

衛生試験所報告



第 83 号

昭和 40 年 10 月

BULLETIN

No. 83

October 1965

OF

NATIONAL INSTITUTE OF
HYGIENIC SCIENCES

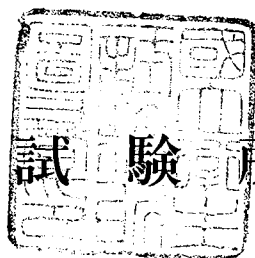
NATIONAL INSTITUTE OF HYGIENIC SCIENCES
TAMAGAWAYOGA-MACHI, SETAGAYA-KU,
TOKYO, JAPAN

国 立 衛 生 試 験 所

衛生試験報

Eisei Shikenjo Hokoku

衛生試験所報告



第 83 号

昭和 40 年 10 月

No. 83

October 1965

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

ガスクロマトグラフィーによる高級アルコールの分析	伊東 宏・河合 聡	1
総合感冒剤の定量に関する研究 カフェインの新比色定量法	立沢政義	5
4-アミノアンチピリンによる 2,4,5-トリクロルフェノールおよびナンコールの定量	柴崎利雄・鈴木恵美子・山本美代子・富田文夫	10
麻薬のガスクロマトグラフィー	大野昌子	13
尿中麻薬の検出について (第4報)	大野昌子・朝比奈晴世	16
歯科用合金の変色の機構に関する研究 (第1報)		
歯科用合金の変色について	藤井正道・堀部 隆・菊地 寛	19
麻酔ラットの血圧下降に基づくヒスタミンの定量	長沢佳熊・福田秀男	26
ニワトリ血圧に基づくバソプレシン注射液中のオキシトシンの定量について	長沢佳熊・福田秀男	29
オキシトシンの定量におけるニワトリの再度の使用について	長沢佳熊・福田秀男	30
血圧剤の血圧作用と血流量との関係について (第1報)	長沢佳熊・福田秀男	32
解熱薬の効力検定法に関する研究	桑村 司・重松瑞穂・田中 悟	36

資 料

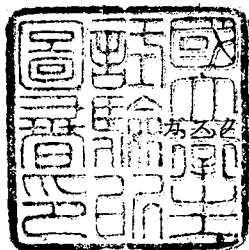
ガスクロマトグラフィーによるアレスリン油剤の定量	河合 聡・下谷美知子	41
総合感冒剤の定量に関する研究		
アセチルサリチル酸の比色定量	立沢政義・橋場茂子	43
総合感冒剤の定量に関する研究		
アセチルサリチル酸アルミニウムの比色定量	立沢政義・橋場茂子	45
殺虫剤ジブロムの定量法の検討	和田悠紀子・柴崎利雄	47
殺虫剤バイテックスの定量法の検討	鯉淵昌信・柴崎利雄	50
総合感冒剤配合薬品の赤外吸収スペクトル一覧表	立沢政義	53
国立衛生試験所標準品 (日本薬局方標準品) ジゴキシン標準品およびジギトキシン標準品について	長沢佳熊・川村次良・升田 貞・木島敬二・玉野美矢子	58
避妊薬中の酢酸フェニール水銀のポーラログラフ定量法	佐藤 寿・島峯望彦	59
ガスクロマトグラフによるディルドリンおよびエンドリンの分析	佐藤 寿・島峯望彦	61
塩化ビニル樹脂製血液バック用フィルムの研究	藤井正道・佐藤 寿・島峯望彦	63
紙綿類の基準について (第2報)	伊東 宏・堀部 隆・篠崎 正	64
食品中残留農薬に関する研究 (第4報)		
植物生長調整剤の薄層クロマトグラフィー	細貝祐太郎・川城 巖	67
食品中天然色素の分析について (第1報)		
抽出分離法および吸収スペクトル	加藤三郎	68
玩具用色紙の着色料について	神蔵美枝子	71
国立衛生試験所標準品 (色素標準品) オイルオレンジ S 標準品, ナフトールエロー S 標準品		
およびボンソー 3 R 標準品について	藤井清次・神蔵美枝子・岡 信江	72
輸入食品中の ^{90}Sr および ^{137}Cs の定量 (第1報)	亀谷勝昭・池淵秀治	74
水溶性ポマードのセルロイド器具におよぼす影響について	南城 実・狩野静雄	76
毛髪の酸吸着および染色について	南城 実	78
過酸化水素脱色毛髪のコールドパーマによる強度変化について	南城 実・狩野静雄	79
環境衛生から見た頭髮中の鉛量について	外村正治・南城 実・狩野静雄	81
新固定法によるネコの体温測定	田中 悟・近岡昭典・堀内茂友	82

抄 録	85
講演要旨	97
衛試例会	106
所内講演会	107
国家検定, 国家検査などの試験状況報告	109
国立衛生試験所標準品	120
薬用植物栽培試験場報告	
報 文	
ケシ属の染色体数	川谷豊彦・大野忠郎…127
セクリニン原料 ヒトツバハギの栽培試験 (第1報)	川谷豊彦・大野忠郎・久保木憲人・真木義次・星野進平…134
<i>Withania somnifera</i> DUNAL の試作栽培について	川谷豊彦・大野忠郎…136
春日部において栽培された若干の麻黄のアルカロイド含有量について (第3報)	川谷豊彦・藤田早苗之助・久保木憲人・真木義次…141
資 料	
<i>Ammi majus</i> L. の試作栽培について	川谷豊彦・大野忠郎・久保木憲人・真木義次・坂庭 徹…143
サジオモダカの試作栽培について (第3報)	川谷豊彦・藤田早苗之助・栗原孝吾…145
ミシマサイコの病害について (第5報) 薬剤防除試験続報 (1)	藤田早苗之助・倉田 浩…147
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7報)	
は場における5年生および6年生株の成績	宮崎幸男・五太子小太郎…149
伊豆におけるガランタミン含有植物の栽培試験 (第5報)	
ナツズイセン (<i>Lycoris squamigera</i> MAXIM.) の陽向地と日陰地における生育の比較	宮崎幸男・杉山英彦…151
伊豆におけるセクリニン含有植物の栽培試験 (第1報)	
ヒトツバハギ (<i>Securinega suffrulicosa</i> REHDER) の陽向地と日陰地における生育の比較	宮崎幸男・杉山英彦…153
和歌山におけるヒトツバハギの試作栽培について	木下孝三・小峰常行…155
種子島有用植物	高城正勝・鍋木紘一…157
抄 録	164
講演要旨	165

CONTENTS

H. ITO and S. KAWAI : Analysis of Higher Fatty Alcohols by Gas Chromatography	1
M. TATSUZAWA : Colorimetric Determination of Caffeine in Pharmaceutical Preparations	5
T. SHIBAZAKI, E. SUZUKI, M. YAMAMOTO and F. TOMITA : Determination of 2,4,5-Trichlorophenol and Nankor with 4-Aminoantipyrin	10
M. ŌNO : Gas Chromatographic Determination of Narcotic Drugs	13
M. ŌNO and H. ASAHINA : Detection of Narcotic Drugs in Biological Fluid. IV.	16
M. FUJII, T. HORIBE and H. KIKUCHI : Studies on the Mechanism of Discoloration of Dental Alloys	19
K. NAGASAWA and H. FUKUDA : The Assay of Histamine by the Rat Blood Pressure	26
K. NAGASAWA and H. FUKUDA : On the Determination of Oxytocin in the Vasopressin Injection Using the Chicken Blood Pressure Method	29
K. NAGASAWA and H. FUKUDA : On the Twice Use of Same Fowl for the Oxytocin Assay	30
K. NAGASAWA and H. FUKUDA : Relationship Between the Blood Pressure and the Blood Flow Effects of Drugs Which Change Blood Pressure. I. On the Effects of Nikethamide, Adrenaline, Noradrenaline, Serotonin, Histamine, Acetylcholine, Vasopressin, Kallikrein, Potassium Cyanide, Sodium Nitrite and Nitroglycerin	32
T. KUWAMURA, M. SHIGEMATSU and S. TANAKA : Studies on the Bioassay of Antipyretics	36
S. KAWAI and M. SITAYA : Determination of Allethrin Oil by Gas Chromatography	41
M. TATSUZAWA and S. HASHIBA : Colorimetric Determination of Acetylsalicylic Acid in Pharmaceutical Preparation	43
M. TATSUZAWA and S. HASHIBA : Colorimetric Determination of Aluminium Acetylsalicylate in Pharmaceutical Preparations	45
Y. WADA and T. SHIBAZAKI : Colorimetric Determination of Dibrom	47
M. KOIBUCHI and T. SHIBAZAKI : Colorimetric Determination of Baytex	50
M. TATSUZAWA : Infrared Absorption Spectroscopy of Anti-cold Pharmaceutical Preparations	53
K. NAGASAWA, J. KAWAMURA, S. MASUDA, K. KIJIMA and M. TAMANO : Japanese Pharmacopoeia Standard "Digoxin Standard" and "Digitoxin Standard"	58
H. SATO and M. SHIMAMINE : Polarographic Determination of Phenylmercuric Acetate in Contraceptives	59
H. SATO and M. SHIMAMINE : Gaschromatographic Determination of Dieldrin and Endrin	61
M. FUJII, H. SATO and M. SHIMAMINE : Studies on PVC Film for Blood Bag	63
H. ITO, T. HORIBE and M. SHINOZAKI : Research on Standard for Sanitary Napkins. II.	64
Y. HOSOGAI and I. KAWASHIRO : Studies on Pesticide Residue in Food. IV. Thin-layer Chromatography for Plant Growth Regulators	67
S. KATO : Analysis of Natural Food Colours. I.	68
M. KAMIKURA : Analysis of Dyes Printed on "Origami" (Coloured Paper)	71
S. FUJII, M. KAMIKURA and N. OKA : Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences, "Oil Orange SS Standard," "Naphthol Yellow S Standard" and "Ponceau 3R Standard"	72
K. KAMETANI and H. IKEBUCHI : ^{90}Sr and ^{137}Cs Concentration in Imported Foods. I.	74
M. NANJO and S. KANO : Effect of Water Soluble Pomade on Celluloid	76
M. NANJO : Adsorption of Acid and Dyeing of Hair	78
M. NANJO and S. KANO : On the Strength of Hair Treated by Cold Permanent Wave Solution After the Treatment of Hydrogen Peroxide	79

M. TONOMURA, M. NANJO and S. KANO : A Study on the Amount of Lead in the Hair of Regional Inhabitants	81
S. TANAKA, A. CHIKAOKA and S. HORIUCHI : Measurement of the Cat's Body Temperature with a New Fixing Method	82
T. KAWATANI and T. OHNO : Chromosome Numbers in <i>Papaver</i>	127
T. KAWATANI, T. OHNO, N. KUBOKI, Y. MAKI and N. HOSHINO : Cultivation Experiments of <i>Securinega suffruticosa</i> REHD of Securinine Source. I.	134
T. KAWATANI and T. OHNO : On the Trial Cultivation of <i>Withania somnifera</i> DUNAL.....	136
T. KAWATANI, S. FUJITA, N. KUBOKI and Y. MAKI : On the Alkaloidal Content in Ephedras Cultivated at Kasukabe. III.	141
T. KAWATANI, T. OHNO, N. KUBOKI, Y. MAKI and T. SAKANIWA : On the Trial Cultivation of <i>Ammi majus</i> L.	143
T. KAWATANI, S. FUJITA and K. KURIHARA : On the Trial Cultivation of <i>Alisma plantago-aquatica</i> L. var. <i>orientale</i> . III.	145
S. FUJITA and H. KURATA : Notes on the Dry Root-rot Disease of <i>Bupleuueum falcatum</i> L. III. Results of Soil Treatment for Dry Root-rot Disease Control in Two-year-old Plant. I.	147
Y. MIYAZAKI and K. GODAISHI : Experimental Cultivation of Rauwolfias, Especially of <i>R. serpentina</i> BENTH. at IZU. VI. Results of the Fifth Year and Sixth Year Growth of <i>R. serpentina</i> BENTH.	149
Y. MIYAZAKI and H. SUGIYAMA : Experimental Cultivation of the Plants Containing Galanthamine at Izu. V. Comparison of the Growth of Natsuzuisen (<i>Lycoris squamigera</i> MAXIM.) in the Sunny Place and in the Shady Place.....	151
Y. MIYAZAKI and H. SUGIYAMA : Experimental Cultivation of the Plants Containing Securinine at Izu. I. Comparison of the Growth of <i>Securinega suffruticosa</i> REHDER in the Sunny Place and in the Shady Place.....	153
K. KINOSHITA and Y. KOMINE : On the Trial Cultivation of Hitotsubahagi (<i>Securinega ramiflora</i> MUELL. ARG.) at Wakayama.....	155
M. TAKI and K. KABURAGI : List of the Useful Plants in Tanegashima.....	157



ガスクロマトグラフィーによる高級アルコールの分析

伊 東 宏・河 合 聰

1. ま え が き

高級アルコールはマツコウ鯨油をケン化することによって容易に得られる。あるいは高圧還元法、ナトリウム還元法などの方法で脂肪酸のカルボキシル基を還元することによっても大量に得られている¹⁾。こうして得られた高級アルコールは化粧品分野、医薬品分野で広く使用されているが、それらの成分分析をガスクロマトグラフィー (GC) によって行なった報告は比較的少ない。Link ら²⁻⁴⁾はポリエステル系の固定相を用いて飽和および不飽和高級アルコールの分離に成功している。福島⁵⁾は高級アルコールのよりすぐれた分離を得るために固定相の検討を行ない、重合度約 35 のジエチレングリコールのコハク酸エステルを使用によって飽和、不飽和高級アルコールの良好な分離が得られることを報告している。また Nikelly⁶⁾は昇温 GC の装置を用い、カーボワックス 20,000 の 0.5% 低液層充てん剤で $C_4 \sim C_{24}$ のアルコールの分離を行なった。これらの報告ではいずれも検出器は熱伝導度方式であり、比較的高温で操作し、かつ流出にかなりの時間を要している。著者らは水素炎検出器を用い、ピークのテーリングを防ぐために試料を酢酸エステルとして分析を行ない、 $C_{12} \sim C_{22}$ のアルコールについて SE-30 とジエチレングリコールサクシネートポリエステル (DEGS) と、二種の充てん剤の比較検討を行なった。

2. 装置と試薬

ガスクロマトグラフ装置：島津製 GC-1B 型 (水素炎検出器付)。充てん剤：塩酸洗浄後ジメチルシクロシランでシラン処理を行なった Gas-Chrom Pp (Applied Science Laboratories, Inc., 製, 60~80 メッシュ) に 3.5% SE-30, 1.5% SE-30, および 3.5% DEGS をそれぞれろ過法でコーティングした 3 種の充てん剤。分離管：内径 4 mm のステンレス製 U 字管。

標準試薬：ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、9-オクタデカノールはいずれも東京化成製品を、9,12-オクタデカジエノール、9,12,15-オクタデカトリエノール、アイコサノール、ドコサノール、ドコセノールの 5 試薬はそれぞれ対応する脂肪酸 (いずれも東京化成製品) を常法⁷⁾

によりメチルエステルとしたのち水素化アルミニウムリチウムで還元して製したものをを用いた。以上の試薬は GC 分析によると若干の不純成分を含んでいるが主ピークを保持時間の同定に利用した。

その他の試薬：トリメチルクロロシラン (東京化成製品)、ヘキサメチルジシラゼン (国産化学製品)、水素化アルミニウムリチウム (和光純薬製品)、いずれもそのまま用いた。ピリジンは精製脱水して用いたがカールフィッシャー用ピリジンをそのまま使用してもよい。

3. 試料の調製

3.1 高級アルコール：標準試薬および未知試料をそのままアセトンに溶解して試料溶液とした。

3.2 酢酸エステルの調製：標準試薬または未知試料の 0.3 g に無水酢酸 0.5 g と無水酢酸ナトリウム 0.1 g を加えて 1 時間直火で還流煮沸したのち、熱湯を加えて過剰の無水酢酸を分解し、生成した酢酸エステルをエーテルで抽出し、水洗したのち無水塩化カルシウムで脱水しエーテルを留去した。この適当量をアセトンに溶解して試料溶液とした。

3.3 トリメチルシリルエーテルの調製：標準試薬または未知試料数 mg をピリジン数滴に溶解し、ヘキサメチルジシラゼン 10 滴、トリメチルクロロシラン 5 滴を加えて 10 min 放置した。白色沈殿を生ずるから上澄液を試料溶液とした。

4. 実験と考察

4.1 試料の前処理 高級アルコールをそのまま GC で分析した例は従来の報告にも見られるが、厚い液層の充てん剤では保持時間 (t_R) は長くなり、薄い液層の充てん剤ではテーリングを示す⁸⁾。一方福島⁵⁾は酢酸エステルとして分析を行なったが、著者らもそのほうが遊離の形に比べてはるかにすぐれた分離が得られることを確認した。Fig. 1A は 4 種の高級アルコールの混合試料についての、Fig. 1B は同一試料を酢酸エステルとしたものについてのクロマトグラムである。両者の比較から明らかなように酢酸エステルとしたほうが t_R は多少長くなるが、はるかに分離能は増大しテーリングは消え、きれいなピークが得られる。試料量が少なくエステル化の操作中に試料が失われるおそ

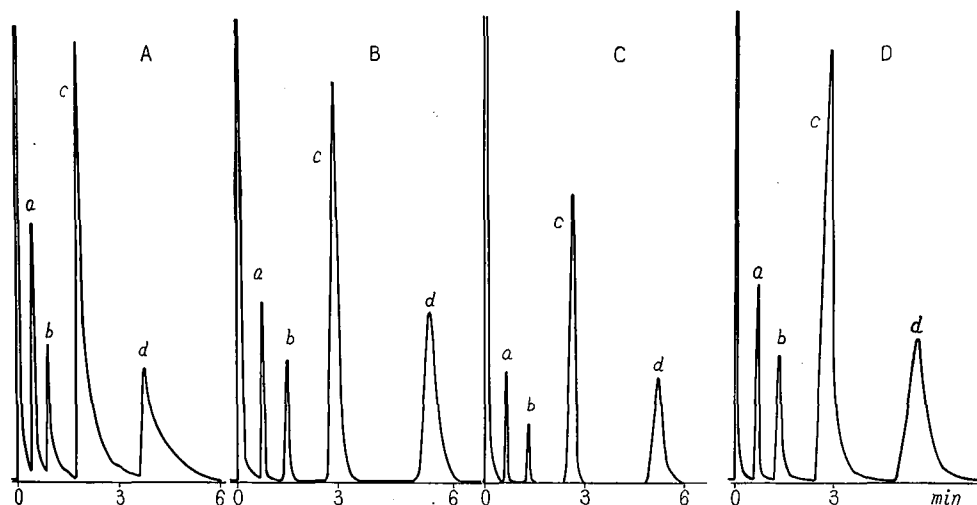


Fig. 1. Separations of alcohols

A: alcohol mixture B: its acetates C: its trimethylsilylethers D: its acetates

A—C: 3.5% SE-30 1.5 m, 200°. D: 3.5% DEGS 1.5 m, 155°

a: dodecanol, b: tetradecanol, c: hexadecanol, d: octadecanol

れのあるときは、3.3のようにトリメチルシリルエーテルとして分析を行なうほうがよい。その結果をFig. 1Cに示した。この場合、酢酸エステルに劣らないきれいなピークが得られ t_R はやや短くなる。この方法は微量の試料が扱えるだけでなく操作はきわめて簡単である。ただ分析をくり返す間に試料溶液中に残存する試薬によつて検出器部の白金網を白くよごして網目をふさぎガスの流通を妨げることがあるが、白金網を取り出してアセトンなどの有機溶媒に浸して軽く手でもみほぐせば簡単によごれを取り去ることができる。

4.2 充てん剤 従来高級アルコールの分析には一般にポリエステル類がよいとされているが、著者らは酢酸エステルとした試料を3.5% SE-30 (Fig. 1B)と3.5% DEGS (Fig. 1D)とそれぞれ1.5 mの分離管で分離した結果について比較し、その分離能(R)⁸⁾と理論段数(n)⁹⁾をヘキサデカノールとオクタデカノールについて検討した。算出には(1)式と(2)式を用いた。

$$R = \frac{2(t_y - t_x)}{W_x + W_y} \dots\dots (1) \quad n = \left(\frac{4t}{W} \right)^2 \dots\dots (2)$$

t_x, t_y はピークX, Yの t_R であり、 $t_x < t_y$ とする。 W_x, W_y はそれぞれのピーク幅である。いずれもmm単位で測定し、その結果はTable 1に示すとおりである。分離能や理論段数は分離管の長さや温度、キャリアガスの流速などの条件によって変動するが、長さや流速を一定にし、温度は t_R がほぼ等しくなるように考慮した条件で両者の充てん剤を比較した。Table 1よりわかるようにSE-30のほうがDEGSに比べ高い理論段数を示し、また炭素数の異なるアルコールの分離によりすぐれた分離能を有している。他方、同一試料の分析に際してはDEGSのほうがSE-30よりはるかに低い温度で分析が可能である。

つづいて飽和および不飽和アルコールの分離に対する二種の充てん剤の性質を検討した。ヘキサデカノール、オクタデカノール、9-オクタデカノール、9,12-オクタデカジエノール、9,12,15-オクタデカトリエノールの混合物を酢酸エステルとしたものについての分離例がFig. 2である。

Aでは不飽和度の異なる9-オクタデカノール、9,12-オクタデカジエノール、9,12,15-オクタデカトリ

Table 1. Peak resolution (R) and No. of theoretical plates (n)

Column	R	n	
	Hexadecanol-Octadecanol	Hexadecanol	Octadecanol
3.5% SE-30	4.8	870	850
3.5% DEGS	3.0	350	400

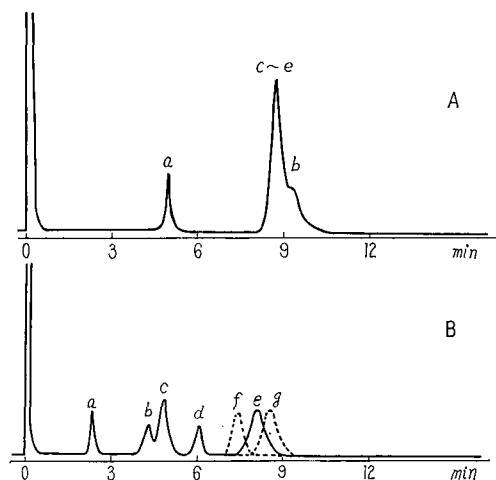


Fig. 2. Separation of unsaturated alcohols as the acetates

A: 3.5% SE-30, 1.5%, 210° B: 3.5% DEGS, 1.5%, 185°

a: hexadecanol, b: octadecanol, c: 9-octadecenol, d: 9,12-octadecadienol, e: 9,12,15-octadecatrienol, f: eicosanol, g: eicosenol

エノールの3種の不飽和アルコールは一団となって流出し分離できない。また、同じ炭素数の飽和アルコールであるオクタデカノールより速く流出する。Bでは不飽和度の異なる3種の不飽和アルコールは互いに完全に分離でき、いずれもオクタデカノールより遅れて流出し、不飽和度が増すにつれて t_R は大きくなっている。そして9,12,15-オクタデカトリエノールは炭素数が2個多い飽和アルコールのアイコサノールよりもさらに遅れ、不飽和基1個のアイコセノールのピークと半ば重なって流出する。不飽和アルコール類に対する DEGS のこれらの性質は不飽和脂肪酸のメチルエステルについての実験結果とまったく同様である。

4.3 炭素数と $\log t_R$ との関係 一般に同族体の間では炭素数と各成分の $\log t_R$ との間に直線関係が成り立つことがすでに知られており¹⁰⁾、この関係は標準試薬を入手できない場合の未知成分の推定に大いに役立つ。実験の結果、 $C_{12} \sim C_{22}$ の高級アルコールにおいても Fig. 3 のような直線関係の成り立つことが確認された。分離はアセテートとして行なった。Fig. 3 中 S は SE-30, D は DEGS を用いた実験結果であり、O は飽和アルコール、1~3 は不飽和基の数をあらわしている。直線 S の勾配が D のそれよりも大きいことは炭素数の異なるアルコール間の分離には SE-30 の充てん剤がまざっていることを意味している。また、S では 1~3 が同一直線上に並ぶのに対して D では

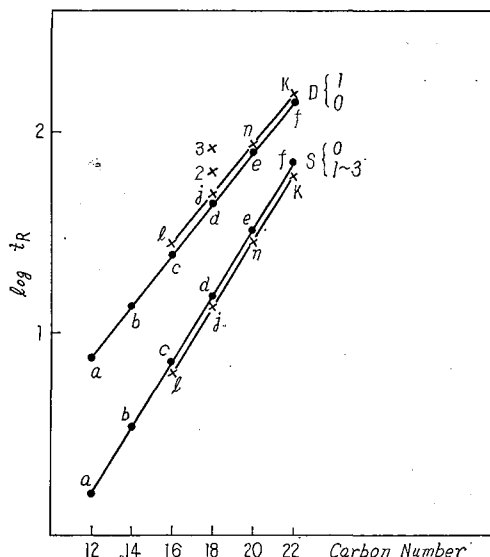


Fig. 3. Plot of $\log t_R$ versus carbon number of alcohols

D: DEGS, S: SE-30

O: saturated alcohols

1~3: unsaturated alcohols ($F_1 \sim F_3$)

1, 2, 3 がそれぞれ分離した別の直線上に並ぶものと推定され、不飽和度の異なるアルコール間の分離には DEGS がまざっていることを意味している。さらに Fig. 3 の各直線を外挿することによって標準試薬の入手しがたい C_{24} , C_{26} , C_{28} などの飽和、不飽和アルコールの有無を推定することが可能である。たとえばイボタロウや白ロウ中のアルコール成分の分離同定に大いに役立つものと思われる。

4.4 未知試料の分析

4.4.1 未知試料の調製 A: 市販セタノール。B: マッコウ溜油に約 50% 水酸化ナトリウム液を加えてケン化蒸留して得られたマッコウアルコールでヨウ素価 (I.V.) が約 45 のもの。C: B と同様にして得たマッコウアルコールを再留して後留分を集めたヨウ素価約 70~75 のもの。D: ナガサ鯨油にメチルイソブチルカルビノールを加えてナトリウム還元を行ない¹⁾、減圧下で蒸留して製したアルコール。E: ヤシ油を高圧還元¹⁾して製したアルコール成分を再留し初留分を集めたもの。いずれも高級アルコール工業株式会社より提供されたものであり、分析はアセテートとして行なった。

4.4.2 未知試料の分析 未知試料 A~E についての分離は SE-30 および DEGS の二種の分離管を用いて行なった。成分の同定は標準試薬と t_R を一致さ

せることによって行なった。Fig. 4

A は未知試料 D について行なった分離例である。標準試薬との対比からピーク g, h, i は Fig. 3 の b, c, d と一致し、したがって C₁₄, C₁₆, C₁₈ の飽和アルコールであり、ピーク m, o は Fig. 3 の j, k と一致し、したがって C₁₈, C₂₂ の不飽和アルコールであることが確認された。

また、ピーク l と n は Fig. 3 の jk 線上にのり、それぞれ C₁₆, C₂₀ の不飽和アルコールであると推測された。そこで未知試料 D を部分的に接触還元し、Fig. 4A と同一条件で分析を行なった結果が Fig. 4B

である。ピーク l は小さくなり、m と i は逆転し、n と o の後に新しく p と q の2つのピークが現われ、それぞれ C₂₀, C₂₂ の飽和アルコール e, f の t_R と一致した。また DEGS による分離結果からいずも不飽和基1個を有することが明らかとなり、したがってピーク l, m, n, o は二重結合1個を持つ C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂ の不飽和アルコールであると結論された。従来の GC 分析の報告では鯨油より得られた混合高級アルコールから C₂₀ のアルコールまでしか分離されていなかったが、水素炎検出器と低液層充てん剤の使用によって C₂₂ 不飽和アルコールの混在が確認されたことになる。また Fig. 4B と同じ試料を昇温 GC で分析した結果が Fig. 4C である。等温操作では流出に約 40 min を要した C₂₂ アルコールも昇温法によっていちじるしく短縮され、ピークもかなりシャープになる。

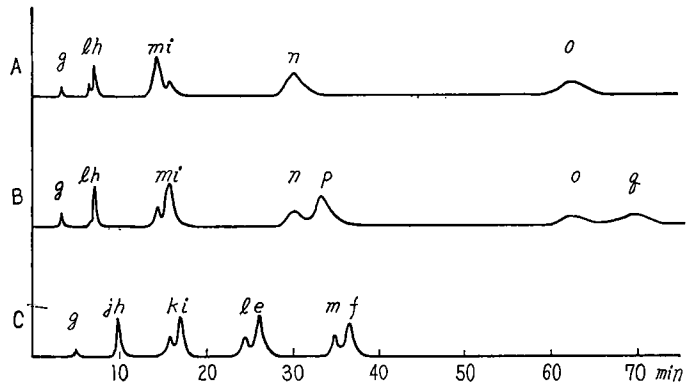


Fig. 4. Separation of alcohol mixtures in whale oil

A: acetates, B and C: partially hydrogenated acetates,

Column: 1.5% SE-30 3 m on 60/80 chromosorb W

Temp: A and B: 180° C: 170°→225°/45 min

未知試料 A~E について各ピークの面積比から成分含量%を算出した結果は Table 2 である。面積測定はピークをトレーシングペーパーに複写して切抜きその重さを秤量する方法を用いた。水素炎検出器を用いた場合のピーク面積比と重量比との間の相関関係については種々の検討がなされており、ことに脂肪酸エステルについての報告が多い。たとえば J. L. Moore らは¹¹⁾ C₁₀~C₁₈ の脂肪酸メチルエステルにおいて約 3% 以内の誤差で面積比と重量比のよい一致が見られることを報告している。アルコール同族体においてもこれと同程度の相関関係があるものとすれば Table 2 中の数値は 3% 前後の誤差を含んでいることになる。

Table 2. Analysis of unknown samples

Sample	C ₁₂		C ₁₄		C ₁₆		C ₁₈		C ₂₀	C ₂₂	Others	I. V.	OH. V.
		F ₁		F ₁		F ₁		F ₁	F ₁	F ₁			
A	—	—	5.5	—	41.6	—	41.9	—	—	—	11.0	0.57	217
B	—	—	6.7	—	38.4	3.9	5.8	32.4	0.1	—	12.7	45	221
C	—	—	0.3	—	19.6	2.2	11.0	45.5	8.2	—	13.2	73	213
D	—	—	0.2	—	10.6	1.8	6.9	26.8	27.9	18.3	7.5	103	197
E	33.8	—	43.9	—	17.4	—	—	—	—	—	4.9	0.22	271

A: market cetanol

B: alcohols produced from sperm head oil by saponification

C: alcohols produced from sperm blubber oil by saponification

D: alcohols produced from whale oil by sodium reduction

E: earlier distillate of alcohols from coconut oil by high pressure reduction

文 献

- 1) 有機合成化学協会編：有機化学ハンドブック，
p. 972 (1951)，技報堂
- 2) W. E. Link, H. M. Hickman, R. A. Morrisette
: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 20 (1959)
- 3) W. E. Link, H. M. Hickman, R. A. Morrisette
: *ibid.*, **36**, 300 (1959)
- 4) W. E. Link, R. A. Morrisette : *ibid.*, **37**, 688
(1960)
- 5) 福島正敏：油化，**11**, 128 (1962)
- 6) J. G. Nikelly : *Anal. Chem.*, **34**, 472 (1962)
- 7) 日本化学会編：実験化学講座，Vol. 17 下，p. 11
(1963)，丸善
- 8) 荒木 峻：ガスクロマトグラフィー，p. 44 (1961)，
東京化学同人
- 9) 同 p. 30
- 10) 新分析化学講座 1：機器ガス分析法，p. 80 (1960)，
共立出版
- 11) J. L. Moore, T. Richardson, C. H. Amundson:

J. Gas Chromatog., **2**, 318 (1964)

Summary

Analysis of higher fatty alcohols by gas chromatography. Hiroshi Ito and Satoshi KAWAI

Saturated and unsaturated higher fatty alcohols were separately determined by gas chromatography with a hydrogen flame ionization detector. Used columns were 3.5%, 1.5% SE-30 and 3.5% diethyleneglycol succinate polyester. The samples were converted to their acetates to prevent the tailing. The elution of unsaturated alcohols preceded that of saturated alcohols of the same carbon numbers by the SE-30 column, contrary to the cases by polyester columns. The use of thinly coated columns remarkably diminished the retention times and made it possible to analyze C_{22} alcohol, hitherto considered to be difficultly separated. (昭和40年5月31日受付)

総合感冒剤の定量に関する研究

カフェインの新比色定量法

立 沢 政 義

現在種々雑多な総合感冒剤が市販されており，その処方も複雑化しつつある．製剤中の有効成分を正確に定量するということはきわめて重要なことであるが混合製剤においては困難な場合が多い．

著者らは総合感冒剤中の実用的かつ一般性のある定量法を確立するため一連の研究を行なっているが，本報ではカフェイン (CF) の新比色定量法につき報告する．

CF の定量法には滴定法としてヨウ素法¹⁾⁻⁴⁾，臭素法⁵⁾⁻⁶⁾，非水溶媒滴定法⁷⁾⁻¹²⁾，キレート滴定法¹³⁾，比色法としてリンモリブデン酸法¹⁴⁾⁻¹⁶⁾，次亜塩素酸ピリジン法¹⁷⁾，パラジメチルアミノベンズアルデヒド法¹⁸⁾，ジアゾ化法¹⁹⁾，その他紫外吸収法²⁰⁾⁻²⁷⁾など種々あるが複雑な処方では妨害性物質による影響が多くなりの制約がある．

著者は CF のようなオキソピリミジン環およびイミダゾール核を有するものは酸性で酸化すると尿素系化合物を生成し²⁸⁻³⁰⁾，これがジメチルグリオキシンム-チ

オセミカルバジド試薬 (DGO-TSC) と反応して赤色の色素を生成することに着目し，この反応を利用して CF の定量を行なうことにした．また DGO-TSC による尿素の定量についてはさきに滝本³¹⁾が報告している．

CF の分解物に DGO-TSC を加え酸性で熱時反応させると赤色を呈し，これは 530 m μ に吸収の極大を有する．この呈色は感度も良く発色操作も簡単であり各種医薬品約 40 種について影響を検討したところオキソピリミジン環を有する医薬品，または尿素系医薬品以外のものはほとんど妨害しない．またそれらの妨害性物質は適当な前処理を行なうことにより，除去することができる．

実験方法

日立 EPU-2A 型分光光度計

活せん付かっ色試験管 (Fig. 1)

0.1% チオセミカルバジド溶液：チオセミカルバジ

ド 0.1 g に水を加えて 100 ml とする
(用時調製)

0.1% ジメチルグリオキシム溶液：
ジメチルグリオキシム 0.1 g に濃塩酸
を加えて 100 ml とする。(用時調製)

50% 水酸化ナトリウム液：水酸化
ナトリウム 50 g に水を加えて 100 ml
とする。

3% 過酸化水素水：30% 過酸化水素
水 10 ml をとり、水を加えて 100 ml
とする。

濃塩酸 (試薬特級)

定量法 (錠剤, 散剤, カプセル剤)

本品 20 個または 20 包以上をとり、
その重量を精密に量り、粉末とする。

CF 約 100 mg に相当する量を共せんフラスコにとり
クロロホルム 20 ml を加えよくふり混ぜたのち分液
漏斗中にろ過する。フラスコ中の不溶物をさらにクロ
ロホルム 10 ml で 3 回抽出し、同様に分液漏斗中に
ろ過し、クロロホルム抽出液を合わせる。これに希硫
酸 10 ml を加えてよく混ぜたのち、クロロホルム層
を分取し、さらに 0.1 N 硫酸 30 ml を加えよく混ぜ
て洗ったのち、クロロホルム層を分取する。初めの希
硫酸の層をクロロホルム 20 ml で 3 回同様に抽出し、
クロロホルム液は逐次さきの洗液 (0.1 N 硫酸) で洗
い、クロロホルム抽出液を全部合し、水浴上で蒸発す
る。残留物に温湯 50 ml を加えて溶かし、100 ml の
メスフラスコに移し、冷後水を加えて 100 ml とする。
その 4 ml に水を加えて正確に 50 ml としこれを試料
溶液とする。

別に CF (日局 7 適品を 80° で 4 時間乾燥) の 100
mg を精密に量り、水 50 ml を加えて溶かし、さらに
水を加えて 100 ml とする。その 4 ml に水を加えて
正確に 50 ml とし、CF 標準液とする。

標準液 (S), 試料溶液 (T) および水 (B) のそれぞ
れ 2 ml を正確に活せん付かっ色試験管にとり、過酸
化水素水 1 ml および濃塩酸 1 ml も正確に加え沸騰
水浴中で 10 分間加熱し、急冷後 50% 水酸化ナトリ
ウム液 1 ml を加え、さらに沸騰水浴中で 5 分間加熱
する。これを急冷後 0.1% チオセミカルバジド溶液
1 ml および 0.1% ジメチルグリオキシム溶液 5 ml
を加え、密せんして 90° の恒温水浴中で 30 分間加熱
し、急冷後水を加えて正確に 25 ml とし、B を対照
として 530 mμ における吸光値 E_S , E_T を測定する。

CF ($C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$) の量 (mg)

$$= \text{標準品の量 (mg)} \times \frac{E_T}{E_S} \times 1.093$$

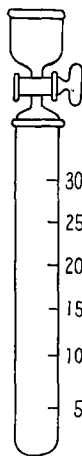


Fig. 1

実験結果

1. CF の吸収曲線および検量線

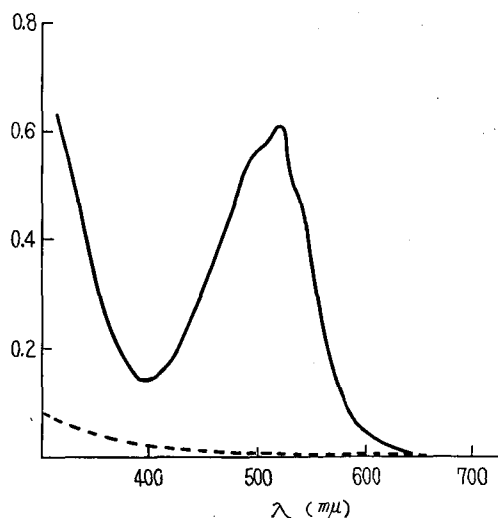


Fig. 2. Absorption curve

— Caffeine Blank

CF はこの反応で Fig. 2 に示すとおり吸収を有
する色素を生成する。この反応は CF の分解生成物の
モノメチル尿素 (MU) が発色するものであるが、別
に MU について反応させたところ同一の吸収曲線を
示した。また試薬のブランクはこの波長領域ではほと
んど吸収を示さない。

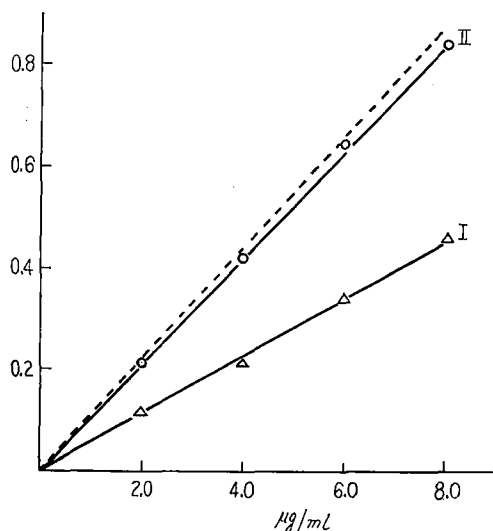


Fig. 3. Calibration curve

— Caffeine Methylurea

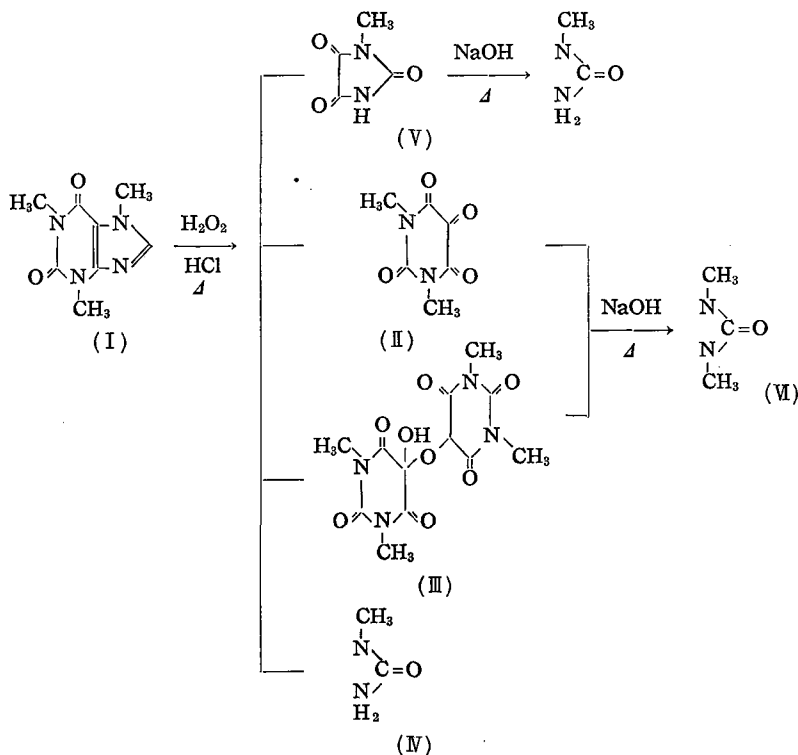
I. HCl degradation

II. HCl-NaOH degradation

CF の標準品について検量線を作成したところ直線性を示すが若干の変動があるので定量の場合は検量線によらず試料と同量の標準品につき同時操作を行ない測定すべきである。

また Fig. 3 に示すとおり、CF は酸性分解のみでは MU より吸光値が低いからさらにアルカリ分解することにより吸光値が一致する。これは CF が酸性分解の

みでは完全に分解されないためと思われる。すなわち CF (I) は酸性分解により大部分イミダゾール核が開裂してジメチルアロキサン (MAX, II) アマリニン酸 (AM, III) およびモノメチル尿素 (MU, V) を生成するが一部オキソピリミジン核が開裂してモノメチルパラバン酸 (MPA, V) を生成し、これが酸性では分解しにくいから定量的に反応しないと推定される。



2. 分解条件の検討

(a) 液性と分解能力

CF の最適分解条件を決定するためつぎの3種の方法で分解し定量を行なった。また本条件における CF の分解機構の解明のためおよび分解過程で生成する中間体が完全に尿素誘導体に分解される条件を決定するため、尿酸 (UA), アロキサン (AX), アロキサンチン (AXT), パラバン酸 (PA) などについて同様の方法で比較検討した。

a 法：試料の一定量を取り、N 水酸化ナトリウム液 1ml, 3% 過酸化水素水 1ml を加え、 100° で 15 分間加熱した。

b 法：試料の一定量を取り、濃塩酸 1ml, 3% 過酸化水素水 1ml を加え同条件で加熱した。

c 法：b 法で分解してのち、50% 水酸化ナトリウム液 1ml を加え 100° で 5 分間加熱した。

分解により AXT, UA, は 2 モルの尿素 (U), AX,

PA は 1 モルの U を生成し、CF は MU, ジメチル尿素 (DMU: これは本試薬と反応しない) を生成するはずであるから U, MU を用い同分解条件で処理した後比較検討した。Fig. 4 に示すとおり a 法では AX, AXT, PA などほとんど完全に分解するが UA は一部、CF はまったく分解しなかった。b 法では AX, AXT, PA, UA, CF いずれも一部分解するのみであるが、c 法ではいずれも完全に分解した。CF, UA は a, b いずれの方法でも U, MU の吸光度と一致しないが、c 法で初めて一致する事実から、プリン核はアルカリ性酸化では開裂しにくく、酸性酸化では大部分イミダゾール核が、さらにアルカリ分解することによりオキソピリミジン核も分解し、U または MU になることが明らかである。また U, MU についてみると、これらは本試薬と前処理なしで反応するが酸化剤の共存では感度が良好になる。以上の結果から CF の分解は酸、アルカリ分解を併用することに決定した。

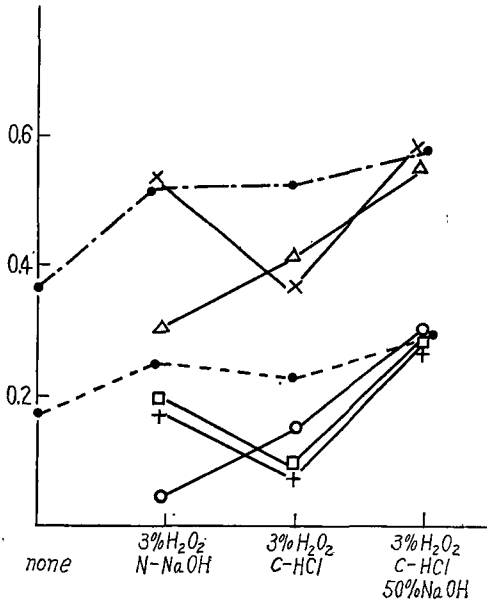


Fig. 4. Effect of degradation condition

× Alloxantine △ Uric acid □ Alloxan
 + Parabanic acid ○ Caffeine
 - - - Urea (2 Mol)
 Methylurea (1 Mol)

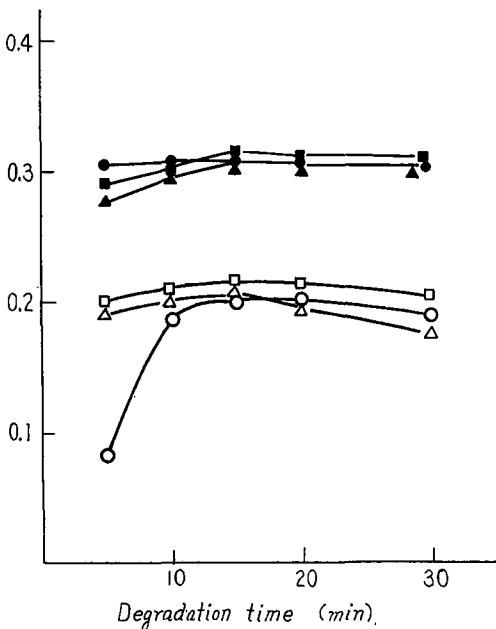


Fig. 5. Effect of degradation time

H₂O₂ HCl(ml) CF MU
 0.5:0.5 ○ ●
 1:1 □ ■
 2:2 △ ▲

(b) 液性と分解時間

まず、酸性分解の条件を決定するため、CF および MU につき過酸化水素水、塩酸の添加量を変え 5~30 分間のそれぞれの分解時間と吸光度の変化を検討した。Fig. 5 に示すとおり、CF は分解剤 0.5 ml では分解に比較的時間を要し、かつ吸光度が若干低く 1~2 ml では比較的速かに分解した。MU (分解しなくとも発色試薬と反応する) は加熱時間が短いときは分解剤の量の増加により吸光度が低下した。

これは残留する過酸化水素により呈色体が一部分分解されるためと推定される。この過酸化水素の影響はきわめて微妙であり、微量の存在では吸光度を高めるが過剰の場合は呈色体を分解する。したがって酸分解条件は分解剤 1 ml で 10 分間加熱と決定した。分解時は過剰の過酸化水素を除去するため密せんせず開放で行なうべきである。

つぎに酸分解後のアルカリ分解の条件を決定するため一方の分解時間を 10 分とし、他方の分解時間を変化させ吸光度の変動を検討した。

Fig. 6 に示すとおり、酸分解は 10 分、アルカリ分解は 5 分で最大となった。アルカリ分解の場合長時間加熱のとき吸光度が低下するのは、いったん分解し生成した MU がさらに NH₃ に分解されるためである。

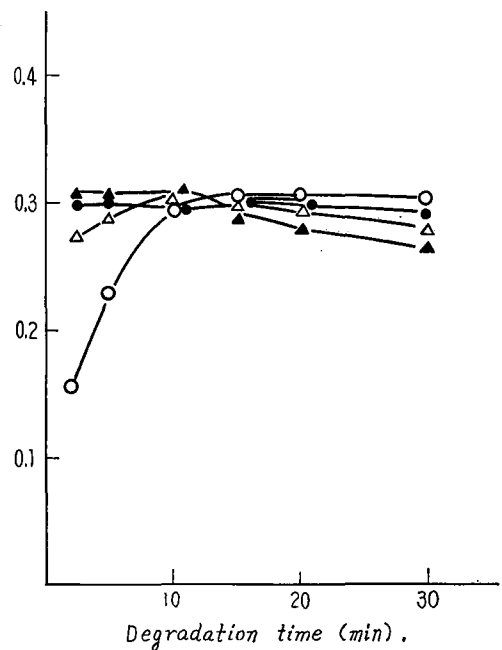


Fig. 6. Effect of degradation time

CF MU
 NaOH △ ▲
 HCl ○ ●

また CF はアルカリ性では分解されにくいから酸分解を十分に行なつてのち、アルカリ分解すべきである。

以上の結果から 分解時間は酸性で 10 分、アルカリ性で 5 分と決定した。

3. 共存物質の影響

市販製品の処方には はん用されている医薬品 約 40 種についてその影響を検討したところ、尿素系バルビツール酸系、プテリジン系医薬品以外はほとんど影響がなかった。これらの物質が共存する場合はアルカリ

性でクロロホルム抽出することにより分離し、妨害を抑制できる。

4. モデルサンプルおよび市販製品の定量

数種の処方のモデルサンプルを作製し、本法により定量を行なつたところ、Table 1 に示すとりの良好な結果を得た。

市販製品についての データーは Table 2 に示すとおりである。

Table 1. Results of determination of caffeine in the known mixtures

Compound	A	B	C
Caffeine	30 (mg)	10 (mg)	50 (mg)
Phenacetin	300	80	—
Aminopyrine	50	50	—
Isopropyrine	50	—	—
Sulpyrine	—	10	200
p-Acetaminophenol	—	—	100
Sodium cycramate	—	—	1
Ephedrine hydrochloride	—	—	25
Benzoic acid	—	—	50
Metzirazine	—	—	10
Magnesium stearate	—	—	30
Lactose	300	—	—
Starch	—	50	50
$\bar{x}$ (%)	99.7	99.3	99.0
n	6	6	6
δ (%)	0.73	0.62	0.95

Table 2. Results of determination of caffeine in the commercial preparations

Sample	A	B	C
$\bar{x}$ (%)	101.82	99.73	100.18
n	3	3	3

以上の結果から本法は総合感冒剤中の CF の定量に適當である。

終わりに本研究を行なうにあたり終始激励下さった国立衛生試験所長刈米達夫博士、医薬品部長山本辰由博士に深謝します。

文 献

- 1) J. A. C. Van Pinxteren : *Pharm. Weekbl.*, **88**, 805 (1953)
- 2) C. Staineier : *J. Pharm. Belg.*, **8**, 3 (1953)
- 3) U. Ya. Khait : *Aptechnoe Delo.*, **5**, 38 (1956)
- 4) G. Prange, H. Walther : *Z. Lebensmitt. Untersuch.*, **104**, 266 (1956)
- 5) H. P. Kaufman, W. A. Arends : *Arch. Pharm., Berlin*, **287**, 590 (1954)
- 6) R. Ott, H. Raber : *Sci. Pharm.*, **28**, 206 (1960)
- 7) A. Anasitasi, V. Gallo : *J. Pharm. Pharmacol.*, **7**, 263 (1955)
- 8) T. Kashima : *J. Pharm. Soc., Japan*, **74**, 1078 (1954)
- 9) M. Rink, R. Lux : *Deutsch. Apoth. ztg.*, **99**, 1051 (1959)
- 10) K. A. Connors, T. Higuchi : *Anal. Chem.*, **32**, 93 (1963)

- 11) H. Ellert, T. Jasinski : *Acts Polon. Pharm.*, 17, 29 (1969)
- 12) M. Pernarowski, D.W. Blackburn : *J. Am. Pharm. Ass.*, 47, 585 (1958)
- 13) B. Budesinsky : *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 21, 146 (1956)
- 14) R.A. Daoust : *J. Am. Pharm. Ass.*, 42, 744 (1953)
- 15) R.E. Pankratz, F.J. Bandelin, *ibid.*, 45, 364 (1956)
- 16) Z. Gruntova : *Ceskosl. Farm.*, 5, 215 (1956)
- 17) R. Bomtemps : *Pharm. Acta. Helv.*, 35, 128 (1960)
- 18) H. Wachsmuth, L. van Koeckhoven : *J. Pharm. Belg.*, 14, 79 (1959)
- 19) M. Paz, R. Ray. Mendeza : *Inf. Quim. Anar.*, 15, 124 (1961)
- 20) D.T. English, J.W. Miles : *Anal. Chem.*, 26, 1214 (1954)
- 21) J.W. Miles, D.T. English : *J. Am. Pharm. Ass. Sci. ed.*, 43, 589 (1954)
- 22) A. Schaller : *Mitt. Vers Sta. Garungsgew.*, 9, 105 (1955)
- 23) J. Eisenbrand, D. Pfeil : *Z. Anal. Chem.*, 151, 241 (1956)
- 24) A. J. Shingler, J.K. Cariton : *Anal. Chem.*, 31, 1679 (1959)
- 25) L. Polzella : *Boll. Lab. Chim. Provinciali*, 12, 236 (1961)
- 26) W. Zyzynsky : *Acta. Polon. Pharm.*, 17, 277 (1960)
- 27) G. Machek : *Sci. Pharm.*, 29, 73 (1961)
- 28) F. Rochleder : *Ann.*, 63, 201 (1847)
- 29) E. Fischer : *Ber.* 14, 1912 (1881)
- 30) A. Jolles : *Ber.*, 33, 2120 (1900)

Summary

Colorimetric Determination of Caffeine in Pharmaceutical Preparations. Masayoshi TATSUZAWA

Caffeine (I) reacts with dimethylglyoxime and thiosemicarbazide in acid solution to give a red violet color (max 530 mμ), after oxidation with hydrogeneperoxide in hydrochloric acid medium.

A new colorimetric determination of (I) based on this color reaction was established and applied to the determination of (I) in commercial antipyretic preparations.

(昭和40年5月31日受付)

4-アミノアンチピリンによる 2,4,5-トリクロルフェノール およびナンコールの定量

柴崎利雄・鈴木恵美子・山本美代子・富田文夫*

o, o-ジメチル-o-(2,4,5-トリクロルフェニル)-チオノホスフェイト (ナンコール) の試験規格および試験法を殺虫剤指針**に新収載するにあたり, ナンコールを加水分解して生ずる 2,4,5-トリクロルフェノールの 4-アミノアンチピリン, フェリシアン化カリウムによる比色定量法を検討した。この方法を製品管理に適用するには至適 pH, 緩衝液の種類^{1,2,3)}, および比色液の沈殿の溶解方法¹⁾などをさらに検討する必要がある。著者らは緩衝液が pH 7.8 であれば, リン酸またはホウ酸の緩衝液のいずれを用いても低濃度であればほとんど同様な結果を得ること, 沈殿の溶解にはアセトンが効果的であることを見だし, この方法をナン

コールの製品管理のための試験法とした。

1. 試薬および装置

2,4,5-トリクロルフェノール標準液: 2,4,5-トリクロルフェノール (90%エタノールおよびヘキサンより再結晶) 約 50 mg を精密に量り, 0.5% 水酸化ナトリウム液 2 ml, および水を加えて溶かし 2000 ml とする。

緩衝液: 第六改正日本薬局方記載のクラークラブス混合緩衝液 リン酸二水素カリウム・水酸化ナトリウム混合液, ホウ酸・塩化カリウム・水酸化ナトリウム混合液

4-アミノアンチピリン溶液: 4-アミノアンチピリンの水溶液 (主として 0.5%)

フェリシアン化カリウム溶液: フェリシアン化カリ

* 八洲化学工業株式会社

** 厚生省薬務局

ウムの水溶液 (主として 0.5%)

その他は第七改正日本薬局方による

吸光度の測定：島津 QV 50, 日立 EPS-2U 型自記分光光度計, セル 1cm

pH の測定：東亜電波工業 KK HM-5.

2. 分析操作

ナンコール約 80 mg を精密に量り, メタノールを加えて正確に 100 ml とし, その 5.0 ml をとり, メタノールを加えて 100 ml とし, これを試料溶液とする. その 5.0 ml を 100 ml の共せんフラスコにとり, 0.5% 水酸化ナトリウム・メタノール試液 3.0 ml およびメタノール 10 ml を加えて水浴上で完全にメタノールがなくなるまで蒸発乾固する (必要あれば窒素ガスを送る). 放冷後, pH 7.6 のリン酸二水素カリウム・水酸化ナトリウム混合液 25.0 ml を加えて溶かす. この液 10.0 ml を 25 ml のメスフラスコに入れ, 0.5% 4-アミノアンチピリン溶液 1.0 ml, 2 分後に 0.5% フェリシアン化カリウム 1.0 ml を加えて室温に 40 分間放置したのち, 流水中でふり混ぜながら徐々にアセトン 10.0 ml を加えたのち, 水で 25 ml とする. 15 分後に層長 10 mm で波長 505 mμ における吸光度 E' を測定する. 別に同様な方法で空試験を行ない, 得た液を対照液とする.

比較液は 2,4,5-トリクロルフェノール標準品約 50 mg を精密に量り, 同様の方法で吸光度 E を測定する.

$$\text{ナンコール (C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_3\text{PS) の量 (\%)} = \frac{E'}{E} \times \frac{\text{標準品の量 (mg)} \times 1.628}{\text{試料の量 (mg)}} \times 100$$

3. 定量条件の検討

3.1 2,4,5-トリクロルフェノールの定量条件

3.1.1 pH

呈色のための pH および緩衝液は近藤ら¹⁾に従い, pH 7.8 のリン酸二水素カリウム・水酸化ナトリウム混合液を用い, 発色試薬 4-アミノアンチピリンは 1%, フェリシアン化カリウムは 0.3% として順次各 1.0 ml を加えた. 数分後に沈殿を認めたので, これにエタノール, メタノール, アセトンなどを加えたところ, 完全に沈殿は溶解し, かつ深色性を認めた. そこでその呈色液の吸収スペクトルを測定したところ約 500 mμ にあった.

以上の予試験をもとにして, 2,4,5-トリクロルフェノール標準液の各 2.0 ml にリン酸二水素カリウム・水酸化ナトリウム混合液 (pH 6.8, 7.2, 7.6, 7.8, 8.0) およびホウ酸・塩化カリウム・水酸化ナトリウム混合

液 (pH 7.8, 8.0, 8.2, 8.6, 9.0, 9.6) のそれぞれ 10.0 ml を加え, 1% 4-アミノアンチピリン溶液 1.0 ml, 0.3% フェリシアン化カリウム 1.0 ml, 20 分後にアセトン 10.0 ml を加えてよくふり混ぜ, 全量を 25.0 ml としたのち, 500 mμ における吸光度を測定したところ Fig. 1 に示すように, 至適 pH は 7.8 で, この pH は両緩衝液で同様な結果が得られた.

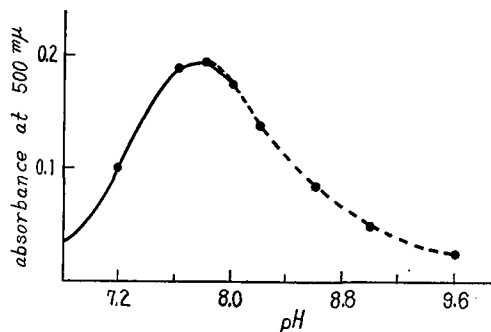


Fig. 1. Effect of pH

—•— Buffer: $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH}$
 - - - - - Buffer: $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{NaOH}$
 2,4,5-Trichlorophenol 2 μg/ml

3.1.2 沈殿の溶解と溶媒の発色効果

発色試薬添加後に生成する沈殿を溶解する溶媒を検討したところ, アセトン, メタノール, エタノールがよかった. この中で最も発色効果の大きいものはアセトンであったが, 発色試薬を加えた直後に加えると呈色の進行を阻害するので, 添加時期を検討したところ Fig. 2 に示すように 30~50 分が適当であった.

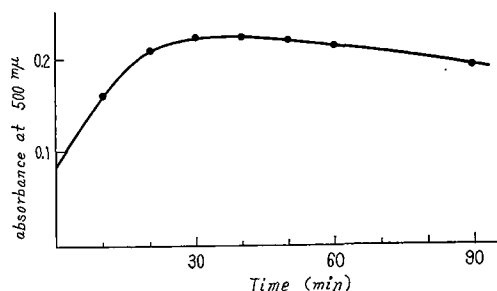


Fig. 2. Time for color development before the addition of acetone
 2,4,5-Trichlorophenol 2 μg/ml

3.1.3 フェリシアン化カリウムの濃度

2,4,5-トリクロルフェノール標準液 1.0 ml, pH 7.8 のホウ酸・塩化カリウム・水酸化ナトリウム混合液 10.0 ml, 1% 4-アミノアンチピリン溶液 1.0 ml, フェリシアン化カリウム 0.1~3.0% の溶液各 1.0 ml を加え, 以下分析操作と同様に操作して吸光度を測定し

たところ, Fig. 3 に示すように 0.4~0.8% フェリシアン化カリウム溶液 1.0 ml が適当であった。

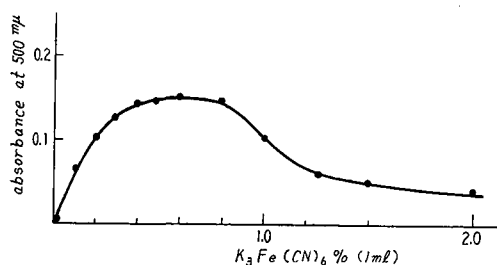


Fig. 3. Effect of $K_3Fe(CN)_6$ concentration
2,4,5-Trichlorophenol 1 μg/ml

3.1.4 4-アミノアンチピリンの濃度

フェリシアン化カリウム 0.5% の溶液を用いて 3.1.3 と同様に操作して, 4-アミノアンチピリン 0.5~10.0% の溶液について検討したところ 0.5~1.0% の溶液各 1 ml が適当であった。

3.1.5 呈色液の安定性

3.1.4 で述べた 0.5% 4-アミノアンチピリン溶液 1.0 ml, 0.5% フェリシアン化カリウム溶液 1.0 ml を加えて同様に操作して得た呈色液の経時変化を調べたが室温 (20°) でその吸光度は 10 分後に 0.30 で, 20 分後には 0.298 であった (2 μg/ml)。

3.1.6 可視部吸収スペクトル

2,4,5-トリクロロフェノール標準液 30 ml につき, 3.1.5 と同様に操作して得た呈色液の可視部吸収スペクトルの最大吸収は 505 mμ にあったので, この波長を定量時の測定波長に定めた。(Fig. 4)

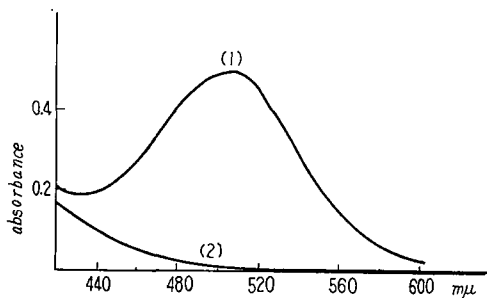


Fig. 4. Absorption spectrum of the color
(1): 2,4,5-Trichlorophenol 3 μg/ml
(2): Reagent blank

3.1.7 検量線

以上の実験結果にもとづき, 2,4,5-トリクロロフェノールの量と吸光度との関係を求めたところ, Fig. 5 に示すように 0.25~4 μg/ml の範囲で直線関係を認めた。

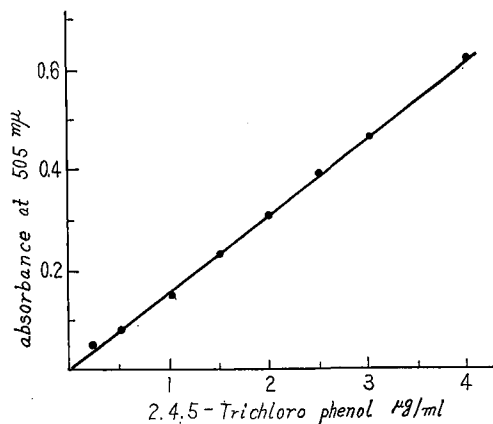


Fig. 5. Calibration curve

3.2 ナンコールの加水分解

ナンコールの試料溶液 5.0 ml を共せんフラスコにとり, メタノール 10 ml および 0.5% 水酸化ナトリウム・メタノール試液 1.0, 2.0, 3.0 ml をそれぞれに加え, 水浴上で蒸発乾固した。これに pH 7.8 になるようなリン酸二水素カリウム・水酸化カリウム混合液 25.0 ml を加え, 以下前記の条件で発色させたものについて 505 mμ における吸光度を測定し, ナンコールの回収率を検討したところ 0.5% 水酸化ナトリウム・メタノール試液 3.0 ml が適当であった。

また加水分解したのち, メタノールが残留するときは呈色に著しい阻害を認めたので, 窒素ガスを送ってメタノールを完全に除去することが好ましい。

おわりに御協力いただいた防疫殺虫剤協会, 御指導いただいた医薬品部長 山本展由博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 近藤竜雄, 川城 敏: 食衛誌, 5, 372 (1964)
- 2) R. J. Lacoste, S. H. Venable, J. C. Stone: *Anal. Chem.*, 31, 1246 (1959)
- 3) 南原利夫, 浦川多賀子: 薬誌, 80, 1663 (1960)

Summary

Determination of 2,4,5-Trichlorophenol and Nankor with 4-Aminoantipyrin. Toshio SHIBAZAKI, Emiko SUZUKI, Miyoko YAMOMOTO and Fumio TOMITA

Determination of 2,4,5-trichlorophenol and its derivative, Nankor, was examined for the purpose of quality control of these preparations.

The principle is as follows: 2,4,5-trichlorop-

henol which is produced with sodium hydroxide from Nankor is treated with Clark-Lubbs buffer solution at pH 7.8. 1.0 ml of 0.5% 4-aminoantipyrin solution and 1.0 ml of potassium ferricyanide solution are added into 10.0 ml of the solution (pH 7.8). After 40 min., 10.0 ml of acetone and

the buffer solution are added to make it 25.0 ml, followed by measuring its absorbance at 505 m μ .

The precipitate produced in the process is well dissolved by addition of acetone, which has the bathochromic effect on the color.

(昭和40年5月31日受付)

麻薬のガスクロマトグラフィー

大 野 昌 子

天然、合成麻薬中、業務に関係の深いもの、およびこれらに加えられることの多いアルカロイド類について、水素炎イオン化検出器を有する高感度ガスクロマト装置を用い、またカラムにはステロイドやアロカロイドの分離に適する SE 30 を固定相液体に選び、操作条件に検討を加え、これら化合物のガスクロマトグラフィーによる定性、定量法に関する研究を行なった。

実験材料、方法および結果

I. 麻薬および他のアルカロイドの定性

(1) 実験材料

あへんアルカロイド：モルヒネ、コデイン、テバイン、ノスカピン、パパペリン、ネオピン、ナルセイン、ヒドロコタルニン、クリプトピン、プロトピン

モルヒネ誘導体：エチルモルヒネ、ジアセチルモル

ヒネ、O³-モノアセチルモルヒネ、O⁶-モノアセチルモルヒネ、アセチルコデイン、ジヒドロモルヒネ、ジヒドロコデイン、ジヒドロコデイン、オキシコドン、ナロルフィン、ノルモルヒネ

コカルカロイド：コカイン

合成麻薬：ベチジン、ジメチルサイアムブデン

麻薬、あへん製剤に加えられているもの：アトロピン、スコポラミン、エメチン

押収ヘロイン（塩酸ジアセチルモルヒネ）に含まれるもの：塩酸プロカイン、カフェイン

(2) 試料の調製 実験材料を、塩基の場合にはアセトンまたはメタノールに、塩酸塩はクロロホルムに溶かし、それぞれ試料濃度約1%の溶液を調製する。

(3) ガスクロマトグラフィーの実験条件 カラム測定操作の条件、測定機器を Table 1 に示す。

Table 1. Gas chromatography

Column :	(i)	SE 30	1.5%
		Support	Chromosorb W (60~80 mesh)
	(ii)	SE 30	3.5%
		Support	Gaschrom P (60~80 mesh)
	I. D.	4 mm,	L. 1.5 m
Temperature :	Column	230° (a),	185° (b)
	S. C.	240° (a),	200° (b)
	Detect.	230° (a),	180° (b)
Carrier Gas :	N ₂ ,	Flow R.	40 ml/min. Press 2 kg/cm ² G
H ₂ Flow R. :	80 ml/min,	Air Flow R. :	1 l/min
Range :	1.6 mV,	Sens. :	100, Chart Speed : 10 mm/min
Appar. :	Shimadzu GC 1B,	Detect. :	HF 1D

なお試料溶液の注入には、Hamilton 製のマイクロ注入器を用いる。

(4) 実験結果 前記条件（温度(a)）で測定した試料の保持時間を Table 2 に示す。

Table 2. Retention time of narcotic drugs and other alkaloids

Name of sample	Column SE 30	
	1.5%	3.5%
morphine	<u>2.3</u>	3.8
codeine	1.6	3.2
neopine	1.8	3.1
thebaine	<u>3.1</u>	4.6
ethylmorphine	2.4	3.7
diacetylmorphine	3.2	6.0
nalmorphine	<u>3.0</u>	5.0
O ³ -monoacetylmorphine	2.6	3.9
O ⁶ -monoacetylmorphine	2.8	4.1
acetylcodeine	2.8	4.0
dihydromorphine	<u>2.4</u>	3.3
dihydrocodeine	2.5	3.5
dihydrocodeinone	<u>2.1</u>	3.4
oxycodone	<u>2.6</u>	3.9
normorphine	<u>2.5</u>	3.8
papaverine	<u>7.0</u>	10.4
noscapine hydrochloride	0.4	0.7
noscapine	<u>15.0</u>	22.2
narceine	-	-
hydrocotarnine	0.3	0.5
	1.5*	2.4*
cryptopine	7.5	12.7
protopine	<u>7.5</u>	12.3
cocaine	6.3*	10.2*
pethidine	1.0*	1.6*
dimethylthiambutene	5.6*	<u>9.5*</u>
procaine	<u>4.1*</u>	5.7*
caffeine	<u>1.7*</u>	2.4*
atropine	0.6, 0.9	1.0, 1.5
scopolamine	1.1, 1.7	1.4, 2.0
emetine	0.5	0.6

under line : tailing peak

* temp. (b)

保持時間とともに表に示したとおり、これらの試料中、SE 30 1.5%のカラムを必要とするのはジメチルサイアムブテンだけであり、モルヒネ、ジヒドロモルヒネ型の化合物では、このカラムを用いるとピークはとくに著しいテーリングを示す。またテバイン、ジヒドロコデインはいずれのカラムでもピークにテーリングは見られないが、検出感度に差があり、3.5%の場合のほうがすぐれている。

ノスカピン塩基は、その塩酸塩と保持時間をまったく異にするが、表示した他の塩基は、すべて塩酸塩と

同一の保持時間を示した。

ヒドロコタルニン、コカイン、ベチジン、ジメチルサイアムブテン、プロカイン、カフェインは、温度条件 (a) では保持時間が短かすぎるため、操作はより低い温度条件 (b) による必要があった。たとえば押収ヘロインの鑑定は、SE 30 3.5%のカラムを用い、(a)の温度で操作すると、塩酸プロカイン、カフェインが含まれていても、これらは互いに分離されないのて確認を誤るおそれがあるが、(b)の温度によれば、これらは完全に分離、検出される (Fig. 1)。

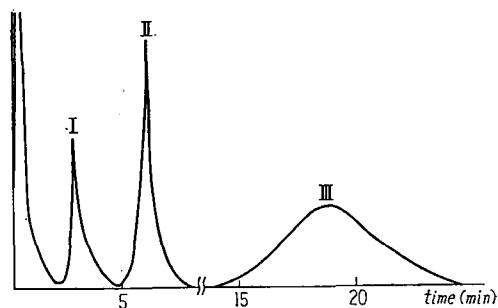


Fig. 1. Gas chromatogram of seized heroin

I caffeine II procaine hydrochloride
III heroin

Temp. : Column 185° S.C. 200° Detect. 180°

アトロピン、スコポラミンは、いずれもピーク2つずつを与え、これは検出可能な限度まで操作温度を下げて変わらなかった。これに反し、ナルセインについては、(i), (ii) 両カラムを用い、多くの条件で検討を加えたがピークは得られなかった。

II. モルヒネ、コデイン、パパベリン、ジアセチルモルヒネの定量

(1) 実験材料

モルヒネ：塩酸モルヒネ（日局適品）を水に溶かしアンモニア水を加え、生じた沈殿をガラスろ過器を用いてろ取し、水洗後エタノールに溶かし、ベンゼンを加え、得られた沈殿を吸引ろ過し、アセトンで洗う。この沈殿をメタノールから再結晶し、減圧乾燥したもの。

コデイン：mp 154.5°（ベンゼンで再結晶）

パパベリン：mp 147°

ジアセチルモルヒネ：モルヒネをアセチル化して合成したもの。mp 172°

(2) 試料の調製 実験材料 300 mg ずつを精密に量り、ジアセチルモルヒネはアセトンに、他はメタノールにそれぞれ溶かし 10 ml とし、これらを原液とする。

原液一定量ずつをとり、メタノール（ジアセチルモルヒネの場合はアセトン）を加え、それぞれアルカロイドを 0.3%（試料 A）、0.6%（試料 B）、1.5%（試料 C）、2.1%（試料 D）含む試料溶液を調製する。

(3) 実験方法 Table 1 に掲げた条件（カラム(ii), 温度(a)）に従い、ガスクロマトグラフィーを行なう。試料溶液の注入量をつぎに示す。

試料溶液	注 入 量	アルカロイド量
A	0.001 ml	3 μ g
"	0.003	9
B	0.001	6
"	0.002	12
"	0.003	18
C	0.001	15
D	0.001	21

これらのアルカロイドの与えるピークの形はシャープであるので、高さを測定し、検量線から含量を求め、この場合、内部標準法によれば、含量はのちに掲げる計算式により計算する。

(4) 検量線 試料溶液により得られたピークの高さを Table 3 に示す（高さはチャートの目盛）。

Table 3. Peak height of alkaloids

Alkaloid Amount	morphine	codeine	heroin	papaverine
3 μ g	7	19	10	3.5
6	16	32	18	8.5
9	24	46	26	13.5
12	32	59	34	18.5
15	40	72	42	23.5
18	49		50	28.0
21	57		55	34.0

Remarks :

lower limit (μ g) 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.2

モルヒネ、パパベリンは 3~21 μ g, コデインは 6~15 μ g, ジアセチルモルヒネは 3~18 μ g の間で直線関係が成立する。しかし備考に示したように、ずっと少量での検出が可能であり、感度をさらに上げて操作することも考えられる。

混合物の分析においては、適当な内部標準物質の得にくいこともあるが、より容易に、正確に定量を行なうために内部標準法を検討した。

(5) 内部標準物質の選択 標準物質としては、分解能を考慮してそれぞれモルヒネにはパパベリン、コデインにはジアセチルモルヒネを、またジアセチルモルヒネ、パパベリンにはそれぞれモルヒネ、コデイン

を選んだ。これらが標準物質として適当であることを明らかにするため、Table 4 に分解能を例示する。

Table 4. Peak resolution between two alkaloids

Alkaloids	R value
morphine and papaverine	4.25
morphine and codeine	1.28
morphine and noscapine	14.1
codeine and papaverine	11.1
codeine and thebaine	2.8
codeine and diacetylmorphine	5.6
codeine and noscapine	16.6
papaverine and thebaine	7.7

(6) 含量の測定 内部標準法によるときは、次式により含量を計算する。

$$\text{成分 } x \text{ の含量 } \% = n \times \frac{h_x/h_s}{\alpha}$$

n = 試料 100 に加えた標準物質の量

h_x = 試料中の成分が示すピークの高さ

h_s = 試料に加えた標準物質 s が示すピークの高さ

$\alpha = H_x/H_s$ ($H_x, H_s = 15 \mu$ g の x および s がそれぞれ示すピークの高さ)

α の値は、それぞれつぎのとおりであった。

x	s	α
morphine	papaverine	1.70
codeine	diacetylmorphine	1.71
diacetylmorphine	codeine	0.58
papaverine	morphine	0.59

押収ヘロインは、原料がコデインを含んだりまたアセチル化が不完全であったりして、コデインを標準物質として用いることのできない場合が多かった。しかし内部標準法によらないときも再現性はすぐれ、その定量誤差は、わずかに $\pm 1.05\%$ であった。

考 察

SE 30 3.5% のカラムを用い、水素炎イオン化検出器によるガスクロマトグラフィーで、多くの微量の麻薬の定性、定量を行なうことができる。とくに本法は混和物、偽和物を含む押収ヘロインのような不純な麻薬にも、迅速で確実な、すぐれた分析法として役立つことができるものである。

Summary

Gas Chromatographic Determination of Nar-

cotic Drugs. Masako Ōno

Natural and synthetic narcotic drugs including morphine, codeine, cocaine, pethidine and their derivatives were successfully determined by gas chromatography using the apparatus with hydrogen flame detector. Alkaloids such as atropine, scopolamine and emetine which are added to compound a legal narcotic preparation were also examined.

For these alkaloids, a column liquid SE 30 (3.5% on Garchrom P) is found to be best except dimethylthiambutene or narceine. Even in the morphine determination, a preliminary silanization treatment which is required for in other usual

methods is unnecessary.

Table 2 lists the retention time of these alkaloids measured by using 1.5% and 3.5% of SE 30 column under the conditions given in Table 1.

Morphine, codeine, diacetylmorphine and papaverine were quantitatively determined by the measurement of the height of peak with or without internal standard substance at their quantity 3~21 μ g, 6~15 μ g, 3~18 μ g and 3~21 μ g respectively.

This gas chromatographic method is also particularly useful in the determination of heroin seized in the illicit traffic.

(昭和40年5月31日受付)

尿中麻薬の検出について (第4報)

大野 昌子・朝比奈 晴世

中毒者が、ヘロインをタバコとともに吸煙するという事例が多いので、タバコのアルカロイドが麻薬の検出におよぼす影響に重点をおいて、われわれがこれまでに確立した方法に従い、尿中麻薬の検出について検討を加えた。またヘロインの体内変化を研究するための参考として、中毒者の使用するヘロインの純度を詳細に確かめた。

試料および実験方法

(1) 試料 ヘロイン中毒者およびあへん中毒の疑のある者の尿

(2) 尿中麻薬の検出 第3報¹⁾で報告した検出法による。

(3) 尿中タバコアルカロイドの分離および確認法
タバコのアルカロイドであるニコチンなどは、水酸化ナトリウムのアルカリ性でクロロホルムにより抽出されるので、尿中のタバコのアルカロイドは、前報第1法に従い、その(ii)ー(b)のフラクションについて確認を行なう。

(4) 押収ヘロインの純度試験法

(i) ガスクロマトグラフィー 水素炎イオン化検出器を有する高感度ガスクロマト装置を用いて行なう

カラム: SE 30 3.5%; 担体 Gaschrom P (60~80
メッシュ); 内径 4mm, 長さ 1.5 m

温度: カラム 230°; 検出器 230°; 燃焼室 240°

キャリアーガス: N₂ 流速 40 ml/min

流速: H₂ 80 ml/min; 空気 1 l/min

感度: 100

(ii) 薄層クロマトグラフィー²⁾ 展開剤にはクロロホルム: メタノール=4:1を用いる。

実験結果

(A) 試料の尿量および pH A~Dは明らかにヘロイン中毒と認められた者の尿、EおよびFはあへん中毒の疑ある者の尿である (第1表)。

第1表

試料	尿量	pH	試料	尿量	pH
A	34 ml	7.05	D	112.5 ml	6.50
B	110	9.15	E	50	7.00
C	75	6.30	F	25	6.70

(B) 第1法による妨害物、モルヒネの検出 尿は50 ml ずつを用い、これに足りないものは全量を使用し、塩酸で加水分解後つぎの試験に移った。

(i) 妨害物の検出 E, Fについては塩酸酸性においてクロロホルム抽出を行ない、クロロホルム抽出物につき薄層クロマトグラフィーによりデバイン、パバベリン、ノスカピン含有の有無を確かめたが、塩化白金・ヨウ化カリウム試液によるスポットはまったく得られなかった。

(ii) ついで A~F の水酸化ナトリウムアルカリ性におけるクロロホルム抽出物について薄層クロマトグラフィーを行なった結果, 試料 B, C にニコチンに相当するスポット各 1 つずつが認められた (第 2 表).

第 2 表

試 料	スポット数	Rf 値 (呈 色)
A	0	
B	1	0.42 (汚紫色)
C	1	0.42 (")
D~F	0	

対照 コデイン 0.37 (紫青色)

ニコチン 0.42 (汚紫色)

展開剤: クロロホルム: アセトン: メタノール
= 5: 4: 1

このため比較的多量のタバコを吸っている正常人の尿について, タバコのアルカロイド検出を試みた.

方法: 正常人の尿を第 1 法にしたがって塩酸で加水分解したのち, 水酸化ナトリウムのアルカリ性でクロロホルム抽出を行ない, 抽出液の蒸発残留物について市販のニコチンおよびタバコ (ピース) の水浸液の水酸化ナトリウムアルカリ性におけるクロロホルム抽出物を対照とし, 薄層クロマトグラフィーを行なった (第 3 表).

タバコの水浸液からの抽出物は 4 つのスポットを与えるが, このうち Rf 値 0.42 のニコチンが最も多量に含まれる.

正常人尿を水酸化ナトリウムのアルカリ性からついでアンモニアアルカリ性に変え, クロロホルム抽出を行なったが, この抽出物は塩化白金・ヨウ化カリウム

第 3 表

試 料	スポット数	Rf 値 (呈 色)		
喫 煙 正 常 人 尿*	3	0.32 (微)	0.42 (汚紫色)	0.54 (微)
ニコチン (市販 95%)	"	0.37 (")	0.42 (")	0.75 (")
タバコ水浸液	4	0.03, 0.06, 0.18 (微)	0.42 (汚紫色)	

展開剤: クロロホルム: アセトン: メタノール = 5: 4: 1

* 尿量 92 ml, pH 5.05

試液に陽性の物質を含まなかった.

(ii) モルヒネの検出 試料 A~F から妨害物を除去したのち, 尿の液性を希塩酸で中和し, 炭酸水素ナトリウムを飽和し, アンモニアアルカリ性に変えクロロホルム・イソプロパノール混液 (3: 1) で抽出し, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, 混液を蒸発して得た残留物について薄層クロマトグラフィーを行なった.

A からモルヒネと同等の Rf 値を示すスポットが検出されたが, B~F いずれからもモルヒネ, その他発色剤で認められるスポットはまったく得られなかった (第 4 表).

第 4 表

試 料	Rf 値 (I)	Rf 値 (II)
A	0.10	0.13
対照 モルヒネ	0.10	0.13
" ヘロイン	0.36	0.59

Rf 値 (I) 展開剤 クロロホルム: アセトン: メタノール = 5: 4: 1

Rf 値 (II) 展開剤 クロロホルム: メタノール = 4: 1

薄層クロマトグラフィーによりモルヒネと同等の Rf 値を示す試料 A のスポットをエタノールで抽出し, 紫外部における吸収スペクトルを測定したところ $\lambda_{\max}$, $\lambda_{\min}$ ともにモルヒネの場合と一致した.

試料 A $\lambda_{\max}$: 287.5 m μ

$\lambda_{\min}$: 260.5 m μ

モルヒネのフラクションのメタノール溶液について前記 (4) - (i) にしたがってガスクロマトグラフィーを行なったが, モルヒネのピークは確認できなかった. これは尿の他の成分の影響に基づくものと思われる.

試料 B, C, D につき第 2 法 (イオン交換樹脂法) によりモルヒネの検出を試みたが, いずれからもモルヒネは検出されなかった.

(C) 押収ヘロインの純度について 押収ヘロイン 20 余種につき, これらをそれぞれクロロホルムに溶かしたのち (4) - (i) にしたがってガスクロマトグラフィーを行なったところ, 全部から保持時間 4.0 (アセチルコデインに相当) および 6.0 (ヘロインに相当) のピーク 2 つが認められた.

また押収ヘロインを尿の場合と同じ方法で塩酸で加水分解したのち, 水酸化ナトリウムのアルカリ性に

おけるクロロホルム抽出液は、保持時間 3.2 (コデインに相当) のピークを与え、ついで水層をアンモニアアルカリ性でクロロホルム抽出を行なったところ、抽出液は保持時間 3.8 (モルヒネに相当) のピークを与えた。

別に O^3 - および O^6 -モノアセチルモルヒネをつぎのようにして合成し、これらについてガスクロマトグラフィーを行なった。

O^3 -モノアセチルモルヒネ: Welsh³⁾の方法により、モルヒネ塩基に水、炭酸水素ナトリウム、無水酢酸を加えて反応させたのち、クロロホルムで生じた O^3 -モノアセチルモルヒネを抽出して製する。

O^6 -モノアセチルモルヒネ: ジアセチルモルヒネ塩基を水と1時間煮沸後冷却し、さらに20分間煮沸し、冷却する。この液をろ過し、ろ液を濃縮したのち15%塩酸、ついで塩酸を滴加すると、白色の O^6 -モノアセチルモルヒネが塩酸塩として析出する。これを吸引ろ取し、水で洗ったのち風乾する。

このようにして得られた O^3 -, O^6 -モノアセチルモルヒネの保持時間は、それぞれ 3.9, 4.1 (ヘロイン 6.0 がわずかに認められる) であった。

アセチルコデインは、ヘロインと薄層クロマトグラフィーによる Rf 値が類似し、かつその分解物コデインは O^3 -, O^6 -モノアセチルモルヒネに Rf 値だけでなく、保持時間も類似するので、これらの区別を誤まるおそれがある。われわれの扱った約 20 余件のヘロインでは、加水分解によりコデインの得られないものはまったくなく、回収し得たコデイン塩基はそれぞれ 5~10% におよんだ。

考 察

中毒者尿中から麻薬を検出し得た事例は、今回の試料を含め、これまで処理した 22 例中、今回の試料 A 1 件にすぎない。現在試験法自体について検討する余地はあまりなく、今後はいわゆる中毒者の尿についてモルヒネの検出される事例がどのくらいの割合であるかを調べ、果してこの方法で中毒者を確実にきめることができるものかに重点をおくべきであると思う。

ヘロインとともに吸煙する場合のタバコのアルカロイドのモルヒネ検出におよぼす影響は、われわれがすでに確立した方法によれば、まったくないといえる。

押収ヘロインは、われわれの得たものでは例外なく前述のとおり相当量のアセチルコデインを含み、またあるものはモノアセチルモルヒネを含んでおり、純粋なヘロインが中毒者間で用いられることは全然ないものと推定されるので、中毒者体内でのヘロインの代謝あるいは代謝物の抽出の場合、十分この点に考慮が払われなければならない。

文 献

- 1), 2) 大野昌子, 朝比奈晴世: 衛生試験, 82, 47 (1964)
- 3) L. H. Welsh: *J. Org. Chem.*, 19, 1409 (1954)

Summary

Detection of Narcotic Drugs in Biological Fluid. IV. Masako Ōno and Haruyo Asahina

Six urine samples of heroin and opium addicts were examined by our method, which as reported previously, consists of solvent extraction, thin layer, column chromatography and spectrophotometry. Of these samples, only one could be demonstrated as morphine positive.

As addicts are usually a tobacco smoker, any influence or interference which tobacco ingredients, such as nicotine may give on the method was studied chromatographically and it was confirmed that there was none.

Purity of heroin seized in the illicit traffic was also investigated and it was found that about 10% acetylcodeine was contained as impurity. Therefore, in the study of metabolism of seized heroin in the body, this impurity, acetylcodeine, must be taken into consideration.

(昭和40年5月31日受付)

歯科用合金の変色の機構に関する研究 (第1報)

歯科用合金の変色について

藤井 正道・堀部 隆・菊池 寛

口腔内に装着される補綴合金は、わが国においては金合金の使用に制限があるので、金代用合金として、銀パラジウム合金、銀合金、銅合金、18~8 不銹鋼、コバルト・クロム合金、ニッケル・クロム合金などが研究され、これらは目的に応じて使用されているのが現状である。しかしながら、クロムを含む不働態化した合金を除いては金合金に比較して耐食、耐変色性は劣り、長期間の口腔内での装着により唾液、食物残渣などによる腐食や、着色皮膜の沈着による変色が認められることが多い。

著者らは、これら合金を *in vitro* で各種腐食液による腐食、変色を測定するとともに、*in vivo* における腐食、変色を比較検討し、口腔内における合金の腐食、変色の機構の研究を行なったので、その結果を報告する。

実験の部

実験1 *in vitro* における補綴合金の変色測定

測定試料：市販の金銀パラジウム合金の非鑄造用8種、鑄造用3種、ロウ3種、鑄造用銀合金14種、鑄造用白色銅合金5種、鑄造用金色銅合金4種、錫アンチモン合金2種、銀アマルガム4種で、非鑄造用は原板のまま 20×30 mm に切断し、鑄造用およびアマルガムは 20×30×3 mm に鑄造または成形し、研磨紙で #400, #600, #800 で順次研磨し、脱脂後乾燥し試験片とした。

浸漬条件：浸漬液は 0.1% 硫化ナトリウム溶液¹⁾、飽和硫化水素水²⁾、Greenwood 氏人工唾液³⁾、温度は 37°、浸漬時間は 30 分、1 日、3 日、1 週、2 週、3 週、1 月間全漬し、浸漬前および各浸漬液につけたものの重量変化および色彩の分析を行なった。

色彩分析測定法：島津 Bosh Lomb カラーアナライザーを使用し、タングステン電球 (C 光源⁴⁾) よりの白光を回析格子で分散した可視部の紫色~赤色 (415~685 mμ, 30 mμ 間隔) の範囲の光線を、おのおの試料表面に投射し、反射光の強さを光電管で受光し、次式により色の表示としての XYZ⁵⁾ を算出した。

$$X = K \int P_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} \rho_{\lambda} d\lambda \quad Y = K \int P_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \rho_{\lambda} d\lambda$$

$$Z = K \int P_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} \rho_{\lambda} d\lambda$$

P_{λ} ：照明に用いた標準の光のスペクトル分布の値

ρ_{λ} ：スペクトル比反射率 (波長 λ mμ の光に対する物体の反射率と標準白色面の反射率との比

K ： $1/\int_{380}^{780} P_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda$ の値

つぎに色差を NBS 単位で表わすため、XYZ を Hunter の L, a, b に変換し

$$L = 100\sqrt{Y} \quad a = 175(1.02X - Y)/\sqrt{Y}$$

$$b = 70(Y - 0.847Z)/\sqrt{Y}$$

試料の変色前の L_1, a_1, b_1 と浸漬による変色後の L_2, a_2, b_2 との差をそれぞれ $\Delta L, \Delta a, \Delta b$ とすれば、色差 ΔE は、 $\Delta E = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2}$ で表わされる。

実験結果：0.1% 硫化ナトリウム溶液に浸漬した際の各種合金の変色の測定結果を Table 1. に示す。

Table 1. Discoloration of dental alloys dipped in 0.1% Na₂S soln.

Sample No.		Degree of discoloration ΔE (NBS)						
		30 min	1 day	3 days	1 week	(Δa	Δb	ΔL)
gold palladium silver	3	5.6	7.5	9.0	11.6	(0.71	1.36	−11.45)
	11	6.3	10.1	10.0	12.9	(−2.88	4.50	−11.80)
alloy for casting	29	5.3	8.0	8.9	12.1	(−0.92	4.00	−11.40)
	1	1.1	5.6	6.7	7.7	(0.72	3.08	− 7.10)
	4	1.9	8.4	7.9	8.7	(0.47	2.98	− 8.20)
	8	6.6	9.2	9.9	13.9	(−3.93	4.52	−12.50)
"	15	2.5	7.0	7.9	9.5	(1.53	2.02	− 9.20)
for crown	16	4.9	6.8	8.2	9.7	(−0.82	3.06	− 9.20)
	22	3.5	5.2	6.4	9.1	(1.62	2.42	− 8.65)
	24	1.5	4.8	5.7	8.1	(−2.35	3.98	− 6.65)
	26	2.3	7.6	8.0	9.8	(−0.36	2.06	− 9.60)

Sample No.		Degree of discoloration ΔE (NBS)						
		30 min	1 day	3 days	1 week	(Δa	Δb	ΔL)
gold palladium silver alloy for soldering	5	4.1	5.6	5.9	8.4	(-3.20	-3.10	-7.15)
	10	3.8	11.3	12.1	11.4	(1.08	-0.53	-11.35)
	31	8.1	17.2	25.4	28.1	(-1.55	0.02	-28.10)
pure Ag		43.8	40.0	42.4	42.5	(5.63	-7.18	-41.55)
silver alloy for casting	1~1	3.1	15.3	21.0	24.2	(-1.53	14.95	-19.00)
	1~2	3.8	5.6	8.2	9.1	(1.19	3.81	-8.15)
	2~1	31.5	32.5	39.7	38.4	(1.35	-9.35	-37.23)
	2~2	3.6	9.7	30.7	35.1	(2.16	4.85	-34.67)
	3	4.0	5.0	10.9	14.8	(-1.57	7.86	-12.45)
	4	5.2	6.0	53.2	41.0	(0.04	-11.89	-39.30)
	5	6.3	39.7	46.3	46.1	(0.51	-4.57	-45.90)
	6	45.8	31.2	38.6	45.1	(1.71	-6.90	-45.15)
	7~1	26.4	40.8	35.5	35.5	(0.44	-8.49	-34.45)
	7~2	7.8	22.2	36.9	32.5	(4.22	9.26	-30.85)
	8	6.7	7.0	12.1	15.9	(-1.51	9.67	-12.55)
	9	4.9	5.4	5.7	7.2	(-1.93	3.88	-5.70)
	10	14.4	30.4	39.3	42.7	(3.41	-6.98	-42.00)
	11	25.6	25.6	34.8	35.1	(-24.52	13.28	-21.25)
cupper alloy for casting (white)	1	4.6	9.1	28.9	39.2	(8.77	1.50	-38.19)
	2	7.2	19.0	21.3	31.2	(10.06	-5.69	-29.03)
	3	6.1	11.7	31.5	37.9	(9.10	0.74	-36.78)
	4	7.5	17.6	39.3	40.8	(9.92	-5.13	-39.10)
	5	7.2	13.4	29.3	34.9	(-12.4	6.61	-31.95)
" (gold colour)	6	6.4	24.2	32.0	30.6	(1.07	-4.15	-30.35)
	7	6.3	13.9	27.6	32.9	(5.79	-9.00	-31.10)
	8	7.9	20.3	23.1	23.9	(0.38	-6.50	-23.05)
	9	5.1	17.6	21.7	21.6	(-1.12	-4.96	-21.00)
tin antimony alloy	1	1.0	17.2	14.0	15.1	(-1.25	3.91	-14.55)
	2	8.9	17.5	11.2	13.7	(2.40	7.73	-11.07)

純銀は最も変色が大で (42.5 NBS), 銀合金は試料による差異がはなはだしく, 変色の最も多いものは純銀に近く, 最少の 7.2 NBS より 6 倍も多い. 銀パラジウム合金は一般に変色は少なく, 非製造用は 10 NBS 以下で試料間の差異も少なく, 製造用は (11~13 NBS) やや多く, ロウは (8~28 NBS) 差異が認

められた. 白色銅合金は 31~40 NBS で, 金色銅合金は 22~23 NBS でかなり多く認められた. 一般に明度 (L) の低下に比べて色相, 彩度の変化はかなり少ないことが認められた.

飽和硫化水素水中に浸漬した際の各種合金の変色の測定結果を Table 2 に示す.

Table 2. Discoloration of dental alloys dipped in H_2S soln.

Sample No.		Degree of discoloration ΔE (NBS)						
		30 min	1 day	3 days	1 week	(Δa	Δb	ΔL)
gold palladium silver alloy for casting	3	16.0	15.5	16.6	18.4	(15.92	1.55	-19.10)
	11	3.7	14.9	—	10.9	(0.06	2.54	-10.55)
	29	4.1	8.1	8.5	10.0	(3.88	0.71	-9.25)

Sample No.	Degree of discoloration ΔE (NBS)						
	30 min	1 day	3 days	1 week	(Δa	Δb	ΔL)
gold palladium silver alloy for crown	1	12.2	15.3	16.3	17.6	(12.45	2.07 -12.30)
	4	5.0	7.5	10.2	10.9	(0.50	3.72 -10.20)
	8	5.1	9.2	10.6	10.9	(0.96	1.94 -10.70)
	15	5.3	9.0	13.9	10.7	(0.69	2.77 -10.25)
	16	4.2	8.0	9.6	10.7	(1.32	0.92 -10.55)
	22	4.3	10.6	14.1	16.0	(0.71	6.16 -14.70)
	24	3.9	6.4	8.1	8.4	(0.71	0.69 - 8.35)
	26	4.7	8.4	9.8	13.8	(5.32	-0.32 -12.65)
" for soldering	5	8.2	18.8	16.5	9.5	(-0.27	4.42 - 8.35)
	10	5.3	8.9	10.7	11.9	(0.69	5.92 -10.25)
	31	5.0	12.6	17.4	21.2	(1.00	5.14 -20.55)
pure Ag		10.2	39.9	38.5	42.1	(4.47	4.05 -41.65)
cupper alloy for casting (white colour)	1	9.5	13.5	28.8	32.8	(3.85	-0.85 -32.53)
	2	9.8	17.5	—	32.2	(5.43	-2.56 -31.60)
	3	7.4	12.7	27.9	29.6	(2.65	4.50 -29.19)
	4	7.4	12.7	27.9	29.6	(2.65	4.50 -29.19)
	5	9.9	14.3	20.8	26.4	(9.44	7.02 -23.62)
" (gold colour)	6	31.4	35.3	41.2	53.6	(35.88	-15.45 -36.78)
	7	14.6	27.3	26.9	34.7	(0.08	-17.51 -29.93)
	8	12.5	17.5	24.3	25.4	(-2.27	-12.17 -22.15)
	9	17.9	23.3	29.2	37.7	(1.00	-13.46 -34.80)
tin anthimony alloy	1	7.4	2.2	3.7	4.1	(-0.83	1.10 - 3.90)
	2	2.2	4.4	4.7	4.8	(2.57	1.63 - 3.80)

純銀は硫化ナトリウム溶液と同じく 42.1 NBS で変色が大である。銀パラジウム合金は変色が少なく、非铸造用は 18~8 NBS, 铸造用は 18~10 NBS, ロウは 21~10 NBS の変色が認められた。白色銅合金の変色は 33~25 NBS で、金色銅合金は 54~25 NBS であり、硫化ナトリウム溶液に比較して変色は多く認

められた。また硫化水素水中での変色は、明度(L)の低下に比べて、色相、彩度の変化は少ないことが認められた。

Greenwood の人工唾液中に 1 月間浸漬した際の各種合金の変色の測定結果を Table 3 に示す。

Table 3. Discoloration of dental alloys dipped in Greenwoods' artificial saliva (37°)

Sample No.	Degree of discoloration ΔE (NBS)								
	30 min	1 day	3 days	1 week	2 weeks	3 weeks	1 month (	Δa	Δb ΔL)
silver amalgam A	P: Hg 5: 6	1.6	1.6	1.6	1.6	3.4	3.5	4.3	(-0.04 4.29 -0.55)
	5: 7	2.0	2.0	2.7	3.4	4.9	5.2	7.3	(1.30 4.43 -5.70)
	5: 8	2.5	6.8	7.7	7.8	7.7	7.9	7.9	(1.24 3.59 -5.90)
B	5: 6	1.4	2.2	2.8	3.3	3.8	4.6	5.8	(-1.17 4.23 -3.75)
	5: 7	1.7	2.2	2.9	3.1	5.4	5.6	6.5	(-1.63 5.40 -3.30)
	5: 8	2.9	3.0	3.5	3.8	4.0	6.3	8.8	(0.85 6.92 -5.30)
C	5: 6	2.1	2.4	3.8	4.4	4.8	6.4	7.7	(2.81 5.96 -3.93)
	5: 7	3.0	4.4	4.8	5.3	6.1	6.2	6.6	(-1.28 7.69 -5.68)
	5: 8	2.9	2.8	3.3	3.5	4.3	4.5	4.6	(-0.50 3.35 -3.06)
D	5: 6	2.1	2.8	3.0	3.0	3.1	3.5	5.0	(1.03 3.45 3.45)

Sample No.		Degree of discoloration ΔE (NBS)										
		30 min	1 day	3 days	1 week	2 weeks	3 weeks	1 month	(Δa	Δb	ΔL)	
gold pallad-	3	—	3.1	3.0	5.8	3.8	4.9	5.4	(2.22	-2.45	-4.26)	
ium silver	11	2.8	3.1	3.4	3.6	3.8	3.9	4.1	(-1.05	-2.21	-2.75)	
alloy casting	29	0.8	1.4	1.3	2.1	2.8	3.0	3.7	(1.09	-0.20	-3.85)	
"	1	0.5	1.3	2.4	2.8	3.0	3.8	4.3	(0.42	0.26	-4.25)	
	4	0.6	1.2	1.8	2.0	2.0	2.3	2.3	(-2.11	0.80	-0.05)	
	8	3.0	3.3	3.7	3.7	4.4	4.6	6.1	(-0.43	2.92	-5.30)	
	15	2.6	2.9	2.6	3.8	3.8	4.0	4.2	(-1.16	1.62	-3.65)	
	16	1.0	2.4	2.6	3.0	3.6	4.7	8.3	(0.36	-7.75	-3.05)	
	22	1.2	1.7	2.8	3.7	3.2	3.3	3.4	(-1.75	2.31	-1.72)	
	24	1.2	1.8	2.0	3.0	3.2	3.8	4.9	(3.05	-1.06	-3.70)	
	26	1.1	1.4	1.6	1.7	2.0	2.5	3.3	(2.11	0.66	-2.50)	
"	5	1.5	2.3	4.9	4.7	5.2	4.9	5.4	(2.12	2.13	-4.50)	
	10	3.2	3.1	4.1	5.0	5.4	4.8	5.7	(-1.37	-2.57	-4.90)	
	31	1.7	2.2	4.0	4.1	4.1	4.4	4.9	(-1.93	0.98	-4.40)	
pure Ag		—	—	—	4.1	4.7	6.3	9.2	(-0.34	2.22	-8.95)	
silver alloy casting	1~1	7.0	7.2	9.3	12.8	20.2	21.7	23.5	(1.36	0.74	-23.45)	
	1~2	3.1	4.2	5.3	9.4	9.8	10.5	12.8	(0.55	4.54	-11.80)	
	2~1	1.6	2.1	4.6	14.6	18.6	23.5	21.2	(2.42	12.23	-17.22)	
	2~2	2.0	9.9	10.8	10.6	26.1	29.0	26.5	(3.35	-8.14	-25.00)	
	3	1.1	2.9	4.1	6.1	21.3	22.6	19.4	(-0.73	4.11	-18.90)	
	4	1.0	1.2	3.7	10.8	12.7	14.9	16.3	(-0.66	1.56	-16.20)	
	5	1.4	2.9	4.1	15.9	19.9	30.2	33.0	(2.54	-0.31	-32.93)	
	6	0.9	3.3	8.6	25.5	25.0	23.2	25.2	(2.21	-0.09	-25.10)	
	7~1	1.6	3.6	11.7	13.4	25.6	25.4	25.4	(3.20	0.67	-25.17)	
	8	1.1	1.2	3.1	4.2	4.7	5.8	5.8	(4.24	4.98	-5.35)	
	9	1.1	2.1	3.0	3.6	4.4	5.0	5.2	(-1.58	3.42	-3.60)	
	10	1.4	1.7	8.3	9.7	16.3	17.6	19.5	(3.20	-0.45	-19.20)	
	11	1.1	1.6	2.6	3.0	3.4	4.3	6.8	(3.44	3.22	-4.85)	
	12	—	—	—	1.9	3.5	4.5	6.4	(1.57	6.17	-0.40)	
13	—	—	—	10.2	36.8	37.2	55.4	(7.83	-9.43	-43.10)		
copper alloy casting (white colour)	1	—	—	—	6.9	12.1	18.1	20.7	(1.56	-1.09	-29.07)	
	2	—	—	—	1.6	5.0	6.6	7.2	(0.14	-0.74	-6.15)	
	3	—	—	—	6.1	8.8	13.3	19.0	(2.67	4.42	-18.25)	
	4	—	—	—	6.3	12.2	12.6	20.7	(1.47	6.72	-19.50)	
	5	—	—	—	4.0	12.9	14.0	18.9	(5.68	-2.62	-17.85)	
"	6	—	—	—	12.5	15.4	18.4	16.9	(1.20	8.60	-14.60)	
	7	—	—	—	14.6	14.5	14.5	14.3	(1.52	6.85	-12.35)	
	8	—	—	—	10.2	11.5	12.3	13.2	(1.90	4.72	-12.20)	
	9	—	—	—	13.8	14.0	15.0	15.2	(0.35	11.67	-9.80)	
tin antimony	1	—	—	—	4.9	4.9	6.7	7.4	(3.92	-2.46	-5.80)	
	2	—	—	—	2.6	2.1	2.1	2.1	(-1.31	-1.49	-0.75)	

各種合金の変色は、純銀は 9 NBS で変色は少なくアマルガムは一般に水銀含有率が高くなるにしたがい変色はやや大となる傾向が認められた。また明度の低

下とともに Δa の増加の傾向を示した。銀パラジウム合金は変色が少なく、非 casting 用では 2~8 NBS、casting 用は 3~4 NBS、ロウは 5~6 NBS であった。銀合金は

硫化ナトリウム溶液の際より少ないが、試料により差異が多く、色差は最大と最小では10倍もあった。金色銅合金は13~17 NBSで、明度の低下に比較して、色相彩度の変化がかなり多く、赤黄色の増加の傾向を示した。

また腐食減量は、アマルガムはすべて増加の傾向を示し、銀パラジウム合金はすべてわずかに減量を示し、銀合金は大部分は若干減量を示し、一部分は増加を示した。白色銅合金は試料により減量または増加を示し、金色銅合金は一部増加を示した。錫アンチモン合金はほとんど変化が認められなかった。

実験2 in vivo による補綴合金の変色測定

測定試料：市販の銀パラジウムの非铸造用、铸造用、ろう各1種、銀合金3種、金色銅合金4種および純銀をカラーアナライザーで測定できる最小寸法の4×7 mmに仕上げ、研磨し測定試験片とした。

変色測定方法：あらかじめ試験片の秤量および色彩分析を行なったのち、図1のように上がく口蓋部におおうレジン床の上に、12~13個の試験片をならべ、

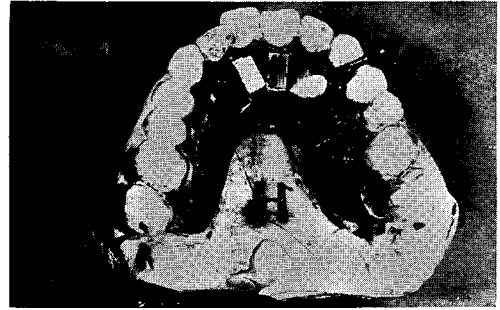


Fig. 1. Specimens invested with upper denture base resin

即時硬化レジンで埋没し、試験片が純度のさいは1週間、各種金属のさいは1カ月間口腔内に装着したのち、とり出して試験片を秤量したのち露出した面の色彩分析を行ない、口腔内の腐食減量および変色を測定した。

実験結果：

純銀試験片の口腔内における腐食減量および変色を測定した結果をTable 4.に示す。

Table 4. Discoloration and weight loss of pure silver
(in vivo for 1 week)

Position sample No.	Left side (brush up sample)				Centre		Right side (none)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
discolor- ation	brown	light brown	"	"	black	darkish brown	black	"	"	"	"	
degree of	<i>ΔE</i>	38.1	37.1	28.7	31.0	46.1	43.4	47.5	47.5	46.9	48.8	48.4
discolor- ation	<i>Δa</i>	0.89	0.32	2.80	−1.13	2.54	1.35	−1.76	1.59	−0.52	−0.08	0.88
	<i>Δb</i>	0.07	3.19	0.83	1.64	0.27	1.38	−1.51	−2.15	−2.18	−1.39	1.59
	<i>ΔL</i>	−38.15	−37.00	−28.55	−30.05	−46.02	−43.42	−47.35	−47.45	−46.90	−48.80	−48.38

毎食後歯ブラシで沈着物を軽く除去した部位の1~4 (29~38 NBS) は、歯ブラシを使用せぬ部位の7~11 (46~48 NBS) に比較して変色も少なく、着色皮膜の重量増加も少ない。逆に歯ブラシを使用しない部位の変色は場所による差異はほとんどなく、かつ重量に増加が認められた。

つぎに各種補綴合金を口腔内に1カ月装着したのちの腐食および変色を測定した結果はTable 5に示す。

腐食減量は銅合金、銀パラジウム合金、ろうが最も多く、また装着した個人差ではW、Sが多かった。変色は純銀が最も多く、銀合金、銀パラジウム合金の順に少なく、個人差はS、W、Hの順で、変色は少なかった。逆に銅合金では個人差が多く、Hは多く認められるのに反し、W、Sは少なかった。

考 察

歯科補綴合金は口腔内において、温度、湿度、pHの広範囲の食物の摂取、食物の分解による酸の生成、胃液の分泌、歯石の沈着、蛋白質など硫化物を含む食品の分解などの作用により、局部的であるが多少の腐食および変色が起こることは、多くの報告⁸⁻⁹⁾が指摘しているとおりである。したがって歯科用合金の耐変色性に関する試験法は古くから研究され Souder¹⁰⁾は過酸化水素、卵ヨーク、硫化アンモニウム中に浸漬する方法を、わが国では37°Q.1%硫化ナトリウム溶液¹⁾に3日間、または常温飽和硫化水素水²⁾に30分間浸漬し、変色を肉眼的に観察し、金銀パラジウム合金では著しく変色してはならない。また銀合金では変色しても暗い茶色にとどまらなくてはならない²⁾としている。また人工唾液とジュース、ソース、醤油を交互

Table 5. Discoloration and weight loss of several dental alloys
(in vivo, for 1 month)

Sample	Operator										
	H δ			W δ			S δ				
	Weight loss (mg)	Degree of discoloration ΔE (Δa Δb ΔL)			Weight loss (mg)	Degree of discoloration ΔE (Δa Δb ΔL)			Weight loss (mg)	Degree of discoloration ΔE (Δa Δb ΔL)	
gold palladium silver alloy	cast	-0.2	8.3 (-0.33 2.07 -8.00)	± 0	6.0 (-2.83 2.94 -4.40)	-0.2	11.1 (-7.00 1.07 -8.59)				
	crown		12.2 (7.12 -2.69 -9.55)	+0.1	16.4 (2.97 -0.02 -16.10)	-0.1	13.2 (-0.21 0.85 -13.21)				
	solder	-1.0	17.3 (0.53 0.43 -17.26)	-1.1	16.8 (0.16 -2.52 -16.80)		27.5 (-0.59 -0.04 -21.65)				
pure Ag		-0.8	30.3 (-1.24 -2.48 -30.20)	-0.3	33.1 (0.98 1.69 -33.09)	-0.9	33.2 (-3.31 -9.32 -31.72)				
silver alloy casting	1~1	-0.1	21.2 (1.43 4.44 -20.65)	-0.3	24.9 (4.05 3.46 -24.35)	+0.3	26.4 (3.98 4.17 -25.75)				
	1~2	-0.1	21.4 (1.35 3.03 -21.10)	-0.4	22.2 (4.49 5.84 -20.95)	-0.6	23.6 (-2.43 4.24 -23.13)				
	12	-0.1	8.5 (-0.08 3.43 -7.80)	-0.9	12.7 (0.15 3.68 -12.20)	-0.1	13.6 (-0.67 6.99 -11.70)				
cupper alloy casting	7~1	-0.4	14.5 (-2.18 6.32 -12.84)	-1.0	19.1 (-1.54 5.68 -18.15)	-1.0	11.6 (0.80 8.84 -7.40)				
	7~2	-0.3	19.1 (-0.30 12.19 -14.68)	-0.5	14.9 (2.93 9.95 -10.75)	-0.9	12.5 (0.61 7.29 -9.85)				
	6	-0.3	31.2 (-0.33 -6.91 -30.45)	-1.4	15.1 (0.75 11.0 -10.29)	-1.4	18.2 (0.33 11.24 -11.35)				
	8	-0.3	27.9 (1.01 -6.67 -27.11)	-1.6	20.7 (0.70 7.68 -19.25)	-1.1	12.0 (2.36 9.09 -7.39)				
	9	± 0	11.0 (4.14 7.03 -7.45)	-0.2	13.3 (-0.29 6.94 -11.40)	-1.4	10.8 (3.47 7.73 -6.70)				

に浸漬する方法も考えられている。
また変色後の観察も三浦¹¹⁾は、薄黄金色～薄褐色、やや黒色、黒色の3段階に分け、中村¹²⁾は黄色～褐色化～黒変化を5段階に分類しているが、肉眼による色の表わし方には主観が入りやすく、照明条件により左右されやすく、再現性が少ない。

色彩の表現方法には心理物理学的な表わし方の CIE 表色系や、心理学的な表わし方をするマンセル表色系があるが、本研究においては数量的に色差を NBS 単位で表現しやすい CIE 表色系すなわち Lab 系を使用した。Lab 空間は図2のように、中心軸 L に直交する座標面 a , b を考え、L を明度で表わし、座標 a , b で彩度、色相を表わすもので、 a が増加することは赤色を増し、 b が増加することは黄色を増し、 b が減少することは、黄色を減じ、または紫色を増すことを表わしている。たとえば Table 3, に示すように金色銅合金 b は人工唾液 1 カ月浸漬により、 $\Delta a = +1.20$, $\Delta b = +8.61$, $\Delta L = -14.60$ を示し、色彩分析では明度の低下とともに、わずかの赤色とかなりの黄色の増加が認められ、肉眼的にはオレンジ色に変色し、色彩分析とよく一致することが確かめられた。

銀合金の人工唾液中の変色は、明度の低下に比べて Δa , Δb の変化ははなはだしく少なく、これは融点の低下および耐変色性を与える目的で銀に添加される銀、カドミウム、亜鉛が一部溶解または変色して、主成分の銀および銀の硫化物(黒色)が生成したため、色相彩度が少なく明度の低下となったものと思われる。一方銅合金、とくに金色合金は人工唾液中において銅に添加された亜鉛、アルミニウムが優先的に溶解し、残留した銅および着色銅化合物の生成のため、明度の低下とともに

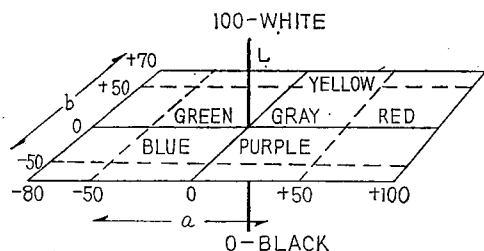


Fig. 2. Lab space

$4a$, $4b$ の増加, とくに $4b$ が著しく増加したものとされる。白色合金も銅に添加したニッケル, 錫, 亜鉛, カドミウムなどが, 腐食溶解されて, 銅が残留するので, 傾向としては同じと思われる。本研究に使用した銀パラジウム合金は, パラジウム 22~28%, パラジウムと金の合計量は 30~35%, 銀 47~70% で JIS 規格に適合するものである。したがって耐食性は優秀であり, かつ原子%で $\frac{1}{4}$ 以上パラジウムを含むため, 硫化ナトリウム溶液, 硫化水素水による硫化皮膜の生成による変色は少ないものと思われる。

口腔内における変色は合金の種類, 例数が少ないので, まだ変色の機構の推測が不十分であるが, 純銀の装着の場合, 歯ブラシによる変色は色差を 10% 以上も低下させ, 変色防止の効果は認められる。これは臨床的に咬合面, しゃく面など自浄域に変色が少なく, 不潔域の箇所に変色が認められるのは, この理由によるものと思われる。

各種合金の口腔内での変色で, 銅合金の変色に個人差があったことは, もちろん唾液組成などの口腔内環境の個人差によるものと考えられるが, H の変色が大きく腐食減量が少ないのは, 歯ブラシを使用せぬため W, S は変色が少なく, 減量が多いのは, 歯ブラシの使用による変色皮膜の除去が一原因と思われる。また純銀が最も多く, 銀パラジウム合金, 銀合金は変色が少ないことは, *in vitro* で, 硫化ナトリウム溶液中での変色でも傾向がわかるが, 一般的に口腔内での変色量は, 硫化ナトリウム溶液, 飽和硫化水素水浸漬の場合より少なく, 人工唾液より腐食変色が多く認められた。したがって今後 *in vivo* の変色に酷似した *in vitro* での試験方法の研究を続ける方針である。

総括

補綴合金の変色の機構を研究するため, 金銀パラジウム合金 14 種, 銀合金 17 種, 銅合金 9 種, 錫アンチモン合金 2 種, アマルガム 4 種について, 0.1% 硫化ナトリウム溶液, 飽和硫化水素水, 人工唾液に 37° で 30 分, 1 日, 3 日, 1 週, 2 週, 3 週, 1 カ月間全漬し,

色彩の変化を測定した。

(1) 補綴合金の変色は, 人工唾液による腐食と合金の変色皮膜の生成による着色の総合結果として表わされる。(2) 変色および腐食減量は浸漬時間とともに増加する傾向にある。(3) 変色の多いものは, 明度の低下が大きく, 色相, 彩度の変化はわずかである。

in vitro と *in vivo* での変色の関連性を研究するため, 純銀および各種補綴合金を口腔内に装着し, 変色を測定した。(1) 口腔内の部位による差異は少ない。(2) 歯刷子による変色皮膜の除去効果は認められる。(3) 変色の多いものは, 純銀, 銀合金, 金銀パラジウム合金の順で, 銅合金は個人差が多いことが認められた。

最後に口腔内実験に御協力をいただいた東京医科歯科大学歯学部和久本貞雄講師, 佐藤宏助手に深く感謝致します。

文 献

- 1) 日本歯科材料協会規格一般試験法
- 2) JIS, T 6105 (1965) 非铸造用金銀パラジウム合金, JIS, T 6108 (1961) 铸造用銀合金
- 3) J. L. Greenwood., G. H. Down., H. L. Worner : *Austr. J. Dent.*, **41**, 73 (1937)
- 4) JIS, Z 8701 (1958) 色の XYZ 系による表示方法
- 5) R. S. Hanter : *J. Optical Soc. Am.*, **38**, 661, 1904 (1948), **48**, 985 (1958)
- 6) M. L. Swartz, R. W. Phillips, El Tannier : *J. Dental. Res.*, **37**, 837 (1958)
- 7) I. C. Schnover, W. Souder : *J. Am. Dental. Assoc.*, **28**, 78 (1941)
- 8) E. W. Skinner, R. W. Phillips : *The Science of Dental Materials*, 5th Ed., p. 341 (1951)
- 9) 山賀礼一 : 歯科理工学会誌, **1**, 3 (1960)
- 10) W. Souder : *J. A. D. A.*, **22**, 1873 (1935)
- 11) 三浦雅四, 本間久夫 : 歯科理工学会誌, **1**, 34 (1960)
- 12) 中村健吾 : 歯科理工学会誌, **2**, 23 (1961)

Summary

Studies on the Mechanism of Discoloration of Dental Alloys. I. Studies on the Discoloration of Dental Alloys. Masamichi FUJII, Takashi HORIBE and Hiroshi KIKUCHI

In vitro test : Gold-palladium-silver alloys, silver casting alloys, copper casting alloys, tin-antimony alloys and silver amalgams were dipped in 0.1% sodium sulfide solution, hydrogen sulfide

solution and Greenwood's artificial saliva, and then the degree of discoloration was measured on each sample. The results were shown in Table 1, 2 and 3.

In vivo test: The several dental alloys invested

with upper denture base resin were equipped in palate for a month and each sample was subjected to the discoloration test and the weight loss test. The results were shown in Table 4 and 5.

(昭和40年5月31日受付)

麻酔ラットの血圧下降に基づくヒスタミンの定量

長 沢 佳 熊・福 田 秀 男

ヒスタミンの血圧下降作用に基づく生物学的な定量法として、イヌヤネコ¹⁾あるいはニワトリ²⁾などが使用されている。とくにネコはヒスタミンに対する感度が非常に高く、広くヒスタミンの定量にあるいはヒスタジン、抗生物質剤などに含有されるヒスタミン様物質の許容限界を測る公定法に採用されている。これらの動物よりもっと小さな動物が使用できるなら取り扱いも便利であるという考えから、長沢³⁾はさきにハトがこの目的に使用できることを報告した。われわれはさらにもっと手近なラットの血圧に対するヒスタミンの用量-反応関係を検討し、その結果、元来ヒスタミンに対して感受性が悪く、定量試験に必要な安定した血圧基線が得られがたい⁴⁾との理由からかえりみられなかったが、溶性フェノバルビタールで麻酔することにより 0.2~1.6 μg の用量間でヒスタミンの定量に十分利用できることを認めたのでここに報告する。

実験方法

体重 200~300 g のラット (雑系) に溶性フェノバルビタール 35 mg/100 g を皮下注射して麻酔する。麻酔は通例 20~30 分でかかり数時間以上持続した。背位に固定したのち、けい部の皮ふを切開して気管およびけい動脈を露出させ、気管には気管カニューレを

差込む。つぎに股静脈を露出し、これに注射用カニューレ⁵⁾を差し込んでここからヘパリン溶液 (2,000u/mg) 0.15 ml/100 g を注射する。血圧は 0.9% の塩化ナトリウム溶液を満たしたカニューレを用いてけい動脈圧を水銀マンオメーターでキモグラフィオン上に記録させる。必要に応じ人工呼吸機を使用した。

用量-反応の関係はつぎのようにして調べた。ヒスタミン (米国薬局方標準品) 1.0 μg ~32.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 間の濃度比 2 の 6 溶液を作り、これらを実験動物の順序でくり返し注射して得られた血圧下降を測り、統計学的に分析、検討した。

定量はつぎのように行なった。15~40 mmHg 間の血圧下降を与えるに適したヒスタミンの濃度比 1.5 の 2 溶液を調製し、各溶液を 2 分してそれぞれ標準液および試料液に割当て、日局脳下垂体後葉注射液の定量法⁶⁾に準じて 2-2 用量検定を行なった。注射間隔は 5 分とした。

実験結果および考察

Fig. 1 に示すようにほとんどの例で 100~120 mmHg の比較的安定した血圧基線が得られ、血圧基線の変動を防止するための処理は必要ではなかった。

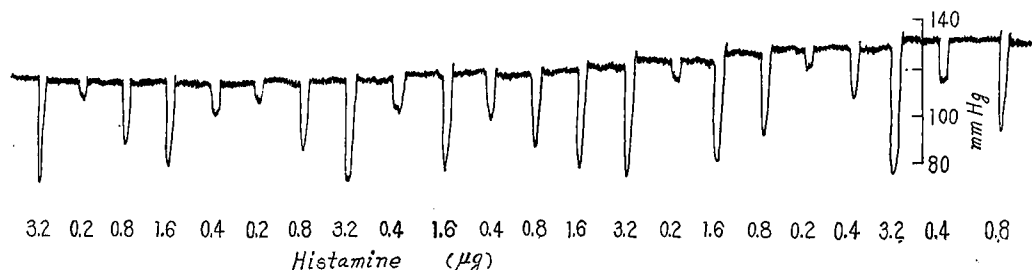


Fig. 1. The dose-response relation of histamine on the rat's blood pressure. Part of a record of blood pressure response from Ex. No. 6

ヒスタミンの静注は一過性の血圧下降を起し 1~2 分で元にもどる。とくに実験中気管に多量の粘液が分泌されることがあった。ウレタン 175 mg/100 g の麻酔では気管の分泌物は少ないが, Fig. 2 および Table 1 に示すように, 一般に血圧が低く (78 ± 2.8 mmHg; フェノバルビタールラットは 114 ± 7.7 mmHg), ヒスタミンに対する感度が鈍くなる傾向があった。Fig. 2 は各ラットによって求めた各用量に対する血圧上昇値を示し, 各点は 3~6 回の観測の平均値である。

1) 用量-反応の関係: 溶性フェノバルビタール麻酔ラット 7 例, ウレタン麻酔ラット 3 例について得られたデータを Table 1 にまとめた。

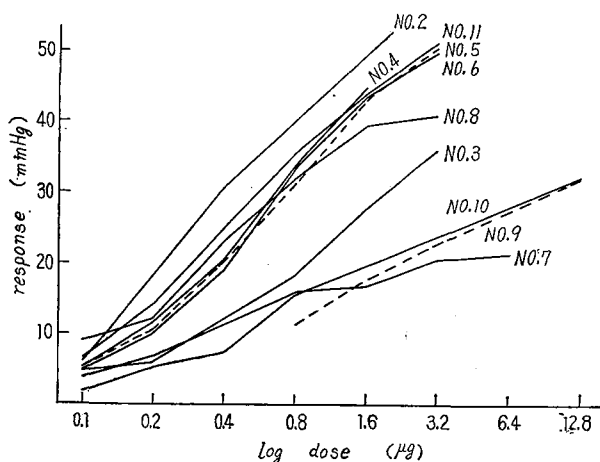


Fig. 2. The dose-response curves of histamine on rat's blood pressure. Each curve was gained from a rat

Table 1. Results of experiment on the dose-response relation of histamine on the rat's blood pressure

Ex. No.	animal wt. (sex)	anaesthetic	mean blood pressure (mmHg)	regression equation	range linearity found	
					dose (μ g)	response (mmHg)
2	200 g (♂)	P	120	$Y = 45.3 + 39.1X$	0.1~0.8	6.2~41.5
3	230 g (♂)	P	120	$Y = 24.0 + 24.2X$	0.2~1.6	7.1~29.0
4	220 g (♂)	P	120	$Y = 36.6 + 37.6X$	0.2~1.6	10.3~44.3
5	220 g (♂)	P	110	$Y = 35.4 + 37.3X$	0.2~1.6	9.3~43.1
6	210 g (♂)	P	110	$Y = 35.8 + 37.3X$	0.2~1.6	9.4~43.1
7	270 g (♂)	U	75	$Y = 16.0 + 11.7X$	0.1~1.6	4.3~18.4
8	270 g (♂)	P	100	$Y = 34.2 + 30.3X$	0.2~1.6	13.2~40.4
9	300 g (♂)	U	80	$Y = 13.7 + 18.1X$	0.8~6.4	11.9~28.3
10	200 g (♀)	U	80	—*	—	—
11	200 g (♀)	P	120	$Y = 38.0 + 33.5X$	0.2~1.6	14.6~44.8

*insufficiency of the data

P.....sodium phenobarbital

U.....urethan

フェノバルビタールによる麻酔ラットでは通常ヒスタミン 0.2~1.6 μ g の用量範囲で対数用量-反応に直

線的関係が認められた ($P=0.95$). これらのデータ (No. 2, 3, 4, 5, 6, 8, 11) に分散の均一性が認められたのでデータを合し, 用量 0.2~1.6 μ g 間につき 7 例の平均回帰方程式を求めた。

$$Y = 38.2 + 36.0X$$

この式から, 20 mmHg の血圧下降を起こすに必要なヒスタミン量を算出すると 0.313 μ g になる。これは体重 kg 当たり 1.4 μ g であり, 他の実験動物のそれらと比較してみると Table 2 のようになる。すなわち, ネコ, イ

Table 2. The mean weight of histamine required to depress the blood pressure by 20 mmHg

animal (mean body weight)		required weight of histamine (μ g)	
		per body weight (kg)	per animal
cat	(3.4 kg)	<0.1 ¹⁾	<0.34
dog	(8.5 kg)	0.5 ¹⁾	4.25
fowl	(1.3 kg)	1.17 ²⁾	1.52
pigeon	(365 g)	6.38 ³⁾	2.33
rat	(225 g)	1.40	0.313

ス、ニワトリおよびハトのそれぞれ約1.4倍, 2.8倍, 1.2倍および0.22倍である。しかし、実際に定量時に必要となるヒスタミンの濃度または量を考えると、ラットはネコの場合とほとんど同量であり、したがって

ヒスタミン検出感度はネコとあまり変わらないといえる。

2) 定量試験: 2-2 用量検定の結果を Table 3 に示す。

Table 3. The results of 2-2 assays of histamine on the rat's blood pressure

Ex. No.	M	L	potency (%)		[antilog ($M \pm \frac{1}{2} L$)] $\times 100$	f*	$\lambda = s/b$
			actual	found			
1	0.0020	0.081	100.0	100.5	91.6~110.2	3	0.056
2	-0.0113	0.108	100.0	97.4	86.0~110.4	3	0.073

* number of the dose groups administered.

(P = 0.95)

この2回の検定から精度指数 λ の平均値を求めると 0.0645 となり、別に当部で行なったネコによるヒスタミンの検定試験4例の平均 λ 値は 0.0365 で、これらを比較すると必ずしもネコ血圧法より本法がすぐれているとはいえない。

3) ヒスチジン中のヒスタミンの定量: ヒスチジン塩基 10 mg につきヒスチジン 0.1 μ g まだが含有許容量⁷⁾であるが、フェノバルビタール麻酔ラットでは、ネコ血圧でほとんどヒスタミンの含有を認めなかったヒスチジン 5 mg で約 10 mmHg, 10 mg で約 20 mmHg の血圧下降が生じた。したがって、ヒスチジンそのもので血圧下降を起こすので、ラットはこの目的には現在使えない。

総 括

溶性フェノバルビタール 35 mg/100 g による麻酔ラットを用いてヒスタミンに対する用量-反応曲線を検討し、用量 0.2~1.6 μ g 間に直線性を認めヒスタミンの定量に十分利用できることを確めた。ウレタン 175 mg/100 g による麻酔ラットは一般にフェノバルビタールによる麻酔ラットに比べ血圧が低く、したがって、ヒスタミンに対する感受性が低く、この定量には適さなかった。

本実験に際し、助力された旧部員中山豪一博士に厚く感謝します。

文 献

- 1) L. W., Rowe, Brown, R. A.: *J. Am. Pharm.*

Assoc., 42, 257 (1953)

- 2) I. L., Natoff, M. F. Lockett: *J. Pharm. Pharmacol.*, 9, 464 (1957)

- 3) 長沢佳熊, 中山豪一, 芹沢 淳: 衛生試報, 76, 169 (1958)

- 4) 中山豪一, 芹沢 淳: 未発表

- 5) 中山豪一: 衛生試報, 74, 141 (1956)

- 6) 第7改正日本薬局方第1部, p. 461 (1961)

- 7) N. F., 10 ed., p. 278 (1955)

Summary

The Assay of Histamine by the Rat Blood Pressure. Kakuma NAGASAWA and Hideo FUKUDA

The relation between the responses of blood pressure and the doses of histamine were studied on the rat anaesthetized with 35 mg/100 g of sodium phenobarbital, and it was shown that the responses of lowering the blood pressure in mmHg were linearly related to the 1-log doses (from 0.2 to 1.6 μ g). The responses were able to be used satisfactorily for the assay of histamine.

175 mg/100 g of urethan was not so good as sodium phenobarbital as an anaesthetic in this assay, because the former has an inclination to decrease the rat's sensitivity against histamine.

(昭和40年5月31日受付)

ニワトリ血圧に基づくバソプレシン注射液中の オキシトシンの定量について

長 沢 佳 熊 ・ 福 田 秀 男

バソプレシン注射液（以下 VI と略す）中のオキシトシンの定量法として、モルモット子宮収縮法¹⁻²⁾が米局、日局に採用されている。しかしこの方法は種々な不便があるために、オキシトシン注射液の定量法としてはすでに不採用になっていて、それに代わる定量法として精度の良いニワトリ血圧下降法³⁾が採用されているが、この方法は VI のようにオキシトシンに比べ、バソプレシン量が多いときには利用できない⁴⁾。そこでバソプレシンのみを分解することができればニワトリ法が利用できるはずである。Nielsen⁵⁾によれば、VI から防腐剤として添加されているクロルブタノール (0.5% w/v) を除き、pH を 8~9 とし VI 1 ml につきトリプシン 10 µg を加えると、バソプレシンのみを分解することができるという。

著者らは、この方法を利用し、VI に直接トリプシンを作用させてバソプレシンのみを分解し、VI 中のオキシトシンの定量にニワトリ法を用いることができることを認めたのでここに報告する。

実 験 材 料

バソプレシン注射液：Pitressin (20u/ml), Parke, Davis 社 (pH 3.88)

オキシトシン注射液：Syntocinon (5u/ml), Sandoz 社 (pH 3.94)

脳下垂体後葉注射液：アトニン (10u/ml), 帝國臓器製薬 K. K. (pH 3.70)

タンニン酸バソプレシン油性懸濁注射液：Pitressin tannate (5u/ml), Parke, Davis 社

結晶トリプシン：Trypure novo (22-25 Anson u/g), Novo 社

実験方法および結果

オキシトシンおよびバソプレシンの定量は日局の方法にしたがい、それぞれニワトリ血圧下降法³⁾および脳髄破壊白ネズミ血圧上昇法¹⁾を用いた。

1. Pitressin 1 ml につき 0.1, 0.3 および 0.5 mg/ml のトリプシン溶液各 1 ml を加え、35~36° で放

置したところ、バソプレシン活性は Fig. 1 のように減少した。

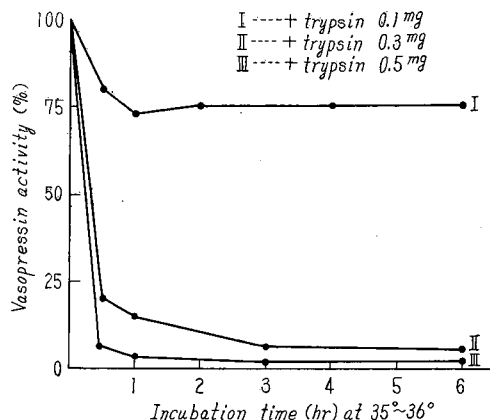


Fig. 1. Decrease in vasopressin activity by trypsin digestion at pH 3.5~4.0

2. Syntocinon およびアトニン各 1 ml につきトリプシン溶液 (0.5 mg/ml) を 1 ml ずつ加え 35~36° で 20 時間放置したところ、両注射液のオキシトシン活性にはまったく変化なく、アトニンのバソプレシン活性のみ完全に消失していた。

3. Pitressin tannate 2 ml をエーテル 8 ml に溶解し、3 ml の N/100 塩酸で 2 回抽出し、煮沸して溶解しているエーテル分を除去してから全量を 10 ml としたバソプレシン塩酸抽出液 (pH 2.3) 2 ml に、結晶トリプシン 0.5 mg を加え 22° で 6 時間放置したところ、バソプレシン活性はまったく分解されていなかった。

4. Pitressin tannate を 3. と同様に抽出し、エーテル分を除去してから 1% 炭酸水素ナトリウムで 10 ml としたバソプレシン溶液 (pH 4.1)* 2 ml に結晶トリプシン 0.5 mg を加え、22° で 1 時間放置したのち N/100 塩酸 2 ml を加えて (pH 2.5)、そのバソプレシン活性を調べたところ、対照液の 6.6% に減少していた。またそのオキシトシン活性を調べたところ約 0.15 u/ml で、バソプレシン表示単位の 30% に相当し、この値はモルモット子宮法¹⁾で得た値とよく一致した。

* タンニン酸バソプレシンおよびタンニン酸の沈殿を生じ白濁した。

5. 0.5 mg/ml トリプシン溶液を 35~36° で 1 時間放置したものは 0.1 ml でニワトリおよびラット血圧になんら影響を示さなかった。

考 察

以上の結果から、VI 中の オキシトシン量は、VI に直接トリプシン 0.3 mg/ml 溶液 1 ml を加え、35~36° で 1 時間作用して バソプレシンのみを分解し、ニワトリ血圧下降法で定量することができる。また、タンニン酸バソプレシン油性懸濁注射液中のオキシトシン量は、N/100 塩酸抽出液を 1% 炭酸水素ナトリウム液で pH 4 以上とし、トリプシン結晶 0.5 mg を加え 35~36° で 1 時間放置したのちに pH 2.5 に下げれば、これもニワトリ血圧下降法で定量することができる。

本実験において酵素実験に協力された酵素室長山羽力博士に感謝致します。

文 献

- 1) 第7改正日本薬局方第1部, p. 470 (1961)
- 2) U. S. P. XVI, p. 793 (1960)
- 3) 第7改正日本薬局方, 第1部, p. 461 (1961)
- 4) C. W. Emmens: Hormon Assay, p. 126 (1950), Academic Press
- 5) A. T. Nielsen: Dansk. Tids. Farm., 32, p. 1 (1958)

Summary

On the Determination of Oxytocin in the Vasopressin Injection Using the Chicken Blood Pressure Method. Kakuma NAGASAWA and Hideo FUKUDA.

The oxytocin in the Vasopressin Injection is quantitatively determined by the chicken blood pressure method after the vasopressin is digested by trypsin in the pH 3.5 to 4.0 medium.

(昭和40年5月31日受付)

オキシトシンの定量におけるニワトリの 再度の使用について

長 沢 佳 熊 ・ 福 田 秀 男

ニワトリの血圧下降によるオキシトシンの定量法において、同一動物を2回使うとき、血圧基線の変動、回帰係数および分散などにほとんど影響なく検定できることを確かめ、また検定精度を左右する因子がある程度動物に個有のものであることを確かめたのでここに報告する。

実 験 方 法

当所生物化学部において、過去約3年間に行なった脳下垂体後葉注射液またはオキシトシン注射液の国家検定定量試験¹⁾のうち、1羽のニワトリを約1カ月の間隔で2回使用したものにつき、つぎのことを調べ、第1回目と第2回目のデータを比較検討した。ただし第2回目に使用したニワトリは、第1回目の実験後ただちに使用した座骨動脈を結紮し、切開部を縫合して休養させたものである。また、前後2回の検定は同一検定者が行なったものである。

血圧基線の変動: 検定中、休止期に最も高くなった血圧と最も低くなった血圧との差、すなわち変動幅で表わした。

平均血圧: 血圧基線変動範囲の平均値で表わした。
オキシトシンに対する感度: 日局脳下垂体後葉標準品 0.02 単位により生じた血圧下降値を mmHg で示した。

$$\text{回帰係数}^2): b = \sum \{(T_2 - S_1) + (S_2 - T_1)\} / 8f, s_b = \sqrt{V(b)} = \sqrt{S^2 / 8f}$$

分散: 検定で得られた S^2

$$\text{精度指数}: \lambda = S / \{b / \log \sqrt{1.5}\}$$

第3級波³⁻⁴⁾の有無: 主観的に血圧基線の規則的な上下波を第3級波とした。

結果および考察

13例について調べ、表1にまとめた。すなわち、

1. 平均血圧は、同一動物でも第1回目と第2回目で異なり、その増減も前後に関係ないことがわかる。
2. 血圧基線の変動の程度は、各動物によって2回とも似た傾向を示しており、この変動が動物に個有のものであることがわかる。
3. オキシトシンに対する感受性は、No. 2, 3, 4を除き第2回目の方が高くなっていた。これは第1回

に注射されたオキシトシンの影響によってニワトリの感受性が高まるものと思われる。

4. 回帰係数は, 第1回目と第2回目におけるその差の検定では No. 4 (>2) を除き有意の差を認めなかった。(回帰係数の大小は動物に個有のものと思われる)。

5. 分散は, 各実験回ごとに変わり, これは一般に試験者による注射様式の誤差や, 動物の起こす血圧反

応の振れが影響するものと考えられるが, この一連の実験では, 第1回と第2回についての関係は見られなかった。したがって, 動物個有のものではないと考えられる。

6. 精度指数も, 2度目の方が悪いということとはなかった。

7. 第3級波の有無は, No. 7 を除いてほとんど似た傾向を示した。

第1表 各ニワトリの前後2回のオキシトシン検定のデータの比較

動物 No.	指定日	体 重 (kg)	血 圧 (mmHg)		血圧基線の変 動 (mmHg)		オキシトシン0.02Uに よる血圧下降 (mmHg)		回 帰 係 数		分散	精度指数	第3 級波
			平均	差	範 囲	幅	平 均	差	$b \pm s_b$	差の 検定*			
1	37-10-22	2.3	125	0	130~124	6	14.0	+17.3	4.87 ± 0.674	1.29	7.30	0.049	有
	37-12- 3	2.4	125		130~124	6	31.3		6.06 ± 0.648		6.76	0.038	有
2	37-11- 5	1.9	118	-8	120~115	5	41.5	-10.2	5.19 ± 0.681	0.29	7.43	0.046	無
	37-12- 5	2.1	110		114~108	6	31.3		4.94 ± 0.535		4.60	0.038	無
3	37-11-15	2.6	105	+20	112~102	10	38.5	- 2.0	6.06 ± 1.128	0.10	20.40	0.066	有
	37-12-17	2.6	125		130~122	8	36.5		5.94 ± 0.527		4.43	0.031	有
4	38- 3-29	2.1	134	-22	140~125	15	29.5	0	5.50 ± 0.469	2.12	3.50	0.030	少々有 有
	38- 4-23	2.0	112		128~ 96	32	29.5		4.13 ± 0.445		3.17	0.038	
5	38- 3-19	1.7	116	+19	126~106	20	34.5	+12.0	4.56 ± 0.387	0.24	2.43	0.030	有
	38- 3-27	1.6	135		165~120	45	46.5		4.69 ± 0.479		3.63	0.036	有
6	38- 3-28	2.0	120	-20	132~112	20	22.5	+ 3.5	5.06 ± 0.441	0.11	3.10	0.031	無
	38- 4-16	2.1	100		112~ 96	16	26.0		5.00 ± 0.290		1.33	0.020	無
7	38- 4- 1	2.1	118	0	120~115	5	18.5	+28.5	3.94 ± 0.391	0.32	2.45	0.035	無
	38- 4-30	2.1	118		120~116	4	47.0		4.19 ± 0.617		6.10	0.052	有
8	38- 5- 9	2.5	138	-33	142~136	6	26.0	+ 4.5	5.18 ± 0.465	0.40	3.43	0.032	有
	38- 7- 9	2.3	105		108~101	7	30.5		4.94 ± 0.390		2.43	0.028	有
9	40- 3- 8	2.5	115	-6	122~107	15	24.8	+ 5.5	3.81 ± 0.390	0.32	2.43	0.036	無 少々有
	40- 3-29	2.5	109		116~102	14	30.3		4.00 ± 0.456		3.33	0.040	
10	40- 3-12	2.4	94	+19	100~ 88	12	19.8	+19.2	3.75 ± 0.848	0.19	11.5	0.080	有
	40- 3-30	2.4	113		119~107	12	39.0		3.56 ± 0.505		4.10	0.050	有
11	40- 4-12	2.4	106	+1	110~102	8	33.5	+13.1	3.87 ± 0.337	0.33	1.83	0.031	少々有 有
	40- 4-28	2.4	107		111~103	8	46.6		4.06 ± 0.460		3.40	0.040	
12	40- 4-13	2.6	107	-10	116~ 98	18	12.0	+10.0	4.69 ± 1.022	0.91	16.70	0.077	有
	40- 5-13	2.7	97		102~ 92	10	22.0		3.63 ± 0.559		5.00	0.054	有
13	40- 4-20	1.9	123	-16	128~116	12	30.0	+12.0	5.18 ± 0.820	0.41	10.77	0.056	有
	40- 5-20	2.2	107		113~100	13	42.0		4.81 ± 0.389		2.43	0.029	有

$$* \frac{b_1 - b_2}{\sqrt{s_{b1}^2 + s_{b2}^2}}$$

以上の実験から, この定量法において麻酔ニワトリの血圧基線の変動, 回帰係数, 第3級波の有無は, 各

動物個有のものである傾向が強い。また精度指数は第1回と第2回とで差がないことから, 同一動物を再び

使ってもさしつかえないといえる。

文 献

- 1) 第7改正日本薬局方, 第1部, p. 461 (1961)
- 2) J.H. Burn, D.J. Finney, L.G. Goodwin :
Biological Standardization, 2nd ed., OXFORD
University Press
- 3) 福田邦三, 加藤 保: 日本生理誌, 8, 540 (1943)
- 4) 加藤 保: 日本生理誌, 10, 151 (1947)

Summary

On the Twice Use of Same Fowl for the

Oxytocin Assay. Kakuma NAGASAWA and Hideo FUKUDA

For the oxytocin assay, the fowl was used twice to know how different the assay data between the first and the second.

The results were as follows :

1) There were no differences between the two assay in the mean blood pressure, the regression coefficient, and the variance.

2) The sensibility of the fowl to oxytocin was higher in the second assay than in the first.

(昭和40年5月31日)

血圧剤の血圧作用と血流量との関係について (第1報)

ニケタミド, アドレナリン, ノルアドレナリン, セロトニン, ヒスタミン,
アセチルコリン, バソプレシン, カリクレイン, シアン化カリウム, 亜硝酸
ナトリウムおよびニトログリセリンについて

長 沢 佳 熊 ・ 福 田 秀 男

血圧剤いわゆる血圧を上昇または下降させる薬物の実験動物に対する血圧作用は, 動物種, 麻酔剤, 麻酔深度, 注射方法および速度などによってきわめて異なる結果を示す。中枢作用の影響を小さくした深麻酔動物において, その根本となる2因子は強心作用の強弱と血管の収縮などに基づく血流抵抗の増減とであると考えてよいであろう。著者らは, 11種の血圧剤の前記2因子に対する作用が, ウレタン麻酔ウサギのけい動脈血圧および血流量にいかに関与するかを知るためにつぎの実験を行なった。なお, 血流量の測定には, γ -放射体を用いる方法¹⁻²⁾, サーミスターを用いた温度測定に基づく方法³⁾, ファラデー電流に基づく電磁式方法³⁻⁴⁾などがあるが, 著者らは, 電磁式を用いた。

実 験 材 料

adrenaline : *l*-adrenaline (Merk)
noradrenaline : *dl*-noradrenaline (三共)
acetylcholine : 「オビソート」 (第一製薬)
histamine : histamine diphosphate (宝製薬)
serotonin : (第一化学)
vasopression : 「Pitressin」 (20 μ /ml) (Parke, Davis)
potassium cyanide : (和光純薬)

kallikrein : (Bayer)

nikethamide : 「コラミン注射液」 (武田薬品)

sodium nitrite : 分析用試薬 (武田薬品)

nitroglycerin : 「ニトログリセリン錠」 (日本化薬)

からエタノールで抽出し, 水で2倍に希釈したもの。

実 験 方 法

実験動物 : 体重3~4.5 kgの雄家ウサギに1 g/kgのウレタンを腹腔内注射して麻酔したもの。

血流量および血圧の測定装置 : 日本光電工業株式会社製 電磁流量計トランスジューサー (MF-2T), 圧力トランスジューサー (MP-4T) を多用途監視記録装置 (RM-150) に連結した。

操作 : 前記麻酔ウサギを背位に固定して, けい動脈を露出し切断してその両端を0.9%生理食塩液で満たしたガラスカニューレと内径約4 mmのビニール管とで, 電磁流量計トランスジューサーに連絡し, このビニール管の途中から枝管で圧力トランスジューサーに連絡し, 血流量および血圧を自動記録した。記録された血流量および血圧は, それぞれ既知の生理食塩液の標準流量および, マノメーター測定による血圧と比較し校正した。

実験結果

1. けい動脈血圧と血流量

前記麻酔ウサギ 16 例の平均血流量は 0.185 ± 0.083 (SD) ml/sec, 平均血圧は 86.4 ± 19.2 (SD) mmHg であった。

2. 各種薬物による血流量と血圧との関係

イ) *l*-adrenaline (adr.): $1 \sim 5 \mu\text{g/kg}$ で血圧は上昇し, 血流量は初め一時的な増加があり, 続いて急激に減少した (Fig. 1, A および B).

ロ) *dl*-noradrenaline (*dl*-norad.): $2 \sim 10 \mu\text{g/kg}$ で adr. と非常によく似た曲線を示した (Fig. 1 C およ

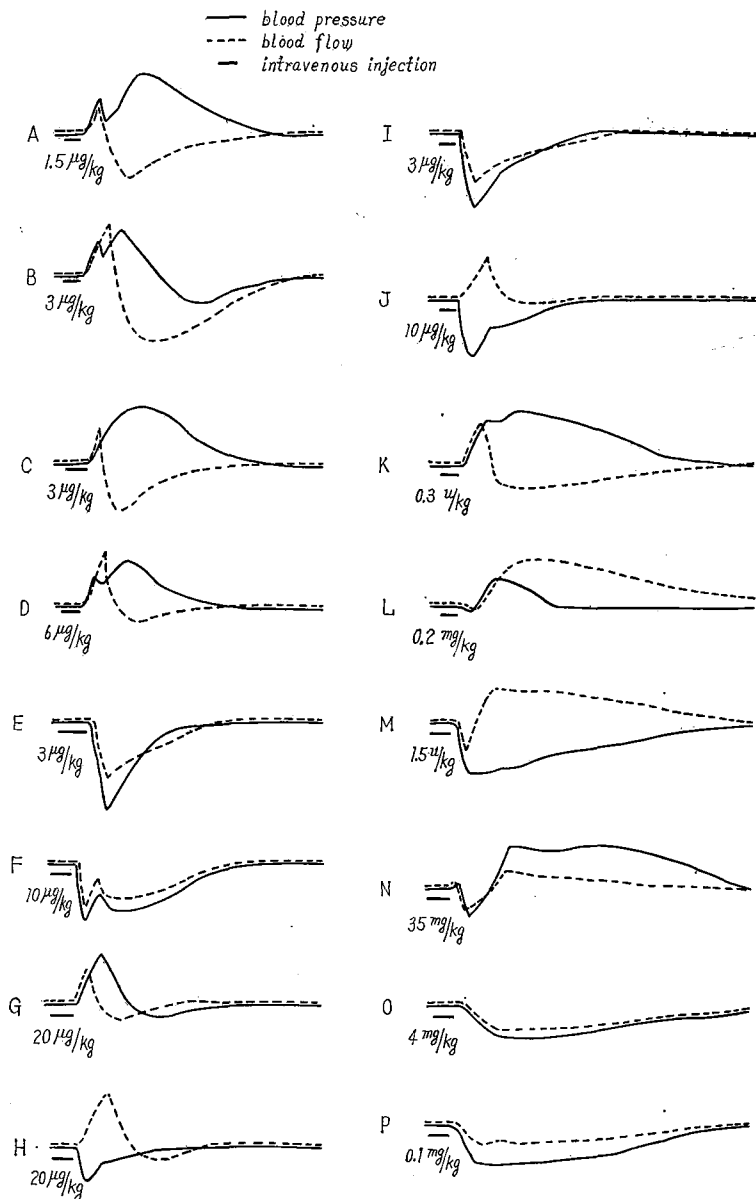


Fig. 1. Circulatory changes due to administration of various drugs

A, B: *l*-adrenaline

I, J: serotonin

N: nikethamide

C, D: *dl*-noradrenaline

K: vasopressin

O: sodium nitrite

E: acetylcholine

L: potassium cyanide

P: nitroglycerin

F, G, H: histamine

M: kallikrein

び D)。

ハ) acetylcholine (ach.) : 0.3~3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ で血流量の減少と血圧の低下がまったく同期している (Fig. 1, E)。

ニ) histamine (hist.) : 3~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ で Fig. 1, F, G および H の3種が観察され、ウサギの hist. に対する血圧反応の不定性⁹⁾が血流量にも現われていた。

ホ) serotonin (5-HT) : 3~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ で、血圧はほとんど全例が下降し、血流量も減少したが (Fig. 1, I), 増加した例 (Fig. 1, J) もあった。

ヘ) vasopressin (vasop.) : 0.03~0.3 u/kg で、血圧は上昇して持続し、血流は前半血圧の上昇により増加するが、血圧の上昇が落ち着くにしたがい減少し始め、注射前よりも少し低下して持続し、血圧の回復に同期して回復した (Fig. 1, K)。

ト) potassium cyanide : 0.1~0.3 mg/kg で呼吸高進を伴ない、血圧、血流量がともに増加するが、血圧は多くの場合1~3分で回復するに反して、血流量は5~10分持続する傾向があった (Fig. 1, L)。

チ) kallikrein : 0.5~2.0 u/kg で、初期の血圧下降に伴って血流も一時減少するが、血圧の下降が落ち着くにしたがい、末稍血管抵抗の減少のための増加が現われ、比較的長期にわたってこの増加が持続した。この持続は血圧下降の持続期間と一致していた (Fig. 1, M)。

リ) nikethamide : 30~40 mg/kg で、初期には血圧、血流量がともに減少し、続いてともに上昇して持続した (Fig. 1, N)。

ヌ) sodium nitrite および nitroglycerin : 前者は 1.5~5 mg/kg で Fig. 1, O, 後者は 0.1 mg/kg で Fig. 1, P のような曲線を示した。

考 察

血圧、血流量に対する以上の結果を各薬物について従来の知見と比較してみよう。

adr., dl-norad. については、強心作用、末稍血管収縮作用が知られており、ここに見られた曲線 A, B, C および D でもそれが現われている。すなわち、初期において強心作用のため血圧が上昇し、その影響で血流量も増加するが、続いて起こる末稍血管の収縮によって血流量が減少したと考えることができる。adr. および dl-norad. の B および D は、血圧上昇作用が等しいような用量を注射したもので、adr. による血圧は後半に低下するが、dl-norad. の場合にはそれが見られず、そのためか adr. による血流量は dl-norad. によるそれよりも常に大きく減少する傾向があったが、これについては、さらに種々な投与量の実験から結論を導きたいと考えている。

ach. については、心臓の収縮力を抑制し、拍動数を減少するとともに末稍血管の拡大を起こすことが知られており、これは麻酔動物における神経支配を考慮に入れて考えるのが当然ではあるものの、一応それが曲線 E に現われている。

5-HT については、一般にウレタン麻酔ウサギでは血圧を下降させる⁹⁾といわれており、本実験でもそれが確められた。I の曲線は ach. の E 曲線と非常によく似ていて、5-HT に副交感神経末端から ach. を遊離させる作用があるという報告⁶⁻⁹⁾もあり、よく一致しているが、J の例では、比較のため 5-HT の注射の前後に注射して得た ach. の血流、血圧曲線とは異なっている。hist. とともに 5-HT の循環系への作用機転の複雑さを示すものであろう。hist. では用量の大小により心拍の促進と抑制とが認められたが、従来の文献にもその両方および血管の拡大または収縮が記載されている。

Vasop. については、著者らのウレタン麻酔ウサギの実験¹²⁾では、腎動脈血流量の増大をみているが、これらについては近年多くの文献^{13,14)}があり、別に報告する予定であるので、ここでは論及しない。

potassium cyanide については、一般に末稍血管の拡大および血圧の上昇を起こす¹⁰⁻¹¹⁾といわれ、本実験では血圧の回復後もなお血流量の増加が持続することがめだった。

kallikrein については、強心作用および末稍血管の拡大作用が知られており、後者がよく曲線 M に現われている。一般に末稍血管抵抗が減少する場合には、曲線 M のように血圧および血流の曲線が互に対称となって現われると考えてよいであろう。

nikethamide は、心拍作用を促進するが、本実験では血圧の上昇とその持続が著明であり、血流量は末稍血管抵抗の増加のため一時減少したが、注射前よりも増えて多少持続している。

sodium nitrite および nitroglycerin では、ともに小動脈、毛細血管および小静脈血管などを強く拡大するといわれる。したがって、血圧が低下することは考えられるが、当然増加すると思われる血流量がまったく増加せず、むしろ減少している。

総 括

血圧剤 11 種について、ウレタン麻酔ウサギに与えるけい動脈の血圧と血流との関係を調べ、大別するとつぎのようになった。

1) 血圧、血流ともに減少させたもの

acetylcholine (0.3~3 $\mu\text{g}/\text{kg}$), serotonin (3~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$), sodium nitrite (1.5~5 mg/kg), nitrogly-

cerin (0.1 mg/kg)

2) 血圧, 血流ともに増加させたもの

niketamide (30~40 mg/kg), potassium cyanide (0.1~0.3 mg/kg)

3) 血圧は上昇, 血流は一時増加後, 減少させたもの
l-adrenaline (1~5 µg/kg), dl-noradrenaline (2~10 µg/kg), vasopressin (0.03~0.3 u/kg)

4) 血圧は下降, 血流は一時減少後, 増加させたもの
kallikrein (0.5~2.0 u/kg)

5) 血圧, 血流反応ともに不定であったもの
histamine (3~20 µg/kg)

文 献

- 1) K. L. Zierler : *Circ. Research.*, **16**, 309 (1965)
- 2) H. Goldman : *Endocrinology*, **72**, 588 (1963)
- 3) 田沢正敏 : 日本生理誌, **27**, 1 (1965)
- 4) G. R. Barer : *J. Physiol.*, **156**, 49 (1961)
- 5) 伊藤 宏, 堀口佳哉 : 日薬理, **59**, 42 § (1963)
- 6) 中村幸雄 : 日薬理, **61**, 69 (1965)
- 7) Rocha e Silva, et al. : *Brit. J. Pharmacol.*, **8**, 378 (1953)
- 8) P. A. Robertson : *J. Physiol.*, **121**, 54 (1953)
- 9) J. H. Gaddum, K. A. Hameed : *Brit. J. Pharmacol.*, **9**, 240 (1954)
- 10) J. Blake : *Edinb. Med. & Surg. J.*, **51**, 330 (1839)
- 11) M. Russek, et al. : *Am. J. Physiol.*, **204**, 309 (1963)
- 12) 長沢佳熊, 福田秀男 : 未発表
- 13) G. R. Barer : *J. Physiol.*, **156**, 49 (1961)
- 14) G. R. Barer : *J. Physiol.*, **169**, 62 (1963)

Summary

Relationship between the Blood Pressure and the Blood Flow Effects of Drugs which Change Blood Pressure. I. On the effects of Nikethamide, Adrenaline, Noradrenaline, Serotonin, Histamine, Acetylcholine Vasopressin, Kallikrein, Potassium cyanide, Sodium nitrite and nitroglycerin. Kakuma NAGASAWA and Hideo FUKUDA

Effects of 11 drugs on the blood pressure and the blood flow in the carotid artery of rabbits anaesthetized with urethan were investigated.

The results were obtained as follows :

1) Acetylcholine (0.3~3 µg/kg), serotonin (3~10 µg/kg), sodium nitrite (1.5~5 mg/kg) and nitroglycerin (0.1 mg/kg) showed a decrease in the blood pressure and the blood flow.

2) Niketamide (30~40 mg/kg) and potassium cyanide (0.1~0.3 mg/kg) showed an increase in the blood pressure and the blood flow.

3) l-Adrenalin (1~5 µg/kg) dl-noradrenalin (2~10 µg/kg) and vasopressin (0.03~0.3 u/kg) showed an increase in the blood pressure, and a decrease in the blood flow with an initial increase.

4) Kallikrein (0.5~2.0 u/kg) showed a decrease in the blood pressure, and an increase in the blood flow with an initial decrease.

5) Histamine (3~20 µg/kg) showed irregular reactions in the blood pressure and the blood flow.

(昭和40年5月31日受付)

解熱薬の効力検定法に関する研究

桑 村 司・重 松 瑞 穂・田 中 悟

解熱薬の効力検定法として温穿刺法、発熱物質を用いる法、あるいは非発熱動物による方法など¹⁾があるが、いまだ確立された方式はない。また、非発熱動物と発熱動物の解熱薬に対する感度の比較吟味すらもなされていない。これらのことは、実験的に、希望するある一定時間、平坦な発熱曲線を得ようとするのが非常に困難なことがらであって、いまなお満足するほどに解決されていない、ということに原因があるものと思われる。だから解熱薬の効力検定を行なおうとする場合には、この平坦な発熱曲線を作り出すことがまず第一の条件であろうかと考える。

私たちは今回、ウサギにおいて、解熱薬の効力検定に可能な、5~6時間にわたる比較的平坦な発熱曲線を作り出すことができ、これにもとづき、アスピリン、フェナセチン、およびアンチピリンについて効力検定を試みたので報告する。

実験方法

使用したウサギは、 $25 \pm 3^\circ$ の室温下で飼育した、外見上健康な1.8~2.7 kgの白色雄性ウサギである。なお、実験中の給餌、給水は廃した。

体温は横井ら²⁾の首輪式固定による電気的ウサギ体温測定法にしたがい、記録間隔 90 sec、感熱体にニッケル抵抗体を用いた電子管式自動平衡自記温度記録計(飯尾電機、東京)³⁾を使用して持続的に直腸温を測定記録した。

平坦な発熱曲線を得るために用いた発熱物質は市販の腸チフス・パラチフス混合ワクチン(チフスワクチン)であって、使用する場合には、このものを発熱陰性の5%ブドウ糖液で所要濃度に希釈し、注射は1 ml/kgの割合で、注入は10 ml/kg/hrの速度をもって耳静脈内に投与した。注入は先端に注射針の刺入部を、後端には注射筒をつけた内径1.7 mm、外径1 mm、長さ約1 mのビニール管を介して、自動注入装置(夏目製作所、東京)により自動的に行なった。解熱薬は胃管を介して投与した。しかし普通の経口投与方法のように、薬物投与時に胃管を胃内に送入するときには動物があばれたりして成績に影響をおよぼすことが考えられた。そこで胃管として内径1.5 mm、外径2 mm、長さ約30 cmのポリエチレン管を用い、それを体温測定開始前あらかじめ鼻腔を通して胃内に

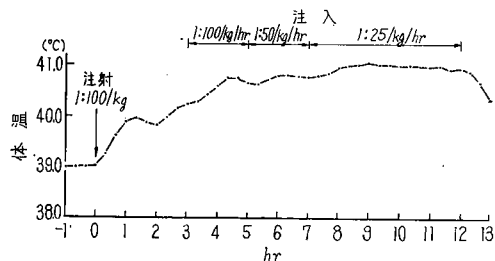
送入しておき、そして任意の時間にその鼻孔端から注射器を用いて薬物を胃内に注入するようにした。

投与する薬物は、水道水で10%にしたアラビヤゴム液にその所要量を加え、懸濁液として投与した。対照群には10%アラビヤゴムのみを投与した。懸濁液としての投与量は発熱動物における実験の場合には、2 ml/kg、非発熱動物の場合は6 ml/kgとした。投与後胃管内に残っておる液は水道水2 mlをもって胃内に完全に流し込んだ。

実験成績

1) 平坦な発熱曲線を得るための発熱物質の投与方法

種々の条件を試行して、最終的につぎのように決定した。すなわち、体温測定開始後その体温が安定した頃、1:100に希釈したチフスワクチン1 ml/kgを耳静脈内に注射する。ついでこの注射後3時間目から、はじめの2時間には1:100/10 ml/hr、つぎの2時間には1:50/10 ml/hr、これ以後は1:25/10 ml/hrというふうに段階的に投与量を増しながら持続的に耳静脈内に注入する。

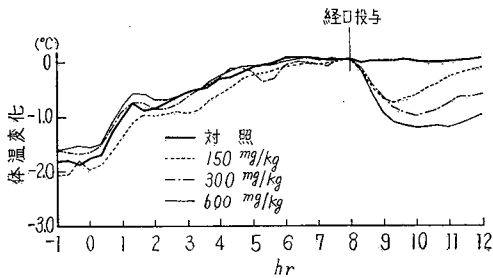


第1図 バイロジェン持続注入時の体温—時間曲線

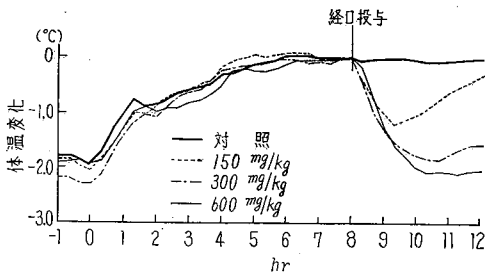
このようにして10例について得た平均体温—時間曲線を20分間隔で示したのが図1であって、最初の注射後6時間頃から比較的平坦な発熱曲線となり、この時間以後であれば解熱薬の効力検定のみならず、発熱動物を必要とする実験にもまた利用し得よう。

2) 発熱ウサギにおける解熱薬の解熱効果

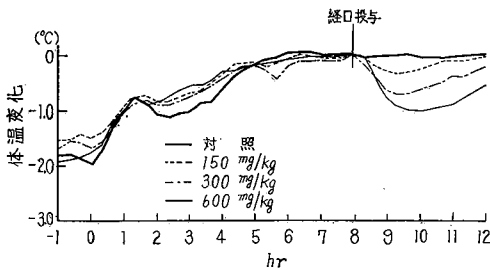
かくしてほぼ満足し得る発熱曲線を作り得たので、1群6匹のウサギを用い、アスピリン、フェナセチンおよびアンチピリンのそれぞれ150, 300, 600 mg/kgの3用量について解熱効果を調べてみたところ、その



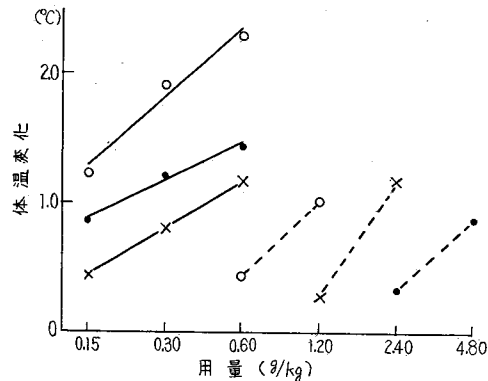
第2図 アスピリンの発熱ウサギに対する解熱作用



第3図 フェナセチンの発熱ウサギに対する解熱作用



第4図 アンチピリンの発熱ウサギに対する解熱作用



第5図 発熱動物ならびに非発熱動物に対する解熱薬の用量—作用曲線

実線 発熱動物 点線 非発熱動物
 ○ アンチピリン ● アスピリン
 × フェナセチン

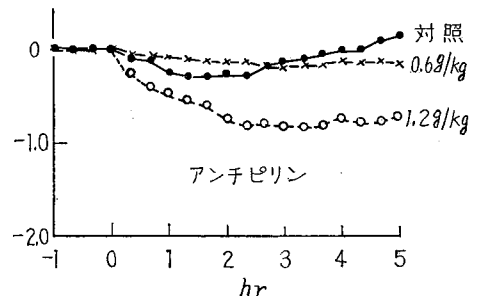
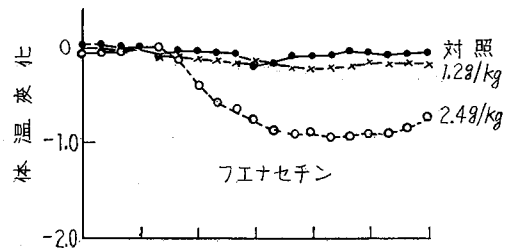
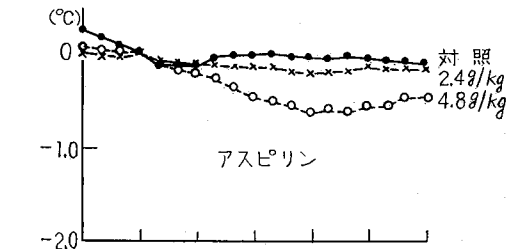
模様ならびに用量と反応との関係をよく把握することができた (図 2, 3, 4, 5). また以上の成績から効力比を求めてみたところ, アスピリンの効力を1とした場合, フェナセチンはその $\frac{1}{2}$, アンチピリンは約3倍であった (表 1).

第1表 発熱動物に解熱薬を経口投与した場合の相対効力

解 熱 薬	R	R の信頼限界 (%) P=0.05
アスピリン	1	
フェナセチン	0.532	49.90~172.27
アンチピリン	3.108	58.56~235.62

3) 非発熱ウサギにおける解熱薬の体温下降作用

3薬物とも本実験の高用量においては体温下降作用を観察することができたが, 低用量においてはほとんど観察できなかった (図 6). また, 3者とも, それぞれの高用量以上では興奮あるいは運動失調などの症状が投与後数分以内に現われ, ときには死亡する場合もあって, 効力検定を行なおうとするにはあまりにも用



第6図 非発熱動物に対する解熱薬の体温下降作用 (経口)

量範囲が狭すぎることがわかった。

以上のように、非発熱動物での効力検定の試みは失敗したが、本成績からの非発熱動物において発熱動物と同程度の体温下降を得るには、発熱動物の場合より少なくとも10倍以上の投与量が必要であると思われる。

なお、ここでアスピリンとフェナセチンの両者を比較した場合、ここで得られた成績は発熱動物で得られた成績と異なり、発熱動物では前者の効力が大で、非発熱動物ではその逆という興味ある結果が得られた。

考 察

動物を発熱させる手段として、温穿刺および発熱物質による方法があるが、前者は技術的困難さのため現今では専ら後者が利用されている。しかし動物に発熱物質を投与するとき、その発熱曲線は普通一峰性か、あるいは二峰性の山形を描く。このような状態で解熱薬を投与した際、投与時期が体温上昇期であったとすれば、その際には該薬物の発熱抑制作用をみることで、真の解熱作用を知ることができない。また一方、下降期であったとすれば、その下降は薬物によったものか自然下降によったものかの区別がつかなくなる。したがって、解熱薬の効力検定を行なおうとする場合には、平坦な発熱曲線を作り出すことがまず第一の条件となってくる。

このような発熱曲線を作り出そうとする努力は、Smithら³⁾、Brownlee⁴⁾、Nussら⁵⁾によってなされてきた。しかしながら、彼らが用いた動物はいまだ体温の測定法すら十分吟味されていないところのラットあるいはネコであった。

今回発熱物質としてチフスワクチンを用いてほぼ満足し得る発熱曲線を作り出すことができたのは、ウサギにおいてであって、ウサギの体温測定法については発熱物質試験の面からこれまで十分検討されてきたところである。

かくして、アスピリン、フェナセチンおよびアンチピリンを経口的に投与してそれらの解熱作用を検した結果、今回も用いた用量で分散分析の結果、対数用量と反応間に直線性ならびに平行性が認められ、解熱薬の効力検定にほぼ満足し得る方法であることを示すことができた。

他方、検定法として正常動物をもちいる方法があることはすでにふれた。

もし正常動物の解熱薬に対する感度が発熱動物と同程度とすれば、解熱薬の効力検定に発熱動物は必ずしも必要ではないということになる。そこで本問題を明らかにするため、非発熱ウサギと発熱ウサギの感度を

比較しようとした。非発熱ウサギでも今回用いた3薬物の一定量においては明らかに体温下降作用を示したけれども、しかしその下降度は発熱動物に比べて著しく劣り、加うるに作用量と中毒量との幅があまりにも狭く、効力検定の試みは失敗に終わった。

ところで、解熱薬は発熱時の体温はよく下降させるが、中毒量以下の投与量では正常体温を下降させないと一般にいわれている。

本成績は従来いわれてきたことを確認したものであり、反面からは、正常動物は解熱薬の効力検定には適当でない、という結論を導き出すものであろう。

なお、本実験でアスピリンとフェナセチンを比較した場合、発熱動物において前者は後者よりも解熱度が大きく、非発熱動物ではその逆の結果が得られたことは興味あることであって、解熱薬の作用機序をうかがおうとする際考慮しなければならない点を示唆するものであろう。

結 論

ウサギにおいて、チフスワクチンを用い、その投与量を段階的に増しながら耳静脈内に持続的に注入することにより、解熱薬の効力検定にほぼ満足な5~6時間にわたる比較的平坦な発熱曲線を作り出した。これにもとづき、アスピリン、フェナセチンおよびアンチピリンの解熱効果を比較した。これら薬物の解熱効果は用量150~600 mg/kgの範囲において対数用量との間に直線性が認められた。効力比はアスピリン1に対し、フェナセチン0.532、アンチピリン3.108であった。

また、非発熱動物についてこれら3薬物の体温下降作用を調べた。その結果、作用量と中毒量の幅が狭くまた感度は発熱動物の $\frac{1}{10}$ 以下で、非発熱動物は解熱薬の効力検定に適当であるとはいえない、という結論を得た。

本研究にあたり終始御懇篤な御指導を賜った池田良雄毒性部長ならびに大森義仁薬理部長に深謝します。

文 献

- 1) 高木敬次郎, 小沢 光: 薬物学実験法, p. 48 (1962), 南山堂
- 2) Y. Yokoi, K. Uesato, T. Kuwamura: *Jap. J. Physiol.*, **10**, 351 (1960)
- 3) P. K. Smith, E. W. Hambourger: *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, **54**, 346 (1935)
- 4) G. Brownlee: *Quart. J. Pharmacol.*, **10**, 609

(1937)

- 5) A. C. Winter, G.W. Nuss: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 5, 247 (1963)

Summary

Studies on the Bioassay of Antipyretics.

Tsukasa KUWAMURA, Mizuho SHIGEMATSU and Satoru TANAKA

In rabbit, relatively flat fever curve for 5 to 6 hr was prepared by means of intravenous infusion continuously with a series of graded doses of the typhoid vaccine.

On this curve, the oral antipyretic effects of aspirin, phenacetin and antipyrine were compared.

The degrees of fever reduction of these drugs were related to log doses within the range of 150 to 600 mg/kg. The relative potencies among these were estimated to be 0.532 for phenacetin and 3.108 for antipyrine to 1 of aspirin.

The effects of these antipyretics upon the body temperature of non-febrile rabbits were compared with the results obtained in the febrile rabbits. The sensitivities of the former to these drugs were less than 1/10 of the latter.

It was concluded from the present study that the non-febrile rabbit is not suitable for the assay of antipyretics.

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

ガスクロマトグラフィーによるアレスリン油剤の定量

河 合 聡・下谷美知子

La Forge によって合成されたアレスリンは¹⁾, その殺虫効力において天然ピレトリンにまさるといわれ今日広く使用されている. アレスリンの定量法には特異性のあるものが少なく, 加水分解によって生じた第一菊酸をアルカリ滴定する方法²⁾, 硫化ナトリウムと熱して生ずる橙～赤色を 540 m μ で比色する方法³⁾, その他が知られているにすぎない. いずれもアレスリンに特異的ではなく天然ピレトリンとの区別はできない. 著者らはガスクロマトグラフィー (GC) を製剤中のアレスリンの迅速定量に応用し良好な結果を得た. この方法によれば天然ピレトリンと明確に区別できる点できわめて有用である.

1) 装置, 試薬および標準液

ガスクロマトグラフ装置: 島津製作所製水素炎検出器付 GC-1B 型. 充てん剤: 塩酸洗滌後ジメチルジクロロシランでシラン処理を行なった Gas-chrom P (60~80 メッシュ) に 3.5% ジエチレングリコールサクシネートポリエステル (DEGS) をろ過法でコーティングしたもの. 分離管: 内径 4 mm, 長さ 1.5 m のステンレス製 U 字管.

アレスリン標準液: アレスリン標準品 (住友化学工業 KK 製品) 約 50 mg を精密に秤取し, アセトンを加えて 10 ml とする. バイジッド標準液: バイジッド標準品 (住友化学工業 KK 製品) 約 200 mg を精密に秤取し, アセトンを加えて 10 ml とする.

2) 検量線の作成

4 本の試験管にバイジッド標準液 1 ml を入れ, これにアレスリン標準液 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml を順次加えてよく混和する. この調製液について検量線を作成する. 内標準物質であるバイジッドのピーク高がほぼ等しくなるように GC への注入量を注意しながら各々 3 回注入する. バイジッドに対するアレスリンのピーク高の比を求め各々 3 回の平均値を算出する. 分析条件はつぎの通りである.

分離管温度: 195°

検出器温度: 220°

注入口温度: 250°

キャリアーガス (窒素) 流速: 90 ml/min

検出器の感度: 100, range: 0.8

記録紙送り速度: 10 mm/min

3) アレスリン油剤の分析

0.5% アレスリン油剤 1 ml にバイジッド標準液 1 ml を加えてよく混和する. この検液について検量線作成の場合と同様にしてクロマトグラムを描かせる. バイジッドに対するアレスリンのピーク高の比を求め検量線より製剤中のアレスリンの含量%を算出する.

4) 結果と考察

アピエゾンや SE-30 のような非極性の分離管を用いたときは内標準物質としてステアリン酸メチルが適当であり不純物として含まれるパルミチン酸メチルはアレスリンのピークを障害しない. しかしバイジッドその他の油剤の分析の場合にもみられたように³⁾, 基剤として用いられている灯油によってアレスリンのピークは障害を受け (Fig. 1), アルミナカラムによる前処理³⁾ (アルミナカラムを用い油剤を *n*-ヘキサンで展

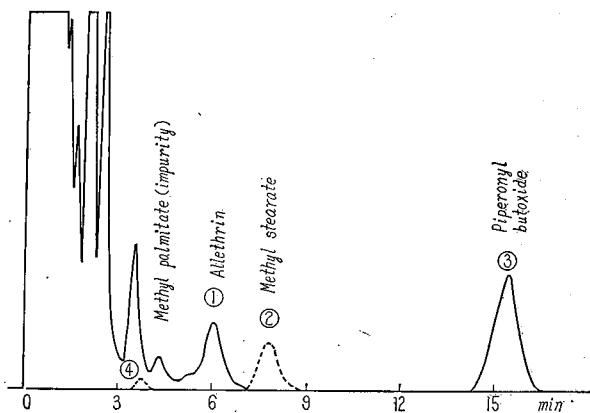


Fig. 1. Separation of 0.5% allethrin oil

Column: 2% SE-30 on silanized Gas-chrom P (60/80 mesh), 1.5 m $\times$ 4 mm Detector: Flame ionization Temperature: Column 170°, Inlet 200°, Detector 220° Flow rate: N₂ 90 ml/min

開して基剤を除去する操作)を行なっても基剤による障害は除去できなかった. ピペロニルブトキサイドはアレスリン油剤に加えられるシネルギストの一種であり, かなりおくれで流出する.

SE-30 の代わりに DEGS の分離管を使用した場合 Fig. 2 にみられるように基剤による障害は全く除

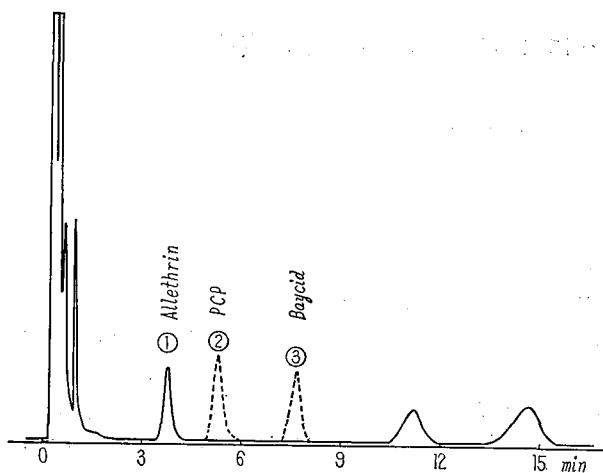


Fig. 2. Separation of 0.5% allethrin oil

Column : 3.5% DEGS, 1.5 m Temperature : Column 195°
Other condition : the same as Fig. 1

去され、ペンタクロロフェノール (PCP) またはバイジッドを内標準物質として精度のよい定量が可能であった。各種殺虫剤の相対保持時間を Table 1 に表示

Table 1. Relative retention time of various insecticides
(allethrin=1.00, retention time=3.5 min.)

Compounds	3.5% DEGS 1.5 m, 195°
Methyl palmitate	0.22
Aldrin	0.55
Isodrin	0.83
Allethrin	1.00
γ -BHC	1.09
PCP	1.43
Malathion	1.94
Baycid	2.14
Dieldrin	2.40
Sumithion	2.92
Piperonyl butoxide	{ 3.14 4.15

したが、基剤の影響を防止するためにアレスリンよりおくれ出て流出する物質を内標準物質として適当であると考え PCP またはバイジッドをえらんだ。検量線はいづれを内標準物質として用いた場合にも原点をとる直線となった。定量には各ピークの高さの比を用いた。半値巾法や切抜き法などの面積の比を用いる方法よりも誤差が少なく良好な結果を得た。ただし、水素炎検出器を使用した場合には、アレスリンに比べて PCP またはバイジッドの減度は著しく低く約 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ であるので検量線の作成にあたってはこの点を留意する必要がある。以上の方法に基づいて自製の既知濃度のアレスリン油剤について行なった回収試験の結果が Table 2 である。内標準物質としてバイジッドを用いた。分析条件その他すべて 2) および 3) のとおりである。

標準偏差 (%) は 0.4% であり製剤分析として満足すべき結果といえる。これによってアレスリン油剤の定量法として GC の採用は充分実用性のあることが立証された。

Table 2. Recovery test of 0.5% allethrin oil

Av. (found %)	100.1
No. of detns	7
Std. dev. (%)	0.4

最後に本研究をすすめるにあたり種々御援助下さいました住友化学工業 KK の 山崎 尚氏に感謝いたします。

文 献

- 1) La Forge : *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3165 (1949)
- 2) 山本 亮 : 新農薬研究法, p. 301~302 (1958), 南江堂
- 3) 河合 聡 : 分析化学, **14**, 360 (1965)

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

綜合感冒剤の定量に関する研究

アセチルサリチル酸の比色定量

立 沢 政 義 ・ 橋 場 茂 子

綜合感冒剤の実用的かつ一般性のある定量法を確立するため一連の研究を行なっているが、ここにアセチルサリチル酸 (AS) の定量法を確立したので報告する。

AS の定量法には滴定法として中和法¹⁾、臭素法²⁾、非水溶媒法³⁻¹³⁾、また比色法として鉄塩法⁸⁻⁹⁾、その他紫外吸収法⁹⁻¹³⁾ などがある。

簡単な処方では抽出法、クロマト法で前処理すれば滴定法、紫外吸収法で定量できるが複雑な処方では共存物の影響が多く、それらの方法は利用できない場合が多い。したがって比較的选择性のある反応を利用する必要がある。実用性のある方法として鉄塩法が考えられるので、この方法について検討し、さきに綜合感冒剤の統一試験法として発表したが、その後若干の改良を加え綜合感冒剤中の AS の定量法を確立した。

実験方法

日立分光光度計 EPU 2A 型

硝酸第二鉄溶液：硝酸第二鉄 50 mg をモノクロル酢酸アンモニウム・塩酸緩衝液 (pH 2.5) 100 ml に溶かす。

緩衝液：0.2M モノクロル酢酸アンモニウム溶液 50 ml をとり、0.2M 塩酸を加えて pH 2.5 に調製し水を加えて 200 ml とする。

0.1N 塩酸、0.1N 水酸化ナトリウム液、0.1N 塩化ナトリウム液、クロロホルム (試薬特級)

定量法 (錠剤、散剤、カプセル剤)

本品 20 個または 20 包以上をとりその重量を精密に量り、粉末とする。

AS 100 mg に相当する量を共せん約三角フラスコにとり、クロロホルム 30 ml を加えよくふり混ぜたのち分液漏斗中へろ過する。残留物はさらにクロロホルム 10 ml で 3 回洗い、全クロロホルム抽出液は合する。これに 0.1N 水酸化ナトリウム液 20 ml を加えてふり混ぜたのち、分液してクロロホルム層を除く。水層をさらにクロロホルム 5 ml で 2 回洗い、全クロロホルムを合わせ、0.1N 水酸化ナトリウム液 5 ml で抽出し、この液をさきの 0.1N 水酸化ナトリウム液と合わせ、100 ml のメスフラスコに入れ 10 分

間放置し、水を加えて正確に 100 ml とする。この液 10 ml を正確に量り、0.1N 塩酸で中和し、水を加えて 100 ml とし試料溶液とする。

別に AS (日局 7 適品を硫酸デシケーターで 5 時間乾燥) 100 mg を精密に量り、0.1N 水酸化ナトリウム液 25 ml を正確に加え、10 分間放置後、水を加えて正確に 100 ml とし、この液 10 ml を正確に量り、0.1N 塩酸で中和し、さらに水を加えて 100 ml としこれを AS 標準液とする。

標準液 (S)、試料溶液 (T) および水 (B) の 10 ml ずつを正確に量り、それぞれ 25 ml のメスフラスコに入れ、この液にそれぞれ硝酸第二鉄溶液 (1→200) 5 ml および緩衝液 (pH 2.5) を加えて 25 ml とし、10 分間放置したのち、B を対照として 525 mμ における吸光度 E_s および E_t を測定する。

$$\text{AS (C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{) の量 (mg) = 標準品の量 (mg) } \times \frac{E_t}{E_s}$$

実験結果

本法は AS をアルカリ性で脱アセチル化してサリチル酸となし、これを鉄塩と反応させ比色定量する方法であるので、次の項目につき定量条件の検討を行なった。

1. アルカリによる分解速度

本品のエタノール溶液に 0.1N 水酸化ナトリウム液を分解剤として加え室温および沸騰水浴中で 1~30 分間放置し、定量法に従ってそれぞれの吸光度を測定し、分解速度の検討を行なった。Fig. 1 に示すとおり室温で 10 分以内、浴騰水浴中で速かに分解することが判明した。AS は加熱せずとも室温で十分分解するから分解条件は室温で 15 分と決定した。

2. 反応時間および呈色液の安定性

AS と鉄塩との反応時間およびその呈色体の安定性を検討するため試薬添加後各時間における吸光値を測定したところ、約 5 分で一定となり、以後 1 時間以上変化なく安定であった。

従って放置時間は 10 分間と決定した。

3. pH の変化による影響および緩衝液の検討

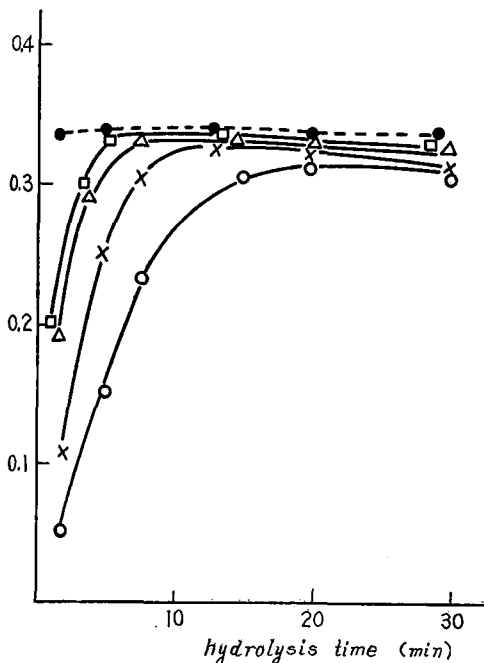


Fig. 1. Effect of hydrolysis time on absorbance at 525 mμ

100°

room temp { $\square$ 0.1 N NaOH 3 ml
 $\triangle$ " 2
 $\times$ " 1
 $\circ$ " 0.5

従来の定量法は発色試薬の酸性度が強く測定時の pH は 1.5~1.8 付近となり、この領域では pH のわずかな変動による吸光値の変化が大でこのましくなかった。従って至適 pH を決定するため pH 1.5~4 において発色試薬を加え、それぞれの吸光度を測定したところ Fig. 2 に示すとおり、pH 2.0~3.0 の範囲で吸光値が最も高くほとんど一定であった。またこの範囲では pH の変動に対して比較的安定であるから至

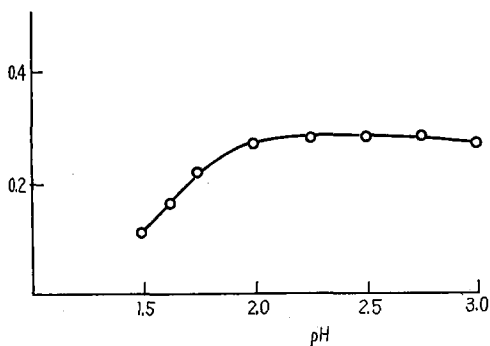


Fig. 2. Effect of pH on the absorbance at 525 mμ

適 pH を 2.5 と決定した。

次に至適 pH 域に使用する緩衝液を選択するため二三のものについて検討を行なったところ、塩化カリウム・塩酸緩衝液は緩衝限度が pH 2.3 まででこの領域では緩衝能力が若干悪く、フタル水素酸カリウム・塩酸緩衝液は鉄塩と反応して沈澱を生ずるため適当でなかった。モノクロル酢酸アンモニウム・塩酸緩衝液は pH 2.2~2.8 の範囲では pH の変動はほとんどなく安定であった。この緩衝液の短所としては pH 2.3 以上では発色試薬自身が着色し測定波長域に吸収を示すようになることであるが、これはブランクを差引くことにより補正すれば良い。以上の結果 pH 2.5 のモノクロル酢酸アンモニウム・塩酸緩衝液を用いることに決定した。

4. 共存物質の影響

市販の感冒剤中はん用される約 40 種の薬品につき定量法にもとづいてその影響を検討した。

前処理なしで定量した場合ピラゾロン系サリチル酸系、プテリジン系医薬品などは鉄塩とキレート化合物を作り発色するため妨害するが、ピラゾロン系、医薬品はアルカリ性でクロロホルム抽出することにより、分離できる。またサリチル酸系医薬品共存の場合は酸性でクロロホルム抽出し、クロロホルムを留去後残留物を無水エタノールに溶かし、アルカリ分解せず鉄塩と発色させ、サリチル酸量を測定し、別にアルカリ分解したのち、総サリチル酸量を測定し、前サリチル酸量を差引くことにより、AS の定量ができる。

5. モデルサンプルおよび市販製品の定量例

Table 1, 2 に示すとおり良好な結果をえた。複雑

Table 1. Results of determination of acetylsalicylic acid in the knowu mixtures

Compound	A	B	C
Acetylsalicylic acid	100 ^{mg}	89 ^{mg}	250 ^{mg}
Acetanilide	100	—	—
Phenacetin	100	—	100
Caffeine	50	10	—
Bromovalerylurea	50	—	—
Dialuminate	—	50	—
Sodium Cycramate	—	2	—
Ethoxybenzamide	—	—	50
Starch	—	55	25
Talc	—	2	10
Lactose	200	—	—
x (%)	99.8	99.3	99.5
n	6	6	6
	0.53	0.59	0.55

な処方の定量法としては満足すべき結果であるのでこれは総合感冒剤中の AS の定量法に適している。

Table 2. Results of determination of acetyl-salicylic acid in the commercial preparations

Sample	A	B	C
$\bar{x}$	101.6	103.9	100.3
n	3	3	3

文 献

- 1) C-M. P. Writh: *Pharm. Acta Helv.*, **34**, 283 (1959)
- 2) G. Raine: *Pharm. J.*, **172**, 31 (1954)
- 3) E. G. Wollish: *Anal. Chem.*, **26**, 175 (1954)
- 4) L. G. Chatten: *J. Am. Pharm. Assoc., sci. ed.*, **43**, 746 (1954)

- 5) J. Vacek, J. Kracmar: *Ceskosl. Farm.*, **5**, 80 (1956)
- 6) L. J. Edwards, D. N. Gore: *J. Pharm. Pharmacol.*, **7**, 897 (1955)
- 7) R. E. Pankratz: *J. Am. Pharm. Assoc., sci. ed.*, **45**, 364 (1956)
- 8) C. W. Strode, F. N. Syewart: *Anal. Chem.*, **29**, 1184 (1957)
- 9) R. B. Tinker, A. J. McBay: *Am. Pharm. Assoc., sci. ed.*, **43**, 315 (1954)
- 10) R. F. Heuerman, J. Levine: *ibid.*, **47**, 276 (1958)
- 11) J. Levine: *ibid.*, **50**, 506 (1961)
- 12) E. G. Clair, N. C. Nair: *Drug Standards*, **27**, 172 (1959)
- 13) G. Machen: *Sci. Pharm.*, **29**, 73 (1961)

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

総合感冒剤の定量に関する研究

アセチルサルチル酸アルミニウムの比色定量

立 沢 政 義 ・ 橋 場 茂 子

最近総合感冒剤中にはアセチルサリチル酸 (AS) に代わってアセチルサリチル酸アルミニウム (ASAI) を配合した処方が多くなったので、その定量法を検討した。

アセチルサリチル酸アルミニウムの定量法についての報告はあまりないが、アスピリンをフツ化ナトリウム-クロロホルム抽出後紫外吸収法で定量する方法¹⁾、鉄塩による比色定量法²⁾などがある。NF³⁾は前者を採用している。

紫外吸収法は混合製剤の場合共存物の影響を受けやすく好ましくないので、鉄塩法を検討し、さきに総合感冒剤の統一試験法⁴⁾として発表した⁵⁾が、その後前報のアセチルサリチル酸の定量法にもとづいて若干改良を加え総合感冒剤中の ASAI の定量法を確立した。

実 験 方 法

装置: 前報⁵⁾と同様。

水酸化ナトリウム酸 (1→20)

フツ化ナトリウム・塩酸溶液: フツ化ナトリウム 0.5 g 塩 0.1 N 塩酸に溶かして 100 ml とする。

(用時調製)

0.1 N 塩化ナトリウム液

無水エタノール

その他試薬は前報⁵⁾と同様。

定量法 (錠剤, 散剤またはカプセル剤)

本品 20 個または 20 包以上をとり、その重量を精密に量り粉末とし次の方法で定量する。

A 法: ASAI 100 mg に相当する量を共せん付遠沈管にとり、エーテル 20 ml を加えてしんとう機で 5 分間ふり混ぜたのち遠心分離し、上澄液をすてる。残留物にエーテル 20 ml を加えて 2 回同様の操作を行ない、残留物に水酸化ナトリウム液 (1→20) を加え充分ふり混ぜた後 10 分間放置する。これを 100 ml のメスフラスコに移し、遠沈管は水で良く洗い、洗液はメスフラスコに移し、水を加えて 100 ml とする。この液を乾燥ろ紙を用いてろ過し、始めの 10 ml を除き、後の液 10 ml を正確にとり、0.1 N 塩酸を加えて中和した後水を加えて 100 ml とし、これを試料溶液とする。

別に AS (日局 7 適品を硫酸デシケーター中で 5 時間乾燥) 100 mg を精密に量り、水酸化ナトリウム溶液 (1→20) 10 ml を加えて 10 分間放置し、水を加えて 100 ml とし、その 10 ml を正確にとり、0.1 N 塩酸で中和し、水を加えて 100 ml とし、これを AS 標準液とする。

標準液 (S)、試料溶液 (T) および水 (B) のそれぞれ 10 ml を正確にとり、前報⁵⁾の AS の定量法に準じて定量する。

ASAI ($C_{18}H_{16}O_9Al$) の量 (mg)

$$= \text{標準品の量 (mg)} \times \frac{E_T}{E_S} \times 1.12$$

B 法: ASAI 100 mg に相当する量を分液漏斗にとり、フッ化ナトリウム塩酸溶液 40 ml を加えて 5 分間振り混ぜたのち、ときどきふり混ぜながら 10 分間放置する。つぎにクロロホルム 30 ml ずつで 6 回抽出し、クロロホルム抽出液を合わせ、水浴上で窒素を送風しながら蒸発乾固する。残留物に無水エタノール 50 ml を加えて溶かし、さらに無水エタノールを加えて正確に 100 ml とし、これを試料溶液とする。

別に AS (日局 7 適品を硫酸デシケーター中で 5 時間乾燥) 100 mg を精密に量り、試料溶液と同様処理する。

標準液 (S)、試料溶液 (T) のそれぞれ 10 ml を正確に 100 ml のメスフラスコにとり、0.1 N 水酸化ナトリウム液 20 ml を正確に加えて水浴上で 10 分間加熱し、冷度 0.1 N 塩酸 20 ml を正確に加え、さらに水を加えて 100 ml とする。また別に標準液 (S'), 試料溶液 (T') のそれぞれ 10 ml を正確に 100 ml のメスフラスコにとり 0.1 N 塩化ナトリウム 20 ml および水を加えて 100 ml とする。

S, T, S', T' のそれぞれ 10 ml を 25 ml のメスフラスコに正確にとり、以後前報⁵⁾の AS の定量法に準じて定量する。

ASAI ($C_{18}H_{16}O_9Al$) の量 (mg)

$$\text{標準品の量} = (\text{mg}) \times \frac{E_T - E_{T'}}{E_S - E_{S'}} \times 1.12$$

実験結果

A 法は ASAI が有機溶媒に不溶性性質を利用し、エーテを抽出により他の可溶成分を除去し、残留した本品をアルカリで分解してサリチル酸とし、鉄塩と反応さも比色定量する方法である。B 法はフッ化ナトリウムで分解してアセチルサリチル酸となし、酸性でクロロホルム抽出した後、これをアルカル分解して総サリチル酸量を求め、別に未処理で共存する。遊離サリチル酸量を定量し (AS は反応しない)、総サリチル酸量から差引いて真のアセチルサリチル酸量を定量する

方法である。

従って定量条件をつぎの項目につき検討した。

1. アルカリまたフッ化ナトリウムによる分解速度

0.1 N および N 水酸化ナトリウム液を用い室温で 1~30 分間放置し、A 法により各時間における吸光度を測定したところ、ASAI 100 mg に対し 0.1 N 水酸化ナトリウム 10 ml 以下では難溶で、かつ水酸化アルミニウム液の沈でんを生ずるが、N 水酸化ナトリウム液では 5 ml で直ちに澄明に溶け一定の吸光値を示した。アルカリ性の場合本品は分解して溶解するので溶解し終った点を分解の終った点と見なしてよい。

つぎに 0.25%, 0.5%, 1% フッ化ナトリウム溶液を分解剤とし 1~30 分間放置し、B 法によりそれぞれの吸光度を測定したところ、室温で 10~15 分で完全に分解した。フッ化ナトリウム液による分解速度は遅く充分振とうした後 10 分以上放置しないと澄明に溶解しなかった。温時では分解速度が速いが、一たん分解して生成した AS がサリチル酸 (SA) にまで分解するため、本法の主目的である AS と SA の分離定量が不可能となるから、分解は室温で行なうべきである。またフッ化ナトリウム液が高濃度になると定量値が低下する。以上の結果、A 法では水酸化ナトリウム液 (1→20) 10 ml で 10 分間、B 法では 0.5% フッ化ナトリウム・塩酸溶液 40 ml で 15 分間放置と決定した。

2. 抽出法および抽出溶媒選択

A 法で他の物質を抽出除去するための至適溶媒およびその操作法について検討を行なった。抽出分離には遠沈法と汙過法とあるが本品は結晶形が微細なため前者を適用することにした。また遠沈法の場合溶媒としてクロロホルムは比重が大であるから不溶物が沈着せず分離不十分であった。エタノールの場合澄明に分離しない場合が多く、エーテルが最も良好であった。

3. アセチルサリチル酸の回収率

B 法は ASAI を分解後 AS として抽出し定量する方法であるので、抽出ロスを検討するため AS につき B 法により定量を行なったところ、その回収率は 98% 前後であった。またフッ化ナトリウム液を加えずクロロホルム抽出を行なった結果 99% の回収率であった。これはクロロホルム抽出においてフッ化ナトリウムが若干妨害するためと思われる。

したがって B 法の場合、標準液と試料と同様の抽出操作をすることにした。

4. 共存物の影響

AS の場合と同様約 40 種の薬品について A 法で検討したところ、エーテル可溶成分のピラゾン系、サリチル酸系医薬品は妨害しなかった。しかし、サリ

Table 1. Results of determination of aluminium acetylsalicylate in the known mixtures

Compounds	A	B	C
Aluminium acetyl salicylate	150 ^{mg}	150 ^{mg}	150 ^{mg}
Thiaminedisulfide	5.7	—	—
Ascorbic acid	25	—	—
Coridone	9	—	—
Aminopyrine	—	60	50
Quinine sulfate	—	45	10
Caffeine	—	30	50
Chlortheophylline	—	15	—
Diphenylpyraline hydrochloride	—	2	—
Methylephedrine hydrochloride	—	—	5
Starch	25	—	300
Lactose	—	100	—
Dehydroxaluminium acetate	—	—	25
Method A x (%)	98.8	98.5	99.3
n	3	3	3
Method B x (%)	98.5	98.7	97.8
n	3	3	3

チル酸系薬品が共存する場合は影響するから B 法が適当である。

5. モデルサンプルおよび市販製品の定量例

Table 1, 2 に示すとおり 良好な結果を得た。したがって 総合感冒剤中の ASA1 の定量法として 適当である。

Table 2. Results of determination of aluminium acetylsalicylate in the commercial preparations

Sample	A	B	C
Method A x (%)	98.0	101.5	104.1
n	3	3	3
Method B x (%)	97.5	98.3	99.7
n	3	3	3

文 献

- 1) *Drug Standard*, 25, 58(1957)
- 2) 中山, 星野, 小西, 小田: 公定書協会会報, 14, 11(1965)
- 3) NF 20(1960)
- 4) 医薬品製造管理者講習会テキスト p. 45
- 5) 衛生試験, 83, 10(1965)

(昭和 40 年 5 月 31 日 受付)

殺 虫 剤 ジ ブ ロ ム の 定 量 法 の 検 討

和 田 悠 紀 子 ・ 柴 崎 利 雄

ジブロム [0,0-ジメチル-1,2-(ジブロム-2,2-ジクロルエチル)-ホスフェイト] の試験規格および試験法を殺虫剤指針* に新記載するにあたり, エタノール・アセトン・アルカリ法¹⁾ によるジブロムの定量法を検討したので報告する。

試薬 基準液: ジブロム 0.2 mg/ml または 0.4 mg/ml エタノール溶液。

アセトン, 無水エタノール, *n*-ブタノール: 試薬特級。

クロシン: 市販品 3 種。

希水酸化カリウム・エタノール試薬: 日本薬局方。

発色操作 ジブロム約 0.2 g およびジブロム基準品約 0.2 g を精密に量り, それぞれ無水エタノールを用

いて 50 ml の かつ 色 メ ス フ ラ ス コ に 洗 い 入 れ 50 ml と する。各 10 ml づつを正確に量り, 100 ml の かつ 色 メ ス フ ラ ス コ に と り, 無 水 エ タ ノ ール を 加 え て そ れ ぞ れ 100 ml と し, 試 料 溶 液 お よ び 基 準 溶 液 と する。ABC 3 本の 50 ml の かつ 色 メ ス フ ラ ス コ を 用 い て, A に は 基 準 溶 液 5 ml, B に は 試 料 溶 液 5 ml, C に は 無 水 エ タ ノ ール 5 ml を 正 確 に 入 れ, 各 メ ス フ ラ ス コ に 無 水 エ タ ノ ール 10.0 ml を 加 え, つ ぎ に A, B, C に ア セ ト ン 15.0 ml, さ ら に 全 フ ラ ス コ に 希 水 酸 化 カ リ ウ ム ・ エ タ ノ ール 試 薬 4.0 ml づ つ を 加 え, ふ り 混 ゼ た の ち せ ん を し て 30°±1° の 水 槽 中 で と き ど き ふ り 混 ゼ, 正 確 に 2 時 間 放 置 し た の ち, 流 水 中 で 冷 却 し, た だ ち に す う め た エ タ ノ ール (3→10) を 加 え て

それぞれ 50 ml とする。各液につき エタノールを対照液とし、層長 10 mm で、波長 373 m μ における吸光度 E_A , E_B , および E_C を測定し、次式によりジブロムの量を算出する。

ジブロム ($C_4H_7O_4Br_2Cl_2P$) の量 (%)

$$= \frac{E_B - E_C}{E_A - E_C} \times \frac{\text{基準品の量 (mg)}}{\text{試料の量 (mg)}} \times 100$$

発色条件の検討

(1) アセトンの添加量

基準液 (0.2 mg/ml) 10.0 ml, 希水酸化カリウム・エタノール試液 2.0 ml とし、そのほかは発色操作中の E_A および E_C の測定を行なって、アセトンの添加量と吸光度との関係について検討した。

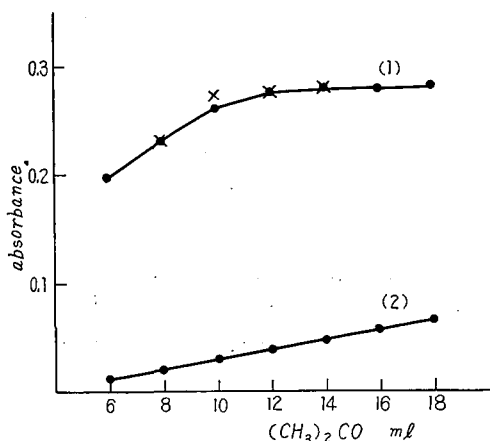


Fig. 1. Effect of acetone concentration

- (1): Dibrom 2 mg (Reference: Reagent blank)
(2): Reagent blank

Fig. 1 から無水エタノールの量に対してアセトンの量が大であるとき、吸光度は増加するが空試験液の吸光度も増加した。したがって無水エタノールとアセトンの比は等量が適当と思われた。

(2) 希水酸化カリウム・エタノール試液の添加量

基準液 (0.2 mg/ml) 10.0 ml につき、発色操作中の E_A および E_C の測定操作を行ない、希水酸化カリウム・エタノール試液 1.0~5.0 ml に無水エタノールを加えて、おのおのの全量を 5.0 ml とした液 5.0 ml を加えて、希水酸化カリウム・エタノール試液の添加量を検討したところ Fig. 2 に示すように希水酸化カリウム・エタノール試液 3 ml (水酸化カリウム約 100 mg) からほぼ一定の値を示した。これらから無水エタノール 5 ml, またはアセトン 5 ml につき、希水酸化カリウム・エタノールの量は 1.0~1.2 ml (水酸化カリウム 35~42 mg) が適当と思われる。

(3) 希釈溶媒

反応終了後、液が白濁し吸光度の測定を妨害したの

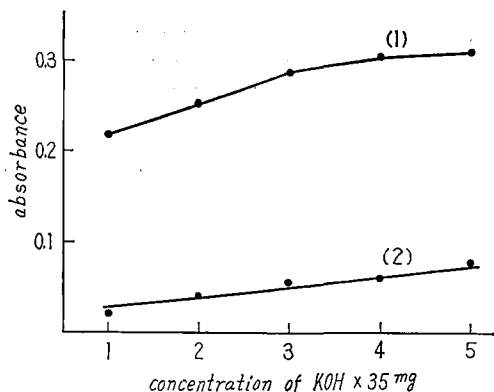


Fig. 2. Effect of concentration of KOH

(35 mg/ml) EtOH

- (1): Dibrom 2 mg — curve (2)
(2): Reagent blank

でこれを澄清にするため、希釈溶媒について検討した。95, 90, 70, 50, 30%エタノールおよび水を用いて 50 ml とし吸光度を測定したところ 50%以下のエタノールの添加は白濁を認めなかった。白濁したものはろ過後すみやかに吸光度を測定するときいずれも一様の値を示した。以上より希釈溶媒は 30% エタノールが適当と思われた。

(4) 反応温度

基準液 (0.2 mg/ml) 10.0 ml, をとり、無水エタノール 5.0 ml を加え、以下発色操作中の E_A および E_C の測定操作を行ない、10~50° における反応温度の変化による吸光値は Fig. 3 に示すように 30~35° が適当であった。

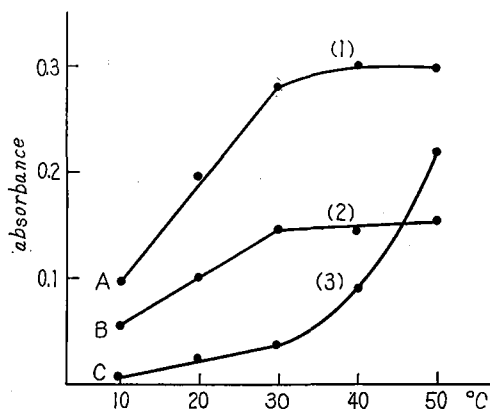


Fig. 3. Effect of temperature on the development of color

- (1): Dibrom 2 mg — curve (3)
(2): Dibrom 1 mg — curve (3)
(3): Reagent blank

(5) 反応時間

基準液 (0.2 mg/ml) 10.0 ml に無水エタノール 5.0

ml を加え、以下発色操作中 E_A および E_C の測定操作を行ない、反応温度 35° における反応時間の変化による吸光度は Fig. 4 に示すように約 80 分後にほぼ一定の値を示した。

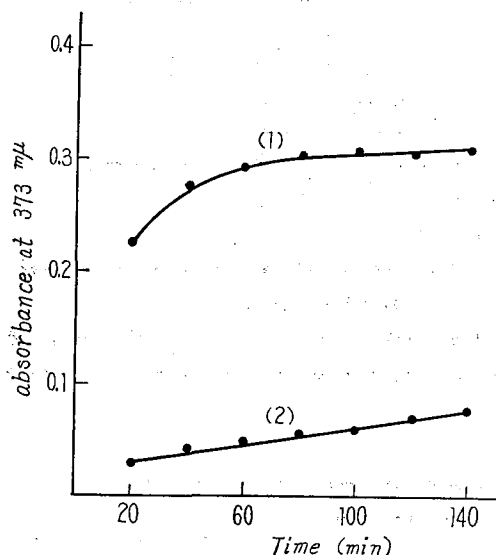


Fig. 4. Effect of time on the development of color

- (1): Dibrom 2 mg — curve (2)
(2): Reagent blank

(6) 検量線および近紫外吸収スペクトル

以上の結果から、さきにのべた発色操作は満足なものと思われたので、発色操作中の E_A および E_C の測定操作法により、「ジプロム 1~3 mg/5 ml エタノールの液」5.0 ml につき検量線を作ったところ、Fig. 5 に示すような検量線が得られた。

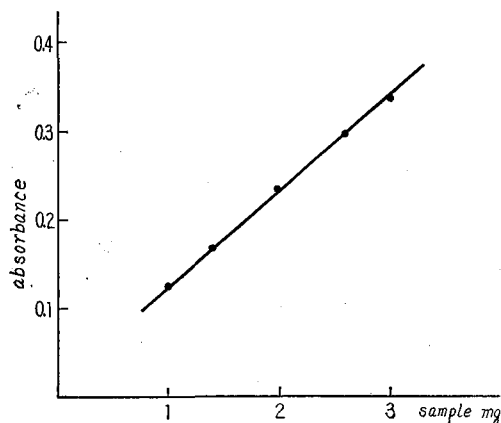


Fig. 5. Calibration curve

なおこの呈色反応は、わずかの条件の変化により吸光値を異にすることがあるので、その都度試料液と基

準液を同時に操作するのが望ましい。

呈色液の近紫外吸収スペクトルは Fig. 6 に示すように、その $\lambda_{\max}$ は 373 mμ にあった。

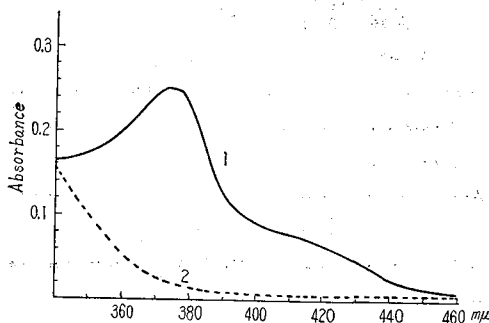


Fig. 6. Absorption spectrum of the color
curve (1): Dibrom about 2 mg/50 ml
(Reference: Reagent blank)
curve (2): Reagent blank

製剤の定量

(1) 油 剤

原薬で定めた発色操作を準用したところ、30% エタノール添加により、油のために濁って吸光度の測定ができなかった。そこで濁りを防止するために、反応液の量を減じ、さらに油分を除去する操作を行なったが油の種類および香料などによる影響を認めたので、つぎのように定めたところ、添加ジプロム量に対する相対平均残差は 0.8% であった。

油剤のジプロム ($C_4H_7O_4Br_2Cl_2P$) 約 0.15 g に対応する量およびジプロム基準品約 0.15 g を精密に量り、それぞれ無水エタノールを用いて 50 ml のかっ色のメスフラスコに洗い入れ、50 ml とする。この液 10 ml ずつを正確に量り、それぞれ 100 ml のかっ色のメスフラスコにとり、無水エタノールを加えて 100 ml とし試料液および基準液とする。

A, B, C 三本のネスラー管に、A には試料液 5 ml および基準液 5 ml, B には試料液 5 ml および無水エタノール 5 ml, C には無水エタノール 10 ml をそれぞれ正確に量り、つぎに A, B, C にアセトン 10.0 ml および希水酸化カリウム・エタノール試液 2.0 ml を加えてふり混ぜ、ゆるやかにせんをして、 $30 \pm 1^\circ$ の水槽に入れ、ときどきふり混ぜながら放置後、ただちに水 10.0 ml を加えふり混ぜ、放置し遊離した油分を除き、乾燥ろ紙を用いてろ過し、はじめのろ液 5 ml を除き、つぎのろ液 20 ml を正確に量り、これらに *n*-ブタノールおよびエタノールの等量混液 10.0 ml を加えてふり混ぜたのち、C を対照液とし、373 mμ における吸光度 E_A , E_B を測定し、次式により、ジプロムの量を算出する。

ジブロム ($C_4H_7O_4Br_2Cl_2P$) の量 (%)

$$= \frac{E_B - 0.023}{(E_A - 0.023) - (E_B - 0.023)} \times \frac{\text{基準品の量 (mg)}}{\text{試料の量 (ml)} \times 1000} \times 100$$

(2) 乳 剤

香料のはいってない乳剤は原薬と同様な方法で操作し、基準液と比較するときほとんど同様な結果を得たが、香料のはいったものは数パーセントのプラスの結果を得た。油剤の方法を準用したところ好結果を得たので、つぎのように定量操作を定めた。

油剤の方法と同様にして試料液および基準液を調製する。

A, B, C 三本の 50 ml かつ色メスフラスコを整え A には試料液 5 ml および基準液 5 ml, B には試料液 5 ml および無水エタノール 5 ml, C には無水エタノール 10 ml をそれぞれ正確に量りとり、つぎに A, B, C にアセトン 10.0 ml および希水酸化カリウム・エタノール試液 2.0 ml を加えてふり混ぜ、ゆるやかにせんをし、 $30 \pm 1^\circ$ の水槽に入れときどきふり混ぜながら放置後、ただちに水 10.0 ml, *n*-ブタノール

10.0 ml および無水エタノールを加えて 50 ml としふり混ぜたのち、C を対照液とし、373 mμ における吸光度 E_A , E_B を測定し、次式によりジブロムの量を算出する。

ジブロム ($C_4H_7O_4Br_2Cl_2P$) の量 (%)

$$= \frac{E_B - 0.025}{(E_A - 0.025) - (E_B - 0.025)} \times \frac{\text{基準品の量 (mg)}}{\text{試料の量 (mg)}} \times 100$$

(0.023 および 0.025 は検量線が原点を通らないのでその補正のための値である)。

結 び

呈色液は比較的安定であった。従来の油剤、香料などによる定量阻害を除去した。

原案の作成に御協力いただいた防疫殺虫剤協会、御指導いただいた医薬品部 山本展由博士に感謝致します。

文 献

- 1) 満井 喬, 尾崎 博ら: *Chem. Pharm. Bull.*, 11, 619 (1963)

(昭和 40 年 5 月 31 日)

殺虫剤 バイテックスの定量法の検討

鯉 淵 昌 信・柴 崎 利 雄

0, 0-ジメチル-0-(4-メチルメルカプト-3-メチルフェニル)-チオノホスフェイト (バイテックス) の試験規格および試験法を殺虫剤指針* に新収載するにあたり、バイテックスを加水分解して生ずる 4-メチルメルカプト-3-メチルフェノールと 3-ニトロアニリン-4-スルホン酸のジアゾ溶液とから生ずる色を比色する定量法¹⁾ を検討したので、報告する。

試 薬

基準液: 4-メチルメルカプト-3-メチルフェノール 5.5 mg を精密に量り、エチルセロソルブ 10.0 ml, 水酸化カリウム 1.0 g および水を加えて正確に 100 ml とし、氷室中に貯える。

エチルセロソルブ: 市販品を精留して沸点 $135 \sim 137^\circ$ のものを使用。

3-ニトロアニリン-4-スルホン酸のジアゾ溶液: 3-ニトロアニリン-4-スルホン酸 (市販品) 0.35 g を 1 N

水酸化カリウム液 5 ml に溶かし、水約 350 ml を加え、氷水中で冷却したのち、塩酸 5 ml を加え、 $0 \sim 3^\circ$ に保ち、ふり混ぜつつ、0.1 M 亜硝酸ナトリウム液を徐々に滴加してジアゾ化する。滴定の終点は 0.1 M 亜硝酸ナトリウム液を滴加してから約 3 分後にヨウ化カリウムデンプン紙を用いて判定する。ジアゾ化後、同様に冷却した水を加えて 500 ml とし、 $0 \sim 5^\circ$ に保ち 10~20 分間後使用する (0.1 M 亜硝酸ナトリウム液約 16.5 ml を消費する)。

緩衝液: 無水炭酸ナトリウム溶液 (10.6→100), および炭酸水素ナトリウム溶液 (5→100) を適当に混合して所定の pH とする。

定 量 操 作

バイジッド約 100 mg を精密に量り、エチルセロソルブを加えて正確に 100 ml とする。この液 25 ml を正確に量り、50 ml の分解フラスコに入れ水酸化カ

リウム 2.5 g を加えて, 約 80 cm の空気冷却器を付け, 8 時間加熱分解する. 分解後 250 ml のメスフラスコに水を用いて洗い移し, 250 ml としたのち, 乾燥ろ紙でろ過し, はじめのろ液 20 ml を除き, あとのろ液 5 ml を正確に量り, 50 ml のメスフラスコに入れ, イソプロパノール 3.0 ml, pH 10.4 の緩衝液 30 ml を加え, 0~3° に冷却し, つぎに 0~3° に冷却した. 3-ニトロアニリン-4-スルホン酸のジアゾ溶液 8.0 ml をこの順序に加え, さらに緩衝液を加えて 50 ml とし, 20° で 2 時間放置後, 層長 10 mm のセルにふたをし, 波長 530 m μ における吸光度 E_1 を測定する. 別に同様の方法で空試験を行ない得た液を対照液とする.

基準液 5 ml を正確に量り, 50 ml のメスフラスコに入れ, 以下試料溶液と同様に操作して, 吸光度 E_2 を測定する.

バイテックスの量(%)

$$= \frac{E_1}{E_2} \times \frac{\text{基準品の量 (mg)} \times 1.805}{\text{試料の量 (mg)}} \times 100$$

発色条件の検討

(1) ジアゾ溶液の量

基準液 5.0 ml, イソプロパノール 3.0 ml, 緩衝液 (pH 10.4) 30.0 ml およびジアゾ溶液 2~10 ml を 0~3° で順次混合したのち, 約 20° で 2 時間放置後吸光度を測定したところ, Fig. 1 に示すように, ジアゾ溶液 7~8 ml が適当と思われた.

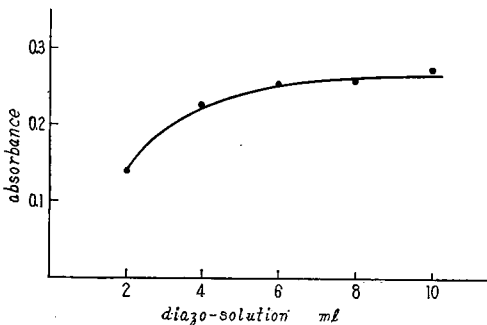


Fig. 1. Effect of the amount of diazosolution

(2) pH

基準液 5.0 ml, イソプロパノール 3.0 ml, 緩衝液 (pH 9.5~10.9) 30.0 ml およびジアゾ溶液 8.0 ml を 0~3° で順次混合したのち, 緩衝液で 50 ml とし, 約 20° で 2 時間放置後吸光度を測定したところ, Fig. 2 に示すように, pH 10.3~10.5 が適当であった.

(3) イソプロパノールの量

基準液 5.0 ml, イソプロパノール 0~5 ml, 緩衝液 (pH 10.4) 30.0 ml, およびジアゾ溶液 8.0 ml を 0~

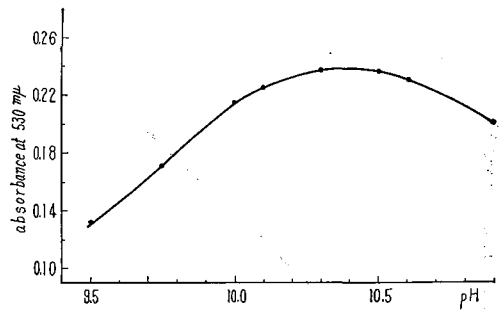


Fig. 2. Effect of pH

3° で順次混合したのち, 緩衝液で 50.0 ml とし, 約 20° で 2 時間放置後吸光度を測定したところ, Fig. 3 に示すように 3 ml 以上が適当であった. イソプロパノールの添加は, 呈色液の安定性を増し吸光度を高めるばかりでなく, 油剤および乳剤について定量するときその比色液の濁りを澄清にする効果をもたらした.

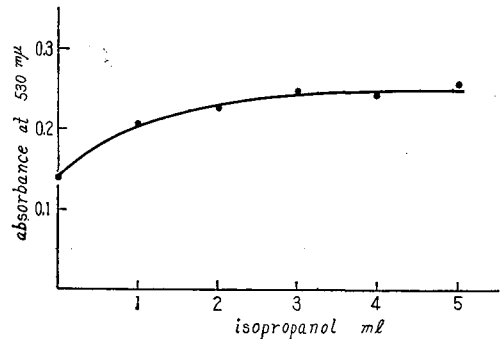


Fig. 3. Effect of isopropanol concentration

(4) 呈色の安定性

基準液 5.0 ml, イソプロパノール 3.0 ml, 緩衝液 (pH 10.4) 30.0 ml およびジアゾ溶液 8.0 ml を, 0~3° で順次混合したのち, 緩衝液で 50.0 ml にし, 約 20° で放置したところ, 約 1 時間後に一定の値を示し, その後は安定であった.

(5) 検量線および可視部吸収スペクトル

基準液の調製法に準じて, その 5.0 ml 中に 4-メチルメルカプト-3-メチルフェノール 110 μ g, 220 μ g, 275 μ g, 330 μ g, 440 μ g を含む液を調製し, 各液の 5.0 ml にイソプロパノール 3.0 ml, 緩衝液 (pH 10.4) 30.0 ml, ジアゾ溶液 8.0 ml を 0~3° で順次混合し, 20° で 2 時間放置後, 吸光度を測定したところ, Fig. 4 に示すような検量線が得られた. なお吸光度は実験の度にやや異なることがあるので, 定量に当たっては基準液と同時に操作する方がよい.

その可視部吸収スペクトルは, Fig. 5 に示すように, 約 530 m μ に吸収極大を有していた.

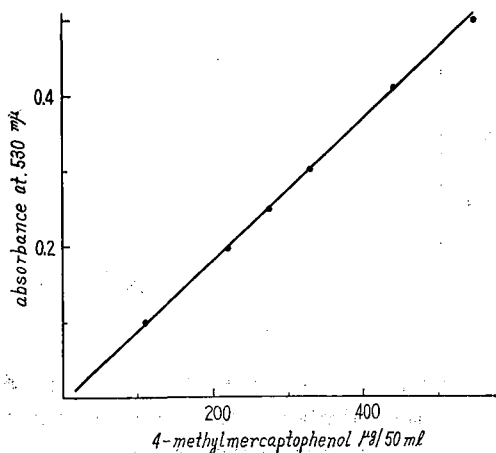


Fig. 4. Calibration curve

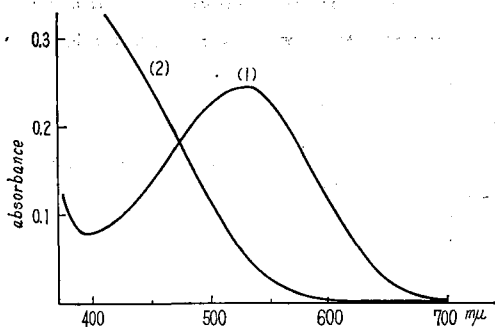


Fig. 5. Absorption spectrum of the color curve (1): 4-methylmercapto-3-methylphenol 0.28 mg/50 ml
 " (2): Reagent blank

バイテックスの加水分解

バイテックスはこれと類似構造を有する他の有機リン剤より水酸化アルカリに対して安定であるため、特に高沸点の溶媒と多量の水酸化カリウムを要した。

(1) 水酸化カリウムの量

バイテックスのエチルセロソルブ溶液 (1 mg/ml) 25.0 ml をとり、水酸化カリウムをそれぞれ 1 g, 2 g, 2.5 g, 3 g, 3.5 g 加え、約 80 cm の空気冷却器をつけ、10 時間直火で加熱したのち、各液に希水酸化カリウム試液または希塩酸を加えて、水酸化カリウム 2.5 g を加えたものと同一条件としたのち、水で正確に 250 ml にうすめ、各液は沈殿が生じたら乾燥ろ紙でろ過し、初めの 10 ml を除き、あとのろ液より、5.0

ml をとり、以下前述の定量操作を準用して バイジッドの含量を求めたところ、Fig. 6 に示すように水酸化カリウムの量は 2.5 g 以上が適当であった。

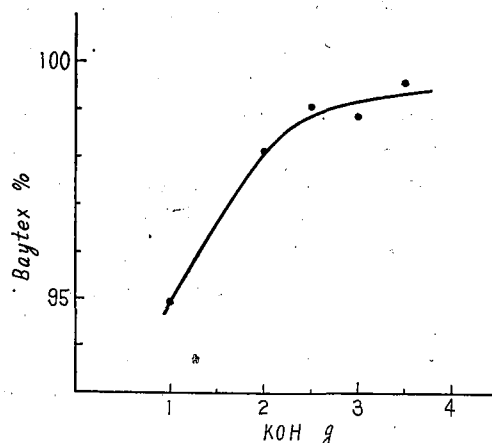


Fig. 6. Effect of the amount of potassium hydroxide

(2) 加水分解時間

水酸化カリウムを 2.5 g とし、定量操作にしたがい、分解時間と回収率との関係を検討したところ、Fig. 7 に示すように 7 時間以上が適当であった。

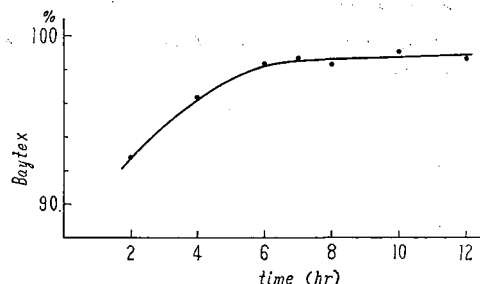


Fig. 7. Effect of heating time for hydrolysis

おわりに原案の作成に御協力いただいた、防疫殺虫剤協会ならびに日本特殊農薬製造株式会社高瀬敏氏、御指導いただいた医薬品部長 山本展由 博士に感謝します。

文 献

- 1) 斎藤純一, 松島 清: 農業生産技術, 6, 45 (1962)
 (昭和 40 年 5 月 31 日受付)

総合感冒剤配合医薬品の赤外吸収スペクトル一覧表

立 沢 政 義

最近総合感冒剤には多くの成分を混合したものが多く、各成分を適確に分析することがむづかしく、従来の化学的方法では定量不可能な場合が多い。近年赤外吸収スペクトル (IR) の特性を利用して、混合製剤の定量が行なわれるようになり、総合感冒剤についての報告も数多くある¹⁻⁹⁾。最近機器の発達により、従来の NaCl 領域 ($4000\sim650\text{ cm}^{-1}$) から KBr 領域 ($650\sim400\text{ cm}^{-1}$) まで利用されるようになりその報告もしばしば見られる⁶⁻⁹⁾。また複雑な処方については前処理として専らクロマトグラフ法が併用され、大井ら⁹⁾は薄層クロマト法を併用し、総合感冒剤の定量を行なっている。IR は特性吸収帯の数が多く混合物の分析にはおのおの物質の特性吸収帯をキイバンドとしてその吸収強度により定量するものであり、通常チャートと比較してキイバンドを選択するが、複雑な処方では各成分の吸収帯を比較するのははんなる場合が多い。

筆者はこのはんなるさをさけるため吸収帯の一覧表を作成を試み、現在市販されている総合感冒剤中はん用されている医薬品につき IR ($4000\sim400\text{ cm}^{-1}$) を測定し、分子構造別に分類し通常定量に用いられる $1800\sim400\text{ cm}^{-1}$ の領域につき実線で吸収の位置を明示した。

通常定量の際、溶液法としては二硫化炭素 (CS_2)、四塩化炭素 (CCl_4)、クロロホルム (CHCl_3) が用いられるが、 CS_2 、 CCl_4 等は NaCl 領域における吸収が少なく、適当な溶媒であるけれども溶解度の点から利用できない場合が多い。KBr 領域においては比較的溶解度の良いジオキサン、アセトン、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、エーテル等は吸収が少なく適当な溶媒である。今後定量に利用する場合、溶媒に対する溶解度の差により分別定量を行ない、また KBr 領域における吸収帯を利用して溶媒の適用範囲を広げる

ことを目的として各溶媒に対する溶解度を測定した。

さらにこれら溶媒の 0.1 mm セルを用いた場合の IR を測定し使用可能範囲を表の末尾に記した。

従って定量の際は本表中の目的成分の吸収帯よりキイバンドを選択し、さらにチャートにより吸収帯の位置、強度を測定し、その領域における適当な溶媒を末表により選択する。複雑な処方では溶解度法、クロマト法でなるべく少数の成分に分離して定量を行なう。

実験の部

1. 赤外線分光器

日立 EPIS₂ 型

2. 試料および測定法

試料は市販のピラゾロン系、アニリン系、サリチル酸系、尿素系、バルビツール酸系、プリン系医薬品、アルカロイド、抗ヒスタミン剤、ビタミン剤、アミノ酸類、合成甘味料、糖類等約 80 種につき KBr 錠剤法で測定した。

文 献

- 1) 大場：衛生試験，74，25 (1956)
- 2) 大場，小川，佐子 *ibid.*，77，67 (1959)
- 3) 大井，蔭山：薬誌，77，439 (1957)
- 4) A. L. Hayden, O. R. Sammul : *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. ed.*, 49, 489 (1960)
- 5) 大井：第 18 回日本薬学会大会講演 (1963)
- 6) 大井：分析化学会討論会講演 (1961)
- 7) 大井：第 19 回日本薬学会大会シンポジウム講演 (1964)
- 8) 大井：*ibid.*
- 9) 大井：*ibid.*

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

[illegible]

[illegible]

Name	Solubility							$\times 10 \text{ CM}^{-1}$															
	CS ₂	CCl ₄	CHCl ₃	E	NM	DFM	ACT	DOX	180	170	160	150	140	130	120	110	100	90	80	70	60	50	40
Dimethylamino-isopropylaza-phenothiazine	x	x	o	x	x	x	x	x															
Solvent	Cell (mm)																						
Carbon disulfide (CS ₂)	0.1																						
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	0.1																						
Ethyl ether (E)	0.1																						
Chloroform (CHCl ₃)	0.1																						
Nitromethane (NM)	0.1																						
Dimethylformamide (DMF)	0.1																						
Acetone (ACT)	0.1																						
Dioxane (DOX)	0.1																						

o: soluble, very soluble Δ: slightly soluble, very slightly soluble x: insoluble

国立衛生試験所標準品（日本薬局方標準品）ジゴキシン

標準品およびジギトキシン標準品について

長澤佳熊・川村次良・升田 貞

木島敬二・玉野美矢子

日本薬局方ジゴキシン，同散，同注射液の確認試験ならびに定量法および日本薬局方ジギトキシン，同錠，同注射液の定量法，同錠の純度試験に用いられる標準品として，国立衛生試験所標準品ジゴキシン標準品およびジギトキシン標準品を製造したので，それらの試験成績を報告する。

実験装置

日局Ⅶ融点測定装置，Rudolph 分光旋光計 200S-80 型，日立分光光度計 EPU-2A 型，日立自記分光光度計 ESP-2 型，日本分光赤外分光器 DS301 型

ジゴキシン標準品

この標準品は，原料の融点が文献値¹⁾（約265°）より低い値（約230°）を示したので，85% エタノールから再結晶したものである。なお，U.S.P. 標準品の測定値は約254°（分解）であった。

外 観 白色結晶性の粉末

融 点 約260°（分解）

旋光度 $[\alpha]_{D}^{25}$: +13.5°（減圧，105°，1時間乾燥後，0.5 g，ピリジン，5 ml，100 mm）

吸光度 $\log \epsilon$ (219 mμ): 4.18（乾燥後，5 mg，エタノール，250 ml，10 mm）なお，U.S.P. 標準品の測定値は 4.19 であった。

薄層クロマトグラフ

吸着剤: Kieselgel G を厚さ 250 μ にひき，110° で3時間乾燥したのち使用した。

展開操作: エタノールに溶解した試料約 2 μg をスポットし，展開溶媒〔メチレンクロライド: メタノール: ホルムアミド (80:19:1)〕を用いて 25° で約1時間展開した。

検出法: 検出試薬〔トリクロル酢酸: クロラミン T (15:1)〕を噴霧し，110° で10分間加熱したのち，紫外線 (3650 Å) を照射するとき，U.S.P. 標準品を同様に操作して得た主スポットと同じ位置 (Rf: 0.68) に，紫青色のけい光を発する主スポットを認めた。なお，U.S.P. 標準品と同じ位

置 (Rf: 0.70) に, 不純物と考られる極めて微量のけい光を発するスポットを認めた。

強熱残分 0.06%

赤外吸収スペクトル Fig. 1. (KBr 法)

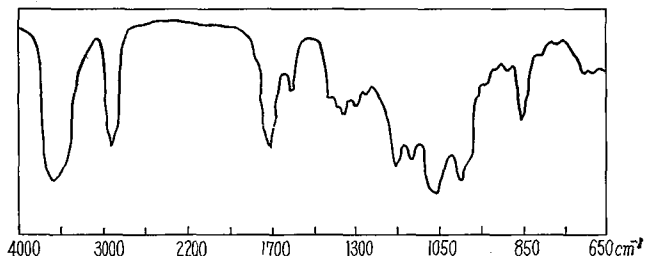


Fig. 1. J.P. Digoxin Standard

ジギトシン標準品

この標準品は, 原料の融点が文献値²⁾ (約 236°) よりやや低い値 (約 233°) を示したので, ジゴキシン標準品と同様に, 85% エタノールから再結晶したが, その値は変わらなかったため, 原料を標準品として採用した。なお, U.S.P. 標準品の測定値は約 250° であった。

外 観 白色結晶性の粉末

融 点 約 233° (分解)

文 献

- 1) Pharmacopoea Internationalis, 1, p. 93 (1951);
U.S.P. Reference Standards, p. 5 (1951);
W. Karrer: Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoff, p. 905 (1958);

旋光度 $[\alpha]_{D}^{25} : +17.5^{\circ}$ (減圧, 100°, 2時間乾燥後, 0.25 g, クロロホルム, 50 ml, 100 mm)

吸光度 $\log \epsilon$ (217 m μ): 4.19 (乾燥後, 5 mg, エタノール, 250 ml, 10 mm) なお, U.S.P.

標準品の測定値は 4.19 であった。

薄層クロマトグラフ

ジゴキシン標準品の薄層クロマトグラフイーと同様に操作するとき, U.S.P. 標準品の主スポットと同じ位置 (Rf: 0.75) に, 紫青色のけい光を発するスポットを認めた。

強熱残分 0.02%

赤外吸収スペクトル Fig. 2. (KBr 法)

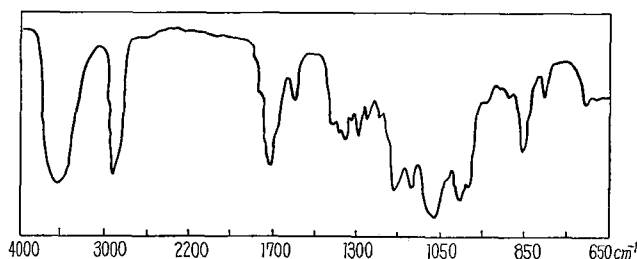


Fig. 2. J.P. Digitoxin Standard

S. Smith: J. Chem. Soc., 508 (1930)

- 2) Pharmacopoea Internationalis, 2, p. 89 (1955);
W. Karrer: Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoff, p. 885 (1958)

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

避妊薬中の酢酸フェニール水銀の ポーラログラフ定量法

佐 藤 寿・島 峯 望 彦

酢酸フェニール水銀 (P.M.A.) は殺精子剤として避妊に, また殺菌剤として種子消毒に, いずれもその殺菌力のすぐれている点が認められ, 現在相当広く用いられている。

酢酸フェニール水銀についてのポーラログラフ的基礎研究は Page,¹⁾ Benesch,²⁾ Vojir,³⁾ 梶村・山本⁴⁾,

佐藤⁵⁾ らによりそれぞれ報告されているが, 避妊薬中の酢酸フェニール水銀のポーラログラフ定量については見当たらない。避妊薬の現行基準では, 酢酸フェニール水銀を含む製剤を硫酸・発煙硝酸により分解した水銀塩を最終的に硫シアン化アンモニウム液で滴定して定量している。この化学的定量法は正確であるが, 有害

ガスの発生と処理に長時間を要し、迅速な定量は困難である。したがってつと速かな定量法が必要となり著者らはポーログラフ法によって避妊薬中の酢酸フェニール水銀を直接定量できるか否か試みたところ、一応の成果をえたので、以下それらの概要をのべる。

実験方法

1. 装置

Yanagimoto pen-recording AC-DC Polarograph Type PA-101, 水銀滴下電極は, $h=70$ cm, open circuit にて, $m^{2/3}t^{1/6}=1.658$, 電極間距離 1 cm, 電解液の内部抵抗は $500\ \Omega$ 以下。

2. 材料

酢酸フェニール水銀 (mp. 149°)

避妊薬: 錠剤 (A, D), 親水性坐剤 (B), セリー剤 (C, E), 泡沫剤 (エアゾル) (F)。

3. 操作

1 mM 酢酸フェニール水銀エタノール液 5 ml + 水 5 ml + 1 M 塩化リチウム液 5 ml → エタノールで全量を 50 ml (酢酸フェニール水銀濃度 0.1 mM, 酢酸フェニール水銀含量 1.68 mg) として酢酸フェニール水銀標準液とする。

各製剤については、用時の分量を 50 ml のメスフラスコ中に秤とり。例えば錠剤 (A, D), 親水性坐剤 (B) は 1 錠あるいは 1 球, セリー剤 (C, E) は 1 チューブあるいは器具による 1 回分の使用量, 泡沫剤 (F) も同じく注入器による 1 回分の使用量。

つぎに錠剤 (A, D), セリー剤 (C, E) は最初に水 5 ml を加え、発泡溶解させたのち 1 M 塩化リチウム液 5 ml を入れ全量をエタノールで 50 ml とし試料液とする。

親水性坐剤 (B), 泡沫剤 (F) についてはエタノール約 10 ml 加えて溶解する。ただし、(B) は外部より熱湯で加温して溶解したのち放冷する。つぎに水 5 ml と 1 M 塩化リチウム液 5 ml を加え全量をエタノールで 50 ml とし試料液とする。

標準液および試料液各 5 ml に対して 1% セラチン液 1 滴を加え、 $25 \pm 0.5^\circ$ のサーモモジュール式恒温水槽中で窒素を 15 分以上通じたのちポーログラフを行なった。

結果および考察

酢酸フェニール水銀標準液および各製剤 (A~F) のポーログラムを Fig. 1 にしめす。

各製剤はいずれも P.M.A. 特有の明瞭な 2 段階を示すが、第 2 段階の半波電位 ($-E_{1/2}$) は各製剤中に存在する波形妨害物質に影響されて若干変動していることが認められた (Fig. 1., Table 1. 参照)。

定量に当っては、第 1 段階の残余電流は不明瞭で、

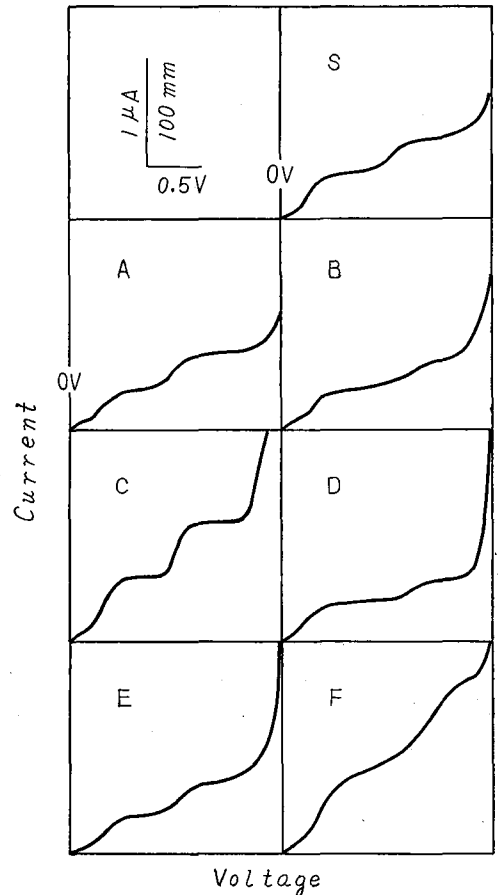


Fig. 1. Polarograms of phenylmercuric acetate in contraceptives

S : 0.1 mM P.M.A. Standard (1.68 mg/50 ml),
A, D : Tablets, B : Jelly, cone,
C, E : Jellies, F : Aerosol foam.
Sens. 0.01 μ A/mm, 100 μ F.

波高を求めるための作図がやや困難であるから、著者らは作図の容易な第 2 段階の波高を測定して P.M.A. の定量を行なった。なお現行の化学的定量法“避妊薬検定基準”による各製剤中の P.M.A. の含有量をも併せ記した。

Table 1. において、ポーログラフ法と化学法からえられた P.M.A. の定量値を比較すると、両方法は A, B, C, E の各製剤については、ほぼ一致しているが、D, F の両製剤についてはかなり異なった結果がえられた。これは両製剤の半波電位だけは、S (P.M.A. の標準液) にくらべてとくに離れている。すなわち両製剤中には波形を変動させる妨害物質がかなり多量に含有されているためであると推定された。これらの対策についてはさらに研究を進めている。

Table 1. Polarographic and chemical determinations of P. M. A. in contraceptives

Sample	Polarographic Method			Chemical Method***
	-E 1/2* V	Wave Height** mm	mg	
	In 0.1M LiCl, 0.01% Gelatin -80% Ethanol.			mg
S	1.10	69.0	1.68	1.68
A	1.05	62.3	1.53	1.57
B	1.09	44.7	1.10	1.07
C	1.05	107.7	2.65	2.78
D	1.23	34.2	0.84	1.14
E	1.04	52.0	1.28	1.30
F	1.28	108.9	2.68	2.30

S : 0.1 mM P. M. A. Standard (1.68 mg/50 ml),

A, D : Tablets, B : Jelly cone,

C, E : Jellies, F : Aerosol foam.

* Half-wave potential of the 2nd. step.

** Sens. 0.004 μ A/mm, 100 μ F.

*** Official method.

総 括

酢酸フェニール水銀 (P. M. A.) のポーラログラフ定量法に関しては既報告¹⁻⁵⁾があるが，避妊薬中の P. M. A. の定量についてはポーラログラフ法を用いた報告がない．著者らはこれらについて種種検討した処つぎの結果がえられた．

各製剤はいずれも P. M. A. の明瞭な 2 段波を示し

たが，それらの第 2 段波の半波電位は標準の P. M. A. にくらべてやや変動していることが認められた．とくに変動値の大きい D, F 両製剤のポーラログラフ定量値と，それらの“避妊薬検定基準”による化学的定量値の間では値が相当異なることが判った．この原因は両製剤中にとくに多量存在するポーラログラフ波妨害物質の影響と考えられ，目下防止対策法を研究中である．

以上，D, F 両製剤を除く他の A, B, C, E 各製剤のポーラログラフ定量値は，現行基準による定量値とほぼ一致していることが認められた．

本研究に際して，種種御高配いただいた 療品部長 藤井正道博士，医薬品部長 山本展由博士，同部室長 柴崎利雄技官の各氏に深謝致します．

文 献

- 1) J. E. Page, J. G. Waller : *Analyst*, **74**, 292 (1949)
- 2) R. Benesch, R. E. Benesch : *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3391 (1951)
- 3) V. Vojir : *Chem. Listy*, **46**, 129 (1952); *C. A.*, **46**, 10959 (1952)
- 4) 梶村 工・山本 茂 : 分析化学, **4**, 152 (1955)
- 5) 佐藤 寿 : 分析化学, **6**, 166 (1957)

(昭和 40 年 5 月 31 日)

ガスクロマトグラフによるディルドリン およびエンドリンの分析

佐 藤 寿・島 峯 望 彦

前報¹⁾に各種有機化合物に対しガスクロマトグラフィーを用い高温，高流速による迅速分析を試みたが，ここに著者らはディルドリンおよびエンドリンに対し内部標準物質としてジイソブチルフタレートを用い実験を行なったところ，若干の知見を得たのでここに報告する．なお殺虫剤指針²⁾においてはディルドリンの定量は化学的方法によっている．

実験材料

ディルドリン (シエル石油 K K)

" (三明化成 K K)

エンドリン (シエル石油 K K)

ディルドリン，エンドリンはともにメタノールより二回再結晶を行なった．融点はそれぞれ 173°, 245° であった．

実験方法および結果

ディルドリン (エンドリン) 500~1, 500 mg の範囲を数点とり，約 10 ml ガラス共栓フラスコに正確に秤取し，キシレン 2 ml で溶解し，更にジイソブチルフタレート溶液 (キシレン 1 ml 中にジイソブチルフタレート約 100 mg を正確に含むもの) 2 ml を加え，

よく混合し、重量比〔ディルドリン (エンドリン)/ジイソブチルフタレート〕2.5~7.5にわたる数種の混合物を製する。その 20 μ l をマイクロシリンジでとり、下記の条件によりクロマトグラムを得る。その各種条件および結果はつぎのとおりである。なおクロマトグラムの一部を Fig. 1, Fig. 2. に示した。またディルドリンについて行なった検量線作成図は Fig. 3. に示した。

Instrument: Yanagimoto Type GCG-2

Stationary phase: High vacuum Silicone grease
(DC) 20%/Celite 545 (32~48) mesh,
stainless pipe 5 mm ϕ $\times$ 2 m

Column temp.: 235°

Carrier gas: He Flow rate: 200 ml/min

Recorder sens.: 2 mV

Bridge curr.: 70 mA

Chart speed: 10 mm/min

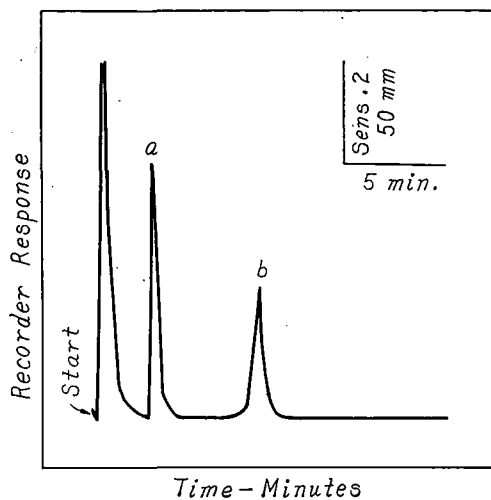


Fig. 1. Gaschromatogram of Dieldrin

a. Diisobutylphthalate
b. Dieldrin

Table 1. Retention time of Dieldrin and Endrin

Compounds	Solvent	t_R (min)
Diisobutylphthalate	Xylene	3.0
Dieldrin	"	8.2
Endrin	"	10.6, 14.8

総括

ディルドリンについては Fig. 1, Fig. 3. から容易に察せられると思うが良好な結果が得られ、定量法

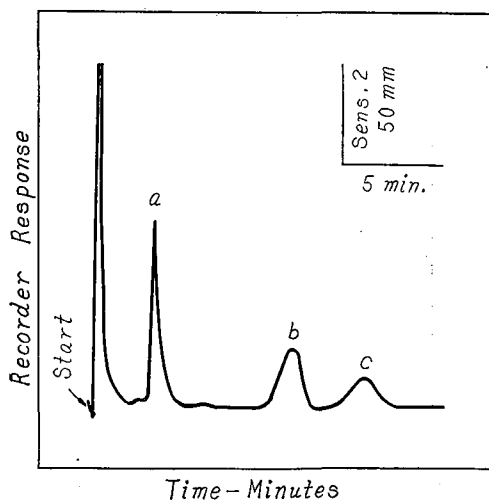


Fig. 2. Gaschromatogram of Endrin

a. Diisobutylphthalate
b, c. Endrin

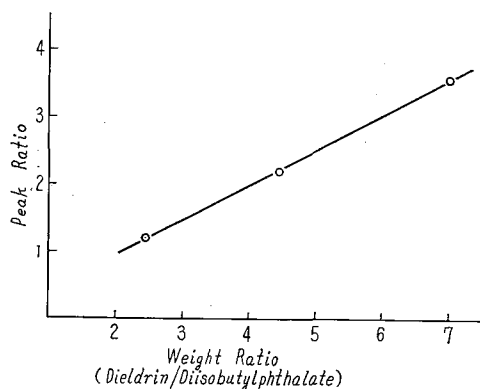


Fig. 3. Calibration curve of Dieldrin

として用いることが可能である。一方エンドリンについてはまだ波形がシャープでなくもっと良い条件を見いだす必要を感じている。今後各種製剤についてなるべく前処理を行なわないで、直接ガスクロマトグラフィーを行なうよう検討中である。

終わりに本実験を行なうにあたり、種々御高配をいただいた薬品部長藤井正道博士に深謝いたします。また試料を提供して下さった三明化成株式会社杉井守、鈴木昭一両氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 佐藤 寿, 島峯望彦: 衛生試報, 82, 88 (1964)
- 2) 厚生省薬務局製薬課: 殺虫剤指針, p. 45 (1963), 日本薬業新聞社

(昭和40年5月31日受入)

塩化ビニル樹脂製血液バッグ用フィルムの研究

藤 井 正 道・佐 藤 寿・島 峯 望 彦

塩化ビニル樹脂製血液バッグについて 物理的、化学的試験は前号において報告¹⁾したが、今回塩化ビニル樹脂製フィルムを4種入手できたので、それらについて前回同様の試験および新たに電導度測定、抗張力試験器による物理的試験を試みた。それを以下報告する。なお塩化ビニル樹脂製血液バッグおよびフィルムの例を図1に示す。

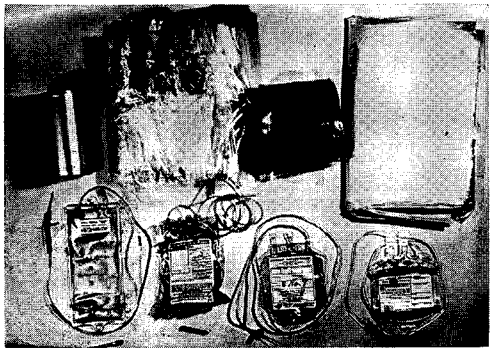


図1. 塩化ビニル樹脂製血液バッグおよびフィルム

試験方法および結果

(1) 前報に記した部分の試験方法は省略するが、鉛試験をポーラロ法²⁾でも行なった。その概略はフィルムを加熱灰化後、硝酸にとかし、蒸発乾固し、1N塩酸 5 ml にとかし試料溶液とする。別に鉛標準液を含む 1N 塩酸溶液を製し、両液のポーラログラムをとり、波高を比較して標準液を含む溶液以下でなければならないとする。また溶出物試験の項目中にも重金属の試験を行なった。それは浸出液 10 ml をとり、日局一般試験法の重金属試験を行ない、重金属の検出の有無を調べる。以上の試験結果を表1に示した。

(2) 電導度測定

東亜電波工業株式会社製数値式電導度計 (CM-1DB型) により、注射用蒸溜水による溶出物試験の項で得られた浸出液について測定した。その結果は表2に示す。なお同時に行なった蒸溜水および塩化ナトリウム溶液についてのデータも表示した。

(3) 抗張力試験器による物理的試験

抗張力試験器により、塩化ビニル樹脂製フィルムのタテ、ヨコ別に最大荷重 (標点距離 20 mm)、引張り強さ、伸び、伸度を測定した。その結果を表3に示す。

表1. 塩化ビニル樹脂製血液バッグ用フィルムの試験結果

試 験 項 目	試 料			
	A	B	C	D
厚 さ	↘	↘	↘	↘
強 熱 残 分	↘	↘	↘	↘
重 金 属	↘	↘	↘	↘
鉛 { ジチゾン法	↘	↘	↘	↘
ポーラロ法	↘	↘	↘	↘
溶 出 物				
a) 外 観	—	—	—	—
加熱変化	—	—	—	—
b) 外 観	—	—	—	—
加熱変化	—	—	—	—
pH	↗	↗	↗	↗
アンモニウム	↗	↘	↗	↗
塩 化 物	↗	↗	↗	↘
硫 酸 塩	↘	↘	↘	↘
重 金 属	↘	↘	↘	↘
過マンガン酸カリウム	↗	↗	↗	↗
還元性物質				
蒸 発 残 渣	↘	↘	↘	↘

↘: 限度以内 ↗: 限度以上
—: 異常を認めない, 着色しない

表2. フィルム浸出液の電導度

試 料	電 導 度 $\mu\text{V}/\text{cm}$
A	0.825×10^2
B	1.365×10
C	0.660×10^2
D	1.375×10
蒸 溜 水	1.400×1
25 ppm NaCl	5.555×10
250 ppm NaCl	5.180×10^2
2,500 ppm NaCl	4.610×10^3

す。

総 括

今回はフィルムについて行ったが、ほとんど保存液入り 塩化ビニル樹脂製血液バッグについて行った結

表3 フィルムの抗張力試験器による物理的試験結果

試料	タテ, ヨコの 区別	巾 mm	厚さ mm	最大荷重 kg (標点距離 20 mm)	引張り強さ kg/cm ²	伸び mm	伸度 %
A	{ タ テ ヨ コ	10.1	0.38	7.0	179.4	89.0	345
				5.9	153.9	103.3	417
B	{ タ テ ヨ コ	10.1	0.39	8.3	209.1	92.1	361
				8.1	214.5	99.6	398
C	{ タ テ ヨ コ	10.0	0.34	5.2	152.5	98.6	393
				5.3	156.3	87.3	336
D	{ タ テ ヨ コ	10.1	0.38	7.4	192.8	92.2	361
				6.2	162.0	94.8	374

果と同じであった。また新たに試みた電導度試験については、カッター・ラボラトリース・パンフィック KK³⁾ では浸出液の条件は異なるが製品管理上の重要項目にあげているので、行なってみたが、かなり相違を生じた。この点もっと検討を加える必要を感じた。抗張力試験器による物理的試験の結果は各製品とも大差ないようである。

最後に本試験を行なうにあたって、試料を提供して下さった住友化学工業 KK, 日本ブラッドバンク KK (現 KK ミドリ十字), カッター・ラボラトリース・

パンフィック KK の各社に深謝する。またいろいろと御助力いただいた薬品部堀部隆, 篠崎正両技官ならびに厚生省薬務局薬事課竹内勝, 三浦重博両技官の各氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 藤井正道, 佐藤 寿ら: 衛生試報, 82, 90 (1964)
- 2) 塩化ビニル樹脂製血液バッグ基準 (印刷中)
- 3) Cutter Laboratories Plastic Blood Bag Chemical Test Details

(昭和40年5月31日受付)

紙綿類の基準について (第2報)

伊 東 宏・堀 部 隆・篠 崎 正

著者らは、前報¹⁾において紙綿類の基準である薬発第173号 (昭和36年4月26日) の問題点について述べた。紙綿類の試験法についての基本的な考え方としては、i) 衛生的であり、かつ、ある程度の効果を持つことを要求する。ii) 化学パルプ、水和性を付加したものなどを対象外とすることなくすべて試験できるようにする。iii) 成型品は構成材料別に試験しないでそのままの形で試験できるようにする。iv) 混合物でも試験できるようにする。v) 単品製品と成型品の試験法を別につくる。以上の諸点を考慮して、本報告では主に成型品についての吸水量試験、強さ、防水効果、蛍光などの試験結果を報告する。

実験方法および結果

1. 吸水量試験

現行法では、化学パルプか紙であるか区別できないものや、パルプと脱脂した綿との混合物などは試験で

きない。また沈下したかごをただちに引き上げて測定するので吸水量が変動しやすいことや、かごにつめる方法が規定されていないことなど問題点が多い。これらの欠点をなくすため以下の方法を考案した。

「試料を強防水紙 (着色) を除いてデシケーター (塩化カルシウム) 中で24時間乾燥したのち秤量し、試料の一端から使用面を外側にしてまるめて試験かご (局方規定) に入れ、または局方ガーゼ (一定重量のもので吸水量既知) につつま水面上約10mmの高さから水中に静かに落とし、水底に3分間放置したのち、水中から静かに取り出し10メッシュの金網上に1分間横において水を滴下させ、ビーカーに入れその重量を量るとき、吸水量は下記の限度以上である。

$$\text{試料量} \times \frac{70}{5} (\text{g})$$

市販品について上記方法により得た成績は表1のとおり

りである。

表 1. 吸 水 量 試 験

構 成 材 料	試料量 (g)	吸水量 (g)	限 度 (g)
紙, 防水紙	4.8	80.7	68.6
紙, 防水紙, 不織布	4.3	78.3	60.2
"	5.8	110.5	81.2
紙, 防水紙, 不織布, パルプ	9.2	118.2	129.8
"	10.0	168.0	140.0*
強弱防水紙, 不織布, パルプ	4.8	86.2	68.6
"	3.2	54.3	44.8
紙, 防水紙, ガーゼ, パルプ	5.4	89.5	75.6
紙, 防水紙, 不織布, 脱脂した綿, レーヨン	4.3	94.9	60.2

* ガーゼ法で行なった。

ついで試料量と吸水量の関係をj知る目的で単品について実験を行ない, 表2の結果を得た。

表 2. 試 料 量 と 吸 水 量 と の 関 係

試 料 量 (g)	3	5	6	7	10
紙 A	56.7 g	84.4 g	99.2 g	— g	148.0 g
" B	55.9	86.2	100.2	—	141.4
脱脂した綿 (カット)	76.8	116.2	128.0	140	—
" (大 版)	86.1	123.5	142.0	160	—

以上の晶果から3~6gの間である程度直線関係が認められたが, 10gのものは, この直線にはのらなかった。また脱脂した綿は10gでは試験かごに入らなかった。

2. 強度試験

製品にはある程度の強さが要求されると思われるので以下の試験を行なった。

「試料の中央より左右に約5cmの部分で2cmの巾で板にはさみ, 振子式(引張速度は1分間300mm)または散弾式試験機で長軸方向に引張試験を行なうとき, 切断までの最大加重の3回の平均は2kg以上である」↗

表 3. 強 度 試 験

構 成 材 料	強 さ (kg)
紙, 防水紙	3.5
紙, 防水紙, 不織布(1)	3.1
" 薄 型(2)	2.1
紙, 防水紙, レーヨン紙(1)	2.2
" (2)	5.3
紙, 防水紙, パルプ, ガーゼ	9.5
紙, 防水紙, パルプ, 不織布	7.4
強弱防水紙, パルプ, 不織布	3.1

↗本法を用い市販品について行なった成績は表3のとおりである。

3. 漏出試験

製品の性質上, 一定量の吸水をすることと漏出しないことが要求されるので以下の試験を試みた。

「試料を, 汙紙をのせたガラス板上にひろげ, その中央部にビュレットより10~15mlの水を滴下してしま

こませ, その部分に1kg(直径5cm)の加重をかけるとき3分間以内に防水紙を通して液が漏出してはならない」

市販品21品目中, 以上の液量によって規格からはずれたものは表4のとおりである。

表 4. 漏 出 試 験

構 成 材 料	液 量 (ml)		
	10	15	20
紙, 防水紙	○	○	×
紙, 防水紙, 不織布	○	×	—
紙, 防水紙, ガーゼ, パルプ	×	×	—
強弱防水紙, 不織布, パルプ	○	○	×
紙, 防水紙, 脱脂した綿, レーヨン, ステープル	○	○	×

× は漏出したもの

4. 螢光増白剤

現行法では判定基準をはっきりしていない(小斑点も全面にあってはならないともいわれている)これらの点を考慮して以下の方法を案出した。

「試料(強防水紙を除く)に, 暗所で, 20cmの距離から紫外線(ランプを規定)を照射するとき, その全面から著しい螢光を発してはならない。また判別しにくいときは螢光光度計を用いて標準品と比較してもよ

い」

(1) 市販品の蛍光強度

測定器：島津コタキ反射型微量蛍光光度計 MR 型
 汙紙蛍光標準品：東洋汙紙 No. 51 2×5 cm 3 枚を
 Kaycoll-BW (日曹) 溶液 (3.0 mg/100 ml) 30 ml に
 1 時間漬けたのち水洗し、自然乾燥したもの 酸化
 マグネシウム蛍光標準品：酸化マグネシウム (特級、
 粉末) 1 g 中に Kaycoll-BW 98 μg を吸収させたのち
 成形し、自然乾燥したもの。

以上の条件で市販品蛍光強度を測定した結果は表 5
 のとおりである。

表 5. 市販品の蛍光強度

	肉眼観察	汙紙標準品 (100%)	酸化マグネシウム 標準品 (100%)
A-1 不織布	—	16	—
紙	+	37	34
A-2 不織布	—	14	12
紙	+	37	—
A-3 化学パルプ	—	36	33.6
不織布	—	15	—
B 紙	+	48	44.2
C 化学パルプ	+	35	—
"	—	19	—
D 脱脂した綿	+++	110以上	110以上

(2) 蛍光増白剤による条件の検討

食品等の現場試験法 (環発第 318 号, 昭和 37. 8. 23)
 では、試料をアンモニア微アルカリ性で浸出し、その
 浸出液にガーゼを入れ、塩酸で弱酸性にして水浴上で
 加温し、そのガーゼに紫外線を照射して蛍光をしらべ
 ている。著者らは蛍光増白剤の pH による蛍光強度の
 変化を知る目的で、Kaycoll を用いつぎの実験を行
 なった。

表 6. 蛍光測定条件の検討

Kaycoll mg/100 ml		10.8	7.6	5.4	2.1	1.0	Blank
測定法							
反射法	アルカリ性	100	74	67	50	39	2.8
	酸性	—	64	62	50	35	—
吸収法	アルカリ性	100	92	84	48	26	—
	酸性	102	99.5	102	85	56	—

条件：Kaycoll (日曹, スチルベン系混合物) 0.0216
 g/200 ml の液およびこれを更に種々の濃度にうすめ
 た液 20 ml に、それぞれ東洋汙紙 No. 51 2×5 cm
 2 枚 (浴比 0.16 g : 20 ml) を浸漬し、これに 1% 水
 酸化ナトリウム液 1 ml またはうすめた塩酸 (1→100)
 1 ml を加え、1 時間放置したのち、水洗し、自然乾燥
 して試料とした。測定器は前記のもの、フィルターは
 UV-D₁, UV-O₁ を使用した。測定結果は表 6 のと
 りである。

この結果、反射法、アルカリ性のものだけが濃度と
 蛍光強度との間に大体片側対数の直線関係が成立する
 ことがわかった。

考 察

イ) 成型品は通常 3~7 g のものでま
 れに 10 g のものがある。10 g のものは
 吸水量試験で試験かごに入らないし、無
 理につめても吸水量は低い値を示す。こ
 の場合局方ガーゼで包んで同様な試験を
 行なうのがよい。

ロ) 製品の強度試験では、市販品を行
 なった結果から限度を 2 kg 以上とした
 が、今後短軸方向の強さ、湿式での強さ
 も考慮する必要がある。

ハ) 製品のまま防水効果を知る目的で
 この試験法を考案したが、液量および加重量はなお検
 討を要する。またこの方法は、実際にそくした吸水の
 試験にも適用できると思う。

ニ) 紫外線照射による肉眼的観察と蛍光光度計によ
 る測定値の間にはある程度平行関係がみられたが、判
 定の困難なものについては、定性 (紫外外部吸収) や定
 量 (反射法によるか、吸収法によるか) はなお検討中
 である。

この調査に種々御教示いただいた療
 品部長藤井正道博士に感謝いたします

文 献

1) 伊東 宏、堀部 隆、篠崎 正：衛
 生試験報, 82, 97 (1964)

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

食品中残留農薬に関する研究 (第4報)

植物生長調整剤の薄層クロマトグラフィー

細 貝 祐太郎・川 城 巖

現在わが国において、この種の薬品については農薬取締法の対象となっていないが、その使用方法いかんによっては除草剤ともなり、また、毒性を有するものもあってアメリカその他の国々では食品中の残留許容量の規定がある。

そして一般に実用化されているものとしては、naphthaleneacetic acid, indoleacetic acid および maleic hydrazide などがあるが、これらの薄層クロマトグラフィー¹⁻³⁾についてはあまり行なわれていない。著者らはこれらについて薄層クロマトグラフィーを行ない知見をえたので報告する。

実験方法

I) 試料 naphthaleneacetic acid, indoleacetic acid および maleic hydrazide は市販品をそれぞれアルコールから再結晶し、融点 133°, 168~170° および分解点約 200° のものを使用した。試料検液は1 w/v %のアルコール溶液を用いた。

II) 展開操作 吸着剤には kieselgel G (Merck 社製, gips 含量 13%) を用い、250 μ の厚さに塗布、110° で30分乾燥したものをを用い、1 cm の間隔に 5 μ g ずつスポットした。

III) 展開溶媒および Rf 値 種々検討した結果つぎの組成のものを使用して Rf 値を測定した。それらの結果は第1表のとおりである。

Table 1. Rf-value of plant growth regulators

Solvent system	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Naphthaleneacetic acid	0.12	0.35	0.60	0.70	0.74	0.99
Indoleacetic acid	0.0	0.07	0.20	0.25	0.51	0.98
Maleic hydrazide	0.0	0.0	0.05	0.14	0.44	0.90

S₁=n-Hexane : Glacial acetic acid (20 : 2)

S₂= " " (20 : 5)

S₃= " " (20 : 10)

S₄= " " (20 : 15)

S₅= " " (20 : 20)

S₆= " " (20 : 30)

IV) 発色剤 発色剤としては従来まで濃硫酸、三塩化アンチモン^{2,3)}などが使用されていたが、その試薬の調製、発色操作など必ずしも簡便ではない。このような理由から本実験には炭酸ナトリウムアルカリ性の 0.5%過マンガン酸カリウム液を使用した。各スポットはこの試薬を脱色し黄色を呈する。

実験結果および考察

展開溶媒の選択にあたり対象試料 naphthaleneacetic acid, indoleacetic acid および maleic hydrazide は n-ヘキサンなどの無極性溶媒では移動せず、また、メタノールなどの極性溶媒では各スポットのテーリングがはなはだしく、両者混合溶媒の場合でもこの傾向がみられることが実験結果より判つた。そこで液性の

変化による各スポットの状態について検討を加えるため n-ヘキサンを主体としこれに氷酢酸を加えた組成の溶媒について検討したところ各スポットの分離もよく好結果をえた。

第1表に示すように氷酢酸の量が多くなるにしたがって各 Rf 値は高くなっている。そして展開溶媒 S₃ から S₅ まだがよい分離能を示している。

そこで今後は、さらにこれら同一グループに属する化合物についても検討を行なう予定である。

文 献

- 1) 細貝祐太郎, 川城 巖 : 食衛誌, 6, 390 (1965)

- 2) J. Macmillan, J. P. Suter: *Nature*, **197**, 790 (1963)
 3) T. Kagawa, T. Fukinbara and Y. Sumiki:

Agr. Biol. Chem., **27**, 598 (1963)

(昭和40年5月31日受付)

食品中天然色素の分析について (第1報) 抽出分離法および吸収スペクトル

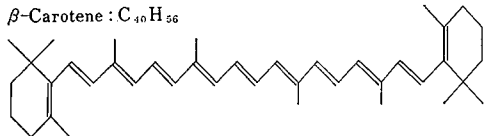
加 藤 三 郎

食品の人工着色に天然色素類が着目される傾向にあり、また食品本体の品質の試験のためにも、食品の天然色素を簡易明確に分析する方法の必要が感じられる。そこでまず油溶性、主としてカロチノイド色素の食品からの抽出分離法を検討し、あわせて代表的カロチノイド (着色用および食用植物中) の吸収スペクトルを測定した。

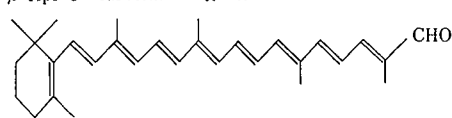
実験試料および調製法

I. 食品着色用カロチノイド: β -Carotene は H. Roche 社の all-trans 合成品、 β -Apo-8'-carotenal は同社製剤 (30%糖コーティング) よりヘキサン抽出、 β -Apo-8'-carotenic acid ethyl ester は、同社製剤 "Carophyll 10" よりヘキサン抽出したものを用いた。

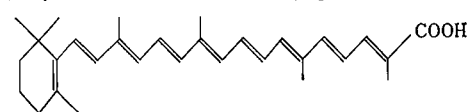
β -Carotene: $C_{40}H_{56}$



β -Apo-8'-carotenal: $C_{30}H_{40}O$



β -Apo-8'-carotenic acid: $C_{30}H_{40}O_2$



II. 食用植物中カロチノイド: 文献¹⁻⁵⁾により、代表的な資源よりその主要色素を目的として、下記の方法により抽出分離、精製し、吸収スペクトルを測定した。カラムおよび薄層クロマトグラフィーも併用して同定した。使用した主な資源 (主要色素) はつぎの市販品を用いた。

にんじん (α - および β -Carotene), かき (蜂屋柿) (Lycopene, Cryptoxanthin), トマト (Lycopene), かぼちや (α -, β -Carotene, Cryptoxanthin, Lutein), ほうれんそう (β -Carotene, Lutein, Violaxanthin), とうがらし (Capsanthin, Violaxanthin, β -Carotene), はほずき果 (Physalien=Zeaxanthin dipalmitate)。

実験方法、実験結果および考察

I. 抽出: 試料を細切し、約1%の炭酸マグネシウムを混和し、約80%になるようにアセトン (必要ならば水) を加えてゆるくホモジナイズし、これにろ過補助剤 (Celite) を適宜に混和して、ろ紙上にも Celite を敷いて吸引ろ過する。ろ塊は80%アセトンを流し、色素を完全に溶出する。

水分の多い試料を多量に扱うときは、そのまま Celite 545 を10~20%混和し、ろ紙上の Celite 層も厚めにしておろすれば、油性色素のほとんどがろ塊にとどまるから、このろ塊からアセトンで溶出する。

抽出液を濃縮するには、ロータリーエバポレーターまたは窒素気流中で減圧して行なう。

トマト中の Lycopene は、トマトペーストを直接にけん化し、Celite を混和してろ過したろ塊からアセトンで溶出し、このアセトン抽出液を放置して結晶として得られたり。

II. けん化: 濃縮液に25%メタノール性水酸化カリウムを等容量加え放置 (50°以下) してけん化する。けん化液は水でうすめて石油エーテル、ついでエーテルで振って色素を抽出する。(NaCl または Na_2SO_4 を加えると抽出しやすい。ゲル化の激しいときはメタノール少量を加える)。

減圧下に溶剤を留去し、ヘキサン (必要なときは他の溶剤) に溶かしてクロマトグラフィーの試料とする。

炭化水素系色素 (Carotene, hycopen) のみをクロマトグラフにかけるときは、油脂分が少なければけん

化しなくてもよい。

Chlorophyll 類はケン化によって水溶性となる。炭化水素系以下のカロチノイドも多くの場合、種々なエステルとして存在する。このままの状態で分析しようとする場合はけん化しないが、一般にはけん化によって油脂分を除くとともに色素も単純化される。

Ⅲ. カラム クロマト グラフィー：酸化 マグネシム（軽質）+ Celite (545) (1:1) を 100° で 4 時間乾燥したのち ヘキサンで詰めて（径 1~2 cm）長さ 10~15 cm のカラムとし、その上に無水硫酸ナトリウムを約 1 cm 積層する。

試料を吸着させたのち、ヘキサン、ついで段階的に濃度を上げたアセトン・ヘキサン混液を流下させて展開溶出する。

Carotene はヘキサンのみで溶出してくるが、 α と β に分離するにはさらに水酸化カルシウムのカラムを用いる。

このようにして分離溶出させた主色帯のフラクションをふたたびカラムクロマトグラフィーによって主色素だけを分取し精製した。

Ⅳ. 吸収スペクトル測定：日立自記分光光度計により測定した可視域吸収スペクトルを Table 1 および Fig. 1~4 に示した。溶剤の極性によって $\lambda_{\max}$ は相当に移動する。またカロチノイド全般に類似した形のスペクトルを示すので、これのみによる確認や純度検定はむづかしいと考える。

カロチノイドの溶液は三塩化アンチモン試液および過塩素酸試液によっても青変する。これらは共通反

Table 1. Spectral absorption maxima of some food carotenoids

Name Formula (group)	Absorption maximum (m μ)	
	Solvent : Reported	Observed
β -Apo-8'-carotenal $C_{30}H_{40}O$ (Aldehyde)		{ H : (482), 456, (433) D : 468 C : 476
β -Apo-8'-carotenoic acid $C_{30}H_{40}O_2$ (Mono acid)		{ H : 472, 444, (422) D : (475), 455 C : (480), 458
Ethyl ester		
β -Carotene $C_{40}H_{56}$ (Hydrocarbone)	{ P : 478, 451, (427) H : 481, 452, 425 C : 429, 466	481, 453, (425)
α -Carotene $C_{40}H_{56}$ (Hydrocarbone)	{ P : 472, 443, 416 H : 475, 445, 420	474, 445, 420
Lycopene $C_{40}H_{56}$ (Hydrocarbone)	{ H : 504, 472, 443 B : 522, 487, 455 C : 517, 480, 453	504, 472, 445 522, 486, 457
Cryptoxanthin $C_{40}H_{56}O$ (Monol)	{ H : 477, 451, (427) B : C : 479, 463, 433	478, 450, (426) (490), 646, 435
Lutein $C_{40}H_{56}O_2$ (Diol)	{ PB : 477, 447, 420 B : 486, 457, 433 CS ₂ : 508, 475, 445	488, 458, 432
Capsanthin $C_{40}H_{56}O_3$ (Monoketo diol)	{ PB : 505, 475 B : (510), 483 CS ₂ : 542, 503	516, 484
Violaxanthin $C_{40}H_{56}O_4$ (Diepoxide diol)	{ B : 483, 453, 427 CS ₂ : 501, 470, 440	488, 453, 428

Solvent P: Petroleum (ether), H: *n*-Hexane, B: Benzen, C: Chloroform, D: Dimethylformamid (D.M.F.), PB: Petroleum benzin.

() indicates a shoulder on spectral absorption spectra

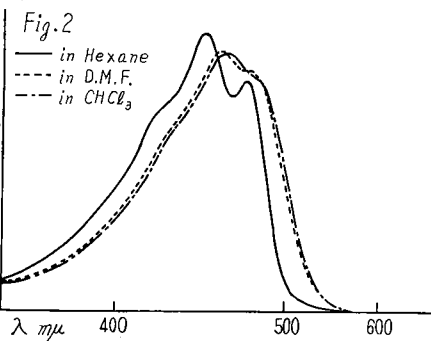
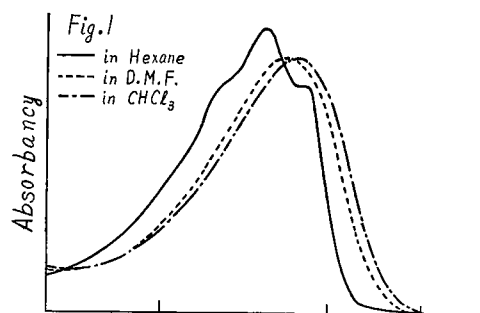
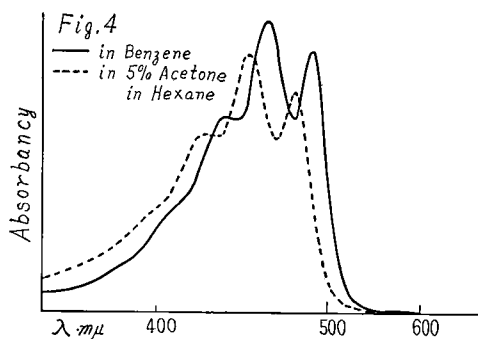
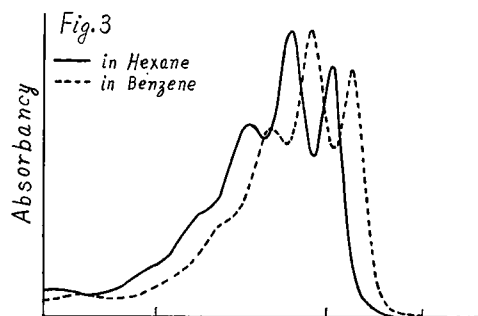
Fig. 1. Spectra of β -apo-8'-carotenalFig. 2. Spectra of β -apo-8'-carotenoid acid ethylester

Fig. 3. Spectra of lycopene

Fig. 4. Spectra of lutein

応¹⁾であるが、エーテル+メタノール (1=1) 溶液として濃塩酸を加えて振るときエポキシ基の数に応じて青変する反応⁵⁾により Violaxanthin, Capsanthin などを確かめた。

結 論

食品着色用および食品中の代表的カロチノイドについて抽出分離法を検討し、吸収スペクトルを測定した。これらの色素について行なった薄層クロマトグラフィーについては別に報告する。遊離のカロチノイド酸類は分離精製に十分な成果が得られなかったので、さらに検討中である。

なおこれらの実験に際し、ご指導いただいた元食品部第一室長岡田太郎博士、ならびに試料を提供された

三共製薬、日清長野 K. K., 東京セールス社に謝意を表する。

文 献

- 1) P. Karrer, E. Junker: Carotinoide, 1948, Verlag Birkhäuser, Basel.
- 2) A. L. Curl: *J. Food Sci.*, 25, 670 (1960); *J. Agr. Food Chem.*, 10, 504 (1960)
- 3) C. T. Tan, F. J. Francis: *J. Food Sci.*, 27, 232 (1961)
- 4) W. B. Davis: *Anal. Chem.*, 21, 1226 (1949)
- 5) A. L. Curl, G. F. Bailey: *J. Agr. Food Chem.*, 9, 403 (1961)

(昭和40年5月31日受付)

玩具用色紙の着色料について

神 蔵 美 枝 子

昭和39年末色紙（おりがみ）により皮膚に炎症を起すという事態が発生し，厚生省食品化学課からの依頼により使用着色料の判定を行なったので，その結果について報告する。

試験方法

衛生検査指針によった。ただし塩基性染料のロ紙ク

ロマトグラフィーはエターノール+強アンモニア水+水（3：8：13）¹⁾，直接染料の場合には *n*-ブタノール+ピリジン+水+強アンモニア水（4：5：4：1）²⁾を用いた。また塩基性染料はシリカゲル（Camag D 5）のプレートを用い *n*-プロパノール+ギ酸（80：20）により薄層クロマトグラフィー³⁾を行なった。

試験結果

Table 1. Results of analysis of dyes on colour-printed papers (Origami)

No.	Colour of paper	Dye found	C. I. (1956) ⁴⁾
1	red	{ New Coccine (R 102)	16255
		{ Orange II	15510
2	yellow	Auramine	41000
3	blueish purple	Gentian Violet* ¹	—
4	reddish orange	{ New Coccine (R 102)	16255
		{ Orange II	15510
5	light yellowish green	{ Auramine	41000
		{ Malachite Green	42000
6	dark reddish orange	{ New Coccine (R 102)	16255
		{ Orange II	15510
7	light greenish blue	Leonol Blue* ²	—
8	red purple	Rhodamine B (R 213)	45170
9	blue purple	{ Methylene Blue (B 401)	52015
		{ Gentian Violet* ¹	—
10	pink	{ New Coccine (R 102)	16255
		{ Orange II	15510
11	light blueish purple	Crystal Violet	42555
12	purplish red	{ New Coccine (R 102)	16255
		{ Orange II	15510
		{ Rhodamine B (R 213)	45170
13	green	{ Diamond Green	42040
		{ Auramine	41000
14	yellowish orange	Orange II	15510
		Nigrosine	50420
15	grayish black	{ Acid Blue Black 10 B	20470
		{ Metanil Yellow	13065
		{ Orange II	15510
		Nigrosine	50420
16	light blueish gray	{ Acid Blue Black 10 B	20470
		{ Metanil Yellow	13065
		{ Orange II	15510
17	light red purple	Phloxine (R 104)	45410

No.	Colour of paper	Dye found	C. I. (1956) ⁴⁾
18	purplish blue	Methylene Blue (B 401)	52015
19	light brown	{ Orange II Indigo Carmine (B 2)	15510 73015
20	dull red	{ Orange II New Coccine (R 102)	15510 16255
21	pale greenish blue	Rhoduline Blue	42025
22	pale green	{ Naphthol Yellow S (Y 1) Azure Blue VX (B 101)	10316 42045

Code number in parentheses following name of dye represents official name in Japan.

A mixture of Crystal and Methyl Violet. Sulfonated copper phthalocyanine.

考 察

以上の試験結果は総数 22 件中 塩基性染料を含むもの 10 件, 直接染料を含むもの 1 件, 酸性染料のみを含むもの 11 件で, それらのうち薬事法指定色素のみによるもの 4 件, そして食品衛生法指定色素のみによるものは 1 件であった。

皮膚炎の原因がとくに上記の検出色素によるかどうか明らかではないが, 工業用の不純色素が使用されているので, 不純物の混入による影響なども考えられる。

なお本実験に際し種々御助言をたまわった食品添加物部長藤井清次博士に感謝する。

文 献

- 1) 藤井清次: 衛生試験, 73, 335 (1955)
- 2) 田尻弘水: 工化, 61, (3), 74 (1958)
- 3) 藤井清次, 神蔵美枝子: 化学の領域, 増刊 64 号 薄層クロマトグラフィー第 2 集, p. 173~184 (1964)
- 4) "Colour Index" 2nd Ed., (1956); Supplement (1963)

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

国立衛生試験標準品 (色素標準品) オイルオレンジ SS 標準品, ナフトールエロー S 標準品および ポンソー 3R 標準品について

藤 井 清 次・神蔵 美枝子・岡 信 江

食用, 医薬品および化粧品用色素として用いられるオイルオレンジ SS, ナフトールエロー S, ポンソー 3R の確認試験または定量に用いられる標準品としてオイルオレンジ SS 標準品, ナフトールエロー S 標準品およびポンソー 3R 標準品を製造したので, それらの試験成績を報告する。

実験装置

日立分光光度計 EPU-2A 型, 日立自記分光光度計 EPS-2 型, 日本分光赤外分光器 DS301 型。

オイルオレンジ SS 標準品

性状 とう色粉末

確認試験 食品添加物公定書中確認試験の項(1)~(5)までの試験に適合する。極大吸収波長 492 mμ (クロ

ロホルム)。

吸収スペクトル Fig. 1.

赤外スペクトル Fig. 2 (クロロホルム)。

純度試験 (1) 融点 131.9°.

(2) 溶状 澄明 (0.1%四塩化炭素溶液)。

(3) 四塩化炭素不溶物 0.11%.

(4) ヒ素 0.1 ppm (As_2O_3 として)。

(5) 重金属 4 ppm (Pb として)。

(6) 他の色素 1%クロロホルム溶液 0.01 ml についてロ紙クロマトグラフィー (展開溶媒 アセトン+水 (7:3) およびメタノール+氷酢酸+水 (16:1:3), 薄層クロマトグラフィー (吸着剤 シリカゲル, 展開溶媒 ジクロルメタン) を行なうときオ

イルオレンジ SS 以外のスポットを認めない。

(7) オルトトルイジン “Methods of Analysis A. O. A. C” (9th Ed.) に規定する方法によるとき 0.003%。

(8) ベタナフトール “Methods of Analysis A. O. A. C” (9th Ed.) に規定する方法によるとき検出しない。

乾燥減量 0.06% (1g, 100°, 6時間)。

含量 99.9% (0.1g, 硫酸デシケーター 15 mm Hg 24時間乾燥後三塩化チタン法)。

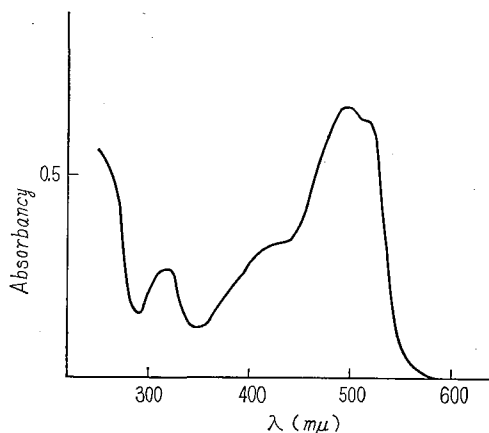


Fig. 1. Oil Orange SS Standard (10 mg/l CHCl_3)

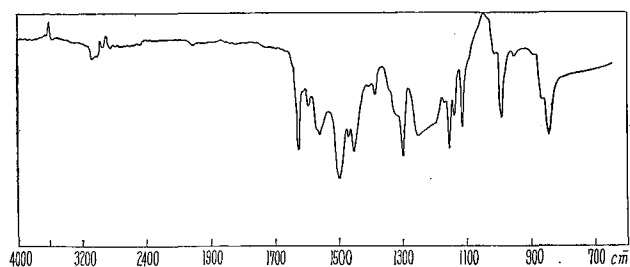


Fig. 2. Oil Orange SS Standard

ナフトールエロー S 標準品

性状 とう黄色粉末

確認試験 食品添加物公定書中確認試験の項(1)~(5)までの試験に適合する。極大吸収波長 430 mμ (0.02N 酢酸アンモニウム溶液)。

吸収スペクトル Fig. 3.

赤外スペクトル Fig. 4 (KBr 法)。

純度試験 (1) 溶状 澄明 (0.1%水溶液)。

(2) 水不溶物 0.04%。

(3) 塩化物 0.01%。

(4) 硫酸塩 0.30%。

(5) ヒ素 0.1ppm (As_2O_3 として)。

(6) 重金属 5ppm (Pb として)。

(7) 他の色素 1%水溶液 0.05 ml について食品添加物公定書に規定する方法でナフトールエロー S 以外のスポットを認めない。

(8) マーチウスエロー “Methods of Analysis A. O. A. C” (9th Ed.) に規定する方法によるとき検出しない。

乾燥減量 5.84% (1g, 135°, 6時間)。

含量 95% (0.3g, 硫酸デシケーター 15 mm Hg, 24時間乾燥後三塩化チタン法)。

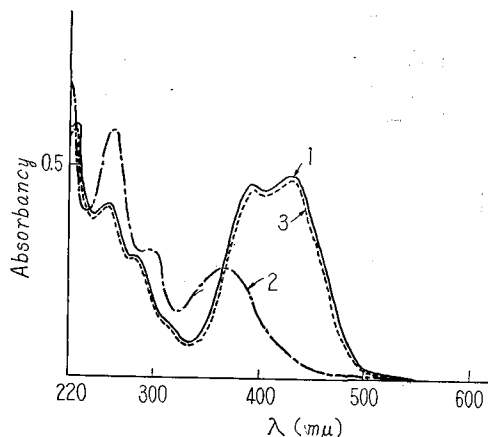


Fig. 3. Naphthol Yellow S Standard
Curve 1: 0.02N AcONH_4 , 2: 0.1N HCl ,
3: 0.1N NaOH , conc. 10 mg/l

ボンソー 3R 標準品

性状 暗赤色の粉末

確認試験 食品添加物公定書中確認試験の項(1)~(5)までの試験に適合する。極大吸収波長 508 mμ (0.02N 酢酸アンモニウム溶液)。

吸収スペクトル Fig. 5.

赤外スペクトル Fig. 6 (KBr 法)。

純度試験 (1) 溶状 澄明 (0.1%水溶液)。

(2) 水不溶物 0.03%。

(3) 塩化物 0.03%。

(4) 硫酸塩 0.06%。

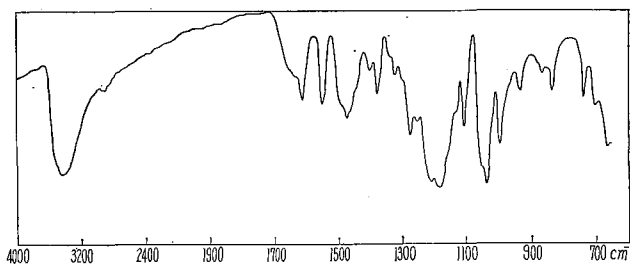


Fig. 4. Naphthol Yellow S Standard

(5) ヒ素 0.1 ppm (As_2O_3 として).

(6) 重金属 8 ppm (Pb として).

(7) 他の色素 1%水溶液 0.1 ml について食品添加物公定書に規定する方法でポンソー 3R 以外のスポットを認めない.

硫酸性灰分 27.57%.

乾燥減量 3.12% (1g, 135°, 6時間).

含量 98% (1.5g, 硫酸デシケーター 15 mm Hg, 24時間乾燥後三塩化チタン法).

なお上記の色素標準品製造については三栄化学工業株式会社色素部長黒川和男氏ならびに同検査課長神原秀三郎氏のご協力をいただいた.ここに謝意を表する.

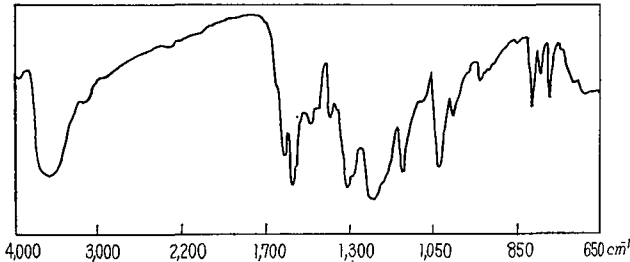


Fig. 6. Ponceau 3R Standard

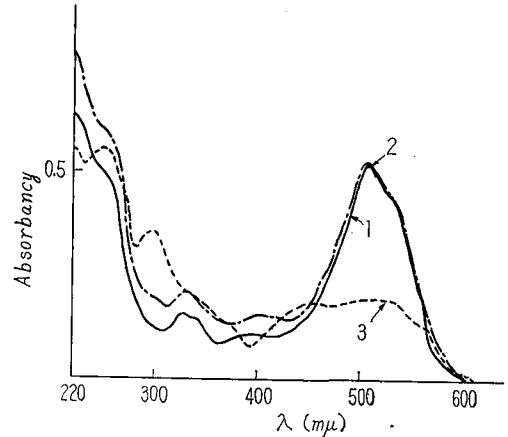


Fig. 5. Ponceau 3R Standard

Curve 1: 0.02N AcONH₄,

2: 0.1N HCl,

3: 0.1N NaOH, conc. 10 mg/l

(昭和40年5月31日受付)

輸入食品中の ^{90}Sr および ^{137}Cs の定量 (第1報)

亀谷 勝昭・池淵 秀治

1961年9月, 10月および1962年8月から12月の間のソ連およびアメリカの大量の核実験の影響で1963年以降の雨水, 農産物の放射能汚染はかなり著しいと予想された.

著者らは, われわれ日本人の食料のうち, 特に消費量が大きく, また, 輸入にたよっている脱脂粉乳, 小麦, 大豆について, ^{90}Sr および ^{137}Cs 汚染の調査を行った. 1962年度においては, わが国の粉乳について同様の調査を行なったが, 1963年以降の国産粉乳については, 二, 三の分析例しかない. これら国産粉乳の値と比較すると輸入食品ではかなり高い汚染度を示す結果を得た. 以下に定量結果を報告する.

実験方法

1. 測定装置 日本無線医理学研究所製 Aloka, LBC-1型低バックグラウンド放射能測定装置.
2. 分析方法 ^{90}Sr は科学技術庁編, ストロニウム

分析法により行ない¹⁾, ^{137}Cs の分析は, 長沢らの方法²⁾に従って行なった.

実験結果

脱脂粉乳16検体, 小麦8検体, 大豆2検体について各々100g当りの ^{90}Sr および ^{137}Cs の濃度を求めた. 結果を Table 1 に示す.

考察およびむすび

脱脂粉乳, 小麦中の ^{90}Sr の汚染はかなり大きく最高汚染度はそれぞれ 61.8 $\mu\mu\text{C}/100\text{g}$, 82.7 $\mu\mu\text{C}/100\text{g}$ であり, これらの平均値はそれぞれ 29.9 $\mu\mu\text{C}/100\text{g}$, 31.5 $\mu\mu\text{C}/100\text{g}$ という高い値を示している.

なお, 脱脂粉乳と小麦との ^{90}Sr および ^{137}Cs の平均値を比較すると, ^{90}Sr について大きな差は認められなかったが, ^{137}Cs については, 小麦の濃度は, 脱脂粉乳に比べてかなり低い値を示している.

Table 1. ^{90}Sr and ^{137}Cs concentration in imported foods

Date of product	Food category	Sampling places	Ash (g/100g)	^{90}Sr $\mu\text{C}/100\text{g}$ food	^{137}Cs $\mu\text{C}/100\text{g}$ food
1963	Wheat	Manitoba, Canada	1.72	42.3 ($\pm$ 0.6)	48.2 ($\pm$ 0.9)
"	"	" , "	1.70	82.7 ($\pm$ 1.4)	47.0 ($\pm$ 0.9)
"	"	Washington, USA	1.30	33.0 ($\pm$ 0.2)	30.7 ($\pm$ 0.7)
"	"	" , "	1.50	5.3 ($\pm$ 0.3)	19.5 ($\pm$ 0.8)
"	"	Kansas, USA	1.50	14.3 ($\pm$ 0.5)	48.2 ($\pm$ 1.4)
1964	"	USA	1.50	11.4 ($\pm$ 0.4)	5.6 ($\pm$ 0.3)
"	"	"	1.50	36.7 ($\pm$ 1.2)	176.9 ($\pm$ 9.4)
"	"	"	1.50	26.5 ($\pm$ 0.9)	123.9 ($\pm$ 4.6)
1963	Soybean	New Orleans, USA	3.10	5.3 ($\pm$ 0.3)	15.8 ($\pm$ 0.7)
"	"	Illinois, USA	4.50	1.8 ($\pm$ 0.2)	0.5 ($\pm$ 0.1)
March, 1964	Dry skim milk	Minnesota, USA	8.00	61.8 ($\pm$ 1.4)	174.5 ($\pm$ 6.9)
" , "	"	" , "	8.05	31.8 ($\pm$ 1.1)	149.1 ($\pm$ 6.4)
" , "	"	" , "	8.00	28.8 ($\pm$ 0.9)	93.4 ($\pm$ 5.5)
" , "	"	" , "	8.00	19.6 ($\pm$ 0.9)	64.8 ($\pm$ 4.8)
" , "	"	Iowa, USA	8.00	15.3 ($\pm$ 0.7)	121.3 ($\pm$ 6.5)
" , "	"	" , "	7.50	30.3 ($\pm$ 0.9)	130.6 ($\pm$ 6.3)
" , "	"	" , "	8.10	49.3 ($\pm$ 1.3)	141.6 ($\pm$ 6.6)
" , "	"	Wisconsin, USA	8.00	21.2 ($\pm$ 0.8)	51.4 ($\pm$ 2.8)
" , "	"	" , "	8.00	—	44.0 ($\pm$ 2.6)
" , "	"	" , "	8.00	17.6 ($\pm$ 0.8)	131.4 ($\pm$ 6.3)
" , "	"	South Dakota, USA	7.55	37.1 ($\pm$ 1.1)	79.2 ($\pm$ 4.8)
" , "	"	" , "	8.00	25.4 ($\pm$ 0.9)	55.6 ($\pm$ 4.5)
" , "	"	North Dakota, USA	8.15	54.1 ($\pm$ 1.3)	80.5 ($\pm$ 5.2)
" , "	"	" , "	8.10	61.5 ($\pm$ 1.3)	51.1 ($\pm$ 4.4)
" , "	"	Nebraska, USA	8.25	6.7 ($\pm$ 0.5)	39.3 ($\pm$ 4.0)
April, 1964	"	California, USA	7.55	12.5 ($\pm$ 0.5)	—
"	"	New Zealand	7.50	6.4 ($\pm$ 0.4)	15.8 ($\pm$ 0.7)

大豆については2検体のみしか分析しなかったが、 ^{90}Sr および ^{137}Cs の汚染度はいずれも少なかった。

試験した粉乳は米国の Minnesota, Iowa, North Dakota, South Dakota, Nebraska, Wisconsin の6州で生産されたものである。

これらの州で同年同月生産された殺菌乳中の ^{90}Sr

 Table 2. ^{90}Sr and ^{137}Cs concentration in pasteurized milk, March 1964
(Average concentrations in $\mu\text{C}/\text{L}$)

Sampling locations	^{90}Sr	^{137}Cs
Minnesota	30	195
Iowa	26	110
Wisconsin	18	160
South Dakota	30	175
North Dakota	39	155
Nebraska	26	110

と ^{137}Cs の濃度は Table 2 に示す数字が報告³⁾されており、米国内でも比較的汚染の高い地域である。

したがって、粉乳中にかんりの ^{90}Sr と ^{137}Cs の濃度を認めたのは、これらの比較的汚染の高い地域で採乳した原料に由来するものと思われる。

なお、この6州の相互の比較でも、殺菌乳の ^{90}Sr と ^{137}Cs 汚染の高い州から輸入された脱脂粉乳はやはり ^{90}Sr , ^{137}Cs の濃度は高いという結果を得た。

小麦中 ^{90}Sr と ^{137}Cs の濃度については、米国の報告^{4,5)}に、Kansas および Washington で1963年に生産されたものについておおよそ ^{90}Sr は8~50 $\mu\text{C}/100\text{g}$, ^{137}Cs は34~41 $\mu\text{C}/100\text{g}$ という数字がみられ、筆者らの結果とあまり差はみられない。

文 献

- 1) 科学技術庁編: 放射性ストロンチウム分析法, (1963)
- 2) 長沢佳熊, 亀谷勝昭: 衛生試験, 81, 73(1963)

3) U. S. Department of Health, Education and Welfare : *Radiological Health Data*, 5, (7), 315 (1964)

4) *ibid*, 5, (6), 282 (1964)

5) D. C. Sutton, K. R. Dwyer : *Science*, 145, 486 (1964)

(昭和40年5月31日受付)

水深性ポマードのセルロイド器具に およぼす影響について

南 城 実・狩 野 静 雄

男性用整髪料として従来使用されているものは、油脂性の固状または液状ポマードがそのほとんどであるが、最近油脂性でない新整髪料として水溶性のポマードが市販され、前者にくらべて洗髪時簡便なことなどから使用率も高まっている。ところがこの水溶性ポマード類により、櫛、眼鏡の縁などが腐蝕されると言う使用者の声があるので調査したところ、男性整髪用の櫛の90%がセルロイド製であり、また眼鏡の縁については一部のベッ甲金属をのぞけば、ほとんど100%がセルロイド製であることがわかった。したがってこれら櫛および眼鏡の縁用のセルロイド生地板を資料として、製品および処方中の主成分原料のおよぼす影響を検討した。

1. セルロイド板におよぼす影響の観察

櫛用セルロイド生地板に製品および原料を塗付してそのまま室温(10~15°)に放置したのち、ガーゼでかるく拭き取ってから微温湯で洗い、セルロイド表面の変化状況を観察した。この操作を2日、4日、6日ごとに反復して行なった。

製品では液状より固状のものがはるかに影響が大きく、原料ではポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体、オキソポリエトキシドデカンおよび水溶性のポリアルキレングリコール誘導体(ユニループ 50MB-26)による変化が著しく、また塗付後長時間放置することにより反復塗付することによる影響が大であった(第1表)。

2. セルロイド板の硬度変化

製品、原料およびそれらの溶液を櫛および眼鏡の縁用セルロイド生地板に塗付または、それらに浸漬して室温に放置し、2日ごとに取出し、Durometer (Type D)で硬度を測定して、未処理のセルロイド生地板の値を100として比較した。

浸漬した場合の硬度低下は、製品では液状のものが固状のものより著しく、原料ではポリオキシエチレン

第1表. セルロイドにおよぼす影響の観察

検 体	2 日	4 日	6 日	8 日	10 日	12 日
I	+	+	++	++	++	++
II	++	++	++	++	++	++
III	++	++	++	++	++	++
IV	++	++	++	++	++	++
V	+	+	++	++	++	++
VI	—	—	—	—	—	—
VII	—	—	—	—	—	—
VIII	++	++	++	++	++	++
IX	++	++	++	++	++	++
X	+	+	+	++	++	++
XI	++	++	++	++	++	++
XII	—	—	—	—	+	+
XIII	—	—	—	—	—	—
XIV	—	—	—	—	—	—
XV	++	++	++	++	++	++
XVI	++	++	++	++	++	++
XVII	—	—	+	+	+	+
XVIII	—	—	—	—	—	—

硬化ヒマシ油誘導体、水溶性のポリアルキレングリコール誘導体などに硬度の低下が見られ、これらはエタノールが共存するときさらに著しく、この場合また単体では影響をしめさなかった非水型のポリアルキレングリコール誘導体(ユニループ MB-370)についても同様に変化が認められた。したがって液状製品の著しい硬度の低下はエタノールを含むことによるものと思われる(第2表)。

塗付した場合の硬度低下は、製品では浸漬の場合とは逆に液状のものより固状のものが著しく、原料ではポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体が著しく、オキソポリエトキシドデカン、ポリオキシエチレンセチルアルコールエーテルおよび水溶性のポリアルキレングリコール誘導体なども硬度低下が認められた(第3

第2表 硬度の変化（浸漬）

検 体	2 日	4 日	6 日	8 日	10日	12日
I	78	73	67	65	64	61
II	96	96	94	94	94	94
III	98	98	98	96	96	94
IV	96	96	96	96	96	96
V	88	71	64	44	35	34
VI	100	100	99	98	98	98
VII-s	86	82	73	61	61	59
VIII	98	94	89	87	85	85
IX-s	88	85	82	76	71	59
X-s	92	89	87	86	85	85
XI-s	92	89	87	85	82	82
XII	99	98	98	98	96	96
XIII	100	100	100	100	100	99
XIV	99	99	99	99	99	99
XV	73	71	65	62	59	53
XVII	82	79	79	76	76	74
XVIII	88	88	88	85	85	85

第3表 硬度の変化（塗付）

検 体	2 日	4 日	6 日	8 日	10日	12日
I	99	98	96	96	94	92
II	94	92	92	85	82	80
III	92	92	92	88	82	82
IV	96	94	94	88	85	82
V	98	98	96	95	92	92
VI	99	99	98	96	96	94
VII	100	100	100	99	99	99
VIII	98	96	96	94	94	92
IX	96	94	94	92	88	85
X	89	87	87	87	82	80
XI	94	89	88	88	82	76
XII	99	99	99	99	99	99
XV	88	88	86	82	76	76
XVI	87	86	85	79	79	79

表).

3. 試験に使用した製品および原料

- I) A社製品（液状）
- II) A社製品（固状 No. 1）
- III) A社製品（固状 No. 2）
- IV) B社製品（固状）
- V) C社製品（液状）
- VI) C社製品（チック状）
- VII) 非水型ポリアルキレングリコール誘導体（ユニ
ループ MB-370），およびその 50% エタノール溶液
（VII-s）
- VIII) 水溶性ポリアルキレングリコール誘導体（ユニ
ループ 50MB-26）
- K) オキシポリエトキシドデカン，およびその50%
エタノール溶液（K-s）
- X) ポリオキシエチレンセチルアルコールエーテル
およびその 50%エタノール溶液（X-s）
- XI) ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体，およ
びその 50%エタノール溶液（XI-s）
- XII) イソプロピルミリスレート
- XIII) 流動パラフィン
- XIV) グリセリン
- XV) ポリエチレングリコール #300
- XVI) ポリエチレングリコール #1500
- XVII) 70% エタノール
- XVIII) 50% エタノール

考 察

櫛および眼鏡の縁などのほとんどがセルロイド製品
 であるので現在市販の水溶性ポマードによる多少の影
 響変化は止むを得ないものと考えられる。それはまた
 ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体，オキシポリ
 エトキシドデカン，水溶性のポリアルキレングリコー
 ル誘導体などの含量の多い程著しいと考えられ，製品
 では液状のものより固状のものが実際使用状態におけ
 る影響が大きい。

上記試験と同時に製品を毛髪に反復塗付して，その
 破断重量を測定したところ，これについての顕著な変
 化は認められなかった。

本試験について御指導をいただいた当所療品部堀部
 技官，大日本セルロイド株式会社小林氏に深く感謝致
 します。

（昭和 40 年 5 月 31 日受付）

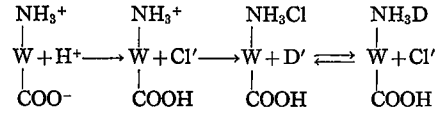
毛髪のア酸吸着および染色について

南 城 実

女性毛髪に対するコールドパーマやヘヤダイは現代の生活様式および美的感覚の変化に伴い美容整髪上その必要性を高めて来たが、これらの毛髪に対する化学的処理による障害は毛髪の種類によって大きく左右される。毛髪には個体差、個人差、年齢差があって一定ではなく、これらは物理的、化学的組成に基づくものと思われるが未だ必ずしも明らかにされていない。従って毛髪のア障害防止について検討するには先ず毛質を究明した上で薬剤と使用法の適正な条件が決定されなければならない。このため成人黒髪、老人白髪のア酸吸着および染色量による個人差、年齢差について検討を行なった。

1. 毛髪のア酸吸着および染色理論

蛋白繊維のア酸吸着および染色理論¹⁾は次式のように考えられている。



2. ア酸の吸着

(1) 試料および試料の処理

コールドパーマやヘヤダイ等化学的処理を行なったことのない成人黒髪および老人白髪を、40~50°の1%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液中で5~10分間加温後水洗し、充分流水で洗い風乾し、湿度75% (20°) で24時間保存する。

(2) 試験法

試料を0.1mm以下に細切し、その1.0gをpH 1.5, 2.0, 3.0, 4.0の塩酸溶液100mlに15, 30分, 1, 3, 5時間浸漬したのちろ過し、ろ液についてア酸溶液に対応する水酸化ナトリウム規定液で滴定し、吸着量を求めた。

(3) 試験結果

第1表 pH 4.0 におけるア酸吸着量 mg/g

時間 種別 No. ↓	成人		老人			
	黒	黒	白	白	黒	黒
	30	29	45	44	25	31
15 min	0.102	0.106	0.040	0.055	0.051	0.026
30 "	0.118	0.109	0.047	0.069	0.055	0.040
1 hr	0.120	0.118	0.058	0.080	0.073	0.055
3 "	0.139	0.139	0.080	0.095	0.091	0.080
5 "	0.149	0.153	0.102	0.120	0.098	0.095

第3表 pH 2.0 におけるア酸吸着量 mg/g

時間 種別 No. ↓	成人		老人			
	黒	黒	白	白	黒	黒
	30	29	45	44	25	31
15 min	1.094	1.240	0.583	0.729	0.948	0.510
30 "	1.313	1.750	0.729	0.948	1.094	1.167
1 hr	2.333	2.479	1.604	2.188	1.531	1.385
3 "	4.375	4.375	3.281	4.521	3.646	3.646
5 "	5.396	5.542	4.494	5.104	3.792	3.865

第2表 pH 3.0 におけるア酸吸着量 mg/g

時間 種別 No. ↓	成人		老人			
	黒	黒	白	白	黒	黒
	30	29	45	44	25	31
15 min	0.401	1.149	0.529	0.729	0.201	0.274
30 "	0.438	1.221	0.565	0.784	0.237	0.346
1 hr	0.802	1.313	0.711	1.057	0.383	0.492
3 "	1.057	1.860	0.893	1.440	0.419	0.930
5 "	1.240	2.060	0.966	1.823	0.429	1.039

第4表 pH 1.5 におけるア酸吸着量 mg/g

時間 種別 No. ↓	成人		老人			
	黒	黒	白	白	黒	黒
	30	29	45	44	25	31
15 min	7.292	3.063	2.917	4.084	3.646	6.563
30 "	8.750	5.834	8.750	7.000	5.104	7.292
1 hr	13.126	10.209	11.230	14.584	9.480	11.667
3 "	20.126	19.688	18.230	18.959	16.042	17.501
5 "	20.855	22.605	18.959	20.418	17.501	18.230

3. 染着量

(1) 色 素

酸性アゾ色素である化粧品用黒色 201 号（ナフトールブルーブラック）を使用した。

(2) 試験法

30～40 mm に切断した試料約 100 mg を精秤し、pH 2.0 および 4.0 に調整した 0.1% 色素溶液 10 倍量を加えて 5 時間浸漬したのち 60° で 15 分間 染色する。流水で水洗したのち風乾し水浴上で 35% ピリジン溶液を用いて色素を抽出し吸光度を測定して色素量を求める。

(3) 試験結果

試 料 No.	年 令	毛 髪 種 別	染 着 量 $\mu\text{g/g}$	
			pH 4.0	pH 2.0
36	79	白 髪	24.75	33.75
40	79	〃	17.85	35.00
48	72	黒 髪	17.69	35.18
35	75	白 髪	16.28	41.14
51	79	〃	12.63	47.08
31	—	〃	11.95	47.70
43	63	黒 髪	10.74	51.19
32	—	白 髪	9.21	60.62
41	20	黒 髪	6.96	62.36
29	20	〃	6.29	57.34

考 察

酸吸着量は酸濃度および浸漬時間に比例する。成人毛髪の方が老人毛髪に比べて吸着量が多く、年齢差が認められる。また老人の方の個人差が大きい。このことは毛髪繊維組織の密度のほか酸吸着基の差異を示しているものと考えられる。

染着量は染浴の酸濃度、色素濃度、温度および時間に比例して増加するが、本実験においては、色素濃度、温度および時間は一定であるので酸濃度に比例して増加している。成人、老人共個人差があるが老人の方が偏差が大きく年齢差が認められる。興味あることは、pH 2.0 と 4.0 における染着量の順位が逆になることである。このことは、染着量は酸濃度に比例するため酸濃度の低い領域において酸吸着量が多いときは染浴の酸濃度が低下し色素分子の動きが不活発となり親和力が低下するものと思われる。その臨界は pH 3.0 と 4.0 の間にあると考える。従来羊毛に比べて人毛髪の染着量が少ないのはシスチンの抵抗によるものと言われているが、本実験の場合染着量の差異は色素結合時における染浴の酸濃度と毛髪の酸吸着量によるものと考える。

文 献

- 1) T. Vickerstoff: The Physical Chem. of Dyeing (1954)

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

過酸化水素脱色毛髪のコールドパーマ による強度変化について

南 城 実・狩 野 静 雄

最近女性頭髪の脱色（ヘアブリーチ）染毛（ヘアダイ）は美容上の目的から一般にもかなり行なわれている。前報¹⁾において、アンモニアアルカリ性過酸化水素液で脱色のみ行なう場合の毛髪の強度変化は比較的少ないことが認められたが、実際にはこれら脱色染毛後コールドパーマ処理を行なう場合があるので、過酸化水素で脱色したのちコールドパーマ処理した場合の毛髪の強度変化について検討した。

1. 過酸化水素液による脱色処理

前報¹⁾にしたがって行なった。

2. コールドパーマ液による処理

市販コールドパーマ液（強力）に 35° で 5 分間および 15 分間浸したのち流水で約 15 分間水洗する。つぎに第 2 剤として臭素酸カリウム溶液（5 g/150 ml）中に 35° で 30 分間浸したのち流水で約 15 分間水洗し、風乾後湿度 75%（20°）中に保存する。

3. 毛髪の破断重量の測定

前報¹⁾にしたがって行なった（表）。

表

過酸化水素脱色条件		コールドパーマ液5分処理		コールドパーマ液15分処理	
脱色液	処理時間 (min)	破断重量		破断重量	
		kg/mm ²	低下率 %	kg/mm ²	低下率 %
H ₂ O ₂ 未処理毛髪		17.86	— 14.42	12.89	— 30.00
pH 8 H ₂ O ₂ 4%	5	17.77	— 14.85	11.96	— 42.69
	10	17.38	— 16.72	11.95	— 42.74
	15	16.85	— 19.26	11.92	— 42.88
	30	16.67	— 20.12	11.85	— 43.22
	60	15.88	— 23.91	10.65	— 48.97
pH 8 H ₂ O ₂ 6%	5	16.87	— 19.17	11.56	— 44.61
	10	16.24	— 22.18	11.55	— 44.66
	15	15.76	— 24.48	11.55	— 44.66
	30	15.35	— 26.45	11.56	— 44.61
	60	15.37	— 26.35	10.25	— 50.89
pH 8 H ₂ O ₂ 8%	5	16.55	— 20.70	11.72	— 43.84
	10	15.57	— 25.40	10.90	— 47.78
	15	14.87	— 28.75	10.72	— 48.63
	30	13.12	— 37.13	10.57	— 49.35
	60	12.95	— 37.95	10.24	— 50.93
pH 8 H ₂ O ₂ 10%	5	16.14	— 22.66	11.65	— 44.18
	10	15.86	— 24.01	10.85	— 48.01
	15	14.57	— 30.19	10.86	— 47.96
	30	14.00	— 32.92	10.02	— 51.89
	60	12.75	— 38.91	9.98	— 52.32
pH 10 H ₂ O ₂ 4%	5	16.02	— 23.24	11.24	— 46.14
	10	15.01	— 28.08	11.20	— 46.33
	15	16.01	— 23.29	10.83	— 48.11
	30	14.21	— 31.91	9.35	— 55.20
	60	13.81	— 33.83	8.89	— 57.40
pH 10 H ₂ O ₂ 6%	5	15.46	— 25.92	11.02	— 47.95
	10	15.10	— 27.65	10.75	— 48.49
	15	14.80	— 29.08	9.28	— 55.53
	30	13.72	— 34.20	9.09	— 56.44
	60	13.05	— 37.47	8.15	— 60.95
pH 10 H ₂ O ₂ 8%	5	14.93	— 28.46	10.96	— 47.48
	10	14.52	— 30.43	10.25	— 50.89
	15	14.23	— 31.82	10.24	— 50.93
	30	13.85	— 33.64	8.53	— 59.13
	60	13.48	— 35.41	7.54	— 63.87
pH 10 H ₂ O ₂ 10%	5	13.65	— 34.60	10.56	— 49.40
	10	13.52	— 35.25	9.99	— 52.13
	15	13.40	— 35.79	8.94	— 57.16
	30	13.41	— 35.75	8.53	— 59.13
	60	13.26	— 36.46	8.53	— 59.13

過酸化水素脱色条件		コールドパーマ液 5 分処理		コールドパーマ液 15 分処理	
脱 色 液	処理時間 (min)	破 断 重 量		破 断 重 量	
		kg/mm ²	低下率 %	kg/mm ²	低下率 %
pH 12 H ₂ O ₂ 4%	5	14.00	— 32.92	10.78	— 48.01
	10	14.01	— 32.87	10.51	— 50.41
	15	14.00	— 32.92	9.54	— 56.54
	30	13.88	— 33.49	8.88	— 59.18
	60	13.36	— 35.98	8.23	— 60.95
pH 12 H ₂ O ₂ 6%	5	14.02	— 32.82	10.85	— 51.46
	10	14.00	— 32.92	10.35	— 51.80
	15	14.01	— 32.87	9.07	— 52.90
	30	13.66	— 34.55	8.52	— 59.94
	60	13.30	— 36.27	8.15	— 64.83
pH 12 H ₂ O ₂ 8%	5	14.10	— 32.44	10.13	— 51.46
	10	14.00	— 32.92	10.06	— 51.80
	15	13.83	— 33.73	9.83	— 52.90
	30	13.57	— 34.98	8.36	— 59.94
	60	13.02	— 37.61	7.34	— 64.83
pH 12 H ₂ O ₂ 10%	5	13.90	— 33.40	10.22	— 51.03
	10	13.28	— 36.37	8.86	— 57.55
	15	13.25	— 36.51	8.25	— 60.47
	30	13.00	— 37.71	8.11	— 61.14
	60	12.73	— 39.00	6.01	— 71.20

考 察

アンモニアアルカリ性過酸化水素液による脱色処理のみでは毛髪の強度に著しい変化は認められなかったが、これを更にコールドパーマ液で処理した場合、脱色処理を行なってない毛髪と比較して破断重量の低下が大きく、これが脱色の際の pH, 過酸化水素濃度および処理時間などに著しく影響されることが認められ

た、したがって、ヘアブリーチの処理条件については毛髪の傷害防止上その後のコールドパーマ液処理をも考慮して定める必要があるものと考えられる。

文 献

- 1) 南城 実, 狩野静雄: 衛生試験, 82, 99(1964)
(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

環境衛生から見た頭髪中の鉛量について

外村 正治・南城 実・狩野 静雄

近年我が国の自動車の普及は著しく、特に東京、大阪等の大都市では、自動車排気ガスが工場などから排出されるばい煙とともに大都市の大気を汚染している。自動車排気ガスは、自動測定記録計による定点測定^{1,2)}、また 東京³⁾、大阪⁴⁾、横浜⁵⁾などで汚染物質の沿道的な測定が行なわれているが、一酸化炭素、鉛な

ど自動車排気ガスの特有な汚染物質は測定点付近の交通量ならびに道路よりの距離に関連性が見出される。一方大気汚染の測定には、降下ばいじんデホジッテージ法⁶⁾、亜硫酸ガスの二酸化鉛法⁷⁾ならびにアルカリろ紙法⁸⁾などの地域的な環境汚染度を比較する方法がある。著者らは自動車交通量の差を地区別に選定

しそれらの地区の住人の頭髮中に残存する鉛量を測定して、自動車排気ガスの地域的な汚染度を比較推定する資料とすることを試みた。

交通量の多い地区住人として、東京都新宿区の住人と淀橋警察署外勤交通従事者、少い地区として各薬用植物栽培試験場勤務者、中間的な地区として埼玉県本庄市の住人を選び、個人について勤務地と居住地の市街地、郊外の区別を明記させて、汚染度の区別をできるだけ明らかにした。

採集した頭髮を 1% ラウリル硫酸ナトリウム溶液中で 40~50° で約 10 分間洗浄、水洗、風乾した。

頭髮 500 mg を硫硝酸で分解し、冷後、水で希釈、パーマネント・ウェーブ用剤基準（厚生省告示第 233 号昭和 35 年 8 月 1 日）中の鉛の定量法で行ない、表の結果を得た。

一般的に女性の方が男性より高い値を示した。地区的に見ると、最低値には地区の差があまり認められなかったが、平均値ならびに最高値については東京が他に比較して高い値を示している。埼玉県本庄と東京以外の地区との差はなかった。また職業別に見ると、淀橋署外勤交通従事者が、同一地区の一般男性に比べて平均値、最低値で高い値を示している。

文 献

- 1) 外村, 山手, 辻: 大気汚染研究全国協議会第 5 回

表 頭髮中の鉛量測定結果 (μg/g)

地 区 別	性別	平均 値	最 高 値	最 低 値
淀橋警察署	男	43.16	75.78	26.37
東 京	男	34.05	123.85	13.07
	女	45.33	138.66	29.84
埼玉県本庄	男	22.73	32.30	12.17
	女	39.07	48.04	28.23
名 寄	男	18.82	26.07	11.22
	女	28.17	44.96	11.38
南 伊 豆	男	23.17	40.33	13.77
	女	29.71	31.30	27.32
和 歌 山	男	23.47	41.03	9.69
	女	37.60	48.80	29.97
種 子 島	男	25.75	35.96	13.99
	女	38.03	46.25	30.96

総会 (1964. 5. 28)

- 2) 同上: 第 20 回日本薬学会大会 (1965. 4. 7)
- 3) 市川, 山手: 衛生試験, 77, 19 (1959)
外村, 山手, 辻: 同誌, 82, 155 (1964)
- 4) 渡辺ら: 大阪市衛生研究所報告, 25, 25 (1963)
- 5) 小林ら: 分析化学, 12, 1057 (1963)
- 6), 7), 8) 大気汚染研究全国協議会第二小委員会編
: 大気汚染の測定, p. 360 (1962), コロナ社

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

新固定法によるネコの体温測定

田 中 悟・近 岡 昭 典・堀 内 茂 友

Seibert¹⁾ が発熱性物質試験用ないしは発熱性物質研究用の動物としてウサギが適当であると示唆して以来、この面の研究はほとんどウサギを用いておこなわれてきた。

しかしながら、ウサギの発熱性物質に対する感受性は必ずしも他の動物に優れているとはいえないし、また、中枢に関する実験を目的とする場合、ウサギはネコ、イヌなどに較べて体温調節中枢の発達が遅れているため良好な実験材料でないと一般にいわれている。ところがこれらの動物についても体温の基礎的研究のみならず固定法の吟味すらこれまでになされてきていない。

そこで著者らは、まずネコについて、堀内ら²⁾ が体

温測定用として新しく考案した固定法により、その体温を自記温度記録計を用いて測定記録して検討するとともに、併せてそれに影響をおよぼすと思われる 2, 3 の条件について検討したので報告する。

実験方法

ネコは動物商から購入した。実験には実験前 10 日間以上 25±1° の室温下で飼育した外見上健康な 2~3 kg の雄性ネコのみを使用した。なお、実験当日の給餌、給水は廃した。

体温は、Floxboro 社製自記白金抵抗温度記録計を用い 10 min 間隔で連続的に直腸温を記録した。直腸内に挿入した記録計感温部の深さは、肛門から 7 cm とし、感温部が直腸内から離脱しないように繃帯を用

いてその導線を尾に固定した。

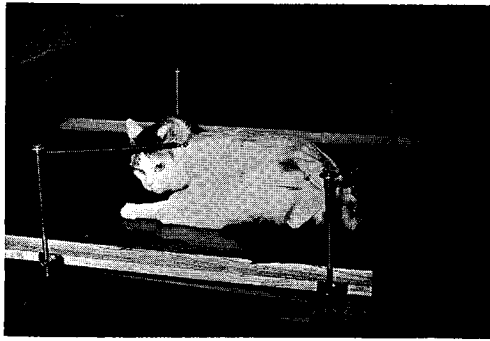


Fig. 1.

ネコの固定法は堀内ら²⁾の方法に従った。実際の様子を Fig. 1 に示す。以下その概略を記す。まずネコに背部縦軸にチャック締めをして着脱が自由にできる目のあらいサラン布製胴衣を着せる。ついでそのネコを、100 cm×50 cm の黒色セルロイド板が雨樋状に取り付けてあるところの可動架台上にのせる。最後に、架台の四隅に取り付けてある直径 1 cm, 長さ 20 cm のスプリングバネの遊離端を胴衣背部に止金をもってとめる。

以上のようにして固定することによりネコはスプリングバネの伸縮可能な範囲にわたり自由に動くことができ、従来の固定法に比べて自然に近い状態でネコの体温を測定することが可能となった。

なお、対照として用いたウサギは首枷式固定法³⁾を用い、その他の実験条件はネコと同一とした。光、音

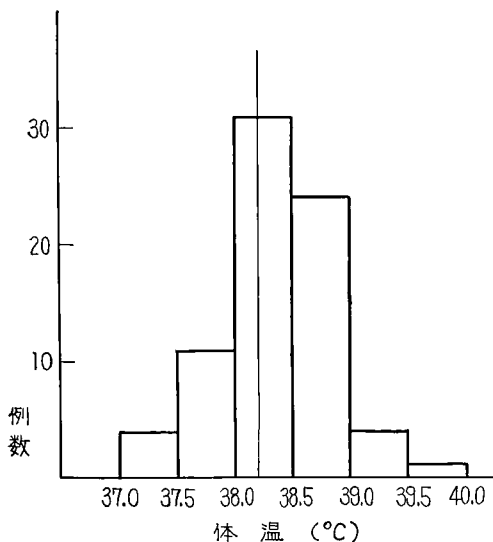


Fig. 2. ネコ体温分布図

m : 38.33° σ : 0.45°

室温 25 ± 1° 湿度 50~60%

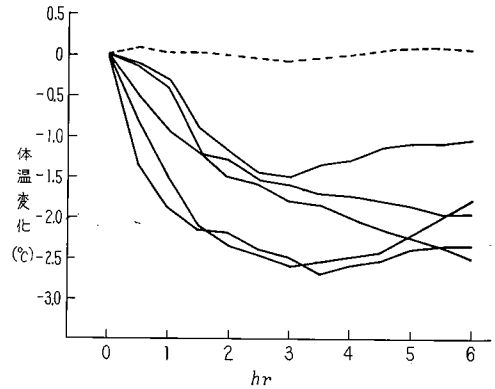


Fig. 3. ネコの固定による体温変化

----- 腹位固定

———— 背位固定

刺激条件については実験の項で説明する。

実験結果と考察

1) 体温の性質

固定後 2 hr におけるネコ 75 例の体温値は Fig. 2 に示す如くで、平均値は 38.33°, 標準偏差は 0.45° であった。

Fig. 3 はネコ固定後 6 hr 内における体温変化曲線を示したもので、腹位固定ではこの間ほとんど動揺が認められなかった。他方、背位固定にした場合体温は急速に下降し、固定後大体 3 hr 位で最低値となり、ついで徐々に回復にむかったが、6 hr を経過してもなお回復の傾向を示さない例もみられた。

以上の実験から、本復位固定法は従前の固定法に比べてネコの体温測定用としてはかなり優れた方式であ

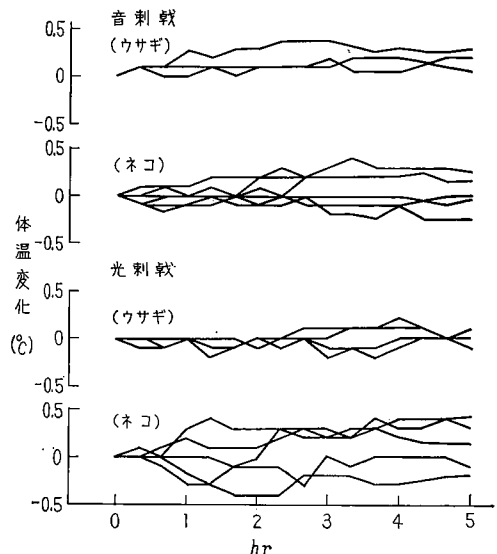


Fig. 4. 音光刺激と体温の変化

室温 : 25 ± 1.0° 湿度 : 50~60%

るといえよう。

2) 光, 音刺激の体温におよぼす影響

光, 音刺激を与えて, 両刺激の体温におよぼす影響を, ウサギを対照として比較検討した。

音刺激には直径約 15 cm の鐘を用い, 刺激条件は固定後体温の安定した時, 動物の前方約 1 m で 2 min 打ち鳴らした。結果は Fig. 4 に示す如く, 本条件下の音刺激ではネコ, ウサギともに著明な変動は認められなかった。

一方光刺激の場合には (刺激条件は, “固定後体温が安定したのち 500 W のライト 2 個を動物の 1 m 前方から連続照射) ネコ, ウサギとも体温の変動は音刺激

の場合より大で, 特にネコにおいては, 上昇あるいは下降と一定ではないがその変動は著明であった (Fig. 4.)。

このことは本実験条件下では, 外界刺激に対してネコの反応性がウサギより高いという結果を得た。

文 献

- 1) F. B. Seibert, : *Am. J. Physiol.*, **67**, 90 (1923)
- 2) 堀内茂友 : 東邦医学会誌, **5**, 7 (1961)
- 3) 横井, 糸嶺 : 日新医学, **39**, 613 (1952)

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

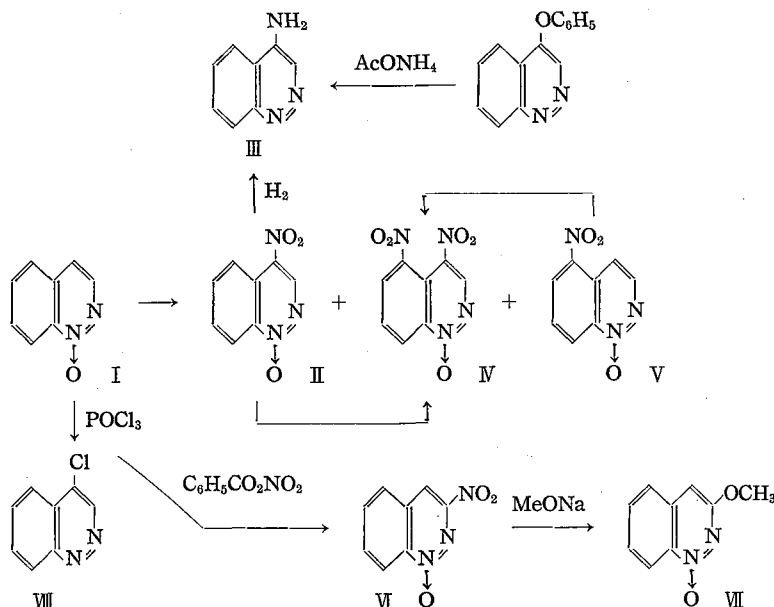
抄 録

Studies on Cinnolines. II. On Nitration of Cinnoline 1-Oxide.

Ikuo SUZUKI, Toshiaki NAKASHIMA, Natsuko NAGASAWA and Takanobu ITAI: *Chem. Pharm. Bull.*, 12, 1090 (1964)

Cinnoline 1-oxide (I) gave 4-nitrocinnoline 1-oxide (II) and a small amount of 5-nitrocinnoline

1-oxide (V) on warming with nitric and sulfuric acids, and gave 4,5-dinitrocinnoline 1-oxide (IV) by using fuming nitric acid in sulfuric acid. The nitration of I with benzoyl nitrate afforded 3-nitrocinnoline 1-oxide (VI). I was converted into 4-chlorocinnoline (VIII) on the treatment with phosphoryl chloride.



解熱鎮痛剤中のアミノピリンの非水滴定による定量法

辻 章夫, 北条正躬: 衛生化学, 10, 184 (1964)

総合感冒剤中のアミノピリンの定量法として現在市販されている複雑な処方感冒剤に適用できる定量法を確立した。感冒剤中のアミノピリンをエーテル、またはクロロホルムで抽出し、溶媒を除き、非水滴定用水酢酸にとかして過塩素酸液で非水滴定する。

本法では、散剤、錠剤、顆粒剤、カプセル剤などの場合は、試料を粉末とし、エーテル抽出することにより、少量のアルカロイド・ハロゲン塩、抗ヒスタミン剤、バルビタール類、カフェイン、アセチルサリチル酸、スルピリンなどが共存していても、アミノピリンを定量することができたが、スルピリンを配合した内服液では、スルピリンの分解物である、N-メチルアミノアンチピリンが混入して、アミノピリンの定量を阻害する。溶剤として水酢酸・無水酢酸混液 (4:1) を

用いると、N-メチルアミノアンチピリンは容易にアセチル化されて過塩素酸を消費せず、アミノピリンのみを滴定することができた。本法によるモデルサンプルの定量では散剤の場合 $\sigma=1.03\%$ ($n=7$)、内服液の場合 $\sigma=1.07\%$ ($n=7$) であった。

リンモリブデン酸によるスルピリン配合内服液中のアミノピリンの比色定量

辻 章夫, 中村晃忠: 分析化学, 13, 1121 (1964)

アミノピリンの還元性を利用して、リンモリブデン酸によるアミノピリンの比色定量法を確立した。至適条件は最終検液濃度 $7.5 \mu\text{g/ml}$ で、検液調整時に炭酸水素ナトリウム飽和溶液を加えてアルカリ性とした検液 10 ml に 15% リンモリブデン酸溶液 1 ml を加え、60分間放置後、 $800 \text{ m}\mu$ で測定する。また、スルピリンによる妨害の除去法について検討し、アセチル化操作を加えることにより目的を達した。通常の感冒

薬に配合される40種の薬品の影響について検討した。製剤分析として注意を要するものは、リン酸コデインのみであった。正確に調整したモデシンサンプル、および市販製品に適用したところ良好な結果を得た。

解熱鎮痛剤中のN-アセチル-p-アミノフェノールの比色定量法 (第2報)

辻 章夫, 北条正躬: 衛生化学, 10, 241 (1964)

ナトリウムペンタシアノアンミンフェロアート法 (NPA法) とインドフェノール法 (IP法) を検討した。N-アセチル-p-アミノフェノールは加水分解するとp-アミノフェノールとなる。p-アミノフェノールはNPAとアルカリ性で配位子置換を行ない、有色のペンタシアノパラアミノフェノールフェロエート錯アニオン ($[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}]^{3-}$) となり緑青色に呈色する ($\lambda_{\text{max}}: 700 \text{ m}\mu$)。本呈色反応を利用してN-アセチル-p-アミノフェノールの新比色定量法 (NPA法) を確立した。また、N-アセチル-p-アミノフェノールを加水分解してp-アミノフェノールとし、次亜塩素酸ナトリウムの存在でフェノールと酸化カップリングさせてインドフェノールに導き呈色させて比色定量する ($\lambda_{\text{max}}: 620 \text{ m}\mu$) IP法を確立した。感冒剤に配合される多数の薬品は常用配合量では定量を障害しない。スルピリン、アスコルビン酸など還元性化合物は両定量法を妨害するが、適当な前処理により分離除去できる。モデルサンプルについて両定量法の測定精度を検討した。NPA法は98~100%の回収率で、標準偏差0.5%, IP法は99~102%の回収率で標準偏差0.8%であった。

ジエチルジチオカルバミン酸銀塩による微量ヒ素定量法の改良

金田吉男, 河内敬朝: 衛生化学, 11, - (1965) 掲載予定

微量ヒ素の定量法であるジエチルジチオカルバミン酸銀塩法は、測定値の変動が大きいとされているが、ヒ化水素発生フラスコを $25 \pm 1^\circ$ の水浴に、ヒ化水素吸収管は $10 \pm 1^\circ$ の水浴に浸して操作し、とくにヒ化水素をほとんど完全に吸収させる目的でヒ化水素吸収管にガラス棒を挿入して気泡を細かくする操作を加えたところ、測定値の変動が少なくなり、微量ヒ素定量法として十分な精度がえられた。

第七改正日本薬局方収載医薬品12品目につき $10 \mu\text{g}$ の三酸化ヒ素を添加し、前述の操作に従って回収試験を行なったところ、相対誤差は3.6%以内、変化係数4%以内、最低検出限度は $0.2 \mu\text{g}$ (三酸化ヒ素とし

て) であった。

Studies on the Chemical Isomerization of Vitamin D. I. Chemical Isomerization of Vitamin D₂ to Isotachysterol by Acetyl Chloride.

Tadashi KOBAYASHI: J. Vitaminol., 11, 48 (1965)

In the colorimetric reaction of vitamin D with antimony trichloride, chemical isomerization of vitamin D were studied. Vitamin D₂ in ethylene dichloride was able to be easily isomerized to isotachysterol by acetyl chloride at room temperature. When antimony trichloride without acetyl chloride was added to isotachysterol, no color was produced. Therefore, it may be concluded that the isomerization of vitamin D₂ by acetyl chloride has no relation with this colorimetric reaction.

市販アンプル入り栄養内服液中のアスコルビン酸の安定性

朝比奈正人, 谷村顕雄, 足立 透: 衛生化学, 11, 70 (1965); 昭和38年および39年厚生科学研究報告

市販アンプル入り栄養内服液21種について、その中のアスコルビン酸の経時変化を調べるため、 25° では3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月保存後アスコルビン酸を定量し、一方アスコルビン酸の水溶液中での活性化エネルギーを 21 kcal/mole と仮定して、理論的考察を行ない、 40° および 50° 保存のものについて、 25° における上記4回の測定のとときと同程度分解していると推定される日をそれぞれ試験予定日と定めてアスコルビン酸の定量を行なった。その結果 40° で67日保存した場合が、 25° で1年保存した場合とアスコルビン酸の分解の程度が同じであった。そこで 40° で2ヶ月保存という条件がこのような製剤中のアスコルビン酸の虐待試験の条件として適当であると結論した。なお、アスコルビン酸は 25° 1年で10~40% (平均27%) 分解した。

合成樹脂アンプル中のビタミンの安定性

朝比奈正人, 谷村顕雄, 南原精一, 中路幸雄, 足立 透: 昭和39年度厚生科学研究報告, 医薬品の安定性に関する研究 339 (1965)

栄養内服液の容器として用いられている、あるいは用いられる可能性のある合成樹脂アンプル3種について、ガラスアンプルを対照として、9種のビタミンの単味水溶液の 37° 2ヶ月保存の際の安定性を調べた。

塩酸チアミン、リン酸リボフラビン、塩酸ピリドキシン、シアノコバラミン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、葉酸では、特に不安定となることはない。アスコルビン酸はポリプロピレンやポリスチレン容器では著しく不安定であるが、サランコーティングしたアクリルニトリルスチレン共重合体ではガラスの場合と同様であった。メナジオン亜硫酸水素ナトリウムでは合成樹脂容器でやや分解が早かった。

ヘロインの検出法

朝比奈晴世：衛生化学，11，(1965) 投稿中

ヘロインの検出法として、(1) 融点測定、(2) 呈色反応、(3) 結晶形成、(4) 紫外外部吸収の測定、(5) ろ紙クロマト法、(6) 薄層クロマト法、(7) ガスクロマト法、(8) 赤外部吸収の測定などを述べ、混合物、偽和物の試験と、尿中の麻薬の検出にもふれた。

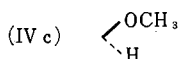
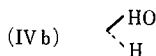
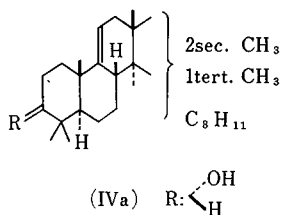
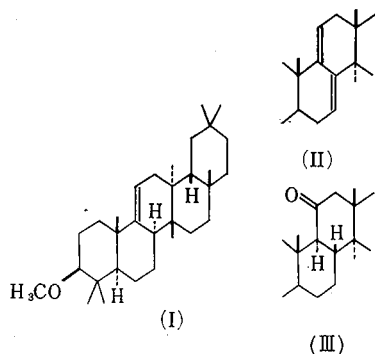
あへんアルカロイドのけし全草抽出方法に関する研究

朝比奈晴世：昭和 39 年度厚生科学研究報告。

けし全草抽出法に関する研究の一部として、けし果実中のモルヒネ含量を、 α -ニトロソ- β -ナフトールによる比色法により定量した。

モルヒネ含量は、主軸の果実 0.27%，第一枝の果実 0.29%，第二枝の果実 0.32% であり、果実 1 個あたりのモルヒネ量はそれぞれ 27 mg, 27 mg, 28 mg であった。

Triterpene Methyl Ethers from Rhizome of *Imperata cylindrica* var. *media*.



T. OHMOTO,* K. NISHIMOTO, M. ITO, S. NATORI :
Chem. Pharm. Bull., 13, 224 (1965)

茅根 (J.P. VII, 2 部収載, チガヤ *Imperata cylindrica* var. *media* の根茎) より 2 種のトリテルペンを分離, その一は Eglinton ら (*Tetrahedron Letters*, 1964, 2323) によって *Arundo conspicua* から分離が報告され (I) 式があたえられている arundoin, mp 242~243°, $[\alpha]_D^{25} -5.3^\circ$ (CHCl_3) と一致した (この構造の誤りについては後報)。

他の一は, mp 269~270°, $[\alpha]_D^{25} +60^\circ$ (CHCl_3), $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}$ の新トリテルペンで cylindrin と命名. IR, NMR から CH_3O 基 1 個, 3 置換 2 重結合 1 個の存在が判り, Mass スペクトルと併せて 5 環性と考えられる。

このものは酸異性化反応, SeO_2 脱水素反応に抵抗を示し, $[\alpha]_D$ の値から想像されるような oleanane, ursane, hopane 系の Δ^5 化合物などではなく, conformational driving force の存在しない環系であることが判る. その二重結合周辺の構造は epoxide の形成, その酸開裂によってえられる diene (II), ketone (III) の $[\alpha]_D$, UV, ORD から 13 β , 14 α にメチル基を持ち, $\Delta^9(11)$ であることが明らかにされた. これは Mass スペクトルによっても支持される。

以上の条件を満たす 5 環性トリテルペンとしては, 最近 Djerassi ら (*Ann.*, 668, 57 (1963)) によって arborinol (IVa), isoarborinol (IVb) が報告されている. そこでこれらとの関連をつけようとして, $\text{HBr}-\text{Ac}_2\text{O}-\text{phenol}-\text{CHCl}_3$ で処理して acetate, mp 288° をえ, これが IVb の acetate と一致することを明らかにした. さらに, IVb, 3-ketone に導いて同定した。

最後にこれらの誘導に際して 3 位の配位に変化のないことを知るため, IVb をメチル化して cylindrin がえられることを確かめた. 以上の結果から cylindrin は isoarborinol methyl ether (IVc) で示されるが, その D, E 環についてはさらに研究中である。

* 東邦大学薬学部

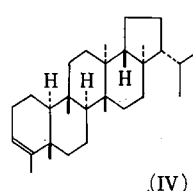
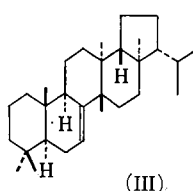
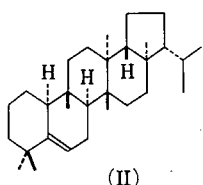
Fern Constituents: Adianene, Filicene, 7-Fernene, Isofernene and Diploptene. Triterpenoid Hydrocarbons Isolated from *Adiantum monochlamys*.

H. AGETA,* K. IWATA,* S. NATORI: *Tetrahedron Letters*, 1964, 3413

ハコネシダ (*Adiantum monochlamys* EATON) から次の5種のトリテルペンを分離.

isofernene (fern-8-ene) (I) mp 189~190°

$[\alpha]_D + 18^\circ$

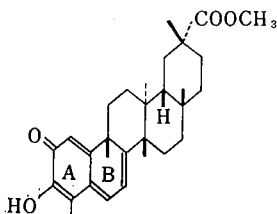


Synthetical Approaches to the Pristimerin Chromophore.

J. A. HILL,* A. W. JOHNSON,* T. J. KING,* S. NATORI** and S. W. TAM*: *J. Chem. Soc.*, 361 (1965)

ニシキギ科植物のトリテルペン pristimerin (I) の A, B 環に見られる

4級炭素によってブロックされているメチレンキノン (キノンメチド) 構造モデルの合成と反応が試みられた.



* Department of Chemistry, University of Nottingham

** British Council Scholar (1958~1959), 当時東京大学薬学部所属

Gas Chromatography of Triterpenes. I. Ursane, Oleanane and Lupane Groups.

N. IKEKAWA,* S. NATORI, H. ITOKAWA,** S. TOBINAGA*** and M. MATSUI*: *Chem. Pharm. Bull.*, 13, 316 (1965)

ステロイド領域では多くの研究のあるガスクロマトグラフィーが, トリテルペンにおいてはあまり系統的に報告されていないので, ursane, oleanane, および lupane 系に属する代表的トリテルペンについて各

Adianene (adian-5-ene) (II) 190.5~191.5° +51°

7-fernene (fern-7-ene) (III) 208.5~209.5° -27°

filicene (filic-3-ene) (IV) 228~229° +50°

diploptene (hopene-b) (V) 210~211° +61°

(I), (V)は既知化合物. (II), (III), (IV)については IR, NMR, $[\alpha]_D$ の比較, 酸異性化反応による (I)への誘導, その他の反応等から, それぞれ下記の式で示されることを明かにした.

* 昭和薬科大学

2種の条件における retention time を検し, 化学構造との相関を確かめた. これらは, サポニン・トリテルペンを含む生薬, 植物の分析の基礎になるものである.

* 理化学研究所

** 東京理科大学薬学部

*** 昭和薬科大学

Gas Chromatography of Triterpenes. II. Hopane-Zeorinane and Onocerane Groups.

N. IKEKAWA,* S. NATORI, H. AGETA,** K. IWATA** and M. MATSUI*: *Chem. Pharm. Bull.*, 13, 320 (1965)

hopane 系列について 2重結合の異性体を揃えることができたので, retention time と 2重結合の位置, onocerane 系においても異性体相互間の関係を明らかにした. その結果は, 本系統化合物に見られる酸異性化反応, Chemotaxonomy 等, 広く応用されるものである.

* 理化学研究所

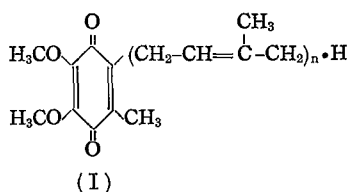
** 昭和薬科大学

The Ubiquinone-like Activity of Naturally Occurring Benzoquinone Derivatives.

H. OZAWA,* K. MOMOSE,* S. NATORI, H. OGAWA, K. YAMAGUCHI: *Biochem. Biophys. Acta*, 86, 395 (1964)

呼吸酵素系におけるユビキノンの役割については種々の報告があるが、その化学構造が(I)のようなベンゾキノ誘導体であることは特異的であるので、これと構造上の類縁のあるオキシアルキルベンゾキノ類およびその誘導体 20 種について ユビキノン様活性を検討した。豚心筋ミトコンドリアをアセトン処理し、そのコハク酸々化酵素活性が、これらのキノン類と菌体リビド粗エキ스로回復されるかどうかを検査法により測定した。

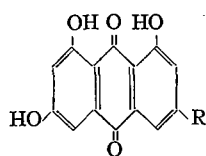
使用した化合物のうち、ユビキノン様活性の高いものは、rapanone (II), embelin (III), maesaquinone (IV), dihydromaesaquinone (V), helicobasidin (VI), 7



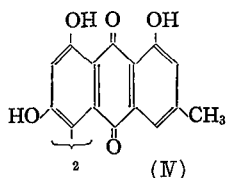
Anthraquinone Metabolites of *Talaromyces avellaneus* C. R. BENJAMIN and *Preussia multispora* CAIN

S. NATORI, F. SATO and S. UDAGAWA: *Chem. Pharm. Bull.*, 13, 385 (1965)

菌類のキノン系化合物の医薬資源としての利用および生合成研究の一部として題記菌類の代謝物を検索し前者から emobin (I), ω -hydroxyemodin (II), emodic acid (III), 後者から skyrin (IV) を分離同定した。



- (I) R: CH₃
 (II) CH₂OH
 (III) COOH



キキョウ根の成分 (第1報) サポニンの検索

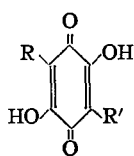
山口一孝, 伊藤己代子, 西本和光, 名取信策: *生薬学雑誌*, 18, 12 (1964)

代表的なサポニン生薬の一つであるキキョウ根の成分としては、辻本によって platycodin と命名されたサポニン およびそのゲニン platycodigenin その他が報告されているが、その本体等は全く不明である。そこでサポニン生薬の理化学的評価法の研究の基礎として、キキョウ根のサポニンとその関連化合物の検索²⁾

7³-octadecyl-2,5-dihydroxybenzoquinone (VII) 等であって、これらはユビキノンの 70~90% 程度の回復を示し (0.5 mM), 回復された活性はアンチマイシン A で阻害された。

今回検討したベンゾキノ類について認められた構造-活性相関を要約すると次のようになる。(i) 1 個ないし 2 個の水酸基と脂肪族側鎖が必要である。(ii) 2 個水酸基のあるものの方がより活性が高い。(iii) 側鎖は今回の化合物の範囲では長い方がよい。(iv) 水酸基をメチル化すると活性が認められなくなる。

* 東北大学医学部薬学科



- (II) R: C₁₃H₂₇ R': H
 (III) C₁₁H₂₃ H
 (IV) C₁₉H₃₇ CH₃
 (V) C₁₉H₃₉ CH₃
 (VI) 1,2,2-trimethylcyclopentyl CH₃
 (VII) C₁₈H₃₇ H

を行なった。

辻本法および BuOH 抽出法を中心とした精製法を行なってサポニンの分離を試み、各フラクションについて薄層クロマトグラフィー (TLC) で検索した所、単一なサポニンはえられず、主として 4 種のサポニンの混合物がえられた。これらの分離には成功しなかったもので、混合物のまま加水分解を行ない、酸性部と中性部に分け、それぞれ分離精製を試みたが、TLC で前者は 7 種以上、後者は 4 種以上のゲニン体の混合物で、わずかに後者の一を mp 276~278°, acetate mp 256~258° として分離し、IR, NMR 等から、3 置換 2 重結合 1 個, OH 基 3 個を持つ新トリテルペノイドと推定したに止まった。

これらの粗サポニンについては溶血作用を明らかにした。

キキョウ根の成分 (第2報) α -spinasterol, α -spinasteryl β -D-glucoside, betulin 等の分離

伊藤己代子, 西本和光, 名取信策, 池川信夫*: *生薬学雑誌*, 18, 16 (1964)

前報で報告したサポニン類の抽出分離の際えられたその他フラクションから題記化合物を分離同定した。 α -spinasteryl β -D-glucoside については文献が不備であったので、酸加水分解、酵素分解等も行なって、確かめた。

ステロイド類のガスクロマトグラフィーについては多くの報告があるが、 α -spinasterol とその配糖体の加水分解物についてもこれを応用して、 α -spinasterol

には Δ^7 -stigmastanol が夾雑すること、その配糖体の酸水解に際して Δ^7 が $\Delta^8(14)$ に異性化しやすいことを明らかにした。

* 理化学研究所

アジア産薬用植物の抗腫瘍性スクリーニングテスト (第1報)

山ロー孝, 木村碩志, 名取信策, 伊東 宏, 西本和光, 板東きみ子, 水野伝一*, 石黒正子*: 薬学雑誌 84, 373(1964)

インド産を主とする 37 種のアジア産 薬用植物について、そのアセトンおよび酒石酸エキスを製して、各種呈色反応の予試験を行なう一方、ハツカネズミの腹水ガン移植に対する延命率、体重増加曲線、固形ガン重量に対する影響を検討した。

* 東京大学薬学部

蘇葉の研究 (第2報) イソエゴマケトンについて

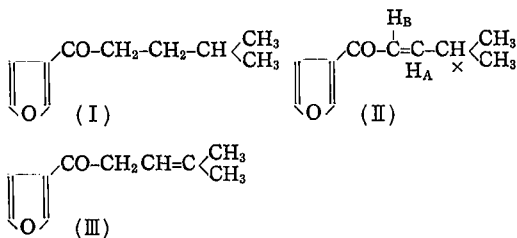
伊東 宏: 薬誌, 84, 1123(1964)

現在まで数種の蘇葉原植物について成分の検索を行なっていたが、神奈川県産カタメンジソ (*Perilla frutescens* BRITTON var. *crispa* DECAISNE f. *discolor* MAKINO) といわれている品種からの精油は二つの主要成分があり、ガスクロマトグラムでペリラルデヒドを1とした相対保持時間は0.93 (約40%含有)と1.43 (約30%含有)であった。これらをガスクロマトグラフィーで分取し、それぞれ IR スペクトルで既知成分と比較したところ、前者はペリラケトンと思われ UV, IR スペクトルも一致し、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン mp 150~151° は標品と混融して降下せず、亜硝酸アミルとナトリウムとの分解により β -フランカルボン酸 mp 122~123° を得てペラケトン (I) と同定した。後者の IR スペクトルは既知成分のいずれとも一致せず、フラン環の特性吸収とカルボニル基の存在を示し新化合物と思われるのでこれについて研究を行なった。水蒸気蒸留で得られた原油を精密分留、分取用ガスクロマトグラフィーで分取を行ない減圧蒸留で精製した。

bp₁ 77~80°, 分析値は $C_{10}H_{12}O_2$ に一致し 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン mp 179~180° を与える。

IR cm^{-1} : ν_{C-H} 3153, $\nu_{C=O}$ 1561 および 1505, ν_{C-O-C} 1160, δ_{C-H} (面外) 874, 764, に β -フラン環の特性吸収があり、1668 cm^{-1} の吸収帯は共役した $\nu_{C=O}$ とみられ、1160 cm^{-1} の吸収とともに強度の大きな吸収であることから β -フリルケトンであると思われる。

1622 cm^{-1} に $\nu_{C=O}$, 1397, 1357 cm^{-1} にイソプロピル基の δ_{C-H} , 985 cm^{-1} に trans 二重結合の δ_{CH} (面外) の吸収が認められた。UV 吸収では一般に α -フリルケトンは 275 m μ に吸収極大があり、 β -フリルケトンでは 250~255 m μ に現われることが知られており、前者のカルボニル基にさらに二重結合が共役したナギナタケトンについては 295 m μ に深色移動することが知られているが、ペリラケトンの UV 吸収は 207 m μ (ϵ 14100), 253 m μ (ϵ 5800) が報告されている。本物質 (II) の λ_{max}^{OH} m μ (ϵ): 235 (11000), 約 275 (5700) (shoulder) は β -フリルケトンにエチレン結合が共役したものとして説明される。本品 (II) の亜硝酸アミルとナトリウムによる分解によって β -フランカルボン酸 mp 123° を得た。標品と混融, IR スペクトルで比較してよく一致した。またオゾン酸化によって分解し揮発性成分としてイソ酪酸が得られることをメチルエステルのガスクロマトグラムによって証明した。また (II) を白金黒によって接触還元すれば水素 1M を吸収して側鎖の二重結合が還元されペリラケトンを得、IR, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンも一致した。さらに本物質 (II) の NMR スペクトルをペリラケトンのそれと比較してつぎの結果が得られた。(CCl₄ 溶液 Me₄Si 内部標準, τ 値) 2.02 (1H, furan H_a'), 2.60 (1H, furan の H_a), 3.25 (1H, furan の H_{\beta}), 3.08 (1H, quartet (J_{AB} 15 cps, J_{AX} 6.5 cps), $-\text{CO}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}<$), 3.61 (1H, doublet (J_{AB} 15 cps, $-\text{CO}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}<$), 7.53 (1H, multiplet (broad) $=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}<$), 8.88 (6 H, doublet (J 6.5 cps), $-\text{CH}<\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}$) すなわち (II) 式を支持しその二重結合は IR スペクトルの 985 cm^{-1} の吸収とあわせ考えて trans であることを示している。以上の諸点から考えて本品はエゴマケトン (III) の異性体である (II) 式の構造で示されるもので、イソエゴマケトンと呼ぶことにする。



蘇葉の研究 (第3報) 各種蘇葉の精油成分

伊東 宏: 生薬学雑誌, 18, 58(1964)

前報までに dihydroperillaalcohol (I) および isogomaketone をそれぞれ確認した。今回は各種蘇葉

の精油について成分を検討した。シソ類の母種であるエゴマの精油については、上田らによって perillaketone (II) ($R=CO-CH_2-CH_2-CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, $R'=H$), elsholtziaketone (II) ($R=CH_3$, $R'=CO-CH_2-CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$), naginataketone (II) ($R=CH_3$, $R'=CO-CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$), egomaketone (II) ($R=CO-CH_2-CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, $R'=H$)

をそれぞれ主要成分とすることが報告され、また最近では egomaketone を主要成分とするシソがあることも報告されている。著者は 11 種の蘇葉原植物について成分を検索し、perillaaldehyde (I') と furylketone 類 (II) を主要成分とする二群に分けることができた。試料として入手できた 11 種について当所春日部分場で栽培し開花期に収穫し水蒸気蒸留した。収油率では一般にチリメンシソ系のものは他のものより少なく、比重は furylketone 類含有のものが、perillaaldehyde 含有のものより値が大きかった。

精油成分の分析はガスクロマトグラムで比較し、おのおの成分については、perillaaldehyde (I') を 1 として既知成分の相対保持時間 (R.R.T) から推定した。さらに相対保持時間の近接したものおよび主要成分については、分取用ガスクロマトグラフィーで分取し、IR, 誘導体によって同定した。この分析の結果から i) perillaaldehyde を主要成分とし、l-limonene, l-menthol などを含むのにチリメンアオシソ 3 種、チリメンシソ 1 種、カタメンシソ 1 種があり、ii) perillaketone, isoegomaketone を主要成分とするチリメンシソ、カタメンシソ、チリメンカタメンシソがおのおの 1 種あり、iii) perillaketone, naginataketone と elsholtziaketone, elsholtziaketone をそれぞれ主要成分とするチリメンシソ 3 種があった。また一部は精油の時期別変化を調査した。

1) 蘇葉採集の時期として 8 月下旬 花穂の出現から開花初めの 9 月上旬までが精油量多く適期と思われ、蒸留の時期が精油含量に影響する。2) perillaaldehyde を主要成分としたものは、その気は芳香であるが、furylketone 類などを含んだものは不快臭があり、薬用には使用できないのではないだろうか。3) 薬物書などに“チリメンシソを用うべし”といわれているが、外観上のチリメンシソということだけでは薬用に必ずしも適しているとはいえない。4) 形態上の分類と成

分による分類の間の相互関係はまだはっきりしたことはいえない。

タラ肉中のホルムアルデヒドについて

藤巻昌子, 武見和子, 天野立爾, 川田公平, 川城巖 : 食衛誌, 6, (1965) 投稿中

タラ肉のけん濁液にトリクロル酢酸を加えて除タン白し、そのろ液に、酢酸および酢酸アンモニウムを加え、さらにアセチルアセトンを加えて加温発色させ比色する方法により、比較的簡単、正確にホルムアルデヒドを定量することができた。この方法を用いて冷凍タラ、およびスケソウタラのホルムアルデヒドについて定量し、検討を行なった。その結果これらの魚肉中に自然の状態においてもホルムアルデヒドを検出することを認めた。その含量は個体差がいちじるしく、タラの背肉の部については、1.3~4.8 mg%, スケソウタラについては同部で 3.7~5.7 mg% であった。さらに魚体各部位別のホルムアルデヒド検出量においてはいずれも背肉の部に比して皮の部、および血あい肉の部が多かった。また冷凍保存中ホルムアルデヒドの含量の変化においては保存の初期では多少増加する傾向がみられた。また保存中鮮度低下をきたし揮発性塩基窒素量の検出量の多いものについてはホルムアルデヒドは減少の傾向がみられた。

食品添加物の分析について (第 6 報) 分析法その後の進歩 (1963~1964)

川城 巖, 細貝祐太郎 : 食衛誌, 6, 44 (1965)

前報に引続き 1963 年から 1964 年に至る防腐剤、酸化剤、人工甘味料、漂白料などの分析法に関する総説。文献 92。

色素

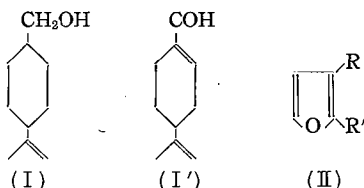
藤井清次, 神蔵美枝子 : 化学の領域, 増刊 64 号, 薄層クロマトグラフィー 第 2 集 173~184 (1964)

水溶性色素, 油溶性色素, 有機顔料およびアントラキノ色素, 天然色素ならびに還元成績体の薄層クロマトグラフィーについて実験法および実例について述べた。図 2, 表 12, 文献 35。

錠剤の崩壊に関する諸問題およびアスピリン錠とイソニアジド錠の崩壊について

吉村 淳, 伊賀宗一郎, 八木淳子, 野口 衛, 柴田 正 : 大阪医薬品協会会報, 195 号 (1965)

錠剤の崩壊に関する研究および崩壊過程をその中に



含む研究に関する解説と第20回薬学大会での講演内の通りである。
容をのべた。錠剤崩壊に関連した研究の一覧表は別表

別表 錠剤崩壊に関連した研究の一覧表

	研 究 方 法					研 究 の 特 長
	in vivo in vitro の別	対象剤型	使用動物	測定の対象と なる諸特性	実 施 法	
I	in vivo	錠剤を含む各種剤型	常用される各種動物及び人	医薬品の吸収・貯溜・排泄等の様子をしらべる	各種の製剤または原薬を何等かの方法で投与し血液・尿その他の体液または組織を採取し、目的物を分析する。	製剤の availability (可利用性) を生理学的に証明するには本法のような方法によらなければならないが、錠剤の崩壊過程が生体内の適当な部位で行なわれているかどうかは必ずしも明らかではない。医薬品の生体内での動きに関しては生体膜の透過に焦点が絞られている。
II	同 上	同 上	同 上	同 上	上と同じであるが医薬品をアイソトープでラベルし、各種放射能測定器で迅速に分析する。	同 上
III	同 上	水溶液にし得るもの	魚 類 (金魚等)	医薬品の吸収をしらべる。	薬品の各種濃度の水溶液に金魚等を入れ、死ぬまでの時間を測る。	特定の薬物に関し LD ₅₀ 等を指標として濃度と時間の関係の検量線をつくっておけば化学分析をせずに短時間で薬物の吸収 (過程) を測定できる。ただし制限事項が多い。
IV	同 上	錠剤 ¹⁾	犬、兎等比較的大きな動物及び人	錠剤崩壊の状況を直接または写真で観察する。	硫酸バリウム・酸化チタン等X線で識別できる物質でまたはそれを混和して、錠剤をつくり、裸錠のまま、または剤皮をかけ動物に服用させ崩壊過程をX線で観察することにより、剤皮または錠剤本体の崩壊現象をしらべる。	錠剤を動物に服用させた場合、体内のどの部位でどのように崩壊してゆくかを見るには、そのものズバリの方法である。
V	in vitro	錠剤 ²⁾		錠剤の崩壊過程の基礎現象を物理的・化学的に研究する。	各種の操作を加えて崩壊現象を観察し、それと熱的変化、界面現象その他測定可能な現象との間の関係をしらべる。	崩壊現象に関しては各種の規格化された方法 (JP VI 法, JP VII 法等) 及びその他の方法で測定できる。崩壊の原因と見なし得る現象の測定法は大別して ① 湿潤熱等の熱的変化の測定, ② 毛管侵入等の界面現象の考察に基づく測定, ③ 錠剤内に存在する空気または崩壊の際生じる気体等の役割に注目する各種の測定等がある。
VI	同 上	錠 剤		打錠圧、打錠の速度その他製造の条件及び製造された錠剤の諸特性 (磨耗試験、硬度試験及び重量偏差等)	規定の崩壊試験の他に各種の機械工学的測定器を用いて物理学的データを測定する。	処方 (顆粒の製造条件等も含む)、打錠機の調整条件 (環境条件も含む) 及び製品に関する各種測定値から製造の最適条件を追求する。大量製造の際の工程管理法としての品質管理が主たる目的であるが、崩壊性に関して云えば薬局方収載品は勿論のこと、それ以外の錠剤も局方の崩壊試験法 (またはそれを準用したもの) が一応の指標とされる。

(注) 1) 錠剤のみならず顆粒を含んだカプセル剤等にも適用できる。
2) 顆粒も微視的に見ればこれに準じて考えることができる。

Early and Transversal Measurement of Amalgam Expansion.

Takao FUSAYAMA,* Megumu SHIMIZU,* Hiroyasu HOSODA* and Takashi HORIBE: *Journal of Dental Research*, 43, 194 (1964)

By using an air micrometer and a self-devised accessory, vertical and transversal dimensional changes of cylindrical amalgam specimens were measured from 5 minutes after the start of trituration, namely, immediately after packing. Residual mercury content and Knoop hardnesses of top, middle, and bottom portions of those specimens were also investigated in correlation with difference in dimensional change. The following findings were obtained.

Remarkable initial contraction was found during the first 10 minutes, which was neglected by the conventional tests, which start at 15 minutes after the start of trituration. Early measurement thus resulted in greater initial contraction and smaller final expansion. This was considered more realistic. Such an early measurement can also show greater or reverse difference between the dimensional changes by different techniques in comparison with the conventional measurement, owing to considerable change in early initial contraction.

In transversal measurement, top portions of cylindrical specimens showed earlier and smaller initial contraction, and delayed and greater subsequent expansion. Bottom portions were reverse. Amalgam expansion seemed uniform in both vertical and transversal directions in individual portions. Transversal expansion of the top layers really affecting marginal closure of filling was greater than vertical expansion of the whole length previously used.

Residual mercury content was highest in top portions and lowest in bottom portions. Hardness was, however, lowest in the bottom portions with the lowest mercury content and highest in the top portions.

* Tokyo Medical and Dental University

放射性医薬品の品質および試験法に関する研究 (第1報) ^{131}I および ^{125}I 製剤のペーパークロマトグラ

フィー

浦久保五郎, 城戸靖雅, 長谷川明: *Radioisotope*, 投稿中

純度試験を目的として, ^{131}I および ^{125}I の種々の製剤について種々の展開溶媒を用いてペーパークロマトグラフィーを行なった。

実験に用いた種々の溶媒のうち, 次のものがこれらの試験に好適であることを知った。

放射性ヨウ化ナトリウム注射液およびカプセルについては, エタノール・水・ベンゼン (65:35:1) およびメタノール・水 (75:25)。

放射性トリヨードサイロニンについては, *n*-ブタノール, ジオキサン (4:1) を 2N-炭酸アンモニウムで飽和したもの。

放射性オルトヨウ化馬尿酸ナトリウムについては, *n*-ブタノール・エタノール (4:1) を 2N 炭酸アンモニウムで飽和したもの。

放射性医薬品 ^{125}I , ^{131}I 製剤の γ 線測定における各種溶媒の吸収について

浦久保五郎, 長谷川明: 薬剤学, 24, 45 (1964)

放射性医薬品の規格試験のうち定量法には井戸型シンチレーション計数装置を用いる γ 線測定が行なわれるが, このとき用いる各種溶媒が ^{125}I および ^{131}I の γ 線計数に及ぼす吸収の影響を実測した。

その結果, ^{131}I に対してはそれほどの相異を示さないが, ^{125}I の γ 線に対しては溶媒の相異による計数値への影響は大きなものがあることがわかった。それで ^{125}I の製剤の定量において, 標準品と試料との比較を正確に行なうには, 必ず同じ溶媒を用いる必要がある。

^{125}I に対する水中および空気中の最大許容濃度の試算について

浦久保五郎, 城戸靖雅: *Radioisotope*, 13, 488 (1964)

X線および軟 γ 線のみを放射し, 適当な半減期をもつ長所から, 放射性医薬品として ^{125}I の価値が注目されて来たが, 本核種の許容量については, わが国を初め, 諸外国で制定されている許容量表には記載がない。そこで ICRP 勧告の算出方法にしたがい, 職業人に対する各種臓器 および全身を Reference Organ とする ^{125}I の水中 および空気中の最大許容濃度を試算した。

試算にあたって必要な数値は ICRP 勧告 (1959年) および種々文献値を用い, 文献に記載のなかったもの

は ICRP 勧告にしたがってそれぞれ算出した。

各種臓器および全身について算出した結果を Table に示す。

Table Maximum permissible concentrations of ^{125}I in air and in water for occupational exposure

Organs of reference	Maximum permissible concentrations ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)			
	For 40 hour week		For 168 hour week	
	(MPC) _w	(MPC) _a	(MPC) _w	(MPC) _a
Thyroid	7×10^{-6}	1×10^{-6}	3×10^{-6}	4×10^{-9}
Total body	7×10^{-3}	1×10^{-6}	2×10^{-3}	3×10^{-7}
Liver	2×10^{-2}	4×10^{-6}	9×10^{-3}	1×10^{-6}
Kidney	2×10^{-2}	3×10^{-6}	8×10^{-3}	1×10^{-6}
Spleen	7×10^{-2}	1×10^{-5}	2×10^{-2}	3×10^{-6}
Testes	9×10^{-3}	1×10^{-6}	3×10^{-3}	4×10^{-7}

工場排水の放射化学的試験 (I) 工場排水分布調査のための水中 ^{131}I の簡易測定

亀谷勝昭, 浦久保五郎: 衛生化学, 11, 65 (1965)

工場排水の河川水中への分布を測定するために, 排水中に ^{131}I を混入して, 河川水中の放射能の強さを測定することを考案し, そのため種々の水中の ^{131}I の簡易で迅速な測定方法を検討した。

測定方法は, 試料水に carrier として KI を加え, 酸性にして硝酸銀溶液を加えて I を沈でんさせ, 沈でんを集めて 50% NaI 溶液に再び溶かし, ウェルタイプシンチレーション計数装置で γ 線を計数するものである。

蒸留水, 河川水, 工場排水など種々の条件の水を試料としてこの方法による ^{131}I の回収率について実験を行なった結果, 回収率としては約 10% の低下はあるが, ふれはさほどみられず, 工場排水分布の調査のためにはこの方法を充分用い得ることを知った。

γ 線照射による羊かんの防かび実験

浦久保五郎, 亀谷勝昭, 宇田川俊一: 食品衛生学雑誌, 6, 24 (1965)

合成樹脂製容器に収められた羊かんに ^{60}Co γ 線を照射して, かびの生育を防止し得るか否かを実験した。

155,000 r の線量でかなり羊かんが保存でき, 775,000 r 照射した羊かんでは 1 カ月ふらん器中に放置しても, かびの生育は殆どみられなかった。糖含量の多い食品などによく生育する *Torula sacchari* Corda に対しても γ 線の効果が明らかにみられた。

また照射によって羊かんは官能試験的に変化はない。

原子力潜水艦と放射能汚染

浦久保五郎: メディカルカルチュア, 6, 980 (1964)

原子力潜水艦による放射性物質の放出, 核種と量を想定し, 海水の汚染から人体までの関係や許容量などの議論を行ない, 原子力潜水艦の寄港が安全か否かという問題について紹介した。図 1, 表 3, 文献 2。

Uptake of Free Fatty Acids by Ehrlich Ascites Tumor Cells.

Arthur A. SPECTOR, Akira TANAKA: *Federation Proc.*, 23, 1017 (1964); Arthur A. SPECTOR, Daniel STEINBERG and Akira TANAKA: *J. Biol. Chem.*, 240, 1032 (1965)

Plasma free fatty acid (FFA) がアルブミンから細胞へ輸送される機序を明らかにするために一般哺乳動物の細胞によく似た metabolic pattern をもつエーリッヒ腹水癌細胞を実験材料として研究を行なった。

FFA uptake それ自体と FFA の代謝とを区別するため, 一般脂肪酸として palmitic acid- ^{14}C を用い, 脂肪酸類似体としては 3, 3, 12, 12-tetramethylmyristic acid- ^3H (TMM) を用いて比較をおこなった。

その結果 FFA は急速にアルブミンからエーリッヒ腹水癌細胞へ輸送され, 1 分間以内で細胞内の unesterified palmitate の含量は平衡状態に達し, 更に 1 時間の incubation では含量は僅に上昇した。

これに対し TMM の uptake は急速であるが, エステル化の速度はおそく細胞内の unesterified TMM の含量は 1 時間内に徐々に増加した。

細胞に 1 分間で取り込まれた FFA の含量の少なくとも 50% は可逆的に結合しているものと考えられる。

FFA uptake の量は細胞外の (FFA-アルブミン) のモル比 (V) によってきまるが一定の V では FFA の全濃度にはそれ程影響されなかった。

代謝結抗物質や脂質代謝に関係するホルモンやブドウ糖の添加は 1 時間の FFA uptake に殆ど効果を示さなかったが, アルブミンが存在しなくても細胞は palmitate を取り込み, その量はアルブミンが存在するときの取り込みと同程度であった。しかしアルブミンが取り込みを容易にするという考えを無視するわけにはいかない。FFA は可逆的にアルブミンから細胞表面かその近辺の結合部位に輸送され, FFA が利用される前に nonexchangeable pool に移行するものと考えられるが nonexchangeable pool における FFA

の蓄積は代謝のおそい TMM についてのみ観察された。

Studies on the Formation of Biotin from Desthiobiotin and Sulfate in *Saccharomyces cerevisiae*. I. On Biotin Formation from Desthiobiotin by Washed Cell Suspension of Yeast

Toshio NIIMURA, Takao SUZUKI and Yoshikazu SAHASHI: *J. Vitaminology*, 10, 218 (1964)

本誌 81 号抄録の「*Saccharomyces cerevisiae* 菌浮遊液によるデスチオビオチンよりビオチンの生合成」と同じ。

Studies on the Formation of Biotin from Desthiobiotin and Sulfate in *Saccharomyces cerevisiae*. II. On Sulfur Sources of Biotin Formation by Washed Cell Suspension of Yeast.

Toshio NIIMURA, Takao SUZUKI and Yoshikazu SAHASHI: *J. Vitaminology*, 10, 224 (1964)

本誌 81 号抄録中の「*Saccharomyces cerevisiae* 菌浮遊液によるデスチオビオチンよりビオチンの生合成 (II) ビオチン生合成における硫黄源」と同じ。

Studies on the Formation of Biotin from Desthiobiotin and Sulfate in *Saccharomyces cerevisiae*. III. Isotopic Studies on Biotin Formation from Desthiobiotin and ^{35}S -Labelled Sulfate by Washed Cell Suspension of Yeast.

Toshio NIIMURA, Takao SUZUKI and Yoshikazu SAHASHI*: *J. Vitaminology*, 10, 231 (1964)

本誌 82 号抄録中の「*Saccharomyces cerevisiae* 菌浮遊液によるデスチオビオチンよりビオチンの生合成 (III) ビオチン生合成における硫黄源 (2) ^{35}S 標識硫酸と反応した菌体の ^{35}S 分布」および「*Saccharomyces cerevisiae* 菌浮遊液によるデスチオビオチンよりビオチンの生合成 (VI) ビオチン生合成における硫黄源 (5) ^{35}S -メチオニンより ^{35}S -ビオチンの生合成」と同じ。

A Study of Absorption Mechanism of Amino Acids through Intestinal Wall. — Exchange Reaction of L-Histidine and L-Methionine. —

Kenshu MOCHIDA, Kazuko SAKURAI* and Masami SUDA: *J. Biochemistry*, 57, 497 (1965)

In this report, using everted sac of rat intestine *in vitro*, a stimulating effect of methionine

on the release of histidine was observed, and the mechanism of the exchange process was analyzed. Evidence is presented that the inhibition of histidine transport by methionine was the result of an intra-cellular exchange reaction between these two amino acids.

1. Using everted rat intestine, an accelerated release of histidine from the serosa to the mucosa was observed on addition of methionine to the external medium.

2. When intestinal segments prepacked with histidine were incubated with methionine, a rapid release of histidine took place and simultaneously the rate of transfer of methionine into the tissue was markedly enhanced. There was rapid exchange diffusion between histidine in the tissue and methionine in the medium.

3. The tissue segments were allowed to equilibrate with cold histidine and then brought into contact with histidine C^{14} and the rate of accumulation of radioactivity was measured with time. The accumulation curve increased linearly during the first minute and then sloped off to the final specific activity. From the bi-phasic shape of the curve it was assumed that in the intestinal tissue there are at least two compartments, the first with rapid exchangeability and the second with a slow accumulation process. Furthermore, the rapid exchange reaction was shown to be not coupled with an energy yielding system, and an interesting difference in the modes of inhibition of methionine and DNP is that, the former acts as a potent releaser while the latter acts as an inhibitor of the accumulating process.

4. In the presence of methionine, the accumulation of C^{14} into the first compartment was not impaired, while the total amount of histidine decreased, and further accumulation of histidine C^{14} was remarkably reduced.

5. From kinetic data, it seems that one-third of the histidine in the tissue might be localized in the first compartment, in which exchange diffusion takes place very rapidly.

6. Interference between histidine and methionine could be interpreted on the basis of exchange diffusion at the surface of the cell membrane.

7. The accumulation process in the second

compartment was inhibited by DNP, but no effect of DNP on the rapid exchange process was detected. DNP, unlike methionine, did not cause release of prepacked histidine.

8. Possible mechanisms for the compartmentalization of the exchangeable amino acid and the accumulating process are discussed.

* The Division of Metabolism, the Institute for Protein Research, University Osaka

アザウラシルおよびアザチミンの作用により大腸菌培養液中に蓄積する核酸代謝産物

足立 透, 南原精一, 朝比奈正人: ビタミン, 31, 4 (1965)

Azauracil および Azathymine の *E. coli* B に対する作用をみるため増殖阻害後蓄積された培地中の核酸代謝産物を, 主として塩基およびその Nucleoside を中心としてイオン交換樹脂カラムクロマトグラフィーにより分離を行なった。

実験方法は *E. coli* B を Azauracil または Azathymine の $5 \times 10^{-4} M$ 濃度を含む 2 l 中で 25° , 24 時間振盪培養を行ない, 遠心分離し, 培養液中の核酸関連物質を活性炭カラムに吸着させ, 2% 濃アンモニア水を含む 50% エタノール溶液で溶出し, 濃縮後分析試料とする。次いで試料を Dowex 1×2 (Cl 型) のカラムを用いて種々の溶離剤で溶出する。

各フラクションについて紫外吸収スペクトルなどで分析した結果, Azauracil 添加培養液中では多量の Azauridine, Orotic acid の蓄積することがよく知られているが, この実験でもこれを確かめた。また Orotidylic acid と考えられる物質を認めたのも文献

と一致する。

これに反し Azathymine の存在で培養したばあいには Azathymine riboside および deoxyriboside は検出されなかったが, 比較的多量の Uracil と Hypoxanthine を検出した。このことは Azathymine の作用機作を暗示しているものと思われる。

熱帯魚グッピーによるパラチオンおよびシアン化カリウムの定量とパラチオンの LD_{50} およびシアン化カリウムの ED_{50}

長沢佳熊, 越村栄之助, 福田秀男: 分析化学に投稿予定

水中に含まれるパラチオン, シアン化カリウム等の毒物について, 熱帯魚グッピーを4群準備し, 2群を標準品群, 他の2群を試料群とし, パラチオンでは死亡数, シアン化カリウムでは運動不能になったものの数をそれぞれプロビットに変換して計算を行なった。パラチオンでは1群約20~25匹, 高用量 0.0562 ppm, 低用量 0.0375 ppm (用量比 1.5) で検定を行なった結果, 効価比 0.92 (実際効価比 1.00) 信頼限界 54.4~156% ($p=0.05$), シアン化カリウムでは1群20匹, 高用量 0.800 ppm, 低用量 0.7272 ppm (用量比 1.1) で検定を行なった結果, 効価比 0.98~1.00 (実際効価比 1.00) 信頼限界は最も良くないと思われるものでは 90.8~108% ($p=0.05$) であった。パラチオンの LD_{50} は 24~48 時間では 0.044~0.032 ppm, 信頼限界は 79.8~124%, 83.0~133%, シアン化カリウムの ED_{50} は 1 時間 30 分~2 時間 45 分では 0.767~0.709 ppm, 信頼限界は 88.8~111%, 92.1~107% であった。

講演要旨

辻 章夫, 立沢政義, 河合 聡, 北条正躬, 中村晃忠, 和田秋枝, 加藤せえ, 小滝美和子: 電熱鎮痛剤中のスルピリン, アミノピリンアセトアミドフェノールの定量法

第 19 回日本薬学大会 (1964. 4. 4)

辻 章夫, 中村晃忠: 芳香族ニトロ化合物の呈色反応—フェニルアセトニトリルによる呈色

日本分析化学会第 13 年会 (1963. 9. 30)

芳香族ニトロ化合物は, 活性メチレンを持つ化合物の一つである。phenylacetone (I) と dimethylformamide (DMF) 中アルカリ性で反応し, 黄色から青にわたる広範な色を呈する。62 種のニトロ化合物について, スポットテストの条件で, 色, 確認限界, $\lambda_{\max}$ を求め, さらに nitrobenzene (II), *p*-halogenonitrobenzene (IV) の呈色反応機構を検討し, (III) の定量条件を確立した。電子吸引性基を持つニトロ化合物, 特にオルト, パラ置換体は鋭敏に赤から青に呈色, 電子供与性基を持つものは黄から赤に呈色した。*o*-dinitrobenzene は最も鋭敏で検出限界は $0.1 \mu\text{g}$, $\lambda_{\max} 600 \text{ m}\mu$ であった。

柴崎利雄, 鯉淵昌信, 和田悠紀子: 混合製剤中のアセチルサリチル酸の吸光光度法による定量

日本分析化学会第 13 年会 (1964. 9. 28)

分析化学第 12 巻 第 4 号において“*o*-ヒドロキシカルボニル化合物のホウ素キレートケイ光”を報告したが, この反応を吸光光度法に利用し, 感冒薬中のアセチルサリチル酸の定量を行なった。

大野昌子: 麻薬のガスクロマトグラフィーについて

第 20 回日本薬学大会 (1965. 4. 6)

本誌報文中の同題目のものと同一。

朝比奈晴世: ヘロインの検出法

第 20 回日本薬学大会, 衛生化学, 公衆衛生部会シンポジウム“麻薬に関する諸問題——特にモルヒネを中心として” (1965. 4. 6)

本誌抄録中の同題目のものと同一。

朝比奈晴世: ヘロインの検出法 麻薬に関する諸問題——特にモルヒネを中心として

第 20 回日本薬学大会, 衛生化学: 公衆衛生部会シンポジウム (1965. 4. 6)

本誌抄録中の同題目のものと同一。

朝比奈正人, 小林 正: 日本薬局方ビタミン A 定量法の改定について

第 92 回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1964. 11. 27)

日本薬局方 (肝油) のビタミン A 定量法中の計算式が近く改定されることになったので, その科学的根拠を, 文献のデータを参照しながら解説し, また理論的な考察を行なった。換算係数の改定, 三点補正法の原理, f の計算式の改定, f の規定について, 吸収が直線的でない物質の混在に対する考察, ビタミン A 異性体の影響, 英国全油法との比較等にわけて証した。

なおこの講演の要旨は大阪医薬品協会会報 (昭和 40 年 3 月・第 194 号) にのっている。

朝比奈正人, 小林 正: ビタミン A 定量法の検討 (第 1 報) BP シクロヘキサン全油法におけるネオビタミン A の影響

第 92 回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1964. 11. 27)

各国薬局方 A 定量法のうち同じイソプロパノール不けん化物補正法を採用しながら補正係数および換算係数において異なる USP XVI, DAB VI, JP VII の三法についての neo-A 混在時の影響はすでに検討し, USP XVI 法による定量値が生物学的効力値にもっとも近似した値をあたえることをすでに報告した (ビタミン, 28, 144, 1963)。今回は同一原理にもとづくがその方法において前三法と異なる BP 法について同様の検討を行なった。BP 法とは比較的純粋な試料にたいしてはシクロヘキサン全油法を適用し, このときの検液の吸収極大または補正係数が一定限度を超えるとときには USP XVI 法と同じイソプロパノール不けん化物法を適用する方法である。1960 年に採用された本法は 1963 年に全油法のみ測定波長, 補正係数の計算式が改定された。著者は純粋な all-trans-A アセテートおよび neo-A アセテートをシクロヘキサンに溶かし, 両者の重量比が 9:1~0:10 になるように混合した検液を作り, これらの BP 1960 法および BP 1963 法による A 量値と計算より得た生物学的効力値との差を求めて次の結論を得た。

(1) 9:1~5:5 の検液についてはシクロヘキサン全油法が適用され, 定量値と計算値の差は BP 1960 法では +0.9~+1.7%, BP 1963 法では +1.7~+

5.3%であった。

(2) 4:6~0:10の検液では両法とも全油法の適用外であった。

朝比奈正人, 小林 正: ビタミンA定量法の検討
(第2報) 一般試料の USP XVI 法および BP 法による
ビタミンA定量値の比較

第92回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1964.
11.27)

斎藤 (ビタミン 29, 220, 1964) は USP XVI, BP 1960 および 1963 の三法がいずれも all-trans-A の恒数を基礎にした定量法であるにもかかわらず一般試料について定量するとき USP XVI 法による値が BP 1960 法による値と比べて約 3%, BP 1963 法による値と比べて約 5%低くなると報告している。著者らも一般試料について前記三法による定量値の比較を行ない、次の結果を得た。

	USP XVI	BP 1960	BP 1963
衛試A油標準品	100	101.5	101.8
合成A油 (6種平均)	100	99.0	101.7
肝油 (4種平均)	100	100.1	103.5

全試料の不けん化物について薄層クロマトグラフィーを行なったところ、衛試A油標準品を除いてすべて all-trans-A の他に neo-A のスポットを確認した。以上の結果より大体次の結論が得られる。

(1) 衛試A油標準品の USP XVI 法による定量値が BP 2法に比べて少し低いのは不けん化物抽出操作時の損失によるためである。

(2) 肝油試料の BP 1963 法による定量値が他法による定量値と比べて少し高いのは neo-A の影響によるためである。

朝比奈正人, 小林 正: ビタミンA定量法の検討
(第3報) 長期保存試料のアルミナクロマトグラフィー前後のビタミンA定量値の比較

第92回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1964.
11.27)

A定量法において neo-A 混在時の影響をいかに解決するかということは最大の問題点であるが、前報までの検討でほとんど解決し得たと考える。本報ではもう一つの大きな問題点であるA効力はないが測定波長間で非直線性の吸収スペクトルを示すゆえに定量を妨害する不純物の影響をいかに解決するかという問題の検討を行なった。この種不純物は neo-A の場合と異なり、アルミナクロマトによりAとの分離が容易であ

る。そこで著者らは長期保存の各種試料合計 21 種についてアルミナクロマト前後のA定量値を比較することにより定量妨害性不純物の存在を調べたところ、少数の試料のクロマト後の定量値がクロマト前に比べて若干 (その程度は非常に小さい) 高くなった以外はクロマト前後の定量値は誤差範囲にあった。この結果より考えて日局A定量法改定にあたってアルミナクロマト法の併用を考慮する必要はないのではなかろうか。

太幡利一: 製剤中のビタミンAの定量にあたり Morton-Stubs 法による補正値を過補正させる因子としてのトコフェロールの除去法について

日本ビタミン学会第17回大会 (1965.5.12)

USP XVI または BP ではビタミンA (V.A) の測定を行なうに当って、Morton Stubs 補正法を採用しているが、その補正値の限界をきめている。それは製剤の保存中妨害物質が多くできてきたり処方によりまたは、製剤原料によって、妨害物質が多く混在している場合、真の値を示さない例が多いからである。演者らは、V.A に対して、重量比として 50 倍以上のトコフェロールを含む製剤の場合、高い過補正が起こって、f 値がマイナスを示すことさえあることを指摘し、報告した。(1960年)

ところが、アルミナを強アルカリで処理したカラムは、n-ヘキサン溶液でトコフェロールを強く吸着し、V.A をほとんど吸着しない性質があるので、325 mμにおける吸光度はほとんど変化せず f 値のみを高くすることができることから、トコフェロールの影響を除くことができることを認めた。

この方法によれば、カロチン、ビタミンD、およびコレステロールなども同時に吸着されることなしに誘出してくるので、これらを除く目的には、再クロマトをする必要がある。特にビタミンD定量時のトコフェロールの妨害も、この方法との組合わせにより除くことができるので、本法はこの方面にも応用が可能である。

太幡利一, 荒川武夫: オール・トランス型 V.A の異性化促進を起こす一因子について、およびその測定のための吸収蛍光光度計の試作検討

日本ビタミン学会第17回大会 (1965.5.12)

製剤用原料としてのオールトランスAの、異性化による生理的効果の低下については、すでに多くの報告がある。従って製剤に当っては、異性化を起こす因子は最小限にとどめなければならない。その目的で演者等はその異性化の過程の追及を行なっているが、今回は、その異性化を促進させる因子と思われるものとし

て、肝臓内成分の一つである phospholipid を分離しオールトランスビタミンAと混和して、40°に加温保存することにより、異常にマレイン価を増大させることができた。従って肝油製造に当っての異性化の促進因子として、phospholipid が大きな役割を果たしていることを認めた。その異性化の過程を観察するためにビタミンAのおおのフラクションを、吸光度法と蛍光法のつかいわけにより測定した。兼用器の装置は、サーボモーターによりメータスケール幅を拡大させよみとり誤差およびフラツキを最小限にとどめた。この場合の光源としては、紫外蛍光塗料を塗布した低圧水銀灯を用い、汙光板としては、紫外干渉フィルター（フジ真空試作品）を各種試作して組合わせて用いた。また、測定値をデジタル管（数字指示用放電管）により直読することも試みたが、指示した数値は、現状で±0.5%の誤差があった。光学系は、二光路方式とし、電磁振動スリットにより光の交流化をし、交流増幅を行なうことにより、受光部の感度を増大させて0.01 国際単位/ml の V.A の検出を可能とした。

小林 正：塩化アセチルによるビタミン D₂ の Isotachysterol への異性化反応機構について

第 17 回日本ビタミン学会大会 (1965. 5. 12)

さきにビタミン D₂ が塩化エチレン溶液中塩化アセチルの作用により容易に Isotachysterol に異性化されることを報告したが（ビタミン 30, 219, 1964）今回はこの異性化反応機構をガスクロマトグラフィ（GC）により追及した。まず室温（12°）で D₂ の塩化エチレン溶液に塩化アセチルを作用させ、5, 10, 20, 30, 60, 90 分後（それぞれを反応物 1~6 と呼ぶ）に水酸化ナトリウム液を加えて反応を止め、それぞれ紫外吸収スペクトルを測定した結果 D₂→5, 6-trans-D₂→Isocalciferol→Isotachysterol の経路が予想された。そこでそれぞれの標品について GC による分離確認が可能かどうかを試みたところ、1.5% SE-30 の 0.6×75 cm カラム、カラム温度 220°, キャリアーガス窒素、流速 60 ml/min の条件で分離確認が可能であった。前記各反応物についてこの条件で GC を行なったところ反応物 1~4 よりは D₂ と Isocalciferol、反応物 5 よりは Isocalciferol と Isotachysterol と少量の 5, 6-trans-D₂、反応物 6 よりは Isotachysterol と少量の 5, 6-trans-D₂ が確認された。以上の結果より D₂→Isocalciferol→Isotachysterol の経路で異性化反応が進行することが確認されたが、反応物 5 および 6 で確認された少量の 5, 6-trans-D₂ は反応副産物ではないかと考える。

新村寿夫、鈴木隆男、佐橋佳一：Sacch. cerevisiae におけるデスチオビオチンの摂取とビオチンの生成

日本農芸化学会大会 (1965. 4. 1)

Sacch. cerevisiae 菌浮遊液によるデスチオビオチン (DTB) よりビオチンの生成は、ぶどう糖の添加により促進されるので、DTB の摂取に active な transport が存在するか否かを検討した。数段階のビオチンプラス DTB 含量の菌体と DTB を 1 時間接触させたばあい、ビオチンプラス DTB 含量の少ない菌体ほど DTB を多く摂取し、ほぼ一定のレベルまで達する。DTB の摂取はぶどう糖の添加により非常に促進され、ジニトロフェノールおよびヨード酢酸の添加により抑制される。DTB の摂取にはエネルギー生成の共役が必要と思われる。DTB からビオチンへの転換率はその至適条件において、ぶどう糖を添加した方が約 2.5 倍も高く、ビオチン生成にも力源が必要と思われる。

新村寿夫、鈴木隆男、佐橋佳一：酵母菌体よりビオチン活性物質の分離について

Microbioassay 集談会 (1964. 6. 6)

本誌 82 号抄録の「Saccharomyces cerevisiae 菌浮遊液によるデスチオビオチンよりビオチンの生合成 (V) ビオチン生合成における硫黄源 (4) 酵母菌体中よりビオチン活性物質の分離および同定」と同じ。

南原精一、朝比奈正人：ニコチン酸構造類似体としてのピリダジン化合物の微生物に対する作用

日本ビタミン学会第 17 回大会 (1965. 5. 12)

ニコチン酸 (NiA) の拮抗物質として 3-アセチルピリジン、6-アミノニコチン酸などが知られているが、核がピリジン核以外の化合物はまだあまり知られていない。われわれはピリダジンカルボン酸が NiA の構造類似体であることに着目し、まずピリダジン-3-カルボン酸 (py-3-COOH) を合成し、それが L. arabinosus 17~5, E. coli B にたいし NiA の拮抗物質となるかどうかを調べた。

Roberts・Snell の NiA 定量用培地を用い L. arabinosus 17~5 に対する増殖抑制をみたところ $5 \times 10^{-7} M$ の NiA が存在するばあいの py-3-COOH の 50%抑制濃度は $1.25 \times 10^{-3} M$, $1 \times 10^{-6} M$ のばあいは $2.2 \times 10^{-3} M$, $2 \times 10^{-6} M$ のばあいは $4.4 \times 10^{-3} M$ で拮抗指数を算出すると、それぞれ 2500, 2200, 2200 となり拮抗はせり合い的であることを示した。E. coli B は Yates・Pardee の用いた塩類・ぶどう糖合成培地中で 37° で 24 時間 5 ml のスケールで静置培養し

たところ完全増殖抑制濃度は $1.25 \times 10^{-8} M$ となりこの増殖抑制は NiA により非せり合い的に打ち消され、他のB群ビタミン、金属 (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}), トリプトファンにより回復されなかった。また $5 \times 10^{-4} M$ py-3-COOH による増殖抑制の NiA, NAA の回復効果を $4 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-7} M$ の範囲で比較したが NiA の方が回復力が強かった。

小沢 光*, 百瀬和享*, 名取信策, 小川秀子, 山口一孝: 天然ベンゾキノン誘導体のユビキノン様活性

第19回日本薬学会 (1964. 4. 7)

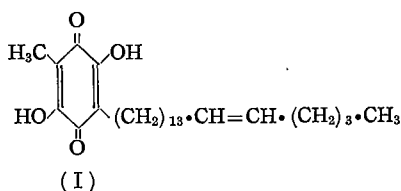
本誌抄録中の同題目のものと同じ。

* 東北大学医学部薬学科

小川秀子, 重久幸子*, 名取信策, 山口一孝: やぶこうじ科植物の benzoquinone 誘導体. I. *maesaquinone* の構造の再確認と dihydromaesaquinone の改良合成

第19回日本薬学会 (1964. 4. 6)

菌類代謝産物およびやぶこうじ科その他の高等植物成分として知られている hydroxybenzoquinone 類が構造の類似する ubiquinone (CoQ) と似た生理活性を示すことが知られたので、やぶこうじ科のイズセンリョウ *Maesa japonica* MORITZI から平本 (薬誌 59, 665 (1939), 62, 460, 464 (1942)) により分離された maesaquinone の平本式 (I) の妥当性を、われわれが helicobasidin の構造研究に当って整理した IR, UV の法則性を応用し、N. M. R から確かめ、また側鎖については酸化物のガスクロを行なって明らかにした。さらに Fieser 法を応用して dihydro 体を合成したところ、天然物からの dihydro 体と一致した。従っ



て (I) 式には Thomson の指摘したような疑問は残らないことになった。

* 国立衛生試験所旧研究生

大本太一*, 西本和光, 伊藤巳代子, 名取信策: 茅根のトリテルペノイドについて (第1報)

日本薬学会関東支部 11 月例会 (1964. 11. 21)

本誌抄録中の Triterpene Methyl Ethers from Rhizome of *Imperata cylindrica* var. *media* と同じ。

* 東邦大学薬学部

H. AGETA,* K. IWATA,* Y. OTAKE*, S. NATORI: New Triterpenoids of the Rearranged Hopane Series from Ferns

IUPAC: International Symposium on the Chemistry of Natural Products (国際天然物化学会議) 1964. 4. 17

ハコネシダ *Adiantum monochamys* の炭化水素の構造については抄録の項を参照。クジャクシダ *Adiantum pedatum* から分離した炭化水素と既報の化合物を含めて、シダ植物の rearranged hopane 系トリテルペンの生合成的相関を明らかにした (Fig. 1)。

* 昭和薬科大学

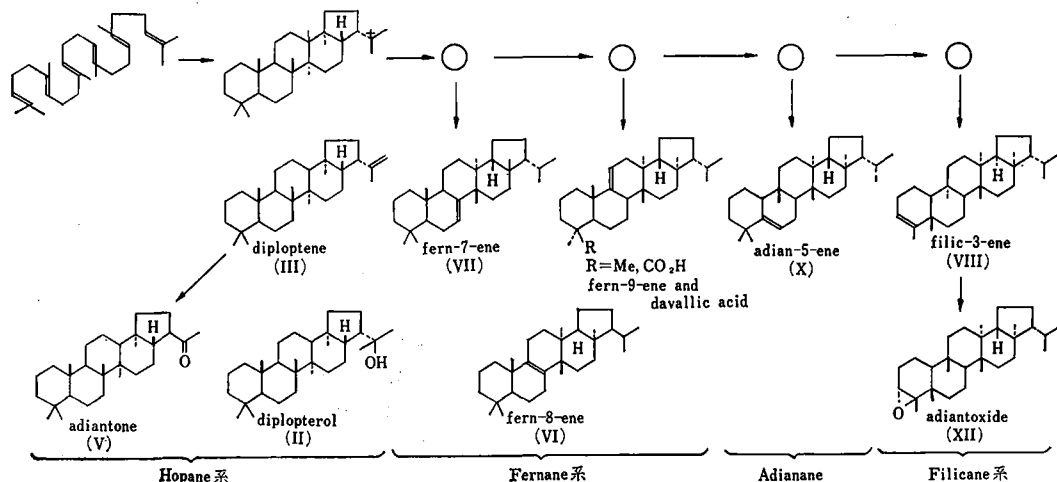


Fig. 1

西本和光, 名取信策: Triterpenoids の silica gel-AgNO₃ mixture による thin-layer chromatography

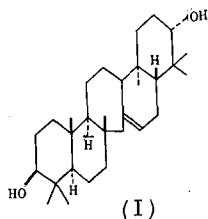
日本生薬学会金沢大会 (1964. 9. 19)

Silica gel-AgNO₃ mixture を用いる thin-layer chromatography (以下 T.L.C.) は olefin 類の分離に有効な方法であるが, これを triterpenoids に応用した報文は見られない. また従来の T.C.C. では同一の function をもち二重結合の位置を異にするものを明らかに分離することは困難な場合が多い. そこで hopane 系化合物 10 種について silica gel-20% AgNO₃ mixture による T.L.C. を行なったところ, 従来の T.L.C. よりすぐれた分離能が認められ, 分子の中央部位に二重結合があるものは R_f が大で, これに反して端部位にあるものは小であることが観察された. さらに triterpene ether についてもすぐれた分離能を認めた. この結果, AgNO₃ mixture を用いる T.L.C. はこれらの化合物の単離精製あるいは同定にかなりの利用度があるものと考ええる.

犬伏康夫*, 津田喜典*, 佐野武弘*, 河口和代*, 上田博之**, 大竹良幸**, 名取信策: 7 員環を有するトリテルペノイド serratenediol の構造と合成

第 8 回天然有機化合物討論会 (1964. 10. 32)

トウゲンバ (*Lycopodium serratum*) その他同属植物に含まれるトリテルペン serratenediol の構造が, 7 員環の C 環を持つ新しい onocerane 系の化合物 (I) であることを明らかにした.



* 大阪大学薬学部 ** 昭和薬科大学

下村 孟, 下村裕子*, 重弘美智子*: 艾葉の生薬学的研究

第 19 回日本薬学会大会 (1964. 45)

艾葉はヨモギまたはオオヨモギの葉を乾燥したもので, 熟艾 (もぐさ) の原料とされるほか収飲および止血薬としても用いられる. 艾葉の研究は成分に関するのみで, 詳しい内部形態についての報告がない. そこで本州, 四国, 九州に普通に見られ熟艾の原料とされるヨモギおよびオオヨモギ, 最も外部形態の似ているユキヨモギ, 参考品としてオトコヨモギおよびイヌヨモギの 5 種について市販熟艾 6 種を対照として剖割を行なった. その結果, これら 5 種の内部形態を明らかにするとともに, 葉体の中央部葉脈付近の横断面およ

び葉体表の表面視鏡検によりそれぞれの鑑別を可能にした. また熟艾は丁字毛と腺毛からなると記載されているが, 市販品中には腺毛は見当らず, 上質の熟艾は丁字毛の中央部分の含量が大である結果を得た.

* 東京薬科大学女子部

近藤竜雄, 川城 巖: p-Nitrobenzenediazonium fluoroborate によるフェノール類の分析 薄層クロマトグラフィーによる検出

第 20 回日本薬学会大会 (1965. 4. 7)

農薬および食品添加物を含むフェノール類の微量分析を目的として, 約 100 種のフェノールについて, その 0.001% メタノール溶液 5 ml に 0.2N 水酸化カリウムメタノール溶液 2 ml と 0.03% p-Nitrobenzenediazonium fluoroborate メタノール溶液 3 ml を加え, 15 分間放置後の呈色について分光光学的に検討した. また, そのフェノール類の一部について微量検出を目的とし, 呈色物質のクロロホルム抽出液を用いて薄層クロマトグラフィーを行なった結果, 1 スポット当たり各フェノールとして 0.05 μg 以下で分離検出できた.

吸着剤: silica gel G, 厚さ 250 μ, 110° で 1 時間乾燥したもの.

展開溶媒: I. シクロヘキサン: クロロホルム (1: 1), II. シクロヘキサン: イソプロピルエーテル: クロロホルム (7: 1: 7)

展開距離: 10 cm, R_f 値: フェノール: I 0.02, II 0.13, チモール: I 0.06, II 0.28, p-メトキシフェノール: I 0.24, II 0.47, 3-BHA: I 0.45, II 0.62, 2-BHA: I 0.38, II 0.59, o-フェニルフェノール: I 0.08, II 0.21, α-ナフトール: I 0.31, II 0.54, β-ナフトール: I 0.17, II 0.39. (食品衛生学雑誌に投稿予定)

神蔵美枝子, 藤井清次: 薄層クロマトグラフィーによる色素の分析 還元成績体によるアゾ色素の確認

第 20 回日本薬学会大会 (1965. 4. 7)

アゾ色素の確認法として用いられる還元試験は, これらの色素について, きわめて有効な方法であると考へ, アゾ色素の還元によって生成したアミン類の薄層クロマトグラフィーによる分離確認を意図し, これを食用アゾ色素に試みた.

水溶性色素は水に溶かし, 油性色素はアルコール溶液として 40% 塩化第一スズ塩酸溶液により熱時還元脱色したのち, この還元液をセルロース末 (Camag) のプレート上にスポットしクロロホルム+メタノール

+水 (1:4:1) などで展開する。ジアゾ成分は展開後のプレートに亜硝酸ナトリウム+塩酸を噴霧したのち1-ナフトール-4-スルホン酸などにより、またアゾ成分からの生成アミンは展開後のプレートにただちにピリジン-2-アルデヒドを噴霧することにより良好な呈色を示した。

神蔵美枝子：薄層クロマトグラフィーによる色素の分析について

第21回日本公衆衛生学会 (1964.9.20)

前報において油性色素の薄層クロマトグラフィーについて検討したが、さらにいままでも分離の困難であったオイルレッド、XO、オイルオレンジ SS、オイルエロー AB および OB の分離を目的とし、併せてこれらをも含めた18種類の油性色素についてシリカゲルのプレートを用い各種の混合溶媒による展開を試みた。とくに酢酸イソアミル + *n*-ヘキサン (15:100) により上記4種類の色素を完全に分離することができた。これらの多成分系混合溶媒によって展開するときの色素の R_f 順位は、単一溶媒による場合とまったく異なり、AB と OB および SS と XO は逆転する。またこの逆転は Trappe 氏の溶媒極性順位においてジエチルエーテル以上の極性のものを混合した場合に起こることを見出した。さらに本法による色素構成成分の分離検出を試みた。

加藤三郎、神蔵美枝子、藤井清次：食品中天然色素の分析について

第20回日本薬学大会 (1965.4.7)

食品中の天然色素および食品着色料としての天然色素が、近年ふたたび着目される傾向にあるので、これらの色素と合成着色料の分別判定は、食品中着色料の試験において必要である。

そこで代表的な天然色素、たとえば、カロチノイド類、クロロフィル類、クルクミンなどについて合成着色料試験におけるこれらの挙動を追及し、さらに薄層クロマトグラフィーによる分離、判定について検討した。

薄層クロマトグラフィーにおいては個々の色素に分離したのち、その R_f、五塩化アンチモン、塩化第一スズ、過酸化水素などによる変化および溶出液の分光スペクトルにより、合成着色料と天然色素とを比較してこれらの判定法とした。

吉村 淳、伊賀宗一郎、八木諄子、野口 衛、柴田 正：錠剤崩壊に関する研究

第20回日本薬学大会 (1965.4.5)

錠剤の崩壊過程をアスピリン錠およびイソニアジド錠を試料とし、Washburn の式を根拠として、液体の毛管侵入という視点から、基礎的研究を行なった。得られた成果は、1) 静止金網法を考案した。2) アスピリン錠の崩壊について検討した結果、粘度と崩壊時間との間に直線関係が成立することを認めた。3) イソニアジド錠の場合は両者の間には直線関係にならないが、これには主薬の溶解性が一部関与していると思われる。4) 界面活性剤は崩壊を抑制しないで、むしろ促進させる。

藤井正道、堀部 隆、菊池 寛：即時硬化レジンの物理的並びに化学的性質について

第16回日本歯科材料器械学会総会 (1964.11.23)

最近出廻っている新種の即時硬化レジンについて、硬化時間、プリネル硬度、たわみ試験による曲げ強さ、弾性係数、重合の際の収縮、紫外線による耐光性、吸水量並びに溶解量について、比較測定を行なった。

(試料) 歯牙充填用即時硬化レジン7種、義歯用レベアーレジン4種の他に仮橋義歯用レジン、レジンセメント、トレー作製用レジン各1種

(結果) *in vitro* における新しい即時硬化レジンの成積では、従来のレジンに比べて優れた点があるがかなりの欠点も認められた。

藤井正道、堀部 隆：即時硬化レジンの変色について

第109回日本歯科材料器械学会例会 (1965.2.16)

新種の即時硬化レジンについて、*in vitro* に於いて変色を重点において硬化時の収縮、および吸水による膨脹、硬度曲げ強さ、吸水及び溶解量、紫外線照射の際の色の变化およびカスクロマトグラフによるモノマーの分析について測定し、若干の変色に関する考察を行なった。試料は充填用レジン7種、repair レジン5種 (国産3種) その他3種につき測定を行なった結果は次の通りである。(1) 合金粉末を混入した Alchem gold, Silver, Spectrum gold, Silver は硬さを増したが、脆くなり曲げ強さが劣化した。(2) glass fiber を混入した chameleon, Meldon-7 は吸水、溶解量を増し、特に chameleon は曲げ強さが弱く見掛けの硬化後も収縮を続け水を吸水して膨脹したが硬化時の重合収縮は補い得なかった。(3) スルフィン酸起媒方式をとる Sevviton は硬化も早く紫外線による変色が最も少なかったが、吸水溶解量はやや多かった。(4) repair 用即時硬化レジン は吸水、溶解量は少なく、強度は充分であるが、紫外線による安定性は

劣っていることが認められた。

堀部 隆, 和久本貞雄*, 佐藤 宏*: 歯科用合金の変色の測定について

第 16 回日本歯科材料器機学会 (1964. 11. 22)

歯科用合金の変色の測定は従来より肉眼的観察により行なわれていたため、色の表現には主観が入ったり照明条件により左右されやすく不明瞭で再現性が少なかった。これらの欠点を除くためカラーアナライザーによって色の表現および変色の程度を数値にて表わすことを研究した。色の測定は島津 Bosh Lomb カラーアナライザーにより、415~685 mμ の光を投射し、反射強度を測定し、JIS 規格に準拠して (x, y, z) Y の値を計算した。

試料は金銀 Pb 合金 14 種、銀合金 14 種、銅合金 9 種、錫アンチモン 2 種につき、飽和硫化水素水 0.1 % 硫化ソーダ、人工唾液 37°, 30 分、1 日 3 日間全漬し、前後の色彩の測定を行なった結果

- (1) カラーアナライザーにより歯科用合金の色および変色の程度を数値的に表現することができた。
- (2) 人工唾液では最も明度の低下が少なく、硫化ソーダ、飽和硫化水素水はほとんど同程度に明度の低下が認めれた。
- (3) 歯科用合金の変色では、明度の低下がかなり多く、色相彩度の変化は少ないことが認められた。

* 東京医科歯科大学歯学部

山手 昇, 柳沢三郎*, 光沢舜明*, 森 正樹**: 大気中の NO, NO₂ ガス濃度の連続測定

第 5 回防災化学研究発表会 (1965. 1. 24)

大気中の微量の NO, NO₂ ガス濃度を自動的に連続分離測定する装置を製作し、実際に大気の測定を連続しておこなった。測定方式は改良 Saltzman 試薬を吸収液とした光電比色法により、30 分間に 1 回の周期で間歇測定をおこない、測定値はこの周期中における平均値として得られる。また光電比色法の電気回路は比率計の方式としたので、吸収液を循環させて、繰返し使用することができる。目盛りは 0~5 ppm で、対数的な目盛特性となるから、低濃度側を読みやすいようになっている。

* 慶応大学工学部 ** 電気化学計器 (株)

山手 昇, 森 正樹*: 大気中の SO₂ ガス濃度の連続測定

第 5 回防災化学研究発表会 (1965. 1. 24)

大気中に存在する微量の SO₂ ガスを連続測定するため、溶液導電率法による測定装置を作り、大気中の SO₂ ガスの連続測定を行った。吸収液として H₂SO₄ によって約 pH 4 の酸性とした 25° における導電率約 25 μv/cm の 0.006% H₂O₂ 水溶液を使用し、これに大気を通じ、含有する SO₂ ガスを吸収させる。吸収された SO₂ は酸化されて H₂SO₄ となり、このため吸収液の導電率が SO₂ ガス濃度に比例して増加する。したがってこの吸収液の導電率増加分を測定することによって、大気中の SO₂ ガス濃度を求めることができる。導電率測定法は四電極法を採用した。測定は 1 時間に 1 回の間歇式で、計器の目盛はスイッチの切換によって 0~1, 0~5 ppm を選ぶことができる。

* 電気化学計器 (株)

山手 昇, 西山正孝*, 津田 耀*: 大気中炭化水素の連続測定記録計について

第 5 回防災化学研究発表会 (1965. 1. 24)

自動車のクランクケースおよび排気管から放出される炭化水素は 1 日車 1000 台当り 0.2~0.4 トンといわれており、都市大気におけるスモッグ形成の要因となっている。演者らは大気中の微量炭化水素の連続測定を目的とし、分析機能をも備えた測定計を試作し、2, 3 の検討を行なった。

* 柳本製作所員

山手 昇, 辻 楠雄, 外村正治: 連続測定記録計による大気汚染に関する調査研究 (第 2 報) 東京都内 3 地点における測定結果 (昭和 39 年 4 月~12 月)

第 20 回日本薬学大会 (1965. 4. 7)

東京都内の霞ヶ関、新宿、板橋の 3 地点において、自動車の排気ガスによる汚染の実態を把握する目的で行なった。

一酸化炭素は自動車の交通量と相関の関係にあった。亜硫酸ガスも交通量と有意義な関係であるが、板橋は工場から排出される亜硫酸ガスに相当影響があらわれている様である。窒素酸化物では、一酸化窒素は交通量や時間について大した変化はみられないが、二酸化窒素は、時間による変化が大きい。浮遊ふんじんは、交通量や建設事業等にも関連はあるが、最も大きい影響を与えたものは気象条件によるものであった。

以上の結果により、大都市の汚染源としての自動車の排気ガスは、重要な部分をしめ、これらの事実を解明することによって、将来の汚染の推定ならびに対策についての重要な研究資料となるものである。

柴崎利雄, 山手 昇, 荒川武夫, 辻 楠雄, 太幡利一: 大気汚染による日光中の赤斑光線量とプロビタミンDよりビタミンDへの転換量

第 17 回日本ビタミン学会 (1965. 5. 12)

昨年オランダ, フランス, 英国, アメリカなどに立ち寄る機会を得たので, 紫外線不足によるD不足に対する各国のとっている対策などについて調査してみた。そして紫外線の強いハワイでさえ市乳中に相当量のエルゴステロールを添加している事実を知り, わが国各地における大気汚染度と, 赤斑紫外線量との関連性について, さらに検討を加える必要性を感じた。昨年は定性的な調査が主体であって等径の石英管中に入れたプロ-Dのアルコール溶液について吸収スペクトルの変化の有無を観察し, その結果を報告した。今回はさらに紫外部の太陽光線の量を定量的に測定し, 日照積算量とプロ-DのDへの転換率と比較検討した結果, 簡便な検出用機器として 260 mμ の吸光度の変化を測定することにより間接的に日照量を知る装置を試作して良好な結果を得た。

池田良雄, 堀内茂友, 川俣一也, 大森義仁, 田中 悟: 薬剤のウサギの胎児に及ぼす影響について (第1報) 正常ウサギの妊娠に関する基礎的研究

第 38 回日本薬理学会総会 (1965. 4. 2)

1962 年以降 各種動物を用い, サリドマイドによる催奇型実験が報告され, なかでもウサギが Phocomelia を作り得るということで注目をあびた。しかし本邦ではウサギを用いた医薬品の催奇型実験は甚だ少ないので, 妊娠動物への薬物投与時期や用量を決定するのに必要な基礎研究を行ない, 本邦産ウサギによるサリドマイドの催奇型作用についても検討を加えた。

ウサギは日本白色種雑系で生後 8 ヶ月以後, 体重 2.5 kg 以上の雌を, 生後 12 ヶ月以上の雄と交配した。

正常ウサギの受胎率は 80% で高率を示し, 平均仔数は 7.8 匹, 30~31 日で出産するものが多く, この結果より実験には妊娠 29 日目で開腹し, 胎児をとり出す方法を採用した。

人工授精実験では, 無処置ウサギでは受胎率は 9.5% と低かったが, 性腺刺激ホルモン (H. C. G) 300 単位注射で 100% の受胎率を示した。しかし産仔数は少なく胎児の吸収死亡が多かった。正常ウサギの産仔死亡率は 1.9% で, 外形奇型は 3.5% 認められた。

池田良雄, 堀内茂友, 川俣一也, 大森義仁, 田中 悟: 薬剤のウサギの胎児に及ぼす影響について (第2報) サリドマイドの胎児に及ぼす影響

薬物の胎児に及ぼす影響は, 従来, 主として催奇型作用という形態学分野から追及されてきているが, 暫次, 生化学的研究も進歩し, この両面より奇形発現機構の解明にかなりの業績があげられるようになってきた。医薬品の胎児に及ぼす影響を検討するにあたりまず従前の方法にならって奇形発現の有無につき実験を行った。

ウサギ (生後 8 ヶ月以上) の妊娠 8~15 日の 8 日間に, サリドマイドの純品粉末を 50 mg/kg, 150 mg/kg, 300 mg/kg, 600 mg/kg 1 日 1 回 5% アラビヤゴム懸独液として, ウサギ用胃ゾンデで強制経口投与し, 対照群には 5% アラビヤゴム液を用い, 各群とも妊娠 29 日目に母体開腹し 胎児の 死亡率, 外形検査, 骨格標本検査等を調べた。

1) 外形検査においては, 各群とも高用量になるにしたがって, 異常仔出現が多くなり内反足, 有茎趾や血腫がみとめられ, 出現場所も, 低用量群では頭部及び上肢であるが, 高用量群になるにしたがい下肢及び尾に多く認められた。

2) 骨格検査においては, サリドマイド投与により頭蓋骨の分割, 縫合異常, 後頭骨に変化がみられ, とくに上肢の骨格主として手の骨の欠損, 発育遅延が著明であったが, 腕の骨の欠損はみとめられず典型的 Phocomelia を認め得なかった。軀幹骨の異常は比較的少なく, 下肢では距骨, 腓骨に欠損や遊離が現われ, 尾骨にも同様に骨の欠損, 癒合, 屈曲等の変化が観察された。これの骨変化は主として, 150 mg 以上の投与群に著明に認められた。

池田良雄, 大森義仁, 吉本浜子, 中尾 健, 平賀興吾, 桐沢義雄, 浦田芳子, 大手基江: Morphine と内分泌 (1) Morphine 連続投与ラット内 分泌臓器の病理組織学的変化, (2) Morphine と副腎皮質機能

第 37 回日本薬理学会総会 (1964. 4. 25)

ラットは morphine の連用により体重の増加が減少し, 興奮性の中毒症状が注射時に認められるようになり, また nalorphine により流涎, 下痢などの症状を現わすようになる。

内分泌臓器では, 副腎の重量増加が著明に現われるとともに, ACTH に対する反応性も減弱した。

また, イヌでは morphine の連続投与により尿中の 17-OHCS, 17-KS の排泄は影響がみられなかったが, ACTH 注射後に現われる尿中 17-OHCS の増加割合は低下した。

田中 悟, 小野田欽一, 近岡昭典, 大森義仁, 池田良雄: 実験的 Atherosclerosis と血清粘度, 血圧, お

よび大動脈の変化 (第2報)

第37回日本薬理学会 (1964.4.26)

雄ウサギを1% cholesterol 食餌で飼育し、約3ヶ月頃から大動脈の atherosclerosis の発現することを認めた。10ヶ月までの観察では、大動脈の内膜の atheroma 変性像が経過と共に増大し、中膜を圧迫するが、結合組織の著明な増殖や石灰化はみられなかった。

血清 cholesterol 値は急速に上昇し実験対照群の15倍位に達するものがあったが、約12週後はほぼその値を保った。

血清粘度も、血清 cholesterol と同様な経過を辿ったが、血圧は全実験期間中、対照と実験群間に差が認められなかった。

池田良雄, 大森義仁, 降矢 強, 中浦慎介: 食用色素 101 号の慢性毒性に関する研究

第38回日本薬理学会 (1965.4.2)

近時食品添加物の人体に及ぼす影響ということが世界的に関心の持たれるようになり、その毒性に関する再検討ということが重要な問題となってきた。我々は、24種のタール系食用色素の内、赤色101号の慢性毒性試験を行ったのでその結果を報告した。

動物はウィスター系ラットを用い、1群20匹、4群を用いた。検体は国家検定に合格したもので、飼料に5.0, 1.0, 0.2%の割合で混入して15ヶ月間ラットに与えたところ、対照と比較しいずれの群においても飼料摂取量および死亡率に著変はないが、5.0および1.0%群において生長抑制がみられた。3, 7月および15ヶ月目において解剖した動物の病理学的所見については、全期を通じて、いずれの濃度のものにおいても肝の著明な重量増加、又15ヶ月例においては5.0および0.2%に各1例に肝腫瘍(腺腫)が認められた。また肉眼的にこのような腫瘍のみられない例においても著明な結節状増殖が認められた。腎においてはいずれにも3ヶ月目から尿細管の著明な変化が現われ15ヶ月目のものでは糸球体の変化が加わっている。

大森義仁, 池田良雄, 高仲 正, 降矢 強: カン入オレンジジュースによる中毒の原因究明について

第38回日本薬理学会 (1965.4.2)

昭和38年8月、39年7月にカン入りオレンジジュースに由来すると考えられる中毒事件が発生した。中毒症状としては嘔吐、下痢、発熱などが主で、中毒を起したカン入りジュースは、いずれも錫含量が大で、対照として用いたジュースの4~5倍の値を示した。

成熟マウス、ラットに各0.5ならびに5mlの検体を経口投与したが軽度の下痢を起した程度で著変を認めなかったがネコに10ml/kgの割合で与えると1時間後頃から嘔吐が現われた。又濃縮して錫含量が増大するとともに症状の発現時間がやや短くなる傾向を認めた。クエン酸ナトリウム錫(錫29.5%含有)をネコに30.4mg/kg以上の経口投与で嘔吐が必発することを認めた。次いでネコに対して症状を現わさないオレンジジュースにクエン酸ナトリウム錫を加えると、ほぼ同様な症状が発現し、硫化水素ガス処理で錫を除くことにより症状は消失するが、この処理液にクエン酸ナトリウム錫の同量を添加すると再び嘔吐が現われた。これらのデータから、カン入りオレンジジュース中毒と錫との関係について考察した。

桑村 司, 重松瑞穂: ウサギにおける細菌性発熱物質による発熱第3峰について (第1報) その生物学的性質 (1)

第30回日本薬理学会関東部会 (1964.6.13)

細菌性発熱物質をウサギに静注するとき、2峰性発熱曲線を示すことはよく知られた事実であるが、更に長時間にわたって体温観察を続けるときには、第2峰が消失するあたりから第3の峰が出現して来るのを見る。この第3峰については未だ文献上記載がない。

今回その生物学的性質について検索した結果、第3峰の出現は、一定用量において、種々の細菌に共通した性質であることが推定され、また、耐性現象も認められることがわかった。

つぎに白血球変動と第3峰との関係を調べたが、ここでは一定の関係を認める成績は得られなかった。

横井泰生*, 桑村 司: 情動による体温変化

第38回日本薬理学会 (1965.4.1)

動物を固定するとき体温が降下するが、Grantはこの現象に対して情動性体温下降という概念を提唱した。ところが古人から人間では精神的影響で体温が上昇することが推定されている。この一見矛盾すのかのように見える事柄に興味をもち、ウサギを用い種々の環境温度で固定器を変更して直腸温、皮膚温ならびにEMGの変動を観察記録して検討した結果、すでに数種の薬物について報告があると同じように、情動にもとずく体温変化もまた環境温度によって決定されるとの見解に達した。

* 東大・薬理

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」は、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39年4月から昭和40年3月までの発表は下記のとおりである。

第35回 (昭和39年4月13日)

1. 避妊薬中の酢酸フェニル水銀の比色定量
医 薬 品 部 鯉 淵 昌 信
2. 混合製剤の分析(第5報)カフェインの比色定量
医 薬 品 部 立 沢 政 義
3. 自動車排気ガスによる大気汚染について
環境衛生化学部 辻 楠 雄
4. 高分子医薬品の分子量規制
大 阪 支 所 吉 村 淳
5. 医薬品の胎児に及ぼす影響
薬 理 部 大 森 義 仁

第36回 (昭和39年5月11日)

1. 4-Chloro および 4-Methoxyrinnoline の N-oxidation について
製 薬 研 究 部 中 島 利 章
2. 阿片アルカロイドの微生物分解について
大 阪 支 所 伊 阪 博
3. 医薬品の妊娠ならびに奇形作用に及ぼす影響の試験について (第1報)
薬 理 部 堀 内 茂 友
4. 内毒素の生理作用
衛 生 微 生 物 部 石 岡 忠 一
5. ヒト屍体肺臓の真菌フローラに関する研究
衛 生 微 生 物 部 倉 田 浩

第37回 (昭和39年6月8日)

1. 薄層クロマトグラフィーによる殺虫剤の分離 (規格のための検討)
医 薬 品 部 平 野 美 枝 子
2. Piperin の定電位電解還元について
療 品 部 佐 藤 寿
3. 包装豆腐の保存性
衛 生 微 生 物 部 鈴 木 昭
4. 天然ベンゾキノン及び関連化合物の Co Q 作用
生 薬 部 名 取 信 策

第38回 (昭和39年7月13日)

1. 動脈硬化症と大動脈中のリン化合物に関する研究
衛 生 微 生 物 部 増 山 裕 子

2. 食品中天然色素の薄層クロマトグラフィー
食 品 添 加 物 部 加 藤 三 郎
3. 芳香異項環 N-オキシド類の一新反応
製 薬 研 究 部 夏 目 幸 子
4. 合成糊料に対する各種酵素の影響について——とくに CMC CMS および MC について
食 品 添 加 物 部 林 敏 夫
5. 塩化アセチルによるビタミンDの化学的異性化
大 阪 支 所 小 林 正

第39回 (昭和39年8月10日)

1. 食品防腐剤の細菌孢子におよぼす影響
衛 生 微 生 物 部 小 島 秩 夫
2. ミルカーによる生乳中への細菌汚染について
衛 生 微 生 物 部 宮 沢 文 雄
3. 大腸菌に対する 6-Azauracil および 6-Azathimine の作用
ビ タ ミ ン 化 学 部 足 立 透
4. トリメチルラウリルアンモニウム 2,4,5-トリクロルフェノキサイドの分析
食 品 部 鹿 島 哲

第40回 (昭和39年9月14日)

1. ガスクロマトグラフィーによるペニシリン類の分析
医 薬 品 部 橋 場 茂 子
2. フェニルアセトニトリルによる芳香族モノニトロ化合物の呈色反応とその機構
医 薬 品 部 中 村 晃 忠
3. ヘパリンの研究——組織ヘパリナーゼについて——
生 物 化 学 部 山 羽 力
4. サリドマイドの代謝
放 射 線 化 学 部 田 中 彰

第41回 (昭和39年10月12日)

1. Morphine と内分泌臓器
薬 理 部 吉 本 浜 子
2. サルにおける赤痢菌感染実験について
衛 生 微 生 物 部 林 長 男
3. 0.1N 硝酸銀液および 0.1N チオシアン酸アンモニウム液の各種標定方法の比較検討
医 薬 品 部 和 田 悠 紀 子
4. 蘇葉の研究(第2報)イソエコマケトンについて
療 品 部 伊 藤 宏
5. Silver Diethyldithiocarbamate (SDDC) による

微量ヒ素の比色定量法について

大 阪 支 所 河 内 敬 朝

6. 栄養剤中のアスコルビン酸の分解

ビタミン化学部 谷 村 顕 雄

第 42 回 (昭和 39 年 11 月 9 日)

1. 4-アミノアンチピリンによるクロルフェノール類の定量 (第 2 報) 薄層クロマトグラフィーによる検出

食 品 部 近 藤 竜 雄

2. モルヒネの比色定量

麻 薬 部 大 野 昌 子

3. 医真菌分離用培地の検討

衛生微生物部 坂 部 フ ミ

4. 成人病とコレステロールの代謝に関する研究 (第 5 報) コレステロール投与休止後の家兎大動脈の変化ならびに血圧、血清コレステロール値及び血清粘度の変化について

薬 理 部 田 中 悟

5. ヤブコウジ科の Benzoquinone 類 Maesaquinone の構造の再確認とその前駆物質について

生 薬 部 小 川 秀 子

6. 赤外線吸収スペクトルによるチューインガムベースの分析について

食品添加物部 原 田 基 夫

第 43 回 (昭和 39 年 12 月 14 日)

1. 赤外線吸収スペクトルによる局方医薬品の Polymorphism に関する研究 (2)

医 薬 品 部 小 山 良 子

2. 食品中微量金属のポーラログラフィーによる定量法の検討

大 阪 支 所 遠 藤 勝

3. 医療技術の改善に関する研究

インスタントアマルガムについて

療 品 部 堀 部 隆

4. 3 Acetyl-4-hydroxycoumarin (AHC) および Dehydroacetic acid (DHA) の抗微生物作用機作 (第 3 報) AHC の酵母 succinate dehydrogenase 抑制

医 薬 品 部 江 島 昭

5. 薄層クロマトグラフィーによる色素の分析 (続報)

食品添加物部 神 蔵 美枝子

6. 薬物の効力及び毒性に及ぼす薬物の代謝活性について

薬 理 部 加 藤 隆 一

第 44 回 (昭和 40 年 1 月 11 日)

1. 径口糖尿病治療薬の作用機序に関する研究

毒 性 部 戸 部 満寿夫

2. 原子吸光分析による食品中の微量水銀の定量

食 品 部 天 野 立 爾

3. ビリダジン化合物の微生物に対する作用

ビタミン化学部 南 原 精 一

4. ニコチン酸の拮抗物質について

ビタミン化学部 朝比奈 正 人

第 45 回 (昭和 40 年 2 月 8 日)

1. ガスクロマトグラフィーによる殺虫剤製剤の定量

医 薬 品 部 河 合 聰

2. 罐入オレンジジュース中への錫の異常溶出の原因について

食 品 部 辰 濃 隆

3. 罐入オレンジジュースによる中毒の原因について

毒 性 部 降 矢 強

4. ヒト屍体肺臓内の真菌フローラ II

検出菌の種類と分布

衛生微生物部 倉 田 浩

所 内 講 演 会

昭和38年度特別研究報告会 (昭和39年6月22日)

1. 制がん剤創製に関する研究

- (1) 試験検体の合成研究 製薬研究部
- (2) 制がん剤の効力試験(I) 衛生微生物部
- (3) 制がん剤の効力試験(II) 薬理部

2. 農薬の衛生上に及ぼす影響に関する研究

- (1) 食品中の残留農薬に関する研究 食品部
- (2) 有機リン剤中毒の治療剤に関する研究 薬理部
- (3) 酵素による農薬試験法の研究 生物化学部

3. 工場排水の化学的処理方法に関する研究

- (1) 工場排水の規整に関する研究 生物化学部

4. 動脈硬化の生化学的研究及び治療剤に関する研究

- (1) 動脈硬化とコレステロール代謝 薬理部
製薬研究部
- (2) 動脈硬化症発生理論に関する研究 衛生微生物部
- (3) ヘパリンと動脈硬化症について 生物化学部

第33回講演会 (昭和39年5月18日)

安定同位元素 O^{18} を利用するヒドロキシアミノ酸の主合成の研究について

東京医科歯科大学 田宮 信男

第34回講演会 (昭和39年6月16日)

放射性 R_b による冠状動脈血流速度の研究

ウェイン大学 Dr. Blümchen

第35回講演会 (昭和39年8月8日)

電荷移動型錯体について

三共高峰研究所 上田 省吾

第36回講演会 (昭和39年9月21日)

融点と凝固点およびその測定法について

ロッッシュ社 石井 輝司

第37回講演会 (昭和39年10月26日)

ビタミンの薄層クロマトグラフィーについて

エーザイ(株) 勝井 五一郎

第38回講演会 (昭和39年11月11日)
(昭和39年11月18日)

分子軌道法について

東京医科歯科大学 金子 主税

第39回講演会 (昭和39年11月27日)

トレースアナリシスにおける分離と濃縮について

東京大学工学部 水池 敦

第40回講演会 (昭和40年1月18日)

微生物 age と生理活性について

東大応微研 柳田 友道

第41回講演会 (昭和40年3月22日)

ド・クメンテーション (文献情報活動) について

癌研 溝口 歌子

国家検定、国家検査等の試験状況報告

総務部業務課

昭和 39 年度（昭和 39 年 4 月～昭和 40 年 3 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 41.1％をしめ、ついでイソニアジド錠、イソニアジド、リンゲル液、2-エチルチオイソニコチナミド錠、2-エチルチオイソニコチナミド、避妊薬（ゼリー剤）の順となり、以上 7 品目で全体の 75.4％におよんでいる。

総件数では、昨年に比し本所は漸減し、支所は漸増であり、全体として 0.9％の減少となっている。

また、製品検査は昨年同様サッカリンナトリウムがもっとも多く、全体の 37.2％をしめ、以下ズルチン、

タール色素の 2 品目を加えると全体の 83.0％におよんでいる。総件数では本所、支所とも横ばいであって全体では昨年に比し 1.3％の増加となっている。

以上のほか、輸入検査（薬品）、特別審査試験がやや増加した以外はいつも昨年度より減少した。このうち昨年に比し著しく減少した輸出検査（昨年度比 99.6％減）および特行試験（昨年度比 68.9％減）はそれぞれ注射筒、注射針の検査の移管および麻薬関係試験の減少によるものである。

なお試験検査全体では 21,582 件で、昨年度に比し 20.7％の減少である。

衛生試験所における検査状況

(昭和 39 年度)

件名	試 験 機 関		合 計	
	東 京	大 阪		
	件	件	件	
国 家 検 定	1,566	1,422	2,988	
国 家 検 査	96	57	153	
製 品 検 査	6,067	6,863	12,930	
輸 出 検 査 (医 療 用 具)	15	0	15	
輸 入 検 査	{ 薬 品	45	137	182
	{ 食 品	366	562	928
特 行 試 験	205	381	586	
一 般 依 頼 試 験	771	561	1,332	
一 斉 取 締 試 験	530	550	1,080	
特 別 審 査 試 験	1,388	0	1,388	
合 計	11,049	10,533	21,582	

国 家

品 名		4			5			6			7			8			9		
		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 損	不 合 格	計
パラアミノサリチル 酸イソニアジド	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
パラアミノサリチル 酸イソニアジド錠	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
パラアミノサリチル 酸イソニアジド顆粒	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イソニアジドスルフ イソミジン錠	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イソニアジドスルフ イソミジン散	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イソニアジドスルフ イソキサゾール錠	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イソニアジドスルフ イソキサゾール散	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-エチル・チオイソ ニコチナミド	東京 大阪	17 7	0 0	17 7	3 13	0 0	3 13	3 9	0 0	3 9	7 7	0 0	7 7	3 8	0 0	3 8	6 —	0 —	6 —
2-エチル・チオイソ ニコチナミド錠	東京 大阪	10 9	0 0	10 9	13 9	0 0	13 9	11 10	0 0	11 10	7 3	0 0	7 3	2 12	0 0	2 12	5 8	0 0	5 8
2-エチル・チオイソ ニコチナミド坐剤	東京 大阪	— 2	— 0	— 2	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— 2	— 0	— 2	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1
避妊薬(ゼリー剤)	東京 大阪	7 —	0 —	7 —	4 —	0 —	4 —	5 —	0 —	5 —	9 —	0 —	9 —	17 —	0 —	17 —	18 —	0 —	18 —
避妊薬(クリーム剤)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
避妊薬(錠剤)	東京 大阪	—	—	—	7 —	0 —	7 —	3 —	0 —	3 —	5 —	0 —	5 —	3 —	0 —	3 —	6 —	0 —	6 —
避妊薬(坐剤)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
避妊薬(親水性坐剤)	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	—	—	—	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	—	—	—	—	—	—
避妊薬(泡発性坐剤)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
避妊薬(泡発性特定)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
避妊薬(液剤)	東京 大阪	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
インシュリン注射液	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	4 —	0 —	4 —	4 —	0 —	4 —	5 —	0 —	5 —	6 —	0 —	6 —	6 —	0 —	6 —
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 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —
イソフエンインシュ リン水性懸濁注射液	東京 大阪	4 —	0 —	4 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	2 —	1 —	3 —	3 —	1 —	4 —

検

定 (No. 2)

昭和 39 年度

10			11			12			1			2			3			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
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
85	00	85	13	00	13	26	00	26	14	00	14	22	00	22	41	00	41	5765	00	5765
46	00	46	18	00	18	43	00	43	32	00	32	24	00	24	76	00	76	6980	00	6980
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	0	6
—	—	—	10	0	10	5	0	5	3	0	3	7	0	7	15	1	16	100	1	101
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	1	0	1
5	0	5	6	0	6	7	0	7	5	0	5	6	0	6	4	0	4	57	0	57
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	—	—	—	1	0	1	8	0	8
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	1	8	3	1	4	9	0	9	3	0	3	3	0	3	5	0	5	57	2	59
1	0	1	2	0	2	—	—	—	—	—	—	1	0	1	1	0	1	11	0	11
2	1	3	2	0	2	2	0	2	2	0	2	2	1	3	2	0	2	26	4	30

国 家

品 名		4			5			6			7			8			9		
		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
グロビン亜鉛インシュリン注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
インシュリン亜鉛水性懸濁注射液	東京 大阪	4 —	0 —	4 —	3 —	0 —	3 —	— —	— —	— —	1 —	1 —	2 —	3 —	0 —	3 —	4 —	0 —	4 —
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 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —
無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 —	0 —	1 —
脳下垂体後葉注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	4 —	0 —	4 —	1 —	0 —	1 —	3 —	0 —	3 —	— —	— —	— —	4 —	0 —	4 —
オキシトシン注射液	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	6 —	0 —	6 —	2 —	0 —	2 —	6 —	0 —	6 —
オキシトシンマレイン酸エルゴメトリン注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —
バソプレシン注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
タンニン酸バソプレシン油性懸濁注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
ヘキシルレゾルシン丸	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
ブドウ糖注射液	東京 大阪	35 79	2 0	37 79	26 75	0 0	26 75	36 83	0 0	36 83	29 68	0 0	29 68	38 61	1 0	39 61	27 60	0 0	27 60
リンゲル液	東京 大阪	4 9	1 0	5 9	7 10	0 0	7 10	7 10	0 0	7 10	8 13	0 0	8 13	3 8	0 0	3 8	6 5	0 0	6 5
ロ ッ ク 液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
転化糖注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
イソニアジド散	東京 大阪	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
イソニアジド顆粒	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬 (エアゾール製剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
イソニアジドスルフイソメゾール散	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
小 計	東京 大阪	142 140	3 0	145 140	104 132	0 0	104 132	116 142	0 0	116 142	146 116	1 0	147 116	112 110	2 1	114 111	136 104	1 0	137 104
合 計		282	3	285	236	0	236	258	0	258	262	1	263	222	3	225	240	1	241

検

定 (No. 3)

昭和 39 年度

10			11			12			1			2			3			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
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0	4	2	0	2	3	0	3	1	0	1	4	0	4	5	0	5	34	1	35
1	0	1	2	0	2	1	0	1	1	0	1	2	0	2	—	—	—	12	0	12
2	0	2	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	11	0	11
1	0	1	—	—	—	2	0	2	—	—	—	1	1	2	0	1	1	16	2	18
1	0	1	2	1	3	5	0	5	4	0	4	1	0	1	2	0	2	32	1	33
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	3	0	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0	2	—	—	—	—	—	—	3	0	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37 71	0 0	37 71	25 61	0 0	25 61	41 71	3 0	44 71	27 45	1 0	28 45	41 60	0 0	41 60	40 83	1 0	41 83	402 817	8 0	410 817
7 15	0 0	7 15	6 9	1 0	7 9	10 6	0 0	10 6	5 6	0 0	5 6	7 8	0 0	7 8	4 10	0 1	4 11	74 109	2 1	76 110
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	3	0	3	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	0	6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1
2	0	2	2	0	2	—	—	—	—	—	—	2	0	2	—	—	—	6	0	6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	0	4	4	0	4
129 123	2 0	131 123	118 106	3 0	121 106	140 125	3 0	143 125	101 78	1 0	102 78	139 105	2 1	141 106	162 138	3 1	165 139	1,545 1,419	21 3	1,566 1,422
252	2	254	224	3	227	265	3	268	179	1	180	244	3	247	300	4	304	1,964	24	2,988

国 家

品 名		4			5			6			7			8			9		
		合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	格	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計
アンプル入栄養剤	東京 大阪	2 13	0 0	2 13	1 14	0 0	1 14	2 10	0 0	2 10	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
日 局 ガ ー ゼ	東京 大阪	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— 2	— 0	— 2	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
日局外サントニン含 有散剤	東京 大阪	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
ヘ ャ ス プ レ ー	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	3 —	0 —	3 —
衛 生 サ ッ ク	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
衛 生 綿	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
日局スルフィソミジ ン錠	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
小 計	東京 大阪	2 15	0 0	2 15	1 15	0 0	1 15	2 12	0 0	2 12	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	3 —	0 —	3 —
合 計		17	0	17	16	0	16	14	0	14	1	0	1	—	—	—	3	0	3

検

査

昭和 39 年度

10			11			12			1			2			3			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
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37	0	37
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	0	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	0	5
14	1	15	15	2	17	10	1	11	17	1	18	22	1	23	—	—	—	78	6	84
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	2	6	4	2	6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	0	9	9	0	9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	1	0	1
14	1	15	15	2	17	10	1	11	17	1	18	22	1	23	4	2	6	88	8	96
—	—	—	2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	0	10	57	0	57
14	1	15	17	2	19	10	1	11	17	1	18	22	1	23	14	2	16	145	8	153

製 品

品 名		4			5			6			7			8			9		
		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
サッカリンナトリウム	東京 大阪	167 103	0 0	167 103	210 175	0 0	210 175	202 140	0 0	202 140	188 223	0 0	188 223	239 173	0 0	239 173	288 170	0 0	288 170
ズ ル チ ン	東京 大阪	118 85	0 5	118 90	102 164	0 0	102 164	121 134	0 0	121 134	69 192	0 1	69 193	105 180	0 0	105 180	141 171	0 0	141 171
タ ー ル 色 素	東京 大阪	74 104	0 0	74 104	93 140	0 0	93 140	75 151	0 1	75 152	68 113	0 0	68 113	136 186	0 2	136 188	68 122	0 2	68 124
ニトロフラゾーン	東京 大阪	— 5	— 0	— 5	— 6	— 0	— 6	— 6	— 0	— 6	— 5	— 0	— 5	— 9	— 0	— 9	— 5	— 0	— 5
ニトロフラゾーン製 剤	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
希釈過酸化ベンゾイ ル	東京 大阪	82 —	0 —	82 —	82 —	0 —	82 —	118 —	0 —	118 —	65 —	0 —	65 —	99 —	0 —	99 —	80 —	0 —	80 —
ニトロフリルアクリ ル酸アミド	東京 大阪	— 28	— 0	— 28	— 25	— 0	— 25	— 31	— 0	— 31	— 31	— 0	— 31	— 38	— 0	— 38	— 27	— 0	— 27
ニトロフリルアクリ ル酸アミド十倍散	東京 大阪	— 28	— 0	— 28	— 14	— 0	— 14	— 10	— 0	— 10	— 19	— 0	— 19	— 21	— 0	— 21	— 22	— 0	— 22
ニトロフリルアクリ ル酸アミドニトロフ ラゾーン混合十倍散	東京 大阪	— 47	— 0	— 47	— 35	— 0	— 35	— 56	— 0	— 56	— 40	— 0	— 40	— 74	— 0	— 74	— 43	— 0	— 43
ソ ル フ ラ ン 散	東京 大阪	— 2	— 0	— 2	— 2	— 0	— 2	— 1	— 0	— 1	— 2	— 0	— 2	— 4	— 0	— 4	— 3	— 0	— 3
保 鮮 フ ラ ス キ ン 末	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
保 鮮 乙 フ ラ ン 末	東京 大阪	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —
小 計	東京 大阪	441 402	0 5	441 407	487 562	0 0	487 562	516 529	0 1	516 530	390 625	0 1	390 626	579 686	0 2	579 688	577 563	0 2	577 565
合 計		843	5	848	1,049	0	1,049	1,045	1	1,046	1,015	1	1,016	1,265	2	1,267	1,140	2	1,142

検

査

昭和 39 年度

10			11			12			1			2			3			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
210	0	210	163	0	163	297	0	297	166	0	166	173	0	173	323	0	323	2,626	0	2,626
214	0	214	190	0	190	289	0	289	134	0	134	183	0	183	197	0	197	2,191	0	2,191
145	0	145	151	0	151	172	0	172	56	0	56	82	0	82	76	0	76	1,338	0	1,338
172	0	172	188	0	188	289	0	289	56	0	56	91	0	91	156	0	156	1,878	6	1,884
96	0	96	68	0	68	130	1	131	62	0	62	123	0	123	73	0	73	1,066	1	1,067
173	0	173	125	0	125	132	0	132	149	0	149	108	0	108	131	0	131	1,634	5	1,639
6	0	6	4	0	4	3	0	3	4	0	4	5	0	5	2	0	2	60	0	60
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	0	90	85	0	85	86	0	86	81	0	81	83	0	83	85	0	85	1,036	0	1,036
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	0	30	7	0	7	8	0	8	10	0	10	29	0	29	36	0	36	300	0	300
—	—	—	—	—	—	4	0	4	—	—	—	39	0	39	55	0	55	212	0	212
60	0	60	30	0	30	47	0	47	50	0	50	26	0	26	40	0	40	548	0	548
3	0	3	2	0	2	3	0	3	1	0	1	2	0	2	2	0	2	27	0	27
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0	2
541	0	541	467	0	467	685	1	686	365	0	365	461	0	461	557	0	557	6,066	1	6,067
658	0	658	546	0	546	775	0	775	404	0	404	483	0	483	619	0	619	6,852	11	6,863
1,199	0	1,199	1,013	0	1,013	1,460	1	1,461	769	0	769	944	0	944	1,176	0	1,176	12,918	12	12,930

国立衛生試験所標準品

総務部, 生物化学部, 食品添加物部

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 (1)

	標 準 品 目	単 位	価 格	使 用 目 的
1	ア ス コ ル ビ ン 酸	1g 入 1本	1,400 ^円	アスコルビン酸散, 同錠, 同注射液, 注射用コルチコトロピンおよび持続性コルチコトロピン注射液の定量法
2	安 息 香 酸 エ ス ト ラ ジ オ ー ル	20 mg 入 1本	1,400	安息香酸エストラジオールの純度試験, 安息香酸エストラジオール注射液の定量法
3	イ ン シ ュ リ ン	20 mg 入 1本	1,300	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, イソフエ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, イソフエンインシュリン水性懸濁注射液の純度試験
4	エ ス ト ラ ジ オ ー ル	20 mg 入 1本	1,100	エストラジオールの純度試験
5	塩 酸 チ ア ミ ン	200 mg 入 1本	1,900	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
6	塩 酸 ピ リ ド キ シ ン	200 mg 入 1本	1,500	塩酸ピリドキシン注射液の定量法
7	含 糖 ペ プ シ ン	20 g 入 1本	1,500	含糖ペプシンのたん白消化力試験
8	ジ ゴ キ シ ン	20 mg 入 1本	1,700	ジゴキシン, 同錠, 同注射液の純度試験
9	血 清 性 性 腺 刺 激 ホ ル モ ン	1,000 単位入 アンプル 1本	5,000	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
10	酢 酸 デ ス オ キ シ コ ル ト ン	20 mg 入 1本	1,200	酢酸デスオキシコルトンの確認試験, 酢酸デスオキシコルトン注射液の定量法
11	ジエチルスチルベストロール	20 mg 入 1本	300	ジエチルスチルベストロール錠, 同注射液の定量法
12	ジ キ タ リ ス	1g 入 アンプル 3本	1,900	ジギタリス, 同末の定量法
13	ジ ギ ト キ シ ン	50 mg 入 1本	2,100	ジギトキシン錠の純度試験, ジギトキシン, 同錠, 同注射液の定量法
14	ジ ゴ キ シ ン	50 mg 入 1本	2,600	ジゴキシン, 同錠, 同注射液の確認試験および定量法
15	酒 石 酸 水 素 エ ピ レ ナ ミ ン	20 mg 入 1本	700	エピレナミンの純度試験
16	酒 石 酸 水 素 ノ ル エ ピ レ ナ ミ ン	20 mg 入 1本	1,300	エピレナミンの純度試験, 酒石酸ノルエピレナミン注射液の定量法
17	胎 盤 性 性 腺 刺 激 ホ ル モ ン	1,000 単位入 アンプル 1本	4,400	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
18	チ ロ ジ ン	500 mg 計 1本	1,100	注射用ヒアルロニダーゼのチロジン含量試験
19	ト ロ ン ビ ン	10 mg 入 2本	2,700	トロロビンの定量法
20	ニコチン酸	500mg 入 1本	1,600	ニコチン酸錠, 同注射液の定量法

日本薬局方標準品 (2)

	標準品目	単位	価格	使用目的
21	ニコチン酸アミド	500 mg 入 1 本	1,500 ^円	ニコチン酸アミド錠, 同注射液の定量法
22	脳下垂体後葉	10 mg 入 2 本	800	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
23	パラアミノペンゾイルグルタミン酸	500 mg 入 1 本	1,600	葉酸, 同錠, 同注射液の定量法
24	ヒアルロニダーゼ	500 mg 入 1 本	1,700	注射用ヒアルロニダーゼの定量法
25	ヘパリンナトリウム	1,200 単位入 アンプル 1 本	1,900	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
26	マレイン酸エルゴメトリン	20 mg 入 アンプル 1 本	1,400	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
27	リボフラビン	200 mg 入 1 本	1,400	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
28	硫酸プロタミン	100 mg 入 1 本	1,600	イソフェンインシュリン水性懸濁注射液の純度試験
29	リン酸ヒスタミン	20 mg 入 アンプル 1 本	600	注射用コルチコトロピンおよび持続性コルチコトロピン注射液の純度試験
30	ルチン	500 mg 入 1 本	1,200	ルチン, 同錠, 同注射液の定量法
31	レセルビン	50 mg 入 1 本	2,000	レセルビン, 同散, 同錠, 同注射液の定量法

国立衛生試験所標準品(1)

	標準品目	単位	価格	使用目的
1	エストロン	20 mg 入 1本	800 ^円	エストロン製品の確認および定量法
2	塩酸チアミン液	1 mg 入 アンプル 10本	500	デカビタミンその他チアミン製品の定量法
3	デスオキシコルトン	20 mg 入 1本	1,500	デスオキシコルトン製品の確認および定量法
4	パレイショデンプン	100 g 入 1本	1,700	パンクレアチン、ジアスターゼ製品のデンプン消化力試験の参考
5	ビタミンA油(ビタミンA検定用)	1 g (10,000単位) 入アンプル 10本	1,600	デカビタミンその他ビタミンA製品の定量法
6	プロゲステロン	10 mg 入 1本	1,200	プロゲステロン製品の確認および定量法
7	プロピオン酸テストステロン	20 mg 入 1本	900	プロピオン酸テストステロン製品の定量法
8	融点測定用 〔アセトアニリド, アセトフェネチジン, カフェイン, スルファニルアミド, スルファピリジン, ワニリン〕	1 g 入 6本	2,700	融点測定用温度計, 同装置の補正
9	アマラノス	1 g 入 1本	300	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のアマランスの確認試験
10	インジゴカルミン	1 g 入 1本	280	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のインジゴカルミンの確認試験
11	エオシン	1 g 入 1本	300	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のエオシンの確認試験
12	エリスロシン	1 g 入 1本	360	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のエリスロシンの確認試験
13	オイルエロー AB	1 g 入 1本	280	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のオイルエロー AB の確認試験
14	オイルエロー OB	1 g 入 1本	300	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のオイルエロー OB の確認試験
15	オイルオレンジ SS	1 g 入 1本	270	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のオイルオレンジ SS の確認試験
16	オイルレッド XO	1 g 入 1本	280	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のオイルレッド XO の確認試験
17	サンセットエロー FCF	1 g 入 1本	290	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のサンセットエロー FCF の確認試験
18	タートラジン	1 g 入 1本	330	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
19	トルイジンレッド	1 g 入 1本	380	外用医薬品, 化粧品および製剤中のトルイジンレッドの確認試験
20	ナフトールエロー S	1 g 入 1本	310	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のナフトールエロー S の確認試験
21	ニューコクシン	1 g 入 1本	330	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
22	パーマネントオレンジ	1 g 入 1本	380	外用医薬品, 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
23	ハンサエロー	1 g 入 1本	380	外用医薬品, 化粧品および製剤中のハンサエローの確認試験

国立衛生試験場標準品(2)

	標準品目	単位	価格	使用目的
24	フロキシソ	1g入 1本	320 ^円	食品、医薬品、化粧品および製剤中のフロキシソの確認試験
25	ボンソー SX	1g入 1本	330	食品、医薬品、化粧品および製剤中のボンソー SX の確認試験
26	ボンソー 3R	1g入 1本	370	粘膜以外の外用医薬品、化粧品および製剤中のボンソー 3R の確認試験
27	ローズベンガル	1g入 1本	370	食品、医薬品、化粧品および製剤中のローズベンガルの確認試験

昭和 39 年度における標準品払出数量

(本 所・大阪支所)

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
アスコルビン酸	460	23	483	融点測定用	40	0	40
安息香酸エストラジオール	1	0	1	リボフラビン	376	1	377
インシュリン	27	2	29	硫酸プロタミン	3	0	3
エストラジオール	18	0	18	リン酸ヒスタミン	0	0	0
エストロン	9	0	9	ルチン	33	0	33
塩酸チアミン	421	16	437	レセルピン	7	2	9
塩酸チアミン液	561	11	572	計	2,779	116	2,895
塩酸ピリドキシン	170	2	172				
含糖ペプシン	17	0	17				
ギトキシソ	0	0	0	アマランス	10	8	18
血清性腺刺激ホルモン	24	0	24	インジゴカルミン	15	7	22
酢酸デスオキシコルトン	12	0	12	エオシン	0	0	0
ジエチルスチルベストロール	10	0	10	エリスロシン	0	0	0
ジキタリス	12	0	12	オイルエローAB	17	2	19
ジギトキシソ	0	0	0	オイルエローOB	17	2	19
ジゴキシソ	0	0	0	オイルオレンジSS	0	0	0
酒石酸水素エビレナミン	0	1	1	オイルレッドXO	17	2	19
酒石酸水素ノルエビレナミン	6	0	6	サンセットエローFCF	15	8	23
胎盤性腺刺激ホルモン	78	1	79	タートラジン	10	8	18
チロシン	3	0	3	トルイジンレッド	10	2	12
デスオキシコルトン	0	0	0	ナフトールエローS	0	0	0
トロピン	1	1	2	ニューコクシン	12	2	14
ニコチン酸	14	9	23	パーマネントオレンジ	11	2	13
ニコチン酸アミド	85	5	90	ハンサエロー	12	2	14
脳下垂体後葉	24	4	28	フロキシソ	0	0	0
パラミノペンゾイルグルタミン酸	39	0	39	ボンソーSX	18	7	25
バレイショデンプン	49	1	50	ボンソー3R	0	0	0
ヒアルロニダーゼ	6	0	6	ローズベンガル	0	0	0
ビタミンA油 (ビタミンA検定用)	182	34	216	計	164	52	216
プロゲステロン	5	0	5				
プロピオン酸テストステロン	0	0	0	合 計	2,943	168	3,111
ヘパリンナトリウム	81	0	81				
マレイン酸エルゴメトリン	5	3	8				

国 立 衛 生 試 験 所

薬用植物栽培試験場報告

昭 和 40 年

ケシ属の染色体数

川谷豊彦・大野忠郎

まえがき ケシ属 *Papaver* はケシ科 *Papaveraceae* に属する1年生, 2年生, または多年生の草本で, 約90種を包含するといわれ, 主としてヨーロッパ, アジア, 北米に分布する。このほかアフリカ, オーストラリアにも産するがその数はきわめて少なく, 中・南米には分布しない。本邦にはただ1種リシリヒナゲシを産する。

ケシ属の染色体数については, TAHARA (1915), LJUNGDAHL (1922), YASUI (1921~1943), KUZMINA (1935), SUGIURA (1931~1944), FABERGÉ (1942~1944), KAWATANI & OHNO (1957), KAWATANI & ASAHINA (1959) などの研究があり, DARLINGTON & WYLIE (1955) は26種を集録し記載している。KAWATANI & OHNO (1957) は32分類群(30種)の染色体数を観察報告した。

著者らはケシ (*P. somniferum*) の品種改良を目的としてその育種材料として広く世界的にしゅう集するとともに, ケシ属のものをも広くしゅう集して植物化学的検索(モルヒネ含有の有無)ならびに細胞遺伝学的研究をも平行して行ってきた。

著者らが1954年に研究開始以来1963年末までの10年間にしゅう集したケシ属植物は延べ914点で, このうち染色体数を観察したものは延べ76点52分類群(46種)であり, うち25分類群(19種)について新しく染色体数を決定し, また5分類群(5種)については従来の染色体数のほか新しい染色体数を観察することができた。これらの一部についてはすでに発表したところであるが, ここにその詳細を報告する。

本研究に対し終始懇篤な指導と激励を与えられた刈米所長に謹んで感謝の意を表する。

実験材料のしゅう集に御協力くださった東京山草会会長 荒川一郎氏, 北海道林務部 俵浩三・長谷川雄七の両氏, 林業試験場札幌支場の鮫島惇一郎博士をはじめ, 国内外の多くの方々, 植物園の各位, ならびに実験の手助けをされた石原活磨元技官, 藤田早苗之助技官, 逸見誠三郎技官をはじめ春日部薬用植物栽培試験場の方々に対し深く感謝の意を表する。

実験材料

供試したケシ属植物延べ76点52分類群(46種)の

入手先は Table 1 のとおりである。外国産のものはすべて種子である。本邦産および千島産のものはそれぞれ種子および生株で譲受先は下記(括弧内は入手年月)のとおりである。

P. alboroseum var. *elongatum* アライトヒナゲシ
荒川一郎氏より分譲 (1962年4月)

P. fauriei リシリヒナゲシ
東京において購入(生株) (1961年11月)
俵 浩三氏より分譲 (1962年7月)
鮫島惇一郎氏より分譲 (1963年9月)
長谷川雄七氏より分譲 (1964年11月)

P. miyabeianum チシマヒナゲシ
東京において購入(生株) (1961年11月)

実験方法

材料植物はすべて播種して栽培するか, または生株を再植して活着を待って正常に生長している植物の根端を用いた。染色体の観察は1956年7月までのものは根端細胞をナワシン液で固定し, フォイルゲン法で染色するパラフィン切片法により, それ以後のものは Tjio & LEVAN 法による根端細胞のおしつぶし法によった。8-oxyquinoline (0.002 mol.) 液処理は3~4時間, 加水分解は N-HCl, 60° で6~8分, 染色は acetic orceine によった。

実験結果

観察決定した染色体数は Table 1 のとおりである。これを整理すれば Table 2 の示すように, 新しく染色体数を決定したもの25分類群(19種), 従来の染色体数のほか新しい染色体数を確認したもの5分類群(5種), また従来の染色体数を確認したもの22分類群(22種)となる。

FEDDE に従いケシ属を *Orthorhoeades*, *Argemone-rhoeades*, *Carinatae*, *Mecones*, *Miltantha*, *Pilosa*, *Macrantha*, *Scapiflora* の8節に分けて染色体数を整理すれば下記のごとくなる。(Sect. 9 *Horrida* に属する唯一つの種 *P. aculeatum* はしゅう集できなかった。また *P. mairei* ($2n=14$), *P. nordhagenianum* ssp. *nordhagenianum* ($2n=56$), *P. pseudo-*

Table 1. Chromosome numbers in *Papaver*

Taxon	Origin	Somatic chromosome number	Date observed	Publication of the authors	Previous determinations $2n$
<i>Papaver</i>					
<i>alboroseum</i> HULT.					
var. <i>elongatum</i> HULT.	Japan	42	April 28, 1962		
<i>alpinum</i> L.	Uppsala	14	Aug. 23, 1955	1957	$n=7$ (LJUNGDAHL 1922)
	Würzburg	14	Aug. 15, 1961		
	Dnepropetrovsk	14	July 14, 1961		
<i>anomalum</i> FEDDE	Uppsala	28	April 30, 1962		
	Uppsala	70	May 11, 1962		
<i>apulum</i> TENORE	Uppsala	14	Aug. 23, 1955	1957	$n=6$ (SUGIURA 1936 a)
<i>argemone</i> L.	Cologne	42	Sept. 3, 1955	1957	12 (BEALE 1939), $n=21$ (SUGIURA 1936 a)
	Rouen	42	May 7, 1962		
<i>arenarium</i> M. BIEB.	Baku	28	May 4, 1962		
<i>atlanticum</i> BALL	Vienna	14	Aug. 29, 1955	1957	$n=7$ (LJUNGDAHL 1922), $n=6, 7$ (SUGIURA 1940)
<i>aurantiacum</i> LOISEL.	Munich	14	Sept. 2, 1955	1957	
<i>bracteatum</i> LINDL.	Cologne	42	Sept. 6, 1955	1957	14 (YASUI 1936 a)
<i>californicum</i> A. GRAY	Dublin	14	Sept. 6, 1955	1957	
	Toronto	14	Aug. 18, 1961		
	Lodz	14	Aug. 23, 1961		
	Giessen	14	Aug. 23, 1961		
<i>caucasicum</i> M. BIEB.	Heidelberg	14	Oct. 23, 1956		
<i>collinum</i> BOGENH.	Nantes	28	Dec. 10, 1956	1957	$n=6$ (SUGIURA 1937 b)
<i>commutatum</i> FISCH.					
et MEY.	Utrecht	14	July 28, 1961		14 (PHILP 1933)
<i>fauriei</i> FEDDE	Japan	56	Nov. 28, 1961		
	Japan	56	Dec. 2, 1963		
<i>floribundum</i> DESF.	Geneva	14	June 13, 1962		$n=7$ (SUGIURA 1940)
<i>glaucum</i> BOISS. et HAUSK.	Uppsala	14	Aug. 2, 1955	1957	$n=7$ (SUGIURA 1931), 14 (KUZMINA 1935)
	Klagenfurt	14	Aug. 2, 1955		
<i>heldreichii</i> BOISS.	Vác-rátót	42	June 25, 1963		$n=7$ (SUGIURA 1940)
<i>hispidum</i> LAM.	Dijon	14	May 12, 1962		
<i>hybridum</i> L.	Dublin	14	Sept. 7, 1955	1957	$n=7$ (LJUNGDAHL 1922)
<i>lateritium</i> KOCH	Berlin-Dahlem	14	Aug. 29, 1955	1957	$n=7$ (LJUNGDAHL 1922)
	Dublin	14	Sept. 7, 1955		
	London	14	Sept. 27, 1955		
<i>lecoquii</i> LAMOTTE	Uppsala	14	Aug. 18, 1955	1957	
<i>macrostomum</i> BOISS.					
et HUET	Erevan	14	May 1, 1962		
<i>mairei</i> BATT.	Munich	14	Sept. 5, 1955	1957	
<i>miyabeianum</i> TATEW.	Japan	42	April 30, 1962		
<i>monanthum</i> TRAUTV.	Munich	14	Sept. 5, 1955	1957	
<i>nordhagenianum</i> LÖVE					
ssp. <i>nordhagenianum</i> LÖVE	Stockholm	56	May 11, 1962		
<i>nudicaule</i> L.	Cologne	14	Sept. 6, 1955	1957	$n=7$ (LJUNGDAHL 1922), 14 (FABERGÉ 1942), 28 (HORN 1938)
	Geneva	14	May 20, 1959		

Taxon	Origin	Somatic chromosome number	Date observed	Publication of the authors	Previous determinations $2n$
<i>oreophilum</i> Rupr.	Rotterdam	14	July 28, 1961		
<i>orientale</i> L.	Munich	14	Sept. 6, 1955	1957	$n=7$ (SUGIURA 1936 a)
	Kassel	42	Aug. 18, 1955	1957, 1959	$n=21$ (TAHARA 1915), 28 (SNOAD 1952)
<i>pavoninum</i> Mey.	Uppsala	12	Aug. 23, 1955	1957	$n=6$ (SUGIURA 1931)
	London	12	Aug. 27, 1955		
<i>persicum</i> Lindl.	Munich	14	Sept. 6, 1955	1957	$n=7$ (LJUNGDAHL 1922)
<i>pilosum</i> Sibth. et Smith	Uppsala	14	Aug. 29, 1955	1957	$n=7$ (SUGIURA 1940), $n=14$ (LJUNGDAHL 1922)
<i>pinnatifidum</i> Moris	Montpellier	28	May 21, 1959		$n=14$ (SUGIURA 1936 a), $n=21$ (SUGIURA 1937 a)
<i>polare</i> Perf.	Humburg	14	Aug. 18, 1955	1957	
<i>pyrenaicum</i> Kern.	Humburg	14	Aug. 29, 1955	1957	
	Dublin	14	Sept. 10, 1955		
<i>pseudocanescens</i> Popov	Uppsala	28	May 2, 1962		
	Moscow	28	May 14, 1962		
<i>pseudo-orientale</i> Medv.	Modena	42	May 14, 1962		
<i>rhoeas</i> L.	Rome	14	Aug. 18, 1955	1957	$n=7$ (TAHARA 1915)
	Wageningen	14	Aug. 29, 1955		
var. <i>latifolium</i>	London	14	Sept. 26, 1956		
<i>rubriaurantiacum</i> DC.	Helsinki	14	Aug. 23, 1955	1957	
	Basle	14	Aug. 29, 1955	1957	
<i>rupifragum</i> Boiss.	Vácrátót	14	June 25, 1963		$n=6$ (SUGIURA 1936 a), 14 (SNOAD 1952)
et Reut.					
var. <i>atlanticum</i> Ball	Helsinki	14	Aug. 23, 1955	1957	
<i>schinzianum</i> Fedde	Braunschweig	14	Dec. 10, 1956	1957	$n=7$ (SUGIURA 1940)
	Tübingen	14	Aug. 21, 1961		
<i>setigerum</i> DC.		44	July 27, 1955		$n=11$ (SUGIURA 1940), $n=22$ (LJUNGDAHL 1922), 44 (KUZMINA 1935)
	Marseilles	44	Oct. 31, 1956		
	Lisbon	44	Nov. 2, 1956		
<i>somniferum</i> L.	Copenhagen	22	Sept. 7, 1955	1957	$n=11$ (TAHARA 1915), 22 (KUZMINA 1935)
	Torino	22	Sept. 14, 1955		
	cult. Japan ("Aichiwase")	22	Sept. 7, 1955		
	cult. Japan ("Ikkanshu")	22	Aug. 6, 1955		
var. <i>album</i> DC.	Rome	22	Sept. 10, 1955		
var. <i>monstrosum</i> Goepf.	Copenhagen	22	Sept. 7, 1955		
var. <i>oleiferum</i> Hort.	Utrecht	22	Sept. 12, 1955		
var. <i>polycepalum</i> Hort.	Berlin-Dahlem	22	Sept. 12, 1955		
<i>tauriculum</i> Boiss.	Dublin	14	Sept. 26, 1956		$n=7$ (LJUNGDAHL 1922)
<i>triniaeifolium</i> Boiss.	Dublin	14	Sept. 22, 1955	1957	$n=14$ (SUGIURA 1940)
<i>umbrosum</i> Hort.	Klagenfurt	14	Sept. 3, 1955	1957	14 (SUGIURA 1931)

Table 2. Summarization of experimental results

Total populations observed	Total taxa (species) observed	Taxa (species) for which first counts are reported	Taxa (species) for which new numbers are observed	Taxa (species) for which similar numbers are verified
76	52 (46)	25 (19)	5 (5)	22 (22)

canescens ($2n=28$) の3種はこの分類から除外した.)
 x は基本数, $2x, 4x, \dots$ はそれぞれ2倍体, 4倍体,
 $\dots$ を示す.

Sect. 1. Orthorhoeades $x=7$ $2x, 4x, 6x$

<i>P. arenarium</i>	28
<i>P. californicum</i>	14
<i>P. collinum</i>	28
<i>P. commutatum</i>	14
<i>P. lecoquii</i>	14
<i>P. pinnatifidum</i>	28, 42
<i>P. rhoeas</i>	14
var. <i>latifolium</i>	14
<i>P. umbrosum</i>	14

Sect. 2. Argemonorhoeades $x=6, 7$ $2x, 6x$

<i>P. apulum</i>	12, 14
<i>P. argemone</i>	12, 42
<i>P. hispidum</i>	14
<i>P. hybridum</i>	14
<i>P. pavoninum</i>	12

Sect. 3. Carinatae $x=7$ $2x$

<i>P. macrostomum</i>	14
-----------------------	----

Sect. 4. Mecones $x=7?, 11$ $2x, 4x$

<i>P. glaucum</i>	14
<i>P. setigerum</i>	22, 44
<i>P. somniferum</i>	22
var. <i>album</i>	22
var. <i>monostrosum</i>	22
var. <i>oleiferum</i>	22
var. <i>polycephalum</i>	22

Sect. 5. Miltantha $x=6, 7$ $2x, 4x$

<i>P. caucasicum</i>	12, 14
<i>P. floribundum</i>	14
<i>P. persicum</i>	14
<i>P. tauricolum</i>	14
<i>P. triniaefolium</i>	14, 28

Sect. 6. Pilosa $x=6, 7$ $2x, 4x, 6x$

<i>P. atlanticum</i>	12, 14
<i>P. heldreichii</i>	14, 42
<i>P. lateritium</i>	14
<i>P. monanthum</i>	14
<i>P. oreophilum</i>	14
<i>P. pilosum</i>	14, 28
<i>P. rupifragum</i>	12, 14
var. <i>atlanticum</i>	14
<i>P. schinzianum</i>	14

Sect. 7. Macrantha $x=7$ $2x, 4x, 6x$

<i>P. bracteatum</i>	14, 42
----------------------	--------

P. orientale 28, 42

P. pseudo-orientale 42

Sect. 8. Scapiflora $x=7$ $2x, 4x, 6x, 8x, 10x$

<i>P. alboroseum</i>	
var. <i>elongatum</i>	42
<i>P. alpinum</i>	14
<i>P. anomalum</i>	28, 70
<i>P. aurantiacum</i>	14
<i>P. fauriei</i>	56
<i>P. miyabeanum</i>	42
<i>P. nudicaule</i>	14, 28
<i>P. polare</i>	14
<i>P. pyrenaicum</i>	14
<i>P. rubriaurantiacum</i>	14

Orthorhoeades 節には $2n=14, 28, 42$ の3群がある.
 基本数 7. 2倍体, 4倍体, 6倍体である.

Argemonorhoeades 節には $2n=12, 14, 42$ の3群がある.
 基本数 6, 7. 2倍体, 6倍体であり, 未だ4倍体を観察しない.

Carinatae 節は7種が知られているが著者らの観察したもの
 は1種のみで $2n=14$. 基本数 7, 2倍体である.

Mecones 節は $2n=22, 44$ の2群がある. 基本数 11.
 2倍体, 4倍体である. SUGIURA (1940) は *P. setigerum*
 ($n=11$) を報告しているが, 著者らは未だこの cytotype
 を見たことがない.

P. glaucum は $2n=14$ で, 7の倍数であることから,
 KUZMINA (1935) は本種がケシの祖先たることを否定すると
 ともに Mecones 節に包含させることを疑問とした.
 また BAZILEVSKAYA (1928), VESSELOVSKAYA (1933) と
 もに本種がケシと雑種をつくらぬことを報じケシとは近縁
 であることを立証した. FULTON (1944) は化学的検索を行
 ない主アルカロイドは rhoeadine と同じものであり, モル
 ヒネその他あへんアルカロイドの含有を認めず, 化学的
 にケシよりもヒナゲシ *P. rhoeas* に近いことを示した.

P. setigerum はモルヒネを含有し, ケシときわめてよく
 交雑して F_1 ($2n=33$) をつくる. F_1 植物は発芽, 稔性とも
 に良好で, F_2 植物には $2n=22, 23, \dots, 43, 44$ のすべての
 染色体数をもつ個体が現われる. F_1, F_2 植物すべてにモル
 ヒネを含有する (ASAHINA *et al.* 1957, KAWATANI 1963).

Miltantha 節には $2n=12, 14, 28$ の3群がある.
 基本数 6, 7. 2倍体, 4倍体である.

Pilosa 節には $2n=12, 14, 28, 42$ の4群がある.
 基本数 6, 7. 2倍体, 4倍体, 6倍体である.

Macrantha 節には $2n=14, 28, 42$ の3群がある.

基本数 7. 2 倍体, 4 倍体, 6 倍体である.

Scapiflora 節には $2n=14, 28, 42, 56, 70$ の 5 群がある. 基本数 7. 2 倍体, 4 倍体, 6 倍体, 8 倍体, 10 倍体に相当する.

Orthorhoeades, Carinatae, Macrantha, Scapiflora の各節は基本数を 7 とする正倍数性を示す. しかして Scapiflora は著しく高次の正倍数性を示している. Argemonorhoeades, Miltantha, Pilosa は基本数を 6, 7 とする倍数性を示すがあまり高次の倍数体はない. 基本数 6 のものは Argemonorhoeades の *P. pavoninum* (2 倍体 $2n=12$) 1 種のみで, SUGIURA (1936 a, b) は *P. pinnatifolia**¹ (4 倍体 $n=12$) を報告している.

以上を要するにケシ属は 6, 7, 11 を基本数とし, $2n=12, 14, 22, 24, 28, 42, 44, 56, 70$ の 9 群がある.

SUGIURA (1940) によればケシ科の染色体数の原始基本数は 3 と 4 で, $n=7$ と $n=11$ をつぎのように説明する.

$$(n=7) = 3+4$$

$$(n=11) = 4+4+3$$

YASUI (1936, 1937) も SUGIURA とは独立に *P. somniferum* ($n=11$) はつぎのようであることを実験によって示した.

$$(n=11) = 4\text{II}+3\text{I}$$

前川 (1954, 1958, 1960, 1963) の進化の機構に関

する新減少説の立場から, つぎのごとく考えることも可能である. すなわち 4 を基本数とする先行倍数性のようなもの $n=4, 8, 12$ があって, これから減数がおこり, $n=3, 7, 11$ の群を生じ, これが倍加して, それぞれ $n=6, 12; n=7, 14, 21, 28, 35; n=11, 22$ が導かれたと考えるのである (Fig. 1). ヨモギ属に見られたように (KAWATANI & OHNO 1964), ケシ属という一つのせまい属内にもすでにいくつかの進化の基本様式が認められるのである.

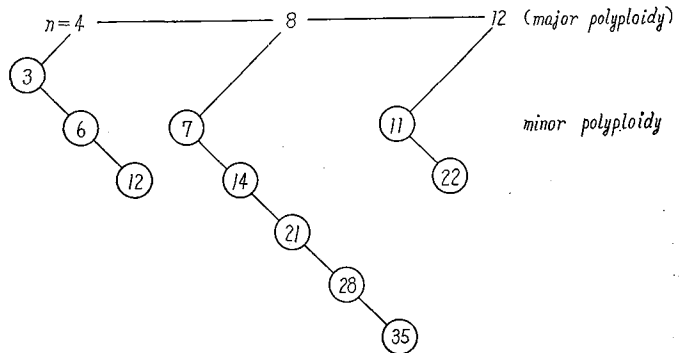


Fig. 1. Phylogenetic relationship with special reference to chromosome numbers in *Papaver* (Neo-reduction theory)

著者らが観察した 52 分類群 (46 種) のケシ属植物における種としての染色体数の分布は Table 3 のとおりである.

Table 3. Distribution of chromosome numbers for species in *Papaver*

Section	Total no. of species observed	Species							Species for which intraspecific differences in ploidy-level are reported
		$2n=12$	$2n=14$	$2n=22$	$2n=28$	$2n=42$	$2n=56$	$2n=70$	
Orthorhoeades	8		5		2				1
Argemonorhoeades	5	1	2						2
Carinatae	1		1						
Mecones	3		1?	1					1
Miltantha	5		3						2
Pilosa	8		4						4
Macrantha	3					1			2
Scapiflora	10		5			2	1		2
not classified	3		1		1		1		
Total	46	1	22	1	3	3	2		14
%		2	48	2	7	7	4		30

各節とも $2n=14$ の種がもっとも多く, 総計では 22 種 (48%), $2n=28, 42$ の種がこれにつぎともに 3 種

(7%), $2n=56$ の種は著しく少なく 2 種 (4%) である. $2n=12$ の種は Argemonorhoeades の *P. pavoni-*

*¹ 本種は Index Kewensis に見当たらない.

num 1種のみである。

種内に広義の倍数性を示すものが総計 14 種あり、Carinatae 節を除く各節に見られる。

このうち正倍数性を示すものが 9 種で、うち ($2n=14, 28$) のものがもっとも多く 3 種ある (Miltantha 節, Pilosa 節, Scapiflora 節におのおの 1 種)。

このほか ($2n=28, 42$) のもの 2 種 (Orthorhoeades 節, Macrantha 節におのおの 1 種), ($2n=14, 42$) のもの 2 種 (Pilosa 節, Macrantha 節におのおの 1 種), ($2n=28, 70$) のもの 1 種 (Scapiflora 節), ($2n=22, 44$) のもの 1 種 (Mecones 節) がある。

種内に異数性の見られたものは 5 種であり、うち ($2n=12, 14$) のものは 4 種 (Argemonorhoeades 節 1 種, Miltantha 節 1 種, Pilosa 節 2 種), ($2n=12, 42$) のもの 1 種 (Argemonorhoeades 節) で、正倍数性を示すものに比しはるかに少ない。

著者らがかつて染色体数を報告した 32 分類群 30 種 (KAWATANI & OHNO 1957) についてペーパークロマトグラフィーによってモルヒネの存否を検定した結果は $n=11$ およびその倍数種の 2 種 (*P. somniferum*, *P. setigerum*) のみにモルヒネの含有を認め、他のすべてのものは $n=6, 7$ を基本数とするものであって、これらにはモルヒネの含有を認めることができなかった (ASAHINA *et al.* 1957)。

本邦に自生する唯一つのケシ属植物リシリヒナゲシ *P. fauriei* ($2n=56$) にはモルヒネの含有を認めない (ASAHINA unpub.).^{*2}

ケシ属は世界で約 90 種あるといわれる。従来まで染色体数既知のもの 26 種に加えて、著者らの観察によって 19 種の染色体数が新しく決定されたから世界のケシ属のほぼ半数の染色体数が解明されたことになるであろう。

染色体数未決定の種特に Mecones 節の *P. gracile*, *P. decaisnei* の染色体数を観察し同時にそれらの種のモルヒネの存否を決定することは chemotaxonomy の問題としてもはなはだ興味のあるところである。

摘 要

1) 1954 年から 1963 年までの 10 年間に、世界的に集ったケシ属植物 76 点 52 分類群 (46 種) について染色体数を観察した。

2) このうち 25 分類群 (19 種) について新しく染色体数を決定し、5 分類群 (5 種) について従来の染色体数のほか新しい染色体数を決定した。また 22 分類群 (22 種) については従来の染色体数を確認した。

3) ケシ属の種は染色体数によって $2n=12, 14, 22, 24, 28, 42, 44, 56, 70$ の 9 群がある。 $2n=14$ の種が圧倒的に多く 22 種 (48%), $2n=28, 42$ の種がともに 3 種 (7%), ほかのものはなはだ少ない (4 種, 8%)。前記のほか種内に広義の倍数性を示すもの 14 種 (30%) が認められた。

4) ケシ属の染色体数の基本数は 6, 7, 11 である。

5) Orthorhoeades, Carinatae, Macrantha, Scapiflora の各節の染色体数の基本数は 7 である。しかし Scapiflora 節は著しく高次の正倍数性を示している。

6) Argemonorhoeades, Miltantha, Pilosa の各節の染色体数の基本数は 6, 7 である。

文 献

H. ASAHINA, T. KAWATANI, M. ŌNO, S. FUJITA : *Bull. Narcotics, U.N. Dept. Social Affairs*, 9 (2), 20 (1957)

N. A. BAZILEVSKAYA : *Trudy Prikl. Bot., Gen. i Sel.*, 19 (2), 95 (1928)

M. BEALE (1939) cited by C. D. DARLINGTON and A. P. WYLIE : *Chromosome Atlas of Flowering Plants* (1955)

C. D. DARLINGTON, A. P. WYLIE : *Chromosome Atlas of Flowering Plants*, 2 nd. ed., 519 pp. (1955), George Allen & Unwin Ltd., London

A. C. FABERGÉ : *J. Genet.* 44, 169 (1942)

————— : *Ibid.*, 46, 125 (1944)

F. FEDDE : "Papaveraceae-Hypecoideae et Papaveroideae," in A. ENGLER : *Das Pflanzenreich IV*, 104, 430 pp. (1909), Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig

C. C. FULTON : *The Opium and Other Poppies*, 85 pp. (1944), U. S. Treasury Dept., Bur. Narcotics, U. S. Govt. Printing Office, Washington D. C.

K. HORN (1938) cited by C. D. DARLINGTON and A. P. WYLIE : *Chromosome Atlas of Flowering Plants* (1955)

^{*2} 著者らが染色体数を観察した個体群について、1964 年 7 月開花直後の全植物体を用い、薄層クロマトグラフィーによってアルカロイドの確認試験を行なったもので、アルカロイドと思われるもの 3 種類を含むが、これらはケシの主要アルカロイド (モルヒネ、コデイン、テバイン、パペペリン、ノスカピン) ではない。

T. KAWATANI, T. OHNO in H. ASAHINA, T. KAWATANI, M. ÔNO, S. FUJITA: *Bull. Narcotics, U. N. Dept. Social Affairs*, 9 (2), 20 (1957)

———, H. ASAHINA: *Japan. J. Genet.* 34, 353 (1959)

———: ケン, 作物大系, 第9編, 薬用類, 108 (1963), 養賢堂, 東京

———: T. OHNO: *Eisei Shikenjo Hokoku (Bull. Nat. Inst. Hyg. Sci.)*, 82, 183 (1964)

N.E. KUZMINA: *Trudy Prikl. Bot., Gen. i Sel.* II, 8, 81 (1935)

H. LJUNGDAHL: *Svensk. bot. Tidskr.*, 16, 103 (1922)

J. PHILP: *J. Genet.* 28, 169 (1933)

B. SNOAD (1952) cited by C.D. DARLINGTON and A.P. WYLIE: *Chromosome Atlas of Flowering Plants* (1955)

T. SUGIURA: *Bot. Mag. Tokyo*, 45, 353 (1931)

———: *Proc. Imp. Acad. Jap.* 12, 144 (1936 a)

———: *Cytologia*, 7, 544 (1936 b)

———: *Ibid., Fujii Jub. Vol.*, 845 (1937 a)

———: *Bot. Mag. Tokyo*, 51, 425 (1937 b)

———: *Cytologia*, 10, 558 (1940)

———: *Ibid.*, 13, 352 (1944)

M. TAHARA: *Bot. Mag. Tokyo*, 29, 254 (1915)

M.A. VESSELOVSKAYA: *The Poppy—Its Classification and its Importance as an Oleiferous Crop. Supplement. 56, Trudy Prikl. Bot., Gen. i Sel.* 213 pp. (1933) The Lenin Academy of Agricultural Sciences in USSR, Leningrad

K. YASUI: *Bot. Mag. Tokyo*, 35, 154 (1921)

———: *Cytologia*, 7, 535 (1936)

———: *Ibid., Fujii Jub. Vol.*, 1101 (1937 a)

———: *Ibid.*, 8, 331 (1937 b)

———: *Ibid.*, 13, 126 (1943)

Summary

Chromosome Numbers in *Papaver*.

Toyohiko KAWATANI and Tadarô OHNO

1) Chromosome numbers are reported from 76 populations of 52 taxa (46 species) in *Papaver*, collected from the world during a period of 10 years, from 1954 to 1963.

2) Of these, chromosome numbers for 25 taxa (19 species) are published here for the first time, and numbers differing from those previously published are reported in 5 taxa (5 species). Previously published chromosome numbers of 22 taxa (22 species) are verified.

3) There are 9 groups in chromosome numbers for species in *Papaver*: $2n=12$, 14, 22, 24, 28, 42, 44, 56, and 70. Of these, $2n=14$ -chromosome-species are most abundant, there being 22 species (48%); $2n=28$ - and $2n=42$ -chromosome-species come next, there being 3 species (7%), respectively; the-other-number-chromosome-species are rare, the total being 4 species (8%).

In addition to the above-mentioned, intraspecific differences in ploidy-level are reported in 14 species (30%).

4) The basic numbers in *Papaver* are 6, 7, and 11.

5) The basic number in the sections Orthorhoeades, Carinatae, Macrantha, and Scapiflora is 7. In the section Scapiflora there is orthoploidy of much higher order.

6) The basic numbers in the sections Argemoneorhoeades, Miltantha, and Pilosa are 6 and 7.

(昭和40年5月31日受付)

セクリニン原料ヒトツバハギの栽培試験 (第1報)

川谷 豊彦・大野 忠郎・久保木 憲人*
真木 義次*・星野 進乎*

ヒトツバハギ *Securinega suffruticosa* REHD. はトウダイグサ科に属する雌雄異株の低木である。新アルカロイド、セクリニン securinine ($C_{13}H_{16}O_2N$) は全ソ薬用香料植物研究所 VILAR の化学部で V. I. MURAV'eva & A. I. BAN'kovskii¹⁾ によってソ連ウスリー地方の本植物の葉および若枝より分離され、中枢神経系を興奮させる作用を有することが報告された。さらにセクリニンは薬理作用の研究²⁾³⁾⁴⁾の結果、小児麻痺後遺症の治療薬として有効なことがわかり、その硝酸塩はソ連局方第9版(1961)に記載されている。

ヒトツバハギは VILAR のウスリー植物探検隊の A. I. SHRETER によって 1951 年に発見されたもので、ソ連では沿海地方、ハバロフスク地方南方およびアムール州に自生し、西方はアルグン河上流(チタ州)に及んでいる。最近 ウクライナ(フメルニツキ州)

モルダビアの両共和国、およびモスクワ州、北コーカサス(クラスノダール地方⁵⁾)で栽培されている⁵⁾。なお中国、朝鮮半島、琉球、台湾にも野生がある。本邦では福島以南に産し、含有成分については未だ調べられていないようである。

著者らは 1961 年からヒトツバハギ種子をソ連をはじめ諸外国からしゅう集して栽培試験を行なっているが、1963 年収穫(ソ連より入手のもの)のものについて分析してセクリニンを分離確認し、また生育、収葉量、総アルカロイド含量の時期的変化を追求したので、その結果をここに報告する。

実 験 材 料

供試材料はつぎのようである。

試験番号	種子番号	種子入手先	入手年月日	学 名 ¹⁾
1	1527	Kuibyshev(ソ連)	1962年1月5日	<i>Securinega suffruticosa</i> REHD.
2~7	1526	"	"	<i>S. fluggeoides</i> MUELL. ARG.

実 験 方 法

栽培の概要 1962年4月3日植木鉢に播種して苗を養成し、同年6月22日条間 100 cm, 株間 50 cm としては場に定植した。肥料は定植時に基肥として堆肥を 10 アール当り(以下同じ) 375 kg を施し、生育2年目(1963年)4月18日硫酸 17.8 kg, 過石 23.4 kg, 塩加 6.2 kg を追肥した。収穫は検体 1 は 1963 年 8 月 2 日, 検体 2~7 (時期的変化の試験) はつぎのようであった。

試験番号	収 穫 期
2	6月1日
3	7月1日
4	8月2日
5	9月2日
6	10月3日

* 群馬大学医学部付属病院薬剤部

*1 入手先が適用した学名によった。この両者はシノニムとみなされている。

7

11月1日

収穫は個体別に葉のみを摘み取った。各試験区は 19~20 個体を供試した。

総アルカロイドの定量は各試験区の葉を風乾したのち、全個体を均等に混ぜ合わせたものから 3 検体を取って行なった。

セクリニンの抽出 MURAV'eva & BAN'kovskii の方法をすこしく改変した方法で行なった。すなわち、ヒトツバハギの乾燥葉を粉末としたもの 500 g をはかり、これにエチレンジクロライド約 2 L を混じ、これに 10% アンモニア水 50 ml を加えてよく振とうした後 15 時間ときどき振とうしながら冷浸した。冷浸したものは吸引ろ過しエチレンジクロライド 700 ml で 2 回洗浄した。ろ取した葉はもう一度同じ操作で冷浸を行ない吸引ろ過し、エチレンジクロライド 700 ml で 2 回洗浄して、2 回分のろ液と洗液を合した(ろ液は暗緑色)。合したろ液は約 1 L になるまで濃縮し、その濃縮液を飽和食塩水と分液漏斗で振とうし、飽和食塩水を除去し(濃縮液と飽和食塩水との境界が不明瞭なので比較的長時間の放置を要する)、10% 硫

酸 100 ml で 4 回抽出する (抽出液は茶褐色透明)。硫酸層を 28% アンモニア水でアルカリ性とし (アルカリ性になるときは液は白濁する), これをクロロホルム 50 ml で 4 回抽出する (抽出液は赤褐色透明)。溶媒を留去すると樹脂を含むと思われる粗結晶 (茶褐色) が得られるから, これに石油ベンジンを加えてよく攪拌しアルカロイドを溶解する。石油ベンジンは黄色を呈する。不溶解物をろ別して溶媒を留去すると黄色結晶が析出する。これをエチルアルコールと水の等量混液を加温したものに溶解し, 再結晶を行なうと光沢のある黄色結晶が得られる。

総アルカロイドの定量 検体約 10 g を精密にはかり, これを円筒ろ紙に入れ 10% アンモニア水 5 ml とエチレンジクロライド 100 ml を加えソクスレー抽出器で筒管中の抽出液がほとんど無色になるまで約 6

時間以上抽出する。抽出液は約 50 ml まで蒸発し, 分液漏斗に移し, 容器は少量のエチレンジクロライドで洗い, 洗液は抽出液と合わせて N-硫酸 30 ml を数回に分けて加え, 振りまぜてアルカロイドを抽出し, 毎回の N-硫酸を合して少量のエチレンジクロライドで洗った後, 濃アンモニア試液でアルカリ性とし, 直ちにクロロホルム 10 ml ずつで 3 回抽出し, 抽出液を合わせて水浴上で蒸発乾固し, そのままさらに 15 分間加温してアンモニアを完全に去り, クロロホルム 5 ml に溶かし, 蒸発乾固して再び 15 分間加温し, この残留物をクロロホルム 5 ml に溶かし, N/50-硫酸 10 ml を加え, 水浴上で加温してクロロホルムを除き冷後過剰の酸を N/50-水酸化ナトリウム液で滴定する (指示薬メチルレッド)。

N/50-硫酸 1 ml = 4.345 mg $C_{13}H_{15}O_2N$

$$\frac{10 \times (N/50\text{-硫酸のファクター}) - N/50\text{水酸化ナトリウム液の消費 ml} \times 4.345}{10 \times 1000} \times 100 = \%$$

Table 1. Seasonal variation of total alkaloid, growth and development, and leaf yield per plant of *Securinega suffruticosa* RENN. cultivated at Kasukabe (1963) (Second year growth, sown on April 3, 1962)

Exp. no.	Date of harvest	No. of plants harvested	Plants height (cm)	No. of primary branches	Leaf yield per plant (Air-dried leaves) (g)	Total alkaloid ^{a)} (%)
2	VI 1	19	88.1	22.6	27.6	0.184
3	VII 1	19	108.2	29.8	74.6	0.284
4	VIII 2	20	125.0	36.7	90.4	0.317
5	IX 1	19	149.2	44.5	103.8	0.260
6	X 3	20	141.7	34.4	24.0	0.286
7	XI 1	20	132.0	31.7	All leaves fell	—
A. M. D. (0.05) ^{b)}			18.2	8.4	29.3	0.027
A. M. D. (0.01)			21.6	10.0	35.2	0.035
A. M. D. (0.001)			26.1	12.0	42.2	0.048

a) Samples analysed were air-dried leaves

b) Approximate value of minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

実験結果および考察

試験番号 1 の 500 g から前記の方法で抽出し, 光沢のあるセクリニンの黄色結晶 (mp 142~143°) 0.68 g (含有率 0.136%) が得られた*2。

生育, 収葉量, 総アルカロイド含量の時期的変化は Table 1 のとおりである。

生育についてみると, 草丈は 9 月までは次第に高く

なり, 10 月以後は伸長せず, また分枝数は 9 月まで増大するが, それ以後は増さない。

収葉量は 6 月は少ないが, 次第に増加して 9 月に最高に達し 10 月に入って著しく少なくなり, 11 月上旬には全部落葉し収葉皆無となった。

総アルカロイド含量は 6 月から次第に高くなり 8 月上旬のものが最高 (0.317%) を示し, 9 月以降低下した。

生育, 収葉量, 総アルカロイド含有率をあわせて考慮すれば, 8 月前半の頃が収穫の適期と思われる。

*2 ソ連の文献によれば, セクリニン含量は乾燥葉中 0.3% に及び⁶⁾, 製造原料としては少なくとも 0.2% が要求されるという⁷⁾。

摘 要

1) 春日部で栽培したソ連産ヒトツバハギの2年株について、1963年8月2日に収穫した風乾葉からセクリニン約0.136%の含有が確認された。

2) またその2年株について1963年6月1日から11月1日まで葉の総アルカロイド含量、生育、1株当たり収葉量の時期的変化を追求した。

3) 1株当りの乾葉中のセクリニン含有率および収葉量の最高に達する時期はそれぞれ8月(0.317%), 9月(103.8g)であった。

4) 生育、収葉量、アルカロイド含量をあわせ考慮すれば、収穫適期は8月前半にあるように思われる。

文 献

1) В.И. МУРАВЬЕВА, А.И. БАНЬКОВСКИЙ: Докл. АН СССР, 110, 998(1956); Мед. пром., 10 (2), 27 (1956); Труды ВИЛАР, вып. 11, 16 (1959)

2) А.Д. ТУРОВА, Я.А. АЛЕШКИНА: Фармакол. и Токсикол., 19 (4), 11 (1956); Мед. пром. 11 (1), 54(1957)

3) И.Я. БАБАХОДЖАЕВ: Фармакол. и Токсикол., 19, приложение, 3(1957)

4) А.Д. ТУРОВА (под редакцией): Лекарственные средства из растений, с. 190(1962), Медгиз, Москва (川谷豊彦訳: 薬事日報, No. 3238, 3242(1963))

5) Н.В. ЦИЦИН (главный редактор): Атлас лекарственных растений, с. 500(1962), Медгиз, Москва

6) М.А. ШУПИНСКАЯ, В.Н. КАРПОВИЧ: Фармакогнозия, с. 311(1963), Медгиз, Ленинград

7) А.Ф. ГАММЕРМАН, М.Д. ШУПИНСКАЯ, А.А. ЯЦЕНКО-ХМЕЛЕВСКИЙ: Растения-Целители, с. 176(1963), Госиздат "Высшая школа," Москва

Summary

Cultivation Experiments of *Securinega suffruticosa* REHD. of Securinine Source I.

Toyohiko KAWATANI, Tadarо OHNO, Norito KUBOKI, Yoshitsugu MAKI, and Nobuo HOSHINO

1) The second year growth of *Securinega suffruticosa* REHD. of Russian origin, cultivated at Kasukabe, was found to contain 0.136% of securinine in the leaves, on air dry basis, harvested on August 2, 1963.

2) The seasonal variation in the total alkaloidal content in the leaves, growth and development, and leaf yield per plant, were examined with the second year growth of the plant, during a period from June 1, 1963, to November 1, 1963 (Table 1).

3) Seasons in which the total alkaloidal content and leaf yield per plant reached the maxima were August and September, with 0.317% and 103.8 g, respectively.

4) Optimum harvesting season seems to lie in the first half of August, from the standpoint of total alkaloidal content, growth, and leaf yield.

(昭和40年5月31日受付)

Withania somnifera DUNAL の試作栽培について

川谷豊彦・大野忠郎

Withania somnifera DUNAL はインド、パキスタン、アフガニスタン、パレスチナなど、またスペイン、南アフリカに自生するナス科植物である。インドでは根をアスワガンダ (またはアシワガンダ) と称して、アユルヴェダ医学に古くから用いられている生薬で、インド局方にも収載され、栽培も行なわれている。

アスワガンダは老人病科の強壮薬とし安全な家庭薬として広く全インドに用いられ、老人の手指および四肢振顫に奏効し、またあらゆる虚弱に処方して精力を

増進する。

著者らは本植物の本邦における栽培の可能性を検討する目的で1963年から試作を行なっているが、本報では1963年に行なった土壌 pH 試験、土性別試験、越冬試験、1964年に行なった根頭部ならびに根の越冬試験、発芽試験などについて報告する。

1963年の試験

実験材料

供試した *Withania somnifera* DUNAL の材料はつぎのようである。

系統略号	同 番 号	入手年月日	入 手 先
A	3895	22/II 1963	伊豆薬用植物栽培試験場 (バンジャブ大学)
B	4132	6/V "	" (アラブ連合共和国)
C	4205	27/V "	フライブルグ大学植物園
D	4215	31/V "	ポルト大学植物園 (ポルトガル)

実験方法

苗の養成 系統Aは1963年2月23日温室内で植木鉢に播種 (播種量 15 粒)。3月下旬発芽 (8本)。5月下旬直径 30 cm の植木鉢に 1 本植とする。系統Bは5月6日 447 粒を温室内で木箱に播種。5月下旬発芽。6月中旬温室外に出した。7月10日生存株 210, 草丈 4~7 cm, 葉数 5~6 枚であった。系統Cは169 粒を5月27日B系統と同様に播種し6月中旬温室外に出した。発芽は6月中旬, 7月1日の調査では生存株 47, 葉数 4~9 枚であった。系統Dは播種 (387 粒) 6月14日, 発芽6月下旬, 7月10日の調査では 172

個体生存, 草丈 3~6 cm, 葉数 5 枚であった。

定植 B, C, D の 3 系統は7月22日条間 75 cm, 株間 45 cm に定植した。定植時の草丈, 葉数はそれぞれ B: 3~6 cm 4~10 枚, C: 2~6 cm 4~10 枚, D: 4~10 cm 4~8 枚であった。

土壌 pH 試験 面積 1.5 m² 深さ 40 cm のコンクリート枠を用い, 土壌 pH を 5 水準とし, 条間 90 cm, 株間 45 cm に 1 枠 6 本植, 1 区 1 連植, 7月22日定植。各試験区の試験開始時と終了時の土壌 pH の実測値はつぎのようであった。

試験区 番号 pHの 階級	I 系 統 B 火山灰質壤土		II 系 統 B 火山灰質壤土		IV 系 統 C 植 壤 土		V 系 統 D 火山灰質壤土		VI 系 統 D 火山灰質壤土	
	pH 6.1	pH 6.2	pH 5.5	pH 6.1	pH 6.3	pH 6.4	pH 5.8	pH 5.5	pH 5.3	pH 5.7
1										
2	6.5	6.4	6.0	6.3	6.3	6.4	6.0	6.3	6.0	6.1
3	6.8	7.0	6.7	7.0	7.1	7.3	6.7	7.1	6.3	6.7
4	7.6	7.4	7.4	7.7	7.6	7.6	7.3	7.6	7.3	7.4
5	7.8	7.8	7.7	7.8	7.7	7.6	7.4	7.7	7.4	7.7

土性別試験 (試験区番号Ⅲ) 前記試験と同様の枠を用い, 壇壤土, 軽壇壤土, 火山灰質壤土, 砂土, 腐植土の 5 種の土性について行なった。定植法は前記試験と同じ。供試系統B。

越冬試験 上記の系統Aを植木鉢に定植した 8 個体と, 系統Dを7月22日ワグナーポット (2000 分の 1 アール) に定植した 11 個体とを用いて, 露地に放置区, 温室内 (最低 10°) 区, ガラス室内 (無暖房) 区の 3 区を設けて越冬の可否を試験した。なおほ場に定植したもの全部 (74 株) およびコンクリート枠試験の一部のもの (試験区Ⅲ 30 株, Ⅳ 30 株) も収穫を行なわないままとして越冬の可能性を調査した。

実験結果および考察

ほ場に定植したものの生育調査の結果は Table 1 のとおりである。

草丈については 3 系統 B, C, D いずれも約 50 cm に達し, 系統間に差は認められないが, 第 1 次分枝数と葉数は系統Cが多い傾向がみられた。

土壌 pH 試験 生育については, 草丈, 第 1 次分

枝数 (7月22日から12月16日まで7回), 葉数 (7月22日から9月11日まで3回) の調査を行なった。また12月16日収穫のものにつき (試験区Ⅰ, Ⅱ, Ⅴ, Ⅵ) 全生重, 地上部生重, 生根重, 風乾根重, 根頭部直径, 主根直径, 根長につき調査した。草丈, 第 1 次分枝数には生育の初期に土壌 pH 区間に有意差が認められたが, その後は有意差が認められなかった。また生育初期に有意差が認められた場合でも土壌 pH との関係は一定の傾向を示さなかった。収穫調査の結果は Table 2 のとおりであり, 僅かにⅠの全生重, Ⅰ, Ⅱの主根直径とⅡの根長に有意差が認められたが (土壌 pH との一定の傾向はなく) 他のすべての項目 (全生重, 地上部生重, 生根重は表示していない) については有意差は認められなかった。この程度の土壌 pH の差は生育, 収量に影響しないのではないと思われるがさらに試験を行なう必要がある。

土性別試験 (試験区番号Ⅲ) 生育調査の結果は, Table 3 のとおりである。また試験区Ⅳと同様に越冬を調査するために, 収穫は行なわなかった。生育は軽

Table 1. Growth of *Withania somnifera* DUNAL cultivated at Kasukabe (1963)
Plant height (cm)

Date Strain	4/K	17/K	8/X	3/XI	20/XI	16/XII
B	18.4 39 ^{a)}	26.7 41	45.0 41	53.5 41	56.6 41	52.7 41
C	18.8 11	33.0 10	47.9 10	50.2 10	50.6 10	48.7 10
D	13.6 25	23.8 26	39.6 23	47.8 23	47.7 23	45.7 23

Number of primary branches						
B	1.0 39	1.5 41	12.2 41	17.9 41	16.7 41	17.0 41
C	1.5 11	2.1 10	19.3 10	25.0 10	22.0 10	22.1 10
D	2.6 25	6.8 26	10.1 23	17.4 23	14.9 23	13.7 22

Number of leaves						
B	18.4 39	35.9 41				
C	47.5 11	107.9 10				
D	23.3 25	50.9 26				

a) Number of plants examined

Table 2. Influence of soil pH on the growth and yield of *Withania somnifera* DUNAL (1963)
(Planted July 22, 1963; harvested Dec. 16, 1963; soil, volcanic ash loam; measurement per plant)

Exp. plot no.	Soil pH ^{a)} at planting at harvest		No. of plants examined	Plant height (cm)	Air-dried wt. of roots (g)	Diam. of root crown (cm)	Diam. of main root (cm)	Root length (cm)
I Strain B	6.1	6.2	4	28.8	5.6	1.3	0.9	23.0
	6.5	6.4	6	48.3	8.3	1.7	1.5	31.3
	6.8	7.0	5	34.0	6.1	1.9	0.8	24.4
	7.6	7.4	6	56.2	13.3	2.8	1.1	30.3
	7.8	7.8	6	43.8	4.3	1.9	1.3	30.0
A. M. D. (0.05) ^{b)}				not sig.	not sig.	not sig.	0.6	not sig.
A. M. D. (0.01)							0.8	
II Strain B	5.8	6.1	5	32.2	3.4	2.0	1.0	28.6
	6.0	6.3	6	46.2	12.5	2.7	1.6	21.7
	6.7	7.0	5	28.2	5.0	1.8	1.0	22.2
	7.4	7.7	6	53.5	11.2	2.6	1.4	29.3
	7.7	7.8	6	54.8	10.5	2.5	1.3	31.5
A. M. D. (0.05)				not sig.	not sig.	not sig.	0.5	8.8
A. M. D. (0.01)							0.7	10.8
V Strain D	5.8	5.5	6	33.3	3.4	1.6	1.0	32.0
	6.0	6.3	4	49.3	6.7	1.6	0.7	31.3
	6.7	7.1	6	59.8	12.0	2.1	0.9	33.8
	7.3	7.6	5	38.2	4.1	1.5	0.8	28.6
	7.4	7.7	4	35.3	4.7	1.6	1.0	35.5
A. M. D. (0.05)				not sig.	not sig.	not sig.	not sig.	not sig.
A. M. D. (0.01)								

Exp. plot no.	Soil pH ^{a)} at planting	at harvest	No. of plants examined	Plant height (cm)	Air-dried wt. of roots (g)	Diam. of root crown (cm)	Diam. of main root (cm)	Root length (cm)
V Strain D	5.3	5.7	4	36.0	3.3	1.5	0.7	40.5
	6.0	6.1	6	48.8	5.6	1.5	1.0	31.0
	6.3	6.7	5	24.4	3.2	1.0	0.8	17.6
	7.3	7.4	4	19.3	1.6	1.0	0.7	23.3
	7.4	7.7	4	58.8	6.4	2.2	0.9	26.3
A. M. D. (0.05)				not sig.	not sig.	not sig.	not sig.	not sig.
A. M. D. (0.01)								

a) Concrete-frame culture

b) Approximate value of minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

埴壤土におけるものが他の土性のものに比してすぐれていた。本植物は軽埴壤土に好適するものと思われる。

ラス室では系統 A は枯死したが系統 D は全株越冬した。最低 10° に保った温室では、系統 A は 3 株中 2 株が越冬し、系統 D は全株越冬できた。

Table 3. Influence of soil classes on the growth of *Withania somnifera* DUNAL (1963) (Strain B)

Exp. plot no.	Soil class	Plant height 16/XI (cm)	No. of leaves 17/X	No. of primary branches 17/X
III	Clayey loam ^{a)}	52.0	57.2	3.0
	Light clayey loam	90.0	202.8	8.3
	Volcanic ash loam	65.2	54.5	2.5
	Sandy soil	62.5	95.0	4.2
	Humus soil	60.3	64.7	4.2
M. D. (0.05) ^{b)}		11.7	93.9	4.7
M. D. (0.01)		14.5	116.6	5.8
M. D. (0.001)		18.2	146.1	

a) Each plot consists of 6 plants in concrete-frame culture

b) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

越冬試験 越冬試験の結果は Table 4 のとおりである。露地区はすべて地上部も地下部も枯死した。ガ

Table 4. Overwintering of *Withania somnifera* DUNAL at Kasukabe (1963~1964)

Strain	No. of plants 11/XI 1963	Place of overwintering	No. of surviving plants 6/V 1964
A	3	Green house (min. t. 10°)	2
	3	Glass house	0
	2	Open air	0
D	4	Green house (min. t. 10°)	4
	4	Glass house	4
	3	Open air	0

または場に定植した 74 株およびコンクリート枠試験 (III, IV) のものも全株枯死した。

要するに春日部においては露地では越冬不可能であって温室 (最低 10°) またはガラス室において越冬可能である。

1964 年の試験

実験方法

苗の養成 前年秋には場で採種した A, B, C, D の種子を温室 (最低 10°), ガラス

室、露地に、3 月 30 日播種 (温室、ガラス室のものは木箱に、露地は幅 1 m の床播) して苗を養成した。ガラス室のものは病害と、アカダニが発生し、ホリドール乳剤、水銀ボルドー剤を散布したが定植苗は得られなかった。

定植 7 月 13 日条間 60 cm, 株間 45 cm に系統別、育苗場所別に定植した。定植時の苗の草丈は、系統 A (温室育苗) 4~12 cm, 同 (露地) 9~32 cm, 系統 B (温室、露地ともに) 25~80 cm, 系統 C (温室、露地ともに) 17~50 cm, 系統 D (温室、露地ともに) 21~50 cm であり、系統 A は他に比し明らかに小さかった。

越冬試験 12 月 7 日収根時に根頭部と根の越冬の

可否を試験した。根頭部は、収根後根の上部から 3~4 cm の部位で切断した (直径 3~4 cm) もので、それ以下の部分を根部とした。根部は直径 1.5~4 cm、長さ 16~40 cm であった。根頭部は B, C, D の 3 系統の混合したものを用いた。木箱に赤土 (壤土) を入れ、これに根頭部を垂直に埋没 (覆土約 1 cm) し温室区 (最低 10°, 50 個体)、ガラス室区 (50 個体)、露地区 (古俵で覆いをする。36 個体) の 3 区とし、1964 年 12 月 5 日から試験した。

根部は温室 (最低 10°) のみで行ない B, C の 2 系統混合のものを用い、50 個体を (5 個ずつ直径 30 cm の植木鉢に赤土を用い) 垂直に上部が僅かに地上に出る程度に埋めた。

上記の各区は 1965 年 3 月 30 日生存個体を調査し

た。

発芽試験 発芽の適温を知るために 0°, 5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35° の各区を設け、温度別の発芽試験を行なった。発芽床はシャーレにろ紙を敷いたものを用い、1 シャーレ 100 粒、1 区 5 連制。供試系統 D。実験は 1965 年 1 月~2 月に行なった。

種子の調査 1 果中の種子粒数、種子千粒重を調査した。

実験結果および考察

本年は発芽が一般に不良で、育苗方法 (露地、ガラス室、温室) に関しては、相互間の比較はできなかった。しかし露地育苗によっても栽培可能であることが明らかとなった。各系統のは場栽培の結果は Table 5 のとおりである。

Table 5. Growth and yield of *Withania somnifera* DUNAL cultivated at Kasukabe (1964)

Strain	Place of nursery-bed	No. of plants examined	Plant height 7/XII (cm)	Air-dried wt. of roots (g)	Yield of air-dried roots per 10 ares (kg)	Diam. of root crown (cm)	Diam. of main roots (cm)	Root length (cm)	Seed yield per plant (g)
A	Green house	2	6.5	0.1	0.4	0.5	0.5	16.5	0
B	Green house	5	98.8	26.2	95.1	3.7	3.9	33.2	2.3
	Open air	37	76.4	23.4 ^{n*} ₂₇	84.9	3.3	3.1	35.9	1.3
C	Green house	5	42.2	6.6	24.0	2.0	2.1	27.6	0.4
	Open air	51	65.9	20.6	74.8	2.6	2.7	34.7	6.9
D	Green house	17	84.7	23.2 ^{n*} ₁₁	84.2	2.3	3.1	33.4	2.5
	Open air	23	76.4	19.4	70.4	2.7	2.7	35.3	3.5

* Number of harvested plants

定植時は 7 月 13 日であってかなり遅く、苗の大きさもやや大きすぎた (草丈約 20~30 cm) と思われたにもかかわらず活着は良好であった。しかし系統 A は前記のように苗が小さいばかりでなく活着も不良で生育、収量も明らかに他区に劣り、栽培には適しないものと思われる。

育苗の場所による生育、収量の差はないようであった。根の収量は風乾根で極端に低い系統 A (10 アール当り 0.4 kg) を除き 10 アール当り 24.0~95.1 kg であった。インドにおいては 1 エーカー当りの乾根収量は 150 ポンドとのことであるから、著者らの成績はこれよりはるかにまざっている。

越冬試験 1965 年 3 月 30 日調査した結果はつぎのとおりである。

根頭部はガラス室において 7 個体 (14%) が越冬したのみで他の区はすべて枯死した。根部も越冬したのは温室で 2 個体 (4%) のみであった。根頭部および根による越冬は困難なように思われる。

発芽試験 結果は Table 6 のとおりである。発芽

部位	越冬場所	供試個体数	生存個体数 (新芽の発生を 認めたもの)
根頭部	温室 (最低 10°)	50	0
	ガラス室	50	7
	露地	36	0
根	温室 (最低 10°)	50	2

率 (締切 26 日)、発芽勢 (締切 14 日) についてみるに、5° 以下では全く発芽せず 10° で極く僅か (1.4%) 発芽し、15~25° でよく発芽するが、30° 以上では全く発芽しなかった。発芽勢の成績を考慮して、発芽適温は 20° と思われる。

種子に関する調査 系統 C について調査した 1 果中の種子粒数は 32.1 (σ 3.09)、種子千粒重は 1.226 g (σ 0.066 g) であった。

総括

春日部において 1963, 1964 の両年、*Withania*

Table 6. Germination test of *Withania somnifera* DUNAL (1965)
(Strain D)

Temperature	Germinating speed (14 days) %	Germinating power (26 days) %
0°	0	0
5°	0	0
10°	0	1.4
15°	33.0	46.0
20°	40.2	43.0
25°	33.2	42.0
30°	0	0
35°	0	0
M. D. (0.05)	11.8	11.8
M. D. (0.01)	14.2	14.2
M. D. (0.001)	16.5	16.5

somnifera DUNAL の試作を行なった。

1) 本植物は移植栽培法により1年生作物として春日部において栽培可能である。10アール当りの風乾根収量は 24.0~95.1 kg であった。

2) 本植物は露地では越冬不可能であるが、ガラス室または温室では越冬可能である。

3) 本植物は軽塩土に好適する

4) 発芽適温は 20° である。

文 献

1) C. K. ATAL, A. E. SCHWARTING: *Econ. Bot.*, 15, 256 (1961)

Summary

On the Trial Cultivation of *Withania somnifera* DUNAL

Toyohiko KAWATANI and Tadarō OHNO

Trial cultivation of *Withania somnifera* DUNAL was carried out at Kasukabe during 1963 and 1964.

1) The cultivation is practically possible by means of transplantation as an annual crop at Kasukabe (near Tokyo). Yield of air-dried roots per 10 ares was 24.0~95.1 kg.

2) This plant is not able to overwinter in the open air, but able in the green house or in the glass house.

3) Light clayey loam is suitable for the growth.

4) The optimum temperature of germination is 20°.

(昭和40年5月31日受付)

春日部において栽培された若干の麻黄のアルカロイド含有量について (第3報)

川 谷 豊 彦・藤田早苗之助・
久 保 木 憲 人*・真 木 義 次*

さきに著者らは9種延べ23点の *Ephedra* 植属物の総アルカロイド含有量について報告した (1959, 1963)¹⁾²⁾。本報においては1960年から1962年の間諸外国から入手したものについての生育, 総アルカロイド含有率について報告する。

研究用の種子を分譲された各植物園の当局に謝意を表する。

実験材料

供試した *Ephedra* 属植物は10種, 延べ18点で入手先は Table 1 に記載のとおりである。播種はいずれも春期で, Ep-45~60 は1961年, Ep-61~71 は1962年, Ep-78~85 は1963年である。播種は木箱に行

ない苗をあらかじめ養成しておき, うね幅 120 cm (通路 30 cm) の床上に条間 60 cm 株間 45 cm の2条植として定植した。定植は Ep-45~60 は1962年6月17日, Ep-61~71 は1963年4月11日, Ep-78~85 は1964年4月21日であった。肥料は4月下旬10アール当り堆肥 187.5 kg, 菜種油粕 75 kg, 硫酸 15 kg, 過石 20.6 kg, 塩加 7.5 kg を施用した。

収 穫

1964年10月19日地上約10 cm のところから刈取り, 緑色部分のみを選別して収草量とし, これについて分析した。

総アルカロイドの定量

第七改正日本薬局方の方法に従い各サンプルについておのおの3回定量の平均値を算出した。

* 群馬大学医学部付属病院薬剤部

Table 1. Growth and alkaloidal content in *Ephedras* cultivated at Kasukabe
(Harvested on October 19, 1964)

Exp. no.	Plant name	Seed origin	Date sown	No. of Plant examd.	Air-dried wt. per plant (g)	Plant height at harvest (cm)	Total alkaloid (as ephedrine) (%) ^{a)}
Ep-45	<i>E. microsperma</i>	Stalinabad	3/IV 1961	9	64	56	0.11
" 53	<i>E. intermedia</i>	Moscow (VILAR)	"	2	248	62	0.98
" 54	<i>E. regeliana</i>	"	"	3	55	18	0.14
" 57	<i>E. equisetina</i>	Tashkent	"	3	30	44	0.76
" 58	<i>E. distachya</i>	Baku	"	2	264	60	0.14
" 59	<i>E. procera erythrocarpa</i>	"	"	18	40	64	0.37
" 60	<i>E. ciliata</i>	"	"	3	117	54	0.32
" 61	<i>E. fragilis</i>	Coimbra	6/IV 1962	5	45	29	0.25
" 62	<i>E. distachya</i>	Cluj	"	10	60	53	0.22
" 65	<i>E. regeliana</i>	Moscow (VILAR)	"	1	24	13	0.16
" 69	<i>E. equisetina</i>	Stalinabad	"	6	28	44	0.82
" 70	<i>E. ciliata</i>	"	"	10	34	67	0.19
" 71	<i>E. microsperma</i>	"	"	5	9	30	0.16
" 78	<i>E. minuta</i>	Frohnleiten	29/III 1963	4	15	34	0.24
" 80	<i>E. ciliata</i>	Stalinabad	"	26	17	47	0.27
" 81	<i>E. equisetina</i>	"	"	2	10	29	0.46
" 82	<i>E. citiala</i>	Tashkent	"	8	16	30	0.29
" 85	<i>E. tweediana</i>	Buenos Aires	"	10	53	57	0.35
						M. D. (0.05) ^{b)}	0.08
						M. D. (0.01)	0.09

a) On moisture free basis

b) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

生育

いずれも生育良好で収穫時の草丈は Table 1 のとおりである。Ep-54 (*E. regeliana*) と Ep-58 (*E. distachya*) は収穫の年 6~8 月の間雄花雌花を開花したが結実には至らなかった。他はいずれも開花を見ない。

収草量

1 株当たり風乾収草量は Table 1 のとおりで、Ep-53 (*E. intermedia*) の 248 g, Ep-58 (*E. distachya*) の 264 g, Ep-60 (*E. ciliata*) などには特に繁茂が著しい。

総アルカロイド含有率

Table 1 に総アルカロイド含有率 (エフェドリンとして) を示す。Ep-53 (*E. intermedia*) の 0.98% は含有率高く、*E. equisetina* の 3 点は 0.46%, 0.76%, 0.82% で含有率は比較的高い。*E. ciliata*, *E. fragilis*, *E. minuta*, *E. procera erythrocarpa*, *E. tweediana* はいずれも 0.5% (日局七規定) に達せず、*E. microsperma* (0.11~0.16%), *E. regeliana* (0.14~0.16%), *E. distachya* (0.14~0.22%) は含有量

が著しく低い。

日局七に規定するエフェドリン確認試験 (長井反応) はいずれも皆陽性であった。

摘 要

Ephedra 属植物 10 種、延べ 18 点 *E. ciliata*, *E. distachya*, *E. equisetina*, *E. fragilis*, *E. intermedia*, *E. microsperma*, *E. minuta*, *E. procera erythrocarpa*, *E. regeliana*, *E. tweediana* の試作栽培を行なった。秋期 1964 年 10 月に収穫の総アルカロイド含有率はそれぞれ 0.19~0.32%, 0.14~0.22%, 0.46~0.82%, 0.25%, 0.98%, 0.11~0.16%, 0.24%, 0.37%, 0.14~0.16%, 0.35% であった。

文 献

- 1) 川谷豊彦, 藤田早苗之助, 大野忠郎, 久保木憲人, 星野和子: 薬誌, 79, 392 (1959)
- 2) ———, ———, 久保木憲人, 真木義次: 衛生試験, 81, 147 (1963)

Summary

On the Alkaloidal Content in Ephedras Cultivated at Kasukabe. III.

Toyohiko KAWATANI, Sanaenosuke FUJITA,
Norito KUBOKI, and Yoshitugu MAKI

Ten species of *Ephedra*, totaling 18 populations of various origin from the world, cultivated at Kasukabe, i.e., *E. ciliata*, *E. distachya*, *E.*

equisetina, *E. fragilis*, *E. intermedia*, *E. microperma*, *E. minuta*, *E. procera erythrocarpa*, *E. regeliana*, and *E. tweediana* were harvested in October, 1964. The content of total alkaloid (as ephedrine) in the green portion was 0.19~0.32%, 0.14~0.22%, 0.46~0.82%, 0.25%, 0.98%, 0.11~0.16%, 0.24%, 0.37%, 0.14~0.16%, and 0.35%, respectively.

(昭和40年5月31日受付)

Ammi majus L. の試作栽培について

川谷 豊彦・大野 忠郎・久保木 憲人*・
真木 義次*・坂庭 徹*

Ammi majus L. はセリ科に属する一年生草本で、地中海地方に広く分布しエジプトではナイル河のデルタ地方に多く自生する^{**}。しかし同国では古くからこの植物の果実を粉末として白斑 Leukoderma の治療に用いている¹⁾。

FAHMY & ABU-SHADY¹⁾²⁾はこの植物の生薬学的、化学的研究を行ない、有効成分として白色結晶性苦味物質アンモイジン ammoidin $C_{12}H_8O_4$ (mp 148°)を分離した。

著者らは白斑治療薬原料として本植物の栽培の可否を検討する目的で、1961年から試作栽培を開始した。しかし、コペンハーゲンより入手した1系統を1962年秋播種し翌1963年夏期に収穫して得た果実中よりアンモイジンを分離定量することができたのでここに報告する。

実験材料

1961年コペンハーゲン植物園より入手したもの(系統番号 Am-3)。入手量が栽培試験を行なうには少なすぎたので、1961年は実験用種子採種の目的で木箱に播種して増殖をはかり、これを翌1962年播種の本実験に供試した。

実験方法

栽培の概要 直播栽培と、移植栽培との2栽培

法を行なった。両区ともに栽培面積におおの1アール。

直播区 播種、1962年10月22日。播種量10アール当り32g。条間1mに条播し、1963年3月15日株間30cmに間引いた。

移植区 播種日は上記に同じ。床幅1mの播種床(面積約4.5m²)に条間15cmとし1条当り0.05g播種した。定植は1963年3月15日、条間1m株間30cm。定植時の苗の大きさは草丈6~7cm、葉数5~6であった。

施肥 両区ともに化成肥料(N8, P7, K6)を10アール当り39.8kg。直播区は基肥とし、移植区は定植後苗の活着を待って施した。

収穫 1963年7月25日、8月9日の2回。

アンモイジンの抽出 FAHMY & ABU-SHADY²⁾の方法を基とし少しく改変して行なった。

Ammi majus の果実の粉末10gを精密にはかり、石油ベンジン(bp 60~70°)100mlを用いて連続して100時間以上温浸した後石油ベンジンの大部分を回収し、その残留物を氷室中に1週間放置すると黄緑色ろう様結晶性の塊が析出する。これをろ過して緑色油状母液をろ別する。ろ別した残留物は石油ベンジンで洗浄後1000倍以上の沸とう水中に浸漬し、温時直ちに

Toyohiko KAWATANI, Tadarō OHNO, Norito KUBOKI, Yoshitsugu MAKI and Tōru SAKANIWA: On the Trial Cultivation of *Ammi majus* L.

* 群馬大学医学部付属病院薬剤部

** 本邦にも帰化し、まれに自生がある。浅井³⁾は藤沢市内の湿地にこれを発見している。和名をドクゼリモドキという³⁾。なお FAHMY & EL-KEIY によれば、エジプトでは *Ammi visnaga* と同じように、ナイル河のデルタ特に運河のほとりに自生するという。

ろ過し、ろ液は一昼夜氷室中に放置して完全に結晶を析出させる。得られた粗結晶はアルコールから再結晶後クロロホルムに溶解する。クロロホルム溶液は無色または微黄色になるまで2%水酸化ナトリウム液で振とうした後、アルカリ性のなくなるまで蒸留水で洗浄し、無水硫酸ソーダで脱水する。クロロホルムを留去すると微黄色結晶が得られる。これをベンゾールから再結晶する。mp 148°。

実験結果および考察

生育について 発芽は直播、床播両区ともに良好で発芽始は10月30日、発芽揃11月1日。本葉の発生は11月15日であった。その後の生育は順調であったが翌1963年5月下旬着蕾始のころから、葉が黄変しついで茎および根が腐敗する *Ammi visnaga* LAM. に発生すると同様な病徴を示す病害⁹⁾が発生しはじめた。6月1日と6月10日の2回病株を抜き取り、跡地に石灰を散布して補植し、またボルドー散布を行なったが病害の進行はなほだしかった。

第1表 春日部で栽培した *Ammi majus* L.
の収果量とアンモイジン含有率(1962~1963)

試験区	収穫日 (1963)	10アール当収 果量 (g)	アンモイジン (%)
直播区	Ⅶ 25	950	0.18
	Ⅷ 9	470	0.17
移植区	Ⅶ 25	790	0.20
	Ⅷ 9	680	0.23

果実収量について 病害のため枯死株が非常に多かったの、収量は極めて少なかった。直播と移植による収量の差は認められぬようである。

アンモイジン含有率について 移植区のもの、直播区よりやや高い傾向が得られた。

収穫時期によるアンモイジン含有率の差は認められないようである。

FAHMY & ABU-SHADY¹⁾によればアンモイジンの平

均含有率は0.5%とのことであるから、著者らの得た成績はあまりよくない。これは生育中病害の発生が多かったためと思われる。また一方完全に成熟した果実からはアンモイジン含有率はかえって少ないといわれるから、収穫時期についてはさらに精査する必要がある。

Ammi majus は *Ammi visnaga* の栽培法⁴⁾⁵⁾に準じて、秋播して翌年の夏収穫すれば本邦においても栽培可能である。しかし本植物も *A. visnaga* と同様に⁴⁾土壌中の病菌によると思われる病害がはなはだしから、病害防除法の確立が本植物栽培上最も肝要である。

摘 要

白斑治療薬原料である *Ammi majus* L. の試作を春日部において1962年から1963年にわたって行なった。

1) 本植物は秋播し翌年の夏収穫する方法によれば本邦に栽培可能である。また移植栽培も可能である。

2) 果実中のアンモイジン含量は0.168~0.227%であった。

3) 本植物の栽培には病害防除法の確立が最も肝要である。

文 献

1) I. R. FAHMY, H. ABU-SHADY: *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, 20, 281 (1947)

2) ———, ———: *Ibid.*, 21, 499 (1948)

3) 浅井康宏: 植研, 36, 399 (1961)

4) 川谷 豊彦, 藤田早苗之助, 大野 忠郎, 久保木憲人, 矢崎達雄: 薬誌, 73, 781 (1953)

5) ———, ———, ———: *Ibid.*, 74, 558 (1954)

6) ———, ———, ———: *Ibid.*, 78, 58 (1958)

7) I. R. FAHMY, M. A. EL-KEIY: *Rept. Pharm. Soc. Egypt*, 3, 72 (1931)

(昭和40年5月31日)

サジオモダカの試作栽培について（第3報）

川谷 豊彦・藤田早苗之助・栗原 孝吾

前報¹⁾において、サジオモダカは生育おう盛で1年株でも経年株に匹敵する根茎収量があり、遅播でもまた遅植でもあまり影響が認められないこと、窒素の肥効がもっとも大きくリン酸とカリの肥効は認められないこと、根茎の収量は施肥量の増大に比例して増加すること、定植のときの断根はあまり懸念しないでよいこと、また摘心は栽培に不可欠であることなどを報告した。

本報においては、引きつづき、1964年に実施した苗の大きさに関する試験、施肥量に関する試験、遅植に関する試験などの結果について報告する。

実験材料および方法

材料 前報のT（武田薬品工業株式会社京都試験農園より入手のもの）を用い、1964年4月14日播種、4月22日発芽そろい、定植は2,000分の1アールワグナーポットに1本植とした。試験の各区は苗の大きさに関する試験のものは12ポットずつで、その他のものは6ポットずつよりなる。

試験区の構成

1. 苗の大きさに関する試験 苗の大きさをつぎの3種類として6月30日定植。施肥は標準量（後述）を7月2日に実施した。

	草丈	葉数	ポット数
大 苗	16~17 cm	9~10	12
中 苗	9~11	7~8	12
小 苗	6~7	5~6	12

2. 施肥量に関する試験 三要素をそれぞれ15kgずつ施用するものを標準量区とし、二倍量区、三倍量

区、四倍量区の各区を設けた。試験区は窒素、カリに対し化成肥料（はつほ化成 N8 P7 K8）にて施し、過石の計算量を追加した。使用苗は中苗。定植6月30日。施肥はつぎのように行なった。各区6ポット。

標準量区 7月2日

2倍量区 7月2日、7月20日

3倍量区 7月2日、7月20日、8月10日

4倍量区 7月2日、7月20日、8月10日、8月30日

3. 遅植に関する試験 6月30日定植のものを標準定植区とし、遅植区Ⅰ（7月13日）、遅植区Ⅱ（7月20日）の3区を設けた。使用苗は中苗とした。施肥は標準量を標準定植区は7月2日、遅植区ⅠⅡは7月20日である。

管理および栽培経過 毎日見回り灌水し常に湛水状態に保った。また茎の軟らかいうちに摘心して開花せしめなかった。病害の発生は認められなかった。

収 穫 1965年1月13日。調製法は前報と同様である。

実験結果

1. 苗の大きさに関する試験

葉根除去生重において大苗は中、小苗よりも重い。調製球生重、同乾重、抽とう痕跡数、葉長においては苗の大きさによって差が認められない。分球数、葉数においては、反対に、中小苗は大苗よりもかえって多くなる。すなわち、小苗を定植すると、調製球生重（乾）重は大苗と差はないが、小球を多く生ずることになる。

第1表 サジオモダカの苗の大きさに関する試験（1964）

項 目 苗の 大きさ	葉根除去 生重 (g)	調 製 球 生 重 (g)	同 乾 重 (g)	抽 と う 痕 跡 数	分 球 数	葉 長 (cm)	葉 数
大 苗	130.4	69.6	34.1	25.8	11.3	29.3	136.0
中 苗	111.3	72.7	36.4	25.6	13.1	29.3	175.8
小 苗	100.3	66.9	34.7	25.8	14.8	30.0	171.3
M. D. (0.05) ^{a)}	11.9	6.7	3.2	3.9	1.7	2.1	24.3
M. D. (0.01)	15.3				2.1		31.1

a) ティューキー (q テスト) の最少有意差 5%水準

2. 施肥量に関する試験

大体の傾向として、施肥量を増加するにしたがって、

生長は著しくおう盛となり、また根茎の収量も著しく増加することがわかる。

第2表 サジオモダカの施肥量に関する試験 (1964)

項目 施肥量	葉根除去 生 (g)	調製球 重 (g)	同重 乾 (g)	抽とう 痕跡数	分球数	葉長 (cm)	葉数
標準量区	101.5	73.7	37.0	27.7	20.3	27.8	171.0
2倍量区	169.7	110.7	59.7	31.8	24.0	34.0	227.5
3倍量区	198.0	143.8	74.3	43.2	29.8	38.7	273.3
4倍量区	264.7	185.0	93.5	45.0	36.8	38.0	371.0
M. D. (0.05)	30.2	18.7	9.3	7.2	3.3	3.5	52.2
M. D. (0.01)	38.4	23.6	11.7	9.1	4.2	4.4	66.4
M. D. (0.001)	50.3	30.4	15.0	11.9	5.5	5.8	87.0

3. 遅植に関する試験

遅植 I (7月13日定植) は標準定植区 (6月30日定植) に比較して、生育においても根茎収量において

もそんな色はない。しかし遅植 II (7月20日定植) になると、根茎収量を減ずることがわかる。

第3表 サジオモダカの遅植に関する試験 I (1964)

項目 定植期	葉根除去 生 (g)	調製球 重 (g)	同重 乾 (g)	抽とう 痕跡数	分球数	葉長 (cm)	葉長
標準定植 (30/VI)	111.0	75.6	37.4	24.0	12.8	30.0	172.6
遅植 I (13/VII)	94.2	69.0	35.7	18.8	11.2	30.3	182.2
遅植 II (20/VII)	78.7	61.5	33.3	10.7	12.2	35.2	153.7
M. D. (0.05)	22.9	12.1	2.5	7.3	4.3	5.2	73.6
M. D. (0.01)	35.4	18.7	3.9	11.3		8.0	

なお遅植 I (7月13日定植) の際、苗に中、小の区別を設け、さらにに施肥量に標準量区、倍量区の別を

設けて試験したときの試験結果は第4表のとおりであって、肥効は顕著に認められた。

第4表 サジオモダカの遅植に関する試験 II (1964)
(定植日 7月13日)

項目 苗施肥	葉根除去 生 (g)	調製球 重 (g)	同重 乾 (g)	抽とう 痕跡数	分球数	葉長	葉数
中苗	標準量	94.2	69.0	35.7	18.8	11.2	182.2
	2倍量	146.3	108.0	58.2	15.8	12.0	226.8
	L. S. D. (0.05) ^{a)}	18.8	13.6	4.4	3.9	3.2	14.1
	L. S. D. (0.01)	26.7	19.4	6.3		3.5	20.1
小苗	標準量	88.7	67.0	35.0	17.2	11.7	170.2
	2倍量	163.3	116.3	62.2	21.2	15.7	228.8
	L. S. D. (0.05)	9.9	8.2	5.0	4.0	2.7	32.4
	L. S. D. (0.01)	14.7	11.6	7.0	5.6	3.9	46.1

a) 最小有意差

摘 要

1. サジオモダカは、苗の大きさによって根茎収量に差異を生じない。しかし小苗は小球を多く生ずる傾向があるので、定植には小苗は避けた方がよい。

2. 著しく耐肥性の強い作物で、根茎の収量は施肥量の増大に比例して増加する。

3. 定植は遅くも7月中旬までに行なうことが望ましい。

文 献

1) 川谷豊彦, 藤田早苗之助: 衛生試験, 82, 209 (1964)

2) —, —: 同 82, 211 (1964)

(昭和40年5月31日受付)

ミシマサイコの病害について (第5報)

薬剤防除試験続報 (1)

藤田早苗之助・倉 田 浩

さきにミシマサイコの根朽病に対する、土壌殺菌剤の防除効果に関する試験結果のうち、壇壤土圃場における1年株について試験の結果を報告したが、今回さらに同一圃場で継続し2年株について行なった試験結果を報告する。

材料ならびに方法 前回に準ずる。

薬剤施用時期 昭和39年9月4日

薬剤の施用法 実施する株の周囲に高さ7cmのボール紙を、径30cm輪状に囲み埋め込み、この内部の表土を転らげ薬剤を注入または混和した。

調査個体は1区10本とした(最終的には8本となった区もあった)。

病況調査時期は昭和39年11月10日であった。

試験結果

第1表に示す。

生育概況と結果観察

2年株のミシマサイコは早春より萌芽し、抽苔し、やがて分枝繁茂して、初秋から中秋にかけて開花結実するが、根の生育をはかるため、花穂を切り捨てる管理法が行なわれる。このころはあたかも病害発生の初期と見られるときで、既報のように薬剤処理はその直前の8月下旬を一応適切な時期と推定実施し、本年もこれにならう予定であったが、当時の天候事情およびは場状況より考えて、少しく時期を送ることがむしろ適当と判断し、花穂は切り捨てず9月上旬に処理した。この期間を通じ生育経過は順調であった。試験結果を第1表によって通覧すれば、まず無処理区は、地上部にわずかに健全状を示すものを残すのみで、根部はその全株が罹病し、大部分が罹病程度のはなはだし

いものである。これに対し薬剤処理区のA.(シミルトン区), B.(ソイル区)はその半数は健全を保ち、疑がわしいもの、もしくは罹病軽度のものがほぼこれに等しく、ごく一部に罹病顕著のものがあつた。C.(ペンタゲン水和剤区)はA.Bと酷似するが、やや罹病株多く、D.(ベントロン粉剤区), E.(オーソサイド区)はわずかを残しほとんどが罹病し、徴候顕著である。F.(ペンタゲン粉剤区)は最もはなはだしく罹病し、無処理区とほとんど変わりなく罹病程度顕著のものが多く、既報1年株の試験でA.B区は特に有効性を指摘し、2年株にもそれを期待したが、意外に罹病株を見るにいたつた。元来ミシマサイコは、火山灰質壤土の排水のよい土地に最もよく生育する植物で、当春日部地方の地下水の高いところの壇壤土は適地とはいえない。殊に2年株となり直根が長く伸びて地中深く入るときは、地下水が高いほど生理的障害を起こすおそれ十分にあり、すべての区にこの悪影響の介入が推測され、A.B区はそれでもなお他区と比較してかなり有効であったことが認められる。本試験を行なうにあたり、春日部薬用植物栽培試験場長 川谷博士よりご鞭撻をいただきここに深謝する。また薬剤の提供を受けた日本農業株式会社ならびに三共株式会社に對し厚くお礼を申し上げる。

文 献

1) 倉田浩, 藤田早苗之助: 衛生試験, 81, 182 (1963)

2) —, —, —: 同, 81, 184 (1963)

3) —, —, —: 同, 82, 213 (1964)

4) 藤田早苗之助, 倉田浩: 同, 82, 216 (1964)

第1表 ミシマサイコ2年株の根朽病に対する土壌殺菌剤の効果 (1964)

区 別	個体別	草 丈 cm	根 長 cm	根 径 cm	病 徴		病変 程度	総合 判定
					地 上 部	地 下 部		
対 照	1	120	15	0.9	葉の一部枯れる	主根中央部赤褐変壊死	卅	甚 病
	2	118	8	1.0	葉の大半枯れる	主根中央部褐変甚しく壊死	卅	
	3	122	12	1.0	茎葉ともに枯凋	主枝根中央部褐変壊死	卅	
	4	120	14	0.9	h	主根下部赤褐変壊死	卅	
	5	78	9	0.7	葉の一部枯れる	枝根赤褐変壊死	卅	
	6	125	13	0.9	葉の大半枯れる	主根褐変甚しく壊死	卅	
	7	100	7	0.7	h	枝根一部赤褐変壊死	卅	
	8	127	9	1.0	h	枝根の一部赤褐変	+	
	9	97	6	0.7	茎葉ともに枯凋	主根中央部褐変壊死	卅	
	10	120	7	0.6	h	枝根一部赤褐変	+	
A シミルトン 区	1	130	16	0.9	h	none	—	やや 病
	2	130	14	0.8	葉の一部に病斑あり	枝根一部赤褐変	+	
	3	125	15	1.2	h	枝根一部僅かに赤変	±	
	4	155	17	1.4	h	none	—	
	5	145	16	1.1	h	none	—	
	6	115	15	0.9	葉先一部変色	none	—	
	7	120	13	0.8	h	主根一部赤褐変	+	
	8	105	11	0.5	葉の一部に病斑あり	枝根一部赤褐変壊死	卅	
	9	120	16	0.9	h	枝根一部僅かに赤褐変	±	
	10	130	17	1.1	h	none	—	
B ソイル区	1	110	17	0.8	h	none	—	やや 病
	2	130	18	1.2	h	主根一部褐変壊死	+	
	3	135	17	1.3	h	主根中央褐変壊死	卅	
	4	125	15	0.7	h	none	—	
	5	115	14	0.7	葉先一部変色	枝根の一部僅かに赤褐変	±	
	6	110	14	0.8	h	枝根の一部褐変	+	
	7	120	16	0.8	葉の一部に病斑あり	none	—	
	8	125	15	0.9	h	none	—	
	9	135	19	1.6	h	none	—	
	10	130	20	0.9	h	主根の一部僅かに褐変	±	
C ベンダゲン 水和剤区	1	115	13	0.8	葉先のみ枯凋	主枝根一部赤褐変壊死	卅	やや 病
	2	130	12	0.9	h	none	—	
	3	115	14	0.8	h	主根中央部褐変壊死	卅	
	4	130	15	1.2	h	主根頭部褐変壊死	卅	
	5	105	9	0.5	h	none	—	
	6	69	11	0.5	h	none	—	
	7	130	15	1.0	h	主根分岐部赤褐変	+	
	8	90	7	0.4	h	枝根岐部僅かに褐変	±	
D ペントロン 粉剤区	1	130	5	0.9	葉の大半枯れる	主根中央部褐変壊死	卅	病
	2	120	21	0.9	h	枝根一部僅かに褐変	±	
	3	122	13	0.6	h	枝根一部僅かに褐変	±	
	4	120	15	1.2	葉の一部枯凋	主根中央部赤褐変	+	
	5	125	18	0.9	h	none	—	
	6	105	12	0.7	h	主根一部赤褐変	+	
	7	115	17	1.2	h	主根下部赤褐変壊死	卅	

区 別	個 体 別	草 丈 cm	根 長 cm	根 径 cm	地 上 部	地 下 部	病 変 程 度	綜 合 判 定
	8	115	9	0.6	h	枝根一部赤褐変	+	
	9	100	15	1.2	h	none	-	
E オーソサイ F区	1	128	17	1.0	h	主根中央部褐変壊死	卅	病
	2	120	14	0.7	h	none	-	
	3	130	16	0.9	h	主根先端赤褐変	+	
	4	125	15	0.8	h	枝根岐部僅かに赤褐変	±	
	5	110	15	1.0	h	枝根一部赤褐変	+	
	6	125	17	1.2	h	主根中央部一部赤褐変	+	
	7	120	16	1.4	h	none	-	
	8	130	7	1.0	葉の一部枯凋	主枝根褐変甚しく壊死	卅	
	9	110	11	0.7	h	枝根一部赤褐変	+	
	10	80	6	0.5	葉の大半枯れる	主根中央部褐変甚しく壊死	卅	
F ベンタゲン 粉剤区	1	135	13	1.2	葉の大部分枯れる	主根頭部褐変甚しく壊死	卅	甚 病
	2	110	15	1.0	h	主根一部赤褐変	+	
	3	120	17	1.1	葉に病斑多い	主根一部赤褐変壊死	卅	
	4	91	6	0.8	葉の大半枯れる	主枝根一部褐変壊死	卅	
	5	133	7	0.8	葉の大半枯れる	主根中央部褐変甚しく壊死	卅	
	6	112	8	0.7	h	枝根一部赤褐変	+	
	7	110	9	0.8	葉の一部枯れる	主根中央部褐変甚しく壊死	卅	
	8	115	10	0.7	h	枝根の一部僅かに赤褐変	±	
	9	100	11	0.6	葉の一部に病斑あり	主根中央部褐変壊死	卅	
	10	125	9	1.1	葉の大半枯れる	主根中央部褐変甚しく壊死	卅	
注		h……健全状	none……異状を認めず	—	羅病なし	±	羅病の疑い	
		+ 羅 病	卅 かなり羅病	卅	激甚に羅病			

(昭和 40 年 5 月 31 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7報)

ほ場における 5 年生および 6 年生株の成績

宮 崎 幸 男・五太子小太郎

前報¹⁾に続き 種子島系印度蛇木のは場の密植栽培における 5 年生および 6 年生株の生育の結果について報告する。

材料および方法

供試植物は定植後 4 年目まで毎年収量調査を行なってきた密植栽培区 (Plot 6) における 5 年生株 (1963 年度) および 6 年生株 (1964 年度) である。

冬季におけるビニルの被覆その他全般的な栽培の要領は従来と同様である。

収穫は 5 年生株は 1963 年 12 月 11 日, 6 年生株は 1964 年 12 月 9 日に行なった。従って詳細な株令は前者では約 4 年 5 月, 後者では約 5 年 5 月である。

実験結果

両年度とも生育期間中に台風その他による特別の障

Table 1. Average yields of 5-year and 6-year *Rauwolfia serpentina* BENTH.
in a closer planting, 1963~1964

Plant age (year)	Plot No.	No. of plants harves- ted	Top										
			Whole parts		Stems			Leaves		Inflorescences		Fruits (mature & immature)	
			Fresh	Air-dry	Fresh	Air-dry	Dia-	Fresh	Air-dry	Fresh	Air-dry	No.	Fresh
			wt. (g)	wt. (g)	wt. (g)	wt. (g)	meter (mm)	wt. (g)	wt. (g)	wt. (g)	wt. (g)		wt. (g)
5	6	13	12.4	7.1	11.4	6.1	4.9	0.1	0.1	0.9	0.8	12.1	0.5
6	"	8	27.8	8.8	14.4	5.0	4.7	0.8	0.5	12.6	3.3	90.8	8.3

Roots										
Whole roots			Thick roots ^{a)}				Fibrous roots			Max.
Fresh	Air-dry	W ₂	Fresh	Air-dry	T ₂	Max.	Fresh	Air-dry	F ₂	length
wt. (W ₁) (g)	wt. (W ₂) (g)	W ₁ (%)	wt. (T ₁) (g)	wt. (T ₂) (g)	T ₁ (%)	dia- meter (cm)	wt. (F ₁) (g)	wt. (F ₂) (g)	F ₁ (%)	(cm)
150.7	42.4	27.9	142.5	41.0	28.6	1.4	8.2	1.4	17.0	100.7
149.6	37.1	24.6	142.0	35.7	24.9	1.6	7.7	1.4	17.3	90.1

a) Roots having more than 2 mm diameter at the thickest portion

害はなかった。両年度における収量調査の結果を Table 1 に示した。

全根風乾重についてみると5年生株 42.4 g, 6年生株 37.1 g で平均値からすれば6年生株の方が5年生株よりもやや低くなっているが、各個体の値の範囲は5年生株 17.9~86.7 g, 6年生株 16.6~72.4 g でいままでと同じく個体差の大きいことが注目された。しかしともかく5年生くらいになると株令の増加に伴なう根の増大率は比較的小さくなるとみてよいのである。従ってまたいままでの1~4年生株の収根量をも総合して考えると少なくとも収根量の点からはやはり2~3年生, 遅くとも4年生で収穫するのが経済的と思われる。

摘 要

1) 印度蛇木のは場密植栽培における5年生および6年生株の収量に関する調査を1963年および1964年に行なった。

2) 平均全根風乾重は5年生株 42.4 g, 6年生株 37.1 g で5年生以降の根の増大率は比較的小さく、収根量の点からは2~4年生株の収穫が経済的のようである。

文 献

1) 宮崎幸男, 五太子小太郎: 衛生試験, 81, 165 (1963)

(昭和40年5月31日受付)

伊豆におけるガラントミン含有植物の栽培試験 (第5報)

ナツズイセン (*Lycoris squamigera* MAXIM.) の

陽向地と日陰地における生育の比較

宮崎 幸男・杉山 英彦

第1, 2報^{1,2)}でショウキラン, スノーフレックが陽向地よりもやや日陰地で生育の良好なことを報じたがナツズイセンの陽向地と日陰地における生育の比較につき1962~1964年に若干の研究を行なったのでその結果を報告する。

材料および方法

1962年8月春日部薬用植物栽培試験場より分譲を受けた球根を供試した。

陽向地と日陰地の区別は第1報でのショウキラン, スノーフレックの場合と同じ場所で, かつしゃ光方法も同様である。

植栽間隔 陽向区, 日陰区とも 60×30 cm, 1球植

定植 1962年8月6日

肥料 基肥として1個体当たり堆肥1 kg, 地上部の生育期に三要素を初年度には1 g, 2年度には2 g ずつ分施した。

収穫 初年度は1963年7月23日, 2年度は1964年7月1日 (いずれも地上部の完全枯死直後)

実験結果

I. 地上部の生育過程

初年度における地上部の萌芽開始期は陽向区1963年3月2日, 日陰区同年3月3日で両者間の差は殆んど認められなかったが, Fig. 1に示した草丈, 葉数の変化にみられるように日陰区では陽向区に比べ地上部の生育のおう盛なことが認められた。また葉の完全枯死期は陽向区の6月2日に対し日陰区では6月11日で後者は前者に比べやや遅かった。

2年度においては萌芽開始は陽向区の1964年2月11日に対し日陰区は同年1月29日で後者はやや早くまた葉の完全枯死は陽向区の6月8日に対し日陰区では6月24日で両者の間には初年度以上の差がみられた。かつこの期間における葉の生育状態についても初年度と同じく日陰区では陽向区に比べかなりおう盛であった。

なお本実験においては, いずれの区においても開花

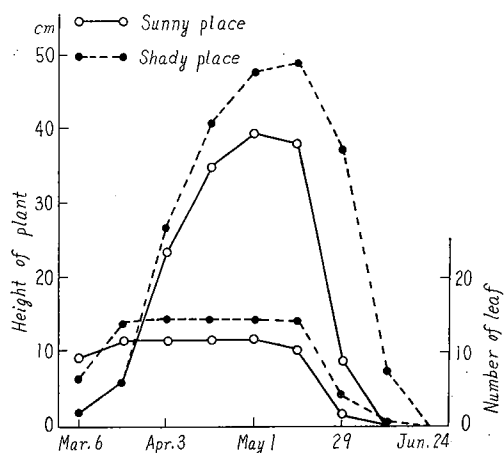


Fig. 1. Comparison of growth process of top of Natsuzuisen (*Lycoris squamigera* MAXIM.) in the sunny place and in the shady place, 1963

した個体は両年度とも全然なく, 光線の強さと開花との関係については手がかりが得られなかった。

II. 収量

初年度ならびに2年度の球根および細根の収量をTable 1に示した。

初年度では球根の年間増大率は陽向地の1.63に対し日陰区は1.77で後者は前者よりやや高い傾向がみられるが両区間の差の有意性は認められない。また球根の乾物率でも日陰区が陽向区よりやや高い傾向がみられるがこの場合も差の有意性は認められない。細根重については両区間の差は殆んど認められない。

2年度の成績についてみると2年間における球根の増大率は陽向区の2.20に対し日陰区は4.49で両区間には1%水準で有意差が認められる。なおこの場合球根の平均年間増大率は陽向区1.10, 日陰区2.25となり前者の値の低いことがとくに注目される。また球根の乾物率は本年度においても日陰区が陽向区よりも高く両区間に5%水準で有意差が認められる。従ってま

た陽向区と日陰区との球根の乾物収量の点では球根の生体収量の場合よりも収量比の差がさらに大きくなることになる。

細根重については初年度と同じく両区間の差は殆んど認められない。

以上両年度の結果を総合してナツズイセンの球根の

生育に対しては、陽向地よりもやや日陰地が適することが明らかに認められる。

従ってまたガラントミン含有植物としていままでに研究されたショウキラン、スノーフレック、ナツズイセンの3植物はいずれも陽向地よりもやや日陰地に適するという共通の性質を持っていることがわかった。

Table 1. Comparison of average yields of Natsuzuisen (*Lycoris squamigera* MAXIM.) in the sunny place and in the shady place, 1963~1964

Light condition	Plant age	Fresh wt. of mother bulb B ₁ (g)	Bulbs harvested							Increase rate of bulb B ₂ B ₁	Roots				
			No.	Fresh wt.	Air-dry wt.	Dry wt.	B ₃ B ₂	B ₄ B ₃	B ₄ B ₂		Fresh wt.	Air-dry wt.	Dry wt.	R ₃ R ₁	Max. length
				B ₂ (g)	B ₃ (g)	B ₄ (g)	(%)	(%)	(%)		R ₁ (g)	R ₂ (g)	R ₃ (g)	(%)	(cm)
Sunny	1	69.0	6	109.7	31.6	26.2	28.8	82.7	23.8	1.63	21.7	2.3	1.9	8.2	34.5
Shady	"	69.3	"	123.7	36.9	30.5	30.0	82.7	24.8	1.77	19.6	1.9	1.5	7.6	33.8
M. D.	(0.05) ^{a)}			40.8	11.1	9.2	1.7	0.5	1.4	0.33	6.8	0.8	0.7	1.0	7.7
M. D.	(0.01)			58.1	15.8	13.1	2.4	0.7	2.0	0.47	9.7	1.2	0.9	1.4	11.0
Sunny	2	40.4	4	88.7	23.4	19.9	26.1	85.2	22.2	2.20	21.9	2.0	1.7	7.6	47.7
Shady	"	39.7	"	177.0	48.7	43.0	27.6	88.2	24.3	4.48	25.8	2.3	2.0	7.6	43.4
M. D.	(0.05)			38.8	10.6	9.2	2.2	1.6	1.9	1.96	9.1	0.9	0.7	0.7	9.8
M. D.	(0.01)			58.8	16.1	13.9	3.3	2.4	2.8	2.97	13.8	1.3	1.1	1.1	14.9

a) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

摘 要

1) ナツズイセンの陽向地と日陰地における生育の比較につき 1962~1964 年に研究を行なった。

2) 地上部の生育は日陰地では陽向地に比べてかなりおう盛の傾向が認められた。

3) 球根の増大率は植付後 1 年目、2 年目とも日陰区が陽向地に比べて高く、かつ球根の乾物率も両年度とも前者は後者に比べて高かった。

4) これらの結果から本植物の生育に対してはやや日陰地の適することがわかった。

文 献

1) 宮崎幸男, 五太子小太郎: 衛生試報, 81, 172 (1963)

2) 宮崎幸男, 五太子小太郎: 衛生試報, 81, 176 (1963)

(昭和 40 年 5 月 31 日受付)

伊豆におけるセクリン含有植物の栽培試験 (第1報)
 ヒトツバハギ (*Securinega suffruticosa* REHDER) の
 陽向地と日陰地における生育の比較

宮崎 幸男・杉山 英彦

近年セクリンが小児麻痺の治療に有効であることが知られたので当場では 1962 年以来 その葉が本アルカロイドの原料となるヒトツバハギの栽培試験を行なっているが、ここでは 1962~1963 年に行なわれた 2 年間の陽向地と日陰地における生育の比較に関する研究の結果を報告する。

材料および方法

1961 年 7 月種子島で採取した種子を同年 8 月 10 日当場で播種し 同月 10 日ころ発芽した苗を冬季は温室内で育成し、定植時の樹高約 42 cm、葉数約 30~38 の苗を用いた。

陽向区と日陰区との区別はシェウキラン、スノーフレックの場合と同じ場所で、しゃ光方法も前者の場合と同じく地上 1.3 m のところで上面を竹のすの子で蔽った。

定植 1962 年 6 月 19 日

植栽間隔 陽向区、日陰区とも 50×40 cm、1 本植

肥料 基肥として 1 個体当たり堆肥 2 kg、定植の初年度と 2 年度とも地上部の生育期に硫酸 24 g、過磷酸石灰 21 g、硫酸加里 6 g を 3 回に分施した。

収穫 初年度、2 年度とも年 2 回の収穫とし第 1 回は 1962 年 8 月 21 日に主茎ならびに各側枝の先端より展開葉 4 枚を残して葉を全部摘取った。第 2 回は同年 10 月 12 日に第 1 回と同様の方法で採葉した。第 3 回は 1963 年 7 月 1 日に主茎を地上 30 cm で切り取り、残った側枝のうち第 1 次側枝は主茎より 10 cm、第 2 次側枝は第 1 次側枝より 10 cm の所で切り取り、葉と茎とに分離した。第 4 回は同年 10 月 2 日に第 1 次、第 2 次側枝を第 3 回と同様の方法で切り取り、葉、茎、花器に分離した。

葉形 個体当たり生育の良好な成葉 5 枚を調査し平均値をとった。

供試個体数 両区とも 6。なお陽向区では♂、♀ともに 3 個体、日陰区では♂ 2 個体、♀ 4 個体であった。

実験結果

本植物の葉の生育期間については本実験期間では 1 月初、中旬ころ落葉し、4 月初旬ころ萌芽を始めたがこれらの時期について陽向区と日陰区との間に顕著な差は認められなかった。

つぎに収量調査の結果を Table 1 に示した。

葉の収量は生体重、風乾重、乾物重のいずれにおいても日陰区では陽向区に比べて常に低く、特に第 2 回および第 3 回の収穫で両区間の差が顕著でともに 1% 水準で有意性が認められる。一方第 1 回および第 4 回の収穫では両区間の差の有意性が認められないが、これは前記第 2 回、第 3 回の収穫では生育期が光線の比較的強い時期であったのに対し、第 1 回、第 4 回の収穫では光線の比較的弱い時期であったことによるものと思われる。

なお葉の大きさについては両区間の差は明らかでないが、葉の乾物率は日陰区では陽向区に比べてやや低下する傾向がみられる。

茎重についても葉重の場合と同じく日陰区は陽向区に比べてかなり劣る傾向が認められる。

つぎに♀個体の平均果実重(未熟)において日陰区は陽向区に比べて著しく劣る傾向が認められる。

以上の結果から本植物は比較的軽度のしゃ光でも地上部の各部の生育が阻害され収量量も低下することがわかったので、本植物の栽培に当たっては陽光地を選ぶことが必要と思われる。

摘 要

1) ヒトツバハギの陽向地と日陰地における生育の比較につき 1962~1963 年に研究を行なった。

2) 日陰地では陽向地に比べ地上部各部の生育が著しく劣り、収量量も著しく低下する傾向が認められた。従って本植物の栽培に当たっては陽向地を選ぶ必要があることがわかった。

文 献

1) 宮崎幸男、五太子小太郎：衛生試報，81，172 (1963)

Table 1. Comparison of average yields of *Securinega suffruticosa* REHDER
in the sunny place and in the shady place, 1962~1963

Light condition	Harvest	Leaves										Stem		Fruits (immature)									
		Fresh Air-dry wt.		Dry wt.		$\frac{L_3}{L_1}$		$\frac{L_3}{L_1}$		Length of petiole (cm)		Length of leaf- blade (cm)		Width of leaf- blade (cm)		Fresh Air-dry wt.		$\frac{S_2}{S_1}$		Fresh Air-dry wt.		$\frac{S_2}{S_1}$	
		L_1 (g)	L_2 (g)	L_3 (g)	L_4 (g)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
Sunny	1 st	43.5	12.7	10.7	29.3	84.4	24.7	0.7	8.5	5.1													
Shady		28.9	8.1	6.9	28.7	85.2	24.5	0.7	8.7	5.1													
M.D. (0.05) ^{a)}		17.4	4.6	3.9	2.0	1.0	1.9	0.1	0.9	0.5													
M.D. (0.01)		24.7	6.5	5.6	2.9	1.5	2.7	0.2	1.3	0.8													
Sunny	2 nd	139.6	41.0	34.6	29.4	84.6	24.8	0.7	6.4	3.8													
Shady		56.9	16.4	13.9	28.6	84.9	24.3	0.5	6.7	4.0													
M.D. (0.05)		23.2	6.6	5.5	1.3	0.6	1.1	0.1	0.8	0.6													
M.D. (0.01)		33.0	9.4	7.8	1.9	0.8	1.5	0.2	1.2	0.8													
Sunny	3 rd	381.1	112.1	85.7	29.4	76.5	22.5	0.7	7.5	4.9						166.5	55.7	33.4					
Shady		197.8	56.9	43.6	28.5	77.0	21.9	0.6	7.3	4.7						78.1	27.3	34.1					
M.D. (0.05)		66.6	22.2	16.7	2.5	1.0	1.7	0.1	0.8	0.5						41.1	15.7	3.2					
M.D. (0.01)		94.6	31.6	23.7	3.5	1.5	2.5	0.1	1.2	0.7						58.5	22.3	4.5					
Sunny	4 th	271.2	89.2	73.0	33.1	81.9	27.1	0.7	6.3	3.8						46.8	17.3	37.3			127.8	54.8	
Shady		203.5	63.3	51.9	31.2	82.1	25.6	0.6	7.6	4.6						36.7	13.8	37.8			49.4	20.4	
M.D. (0.05)		92.4	27.3	22.1	2.3	0.6	2.0	0.1	0.9	0.4						20.0	7.0	3.2					
M.D. (0.01)		131.5	38.9	31.4	3.2	0.9	2.9	0.1	1.3	0.6						28.4	10.0	4.5					

a) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

(昭和40年5月31日受付)

和歌山におけるヒトツバハギの試作栽培について

木下孝三・小峰常行

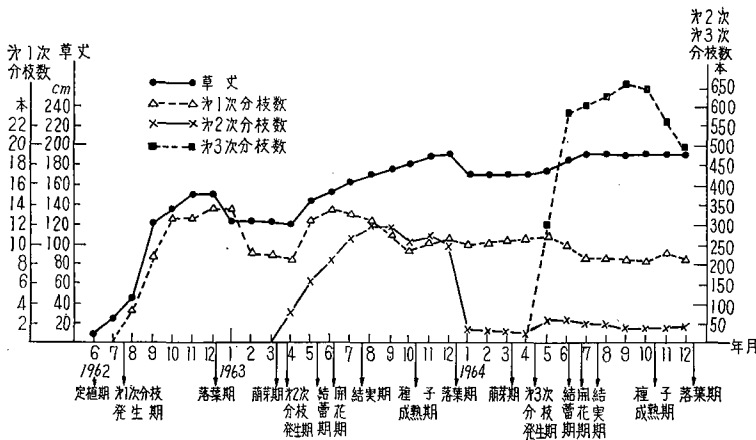
1962年以来行なってきたセクリン原料植物ヒトツバハギの試作栽培について報告する。

材料 1961年10月和歌山県日高郡由良町衣奈海岸1,500 m 沖の黒島において採種したもの。

試作結果

1. 生育1年目 (1962)

3月上旬箱播条播とし、約40日で発芽始となり約2週間持続発芽率54.2%であった。この発芽状況よりみれば発芽の適温は13~14°Cであり、4月上旬が播種の適期である。6月中旬草丈約5 cmの苗をほ場に定植したが活着きわめてよく活着率は100%であった。定植後の生育状況は第1図のとおりである。



第1図 ヒトツバハギの生育過程

7, 8, 9月と生育もっとも盛んになり草丈の伸長は著しい。10月ややおとろえ11月以降はその伸長を停止してしまった。第1次分枝は8月頃より発生し8, 9月もっとも盛んで10月以降はほとんどその増加は認められない。分枝は虫害その他の原因により主軸の頂点に障害をうけると直ちにその下部より発生するが、正常の場合草丈80 cmになると発生しはじめその後生育の進展にともない随所に葉腋に互生して発生してゆく。10月下旬より下葉黄変し、11月上旬より落葉をはじめ12月中旬全葉落葉し、生育停止の状態となってしまう。

2. 生育2年目 (1963)

冬期落葉期間中主幹、分枝をとわず先端の細い部分約30 cmが枯死し草丈が短くなった。3月下旬萌芽とともに生育再開し、4, 5月もっとも盛りとなり草丈の伸長いちじるしく、6月以降その伸長やおとろえ10月まで続いたが11月以降は停止してしまう。年間の伸長程度は1年目に比して少なく草高の伸びは意外に少ない。しかし主幹の太さは著しく増加し地上20 cmの個所で1.3 cmに達した。第1次分枝は落葉期間中その短いものは枯死しその数を減じたが、萌芽後再生し昨年とほぼ同数となりその後の増減はなく定数化してしまう。しかしその長さは著しく伸長している。第1次分枝よりさらに分枝した第2次分枝は1年目には

その発生をみなかったが、萌芽と同時に発生し、4, 5月6月とその発生いちじるしく8月最高に達し300本以上となったが、その後は漸減する。開花は1年目にはみられなかったが、5月中旬最初の結蕾を認め6月上旬開花同月下旬結実するのを見た。その後9月下旬まで順次結蕾開花結実を続行してゆく。種子の完熟は10月上旬である。開花により雌雄別が判明したがその性

比は大約1:1である。花器以外に雌雄の形態上の差異は認められない。その後の生育は1年目と同様の傾向を示し12月中旬全葉落葉し生育を停止した。

3. 生育3年目 (1964)

2年目とほとんど同様の生育過程をたどり、第1次分枝、第2次分枝は定数化しほとんど増減は認めない。第2次分枝よりさらに分枝した第3次分枝は2年目ではその発生をみなかったが、4月中旬発生し、5, 6月その発生いちじるしくその後はやや緩慢となったが依然増加を続け、9月最高となり650本をかぞえ、その後は漸減する。茎葉のもっとも繁茂するのは9月中旬であり、分枝長、第3次分枝数の最長最多のとき

にあたる。主幹の太さも緩慢ながら増加し直径 1.9 cm に達した。

4. 生葉収量

1年目は生育いまだ十分でなく生葉収量としてはみるべきものがない。2年目になるとやや収量があり、茎葉のもっとも繁茂する9月中旬の収量1株当たり最低40g、最高400g、平均166gで相当の個体差がある。3年目で本格的な収量がみられ最低680g、最高1,100g、平均905gとなり、個体差もやや少なく相当の収量となる。年間の収量は5、6月と漸増し7、8月やや増収率低く、9月急激に増加し最大となり10月以降は急減する。9月は第3次分枝長、分枝数の最長最多のときにあたる。

5. 刈込整枝 3年目の落葉期間中2月中旬刈込を行ない地上30cmの高さとした。その後の生育は萌芽期ややおくれる傾向があるが、再生力きわめておう盛で草丈は8月無処理のものと同高に回復し、第1次分枝、第2次分枝は少ないが第3次分枝の発生いちじるしく9月最高に達し680本をかぞえ無処理より多く分枝長はいちじるしく長く3倍に達し、主幹もやや太

く直径2.1cmに達している。生葉収量は最低890g、最高1,450g、平均1,210gで相当の個体差があるが無処理より増収が認められる。刈込整数の効果は再生力をうながし生育をおう盛にし、第3次分枝数が多くなり特にその分枝長がいちじるしく長くなり、樹姿が盃状だ円球形となり、生育境域が一定し、10アール当り1,800本栽植が可能となり、栽培管理が容易になることなどがあげられる。

6. 収穫回数および時期

生育期間中年4回収穫は無処理区、刈込区とも収穫回数が過多で再生期間が短かく収量が最低である。年3回または2回収穫は再生期間が適当でもっとも収量がすぐれ特に刈込区においてすぐれている。年1回収穫は茎葉のもっとも繁茂する時期に収穫したが前者におよばなかった。落葉期間中の刈込整枝はその効果いちじるしく、樹姿が整一となり、生育境域が一定し、栽培管理が容易になる利点がある。落葉期間中2月刈込し、6月上旬、8月上旬、10月上旬の3回収穫するのが当地方における最適の収穫回数時期であると考えられる。

第1表 収穫時期と回数試験 (10アール当り)

単位: kg

試験区	項目	5月上旬		6月上旬		7月上旬		8月上旬		9月上旬		10月上旬		11月上旬		計	
		生葉収量	同風乾重	生葉収量	同風乾重	生葉収量	同風乾重	生葉収量	同風乾重	生葉収量	同風乾重	生葉収量	同風乾重	生葉収量	同風乾重	生葉収量	同風乾重
無処理区	年4回収穫	499	130			390	130			250	97			40	11	1,185	369
	年3回収穫			815	353			882	337			414	144			2,111	834
	年2回収穫			1,557	603							891	328			2,448	931
	年1回収穫									1,629	594					1,629	594
刈込区	年4回収穫	684	153			814	252			477	189			198	59	2,173	653
	年3回収穫			1,575	499			1,188	387			742	234			3,505	1,120
	年2回収穫			1,120	387							778	301			1,898	688
	年1回収穫									2,376	702					2,376	702

備考 無処理区 刈込をおこなわず自然状態にした区

刈込区 落葉期間中に地上30cmの高さに刈込した区

(昭和40年5月31日受付)

種子島有用植物目録

高城正勝・楠木紘一

SPERMATOPHYTA 種子植物門

GYMNOSPERMAE 裸子植物亜門

Cycadaceae ソテツ科

Cycas revoluta THUNB. ソテツ

Ginkgoaceae イチョウ科

Ginkgo biloba LINN. イチョウ (栽)

Cupressaceae ヒノキ科

Chamaecyparis obtusa SIEB. et ZUCC. ヒノキ (栽)*Juniperus conferta* PARL. ハイネズ

Taxodiaceae スギ科

Cryptomeria japonica D. DON. スギ (栽)

Pinaceae マツ科

Pinus thunbergii PARL. クロマツ

ANGIOSPERMAE 被子植物亜門

MONOCOTYLEDONEAE 単子葉植物綱

Typhaceae ガマ科

Typha latifolia LINN. ガマ

Alismataceae オモダカ科

Sagittaria trifolia LINN. オモダカ

Gramineae イネ科

Agropyron tsukushiense OHWI var. *transiens* OHWI
カモシグサ*Coix Lachryma-Jobi* LINN. ジュズダマ*Cymbopogon citratus* STAFF. レモングラス (栽)*Digitaria adscendens* HEMSLEY メヒシバ*Eleusine indica* GAERTNER オヒシバ*Hordeum vulgare* LINN. オオムギ (栽)*Imperata cylindrica* P. BEAUV. var. *koenigii* DUR-
AND et SCHINZ チガヤ*Lophatherum gracile* BRONGN. ササクサ*Micanthus sinensis* ANDERS. ススキ*Oryza sativa* LINN. イネ (栽)*Panicum miliaceum* LINN. キビ (栽)*Phragmites karka* TRINIUS セイタカヨシ*Ph. longivalvis* STEUDEL アシ*Phyllostachys mitis* RIV. モウソウチク (栽)*Pogonatherum crinitum* KUNTH イタチガヤ*Saccharum officinarum* LINN. サトウキビ (栽)*Setaria italica* BEAUV. アワ (栽)*Sporoborus elongatus* R. BROWN ネズミノオ*Triticum sativum* LAMARCK. コムギ (栽)*Vetiveria zizanioides* STAFF. ベチバー (栽)*Zea mays* LINN. トウモロコシ (栽)

Cyperaceae カヤツリグサ科

Cyperus rotundus LINN. ハマスケ

Palmae ヤン科

Livistona subglobosa MART. ビロウ*Trachycarpus fortunei* WENDL. シュロ (栽)

Araceae サトイモ科

Acorus Calamus L. var. *asiaticus* PERS. ショウブ*A. gramineus* SOLAND. セキショウ*Alocasia macrorrhiza* SCHOTT. クワズイモ*Amorphophalus konjak* K. KOCH. コンニャク (栽)*Arisaema ringens* SCHOTT var. *praecox* ENGLER ム
サシアブミ*A. Thunbergii* BLUME. ナンゴクウラシマソウ*Colocasia antiquorum* SCHOTT var. *esculentum* EN-
GL. サトイモ (栽)*Pinellia ternata* BREITENBACH. カラスビジャク

Eriocaulaceae ホシクサ科

Eriocaulon robustius MAKINO. ヒロハイヌノヒゲ

Commelinaceae ツユクサ科

Commelina communis LINN. ツユクサ*Commelina nudiflora* LINN. シマツユクサ*Rhoeo discolor* HANCE. ムラサキオモト (栽)

Pontederiaceae ミズアオイ科

Monochoria vaginalis PRESL. コナギ

Juncaceae イグサ科

Juncus decipiens NAKAI イ

Liliaceae ユリ科

Allium bakeri REGEL. ラッキョウ (栽)*A. fistulosum* LINN. ネギ (栽)*A. sativum* L. f. *pekinense* MAKINO オオニシク
(栽)*A. tuberosum* ROTTLEER ニラ (栽)*Aloe arborescens* MILL. var. *natalensis* BERG. キダ
チアロエ (栽)*Asparagus cochinchinensis* MERR. クサスギカズラ*Aspidistra elatior* BLUME ハラン (栽)*Hemerocallis disticha* DONN var. *Kwanso* NAKAI ヤ
ブカンゾウ (栽)*Lilium lancifolium* THUNB. オニユリ*L. longiflorum* THUNB. テッポウユリ*L. pseudotigrinum* CARRIERE コオニユリ*Smilax china* LINN. サルトリイバラ*S. stenopetala* A. GRAY サツマサンキライ

Amaryllidaceae ヒガンバナ科

Agave americana LINN. リュウゼツラン (栽)*Crinum asiaticum* L. var. *japonicum* BAKER ハマ
オモト*Curculigo ensifolia* R. BROWN キンバイザサ*Lycoris aurea* HERBERT ショウキラン*L. radiata* HERBERT ヒガンバナ*Narcissus tazetta* L. var. *chinensis* ROEM. スイセ
ン

Dioscoreaceae ヤマノイモ科

Dioscorea bulbifera L. f. *spontanea* MAKINO et NE-
MOTO ニガガンショウ*Dioscorea gracillima* MIQ. タチドコロ*D. japonica* THUNB. ヤマノイモ

Iridaceae アヤメ科

Belamcanda chinensis DC. ヒオウギ (栽)

Musaceae バンショウ科

Musa Basjoo SIEB. バンショウ*M. cavendishii* LAMB. サンジャクバナナ (栽)*M. coccinea* ANDR. ビジンショウ (栽)*M. minor* NAKAI オガサハラバナナ (栽)*M. paradisiaca* L. subsp. *sapientum* O. Ktze バナ
ナ (栽)

Zingiberaceae ショウガ科

Alpinia chinensis ROSCOE アオノクマタケラン*A. japonica* MIQ. ハナミョウガ (栽)*A. speciosa* K. SCHUMANN ゲットウ*Curcuma longa* LINN. ウコン*C. zedoaria* ROSCOE ガジュツ*Zingiber mioga* ROSCOE ミョウガ*Z. officinale* ROSCOE ショウガ (栽)

Orchidaceae ラン科

Bletilla striata REICHENBACH シラン (栽)*Dendrobium tosaense* MAKINO キバナセキコク

DICOTYLEDONEAE 双子葉植物綱

ARCHICHLAMYDEAE 古生花被植物亜綱(離弁花植物)

Saururaceae ドクダミ科

Houttuynia cordata THUNB. ドクダミ*Saururus loureiri* DECAISNE ハンゲシヨウ

Piperaceae コシヨウ科

Piper kadsura OHWI フウトウカズラ

Myricaceae ヤマモモ科

Myrica rubra SIEB. et ZUCC. ヤマモモ

Betulaceae カバノキ科

Alnus firma SIEB. et ZUCC. ヤシヤブシ (栽)

Fagaceae ブナ科

Castanea pubinervis SCHNEID クリ (栽)*Quercus acutissima* CARRUTHERS クヌギ*Q. dentata* THUNB. カシワ*Q. glauca* THUNB. アラカン*Q. phillyraeoides* A. GRAY ウバメガシ

Ulmaceae ニレ科

Celtis sinensis PERS. var. *japonica* NAKAI エノキ

Moraceae クワ科

Broussonetia kazinoki SIEB. コウゾ*Cudrania cochinchinensis* KUDO et MASAM. カカツ
ガユ*Ficus Carica* LINN. イチジク (栽)*F. elastica* ROXB. インドゴムノキ (栽)*F. foveolata* WALL. イタビカズラ*F. pumila* LINN. オオイタビ*F. retusa* LINN. ガジュマル

F. wightiana WALL. アコウ

Humulus japonicus SIEB. et ZUCC. カナムグラ

Morus bombycis KOIDZ. クワ

Urticaceae イラクサ科

Boehmeria Zollingeriana WEDDELL ナガバヒメマオ

Santalaceae ビャクシン科

Thesium chinense TURCZANOV カナビキソウ

Loranthaceae ヤドリギ科

Loranthus yadoriki SIEB. オオバヤドリギ

Aristolochiaceae ウマノスズクサ科

Aristolochia debilis SIEB. et ZUCC. ウマノスズクサ

Polygonaceae タデ科

Ampelgynon umbellatum MASAMUNE ツルソバ

Fagopyrum esculentum MOENCH ソバ (栽)

Persicaria hydropiper SPACH var. *vulgaris* OHWI ヤ
ナギタデ

P. longiseta KITAGAWA イヌタデ

P. thunbergii GROSS ミゾソバ

Polygonum aviculare LINN. ミチヤナギ

Rumex acetosa LINN. スイバ

R. japonicus HOUTTUYN ギシギシ

Chenopodiaceae アカザ科

Beta vulgaris LINN. サトウダイコン (栽)

Spinacia oleracea LINN. ホウレンソウ (栽)

Amaranthaceae ヒユ科

Celosia cristata LINN. ケイトウ (栽)

Aizoaceae ザクロソウ科

Tetragonia expansa MURRAY ツルナ

Portulacaceae スベリヒユ科

Portulaca oleracea LINN. スベリヒユ

Caryophyllaceae ナデシコ科

Stellaria aquatica SCOP ウシハコベ

S. media CYRILLUS ハコベ

Nymphaeaceae スイレン科

Nelumbo nucifera GAERTNER ハス (栽)

Nuphar japonicum A. P. DE CANDOLLE カワホネ

Ranunculaceae キンボウゲ科

Clematis tenuiflora A. P. DE CANDOLLE センニンソウ

Paesia albiflora PALLAS var. *tricarpha* BUNGE シ
ャクヤク (栽)

Ranunculus japonicus THUNB. キンボウゲ

R. vernyi F. et S. var. *glaber* NAKAI キツネノボタ
ン

Lardizabalaceae アケビ科

Stauntonia hexaphylla SIEB. et ZUCC. ムベ

Berberidaceae メギ科

Nandina domestica THUNB. ナンテン (栽)

Menispermaceae ツヅラフジ科

Cocculus laurifolius DC. コウシュウウヤク

C. trilobus DE CANDOLLE アオツヅラフジ

Sinomenium acutum REIDER et WILSON オオツヅラ
フジ

Stephania japonica MIERS ハスノハカズラ

Magnoliaceae モクレン科

Illicium anisatum LINN. シキミ (栽)

Kadsura japonica DUNAL. ビナンカズラ

Magnolia kobus DC. コブシ (栽)

M. liliflora DESROUSS. シモクレン (栽)

Michelia compressa SARG オガタマノキ

Lauraceae クスノキ科

Cinnamomum camphora SIEB. var. *linaloolifera*

HUIITA ホウシヨウ (栽)

Cinnamomum camphora SIEB. クスノキ

C. daphnoides SIEB. et ZUCC. マルバニッケイ

C. japonicum SIEB. ヤブニッケイ

C. loureirii NEES ニッケイ (栽)

Lindera citriodora HEMSLEY アオモジ

Machilus thunbergii SIEB. et ZUCC. タブノキ

Papaveraceae ケシ科

Corydalis incisa PERS. ムラサキケマン

C. platycarpa MAKINO キケマン

Macleya cordata R. BROWN. タケニグサ

Capparidaceae フウチヨウソウ科

Crataeva religiosa FOESTER ギョボク

Cruciferae アブラナ科

Brassica campestris L. var. *rapifera* METZ. カブ
ラ (栽)

B. rapa L. var. *nippo-oleifera* KITAMURA アブラナ

(栽)

Capsella Bursa-pastoris MEDIK. ナズナ*Nasturtium indicum* DC. イヌガラシ*Raphanus sativus* L. var. *raphanistroides* MAKINO
ダイコン (栽)

Droseraceae モウセンゴケ科

Drosera spathulata LABILL. コモウセンゴケ

Saxifragaceae ユキノシタ科

Hydrangea macrophylla SERINGE var. *otaksa* MA-
KINO アジサイ*Saxifraga stolonifera* MEERBURGH ユキノシタ (栽)

Pittosporaceae トベラ科

Pittosporum tobira AIT. トベラ

Rosaceae バラ科

Agrimonia pilosa LEDEBOUR var. *japonica* NAKAI
キンミスヒキ*Duchesnea wallichiana* NAKAI ヘビイチゴ*Eriobotrya japonica* LINDLEY ビワ (栽)*Fragaria chiloensis* DUCHESNE var. *ananassa* L. H.
BAILEY オランダイチゴ (栽)*Potentilla chinensis* SERING カワラサイコ*Prunus japonica* THUNB. ニワウメ (栽)*P. mume* SIEB. et ZUCC. ウメ (栽)*P. persica* BATSCH. モモ (栽)*P. salicina* LINDLE. スモモ (栽)*P. zippeliana* MIQ. バクチノキ*Rhaphiolepis umbellata* MAKINO シャリンバイ*Rubus triphyllus* THUNB. ナワシロイチゴ*Sanguisorba officinalis* LILL. ワレモコウ*Spiraea cantoniensis* LOUR. コデマリ (栽)

Leguminosae マメ科

Acacia confusa MERR. ソウシジュ (栽)*A. farnesiana* WILLD. ギンゴウカン (栽)*Albizia julibrissin* DURAZZINI ネムノキ*Arachis hypogaea* LINN. ナンキンマメ (栽)*Astragalus sinicus* LINN. レンゲソウ (栽)*Caesalpinia japonica* SIEB. et ZUCC. ジャケツイバ
ラ*Cassia nomame* HONDA カワラケツメイ*C. obtusifolia* LINN. エビスグサ (栽)*C. torosa* CAV. ハブソウ (栽)*Derris elliptica* BENTH. デリス (栽)*Desmodium laburnifolium* DC. ミソナオン*D. polycarpum* DC. シバハギ*Erythrina crista-galli* LINN. カイコウズ (栽)*Glycine max.* MERR. ダイズ (栽)*Kummerowia stricta* SCHINDLER ヤハズソウ*Lespedeza cuneata* G. DON メドハギ*Lupinus luteus* LINN. ルービン (栽)*Phaseolus angularis* W.F. WIGHT アズキ (栽)*Pueraria hirsuta* MATSUMURA クズ*Rhynchosia volubilis* LOUR. タンキリマメ*Sophora angustifolia* SIEB. et ZUCC. クララ*Vicia faba* LINN. ソラマメ (栽)*Vigna sinensis* HASSK. ササゲ (栽)*Wisteria floribunda* DC. フジ (栽)

Geraniaceae フウロソウ科

Geranium nepalense SWEET ゲンノシヨウコ

Oxalidaceae カタバミ科

Oxalis corniculata LINN. カタバミ

Rutaceae ミカン科

Citrus aurantium L. subsp. *amara* ENGL. ダイダイ
(栽)*C. grandis* OSBECK. ザボン (栽)*C. japonica* THUNB. キンカン (栽)*C. junos* SIEB. et TANAKA ヌズ*C. limon* BURM. fil. レモン (栽)*C. medica* L. var. *digitata* RISS. ブッシュカン (栽)*C. natsudaikai* HAYATA ナツダイダイ (栽)*C. nobilis* LOUR. ボンカン (栽)*C. unshiu* MARCOVITCH ウンシウミカン (栽)*Fagara ailanthoides* ENGLER カラスザンショウ*F. mantschurides* HONDA イヌザンショウ*Poncirus trifoliata* RAFIN. カラタチ (栽)*Xanthoxylum planispium* SIEB. et ZUCC. フユザン
ショウ*Zanthoxylum piperitum* DC. サンショウ (栽)

Simaroubaceae ニガキ科

Picrasma ailanthoides PLANCHON ニガキ

Burseraceae カンラン科

Canarium album RAEUSCHEL カンラン (栽)

Meliaceae センダン科

Melia azedarach L. var. *japonica* MAKINO センダン

Polygalaceae ヒメハギ科

Polygala japonica HOUTTUYN ヒメハギ

Euphorbiaceae トウダイグサ科

Acalypha australis LINN. エノキグサ

Aleurites cordata MUELL. ARG. アブラギリ

Daphniphyllum glaucescens BL. ヒメヌズリハ

Euphorbia hirta LINN. シマニシキソウ

Mallotus japonicus SIEB. et ZUCC. アカメガシワ

Phyllanthus urinaria LINN. コミカンソウ

Ricinus communis LINN. トウゴマ (栽)

Anacardiaceae ウルシ科

Rhus javanica LINN. スルデ

R. succedanea LINN. ハゼノキ

Aquifoliaceae モチノキ科

Ilex integra THUNB. モチノキ

I. rotunda THUNB. クロガネモチ

Celastraceae ニシキギ科

Euonymus japonica THUNB. マサキ

Sapindaceae ムクロジ科

Cardiospermum halicacabus LINN. フウセンカズラ
(栽)

Euphoria longana LAM. リュウガン (栽)

Sapindus mukurossi GAERTNER ムクロジ

Balsaminaceae ツリブネソウ科

Impatiens balsamica LINN. ホウセンカ (栽)

Vitaceae ブドウ科

Ampelopsis brevipedunculata TRAU. var. *maximowiczii* PEHDER ノブドウ

Cayratia japonica GAGNEP ヤブガラシ

Vitis thunbergii SIEB. et. ZUCC. エビズル

V. vinifera LINN. ブドウ (栽)

Malvaceae アオイ科

Althaea rosea CAVAILLES タチアオイ (栽)

Hibiscus esculentus LINN. オクラ (栽)

H. mutabilis LINN. フヨウ

H. rosa-sinensis LINN. ブッソウゲ (栽)

H. syriacus LINN. ムクゲ (栽)

Paritium tiliaefolium NAKAI ヤマアサ

Urena lobata L. var. *tomentosa* MIQ. オオバボンテ
ンカ

Sterculiaceae アオギリ科

Tirmiana plantanifolia SCHOTT. et ENDL. アオギリ
(栽)

Theaceae ツバキ科

Camellia japonica L. var. *spontanea* MAKINO ヤブ
ツバキ

C. sasanqua THUNB. サザンカ (栽)

Eurya japonica THUNB. ヒサカキ

Thea sinensis LINN. チャ (栽)

Ternstroemia gymnanthera SPRAGUE モッコク

Guttiferae オトギリソウ科

Hypericum erectum THUNB. オトギリソウ

H. japonicum THUNB. ヒメオトギリ

Violaceae スミレ科

Viola japonica LANGSD. コスミレ

V. patrinii DC. var. *chinensis* GING スミレ

V. tricolor LINN. サンシキスミレ (栽)

V. verecunda A. GRAY ツボスミレ

Elaeagnaceae グミ科

Elaeagnus crispa THUNB. アキグミ

E. glabra THUNB. ツルグミ

E. pungens THUNB. ナワシログミ

Lythraceae ミソハギ科

Lagerstroemia subcostata KOEHNE var. *hirtella* K-
OEHNE. シマサルスベリ

Punicaceae ザクロ科

Punica granatum LINN. ザクロ (栽)

Myrtaceae フトモモ科

Eugenia jambos LINN. フトモモ

Psidium guajava LINN. バンジロウ (栽)

Melastomataceae ノボタン科

Osbeckia chinensis LINN. ヒメノボタン

Oenotheraceae アカバナ科

Jussiaea repens LINN. ミズキンバイ

J. suffruticosa LINN. キダチキンバイ

Araliaceae ウコギ科

Aralia elata SEEM. var. *canescens* NAKAI メダラ

Fatsia japonica DECNE. et PLANCH. ヤツデ

Hedera tobleri NAKAI キヅタ

Tetrapanax papyriferum K. KOCH カミヤツデ (栽)

Textoria trifida NAKAI カクレミノ

Umbelliferae セリ科

Centella asiatica URBAN ツボクサ

Cryptotaenia japonica HASKARL ミツバ

Daucus carota LINN. ニンジン (栽)

Hydrocotyle sibthorpioides LAM. チドメグサ

Oenanthe javanica DC. セリ

Peucedanum japonicum THUNB. ボタンボウフウ

Phellopterus littoralis BENTH. et HOOK. ハマボウフウ

Sanicula chinense BUNGE ウマノミツバ

Torilis japonica DE CANDOLIE ヤブジラミ

Cornaceae ミズキ科

Aucuba japonica THUNB. アオキ

METACHLAMYDEAE 後生花被植物亜綱
(合弁花植物)

Pirolaceae イチヤクソウ科

Pyrola japonica KLENZE イチヤクソウ

Myrsinaceae ヤブコウジ科

Ardisia crispa A. DC. マンリョウ

Bladhia quinqueгона NAKAI シシアクチ

B. sieboldi NAKAI モクタチバナ

Maesa formosana MEZ. シマイズセンリョウ

M. japonica MORITZ. イズセンリョウ

Rapanea neriifolia MEZ. タイミンタチバナ

Primulaceae サクラソウ科

Anagalis arvensis LINN. ルリハコベ

Lysimachia japonica THUNB. コナスビ

Ebenaceae カキノキ科

Diospyros kaki THUNB. カキ (栽)

D. lotus LINN. シナノガキ

D. nipponica NAKAI トキワガキ

Symplocaceae ハイノキ科

Symplocos prunifolia SIEB. et ZUCC. クロバイ

Styracaceae エゴノキ科

Styrax japonica SIEB. et ZUCC. エゴノキ

Oleaceae モクセイ科

Ligustrum japonicum THUNB. ネツミモチ

Gentianaceae リンドウ科

Gentiana scabra BUNGE var. *burgeri* MAXIM. リンドウ

Apocynaceae キョウチクトウ科

Nerium indicum MILL. キョウチクトウ (栽)

Trachelospermum asiaticum NAKAI テイカカズラ

T. majus NAKAI チョウジカズラ

Vinca rosea LINN. ニチニチソウ (栽)

Asclepiadaceae ガガイモ科

Asclepias curassavica LINN. トウワタ (栽)

Cynanchum atratum BUNGE フナバラソウ

Hoya carnosa R. Br. サクララン

Stephanotis japonica MAKINO シタキソウ

Convolvulaceae ヒルガオ科

Calystegia soldanella ROEM. et SCHULT. ハマヒルガオ

Dichondra repens FORSTER アオイゴケ

Ipomoea batatas LAM. var. *edulis* MAKINO サツマイモ (栽)

I. congesta R. Br. ノアサガオ

I. nil ROTH. アサガオ (栽)

I. pes-caprae SWEET グンバイヒルガオ

Quamoclia vulgaris CHOIS ルコウソウ (栽)

Verbenaceae クマツヅラ科

Clerodendron inerme GAERTNER イボタクサギ

C. trichotomum THUNB. クサギ

Lippia nodiflora RICH. var. *sarmentosa* SCHAUER イワダレソウ

Verbena officinalis LINN. クマツヅラ

Vitex rotundifolia LINN. fil. ハマゴウ

Labiatae シソ科

Agastache rugosa KUNTZE カワミドリ

Ajuga decumbens THUNB. キランソウ

Amethystanthus japonica NAKAI ヒキオコシ

Calamintha chinensis BENTH. クルマバナ

Leonurus sibiricus LINN. メハジキ

Mentha arvensis LINN. var. *piperascens* HOLMES ハッカ (栽)

Mosla dianthera MAXIM. ヒメジソ

M. punctulata NAKAI イヌコウジュ

Perilla frutescens BRITTON var. *crispa* DECAISNE f. *purpurea* MAKINO シソ (栽)

Prunella vulgaris LINN. var. *lilacina* NAKAI ウツボグサ

Salvia japonica THUNB. アキノタムラソウ

Scutellaria indica LINN. タツナミソウ

Solanaceae ナス科

Capsicum annuum LINN. トウガラシ (栽)

Datura suaveolens HUMB. et BONPL. キダチチョウセンアサガオ (栽)

D. tatula LINN. ヨウシュチョウセンアサガオ (栽)

Lycium chinense MILL. クロ

Nicotiana tabacum LINN. タバコ (栽)

Physalis alkekengi LINN. var. *Francheti* HORT. f.

Bunyardii MAKINO ホオズキ (栽)

Physalis angulata LINN. センナリホオズキ

Solanum biflorum LOUR. メジロホオズキ

S. lycopersicum LINN. トマト (栽)

S. melongena LINN. ナス (栽)

S. tuberosum LINN. ジャガイモ (栽)

S. xanthocarpum SCARADER. et WENDELAND ニシキハリナスビ

Scrophulariaceae ゴマノハグサ科

Limnophila aromatica MERRILL. シソクサ

Mazus japonicus O. KUNTZE トキワハゼ

Paulownia tomentosa STEUD. キリ (栽)

Veronica anagallis LINN. カワジサ

Bignoniaceae ノウゼンカズラ科

Campsis grandiflora K. SCHUM. ノウゼンカズラ (栽)

Pedaliaceae ゴマ科

Sesamum indicum LINN. ゴマ (栽)

Orobanchaceae ハマウツボ科

Aeginetia indica LINN. ナンパンギセル

Acanthaceae キツネノマゴ科

Justicia procumbens LINN. キツネノマゴ

Myoporaceae ハマジンチョウ科

Myoporum bontiodoides A. GRAY ハマジンチョウ

Plantaginaceae オオバコ科

Plantago asiatica LINN. オオバコ

Rubiaceae アカネ科

Gardenia jasminoides ELLIS クチナシ

G. radicans THUNB. コクチナシ (栽)

Oldenlandia biflora LINN. ソナレムグラ

Paederia tomentosa BLUME ヘクソカズラ

Psychotria serpens LINN. シラタマカズラ

Uncaria rhynchophylla MIQ. カギカズラ

Caprifoliaceae スイカズラ科

Lonicera japonica THUNB. スイカズラ

Sambucus chinensis LINDL. ソクズ

Valerianaceae オミナエシ科

Patrinia scabiosaeifolia FISCHER オミナエシ

Cucurbitaceae ウリ科

Benincosa cerifera SAVI トウガン (栽)

Citrullus battich FORSK. スイカ (栽)

Cucurbita moschata DUCH. カボチャ (栽)

Gymnostemma pedatum NAKAI アマチャズル

Lagenaria vulgaris SER. ヒョウタン (栽)

Luffa cylindrica M. ROEMEN ヘチマ (栽)

Momordica charantia LINN. ツルレイシ (栽)

Trichosanthes cucumeroides MAXIM. カラスウリ

T. japonica REGEL. キカラスウリ

Campanulaceae キキョウ科

Adenophora triphylla DE CANDOLLE subsp. *aperticampanulata* KITAMURA ツリガネニンジン

Lobelia radicans THUNB. ミゾカクシ

Platycodon glaucum NAKAI キキョウ (栽)

Compositae キク科

Achillea millefolium LINN. セイヨウノコギリソウ (栽)

Adenostemma lavenia O. KUNTZE スマダイコン

Arctium lappa LINN. ゴボウ (栽)

Artemisia capillaris THUNB. カワラヨモギ

A. princeps PAMP. ヨモギ

Aster sceber THUNB. シラヤマギク

A. tataricus LINN. fil. シオン (栽)

Bidens albiflora MAKINO シロバナセンダングサ

B. biternatus MERR. et SHERIF センダングサ

B. tripartita LINN. タウコギ

Cadendula arvensis LINN. キンセンカ (栽)

Carpesium abrotanoides LINN. ヤブタバコ

Chrysanthemum coronarium LINN. シュンギク (栽)

C. morifolium RAMAT. キク (栽)

Cirsium japonica DC. ノアザミ

C. maritimum MAKINO ハマアザミ

Dahlia pinnata CAV. ダーリア (栽)

Eclipta prostrata LINN. タカサブロウ

Emilia linifolium WILSENOW. アレヂノギク

E. sonchifolia DC. ウスベニニガナ
Eupatorium lindleyanum DC. サワヒヨドリ
Farfugium hiberniflorum KITAMURA カンツワブキ
F. japonicum KITAM. ツワブキ
Gnaphalium affine D. DON. ハハコグサ
G. indicum LINN. チチコグサモドキ
Helianthus annuus LINN. ヒマワリ (栽)
Lactuca stolonifera MAXIM. ジシバリ
L. squarrosa MIQ. アキノノゲシ
Siegesbeckia pubescens MAKINO メナモミ
Solidago japonica KITAM. アキノキリンソウ
Taraxacum albidum DAHLST. シロバナタンポポ
Vernonia cinerea LESSING ムラサキムカシヨモギ
Wedelia chinensis MERRILL. クマノギク
Xanthium strumarium LINN. オナモミ

PTERIDOPHYTA シダ植物門

Equisetaceae トクサ科

Equisetum arvense LINN. スギナ

Lycopodiaceae ヒカゲノカズラ科

Lycopodium cernuum LINN. ミズスギ
L. serratum THUNB. var. *japonicum* MAKINO トウ
 ゲシバ

Selaginellaceae イワヒバ科

Selaginella pachystachys Koidz. カタヒバ

Botrychiaceae ハナワラビ科

Botrychium japonicum UND. オオハナワラビ
B. ternatum SWARTZ フユノハナワラビ

Ophioglossaceae ハナヤスリ科

Ophioglossum vulgatum LINN. ハナヤスリ

Marattiaceae リュウビンタイ科

Angiopteris suboppositifolia DE VRIES リュウビン
 タイ

Schizaeaceae フサシダ科

Lygodium japonicum SWARTZ カニクサ

Polypodiaceae ウラボシ科

Crypsinus hastatus COPEL. ミツデウラボシ
Diplazium esculentum SWARTZ クワレンダ
Nephrolepis cordifolia PRESL. タマンダ
Plagiogyria japonica NAKAI キジノオンダ
Polypodium lineare THUNB. ノキンノブ
Pteridium aquilinum KUHN var. *japonica* NAKAI ワ
 ラビ
Pyrrosia lingua FARWELL ヒトツバ

(昭和40年5月31日受付)

抄 録

あへんアルカロイドのケン全草抽出方法に
 関する研究

木下孝三：昭和39年度厚生科学研究 (1964)

労力調査について

全草抽出によるケン栽培はわが国ではいまだ実際に
 行なわれていない。しかし従来行なわれているあへん
 採汁による栽培に比していかほどその生産費を軽減で
 きるか調査しようとした。両者の栽培法において肥料
 その他の資材を同一とした場合その要する労働時間が
 問題となってくる。それゆえ和歌山県下栽培地の代表
 的地区的農家をえらんで各作業別の労働時間を調査し
 た。それによるとやや粗放に栽培するのと集約に栽培

するのとで各作業別においても総労働時間においても
 相当の個人差がみられるが、平均して総労働時間10
 アール当約400時間を要している。全草抽出の場合に
 は切傷、採汁、乾燥の作業がはぶけることになり総労働
 時間は平均288時間となる。これは平均してあへん採
 汁による栽培に比して約27%の労力節減となり、相
 当の生産費の軽減となる。ことに農家にとっては短期
 間に多量の労力を必要とする切傷、採汁、乾燥の作業
 がはぶけることはその労力の分配を円滑にし相当の利
 益をもたらすものと考えられる。なおこの外に切傷、
 採汁、乾燥の用具として切傷刀、竹の皮、乾燥用木炭
 が不要となり、施設として乾燥器が不要となり、さら
 に生産費が乾減できるものと考えられる。

講演要旨

宮崎幸男, 大野 清: レモングラスの蒸留時間と収油量ならびにチトラール含量との関係

第 17 回熱帯農業学会 (1965. 4. 6)

単位時間当り収油量は常に蒸留の初期において最も高く蒸留時間高の経過に伴い著しく低下する。

原料葉の適当な乾燥処理により蒸留の初期における収油量が相対的に増大し、かつ全精油分の留出に要する時間がやや短縮される傾向がみられる。

油のチトラール含量は蒸留時間の短い場合に高く、蒸留時間の長くなるにつれてやや低下する傾向がみられる。

原料葉の適当な乾燥処理により油のチトラール含量が全般的に増大するばかりでなく蒸留時間の経過に伴う油のチトラール含量の低下度の少ない傾向が認められる。

宮崎幸男, 原田正敏*, 大野 清: レモングラスの原料葉の乾燥が収油量ならびにチトラール含量におよぼす影響 II

第 17 回熱帯農業学会 (1965. 4. 6)

主としてガスクロマトグラフィーの利用によりレモングラスの原料葉の乾燥と油のチトラール含量との関係を明らかにすることを目的とし無処理、陽乾 3 日、陰乾 5 日の 3 区を設け表題の項目についてさらに研究を行なった。生葉に対する収油率は両乾燥処理区とも無処理区に比べてやや高く、原料葉の乾燥と収油率との間には前報と同様の傾向が認められた。油のチトラール含量はガスクロマトグラフィーによってもヒドロキシルアミン法の場合と同じく両乾燥処理区ではともに無処理区に比べてかなり高く、原料葉の適当な乾燥により油のチトラールそのものの含量の増大することが確認された。

* 千葉大学薬学部

編 集 委 員

田 中 穰 (委員長)

朝 比 奈 正 人	岩 原 繁 雄	神 谷 庄 造
川 谷 豊 彦	城 戸 靖 雅	越 村 栄 之 助
倉 田 浩	大 野 昌 子	佐 藤 寿
柴 崎 利 雄	山 手 昇	

昭和 40 年 10 月 20 日 印刷

昭和 40 年 10 月 25 日 発行

衛 生 試 験 所 報 告 第 83 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

東京都中央区入船町 2 の 13

印 刷 所 株 式 会 社 小 薬 印 刷 所