

衛生試験所報告



第 8 0 号

昭 和 3 7 年 9 月

BULLETIN

No. 80

September 1962

OF

**NATIONAL INSTITUTE OF
HYGIENIC SCIENCES**

NATIONAL INSTITUTE OF HYGIENIC SCIENCES

TAMAGAWAYOGA-MACHI, SETAGAYA-KU,

TOKYO, JAPAN

国 立 衛 生 試 験 所

衛生試験報

Eisei Shikenjo Hokoku

衛生試験所報告



第 8 0 号

昭和 37 年 9 月

BULLETIN OF NATIONAL INSTITUTE OF HYGIENIC SCIENCES

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

国 立 衛 生 試 験 所

目 次

報 文

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14報)

殺虫剤 DDVP ならびにその製剤の定量	大場琢磨・河端五郎	1
水蒸気蒸留を応用した揮発酸の塩類の定量 (その2) 金属のハロゲン化物の定量	柴崎利雄	3
アンチピリン誘導体の分析的応用に関する研究 (第1報)		
数種の金属イオンに対する呈色反応ならびに確認限度	守田 実	6
エフェドリン類の旋光分散	鹿島 哲・川村次良	12
クジラヘパリンのプロタミンに対する結合について	長決佳熊・木村俊夫	15
<i>Lycoris</i> 属植物に含まれるガランタミンの抽出, 分離と定量について	山ロー孝・小川秀子・名取信策	17
バッカク アルカロイドの赤外線吸収スペクトル	山ロー孝・大場琢磨・伊東 宏	22
有機化合物のポーログラフによる研究 (第19, 20報)	佐藤 寿	26
定電位電解法の研究 (第5報) パラジウムの電解分析	辻 楠雄	29
線鈎の低温熱処理に関する研究	堀部 隆	33
タール色素の非水溶媒に対する可溶化について (その2)	市川重春・南城 実・三井優子	38
発熱性物質およびその試験法に関する研究 (第5報)	川崎浩之進	40

資 料

第七改正日本薬局方医薬品の簡易検索表	河合 聡・小林茂子・斎藤恵美子・柴崎利雄 立沢政義・辻 章夫・徳沢 淳・北条正躬	43
有機塩素製剤について ディルドリンおよびエンドリンの一確認法	神谷正夫・徳沢 淳	50
昭和36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	51
シアノコバリン液標準品の試験	笠原 閑	52
日本薬局方標準品トロンビンの検定	長沢佳熊・山羽 力・高橋昭江	54
水中の ^{90}Sr の定量	城戸靖雅	54
医療用プラスチックに関する研究 (第3報) 高圧蒸気滅菌処理による各種プラスチックの溶出について	藤井正道・佐藤 寿・堀部 隆・辻 楠雄・中条 弘・竹内 勝	56
医療用プラスチックに関する研究 (第4報) プラスチックのガスクロマトグラフによる測定および接着強さについて	藤井正道・佐藤 寿・堀部 隆・辻 楠雄・中条 弘・竹内 勝	59
医療用プラスチックに関する研究 (第5報) プラスチック製注射筒について	藤井正道・佐藤 寿 堀部 隆・辻 楠雄・中条 弘・竹内 勝	63
化粧品の検査法について (第8報) 歯磨用のフレーバーの試験	五十畑悦子	65
工場排水中のヒ素の除去	山手 昇	66
工場排水中の染料の除去	山手 昇	69
キレート定量の食品添加物検査への応用 (第1報)	川城 巖・川田公平・天野立爾	71
遠心クロマトによる食品の迅速検査法について (第1報)	細貝裕太郎・黒沢嘉幸	72
輸入乳幼児食中のヒ素の定量について	川城 巖・川田公平・黒沢嘉幸	73
試薬びんより溶出するヒ素について	川城 巖・川田公平・黒沢嘉幸	74
食品中の微量有害金属の定量 (第2報) 米, 小麦粉および大豆中のヒ素, カドミウム, 銅, マンガンおよび水銀について	川城 巖・近藤竜雄	75
食品中の有害性金属の定量 (第4報)		
甲殻類, 貝類缶詰中の亜鉛量について	川城 巖・岡田太郎・辰濃 隆	76
桜桃中の残留塩素酸の定量について	川城 巖・近藤竜雄	77
タラから検出されるホルムアルデヒドについて	川城 巖・川田公平・細貝裕太郎 天野立爾・武見和子	78

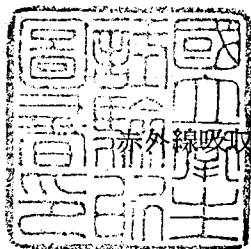
寒天および寒天原薬中の硼酸について	川城 巖・岡田太郎・辰濃 隆	79
輸入食品の人工着色料について (第3報)	細貝裕太郎・天野立爾	80
食品中の油脂の変敗について	川城 巖・岡田太郎・加藤三郎・辰濃 隆	81
七味唐がらしおよびふりかけの異物試験について	川城 巖・宮島弘衛・二郷俊郎	83
α -ethyl-thioisonicotinamide の抗菌性	橋本泰而・宮沢文雄	86
癌および細菌に対する化学療法剤のスクリーニング試験成績 (第3報)	宮沢文雄・橋本泰而	
岩原繁雄・板井孝信・神谷庄造・夏目幸子・伊藤源三	88	
内毒素のウサギ血漿総コレステロールに及ぼす影響について	石関忠一・岩原繁雄	89
内毒素のウサギ血糖に及ぼす影響について	中野和代・石関忠一・岩原繁雄	91
オゾンの殺菌力に関する実験	栗橋弘文・岩原繁雄	93
肉類に発生した糸状菌 (第3報)	稲垣尚起	95
有機錫化合物の防黴力試験	守都宮則久・稲村多美	97
インド薬用植物探査報告	木村碩志	99
抄 録		
講演要旨		102
衛 試 例 会		109
国家検定, 国家検査の試験成績報告		115
日本薬局方標準品および国立衛生試験所標準品		117
日本薬局方標準品および国立衛生試験所標準品		126
薬用植物栽培試験場報告		
ベラドンナの収葉量とアルカロイド含量について(1)		
一年株の成績	川谷豊彦・藤田早苗之助・久保木憲人・永田 稔	131
ベラドンナの収葉量とアルカロイド含量について(2)		
二年株の成績	川谷豊彦・藤田早苗之助・久保木憲人・永田 稔	133
春日部における <i>Rauwolfia</i> 属植物特に印度蛇木の試作栽培について		
(第5報)	川谷豊彦・逸見誠三郎	135
春日部における <i>Rauwolfia</i> 属植物特に印度蛇木の試作栽培について		
(第6報) 印度蛇木の栽培条件に関する研究 (その2)	川谷豊彦・大野忠郎	141
土壌水分が印度蛇木 (<i>Rauwolfia serpentina</i> BENTH.) の生育, 収量, および		
アルカロイド含量におよぼす影響	宮崎幸男・五太子小太郎・小川秀子・伊東 宏	146
<i>Rauwolfia</i> 属植物とくに印度蛇木 (<i>R. serpentina</i> BENTH.) の種子の発芽に関する研究 (第4報)		
播種前の種子処理が印度蛇木の種子の発芽におよぼす影響	宮崎幸男・五太子小太郎	149
伊豆における <i>Rauwolfia</i> 属植物とくに印度蛇木 (<i>R. serpentina</i> BENTH.) の栽培試験 (第4報)		
1960年度の成績	宮崎幸男・五太子小太郎	151
伊豆におけるコカ (<i>Erythroxylon</i> spp.) の栽培試験 (第1報)		
コカの生育とコカイン含量についての若干の成績	宮崎幸男・渡辺博之	155
ケシ (<i>Papaver somniferum</i> L.) の生育ならびに収量におよぼす		
土壌酸度の影響について	木下孝三・中川雄三・伊阪 博・小峰常行	158
放射線照射のケシの発芽および初期生育におよぼす影響 (予報)	川谷豊彦・藤田早苗之助・大野忠郎	162
放射線照射のクラムヨモギの発芽および初期生育におよぼす影響	川谷豊彦・大野忠郎	163
放射線照射のベラドンナの発芽および初期生育におよぼす影響	川谷豊彦・大野忠郎	165
放射線照射の印度蛇木の発芽および生育におよぼす影響	川谷豊彦・逸見誠三郎	166
アメリカ種ベニバナの試作栽培について	川谷豊彦・大野忠郎・藤田早苗之助	167
熱帯産有用植物目録 昭和37年	宮崎幸男	169
抄録および講演要旨		177

CONTENTS

K. ŌBA and G. KAWABATA: Application of Infrared Absorption spectroscopy to Examination of Drugs and their Preparations. XIV. Determination of O, O-Dimethyl-2, 2-Dichlorovinyl Phosphate (DDVP) and its Preparations.....	1
T. SHIBAZAKI: Determination on Salts of Volatile Acids by Steam Distillation. II. Determination of Halides of Metals.....	3
M. MORITA: Studies on the Analytical Application of Antipyrine Derivatives. I. Coloration and Limit of Identification of Some Metal Ions.....	6
T. KASHIMA and Z. KAWAMURA: Optical Rotatory Dispersion of Ephedrines.....	12
K. NAGASAWA and T. KIMURA: On the Protamine-Binding Capacity of Heparin Obtained from Whale.....	15
K. YAMAGUCHI, H. OGAWA and S. NATORI: Isolation and Determination of Galanthamine in Lycoris Plants.....	17
K. YAMAGUCHI, T. ŌBA and H. ITO: The Infrared Spectra of Ergot Alkaloids.....	22
H. SATO: Polarographic Studies of Some Organic Compounds XIX. A.C. Polarography of 2,6-Disubstituted Cyclohexanones.....	26
XX. A.C. & D.C. Polarography of Shikonin.....	27
K. TSUJI: Studies on Controlled Potential Electrolysis. V. Electrolysis of Palladium.....	29
T. HORIBE: Studies on the Low Temperature Heat-Treatment of Wire Clasp for Dental Use.....	33
S. ICHIKAWA, M. NANJŌ and Y. MITSUI: Solubilization of Non-aqueous Solvent for Tar Dyes. Part II.	38
H. KAWASAKI: Studies on the Pyrogen and Its Test. V. On the Biological Active Factor of <i>Pr. vulgaris</i>	40
S. KAWAI, S. KOBAYASHI, E. SAITO, T. SHIBAZAKI, M. TACHIZAWA, A. TSUJI, J. TOKUZAWA and M. HOJO: The Table for Simple Identification of the Medicines Included in J. P. VII.....	43
M. KAMIYA and J. TOKUZAWA: Studies on Polychloro Organic Insecticides. On the Qualitative Test of Dieldrin and Endrin.....	50
Y. NAKAGAWA and H. ISAKA: Morphine Content of Japanese Opium Collected During 1960-1961.....	51
S. KASAHARA: Preliminary Preparation of Cyanocobalamin Solution for Reference Standard.....	52
K. NAGASAWA, T. YAMAHA and T. TAKAHASHI: Assay of the Thrombin Reference Standard of the Japanese Pharmacopoeia.....	54
Y. KIDO: ^{90}Sr in River Water.....	54
M. FUJII, H. SATO, T. HORIBE, K. TSUJI, H. NAKAJŌ and M. TAKEUCHI: Studies on Plastics for Medical Uses. III. Solubilities of Various Plastics Using Steam under Pressure.....	56
M. FUJII, H. SATO, T. HORIBE, K. TSUJI, H. NAKAJŌ and M. TAKEUCHI: Studies on Plastics for Medical Uses. IV. Gas Chromatographic Determinations, and Adhesive Strength of Some Plastics.....	59
M. FUJII, H. SATO, T. HORIBE, K. TSUJI, H. NAKAJŌ and M. TAKEUCHI: Studies on Plastics for Medical Uses. V. Plastics Syringe.....	63
E. ISOHATA: Research on the Standard Determination Method of Cosmetics. VIII. Test of Flavor in Dentifrices.....	65
N. YAMATE: Removal of Arsenic in Industrial Wastes.....	66
N. YAMATE: Removal of Dyestuff in Industrial Wastes.....	69

I. KAWASHIRO, K. KAWADA and R. AMANO : Application of Chelatometry to Food Additives. I....	71
Y. HOSOGAI and Y. KUROSAWA : Separation of Food Preservatives by Centrifugally Accelerated Paper Chromatography. I.....	72
I. KAWASHIRO, K. KAWADA and Y. KUROSAWA : Determination of Arsenic in Imported Baby's Food	73
I. KAWASHIRO, K. KAWADA and Y. KUROSAWA : Solubilities of Arsenic Held in Glass of Reagent Bottles	74
I. KAWASHIRO and T. KONDŌ : On the Determination of Trace Poisonous Metals in Food. II. Contents of Arsenic, Cadmium, Copper, Manganese and Mercury in Rice, Wheat-flour and Soybean	75
I. KAWASHIRO, T. OKADA and T. TATSUNO : Determination of Harmful Metals in Foods. IV. Determination of Zinc in Canned Shellfish and Carapace	76
I. KAWASHIRO, and T. KONDŌ : On the Determination of Residual Chlorous Acid in Cherry	77
I. KAWASHIRO, K. KAWADA, Y. HOSOGAI, R. AMANO and K. TAKEMI : Studies on Formaldehyde in Codfish	78
I. KAWASHIRO, T. OKADA and T. TATSUNO : Determination of Boric Acid in Agar and it's Original Algae.....	79
Y. HOSOGAI and R. AMANO : On the Artificial Colors in Imported Foods. III.	80
I. KAWASHIRO, T. OKADA, S. KATŌ and T. TATSUNO : Rancidity of Oil and Fats in Food.....	81
I. KAWASHIRO, H. MIYAJIMA and T. NIGO : On the Microanalytical Test of Shichimitōgarashi and Furikake	83
T. HASHIMOTO and F. MIYAZAWA : Antibacterial Action of α -ethyl-thioisonicotinamide.....	86
F. MIYAZAWA, T. HASHIMOTO, S. IWAHARA, T. ITAI, S. KAMIYA, S. NATSUME and G. ITŌ : Screening Test on Anti-cancer and Anti-Microbial Actions. III. On Some Derivatives of Nitrogen-contained Heterocyclic Compounds (3)	88
C. ISHIZEKI and S. IWAHARA : Influence of Endotoxin on the Total Cholesterol in Rabbit Plasma....	89
K. NAKANO, C. ISHIZEKI and S. IWAHARA : Effect of Endotoxin on Blood Sugar of Rabbits.....	91
H. KURISU and S. IWAHARA : On the Bactericidal Activity of Ozone	93
N. INAGAKI : Fungi Growing upon Cold Stored Meat. III. Protease of <i>Chrysosporium pannorum</i>	95
N. UTSUNOMIYA and T. AKIMURA : Fungistatic Activities of Organo-Tin Compounds.....	97
II. KIMURA : Expedition Report on Indian Medicinal Plants	99
T. KAWATANI, S. FUJITA, N. KUBOKI and M. NAGATA : On the Leaf Yield and Alkaloidal Content in <i>Atropa Belladonna</i> L. (1) Results of the First Year Growth	131
T. KAWATANI, S. FUJITA, N. KUBOKI and M. NAGATA : On the Leaf Yield and Alkaloidal Content in <i>Atropa Belladonna</i> L. (2) Results of the Second Year Growth	133
T. KAWATANI and S. HENMI : On the Trial Cultivation of Rauwolfia at Kasukabe, Especially <i>R. serpentina</i> BENTH. V.....	135
T. KAWATANI and T. OHINO : On the Trial Cultivation of Rauwolfias at Kasukabe, Especially <i>R. serpentina</i> BENTH. VI. Cultural Condition of <i>R. serpentina</i> (2).....	141
Y. MIYAZAKI, K. GODAISHI, H. OGAWA and H. ITŌ : The Effect of the Soil Moisture upon the Growth, Yield, and Alkaloid Content of <i>Rauwolfia serpentina</i> BENTH.	146
Y. MIYAZAKI and K. GODAISHI : The Germination of the Seeds of Rauwolfias, Especially of <i>R. serpentina</i> BENTH. IV. The Effect of the Treatments Given to the Seeds of <i>R. serpentina</i> BENTH. Prior to Sowing on their Germination.....	149
Y. MIYAZAKI and K. GODAISHI : Trial Cultivation of Rauwolfias, Especially of <i>R. serpentina</i> ..	

BENTH. at Izu. IV. Results obtained in 1960	151
Y. MIYAZAKI and H. WATANABE : Experimental Cultivation of Coca (<i>Erythroxylon</i> spp.) at Izu. I. Some Results on the Growth and Cocain Content of Coca	155
K. KINOSHITA, Y. NAKAGAWA, H. ISAKA and T. KOMINE : Studies on the Effects of Soil Acid upon Growth and Yield of Opium Poppy (<i>Papaver somniferum</i> L.).....	158
T. KAWATANI, S. FUJITA and T. OHNO : Effects of α -Ray Radiation on the Germination and Growth in Earlier Stages of <i>Papaver somniferum</i> L. (Preliminary Report)	162
T. KAWATANI and T. OHNO : Effects of α -Ray Radiation on the Germination and Growth in Earlier Stages of <i>Artemisia kurramensis</i> QAZILBASH	163
T. KAWATANI and T. OHNO : Effects of α -Ray Radiation on the Germination and Growth in Earlier Stages of <i>Atropa Belladonna</i> L.	165
T. KAWATANI and S. HENMI : Effects of α -Ray Radiation on the Germination and Growth of <i>Rauwolfia serpentina</i> BENTH.....	166
T. KAWATANI, T. OHNO and S. FUJITA : Trial Cultivation of American Varieties of Safflower (<i>Carthamus tinctorius</i> L.)	167
Y. MIYAZAKI : List of Tropical Useful Plants (Izu Experiment Station of Medical Plants, National Institute of Hygienic Sciences)	169



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14報) 殺虫剤 DDVP ならびにその製剤の定量

大場 琢磨 ・ 河 端 五 郎

著者らは1959年ジクロロビニルリン酸ジメチル O, O-dimethyl-2,2-dichlorovinyl phosphate (DDVP) の殺虫剤としての規格を制定する際、その定量法の検討をおこなった。DDVP の純度を化学的に決定するために通常、そのリンまたは塩素を定量するが、分解物などの混入のために定量値は正確でない。最近 DDVP のガスクロマトによる定量法¹⁾も報告されたが、著者らは赤外線吸収スペクトル (IR) 法を適用してその純度が迅速かつ正確に定量できることを知り、あわせてその製剤 (5%乳剤, 0.3%油剤, 0.3%粉剤, および BHC との混合油剤) の定量法をも検討した。

実験方法, 結果および考察

I. 赤外線分光器

光研 DS 301 型赤外線分光器を使用した。

II. DDVP の原液の定量²⁾

1. 標準品 定量の標準品としては市販品をコンセントリック型精密蒸留装置を用いて蒸留し、沸点93°/4mm Hg に相当する留分を使用した。得られた標準品は蒸留後ただちに褐色アンブル中に密閉し冷暗所に貯えた。(開封したまま放置したものをふたたび使用しなかった。) この標準品約 25mg を二硫化炭素 5 ml に溶かし、厚さ 0.5mm の試料セルに入れて測定した IR を Fig. 1 に示す。

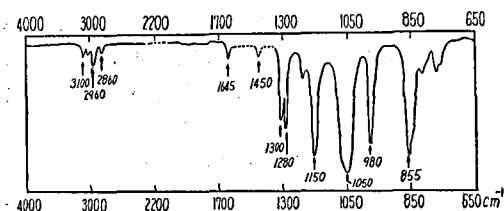


Fig. 1. Infrared spectrum of DDVP (standard material)

3100 cm^{-1} に $\nu=\text{C}-\text{H}$, 2960 および 2860 cm^{-1} に $\nu=\text{C}-\text{H}$, 1645 cm^{-1} に $\nu=\text{C}=\text{C}$, 1450 cm^{-1} に $\delta=\text{C}-\text{H}$, 1300, 1280 cm^{-1} に $\nu\text{P}=\text{O}$, 1150 cm^{-1} に $\nu\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$, 1050 cm^{-1} に $\nu\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$, 855 cm^{-1} に $\nu=\text{C}-\text{Cl}$, 980 cm^{-1} には $\delta\text{C}=\text{C}$ の三置換の振動がシフトしていると考えられる。

2. 検量線の作製 アメリカの DDVP の大メーカーである Norda 社では 1050 cm^{-1} (9.55 μ) の吸収を定量の key band としているが、有機リン化合物

のほとんどがこの位置に吸収をもっているので不純物の混入した場合は適当ではなく著者らは key band として 980 cm^{-1} (10.20 μ) の $\nu=\text{C}$ の特性吸収を使用した。標準品 14, 17, 20, 23 および 26 mg をとり、二硫化炭素 5 ml に溶かし厚さ 0.5 mm のセルに入れて試料溶液とし、通常法により検量線を作製したところ、Beer の法則が成立つことがわかった。

3. IR による定量結果 市販品 5 種 (A~E) および製造過程中的初留分 (F), 後留分 (G) ならびに標準品 (H) の上記の IR 法による定量値と総塩素法ならびに総リン法 (いずれも殺虫剤指針による方法) で定量した値を Table 1. に示した。

Table 1. Comparison of analytical data obtained by total chlorine, total phosphorus and IR methods for some samples

Sample	Total chlorine method %	Total phosphorus method %	IR method %
A	97.3	99.9	96.5
B	95.4	99.9	92.8
C	97.6	96.6	90.8
D	97.8	96.6	97.5
E	96.3	99.8	96.1
F	88.5	102.9	83.9
G	94.2	100.5	88.4
H	97.8	100.7	100.0

試料 F, G の IR を測定したところ、3400 cm^{-1} 付近、1745 cm^{-1} , 913 cm^{-1} に不純物の吸収が認められた (濃度 50mg/ml, セルの厚み 0.5 mm)。このようなことから塩素およびリンの定量値よりも IR 法による値は正しく、IR 法の方がよい方法であることを示している。

III. 5% DDVP 乳剤の定量³⁾

試料約 1 g を精密に量り、二硫化炭素 3 ml を加えて溶かし試料溶液とし 0.1 mm のセルで測定した。補償液にはケロシン 1 ml に二硫化炭素 3 ml を加えたものを用いた。乳化剤は約 5% 含まれているが、 $\frac{1}{4}$ に希釈すると 980 cm^{-1} にはほとんど吸収が認められないので、乳化剤は補償液に加える必要がないことを認めた。以上測定した吸収曲線の 1000 cm^{-1} と 935 cm^{-1} を結んだ直線をベース・ラインとして、吸光度を算出し

た。別に作った検量線を用い市販の 5% DDVP 乳剤数種を定量し $5 \pm 0.2\%$ の結果をえた。

IV. 0.3% DDVP 粉剤の定量

1. 抽出法および定量結果 0.3% の DDVP を含有する粉剤 10 g をとり、ソックスレット抽出器により二硫化炭素 50 ml を用いて抽出をおこなった。抽出時間は 1, 3, 4, 6 時間で、抽出液を蒸留濃縮しメスフラスコに移し 10 ml とする。これを 0.5 mm のセルに入れ通常法で測定し、DDVP の含量を計算した。その結果それぞれの抽出時間により、0.15, 0.15, 0.20, 0.21% となり、いずれも低い値を得、回収率 70% 以下であった。抽出溶媒をクロロホルムに変えて同様にして試みたが結果はやはり回収率 70% 以下であった。

2. DDVP の熱分解 DDVP は熱により分解されやすいと考えられているので、抽出および濃縮時に分解されるものか否かを検討した。すなわち標準品 30 mg をとり、二硫化炭素 60 ml を加え蒸留濃縮し、これをメスフラスコに移し、二硫化炭素を加えて 10 ml としこれを試料溶液として吸光度を測定した。別に標準品 30 mg を二硫化炭素に溶かし 10 ml としたものの吸光度は前者の吸光度と変らなかった。また DDVP 30 mg を二硫化炭素 50 ml とともに 6 時間還流煮沸した場合もその吸光度には変化を認めなかった。この結果から DDVP は二硫化炭素の沸点 47° までは熱により変化しない、すなわち抽出濃縮操作中に DDVP は熱分解されないことがわかった。

3. DDVP の揮発性 秤量びん 4 個にそれぞれ DDVP 30 mg を量り、その 1 個は秤量直後に二硫化炭素 2 ml にとかし、0.1 mm のセルに入れてその吸光度を測定した。他は室外 (温度 10° 以下) に 19 および 43 時間、最後の 1 個は室内 (温度 25°) に 19 時間いずれも秤量びんの蓋をしないで放置したのちその吸光度を同様にして測定したところ、Table 2 のごとき結果をえた。

Table 2. Volatility test of DDVP

Time (hr)	Temp.	Optical density	Recovery (%)
0	—	0.276	—
19	$< 10^\circ$	0.259	94.0
43	"	0.247	89.5
19	25°	0.247	89.5

Table 2 の結果から DDVP は放置しておくとかなり蒸発することがわかった。粉剤は DDVP をエーテルなどに溶かし、タルクに散布し、エーテルを室温で蒸発させて作るのであるが、このときある程度 DDVP

がエーテルと共に揮発し定量値を低くしているとも考えられた。しかしこの粉剤 10 g を抽出用の円筒濾紙にとり、この中に DDVP 30 mg を滴下し、ただちに 6 時間還流抽出後定量したところ、やはり回収率は 70% であった。この事実より著者は粉剤製造過程における DDVP の揮発よりも、DDVP がタルク等の粉末に強く吸着し、抽出によっては完全に処理できずに定量値の低下をきたすものと考えた。

V. 0.3% DDVP 油剤の定量⁶⁾

DDVP が吸着されやすいことを利用し IR 法により容易に定量することができた。すなわち 0.3% 油剤約 2 ml をアルミナ約 5 g を充填した直径約 1 cm のガラス管に吸着させたのち、メタノール 3 ml を通し流出液を集め、水浴上でメタノールを留去する。この残った液は油剤に用いた溶剤のみであるから、これを補償液とし、0.1 mm のセルを用いて通常法により 0.3% 油剤中の DDVP を定量したところ好結果をえた。

VI. 0.2% DDVP, 0.5% 六塩化ベンゼン混合油剤の定量

試料約 2 ml を上記 V. の方法とまったく同様にして補償液を作り、DDVP を定量することができた。またこの中に含まれる六塩化ベンゼンの定量はすでに報告⁶⁾ したごとくカラムクロマトおよび IR 法を併用しておこなうことができる。

総 括

1) DDVP の原液は 980 cm^{-1} の特性吸収を利用し赤外線吸収スペクトル法によって総塩素またはリン定量法よりも迅速かつ正確に定量することができた。

2) 5% 乳剤は二硫化炭素を用いて 4 日にうすめ簡単に定量できたが、0.3% 粉剤の場合は DDVP の被吸着性があまりにも強いいため溶剤により完全に抽出することができなかった。

3) DDVP の被吸着性の強いことを発見したので、これを巧みに利用して 0.3% 油剤および BHC との混合油剤の定量をおこなった。

終りに臨み、幾多の御便宜を与えられた当所医薬品部長山本博士ならびに試料を提供された日本曹達 K K 中村四郎氏に対し厚く感謝する。

文 献

- 1) 金沢純, 佐藤六郎: 分析化学, 11, 122 (1962)
- 2) 厚生省薬務局製薬課編集: 殺虫剤指針, p. 25 (1962)
- 3) 同 上 p. 36 (●)

- 4) 同上 p.38(*)
5) 大場琢磨：衛生試報，78，25(1960)

Summary

Application of Infrared Absorption spectroscopy to Examination of Drugs and their Preparations. XIV. Determination of O,O-Dimethyl-2,2-Dichlorovinyl Phosphate (DDVP) and its Preparations Takuma ŌBA and Gorō KAWABATA.

O,O-dimethyl-dichlorovinyl phosphate (DDVP) in several kinds of preparations was determined

by the infrared absorption spectroscopy, using key band at 980cm^{-1} (10.2μ). The IR method gave better results than the total chlorine or phosphorus method.

On the assay of a 0.3% powder preparation, DDVP was difficult to be isolated from the powder because of its adsorbable property. DDVP in a 0.3% oil spray preparation and the mixture with BHC could be determined by the IR method in combination with the adsorption of DDVP to an alumina column.

(昭和37年4月30日受付)

水蒸気蒸留を応用した揮発酸の塩類の定量（第2報）* 金属のハロゲン化物の定量

柴 崎 利 雄

ハロゲンイオン(塩素，臭素)の定量法には滴定法¹⁾(Mohr法，Volhard法，Fajans法)，重量法²⁾，電位差滴定法⁴⁾，および比色法³⁾などがあるが，その中でVolhardの余剰滴定法は当量点が明瞭であるため，最も広く利用されている。しかしコバルト，マンガンなどの着色イオンまたは着色物の共存する溶液中では定量が困難となるため，電位差滴定法を用いるが，微量の場合にはそれも用いることができないし，比色法も用いることができない。

これらの着色溶液中のハロゲンイオンを定量するために，著者の試作による装置⁵⁾を用い種々検討した結果，不揮発性の着色物はカラム内に残留し，ハロゲン化水素酸を流出するので，滴定法を行なうとき当量点が明瞭となり，また比色法も可能となり満足すべき結果を得た。さらに定量妨害物の除去法についても検討した。

試料および試薬

試料はJIS規格の試薬特級品を用いる。規定液は薬局方の方法により調製し，必要濃度に希釈して使用する。0.2Mリン酸は試薬特級リン酸14mlをとり水を加えて1lとする。精製海砂は既報⁶⁾による。その他の試薬および試液は薬局方に定めてあるものを用いる。

実験方法

塩化物中の塩素量約30mg，臭化物中の臭素量約80

mg以下に対応する量を取り，0.2N硫酸または0.2Mリン酸20mlおよび水を加えて一定量とし検液とする。この液10mlを既報⁵⁾の装置および方法により操作する。カラムの保温温度は金属の塩化物の場合は $108\sim 112^\circ$ (約90%の酢酸)，金属の臭化物の場合は 130° (イソアミルアルコール)を用いる。

流出した全液量は約20mlであって，ハロゲン化水素の測定は，その試料の量に応じ精密ビュレットを用いて，0.05N，0.02N，0.01Nの水酸化カリウム液(指示薬：メチルレッド試液2滴)。あるいはVolhard法により滴定する。微量の場合は比色法³⁾により測定する。

実験結果

I. 塩化ナトリウムの定量値

1. アルカリ滴定，およびVolhard法による定量値

0.05N塩化ナトリウム2～10mlに0.2N硫酸，または0.2Mリン酸15mlおよび水を加えて30mlとし，その10mlを検液として実験方法により操作して得た値をTable 1に示す。なお流出された全液量は約20mlである。

2. 比色法

微量の場合はつぎの比色法による。

0.002N塩化ナトリウム液10ml，5mlにつき1.と同様に操作して，30mlのメスフラスコに流出液を集め，水を加えて約23mlとした液に，硫シアン酸水銀(0.3%エタノール溶液3ml)と硫酸第二鉄アンモニウム(6%6N硝酸溶液2ml)をホールビペットを用

* 第1報は本誌，78，15(1961)

Table 1. 塩化ナトリウムの測定値 (%)

NaCl の 採取量 mg	脱 塩 酸 剤		
	0.2N H ₂ SO ₄		0.2MH ₃ PO ₄
	アルカリ滴 定法	Volhard 法	アルカリ滴 定法
1.948	100.8	99.6	100.5
2.922	100.2	99.8	100.1
3.897	100.0	99.9	100.1
4.871	100.1	99.9	100.0
5.845	100.2	99.9	100.2
6.819	99.8	99.8	100.0
7.793	99.9	99.9	99.8
8.767	100.0	100.1	99.9
9.742	99.9	100.0	99.9

保温温度: 108~112°
 導通蒸気圧(H₂O): 10~15cm
 蒸気導通時間: 30分間
 各成績は3回の平均値

いて加えさらに水を加えて30 ml とし発色させる。こ
 の塩化物の比色定量法により測定した結果は Table 2

Table 2. 比色法による測定値 (%)

NaCl の 採取量 mg	脱 塩 酸 剤			
	0.2N H ₂ SO ₄		0.2M H ₃ PO ₄	
0.1948	100.5	101.2	100.3	100.0
0.3896	100.3	100.9	100.2	99.8

に示すような好結果を得た。測定機器はコタキ製光電
 比色計AKA, 測定には10 mm セル, S フィルター 2
 を使用した。

II. 金属ハロゲン化物の定量結果

I に述べた方法によれば正確にハロゲンイオンを測
 定できることが判明したので、各種金属のハロゲン化
 物について検討した結果を Table 3 に示す。金属イ
 オンはのぞかれるので最適状態で滴定されることにな
 る。

微量の場合は比色法を用いたところ、その定量値は
 Table 3 に示す Volhard 法による値の ±1.5% であ
 った。

Table 3. 金属のハロゲン化物の測定値 (%)

試 料	試料採取量 (mg)*	脱 塩 酸 剤			
		0.2N H ₂ SO ₄		0.2M H ₃ PO ₄	
		アルカリ滴 定法	Volhard 法	アルカリ滴 定法	Volhard 法
塩 化 リ チ ウ ム	5.653	99.8	99.6	99.6	99.8
塩 化 ナ ト リ ウ ム	7.793	99.9	100.0	99.9	99.8
塩 化 亜 鉛**	9.086	97.8	97.8	97.8	97.7
塩 化 カ リ ウ ム	9.94	99.8	99.9	99.9	99.9
塩 化 第 二 銅 (2H ₂ O)	12.366	99.4	99.6	99.5	99.6
塩 化 マ ン ガ ン (4H ₂ O)	13.193	100.4	100.2	100.2	100.2
塩 化 第 一 鉄 (4H ₂ O)	13.253	101.5	102.3	100.3	100.4
塩 化 第 二 鉄 (6H ₂ O)	12.68	96.6	96.4	96.5	96.4
塩 化 マ グ ネ シ ウ ム (6H ₂ O)	13.553	100.0	100.1	100.2	99.9
塩 化 カ ド ミ ウ ム (2½H ₂ O)	15.226	99.2	99.3	99.0	99.2
塩 化 コ バ ル ト (6H ₂ O)	15.866	100.1	99.9	100.1	100.0
塩 化 第 一 錫 (2H ₂ O)**	15.046	100.6	101.3	98.5	98.6
塩 化 バ リ ウ ム (2H ₂ O)	16.286	99.2	99.3	99.0	99.2
塩 化 カ ル シ ウ ム (無水)	7.40	91.2	90.9	91.1	90.8
臭 化 カ リ ウ ム	15.867	99.8	99.6	99.5	99.8
臭 化 カ ル シ ウ ム	13.327	96.5	96.2	96.3	96.3

* Cl として約4.7 mg, Br として約10.7 mg に相当する。

** 水に澄明にとけないので、検液濃度が同一になるように直接酸を加えて調整する。

保温温度: 塩化物108~112°, 臭化物約130°; 導通蒸気圧 (H₂O): 15~20cm; 蒸気導通時間: 30分。

III. 妨害イオンおよび着色物の除去

流出液を Volhard 法および比色法にて測定する場
 合 Co²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ などの着色金属イオンはカラ

ム内に残留するので障碍とならない。

水溶性着色物、および色素などは一般に不揮発性で
 あるからカラム内に残留するが、ピクリン酸、ニトロ

アニリン、ニトロフェノールのような酸と塩をつくらぬ揮発性物質は水蒸気によって流出されるので定量を妨害する。食用色素は酸性とし、過すればほとんどのぞかれ、わずかに溶けているものはカラムに残留する。

Volhard 法、比色法における妨害イオン、 NO_2^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ などの混在は本法においても定量を妨害する。 CN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ などは酸性で CN^- を流出するので妨害する。これらの除去はつぎのようにする。ハロゲン化物の 0.04N（比色法では 0.001 N）程度の溶液 20 ml に 0.2 N 硫酸、または 0.2 M リン酸 20 ml を加え、水浴上に加熱しつつ炭酸ガスを 40 分間通ずる。この間液量 25 ml 以下にならないようにときどき少量の水を加える。冷後水を加えて 30 ml としその 10 ml を検液とする。もし沈殿物があれば乾燥濾紙（東洋 No. 5C 9 cm）を用いて過し、はじめの 15 ml をのぞいたあとの濾液 10 ml を検液とし、以下同様に操作し流出した液を水浴上に加熱しながら炭酸ガスを 10 分間通ずるとき CN^- はほとんど除かれ滴定による定量が可能となる。

比色法の場合は試料が少ないので痕跡の CN^- も定量に影響するから、流出液に 0.5% ジエチルアミン溶液 1 ml を加えて水浴上で蒸発乾固し、水 4 ml を加えて再び蒸発乾固し、次に 100° の恒温乾燥器に 20~30 分間乾燥する。これに水を加えて比色定量操作を行なう。この値は理論値よりも約 1.5~3.0% 多く出る。

HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ はリン酸を用いて脱塩酸するときには塩化フロミルを生じないが、硫酸を用いて脱塩酸をする場合、保温温度 112° 以上で塩化クロミルの流出をみとめるので硫酸は用いることができない。107° では流出されなかった。

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は酸を加えて 30 分間水浴上に加熱するとき分解して SO_3^{2-} となり、揮発しきれないで溶液中にわずかにこる。 NO_2^- は酸を加えて 30 分間水浴上に加熱後、硫酸アンモニウム溶液（1%）1 滴を加えてよくふりまぜるとき除かれるが、副反応により痕跡の NO_3^- を生ずることがある。この SO_3^{2-} 、 NO_3^- はいずれも流出されるのでアルカリ滴定法は用いられないが、他の Volhard、比色法には影響しない。揮発性の鉍酸、および有機酸についても同様である。

HgCl_2 は流出されるので、水溶液に硫化水素を導通し水浴上で加熱後、少量の硫酸銅溶液（1%）を加え、

過してから、本法を行なうとき、昇汞の定量も可能である。

Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CNS^- およびハロゲン酸素酸類のイオンの混合物をそれぞれこの方法で区別することはできない。

むすび

著者がすでに報告した装置を用い、金属の塩化物、臭化物の溶液に少過剰の不揮発酸を加えて、遊離したハロゲン化水素酸を含む液をカラム内にとり、これに水蒸気を導通して流出したハロゲン化水素酸（全量約 20 ml）を滴定法や比色法で定量したところ好結果を得た。不揮発性または酸と反応して不揮発性の塩となる着色物や金属塩はカラム内に残留するので定量を妨害しない。揮発性の定量妨害物も適当な方法で除去することができる。

おわりに御援助をいただいた山本展由部長に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 高木誠司：定量分析の実験と計算，2，p.240（1951），共立出版
- 2) 同上，1，p.159（1949），南条書店
- 3) 内海嶺：日化，73，835（1952）
- 4) 日本分析化学会編：機器による化学分析，p.41（1955），丸善
- 5) 柴崎利雄：衛生試験，79，15（1961）
- 6) 柴崎利雄：分析化学，10，842（1961）

Summary

Determination of Salts of Volatile Acids by Steam Distillation. II. Determination of Halides of Metals Tochio SHIBAZAKI

Metal chlorides or bromides were successfully assayed by the apparatus already described by the author. The chlorides or bromides were changed into hydrochloric or hydrobromic acid by the addition of non-volatile acid. The acid was distilled through the sea sand column together with steam, the acid in the distillate was estimated by the alkali titration method, the Volhard method, or the colorimetric method, and the amounts of original salts were calculated.

（昭和37年4月30日受付）

アンチピリン誘導体の分析的応用に関する研究 (第1報) 数種の金属イオンに対する呈色反応ならびに確認限度

守 田 実

現在までにアンチピリンならびにその誘導体は分析的に数多く応用されている。すなわちアンチピリンとヨウ化カリウムを用いる水銀の定量¹⁾、アンチピリンとチオシアン酸カリウムによる銅の定量²⁾、フェノール類の確認³⁾、定量^{4,5)}に 4-aminoantipyrine の応用、アミノピリンとチオシアン酸アンモニウムによるニッケルの定量⁶⁾、ヴァナジン⁷⁾、タングステン⁸⁾の定量に diantipyrinylphenylmethane, コバルト^{9,10)}、カドミウム¹¹⁾の定量、ニッケル、マンガン等の精製¹²⁾、ビスマスの電流滴定¹³⁾に diantipyrinylmethane, カドミウム¹⁴⁾、チタン¹⁵⁾の定量に diantipyrinyl-o-hydroxyphenylmethane, 亜鉛、鉄、カドミウム、水銀の確認¹⁶⁾に dimethylaminodiphenylantipyrinylcarbinol およびタリウムの定量¹⁷⁾に diantipyrinylpropylmethane 等の応用があげられる。また金属イオンのクロマトグラフィによる分離にアンチピリンを含む溶媒を用いて展開を行ない錯塩形成による分離¹⁸⁾も報告

されている。

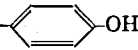
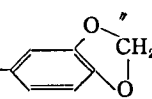
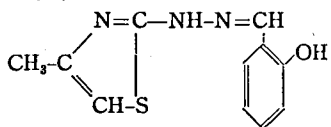
著者はさきに異項環の一つとしてのアンチピリン核の抗菌的関与を検討するため種々のアンチピリン誘導体を系統的に合成¹⁹⁾したが、それらの化合物の中には分析的にも応用されうるものがあるのではないかと考え、今回はまずそれらの化合物とごくありふれた数種の金属イオンすなわち Fe^{+++} , Cu^{++} , Hg^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Ag^+ , Pb^{++} との呈色反応および確認限度を検討した。さらにこれらの化合物の中、若干のものについては構造中のアンチピリン核を他の原子団、たとえば水素原子、メチル基、フェニル基等で置換した化合物を合成して上記イオンに対する呈色反応および確認限度を検討しアンチピリン誘導体との比較を行なった。

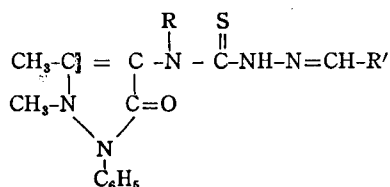
確認限度 金属イオンの確認限度ならびに呈色の状態を Table 1 にあげた。ただし Pb^{++} については呈色反応のみを検討し確認限度は求めなかった。

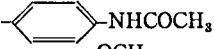
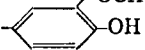
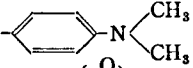
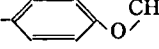
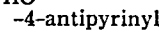
Table 1. Identification limit of metal ions ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

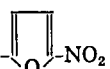
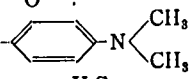
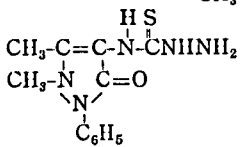
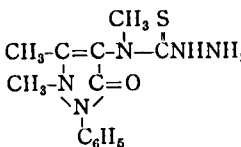
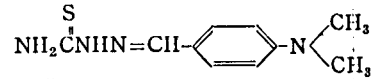
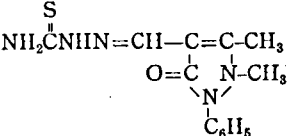
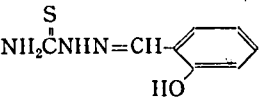
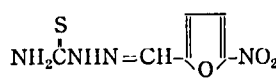
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-\text{R}' \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{CH}_3-\text{N} \quad \text{C}=\text{O} \quad \text{C}-\text{S} \\
 | \quad | \\
 \text{N} \quad \text{R} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_5
 \end{array}$$

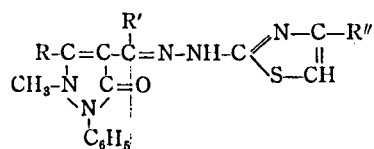
No.	R	R'	Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Hg ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ag ⁺	Pb ⁺⁺
(I)	-H	 -NHCOCH ₃	d-g 10	y 1000	d-y 50	—	—	y 50	—
(II)	-CH ₃	"	y 1000	—	y 1000	—	—	y 100	—
(III)	-C ₂ H ₅	"	y 10	y 10	y 1000	—	—	y 100	—
(IV)	-C ₃ H ₇	"	l-or 5	y 2	y 1000	y 50	—	y 50	—
(V)	-H		d-br 10	y 5	d-y 50	y 5	—	y 50	—
(VI)	-CH ₃	"	d-or 100	y 20	y 1000	—	—	y 50	—
(VII)	-C ₂ H ₅	"	d-br 10	y 2	y 1000	—	—	y 50	—
(VIII)	-H		d-bl 50	—	y 1000	—	—	y 100	—
(IX)	-C ₂ H ₅	"	d-y 10	y 100	—	—	—	y 100	—

(X)	-H		bl-g 10	d-y 100	y 100	—	—	y 50	—
(XI)	-CH ₃	"	y 5	y 100	y 50	y 1000	—	y 100	—
(XII)	-C ₂ H ₅	"	y 20	y 10	—	—	—	y 100	—
(XIII)	-H		bl-g 10	—	y 100	—	—	y 50	—
(XIV)	-CH ₃	"	y 5	—	y 100	y 1000	—	y 100	—
(XV)	-H	-4-antipyrinyl	d-r 10	—	y 20	—	—	—	—
(XVI)	-CH ₃	"	l-or 50	—	—	—	—	—	—
(XVII)	-C ₂ H ₅	"	—	—	—	—	—	—	—
(XVIII)	-H		d-bl 10	p 10	y 50	—	—	v 5	v
(XIX)	-CH ₃	"	y 1000	br 10	y 10	—	—	v 20	d-br
(XX)	-C ₂ H ₅	"	y 1000	br 10	y 20	—	—	v 20	d-br
(XXI)	-C ₂ H ₇	"	y 20	y 20	—	—	—	y 50	—
(XXII)			d-br 20	y 50	y 1000	y 1000	y 1000	y 20	—

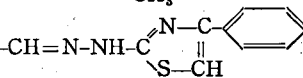


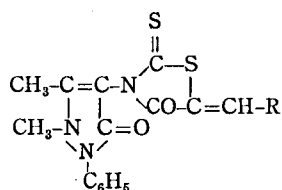
No.	R	R'	Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Hg ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ag ⁺	Pb ⁺⁺
(XXIII)	-H		—	—	—	—	—	—	—
(XXIV)	"		—	—	y 50	—	—	—	—
(XXV)	"		—	y 10	y 100	—	—	—	—
(XXVI)	"		or 5	y-or 1	o-y 0.5	—	—	y 50	y-or
(XXVII)	"		—	d-g 10	y 100	—	—	—	—
(XXVIII)	"		d-br 10	l-y 100	—	—	—	—	—
(XXIX)	"		l-br 100	l-y 100	—	—	—	—	—
(XXX)	"	-CH=CH-CH ₃	—	d-gr 10	l-y 1000	—	—	—	—
(XXXI)	"	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	—	d-br 10	—	—	—	—	—

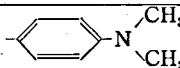
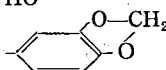
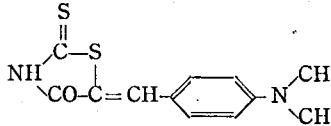
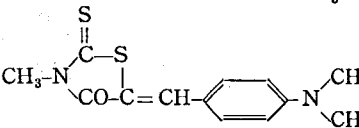
(XXXII)	-H		—	g 10	y 100	y 1000	—	—	—
(XXXIII)	-CH ₃		—	d-g 10	l-y 1000	y 1000	d-y 1000	—	—
(XXXIV)	"	-4-antipyrinyl	or 5	—	—	—	—	—	—
(XXXV)	"		—	br 1	or-y 20	br 5	br 1	br 10	br
(XXXVI)	"		*	br-y 10	*	y 10	y-br 50	y 1000	—
(XXXVII)			l-v 1000	l-g 50	—	—	—	—	—
(XXXVIII)			d-v 50	l-g 50	—	—	—	—	—
(XXXIX)			y 20	y 5	y 10	—	—	y 50	—
(XL)			—	—	—	—	—	—	—
(XLI)			d-g 10	y-g 100	—	—	—	—	—
(XLII)			—	or 50	y 1000	—	—	y 10	y
(XLIII)			—	y 0.2	y 0.2	y 1000	y 1000	y 10	y

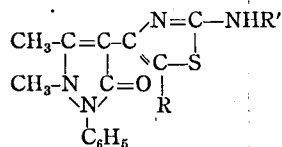


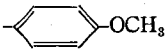
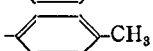
No.	R	R'	R''	Fe+++	Cu++	Hg++	Ni++	Co++	Ag+	Pb++
(XLIV)	-CH ₃	-H		g 10	l-y 20	—	—	—	—	—
(XLV)	"	"	-CH ₃	d-br 50	l-y 1000	—	—	—	—	—
(XLVI)	"	-CH ₃		g 5	l-y 1000	—	—	—	—	—

(XLVII)	-H	-CH ₃		—	1000	v	—	—	—	—	—
(XLVIII)	"	"	-CH ₃	1000	d-r	v	2	—	—	—	—
(XLIX)		CH=N-NH-C		—	1-g-y	20	y	100	—	y	20
(L)		CH ₃	C=N-NH-C	—	1-g	1000	—	—	—	—	—



No.	R	Fe ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Hg ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ag ⁺	Pb ⁺⁺
(LI)		—	—	bl-v 10	—	—	p 1	—
(LII)		—	—	or-y 1000	—	—	—	—
(LIII)		—	—	or-y 10	—	—	—	—
(LIV)		—	—	y 20	—	—	—	—
(LV)		—	—	—	—	—	—	—
(LVI)		—	r-v 50	v 10	—	—	r-br 20	r-br
(LVII)		—	—	bl-v 10	—	—	p 2	—



No.	R	R'	Fe ⁺⁺⁺	Hg ⁺⁺	No.	R	R'	Fe ⁺⁺⁺	Hg ⁺⁺
(LVIII)	-H	-H	l-y 1000	—	(LXI)	"		—	y 200
(LIX)	"		—	—	(LXII)	"	-4-antipyrinyl	d-g 10	—
(LX)	"		d-br 20	y 200	(LXIII)	-CH ₃	-H	l-y 1000	—

金属イオンとの反応

これらの化合物の中で arylidenehydrazinethiazole 核, arylidenethiosemicarbazide 基を有するアンチピリン誘導体は Fe^{+++} , Cu^{++} , Hg^{++} , Ni^{++} , Ag^{+} 等, 比較的多くの金属イオンと呈色するが, arylidenethiosemicarbazide, aminothiazole, amidoxime 等の原子団を有するものはこれらの金属イオンに対する呈色範囲が狭くなっている。(V) と (XXII), (XXXV) と (XLII) にみられるように (XXII), (XLII) のメチル基あるいは水素原子をアンチピリン核で置換した場合, Cu^{++} , Hg^{++} , Ni^{++} あるいは Co^{++} 等に対する鋭敏度が増加している。(XXVI) は金属イオンと鋭敏に呈色するがそのアンチピリン核を他の原子団たとえば水素原子で置換した (XXXIX), フェニル基で置換した (XLIII) でも同様に鋭敏に呈色し, したがってアンチピリン核存在の意義は明瞭でない。しかし (X XVI) が (XXXIX), (XLIII) 等にくらべて Fe^{+++} に対する鋭敏度が増加しており, この傾向は (XLIX) ~ (XLVI) とそれらの化合物中のアンチピリン核の3位のメチル基を水素原子で置換した (XLVII) ~ (XLVIII), およびアンチピリン核をフェニル基で置換した (XLIX), (L) や, (LVIII) ~ (LXI) と (LXII), (LXVII) ~ (LXIX) と (LX), (LXXI) ~ (LXXIII) と (LXXIV) 等にも同様にみとめられる。(XLVIII) が殆んど Cu^{++} のみに特異的に呈色する事, および (LIII) が Hg^{++} と特異的に呈色する事はこれらの試薬が本報で取扱った金属イオンの共存において Cu^{++} あるいは Hg^{++} の検出試薬として応用し得ると思う。また (LI), (LVII) にみられるように (LVI) のロダニン核の3位の窒素原子に結合している水素原子を他の原子団たとえばメチル基あるいはアンチピリン核で置換すれば Cu^{++} , Pb^{++} に対し呈色しなくなり, Ag^{+} に対して鋭敏に呈色するようになるのも興味をもたれる。なお Table 1 にはのべなかったが thiazoline-thione, dithiocarbamic acid ester, imidazo[1, 2-a] pyridine 等の原子団を有するアンチピリン誘導体は本報で取扱った金属イオンと 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度ではいずれも全く呈色しなかった。

実験の部

確認限度の測定

試薬溶液: 各アンチピリン誘導体ならびにその関連化合物を0.1%の割合に無水エタノールに溶解する。ただし無水エタノールに難溶の場合にはその飽和溶液を用いた。

金属イオン標準液: 試薬特級 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, AgNO_3 , 試薬一級 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて 1 ml 中に金属イオン 1 mg を含有する溶液を作り, この溶液を精製水で希釈して 100~0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液を作成した。ただし Pb^{++} については 1% $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いて呈色の有無を検するにとどめた。

測定法: 金属イオン溶液 1 滴を白色滴色板上にとり上記試薬溶液 1 滴を加え呈色の有無を観察した。試薬が有色の場合には対照として精製水 1 滴に試薬溶液 1 滴を加え比較した。

1-*p*-Dimethylaminobenzylidene-4-phenyl-3-thiosemicarbazide (XLIII)

4-phenylthiosemicarbazide 0.3 g, *p*-dimethylaminobenzaldehyde 0.27 g にエタノール 50 ml を加え水浴上 4 時間還流, 放冷し析出する結晶を濾取, 収量 0.4 g, エタノールより再結晶。黄色微細結晶 $\text{dP}211^\circ$ $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$ 計算値 N 18.79, 実験値 18.96

2-Benzylidenehydrazino-4-phenylthiazole (XLI X)

benzaldehyde thiosemicarbazone 0.5 g に 1-chloroacetophenone 0.45 g, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.4 g, エタノール 20 ml を加え水浴上 30 分間還流, 減圧下大部分のエタノールを留去, 残留物に多量の水を加え析出する結晶を濾取, 水洗, 得量約 0.6 g, エタノールより再結晶。淡かつ色針晶 $\text{mp } 194^\circ$, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ 計算値 C 68.82, H 4.66, N 15.05, 実験値 C 69.04, H 4.89, N 15.34

2-Phenylmethylmethylenhydrazino-4-phenylthiazole (L)

acetophenone thiosemicarbazone 0.5 g に 1-chloroacetophenone 0.42 g, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.4 g エタノール 10 ml を加え水浴上 30 分間還流, 以下 (XIX) と同様操作, 得量 0.65 g, エタノールより再結晶。淡かつ色微細針晶 $\text{mp } 145^\circ$ $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ 計算値 C 69.62, H 5.12, N 14.33, 実験値 C 69.83, H 5.29, N 14.47

3-Methyl-5-*p*-dimethylaminobenzylidenethiosemicarbazide (LVII)

3-methylrhodanine 0.5 g, *p*-dimethylaminobenzaldehyde 0.51 g, 無水エタノール 5 ml にピペリジン 1 滴を加え水浴上 30 分間還流, 放冷し析出する結晶を濾取, 収量 0.5 g, エタノールより再結晶。赤色微細結晶 $\text{dp } 207^\circ$ $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}_2$ 計算値 N 10.11, 実験値 N 9.64

終りに臨み種々御配慮を賜った小川支所長、中島部長、吉村室長に謹謝し、また元素分析をお願いした藤沢薬工研究所の太田、小室の両氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) S.I. Gusev: *Zhur. Anal. Khim.*, 5, 375 (1950), *C.A.*, 45, 976 (1951)
- 2) Arnost Okac, et al: *Chem. Listy*, 45, 52 (1951), *C.A.*, 45, 6530 (1951)
- 3) G.E. Inglett, et al: *Anal. Chem.*, 31, 248 (1959)
- 4) Borivoj Dábek: *Chem. Tech.*, 9, 77 (1957), *C.A.*, 51, 8586 (1957)
- 5) Alfred Rieche, et al: *Chem. Tech.*, 10, 41 (1958), *C.A.*, 52, 14433 (1958)
- 6) J. Dick, et al: *C.A.*, 53, 14834 (1959)
- 7) S.I. Gusev, et al: *Zhur. Anal. Khim.*, 6, 43 (1951), *C.A.*, 45, 6121 (1951)
- 8) S.I. Gusev, et al: *Trudy Molotov. Med. Inst.* 1957, No. 26, 155, *C.A.*, 54, 9610 (1960)
- 9) E.V. Sokolova, et al: *Zhur. Anal. Khim.*, 12, 489 (1957), *C.A.*, 52, 1844 (1958)
- 10) N.A. Ugol'nikov et al: *C.A.*, 54, 11837 (1960)
- 11) S.E. Kreimer, et al: *Zavodskaya Lab.*, 25, 662 (1959), *C.A.*, 53, 18748 (1959)
- 12) V.P. Zhivopistsev: *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, 26, 299 (1953), *C.A.* 49, 2944 (1955)
- 13) A.A. Popel: *Referat. Zhur., Khim.*, 1956, No. 1053, *C.A.* 51, 17568 (1957)

- 14) V.I. Kumov: *Zhur. Anal. Khim.*, 7, 301 (1952), *C.A.*, 47, 2629 (1953)
- 15) S.I. Gusev et al: *C.A.*, 49, 12190 (1955)
- 16) V.P. Zhivopistsev: *C.A.*, 52, 14434 (1958)
- 17) A.I. Busev et al: *Zhur. Anal. Khim.*, 14, 550 (1959), *C.A.*, 54, 10669 (1960)
- 18) F.H. Pollard et al: *J. Chem. Soc.*, 1951, 466
- 19) 守田: 薬誌, 82, 36 (1962)

Summary

Studies on the Analytical Application of Antipyrine Derivatives. I. Coloration and Limit of Identification of Some Metal Ions Minoru MORITA

Ninety five kinds of antipyrine derivatives and their related compounds were examined in the coloration with common metal ions such as Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺, Hg⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Ag⁺ and Pb⁺⁺. The limits of identification of these metal ions were also determined. Of these compounds, (XLVIII) exhibited specifically an intense coloration with Cu⁺⁺ and (LIII) with Hg⁺⁺. This fact reveals that the selective detection of Cu⁺⁺ and Hg⁺⁺ would be possible with these reagents in the presence of other metal ions. It is also interesting that the substitution of methyl group or hydrogen atom with antipyrine nucleus resulted in the increase of sensitivity for Ni⁺⁺ as observed in (V), (XXII), (XXXV) and (XLII).

(昭和37年4月30日受付)

エフェドリン類の旋光分散

鹿 島 哲・川 村 次 良

旋光度は現在主としてナトリウムのD線で測定され、時に水銀の輝線 (546 mμ) が使われているに過ぎない。しかし、有機化合物の旋光度は測定波長が短くなるほど一般に増加し、また数種の波長で測定するより旋光分散曲線を求める方が、その物質の確認定量により有力な資料となる¹⁾ことは明らかである。そこでまずエフェドリン類の旋光分散曲線を測定し、その測定条件を検討し、合せて分子構造との関係も調べることにした²⁾。

実験材料および測定装置

l-エフェドリン, Dg-(or Ds)-*erythro*-1-phenyl-2-methylamino-1-propanol: 塩酸エフェドリン約0.5 g を分液漏斗に入れ、塩化ナトリウムで飽和した水10 ml および水酸化ナトリウム試液 5 ml を加え、エー

テルを用い、25 ml で1回、10 ml ずつで6回抽出する。エーテル抽出液を全部一緒にし、塩化ナトリウムで飽和した水 5 ml ずつで3回洗い、エーテルを留去しエーテル臭がなくなるまで吸引すると粘性の淡黄色油状物質がえられる。これを冷蔵庫中に12時間放置するときえられる固体をエーテルから再結晶する³⁾。白色ろう状の固体, mp 40°, 結晶水 0.5H₂O。

d-ブソイドエフェドリン, Lg-(or Ds)-*threo*-1-phenyl-2-methylamino-1-propanol: 塩酸ブソイドエフェドリン約0.5 g を分液漏斗に入れ、*l*-エフェドリンの場合と全く同じ操作を行なってえたエーテル抽出液について、エーテルを留去し、アセトンから再結晶する。白色針状品, mp 117°。

塩酸-*l*-エフェドリン: 局方品、白色結晶性粉末, mp 218°。

塩酸-*d*-ブソイドエフェドリン: 白色結晶性粉末, mp 179°.

塩酸-*l*-メチルエフェドリン, Dg-(or Ds)-*erythro*-1-phenyl-2-dimethylamino-1-propanol: 白色結晶性粉末, mp 193°.

l-1-phenyl-2-dimethylaminopropane, (Ds-型): 白色結晶性粉末, mp 187°.

エタノール: 一級試薬のエタノールに硝酸銀と水酸化ナトリウムを加えて蒸留し, 定沸点となった部分をとる.

旋光計: Rudolph high-precision photoelectric spectro-polarimeter, model 200 S-80.

試料管: 長さ10 cm, 口径約6 mm, 容積約3 ml, 試料管の中央に試料液の注入口を有するものに石英製の窓をつけて使用.

分光光度計: 日立自記分光光度計, EPS-2 型.

実験方法

大体前報⁴⁾に従って測定した. 試料液の濃度は0.05 Mまたは1%とし, 24±2°の恒温室で測定した. 試料管の石英窓はしめつけるとき必ずずんで複屈折を生ずることがあるから, 試料管の中央に注入口を有するものを使い, 旋光度測定後試料液を注入口より出してから, その口から溶媒を出入させてよく洗った後, 溶媒を入れてブランク値を求めた. 旋光度は分子旋光度で表わした.

遊離塩基はエタノール, 塩酸塩は水を溶媒とした. ただし, *l*-エフェドリンおよびその塩酸塩は同じ溶媒(48%エタノール)を使った測定を合わせ行なった.

吸収スペクトルは旋光度測定と同じ溶媒を使い, 試料液の濃度は0.005M または0.1w/v%で測定した. なお, ペンゼンバンドのみを記録した.

実験結果

旋光分散曲線は Fig. 1 に示した.

l-ephedrine, absorption spectrum, 268(shoulder) 264, 258, 252.5, 248(shoulder), 243 mμ(shoulder); ε 92, 154, 202, 170, 91, 83; RD in ethanol (C=0.050 M), 24°±2°, [M]₇₀₀-12, [M]₆₈₉-10, [M]₃₉₀ 0, [M]₃₀₀+78, [M]₂₇₃+548; [α]₆₈₉-5.7; RD in ethanol(48v/v%), [M]₇₀₀-6, [M]₆₈₉+1, [M]₄₀₀+24, [M]₃₀₀+135, [M]₂₇₄+428

d-pseudoephedrine, absorption spectrum, 267 (shoulder), 264, 258, 242.5mμ; ε 73, 182, 202, 184, 112, 82; RD in ethanol (C=0.061M), [M]₇₀₀+44.8, [M]₆₈₉+31.5, [M]₄₀₀+151, [M]₃₀₀+313, [M]₂₈₂

+364, (shoulder), [M]₂₇₂+592; [α]₆₈₉+37.1

l-ephedrine hydrochloride, absorption spectrum, 266.5(shoulder), 263, 257, 251.5, 247.5(shoulder), 242 mμ(shoulder); ε 89, 154, 200, 155, 111, 74; RD in water (C=0.051M), [M]₇₀₀-50, [M]₆₈₉-71, [M]₄₀₀-176, [M]_{282.5}-424(trough), [M]_{272.5}-267; [α]₂₈₉-41; RD in ethanol (48%), (C=0.050M), [M]₇₀₀-47, [M]₆₈₉-83, [M]₄₀₀-200, [M]₂₈₅-477 (trough), [M]₂₇₂-372

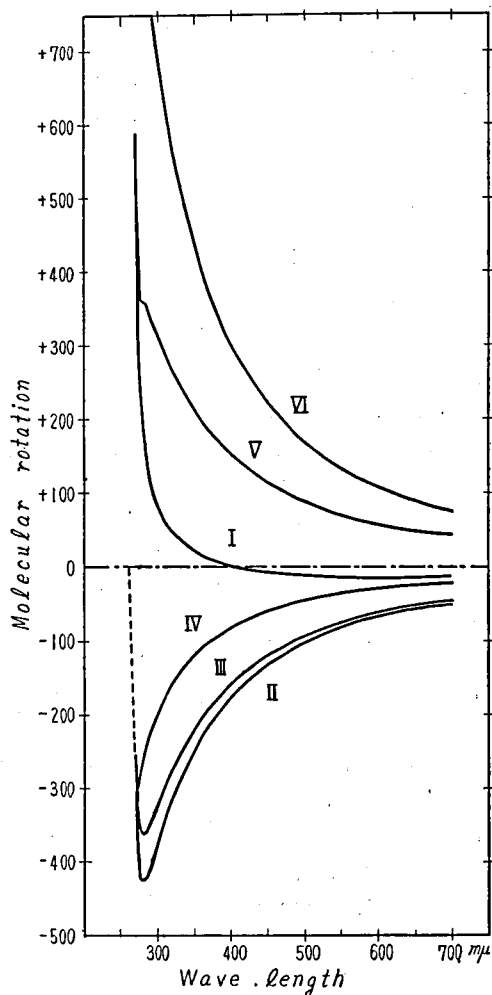
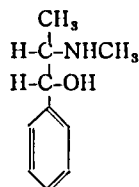
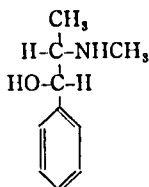
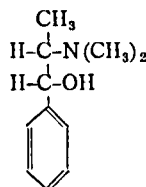
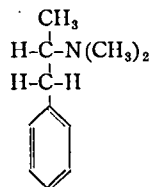


Fig. 1. Rotatory dispersion curves of ephedrines

- I : *l*-ephedrine in ethanol
- II : *l*-ephedrine hydrochloride in water
- III : *l*-methyl-ephedrine hydrochloride in water
- IV : *l*-phenyl-dimethylaminopropane hydrochloride in water
- V : *d*-pseudoephedrine in ethanol
- VI : *d*-pseudoephedrine hydrochloride in water

l-methyl-ephedrine hydrochloride, absorption spectrum, 266.5(shoulder), 263, 257, 251, 247, 241.5 m μ ; ϵ 83, 159, 201, 157, 108, 72; RD in water ($C=0.050M$), $[M]_{700}-46$, $[M]_{689}-64$, $[M]_{400}-159$, $[M]_{284}-361$, (trough), $[M]_{275}-345$; $[\alpha]_{689}-29.5$

l-1-phenyl-2-dimethylaminopropane, absorption spectrum, 266.5(shoulder), 263, 257, 242(shoulder)

*l*-ephedrine*d*-pseudoephedrine*l*-methyl-ephedrine*l*-phenyl-dimethyl-aminopropane

考 察

l-エフェドリン、*d*-プソイドエフェドリンおよび後者の塩酸塩の旋光分散曲線は、大よそ単純曲線となった。*プソイドエフェドリン*は溶媒がエタノールするとき 282 m μ に shoulder が現われたが、その塩酸塩は溶媒が水るときはそれが認められなかった。

l-エフェドリン、*l*-メチルエフェドリンおよび *l*-フェニルジメチルアミノプロパンの塩酸塩は負のコットン効果を示し、その trough の波長は前 2 者が 284 m μ で同じであったが、後者はかなり低波長の 274 m μ にずれ、*D*-フェニルアラニンの trough の波長と大体同じになった⁵⁾。

遊離塩基およびその塩酸塩の両者を溶かすため、48 v/v%エタノールを用い、*l*-エフェドリンの濃度を一定 (0.05 M) にし塩酸の濃度を増加して行くと、その旋光分散曲線は次第に塩酸塩のそれに近付いて行った^{5,6)}。

l-エフェドリンに塩酸を加えて行くと、その旋光分散曲線は正の単純曲線から負のコットン効果曲線に変わって行った。しかし、*d*-プソイドエフェドリンがその塩酸塩となるときは、その旋光度が増加するだけで正の単純曲線であることには変わりがなかった。(Fig. 1) したがって、これらの旋光分散曲線の形とその変化からも *l*-エフェドリンと *d*-プソイドエフェドリンは異なったコンホメーション⁷⁻¹⁰⁾を示すといえよう。

塩酸塩の旋光分散曲線から、*l*-エフェドリンのメチルアミノ基がジメチルアミノ基になると旋光度の絶対値が減少し、そのメチルエフェドリンの水酸基が水素

m μ ; ϵ 86, 156, 201, 156, 110, 73; RD in water ($C=0.050M$), $[M]_{700}-23$, $[M]_{689}-31$, $[M]_{400}-80$, $[M]_{275}-299$ (trough), $[M]_{272}-256$; $[\alpha]_{689}-15$

d-pseudoephedrine hydrochloride, absorption spectrum, 266.5, 263, 257, 251, 246.5(shoulder), 241.5 m μ ; ϵ 85, 165, 202, 155, 104, 70; RD in water ($C=0.049M$), $[M]_{700}+81$, $[M]_{689}+111$, $[M]_{400}+276$, $[M]_{300}+685$, $[M]_{272}+919$; $[\alpha]_{689}55$

になると更にその値が減少したが、その全体の形はあまり変化しなかった。

旋光分散曲線は使用する溶媒およびその溶液の pH などによって大いに変わることがあるから、その曲線の形などから立体構造やコンホメーションを決定するには充分注意を払う必要がある。

これらのことから当然エフェドリン類などの旋光度を測定するときは充分条件を一定にして測定する必要がある、不純物が共存するとその測定値はほとんど意味がなくなる。実用面からいっても、D線以外の水銀の輝線 365, 405, 436, 546, 578 m μ の単色光を使って旋光度を測定する方が、物質の確認および定量に有利であろう。なお、測定した旋光度は文献値⁹⁾と大体一致した。

X線回折¹¹⁾により塩酸-*l*-エフェドリンと *l*-エフェドリンとのコンホメーションがちがうとの報告¹²⁾がある。溶液中におけるエフェドリン類の溶媒、溶液中の pH などによる変化についてはさらに検討を重ねる予定である。

総 括

エタノールを溶媒として、*l*-エフェドリン、*d*-プソイドエフェドリン、水を溶媒として、塩酸-*l*-エフェドリン、塩酸-*l*-メチルエフェドリン、塩酸-*l*-フェニルジメチルプロパンおよび塩酸-*d*-プソイドエフェドリンの旋光分散曲線と紫外線吸収スペクトルを測定した。

溶媒や溶液の pH などを変えて、*l*-エフェドリンおよび *d*-プソイドエフェドリンの旋光分散曲線を測定することはそれらのコンホメーションの推定の助け

となる可能性のあることがわかった。

この研究を行なうにあたり, 御指導, 御援助下さった長沢佳熊部長に厚く謝意を表します。

文 献

- 1) C. Djerassi: Optical Rotatory Dispersion (1960), McGraw-Hill, New York
- 2) G.G. Lyle: *J. Org. Chem.*, **25**, 1779(1960)
- 3) H. Emde: *Helv. Chim. Acta*, **12**, 365, 377, 384, 399(1929)
- 4) 長沢佳熊, 土屋雅一, 川村次良, 鹿島哲: 衛生試験, **79**, 241(1961)
- 5) 未発表
- 6) J. Kisbye, T. Bols: *Dansk Tidsskr. Farm.*, **31**, 205(1957); *C.A.*, **52**, 841(1958)
- 7) W. Leithe: *Ber.*, **65**, 660(1932)
- 8) K. Freudenberg et al: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 234(1932); *Ann.*, **510**, 223(1934)

- 9) B. Witkop, C.M. Foltz: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 197(1957)
- 10) H. Pflanz, G. Kirchner: *Ann.*, **614**, 149(1958)
- 11) F.M. Lovell: *Acta Cryst.*, **6**, 869(1953)
- 12) D.C. Phillips: *ibid.*, **7**, 159(1954)

Summary

Optical Rotatory Dispersion of Ephedrine Tetsu KASHIMA and Ziro KAWAMURA

Rotatory dispersion curves and ultraviolet spectra of *l*-ephedrine and *d*-pseudoephedrine in ethanol, and of ephedrine hydrochloride, *l*-methylephedrine hydrochloride, *l*-1-phenyl-2-dimethylaminopropane hydrochloride, and *d*-pseudoephedrine hydrochloride in water, are measured by Rudolph photoelectric spectro-polarimeter and Hitachi recording spectrophotometer.

As the results, the conformation of *l*-ephedrine and *d*-pseudoephedrine would be solved by the RD curves which were measured by changing the solvents and pH of the solutions.

(昭和37年4月30日受付)

クジラヘパリンのプロタミンに対する結合能について

長 沢 佳 熊・木 村 俊 夫

血液凝固阻止剤であるヘパリンはその構造が多糖類硫酸エステルであるために塩基性色素であるトルイジンブルーをメタクロマジックに変色させたり, また塩基性蛋白質たとえばプロタミン, ヒストンなどと結合体を作る¹⁾。特にプロタミンは単独でも血液凝固を阻止するが, ヘパリンと結合するときは双方共にその活性を失う²⁾。この反応は化学量論的に行なわれる³⁾のでヘパリンとプロタミンの相互の純度検定に用いられており, 硫酸プロタミン1 mg に対するヘパリンナトリウムの結合当量は米局では85.8単位⁴⁾, 日局では80.6~94.4単位⁵⁾(昭和37年度現在の日局ヘパリンナトリウム標準品108単位/mg を用いるとき約0.81 mg に相当する)とされている。しかし両者の結合当量と力価の関係, さらに動物の種類による特異性に関しては不明確である。

著者らはクジラから製造したヘパリンがウシ・ヘパリンに比し有意に高い活性を持つものが得られるのでナガスクジラから製したヘパリンA(126単位/mg), B(267単位/mg) および C(310単位/mg) を用いてヘパリン-プロタミン結合当量とヘパリンの力価との関係を検討した。

まず日局記載のヘパリンナトリウムの定量法⁶⁾, 同硫酸プロタミンの抗ヘパリン試験⁷⁾ および芹沢の報告⁸⁾ を準用し, *in vitro* でヘパリンの一定単位を全く不活性化するに要するプロタミン量を求め, 他方プロタミン一定量に対し明らかに凝固時間を延長させるに要するヘパリンの最小量を求めた(実験1)。

ついでトルイジンブルーを指示薬とするコロイド滴定法⁹⁾により, 一定量のプロタミンをヘパリンで滴定し, 過量のヘパリンがあらかじめプロタミン溶液に加えておいたトルイジンブルーとメタクロマジー現象により青→赤の変色を示す点を終点とし, プロタミンに対する結合当量を求めた(実験2)。

以上生物学的検定および化学的検定結果から, I) 一般にクジラヘパリンはプロタミンに対し大きい結合当量を持つ。II) ヘパリン-プロタミンの結合は或る程度以上精製されているヘパリンを用いるとき, その力価の高低には関係がないように思われた。

実験の部

実験材料 ヘパリン国際標準品(1958年制定): 130単位/mg, ウシから製造したもの

ヘパリン日本薬局方標準品 (1961年製造) : 108単位/mg, Nutritional Biochemicals Corporation 製
クジラヘパリン: いずれもナガスクジラ *Balaenoptera physalus* LINNEUS から製造したもの A 126単位/mg, B 267単位/mg, C 310単位/mg

硫酸プロタミン: Eli Lilly 社製

トロンボキナーゼ抽出液および硫酸塩・全血液: 日局ヘパリンナトリウムの定量法の項に準ずる。

実験 1 清浄な 13mm×150mm の共せん試験管にトロンボキナーゼ抽出液 0.2 ml をとり水を加えて 1.4 ml とし, これに硫酸塩・全血液 1 ml を加え, せんをして一回転倒して混和し, 秒時計で凝固するまでの時間を測定し, これを基準時間とする。別の試験管に水 1 ml 中硫酸プロタミン 1 mg を含むように溶かした液 0.2 ml をとり, これに水 1 ml 中ヘパリン 83 単位を含むように溶かした液の適当な量を加え, さらにトロンボキナーゼ抽出液 0.2 ml を加え水で全量を 1.4 ml とし, 基準時間測定の際と同様に操作してその凝固時間を記録する。ヘパリン量を順次増してその凝固時間が基準時間より明らかに延長させるようなヘパリン量を調べ, 上記の濃度におけるプロタミン 0.2 mg に対する結合比を求めた。その結果を Fig. 1 に示す。

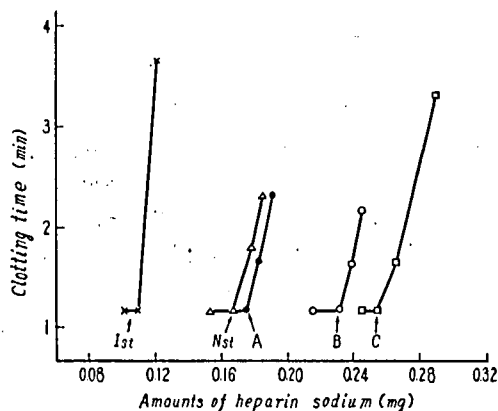


Fig. 1. Effect of heparins on 0.2mg of protamine sulfate

Ist : International Standard Heparin

Nst : Japanese Pharmacopoeia Standard Heparin

A : whale Heparin A B : whale Heparin B

C : whale Heparin C

また, 上の実験とは逆にヘパリン一定単位 (この場合 8.3 単位) を各試験にとり, これにプロタミンを順次増量して加えたのち上の実験と同様に操作し, その凝固時間が基準時間と等しくするようなヘパリン 8.3 単位に対するプロタミンの最小量を求めた。その結果を Fig. 2 に示す。

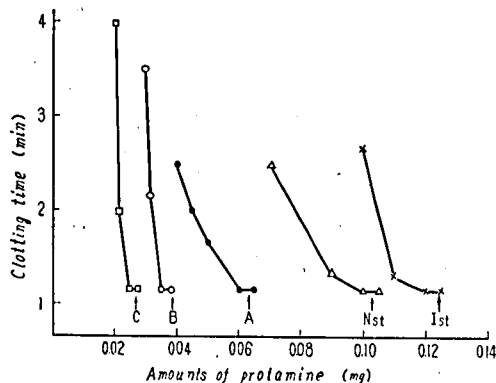


Fig. 2. Effect of protamine sulfate on 8.3 units of various heparins

Ist : International Standard Heparin

Nst : Japanese Pharmacopoeia Standard Heparin

A : whale Heparin A B : whale Heparin B

C : whale Heparin C

実験 2 寺山の報告したポリビニル硫酸カリウムによるキトザン塩酸塩の直接コロイド滴定法をヘパリンナトリウムと硫酸プロタミンに準用して行なった。すなわち 10 ml の三角フラスコに 0.1% 硫酸プロタミン水溶液 1 ml をとり, これに指示薬色素として 0.01% トルイジンプルー水溶液 1 滴を加えると溶液は青色を呈する。これを 0.05% ヘパリンナトリウム水溶液で, 2 ml のマイクロビュレットから赤色になるまで滴定する。終点付近では溶液はかなり混濁するが変色は比較的わかり易い。振りまぜても青色に戻らない点をもって終点とした。しかしクジラヘパリン C のみは終点の判定が困難であったがヘパリンの濃度を 0.1% としたところ好結果が得られた。各ヘパリンにつき 3 回ずつの滴定を行ない, 平均値を求めた。その結果を実験 1 の結果と合わせて Table 1 に示す。

Table 1. Amount of heparin sodium which combined to 1 mg of protamine sulfate

Heparin	Potency units/mg	Whole Blood Method* (mg)	Colloid Titration Method** (mg)
International Standard	130	0.54	0.64±0.01
Japanese Pharmacopoeia Standard	108	0.84	0.78±0.01
Whale A	126	1.18	0.95±0.01
Whale B	267	0.89	0.84±0.01
Whale C	310	1.12	1.00±0.01

* Average values from Fig. 2

** Average values and their standard deviations of three titrations

考 察

以上の実験結果からヘパリンの活性が大きくともプロタミンに対する結合当量には顕著な差は見られないが, ウシヘパリンである国際標準品の全血法によるプロタミン1mg に対する結合当量0.54mg という値は, Seegers⁹⁾ がプロタミン1mg によりヘパリン0.78mg が中和されると述べているのに比べて相当小さい。これはヘパリンの精製の程度によるものかも知れないがあらためて検討の必要がある。

全血法とコロイド滴定法ではその結果に10~20%の開きが見られる。これは実験時の濃度の違いによるものと思われるが, 相対的に見て大きな差ではないのでこの様に結合当量を求めるには操作の簡単なコロイド滴定法でも充分使用できる。

終わりにクジラヘパリンの試料を御分与された大洋漁業株式会社柴田哲夫博士に謝意を表する。

なお本研究の一部は昭和36年度厚生科学研究費によった。

文 献

- 1) E. Chargaff: *J. Biol. Chem.*, **125**, 671 (1938)
- 2) E. Chargaff and K. B. Olson: *J. Biol. Chem.*,

122, 153 (1937)

- 3) A. Fischer: *Biochem. Z.*, **278**, 133 (1935)
- 4) United States Pharmacopeia, XVI, p.599 (1960)
- 5) 日本薬局方第1部, p. 676 (1961)
- 6) *ibid*: p. 557 (1961)
- 7) 芹沢 淳: 衛生試験, **76**, 163 (1958)
- 8) 寺山 宏: 化学の研究, 第1集, p. 75 (1948)
- 9) W. H. Seegers: *Pharmacol. Rev.*, **3**, 278 (1951)

Summary

On the Protamine-Binding Capacity of Heparin Obtained from Whale Kakuma NAGASAWA and Toshio KIMURA

1) The equivalence values of heparins obtained from bovine and whale to protamine were determined by the whole blood method and the colloid titration method using toluidine blue as indicator.

2) The authors found the equivalence values of whale heparins to be larger than that of bovine one significantly.

3) Any correlation between the equivalence values to protamine and their potencies was not found.

(昭和37年4月30日受付)

Lycoris 属植物に含まれるガラントミンの抽出, 分離と定量について

山口 一孝・小川 秀子・名取 信策

小児麻痺の後遺症の緩解に効果のある galanthamine の資源を国内産 *Lycoris* 属植物に求める目的で, 種子島産ショウキラン *Lycoris aurea* HERBERT のリン茎から galanthamine の抽出を試み, ついで群馬県沼田市産, および同地産春日部薬用植物試験場栽培のナツズイセン *Lycoris squamigera* MAXIMOWICZ のリン茎を試料とし galanthamine の分離定量を試みた。

ショウキランからの galanthamine の分離は Boit

ら^{1), 2)}, 上尾ら^{3), 4)} の報告にもとずいておこない, ヨウ化水素酸塩として乾燥試料に対し, 0.025% の収量でえられた。

ヒガンバナ科植物中の galanthamine および近縁塩基を対象とした分離法については上尾ら³⁻⁵⁾, Boitら^{1), 2)} の多くの研究があり, とくにろ紙クロマトグラフィーを用いた微量の分離については高木⁶⁾, Kincleら⁷⁾, Grade⁸⁾ の報告があるが, われわれはこれらの方法を検討してつぎのような分離定量をおこなった。

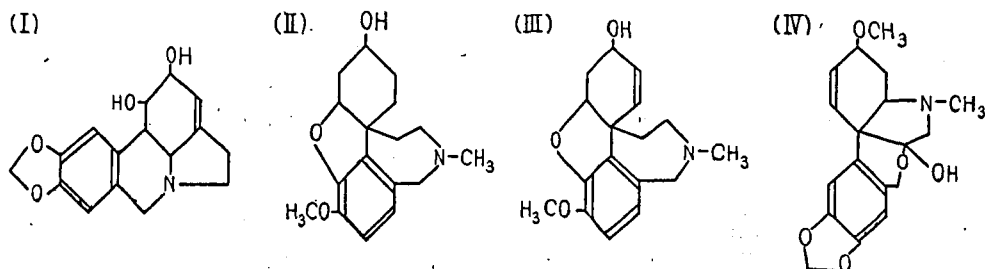


Fig. 1.

ナツズイセンの含有アルカロイドとしては lycorine (I), lycoramine (II), galanthamine (III) の他に不明塩基があると報告されているが⁶⁾, われわれはなお tazettine (IV) の存在を確認した。

抽出, 定量法の概要はつぎの通りである。ナツズイセンの乾燥リン茎のメタノールエキスから分離したアルカロイド留分を高木ら^{6), 6)}の方法に準じて multibuffered paper chromatography (mbpc) をおこない, (III) に相当する部分を分離溶出し, $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 288 m μ における吸光度を測定, 純(III)としての含有量を求めた。この場合(II)と(III)のようにヒガンバナアルカロイドは pK 値も近く⁶⁾, mbpc による分離も不完全で, 各アルカロイドの stopped pH は再現性に乏しい。又紫外外部吸収も似ているので, 補正による分離定量もおこないがたい。このため定量をおこなった各試料について Lloyd らの方法^{9), 10)} にならって, 高感度ガスクロマトグラフィーにより検討した結果, (II), (III) の分離は困難であるが, 上記の方法によって他の塩基とはほぼ完全に分離定量されることが確かめられた。ショウキランを試料としても同様であった。

実験方法および結果

ショウキランのリン茎からの galanthamine (III) の分離 乾燥粉砕したリン茎 (種子島産, 3月採集) 200 g をメタノールで抽出, エキスを N-硫酸にとかし, エーテルで中性, 酸性物質を除去したのち, 炭酸ナトリウムアルカリ性とし, クロロホルムで抽出*, えた粗アルカロイドエキス (0.16 g) をクロロホルムにとかし, アルミナ (Brockmann) を吸着剤としてクロロホルムを展開剤としてクロマトグラフィー*をおこなう。最初のクロロホルム溶出液 (150 ml) の蒸発残留物を少量の水酢酸にとかし, ヨウ化ナトリウム-水酢酸飽和溶液を加え, 析出した粗結晶 (約 50 mg, 収率 0.025%) をエタノールより再結晶, mp 254° (分解)。(III) のヨード水素酸塩と IR によって同定。

ナツズイセンより tazettine (IV) の分離 長野県軽井沢で 8 月開花期に採集, 乾燥したリン茎末 300 g のメタノール抽出液より得たアルカロイドエキスをクロロホルムにとかし, シリカゲル (5 g) でクロマトグラフィーをおこなう。最初クロロホルム, 次に 0.5% メタノール-クロロホルムで展開, 溶出した留分をアセトンにとかして放置, mp 199~205° の無色品 (約 5 mg)

析出, (IV) (mp 208~210°) と混融, および IR により同定。

Galanthamine (III) の吸光度-濃度回帰方程式

(III) の純品 (mp 127~129°) 150 μ g/10 ml ~ 400 μ g/10 ml のクロロホルム溶液をつくり, (III) の $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 288 m μ ($\log \epsilon = 3.41$) で吸光度を測定し, 直線関係のあることをたしかめたのち, その測定値 ($n=12$) をもととしてもめた回帰方程式は

$$x = 11202.51y - 50.64$$

$x = \mu\text{g}/100\text{ml}$, $y = \text{求める濃度の吸光度}$,

測定回数 $n=12$, 標準偏差 $\sigma=0.0012$

塩基の mbpc による分離, 定量

i) 試料の調製 ナツズイセン (又はショウキラン) の乾燥細切したリン茎 100 g** をメタノール各 250, 200, 200, 100 ml で 4 回温浸し, 浸出液を合し, 濃縮してえたメタノールエキスを N-硫酸 100 ml にとかし, エーテル 70 ml で 3 回抽出し, 中性, 酸性物質を除く。N-硫酸層に濃アンモニア水 5 ml を加え, アルカリ性にし, クロロホルム 100, 50, 50, 30 ml ずつで 4 回抽出し, クロロホルム層を合して 5% アンモニア水 50 ml で洗い, 洗液のアンモニア水層をクロロホルム 10 ml であらひクロロホルム層と合し, 乾燥ろ紙でろ過する。ろ液を水浴上 50° 以下で減圧濃縮。エキスは減圧デシケーター中で乾燥する (粗アルカロイド)。

ii) アルカロイドの mbpc による分離 東洋ろ紙 No 514 (40×27 cm) (Fig. 2) の下端より 6 cm を原点とし, 2 cm おきに 14 本横線をひき, 原点より 2 cm 上の線より 2 cm 幅に Mc-Ilvaine buffer を pH 6.0 5.8~4.8 と 0.2 の差をつけて 2 cm づつの間隔をおいて順に塗布し, 室内 (約 15°) に約 1 時間放置したのち, ① 2 cm, ② 7 cm, ③ 2 cm, ④ 7 cm, ⑤ 2 cm, ⑥ 7 cm の巾の 6 枚のストリップとなる様に下辺から 32 cm 縦切する。①, ③, ⑤ はガイド用, ②, ④ は測定試料展開用, ⑥ は測定の際の対照用である。i) によりえた粗アルカロイドエキスをクロロホルム少量にとかし出来るだけ小径のろ紙で不溶物をろ別し, ろ紙をクロロホルムで洗い, 洗液とろ液を合し定容とする (1~2 ml)。ろ液 0.1 ml づつを②, ④ の原点に塗布, 次に別に 0.1 ml を 3 等分し①, ③, ⑤ のガイドストリップの原点に塗布する。

ろ紙を密閉容器中に懸垂し, クロロホルムを展開剤として展開する (15 時間, 室温)。展開後, 溶剤を自然蒸発させたのち, ガイド用ストリップ①, ③, ⑤に Dragendorff 試液を噴霧して各アルカロイドの位置をたしかめる。通常 (III) 含有フラクションの stopped pH は 5.2~5.4 (Fig. 2 A) で, 他のアルカ

* クロロホルム抽出後の水層を水酸化ナトリウムアルカリ性として, ふたたびクロロホルム抽出し, 中間層から (I) (0.07 g) をえた。又 (III) の溶出したあとのクロマトグラムからも (I) (0.08 g) をえた。

** リン茎は乾燥によって約 3 分の 1 の重量になる。

ロイドフラクションはその下, pH 5.6~5.8 (Fig. 2, (B)) である. ②, ④, および⑥の相当部位毎に等面積つつ切りとり (原点の発色はクロロホルムに不溶の(I)なので除外), 各フラクション毎に②, ④を合し 0.02 N 硫酸 25, 20, 20, 10 ml の各4回温浸し, 浸出液を吸引ろ過し, できるだけ紙中に吸着している 0.02 N 硫酸を除去し, ひきつづき水洗, 吸引の操作をくり返し洗液が酸性を示さなくなるまで洗う. 洗液, 浸出液を合し, アンモニアアルカリ性としクロロホルム 25, 20, 20, 10 ml づつで4回抽出し, 抽出液を合し, 全容 100 ml とする. ⑥の対照用ストリップも相当フラクションを同様操作抽出し, 抽出液を全容 50 ml とする.

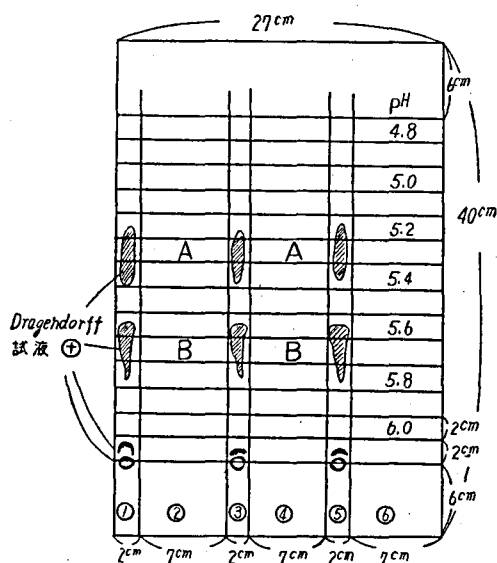


Fig. 2. mbpc 用尹紙

iii) galanthamine フラクションの定量 ⑥のクロロホルム抽出液を対照とし, 上記抽出液の UV 吸収 (250~340 mμ) を測定し, その吸収が(Ⅲ)のそれと一致することをたしかめ 288 mμ の吸光度 (y) を測定し, 吸光度-濃度回帰方程式から(Ⅲ)の含量 (x) を算出する. リン茎中の(Ⅲ)の含量 (%) は, アルカロイドエキスを 2 ml のクロロホルムにとかして mbpc の原液とした場合 $10^{-6}x$ となる.

iv) 回収率 前記同様に buffer 処理した東洋ろ紙 No 514 (4 cm×40 cm) を 2 cm 巾に2分し, 一方をガイド用, 一方を測定用とし, 原点に(Ⅲ) 312 μg (クロロホルム溶液) を点滴し, 同条件下で mbpc をおこない, ガラントミン展開部分を同様に抽出処理して $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 288 mμ の吸光度から回収率を測定 (a).

又(Ⅲ)と UV 吸収, pK 値が近く試料中に共存している(Ⅱ)の夾雑による影響を調べるために, 原点に上記と同量の(Ⅲ)と共に(Ⅱ) 100 μg (クロロホルム溶液) を点滴し, 同様操作をおこない stopped pH 5.2 を(Ⅱ), pH 5.4 を(Ⅲ)として pH 5.4 の部分の吸光度 (y) を測定して回収率をもとめた (b).

Table 1

試料galanthamine μg	回収galanthamine μg	回収率%
(a) 312.0	303.4	97.98
312.0	299.0	96.27
(b) 312.0 (+lycoramine 100.0 μg)	305.6	97.96
312.0 (+lycoramine 100.0 μg)	303.4	97.98

v) 夾雑物の影響 mbpc のろ紙上の(Ⅲ)のフラクションには, けい光物質が夾雑して来る. 又(Ⅲ)のクロロホルム溶液を放置したもの (約2ヶ月) は明らかにけい光を生じ, Kincleⁿ らの方法でも展開中にけい光をおびて来る. mbpc の(Ⅲ)のフラクションを塩酸で抽出した場合, けい光はいちぢるしい. けい光をおびると新たに 320 mμ に吸収極大を示し, 288 mμ の吸光度も高いので定量をさまたげる (Fig. 3(1)).

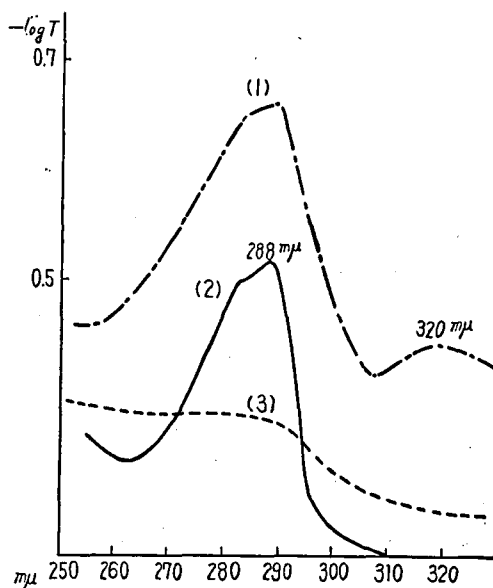


Fig. 3.

- (1) けい光をおびた(Ⅲ)のクロロホルム溶液の UV 吸収
- (2) アンモニア・アルカリ性によるけい光物質除去後のクロロホルム溶液の UV 吸収
- (3) アンモニア洗液の UV 吸収

けい光物質はアンモニア・アルカリ性でクロロホルム抽出すると水層にとどまるので、上記の操作で除かれるが、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 320 m μ の吸収の有無によりさらに確かめられる (Fig. 3, (2), (3)).

mbpc による分離は純品、低濃度の混合物については行なわれやすいが、リン基より抽出したアルカロイドエキスについては、とくに(III)と(II)の分離は行なわれにくく、stopped pH も再現性に乏しい。両者の buffer extraction による分離⁶⁾も不可能であった。

(II) の $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ は 286 m μ (log ϵ = 3.36), (IV) の $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ は 293 m μ (log ϵ = 3.42) で (III) の $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 288 m μ (log ϵ = 3.41) と極めて近く、特に(II)と(III)はその曲線も酷似し区別がむづかしい。

高感度ガスクロマトグラフィーによる galanthamine フラクシヨンの確認

i) 装置 島津 G.C. 1B 型 (Flame Ionization Detector, type HFD 1つき), カラム: 1% Silicone Polymer SE 30, 担体: Chromosorb W (80~100 メッシュ), 225 cm.

ii) 条件 カラム温度: 197°; キャリヤーガス, 窒素; 流速 81 ml/min; 圧力 1.2 kg/cm²; 検知器温度, 250°; サンプルヒーター, 270°.

iii) 各アルカロイドの保持時間 (min)

Table 2

	galanthamine (III)	lycoramine (II)	tazettine (IV)
(II), (III), (IV) 各単品	8.1min	8.8min	16.65min
(II), (III), (IV) 混合***	8.1min	8.5min	16.45min

iv) mbpc の各フラクシヨンの確認

mbpc の Dragendorff 試薬陽性の各フラクシオンについて UV 吸収を測定したのち、クロロホルムを留去、1~2%のアセトン溶液としてその3~5 μ l (アルカロイドとして3~10 μ g に相当)を用いて上記条件下で高感度ガスクロマトグラフィーをおこない、8.5

*** (Fig. 4-1) (II) と (III) の混合比は (5:2)、先端が分れるのみで重り合う。

(II), (III) の分離は 1% QF 1 のカラムを用い次の条件下で行った場合 SE 30 よりやや良好な結果が得られた。

条件, カラム温度 190°, キャリヤーガス窒素, 流速 32 ml/min, 圧力 1.8 kg/cm², 検出器温度 220°, サンプルヒーター 270°.

Galanthamine, Lycoramineの保持時間(min)

	(III)	(II)
(II) (III) 各単品	7.35min	8.35min
(II) (III) 混合 7.5		8.25

**** 前記の条件で 1% QF 1 のカラムを用い 9 月採集サツズイセンの A フラクシオンを検討したところ (II), (III) 相当保持時間にピークを認めた。

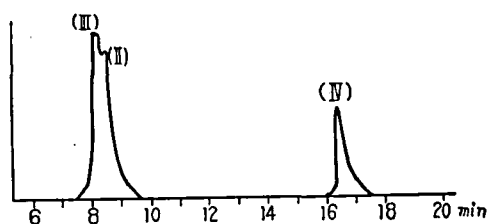


Fig 4-1

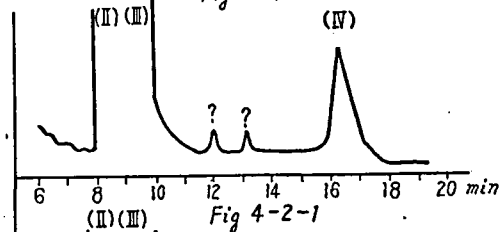


Fig 4-2-1

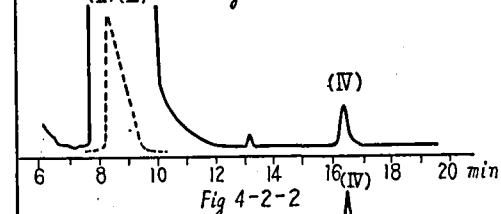


Fig 4-2-2

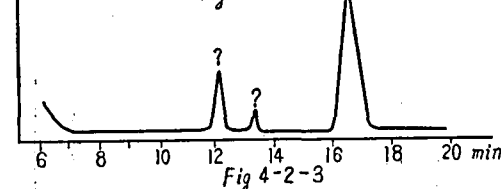


Fig 4-2-3

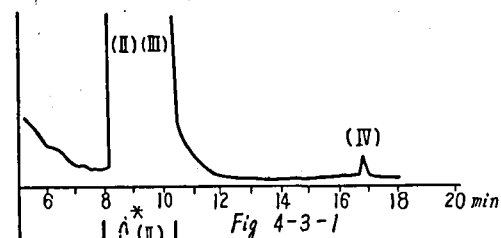


Fig 4-3-1

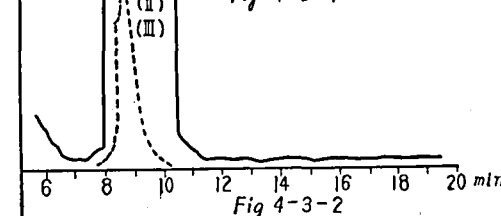


Fig 4-3-2

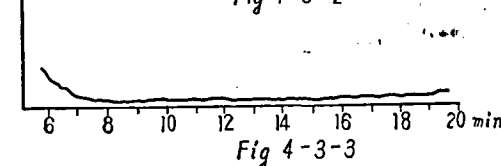


Fig 4-3-3

Fig. 4-1 : galanthamine(III), lycoramine(II), tazettine(IV) 混合

Fig. 4-2-1 : ナツズイセンの総アルカロイド

Fig. 4-2-2 : 同 (A)-フラクシオン

Fig. 4-2-3 : 同 (B)-フラクシオン

Fig. 4-3-1: ショウキランの総アルカロイド

Fig. 4-3-2: 同 (A) フラクション

Fig. 4-3-3: 同 (B) フラクション

* (II)(III)の混合を示す

min 附近にピークのあらわれたものを galanthamine フラクションとする。ナツズイセン, ショウキランの総アルカロイド, galanthamine フラクション (Fig. 2-A), 他のアルカロイドフラクション (Fig. 2-B) のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す***。

以上のクロマトグラムから, 1月採集のナツズイセンの粗アルカロイドエキス中 (9月採集も同様なので省略) には, (II), (III), (IV) の存在が明らかであるほか, 約12.1min, 13.3min 附近にごく微かではあるが2の不明塩基の存在を示すピークがある (Fig. 4-2-1)。又, mbpc により (IV) および不明塩基のほとんどが B-フラクション (Fig. 2) にとどまり (Fig. 4-2-3), galanthamine フラクション (A) には根跡程度混在しているにすぎない (Fig. 4-2-2)。点線はスケールを落した時のピークを示すが, 両者混合かどうかは明らかでない****。5月採集のショウキランの粗アルカロイドエキスは (III), (II), および (IV) の相当保持時間附近にピークを示す (Fig. 4-3-1)。galanthamine フラクション (A) の (II) と (III) の相当ピークは肩を持ち両者の混合であることを示している (Fig. 4-3-2)。 (B) フラクションには (II), (III) は存在しない (Fig. 4-3-3)。lycorine (I) は用いた条件下では 25 min 以内にピークを示すことがないので, 2つの不明塩基の何れも (I) ではない。

定量結果 上記の方法によりえられた (III) を含有するフラクションの定量値は, 乾燥試料に対して (III) として Table 3 の通りである。

Table 3

ナツズイセン 沼田, 9月採集	ナツズイセン 春日部, 1月収穫	ショウキラン 種子島産, 5月採集
0.038%	0.081%	0.034%
0.040%	0.082%	0.035%
0.040%	0.094%	0.039%

考 察

本法により (III), (II) 両アルカロイドを, galanthamine フラクションとして他の塩基 (I), (IV) 等と分離定量することは一応可能と認められるが, 両塩基の分離確認は, 用いた mbpc の条件においては不可能であり, 高感度ガスクロマトグラフィー (1% SE 30カラム) でも分離確認が確実ではない。この点について

は今後更に検討を要するものと考えられる。本法によってえられた galanthamine フラクションの定量値は, 従来の結晶としてえられた収率^{1), 5)} よりやや高い値となっている。

本定量法を検討するに当たり, 有益な御助言並びに貴重なアルカロイドの標品をいただいた京都大学上尾教授, 山本, 新宮両氏, ガスクロマトグラフィーについて種々お世話になった理化学研究所池川博士に深謝する。又 IR 測定については当所大場博士, 試料を供せられた中外製薬株式会社川畑博士, 喜谷氏, 当所春日部, 種子島, 両薬用植物栽培試験場川谷, 高城場長に感謝する。

文 献

- 1) H.G. Boit and H. Ehmke: *Chem. Ber.*, **90**, 369 (1957)
- 2) cf. R.H.F. Manske: *The Alkaloids*, VI, p. 296 (1960), Academic Press, New York
- 3) S. Uyeo and S. Kobayashi: *Pharm. Bull.*, **1**, 193 (1953)
- 4) 上尾庄次郎: 実験化学講座, **22**, p. 449 (1958), 丸善株式会社
- 5) 上尾庄次郎, 山本義公, 高木修造, 中村一江: 第14回日本薬学会大会講演 (1961)
- 6) 高木修造: 武庫川女大紀, **7**, 101 (1959); **8**, 155 (1960); 第11回日本薬学会大会講演 (1958)
- 7) F.A. Kincle, V. Trancoso, and G. Rosenkranz: *J. Org. Chem.*, **22**, 574 (1957)
- 8) R. Grade: *Anal. Abstr.*, **9**, 325 (1962)
- 9) H.A. Lloyd, D.F. Hight, W.T.A. Wanden-Heuvel, and W.C. Wildman: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3791 (1960)
- 10) 池川信夫: 化学の領域, **15**, No 6, 45 (1961)

Summary

Isolation and Determination of Galanthamine in *Lycoris* Plants Kazutaka YAMAGUCHI, Hideko OGAWA and Shinsaku NATORI

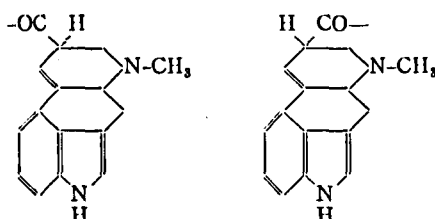
Separatory determination of galanthamine fraction in *Lycoris aurea* and *L. squamigera* was examined by the use of multi-buffered paper chromatography and the measurement of the optical density at 288 mμ. The separation of the alkaloids was pursued by high sensitive gas chromatography.

(昭和37年4月30日受付)

バック・アルカロイドの赤外部吸収スペクトル

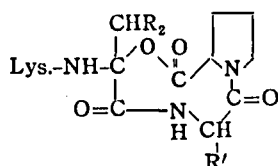
山口 一孝・大場 琢磨・伊 東 宏

ペプチド型バック・アルカロイドの構造は1938年 Barger ら¹⁾により(A)式が提出された。A. Stoll らも一時同式を支持したが^{2), 3)}, まもなくこれをdiketopiperazine 型の(B)式に訂正した^{4), 5)}。Stoll らはこれらアルカロイドの LiAlH_4 の還元生成体および熱分解生成体の反応から(B)式を説明しているが、最近 Green ら⁶⁾は pyroergotamine の核磁気共鳴スペクトルから Stoll らの結論に疑問を与えている。各ペプチドアルカロイド自体の I.R. 吸収に関する報告には接していない。

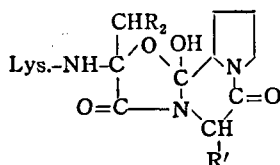


Lys.=Lysergic acid Isolys.=Isolysergic acid

Ergometrine (I) : Lys.-NH-CH(CH₃)-CH₂OH
m.p. 167° (Maleate)



(A)



(B)

- Ergotamine (II) Lys., R=H, R'=CH₂-C₆H₅,
m.p. 203° (dec) (Tartrate)
Ergotaminine (III) Isolys., R=H, R'=CH₂-C₆H₅,
m.p. 241~243° (dec)
Ergocristine (IV) Lys., R=CH₃, R'=CH₂-C₆H₅,
m.p. 170~190° (dec)
Ergocristinine (V) Isolys., R=CH₃, R'=CH₂-C₆H₅,
m.p. 226° (dec)
Ergocornine (VI) Lys., R=CH₃, R'=CH(CH₃)₂,
m.p. 182~184° (dec)
Ergocorninine (VII) Isolys., R=CH₃, R'=CH(CH₃)₂,
m.p. 228° (dec)
Ergokryptine (VIII) Lys., R=CH₃, R'=CH₂-CH(CH₃)₂,
m.p. 212° (dec)
Ergokryptinine (IX) Isolys., R=CH₃,
R'=CH₂-CH(CH₃)₂ m.p. 240~242° (dec)

Manske の著書(1952)⁷⁾, Merck Index(1960)⁸⁾ には(A)式がのせられているが、Manske の近刊⁹⁾には(B)式に改められた経過が詳記され、U.S.P. XV および B.P. 1958 の Ergotamine Tartrate の構造式は(B)式をとっている。J.P. VII-I「酒石酸エルゴタミン」の構造式もこれに従って(B)式をとっているがわれわれは J.P. VII 注解に収載する必要から、Sandoz 社 (Basel, Schweiz) の Dr. A. Hofmann より恵与されたバック・アルカロイド9種 (I)~(IX) の標品について I.R. スペクトルを測定した結果、ペプチド型アルカロイドの構造と赤外部吸収との関係について若干の知見を得たので報告する。

実験方法および結果

試料 Sandoz 社 (Basel, Schweiz) の Dr. A. Hofmann より恵与されたもの (I)~(IX) で、上記融点値は標品に記入されていた値である。

装置および測定条件 光研 D.S. 301型塩化ナトリウムプリズム赤外分光光度計使用, gain 5, speed 8, suppression 8, 試料の 2~3 mg/700 mg 臭化カリウム錠剤。

赤外部吸収スペクトル Fig. 1~Fig. 5 に各アルカロイドの I.R. 吸収スペクトルを示す。

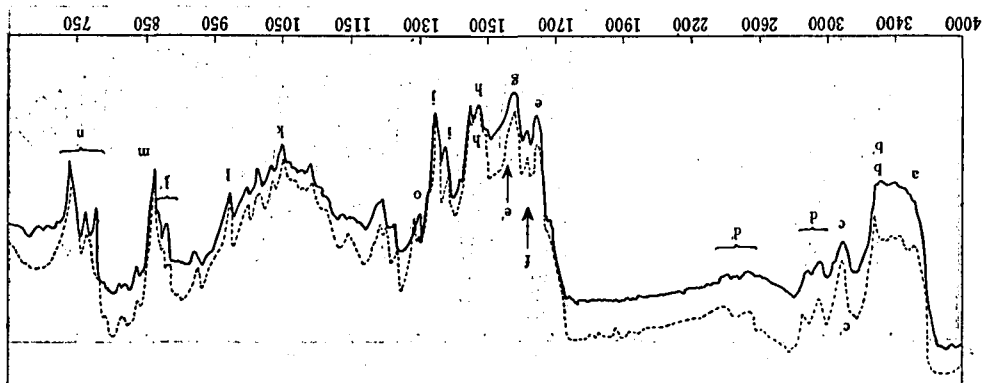


Fig. 1.—Ergometrine Maleate (I)

..... (J.P. Reference Standard)

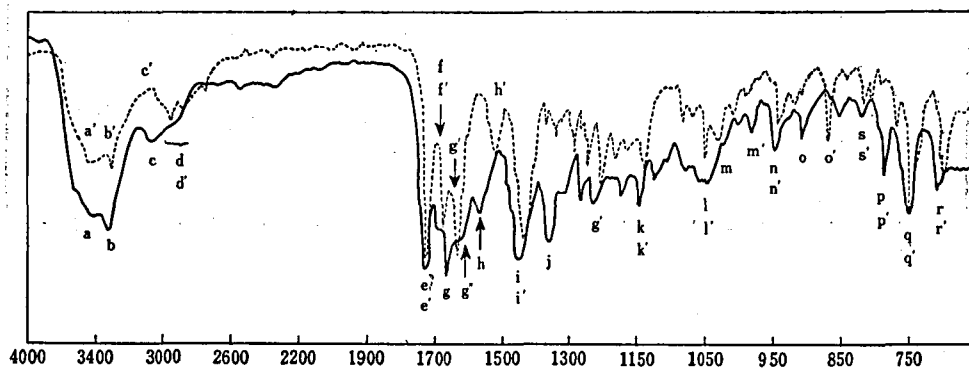


Fig. 2.—Ergotamine Tartrate (II)

.....Ergotaminine (III)

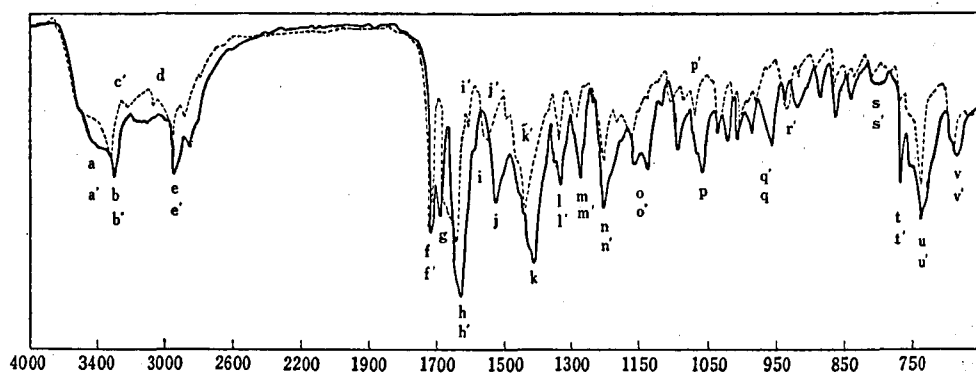


Fig. 3.—Ergocristine (IV)

.....Ergocristinine (V)

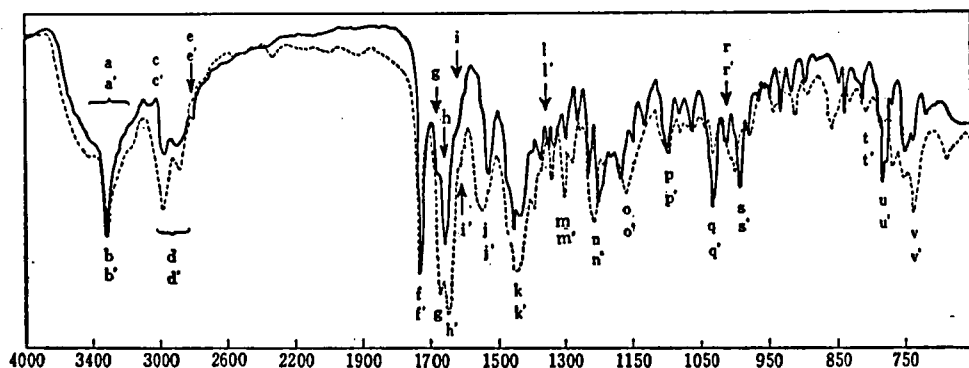


Fig. 4.—Ergocornine (VI)

.....Ergocorninine (VII)

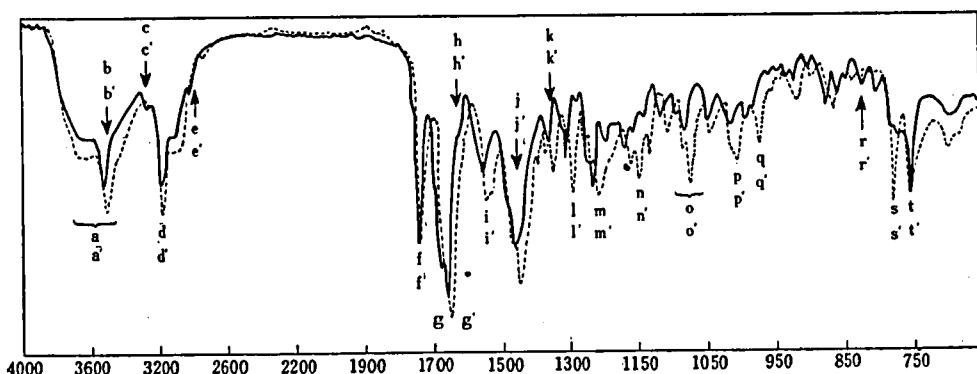


Fig. 5.—Ergokryptine (VIII)

.....Ergokryptinine (IX)

考 察

測定の結果を考察すると次ぎのとおりである。

(1) 各アルカロイドを通じて $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$ の広領域にわたり酸アミド型 VN-H と考えられる強い吸収が認められる。同様の VN-H が 3200cm^{-1} 以下に現われる場合もあるが前者ほど顕著でない。

(2) Ergometrine maleate ではアミド型 VN-H に隣接して 3500cm^{-1} に VO-H が認められる。他のアルカロイド塩基には見られない。

(3) 各アルカロイドを通じてアミド型 VN-H の広い吸収に接して、 3300cm^{-1} 附近に1本の鋭い一層強い吸収を認めるが、インドール環の VN-H によるものと見なされる。

(4) 3020cm^{-1} 附近、 2800cm^{-1} 附近の弱い吸収にはそれぞれ >C=C<^{H} 、 >N-CH_3 などが推定されるが、例外もあるので断定はできない。

(5) Ergometrine maleate を除くすべてのペプチド型アルカロイドでは 1725cm^{-1} 附近と $1200\sim 1220\text{cm}^{-1}$

に鋭く強い吸収を認めるが、これは一般的な類推からは典型的なエステル型の VC=O と VC-O と見なし得るものである。この事実はペプチド型アルカロイドの構造が(A)式であるならば容易に納得されるものであるが、(B)式が正しいならば cyclolamide 部分の吸収と考える外ない。通常第3級アミドの吸収帯は 1650cm^{-1} 附近に位置するが、それが(B)のような環を形成しているとしても 1725cm^{-1} 値は異常に高いものとする外ない。しかしこれだけの事実から(B)式を否定し得るものではなく、ペプチド・アルカロイドの構造式は(A)、(B)両式相互の平衡関係で考えるのが妥当のように思われる。これを究明するためには固相以外の測定条件で行ない、さらに(B)式の類似化合物について比較検討を行なう必要がある。

(6) 塩である ergometrine maleate および ergotamine tartrate ではカルボン酸の VC=O が 1600cm^{-1} 附近、 VC-O が 1355cm^{-1} 附近に明らかに認められ、塩基には認められない。

(7) $1610\sim 1620\text{cm}^{-1}$ に小さいが明らかな VC=C を

認める。

(8) 第2級アミド $R-CO-NH$ による $\nu_{C=O}$ が第1帯 (1670 および 1645 cm^{-1} 附近), 第2帯 ($1530\sim 1550\text{ cm}^{-1}$), 第3帯 (1300 cm^{-1}) と分布して認められる。

(9) Ergometrine maleate の 1055 cm^{-1} の強い吸収は aminopropanol の ν_{O-H} と考えられる。

(10) 指紋領域には各アルカロイドを特徴づけるような細かい多数の吸収を認めるが, 試料の分子が大きいため, その多くは帰属が困難である。1380 および 1350 cm^{-1} 附近に2本, $1130\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ 域に2本現われるイソプロピル基の吸収もあまり明確でないが, ergo-kryptine は比較的典型的である。

(11) すべてのスペクトルの $800\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 域に, たとえば 780 cm^{-1} と 750 cm^{-1} のような2本の吸収を認め, 吸収強度は常に後者の方が大きい。これらの吸収は複合芳香環に隣接して結合する3個の非会合水素原子に基因する面外変角振動によるものであるが, このような2本の吸収帯はリゼルギン酸部分に特有なものと見てよいと思う。これらの吸収帯はジヒドロリゼルギン酸のようなペプチド部分を欠除した塩基にも見られるものである¹⁰⁾, (II)~(V) ではベンジル基のモノ置換ベンゼン環の吸収は上記の2本の吸収と重なり合っている。

(12) $810\sim 820\text{ cm}^{-1}$ に3置換オレフィン $R_2C=C(H)R$ によると見なされる吸収が弱いが明らかに認められるのは興味深い。

(13) 異性体相互間で吸収帯に差異を認める部分があるが, それらの原因については考察していない。

。本研究の貴重な試料を恵与され, かつ有益な御助言をいただいた Sandoz A.G. (Basel, Schweiz) の Dr. A. Hofmann に深い謝意を表す。また懇篤な御教示を賜った東京教育大学理学部中西香爾教授および昭和

34~35年文部省科学研究としての御援助と常に激励をいただいた大阪大学薬学部堀井善一教授に深く感謝する。

文 献

- 1) G. Barger: Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Ergänz. Bd. VI. 84, 221 (1938) Springer Verlag
- 2) A. Stoll, et al: *Helv. chim. Acta.*, **33**, 57 (1950)
- 3) A. Stoll: Progress in Allergy, Vol. III. Chemical Investigation of Ergot Alkaloids, p. 412 (1952), S. Karger
- 4) A. Stoll, et al: *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1705 (1950)
- 5) A. Stoll, et al: *ibid.*, **34**, 1544 (1951)
- 6) M. Green, E.A.G. Lucken: *ibid.*, **44**, 1417 (1961)
- 7) H.F. Manske: The Alkaloids, Vol. II, p. 375 (1952), Academic Press
- 8) H.F. Manske: *ibid.*, Vol. VII, p. 24 (1960)
- 9) The Merck Index, 7th ed. p. 410 (1960)
- 10) A. Stoll, et al: *Helv. chim. Acta*, **37**, 2039 (1954)

Summary

The Infrared Spectra of Ergot Alkaloids
Kazutaka YAMAGUCHI, Takuma ŌBA and Hiroshi Ito

The infrared spectra of nine pure ergot alkaloids (I)~(IX), kindly given to us by Dr. A. Hofmann of Sandoz A. G., Basle, Switzerland, were measured in the form of KBr tablet, and the results were discussed. An "ester" band appears unexpectedly in most spectra at 1725 cm^{-1} which would be explainable by the formula (A)

(昭和37年4月30日受付)

有機化合物のポーログラフによる研究 (第19, 20報)*

佐 藤 寿

(第19報) 2,6-ジ置換シクロヘキサノン類の交流ポーログラフ

2,6-ジ置換シクロヘキサノン類の直流ポーログラフについて、著者は第13報¹⁾にくわしくのべたがしかしそれらの交流ポーログラフについては全然ふれていなかったため、今回著者は第13報をおぎなう意味において、2,6-ジ置換シクロヘキサノン類の交流ポーログラフを行なった結果の概要を報告する。

1. 装 置

Yanagimoto pen-recording AC-DC Polarograph Type PA-101, 水銀滴下電極は $h=65.0$ cm, open circuit にて, $m^2/s^{1/2}/\omega=1.574$, 電極間距離 1 cm, 電解液の内部抵抗は 500Ω 以下。

2. 材 料

(I)~(V)は第13報¹⁾に使用した材料と同じである。

3. 操 作

緩衝液 5 ml + 2.5 M 臭化ナトリウム液 5 ml + 10 mM 試料エタノール 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, セラチン液を加えず, また窒素ガスを通ずることなしにポーログラフを行なった。

なお電解液の内部抵抗による頂点電位, 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 になるよう注意した。

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。第18報²⁾を参照のこと。

結果および考察

1. 2,6-ジ置換シクロヘキサノン類の交流ポーログラム

(I)~(V)の交流ポーログラムを Fig. 1 にしめす。

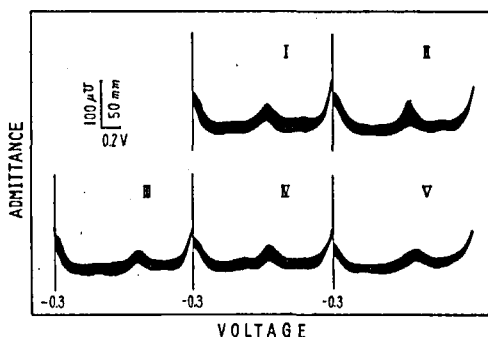


Fig. 1. A.C. Polarograms of 2,6-disubstituted Cyclohexanones.

- I. Dibenzalcylohexanone,
 - II. Dipiperonalcylohexanone,
 - III. Divanillalcylohexanone,
 - IV. Diisovanillalcylohexanone,
 - V. Dibourbonalcylohexanone.
- pH 8.2, C., 1.0 mM, S., $2.0 \mu\text{C}/\text{mm}$, $0 \mu\text{F}$, $\text{JE}=15\text{mV}$, 50%.

(I)~(V)の化合物はいずれもカーボニル基に共轭する2重結合を2個もつところのいわゆる不飽和ケトン基をもっているため、それらにもとづく不明瞭な波とそれにつづく明瞭な波を生じている。

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

2. 各化合物の定量

Fig. 1 および Table 1 にしめしたとおり、波高は濃度に比例するから定量できることを認めた。

3. 各化合物の頂点電位および波高

(I)~(V)の pH 8.2における頂点電位よりみた易還元性の順序は (I) > (II) = (IV) > (V) > (III), 同 pH における波高の大きさは (II) > (I) > (IV) > (V) > (III) のとおりであった。

総 括

(1) (I)~(V)の化合物はいずれも交流ポーログラフ波をしめし、それらの波高は濃度に比例するので定量可能である。

(2) 頂点電位からみた各化合物の易還元性の順序お

* 第18報, 佐藤 寿: 衛生試験, 79, 65(1961)

Table 1. A.C. Polarographic behavior of 2,6-disubstituted cyclohexanones

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.	
Dibenzalcylohexanone (I)	8.2	1.24	64
Dipiperonalcylohexanone (II)	8.2	1.25	81
Divanillalcylohexanone (III)	8.2	1.36	30
Diisovanillalcylohexanone (IV)	8.2	1.25	57
Dibourbonalcylohexanone (V)	8.2	1.32	50

よび波高の大きさの順序などをしめた。

本研究にさいしてしゆ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。

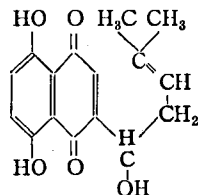
文 献

- 1) 佐藤 寿：衛生試報，76，39(1958)
- 2) 同 著：同 誌，79，65(1961)

(第20報) シコニンの交直ポーログラフィー

ムラサキ *Lithospermum officinale* L. var. *erythrorhizon* Maxim. の乾燥根，すなわち，しこん（紫根）より抽出してえられる赤褐色針状結晶で，1936年 Brockmann¹⁾ によってその構造が確認されるとともに吸収スペクトル測定をも行なったことが報告されている。

シコニンは水にはほとんど溶けないが，エーテル，ベンゼンおよびアルコールには溶け，酸性では赤色，アルカリ性ではスミレ色を呈し，その化学構造はつぎのとおりであるとされている。



著者はこの色素について交直両ポーログラフィーを実施した結果，いくつかの知見をえたので，それらの概要を報告する。

1. 装 置

第19報とまったく同じである。

2. 材 料

シコニン (mp. 143°) メルク製品。

3. 操 作

シコニンは緩衝剤と結合して沈澱を生じたり不安定であるから，緩衝剤を除き，つぎのとおりにして電解

液を調製した。すなわち 1 M 塩化リチウム液 2 ml + 10 mM 試料エタノール液 2 ml + 水 5 ml → エタノールで全量を 20 ml (試料濃度，1 mM の場合) として電解液をつくり，この液 5 ml に対してゼラチン液 1 滴を加え，直流の場合には窒素ガスを飽和し，交流の場合には通じないままで，いずれもポーログラフィーを行なった。

結果および考察

1. シコニンの交直ポーログラム

交直ポーログラムを Fig. 1 にしめす。

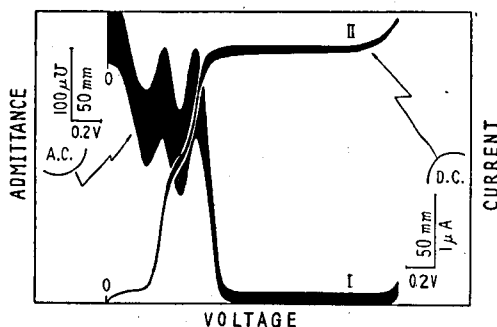


Fig. 1 A.C. & D.C. Polarograms of Shikonin.

- I. A.C. Polar., S, $2 \mu\Omega/\text{mm}$, $0 \mu\text{F}$, $\Delta E = 15 \text{ mV}$, 50%.
- II. D.C. Polar., S, $0.02 \mu\text{A}/\text{mm}$, $50 \mu\text{F}$, pH 7.3, C, 1.0 mM.

シコニンのもつキノンにもとずく明瞭な第1段波とそれにつづく第2段波を生じている。交直いずれのポーログラムをみても、その結果は

ほとんど同一であることが明らかである。つぎにシコニンの交直ポーログラフ的挙動を Table 1 にしめす。

Table 1. A.C. & D.C. Polarographic behaviors of shikonin*

A. C.		D. C.		
Peak potential (vs.S.C.E) —V	Wave height/C (Admittance) $\mu\Omega$	$-E_{1/2}$ (vs.S.C.E) V	Electron Id**	n
In 0.1 M LiCl—65% Ethanol. (pH 7.3)				
0.37	350	0.36	1.08	1.0
0.61	351	0.61	1.00	1.0

* mp. 143°, viscosity, $\eta=19.70 \times 10^{-3}$ dyne sec cm^{-2} , diffusion coefficient, $D=2.95 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ at 25°

** $\text{id}/C \text{ m}^{2/3} t^{1/6}$, $\text{m}^{2/3} t^{1/6}=1.574$

Table 1 および Fig. 1 よりシコニンの2段波は、波高においてはほぼ等高であり、Stokes-Einstein 式よりもとめた水銀滴下電極における還元機構に携る電子数を計算した結果、第1, 2段波とも $n=1$ である、すなわちシコニンのキノン基が電子により還元されているものとみとめられる。

他方交流ポーログラムの波形が2波とも等高で、また左右対称になっている事実は電極反応が可逆性であることを物語っており、これはとりもなおさずシコニン中のキノン基が還元されていることをしめている。

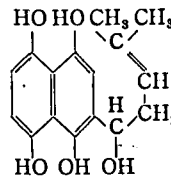
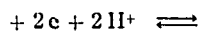
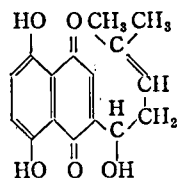
2. シコニンの濃度-波高との関係

濃度 0.2~1.0 mM におけるシコニンのポーログラム (pH 7.3, S., 0.02 $\mu\text{A}/\text{mm}$, 50 μF) から濃度波高との関係をもとめると Fig. 2 となる。

これより考察すれば両波とも濃度は波高に比例することがみとめられた。

3. シコニンの還元機構

前述のとおり、交直ポーログラフにおいて、いずれも2電子還元機構であることは明らかであり、



総 括

(1) シコニンは交直両ポーログラフにおいていずれも明瞭な2段波をしめし、おのおのの波高は1

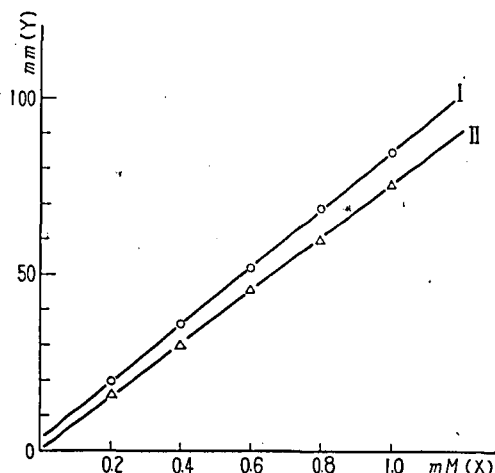


Fig. 2. Relation between wave height (Y) and concentration (X) of shikonin at pH 7.3
I. 1st. wave, II. 2nd. wave

しかもその交流ポーログラフのときの電極反応はキノン独特の可逆性をしめていることから、シコニンの還元機構はつぎのように推定される。

電子を要し、ほぼ等高であることがみとめられた。

(2) 濃度-波高との関係は、シコニンの第1, 2段波とも直線性をしめすから、それぞれ濃度は波高に比例することがみとめられた。

(3) 交流ポーログラフイーにおいて、左右対称の波形で等高、これらは電極反応が可逆であるキノンの還元をしめしている。したがってシコニンの水銀滴下電極における還元反応は分子構造中のキノン基がハイドロキノンになる機構と推定された。

本研究にさいして、大変お世話になった西本和光技官に深謝します。またしゅじゅご高配をいただいた薬品部長藤井正道博士、生薬部長山口孝博士に謹謝します。

文 献

- 1) H. Brockmann: *Ann.*, 521, 23(1936)

Summary

Polarographic Studies of Some Organic Compounds Hisashi SATO

XIX. A.C. Polarography of 2,6-Disubstituted Cyclohexanones

A.C. Polarographic behaviors of 2,6-disubstituted cyclohexanones i.e., dibenzal cyclohexanone (I), dipiperonal cyclohexanone (II), divanillal cyclohexanone (III), diisovanillal cyclohexanone (IV), and dibourbonal cyclohexanone (V) in 0.25 M sodium bromide and 0.04 M Britton-Robinson buffer in 80% ethanol have been investigated.

The wave heights of these compounds were proportional to the concentrations ranged from 1.0 to 0.1 mM.

XX. A.C. & D.C. Polarography of Shikonin

A.C. & D.C. Polarographic behavior of shikonin has been investigated. It showed a clear reducing wave in a supporting electrolyte composed of 65% ethanol containing 0.1 M lithium chloride.

The wave heights of the compound were proportional to the concentrations ranged from 1.0 to 0.1 mM.

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

(昭和37年4月30日受付)

定電位電解法の研究（第5報）

パラジウムの電解分析

辻 楠 雄

パラジウムの分析は古くからいろいろの方法¹⁾で行なわれてきたが、最近ではジチゾンによる抽出滴定法²⁾、ジチゾンクロマトグラフ分析法³⁾、PAN試薬による吸光光度定量法⁴⁾があるが、定電位電解分析については、その報告がみられない。筆者は白金電極を用いて、各種電解液におけるパラジウムの電解分析を行ない、おのおのの電解液について、陰極電位と電解電流、浴電圧の関係を求め、析出電位を測定すると共に電解定量を行なったのでその概要をのべる。

実験方法

装置 柳本製電子管式自動定電位電解装置 VE-3 型で、電解分析用のセルには 200 ml のビーカーを用いた。電極の陰極には白金円筒電極、陽極には白金らせん電極で、いずれも J I S で定められたものである。参照電極としては飽和甘汞半電池 (S.C.E) を用い、陰極電位を限定しながら電解を行なった。攪拌にはマグネチックスターラーを用いた。

試薬 1) 塩酸、2) 硫酸、3) 硝酸、4) 塩酸ヒドロ

キシルアミン、5) アンモニア水、6) 硝酸アンモニウム、7) 水酸化ナトリウム、以上はいづれも和光純薬特級。8) EDTA 試薬、同仁化学製ドータイト 2 Na 塩。

標準液 標準液は次の様にして作った。純パラジウム約 10 g を精秤して、王水約 70 ml に溶解後、濃縮して水で 1 L に希釈して作った。

実験方法 各種の電解液にパラジウム標準液 10 ml を正確にとり、総量を 200 ml とする。但し、必要に応じて塩酸ヒドロキシルアミンまたは EDTA を添加する。電解液の入ったセルは、マグネチックスターラーで充分攪拌しながら、電解装置を起動させて、陰極電位を飽和甘汞電極に対して、(+) 側より徐々に (-) 側へ電位を変化させて、陰極電位の変化に対する電解電流の変化を求め、この関係をグラフに描き、電解電流が急増する電位を求め、これを金属の析出電位とした⁵⁾。電解が終了したら、電流を通したまま、陰極を静かに引き上げ、水で迅速に洗浄したのち、アルコール、エーテルでさらに洗浄して、110°で乾燥後秤量して、電着したパラジウムの重量を測定した。

実験結果

1) 酸性溶液の電解分析

まづ始めに0.1 M, 0.5 M, 1 M の塩酸溶液について電解を行なった。復極剤を加えないので+0.10V 位

で電解液の一部が電解されるので、復極剤として塩酸ヒドロキシルアミン 2g を加えると、液は電解されずに定量する事ができた。各種電解液の陰極電位-電解電流曲線、陰極電位-浴電圧曲線を Fig. 1 に示す。

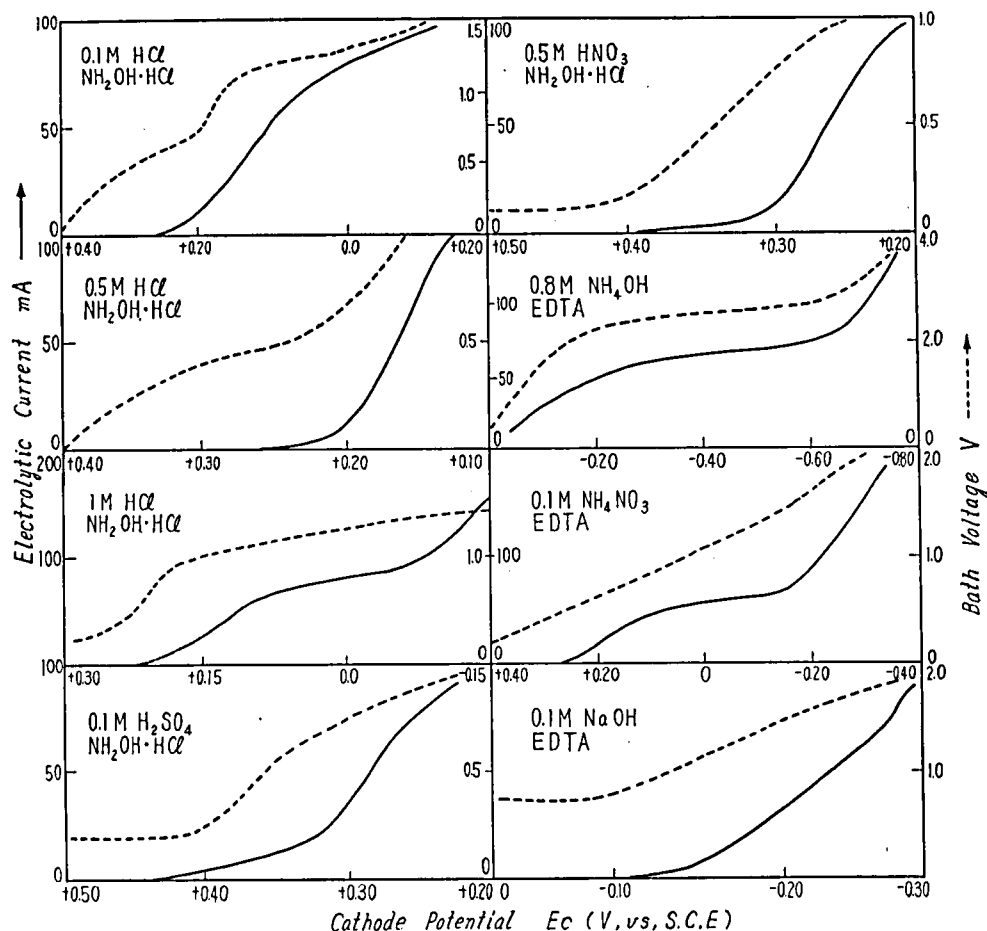


Fig. 1. Electrolysis of palladium

Table 1. Deposition potentials (V, vs. S.C.E) of palladium

Depolarizer	0.1 M HCl	0.5 M HCl	1 M HCl
present	+0.22	+0.21	+0.20
absent	+0.28	+0.18	+0.04

つぎに求めた析出電位から(-)側へ約 0.1V 移行せしめた電位を設定電位として、3種類の濃度の電解液

と、さらにそれに塩酸ヒドロキシルアミンを添加した方法によって得られた結果を Table 2 に示す。

Table 2. Electrolytic determination of palladium at the various concentrations of hydrochloric acid

Pd taken (mg)	HCl (M)	NH ₂ OH·HCl (g)	Bath voltage (V)	Temperature (°)	Current (mA)	Pd	
						found (mg)	error (mg)
101.5	0.1	0	2.1~1.9	9.0	120~60	100.8	- 0.7
"	"	"	2.0~1.8	12.0	120~70	100.4	- 1.1
"	0.5	"	1.7~1.5	15.0	120~50	100.0	- 1.5
"	"	"	1.7~1.5	17.0	100~60	100.7	- 0.8
"	1.0	"	1.5~1.4	17.0	100~80	101.5	0
"	"	"	1.5~1.3	14.0	110~70	101.0	- 0.5
"	0.1	"	1.2~0.7	17.0	100~ 8	100.5	- 1.0
"	"	"	1.2~0.7	19.0	110~ 7	100.8	- 0.7
"	0.5	"	1.5~1.2	10.0	100~14	100.7	- 0.8
"	"	"	1.6~1.3	17.0	100~14	100.5	- 1.0
"	1.0	"	1.6~1.3	17.0	140~14	100.9	- 0.6
"	"	"	1.6~1.4	19.0	150~15	101.1	- 0.4

0.1 M 硫酸と 0.5 M 硝酸の電解液について、パラジウムの電解分析を行なった。硫酸、硝酸共に析出電位は、塩酸と異なり(+)側に移行したが、それにもかかわらず電解液が電解されるので、塩酸ヒドロキシルアミンを添加した。(Table 3, Table 4)

Table 3. Deposition potentials (V, vs. S.C.E) of palladium

Depolarizer	0.1 M H ₂ SO ₄	0.5 M HNO ₃
present	+ 0.31	+ 0.30
absent	+ 0.40	+ 0.42

Table 4. Electrolytic determination of palladium in 0.1 M sulfuric acid and 0.5 M nitric acid solutions

Pd taken (mg)	Acid	NH ₂ OH·HCl (g)	Bath voltage (V)	Temperature (°)	Current (mA)	Pd	
						found (mg)	error (mg)
101.5	H ₂ SO ₄	2.0	1.7~1.6	20.0	120~21	101.0	- 0.5
"	"	"	1.7~1.6	20.0	120~27	101.1	- 0.4
"	HNO ₃	"	1.6~1.4	16.0	100~12	101.5	0
"	"	"	1.6~1.4	17.0	100~15	101.2	- 0.3

2) EDTA を用いたアルカリ性溶液の電解分析

アルカリ性溶液として、0.8 M アンモニア、0.1 M 硝酸アンモニウム、0.4 M 炭酸アンモニウム、0.1 M シアン化カリウム、0.1 M 第二磷酸ナトリウム、0.1 M 水酸化ナトリウムおよび 0.4 M 酒石酸ナトリウムと 0.1 M 重酒石酸ナトリウム混合液について電解分析

Table 5. Deposition potentials (V, vs. S.C.E) of palladium

0.8M NH ₄ OH	0.1M NH ₄ NO ₃	0.1M NaOH
- 0.61	- 0.20	- 0.13

Table 6. Electrolytic determination of palladium in various alkaline solutions in the presence of EDTA

Pd taken (mg)	Alkaline solution	Bath voltage (V)	Temperature (°)	Current (mA)	found (mg)	Pd error (mg)
101.5	0.8 M NH ₄ OH	3.9~2.1	18.0	140~10	100.4	- 1.1
"	"	3.9~2.0	17.0	130~10	100.8	- 0.7
"	0.1 M NH ₄ NO ₃	2.5~2.1	14.0	220~15	107.0	- 0.8
"	"	2.5~2.1	16.0	220~14	101.0	- 0.5
"	0.1 M NaOH	1.7~1.6	20.0	150~11	99.4	- 2.1
"	"	1.8~1.7	20.0	160~15	99.9	- 1.6

を行ない、添加するEDTAの量は、パラジウムとのモル比で3~4倍加えた⁶⁾⁻⁸⁾。

陰極電位-電解電流、浴電浴の関係は Fig. 1 のとおりで、それによって測定した析出電位を Table 5 に示す。

0.4 M 炭酸アンモニウム、0.1 M シアン化カリウム、0.1 M 第二磷酸ナトリウム、および0.4 M 酒石酸ナトリウムと0.1 M 重酒石酸ナトリウム混合溶液では、電解が不充分で、電解分析には適さなかった。次に電解分析の結果を Table 6 に示す。

考 察

塩酸酸性溶液では復極剤として、塩酸ヒドロキシルアミンを添加しないと、析出電位は塩酸濃度が濃い程(+)側に移行して、+0.28 V~+0.04 V の範囲にある。また当然の結果として、電位が(-)側になる程電解液自体が電解されて、ダークカレントが多くなり、分析上好ましくない状態になる。しかるに、復極剤を加えると、析出電位もほぼ一定で、-0.20 V 位となる。

定量値は、いづれも満足すべき結果で、電解に要する時間は約1時間である。

硫酸ならびに硝酸溶液では析出電位が+0.40 V、+0.42 V と(+)側になりによっているが、硝酸の場合には、その電位ですでに電解液自体が電解されるので復極剤を用いた。定量値はいづれの酸も満足すべきものであるが、硝酸の場合は、電着物が黒色をおびて、分析には不適当とおもはれる。

次に種々のアルカリ性溶液に、EDTAを加えて電解を行なったが、アンモニア、硝酸アンモニウムでは満足すべき結果であるが、水酸化ナトリウムでは、少し負の誤差が多い傾向にある。アルカリ性では、酸性に比して一般に電解時間も長く、大体1時間半位であるが、水酸化ナトリウムの場合は5時間位要した。この場合に、もっと長時間電解を行なえば、負の誤差はもっと少なくなるものとおもわれる。

結 論

種々の電解液で、パラジウムの電解分析を行なったが酸性では0.1 M、0.5 M、1 M の塩酸溶液に2 g の塩酸ヒドロキシルアミンを加えたら、析出電位は+0.20 V~+0.22 V でほぼ一定となり、次に0.1 M 硫酸、

0.5 M 硝酸についても同様に塩酸ヒドロキシルアミンを用いて行ない、その析出電位は+0.31 V、+0.30 V であった。

アルカリ性溶液では、0.8 M アンモニア、0.1 M 硝酸アンモニウム、0.1 M 水酸化ナトリウムの析出電位は-0.61 V、-0.20 V、-0.13 V で、電解に要する時間は酸性溶液よりも長く、特に水酸化ナトリウムでは長時間の電解が必要である。

定量値はいづれも満足すべき結果であった。

終りに本研究に御指導をいただいた薬品部長藤井正道博士に深謝する。

文 献

- 1) F.P. Treadwell: Analytical Chemistry, 7th ed., p. 140 (1951), John Wiley & Sons, Inc., New York
- 2) R.S. Young: Analyst, 76, 49 (1951)
- 3) 芦沢 峻: 分析化学, 10, 449 (1961)
- 4) 宮本益夫: 分析化学, 9, 925 (1960)
- 5) 石橋雅義, 藤永太郎: 化学の領域, 7, 155 (1953)
- 6) 田中正雄: 分析化学, 8, 501 (1959)
- 7) 早川久雄: 分析化学, 8, 488 (1951)
- 8) 辻 楠雄: 衛生試験, 79, 7 (1961)

Summary

Studies on Controlled Potential Electrololysis. V. Electrolysis of Palladium Kusuo TSUJI

The electrolytic determination of palladium has been studied under the various conditions.

As for acidic solution, palladium was determined in 0.1 M, 0.5 M, 1 M hydrochloric acids, 0.1 M sulfuric acid, 0.5 M nitric acid. It was proved that a very beautiful deposit can be obtained even in the presence of depolarizer.

As for alkaline solution, containing 3~4 times as much EDTA molar ratio as palladium, 0.8 M aqueous ammonia, 0.1 M ammonium nitrate and 0.1 M sodium hydroxide were used.

After electrolysis the cathode was removed from the solution, washed with water, alcohol and ether and subsequently dried with an electric dryer, and then the amount of palladium was weighed.

(昭和37年4月30日受付)

線鉤の低温熱処理に関する研究

堀 部 隆

部分床義歯の維持装置としての鉤に広く使用されている卑金属合金は、従来より熱処理による機械的性質の向上が不可能¹⁻⁸⁾とされていたが、近年 Funk⁴⁾, Backoffen⁵⁾, 柴田⁶⁾, 藤井・堀部⁷⁾により低温熱処理効果が研究されている。前報⁸⁾において低温熱処理(500°3分炉中加熱後水冷)を行なうことにより硬さ12.3%, 引張り性質28%, 曲げ強さが約30%向上し, かつ耐食性も害しないことを報告した。

本研究は鉤用線を円線のまま, 或は槌打圧扁加工後屈曲し, 鉤歯に適合させ, さらに一部の無ろう付け鉤

を除きレストをろう付けしたものについて低温熱処理を行ない, 曲げ試験⁹⁾によりろう付けおよび屈曲加工による物理的性質の変化並びにその後行なう低温熱処理効果について検討を加えた。

実験方法

(1) 材 料 使用した鉤用線は既報⁸⁾と同様に表1に示す如く配合し, 高周波炉で熔解鑄造後, 圧延線引を行ない1mm ϕ とした。

Table 1. Chemical composition and cold drawing of trial product of base metal clasp wire for dental use

Materials	Chemical composition (%)							Cold worked (%)
	Ni	Co	Cr	Fe	Mo	W	Mn	
Trial product Stainless steel wire	10	—	18	70	2	—	1	40
" Cobalt-Chromium alloy wire A	20	35	20	20	1.8	1.2	0.5	20
" " B	15	30	20	30	1	3	0.5	20

(2) 熱処理法 容量の充分大きな電気炉を500°に保ち, 炉中で試料を3分間加熱したのち, 直ちに水中に急冷を行なった。

(3) ろう付け法 ろうは市販銀ろう(A, B)2種, 非銀ろう1種, 白金ろう1種を用い, 溶剤として各ろうの専用のものを使用した。

埋没法^{10,11)}並びに自由ろう付け¹²⁾法は通法によって行なった。またレスト板は#28の鉤用線と同一合金を使用し, 幅2mm, 長さ5mmに切断し使用した。

(4) 鉤用線の加工 開円環状は図1-Cに示す如く直径10mmの開円環状にクラスプ鉗子を用いて屈曲した。

線鉤は図1-Dに示す如く線鉤作製法^{10,11,13)}に準じて円線又は槌打して圧扁したものを, 7Jにクラスプサベーパーでサーペラインを画き, これを基準として屈曲したのち, レストをろう付けした。

(5) 曲げ試験 測定方法は図1A~Dに示す如く線鉤の一端を固定し, 一定の距離の点(ℓ)に荷重(W)を加え, その際の撓み(δ)と荷重を除いた際の残留撓み(δ')を測定し, 漸次荷重を増加しながらこの測定をくり返し, 残留撓み0.1mmになる際の荷重を最大荷重(W)とした。

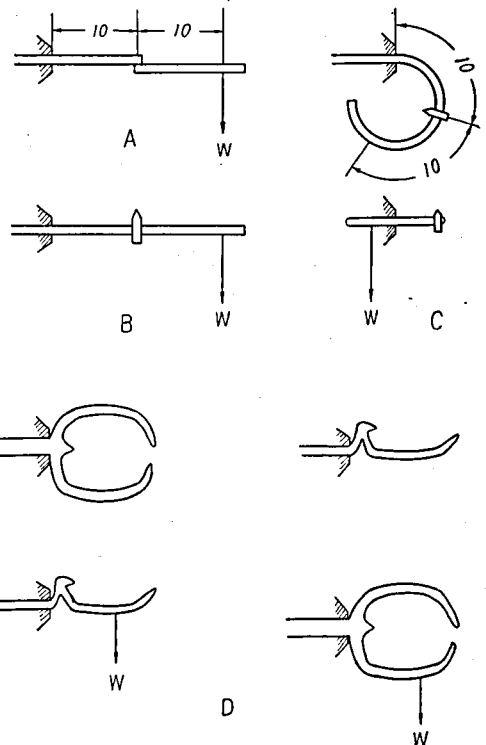


Fig.1. bending test for clasp wires in various form

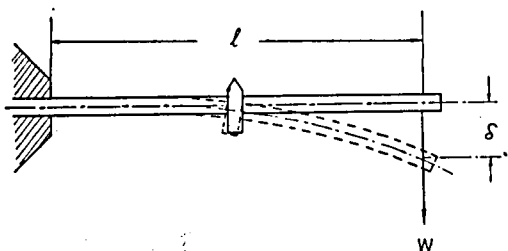


Fig. 2. The principle of bending test

初期荷重は 15 g, l は図 1 に示す如き距離とし, ま

た撓み測定は荷重を加え, 或は除いてから 30 秒後に 1/100 mm の測定精度をもつ坐標顕微鏡を用いて測定を行なった。

実験結果

鉤用線を 1 mm 重ね, 銀ろう, 非銀ろう, および白金ろうを用いて自在ろう付け法および埋没法によりろう付けを行ない, これに低温熱処理をした試料につき図 1-A により曲げ試験を行ない最大荷重を求めた結果を表 2 に示す。

Table 2. The effect of variation in brazing method and heat-treatment on the bending test of the wrought wire

Materials	Solder	Flux	Free soldering method		Investment method
			W (g)*	W (g)*	W (g)*
Stainless steel wire	Silver	Low-fused	245	(360)	673
	Non-Silver	High-fused	235	(325)	223
	Platinum	"	446	—	—
Nickel-Chromium alloy wire	Silver	Low-fused	518	(582)	613
	Non-Silver	High-fused	254	—	269
	Platinum	"	250	—	—
Cobalt-Chromium alloy wire (A)	Silver	Low-fused	349	(500)	484
	Non-Silver	High-fused	266	—	383
	Platinum	"	259	—	—
Cobalt-Chromium alloy wire (B)	Silver	Low-fused	350	(450)	270
	Non-Silver	High-fused	350	—	261
	Platinum	"	400	—	250

() : test to low temperature heat treated specimen * : max. load

各卑金属合金鉤用線は自在ろう付け後, 低温熱処理により 43~13% 最大荷重が増加することが認められた。ステンレス鋼線, ニッケル・クロム合金線, コバルト・クロム合金線(A)のろう付け後の最大荷重は, 埋没法が自在ろう付け法に比較して優り, コバルト・クロム合金線(B)のみ, やや劣る結果を得た。また鉤用線はすべて銀ろうでろう付けするときは, 最大荷重は大であるが, これより溶融点の高い非銀ろうでは可成低

下していることが認められた。

卑金属合金および貴金属合金鉤用線を埋没法によって中央部にレスト板をろう付けし, これに低温熱処理した試料につき図 1-B により曲げ試験を行ない, 最大荷重を求めた結果は表 3 に示す。なお, 卑金属合金線と貴金属合金線との撓みの差異を表わすために, 参考として最大荷重の際の撓み量(δ)を記した。

Table 3. The effect of variation in brazing method and heat-treatment on the bending test of the wrought wire

Materials	Solder	Flux	Brazed specimen		Brazed & heat-treated specimen	
			W (g)*	δ (mm)‡	W (g)*	δ (mm)‡
Stainless steel wire	Silver	Low-fused	300	1.36	339	1.33
	Non-Silver	High-fused	175	0.48	333	1.06
	Platinum	"	250	0.81	250	0.77

Nickel-Chromium alloy wire	Silver	Low-fused	475	1.55	525	1.59
	Non-Silver	High-fused	475	1.37	500	1.66
	Platinum	"	388	1.15	650	2.16
	Silver	Borax	367	1.17	350	1.14
	Non-Silver	"	288	0.86	440	1.36
Cobalt-Chromium alloy wire(A)	Silver	Low-fused	400	1.36	433	1.57
	Non-Silver	High-fused	415	1.40	460	1.52
	Platinum	"	425	1.34	440	1.50
	Silver	Borax	390	1.66	508	1.64
	Non-Silver	"	215	1.31	470	1.49
Cobalt-Chromium alloy wire(B)	Silver	Low-fused	400	1.32	450	1.55
	Non-Silver	High-fused	500	1.50	500	1.66
	Platinum	"	425	1.31	433	1.37
	Silver	Borax	340	1.56	500	1.74
	Non-Silver	"	267	1.18	400	1.24
14 Karat wrought Gold wire	14 K-Gold	Borax	300	2.02	550	3.38
Gold-Palladium-Silver alloy	Gold-Palladium-Silver	"	203	1.18	450	2.82

* : max. load δ : deflection

卑金属合金線，貴金属合金線とも，ろう付けにより最大荷重並びに撓みは減少するが，低温熱処理を行なうことにより向上し，特にニッケル・クロム合金，コバルト・クロム合金(A)，14K金合金，パラジウム合金鈎用線は著しかった。また熱処理後の最大荷重は，使用したろうにより差異があるが，

ニッケル・クロム合金 $\times$ 14K金合金 $\times$ コバルト・クロム合金A,B $\times$ パラジウム合金 $\times$ ステンレス鋼線

の順に大であった。また表3に示す如く，最大荷重の

際の撓みは，貴金属合金線は卑金属合金線に比べて約倍であることが認められ，鈎として維持する際，明らかに差異があることが認められた。

鈎用線の屈曲加工後のろう付け並びに直径による影響を検討するため，各鈎用線の直径の0.8, 0.9, 1.0, 1.1 mmを図1-Cの如き開門環状に屈曲後，中央部にレストをろう付けした後図1-Cにより曲げ試験を行ない，最大荷重を求めた結果を表4に示す。

Table 4. The effect of variation in diameter, brazing method, heat-treatment on the bending test of the opening loop wire

Materials	Solder	Flux	0.8 mm		0.9 mm		1.0 mm		1.1 mm	
			W(g)*	W(g)*	W(g)*	W(g)*	W(g)*	W(g)*	W(g)*	W(g)*
Stainless steel wire	Non	Non	262	(309)	367	(900)	612	(1000)	—	—
	Silver	Low-fused	520	(500)	587	(566)	525	(700)	—	—
	Non-Silver	High-fused	250	(225)	350	(312)	600	(766)	—	—
Cobalt-Chromium alloy wire(A)	Non	Non	350	(605)	457	(775)	603	(963)	650	(1250)
	Silver	Low-fused	478	(528)	717	(717)	863	(1100)	950	(1228)
	Non-Silver	High-fused	180	(517)	450	(733)	540	(850)	1038	(1000)
Cobalt-Chromium alloy wire(B)	Non	Non	333	(683)	—	—	757	(760)	725	(942)
	Silver	Low-fused	550	(680)	—	—	950	(1058)	775	(1325)
	Non-Silver	High-fused	350	(533)	—	—	817	(942)	613	(1213)

* : max. load () : test to low temperature heat-treated specimen

卑金属合金線の径が増加するに従い最大荷重も増加し、ろうの種類による影響は、細い線では (0.8~0.9 mm)

銀ろう付け>無ろう付け>非銀ろう付けの順に最大荷重が大であったが、直径が大になるにしたがい (1.0~1.1 mm) ろう付けによる低下は少いことが認められた。また0.8, 0.9 mm線では、径0.8 mm ステンレス線の非銀ろうでろう付けした1例を除き、ろう付け後熱処理により無ろう付け開閉環と同程度、

或はそれ以上の強度の上昇を認めた。1 mm 線以上では、ろう付け後の熱処理により無ろう付け円環の熱処理したものとはほぼ同程度まで向上した。

線鉤作製法^{10,11,13)}に準じて円線または槌打加工して鉤歯に適合する形態に鉤用線を屈曲し、各種ろうにてレストをろう付けし、図 1-D の如く作製した線鉤の鉤脚を固定し、舌側鉤腕に上下方向、頬側鉤腕を開閉方向に向け曲げ試験を行ない、最大荷重を求めた結果は表5に示す。

Table 5. The effect of variation in bending test of the wire clasp

Materials	Brazing	Form of cross section	Bend to upper and lower side		Bend to opening and closing	
			W (g)*	W (g)*	W (g)*	W (g)*
Stainless steel wire	Non	Round	640	(710)	420	(410)
	Non	Forged to half-round	580	(830)	170	(400)
Cobalt-Chromium alloy (A)	Non	Round	300	(470)	400	(480)
	Silver Solder (A)	"	560	(800)	470	(620)
	Silver Solder (B)	"	760	(860)	490	(700)
	Non	Forged	330	(550)	460	(690)
	Silver Solder (A)	"	340	(380)	300	(540)
	Silver Solder (B)	"	580	(680)	310	(580)
	Non-Silver	"	380	(580)	240	(530)
	Non	Forged to half-round	480	(550)	570	(640)

* : max. load () : test to low temperature heat-treated specimen

最大荷重は無ろう付け円線鉤では、ステンレス線鉤は鉤腕の上下方向に、コバルト・クロム線鉤は開閉方向に大である傾向を示した。

無ろう付け鉤では最大荷重が

ステンレス鋼線：円線<槌打圧扁半円仕上

コバルト・クロム合金線：円線<槌打圧扁半円仕上

の順に大であった。これを熱処理することにより

ステンレス鋼線：円線<槌打圧扁

コバルト・クロム合金線：円線<槌打圧扁半円仕上

の順に大となった。

ろう付け鉤の鉤腕の上下方向では

無ろう付け鉤(円線) < 槌打圧扁鉤銀ろうA < 圧扁鉤銀ろうA < 円線鉤銀ろうA

< 圧扁鉤銀ろうB < 円線鉤銀ろうB

の順であったが、熱処理することにより

槌打圧扁鉤銀ろうA < 無ろう付け鉤(円線) < 圧扁鉤銀ろうA < 圧扁鉤銀ろうB

円線鉤銀ろうA < 円線鉤銀ろうB

という傾向を示した。

また開閉方向では

圧扁鉤銀ろう < 圧扁鉤銀ろうA < 圧扁鉤銀ろうB < 無ろう付け鉤

円形鉤銀ろうA < 円形鉤銀ろうB

の順の傾向を示したが、熱処理することにより

無ろう付け鉤 < 圧扁鉤銀ろう < 圧扁鉤銀ろうA < 圧扁鉤銀ろうB

円形鉤銀ろうA < 円形鉤銀ろうB

の順の傾向を示した。

考 察

線鉤に使用される卑金属合金線の低温熱処理による物理的性質の向上の原因は、貴金属合金線の熱処理による向上が AuCu, PdCu 等の規則格子の析出によ

るもの¹⁴⁾と同様に、卑金属合金線の向上の原因も析出或は Gunier Preston zone の生成によるものと考えられる。

卑金属鈎用線の原品を屈曲槌打圧扁仕上等の冷間加工により、曲げ試験の最大荷重は表4、5に示す如く増加し、さらにこれに低温熱処理を行なうことにより、一層最大荷重を増すことが実験により認められた。これは冠用ニッケル・クロム板は、冷間加工率の高いものが低温熱処理 (450° 30分) により機械的性質の向上が著しい⁶⁾ ことと良く一致すると思われる。また表5の如く、円線を槌打、屈曲した際、コバルト・クロム合金線がステンレス線に比して曲げ最大荷重の増加が著しいのは、コバルト・クロム合金線がステンレス線に比較して冷間加工により硬化し易いこと¹⁵⁾ と良く一致するものである。

ろう付けを銀ろうで行なう際は、物理的性質の低下が少なく、時には若干上昇するのに対し、非銀ろうでは低下が認められた。これは本研究に使用したろうの融点が銀ろうが650°前後に対し、非銀ろうは約850°であるために、ろう付けの際に鈎用線が加熱される温度が高く、再結晶、結晶粒の粗大化および局部的軟化が起こったためと思われる。

また、埋没法により銀ろうでろう付けの際に、ニッケル・クロム合金、ステンレス鋼、コバルト・クロム合金の最大荷重が、原品より優れているのは、ろうの融点が低く、かつ低溶フラックスを使用し流ろう拡散性が良いため、ろう付け部の軟化が少いと共に、埋没されているろう付け部より若干離れているところの鈎用線が低温で加熱され、低温熱処理に似た効果を受けたためと思われる。自在ろう付け法では、ろう付け部が局部的に加熱され軟化し、他の大部分は殆んど加熱されぬため物理的性質は変化が無く、したがってろう付け前に比べて、ろう付け部の劣化により幾分最大荷重が低下したのと考えられる。

総 括

卑金属合金鈎用線につきろう付け、および形態を種々変化させ、低温熱処理をほどこしたのち曲げ試験を行ない、比較した結果はつぎの通りである。

(1) 鈎用線を1mm重ね、自在ろう付けおよび埋没法によるろう付けを行ない曲げ試験を行なったところ、埋没法が曲げ強さは大で、また使用するろうは、銀ろう>非銀ろうで、またろう付け後の低温熱処理により43~13%向上が認められた。

(2) 鈎用線の中央部にレストをろう付け (埋没法) したのち低温熱処理を行ない、曲げ試験を行なったと

ころすべて低温熱処理により向上し、その増加はニッケル・クロム合金>コバルト・クロム合金>ステンレス鋼線の順であった。また14K金合金、パラジウム合金線は熱処理によりほぼ倍となった。

(3) 0.8~1.1mm 径の鈎用線を開円環状に屈曲し中央部をろう付けし、低温熱処理を行なって曲げ試験を行ない、直径の変化の影響を測定したところ、開円環に屈曲後の最大荷重は径の増加と共に増大し、 $0.8 < 0.9 < 1.0 < 1.1 \text{ mm } \phi$ の順である。0.8~0.9mm線は非銀ろうのろう付けにより低下するが、0.8mmステンレス線を除き、ろう付け後の熱処理により無ろう付け線と同様、或はそれ以上の上昇が認められた。1mm線以上はろう付けによる低下が少く、熱処理によりかなり向上した。

(4) 鈎用線を屈曲ろう付けした線鈎およびこれに低温熱処理したものにつき、鈎腕の上下および開閉方向に曲げ試験を行なったところ、表5の如くで、屈曲、槌打圧扁等の加工により、コバルト・クロム合金線の方がステンレス鋼線より硬化し易い、両者共に加工をますと、低温熱処理によりより強さをます。非銀ろうのろう付けはコバルト・クロム合金でも軟化し易く、かつその後の熱処理でも余り向上しない。

本研究にあたり、御指導、御校閲をいただいた藤井部長に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) W.E. Skinner: The Science of Dental Materials, p. 388, 395 (1954), W.B. Saunders, Philadelphia
- 2) J. Anderson: Applied Dental Materials, p. 114, 120 (1956), Blackwell Scientific, Oxford
- 3) 花沢 鼎: 歯科理工学, p. 36, 39 (1955), 永末書店
- 4) A.C. Funk: *Ang. Ortho.*, 21, 129 (1951)
- 5) W.A. Backofen and G.F. Gales: *Ang. Ortho.*, 21, 117 (1951)
- 6) 柴田嘉則: 口病誌, 25, 344 (1958)
- 7) 藤井正道・堀部隆: 衛生試報, 76, 249 (1958); 歯材器学誌, 4, 92 (1959)
- 8) 堀部隆: 口病誌, 28, 242, 234 (1961)
- 9) 山田良之助・二宮大典: 力学的検査, p. 92 (1944) 常盤書店
- 10) 中沢勇: 部分床義歯学, p. 45, 37, 42 (1958), 永末書店
- 11) 中沢勇, 石上健次: 部分床義歯学, p. 40, 35 (1958), 医歯薬出版株式会社

- 12) 滝本和男：矯正歯科，p. 16 (1959)，医歯薬出版
 13) 河辺清治：線鈎，p. 11 (1953)，歯科評論社
 14) 三浦維四，中村健吾：最新歯科金属学，p. 139 (1959)，フグネ社
 15) 多賀谷正義，近藤三郎：歯材器学誌，1，29 (1952)

Summary

Studies on the Low Temperature Heat-Treatment of Wire Clasp for Dental Use Takashi HORIBE

The effects of low temperature heat-treatment (500° 3min) of base metal wire clasps (stainless steel and Co-Cr alloy wires) which were bend to various form (Fig. 1 A~D) and brazed with various solder, were studied by means of measuring maximum bending load.

Brazed and low temperature heat-treated wire clasp showed the increase about 43~13% in maximum bending load.

(昭和37年4月30日受付)

タール色素の非水溶媒に対する可溶化について (その2)

市川 重春・南城 実・三井 優子*

非水溶媒における可溶化，ミセル生成については，水溶媒において確立された可溶化論と同様な理論が成立するという前提のもとに逐次研究される傾向にあるが，われわれは前報¹⁾に引き続き色素として

Tetrabromofluorescein と Dibromofluorescein，活性剤として Sorbitan monooleate, Sorbitan sesquileate, Sorbitan trioleate についてそれぞれの可溶化及び化学構造における関連性について究明することにした。

実験方法および結果

(1) 色素および活性剤

色素：Tetrabromofluorescein ($C_{20}H_8O_6Br_4$),
 Dibromofluorescein ($C_{20}H_{10}O_6Br_2$)

活性剤：(i) Sorbitan monooleate 酸価：

10.6，けん化価：155.0，ヒドロキシル価；210，HLB；4.3

(ii) Sorbitansesquileate 酸価：

10.9，けん化価；161.0，ヒドロキシル価；188，HLB；3.7

(iii) Sorbitan trioleate 酸価；18.4，

けん化価；181.0，ヒドロキシル価；75，HLB；1.8

(2) 可溶化量および可溶化平衡時間の測定¹⁾

(i) Tetrabromofluorescein

(a) Sorbitan sesquileate に対する可溶化平衡時間は，0.1%の場合5時間40分で平衡に達した時の可溶化量は3.99 mg/L，1.0%の場合4時間40分での時の可溶化量は14.6 mg/Lであった。

(b) Sorbitan trioleate に対する可溶化平衡時間

は，0.1%の場合は3時間30分でその時の可溶化量は4.68 mg/Lであり，1.0%の場合は3時間で可溶化量は15.2 mg/Lであった。(Fig. 1)

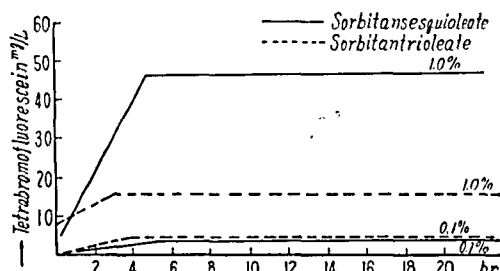


Fig.1. Equilibrium times of solubilization of tetrabromofluorescein in the mixture of petroleum ether and surfactant (100:1), (1000:1)

前報¹⁾ および以上の結果から見て0.1%の場合の可溶化量はHLBの差による影響は殆んどみられないが，1.0%になると急激にw/oの性質が現われHLBの差もはっきり見られるようになる。これに伴ない可溶化平衡時間も比例することは当然と思われる。このことは0.1%と1.0%間のミセル生成がc.m.c.と同じような関係にあるためと考える。

(ii) Dibromofluorescein

(a) Sorbitan monooleate に対する可溶化平衡時間は，0.1%の場合5時間でその時の可溶化量は15.5 mg/Lであり，1.0%の場合10時間で可溶化量は28.2 mg/Lであった。

(b) Sorbitan sesquileate に対する可溶化平衡時間は，0.1%の場合6時間でその時の可溶化量は14.5 mg/Lであり，1.0%の場合11時間30分で可溶

* 東京化粧品工業会

化量は24.2 mg/L であった。

(c) Sorbitan trioleate に対する可溶化平衡時間は、0.1%の場合は6時間でその時の可溶化量は14mg/L であり、1.0%の場合は13時間で可溶化量は14.5 mg/L であった。(Fig. 2)

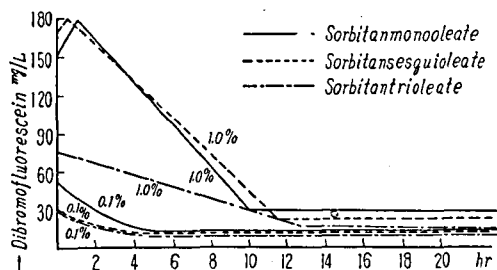


Fig.2. Equilibrium times of solubilization of dibromofluorescein in the mixture of petroleum ether and surfactant (100:1), (1000:1)

Tetrabromofluorescein の場合は可溶化平衡に達するまで徐々に安定したミセルが生成されと考えられるが、Dibromofluorescein は前者に比べ構造上水になじみやすいため活性剤の親水基が強く働き一時的にコロイド分散又は不安定なミセルを形成し、それが時間の経過につれて安定したミセルとなり可溶化平衡に達するものと考えられ、これにはHLBの差も現われている。又可溶化量についても0.1%の場合はわずかながらHLBの数値の大きいものほど可溶化量が多く、Tetrabromofluorescein に比べ全体的に親水性の現象をあらわしている。1.0%の場合はw/o型活性剤の影響が強く現われ、これはTetrabromofluorescein と同様であるが親水性であるため可溶化量は少なくなっている。

(3) c.m.c. の測定

結果は次表の通りである。

Table. Critical micelle concentration of surfactant for tetrabromofluorescein and dibromofluorescein

Dye S.A.A.	Tetrabromo- fluorescein	Dibromo- fluorescein
Sorbitan- monooleate	0.023%	0.02 %
Sorbitan- sesquiolate	0.06 %	0.03 %
Sorbitan- trioleate	0.095%	0.033%

可溶化量で推論したように両色素とも活性剤のHLBの数値の小さいものほどc.m.c.における活性剤の所要量が多くなっており、両色素における活性剤濃度の差にw/o型活性剤に対する構造上の違いを示しているものとする。

総 括

以上の結果が示すように、活性剤の濃度が増すに従ってw/o型活性剤の影響が可溶化量およびc.m.c.に強くあらわれてきており、水系におけると同様に非水系においてもミセルの形で可溶化されるのではないかと考える。又両色素間における差異もその構造に関係があることが推定され、この構造間の差は次報にFluorescein について行なう予定の実験結果と比較することによりキサンテン系色素に対する可溶化の傾向が大体推測されるものと思われる。

文 献

- 市川重春, 南城 実, 三井優子: 衛生試験, 79, 39(1961)

Summary

Solubilization of Non-aqueous Solvent for Tar Dyes. Part 2. Shigeharu ICHIKAWA, Minoru NANJō and Yūko MITSUI

The equilibrium times of solubilization of tetrabromofluorescein in petroleum ether at 25° were 5 hours and 40 minutes, 4 hours and 40 minutes, 3 hours and 30 minutes, and 3 hours in the presence of 0.1% Arlacel C, 1.0% Arlacel C, 0.1% Span 85, and 1.0% Span 85, respectively (Fig. 1).

The times for dibromofluorescein were 5 hours, 10 hours, 6 hours, 11 hours and 30 minutes, 6 hours, and 30 hours in the presence of 0.1% Span 80, 1.0% Span 80, 0.1% Arlacel C, 1.0% Arlacel C, 0.1% Span 85, and 1.0% Span 85, respectively (Fig. 2).

The critical micelle concentrations of surfactants for the two dyes in the similar conditions were also determined (Table).

(昭和37年4月30日受付)

発熱性物質およびその試験法に関する研究 (第5報)

Pr. vulgaris の生物学的活性因子について

川崎 浩之進

前報¹⁾において著者は注射液中に細菌が混入した場合、注射液が発熱性となる条件を検討する目的で *Pr. vulgaris* を滅菌生理食塩水 (生食) に浮遊させ、その浮液を用いて、二、三の実験を行なったが、その際菌体の生食浮遊液の L₃ 号シヤンペラン浮液 (浮液) の発熱性は浮液を 37° でふ卵器内に一定時間保存すると、保存時間とともに増加するが、それ以上の保存時間ではかえって減少することを認めた。またその発熱性は浮液中の多糖類の産生の変化とほぼ一致するが、窒素の産生量は発熱性と無関係に増加することから、浮液中の含窒素化合物がその発熱作用を抑制する可能性についても考察した。今回も前報¹⁾と同様に、*Pr. vulgaris* OXK の生食浮遊液中に溶出してくる発熱性物質の家兎にたいする発熱反応と免疫学的性状との関連、また毒性および Schwartzman 反応との関係について検討を加えたので報告する。

実験材料および方法

供試菌 *Pr. vulgaris* OXK

1. 免疫学的性状について

a 抗原および血清の作製

O, H 両抗原の作製および家兎にたいする免疫ならびに O, H 両血清の作製は、坂崎、波岡²⁾の方法を用いて行ない、凝集終価 1 : 6400 の O 血清および H 血清を得て実験に使用した。

b 凝集反応

試験管に 1 : 100 倍稀釈より倍数稀釈せる上述の O, H 両血清にたいし、供試菌の bright form を前報¹⁾と同様の方法で 10⁸/ml 濃度に生食に浮遊させ、その 0~144 hr 37° 保存液を抗原として加え、よく振盪したのち 50° で 2 hr 置いたのち凝集の有無を検し、さらに 24 hr 室温に静置し成績を判定した。判定は肉眼で凝集の強さにより卅, 卅, +, で表わし、陰性は—で表わした。ただし H 血清は O 抗体を吸収したのち使用した。

c 沈降反応

上記の供試菌の 37° 各時間保存生食浮遊液を L₃ 号シヤレペランで浮遊した浮液を抗原とし、50~1600 倍まで生食水で倍数稀釈し、上述の O 血清を 1%アラビ

ヤゴム生食溶液を用いて 8 倍稀釈して抗体とし、沈降反应用毛細管内に抗体の上に抗原を重ねし、抗体一定法により沈降反応を行ない、5 hr 後に接触面の白輪の有無により陽、陰を判定し終価を求めた。

2. Schwartzman 反応 (Sh 反応) について

前報¹⁾と同様に飼育した体重約 2.5 kg の家兎 3 匹を一群とし上述の供試菌の浮液を試料とし、前日あるいは前々日にあらかじめ脱毛を行なった家兎の腹部皮内に試料の 1~8 倍生食稀釈液を 0.25 ml/ ずつ 4 点準備注射し、22 hr 後に試料の 15 倍生食稀釈液を惹起注射として、1 ml/kg 家兎の耳静脈に注射し、その 5 hr 後に前記皮内準備注射箇所の変化を観察して判定した。

3. 毒性について

体重約 20 g の dd 系雄性マウス 6 匹を一群とし、2, の場合の供試菌生食浮遊 48~144 hr 37° 保存液および 2~144 hr 37° 保存液の浮液の二者を試料とし、保存液は 10, 20, 30, 40, 60 および 80 倍に生食水で稀釈し、浮液は 1, 2, および 3 倍に稀釈し 0.5 ml/10g 腹腔内注射し、72 hr 後判定し、Litchfield and Wilcoxon 法で LD₅₀ を算出し、ml/10g マウスで表わした。ただし保存液中の菌は菌数計算の結果ほとんどが死菌であった。

実験成績および考察

1. 免疫学的性状について

凝集反応

第1表 抗 O, H 両血清による凝集反応

使用血清	保存時間 稀釈倍数	0 12 24 48 72 96 120 144							
		0	12	24	48	72	96	120	144
O	1 : 100	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅
	1 : 200	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅
	1 : 400	+	+	+	卅	卅	卅	卅	卅
	1 : 800	—	—	+	+	+	—	—	—
	1 : 1600	—	—	—	—	—	—	—	—
H	1 : 200	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅
	1 : 400	+	+	+	卅	卅	卅	卅	卅
	1 : 800	—	+	+	+	卅	卅	卅	卅
	1 : 1600	—	—	—	+	+	卅	卅	卅
	1 : 3200	—	—	—	—	—	—	—	—

第1表からO血清にたいする凝集価は、24~72 hrのものが最大で以後は反応は弱まり、H血清にたいしては、48 hr 以後反応が強くなっている。

沈降反応

この場合もO血清にたいする凝集反応とよく似て、24~72 hr で最強になることが次の第2表に示されている。

第2表 抗O血清による沈降反応

保存時間 血清稀釈倍数	0	12	24	48	72	96	120	144
1 : 50	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅
1 : 100	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅
1 : 200	+	+	卅	卅	卅	卅	+	+
1 : 400	±	±	+	+	+	+	+	-
1 : 800	-	-	±	+	+	±	-	-
1 : 1600	-	-	-	-	-	-	-	-

以上の成績から 37° 保存菌体生食浮游液を 24~72 hr 保存するうちに、保存液中の菌体が死滅融解して、液中にO抗原が増加し、さらに保存時間が延長されるにつれてO抗原が減少し、むしろ菌体のペンを毛が游離する結果、液中にH抗原が増加してくることが明らかになった。このことは前報¹⁾と併せ考察すると *Pr. vulgaris* OXK においては、発熱性物質の発熱性はO抗原の増加と一致し、H抗原の増加する時期には低下していることから、発熱性はO抗原に主として関係を有するものと考えることが出来る。とくに48 hr までの保存液の浮液の発熱性が加圧滅菌にたいして強い抵抗を有することからも、浮液中の発熱性物質は、O抗原であるといえる。第1表の凝集価がかなり低いのは武田³⁾が報告しているように生食浮游液の調製時に集菌した菌体を生食水にて遠沈洗滌したために表在性のO抗原が多少失なわれたためと考えられる。

2. Sh 反応について

細菌性発熱性物質は Sh 反応をしめすことは広く知られている⁴⁾。そこで前記浮液の Sh 反応と保存時間の関係を検討した結果を第3表に示す。

第3表 家兎にたいする浮液の Sh 反応

保存時間 稀釈倍数	0	2	6	12	24	48	72	96	120	144
1 : 1	0	I	I	II	III	IV	IV	IV	II	II
1 : 2	0	0	0	I	II	III	III	III	I	II
1 : 4	0	0	0	I	I	II	II	II	0	0
1 : 8	0	0	0	0	I	I	I	0	0	0

IV 最強反応、強い出血と壊死

- III 出血ときわめて軽度の点状壊死
- II 出血性変化のみ
- I 浮腫のみ著明
- 0 陰性

この表より 48~72 hr のものが最強反応をしめし、以後減弱していることがわかる。

この実験で試料の浮液中の発熱性物質も、菌体内発熱性物質と同じく、Sh 反応は発熱性と平行関係をしめすことがわかった。1.の実験の結果と併せ考えると浮液中の発熱性物質は、菌の死滅融解によって菌体内の発熱性物質が浮液中に溶出したものだといえる。

3. 毒性について

菌体生食浮游 37° 保存液とその浮液についてのマウスにたいする LD₅₀は第4表に示す。

第4表 マウスにたいする LD₅₀

保存時間	保存液による LD ₅₀ とその危険率0.05 の範囲	保存時間	浮液による LD ₅₀ とその危険率0.05 の範囲
		2	0.86(0.78~0.97)
		24	0.84(0.71~0.89)
48	0.44(0.35~0.52)	48	0.82(0.75~0.88)
72	0.44(0.20~0.61)	72	0.78(0.65~0.89)
96	0.50(0.37~0.73)	96	0.86(0.78~0.97)
120	0.59(0.42~0.74)	120	—
144	0.71(0.48~0.89)	144	—

マウスにたいする毒性は相当低く、浮液の場合には 48~72 hr においてわずかに増強しているがほとんど変化は認められない。

細菌性の毒性物質のもつ発熱性とその毒性との関係については種々報告^{5),6),7)}されているが、なお多くの問題を残しており、この実験成績のみではこの問題に立ち入れる段階ではないが、ただ両者の間には密接な関係がみられないように思う。

総 括

Pr. vulgaris OXK 生食浮游液の浮液の発熱性と免疫学的性状との関連、ならびに Sh 反応および毒性との関係について検討した結果次の通りであった。

1. *Pr. vulgaris* OXK の浮液中の発熱性物質の発熱性は、37° に各時間保存するうち、保存の初期はO抗原が浮液中に多いために高くなり、長時間の保存のものでは低下するのはO抗原がへり、むしろH抗原が増加してくるためであり、これにより浮液中の発熱性物質は、菌体が壊れて溶出したO抗原であることを知った。

2. *Pr. vulgaris* OXK の浮液の Sh 反応は48~72 hr 保存のものの反応が最強で、浮液中の発熱性物質

の発熱性と Sh 反応は平行関係を有する。

3. *Pr. vulgaris* OXK の濾液の毒性は、保存時間によってもほとんど変化なく、発熱性との間には密接な関係は認められない。

稿を終るにあたり御懇篤なる御校閲を賜った国立衛生試験所大阪支所長小川俊太郎博士ならびに終始御指導と御鞭撻を賜った大阪支所細菌薬理部宇都宮則久博士、同北川純男博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 北川純男, 川崎浩之進: 衛生試験, 77, 315(1956)
- 2) 坂崎利一, 波岡茂郎: 腸内細菌検索法, p. 53 (1957), 納谷書店
- 3) 武田徳晴: 日細誌, 8, (特), (1953)
- 4) 八田貞義, 青山好作ら: 衛生試験, 70, 83(1952)
- 5) 武田徳晴, 河西信彦, 三尾奎三: 総合医学, 10, 931(1953)
- 6) W.F. Goebel: *J. Exp. Med.*, 81, 315, 331, 349 (1945)
- 7) O. Westphal: *Angew. Chem.*, 66, 407(1954)

Summary

Studies on the Pyrogen and Its Test. V. On

the Biological Active Factor of *Pr. vulgaris* Hironosin KAWASAKI

As a result of investigation on the correlation of the pyrogenicity of the filtrate obtained from the physiological saline suspension of *Proteus vulgaris* OXK to the immunological properties, Schwartzman reaction and the toxicity, the following results were obtained:

(1) The pyrogenicity of the filtrate of *Proteus vulgaris* OXK varied with the preserving period at 37°. The higher pyrogenicity at the beginning was considered due to the existence of large amount of O-antigen and the lower one after the long preservation might be attributed to the decrease of O-antigen and the increase of II-antigen. Consequently the pyrogenic substance in the filtrate might be O-antigen.

(2) The filtrate of *Proteus vulgaris* OXK preserved for 48 to 72 hours exhibited Schwartzman reaction to the strongest extent. The pyrogenicity of the filtrate was found to be proportional to Schwartzman reaction.

(3) The toxicity of the filtrate of *Proteus vulgaris* OXK remained almost unchanged with varying preservation period and its close relation to the pyrogenicity was not recognized.

(昭和37年4月30日受付)

第七改正日本薬局方医薬品の簡易検索表

河合 聡・小林茂子・斎藤恵美子・柴崎利雄
立沢政義・辻 章夫・徳沢 淳・北条正躬

機器分析の発達により医薬品の確認、同定は極めて容易になったが、町の薬局や小病院の薬局においては局方の確認試験や定性反応を完全に行なうことはできないと思われる。

われわれは簡単な設備と試薬による試験法を組合わせることにより入手し得た局方医薬品について未知検体の推定に役立つ表を確立した。すなわち、全薬品について融点順に配列し色、溶解度試験、単独熱分解による試験、およびバイルシュタイン反応によるハロゲンの試験の判定結果を組合わせた表を作製した。単独熱分解による試験は Feigl の熱分解によるスポットテスト²⁾ について種々検討し、薬局で簡単に行え、かつ上記の目的に沿うように若干簡易化した。

1. 試 薬

i) 蒸留水, ii) 水酸化ナトリウム試液, iii) 希塩酸, iv) 酢酸鉛紙, v) ネスラー試液, vi) Griess 試液 (スルファニル酸 1 g を 30% 酢酸 100 ml に加温して溶かした液と, α -ナフチルアミン 0.3 g を水 70 ml と煮沸し, 温時濾過して氷酢酸 30 ml を加えた液を使用直前に同滴数ずつまぜ合わせてつくる), vii) 過マンガン酸カリウム。

2. 装 置

i) 融点測定装置²⁾, ii) ミクロ試験管 (硬質ガラス製), iii) 銅線。

3. 試験法

i) 融点測定法²⁾。

ii) 溶解度試験法: ミクロ試験管に検体微量 (ミクロスパーテルに約半量) をいれて, 水, 水酸化ナトリウム試液または希塩酸 2~3 滴を加えて振り混ぜる。

判定: ほとんど溶解した場合を + とする。

iii) 熱分解による試験法

a) 酢酸鉛紙による検出法: ミクロ試験管に検体微量をとり, 試験管の上部に軽く脱脂綿をつめ, 管の口に酢酸鉛紙のをせ, さらに濾紙を重ね, その上にコルク栓を置く。小火炎で管壁および底部を加熱して検体を完全に炭化燃焼させる。煙を大量に発生する場合には注意して加熱し, 煙が脱脂綿を通り抜けて直接試

験紙にふれることのないようにする。

判定: 黄褐色または灰黒色のスポットが生ずれば + とする。(空試験およびーの場合は無色)

b) ネスラーによる検出法: (a) と同様に操作する。ただネスラー試液 1 滴で潤した濾紙を試験紙に用いる。

判定: 黄褐色または灰黒色のスポットが生ずれば + とする。(空試験およびーの場合は淡黄色)

c) Griess 試液による検出法: ミクロ試験管に検体微量とその約倍量の過マンガン酸カリウムをいれよくまぜ合わせる。管の上部にゆるく脱脂綿をつめ, 口に Griess 試液 1 滴で潤した濾紙を置き, 濾紙を重ね, 以下 (a) と同様に操作する。小火炎を発して爆発する場合があるから注意して徐々に加熱する。

判定: 紅色のスポットが生ずれば + とする。(空試験およびーの場合は淡紅色無色)。

iv) バイルシュタイン試験法²⁾

4. 結果および考察

局方 I 部および II 部の医薬品中, 麻薬および原末としては市販されていない薬品以外の大部分の化学薬品について (3) により試験した結果を表 1 に示す。(1) 液状薬品は不溶のものでも分散して溶けたようにみえたりするので溶解度の判定は省いた。(2) 融点はアモバルビタールナトリウムなど見かけの融点を示すものもある。(3) ネスラーによる判定では還元性ガスにより水銀を析出し灰黒色に呈色する場合と, アンモニアによる黄褐色の呈色の場合がある。未知の局方薬品についてまず融点を測定し, その $\pm 5 \sim 10^\circ$ 範囲で (3) の各試験の判定結果を表 1 と比較検索すれば, はほぼ確定することができる。勿論表 1 を用いて判別できないものもある。例えば $50 \sim 70^\circ$ の範囲についてみれば, 安息香酸ベンジル, ステアリン酸およびステアリルアルコールは識別できない。このような場合は, 混融または各々の局方の確認試験を行なうことにより最終的に確認する。

表 1

No.	物質名	融点	色	溶解度			酢酸鉛紙	ネスラー	グリーンス(+KMnO ₄)	バイリン	ユタイン	備考
				水	NaOH	TS	d-HCl					
1	アセトン		無黒					-	-	-	-	
2	イクタモール		無黒					+	+	+	-	
3	イソプロパノール		無黒					-	+	-	-	
4	エタノール		無黒					-	+	-	-	
5	エーテル		無黒					-	+	-	-	
6	塩化ベンザルコニウム		白					-	+	-	+	
7	オレイン酸エチル		無黒					-	+	-	-	
8	グリセリン		無黒					-	+	-	-	
9	クレオソート		微黄					-	-	-	-	
10	クレゾール		無黒					-	-	-	-	
11	クロロホルム		無黒					-	-	-	+	
12	酢酸 dl- α -トコフェロール		無黒					-	+	-	-	
13	四塩化エチレン		無黒					-	-	-	+	
14	四塩化炭素		無黒					+	-	-	+	
15	消毒用エタノール		無黒					-	-	-	-	
16	トリクロールエチレン		無黒					-	-	-	+	
17	ニケタミド		無〜淡黄					-	-	+	-	
18	二硫化炭素		無黒					-	+	-	-	
19	氷酢酸		無黒					-	-	-	-	
20	フタル酸ジメチル		無黒					-	+	-	-	
21	プロピレングリコール		無黒					-	+	-	-	
22	ベンジルアルコール		無黒					-	+	-	-	
23	ベンズアルデヒド		無黒					-	+	-	-	
24	ポリエチレングリコール 300		無黒					-	+	-	-	
25	ポリエチレングリコール 400		無黒					-	+	-	-	
26	ポリソルベート 80		微黄					-	+	-	-	
27	ホルマリン		無黒					-	+	-	-	
28	無水エタノール		無黒					-	-	-	-	
29	トリエタノールアミン	21.2	無黒	+	-	+	-	-	+	+	-	
30	ウンデシレン酸	22	白	-	+	-	-	-	+	-	+	
31	dl-メントール	32~38	白	-	-	-	-	-	+	-	-	
32	ジモルホラミン	40	白	+	+	+	-	-	+	+	-	
33	フェノール	40	白	±	+	-	-	-	±	-	-	
34	ポリエチレングリコール 1500	40	白	+	+	+	-	-	+	-	-	
35	サリチル酸フェニル	41~43	白	-	+	-	-	-	-	-	-	
36	パラクロフェノール	42	白	-	+	-	-	-	-	-	+	
37	l-メントール	42~43	白	-	-	-	-	-	+	-	-	
38	ウレタン	48~50	無黒	+	+	+	-	-	+	-	-	
39	チモール	48~51°	白	-	+	-	-	-	-	-	-	
40	パラフィン	50~75°	白	-	-	-	-	-	-	-	-	
41	安息香酸ベンジル	51°	無黒	-	-	-	-	-	+	-	-	
42	乳酸	52.8°	無黒	+	+	+	-	-	+	-	-	
43	ポリエチレングリコール 4000	53°	白	+	+	+	-	-	+	-	-	
44	トリクロル酢酸	56°	白	+	+	+	-	-	-	-	+	

45	抱水クロラール	57°	無	+	+	+	-	+	黒	-	+	
46	ステアリルアルコール	59.4~59.8°	白	-	-	-	-	+	黒	-	-	
47	ステアリン	58.5~65°	白	-	-	-	-	+	-	-	-	
48	醋酸鉛	61°	白	+	-	-	-	-	-	-	-	
49	ポリエチレングリコール6000	62°	無	-	+	+	-	+	黒	-	-	
50	ヘキシルレゾルシン	62~67°	白~微紅	+	+	-	-	+	-	-	-	
51	アモバルビタルナトリウム	65~80°	白	+	+	-	-	+	+	-	融点極めて不 めいりょう	
52	リドカイン	66~69°	白	-	-	+	-	+	+	-		
53	クマリン	68~70°	白	-	-	-	-	-	-	-	-	
54	メフェネシン	68~73°	白	-	-	-	-	+	黒	-	-	
55	パラオキシン安息香酸ブチル	68~72°	白	-	+	-	-	-	-	-	-	
56	塩化メチルロザニリン	70~80°	紫	+	-	+	-	-	+	+	+	
57	ステアロイルグリコール酸	73°	白	-	-	-	-	+	+	+		
58	クロラムフェニコール ブロムカンフル	74~76.5	白	-	-	-	-	-	-	-	+	
59	フルオレッセインナトリウム	80~90°	赤褐	+	+	-	-	-	-	-	-	
60	ナフタリン	80.2°	無~白	-	-	-	-	-	-	-	-	
61	バニリン	80.5~83°	白~微黄	-	+	-	-	-	-	-	-	
62	アミノ安息香酸エチル	89~91°	白	-	-	-	-	-	+	-		
63	エチル炭酸キニーネ	89~94°	白	-	-	+	-	+	黒	+	-	
64	乳酸カルシウム	89°	白	+	-	+	-	-	-	-	-	
65	クロロフェノタン	90~93°	白	-	-	-	-	-	-	-	+	
66	ビラビタル	90~113°	白	-	-	-	-	+	黒	-	+	
67	パラオキシン安息香酸プロピル	95~98°	白	-	+	-	-	-	-	-	-	
68	塩酸ジブカイン	95~100°	白	+	-	+	-	-	+	+		
69	クエン酸	100°	白	+	+	+	-	-	-	-	-	
70	バラホルムアルデヒド	153° (無水) 100° (昇華)	白	-	+	-	-	+	-	-	-	
71	ジメンヒドリナート	102~107°	白	-	+	-	-	+	+	+		
72	ミグレニン	104~110°	白	+	+	+	-	-	+	-		
73	メナジオン	105~107°	黄	-	-	-	-	-	-	-	-	
74	メプロバメート	105~107°	白	-	-	+	-	+	+	-		
75	アミノピリン	107~109°	白	+	-	+	-	+	灰褐	+	+	
76	塩酸キニーネ	107~111°	白	+	-	+	-	+	黒	+	+	
77	レゾルシン	109~112°	白	+	+	+	-	-	-	-	-	
78	アンチピリン	111~113°	白	+	+	+	-	+	+	-		
79	アセトアニリド	113~115°	白	-	-	+	-	-	+	-		
80	六塩化ベンゼン	113~115°	白	-	-	-	-	-	-	-	+	
81	ウンデシレン酸亜鉛	116°	白	-	+	+	-	+	黒	-	-	
82	パラオキシン安息香酸エチル	116~118°	白	-	+	-	-	+	黒	-	-	
83	ブロムジエチルアセチル尿素	116~119°	白	-	+	-	-	-	+	+	+	
84	プロビオン酸テストステロン	118~123°	白	-	-	-	-	+	黒	-	-	
85	ヨードホルム	119°	黄	-	-	-	+	-	赤褐	+	+	
86	プロゲステロン	120~122°	白	-	-	-	-	+	黒	-	-	
87	ピクリン酸	128~133°	黄	-	-	-	-	-	-	+	-	
88	安息香酸	121~123°	白	-	+	-	-	-	-	-	-	
89	スルホナール	125~129°	白	-	-	-	-	+	黒	-	-	
90	ベントバルビタル	127~131°	白	-	+	-	-	-	+	+	-	
91	ニコチン酸アミド	128~131°	白	+	+	+	-	-	+	+	-	
92	プロカインベニシリンG	120~121°	白	-	+	+	+	+	褐	+	-	
93	エトキシベンズアミド	130~132.5°	白	-	-	-	-	-	+	+	-	
94	燐酸ヒスタミン	130~133°	白	+	+	+	-	+	褐	+	-	

*純品の mp
は109°

No.	物質名	融点	色	溶解度			酢酸鉛紙	ネスラー	グリンス (KMnO ₄)	バイル シ	ユタ イン	備考
				水	NaOH TS	d-HCl						
95	マレイン酸クロルフェニラミン	130~135°	白	+	-	+	-	+	+	+		
96	尿素	132.7°	白	+	+	+	-	+	+	+		
97	フェナセチン	134~136°	白	-	-	-	-	-	+	-		
98	アセチルサリチル酸	135°	白	-	+	-	-	+	-	-		
99	クエン酸ジエチルカルバマジン	135~138°	白	+	+	+	-	+	黒	+	-	
100	硫酸スバルテイン	136°	白	+	-	+	+	+	+	+	-	
101	マレイン酸アセチルプロマジン	136~141°	黄	-	-	+	-	+	+	+	-	
102	サリチルアミド	139~142°	白	-	+	-	-	+	褐	+	-	
103	サザビリン	143~145°	白	-	+	-	-	+	-	-	-	
104	フェノバリン	{118° 湿潤 140°	白	-	-	-	-	+	-	-	-	
105	硫酸フィゾスチグミン	144~146°	白	+	+	+	+	-	+	-	-	
106	エチルエストラジオール	{142~146° 180~186°	白	-	+	-	-	-	-	-	-	
107	ヘキシバルビタール	144~147°	白	-	+	-	-	+	+	+	-	
108	チオベンタールナトリウム	145~150°	白	-	+	-	+	+	+	+	-	
109	ブドウ糖	146°	白	+	+	+	-	+	黒	-	-	
110	コレステロール	147~150°	白	-	-	-	-	+	-	-	-	
111	塩酸テトラカイン	約148°	白	+	-	+	-	+	+	+	+	
112	塩化アセチルコリン	149~152°	白	+	+	+	-	+	+	+	+	
113	クロラムフェニコール	150.5~151.5°	白	-	-	-	-	-	+	+	+	
114	酢酸フェニル水銀	151~153°	白	-	-	-	-	-	-	-	-	
115	ブロムワレリル尿素	151~155°	白	-	+	-	-	-	+	+	+	
116	テストステロン	153~157°	白	-	-	-	-	+	灰黒	-	-	
117	塩酸プロカイン	155~158°	白	+	-	+	-	+	黒褐	-	+	
118	酢酸デスオキシコルトン	155~161°	白	-	-	-	-	+	+	±	-	
119	アモバルビタール	156~159°	白	-	+	-	-	+	+	+	-	
120	サリチル酸	158~161°	白	-	+	-	-	-	-	-	-	
121	塩化ベンゼトニウム	160~166°	白	+	+	+	-	+	+	+	+	
122	ヘキサクロフェン	160~167°	白	-	+	-	-	-	-	-	+	
123	タンニン酸ジフェンヒドラミン	分解160~ 170°	褐	-	±	±	-	-	-	+	-	
124	グルタミン酸ナトリウム	約163°	白	+	+	+	-	+	茶	-	-	
125	スルファミン	164.5~ 166.5°	白	±	+	+	-	+	+	+	-	
126	塩酸プロカインアミド	165~169°	白	+	+	+	-	-	-	+	+	
127	塩酸ジフェンヒドラミン	166~170°	白	+	-	+	-	+	+	+	+	
128	ジエチルステルベストール	169~173°	白	-	+	-	-	-	-	-	-	
129	イソニアジド	170~173°	白	+	+	+	-	+	-	-	-	
130	テトラサイクリン	分解170~ 175°	黄	-	+	+	-	+	褐	+	+	
131	シクロバルビタール	171~175°	白	-	+	-	-	+	+	+	-	
132	アロバルビタール	172~175°	白	-	+	-	-	+	+	+	-	
133	サントニン	172~175°	白	-	-	-	-	+	黒	-	-	
134	エストラジオール	173~179°	白	-	-	-	-	-	-	-	-	
135	カルバルゾン	174°	白	-	+	-	-	+	+	+	-	
136	ノスカピン	174~177°	白	-	-	+	-	-	-	±	-	
137	フェノバルビタール	174~178°	白	-	+	-	-	-	-	+	-	
138	キノホルム	175°	淡褐黄	-	-	-	-	-	-	+	+	
139	クロラミン	{175~180° 爆発的	白	+	+	-	-	-	-	+	+	
140	硫酸オキシキノリン	176~178°	黄	+	-	+	±	-	-	-	-	

グリース不明
瞭

141	カ ン フ ル	177~182°	白	-	-	-	-	+	黒	-	-	グリース不明 眩
142	塩 酸 ブ ロ マ ジ ン	178~181°	白	+	+	+	± 褐	-	-	+	+	
143	精 製 白 糖	182°	白	+	+	+	-	+	-	-	-	
144	白 糖	182°	白	+	+	+	-	+	-	-	-	
145	アセトスルファミン	183~185.5°	白	-	+	+	-	-	+	-	-	
146	サリチル酸フィゾスチグミン	185~187°	白	-	+	-	-	-	+	-	-	
147	ル チ ン	185~192°	黄	-	+	-	-	±	-	-	-	
148	フ ェ ノ チ ア ジ ン	185.1°	淡黄緑	-	-	-	-	-	-	-	-	
149	パラアミノ安息香酸	186~189°	白	+	+	+	-	-	+	-	-	
150	パ ル ビ タ ー ル	189~192°	白	-	+	-	-	-	+	-	-	
151	メタリン酸テトラサイクリン	分解190° (発泡)	淡黄	+	+	+	-	+	+	+	-	
152	硫酸ストレプトマイシン	分解190°	白	+	+	+	+	+	+	+	-	
153	ペンタクロルフェノール	190~192°	白	-	+	-	-	-	-	-	+	
154	硫 酸 ア ト ロ ビ ン	190~194°	白	+	-	+	-	-	+	-	-	
155	アスコルビン酸	190~192°	白	+	+	+	-	-	-	-	-	
156	スルファグアニジン	190~193°	白	-	+	+	-	+	+	+	-	
157	l-塩酸メチルエフェドリン	190~195°	白	+	+	+	-	+	黒	+	+	
158	安息香酸エストラジオール	190~196°	白	-	-	-	-	-	-	-	-	
159	スルフィソキサゾール	192~196° 分解	白	-	+	-	+	淡褐	-	+	-	
160	リン酸クロロキン	193~195°	白	+	-	+	-	+	+	+	+	
161	塩酸クロルプロマジン	194~198°	白	+	-	-	+	+	黒褐	-	+	
162	硝 酸 チ ア ミ ン	約195° 分解	白	+	+	+	+	茶褐	-	+	-	
163	マレイン酸エルゴメトリン	195~197° 分解	白	+	+	+	-	-	-	+	-	
164	臭化水素酸スコボラミン	195~198°	白	+	+	+	-	-	-	-	+	
165	ラウリル硫酸ナトリウム	196°	白	-	-	+	-	+	-	-	+	
166	硫 酸 キ ニ ジ ン	196~198°	白	+	-	+	+	+	黒	-	-	
167	塩 酸 ビ ロ カ ル ビ ン	200~203°	白	+	+	+	-	+	黄	+	+	
168	スルファチアゾール	200~204°	白	-	+	+	+	+	-	-	-	
169	バントテン酸カルシウム	約200°	白	+	-	+	-	+	黄褐	+	-	
170	バ シ ト ラ シ ン	約200°	黄白	+	+	+	+	+	+	+	-	
171	タンニン酸アルブミン	約200°	褐	-	+	-	±	+	褐	+	-	
172	乳 糖	202°(無水)	白	+	+	+	-	+	黒	-	-	
173	塩 酸 ビ リ ド キ シ ン	204~208°	白	+	+	+	-	-	-	+	+	
174	硫 酸 キ ニ ー ネ	205°	白	±	-	+	+	+	-	-	-	
175	酒 石 酸	206°	白	+	+	+	-	+	褐	-	-	
176	dl-塩酸メチルエフェドリン	207~210°	白	+	+	+	-	+	灰	+	+	
177	葉 酸	約210°	黄	-	+	-	-	+	褐	+	-	
178	エ ビ レ ナ ミ ン	約210°分解	白	-	+	+	-	+	褐	+	-	
179	タ ン ニ ン 酸	210~215°	淡褐	+	+	-	-	-	-	+	-	
180	キ ノ フ ェ ン	212~217°	白	-	+	-	-	-	-	-	-	
181	ヒドロコルチゾン	212~220° 分解	白	-	-	-	-	+	灰褐	-	-	
182	結晶ペニシリン G ナトリウム	213~215° 分解	白	+	+	+	+	+	褐	+	-	
183	ス ル ビ リ ン	214°	白	+	+	+	-	+	黄褐	+	-	
184	塩酸テトラサイクリン	214° 分解	白	+	+	-	-	-	-	+	+	
185	酢酸ヒドロコルチゾン	216~223° (分解)	白	-	-	-	-	+	黒	-	-	
186	塩酸エフェドリン	218~222°	白	+	+	-	-	+	褐	(+)	-	
187	サリチル酸メチル	219~224°	白	-	+	-	-	+	黒	(-)	-	
188	塩 酸 パ バ ベ リ ン	220~225°	白	+	-	+	-	-	-	+	+	
189	ポリミキシン B	220 分解	白	+	-	-	+	+	+	+	-	

No.	物質名	融点	色	溶解度			酢酸鉛紙	ネスラー	グリース(+KMnO ₄)	ユタイン バイリン	備考
				水	NaOH	ST HCl					
190	イノシット	221~227°	白	+	+	+	-	+	-	-	
191	チオアセタゾン	225 分解	白	-	-	-	+	+	+	-	
192	息化メチルスコボラミン	225 分解	白	+	+	+	-	+	+	+	
193	塩酸プロメタジン	230~232°	白	+	-	-	-	+	+	+	
194	アミノ酢酸	232~236°	白	+	+	+	-	+	+	+	
195	ブレドニゾン	233~235° 分解	白	-	-	-	-	+	+	-	
196	チメロサール	233~235°	白	+	+	-	+	+	-	-	
197	ニコチン酸	234~237°	白	+	+	+	-	-	+	-	
198	スルファメラジン	234~238°	白	-	+	+	-	+	+	-	
199	カフェイン	235~238°	白	+	-	+	-	-	+	-	
200	塩酸エメチン	235~255° 分解	白	+	-	-	-	+	(-)	+	
201	ニトロフラゾン	236~242° 分解	黄	-	+	-	-	-	+	-	
202	酢酸コルチゾン	240° 分解	白	-	-	-	-	+	+	-	
203	スルフィソミジン	244~247°	白	-	+	+	-	+	+	-	
204	パイオマイシン	245° 分解	白	+	+	+	-	+	+	+	
205	アクリノール	245° 分解	黄	-	-	-	-	+	+	-	
206	パラミノサチル酸ナトリウム	245° 分解	白	+	+	-	-	+	+	-	
207	塩酸チアミン	248° 分解	白	+	+	+	+	+	+	+	
208	フェノールスルホンフタレイン	248° 分解	赤	-	+	-	-	-	-	-	
209	サリチル酸ナトリウム	250°	白	+	+	-	-	-	-	-	
210	硫酸カナマイシン	250°以上 分解	白	+	+	+	-	-	+	-	
211	硫酸ジヒドロストレプトマイシン	250°	白	+	+	+	+	-	+	-	
212	シクラミン酸ナトリウム	250~253° 分解	白	+	+	+	+	+	+	-	
213	カイニン酸	約252° 分解	白	-	+	+	-	-	+	-	
214	ビサチン	252°	白	-	-	-	-	-	+	-	
215	スルファジアジン	252~256°	白	-	+	+	-	+	+	-	
216	エストロン	254~262°	白	-	-	-	-	+	+	-	
217	硝酸ストリキニーネ	255°	白	+	-	+	-	+	+	-	
218	塩酸ナファゾリン	255~260°	白	+	+	+	-	-	+	+	
219	フェノールフタレイン	258~262°	白	-	+	-	-	+	-	-	
220	硫酸プロタミン	260°	白	+	+	+	+	+	+	-	
221	ホモスルファミン	260°	白	+	+	+	-	-	+	+	
222	ヘキサミン	263° 分解	白	+	+	+	-	+	+	-	
223	アミノフィリン	約265°	白	+	+	+	-	+	+	-	
224	エチステロン	267~275°	白	-	-	-	-	-	-	-	
225	フェノバルビタールナトリウム	268°	白	+	+	-	-	+	+	-	
226	レセルピン	270°	白~淡黄	-	-	-	-	-	+	-	
227	テオフィリン	270~274°	白	-	+	+	-	+	+	-	
228	塩酸トロパコカイン	270~280°	白	+	+	+	-	-	+	+	グリース不明
229	フタルルスルファチアゾール	275°	白	-	+	-	-	-	+	-	験
230	ウンデシレン酸	275°	白	-	+	-	-	+	-	+	
231	リボフラビン	280° 分解	黄	-	+	-	-	-	+	-	
232	L-メチオニン	280~281°	白	+	+	+	+	+	+	-	
233	D L-メチオニン	281°	白	+	+	+	+	+	+	-	
234	アクリフラビン	290° 分解	橙褐	-	-	-	-	-	+	+	

235	塩 酸 リ ジ ン	293°	白	+	+	+	-	±	-	+
236	ウ ロ ボ ラ ミ ン	294° 分解	白	+	+	-	-	+	+	-
237	安息香酸ナトリウム		白	+	+	-	-	-	-	-
238	安息香酸ナトリウムカフェイン		白	+	+	-	-	-	+	-
239	アルギン酸ナトリウム		黄白	+	+	-	-	+	-	-
240	インジゴカルミン		黒青	+	-	+	+	+	黒	+
241	エバンスブルー		藍	+	+	+	-	+	黒	+
242	カルボキシメチルセルローズナトリウム		白	+	+	-	-	+	黒	-
2243	クエン酸ナトリウム		白	+	+	+	-	-	-	-
244	グルコン酸カルシウム		白	-	+	+	-	+	黒	-
245	サツカリンナトリウム		白	+	+	-	-	+	+	-
246	シ ア ス タ ー ゼ		白	+	+	+	-	+	黒	-
247	シクロバルビタールカルシウム		白	±	±	-	-	+	+	-
248	次サリチル酸ビスマス		白	-	-	-	-	-	-	-
249	次没食子酸ビスマス		黄	-	+	-	-	-	-	-
250	酒石酸カリウムナトリウム		白	+	+	+	-	-	-	-
251	酒石酸水素カリウム		白	-	+	+	-	-	-	-
252	蓚 酸 セ リ ウ ム		白	-	-	-	-	-	-	-
253	テ オ サ リ シ ン		白	-	-	-	-	+	+	-
254	デ キ ス ト ラ ン		白	+	+	+	-	+	黒	-
255	デ キ ス ト リ ン		白	-	+	-	-	+	黒	-
256	トウモロコシデンプン		白	-	+	-	±	+	黒	-
257	乳 酸 鉄		白	-	-	+	-	-	-	-
258	ネオアルスフェナミン		淡黄	+	+	-	-	-	-	-
259	パラアミノサリチル酸カルシウム		白	-	-	-	-	+	褐	+
260	バルビタールナトリウム		白	+	+	-	-	+	+	-
261	バレイシヨデンプン		白	-	+	-	-	+	黒	-
262	パンクレアチン		白～帯褐	-	-	-	+	+	+	-
263	プ ロ テ イ ン 銀		褐	-	-	-	-	+	褐	+
264	ヘキソバルビタールナトリウム		白	+	+	-	-	+	+	-
265	結晶ベニシリン G カリウム		白	-	+	+	+	+	-	-
266	ベントバルビタールカルシウム		白	-	-	-	-	+	+	-
267	ベントバルビタールナトリウム		白	+	+	-	-	+	褐	+
268	マーキュロクロム		赤	+	+	-	-	±	-	-
269	メチルセルローズ		白	-	-	-	-	+	黒	-
270	メチレンブルー		暗緑	+	+	-	+	+	黒	+
271	リン酸リボフラビン		黄	+	+	-	-	-	+	-

文 献

(1961)

1) 田村善蔵：分析化学，8，49(1959)

3) 百瀬 勉：有機定性分析，p.25(1951)，広川書店

2) 厚生省：第7改正日本薬局方 第一部，p.764

(昭和37年4月30日受付)

有機塩素製剤について　ディルドリンおよびエンドリンの一確認法

神谷正夫・徳沢淳

環状ジェン殺虫剤に属する有機塩素製剤中ディルドリンおよびエンドリンは防疫用殺虫剤として繁用されている。これらのドリリン剤はきわめて反応性にとぼしく、その確認反応にも決定的なものが少い。文献によれば C. W. Kearns, R. E. Lidov, H. Bluestone and S. B. Soloway¹⁾, A. A. Danish²⁾, E. A. Baker and E. J. Skervet³⁾, および板井, 神谷⁴⁾ の詳細な記載がある。われわれはディルドリンおよびエンドリンの誘導体を生成させ比較的簡単にこれらの物質を確認することができたので報告する。ディルドリンまたはエンドリンに触媒として無水塩化亜鉛を用い、無水酢酸またはベンゾイルクロリドを作用させフリーデルクラフツ反応によりその誘導体を生成せしめた。つぎにそのおのおのの赤外線吸収スペクトルを示す。

この際アルドリン(1, 2, 3, 4, 10, 10-ヘキサクロール-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-ヘキサヒドロ-1, 4, 5, 8-ヘキサヒドロ-1, 4, 5, 8-ジメダノナフタレン)は同様に処理しても前述のごとく反応せず、これらの誘導体は得られない。ゆえにディルドリンまたはエンドリンのごとく、6, 7位のエポオキシド基を有するものが反応するものとも考えられるが、さらに元素分析とその構造を検討中である。

実験の部

(1) ディルドリン-アセチル誘導体

ディルドリン 2 g (約 1 モル) を二硫化炭素 3 ml に溶解し、無水酢酸 3 g (約 3 モル) を加え、氷水で冷却しながら無水塩化亜鉛 2.5 g を徐々に加え湿気をさえぎって 70~75° で 4 時間還流する。反応終了後溶媒を減圧留去し、残留した油状物質を氷水約 30 ml 中に徐々に加え放冷するとき粗製の物質を析出する。これを吸引ろ過し水洗後メタノールで洗い粗製物質約 1.3 g を得る。更にアセトンより 2 回再結晶し融点 193~194° の物質を得た。

(2) ディルドリン-ベンゾイル誘導体

ディルドリン 2 g (約 1 モル) を二硫化炭素 3 ml に溶解しベンゾイルクロリド 2 g (約 2.8 モル) を加え、無水塩化亜鉛 2.5 g を氷水で冷却しながら徐々に加え(1)と同様に処理する。粗製物質約 1.4 g を得た。メタ

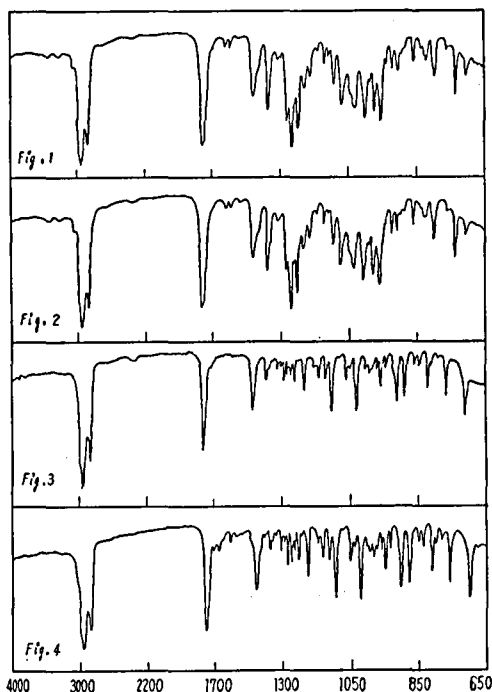


Fig. 1. Infrared Spectrum of Dieldrin-acetyl derivative (in Nujol)

Fig. 2. Infrared Spectrum of Dieldrin-benzoyl derivative (")

Fig. 3. Infrared Spectrum of Endrin-acetyl derivative (")

Fig. 4. Infrared Spectrum of Endrin-benzoyl derivative (")

ノールより 2 回再結晶し融点 156~158° の物質を得る。

(3) エンドリン-アセチル誘導体

エンドリン 2 g (約 1 モル) を二硫化炭素 3 ml に溶解し無水酢酸 3 g (約 3 モル) を加え(1)と同様に無水塩化亜鉛 2.5 g を加え処理する。粗製物質約 1.5 g を得る。アセトンより 2 回再結晶し分解点 271~275° の物質を得た。

(4) エンドリン-ベンゾイル誘導体

エンドリン 2 g (約 1 モル) を二硫化炭素 3 ml に溶解しベンゾイルクロリド 2 g (約 2.8 モル) を加え(3)と同様に無水塩化亜鉛 2.5 g を加え処理する。粗製物質約 1.3 g を得る。アセトンより 2 回再結晶し分解点 221

~225°の物質を得た。

御教示をいただいた山本展由医薬品部長に厚く感謝し、赤外線吸収スペクトルについて御教示を得た大場琢磨技官、河端五郎氏に深謝する。本実験は厚生科学研究費によったので感謝する。

文 献

1) C. W. Kearns, R. E. Lidov, H. Bluestone and

S. B. Soloway: *Advances in Chemistry Series*, 1, 175(1950)

2) A. A. Danish: *Chemistry and Analysis of the New Insecticides Aldrin and Dieldrin*, p. 4

(1951), Julius Hyman & Co., Denver, Colorado

3) E. A. Baker and E. J. Skerrett: *Analyst*, 85, 184(1960)

4) 板井孝信, 神谷庄造: 衛生試験, 77, 127(1959)
(昭和37年4月30日受付)

昭和36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

あへん法32条により、昭和36年度に収納された「あへん」1,287検体のモルヒネ含量について報告する。

実験材料 長野、滋賀、和歌山、岡山の四県の「けし」栽培者によって生産され、収納された「あへん」である。

モルヒネ定量法 日局七アヘン末定量法を準用した。

試験結果

昭和36年度収納あへんのモルヒネ含量は Table. 1, 2 のとおりである。

Table 1. Morphine content of Japanese opium

Site of collection	Samples	Average of morphine content (%)	Range of morphine content (%)
Nagano	2	11.29	10.56~11.91
Shiga	10	13.23	7.99~18.48
Waka-fArita yama(Hidaka)	1059	13.51	8.81~17.12
	151	14.04	9.94~18.58
Okayama	65	12.26	8.13~18.33
Total	1287	13.42	7.99~18.58

Table 2. Relation between morphine content and site of collection

Class interval % Site of collection	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Total
Nagano	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	2
Shiga	1	—	1	1	3	1	—	—	2	—	—	1	10
Wakayama {Arita	—	1	5	27	82	237	326	262	96	21	2	—	1059
Hidaka	—	—	1	1	5	25	42	42	25	7	2	1	151
Okayama	—	3	7	12	9	11	10	6	2	3	1	1	65
Total	1	4	14	42	100	274	378	310	125	31	5	3	1287

考 察

1. 県別のモルヒネ含量平均値は、長野、岡山、滋賀、和歌山の順に高い。

2. 検体数の多い和歌山産あへんのモルヒネ含量は13~14%の間に密集している。

3. 前年度の「あへん」にくらべ、そのモルヒネ含量の最低値および最高値のパラツキは、小さいが、平均値はやや低い。

4. モルヒネ含量10~15%の「あへん」が全体の95.5

%に達し、品質は均等化されている。

Table 3. Percentage distribution of morphine content

Class interval of morphine content	Samples	Distribution
7~9%	19	1.5%
10~15%	1229	95.5%
above 16%	39	3.0%

(昭和37年4月30日受付)

シアノコバラミン液標準品の試製

笠 原 閑

シアノコバラミンの微生物法による定量には非常にうすい標準液 (1 ml 中 0.1 μg 以下) を使用する。このようにうすい溶液を結晶から調製することは非常に煩雑である。しかも高価なシアノコバラミンの大部分は捨て去られてしまう。米国薬局方ではこの対策としてシアノコバラミンをマンニットでうすめ増量することによってひょう量を容易ならしめているが、それでも乾燥する操作が必要である。シアノコバラミンが水溶液中で安定ならば容量法で量り取り、標準液の調製が容易になろう。そこでシアノコバラミン水溶液を白色アンプルに分注、吸収スペクトル、微生物法ならびに Bioautograph., などによってその安定性を検討したので報告する。

実験材料および方法

原料：シアノコバラミンの結晶 メルクの製品。吸収スペクトル法で定量するとき乾燥物に換算して 99.6 % 含有。

溶媒：pH 4.3 の 0.01 N 酢酸塩緩衝液。

製造法：シアノコバラミン含水物約 50 mg を pH 4.3 の酢酸塩緩衝液に溶解 2 l とし、文献値¹⁾ $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 207$ を基準として吸光度から溶液 1 ml 中シアノコバラミン 20.6 μg を含むようにうすめ、ろ紙を用いて自然ろ過、ろ液 2.2 ml ずつを白色アンプルに分注、

よう閉後 100° 30 分間滅菌、10 アンプルずつ紙箱に入れ保存した。

試験法：吸収スペクトル法 吸光度を測定する場合測定日時を異にして測定するとき同一検体でも多少の変動が見られることは周知の事実である。クロム酸カリウムのアルカリ溶液の吸光度は 1 箇年保存しても変化しないことが認められているから²⁾、測定の都度クロム酸カリウム・水酸化カリウム溶液の 361 $\text{m}\mu$ における吸光度を測定して検液の吸光度を補正した。

クロム酸カリウム・水酸化カリウム基準液：
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01515 g を 0.05 N KOH 液に溶解 1 l とする。

試験成績

第 1 表 試験成績 (調製直後)

	Beckman DU	Hitachi EPU-2A
最低値	0.425	0.427
最高値	0.427	0.429
回数	10	10
平均値	0.4262	0.4280
変動係数 (%)	0.148	0.110
K_2CrO_4 溶液	0.428	0.430
含量	20.58 μg	20.63 μg

第 2 表 シアノコバラミン水溶液の経時変化

	吸光度	含量 $\mu\text{g/ml}$	pH	吸光度	含量 $\mu\text{g/ml}$	pH	吸光度	含量 $\mu\text{g/ml}$	pH	K_2CrO_4 吸光度
調製時	0.428	20.63	4.3							0.430
保存条件	冷蔵庫			室温			40° 恒温器			
測定時										
1 箇月	0.429	20.62	4.3	0.429	20.62	4.3	0.429	20.62	4.3	0.430
2 "	0.430	20.62	"	0.430	20.62	"	0.430	20.62	"	0.431
3 "	0.425	20.62	"	0.425	20.62	"	0.425	20.62	"	0.426
5 "	0.435	20.62	"	0.435	20.62	"	0.435	20.62	"	0.435
6 "	0.429	20.58	"	0.428	20.54	"	0.428	20.54	"	0.429
7 "	0.435	20.62	"	0.435	20.62	"	0.435	20.62	"	0.436
8 "	0.435	20.58	"	0.435	20.58	"	0.431	20.40	"	0.440
10 "	0.432	20.58	"	0.431	20.54	"	0.426	20.30	"	0.434
11 "	0.430	20.58	"	0.430	20.58	"	0.429	20.54	"	0.432

12 箇 月	0.425	20.58	4.4	0.425	20.58	4.4	0.423	20.42	4.4	0.427
13 (日 立)	0.422	20.68	"	0.422	20.68	"	0.421	20.62	"	0.422
(ベックマン)	0.427	20.62		0.426	20.58		0.423	20.44		0.431

数値はアンブル 2 本を混合して測定し 5 回繰り返した測定値の平均値

第 3 表 吸光比の変動 (室温保存)

測定時	吸光比	E_{361}/E_{278}	E_{361}/E_{550}
調 製 時		1.75	3.32
7 箇 月		1.80	3.32
12 箇 月		1.81	3.33

第 4 表 微生物法による定量成績

定量菌株	<i>Lactobacillus leichmannii</i>		<i>E. coli</i>
	ATCC 7830	ATCC 4797	
冷 蔵 庫	101%	100%	102%
室 温	100%	99%	100%
40° 恒 温 器	99%	99%	—
培 養 時 間	17	17	24
基 礎 培 地	Difco	Difco	Grossow-icz ³⁾
濁度測定波長	620	620	550

表中%は調製時の含量に対する 1 箇年保存後の値を示す。

Bioautograph.: 展開条件 東洋ろ紙 No. 50, 2 × 40 cm, 上昇法, 温度 23°, 18 時間. 展開液 sec-BuOH · HOAc · H₂O · 5% KCN (100 : 1 : 50 : 0.25). 展開後 Difco の基礎培地に寒天 1.5% を溶解した培地に風乾ろ紙をはりつけ, 5 分後はがし 37°, 18 時間培養, Rf 0.25 に単一スポットを検出。

考 察

Bioautography の結果 *L. leichmannii* に対し活性を有するスポットは 1 個のみであり, また吸収スペクトル法による値と *E. coli* ならびに *L. leichmannii* による微生物法による定量値はよく一致する。これらの結果から著者の試製した標準液は 1 箇年間の保存で何ら変化しないものと結論できる。

シアノコバラミンは pH 4~5 の間で安定であるという報告はあるが, 加熱滅菌ならびに保存中にアンブル基材の溶出によって液性の変化することを考慮して

pH 4.3 の 0.01 N 酢酸塩緩衝液を溶解液とした。

微生物定量法に用いる液標準品には本実験において試製した液標準品よりうすい溶液 (たとえば 10 μg/ml 以下) が好ましいが, 微生物法は操作が煩雑で, しかも定量誤差も大きいので経時変化の追跡には変動の少ない吸収スペクトル法を採用し測定が容易な濃度 (吸光度が 0.4 前後) すなわち 1 ml 中シアノコバラミン約 20 μg を含む溶液とした。

実際に液標準品を調製する場合には 1 ml 中正確に 20.0 μg のシアノコバラミンを含むようにすべきであろう。微生物定量法ではこの溶液 1 ml で充分と考えられるが, 吸収スペクトル法の液標準品としても併用できるように 1 アンブル中 2.2 ml を充填するようにしたい。

結 論

吸収スペクトルならびに微生物法による結果から, pH 4.3 の 0.01 N 酢酸塩緩衝液に溶解したシアノコバラミンは室温 1 箇年間の保存で変化は認められない。したがって微生物定量法のみならず化学的定量法の際の標準液としても充分使用できる。

おわりに本実験に使用したシアノコバラミン水溶液は武田薬工研究所ならびに技術本部の諸氏の御協力によって調製した。微生物法による定量は当所持田, 岡両技官ならびに武田薬工試験部田中文彦博士の手を煩わした。諸氏に深く感謝する。

文 献

- 1) British Pharmacopocia, 1958, p. 194; Deutsches Arzneibuch 6 Ausgabe, 3 Nachtrag Kommentar 1959, p. 179; Pharmacopoea Internationalis, Vol. 2, p. 83 (1955)
- 2) G. W. Haupt: *J. Opti. Soc. Am.* 42, 441 (1952)
- 3) Grossowicz: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 87, 513 (1954)

(昭和 37 年 4 月 30 日受付)

日本薬局方標準品トロンビンの検定*

長沢 佳熊・山 羽 力・高橋 昭江

新しく収載された日本薬局方標準品トロンビンを検定したので報告する。この単位の定量にあたっての比較標準品には米国の NIH (National Institute of Health) トロンビン標準品を用い、日局単位は NIH 単位と等しくした。

実験材料および方法

NIH トロンビン標準品 NIH より供与されたもので、Lot No. B3-2160 (21.7 NIH単位/mg)。

フィブリノーゲン 市販ウシ血漿フィブリノーゲンを用いた。

Titration mixture NIH 規定の方法¹⁾で製した。

トロンビン原料 ウシの血液から製したプロトロンビンに、カルシウムイオンの存在でトロンボプラスチンを作用させて製し、凍結乾燥した白色無晶形物質で、生理食塩液によく溶ける。

トロンビン標準品の効力試験 フィブリノーゲンを凝固物質の量が 0.1% になるように、生理食塩液 1 容と titration mixture 2 容との混液に溶かし、不溶性物を浮別する。このフィブリノーゲン溶液と、比較標準品として NIH トロンビン標準品を使用して、日

局 7 に記載のトロンビンの定量法に従って効力を試験した。実験は 20~24° の定温室で行なった。

実験結果 以上の実験結果を次表に示す。

実験番号	単位/mg	実験番号	単位/mg
1	49.5	6	50.6
2	53.8	7	53.0
3	48.2	8	49.5
4	53.5	9	53.6
5	54.4	10	51.4
		平均	51.8

すなわち日局トロンビン標準品の効力は、51.8 単位/mg (標準偏差 ± 2.1) であった。

終りに御協力下さった持田製薬株式会社に感謝する。

文 献

1) National Institute of Health: Minimum Requirements for Dried Thrombin (1946)

(昭和 37 年 4 月 30 日受付)

川 水 中 の ^{90}Sr の 定 量**

城 戸 靖 雅

利根川水系 4 箇所 (岩本, 箱田, 栗橋, 取手) および尾瀬で採水した川水について、地球化学的見地からこれらの中に含まれる ^{137}Cs - ^{90}Sr 比を検討する目的で、国立公衆衛生院、山形博士の依頼を受けて、当所で ^{90}Sr の分析を担当した。

フォールアウト中の ^{137}Cs - ^{90}Sr 比については、すでに数多くの報告があり、我国においては 1.4~8.2 (平均 2.8)¹⁾, 1.2~5.9 (平均 2.9)²⁾, 英国では 1.6³⁾, レニングラードでの測定値 1.0~6.8 (平均 3.2)⁴⁾, その他^{5,6)} これらに近い値が得られている。

一方土壤に関しては 1.6⁷⁾, 海水では 0.6~2.1 (平均

1.2)⁸⁾ などの報告があるが、河川水についてはこの種の報告はみられない。

また河川水中の ^{90}Sr は、各河川水系および採水時期によって 0.02~0.48 $\mu\text{C}/\text{l}$ ⁹⁾ (1960 年採水) と相当の巾をもった値が報告されている。

著者は川水 50 l から炭酸塩としてアルカリ土類金属を分離し、これから発煙硝酸法によって ^{90}Sr を分離したのち、 ^{90}Y としてこれを測定した。なお同一試料について山形博士が分離定量した ^{137}Cs の放射能分析値と比較して ^{137}Cs - ^{90}Sr 比を求めた。

* Kakuma NAGASAWA, Tsutomu YAMAHARA and Terue TAKAHASHI: Assay of the Thrombin Reference Standard of the Japanese Pharmacopoeia

** Yasumasa Kido: ^{90}Sr in River Water

実験方法

川水50 l に Sr^{2+} 50 mg を加え、アルカリ土類金属を炭酸塩として分離し、これを塩酸溶液としたものを Table 1 に示す方法に従って ^{90}Sr を分離、定量した。

Table 1. Radio-chemical determination of ^{90}Sr

Sample Solution

Evaporate to almost dryness.
Dissolve in 20ml of H_2O .
Add dropwise fuming HNO_3 with mechanical stirring and adjust specific gravity to 1.45.
Continue stirring for another 30min. or more.
Stand for overnight.
Filter through a glass filter.

Precipitate

Repeat above fuming HNO_3 procedure two times.

Precipitate

Dissolve in 20~30ml of H_2O .
Add 10mg of Ba^{2+} and NH_4OH and adjust pH to 8.0.
Add 1ml of 6N- CH_3COOH and 2ml of 6M- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.
Heat gently to 90° and dropwise 1.5M- Na_2CrO_4 .
Filter through a glass filter.

Filtrate

Heat gently to 90° and add 10mg of Ba^{2+} .
Filter through a glass filter.

Filtrate

Add NH_4OH and adjust pH 8~10 and add 3M- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ until complete precipitation of SrCO_3 attains.
Stand for overnight.

Precipitate

Dry under infra-red lamp and weigh.
After more than two weeks, dissolve in 10ml of 6N-HCl and add 20ml of H_2O .
Add 5mg of Fe^{3+} and 5ml of satd. NH_4Cl .
Heat in water bath and add NH_4OH .
Record time.
Filter through a filter stick.

Precipitate

Dissolve with the smallest quantity of 6N-HCl and add 20ml of H_2O .
Add 2mg of Sr^{2+} and 5ml of satd. NH_4Cl .
Heat in water bath and add NH_4OH .
Filter through a filter stick.

Precipitate

Dry up under infra-red lamp and count (Record the time of counting).

別に ^{90}Sr - ^{90}Y 標準溶液から Table 1 のイットリウムミルキングの操作に従って ^{90}Y を分離し、使用した

低バックグラウンド β 線測定器(日本無線医学研究所製)の ^{90}Y に対する計数効率を決定した。

試料から分離した ^{90}Y の計測値に炭酸ストロンチウムの化学的収率(平均84.5%), ^{90}Y の減衰および測定器の計数効率の補正を加えて、 ^{90}Sr の放射能を算出した。

実験結果

前記の方法に従って分析した ^{90}Sr 分析値、同一試料から分析した ^{137}Cs 分析値および ^{137}Cs - ^{90}Sr 比を Table 2 に示す。

Table 2. ^{137}Cs and ^{90}Sr in river water and activity ratio of ^{137}Cs - ^{90}Sr

	Sampling Place	^{137}Cs $\mu\mu\text{C/l}$	^{90}Sr $\mu\mu\text{C/l}$	Activity Ratio $\frac{^{137}\text{Cs}}{^{90}\text{Sr}}$
Sep. 1960	Iwamoto	0.058	0.062	0.93
"	Hakoda	0.089	0.209	0.42
"	Kurihashi	0.063	0.100	0.63
"	Toride	0.059	0.121	0.49
"	Oze	0.300	0.134	2.24

考 察

^{90}Sr は他の河川水に類似した結果を得たが、 ^{137}Cs - ^{90}Sr 比は尾瀬のみがフォアアウトの場合に近い値を示したほか、他の川水ではフォアアウトに比較してかなり小さい値を示している。河川水中のこれらの核種は、種々の条件、すなわち、降雨の時期、流量、採水箇所および採水地の周囲の状況などによって相当の変動があるものと予想されるので結論するにはさらに検討を要するが、今回の実験から、 ^{137}Cs - ^{90}Sr 比がフォアアウトより低い傾向にあり、いいかえれば、地表面に降下した ^{137}Cs の一部は流出することなく、地上の或部分に蓄積が続けられていることが考えられよう。

本研究にあたり、御指導並びに御校閲をいただいた特殊薬品部長長沢佳熊博士に深謝する。試料および ^{137}Cs 分析結果を提供された 国立公衆衛生院 山形登博士に感謝する。

文 献

- 1) M. Izawa, H. Tsubota and T. Nagai: *J. Rad. Research*, 2, 29 (1961)
- 2) Y. Miyake, K. Saruhashi, Y. Katsuragi and T. Kanazawa: *Pap. Meteorol. Geophys.*, 12, 1 (1961)
- 3) N. G. Stewart, R. G. D. Osmond, R. N. Crooks, E. M. R. Fisher and M. J. Owers: *A. E. R. E.*

- HP/R 2790(1959) M. J. Owers and T. W. Evett: A. E. R. E. R 3349(1960)
- 4) M. I. Dzilkina, L. M. Ivanova, V. K. Zinoviva, Z. G. Gritchenko and G. V. Yakovleva: A/AC. 82/G/L 323, p. 177(1960) 7) P. E. Gustafson: *Science*, 130, 1404(1959)
- 5) R. N. Crooks, R. G. D. Osmond, M. J. Owers and E. M. R. Fisher: A. E. R. E. R3094(1959) 8) Y. Miyake, K. Saruhashi, Y. Katsuragi and T. Kanazawa: *J. Rad. Research*, 2, 25(1961)
- 6) R. N. Crooks, R. G. D. Osmond, E. M. R. Fisher, 9) 三宅泰雄, 猿橋勝子: 水利科学, 23, 1(1962)
(昭和37年4月30日受付)

医療用プラスチックに関する研究 (第3報) 高圧蒸気滅菌処理による各種プラスチックの溶出について

藤井正道・佐藤寿・堀部隆・辻楠雄・中条弘*・竹内勝*

近年プラスチックは、医療技術の発達によって、広い範囲に使用されるようになった。著者らは第1報¹⁾で37°における各種プラスチックの溶出について報告したが、さらに高圧蒸気滅菌処理後のプラスチックの溶出を重点にして、実験を行なったのでここに

報告する。

実験 1. 各種プラスチックの吸水ならびに溶解量試験

(1) 材料 実験にもちいたプラスチックは第1表の通りである。

第1表 医療用プラスチック材料

試 料	種 類	形 状
ハイゼックスキャップ	低圧法ポリエチレン	キャップ
ハイゼックス	"	シート
ショウレックス A	中圧法ポリエチレン	シート
" B	中圧法ポリオレフィン	"
ナイロン	ポリアミド	瓶
ポリカーボネート	ポリカーボネート	フラスコ
シリコン	珪素樹脂	シート・管
無毒性チューブ A	塩化ビニル樹脂(可塑剤入り)	管
透明塩化ビニル管 B	"	"
半透明ハイカー入り塩化ビニル管 C	"	"
硬質塩化ビニル管(細) D	"	"
硬質塩化ビニル管(太) E	"	"
イーストマン 910 接着剤	メチル・2-シアノアクリレート	液
E D H 接 着 剤	メチル・2-シアノアクリレート ハイカー・イソシアネート	ペースト

(2) 浸漬液 煮沸滅菌蒸留水 (pH 6.8), 0.1 M 硝酸溶液 (pH 4.1), 0.1 M 重炭酸ナトリウム (pH 8.0), 輸液用電解質液ソリター T 1~4 号液。

(3) 実験方法 試料の大きさは、板、シート、ならびに成型品は、その表面積を 50 cm² とし、管状のもの25 cm²となるような長さとした。なお接着剤は、

19 cm² のスライドガラスの片面に、約30~50 mg を均一にくりかへし塗布した。実験の方法は第1報に述べたように、JIS 義歯床用アクリリック樹脂の、吸水量並びに溶解量²⁾で、その結果を第2表に示す。

吸水量は、ナイロンが約4 mg/cm²で特に多く、ポリカーボネート、珪素樹脂は約0.3 mg/cm²で割に少

Masamichi FUJII, Hisashi SATO, Takashi HORIBE, Kusuo TSUJI, Hiroshi NAKAJO and Masaru TAKEUCHI: Studies on Plastics for Medical Uses. III. Solubilities of Various Plastics Using Steam under Pressure

* 厚生省薬務局薬事課

第2表 各種 pH 溶液中での吸水および溶解量 (37°, 3 週間, mg/cm²)

試 料	形 状	pH 4.1		pH 6.8		pH 8.0	
		吸水量	溶解量	吸水量	溶解量	吸水量	溶解量
中圧法ポリエチレン	シ ー ト	+0.01 ₄	-0.00 ₆	+0.00 ₆	0	—	—
中圧法ポリオレフィン	”	+0.01	-0.00 ₄	0.01	-0.00 ₂	+0.01	-0.01
ナイロン	瓶	—	—	+4.10 ₆	-0.36 ₂	+0.01	-0.00 ₄
ポリカーボネート	フラスコ	—	—	+0.30 ₄	-0.01 ₂	—	—
ポリプロピレン	シ ー ト	+0.02 ₂	-0.00 ₂	+0.01 ₈	±0	+0.02 ₆	-0.00 ₄
珪素樹脂	シ ー ト	+0.29	-0.01	+0.29	-0.03 ₆	+0.28 ₈	-0.02 ₂
”	管	—	-0.05 ₂	—	-0.08 ₈	—	-0.08 ₆

い、ポリプロピレン、中圧法ポリエチレンは0.01 mg/cm²以下で極く僅かであった。溶解量は、ナイロンが-0.4 mg/cm²で一番多く、珪素樹脂管の-0.09 mg/cm²、板の-0.04 mg/cm²、ポリカーボネートの-0.01 mg/cm²で、ポリエチレン、ポリプロピレンは-0.00₆mg/cm²以下であった。

次に各種薬液、注射剤容器や瓶の栓として広く利用されている低圧法ポリエチレン・キャップについて検討した。まづ試料を各 pH 液に1日、1週間、3週間、1ヶ月と浸漬期間を変化させて、溶解量を測定したが、1日~1ヶ月では溶解量は、ほとんど認めるこ

とができなかった。ついで薬剤に対する長期保存の安定性を検討するために、輸液用電解質液ソリターT1~4号液に1日、1週間、3週間、1ヶ月にわけて浸漬して、その溶解量を測定した。

1週間以内ではほとんど溶解は認められないが、3週間でソリター4号液に0.2 mg の溶解、1ヶ月ではすべてに0.2~0.4 mg の溶解がみられた。

同様の方法で、ポリカーボネート、ナイロン、ポリプロピレン、低圧法ポリエチレンについて、ソリターT1~4号液中で、3週間の吸水ならびに溶解量の測定を行なって、その結果を第3表に示す。

第3表 各種プラスチックの輸液用電解質液の吸水および溶解量 (37°, 3 週間, mg/cm²)

試 料	ソリター1号		ソリター2号		ソリター3号		ソリター4号	
	吸水量	溶解量	吸水量	溶解量	吸水量	溶解量	吸水量	溶解量
低圧法ポリエチレン	+0.09 ₄	-0.00 ₄	+0.04 ₆	-0.00 ₈	+0.05 ₈	±0	+0.04 ₈	-0.00 ₂
ポリプロピレン	+0.04 ₀	±0	+0.05 ₀	-0.00 ₂	+0.05 ₄	±0	+0.04 ₆	-0.00 ₄
ナイロン	+3.93 ₂	-0.29 ₂	+4.44	-0.41	+3.68 ₈	-0.46 ₂	+3.86 ₆	-0.31
ポリカーボネート	+0.21 ₄	±0	+0.19 ₈	-0.00 ₂	+0.16 ₂	-0.00 ₄	+0.17 ₄	-0.01 ₄

吸水量はナイロンが4.4~3.7 mg/cm²で特に多く、ポリカーボネートは0.2~0.16 mg/cm²、ポリプロピレン、ポリエチレンは0.09~0.05 mg/cm²で最も少なかった。また溶解量は、ナイロンが0.43~0.29 mg/cm²で、他のプラスチックは0.01~±0 mg/cm²であった。ソリター溶液では、各液に溶解量について若干の差が認められたが、ソリター1号、3号は比較的溶解量が少なかった。これは液の内容成分の差異によって、溶解あるいは吸着量の差異が生じたものとおもわれる。

医療用器具、装置はしばしば使用の都度煮沸あるいは高圧蒸気滅菌を行うので、医療用プラスチックも

この滅菌操作によって変形、溶解、失透が少いことが必要なので、この目的のために、各 pH 液中に浸漬し、日本薬局方の定める高圧蒸気滅菌³⁾を行ない、その吸水、溶解、失透を測定したので、結果を第4表に示す。

低圧法ポリエチレンキャップは、高圧滅菌により、0.4~0.2 mg/cm²減量し、ほぼ37°で1ヶ月浸漬に相当する減量を示した。塩化ビニル管は、すべて透明度を減じ、無毒性塩化ビニルチューブ、透明塩化ビニル管、ハイカー入り、半透明塩化ビニル管、硬質塩化ビニル管太、細の順で、他のプラスチックに比較してきわめて溶解量が多かった。

第4表 各プラスチックの高圧蒸気滅菌による吸水および溶解 (121.5°, 40分, mg/cm²)

試料	形状	pH 4.1		pH 6.8		pH 8.0	
		吸水量	溶解量	吸水量	溶解量	吸水量	溶解量
低圧法ポリエチレン	キャップ	—	-0.3*	—	-0.2*	—	-0.4*
中圧法ポリエチレン	シート	+0.00 ₄	-0.01 ₄	+0.00 ₈	-0.02 ₄	+0.00 ₆	-0.01 ₆
中圧法オレフィン	"	+0.01 ₆	0.00 ₆	+0.01 ₆	-0.00 ₄	+0.02 ₄	-0.01
ポリプロピレン	"	—	—	+0.09 ₄	-0.00 ₂	—	—
ナイロン	瓶	+0.24 ₂	-0.01 ₄	+0.25	-0.00 ₄	+0.19 ₂	-0.01
珪素樹脂	シート	—	—	+0.03 ₈	-0.01 ₂	—	—
"	管	—	-0.04 ₄	—	-0.01 ₂	—	-0.03 ₆
塩化ビニル無毒性チューブ	シート	—	-0.97 ₄	—	-0.83 ₂	—	-1.45 ₆
透明ビニル管	管	—	-0.23 ₆	—	-0.17 ₆	—	-0.25 ₆
半透明ハイカー入りビニル管	"	—	-0.17 ₆	—	-0.24 ₀	—	-0.46 ₈
硬質ビニル管 (細)	"	—	-0.11 ₂	—	-0.11 ₂	—	-0.30 ₄
硬質ビニル管 (太)	"	—	-0.08 ₄	—	-0.19 ₆	—	-0.45 ₂

* ; 溶解減量 (mg)

実験2 各種プラスチックのポーラログラフによる測定

(i) 材料 第1表のものをを用いた。

(2) 装置 柳本製ペン記録式交直ポーラログラフ PA-101 型で、水銀滴下電極は、 $h=64.0\text{ cm.}$, Open circuit にて $t=5.5\text{ sec.}$, $m=1.32\times 10^{-3}\text{ g sec}^{-1}\text{ m}^{2/3}$, $t^{1/6}=1.573$, 電極間の間隔は 1 cm で、電解瓶は恒温箱に置いて $25\pm 0.5^\circ$ に保った。

(3) 浸漬液 実験1の(2)に同じ。

(4) 実験方法 各種の材料を所定の大きさにして、浸漬液につけたまま、高圧蒸気滅菌法で 121.5° , 40分間加熱後、放冷してその液について測定した。又別に 37° で1週間、3週間もしくは1ヶ月連続浸漬して、その液について測定した。電解液は、浸漬液を 85 ml としこれに 1 M 塩化リチウム 10 ml を加え、無水亜硫酸ナトリウムの飽和溶液 1 ml セラチン液、水で全量を 100 ml とする。酸素の除去には無水亜硫酸ナトリウムを用いた。

(i) ポリエチレン 低圧法ポリエチレンキャップ、低圧法ポリエチレン、中圧法ポリエチレン、中圧法ポリオレフィンの4種をソリター T 1号~4号と pH 3種の液に常温で1週間と1ヶ月浸漬したがほとんど還元波はみられなかった。次に別に高圧滅菌処理後測定したところ、いずれも pH 4.1では -0.55 v に還元波がみられた。

(ii) ポリプロピレン 試料は板状で、 37° , 3週間、ソリター T 1~4号と高圧滅菌処理で pH 6.8 に浸漬したが、なんら還元波は認められなかった。

(iii) ナイロン 37° で3週間、ソリター T 1~4号

について行ったが何等変化はなかったが、各 pH 液について、高圧滅菌を行ったところ、pH 4.1で2段波、pH 6.8で1段波の還元波がでた。

(iv) ポリカーボネート ソリター4種を 37° , 3週間浸漬したところ、T 2号浸漬液は2段の還元波を示したが、その他の液には還元波は認められない。

(v) シリコン チューブとシートについて行い、各 pH 液に浸漬して、 37° , 3週間と高圧滅菌を行い、 37° の実験ではすべてに還元波がみられたが、高圧滅菌処理を行なうと、pH 4.1のみにあらわれた。

シートではチューブと加工法や組成の一部が異なるために、pH 8.0は還元波が認められず、又高圧滅菌の処理を行ったものも認められなかった。

(vi) 塩化ビニル 各 pH 液で高圧滅菌処理をしたところ、他の樹脂に比べて、高い還元波がみられた。その半波電位の第1段波は -0.55 V , 第2段波は -0.95 V である。pH 6.8では1段の還元波で、無毒性チューブを除いては、 -0.48 V である。無毒性チューブのみは、他の管の2段波と一致している。pH 8.0では1段波で、その電位は -0.84 V である。次に以上の実験結果から考えて、無毒性チューブは、他の管と異なる還元波が認められたので、4種の管と無毒性チューブの2つに分類して、高圧滅菌の終わった試料を乾燥して、新たに作った3種の pH 液に1週間浸漬した。4種の管では還元波は全然みられなかったが、無毒性チューブはどの液にも還元波がみられた。

(vii) 接着剤浸漬液のポーラログラム 2種の接着剤をスライドガラスに平均に塗布して、約1時間室温で乾燥してから、 300 ml のビーカーに 37° , 1週間水

中に浸漬した。イーストマン910とE.D.Hとは半波電位も異り、前者は -1.36 V 、後者は -1.29 V であった。

総 括

37° 、3週間で各種浸漬中での吸水、溶解量は、ナイロンが他に比べて10~100倍も多いが、これは分子構造上アミド基に水分が吸着し、又溶解することを示し⁴⁾医療用の容器としては、この点を注意しなければいけない。ポリエチレンおよびポリプロピレンは、それぞれエチレン、プロピレンの鎖状の炭化水素重合体であるため、水分の吸着並びに溶解が比較的少く、安定であり、ポリエチレンは煮沸滅菌により変形のおそれがあるが、ポリプロピレンは安定であるために、医療用として良好であるとおもわれる。又ポリカーボネートは成型が困難であるが、透明度が良く、煮沸滅菌に耐え、溶解、吸水が比較的少いので、短期間の使用には適当とおもわれる。塩化ビニル管は高圧滅菌により、溶解が他のプラスチックに比べて数10倍も多いのは、可塑剤、安定剤を多量に含有し、エステル類や有機錫等の溶解が加熱により加速されたものとおもわ

れる。

これらをポーログラフについて考えてみると、高圧滅菌処理を行うと、大部分のプラスチックは、ごく僅かであるが還元波がみられる。特に塩化ビニルは波高も高く、かなりの量が溶出するものとおもわれる。また塩化ビニルやシリコンは、加工法や組成によっても異った還元波がみられる。このため医療用としては同一名称のプラスチックでも、この点を考慮しなければいけない。一般に溶出量は、高圧滅菌を行うと、常温とは異り弱酸性のものは、弱アルカリ性のものよりも、溶出の多いことが判った。

なほ本研究は昭和36年度厚生科学研究費によった。

文 献

- 1) 藤井正道他：衛生試報，79，213(1961)
- 2) JIS, T 6501(1956)
- 3) 厚生省：第7改正日本薬局方，p. 822(1961)
- 4) 大島敬治：合成樹脂便覧，p. 170 (1951)，合成樹脂研究会

(昭和37年4月30日受付)

医療用プラスチックに関する研究（第4報）プラスチックのガスクロマトグラフによる測定および接着強さについて

藤井正道・佐藤寿・堀部隆・辻楠雄・中条弘*・竹内勝*

本研究は、主として2，3のプラスチック（メタアクリル，ユリア，エポキシ）溶出液および最近外科領域に出現してきたシアノアクリレート系接着剤（イーストマン910，EDH）ら¹⁾のガスクロマトグラフ的測定ならびにまた同接着剤の吸水、溶解量、室温および 37° 水中における接着強さを測定した結果について報告する。

1. プラスチック溶出液のガスクロマトグラフによる測定

プラスチック溶出液に溶存している溶出物質を追求するために、若干の溶出液について、最初は適当な有機溶剤により溶出物質を抽出してガスクロマトグラフイーを行ったが、いずれも溶出物質が微量のため、

ガスクロマトグラフ的ピークが現れず、したがって溶出液をガスクロマトグラフにかける方法に変更した結果、いくつかの知見をえたので以下のべる。

(1) 材 料

メタアクリル，ユリア，エポキシ樹脂。

(2) 装置および実験条件

装置：柳本製ガスクロマトグラフ GCG 2型。カラム：トリクレジルホスフェート (TCP) 2 m。キャリアガス：窒素(N_2)，30 ml/分。カラム温度： 100° ， 120° 。感度：64。極性：ポジティブ。セル電流：タングステンフィラメント，100 mA。試料： $10\text{ }\mu\text{l}$ 。チャート速度：0.5 mm/分。

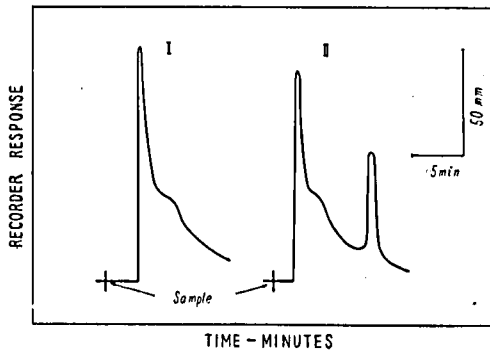
(3) 実験結果および考察

各材料を粉末にし、 37° の恒温器中で1ヶ月蒸溜水

Masamichi FUJII, Hisashi SATO, Takashi HORIBE, Kusuo TSUJI, Hiroshi NAKAJO and Masaru TAKEUCHI: Studies on Plastics for Medical Uses. IV. Gas Chromatographic Determinations, and Adhesive Strength of Some Plastics

* 厚生省薬務局薬事課

に放置したのち、ろ過した各プラスチック溶出液について、100°および120°でメタアクリル、ユリア、エポキシのガスクロマトグラフィーを行なった。



第1図 メタアクリル溶出液のガスクロマトグラム
カラム温度：I 100°，II 120°の場合

アクリルの場合には異常なピークを生じたが（第1図）たのユリア、エポキシは水以外の高いピークは生じなかった。これは両樹脂の水溶性物質のピークに重なっているため、検出できないものと考えられる。

カラムをシリコン720とし、温度 200° でガスクロマトグラフィーを行ってみたが、ベースラインが不安定になり、微量の溶出物質の検出はできなかった。メタアクリルのピークは混在するモノマーであると推定される。これらの確認については現在研究中である。

2. 医療用接着剤（シアノアクリレート系接着剤）のガスクロマトグラフによる測定

工業用接着剤は多種多様であるが、医療用の接着剤は生体の組織を接着し、かつそれらに全く為害作用のないものでなければならないという特別の条件を満たさなければならないために、医療用の接着剤としては、メチル・2-シアノアクリレートに約10%の可塑剤、増粘剤を加えた接着剤、すなわちイーストマン910（6%）、ポリソシヤネート（3%）、ニトリルゴム（6%）の3成分をニトロメタンその他のハロゲン化炭化水素で溶解した EDH 以外は見当たらない現況である。

これらの微量検出するために適確なガスクロマトグラフを使用した。

抽出溶媒としては各種の溶剤を用いたが、結局ジメチルホルムアミドがもっとも適当な溶剤であり、この溶剤によればイーストマン910および EDH の微量検出が可能であることがわかった。以下それらの概要をのべる。

(1) 材料

イーストマン910、アメリカ・イーストマン社製品。EDH、吉富製薬 KK 製品。

(2) 溶剤

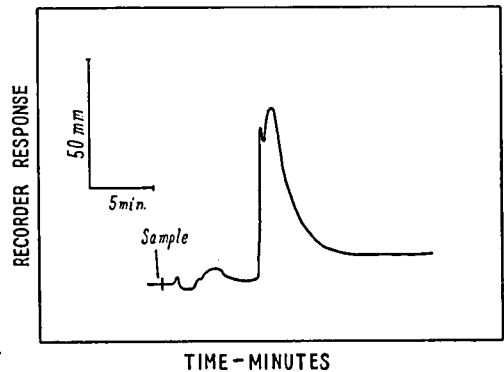
n-ヘキサン、酢酸ニチル、トリクロルエチレン、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド。

(3) 装置および実験条件

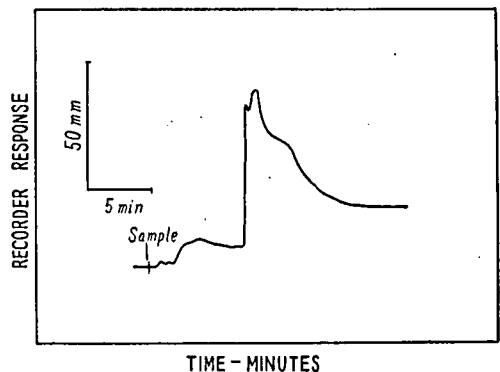
カラム：ジオクチルフタレート (DOP) 2 m. カラム温度：150°。感度：8。他は1・2に全く同じ。

(4) 実験結果および考察

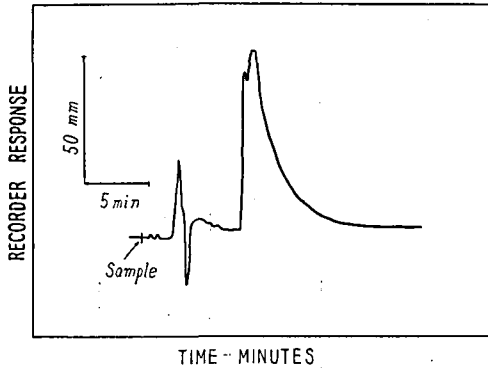
ガスクロマトグラフィーを実施するに当って、イーストマン910および EDH を溶解すると予想される6種の溶剤について種種検討を加えた結果、n-ヘキサン、酢酸エチルはともに両接着剤に対して溶解度が充分でないため用いられない。トリクロルエチレン、ニトロメタン、パークロルエチレンは、溶解度良好であるが、ピークの出る方向が通常の場合の逆になると、EDH 自体がこれらの溶剤を使用しているためにイーストマン910の場合には用いられるが、EDH には具合が悪い、したがって両接着剤に最適の溶剤はジメチルホルムアミドであることが実験的に解明されたの



第2図 溶剤（ジメチルホルムアミド）のガスクロマトグラム



第3図 ジメチルホルムアミド溶剤中のイーストマン910のガスクロマトグラム



第 4 図 ジメチルホルムアミド溶液中の EDH のガスクロマトグラム

で、以下この溶剤自体、またこの溶剤に溶解しているイーストマン 910 および EDH のガスクロマトグラムを第 2～4 図に示した。

第 3 図はイーストマン 910 を約 1% 含有するジメチルホルムアミドのガスクロマトグラムで、もっとも高いピークのつぎにイーストマン 910 の主成分、メチル・2-シアノアクリレートが重なっているのがみとめられる。

第 4 図は EDH を約 1% 含有するジメチルホルムアミドのガスクロマトグラムをしめし、試料挿入位置のつぎに上向きと下向きのニトロメタンのピークがみられるが、メチル・2-シアノアクリレートのピークはジメチルホルムアミドのそれに重なり、よくみとめられない。これは EDH 中に含まれているメチル・2-シアノアクリレートは、共存するポリイソシヤネートあるいはニトリルゴムと化学的に結合して、違った状態に変化しているためと推定される。

3. 医療用接着剤 (シアノアクリレート系接着剤) の吸水、溶解量

スライドガラスの半面に一様にそれぞれイーストマン 910、EDH を塗布し (面積約 19 cm^2) 室温で乾燥、溶剤蒸発後秤量、直ちに 37° 蒸留水中に浸漬し、2 時間、1, 2, 3, 4, 5, 7 日間放置後とり出し、前報に準じて吸水、溶解量を測定した。溶解量測定は 4 個の平均を用いた。イーストマン 910 は 1 日以後ガラス面より剝離が起ったので、吸水量判定は略し溶解量のみを測定した。その結果は第 1 表に示す。

第 1 表 イーストマン 910 および EDH 接着剤の吸水、溶解量

試験法 浸漬期間	イーストマン 910		EDH	
	溶解量 mg/cm^2	状 態	吸水量 mg/cm^2	溶解量 mg/cm^2
2 時 間	- 0.05 ₈	膜面はくり " " " " "	+ 0.02 ₈	- 0.09 ₀
1 日	- 0.05 ₆		+ 0.08 ₃	- 0.10 ₆
2 日	- 0.09 ₇		+ 0.12 ₇	- 0.10 ₆
3 日	- 0.10 ₆		+ 0.14 ₃	- 0.10 ₆
4 日	- 0.11 ₇		+ 0.14 ₃	- 0.11 ₄
5 日	- 0.11 ₇		+ 0.19 ₇	- 0.12 ₇
7 日	- 0.15 ₄		+ 0.31 ₉	- 0.14 ₃

一般に吸水、溶解量は両者ほとんど差異はないが、EDH は初期に若干溶解量が多く、これはイソシヤネート基が親水性をもつためと考えられる。皮膜についてはイーストマン 910 は硬く剛性にとみ、逆に EDH のそれは柔軟性にとむ傾向がみとめられた。

4. 医療用接着剤 (シアノアクリレート系接着剤) の接着強さ

(1) 室温放置後接着の強さ

1 cm × 1 cm の接着面を有するように接着し、室温に 2 日放置後の接着強さを測定した結果を第 2 表に示す。測定値は 10 個の平均。

第 2 表 イーストマン 910 および EDH 接着剤の接着強さ (室温放置)

被 接 着 材 料	イーストマン 910	EDH
医療用 塩化ビニルフィルム	2,485 (g)	1,590 (g)
ユカロンフィルム	1,100	2,500
テترونフィルム	16,000	7,200
馬 小 腸 内 膜	2,650	—

接着強さは被接着材料により著しくことなり、乾燥状態ではテトロン・フィルムは極めて大で、馬腸、塩ビ、ユカロンの順であった。イーストマン910はEDHよりユカロンを除き他では接着強さはもっとも優れて

いることがみとめられた。

(2) 蒸溜水中に浸漬後の接着強さ

4・1と全く同様にして蒸溜水(37°)に浸漬後の接着強さを第3表にしめた。

第4表 イーストマン910およびEDH接着剤の接着強さ(37°蒸溜水浸漬)

被接着材料	接着剤	経過日数					
		2時間	1日	2日	4日	5日	7日
医療用塩化ビニルフィルム	イーストマン910	1,459(g)	1,534	1,583	1,622	2,448	1,425
	EDH	455	1,320	1,546	1,948	2,790	2,320
ユカロンフィルム	イーストマン910	718	1,076	1,217	1,424	962	710
	EDH	415	1,610	1,762	1,810	2,008	1,965
テトロンフィルム	イーストマン910	8,000	11,200	13,000	18,100	17,300	18,300
	EDH	2,465	4,925	7,000	13,700	11,400	11,700
馬小腸内膜	イーストマン910	790	1,176	1,096	1,054	1,075	1,000
	EDH	340	1,644	1,732	1,530	1,460	1,580

接着強さはテトロン>塩化ビニル>ユカロン>馬小腸内膜の順に小さくなった。なお接着強さはイーストマン910は初期(1日以内)に強く、EDHはそれ以後強く、両者とも4~5日で最大値をしめし、以後減少した。

接着強さは接着剤皮膜と被接着材料の剛性、柔軟性に関係し、とくに両者の伸びが一致する場合は強く、その逆の場合は弱くなった。

また馬小腸膜にEDH接着剤の接着強さが大きいのは、機械的接着(投錨効果)、Van der Waalsの分子接着のほか、蛋白質中のHとイソシアネート基の化学的結合が考えられる。他面イーストマン910の迅速接着力が溶剤、ハイカー、イソシアネートにより低下し、第4表のとおり2時間後の接着力はイーストマン910の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{4}$ で、臨床的にもかなりの差があると考えられる。したがって使用目的に応じて迅速な接着力を必要とされる個所には腸線による縫合らの機械的接合とEDHとを併用すべきであろう。またEDHの場合、温風により溶剤を充分除去することにより接着強度を増大しうると考えられるが、今後この種の研究が必要と思われる。

総 括

(1) プラスチック溶出液のガスクロマトグラフィーを行なったところ、メタクリル樹脂ではモノマーと思われるものが検出されたが、ユリア、エポキシ樹脂らは、いずれも検出されなかった。

(2) 医療用接着剤のガスクロマトグラフィーを行な

うにあたり、ジメチルホルムアミドがもっとも良好であることを見出したので、この溶剤を用いて行ったところイーストマン910、EDHは、いずれも明瞭なピークをしめた。

(3) 医療用接着剤の吸水、溶解量を測定した。浸漬期間が長くなるに従い若干溶解量をますが、両接着剤(イーストマン910、EDH)の差異はすくなかった。

(4) 医療用接着剤の接着強さを各種プラスチックフィルム、馬小腸内膜を用い、室温および37°水中で測定した。イーストマン910は1日以内に強く、EDHはそれ以後強く、両者とも4~5日で最大値をしめし、以後減少した。また接着強さにおいて、柔軟性フィルム(ポリエチレン、塩化ビニル)にはEDH、剛いフィルム(テトロン)にはイーストマン910、馬小腸内膜(フィッシュスキン)にはEDHがそれぞれ優れていることがみとめられた。

本研究は昭和36年度厚生科学研究費によった。

文 献

- 吉村敬三他：最新医学，15，2922(1960)
H. S. Nathan et al: *Ann. Surg.*, 152, 648(1960)
C. A. Caton et al: *J. Neurosurg.*, 18, 188(1961)
L. A. Kessler et al: *Surg. Forum.*, 11, 403(1960)
太田富雄：日本外科宝函，30，753(1961)
半田肇，太田富雄，安藤協三，松井昌：最新医学17，1(1962)

(昭和37年4月30日受付)

医療用プラスチックに関する研究 (第5報)

プラスチック製注射筒について

藤井正道・佐藤寿・堀部隆・辻楠雄・中条弘*・竹内勝*

最近ポリスチレン、ポリプロピレン製注射筒が製造されている。これらプラスチック製注射筒はガラス製に比べ耐衝撃性が高く、寸法も正確で、かつマスプロのため安価であるが、他面加熱滅菌の際の変形、プラスチック成分の注射剤中への溶出等についてなお研究を要する。

本研究は、プラスチック製注射筒の医療用としての適合性につき、種々の角度より検討を行った結果について報告する。

(材料) 使用した材料は、国産のポリスチレン製2社のもの5種 (A 2, 10 ml, B 2, 5, 10 ml; 外管はポリスチロール, 吸子は低圧法ポリエチレン, 吸子先端ゴム栓は合成ゴム), ポリプロピレン製2社のもの3種 (A 2, 5 ml, B 2 ml; 外管吸子ともポリプロピレン, 吸子先端ゴム栓は合成ゴム) で、なおガラス注射筒も参考とした。

(1) 注射筒規準による試験

プラスチック製注射筒としての規準がないため、ガラス注射筒規準¹⁾に準拠して熱衝撃試験¹⁾ (15分煮沸後水中に冷却, これを5回くり返す), 目盛誤差¹⁾, 気密度¹⁾, 筒先の寸法¹⁾, 目盛の状態および衝撃試験²⁾ (落下試験)を行なった。

目盛誤差のばらつきはガラス製に多く、プラスチック製には少なかった (表1)。気密度、筒先の寸法は、プラスチック製はガラス製に比べて劣らぬ結果を得た。またプラスチック注射筒はガラス製のものより

表1 プラスチックおよびガラス製注射筒の目盛誤差

名 称	容量 (ml)	目盛誤差 (%)
スチレン注射筒 A	2	-3.5 ± 0.9
"	10	+0.3 ± 0.4
ポリプロピレン注射筒 A	2	-1.1 ± 1.4
"	5	+0.3 ± 0.6
B	2	-2.3 ± 0.7
ガラス注射筒	5	-0.4 ± 2.1

耐衝撃性 (落下試験) が良好であった。目盛はスチレン製A, B, プロピレン製Bは消え易く、ガラス製, プロピレン製Aは消えにくい。熱衝撃試験ではガラス製, プロピレン製は亀裂, 変形を起さず, スチレン製は加熱により変形し, 劣っていた。

(2) 各種滅菌法による形態の変化

プラスチック注射筒の滅菌の限界を測定する目的で, 170°2時間乾熱^{3,4)}, 高圧蒸気滅菌 (6気圧, 4気圧で各30分および2気圧³⁾で40分), 沸騰水中で30分加熱³⁾並びに1時間紫外線照射後の影響を測定した。

ガラス注射筒はすべての滅菌法⁴⁾に耐え, 変化は認められなかった。スチレン製は乾熱, 加圧, 煮沸等の加熱滅菌ではすべて変形, 短縮, 失透を起し, 使用に耐えなかったが, 紫外線滅菌では変化が認められなかった。ポリプロピレン製は乾熱, 高圧滅菌では弯曲, 変形を起し, 温度の上昇にしたがいその程度が著しいことが認められた。煮沸滅菌では殆んど変形が認められず, 紫外線滅菌でも変化が認められなかった。

(3) 吸子先のゴム老化試験

プラスチック注射筒の吸子の先端は合成ゴムの栓を装着し, 外筒との適当な摩擦により気密を保っている。したがってゴム栓の老化がプラスチック注射筒の寿命を左右すると考えられる故, ゴム栓と同一組成の試料につき老化試験をギヤー氏老化試験機 (100°70時間) により行ったところ, かなりの耐老化性を持つことが認められた (表2)。

表2 吸子先のゴム老化試験結果

試験法	処理	老化試験前	老化試験後
硬 度		65	70
延 び (%)		525	482
引張り強さ (kg/cm ²)		115	103

(4) プラスチック注射筒の溶解量試験

ポリプロピレン, ポリエチレン (低圧法), ポリスチレンの板状試料について溶出量を測定した。吸水並びに溶解量の測定は第1報^{5,6)}に準拠した。各板状材料の pH 4, 6.8, 8の溶液中での溶解は, ポリプロピ

Masamichi FUJII, Hisashi SATO, Takashi HORIBE, Kusuo TSUJI, Hiroshi NAKAJO And Masaru TAKEUCHI: Studies on Plastics for Medical Uses.V. Plastics Syringe

* 厚生省薬務局薬事課

表3 pH の変化による吸水および溶解量 (mg/cm² 37° 24時間)

試験法 材 料	pH 4.1		pH 6.8		pH 8.0		プ ラ ス マ 溶 解 量
	吸 水 量	溶 解 量	吸 水 量	溶 解 量	吸 水 量	溶 解 量	
ポ リ ス チ レ ン	—	— 0.01 ₄	+ 0.04 ₃	— 0.01 ₂	—	— 0.01 ₆	—
ポ リ プ ロ ビ レ ン	+ 0.02 ₂	— 0.00 ₂	+ 0.01 ₈	± 0	+ 0.02 ₆	— 0.00 ₄	± 0
ポリエチレン (低圧法)	+ 0.00 ₄	± 0	+ 0.00 ₃	± 0	+ 0.00 ₃	± 0	± 0

レン, ポリエチレンは殆んど認められず, スチレンは若干認められた。プラズマ中ではポリエチレン, ポリプロピレンは何れも溶解が認められなかった。

前記実験においてプラスチック材料は殆んど溶出を認められなかったため, 溶出を加速するために加圧釜中で加熱し, 溶出量を測定した結果は表4に示す。

表4 プラスチック注射筒の高圧滅菌操作による溶解量
121.5° 40分 蒸留水中の溶解量 (mg)

名 称	容量 (mL)	外 筒		吸 子	
		材 質	溶解量 (mg)	材 質	溶解量 (mg)
スチレン注射筒 A	2	ポリスチレン	— 0.6	低圧法ポリエチレン	— 0.4
" " "	10	"	— 1.7	"	— 0.6
" " B	2	"	— 1.6	"	— 0.3
" " "	5	"	— 3.4	"	— 2.3
" " "	10	"	— 2.8	"	— 0.6
ポリプロピレン注射筒 A	2	ポリプロピレン	— 1.0	ポリプロピレン	— 0.4
" " "	5	"	— 1.1	"	— 1.0

(5) プラスチック注射筒の臨床的研究*

ポリスチレンおよびポリプロピレン注射筒に対し, 臨床的に使用した結果はつぎの如くである。

1) 滅菌後ポリエチレン製袋に封入したポリスチレン注射筒を取り出し, 滅菌水にて筒内を洗浄し, 細菌培養を行ったが細菌は認められなかった。

2) 臨床的にビタミン剤, サルファ剤, 採血等を使用したところ, 化膿その他の異常を認めなかった。

3) pH 検査; 不都合な点は認められない。

4) 麻薬等の使用時には目盛が不正確である。

5) 大病院用として50~100本位まとめて1つのケースに入っているものが出来ればなお都合が良い。

6) 煮沸滅菌で外筒が変形する。

7) ポリプロピレン注射筒に対しては, 臨床的に使用したところ, スチレン注射筒と同様に化膿その他異常を認めなかった。

考 察

プラスチック製注射筒は従来のガラス注射筒に比べ, (1)軽量 比重⁷⁾; ポリスチレン製1.06, ポリプロピレン製0.90, (2)耐衝撃性に富み, 落下試験による

破損が少ない, (3)射出成型によるため寸法が均一で, 互換性をもつ(inter-changeable), (4)目盛誤差が少ない, (5)アルカリの溶出による注射液の変質が考えられない, (6)大量生産方式により安価, (7)透明性では, スチレン注射筒はガラス注射筒より良好である, 等の長所を有しているが, 反面短所として(1)滅菌法は限定される。スチレン製は加熱滅菌により失透, 変形を起し不適当で, 適当な滅菌ガス (エチレングリコール, 酸素等) と紫外線の殺菌灯との併用が適当で, プロピレン製は高圧滅菌以上の加熱では弯曲が起り変形を起すが, 煮沸滅菌では殆んど変形を起さなかった。(2)印刷目盛は, 反覆使用の際には消え易い, (3)微量用には使用不能, (4)吸子の移動が難しい, 外筒の内面と吸子先端のゴム栓との密着摩擦が大である, (5)注射液を吸入した際の気泡が内壁につき易く, 除きにくい, (6)吸子先端のゴム栓の安定性に懸念がある, プロピレン注射筒は白色ガラス注射筒に比べて透明性が劣る。これは低圧法ポリエチと同じく, 結晶性に基くものと思われる。

以上の如く, スチレンおよびプロピレン製には欠陥があるが, これらは材質に基因するものと考えられるので, 今後これらに代り耐熱性, 透明性, 耐衝撃性をもつ耐熱性アクリル樹脂 (Bavac 11), ポリカーボネート樹脂 (バンライト) を用い試験的製造を行ない,

* 国立東京第1病院小原外科医長, 国立東京第2病院寺崎外科医長, 東京大学医学部本教授の報告によった。

検討を行なう予定である。

結 論

プラスチック注射筒の寸法誤差，熱衝撃，機械的衝撃，耐熱性，透明性，溶解，滅菌および臨床的試験について研究を行ったところ，滅菌法の限定される他は，ガラス注射筒に劣らぬ性質をもつことが認められた。

終りに，本研究の臨床部門に御協力をいただいた医療用プラスチック研究会の各位に深く感謝致します。なお本研究は昭和36年度厚生科学研究費によった。

文 献

- 1) 厚生省：告示第413(昭和36.12.9)
- 2) British Standard: 1321(1946)
- 3) 第七改正日本薬局方第1部：p. 822(1961)
- 4) 清水喜八郎：医科器械学誌，32，35(1962)
- 5) 昭和35年度厚生科学研究報告，医療用プラスチックに関する研究第1報，p. 32(1961)
- 6) 藤井正道他：衛生誌報，79，213(1961)
- 7) 水谷久一他：プラスチック加工便覧，p. 7，838，860，870(1960)，日刊工業新聞社
- 8) 中村基与士：工業材料，9，1(1961)

(昭和37年4月30日受付)

化粧品品の検査法について（第8報）

歯磨用のフレーバーの試験

五十畑悦子

歯磨用のフレーバーには主として，menthol, carvone, 薄荷油，緑薄荷油が配合されたり，あるいは必然的に含まれているようである。これらの成分中特に menthol については吾国の特産品でその単品の輸入に関しては，通産省において制限されている。そこで歯磨用の原料として，そのフレーバーを輸入する際にフレーバーに含まれている menthol の含量が問題となり，筆者はその試料について定量の依頼を受け，内容成分を試験した。

従来 menthol の試験法は，第七改正日本薬局方，ハッカ油の項の定量法を採用していたが，今回の試験にはガスクロマトグラフ法を採用し，カーボワックス4000のカラムを用いてその成分について分離定量を行なった結果，従来の方法に比べて時間的に速く，操作法も容易であり，かつ良い結果を得ることができたので報告する。

定性 試料（歯磨用のフレーバー）をそのままの状態でガスクロマトグラフ法によって分離を行なった（Fig. 1）。

また試料をガスクロマトグラフ法により分離しながら，その各成分を冷却下で二硫化炭素に吸収させ，その各成分について赤外線吸収スペクトルを測定し，おのおの成分の確認を行なった。

つぎに試料1mlを取り硝酸（0.3%）を含む氷酢酸

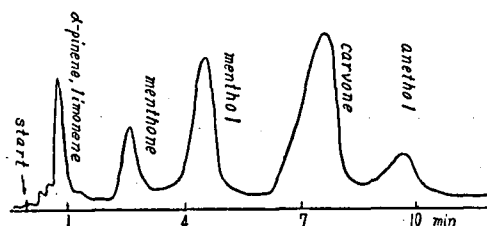


Fig. 1. 歯磨用フレーバーのガスクロマトグラム
Carbowax-4000, 1.0 m, 150°, H₂

5 ml を加え水浴上で数分間加熱を行なったところ，油の黄色相は消失して，青色を生じたので薄荷油は西洋薄荷油を使用しているものと思われる。

そこで Fig. 1 の成分の確認をするために，つぎのフレーバーについてガスクロマトグラフ法により各成分の分離を行なった。

西洋薄荷油に含まれる主な成分として，menthol, menthone, pinene, limonene, 緑薄荷油に含まれる主な成分として，carvone, limonene, そしてその他に anethol, linalool, camphene, α-pinene についてもガスクロマトグラフ法による分析を行なった。更に不明のピークを確認するため茴香油，アニース実油についても分離を行なった。これらの結果により試料は carvone (bp 227°~223°), menthol (bp 210°~215°) を主成分として anethol (bp 234°~237°), menthone

(bp 207°) と僅かの α -pinene (bp 155°~156°), limonene (bp 176°~178°) を含むものであることが判明した。

定量 試料をそのままの状態でガスクロマトグラフ法による分析を行ない、分離した各成分のピークの面積比より、その成分の含量の算出を行なった (Table 1)。

Table 1 歯磨用のフレーバーのガスクロマトグラフ法による定量値

成 分	含 量
pinene, limonene 等	7%
menthone	12%
menthol	26%
carvone	43%
anethol	12%

また menthol (曾田香料) の各種含量のエタノール溶液を作り、そのおのおのの溶液についてガスクロマトグラフ法による分析を行ない、分離された menthol のピークの面積比より検量線を作成し、これに基づいて試料中の menthol を定量した結果27%となった。

更に menthol の27%エタノール溶液について、ガスクロマトグラフ法による分析を行ない分離した menthol のピークは試料を同様に分離した場合のピークと同じであることを確めた。また赤外線吸収スペクトルによる menthol の定量も行なったがその結果も27%という成績が得られた。

本試験について、種々御教示いただきました市川部長、赤外、ガスクロマト担当の大場、河井両技官、河端氏に感謝いたします。

(昭和37年4月30日受付)

工場排水中のヒ素の除去

山 手 昇

ヒ素化合物は医薬品、殺虫剤、除藻剤に用いられ、それらを製造する農薬工場や製薬工場の排水中に混入する。二、三の製薬工場¹⁾ではヒ素を含む排水は他の系統の排水と混和稀釈するか沈殿池に導くかして河川に放流している。昭和34年新潟県下で中毒事件が発生した。この原因は三硫化ヒ素製造工場の排水中のヒ素のためで、この工場では附近に河川がないので排水を地下還流方式で処理していたところ、伏流水に混入したため、地下水を飲用している多数の住民に中毒が発生した。県の調査では井戸水中のヒ素は平均10 ppmであった。著者は当時厚生省から送付された検体の分析をしたところ、ヒ素は排水から220 ppm、工場内井戸水から182 ppm 検出した。一般にヒ素は水酸化物により吸着除去されると言われ、これらの吸着に関する1920年代の研究報告²⁾は内容が古典的な感がある。排水中のヒ素の処理に関しては Voznesevskii³⁾ のドロマイトによる吸着方法、Cherkinskii⁴⁾ の硫酸第一鉄と石灰による方法がある。著者は排水中のヒ素の処理法を検討の結果、水酸化鉄による吸着方法が最も良好で、排水処理に充分実用性のあることを認めた。

ヒ素を含む供試水に吸着剤を添加する方法と種々の薬品を添加し水酸化物を生成させる方法について実験をした。ヒ素の定量は水道法の水質基準の方法、ヒ素の供試水はヒ素標準液の調製法によった。かきまぜはすべて Tar-Tester で70 r.p.m 15分とした。

1. 吸着剤による処理 吸着剤は活性炭、活性アルミナ、酸性白土、ケイ酸アルミニウム、ドロマイト、亜鉛華、セライトを使用した。これらの吸着剤1, 5, 10 g宛を、ヒ素1 mg を含む供試水100 ml に添加し、バッチ法で除去率の試験をした。除去率90%以上を示した吸着剤は活性炭および活性アルミナ各10 gを添加した場合で、除去率はそれぞれ90%, 94%であった。他の吸着剤の除去率は10 g添加で50~70%, セライトは0%であった。さらに20 g添加すると除去率は活性炭96.5%, 活性アルミナ98%を示した。以上の実験から活性炭とアルミナがすぐれているが、除去率を上げるためには多量用いなければならないので排水処理に応用するには経済面から困難と思われる。

2. 水酸化物による処理 水酸化物を生成させる薬品は排水処理に適当なものとして塩化カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸アルミニウム、塩化マグネシウム、硫酸第二鉄を使用した。これらの薬品の一定量 (陽イ

基礎実験

オンとして) をヒ素100 ppm を含む供試水に添加し、pH を調整し、かきまぜ、沈殿を生成させ、ろ液のヒ素と pH を測定した結果、最高の除去率を示すに必要な薬品の添加量と pH を第1表に示す。

第1表 各種の水酸化物によるヒ素の除去成績

薬品名および添加量 ppm	pH	除去率%
Ca ²⁺ 1,000	12~13	95
Mg ²⁺ 1,000	10~12	89
Fe ²⁺ 200	7~9	93
Fe ³⁺ 1,000	6~9	99.7
Al ³⁺ 700	7.5~8.5	50

この結果 Fe³⁺ による処理が除去率は最高を示し、処理水は中性かつ Fe³⁺ が残留しないので、処理法として最もすぐれていると考えられるので詳細な検討を加えた。水酸化鉄による処理には2つの方法が考えられる。第1は Fe³⁺ 法と名づけ供試水に Fe³⁺ を加え沈殿を生成させる方法、第2は Fe(OH)₃ 法と名づけ、供試水に予め調製した水酸化鉄を加える方法である。Fe³⁺ 液は硫酸第二鉄を水に溶かし、硫シアン化法で

Fe³⁺ の含量を求め、一定量を使用した。水酸化鉄の調製は前記の Fe³⁺ 液に水酸化ナトリウムを加え、生成した沈殿を水で数回洗浄し、沈殿に水を加えて一定量とし、ポリエチレン瓶に貯え、用時ふりまぜて使用する。この2法について、吸着に影響をおよぼすと考えられる温度、接触時間を検討した。温度の影響は Fe³⁺ 法は非常に大きく、10°の吸着率は30°の1.2倍、40°の1.6倍、70°の2.2倍を示し、Fe(OH)₃ 法は10°の吸着率は70°の1.3倍であった。Fe(OH)₃ 法の水酸化鉄は調製直後のものが吸着率が最もよく、1日位は12.5%、5日後は25%減るがそれ以後はほとんど変わらない。ヒ素と水酸化鉄の接触時間は長い程吸着率はよく、1日後は10%、2日後は18%、10日後は20%増加する。これらの実験をもとにして、ヒ素1, 10, 100 ppm を含む供試水に適量の Fe³⁺ 液 (Fe³⁺ 法) を加え pH を調整し、20°で30分かきまぜ、ろ液のヒ素と pH を測定した。同様の条件で調製直後の水酸化鉄を用いる Fe(OH)₃ 法についても行なった。これらの結果について供試水のヒ素濃度と添加鉄濃度の比すなわちヒ鉄比 (Fe/As) によって整理した成績を第2表に示す。

第2表 水酸化鉄によるヒ素の除去成績

ヒ鉄比 (Fe/As)	至適 pH	添加ヒ素 1 ppm	添加ヒ素 10 ppm	添加ヒ素 100 ppm
		残留ヒ素 ppm	残留ヒ素 ppm	残留ヒ素 ppm
0.05	4.5~6.5 (8)	1	10 (10)	94.9 (98)
0.1	4.5~6.5 (8)	1	9.8 (9.96)	89.9 (94.1)
0.5	6~7.3 (8)	1 (1)	8.5 (8.6)	63.6 (72.5)
1	6~7.6 (8)	0.9 (0.9)	6.5 (7.8)	31.5 (52.9)
2	6~8.5 (8.2)	0.83 (0.88)	2.5 (5.8)	4 (26)
4	6.5~9.4 (8.2)	0.82 (0.68)	0.75 (2.4)	0.8 (5)
5	6.5~9.4 (8.5)	0.53 (0.6)	0.50 (1.4)	0.55 (2)
6	6.5~9.4 (8.5)	0.38 (0.45)	0.50 (0.8)	0.45 (1.6)
10	6.5~9.4 (8.5)	0.1 (0.16)	0.40 (0.5)	0.30 (0.5)
20	6.5~9.5 (8.5)	0.02 (0.05)	0.03 (0.1)	0.10 (0.5)
50	6.5~10.2 (8.5)	0 (0.01)	0.015 (0.02)	0.005 (0.05)
100	6.5~10.5 (8.5)	0 (0.01)	0.015 (0.02)	0.005 (0.05)

注 () の値は Fe(OH)₃ 法による成績

第2表から残留ヒ素はヒ鉄比によってほぼ一定している。すなわち残留ヒ素はヒ鉄比4以上で1 ppm 以下、20以上で0.1 ppm 以下、50以上で0.01 ppm 以下である。同一ヒ鉄比に対して Fe(OH)₃ 法は Fe³⁺ 法より残留ヒ素は数倍多い。Fe³⁺ 法はヒ鉄比の高い程至適 pH は広いが Fe(OH)₃ 法はヒ鉄比に関係なく pH 8~9 が残留ヒ素が一番少ない。

排水処理実験

濃度の高いヒ素を含む排水を入手できなかったので第3表に示す水質の異なる水にヒ素 10 ppm を添加し Fe³⁺ 法および Fe(OH)₃ 法により処理実験をした成績を第4表に示す。

第4表からヒ鉄比と残留ヒ素の関係は基礎実験の値とほぼ一致する。すなわち処理水のヒ素はヒ鉄比4で0.8~1.5 ppm、20で0.09~0.15 ppm、50で0.05 ppm

第3表 水質の分析成績

測定項目	工場排水	水道水	地下水
外観	赤黄色	無色	無色
pH	7.6	6.8	7.2
過マンガン酸カリウム消費量 ppm	1,106	1.5	3.5
硬度 °	/	40	82.5
ヨウ素消費量 °	10	—	—
フェノール °	0.6	—	—
ヒ素 °	0.01	—	—
蒸発残留物 °	2,410	130	190

第4表 工場排水などからのヒ素の除去成績

ヒ鉄比 (Fe/As)	工場排水+ヒ素10 ppm		水道水+ヒ素10 ppm		地下水+ヒ素10 ppm	
	pH	残留ヒ素 ppm	pH	残留ヒ素 ppm	pH	残留ヒ素 ppm
4	7.9 (8)	1.5 (2)	8 (8)	1 (2.4)	7.9 (7.9)	0.8 (0.8)
10	7.9 (8.1)	0.3 (1.2)	7.7 (8.1)	0.35 (0.6)	7.9 (8)	0.45 (0.4)
20	8.1 (8)	0.09 (0.4)	7.7 (7.9)	0.15 (0.08)	8.1 (8.1)	0.1 (0.15)
50	7.1 (8.3)	0.05 (0.02)	7.7 (7.9)	0.05 (0.03)	7.1 (7.9)	0.05 (0.05)
100	7.3 (8.2)	0.02 (0.02)	7.6 (8.1)	0.05 (0.02)	7.3 (8.1)	0.05 (0.05)

注 () の値は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 法による成績

であった。ヒ鉄比と残留ヒ素の関係は水質に影響されない。なお Fe^{3+} 法と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 法では 残留ヒ素量にははっきりした差異はみられない。

結 論

排水中のヒ素の処理には水酸化鉄による吸着が良法である。処理水中の残留ヒ素は排水の水質に関係なく、排水中のヒ素濃度と添加鉄 (3 価) 濃度の比、すなわちヒ鉄比によって決定する。ヒ素 1~100 ppm を含む排水のヒ鉄比と残留ヒ素濃度の関係を示すと、ヒ鉄比 4 の時残留ヒ素濃度は 1 ppm 以下、20 の時は 0.1 ppm 以下、50 の時は 0.05 ppm 以下となる。よって排水処理に際し、排水中のヒ素を定量し、処理浄化程

度によりヒ鉄比を決定すればよい。本実験に関して御指導下された環境衛生化学部市川部長に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 秋谷七郎：厚生科学研究報告，(昭和33, 34)，東京医薬品工業協会
- 2) 柴田雄次：無機化学全書，IV-3，(昭和25)，丸善株式会社
- 3) S. A. Voznesevskii et al: C. A., 33, 8872 (1939)
- 4) S. N. Cherkinskii et al: ibid., 35, 7605(1941)
(昭和37年4月30日受付)

工場排水中の染料の除去

山 手 昇

河川水は染料を含む少量の排水によって、著しく着色するため外観上の汚染を呈し、さらに毒性を有する染料は魚類などに害をおよぼす。一般に染料を含む排水は染料の種類や染色法により排水の性質が異なるので処理は困難とされている。通例は硫酸第一鉄と石灰による沈殿法が使用されているが、この方法はスラッジ量が非常に多く、処理水の色度は高い。著者は染料が水溶液中で一種の荷電を有する点に着目し、酸性染料を含む工場排水の処理にカチオン活性剤を用いた。

工場排水の水質

実験に供したのは鉛筆工場から木材を染色するためにでる排水である。染色液としてオレンジ II (Acid Orange II, C. I. 15510) とアゾルビン (Acid Azo

Rubine, C. I. 14720) の各々0.05%混液を使用しており、排水量は週約5立方メートルである。染料の定性はペーパクロマトグラフィー法により、展開溶媒はエタノール2、ブタノール6、 $\frac{1}{2}$ アンモニア3の混液、ろ紙は東洋ろ紙 No. 50 を使用し、25°で展開した。Rf は0.67と0.23を示し、これを各々の純染料の Rf と対比すると、Rf 0.67はオレンジ II, 0.23はアゾルビンであった。定量は排水0.1 ml をペーパクロマトグラフィーで分離し、ろ紙の各々の Rf の着色部分を切り、0.02 N 醋酸アンモニウム 5 ml に溶かし、オレンジ II は470 m μ , アゾルビンは530 m μ で比色し、各々の染料の純品で作成した検量線から定量した。

工場排水を適当な日数をおき採取、分析した成績を第1表に示す。

第1表 工場排水の分析成績

採取年月日		1961. 9. 25	1961. 10. 31	1961. 12. 15
測定項目	排水	A	B	C
外 観	色 度 *	橙 紫 色	橙 紫 色	橙 紫 色
	pH	28,600	69,400	56,000
		4.48	4.70	4.78
過マンガン酸カリウム消費量	ppm	5,600	5,400	3,318
蒸 発 残 留 物	ppm	2,708	2,660	2,340
Acid Orange II	ppm	112.5	225	200
Acid Azo Rubine	ppm	47.5	70	137.5

* 光電比色計で470 m μ , 10 mm セルを用い、塩化白金標準色度と比較した値

水質は採水日によって若干の変動を示すが色度が高く有機質が多いのが特徴である。染料は200~300 ppm 含まれる。染料以外の有機質としては木材成分の樹脂、糖類、リグニンなどが考えられる。

処理実験

オレンジ II とアゾルビンは酸性染料のため、荷電はアニオン性を呈するから、ある種のカチオン活性剤と結合して沈殿を生ずる。活性剤は予備実験の結果、効果のみとめた第2表に示す8種を用い、1%水溶液を調製し実験に供した。

第2表 カチオン活性剤の種類

活性剤名	化 学 名
第1級 A	Coconut Amine Acetate
アミン B	Hydrogenated Tallow Amine Acetate
第4級 C	Coconut Trimethyl Ammonium Chloride
アンモ D	Hydrogenated Tallow Trimethyl Ammonium Chloride
ニウム E	Alkyl Benzyl Dimethyl Ammonium Chloride
塩	

その他	F	Hydrogenated Tallow Amine Diacetate
	G	Polyoxyethylene Oleil Amine
	H	Lauryl Picolinum Chloride

A, B, Cの各排水に適量の活性剤を加え、pHを調整し、Tar-Testerを用い70 r.p.m.で10分間かきまぜ、ろ過し、ろ液の色度が最小になるときの活性剤の添加量、至適pHおよび沈殿の凝集沈降状況を検討した結果を第3表に示す。

第3表 活性剤による色度の処理成績

排水名 および 色 度	カチオン活 性 剤		処 理 水 (pH 5~7)		
	種類	添加量 ppm	残留色 度	脱色率 %	沈殿の生 成、沈降 性
排水 A 28,600	A	1,000	800	97.2	最 良
	B	1,500	700	97.6	"
	C	1,000	1,000	96.5	"
	D	500	800	97.2	良 好
	E	1,500	600	97.9	分離悪し
	F	1,000	700	97.5	最 良
	G	800	1,000	96.5	"
	H	1,500	500	98.3	良 好
排水 B 69,400	A	1,000	1,100	98.4	最 良
	B	2,000	1,100	98.4	良 好
	C	1,500	1,300	98.1	最 良
	D	800	1,600	97.7	良 好
	E	2,000	1,000	98.4	分離悪し
	F	1,300	1,100	98.4	最 良
	G	800	1,300	98.1	"
	H	1,500	1,800	97.4	良 好
排水 C 56,000	A	600	1,000	98.2	最 良
	B	400	2,700	95.1	"
	C	700	900	98.4	"
	D	400	1,000	98.2	良 好
	E	1,800	500	99.1	分離悪し
	F	500	1,000	98.2	最 良
	G	700	600	98.9	良 好
	H	700	1,000	98.2	良 好

活性剤処理による沈殿の生成、沈降性はきわめて良

好で脱色率95~99%を示し、排水の色度の多少に関係なく処理水の色度は1,000程度にできた。100~500 ppmの各々の染料溶液を用いて行なった基礎実験の成績では染料濃度と活性剤濃度は直線関係を示したが、排水ではこの関係はみられない。このことは活性剤が排水中の有機質などと反応するためと考えられる。活性剤Eは最高の除去率を示したが、沈殿の凝集状況が不良である。Gは活性剤自体の臭気強い。8種の活性剤を総合判定して活性剤Aが沈殿の凝集、沈降性、脱色率および添加量の少ない点から一番すぐれている。

以上の実験からカチオン活性剤は酸性染料の除去に従来のみられないすぐれた効果を示すが、処理水にくらかの活性剤が残ることがある。この場合は活性剤の性質から考えて河川水中の魚類などに対する影響を考慮する必要がある。養魚場でサケ、マスで第4級アンモニウム塩の溶液に投じ鰓病の治療に用いているが濃度が高いと害があるようである。以上の点を考慮して完全な処理目的を達するには処理水に石鹼あるいはアニオン活性剤を少量加えカチオンの活性を封ずる方法を行なうとよいと考える。なお現在毒性の少ない高分子カチオン活性剤の研究がなされているので、これが完成すれば後処理の必要はなくなるであろう。

本実験に関して御指導下された環境衛生化学部 市川部長、食品添加物部 神蔵技官、活性剤を提供下された花王石鹼研究所 林信郎氏ならびに試料採取に協力下された工場当局に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 西 一郎：界面活性剤便覧，(1960)，産業図書株式会社
- 2) 小田良平：界面活性剤の合成とその応用，(1959) 積書店
- 3) 有機合成化学協会：染料便覧，(1959)，丸善株式会社
- 4) C. A. Lawrence: Surface-Active Quaternary Ammonium Ctermicides, (1950), Academic Press Inc., New York

(昭和37年4月30日受付)

キレート滴定の食品添加物検査への応用 (第1報)

川 城 巖・川 田 公 平・天 野 立 爾

キレート試薬として EDTA を用いる滴定法を食品添加物公定書に記載された食品添加物の定量に応用し、公定法と比較した。

EDTA 標準液で直接滴定できるか、または適当な金属標準液で逆滴定できる金属塩を対象とした。

その結果は Table 1 に示したようにキレート滴定による定量法は精度が良好であり、また公定法が沈澱を生成させ、マグネシウム塩類およびミョウバンについては秤量などの操作のため時間を要するのに反し約 30 min で全操作を完了できる。水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、グリセロリン酸カルシウム、塩化マグネシウム、塩酸マグネシウムおよびミョウバンについては十分この方法が公定法に代用できるが、硫酸カ

ルシウムおよび第一リン酸カルシウムについては硫酸イオンあるいはリン酸イオンの妨害のためか、高い値の結果が得られ、公定法の値との間に有意の差が認められるので、この方法をこのまま用いることはできないように思われる。

実 験

1) 水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウムおよびグリセロリン酸カルシウム：少量の塩酸に溶かした試料 (Ca として約 25 mg) をとり 5 N 水酸化カリウム液で pH 12.5~13 とし、2-Hydroxy-1-(2'-hydroxy-4'-sulfo-1'-naphthylazo)-3-naphthoic acid (NN) を指示薬として 0.02 M EDTA 標準液で滴定する。

2) 第一リン酸カルシウム：少量の塩酸に溶かした試料 (Ca として約 20 mg) をとり、0.02 M EDTA を過剰に加え、水酸化カリウム液で pH 12.5~13 とし、0.02 M 塩化カルシウム液で逆滴定する。(指示薬 NN)

3) 塩化マグネシウムおよび硫酸マグネシウム：水に溶かした試料 (Mg として約 15 mg) をとり、アンモニア-塩化アンモニウム緩衝液を加えて pH 10 に調整しエリオクロム BT を指示薬として 0.02 M EDTA 標準液で滴定する。

4) ミョウバン：水に溶かした試料 (Al として約 10 mg) をとり、0.02 M EDTA を過剰に加え、水浴中に 10 分間加熱し、サク酸-サク酸アンモニウム緩衝液を加え pH 5 とし、温時 α -Pyridyl- β -azonaphthol を指示薬として 0.02 M 硫酸銅液で逆滴定する。

(昭和 37 年 4 月 30 日 受付)

Table 1. 食品添加物定量結果

食 品 添 加 物	定量法	実験回数	平均値 %	標準偏差 %
水 酸 化 カ ル シ ウ ム	{O.M.	6	97.46	0.500
	{C.M.	6	97.52	0.135
炭 酸 カ ル シ ウ ム	{O.M.	6	99.23	0.320
	{C.M.	6	99.40	0.118
硫 酸 カ ル シ ウ ム	{O.M.	6	101.59	0.351
	{C.M.	6	102.33	0.189
グリセロリン酸カルシウム	{O.M.	6	99.21	0.368
	{C.M.	6	99.32	0.138
第一リン酸カルシウム	{O.M.	6	88.21	0.367
	{C.M.	6	89.12	0.284
塩 化 マ グ ネ シ ウ ム	{O.M.	6	96.84	0.319
	{C.M.	6	96.71	0.070
硫 酸 マ グ ネ シ ウ ム	{O.M.	5	99.36	0.218
	{C.M.	6	99.21	0.111
ミ ョ ウ バ ン	{O.M.	4	100.23	0.228
	{C.M.	5	99.99	0.150

O.M. 食品添加物公定書中の定量法

C.M. キレート滴定法

遠心クロマトによる食品の迅速検査法について (第1報)

防腐剤の迅速検出法

細貝 祐太郎・黒 沢 嘉 幸

食品の検査法には種々の方法が考案されているが、いずれも長時間を要するほか高度の技術をとめない現場検査に至適なものは少なく、より簡易迅速な方法が望まれている。

Mcdonald¹⁾ ら、多田²⁾ らによって紹介された遠心ペーパークロマトグラフィーは展開所要時間が10min前後であること、円形濾紙を使用するため多くの標準試料と検体が同時に展開できるなどの利点があり、食品中の添加物の検出には好適であると考えられる。

しかし遠心クロマトグラフィーによる食品添加物の分析は多田²⁾ ら、藤井³⁾ らによって報告されているに過ぎない。

著者らは本法を食品中の添加物の分析に利用することを考え、法定食品添加防腐剤中塩酸酸性溶液からエーテル抽出によってエーテル層に移行する防腐剤についてそれらが混合している場合の一斉迅速検出法について遠心クロマトグラフィーを応用し、展開溶媒、展開溶媒注入速度、回転速度、発色剤などの種々の条件について検討した。

実験方法および結果

1. 対象

benzoic acid, salicylic acid, sorbic acid, dehydroacetic acid, p-hydroxybenzoic acid. (法定ではないがエステル類が用いられているので特に対象とした.), ethyl p-hydroxybenzoate, propyl p-hydroxybenzoate, butyl p-hydroxybenzoate, および methyl naphthoquinone についてその1%アルコール溶液を調製し標準液とした。

2. 展開溶媒の検討

防腐剤のペーパークロマトグラフィーについては多くの報告があるが、benzoic acid, salicylic acid, sorbic acid, dehydroacetic acid を分離するのは比較的困難であり、これらの溶媒を遠心ペーパークロマトグラフィーに応用した場合、従来のペーパークロマトグラフィーに比し同一溶媒を使用すると R_f 値がいろいろ大きく異なる。またクロロホルム、トルエン、

ピリジンなどを展開溶媒に用いると高速回転のため揮発蒸散するので、低沸点のもの有毒で刺激の強い溶剤などは本法には適しない。以上の点を考慮し固定相として10%大豆油石油エーテル液、移動相として0.5N酢酸溶液の逆相法をえらんだ。

3. 展開操作

直径32 cm の円形濾紙の中心から半径3.5 cm の円を描き、此の円周上に標準試料、検体を約0.5 cm のspot となるようにスポットし、濾紙に10%大豆油石油エーテル液20 ml をふきつけ、これを0.5 N 酢酸溶液で10 cm 展開した。

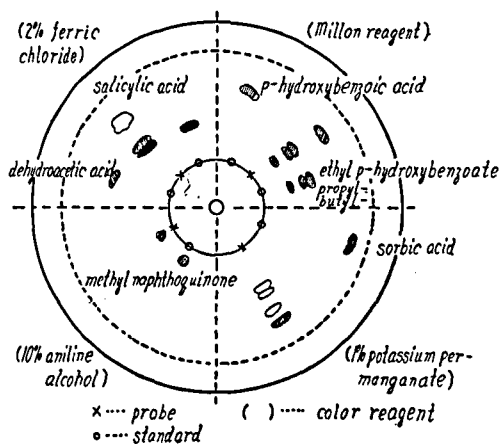


Fig. 1. Accelerated paper chromatography of food preservatives

4. 展開溶媒注入速度、回転速度、展開時間など展開の条件

基礎実験のデータ⁴⁾ から展開所要時間は展開溶媒注入速度に反比例し、注入速度を大にすれば展開時間は短縮されることが判った。しかし溶媒注入速度が濾紙の包蔵能力を超えるとスポットに乱れを生ずるので、紙質、溶媒、回転速度などによって溶媒注入速度には限界が認められた。これらを検討して著者らは展開溶媒注入速度を1 ml/min、回転速度1000 r.p.m を選び注入をおこなったところ、6 min で展開を完了し

スポットも乱れず, 再現性も良好であった。

以上により R_f 値を測定した結果は第1表のとおりである。

Table. 1. R_f value

	R_f	Color Reagent
benzoic acid	1.0	bromophenol blue
salicylic acid	0.47	2 % ferric chloride
sorbic acid	0.8	1 % potassium permanganate
dehydroacetic acid	0.55	2 % ferric chloride
p-hydroxybenzoic acid	0.72	Millon reagent
ethyl p-hydroxybenzoate	0.45	Millon reagent
propyl-	0.42	Millon reagent
butyl-	0.4	Millon reagent
methyl naphthoquinone	0.1	10% aniline alcohol

5) 検出限度

benzoic acid, salicylic acid, sorbic acid, dehydroacetic acid, p-hydroxybenzoic acid, ethyl p-hydroxybenzoate, propyl p-hydroxybenzoate, butyl p-hydroxybenzoate, methyl naphthoquinone の 1 %, 0.1 %, 0.01 % アルコール溶液をつくり, 前述の方法によって展開し第1表の発色剤でそれぞれを発色させたところ 0.1 %, 0.01 % では確認することができなかった。

6. 食品への応用

対象防腐剤を夫々 0.01 % ずつ, ただし methyl naphthoquinone は 0.05 % 加えたしょう油 100 ml をとり, 塩酸酸性でエーテル抽出を行ない, このエーテルを蒸発し, 残渣を検体として上記の実験を行なったところ良好な結果を得た。

考 察

以上これらの結果から, 従来分離が困難であった防腐剤の混合物を簡易に分離確認し得たこと, 展開を 6 ~ 7 min で完了し得るなどのほか, 再現性も良好であったので本法は食品添加物の迅速分析に役立つものと思われる。しかし検出限度の点から微量分析には今後検討の余地がある。

なお本実験を行なうにあたり種々御配慮をたまわった衛生試験所食品部長川城博士, 添加物部長藤井博士食品部川田博士に深く感謝する。

文 献

- 1) H. J. McDonald and L. P. Ribeiro: *Anal. Chem.*, **31**, 825 (1959)
- 2) 多田敏, 田中辰雄, 及川五郎: 化学の領域, **13**, 890 (1959)
- 3) 藤井清次・細貝祐太郎: 食品衛生特殊技術講習会テキスト, p. 44 (1961), 厚生省環境衛生局食品衛生課
- 4) 細貝祐太郎, 黒沢嘉幸: 未発表
(昭和37年4月30日受付)

輸入乳幼児食中のヒ素の定量について

川 城 巖・川 田 公 平・黒 沢 嘉 幸

乳幼児食は毎日摂取する食品であり, 食品衛生上これらの中の有害性重金属の含量については常に注意されねばならない。

これらの観点から輸入乳幼児食中のヒ素含量について試験を行ない, つぎの結果をえたので報告する。

実験の部

試料 10 g について衛生試験法¹⁾ および川城²⁾ らの方法により定量を行ない, 表1の結果をえた。

Table. 1. Arsenic contents in imported baby's food

Sample No.	Sample	Arsenic contents as As_2O_3 $\mu\text{g/g}$
1	Chicken Soup	0.7
2	Garden Vegetables	1.1
3	Creamed Tomato Soup	0.6
4	Carrot	1.0

Iwao KAWASHIRO, Kohei KAWADA and Yoshiyuki KUROSAWA: Determination of Arsenic in Imported Baby's Food

5	Vegetable Soup	0.6
6	Fruit Dessert	0.9
7	Pears	0.4
8	Creamed Spinach	0.5
9	Apples and Apricots	0.4
10	Pineapple Dessert	0.7
11	Chicken Noodle Dinner	0.5
12	Bananas	0.5
13	Vegetables and Beef	0.6
14	Pears	0.4
15	Orange Pineapple Dessert	0.4
16	Peaches	0.8
17	Pears and Pineapple	0.5
18	Turkey Rice Dinner	0.4
19	Prunes	0.7
20	Egg Yolks and Ham	0.4

考 察

輸入乳幼児食20検体中 $1 \mu\text{g/g}$ (As_2O_3) 以上をふくむものは2検体のみであった。

本実験においては果実食品より野菜食品の方が高い含有量を示した。

文 献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法註解，p. 136(1957)，金原出版社
- 2) 川城巖，岡田太郎，加藤三郎：衛生試験，75，15 (1957)

(昭和37年4月30日受付)

試薬びんより溶出するヒ素について

川 城 巖・川 田 公 平・黒 沢 嘉 幸

Gutzzeit 法によるヒ素の定量には25%水酸化ナトリウム溶液を試薬として用いるが，この溶液の調製後，長期間を経過したものを使用した場合，盲検中にヒ素が検出されることを知り，この原因が25%水酸化ナトリウム溶液試薬びんの硝子よりヒ素が溶出することによるものと考えられたので経日および加熱時の溶出量の変化について実験を行なった。

定量方法

衛生試験法¹⁾ および川城²⁾ らの方法によった。

溶出量の測定

(1) 室温放置の場合

25%水酸化ナトリウム溶液20 ml をプラスチック製容器，軟質ガラスびんにそれぞれ入れ，3日，5日，10日，15日間保存したもの各10 ml を検体とした。その溶出量は図1の通りである。

(2) 加熱の場合

100 ml の軟質ガラスびんに25%水酸化ナトリウム100 ml を入れ，水浴上で加熱水浴が沸騰し始めてから，5min，10min，20min，30min，60min，120min，180min ごとに10 ml ずつ分取し検体とした。この場合の溶出量は表2の通りである。

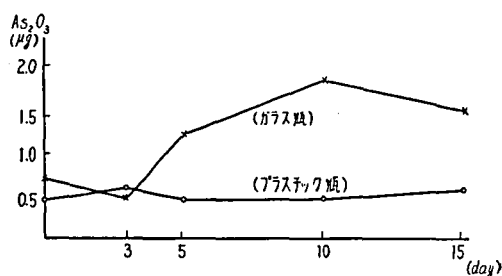


図1 経時変化

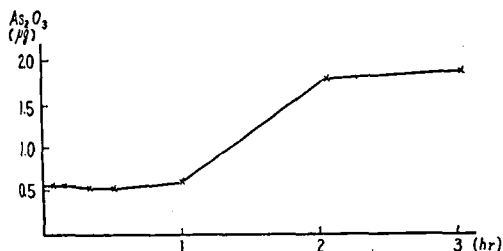


図2 加熱時間による溶出量の変化

考 察

これらの結果からプラスチック容器に25%水酸化ナ

トリウム溶液を保存した場合にはこの溶液のヒ素含量にはほとんど変化が見られないが軟質ガラスびんの場合には調製後4~5日後には10 ml/に対して0.6 μ g程度の増加が見られた。

また, 加熱時には沸騰水浴上で1 hr 以内においては変化があらわれなかったが2 hr 後には10 ml 中1 μ g 前後の増加を示した。

以上の結果から Gutzeit 法によるヒ素の定量に用いる25%水酸化ナトリウム溶液は試験前調製するか,

または無ヒ素性容器に保管する必要があることを認めた。

文 献

- 1) 日本薬学会編, 衛生試験法註解, p.136(1957), 金原出版社
- 2) 川城巖, 岡田太郎, 加藤三郎: 衛生試報, 75, 15 (1957)

(昭和37年4月30日受付)

食品中の微量有害性金属の定量 (第2報) 米, 小麦粉および大豆中のヒ素, カドミウム, 銅, マンガンおよび水銀について

川 城 巖・近 藤 竜 雄

著者らは前報¹⁾に続き中毒原因食品判定の一助として正常食品中に常在する微量の有害性金属につき, その含量を検討中であるが, その結果の一部を報告する。

定 量 法

ヒ素: 試料5 gを硫硝酸により分解後グートツァイト法²⁾により定量した。

カドミウム: 試料9 gを硫硝酸により分解後ジチゾン法³⁾によって比色した。

銅: 試料3~6 gを硫硝酸により分解後, ジエチル

ジチオカルバミン酸ナトリウム法⁴⁾により比色定量した。

マンガン: 試料50 gを600°以下で灰化したのち, マンガンを過マンガン酸に酸化発色させて吸光光度計する方法⁵⁾を用いた。

水銀: 試料11 gを A・O・A・C 記載の装置⁶⁾を用いて硫硝酸分解したのち, ジチゾン法⁶⁾により比色した。

なお上記比色定量には EPU-2A 型日立分光光度計(液槽: 10mm)を用いた。

実 験 結 果

表 市販精白米, 小麦粉および大豆中のヒ素, カドミウム, 銅, マンガンおよび水銀量

	As(As_2O_3 として) ppm	Cd	Cu ppm	Mn ppm	Hg
精 白 米	0.12 (1)	検出しない (3)	2.2 (1)	5 以下(1)	検出しない(12)
小 麦 粉	0.1以下 (1)	検出しない (1)	1.3 (1)	5 以下(1)	検出しない (1)
大 豆	0.1以下 (1)	検出しない (1)	10.2 (1)	16.3 (1)	検出しない (1)

註 () 内の数値は検体数を示す。

従来文献⁷⁾によれば, 銅は小麦粉0.5~2 ppm, ソラマメ2~10 ppm, マンガンは米10~30 ppm, 小麦粉2~10 ppm, 乾燥豆類平均20 ppm, 水銀は小麦粉0.025~0.035 ppm との報告がある。

文 献

- 1) 川城巖, 岡田太郎, 近藤竜雄: 衛生試報, 76, 329(1958)
- 2) 厚生省: 食品添加物公定書, p.266(1961)
- 3) Official Methods of Analysis, 9th ed., 24.011

(1960) Association of Official Agricultural Chemists, Washington

4) Ibid. 24.019

5) Ibid. 20.024

6) Ibid. 24.057

7) G. W. Monier-Williams: Trace Elements in Food (1950)

(昭和37年4月30日受付)

Iwao KAWASHIRO and Tatsuo KONDO: On the Determination of Trace Poisonous Metals in Food. II. Contents of Arsenic, Cadmium, Copper, Manganese and Mercury in Rice, Wheat-flour and Soybean

食品中の有害性金属の定量 (第4報)

甲殻類, 貝類缶詰中の亜鉛量について

川 城 巖・岡 田 太 郎・辰 濃 隆

われわれは貝類の缶詰食品で亜鉛による中毒が生じたので, この際貝類および甲殻類を対称にしてその中の亜鉛量の定量をおこなった。

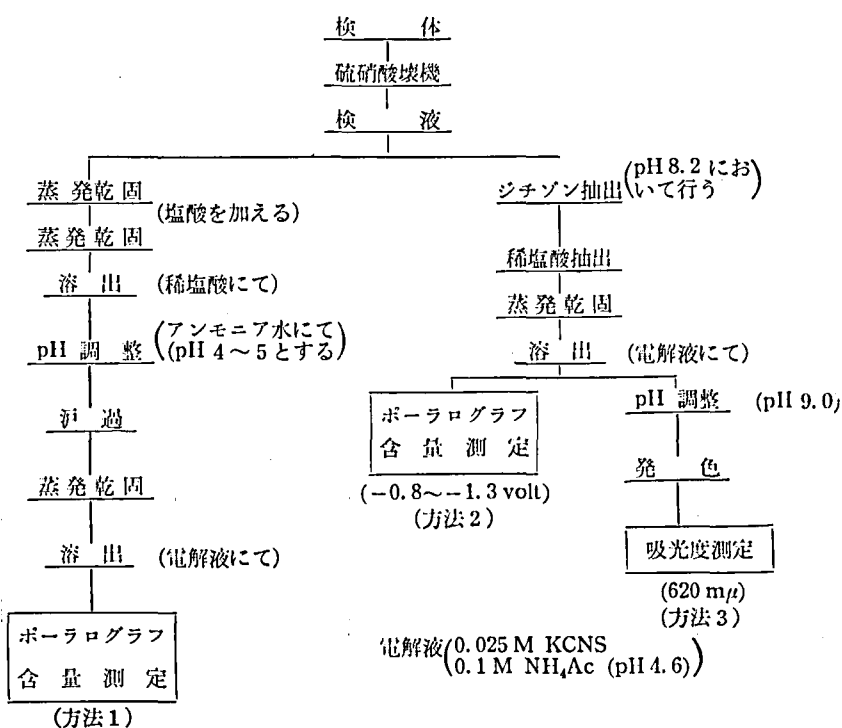
方法はポーログラフ法¹⁾とジチゾンによる吸光度法²⁾である。検体の処理は硫酸による湿式灰化である。以下の手順は表1に示すとおりである。

ポーログラフ法は硫シアンカリウム・酢酸アンモ

ニウム液 (pH 4.6) を電解液に用い, 半波電位は1.01 volt である。検量線は直線関係が成立する。

ジチゾン吸光度法は銅があると妨害されるが硫シアンカリウムを加えることによって除去³⁾することができる。検量線は0~100 μg の間において Lambert-Beer の法則が成立する。

表 1 操 作 法



以上の方法を用いて得られた結果を表2に示す。

通常の甲殻類, 貝類中の亜鉛含有量はカキ (生鮮) では300~1000 ppm, アサリで70~100 ppm, エビ16~20 ppm, カニ20 ppm と記されており, われわれの実験においても表2 のようにカキで500 ppm 以下であった。中毒検体は同一タイラギガイ 缶詰でも800 ppm 以下であり, これにくらべて中毒検体は1800 ppm

と普通のものの倍以上の亜鉛が含まれていることがわかった。

また本件の中毒症状は吐気と舌に収斂性の刺激を感じたとの報告があり, この症状は亜鉛の中毒症状とも一致している。

それゆえにこの中毒の原因はタイラギ貝缶詰中に存在する亜鉛であると考えられ, それが混入した原因は

表2 甲殻類, 貝類缶詰中の亜鉛量 (単位 ppm)

品名	測定法	1	2	3	品名	測定法	1	2	3
クルマエビ**		51.7	50.8	55.0	ホタテガイ		45.0	—	—
コエビ		23.0	25.6	26.0	"		28.0	—	—
ケガニ		41.8	41.8	43.2	カキ**		440	—	—
ホタテガイ		42.3	43.5	41.5	"	**	378	—	—
アカガイ		28.8	29.3	29.6	"	**	423	—	—
タイラギガイ A		740	751	760	クルマエビ		55.0	—	—
" B		725	700	723	(肉質)**				
" C*		1850	—	—	" (甲羅)**		73.8	—	—

* 中毒検体, ** 生鮮品

古くなった膨張缶を缶の腹部より脱気したのち, その穴をハンダで埋めたあとがあるため, この部分より亜鉛が相当量内容食中に溶出し, その結果亜鉛含量が多くなったものと考えられた。

文 献

- 1) J. Fielding, R. Ralph, W. Cumings: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 481(1940)
- 2) 杉原喜四郎, 齊藤俊英: 分析化学, 7, 139(1958)
- 3) R. M. Rush and J. H. Yoe: Anal. Chem., 26,

1347(1954)

- 4) T. L. Yuan and J. G. A. Fiskell: J. A.O.A.C., 41, 424(1958)
- 5) 早川亮太: 第13回日本薬学会講演要旨
- 6) A. L. Winton: The Structure and Composition of foods. II, p.416(1949), John Wiley and Sons, Inc., New York

(昭和37年4月30日受付)

桜桃中の残留亜塩素酸の定量について

川 城 巖・近 藤 竜 雄

亜塩素酸ナトリウムを漂白剤として桜桃を処理すると漂白終了時に処理液には過剰の亜塩素酸, 副生する二酸化塩素, 塩素酸および塩化物が存在するので, 当然桜桃中にもこれらが存在する。そこで著者らは亜塩素酸等の定量法¹⁾を作成し, 漂白桜桃の水洗による残留亜塩素酸等の除去とその残留量について検討した。

定 量 法

(1) 桜桃中亜塩素酸および二酸化塩素の定量法

試料100gに3N炭酸ナトリウム液少量を加えて弱アルカリ性としてよく磨砕し, 水を加えて500mlとする。30分放置したのち汙過して汙液を検液とする。検液50mlを共栓付フラスコにとり, 10%ヨウ化カリウム液5mlを加えたのち, 6N硫酸2mlを加えて暗所に5分間放置し遊離するヨードを0.01N-チオ硫酸ナトリウム液(指示薬: 澱粉)で滴定する。

0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 ml = NaClO_2 0.226mg= ClO_2 0.169 mg

(2) 桜桃中亜塩素酸, 二酸化塩素および塩素酸の定量

試料250gに3N炭酸ナトリウム液少量を加えて弱アルカリ性としてよく磨砕し, 水を加えて500mlとする。30分放置したのち汙過または遠心分離し, 汙液または分離液50mlに10%亜硫酸ナトリウム液4mlと6N硫酸5mlを加えて静かに加熱し, 大部分の亜硫酸ガスを除いたのち放冷する。ついで硝酸酸性にして0.05N硝酸銀液一定過剰量とニトロベンゼン約5mlを加えてよくふりまぜる。ついで0.05N-硫シアン化アンモニウム液(指示薬: 硫酸第二鉄アンモニウム)で滴定する。別に亜硫酸ナトリウムを加えないものを空試験として両者の滴定値の差を求める。

0.05 N NH_4CNS 1 ml = 1.77mg Cl= 4.51 mg NaClO_2 = 5.31mg NaClO_3

(3) 定量法の検討

定量法(1)について充分に洗浄して亜塩素酸を洗去した桜桃を用い既知量の亜塩素酸ナトリウムを添加し実験したところ、 NaClO_2 として4 ppm 以上では80~90%の回収結果を得た。また定量法(2)について(1)と同様の試料に塩素酸ナトリウムを加え実験したところ、Clとして30 ppm 以上で80~90%の回収結果を得た。

桜桃中亜塩素酸、二酸化塩素および塩素酸の残留試験

亜硫酸処理した桜桃(種を除去したもの) 100 g に0.3%焼ミョウバン水を加え、20~30分間煮沸すると亜硫酸除去され硬化する。これを24時間水洗する。この桜桃100 g に水150 ml、亜塩素酸ナトリウム0.5 g およびクエン酸0.5 g を加え48時間浸漬して漂白する。水洗は500 ml のビーカーに桜桃を入れ水道水を細く流して行なった。

表 漂白桜桃中の残留亜塩素酸などの水洗による除去とその残留量

	NaClO_2 および ClO_2 (NaClO_2 として ppm)		NaClO_2 , ClO_2 および NaClO_3 (Cl として ppm)	
	実験 1	実験 2	実験 1	実験 2
水洗しないもの	616	550	—	—
水500ml で 1 回水洗	415	326	230	180
24時間水洗	38	34	21	20
48時間水洗	10	9	—	—
72時間水洗	6.5	6	—	—

上記のように亜塩素酸により漂白した桜桃中に存在する過剰の亜塩素酸などは水洗によって大部分除去される。

文 献

- 1) 高木誠司: 定量分析の実験と計算Ⅱ (1952), 共立出版株式会社

(昭和37年4月30日受付)

タラから検出されるホルムアルデヒドについて

川 城 巖・川 田 公 平・細 貝 祐 太 郎・天 野 立 爾・武 見 和 子

昭和36年12月厚生省乳肉衛生課および東京都衛生局より依頼があったので、タラ生肉中の Formaldehyde について検討を行なった。すなわち試料について定性を行ない、なお定量法(暫定法)を定め試験を行なった。

試験方法 定性試験においては食品衛生試験法に定める固形検体の場合に準じて行ない、試料30 g から所定の方法にしたがって留液20 ml をとり、これについてリミニ反応、卵白鉄反応およびクロモトロブ酸反応を行なった。定量試験においては定性試験でえた留液5 ml をとり水で希釈して50 ml とし、この1 ml および1%クロモトロブ酸ナトリウム溶液0.5 ml を共栓試験管にとり、氷冷しながら注意して徐々に硫酸5 ml を加え、均等に混和してから沸とう水浴中に30分間加熱し、冷後水で希釈して全量25 ml とする。この液について波長570 mμ で比色定量した。

試験成績 試料はいずれも東京都市場衛生検査所から送付されたタラ生肉であってその試験成績はつぎの

とおりであった。

1) 昭和26年12月送付された冷凍タラ(切身) 5種類はリミニ、卵白鉄、クロモトロブ酸の各反応何れも陽性であった。

2) 昭和37年1月送付の試料(スケソウダラを含む)についてはリミニ、卵白鉄、クロモトロブ酸の各反応はいずれも陽性であった。なお別に送付されたマダラの卵についてはクロモトロブ酸反応陽性、リミニ、卵白鉄反応は痕跡程度であった。

3) 同上1月送付された北海道産マダラ冷凍試料について解体しその各部についての定量をおこなった結果、背肉2.1 mg%, 白身0.46 mg%, 肝臓2.3 mg%, タラ子0.46 mg%, 胃袋内容物は定性試験で陽性となった。

考察 多くの魚貝類ならびに鳥獣生肉中に含有される Trimethylamineoxide が分解されて Formaldehyde を化成することはすでに報告^{1,2,3)} されている。したがってタラ肉中の Formaldehyde の反応陽性で

あることをもってただちに添加物を使用したことに起因すると断定することは困難である。試料(マダラ, スケソウダラ)は何れも Formaldehyde 陽性であり, それらの内臓中からも検出される。魚体中各部位からの定量値は背肉および肝臓に多量を検出した。したがってこれらを総合すると, タラ生肉中に検出される Formaldehyde は魚体中に常成分として含有する物質によるものと推定される。なお Formaldehyde 法定試験法においては従来検討⁴⁾されている検液の調製法, 除タン白剤等についてさらに検討を行う余地ある

ものと考え。

文 献

- 1) 藤井清次: 日本衛生化学会誌, 8, 288(1936)
- 2) 服部安蔵, 長谷部俊彦: 薬誌, 57, 928(1937)
- 3) 服部安蔵: 金沢医大薬学専門部学会誌, 30, 11(1941)
- 4) 川城巖, 田辺弘也, 近藤竜雄: 衛生試験, 77, 487(1959)

(昭和37年4月30日受付)

寒天および寒天原藻中の硼酸について

川 城 巖・岡田 太郎・辰 濃 隆

硼酸を食品に用いることは禁ぜられているが, 先年問題になった磯部鉱泉センベイのように天然に硼酸を含んでいる食品がある。寒天中にも同じように多量の硼酸が含まれており, この原因は原藻中に多くの硼酸を含んでいるためである¹⁾。

そこでわれわれは寒天の原料となるてんぐさなどの海藻を全国的に収集し, 硼酸含有量の分布状態を調査し, また併せて数種の寒天中の硼酸をも定量した。

寒天原藻にはテングサ (*Geridium amansii*) を主体にヒラクサ (*G. Subcatatum*), オニクサ (*G. Japonicum*), トリアシ (*Acanthopeltis Japonica*), オゴノリ (*Gracilaria Confervoides*), イギス (*Ceramium rubrum*) その他いろいろの海藻が用いられている。

硼酸の定量法は乾燥物を検体として日本薬学会協定衛生試験法にもとづいて行なった。

つぎに寒天原藻の種類別に産地(県名)と硼酸量(ppm)を示す。

テングサ: 青森 635.2, 219.0, 秋田 522.7, 377.3, 千葉 314.4, 331.9, 東京 940.7, 421.9, 346.9, 211.9, 249.7, 407.9, 211.5, 476.8, 841.3, 神奈川 768.4, 530.6, 362.9, 503.9, 369.2, 203.9, 静岡 315.8, 三重 634.4, 石川 409.4, 島根 428.1, 805.6, 669.0, 京都 312.3, 514.0, 兵庫 314.2, 山口 525.9, 521.7, 679.4, 507.6, 徳島 328.9, 愛媛 332.7, 586.9, 高知 795.2, 455.2, 434.0, 556.0, 706.9, 436.3, 福岡 239.4, 240.6, 261.3, 長崎 189.0, 494.4,

ヒラクサ: 東京 274.4, 216.4, 198.0, 421.2, 509.1, 神奈川 374.0, 152.1, 三重 159.3, オニクサ: 東京 527.0, 379.4, 320.6, 291.5, 420.0, 358.1, 520.6, 千葉 355.8, 静岡 360.6, 三重 226.5, 191.9, 高知434.0, 482.1, ドラクサ 千葉 291.7, 253.9, 東京 389.4, 453.1, 454.4, 644.1, キヌクサ: 東京 423.1, 836.9, 550.9, 神奈川 194.7, ネグサ: 千葉 191.9, トリアシ: 千葉 155.6, 210.6, 東京 340.6, 475.6, 神奈川 471.2, 東京 248.1, 三重 391.9, アラクサ: 東京 211.9, オゴノリ: 愛知 519.4, 山口 459.8, 香川 562.1, 長崎 108.7, イギス: 京都 351.3, エゴノリ: 青森 298.8, 六角 兵庫 141.2, オキウトグサ: 福岡 207.9, コンブ: 三重 285.5, アラメ: 東京 569.4

つぎに角寒5種, 粉末寒天2種についてその産地(県名)と硼酸量(ppm)を示す。

角寒天: A 長野 1031.0, B 長野 519.3, C 長野 1148.0 D 長野 657.9, E 長野 545.9, 粉末寒天: A 東京 645, B 東京 604, われわれは二種類の原藻より粉末寒天を製造し, このものの関係をみた。

寒天原藻中の硼酸	寒天中の硼酸
908 ppm	645 ppm
684 "	604 "

以上これまで得た結果をまとめると寒天原藻中の硼

酸量は 100~1,000 ppm で、テングサには平均 457.7 ppm, ヒラクサ 276.8 ppm, キスグサ 501.5 ppm, オニクサ 569.4 ppm, ドラクサ 414.4 ppm, トリアシ 327.7 ppm, オゴノリ 388.9 ppm, であり、寒天中には 600

~1,000 ppm 含まれていた。

文 献

- 1) 刈米達夫, 寿崎勇: 衛生試験, 40, 206(1932)
(昭和37年4月30日受付)

輸入食品の人工着色料について (第3報)

細 貝 祐 太 郎・天 野 立 雨

前報¹⁾に引き続きその後の試験結果について報告する。

試験結果

Table 1. Artificial color in imported foods

No.	Sample	Color	Identification of color
1	Edam Cheese	Red	Tartrazine(Y 4), New Coccine(R 102)
2	Oxtail Soup	Yellow	Sunset Yellow(Y 5)
3	Tomato Soup	Yellow	Sunset Yellow(Y 5), Tartrazine(Y 4)
4	Crushed Strawberry Jam	Red	Acetyl Red
5	Raspberry Jam	Red	Acetyl Red, Ponceau 3 R(R 1)
6	Collis Drops	Blue-Violet	Schwarz Nr 1, Ponceau 6 R
7	Assorted Drops	Red	Amaranth(R 2), Ponceau SX(R 4)
		Yellow	Tartrazine(Y 4)
		Orange	Sunset Yellow(Y 5), Orange 1(O 1)
		Green	Tartrazine(Y 4), Indigo Carmine(B 2)
		Violet	Amaranth(R 2), Indigo Carmine(B 2), Brilliant Blue(B 1)
8	Smarties Chocolate Beans	Red	Amaranth(R 2), Tartrazine(Y 4)
		Green	Indigo Carmine(B 2), Tartrazine(Y 4)
		Yellow	Tartrazine(Y 4)
		Brown	Tartrazine(Y 4), Amaranth(R 2), Indigo Carmine(B 2)
		Orange	Orange 1(O 1)
9	Maple Flavoring Tablets	Brown	Brilliant Blue(B 1), Amaranth(B 2), Tartrazine(Y 4)
10	Dried Plum	Red	New Coccine(R 102), Sunset Yellow(Y 5)
11	Pokies Candy Coated Chocolate	Brown	Ponceau 3 R(R 1), Amaranth(R 2), Tartrazine(Y 4), Sunset Yellow(Y 5), Indigo Carmine(B 2)
12	Limfjords-osters Caviar	Orange	Ponceau 3 R(R 1), Sunset Yellow(Y 5)
13	Love Hearts Drops	Black	Tartrazine(Y 4), Amaranth(R 2), Brilliant Blue(B 1)
		Red-Violet	Amaranth(R 2)
		Yellow	Tartrazine(Y 4)
		Orange	New Coccine(R 102), Tartrazine(Y 4)
		Green	Tartrazine(Y 4), Indigo Carmine(B 2)
14	Taveners Drops	Red-Violet	Amaranth(R 2)
		Yellow	Tartrazine(Y 4)

15	Matlows Hard Candy Buttons	Green Orange Red Red-Violet Yellow Green Orange	Tartrazine(Y 4), Indigo Carmine(B 2) Sunset Yellow(Y 5) Amaranth(R 2) Amaranth(R 2) Tartrazine(Y 4) Tartrazine(Y 4), Indigo Carmine(B 2) Amaranth(R 2), Tartrazine(Y 4)
16	Shirriff Strawberry	Red	Amaranth(R 2), Ponceau 3 R(R 1)
17	Shirriff Fruit Salad	Yellow	Sunset Yellow(Y 5)

注 カッコのなかの Y, R, B はそれぞれ黄色赤色および青色を, またこれらのつぎの数字は食用許可色素の許可番号を示す。

考 察

英国や西ドイツ製の菓子類中にはわが国では不許可の食用色素がしばしば用いられており, 輸入業者はこれらの国々の法規について良く知る必要がある。

文 献

- 1) 細貝祐太郎, 天野立爾: 衛生試報, **77**, 481 (1959)

(昭和37年4月30日受付)

食 品 中 油 脂 の 変 敗 に つ い て

川 城 巖・岡 田 太 郎・加 藤 三 郎・辰 濃 隆

変敗した油脂の毒性は古くから追究され, またその変敗度測定法に関しても多くの報告が見受けられる。しかし油脂そのものに比して食品中油脂については十分検討されていない。油菓子とか揚げ物類のごとく加工された食品はそのまま食べることが多いが, この場合他の香气によって変敗臭に気付かないことが多いと考えられる。特に最近, インスタントラーメン(即席用油揚げ中華そば)が多量に市販されているが, その内には各種の悪条件下に長時間放置される場合があると考えられ, すでに油脂変敗が主因と思われる中毒例があらわれている。

そこで著者らは市販インスタントラーメンの油脂変敗の程度および変敗と保存条件との関連を追求すると共に, 食品中油脂変敗試験法確立のための資料として次の実験を行なった。

実験方法および結果

変敗度の測定法はそれぞれつぎの方法により3者を併行して行なった。

POV(過酸化価)は International Chemical Union の Weeler 法の改良法^{1),2)}によった。結果は試料1 kg に対するミリ当量数であらわした。

DPH (2,4 Dinitrophenyl hydrazine 発色法) は

A. S. Henick らの方法^{3),4)}により, 試料 10 mg/5 ml に対する吸光度によってあらわした。

TBA (Thiobarbituric acid 発色法)^{4),5)}は試料 3 g を精秤し, CCl₄で溶かして共栓遠心管に移し, M/100 TBA 試液 10 ml および20%トリクロール酢酸 5 ml を加えて2分間よくふりまぜる。これを沸騰水浴中に10分間加熱し, ついで水浴中に10分間冷却する。これを遠心分離し, その水層を 530 mμ で測定した吸光度を TBA 値とした。

第1表に食用油脂類の測定結果を示した。テンブラ油はその名称による市販大豆油で, 他は局方品であるが, いづれも一年以上室内に放置してあったものである。品種による大差がみられ, また開放されてあったものの変敗の早いことがうかがわれる。

第2表は市販インスタントラーメンの採取時およびそれを室内放置したものから抽出した油脂の測定値である。各個体差が大きいため連続的な結果は得られなかったが, 変敗の進行がうかがわれる。市販品の採取および測定は11月, 経時変化は11月~翌年3月の室内暗所によるものである。

これら食品からの抽出はソックスレー抽出器によりエーテルを使用して行なった。エーテルは予め過酸化

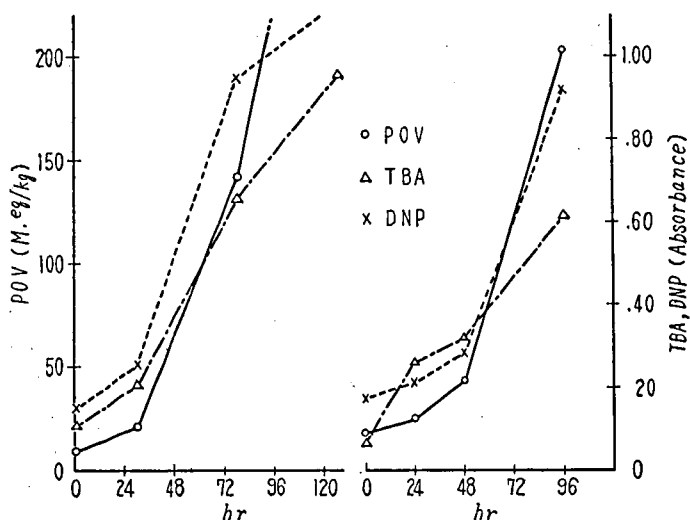
第1表 食用油脂類の測定値

油 脂	TBA	POV	DPH
テンブラ油A	0.105	12.5	0.140
〃 B (開放)	0.205	107.0	0.200
豚 脂A	0.020	13.6	0.120
〃 (開放)	0.030	14.7	0.155
オリーブ油	0.165	32.5	0.145
ツバキ油	0.075	4.0	0.050
ラッカセイ油	0.125	52.4	0.155
ゴマ油	0.095	48.2	0.095
ナタネ油	0.073	4.1	0.060
トウモロコシ油	0.085	2.5	0.100
ダイズ油	0.210	—	0.330
ヤシ油	0.025	3.5	0.080

第2表 市販インスタントラーメン中の
油脂の経時変化(冬期室内放置)

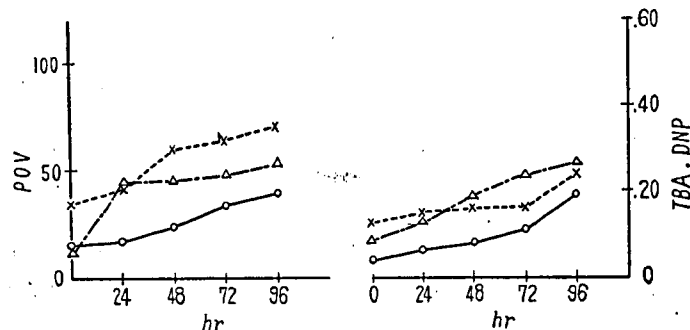
試 料		0ヶ月	1ヶ月	2ヶ月	4ヶ月
A	POV	9.0	10.0	21.7	31.2
	DPH	.125	.189	.550	.255
	TBA	.110	.150	.430	.230
B	POV	81.2	19.3	23.3	24.0
	DPH	.370	.200	.400	.245
	TBA	.060	.200	.450	.300
C	POV	9.4	17.8	21.2	31.1
	DPH	.100	.195	.320	.305
	TBA	.080	.180	.260	.290
D	POV	26.1	9.0	24.4	26.5
	DPH	.100	.150	.220	.320
	TBA	.185	.200	.320	.270
E	POV	23.3	20.5	24.8	29.8
	DPH	.320	.390	.430	.390
	TBA	.340	.295	.335	.340

物を含有しないことを確かめ、なるべく同一条件で抽出し、減圧下 N_2 気流中で溶媒除去して、操作中に起る油脂に対する影響を極力小さくかつ一定にする様注意した。



第1図 試料A, 63°(開放)

第2図 試料C, 63°(原包装)



第3図 試料A, 50°(原包装)

第4図 市販ラード, 50°

なお、ビスケット、クラッカー等に使用した油の保存性を、予め推定するために Oven test⁹⁾が行なわれている。(その1時間は原貯蔵の15日に相当するといわれている¹⁾。)これに準じ63°の恒温器内に市販インスタントラーメンを、原包装のまま及び開封(開放)して放置した場合の経時変化を第1~3図に示した。第4図は同時に行なった市販ラード(豚脂)の経時変化である。

これらの場合、臭気の感じられ始めるのは TBA, DPH とともに 0.3~0.4, POV 30~60 ぐらいからであったが、他の香気のため明瞭でなく、油脂組成によって相当異なる様である。

考 察

63°における経時変化と常温貯蔵との関連は未だ十分に求め得られなかったが、開放状態で変敗が早く、高温において著しく促進されることは確かめられた。例えば夏期、日射の強い場所などにおいては、日光の作用¹⁾と相まつて相当

速に変敗する危険性が考えられる。

なお、これらの測定法および抽出法は、条件によってその結果に差があり、変動も大きいので検討を要する点が多いと思われるが、本実験では比較値を求めたため、終始上記の方法で行なった。

文 献

- 1) L. Dugan: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 605 (1955)
- 2) 日本油化学協会編: 油脂化学便覧, p. 361 (1958),

丸善

- 3) A. S. Henick, M. F. Benca: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 88 (1954)
- 4) 熊沢恒: 油化学, **7**, 101 (1958)
- 5) 藤巻正生, 小田切敏: 農化, **28**, 963 (1954)
- 6) N. T. Joyner, J. E. McIntyre: *Oil and Soap*, **15**, 184 (1938)

(昭和37年4月30日受付)

七味唐がらしおよびふりかけの異物試験について

川 城 巖・宮 島 弘 衛・二 郷 俊 郎

1960年9月七味唐がらし中にコナダニ類が多数混在していたことで、全国的に問題となり、著者らも1961年1月より2月にかけて、都内各地区より七味唐がらし、ふりかけを買い集めたものについて、つぎのごとき方法にて行なった。この調査は東京都の援助によって行なったことを附記しておく。

実験材料および方法

七味唐がらしおよびふりかけを都内各地区のデパート、一般商店より購入したもので、七味唐がらしは10g、ふりかけは20gを用いた。

七味唐がらしの試験方法としては、試料10gを300mlの茄子型コルベンにとり、アルコール100mlを加え、還流冷却器をつけて水浴上に加熱し、約30分間煮沸する。室温まで放冷したのち、内容を1Lのワイルドマンフラスコに入れ、汙過水300mlを洗液としてフラスコを洗い、洗液をワイルドマンフラスコに合する。つぎにTween80を4g加えてよくかきまぜたのち、ガソリン25mlを加えてかきまぜる。しばらく静置(約1時間)後汙過水を静かに加え、ガソリンと下層液との境界面がくびれより約1cm程度上になるまで汙過水を静かに加え、ワイルドマンフラスコ法の常法にしたがって捕集する。また土砂等の重い異物は

上記試験をしたのち、ワイルドマンフラスコの上澄を傾瀉し、なるべく多くの溶液を流去し、残留物を直径15cmの定量汙紙上に吸引汙過して水分を除去し、80°でよく乾燥する。乾燥物を200mlのピーカーに入れ四塩化炭素100mlを加えて、ときどきかき混ぜながら約30分間放置する。浮遊物を流し去り、沈殿物を直径9cmの定量汙紙上に吸引汙過して移し、鏡検する。もし土砂の多い場合は、磁製ルッポで焼いたのち、秤量する。

ふりかけの試験方法としては、試料20gを300mlのピーカーにとり、これに2% EDTA-4ナトリウム溶液200mlを加えよくかき混ぜ、水浴上に約30分間、50°でかきまぜながら加温する。室温まで冷却したのち、内容をワイルドマンフラスコに移し、300mlの水を洗液としてピーカーを洗い、ワイルドマンフラスコに入れ、これに4gのTween80をアルコール10mlに溶かしたものを加え、よく混ぜ、10分間放置する。つぎにガソリン25mlを加え、ワイルドマンフラスコ法により行なう。

試験結果

第1表より第4表のごとくである。

第1表 各デパートより購入の七味唐がらし

デパート	製造元	容 器	異 物					
			ダニ	昆虫	昆虫片	ネズミの毛	その他	土 砂
A	h	ビニール袋 はかり売り	12	—	—	—	—	20(mg)

B	f	紙袋 はかり売り	19	—	—	—	—	10
C	a	プラスチック製ねじ蓋付 はかり売り	2	—	3	—	—	4
D	e	ひょうたん型木製 はかり売り	22	—	—	—	—	15
E	l	ビニール袋 はかり売り	5	—	—	—	—	8
F	b	かん入り はかり売り	—	—	—	—	—	16
G	a	紙袋内側アルミ箔 ビニール製真空包装	—	—	1	—	—	10

註：製造元 a, b は表 2 と同じ

第2表 各商店より購入の七味唐がらし

食料品店	製造元	容 器	異 物					
			ダニ	昆虫	昆虫片	ネズミ の毛	その他	土 砂
A	a	竹 筒	1	—	1	—	—	10(mg)
B	c	外 セロファン紙, 内 紙袋	77	—	8	1	—	20
C	c	ガラス瓶コルク栓付	6	—	10	1	—	20
D	c	外 セロファン, 内 紙袋	306	—	—	—	—	18
E	c	外 セロファン, 内 紙袋	124	—	6	1	—	18
F	c	外 セロファン, 内 紙袋	35	1	16	1	—	20
G	d	かん入り	11	2	1	1	—	25
H	d	紙 袋	17	1	7	—	—	13
I	d	かん入り, 内 ビニール	583	3	—	—	—	17
J	e	かん入り	3	1	10	1	—	25
K	e	かん入り	4	1	6	—	—	9
L	f	外 紙袋, 内 ビニール袋	1	—	—	—	—	10
M	g	外 紙袋, 内 ビニール袋	51	—	23	1	—	35
N	h	紙 袋	215	—	9	—	—	11
O	h	紙 袋	246	1	7	—	—	15
P	h	外 紙袋, 内 ビニール袋	73	4	5	—	—	17
Q	i	ビニール2重袋	3	—	5	—	—	17
R	i	ビニール2重袋	41	—	5	—	—	15
S	j	外 紙袋, 内 ビニール袋	5	—	—	—	—	12
T	k	外 紙袋, 内 ビニール袋	1	—	5	—	—	3

第3表 各デパートより購入のふりかけ

製造元	デパート	ふりかけの種類	包 装	異 物			
				ダニ	昆 虫	昆虫片	動物の毛
A	c	鮭・茶	内側ポリエチ, 外側ビニール加工一枚の袋	1	—	—	—
"	"	魚肉・卵	内袋ポリエチ, 外袋セロファン二重袋	65	—	—	—
"	"	鯛・茶	内袋ポリエチ, 外袋セロファン二重袋	1,336	11(幼虫)	18	ネズミ 1
B	a	ワカサギ魚肉	紙袋(秤り売り)	147	—	6	—
"	"	玉子・のり・ごま	"	—	—	3	—
"	"	ワカサギ魚肉(辛口)	"	3,482	2(幼虫)	14	—
"	"	鯉	"	1	—	1	—

B	a	鮭・茶	紙袋(秤り売り)	2	—	—	—
"	"	ワカサギ魚肉(特選)	"	36	1(幼虫)	15	ネズミ 1
"	"	ワカサギ(黒)	"	1,683	—	6	" 1
"	"	玉子・ごま・のり	"	50	—	8	—
"	"	ワカサギ魚肉(三色)	"	15,587	3	—	ネズミ 2
"	"	ワカサギ魚肉・のり・ごま	"	4,978	—	2	—
C	b	魚肉・のり・ごま	内側ポリエチ加工, 外側ビニール一枚袋	536	—	—	—
"	"	のり・ごま	内側ポリエチ, 外側ビニール加工一枚袋	3	2	2	—
"	"	こんぶ・茶・あられ	"	19	—	2	—
"	"	ごましお・あられ	"	4	—	—	—
E	e	魚肉・ごま	内側ポリエチ, 外側ビニール二重袋	3	—	—	ネズミ 3
A	d	魚削身(鮭, 鯛または鯉らしきもの)	紙袋	1	1(幼虫)	—	ネズミ 1
"	d	"	"	—	—	—	—
H	h	こんぶ	内側ポリエチ, 外側加工一枚袋	4	—	—	—
E	g	魚肉・のり・こんぶ	紙袋(秤売)	245	—	7	—
M	f	不明なれど魚の削片(鮭 or 鯉)	紙製経木(秤売)	7	—	2	—

第4表 各商店より購入のふりかけ

製造元	小売店	ふりかけの種類	包装	異物			
				ダニ	昆虫	昆虫片	動物の毛
A	a	鮭・茶	内側ポリエチ 外側ビニール加工一枚袋	3	—	—	ネズミ 1
"	b	"	"	5	1	2	—
"	c	魚肉・ごま・のり	"	21	—	—	—
"	c	玉子・のり	"	51	1(幼虫)	—	ネズミ 1
"	c	のり・玉子	内側アルミ箔加工 外側一枚袋	1	—	—	—
"	d	"	"	2	2(幼虫)	3	—
"	e	魚肉・ごま・のり	内側ポリエチ 外側セロファン一枚袋	207	—	—	—
"	f	鮭	内側ポリエチ 外側ビニール一枚袋	4	—	—	—
"	g	魚肉・ごま・のり	"	255	—	—	—
"	h	"	内側ポリエチ 外側セロファン加工一枚袋	47	1	5	—
"	h	のり・たまご	内側アルミ箔 外側ポリエチ一枚袋	—	1	—	—
"	i	玉子・のり	内側ポリエチ 外側セロファン一枚袋	45	—	—	ネズミ 1
"	i	のり(魚肉・ごま)	内側アルミ箔 外側セロファン一枚袋	16	5	9	—
D	j	のり・ごま	内側アルミ箔, 外側セロファン加工一枚袋	2,190	2	4	—
"	k	"	"	2,315	1	3	—
"	l	"	"	1,975	2	5	—
G	m	のり・こんぶ・抹茶	内側アルミ箔 外側紙加工一枚袋	—	—	—	—
"	n	"	"	—	—	—	—

I	o	のり・こんぶ・抹茶	コップ式ガラス瓶蓋付	3	—	—	—
J	p	魚肉(のり・ごま少量)	内側ポリエチ 外側セロファン二枚袋	98	1	—	—
K	q	魚肉(")	"	1,048	—	3	—

むすび

第1表より第4表までの結果から見て、はかり売りはダニ数が多い。また昆虫、昆虫片およびねずみの毛

等の多いことは、原料、製造場所、貯蔵等に不備なことをしめすものと思われる。

(昭和37年4月30日受付)

α -ethyl-thioisonicotinamide の抗菌性

橋本泰而・宮沢文雄

α -ethyl-thioisonicotinamide(ethioniamide または laboratory code number 1314 Th) は1956年フランスにおいて D. Libermann, M. Moyeux, N. Rist 及び F. Grumbach¹⁾ 等により合成され Pasteur 研究所の Rist²⁾ 一派による基礎的実験、またバリー大学 Brouet³⁾ らによる臨床的研究の成績からその抗結核作用が認められたものである。従来使用されて来た INAH, PAS, SM に対する耐性結核菌の発生による難治な結核症対策が重要な課題となっていて、今日新抗結核剤の出現は大きな期待が寄せられる所である。

我々も 1314 Th とともに構造上の類似から主として isonicotinic acid hydrazide(INAH) と比較しながら若干の実験を進めたのでここに報告する。

実験方法

(I) 1314 Th 及び INAH の一般細菌に対する抗菌力

供試薬剤を普通ブイヨンで種々の濃度に調製したのち普通ブイヨン新鮮培養菌を接種し、判定は24時間培養後の発育をもって行った。

(II) 抗酸性菌 *Mycobacterium* 607 に対する抗菌作用

a) 1314 Th および他の抗結核剤の *Mycobacterium* 607 に対する抗菌力

抗結核剤として 1314 Th, INAH の他に sodium para-aminosalicylic acid (PAS-Na) 及び streptomycin(SM) の4種を使用した。

実験方法は一般細菌に対する場合と同様であるが、効果の判定は 37°, 72 時間培養後の発育状態をもって行った。

b) 1314 Th 及び INAH 耐性獲得

供試薬剤を普通ブイヨンで系列的に種々の段階に濃度を調製し、供試菌を接種後 37°, 72 時間培養して発育の認められた濃度の培養管より次の段階の培養管へと継代を繰返し薬剤に拮抗して発育する状態を観察した

c) 交叉耐性

供試薬剤は 1314 Th, INAH, PAS-Na 及び SM の4種で普通ブイヨンをういて各薬剤を種々の濃度に調製し、これに上記の実験で得た 1314 Th 耐性菌と INAH 耐性菌の新鮮培養菌を接種し、37°, 72 時間培養を行った。

d) 1314 Th および INAH 耐性菌の抗酸性

1314 Th 耐性菌, INAH 耐性菌および原株の 37°, 72 時間ブイヨン培養液 1 ml を種々の濃度に調製した硫酸溶液の中に加え混合し 37° に保ち 10 分, 30 分, 1 時間, 2 時間ごとにその混合液の 1 白金耳をブイヨンに後培養した。

実験成績

(I) 1314 Th および INAH の一般細菌に対する抗菌力

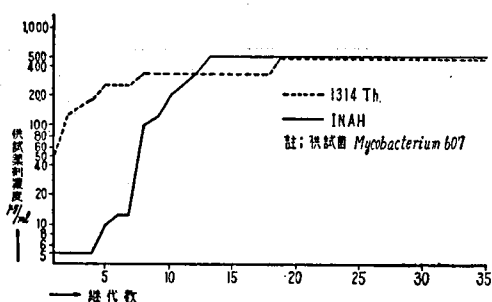
グラム陰性菌 (*Salmonella typhi* murium, *S. typhi*, *Shigella flexneri* 2a, *S. flexneri* 2b, *Escherichia coli* 0-1, *E. coli* 0-125, *Pseudomonas aeruginosa*, *Serratia marcescens*, *Arizona arizonae*, および *Proteus vulgaris*) に対しては両薬剤間の有意の差は認められずいずれも 1000 倍で無効であった。グラム陽性菌に対しては 1314 Th はブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* 209 p, *S. aureus* (寺島) および *S. epidermidis*) に 10,000 倍前後、枯草菌 (*Bacillus subtilis*) に 1000 倍で有効となり、INAH ではいずれも 1000 倍で無効であり、1314 Th の方が優れていた。

(II) 抗酸性菌 *Mycobacterium* 607 に対する作用a) 抗結核剤の *Mycobacterium* 607 に対する抗菌力

供試菌に対する抗菌力は INAH が最強で稀釈倍数 100,000, 次いで 1314 Th が 10,000, SM が 8,000 で有効, PAS-Na は 1,000 倍で無効であった。1314 Th および INAH はともに一般細菌より抗酸性菌に対する抗菌作用が強く, また *Mycobacterium* 607 に対しては 1314 Th より INAH の方が優れていた。

b) 1314 Th および INAH 耐性獲得

1314 Th は初代から耐性獲得の傾向を示し 19代で 1314 Th 耐性菌は原株の 10 倍濃度の 500 μ g/ml まで耐性が上昇したが, 35 代継代時においてもそれ以上の耐性の上昇は認められなかった, INAH では最初 4~5 代まで耐性獲得の傾向を示さなかったが 6 代頃より耐性獲得の兆候が現われ非常に急激に耐性が上昇し 12~13 代ですでに 1314 Th と同程度に達して原株の 100 倍濃度の 500 μ g/ml まで耐性が上昇した。しかし 35 代継代時においてもそれ以上の上昇はみられなかった (第 1 図参照)。



第 1 図 1314 Th および INAH 耐性獲得

c) 交叉耐性について

INAH 耐性菌は 1314 Th に稀釈倍数 5,000 で感受性であり交叉耐性を示さなかった。1314 Th 耐性菌も INAH に対して 8,000 倍感受性であるが原株の 100,000 倍感受性に比較すると若干 INAH に対する抵抗性が増しているようである。SM については 1314 Th 耐性菌も INAH 耐性菌もいずれも 50,000 倍でほとんど発育を抑制され 30,000 倍で完全に抑制されており交叉耐性を示さず, むしろ原株の 8,000 倍感受性に較べ若干感受性が高まっている感がした。PAS-Na については原株と同様 1314 Th 耐性菌, INAH 耐性菌, とともに 1,000 倍稀釈でも発育が認められた。

d) 1314 Th および INAH 耐性菌の抗酸性

原株についてみると 10 分間および 30 分間作用することにより硫酸の 6% 溶液まで菌の生存が認められたが, 1 時間処理では 4% 以上の溶液になると後培養に

よって発育を認めなかった。1314 Th 耐性菌では作用時間 10 分および 30 分で 2% 溶液まで菌の生存がみられたが 3% ではすでに後培養によって発育しなかった。これを上記の原株と比較してみるとすでに 10 分間で著しい差異がみられ, 1314 Th 耐性菌の抗酸性の減少が認められた。INAH 耐性菌についても全く同様な傾向であるがさらに傾向は強く 10 分間, 30 分間の作用で 1% 溶液までしか菌が発育しなかった。

考察および結論

1314 Th の H₃RV に対する抗菌作用については Rist⁴⁾, 戸田⁵⁾, 篠原⁶⁾, 河盛⁷⁾, 石田⁸⁾, 大平⁹⁾の報告によると, SM の約 5 倍, INAH の約 1/10 倍, PAS の約 1/200 倍であること, 薬物間の交叉耐性は認められない事等を報告しているが, 我々の供試菌 *Mycobacterium* 607 に対しても 1314 Th は SM より若干抗菌力は強く, また INAH の約 1/10 倍と大体 H₃RV に対する効果と殆んど同様の成績を得た。しかし PAS は全く抗菌活性を示さなかった。さらに試験管内で実験的に耐性獲得せしめた菌株についても 1314 Th と INAH あるいは 1314 Th と SM 間には交叉耐性は認められなかった。また Dunbar¹⁰⁾によって 1314 Th は抗酸性を消失せしめることを報告しているが, 我々の実験においても 1314 Th 耐性株, INAH 耐性株はともに原株と比較して酸に対する抵抗性が極端に減少しているのを実証した。なお戸田⁵⁾はマウス, モルモットで *in vivo* の実験を行い, その投与方法による治療効果の相異を報告しているが, 毒性が比較的少ない点, さらに前述の様に薬物相互間の耐性がない点などからして今後の結核症の治療に期待が寄せられるものと考えられる。

文 献

- 1) D. Libermann, M. Moyeux, N. Rist and F. Grumbach: *Compt. Rend.* **242**, 2409 (1956)
- 2) F. Grumbach, N. Rist, D. Libermann, M. Moyeux, S. Cals and S. Clavel: *Compt. Rend.*, **242**, 2187 (1956)
- 3) 堂野前維摩郷 他: 日本医事新報, 1897 (1960)
- 4) N. Rist: *Atti Soc. Lombarda Sic. Med. Biol.*, **11**, 388 (1956)
- 5) 戸田忠雄他: 日本臨床結核, **18**, 862 (1959)
- 6) 篠原研三: 日本医師会雑誌, **45**, 732 (1961)
- 7) 河盛勇造他: 第 8 回日本化学療法学会発表
- 8) 石田二郎他: 同 会発表
- 9) 大平一郎他: 同 会発表
- 10) J. M. Dunbar: *Ann. Inst. Pasteur*, **92**, 451 (1957)

(昭和 37 年 4 月 30 日受付)

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3報)

主として含窒素異項環化合物について (3)

宮沢文雄・橋本泰而・岩原繁雄・板井孝信

神谷庄造・夏目幸子・伊藤源三*

われわれは主に含窒素異項環化合物についてその生物学的作用について検討を進めているが、第1, 2報^{1,2)}に引き続いて昭和36年3月より昭和37年4月までに当所製薬研究部で合成された化合物20種について、エールリッヒ腹水癌細胞 (工腹水癌細胞) および細菌に対する作用を検討した。

実験方法

工腹水癌細胞に対しては従来 cylinder plate method (CP) および unstained cell count method を用いていたが、両者の成績は殆んど平行し、特に CP

により抗癌作用の認められた薬物はすべて後者の方法によっても認知できた。しかしながらスクリーニングの方法としては CP は後者より若干自然に近い方法と言えるので、CP 法のみでスクリーニングを進めることにした。細菌に対しては従来と全く同様で、ブドウ球菌、大腸菌、赤痢菌、カンジダ菌を用い、稀釈法でその作用を観察した。

実験成績

実験に用いた薬剤および成績は表に示す通りで、効果の判定規準は従来の方と同様である。

Table Results of experiments

No.	Compounds tested	Anticancer effect (CP)	Bacteriostatic effect (concentration $\mu\text{g/ml}$)
Pyridazine derivatives			
1	4-nitropyridazine 1-oxide ⁴⁾	32.0	209p: <100, Ew-10: <100 0-1: <100, 1012: <100
2	3-azidopyridazine 1-oxide ⁵⁾	—	—
3	6-azidopyridazine 1-oxide ⁵⁾	—	209p: 1000, Ew-10: 1000 0-1: 1000, 1012: 1000
4	3-azidopyridazine 1-oxide KCN adduct ⁶⁾	—	—
5	6-thiosemicarbazino pyridazine 1-oxide ⁵⁾	20.0	—
Quinoline derivatives			
6	4-azidoquinoline 1-oxide ⁵⁾	—	209p: 1000, Ew-10: 1000 0-1: 1000, 1012: 1000
7	1-ethoxy-4(IH) quinolone ⁷⁾	—	—
8	1-methoxy-4-azidoquinolinium methosylate ⁶⁾	—	209p: 1000, Ew-10: 1000 0-1: 1000, 1012: 1000
9	1-ethoxy-4-azidoquinolinium ethsulfate ⁶⁾	—	209p: 1000, Ew-10: 1000 0-1: 1000,
10	4-azidoquinoline 1-oxide KCN adduct ⁶⁾	—	1012: 1000,
11	4-ethyleneiminoquinoline 1-oxide ⁶⁾	—	209p: 1000, Ew-10: 1000 0-1: 1000, 1012: 1000
Purine derivatives			
12	7-methyl-6,8-diaminopurine ⁸⁾	—	—
13	7-methyl-2,6-diaminopurine ⁸⁾	—	—
14	7-methyl-2,6,8-triaminopurine ⁸⁾	—	—
15	7-methyl-2-chlor-6-aminopurine ⁸⁾	—	—

Fumio MIYAZAKA, Taiji HASHIMOTO, Shigeo IWAHARA, Takanobu ITAI, Shozo KAMIYA, Sachiko NATSUME and Genzo ITO: Screening Test on Anti-cancer and Anti-Microbial Actions. III. On Some Derivatives of Nitrogen-contained Heterocyclic Compounds (3)

* 昭和薬科大学

16	7-methyl-2-chlor-6, 8-diaminopurine ⁸⁾	—	—
17	7-methyl-2-chlor-6, 8-diazidopurine ⁸⁾	—	—
18	7-methyl-2-chlor-6-amino-8-ethoxypurine ⁸⁾	—	—
19	7-methyl-2, 6-dichlorpurine ⁸⁾	—	209p: 1000, Ew-10: 1000 0-1: 1000, 1012: 1000
20	7-methyl-2, 6,8-trichlorpurine ⁸⁾	20.0	209p: 1000, Ew-10: 1000 0-1: 1000, 1012: 1000

C.P: Diameter of blue inhibition zone by cylinder plate method(mm)

209p: *Staphylococcus aureus*. U5/41: *Escherichia coli* 0-1. Ew-10: *Shigella flexneri* 2a
1012: *Candida albicans*

総括および結論

Pyridazine 誘導体については活性 nitro 基を有する場合に in vitro で強い抗癌性および抗菌性を示すことを報告したが, 4-nitropyridazine 1-oxide は 3,6-dialkyl または 3,6-dialkoxy-4-nitropyridazine 1-oxide の母体であると同時に, その nitro 基は 3,6-dialkoxy-4-nitropyridazine 1-oxide と同程度の活性度を有しており, 生物学的作用もしたがって強いものであった。

quinoline 誘導体では 4-azidoquinoline 1-oxide とこれを母体とする一連の化合物に若干の抗菌作用が観察された。

purine 誘導体では 2 個以上の chlor が導入された検体に生物学的活性が認められ, その数が増すにつれ作用は強まるように思えた。

文 献

- 1) 中村正夫 他: 衛生試報, 78, 157(1960)
- 2) 宮沢文雄 他: 衛生試報, 79, 307(1961)
- 3) 宮沢文雄, 横本泰而: *Chemotherapy*, 10, 80 (1962)
- 4) 板井孝信, 夏目幸子: *Chem. Pharm. Bull.*, 投稿中
- 5) 板井孝信, 神谷庄造: *Chem. Pharm. Bull.*, 9, 87(1961)
- 6) 板井孝信, 神谷庄造: 未発表
- 7) 神谷庄造: *Chem. Pharm. Bull.*, 投稿中
- 8) 板井孝信, 伊藤源三: *Chem. Pharm. Bull.*, 投稿中

(昭和37年4月30日受付)

内毒素のウサギ血漿総コレステロールに及ぼす影響について

石 関 忠 一・岩 原 繁 雄

細菌々体とくに内毒素とコレステロールとの関係については, いまだその報告をみないが, 内毒素の生理作用実験の一部として, 著者らは, 今回赤痢菌 *Sh. flexneri* 2b K₈ 株の内毒素を用いて, ウサギの血漿総コレステロールに対する影響について検討した結果, 興味ある成績を得たので報告する。

実験材料及び方法

用いた内毒素は赤痢菌 *Sh. flexneri* 2b K₈ 株で普通ブイヨン (ポリペプトン 1%, 極東エールリッヒ肉エキス 1%, 食塩 0.2%) を用いて坂口コルベンにて毎分95回, 26°±2° で24時間振盪培養し集菌して, アセトン乾燥菌とし, 岩原ら¹⁾ の方法により抽出精製したものである。

ウサギは主として同腹産の牡で体重2,000g±500g のものを用い同腹の対を対照とした。血漿の分離は, 内毒素投与前および投与後の一定時間に耳静脈より, 10%クエン酸ナトリウムを 0.2 ml 加えた注射筒にて 4 ml 採血し, 2000 r. p. m, 10分間遠沈して血漿を分離し定量に供した。なお血漿総コレステロールの定量は Abell ら²⁾ の方法により抽出し比色定量を行った。

また一部のウサギには脂肪含量の比較的少い船橋農場製ウサギ用固型飼料を用い, それに日本薬局方ノリンを10%に加え, 風乾して与え, 内毒素との併用実験に供した。

実験結果

表にみられる如く内毒素の種々の量を静注すること

Chuichi ISHIZEKI and Shigeo IWAHARA: Influence of Endotoxin on the Total Cholesterol in Rabbit Plasma

により、多少の差はあるが、ウサギ血漿総コレステロールの増加がみられた。すなわち内毒素0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 投与にては投与前のコレステロール値と大差ないが、一部のウサギを除いて、1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ および 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 投与では、投与前に比し約50%, またはそれ

以上の血漿コレステロールの増加がみられた。これに対し各対照ウサギにおいては、その増減の度が少なく飼育条件や採血の刺激による変動も、ほとんどみとめられなかった。

家 兎 No.	性 別	内 毒 素 量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	投 与 前	投 与 後 時 間												最 高	最 低	備 考
				1	3	5	12	24	36	48	60	72	96	120	144	(%)	(%)	
1	♂	0.1	20.5	20.5	20.1	21.6	—	27.6	26.4	26.1	26.1	—	—	—	—	+34	-2	内毒素 No. 153
2	♂	1	40.8	42.0	41.2	41.2	—	60.1	—	—	—	—	—	—	—	+47	+1	"
3	♂	10	43.7	43.1	46.4	54.8	—	66.8	57.5	63.5	52.7	—	—	—	—	+53	-2	"
4	♂	100	31.1	—	—	30.2	—	62.8	64.8	60.8	—	47.0	46.1	48.5	—	+108	-3	"
5	♂	0	37.8	37.8	—	—	—	43.0	—	44.6	38.6	39.0	40.3	39.2	37.0	+18	-2	
6	♂	10	39.5	37.6	—	—	—	47.8	—	43.2	45.9	48.6	44.6	45.9	43.5	+23	-5	内毒素 No. 151
7	♂	10	31.4	31.9	30.3	—	—	51.4	—	51.4	51.4	44.9	35.1	31.6	33.2	+63	-4	"
8	♂	0	33.5	35.9	—	—	—	37.6	—	32.7	33.8	31.6	31.6	34.9	34.9	+12	-6	
9	♂	10	31.6	—	—	—	36.0	37.1	40.4	37.0	33.5	29.7	28.4	28.4	33.5	+27	-11	内毒素 No. 153
10	♂	10(2回)	38.4	—	—	—	32.7	39.7	39.5	41.6	32.4	37.6	36.5	35.9	32.7	+49	+11	"
11	♂	0	27.0	—	—	—	27.3	28.4	28.0	28.9	27.0	27.8	29.5	27.1	28.4	+9	0	
12	♂	10※	26.7	—	26.9	↓	—	31.3	—	41.5	—	37.8	43.2	43.1	37.7	+61	+1	内毒素 No. 166
13	♂	0※	26.4	—	26.7	↓	—	38.5	—	48.1	—	41.6	51.7	63.2	47.8	+135	+1	

※ 投与前は普通固型飼料を与えていたもので、→でラノリン10%加固型飼料に変え、24時間後に内毒素を投与した。

〔注〕 表中数字は血漿100 ml 中の総コレステロールの mg 数を示す。

また10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 2回投与、すなわち第1回投与後12時間後にさらに同量を投与したばあい、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 1回投与のばあいと大差はみられなかったが、血漿総コレステロール値の推移が若干延長されるようであった。

高コレステロール食の実験においては、ラノリン10%加固型飼料投与ウサギと、それに内毒素を10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 併用投与したウサギにおいては、著明な相関々係はみられず、むしろ単独高脂食の方が、血漿総コレステロールの増加率が高く投与後144時間目において、その値は約倍量が検出されたが、内毒素の単独10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 投与時と大差はなかった。

考察及び結論

赤痢菌から抽出精製した内毒素を用いて、ウサギの血漿総コレステロール値に対する影響をしらべた結果その増加率からみて、内毒素が脂肪代謝に何んらかの

役割をもっているのではないかと考えられるが、しかし、この実験でもわかる如く動物の個体差が相当にあることは考慮すべきで、また内毒素の他の生理作用との関連性についても追究しなければならない。

内毒素投与ウサギの血漿総コレステロールは少いもので20%, 多いものでは100%の増加を示し、その作用発現時間も、投与後24時間頃より上昇しはじめ約48時間から72時間持続する例が多かった。なお内毒素投与による血漿総コレステロール増量の機構の究明については今後の研究にまちたい。

文 献

- 1) 岩原繁雄, 大淵令子: 衛生試験, 75, 299(1957)
- 2) L. L. Abell, B. L. Betty, B. B. Bernard and E. K. Forrest: *J. Biol. Chem.*, 195, 357(1952)

(昭和37年4月30日受付)

内毒素のウサギ血糖に及ぼす影響について

中野和代・石関忠一・岩原繁雄

グラム陰性菌体およびその内毒素による実験的血糖上昇作用については、Zeckwerら¹⁾、Delafield²⁾、Boquetら³⁾、八島⁴⁾をはじめとして、古くから数多くの報告がある。これらの報告によればグラム陰性菌の全菌体または内毒素のいずれを用いたばあいにも過血糖がみとめられているが、血糖作用物質の主体が菌体成分のどの分画に存在するかは明らかにされていない。われわれが今回おこなった実験目的はこの点を明らかにすることと、もしも内毒素が血糖上昇作用を標示したばあいには血糖値の変動を内毒素の生物学的定量に利用できるかどうかを検討することであった。

実験材料および方法

使用菌株は赤痢菌 *Sh. flexneri* 2b K₃株で湿菌の場合は普通寒天平板培養菌の生理食塩液浮遊液に0.2%にホルマリンを加えて殺菌したものをを用いた。

内毒素は普通ブイオン（ポリペプトン1%、極東エールリッヒ肉エキス1%、食塩0.2%）を用いて26°、24時間振盪培養してえられた菌体から岩原ら⁶⁾の方法にならって抽出精製した Lot No. 153を用いた。湿菌、内毒素ともその注射液量が1 ml/中に含有されるようにして投与した。実験に供したウサギはできる限り同腹産の雄で2 kg 前後のものをを用いた。購入後約

第1表 内毒素投与時の血糖値の変化

	ウサギ No.	性 別	体 重 g	血 糖 値 mg/100ml														血最高 糖增加 値量
				注 射 前	注 射 後 20分	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	分		
対 照	1	♂	2,395	80	90	94	83	107	91	91	93						+26	
	2	♂	2,250	85	88	103	90	92	113	111	93						+28	
	6	♂	2,000	96	94	96	93	92									0	
生理食塩液	7	♂	2,000	91	93	95	96	98									+7	
	18	♂	2,215	100	99	109	103	97	104								+9	
	19	♂	2,310	101	118	102	96	100	100								+17	
K ₃ No. 153 20μg/kg (皮下注)	8	♂	2,025	93	93	90	90	91									0	
	9	♂	2,100	93	95	90	92	92									+2	
K ₃ No. 153 40μg/kg (皮下注)	10	♂	2,450	102	108	102	111	110									+9	
	11	♂	2,000	96	96	87	101	104									+8	
K ₃ No. 153 40μg/kg (静注)	20	♂	2,400	98	91	165	155	129	142								+67	
	21	♂	2,390	93	98	110	105	117	113								+24	
K ₃ No. 153 100μg/kg (静注)	1	♂	2,435	99	109	111	130	132 (死亡)									+33	
	2	♂	2,125	96	111	127	174	(死亡)									+78	
	3	♂	2,365	92	98	99	129	131	152	心採血 (死亡)							+60	
	4	♂	2,205	97	80	103	122	129	177	心採血 (死亡)							+80	
	5	♂	2,315	90	95	83	131	150	153	135	心採血 (死亡)						+63	

・ 点位置は採血時間を示す。

Kazuyo NAKANO, Chuichi ISHIZEKI and Shigeo IWAHARA: Effect of Endotoxin on Blood Sugar of Rabbits

第2表 全菌体投与時の血糖値の変化

	ウサギ No.	性 別	体 重 g	血 糖 値 mg/100ml														血最高 増加 値量
				注 射 前	注 射 後 20分	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240		
対 照 生理食塩液	21	♂	2,675	95	95	93				95			93				0	
	24	♂	2,440	102	109	103			110	113			104				+ 8	
	28	♂	2,000	93		93			95	92			93				+ 2	
K ₃ 0.5mg/kg (静注)	22	♂	2,295	92	102	104			102	97			108				+12	
	23	♂	1,980	103	105	97			109	103			108				+ 6	
K ₃ 1 mg/kg (静注)	24	♂	2,265	84	91	89			95	105			100				+21	
	25	♂	2,425	90	95	93			106	108			96				+18	
K ₃ 2 mg/kg (静注)	21	♂	2,830	94	89	98			103	101.5			103				+ 9	
	20	♂	2,600	91	99	105			110.5	115			98				+24	
K ₃ 4 mg/kg (静注)	19	♂	2,530	90	84	103			98	101			101.5				+13	
	26	♂	2,380	102	94	93			104	124			110.5 心採血				+22	
K ₃ 8 mg/kg (静注)	27	♂	2,490	94	96	120			104	108		131.5	(死亡)				+ 37.5	
	26	♂	2,440	89	98	111			118	215			335				+ 246	

・ 点位置は採血時間を示す。

10日間飼育し、実験前約16時間絶食させたのち実験に供した。採血はウサギ耳静脈より0.1 mlずつとって血糖の定量に供した。定量法は、主に Hagedorn-Jensen⁶⁾法により一部 Somogyi-Nelson⁷⁾法によりおこなった。

実験結果および考察

内毒素を投与したばあいの血糖に対する影響は第1表のごとくで、40 μ g/kg または 100 μ g/kg 静脈注射例では、注射後約60分頃より上昇し始め、120分前後で最高値を示し、投与前に比べ30～80%の血糖値の上昇がみられた。なお 20 μ g/kg または 60 μ g/kg を皮下注射したばあいには著明な血糖上昇作用はみられなかった。

全菌体を投与したばあいの結果を第2表に示した。8 mg/kg 投与のばあい極端な上昇(+246%)を示したが、4 mg/kg 以下の投与量では著しい血糖値の変動は示さなかった。

一般に言って動物が死に至る程度の量を投与したばあいに血糖値の上昇も著しい傾向があった。

いずれのばあいにおいても血糖値の明瞭な下降はみとめられなかった。

以上の実験結果からは血糖作用物質の主体が菌体の内毒素分画に存在するものであるかどうかという問題

に対する結論を下すことはできなかった。

また、投与量の変化に対する反応量の変化が比較的小さいため、血糖値の変動を菌体成分の生物学的定量に利用することは困難と考えられる。

なお、菌体成分に対するウサギの感受性は血糖値についても著しい個体差を示すことが明らかにされた。

文 献

- 1) I. T. Zekwer and H. Goodell: *J. Exp. Med.*, **42**, 43(1925); C. L. Evans and I. T. Zeckwer; *Brit. J. Exp. Path.*, **8**, 280(1927)
- 2) M. E. Delafield: *J. Path. Bact.*, **34**, 177(1931), *ibid.*, **35**, 53 (1932); *Brit. J. Exp. Path.*, **15**, 130(1934)
- 3) P. Boquet et Y. Izard: *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **145**, 351(1951)
- 4) 八島巖; 日本細菌学雑誌, **6**, 451(1951)
同 誌, **7**, 19(1952)
同 誌, **7**, 75(1952)
- 5) 岩原繁雄, 大淵令子: 衛生試験, **75**, 299(1957)
- 6) Hagedorn-Jensen: *Biochem. J.*, **135**, 46(1923)
- 7) M. Somogyi: *J. Biol. Chem.*, **160**, 61(1945); *ibid.*, **174**, 189(1948)

(昭和37年4月30日受付)

オゾンの殺菌力に関する実験

栗栖 弘光・岩原 繁雄

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が、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り、吾々もオゾン濃度と殺菌との関係について実験を行なって報告をしたが^{1,2)}、今回は主に理美容器具等の殺菌に応用するための二・三の実験を行なったのでその結果について報告する。すなわち、培地上に塗抹した *Microsporum gypseum* の胞子に対するオゾン濃度と殺菌時間の関係、*Staphylococcus aureus* 209 P 及び *E. coli* を用いて乾燥状態の菌に対する殺菌効果、生理食塩液中の菌に対する殺菌効果、及びヒマシ油、樟油、ボマード、自動車用エンジンオイル等の油類の中の菌に対する殺菌効果について実験を行なった。

実験方法及び成績

1. 培地上に塗抹した *Microsporum gypseum* の胞子に対するオゾン濃度と殺菌作用の関係

オゾン殺菌灯はオゾン管形式M型9Wを1灯使用し一次電圧を50Vから90Vまで変化させてオゾン濃度を0.1 mg/l から0.6 mg/l まで変化させた。容器は34 cm×24 cm×37 cm (約30 l) の金属製で前面は透明な合成樹脂板で出来ており、内部はメラミン白色塗装がしてあるものを使用した。実験は *Microsporum gypseum* の胞子を Tween 80 を0.2%に加えた滅菌蒸溜水に浮遊させ、1 cc 中、約 7.6×10^2 から 31×10^2 個の菌液を使用した。

オゾン濃度は0.1 mg/l から0.6 mg/l について行ない、培地は Waksman 寒天培地を用いた。培地上に *Microsporum gypseum* の胞子を塗抹したペトリ皿を前記オゾン濃度を保たせてある容器内に置き、一定の時間オゾンを作用させたのち取り出し、30° 48時間培養し、発育した菌数を測定した。別にオゾンを作用させない胞子塗抹平板を対照として培養し、これから求めた菌数と、オゾン作用後、生残った菌数とから殺菌百分率を求めた。この実験成績は第1表に示す通りであり、0.1 mg/l の濃度では60分間作用させた殺菌効果は97.4%であったが、オゾン濃度の上昇にともな

って殺菌効果は急に増大するが、0.3 mg/l から0.6 mg/l の間ではオゾン濃度の上昇ほどには殺菌効果の上昇は見られなかったが、オゾン濃度の上昇につれて殺菌時間は短縮されることが見られた。

第1表 *Microsporum gypseum* に対するオゾンの殺菌効果

時間 濃度 (分) mg/l	殺 菌 百 分 率							
	5	10	15	20	25	30	45	60
0.1	—	45.5	—	54.5	—	68.6	82.3	97.4
0.15	—	—	64.6	—	—	98.9	99.5	99.7
0.2	—	—	96.3	—	—	99.5	100	99.9
0.3	—	91.2	95	99.4	99.7	—	—	—
0.4	—	95.2	99.4	99.7	99.8	—	—	—
0.6	34	88	99.8	—	—	—	—	—

2. 乾燥状態のブドウ球菌に対するオゾンの殺菌効果

乾燥状態のブドウ球菌に対するオゾンの殺菌実験は *Staph. aureus* 209 P 株を 37° 24 時間 ブイヨン培養

第2表 乾燥 *Staph. aureus* 209 P 株に対するオゾンの殺菌効果

時間 濃度 (分) mg/l	殺 菌 百 分 率				
	2	5	10	15	20
0.6	99.8	100	100	100	100

したもの滅菌生理食塩液で稀釈した菌液0.1cc をペトリ皿内面に直接塗抹し、フラン器中で約1時間放置して乾燥させた後これを取り出し、約12 l の木製容器 (30 cm×20 cm×20 cm, 内面ポリエチレンシート張り) を用い、オゾン濃度を0.6 mg/l に一定にした中に入れ一定時間作用させた後ペトリ皿を取り出し、滅菌生理食塩液 2 cc を加えて菌を浮遊させた後、普通寒天培地を加えて混釈して平板とし、37° 24時間培養し発育した菌数と対照の菌数とから殺菌百分率を求めた。実験成績は第2表に示す様に5分間以上の作用では100%の殺菌効果を示した。この結果よりブドウ球

菌では普通の乾燥状態ではオゾンが殺菌作用を示すことが認められた。

3. 生理食塩液中の菌に対するオゾンの殺菌効果
ブイヨン培地で 37° 24時間培養した菌液を滅菌生

第3表 水溶液中の菌に対する殺菌効果

オゾン 濃 度 mg/l	菌株 ↓	菌液 cc → 水深 mm →	殺 菌 百 分 率			
			0.5	1	2	4
			0.9	1.8	3.6	7.2
0.6	<i>E. coli</i>		100	99.9	92.0	84.0
	<i>Staph. aureus</i> 209 P		100	99.9	93.7	83.5

理食塩液で1万倍に希釈した菌液を小型ペトリ皿（直径約2.6 cm）に入れて、種々の深さの液層としたものを実験2と同じ装置に入れ30分間作用させた後、その菌液の0.25 cc～1 ccを採取してペトリ皿に入れ培地を加えて混釈し、平板にして 37° 24時間培養した後発生した菌数と対照の発育菌数より殺菌効果をしら

べた。その成績は第3表に示す。液層の深さが約0.87 mm 以下ではオゾンの作用により強い殺菌作用が見られたがそれ以上の深さでは大きな殺菌効果は得られなかった。

4. 油の中に混在するブドウ球菌に対するオゾンの殺菌効果

第4表 油の中に混在する *Staph. aureus* 209 P 株に対する殺菌効果

塗 抹 法	油の種類 ↓	対 照 菌 数 時間 (分) → ↓ 数	生 残 菌 数			
			30	60	120	240
培 地 面	ヒ マ シ 油	約 10000	0	0	0	0
	椿 油	約 10000	25	55	60	16
	ボ マ ー ド	約 10000	51	0	0	0
	エンジンオイル	約 10000	約10000	約10000	約10000	約10000
ガラス面	ボ マ ー ド	約 10000	0	0	0	0
	エンジンオイル	約 10000	約10000	約10000	0	0

ヒマシ油、椿油、ボマード（植物油製品）、および自動車用エンジンオイル（酸化防止剤混入製品）を選び、これ等に凍結乾燥した *Staph. aureus* 209 P 株の粉末を少量加えて良く混合したものを、表面を乾燥した培地平板に一白金耳塗抹し、全面に広げて薄膜状にしたものをオゾン濃度を0.6 mg/l に一定にした容器（約12 l）の中に入れ各時間作用させた。（ボマード及びエンジンオイルは更にペトリ皿内面に直接塗抹し薄膜にしたものについても試験を行なった）。37° 24時間培養して発生した菌数と対照平板の発育菌数から殺菌効果を検べた。その結果は第4表に示す様にヒマシ油では30分間の作用で殺菌されたが、椿油では殺菌効果が劣ることが認められた。ボマードでは1時間の作用で殺菌されたが、エンジンオイルは殺菌効果は余り認められなかった。ペトリ皿に直接塗抹した場合もほぼ同

じ様な成績を示したがエンジンオイルでは2時間以上の作用で殺菌効果が認められた。

む す び

1) オゾンにより *Microsporium gypsum* を殺菌するには0.3 mg/l 程度以上の濃度で使用するのが濃度及び作用時間から見て適当と考えられる。更に短時間の殺菌を目的にする場合には更に高濃度のオゾンを使用する必要があると思われる。

2) 普通の乾燥状態の菌でもオゾンにより殺菌することが可能と考えられる。

3) 水中にある菌に対しては、オゾンの殺菌効果は期待できないと考えられるが、特に液層が1 mm以下の場合では殺菌することが認められた。

4) 油等と混在する菌に対してはボマードの様な粘度の高い油でも薄膜状になり且つ酸化される性質のも

のでは殺菌作用を示したが、酸化しにくいエンジンオイルの様な鉱物油とか、同じ様な性質を持ったものでは殺菌されにくいことが認められた。

本実験のオゾン濃度は電気試験所加納享一氏の測定結果にもとづいた。

文 献

- 1) 加納享一, 岩原繁雄, 栗柄弘光: 公衆衛生, 24, 507(1960)
- 2) 岩原繁雄, 栗柄弘光, 山手昇, 加納享一: 衛生試験, 78, 151(1960)

(昭和37年4月30日受付)

肉類に発生した糸状菌(第3報) *Chrysosporium pannorum* のプロテアーゼ

稲 垣 尚 起

糸状菌の産生するプロテアーゼについては多くの研究があり、近年急速な進展をみせている。その対象となっている糸状菌の種類も *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Paecilomyces* 属菌^{1,2)} などにわたっている。

著者は牛肉上に発生した糸状菌を分離培養し、その分類学的検索を行った³⁾ が、さらにそれら分離糸状菌の蛋白分解性の調査を試みた結果、アルカリプロテアーゼを強力に産生する1菌株 *Chrysosporium pannorum* を見出したので、その菌学的性質、培養、酵素活性などについて報告する。

実験材料および方法

1. 使用菌株 1960年、と場冷蔵室内の牛肉上に発生した糸状菌中、*Aspergillus* 1, *Penicillium* 5, *Yeast* 2, *Mucorales* 1, その他の不完全菌6菌株の計15菌種を使用した。

2. 培地および培養方法

(1) 培地 各菌株中、*Aspergillus*, *Penicillium* は Czapek 液体培地 (pH 4.8), 他は ポテトグルコース 液体培地 (pH 5.4) を使用した。

(2) 培養法 各液体培地を 200 ml 容三角フラスコに 50 ml 宛分注し、滅菌したのち、斜面培養した各菌株を1白金耳接種し、25°で振とう培養(振幅 5 cm, 振とう数115回/分)した。

3. 酵素液 培養5日後、冷却してから遠心分離または汙過して菌体などの固形物を除去した培養液を用いた。

4. 蛋白分解力の測定法

(1) カップ法 ベトリ皿に2%寒天液20 ml を流し

込み、固化後、カゼイン1%を含む1%寒天液(磷酸緩衝液で pH 5.5 にする) 5 ml を加えて固化させたのち、カップを静置し、その中に酵素液を充たす。35°で20時間放置後、カゼイン消化部の透明円直径を測定し、酵素活性の有無および大凡その強さを知った。

(2) カゼイン-Folin 法 荻原のカゼイン-Folin 比色法を若干修正して使用した。酵素液 1 ml に1%カゼイン溶液 3 ml (各 pH に緩衝液で調節) を加え、35°で30分反応せしめる。正確に30分経過後、反応液に蛋白沈殿試液 (0.4 M CCl_3COOH) 3 ml を加え、35°で20分放置したのち、生成せる蛋白沈殿を識別する。汙液 1 ml は純水 1 ml, 0.55 M Na_2CO_3 溶液 5 ml および3倍稀釈の Folin-Ciocalteu 液 1 ml を加え、35°に20分間放置すると、混合液が青色を現わすからその吸光度(波長660 m μ)を測定し、盲験値を差し引いて補正值を求めた。盲験には酵素液-蛋白沈殿試液-カゼイン溶液の順に混合したものをを用いた。

実験結果

1. カップ法によるプロテアーゼ活性のスクリーニ

第1表 牛肉から分離した糸状菌の蛋白分解力

菌 種 名	透明円直径(mm)
<i>Penicillium viridicatum</i>	14
<i>Penicillium cyclopium</i>	12
<i>Penicillium martensii</i>	16
<i>Alternaria tenuis</i>	12
<i>Phialophora sp.</i>	24
<i>Chaetostylum fresenii</i>	12
<i>Chrysosporium pannorum</i>	34

ング カゼイン消化部の透明円直径の測定結果より供試15菌株中、6菌株がプロテアーゼ活性を有することが明らかとなった。

2. カゼイン-Folin 法によるプロテアーゼ活性の測定 前項の試験結果からプロテアーゼ活性の認められた菌株についてカゼイン-Folin 法でそれらの活性を測定した。pH 6.0で測定した結果、*Chrysosporium pannorum* I-112は強力なプロテアーゼ活性を示したが、他の菌株では本法によって活性測定は不可能であった。

3. *Chrysosporium pannorum* の菌学的性質

本菌の分類学的性状の詳細についてはさきに報告したが、わが国で初めて分離記載された菌株で、格⁴⁾は南極の土壌より分離している。共に冷所より分離されたことより、本菌の発育と温度の関係を観察した。本菌の発育は20°で最も良好、25°が次いで良好、15°もかなり良好であったが、30°では不良であった。従って本菌の発育に対する最適温度は20°附近、最高温度は30°附近、最低温度は5°附近である。

4. *Chrysosporium pannorum* のプロテアーゼ活性

(1) プロテアーゼ活性に及ぼす pH の影響

Chrysosporium pannorum がプロテアーゼ活性を有することを知ったが、これらの性質を明らかにするため、まづプロテアーゼ活性に及ぼす pH の影響を調べた。活性の測定はカゼイン-Folin 法を用い、次のような緩衝液を使用した。酸性側：グリシン-塩酸、中性側：磷酸ソーダ、アルカリ側：グリシン-水酸化ナトリウム。この結果は第1図に示す通りで *C. pannorum* のプロテアーゼは至適 pH が 9.0 附近に存在するアルカリプロテアーゼであることが明らかになった。

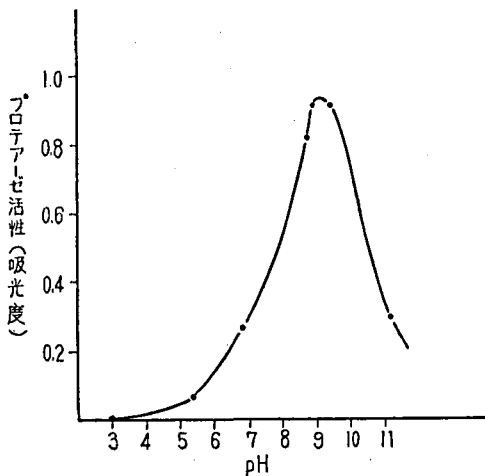


Fig. 1. プロテアーゼ活性に及ぼす pH の影響

(2) プロテアーゼ活性に及ぼす時間と温度の影響

まづ、プロテアーゼ活性に及ぼす作用時間の影響を pH 9.0, 35°で検討した。その結果作用初期40分間においては活性度は時間に比例することが認められ、1～2時間後に最高プロテアーゼ活性を示した。

つぎに15°, 25°, 35°, 45°の各温度でそれぞれ pH 9.0, 30分作用させて活性度を測定した。その結果、この条件下では25°より45°までの間では温度の上昇とともに活性度は高くなる。40°と45°においては活性度に殆んど差はなく、この附近の温度が最適温度であると考えられる。

(3) 培養中のプロテアーゼ活性の変化 *C. pannorum* を150 ml の培地に生育させて経時的に試料を採取し、プロテアーゼ活性を測定した。第4図はこの結果を示している。図より明らかなように活性は本菌の生育につれて経時的に増大し、5～6日前後が最高になった。すなわち生育が対数期から定常期に移行した直後が最も活性の強い時期であると考えられる。

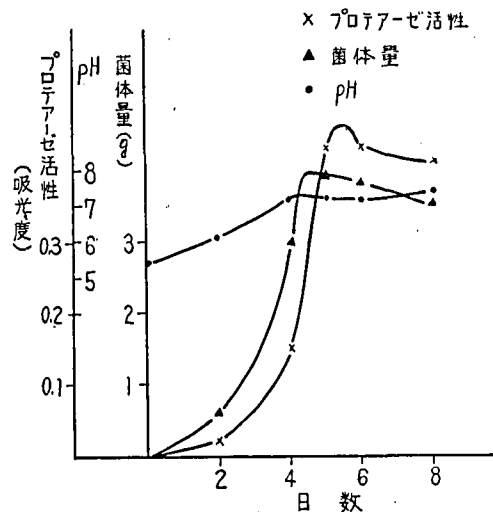


Fig. 2. 培養中のプロテアーゼ活性の変化

(4) プロテアーゼの安定度に及ぼす pH の影響

この酵素を詳細に検討するため、まづ安定度に及ぼす pH の影響を調べた。すなわち酵素液を塩酸および水酸化ナトリウム液で所定の pH に調節し、20時間放置した後、冷却し pH 9.0 に再調節する。カゼイン-Folin 法で活性の測定を行い、残存活性度を調べた。使用した酵素液は培養液を硫酸アンモンにて塩析したのち、析出物を蒸留水に溶解し、流水に対して一夜、蒸留水で12時間と十分に透析したものである。pH 4.0～7.0では殆んど100%近くに残存率を示したが、8.0～10.0では95～75%失活が認められ、3.0および11.0ではほぼ完全に失活した。また緩衝液を用いた場合で

も pH 4.0~8.0 では失活は認められなかった。培養中においては第 4 図で明らかなように培養液の pH はこの安定 pH 域に保持されていることが明らかである。

(6) プロテアーゼの安定度に及ぼす温度の影響 この酵素の安定度に及ぼす温度の影響を調べるため各温度の水浴中に 10 分間浸漬したのち、直ちに冷却しカゼイン-Folin 法で残存活性を測定した。その結果 40°でも 10% ほど失活し、60°では 95% 失活することが明らかとなった。

考 察

糸状菌の産生するプロテアーゼに関する研究は古くからおこなわれており、*Aspergillus* 属菌ではかなり詳細に検討されている。また糸状菌産生プロテアーゼの分類に関しても松島⁹⁾によって大体 pH 2~3 で作用する酸性プロテアーゼ、pH 5 付近で作用する微酸性プロテアーゼ、pH 7 付近で作用する中性プロテアーゼ、さらにアルカリ性で作用するアルカリプロテア

ーゼの 4 種とされている。*Chrysosporium* 属菌の産生するプロテアーゼに関する研究は未だみられない。本実験において *C. pannorum* の産生するプロテアーゼは pH 9.0 付近で作用するアルカリプロテアーゼであると考えられ、かかる糸状菌が冷蔵中の牛肉に発生していることから変敗に大きく関与することも想像され、品質および食品衛生上に大きな危惧をいだかせるものである。

文 献

- 1) 福本寿一郎: 醸工誌, 38, 543 (1960)
- 2) 友田宜孝他: 微生物工学講座, 5, 155 (1956), 共立出版
- 3) 稲垣尚起, 高橋義光: 衛生試験, 79, 297 (1961)
- 4) 椿哲介: Biological Results of the Japanese Antarctic Research Expedition, 14 (1961)
- 5) 松島欽一: 農化, 32, 215 (1958)

(昭和 37 年 4 月 30 日受付)

有 機 錫 化 合 物 の 防 黴 力 試 験

宇 都 宮 則 久・穂 村 多 美

今日までに非常に数多くの、一般に R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 , $RSnX_3$ であらわす有機錫化合物が合成されており、dibutyltin 化合物などは塩化ビニル樹脂の安定剤、ゴムの抗酸化剤、重合の触媒として工業的に多量に用いられている。その他に家畜の駆虫剤、防黴剤などとしても用いられ、一部の化合物についてはかなりの効力があると報告^{1,2)} されているが、わが国において実際に用いられるようになったのは最近のことである。弓削³⁾, 宇都宮⁴⁾, 坂部⁵⁾ らは bis tributyltin oxide について検討し、優れた防黴性と衛生加工剤として利用しうる可能性があることを報告している。われわれは布地などに対する防黴剤を検索する目的で、新しい 8 種の錫化合物を含む 15 種の tributyltin 化合物について、16 種の糸状菌に対する防黴力の試験管内試験を行なったので報告する。

試料および試験方法

1. 試 料

分与を受けた試料は tributyltin のエステル型

$[(C_4H_9)_3SnOCOR]$ 6 種, エーテル型 $[(C_4H_9)_3SnOR]$, $[(C_4H_9)_3SnSR]$ 3 種, ハロゲン化合物 $[(C_4H_9)_3SnX]$ 5 種および bis tributyltin oxide (TBTO) であり, sodium pentachlorophenolate (PCP-Na), phenylmercuric acetate (PMA) と比較した。

2. 検液の調製

水に均一に溶解しない試料については高濃度のアルコール溶液をつくり, tween 80 を加えたのち滅菌したワックスマン液体培地で無菌的に希釈し, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20……100, 200, ……500 万倍の各段階の希釈液をつくった。ただしアルコール濃度は 1% 以下, tween 80 は 0.02% 以下になるように調製した。試験管に 10 ml ずつ分注し, 無菌であることを確かめた。

3. 供試菌, 接種菌液および試験方法

主に JIS カビ抵抗性試験方法⁶⁾ 記載の糸状菌を用いた。

Mucor spinescens (M.sp.)

Rhizopus nigricans S. N. 32 (R.nig.)

Aspergillus flavus ATCC 9643 (*A. fla.*)
Aspergillus fumigatus IAM 2612 (*A. fum.*)
Aspergillus niger ATCC 6275 (*A. nig.*)
Aspergillus terreus (*A. ter.*)
Penicillium citrinum ATCC 9849 (*P. cit.* ATCC)
Penicillium citrinum NRRL 607 (*P. cit.* NRRL)
Penicillium notatum (*P. not.*)
Cladosporium herbarum IAM F. 517 (*C. her.*)
Fusarium moniliforme USDA 1004. 1 (*F. mon.*)
Pullularia pullulans IAM. F 24 (*P. pull.*)
Chaetomium globosum ATCC 6205 (*C. glo.*)
Myrothecium verrucaria USDA 1334.2 (*M. ver.*)
Trichophyton mentagrophytes No. 5809 (*T. ment.*)
Trichophyton rubrum No. 6203 (*T. rub.*)

バレイシ・煎汁寒天培地で、28°, 7~10日間培養した新鮮孢子4白金耳を湿润剤添加殺菌水⁶⁾ 10 ml に浮遊せしめた接種菌液を1滴(先端の細いメスピペットによる)ずつ各試験管に接種したのち28°で14日間培養した。

4. 判定

肉眼的に糸状菌発育の有無を、試料を含まない培地における糸状菌発育と比較して判定し、糸状菌発育を抑制した最高稀釈倍数をもって結果を表わした。

実験結果および考察

実験結果は Table 1 に示すとおりであり、エステル型試料では tributyltin palmitate をのぞく他の5試料が TBTO とほぼ同じ防黴力を示し、エーテル型試料では tributyltin phenoxide, tributyltin p-cresol-oxide, tributyltin benzylmercaptide の順にこれも TBTO とほぼ同じ効力を示した。またハロゲン化合物では tributyltin chloride について fluoride, bromide, iodidem も、いずれも TBTO に近い効力を表わした。また前記各試料の防黴力は tributyltin palmitate をのぞき、いずれも PCP-Na より明らかに高く PMA よりも高い。われわれの得た tributyltin acetate の *R. nig.*, *A. nig.* に対する結果が van der Kerk ら²⁾ の結果よりも低いようであるが、対照にした PMA の結果から比較検討すると、この相違は試験方法、培養方法の違いに由来すると思われる。また tributyltin oxide の *R. nig.*, *A. fum.*, *A. ter.*, *P. cit.*, *F. mon.*, *P. pull.*, *C. glo.* などに対する防黴力が坂部⁶⁾ の報告にみられる結果より若干高いが、これも同様の理由からであると考えられる。

Table 1. Highest dilution of tributyltin compounds and other fungistatic agents inhibiting the growth of the test organisms

Type R	(C ₄ H ₉) ₃ SnOCOR						(C ₄ H ₉) ₃ SnOR	(C ₄ H ₉) ₃ SnSR	(C ₄ H ₉) ₃ SnX					TBTO	PMA	PCP-Na
	H [*]	CH ₃	C ₂ H ₅ [*]	C ₃ H ₇ [*]	C ₄ H ₉ [*]	C ₆ H ₅ [*]	C ₂ H ₅ [*]	C ₃ H ₇ [*]	C ₄ H ₉ [*]	F.	Cl.	Br.	I.			
Strains	10 ⁴						10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴					10 ⁴	10 ⁴	
<i>M. sp.</i>	20	9	50	50	<8	30	20	40	10	40	20	30	40	20	20	>50
<i>R. nig.</i>	90	50	30	50	9	70	100	60	70	60	100	80	70	70	100	5
<i>A. fla.</i>	90	60	80	90	<8	50	100	50	40	100	100	70	90	90	70	6
<i>A. fum.</i>	40	20	40	30	<8	30	20	20	20	10	30	10	10	20	50	7
<i>A. nig.</i>	90	50	70	60	<8	40	90	20	30	40	90	—	40	80	80	6
<i>A. ter.</i>	90	50	80	80	9	60	80	30	30	—	90	70	60	80	100	5
<i>P. cit. ATCC</i>	30	50	80	80	<8	50	60	20	30	40	90	30	50	60	200	9
<i>P. cit. NRRL</i>	40	40	100	100	<8	60	50	40	30	60	100	30	60	80	90	10
<i>P. not.</i>	40	50	70	80	<8	40	50	40	50	60	90	30	40	80	60	9
<i>C. her.</i>	100	100	80	100	9	100	100	60	60	400	100	100	300	90	300	10
<i>F. mon.</i>	50	9	20	50	<8	70	30	20	30	60	70	50	30	40	70	6
<i>P. pull.</i>	100	40	80	50	9	70	300	60	60	200	100	100	100	100	90	6
<i>C. glo.</i>	200	100	100	200	40	70	300	100	100	400	500	300	300	80	400	30
<i>M. ver.</i>	200	100	100	100	100	300	500	200	100	400	400	200	400	90	300	10
<i>T. ment.</i>	30	30	30	50	<8	10	20	40	30	50	30	10	20	40	30	50
<i>T. rub.</i>	200	100	90	100	9	70	200	90	100	100	100	100	100	90	300	>50

*: new compound

結 語

15種の tributyltin 化合物の16種の糸状菌に対する防黴力を試験したところ、tributyltin palmitate をのぞいてこれらの化合物の防黴力はほぼ同じで菌種によって20~400万倍稀釈溶液において糸状菌を抑制した。

稿を終るにあたり、これらの化合物を合成された大阪市立大学理工学部教授熊田誠博士に対し深謝し、また御指導と御校閲を賜った国立衛生試験所大阪支所長小川俊太郎博士に対し感謝します。本報告の概要は第14回日本薬学会(1961.7.21)において発表した。

文 献

- 1) R.K. Ingham et al: *Chem. Rev.*, 60, 460(1960)
- 2) Van der Kerk and Luijten: *J. Appl. Chem.*, 4, 314(1954)
- 3) 弓削治：染色工業, 8, 465(1960)
- 4) 宇都宮則久：日本公衛誌, 8, 83(1961)
- 5) 坂部フミ：衛生試験, 79, 169, 171(1961)
- 6) 日本規格協会：JIS Z 2911(1957)

(昭和37年4月30日受付)

インド薬用植物探査報告

木 村 碩 志

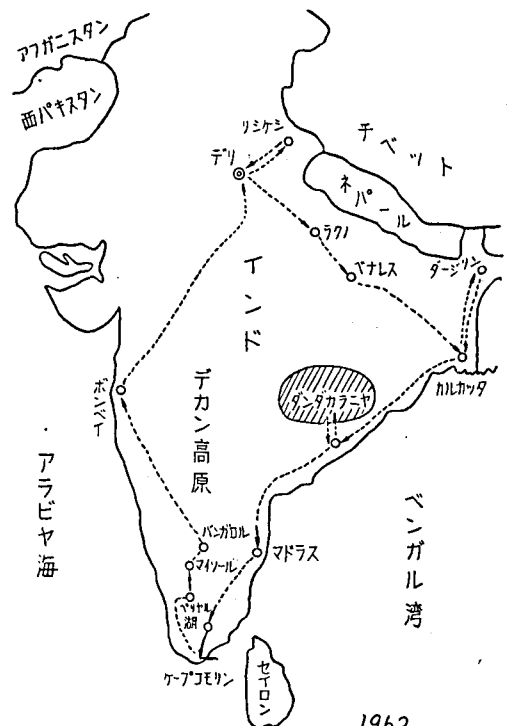
今回日本熱帯医学会および東京新聞の後援を得て、1961年12月24日から1962年4月11日の間、中南部インド学術探査隊(隊長西丸震哉)に参加し、主として薬用植物および古代より伝わるインド古医学 Ayurveda に使用する薬草療法の調査と、各地大学、研究所を訪問したのでその概要を報告する。

コースは特別に改装されたコンマース(小型バス)2台で Calcutta を出発し、インド全土(Calcutta—Dandakaranya—Madras—Cape-Comorin—Ootacamund—Mysore—Bangalore—Bombay—New Delhi—Lucknow—Benares—Calcutta)を一周し、再び Calcutta へ、73日間1万1千軒の旅であった。

Calcutta では税関手続の間を利用して、下記の大学、研究所、植物園を訪問し、インド一周を前にして大変有用な予備知識を得た。

- University College of Science and Technology (Prof. Dr. A. Chatterjee)
- School of Tropical Medicine (Dr. R.N. Chudhuri)
- Institute of Hygiene and Public Health (Dr. N. Jungalwalla)
- Royal Botanic Gardens

Dandakaranya インド政府のダンダカラニヤ開発局の好意でジープ2台、案内人、コック、ドライバーを提供していただき約2週間にわたって薬用植物の調査をした。この地区にはアディバシイという裸族に近い原住民が住み、彼等は薬草を使って病気の治療をしてをり、古くから伝承されている彼等の療法の中には



1962,
インド探査コース 1~4.

一見幼稚極まるものもあるがこれらの中には近代医学薬学のメスを加える事によって、何らかのヒントが得られるものと思われる。同地区で高血圧の治療および精神安定剤の原料に使用される *Rauwolfia serpentina*

が野生でかなり繁茂しているのを発見、またセリ科の *Brahmi* (*Centella asiatica* Urb.) は記憶がよくなる薬草といわれている。同地区で薬用植物約30数種類と植物数十種を採集、代表的なものは次のとおりである。

(名 前)	(薬用部分)	(薬 効)
Anala	全 草	頭痛, ヘアトニック
Basongo	全 草	のどの痛み
Tulashi	葉, 果実	のどの痛み, センソク
Mushakan	葉	淋病
Barakoli	葉, 果実, 樹皮	胃病
Ankarnti	全 草	強壮剤
Gogaisha	全 草	頭痛
Mahala	木 部	歯みがき
Tabaco	葉	頭痛
Lecoliorria	葉	しゅよう
Bura	根	淋病
Sugaudhi	根	胃病, 強壮剤
Bena (Khas)	根	香料

Satabari	根	強壮剤
Dbataki	花	センソク, 月経
Rauwolfia serpentina	根	血圧降下, 蛇毒
Brahmi	全草	レブラ, 記憶を強める etc.

Academy of Ayurveda Vigiayawad にあるアユルベータの研究所でアユルベータで使用する医薬品を研究しており, *Madhu sohee* (*Smilax china* L. ユリ科) の根は内服によって皮膚病を治療するといわれている。また *Marking Nut* (*Semecarpus anacardium* L. ウルシ科) の実は悪性しゅようおよびガンに有効といわれている。瓜の一種 *Pumpkin* (*Benincasa hispida* Cogn.) のジュースは下熱剤に使用されていた。

Madras 南部インドの生薬の集散地で製薬会社, 研究所, 生薬屋等が集まっており, ここで十数種類の生薬を収集した。

Table 1. Collected Crude Drugs at Madras

<i>Vinca rosea</i> (<i>Lochnera rosea</i>) Reichb.	(キョウチクトウ科)	葉, 茎, 根	制ガン性
<i>Nux Vomica</i> (<i>Strychnos Nux vomica</i> L.)	(フジツギ科)	種 子	ホミカエキス
<i>Senna</i> (<i>Cassia angustifolia</i> Vahl.)	(マメ科)	葉	緩下剤
<i>Derris</i> (<i>Derris elliptica</i> Benth.)	(マメ科)	根	農業の殺虫剤
<i>Galangal</i> (<i>Alpinia galanga</i> S. W.)	(ショウガ科)	根 茎	芳香健胃薬
<i>Karai</i> (<i>Cyperus rotundus</i> L.)	(カヤツリグサ科)	根	健胃薬
<i>Rauwolfia canescens</i>	(キョウチクトウ科)	根	インド蛇木に同じ
Indian Senega	(ヒメハギ科)	根	去痰薬
<i>Dill</i> (<i>Anethum graveoleus</i> L.)	(セリ科)	種 子	芳香, 駆風薬
Poonseed oil (<i>Calophyllum Inophyllum</i> L.)	(テリハボク科)	種 子	慢性疥癬
Ashwrgand (<i>Withania somnifera</i> Dunal)	(ナス科)	根	リウマチ, 神経痛

Jagachawa Rajinda Institute of Indian Medicine Bangalore にある Ayurveda の病院で, 医師22人, ベッド200を有し, インド古医学の Ayurveda の療法のみを使用して治療している。従ってここは薬草療法がかなり多く用いられている。例えば子供の気管支炎, マヒに *Crinum asiaticum* Linn. の薬を用いたり, *Asteracantha longifolia* Nees の油を手足のマヒの時に使い, マメ科の *Couscra Dceussala* のフレッシュジュースは高血圧に副作用なく, 有効で, また, *Lewcus Cephalotes* の葉は黄疸, 風疹に有効とされている。

National Chemical Ladoratory Poona にある国立総合化学研究所で所長は Venkataraman 転位で有名な Rrof. Dr. K. Venkataraman である。ここでは新しい還元剤 Zinc Chloride-Phosphorus Oxy-

chloride) による Warfarin の合成, ジャ香の合成, また一新 Sesquiterpene の構造決定等の研究が行なわれており, 活気があふれていた。

Bombay インドにおける生薬の集散地で多くの研究所, 会社, 生薬展が集まっている。同地区で約30数種の薬用植物を収集した。

Table 2. Collected Crude Drugs at Bombay

Kurchi bark (Conessi Bark)	アメーバ赤痢
Belladonna Leaves	ベラドンナエキス
Brahmi (Centella Herba)	体質改善, 記憶を良くする
Nux vomica	ホミカエキス
Vasaka (Adhatoda folia)	去痰剤
Serpentina (Rauwolfia)	血圧降下, 精神安定剤
Senega (Chinensis)	去痰剤
Senna leaf	緩下剤

Scilla White(Urginea)	強心利尿薬
Euphorbia Herb	下剤, 皮フ刺戟薬
Aristolochia (Sarsaparilla)	変質剤
Ashoka Bark	収斂剤
Lobelia Herb	呼吸麻痺
Gentian Roots(Pakanbed)	苦味強壯剤
Rhubarb	下剤
Valeriana	ヒステリ性の憂ウツ症
Punadnava(Boerhaavia diffusa L.)	水腫
Stramonium	抗痙攣剤
Kino	収斂剤
Pyrethrum flowers	殺虫剤
Jatamansi(Nardostachys jatamansi DC.)	強壯, 興奮剤
Podophyllum(Indicum)	瀉下剤
Glycyrrhiza Root	解熱剤, 強壯, 催淫剤
Gulevel	強壯, 抗間歇薬
Aconite	神経痛, リウマチの鎮痛薬

Haffkine Institute 蛇毒の研究で世界的に有名で Louis Pasteur の門下の Haffkine が1893年 Bombay にコレラの研究に来て, 同研究所の基礎を作り, 現在蛇毒のワクチン等を作り, インド保健衛生のため大いに貢献している。

New Delhi ネール首相と会見, 隊の成果について報告すると共に薬用植物の国外持出し許可を御願し

許可された。

Lucknow National Botanic gardens に Prof. Kaul を訪問, 持参の日本産薬用植物種子および日本植物図鑑とインド産薬用植物種子約60種とインド植物図鑑の小冊子60数冊とを交換した。また, 同植物園附属研究所を見学, 同所ではインド蛇木の発芽試験, 制ガン性を持つ *Luffa echinata* の成分研究が行なわれていた。

Central Drug Research Institute を訪ね, 所内を見学, インド薬学の中央機関で, Ayurvedic Medicine を正統な科学的な考え方に基づいて研究し, その実効を動物および臨床実験によって裏付け, 実際に役立てようとしている。

結論 以上の成果を一応要約すると,

1. 収集インド産生薬 約90種
2. 薬用を含む収集植物種子 約70種
3. 薬草を含む採集植物 約4~500種
4. Ayurvedic Medicine 約30種
5. インド植物小冊子 約70冊
6. 薬用植物文献 5冊
7. 写真(カラー, モノクロム共) 約50本

(昭和37年4月30日受付)

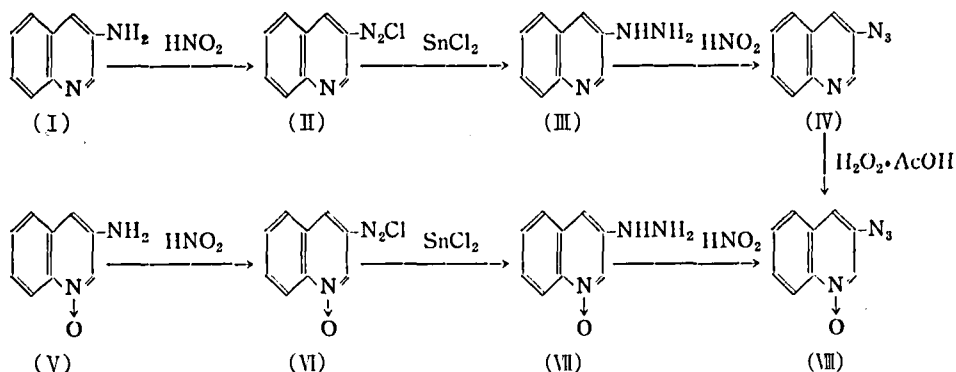
抄

録

Azidoquinoline および azidopyridine 誘導体 (第3報) 3-, 2- および 5-azidoquinoline 1-oxide 誘導体の合成

神谷庄造: 薬誌, 81, 1743 (1961)

(1) 3-aminoquinoline (I) をジアゾニウム塩 (II) とし, これを塩化第一錫で還元し 3-hydrazinoquinoline (III) とした. (III) は亜硝酸で 3-azidoquinoline (IV) となり, 氷酢酸・過酸化水素水で 3-azidoquinoline 1-oxide (V) となる. 同様にして 3-aminoquinoline 1-oxide (VI) より (VII) および (VIII) を得られる.



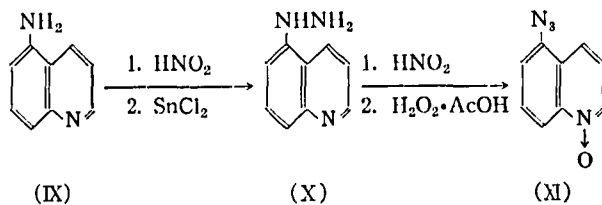
(VIII) は光分解により 3,3'-azidoquinoline 1,1'-dioxide となり, 本品はまた 3-hydroxyaminoquinoline 1-oxide を酢酸中塩化第二鉄で酸化しても得られる.

(VIII) は求核的置換反応に強く抵抗し, 5% メタノール性カリと封管中, 130~140° に加熱して (V) を 42% 生成する.

(2) 全く同様にして 5-aminoquinoline (IX) より, hydrazino 体 (X) を経て 5-azidoquinoline を合成

し, さらに 5-azidoquinoline 1-oxide (XI) とした.

5 位 azide 基は N-oxide group の影響をうけず, 3 位 azido 基よりさらに不活性であり, その性質は芳香族 azido 化合物に属する. (XI) を封管中 5% メタノール性カリと 150° に加熱しても 5-aminoquinoline 1-oxide 23% を生成するにすぎない. また溶液中光に対しても安定である.

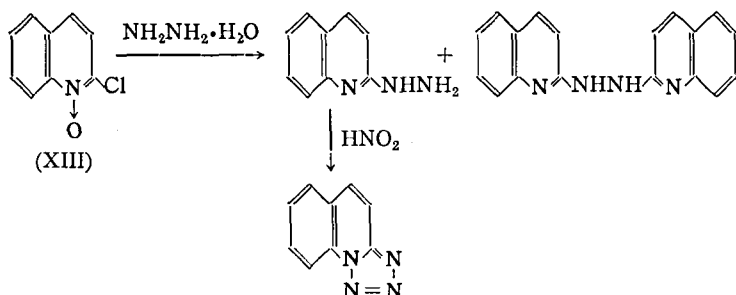


(3) 2-aminoquinoline 1-oxide をジアゾニウム塩とし, これに sodium azide を反応させたが 2-azidoquinoline 1-oxide (XII) は得られなかった. ついで 2-chloroquinoline 1-oxide (XIII) と sodium azide をメタノール・エタノール溶媒中で加熱し (XII) を合成した. 本反応の得量悪く, 往々 carbostyryl および 2-aminoquinoline 1-oxide を生成する. (XII) は活性大であるため純粋に取り出すことができなかったが, その IR スペクトル (N_3 : 2215 cm^{-1}) と benzene で

再結晶すると窒素ガスを放出し 2-aminoquinoline 1-oxide となる点より証明した.

(XIII) は 2-chloroquinoline を trifluoroacetic acid または monochloroacetic acid 中, 過酸化水素で処理し, 一水塩として得られた.

(XIII) にエタノール中, hydrazine hydrate を反応させると脱酸素をとめない 2-hydrazinoquinoline および 2,2'-hydrazoquinoline となり 2-hydrazinoquinoline 1-oxide は得られなかった.



非水溶液滴定

鹿島 哲：最新の分析化学，有機分析・特集，第13集，110(1961)

入門的な総説，まえがき，溶媒，酸塩基，滴定法，各論および文献 (230) よりなる。

非水溶媒滴定

鹿島 哲：分析化学進歩総説，1961，38 R

総説。1960年末までの進歩を述べる。酸塩基の強さ，溶媒，試薬，終点決定法，滴定方法および文献 (240) よりなる。

Microchemical Detection of Phenols Using Ion-Exchange Resin Grains

Akio TUJI and Hidetake KAKIHANA: *Mikrochimica Acta* 1962, 475.

By using colourless, strongly basic anion-exchange resins with low crosslinking, in the colour reactions of phenols with p-nitrobenzenediazonium salt in alkaline solution, and with pentacyano iron complex salt and hydroxylamine hydrochloride, both the sensitivity and selectivity of these colour reactions can be increased.

The most suitable conditions for the tests were established by examining various factors affecting the intensity of colouration, such as the ionic forms of the resin, the type of the resin and the concentration of reagents etc.

The influence of the presence of inorganic acids, alkalis and salts was examined.

Test with p-Nitrobenzenediazonium Salt: A few grains of resin(chloride form, lower cross-linking, strongly basic anion-exchange resin, 30~50 mesh) and a drop of the test solution(neutral, weakly alkaline or dilute alcoholic solution) are mixed in the depression of a white spot plate.

After about 15 minutes a drop of p-nitrobenzenediazonium salt solution (freshly prepared by mixing equal volumes of 1% p-nitroaniline in dilute nitric acid 1% sodium nitrite solution) and a drop of 10% sodium carbonate solution

are added. When phenols are present, the light yellow colour of the resin grains changes instantly to lightyellow orange, red or violet, depending on the quantities and nature of the phenol.

Test with Pentacyano Iron Complex Salts and Hydroxylamine: Place a few grains of resin (pentacyanoaquoferate(II) form, lower cross-linking, strongly basic anion-exchange resin, 30~50 mesh) and a drop of the test solution in the depression of a white spot plate. After about 15 minutes add a drop of 3% hydroxylamine hydrochloride solution and a drop of 5% sodium carbonate solution. Heat with an infrared lamp for a few minutes. If the reaction is positive, the colour of the resin grains turns yellow green or blue-green depending on the amount of phenol. A comparison test is essential.

About seventy phenols were tested by this method, as compared with the ordinary spot test methods. The limits of identifications have been tablated.

イオン交換樹脂を相いるフェノール類の微量検出法

辻 章夫：日化誌，82，1027(1961)

イオン交換樹脂を発色の担体とするフェノール性化合物の微量検出法をこころみた。[Cl⁻]形強塩基性陰イオン交換樹脂 (ダイヤイオン SA-200 または201) 数粒に検液中のフェノール性化合物を吸着濃縮させてから4-アミノアンチピリンまたは2,6-ジブロムキノンクロルイミド試液を発色試薬として作用させると樹脂粒は赤橙色または青緑色に呈色する。通常の点滴法にくらべてはるかに検出感度がすぐれ，またフェノール性化合物と同様に呈色するある種のアミン，イオウ化合物は2%塩酸処理により容易に樹脂から脱離させることができるため，フェノール性化合物に対する選択性がいちじるしく向上した。

ジエチルアミンによる酸類の定量

柴崎利雄：分析化学，10，842(1961)

既報の蒸気クロマトグラフ装置〔衛生試験，79，15，

69, (1961)] を用い、精製海砂のカラム中にジエチルアミンと各種酸類とを混合した液を担持させて水蒸気を通すと、水蒸気気流中でジエチルアミンと安定な塩をつくりうる強酸の場合は過剰のジエチルアミンのみを流出し (解離定数 5×10^{-5} より大きい酸)、つくりえない強酸の場合はジエチルアミンはそのまま流出する (10^{-7} より小さい酸)。このジエチルアミンを硫酸で滴定すれば強酸分が定量でき、強酸、弱酸の混合試料の場合は強酸分だけを定量できる。

Mulder 法によるビタミン A 定量法の検討

小川俊太郎, 小林 正: ビタミン, 23, 368(1961)

1960年 Philips-Duphar Co. の F. J. Mulder が来日しベンゼン抽出を使うビタミン A 定量法を紹介したが、その簡易さの故に大きな反響を呼んだ。われわれの試験室でも現在大量のビタミン A 製剤を定量しているので本法が使用可能なら有利と考えて検討を行なった。

まず USP ビタミン A 標準液を試料として全油、USP 法、Mulder 法の三法により繰り返し定量を行なって定量値を比較したところ全油法 100 に対し USP 法 99.2, Mulder 法 102.9 であった。同様の結果は種々のビタミン A 製剤についても得られた。Mulder 法の値が全油法、USP 法よりも高い値を示すのは操作中にベンゼン溶液の濃縮が起こるためである。2~3% の高値はビタミン A 定量法にともなう誤差の大きさから考えて無視できるが、正確を期するならば定量値 $\times 0.98$ により補正すればよい。

混合ビタミン剤中のビタミン D 定量法の検討 (第 3 報) USP XVI 法の検討

小川俊太郎, 小林 正: ビタミン, 23, 372(1961)

第 1, 2 報で Superfiltrol クロマトおよび $E_{500m\mu}$ ・ $E_{550m\mu}$ 補正法を用いる定量法で混合ビタミン剤中のビタミン D の定量ができることを報告したが、最近 USP XVI (1960) に新しくビタミン D の理化学的定量法が収載されたので検討を加えた。USP 法は試料の不けん化物を分配型クロマトおよび Fuller's earth クロマトを行なった後 Color inhibitor 補正法を適用する方法である。ビタミン A は分配クロマトによりビタミン D と分離されたが、ビタミン A の分解物と思われる物質は D と分離されず定量を妨害した。この妨害物質は Fuller's earth クロマトによっても完全に分離されず、さらに Color inhibitor による補正も補正係数が 0.26~0.87 とばらつき USP の指定する 0.67 に一致しなかった。以上の結果よりわれわれは USP XVI 法

によるビタミン D の定量に成功しなかった。

製剤中ビタミン A の異性化の研究

太幡利一: ビタミン, 24, 164(1961)

既に 1946年 Baxter 等によって魚肝油中には all-trans 型ビタミン A の他に、総 A 量に対して 1/3 量に相当する 2-cis 異性体 (neo A) が存在することが確認され、其の後 Wald 等によって他の 5 種の立体異性体の存在が報告された。ところがこれ等の異性体は、その生理的効力において all-trans 型 A に比較して相当低い値を示し、neo A の 75% を始めとし、他の 5 種はそれぞれ 20% 前後に過ぎないことから、現在の吸収スペクトル法 (USP XVI, 七局) によってその吸光度よりビタミン A 効力を知ること疑問を生じた。しかし all-trans 型を原料とした製剤の場合にも、保存中相当量の cis 異性体が生ずることを認めたので、少なくともマレイン酸価より生理的効力を換算しうるものとすれば、原料として all-trans 型 A を用いても、実際には魚肝油を原料として製剤化したものと大差を認めないことになる。

天然物中のパントテン酸の微生物学的定量法

新村寿夫: Microbioassay, 3, 16(1961)

天然物中の結合型パントテン酸を遊離するのに、phosphatase 源としてのタカジアスターゼ B をニトリ肝抽出液と併用する消化法を検討した。本報は従来最良とされている腸 phosphatase とハト肝抽出液を併用する方法と同一の定量値を得る。また酵母を腸 phosphatase とタカジアスターゼ B で消化したものについての *L. helveticus* を使用するバイオオートグラフィーによれば、両者により遊離した産物はクロマトグラフィー的に等しい。

本報に使用したタカジアスターゼ B, ミラーゼ P, 腸 phosphatase の phosphatase は Schmidt-Thanhauser 法により測定し、また 8-hydroxyquinoline を使用する King-Delory 法による磷酸塩の定量についても検討し、若干操作に改良を施した。

鉤用線の低温熱処理に関する研究

堀部 隆: 口腔病学会誌, 28, 233(1961)

部分床義歯の維持装置となる鉤の材料としての卑金属合金線は、ステンレス鋼、ニッケル・クロム合金、コバルト・クロム合金等を使用しているが、市販鉤用線 9 種および試作鉤用線 5 種について、熱処理温度を 300~1200° の間に、熱処理時間を 5 秒~3 分の間に变化した際の物理的および化学的性質を測定し、ついで

ロウ付けの際鉤用線が受けると推定される程度の熱処理を行なったときの変化をしらべ、最後に低温熱処理の著しい効果について研究を行なった結果は次のとおりである。

(1) 鉤用線の原品の物理的性質(引張り強さ、耐力、比例限、レジリエンス、曲げ強さ等)はステンレス鋼線、ニッケル・クロム合金線は特に高く、コバルト・クロム合金はやや低い。ロウ付けの際、鉤用線が受けると推定される温度に加熱した時には、コバルト・クロム合金線は殆んど劣化せず、ニッケル・クロム合金線、ステンレス鋼線はかなり劣化した。

(2) 鉤用線の原品は γ 相(面心立方格子構造)で耐食性は良好であるが、 1000° 以上3分の熱処理では耐食性は劣化しステンレス鋼線は銹を生じたが、他の鉤用線は生じなかった。また鉤用線は1%食塩溶液中に比べ人口唾液中では、より良好な耐食性を示した。

(3) 鉤用線の原品および 500° 3分熱処理したものにくり返し曲げ疲労試験(曲げ回数50万回)を行なったところ、破折が起きない。

屈曲回数はステンレス鋼線、コバルト・クロム合金線の原品は8~11回あり、 500° 3分の熱処理では僅かの減少を示すにすぎなかった。ニッケル・クロム合金線はこの熱処理で脆性をあらわした。

(4) 各種卑金属合金鉤用線を 500° 3分間炉中加熱後水冷すると、物理的性質はおおよそ、硬さは12.3%、レジリエンスは28%、曲げ強さは30%向上し、かつ耐食性、屈曲回数、くり返し曲げ疲労試験でほとんど劣化を示さず、この熱処理があきらかに無害有効であることを確かめることができた。

銀アマルガムの膨縮自記録装置の試作並びに JIS 法の精度について

堀部 隆：歯材器学会誌，6，20(1961)

銀アマルガムの硬化膨縮の測定は、従来まで空気マイクロメーターによって膨縮による指示部の水位の変化を測定し、計算により膨縮を算出したので複雑な欠点があった。そのため光伝導セルを利用し、指示部の水位に追従させて記録させる自記記録装置を試作した。

アマルガムの膨縮変化により指示部の水位の上下を光伝導セルにはいる光束の増減に変換させると、セルの内部光電効果が起こり抵抗が変化するもので、この抵抗の微小変化をトランジスターで増幅し追従させ、記録紙に時間-水位の高さ線図を自記させて硬化膨縮を求めるもので、今までの欠点を改良し良結果を得た。

銀アマルガムの硬化膨縮を JIS 法並びに本自記記録装置により測定した結果、JIS 法では大なる収縮($-30 \mu/\text{cm}$)以外は数 μ の収縮でも逆に膨脹した様な結果を示し、精度としては不充分と思われる。

JIS 法で測定の際に、1日後の試片を再び金型にはめこむ際の荷重が増加するに従い、金型面との距離(Δl)は減少し、かつ本実験の金型においては 20 kg の荷重をかけた際に Δl はほぼ金型のテーパーより計算した理論値に近づくことを認めた。従って Δl による膨縮値の測定の手段として、手圧によらず一定量の荷重をかけて、比較顕微鏡により推定する方法も簡易法として有効かと思われる。

定電位電解法の研究(第4報) EDTA を用いる銀銅および水銀の電解分析

辻 楠雄：歯材器学会誌，6，48(1961)

アンモニア溶液に EDTA を加えた電解液の銀、銅および水銀の析出電位は、 -0.15V 、 -0.67V 、 -1.10V で、電解分析には影響を与えない電位であるが、3成分が共存している場合同一操作で電解を行なうと、銀と銅の分離定量は完全であるが、水銀は EDTA とのキレート生成数は大きい pH が高くなると安定度が低くなるため、水銀の電離定量が不完全となるのでエリオクローム・ブラック T. (BT) とキシレノール・オレンジ(XO)を用いた。

アンモニア EDTA 電解液に BT または XO 試液と銀、銅および水銀を加えて電解分析を行なった。銀の陰極電位を -0.20V に限定して、銀を電離定量した。銀の電着した電極を洗浄乾燥して秤量する。次に電極をそのまま電解液に移し、陰極電位を -0.825V に限定して銅を電着する。前と同様の方法で乾燥秤量してから、陰極電位を -1.40V に限定して水銀を電解する。水銀の乾燥はデシケーター中で行なってから電着量を秤量する。

羊毛製品中の有機塩素剤の定量に関する研究

川城 巖，細貝祐太郎：昭和36年度厚生科学研究報告

羊毛製品の毛糸、メルトン中のディエルドリンの定性、定量法について種々検討し、定性法として赤外吸収スペクトルの測定、定量法としてガスクロマトグラフィーを利用した。

ガスクロマトグラフィーの条件は Temp. 240° ，He 64 ml/min ，Colmun: silicon grease で標準物質としては myristic acid methyl ester を用いた。

食品中の農薬の分析について その1 有機塩素剤
細貝祐太郎：食衛誌，2，No. 4，78(1961)

諸外国における食品や空気中の農薬残留許容量，制限について紹介し，ドリン剤などの有機塩素剤の主として食品中の分析の総説。

あかさら貝中毒に関する研究

川城 巖，田辺弘也，石居昭夫，近藤竜雄：食品衛生研究，12，59(1962)

1. 緒言 1961年5月17～20日，岩手県大船渡市において，あかさら貝による食中毒が発生し，口しん，手足のしびれ，全身不安定感，倦怠感等麻痺毒による症状を呈した。著者は現地より送付されたあかさら貝について理化学的，薬理学的にその毒物の本体を追求した結果，従来魚貝類の毒素として知られているもののうち tetrodotoxin, paralytic shellfish poison (PSP) によく類似していることを見出した。なお，有害性金属類の疑いについては蛍光X線により元素分析を，農薬類の有無については小豆象虫を使って検出試験をそれぞれ行なったが，これらはいずれも本中毒の原因となる物質でないことを確めた。

2. 毒物の抽出と予試験の反応 あかさら貝臓器の水およびエタノール抽出液は動物実験の結果強力な毒作用を示し，水溶液の pH を 4 および 10 にしてそれぞれクロロホルム，エーテル，酢酸エチル，ベンゼン等で抽出したが毒性は常に水相に残っており，この毒物はこれらの有機溶媒には不溶性あるいは難溶性であることがわかった。次に PSP 簡易精製法を試みた。すなわち，貝臓器のエタノール抽出液を水に懸濁させ，クロロホルムで可溶性部分を取り除き，McIlvaine 緩衝液で pH を 5.2 としアンバーライト XE 64 のカラムに流し，トリクロール酢酸溶液で溶離を行ない，エーテルでトリクロール酢酸を抽出除去した液は，動物実験の結果きわめて大きな毒性を示し，Jaffe の反応にも陽性であった。なお，本呈色反応を各フラクションについて検討すると毒力のないフラクションも呈色することがあるが，毒力の大きなフラクションの呈色はより顕著である。

3. PSP 単離法の応用 貝臓器のエタノール抽出液を減圧濃縮し，アンバーライト IRC 50 Na 型のカラムに流し水洗後，酢酸緩衝液 (pH 4.0) で流出液の pH を 4～4.5 とし再び水洗の後，0.5 M 酢酸溶液で毒物を溶離する。この溶離液は毒力，Jaffe 反応共に顕著であった。次にこの液をアンバーライト XE 64 H 型のカラムに流し，0.1 M 酢酸溶液で溶出させ，毒力，呈色反応共に強いフラクションを集め，活性アル

ミナのカラムを通して毒物を吸着させ，95%エタノールで溶出しペーパークロマトグラフィを行なった。同時に PSP, tetrodotoxin と比較したところ，化学的にあかさら貝毒物は後者のいづれとも全く異なるものであった。

4. 結論 あかさら貝毒物 (chlamy toxin と命名) は化学的に tetrodotoxin, PSP とは異なった物質であるが，同属体であろうと想像される。また毒性は毒量-致死時間曲線に関して両者の中間に位している。なお，Jaffe 反応はこの種毒物の検出には一応有力な手段となるが，ジケトピペラジン環をもつ化合物に特有であり，この種の化合物の混在を考慮して，更に検討中である。

コナダニ類の防除について

宮島弘衛：食衛誌，3，No. 1，40(1962)

コナダニ類の防除法について次のような分類で記載した。

1. 温度によるもの (高温および低温)
2. 低湿度によるもの
3. 天敵を用いるもの
4. 薬剤によるもの
5. その他

以上の結果をまとめると，高温による処理は効果が認められるが，低温の場合は期待できない。低湿度は水分10%以内または大気中の湿度60%以内ではそうとう期待できる。天敵は実用上困難であろう。クン煙剤，噴霧剤は使用方法により効力が認められる。その他としてフルイを用いることは，フルイの目の大きさにより効果が認められる。これらのことを文献上の実験，著者の実験等からまとめ記載した。

アンチピリン誘導体の合成および抗菌性 (第1報)

4-Thiazoline-2-thione, Dithiocarbamic Acid Ester
および Rhodanine 系化合物

守田 実：薬誌，82，36(1962)

formylantipyrine thiosemicarbazone がチオアセタゾンに匹敵する抗結核菌性を有するという報告に基づき，異項環の一つとしてのアンチピリン核の抗菌的関与を検討するため 4-thiazoline-2-thione, dithiocarbamic acid ester および rhodanine 等の原子団を有するアンチピリン誘導体を合成し *Mycobact. tuberculosis* H₃₇Rv, *Staph. aureus* FDA 209 P および *E. coli* NIHJ に対する *in vitro* 抗菌性を検討した。これらの化合物の中には著しい抗菌性を有するものは見出し得なかった。

アンチピリン誘導体の合成および抗菌性 (第2報)

1-Alkylidene(あるいはArylidene)-4-(4-antipyrinyl)-3-thiosemicarbazide およびその関連化合物

守田 実: 薬誌, 82, 46(1962)

一般式 $\text{RCH}=\text{N}-\text{NHCSN}<\begin{smallmatrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{smallmatrix}$ の R' をアンチピリン核で置換した化合物15種ならびにそれらと chloroacetone との反応による閉環体 3-(4-antipyrinyl)-2-arylidenehydrazono-4-methyl-4-thiazoline 3種を合成し第1報と同様抗菌性を検討した。これらの中 4-(4-antipyrinyl)-1-(5-nitrofurfurylidene)-4-methyl-3-thiosemicarbazide は *Mycobact. tuberculosis* H₃₇Rv および *Staph. aureus* FDA 209 P に対し弱いながら発育阻止作用を示した。

アンチピリン誘導体の合成および抗菌性 (第3報)

スルピリンの分解ならびに比色定量

守田 実: 薬誌, 82, 50(1962)

スルピリンはN水酸化ナトリウムを加えて加熱すると、高橋等による希塩酸による分解経路、すなわち 4-methylaminoantipyrine (I) → 4,4'-(N,N'-dimethylmethylenediamino) antipyrine (II) とは逆の (II)→(I)の経路によって分解し、またシアン化カリウムにより定量的に[N-(4-antipyrinyl)-methylamino] acetonitrile(III) に分解する事を見出した。(III)はさらにヒドロキシルアミンにより同じく定量的に[N-(4-antipyrinyl) methylamino] acetamidoxime になり Fe⁺⁺⁺ と赤紫色に呈色する事よりこの反応を応用してスルピリンに特異的な比色定量法を確立した。

アンチピリン誘導体の合成および抗菌性 (第4報)

チアゾール系化合物 その1

守田 実: 薬誌, 82, 57(1962)

2-(4-antipyrinylamino) thiazole 3種, 4-(4-antipyrinyl) thiazole 18種, 2-(4-antipyrinylamino)-4-(4-antipyrinyl) thiazole 5種, 2-(4-antipyrinyl) methylenehydrazinethiazole 2種, 4-(4-antipyrinyl)-2-arylidenehydrazinethiazole 3種, 2-(2-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4-yl)methylmethylenehydrazinethiazole 2種, その原料物質である 4-acetylan-tipyrine thiosemicarbazone, 1-phenyl-4-acetyl-2-methyl-5-pyrazolone thiosemicarbazone および既知の 4-(4-antipyrinyl)-2-aminothiazole, 2-(4-antipyrinyl) methylenehydrazino-4-phenylthiazole につき第1報のように抗菌性を検討した。これらの中で arylidenehydrazino 基をもつ化合物および原料物質である上記の thiosemicarbazone は *Mycobact. tuberculosis* H₃₇Rv に対し弱いながら発育阻止作用を

示した。グラム陽性の *Staph. aureus* FDA 209 P に対しては 4-(4-antipyrinyl)-2-salicylidenehydrazinothiazole(I) が16万倍の希釈倍率において完全発育阻止作用を示した。(I)についてはさらに *B. subtilis*, *D. pneumoniae*, *St. hemolyticus*, *Cl. tetani*, *Cl. perfringens* に対する in vitro 抗菌性を検討した結果、*D. pneumoniae* に対しては16万倍, *St. hemolyticus* に対しては1万倍の希釈倍率で完全発育阻止作用を有する事を認めた。グラム陰性の *E. coli* に対してはいずれの化合物も無効であった。

アンチピリン誘導体の合成および抗菌性 (第5報)

チアゾール系化合物 その2

守田 実: 薬誌, 82, 65(1962)

前報で 4-(4-antipyrinyl)-2-salicylidenehydrazinothiazole(I) が *Staph. aureus* に対して特異的に16万倍の希釈倍率で完全発育阻止作用を有する事を見出したが、本報では(I)の salicylidene 基を他の arylidene 基で置換した場合および(I)のチアゾール核の5位にアルキル基を導入した場合の抗菌力におよぼす影響をみるため、新に同系統の化合物18種を合成しその抗菌性を検討した。*Mycobact. tuberculosis* H₃₇Rv に対しては salicylidene 基を *p*-あるいは *m*-hydroxybenzylidene 基で置換した場合の方がより有効であるが、*Staph. aureus* には salicylidene 基より他の arylidene 基の場合およびチアゾール核の5位にアルキル基を導入した場合にはかえって効力の低下を来した。

アンチピリン誘導体の合成および抗菌性 (第6報)

4-Thiazolidinone 系化合物

守田 実: 薬誌, 82, 69(1962)

2-(4-antipyrinylimino)-5-arylidene-4-thiazolidinone, 3-(4-antipyrinyl)-2-imino-4-thiazolidinone, 3-(4-antipyrinyl)-5,5-dimethyl-2-oxo-4-thiazolidinone, 2-[(4-antipyrinyl) methylmethylenehydrazono]-4-thiazolidinone, 2-[(2-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4-yl)methylmethylenehydrazono]-4-thiazolidinone 等の thiazolidinone 環を有するアンチピリン誘導体およびその関連化合物計12種を合成し抗菌性を検討した。これらの化合物中で 5-*p*-acetamidobenzylidene-, 5-piperonylidene-, 5-furfurylidene-2-(4-antipyrinyl) imino-4-thiazolidinone, 2-[(4-antipyrinyl) methylmethylenehydrazono]-4-thiazolidinone および 2-[(2-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4-yl)methylmethylenehydrazono]-4-thiazolidinone 等が *Mycobact.*

tuberculosis H₃₇Rv に対して弱いながら発育抑制もしくは阻止作用を示した。 *Staph. aureus*, *E. coli* に対してはいずれの化合物も無効であった。

アンチピリン誘導体の合成および抗菌性 (第7報)
Amidoxime, Imidazo[1,2-a] pyridine 系化合物およびその他若干の誘導体

守田 実: 薬誌, 82, 75 (1962)

Amidoxime, imidazo[1,2-a] pyridine 基を有するアンチピリン誘導体, 3-(4-antipyrinyl) pyrazole, 5-(4-antipyrinyl)-2-methylthio-1, 3, 4-thiadiazole, 4-(chloropropionyl)antipyrine, 4-acrylantipyrine, 4-(3-chloropropionamido) antipyrine, 4-(5-nitrofurfurylidencamino) antipyrine (I) 等17種の新アンチピリン誘導体ならびに既知の antipyrine acid hydrazide, formylantipyrine oxime につき抗菌性を検討した。 *Mycobact. tuberculosis* に対しては amidoxime 基を有するものおよび (I) が弱いながら有効であり, *Staph. aureus* に対しては (I) が弱いながら発育阻止作用を示した。 *E. coli* にはいずれの化合物も無効であった。

豚肺虫駆虫薬 DL-Copper methionate に関する研究 特に銅化合物のハツカネズミおよび豚の各種臓器内分布について

石関忠一: 日本獣医学雑誌, 23, (5), 295 (1961)

本駆虫剤の一連の研究のうちで, 今回はとくに, ハツカネズミと最終宿主である豚を用いての銅化合物の各種臓器分布について検討した。各臓器についていずれも組織化学的ならびに定量的に測定した。組織化学的には, 心臓を除いて, 肝臓, 肺臓, 脾臓, 腎臓の順で顕著に銅が検出された。病理学的には, いずれも著明な変化はみられなかったが, わずかに肝臓において肝細胞よりも肝小葉の中心部に微細顆粒の出現や, また星細胞の肥大がみられた程度であった。これに対する試験豚では組織学的にほとんど変化なく, 本剤 30 mg/kg 1日1回3日間連続筋注10日後において肝臓 6.3 μg/g, 肺粘液および虫体 0.9 μg/g, 肝臓 7.2 μg/g, 脾臓 0.9 μg/g, 腎臓 1.9 μg/g で, いずれも対照に比し約2~3倍を検出した。これらにより, 本剤の吸収性および蓄積性の高いことを確認し得た。

豚肺虫駆虫薬 DL-Copper methionate に関する研究 特に豚肺虫の呼吸におよぼす銅化合物の影響について

石関忠一: 日本獣医学雑誌, 23, (6), 341 (1961)

本寄生虫の最終寄生部位である肺および気管支内の棲息環境よりして, 今回は本寄生虫本来の呼吸機能とそれにおよぼす銅化合物の影響について検討した。すなわち肺虫体およびその homogenate (HG) の呼吸量を warburg 検圧計を用いて測定したところ, 正常の虫体呼吸量は Q_{O₂} および Q_{CO₂} は, それぞれ 4.3~5.9, および 2.5~4.4 μl/mg/min であって R. Q. は 0.4~0.6 で O₂ の消費が優勢なことがわかった。これに対して本化合物は虫体呼吸に対して 5000 倍で Q_{O₂} 14.9%, Q_{CO₂} 23.2%, また虫体 HG では Q_{O₂} 37%, Q_{CO₂} 2.4 % を阻害することがわかった。

Penicillium novae-zeelandiae van Beyma
found on Barley Grains from Australia

Shun-ichi UDAGAWA: *Trans. Mycol. Soc. Japan*, II, 3, 7 (1960)

オーストラリア産輸入大麦から数回にわたって分離された。 *Penicillium* 属の菌としては稀少のものであり本邦ではまだ記録されることがないため記載した。

A New Explanation for the Biphasic Pattern of Fever Induced by Bacterial Pyrogen

Yasuo YOKOI, Tsukasa KUWANURA and Yukiko MUTO: *Jap. J. Physiol.*, 11, 270 (1961)

1. Experiments have been carried out to analyse the way in which a bacterial pyrogen causes biphasic pattern of fever in rabbits.

2. It was just during the interpolated period between the first and the second peak of fever, that vasoconstriction was observed in the denervated ear with a larger dose of pyrogen. After adreno-demedullation this vasoconstriction developed more slowly and to a less degree.

3. Moreover, it was principally during the period of the first declining phase of fever that hyperglycaemia was seen.

4. A marked fever developed in a rabbit in which the participation of skin vessels was largely or completely prevented.

5. There was a tendency in intact animals that skeletal muscular activity, as indicated by E. M. G. from the back of the body, was low throughout the period between the two peaks compared with the other periods of the induced fever.

6. A biphasic fever was more likely to occur for the low level of temperature in a thyroidectomised rabbit.

7. It may be concluded that the biphasic pattern of fever is caused by a temporal suppression of a fever which would otherwise be monophasic. The adrenal medullary secretion may be suggested to play an important part in such an effect.

N-allylnormorphine の薬理学的研究

糸嶺篤一：東邦医学会雑誌，8，847(1961)

小動物主としてマウスを用いて N-allylnormorphine(nalorphine) の薬理学的研究を行なった。

1. マウスに対する経口投与時の LD 50は 644mg/kg で主なる中毒症状は中枢神経刺激である。
2. ウサギの血圧および呼吸は投与後約30秒より呼吸振幅の増加を認め、血圧は投与直後より一過性の下降を認め、数分で回復した。

3. morphine の皮下注射によって生ずるマウスの挙尾反応および自発運動増強に対して morphine の 1/4~1/20量の nalorphine は極めて著明な拮抗効果を示し、1/100量においても軽度の拮抗を認めた。

4. morphine 1日量20 mg/kg から段階的に進めて4週間以上 1日量160 mg/kg まで増量して皮下注射したマウスに、nalorphine 10~50 mg/kg 皮下注射したところ禁断症状と考えられる中枢興奮作用が認められた。

講演要旨

板井孝信・夏目幸子：Pyridazine 1-oxide のニトロ化について

第14回日本薬学会大会 (1961. 7. 21)

pyridazine 1-oxide は硫酸によるニトロ化に抵抗し、100°以下ではほとんど原料を回収するが、強い条件すなわち濃硫酸中過量の発煙硝酸と長時間作用させると、約22%の得量で4-nitropyridazine 1-oxide(II) (mp 151°)を与える。(II)のニトロ基は求核試薬に活性を示し、AcCl と30°に放置して、4-chloropyridazine 1-oxide(III)を、また MeONa と室温放置して、4-methoxypyridazine 1-oxide (IV) を生成する。また、(II)を Pd-C と中性で接触還元すると、3モルの H₂ 吸収後 4-aminopyridazine 1-oxide となるが、R-Ni (中性) か、HCl 中 Pd-C を用い還元すれば、一挙に 4-aminopyridazine となる。

(III)、(IV)を希アルカリで処理すると、4-hydroxypyridazine 1-oxide を生成するが、この UV と、4-hydroxypyridine 1-oxide のそれとを比較した。

板井孝信・夏目幸子：Pyridazine 1-oxide のニトロ化。Acyl Nitrate によるニトロ化について

第5回日本薬学会関東支部大会(1961. 11. 11)

pyridazine 1-oxide(I) を落合金子の法により、C₆H₅COCl-AgNO₃ で CHCl₃ 中ニトロ化すると原料回収のほかに mp 169°の 3-nitropyridazine 1-oxide (II) (得量33%)および mp 143°の 5-nitropyridazine 1-oxide(III) (得量0.8%)を生ずる。ニトロ化剤として AcCl-AgNO₃を用いると、(II)の得量が18%に低下する。(II)および(III)の構造は下記により決定した。

i) (II) および (III) を酸性で Pd-C を用いて接触還元すると、それぞれ 4モルの H₂ 吸収後既知の 3-aminopyridazine(IV) および 4-aminopyridazine(V) を生

成する。ii) (II) は NaOMe により既知の 3-methoxypyridazine 1-oxide(VI)を、AcCl により3-chloropyridazine 1-oxide(VII)を与える。

(II) の Pd-C による中性接触還元は 3-hydroxylamino 1-oxide(VIII)、3-amino 1-oxide (IX) をへて3-aminopyridazine を生ずることが判った。また (VII) の Cl の活性を利用して、(VI)、(VIII)、(IX) および 3-azidopyridazine 1-oxide が(VII) から合成された。

板井孝信・中島利章：制ガン剤の研究 (第6報)**3-Aminopyridazine 誘導体の N-oxide 化について**

第五回日本薬学会関東支部大会(1961. 11. 11)

3-aminopyridazine(I a)、3-acetylaminopyridazine (I b)、3-amino-6-chloropyridazine (I c) および 3-carbethoxyamino-6-chloropyridazine (I d) を過ブタル酸または過酸化水素-酢酸で酸化し、それぞれの 2-oxide 体(II a)、(II b)、(II c)、(II d)および(I b)については少量の 1-oxide 体(III b)を得た。(II a~d) は加水分解、接触還元によって同位置に N-oxide 化されているのが確かめられ、(III b) は加水分解によって 3-aminopyridazine 1-oxide に一致する。(II a)、(II c) は塩化第二鉄液により深青色を呈するから 2-oxide 体が推定される。

(II c) を鉍酸中、亜硝酸ソーダでジアゾ化すると 3-diazo-6-oxopyridazine 2-oxide が得られ、これをメタノール中で還流すると 3-hydroxypyridazine 1-oxide が得られる。また、(II d) を接触還元して得た 3-carbethoxyaminopyridazine 2-oxide を加熱閉環し pyridazino [2',3': 2,3]-1-oxa-2,4-diazol-5-one を得て、(II a~d) は 2-oxide 体であることを確認した。

板井孝信・神谷庄造：制ガン剤の研究(第10報) 3-および 6-Azidopyridazine 誘導体の合成

日本薬学会関東支部 3月例会 (1962. 3. 17)

3,6-dichloropyridazine に sodium azide を反応させると 6-azido-1,2,3-tetrazolo-7,0-pyridazine (I) となる。

3-methoxypyridazine 1-oxide および 6-ethoxypyridazine 1-oxide を ethanol 中, hydrazine hydrate と還流し, それぞれの hydrazino 体を得た。これを亜硝酸で処理すればそれぞれ 3-(II) および 6-azidopyridazine 1-oxide (III) となる。(II) はまた 3-chloropyridazine 1-oxide と sodium azide を加熱することにより得られた。

(I), (II), (III) について種々の反応を行ない, pyridazine 1-oxide における 3位および 6位 azido 基の活性を比較した。

(II) および (III) を chloroform 中で phosphorus trichloride と熱すれば脱酸素し, いずれも tetrazolopyridazine となる。

辻 章夫・北条正躬：ニンヒドリンによる酸ヒドラジドの呈色反応

日本分析化学会第10年会 (1961. 10. 30)

カルボン酸ヒドラジドはピリジン水溶液中でアスコルビン酸を共存させ100%に加熱するとき, α -アミノ酸と同様に Ruhemann Purple を生成し呈色する。芳香族第一アミンは本呈色反応では陰性であるのでスルファミン剤とイソニアジドの混合製剤中のイソニアジドの比色定量法に応用した。またヒドラジン類は呈色しないので, カルボン酸ヒドラジドとヒドラジンの微量検出法に応用した。呈色機構について検討をこころみた。

辻 章夫：イオン交換樹脂を用いるアミン類の微量検出法

昭和36年度化学関係学協会連合秋季研究発表大会 (1961. 11. 26)

イオン交換樹脂粒を発色担体とするアミン類の微量検出法を確立した。検液中の微量のアミン類を[H]形強酸性陽イオン交換樹脂 (Dowex 50 w×1) 数粒に吸着濃縮させてから(A)ピリジルピリジニウム試液を加えると樹脂粒は橙～赤色に, (B) 1% NaNO_2 および 2% HCl を加えジアゾ化し, ついで 0.5% β -ナフトール試液および 5% Na_2CO_3 を加えると赤～紫色に, (C) 0.5% 1, 2-ナフトキノノ-4-スルホン酸ナトリウム試液, N-NaOH, ついで 2N-酢酸を加えると 橙～赤色

に発色する。

本樹脂粒法は従来の点滴法に比してはるかに検出感度が高い。

辻 章夫：イオン交換樹脂を用いるヒドラジン類の微量検出法

日本化学会第15年会 (1962. 4. 3)

イオン交換樹脂粒を発色担体とするヒドラジン類の微量検出法を確立した。また樹脂点滴法に適したヒドラジン類の新呈色反応を確立した。滴板上に樹脂数粒をとり, 検液 1 滴を加えついで(A) 1% 亜セレン酸, 2% 塩酸, α -ナフチルアミン試液および酢酸ナトリウム試液各 1 滴を加えると, 樹脂粒は赤～赤紫色に, (B) ジアゾ化 p-アミノベンズアルデヒド試液を加えるとき, 橙～赤色に, (C) ホルムアルデヒド試液およびテトラゾベンチジン試液を加えるとき, 青～紫色に発色する。(A)法は Dowex 50 w×1 [(II)], (B), (C)法は Dowex 50 w×12[(II)] がよかった。約30種のヒドラジンについて検討した。

大場琢磨・田中誠之(東大工)他11名：赤外領域における絶対吸収強度の応用に関する研究 (I) 各種装置による測定値の検討

日本分析学会討論会 (1962. 5. 30)

赤外線吸収スペクトルの吸収強度は, 頂点法では紫外, 可視部に比較して, 装置間の差が大きく, 他の装置で得た分子吸収係数を借用してそのまま分析に利用することができない。そこで演者らは各種装置間の測定値の差がなるべくないような方法を検討しているが, まず絶対吸収強度法を取上げ, 協同して多数の装置を使用し, 2～3の同一試料を測定して比較検討をおこなった。使用した装置は光研 DS 301, 401, IR-S 型, 日立 EPI 型, 島津 IR-27 B 型, パーキン・エルマー-21型などで, 試料は tert-butyl hydroxy toluol, benzoic acid, chloroform, p-dichlor benzene など, それらの 3600cm^{-1} , 1690cm^{-1} , 1212cm^{-1} , 817.7cm^{-1} における吸収強度を測定した。その結果頂点法に比し絶対強度法の方がはるかに各装置間のバラッキが少なかった。ただし 3600cm^{-1} 領域の測定にはスリット幅の影響が大きく, かなりの注意が必要であった。

大場琢磨・河合 聡：香料の成分分析

分析化学討論会 (1962. 5. 30)

約20成分より成る合成香料をアルミナの吸着カラムクロマトで展開分離する。展開溶媒として石油ベンジン, ベンゼン, エーテル-メタノール等量混液で順次流出する。流出順位はほぼ系列化でき, 主として同一

官能基成分は一群となって流出してくる。各フラクションにつき赤外線吸収スペクトルを測定しその特性吸収をチェックする。次にガスクロマトグラフ法を応用し、カーボワックス4000, 塩化ベンザルコニウム, ポリビニルアセテート等のカラムで分離定性する。なお不明のものは各ピークを分取し赤外線分析によって確認する。定量は各成分の推定含量を混合し、ガスクロマト及び赤外線吸収のピークの型を追跡することによって近似させる方法によった。

小川俊太郎・吉村 淳・八木淳子：PVP（ポリビニル ピロリドン）の規格設定に関する研究

昭和36年度厚生科学研究報告会（1962. 3. 13）

厚生科学研究「医薬品中の不純物等の規制に関する研究」の乳化剤、懸濁化剤研究班の研究の一環として、昭和35年度より行なってきたものの中、36年度に得た成果は、他の研究者（関係各社）の協力により過酸化水素、モノマー含量及び分子量の規制に関する項目を除いては、局方規定としてもほぼ満足できる案を作成し発表した。それらの項目は基源、性状、確認試験（5項目）、純度試験（溶状、pH、水溶液の比重、重金属、ヒ素、硫酸呈色物）、乾燥減量、強熱残分及び窒素定量等である。

備考：詳細は36年度厚生科学研究報告（東京医薬品工業協会）に収載の予定。

小川俊太郎・笠原 閑：アルコール溶液中のビタミン B₁ の酸化

第133回ビタミンB研究委員会（1962. 3. 10）

塩酸チアミンのアルコール（エタノールまたはブタノール）懸濁液に2モルのNa-アルコラートを作用させると定量的に食塩が析出して黄色の遊離チアミンのアルコール溶液が得られる。この溶液に乾燥空気を通じチオクロム thiamine disulfide を主生成物とし、そのほかに少量の thiamine-thiazolone, thiothiamine, vitachrome, Rf 0.78 物質を確認した。次に上記遊離チアミン溶液に1モルのN-bromosuccinimide(NBS)を作用させチオクロムを、0.5モルのNBSによって thiamine disulfide を得た。一方チオール型チアミンのNa塩からは1モルあるいは0.5モルのNBSによっていずれも thiamine disulfide を得た。

以上の結果ならびに既報 cyanothiamine [薬誌77, 1133 (1957)], neocyanothiamine [Chem. Pharm. Bull., 8, 340 (1960)] などに基づくアルコール溶液中の遊離チアミンの酸化機構を提出した。

太幡利一：ビタミン A 剤にかんする研究

第14回日本ビタミン学会（1962. 4. 22）

〔I〕 ドライビタミンAを用いた製剤の安定性

〔II〕 アンヒドロビタミンA生成要因とマレイン酸価に及ぼす影響

〔III〕 ビタミンA蛍光の励起スペクトルと吸収スペクトルについて

佐橋佳一・鈴木隆雄・新村寿夫：Saccharomyces cerevisiae 菌浮遊液によるデスチオピオチンよりピオチンの生合成

132回ビタミンB委員会（1962. 1. 20）

Saccharomyces cerevisiae の洗滌菌浮遊液でDL-デスチオピオチンよりピオチンの生合成を検討した。

ピオチンを多量に生成せしめるには、デスチオピオチンの suboptimal 量を含んだ液体培地に1〜3日間培養した菌を用い、ブドウ糖を添加して37°で準好氣的（三角フラスコで振盪せず）に反応せしめることであると判った。数種の硫黄化合物を添加してもピオチンの合成量は増加しなかったので、菌浮遊液によるピオチン合成の硫黄源は菌体内に存在する硫黄化合物であった。

佐藤 寿：有機薬品に対するポーラログラフイーの応用 第14回日本薬学会（1961. 7. 19）

ポーラログラフイーを応用して有機薬品の化学構造の確認、および水銀滴下電極における反応機構の解明によるそれらの電解合成、(1)人造ジャ香中の ambrette musk の有する nitro 基数をポーラログラフイーによって確認する方法 (2)辛味性ケトン中の vanillalacetone の還元機構をポーラログラフイーによりとめ、そのデータを用いて生薑の辛味成分である zingerone を vanillalacetone より電解合成する方法らについて講演した。

堀部 隆：JIS 法による銀アマルガムの硬化膨縮の測定精度について

第9回日本歯科医学会（1961. 10. 20）

歯科用銀アマルガム用合金について1958年に日本工業規格 (JIS) が制定されたが、そのうちの硬化膨縮の測定方法について検討を行なった。これはテーパー (1:70) のついた金型に充てんしたアマルガムを、練和開始15分後に取り出し、1日後再びはめて型のはいり方より試料の膨縮を観察する方法で、単に膨脹を定性的に測定するにすぎない。そこで市販品6種につき金型面より出たアマルガム面の高さ (Δl) を坐標頭

微鏡により測定し、これを空気マイクロメーターにより測定した膨縮と比較したところ、精度の低いことを認めた。

更に、1日後金型に再びはめこむ時、手圧によらず20 kgの荷重をかけたのち Δl を測定したところ、金型のテーパーより計算した理論値に近づくことを確かめ、簡易法として有効と思われた。

堀部 隆：鉤用線の低温熱処理に関する研究

口腔病学会12月例会 (1961. 12. 13); 日本歯科

材料器材学会 4月例会 (1962. 4. 17)

義歯の鉤に使われる卑金属合金線は、ステンレス鋼、ニッケル・クロム合金、コバルト・クロム合金等を使用しているが、市販鉤用線9種、試作鉤用線5種についてロウ付けによる物理的性質の低下および低温熱処理効果につき研究する目的で、熱処理方法を300~1200°, 5秒~3分と変化した時の物理的並びに化学的性質の変化を測定した結果、ロウ付けの際うけると推定される温度に加熱した時には、ステンレス鋼>ニッケル・クロム合金>コバルト・クロム合金の順で物理的性質は劣化しやすく、また各種鉤用線を500°3分炉中加熱後水冷する熱処理により、耐食性を劣化せずに、最良の物理的性質を得ることができた。

辻 楠雄：定電位電解法の研究 (EDTA を用いる銀アマルガムの電解分析)

第13回日本歯科材料器械学会 (1960. 10. 19)

定電位電解装置をもちいて、銀アマルガムの電離定量を行なった。銀と水銀が共存している場合の電解分析では、それぞれの析出電位が接近しているので、同時に電着してしまうが、電解液をアンモニアアルカリ性として、銀と水銀に相当するモル数の3倍量のEDTAを加えると、水銀はEDTAにマスクされて、析出電位は負に移行する。以上の方法にしたがって、アンモニア、EDTAの電解液に試料を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら、液温を30°以下に保ち、陰極電位を-0.20 Vに限定して銀を電解する。電解が終了したら、水、アルコール、エーテルで洗浄乾燥後、銀の重量を測定する。次に電極をそのまま電解液に移して、陰極電位を-1.15 Vに限定して、前記と同様の方法で水銀を電解定量する。水銀の乾燥はデシケーター中で行い、電着物を秤量する。

鈴木伸二：温泉の温度限界の論点

第14回日本温泉科学会 (1961. 8. 17)

我国における温泉の温度限界の25°についての理論

的考察を試み、更に我国の実状からみて温度限界を34~35°に改めることの必要性を解明した。

鈴木伸二：温泉の化学的研究 (第2報) 温泉中の微量ラドンの動向

第14回日本温泉科学会 (1961. 8. 17)

我国の温泉中微量に存在するラドンは従来ほとんど研究対象とならず、異常な数値を示す、いわゆる放射能泉にのみ数々の報告がなされていた。そこで従来測定して来た微量ラドンの温泉中の動向を調べ、放射能泉の場合とは異なった傾向を示すことが判明した。

鈴木伸二：Circa la determinazione del limite di temperatura delle acque di sorgente in Giappone

第3回イタリア温泉科学会 (サルソマジョーレ温泉) (1961. 10. 16)

我国における温泉の定義並びに温度限界の一般について、種々の問題点につき論及した。

黒沢嘉幸・細貝祐太郎：遠心クロマトグラフィーによる食品の迅速検査法について (第1報)

第15回日本薬学大会 (1962. 4. 7)

防腐剤について従来のろ紙クロマトグラフィーを参考とし、展開溶媒、回転数、溶媒注入速度など種々検討し、amyl alcohol, 0.5 N NH_4OH 飽和 amyl alcohol, ethanol, 0.5 N NH_4OH 系のもので800回転、溶媒注入速度0.5 ml/minの条件で展開したものが良好であった。本法の利点はろ紙面積が広いので同時に10種前後の検体、標準試料が展開でき、10~20min程度で展開が終了するため迅速に好結果を得ることができる。

川城 巖・細貝祐太郎：メチルナフトキノン、デヒドロ酢酸

第15回日本薬学大会シンポジウム (1962. 4. 7)

食品中メチルナフトキノンおよびデヒドロ酢酸の分析方法について解説をこころみ、簡易試験法として遠心クロマトグラフィーの応用について検討した。さらに食品製造機械の消毒や、食品の漂白に用いられている過酸化水素および次亜塩素酸ナトリウムとデヒドロ酢酸との常温や50°における反応をとりあげ、これら両者の分解量の測定、分解過程などについて検討した。この結果、過酸化水素や次亜塩素酸ナトリウムによりデヒドロ酢酸が短時間に分解され、次亜塩素酸ナトリウムの場合は分解産物としてアセトンやクロロホ

ルムが生成されることを報告した。

宮沢文雄・橋本泰而・岩原繁雄・板井孝信：Pyridazine 誘導体抗菌作用について（第2報）

第9回日本化学療法学会総会（1961. 6. 2）

活性 nitro 基を有する pyridazine 誘導体の内特に抗菌作用に特徴のみられた 3,6-dimethyl, 3,6-dimethoxy, 及び3,6-diethoxy-4-nitropyridazine 1-oxide (MNP, MONP, および EONP) の nitro 基活性度および抗菌力について更に実験を進めた。

先づ nitro 基の活性度について薬物と glutathione あるいは cysteine とを pH 7.2, 37° の条件下で作用せしめ、発生した亜硝酸を比色定量した。その結果 nitro 基活性度は MONP が最も強く次に EONP で MNP は前2者に比較し非常に小さかった。

抗菌作用は pyridazine 核の3 および 6位の置換 alchoxy 基の炭素数が増加するとグラム陰性菌からグラム陽性菌へと作用が強くなるが、振盪培養により薬物を作用した際の発育の傾向を観察すると、 1×10^{-4} M 濃度では EONP はブドウ球菌の発育を完全に阻止し、大腸菌に対しては非常に長い lag phase を示し、6~7 時間培養後より急速に発育した。MNP では両者の菌に対する作用は接近し、ややブドウ球菌の lag phase が長びく程度であった。

このような抗菌スペクトルの相違を薬物と菌との親和性についてなお若干検討した成績を発表した。

小嶋秩夫・河端俊治：病原性好塩菌のマウスに対する毒性

第14回日本細菌学会関東支部例会（1961. 6. 23）

病原性好塩菌の諸種培養条件による発育並びにマウスに対する毒性に及ぼす影響を調べた結果、培養条件の相違により相当影響されることが判った。次に胆汁酸塩の影響を調べたが、0.1% の添加で発育の阻害がみられ、0.01では発育の阻害は認められなかったがマウスに対する毒性は減弱した。次に3%食塩加ブイヨンの培養液の遠心した上清には毒力は認められず、洗浄菌体を蒸留水で懸濁した場合、トルエンを加え自己融解させた場合および培養液を加熱した時にはマウスに対する毒性は消失した。すなわちマウスについては本菌は菌体外毒素および耐熱性の毒物の存在は認められなかった。

小嶋秩夫・河端俊治：病原性好塩菌の研究-II 魚肉成分の増殖および病原性に及ぼす影響

昭和36年度日本水産学会秋季大会（1961. 10. 18）

諸種魚肉浸出液中に菌を培養し、その発育とマウスに対する毒性を比較したところ、魚種によってかなり差異のあることが判った。また魚肉懸濁液の食塩3%添加と無添加の場合について、魚種による菌の発育とマウスに対する毒性について検討した結果、魚種によりかなり差異があり、食塩添加の影響も魚種により認められるものとそうでないものがあった。

横井泰生・桑村 司・武藤幸子：ウサギ固定による体温変動への情動の関与とこれに対する環境温度の影響

第141回生理学東京談話会（1961. 2. 18）

動物を固定すると体温が下降することは、多くの実験者が経験していることである。この現象の原因として、体表面積の増大にもとづく放熱の増加、運動の拘束にもとづく産熱の減少、更に情動性反応が諸家によって報告されている。今回は、体温に対する固定の影響を情動反応として理解するための妥当性について、次の条件を与え、ウサギの直腸温、耳温、E.M.G. から検討した。

i. 同一型の固定器、および異なる固定器間のウサギの移動、ii. 高温(30°)、低温(15°)、常温(25°)の環境温度のもとに行なう。

i. の条件では、異なる固定器間の移動で1°内外の体温変動を起こしうる。ii. の条件では、環境温度の低いときは一般に体温下降の傾向を示し、環境温度の高いときは体温上昇の傾向を示す。そしてこの際の臨界気温は25°付近である。

桑村 司・武藤幸子：電気的ウサギ体温測定法の発熱物質試験への応用に関する研究

日本薬学会関東支部5月例会（1961. 5. 29）

横井ら〔*Jap. J. Physiol.*, 10, 351(1960)〕のウサギ体温測定法に従い、実用上連続に近い自記温度記録計により $25 \pm 3^\circ$ の恒温室において飼育されたウサギの体温を測定し、これについて発熱物質試験から検討してつぎの結論を得た。

測定前夕からウサギを実験環境になじませておくことのほかに、模造感温部を直腸内に挿入しておくという前処置をしておくことは、安定した体温を得るために有効な手段である。この前処置をしない場合には、測定初期の体温下降が強く、その体温が安定するまでには測定開始からほぼ2時間を必要とする。しかし前処置したものにおいては、前処置しないものに比べて尾部に障害を起こしやすい欠点をもつ。そこでこの前処置しないものについて検討した。体温動揺、発熱性の両面から見て、本実験条件下である限り、このような電

氣的ウサギ体温測定法は発熱物質試験に応用できる。

池田良雄・岡 重篤・糸嶺篤一・吉本浜子：食品防ばい剤の毒性に関する研究

第34回日本薬理学会 (1961. 7. 14)

人体衛生に及ぼす影響という面から、その実際使用の可否について数年以上も論議されている防ばい剤 trimethyl-lauryl ammonium 2,4,5-trichlorophenolate の毒性を検討した。マウスにおける LD_{50} は 891.8 mg/kg で、ラットにおける 亜急性試験では、25, 90, 100, 200 mg/kg をアラビアゴム液内に懸濁液として1日1回、90日間各群8匹のものに胃ソングで経口投与したところ、死亡率、成長曲線および臓器の所見から、本剤のいずれの投与群においても影響が見られ、その毒性現象の主体は胃、とくに前胃に対する局所刺激作用で、前胃上皮の強い増殖とともに乳嚢腫形成が認められ、このような変化は高用量の10日前後で死亡したものにおいてすでに認められた。なお、肝および腎においても変性を認めた。

池田良雄・石神豊一・林 裕三・嶺下鉄雄・小林芳人・大橋 茂：新スルフォンアミド sulfisomezole の毒性に関する研究

第34回日本薬理学会 (1961. 7. 14)

塩野義製薬研究所で合成され実用化されるに至った持続性スルフォンアミド剤 sulfisomezole (MS) を外国に輸出する関係から、その毒性を検討する必要に迫られ、短持続性の sulfisoxazole (GA) と長持続性の sulamethoxypridazine (KY) を対照として、ラットにおける3ヶ月の亜急性毒性試験を行なった。各検体についての投与量はそれぞれ50, 100, 200, 400, 800 mg/kg である。死亡率、生長曲線、血液学的検査、臓器所見の諸観点から総合して、亜急性試験における毒性の程度は、KY が最も強く GA は最低で MS は両者の中間にあるものと考えられ、上記3検体投与による最も特異的な変化は甲状腺細胞上皮の肥大増殖で、このような変化は投与週間前後ですでに認められている。

堀内茂友・武藤 輝・近岡昭典・田中 悟・池田良雄：抜歯現象に関する研究 (第18報) 猫の抜歯後の体温について

第24回日本薬理学会 関東部会 (1961. 11. 10)

猫の抜歯による体温変動について検索をおこなった。体温測定は電子管式体温測定法で衛試式固定法をもちいた。

1) 衛試式固定法では腹位、背位固定による体温下降と体温変動は従来法より極めて軽度であった。

2) 正常対照猫の腹位固定から背位固定に移行した毎日2週間の体温下降度はほとんど同じようであった。

3) 抜歯猫の腹位体温は、生存猫では1時上昇後下降の傾向がみられた。

4) 背位体温は抜歯後20日間にわたって著明な上昇がみられた。

5) 抜歯猫においては腹位固定と背位固定との体温差は対照猫に比して減少する傾向を示した。

以上の実験データから猫の場合でもラットおよび家兎の場合と同じように抜歯によって体温調節機能に失調がおきたことが考えられる。

武藤 輝・堀内茂友・池田良雄：国立衛生試験所ベルト式動物飼育機について

第24回日本薬理学会 関東部会 (1961. 11. 10)

動物実験を行なう上においてその実験結果に大きな影響を与える要因を大別して、(1) 系統、年令、性別など動物自体に基因するものと、(2) 動物をとりまく環境、の2つにわけられる。特に動物それ自体に直接的に影響をあたえる最も重要な因子と考えられる飼育管理は動物実験の根本をなすものである。

実験動物の飼育は動物飼育人にゆだねられる場合が多くこれらの人々の動物実験に関する教育と関心の程度により業務の能率化、清潔、整頓の保持、感染防止などに対してもその限界があり、動物飼育人の作業状態によって大きく左右されることが考えられる。

そこでわれわれは、家兎について旧態依然とした飼育箱およびその附属品に批判の目を向け、飼育作業を能率化し、清潔を保持し、感染防止等の点を満足せしめ得るベルト式動物飼育機を完成した。

ベルト式動物飼育機は飼育籠、ベルト部、水洗部、給水部からなっている。飼育籠は金網の部分とステンレスの部分とが簡単に取りはずしでき、飼育箱は廻転式で取りはずし、取り付けも簡単である。ベルトは電動式でこの上に落ちた糞尿汚物は自動的に水洗装置部に入る。汚物は先づ汚物削り板で除去され、洗滌水の噴出と同時に廻転洗滌ブラシが高速度で廻転してベルト面を完全にきれいにする。給水装置も完全自動的で常に新鮮な水を適量飲むことができる。更にタイムスイッチを取り付けることによりすべて自動的に行なうことができる。これによってウサギを飼育した結果、飼育作業能率は倍加されて衛生管理の面においても充分満足できるものである。

衛 試 例 会

所員の研究、試験および検査に関する発表を主とする「衛試例会」が昭和36年6月から毎月本所講堂において開催されているが、昭和37年3月まで下記の発表を行なった。また講演会についてもあわせて記す。

第1回（昭和36年6月12日）

1. ニンヒドリンによる酸ヒドラジドの比色定量法
医 薬 品 部 辻 章 夫
2. クロロホルムの分解について
医 薬 品 部 河 合 聡
3. 不完全糸状菌 *Form Genus* のより合理的な分類基準
衛生微生物部 松 島 崇
4. Staphylocoagulase に関する研究
衛生微生物部 林 富 子
5. Coixenolide の構造について
ビタミン化学部 谷 村 顕 雄
6. 癌の化学療法剤について
製 薬 研 究 部 鈴 木 郁 生

第2回（昭和36年7月10日）

1. 電気的ウサギ体温測定法の発熱物質試験への応用
薬 理 部 桑 村 司
2. ウリジン二磷酸グルコースからのグルコシド生成
特殊薬品部 山 羽 力
3. 有機合成化学におけるコルベ反応の応用について
特殊薬品部 田 中 彰
4. 非水溶液滴定法
特殊薬品部 鹿 島 哲
5. 大気汚染について
環境衛生化学部 市 川 重 春

第3回（昭和36年8月14日）

1. 有機化合物のキレート滴定法
医 薬 品 部 立 沢 政 義
2. 食品に使用された亜硫酸について
食 品 部 細 貝 祐 太 郎
3. 病原性好塩菌に関する研究 マウスに対する毒性について

- 衛生微生物部 小 嶋 秩 夫
4. カビの産生する抗カビ性物質について
衛生微生物部 稲 垣 尚 起
5. 赤外を中心とした分析機器の利用法
医 薬 品 部 大 場 琢 磨

第4回（昭和36年9月12日）

1. 温泉中の有機物の定量について
環境衛生化学部 鈴 木 伸 二
2. 甘草成分グリチルリチンの定量について
生 薬 部 伊 東 宏
3. 食品添加物の安定度について
食 品 部 浜 田 扶
4. 固型飼料と兎体温
薬 理 部 武 藤 幸 子
5. 4-Nitropyridazine 1-oxide およびその誘導体の抗菌作用について
衛生微生物部 宮 沢 文 雄
6. 薬物耽溺
薬 理 部 池 田 良 雄

第5回（昭和36年10月9日）

1. Pyridazine 1-oxide のニトロ化
製 薬 研 究 部 夏 目 幸 子
2. カラム水蒸気蒸留法（仮称）による無機塩化物の定量
医 薬 品 部 柴 崎 利 雄
3. 繊維製品の防霉加工について
衛生微生物部 坂 部 フ ミ
4. 猿における赤痢菌感染実験について
衛生微生物部 林 長 男
5. 食品および薬品中のコナダニ類について
食 品 部 宮 島 弘 衛
6. インドの薬用植物(I) 応用に関する文献的検討
生 薬 部 山 口 一 孝

第6回（昭和36年11月21日）

1. シアン含有排水処理に関する研究
環境衛生化学部 山 手 昇
2. オウバク中のベルベリン定量について（日局7の定量法検討）
生 薬 部 西本和光・坂東きみ子

3. けし *Papaver somniferum* L. のアルカロイド生成について
麻薬部 大野 昌子
4. テトラフェニルボロンナトリウム $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ による定量について
医薬品部 海東 常敏
5. 駆虫薬、とくに新たに合成された DL-Copper-methionate の駆虫作用とその作用機序について
衛生微生物部 石関 忠一
6. 防腐剤の効果について
食品部 川田 公平

第7回 (昭和36年12月11日)

1. 菌類代謝物質研究に対する菌学の応用
衛生微生物部 宇田 川 俊一
2. β -N-Acetylglucosaminidase
特殊薬品部 朝比 奈正人
3. インシュリンの検定について
特殊薬品部 佐藤 浩
4. インスタント食品の衛生
食品部 岡田 太郎
5. 粉末生薬および食品の純度測定法
生薬部 下村 孟

第8回 (昭和37年1月8日)

1. 好気性有芽胞桿菌 (*B. cereus*) に関する研究
衛生微生物部 河西 勉
2. 3-Aminopyridazine 誘導体の N-oxide 化について
製薬研究部 中島 利章
3. 抜歯現象に関する研究 猫の抜歯後の体温について
薬理部 堀内茂友・武藤 輝・
近岡昭典・田中 悟・池田良雄
4. 国立衛生試験所ベルト式動物飼育機について
薬理部 武藤輝・池田良雄・堀内茂友
5. 国際麻薬条約
麻薬部 朝比 奈晴世

第9回 (昭和37年2月13日)

1. 食品添加物のキレートにより滴定
食品部 天野 立爾
2. 真菌類培養液の血圧および摘出モルモット子宮に及ぼす影響について
特殊薬品部 福田 秀男

3. あかさら貝中毒に関する研究

食品部 石居昭夫・近藤竜雄
薬理部 篠田 光雄

4. 食品の異物試験

食品部 二郷 俊郎

5. ブドウ球菌のファージタイピングについて

衛生微生物部 鈴木 昭

第10回 (昭和37年3月12日)

1. 内毒素のうさぎ血糖におよぼす影響について
衛生微生物部 中野 和代
2. ビタミンA新定量法に関する共同実験
ビタミン化学部 中路 幸男
3. 牛乳中ニトロフラゾン及びニトロフルリアクリル酸アミドの定量
食品添加物部 林 敏夫
4. 有機物と紫外部蛍光スペクトルについて
ビタミン化学部 太幡 利一
5. 「イタイイタイ病」について
食品部 川城 巖

第18回講演会 (昭和36年5月16日)

異項環アジド化合物の合成およびその制癌性について

製薬研究部 神谷 庄造
混合培養による薬剤耐性の伝達
衛生微生物部 岩原 繁雄
食生活の反省
東京医科歯科大学教授 秋谷 七郎

第19回講演会 (昭和36年11月29日)

最近のガスクロマトグラフィーの進歩 (ステロイド・アルカロイドのガスクロマトグラフィー)
理化学研究所 池川 信夫

第20回講演会 (昭和37年1月29日, 2月5日, 26日)

核磁気共鳴
電気通信大学 荒田 洋治

第21回講演会 (昭和37年3月17日)

クロマトリー
柳本製作所 安盛 善一

第22回講演会 (昭和37年3月26日)

原子吸収スペクトル
東京教育大学 大八木 義彦

国家検定, 国家検査等の試験成績報告

総 務 部 業 務 課

昭和36年(1月~12月)における試験検査などの状況はつぎのとおりである。

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17.6%をしめ、ついでイソニアジド、避妊薬(ゼリー)、イソニアジドメタンスルホン酸ナトリウムの順で、全体の約33.7%におよんでいる。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、476件で、全体の44.1%に達しており、以下イソニアジド錠、イソニアジド、リンゲル液の順となっており、昨年とほぼ同数の件数となっている。

国家検査については、一部脱脂綿製造業者に対する検査命令解除に伴ない、昨年の約半数(2,071件)に減少した。また製品検査についても36年6月から希釈過酸化ベンゾイルの製造ロット数が、200kgから1,000kgとなったので、昨年に比し約25%(4,889件)の減少となった。

以上のほか輸出検査、輸入検査、特行試験、一般依頼試験および一斉取締試験についても特行試験のみ約34.2%(562件)の増となったほかはいずれも昨年より減少し、全体としては21.3%(8,253件)減の30,355件に減少した。

衛生試験所における検査状況

(昭和36年)

件 名	試 験 機 関		合 計
	東 京	大 阪	
	件	件	件
国 家 検 定	1,574	1,077	2,651
国 家 検 査	1,873	198	2,071
製 品 検 査	7,948	6,726	14,674
輸出検査 { 食 品	0	0	0
{ 医 療 用 具	3,873	291	4,164
輸入検査 { 薬 品	71	96	167
{ 食 品	873	784	1,657
特 行 試 験	1,140	1,063	2,203
一 般 依 頼 試 験	1,131	870	2,001
一 斉 取 締 試 験	387	380	767
合 計	18,870	11,485	30,355

国 家 検

品名	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	
イソニアジド	東京 大阪	44 15	0 0	44 15	9 11	0 0	9 11	3 9	0 0	3 9	15 13	0 0	15 13	16 16	0 0	16 16	15 13
イソニアジド錠	東京 大阪	4 20	0 0	4 20	8 11	0 0	8 11	7 11	0 0	7 11	6 13	0 0	6 13	11 9	0 0	11 9	9 12
イソニアジド注射液	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	2 1	0 0	2 1	1 1	0 0	1 1	1 —	0 —	1 —	2 1
イソニアジドメタンスルホン酸ナトリウム	東京 大阪	8 —	0 —	8 —	11 —	0 —	11 —	11 —	0 —	11 —	11 —	0 —	11 —	9 —	0 —	9 —	12 —
イソニアジドメタンスルホン酸ナトリウム錠	東京 大阪	16 —	0 —	16 —	18 —	0 —	18 —	19 —	0 —	19 —	16 —	0 —	16 —	14 —	0 —	14 —	27 —
イソニアジドグルグルン酸ナトリウム	東京 大阪	8 —	0 —	8 —	12 —	0 —	12 —	14 —	0 —	14 —	6 —	0 —	6 —	15 —	0 —	15 —	8 —
イソニアジドグルグルン酸ナトリウム錠	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	6 —	0 —	6 —	13 —	0 —	13 —	6 —	0 —	6 —	8 —	0 —	8 —	10 —
ビルビン酸カルシウムイソニアゾン	東京 大阪	— 3	— 0	— 3	— 5	— 0	— 5	— 1	— 0	— 1	— 2	— 0	— 2	— 5	— 0	— 5	— 3
ビルビン酸カルシウムイソニアゾン錠	東京 大阪	— 3	— 0	— 3	— 4	— 0	— 4	— 8	— 0	— 8	— 3	— 0	— 3	— 6	— 0	— 6	— 5
ビラジナミド	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	4 —	0 —	4 —	4 —	0 —	4 —	3 —
ビラジナミド錠	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	2 —
アルミノバスカルシウムイソニアジド錠	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 2	— 0	— 2	— —	— —	— —	— —
2-エチルチオイソニコチナミド	東京 大阪	— —	— —	— —	— 8	— 4	— 12	— 3	— 0	— 3	— 5	— 0	— 5	7 4	0 0	7 4	3 8
2-エチルチオイソニコチナミド錠	東京 大阪	— —	— —	— —	— 5	— 0	— 5	— 5	— 0	— 5	— 6	— 0	— 6	— 7	— 0	— 7	— —
避妊薬(ゼリー)	東京 大阪	12 —	0 —	12 —	9 —	0 —	9 —	11 —	0 —	11 —	3 —	0 —	3 —	9 —	0 —	9 —	20 —
“(錠)	東京 大阪	3 —	0 —	3 —	1 —	0 —	1 —	4 —	0 —	4 —	4 —	0 —	4 —	1 —	0 —	1 —	1 —
“(球)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	2 —
インシュリン注射液	東京 大阪	3 —	1 —	4 —	6 —	0 —	6 —	5 —	0 —	5 —	6 —	0 —	6 —	7 —	1 —	8 —	9 —
プロタミンインシュリン亜鉛懸濁注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
プロタミンインシュリン亜鉛水性懸濁注射液	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	2 —

定 (No. 1)

(昭和36年)

6		7				8				9				10				11				12				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	合 格	不 合 格	計			
0 0	15 13	18 11	0 0	18 11	17 14	0 0	17 14	4 6	0 0	4 6	6 12	0 0	6 12	8 13	0 0	8 13	5 9	0 0	5 9	160 142	0 0	160 142						
0 0	9 12	10 19	0 0	10 19	5 13	0 0	5 13	3 13	0 0	3 13	7 25	0 0	7 25	13 8	0 0	13 8	3 14	0 0	3 14	86 168	0 0	86 168						
0 0	2 1	3 —	0 —	3 —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	1 2	0 0	1 2	2 —	0 —	2 —	— 1	— 0	— 1	16 6	0 0	16 6						
0 —	12 —	13 —	0 —	13 —	13 —	0 —	13 —	7 —	0 —	7 —	9 —	0 —	9 —	7 —	0 —	7 —	6 —	0 —	6 —	117 —	0 —	117 —						
0 —	27 —	17 —	0 —	17 —	14 —	0 —	14 —	19 —	0 —	19 —	11 —	0 —	11 —	9 —	0 —	9 —	11 —	0 —	11 —	191 —	0 —	191 —						
0 —	8 —	24 —	0 —	24 —	9 —	0 —	9 —	5 —	0 —	5 —	3 —	0 —	3 —	9 —	0 —	9 —	6 —	0 —	6 —	119 —	0 —	119 —						
0 —	10 —	7 —	0 —	7 —	10 —	0 —	10 —	10 —	0 —	10 —	3 —	0 —	3 —	7 —	0 —	7 —	8 —	0 —	8 —	90 —	0 —	90 —						
0 —	3 —	4 —	0 —	4 —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	28 —	0 —	28 —						
0 —	5 —	5 —	0 —	5 —	6 —	0 —	6 —	1 —	0 —	1 —	3 —	0 —	3 —	2 —	0 —	2 —	6 —	0 —	6 —	52 —	0 —	52 —						
0 —	3 —	3 —	0 —	3 —	3 —	0 —	3 —	— —	— —	— —	3 —	0 —	3 —	3 —	0 —	3 —	5 —	0 —	5 —	33 —	0 —	33 —						
0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	3 —	0 —	3 —	3 —	0 —	3 —	— —	— —	— —	16 —	0 —	16 —						
— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	4 —	0 —	4 —						
0 0	3 8	5 2	0 0	5 2	1 3	0 0	1 3	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	1 2	0 0	1 2	17 36	0 4	17 40						
— —	— —	7 —	0 —	7 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	3 —	0 —	3 —	— —	— —	— —	36 —	0 —	36 —						
0 —	20 —	23 —	0 —	23 —	19 —	0 —	19 —	4 —	0 —	4 —	— —	— —	— —	8 —	0 —	8 —	18 —	0 —	18 —	136 —	0 —	136 —						
0 —	1 —	3 —	0 —	3 —	1 —	0 —	1 —	4 —	0 —	4 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	4 —	0 —	4 —	29 —	0 —	29 —						
0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	3 —	0 —	3 —	21 —	0 —	21 —						
0 —	9 —	6 —	0 —	6 —	7 —	0 —	7 —	4 —	0 —	4 —	7 —	0 —	7 —	6 —	0 —	6 —	3 —	0 —	3 —	69 —	2 —	71 —						
— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —						
0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	10 —	0 —	10 —						

国 家 検

品名	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	
イソフエンインシュリン 水性懸濁注射液	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	2 —
インシュリン亜鉛水性懸 濁注射液	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	5 —
結晶性インシュリン亜鉛 水性懸濁注射液	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	—	—	—	—	—	—	1 —	0 —	1 —	—	—	—	—
無結晶性インシュリン亜 鉛水性懸濁注射液	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	—	—	—	—	—	—	2 —	0 —	2 —	—	—	—	1 —
脳下垂体後葉注射液	東京 大阪	3 —	0 —	3 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	3 —	0 —	3 —	—	—	—	3 —
オキシトシン注射液	東京 大阪	4 —	0 —	4 —	1 —	0 —	1 —	4 —	0 —	4 —	1 —	0 —	1 —	5 —	0 —	5 —	1 —
バソプレシン油性懸濁注 射液	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4 —	0 —	4 —	—
タンニン酸バソプレシン 油性懸濁注射液	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ブドウ糖注射液	東京 大阪	18 31	0 0	18 31	16 32	0 0	16 32	21 45	0 0	21 45	17 39	0 0	17 39	25 45	0 0	25 45	25 35
リソゲル液	東京 大阪	8 5	0 0	8 5	5 10	0 0	5 10	4 10	0 0	4 10	5 13	0 0	5 13	5 10	0 0	5 10	4 12
計	東京 大阪	146 77	1 0	147 77	111 86	0 4	111 90	128 93	0 0	128 93	114 97	0 0	114 97	148 102	1 0	149 102	166 89

定 (No. 2)

(昭和36年)

6		7			8			9			10			11			12			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	2	2	0	2	2	0	2	2	0	2	3	0	3	2	0	2	2	0	2	23	0	23
0	5	2	0	2	3	0	3	1	0	1	4	0	4	3	0	3	3	0	3	29	0	29
—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	1	0	1	1	0	1	—	—	—	5	0	5
0	1	—	—	—	—	—	—	2	0	2	1	0	1	1	0	1	—	—	—	8	0	8
0	3	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	3	0	3	—	—	—	19	0	19
0	1	1	0	1	5	0	5	4	0	4	1	0	1	—	—	—	1	0	1	28	0	28
—	—	—	—	—	1	0	1	—	—	—	1	0	1	—	—	—	1	0	1	8	0	8
—	—	—	—	—	1	0	1	—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	2	0	2
0 0	25 35	24 32	1 0	25 32	16 33	0 0	16 33	21 35	0 0	21 35	20 48	0 0	20 48	24 58	0 0	24 58	50 43	0 0	50 43	277 476	1 0	278 476
1 0	5 12	5 3	0 0	5 3	3 9	0 0	3 9	5 14	1 0	6 14	5 12	0 0	5 12	4 16	0 0	4 16	6 11	0 0	6 11	59 125	2 0	61 125
1 0	167 89	172 83	1 0	173 83	135 82	0 0	135 82	101 72	1 0	102 72	96 104	0 0	96 104	116 100	0 0	116 100	136 88	0 0	136 88	1,569 1,073	5 4	1,574 1,077

国 家

品名	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	
マーキュロクローム液	東京 大阪	— 3	— 0	— 3	— —	— —	— —	— 2	— 0	— 2	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
ビタミン剤を主成分とする製剤	東京 大阪	4 4	1 0	5 4	10 5	0 0	10 5	6 6	0 0	6 6	8 2	0 0	8 2	5 3	0 0	5 3	1 1
重炭酸ナトリウム	東京 大阪	4 13	0 0	4 13	— 6	— 0	— 6	2 4	0 0	2 4	1 9	0 0	1 9	— 2	— 0	— 2	— —
サントニン製剤	東京 大阪	2 8	0 0	2 8	2 7	0 0	2 7	3 6	0 0	3 6	4 2	0 0	4 2	1 1	0 0	1 1	— 1
クレゾール石鹼液	東京 大阪	— 1	— 1	— 2	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 2	— 0	— 2	— —	— —	— —	— —
脱脂綿	東京 大阪	170 —	6 —	176 —	273 —	5 —	278 —	161 1	4 0	165 1	175 1	5 0	180 1	173 1	5 0	178 1	126 —
衛生サック	東京 大阪	10 —	12 —	22 —	26 —	34 —	60 —	18 —	17 —	35 —	12 —	6 —	18 —	14 —	6 —	20 —	22 —
ハリウッドリップステックス	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
口紅	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	3 10	0 0	3 10	1 4	0 0	1 4	1 4	0 0	1 4	1 7	0 0	1 7	— —
抗ヒスタミン剤	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 33	— 0	— 33	— 9	— 1	— 10	— 5	— 0	— 5	— 9
ビタミンB ₁ 加ブドウ糖注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —
抗ヒスタミン剤含有解熱鎮痛剤	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	9 —	1 —	10 —	10 —	1 —	11 —	7 —	0 —	7 —	19 —
塩酸チアミン注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
計	東京 大阪	192 29	19 1	211 30	315 28	39 0	354 28	201 56	22 0	223 56	212 29	12 1	224 30	201 19	11 0	212 19	168 11

検

査

(昭和36年)

6		7			8			9			10			11			12			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
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	0	5
0	1	2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	36	1	37
0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21	0	21
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	0	7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34	0	34
0	1	—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	0	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	26	0	26
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1	4
1	127	69	5	74	69	0	69	78	0	78	15	1	16	2	0	2	2	0	2	1,313	32	1,345
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	0	3
7	29	29	14	43	33	14	47	44	11	55	23	13	36	10	3	13	12	3	15	253	140	393
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	0	7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	0	25
0	9	3	1	4	6	0	6	—	—	—	—	—	—	2	0	2	—	—	—	67	2	69
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	0	3
0	19	10	0	10	8	0	8	2	1	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65	3	68
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11	0	11	—	—	—
8	176	110	19	129	110	14	124	124	12	136	38	14	52	12	3	15	14	3	17	1,697	176	1,873
0	11	3	1	4	7	0	7	—	—	—	—	—	—	2	0	2	11	0	11	195	3	198

品名		製 品																	
		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			
																		月 別	種 別
サッカリンナトリウム	東京 大阪	159 95	0 0	159 95	242 196	0 6	242 202	164 276	0 0	164 276	164 180	0 0	164 180	227 159	0 0	227 159	206 145		
ズ ル チ ン	東京 大阪	50 50	0 0	50 50	95 104	0 0	95 104	104 155	0 5	104 160	104 170	1 3	105 173	136 179	4 1	140 180	154 213		
タ ー ル 色 素	東京 大阪	71 47	0 0	71 47	57 70	0 0	57 70	91 182	0 0	91 182	77 80	0 0	77 80	89 107	0 1	89 108	85 123		
ニ ト ロ フ ラ ゾ ー ン	東京 大阪	— 1	— 0	— 1	— 2	— 0	— 2	— 5	— 0	— 5	— 3	— 0	— 3	— 4	— 0	— 4	— 3		
ニトロフリルアクリル酸 アミド	東京 大阪	— 8	— 0	— 8	— 12	— 0	— 12	— 30	— 0	— 30	— 25	— 0	— 25	— 15	— 0	— 15	— 18		
ニトロフリルアクリル酸 アミド10倍散	東京 大阪	— 5	— 0	— 5	— 9	— 0	— 9	— 25	— 0	— 25	— 25	— 0	— 25	— 7	— 0	— 7	— 17		
ニトロフリルアクリル酸 混合10倍散	東京 大阪	— 6	— 0	— 6	— 20	— 0	— 20	— 30	— 0	— 30	— 29	— 0	— 29	— 41	— 0	— 41	— 46		
ソ ル フ ラ ン 散	東京 大阪	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— —		
保 鮮 乙	東京 大阪	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —		
希釈過酸化ベンゾイル	東京 大阪	468 —	0 —	468 —	376 —	0 —	376 —	424 —	0 —	424 —	393 —	2 —	395 —	456 —	0 —	456 —	170 —		
計	東京 大阪	748 212	0 0	748 212	770 415	0 6	770 421	783 704	0 5	783 709	738 513	3 3	741 516	908 513	4 2	712 515	615 565		

検

査

(昭和36年)

6		7			8			9			10			11			12			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
1 2	207 147	221 189	0 0	221 189	167 255	0 0	167 255	185 107	0 0	185 107	245 226	0 0	245 226	284 189	0 0	284 189	325 305	0 25	325 330	2,589 2,322	12,590 332,355	
0 0	154 213	195 255	0 2	195 257	105 189	0 1	105 190	150 196	0 0	150 196	131 226	0 0	131 226	189 193	0 0	189 193	157 358	0 0	157 358	1,570 2,288	51,575 122,300	
0 0	85 123	68 123	0 2	68 125	68 126	1 0	69 126	71 58	2 4	73 62	78 120	0 0	78 120	95 64	1 3	96 67	108 154	1 0	109 154	958 1,254	5 10	963 1,264
— 0	— 3	— 2	— 0	— 2	— 7	— 0	— 7	— 6	— 0	— 6	— 2	— 0	— 2	— 3	— 0	— 3	— 4	— 0	— 4	— 42	— 0	— 42
— 0	— 18	— 25	— 0	— 25	— 26	— 0	— 26	— 28	— 0	— 28	— 18	— 0	— 18	— 10	— 0	— 10	— 13	— 0	— 13	— 228	— 0	— 228
— 0	— 17	— 9	— 0	— 9	— 13	— 0	— 13	— 9	— 0	— 9	— 4	— 0	— 4	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 123	— 0	— 123
— 0	— 46	— 37	— 0	— 37	— 39	— 0	— 39	— 36	— 0	— 36	— 46	— 0	— 46	— 42	— 0	— 42	— 30	— 0	— 30	— 402	— 0	— 402
— —	— —	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— 8	— 0	— 8
— —	— —	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 4	— 0	— 4
0 —	170 —	97 —	0 —	97 —	81 —	0 —	81 —	79 —	0 —	79 —	79 —	0 —	79 —	99 —	0 —	99 —	96 —	0 —	96 —	2,818 —	22,820 —	
1 2	616 567	581 640	0 4	581 644	421 657	1 1	422 678	485 442	2 4	487 446	533 644	0 0	533 644	667 501	1 3	668 504	686 865	1 25	687 890	7,935 6,671	137,948 556,726	

日本薬局方標準品および国立衛生試験所標準品

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のとおりである。

別表

日本薬局方標準品

標準品目	単位	価格	使用目的
安息香酸エストラジオール	20mg 入 1本	1,400円	安息香酸エストラジオールの純度試験, 安息香酸エストラジオール注射液の定量法
インシュリン	20mg 入 1本	1,100	インシュリン注射液, インシュリン亜鉛水性懸濁注射液, 結晶性インシュリン亜鉛水性懸濁注射液, 無晶性インシュリン亜鉛水性懸濁注射液, プロタミンインシュリン亜鉛水性懸濁注射液, イソフェンインシュリン水性懸濁注射液およびグロビン亜鉛インシュリン水性懸濁注射液の定量法, イソフェンインシュリン水性懸濁注射液の純度試験
血清性性腺刺激ホルモン	1000単位入アンプル	3,700	血清性性腺刺激ホルモンおよび注射用血清性性腺刺激ホルモンの定量法
ジギタリス	1g 入アンプル×3本	1,200	ジギタリス, 同末の定量法
ジェチルスチルベストロール	20mg 入 1本	300	ジェチルスチルベストロール錠, 同注射液の定量法
胎盤性性腺刺激ホルモン	1000単位入アンプル	3,300	胎盤性性腺刺激ホルモンおよび注射用胎盤性性腺刺激ホルモンの定量法
脳下垂体後葉	10mg 入アンプル×2本	600	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の定量法, オキシトシン注射液およびバソプレシン注射液の純度試験
パラアミノベンゾイルグルタミン酸	500mg 入 1本	1,100	葉酸, 同錠, 同注射液の定量法
塩酸ピリドキシン	200mg 入 1本	1,300	塩酸ピリドキシン注射液の定量法
ヘパリンナトリウム	1,200単位入アンプル1本	1,300	ヘパリンナトリウム, 同注射液の定量法, 硫酸プロタミン, 同注射液の抗ヘパリン試験
マレイン酸エルゴメトリン	20mg 入 1本	1,500	酒石酸エルゴタミン, 同錠, 同注射液, バッカク, バッカク流エキス, マレイン酸エルゴメトリン, 同錠, 同注射液およびマレイン酸メチルエルゴメトリンの定量法
ルチン	500mg 入 1本	1,100	ルチン, 同錠, 同注射液
エストラジオール	20mg 入 1本	900	エストラジオールの純度試験
酒石酸水素エピレナミン	20mg 入 1本	600	エピレナミンの純度試験
含糖ペプシン	20g 入 1本	1,000	含糖ペプシンのたん白消化力試験
酢酸デスオキシコルトン	20mg 入 1本	1,200	酢酸デスオキシコルトンの確認試験, 酢酸デスオキシコルトン注射液の定量法
ニコチン酸	500mg 入 1本	1,000	ニコチン酸錠, 同注射液の定量法
ニコチン酸アミド	500mg 入 1本	1,000	ニコチン酸アミド錠, 同注射液の定量法
塩酸チアミン	200mg 入 1本	1,200	塩酸チアミン, 同散, 同錠, 同注射液, 乾燥酵母, 硝酸チアミン, 同散, 同錠の定量法
リボフラビン	200mg 入 1本	1,200	リボフラビン, 同散, 同錠, リン酸リボフラビン注射液の定量法
アスコルビン酸	1g 入 1本	1,000	アスコルビン酸散, 同錠, 同注射液, 注射用コルチコトリピンおよび持続性コルチコトリピンの定量法
硫酸プロタミン	100mg 入アンプル1本	1,200	イソフェンインシュリン水性懸濁注射液の純度試験

国立衛生試験所標準品

標準品目	単位	価格	使用目的
肝油(ビタミンA検定用)	1g(10,000U)入 アンブル×10本	1,300円	デカビタンその他ビタミンA製品の定量法
デスオキシコルトン	20mg入 1本	1,300	デスオキシコルトン製品の確認および定量法
プロビオン酸テストステロン	20mg入 1本	900	プロビオン酸テストステロン製品の定量法
エストロン	20mg入 1本	800	エストロン製品の確認および定量法
パレイショデンプン	100mg入 1本	1,200	パンクレアチン, ジェスターゼ製品のデンプン消化力試験の参考
塩酸チアミン液	1mg入 アンブル×10本	400	デカビタミンその他塩酸チアミン製品の定量法
プロゲステロン	10mg入 1本	900	プロゲステロン製品の確認および定量法
融点測定用 $\left\{ \begin{array}{l} \text{アセトアニリド, アセトフ} \\ \text{エネチジン, カフェイン,} \\ \text{スルファニルアミド, スル} \\ \text{ファピリジン, ワニリン} \end{array} \right\}$	1g入×6本	2,500	融点測定用温度計, 同装置の補正
アマラノス	1g入 1本	200	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のアマラノスの確認試験
タートラジン	1g入 1本	200	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のタートラジンの確認試験
トルイジンレッド	1g入 1本	300	医薬品, 化粧品および製剤中のトルイジンレッドの確認試験
ニューコクシン	1g入 1本	200	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のニューコキシンの確認試験
パーマネントオレンジ	1g入 1本	300	医薬品, 化粧品および製剤中のパーマネントオレンジの確認試験
ハンサエロー	1g入 1本	300	医薬品, 化粧品および製剤中のハンサエローの確認試験

昭和36年度における標準品の払出しは下記のとおりである。

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
安息酸エストラジオール	1	3	4	酒石酸水素エビレナミン	4	3	7
インシュリン	22	6	28	含糖ベブシン	13	3	16
肝油(ビタミンA検定用)	185	43	228	酢酸デスオキシコルトン	10	3	13
血清性腺刺激ホルモン	27	3	30	ニコチン酸	23	3	26
ジギタリス	7	3	10	ニコチン酸アミド	21	3	24
ジエチルスチルベストール	3	3	6	パレイショデンプン	28	4	32
胎盤性腺刺激ホルモン	33	0	33	塩酸チアミン	194	7	201
脳下垂体後葉	25	3	28	塩酸チアミン液	435	35	470
パラアミノ ベンゾイルグルタミン酸	15	3	18	リボフラビン	183	8	191
塩酸ピリドキシン	77	3	80	アスコルビン酸	310	17	327
プロビオン酸テストステロン	1	3	4	プロゲステロン	7	3	10
ヘパリンナトリウム	57	5	62	硫酸プロタミン	5	5	10
ルチン	16	3	19	融点測定用	10	3	13
エストラジオール	3	3	6				
エストロン	2	3	5	計	1,717	184	1,901

国 立 衛 生 試 験 所

薬用植物栽培試験場報告

昭 和 37 年

ベラドンナの収葉量とアルカロイド含量について

(1) 1 年 株 の 成 績

川 谷 豊 彦・藤田早苗之助・久保木憲人^{*1}・永 田 稔^{*1}

ベラドンナ *Atropa Belladonna* L. は欧州原産のナス科に属する多年生草本で、その生葉ベラドンナ葉およびベラドンナ根は現在多くの国の局方に収載される。本邦には同効生薬とするハシリドコロがあるためベラドンナは局方に収載されていない。しかしハシリドコロは最近乱獲により自生は著しく減少しつつあり、また実際栽培は根の肥大遅く行なわれ難い。それで本邦でベラドンナの栽培が注目されるようになった。

さきに著者らはベラドンナの試作栽培を目的として、外国産 5 品種の 2 年株について、葉および根の収量、および根のアルカロイド含量を検し、それぞれの品種比較を行なった¹⁾。その結果、収葉量多く佳良な生育を示す系統が選出された。今回は、それを材料として、1 年株の主として収葉量および葉のアルカロイド含量について報告する。

実験材料 1956年に前記のごとくして選抜された優良系統 A-4(ロンドン Chelsea 薬用植物園より入手)。

栽培経過 1959年 4 月 14 日直播, 10 アール当り (以下同じ) 330 g. 条間 90cm, 株間 (最終間引にて) 60 cm. 発芽, 5 月 16 日. 間引, 5 月 30 日, 6 月 22 日, 7 月 16 日の 3 回. 施肥, 6 月 22 日, 堆肥 375 kg, 菜

種油粕 37.5kg, 硫酸 31.9kg, 過石 43.2kg, 塩加 16.9 kg. 除草中耕, 5 月 30 日, 7 月 20 日, 7 月 30 日の 3 回. 7 月下旬より開花を初めた。

摘葉 開花期に入って^{*2}葉の生育充実したものを同一株につき順次 8 月 1 日, 9 月 1 日, 10 月 1 日, 11 月 11 日の 4 回採集した (H, 連続摘葉区)。また 11 月 13 日一度に摘葉したもの (Hs, 全 1 回摘葉区)。7 月 16 日の間引苗 (地上部全草) についてアルカロイド含量を検し前記と比較した。摘葉は露が乾いてから午前中に行なった。

収根 12 月 22 日収根し, 形態 (根長, 根頭部直径, 分根数, 芽数), 1 株当り生重, 同風乾重, アルカロイド含量を検し, これらに及ぼす摘葉の影響を調べた。

アルカロイド含量 葉および根について, 日局六により全アルカロイド含有量 (ヒヨスチアミンとして計算) を 2 回ずつ分析した。

試 験 成 績

1 株当り収葉量 H 各区 および Hs の収葉量は Table 1 のとおりである。H の全収葉量は 52.8 g で Hs のその 23.7 g の約 2.2 倍である。

Table 1. Growth and leaf yield per plant of *Atropa Belladonna* L. (1959)
(First year growth, sown on April 14, 1959)

Leaf harvest		No. exam'd.	Plant height σ		Plant width σ		Fresh leaf yield σ		Air-dried leaf yield σ		No. of leaves σ	
Method	Period		(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(g)	(g)	(g)	(g)		
Ha)	I 1/VIII	128	59.0	9.3	76.0	20.7	94.6	40.0	12.8	5.7	25.7	11.6
	II 1/IX	"	63.0	10.5	96.1	17.3	93.2	36.9	13.2	5.2	59.9	22.4
	III 1/X	"	64.6	10.0	96.1	15.9	71.0	36.7	11.1	5.7	203.7	95.7
	IV 11/XI	"	98.9	11.6	112.1	19.2	115.9	54.1	15.7	7.3	— ^{c)}	
	Total						374.7		52.8			
Hs ^{b)}	13/XI	16	98.9	10.8	113.2	18.6	180.7	105.0	23.7	13.8	—	

a) H: Continuous harvest on the same plant

b) Hs: Single harvest at a time

c) not counted

*1 群馬大学医学部附属病院薬局

*2 DAB. 6 (ドイツ薬局方 6 版) のベラドンナ葉は開花期に採集することを規定している。

各区摘葉の葉の大きさ Table 2 のとおり生葉 (風乾葉) 1枚平均重量は摘葉回数進むに従い軽くなる。

収葉時期とアルカロイド含量 Table 3 のとおり、Hは回を追うに従ってアルカロイド含量を増加し、秋期 (第3回、第4回) 摘葉のものが含量が最も高い、第3回摘葉区と第4回のものの間には有意差がない、要するに回を追うにつれてアルカロイド含量は直線的に増加する傾向が認められた (分散分析の結果は1次効果は*** 2次効果は* であった。)

なお7月16日収葉の間引苗 (地上部全草) と11月13日収葉の Hs を考慮に入れた場合のアルカロイド含量は下記ようになる。

間 引 苗	第1回収葉	第2回収葉	第3回収葉	第4回収葉	全1回収葉
16/Ⅷ 実施	1/Ⅷ	1/Ⅸ	1/X	11/Ⅺ	13/Ⅺ
0.253%	0.208	0.468	0.671	0.643	0.702
q 検定	M. D. (0.05)	0.106,	M. D. (0.01)	0.168	

すなわち、間引苗と第1回摘葉区との間にも、また第4回摘葉区と全1回摘葉区の間にも、アルカロイド含量に有意差なく、秋期に摘葉したものが含量が高いことを示す。

根の形態と収根量 摘葉区と不摘葉区の根の形態、および1株当たり収根量は Table 4 のとおりである、すなわち摘葉によって、根長は長くなりまた根頭部直径は細くなる傾向が見られ、芽数・生重・風乾重を減ずる。分根数には影響はないようである。

Table 4. Growth, yield per plant, and alkaloidal content in the root of *Atropa Belladonna* L. (1959)
(Harvested on December 22, 1959; First year growth, sown on April 14, 1959)

Plot	No. exam'd	Root length (cm)	Diameter of root crown (cm)	No. of roots	No. of buds	Fresh root yield (g)	Air-dried root yield (g)	Alkaloidal content % ^{c)}
H ^{a)}	46	43.6	3.11	3.4	5.7	213.5	48.0	0.477
W ^{b)}	47	40.7	3.33	3.0	9.2	262.0	68.7	0.509
L. S. D. (0.05)		2.5	0.22	0.7	1.2	42.8	11.3	0.032
L. S. D. (0.01)		3.3	0.29	1.0	1.6	56.7	15.0	0.049

a) H: Plot with leaf harvest (see Table 1)
c) on air dry basis

b) W: Plot without leaf harvest

根のアルカロイド含量 Table 4 のとおり、摘葉によって、アルカロイド含量を減ずる。著者らはさきに2年株について、摘葉はアルカロイド含量を減ずることを認め報告したが、1年株についても減少効果を与えることが認められたわけである。

Table 2. Average leaf weight at each harvest of *Atropa Belladonna* L. (1959)
(First year growth, sown on April 14, 1959)

Leaf harvest	Fresh leaf (g)	σ (g)	Air-dried leaf (g)	σ (g)
I 1/Ⅷ	3.68	2.23	0.523	0.324
II 1/Ⅸ	1.56	0.85	0.221	0.120
III 1/X	0.349	0.243	0.0545	0.0379
IV	—	—	—	—

See also Table 1.

Table 3. Alkaloidal content (as hyoscyamine) in the Belladonna leaf of Table 1

I harvest 1/Ⅷ	II harvest 1/Ⅸ	III harvest 1/X	IV harvest 11/Ⅺ
0.208% ^{a)}	0.468	0.671	0.643

M. D. (0.05)^{b)} 0.092 M. D. (0.01) 0.130

a) on air dry basis

b) minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

論 議

Torres (1953)²⁾ によればベラドンナ葉のアルカロイド含量は9月まで上昇し極大に達し10月はやや減少するとのことで、著者らの得た成績と一致する。

また1株当り収葉量は52.8gで, 10アール当りに換算すれば92.9kgとなる。欧州における栽培ではHecht³⁾によれば1アール当り1~2年株で4~6kg, Heeger²⁾によれば2年株で7kgとのことであるから, 著者らの得た成績はこれらに優っている。

摘 要

1. ベラドンナの1年株について, 収葉量, 収根量, 全アルカロイド含量(ヒヨスチアミンとして)を調べた。

2. 8月から11月まで4回摘葉の1株当り風乾全収葉量は52.8gであった。

3. 葉のアルカロイド含量は0.208~0.643%で, 摘葉時期の進むにつれ直線的に増加することが認められた。

4. 摘葉によって根の収量およびアルカロイド含量は減少することが確認された。

文 献

1) 川谷豊彦, 藤田早苗之助, 久保木憲人, 青柳喜典: 薬誌, 79, 637(1959)

2) E. F. Heeger: Handbuch des Arznei- und

Gewürzpflanzenbaues—Drogengewinnung,

p. 296(1956), Deutscher Bauernverlag, Berlin

3) W. Hecht und R. Dietz: Anbau von Arznei- und Gewürzpflanzen, p. 77(1948), Erzherzog-Johann-Verlag, Graz(Österreich)

Summary

On the Leaf Yield and Alkaloidal Content in *Atropa Belladonna* L. (1) Results of the First Year Growth Toyohiko KAWATANI, Sanaenosuke FUJITA, Norito KUBOKI and Minoru NAGATA

1. Yield of leaves and roots, and content of total alkaloid (as hyoscyamine) were examined with the first year growth of *Atropa Belladonna* L.

2. Total leaf yield per plant of four leaf harvests, during a period from August to November, was 52.8 g. on air dry basis.

3. The alkaloidal content in the leaf was 0.208~0.643%, showing a linear increase with advance of the harvesting time.

4. It has been confirmed that harvesting of leaves effects decrease of the root yield and the content of alkaloid in the root.

(昭和37年4月30日受付)

ベラドンナの収葉量とアルカロイド含量について

(2) 2年株の成績

川谷 豊彦・藤田早苗之助・久保木憲人^{*1}・永田 稔^{*1}

前報に引き続き2年株の成績について報告する。1960年8月上旬から9月にかけて頻回の大雨のため枯死株が続出し, 摘葉は7月下旬まで3回行ないおおよその傾向を察知することができたが, 試験としては不完全なものである。

栽培概要 追肥1960年4月25日, 堆肥750kg, 菜種油粕112.5kg, 過石37.5kg, 塩加11.25kg, 除草中耕, 4月5日, 4月25日, 5月19日の3回。5月下旬より開花。

試験成績

2年株の初期生育に及ぼす前年摘葉の影響 前年度に摘葉するしないにかかわらず完全に越冬し枯死するものは皆無であった。しかし, Table 5に示すとおり

Table 5. Growth of earlier stage in *Atropa Belladonna* L. (as of April 11, 1960)
(Second year growth, sown on April 14, 1959)

Plot	No. exam'd	Plant height (cm)	Plant width (cm)	No. of sprouting buds
(h) ^{a)}	80	11.49	18.04	3.05
(w) ^{b)}	80	15.77	24.06	4.71
L. S. D. (0.05)		1.26	2.12	0.53
L. S. D. (0.01)		1.62	2.80	0.70

a) (h): Plot with leaf harvest in the previous year

b) (w): Plot without leaf harvest in the previous year

*1 群馬大学医学部附属病院薬局

摘葉したものは明らかに初期生育は不振で、草丈・株張ともに劣り莖数は少ない。

1株当り収葉量 連続摘葉各回 (I, II, III) の1株当り収葉量は Table 6 のとおりである。ただし、前年1年株のとき摘葉し2年株も摘葉する区 Hh, お

よび前年不摘葉で2年株で摘葉を初めた区 Hw の別を設けた。各区の収葉量は Hh, Hw の間に有意差は認められなかった。第3回 (7月21日収) までの全収量は Hh 42.9 g, Hw 40.0 g であった。

Table 6. Growth and leaf yield per plant of *Atropa Belladonna* L. (1960)
(Second year growth, sown on April 14, 1959)

Leaf harvest		No. exam'd	Plant height σ		Plant width σ		Fresh leaf yield σ		Air-dried leaf yield σ		No. of leaves σ	
period	Plot		(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(g)	(g)	(g)	(g)		
I 26/V	Hh ^{a)}	79	105.0	15.5	109.1	18.3	123.6	60.4	14.9	7.3	29.7	12.6
	Hw ^{b)}	63	114.1	15.1	107.4	23.9	102.5	75.6	12.7	9.3	33.7	19.9
	L.S.D. (0.05)		5.1		6.9		22.5		2.7		5.7	
II 26/VI	Hh	79	132.8	14.4	136.0	26.6	100.3	62.9	11.3	7.1	102.9	27.1
	Hw	63	130.9	19.9	131.0	43.7	79.0	66.9	11.8	10.0	60.0	42.5
	L.S.D. (0.05)		5.6		11.4		21.6		2.8		12.2	
III 21/VII	Hh	72	147.7	14.3	153.5	27.2	106.0	65.4	16.7	10.2	114.0	55.6
	Hw	63	145.2	21.0	144.8	39.2	85.7	63.5	15.5	11.5	111.4	71.0
	L.S.D. (0.05)		3.8		11.7		22.1		3.5		4.2	
Total	Hh						329.9		42.9			
	Hw						267.2		40.0			

a) Hh: Plot with leaf harvest in the previous year

b) Hw: Plot without leaf harvest in the previous year

各回摘葉時の生育状況 Table 6 のとおり、各回摘葉時において、草丈、株張において、Hh, Hw の間に有意差はない。

Table 7. Alkaloidal content (as hyoscyamine) in the *Belladonna* leaf of Table 6

Plot	I harvest 26/V	II harvest 26/VI	III harvest 21/VII
Hh	(0.27, 0.28) ^{%a)}	(0.41, 0.40)	(0.62, 0.61)
Hw	(0.25, 0.25)	(0.42, 0.41)	(0.65, 0.63)

a) on air dry basis

Table 8. Analysis of variance of Table 7

Factor	D.F.	Variance
Period	3 - 1 = 2	0.1348584**
Leaf harvest in the previous year	2 - 1 = 1	0.0000333
e_1	2	0.0006584
e_2	6	0.0000667

収葉時期とアルカロイド含量 Table 7, 8 に示すとおり、アルカロイド含量は回の進むにつれて増加する。Hh, Hw 間には有意差は認められなかった。

収根量 8月上旬頃から枯死株の発生が著しく、収根量ならびに根のアルカロイド含量は調査しなかった。11月17日現在の残存株数を調査したところ下記のようにであった。

	1畦(10m×16本植)の生存株数	生存率
Hh (1・2年株摘葉)	0, 1, 0, 0, 3	4.5%
Hw (2年株摘葉)	7, 5, 2, 3	26.6
Ww (対照区, 1・2年とも不摘葉)	6, 5, 3, 5, 8, 6	34.4

これを0, 1法により解析すれば、

	自由度	平均平方	分散比
摘葉法	2	1.955	12.2***
e_1	12	0.1825	0.160
e_2	225	0.1588	

となり、摘葉法は極めて高度に有意であり、Hh, Hw, Ww 相互間には有意差が認められる。すなわち摘葉の重なるほど湿害の度合もはなはだしく、Hh はほとんど全滅の状態であった。

論 議

7月下旬まで3回摘葉を行なった全収葉量は1株当たり Hh 42.9 g, Hw 40.0 g で, これを10アール当りに換算すれば, それぞれ75.5 kg, 70.3 kg となる。もし湿害による枯死がなければ, さらに少なくとも1回の摘葉が可能であるから, 25~30%の増収があると見込まれる。欧州における栽培では Hecht によればアール当たり1~2年株で4~6 kg, Heeger によれば2年株で7 kg とのことであるから, 著者らの成績はいずれよりも優れている。

この年湿害がはなはだしかったのは8月上旬から9月にかけての頻回の大雨(8月3日, 8月11~12日, 8月15日, 8月20~21日, 8月26日, 9月1~2日, 9月6日, 9月13日, ……)によるものと思われる。ベラドンナは原産地からも解るようにやや冷涼で少雨を好む。また Heeger によれば原始岩および石灰土壌を好むと言われるから本邦では土地の選定に考慮を要するようである。

葉のアルカロイド含量は7月下旬まで摘葉の葉についての分析であるが, 摘葉時期の進行とともに直線的に増加することが認められ, 1年株の傾向と全く同様である。

欧州では普通, 3~4年株まで摘葉しその後は収根する。寒害よりもむしろ湿害を被りやすい本邦でかような栽培法をとるとすれば, 2年株で収根するのが精々と思われ, 摘葉を少しく控えめにする必要がある。

摘 要

1. ベラドンナの2年株について, 収葉量と全アルカロイド含量を調べた。
2. 5月から7月まで3回摘葉の1株当たり風乾全収葉量は40.0~42.9 g であった。
3. 前年の摘葉は2年株の初期生育をやや不振にする。
4. 葉のアルカロイド含量は0.263~0.628%で, 摘葉時期の進行とともに直線的に増加することが認められた。しかし前年摘葉の影響は認められなかった。

Summary

On the Leaf Yield and Alkaloidal Content in *Atropa Belladonna* L. (2) Results of the Second Year Growth Toyohiko KAWATANI, Sanaenosuke FUJITA, Norito KUBOKI and Minoru NAGATA

1. Yield of leaves and content of total alkaloid were examined with the second year growth of *Atropa Belladonna* L.
2. Total leaf yield per plant of three leaf harvests, during a period from May to July, was 40.0~42.9 g. on air dry basis.
3. It was proved that harvesting of leaves in the previous year brought unfavorableness of growth in earlier stages of the plant.
4. The alkaloidal content in the leaf was 0.263~0.628%, showing a linear increase with advance of the harvesting time. However, this was not influenced by the harvesting of leaves in the previous year.

(昭和37年4月30日受付)

春日部における *Rauwolfia* 属植物特に印度蛇木の試作栽培について (第5報)

川 谷 豊 彦・逸 見 誠 三 郎

前報(第4報)¹⁾に引き続き *Rauwolfia* 属植物特に印度蛇木の試作栽培について1960年および1961年に実施した試験成績の概要を報告する。

本研究を実施するにあたり分析していただいた大日本製薬株式会社中央研究所長筒井清博士に敬意を表する。

I. 印度蛇木の授粉についての観察

同花授粉と隣花授粉について実験した。実験は1960

年8月3日から9月5日まで行ない, 結実は10月24日に調査した。供試株は圃場栽培根挿2年株である。

1. 同花授粉 Autogamy

(1) 実験方法 1花のみ開花するように花蕾を残し袋掛を行なった。開花した日に小筆をもって媒助した。

(2) 実験結果 下記のとおりである。事故の5株は病害2株, 折損3株である。

	株数	開花数	落花後 子房生長	結実
媒助	17(事故5)	84	45	23

2. 隣花授粉 Geitonogamy

(1) 実験方法 花穂を予め袋掛しておき、開花のつど同一花穂内で媒助した。1花穂は40花くらいである。無媒助は袋掛しそのまま結実調査の日まで放置した。事故の7株は病株3、折損4。

(2) 実験結果 下記のとおりである。

	株数	開花数	結実
媒助	15(事故7)	732	96
無媒助	25	1000	0

3. 考 察

R. serpentina は同花授粉可能である。しかし隣花授粉によっても結実する可能性を持っている。自然の場合、花の構造上同花授粉する可能性が高いが、昆虫(例えばアゲハ、キアゲハ、スズメガ類)の往来が

盛んであり、隣花授粉、他家授粉 Xenogamy することは間違いないと思われる。

II. 印度蛇木の収根時期試験 (1)

1960年の成績

1. 実験材料

印度蛇木の収根の適期を知るため、フレームで越冬した実生2年株を1960年6月17日本圃に定植し(条間80 cm, 株間30 cm), 7月から12月まで毎月1回定期的に収根し、収根量とアルカロイド含量を調査した。

2. アルカロイド含量の定量

水分、総アルカロイド含量、紫外吸収スペクトルの測定法は第3報²⁾と同様である。ただしレセルピン、レシナミンの分離定量は、セライトによる緩衝クロマト法およびアルカリ分解抽出法によった。分析V-1~V-4は同一検体について2回分析の成績であるが、V-5、V-6は検体を2分しおのおの1回分析の成績である。

Table 1. Seasonal variation in the root yield and alkaloidal content of *Rauwolfia serpentina* BENTH. (1960)
(Second year growth, raised from seeds)

Exp. no.	Date of harvest	No. of plants	Root yield per plant ^{a)} (g)	σ (g)	Range (g)	H ₂ O (%)	Total alkaloid (%)	U.V. Spectra			Reserpine (%)	Rescinamine (%)
								E 220 m μ	E 252	E 307		
V-1	19/VII	48	1.45	1.29	0.4~7.5	7.8	2.9	1.45	0.621	0.270	0.101	0.053
							2.8	1.39	0.627	0.287	0.100	0.046
V-2	19/VIII	46	2.25	1.02	0.6~4.5	7.9	2.2	1.48	0.683	0.314	0.094	0.040
							2.2	1.50	0.683	0.320	0.092	0.044
V-3	19/IX	45	3.02	1.40	0.3~6.2	8.6	1.9	1.45	0.610	0.264	0.066	0.035
							2.0	1.45	0.626	0.259	0.063	0.034
V-4	19/X	43	3.63	1.55	1.0~7.2	8.0	2.5	1.44	0.600	0.241	0.099	0.052
							2.6	1.41	0.595	0.239	0.093	0.052
V-5	19/XI	46	4.02	1.80	1.0~8.0	8.4	2.9	1.42	0.596	0.239	0.098	0.044
						8.8	2.5	1.43	0.606	0.250	0.095	0.043
V-6	19/XII	48	3.20	1.71	0.5~8.0	8.7	2.8	1.43	0.603	0.261	0.117	0.058
						7.3	2.6	1.44	0.599	0.256	0.108	0.049
M. D. (0.05) ^{b)}			0.89									
M. D. (0.01)			1.06									

a) on air dry basis

b) minimum difference by Tukey's procedure(q-test) for significance at the 5% level

3. 実験結果 (Table 1)

(1) 収根量 11月が最も収根が多い。11月と10月の間には差は認められない。

(2) 総アルカロイド含量 9月収根のものを例外

として、いずれも印度産蛇木(平均2.1%)²⁾よりも含量が高い。9月収根のものが含量最も低く、他の相互間には有意差はない。

(3) レセルピン、レシナミン含量 大体におい

て総アルカロイド含量と平行しており, 9月収根のものが最も低く, 他の相互間には有意差がない。

(4) 紫外部吸収スペクトル 220m μ , 252m μ , 307m μ の各吸光度は総体的に低く, ことに307m μ の強塩基に起因する吸光度が印度産のものに較べて低い。本邦産の蛇木根(1年根, 2年根)には, このような傾向があることはすでに指摘したとおりである²⁾。E220m μ は収根時期により差を示さないが, E252m μ と E307m μ は, 8月収根のものが最高で, 7月これに次ぎ, 他は有意差が認められないようである。

(5) 考察 総アルカロイド, レセルビン, レシナミンは6月に定植してから漸次低下し9月に最低となり以後は漸増して7月と少なくとも同程度またはそれを凌駕する。これは貯蔵されたアルカロイドが成長とともに消費されるため減少し, その後秋期に入って地上部で生成されたものが次第に根に集積するものと解される。今関ら³⁾ はペラドンナ根の総アルカロイド含量が夏期(7, 8月)に最低となることを観察している。

本邦産蛇木根に含有が低いといわれる 307 m μ に特性吸収を有する強塩基成分 (serpentine, serpentine) が夏期に極大に達することは興味深い。ともかく, 収根量, 総アルカロイド, レセルビン, レシナミン含量を総合的に考慮して, 11月収穫が最も有利と決論される。

Ⅲ. 印度蛇木の収根時期試験 (2)

1961年の成績

1. 実験材料および方法

収根量の点から印度蛇木の収穫時期をさらに詳しく検討する目的で, フレームで越冬した実生2年株を

Table 2. Seasonal variation in the root yield of *Rauwolfia serpentina* BENTH. (1961)
(Second year growth, raised from seeds;
Number of plants harvested, 60)

Date of harvest	Root yield per plant (g)	σ (g)	Range (g)	
16/VIII	0.62	0.41	0.1~1.7	
1/IX	1.41	0.76	0.2~4.0	
15/IX	2.35	1.27	0.5~7.7	
2/X	2.85	1.32	0.7~6.9	
14/X	3.15	1.78	0.4~9.9	
1/XI	3.72	1.81	0.2~8.0	
15/XI	3.94	1.95	0.5~8.7	M.D.(0.05) 1.01
1/XII	4.32	1.77	0.5~8.4	M.D.(0.01) 1.17
18/XII	3.64	1.53	0.7~8.4	M.D.(0.001) 1.33
5/I	4.02	1.89	1.0~9.2	
18/I	3.41	1.94	0.7~8.9	
2/II	3.30	1.85	0.8~9.5	

1961年5月17日に定植し, 8月中旬から1962年2月上旬まで, 月2回ずつ収穫した。収根は毎回60株である。アルカロイド含量の定量は行なわなかった。

2. 実験結果 (Table 2)

12月1日に収根したものが最も多収である。しかし11月初旬から1月中旬までのものは相互間に有意差がない。

3. 収根時期試験2回(1960年, 1961年)の総括

収根量, アルカロイド含量の両方を考慮して11月に収根するのが最も合理的と言える。

Ⅳ. 接木に関する試験

第3報²⁾において *R. serpentina* を砧または穂とし

Table 3. Root yield and alkaloidal content in the plants raised from seeds raised on the scions of the grafts of *Rauwolfias*(1960)
(First year growth, harvested on Oct. 28, 1960)

Exp. no.	Kind of mother grafts	No. of plants	Root yield per plant (g)	σ (g)	Range (g)	H ₂ O (%)	Total alkaloid (%)	U.V. Spectra			Reserpine (%)	Rescinamine (%)
								E220 m μ	E252	E307		
VI-1 ^{a)}	<i>caf. serp.</i> ^{b)}	11	2.45	0.68	1.2~3.5	9.1	2.0	1.43	0.581	0.220	0.067	0.035
VI-2	<i>can. serp.</i>	10	2.75	0.65	1.6~3.4	9.3	1.6	1.38	0.564	0.227	0.083	0.041
VI-3	<i>vom. serp.</i>	10	1.95	0.48	0.9~2.6	9.4	1.5	1.49	0.595	0.236	0.087	0.042
VI-4	<i>caf. serp.</i>	12	2.33	0.62	1.7~3.8	9.3	2.2	1.37	0.567	0.236	0.070	0.034
	A.M.D. ^{c)} (0.05)		0.62									
VI-5	<i>serp. vert.</i>	22	0.44	0.14	0.2~0.8	7.4	2.4	1.49	0.378	0.107	0.020	0.004

a) VI-1 and -5 are cultivated in the field; VI-2,3, and 4, in the glass house.

b) *caf. serp.* means a graft whose stock and scion are *R. caffra* and *R. serpentina*, respectively.

c) approximate value of minimum difference by Tukey's procedure(q-test)

2. 実験結果 (Table 5)

収根量, アルカロイド含量において薬剤散布の効果を見ることができなかった。これは本植物が本圃においては病害に対して割合に強く, 病害の発生がもともと少ないためである。このことは前年の実験²⁾でも認められたことである。本植物の幼苗期に侵され易い例えば *Botrytis*, *Alternaria*, *Fusarium* の防除が最も肝要である。

VI. *R. heterophylla* と *R. canescens* の比較

グアテマラより入手した *R. heterophylla* ROEM. et SCHULT. とシンガポールより入手した *R. canescens* L. との比較を試みた。両種は分類学上 *R. tetraphylla* L. の異名とされているものである。

1. 実験材料

前記2種は1958年夏期播種, 1959年春期発芽, 1960

Table 6. Root yield and alkaloidal content in *Rauwolfia heterophylla* ROEM. et SCHULT. and *R. canescens* L. (1960)

(Second year growth raised from seeds, harvested on Oct. 25, 1960)

Exp. no.	Plant name	No. of plants	Diameter of stems (cm)	Root yield per plant (g)	σ (g)	Range (g)	H ₂ O (%)	Total alkaloid (%)	U.V. Spectra			Reserpine (%)	Rescinamine (%)
									E220 m μ	E252	E307		
VII-1	<i>R. heterophylla</i>	7	1.14	17.33	6.76	4.7~23.7	7.9	2.5	1.26	0.752	0.380	0.025	0.004
VII-2	<i>R. canescens</i>	10	0.90	9.16	3.56	4.5~15.5	7.3	2.4	1.30	0.717	0.348	0.023	0.005
	L. S. D. (0.05)		0.17	5.34									
	L. S. D. (0.01)		0.23	7.40									

年6月28日本圃定植, 同年10月25日堀上げ調査。条間80 cm, 株間30 cm。

2. 実験結果および考察

Table 6に示すごとく茎の太さと収根量に差異が認められた。アルカロイド含量の点では両種に差は見られないようである。

なお植物の概観としては *R. heterophylla* は *R. canescens* に比し, 葉色はより濃く, 着花多く, 枝がよりたくましくよく広がるように見受けられた。

VII. 印度蛇木の丸葉型と細葉型の比較

R. serpentina に葉の形がほぼ円形に近い丸葉型のものと細長く披針形に近い細葉型のものが区別できる。もちろん中間型もある (Fig. 1)。しかして今までの形態観察, 交配実験および病菌の接種試験などから下記のような傾向をも認めることができたので, さ

らに収根量とアルカロイド含量を調べてみた。

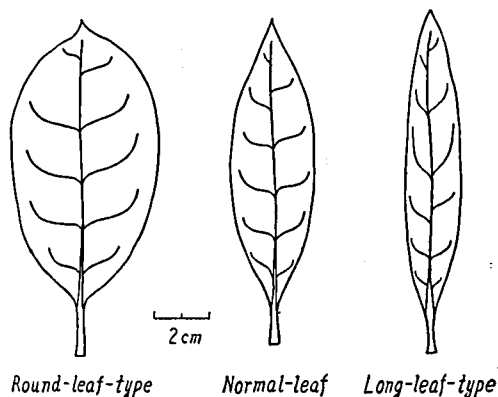


Fig. 1. Leaf-type of *Rauwolfia serpentina* BENTH

	葉の厚さ	気孔	花	畸形の花	結実	発芽率	耐病性
丸葉型	厚い	大きい	大きい(肥大型)	発生が多い	少ない	悪るい	強い
細葉型	薄い	小さい	小さい(細長型)	発生は少ない	多い	良い	弱い

実験材料 当場産根挿1年株。定植1960年6月17日。収根11月2日。

実験結果 Table 7に示すように, 収根量およびアルカロイド含量に差異は見られない。

Table 7. Comparison of root yield and alkaloidal content between round-leaf-type and long-leaf-type of *Rauwolfia serpentina* BENTH. (1960)
(First year growth, raised from root cutting)

Exp. no.	Leaf-type	No. of plants	Root yield per plant (g)	σ (g)	Range (g)	H ₂ O (%)	Total alkaloid (%)	U.V. Spectra			Reserpine (%)	Rescinnamine (%)
								E220 m μ	E252	E307		
VII-4	Round-leaf	10	6.32	2.68	2.4~12.0	8.4	2.5	1.45	0.605	0.244	0.093	0.053
VII-3	Long-leaf	10	6.37	2.26	2.7~10.7	7.2	2.6	1.49	0.632	0.279	0.077	0.036
	L. S. D. (0.05)		1.48									
	L. S. D. (0.01)		2.02									

摘 要

1. 印度蛇木は同花授粉可能である。また隣花授粉によっても結実する可能性を持っている。

2. 印度蛇木の実生2年生を用い1960年7月から12月まで、1株当たり収根量、総アルカロイド、レセルピン、レシナミン含量の時期的変化を追求した。また紫外部220m μ 、252m μ 、307m μ の吸光度の時期的変化をも追求した (Table 1.)。

a) 収根量は11月が最もよい。

b) 総アルカロイド、レセルピン、レシナミン含量は9月が最低であった。

c) 220m μ の吸収は収根時期とは無関係であるが、252m μ 、307m μ の吸収は8月が最高を示した。

d) 印度産のものより低いと言われる本邦産の307m μ の吸収(強塩基の特性吸収)が8月に最高に達する事実はことに興味深い。

3. 印度蛇木の収根の適期は、収根量、総アルカロイド、レセルピン、レシナミン含量の点から、11月である (Table 2)。

4. 印度蛇木を穂とし他の *Rauwolfia* を砧とする接木をつくり、その穂に生じた種子の実生1年株および2年株について、収根量とアルカロイド含量におよぼす砧の影響を調べたが明瞭でなかった (Table 3, 4)。

5. ダイセン、ボルドーを用いて印度蛇木の圃場病害防除試験を行なったが効果を認めなかった。これはもともと幼苗期を除けば病害の発生が少ないことによるとと思われる (Table 5)。

6. グアテマラ産 *R. heterophylla* とシンガポール産 *R. canescens* を比較し、収根量においては前者が優れていたがアルカロイド含量には両者に差は認められなかった (Table 6)。

7. 印度蛇木に丸葉型と細葉型の2系がある。収根量およびアルカロイド含量において両者に差は認めら

れなかった (Table 7)。

文 献

- 1) 川谷豊彦, 大野忠郎: 衛生試報, 79, 129 (1961)
- 2) 川谷豊彦, 逸見誠三郎: 同, 79, 121 (1961)
- 3) 今関和泉, 田島宮男: 植研, 37, 21 (1962)

Summary

On the Trial Cultivation of *Rauwolfia* as at Kasukabe, especially *R. serpentina* BENTH. V.

Toyohiko KAWATANI and Seizaburō HEMMI

1. It was proved that autogamy is possible in *Rauwolfia serpentina*. Geitonogamy is also possible.

2. Seasonal variation in the root yield per plant and contents of total alkaloid, reserpine, and rescinnamine was examined with the second year growth of *R. serpentina*, raised from seeds, during the period from July to December, in 1960. In the same way, seasonal variation in the absorption in the ultraviolet spectrum at 220 m μ , 252 m μ , and 307 m μ was also examined (Table 1).

a) Root yield per plant was best in November.

b) The contents of total alkaloid, reserpine, and rescinnamine were lowest in September.

c) The extinction at 220 m μ was irrespective of the time of root harvest, whereas those at 252 m μ and 307 m μ were highest in August.

d) It was very interesting that the extinction at 307 m μ , characteristic of serpentine and serpentinine, which was reported lower in the root from Japan than that from India, became highest in August.

3. The suitable time of root harvest in *R. serpentina* is in November from the standpoint of the root yield and contents of total alkaloid, reserpine, and rescinnamine (Tables 1, 2).

4. Some grafts of *R. serpentina*, grafted as scion to other *Rauwolfia*s, were raised. Influence of stock on the root yield and alkaloidal content

was studied with the first and second year growths grown from seeds raised on scions of the grafts. However, no obvious results were obtained (Tables 3, 4).

5. Phyto-sanitary experiment of *R. serpentina* in the field using Dithane and Bordeaux as fungicide was made, however, no effect was observed. This is considered to be due to the fact that there is originally little occurrence of diseases, except when young seedlings (Table 5).

6. Comparison of *R. heterophylla* from Gua-

temala and *R. canescens* from Singapore was made. In the root yield the former was better than the latter, however in the alkaloidal content there was no difference between the two (Table 6).

7. In leaf-type of *R. serpentina* there are two strains, round-leaf-type and long-leaf-type. No difference was observed in the root yield and alkaloidal content between the two (Table 7).

(昭和37年4月30日受付)

春日部における *Rauwolfia* 属植物特に印度蛇木の試作栽培について

(第6報) 印度蛇木の栽培条件に関する研究 その2

川谷 豊彦・大野 忠郎

前報 (第4報)¹⁾に引続き1960年および1961年に実施した栽培条件に関する試験成績を報告する。

本研究を実施するにあたり、種子を分譲された高城種子島薬用植物栽培試験場長、分析をしていただいた大日本製薬株式会社中央研究所長 筒井清博士に謝意を表する。

実験材料および方法

1. 材 料

1960年の試験には、1959年当场採種種子による1年生を、1961年の試験には、種子島試験場採種種子による2年生を用いた。

2. 方 法

(1) 肥料3要素試験 第4報¹⁾と同じ方法によって1960, 1961年の2回実験を行なった。ただし1961年の試験では試験区を完全区 (NPK), 無窒素区 (PK), 無磷酸区 (NK), 無加里区 (NP), 窒素単用区 (N), 磷酸単用区 (P), 加里単用区 (K), 無肥料区 (0) とした。

1960年, 定植6月30日, 収根11月21日。

1961年, 定植5月22日, 収根11月24日。

なお土壌は1960年は当场牛島試験地のもの, 1961年は第4報と同じものを用いた。

(2) 土壌 pH 試験 pH 3.0から8.5までの12階級とし第4報と同様の方法で1960年のみ行なった。定植7月18日, 収根11月21日。

(3) 土性別栽培試験 埴壤土, 軽埴壤土, 火山灰質埴土, 砂土, 腐埴土の5種の土性につき第4報と同様の方法で, 1960, 1961年の2回行なった。1960年, 定植6月30日, 収根11月21日。1961年, 定植5月22日,

収根11月24日。

(4) アルカロイド定量 第5報と同様にして, 総アルカロイド, レセルピン, レシナミン含量を定量した。なお1960年は土性別試験のものについてのみ定量を行ない, そのほかは検体の量が少なく定量の所要量に不足したため行ない得なかった。1961年のものについては定量を行なわなかった。

実験結果ならびに考察

1. 肥料3要素試験 (1960, 1961年)

生育ならびに収根量の結果は Table 1, 2 のとおりである。調査した項目のすべてにおいて有意差は認められなかった。第4報の結果と同様に生育, 収根量に対する肥料3要素の影響は明瞭でなかった。これは実生のため個体差の多いことと, 1年生であるため無肥料区の土壌にもかなり天然供給量があったと考えられることなどによると思われることをすでに述べた。2年生においても, 個体差が激しく, また土壌の天然供給量も充分であったものと思われる。したがって肥料成分が本植物の生育, 収量ならびにアルカロイド含量におよぼす影響を究明するには, これらを考慮し, 供試材料, 実験方法を改善して研究を行なう必要がある。

2. 土壌 pH 試験 (1960年)

生育ならびに収根量の結果は Table 3 のとおりである。第4報の結果と同様に pH 3.0, pH 3.5 のような極端な酸性では生育不可能であった。

生育は草丈において有意差が認められ, 酸性の pH 4.0区および pH 7.5以上のアルカリ性の各区は劣る。

Table 1. Fertilizer experiment on *Rauwolfia serpentina* BENTH. (1960)

Growth and development

(First year growth raised from seeds; harvested on Nov. 21, 1960; Measurement per plant)

Exp. no.	Fertilizer ^{a)}	Plant height (cm)	No. of leaves	Fresh wt. of roots (g)	Air-dried wt. of roots (g)	Diam. of root crown (cm)	Root length (cm)	No. of fruited inflorescence	Fresh wt. of inflorescence (g)
II-1	NPK	33.8	14.4	6.6	2.5	0.51	24.0	0.4	2.9
II-2	PK	43.8	16.4	5.9	2.0	0.61	25.8	0.8	4.6
II-3	NK	31.9	14.0	3.7	2.0	0.51	26.8	0.6	5.6
II-4	NP	36.0	16.6	4.4	1.6	0.51	21.4	0.4	4.8
II-5	0	40.6	15.8	4.7	1.7	0.52	28.6	0.4	3.0
M. D. (0.05) ^{b)}		20.1	8.9	6.6	2.4	0.29	12.8	1.6	12.6

a) Each plot consists of 5 plants in pot culture; each plant, each pot.

b) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5 % level

Table 2. Fertilizer experiment on *Rauwolfia serpentina* BENTH. (1961)

Growth and development

(Second year growth raised from seeds; harvested on Nov. 21, 1961; Measurement per plant)

Fertilizer ^{a)}	Plant height (cm)	No. of leaves	No. of primary branches	No. of nodes	Fresh wt. of tops (g)	Fresh wt. of roots (g)	Air-dried wt. of roots (g)	Diam. of root crown (cm)	Root length (cm)	Diam. of main roots (cm)
NPK	45.8	4.5	0.5	20.8	18.0	8.8	4.0	0.55	29.5	0.59
PK	50.5	6.5	0.8	22.8	23.5	12.3	5.0	0.63	30.3	0.51
NK	46.0	0.3	0	20.8	17.0	8.3	3.5	0.60	29.8	0.60
NP	51.5	1.3	1.5	23.5	20.5	12.8	4.5	0.64	32.3	0.62
N	49.0	2.8	0	22.0	28.3	12.5	4.9	0.68	32.3	0.72
P	51.8	6.8	1.3	20.5	14.3	8.5	3.5	0.68	31.8	0.69
K	46.5	1.5	1.3	23.3	11.3	10.0	4.1	0.60	33.5	0.63
0	53.3	2.5	2.3	23.5	28.8	13.8	5.4	0.74	36.8	0.78
M.D. (0.05)		13.0	9.4	2.6	7.1	23.0	9.2	3.5	0.27	12.7
Fertilizer	No. of thick roots ^{b)}	Diam. of thick roots at the thick-est portion (cm)	Length of the long-est thick root (cm)	No. of fruited inflorescence	Fresh wt. of fruited inflorescence (g)	No. of fruits	Fresh wt. of fruits (g)	Air-dried wt. of fruits (g)	No. of seeds	Air-dried wt. of seeds (g)
NPK	0.8	0.59	8.7	2.5	8.8	27.0	5.3	1.6	39.5	1.0
PK	1.3	0.54	11.0	2.3	12.5	46.5	9.7	2.9	78.0	2.0
NK	1.3	0.55	8.8	1.8	9.0	28.0	5.3	1.8	42.3	1.2
NP	1.8	0.56	13.3	2.0	10.3	37.3	5.8	2.0	56.0	1.3
N	1.8	0.62	14.0	3.0	18.5	58.0	10.5	4.4	94.0	2.9
P	0.8	0.71	7.4	1.0	4.0	16.3	2.8	0.9	21.3	0.6
K	1.0	0.63	8.7	0.8	3.0	8.3	1.5	0.4	11.3	0.1
0	1.5	0.69	17.5	1.8	14.3	44.5	9.5	3.2	72.0	2.2
M.D. (0.05)		1.7	1.56	18.2	2.1	17.1	58.6	11.6	5.8	94.4

a) Each plot consists of 4 plants in pot culture; each plant, each pot.

b) Roots more than 0.5 cm. in width

収穫調査の結果では、根長には有意差が認められなかったが、地上部生重、生根重、風乾収根重、根頭部直径において有意差が認められ、pH 4.5 以下特に pH 4.0 の酸性、および大体において pH 7.0 以上のアルカリ性では劣る傾向が見られる。

以上を要約するに好適土壌 pH の範囲は pH 5.5~6.5 で、第4報の成績 (1959年) pH 6.0~7.0 よりやや酸性側にかたよった結果を得た。兩年の試験結果を総合すると好適土壌反応の範囲は pH 6.0~6.5 と思われる。

Table 3. Influence of soil pH on the growth and yield of *Rauwolfia serpentina* BENTH. (1960)
(First year growth raised from seeds; harvested on Nov. 21, 1960; Measurement per plant)

Exp. no.	Soil pH ^{a)}	Measured pH values		plant height (cm)	No. of leaves	Fresh wt. of tops (g)	Fresh wt. of roots (g)	Air-dried wt. of roots (g)	Diam. of root crown (cm)	Root length (cm)
		at beginning	at harvest							
I- 1	pH 3.0	2.9	3.2	died during the latter part of July						
I- 2	3.5	3.4	3.4	"						
I- 3	4.0	4.0	3.7	7.4	5.7	1.1	0.5	0.2	0.23	10.0
I- 4	4.5	4.4	3.8	22.6	7.3	3.7	1.7	0.7	0.32	21.0
I- 5	5.0	5.0	4.9	30.2	11.3	5.9	2.6	1.0	0.39	27.0
I- 6	5.5	5.5	5.0	32.0	14.3	9.5	4.4	2.0	0.48	23.7
I- 7	6.0	5.9	5.7	35.2	14.7	12.3	5.5	2.2	0.54	29.3
I- 8	6.5	6.3	6.2	37.5	16.0	17.2	6.6	2.6	0.53	22.3
I- 9	7.0	7.2	6.7	24.6	7.3	5.9	2.4	0.9	0.42	14.0
I-10	7.5	7.6	7.4	17.4	8.0	2.1	0.8	0.3	0.35	14.7
I-11	8.0	8.2	7.8	16.1	9.3	0.9	0.5	0.3	0.29	16.0
I-12	8.5	8.5	8.6	14.6	5.0	0.9	0.5	0.2	0.30	13.3
M. D. (0.05)				19.2	11.7	11.0	2.9	1.8	0.21	21.1
M. D. (0.01)				23.4		13.4	3.5	2.2	0.25	
M. D. (0.001)				28.6		16.4	4.3	2.6	0.31	

a) Each plot consists of 3 plants in pot culture; each plant, each pot.

3. 土性別栽培試験 (1960, 1961年)

1960年の試験の生育、収根量、アルカロイド含量の

結果は Table 4 a, b, 1961年の試験の生育、収根量の結果は Table 5 のとおりである。

Table 4 a. Influence of soil classes on the growth, yield, and alkaloidal content of *Rauwolfia serpentina* BENTH. (1960)

a. Growth and yield

(First year growth raised from seeds; harvested on Nov. 21, 1960; Measurement per plant)

Exp. no.	Soil class ^{a)}	Plant height (cm)	No. of leaves	Fresh wt. of tops (g)	Fresh wt. of roots (g)	Air-dried wt. of roots (g)	Diam. of root crown (cm)	Root length (cm)
III-1	Clayey loam	21.2	7.0	7.7	4.8	1.7	0.47	22.1
III-2	Light clayey loam	26.1	9.2	8.0	5.4	1.8	0.43	25.9
III-3	Volcanic ash loam	20.5	6.0	4.3	3.4	1.3	0.39	26.8
III-4	Sandy soil	19.5	4.8	3.1	2.6	0.9	0.34	24.6
III-5	Humus soil	21.4	6.9	6.9	4.0	1.5	0.39	21.9
M. D. (0.05)		8.5	4.6	8.6	3.2	1.7	0.15	7.8

a) Each plot consists of 12 plants in concrete-frame culture.

Table 4 b. Influence of soil classes on the growth, yield, and alkaloidal content of *Rauwolfia serpentina* BENTH.(1960)

b. Root yield and alkaloidal content

(First year growth raised from seeds; harvested on Nov. 21, 1960; Measurement per plant)

Exp. no.	Soil class	Root yield (g)	σ (g)	H ₂ O (%)	Total alkaloid (%)	U.V. Spectra			Reserpine (%)	Rescinamine (%)
						E220 m μ	E252	E307		
III-1	Clayey loam	1.71	1.75	6.6	2.0	1.46	0.613	0.225	0.061	0.033
III-2	Light clayey loam	1.81	1.01	8.7	2.3	1.41	0.578	0.214	0.087	0.031
III-3	Volcanic ash loam	1.25	1.10	8.9	2.4	1.25	0.550	0.213	0.076	0.028
III-4	Sandy soil	0.94	0.58	Unable to analyse owing to small quantity of the material						
III-5	Humus soil	1.52	2.25	8.1	2.3	1.39	0.561	0.209	0.098	0.028
M. D. (0.05)		1.69								

Table 5. Influence of soil classes on the growth and yield of *Rauwolfia serpentina* BENTH.(1961)

(Second year growth raised from seeds; harvested on Nov. 24, 1961; Measurement per plant)

Soil class ^{a)}	Plant height (cm)	No. of primary branches	No. of leaves	No. of nodes	Fresh wt. of tops (g)	Fresh wt. of roots (g)	Air-dried wt. of roots (g)	Diam. of root crown (cm)	Root length (cm)	Diam. of main roots (cm)
Clayey loam	47.3	3.2	5.3	22.2	30.3	16.6	6.1	0.60	30.5	0.81
Light clayey loam	48.3	3.6	7.9	22.1	55.7	29.0	10.2	0.70	38.7	0.78
Volcanic ash loam	49.6	4.2	11.9	21.7	50.3	25.3	10.4	0.78	36.4	0.79
Sandy soil	36.1	2.1	6.8	16.4	19.9	9.7	4.0	0.51	32.7	0.58
Humus soil	45.5	3.1	7.0	23.3	24.2	13.2	5.1	0.63	33.7	0.71
M. D. (0.05)	6.9	2.6	5.1	4.5	17.5	4.9	3.1	0.13	6.5	0.15
M. D. (0.01)	8.1		6.2	5.5	21.2	6.0	3.8	0.16	7.9	0.18
M. D. (0.001)	10.1			6.6	25.5	7.2	4.6	0.19		0.22

Soil class	No. of thick roots	Diam. of thick roots at the thickest portion (cm)	Length of the longest thick root (cm)	No. of fruited inflorescence	Fresh wt. of fruited inflorescence (g)	No. of fruited	Fresh wt. of fruited (g)	Air-dried wt. of fruits (g)	No. of seeds	Air-dried wt. of seeds (g)
Clayey loam	2.6	0.67	10.1	2.2	16.4	47.8	11.3	3.4	72.2	2.3
Light clayey loam	2.8	0.77	19.4	4.2	22.9	77.2	17.3	5.2	96.3	3.5
Volcanic ash loam	3.3	0.75	15.9	3.7	22.9	71.9	16.4	4.8	99.3	3.2
Sandy soil	1.2	0.64	13.4	1.2	7.2	20.7	4.4	1.1	27.4	0.7
Humus soil	1.5	0.64	11.3	2.7	10.9	33.7	7.1	2.0	44.2	1.2
M. D. (0.05)	1.2	0.15	6.0	1.9	11.1	35.3	8.2	2.6	52.3	1.8
M. D. (0.01)	1.4		7.3	2.3	13.5	42.8	10.0	3.2	63.4	2.2
M. D. (0.001)	1.7		8.8	2.8	16.2	51.6	12.1	3.8		2.7

a) Each plot consists of 12 plants in concrete-frame culture.

(1) 生育ならびに収根量 1960年の試験(1年生)では、調査したすべての項目において、有意差は認められなかった。

1961年の試験(2年生)で有意差の認められなかったのは、分枝数(第1次分枝数)と太根(直径0.5 cm

以上の根)の最肥大部の直径のみであった。これは要するに、2年生の生育は、草丈、節数は砂土区劣り、葉数は埴壇土区が劣る。

収根調査の結果をみると、地上部生草重、生根重、風乾収根重ともに埴壇土区、火山灰質埴壇土区が優れ

砂土区が最も劣る。根頭部直径, 太根の数も同じ傾向が認められる。根長, 太根の長さ(最も長い太根の長さ)も軽埴土区, 火山灰質埴土区が優れるが, 埴土区が最も劣る。主根の直径は埴土区は軽埴土区, 火山灰質埴土に劣らず優れ, 砂土が最も悪い。太根の最肥大部直径には各区の間に差は認められない。

次に花器の發育および結実についてみれば, 結実花序数, 結実花序生重, 果実数, 果実生重および風乾種子粒数および重量のすべてにおいて, 軽埴土区, 火山灰質埴土区優れ砂土区が最も劣る。

地上部の生育, 地下部の發育, および花器の發育, 種子の生産量を通じてみれば, 印度蛇木は火山灰質埴土, 軽埴土のごとき軽い土壤に適し, 砂土, 埴質埴土, 腐植土には不適なことがわかる。

(2) アルカロイド含量 砂土区は検体量不足で定量できなかった。総アルカロイドは埴土区が2.0%でやや低かったほかは各区間に差は認められない。レセルピン含量は総アルカロイドと大体平行するが埴土区が最低, 腐植土区が最高であった。レンナミン含量には大差は認められない。

以上の結果は第4報の結果(総アルカロイド含量2.7%, レセルピン0.105%とともに埴土区が最高)と一致しない。このような不一致は個体差の激しいことと株令が若く1年生であるためと考えられる。これらを考慮しさらに研究を必要とすると思われる。

摘 要

1960年, 1961年春日部において印度蛇木の肥料3要素試験, 土壤pH試験, 土性別栽培試験を行なった。結果の概要はつぎのごとくである。

1. 肥料3要素試験 (Table 1, 2)

地上部の生育, 収根量には肥料3要素の影響はみられなかった。

2. 土壤pH試験 (Table 3)

pH 3.0から8.5までの12種の土壤反応の下で栽培試験を行なった。

1) pH 3.0, 3.5のような極度の強酸性の土壤反応下では生育不可能なことが確認された。

2) 生育, 収根量からみて pH 4.5 以下の強酸性, また pH 7.0 以上のアルカリ性の土壤には不適である。

3) 好適土壤 pH は pH 6.0~6.5の範囲のように思われる。

3. 土性別栽培試験 (Table 4a, 4b, 5)

埴土, 軽埴土, 火山灰質埴土, 砂土, 腐植土の5種の土性について栽培試験を行なった。

生育, 収根量, アルカロイド含量の点からみて, 火山灰質埴土, 軽埴土に適し, 砂土には不適である。

文 献

- 1) 川谷豊彦, 大野忠郎: 衛生試報, 79, 129(1961)

Summary

On the Trial Cultivation of *Rauwolfia*s at Kasukabe, especially *R. serpentina* BENTH. VI. Cultural Condition of *R. serpentina* (2)

Toyohiko KAWATANI and Tadarō OHNO

Fertilizer experiment of the 3 essential nutrients, and experiments of the influence of soil reaction and soil classes upon the growth, root yield, and alkaloidal content of *Rauwolfia serpentina* BENTH. were carried out at the Kasukabe Experiment Station of Medicinal Plants, in 1960 and 1961.

1. Fertilizer experiment of 3 essential nutrients (Tables 1, 2).

Influence of the 3 essential nutrients on the growth of tops and root yield was not significant.

2. Soil pH experiment (Table 3).

Cultivation experiment under various soil reactions, from pH 3.0 to 8.5, was carried out.

1) It was confirmed that on the soil of strong acid reaction, such as pH 3.0 and 3.5, the growth is impossible.

2) The soil of strong acid reaction below pH 4.5, and of alkaline above 7.0 are not suitable for the cultivation, from the standpoint of growth and root yield.

3) The suitable soil reaction seems to lie in the range from pH 6.0 to 6.5.

3. Soil class experiment (Tables 4a, 4b, 5)

Cultivation experiment on 5 soil classes, i.e., clayey loam, light clayey loam, volcanic ash loam, sandy soil, and humus soil, was carried out.

Volcanic ash loam and light clayey loam are suitable for the cultivation of *R. serpentina*, from the standpoint of growth, root yield, and alkaloidal content. Sandy soil is not suitable.

(昭和37年4月30日受付)

土壌水分が印度蛇木 (*Rauwolfia serpentina* BENTH.) の生育, 収量, およびアルカロイド含量におよぼす影響

宮崎 幸男・五太子小太郎・小川 秀子・伊 東 宏

著者らはすでに印度蛇木の自生地が一般に土壌湿度のきわめて高い所に多いことを紹介し¹⁾, またいままでの圃場栽培試験においても本植物のきわめて多湿に強い特性のみられることや乾燥のもとではその生育が著しく阻害される傾向のあることを報じた^{2,3)}. しかしこれまでの所多湿より乾燥にいたる各段階の土壌水分と本植物の生育, 収量, アルカロイド含量などとの関係についての実験的研究はみられない. 著者らは1960~1961年にこの点について研究を行なったのでその結果を報告する.

実験方法

土壌水分の区別は容水量の100%, 80%, 60%, 40%, 25%の5区としたが実際上の土壌水分の変化は大体つぎの範囲にあった. 100~94%, 80~72%, 60~55%, 40~36%, 25~23%. ポットの種類そのほか実験方法はゼラニウムの場合⁴⁾に準じた. ただ本実験ではポットの上面をビニールで蔽い土壌面よりの蒸散を防ぎ, また植物重の増加に対する水分の補正を3回行なった. 供試個体数5. 定植1960年6月23日. 全区の水分調節開始7月9日. 収穫11月15日. 風乾重の測定: 地上部1961年1月11日, 地下部1月17日. 生育期間中の温室内の温度: 最高37.8°, 最低25.7°, 平均31.8°. 風乾根のアルカロイドの定量は1961年4~8月に当所生薬部において小川, 伊東がつぎの方法で行なった. (a)総アルカロイド 大日本製薬株式会社に採用されている方法⁵⁾に準じた. (b)レセルピン・レシナミン 総アルカロイドエキスをN/2硫酸100 ml にとかしクロロホルムで抽出し弱塩基部分をクロロホルムに移行させたのちクロロホルムを約30 ml に減圧濃縮し, 以下ラウオルフィアセルペンテナの規格に関するラウオルフィア中の弱塩基およびレセルピン・レシナミンの定量法⁶⁾に準じた. 収量, アルカロイド含量についての推計学的分析は Tukey の q 検定^{7,8)}によった.

実験結果

I. 地上部の生育過程

地上部の生育過程をあらわすものとして個体当たり全茎長(主茎長と全側枝長との和)と全生葉数の変化を Fig. 1 に示したが, 地上部の生育は80%区ないし100%

%区のような多湿区において良好なことが明らかにみとめられ, ことに100%区のような過湿区においても初期の生育はむしろ80%区にまさる傾向さえみられる. 60%区と40%区との差はあまり明かでないがこれら両区は前2区に比べると著しく劣り, また25%区ではさらに一段と劣る傾向がみられる. また開花始めは100%区8月16日, 80%区8月20日, 60%区8月27日, 40%区9月12日, 25%区10月5日で土壌湿度の高い区ほど開花の時期が早く花器の發育全般について土壌水分の高い区で發育良く乾燥区では發育が著しく阻害される傾向がみられた.

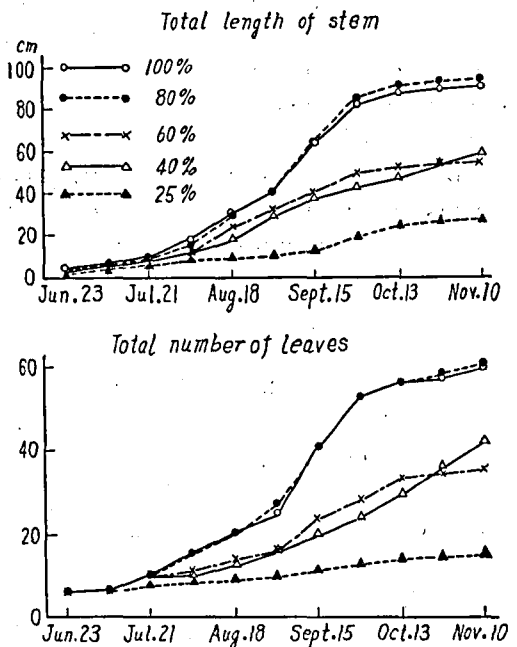


Fig. 1. Effect of the soil moisture upon the growth of the top of *Rauwolfia serpentina* BENTH., 1960.

II. 地上部ならびに地下部の収量

地上部ならびに地下部の収量調査の結果を Table 1 に示した.

1) 地上部

全地上部は生体重, 風乾重ともに80%区最高で100%区はこれよりわずかに劣るが両区間の差は有意義でない. しかし60%区になると著しく低下し100%, 80%

のいずれの区との間にも1%水準で有意差がみとめられる。また60%区と40%区との間には有意差はみとめられないが25%区では地上部重の低下が著しくほかのどの区との間にも1%水準で有意差がみとめられる。

莖重および葉重についても全地上部重の場合と大体同様のことがいえる。

以上のほかに地上部の生育につき注目されるのは花器についてであって既述のように途中の生育過程においても土壌水分の高い区ほど花器の発育の良好な傾向がみられたが Table 1 においても全花器重のほか熟果, 未熟果の数, 重量ともに100%区最高で土壌水分の低下とともに減少しており花器の発育は多湿の場合に良好で乾燥により著しく阻害される傾向が明らかにみられる。

2) 地下部

全根重では生体重, 風乾重ともに80%区最高で100, 60, 40, 25%の各区の順に低下している。この場合

80, 100, 60%の3区間, 60%と40%の両区間の差は有意差でないがほかの区間にはいずれも1%水準で有意差がみとめられる。主根重および細根重についてもこれと大体同様のことがいえる。

主根の最大径は100%, 80%の両区で最大で土壌水分の減少とともに低下している。なお主根は湿度の高い場合に短かく100%区においてこの傾向がとくに著しかった。従って最大根長においては60%区が最高で40, 25, 80, 100%の各区の順に低下し乾燥よりも多湿に伴う根長の低下が著しい。

なお土壌水分の高い区ほど主根がふやけて根皮がぼろぼろにくずれるような状態を呈していたがこれは土壌湿度の高いことのほかに夏のガラス室内の温度がとくに高かったことが相加わったため生じたものと思われる。しかし40%, 25%の両区ではこのような現象は全然みられなかった。

Table 1. Effect of the soil moisture upon the yield of top and roots of *Rauwolfia serpentina* BENTH., 1960-1961.

Soil moisture	Top												
	Whole top		Stem			Leaves		Inflorescences		Mature fruits		Immature fruits	
	Fresh weight	Air-dried weight	Fresh weight	Air-dried weight	Max. diameter	Fresh weight	Air-dried weight	Fresh weight	Air-dried weight	Number	Fresh weight	Number	Fresh weight
%	g	g	g	g	mm	g	g	g	g		g		g
100	119.7	29.6	23.5	9.5	9.5	48.9	9.9	47.0	10.1	76	14.3	29	3.3
80	123.1	30.8	25.3	10.2	10.7	56.2	11.4	41.4	9.1	67	13.7	19	2.5
60	73.0	18.1	13.9	5.6	8.0	33.8	7.0	25.3	5.5	44	11.1	12	1.7
40	72.9	17.3	14.2	5.4	7.7	34.2	7.0	24.4	4.9	30	6.2	8	1.4
25	14.0	3.0	2.6	0.9	3.9	9.8	1.9	1.6	0.2	0	0	0	0
M.D. ** (0.05)	28.15	2.17	9.39	3.23		15.43	2.82	13.22	3.37	54.8	11.18		
M.D. (0.01)	35.20	2.72	11.74	4.04		19.30	3.53	16.54	4.22	68.5	13.98		

Soil moisture	Roots										
	Whole roots			Thick roots*			Fibrous roots				Max. length
	Fresh weight (W ₁)	Air-dried weight (W ₂)	W ₂ /W ₁	Fresh weight (T ₁)	Air-dried weight (T ₂)	T ₂ /T ₁	Max. diameter	Fresh weight (F ₁)	Air-dried weight (F ₂)	F ₂ /F ₁	
%	g	g	%	g	g	%	cm	g	g	%	cm
100	86.5	14.6	16.8	36.3	11.1	30.1	1.6	50.2	3.4	6.9	26
80	122.1	22.1	18.1	62.6	18.0	28.8	1.6	59.5	4.1	6.9	29
60	82.1	15.9	19.3	45.9	13.1	28.2	1.0	36.3	2.8	7.6	37
40	68.6	13.0	19.1	33.5	10.0	29.7	0.9	35.1	3.1	8.7	35
25	18.9	4.0	21.2	7.6	2.7	35.5	0.6	11.3	1.3	11.5	34
M.D. ** (0.05)	38.59	8.66		24.14	7.67			18.98	1.29		
M.D. (0.01)	48.26	10.83		30.18	9.60			23.73	1.61		

* Roots having more than 2 mm diameter at the thickest portion.

** Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5 % level.

Ⅲ 根のアルカロイド含量

全根の風乾物のアルカロイド含量を Table 2 に示した。総アルカロイドは25%区で最も高く80, 60, 40, 100%の各区の順に低下し25%区と100%区との間には1%水準, 25%区と60%, 40%の両区との間には5%水準で有意差がみられるがその他の区間には有意差はみられない。レセルビン・レシナミン含量では60%区最高で40, 25, 80, 100%の各区の順に低下しているが区間の差の有意性はみとめられない。

Tabl 2. Effect of the soil moisture upon the alkaloid content of the air-dried roots of *Rauwolfia serpentina* BENTH., 1960-1961.

Soil moisture	Total alkaloids	Reserpine-rescinamine
%	%	%
100	1.47	0.011
80	1.80	0.014
60	1.54	0.027
40	1.49	0.020
25	2.03	0.017
M. D. (0.05)	0.440	N S
M. D. (0.01)	0.550	N S

考 察

本植物の生育についてはまず地上部に関する限りとくに多湿を好み少々停滞水があっても差支ないことが実験的にも確かめられた。しかし地下部では地上部よりも過湿に弱く100%区のような過湿状態のもとでは地下部の生育はかなり阻害されるから収根を目的とする栽培においては停滞水のあるような過湿状態はさげなければならない。しかし採種を目的とする場合ならこのような過湿状態のもとでの栽培もみとめられてよいであろう。一方40%程度に土壤水分が低下すると地下部も地上部も著しく生育を阻害されるので実際栽培においてもこのような乾燥による収根量の低下に注意する必要がある。

つぎに本実験でえられた全根風乾重の最高値は80%区の22.1gでありこれは比較的高温の好条件のもとでえられたものであるが、きわめて小型のポット栽培で生育期間は約5.5月というきわめて短期間にえられたものであることを考えるとかなり高い収根量といえる。これをインドあるいはわが国における収根量の代表的なものと比べると前者では Dehra Dun⁹⁾ における生育期間約14~15月とみなされるものよりえられた27.8g, 後者では種子島¹⁰⁾での生育期間約18月のもの

よりえられた28.8gが報ぜられておりこれらの値と比べるとやや低いが生育期間は本実験ではこれらの約半にしか達しない。従ってこれらのことから収根量が土壤水分によって大きく左右されることがわかり、同時にまた適湿を与えることにより収根量を予想外に増大することができるともいえるであろう。

土壤水分と根のアルカロイド含量との関係では既報²⁾の圃場試験で乾燥により総アルカロイドがやや高くなる傾向がみられたが、本実験の結果からも極端な乾燥状態のもとではこのような傾向のあることがわかった。しかし全般的に土壤水分の総アルカロイドないしレセルビン・レシナミン含量に対する影響は比較的少ないものとみてよい。ただ本植物のアルカロイド含量に関しては個体差がきわめて大きいので栽培条件との詳細な関係についてはなお今後の研究を要するが土壤水分に関してはアルカロイド含量への影響はあまり問題にすることなく適湿を与えて収根量の増大をはかることが最も重要であると考えて差支ないであろう。

文 献

- 1) 川谷豊彦, 宮崎幸男: 熱帯農業, 3, 92(1960)
- 2) 宮崎幸男, 五太子小太郎: 衛生試験, 79, 275 (1961)
- 3) 宮崎幸男, 五太子小太郎: 衛生試験, 80, 151 (1962)
- 4) 宮崎幸男: 衛生試験, 75, 181(1957)
- 5) 高城正勝, 筒井清, 金子秀彦, 藤本理平, 難波健輔: 日本生薬学会1961, 大会発表
- 6) 山ロー孝, 下村孟, 福島清吾, 庄司初枝, 伊藤巳代子: 衛生試験, 77, 511(1958)
- 7) 森口繁一編: 日科技連数値表, B, p.32(1960), 日本科学技術連盟
- 8) 浦昭二: 化学の領域, 増刊36号, 31(1959)
- 9) R. L. Badhwar, R. M. Beri, G. V. Karira and S. Ramaswami: For. Res. Inst., Dehra Dun, Indian Forest Leaflet, No. 148 (1956)
- 10) 高城正勝: 衛生試験, 77, 259(1958)

Summary

The Effect of the Soil Moisture upon the Growth, Yield, and Alkaloid Content of *Rauwolfia serpentina* BENTH. Yukio MIYAZAKI, Kotarō GODAISHI, Hideko OGAWA and Hiroshi ITO

1) A pot experiment was conducted in 1960-1961 to study on the effect of the soil moisture upon the growth, yield, and alkaloid content of *Rauwolfia serpentina* BENTH., under the five plots of the soil moisture contents, 100%, 80%, 60%,

40%, and 25%, of the water capacity of the soil.

2) The best growth of the top was seen in the 80% plot, but little difference was observed between this plot and the 100% plot. Namely, bad effect due to the over moist condition was hardly recognized even in the latter plot regarding the top growth. In the plots of 60%, and 40%, on the other hand, the growth of the top was considerably inferior to that in the former two plots, and a conspicuous reduction in the growth owing to the dry condition was recognized in the 25% plot.

3) In the 80% plot, also the growth of the roots was best, the highest air-dried weight of roots of 22.1 g. being obtained. The yield of the

roots decreased in the order of the plot of 60%, 100%, 40%, and 25%, respectively. Namely, a considerable decrease in the root growth due to the over moisture was recognized, not to speak of a striking retardation owing to the dry condition.

4) Generally, the influence of the soil moisture on the total alkaloid content of the air-dried roots was hardly recognized, though the 25% plot showed a somewhat higher content of the total alkaloids.

5) The different soil moisture contents seemed also to have little effect on the reserpine-rescinamine content of the roots.

(昭和37年4月30日受付)

Rauwolfia 属植物とくに印度蛇木 (*R. serpentina* BENTH.) の種子の発芽に関する研究 (第4報) 播種前の種子処理が印 度蛇木の種子の発芽におよぼす影響

宮崎 幸男・五太子小太郎

既報^{1,2)}のように印度蛇木の種子は発芽率が低いばかりでなく発芽が不揃いで発芽所要日数の長いことが栽培上の一つの問題点とされている。このことはインドでも早くから関心がもたれ Chandra³⁾は種子を煮沸水に5分間浸漬する方法や10%塩酸に浸漬した後牛糞の中に一昼夜埋蔵するような処理を行なったが発芽に影響はなかったと報じている。著者らは前報¹⁾で約70~90%のかなり高い発芽率のえられた例を報じたがこれらの場合でも播種より発芽開始までに約8~9週を要し、かつ発芽の終るまでに約5~10月のかなり長い期間を要している。従って発芽を促進しかつ発芽を揃える問題はまだ解決されていない。著者らはこの点について何らかの手がかりをえたいと思い1960~1961年に種子処理と発芽との関係について若干の研究を行なったのでその結果について報告する。

材料および方法

供試種子は1959年10月29日種子島薬用植物栽培試験場で採種されたもので採種後紙袋に入れて室内に貯蔵しておいたものである。

種子処理の区はつぎの7区とした。(1)無処理、(2)煮沸水2~3秒間浸漬、(3)温湯(41~42°)24時間浸漬、(4)冷水(22~23°)5分間浸漬後温湯(52~53°)10分間浸漬、(5)濃硫酸5分間浸漬、(6)濃硫酸15分間浸漬、(7)濃硫酸30分間浸漬。

播種粒数は各区とも300粒としたが処理前の各区の種子の平均100粒重はそれぞれ6.9146g, 6.9115g, 6.9092g, 6.9000g, 6.8899g, 6.8830g, 6.8820gであつた。1960年5月10日上記の処理を行なった後すぐに各区とも100粒ずつを縦、横、深さそれぞれ31cm, 43cm, 12cmで川砂を八分目に入れた木箱に播種した。播種箱は温室内におき毎日発芽調査を行ない1961年11月12日に中止した。この時未発芽種子を全部とり出してすでに内容のなくなっているものおよび内容が腐っていて指でおしつぶしてつぶれるものを腐敗種子、堅くて内容のつぶれないものを健全種子とみなして未発芽種子の健、不健を調査した。

温室内の温度は大体20~35°の範囲にあった。

実験結果および考察

発芽の結果をTable 1に示した。発芽開始はすべての区で第2週に始まっておりその時期は全体的に早い。初期の発芽でまず注目されるのは硫酸処理の影響で第2週では硫酸30分間浸漬区が21.3%で最も高く無処理区の6.3%の3倍以上に達している。15分間浸漬区でも10.7%で無処理区に比べるとやや高い。しかし同じ硫酸処理区でも5分間の場合は3.0%で逆に無処理区よりもかなり低い。従って硫酸処理は30分程度行なうと初期の発芽をかなり促進させる。第3週以後はしだいに発芽率が悪くなるが無処理区ではまだある程

度の発芽がみられるので最後の総発芽率において無処理区と硫酸30分間浸漬区ならびに同15分間浸漬区との間には28.4%および36.0%の差がみられるようになる。また硫酸5分間処理の場合は初期の発芽のみならずその後の発芽もきわめて悪く総発芽率は33.7%で最低値を示し無処理区との間に51%の大差がみられる。さらに硫酸処理区では腐敗率の高くなり58.0~41.7%に上る。従って硫酸処理に関しては実際上の効果はほとんどなくむしろ悪影響の方が強いようである。

煮沸水浸漬区では総発芽率は37.3%できわめて低い

ばかりでなく発芽がきわめて不揃いでかつ種子の腐敗率も43.3%とかなり高くこの処理の場合は発芽に対する効果は全然みられず逆に悪影響の方が強いとみてよい。

温湯浸漬、冷水温湯浸漬の両区では総発芽率はそれぞれ65.3%, 61.0%で、無処理区と比べると20%近く低く、かつこれら両処理区では種子の腐敗率は23.0~23.3%で無処理区の2倍以上に達している。従ってこれら両処理でも発芽への好影響はみとめることはできずむしろ悪影響があるといつてよい。

Table 1. Effect of the treatments given to the seeds of *Rauwolfia serpentina* BENTH. prior to sowing on their germination, 1960-1961

Plot No.	Means of treatments				
		2	3	4	5
1	Control	6.3	38.7	55.3	62.0
2	Immersion in boiling water for 2~3 seconds	1.3	6.0	9.0	13.0
3	Immersion in hot water of 41~42°C for 24 hours	6.0	15.3	25.0	33.3
4	Immersion in cold water of 22~23°C for 5 hours, thereafter in hot water of 52~53°C for 10 minutes	1.3	11.0	17.7	24.3
5	Immersion in concentrated sulphuric acid for 5 minutes	3.0	11.3	14.0	15.0
6	Immersion in concentrated sulphuric acid for 15 minutes	10.7	24.0	30.0	31.7
7	Immersion in concentrated sulphuric acid for 30 minutes	21.3	41.3	45.3	46.0

Plot No.	Accumulative germination percentage												Percentage of decayed seeds	
	Weeks after sowing													
	6	7	8	9	10	11~20	21~30	31~40	41~50	51~60	61~70	71~75		
1	63.7	65.7	66.0	66.0	66.3	67.7	67.7	67.7	70.7	83.7	84.7	84.7	10.0	
2	14.0	14.0	14.0	14.3	14.3	15.7	15.7	15.7	22.0	35.7	37.3	37.3	43.3	
3	40.0	44.0	45.3	46.7	47.7	49.0	49.0	49.3	58.0	65.0	65.3	65.3	23.0	
4	27.7	30.0	32.7	31.3	32.0	33.7	34.0	34.0	36.7	58.0	59.7	61.0	23.3	
5	15.7	16.7	16.7	16.7	17.3	18.3	18.3	18.3	22.7	33.3	33.7	33.7	58.0	
6	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.7	33.0	33.0	36.3	47.3	48.3	48.7	44.0	
7	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.7	46.7	46.7	48.7	54.3	56.0	56.3	41.7	

摘 要

1) 印度蛇木の種子の発芽率を高めるとともに発芽を促進する方法を見出す目的をもって1960~1961年につぎの7区を設けて播種前の種子処理が発芽に及ぼす影響について研究した。(1)無処理, (2)煮沸水 2~3 秒間浸漬, (3)温湯 (41~42°) 24時間浸漬, (4)冷水 (22~23°) 5時間浸漬後温湯 (52~53°) 10分間浸漬, (5)濃硫酸 5分間浸漬, (6)濃硫酸15分間浸漬, (7)濃硫酸30分間浸漬。

2) 総発芽率は無処理区84.7%で最も高く処理区ではいずれもこれに比べて著しく低下する傾向がみられた。

3) 濃硫酸30分間浸漬区では初期の発芽がかなり促進され、濃硫酸15分間浸漬区でもややこの傾向がみられたがその後の発芽は両区ともきわめて悪かった。

4) 処理区ではいずれも種子の腐敗率が高くとくに硫酸処理、煮沸水処理の場合にこの傾向が強かった。

5) 従って本実験でとられた種子処理の方法に関する限り實際上応用されうる程度に発芽に効果のある方

法はみられなく、これらの処理法はむしろ悪影響の方が強いようである。

文 献

- 1) 川谷豊彦, 宮崎幸男: 熱帯農業, 3, 92(1956)
- 2) 宮崎幸男, 五太子小太郎: 衛生試報, 77, 527 (1959)
- 3) V. Chandra: Proceedings of Symposium on *Rauwolfia*, Ind. J. Pharm., 18, Nos. 4~7, 20 (1956)
- 4) 宮崎幸男, 五太子小太郎: 衛生試報, 79, 267 (1961)

Summary

The Germination of the Seeds of *Rauwolfias*, Especially of *R. serpentina* BENTH. IV. The Effect of the Treatments Given to the Seeds of *R. serpentina* BENTH. Prior to Sowing on their Germination Yukio MIYAZAKI and Kotarō GODAISHI

1) A study on the effects of the treatments given to the seeds of *Rauwolfia serpentina* BENTH. prior to sowing on their germination was carried out in 1960~1961 for the purpose of finding out the methods effective not only for increasing the germination percentage but also for hastening the germination. The following 7 treatments were used: (1) Control, (2) immersion in boiling

water for 2~3 seconds, (3) immersion in hot water of 41~42°C for 24 hours, (4) immersion in cold water of 22~23°C for 5 hours, there after in hot water of 52~53°C for 10 minutes, (5) immersion in concentrated sulphuric acid for 5 minutes, (6) immersion in concentrated sulphuric acid for 15 minutes, and (7) immersion in concentrated sulphuric acid for 30 minutes.

2) The highest total germination percentage of 84.7 was gained from the untreated plot, and each of the germination percentages from the treated plots was remarkably lower than that from the control.

3) In the seeds treated with sulphuric acid for 30 minutes, the germination tended to be promoted considerably at the initial stage, and such a tendency was recognized somewhat also in the plot treated with sulphuric acid for 15 minutes. However, the subsequent germination was very poor in both plots.

4) The percentage of decayed seeds was found to be considerably higher in the treated plots than in the control, and this tendency was remarkable in the plots treated with sulphuric acid and with boiling water.

5) Consequently any of the treatments used in this experiment seemed not to be effective for improving the germination practically, rather having bad effects on the germination.

(昭和37年4月30日受付)

伊豆における *Rauwolfia* 属植物とくに印度蛇木 (*R. serpentina* BENTH.) の栽培試験 (第4報) 1960年度の成績

宮崎 幸男・五太子 小太郎

前報^{1,2)}につづき1960年度の伊豆における印度蛇木 (*Rauwolfia serpentina* BENTH.) および *R. canescens* L. の圃場栽培試験の結果を報告する。

材料および方法

本実験に供試された植物の明細および主な栽培条件を Table 1 に示した。該表における Plot 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9 は第2~3報における Plot 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11 と同じものであり, Plot 6 は第2報での Plot 5 に隣接した場所における密植栽培区である。

Plot 7 をのぞきいずれも1959年11月29日に従来と同様の方法でビニールの被覆を行ない1960年5月10日に

これを取り除いた。

施肥 各区とも1株当り硫酸および過磷酸石灰を20gずつ, 硫酸加里6.5gを9月初旬, 中旬, 10月初旬の3回に分施したほか鶏糞, 油粕の混合腐熟液肥のうすめたものを少量ずつ6月初旬, 7月中旬の2回に施した。

収穫 1960年11月29日~12月1日に収穫し地上部, 地下部の各部の生体重を調査し, 風乾重は1961年2月1~2日の測定値をとった。

実験結果および考察

本年度は台風など特殊な気象条件による生育の障害はほとんどみられなかったが10月頃圃場内に犬が侵入

Table 1. Particulars of the field experiment with *Rauwolfia* at Izu, 1960.

Plot No.	Species	Seed origin	Date of germination	Date of planting	Date of harvest	Age of plant at harvest time
1	<i>Rauwolfia serpentina</i> BENTH.	India	Apr. 8~9, 1958	Jul. 12, 1958	Nov. 29, 1960	month 32
2	"	Tanegashima	Jun. 19~24, 1959	Jul. 10, 1959	"	17
3	"	"	Jun. 30, 1959	Jul. 22, 1959	Nov. 30, 1960	"
4	"	"	"	"	"	"
5	"	"	"	"	"	"
6	"	"	Jul. 4~7, 1959	"	Dec. 1, 1960	"
7	"	"	May 24, 1960	Jul. 25, 1960	"	6
8	<i>R. canescens</i> L.	Ceylon	Mar. 29~ May 20, 1959	Jul. 10, 1959	Nov. 30, 1960	18~20
9	"	India	Mar. 23~ Apr. 13, 1953	Jul. 15, 1959	"	17

Plot No.	Number of plant harvested	Cultural conditions			
		Soil	Ridge	Spacing	Remarks
1	3	Loam	Level	60×30 ^{cm}	Covered with vinyl in winter
2	10	"	"	50×30	"
3	5	clayey soil	"	"	"
4	5	"	Low (15cm)	"	"
5	5	"	High (25cm)	"	"
6	12	Sandy soil	Level	12×15, 4 rows	"
7	10	Loam	"	20×20, 2 rows	"
8	3	"	"	50×30	Covered with vinyl in winter
9	2	"	"	"	"

し試験植物に機械的な障害を与え、とくに *R. canescens* では被害が大きく多くの枯死株を生じたので収穫株数がきわめて少なくなった。各区の収量調査の結果を Table 2 に示した。

I. *R. serpentina* BENTH.

収量については前年度と同様な傾向がみられ個体差が大きい。地上部では1年生株 (Plot 7) は2年生株 (Plot 2~6) および3年生株 (Plot 1) に比べて各部の重量が著しく劣っていた。3年生株では収穫時にほとんど落葉していたが茎重では2年生株の大体似通った栽培条件のもの (Plot 2) と近い値を示し地上部の生育に関しては本年度は両者の間に大差はない。ただ同じ2年生株でも栽培条件の差による地上部の生育の差はかなり著しく密植区 (Plot 6) では個体当りの地上部各部の重量はかなり低下した。また高畦区 (Plot

5) では地上部の生育が著しく阻害された。

しかし地下部の生育についてはかなり異なり大体似通った栽培条件のもとでの全根風乾重は3年生株 (Plot 1) 39.8 g, 2年生株 (Plot 2) 23.5 g, 1年生株 (Plot 7) 2.7 g で株令による差は顕著である。

つぎに湿度の高い粘質土における畦立栽培に関し昨年度と同じく高畦区 (Plot 5) においては地上部のみならず地下部の生育も著しく阻害された。一方平畦区 (Plot 3) では低畦区 (Plot 4) よりも収根量がやや劣るばかりでなく主根の太い部分が短かくやや異常であり最大根長もほかの区に比べてかなり短い。これら地下部の生育の阻害は主として土壌の乾燥および過湿によるものと思われる。また密植区 (Plot 6) では個体当り全根風乾重は13.1 g でかなり低い単位面積当り収根量は比較的高くなる。本実験でとられた植栽

間隔で2年生株よりヘクタール当り 3,000 kg 前後の収根量がえられる見込である。インドでは植栽間隔は 2×2 フィート³⁾あるいは 2×1 フィート^{4,5)}の例があげられているが Badhwar ら⁵⁾は2年生株での個体当り全根風乾重27.8gから植栽間隔 2×1 フィート、株の生存率80%とみてエーカー当り収根量 1.067 ポンドを見積った例を報じている。これはヘクタール当り約 1,200 kg に相当するので本実験の Plot 3 でとられた植栽間隔によるものはこれよりかなり上廻るとみてよい。ただ本実験では冬季ビニールの被覆という特別の措置がとられてはいるが植栽間隔についてはいまままでに一般に報ぜられているよりはさらに密植した方が単位面積当りの収根量を高めるのに効果のあることは確かであると思う。また少くとも冬季ビニールの被覆を

行なう必要のある場合にはかなり密植した方が経済的である。

II. *R. canescens* L.

収穫株数はきわめて少なかったが2年生株の地下部の収根が *R. serpentina* に比べて著しく低い。この傾向はすでに前年度²⁾においてもみとめられたが全根風乾重でセイロン系13.4g、インド系7.3gであるから、*R. serpentina* の収根量の半程度にすぎない。なおインド系はセイロン系に比べて収根量がかなり劣っているが個体差が大きい上に収穫個体数がきわめて少なく、また前年度においては両系統間の差はほとんどみられなかったのでこれについてはなお今後の研究を要する。

Table 2. Yields of top and roots of *Rauwolfia*s in the field experiment at Izu, 1960.

Plot	Top												
	Whole top		Stem			Leaves		Inflorescences		Mature fruits		Immature fruits	
	Fresh weight	Air-dried weight	Fresh weight	Air-dried weight		Fresh weight	Air-dried weight	Fresh weight	Air-dried weight	Nu- mber	Fresh weight	Nu- mder	Fresh weight
No.	g	g	g	g	mm	g	g	g	g	g	g		g
1	28.4	10.1	20.8	4.6	6.5	0.3	0.0	7.3	2.2	11	1.4	29	3.4
2	79.0	23.2	25.2	9.4	6.6	18.3	4.7	34.2	9.1	21	3.4	171	20.5
3	71.9	19.1	21.0	7.4	8.4	18.1	4.3	31.0	7.4	16	2.9	158	17.4
4	79.7	23.2	21.5	7.9	7.0	26.5	6.9	31.8	8.4	7	1.3	174	20.5
5	19.3	5.8	6.5	2.5	5.6	8.1	2.1	8.8	1.2	5	0.8	16	1.7
6	39.3	11.1	9.0	3.6	5.5	15.1	3.7	14.3	3.8	18	2.8	64	6.8
7	7.6	2.1	7.6	0.8	4.0	4.7	1.2	0.6	0.1	0	0	0	0
8	56.0	17.0	30.8	10.9	9.7	6.9	2.1	13.2	4.0	39	6.0	111	10.9
9	27.7	8.9	22.1	8.0	9.8	1.4	0.4	9.4	0.5	10	1.3	34	2.6

Plot	Roots											Estimated yield of whole roots (air-dried) per hectare with 90% survival per year
	Whole roots			Thick roots*				Fibrous roots			Maximum length	
	Fresh weight (W ₁)	Air-dried weight (W ₂)	W ₂ /W ₁	Fresh weight (T ₁)	Air-dried weight (T ₂)	T ₂ /T ₁	Maxi- mum diami- eter	Fresh weight (F ₁)	Air-dried weight (F ₂)	F ₂ /F ₁		
No.	g	g	%	g	g	%	cm	g	g	%	cm	kg
1	107.0	39.8	33.9	103.4	39.2	34.4	1.4	3.5	0.7	19.8	67	1,560
2	78.8	23.5	29.6	73.9	22.6	30.8	1.1	4.8	0.9	18.3	66	1,240
3	65.9	19.4	28.9	63.0	18.9	29.6	1.1	3.0	0.5	16.4	57	1,240
4	82.9	26.7	32.3	80.7	26.3	32.8	1.1	2.1	0.4	18.0	69	1,710
5	29.0	9.7	33.7	28.0	9.6	34.3	1.0	0.9	0.2	18.8	62	620
6	46.8	13.1	28.1	40.8	12.1	29.8	1.0	6.0	1.0	17.2	57	320
7	9.0	2.7	28.7	7.3	2.4	31.7	0.6	1.7	0.3	17.3	36	2,790
8	40.9	13.4	31.1	32.7	12.0	34.7	1.0	8.2	1.5	17.5	60	710
9	25.4	7.3	28.2	20.3	6.5	31.1	1.0	5.1	0.8	16.0	54	390

* Roots having more than 2 mm diameter at the thickest portion

摘 要

1960年度の印度蛇木(*Rauwolfia serpentina* BENTH.) および *R. canescens* L. の圃場栽培試験に関しつぎの結果がえられた。

I. *R. serpentina* BENTH.

1) 大体似通った栽培条件のもとでの3年生株, 2年生株, 1年生株より個体当り全根風乾重それぞれ 39.8 g, 23.5 g, 2.7 g がえられた。

2) 夏季湿度の高い粘質土における畦立栽培に関しては低畦栽培において生育最も良く, 高畦栽培の場合は地上部, 地下部ともに生育が著しく阻害される傾向がみられた。一方平畦栽培においても生育はやや低下しとくに地下部においてこの傾向が強かった。これらはそれぞれ土壌の乾燥および過湿によるものと思われる。

3) 密植栽培では個体当り収根量は低下するが単位面積当り収根量は相対的に増大する傾向がみられ, 2年生株でヘクタール当り全根風乾根重約 3,000 kg の見込の例がえられた。

II. *R. canescens* L.

2年生株の全根風乾重でセイロン系より13.4 g, インド系より7.3 g がえられ, 収根量に関しては本種は *R. serpentina* よりも著しく劣ることが明らかにみとめられた。

文 献

- 1) 宮崎幸男, 五太子小太郎: 衛生試験, 79, 275 (1961)
- 2) 宮崎幸男, 五太子小太郎: 衛生試験, 79, 281 (1961)
- 3) S.L. Nayar: Proceedings of the Symposium on Rauwolfia, Ind. J. Pharm., 18, Nos. 4~7, 13(1956)
- 4) R.L. Badhwar, G.V. Karira and S. Ramaswami: For. Res. Inst., Dehra Dun, Indian Forest

Leaflet, No. 142(1955)

- 5) R.L. Badhwar, R.M. Beri, G. V. Karira and S. Ramaswami: For. Res. Inst., Dehra Dun, Indian Forest Leaflet, No. 148(1956)

Summary

Trial Cultivation of Rauwolfias, Especially of *R. serpentina* BENTH. at Izu. IV. Results Obtained in 1960 Yukio MIYAZAKI and Kotarō GODAISHI

In the field experiment on the cultivation of *Rauwolfia serpentina* BENTH. and *R. canescens* L. in 1960, the following results were obtained:

I. *R. serpentina* BENTH.

1) The total air-dried weight of roots from 31-32-month-old plant, 17-month-old plant, and 6-month-old plant grown under similar cultural conditions, was 39.8 g., 23.5 g., and 2.7 g., respectively.

2) Regarding the ridge culture in the clayey soil highly moist during the summer season, the highest yield of roots was obtained from the row ridge culture. In the case of the high ridge, the growth of the plant was retarded remarkably in both parts of the top and roots. Also in the flatten culture, the growth tended to decrease, especially in the under-ground part. These phenomena seemed to be due to the drought and the over-moisture of the soil, respectively.

3) In the case of close planting, the yield of roots per unit area tended to become considerably higher, although the yield of roots per plant was relatively low. For example, a relatively high yield of roots per hectare such as about 3,000 kg. was estimated from the root yield per plant gained from 17-month-old plants grown at a close spacing.

II. *R. canescens* L.

The yield of roots of this species was recognized to be inferior to that of *R. serpentina* BENTH. also in the second year growth, the total air-dried weight of roots being 13.4 g. in the Ceylon type and 7.3 g. in the Indian type.

(昭和37年4月30日受付)

伊豆におけるココ (*Erythroxylon* spp.) の栽培試験 (第1報)

ココの生育とコカイン含量についての若干の成績

宮崎幸男・渡辺宏之

わが国では第2次大戦前小笠原、硫黄島、台湾、沖縄などでココの栽培が行われこれに関しては豊島らりの報告がある。また内地においても温室内で栽培の試みられたことがあったようであり、現在でも若干の箇所試作が行われているが国内におけるココの栽培に関してはまだ詳しい報告はみられない。当場では1954年始めてブラジルより本植物の種子を導入したがその後シンガポール、ベトナム、インドネシアなどから種子の導入、育苗に成功しココの栽培試験を行なっている。ここでは主として露地におけるココの生育状態、露地あるいは温室内で栽培された植物のコカイン含量についていままでにえられた成績をとりまとめて報告する。

本研究を発表するにあたりブラジルよりココ種子の導入に特別の尽力をたまわった神戸薬科大学教授橋本庸平博士のほか種子の導入に協力をいただいた各国の植物園に衷心より謝意を表する。またコカインの定量について指導をいただいた当所麻薬部長朝比奈晴世博士および大野昌子技官に深甚の謝意を表する。

I. 植物の系統

栽培されているココの種類は植物学的には一般に *Erythroxylon Coca* LAM. (以下 Coca とする) および *E. novograntense* HIERON. (以下 novo. とする) の2種に分類されている³⁾。当場で現在保有し本研究にも供試した系統はつぎのような産地ないし種の異なる6系統で導入の順序に記した。()内は種子の導入年月日。学名は種子の送附元で記載したものをそのまま用いた。

- 1) ブラジル産 Coca (1954. 5. 25~5. 29)
- 2) シンガポール産 novo. (1954. 10. 11)
- 3) ベトナム産 Coca (1956. 6. 1)
- 4) ベトナム産 novo. (1956. 6. 1)
- 5) インドネシア産 Coca (1956. 9. 1)
- 6) インドネシア産 novo. (1956. 9. 1)

II. 種子の発芽

種子の発芽に関する詳細は別に報告する予定であるがココの種子は寿命がきわめて短かい特性がみられ、外国から導入された種子も普通便で送附されてきた場合は発芽力のなくなっているのが一般で、新しい種子

を航空便で送附された場合にのみ発芽に成功している。約20~30°に保たれている当場温室内で種子をとりまきした場合発芽は播種後約2週間で始まり大体80~100%のかなり高い発芽率がえられている。

III. 生育

ココは元来熱帯性植物であるので温室内ではもちろんよく生育するが露地での生育は気象条件とくに気温によって著しく左右されることがみとめられている。1955年以来圃場での栽培試験を行なっているがほとんど毎年風水害にあい、いままでのところ正常な生育をとげた年はほとんどないような状態である。当場の圃場におけるココの生育については大体つぎのようなことがいえる。

1) 当場では露地への定植は5月中~下旬が適当でこれより早いときは定植後低温のため葉がほとんど全部落ちることがあり、またこのようなことがなくても5月下旬~6月上旬頃までは茎の伸長ないし新葉の発生はほとんどみられない。

2) 地上部の生育は6月下旬~9月中旬頃の高温の季節でかつ適度の雨量のあるときに良好である。しかし高温の季節でも雨量少なく土壌の乾燥するときは生育がきわめて悪いばかりでなく途中で枯死する株が多い傾向がみられた。これは一面ココが比較的浅根性であることにもよると思われる。

3) 10月以降は生育は緩慢になり11月上旬頃になると生育はほとんど停止し落葉も多く同月中旬頃にはほとんど全部落葉し茎も上半分は大体枯死する。12月上~中旬頃にはすでに植物体全部がほとんど完全に枯死する。従って当場では露地での越冬は全然不可能である。

4) ココは霜にはきわめて弱く一度霜にあうと葉は黒色をおび落葉するが、風にもきわめて弱く台風にあうごとに各個体ともほとんど全部落葉しさらに枯死する個体もかなりみられた。

5) ココはビニールハウス内でも無暖房の場合は越冬不能であることがわかった。

なお1955年における圃場でのココの地上部の生育過程を Fig. 1 に示した。

Table 1. Yield of leaves and cocaine content of Coca, 1958~59 and 1960

Variety No.	Origin	Species	No. of plants used	Yield of leaves per plant			Water content of air-dried leaves (%)	Cocaine content of leaves			
				Fresh wt. (F) (g)	Air-dried wt. (A) (g)	A / F (%)		on air-dried basis		on water free basis	
Experiment 1 (1958~59)											
1	Brazil	Coca	36	3.04	0.78	25.6	13.2	0.69~0.73	0.70	0.79~0.84	0.81
Experiment 2 (1960)											
1	Brazil	Coca	3	6.04	1.68	27.7	20.5	1.38~1.56	1.49	1.75~1.96	1.87
2	Singapore	novogranatense	5	13.57	4.11	30.2	19.5	0.87~1.39	1.11	1.09~1.62	1.38
3	Viet Nam	Coca	3	12.11	3.72	30.8	22.1	1.07~1.26	1.18	1.39~1.63	1.51
4	Viet Nam	novogranatense	5	12.14	3.57	29.5	22.0	0.84~1.35	1.08	1.09~1.69	1.36
5	Indonesia	Coca	6	9.68	2.83	28.9	21.8	0.93~1.37	1.15	1.26~1.74	1.47
6	Indonesia	novogranatense	3	8.67	2.75	31.7	20.9	1.12~1.53	1.28	1.45~1.92	1.63
Experiment 3 (1960)											
1	Brazil	Coca	3	6.96	1.99	28.4	17.6	1.19~1.30	1.24	1.44~1.56	1.50
2	Singapore	novogranatense	3	17.55	5.58	31.8	19.6	0.92~1.11	1.04	1.14~1.37	1.29
3	Viet Nam	Coca	3	17.46	5.37	30.7	17.9	0.90~1.07	1.00	1.10~1.30	1.22
4	Viet Nam	novogranatense	3	16.29	4.96	30.5	17.9	1.10~1.25	1.16	1.32~1.52	1.41
5	Indonesia	Coca	3	16.45	5.27	32.0	19.6	0.91~1.05	0.99	1.13~1.31	1.23
6	Indonesia	novogranatense	3	15.30	5.31	34.6	20.2	1.20~1.30	1.26	1.51~1.63	1.58
M. D. (0.05)*								0.212			
M. D. (0.01)								0.272			

* Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5 % level.

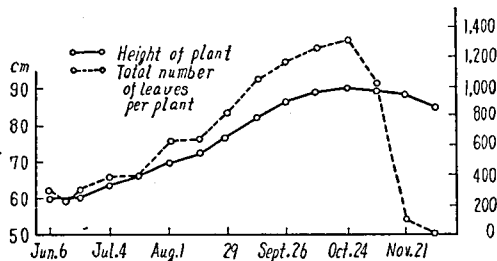


Fig 1. Growth of the top of Coca in the field at Izu, 1955

IV. 葉のコカイン含量

圃場ならびに温室内で栽培された植物より採取した葉を風乾し1938年国際連盟で採用された方法²⁾でコカイン含量の定量を行なった。3回にわたる分析結果をそれぞれ第1, 第2, 第3実験とし Table 1 に示した。第1実験では1959年5月下旬に圃場に定植したブラジル産 Coca の2年生株36個体につき7月下旬~9月上旬に発生した展開葉を全部(各枝につき3~4葉)9月4日にとり混合し, 風乾貯蔵後1960年2月14~22日に3サンプルをとりコカイン含量を定量した。第2および第3実験ではいずれも温室内で15cmの素焼鉢で栽培した3年生株につき, 第2実験では1960年2月上旬~4月中旬に発生した展開葉で各枝の上位より第3~6葉を4月13日にとり風乾後5月12~26日に定量し, 第3実験では同年4月下旬~7月上旬に発生した展開葉のうち第3~10葉を7月4日にとり8月29日~9月10日に定量した。

第1実験では第2および第3実験に比べてコカイン含量が著しく低いが, その原因は第1実験では葉の貯蔵期間が長く(5箇月以上), ややカビを生じたためと思われる。しかしそのほか圃場と温室との栽培条件の差が大きな原因になっているのではないかと想像される。

つぎに温室栽培のものでは第2実験では第3実験よりも生葉の風乾歩留ないし乾物率がやや低くなっているがこれは第2実験では葉令が全般的にやや若かったためと思われる。コカイン含量についてみると個体差は比較的大きいが, 風乾物に対するコカイン含量の平均値は第2実験, (1.08~1.49%) では第3実験(1.00~1.26%) よりもやや高い傾向がみられる。これはコカイン含量は若い葉において高く古くなるにつれて低下するといわれている³⁾から, 主として葉令の差によるのではないかと想像される。

産地あるいは種によるコカイン含量の差についてはまだ決論を下すことはできないが, ブラジル産 Coca およびインドネシア産 *no. novo*. はほかの系統に比べて

やや高い傾向を示している。しかしこれら産地ないし種によるコカイン含量の差についてはなお今後詳細な研究を必要とする。

摘 要

1) コカの種子は寿命がきわめて短かくまた発芽には比較的高温を要する。新しい種子を約20~30°に保たれた温室内で播種した場合約80~100%の発芽率がえられた。

2) コカの露地における生育は高温の季節でかつ適度に雨量のあるとき旺んである。一方寒さにはきわめて弱く当场では露地での越冬は不能である。またコカは風や乾燥に対しても弱い傾向がみとめられた。

3) 圃場栽培の植物では温室栽培のものよりコカイン含量がかなり低い傾向がみられた。

4) 温室内で栽培された産地および種の異なる6系統につき風乾葉のコカイン含量の平均は大体1.0~1.5%の範囲にあったが, ブラジル産 *Erythroxylon Coca* およびインドネシア産 *E. novogranatense* はコカイン含量が比較的高い傾向がみられた。

文 献

- 1) 豊島恕清, 岡部正義: 林業試験場彙報, 28, 11 (1929)
- 2) Bulletin of the Health Organisation of the League of Nations, 7, Extract No. 6, 18 (1938)
- 3) United Nations Document, E/CN. 7/w. 34 (1948)

Summary

Experimental Cultivation of Coca (*Erythroxylon spp.*) at Izu. I. Some Results on the Growth and Cocaine Content of Coca. Yukio MIYAZAKI and Hiroshi WATANABE

1) The vitality of the seeds of Coca was observed to be considerably short and relatively high temperature seemed to be necessary for the successful germination of the seeds. Considerably high percentage of germination such as 80 to 100 was obtained when the fresh seeds were sown in the greenhouse kept at about 20~30°C.

2) The growth of the plant in the field was vigorous in the hot season with moderate rainfall. The plant is, on the contrary, very weak for cold, being unable to winter over outdoors at this Experiment Station. Furthermore, the plant was observed to be sensitive to wind or drought.

3) The cocaine content of the leaves from the plants grown in the field tended to be remarkably lower than that from the plants grown

in the greenhouse.

4) The cocaine content of the air-dried leaves from 6 varieties of different origins or different botanical species, ranged 1.0 to 1.5% on the whole. Among these varieties, *Erythroxylon Coca*

introduced from Brazil and *E. novogranatense* from Indonesia tended to have relatively high content of cocaine.

(昭和37年4月30日受付)

ケシ (*Papaver somniferum* L.) の生育ならびに 収量におよぼす土壌酸度の影響について

木下孝三・中川雄三・伊阪 博・小峰常行

ケシ栽培においては土壌の酸度矯正のため石灰を整地前に散布施用するのを例とし、現在一般に慣行されているケシ栽培耕種基準にも10アール当75~112kg 施用することになっている。著者の1人はさきに圃場試験において石灰量とあへん収量との関係について他の圃場試験とともに発表したが¹⁾、直接土壌酸度と生育、収量との関係について発表されたものはないようである。著者らは1960年和歌山菜用植物栽培試験場の土壌を用いて土壌酸度と生育、収量との関係につき調査し、あわせて石灰施用との資料にしようとした。若干の成績を得たのでここに報告する次第である。

材料および方法

材料 一貫種

方法 90 cm 立方のコンクリート枠を用い土壌はやや粘質の壤土で前作水稲無肥料栽培のものを用いた。コンクリート枠内は上部より耕土 27 cm, 水田床土 12 cm, 底土 (礫を含んだ粘質) 土 51 cm の深さとした。試験区は pH 4.0~pH 8.5 までの間に pH 0.5 づつの間隔で10区を設け、各区とも8個体を供試した。土壌酸度の矯正は耕土についておこない、播種前まづその酸度を測定し、それより酸性側の各区は硫黄、アルカリ側の各区は石灰の添加により矯正し、あらかじめ耕土 1 kg に対する石灰および硫黄の添加量を各区につき定めておき耕土の量に応じ計算量それぞれ添加施用よく混和せしめておいた。肥料は10アール当窒素15.26 kg, 磷酸4.54 kg, 加里8.8 kg の割で施用し、窒素は硫安、磷酸は過磷酸石灰、加里は硫酸加里をもってゐた。基肥に全量の5%, 追肥に20%, 止肥に75%の割でそれぞれ適期に施用した。その他の管理、栽培法などはすべてケシ栽培耕種基準によっておこなわれた。1959年11月7日播種し、発芽後10日毎に土壌酸度を測定矯正し、また草丈、葉数その他外見的に観察される生育上の差異について調査し、翌60年5月19日採汁

開始、同26日終了、6月2日植物体を収納し各部の生育状態について調査し、各区間の比較をおこなった。土壌酸度の測定は東洋水素イオン濃度比色測定器により、モルヒネの定量はイオン交換樹脂を前処理としてモルヒネを分離した後フオリン試薬を使用し吸光係数を測定し比色定量した^{2,3,4)}。

実験結果

1. 実験期間中の土壌酸度の変化 播種15日前に各区とも硫黄または石灰を計算量添加したが10日後にはほぼ所定の酸度となった。その後10日毎に酸度を測定矯正し所定の酸度保持につとめたが長期にわたる実験期間中植物の生育進展、施用肥料などの影響により各区ともかなりの変化をみとめ、特に生育の後期にいたっていちじるしく酸性側はより酸性にアルカリ側はよりアルカリ性にかたよる傾向がみとめられた。各区の最大変化範囲は pH 4.0 区は 4.0~4.6, pH 4.5 区は 4.4~5.0, pH 5.0 区は 4.8~5.6, pH 5.5 区は 5.2~6.0, pH 6.0 区は 6.0~6.8, pH 6.5 区は 6.4~7.0, pH 7.0 区は 6.8~7.2, pH 7.5 区は 7.4~8.2, pH 8.0 区は 7.8~8.4, pH 8.5 区は 8.4~9.2 であった。各区とも酸度変化範囲はやや大きいが大體所定の酸度を保持することが出来たと考えられる。

2. 一般生育状態 pH 4.0 区, pH 4.5 区の両区は3月上旬頃より生育のおとるのがみとめられ葉色はやや黄変し窒素欠乏に似た徴候を呈し莖葉伸長期に入りますます顕著になり最も生育が劣っている。pH 6.0~pH 7.5 までの各区はともに生育良好で外見上の差異はあまり顕著にみとめられない。pH 5.0 区, pH 5.5 区の両区および pH 8.0 区, pH 8.5 区の両区はともにこれよりかなり生育が劣り相互間の差異はあまりみとめられない。次に腋芽、草丈、葉数などの調査は第1表のとおりである。

腋芽についてみるに腋芽は発生のおとど摘芽し1本仕

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					
pH		Ratio	g	Ratio	cm	Ratio		Ratio
4.0	0.8	17	2.37	11	93.8	75	12.7	76
4.5	0.9	19	3.89	19	86.7	69	11.3	68
5.0	2.1	44	7.12	34	104.2	83	13.1	72
5.5	2.3	48	10.37	50	108.8	87	15.1	90
6.0	3.3	69	17.12	83	117.6	94	15.8	95
6.5	3.6	75	19.50	94	114.5	92	16.1	96
7.0	4.8	100	20.75	100	119.2	95	16.1	96
7.5	4.3	90	20.37	98	125.1	100	16.7	100
8.0	2.6	54	12.12	58	103.1	82	15.5	93
8.5	2.1	44	11.62	56	86.7	69	15.3	92

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ともに pH 7.0 区最大を示し、それより土壌酸度の増減にともない漸減する傾向を示している。しかし pH 6.0~pH 7.5 までの各区はその差異少なく良好であり、pH 5.0 区、pH 5.5 区の両区および pH 8.0 区、pH 8.5 区の両区はともにかなり劣り相互間の差異は僅少である。pH 4.0 区、pH 4.5 区の両区は更にいちじるしく劣り最も劣っている。次に採汁期における草

丈についてみるに腋芽の場合とほとんど同様の傾向を示しているがこの場合最高は pH 7.5 区であり、各区間の差異の範囲は比較的少ない。葉数については採汁期における生葉数であるが、これも腋芽、草丈の場合とほとんど同様の傾向を示している。

3. 収穫物調査 収穫物の調査の結果を示すと第 2 表のとおりである。

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

Treatment	Fresh weight of whole plant		Fresh weight of leaves		Fresh weight of stem		Capsule				Fresh weight of roots	
	g	Ratio	g	Ratio	g	Ratio	g	Ratio	cm	cm	g	Ratio
pH												
4.0	125.7	44	25.3	40	50.2	39	32.0	57	7.05	4.29	18.1	38
4.5	151.3	53	33.1	53	58.2	46	38.3	68	7.50	4.87	21.6	45
5.0	174.8	62	20.5	33	88.7	70	35.7	64	7.42	4.92	29.8	62
5.5	219.8	77	56.6	90	83.5	65	47.5	85	8.00	5.45	32.2	67
6.0	224.8	79	22.7	36	122.7	96	40.2	72	7.53	5.48	39.1	81
6.5	243.2	86	56.5	90	99.5	78	53.0	94	8.02	5.81	34.7	72
7.0	284.2	100	63.0	100	123.2	97	56.1	100	8.18	6.15	41.8	87
7.5	261.5	92	39.6	63	127.5	100	46.5	83	7.42	5.72	48.0	100
8.0	233.5	82	54.1	86	92.8	73	49.6	88	7.82	5.67	36.8	77
8.5	219.2	77	30.1	48	103.3	81	47.1	84	7.77	5.63	38.6	80

4. 生体総重 pH 7.0 区最大を示し pH 7.5 区と順次しているが、これを頂点として土壌酸度の増減にともない漸減してゆく傾向がみとめられる。しかし pH 6.0~pH 8.0 までの各区は比較的良好であり相互間の差異も少なく、pH 5.5 区、pH 8.5 区の両区は差異僅少でこれらよりやや劣り、pH 5.0 以下の各区は更に相当に劣り、最強酸度の pH 4.0 区が最も劣っている。

5. 生葉重量および生茎重量 両者とも生体総重の場合とほとんど同様の傾向を示している。

6. 蒴果 まつ形状をみるに高さ巾とも pH 7.0 区最大を示し、pH 6.5 区と順次し漸減しているが、これより土壌酸度の増減にともない減少する傾向を示し、pH 4.0 区において最も劣っている。ただ巾の場合 pH 7.0 区と pH 6.5 区との差が比較的大きく全般的に高さの場合に比して区間の差異の大きいのがみと

められる。すなわち生育良好なものは丸型を呈し、不良のものは細い楕円球型を呈している。生体重量においては pH 7.0 区最大を示し pH 6.5 区と順次するが、これを頂点として土壌酸度の増減にともない漸減する傾向を示し、特に酸度増加による減少がいちじるしい。

7. 生根重量 pH 7.5区最大を示し、これより土壌

酸度の増減にともない漸減する傾向を示している。しかし pH 6.0~pH 8.5 までの各区は差異も比較的少なく良好である。pH 5.5 以下の各区は相当に劣り、pH 4.0 区は最も生育わるく劣っている。

8. 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第3表に示すとおりである。

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			
pH	mg	Ratio	%	Ratio	mg	Ratio	g	Ratio
4.0	91.3	29	16.09	83	14.7	25	0.87	32
4.5	113.1	36	13.06	67	14.7	25	1.13	41
5.0	120.7	38	15.64	80	18.9	32	1.61	58
5.5	145.1	46	16.62	86	24.1	41	1.98	72
6.0	207.0	65	17.08	83	35.3	60	2.16	78
6.5	247.7	78	18.06	93	44.7	77	2.42	88
7.0	317.7	100	17.68	90	56.1	96	2.76	100
7.5	302.0	95	19.36	100	58.4	100	2.58	93
8.0	226.8	71	15.72	81	35.6	61	2.36	86
8.5	196.5	62	17.19	89	33.7	58	2.26	82

(1) あへん収量 まず液汁分泌状況をみるに pH 7.0 区最も分泌低下率少なくすぐれ、pH 7.5 区、pH 6.5 区と順次しその差異も比較的少ない。pH 6.0~pH 8.0 までの各区は比較的良好であり、それより強酸性になるにしたがい低下率がいちじるしく pH 4.0 区は最も劣っている。あへん収量については前記分泌低下率の場合と同様の傾向を示し、pH 7.0 区最高を示しこれより土壌酸度の増減にともない減少する傾向を示している。しかし pH 6.0~pH 8.5 までの各区は相互間の差異も比較的少なくこれに続き、これより強酸性の各区は酸度が高くなるにしたがい減少し、pH 4.0 区最も劣っている。

(2) モルヒネ含量 pH 7.5 区最大を示し pH 6.5 区と順次して漸減しているが、各区間に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はその有意性はみとめられない。

(3) モルヒネ収量 pH 7.5 区最大を示し pH 7.0 区と順次し、あへん収量の場合と同様の傾向を示している。

(4) 種子収量 pH 7.0 区最大を示し、これより土壌酸度の増減にともない減少する傾向を示している。しかし pH 6.0~pH 8.5 までの各区は比較的良好でまさり、それより強酸性の各区は減収程度がひど

く、pH 4.0 区は最も劣り減収を示している。

総 括

1960 年和歌山薬用植物栽培試験場の土壌を用いてケシの生育ならびに収量におよぼす土壌酸度の影響について試験した。結果は次のとおりである。

1. 収量 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 pH 7.0 区最もすぐれ、これより土壌酸度の増減にともない漸減する傾向を示している。それゆえ pH 7.0 がケシ栽培における最適の土壌酸度であると考えられる。

2. モルヒネ含量 モルヒネ含量については土壌酸度の増減による影響は全くみとめられない。

文 献

- 1) 木下孝三：農及園，31，417(1956)
- 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)
- 3) 朝比奈晴世，大野昌子：衛生試報，77，139(1959)
- 4) 朝比奈晴世，大野昌子：衛生試報，77，149(1959)

Summary

Studies on the Effects of Soil acid upon Gro-

wth and Yield of Opium Poppy (*Papaver somniferum* L.) Kozo KINOSHITA, Yuzo NAKAGAWA, Hiroshi ISAKA and Tsuneyuki KONINE

Using the soil of the Wakayama Experiment Station of Medicinal Plants, the effects of the soil acid upon the growth and the yield of opium poppy (*Papaver somniferum* L.) were investigated in 1960. 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 seeds were seen to be best at the plot of pH 7.0, and decreased gradually according to the increase or decrease of soil acid. Therefore, pH 7.0 seems to be the most suitable soil acid for poppy cultivation.

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

(昭和37年4月30日受付)

放射線照射のケシの発芽および初期生育におよぼす影響 (予報)

川 谷 豊 彦・藤田早苗之助・大 野 忠 郎

近年放射線照射によって人為的に突然変異を起こさせ、有用植物の品種を改良しようとする研究が行なわれるようになった。著者らは薬用植物の品種改良の基礎とするために、数種の薬用植物につき γ 線照射の影響を試験した。本報ではそのうちケシについて1960年春に行なった予備試験につき報告する。この試験を実施するにあたり、 γ 線照射につき御配慮を賜った本所特殊薬品部長沢佳熊部長、ならびに照射を行なわれた城戸靖雅技官に謝意を表する。

照射時間および照射線量

試験区記号	P ₀	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
照射線量	0	500 r	1,000 r	5,000 r	10,000 r
照射時間	(対照区)	8'35''	17'10''	85'50''	171'40''

処理種子数 各区 100粒

播 種 3月31日 直径 30 cm の植木鉢に 5粒ずつ。

管 理 ガラス室にて行なう。5月4日ガラス室より戸外に出す。

調査項目 発芽率、生存率、草丈、葉数。

実験結果および考察 発芽調査の結果は Table 1 に示すとおりで、P₁区、P₂区は対照区に比し差はないが、P₃区はやや劣り、P₄に至っては著しく発芽率が低い。

実験材料 一貫種

実験方法 前記ケシ種子をあらかじめシャーレ内の汚紙に蒸留水を加えたものに置床して、満1昼夜吸水せしめ ^{60}Co による γ 線の照射処理を行なった。線源より、検体を置く円盤の中心までの垂直距離は 20 cm、円盤の中心から検体までの距離は 8 cm、線源より検体までの距離(直角三角形の斜辺) 21.54 cm。

照 射 日 1960年3月30日。

線源の強さ 1959年5月13日現在 158.48 c

発芽後の生存率は Table 1 に示すとおりであり、P₃区、P₄区は著しく生存率が低い。

生育調査の結果は Table 2 に示すとおりであり、草丈においては4月20日調査では P₃ 区が最も低く、また5月25日調査のものは P₁ は P₂ よりやや高いことが認められたほかは、いずれの調査日においても、すべての処理区間に差は認められない。葉数においては、4月20日調査では、P₃、P₄両区は他区に比し少なく、また5月25日の調査では P₁ が最も多く、そのほかはいずれの調査日においてもすべての区間に有意差

Table 1. Influence of γ -ray radiation on the germination and survival(%) of *Papaver somniferum* L.
(Radiated on March 30, 1960; sown on March 31, 1960)

Treatment	Germination (%)	Survival (%)		
	14/IV	20/IV	4/V	25/V
P ₀ (Control)	94	88	79	74
P ₁ 500 r	87	80	62	56
P ₂ 1,000 r	88	77	68	64
P ₃ 5,000 r	78	66	1	1
P ₄ 10,000 r	3	2	1	1
M.D. (0.05) ^{a)}	13	16	33	16
M.D. (0.01)	22	30	54	26
M.D. (0.001)	42	59		51

a) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

Table 2. Influence of γ -ray radiation on the growth of *Papaver somniferum* L.
(Radiated on March 30, 1960; sown on March 31, 1960)

Treatment	Plant height (cm)				No. of leaves			
	20/IV n ^{a)}	4/V n	16/V n	25/V n	20/IV n	4/V n	16/V n	25/V n
P ₀ (Control)	88 2.3	79 7.0	79 10.9	74 17.9	88 3.3	79 6.9	79 10.0	74 9.7
P ₁ 500 r	80 2.2	62 7.3	62 11.4	50 19.7	80 3.2	62 7.1	62 10.1	50 11.1
P ₂ 1,000 r	77 2.2	68 7.3	68 11.7	66 16.9	77 3.2	68 7.2	68 10.6	66 9.7
P ₃ 5,000 r	66 0.7	1 5.2	1 8.2	1 9.6	66 1.6	1 6.0	1 10.0	1 8.0
P ₄ 10,000 r	2 2.1	1 9.2	1 13.2	1 17.1	2 2.5	1 7.0	1 11.0	1 7.0

a) Number of plants examined

は認められない。なお5月25日現在生存株数のうち P₀, P₁, P₂ はそれぞれ18, 23, 16の罹病株があり, その後においてその全株が罹病枯死したため開花, 結実は見ることができなかった。

P₃, P₄ 各区はそれぞれわずか1個体のみ生存したが, これらの植物は発芽当初から葉色を異にし, 伸長遅れ到底満足な生育は遂げられぬごとき観があった。これらの事実はケシは本来秋播とすべきものを春播栽培としたためとも考えられるが, ともかく, 以上

の結果放射線照射の影響の大綱を知ることができた。

摘 要

1) あらかじめ吸水させたケシ種子に γ 線を照射して, その発芽および初期生育におよぼす影響について試験した。

2) 照射線量 500 r, 1,000 r 程度では発芽, 生育ともに無処理区と大差なく, 5,000 r, 10,000 r では発芽, 生育ともに著しい障害を受ける。

(昭和37年4月30日受付)

放射線照射のクラムヨモギの発芽および初期生育におよぼす影響

川 谷 豊 彦・大 野 忠 郎

本報ではクラムヨモギについて報告する。なお2年株のとき, 1961年6月下旬から7月上旬にかけての集中豪雨(雨量6月下旬342.3 mm, 7月上旬72.7 mm, 同1927~1951年25個年平均 6月下旬62.7 mm, 7月上旬43.0 mm) のため, 処理植物は全株枯死したの

試験区記号 A₀ A₁
照射線量 0 500 r
(対照区)

処理種子数 各区200粒(100粒ずつの2連制)
播 種 1960年3月31日木箱に播く。
管 理 ガラス室にて行なう。5月19日ガラス室より戸外に出す。1960年6月8日圃場に条間80 cm, 株間30 cm に定植。
調 査 項 目 発芽率, 生存率, 草丈, 葉数, 分枝数(第1次分枝数), 着蕾株率, 開花株率。

実験結果および考察 発芽 および 生存率の成績は Table 1 に示すとおりである。発芽は各区ともに良好

で, 7月中旬に予定していた2年株の収量調査, ならびにサントニン定量は行ないえなかった。

実験材料 1960年1月採種の広島県産の種子。

実験方法 γ 線照射の方法は本報告本号に発表のケシの場合と同様である。

A₂ A₃ A₄
1,000 r 5,000 r 10,000 r

で差は認められない。

発芽後の生育は A₃, A₄ 区は非常にわるく, 両区ともに本葉を出さないままで全個体が枯死した。A₀, A₁, A₂ の各区の生存率には有意差は認められない。

生育調査の結果は Table 2 のとおりで, 生存を続けた A₀, A₁, A₂ の各区の草丈には有意差は認められない。葉数においては, A₂ は A₀ に比し少なく, 分枝数においては A₁ は A₀ に比しやや劣り, A₂ は A₀ に比し劣る傾向が見られる。ただし開花期(11月)に入って差は認められなくなった。

1年株の着蕾株率と開花株率においては、ともに各
区間に有意差は認められない。

1,000 r の程度では葉数と分枝数を減少せしめるよう
である。

照射線量5,000 r 以上では生存不可能であり, 500 r,

Table 1. Influence of γ -ray radiation on the germination and survival (%)
of *Artemisia kurramensis* QAZILBASH
(Radiated on March 30, 1960; sown on March 31, 1960)

Treatment	Germination (%)			Survival (%)										
	1960			1960									1961	
	3/IV	5/IV	13/IV	23/IV	27/IV	7/V	2/VI	4/VII	5/VIII	16/XI	20/IV	31/V		
A ₀ (Control)	55.5	68.5	65.5	61.0	61.0	61.0	60.5	59.5	59.5	57.0	46.5	46.0		
A ₁ 500 r	69.0	75.5	72.0	67.5	67.0	66.0	64.5	63.5	63.0	61.5	51.0	50.5		
A ₂ 1,000 r	62.0	74.0	65.0	57.5	54.0	54.5	54.5	53.5	53.0	52.0	42.0	41.0		
A ₃ 5,000 r	59.0	75.5	65.5	59.0	46.0	17.5	1.0	0	0	0	0	0		
A ₄ 10,000 r	50.0	67.0	67.0	61.5	54.0	14.5	0	0	0	0	0	0		
M.D. (0.05) ^{a)}	29.0	14.5	11.9	11.9	12.7	18.5	18.5	15.8	15.8	11.9	26.4	27.0		
M.D. (0.01)						30.2	30.2	25.7	25.7	19.3	43.0	45.0		
M.D. (0.001)							59.1	50.5	50.5	38.0				

a) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

Table 2. Influence of γ -ray radiation on the growth of *Artemisia kurramensis* QAZILBASH
(Radiated on March 30, 1960; sown on March 31, 1960)

Treatment	Plant height			No. of leaves		No. of primary branches			Plant bearing bud (%)		Plant having flowered (%)
	1960 5/VIII n ^{a)}	16/XI n	1961 31/V n	1960 2/VI n	5/VII n	1960 5/VIII n	5/X n	16/XI n	1960 5/X n	16/XI n	1960 17/XI n
A ₀ (Control)	119 36.0	114 52.5	92 55.1	121 17.0	119 29.8	119 23.2	116 40.5	114 55.6	67.3	94.0	33.3
A ₁ 500 r	126 35.0	123 51.9	101 55.8	129 16.1	127 28.2	126 16.8	125 38.2	123 58.5	67.8	91.9	45.4
A ₂ 1,000 r	106 32.6	104 50.3	82 58.7	109 15.5	107 24.9	106 15.5	105 29.7	104 54.5	65.0	92.5	38.4
A ₃ 5,000 r	All plants died										
A ₄ 10,000 r	All plants died										
A.M.D. (0.05) ^{b)}	3.9	4.2	3.6	1.4	2.9	3.5	4.7	5.8	38.0	3.7	73.9

a) Number of plants examined

b) Approximate value of minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

摘 要

1) あらかじめ吸水せしめたクラムヨモギ種子に γ 線を照射して、その影響について試験した。

2) 発芽は各区ともに良好で、差は認められなかった。

3) 発芽後の生育は照射線量 5,000 r 以上では非常

にわるく、本葉を出さないままで全株枯死した。

4) 照射線量 500 r, 1,000 r の程度では葉数、分枝数をやや減ずるようであるが、草丈、着蕾株率、開花株率には影響は認められなかった。

(昭和37年4月30日受付)

放射線照射のベラドンナの発芽および初期生育におよぼす影響

川谷 豊彦・大野 忠郎

本報ではベラドンナについて報告する。なお、2年株のとき本報告本号のクラムヨモギの場合に述べたように1961年6月下旬から7月上旬にかけての集中豪雨のため、試験中の全植物が枯死したため2年株の収穫調査ならびにアルカロイドの定量は行ないえなかった。

試験区記号	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
照射線量	0	500 r	1,000 r	5,000 r	10,000 r
	(対照区)				

処理種子数 各区200粒(100粒ずつの2連制)
播 種 1960年3月31日木箱に播く。
管 理 ガラス室にて行なう。5月30日ガラス室より戸外に出す。6月9日本圃に条間90 cm, 株間60 cm に定植。

調査項目 発芽率, 生存率, 草丈, 葉数, 分枝数(第1次分枝数), 萌芽莖数, 着蕾株率, 地上部

た。

実験材料 当場在米種(ロンドンの Chelsea 薬用植物園より入手した系統)

実験方法 γ 線照射の方法は本報告本号に発表のケンの場合と同様である。

B ₂	B ₃	B ₄
1,000 r	5,000 r	10,000 r

生重, 果実数, 種子重。

実験結果および考察 発芽率, 生存率および着蕾株率は Table 1 のとおりであり, 発芽の初期4月25日までは B₃, B₄ 区は発芽が遅れる。4月27日以後は各区間の差は認められない。着蕾株率には有意差は認められない。

Table 1. Influence of γ -ray radiation on the germination, survival and bud bearing (%) of *Atropa Belladonna* L.
(Radiated on March 30, 1960; sown on March 31, 1960)

Treatment	Germination (%)				Survival (%)										Plant bearing bud (%)		
	1960				1960					1961					1960 1961		
	23/IV	25/IV	27/IV	4/V	18/V	2/VI	4/VII	4/VIII	6/X	20/IV	31/V	14/VII	4/VIII	8/IX	20/IV		
B ₀ (Control)	21.5	29.5	39.5	61.5	66.0	64.5	59.5	59.0	57.0	57.0	57.0	56.0	79.3	98.3	82.5		
B ₁ 500 r	23.5	34.5	39.0	61.5	67.0	63.0	63.0	62.0	60.5	60.0	60.0	44.5	73.0	97.6	73.6		
B ₂ 1,000 r	19.5	27.0	35.0	54.0	58.0	49.0	44.5	43.0	41.0	41.0	41.0	30.5	89.4	98.1	80.4		
B ₃ 5,000r	9.0	14.0	21.0	41.0	51.5	41.5	32.5	30.5	25.5	25.0	25.0	13.5	69.1	100.0	71.9		
B ₄ 10,000 r	4.5	20.5	31.5	59.5	60.5	47.0	17.0	17.0	14.0	12.5	12.0	6.5	72.0	100.0	82.0		
M.D. (0.05) ^{a)}	15.8	11.9	25.0	38.2	29.0	34.3	43.6	39.6	43.5	44.9	44.9	50.1	51.4	2.6	22.9		
M.D. (0.01)		19.1															

a) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

生存率は6月2日には各区間に差は認められないが、7月4日より B₄ 区は他区に比し次第に低下した。

草丈, 葉数, 分枝数, 萌芽莖数, 地上部生重, 果実数, 種子重については個体差の激しいことと、これらが圃場の地力と交絡している疑いもあって、各区間の差は明瞭でなかった。

ベラドンナの場合は放射線量 5,000 r 以上では発芽はやや遅れ, 10,000 r で生存率を低下させた。ケン, クラムヨモギに比し影響の程度が少ないように思われた。

摘 要

1) あらかじめ吸水せしめたベラドンナ種子に γ 線を照射して, その影響について試験した。

2) 発芽は照射線量 5,000 r 以上ではやや遅れる。

3) 生存率は6月2日には各区の間に差は認められないが, 7月4日から10,000 r 照射区は枯死株の発生が多くなり, 生存率は次第に低下した。

4) 草丈, 葉数, 分枝数, 萌芽莖数, 着蕾株率, 地上部生重, 果実数, 種子重には影響は明瞭でなかった。

(昭和37年4月30日受付)

放射線照射の印度蛇木の発芽および生育におよぼす影響

川 谷 豊 彦・逸 見 誠 三 郎

本報では印度蛇木について報告する。

実験材料 1959年10月採種の種子島産種子。

試験区記号	R ₀	R ₁
照射線量	0	500 r
	(対照区)	

処理種子数 各区200粒(100粒ずつ2連制)
播 種 1960年3月31日ビニールハウス内の木箱に播種。

管 理 ビニールハウスにて行なう。1960年秋より1961年までの冬期間はビニールハウス内の電熱ケーブルの加温下で越冬した。1961年5月24日本圃に定植。条間 85 cm, 株間 30 cm。掘上げ調査1961年11月13日。

調 査 項 目 発芽率, 平均発芽日数および収穫日における草丈, 節数, 根径, 根長, 生根重, 乾根重

実験結果および考察 発芽および平均発芽日数の成績は Table 1 に示すとおりである。発芽は1960年5月23日にはじまり (R₁), 同年7月22日をもって発芽の最終 (R₀, R₄) とした。発芽率については区間に差は認められない。平均発芽日数は R₄ 区は R₀ 区に比し著しく遅れ明らかに差が認められた。R₀, R₁, R₂, R₃ の間には有意差が認められないようである。

収根量および収根時の生育調査 Table 2 のとおり

実験方法 γ 線照射の方法はケシの場合と同様である。

R ₂	R ₃	R ₄
1,000 r	5,000 r	10,000 r

Table 1. Influence of γ -ray radiation on the germination of *Rauwolfia serpentina* BENTH. (Radiated on March 30, 1960; sown on March 31, 1960)

Treatment	Germination (%)	Av. time of germination (days)
R ₀ (control)	49.0	94.24
R ₁ 500 r	55.5	96.95
R ₂ 1,000 r	60.0	93.54
R ₃ 5,000 r	70.0	93.09
R ₄ 10,000 r	49.5	99.15
M.D.(0.05)	23.1	3.83
M.D.(0.01)	34.2	4.58
M.D.(0.001)	56.4	5.33

R₄ は R₀ に較べて, 草丈, 根長において劣るが, 根径, 収根量および節数には差が認められなかった。R₀, R₁, R₂, R₃ 各区間には差は認められぬようである。

Table 2. Influence of γ -ray radiation on the growth of *Rauwolfia serpentina* BENTH. (Second year growth, harvested on Nov. 13, 1961)

Treatment	No. of plants	Plant height (cm)	Fresh root yield per plant (g)	Air-dried root yield per plant (g)	No. of nodes	Root length (cm)	Root thickness (cm)
R ₀ (Control)	88	31.52	5.81	2.86	22.83	21.93	0.498
R ₁ 500 r	90	31.44	5.24	2.77	21.79	20.63	0.480
R ₂ 1,000 r	108	31.52	6.58	3.22	22.56	20.95	0.549
R ₃ 5,000 r	50	31.11	5.87	2.78	22.54	21.45	0.526
R ₄ 10,000 r	67	28.17	5.37	2.74	22.73	19.87	0.460
A.M.D.(0.05) ^{a)}		3.33	1.29	1.89	2.13	1.86	0.053
(0.01)		3.98	1.54	2.26	2.54	2.22	0.066

a) Approximate value of minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

摘 要

1) あらかじめ吸水せしめた印度蛇木種子に γ 線を照射してその影響について試験した。

2) 発芽率については各区間に差は認められないが、平均発芽日数については 10,000 r 照射のものが

最も多いことが認められた。

3) 収根時の生育調査では 10,000 r 照射のものが対照区より生育が劣るが、収根量には有意差は認められなかった。

(昭和37年4月30日受付)

アメリカ種ベニバナの試作栽培について

川谷 豊彦・大野 忠郎・藤田早苗之助

ベニバナはわが国では古来、その花を紅の原料または生薬とする目的で栽培されるが、アメリカにおいては油料作物として盛に栽培されている。それで、油脂原料として有望品種を導入する目的で、主産地であるネブラスカ州農事試験場より、1950年および1951年、数品種を入手し、試作を行なった。種子を分与されたネブラスカ州農事試験場 Albert Hoffman 氏に謝意を表する。

1950～1951年の栽培 1品種 N*1-3 (刺なし種) を1950年秋播したが、冬期間に枯死するもの多く、また越冬し開花したものほとんど結実しなかった。

1951～1952年の栽培 春播栽培 供試品種：N-1, N-2, N-3, N-4, N-5, N-852, Indian の7品種、および対照として在来種。1951年3月22日播種したが、N-1, N-2, N-3, N-4, N-5 の5品種は発芽極めて不良で、開花結実するに至らなかった。N-852, Indian の2品種は開花したが結実是不充分であった。

秋播栽培 供試品種：N-6, N-8, N-9, N-852, Indian の5品種、他に対照として在来種。栽培経過：播種 1951年11月1日。肥料：全量基肥 10アール当り (以下同じ) 堆肥196.9 kg, 硫安24.4 kg, 過石24.4 kg, 塩加13.2 kg。条間60 cm に条播。収穫、1952年7月16日。生育、収量の成績は Table 1 のとおりで、次のように要約される。

- 1) アメリカ種のうち生育においては日本在来種を凌ぐものがあるが、一般に莖葉は軟弱である。
- 2) 開花期は在来種よりやや晩熟である。
- 3) 種子の結実率は在来種に比し極めて不良である。
- 4) アメリカ種は在来種に比し著しく生産力が低く、栽培にも困難性が多い。

Table 1. Growth and yield of American varieties of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) (1951～1952) (Sown on November 1, 1951)

Variety	Plant height (cm)	No. of primary branches	Plant width (cm)	Seed yield per 10 are (kg)
N-6	111.3	16.2	45.2	3.30
N-8	114.2	19.0	45.6	6.27
N-9	82.0	7.0	20.0	1.65
N-852	All plants died during the winter			
Indian	80.5	17.4	51.1	4.90
Native	92.0	11.9	27.1	139.39

最近ベニバナ油中にリノール酸の含有が多く、これがアテローム性動脈硬化症の治療に効果を持つことがわかり注目されている。またその後アメリカにおいては油料作物として多くの栽培品種が育成された模様であるので、再び1959年アメリカ種を入手し、1959～1960、1960～1961年の2回試作栽培を行なった。種子を分与されたアメリカ合衆国農務省 Howard L. Hyland 氏に謝意を表する。材料は同国農務省より入手した次の6品種である。

Gila, N-6, N-10, N-852, P-2, P-717, 在来種 (対照)

1959～1960年の栽培 栽培の経過：播種期、10月15日。条間60 cm に条播。肥料：全量基肥、堆肥563 kg, 硫安20.6 kg, 過石26.3 kg, 塩加5.3 kg, 収穫：在来種7月20日、アメリカ種8月2日。

試験結果 発芽および生存、生育状態は Table 2, 収穫時の生育ならびに収量は Table 2, 3 のとおりで、それらの成績を要約すれば次のようである。

- 1) アメリカより入手した各品種は発芽不良で生育

Toyohiko KAWATANI, Tadarō OHNO and Sanaenosuke FUJITA: Trial Cultivation of American Varieties of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.)

*1 N は Nebraska の略

もよくなかった。特に1960年1月下旬気温が -6.0° 以下に降ったとき、寒さのため枯死したものが多かった。P-2のみ比較的に寒さに強かった。

2) 開花期、成熟期は在来種に比し著しく遅れる。

る。

3) 種子収量は在来種に比し著しく劣る。これは枯死株が多く、稔実が極めて不良であったためである。

Table 2. Germination and growth of American varieties of safflower
(*Carthamus tinctorius* L.) (1959~1960)
(Sown on October 15, 1959)

Variety	Beginning of germination	Full germination	No. of growing plants per row (10 m. in length)						Plant height (cm)		Beginning of flowering
			1/XI	7/XI	9/II	21/III	20/VII	2/VIII	12/V	6/VI	
Gila	25/X	7/XI	43	46	23	3		0	41	58	23/VI
N-6	27/X	7/XI	3	15	6	4		1.5	73	101	23/VI
N-10	25/X	7/XI	47	53	16	4		0	73	83	23/VI
N-852	7/XI		0	0.3	0	0		0			
P-2	27/X	7/XI	45	57	49	25		12	73	90	23/VI
P-717	27/X	7/XI	76	83	15	1		0	29		
Native	25/X	1/XI	422				(130)		111	125	5/VI

Table 3. Growth and yield of American varieties of safflower
(*Carthamus tinctorius* L.) (1959~1960)
(Sown on October 15, 1959)

Variety	Date of harvest	No. of growing plants per row (10 m. in length)	Plant height (cm)	No. of flower heads per plant	No. of sterile flower heads per plant	Sterile flower head (%)	Seed yield per 10 are (kg)
N-6	2/VIII	1.5	109.5	22.7	16.2	71.4	0.42
P-2	2/VIII	12.0	101.3	88.7	79.8	89.0	2.04
Native	20/VII	127.0	119.0	10.2	0.8	7.8	334.80

1960~1961年の栽培 前年の栽培で採種できたN-6とP-2の種子を用いて試作を続行した。

栽培の経過: 播種期, 10月13日。収穫, 7月11日。その他の栽培管理は前年と同じ。

試験結果 生育ならびに収量調査の結果は Table 4のとおりである。両品種ともに枯死株が多く、稔実が不良で種子収量は在来種に比し極めて低かった。

Table 4. Growth and yield of American varieties of safflower
(*Carthamus tinctorius* L.) (1960~1961)
(Sown on October 13, 1960; harvested on July 11, 1961)

Varieties	Plant height (cm)	No. of primary branches	No. of flower heads per plant	No. of sterile flower heads per plant	Sterile flower head (%)	Seed yield per 10 are (kg)
N-6	105.5	2.0	49.5	49.5	100	0
P-2	120.0	2.0	22.1	13.1	59.20	28.84
Native	111.2	1.3	9.2	1.9	20.65	131.14

総括

1) 供試したアメリカの品種中に栽培可能なものはなかった。

2) これは耐寒性が低くて、冬期間に枯死するものが多く、また生育しても稔実が極めて悪いためであ

る。アメリカ種は在来種に比し晩熟であり、従って開花期における多湿高温が結実をさまたげるのではないと思われる。

(昭和37年4月30日受付)

List of Tropical Useful Plants (1962)

Izu Experiment Station of Medicinal Plants, National Institute of Hygienic Sciences, 155, Shimokamo, Minamiizu-Machi, Kamo-Gun, Shizuoka-Ken, Japan

Yukio MIYAZAKI

This list contains tropical and subtropical useful plants which are growing in the greenhouse, as of February 1, 1962. Some of the plants have been found to winter outdoors at the Experiment Station.

The scientific names of the plants were derived mainly from the following books:

Bailey, L. H.: The Standard Cyclopedia of Horticulture, 1925.

Brown, W. H.: Minor Products of Philippine Forests, 1921.

Ewart, A. J.: Flora of Victoria, 1930.

Heyne, K.: De Nuttige Planten van Nederlandsch Indie, 1927.

Kirtikar, K. R. and Basu, B. D.: Indian Medicinal Plants, 1918.

Ridley, H. N.: The Flora of the Malay Peninsula, 1922.

GYMNOSPERMAE 裸子植物亜門

Cycadaceae ソテツ科

Macrozamia Reidlei C. A. GARDNER

M. spiralis MIQ.

Gnetaceae グネツム科

Gnetum gnemon L. グネツム

G. indicum MERR. インドグネツム

Pinaceae マツ科

Agathis alba FOXW. マニラコパール

A. australis SALISB. カウリコパール

Araucaria brasiliana A. RICH. パラナマツ

Pinus Khasya ROYLE et HOOK.

P. Merkusii JUNGH. et DE VR.

ANGIOSPERMAE 被子植物亜門

DICOTYLEDONEAE 双子葉植物綱

Acanthaceae キツネノマゴ科

Adhatoda Vasica NEES

Andrographis paniculata NEES サンビロート

Aphelandra squarrosa NEES var. *Leopoldii* VON HOUTTE キンコウボク

Anacardiaceae

Anacardium occidentale L. カシュー

Dracontomelum edule SKEELS.

Mangifera indica L. マンゴー

Schinus Molle L. コショウノキ

Semecarpus Anacardium L. f.

Anonaceae パンレイシ科

Anona Cherimola MILL. チェリモヤ

A. muricata L. トゲパンレイシ

A. reticulata L. ギュウシンリ

A. squamosa L. パンレイシ

Artabotrys odoratissimus R. BR. オウソウカ

Canarium odoratum BAILL. イランイラン

Apocynaceae キョウチクトウ科

Acocanthera spectabilis G. DON.

Allamanda cathartica L. var. *Hendersonii* RAFFL.

A. cathartica L. var. *Williamsii* HORT.

Alstonia macrophylla WALL.

A. scholaris R. BR.

Alyxia sinensis R. BR.

Aspidosperma Quebracho-blanco SCHLECHT. ケブラ
チャウ

Carrisa carandas L. カリッサ

Cerbera odollam GAERTN.

Dipladenia splendens DC.

Funtumia elastica STAFF

Holarrhena antidysenterica WALL.

Lochnera rosea REICHB.

L. rosea REICHB. var. *alba*
Meladinos suaveolens CHAMP.
Plumeria acutifolia POIR. インドソケイ
P. rubra L. インドソケイ
Rauwolfia caffra SOND.
R. canescens L.
R. canescens L. var. *glabra* MUELL. ARG.
R. perakensis KING et GAMBLE
R. serpentina BENTH. インドジャボク
R. verticillata BAILL. ホウライアオキ
R. vomitoria AFZ.
Strophanthus divaricatus HOOK. et ARN.
S. gratus FRANCH.
S. hispidus DC.
S. Kombe OLIV.
S. Sarmientosus DC.
S. speciosus REBER
Tabernaemontana dichotoma ROXB.
Thevetia nereifolia JUSS. キバナキョウチクトウ
T. peruviana SCHUM.
Wrightia annamensis EBERH. et DUB.

Aquifoliaceae モチノキ科

Ilex paraguariensis ST. HIL. マテチャ

Araliaceae ウコギ科

Brassaia acutinophylla F. MUELL.
Tetrapanax papyriferum K. KOCH. ツウダツボク

Aristolochiaceae ウマノスズクサ科

Aristolochia elegans MAST.
A. Tagala CHAM.

Asclepiadaceae ガガイモ科

Asclepias curassavica L. トウワタ
Gomphocarpus fruticosus R. BR.
Hemidesmus indicus R. BR.
Tylophora ovata HOOK. et STAUD.

Bignoniaceae ノウゼンカズラ科

Kigelia africana BENTH.
K. pinnata DC. ソーセージノキ
Jacaranda acutifolia HUMB. et BONPL.
J. ovalifolia R. BR.
Oroxylum indicum VENT.
Parmentiera cerifera SEEM. ロウソクノキ

Spathodea campanulata BEAUV. カエンボク
Tecomaria capensis SEEM. ヒメノウゼンカズラ

Bixaceae ベニノキ科

Bixa Orellana L. ベニノキ

Bombacaceae

Adansonia digitata L.
Bombax malabaricum DC. ワタノキ
Chorisia speciosa ST. HIL.
Durio zibethinus L. ドリアン
Eriodendron anfractuosum DC. カボック
Gossampinus malabarica MERR.
Ochroma Lagopus SWARTZ. パルサ
Pachira macrocarpa SCHLECHT.

Boraginaceae ムラサキ科

Heliotropium anchusaefolium POIR. ヘリオトロープ
H. grandiflorum DON. ヘリオトロープ
H. peruvianum L. ヘリオトロープ

Burseraceae カンラン科

Canarium commune L. カナリアノキ

Capparidaceae フウチョウソウ科

Capparis spinosa L.

Carduaceae キク科

Vernonia amygdalina DELILE

Caricaceae チチウリノキ科

Carica Papaya L. パパイヤ

Casuarinaceae トキワギョリュウ科

Casuarina equisetifolia FORST. トキワギョリュウ
C. sumatrana JUNGH.
C. torulosa DRY.

Chloranthaceae チャラン科

Chloranthus spicatus MAKINO チャラン

Clusiaceae テリハボク科

Calophyllum inophyllum L. テリハボク
Garcinia Loureirii PIERRE
G. mangostana L. マンゴスチン
G. oblongifolia CHAMP.

- G. spicata* J. D. HOOK. フクギ
G. xanthochymus HOOK. f. タマゴノキ

Combretaceae シクンシ科

- Anogeissus leiocarpus* GUILL. et PERR.
Quisqualis indica L. インドシクンシ
Q. indica L. var. *villosa* CLARKE シクンシ
Terminalia Bellerica ROXBG. ミロバラン
T. Chebula RETZ. ミロバラン

Convolvulaceae ヒルガオ科

- Ipomoea digitata* L.
I. reputans POIR. カンコン
Porana volubilis BURM. f.

Crassulaceae ベンケイソウ科

- Bryophyllum calycinum* SALISB. セイロンベンケイ
B. daigremontianum BERGER
B. tubiflorum HARW.

Cucurbitaceae ウリ科

- Citrullus Colocynthis* SCHRAD. コロシント

Daphnaceae ジンチョウゲ科

- Dais cotinifolia* L.

Dilleniaceae サルナンシ科

- Dillenia indica* L. ビワモドキ
D. ovata WALL. ビワモドキ

Dipterocarpaceae フタバガキ科

- Hopea odorata* ROXB.
Shorea cochinchinensis PIERRE
S. robusta GAERTN. f.

Erythroxylaceae コカ科

- Erythroxylon Coca* LAM. コカ
E. Lucidum MOON
E. novogranatense HIERON. コカ

Euphorbiaceae タカトウダイ科

- Aleurites moluccana* WILLD. クイナット
Antidesma buniis SPRENG.
Bischofia trifoliata HOOK. アカギ
Breynia fruticosa HOOK. f.
Bridelia monoica MERR.

- Euphorbia splendens* BOJER. ハナキリン
E. Tirucalli L. ミドリサンゴ
Excoecaria cochinchinensis LOUR. セイシボク
Hevea brasiliensis MUELL. ARG. パラゴム
Hura crepitans L.
Jatropha Curcas L. ナンヨウアブラギリ
J. podagrica HOOK.
Mallotus philippinensis MUELL. ARG. クスノハガシ
 ワ

- Manihot Graziouii* MUELL. ARG. マニホットゴム
M. utilissima POHL. キャッサバ
Pedilanthus tithymaloides POIT. var. *variegatus*
 HORT.
Phyllanthus Emblica L. ヨカン
P. grandifolius L.
P. nivosus BULL. var. *rosea-pictus* HORT. セイヨ
 ウコバンノキ
P. pectinatus HOOK. f.

Fagaceae ブナ科

- Quercus suber* L. コルクガン

Flacourtiaceae イイギリ科

- Hydnocarpus anthelmintica* PIERRE ダイフウン
H. laurifolia SLEUMER
Oncoba Roulledgei SPRAGUE
Taraktogenos Kurzii KING チャウルムグラ

Geraniaceae フウロソウ科

- Pelargonium denticulatum* JACQ.
P. graveolens L'HER.
P. odoratissimum AIT.
P. quercifolium AIT.
P. Radula L'HER.

Goodeniaceae クサトベラ科

- Scaevola frutescens* KRAUSE クサトベラ

Hamamelidaceae マンサク科

- Liquidambar formosana* HANCE タイワンフウ

Iridaceae アヤメ科

- Schizostylis coccinea* BACKH. et HARY.

Lamiaceae オドリコソウ科

- Ocimum basilicum* L. メボウキ

O. basilicum L. var. *citriodorum* Vis.
O. canum SIMS.
O. carnosum LINK et OTTO
O. gratissimum L. インドメボウキ
O. sanctum L.
Orthosiphon stamineus BENTH. クミスクチン
Pogostemon Cablin BENTH. パチョリ
P. heyneanus BENTH. パチョリー

Lauraceae クス科

Cinnamomum camphora SIEB. var. *linaloolifera*
 HUIITA. ホウショウ
C. zeylanicum NEES セイロンニッケイ
Persea americana MILL. アボカドー

Lecythidaceae サガリバナ科

Couroupita guianensis AUBL.

Loganiaceae フジウツギ科

Buddleia madagascariensis LAM.
Strychnos angustiflora BENTH.
S. Nux-vomica L. マチン
S. ovalifolia WALL.
S. spinosa LAM.

Malpighiaceae キントラノオ科

Malpighia puniceifolia L.

Lythraceae ミソハギ科

Lagestroemia Flos-Reginae REIZ. オウバナサルスベ
 リ
Lawsonia inermis L. ツマクレナイノキ

Malvaceae アオイ科

Hibiscus elatus SWARTZ
H. Rosa-sinensis L. ブッソウゲ
H. Sabdariffa L. ローゼル
H. tiliaceus L. ヤマアサ
Sida corylifolia WALL.
S. rhombifolia L.
Urena lobata L. オウボンテンカ

Melastomaceae ノボタン科

Memecylon edule ROXB.

Meliaceae センダン科

Cedrela mexicana ROEM.
C. odorata L.
Melia Azedarach L. タイワンセンダン
Swietenia macrophylla KING オオバマホガニー
S. Mahogani JACQ. マホガニー
Toona Calanthus MERR. et ROLFE

Menispermaceae ツズラフジ科

Cissampelos Pareira L.
Cocculus laurifolius DC. コウシュウウヤク
Stephania cepharantha HAYATA タマサキツズラフ
 ジ
S. Sasakii HAYATA. コウトウツズラフジ

Moraceae クワ科

Antiaris africana ENGL.
Artocarpus hypargyrea HANCE
A. incisa L. f. パンノキ
A. integrifolia L. f. パラミツ
Broussonetia papyrifera VENT.
Castilleja elastica CERV.
Ficus capensis
F. chlorocarpa BENTH.
F. elastica ROXBG. インドゴム
F. elastica ROXBG. var. *variegata* HORT. フイリイ
 ンドゴム
F. lacor HAMILT.
F. retusa L. ガジュマル
F. umbellata VAHL.

Moringaceae ワサビノキ科

Moringa oleifera LAM. ワサビノキ

Myoporaceae ハマジンチョウ科

Myoporum platycarpum R. BR.

Myristicaceae ニクズク科

Myristica fragrans HOUTT. ニクズク

Myrsinaceae ヤブコウジ科

Maesa perlarius MERR.

Myrtaceae テンニンカ科

Barringtonia acutangula GAERTN.
Callistemon acerosus TAUSCH.
C. linearis DC.

C. rigidus R. BR.
C. salignus DC.
Eucalyptus citriodora HOOK.
E. ficifolia F. v. M.
E. globulus LABILL.
E. marginata SMITH
E. robusta SMITH
Eugenia aquea BURM. ミズレンブ
E. caryophyllata THUNB. チョウジ
E. Jambos L. フトモモ
E. uniflora L. ピタンガ
Leptospermum citratum CHALLINOR, CHEEL et
 PENFOLD
L. lanigerum SMITH
Melaleuca ericifolia SMITH
M. genistifolia SM.
M. hypericifolia SMITH
M. Leucadendron L. カユブテ
M. thymifolia SMITH
Myrtus communis L. マートル
M. communis L. var. *tarentina* MILL.
Psidium cattleianum SABINE ストロベリーガバ
P. Guajava L. パンジロウ
Rhodomyrtus tomentosa WIGHT テンニンカ
Tristania conferta R. BR.
T. laurina R. BR.

Nymphaeaceae スイレン科

Victoria regia LINDL. オウオニバス

Oleaceae モクセイ科

Jasminum gracillimum HOOK. f. ボルネオソケイ
J. grandiflorum L. タイワンソケイ
J. odoratissimum L. キソケイ
J. Sambac AIT. マツリカ
Olea europaea L. オリーブ

Oxalidaceae カタバミ科

Averrhoa Bilimbi L. ビリンビ
A. Carambola L. ゴレンシ

Papilionaceae マメ科

Abrus precatorius L. トウアズキ
Acacia arabica WILLD. アラビアゴムモドキ
A. Baileyana F. v. M.
A. Catechu WILLD. ベグアセンヤク

A. confusa MERR. ソウシジュ
A. cyanophylla LINDL.
A. dealbata LINK.
A. decurrens WILLD.
A. Farnesiana WILLD. キンゴウカン
A. koa GRAY.
A. longifolia WILLD.
A. lunata SIEB.
A. mollissima WILLD.
A. myrtifolia WILLD.
A. pycnantha BENTH.
A. Senegal WILLD. アラビアゴム
A. suaveolens WILLD.
A. verticillata WILLD.
Adenanthera pavonia L. ナンパンアカアズキ
Albizia Lebbek BENTH. ビルマネム
Bauhinia alba BUCH-HAM.
B. glauca WALL.
B. purpurea L.
Caesalpinia Bonducella FLEM. シロップ
C. Nuga AIT.
C. pulcherrima SWARTZ
C. Sappan L. スホウボク
C. vernalis CHAMP.
Cajanus indicus SPRENG.
Calopogonium mucunoides DESV.
Cassia alata L. ハネセンナ
C. australis SIMS. var. *revoluta* BENTH.
C. bicapsularis L.
C. eremophila A. CUNN.
C. Fistula L. ナンパンサイカチ
C. grandis L.
C. javanica L.
C. nodosa HAM.
C. siamea LAM. タガヤサン
C. Sophora L.
C. surratensis BURM. f.
Ceratonia Siliqua L. イナゴマメ
Clitoria Ternatea L.
Cynometra cauliflora L. ナムナム
Dalbergia benthami PRAIN.
Delonix regia RAFIN. ホウオウボク
Derris elliptica BENTH. デリス
D. malaccensis PRAIN. デリス
D. microphylla VAL. デリス
D. sinuata BENTH. デリス

Desmos gyrans DC. マイハギ
Dialium cochinchinensis PIERRE
D. guineense WILLD.
Enterolobium Timbouva MART.
Erythrina Christa-galli L. アメリカデイコ
E. indica LAM.
Erythrophloeum guineense G. DON.
Gliricidia maculata HBK.
Haematoxylon campechianum L. ヘマトキシリンノキ
Indigofera tinctoria L.
Leucaena glauca BENTH. ギンゴウカン
Milletaria taiwaniana HAYATA
Milletia caffra MEISSN.
Mimosa pudica L. オジギソウ
M. rubicaulis LAM.
M. Spagazzinii PIROTTA
Mucuna pruriens DC.
Myroxylon balsamum HARMS.
M. Pereirae KLOTZSCH ベルーバルサム
Ormosia emarginata BENTH.
Oxylobium elliptica R. BR.
Peltophorum ferrugineum BENTH.
Phyllodium elegans DESV.
P. pulchellum DESV.
Pithecolobium dulce BENTH.
P. Saman BENTH. アメリカネム
Prosopis africana TAUB.
P. juliflora DC.
Pterocarpus Cambodianus PIERRE
P. indicus WILLD. インドンタン
P. vidalianus ROLFE
Pteroloma triquetrum BENTH.
Sophora chrysophylla SEEM.
Tamarindus indica L. タマリンド
Tephrosia candida DC.
T. grandiflora PERS.
T. purpurea PERS.

Passifloraceae トケイソウ科

Passiflora edulis SIMS. クダモノトケイソウ
P. incanata L.
P. mollissima BAILEY

Piperaceae コショウ科

Piper chaba ROXB.
P. methysticum FORST. カワカワ

P. nigrum L. コショウ

Plumbaginaceae イソマツ科

Plumbago capensis THUNB. ルリマツリ

Proteaceae ヤマモガン科

Banksia serrata L.
Grevillea robusta CUNN. キスガシ
G. robusta CUNN. var. *Forsteri* キスガシ
Macadamia ternifolia F. MUELL. クイーンズランド
 ナット
Stenocarpus sinuatus ENDL.

Rhamnaceae クロウメドキ科

Zizyphus Jujuba LAM. インドナツメ
Z. Spina-Christi WILLD.

Rosaceae バラ科

Chrysobalanus Icaco L. イカコ
Rubus reflexus KER.

Rubiaceae アカネ科

Antirrhoea chinensis BENTH. et HOOK.
Cinchona hybrida HORT. ex SASAKI キナ
C. Ledgeriana MOENS キナ
C. succirubra PAV. キナ
Coffea arabica L. コーヒー
C. arabica L. var. *Ramon* コーヒー
C. bengalensis ROXBG. コーヒー
C. excelsa A. CHEV. コーヒー
C. eugenoides S. MOORE コーヒー
C. Laurentii DE WILLD. コーヒー
C. liberica BALL. コーヒー
C. robusta HORT. コーヒー
C. stenophylla DON. コーヒー
Ixora chinensis LAM. サンタンカ
Manettia glabra CHAM. et SCHLECHT. カエンソウ
Mussaenda pubescens AIT. f.
Psychotria rubra POIR.
Uragoga Ipecacuanha BAILL. トコン
Xanthoxylon Avicennae DC.

Rutaceae ヘンルウダ科

Aegle Marmelos CORREA マルメロ
Citrus bergamia RISSO et POITEAU ベルガモット
C. hystrix DC.

Clausena Wampi OLIV. ワンビ
Murraya exotica L. ゲッキツ
Pilocarpus pennatifolius LAM. ヤボランジ
Severinia buxifolia TEN.

Santalaceae ビャクダン科

Santalum album L. ビャクダン

Sapindaceae ムクロジ科

Dodonea viscosa L.
Euphoria Longana LAM. リュウガン
Litch chinensis SONN. レイシ
Nephelium lappaceum L. ランブタン
Paullinia Cupana H.B. et K. ガラナ
Sapindus Saponaria L.
Schleichera trijuga WILLD.

Sapotaceae クロテツ科

Achras Sapota L. サボジラ
Mimusops Elengi L.

Saxifragaceae ユキノシタ科

Dichroa febrifuga LOUR. ジョウザン

Simarubaceae ニガキ科

Ailanthus excelsa ROXB.

Solanaceae ナスビ科

Brunfelsia americana L. アメリカバンマツリ
B. latifolia BENTH. ニオイバンマツリ
Cestrum aurantium LINDL. キチャウジ
C. nocturnum L. ヤコウボク
Cyphomandra betacea SENDT. ツリートマト
Datura fastuosa L.
D. suaveolens HUMB. et BONPL.
Duboisia myoporoides R. BR.
Physalis peruviana L.
Solandra grandiflora Sw.
Solanum mammosum L.

Sterculiaceae アオギリ科

Brachychiton populneum R. BR.
Cola acuminata SCHOTT et ENDL. コラ
Sterculia nobilis R. BR. ビンボン
Tarrietia cochinchinensis PIERRE
Theobroma Cacao L. カカオ

Styracaceae エゴノキ科

Styrax Benzoin DRY. アンソクコウ

Tiliaceae シナノキ科

Elaeocarpus serratus L. セイロンオリーブ

Verbenaceae クマツヅラ科

Congea tomentosa ROXBG.
Lantana Camara L. ランタナ
L. Sellowiana LINK et OTTO コバノランタナ
Lippia citriodora KUNTH. コウスイボク
Petrea volubilis JACQ.
Tectona grandis L. チーク
Vitex Agnus-castus L. セイヨウニンジンボク
V. Negundo L.

Zygophyllaceae ハマビシ科

Guaiacum officinale L. ヌソウボク

MONOCOTYLEDONEAE 単子葉植物綱

Amaryllidaceae ヒガンバナ科

Agave ferox KOCH.
Crinum latifolium L. インドハマユウ
Frucaea gigantea VENT. モウリシアスヘンブ
Hymenocallis speciosa SALISB.
Lycoris aurea HERB. ショウキズイセン

Araceae テンナンショウ科

Amorphophallus oncophyllus PRAIN.
A. Rivieri DUR.
A. Titanum BECC.
Colocasia antiquorum SCHOTT タロウ
Dieffenbachia Seguine SCHOTT var. *nobilis* ENGLER
Eucharis grandiflora PLANCH. アマゾンリリー
Monstera deliciosa LIEBM. ホウライショウ

Bromeliaceae アナナス科

Aechmea bromeliifolia BAKER
Ananas comosus MERR. バイナップル
Tillandsia usnoides L.

Commelinaceae ツユクサ科

Rhoeo discolor HANCE ムラサキオモト
R. discolor HANCE var. *vittata* HOOK. フイリムラ

サキオモト

Zebrina pendula SCHNIZL. ハカタガラクサ

Cannaceae ダンドク科

Canna edulis KER. ショクヨウカンナ

Coryphaceae シュロ科

Areca Catechu L. ビンロウ*A. triandra* ROXBG.*Arenga obtusifolia* MART.*A. saccharifera* LABILL. サトウヤシ*A. undulatifolia* BECC.*Borassus flabellifer* L.*Calamus Margaritae* HANCE トウ*Caryota mitis* LOUR. コモチクジャクヤシ*C. urens* L. クジャクヤシ*Cocos nucifera* L. ココヤシ*Corypha elata* ROXBG.*Elaeis guineensis* JACQ. アブラヤシ*Licuala peltata* ROXBG.*L. spinosa* THUNB.*Livistona chinensis* R. BR. ビロウ*L. cochinchinensis* MART.*L. rotundifolia* MART. マルバビロウ*Oncosperma tigillarum* RIDL.*Oreodoxa regia* HBK. ダイオウヤシ*Phoenix dactylifera* L. ナツメヤシ*P. sylvestris* ROXBG.*Pinanga kuhlii* BLUME*P. patula* BLUME*Raphia Ruffia* MART.*Zalacca edulis* BLUME

Cyclanthaceae パナマソウ科

Carludovica palmata RUIZ. et PAV. パナマソウ

Cyperaceae カヤツリグサ科

Cyperus Papyrus L. カミカヤツリ

Dioscoreaceae ヤマノイモ科

Dioscorea bulbifera L.*D. fordii* PRIN. et BURKILL

Dracaenaceae リュウケツジュ科

Cordyline terminalis KUNTH. センネンボク*Dracaena Draco* L. リュウケツジュ

Liliaceae ユリ科

Aloe arborescens MILL. var. *natalensis* BERGER

キダチロカイ

A. ferox MILL.*A. Hanburiana* NAUDIN*A. saponaria* HAW. シャボンロカイ*A. speciosa* BAKER*A. striata* HAW.*A. vera* L. var. *chinensis* MILL. トウロカイ*Sansevieria cylindrica* BOJER*S. liberica* GER. et LARB.*S. Stuckyi* GODEFR.*S. zeylanica* WILLD.*S. zeylanica* WILLD. var. *Laurentii* HORT.

Marantaceae クズウコン科

Maranta arundinacea L. アロールート

Musaceae パショウ科

Musa cavendishii LAM. サンジャクバナナ*M. chiloicarpa* BACKER センナリバナナ*M. Ensete* GMEL.*M. minor* NAKAI キングバナナ*M. sapientum* L. バナナ*M. sapientum* L. var. *rubra* BAKER アカミバナナ*M. textilis* NEE マニラアサ*M. Uranoscopos* LOUR. ビジンショウ*Ravenala madagascariensis* J.G. GMEL. リョジンボク

Orchidaceae ラン科

Vanilla planifolia ANDR. バニラ

Poaceae イネ科

Cymbopogon citratus STAFF レモングラス*C. exaltatus* DOMIN*C. flexuosus* STAFF マラパールグラス*C. Winterianus* JOWITT シトロネラ*Vetiveria zizanioides* STAFF ベチベル

Zingiberaceae ショウガ科

Alpinia calcarata ROSC.*A. chinensis* ROSC. アオノクマタケラン*A. Galanga* Sw.*A. speciosa* K. SCHUM. ゲットウ*Amomum amarum* ヤクチ

Curcuma longa L. ウコン

C. xanthorrhiza ROXB.

C. zedoaria ROSC. ガジュツ

Elettaria Cardamomum MATON カルダモン

Hedycium spicatum HAM. サンナ

Zingiber Zerumbet SMITH ハナショウガ

(昭和37年4月30日受付)

抄 録 お よ び 講 演 要 旨

比較的高温下におけるレモングラスの葉令と含油率、チトラール含量との関係

宮崎幸男・大野清：熱帯農薬，5，73(1962)

約25～30°の比較的高温のもとではレモングラスの葉令と含油率、チトラール含量との間につきのような関係がみられた。

1) 葉身の含油率は最も若い第1～2葉で最も高く葉令の加わるにつれて低下するが大体第4葉以下では葉令による差は比較的少ない。

2) 葉鞘の含油率は最も若い第2葉でとくに低くこれ以下の葉では葉令の加わるにつれて徐々に上昇する傾向がみられるが葉令による差は比較的少ない。

3) 全葉では含油率は第1～3葉においては若いもの程高く葉令による差が著しい。第3葉以下の葉でも含油率は葉令の加わるとともにわずかに低下するようであるがこれらの葉では葉令による差はきわめて少ない。

4) 油のチトラール含量は葉身においては若い葉で低く葉令の加わるにつれて上昇する傾向がみられるが葉令による差は比較的少ない。

5) 葉鞘の油のチトラール含量は第3～4葉の比較的若い葉において相当高く、これら以下のかかなり発育の進んだ葉においてむしろやや低下する傾向さえみられる。しかし第10葉前後の古葉では葉令とともに著しく上昇する傾向がみられる。

6) 全葉としてはチトラール含量は大体において若い葉において低く葉令の加わるにつれて上昇するが第8～9葉位までは葉令による差は比較的少ない。

宮崎幸男：熱帯産薬用植物の栽培に関する研究

第3回日本熱帯医学会 (1961. 9. 11)

伊豆薬用植物栽培試験場における印度蛇木、レモングラス、ココなどの最近における研究の概要を報告した。

編 集 委 員

田 中 稔 (委員長)	岩 原 繁 雄
朝 比 奈 正 人	堀 部 隆 川 谷 豊 彦
倉 田 浩 名	取 信 策 西 崎 笹 夫
大 場 琢 磨	岡 田 太 郎 山 手 昇

昭和 37 年 9 月 5 日 印刷
昭和 37 年 9 月 10 日 発行

衛 生 試 験 所 報 告 第80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

東京都千代田区飯田町 1の23

印 刷 所

大和綜合印刷株式会社