	5.80	0.023
	"	60	"	139	180	4.91	16.00	0.343	310	"	25.80	0.055
Truck "Fusō", 1 ton, three wheels gasoline	+0.5	30	1	90	100	3.60	14.00	2.00	63	21	1.81	0.108
	"	50	0.88	83	120	3.20	12.70	2.00	54	20	1.19	0.088
	"	60	0.88	—	160	6.11	11.35	0.66	115	—	126.90	0.184
	-0.5	30	1	86	100	1.80	16.50	2.90	20	18	1.41	0.013
	"	50	0.88	82	150	2.96	13.07	2.42	43	16	1.24	0.084
	"	60	"	59	200	3.91	12.17	1.30	89	—	39.50	0.134
	+0.5	30	0.54	91	45	2.81	12.36	3.25	20	—	4.22	0.033
	"	50	0.48	75	110	4.55	9.54	4.56	210	<2	1.13	0.081
	"	70	"	—	240	6.12	9.63	1.97	416	"	28.20	0.142
	-0.5	30	"	80	50	1.96	15.31	3.28	3	25	1.30	0.028
	"	50	"	80	110	3.91	11.08	3.04	92	<2	1.15	0.077
	"	70	0.54	—	240	5.22	12.28	3.15	31	"	5.63	0.158
	0	30	0.48	107	50	0.67	19.06	1.12	7	3	1.68	0.008
	0	60	"	94	150	4.80	9.60	3.93	59	<2	4.00	0.142
	-3.3	40	"	69	50	0.86	17.82	1.52	9	"	1.87	0.126
	"	60	"	64	135	1.74	15.03	3.60	3	"	2.26	0.153
	+3.3	40	"	133	150	2.13	16.03	1.79	66	"	3.22	0.074
	"	50~60	"	135	150	3.26	14.13	1.96	170	"	10.32	0.120
	"	40	1	113	160	0.97	19.32	0.33	88	"	5.16	0.041
	"	40	"	201	210	3.52	13.43	2.20	99	"	22.58	—
	-3.3	40	"	62	75	1.63	17.06	1.20	100	"	1.93	0.028
	"	60	"	54	145	1.71	18.34	1.30	30	"	7.09	—
	0	30	"	99	75	1.08	18.14	1.08	27	"	2.58	0.067
	0	60	"	102	180	3.37	12.58	3.37	88	"	17.41	0.187
Truck "Toyota", 5 ton, gasoline	+0.5	30	5	319	290	9.20	6.80	0.30	162	2<	1.08	0.012
	"	50	"	329	400	10.20	5.40	1.20	244	"	3.67	0.019
	"	70	"	411	480	12.00	1.00	0.80	200	"	19.74	0.190
	-0.5	30	"	185	250	0.80	19.20	0.20	16	"	0.90	0.004
	"	50	"	187	320	9.20	5.80	1.50	213	"	1.13	0.003
	"	70	"	219	300	10.60	4.40	0.60	380	"	17.37	0.013
	+0.5	30	0.5	204	180	7.40	8.70	1.37	400	"	1.02	0.008
	"	50	"	234	300	10.40	4.60	0.80	248	"	0.85	0.006
	"	70	"	284	440	9.20	5.80	1.60	480	"	1.92	0.009
	-0.5	30	"	146	190	5.20	12.00	0.80	40	"	1.07	0.002
	"	50	"	157	280	9.20	6.40	0.90	460	"	0.79	0.002
	"	70	"	204	380	9.90	4.40	1.21	232	"	1.69	0.002
	-3.3	40	5	27	75	1.00	20.60	0.003	3	"	1.56	0.025
	"	60	"	74	120	0.21	20.82	0.003	3	"	—	0.190
	+3.3	40	"	681	108	4.60	12.90	1.41	155	"	14.29	0.190
	0	30	"	204	170	2.81	15.90	0.60	385	"	—	0.016
	0	70	"	305	280	4.02	14.40	0.85	170	"	—	0.048
	0	30	0.5	160	80	2.94	16.33	0.45	21	"	—	0.005
	0	70	"	232	180	4.25	13.96	0.67	43	"	—	0.018
	+3.3	40	"	342	180	9.92	15.79	0.91	510	"	—	0.012
	"	60	"	403	240	10.00	4.60	1.60	182	6	—	0.012
	-3.3	40	"	100	70	5.00	12.00	1.80	32	"	—	0.018
	"	60	"	147	140	9.60	13.40	2.80	498	3	—	0.013

Kind of motor-cars	Degree of slope %	Speed km/hr	Weight of load ton	Amount of fuel consumption ml/km	Exhaust temp. °C	Carbon dioxide %	Oxygen %	Carbon monoxide %	Nitrogen dioxide ppm	Formaldehyde ppm	Lead $\mu\text{g/L}$	* Smoke
Truck "Fusō", 7.5 ton, diesel	+0.5	30	7.5	273	150	4.00	14.20	0.0010	42	2<	—	0.382
	"	50	"	313	230	6.40	12.00	0	128	"	—	0.314
	"	70	"	446	410	8.60	8.80	0	162	36	—	0.550
	-0.5	30	"	133	115	2.20	17.10	0.0009	85	8	—	0.388
	"	50	"	156	150	3.60	16.60	0.0007	53	25	—	0.420
	"	70	"	231	255	3.00	15.90	0.0008	84	13	—	0.600
	+0.5	30	0.5	182	95	3.20	15.50	0.0018	70	3	—	0.311
	"	50	"	207	165	4.60	14.60	0.0006	105	5	—	0.290
	"	70	"	312	459	6.60	12.30	0.0009	244	21	—	0.296
	-0.5	30	"	116	80	2.00	17.50	0.0005	80	4	—	0.356
	"	50	"	166	150	3.80	15.40	0.0009	119	6	—	0.370
	"	70	"	251	370	6.00	12.90	0.0005	110	32	—	0.321
Truck "Isuzu", 5 ton, diesel	+0.5	30	5	198	170	3.60	15.40	0.0030	155	18	—	0.326
	"	50	"	220	300	5.60	12.80	0.0009	115	105	—	0.350
	"	70	"	304	77	7.60	10.00	0.0160	105	125	—	0.700
	-0.5	30	"	102	130	2.80	17.00	0.0009	115	19	—	0.200
	"	50	"	154	210	3.80	15.40	0.0200	158	23	—	0.280
	"	70	"	228	18	5.20	13.80	0.0320	155	60	—	0.470
	+0.5	30	0.5	165	150	1.60	16.60	0.0033	88	7	—	0.335
	"	50	"	176	210	2.40	16.40	0.0160	83	35	—	3.391
	"	70	"	215	350	0.60	18.00	0.0240	380	55	—	0.490
	-0.5	30	"	106	120	1.80	18.00	0.0008	62	4	—	0.277
	"	50	"	145	190	4.01	14.86	0.0120	158	21	—	0.380
	"	70	"	180	300	4.00	14.80	0.0220	166	80	—	0.425
	0	30	5	186	190	3.60	15.30	0.0005	113	6	—	0.247
	0	70	"	275	400	7.30	10.60	0.0007	100	63	—	0.350
	0	30	0.5	122	120	1.80	17.90	0.0110	56	10	—	0.270
	0	70	"	243	330	5.30	13.10	0.0270	80	13	—	0.311
	+3.3	40	5	—	400	7.00	11.10	0.0007	448	50	—	0.305
	"	40	"	583	370	6.50	11.40	0.0008	150	2<	—	0.328
	-3.3	40	"	—	100	1.40	19.00	0.0010	26	"	—	0.101
	"	40	"	—	100	0.30	20.80	0.0006	7	"	—	0.014
	"	40	0.5	64	100	2.00	17.80	0.0200	57	"	—	0.119
	"	60	"	119	200	2.70	16.90	0.0340	33	25	—	0.195
	+3.3	40	"	272	330	7.60	10.70	0.0130	575	9	—	0.233
	"	60	"	372	410	8.80	8.30	0.0240	125	31	—	0.330
Truck "Isuzu", 6 ton, diesel	+0.5	30	6	217	200	4.30	14.80	0.0035	80	6	—	0.225
	"	50	"	278	320	5.52	12.44	0.0130	80	15	—	0.230
	"	70	"	380	450	8.66	9.31	0.0220	82	25	—	—
	-0.5	30	"	125	170	3.46	16.37	0.0007	55	<2	—	0.235
	"	50	"	167	215	3.71	15.72	0.0140	60	35	—	0.320
	"	70	"	238	350	5.61	12.42	0.0124	73	48	—	0.450
	+0.5	30	0.5	201	160	3.20	15.60	0.0023	63	3	—	0.200
	"	50	"	221	270	3.78	14.92	0.0140	63	9	—	0.281
	"	70	"	284	380	6.62	11.25	0.0004	20	18	—	0.268
	-0.5	30	"	118	150	0.82	19.23	0.0005	10	<2	—	0.260
	"	50	"	167	220	2.97	16.04	0.0140	42	11	—	0.364
	"	70	"	214	310	4.19	14.35	0.0165	82	15	—	0.329
	0	30	6	—	170	3.27	16.80	0.0004	56	<2	—	0.277
	0	70	"	370	420	8.30	11.20	0.0200	115	12	—	0.517
	-3	40	"	100	420	1.00	18.90	0.0100	43	3	—	0.203
	"	60	"	150	180	2.80	17.10	0.0140	255	4	—	0.050
	+3	40	"	—	310	7.20	11.30	0.0233	88	<2	—	0.430
	"	60	"	—	390	8.60	8.00	0.0025	87	31	—	0.460
	"	40	0.5	162	240	4.80	14.20	0.0060	113	<2	—	0.243
	"	60	"	380	420	6.40	12.10	0.0300	88	35	—	0.650
	-3	40	"	50	90	1.20	19.40	0.0300	21	<2	—	0.243
	"	60	"	140	180	2.50	16.90	0.0500	88	13	—	0.367
	0	30	"	124	120	1.90	18.40	0.0075	27	<2	—	0.340
	0	70	"	246	330	4.60	14.40	0.0200	113	12	—	0.360

Kind of motor cars	Degree of slope %	Speed km/hr	Weight of load ton	Amount of fuel consumption ml/km	Exhaust temp. °C	Carbon dioxide %	Oxygen %	Carbon monoxide %	Nitrogen dioxide ppm	Formaldehyde ppm	Lead $\mu\text{g/L}$	* Smoke
Bus "Hino", diesel	+0.5	30	4.5	205	120	4.00	14.70	0.0014	120	22	—	0.234
	"	50	"	257	220	6.40	12.10	0.0004	63	19	—	0.212
	"	70	"	349	325	8.00	11.20	0.0006	113	24	—	0.625
	-0.5	30	"	135	100	1.60	17.10	0.0005	54	47	—	0.235
	"	50	"	196	180	4.20	15.00	0.0009	72	14	—	0.190
	"	70	"	277	280	6.20	12.60	0.0006	115	<2	—	0.271
	+0.5	30	0.5	230	140	4.20	14.76	0.0006	78	13	—	0.280
	"	50	"	218	180	3.50	15.43	0.0006	90	8	—	0.204
	"	70	"	300	310	7.00	11.20	0.0009	52	71	—	0.400
	-0.5	30	"	143	115	3.17	16.61	0.0005	90	6	—	0.270
	"	50	"	168	180	3.40	15.80	0.0110	79	33	—	0.189
	"	70	"	236	270	4.60	14.30	0.0150	98	95	—	0.205
	0	30	5	178	90	2.06	16.90	0.0033	54	9	—	0.260
	0	70	"	296	250	7.00	11.20	0.0150	54	31	—	0.850
	-3	40	"	8	25	0.31	20.30	0.0010	—	18	—	0.070
	"	60	"	22	100	0.60	19.60	0.0100	5	13	—	0.115
	+3	40	"	430	210	7.40	10.60	0.0025	112	25	—	0.381
	"	60	"	514	280	8.03	9.09	0.0600	110	8	—	0.950
	"	40	0.5	362	50	7.60	10.80	0.0170	170	6	—	0.271
	"	60	"	412	200	8.00	9.40	0.0075	64	28	—	0.435
	-3	40	"	16	40	0.80	19.00	0.0100	3	8	—	0.200
	"	60	"	64	90	1.20	18.40	0.0150	10	25	—	0.206
	0	30	"	156	75	2.20	17.40	0.0075	32	3	—	0.169
	0	70	"	244	220	2.40	17.20	0.0150	64	6	—	0.249

*This column shows the optical absorbance of filter papers passed through 0.2L of sample

5 考 察

ディーゼル車ごとに整理し、その平均値と範囲を Table 2 にしめし、おもな成分についての相対度数分布図を Fig. 1 にしめす。

5.1 排気ガスの成分の平均値と範囲について

あらゆる条件における測定値全部をガソリンおよび

Table 2. Means and ranges of data

Name of engine Determination		Gasoline			Diesel		
		No. of observation	Mean	Range	No. of observation	Mean	Range
Carbon monoxide	%	59	1.39	0.003~4.56	84	0.0097	0~0.06
Carbon dioxide	%	59	5.00	0.21~12.0	84	4.29	0.30~8.80
Smoke		59	0.051	0.002~0.19	83	0.322	0.014~0.95
Nitrogen dioxide	ppm	59	145	3~510	83	98	3~535
Formaldehyde	ppm	59	<2	<2~25	84	21	<2~125
Lead	$\mu\text{g/L}$	59	6.98	<0.3~126.9	—	—	—
Oxygen	%	59	12.56	0.8~20.82	84	14.65	8.0~20.8
Amount of fuel consumption	ml/km	56	140	27~681	79	220	8~583
Exhaust temp.	°C	59	153	35~480	80	216	18~459

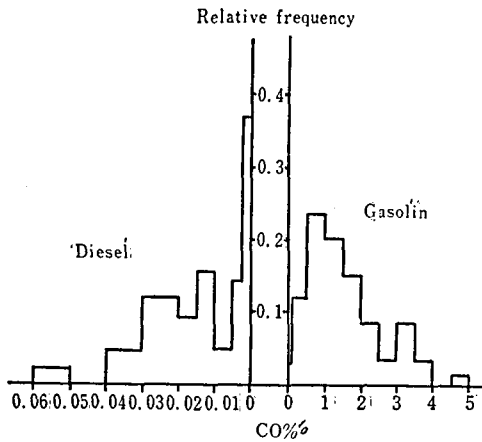


Fig. 1-1. Histogram of carbon monoxide concentration

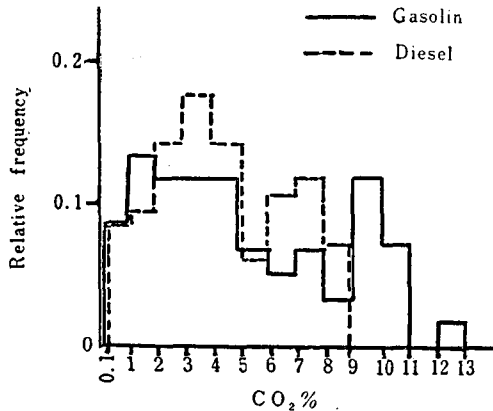


Fig. 1-2. Histogram of carbon dioxide concentration

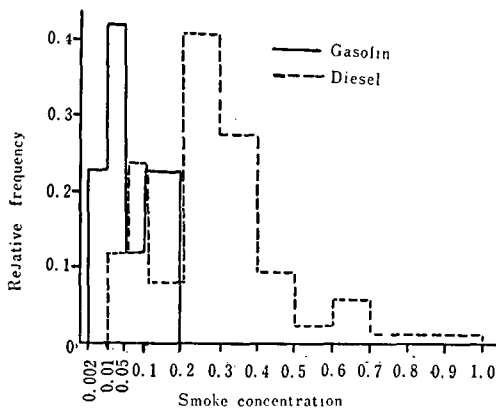


Fig. 1-3. Histogram of smoke concentration

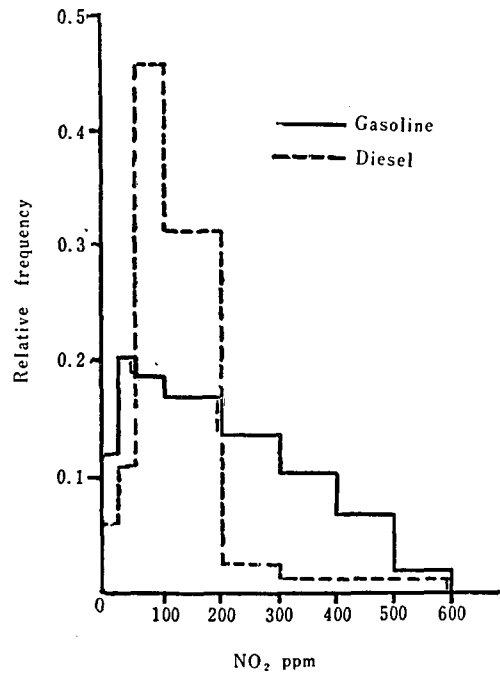


Fig. 1-4. Histogram of nitrogen dioxide concentration

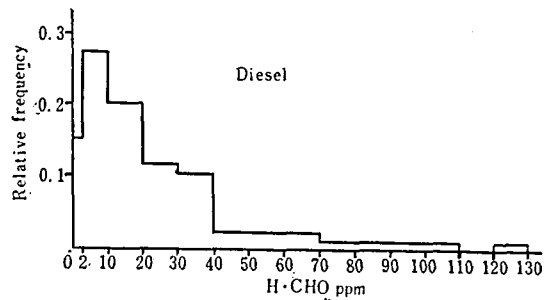


Fig. 1-5. Histogram of formaldehyde concentration

5.2 速度勾配および荷重と排気ガス成分の関係について

実際走行中に排気ガスを採取したので、そのときのエンジンの調子および運転者の技術等のためか測定値には変動がみうけられ、適確な関係をみいだすことはむずかしいが、試験区間別にそれらの関係を検討してみた。

5.2.1 勾配0%において、速度30,70km/hrで荷重および空車の場合の関係

Table 1 のうちこれらの関係のものを Fig. 2 にしめす。

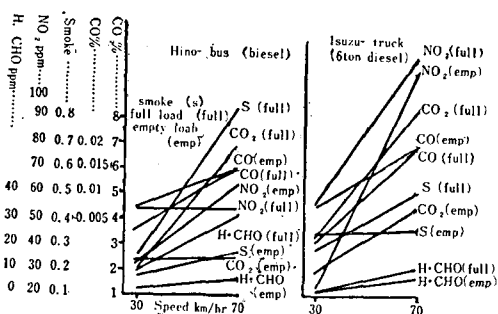


Fig. 2 Data about exhaust gases relating to following conditions; degree of slope 0%, speed 30 or 70km/hr, some weight of load or none.

Fig. 2 からつぎのことがみとめられる。

(a) 速度に比例して有害成分比は荷重に関係なく増加する。

(b) 荷重と空車の場合では煤煙は常に荷重の時が多く発生する。他の成分でもやや不定であるがおなじ傾向がある。

5.2.2 勾配 0.5 % において速度 30, 50, 70km/hr で荷重および空車の場合の関係と勾配 33 % において速度 40, 60km/hr で荷重および空車の場合の関係について、それぞれ種々検討してみたが適確な相互関係をみいだせなかった。

5.3 燃料消費率と勾配、速度および荷重との関係

Table 1 のうち 1 例を Fig. 3 にしめす。Fig. 3 からつぎのことがみとめられる。

5.3.1 燃料消費率は走行速度がふえるとふえる。

5.3.2 燃料消費率は勾配がふえるとふえる。

5.3.3 燃料消費率は空車より荷重の場合が大きい。

6 結 論

国産ガソリン車 3, ディーゼル車 4 種を用い、種々の走行条件、すなわち速度 (30, 40, 50, 60, 70 km/hr) 勾配および荷重の変化による排気ガス成分の測定を行ない有益なる結果をえた。

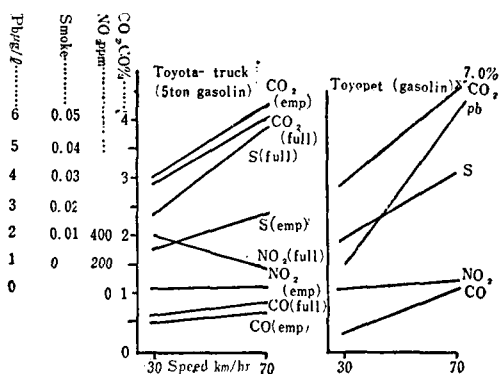
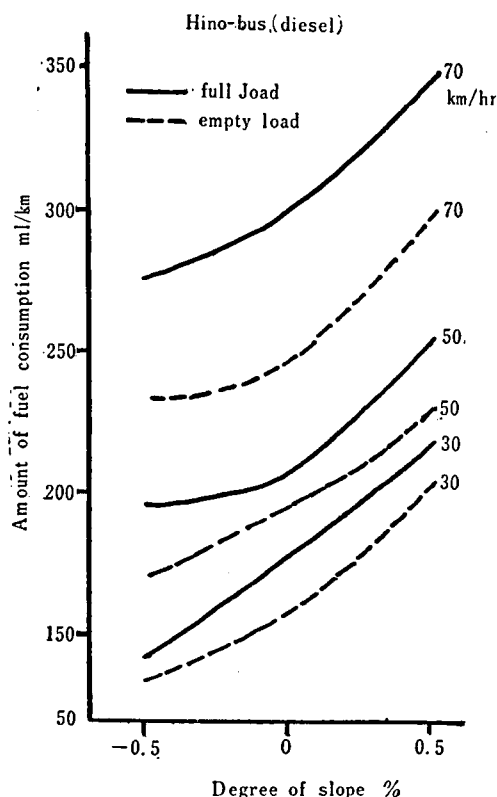


Fig. 3. Data about the amount of fuel consumption relating to degree of slope, speed and weight of load



文 献

- 1) D.A. Hirschler et al: *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1135 (1957).
- 2) 塔本 博: エンジン, 2 (5), 17 (1956).
- 3) S.M. Frederick: *Problems and Control of Air Pollution*, (1955) Reinhold, New York.
- 4) M.A. Elliott et al: *APCA Journal*, 5 (2) 103 (1958).

Summary

We investigated about the chemical composition of the exhaust gases of various kind of motor cars on some different condition about degree of slope, speed of cars and weight of load.

In the numerous data of analysis, the mean value of concentration about some ingredient gases were as follows; carbon monoxide (%) 1.39 (gasoline engine), 0.0097 (diesel); carbon dioxide (%) 5.00 (g), 4.29 (d); nitrogen dioxide (ppm) 145 (g), 98 (d); formaldehyde (ppm) <2 (g), 21 (d); lead ($\mu\text{g/L}$) 6.98 (g); oxygen (%) 12.56 (g), 14.65 (d).

Received February 29, 1960

本研究は名神高速度道路のトンネル換気計画の一環として日本道路公団が計画し、公団の依頼により、建設省土木研究所とわれわれが協同して行なったもので、われわれはおもに排気ガスの分析を担当した。

最後に協力者である土木研究所伊吹山四郎氏、公団技術課田島利男氏ならびに研究に参加協力された各位に感謝する。

工場排水に関する研究(第1報)

脂肪油類含有排水の処理に関する研究

田 中 稜・山 手 昇

Studies on Industrial Wastes. I.

Studies on the Treatment of
Fatty Oils Waste.

Yutaka TANAKA and Noboru YAMATE

1 ま え が き

製薬工場排水の中でビタミン油工場排水の処理について研究を行なった。

その工場は魚類肝臓や粗肝油を原料としてビタミン類を製造しており、排水は特定の毒物を含んでいないようであるが、多量の脂肪油を含むためエマルジョンをなし、高濁度で BOD が非常に高く河川汚濁の因をなしている。

この排水について処理法の研究を行ない一応の成果をえたので報告する。

2 実 験 の 部

排水および処理水の化学試験は日本薬学会下水試験法¹⁾によった。工場の作業状態により排水の変化が予想されるので、排水は適当に日数をおき 20L づつ 4 回採取を行ない、冷所に貯え、できるだけ短日時に実験を行なった。

2.1 工場排水の水質

結果を Table 1 にしめす。日によって変化がみとめられ、弱アルカリ性、高濁度で多量の脂肪油類を含み BOD が高い。

Table 1. Results of analysis of industrial waste

Sampling date Waste	4, Dec. 1959	14, Dec. 1959	15, Jan. 1960	28, Jan. 1960
Determination	A	B	C	D
Color	yel.-white	yel.-white	red.-yel.-white	yel.-white
Turbidity	1.60	1,140	1,408	540
PH	7.45	7.60	8.30	9.60
Residue on evaporation ppm	2,164	1,020	2,078	494
Fatty oils(acidified)ppm	1,198	312	878	209
KMnO ₄ demand ppm	1,911	631	1,292	420
COD ppm	1,066	347	840	234
BOD (5-day20°) ppm	3,450	1,184	2,190	746

2.2 Jar-Tester による凝集除去試験

凝集沈殿を巧く行なうには適当な凝集剤の選択が第一条件である。排水の水質からエマルジョンを分解させ、脂肪油類を沈殿させる薬剤が必要と考えられる。これらについて調査^{2,3,4,5)}した結果、硫酸アルミニウ

ム、硫酸第二鉄、硫酸、サラン粉および消石灰を使用した。

実験には 4 ケ立 Jar-Tester を使用し、攪拌条件は 70r.p.m. で 10 分間行ない、30 分静置後砂層通過(40mm × 50mm のカラム)を行ない、流出液について濁度、pH

と薬剤添加量の関係を求めその適量の決定を行なった。

2.2.1 硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (18\text{H}_2\text{O})$ による凝集試験 各試料A, B, CおよびDについて濁度, pHと薬剤添加量の関係を Fig. 1 に示す。

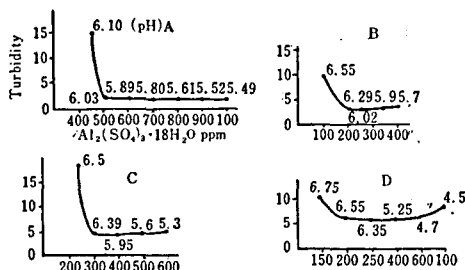


Fig. 1. Relation between turbidity, PH and aluminium sulfate

適正な添加量は200~500ppm至適 pH 6~4で濁度5以下にできる。各試料とも3分程度で凝集が完全に行なわれ比較的大きいフロックが沈降する。

2.2.2 硫酸第二鉄 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ による凝集試験 結果を Fig. 2 にしめす。

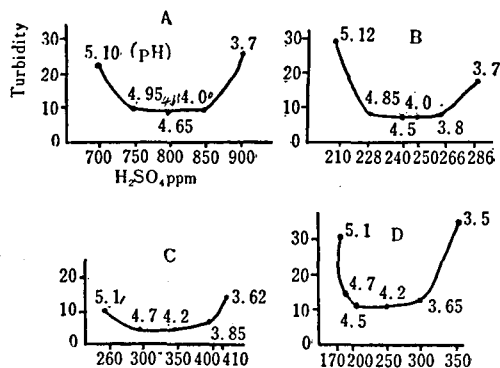


Fig. 2. Relation between turbidity, PH and ferric sulfate

適正な添加量は150~850ppm, pH 5~4で濁度5以下にできる。フロックは大きくないが重くて沈降速度がはやい。

2.2.3 硫酸による凝集試験 結果を Fig. 3 にしめす。凝集は硫酸の添加量すなわ pH ちに非常に影響されやすく, pH 5~4 の範囲では好結果をうが, pH 3.5以下, 5.2以上では全然凝集しない。フロックは小

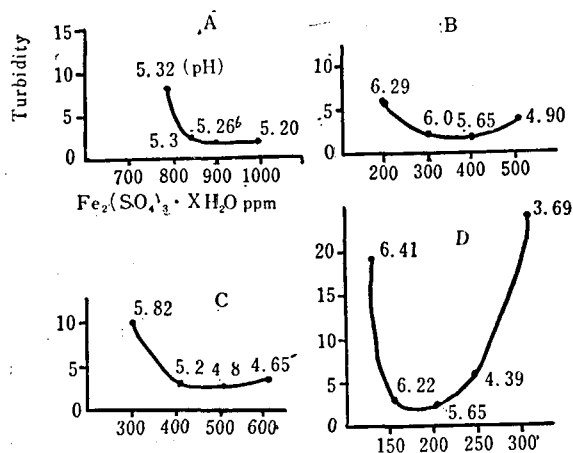


Fig. 3. Relation between turbidity, PH and sulfuric acid

さく軽く浮遊して沈降しにくい。試料A, B, Cでは5分程度で凝集が行なわれたが, Dでは10分かかり分離が悪く濁度が高い。

2.2.4 硫酸第二鉄と硫酸 とによる凝集試験 試料CおよびDについての結果を Fig. 4 にしめす。最初に硫酸を加えてから硫酸第二鉄を加えた。

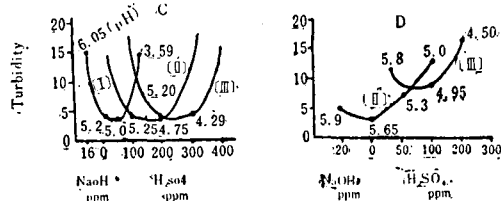


Fig. 4. Relation between turbidity, PH, ferric sulfate and sulfuric acid.

水酸化ナトリウムの添加による関係もしらべた。試料Cでは硫酸第二鉄のみの時は400ppm必要とするが硫酸200ppmを加えることにより硫酸第二鉄は100ppmでたりる。Dでは硫酸第二鉄のみの時は200ppm必要とするが, 硫酸50ppm加えることにより100ppmでたりる。pH 6~4の範囲では濁度が低い。

2.2.5 硫酸アルミニウムと硫酸 とによる凝集試験 試料CおよびDについての結果を Fig. 5 にしめす。

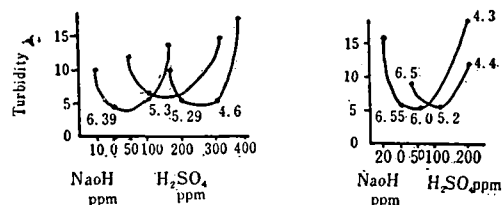


Fig. 5. Relation between turbidity, PH, aluminium sulfate and sulfuric acid

試料Cでは硫酸アルミニウムのみの時は300ppm必要であるが、硫酸200ppmを加えることにより100ppmでたりる。Dでは硫酸アルミニウムのみの時は200ppm必要であるが、硫酸50ppmを加えることにより100ppmでたりる。pH 6～4.5の範囲では濁度が低い。

凝集には4,000ppm以上を必要とし、pHは11.6以上になる処理直後は透明であるが、漸次白濁する放流のためには中和と脱塩素が必要である。

2.2.7 消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による凝集試験 試料AおよびBについて100～2,000ppm添加して試験を行なったが凝集しなかった。

以上の実験によって決定した凝集剤の適量を用い、各試料について処理実験を行ない処理水については化学試験を行なった。結果をTable 3に総括してしめす。

2.2.6 サラシ粉による凝集試験 カルシウムによる凝集作用と塩素による酸化作用を考え、サラシ粉を使用した結果をTable 2にしめす。

Table 2. Results of treatment of chlorinated lime

Waste	Chlorinated lime ppm	PH	Coagulation
A	1,000	10.9	partly
	2,000	11.1	//
	3,000	11.4	//
	4,000	11.8	completely
	5,000	12.1	//
	6,000	12.1	//
B	1,000	10.8	partly
	2,000	11.3	//
	3,300	11.5	//
	4,000	11.6	completely
	4,500	11.9	//

Table 3. Results of analysis of treatment effluent by coagulants

Determination \ Sample	Waste A	Treatment effluent			
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 500ppm	H_2SO_4 800ppm	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 850ppm	Chlorinated lime 4,000ppm
Color *	yel..white	yellow 1	yellow 1	yellow 1	none
Turbidity	1,600	2	9	1	—
PH	7.45	6.03	4.65	5.30	11.8
Residue on evaporation ppm	2,164	670	910	790	4,300
Fatty oils (acidified) ppm	1,198	4.8	—	—	—
KMnO_4 demand ppm	1,911	245	246	251	—
COD ppm	1,066	144	151	142	—
BOD(5-day 20°) ppm	3,450	464	490	451	430
BOD Reduction %	—	86.4	85.4	86.9	87.6
Determination \ Sample	Waste B	Treatment effluent			
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 200ppm	H_2SO_4 240ppm	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 300ppm	Chlorinated lime 4,000ppm
Color *	yel..white	yellow 2	yellow 2	yellow 2	none
Turbidity	1,140	3	7	2	0
PH	7.60	6.29	4.50	6.0	11.6
Residue on evaporation ppm	1,020	—	420	—	4,032
Fatty oils (acidified) ppm	312	—	5.2	—	—
KMnO_4 demand ppm	631	98	127	103	—
COD ppm	347	58	77	60	—
BOD (5-day 20°) ppm	1,184	290	375	302	360
BOD Reduction %	—	75.5	67.5	74.6	69.7

	Waste C	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 300ppm	H_2SO_4 300ppm	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 400ppm	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 100ppm H_2SO_4 200ppm	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4 200ppm
Color *	red.-yel.-white	yellow 2	yellow 2	yellow 1	yellow 1	yellow 3
Turbidity	1,408	4	4	3	4	5
PH	8.30	6.39	4.72	5.20	5.20	5.29
Residue on evaporation ppm	2,078	822	888	706	724	726
Fatty oils (acidified) ppm	878	<1	4	1	4.0	11.0
KMnO_4 demand ppm	1,292	188	213	123	182	202
COD ppm	840	87	110	82	81	94
BOD(5-day20°) ppm	2,190	278	304	275	282	290
BOD Reduction %	—	87.3	86.1	87.4	87.1	86.8

	Waste D	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 200ppm	H_2SO_4 200ppm	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 200ppm	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 100ppm H_2SO_4 50ppm	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4 50ppm
Color *	yel.-white	yellow 1	yellow 1	yellow 1	yellow 1	yellow 1
Turbidity	540	6	12	3	9	6
PH	9.60	6.55	4.50	5.65	5.5	6.2
Residue on evaporation ppm	494	240	360	290	240	296
Fatty oils (acidified) ppm	209	—	—	—	—	—
KMnO_4 demand ppm	420	—	—	—	—	—
COD ppm	234	54	56	54	56	53
BOD(5-day20°) ppm	746	296	313	302	305	304
BOD Reduction %	—	60.3	58.0	59.5	59.3	59.3

* These figures signify as follows : 1 =very slight ; 2 =slight ; 3 =distinct.

Table 3 からつぎのことがみうけられる。

2.2.8 考 察

① 各試料についてどの凝集剤を用いても処理水の水質は同じようで、わずかに異臭があるが外観的にはきれいにみえる。

② 硫酸処理は特に pH に影響され、フロックは沈降しにくい欠点がある。あらかじめ硫酸添加により pH を 6 程度にしておくと他の凝集剤を節約出来る。サラン粉を使用しても BOD は高く、添加量は多くかつ後処理を必要とするので実用的でない。

③ 脂肪油類は 98~99%, 除去出来るが微量溶存している。

④ BOD の除去率は 58~87% で、高 BOD の排水程高く低 BOD の排水は低いが、残留 BOD は 300~500ppm で 300ppm 以下にできなかった。残留 BOD 蒸発残留物、COD から処理水には何らかの溶存物が存在しているが凝集法では除去できなかった。

2.3 汚過剤による除去試験

2.3.1 砂汚過による試験 砂層 (40mm × 150mm カラム) で毎分 20ml の速度で汚過し流出液について BOD の測定を行なった。結果を Table 4 にしめす。

Table 4. Results of effluent of sand filtration

Waste	BOD of waste ppm	BOD of effluent of sand filtration ppm	Reduction %
A	3,450	3,010	13
B	1,184	1,060	17
C	2,190	1,960	12
D	746	709	5

この程度の汚過では濁度はほとんど変わらず BOD の除去率は 10% 前後であった。

2.3.2 吸着剤による試験 原排水に直接吸着剤を使用することは実際処理上不可能と思われるので、薬

剤処理水について試験をした。処理水としてAの硫酸アルミニウム処理水とCの硫酸処理水を用いた吸着剤カラム層は40mm×100mmで毎分5mlの速度で500

mlを通した液について化学試験を行なった。結果をTable 5 にしめす。

Table 5. Results of analysis of effluent by absorbants

Determination	Effluent from aluminium sulfate treatment of wasteA	Absorbants					
		Activated carbon (Merck)		Celite 545			
Residue on evaporation	670	607		—			
COD	144	70		159			
BOD(5-day, 20°)	464	353		429			
BOD Reduction	%	23.9		7.6			

	Turbidity	PH	KMnO ₄ demand ppm	COD ppm	BOD (5-day, 20°) ppm	BOD Reduction %	BOD Reduction from waste C %
Effluent from acid treatment of wasteC	4	4.7	159	82	304	—	86.1

Absorbants	Activated carbon	0	4.6	13	20	85	72.0	96.1
	A	0	6.4	62	50	248	18.4	89.1
	B	0	9.1	7	10	152	50.0	93.5
	C	4	5.4	178	98	287	5.6	86.9
	Celite 545	2	8.0	104	94	235	22.7	89.3
	Alumina	5	7.5	158	84	279	8.2	87.3
	Silica gel	0	5.0	36	57	79	74.0	96.4
	IRA-410	9	6.4	251	134	294	3.3	86.6
	IR-4B	0	4.0	117	64	274	9.9	87.5

Carbon A および IRA-410 により BOD は 80ppm まで下げることができたが、他の吸着剤ではほとんど効果がなかった。

2.4 曝気による除去試験

試料Dとその硫酸処理水を用いて曝気を行ない BOD の測定を行なった。曝気の方法としては内容200 ml のインビンジア 5 個を連結し各管に試料 100ml をいれ毎分7～8Lの速度で通気を行ない、60分毎に1管をとり30分静置後、上澄液について BOD の測定を行なった結果を Table 6 にしめす。

Table 6. Results of analysis of effluent by aeration of wasteD

Time of aeration min	BOD(5-day, 20°) ppm	Reduction %
0	709	
60	700	1.3
120	585	17.5
180	535	24.5
240	540	23.6
300	520	26.7

通気時間に比例して BOD 除去率は少しずつ増加する。300分通気（通気量2,320L）で除去率27%であった。つぎに試料Dの硫酸処理液を水酸化ナトリウムで pH7.2 とし、これに BOD 測定用稀釈水を加えてインビンジアにより毎分7～8Lの速度で200分通気を行ない、BOD の測定を行なった。結果を Table 7 にしめす。

Table 7. Results of analysis by aeration of effluent from acid treatment of wasteD

Effluent from acid treatment of wasteD	Diluted solution of BOD examination ml	Time of aeration min	BOD(5-day, 20°) ppm	Reduction %
100	0	0	284	—
80	20	200	260	8.5
50	50	258	9.2	
30	70	251	11.6	
10	90	239	15.8	
		192	32.4	
		160	43.7	

処理水だけについて曝気を行なうよりも稀釈水を加えて行なう方がBODの除去率は増加する。このことから生物学的処理によりBODを減少させることがわかった。汚水処理場の返送回汚泥を用いて試験を行なったところ、BODは若干減少したが、濁度が高くなり好結果が得られなかった。この処理法については研究を続行中である。

2.5 排水処理装置について

凝集沈殿法により一応好結果をえたので実際処理についてその工程と装置を検討した。処理工程としてはFig. 6 にしめす方法が考えられる。

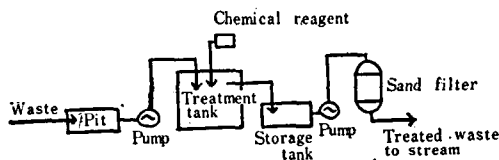


Fig. 6. Flow sheet for treatment of fatty oils waste

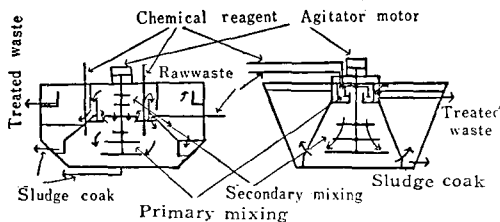


Fig. 7. Diagram of treatment tank

Fig. 6 の処理タンクとしては Fig. 7 にしめす二つの型式がある。このタンクの中で薬剤添加、攪拌および凝集沈殿が行なわれる。このビタミン油工場の1日の排水量は約1,000m³であるから処理滞流時間を60分とすると約50m³のタンクが必要である。

3 結 論

ビタミン油工場排水の処理法の研究を行ない以下の結論をえた。

(1) 排水の水質について 採水日によって排水の含有成分に変化がみとめられたが、水質としては一定し

ているようである。濁度 540~1,600, pH7.5~9.6, 脂肪油類 210~1,200 ppm, COD 250~1,100ppm, BOD750~3,500ppm であった。

(2) 凝集剤による結果 硫酸アルミニウム、硫酸第二鉄および硫酸がすぐれていた。各排水について適量は硫酸アルミニウム 200~500ppm、硫酸第二鉄 200~850 ppm、硫酸 200~800ppm で、あらかじめ硫酸を加えて pH を 6 程度にしておくで硫酸アルミニウムおよび硫酸第二鉄の添加量を少なくすることができる。硫酸による処理では凝集に時間がかかり、フロックは軽く沈降性にとぼしい。硫酸と硫酸アルミニウムとによる処理が経済的である。処理水は濁度 1~12, pH4.5~6.6, 脂肪油類 4 ppm 以下, COD50~150ppm, BOD300~500ppm であった。残留 BOD 等から考えると、処理水を 5~10 倍に稀釈して放流することが望ましい。

(3) 汚過剤による結果 排水を砂層汚過により BOD は10%程度除去できた。処理水について吸着剤 8 種を用いて除去試験を行なった結果、IRA-410と活性炭 A が COD の除去に少ないながら効果があった。

(4) 曝気による結果 曝気等により BOD の除去をみとめたが実験数が少なく結論をえるにいたらず、現在研究を続行中である。研究費の一部は厚生科学研究費によった。

文 献

- 1) 日本薬学会編：下水試験法, 13版(昭.30)南山堂.
- 2) W. Rudolfs, : Industrial Wastes, Their Disposal and Treatment, 3rd Ed. (1957) Reinhold, New York.
- 3) 松久正三：水道協会雑誌, No. 284,26(1958).
- 4) 河村 勸：同 上, No. 292,14(1959).
- 5) " " , No. 293,13(1959).

Summary

We have studied on chemical treatment of fatty oils waste.

The use of aluminium sulfate, ferric sulfate and sulfuric acid as coagulating chemicals has produced excellent results.

Treatment with coagulants could remove 98~99% fatty oils and reduce 58~87% BOD concerning each waste, but that may still contains BOD of 300~500ppm.

Received February 29,1960

原水爆実験による放射能汚染(第10報)

昭和34年度における魚類肝臓の 放射能汚染調査

長 沢 佳 熊・亀 谷 勝 昭・城 戸 靖 雅

Radio-contamination of Foodstuffs Effected by Atomic or Hydrogen Bomb Explosion. X.

Radio-contamination of the Livers of Fishes in 1959.

Kakuma NAGASAWA・Katsuaki KAMETANI and Yasumasa KIDO

1 ま え が き

前報¹⁾にひきつづき、太平洋海域における魚類の放射能汚染を調査する目的で、昭和34年4月以降、10月までに東京築地の魚市場に入荷したマダロ、カジキ類の肝臓56検体について、その放射能を調査してきた。

昭和33年10月以降、同年秋までに行われた太平洋海域における一連の原水爆実験によって汚染されたとされる放射能汚染魚類が漁獲されたが、の福竜丸事件²⁾に近いものもあり昭和34年4月にいたり、比較的汚染度の高いもの1検体を認めたのみで、その他については著しい減衰を認めた。

2 実 験 の 部

2.1. β 放射能の測定

GMカウンター(Tracerlab社製 Super Scaler, 端窓

型計数管, Mica 窓厚 1.6mg/cm²)を用い、試料を1段目の棚において計測した。その見かけの効率³⁾は19.7%, 銀による後方散乱⁴⁾1.66で割った値は11.9%であるただし、スタンダードにはN.B.S. Ra D+E+F, No. 2611, 163 dis./sec. Apr. 1, 1959を用い、3.8mg/cm²のアルミニウム吸収板でRa Dの軟 β 線およびRaFの α 線を遮へいして計測した。

γ 放射能の測定: シンチレーションカウンター: Tracerlab 社製 Super Scaler, Phosphor NaI (TI) 1" $\phi \times 1$ ".

2.3. 灰分の放射能 (Table 1):

生検体 5g を重量既知の白金皿にとり、電気炉中450~550°Cで灰化し、デシケータ中で放冷したのち重量を測定した。灰分は少量ずつの水とともにステンレススチール製試料皿に移し、水浴上で蒸発乾固したのち放射能を測定した。

Table 1. Radio-contamination in liver

Sample No.	Date of Sampling	Period of Fishing	Area of Fishing	Ash weight(g)	*cpm(β)	cpm(γ)
365	'59.4.20	'59.2.28~'59.3.20	N 9° ~E158° E160°	0.0805	66.9 $\pm$ 2.0	—
366	"	2.15~ 3.20	N23° ~W160° N22° ~W165°	0.0191	1.1 $\pm$ 1.4	—
367	"	2.28~ 3.31	N 8° ~E160°30' S 1°20' ~E165°	0.0834	157.4 $\pm$ 2.7	—
368	"	2.28~ 3.31	N 7° ~E165° N10° ~E170°	0.0921	9.8 $\pm$ 1.5	—
369	"	3.28~ 4.14	N26° ~E145° N29° ~E143°	0.0475	8.5 $\pm$ 1.5	—
370	"	3.18~ 4.7	N10° ~E149° N10° ~E145°	0.0782	71.9 $\pm$ 2.1	—

Sample No.	Date of Sampling	Period of Fishing	Area of Fishing	Ash weight(g)	*cpm(β)	cpm(r)
371	"	3.30~ 4.9	N17° ~ E129° N20° ~ E130°	0.0866	17.4±1.6	—
372	"	3.1~ 3.30	N10° ~ E149° N 3° ~ E151°	0.0833	16.2±1.9	—
1	'59.7.31	6.1~ 7.1	N30° ~ E172° N38° ~ E160°	—	15.7±1.6	14.0±5.1
2	"	6.18~ 7.1	N6°20' ~ E169°53' N10°31' ~ E170°24'	—	43.5±1.8	38.7±5.2
3	"	6.3~ 6.30'	N29° ~ W166° N27° ~ W170°	—	9.6±1.5	8.7±5.1
4	"	5.25~ 6.25	N 4° ~ E180°	—	18.0±1.5	2.0±5.0
5	"	6.15~ 7.4	N27° ~ W177° N29°30' ~ W177°	—	11.5±1.5	5.8±5.0
6	"	6.10~ 7.10	N30° ~ W165° N31° ~ W168°	—	10.6±1.5	0.1±5.0
7	"	6.15~ 7.15	N 5° ~ E180° N 4° ~ W178°	0.0871	10.3±1.5	4.7±4.5
8	"	7.1~ 7.18	N 7° ~ E135° N 9° ~ E135°	0.1096	27.0±1.6	27.4±4.5
9	"	5.20~ 7.10	S 1° ~ E 73° S 4° ~ E 75°	0.0893	9.6±1.5	2.7±4.6
10	"	6.13~ 7.13	N30° ~ E178° N33° ~ E180°	0.1013	10.1±1.6	3.6±4.5
11	"	6.4~ 7.27	N29° ~ W170° N30° ~ W160°	0.0766	8.4±1.6	.0 ±5.4
13	'59.9.7	6.18~ 7.18	N29° ~ W170° N30° ~ W165°	0.0784	15.1±1.6	3.7±4.5
14	"	5.21~ 7.7	S 3°30' ~ E 63°80' S 4°00' ~ E 64°	0.1004	10.4±1.5	1.7±4.5
15	"	7.2~ 7.13	S38° ~ E180° S37° ~ W179°	0.0920	7.5±1.5	1.6±4.6
16	"	7.2~ 7.26	N30° ~ W174° N29°30' ~ W165°	0.0506	7.2±1.5	8.1±4.6
18	"	7.23~ 8.15	N40° ~ E161° N39° ~ E164°	0.0825	15.5±1.6	48.6±4.8
19	"	8.4~ 8.16	N11° 5' ~ E148° N12° 3' ~ E149°	0.0829	53.8±2.0	53.2±4.8
20	"	8.2~ 8.16	N 5°30' ~ E159° N 5° ~ E156°30'	0.0967	13.2±1.2	27.4±4.5
21	"	—	N32°20' ~ E178° N29°10' ~ E173°	0.0784	10.1±1.5	2.7±3.6
22	'59.9.7	59.8.5~ 8.26	N39°15' ~ E156° N40°39' ~ E156°32'	0.0642	9.7±1.5	6.3±3.6
23	"	7.18~ 8.16	N34°42' ~ E168°55' N 6° ~ E179°46'	0.0859	7.9±1.4	2.2±3.6
24	"	8.18~ 9.1	N31°15' ~ E141°20' N31°15' ~ E141°20'	0.0825	22.9±1.6	9.0±3.6
25	"	7.28~ 8.26	N32° ~ W152° N32° ~ W152°	0.0795	4.7±1.5	1.1±3.6
26	"	8.4~ 8.28	N38° ~ E182°	0.0529	9.7±1.5	3.8±3.6
27	'59.9.29	7.21~ 8.20	N 4° ~ W165° N 6° ~ W171°	0.0874	11.4±1.6	1.5±3.6
28	"	7.23~ 8.21	N 3° ~ W163° N 7° ~ W176°	0.0970	4.8±1.5	0 ±3.4
29	"	7.20~ 8.25	N29°30' ~ W151° N32° ~ W155°	0.0651	9.9±1.6	0 ±3.4

Sample No.	Date of Sampling	Period of Fishing	Area of Fishing	Ask weight(g)	cpm*(β)	cpm(γ)
30	"	8. 4~ 8.31	N39° ~E179°30' N39° ~E179°	0.0801	9.5±1.6	5.8±3.7
31	"	8.15~ 9. 8	N37°20'~E156°30' N38°40'~E153°	0.0740	14.3±1.7	5.8±3.7
32	"	8. 4~ 8.25	N32° ~W157°	0.0789	6.6±1.6	0 ±3.7
33	"	—	N30° ~W157° N29° ~W156°	0.0773	8.9±1.6	0 ±3.7
34	"	8.20~ 9.26	N32° ~W153° N33° ~W160°	0.0660	4.4±1.6	0 ±3.7
35	"	8. 3~ 8.30	N32° ~W155° N33° ~W157°	0.1010	6.5±1.5	0 ±4.3
36	"	8. 9~ 9. 7	N31° ~E179° N39° ~E176°	0.0790	7.5±9.0	4.2±4.3
37	"	8.30~ 9.15	N37° ~E154° N36° ~E157°	0.0540	9.8±1.5	3.0±4.3
39	'59.10.16	8.25~ 9.29	S35° ~E179°	0.0832	11.3±1.5	0.7±4.3
40	"	9. 1~ 9.23	N38° ~E163° N37° ~E164°	0.0601	9.0±1.5	4.3±4.3
41	"	8. 8~ 9.17	N29° ~W156° N30° ~W163°	0.0861	12.6±1.5	17.5±4.4
42	"	8.25~ 9.21	N36° ~E174° N38° ~E176°	0.0754	12.6±1.5	0.2±4.3
43	"	8.28~ 9.20	N29° ~W152° N32° ~W170°	0.0729	6.8±1.5	5.5±4.3
44	"	9. 7~ 10.2	N37° ~E152° N38° ~E153°	0.0509	8.8±1.5	2.4±4.3
45	"	9. 7~ 9.30	N37° ~E163°30' N36°50'~E162°30'	0.0757	12.7±1.5	7.4±4.3
46	"	9. 5~ 10.2	N34° ~E163° N37° ~E164°	0.0819	13.6±1.6	7.3±4.3
47	"	9. 1~ 9.17	S34° ~E176° S35° ~E179°	0.0856	6.8±1.5	5.5±4.3
48	"	8.27~ 9.26	N28° ~W160° N30° ~W165°	0.0786	10.3±1.5	4.3±4.3
49	"	9.12~ 10. 4	N35° ~E160° N36° ~E163°	0.0580	12.6±1.5	9.7±4.4
50	"	9.18~ 10. 7	N37°10'~E163°20' N36°20'~E158°30'	0.0591	9.7±1.5	1.5±4.3

* The radio-activities are expressed without taking into account the backscattering influenced by a on stainless steel dish.

The backscattering factor of stainless steel using ³²P is 1.44.

If samples are assumed to be the same nuclear as the standard, these dpm values are as follows :

$$\text{dpm} = \frac{\text{cpm}}{0.17}$$

3 む す び

前報にひきつづき、太平洋海域で漁獲されたマグロ、カジキ類の肝臓 56 検体について放射能汚染を調査した。このうち 1 検体が生検体 5g の灰分について 100 cpm 以上を示したのみで、昭和 33 年度後半に認めたような高度の放射能汚染は認めなかった。

文 献

- 1) 長沢佳熊, 梶田義彦, 亀谷勝昭, 城戸靖雅: 衛生試験, 77, 453 (1959).

Summary

The radio-contamination in 56 livers of tunny

and sword fishes caught in the Pacific in 1959 was examined, among these, one sample showed more than 100 cpm when 5 g of wet sample was measured as ashes and the others did not show

so strong contamination as samples we had in the fall of 1958.

Received February 29, 1960

カリ肥料を扱う場所の放射能

長 沢 佳 熊 ・ 河 村 正 一

The Exposure Dose of Radiation in Manufactories of Potassium Fertilizer.

Kakuma NAGASAWA and Shōichi KAWAMURA

1 ま え が き

自然界には種々の放射能が存在し、その内最も著明なものは宇宙線によるもので、地球上、至るところに降りそそいでいる。

我々が実験室内で通例取扱う化合物では ^{40}K 、 ^{232}Th 、 ^{238}U がかなりの放射能を放つ。 ^{40}K は通常のカリウム(^{39}K)中に常に0.012%を含み、したがって、カリウム塩類は例外なく放射能を放っている。我々の身体中には ^{40}K 約 $0.12\mu\text{C}$ を含む。 ^{40}K から放たれるガンマ線は1/10で、9/10はベータ線である。

カリウム肥料を扱っているところでは、必ず放射能がほかの場所より多いはずである。我々は長い間そのような環境で生活しても、特に健康に障害があったとは考えられない。そのような過去の経験から考えて、放射能に対する人体の耐性を考慮する大切な資料の一つを得る目的で、そのような場所の放射能の測定を東京肥料検査所と協力して調査したのがつぎの報告である。

2 測 定

2.1 放射能測定器

2.1.1 型 I Aloka DC-P5 型(日本医理研製)、ヨウ化ナトリウム結晶を用いたシンチレーション・レートメータ式、この装置のバックグラウンドの放射能は約 0.01mr/hr (1時間についてのミリレントゲン)、これは ^{226}Ra 0.90mg(N.B.S.の標準に比較校正)が0.1mmの白金板を通し(容器)1メートルの距離で 0.83mr/hr を有するとし、1~10メートルの距離における γ 線を空気吸収などを補正して目盛したもの、最小目盛 0.01mr/hr 、用時既知量の酸化ウランで試験しておく。

2.1.2 型 II テン線量率計 DR-3 型、(神戸工業製)バックグラウンドの放射能では指針は振れない。最小目盛 0.1mr/hr 。

2.1.3 型 III 科学研究所製サーベイメータ Model SMA2, No. 54035.

2.1.4 型 IV 科学研究所製GMカウンター Model 100, マイカの厚さ: 1.5mg/cm^2 。

2.2 調査場所

2.2.1 味の素株式会社川崎工場倉庫

場 所: 川崎市

測定年月日: 昭和33年9月17日

試料1: 副生塩化カリアンモン(K_2O 保証量12.0%, 含有量13.5%) ポリエチレン1枚で内張りし、クラフト紙3枚で包装した袋で、厚さ11~12cm、重さは1個30kg。

試料2: 調味精粉副生肥料(K_2O 保証量1.0%, 含有量13.5%) アスファルト紙1枚で内張りし、クラフト紙3枚で包装したもの。

試料の配置: 前記の試料は第1図のように倉庫内に25段に積んであり、試料1と試料2は、つぎのように別にまとめて積んである。

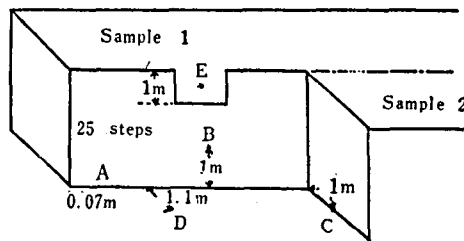


Fig. 1. A pile of potassium fertilizer.
A, B, C, D and E show the places of measurement for radioactivity.

測定: 第1図のA, B, C, Dの放射能をGMカウンター(型IV)でcpm(1分間についてのカウント)を、Eは線量率計(型II)で線量率mr/hr(1時間についてのミリレントゲン)を測定した。その測定結果をつぎに示す。

測定結果: GMカウンター(型IV)による。

記号	測定箇所	試料と自然計数を含めた計数値 cpm	自然計数値 cpm	試料の値 cpm
A	試料1から7cm離れた場所	67	26	41±4
B	地上1mの試料1の表面	80	26	54±4
C	試料1から1m離れた試料2の地面との接点	27	26	1±3
D	試料1から1.1m離れた地面	34	26	8±3

線量率計(型Ⅰ)による。

記号	測定箇所	線量率 mr/hr(1時間当りのミリレントゲン)
E	試料1の一部を取り除き深さ1mのくぼみをつくり、その場所における袋の表面	0.02

2.2.2 日東化学工業株式会社倉庫

場所：東京都江東区

測定年月日：昭和33年9月16日

試料1：カリ肥料(K_2O 60%, 淡赤色) 西独から輸入したもので約200トンを第2図のように倉庫内にバラ積みしてある。

試料2：カリ肥料(K_2O 61%, 淡赤色) アメリカから輸入したもので、約50トンを第3図のように倉庫内にバラ積みしてある。

試料の配置：試料1, 2はそれぞれつぎのように別の倉庫内にバラ積みにしてある。

測定：試料1はバラ積みの表面から1センチメートル離して線量率計(型Ⅰ)で測定し、試料2はA,

試料2 サーベイメーター(型Ⅲ)による。

記号	測定箇所	試料と自然計数を含めた計数値 cpm	自然計数 cpm	試料の値 cpm
A	バラ積みの頂上から1cm	120	25	95
B	バラ積みの頂上から50cm	60	25	35
C	バラ積みと地面との接点	120	25	95
D	バラ積みから3m	58	25	33

試料2 線量率計(型Ⅰ)による。

測定箇所	線量率 mr/hr
バラ積みから15cm	0.09

2.2.3 白石倉庫

場所：川崎市

測定年月日：昭和33年10月9日

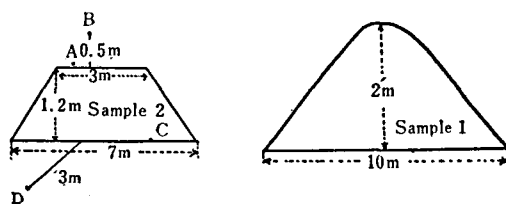


Fig. 2. A heap of potassium fertilizer.

A, B and C show the places of measurement for radioactivity

B, C, Dの放射能をサーベイメーター(型Ⅲ)でcpmを測定し、線量は試料から15センチメートル離れて測定した。その結果をつぎに示す。

測定結果：

試料1 線量率計(型Ⅰ)による。

測定箇所	線量率 mr/hr
バラ積みの表面から1cm	0.1~0.08

試料：スペイン産塩化カリウム(K_2O 61.5%含有)
試料の配置：直径50メートル中央の高さ約15メートルの円筒形のコンクリート製の倉庫で、その外形は第4図に示す。

この倉庫の中に試料の袋入り600トン、バラ積み450トンを納めてあり、試料は第5図のように配置されていた。中央は約70平方メートルの空間があり、ここで袋入れの作業を行っている。

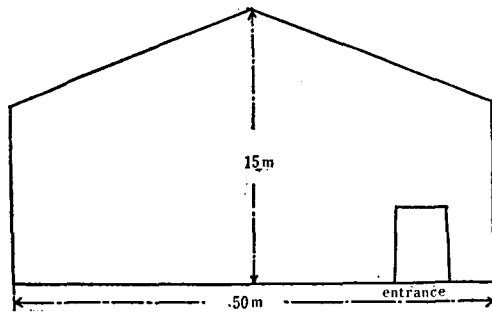


Fig. 3. Warehouse

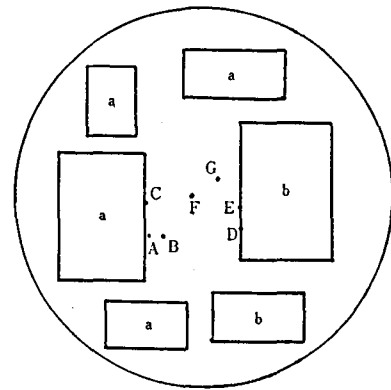


Fig. 4. The piles of potassium fertilizer in the warehouse.

a : pouched potassium fertilizer b : naked potassium fertilizer A,B,C,D,E and F show the places of measurement for radioactivity

測定結果：線量率計（型ⅠおよびⅡ）を用いた。

記号	測定箇所	線量率計 (型Ⅰ) mr/hr	線量率計 (型Ⅱ) mr/hr
A	袋から10cm離れた地面1mの高さ	0.06	—
B	袋から1m離れた地面1mの高さ	0.05	—
C	地面から1mの高さの袋の表面	0.1	0.1
D	バラ積みの表面で地面に接した部分	0.08	—
E	地面から1mの高さのバラ積みの表面	0.12	—
F	作業を行っている空間の部分	0.05~0.07	0.1
G	バラ積みから2m離れた地面1mの高さ	0.07	0.12~0.13

2.2.4 東高島御台場営業場

場所：○○○

測定年月日：昭和33年10月7日

試料塩化カリウム： $(K_2O\ 60\%)$

試料の配置：駅のプラットホーム（巾20メートル長さ200メートル）、高さ7メートル程度に袋入りの試料を配置してあった。その並べかたは大体第6図で示す。

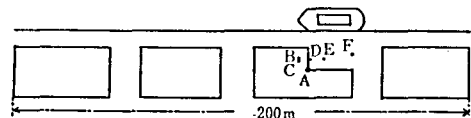


Fig. 5. Piles of pouched potassium fertilizer. A,B,C,D,E and F show the places of measurement for radioactivity

測定結果：線量率計（型ⅠおよびⅡ）を用いた。

記号	測定箇所	線量率計 (型Ⅰ) mr/hr	線量率計 (型Ⅱ) mr/hr
A	すみで地面から1mの高さ	0.15	—
B	地面から1mの高さの袋の表面	0.1	—
C	袋の地面に接した部分	0.08	—
D	袋から0.7m離れた地面1mの高さ	0.07	0.12
E	袋から3m離れた地面1mの高さ	0.05	0.08
F	作業を行っている空間の部分	0.05~0.07	0.08

なおこのほか荷上中のはしけの線量率を測定した。
はしけの測定位置は第7図のA, B, Cである。

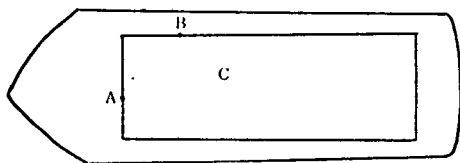


Fig. 6. Sampan.

A, B and C show the places of measurement for radioactivity

測定結果：線量率計（型ⅠおよびⅡ）を用いた。

記号	測定箇所	線量率計	線量率計
		(型Ⅰ) mr/hr	(型Ⅱ) mr/hr
A	はしけの板 (新しい板)	0.01	—
B	はしけの板 (古い板)	0.018	—
C	底 板	0.018	0.1

3 む す び

以上の成績によると、最高 0.15mr/hr で、いずれの場所においても、一般人に対する放射能の許容量 0.6 mr/hr 以下である。試料の多少は、ある程度以上の放射能を示すことにならない。これは試料のおきかたによるものであろうかと思う。

Summary

The roentgen dose at the works and warehouses of the potassium fertilizer manufactories was measured. The maximum was 0.15 mr/hr at the surface of potassium fertilizer stocks in the warehouse.

Received February 29, 1960

有機リン製剤について(第1報)

DDVPの一確認法

神谷正夫・浅海望

Studies on Organophosphorus Insecticides. I.

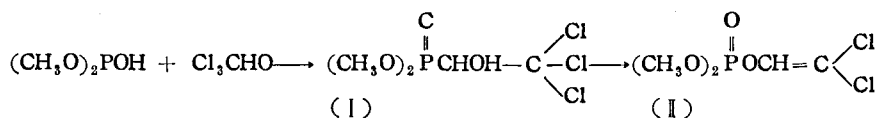
On the Qualitative Test of DDVP.

Masao KAMIYA and Nozomu ASANOMI

1 ま え が き

有機リン製剤は数多く発表されているが、何れも人畜に対して毒性が強い。

0,0-dimethyl 0-2,2-dichlorovinyl phosphate (II)



0,0-dimethyl-1-hydroxymethyl 2,2,2-tri-chloro phosphonate (I) はdifterex と称して同じく Bayer より提供された殺虫剤で低毒性有機リン製剤の一つであり、その殺虫効果は生体内に於て生成される DDVP に起因するものと推定されている⁴⁾。

われわれはDDVPの確認の一つとして、その誘導体を生成せしめたので報告する。文献によれば⁵⁾ alkyl halogenide 又は aryl halogenide は何れもチオ尿素と付加体 $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2\cdot\text{HX}$ を生成すると云う。又板井、関島⁶⁾ はイペリットの確認にチオ尿素の付加体を得きわめて純粋な物質を単離している。本品も同様にチオ尿素と付加体を生成し白色小稜柱状の結晶として得られた。その赤外線吸収スペクトルを示す。

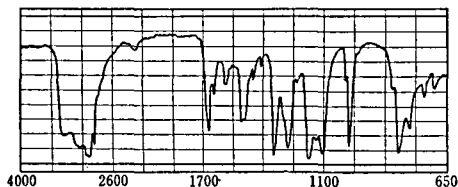


Fig. Infrared spectrum of DDVP thiourea derivative

2 実験の部

DDVP 2.2g (1 mol) を無水アルコール15ml に溶か

(DDVP) は1954年 Bayer より提供された殺虫剤でその殺虫効果はきわめて高いが哺乳類に対して低毒性でかつ魚毒性も低く、防疫用殺虫剤として繁用され、わが国でも有力な化学工業会社に於て生産されるに至った。その合成法は^{1),2),3)}次の如く

し、チオ尿素 1.5g (2 mol) を加え水浴上に加温すると次第にチオ尿素は溶解する。更に3時間煮沸した後、溶媒を留去し残留物を放冷するとき、付加体が晶出する。これを吸出し少量のエーテルで洗えば粗製物質約 1.2g を得る。更にアルコールより2再回結晶し融点160~162.5°Cの物質を得た。この際溶媒としてイソプロピルアルコールを用いても好結果を得た。

3 考 察

DDVPの試験法設定に際し確認物質の一つとして用いられるものと思惟せられる。尚2, 3の誘導体につき実験中である。

終りに御指導いただいた医薬品部山本展由部長、製薬研究部板井孝信部長に深謝し、赤外線吸収スペクトルについて教示を得た大場琢磨技官に厚く感謝する。

文 献

- 1) W. F. Barthel · P. Giang and S. Hall : *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4186 (1954).
- 2) W. Lorenz · A. Henglein and G. Schrader : *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2, 554, (1955) ; W. Lorenz · U. S. Pat. 2,701,225.
- 3) W. F. Barthel · P. Giang · B. Alexander and S.

Hall : *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2425 (1955).

4) 宮本純之 : 防虫化学 24, 130 (1959).

5) A. Claus : *Ann.* 179 145 (1875).

6) 板井, 岡島 : 厚生省イペリット対策委員会, 未発表.

Summary

An identification of DDVP was studied. We have synthesized its thiourea-derivative.

Received February 29, 1960

国立衛生試験所含糖ペプシン標準品

長 沢 佳 熊, 朝 比 奈 正 人,
高 橋 昭 江

The Saccharated Pepsin Reference Standard of the National Institute of Hygienic Sciences

Kakuma NAGASAWA · Masato ASAHINA and
Terue TAKAHASHI

1 ま え が き

日本薬局方含糖ペプシンの効力試験をするときの参考標準品として国立衛生試験所含糖ペプシン標準品を製造したので, その製造法効力などについて報告する。

2 試験法および試験結果

2.1 効力試験法

(Casein-Folin 呈色B法¹⁾) 乾燥量 0.6g に対応するカゼイン (Difco社) を 0.05M 塩酸 80ml に 70° に数分加温して溶解し, 冷後水を加えて 100ml とする。ペプシンおよび含糖ペプシンの溶解希釈には塩酸で pH 約 2 とした水を用いる。40° に予温した検液 1 ml に, 同温に予温した前述のカゼイン液 5 ml を加え 40° で 1 時間反応させる。蛋白沈殿剤 B (0.11M トリクロル酢酸, 0.22M 酢酸ナトリウム, 0.33M 酢酸) 5 ml を加え, 40° で 30 分間放置後濾過, 濾液 2 ml に 0.55M 炭酸ナトリウム 5 ml および Folin-Ciocalteu の試薬^{2) 3) 4)} (3 倍希釈液) 1 ml を加え, 40° で 20 分間放置後 S66 のフィルターを用い光電比色計で吸光度を測定する。別に酵素液に沈殿試薬を加えて後カゼイン液を加えた空試験を行い, その吸光度を差し引く。

この反応液中 1 分間に 1 μ g のチロシンに相当する呈色を示す非蛋白性物質を生成する酵素活性を 1 単位と定める。上の方法で種々のペプシン量と吸光度との関係と, チロシンに対する吸光度から単位補正曲線¹⁾を求めると Fig. 1. のようになる。

反応時間を 20 分にすると 1 mg 当りの単位が 60 分のときより大きくでる。たとえば A, B 2 種の検体について 20 分法では 5.15, 5.44 単位/mg で, 60 分法では 4.49, 4.75 単位/mg と出る。したがって 20 分法で行ったときは単位に 0.87 をかけて 60 分法で行ったときに換算した。

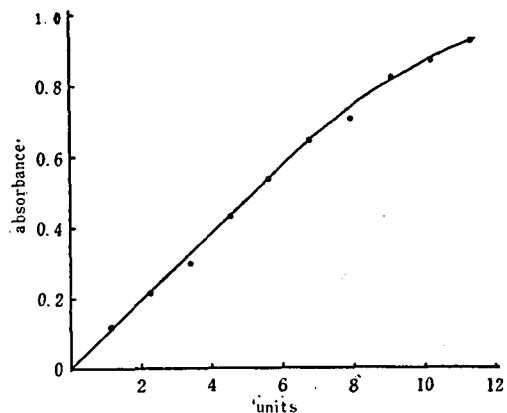


Fig. 1. A calibration curve for units of pepsin

2.2 市販含糖ペプシンの効力試験結果

市販含糖ペプシン 9 検体について Casein-Folin 呈色 B 法 (20 分法) および日局の効力試験を行った結果を Table 1 に示す。

Table 1. Potency of commercial saccharated pepsin

samples No.	units/mg (Casein-Folin method)	residual egg white (according to J.P. VI) ml
1	6.7	0.2
2	6.4	0.3
3	6.0	0.3
4	5.8	0.4
5	5.6	0.5
6	3.6	1.5
7	3.1	0.7
8	2.3	3.5
9	2.2	1.5

2.3 含糖ペプシン標準品の製造と効力試験

原料である濃ペプシンの活性は 290 単位/mg で, これの 20g に乳糖を加えながら乳鉢で約 60 倍に希釈し,

最後にボールミルで約2時間かきまぜ混和した。これの12個所より少しずつ試料を採取し1個所より3回計36の試験結果を得た。なお1回の試験には2本ずつ同時に同じ試験を行いその平均をとった。平均値は4.75単位/mg (最大5.28単位/mg, 最小4.07単位/mg) 標準偏差は0.31であった。なお混和の不均一性は測定法の誤差の範囲内にあり認められなかった。

日局による効力試験の結果は Table 2. の通りである。

Table 2. Potency of the saccharated pepsin standard according to J. P. V

saccharated pepsin standard mg	residual egg white ml	
25	—	17
50	4.0	5.0
80	1.0	1.6
100	0.7	0.8
150	—	0.4

日局の効力試験のさい標準品として用いるときには0.1gのかわりに80mgを用いることに任意に定めた。したがって Casein-Folin 法の単位を用いると局方品は3.80単位/mg以上でなければならないことになる。(なおN.F. のペプシン標準品はこの方法で134

単位/mg となる)

その他の日局の試験は次の通りである。

純度試験, 酸0.2ml, 乾燥減量0.2%, 灰分0.1%.

文 献

- (1) 赤堀四郎編: 酵素研究法, 2, p. 240 (1956) 朝倉書店
- (2) O. Folin · V. Ciocalteu : *J. Biol. Chem.*, 73, 627 (1927).
- (3) 赤堀四郎編: 酵素研究法, 1, p. 165 (1955) 朝倉書店
- (4) 江上不二夫他編: 標準生化学実験, p. 208(1953) 文光堂

Summary

The Saccharated Pepsin Reference Standard of the National Institute of Hygienic Sciences, Lot 591, was prepared from pepsin and lactose, and the potency was determined by the Casein-Folin method (4.75units/mg). It was decided that Saccharated Pepsin in Japanese Pharmacopeia should not have potency less than 80 per cent of the potency of this lot of the reference standard.

Received February 29, 1960

インシュリンに関する資料(その5)

インシュリン亜鉛懸濁注射液, 無晶性インシュリン 亜鉛懸濁注射液および結晶性インシュリン 亜鉛懸濁注射液の検定成績について

長 沢 佳 熊・竹 中 祐 典・西 崎 笹 夫・
白 井 浄 二・佐 藤 浩

On the Insulin. V.

Test Result of Insulin Zinc Suspension, Amorphous
Insulin Zinc Suspension and Crystalline
Insulin Zinc Suspension.

Kakuma NAGASAWA・Yūsuke TAKENAKA・
Sasao NISHIZAKI・Jōji SHIRAI
and Hiroshi SATō

1 ま え が き

昭和32年6月にインシュリン亜鉛懸濁注射液(IZS),
無晶性インシュリン亜鉛懸濁注射液(AIZS)および
結晶性インシュリン亜鉛懸濁注射液(CIZS)の検定
基準*が施行され,以来当所で当該製品の検定を行な
っているがここに32年6月から34年12月までに受付け
た検体についての試験成績を報告する。

2 試 験 成 績

I 検 体 数

各製剤ごとに輸入,国産別の検体数を第1表に示す,

II 試 験 成 績

1) 結晶形や結晶の大きさ

IZS 検体中二, 三のものに結晶形の 不整あるいは
過大結晶(約 60μ)が認められたがほとんど $15\sim 35\mu$
の範囲であり, CIZS の結晶の大きさも $17\sim 37\mu$ の
範囲にあった。結晶形については単斜晶系と規定され
ているが実際には単斜柱体または正六面体の結晶と認
められる。

AIZS については 2μ 以下の無晶形結晶という規
定にもかかわらず $10\sim 30\mu$ 程度の結晶を認めた検体も
あった。なお結晶の大きさを測定する場合,便宜上最
大結晶面の最大の長さを測定している。

2) pH

IZS 1検体に pH 6.88 を示したものと(前項の結晶
形不整の検体である)があったが,他はほとんど pH

第1表 検 体 数 の 表

検体数(年)		32	33	34	合 計
種 別	輸 入	13	17	29	59*
	国 産	31	15	23*	51*
AIZS		—	2	6	8
AIZS	輸 入	4	7	4	15
	国 産	4	6	2	12
CIZS		—	1	2	3
CIZS	輸 入	4	6	4	14
	国 産	4	5	2	11
合 計		—	1	2	3
合 計		21	30	37	88*

* 不合格1検体を含む。

* 検定基準については,衛生試報, 75.413 (1957) 参照。

7.2~7.3の値を示した。(第4表参照)。pHの測定はBeckman pH meter model Gによる。

3) 確認試験第4項

CIZS および IZS の成績を第2表および第3表に示す。ただし総合成績(%)は

$$\left(\frac{\text{規定の血糖低下持続を示した動物数の合計}}{\text{使用動物数の合計}} \times 100 \right)$$

を意味する。

第2表 CIZS の成績

会社別	検体数	5匹中規定の血糖低下持続を示した動物数			総合成績(%)
		5	4	3(匹)	
A	10	1	5	4	74
C	3	1	2	0	86.6
F	1	0	1	0	80
					77.1

第3表 IZS の成績

会社別	検体数	5匹中規定の血糖低下持続を示した動物数			総合成績(%)
		5	4	3(匹)	
A	27	7	8	12	76.3
B	16	1	6*	9**	70(56.8)
C	5	4	1	0	96
D	5	2	2	1	84
E	3	2	1	0	93
F	2	0	2*	0	80(60)
					77.9

注。不合格1検体(B社製品)の成績は含まない。

○* はそれぞれ再試験を行なった検体1を含む。

○** は再試験を行なった検体4を含む。

○総合成績欄中()中は再試験を行なうにいたった不良の成績を通算したものである。

IZS については再試験を行なったものが6検体あった。1回目の試験には特に動物を選ばずに単位の定量その他に使用している動物をほぼ循環して使用しているが、その結果規定に達しないときは、偶然感度の悪い動物に当たったものとして、かつて本項の試験に良い成績を示した動物を選び再試験を行なってきた。しかし第3表で明らかなように再試験の必要がある検体は、選んだ動物を使用してもやっと規定に達する程度で、必ずしも著しく良い成績を得られなかった。この成績から判断して、本試験法は他に問題とする点もあるが製品の持続作用を検査するのにきわめて簡単であ

るにもかかわらず相当役立つ方法と考えられる。ただし、将来の理想としては、持続性亜鉛インシュリン結晶の標準品を用いての比較試験がよいと思われる。

4) 全窒素量。結晶性インシュリン、亜鉛量および力価などの成績は第4表に示したとおりほとんど規定内にある。

第4表 各試験の成績

	pH	全窒素量 (mg)	結晶性 インシュリン ユシリン (%)	亜鉛量 (mg)	力価 (%)	
IZS 平均値 (59検体)	7.23	0.648	59.74	0.231	100.6	
	最小値	6.88	0.53	55	0.204	94
	最大値	7.35	0.72	76*	0.264	108
AIZS 平均値 (15検体)	7.19	0.637	14.49	0.232	100.5	
	最小値	7.1	0.57	0	0.210	96
	最大値	7.3	0.71	26.5	0.273	106
CIZS 平均値 (14検体)	7.18	0.652	92.28	0.222	101.3	
	最小値	7.1	0.61	85	0.206	91
	最大値	7.25	0.71	98	0.252	107

* 規定外であるが実験誤差と英局の規定とを考慮すると当然注意付合格となる。

5) 亜鉛量の試験法、持続性の問題および結晶形、結晶性インシュリン、亜鉛量の基準については、更に検討中である。

3 む す び

以上の成績からこれらの製品は規定範囲内においてほぼ満足できるものと考えられる。また、比較的新しい製品ではあるが、33年と34年の検体数および単位数量において他の通常インシュリン、プロタミン亜鉛インシュリンおよびアイソフェンインシュリン製品はいずれも減少しているのに反して、本製品の単位数量は(1:2.2)と増加しており、使用量増加の傾向を示している。

Summary

We have tested 88 samples of Insulin Zinc Suspension, Amorphous Insulin Zinc Suspension and Crystalline Insulin Zinc Suspension during Jun. 1957 ~ Dec. 1959. As a result, 87 samples of them were passed. We found that these commercial preparations are increasing.

Received February 29, 1960

昭和34年度日本産あへんのモルヒネ含量について

中 川 雄 三・伊 阪 博

Morphine Content of Japanese Opium Collected during 1958~1959.

Yūzō NAKAGAWA and Hiroshi ISAKA

栽培者によって生産され、収納されたあへんである。

1 ま え が き

あへん法第32条により昭和34年度に収納されたあへん1,032検体のモルヒネ含量について報告する。

2.2 モルヒネの定量法

日本薬局方Ⅵ, あへん末定量法を準用した。

3 試 験 結 果

2 実 験 の 部

昭和34年度収納あへんのモルヒネ含量は、Table

2.1 実験材料

1, 2, 3のとおりである。

和歌山, 大阪, 岡山, 長野, 広島の1府4県のけし

Table 1. Morphine content of Japanese opium

Site of collection	Samples		Average of morphine content (%)		Range of morphine content (%)
Wakayama {Arita Hidaka	932	847 85	13.01	12.66 13.35	8.32~16.42 10.22~16.64
Osaka		41		12.25	8.98~16.41
Okayama		53		12.79	8.63~16.29
Hiroshima		2		10.55	8.25~12.84
Nagano		4		11.89	9.42~16.69
Total		1,032		12.10	8.25~16.69

Table 2. Relation between morphine content and producing provinces

Class interval		8	9	10	11	12	13	14	15	16	Mode	Median	Total
Site of collection		%	%	%	%	%	%	%	%	%			
Wakayama	{Arita	1	2	45	125	258	279	114	22	1	13	12.0	847
	{Hidaka	—	—	1	10	21	33	16	2	2	13	12.3	85
Osaka		1	2	5	10	11	7	3	1	1	12	11.2	41
Okayama		2	1	18	12	7	7	4	1	1	10	10.3	53
Hiroshima		—	1	1	1	—	—	—	—	1	—	—	4
Nagano		1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	2
Total		5	6	70	158	298	326	137	26	6	13	11.9	1,032

Table 3. Percentage distribution of morphine content

Class interval of morphine content	Sample	% Distribution
8 ~ 9 %	11	1.1%
10 ~ 14 %	989	95.8%
above 15 %	32	3.1%

4 考 察

昭和34年度収納あへんは、好天候に恵まれ、かつ栽培技術の向上によって、その収量ならびに品質が前年度に比して著しく向上している。特に和歌山におい

ては、モルヒネ含量が約1%前年度に比し高くなり、同様の傾向が大阪でも見られる。

またあへん中のモルヒネ含量の最低、最高値の幅が非常にせばまったことが観察される。

Summary

We have determined the morphine content in Japanese Opiums Produced by poppy cultivators during 1958~1959 in five provinces, that is, Nagano, Wakayama, Osaka, Okayama and Hiroshima.

Results are shown in Table 3.

Received February 29, 1960

市販中性洗剤中の有害性金属量について

川 城 巖・岡 田 太 郎・辰 濃 隆

Determination of Harmful Metals in Soapless Soap on Market.

Iwao KAWASHIRO・Tarō OKADA and Takashi TATSUNO

1 ま え が き

市販の中性洗剤にヘビィデューティとライトデューティの2型がある。前者は木綿や麻などの製品の洗滌に、後者は毛や絹製品および食器、野菜、果実などの洗滌に使用される。いずれも主成分には、アルキルアリルスルホネート型（たとえばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）と高級アルコールスルホネート型（たとえばラウリル硫酸ナトリウム）の二つが主に使用されている。

また副成分としては補助活性剤と助剤が含まれる。補助活性剤の役目は泡の容積、安定度を増強することで、これには非イオン活性剤（たとえばエトオキシアルキルフェノール）などが使用される。助剤（ビルダー）は洗滌力を補強するために加えられる。このグループに入るものは、無機洗剤（たとえば炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、セスキケイ酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラリン酸ナトリウム）やカルボキシメチルセルロースなどである。このビルダーの配合の仕方によりアルカリ性側になればヘビィデューティと呼ばれ、中性ならばライトデューティと呼ばれる。

ここで上記の洗剤が食品や食器の洗滌に用いられた場合にその洗剤が完全に除ききれずに残存付着することが考えられるので、今までに毒性が検討されている主成分¹⁾は問題ないとして、その中に含まれる有害性金属（ヒ素、鉛、銅、アンチモン、亜鉛）について食品衛生的見地から、その量を知る必要がある。ただし食品、食器用洗剤中の有害性金属のじょ限量は現在のところ一応清涼飲料水中の有害性金属の限度を準用している。

2 試 験 方 法

検体を硫酸と硝酸によつての湿式壊機により分解、澄明の検液としシュウ酸アンモニウム液により硝酸を

完全に駆逐し、水を加えて一定量の検液とする。検液よりヒ素は Gutzeit 法で鉛その他の重金属は硫化物として比色する。

その結果は Table 1 に示す通りである。

3 試 験 結 果

Table 1. Harmful metals in soapless soap.

No.	Type	As (as As_2O_3) μg	Pb, Sb, Cu (as Pb) μg	Zn
1	powder	5	—	—
2	powder	10	—	—
3	liquid	0.7	—	—
4	liquid	—	—	—
5	liquid	—	—	—
6	liquid	4	—	—
7	liquid	3	10	40
8	liquid	—	—	—
9	liquid	—	—	—
10	powder	5	—	—
11	powder	3	—	—
12	liquid	0.5	—	—
13	powder	5	—	—
14	powder	2	35	—
15	powder	—	25	—
16	powder	—	—	100
17	liquid	—	—	—
18	liquid	—	—	30
19	liquid	—	30	—
20	powder	1	10	—
21	paste	3	20	—
22	powder	1	—	—
23	liquid	0.8	—	—
24	powder	1	—	—
25	liquid	1.5	—	—
26	liquid	—	—	—
27	liquid	0.8	—	—
28	liquid	0.7	—	—
29	powder	3	15	60
30	liquid	0.3	—	—
31	liquid	0.2	—	—
32	powder	0.5	—	—
33	powder	0.6	—	—
34	powder	0.4	—	—
35	liquid	—	—	—
36	liquid	—	—	—
37	liquid	2	—	—
38	liquid	0.7	5	—

(— is not content.)

この実験の結果から見ると、ヒ素は多くの検体から検出されたが、液体洗剤は比較的はその含有率が低い。なおこれ以外の重金属についても液体洗剤の方がはるかに検出率は少なかった。これは粉末洗剤の場合は液体洗剤に比較してビルダーの量が非常に多いためと考えられる。

文 献

- 1) R. G. Horry: Modern Cosmeticology, p. 404 (1955). Chemical Publishing Co., Brooklyn, N. Y.

Summary

We attempted determination of harmful metals in soapless soaps. The results of our experiments showed, as we see in Table 1., that the liquid types contained less amounts of arsenic than those of powder and paste ones, and as for other heavy metals indicated as Pb inclusive of Sb and Cu, most of the liquid ones were almost free of them.

Methods for testing those metals: The samples were decomposed with sulfuric acid and nitric acid, and then the Gutzait method was employed for determination of arsenic. Other metals were colorimetrically measured as their sulfides.

Received February 29, 1960

輸入中国酒の組成について

川 城 巖・川 田 公 平
細 貝 祐 太 郎・天 野 立 爾

Composition of Imported Chinese Wines.

Iwao KAWASHIRO・Kōhei KAWADA・
Yūtarō HOSOGAI and Ryūji AMANO

1 ま え が き

C³⁾ によった。

われわれは輸入検査品として、五加皮酒など5種の
中国産酒類について試験をする機会を得たのでその結
果を報告する。

3 検 査 結 果

これらの検査結果を Table 1 に示す。

2 実 験 の 部

検査方法は衛生検査指針¹⁾, Nicholls²⁾ および AOA

Table 1. Composition of chinese wines.

No.	Sample	Volume ml	Color Specific	Gravity at 20°	Alcohol V%	Acidity* ml	Extract %	Methanol mg/ml	Sugar %	Artificial color
1.	WU CHIA PI CHIEW	525	Red-Brown	0.946	49.9	3.65	8.66	0.3	6.96	—
2.	KAO LIANG CHIEW	520	—	0.898	49.9	1.65	0.009	0.1	—	—
3.	CHU YEN CHING CHIEW	525	Pale-Yellow	0.970	34.8	1.35	10.42	0.2	5.14	—
4.	MEI KUEI LU CHIEW	525	—	0.942	46.9	1.30	7.94	0.2	4.72	—
5.	FEN CHIEW	500	—	0.892	54.8	1.55	0.04	0.1	—	—

*Acidity is xpressed by ml of 0.1N NaOH required to neutralize 10 ml of sample.

4 考 察

酒類の組成については Amerin⁴⁾ の総説があるがこ
れら中国酒の組成についてはあまり知られていない。
検査結果よりみてその品質は良好であり衛生上有害な
物質は含まれていない。

and Drugs, p. 327 (1952) Bailliere, Tindall
and Cox., London.

- 3) Official Methods of Analysis of the Association
of Official Agricultural Chemists, 8th Ed., p.
136 (1955) Association of Official Agricultural
Chemists, Washington.
- 4) M. A. Amerine : Advances in Food Reserch, p.
354 (1954) Academic Press., New York, N. Y.

文 献

- 1) 厚生省編纂 : 衛生検査指針, Ⅲ, p. 207 (1951) 協
同医書出版
- 2) J. R. Nicholls : Aids to the Analysis of Food

Summary

We investigated the quality of various imported
chinese wines, and data of analyses were tabulated.

Received February 29, 1960

輸入干しあんず中の亜硫酸とその除去について

川 城 巖・川 田 公 平・
細 貝 祐 太 郎・天 野 立 爾

On the Sulfur Dioxide Contents in Imported
Dried Apricots and Its Removal Method.

Iwao KAWASHIRO・Kōhei KAWADA・
Yūtarō HOSOGAI and Ryūji AMANO

1 ま え が き

輸入干しあんずには、しばしば亜硫酸塩類が漂白剤として用いられ、食品衛生法の使用基準（無水亜硫酸として 1 kg 中 1 g 以上残存してはならない）を越えているものがある。このような不適干しあんずを食品に利用するには適当な方法によって亜硫酸を除かなくてはならない。われわれは干しあんずの加工処理による亜硫酸の消長について調べるために、水漬け処理、加熱処理、蒸気処理、紫外線処理および過酸化水素処理などをほどこしたのち、それらについて亜硫酸の定量を行なった。

食品中の亜硫酸については Joslyn ら¹⁾ の総説があり、古くから多くの定量法²⁾ が知られている。最近ではフクシンホルマリン法³⁻⁷⁾、マラカイトグリーン比色法⁸⁾、亜硫酸鉛比濁法^{9,10)}、過酸化水素で酸化後硫酸として、これをキレート滴定する方法^{11,12)}、および塩化バリウムで滴定する方法¹³⁾などがある。

われわれは公定法の Monnier, Williams 法^{14,15)} で定量を行なった。

Table 1. に輸入干しあんずについて 定量した結果を示す。

Table 1. Sulfur dioxide contents of
imported dried apricots

Imported from SO ₂ g/kg		Imported from SO ₂ g/kg	
Iran	1.3	Turkey	3.0
//	5.0	//	2.5
Greece	0.02	U.S.A	4.4
Red China	0.19	//	3.6
//	3.1	//	2.0

2 実験および実験結果

2.1 水 漬 け 処 理

試料 25g に水 500ml を加え 2～6 時間室温に放置し、軽く水を切って亜硫酸を定量した。

この処理によって亜硫酸はある程度減少する。また試料の吸水による重量増加のためその相対量はさらに減少する。この傾向は試料の乾燥状態の良いものほど強く現われるようである。(Fig. 1.) 処理時間については 4 時間以上行なった場合には品質がきわめて悪くなった。

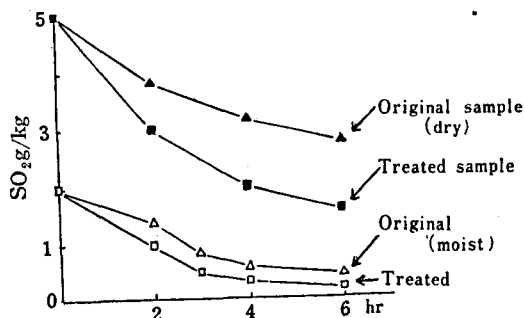


Fig. 1. Effect of water soaking treatment
as a method for removal of sulfur dioxide

2.2 加 熱 処 理

試料 25g を 100° の乾燥器に入れ、0.5～3 時間加熱した。

亜硫酸の量は 1 時間程度の加熱では減少せず、乾燥による試料の減量のために相対量としてはかえって増加する傾向があった。(Fig. 2.) 加熱による品質の低下は 2 時間以上の処理によってはなはだしく、4 時間処理したものは全く商品価値がないものと思われた。

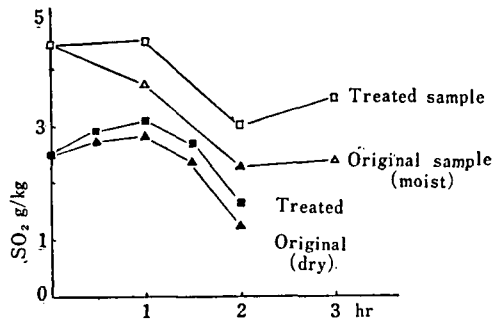


Fig. 2. Effect of heating treatment as a method for removal of sulfur dioxide

2.3 蒸気処理

試料を蒸し器に入れ0.5時間通気蒸気に当てた。

亜硫酸含量は 4.4g/kg → 1.6g/kg, 3.6g/kg → 1.5g/kg と減少した。また試料は 110~120% 程度増量するので、処理後の干しアンズについての亜硫酸含量は 1.45~1.25g/kg となった。品質については加工前のものと比較して、さほど低下していないように思われた。

2.4 紫外線照射処理

試料を紫外線灯(マツダ SHL-100UV) 下約 50cm 離して薄く拡げ 0.5~3 時間照射した。

照射時間の経過と共に亜硫酸含量が増加する傾向を示した。試料の減量は少ないので相対量の増加もほぼ同じ程度であった。

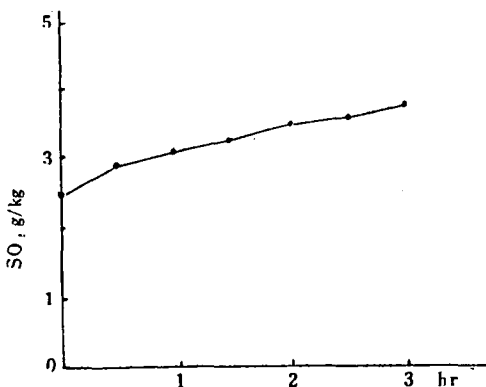


Fig. 3. Effect of ultraviolet treatment as a method for removal of sulfur dioxide

2.5 過酸化水素処理

試料 25g に 1% 中性過酸化水素水 50ml を加え、0.5~2 時間室温に放置したのち、pH の測定および軽

く水洗し亜硫酸を定量した。

過酸化水素処理によって亜硫酸はいちじるしく減少し、2 時間の処理によって亜硫酸を検出しなくなった。同時に測定した処理液の pH は 3.5 付近にあった。(Fig. 4.) 1 時間の処理による品質の低下はほとんど認められなかった。

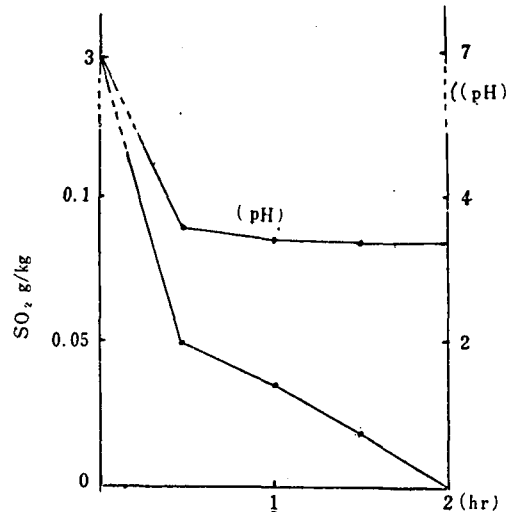


Fig. 4. Effect of hydrogen peroxide treatment as a method for removal of sulfur dioxide

3 考 察

以上 5 種の処理のなかで亜硫酸の除去に有効と思われるものは、蒸気処理と過酸化水素処理とであった。

蒸気処理によって亜硫酸は蒸気と共に揮散し、また一部は酸化されるものと思われる。

過酸化水素が有効な理由はその酸化能のためと思われるが、生じた硫酸が試料中に残存するのが欠点である。

文 献

- 1) M. A. Joslyn and J. B. S. Braverman: *Advances in Food Research*, Vol. 5, p. 97 (1954) Academic Press, New York, N. Y.
- 2) *ibid.*, p. 113.
- 3) 菅野三郎・依田八重: 神奈川公衆衛生学会誌, 5, 40 (1957). cf. 医学中央雑誌, 143, 837 (1959).
- 4) W. Paland: *Arch. Lebensmittelhyg.*, 7, 279 (1956); cf. C. A., 51 5322 (1957).
- 5) J. Penasse and H. Cheftel: *Ann. Falsificat Fraudes*, 47, 345 (1954); cf. *Z. Lebensm. Un-*

- tersuch. v. Forsch.*, 102, 213 (1955).
- 6) 昭和 32 年度日本薬学会提出議案中防腐剤試験法 : 衛生化学, 5, 1, 80 (1957).
 - 7) F. S. Nury · D. H. Taylor and J. E. Brekke : *J. Agr. Food Chem.*, 7, 351 (1959).
 - 8) J. Richer and L. Kny : *Z. Lebensm. Unters. u. Forsch.*, 106, 337 (1957).
 - 9) 菅野三郎・依田八重 : 神奈川 衛生年報, 2, 89 (1953) ; cf. 医学中央誌, 115, 809 (1955).
 - 10) 昭和 31 年度日本薬学会提出議案中防腐剤試験法 : 衛生化学, 4, 62 (1956).
 - 11) Z. Malkus and M. Fara : *Prumysl potravin*, 9, 593 (1958). cf. C. A., 53, 8469 (1959).
 - 12) J. F. Riech and J. J. L. Williams : *Z. Lebensm. Unters. u. Forsch.*, 108, 270 (1958).
 - 13) 川端純一・森山繁隆・坂部美雄 : 第 12 回薬学大会講演, 38—28 (1959).
 - 14) 日本薬学会編 : 衛生試験法註解, p. 74 (1956) 金原出版.
 - 15) Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 8th Ed., p. 507 (1955) Association of Official Agricultural Chemists, Washington.
 - 16) 食品, 添加物等の規格基準の制定に関する件 [厚生第 370 号] 官報号外 114 号, p. 37 昭和 34. 12. 28

Summary

Determining sulfur dioxide contents in imported dried apricots, we found out that the contents were frequently in excess of the quantity permitted by the Food Sanitation Law (not more than 1g as sulfur dioxide/kg of sample).

In case that the above mentioned apricots exceeding the official tolerance of contained sulfur dioxide are used as food or its raw materials, we must beforehand remove sulfur dioxide from them.

So as to make inquiries about useful methods for getting rid of sulfur dioxide from the apricots, we tried such various kinds of treatment as the following : Water soaking-, Heating-, Steam-, Ultraviolet and Hydrogen peroxide- treatment.

After all we could recognised that the Steam and Hydrogen peroxide-treatment were effective methods for eliminating of sulfur dioxide in the apricots.

Received February 29, 1960

ミルクココアおよびミルクチョコレート の 衛生学的検討

宮 沢 文 雄, 目 黒 久 子, 児 玉 定 子*

Hygienic Studies of Milkcocoa and Milkchocolate.

Fumio MIYAZAWA, Hisako MEGURO
and Sadako KODAMA

1 ま え が き

乳を主成分とする食品は、法によって厳しく取締りを受け、この方面の研究報告は数限りないものがある。著者らは、乳を副成分とした製菓類について、衛生学的に検討を行ってきたが、今回はミルクココアおよびミルクチョコレートについて報告する。

2 試 験 方 法

検体はミルクココアでは市販の5社製18件体、ミルクチョコレートでは8社製24件体である。試験方法は、すべて衛生検査指針¹⁾に基づいて、1g中の生菌数および大腸菌群を検出した。尚検出分離された大腸菌群はI.M.Vi.C Systemにより菌型を定めた。

3 試 験 成 績

3.1 ミルクココアの試験成績

試験の成績は第1表に挙げた。検出された生菌数は最小50, 最高17,100とかなりの幅がみられるが、そのうち1,000以下のものが66.7%と過半数を占めていた。大腸菌群も供試検体中50%から検出されている。これを会社別にみると、大企業の製造会社であるA, B社の製品は比較的汚染度が高く、特にA社製のものでは缶入りのものより袋入りの製品の方が、生菌数および大腸菌群ともに、多数検出された。C社も大メーカーであるが、その製品は衛生的にみて良好で、また中小企業のD, E社製のものも、A, B社に比較すれば遙かに少ない値を示していた。この際検出分離された一般生菌は、グラム陽性孢子形成桿菌が大部分である。大腸菌群では *Aerobacter type* が最も多く、次いで *Intermediate type*, *Escherichia type* の順になっている (第1表

参照)。

3.2 ミルクチョコレートの試験成績

試験の成績は第2表に示した。生菌数は最小300, 最高260,000と製品により極端に差がみられる。このうち10,000以下が58.3%, 10,000~20,000が29.2%, 20,000以上が12.5%を占めており、大部分が20,000以下の菌数を示しているのがわかる。また全検体中から大腸菌群の検出率は41.7%を示し、生菌数が20,000以上検出された検体からは、いずれも大腸菌群試験は陽性を示している。また同一会社製品の検体においてもその成績は比較的まちまちであるが、B社製のものは、生菌数も極端に多く、またそのいずれの検体からも大腸菌群が検出された。

この際ミルクチョコレートから分離される菌の性状は、グラム陽性孢子形成桿菌が大部分で、その他プロテウス菌、ブドウ球菌なども若干見出された。大腸菌群の菌型は殆んど *Aerobacter type* のものであるが、*Escherichia type*, *Intermediate type* も若干みられた。

4 総括並びに結論

ココアビズを主原料とし、粉乳を副原料としたミルクココアおよびミルクチョコレートの市販製品について、衛生細菌学的に検討した。

検体は日本の指折りの大企業の会社製品から、中小企業の会社製品まで、かなり広い範囲にわたって行ったが、大企業の会社製品でも、衛生細菌学的にみて中小企業会社製品に較べ、決して良好とは言えず、むしろ非常に汚染度の高いものもあった。また同一会社製品に於ても極端に成績が異なることは、衛生学的見地からの注意が多く払われれば、更に良好な製品になるものと思われる。

第1表 ミルクココアの生菌数及び大腸菌群

検体 No.	会 社 区 分	容 器 種類	生 菌 数 (lg中)	大 腸 菌 群	
				M.P.N (lg中)	菌 型
1	A 社	缶入	9×10	0	E. coli
2			5×10	1.7	
3			6×10	0	
4		袋入	$1,390 \times 10$	> 160	E. coli A. aerogenes A. aerogenes Intermediate A. aerogenes
5			110×10	> 160	
6			78×10	0.78	
7	B 社	缶入	580×10	1.7	A. aerogenes
8			400×10	7.9	A. aerogenes
9			$1,710 \times 10$	> 160	A. aerogenes Intermediate
10	C 社	缶入	55×10	0	
11			39×10	0	
12			72×10	0	
13	D 社	袋入	46×10	0	Intermediate
14			60×10	0.2	
15			27×10	0	
16	E 社	袋入	19×10	0.2	Intermediate
17			70×10	0	
18			310×10	0	

第2表 ミルクチョコレートの生菌数と大腸菌群

検体 No.	会 社 区 分	生 菌 数 (lg中)	大 腸 菌 群	
			M.P.N (lg中)	菌 型
1	A 社	20×10^2	0	A. aerogenes
2		16×10^2	0.78	
3		156×10^2	0	
4	B 社	270×10^2	3.3	E. coli Intermediate A. aerogenes E. coli
5		$2,600 \times 10^2$	35.0	
6		110×10^2	0.2	
7	C 社	3×10^2	0	A. aerogenes
8		120×10^2	0	
9		880×10^2	1.3	
10	D 社	90×10^2	0	A. aerogenes A. aerogenes
11		120×10^2	2.7	
12		7×10^2	11.0	
13	E 社	160×10^2	0	
14		35×10^2	0	
15		64×10^2	0	
16	F 社	120×10^2	0.4	Intermediate A. aerogenes
17		98×10^2	0.2	
18		160×10^2	0	
19	G 社	46×10^2	4.9	A. aerogenes
20		11×10^2	0	
21		23×10^2	0	
22	H 社	24×10^2	0	
23		9×10^2	0	
24		17×10^2	0	

文 献

- 1) 衛生検査指針(Ⅲ) 昭和26, 協同医書出版社

Summary

Eighteen samples of home-made milkcocoa and 24 milkchocolate were examined bacteriologically.

In the results of this experiment, viable bacteria were found at the range of 50 to 17,100 in 1g of each samples of milkcocoa, and coli group was detected from 50 per cent of these samples.

In the milkchocolate, 300 to 260,000 viable bacteria were found in each 1g samples, and coli group in 42 per cent of the samples.

Received February 29, 1960

オゾン殺菌燈の殺菌効力について

岩原繁雄・栗栖弘光・山手 昇・加納享一*

On the Germicidal Activity of Ozone-Sterilizer.

Shigeo IWAHARA Hiromitsu KURISU

Noboru YAMATE and Kyōichi KANŌ

1 ま え が き

オゾンが強い殺菌作用をもつことは古くから知られており、実際面にも使用されている。近年になってオゾン発生装置が種々の面から改良され、能率よく高濃度にオゾンを発生させることが可能となったため^{1,2)}、殺菌への利用も従来以上に期待できるようになった。

最近3種のオゾン発生装置について殺菌効力を試験する機会を得たので、オゾン濃度の測定結果とあわせて報告する。

2 実験材料および実験結果

2.1 オゾン発生装置

AおよびCはコンデンサー型、Bは電球型（電試1号型）。通電条件は図に示す

2.2 容 器

表に記載した容量18lのものは径25cm、高さ40cmのガラス鐘、62lおよび1,000lのものはガラス窓つきの木製箱を用いた。

2.3 殺菌効力の測定

被検菌株としては *Staphylococcus aureus* 209P, *E. coli* U5/41, *Mycobacterium tuberculosis* H₂, *Mycobacterium* 607, *Candida albicans* および *Microsporum gypseum* を用いた。これらの菌株はそれぞれ適当な培地で培養したうえ生理食塩液で10倍段階希釈し0.1ccづつを平板培地上に塗抹した。

試験のさいは、菌を塗抹したペトリ皿を容器内に入れフタを取り除き、容器を密閉してオゾン発生装置に通電した。所要時間経過後、ペトリ皿を取り出しフタをしてふらん器中で培養した。べつにオゾンを作用させない培地平板を対照として用意しておき、これから求めた菌数と、オゾン作用後生き残った菌数とから殺菌

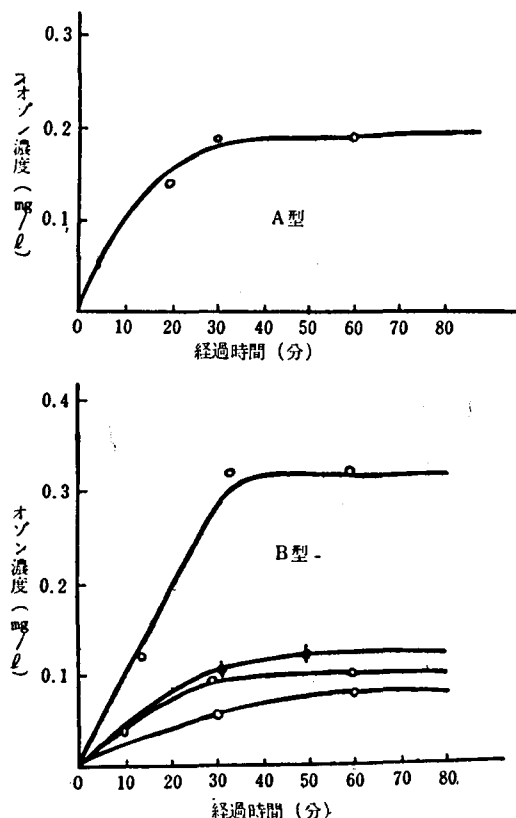
百分率を求めた。

2.3 オゾンの測定

ヨードカリ法を用いた。オゾン取出口から、ほぼ一定量のオゾンを含んだ空気を、ヨードカリウム水溶液を入れた洗気瓶内に捕集し、ハイポ滴定法によってオゾン量を求めた。

3 実験結果および考察

殺菌効力は表のごとくで、AおよびB型については



第1図 オゾンの濃度一時間特性

小型容器中では30分間でブドウ球菌、大腸菌およびカンジダ菌をほぼ完全に殺菌することができた(菌数を1/10,000以下に減少せしめた)。結核菌や白癬菌はオゾンに対しても抵抗力が強かった。同一発生装置を用いたばあいでも、容器が小さい方がオゾンは高濃度に達し殺菌力も強かった。

B型装置については二次電圧を1,500Vおよび2,500Vの2通りで試験したが、後者のばあいの方がオゾン濃度が高く、殺菌効果も大きかった。

C型は同時に3個を使用して試験したが、大型容器(1,000l)を用いたためもあり、殺菌力が弱く、3時間通電しても殺菌は完全でなかった。

表 種々の条件による殺菌効力の比較

作用時間(分)	型 容積 電圧 菌種	A		B									C (3個)	
		18 <i>l</i>		18 <i>l</i>							62 <i>l</i>		1,000 <i>l</i>	
		1,650 V		1,500 V		2,500 V					2,500 V			
		大腸菌	Mycob. tbc.	Staph.	E. coli	Staph.	E. coli	Mycob. 607	Cand. alb.	Mic. gyp.	Staph.	E. coli	Staph.	E. coli
10	99.9	—	31.9	54.0	99.5	99.7	—	99.9	—	98.6	98.0	—	—	
30	100	92.5	97.0	97.8	100	100	93.3	100	95.7	99.5	99.9	—	—	
60	—	100	—	—	—	—	100	—	99.9	—	—	—	—	
180	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.8	99.1	
平衡オゾン濃度 (mg/l)		0.20	0.28			0.37								

数字は殺菌百分率を示す。

99.9%以上のものは100%として記載した。

以上のべた試験結果から明らかなように、新型のオゾン発生装置は旧型に比べて殺菌効果はかなり大きい。

オゾンは紫外線とことなり、物体の裏面をも殺菌することができる点は長所の一つである。

オゾンの欠点の一つとして毒性の点があるが、オゾンは容易に分解するので、密閉した容器中で器物を殺菌するさいには、毒性の点はそれほど考慮しなくてもよいのではないかと考える。

実地に使用するさいにはオゾンによる器物の変質の点を考慮する必要がある。

オゾン発生装置は寿命の点で改良の余地があるといわれているが、電球式の場合は寿命が長く、紫外線殺菌灯とくらべて大差ないようである。

なお、石英ガラスを用いて製造した紫外線殺菌灯を使用することによって紫外線とオゾンの両方の殺菌効果を期待しようというところみがある。現在この種の管球を装置した未熟児用哺育箱の試験を行っているが、6Wの管球1個の点灯によって約6時間で紫外線の到達しえないような陰の部分まで殺菌されることが

わかっている。このようにオゾンと紫外線とを同時に併用することは効果的であろう。

文 献

- 1) 加納享一：電気試験所彙報, 21, 622 (1956).
- 2) 加納享一・岩原繁雄・栗栖弘光：公衆衛生, 24, 507 (1960).

Summary

Three types of ozone-sterilizer were tested for their germicidal activity. *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans* were sterilized in less than 30 minutes, but 60 minutes or more were required to sterilize *Mycobacterium* and *Microsporium gypseum*.

When a small chamber was used for the test, high ozone concentration was attained in a short time, and consequently, germicidal effect was great.

Received February 29, 1960

紫外線殺菌灯の応用に関する研究 (第1報)

石英製紫外線殺菌灯による未熟児哺育器内部の殺菌効果について

栗 栖 弘 光

Studies on the Application of Ultraviolet Germicidal Lamp. I.

The Sterilizing Effect of Quartz Ultraviolet Germicidal Lamp on the Inside of a Infant Incubator.

Hiromitsu KURISU

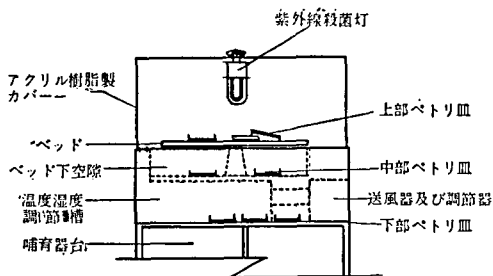
1 ま え が き

新産児及び未熟児の細菌感染による疾病、特にブドウ球菌による疾患が最近多くなり、これ等に関する多くの報告があるが、著者はこれ等病原菌の感染源の一つとなっている哺育器による細菌感染予防法として、石英製紫外線殺菌灯による未熟児哺育器内部の殺菌実験を行なった。

2 実 験 方 法

2.1 本実験に使用した石英製紫外線殺菌灯は入力電力 13.5W, 出力 7 W, 放電電圧 26V, 放電電流 315 mA の性能を有するもので、実験中の電源電圧は定電圧装置により 100 V に一定に行なった。

未熟児哺育器は図の如き構造のもので上部の覆いはアクリル樹脂製で、他の部分は金属製であり、その内部容積は約 200L である。



2.2 使用菌株は研究室保存菌株の大腸菌 (*E. Coli* U5/41), ブドウ球菌 (*Staph. aureus* F. D. A. 209P), カンヂダ菌 (*Candida albicans* 清水株) の 3 菌株を用いた。

大腸菌及びブドウ球菌は普通ブイヨン培地に、カン

ジダ菌は Waksman 培地 (ブドウ糖 10g, KH_2PO_4 1g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5g, 蒸留水 1,000ml, pH 無修正) に 37°C 24 時間培養した。この各培養菌液を滅菌生理食塩液で 10^6 倍まで希釈し実験に使用した。

2.3 殺菌実験用平板は、大腸菌及びブドウ球菌では 10^4 倍希釈液 0.1ml を普通寒天平板に塗抹し、カンヂダ菌は 10^8 倍希釈液 0.1ml を Waksman 寒天平板に塗抹したものを使用した。対照として大腸菌及びブドウ球菌では 10^6 倍希釈液 0.1ml を普通寒天平板に塗抹し、カンヂダ菌は 10^8 倍希釈液の 0.1ml を Waksman 寒天平板に塗抹した。

2.4 殺菌効果の測定は、殺菌実験用平板を図の様に哺育器内の上部、中部、下部の 3 個所に分けて検べた。上部のみはオゾン単独の殺菌効力を見るために平板の蓋を取って裏返しにし、台と間隙をあけて置いた。他の上部、中部、下部の平板は蓋を取り去って寒天面を上向きにして置いた。此等の菌塗抹平板は、所定時間殺菌灯を点灯して殺菌作用を働かせたのち取り出して、 37°C 24 時間培養し、平板に発育した菌集落数を算定して生存菌数とし、これと対照平板より算定した菌数とを比較してその差を求めこれを殺菌された菌数とした。実験した殺菌灯点灯時間は、30 分間、1 時間、2 時間、6 時間、9 時間の 5 段階について実験した。哺育器は無菌室に設置し、殺菌灯点灯実験中は哺育器附属の小型送風器により哺育器内部空気の循環を行なった。

3 実 験 結 果

実験成績は表に示す如く、紫外線とオゾンの両者の殺菌作用を受けた上部の平板は、各菌株、各時間とも 100% 殺菌されたが、オゾンのみの殺菌作用を受け

た平板では、2時間までの点灯では、大腸菌は98～99.5%，ブドウ球菌は98.8～99.5%，カンヂダ菌では78.5～99.5%であり、中部及び下部の殺菌効果と大きな差は認められなかったが、オゾンによる殺菌力は、上部より中部及び下部の方が幾らか強かった。

6時間では大腸菌及びカンヂダ菌は各部とも完全に殺菌されていたが、ブドウ球菌は僅か殺菌されずに生残っていた。

9時間では各菌株、各部位とも完全に殺菌されていた。

4 結 論

小型石英製紫外線殺菌灯による未熟児哺育器内部の殺菌実験を行なった所、紫外線の直接照射を受ける部位は、30分間の点灯照射で完全に各菌株とも殺菌されたが、紫外線殺菌灯により生じたオゾンの殺菌力にのみたよった中部及び下部の部位では、本実験に使用した殺菌灯の出力では6時間以上の連続点灯により哺育器内部の菌をほぼ完全に殺菌することが認められた。

30 分 間 点 灯

		大 腸 菌			ブドウ球菌			カンヂダ菌		
		生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %
対 照 上 部 { 中 部 下 部	紫 色	3,800	—	—	6,100	—	—	1,400	—	—
	オ	0	0	100	0	0	100	0	0	100
	オ	72	1.95	98.05	52	0.85	99.15	300	21.42	78.58
	部	38	1.00	99.00	14	0.23	99.77	75	5.35	94.65
	部	22	0.58	99.42	14	0.23	99.77	45	3.21	96.79

1 時 間 点 灯

		大 腸 菌			ブドウ球菌			カンヂダ菌		
		生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %
対 照 上 部 { 中 部 下 部	紫 色	3,800	—	—	6,100	—	—	1,400	—	—
	オ	0	0	100	0	0	100	0	0	100
	オ	66	1.74	98.26	27	0.44	99.56	7	0.50	99.5
	部	29	0.76	99.24	14	0.23	99.77	7	0.50	99.5
	部	10	0.26	99.74	13	0.21	99.79	2	0.14	99.86

2 時 間 点 灯

		大 腸 菌			ブドウ球菌			カンヂダ菌		
		生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %
対 照 上 部 { 中 部 下 部	紫 色	2,500	—	—	1,100	—	—	700	—	—
	オ	0	0	100	0	0	100	0	0	100
	オ	12	0.48	99.52	13	1.18	98.82	16	2.29	97.71
	部	5	0.20	99.80	2	0.18	99.82	15	2.14	97.86
	部	5	0.20	99.80	2	0.18	99.82	5	0.71	99.29

6 時 間 点 灯

		大 腸 菌			ブドウ球菌			カンヂダ菌		
		生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %
対	照	4,000	—	—	6,600	—	—	1,600	—	—
上	紫	0	0	100	0	0	100	0	0	100
部	オ	0	0	100	10	0.15	99.85	0	0	100
中	部	0	0	100	8	0.12	99.88	0	0	100
下	部	0	0	100	3	0.05	99.95	0	0	100

9 時 間 点 灯

		大 腸 菌			ブドウ球菌			カンヂダ菌		
		生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %	生菌数	生残率 %	殺菌率 %
対	照	4,400	—	—	5,300	—	—	1,500	—	—
上	紫	0	0	100	0	0	100	0	0	100
部	オ	0	0	100	0	0	100	0	0	100
中	部	0	0	100	0	0	100	0	0	100
下	部	0	0	100	0	0	100	0	0	100

注 紫オ は紫外線及びオゾンの殺菌作用を受けた平板

オ はオゾン単独の殺菌作用を受けた平板

Summary

Quartz ultraviolet germicidal lamp was used to sterilize infant incubator.

Sterilization was almost complete after six hours lighting.

Received February 29, 1960

癌および細菌に対する化学療法剤のスクリーニング試験成績 (第1報)

主として含窒素異項環化合物について

中村 正夫・宮沢 文雄・岩原 繁雄・
板井 孝信・佐子 茂・神谷 庄造
鈴木 幸子

Screening Test on Anti-cancer and Anti-microbial actions. I.

On Some Derivatives of Nitrogen-contained Heterocyclic Compounds and Others.

Masao NAKAMURA・Fumio MIYAZAWA・Shigeo IWAHARA・
Takanobu ITAI・Shigeru SAKO・Shōzō KAMIYA・
and Sachiko SUZUKI

1 ま え が き

近年癌についての研究は益々盛んになりつつあり、その化学療法の分野においても合成薬品から抗生剤、さらには動植物からの抽出物まで、あらゆる面から検討されてきた。著者らは当所製薬研究部に於て昭和34年より昭和35年2月までに合成された化合物およびその原料薬品、中間産物などについて、エールリッヒ腹水癌（以下エ. 腹水癌と略す）を用い、試験管内でその抗腫瘍性を検討した。

2 実験方法

スクリーニングの方法として著者らは癌細胞の2, 6-dichlorophenol-indophenol sodium の還元性を利用した INK 法¹⁾および Eosine の染色性を利用した Unstained cell count 法^{2,3)}の二者を併用して行った。

2.1 INK 法:

無菌的に採取したエ. 腹水癌細胞をリン酸緩衝生理食塩水で洗滌後 1 ml 当り 500 万個になるように補正し、これに 40° に保存した等量の Hank's agar を加え、その 10 ml をペトリ皿にとってカップを立てる。これに pH を 7 附近に調製した検液 (10 mg/ml) を満たして 37° に 18~24 時間静置したのち、色素溶液 (2, 6-dichloro phenol indophenol sodium, 32 mg をリン酸緩衝液 100 ml に溶解する) および馬血清の等

量混液を 4 ml 入れ、再び 37°, 2 時間保存し、その青色帯の直径を計測する。

2.2 Unstained cell count 法:

hanks 液に溶解した検体液 (緩衝生理食塩水で pH を中性附近に調製) 1 ml にエ. 腹水癌細胞 1 ml を加え、(最終濃度 1 mg/ml にした) 37° に保存する。5 時間後に Eosine 液 (2,000 倍) で処置し、直ちに顕微鏡下で 200 個内外の癌細胞を数え、その赤染細胞の比率を計測した。

なお実験に用いたエ. 腹水癌細胞は移植後 7~9 日目のもので、腹水中に出血の認められるものは使用しない。

また抗腫瘍性物質が細菌に対する抗菌性と多少関係のあることから、ブドウ球菌、大腸菌、赤痢菌およびカンデダ菌を用いて、供試検体の抗菌作用をも検討した。すなわち検体を普通ブイヨンで種々の濃度に調製し、これに供試菌を移植、24 時間培養後の発育阻止濃度を測定した。このときカンデダ菌にはサブローブイヨンを用いた。

3 実験成績

実験成績は一覧表として挙げたが、制癌作用の効率は INK 法では癌細胞に対する薬物の阻止帯が直径 20 mm 以上の場合を有効として、その径を、それ以下の場合は一応無効とみなしと記載した。Unstained cell count 法では、エ. 腹水癌細胞に薬物を作用したときの Eosine による赤染細胞の比率が、対照のそれ

と比較して2倍以上の場合を一応有効とみなし、その比較数を記載し、2.0以下の場合は一とした。抗菌作用については、最小発育阻止濃度を記載したが1 mg/ml以下のものは一とした。

まず Pyridazine 誘導体についてみると、3,6-dialkoxy-4-nitropyridazine 1-oxide の型をもった化合物は癌細胞および細菌、特にグラム陽性菌に対して強い作用をおよぼすようで、この Alkoxy 基の炭素数が多くなるにつれ、水溶性は減少するが、制癌作用は残存し、抗菌作用は 3,6-diethoxy または 3,6-dipropoxy

4-nitropyridazine 1-oxide が最も高いようである。

Quinoline 誘導体では抗菌性を示すものもあったが、その作用はきわめて弱く、また Imidazole 誘導体では有効と判定されるものはなかった。Pyridine 誘導体の4-nitro-2-picoline 1-oxide はエ。腹水癌細胞にも障害を与えるようであり、細菌に対しても若干の抗菌作用を示した。その他著者らの行った数種の化合物のなかには、制癌作用、抗菌作用を示すものはみられなかった(表参照)。

Table Results of experiments.

No.	Compound tested	Anticancer effect	Antibacteriostatic effect (concentration $\mu\text{g/ml}$)
	Pyridazine derivatives		
1	3-hydroxy pyridazine h)	—	—
2	3-amino pyridazine g)	—	—
3	3-amino-6-chloropyridazine g)	—	—
4	3-Acetylamino pyridazine i)	—	—
5	4-amino-3,6-dimethoxy pyridazine d)	—	—
6	4-amino-3,6-dimethoxy pyridazine 1-oxide d)	—	—
7	4-amino-3,6-dimethoxy-5-nitropyridazine c)	—	—
8	4-methoxy-1H-imidazo(4,5-d)pyridazin-7 (6H) one c)	—	—
9	4,5-diacetamido-3,6-dimethoxypyridazine c)	—	—
10	4,5-diamino-6-methoxy -3(2H)- pyridazinone c)	—	—
11	Diethyl 3,6-dimethoxy pyridazine 4,5-diacetimidate c)	—	—
12	3,6-dimethoxy-4-nitropyridazine 1-oxide d)	INK : 46.0 USCC : 3.7	209p : <10 EW-10 : 20 U5/41 : 100 1012 : 100
13	3,6-diethoxy-4-nitropyridazine 1-oxide b)	INK : 21.5 USCC : 4.2	209p : <10 EW-10 : 100 U5/41 : 200 1012 : <100
14	3,6-dipropoxy-4-nitropyridazine 1-oxide b)	INK : (19.0)USCC : 2.9	209p : 33 EW-10 : 200 U5/41 : 330 1012 : <100
15	3,6-dibutoxy-4-nitropyridazine 1-oxide b)	—	209p : 200
16	4,7-dimethoxy-triazolo(4,5-d)pyridazine c)	—	—
17	4,7-dimethoxy-imidazo(4,5-d)pyridazine c)	—	—
	Quinoline derivatives		
18	4-Azidoquinoline a)	—	1012 : 1000
19	4-Azidoquinoline-1-oxide a)	—	209p : 1000
20	4-hydrazinoquinoline hydrochloride a)	—	—
21	4-hydrazinoquinoline-1-oxide hydrochloride a)	—	—
	Imidazole derivatives		
22	5(4)-methyl-2-mercapto imidazole f)	—	—
23	4(5)-methyl-5(4)nitro imidazole f)	—	—
24	4-nitro-5-carboxymethyl-imidazole f)	—	—
25	4(5)-nitro-5(4)-styryl imidazole f)	—	—
	Pyridine derivatives		
26	4-azidopyridine-1-oxide a)	—	—
27	4-nitro- α -picoline-1-oxide (e)	INK : 35.0 USCC : 2.5	209p : 100 EW-10 : 100 U5/41 : 100
	Other Compounds		

No.	Compound tested	Anticancer effect	Antibacteriostatic effect (concentration $\mu\text{g/ml}$)
28	8-hydrazinocaffeine ⁱ⁾	—	—
29	1-phenyl-4-oxymethyl-1,2,3,-triazole ^{k)}	—	—
30	Monoacetylthiourea	—	—
31	Bis-ethylthiourea	—	—
32	N-N'-bis-O-anisylthiourea	—	—
33	Thionalide	—	—
34	2-thiouracil	—	—
35	6-mercaptopurine	—	—
36	1-quinolyl(4)-4-hydroxymethyl-1,2,3,-triazole ^{a)}	—	—
37	Sodium N-diphenyldithiocarbamate	—	—

INK : Diameter of blue inhibition zone by INK method (mm).

USCC : $\frac{\% \text{ of eosine stained cell under treatment of preparation}}{\% \text{ of eosine stained cell of control}}$ (by unstained cell count method).

209p : *Staphylococcus aureus*

U5/41 : *Escherichia coli* 0-1.

EW-10 : *Shigella flexneri* 2 a.

1012 : *Candida albicans*

a) T.Itai & S. kamiya : Chem. Pharm. Bull. (Japan) in press

b) T.Itai & S. Sako : Chem. Pharm. Bull. (Japan) in press

c) T.Itai & S. Suzuki : Chem. pharm. Bull. (Japan) in press

d) T.Itai & H. Igeta : Yakugaku Zasshi, 75, 966(1955).

e) E.Ochiai, M. Isikawa & K. Arima : Yakugaku Zasshi, 63, 81(1943).

f) W. E. Allesblock : J. C. S., 232(1942).

g) J. Druey et al : Helv., 37, 132(1954).

h) P. Schmidt & J. Druey : Helv., 37 134(1954).

i) unpublished

j) Lüppo Cramer : Ber., 27. 3089(1894).

k) Fr. Moulin : Helv., 35, 167(1952).

4 総括および結論

著者らは当所製薬研究部で合成され、またその原料など計37種の検体について、エ. 腹水癌を用い抗腫瘍性物質のスクリーニング実験を行った。従来スクリーニングの方法の適否は、常に論議のまとなり、ことに試験管内実験は効力判定の確実性を欠く恐れがあるともいわれている。著者らは試験管内スクリーニング法のうちでも比較的繁用されている INK 法および色素の染色性を利用した方法のうちで Schrek によって確立された Eosine 液による Unstained cell count 法とを併用して、その確実性を期した。また供試検体の細菌に対する影響を数種の菌を用いて調べた。

その結果、今回報告する検体中では、3,6-dialkoxy-4-nitropyridazine 1-oxide の型を有するものが、エ. 腹水癌細胞および細菌に対し、特に強い作用を示した。Nitro 基はこの型の誘導体の抗癌性および抗菌性には特に必要で、これが Amino 基に置換された 4-amino

-3,6-dimethoxy pyridazine およびその N-oxide などは全く影響を示さない。その他 Quinoline 系の Azido 化合物にきわめて弱い抗菌作用のあることが観察され、また Pyridine 誘導体の 4-nitropicoline 1-oxide では、エ. 腹水癌細胞および細菌に対して比較的強い障害を与えた。

文 献

- 1) S. Yamazaki · K. Nitta · T. Hikiji · M. Nogi · T. Takeuchi · T. Yamamoto and H. Umezawa : *J. Antib., Ser. A*, 9, 135 (1956).
- 2) R. Schrek : *Antib. and Chemo.*, 45, 317 (1949).
- 3) 菊地 · 松沢 : *J. Antib., Ser. B*, 8, 170 (1955).

Summary

Thirty seven samples, which were synthesized by us and also their starting materials, were tested on their anti-cancer actions against Ehrlich's ascite carcinoma by INK method and unstained cells count method. Simultaneously, they were examined also on their bacteriostatic action

against *Escherichia coli* 0-1, *Shigella flexneri* 2a, *Staphylococcus aureus*, and *Candida albicans*.

Consequently, 3,6-dialkoxy-4-nitropyridazine 1-oxides and 4-nitro-2-picoline 1-oxide were found to be active against cancer-cells. The former was also bacteriostatic against *Staphylococcus aureus*.

In the group of dialkoxy-nitropyridazine 1-oxides, the longer are alkyl chains, the weaker are their activity. Beside, 4-azidoquinoline and its 1-oxide were slightly active against *Staphylococcus* or *Candida*.

Received February 29, 1960

輸入バターから分離した乳糖分解性腸内細菌の分類学的研究（第1報）

生化学的性状による分類と特に *Escherichia coli* の血清学的性状について

林 長 男

Studies on the Classification of Lactose Fermenting Enteric Bacteria Isolated from Imported Butter. I.

On the Classification with Biochemical Behaviour and Particularly Serological Behaviour of *Escherichia coli*.

Nagao HAYASHI

1 ま え が き

昭和29, 30年の2カ年に亘り輸入されたバターから多数の乳糖分解性腸内細菌(乳糖分解菌)を分離した。そこでこれらの分離株と国内産バターから分離される乳糖分解菌の分布状態を比較し、さらに輸入バターから分離された *Escherichia coli* (*E. coli*) は健康人並びに乳牛の糞便から分離される *E. coli* と血清学的に比較して如何なる関係を示すものか、また病原大腸菌の有無についてもあわせて検討をおこなった。

2 実験材料および方法

2.1 菌 株

輸入バター、国内産バターの分離株は食品衛生検査指針に基き、前者は156検体より384株、後者は103検体より177株、健康人並びに乳牛の糞便分離株はMac Conkey 培地を用い、前者は100名より297株、後者は98頭より275株合計1,133株の乳糖分解菌を蒐集し供試菌株とした。

2.2 生化学的性状

おおむね Kauffmann の方法に準拠し、使用培地は SIM 培地、ブドウ糖磷酸塩ペプトン水、アンモニアクエン酸ソーダ培地、尿素培地、硝酸カリ還元試験用培地、Barsiekow 改良培地、ゼラチン培地である。

また各属の定型的な性状を示さなかった菌株に対してはさらに KCN test と Amino acid decarboxylation test を実施し、その所属を検討してみた。

2.3 血清学的性状

使用血清は O-group 1~136, 20時間培養菌を生理食塩水に浮遊させ100℃, 150分加熱(O-8, O-9は121℃, 150分)し、これを家兎に免疫して得たO血清である。

抗原は供試菌を生理食塩水浮遊液となし、100℃, 60分加熱し2mg/ccの菌液となした。

試験方法はすべて試験管内凝集反応により実施し、最初 O-group 1~136迄の各々を5種づつ組合わせ、27種の Polyvalent 血清を作り、凝集した血清はさらにその Polyvalent 血清を構成する各単独のO血清と凝集反応を行い、これで陽性を示したものは該当O血清をさらに800~12,800倍迄に稀釈して定量的O凝集反応を行い、その終価を求めた。2種以上の血清と凝集したときは吸収試験によりそのいずれかを決定した。

3 実験成績

3.1 生化学的性状による分類

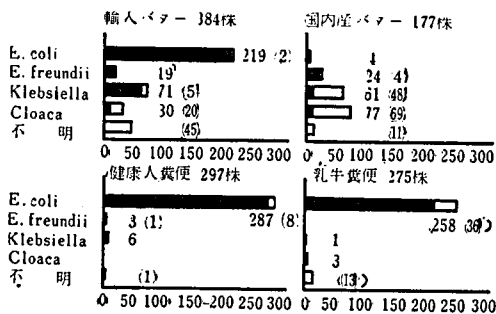
1,133株の乳糖分解菌を生化学的性状から各属に類別した成績を第1表に示す。

第1表に示す如く輸入バター分離株(輸入株)では *E. coli* が219株で分離株の半数以上を占め、その他は *Klebsiella*, *Cloaca*, *Escherichia freundii* (*E. freundii*) の順であった。

国内産バター分離株(国内株)では *E. coli* がわずか4株のみでその他は *Cloaca*, *Klebsiella*, *E. freundii* が多く検出された。

また健康人糞便分離株(健康人株)、乳牛糞便分離株(乳牛株)とも *E. coli* が大部分を占め、その他は

第1表 乳糖分解菌の生化学的性状による分類



注：表中白線部と（ ）内の数値は非定型株数を示す。
不明は所属の明らかでない菌株を示す。

前者に *Klebsiella* 6株, *E. freundii* 3株, 後者に

Cloaca 3株, *Klebsiella* 1株認められた。

つぎに第1表中の白線は非定型乳糖分解菌株（非定型株）を示すもので合計 263 株のうち 193 株は KCN test と Amino acid decarboxylation test の結果既知の属に加えた。また所属の明らかでない分離株は輸入株に 45 株, 国内株に 11 株, 健康人株に 1 株, 乳牛株に 13 株合計 70 株であった。

3.2 血清学的性状

非定型株も含めて生化学的性状から *E. coli* と判定した輸入株 219 株, 国内株 4 株, 健康人株 287 株, 乳牛株 258 株合計 768 株の Typing をおこない第2表にこれらの成績を示す。

第2表 バター並びに糞便由来 *E. coli* の血清学的分類

O血清	輸入株	国内株	健康人株	乳牛株	O血清	輸入株	国内株	健康人株	乳牛株
1	—	—	3	—	79	3	—	2	3
3	3	—	—	2	80	—	—	1	—
4	6	—	3	1	81	—	—	7	1
7	1	—	2	—	82	—	—	1	2
8	—	—	(2)	(1)	83	5	—	4	—
9	—	—	8(6)	4(2)	84	—	—	1	—
10	—	4	1	1	85	—	—	2	1
11	—	—	4	1	89	—	—	1	—
12	—	—	5	—	91	—	—	4	4
16	—	—	1	—	93	—	—	—	2
18	—	—	—	1	96	—	—	2	—
21	—	—	—	1	99	—	—	1	—
26	—	—	—	1	100	8	—	5	5
27	—	—	2	—	101	—	—	2	9
28	—	—	3	—	103	5	—	1	2
31	—	—	1	1	104	8	—	—	—
36	3	—	—	—	106	—	—	5	1
37	—	—	3	1	110	—	—	2	3
41	58	—	22	38	111	—	—	2	—
42	—	—	2	—	113	—	—	—	1
43	18	—	8	14	114	—	—	1	—
44	—	—	1	—	115	—	—	3	—
47	2	—	—	—	116	—	—	—	2
50	3	—	7	2	117	—	—	6	1
51	—	—	—	2	124	—	—	1	—
53	—	—	1	—	125	—	—	—	1
54	—	—	2	3	130	—	—	1	—
55	—	—	4	1	131	—	—	4	1
58	—	—	—	4	133	—	—	1	1
60	—	—	1	—	134	—	—	1	—
62	—	—	—	1	135	—	—	—	1
63	—	—	3	—	136	—	—	1	—
65	12	—	3	2	U	55	—	104	106
68	8	—	—	2	R	21	—	21	17
73	—	—	—	1					
74	—	—	6	—					
75	—	—	2	9					
合計	219	4	287	258					

注：U 未知O抗原保有株数 R R型

分離株と一致しない血清は省略した。

() 内はA抗原保有株数

分離別にみると輸入株は少数に限られたO血清と一致し、健康人株、乳牛株は前者と比較して O-group 1~136 全般に亘って広い分布を示した。

つぎに第2表の成績を O-group 1~25, O-group 26~136, 未知O抗原, R型, 病原大腸菌の各項に分け比較した成績を第3表に示す。

第3表 バター並びに糞便由来 *E. coli* の分布

	O group 1~25	O group 26~136	未知O抗原	R 型	病原大腸菌
輸入株 219	10(4.6%)	133(60.7%)	55(25.1%)	21(9.6%)	0
国内株 4	4	0	0	0	0
健康人株 287	29(10%)	133(46.4%)	104(36.3%)	21(7.3%)	9(3.2%)
乳牛株 258	12(4.6%)	123(47.7%)	106(41.1%)	17(6.6%)	12(4.7%)

注：() 内は約%を示す。

表中の数値は菌株数を示す。

O-group 1~25 に一致した菌株は輸入株、乳牛株より健康人株に多く、O-group 26~136 に対しては輸入株が高率を示し、健康人株、乳牛株は両者とも半数以下でその間に大差は認められなかった。なお国内株の4株はいずれも O-10 と一致を示した。

病原大腸菌と一致した菌株は輸入株では認められず、健康人株では O-44 に1株、O-55 に4株、O-75

に2株、O-111 に2株合計9株約3.2%であった。乳牛株では O-26, O-55, O-125 に1株宛、O-75 に9株合計12株約4.7%で前者よりやや高率に検出された。

さらに KCN test と Amino acid decarboxylation test を試み、非定型 *E. coli* と判定した輸入株2株、健康人株8株、乳牛株36株合計46株に対し同様な血清学的診断をおこなった結果を第4表に示す。

第4表 非定型 *E. coli* の培養型と血清型の比較

	インドール反応陰性		クエン酸ソーダ陽性		硫化水素産生		ゼラチン液化	
	菌株数	O 血清	菌株数	O血清	菌株数	O 血清	菌株数	O血清
輸入株	2	O-41	0	—	0	—	0	—
健康人株	7	O-9, O-10, O-55, O-83, O-84	1	—	0	—	0	—
乳牛株	4	—	5	—	25	O-9(2), O-10, O-18, O-21, O-41, O-43, O-68, O-79, O-82, O-100(2), O-116	3	O-43

注：O-41 は O-41 血清と1株、O-9(2) は O-9 血清と2株一致したことを意味する。

インドール、アンモニアクエン酸ソーダ、ゼラチン、硫化水素の諸反応から非定型 *E. coli* と判定した46株のうちインドール反応陰性株6株、ゼラチン液化株1株、硫化水素産生株13株合計20株が既知のO血清と1,600~6,400倍の終価で一致を示し、血清学的診断のうえでは何等定型 *E. coli* と差は認められなかった。

4 考 察

4.1 生化学的性状による分類

生化学的性状を主体とした検査成績から輸入バター

と国内産バターからの分離株を比較すると前者は *E. coli* が半数以上を占め、その他は *Klebsiella*, *Cloaca*, *E. freundii* の順となっており、後者は *E. coli* が4株のみでその他は *Cloaca*, *Klebsiella*, *E. freundii* と前者と反対の様相を呈し、輸入品と比較して誠に興味ある所見と思われた。

つぎに *E. coli* を例にとるならば Kauffmann¹⁾ はその著書に乳糖非分解性でアンモニアクエン酸ソーダ培地に発育しても他の性状を具備しておれば *E. coli* に入れるべきであると述べている。事実著者の保有する O-group 1~136 のうち O-19, O-76, O-112, O-124 は乳糖非分解か或いは遅れて分解する菌株で O-39,

O-62, O-68, O-95 はインドール反応陰性株で O-40 はアンモニアクエン酸ソーダ陽性株である。

また実験に供した非定型株を含めた *E. coli* と思われる 768 株をみると抗原的に一致した菌株の生化学的性状は O-group 1~136 のそれとは必ずしも同一ではなく、これらについては吉田^{2,3,4})も同様な報告をおこなっている。

本実験成績でもこれらの非定型の性状は *E. coli* のみならず *E. freundii*, *Klebsiella*, *Cloaca* にも認められている。そこでこれらの非定型株に対し Møller^{5,6})の報告を基として KCN test と Amino acid decarboxylation test を試みたところ必ずしも Møller の報告とは一致せず、特に IMViC, 硫化水素, 尿素, ゼラチンを主体とした生化学的性状のうち 2 種以上の性状を異にしている菌株に対する分類は不可能に近いと思われた。それ故今回の実験では 1 種の性状を異にし、かつ KCN test と Amino acid decarboxylation test が定型的性状を示した菌株のみを既知の属に加えたが引き続き第Ⅱ報にこれらの非定型株について報告する。

4.2 *E. coli* の血清学的性状について

健康人の糞便から分離される *E. coli* の分布を検べた報告は多数見受けられるが著者の実験では O-group 1~25 に約 10%, O-group 26~136 に約 46.4% であった。また乳牛株では約 4.6% と 47.7% で健康人の場合と異なった分布を示している。なお輸入株に限られた少数の血清と凝集しているのに対し、健康人並びに乳牛株では O-group 1~136 全般に亘り広く分布し、血清学的には輸入株と健康人並びに乳牛株の間に関連性が無いようである。

また Ewing⁷)は O-group 1~137 の抗原関係を詳細に報告しているが著者の同定株における bilateral 或いは unilateral な関係は Ewing のそれとは必ずしも一致せず、*E. coli* の血清学的分類に関してはなお不明瞭の点が含まれており今後の研究をまたねばならない。

つぎに流行性幼児腸炎に関係ある *E. coli* は周知の如く多数の研究者によって発表されているがこれらの病原大腸菌は屢々動物特に牛⁸)から検出されている。著者の実験においてもバターからは検出されなかったが乳牛株より 12 株約 4.7%, 健康人株より 9 株約 3.2% 検出され前者が幾分高率を示した。しかし国際微生物会議で認められている病原大腸菌は健康人株に多く O-55 が 4 株, O-111 が 2 株であった。またその他の流行性幼児腸炎に関係ある *E. coli* は乳牛株に多く O-75 が 9 株, O-125 が 1 株であったのに対し、健康人株

では O-44 に 1 株, O-75 に 2 株であった。かように病原大腸菌が健康人並びに健康乳牛の糞便中に生存していることは人並びに動物に対し病原性を惹起するとは断言出来ないが保菌者として公衆衛生上意義のある問題ではないかと思われる。

5 結 論

昭和 29, 30 年の 2 カ年に亘り輸入されたバター 156 検体より 384 株の乳糖分解菌を分離した。そこで国内産バター 103 検体より 177 株, 健康人 100 名の糞便より 297 株, 乳牛 98 頭の糞便より 275 株を分離し、これらを生化学的性状より各属に類別して各々を比較した結果。

(1) 輸入株と国内株では前者に *E. coli* が半数以上検出され、後者には 4 株のみでその他は *Klebsiella*, *Cloaca*, *E. freundii* であった。

(2) 健康人株と乳牛株では両者とも *E. coli* が大部分を占め、その他は *Klebsiella*, *E. freundii*, *Cloaca* であった。

(3) 非定型株と思われる 263 株に KCN test と Amino acid decarboxylation test を実施したところ 193 株が既知の属に加えられた。

非定型株も含めて *E. coli* と判定した輸入株 219 株, 国内株 4 株, 健康人株 287 株, 乳牛株 258 株の O-group 1~136 血清による Typing の結果。

(4) 輸入株では 143 株約 65.3%, 健康人株では 162 株 56.4%, 乳牛株では 135 株 52.3% が既知の O 血清と一致したなお、国内株の 4 株はいずれも O-10 と一致した。

(5) 非定型 *E. coli* 46 株のうち 20 株が既知の O 血清と一致し、定型 *E. coli* と差は認められなかった。

(6) 血清学的にバター分離株と糞便分離株の間に関連性は認められなかった。

(7) 病原大腸菌はバター株から検出されなかったが乳牛株より 12 株約 4.7%, 健康人株より 9 株約 3.2% 検出された。

文 献

- 1) Kauffmann, F. : Enterobacteriaceae. 2nd., Ed. (1954), Munksgaard, Copenhagen.
- 2) 吉田忠 : 日伝染会誌, 30, 118(1956).
- 3) 吉田忠 : 日伝染会誌, 30, 688(1956).
- 4) 吉田忠 : 日伝染会誌, 30, 697(1956).
- 5) V. Møller : Acta Path. Microbiol. Scand., 34, 115(1954).
- 6) V. Møller : Acta Path. Microbiol. Scand., 34,

- 158(1954).
- 7) W.H. Ewing, H.W. Tatum B.R. Davis and R.W. Reavis: Studies on the Serology of the *Escherichia coli* Group., U.S.Department of Health, Education, and Welfare. Public Health Service. Communicable Disease Center. Atlanta, Georgia, August(1956).
- 8) 坂崎利一：日本公衆衛生雑誌, 3, 1(1956).

Summary

Lactose fermenting enteric bacteria were isolated from imported and domestic butter, and feces of healthy man and milk cow. They were

classified into genera by their biochemical characters, KCN test, and aminoacid decarboxylation test.

Strains of *Escherichia coli* from butter origin were compared with those from feces origin in their serological typing and the following findings were obtained:

- (1) No correlation existed between the two groups of different origins.
- (2) Pathogenic strains were represented only from those of feces origin (9 strains from healthy man and 12 from milk cow, corresponding to 3.2% and 4.7% of total isolates, respectively.

Received February 29, 1960

輸入バターから分離した乳糖分解性腸内細菌の分類学的研究 (第2報)

非定型株の生化学的性状 KCN test,
Aminoacid decarboxylation test.

林 長 男

Studies on the Classification of Lactose Fermenting
Enteric Bacteria Isolated from Imported Butter. I.On Biochemical Behaviour, KCN Test and
Aminoacid Decarboxylation Tests of
Atypical Biotypes.

Nagao HAYASHI

1 ま え が き

著者は第1報¹⁾に輸入並びに国内産バター、健康人並びに乳牛の糞便より乳糖分解性腸内細菌(乳糖分解菌) 1,133 株を分離し、この中から検出された非定型乳糖分解菌株(非定型株) 263 株の KCN test (KCN) と Aminoacid decarboxylation test (Aminoacid test) を実施したところ所属の明らかになった非定型株が 193 株見出された事を報告した。

そこで今回はこれら所属の明らかになった 193 株の生化学的性状と KCN. Aminoacid test の比較について報告する。

2 実 験 方 法

2.1. 生化学的性状

第1報に記載した。

2.2. KCN test²⁾

(1) 基礎培地

Proteose peptone No. 3	0.6 g
食 塩	1.0 g
蒸留水	100.0ml

(2) KCN液

磷酸水素 2 ソーダ	2.0 g
磷酸 2 水素カリウム	0.05g
1 %KCN水溶液	3.0ml
蒸留水	100.0ml

判定は被検株のブイヨン 18 時間培養菌を 1 白金耳移

植し 2 日間観察し、発育濁濁を認めたものを陽性とした。

2.3. Aminoacid decarboxylation test³⁾

1-リジン(L), 1-アルギニン(A), 1-オルニチン(O), 1-グルタミン酸(G₃₇), (G₂₅) の各アミノ酸を 1 %に含んだ基礎培地を使用する。

(1) 基礎培地

Bacto-肉エキス	5.0 g
Proteose peptone No. 3 (Difco)	5.0 g
ブドウ糖	0.5 g
Pyridoxal	5.0mg
0.2% bromocresol purple	5.0ml
0.2% cresol red	2.5ml
蒸留水	1000.0ml

培地は pH メーターを用いて正確に 6.0 に修正し、小試験管に分注、滅菌後滅菌流動パラフィンを重層する。

菌の移植後 L, A, O, Control は 37°C に培養し、毎日 10 日間観察を続け黄色から紫色に変色したときを陽性として記録する。G₃₇ は 37°C, G₂₅ は 25°C に 24 時間培養後、その中に 0.25N 塩酸 0.2cc を加え、G₃₇ はそれから 48 時間、G₂₅ は 5 日間培養して更に 0.25N 苛性ナトリウム 0.2cc を加え成績を判定した。

3 実 験 成 績

Escherichia coli (E. coli), *Escherichia freundii* (E. freundii), *Klebsiella, Cloaca* の非定型株 193 株の

生化学的性状, KCN., Aminoacid test を次に示す.

E. coli: 非定型 *E. coli* 46株 (輸入株 2株, 健康人株 8, 株乳牛株 36株) の各成績を第1表その1に示す.

す. その2にはその1に示した Aminoacid test を A ~ J 型に分け, IMViC, ゼラチン, 硫化水素の各反応を主体とした培養型と比較した成績を示す.

第1表その1 非定型 *F.coli* 46株

菌株数	輸入株	健康人株		乳牛株		
	2	6	2	30	3	3
Glucose	2++	6++	2++	30++	3++	3++
Mannit	2++	6++	2++	30++	3++	3++
Adonit	2-	6-	2-	1+.29-	3-	3-
Dulcit	2+	4+.1×.1-	2×	16+.8×.6-	2+.1-	3+
Inosit	2-	1×.5-	2-	30-	3-	3-
Lactose	2+	6+	2+	26+.4×	3+	3+
Salicin	2+	1+.3×.2-	1+.1×	9+.18×.3-	3×	3×
Sucrose	2-	3+.1×.2-	2-	13+.2×.15-	2+1-	1+.2-
Indole	2-	1+.5-	2-	27+.3-	3+	2+.1-
Mr	2+	6+	2+	30+	3+	3+
Vp	2-	6-	2-	30-	3-	3-
Citrate	2-	1+.5-	2-	5+.25-	3-	3-
Urea	2-	6-	2-	30-	3-	3-
Gelatin	2-	6-	2-	30-	3+	3-
H ₂ S	2-	6-	2-	23+.7-	3-	2+.1-
KNO ₃	2+	6+	2+	30+	3+	3+
Motility	2+	4+.2-	2-	22+.8-	2+.1-	2+.1-
KCN	2-	6-	2-	30-	3-	3-
L	1×.1-	4+.1×.1-	2+	14+.8×.8-	1+.2×	1×.2-
A	1+.1×	1+.5×	2×	3+.15×.12-	1+.2×	1+.2×
O	1×.1-	4+.2-	2+	19+.3×.8-	3+	2+.1-
G ₃₇	2+	6+	2-	30+	3+	3-
G ₂₅	2+	6+	2-	30+	3+	3-

注: +24時間以内に陽性 -陰性 ×遅れて陽性

第1表その2 生化学的性状と Amino acid test の比較

IMViC	ゼラチン	硫化水素	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	合計
++--++	+	+	4	10	3	-	2	-	3	1	1	-	24
++-+-+	+	+	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1
++-+-	+	+	-	3	1	1	-	-	-	-	-	-	5
-+-	+	+	-	6	-	-	2	2	-	2	-	1	13
++-+-	+	+	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	3

注: 表中の数値は菌株数を示す.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
L	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-
A	+	-	-	-	+	+	-	+	+	+
O	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-
G ₃₇	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
G ₂₅	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-

インドール反応陰性株, クエン酸ソーダ陽性株, ゼラチン液化株, 硫化水素産生株の如き非定型の性状を示す.

第2表 非定型 *F.freundii* 5株

菌株数	健康人株	国内株
	1	4
Glucose	1++	4++
Mannit	1++	4++
Adonit	1+	1+.3-
Dulcit	1-	3+.1-
Inosit	1+	1+.2×.1-
Lactose	1+	4+
Salicin	1+	1+.3×
Sucrose	1+	4+
Indole	1-	4-
Mr	1+	4+
Vp	1-	1+.3-
Citrate	1+	4+
Urea	1+	3+.1-
Gelatin	1-	4-
H ₂ S	1-	1+.3-
KNO ₃	1+	4+
Motility	1+	3+.1-
KCN	1+	4+
L	1-	4-
A	1+	4+
O	1-	4-
G ₃₇	1-	4-
G ₂₅	1-	4-

した菌株のKCMと Aminoacid test に前者においてすべて陰性，後者において定型 *E. coli* と一致した菌株は46株中26株，G₃₇，G₂₅陽性株は15株，その他の5株は不定であつた。

E. freundii：非定型 *E. freundii* は健康人株1株，国内株4株合計6株である。これらの成績を第2表に示す。

アドニット，硫化水素，VP の各反応から非定型 *E. freundii* と判定した分離株の KCN と Aminoacid test はいずれも 定型 *E. freundii* と同一であつた。

Klebsiella：輸入株5株，国内株48株合計53株と *Klebsiella* の主性状である VP 反応が陰性のため所属不明に加えた9株（輸入株8株，国内株1株）の成績を第3表に示す。

第3表 非 定 型 *Klebsiella*

	非 定 型 <i>Klebsiella</i> 53 株				所属不明9株	
	国内株3株	国内株42株	国内株3株		国内株1株	
	輸入株1株	輸入株1株	輸入株1株	輸入株2株	輸入株3株	輸入株5株
Glucose	4++	43++	4++	2++	4++	5++
Mannit	4++	43++	4++	2++	4++	5++
Adonit	4+	41+, 2-	4+	2+	4+	5+
Dulcit	4+ or -	43+ or -	4+ or -	2+ or -	4+ or -	5+ or -
Inosit	4+	43+	4+	1+, 1-	4+	5+
Lactose	4+	43+	4+	2+	4+	5+
Salicin	4+	43+	4+	2+	4+	5+
Sucrose	4+	43+	4+	2+	4+	5+
Indole	4+	43-	4+	2-	4-	5+
Mr	4+	43+	4-	2-	4+	5+
Vp	4+	43+	4+	2+	4-	5-
Citrate	4+	43+	4+	2+	4+	5+
Urea	4+	43+	4+	1+, 1-	4+	1+, 4-
Gelatin	4-	2×. 41-	4-	1+, 1-	4-	5-
H ₂ S	4-	43-	4-	2-	4-	5-
KNO ₃	4+	43+	4+	2+	4+	5+
Motility	4-	43-	4-	2-	4-	5-
KCN	4+	43+	4+	2+	4+	5+
L	4+	43+	4+	2+	4+	5+
A	4-	43-	4-	2-	4-	5-
O	4-	43-	4-	2-	4-	5-
G ₃₇	4-	43-	4-	2-	4-	5-
G ₂₅	4-	43-	4-	2-	4-	5-

IMViC が++++， -++， +-++， アドニット， イノシット非分解， 尿素非分解， ゼラチン液化の分離株並びに所属不明に加えた IMViC -++， +-++ を示した分離株の KCN と Aminoacid test はいずれも定型 *Klebsiella* と同一の成績を示した。

Cloaca：輸入株20株，国内株69株合計89株の成績を第4表に示す。

第4表に示す如くいずれも運動性を有するがゼラチンを液化しない分離株で，稀に尿素非分解，硫化水素産生株も見られる。これらの KCN と Aminoacid test は前者においてすべて陽性，後者において定型 *Cloaca* と同様に A，O を分解した菌株は輸入株に5株，国内株に57株合計62株であつた。その他の27株はOのみ分解するか又は G₂₅ をも分解するが如き不定な性状を示した。

第4表 非 定 型 *Cloaca*89 株

菌株数	国 内 株 69 株								輸 入 株 20 株				
	57	6	1	1	1	1	1	1	5	3	6	5	1
Glucose	57++	6++	++	++	++	++	++	++	5++	3++	6++	5++	++
Mannit	57++	6++	++	++	++	++	++	++	5++	3++	6++	5++	++
Adonit	57—	6—	×	+	—	—	—	—	5—	3—	6—	5—	—
Dulcit	2+.55—	6+	+	—	+	×	+	+	5—	3+	6—	1+.4—	+
Inosit	40×.17—	6—	×	—	×	×	+	+	2×.3—	3—	6—	5×	×
Lactose	57+	6+	+	+	+	+	×	+	5+	3+	6+	5+	+
Salicin	9+.48×	6×	×	×	×	+	+	×	1+.4×	3×	6×	5×	×
Sucrose	53+.4—	6+	+	+	+	+	+	+	4+.1—	3+	6+	5+	+
Indole	57—	6—	—	—	—	—	—	—	5—	3—	6—	5—	—
Mr	57—	6—	—	—	—	—	—	—	5—	3—	6—	5—	—
Vp	57+	6+	+	+	+	+	+	+	5+	3+	6+	5+	+
Citrate	57+	6+	+	+	+	+	+	+	5+	3+	6+	5+	+
Urea	57+	6+	+	+	+	±	+	+	3+.2—	3—	2+.4—	5+	+
Gelatin	57—	6—	—	—	—	—	—	—	5—	3—	6—	5—	×
H ₂ S	57—	6—	—	—	—	—	—	+	5—	3—	6—	5—	×
KNO ₃	57+	6+	+	+	+	+	+	+	5+	3+	6+	5+	+
Motility	57+	6+	+	+	+	+	+	+	5+	3+	6+	5+	+
KCN	57+	6+	+	+	+	+	+	+	5+	3+	6+	5+	+
L	57—	6—	—	—	+	—	—	—	5—	3—	6—	5—	—
A	57+	6—	—	+	×	—	—	—	5+	3—	6+	5+	+
O	57+	6+	+	—	—	+	+	×	5+	3+	6+	5+	+
G ₃₇	57—	6—	—	—	—	—	—	—	5—	3—	6—	5—	—
G ₂₅	57—	6—	—	—	—	—	—	+	5—	1+.2—	6+	5+	+

4 考 察

乳糖分解菌の生化学的性状に関する研究^{2,4-7)}は数多く見受けられ、糖特に乳糖、アンモニアクエン酸ソーダ、インドール、硫化水素等の反応が定型的性状を示さなくとも他の性状を具備しておれば一定の属として判定するようになって来た。そこでかような非定型株について KCN と Aminoacid test を実施したところ、IMViC、硫化水素、ゼラチンの反応から非定型 *E. coli* と判定した46株は前者においてすべて定型 *E. coli* と同様陰性の成績を示し、後者においては26株が定型 *E. coli* と一致し、定型 *E. coli* の有する強い Glutamic acid decarboxylase 即ち G₃₇, G₂₅ に対して15株が陽性の反応を示したに過ぎず、他の5株は不定であった。Møller³⁾も生化学的性状から定型 *E. coli* と何等差を認めないにも拘わらず G₃₇, G₂₅ 陰性の *E. coli* を報告しているが著者の実験からみてかような陰性株は非定型 *E. coli* に特に多数見受けられるように思われた。また *E. coli* の培養型と Aminoacid test の間に特に関連性は認められなかった。

定型 *E. freundii* は強い Arginine decarboxylase を有しているが非定型 *E. freundii* 5株の Aminoacid test はいずれも A 陽性を示し、KCN も陽性から定型

E. freundii のそれと同様の成績であった。

定型 *Klebsiella* は強い Lysine decarboxylase を有しているが IMViC、糖、尿素、ゼラチンの反応成績から非定型と思われる62株に対する Amino acid test は KCN と共に 定型 *Klebsiella* と同様の成績であった。

なお *Klebsiella* の VP 反応陽性は周知の如くであるが著者の分離株の中から VP 反応陰性と思われる株が9株検出された。これらの KCN と Aminoacid test はすべて定型 *Klebsiella* と同様であったがこの9株は VP 反応陰性という点についてのみ他の研究者の報告と異なっており坂崎⁸⁾が強調している22°Cにおいて再試験した場合或いは陽性の反応を示すかもしれない。

Cloaca はゼラチン液化能を主体として定型と非定型に分けたがこれら非定型 *Cloaca* はいずれも運動性を有し、KCNは陽性であった。しかし Amino acid test において定型 *Cloaca* と同様の成績を示した菌株は89株中62株で他の27株は不定であった。

このように非定型 *E. coli*, *E. freundii*, *Klebsiella*, *Cloaca* に対する KCN と Aminoacid test の効果をみると KCN はすべて定型株と同様の成績を示した。しかし Amino acid test は *E. freundii*, *Klebsiella* に安

定した成績を示したが *E. coli*, *Cloaca* においてはすべてに安定しているとは思えなかった。

要するに生化学的性状のうち1種又は2種の性状を異にし、他の性状からみてある一定の属と判定される非定型株に対しては Amino acid test も指針にはなるが非定型 *E. coli*, *Cloaca* の如く不安定な例もあることからあくまでも補助的診断の役割から逸脱出来ないのではないと思われる。

これに反し KCNは Møller,⁹⁾ Edwards¹⁰⁾も報告している如く24時間以内に判定出来る事、属特異性を示す事から一般の生化学的性状検査とあわせて診断的価値のある試験法であると思われる。

5 結 論

第1報に引き続いて非定型 *E. coli*, *E. freundii*, *Klebsiella*, *Cloaca* 193株の生化学的性状と KCN test, Aminoacid decarboxylation test を比較した結果。

(1) KCN test は非定型 *E. coli*, *E. freundii*, *Klebsiella*, *Cloaca* の各属とも 定型株と同様の成績を示した。

(2) Aminoacid decarboxylation test は非定型 *E. coli* 46 株において定型株と一致したのは26株、G₃₇, G₂₅に陽性を示した菌株は15株、他の5株は不定であった。非定型 *Cloaca* においては89株中62株が定型株と一致し、他の27株は不定であった。非定型 *E. freundii* 5株、非定型 *Klebsiella* 53株においてはいずれも定型株と同様の成績であった。

稿を終るに臨み御指導、御援助をたまわった当試験所衛生微生物部長岩原繁雄博士、予防衛生研究所坂崎利一博士、家畜衛生試験場波岡茂郎博士ならびに御指導をたまわった日大農獣医学部教授小堀進博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 林長男：衛生試報, 78, (1960).
- 2) 坂崎他：腸内細菌検索法, 納谷書店, 東京 (1956)
- 3) V. Møller : *Acta Path. Microbiol. Scand* : 36, 158 (1954)・
- 4) F. Kauffmann : *Enterobacteriaceae*. 2nd., Ed. Munksgaard, Copenhagen, (1954).
- 5) 吉田忠：日伝染会誌, 30, 118, (1956).
- 6) 吉田忠：日伝染会誌, 30, 688, (1956).
- 7) 吉田忠：日伝染会誌, 30, 697, (1956).
- 8) R. Sakazaki, and S. Namioka : *Japan. J. Exp. Med.*, 27, 273, (1957).
- 9) V. Møller : *Acta Path. Microbiol. Scand.*, 34, 115, (1954).
- 10) P.R. Edwards and W.H. Ewing : *Identification of Enterobacteriaceae*, Burgess Publishing Company, Minneapolis, (1955).

Summary

In following to the preceeding paper 193 atypical strains of *Escherichia coli*, *Escherichia freundii*, *Klebsiella* and *Cloaca* were compared with the corresponding typical strains in their biochemical characters, KCN test and aminoacid decarboxylation test.

The following results were obtained :

- (1) No difference existed between the typical and atypical strains in KCN test.
- (2) In amino acid decarboxylation test atypical strains of *Escherichia* and *Klebsiella* behaved alike to the corresponding typical strains but those of *Escherichia coli* and *Cloaca* somewhat deviated from the reaction scheme of the corresponding typical strains.

Received February 29, 1960

訂正：「原水爆実験による放射能汚染の研究（第9報）」長沢佳熊・榎田義彦・亀谷勝昭・城戸清雄
 Table 4. (p.462) をつぎのように訂正する。

Table 4. Radioactivities of the nuclides in fish livers and comparison of those with the maximum permissible concentration.

Sample No.	Radioactive nuclide	μCi	Comparison with MPC of a single nuclide ²⁾		Standard	Scaler
			Welfare Ministry Japan (1955)	I. C. R. P. U. N. (1958)		
200	^{59}Fe	5.01×10^{-3}	$\frac{1}{43.9}$ (blood)	$\frac{1}{37.6}$ (G.I.)	^{59}Fe	Scintillation counter.
200	^{65}Zn	5.66×10^{-2}	$\frac{1}{2332.2}$ (bone)	$\frac{1}{5.6}$ (total body, prostate, liver)	^{65}Zn	phosphor : NaI (Tl) 2" $\phi \times 2$ "
130	^{90}Sr (+ ^{90}Y)	2.63×10^{-6}	$\frac{1}{669.2}$ (bone)	$\frac{1}{238.1}$ (bone)	^{90}Y from ^{90}Sr	Tracerlab Super Scaler, End window type, Mica
200	$^{115\text{m}}\text{Cd}$	1.23×10^{-2}		$\frac{1}{7.7}$ (GI)	RaD+E	1.6mg/cm ²

- 1) These values show the radioactivities at the fishing time per 10g wet sample.
- 2) Comparison between the radioactivity of the sample livers and those of the occupational maximum permissible dose of a single nuclide on the assumption that the Wet sample intake dose is 10g per day or 70g per week.

抄 録

クマリン誘導体の蛍光に関する研究(第1報)

ワルファリンの蛍光分析

市村陽二: 薬誌, 79, 1079(1959).

クマリン誘導体はその多くが蛍光を発する事実より、これら一連の蛍光分析を企図し、現在殺そ剤として繁用されているワルファリンについて検討した。

ワルファリの蛍光スペクトルは可視部より紫外部にわたり、そのピークは紫外部にあり、青色を呈する。この蛍光スペクトルより二次フィルターに430を用い、その発蛍光性、安定度、溶媒、およびpHによる蛍光相対強度の変化などについて検討した結果、ワルファリンの蛍光は割合強く、安定であり、また濃度と蛍光相対強度との間に0.5~8.0g/mlの間で直線関係が成立するので微量分析法としての蛍光定量が可能であることを確認した。

医薬品の蛍光分析に関する研究(第6報)

塩化コタルニンの蛍光分析

市村陽二: 分析化学, 8, 557(1959).

塩化コタルニンは蛍光を発し、その蛍光スペクトルのピークは水溶液で500~505m μ 、アルコール溶液で530~535m μ 、またアルカリ性水溶液で480m μ 、アルカリ性アルコール溶液で470~475m μ であり、蛍光相対強度とpHの関係はpH 11.5ぐらいより急激に強度を増し、pH 12.8で安定し、溶媒はアルコールが最大強度を示した。また蛍光相対強度と濃度はアルコール溶液において0.1~1.0 μ g/mlの間で直線関係が成立することを認めた。ゆえに発蛍光条件を一定にすれば塩化コタルニンの微量定量法として蛍光分析が可能である。口紙に蛍光スペクトルは480m μ にピークを有するゆえ、口紙自身の蛍光を分離することにより、口紙上直接定量も可能である。

4-アミノ-5-ヒドロキシメチル-2-メチルピリジンの合成

中島辰巳・遠藤勝: 日化, 81, (1960).

ケイレン物質であるとともにビミタンB₆拮抗体でもある4-アミノ-5-ヒドロキシメチル-2-メチルピリジンと近縁の構造を有する題記化合物を合成するため、5-エチル-2-メチルピリジンから出発、N-オキシド化して後、4位にニトロ基を入れ鉄と酢酸による還

元を行なつて4-アミノ-5-エチル-2-メチルピリジンとし、アセチル化して4位のアミノ基を保護しておき、氷酢中無水クロム酸で酸化すれば5位のエチル基はアセチル基となり、これをハロホルム反応でカルボキシル基に代え希塩酸と煮沸して脱アセチル化し次いで常法通りエステル化すると4-アミノ-5-エトオキシカルボニル-2-メチルピリジンとなる。これを水素化アルミニウムで還元して目的物をえた。

ピリジンカルボン酸誘導体に関する研究(第1報)

4位に置換基を有するピコリン酸及び5-エチルピコリン酸の合成

中島辰巳・遠藤勝: 薬誌投稿中

アルキルピコリン酸より強い抗菌力を有するピリジンカルボン酸誘導体をえるため、ピリジン核の4位に電子放出性の強い置換基を有するA, B 2種類の化合物を合成した。

(A) 4-X-Picolinic acid (X=OCH₃, OC₂H₅, OC₆H₅)

(B) 4-Y-5-ethyl picolinic acid (Y=OCH₃, OC₂H₅, Cl)

A化合物は4-nitro-2-methylpyridine-N-oxideの4位置換反応でニトロ基の代りにXを入れ、脱オキシ化、次いで過マンガン酸カリで酸化して目的物をえた。B化合物は5-ethyl-2-methyl-4-nitro-pyridine-N-oxideから出発、Aの場合同様4位の置換でYを入れ、Boekelheide転位反応で2位のメチル基をアセトキシメチル基とし塩酸で脱アセチル化し、次いでBaill反应でアルデヒドに変え酸化銀又は過酸化水素による緩やかな酸化を行なつて目的のカルボン酸とした。

ピリダチン誘導体の合成(第3報)

3-メトキシ-及び3-ヒドロキシピリダチン-1-オキシド

井下田浩: Chem. Pharm. Bull., 7, 938(1959).

3-メトキシピリダチンを氷酢中過酸化水素水で処理すると、モノ-N-オキシド(1)が得られる。N-オキシド基は1位か2位のいずれかであるが、(1)をオキシ塩化磷と作用させると、3-メトキシ-6-クロルピリダチンを得られることから、N-オキシド基は1位に付いていることを証明した。(1)は水酸化ナトリウム溶液で容易に脱メチル化され、3-ヒドロキシピリダチン

-1-オキシド(Ⅱ)となる。(Ⅱ)は紫外部吸収及び PKa 値から、2つの互変異性即ち、3-ヒドロキシピリダチン-1-オキシド及び、3-ピリダゾン-1-オキシドのうち、前者の寄与が大で、かなり酸性の強いフェノール性水酸基を持っていることがわかった。

ピリダチン誘導体の合成(第4報)

3, 6-チメトキシピリダチン-1-オキシドとオキシ塩化磷との反応

井下田浩: Chem. Pharm. Bull. 投稿中

前報において、3-メトキシピリダチン-1-オキシドをオキシ塩化磷と作用させると、N-オキシド基に対してオルト位(6位)に塩素が入ることを報告したが、今回は既にオルト位がメトキシル基で置換されている、3, 6-ヂメトキシピリダチン-1-オキシドについてオキシ塩化磷と反応を行なった結果、N-オキシド基に対してパラ位(4位)に塩素の入った、3, 6-ヂメトキシ-4-クロルピリダチンを得た。

第1級及び第2級アミンの一定性反応

神谷庄造: 分析化学, 9, 26 (1960).

芳香族及び脂肪族の1, 2級アミンは二硫化炭素と反応して、それぞれ異なる化合物を生成し、これらは2, 6-dibromoquinonechlorimide とそれぞれ特有の呈色反応を行なうから、1, 2級アミンを識別することができる。即ち、(1)芳香族第1級アミンはチオ尿素誘導体となり、持続する赤紫色、(2)脂肪族第1級アミンはジチオカルバミン酸塩となり、赤色を呈した後に脱色するか、または黄色を呈する。(3)脂肪族第2級アミンは相当するジチオカルバミン酸塩となり黄色を呈する。またメチル(エチル)アニリンは同様にして緑色、ジメチル(エチル)アニリンは二硫化炭素と反応しないで徐々に青色のインダミン色素をつくる。アミノ酸類は水およびピリジンの1滴を加えて反応させれば赤色となる。芳香族第1級アミンにては感反がややおとり、また一般に-M効果をもつ置換基のある芳香族第1級アミンおよび酸アミド態のアミノ基は陰性である。

印度蛇木の栽培について

川谷豊彦・宮崎幸男: 熱帯農業, 3, 92(1960).

主としてインドに於ける印度蛇木の栽培に関する総説である。

External Characters and Alkaloids of the L. Artificial Interspecific F_1 Hybrid between (○) *Papaver orientale* L.(♀) and *P. somniferum*

Toyohiko KAWATANI and Haruyo ASAHINA: *Jap. Jour. Genet.*, 34, 353 (1959).

1) オニゲシ(♀)とケシ(♂)の人為的種間雑種 F_1 がつくられた。

2) その染色体数 $2n=32$ 。

3) 母植物に似て多年生であった。

4) 成葉は母植物に似て両面有毛、葉柄は管状であった。しかして葉の性質は生長の時期により両親に似る様式と程度を異にしていたことは興味深い。発芽後数カ月は母植物に酷似するが、4月初旬から母よりも父植物に似初め、5月下旬からは両親の中間であった。

5) 茎、花梗、花蕾、花葉はすべて母植物に似ていた。花茎の分枝の様式は父植物のものに似ていた。

6) モルヒネ、コデイン、テバイン、イソテバインの存在が化学的分離とペーパークロマトにより証明された。

7) モルヒネとコデインは父植物から、またイソテバインは母植物から遺伝されたと考えられる。

8) 母植物に特有なアルカロイドたるオリバピンは証明されなかった。

The Biosynthesis of Plant Glycosides I. Monoglucosides

Tsutomu YAMAHA and C. E. CARDINI: *Arch. Biochem. Biophys.*, 86, 127 (1960).

フェノール類と uridine diphosphate glucose (UDPG) からグルコシドを生成する酵素を wheat germ から部分的に精製した。hydroquinone を基質すると次式によって arbutin を生ずる。



生成した arbutin はペーパークロマトグラフィー、酸水解および β -glucosidase を用いて確認した。その反応速度は用いたフェノール類により異なり、つぎの順で減少する。

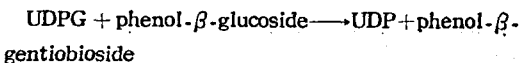
hydroquinone > hydroxyhydroquinone > methoxyhydroquinone > resorcinol > pyrogallol > pyrocatechol.

The Biosynthesis of Plant Glycosides

II. Gentlobiosides

Tsutomu YAMAHA and C. E. CARDINI: *Arch. Biochem. Biophys.*, 86, 133 (1960).

wheat germ から次式を触媒する酵素を分離精製した、



この酵素はグルコシドを生成する酵素を含まず、フェノールグルコシドおよびフェノール誘導体のグルコシドに特異的にはたらく。すなわち *arbutin*, *salicin*, *p*-および *m*-methoxyphenol glucoside, *resorcinol glucoside* および *mandelnitrile glucoside* に作用してそれぞれのゲンチオビオシドをつくる。なお単糖類、二糖類、多糖類は基質とはならない。

無菌試験について (I)

山地幸雄：モダンメディア, 5, 560 (1959)。

無菌試験の成績の示す限界について、培地の性能、及び抜き取り個数の統計学的意味をもととして論述した。

現在用いられる無菌試験用培地は、結核菌などの栄養要求の高い菌種の発育、検出を許さないのみならず、最終判定迄の日数は制限を受けるので、無菌試験に合格したことは、あらゆる微生物の存在しないことを保証するものではない。

検体の抜き取りは、十分多くの個数行なわないと、無菌試験の成績の統計学的意味は極めて薄弱となる。

無菌試験について (II)

山地幸雄：モダンメディア, 6, 75 (1960)。

無菌試験の実験室における操作について説明した。実験条件を無菌的とするための器具、および操作、油剤の無菌試験、対照試験の方法、培養温度および時間、観察および判定の方法を解説した。

Taxonomic Studies of Fungi on Stored Rice Grains III. *Penicillium* Group (*Penicillia* and Related Genera) 2

Shun-ichi UDAGAWA: Jour. Agr. Sci. Tokyo Nogyo Daigaku, 5, 5 (1959)。

貯蔵米より分離した *Penicillium* 属 14 種, *Scopulariopsis* 属 2 種, *Aspergillus* 属 1 種を記載し、さきに報じた 55 種に加えた。これらのうち次の 5 種は新種と認められる。

Penicillium hirayamae n. sp. *P. ochrosalmoneum* n. sp. *P. phialosporum* n. sp. *P. brunneum* n. sp. *Scopulariopsis melanospora* n. sp.

また次の 4 種は本邦で未発見のものである。

P. vinaceum Gilman et Abbott *P. stipitatum* Thom *P. vermiculatum* Dangeard *P. spiculispurum* Lehman (一部を日本農芸化学会昭和 34 年度大会で講演した)。

Studies on Pathogenic Halophiles. I. Identification and Survival Study.

Yukio YAMAZI · Tsuneo KOZIMA · Tsuyoshi SHIBA · Tiuiti ISHIZEKI and Sadayoshi HATTA: *Jap. J. Microbiol.*, 3, 27 (1959)。

N4 and EB102 strains isolated respectively by Takikawa and Fujino from cases of food-poisoning were reasonably identified as *Pseudomonas* or *Vibrio*, and they differed only in their activity with arabinose, in their morphological and biological characteristics. Their biological activities were strengthened in media containing three per cent sodium chloride.

In survival studies of N4 and EB102 strains, it was found that magnesium sulfate contributed more favorably to their survival than sodium chloride, but even the former supported the survival for only two days, and not for five days. On the contrary, these organisms were alive more than 67 days in 30 to 100 per cent marine water.

Studies on Pathogenic Halophiles. II. Salt Requirements for Growth and Survival.

Yukio YAMAZI · Tsuneo KOZIMA · Tsuyoshi SHIBA · Tiuiti ISHIZEKI and Sadayoshi HATTA: *Jap. J. Microbiol.*, 3, 33 (1959)。

The best growth of N4 and EB102 strains was observed in the presence of 0.4 to 1.2 M (2.3 to 7.0 per cent) sodium chloride. The sodium chloride requirement of the halophilic strains was not specific. With salt in which anion substitution was made, chloride, bromide, sulfate, and nitrate were found to contribute to the survival of N4 in the presence of sodium. Iodide not to contribute to the survival. Chloride and bromide contributed to survival of EB102 in the presence of sodium, but sulfate, nitrate and iodide did not. When cation substitutions were made, sodium, magnesium, and potassium contributed to the survival of both strains in the presence of chloride. The degree of the beneficial effect of ions was observed in order of above description. Magnesium was more favorable to these organisms than sodium in the presence of sulfate. The maximum concentration allowing growth of these halophiles was around 1.6M even for the most effective salts.

These investigations on the effect of cations and anions were made by a substitution method. In addition, the experiment was performed with res-

pective media added with also 0.05 M sodium chloride.

Studies on Pathogenic Halophiles. III. Nutritional Requirements.

Yukio YAMAZI-Tsuneo KOZIMA-Tsuyoshi SHIBA-Tiuiti ISHIZEKI and Sadayoshi HATTA:
Jap. J. Microbiol., 3, 125 (1959).

The pathogenic halophiles, supposedly belonging to *Pseudomonas* or *Vibrio*, did not require definite essential growth factors.

Strain N4 grew well in casein acidhydrolyte and slightly poorly in tryptophane plus cystine, and strain EB102 grew in casein acidhydrolyte but not in the two aminoacids. Both of these strains could not utilize nitrate as a source of nitrogen. Although the pathogenic halophiles grew in a 3 per cent sodium chloride Simmons' citrate medium containing ammonium as a sole source of nitrogen, successive culture was not done at that time. In a synthetic medium containing 15 to 16 aminoacids, strain N4 grew well, while strain EB102 grew poorly in a few exception. This suggests that a favorable element is present in the casein acidhydrolyte to promote the growth of EB102.

医薬品中の不純物の規則に関する研究(ヒ素)

小川俊太郎・森秀将・叶多謙蔵：昭和34年度厚生科学研究報告

共同検体タルクと当支所の担当した、ゼラチン、還元鉄、酸化チタン、インジゴカルミン、塩化メチルロザニリンの試験結果および澱粉、乳糖のヒ素試験法について試みた方法を報告する。検体の前処理は主として公定書に従い、定量は食品添加物公定書と素試験法(案)(以下食添法という)に従うとともにモリブデンブルー改良法によつても定量し両者の結果を比較した。また使用する濾紙についても検討した。

タルクは食添法、JNFⅡ酸化チタン法(HF法)、化粧品用原料標準規格(案)および殺虫剤ヒ素試験法の4法について前処理を行ない比較検討した。澱粉の前処理には硝酸マグネシウム灰化法を用いて良い結果をえ、これが乳糖にも応用できることを知った。

担当品目中塩化メチルロザニリン、インジゴカルミンは限度以上のものがみられなかったが、ゼラチン、酸化チタンの内いくらかは限度以上のものがあつた。

日本薬局方

長沢佳熊：分析化学，8，543 (1959)。

日本薬局方，国民医薬集など薬品の公定書の一般分析化学従事者に対する紹介である。末尾には，第七日本

薬局方(昭和36年3月公布予定)の構想が記載されている。

公定書の数値とその許容誤差の解決について

その1 長沢佳熊：公定書協定会報 1, (1957)。

その2 長沢佳熊：同上，3, 4, (1959)。

インシュリンの検定

長沢佳熊：糖尿病，2，59 (1959)。国家検定項目，とくに生物学的定量法に関する過去の成績，意義，解釈を記載し，筆者がアメリカやカナダで見聞した装置などをも紹介している。

ペプチドホルモン

その1 長沢佳熊：Medical Review 3, 4, (1959)。

その2 長沢佳熊：同上，3, 25, (1959) ペプチドホルモンの化学の進歩綜説を，

1. ペプチドホルモンの種類 2 生体内におけるペプチドホルモン 3 各種動物から得られる同種類ホルモンの差違 4 インシュリン 5 グルカゴン 6 メラニン細胞拡張ホルモン 7 副腎皮膚刺激ホルモン 8 成長ホルモン 9 その他の脳下垂体前葉ホルモン 10 オキシトシン 11 パンブレンシン 12 アンギオテンの各章に分けて記述している。

オキシトシンとパソブレンシン

長沢佳熊：ホルモンと臨床，5, 66(1958)。綜説

インシュリン製剤とその化学

長沢佳熊：ホルモンと臨床，7, 505(1959)。

亜鉛と生体

長沢佳熊：日本薬剤師協会雑誌，11, 32(1959)。

融閉ガラス毛细管を用いるステロイド呈色反応の安定化

長沢佳熊・渡辺俊雄・分析化学，9, 13(1960)。

ステロイドの呈色反応には硫酸を単独に，又は，硫酸と各種の試薬を用いるものがあるが，いずれも変色しやすい，この反応をガラス毛细管中でおこない融閉するか，あるいは呈色したものをガラス毛细管中に融閉すると色は安定となり，ステロイドの同定に役立つ。

融閉ガラス毛细管を用いるステロイドのけい光反応

長沢佳熊，渡辺俊雄：分析化学，9, 19(1960)。

ステロイドを硫酸により，又は Scherrer 法により発色させ，経時変化により限色したものに 360mμ の紫外線を照射すると著明なけい光を発するものがある。これをガラス毛细管に融閉しておくとき長くけい光を保つことができ，ステロイドの同定に役立つ。

融閉ガラス毛细管を用いるステロイドの呈色反応物の点滴試験

長沢佳熊，渡辺俊雄：分析化学，9, 79(1960)。

ステロイドを硫酸とフルフロールとで発色させる

Wvker 法をガラス毛细管で行なっても呈色は長く保たないが、変化したものをロ紙に点滴すると外縁に反

応当初の呈色を認め、ステロイドの同定に役立つ。

講演題目

神谷匠造：第1級および第2級アミンの定性反応第3回日本薬学会関東支部総会 (Nov. 7, 1959)

小川俊太郎：選択白土を使うビタミンD定量法 (第3報) 第58回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (Mar. 14, 1959)

小林正：選択白土を使うビタミンD定量法 (第4報) 第60回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (Jul. 4, 1959)

小川俊太郎：選択白土を使うビタミンD定量法 (第5報) 第64回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (Mar. 2, 1960)

小川俊太郎：2-methyl-4-amino-5-hydroxymethylpyridine の合成 第114回ビタミンB研究委員会 (Oct. 24, 1959)

小川俊太郎：2-methyl-4-amino-5-hydroxymethylpyridine の乳酸菌増殖におよぼす影響 第114回ビタミンB研究委員会 (Oct. 24, 1959)

小川俊太郎：Lactobacillus arabinosus のビタミンB₆要求性 第115回ビタミンB研究委員会 (Dec. 4

～5, 1959)

小川俊太郎：Streptococcus faecalis の増殖におけるビタミンB₆とアラニンの関係 第116回ビタミンB研究委員会 (Jan. 23, 1960)

辻章夫：イオン交換樹脂による有機微量分析法 ペンタシアノアクオフェリエートによる芳香族第1級アミンの検出法 昭和34年度化学関係学協会連合秋季研究発表大会 (Oct. 15, 1959)

Kakuma NAGASAWA・Yasumasa KIDO Yoshihiro Kashida: Radio-nuclides found in Livers of Tunas from the Pacific in 1958.

第8回国連科学委員会提出 (May. 1960) 衛生試報第79号に投稿予定

Kakuma NAGASAWA・Shoichi KAWAMURA and Akira TANAKA: Research on Radioactivity in Stock Rain Water of Lighthouses in Japan.

第8回国連科学委員会提出 (May, 1960) 衛生試報第79号に投稿予定

国家検定，国家検査等の試験成績報告

総務部 業務課

昭和34年（1月～12月）における試験検査などの状況は次のとおりである。

国家検定については，昨年同様ブドウ糖注射液がもっとも多く全体の約27.7%をしめ，ついでイソニアジド，リンゲル液の順で全体の約50.6%に及んでいる。昨年7月1日から大阪支所においてもブドウ糖注射液の検定を行っているがその取扱件数は総数687件の約62.1%に達している。

国家検査は検査命令の解除に伴い年々減少しているが，本年は昨年の約38.4%に減少している。

これに反し製品検査は年々増加し昨年に比べ約12.1%（2,259件）増加して前記国家検査の減少を補っている。

昨33年から実施された注射筒等三品目の輸出検査は輸出検査法の改正と相俟って順調にのび2,900余件を数えている。

以上の外輸入検査，特行試験，一般依頼試験及び一斉取縮検査等についても増減はあるが全体としては3.33%（1,146件）の増加となり年々その数を更新している。

衛生試験所における検査状況

（昭和34年）

件 名	試 験 機 関		合 計
	東 京	大 阪	
国 家 検 定	1,588件	898件	2,486件
国 家 検 査	569	284	853
製 品 検 査	13,086	7,837	20,923
輸 出 検 査 {	食 品	5	5
	用 具	146	2,903
輸 入 検 査 {	薬 品	121	338
	食 品	976	2,164
特 行 試 験	871	1,454	2,325
一 般 依 頼 試 験	1,253	1,102	2,355
一 斉 取 縮 試 験	649	558	1,207
合 計	22,178	13,381	35,559

国 家

品名	種別 試験機関	月別															
		1			2			3			4			5			合格
		合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	
イソニアジド	東京 大阪	11 13	0 0	11 13	12 11	0 0	12 11	12 13	0 0	12 13	24 11	0 0	24 11	13 12	0 0	13 12	14 17
イソニアジド錠	東京 大阪	1 7	0 0	1 7	5 15	0 0	5 15	6 9	0 0	6 9	4 10	0 0	4 10	1 11	0 0	1 11	2 7
イソニアジド注射液	東京 大阪	2 1	0 0	2 1	2 —	0 —	2 —	2 1	0 0	2 1	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	— —
イソニアジドメタンスル フオン酸ナトリウム	東京 大阪	4 —	0 —	4 —	5 —	0 —	5 —	9 —	0 —	9 —	11 —	0 —	11 —	6 —	0 —	6 —	7 —
イソニアジドメタンスル フオン酸ナトリウム錠	東京 大阪	28 —	0 —	28 —	20 —	0 —	20 —	15 —	0 —	15 —	27 —	0 —	27 —	24 —	0 —	24 —	24 —
グルクロノラクトンイソ ニアゾン	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
グルクロン酸ナトリウム イソニアゾン	東京 大阪	14 —	0 —	14 —	15 —	0 —	15 —	6 —	0 —	6 —	2 —	0 —	2 —	12 —	0 —	12 —	9 —
グルクロン酸ナトリウム イソニアゾン錠	東京 大阪	6 —	0 —	6 —	18 —	0 —	18 —	20 —	0 —	20 —	7 —	0 —	7 —	17 —	0 —	17 —	19 —
ビルビン酸イソニアゾン	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
ビルビン酸カルシウムイ ソニアゾン	東京 大阪	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	1 —
ビルビン酸カルシウムイ ソニアゾン錠	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	2 —
チオアセタゾン	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	1 —
チオアセタゾン錠	東京 大阪	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
チオアセタゾン散	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
4—エチルスルフォニル ベンズアルデヒドチオセ ミカルバゾン	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
4—エチルスルフォニル ベンズアルデヒドチオセ ミカルバゾン錠	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
4—エチルスルフォニル ベンズアルデヒドチオセ ミカルバゾン錠	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
ピラジナミド	東京 大阪	6 —	0 —	6 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	24 —	0 —	24 —	— —	— —	— —	10 —
ピラジナミド錠	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	1 —
避妊薬(ゼリー剤)	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	10 —	1 —	11 —	14 —	0 —	14 —	2 —	1 —	3 —	2 —	0 —	2 —	3 —

国 家

品名	種別 試験機関	月 別														
		1			2			3			4			5		
		合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計
避妊薬(クリーム剤)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
避妊薬(錠 剤)	東京 大阪	—	—	—	1	0	1	4	0	4	2	0	2	4	0	4
避妊薬(坐 剤)	東京 大阪	—	—	—	3	0	3	4	0	4	2	0	2	4	0	4
避妊薬(親水性座剤)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
避妊薬(泡発性坐剤)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
避妊薬(泡発性散剤)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
避妊薬(液 剤)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
インシュリン注射液	東京 大阪	4	0	4	6	0	6	3	0	3	4	0	4	5	0	5
プロタミン亜鉛インシュリン注射液	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	1	0	1	1	0	1	1	0	1
アイソフエンインシュリン注射液	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	1	0	1	2	0	2	3	0	3
グロビン亜鉛インシュリン注射液	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
インシュリン亜鉛懸濁注射液	東京 大阪	1	0	1	3	0	3	3	0	3	2	0	2	1	0	1
結晶性インシュリン亜鉛懸濁注射液	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—
無晶性インシュリン亜鉛懸濁注射液	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—
脳下垂体後葉注射液	東京 大阪	1	0	1	1	0	1	2	0	2	2	0	2	3	0	3
オキシトシン注射液	東京 大阪	1	0	1	1	0	1	2	0	2	2	0	2	1	0	1
バソプレシン注射液	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
バソプレシン油性懸濁注射液	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ヘキシルレゾルシン丸	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ブドウ糖注射液	東京 大阪	10 23	1 0	11 23	21 32	0 0	21 32	25 33	0 0	25 33	6 41	0 0	6 41	25 33	0 0	25 33

検

定 (No.2)

昭和34年

6		7			8			9			10			11			12			合 計		
不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	3	4	0	4	6	0	6	4	1	5	4	0	4	7	0	7	4	0	4	43	1	44
0	3	2	0	2	3	0	3	4	0	4	4	0	4	4	0	4	7	0	7	40	0	40
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	4	9	0	9	4	0	4	1	0	1	4	0	4	4	0	4	3	0	3	51	0	51
0	1	1	0	1	—	—	—	—	—	—	1	0	1	1	0	1	1	0	1	8	0	8
0	1	2	0	2	3	0	3	1	0	1	2	0	2	2	0	2	3	0	3	20	0	20
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	6	2	0	2	2	0	2	3	0	3	1	0	1	—	—	—	1	1	2	25	1	26
0	1	1	0	1	2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	0	5
—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0	2
0	1	2	0	2	2	0	2	1	0	1	2	0	2	2	0	2	1	0	1	20	0	20
—	—	1	0	1	2	0	2	1	0	1	1	0	1	1	0	1	5	0	5	18	0	18
—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	20	22	0	22	24	0	24	23	0	23	22	0	22	24	0	24	33	1	34	255	2	257
0	30	44	0	44	30	2	32	40	0	40	42	2	44	34	0	34	40	0	40	428	4	432

家

品名	試験機	月別 種別	1			2			3			4			5			合格
			合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	
リンゲル液	東京 大阪		8 9	0 0	8 9	7 9	1 0	8 9	9 7	0 0	9 7	17 8	0 0	17 8	5 9	0 0	5 9	7 13
ロツク液	東京 大阪		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
転化糖注射液	東京 大阪		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合計	東京 大阪		100 54	1 0	101 54	133 71	2 0	135 71	141 65	0 0	141 65	143 73	1 0	144 73	129 69	0 0	129 69	136 77

家

[illegible]

		国 家																		
品 名	試験機関	月 別		1			2			3			4			5			合格	
		種 別	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計			
ビ タ ミ ン B ₁ 注 射 液	東京 大阪	2 5	0 0	2 5	1 10	0 0	1 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
塩酸プロカイン注射液	東京 大阪	5 1	0 0	5 1	4 2	0 0	4 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
次亜塩素酸ソーダ	東京 大阪	5 —	2 —	7 —	11 —	0 —	11 —	5 —	0 —	5 —	—	—	—	—	—	—	—	—		
生 理 食 塩 水	東京 大阪	1 —	1 —	2 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	—	—	—	—	1 —	0 —	1 —	4 —		
注 射 用 蒸 溜 水	東京 大阪	3 1	3 0	6 1	— 4	— 0	— 4	2 3	5 0	7 3	1 6	0 1	1 7	2 5	0 0	2 5	— 4			
タンニン酸アルブミン	東京 大阪	—	—	—	1 1	0 1	1 2	1 —	0 —	1 —	—	—	—	3 0	—	—	3 1	0 0	1 —	— 2
サルチル酸ナトリウム, 臭化カルシウム	東京 大阪	—	—	—	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	2 —	1 —	3 —	16 —			
ファンデーションクリーム	東京 大阪	—	—	—	4 3	0 1	4 4	4 8	0 0	4 8	—	—	—	7 1	—	—	8 8	0 0	— 8	— 4
ジ ャ ス タ ー ゼ	東京 大阪	—	—	—	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	—	—	—	—	—	—	1 —	0 —	1 —	— —
含 糖 ペ プ シ ン	東京 大阪	—	—	—	—	1 —	1 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 —	0 —	1 —	— 2
サ ン ラ ッ ク	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6 —	0 —	6 —	9 —	0 —	9 —	—	—	—	—
アイデアルメークアップ	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4 —	0 —	4 —	—
ボ ー ト エ キ ス 散	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アモバルビタール錠	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ビ ラ ビ タ ー ル 錠	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
チ ヨ ロ ッ ク ス	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合 計	東京 大阪	106 11	11 0	117 11	115 32	8 4	123 36	88 30	13 0	101 30	48 35	1 3	49 38	33 30	4 1	37 31	— —	— —	— —	— —

検		定 (No.2)										(昭和34年)										
6		7			8			9			10			11			12			合 計		
不 合 格	計	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3 15	0 0	3 15
—	—	1	0	1	3	0	3	—	—	—	1	0	1	1	0	1	—	—	—	9 9	0 0	9 9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21	2	23
0	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	1	9
0	4	2	0	2	—	—	—	—	—	—	2	0	2	0	1	1	—	—	—	8 27	9 1	17 28
0	2	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2 8	0 1	2 9
2	18	—	—	—	—	—	—	2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	3	28
0	4	3	0	3	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8 34	0 2	8 36
—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	0	4
0	2	—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1	5
0	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19	0	19
—	—	2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	0	6
—	—	1	0	1	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	3	0	3
—	—	1	1	2	2	0	2	2	0	2	1	0	1	1	0	1	4	0	4	11	1	12
—	—	0	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	2	2
—	—	—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	2	0	2
2 0	43 24	22 14	1 3	23 17	23 15	3 3	26 18	15 15	4 1	19 16	10 23	1 0	11 23	7 22	2 0	9 22	9 18	2 0	11 18	516 269	52 15	568 284

製 品

品 名	月 別 種 別 試験機関	1			2			3			4			5			合格
		合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	
		合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	
溶 性 サ ッ カ リ ン	東京 大阪	191 148	0 0	191 148	184 162	0 0	184 162	400 321	0 0	400 321	248 117	0 0	248 117	45 86	0 0	45 86	90 82
ズ ル チ ン	東京 大阪	80 108	0 0	80 108	84 187	0 0	84 187	208 321	0 0	208 162	0 0	3 0	164 200	150 59	2 0	152 59	95 115
食 用 色 素	東京 大阪	86 13	0 2	86 15	59 86	0 2	59 88	125 76	0 11	125 87	89 98	1 2	90 100	58 80	1 0	59 80	86 100
過 酸 化 ベ ン ゾ イ ル	東京 大阪	496 —	0 —	496 —	510 —	0 —	510 —	522 —	0 —	522 —	509 —	0 —	509 —	420 —	0 —	420 —	474 —
繊維素グリコール酸ソーダ	東京 大阪	63 120	0 0	63 120	212 127	0 0	212 127	234 238	0 0	234 238	222 209	0 0	222 209	296 225	0 2	296 227	226 223
ニトロフリルアクリル酸 アミドニトロフラゾン 十倍散	東京 大阪	— 6	— 0	— 6	— 3	— 0	— 3	— 9	— 0	— 9	— 5	— 0	— 5	— 16	— 0	— 16	— 16
ニ ト ロ フ ラ ゾ ー ン	東京 大阪	— 4	— 0	— 4	— 2	— 0	— 2	— —	— —	— —	2 2	0 0	2 2	2 —	0 —	2 —	— —
ニトロフリルアクリル酸 アミド十倍散	東京 大阪	— —	— —	— —	— 5	— 0	— 5	— 13	— 0	— 13	— 13	— 0	— 13	— 11	— 0	— 11	— 4
ニトロフリルアクリル酸 アミド	東京 大阪	— 5	— 0	— 5	— 9	— 0	— 9	— 11	— 0	— 11	— 7	— 0	— 9	— 9	— 0	— 9	— 6
ソ ル フ ラ ン 酸 散	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
ニトロフラゾン保鮮液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
合 計	東京 大阪	916 404	0 2	916 406	1,049 581	0 2	1,049 583	1,489 990	0 11	1,489 1,001	1,231 651	4 2	1,235 653	971 486	3 2	974 488	971 546

検

査

(昭和34年)

6		7			8			9			10			11			12			合 計		
不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計	合格	不合格	計
0 0	90 82	129 54	0 0	129 54	92 81	0 0	92 81	153 215	0 0	153 215	142 178	0 0	142 178	142 191	0 0	142 191	238 286	0 0	238 286	2,054 1,921	0 0	2,054 1,921
0 0	95 115	123 134	0 0	123 134	108 170	0 0	108 170	111 170	0 0	111 170	106 233	0 0	106 233	156 164	0 0	156 164	194 241	0 0	194 241	1,576 2,102	5 0	1,581 2,102
0 1	68 101	98 104	0 5	98 10	94 61	0 0	94 61	93 122	0 2	93 124	69 138	0 1	69 139	77 86	0 1	77 87	87 15	0 1	87 158	1,021 1,121	2 28	1,023 1,149
0 —	474 —	580 —	0 —	580 —	457 —	9 —	457 —	486 —	0 —	486 —	439 —	0 —	439 —	546 —	0 —	546 —	690 —	0 —	690 —	6,129 —	0 —	6,129 —
0 0	226 223	254 165	0 0	254 165	198 238	0 0	198 238	211 216	0 0	211 216	147 188	0 0	147 188	0 0	78 252	0 0	78 252	150 140	0 0	2,291 2,341	0 2	2,291 2,343
— 0	— 16	— 16	— 0	— 16	— 14	— 0	— 14	— 13	— 0	— 13	— 15	— 0	— 15	— 8	— 0	— 8	— 18	— 0	— 18	— 139	— 0	— 139
— —	— —	— 2	— 0	— 2	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— 3	— 0	— 3	— —	— —	— —	— 8	— 0	— 8
— 0	— —	— —	— 10	— 0	— 10	— 5	— 0	— 5	— 3	— 0	— 3	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— 3	— 0	— 69	— 0	— 69
— 0	— 6	— 14	— 0	— 14	— 9	— 0	— 9	— 5	— 0	— 5	— 7	— 0	— 7	— 7	— 0	— 7	— 3	— 0	— 3	— 92	— 0	— 92
— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— 2	— 0	— 2	— 5	— 0	— 5
— —	— —	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 2	— 0	— 2	— —	— —	— —	— 3	— 0	— 3
0 1	971 547	1,184 1,184	0 5	1,045 10545	950 579	0 0	950 579	1,054 1,002	0 2	1,054 745	903 761	0 1	903 762	1,002 715	0 1	1,002 716	1,359 850	0 1	1,359 851	13,079 7,807	7 30	13,086 7,837

国立衛生試験所の標準品について

総務部，特殊薬品部

国立衛生試験所において製造し，交付している標準品は別表1のとおりである。

別表1

国立衛生試験所製標準品

標準品目	単位	価格	使用目的
1. 安息香酸エストラジオール	20 mg入1本	1,400	安息香酸エストラジオール注射液 ^{**} 定量法
2. インシュリン	20 mg入1本	1,100	インシュリン注射液 [*] ，グロビン亜鉛インシュリン注射液 [*] ，プロタミン，亜鉛インシュリン注射液 [*] 定量法，アイソフエンインシュリン注射液 [*] （国検）定量法，同アイソフエン試験 [*]
3. 肝油（ビタミンA検定用）	1g(10,000単位) ×10本	1,300	肝油 [*] ，肝油カプセル [*] ，強肝油 [*] ，強肝油カプセル [*] ，ビタミンAカプセル [*] ，ビタミンA油定量法 [*]
4. 血清性性腺刺激ホルモン	1,000単位入1本	3,700	血清性性腺刺激ホルモン [*] ，注射用血清性性腺刺激ホルモン [*] 定量法
5. ジギタリス	1g×3本	1,200	ジギタリス [*] ，ジギタリスチンキ力価試験 [*]
6. ジエチルスチルベストロール	20 mg入1本	300	ジエチルスチルベストロール錠 ^{**} ，同注射液定量法 ^{**}
7. 胎盤性性腺刺激ホルモン	1,000単位入1本	3,300	胎盤性性腺刺激ホルモン ^{**} ，注射用胎盤性性腺刺激ホルモン ^{**} 定量法
8. デスオキシコルトン	20 mg入1本	1,300	酢酸デスオキシコルトン ^{**} 確認試験 ^{**}
9. 脳下垂体後葉	10 mg×2本	600	脳下垂体後葉注射液 [*] ，オキシシン注射液 [*] 純度試験 [*] ，同定量法 [*] ，バソプレシン注射液 [*] 純度試験 [*] ，同定量法 [*]
10. パラアミノベンゾイルグルタミン酸	500 mg入1本	1,100	葉酸 ^{**} ，葉酸錠 ^{**} ，葉酸注射液 ^{**} 定量法 ^{**}
11. ビタミンB ₆	200 mg入1本	1,300	塩酸ピリドキシン ^{**} ，同注射液 ^{**} 定量法 ^{**}
12. プロピオン酸テストステロン	20 mg入1本	900	プロピオン酸テストステロン注射液 ^{**} 定量法 ^{**}
13. ヘパリン	1,200単位入1本	1,300	ヘパリン ^{**} ，ヘパリン注射液 ^{**} 定量法 ^{**}
14. マレイン酸エルゴメトリン	20 mg入1本	1,500	マレイン酸エルゴメトリン ^{**} ，同錠 ^{**} ，同注射液 ^{**} ，酒石酸エルゴタミン注射液 ^{**} 定量法 ^{**}
15. ルチン	500 mg入1本	1,100	ルチン ^{**} ，同錠 ^{**} ，同注射液 ^{**} 定量法 ^{**}
国立衛生試験所標準品			
16. エストラジオール	20 mg入1本	900	エストラジオール製品の確認及び定量法
17. エストロン	20 mg入1本	880	エストロン製品の確認及び定量法
01. エピレナミン	20 mg入1本	600	エピレナミン製品の定量法
19. 酢酸デスオキシコルトン	20 mg入1本	1,200	酢酸デスオキシコルトン製品の定量法
20. ニコチン酸	500 mg入1本	1,000	デカビタミンその他ニコチン酸製品の定量法
21. ニコチン酸アミド	500 mg入1本	1,000	デカビタミンその他ニコチン酸アミド製品の定量法
22. パレイショ澱粉	100 g入1本	1,200	バンクレアチン，ジアスターゼ澱粉消化力
23. ビタミンB ₁	200 mg入1本	1,200	デカビタミンその他ビタミンB ₁ 製品の定量法
24. ビタミンB ₁ 液	1 mg×10本	400	デカビタミンその他ビタミンB ₁ 製品の定量法

標準品目	単位	価格	使用目的
25. ビタミンB ₂	200 mg入1本	1,200	デカビタミンその他ビタミンB ₂ 製品の定量法
26. ビタミンC	1 g 入1本	1,000	デカビタミンその他ビタミンC製品の定量法
27. プロゲステロン	10 mg入1本	900	プロゲステロン製品の確認及び定量法
28. プロタミン	100 mg入1本	1,200	アイソフェンインシュリン注射液 (国検) アイソフェン試験 プロタミン注射液の定量法
29. 融点測定用 (アセトアニリド, アセトフェネチジン, カフェイン, スルファニルアミド, スフルアピリジン, ワニリン)	1 g × 6 本	2,500	融点測定用温度計, 同装置の補正 * ……日本薬局方 ** ……国民医薬品集 (国検)……国家検定基準

昭和34年度における標準品の払出しは別表2のとおりである。

別表2

品名	払出数量	自家消費数量	計	品名	払出数量	自家消費数量	計
安息香酸エストラジオール	1	0	1	エストラジオール	2	0	2
インシュリン	41	7	48	エストロン	3	0	3
肝油 (ビタミンA検定用)	266	6	272	エビレナミン	1	0	1
血清性性腺刺激ホルモン	37	0	37	酢酸デスオキシコルトン	14	0	14
ジギタリス	3	0	3	ニコチン酸	11	1	12
ジェチルスチルベストロール	16	0	16	ニコチン酸アミド	19	1	20
胎盤性性腺刺激ホルモン	43	1	44	パレイショ澱粉	8	0	8
デスオキシコルトン	0	0	0	ビタミンB ₁	101	5	106
脳下垂体後葉	39	5	44	ビタミンB ₁ 液	410	3	413
パラアミノベンゾイルグルタミン酸	28	1	29	ビタミンB ₂	96	3	99
ビタミンB ₆	63	4	67	ビタミンC	147	4	151
プロピオン酸テストステロン	0	0	0	プロゲステロン	0	0	0
ヘパリン	19	0	19	プロタミン	3	0	3
マレイン酸エルゴメトリン	3	3	6	融点測定用	24	2	26
ルチン	38	0	38	計	1,436	46	1,482

所 内 講 演 会

第15回学術講演会（昭和34年10月8日）

南米より帰りて

特 殊 薬 品 部 山 羽 力

ヨーロッパ視察談

食 品 部 川 越 巖

第16回学術講演会（昭和34年11月25日）

Sphaceloma Glycines菌のビタミン要求について

衛生微生物部 倉 田 浩

フランスから帰つて

ビタミン化学部 太 幡 利 一

乳製品製造における最近の諸問題

森永乳業研究所長 前野 正久博士

編 集 委 員

朝比奈 晴世・岩 原 繁 雄
林 敏 夫・河 合 聡・大 野 昌 子
佐 藤 寿・田 中 彰・織 田 文 雄

昭和35年9月25日 印 刷

昭和35年9月30日 発 行

衛 生 試 験 所 報 告 第78号

東京都世田谷区玉川用賀町 2 の203

発行所 国立衛生試験所

東京都新宿区市ヶ谷本村町15

印刷所 大蔵省印刷局