

衛生試験所報告



第 84 号

昭和 41 年

BULLETIN
OF
NATIONAL INSTITUTE OF
HYGIENIC SCIENCES

No. 84 1966

国立衛生試験所

衛生試報
Eisei Shikenjo Hokoku

正 誤 表

衛生試報 No. 84

ページ	位 置	誤	正
25	右下-2	1 mg	1 ng
27	右下-2	0.5 mg	0.5 ng
"	右下-5	2.5 mg	2.5 ng
29	右上-1	pHB.	pHB,
"	右上-2	elution	elution of
78	著者名	辰農	辰濃
"	左下-22	Metars	Metals
79	右下-10	m/10	M/10
82	右下-5	Washingtou,	Washington

衛生試験所報告

第 84 号

昭和 41 年

BULLETIN
OF
NATIONAL INSTITUTE OF
HYGIENIC SCIENCES

No. 84 1966

Published by
NATIONAL INSTITUTE OF HYGIENIC SCIENCES

国立衛生試験所

目 次

報 文

- 赤外吸収スペクトルの医薬品試験における応用 (第 16 報) 局方医薬品の polymorphism に
関する研究 (その 2)大場琢磨・小山良子.. 1
- 赤外吸収スペクトルの医薬品試験における応用 (第 17 報) 局方医薬品の polymorphism に
関する研究 (その 3)大場琢磨・小山良子.. 4
- オートアナライザーによる医薬品の分析 (第 1 報) 解熱鎮痛剤中のスルピリンの定量
.....柴崎利雄・山本美代子.. 7
- オートアナライザーによる医薬品の分析 (第 2 報) 解熱鎮痛剤中のアセチルサリチル酸, サリ
チル酸およびサリチル酸ナトリウムの定量.....柴崎利雄・山本美代子.. 12
- オートアナライザーによる医薬品の分析 (第 3 報) 解熱鎮痛剤中のアミノピリンの定量
.....柴崎利雄・山本美代子.. 14
- 鉄錯化合物を内部指示薬としたサルファ剤のジアゾ滴定 (第 1 報) ・吉川路子・八木諄子・伊賀宗一郎.. 17
- チアミンジスルフィドの試験法について (第 1 報) 定量法の検討
.....松田静子・中路幸男・足立 透・谷村顕雄.. 20
- チアミンジスルフィドの試験法について (第 2 報) 確認試験の検討
.....足立 透・南川伝憲・松田静子・中路幸男・谷村顕雄・朝比奈正人.. 22
- パラオキシン安息香酸エステル類のガスクロマトグラフィー.....加藤三郎.. 25
- 昭和 37, 38 年度灯台飲料用天水中の ^{90}Sr および ^{137}Cs の定量
.....長沢佳熊・浦久保五郎・亀谷勝昭・城戸靖雅・池淵秀治.. 29
- メタノール中毒の実験的研究 (第 3 報) ウサギ体内における放射性メタノール ($^{14}\text{CH}_3\text{OH}$) の
分布と変化.....長沢佳熊・竹中祐典・高崎中夫.. 35
- 発熱性物質試験法に関する研究 (第 3 報) 電氣的ウサギ体温測定法の発熱性物質試験への応用 (2)
.....田中 悟・桑村 司・上田瑞穂・川島邦夫・中浦慎介・大森義仁.. 39
- 発熱性物質試験法に関する研究 (第 4 報) 電氣的ウサギ体温測定法の発熱性物質試験への応用 (3)
.....田中 悟・桑村 司・上田瑞穂・川島邦夫・中浦慎介・大森義仁.. 43
- 発熱性物質試験法に関する研究 (第 5 報) 注射用蒸留水の発熱性物質試験について (2)
.....上田瑞穂・桑村 司・田中 悟・川島邦夫・中浦慎介・大森義仁.. 46

資 料

- 国立衛生試験所標準品 (日本薬局方標準品) 酢酸コルチゾン標準品, ヒドロコルチゾン標準品
およびシアノコバラミン標準品について
.....長沢佳熊・越村栄之助・川村次良・木島敬二・玉野美矢子.. 51
- 尿中麻薬の検出について (第 5 報)大野昌子・朝比奈晴世.. 52
- 大麻の確認法, 顕微鏡的観察.....朝比奈晴世・高橋一徳.. 54
- 避妊薬中の酢酸フェニール水銀の改良ポーラログラフ定量法.....佐藤 寿・島峯望彦.. 59
- 衛生材料の全反射赤外スペクトル.....伊東 宏・大場琢磨.. 63
- PVC, PP フィルムおよび避妊リングの浸漬試験.....藤井正道・佐藤 寿・島峯望彦.. 65
- ラテックス製コンドームについて (第 2 報) 市販品の試験.....藤井正道・佐藤 寿・島峯望彦・篠崎 正.. 67
- 紙綿類の基準について (第 3 報)伊東 宏・堀部 隆・篠崎 正.. 70
- 非吸収縫合糸の各種滅菌方法の強度に及ぼす影響について.....堀部 隆・菊池 寛・伊東 宏.. 73
- 輸入食品の人工着色料について (第 5 報)武見和子・藤巻昌子・天野立爾・川田公平・川城 巖.. 76
- 矩形波ポーラログラフィーによる植物体中の微量金属分析における回収率について
.....辰濃 隆・古橋詩子・田辺弘也・川城 巖.. 78

II

輸入食品中の ^{90}Sr および ^{137}Cs の定量 (第2報)	亀谷勝昭・池淵秀治	80
国立衛生試験所標準品 (色素標準品) エオシン標準品およびフロキシン標準品について	藤井清次・神蔵美枝子・岡 信江	81
化粧品用色素の品質について 化粧品用青色204号	五十畑悦子・南城 実	83
コールドパーマ液処理毛髪 of 過酸化水素液脱色による強度変化について	南城 実・狩野静雄・小林紀子	85
エアゾル製品のガス成分と火気に対する試験について	南城 実・狩野静雄・小林紀子	87
コールドパーマ液の効果と安全性について	南城 実	89
環境衛生から見た頭髪、爪等の重金属含量について	外村正治・南城 実・狩野静雄・小林紀子	90
抄 録		93
学会講演		106
衛試験例会		110
国家検定, 国家検査などの試験状況報告		113
国立衛生試験所標準品		125

薬用植物栽培試験場報告

報 文

セクリン原料ヒトツバハギの栽培試験 (第2報)	川谷豊彦・大野忠郎・兼松明子・蒔田政見	133
セクリン原料ヒトツバハギの栽培試験 (第3報)	川谷豊彦・大野忠郎・兼松明子・蒔田政見	136

資 料

ケシ (<i>Papaver somniferum</i> L.) 生育中のモルヒネ含量の時期的変化について	木下孝三	146
サジオモダカの試作栽培について (第4報)	藤田早苗之助・栗原孝吾	148
ミシマサイコの病害試験 (第6報) 薬剤防除試験 続報 (2)	藤田早苗之助・倉田 浩・川谷豊彦	149
ミシマサイコの発芽に関する試験 (第1報)	藤田早苗之助・栗原孝吾	152
<i>Ammi majus</i> L. の試作栽培について (続報)	川谷豊彦・大野忠郎・久保木憲人・真木義次・斎藤和子	154

抄 録		156
学会講演		156

CONTENTS

ORIGINALS

T. ŌBA and R. KOYAMA: Application of Infrared Absorption Spectroscopy to Examination of Drugs and their Preparations. XVI. Studies on Polymorphism of J. P. Pharmaceuticals (2)..	1
T. ŌBA and R. KOYAMA: Application of Infrared Absorption Spectroscopy to Examination of Drugs and their Preparations. XVII. Studies on Polymorphism of J.P. Pharmaceuticals (3)	4
T. SHIBAZAKI and M. YAMAMOTO: Analysis of Pharmaceuticals by Autoanalyzer. I. Determination of Sulpyrine in Pharmaceutical Preparations.....	7
T. SHIBAZAKI and M. YAMAMOTO: Analysis of Pharmaceuticals by Autoanalyzer. II. Determination of Acetylsalicylic Acid, Salicylic Acid and its Sodium Salt in Pharmaceutical Preparations	12
T. SHIBAZAKI and M. YAMAMOTO: Analysis of Pharmaceuticals by Autoanalyzer. III. Determination of Aminopyrine in Pharmaceutical Preparations.....	14
F. YOSHIKAWA, S. YAGI and S. IGA: Diazometry of Sulfonamides Using Iron (II) complex as an Internal Indicator.....	17
S. MATSUDA, Y. NAKAJI, T. ADACHI and A. TANIMURA: Studies on Test Methods of Thiamine Disulfide. I. Assay	20
T. ADACHI, T. MINAMIKAWA, S. MATSUDA, Y. NAKAJI, A. TANIMURA and M. ASAHINA: Studies on Test Methods of Thiamine Disulfide. II. Identification Test.....	22
S. KATO: Gas Chromatography of p-Hydroxybenzoates.....	25
K. NAGASAWA, G. URAKUBO, K. KAMETANI, Y. KIDO and H. IKEBUCHI: ⁹⁰ Sr and ¹³⁷ Cs in Drinking Stock Rain Water Sampled at Beacon Light Houses During 1962, '63 and '64.....	29
K. NAGASAWA, Y. TAKENAKA and A. TAKASAKI: Experimental Study of Methanol Poisoning. III. Distribution of and Conversion of ¹⁴ C-Methanol in Rabbit.....	35
S. TANAKA, T. KUWAMURA, M. UEDA, K. KAWASHIMA, S. NAKAURA and Y. ŌMORI: Studies on the Pyrogen Test. III. Application of Electrical Thermometer to the Pyrogen Test (2)	39
S. TANAK, T. KUWAMURA, M. UEDA, K. KAWASHIMA, S. NAKAURA and Y. ŌMORI: Studies on the Pyrogen Test. IV. Application of Electrical Thermometer to the Pyrogen Test (3).....	43
M. UEDA, T. KUWAMURA, S. TANAKA, K. KAWASHIMA, S. NAKAURA and Y. ŌMORI: Studies on the Pyrogen Test. V. Pyrogen Test of Water for Injection (2).....	46
NOTES	
K. NAGASAWA, E. KOSHIMURA, J. KAWAMURA, K. KIJIMA and M. TAMANO: Japanese Pharmacopoeia Standard "Cortisone Acetate Standard", "Hydrocortisone Standard" and "Cyanocobalamin Standard".....	51
M. ŌNO and H. ASAHINA: Detection of Narcotic Drugs in Biological Fluid. V.....	52
H. ASAHINA and K. TAKAHASHI: Microscopic Identification of Cannabis Leaves.....	54
H. SATO and M. SHIMAMINE: Revised Polarographic Determination of Phenylmercuric Acetate in Contraceptives	59
H. ITO and T. ŌBA: Attenuated Total Reflection Infrared Spectra of Surgical Dressings.....	63
M. FUJII, H. SATO and M. SHIMAMINE: Dipping Test of PVC, PP Film and Contraceptive Ring	65
M. FUJII, H. SATO, M. SHIMAMINE and M. SHINOZAKI: Studies on Quality of Latex Condom. II. Examination of Commercial Condom.....	67
H. ITO, T. HORIBE and M. SHINOZAKI: Research on Standard for Sanitary Napkins. III.....	70
T. HORIBE, H. KIKUCHI and H. ITO: Effect of Variation in Sterilizing Method on the Strength of Non-absorbable Suture	73
K. TAKEMI, S. FUJIMAKI, R. AMANO, K. KAWADA and I. KAWASHIRO: On the Artificial Dye Stuffs in Imported Foods. V.....	76
T. TATSUNO, F. FURUHASHI, H. TANABE and I. KAWASHIRO: Recovery Tests of Several Kinds of Trace Metals in Agricultural Products with Square-wave Polarography.....	78
K. KAMETANI and H. IKEBUCHI: ⁹⁰ Sr and ¹³⁷ Cs Concentration in Imported Food. II.....	80

S. FUJII, M. KAMIKURA and N. OKA: Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences, "Eosine Standard" and "Phloxine Standard".....	81
E. ISOHATA and M. NANJO: Studies on Cosmetics Tar-colors, Blue No. 204 for Cosmetic Usage	83
M. NANJO, S. KANO and N. KOBAYASHI: On the Strength of Hair Treated by Hydrogen Peroxide after the Treatment of Cold Permanent Wave Solution.....	85
M. NANJO, S. KANO and N. KOBAYASHI: On the Test of Gas and Fire of Aerosol Articles....	87
M. NANJO: Effect and Safety of Cold Permanent Wave Solution.....	89
M. TONOMURA, M. NANJO, S. KANO and N. KOBAYASHI: Studies on Heavy Metals in Human Body	90
Summaries of Papers	93
Lectures	106
Result of National Examination	113
Reference Standards Prepared by National Institute of Hygienic Sciences	125

REPORT of EXPERIMENT STATIONS of MEDICINAL PLANTS

ORIGINALS

T. KAWATANI, T. OHNO, A. KANEMATSU and M. MAKITA: Cultivation Experiments of <i>Securinega suffruticosa</i> REHD. as Securinine Source. II.....	133
T. KAWATANI, T. OHNO, A. KANEMATSU and M. MAKITA: Cultivation Experiments of <i>Securinega suffruticosa</i> REHD. as Securinine Source. III	136

NOTES

K. KINOSHITA: On the Seasonal Variation of Morphine Content of Opium Poppy (<i>Papaver somniferum</i> L.).....	146
S. FUJITA and K. KURIHARA: On the Trial Cultivation of <i>Alisma plantago-aquatica</i> L. var. <i>orientale</i> RAMUELS. IV	148
S. FUJITA, H. KURATA and T. KAWATANI: Notes on the Dry Root-rot Disease of <i>Bupleurum falcatum</i> L. VI. Soil Fungicide Test (2).....	149
S. FUJITA and K. KURIHARA: Germination Experiments of <i>Bupleurum falcatum</i> L. I.....	152
T. KAWATANI, T. OHNO, N. KUBOKI, Y. Maki and K. SAITO: On the Trial Cultivation of <i>Ammi majus</i> L. II.....	154
Summaries of papers	156

赤外吸収スペクトルの医薬品試験における応用 (第16報)

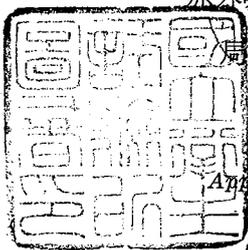
局方医薬品の polymorphism に関する研究 (その2)

大場 琢磨・小山 良子

Application of Infrared Absorption Spectroscopy to Examination of Drugs and their Preparations. XVI.

Studies on Polymorphism of J. P. Pharmaceuticals. (2)

Takuma ŌBA and Ryōko KOYAMA



前報¹⁾において著者らは、酢酸コルチゾン、塩酸チアミン、リボフラビン、スルファミン、ホモスルファミンおよびブロムワレリル尿素についての各種 polymorphism (結晶多形) を赤外吸収スペクトル (IR) により検討した。その後、酢酸コルチゾン D 型メルク社製の結晶生成条件を検討したところ、テトラヒドロフラン処理をすと得られることがわかった。

引き続き局方に収載されているステロイド類およびスルファミン類について各種溶媒による再結晶および熱転移などにより polymorphism の検討をおこなった。

今回は、エチニルエストラジオール、プレドニゾン、スルファチアゾールおよびスルファグアニジンについて報告する。

実験方法・結果および考察

前回同様、光研 DS 301 型赤外分光々度計を使用し、主に Nujol 法により測定した。また結晶の経時変化すなわち安定性をも究明した。

I. エチニルエストラジオール

局方中に結晶多形がとりあげられている例で、日本薬局方には mp 180~186° と mp 142~146° のものが認められている。

入手した局方標準品は、高融点のものであった。これをメタールで再結晶したが、低融点のものは得られず、60% 水性メタノールで再結晶したところ、低融点の糸状晶が析出した。

純メタノールから得られた高融点の結晶と、水性メタノールから得られた低融点の結晶の IR を Nujol 法で測定したところ、まったく一致したスペクトルを示した。先の標準品のスペクトルを A 型とし、これを B 型として Fig. 1 に示した。またメタノールより再結して得られた板状集晶は、A, B 型とは異なるスペクトルを示したので C 型 (Fig. 1-C) とし、エタノールよ

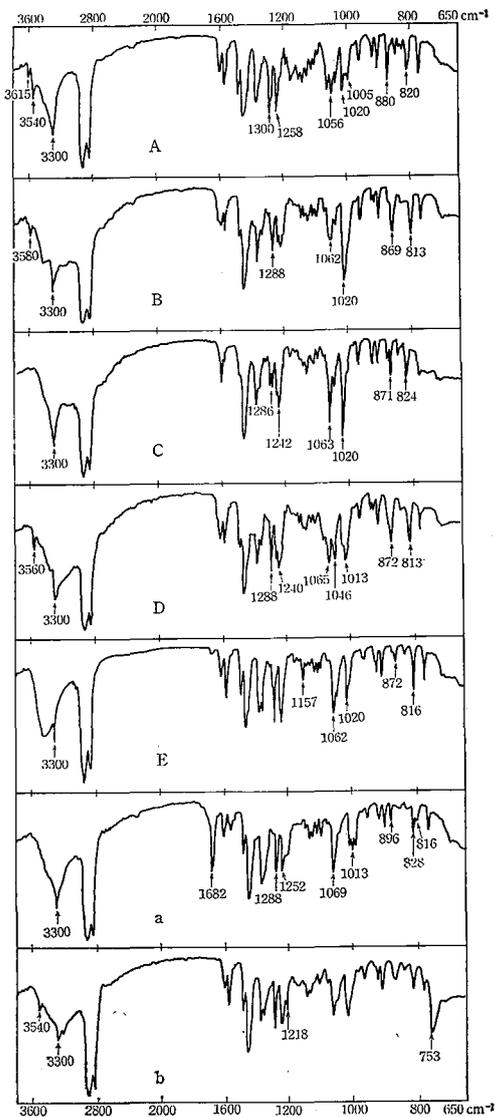


Fig. 1. Infrared spectra of ethinylestradiol in Nujol mull

り再結晶して得られる糸状晶は、A, B, C 型とは異なるスペクトルを示したのでD型 (Fig. 1-D) とした。さらにクロロホルムあるいはエーテルより再結晶して得られた板状集晶は、上記のどの型とも異なったスペクトルを示したのでE型とし、Fig. 1-E に示した。

B, C, D, E いずれの型のものも、 120° で約2時間加熱すると、すべてA型に転移する事実から、局方標準品は、加熱処理されているものと想像される。また市販品の中には加熱処理不十分とみられるA, B, C 混合型のものもあった。結晶作成1カ月後、各結晶形について再測定を行なったところ、経時変化はみられなかったが、1カ年後に再測定したところ、B, D 型はE型に転移、C型の一部もE型に転移していた。このことより結晶の安定性は、D型、B型、C型→E型→A型の順に高くなるという結果が得られた。

このほか、アセトンより再結晶して得られた立方晶のIR (Fig. 1-a) を測定すると、 1682 cm^{-1} に特異な吸収があることから、結晶アセトンを含むのではないかと推定し、アセトンで再結晶したものと、標準品に、1モルに相当するアセトンを加えたものとを、クロロホルム溶液法で測定したところ、一致したスペクトルを示した。このことから一分子に相当する結晶アセトンを含むものと判断した。

またクロロホルムから結晶して得られた糸状晶は、 753 cm^{-1} 、 1218 cm^{-1} に特異な吸収を示す。(Fig. 1-b)。これはクロロホルムの吸収であるが、真空乾燥してもこの吸収は消えず、 $60\sim 70^{\circ}$ で加熱乾燥すると転移をおこし、ついにA型となる。付着されたクロロホルムとは別に、結晶クロロホルムというものが存在するのではないと思われる。

British Pharmacopoeia Commission²⁾では、このような結晶形の同定に、5% w/v クロロホルム溶液法で測定することを推奨している。

II. プレドニゾン

各種溶媒で再結晶して得た結晶のIRを測定したところ、三種類の異なったスペクトルを得た。アセトンあるいは酢エチより再結晶して得られた棒状晶をA型 (Fig. 2-A)、エタノールあるいはメタノールより再結晶して得られた無晶形のをB型 (Fig. 2-B)、水あるいは50%水性エタノールより再結晶して得られた針状晶をC型 (Fig. 2-C) とした。

市販品はA型と同一のスペクトルを示した。

これら結晶三形を、 5 mmHg 、 100° で加熱すると、C型は1時間でA型に転移し、さらに加熱を続けたが、A, B 型のもの安定で、スペクトル上に変化を

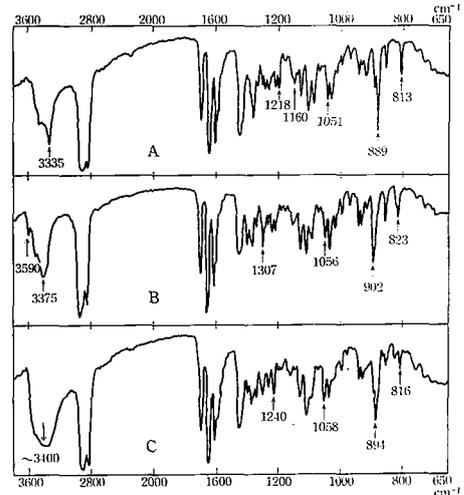


Fig. 2. Infrared spectra of prednisolone in Nujol mull

みなかった。

また、クロロホルムで再結晶したもののスペクトルは、C型と非常に良く似てはいるが、 750 cm^{-1} 附近に特異な吸収があり、先のエチルエストラジオール同様に、結晶クロロホルムの存在が考えられた。

III. スルファチアゾール

つぎの結晶二形が Grove³⁾、Leech⁴⁾、宮崎⁵⁾および柘井⁶⁾らにより、X線および顕微鏡の見地から報告されている。

α 型: hexagonal form

β 型: rod form

α 型は、水、メタノールおよびアセトンより再結晶すると得られ、これを徐々に加熱してゆくと 100° 附近から結晶は白く濁りはじめ、 175° で大部分白濁化した。

一方 β 型は、 α 型の熱エタノール溶液中に、先の白濁化した結晶を少量“種”として投与すると析出してくる。この結晶をそのままこの溶液中に一晩放置しておく、結晶はすべて α 型に転移してしまう。 β 型の結晶をとり出して室温で1カ月間放置しても、経時変化は認められなかった。

Fig. 3 に示した α 型と β 型のIRを比較すると明かに差異が認められる。また α 型を加熱して白濁化した結晶は、IRでは β 型と同一スペクトルを示した。

市販の製品は、 α 型と β 型の混合物であるとされているが、入手した市販品は、 α 型から成るものであった。

IV. スルファグアニジン

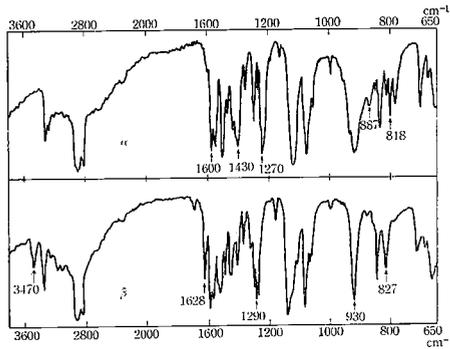


Fig. 3. Infrared spectra of sulfathiazole in Nujol mull

本品をアセトンあるいは水で再結晶すると棒状晶が得られ、市販品と同一の IR を示した。これを A 型とし、Fig. 4-A に示した。メタノールより再結晶して得られた棒状晶は、A 型とは異ったスペクトルを示したので B 型と名付た (Fig. 4-B)。これは、市販品を 110° 、4 時間乾燥して、1 分子の結晶水を除去したもののスペクトルと、類似してはいるが一致しない。乾燥減量を測定した結果、 $1/2$ 分子の結晶水をもつものと判定した。

エタノールより再結晶して得られた結晶の IR は、三種類であった。

A 型: 棒状晶, 市販品と同一スペクトル。

B 型: 棒状晶, メタノールより再結晶したものと一致。

C 型: 菱形板状晶, 結晶生成時は, A, B 型とは異なったスペクトル (Fig. 4-C) を示したが,

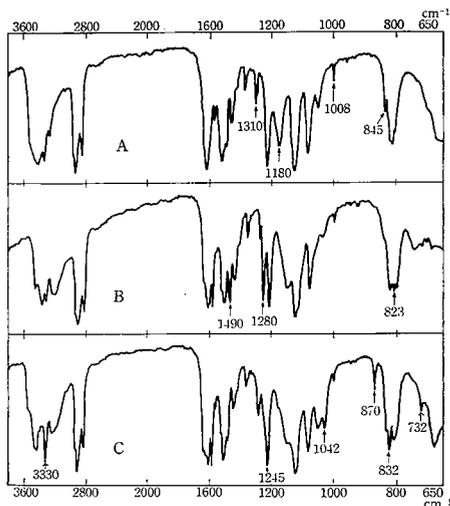


Fig. 4. Infrared spectra of sulfaguandine in Nujol mull

室温放置数十分後には白濁化し、これは A 型と同一のスペクトルを示した。スペクトル上から、結晶水を含んでいるらしいと推察されるが、不安定な結晶であるために確認できない。

総 括

1. エチルエストラジオール 7 種, プレドニゾロン 4 種, スルファチアゾール 2 種, スルファグアニジン 3 種の結晶を作り, これらの IR を測定し polymorphism の関係を研究した。
2. これまでは, 一種の再結晶溶媒からは一種の結晶形のみが得られた。従って結晶性物質の KBr 錠剤法または Nujol 法により測定された標準スペクトルには, その物質の精製方法, すなわち再結晶法による時は再結晶溶媒名を記すことにより, 同定の際の polymorphism による誤認を防ぐことができると判断した。ところが今回報告したエチルエストラジオールやスルファグアニジンにおいては, 一種の再結晶溶媒から数種の結晶形が生成され, 数種の IR が得られるので, 再結晶溶媒名を記すだけでは polymorphism による誤認を防ぐことができない。そこで再結晶溶媒名に併せてその結晶形をも記しておく必要性が現われた。
3. これまでは, 同一物質で融点が異なれば, IR においても必ず結晶多形の現象がみられたが, 今回のエチルエストラジオールの結果から, 融点の差異がそのまま IR における polymorphism とは一致しないということがわかった。
4. エチルエストラジオール, プレドニゾロンおよびスルファグアニジンのように, 溶媒和化合物となったために結晶形が異なってくるという例もあるので, IR を利用して polymorphism を検討すれば, このような場合に誤りをおかすということは少なくなる。

本研究において, 貴重な試料を提供して頂いた生化学部長沢佳熊博士, 同部長川村次良技官に深く感謝致します。

(昭和40年10月 第21回日本薬学大会において発表)

文 献

- 1) 大場琢磨, 多田 豊, 小山良子: 衛生試報, **82**, 23 (1964)
- 2) B. P. Authentic Specimen (ASL. 18/2)
- 3) D. C. Grove, et al.: *J.A.C.S.*, **63**, 97 (1941)

- 4) P. N. Leech: *J. Am. Med. Assoc.*, **116**, 308 (1941).
 5) 宮崎 一: 薬学研究, **19**, 133 (1947)
 6) 榎井雅一郎: 薬誌, **71**, 137 (1951)

Summary

Seven crystals of ethinylestradiol, four crystals of prednisolone, two crystals of sulfathiazole and three crystals of sulfaguanidine, showing different spectra, were produced and studied on their polymorphism by infrared spectrometry.

In contrast to the author's prior study, it was found that in ethinylestradiol and sulfaguanidine crystals showing different spectra were obtained by recrystallization from the same solvent. Therefore, it is necessary to write the crystal form with the solvent of recrystallization in

order to avoid any missreading due to polymorphism.

When methanol containing 40% of water was used as recrystallizing solvent, a fibrous crystal of ethinylestradiol melted at 142~146° was obtained. This crystal showed the same spectrum as a crystal which was obtained from pure methanol solution and melted at 180~186°. Therefore, it was found that different melting points did not always indicate polymorphism.

Ethinylestradiol, prednisolone or sulfaguanidine formed a compound or compounds having the crystal solvent such as acetone, chloroform or water. They showed a different crystal form, but they can be distinguished from polymorphic crystals when infrared spectrometer is employed.

(昭和41年6月10日受付)

赤外吸収スペクトルの医薬品試験における応用 (第17報)

局方医薬品の polymorphism に関する研究 (その3)

大場 琢磨・小山 良子

Application of Infrared Absorption Spectroscopy to Examination of Drugs and their Preparations. XVII.

Studies on Polymorphism of J. P. Pharmaceuticals. (3)

Takuma ŌBA and Ryōko KOYAMA

前報¹⁾に引き続き、局方に収載されているバルビツール酸類について、各種溶媒による再結晶および熱転移などにより polymorphism の検討を行ったので、その結果を報告する。

実験方法・結果および考察

前回同様、光研 DS 301 型赤外分光々度計を使用し、おもに Nujol 法により測定した。また同時に KBr 錠剤法により測定したスペクトルとの比較、結晶の経時変化すなわち安定性をも究明した。

I. バルビタール

R. Fischer ら²⁾は、顕微鏡的方法によりバルビタールの polymorphism に関して次のような結晶三形を報告している。

- i) 針状または棒状の安定な結晶形
- ii) 両端がピラミッド型をしたプリズム状の準安定な結晶形

iii) 四辺形薄板状の準安定な結晶形

これらの結晶形は、昇華法あるいは再結晶法により混合析出させて得ている。

著者らは、まず昇華条件をいろいろかえて得られた昇華物について赤外吸収スペクトル (IR) の測定を試みたが、みな同一のスペクトルを示した。

ついで各種溶媒で再結晶して得た結晶形につき IR を測定したところ、四種の異なったスペクトルを得た。

クロロホルムより再結晶して得た針状晶および水あるいはエタノールより再結晶して得られたひし型薄板状晶は、同じスペクトルを示したのでこれを A 型とした (Fig. 1-A)。またアセトンあるいはエタノールより再結晶して得られたプリズム晶を B 型とした (Fig. 1-B)。この B 型のスペクトルは、A 型のものとは非常によく類似してはいるが、1700 cm⁻¹ 附近の切れ込みが弱く、また 750 cm⁻¹ 附近の 2 本の吸収が

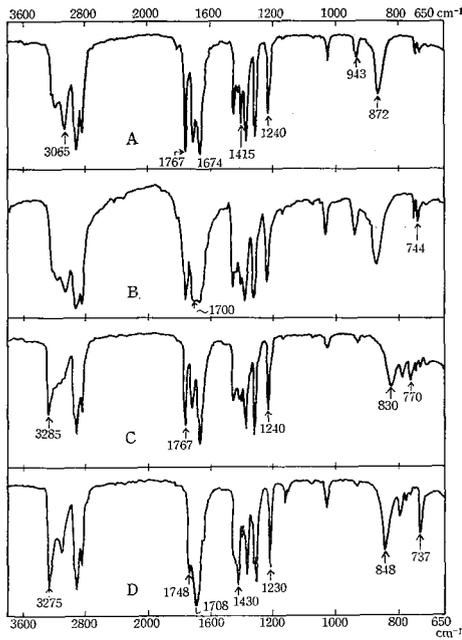


Fig. 1. Infrared spectra of barbital in Nujol mull

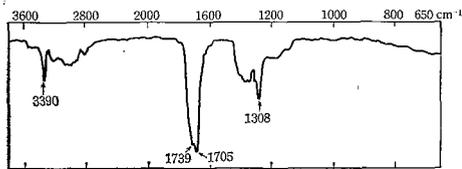


Fig. 2. Infrared spectrum of barbital in chloroform solution

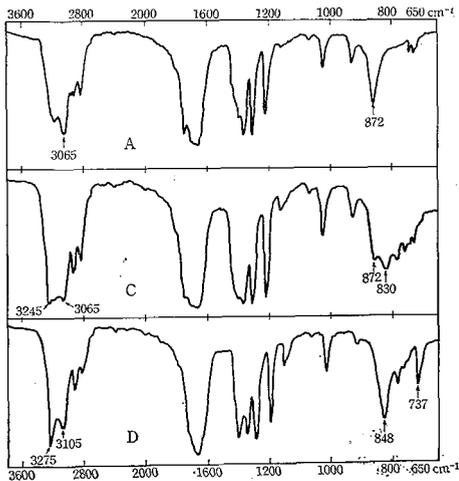


Fig. 3. Infrared spectra of barbital in KBr tablet

A型では高波数側が強くなっているのに対し、B型では逆に低波数側が強くなっているなど、他の諸吸収をも総合すると、A型とは区別されるべきと思われる。

水あるいはエタノールから再結晶して得られた長方形の薄板状晶は、A、B型とは異なったIRを示したので、これをC型とした(Fig. 1-C)。さらにエタノールあるいはアセトンより再結晶して得られた柱状晶は、上記のA、B、C型とはまた異なったIRを示したので、これをD型とした(Fig. 1-D)。

さきの昇華物および市販品は、A型のスペクトルと一致した。

ところでこれらA、B、C、D型が、polymorphismによるものかどうかを確認するため、各結晶形をクロロホルム溶液法(濃度5mg/ml、セルの厚さ0.5mm)で測定したところ、まったく同一のスペクトルを示した(Fig. 2)。

これら各型の結晶についてKBr錠剤法でIRを測定したところ(Fig. 3)。A、B、D型では各吸収位置はNujol法の場合(Fig. 1-A、B、D)とはほぼ同じであるが、この方法ではA型とB型の区別はつけ難い。

C型(Fig. 3-C)では、Nujol法の場合の吸収のほかに、 3065 cm^{-1} と 872 cm^{-1} に顕著な吸収が現われた。この吸収はA型に特異な吸収であるところから錠剤成型の際にC型の一部がA型に変化し、A、C型混合スペクトルになったものと考えられる。

C型のものは、Nujol法により岩塩板上にサンプリングして赤外線を数分間照射後、再度練り直しを行なって測定しても、A、C型混合スペクトルが得られた。

結晶作製1カ月後、各型について再測定を行なったが、なら経時変化はみられなかった。

つぎに各結晶形について 110° で加熱処理を試みたところ、C型は30分で完全にA型に移行、B型は3時間でD型に移行、A、D型はそれぞれ長時間加熱しても変化は現われなかった。しかし、多量のA型結晶と少量のD型のものを乳鉢中で混和し、これを 120° で3時間加熱処理したところ、完全にD型へ移行した。

逆に、少量のA型結晶と多量のD型のものをよく混和し、加熱処理を行なったが、A型のスペクトルは得られず、依然としてD型であった。またA型のものとD型のものを乳鉢中で混和せずただ普通に混ぜただけで加熱しても、転移現象はみられなかった。

以上の結果から、バルビタールの結晶多形には、

C→A→B→D の転移現象がみられ、D 型のものが最も安定な結晶形と考えられた。

II. フェノバルビタール

A. Kofler ら³⁾ は、フェノバルビタールの三種の昇華物についての結晶形を報告している。

昇華距離、温度、減圧度を変化させて得た結晶は、いずれも mp 177~9° で同一の IR を示した。

つぎに再結晶による方法を試みたところ、水より再結晶して得た針状晶 (mp 176~7°) は、昇華物と同一のスペクトルを示し (Fig. 4-A)、希薄水溶液より再結晶して得た柱状晶 (mp 175~6°) は、それとは異なる IR を示した (Fig. 4-B)。

これらのスペクトルを比較して第一に気付く差異は、Fig. 4-B に現われている 3540 cm⁻¹ の吸収で、これは結晶水に起因するものと思われたので乾燥減量を測定してみた。

4 mmHg, 100° で乾燥すると、1時間で約7.2%の減量があり、2, 3時間後にも測定したが、値にあまり変化はなかった。この結果は結晶水1分子に相当し、元素分析値もこれに一致した。

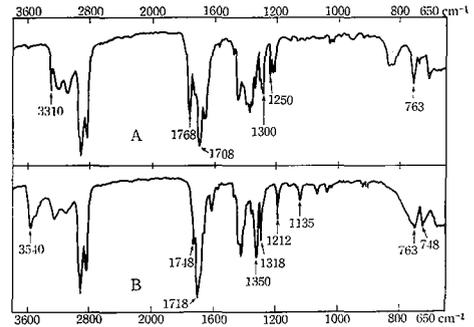


Fig. 4. Infrared spectra phenobarbital in Nujol mull

したがって、A は結晶水を含まないもの、B は結晶水を含むものであるということが判明した。

結晶形の差異からのみ polymorphism を論ずると、このような溶媒と化合物との区別ができなくなるという危険性がある。

総括

1. バルビタールの polymorphism を検討した結果、

Table 1. Compounds in relation to polymorphism which have been investigated by the authors

Compounds showing polymorphism	Number of crystals showing polymorphism	Compounds not showing polymorphism
Barbital	4	Amobarbital
Phenobarbital	2*	Allobarbital
		Cyclobarbital
		Hexobarbital
Cortisone acetate	7	Hydrocortisone acetate
Hydrocortisone	2*	Prednisolone acetate
Ethinylestradiol	7	Methyltestosterone
Prednisolone	4*	Testosterone propionate
Prednisone	2*	Desoxycortone acetate
Progesterone	3	
Testosterone	2	
Sulfamine	3	Sulfadiazine
Homosulfamine	2*	Sulfamerazine
Sulfathiazole	2	Sulfisoxazole
Sulfaguanidine	3*	Sulfisomidine
		Sulfadimethoxine
Thiamine hydrochloride	2	
Riboflavin	2	
Bromovalerylurea	2	

* includes a number of compound containing a solvent of crystallization

結晶四形 (A, B, C, D 型) が得られた。

熱転移および乳鉢中での研和の結果, D 型が最も安定な結晶であると考えられた。

2. フェノバルビタールの柱状結晶 (B 型) は, 希薄水溶液より得られるが, 非常に結晶しにくいものである。この B 型は, 加熱により 1 分子の結晶水を失ない A 型に変換した。
3. これまで検討した化合物について, polymorphism のみられたものとみられなかったものとに分類してみると, Table 1 のようになる。

(昭和 40 年 10 月 第 21 回日本薬学会において発表)

文 献

- 1) 大場琢磨, 小山良子: 衛生試験, **84**, 1 (1966)
- 2) R. Fischer, A. Kofler: *Arch. Pharm.*, **270**, 207 (1932)
- 3) A. Kofler, R. Fischer: *Ibid.*, **273**, 483 (1935)

Summary

1) Polymorphism of barbiturate was studied by infrared spectrometry. Four crystals (A, B, C and D) of barbital, obtained by recrystallization

form some solvents, indicated different spectra one another in Nujol mull. They were found to be polymorphism because of the coincidence of their spectra in chloroform solution.

The stabilities of these crystals were investigated by heating and grinding. It might be considered that prismatic crystal (D) obtained from ethanol or acetone solution was more stable than the others.

2) A new prismatic crystal of phenobarbital was produced by recrystallizations from dilute aqueous solution. This crystal was not easy to obtain. It was found that the crystal had one molecule of water of crystallization which was lost by heating at 100° for one hour in reduced pressure.

3) Table 1 shows the compounds in relation to polymorphism which have been investigated by the authors up to now.

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

オートアナライザーによる医薬品の分析 (第1報)

解熱鎮痛剤中のスルピリンの定量

柴崎 利雄・山本 美代子

Analysis of Pharmaceuticals by Autoanalyzer. I. Determination of Sulpyrine in Pharmaceutical Preparations

Toshio SHIBAZAKI and Miyoko YAMAMOTO

ま え が き

著者らは多数の医薬品を分析する必要からテクニコン社製オートアナライザーによる自動定量を試み, 好結果を得た。

この装置の特長は被定量物質と標準物とが同一条件で操作されるので, 手動作による従来の分析 (manual method) の結果より正確であるといわれている。著者らは多種の混合製剤中の一成分を分析する必要上, その中に共存する配合成分の影響についても検討した。

今回は解熱鎮痛剤中配合頻度の高いスルピリンの定量法を検討した。

現在, 製剤中のスルピリンに適用しうる定量法には 1,2-ナフトキノ-4-スルホン酸カリウム¹⁻⁴⁾または p-ジメチルアミノシンナムアルデヒド⁵⁾を用いる 2つの方法がある。これらは操作法も比較的簡単に定量障害物も少ないのでオートアナライザー法への適用が可能と思われたのでこれらの反応を利用することとした。

[1] 1,2-ナフトキノ-4-スルホン酸 カリウム法

スルピリンは pH 4.0 (フタル酸水素カリウム緩衝液) で 1,2-ナフトキノ-4-スルホン酸カリウムと反応して色素を生じ, これをクロロホルムに転溶させ

て比色する (λ_{\max} 474 μ).

I. 装置および試薬

I.1 装置

Technicon Instruments 社製オートアナライザー (比色計付属式), 比色計に用いたフィルターは λ_{\max} 480 μ , 半値幅 $\pm 18 \mu$, 極大波長における透過率 28% で, フローセルは層長 10 mm の標準形を用いた.

I.2 試薬

1,2-ナフトキノン-4-スルホン酸カリウム (β -NQS) 溶液: β -NQS (特級) 1.0 g に水を加えて溶かし, 250 ml とする. 用時調製する.

pH 4.0 緩衝液: 緩衝液用 0.2 M フタル酸水素カリウム液 500 ml に 0.2 N 水酸化ナトリウム液 4.0 ml を加えて水で正確に 1000 ml とする.

クロロホルム: 特級を用いるが硫酸で数回洗ったのちよく水洗し, 乾燥後, 精留したものを直ちに使用するのが好ましい.

II. 定量法

II.1 試料溶液および標準液の調製

スルピリン ($C_{18}H_{16}O_4N_3SNa \cdot H_2O$) 約 100 mg に対応する量を精密に量り, 水を加えてよく振り混ぜ正確に 100 ml とする. 必要あれば乾燥ろ紙を用いてろ過し, はじめのろ液 20 ml を除いたあとのろ液 6 ml を正確に量り, 水を加えて正確に 100 ml とし, これを試料溶液とする.

別にスルピリン (日本薬局方) をデンケーター (硫酸) で 4 時間乾燥し, その約 100 mg を精密に量り, 同様に操作して標準液とする.

II.2 定量用回路および定量操作

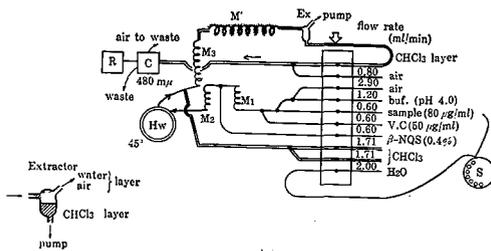


Fig. 1. Diagram of the manifold of the apparatus used for determining sulpyrine in pharmaceutical preparations with potassium 1,2-naphthoquinone-4-sulfonate

- S: Sampler
 R: Recorder
 Hw: Heating bath (double coil)
 M₁, M₂, M₃: Mixing coil
 M': " (glass beads)
 : clear standard tube
 : acid flex tube

定量用回路は Fig. 1 に示す.

水溶液の回路はすべて clear standard tube を, クロロホルムの回路には acid flex tube を用いた. クロロホルム層と水層との分離には Fig. 1 中に示す分離管 (Ex: Extractor) を用いた.

サンプラープレートに標準液および試料溶液をおき, 相互の分離をよくするためにおのおの間に水をおいた. サンプラーの作動回数は 1 時間 40 回とした.

スルピリン ($C_{18}H_{16}O_4N_3SNa \cdot H_2O$) の量 (mg) =
 標準品の量 (mg) $\times \frac{E_T}{E_S}$

ただし E_S : 標準液の吸光度

E_T : 試料溶液の吸光度

III. 実量条件の検討

定量用回路 (Fig. 1) に従い, つぎの各種の条件を検討した.

III.1 反応温度

この装置においては反応液がクロロホルムと混合されるまでの反応時間が約 12 分間であるから, この時間で最も適当な温度を定める必要がある. 30~70° で検討したところ Fig. 2 に示す通り 40~50° が適当であった.

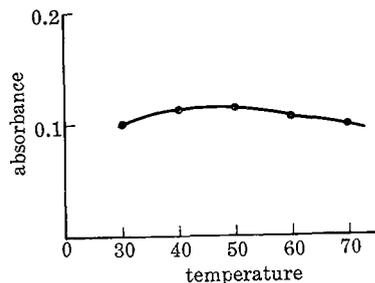


Fig. 2. Effect of the reaction temperature sulpyrine: 50 μ g/ml

III.2 pH の影響

pH 4.0 の緩衝液の調製法に従い, 0.2 N 水酸化ナトリウム液の量を増減して, pH 3.8~4.6 の緩衝液を調製し, 各 pH について検討したところ, その間にほとんど差を認めなかったため, pH 4.0~4.2 を適当とした.

III.3 β -NQS 溶液の濃度

β -NQS 溶液の濃度 0.15~1.0% の範囲では吸光度にほとんど変化を認めなかったため 0.4% のものを使用することとした.

III.4 共存物質の影響およびその除去操作

以上の諸条件で解熱鎮痛剤中のスルピリンを定量す

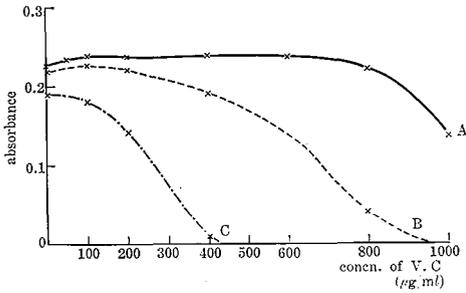


Fig. 3. Effect of the concentration of ascorbic acid and β -NQS in sulpyrine

sulpyrine: 100 $\mu\text{g/ml}$
 A: β -NQS 1.0%
 B: " 0.1%
 C: " 0.01%

るとき, 明らかに反応を妨害するものは還元性の強いアスコルビン酸のみであったのでこの影響を除く方法について種々検討を行なった. すなわち, スルピリン溶液 (100 $\mu\text{g/ml}$) にアスコルビン酸 (V.C) 50~600 $\mu\text{g/ml}$ を添加したところ, Fig. 3 に示すように β -N

QS 溶液 0.2~1.0% の濃度においてほとんど同じ吸光度を示した. そこで 0.4% β -NQS 溶液を用いて定量回路に V.C 50~100 $\mu\text{g/ml}$ の流路を加えたところ, スルピリン標準液 80 $\mu\text{g/ml}$ 中に V.C 0~400 $\mu\text{g/ml}$ の濃度においてほとんど同様の吸光度を示した (Fig. 4).

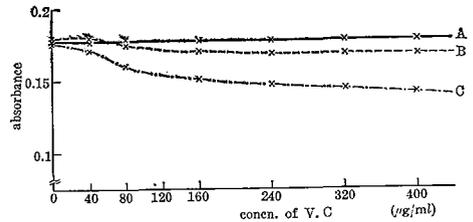


Fig. 4. Effect of ascorbic acid. Concentration of ascorbic acid in the tube (flow rate = 0.60 ml/min)

sulpyrine: 80 $\mu\text{g/ml}$
 A: V.C 50 $\mu\text{g/ml}$
 B: V.C 250 $\mu\text{g/ml}$
 C: V.C 500 $\mu\text{g/ml}$

Table 1. Results of determination of Sulpyrine in the known mixture

No.	Injection			Tablet
	1	2	3	4
Preparatins	Sulpyrine 200 mg	Sulpyrine 300 mg	Sulpyrine 400 mg	Sulpyrine 40 mg
	Aminopyrine 50	Aminopyrine 50	Pyrabital 100	Pyrabital 15
	Chlorpheniramine-maleate 2	Diphenhydramine-HCl 30	Sodium Salicylate 500	Chlorpheniramine-maleate 0.8
	Thiamine-HCl 3	Benzylalcohol 40	Allobarbitol 10	Acetoaminophen 20
	Caffeine and sodium benzoate 10	in 2 ml	Sodium Bromide 400	Caffeine 10
	dl-methylephedrine-HCl 10		Caffeine 50	dl-methylephedrine-HCl 3
	Urethane 30		Glucose 1000	Glycerinemo-guaiaicolether 15
	in 1 ml		in 20 ml	Thiamine-HCl 2
				Riboflavine 2
				Ascorbic acid 25
			Dextrine 3	
			Lactose 87	
			Talc 11	
			Magnesium stearate 4	
			Starch 3	
			Add Sucrose to make 490 mg (1 T)	
\bar{x} (%)	101.5 (99.8)	102.1 (100.1)	101.6 (99.7)	100.3 (100.9)
n	8 (5)	8 (5)	8 (5)	3 (5)
S (%)	0.94 (0.21)	0.88 (0.10)	0.93 (0.25)	0.93 (0.70)

(): manual method

以上により製剤中の V.C の影響に対して, V.C 50 $\mu\text{g/ml}$ の流路を加えることにより V.C がスルピリンに対して 5 倍量まで影響なく定量することができた。

IV. 検量線

以上の諸条件でスルピリン 20~140 $\mu\text{g/ml}$ の溶液を調製し, 検量線を作成したところ, 20~100 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で直線性を認めた。このとき試料溶液間の分離は良好であった (Fig. 5)。

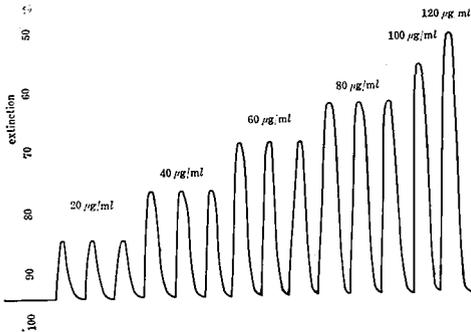


Fig. 5. Recording of replicate samples of sulpyrine standards

V. 製剤の定量結果

4 種の製剤を調製し, おのおのについて繰り返し定量を行ない, manual method と比較したところ, manual method には及ばないが, Table 1 に示すような満足すべき結果が得られた。

[2] *p*-ジメチルアミノシンナムアルデヒド法

スルピリンは酢酸酸性で *p*-ジメチルアミノシンナムアルデヒドと反応して 510 $\text{m}\mu$ に最大吸収を有する色素を生成する。この呈色液の感度は高く, さきの β -NQS による方法の約 10 倍である。

I. 装置および試薬

I.1 装置

[1] と同じ。ただし, フィルターは $\lambda \text{ max } 520 \text{ m}\mu$ のものを用いた。

I.2 試薬

p-ジメチルアミノシンナムアルデヒド (*p*-DACA) 溶液: *p*-DACA (第一化学薬品製) 250 mg を無水エタノール 50 ml にとかし, 水を加えて 100 ml とする。
酢酸溶液: 氷酢酸 (特級) 25 ml に水を加えて 100 ml とする。

II. 定量法

II.1 試料液酸および標準液の調製

[1] のときと同様にとり, 水で正確に希釈し, 約 6 $\mu\text{g/ml}$ とし試料溶液とする。標準液についても [1] と同様に操作する。

II.2 定量回路および定量操作

定量回路は Fig. 6 に示す。

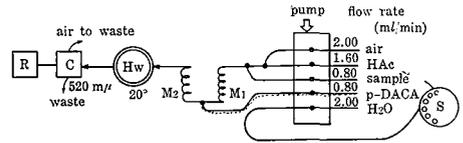


Fig. 6. Diagram of the manifold of the apparatus used for determining sulpyrine in pharmaceutical preparations with *p*-dimethylaminocinnamaldehyde

S: Sampler C: Colorimeter
R: Recorder
Hw: Heating bath (double coil)
M₁, M₂: Mixing coil -----: solva flex tube

サンプラープレート上の配置は [1] II.2 と同様とし, サンプラーの作動回数は 1 時間当たり 50 回とした。

スルピリン ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{SNa}\cdot\text{H}_2\text{O}$) の量 (mg) =

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

ただし, E_S : 標準液の吸光度

E_T : 試料溶液の吸光度

III. 定量条件の検討

III.1 *p*-DACA の濃度

この試薬は無水エタノールに溶かして solva flex tube を用いるか, そのエタノール溶液を水で希釈して clear standard tube を用いるのが通例である (Fig. 6)。今回, この兩者につき検討したところ, エタノール溶液に水を加え, 50% エタノール溶液とし, solva flex tube を用いるのが適当であった。clear standard tube はエタノールによって変質するため, 長期に使用はできない。

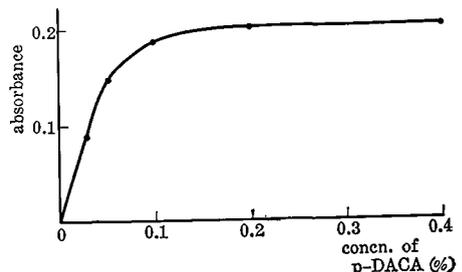


Fig. 7. Effect of concentration of the reagent sulpyrine 8 $\mu\text{g/ml}$

p-DACA の濃度と反応呈色液の吸光度との関係は Fig. 7 に示すような結果であった。これより 0.15~0.40% が適当であったので 0.25% のものを用いることとした。

III・2 酢酸溶液の濃度

20~40% においてほとんど同様な結果が得られたので 25% のものを用いた。できれば acid flex tube を用いると長期間使用に耐えられる (Fig. 6)。

III・3 共存物質の影響および除去操作

この方法でも [1] β -NQS 法と同様、第一級芳香族アミン、および V.C は定量を妨害した。通常配合量の V.C に対しては *p*-DACA の濃度を 0.2% 以上にすればほとんど妨害しないが、処方量の V.C を添加した標準液を使用したところ、一層良好な結果を得た。

IV. 検量線

スルピリン 2~10 $\mu\text{g/ml}$ の溶液を調製し、以上の条件で検量線を作成したところ、2~8 $\mu\text{g/ml}$ で直線性を認めた。

V. 製剤の定量結果

さきの [1] β -NQS 法の時に用いたと同様の製剤について繰り返し定量を行ない、manual method と比較した結果は Table 2 に示す通りであった。

Table 2. Determination of sulphyrine in pharmaceutical preparations

No.	1	2	3
\bar{x} (%)	100.9 (100.4)	100.5 (100.4)	100.5 (100.4)
n	6 (6)	6 (6)	6 (6)
S(%)	0.59(0.56)	0.97(0.81)	0.25(0.36)

(): manual method

結 語

オートアナライザーによる解熱鎮痛剤中のスルピリ

ンの定量を β -NQS 法と *p*-DACA 法で試みたところ満足すべき結果をえた。両者を比較するとき、*p*-DACA 法の方が感度は約 10 倍、操作は簡単で共存物の影響も少ない。バラツキは両者ほとんど同様で、これをさらに少なくするには試料と同じ処方量の標準を用いればよい。

おわりに、ご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) E. Maggiorelli, L. Conti: *Farmaco. (Pavia Ed. Prat.*, 15, 179 (1960); *C. A.*, 54, 13549 (1960)
- 2) 中山 巖他: 日本公定書協会々報, 第10号, 48 (1964)
- 3) 小野真市, 尾西良一, 川村邦夫: 薬誌, 85, (3), 256~61 (1965)
- 4) 厚生省薬務局監視課: 都道府県薬事監視員(試験担当者)研修会資料: p. 23 (1964)
- 5) 加藤寿吉, 梅田益雄, 坪田滋基: 薬剤学, 24 (No. 2), 24 (1964)

Summary

Sulpyrine was automatically determined by the Technicon Autoanalyzer using *p*-dimethylaminocinnamaldehyde method and β -naphthoquinone sulfonate method.

The former was ten times in sensitivity comparing with the latter and simpler in procedure. The relative standard deviations of results in both methods were in the range of 0.8~0.9%.

(昭和41年6月10日受付)

オートアナライザーによる医薬品の分析 (第2報)

解熱鎮痛剤中のアセチルサリチル酸, サリチル酸
およびサリチル酸ナトリウムの定量

柴崎 利雄・山本美代子

*Analysis of Pharmaceuticals by Autoanalyzer. II.
Determination of Acetylsalicylic Acid, Salicylic Acid and
its Sodium Salt in Pharmaceutical Preparations.*

Toshio SHIBAZAKI and Miyoko YAMAMOTO

まえがき

前報にひきつづき、医薬品の多数、迅速定量を目的としたオートアナライザーによる解熱鎮痛剤中のアセチルサリチル酸, サリチル酸およびサリチル酸ナトリウムの定量をおこなったので報告する。

サリチル酸, サリチル酸ナトリウムは水溶液とし、アセチルサリチル酸は水酸化ナトリウムで加水分解したのち、鉄錯塩として比色する (λ_{\max} 525 $m\mu$) 方法は選択性があり、すでに検討され¹⁻³⁾、解熱鎮痛剤の試験法に利用されている⁴⁻⁵⁾。この方法は操作も簡単で共存物質による定量障害も適当な前処理によって除かれるので、オートアナライザーによる定量が可能と考え検討したところ好結果を得た。

[1] アセチルサリチル酸の定量

I. 装置および試薬

I・1 装置

Technicon Instruments 社製オートアナライザー、比色計付型屋を使用した。フィルターは λ_{\max} 520 $m\mu$ 、半値幅 $\pm 18 m\mu$ 、極大波長における透過率 28%、スタンダードフローセルは層長 6 mm のものを用いた。

I・2 試薬

pH 2.0 緩衝液: 緩衝液用 0.2 M 塩化カリウム 880 ml に 0.2 N 塩酸を加えて pH 2.0 とする。

硝酸第二鉄溶液: 硝酸第二鉄 (特級) 1.0 g に pH 2.0 緩衝液を加えて溶かし 200 ml とする。

II. 定量操作

II・1 アセチルサリチル酸標準液

アセチルサリチル酸 (日本薬局方) をデンケーター (硫酸) で5時間乾燥し、その約 100 mg を精密に量り、無水エタノールを加えて溶かし正確に 100 ml とし標準原液とする。この液 6 ml を正確にとり、0.1

N 水酸化ナトリウム液 10.0 ml を加えて 10 分間放置後、0.1 N 塩酸 10.0 ml を加えたのち、水を加えて正確に 100 ml とし標準液とする。

II・2 試料溶液の調製

II・2・1 錠剤, 散剤, カプセル剤および顆粒剤については微粉末とし、そのアセチルサリチル酸約 100 mg に対応する量を精密に量り、無水エタノールに溶かして、必要あればガラスフィルターを用いてろ過し、正確に 100 ml とし、これを試料原液とする。液剤についても同様に希釈して試料原液とする。

II・2・2 複雑な処方については試料を均一にし、そのアセチルサリチル酸約 100 mg に対応する量を精密に量り、分液漏斗に入れ、0.1 N 塩酸 30 ml を加えてよく振り混ぜたのち、クロロホルム 30 ml で5回抽出する。抽出液を合わせ水浴上で窒素を送りつつクロロホルムを留去し、残留物を無水エタノールにとかし、正確に 100 ml とする。必要あれば乾燥ろ紙を用いてろ過し、はじめのろ液 20 ml を除いたあとのろ液を試料原液とする。試料原液 6 ml を正確にとり、以下標準液と同様に操作して正確に 100 ml とし、試料溶液とする。

II・3 定量回路および定量操作

定量回路は Fig. 1 に示す。

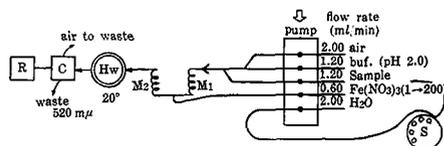


Fig. 1. Autoanalyzer flow diagram for sodium salicylate determination

S: Sampler C: Colorimeter
R: Recorder
Hw: Heating bath (double coil)
M₁, M₂: Mixing coil

サンプラープレートに標準液および試料溶液を, またおのおの間に水をおいた。サンプラーの作動回数は1時間 50 回とした。

アセチルサリチル酸 ($C_9H_8O_4$) の量 (mg) = 標準品の量 (mg) $\times \frac{E_T}{E_S}$

ただし E_S : 標準液の吸光度

E_T : 試料溶液の吸光度

III. 定量条件の検討

III・1 試液の濃度および pH の影響

pH の影響および緩衝液の選定は従来の報告¹⁻³⁾を参考にし, 種々の緩衝液を検討したが, 塩化カリウム・塩酸緩衝液が最もよく, 至適 pH は 2.0~2.2 であったが緩衝力の大きい pH 2.0 を使用することとした。

硝酸第二鉄溶液の濃度は pH 2.0 の緩衝液に溶かして検討したところ, 0.5~1% が適当であった。

III・2 共存物質の影響およびその除去操作

解熱鎮痛剤中によく配合されている成分につき検討したところ, ピラゾロン系医薬品, サリチル酸化合物およびサリチル酸誘導体は定量を妨害した。ピラゾロン系医薬品は同量程度の配合で 1~3% 定量値を増すため, 試料原液を水酸化ナトリウムでアルカリ性とし, クロロホルムで振り混ぜ, その水層をとり, さきの水酸化ナトリウムと等モル量の塩酸を加えて試料溶液とすればよい。

アセチルサリチル酸と同様に定量されるサリチル酸系医薬品が共存する場合は塩酸酸性でクロロホルム抽出し, そのクロロホルムを留去したのち, 残留物を無水エタノールに溶かしたものを試料原液とし, 以下試料溶液の調製法と同様に操作する。同時に同量の試料原液および標準原液を加水分解しないで 0.1 N 塩化ナトリウム 20 ml および水を加えて 100 ml とした

液についても測定する (E_T' , E_S')。

アセチルサリチル酸 ($C_9H_8O_4$) の量 (mg) = 標準品の量 (mg) $\times \frac{E_T - E_T'}{E_S - E_S'}$

IV. 検量線

アセチルサリチル酸 20~120 $\mu\text{g/ml}$ の溶液を調製し以上の条件で検量線を作成したところ, 20~80 $\mu\text{g/ml}$ で直線性を認めた。検液間の分離は良好であった。

[2] サリチル酸の定量

サリチル酸 ($C_7H_6O_3$) 約 100 mg に対応する量を精密に量り, 無水エタノールに溶かし, 必要あればガラスフィルターを用いてろ過したのち, 無水エタノールを加えて正確に 100 ml とする。この溶液 6 ml を正確にとり水を加えて正確に 100 ml とし試料溶液とする。

別にサリチル酸 (日本薬局方) をデシケーター (硫酸) で3時間乾燥し, その約 100 mg を精密に量り以下同様に操作して標準液とする。

これら試料溶液および標準液について以下アセチルサリチル酸と同様に操作して定量を行なう。

[3] サリチル酸ナトリウムの定量

サリチル酸ナトリウム ($C_7H_5O_3Na$) 約 100 mg に対応する量を精密に量り, 水を加えて溶かし, 必要あればろ過して正確に希釈し約 60 $\mu\text{g/ml}$ の水溶液を調製し, これを試料溶液とする。

別にサリチル酸ナトリウム (日本薬局方) を 105° で2時間乾燥し, その約 100 mg を精密に量り, 以下同様に操作して標準液とする。

以下アセチルサリチル酸と同様に操作する。

製剤の定量結果

各種の処方液剤を調製し, これについて繰り返し定量を行なった結果は Table 1 に示すとおりであ

Table 1. Determination of Sodium Salicylate in pharmaceutical preparations

No.	1	2	3
Preparations	Sodium Salicylate 0.5%	Sodium Salicylate 3.5%	Sodium Salicylate 3.5%
	Camphor 0.3	Allobarbitol 0.1	Allobarbitol 0.1
	Sodium Chlorine 0.5	Caffeine 1.0	Caffeine 1.0
		Procaine·HCl 0.1	Procaine·HCl 0.1
		Sulpyrine 2.5	Aminopyrine 1.2
\bar{x} (%)	99.8 (99.9)	99.8 (100.5)	100.4 (100.9)
n	16 (8)	10 (5)	5 (7)
S (%)	0.63 (0.52)	0.78 (0.87)	0.91 (0.48)

(): manual method

った。なお、アセチルサリチル酸はサリチル酸ナトリウムに完全に分解されることがわかっているので、サリチル酸ナトリウムをもって代表させた。

結 語

医薬品の多数、迅速定量を目的としてオートアナライザーにより解熱鎮痛剤中のアセチルサリチル酸、サリチル酸およびサリチル酸ナトリウムを定量したところ満足すべき結果を得た。その精度は $[S=0.7\%]$ で manual method とほとんど同じであった。

おわりに、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) L. T. Edwards, D. N. Gore: *J. Pharm. pharmacol.*, 7, 897 (1955)
- 2) C. W. Strode, F. N. Syewart: *Anal. chem.*, 29, 1184 (1957)

- 3) 立沢政義, 橋場茂子: 衛生試験, 83, 43 (1965)
- 4) 厚生省薬務局監視課, 都道府県薬事監視員(試験担当者)研修会資料: p. 46 (1964)
- 5) 解熱鎮痛剤試験法 追補: 同上, p. 10 (1965)

Summary

The Technicon Autoanalyzer was used for the automatic colorimetric determination of acetylsalicylic acid, salicylic acid and sodium salicylate in various pharmaceutical preparations.

Acetylsalicylic acid is hydrolyzed to salicylic acid with 0.1N sodium hydroxide solution at room temperature. Salicylic acid produced the ferric complex in acidic solution (pH 2.0) to give a purple dye, the absorbance of which was measured at 520 m μ .

The relative standard deviation of results in this method was about 0.7%.

(昭和41年6月10日受付)

オートアナライザーによる医薬品の分析 (第3報)

解熱鎮痛剤中のアミノピリンの定量

柴崎利雄・山本美代子

Analysis of Pharmaceuticals by Autoanalyzer. III.

Determination of Aminopyrine in Pharmaceutical Preparations

Toshio SHIBAZAKI and Miyoko YAMAMOTO

ま え が き

前報に引き続き、医薬品の多数、迅速定量を目的としたオートアナライザーによる解熱鎮痛剤中のアミノピリンの定量を試みたので報告する。

混合剤中のアミノピリンの定量法には、非水滴定法¹⁾、セリウム滴定法²⁾、インドフェノール法³⁾、およびフェリシアン化鉄法⁴⁾などがある。これらのうちでインドフェノール法は最も配合薬剤の影響が少なく、すでに解熱鎮痛剤の試験法に利用されており、操作も比較的簡単であるため、オートアナライザー法への利用を検討したところ好結果を得た。

すなわち、アミノピリンは pH 8.0 (酢酸アンモニウム緩衝液) でフェノールと酸化剤の共存でインドフェノール系色素を生ずる。これをクロロホルムに転溶

させると 458 m μ に吸収極大を示す。

I. 装置および試薬

I.1 装置

Technicon Instruments 社製オートアナライザー、比色計付属型を使用した。フィルターは λ max 459 m μ 、半幅幅 ± 18 m μ 、 λ max における透過率 28%、スタンダードフローセルは層長 6 mm のものを用いた。

I.2 試薬

フェノール溶液: フェノール(日本薬局方) 1.0 g に水を加えて溶かし、500 ml とする。

フェリシアン化カリウム溶液: フェリシアン化カリウム(特級) 1.0 g に水を加えて溶かし、100 ml とする。用時調製する。

酢酸アンモニウム緩衝液 pH 8.0; 1 M 酢酸アンモニウム液にアンモニア試液を加えて pH 8.0 に調整する。

クロロホルム: クロロホルム (特級) を濃硫酸, 水, 希炭酸アルカリ溶液, 水で順次洗ったのち, 無水硫酸ナトリウムで乾燥し, 精留したものを冷暗所に貯え, 数日以内に用いる。

II. 定量法

II・1 アミノピリン標準液

アミノピリン (日本薬局方) をデシケーター (硫酸) で3時間乾燥し, その約 100 mg を精密に量り, 水を加えて溶かし正確に 100 ml とする。その 5 ml を正確に量り, 水を加えて正確に 100 ml とする。

II・2 試料溶液の調製

II・2・1 錠剤, 散剤, カプセル剤および顆粒剤などについては微粉末とし, そのアミノピリン約 10 mg に対応する量を精密に量り, 水を加えてよく振り混ぜ正確に 50 ml とする。この液を乾燥ろ紙を用いてろ過し, はじめのろ液 15 ml を除いたあとのろ液 25 ml を正確に量り, 水で正確に 100 ml とし試料溶液とする。液剤についても同様に希釈して試料溶液を調製する。

II・2・2 複雑な処方調剤については, アミノピリン約 10 mg に対応する量を精密に量り, クロロホルム 30 ml を加えてよく振り混ぜたのち, ガラスフィルター (No. 3) または乾燥ろ紙を用いて 200 ml の三角フラスコ中にろ過する。残留物につき, クロロホルム 20 ml ずつで3回同様に抽出する。さらにクロロホルムでろ過器を洗い, 全クロロホルム液を合わせる。このクロロホルム液を水浴上で窒素を送りながらおののなくなるまで蒸発乾固する。この残留物に水 50 ml を加えて激しく振り混ぜ, 200 ml のメスフラスコにろ過する。残留物およびろ紙を洗った洗液を合し, 水を加えて 200 ml とする。

II・3 定量用回路および定量操作

定量用回路は Fig. 1 に示す。

定量用回路 (Fig. 1) に従い, サンプラープレートに標準液および試料溶液をおき, おのおの間に分離をよくするために水をおいた。サンプラーの作動回数は1時間に 30 回とした。

アミノピリン ($C_{13}H_{17}ON_3$) の量 (mg) = 標準品の

$$\text{量 (mg)} \times \frac{E_T}{E_S}$$

ただし E_S : 標準液の吸光度

E_T : 試料溶液の吸光度

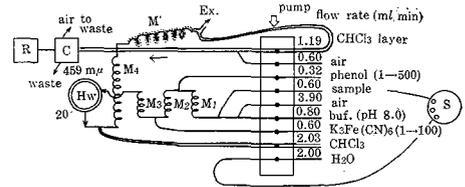


Fig. 1. Diagram of the manifold of the apparatus used for the determination of aminopyrine

- S: Sampler C: Colorimeter
 R: Recorder Ex: Extractor
 Hw: Heating bath (double coil)
 M_1, M_2, M_3, M_4 : Mixing coil
 M' : Mixing coil (glass beads)
 —: clear standard tube
 ==: acid flux tube

III. 定量条件の検討

定量用回路 (Fig. 1) に従い, 次の諸条件を検討した。

III・1 反応時間

定量用回路 (Fig. 1) 中の混合コイル M_3 の出口から反応液をとり, 生成されるインドフェノール系色素がクロロホルムに抽出されるまでの反応時間を分光光度計 (島津 QV-50) を用いて検討したところ, 反応液の放置時間が 10 分以上のものはほとんど等しい値を示した (Fig. 2)。

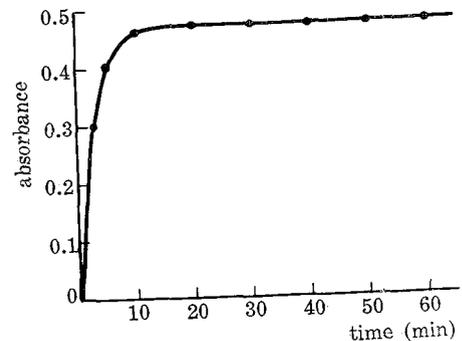


Fig. 2. Time for colour development before chloroform extraction
 sulpyrine: 50 $\mu\text{g/ml}$

したがってここではヒーティングバス (20°) 中のダブルコイル (保持時間 12 分) を使用した。

III・2 発色試薬の濃度

III・2・1 フェリシアン化カリウム溶液は 0.5~1.5 % が適当であった (Fig. 3)。

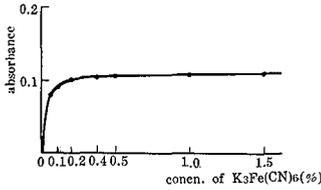


Fig. 3. Effect of $K_3Fe(CN)_6$ concentration aminopyrine 40 $\mu g/ml$

III・2・2 フェノール溶液は 0.2% が適当であった (Fig. 4).

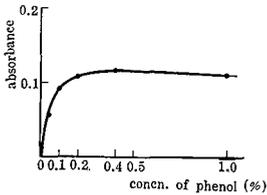


Fig. 4. Effect of phenol concentration aminopyrine 40 $\mu g/ml$

III・3 共存物質の影響およびその除去操作

通常の配合量において定量に影響を与えるものはスルピリン、アスコルビン酸のような強力な還元性物質であった。アスコルビン酸はフェリシアン化カリウム溶液の濃度を高めることによってその影響を防止することができた (Fig. 5).

スルピリンの除去操作: さきの試料溶液の調製 II・2・2 の蒸発前の全クロロホルム液を分液ロートに移し、これに無水酢酸 0.5 ml を加えて混和したのち 5

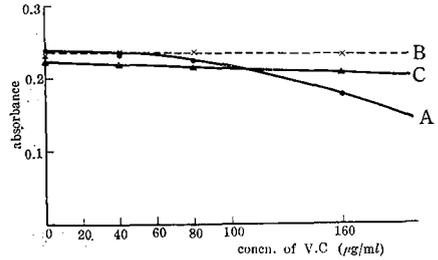


Fig. 5. Effect of ascorbic acid and $K_3Fe(CN)_6$ concentration
A: 0.5% $K_3Fe(CN)_6$
B: 1% "
C: 2% "

分間放置し、炭酸ナトリウム試液 20 ml を加えて 5 分間激しく振り混ぜたのち、その水層をクロロホルム 20 ml ずつで 2 回抽出し、さきのクロロホルム液に合わせ、試料溶液の調製 II・2・2 の「このクロロホルム液を水溶上で窒素を送りながら……」以下と同様に操作する。

IV. 検量線

アミノピリン 20~100 $\mu g/ml$ の溶液を調製し、以上の諸条件でオートアナライザー法により検量線を作成したところ、20~80 $\mu g/ml$ の濃度範囲で直線性を認めた。溶液相互間の分離は良好であった。

V. 製剤の定量結果

Table 1 に示した処方 2 例を調製し、おのおのについて繰り返し定量し、さらに manual method^{a)} と比較を行なったところ満足な結果が得られた (Table 1).

Table 1. Determination of Aminopyrine in pharmaceutical preparations

No.	1		2	
Preparations	Aminopyrine	15 mg	Aminopyrine	20 mg
	Phenacetine	50	Phenacetine	50
	Caffeine	10	Caffeine	10
	Chlorphenilamine maleate	2	Chlorpheniramine maleate	0.8
	Lactose	40	di-Methylephedrine-HCl	4
	Talc	5	Glycerine monoguaiacolether	5
	Add Sucrose to make	220 mg (1 T)	Thiamine-HCl	1
			Riboflavine	0.2
			Taurine	10
			Lactose	50
		Talc	5	
		Add Sucrose to make	350 mg (1 T)	
\bar{x} (%)	100.2 (100.0)		100.2 (100.3)	
n	7 (7)		5 (6)	
S (%)	0.56 (0.60)		0.52 (0.55)	

(): manual method

結 語

オートアナライザーを用いて医薬品の定量の能率化を検討しているが今回アミノピリンについて試み、好結果を得た。ここではアミノピリンのインドフェノール系色素形成にもとづく比色法を応用した。従来の方法 (manual method) と比較して精度もほとんど変わらなかった ($S = 0.5\%$)。

おわりに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) 鹿島 哲: 薬誌, 74, 463 (1954)
- 2) 厚生省薬務局監視課: 都道府県薬事監視員(試験担当者) 研修会資料, p. 23 (1963)
- 3) 厚生省薬務局監視課: 同上, p. 32 (1964)

- 4) 菅野三郎: 月刊薬事, 6 (No. 2), 101 (1964)

Summary

The Technicon Autoanalyzer was used for the automatic, colorimetric determination of aminopyrine contained in various pharmaceutical preparations.

Aminopyrine produced the indophenol dye with phenol and Fe^{3+} as an oxidizing agent, the absorbance of which was measured at 458 m μ . After sample solutions was prepared manually, colorimetric determination was carried out at the rate of 20~30 samples per hour. The relative standard deviation of results in this method was about 0.6%.

(昭和41年6月10日受付)

鉄錯化合物を内部指示薬としたサルファ剤
のジアゾ滴定 (第1報)

吉川 蓆子・八木 諄子・伊賀宗一郎

Diazometry of Sulfonamides using Iron (II)-complex as an Internal Indicator

Fukiko YOSHIKAWA, Shyunko YAGI and Sōichirō IGA

現在 J. P. VII では、サルファ剤の定量はほとんどジアゾ滴定によっているが、この際外部指示薬として用いるヨウ化亜鉛デンプン紙は、その調製が困難であり、終点の判定に個人差が大きく、かねてからその改良が求められていた。

Banick ら¹⁾ は、[dicyano-bis-(1,10-phenanthroline)-iron (II) complex] (ferrocyphe) をサルファ剤のジアゾ滴定の内部指示薬に應用して、定量法を簡易、迅速化した。著者らは、さらに各種の市販サルファ剤に應用範囲を広げ、定量条件について検討した。その結果、ジアゾ滴定の内部指示薬として ferrocyphe は、反応の鋭敏度において優れていることが判明した。

実 験 方 法

1. 試料: 11 種類の市販サルファ剤を用いた。
2. 指示薬の調製: ferrocyphe は、Schilt²⁾ の方法により、*o*-フェナントロリン、シアン化カリウム、硫酸第一鉄アンモニウムから合成し、95% 濃硫酸か

ら再結する。この 0.5 g を濃硫酸 50 ml に溶かし指示薬として用いた。

3. 0.1M 亜硝酸ナトリウム液の標定: 105° で4時間乾燥した特級スルファニル酸の約 0.3 g を精密に量り、水酸化ナトリウム試液 3 ml と水 5 ml に溶かしたのち、7M 塩酸 80 ml を加える。指示薬 1 ml を加え、15° 以下に冷却したのち氷片 25 g を入れて、0.1M 亜硝酸ナトリウム液でよく攪拌しながら滴定する。黄色から 30 秒間持続する帯桃紫色になった点を終点とする。0.1M 亜硝酸ナトリウム液 1 ml
= 17.319 mg $C_6H_7O_3NS$

4. 定量操作:

- i) 105° で4時間乾燥した試料の約 0.3 g を精密に量り、7M 塩酸 80 ml を加えて溶かし、指示薬 1 ml 加えて、0.1M 亜硝酸ナトリウム液で滴定する。
- ii) ジアゾ化反応生成物の着色が著しいスルファフェナゾール、スルファピリジンおよびスルファメトキシピリダジンは、約 0.1 g を 7M 塩酸 80 ml に溶かし、指示薬 2 ml を加えてセミマイクロビュレットを

用い、0.1M 亜硝酸ナトリウム液で滴定する。

iii) 錠剤は 20 個以上をとり、その重量を精密に量り、粉末としスルホンアミドの約 0.3g (もしくは 0.1g) に対応する量を精密に量り、7M 塩酸 80ml を加えて溶かし、指示薬を加えて同じく滴定する。

$$5. \text{ 計算式 } \% \text{ 純度} = \frac{A \times M \times M.W.}{G \times 10}$$

A は M モル亜硝酸液の ml 数, M.W. はスルホンアミドの分子量, G はその g 数。

実験結果および考察

標定に用いたスルファニル酸は、Scholten⁹⁾ に従い定量した結果、3回の定量値の平均が 99.9% で標準偏差は 0.07 である。指示薬 ferrocypen を用いて亜硝酸液を標定した結果は Table 1 に示す如く極めてバラツキが小さい。しかしスルファミン酸を標準試薬として用いた場合は、変色点が鋭敏でなく、標定に用いることはできない。

Table 1. Standardization of sodium nitrite solution

Weighed (g)	Required (ml)	Factor
0.2839	15.23	1.076
0.2911	15.60	1.077
0.2911	15.64	1.075
0.2919	15.68	1.075
0.3004	16.11	1.077
0.2966	15.94	1.074
Average		1.076
Standard deviation		0.001

Table 2. Effect of temperature on the determination

Sulfonamides	Temp.	*Purity %	Standard deviation
Sulfguanidine (0.3g)	5	99.8	0.21
	20	100.0	0.20
	40	100.2	0.25
Sulfamerazine (0.3g)	5	99.7	0.61
	20	** —	—
	40	—	—
Sulfapyridine (0.1g)	5	99.1	0.12
	20	100.3	0.02
	40	101.0	0.53

* These values are the mean values of three determinations.

** Visual end point detection was impossible because titration gave colored products.

ferrocypen は、強酸性溶液中では、鉄が 2 価の neutral complex として安定で黄色を呈しているが、ジアゾ滴定の終点で、亜硝酸によって 3 価の鉄へ酸化されると桃色を帯びた紫色に変色する。この反応は 6M 塩酸中でよく進行し、またこの溶液中ではジアゾ化反応の速度定数が大きいので、室温で滴定できると報告されている¹¹⁾。しかし Table 2 に示すように、40° では定量値が高く出る傾向が見られる。またスルファミラジンの定量では、室温で滴定した場合にはジアゾ化生成物が橙色に着色し指示薬の変色は識別できない。そこで変色の鋭敏度はわずかに劣るが、J. P. VII に準じて一定の低温を保持しながら反応を進行させる。さらに反応の終点で氷がとけて反応溶液中の塩酸濃度がちょうど 6M となるようにすると良い結果が得られた。しかしながらこの条件でもジアゾ化生成物の着色のために指示薬の変色が識別し得ないスルホンアミドがある。Banick ら¹¹⁾ は、試料採取量を 0.5g にしているが、著者らはこの着色による妨害を減少させる目的で試料採取量を調節することにより、より広い範囲へ適用できると考えて、特に着色の著しいものについては、0.1g を用いた。また指示薬量も多くの場合 1ml が適当であるが、終点で色が薄くなって判別が困難な場合には 2ml を用いた。

市販サルファ剤 11 種類の結晶について定量した結果および 3 種類の錠剤について定量した結果を、おのおのヨウ化亜鉛デンプン紙法による定量値と比較して、Table 3, Table 4 に示す。ferrocypen 法はいく分

Table 3. Comparison of the values estimated by ferrocypen method and starch-iodide method on crystalline sulfonamides

Sulfonamides	"F" method %	*σ	"S _m " method %
Sulfisomidine	99.3	0.25	99.5
Sulfisomezole	99.9	0.37	***98.5
Sulfaguanidine	99.8	0.21	99.5
Sulfadiazine	100.2	0.37	99.7
Sulfanilamide	99.9	0.21	101.6
Sulfamerazine	99.7	0.61	99.2
Sulfadimethoxine	100.1	0.47	
Sulhamethomidine	99.7	0.02	
Sulfaphenazole	98.4	0.86	***96.6
Sulfapyridine	100.3	0.12	
Sulfamethoxy-pyridazon	99.5	0.37	

* σ: standard deviation.

** σ = 0.95

*** This was determined by acidimetry.

Table 4. Determinated values of sulfonamide tablets

Sulfonamide tablets	"F," method %	σ	"S," method %
Sulfisomidine T.	98.9	0.53	98.2
Sulfaguanidine T.	89.6	1.99	88.3
Sulfaphenazole T.	98.7	3.88	95.8

(These values are the mean values of three determinations.)

高い値を与えるが、標準偏差が小さく従って個人差が少なく、極めて精度の良いことがわかった。なお、錠剤の定量に先立ち、実験的に調製した試料すなわちスルホンアミド 0.5g とデンプン 0.1g の混合散剤を用いて定量した結果、この配合比では共存するデンプンは定量値に影響を及ぼさなかった。

以上、サルファ剤のジアゾ滴定における内部指示薬として ferrocypen を用いる方法は、従来のヨウ化亜鉛デンプン紙法と比較し、簡単且つ迅速でしかも精度が高いという利点がある。従って著者らは、J. P. VII 改良への一つの手がかりを得たと考える。しかしながら、ferrocypen の変色機構およびスルホンアミドの構造とジアゾ化反応速度の関連性や、着色の程度との関連性については明きらかにされておらず、今後これらを検討してさらに完全な定量法にする必要があるものと考えられる。

終りに臨み、終始御指導御鞭撻いただいた山口一孝支所長、河内敬朝薬品部長、吉村淳薬品部第一室々長、有益な助言をいただいた薬品部第一室の諸氏に厚く感謝します。なお各種試料を御寄贈いただいた武田薬品工業KK、塩野義製薬KK、田辺製薬KK、大日本製薬KKに深謝します。

文 献

- 1) W. M. Banick, J. R. Valentein: *J. Pharm. Sci.*, **53**, 1242 (1964).
- 2) A. A. Schilt: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3000 (1960)
- 3) H. G. Scholten, K. G. Stone: *Anal. Chem.*, **24**, 747 (1952)

Summary

Diazometric determination of sulfonamide using [dicyano-bis-(1,10-phenanthroline)-iron-complex] as an internal indicator instead of starch-zinc iodide paper as an external indicator was investigated and applied to some commercial preparations. The following results were obtained:

- (1) 7 M hydrochloric acid was most desirable as the solvent of the titration, and after the addition of crushed ice, sulfonamides solutions had to be titrated until a pale violet or rose color developed.
- (2) The diazotized products often developed color. According to the degree of color development of diazotized products, the weight of samples had to be weighed either 0.3 g or 0.1 g and the volume of indicator had to be taken either 1 ml or 2 ml.
- (3) 0.1 M sodium nitrite solution was standardized by sulfanilic acid instead of sulfamic acid.
- (4) Sulfonamides and their tablets were determined by the method and reasonable results were obtained.

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

チアミンジスルフィドの試験法について (第1報)

定量法の検討

松田静子・中路幸男・足立 透・谷村顕雄

Studies on Test Methods of Thiamine Disulfide I.

Assay

Shizuko MATSUDA, Yukio NAKAJI, Tôru ADACHI and Akio TANIMURA

thiamine disulfide (TDS) は thiamine propyl disulfide (TPD), *O*-benzoylthiamine disulfide (BTDS), thiamine allyl disulfide (TAD) などと同様に S-S 結合を持つビタミン B₁ 誘導体であり, チオクロム法で定量する場合には他の誘導体と同様に, あらかじめ S-S 結合を定量的に切る必要がある。これら disulfide 型誘導体の S-S 結合の還元的開裂のためにはチオグリコール酸, チオ硫酸ナトリウム, 亜硫酸水素ナトリウム, 塩化第一スズ, アスコルビン酸, 還元型グルタチオンおよび塩酸システインが検討されており¹⁻³⁾, これらのうち還元型グルタチオン, 塩化第一スズ, 塩酸システインは定量に利用することができる。TDS の場合には, この還元的開裂の条件は他の誘導体と若干異なっているので, 著者らは TDS の定量法を作製する目的で, 塩酸システインを用い, 種々の条件について検討した結果, ほぼ満足し得る結果を得たので報告する。

実験方法

1) TDS 1 µg をシステイン分解する場合

Merck 社の TDS 結晶 20 mg を 0.1 N 塩酸 2 ml に溶かし, 蒸留水で希釈して 100 µg% 溶液とする。この液 1 ml を遠心沈殿管にとり, 一定 pH の緩衝液 3 ml および一定濃度の塩酸システイン溶液 1 ml を加えて一定の時間, 温度で放置したのち, 25% 酸性塩化カリウム水溶液 2 ml, ブロムシアン溶液 3 ml, 30% 水酸化ナトリウム液 15 ml を加えて生ずるチオクロムをイソブタノール 15 ml で抽出し, 常法にしたがってけい光々度計で測定する。

2) TDS 200 µg をシステイン分解する場合

Merck 社の TDS 結晶 20 mg を 0.1 N 塩酸 2 ml に溶かし, 蒸留水で希釈して 4 mg% 溶液とする。この液 5 ml を共せん三角フラスコにとり, 一定 pH の緩衝液適量および一定濃度の塩酸システイン溶液 1 ml を加えて一定の時間, 温度で放置したのち, 25% 酸性塩化カリウム水溶液 20 ml を加え, 蒸留水で希

釈して 200 µg% 溶液を作り, その 2 ml をとりチオクロム法により定量する。

実験結果

1) TDS 1 µg をシステイン分解する場合

(1) 塩酸システインの量の検討

遠心沈殿管にそれぞれ TDS 溶液を 1 ml ずつとり, リン酸塩緩衝液 (pH 7.0) 3 ml を加え, 各種濃度の塩酸システイン溶液 1 ml を加えたのち, 37° で 60 分間加温し, 生成したチアミンをチオクロム法により定量した (Fig. 1)。

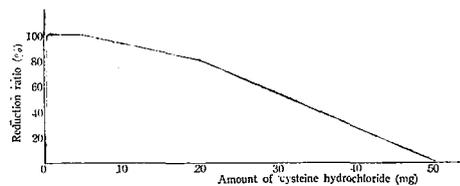


Fig. 1. Effect of the amount of cysteine hydrochloride

この結果, TDS 1 µg を還元するには 0.75~1.0mg 以上の塩酸システインを必要とするが, 塩酸システイン量が 5 mg 以上の場合には逆に還元率が低下することがわかった。したがって以後の実験では塩酸システイン 2 mg を使用することにした。

(2) pH の影響

遠心沈殿管にそれぞれ TDS 溶液 1 ml をとり, Clark-Lubs の緩衝液 (pH 1.0~13.0) をそれぞれ 3 ml ずつ加え (ただし, pH 8~13 は 3 ml ではたりないので, 0.1 N 水酸化ナトリウム液または N 水酸化ナトリウム液を数滴加えて pH を調節する), さらに 0.2% 塩酸システイン溶液 1 ml ずつを加えたのち, 37° で 30 分間加温し, 生成したチアミンをチオクロム法により定量した (Fig. 2)。

この結果塩酸システインによる還元は溶液の pH によって大きな影響をうけ, pH 7 以下では還元は不完全であり, また pH 9 以上では生成したチアミンの

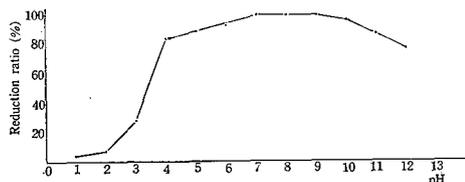


Fig. 2. Effect of pH of the solution
(TDS : 1 μ g)

強アルカリによる分解のため定量条件としては不適当であることがわかった。

(3) 作用温度および時間の影響

遠心沈殿管に TDS 溶液 1 ml ずつをとり、リン酸塩緩衝液 (pH 7.0) 3 ml, 0.2% 塩酸システイン溶液 1 ml をそれぞれ加え、22°, 37° および 60° でそれぞれ 3, 5, 10, 20, 30, 60 および 90 分間放置したときの還元率を測定した。この結果 22° および 37° では、作用時間は 30 分を要し、また 60° では 10 分間で完全に還元されることがわかった。

2) TDS 200 μ g をシステイン分解する場合

(1) 塩酸システインの量の検討

共せん三角フラスコに TDS 溶液 5 ml をとり、リン酸塩緩衝液 (pH 7.0) 3 ml, 各濃度の塩酸システイン溶液 1 ml ずつを加え、30° で 3 分間放置し、生成したチアミンをチオクロム法で定量した。

この結果、TDS 200 μ g を還元するためにも塩酸システイン 1 mg 以上が必要であり、かつ 2 mg までは還元率に影響を与えないことがわかった。したがって以後の実験では塩酸システイン 2 mg を使用することにした。

(2) pH の影響

共せん三角フラスコに TDS 溶液 5 ml ずつをとり、pH 2 (Clark-Lubs 緩衝液), 4, 6 (酢酸塩緩衝液), 7 (リン酸塩緩衝液), 8.6, 10, 13 (Clark-Lubs 緩衝液) の各緩衝液を適宜加えてそれぞれの pH にし、0.2% 塩酸システイン溶液を 1 ml ずつ加える。37° で 15 分間加温し、生成したチアミンを定量する。同様に 30 分間, 60 分間加温したものについてもチアミンを定量した (Fig. 3)。

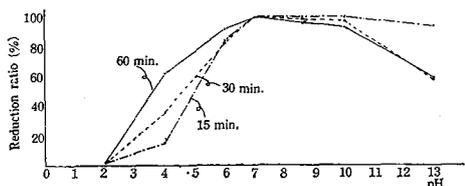


Fig. 3. Effect of pH of the solution
(TDS : 200 μ g)

(3) 作用温度および時間の影響

共せん三角フラスコに TDS 溶液 5 ml (TDS とし 200 μ g) ずつをとり、リン酸塩緩衝液 (pH 7.0) 3 ml, 0.2% 塩酸システイン溶液 1 ml を加えて、37° で 3, 5, 10, 30 および 60 分間放置したときの還元率を測定した。

(2) および (3) で検討した結果、TDS 200 μ g を還元するには 1 μ g の場合と同様 pH 7~9 では 37° でも 60° でも還元されるが、生成したチアミンの分解などを考慮すればなるべく低温で処理することが望ましい。したがって pH 7.0, 37°, 30 分間が最も適当な条件と考えられる。

考 察

TDS の定量の目的で、S-S 結合の開裂に最も普通に使われている還元剤の一つである塩酸システインを使用し、pH, 作用時間, 作用温度および TDS の濃度の影響を検討した結果、TDS 1~200 μ g に対し、塩酸システイン 2 mg を使用し、pH 7~9 で 37°, 約 30 分間還元すれば TDS は定量的にチアミンに還元されることがわかった。

TDS 1 モルの還元には理論上塩酸システイン 2 モルを要するから¹⁾、TDS 1 μ g に対して 0.56 μ g, TDS 200 μ g に対しては 112 μ g の塩酸システインで充分なはずであるが、実際には塩酸システイン 1 mg 以下では定量的に還元されないことが多く、したがって本報では塩酸システイン 2 mg を使用することにきめた。この量は理論量の 180~3,500 倍に相当する量であるが、これは反応液中に溶存する酸素または操作中に受ける空気中の酸素の影響などによるものと考えられ、TDS 200 μ g の場合でもこの量で充分である。

本報ではチアミンの定量はチオクロムけい光法によったが、TDS の結晶の場合にはチオクロム比色法⁴⁾ ($\lambda_{max} = 368 m\mu$) のほうが操作も簡易で適当と思われる。なお、その際には当然ひょう取する TDS の量は増さなくてはならない。

還元剤として塩酸システインの代わりにジチオスレイトールを使用したところ、TDS 1 μ g を還元するに要する量は塩酸システインの場合と同様であり、至適 pH も 7.0 であるがその幅がなく、塩酸システインに較べて特にすぐれている点は見いだせなかった。

文 献

- 1) 増川健二: ビタミン, **29**, 557 (1964); **29**, 558 (1964)
- 2) 内海 勇, 原田 清, 近藤陽子: ビタミン, **25**,

75 (1962)

- 3) 川崎近太郎, 小野義子: ビタミン, 25, 235 (1962)
 4) 日局 VII “塩酸チアミン” 定量法

Summary

The determination of Thiamine Disulfide (TDS), one of the symmetrical thiamine derivatives, by the thiochrome method was described. Using cysteine hydrochloride as a reductant,

condition in various pH solutions, reaction time and reaction temperature were discussed. For the solution containing 1~200 μg of TDS, good results were obtained by the use of 2 mg of cysteine hydrochloride in pH 7.0-solution. Produced thiamine by the reduction with cysteine hydrochloride was assayed by the thiochrome-fluorometric method.

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

チアミンジスルフィドの試験法について (第 2 報)

確認試験の検討

足立 透・南川伝憲*・松田静子・中路幸男・谷村顕雄・朝比奈正人

Studies on Test Methods of Thiamine Disulfide II. *Identification Test*

Tōru ADACHI, Tsutanori MINAMIKAWA, Yukio NAKAJI,
 Akio TANIMURA and Masato ASAHINA

thiamine disulfide (TDS) の確認試験としては、(1) 塩酸システインで S-S 結合を還元的に切ってチアミンを生成させたのち、ブロムシアンで酸化してチオクロムとし、このけい光を観察する。(2) 酢酸鉛試液によって硫化鉛の沈殿を作る。(3) ピクレートに導きその融点を測定する。(4) アセテートに導きその融点を測定する。(5) TDS の融点。(6) 赤外吸収スペクトルの測定、などが考えられる。このうち (1) チオクロムの生成の項は、塩酸システインで分解後は、塩酸チアミン (JP VII) と同様な方法であるが、混在するチアミンその他のブロムシアンでけい光物質を生成し得るものは、純度試験「チオクロム反応陽性物質」の項で、その量を TDS の 0.5% 以下と規制しておけば、確認試験ではけい光物質の確認だけで充分である。(2) 硫化鉛は塩酸チアミン (JP VII) と同じ方法であり問題はない。本報では (3) ピクレート、(4) アセテート、(5) 融点および (6) 赤外スペクトルについて検討した結果を報告する。

実験方法

1) ピクレート 種々の条件を検討したがつぎにのべる操作法が最も適当と思われる「TDS 0.05 g を 0.1 N 塩酸 5 ml に溶かし、水 5 ml を加え、氷水で

冷却しつつピクリン酸試液 8 ml を徐々に加えて析出する結晶を一夜放置し、吸引ろ取し、105° で 30 分間乾燥するとき、その融点は 195~198° (分解) である」。ピクレートは塩酸チアミンのピクレートよりも樹脂状になりやすいため、結晶析出後一夜放置したのち、ろ取したほうがよい。

ピクレートのピクリン酸と TDS のモル比は吸光度法および元素分析値により確認した。すなわち精製したピクリン酸を標準としピクリン酸およびピクレートの各一定量をピリジンに溶かしたのち、水を加えて一定量とする。これらの液を適当に水で希釈したのち波長 355 m μ における吸光度を測定し、ピクレート中のピクリン酸の含量を算出する。ピクリン酸の含量 (実験値) 44.8%, TDS:ピクリン酸 = 1:2 (モル比) としたときのピクリン酸の含量 (計算値) 44.9%。分析値 (1:2 のモル比として) 計算値 N: 19.21%, 実験値 N: 19.19%。したがってピクレート中の TDS とピクリン酸のモル比は 1:2 である。

2) アセテート 種々の条件でアセチル化を試み、得られたアセチル化体の融点を測定し、同時にアセチル化体について薄層クロマトグラフィーをおこないその生成物について検討した。(i) TDS 0.5 g に無水酢酸ナトリウム 0.5 g、無水酢酸 2 ml を加え、80~90° で 1 時間加熱する。冷却後、ろ過し、ろ液を氷水中

* 北陸製薬株式会社学術部

にあげ, クロロホルムで抽出する。クロロホルムを乾燥後, 減圧で留去し, 残留物を 80% エタノールから結晶化させる。mp 167.0~169.5°。(ii) TDS 2g に無水酢酸 30 ml, ピリジン 2 ml を加え, 100° で 1 時間加熱する。冷後, 氷水中にあげ, クロロホルムで抽出し, 以下 (i) と同様に操作する。mp 164.2~164.6°。エタノール・エーテル (30:70) から再結晶すると mp 166.5~168.2°。(iii) TDS 2g に無水酢酸 30 ml, ジメチルホルムアミド 2 ml を加え, 100° で 1 時間加熱する。冷後, 氷水中にあげ, クロロホルムで抽出し, 以下 (i) と同様に操作する。mp 158.0~162.5°。エタノール・エーテル (30:70) から再結晶すると mp 167.0~169.5°。

(i), (ii), (iii) で得られたアセチル化体について薄層クロマトグラフィーを試みた結果, アセチル化体以外に原料の TDS および低アセチル化体と思われる微量のスポットが検出された。

3) TDS の融点 (分解点) TDS はその結晶内に結晶水または結晶溶媒をとりこみ易く, 当然その場合には異なった融点を示す。文献によれば $\text{TDS} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は mp 85~92°, $\text{TDS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は mp 134°, $\text{TDS} \cdot \text{BuOH}$ 173°, TDS (無水物) は mp 177~178° (分解) とされている²⁾。入手し得た 12 社の製品について測定した融点を Table 1 に示す。

Table 1. Melting point of thiamine disulfide

No.	Melting point (decomp.)	No.	Melting point (decomp.)
1	118.0~120.5°	7	162.5~165.5°
2	118.5~123.5°	8	163.0~165.5°
3	119.0~122.5°	9	164.0~167.5°
4	155.0~160.0°	10	165.5~167.0°
5	160.5~169.5°	11	166.5~170.5°
6	162.5~165.0°	12	168.5~172.0°

4) 赤外吸収スペクトル 融点の異なる TDS の結晶, これらを加熱乾燥したもの, および種々の溶媒から再結晶したものについて赤外吸収スペクトル (IR) を測定し比較検討した。測定は光研 DS 301 型を使用し, Nujol 法によった。試料は以下に述べるごとく, 乾燥または再結晶をおこなった。

- i 特に前処理をおこなわない。
- ii 減圧 (15 mm Hg), 70°, 30 分間, P_2O_5 。
- iii 105°, 3 時間。
- iv 大量の水に溶解し, 減圧濃縮後, 一夜氷室中放置し析出した結晶。
- v 50% エタノールに溶解し, 以下 iv と同じ。

- vi 99% エタノールに溶解し, 減圧濃縮後, エーテルを加え, 一夜氷室中放置し析出した結晶。
 - vii *n*-ブタノールに溶解し, 減圧濃縮後, アセトンを加え, 一夜氷室中放置し析出した結晶。
- ただし iv~vii で得られた結晶は, 減圧デシケター (CaCl_2) で一夜乾燥したのち, 減圧 (15 mm Hg), 70°, 3 時間, P_2O_5 で乾燥し, さらに 105°, 3 時間乾燥したのち IR 測定の試料とする。

実験結果および考察

1) ピクレート TDS の融点は前述のごとく, 120~172° と極めて範囲が広いが, そのいずれの結晶を使用して, ピクレートを作った場合でも, ピクレートの融点は 195~198° (分解) となり, 原料の融点の差は現われてこないで, 本法は確認試験としては適当な方法である。

2) アセテート TDS には第一級水酸基, およびアミノ基がいずれも 2 個ずつあるため, 一般にアシル化剤を適当な条件で働かせた場合には, TDS 1 モルにつき 4 モルのアシル基がはいる可能性があるが, ベンゾイル化の場合には, アミノ基にははいり難く, 水酸基のみにはいるという報告³⁾ や, またピリジン中でベンゾイルクロライドを働かせた場合にはテトラベンゾエートが得られたという報告⁴⁾ もある。アセチル化の場合にも同じく 2~4 置換体ができる可能性があるため, 種々の条件でアセチル化をおこない, 生成物について融点測定および, 薄層クロマトグラフィーでの検討をおこなった。融点は前項のごとく 158.0~169.5° と相当の幅があり, また何れの条件下でのアセチル化体も薄層クロマトグラフィーでは原料および低アセチル化体と思われるスポットが認められるので, これらのアセチル化法では単一なアセチル化体が得られず, したがって確認試験としては適当とは考えられない。

3) 融点 12 社の製品の融点は 118° から 172° にわたっており, この原因は結晶水または結晶溶媒の有無, 乾燥状態, 結晶の純度などによるものと思われるが, 何れにせよ確認試験として融点を記載することは適当ではない。

4) IR 12 社の市販 TDS の IR を比較すると 4 個の型に大別され, それらの型を A, B, C および D 型とすると, A 型は 3 社, B 型は 2 社, C 型は 5 社, D 型は 2 社であった。それらの 4 個の型の IR を Fig. 1 に示す。

A 型と B 型の相異は明らかで, A 型の 3340 cm^{-1} の吸収は B 型では認められず, B 型では A 型にない 3140 cm^{-1} の強い吸収が認められる。A 型の 1640

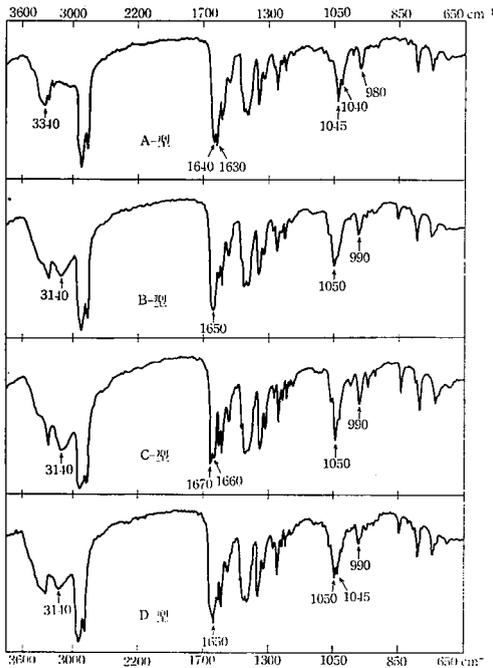


Fig. 1. Infrared absorption spectra of commercial preparations of thiamine disulfide in Nujol mull

cm^{-1} , 1630 cm^{-1} の 2 本の吸収は B 型では高波数側にシフトし 1650 cm^{-1} の 1 本になっている。A 型の 1045 cm^{-1} , 980 cm^{-1} も B 型では若干高波数側にずれ 1050 cm^{-1} , 990 cm^{-1} となっている。また A 型では 1040 cm^{-1} に shoulder の吸収が明らかに認められる。C 型は B 型に似ているが、 1670 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} の 2 本の吸収が A 型より高波数側にずれている点などの若干の相異が認められる。D 型も C 型に似ているが、 1050 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} の 2 本の吸収にわかれていた点が相異している。

これら市販品を減圧 (15 mm Hg), 70° で乾燥しても IR は殆んど変化しないが、さらに 105° で乾燥すると D 型は A 型となり、また C 型は B 型となる。しかし A 型と B 型は全く変化を示さなかった。市販 TDS は減圧下、 70° の乾燥では、乾燥減量 3~9% であるが、さらに 105° に加熱してもほとんど減量は認められない。それにもかかわらず IR は、減圧下、 70° 乾燥では、ほとんど変化がないが、 105° の乾燥では IR に変化が認められるものがあるのは、熱転位によるものと考えられる。なお C 型のものは特に乾燥減量も多く、融点の低いものが多かったことを付記する。

また何れの型の市販品からも、同じ再結晶法および

乾燥法によると同じ IR を示す結晶が得られる。たとえば、水または 50% エタノールから再結晶したものを、減圧下、 70° で乾燥すると C 型の IR を示すものが得られ、さらに 105° で乾燥すると B 型を示すようになる。また 99% エタノール・エーテルおよび *n*-ブタノール・アセトンから再結晶したものはすべて A 型を示し、減圧下、 70° および 105° 乾燥によっても変化を認められなかった。A 型が得られるか、B 型が得られかかは、再結晶溶媒が比較的水を含まないか、または多く含むかによってちがってくるように思われる。TDS の IR は A 型と B 型とに帰結すると推察されるが、この現象は polymorphism と考えてよいであろう。

終りに IR に関し種々御援助いただいた大場琢磨博士並びに小山良子技官に謝意を表します。

文 献

- 1) 藤田公司: 薬誌, **82**, 1452 (1962)
- 2) 川崎近太郎: ビタミン, **20**, 314 (1960)
- 3) 川崎近太郎: ビタミン, **26**, 298 (1962)
- 4) G. E. Risinger: *Biochim. et Biophys. Acta.*, **107**, 374 (1965)

Summary

Discussion for Identification Test of Thiamine Disulfide (TDS) was described. Picric acid derivative of TDS was easily separated from its aqueous solution and showed melting point of $195\sim 198^\circ$ (decomp.). We found the picrate was composed of 1 mole of TDS and 2 moles of picric acid. Acetylation product of TDS showed melting points of $158\sim 169^\circ$, and after recrystallization, contamination was still found on thin-layer plates. The range of melting point of TDS ($120\sim 177^\circ$) was very wide, because of the variety of their moisture contents, impurities, and crystal solvents. Twelve commercial preparations of TDS were classified in four types, A, B, C, and D, in respect of infrared absorption spectra. When dried at 105° , A- and B-type remain unchanged, but C- and D-type were converted into B- and A-type, respectively. When all preparations were recrystallized from water or 50% ethanol, and dried at 105° in the same manner, all the obtained crystals showed B-type. On the other hand, when recrystallized

from 99% ethanol-ether or *n*-butanol-acetone, and dried, all showed A-type. The presence of two types of infrared spectra of TDS is probably

explained as polymorphism.

(昭和41年6月10日受付)

パラオキシ安息香酸エステル類の ガスクロマトグラフィー

加藤 三郎

Gas Chromatography of p-Hydroxybenzoates

Saburō KATŌ

ガスクロマトグラフィーの食品防腐剤分析への応用を検討するにあたり、代表的な無極性カラムとしてシリコンオイル DC 550, および極性カラムとしてジエチレングリコールサクシネート・ポリエステル (DEGS) を液相とした分離カラムを用い、とくに一連のパラオキシ安息香酸エステル類のガスクロマトグラフの性状を追究した。これらの水酸基をアセチル化すれば分離および分離ピークの形状を向上させ、種々な極性の低濃度カラムの使用も可能となる。また同一カラムにおいても保持時間を移動させることは分離定性上有用であると考えられる。さらに、ハロアセテート化には同様な効果を期待するとともに、ハロゲンの導入によってエレクトロンキャプチャー検出器に鋭敏となり、超微量検出が可能になると考えて、つぎの実験を行なった。

装置、試薬および試料

ガスクロマトグラフ装置: 島津 GC-1B 形とその附属水素炎イオン化検出器 (HFID), ならびに島津 GC-1C 形とその附属 HFID および附属エレクトロンキャプチャー検出器 (ECD-1A 形)。

充てん剤: 1) 5% および 10% Silicon oil DC 550: 蒸発法により Anakrom (塩酸洗浄, 60~80 メッシュ) にコーティングしたもの, 2) 3.5% DEGS: ろ過法により Gas-Chrom P (塩酸洗浄, ジメチルジクロルシラン処理, 60~80 メッシュ) にコーティングしたもの¹⁾, 3) 1.5% SE-30: ろ過法により Gas-Chrom P (前同) にコーティングしたもの。

分離管: 内径 4 mm, 長さ 150 cm (ステンレス鋼管)

溶剤および反応試薬: 溶剤類および無水酢酸は市販特級, ビリジンは蒸留精製し水酸化ナトリウム粒を入

れて保存し, クロルアセチルクロリド (一級) はあらかじめ小アンプルに分封しておいたものを使用した。

標準試料: パラオキシ安息香酸エステル類 (pHB) のうち, 食品添加物公定書記載の7品目は上野製薬製品, その他は東京化成製品で, いづれもガスクロマトグラフィーで単ピークを示したが, *n*-octyl-p HB のみやや不純であった。しかし本実験に支障はないと判断しそのまま使用した。

試料の調製

1) **原試料:** 上記 pHB を 1.0% アセトン溶液とし, 必要により適宜混合, 希釈して用いた。多くの場合各成分 0.1% 溶液として 1~2 μ l 注入した。

pHB 以外の防腐剤 (おもにカルボン酸類) はそのままアセトン溶液として用い, 誘導体を作らなかった。

2) **アセテート:** 常法により, 試料 (pHB) を無水酢酸-ビリジン混液 (1:1) と 1 時間加温して作製した。また原試料溶液少量にこの混液を加えて一夜放置したものをそのまま注入しても, ほとんど同様な結果が得られた。

3) **クロルアセテート:** Landown ら²⁾ がステロールのブromアセチル化に用いた方法に準じ, pHB 数 mg を共せん試験管にとり, テトラヒドロフラン 5 ml にとかし, クロルアセチルクロリド 1 ml を加えて密せんに一夜放置したのち, 6N 塩酸約 5 ml を加えてエーテル抽出し, 5% 炭酸水素ナトリウム溶液で洗い, ついで水洗したのち無水硫酸ナトリウムで乾燥した。試料濃度は HFID を使用した場合には 1~0.1% が適当であったが, ECD のためにはヘキサンによって希釈して, 1 mg/1 μ l までのいろいろな濃度の溶液を調製した。

実験結果および考察

1) 防腐剤のガスクロマトグラフィー: a) DC 550 カラムによる pHB およびその他の防腐剤の各混合物を注入した場合のクロマトグラムを Fig. 1-A に示した。ピーク幅がやや広く (理論段数約 700), ethyl- と isopropyl-pHB, および propyl- と sec-butyl-pHB が分離不十分であった。試料量が少ない (およそ 3 μ g 以下) とテーリングのために完全なピークとならなかったが、担体処理などによりテーリングを防止すればより少量の試料をも扱い得ると考えられる。防腐剤分析としては、カルボン酸などと pHB が連続して現われるので実用上の利点があると思われる。 b) DEGS カラムによるクロマトグラムを Fig. 1-B に示した。この場合には pHB のエステルを構成するアルコールをノルマル系と異性体系の 2 群として注入した。DC 550 に比して pHB の保持時間は著しく遅れるので、そのため低濃度カラムを使用した。また異性体系がよ

り早くなってピーク順位も大きく変わる。テーリングが小さく、対象形のせん鋭なピーク (理論段数約 2,000) を示した。しかし methyl- と ethyl-pHB は DC 550 より近接して分離し難く、また propyl- と isobutyl-pHB は分離不十分であった。

2) pHB およびそのアセテートの保持時間: pHB のエステルを形成するアルキル基を、さらに拡張して、ノルマル系 $C_1 \sim C_7$ およびイソ系 $C_3 \sim C_5$ のものについて保持時間を測定し、Fig. 2 に、その炭素数と保持時間の対数との関係として示した。なおフェニル (ph)-およびベンゼン (Bz)-エステルについても附記した。

アルコール同族体においてはその炭素数と、保持時間の対数との間に直線関係があり、メタノール (C_1) とエタノール (C_2) とはその直線からややはずれるといわれる⁸⁾。この関係は、pHB, そのアセテートおよびクロルアセテートにおいても認められた。

アセテートの保持時間は、pHB に比し、DC 550

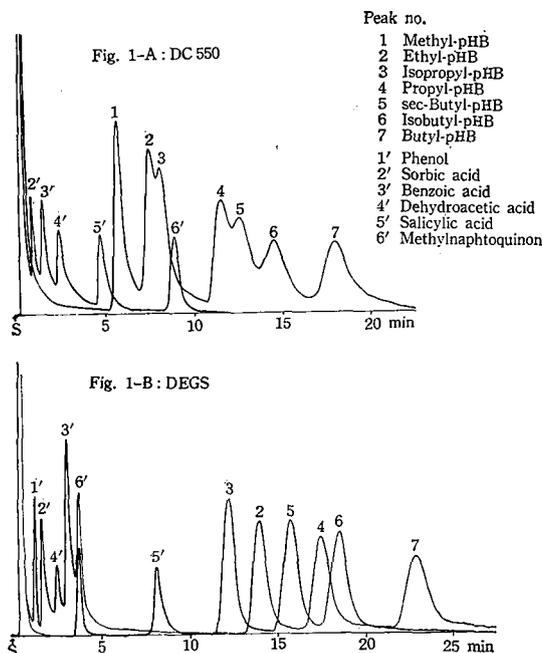


Fig. 1. Gas chromatograms of *p*-hydroxybenzoates and some other preservatives

Detector: HFID, H_2 flow: 80 ml/min, Sens.: 10^3 , Column: I. D. 4 mm \times 150 cm. A) 10% DC 550 on Anakrom (60~80 mesh) at 170° , N_2 flow 66 ml/min, Range: 0.8, Sample size approx. each 4 μ g (pHB). B) 3.5% DEGS on Gas-Chrom (60~80 mesh) at 170° , N_2 flow 100 ml/min, Range: 1.6, Sample size: approx. each 1 μ g (pHB).

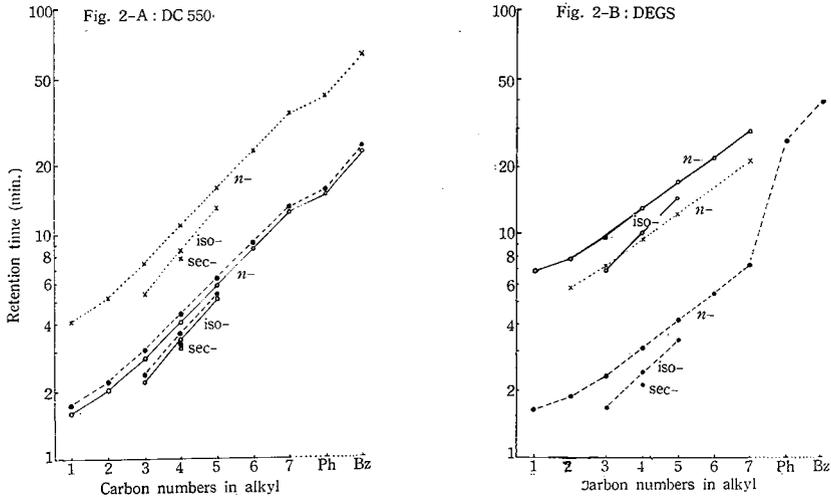


Fig. 2. Relationships between the retention time (on logarithmic scale) and carbon number of pHB, their acetates and chloroacetates

(○—○ pHB, ●····● acetates, ×····× chloroacetates,
Ph: phenyl-pHB, Bz: benzyl-pHB)

Column: A) 5% DC 550 on Anakrom (60~80 mesh) in I.D. 4 mm×150 cm at 190°, N₂ flow 80 ml/min. B) 3.5% DEGS on Gas-Chrom P (silanized, 60~80 mesh) in I.D. 3 mm×150 cm at 170°, N₂ flow 100 ml/min.

では遅れるが、DEGSのカラムではかなり早くなる。この現象は極性カラムにおいては水酸基の影響が極めて大きく、アセチル化によってその影響が減少するた

めと考える。いずれのカラムにおいても、クロルアセテートはアセテートよりはるかに遅れて現われる。

Fig. 3 には DC 550 カラムによる、一連の (*n*-C₁~C₇ アルキル並びにフェニルおよびベンジル) pHB のクロルアセテート (各成分およそ 2 μg) 混合物を注入した場合のクロマトグラムを示した (検出器は H-FID)。

SE-30, GF-1 などの低濃度カラムでは、pHB はいちぢるしいテーリングを示したが、アセテートおよびクロルアセテートとすれば良好な分離ピークを示した。

3) クロルアセテートのエレクトロンキャプチャー検出器 (ECD) によるガスクロマトグラフィー: ECD は電子吸引性物質に甚だ鋭敏で、有機塩素剤などの残留農薬分析にその威力を発揮し、含酸素化合物にも鋭敏であるといわれている⁴⁾。しかし pHB およびカルボン酸に対して、本実験においては HFID とほぼ同程度の感度であった。pHB をクロルアセテートとすればいちぢるしく鋭敏となり、超微量の検出が可能であった。Fig. 4 に 2.5 mg の isopropyl-pHB のクロルアセチル化物のエレクトロンキャプチャー・クロマトグラムを示した。

本実験における検出限界は pHB として約 0.5 mg であった。使用した機器は Sensitivity 10³ (入力高低

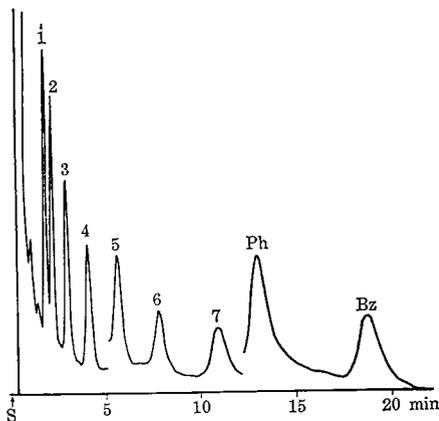


Fig. 3. Gas chromatogram of chloroacetates of pHB

(peak no. 1~7: *n*-Alkyl (C₁~C₇)-pHB, Ph: phenyl-pHB, Bz: benzyl-pHB)

Column: 5% DC 550 on Anakrom (60~80 mesh) in I.D. 3 mm×150 cm at 220°, N₂ flow 100 ml/min, Detector: HFID, H₂ flow 40 ml/min, Sens.: 10³, Range: 1.6, 3.2, 6.4, (Shimadzu GC-1C). Sample size: approx. each 2 μg.

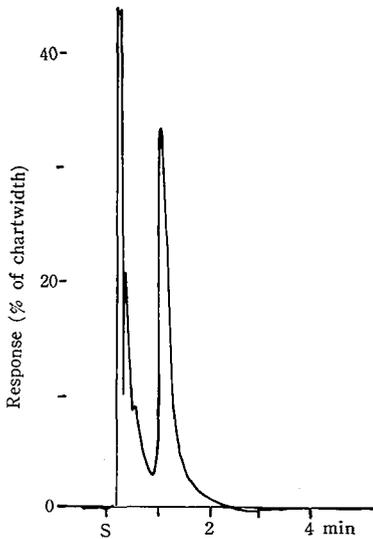


Fig. 4. Electron capture gas chromatogram of chloroacetate of isopropyl-p HB (2.5 ng)

Detector: Shimadzu ECD-1 A applied 0.8 V at 200°, Sens.: 10³, Range: 1.6, Column: 1.5% SE-30 in I.D. 4 mm × 150 cm at 170°, N₂ flow 100 ml/min.

抗 10⁸Ω) 以上では零点調整が行ない得なかったが、この点を改良すればなお感度を 10 倍程度上昇させられると考えて検討中である。

ECD の感度は印加電圧によって大きく変化するので、つぎに、いろいろな印加電圧を設定しておこなった試料注入量と応答(ピーク高)との関係を Fig. 5 に示した。

ECD は再現性に乏しく、個々の形式あるいは検出セルの個体差も大きいといわれている⁴⁾。たとえば Fig. 5 には最高感度印加電圧 8.0 V のセルによる結

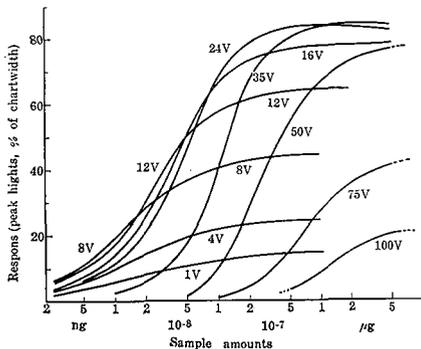


Fig. 5. ECD response of chloroacetate of isopropyl-p HB at various applied voltages

Condition: same as Fig. 4, Range: 6.4

果を示したが、他のセルでは 10.5 V であった。また連続使用していると、あきらかに感度減少の傾向を示した。したがって Fig. 5 は傾向を示すもので数値は絶対的なものではない。

ECD の応答は物質質量に直接比例せず、量の減少によって応答は急激に減ずるから、分離カラムの良否(たとえば理論段数)は HFID より大きく影響する。超微量の物質は流路に吸着されてピークとにならない場合も考えられる。また、印加電圧の低い場合には感度は飽和に達しやすいので、テーリングのあるカラムにやや多量に試料注入すると、高いピークを示さないのにテーリング部分が非常に大きく検出される場合がある。印加電圧を高めて飽和容量をあげるとともに微量部分の感度を切り捨てれば、試料量のある範囲内では両端の切立った尖鋭なピークを示すが、さらに量を増せばピーク尖端は飽和によって丸味を帯び、さらには矩形のピークを示すようになる。

ECD には、このようなピークの異常形のほか、なお種々の問題があるのでさらに検討中である。

総括

p HB その他若干の食品防腐剤の HFID によるガスクロマトグラフィーを、DC 550 および DEGS カラムによっておこなった。またこの両カラムによる、一連の p HB、そのアセテートおよびクロルアセテートを調製し、その保持時間と化学構造との関係を求めた。クロルアセテートとして ECD を用いれば、ng 単位の超微量の検出が可能であり、また印加電圧と感度との関係を追究し、ピークの異常形現象について考察した。

おわりに、本研究は食品添加物部 前部長藤井清次博士および林敏夫室長、ならびに医薬品部河合聡技官の指導協力によっておこなったことを附記し、感謝する。

なお本研究の概要は第 2 回全国衛研化学技術協議会(昭和 41 年 11 月 16 日)において発表した。

文献

- 1) 伊東 宏, 河合 聡: 衛生試験, 83, 1 (1965)
- 2) R. A. Landown, S. R. Lipsky: *Anal. Chem.*, **35**, 532 (1963)
- 3) 雨宮良三: ガスクロマトグラフィー, p. 23 (1958) 共立出版
- 4) J. E. Lovelock: *Anal. Chem.*, **33**, 162 (1961); **35**, 477 (1963)

Summary

p-Hydroxybenzoates (pHB) and some other food preservatives were separated by gas chromatography with hydrogen flame ionization detector, using silicon oil DC 550 as nonpolar column and diethyleneglycol succinate polyester (DEGS) as polar column. A variety of packing and operating conditions seems to be necessary to obtain reasonable separation the each component.

In these cases, relationships between the retention times and carbon numbers of alkyl ($C_1 \sim C_7$)

have been investigated for each series of pHB, their acetates and chloroacetates. The elution acetates succeeded by DC 550 and preceded by DEGS that of pHB.

Chloroacetates of pHB which were derivated with chloroacetylchloride provided very high sensitivity and ng amount of pHB was detected, using electron capture detector (Shimadzu ECD-1 A). And relationships between the response and sample amount at variable applied voltage were studied.

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

昭和 37, 38 年度燈台飲料用天水中の

^{90}Sr および ^{137}Cs の定量

長沢佳熊・浦久保五郎・亀谷勝昭・城戸靖雅・池淵秀治

^{90}Sr and ^{137}Cs in Drinking Stock Rain Water Sampled at Beacon Light Houses During 1962, '63 and '64

Kakuma NAGASAWA, Gorō URAKUBO, Katsuaki KAMETANI,
Yasumasa KIDO and Hideharu IKEBUCHI

まえがき

わが国では飲用水を天水中に頼って生活する人口が約 10 万人をこえるといわれている。昭和 36 年秋以来開始された大型核爆発実験により、天水中の放射能汚染が問題視されたので、昭和 37 年より 2 カ年間連続して全国の燈台で飲用天水について、これらに含まれる ^{90}Sr および ^{137}Cs を定量した。総放射能の測定と ^{90}Sr の定量結果については、さきに報告^{1,2)}済みであるが、本報では ^{137}Cs の定量を含め総括的に報告する。

1. 試料

天水を飲用としている全国の燈台から、初年度(昭和 37 年 4 月～昭和 38 年 3 月)は 12 カ所、第 2 年度(昭和 38 年 4 月～昭和 39 年 3 月)には 6 カ所をえらび、初年度は毎月、第 2 年度は隔月飲料用ろ過天水および未ろ過天水各 10 L をポリエチレンビンに入れて送付を受け、これについて分析を行なった。試料の送付を受けた燈台および場所は次のとおりである。

宗谷岬航路標識事務所 (北海道稚内市)
根室航路標識事務所* (北海道根室市)
室蘭航路標識事務所* (北海道室蘭市)

大間崎航路標識事務所* (青森県下北郡大間町)
鵜の尾崎航路標識事務所* (福島県相馬市)
両津航路標識事務所* (新潟県両津市)
三宅島航路標識事務所 (東京都三宅島)
潮岬航路標識事務所* (和歌山県西牟婁郡串本町)
長尾鼻航路標識事務所 (鳥取県気高郡青谷町)
室戸航路標識事務所 (高知県室戸市室戸岬町)
若宮航路標識事務所* (長崎県壱岐郡勝本町)
枕崎航路標識事務所* (鹿児島県枕崎市)

* 印の燈台では昭和 37 年度のみ試料の採取を行なった。また各燈台の地理上の位置を Fig. 1 に示す。

各燈台での試料は、毎月 1 回または 2 カ月に 1 回各燈台で定めた日に貯留槽から採取されたものである。それで試料はある一定の日に降下した雨水というわけでもなく、また厳密に正確な月間平均値を示すものでもない。

各燈台で飲用に供したのろ過水であるが、ろ過装置は各燈台によりその構造が少しずつ異っている。いづれも砂利、砂、木炭をろ過材として用いている。ろ過装置を通った水は、貯留槽に貯えられたのち使用される。分析に使用された未ろ過水およびろ過水は



Fig. 1. The location of beacon light houses where the potable rain-water were collected

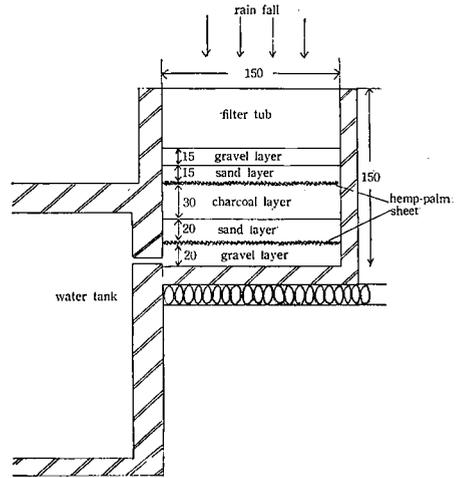


Fig. 2. A filter of rain water at a beacon light bouse (length unit cm)

Table 1. Radiochemical determination of ¹³⁷Cs
10 L of sample solution

Add 100 ml of HNO₃.
 Allow to stand for about a week.
 Add 100 mg of Sr²⁺ and 50 mg of Cs⁺.
 Neutralize with saturated NaOH soln.
 Heat at about 80° and add 100 g of Na₂CO₃ with mechanical stirring.
 Continue stirring for another 30 min or more.
 Allow to stand overnight.
 Siphon the supernatant.

Supernatant

Add 100 mg of P as NaH₂PO₄ and 900 ml of HNO₃.
 Heat gently to 50°, add 130 g of (NH₄)₆ Mo₇O₂₄·4H₂O with mechanical stirring and continue stirring for another 30 min or more.
 Allow to stand overnight.
 Siphon supernatant.

Precipitate

Determination of ⁹⁰Sr

Precipitate

Dissolve in 100 ml of NH₄OH (1→2).
 Add HNO₃ until precipitating begins and add more 10 ml of excess HNO₃.
 Stir for 30 min or more.
 Allow to stand overnight.
 Filter through a micro Büchner funnel.

Precipitate

Dissolve in 5 ml of 0.5 N NaOH soln.
 Add 5 ml of 2.5% sodium dipicrylamine soln.
 Allow to stand for 1 hr.
 Centrifuge at 2000 rpm.

Precipitate

Count by low back ground counter.

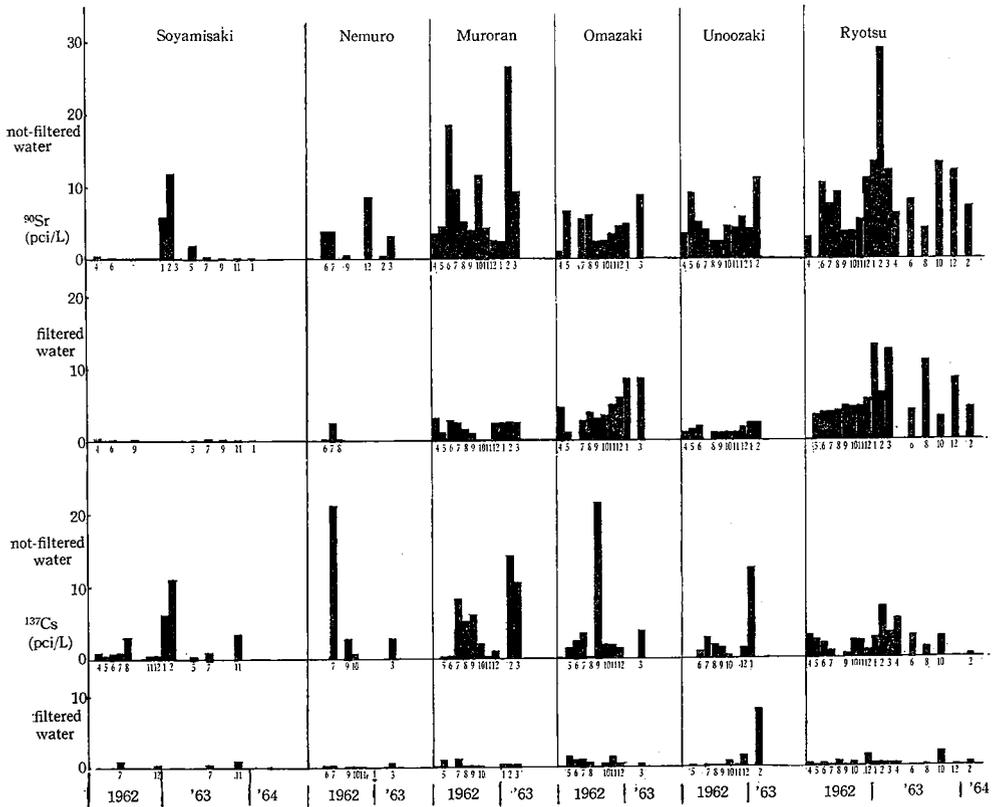


Fig. 3. Concentration of ^{90}Sr and ^{137}Cs in rain-water collected at 12 beacon light houses during the period from April, 1962 to March, 1964

いずれも降雨の日からどの程度の期間経過したものかは明らかでない。またろ過槽の砂利, 砂, 木炭の厚みなどは各燈台ごとに若干の差異があり, 中には木炭層のないものもあるが, その代表的な一例として Fig. 2 にその構造を示す。

2. 定量方法

1) 計測器

低バックグラウンド計数装置 (日本無線医理学研究所製 LBC-1 型) を用いて計測した。

2) ^{90}Sr の定量

前報¹⁾ に報告した。

3) ^{137}Cs の定量

^{137}Cs の定量方法については, リンモリブデン酸アンモニウム^{3,4,5)}, リンタンングステン酸, ケイモリブデン酸⁶⁾, 亜硝酸コバルト⁷⁾, ジピクリルアミン⁸⁾, テトラフェニルボロン⁹⁾ を用いる方法の他に, イオン交換樹脂による方法¹⁰⁾, ニッケルとフェロシアン酸による共沈法¹¹⁾, リンモリブデン酸とアスベストによる方法¹²⁾ などがあるが, われわれは, リンモリブデン酸法

にしたがって行なった。その操作は Table 1 のとおりである。

3. 定量結果

Fig. 3 に示すような結果を得た。また各燈台における両核種含有量の年間平均値を Table 2 に示す。

4. 考察

1) 汚染の年別, 地域別の状況について

昭和 36 年秋ソ連が大型核実験を始めて以来アメリカも核実験を再開し, 昭和 37 年 12 月の核実験中止までに百数十回の原水爆実験が行なわれた。昭和 37 年 4 月以来の燈台天水中の ^{90}Sr , ^{137}Cs の測定結果 (Fig. 3) からわかるように実験が終わったのちもかなり汚染が続いている。また 3 か所の燈台における未ろ過天水中の ^{90}Sr 定量値に昭和 39, 40 年度の分析化学研究所の結果¹³⁾ を加えたものを Fig. 4 に示すが, この結果からもわかるように昭和 39 年においてさえも汚染の度合は大きい。しかし昭和 40 年は次第に汚染の度合は小さくなってきている。今後核実験が行なわれなければ, 天水の汚染はさらに小さくなってゆくで

あろう。

また従来から知られ、Fig. 3 からも明らかなように

本邦北部に位する燈台の天水は本邦中部および南部に比較して ^{90}Sr および ^{137}Cs 含有量は少なくなっている。

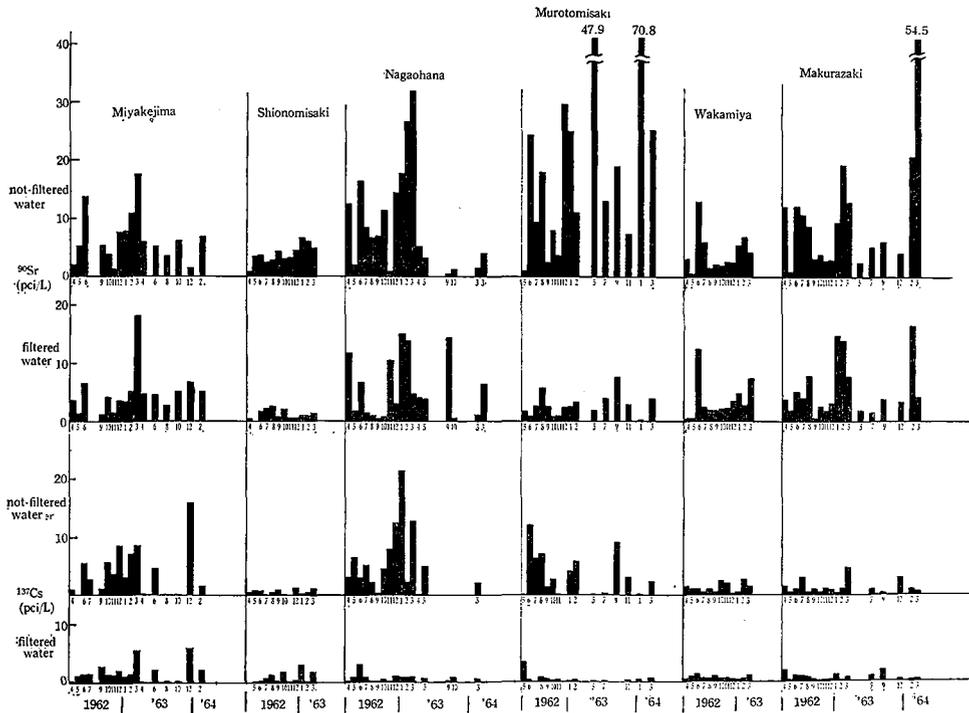


Fig. 3. Continued

Table 3. Annual mean values of ^{90}Sr and ^{137}Cs concentration of potable rain Water (pci/L)

sampling location	filtered (F) or not filtered (NF)	1962		1963		sampling location	filtered (F) or not filtered (NF)	1962		1963	
		^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs			^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs
Soyamisaki	F	0.17	0.28	0.19	0.57	Shionomisaki	F	1.50	0.95		
	NF	1.67	1.72	0.60	1.27		NF	3.89	0.63		
Nemuro	F	0.34	0.18			Nagaohana	F	5.97	0.85	5.00	0.59
	NF	1.90	2.90				NF	13.07	2.60	2.66	2.60
Muroran	F	1.88	0.44			Murotomisaki	F	2.45	0.77	3.54	0.33
	NF	8.49	2.97				NF	13.49	4.48	30.70	2.55
Omazaki	F	4.64	0.95			Wakamiya	F	3.69	0.70		
	NF	4.60	3.90				NF	4.15	1.18		
Unoozaki	F	1.68	1.38			Makurazaki	F	5.63	0.63	5.27	0.95
	NF	5.18	2.18				NF	8.38	1.35	15.61	1.13
Ryotsu	F	5.62	0.46	6.31	0.69	mean value of F	3.18	0.79	4.06	0.76	
	NF	9.17	2.64	8.67	2.29	mean value of NF	6.80	2.65	10.52	2.32	
Miyakejima	F	4.93	1.94	4.05	1.32	F/NF (%)	46.8	30.0	38.6	31.9	
	NF	7.59	5.26	4.88	4.09	removal rate of ^{90}Sr & ^{137}Cs (%)	53.2	70.0	61.4	68.1	

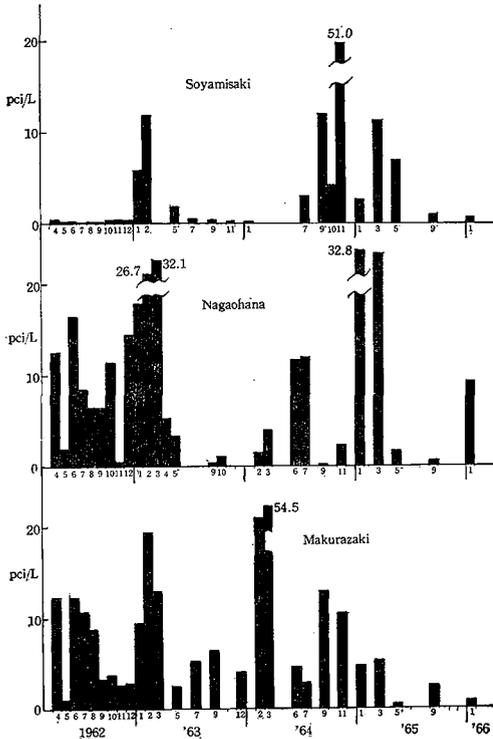


Fig. 4. Concentration of ^{90}Sr in not-filtered rain water collected at 3 beacon light houses during the period from April, 1963 to January, 1966

る。また中部、南部の燈台天水中の汚染の度合は採水場所によってかなり異った値を示している。

2) ^{90}Sr と ^{137}Cs の比較およびろ過槽のろ過について

定量結果をみると ^{90}Sr 汚染は宗谷岬を除いて、 ^{137}Cs 汚染より常に大きい値を示している。核分裂収率から考えれば ^{235}U , ^{232}Th の核分裂によりほぼ同じ程度に ^{90}Sr , ^{137}Cs が生成されるし、また ^{238}U , ^{239}Pu の核分裂の場合には ^{90}Sr は殆んど生成しないから、天水中の汚染の場合にも ^{90}Sr と ^{137}Cs とがほぼ等しいか、あるいはむしろ ^{90}Sr の方が少ない程度に含まなければならない。しかしいずれの天水中の場合にも ^{90}Sr の汚染が大きく、Table 2 によれば昭和 37 年度では ^{90}Sr は ^{137}Cs に比べて 2.6 倍高く、昭和 38 年度では 4.5 倍の高い濃度を示している。この比率については、天水中の採集、貯留時における ^{90}Sr , ^{137}Cs の吸着の差によるのではないかと考えられる。ろ過、未ろ過天水中の ^{90}Sr および ^{137}Cs 汚染の関係については Table 2 からも明らかのように、それぞれの核種が除去される率は、 ^{90}Sr では 50~60%、 ^{137}Cs では 60~

70% でわずかではあるが、 ^{137}Cs の方が除去されやすいようである。個々の燈台により前述するように、ろ過装置の構造、あるいは天水中の貯留状態が異なるので、核種の吸着の度合も異なっているようにみえる。

3) 天水中の ^{90}Sr 体内摂取について

天水中の ^{90}Sr を利用している人はろ過天水をすべての飲食用に用いているのであるが、ろ過天水中の ^{90}Sr 汚染は Table 2 の結果から昭和 37 年度では年間平均 3.13 pci/L、昭和 38 年度では年間平均 4.06 pci/L を示している。それでこの数字は天水中の ^{90}Sr 体内摂取量を考えるために、大きな factor になると思われる。日本人の総合的な日常食から摂取する ^{90}Sr の昭和 37, 昭和 38 年における定量結果を文献¹⁴⁾から求めると Table 3 のような数字が報告されている。この成績から都市成人は、大まかにいえば食品からの ^{90}Sr の体内摂取量は昭和 37, 昭和 38 年度にそれぞれ平均 1 人 1 日 9.85, 13.28 pci であったといえる。

Table 3. Daily intake of ^{90}Sr from total diet for urban adult (pci/day/person)

year & sampling place	1962			1963		
	2	6~7	10~12	2	6~8	10~12
Hokkaidō		8.0	8.6	11.7	13.8	
Aomori						20.1
Miyagi		3.6	8.0		10.8	10.0
Akita		20.2	19.5	15.7	42.6	32.6
Ibaragi					7.4	6.8
Saitama	4.3				6.9	13.2
Tokyo		5.6	6.1	4.1		
Kanagawa					10.9	22.2
Niigata	8.5					
Ishikawa		13.5	17.5		6.3	16.2
Fukui					6.3	14.7
Shizuoka					8.7	12.1
Aichi		5.5	7.0		9.8	10.2
Kyoto					19.8	13.1
Ōsaka		4.0	8.0			
Hyogo					6.8	8.3
Wakayama					4.4	8.4
Tottori		16.2	19.1		23.1	38.2
Okayama					9.4	10.5
Hiroshima					12.3	10.6
Kōchi				7.8	14.5	12.5
Fukuoka		5.4	8.4			
Nagasaki					9.4	3.7
Kagoshima					9.2	22.5
Annual mean value		9.85		13.28		

ここで天水飲用者が都市に住む人とほぼ同じような食事を毎日とっており、都市水道水の ^{90}Sr 含量がきわめて微量であり、また飲料用として用いる天水の量を1日2.2Lとすると、兩年度の天水飲用者の1人1日当りの ^{90}Sr 体内摂取量は、大まかにいえば、それぞれ(9.85+7.0)pci, (13.28+8.93)pciであったと考えられる。すなわち天水飲用者は、一般の都市に住む人達より、昭和37年度、昭和38年度にそれぞれ70%程度多く ^{90}Sr を摂取していることになる。

ま す び

昭和37年4月(1962.4)から昭和39年3月(1964.3)まで各地燈台天水中の ^{90}Sr および ^{137}Cs を分析した。北海道では本邦中部、南部に比べて汚染の度合は少なかった。飲料用として用いるろ過天水の ^{90}Sr の年間平均汚染濃度は昭和37年度では3.18pci/L, 昭和38年度では4.06pci/Lを示し、 ^{137}Cs については昭和37年度では0.79, 昭和38年度では0.76pci/Lを示した。この値から ^{90}Sr の体内摂取についてみると、燈台天水利用者は都市に住む成人に比べて70%程度多くを摂取していることが推察された。

この調査を行なうため天水を送付された各燈台の方々に感謝する。

文 献

- 1) 長沢佳熊, 城戸靖雅, 池淵秀治: 衛生試報, **81**, 62 (1963)
- 2) 長沢佳熊, 浦久保五郎, 城戸靖雅, 池淵秀治: 衛生試報, **82**, 107 (1964)
- 3) B. Kahn, D. K. Smith, C. P. Straub: *Anal. Chem.*, **29**, 1210 (1957)
- 4) N. Yamagata, T. Yamagata: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 1063 (1958)
- 5) Y. Miyake, K. Saruhashi, Y. Katsuragi, T. Kanazawa: *J. Radiation Research Japan*, **2**, 25 (1961)
- 6) N. Yamagata, S. Matsuda: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 497 (1959)
- 7) N. Yamagata: *Japan Analyst*, **5**, 37 (1956)
- 8) N. Yamagata, T. Yamagata: *Analyst*, **85**, 282 (1960)
- 9) T. H. Handley, C. L. Burros: *Anal. Chem.*, **31**, 332 (1959)
- 10) H. L. Caron, T. T. Sugihara: *Anal. Chem.*, **34**, 1082 (1962)
- 11) G. J. Mohanrao, T. R. Folson: *Analyst*, **88**, 106 (1963)
- 12) 長沢佳熊, 亀谷勝昭: 衛生試報, **81**, 77 (1963)
- 13) 分析化学研究所: 各種食品, 陸水, 雨水, ちり等の放射能調査, (昭和39, 40年度)
- 14) 科学技術庁原子力局放射能課: 放射能調査資料, 昭和40, p. 10, 28, 36

Summary

Potable rain-water samples used by the residents of beacon light houses were collected once a month during the period from April, 1962 to March, 1963 and once every other month during the period from April, 1963 to March, 1964, and analysis of ^{90}Sr and ^{137}Cs were carried out (results, Fig. 3).

The annual mean value of the nuclides concentration in filtered water in 1962 and 1963 were 3.18 and 4.06 pci/L for ^{90}Sr , 0.79 and 0.76 pci/L for ^{137}Cs , respectively (Table 2, Fig. 3). In reference report, it was reported that the annual mean value of daily intake of ^{90}Sr from total diet for urban adult in 1962 and 1963 were 9.85 and 13.28 pci/day/person (Table 3). So, the calculated daily intake of ^{90}Sr of the people who were using the filtered rain-water was supposed to be roughly 70% more than the urban adults.

(昭和41年6月10日受付)

メタノール中毒の実験的研究 (第3報)

ウサギ体内における放射性メタノール
($^{14}\text{CH}_3\text{OH}$) の分布と変化

長沢佳熊・竹中祐典・高崎中夫*

Experimental Study of Methanol Poisoning. III
Distribution and Conversion of ^{14}C -Methanol in Rabbit.

Kakuma NAGASAWA, Yusuke TAKENAKA and Atsuo TAKASAKI

著者らは前報¹⁾においてメタノールのウサギでの経皮吸収について報告した。今回は、放射性メタノール($^{14}\text{CH}_3\text{OH}$)をウサギに静脈注射した場合の体内変化について報告する。

実験方法および結果

(1) 実験動物: 体重約 3 kg の健康な雄または雌ウ

サギ。

(2) 方法: i) 組織中の ^{14}C の計測: 20% ^{14}C メタノール/生理食塩液 (約 560,000 cpm) 0.3 ml/kg をウサギ耳静脈に注射し, 30 分, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 17, 20 時間後に心臓から採血後, 直ちに静脈内空気注入によって殺し, 肝, 腎, 心臓, 筋肉, 脳を取り出し, 肝, 腎については生理食塩液を灌流して血液をでき

Table 1. Radioactivity found in tissues of rabbits at various intervals after intravenous injection of ^{14}C -methanol

Each value is the mean of the values obtained from two rabbits.

0.3 ml (168,000 cpm) of 20% ^{14}C methanol in saline was injected per kg body weight.

tissues	30 min after inj.		1 hr after inj.		2 hr after inj.		3 hr after inj.		4 hr after inj.	
	cpm per g of tissue	%*								
blood	131	—	130	—	103	—	29	—	0	—
liver	168	4.07	160	2.38	144	3.42	224	5.22	272	4.79
kidney	232	0.4	136	0.2	160	0.3	184	0.3	256	0.4
heart	96	0.22	168	0.26	104	0.22	128	0.27	136	0.25
muscle	120	—	120	—	80	—	136	—	144	—
brain	120	0.3	180	0.4	120	0.4	184	0.5	224	0.5

5 hr after inj.		6 hr after inj.		7 hr after inj.		17 hr after inj.		20 hr after inj.	
cpm per g of tissue	%*	cpm per g of tissue	%*	cpm per g of tissue	%*	cpm per g of tissue	%*	cpm per g of tissue	%*
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
368	6.9	328	5.44	320	5.8	128	2.4	112	2.17
344	0.5	150	0.2	312	0.5	152	0.2	80	0.1
104	0.2	96	0.16	72	0.13	56	0.11	40	0.08
128	—	88	—	80	—	16	11	24	—
160	0.4	112	0.3	160	0.4	40	0.1	40	0.1

* (cpm of total tissue)/(cpm of administered ^{14}C -methanol) $\times 100$

* 昭和薬科大学学生

るだけ除く。組織中の全 ^{14}C については、Tye ら²⁾の全組織中の ^{14}C の液体シンチレーションによる計数法により、また血液および臓器中の揮発性 ^{14}C については蒸留法¹⁾ で得られる留液を Langham ら³⁾の方法により、Packard Tricarb 314 EX シンチレーションスペクトロメーターを用いて cpm を計測した。

ii) 肝臓のアセトン分画中の ^{14}C の計測: i) の条件で、注射の5時間後に肝臓を摘出し、その10gにアセトン約50mlを加えアセトン乾燥粉末を作り、アセトンを沓過して全量を100mlとした。このアセトンを減圧蒸留(25~32°, 250 mm Hg)して留液(a)と残留物(b)とに分けた。アセトン乾燥粉末1gをエーテル約100mlでソックスレー抽出器を用いて20回還流し、エーテルを減圧濃縮して残留物(c)を得、抽出残留物はデシケーター(五酸化リン)で減圧乾燥して粉末(d)とした。(a)および(b)はLangham ら³⁾の方法により、また(c)および(d)はTye ら²⁾の方法により前述の液体シンチレーション法でそのcpmを計測した。

(3) 実験結果 Table 1参照。投与した放射能(cpm)

に対する組織全量当りの放射能のパーセントは、注射後30分, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 17, 20時間の結果は、常に肝に最も高く、腎、脳および心臓ではそれぞれ肝の平均 $7.36 \pm 0.64\%$, $8.29 \pm 1.24\%$ および $4.62 \pm 0.9\%$ であった。注射後30分から20時間までの、各時間における組織単位量あたりのcpmの分布をみると、30分後では腎、肝にやや高く、血液、心臓、筋肉、脳はほぼ等しい。1および2時間後では、各組織間の差が小さくなり、3および4時間後では血液が非常に低くなり、4時間後にはほとんど認められない。肝は最も高く、続いて腎および脳に高く、心臓および筋肉に低い。5, 6および7時間後では、肝、腎に特に高く、脳がこれにつぎ、心臓、筋肉は肝、腎の平均 $31.71 \pm 4.19\%$ となった。17時間後では肝、腎に高く、脳、心臓がこれにつぎ、筋肉はかなり低くなった。20時間後も同様であるが腎がやや減少した。

各組織単位量あたりのcpmの経時変化を図示すると Fig. 1-1~1-6 のようになる。すなわち、血液では投与後急速に減少し、4時間後には消失するのに対し、肝および腎では5時間後に最高値に達し、脳、心

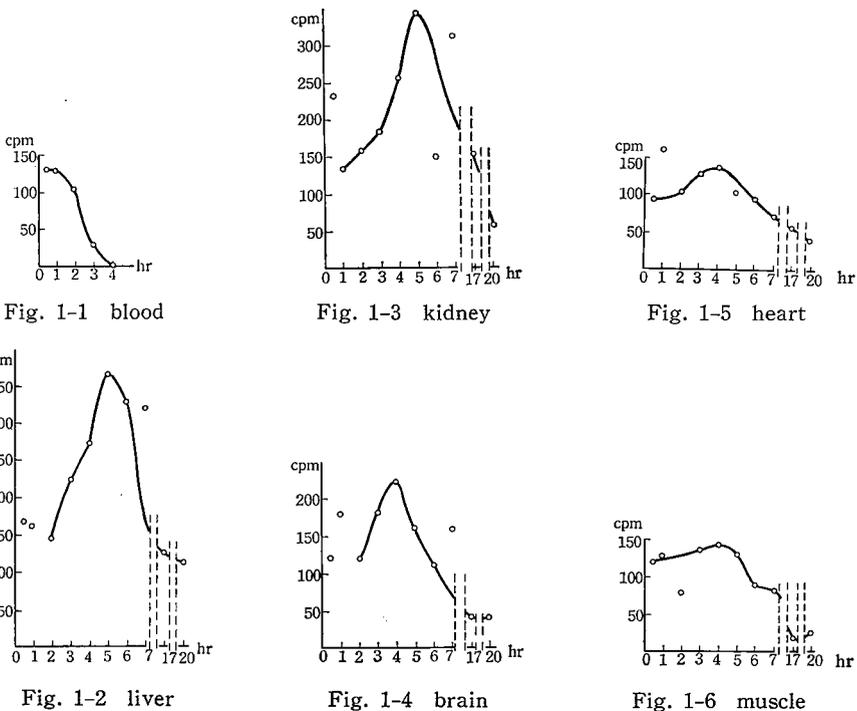


Fig. 1. Radioactivity found in g of tissue of rabbits at various intervals after injection of ^{14}C -methanol

Curves obtained from data in the 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19th columns of Table 1. Each value is the mean from two rabbits. 0.3 ml (168,000 cpm) per kg body weight of 20% ^{14}C methanol in saline was injected.

臓および筋肉では4時間後に最高値に達している。

上にみられた関係が、蒸留以外の方法で分けた組織の分画にもみられるかを確かめるために、¹⁴Cメタノールの注射して5時間後に摘出した肝をアセトン乾燥粉末とし、そのアセトン部分を減圧蒸留して得られる留液と残留物、およびアセトン乾燥粉末についてそれぞれ¹⁴Cの放射線を計測した (Table 3)。アセトン層には乾燥粉末よりやや多量の¹⁴Cがみられるが、このアセトンを減圧蒸留して留液と残留物に分けると、留液中には肝1gあたりの¹⁴Cの約7%がみられるに過ぎず、大部分は脂肪および乾燥粉末中に沈着しており、蒸留法で得られた関係を裏づけている。

なお、以上の実験で、肝、腎、心臓、脳、筋肉中の

¹⁴Cの計測効率は約60%であった。

考 察

ウサギに¹⁴Cメタノールを静脈注射するとき、注射後30分から20時間にわたり、組織g当りの放射能については肝が最も高く、腎がこれにつぐのは、これらの器官でメタノールが代謝されるからであろう。これに次いで脳に高いのはメタノールの中樞作用と関連して興味深い。

時間の経過による組織g当りのcpmの最高値は、肝と腎では5時間、脳では4時間、心臓と筋肉では4時間にやや高くなりその後は急速に減少する。血液では投与直後から急速に減少し4時間後には0となる。

Table 2. Radioactivity found in g of tissue (A) and in distillate from g of tissue (B), and its ratio (B/A) at various intervals after intravenous injection of ¹⁴C-methanol

Each value is the mean of the values obtained from two rabbits.

0.3 ml (168,000 cpm) of 20% ¹⁴C-methanol in saline was injected per kg body weight.

tissues	30 min after injection			1 hr after injection			2 hr after injection			3 hr after injection		
	cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)	cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)	cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)	cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)
liver	168	8	0.05	160	10	0.06	144	11	0.08	224	14	0.06
kidney	232	28	0.12	136	10	0.07	160	11	0.07	184	10	0.05
muscle	120	14	0.12	128	13	0.1	80	17	0.2	136	17	0.13

4 hr after injection			5 hr after injection			6 hr after injection			7 hr after injection		
cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)	cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)	cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)	cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)
272	3	0.01	368	3	0.008	328	3	0.009	320	2	0.06
256	16	0.06	344	10	0.03	150	7	0.05	312	0	0
144	21	0.15	128	20	0.16	88	20	0.25	80	17	0.2

17 hr after injection			20 hr after injection		
cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)	cpm per g of tissue (A)	cpm of distillate from g of tissue (B)	(B)/(A)
128	0	0	112	0	0
152	0	0	80	0	0
16	0	0	24	0	0

Table 3. Radioactivity found in each fraction of rabbit liver, isolated 5 hours after intravenous injection of 20% ^{14}C -methanol in saline and treated with acetone and ether

Each value is the mean of the values obtained from two rabbits.

0.3 ml (168,000 cpm) of 20% ^{14}C -methanol in saline was injected per kg body weight.

	cpm per g of liver	cpm of acetone soluble fraction from 1 g of liver			cpm of acetone insoluble, ether soluble fraction from 1 g of liver (%)*	cpm of acetone (ether) insoluble fraction from 1 g of liver (%)*	recovery (%)
		total (%)*	distillate** (%)*	residue*** (%)*			
1	224	120 (54)	10 (4)	48 (21)	14 (6)	76 (34)	94
					(40)		
2	224	110 (49)	20 (9)	50 (22)	17.5 (8)	60 (27)	84
					(35)		
3	168	60 (36)	10 (6)	30 (18)	16 (10)	50 (30)	76
					(40)		
4	100	—	10 (10)	40 (40)	(48)		98
mean		(46.33±5.36)	(7.25%±1.38)	(25.25±4.99)	(40.75±3.17)		

* (cpm per g of liver found in each fraction)/(cpm per g of liver) × 100

** cpm per g of liver found in the distillate from acetone extract by distillation

*** cpm per g of liver found in the residue from acetone extract by distillation

肝、腎および筋肉についてメタノールの蒸留法を用いて得た留液中の ^{14}C と蒸留しない組織中の ^{14}C の比の経時変化をみると、組織中に揮発性の形で存在するメタノールは投与直後から非常に少なく、大部分は不揮発性物質に変化すると考えられる。肝および腎の場合は、留液中の ^{14}C はおおむね時間の経過とともに減少し、17~20 時間後には完全に消失している。筋肉の場合は若干の変動があるが、17~20 時間後にはやはり留液中に ^{14}C はみられなくなる。この関係は、注射後5時間で摘出した肝をアセトン乾燥粉末とし、そのアセトン層および乾燥粉末の ^{14}C を計測した場合にもほぼ同じで、アセトン層をさらに減圧蒸留して得た留液中の ^{14}C は、肝 1g あたりの ^{14}C の平均 7.25 ± 1.38% で、大部分は脂肪およびたんぱく質部分に沈着している。

Casier⁴⁾ は ^{14}C -エタノールのネズミ体内変化を調べ、組織中の揮発性 ^{14}C の値の経時変化を明らかにしたが、われわれの ^{14}C メタノールの場合と非常に異なっている。主要組織中の揮発性 ^{14}C の全 ^{14}C に対す

る比は、メタノールの場合、注射後1時間ですでに平均 0.077 であるのに対し、エタノールの場合は 0.87 すなわちメタノールの約 11 倍である。7 時間後でもメタノールの平均 0.069 に対し、エタノールは 0.32、すなわち、メタノールの約 4.6 倍となっている。換言すれば、メタノールは、エタノールに比べて極めて速く組織に固定されると考えられるが、メタノールのこの異常な組織に対する沈着性が、メタノールの遅延性中毒を説明する一資料になると思う。

文 献

- 1) 長沢佳熊, 竹中祐典: 衛生試験報, **82**, 110 (1964)
- 2) R. Tye, J. D. Engel: *Anal. Chem.*, **37**, 1255 (1965)
- 3) W. J. Langham, W. J. Eversole, F. N. Hayes, T. J. Trujillo: *J. Lab. Clin. Med.*, **47**, 819 (1956)
- 4) H. Casier: *Arch. int. Pharmacodyn.*, **100**, 175 (1954)

Summary

The distribution of radioactivity in liver, kidney, heart, muscle, brain and blood of rabbits was investigated after intravenous injection of ^{14}C -methanol.

(1) The radioactivity of ^{14}C disappeared rapidly from blood and the injected methanol seemed to be distributed in organs and tissues shortly after the injection. The highest percentage of radioactivity of total tissue of that in administered ^{14}C -methanol at various intervals from 30 minutes to 20 hours after injection was found in the liver (Table. 1). The radioactivities per gram or ml of these tissues were not so greatly different until 2 hours, however, from 3 to 20 hours after injection, the high radioactivity was found in liver and kidney, moderate, in brain and low, in heart and muscle.

(2) The ratios of radioactivity per gram of tissues of ^{14}C in the volatile fraction obtained by the distillation method¹⁾ and that in the total fresh tissues were as follows:

	liver	kidney	muscle
1 hour after injection	0.06	0.07	0.1
5 hours after injection	0.008	0.03	0.16
7 hours after injection	0.006	0	0.2
17 hours after injection	0	0	0

(3) The rabbit liver removed 5 hours after injection was extracted with acetone and the acetone was distilled off. The radioactivities of three fractions so obtained were as follows:

acetone soluble and volatile fraction	7.25 ± 1.38%
acetone soluble residue	25.25 ± 4.95%
acetone insoluble and non-volatile fraction	40.95 ± 3.17%

(4) From the two experiments above, methanol seemed to convert to non-volatile substance in the body more shortly after the injection comparing to ethanol in Casier's report⁴⁾, and such rather rapid conversion of methanol may give reason for the retarded poisoning of methanol in our future research.

(昭和41年6月10日受付)

発熱性物質試験法に関する研究 (第3報)

電氣的ウサギ体温測定法の発熱性物質試験への応用 (2)

田中 悟・桑村 司・上田瑞穂
川島邦夫・中浦楨介・大森義仁

Studies on the Pyrogen Test. III
Application of Electrical Thermometer
to the Pyrogen Test (2)

Satoru TANAKA, Tsukasa KUWAMURA, Mizuho UEDA,
Kunio KAWASHIMA, Shinsuke NAKAURA and Yoshihito ŌMORI

著者らは、第1報¹⁾で、横井ら²⁾が発表した新しいウサギ体温測定法が発熱性物質試験に応用可能であることを明らかにした。

今回は更に、この測定法を確立するために、固定回数、感温部の大きさ、感温部の直腸内挿入深度などの基礎的測定条件について検討したので報告する。

実験方法

実験動物

25 ± 1° の恒温室で飼育した外見上健康な体重 1.6 ~ 2.7 kg の白色雄性ウサギを使用した。なお実験中の給餌、給水は廃した。

体温測定法

第1報に従ったのでここでは省略する。ただし感温部の大きさの実験には2種類の感温体、すなわち外径5.5 mm と 3.5 mm のサーミスター(飯尾電機)を用いた。感温部の直腸内挿入深度の実験は深度7.5 cm, 9 cm, 15 cm の3種類について行なった。給餌の影響の実験では測定開始前1時間餌を自由に摂取させた。

実験成績

固定回数及び固定間隔と体温

反復固定するとき、ウサギは疲労し、その体温が不安定になってくることが考えられる³⁾。そこで48時間、72時間、96時間間隔でおのおの3回、16~18例について9.00 a.m. から5.00 p.m. までの8時間体温を測定し、体温・時間曲線からこれらについて比較検討した(Fig. 1)。

固定間隔に関係なく、初回固定群では測定開始後3時間までに1°近い体温下降を示したが、その後の体温は安定しており、3者間に大きな差は認められなかった。また2回、3回固定と経るに従って体温下降は小さくなった。しかし測定開始3時間以後の体温水準では、わずかに高い値を示すようになったけれども体温は安定しており、3者間に大きな差を認めなかった。

感温部の大きさと体温

現在市販されている外径5.5 mm の感温部と、従来から使用されている外径3.5 mm の「へ」字型動

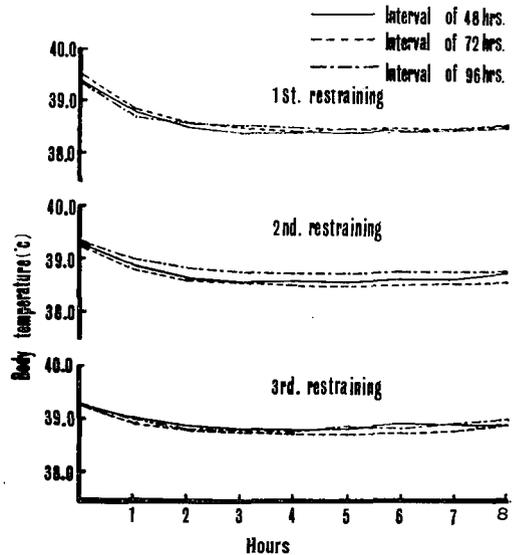


Fig. 1. Effects of restraining on the body temperature curve of rabbits
16 to 18 rabbits were used in each group.

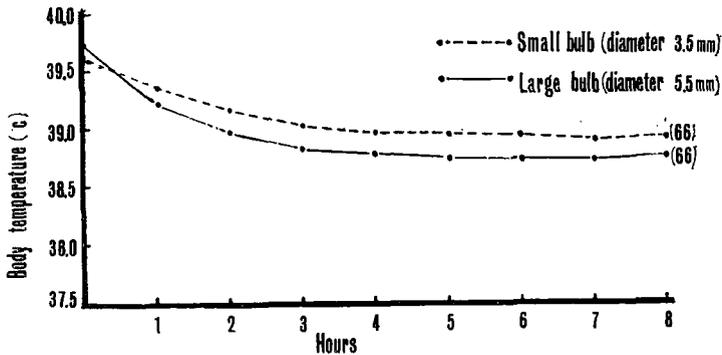


Fig. 2. Effect of the size of rectal bulb on the body temperature curve of rabbits
(Numbers in the parentheses present no. of animals)

Table 1. Body temperature rise within 3 hrs after control temperature readings
Maximum body temperature rise (°C)

Size of rectal bulb	No. of rabbit	Maximum body temperature rise (°C)						
		0~0.09	0.1~0.19	0.2~0.29	0.3~0.39	0.4~0.49	0.5~0.59	>0.6
Small	66	37	14	7	4	1	3	0
Large	66	35	8	8	10	3	1	1

物用体温計と同じ大きさに特に製作した感温部を用い、感温部の大きさと体温との関係を調べた。結果は Fig. 2 に示すとおり、測定開始時の測定体温値は 5.5 mm 群が高いが、その後急速に下降し、5.5 mm 群 66 例の平均下降値 0.89° に比べて 3.5 mm 群のそれは 0.57° であった。測定開始後 3 時間目の平均体温値は 5.5 mm 群が 38.82° で、3.5 mm 群の 39.03° に比べて 0.21° 低く、両群間に有意差 ($p = 0.05$) を認めた。

更に両者の体温動揺について調べた。動揺値としては測定開始後 3 時間目の体温を対照体温として、その後 3 時間内における最高体温上昇値と対照体温値との差をとった。結果は Table 1 に示すとおり、5.5 mm 群において 0.6° 以上の体温上昇を示したものが 1 例認められた。

感温部の直腸内挿入深度と体温

ウサギの体温は直腸内における感温部の深さによって温度差がある。日局 VII⁴⁾ では 6~9 cm の範囲内で

一定の深さに十分な時間挿入すると規定し、米局 XVII⁵⁾ では 7.5 cm 以上の挿入深度としている。

挿入深度 7.5, 9, 15 cm の 3 段階、各群 20~22 例について、9.00 a.m. から 5.00 p.m. まで 8 時間体温を測定し、挿入深度と体温との関係を検索した。Fig. 3 にその 1 時間毎の平均体温・時間曲線を示す。

3 群とも、体温は測定開始直後から急に下降し、その体温が安定するには約 3 時間を要した。その後の体温は比較的安定したが、ただ 15 cm 群においてのみ、やや上昇する傾向があった。3 者の測定開始後 3 時間目の平均測定体温値は 7.5 cm 群 38.38°, 9 cm 群 38.65°, 15 cm 群 38.90° で 3 群間に有意差 ($p = 0.05$) を認めた。

給餌の影響

体温測定前 1 時間給餌した群と無給餌群各々 16~18 例について 8 時間体温を測定した (Fig. 4)。

無給餌群の測定開始時平均測定体温値は 39.43° で、その体温は測定開始後 3 時間でほぼ安定し、以後著し

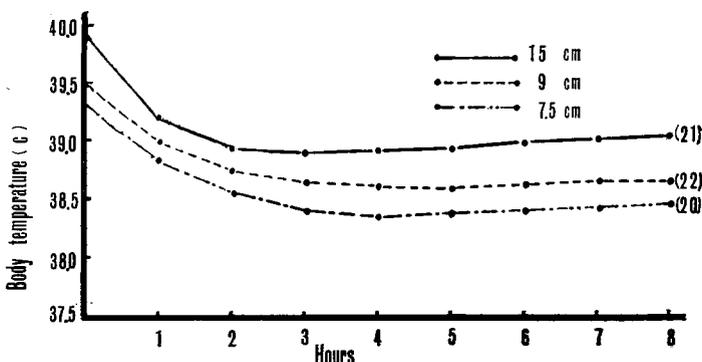


Fig. 3. Effect of the insertion depth of rectal bulb on body temperature curve of rabbits
(Numbers in the parentheses present no. of animals)

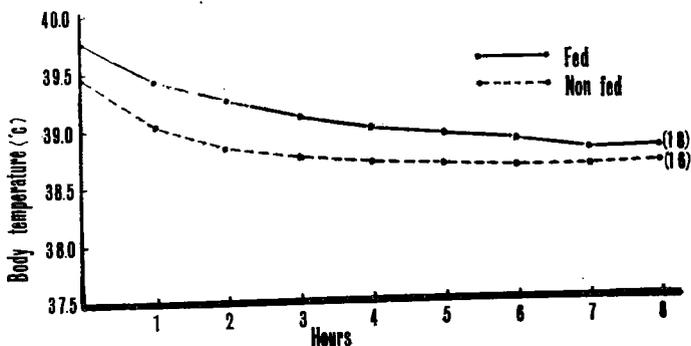


Fig. 4. Effect of feeding on body temperature curve of rabbits
Fed rabbits were given 80 g of pellet 1 hr. before restraining
(Numbers in parentheses present no. of animals)

い動揺を示さなかった。これに反して、給餌群では測定開始時の体温が 39.75° と無給餌群のそれよりも高かった。また無給餌群に比べて、全測定期間をおして持続的に下降を示す例が多かった。

考 察

電氣的にウサギの体温を測定する場合、動物は必然的に固定しなければならぬ。しかし固定回数が増せば動物が疲労し、体温が不安定になってくることが考えられる³⁾。

本実験では 48 時間、72 時間、96 時間間隔の 3 通りで反復固定し、その体温に与える影響を観察したが、固定回数が増すにつれ、かえって固定初期の体温下降度は小となり、体温の安定性も良くなった。北川ら³⁾の首枷式固定法による同様の実験でも同じ結果が得られており、固定間隔 48 時間以上であれば動物に疲労を与えることなく、再使用が可能であると考えられる。

この体温の安定性は同一固定条件にあっても試験当日の給餌の有無、感温部の直腸内挿入深度、感温部の大きさなどによって異なってくる。

給餌実験において、測定開始前 1 時間給餌した場合、測定開始時の体温は給餌しない場合よりも平均値にして約 0.3° 高く、しかも実験終了まで持続的に下降を示した。これに反して給餌しなかった場合には比較的安定した体温が得られた。

本実験成績は横井ら²⁾の報告と一致し、給餌に関して日局 VII には明確に記載されていないが、発熱性物質試験に関する限り、試験当日動物は無給餌とすべきであろう。

挿入深度に関する実験では、7.5 cm, 9 cm, 15 cm の 3 段階について検討した。当然考えられることではあるが、15 cm の場合もともと体温は高く、以下 9 cm, 7.5 cm の順に低くなった。体温の安定性については挿入深度が浅い場合、感温部が直腸から脱出しやすく、体温も不安定となり、深い場合にはウサギにかなりの無理を強制するようであった。挿入深度と体温との関係は、体温を定義する際、難かしい問題を含んでいるが、実際上から挿入深度は 9~10 cm が適当ではないかと思われる。

感温部の大きさについては、現在市販されている外径 5.5 mm の感温部と従来から一般に使用されている外径 3.5 mm の「へ」字型動物用体温計と 同大の

特別に製作した感温部との比較を行なったところ、3.5 mm のものが固定初期の体温下降が小さく、しかも体温水準が有意に高いという結果を得た。

長谷川ら⁶⁾によると、皮膚などを圧迫刺激すると反射的に体温中枢が抑制的に働き、体温が下降するという。本実験成績は長谷川らの圧迫刺激説で説明可能でなくはないが、その実験的根拠は今後に残された課題であり、感温部の大きさに関しては日局にも諸外国の局方にも規定がなく、将来論議の焦点となろう。

結 論

電氣的ウサギ体温測定法について、基礎的検討の結果、用いる動物は試験当日無給餌とし、感温部は直腸内に 9~10 cm で一定の深さに挿入固定し、測定体温値が安定したのち、これを対照体温として試験を行なう、という基礎的条件を設定することができた。

文 献

- 1) 桑村 司, 武藤幸子, 重松瑞穂: 衛生試報, **82**, 59 (1964)
- 2) Y. Yokoi, K. Uesato, T. Kuwamura: *Jap. J. Physiol.*, **10**, 351, (1960)
- 3) 北川純男, 川崎浩之進: 衛生試報, **76**, 185 (1958)
- 4) 第7改正日本薬局方第一部解説書, B, p. 82 (1961)
- 5) U. S. P., **17**, p. 864 (1965)
- 6) 長谷川弘, 小沢 孝: 日本生理誌, **15**, 6 (1953)

Summary

Fundamental studies on the effects of restraining, repeated use of rabbits, the size and depth of insertion of rectal bulb and feeding before restriction in Pyrogen tests were carried out.

In Pyrogen test with electrical thermometer it was found to be preferable to use non-fed rabbits and to fix the rectal bulb at 9~10 cm depth.

Control temperature should be recorded after 2~3 hrs. of restraining.

Fairly stable body temperature curve was obtained after training the rabbits in restriction.

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

発熱性物質試験法に関する研究 (第4報)

電氣的ウサギ体温測定法の発熱性 物質試験への応用 (3)

田中 悟・桑村 司・上田瑞穂
川島邦夫・中浦慎介・大森義仁

Studies on the Pyrogen Test. IV *Application of Electrical Thermometer* *to the Pyrogen Test (3)*

Satoru TANAKA, Tsukasa KUWAMURA, Mizuho UEDA,
Kunio KAWASHIMA, Shinsuke NAKAURA and Yoshihito Ōmori

前報¹⁾において電氣的測定法の基礎的測定条件について検討し、次のような条件を設定することができた。すなわち、用いる動物は試験当日無給餌とし、感温部は直腸内に9~10cmで一定の深さに挿入固定し、測定体温値が安定したのち(固定後2~3時間)、これを対照体温として試験を行なうということである。本実験条件に従って体温分布、動揺、発熱性物質に対する感受性を調べた。その結果について報告する。

実験方法

使用動物、体温測定法は前報¹⁾と同じ。発熱性物質は腸チフスパラチフス混合ワクチン(北里研究所)を

使用した。使用にあたっては、これを発熱陰性のリンゲル液で1,000倍に稀釈して用いた。注射は10ml/kgとし、ウサギの耳静脈内に行なった。対照としては発熱陰性の生理食塩液を用いた。

実験成績

体温分布

393例について、固定後3時間目における体温分布を調べた。その結果はFig. 1に示すとおり、近似的に正規分布を示しており、平均値は38.69°、標準偏差は $\pm 0.39^\circ$ であった。

日局VIIに規定されている注射前の体温範囲に入る率はわずか30.1%にすぎなく、逸脱率69.9%はすべ

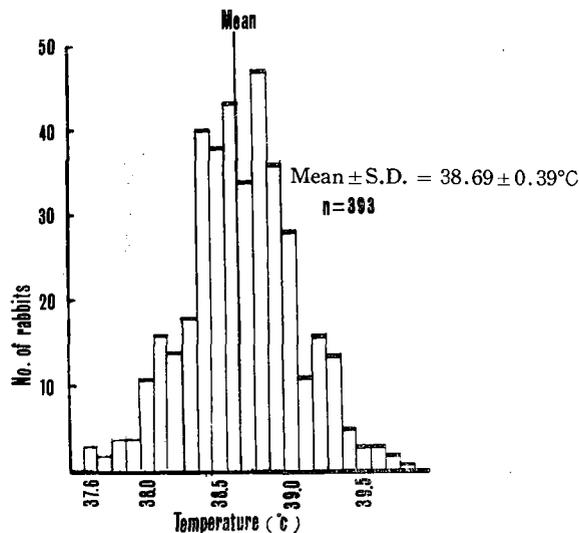


Fig. 1. Distribution of control temperature in rabbits after 3 hr. restraining

て日局Ⅶの下限以下のものであったが体重との間に一定の関係は認められなかった (Fig. 2).

対照体温と自然動揺

341例について、測定開始後3時間目を対照体温として、これと対照体温前1時間内および対照体温以後

3時間内における動揺との関係を調べた。

動揺値としては、前者では1時間内における動揺の最大振幅を、後者では対照体温とこれ以後3時間内における最高体温上昇との差をもって表わした。

結果は Table 1 および 2 に示すとおり、両動揺間

Table 1. The relation between body temperature variations in rabbits within 1 hr. before and 3 hrs. after control temperature readings
3 hrs. after control temperature

1 hr. before control temperature	0~	0.1~	0.2~	0.3~	0.4~	0.5~	>0.6	Total
	0.09	0.19	0.29	0.39	0.49	0.59		
0~0.09	26	25	7	6	1		1	76
0.1~0.19	51	39	34	9	6	1		150
0.2~0.29	24	7	11	9	3			54
0.3~0.39	18	5	3	2	2			30
0.4~0.49	4	1	1	2				9
0.5~0.59	2		1	1				4
>0.6	1							1
Total	136	77	57	29	12	1	1	314

Table 2. Distribution of body temperature rise in rabbits within 3 hrs. after control temperature readings
Maximum temperature rise (°C)

Control temperature (°C)	0~	0.1~	0.2~	0.3~	0.4~	0.5~	>0.6	Total
	0.09	0.19	0.29	0.39	0.49	0.59		
37.7				1	1		1	3
8	1	1				1		3
9			1	1	2			4
38.0	3	6		2				11
1	2	8	2	3	1			16
2	4	3	2	3	3			15
3	9	8	2	1				20
4	14	7	10	3	3			37
5	13	9	9	3				34
6	9	8	10	6	3			36
7	8	14	9	1	1			29
8	18	10	10	6				44
9	17	10	2	1	1	1		32
39.0	8	8	5	1		1	1	24
1	6		1	1				8
2	5	3	2	1				11
3	5	1	1					7
4	2							2
5	1							1
6	3	1						4
Total	128	93	66	34	15	3	2	341

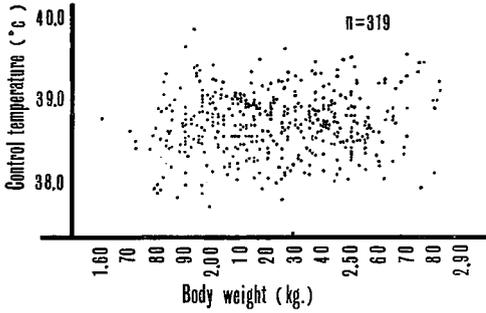


Fig. 2. The relation between control temperature and body weight in rabbits

ならびに対照体温とこれ以後3時間内の動揺との間に特定の相関関係は認められなかった。

対照体温と発熱性物質に対する感受性

先に得た対照体温値が日局VIIに規定されている体温範囲から 69.9% という大きな逸脱率を示したことから、対照体温値と発熱性物質に対する感受性との関係を求めた。

Fig. 3 は 129 例について、発熱性物質注射後3時間内の発熱度²⁾と対照体温との関係を示したもので、両者間に一定の関係は認められなかった。

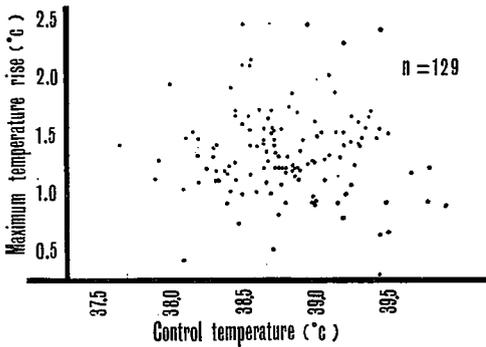


Fig. 3. The relation between control temperature and the fever response in rabbits after intravenous typhoid-paratyphoid vaccine

Table 3. Comparison of fever responses to typhoid-paratyphoid vaccine in rabbits with different control temperature

No. of rabbit	Control temperature °C		Temperature rise °C Mean ± S.E.	P.
		Range		
50	Above 38.90	38.90~39.80	1.32 ± 0.03	>0.05
79	Below 38.89	37.60~38.89	1.33 ± 0.01	

本実験成績から更に、対照体温値が日局VIIに規定されている体温範囲内にあるものと範囲外にあるものとを区分し、それらの発熱性について比較してみたが両者間に有意差は認められなかった (Table 3).

考 察

前報¹⁾で設定した条件に従い、測定開始後3時間目の体温分布について調べた結果、日局VIIに規定されている体温範囲から 69.9% という大きな逸脱率を示した。それはすべて日局VIIの下限以下のものであったが、体重と測定対照体温値の間に一定の関係は認められなかった。

城戸ら³⁾は体重の重いウサギは体温も高く、軽いものは相対的に低体温であるとしている。ところが Tennent ら⁴⁾は体重 2 kg 以下のウサギは特に体重と相関があり、体温は高く、しかも発熱反応は低く個々の変動も大きいと報告している。

また対照体温前1時間内の動揺値と対照体温以後3時間内における動揺値、ならびに対照体温値とその後3時間内の動揺値との関係について検討したところ、それぞれの間に一定の関係は認められなかった。

北川ら⁵⁾は布巻法を用いた同様の実験で、対照体温とその後3時間内の動揺の間に $r = -0.48$ の相関関係を報告しており、低体温ウサギの使用は危険であるとも考えられる。

一方、対照体温値が日局VIIに規定されている体温範囲内にあるものと範囲外にあるものとの発熱性物質に対する発熱性について比較したが、両者間に有意差は認められず、また得られた対照体温値と発熱性物質に対する発熱度との間にも一定の関係は認められなかった。

浦口ら⁶⁾によると固定により下降した体温はその後の安定時においても発熱性物質に対する発熱反応は非常に鈍化しているとし、Grant⁷⁾も同様の報告をしている。ところが Tennent⁴⁾、Molitor⁸⁾らは低い対照体温を示すウサギは高い対照体温のものより発熱性物質に対する発熱反応が大きいとして、対照体温と発熱反応の間に負の相関 $r = -0.345$ を報告しているが、浦口らの報告はウサギの四肢を縛りつけるような固定法を用いており、われわれの固定法と比べてかなりの負荷を与えるものと考えられる。

本実験成績はこれらいづれの報告とも異なる。また第1報²⁾では本測定法が布巻法より発熱性が高いという結果を得ており、上述動揺の点とを考えあわせて、本実験条件下においては、日局VIIに規定されている体温範囲を逸脱した対照体温を示すウサギであっても、

それが 38.0° 以上であるならば発熱性物質試験に使用できるものとする。

結 論

電氣的ウサギ体温測定法について、発熱性物質試験への応用の面から検討した結果、局方規定の体温範囲の下限を逸脱するウサギが多いけれども発熱性物質試験に応用可能であると考えられる。

文 献

- 1) 田中 悟, 桑村 司, 上田瑞穂, 川島邦夫, 中浦 楨介, 大森義仁: 衛生試験報, **84**, 39 (1966)
- 2) 桑村 司, 武藤幸子, 重松瑞穂: 衛生試験報, **82**, 59 (1964)
- 3) 城戸良之助, 沢田 享, 前川秀幸, 浅野長一郎: 塩野義研究所年報, **6**, 221 (1956)
- 4) D. M. Tennent, W. H. Ott: *Analyst.*, **77**, 643 (1952)

- 5) 北川純男, 川崎浩之進: 衛生試験報, **76**, 197 (1958)
- 6) 浦口健二, 森 純伸, 酒井 豊, 伊藤 宏: 日本薬理誌, **53**, 579 (1957)
- 7) R. Grant: *Am. J. Physiol.*, **160**, 285 (1950)
- 8) H. Molitor, M. Gundel, S. Kuna, W. H. Ott: *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, **35**, 356 (1946)

Summary

Fundamental observations were carried out on Pyrogen test with electrical thermometer.

The mean control temperature obtained after 3 hrs. restriction was 38.69°C with the standard deviation of $\pm 0.39^\circ\text{C}$ in 393 rabbits.

No relation was observed between control temperature level and body weight, temperature fluctuation within 3 hrs. or sensitivity to injected Pyrogen.

(昭和41年6月10日受付)

発熱性物質試験法に関する研究 (第5報)

注射用蒸留水の発熱性物質試験について (2)

上田瑞穂・桑村 司・田中 悟
川島邦夫・中浦楨介・大森義仁

Studies on the Pyrogen Test. V *Pyrogen Test of Water for Injection. (2)*

Mizuho UEDA, Tsukasa KUWAMURA, Satoru TANAKA,
Kunio KAWASHIMA, Shinsuke NAKAURA and Yoshihito ŌMORI

前報¹⁾において、注射用蒸留水と生理食塩液の1回注射の場合について、体温変化と発熱性物質に対する感受性の面から検討を加えたが、今回は前報の実験において、蒸留水注射群にのみ血尿が見られたことに注目し、蒸留水注射が血液に及ぼす影響を調べ、さらに溶血の度合をヘモグロビンの代謝物の排泄量の測定から検討し、それらの点から等張にする必要があるか否かを検討することと、さらに反復注射による生体への影響を血液成分の変化から検討し、あわせてその後の体温変化および発熱性物質に対する感受性につき検討した。

その結果、前報と同様、等張としなければならぬ積極的意義は見出せなかった。

実 験 方 法

体温測定法、使用した注射液、実験に供したウサギは前報に準じ、血液成分および尿中ウロビリン体測定の実験では各群2~4例、体温測定実験では5~6例、発熱性物質に対する感受性実験では10~14例を用いた。また、発熱性を調べるために用いた発熱性物質は腸チフスパラチフス混合ワクチン(北里研究所)を蒸留水注射群では蒸留水で、生理食塩液注射群では生理食塩液で1000倍に希釈したものを用いた。投与量は10 ml/kgとし、ウサギの耳静脈内に注射し、蒸留水注射の際は1 mlを5秒以上のゆっくりした速度で注射した。餌は体温測定をする実験の場合には与えなかった。血色素量の測定はシアンメトヘモグロビン法²⁾、Ht値は毛細管法³⁾、尿中ウロビリン体の定量はWatsonの精密法⁴⁾を用いた。ここで測定したヘモグロビンの代謝物のひとつであるウロビリン体は、尿中に排泄され

る量より尿中にステルコビリソとして排泄される方ははるかに大であるといわれているが, われわれの実験では尿の 24 時間値を得るのが困難であるため尿中のウロビリソのみを測定した。赤血球抵抗値の測定はつぎのごとくした。すなわち, 被検血液を生理食塩液で洗い, その血球の一定量を 0.34~0.64% の 0.02% 間隔の各濃度の食塩液の一定量に加え混合して, 1.5~2 時間室温に放置後遠沈し, 溶血した上清をオートアナライザー (Technicon Instrument 社) を用い 550 m μ のフィルターを用いて吸光度を測定後, 溶血度 0 から全溶血までの間を 100% とし, その 50% 溶血時の食塩液濃度で抵抗値を表わした。

実験成績

1) 1 回注射時の血液成分および尿中ウロビリソ体の変化

注射用蒸留水を静注すると, 溶血が起り血尿が見られる。そこで, 蒸留水注射後経時的に血液成分と尿中ウロビリソ体の変化を調べた。対照群には生理食塩液を注射した。

結果は Fig. 1 に示す通り血液成分では Ht 値において, 注射後 24 時間値に低下が見られた以外, 他の測定項目である色素量, 赤血球数, 網状赤血球, 尿中ウロビリソ体には大きな変化は見られなかった。

つぎに蒸留水注射後の血尿の発現までに要する時間とその持続および血液成分との関係, ならびにウロビリソ体の排泄量を知るために手術ウサギを用いて経時的に観察した。手術はウサギの下腹部を開き釣鐘型カニューレを膀胱に挿入し, このカニューレからビニール管を通して持続的に採尿できるようにした。尿量をほぼ一定とするため排尿量だけの水を採尿直後に経口投与した。血尿は肉眼的に蒸留水注射後 15 分以内に見られ, 12 時間位で見られなくなった。Fig. 2 に示すごとく, シアンメトヘモグロビン法で尿中色素量を測定してみると 1 時間位で最高値を示し, 12 時間位でほぼ注射前の値に戻った。色素量と Ht 値はそれと対照的傾向を示し, 1 時間に最低となり, 3 時間位で元に戻した。

2) 反復注射の血液成分および尿中ウロビリソ体に対する影響

発熱性物質試験に用いるウサギは反復使用が認められている。また, 試験に用いる間隔は, 日局 VII²⁾ では「休養期間はできるだけ長くし」, 米局³⁾, 国際局⁴⁾ では「48 時間以上の休養期間をおくべし」と規定しているの, それに従い 48 時間間

隔および 72 時間間隔でそれぞれ 4 回反復注射し, 反復注射の影響を検討した。ここではさらに, 網状球の抵抗が成熟赤血球に比し高いといわれていることから, 検査項目に赤血球抵抗値を加えた。48 時間, 72

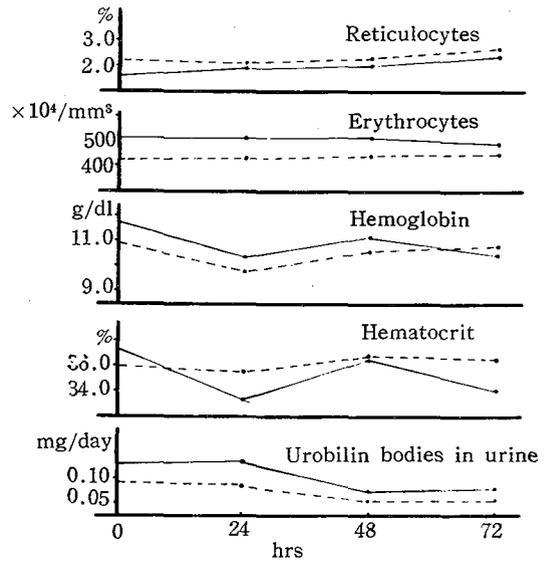


Fig. 1. Effect of single i. v. administration of Water for Injection on blood and urine components in normal rabbits
— Water for Inj Physiol. saline

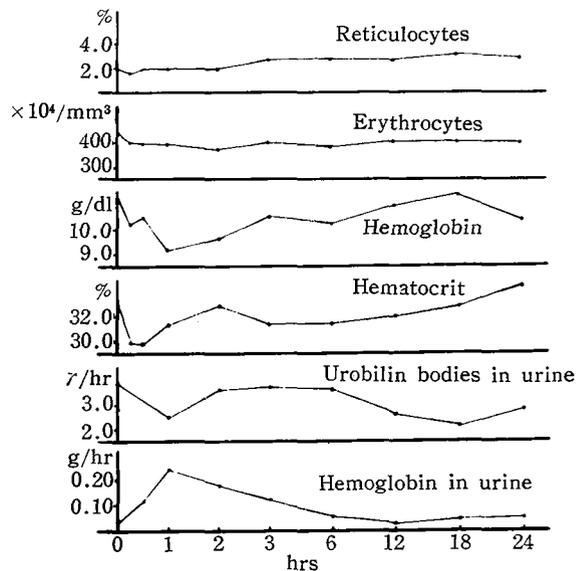


Fig. 2. Effect of single i. v. administration of Water for Inj. on blood & urine components in catheterized rabbits

時間間隔とも、Fig. 3 に示すように、網状球は注射回数が増すに従い対照群との間に明らかな差が見られたが赤血球抵抗値にはこのような傾向は観察されなかった。その他では、血色素量と Ht 値において実験群の値にやや漸減傾向が見られた他は変化は見られなかった。また全実験を通して、体重の減少は見られなかった。

3) 注射用蒸留水反復注射時の体温変化および発熱性物質に対する感受性

前項と同様、48, 72 時間間隔で 4 回反復注射を行な

い、正常体温変化を測定した後、おのおのに発熱性物質を投与して発熱状態を観察した。両実験とも、正常体温変化では、注射回数が増しても、実験群、対照群間に大差は認められなかったが、全体的に注射回数が重なるにつれ、体温水準の上昇が観察された。これは田中ら⁹⁾が報告している固定の慣れによるものと思われる (Fig. 4)。

蒸留水反復注射後の発熱性について検討した結果は Fig. 5 に示す通りで、特に著しい差異は認められなかった。

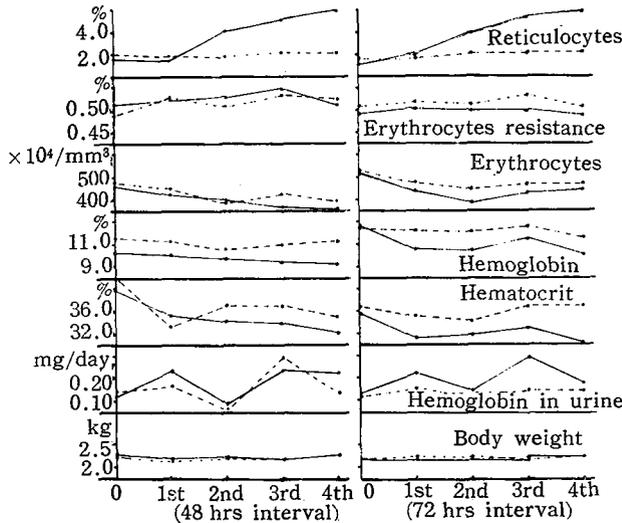


Fig. 3. Effect of repeated (4 at 48 hr. & 72 hr. interval) i. v. administration of Water for Inj. on blood & urine components in normal rabbits
 — Water for Inj Physiol. saline

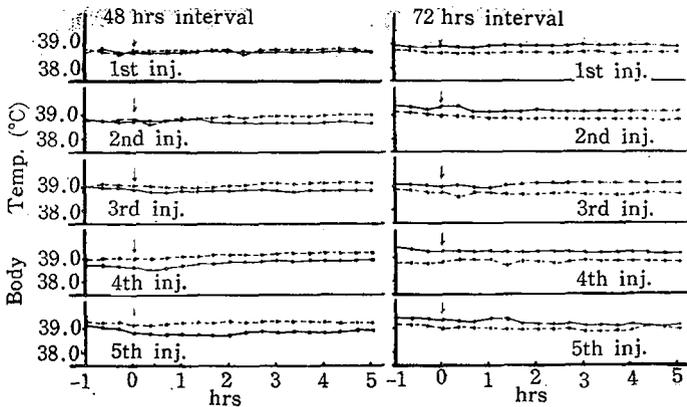


Fig. 4. Effect of repeated (5 at 48 hr. & 72 hr. interval) i. v. administration of Water for Injection on body temperature in rabbits
 — Water for Inj Physiol. saline

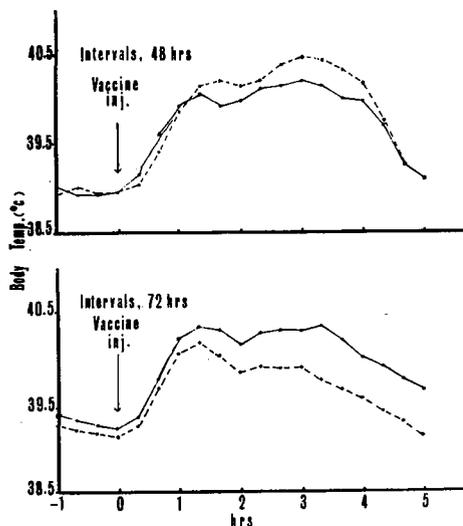


Fig. 5. Fever response of the rabbits to the typhoid vaccine after repeated treatment with Water for Injection
 — Water for Inj Physiol. saline

考 察

発熱性物質試験を行なう際、検体を空气中に曝す時間が長ければ長いほど、またその間に行なう操作が入れば入るほど、外部からの発熱性物質の汚染を受ける可能性は大きくなる。故に、検体の扱いは出来るだけ短時間で、しかも操作が簡単であることが望ましい。この主旨からすれば、注射用蒸留水は等張操作を加えないで試験の方がよいわけである。しかし、一方低張溶液は動物の生理的状態を乱すという面を持つ。この点につき、蒸留水1回注射時については体温変化、発熱性の両面から先に検討し、この面からは、等張とする必要性は認められなかった。蒸留水を静注すると明らかに溶血が起り、さらに血尿まで現われる。このことは生体、特に血液に大きな影響があったことを示すものである。この状態が持続するものならば試験の障害となる恐れがある。そこで、血液成分の変化を経時的に追い、さらにこの際の溶血度が肝における処理能力以下にあるか否かをも代謝物の測定から検討した。

蒸留水注射による溶血については、下田⁹⁾が100~150 mlのごとき大量を1回注射した時、および長期間連続反復注射(20 mlを20日間)をした場合、赤血球減少、網状球増加、またそれにつれて赤血球抵抗の増強が見られることを報告している。

本実験では、発熱性物質試験と同じ条件である10 ml/kgを用い、反復注射の際は48時間または72時

間の休養期間を置いた。

結果は、反復注射をしたとき、網状球に漸増傾向が認められた以外、ほかに大きな変化は認められなかった。

前述の下田は反復注射時には15%にも及ぶ網状球の増加を認めているが、本実験では4回反復注射後も最高6%にとどまり、その際の抵抗値にも差が認められなかったことは、網状球の増加率が赤血球抵抗値に影響を与える程のものではないことを意味するものと思われる。また、尿中ウロビリネ体は溶血性貧血の場合、人では増加するといわれているが、ウサギにおける本実験では蒸留水注射群の尿中ウロビリネ体の増加は観察されなかった。この程度の溶血では動物のHb代謝の効率が良く肝臓の処理能力下にあるものと思われる。つぎに蒸留水注射が動物に与える影響を体温について考えねばならない。蒸留水反復注射により組織破壊が起り、それにより生じた内因性ピロジェン¹⁰⁾により耐性が生じ、発熱性が抑えられ発熱性物質の検出を悪くすることが考えられる。そこで、反復注射を行なってその間の体温動揺および発熱性物質に対する発熱性について検討した。体温動揺には実験群、対照群間に蒸留水の影響と思われる差は認められなかった。発熱性については、懸念された耐性現象は認められず、対照の生理食塩液注射群との間に特に著しい差は認められなかった。

以上の検討から、1回使用は勿論、48時間間隔以上で反復使用を行っても、試験遂行上の障害とはならないと考える。

結 論

蒸留水注射で大きな影響が現われると思われる2, 3の血液成分、尿中ウロビリネ体の観察ならびに蒸留水反復注射時の体温変化、発熱性物質に対する感受性について検討し、つぎの結論を得た。

- 1) 1回注射において、血尿は起すが、血液に対する影響は24時間後にはほとんどなくなり、溶血状態は12時間位で回復した。
- 2) 反復注射でも網状赤血球の増加以外は大きな変化は認められなかった。また、この網状球の増加程度は赤血球抵抗値に影響を与えなかった。
- 3) 反復注射をした場合、その際の体温動揺は対照群との間に差はなく、発熱性物質に対する感受性も対照群、実験群間に著しい差は認められなかった。

文 献

- 1) 桑村 司, 武藤幸子, 重松瑞穂: 衛生試報, 82,

- 63 (1964)
- 2) D.L. Drabkin: *Medical Physics.*, **2**, 1072(1950)
(臨床検査法提要より)
 - 3) Mc Govern et al: *New England J. Med.*,
253, 308 (1955) (臨床検査法提要より)
 - 4) Watson: *Am. J. Clin. Path.*, **14**, 598 (1944)
(臨床検査法提要より)
 - 5) 第7改正日本薬局方第1部解説書, (1961), 広川
書店
 - 6) *U. S. P.*, **17**, 863 (1965)
 - 7) *I. P.*, Vol. I, **2**, 238 (1955)
 - 8) 田中 悟, 桑村 司, 上田瑞穂, 川島邦夫, 中浦
横介, 大森義仁: *衛生試報*, **84**, 39 (1966)
 - 9) 下田武司: *日本生理誌*, **19**, 103 (1957)
 - 10) E. Atkins: *Physiol. Rev.* **40**, 580 (1960)

Summary

The present report dealt with hematological

changes, variations of urobilin bodies in urine and sensitivity to pyrogen in rabbits after single or repeated i. v. administration of Water for Injection.

No marked changes were observed in erythrocyte counts, hemoglobin, hematocrit, erythrocyte resistance and urobilin bodies, except the gradual increase of reticulocyte counts recognized during the repeated administration.

There were no significant differences in their body temperature variations between repeated administration of Water for Injection and physiological saline served as control.

The susceptibility to pyrogen of the rabbit after the repeated administration of Water for Injection was comparable to that of the control.

(昭和41年6月10日受付)

国立衛生試験所標準品（日本薬局方標準品）酢酸コルチゾン標準品、
ヒドロコルチゾン標準品およびシアノコバラミン標準品について

長 沢 佳 熊・越村榮之助・川村次良
木 島 敬 二・玉野美矢子

*Japanese Pharmacopoeia Standard "Cortisone Acetate Standard",
"Hydrocortisone Standard" and "Cyanocobalamin Standard"*

Kakuma NAGASAWA, Einosuke KOSHIMURA, Jirō Kawamura,
Keiji KIJIMA and Miyako TAMANO

日本薬局方酢酸コルチゾン、同錠、水性懸濁注射液、
日本薬局方ヒドロコルチゾン、同錠の確認試験および
日本薬局方シアノコバラミン、同注射液の定量法に用
いられる標準品として、国立衛生試験所標準品酢酸コ
ルチゾン標準品、ヒドロコルチゾン標準品およびシア
ノコバラミ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、応用電気自動旋光計 MP-1
T 型、日立分光光度計 EPU-2 A 型、日立自記分光光
度計 EPS-2 型、日本分光赤外分光光度計 DS-301 型

酢酸コルチゾン標準品

外 観 白色結晶性の粉末

融 点 約 243° (分解) (未乾燥)

240~243° (分解) (減圧、五酸化リン、3 時間乾
燥後)

約 237° (分解) (105°, 3 時間乾燥後)

241~244° (105°, 3 時間乾燥後デシケーターに
入れないで 1 週間放置)

旋光度 $[\alpha]_{589}^{20}$: +213° (乾燥後、0.1 g, ジオキサ
ン, 10 ml, 100 mm)

吸光度 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (239 m μ): 394 (乾燥後、0.01 g, メ
タノール, 1000 ml, 10 mm)

なお、U. S. P. 標準品の測定値は 394 であった。
乾燥減量 0.24% (0.4 g 105°, 3 時間)

ろ紙クロマトグラフ

U. S. P. XVII 酢酸コルチゾンの Related for-
eign steroids の項によって U. S. P. XVII For-
eign steroids test を行なうとき、これに適合す
る。

赤外吸収スペクトル Fig. 1. (KBr 錠剤法)

ヒドロコルチゾン標準品

外 観 白色結晶性の粉末

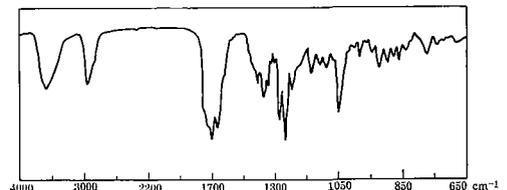


Fig. 1. Japanese Pharmacopoeia (J. P.)
Standard of Cortisone Acetate

融 点 213~220° (分解) (未乾燥)

212~215° (分解) (減圧、五酸化リン、3 時間乾
燥後)

192~194° (分解) (105°, 3 時間乾燥後)

218~220° (分解) (105°, 3 時間乾燥後デシケー
ターに入れなくて 1 週間放置)

旋光度 $[\alpha]_{589}^{20}$: +154° (乾燥後、0.1 g, ジオキサ
ン, 10 ml, 100 mm)

吸光度 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (241 m μ): 450 (乾燥後、0.01 g,
メタノール, 1000 ml, 10 mm)

なお、U. S. P. 標準品の測定値は 450 であった。
乾燥減量 0.13% (0.6 g, 105°, 3 時間)

ろ紙クロマトグラフ

U. S. P. XVII ヒドロコルチゾンの Related
foreign steroids の項によって U. S. P. XVII
Foreign steroids test を行なうとき、これに適
合する。

赤外吸収スペクトル Fig. 2. (KBr 錠剤法)

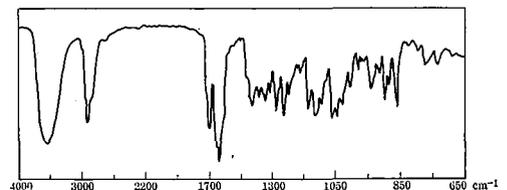


Fig. 2. J. P. Standard of Hydrocortisone

シアノコバラミン標準品

外観 暗赤色結晶性の粉末
ブソイドシアノコバラミン

日局 VII シアノコバラミンの純度試験に適合する。

吸光度 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (361 m μ): 208 (乾燥後, 0.02 g, 水, 100 ml, 10 mm)

なお, 国際標準品および U. S. P. 標準品の測定値は, ともに 206 であった。

E_{361}/E_{278} : 1.86 (同上)

E_{361}/E_{550} : 3.36 (同上)

乾燥減量 7.1% (0.02 g, 減圧, 五酸化リン, 4時

間)

赤外吸収スペクトル Fig. 3. (KBr 錠剤法)

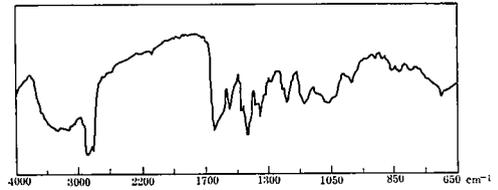


Fig. 3. J. P. Standard of Cyanocobalamin

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

尿中麻薬の検出について (第5報)

大野 昌子・朝比奈 晴世

Detection of Narcotic Drugs in Biological Fluid. V.

Masako Ōno and Haruyo ASAHINA

中毒者尿から麻薬を抽出し, 確認するため, ヘロイン中毒者およびあへん吸煙者の尿についてこれまでに確立した方法を用い, とくに検出, 確認法に重点をおいて追試し, 検討を加えた。

実験材料, 方法, および結果

I. 尿の前処理 中毒者尿は pH を測定したのち, 塩酸酸性で加水分解する¹⁾。

われわれが取扱ったヘロイン中毒者の1回の尿量は20~300 ml, pH は 5.3~9.2 の広範囲にわたり, またあへん中毒者尿では尿量 25~132 ml, pH 5.3~7.0 で, 尿量, pH いずれについても中毒者に特異性が認められなかった。新たに得られた試料の尿量, pH を第1表に示す。

第 1 表

試料	尿量	pH
A	101.5 ml	6.7
B	20.0	5.3
C	132.0	5.3
一般人尿	92~310	4.7~8.0.

A, B: ヘロイン中毒者尿, タバコ喫煙者

C: あへん吸煙者尿, タバコ喫煙者

前記試料 A, C 各 50 ml ずつを塩酸で加水分解し(それぞれ A-1, C-1 とする), また別に A, C 各 50

ml ずつ, B は全量を塩酸酸性とし(それぞれ A-2, B-2, C-2 とする), それぞれつぎの操作に移る。

II. あへんの副アルカロイドおよび妨害物質の分離と検出

(1) 試料 C-1, C-2 をクロロホルムと振り混ぜ, 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が(クロマトグラフィーの条件は(2)の場合と同じ), テバイン, パパベリン, ノスカピンは検出されなかった。すなわちこれらあへんの副アルカロイド, とくにあへん中ではコデインよりも含量の高いノスカピンが認められず, 後述のようにコデインが検出された。

スポットの確認には, 塩化白金ヨウ化カリウム溶液を噴霧する方法のほか, この溶液を噴霧後さらにアンモニア蒸気にさらしたのち, けい光の有無を検する方法, あるいは展開後の薄層をヨウ素蒸気にさらし, けい光の有無を検する方法(後述)を用いた。ノスカピンは, このけい光反応に鋭敏である。

(2) A-1, A-2, B-2 および(1)のクロロホルム抽出操作後の C-1, C-2 を水酸化ナトリウムのアルカリ性とし, クロロホルムを用いて抽出する。

抽出物は塩化白金ヨウ化カリウム溶液によるスポットテストでいずれも呈色し, 薄層クロマトグラフィーを行なった結果は第2表のように, いずれからもニコ

チンに相当するスポットと, C-1, C-2 ではこのほかにコデインに相当するスポットが認められた。

第 2 表

試料	Rf 値	
	I	II
A-1, -2	0.42	0.26
B-2	0.42	0.26
C-1, -2	0.17, 0.42	0.21, 0.26
対照ニコチン	0.42	0.26
コデイン	0.16	0.21
モルヒネ	0.09	0.07

発色剤: 塩化白金ヨウ化カリウム液

展開剤 I: クロロホルム:アセトン:メタノール = 5:4:1

II: ベンゼン:メタノール = 9:1

コデインの確認には, C-1, -2 のコデインに相当するスポットをエタノールで溶出し,

(a) エタノール蒸発残留物に, 亜セレン酸硫酸試液 (日局 VII) による呈色反応を試み, コデインと同じ緑色が得られたが

(b) エタノール抽出物について水素炎イオン化ガスクロマトグラフィー²⁾ および紫外部吸収スペクトル測定を行なった結果では, いずれもコデインの確認は困難であった。

III. モルヒネの検出

(1), (2) の操作後, 各試料についてこれまでの方法³⁾ に従い, モルヒネの抽出を試みた。モルヒネのフラクション中, 塩化白金ヨウ化カリウム溶液によるスポットテストで呈色するのは C-1, -2 だけであり, 薄層クロマトグラフィーによる Rf 値を第3表に示す。

第 3 表

試料	Rf 値	
	I	II
C-1, -2	0.10	0.07
対照モルヒネ	0.09	0.07
// ヘロイン	0.36	—

展開剤, 発色剤: 第2表と同じ

モルヒネの確認は, スポットをエタノールで抽出し, 紫外部吸収測定法によった。C-1, -2 では, モル

ヒネと同じ λ_{max} 287.5 μ , λ_{min} 260.5 μ が得られた。

また試料展開後の薄層をヨウ素蒸気にさらすか, あるいは塩化白金ヨウ化カリウム溶液噴霧後, アンモニア蒸気にさらし, 短波長の紫外線 (253.6 μ) を照射するとモルヒネがけい光を発する性質を利用して確認する。これは有用, 簡便な方法で, あへんのおもなアルカロイドではノスカピンにみられる。C-1, -2 のスポットは, いずれも本法でけい光が認められた。

モルヒネのろ紙クロマトグラムについて本法を行ない, けい光光度計でそのけい光を測定することにより定量できる可能性を認めたが, 薄層クロマトへの応用, 尿中モルヒネへの適用は今後の研究にまたなければならぬ。

B-2 は全操作後の水層を塩酸で中和し, さらに 1/5 量の塩酸を加えて加水分解したのち順次前記同様の操作を繰り返えし, 各フラクションの塩化白金ヨウ化カリウム溶液によるスポットテストを試みたところ, 操作 (2) の抽出物だけに呈色が認められた。この呈色物質は薄層クロマトグラフィーでニコチンと同一の Rf 値を示した。しかしこれが加水分解で生じたニコチンであるかどうかについては, 量不足のため確認できなかった。

試料 C の実験に使用したのこり 30 ml について, イオン交換樹脂法⁴⁾ で結合型モルヒネの検出を試みたが, 認められなかった。

考 察

あへん吸煙者の尿からモルヒネの検出されることは十分予想され, 当然のことであるが, あへん中でモルヒネの約 1/3, あるいはそれ以下の量で, また体内で一部モルヒネに変わるといわれるコデインが同時に検出されたことは, あへん中に約 10% 含まれるノスカピンが全く検出されなかったこととともに注目に値すると思われる。

わが国ではあへん吸煙の事例は少ないが, あへん各成分の体内代謝を検討する前に, 吸煙により体内にはいるあへんアルカロイドの割合の変化を知ることが重要で, ヘロインがタバコとともに喫煙される場合とあわせ, 今後の検討を要する。

ヘロイン中毒者の尿からは, ヘロインあるいは摂取されたヘロインに基づくモルヒネとその誘導体のいずれも検出されなかった。これまで明らかに禁断症状のみられた中毒者の尿から麻薬の検出されないことが多く, 中毒者の尿採取時と最終ヘロイン使用時とのあいだの時間について知らされることは少なく, 正確に知ることも實際上できず, 麻薬の尿中排泄が時間と

関係があれば、中毒者尿からモルヒネの検出される事例の割合を推定することは全く意味がない。

モルヒネのけい光による検出法は鋭敏、簡便で、微量モルヒネの確認、定量に利用しうるといえる。

文 献

1) 大野昌子, 朝比奈晴世: 衛生試験報, 82, 47

(1964)

2) 大野昌子, 朝比奈晴世: 衛生試験報, 83, 13
(1965)

3), 4) 大野昌子, 朝比奈晴世: 衛生試験報, 81, 26
(1963)

(昭和41年6月10日受付)

大麻の確認法, 顕微鏡的観察

朝比奈晴世・高橋一徳

Microscopic Identification of Cannabis Leaves

Haruyo ASAHINA and Kazunori TAKAHASHI

従来わが国における大麻の不正取引はヘロインなどの麻薬に比べると少なく、わずかに米軍基地周辺に見られるにすぎなかった。しかし最近ジャズ演奏家、外国貨物船の船員らが自己使用のため、大麻をわが国に持ちこむ事例が増加している。

昨年インド船から実際にはタバコと糖蜜との混合物であったが、大麻樹脂によく類似したものが押収され、大麻と鑑定されたため裁判上問題となった事件があった。

大麻を鑑定する場合、大麻に含まれている成分に基づく呈色反応と、その組織的特徴¹⁾を顕微鏡によって確認する方法とを総合して行なっているが、呈色反応が十分陽性でないとき大麻の組織的特徴を確認することが非常に重要になってくる。われわれはアサおよびその同属植物(カラハナソウ, カナムグラ, ホップ, クワなど)、また捜査のときに押収されるおそれのあるタバコ, チャなどについても組織的特徴を明確にし、大麻を他の植物から容易に区別できたので報告する。

実験材料および方法

アサ *Cannabis sativa* L. (*Cannabinaceae*)

カラハナソウ *Humulus lupulus* L. var. *cordifolius* Maxim. (*Cannabinaceae*)

カナムグラ *Humulus japonicus* Sieb. et Zucc.
(*Cannabinaceae*)

ホップ *Humulus lupulus* L. (*Cannabinaceae*)

クワ *Morus bombycis* Koidzumi (*Moraceae*)

タバコ *Nicotiana tabacum* L. (*Solanaceae*)

チャ *Thea sinensis* L. (*Theaceae*)

上記試料の葉の一部を薄切し、その切片をスライドガラス上へのせ、抱水クロラル溶液(抱水クロラル: 水 = 5:2)を1滴落して、カバーガラスを掛け、

倍率100倍および400倍で観察した。

観察結果および考察

アサ Fig. 1 に示すように葉の上皮に、先端がすどくとがり、基部のふくらんだ剛毛、柵状組織中に比較的多くの二段に並んだしゅう酸カルシウムの集晶、および下皮に非常に沢山の細長い単細胞の剛毛などが見られる。また Fig. 2 によって上皮の剛毛の基部に鐘乳体、Fig. 3 によって下皮の剛毛の間に腺毛を見ることができる。

カラハナソウ Fig. 4 に示すように葉の上皮にアサの剛毛によく類似した剛毛および下皮に細長い単細胞の剛毛が見られるが、その数はアサに比べると少なく、また Fig. 5 のごとく上皮の剛毛の基部に鐘乳体を認めることができず、アサと容易に区別できる。

カナムグラ Fig. 6 に示すように葉の上皮にアサの剛毛によく類似した剛毛および下皮に先端のすどくと曲った細長い単細胞の剛毛と先端がまっすぐにとがり、基部のふくらんだ剛毛の二種類を見ることができる。しかしアサの下皮には細長い剛毛はあるが、このような二種類の剛毛はなくアサと容易に区別できる。また Fig. 7 によって上皮の剛毛の基部に鐘乳体、Fig. 8 によって下皮の剛毛の間に腺毛を見ることができる。

ホップ Fig. 9 に示すように葉の上皮にアサによく類似した剛毛と下皮にこまかいとげ状の突起が沢山あるのが見られるが、アサにはこのとげ状の突起がないので容易に区別できる。

クワ Fig. 10 に示すように葉の上皮に剛毛が見られるが、アサのような剛毛の形態を示さずまた下皮に剛毛はなくアサと容易に区別できる。

タバコ Fig. 11 に示すように葉の上皮および下

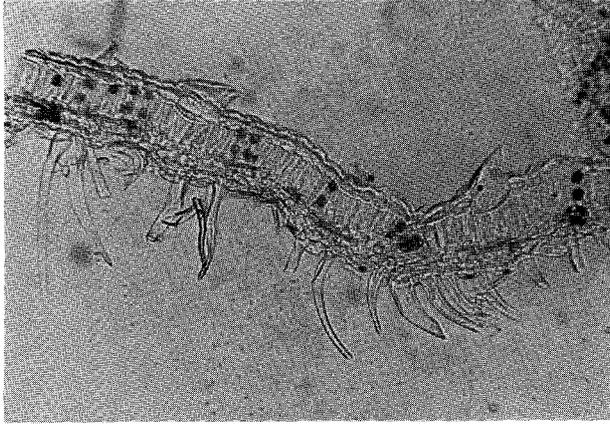


Fig. 1. *Cannabis sativa* L.
ア サ

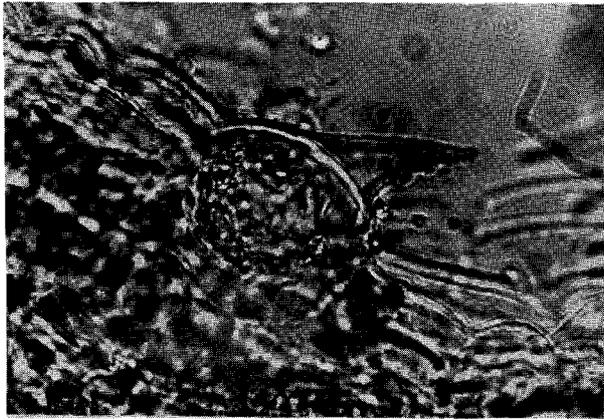


Fig. 2. *Cannabis sativa* L.
ア サ

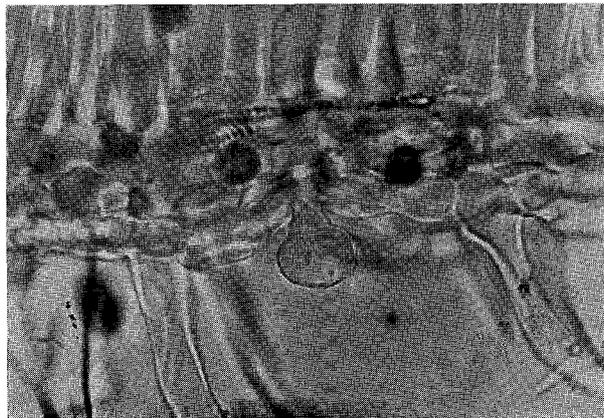


Fig. 3. *Cannabis sativa* L.
ア サ

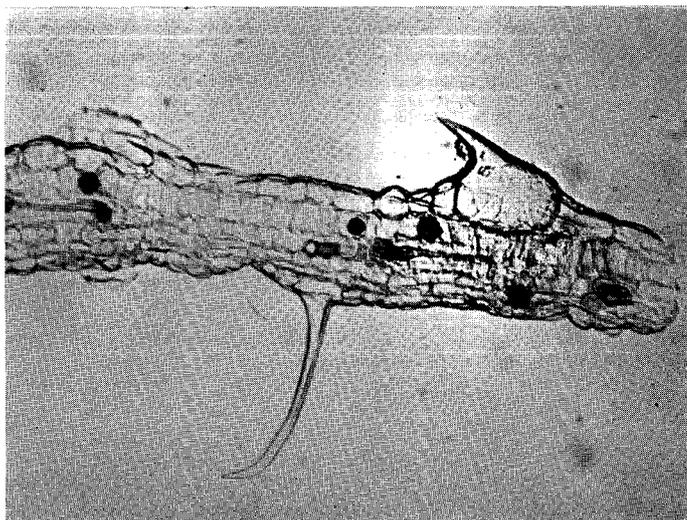


Fig. 4. *Humulus lupulus* L. var. *cordifolius* Maxim.
カラハナノウ

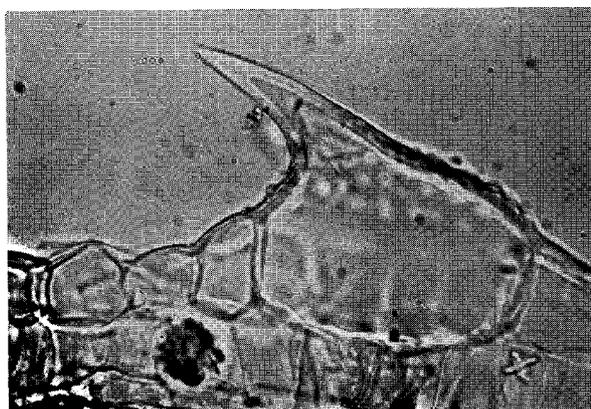


Fig. 5. *Humulus lupulus* L. var. *cordifolius* Maxim.
カラハナノウ

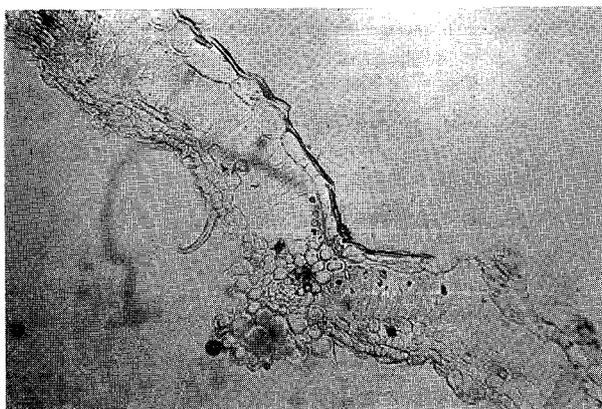


Fig. 6. *Humulus japonicus* Sieb. et Zucc.
カナムグラ

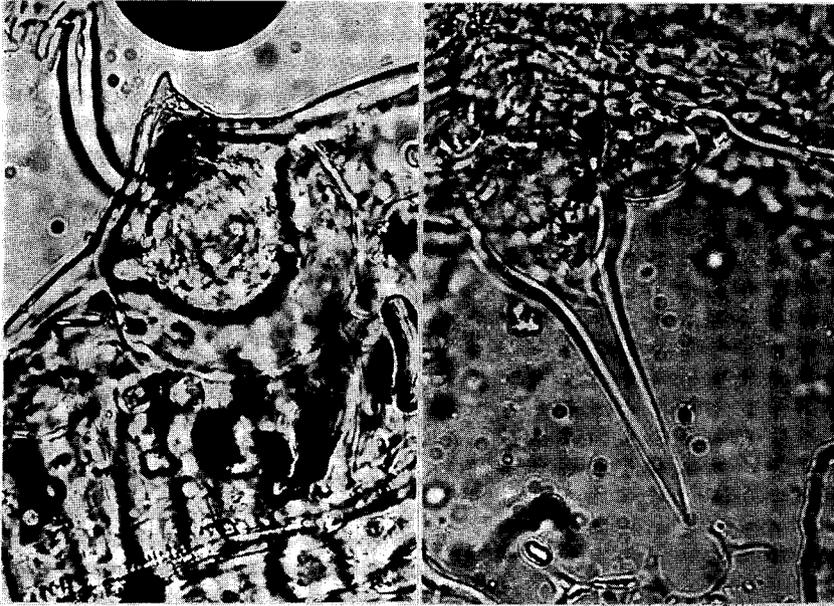


Fig. 7. *Humulus japonicus* Sieb. et Zucc.
カナムグラ

Fig. 8. *Humulus japonicus* Sieb. et Zucc.
カナムグラ

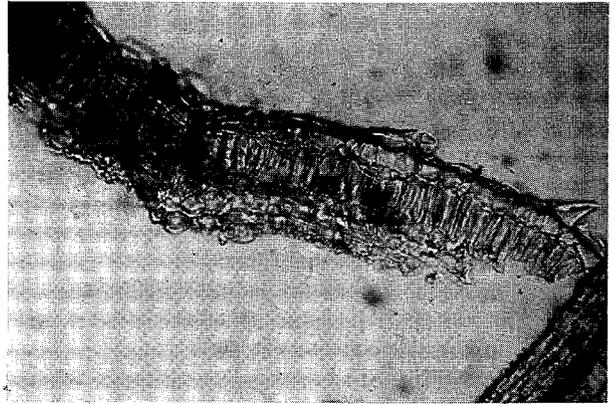


Fig. 9. *Humulus lupulus* L.
ホップ

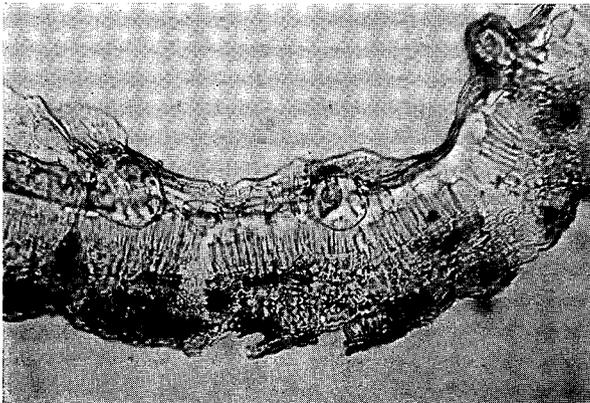


Fig. 10. *Morus bombycis* Koidzumi
クワ



Fig. 11. *Nicotiana tabacum* L.
タバコ

皮に節毛が見られるが、アサにある単細胞の剛毛は見られないため容易に区別できる。

チャ Fig. 12 に示すように上皮および下皮に剛毛は見られず、アサと容易に区別できる。

また大麻樹脂(チャラス)においても上皮および下皮の剛毛の破片を見ることができる。また大麻樹脂によく類似したタバコと糖蜜の混合物にはアサの特徴は見られず、ただタバコの特徴である節毛の破片を見ただけで、このような樹脂状のものについても容易に大麻と区別できる。

以上のような結果からアサがこれらの同属植物と明らかな差を示すために、この組織的特徴を注意して観察するならば、これらの他の植物を大麻と、また大麻を他の植物と誤認することはまずないと考えられる。

文 献

- 1) R. J. Bouquet: *Bulletin on Narcotics*, II, No. 4, 14 (1950).
- 2) The Indian Pharmaceutical Codex, 1953, p. 49

Summary

After the Second World War, the use of cannabis has been current in certain regions in which United States military bases are situated. Recently a few cases of jazz musicians and crew members of foreign merchant ships who brought cannabis into this country for their own uses

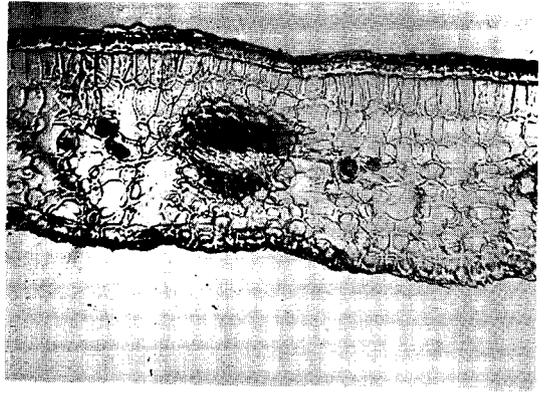


Fig. 12. *Thea sinensis* L.
チャ

has been reported.

Sometimes other plant material and a mixture of tobacco with sugary matters which may resemble cannabis resin were seized at foreign ships. It is therefore necessary to carry out chemical and microscopic tests of cannabis on these seizures. When the chemical tests of cannabis do not give a clear positive reaction, the microscopic one is very useful and helpful.

The following species which are botanically closely related to *Cannabis sativa* L. (*Cannabaceae*) and sometimes are seized erroneously as cannabis are examined microscopically. Cannabis leaves are easily identified by their characteristic botanical features.

Cannabis sativa L. (*Cannabaceae*)

Humulus lupulus L. var. *cordifolius*

Maxim. (*Cannabaceae*)

Humulus japonicus Sieb. et Zucc.

(*Cannabaceae*)

Humulus lupulus L. (*Cannabaceae*)

Morus bombycis Koidzumi (*Moraceae*)

Nicotiana tabacum L. (*Solanaceae*)

Thea sinensis L. (*Theaceae*)

A thin lateral section of the leaf is prepared by a sharp knife and is observed under the microscope with a drop of chloral hydrate reagent (5 : 2).

The characteristic features of the tissue of these plants are described as follows.

In the sample of cannabis leaves (Fig. 1), their characteristics are definitely seen. On the

upper epidermis, there exist rigid and curved hairs with cystoliths at their base (Fig. 2). In the parenchyma, many crystals of calcium oxalate are found to be present in two regular rows. On the lower epidermis there are many long and pointed unicellular covering hairs. Among the hairs, secretory hairs are observed (Fig. 3).

Humulus lupulus L. var. *cordifolius* Maxim. has rigid and curved hairs on the upper epidermis and long hairs on the lower (Fig. 4). The number of hairs are much smaller than cannabis leaves. At the base of hairs on the upper epidermis, there is no cystolith (Fig. 5).

On the upper epidermis of *Humulus japonicus* Sieb. at Zucc., hairs with cystoliths at their base are observed. There are two kinds of hairs, one stout and pointed, the other long, and secretory hairs among them on the lower epidermis but they are very fewer in number than

cannabis (Fig. 6, 7, 8).

Hop, *Humulus lupulus* L., has similar hairs to those of cannabis on the upper epidermis and small thorns on the lower side (Fig. 9). Such thorns are not found in cannabis leaves.

In the leaves of mulberry, *Morus bombycis* Koidzumi (Fig. 10), there is a hair with cystoliths at its base. But it is easily differentiated from that of cannabis. There is no hair on the lower epidermis.

Sometimes, other leaves, such as tobacco and tea are seized erroneously.

Tobacco, *Nicotiana tabacum* L., has multicellular hairs on the both epidermis (Fig. 11). There is no such a multicellular hair in cannabis leaves.

As shown in Fig. 12, there is no hairs on the both epidermis of tea, *Thea sinensis* L.

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

避妊薬中の酢酸フェニール水銀の改良ポーラログラフ定量法

佐藤 寿・島峯 望彦

Improved Polarographic Determination of Phenylmercuric Acetate in Contraceptives

Hisashi SATO and Mochihiko SHIMAMINE

避妊薬中の酢酸フェニール水銀 (P. M. A.) のポーラログラフ定量法については前報¹⁾に報告したが、ある種の製剤については不都合を生じた。そこで電解質をいろいろかえたり、濃度を変化させたものを検討してみた。また製剤中の基剤について個々の吸着の程度を検討した結果、若干の知見を得たのでここに報告する。

実験装置

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 Ω 以下。

実験材料

酢酸フェニール水銀 (mp 149°)

エタノール: ポーラログラフ用通常法²⁾に従って精製した。

ジオキサン: 特級ジオキサン 1500 g に酸化銀 20 g

を加えて、還流冷却器をつけて 10 時間煮沸したのち、デカンテーションにより分離し、新たに溶解した水酸化カリウム 10 g を加えて蒸留し、最後に金属ナトリウム 5 g を加えて二昼夜放置後分留して得た。

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

ゼリー剤用基剤: アラビアゴム, トラガント, セラチン, 寒天, アルギン酸ナトリウム, フノリ。

クリーム剤用基剤: ステアリン酸, グリセリン, セチルアルコール, 脱水ラノリン, トリエタノールアミン。

錠剤用基剤: 炭酸水素ナトリウム, 酒石酸, アルブミン, 乳糖, デンプン, ブドウ糖。

坐剤用基剤: カカオ脂, PEG 400, PEG 1500, PEG 4000。

収斂薬: カリミヨウバン, タンニン酸。

実験方法および結果

a) 各製剤(A~F)に対する電解質の差異による定量値の変動について: 標準液として一例をしめすと1 mM 酢酸フェニル水銀エタノール液 5 ml + 水 5 ml + 1 M 水酸化リチウム液 5 ml → エタノールで全量を 50 ml とする. すなわち P. M. A. 濃度 0.1 mM

(P. M. A. 含量 1.68 mg), 0.1 M LiOH, 80% エタノールということになる. 以下電解質を種々かえ, 溶媒の濃度をかえることによって生ずる変化を見た. なお, 各種製剤については標準液と同様の電解質, 溶媒によって溶解したものをを用いた. 以上にのべた操作により得た標準液および試料液 5 ml に対して 1%ゼラ

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

Sample	Polarographic Method			Chemical Method*** (mg)	Sample	Polarographic Method			Chemical Method (mg)
	-E 1/2* (V)	Wave Height (mm)	Height** (mg)			-E 1/2 (V)	Wave Height (mm)	Height (mg)	
	In 0.1 M LiOH, 0.01% Gelatin-50% Ethanol					In 0.1 M NaOH, 0.01% Gelatin-50% Ethanol			
S	0.90	22.0	1.68	1.68	S	0.90	22.0	1.68	1.68
A	0.52	10.5	0.80	1.57	A + S	0.69	31.0	2.37	3.25
B + S	1.24	33.3	2.54	2.75	B + S	1.27	24.0	1.83	2.75
C	0.95	32.0	2.44	2.70	C + S	0.99	51.6	3.94	4.32
D		trace		1.14	D + S	1.00	25.0	1.91	2.82
E	0.88	19.0	1.45	1.43	E + S	0.96	37.4	2.86	3.04
F	1.26	25.5	1.95	2.04	F + S	1.30	44.5	3.40	4.19
	In 0.1 M LiOH, 0.01% Gelatin-80% Ethanol					In 0.1 M NaNO ₃ , 0.01% Gelatin-50% Ethanol			
S	0.87	23.5	1.68	1.68	S	1.20	20.0	1.68	1.68
A	0.78	25.0	1.78	1.57	A + S	1.09	28.5	2.39	3.25
B + S	1.19	38.0	2.71	2.75	B + S	1.56	29.0	2.44	2.75
C	0.71	32.5	2.32	2.53	C + S	1.21	31.0	2.60	4.33
D	0.96	26.0	1.86	1.14	D + S	1.32	23.0	1.93	2.82
E	0.87	22.0	1.57	1.78	E + S	1.26	35.0	2.94	3.30
F	1.19	46.0	3.28	2.23	F + S	1.50	50.5	4.24	3.95
	In 0.1 M CH ₃ COOH, 0.01% Gelatin-80% Ethanol					In 0.1 M H ₃ PO ₄ , 0.01% Gelatin-80% Ethanol			
S	1.18	24.2	1.68	1.68	S	1.08	22.5	1.68	1.68
A + S	1.10	42.1	2.92	3.25	A	1.02	19.7	1.47	1.52
B + S	1.36	41.9	2.91	2.75	B	1.07	19.0	1.42	1.07
C + S	1.20	51.0	3.54	4.29	C	0.99	22.5	1.68	2.92
D + S	1.30	33.0	2.31	2.82	D	1.18	16.0	1.19	1.14
E + S	1.18	36.5	2.53	2.97	E	1.03	18.0	1.35	1.48
F + S	1.48	77.7	5.39	4.21	F	not measured			1.73
	In 0.1 M CH ₃ COOH, 0.01% 0.1 M LiCl Gelatin-80% Ethanol					In 0.1 M H ₃ PO ₄ , 0.01% Gelatin-50% Ethanol			
S	0.79	26.0	1.68	1.68	S	1.08	19.4	1.68	1.68
A + S	0.90	52.3	3.38	3.25	A	0.92	20.0	1.73	1.52
B + S	1.06	41.5	2.68	2.75	B	1.08	14.7	1.27	1.07
C + S	0.88	68.2	4.41	4.39	C	0.92	25.0	2.17	2.90
D + S	1.14	55.0	3.55	2.82	D	1.15	12.0	1.04	1.14
E + S	1.36	48.5	3.13	3.23	E	0.92	18.7	1.62	1.60
F + S	1.12	69.5	4.49	4.09	F	1.25	35.6	3.08	2.13

Table 1.

Sample	Polarographic Method			Chemical Method*** (mg)	Sample	Polarographic Method			Chemical Method (mg)
	-E 1/2* (V)	Wave (mm)	Height** (mg)			-E 1/2 (V)	Wave (mm)	Height (mg)	
	In 0.1M (CH ₃) ₄ NCl, 0.01% Gelatin-80% Ethanol					In 0.2M H ₃ PO ₄ , 0.01% Gelatin-50% Ethanol			
S	0.95	28.0	1.68	1.68	S	1.06	19.0	1.68	1.68
A+S	1.08	41.7	2.50	3.25	A	0.86	17.7	1.56	1.52
B+S	1.14	40.3	2.42	2.75	B	1.05	16.5	1.46	1.07
C+S	1.02	59.8	3.59	4.33	C	0.92	17.3	1.53	2.57
D+S	1.23	36.4	2.18	2.82	D	1.15	11.5	1.02	1.14
E+S	1.00	49.5	2.97	3.07	E	0.92	15.8	1.40	1.47
F+S	1.18	69.0	4.14	3.87	F	1.22	32.7	2.89	1.73
	In 0.1M (CH ₃) ₄ NCl, 0.01% Gelatin-50% Ethanol					In 0.1M H ₃ PO ₄ , 0.01% Gelatin-50% Dioxane			
S	0.98	26.0	1.68	1.68	S	1.13	24.1	1.68	1.68
A+S	0.98	41.6	2.69	3.25	A	0.91	21.8	1.52	1.52
B+S	1.18	35.1	2.27	2.75	B	1.05	16.3	1.13	1.07
C+S	1.04	52.5	3.39	4.20	C	trace			2.82
D+S	1.17	34.3	2.22	2.82	D	1.11	17.8	1.24	1.14
E+S	1.08	43.5	2.81	3.12	E	1.10	26.1	1.82	2.00
F+S	1.20	64.2	4.15	3.98	F	1.21	29.9	2.08	1.96

S : 0.1 mM P. M. A. Standard (1.68 mg/50 ml),
 A, D: Tablets, B: Jally cone,
 C, E: Jellies, F: Aerosol foam.
 * Half-wave potential of the 2nd. step.
 ** Sens. 0.01 μA/mm, 100 μF.
 *** Official method.

チン液1滴を加え、25±0.5°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、ポーラログラフを行なった。その結果はTable 1.に示す。また特殊な波形はFig. 1に示した。

b) 各基剤に対するP. M. A.の吸着について: 各基剤の性質により、100 mg または 1g (ただしアル

ブミンのみは 10, 50, 100, 200, 300 mg) をとり水 20 ml もしくは ジオキサン 20 ml にとかし、0.1 M H₃PO₃, 0.1 mM P. M. A, 50% Dioxane の溶液 50 ml を製し、試料とした。以上の各試料および標準液 (0.1 mM P. M. A, 0.1 M H₃PO₄-50% Dioxane) に対し、前記と同様ポーラログラフを行なった。そ

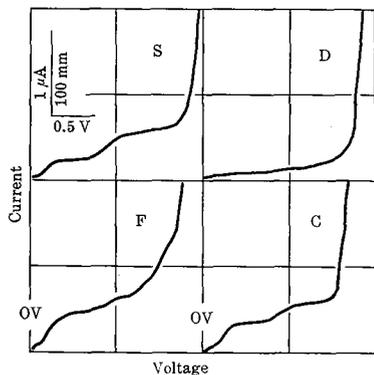


Fig. 1. Polarograms of P. M. A. in contraceptives

S: 0.1 mM P. M. A. Standard in 0.1 M LiOH, 0.01% Gelatin-50% Ethanol
 D: Tablet in 0.1 M LiOH, 0.01% Gelatin-50% Ethanol
 F: Aerosol foam in 0.1 M H₃PO₄, 0.01% Gelatin-80% Ethanol
 C: Jelly in 0.2 M H₃PO₄, 0.01% Gelatin-50% Ethanol
 Sens. 0.01 μA/mm, 100 μF

Table 2. Polarographic behaviors of standard* added various drugs

Drugs	Amounts	-E 1/2** (V)	Wave (mm)	Height** (mg)
Gum (Arabian)	0.1	1.07	24.4	1.68
Tragacanth	"	1.06	22.6	1.58
Gelatin	"	1.07	24.0	1.67
Agar agar	"	1.04	22.4	1.56
Sodium arginate	"	1.05	23.8	1.66
Hunori (Japanese Sea-weeds)	"	0.99	22.8	1.59
Stearic acid	1.0	1.13	27.0	1.88
Glycerin	"	1.13	24.4	1.70
Cetyl alcohol	"	1.17	28.3	1.97
Lanolin (anhydride)	"	not measured		
Triethanolamine	"	1.00	22.8	1.59
{Sodium bicarbonate	"	1.09	23.9	1.67
{Tartaric acid	"			
Albumin	0.01	0.96	24.1	1.68
"	0.05	0.73	18.7	1.23
"	0.1	0.68	15.1	1.05
"	0.2	0.51	5.3	0.35
"	0.3	trace		
Lactose	1.0	1.13	23.4	1.63
Starch	"	1.13	24.0	1.67
Glucose	"	1.13	23.6	1.65
Cacao oil	"	1.14	27.0	1.88
PEG 400	"	1.18	24.0	1.67
PEG 1500	"	1.23	24.5	1.71
PEG 4000	"	1.23	20.5	1.44
Potassium alum	"	1.12	25.9	1.80
Tannic acid	"	not measured		

* 1.13 V, 24.1 mm, 1.68 mg; In 0.1 mM P. M. A. (1.68 mg/50 ml), 0.1 M H₃PO₄, 0.01% Gelatin-50% Dioxane.

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

*** Sens. 0.01 μ A/mm, 100 μ F.

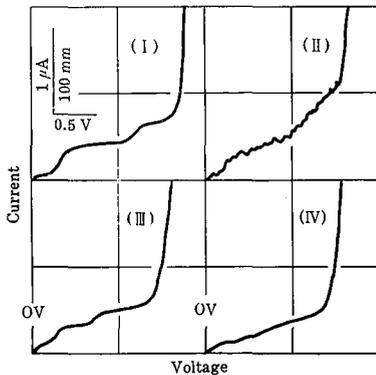


Fig. 2. Polarograms of P. M. A. Standard added various drugs

(I): 0.1 mM P. M. A. Standard in 0.1 M H₃PO₄, 0.01% Gelatin-50% Dioxane

(II): (I)+Lanolin (anhydride) 1 g/50 ml

(III): (I)+Albumin 0.1 g/50 ml

(IV): (I)+Albumin 0.2 g/50 ml

Sens. 0.01 μ A/mm, 100 μ F

の結果を Table 2 にしめす。また特殊な波形は Fig. 2 にしめた。

考 察

一応電解質の濃度は 0.1 M 程度としたが、有機溶媒の濃度は 50% と 80% について検討した。製剤は比較的親水性につられており、酢酸フェニル水銀は有機溶媒の方がとけやすく、50% 程度が理想的である。

電解質は酸性、中性、アルカリ性と三様の薬品を使ったが、酸性のものが比較的好結果を得た。定量に際しては P. M. A. 特有の第 2 段波の波高を測定して行なった。また半波電位 ($-E_{1/2}$) は各製剤中に存在する波形妨害物質に影響されて、多少変動しているが特に泡沫剤 (F) は変動が大きかった。錠剤 (A, D) は電解質にアルカリ性のものを用いた場合、全く定量値が化学的方法のものと相違した。ただしリン酸を用いた場合はほぼ一致した。また親水性坐剤 (B) は電解質にリン酸以外のものを用いた場合、一般に低い値を示した。ゼリー剤 (E) は全般的に値がほぼ一致したが、(C) は全く不可解にも化学的方法による値よりもはるかに低い値をしめし、時には零に等しい場合もあった。これは何か吸着等によりポーラログラフィーにあらわれないものが、化学的分解によるものか、現在検

討中である。(F) は前にものべたごとく、半波電位の変動も激しく、波形も非常に乱れ勝ちで、従って作図もむずかしく、値もばらついた。

基剤の吸着についてはアルブミンが特に顕著であったので、数種の分量について行なった。脱水ラノリンおよびタンニン酸は異常波をしめし、測定不可能であった。またステアリン酸およびセチルアルコールはいずれも不溶性物質が多く、従ってジオキサンの量が少なくなり、実質的には P. M. A. の含量が多くなったために値が多くなったと思われる。残りはおおむね標準値と一致した。目下のところ P. M. A. がアルブミンに吸着されないですむ電解質および有機溶媒をさがし、他のものにも影響をおよぼさないものを研究中である。

本研究に際して、種々御高配いただいた療部部長藤井正道博士、医薬部部長山本展由博士、同部長室柴崎利雄技官の各氏に深謝致します。

文 献

- 1) 佐藤 寿, 島峯彦彦: 衛生試験, 83, 59 (1965)
- 2) 厚生省薬務局製薬課: 殺虫剤指針, p. 421 (1963), 日本薬業新聞社

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

衛生材料の全反射赤外スペクトル

伊 東 宏・大 場 琢 磨

Attenuated Totale Reflection Infrared Spectra of Surgical Dressings.

Hiroshi Itō and Takuma Ōba

衛生材料として脱脂綿は多量に使用されていたが、近年吸収紙(紙綿)が次第に多く用いられ脱脂綿の需要が減少する傾向がある。また医薬部外品のパット、テックス類の材料として綿状パルプ、レーヨンスタープル綿、最近では、植物繊維の繊維構造の一部をカルボキシメチルエーテルのナトリウム塩としたものを綿状としたカルボキシメチルセルロースナトリウム化綿(C. M. C. ナトリウム化綿)、七局に収載された止血作用のある酸化セルロースなどが新たに衛生材料として登場した。西田¹⁾によれば医薬部外品のパット、テックスの原材料は 14 種もあり脱脂した綿、レーヨンスタープル綿、防水綿、防水レーヨンスタープル綿、パルプと綿の混合物、化学加工した綿、表面加工した綿などはよほど熟練しないと相互間の識別は困難で、従来しばしば問題になった。これらの混合物の場合には

さらに困難さは倍加する。

著者は厚生省告示第 285 号の基準作製にあたり材料の確認試験法の設定に際し、脱脂綿と C. M. C. ナトリウム化綿の識別には後者のエーテル化度が少ないものもあるので水を加えたときの粘性もごく少なく識別は困難であった。またレーヨンスタープル綿も平常みなれている場合でも完全には識別できないし、酸化セルロースも同様である。これら衛生材料の識別を目的として多重反射装置を用いて全反射(A. T. R.)赤外スペクトルの測定を試みたところ、それぞれを確認することができたのでここに報告する。

測定に使用した試料は 1) 局方脱脂綿, 2) レーヨンスタープル綿, 3) C. M. C. ナトリウム化綿, 4) 酸化セルロース(綿状)である。多重反射装置は東京大学工学部工業分析化学教室所有の日本分光 A. T.

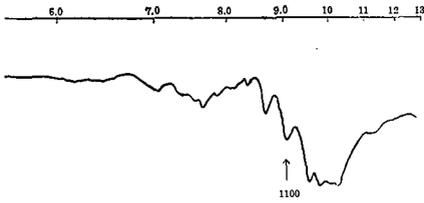


図 1. 脱脂綿の全反射赤外スペクトル

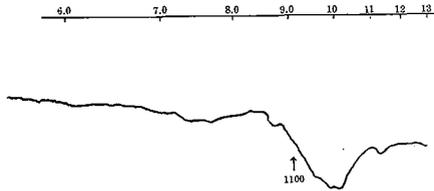


図 2. レーヨンスタープル綿の全反射赤外スペクトル

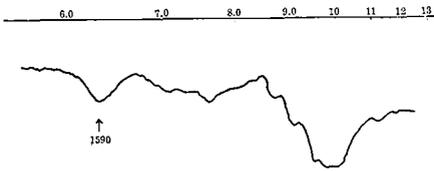


図 3. C.M.C. ナトリウム化綿の全反射赤外スペクトル

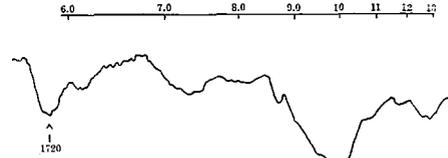


図 4. 酸化セルロースの全反射赤外スペクトル

R-4 型で 11~13 回の反射により測定する。それらの赤外スペクトルは図 1~4 に示す。

脱脂綿 (図 1) では 1100 cm^{-1} の吸収 (δOH によるものと思われる) が認められるが、レーヨンスタープル綿 (図 2) ではみられない。C.M.C. ナトリウム化綿 (図 3) は 1590 cm^{-1} に COO^- 基の $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ による吸収がはっきりとみられる。酸化セルロース (図 4) は 1720 cm^{-1} に COOH 基の $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ による吸収がみられる。

これらの特性吸収帯により 4 者は容易に識別することができる。

終りに多重反射測定の便宜を計られた東京大学工学部工業分析化学教室戸田講師、ならびに日本分光工業(株)池田香代嬢に厚く厚く感謝する。

文 献

- 1) 西田茂一: 東京都立衛生研究所事業月報, 第197号, 1. (昭和 40 年 8 月)

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

PVC, PP フィルムおよび避妊リングの浸漬試験

藤井正道・佐藤 寿・島峯望彦

Dipping Test of PVC, PP Film and Contraceptive Ring
Masamichi FJII, Hisashi SATO and Mochihiko SHIMAMINE

塩化ビニル樹脂製血液バッグについての試験は前に報告^{1,2)}したが、今回は前回に引き続いて、入手した塩化ビニルフィルム4種およびポリプロピレンフィルム、さらに参考までに途中からではあるがポリエチレン・ナイロン製避妊リング2種について、一定条件による浸漬試験を行ない、その溶出状態をしらべた。

実験方法および結果

フィルムについては3cm×3cmの切片をつくり、避妊リングについてはそのままを用いた。それらを蒸留水、エタノール、蒸留水の順によく洗浄後、ろ紙で水分をとり、デシケーター(硫酸)中に24時間放置後ひょう量した。それらをつぎにのべる3種の溶液(pH 4, 蒸留水, pH 8)に一定期間浸漬したのち、取り出し、水で洗浄してろ紙で水分をとり、デシケーター中に24時間放置ひょう量した。以上のことを繰り返し長期測定を行なった。

浸漬液は McIlvaine 氏緩衝液を用いた。

	M/10 クエン酸	M/5 リン酸 水素ナトリウム
pH 4	12.29 ml	7.71 ml
pH 8	0.55 ml	19.45 ml

以上の試験結果を Table 1. にしめす。

総括

今回の主目的は塩化ビニルフィルム4種の浸漬試験であるが、幸い入手できたポリプロピレンフィルムと

ポリエチレン・ナイロンの製品をもあわせて試験に供した。

塩化ビニルフィルムについては全般的に酸性溶液での溶出量が多い。また初めの7日間が圧倒的に溶出量の多いのが目につく。4種のうち2種は特に多かった。またある種のものは酸性溶液において浸漬5ヵ月後から急に増加してきたものがあるが、一般に塩化ビニルは溶液にとけて酸性を呈する方向にあるので注目すべきことである。中性溶液およびアルカリ性溶液においては大した相違は見いだせなかった。一方ポリプロピレンフィルムはほとんど溶出しなかった。ポリエチレン・ナイロン製品についてはナイロンの吸水という点ではっきり溶出を認めることができなかった。

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, KK ミドリ十字, カッター・ラボラトリース・パシフィック KK, 相模ゴム工業 KK の各社に深謝する。

文 献

- 1) 藤井正道, 佐藤 寿, 伊東宏, 堀部 隆, 島峯望彦, 篠崎 正, 菊池 寛, 竹内 勝, 三浦重博: 衛生試報, 82, 90 (1964)
- 3) 藤井正道, 佐藤 寿, 島峯望彦: 衛生試報, 83, 63 (1965)

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

Table 1. Dipping test for plastics* in solutions

Sample weight (mg)	Solution**																					
	Day	Acid							Neutral							Alkali						
		A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G
0	414.2	453.5	372.5	437.5	437.5	73.3		415.7	508.7	376.1	429.0	73.8				438.0	418.0	376.8	428.4	73.1		
7	411.9	452.9	371.1	437.2	437.1	73.1	268.2	413.5	508.2	374.7	428.8	78.6	271.9	331.6		435.5	417.5	375.4	428.2	72.9	277.1	336.4
16	411.2	452.9	370.6	437.1	437.1	73.2	268.7	412.9	508.2	374.5	428.8	78.6	272.5	332.2		434.6	417.4	375.0	428.1	72.8	277.5	336.6
30	410.7	452.7	370.3	437.1	437.1	73.0	269.0	412.4	508.2	374.1	428.8	78.6	272.7	332.4		434.3	417.3	374.7	428.0	72.8	277.8	337.0
60	410.3	452.4	370.2	436.7	436.7	73.2	270.2	411.7	507.8	373.7	428.6	78.6	273.8	333.4		433.6	416.9	374.4	427.6	72.8	279.0	337.7
90	410.0	452.2	370.1	436.4	436.4	73.2	270.4	411.6	507.7	373.7	428.5	78.7	274.1	334.0		433.4	416.8	374.4	427.6	72.9	279.2	338.7
120	409.7	451.9	369.8	436.3	436.3	73.2	270.8	411.4	507.6	373.7	428.5	78.7	274.5	334.1		433.2	416.7	374.3	427.6	73.0	279.6	338.7
150	409.4	451.7	369.4	435.9	435.9	73.2	270.3	411.3	507.5	373.4	428.5	78.7	273.7	333.6		433.1	416.7	374.1	427.6	73.0	279.0	338.0
180	409.1	451.5	369.1	435.5	435.5	73.2	270.0	411.1	507.5	373.3	428.5	78.7	273.5	333.1		432.9	416.5	374.0	427.5	73.0	278.7	337.8
210	408.3	451.0	368.6	434.8	434.8	73.1		410.7	507.3	373.1	428.3	78.7				432.8	416.4	373.9	427.5	73.0		
240	407.4	450.6	367.6	433.7	433.7	73.1		410.3	507.2	372.5	428.2	78.7				432.5	416.4	373.7	427.3	73.0		
Soluble loss (%)	1.64	0.64	1.32	0.82	0.27			1.30	0.29	0.96	0.19	0.13				1.26	0.38	0.82	0.26	0.14		

* A: Polyvinylchloride film (thickness; 0.38 mm)

B: " " (" 0.39 ")

C: " " (" 0.34 ")

D: " " (" 0.38 ")

E: Polypropylene " (" 0.10 ")

F: Endless ring } Polyethylene wired Nylon

G: Spiral ring }

Acid soln : McIlvaine's buffer soln. (pH 4)

Neutral soln: Distilled water

Alkali soln : McIlvaine's buffer soln. (pH 8)

ラテックス製コンドームについて

(第2報) 市販品の試験

藤井正道・佐藤 寿・島峯望彦
篠崎 正

Studies on Quality of Latex Condom. II Examination of Commercial Condom

Masamichi FUJII, Hisashi SATO, Mochihiko SHIMAMINE
and Masashi SHINOZAKI

著者らは前報¹⁾でラテックス製コンドームの製造方法および製品検査についてくわしく報告した。今回厚生省告示第414号のラテックス製コンドーム基準による市販品の試験を行なう機会をえたので、それらの結果と、最近改正された JIS T 9111 ゴム製衛生サック規格らについてあわせのべるとともに、最近とくに多くなってきたゼリー入り(潤滑剤付)製品のピンホール試験, また脱落防止(異形)製品の形状, 重量の現況, 透明製品, 着色製品の光学的測定値, 蛍光の有無らを試験した, 以下それらの概要を報告する。

試験方法**ラテックス製コンドーム基準²⁾の要旨**

1. 長さ: 精液たまりのあるものは, その部分は 16 cm 以上, たまりのないものは全長 17 cm 以上。
2. 質および厚さ: 質, 厚さは全体に均等, 脱落防止つきは加工, 無加工部がそれぞれ均等。
3. 外観: 異物, 気泡のないこと,
4. 伸張度: 精液たまり以外の任意の位置に 10 cm 離して二つの標点を印し, その両端を保持して 50 cm になるよう伸張し, 5 分間保ったとき, 標点間にき裂つを生じないこと。
5. ピンホールの有無: 20~30°C で 1% 塩化ナトリウム溶液を入れた容器に不分極電導子の 1 極を挿入し, たの 1 極をコンドーム中に挿入して固定し, 溶液を注入しつつ, 容器の溶液中に浸す。コンドームに約 9 分目入れた溶液の液面は容器中の液面より約 2 cm 高くなるようにする。コンドームを容器の溶液中に浸したときから 30 秒後の抵抗値は 200 キロオーム以上。

ゴム製衛生サック JIS T 9111 (改正)³⁾の要旨

1. 適用範囲: ゴム製衛生サック
2. 材料: JIS K 6381 (天然ゴムラテックス), 密着防止剤, 潤滑剤, 着色材等は人体に障害を生じないものを使用。
3. 寸法: サックの全長は原則として 17 cm 以上。

4. 品質

4.1 外観: 形体, 肉厚ともに均せい, キズ, ピンホール, 気ホウ, 異物, その他使用上有害な欠点がなく脱落防止加工を施したものは使用目的を離れないこと。

4.2 伸ビ, 引張強さおよび老化後の伸ビ: (1) 5.3 (1) および 5.4 の試験方法によって表 1 に合格すること

表 1.

伸 び (%)	引張強さ (kg/cm ²)	老化後の伸ビ (%)
600 以上	200 以上	540 以上

(2) 5.3 (2) の試験によって異状のないこと。

4.3 ピンホール: 5.5 の試験によって 200 kΩ 以上。

5. 試験

5.1 試験項目: (1) 寸法および外観 (2) 引張試験 (3) 老化試験 (4) ピンホール試験。

5.2 寸法および外観: 3 および 4.1 によってしらべる。

5.3 引張試験

(1) JIS K 6301 (加硫ゴム物理試験方法) の 3, 引張試験方法に準じ, 2 号型試験片で行ない, 伸ビ, 引張強さを測定する。

(2) (ラテックス製コンドーム基準とほぼ同様)。

5.4 老化試験: 5.3 の (1) と同じく試験片をとり, JIS K 6301 の 6.3 空気加熱老化試験の方法で連続 72 時間促進老化させたのち, 5.3 の (1) の試験により伸ビを測定する。

5.5 ピンホール試験: (ラテックス製コンドーム基準とほぼ同様), 測定に使用する計器は, JIS C 1202

Table 1. 市販コンドーム

品名番号	種別	形状	厚さ (μ)				直径 (cm)			
			先端部分	中央部分	口元部分	平均	精液留部分	先端部分	中央部分	口元部分
I	国産品・ラテックス製品	Aa	61	58	49	56	1.3	3.3	3.3	3.3
II	"	"	59	54	48	54	"	"	"	"
III	"	"	57	51	44	51	"	"	"	"
IV	"	"	"	"	45	"	"	"	"	"
V	国産・ラテックス・ゼリー入り	"	65	46	44	52	"	"	"	"
VI	"	"	53	51	50	51	"	"	"	"
VII	"	"	52	49	51	"	"	"	"	"
VIII	"	"	54	52	50	52	"	"	"	"
IX	"	Ab	66	60	55	60	1.4	4.2	3.2	2.8
X	"	Aa	54	51	47	51	1.3	3.3	3.3	3.3
XI	"	"	52	50	"	50	"	"	"	"
XII	"	"	"	51	49	51	"	"	"	"
XIII	"	"	66	55	51	57	"	"	"	"
XIV	"	"	54	53	49	52	"	"	"	"
XV	国産・ラテックス	"	81	74	63	73	1.4	"	"	"
XVI	"	Ba	75	70	60	68	"	"	"	"
XVII	"	Aa	54	51	51	52	"	"	"	"
XVIII	"	"	57	55	53	55	"	"	"	"
XIX	"	"	56	53	54	54	"	"	"	"
XX	"	"	57	"	50	53	"	"	"	"
XXI	"	Ac	55	48	47	50	"	3.6	"	"
XXII	"	"	53	47	46	49	1.3	"	"	"
XXIII	"	Ad	66	56	47	56	"	3.5	3.2	3.0
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
XXIV	"	Ac	52	48	50	50	"	3.6	3.3	3.3
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
XXV	"	"	58	49	42	"	1.4	"	"	"
XXVI	"	"	55	46	45	49	1.3	"	"	"
XXVII	"	"	60	50	"	52	"	"	"	"
XXVIII	米国品・ラテックス	Ca	72	59	70	67	—	3.3	"	"
XXIX	"	Aa	67	68	68	68	1.3	3.2	3.2	3.2
XXX	米国・ラテックス・ゼリー入り	"	68	72	71	70	1.2	"	"	"
XXXI	米国・湿潤式・フイッシュスキーン	Ca	"	68	68	68	—	—	—	—
XXXII	国産・ラテックス	Ba	73	58	51	61	1.4	3.4	3.4	3.4
XXXIII	"	Ab	68	63	61	64	"	4.2	3.8	3.0
XXXIV	"	Aa	57	62	67	62	"	3.3	3.3	3.3
XXXV	"	"	61	63	59	61	"	3.5	3.5	3.5
XXXVI	"	"	"	62	65	63	1.3	3.3	3.3	3.3
XXXVII	"	"	"	53	47	54	"	"	"	"
XXXVIII	"	Ba	74	71	71	72	1.4	"	"	"
XXXIX	"	"	73	"	69	71	"	"	"	"
XL	"	"	74	69	"	"	"	"	"	"
XLI	"	"	75	68	65	69	"	"	"	"
XLII	"	"	76	69	64	70	"	"	"	"
XLIII	"	"	75	70	70	72	"	"	"	"

の試験結果一覧表

長さ (cm)		重量 (g)	伸張度	ピンホール (KΩ)	色調 (Density)			透明度 (%)	螢光	製品の色彩
全長	精液留部分				B 450 mμ	G 550 mμ	R 610 mμ			
19.2	1.5	1.2	良	良	0.08	0.04	0.04	95	無	無
19.3	"	1.1	"	"	"	0.03	0.02	98	"	"
18.8	1.8	1.0	"	"	0.06	0.04	"	95	"	淡 桃
19.7	1.5	1.1	"	"	0.05	"	"	100	"	無
19.2	"	1.0	"	ゼリー洗滌・除 去・乾燥後 良	0.08	0.03	"	97	"	"
18.9	1.7	"	"	"	0.09	0.10	"	96	"	淡 藤
19.3	"	"	"	"	0.08	0.08	0.04	93	"	淡 藤
18.8	1.8	"	"	"	0.06	"	0.05	92	"	淡 藤
20.2	2.0	1.2	"	"	0.26	0.05	0.04	"	"	無~淡 藤
18.7	1.7	1.0	"	"	0.06	0.06	0.05	93	"	淡 藤
18.8	1.8	"	"	"	"	0.05	0.01	91	"	淡 桃
18.3	1.7	"	"	"	0.12	0.07	0.04	92	"	淡 藤
18.6	"	1.1	"	"	0.06	0.03	0.01	100	"	無
18.9	1.8	1.0	"	"	0.08	0.08	0.02	93	"	淡 桃
19.0	"	1.3	"	"	0.15	0.07	0.06	92	"	無
19.1	"	"	"	1/12→300	0.13	0.08	"	95	"	"
19.0	"	1.0	"	良	0.07	0.06	0.02	94	"	淡 桃
18.9	"	1.1	"	"	0.06	0.04	0.04	95	"	淡 桃
"	"	"	"	"	0.08	0.06	0.02	"	"	淡 桃
18.5	"	1.0	"	"	0.05	0.02	0.01	"	"	無
18.8	1.7	"	"	"	0.07	0.04	0.02	"	"	淡 桃
19.1	1.8	"	"	"	0.05	"	0.05	"	"	淡 青
"	1.7	"	"	"	2.20	1.85	1.45	24	"	淡 黒
"	"	"	"	"	0.10	0.10	0.20	98	"	淡 桃
"	"	"	"	"	0.09	"	0.40	92	"	淡 藤
19.3	1.8	"	"	"	0.08	0.08	0.02	88	淡 桃	桃
"	"	"	"	"	0.06	0.05	"	93	無	淡 桃
18.7	"	"	"	"	0.05	0.02	"	96	"	淡 無
19.2	"	"	"	"	0.06	0.04	"	95	"	淡 桃
19.0	"	"	"	2/12→1000, 1200	0.05	0.02	0.01	100	"	無
20.8	—	1.5	"	"	0.04	"	0.02	98	"	"
20.6	2.0	"	"	"	0.10	0.06	0.04	95	"	"
20.4	1.8	"	"	"	0.09	0.04	0.06	"	"	"
15.9	—	1.6	—	水もれ試験	0.16	0.03	0.03	"	淡 黄	淡 黄
19.2	2.0	1.2	良	良	0.08	0.04	0.02	96	無	無
19.8	1.7	1.3	"	1/12→500	0.12	"	0.03	95	"	"
18.6	2.0	1.2	"	良	0.06	0.02	0.02	94	"	"
19.1	2.2	"	"	"	0.10	0.04	"	"	"	"
18.8	2.0	1.1	"	1/12→300	0.11	"	0.03	97	"	"
19.5	1.5	1.0	"	"	0.14	"	"	93	"	淡黄~黄
19.2	2.2	1.4	"	1/12→100	0.10	"	0.02	92	"	無
19.3	"	"	"	良	"	0.05	0.03	95	"	"
19.1	"	"	"	"	0.08	0.04	0.02	92	"	"
19.4	"	1.3	"	"	"	"	0.03	95	"	"
19.3	"	1.4	"	"	0.09	"	"	"	"	"
19.1	"	"	"	"	"	0.03	"	93	"	"

(回路計)に規定されたものを使用する。

形状、厚さ、直径、長さ、重量、色調、透明度および蛍光らの試験

ゼリー入りコンドームについてはゼリーを除去、潤滑式フィッシュスキンは洗浄し乾燥したものを、それ以外のコンドームはできるだけ密着防止用粉末を落したものを、用いて下記の試験を行なった。

形状：コンドームの先端部分は A, B, C の3種、口元部分は a, b, c, d の4種に分けられ、今回試験した市販の43品目(普通29,ゼリー入り10,外国製3,外国製潤滑式フィッシュスキン1)については上記两部分の組合せで形状をあらわした(Fig. 1参照)。

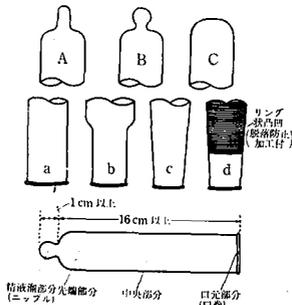


Fig. 1. コンドームの各種形状

厚さ：尾崎製作所製ダイヤルゲージ(測定範囲0~5 mm, 最小目盛 $1\mu = 1/1000\text{ mm}$, 測定子 $12.7 \pm 0.02\text{ mm}\phi$, 荷重 210 g)でコンドームをできるだけ平らにして(2倍の厚さ)測定し、計算で1枚の厚さをもとめた。

直径：コンドームを平らにして幅を測定し、計算によって直径をもとめた。

長さ：幅約3 cm, 長さ約25 cmのほぼコンドーム形をした板の先端部分、口元部分の中心をとる直線に目盛を刻んだスケールにコンドームをかぶせて全長および精液留部分の長さを測定した。

重量：上皿天秤(秤量100 g, 感量100 mg)で重量

を測定した。

色調、透明度：東京光電式カラーデンストメーターでフィルター青紫色(450 m μ), 緑色(550 m μ), 赤色(610 m μ)を用いて色調を測定し、透明度については色温度1800°Kの白色光で測定した。

蛍光：シルバニヤ製ブラックライトによる紫外線によって蛍光の有無を測定した。

試験結果

前記の方法によって行なった試験結果を一括してTable 1にしめす。

総括

1. ラテックス製コンドーム基準による試験結果は各製品とも、ほぼ良好と認められた。

最も重要なピンホール試験による結果は各製品ともほとんど問題はなかった。ただしゼリー入りはゼリーを除去し乾燥したのちでなければピンホール試験はできなかった。

2. 形状、厚さ、直径、長さおよび重量について、形状と厚さは脱落防止加工のある異形製品(A-b), (A-c), (A-d)と普通製品(A-a), (B-a), (C-a)とでは若干差異がある。ただし直径、長さ、重量に関しては各製品とも大差はなかった。なおゼリー入り(潤滑剤付)製品は国産品のみならず外国製品にも見受けられた。

3. 色調、透明度および蛍光について、色調と透明度は製品の外観上、かなり工夫改良されている。色調については、いずれも薄桃、藤、黄、緑および黒色で大半は無色である。蛍光については、フィッシュ製品は動物膜であるから蛍光は当然で、それを除いては1品目だけ淡桃色の蛍光を出すものがあつた。

文 献

- 1) 藤井正道, 佐藤 寿, 辻 楠雄: 衛生試報, 70, 111 (1952)
- 2) 厚生省告示 414 号: ラテックス製コンドーム基準 (昭 36.12.9)
- 3) 日本工業規格 JIS, T 9111: ゴム製衛生サック (昭 41.6.1)

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

紙綿類の基準について (第3報)

伊 東 宏・堀 部 隆・篠 崎 正

Research on Standard for Sanitary Napkins. III
Hiroshi ITO, Takashi HORIBE and Masashi SHINOZAKI

著者らは、前報¹⁾までに紙綿類の基準である薬発第173号(昭和36年4月26日)の諸問題および基準改正のための試験法の改良について述べた。昭和39年12月18日開催の中央薬事審議会に“衛生上の用に供されることが目的とされている綿類(紙綿類を含

む)の性状および品質の基準の制定について”諮問が行なわれ以後、調査会、技術委員会、小委員会などで検討され昭和41年5月24日、厚生省告示第285号“生理処理用品基準”が制定された。

本基準の基本的な考え方として、1) 清浄であるこ

と, 2) 刺激その他有害作用がないこと, 3) 柔らかいこと, 4) 繊維が飛散しないこと, 5) 一定の性能を有すること

以上の諸点を考慮して, 本報告では医薬部外品として問題点の多い, けい光, 吸水量, 滲出, 強さなどの試験法およびその結果について報告する。

実験方法および結果

1. けい光

けい光増白剤, 機械油などのけい光は清浄度, 純度を低下させるので, これらを検する目的で以下の方法が採用された。

“本品に暗所で紫外線を照射するとき, 著しいけい光, または著しい汚染を疑わせるけい光を認めない”。

旧基準では各都道府県での判定基準に差があり問題になった。本基準の“著しいけい光”とはけい光増白剤使用によるけい光強度をいい, また“著しい汚染を疑わせるけい光”とは機械油, グリース, 頭髪油, および増白剤使用後の機械から汚染されたものなどが考えられる。判定にあたって機械からの汚染の程度が一番問題になるが, 増白剤の害作用の報告²⁻⁴⁾は現在まであまりみられないので機器分析による規定は実状とは合わない。ただ判定し難い場合も考えられるので溶媒抽出法による標準液との肉眼的比較を考慮して以下の抽出試験を試みた。

(1) 当所で染着したもののよりの増白剤の抽出,

試料染着条件: Kaycoll BW (日曹, スチルベン系) 80 ppm 溶液 200 ml に綿, 吸収紙おのおの 5g を浸漬し, アルカリ性固定には 1% 水酸化ナトリウム液 5 ml, 酸性固定にはうすめた塩酸 (1 → 100) 5 ml を加え, 1 時間放置, 水洗し自然乾燥して試料とした。測定器: 島津コタキ 反射型微量蛍光光度計 MR 型, フィルター UV-D₁, FL-O₁ を使用, 染着物のけい光強度は表 1 のとおりである。

i) ピリジン水による抽出

前記試料をピリジン水 (1:1) で 1 夜冷浸しその残渣のけい光強度は表 2 のとおりである。

ii) 食品などの現場試験法による抽出⁵⁾

試料 (綿) を 0.1% アンモニア水で浸出し, その浸出液に東洋ろ紙 No. 51 2×1 cm を浸漬し, 塩酸で弱酸性にして水浴上で加温し染着したとき, ろ紙のけい光強度は表 3 のとおりである。

(2) 市販品より増白剤の抽出

試料: 脱脂綿, レーヨンステープル綿の混合綿 (増白剤使用後の機械から汚染されたもの) および吸収紙 (増白剤使用と思われるもの)

i) ピリジン水による抽出

表 1. 染着物のけい光強度

		酸性	アルカリ性
綿	100	100	19.2
	紙	100	50.5

表 2. 染着物残渣のけい光強度

		酸性	アルカリ性
綿	染着物	100	100
	抽出後	9	17.5
	原料	3.9	15.0
紙	染着物	100	100
	抽出後	10	13
	原料	7	13

表 3. 0.1% アンモニア水で抽出したのちろ紙染着のけい光強度

		酸性	アルカリ性
綿	染着物	100	100
	1 回抽出	67	53
	2 回抽出	58	47
	3 回抽出	35	39
	4 回抽出	36	32
	抽出残渣	100以上	100以上

表 4. 抽出残渣のけい光強度

		混合綿	吸収紙
試料	100	100	100
	残渣	33	23.8

表 5. ろ紙のけい光強度

		混合綿	吸収紙
試料	100	100	100
	1 回抽出	60.8	81.6
	2 回抽出	37.2	50.8
	3 回抽出	23.2	32.2
	4 回抽出	23.2	51.8
	抽出残渣	55.2	104

試料をピリジン水 (1:1) で抽出しその残渣のけい光強度は表 4 のとおりである。

ii) 食品等現場試験法による抽出

(1)-ii) の方法に準じ抽出したのちろ紙に染着したときのけい光強度は表 5 のとおりである。

抽出残渣が抽出前のけい光強度より強いのは、アンモニアによる増強作用が考えられる。

ロ) 吸水量試験で旧基準では14倍以上であったが、本基準では成型品のままでの試験であるので10倍の規格値は適当であると思う。ただし念入りに吸水させないと吸水量に変動があるので注意を要する。

ハ) 滲出試験では今までのデータから荷重量1kg、液量10mlの規格値が適当と思われる、流下速度5mlと10ml(1分間における)では差がなかった。

ニ) 強さ試験で成型品ではその強さは幅広く存在し、脱脂綿、吸収紙、レーヨンステプル綿などの単体用品では繊維の配列方向によって強さが異なるので必ず二方向で試験を行なうべきだと思う。

ホ) 新基準は全体として旧基準の問題点を除くことができたと思うが、けい光などの問題はさらに検討を

続けている。

この調査に種々御教示いただいた藤井部長、衛材センター天野栄三氏、衛材工業会社智道氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 伊東 宏, 堀部 隆, 篠崎 正: 衛生試報, **82**, 97 (1964); **83**, 64 (1965)
- 2) 谷川久治: 染料と薬品, **8** (5), 246 (1963)
- 3) J. J. Herzberg: *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **66**, 5, 377 (1964)
- 4) S. Neukomm, M. De Trey: *Med. Exptl*, **4**, 298 (1961)
- 5) 食品等の現場試験法, (環発第318号, 昭和37. 8. 23)

(昭和41年6月10日受付)

非吸収縫合糸の各種滅菌方法の強度に及ぼす影響について

堀部 隆・菊池 寛・伊東 宏

Effect of Variation in Sterilizing Method on the Strength of Non-absorbable Suture

Takashi HORIBE, Hiroshi KIKUCHI and Hiroshi ITO

現在市販されている非吸収縫合糸は腸線縫合糸と異なり滅菌済のものではなく、外科手術の際、使用直前に煮沸あるいは高圧滅菌操作をほどこしたのち直ちに、あるいは適当な消毒液につけて、滅菌状態で使用するのが通例である。

また最近の人工心肺、Disposable syringe などプラスチック製医療器具の滅菌には、材質の耐熱性よりガスあるいは放射線滅菌が行なわれるようになってきている。したがって非吸収縫合糸を加熱滅菌および薬液滅菌のほかに、ガスおよび放射線滅菌の操作を行なった際の強度の影響について検討した結果を報告する。

実験方法および結果

実験材料 前報¹⁾と同一の市販絹製(Braided silk silicon coating および硬質シルク)、ナイロン製(Mono-filament)、ポリエステル製縫合糸の3社47種について測定を行なった。

滅菌方法 滅菌方法は次のとおり行なった。

(1) 煮沸滅菌²⁾ 100°, 15分 (2) 高圧滅菌²⁾ 121.5°, 20分 (3) ガス滅菌³⁾ オゾン発生器中で1時間 (4) 放射線滅菌⁴⁾ ⁶⁰Coの線源を使って1×10⁶レントゲン照射 (5) 薬液滅菌, 次の法定消毒薬⁵⁾ あるいは代用

消毒薬中にそのまま、あるいは高圧滅菌後全漬し1週間保存。(i) 消毒用アルコール²⁾ (ii) イソプロピルアルコール²⁾ (iii) 石炭酸²⁾ (5%) (iv) クレゾール石ケン液²⁾ (2%) (v) ハイアミン(塩酸ベンゼトニウム, 三共, 0.1%) (vi) セプトール(ベンザルコニウムクロライド, 三共, 0.1%) (vii) 次亜塩素ナトリウム(1.25%) (viii) ヨードチンキ²⁾(局方)

強度測定 各種滅菌操作を行なった試料について、JIS規格⁶⁾およびB. P. Codexに準じて、そのままおよび絹製では外科結び、ナイロン、ポリエステル製では、ナイロン結びの結節を作って、各5本ずつ引張試験を行ない平均値を求めた。

各種滅菌操作を行なった試料の強度を測定した結果を表1に示す。

煮沸滅菌および高圧滅菌により、絹製ではメーカーおよび白・黒・シリコン処理の有無により若干差異があるが、平均して4%劣化し、ナイロン製はやや(9~20%)劣化し、ポリエステル製はほとんど劣化しないことが認められた。またガス滅菌は各縫合糸ともほとんど劣化が認められず、放射線滅菌では、結節強度の平均は絹製では7%、ポリエステルでは8%程度の劣化が認められた。絹製縫合糸は滅菌前の強度は同一

表1. 各種滅菌方法を行なった非吸収縫合糸の強度 (kg)

試料	番号	直径 (mm)	原品	煮沸滅菌	高压滅菌	ガス滅菌 (O ₂ 1 hr)	放射線滅菌 (1×10 ⁶ r)
A 絹製白 シリコン加工	7-0	0.054	0.25 (0.15)	— —	0.25 (0.19)	0.28 (0.22)	0.26 (0.17)
	6-0	0.085	0.43 (0.28)	— —	0.41 (0.31)	0.45 (0.34)	0.39 (0.29)
	5-0	0.122	0.80 (0.58)	— —	0.68 (0.51)	0.82 (0.50)	0.51 (0.48)
	4-0	0.142	1.05 (0.63)	— —	0.90 (0.79)	1.08 (0.78)	1.03 (0.80)
	3-0	0.230	2.20 (1.95)	1.90 (1.40)	1.90 (1.45)	2.44 (1.95)	2.33 (1.55)
	2-0	0.280	3.43 (2.33)	3.10 (1.85)	3.03 (1.90)	3.80 (2.60)	3.37 (2.15)
	1-0	0.325	4.40 (2.90)	3.90 (2.55)	3.73 (2.60)	5.00 (3.25)	4.50 (2.80)
	1	0.409	6.43 (4.33)	5.03 (3.15)	4.87 (3.45)	6.80 (4.30)	5.75 (4.00)
	2	0.462	8.57 (5.30)	6.50 (4.45)	6.17 (4.00)	9.04 (5.45)	8.23 (5.20)
	3	0.520	10.63 (6.93)	8.60 (5.68)	8.40 (5.60)	11.07 (6.20)	10.17 (5.85)
A 絹製黒 シリコン加工	7-0	0.057	0.32 (0.24)	— —	0.22 (0.19)	0.30 (0.24)	0.28 (0.20)
	6-0	0.080	0.50 (0.45)	— —	0.44 (0.33)	0.47 (0.34)	0.43 (0.38)
	5-0	0.122	0.81 (0.59)	— —	0.69 (0.53)	0.86 (0.63)	0.71 (0.54)
	4-0	0.144	1.20 (0.87)	— —	1.07 (0.88)	1.28 (0.84)	1.20 (0.75)
	3-0	0.228	2.00 (1.36)	1.73 (1.25)	1.70 (1.15)	2.17 (1.53)	2.07 (1.55)
	2-0	0.288	3.67 (1.80)	2.17 (1.65)	2.03 (1.30)	2.96 (2.10)	2.73 (1.95)
	1-0	0.358	3.97 (2.36)	3.40 (2.30)	3.23 (2.15)	4.06 (2.45)	3.80 (2.70)
	1	0.424	4.83 (3.24)	3.80 (2.60)	3.47 (2.85)	4.90 (2.57)	4.80 (3.45)
	2	0.470	5.80 (4.43)	4.67 (3.35)	4.30 (3.50)	6.17 (4.90)	5.83 (4.20)
	3	0.590	6.17 (4.90)	5.17 (4.10)	4.90 (4.10)	7.00 (5.05)	6.83 (5.20)
F 絹製硬質白	1	0.090	0.40 (0.26)	0.38 (0.19)	0.31 (0.20)	0.38 (0.22)	0.30 (0.26)
	2	0.157	0.60 (0.52)	0.55 (0.38)	0.54 (0.41)	0.68 (0.52)	0.50 (0.42)
	3	0.247	1.47 (0.70)	1.16 (0.86)	1.27 (0.83)	1.35 (0.82)	0.90 (0.76)
	4	0.296	1.87 (1.30)	1.67 (1.20)	1.83 (1.30)	2.20 (1.55)	1.47 (1.29)
	5	0.350	2.67 (1.60)	2.10 (1.75)	2.50 (1.60)	3.17 (2.03)	2.73 (1.50)
	6	0.440	4.00 (2.26)	3.10 (2.45)	3.50 (2.35)	4.47 (2.70)	4.10 (2.45)
	7	0.530	5.30 (3.20)	4.50 (3.15)	4.73 (2.95)	6.10 (3.63)	5.27 (3.20)
	8	0.634	7.83 (4.66)	6.50 (4.65)	7.17 (4.30)	8.77 (4.74)	7.85 (4.35)
	9	0.670	8.83 (5.03)	6.60 (4.85)	7.20 (4.55)	9.16 (5.10)	8.63 (4.75)
	10	0.840	11.40 (7.10)	9.80 (6.45)	10.50 (6.30)	12.50 (6.60)	11.37 (6.90)
G 絹製硬質	3	0.249	1.40 (1.10)	1.40 (0.99)	1.43 (0.98)	1.90 (1.25)	1.65 (0.98)
	5	0.348	2.67 (1.57)	1.87 (1.55)	2.30 (1.45)	2.95 (1.80)	2.70 (1.70)
	7	0.501	4.73 (2.76)	3.57 (2.90)	4.30 (2.60)	5.06 (2.93)	4.57 (2.60)
A ナイロン製	6-0	0.090	0.49 (0.38)	— —	0.46 (0.38)	0.52 (0.35)	0.42 (0.37)
	5-0	0.127	0.74 (0.68)	— —	0.78 (0.58)	0.88 (0.60)	0.76 (0.59)
	4-0	0.148	1.07 (0.78)	— —	1.17 (0.90)	1.20 (1.20)	1.03 (0.71)
	3-0	0.210	1.57 (1.30)	1.45 (1.05)	1.53 (1.00)	1.66 (1.41)	1.17 (1.10)
	2-0	0.261	2.33 (1.95)	2.20 (1.70)	2.03 (1.75)	2.50 (1.73)	2.30 (1.80)
	1-0	0.384	5.90 (4.20)	5.03 (3.60)	4.87 (3.55)	5.86 (3.84)	5.55 (3.70)
	1	0.430	7.87 (4.03)	6.83 (3.60)	6.17 (4.65)	8.20 (4.30)	7.75 (4.60)
	2	0.512	11.77 (7.40)	10.77 (6.05)	9.87 (6.20)	12.44 (6.50)	11.70 (7.20)
3	0.610	16.50 (8.27)	14.77 (8.35)	13.00 (9.20)	16.83 (10.30)	16.27 (9.45)	
A ポリエステル製	5-0	0.181	0.18 (0.72)	0.90 (0.71)	0.89 (0.70)	0.93 (0.52)	0.80 (0.63)
	4-0	0.213	1.45 (0.96)	1.42 (1.07)	1.43 (1.08)	1.44 (0.93)	1.01 (0.74)
	3-0	0.242	2.27 (1.50)	2.30 (1.55)	2.27 (1.40)	2.42 (1.65)	2.17 (1.50)
	1-0	0.352	3.57 (2.67)	3.73 (2.50)	3.90 (2.40)	3.73 (2.65)	3.57 (2.50)

() 内は結節強度 (kg)

直径でも白色に比較して黒色は劣っているが、これは着色処理の影響と思われる。さらに加熱滅菌、ガスおよび放射線滅菌により、他の試料に比較して影響が多く(2~4%)認められた。

各種縫合糸をそのまま8種の消毒薬について薬液滅菌した強度および高压滅菌後、薬液滅菌を行なったものの結節強度を測定した結果を表2に示す。

一般に薬液滅菌による影響は薬液の種類により差異が認められるが、ガスあるいは放射線滅菌より強度低

下がやや多く認められた。特に絹製は次亜塩素酸ナトリウムに、ナイロンは石炭酸によって腐蝕または膨潤し、著しい強度劣化が認められ、これらの薬液滅菌は不適當であることがわかった。この2例を除いた薬液の影響は絹製では4~12%劣化し、高压滅菌を行なったものはやや多く(14~21%)劣化した。ナイロン製は2~16%劣化し、高压滅菌を行なったものは多く(7~25%)劣化した。ポリエステル製は劣化が少なく(1~5%)高压滅菌を行なったものも劣化が少なく(1

表 2. 各種薬液滅菌を行なった非吸収縫合糸の結節強度 (kg)

試料	番号	エタノール		イソプロピルアルコール		石炭酸		クレゾール石ケン液		ハイアミン		セプトール		次亜塩素酸ナトリウム		ヨードチンキ		
		そのまま	高圧浸漬	そのまま	高圧浸漬	そのまま	高圧浸漬	そのまま	高圧浸漬	そのまま	高圧浸漬	そのまま	高圧浸漬	そのまま	高圧浸漬	そのまま	高圧浸漬	そのまま
絹製白	7-0	0.25	0.22	0.19	0.19	0.16	0.12	0.18	0.17	0.20	0.19	0.20	0.20	腐蝕して強度の低下が著しい	0.15	0.17	0.33	0.28
	6-0	0.33	0.33	0.35	0.32	0.22	0.20	0.28	0.31	0.29	0.38	0.31	0.29		0.50	0.49		
	5-0	0.57	0.48	0.85	0.50	0.55	0.45	0.57	0.43	0.67	0.52	0.51	0.51		0.67	0.71		
	4-0	0.80	0.79	0.93	0.73	0.65	0.60	0.78	0.79	0.83	0.83	0.75	0.58		1.80	1.35		
	3-0	1.60	1.57	1.50	1.36	1.60	1.50	1.60	1.45	1.60	1.50	1.60	1.55		2.40	2.00		
	2-0	2.35	2.20	1.93	1.60	2.15	1.80	2.20	2.30	2.30	2.05	2.30	1.95		3.92	2.65		
	1-0	3.42	2.60	2.75	2.60	2.65	2.40	2.75	2.55	2.85	2.60	2.55	2.55		4.20	3.30		
	1	4.40	3.55	4.30	3.43	3.30	3.15	3.60	3.25	4.00	3.15	3.90	3.35		5.05	4.15		
	2	4.90	4.10	4.43	4.10	4.50	4.20	4.35	4.25	4.95	4.10	4.85	4.00		6.95	5.25		
	3	6.30	5.80	7.05	6.00	5.55	5.35	5.75	5.45	6.00	6.10	6.05	5.45					
絹製黒	7-0	0.21	0.21	0.16	0.10	0.19	0.17	0.14	0.14	0.18	0.22	0.19	0.21	"	0.19	0.17	0.38	0.37
	6-0	0.35	0.37	0.31	0.21	0.32	0.28	0.30	0.26	0.32	0.30	0.33	0.31		0.55	0.51		
	5-0	0.57	0.51	0.46	0.33	0.38	0.45	0.54	0.54	0.59	0.53	0.54	0.50		0.73	0.83		
	4-0	0.76	0.74	0.82	0.63	0.68	0.78	0.75	0.65	0.72	0.75	0.69	0.49		1.50	0.96		
	3-0	1.30	1.35	0.95	0.80	1.28	1.05	1.25	1.20	1.20	1.15	1.20	1.15		1.60	1.35		
	2-0	1.95	1.70	1.65	1.00	1.70	1.45	1.50	1.50	1.80	1.45	1.60	1.35		2.50	2.15		
	1-0	2.40	2.13	2.60	1.65	2.30	2.20	2.10	2.20	2.40	1.90	2.65	2.10		3.30	2.55		
	1	2.80	2.60	4.05	2.04	2.65	2.60	2.65	2.50	2.85	2.75	2.60	2.35		3.90	3.45		
	2	3.75	3.50	4.30	2.70	3.70	3.25	3.20	2.95	3.20	3.30	3.25	3.25		6.20	4.20		
	3	4.45	3.90	5.35	3.70	4.60	4.17	4.15	3.70	4.80	4.25	4.05	4.05					
絹製白硬質	1	0.23	0.21	—	0.22	0.98	0.25	0.26	0.18	0.22	0.22	0.29	0.20	"	0.18	0.20	0.41	0.30
	2	0.36	0.42	—	0.38	1.46	0.39	0.40	0.45	0.45	0.37	0.50	0.42		0.72	0.74		
	3	0.85	0.79	—	0.78	1.60	0.80	0.71	0.91	0.90	0.66	0.81	0.72		1.09	0.94		
	4	1.25	1.10	1.10	0.80	2.05	1.10	1.25	1.10	1.20	1.19	1.15	1.10		1.60	1.30		
	5	1.75	1.70	1.85	1.45	1.90	1.65	1.70	1.70	1.70	1.50	1.45	1.35		2.50	2.50		
	6	2.30	2.00	2.35	2.40	2.35	2.27	2.30	2.25	2.30	2.15	2.10	2.20		3.20	2.90		
	7	3.20	2.80	3.25	2.40	2.95	2.90	3.10	3.15	3.10	2.75	2.70	2.70		4.70	3.35		
	8	4.35	4.33	4.93	3.83	4.55	4.00	4.40	4.20	4.55	4.35	4.20	4.25		4.75	4.30		
	9	4.66	4.40	5.23	4.15	4.80	4.35	4.75	4.45	4.55	4.40	4.45	4.45		7.15	6.95		
	10	7.80	6.75	6.95	6.45	6.45	5.90	6.25	5.70	6.60	6.49	6.10	6.90					
絹硬質	3	—	0.85	1.03	0.88	1.00	1.05	1.05	1.15	1.15	1.00	0.94	0.90	"	0.94	1.00	1.90	1.50
	5	—	1.50	1.45	1.10	1.60	1.55	1.75	1.55	1.40	1.30	1.45	1.45		3.00	2.35		
	7	—	2.55	2.90	2.40	2.90	2.35	2.85	2.80	2.70	2.46	2.55	2.40					
ナイロン製	6-0	—	0.42	—	0.30	膨潤して強度の低下が著しい	—	0.30	—	0.33	—	0.43	—	0.20	0.27	0.29		
	5-0	—	0.65	—	0.36		—	0.49	—	0.48	—	0.60	—	0.47	0.34	0.42		
	4-0	—	0.85	—	0.63		—	1.04	—	0.92	—	0.92	—	0.55	0.62	0.48		
	3-0	—	0.97	—	1.16		—	0.76	—	0.75	—	1.12	—	0.82	1.10	1.01		
	2-0	—	1.40	—	1.83		—	1.75	—	1.50	—	1.35	—	1.63	1.70	1.50		
	1-0	—	3.10	—	3.40		—	3.35	—	3.45	—	2.90	—	3.35	3.30	2.90		
	1	3.60	3.75	4.76	4.40		0.65	0.48	3.75	3.65	3.70	3.85	4.05	4.10	4.40	4.60	4.60	4.45
2	5.50	6.00	6.84	7.50	1.30	0.51	6.50	6.40	6.55	5.90	6.40	6.05	8.50	5.90	6.90	5.35		
3	8.80	7.76	10.10	8.45	1.65	0.77	8.35	9.73	9.20	8.70	9.20	8.70	8.40	8.55	10.30	7.50		
ポリエステル製ス	5-0	0.56	0.71	0.44	0.66	0.59	0.60	0.39	0.53	0.69	0.66	0.68	0.62	—	0.65	0.70	0.65	
	4-0	0.82	1.10	1.05	1.05	1.06	0.74	1.05	1.15	1.11	0.83	0.95	0.80	—	0.89	0.92	1.02	
	3-0	1.70	1.50	1.40	2.00	1.35	1.60	1.65	1.55	1.50	1.55	1.65	1.40	—	1.50	1.35	1.40	
	1-0	3.20	2.35	2.65	2.70	2.40	2.40	2.60	2.55	2.80	2.60	2.60	2.55	—	2.36	2.55	2.40	

~8%), しかもすべての薬液に耐えたことが認められた。一般に縫合糸に対する影響はクレゾール石ケン液、エタノール、イソプロピルアルコールは少なく、ハイアミン、セプトール、ヨードチンキはこれに次ぎ、石炭酸、次亜塩素酸ナトリウムは影響がやや多かった。

また縫合糸は同一試料につき、高圧滅菌を 1, 2, 3 回と繰り返えし、強度の劣化を測定した結果を図 1 に

示す。

絹製, ナイロン製, ポリエステル製はともに高圧滅菌の回数が多くなるに従って、強度の劣化が増大することが判明した。

縫合糸は煮沸および高圧滅菌操作により幾分強度の劣化が認められたが、文献^{8,9)}によれば Wet Strength は定常状態 (21°, RH 65%) に比較して、絹は 75~95%, ナイロンは 86~90%, Dacron (ポリエステル)

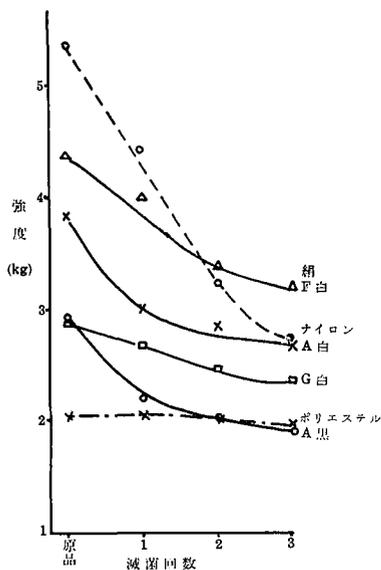


図 1. 滅菌回数と強度の関係

は 100% で、ポリエステルを除き若干の劣化はあるとされている。また 100° 以上加熱による強度の低下もポリエステル、生糸、ナイロンの順で多くなるといわれている。本研究の結果において、使用頻度の多い絹に比べて、ナイロン、ポリエステルも劣らない成績を示していることは、今後とも、合成繊維の化学的安定性を生かして、結索性の良い強度劣化の危険性の少ない縫合糸の改良も可能と思われる。

結 論

市販非吸収縫合糸の滅菌方法を種々、変えた際の引張強度の影響を測定したところ、次の結果を得た。

(1) 縫合糸は煮沸および高圧滅菌により、絹製はわずか劣化 (4%) し、ナイロン製はやや劣化 (9~20%) したのに反し、ポリエステル製は影響が少なかった。高圧滅菌操作を繰り返すことにより、すべて縫

合糸は回数に応じて強度の劣化が認められた。

(2) オゾンによるガス滅菌により強度の劣化は認められず、また ^{60}Co による放射線滅菌による影響は少なく、絹製では 7%、ポリエステル製では 8% の劣化が認められた。

(3) 薬液滅菌による強度の影響は消毒液の種類および高圧滅菌操作の有無により差異が認められるが、絹では 14~21%、ナイロン製は 7~25%、テトロン製は 1~8% 劣化が認められた。また絹は次亜塩素酸ナトリウム溶液に、ナイロンは石炭酸溶液に腐蝕膨潤し、強度の劣化がはなはだしいことが認められた。

本研究を終えるに当たり、終始ご指導を賜った藤井部長に厚く感謝致します。また本実験に種々ご援助を賜った浦久保放射線化学部長、衛生微生物部栗栖技官に感謝致します。

文 献

- 堀部 隆, 菊池 寛, 竹内 勝: 衛生試報, **82**, 93 (1964)
- 第7改正日本薬局方第1部, p. 822, 77, 56, 505, 227, 643
- 栗栖弘光, 岩原繁雄: 衛生試報, **80** 93 (1962)
- 岩原繁雄, 栗栖弘光, 越沼きみえ, 中村正夫, 山地幸雄, 志波 剛, 石関忠一, 小島秩夫: 衛生試報, **75**, 497 (1957)
- 厚生省: 消毒薬検査指針
- JIS, T 4101 (1963)
- B. P. Codex (1963), p. 964, 968
- Modern plastics Encyclopedia Isswre for 1961, Sept. 1960
- 有賀靖治, 佐々木チツ子, 井上喜美子, 於保正治: 蚕糸研究, **57**, 47 (1965)

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

輸入食品の人工着色料について (第5報)

武見 和子・藤巻 昌子・天野 立爾
川田 公平・川城 巖

On the Artificial Dye Stuffs in Imported Foods. V
Kazuko TAKEMI, Shoko FUJIMAKI, Ryuji AMANO, Kohei KAWADA
and Iwao KAWASHIRO

Table 1. Artificial dye stuffs in imported foods

Year of import	Samples	Places produced	Color of food	Identified dye stuffs*	
1963	German Caviar	Germany	black	F. Y. No. 4 (Tartrazine), F. Y. No. 5 (Sunset Yellow FCF)	
	Peppermint	France	green	F. Y. No. 4, F. G. No. 2 (Light Green SF yellowish)	
1964	Drained Cherry	—	red	F. R. No. 3 (Erythrosine)	
	Irn-bru (carbonated soft drink)	England	orange	F. Y. No. 4, F. Y. No. 5, F. R. No. 2 (Amaranth)	
	Cream Soda	England	red	Ponceau R, Fast Acid Magenta B	
	Corn Grits (a)	U. S. A.	orange	F. Y. No. 4, F. Y. No. 5	
	Corn Grits (b)	U. S. A.	red	F. Y. No. 4, F. Y. No. 5, F. R. No. 2	
	Caviar	Germany	black	Ponceau 6R	
	Drained Cherry	—	red	F. R. No. 3	
	Chocolate Beans	—	brown	F. R. No. 2, F. Y. No. 4	
	Syruped Grenadine	France	red	Ponceau R	
	1965	Cherry	—	red	F. R. No. 2, Ponceau 3R
Dried Fruit (a)		Hongkon	yellow	F. Y. No. 4, Unknown blue dye (Triarylmethane)	
Dried Fruit (b)		Hongkon	red	F. Y. No. 4, F. R. No. 102 (New Coccine), Azorubine Extra	
Crystallized Flower Lilas mauve		France	purple	F. Y. No. 4, F. B. No. 2 (Indigo Carmine), F. R. No. 3	
Feuilles de Menthe			green	F. Y. No. 4, F. B. No. 2	
Acacia Rose			red	F. Y. No. 4, F. R. No. 3, Ponceau 6R, Unknown red dye	
Lilas Rose			red	F. Y. No. 4, F. R. No. 3, Ponceau 6R, Unknown red dye	
Mimosa Cristallise			yellow	F. Y. No. 4	
Petales de Violettes			purple	F. Y. No. 4, F. B. No. 2, F. R. No. 3	
Petits Petales de Rose Rouge			red	F. Y. No. 4, F. R. No. 3	
Rose d' amour			red	F. Y. No. 4, F. R. No. 3	
Lavende			purple	F. Y. No. 4, F. B. No. 2, F. R. No. 3	
Acacia mauve			purple	F. Y. No. 4, F. B. No. 2, F. R. No. 3	
1966		Green Apricot Preserved	China	green	Copper Chlorophyllin Salt
		Caviar	Denmark	black	F. Y. No. 5, F. R. No. 2, F. B. No. 1 (Brilliant Blue FCF)
	Caviar	Denmark	black	F. Y. No. 4, F. R. No. 2, F. B. No. 1	
	Cherry (in Fruits Salad)	U. S. A.	red	F. R. No. 3	
	Jam (a)	England	yellow	F. Y. No. 4	
	Jam (b)	England	red	F. Y. No. 5, Acid Fast Red 3G, Unknown red dye	
	Ebi Chip (Shrimp Cracker)	China	red	Rhodamine B	

* F. Y. No. 4, F. R. No. 2 etc are the official name in Japan, and F. Y., F. R., F. B. and F. G. mean Food Yellow, Food Red, Food Blue and Food Green respectively.

考 察

以上昭和 38 年 1 月から昭和 41 年 5 月までに試験を行なった輸入食品を列挙し, 生産国については明らかになったもののみをあげたが, 英国, フランス, ド

イツ, 中共など各国産の食品からいくつかの公定外着色料を検出した。それらのうちの多くはその生産国においては食用色素として許可されているが, 日本では食品に用いることを許されていないものである。

このように各国により許可色素の種類が多少異なっており、また近年慢性毒性、発ガン性などの実験データが次第に豊富になるにつれて、世界的に食用色素の規制が厳重になる傾向にあり、その種類および使用方法に変更がある。日本においても昭和40年10月に Ponceau R および Ponceau 3R の2種が食用色素から除外された。

以上のような点から輸出入業者など関係者は最新の資料により^{2,3)} 日本および相手国の着色料をはじめとする各種食品添加物の現状を知る必要があると考える。

文 献

- 1) 細貝祐太郎, 天野立爾, 武見和子: 衛生試験報, 81, 80 (1963)
- 2) 妹尾 昇: New Food Industry 7, No. 4, 72 (1965)

3) 食品衛生研究, 15, No. 3, 77 (1965)

Summary

The artificial dye stuffs in imported foods were analyzed during the past three years, and the results were shown in Table 1. Some dye stuffs which were not permitted for the food color in Japan were detected in the several foods, because most of these dye stuffs might be permitted in the countries where they were produced.

Regarding the results, it is necessary for both importer and exporter to make inquiries about present circumstances regarding food additives in counterpart countries by the latest information.

(昭和41年6月10日受付)

矩形波ポーラログラフィーによる植物体中の 微量金属分析における回収率について

辰 農 隆・古橋詩子・田辺弘也
川 城 巖

Recovery Tests of Several Kinds of Trace Metals in Agricultural Products with Square-wave Polarography

Takashi TATSUNO, Fumiko FURUHASHI, Hiroya TANABE
and Iwao KAWASHIRO

矩形波ポーラログラフィーによる定量法を用いて各種植物体中の銅、鉛、亜鉛の回収率について検討したのでその結果を報告する。

支持電解液として過塩素酸液を用いて定量を行なった。

実験の部

機器および装置

ポーラログラフィーは PA 101 型交直両用(柳本製)と高感度装置 PM 100 型を用いた。測定は矩形波重畳電圧 20 mV。ゲート 2~7, タイムコンスタント 55, 水温 25°で行なった。

操 作

検体を細切し、均一化したのち、20~30gを石英ガラスに秤取し、各金属の標準溶液一定量を添加したのち、赤外線ランプ下で乾燥させる。ついでこれを電気炉中に移し、550°以下で灰化する。灰化が終わったならば、水で潤おしたのち、濃塩酸を加えて中和しさらにその少過剰を加えておく。赤外線ランプ下または熱板上で

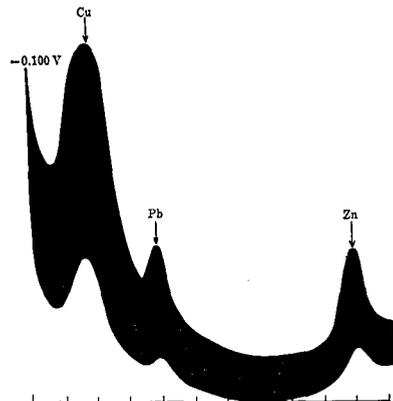


Fig. 1. Polarogram of Trace Metals in (Strawberry) with Square wave Polarography. (vs. Hg Pool)

Amp. Sens. 1/20

Recor. Sens 1/10 μ A/mm gate 2~7

Square wave volt. adj. 20 mV

Time const. 55

蒸発乾固させたのち, 室温まで冷却させ, これに水を加えて再び蒸発乾固させる. この乾固物に M/10 過塩素酸 10 ml を加えてよく溶出させる. 必要があればろ過したのち, その一部をポーラログラフ用セルに

Table 1. Recovery of copper in agricultural products

Kind	Sample (gr)	copper		Recovery (%)
		Added (μg)	Found (μg)	
apple	20	61	58	94.6
cabbage	30	45	50	111.0
grape	30	717	640	89.2
Japanese radish root	30	102.3	104	101.3
pear	30	45	44.7	99.5
strawberry	20	20.4	20.1	98.3
Summer orange	20	20.4	19.1	93.5
tomato	30	45	47	103.6

Table 2. Recovery of lead in agricultural products

Kind	Sample (gr)	Ldad		Recovery (%)
		Added (μg)	Found (μg)	
apple	30	150	134	89.2
cabbage	30	5	4.1	82.0
	30	150	151	100.1
grape	30	5	4.1	82.0
	30	150	144	96.0
Japanese radish root	30	5	5.0	100.0
	30	150	110.3	105.4
pear	30	5	4.6	92.0
	30	150	111.1	101.8
strawberry	20	22	26.0	91.2
Summer orange	20	22	20.6	93.7
tomato	30	5	4.3	86.0

Table 3. Recovery of zinc in agricultural products

Kind	Sample (gr)	zinc		Recovery (%)
		Added (μg)	Found (μg)	
apple	30	50.7	40.3	70.4
Japanese radish root	30	5087	49.0	98.0
strawberry	20	20	18.6	93.0
Summer orange	20	20	16.6	83.0

移し, 対極に水銀池を用いてポーラログラムをとる (Fig. 1).

銅, 鉛, 亜鉛の半波電位は -0.26 , -0.47 , -1.08 ボルトである.

この時の波高を測り, あらかじめ作成した検量線から金属含量を算出し, 添加量を検出量 (空実験値を差し引いたもの) から回収率を計算する.

実験結果

実験結果は Table 1, 2, 3 に示す通りであり, 植物体の構成々分の差異により, 回収率が若干変更するものと推定される.

Summary

Recovery tests of several kinds of trace metals in agricultural products were carried out with square-wave polarography. As polarographic supporting electrolyte, m/10 perchloric acid was used. The polarogram recorded is shown in Fig. 1, and half-wave potentials were -0.26 (copper), -0.47 (lead), -1.08 (zinc) volt.

Results of recovery tests of copper, lead and zinc in plants, are shown in table 1, 2 and 3. Differences of recoveries among different kinds, of the products are supposed to be due to differences of their matrix components.

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

輸入食品中の ^{90}Sr および ^{137}Cs の定量 (第2報)

亀谷勝昭・池淵治秀

 ^{90}Sr and ^{137}Cs Concentrations in Imported Foods. II

Katsuaki KAMETANI and Hideharu IKEBUCHI

前報¹⁾に引続きわが国の食料品のうちで、輸入にたよっていて、特に消費量の大きいと思われる脱脂粉乳、大豆、小麦について、 ^{90}Sr および ^{137}Cs の汚染調査を行なったので、定量結果を報告する。

実験方法

前報¹⁾のとおり。

実験結果

脱脂粉乳 21 検体、大豆 5 検体、小麦 1 検体につい

て 100 g 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

前報¹⁾に比べて、これらの輸入食品中の ^{90}Sr および ^{137}Cs の汚染度はかなり減少がみられる、特に脱脂粉乳の最高濃度はそれぞれ $37.9 \mu\text{C}/100 \text{g}$ 、 $152.1 \mu\text{C}/100 \text{g}$ であり、これらの平均値では、 $24 \mu\text{C}/100 \text{g}$ 、 $66 \mu\text{C}/100 \text{g}$ のように 2~3 割方減少している。

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

Date of product	Food category	Sampling places	Ash (g/100 g)	^{90}Sr ($\mu\text{C}/100 \text{g}$ food)	^{137}Cs ($\mu\text{C}/100 \text{g}$ food)
Jan. 1965	Dry skim milk	Minnesota, USA	8.2	27.1 (± 2.8)	106.3 (± 2.7)
Feb. "	"	"	8.2	21.9 (± 2.0)	71.5 (± 2.2)
Mar. "	"	"	8.0	26.9 (± 1.1)	77.1 (± 2.3)
April "	"	"	7.7	25.9 (± 1.1)	145.2 (± 3.2)
" "	"	"	8.1	28.8 (± 2.4)	32.6 (± 1.6)
" "	"	"	7.8	25.5 (± 1.7)	38.9 (± 1.7)
June "	"	"	8.3	31.8 (± 2.3)	43.8 (± 1.8)
" "	"	"	7.7	19.0 (± 0.8)	24.3 (± 1.4)
" "	"	"	8.2	11.1 (± 0.7)	49.9 (± 2.0)
Mar. "	"	Washington, USA	8.2	19.2 (± 0.7)	152.1 (± 3.2)
April "	"	"	8.1	30.4 (± 1.3)	71.4 (± 2.3)
June "	"	"	7.7	15.3 (± 0.7)	82.3 (± 2.4)
July "	"	"	7.8	11.4 (± 0.7)	84.7 (± 2.5)
Feb. "	"	Wisconsin, USA	6.8	24.6 (± 2.0)	20.9 (± 1.5)
Mar. "	"	"	10.0	29.8 (± 2.6)	32.1 (± 1.7)
April "	"	"	8.0	37.9 (± 3.3)	40.4 (± 1.7)
June "	"	"	8.4	21.5 (± 1.6)	72.7 (± 2.3)
Dec. 1964	"	North Dakota, USA	7.7	27.3 (± 1.3)	65.0 (± 2.2)
April 1965	"	"	7.9	36.1 (± 2.1)	42.7 (± 1.4)
Dec. 1964	"	Iowa, USA	8.0	19.5 (± 1.0)	50.9 (± 1.9)
Jan. 1965	"	New York, USA	7.9	13.5 (± 0.9)	70.0 (± 2.3)
" 1965	Soybeans	New Orleans, USA	6.0	14.0 (± 0.6)	13.9 (± 2.0)
" "	"	"	6.3	11.2 (± 0.6)	10.5 (± 2.0)
" "	"	"	5.8	10.8 (± 0.6)	14.5 (± 1.8)
" 1964	"	China	6.1	11.2 (± 3.7)	49.6 (± 1.9)
" 1965	"	New Orleans, Baton Rouge, USA	6.1	12.9 (± 0.7)	37.5 (± 1.7)
" 1964	Wheat	Canada	6.0	4.9 (± 0.4)	57.4 (± 2.2)

脱脂粉乳は Minnesota, Washington, Wisconsin, North Dakota, Iowa, New York の 6 州で生産されたものであり, これらの州で同時期に生産された殺菌乳中の ^{90}Sr および ^{137}Cs の含有量がすでに米国で分析が行なわれており²⁻⁷⁾ (Table 2), この値と比較すると, Wisconsin 州を除いてほぼ同じような値を示している. この報告では南部よりも北部の方が ^{90}Sr および ^{137}Cs の汚染度が高い.

Table 2. Average concentrations of ^{90}Sr and ^{137}Cs in pasteurized milk, from Dec. 1964 to July 1965

Places	^{90}Sr ($\mu\mu\text{C}/\text{l}$)	^{137}Cs ($\mu\mu\text{C}/\text{l}$)
Minnesota	25.8	86.8
New York	16	95
Wisconsin	14.5	87.5
Washington	19.3	86.7
North Dakota	37	115

なお, 輸入脱脂粉乳と比較するために, 同時期に生産された国産の全脂粉乳について ^{90}Sr および ^{137}Cs の平均濃度を調べると⁸⁾, 各々 $18.0 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$, および $127.8 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$ であり, ^{90}Sr については輸入脱脂粉乳の値と国産の全脂粉乳の値とは極端な違いを示していない. ^{137}Cs の値は輸入脱脂粉乳の方が低い値を示している. 国産の脱脂粉乳とも比較すべきであるが, 脱脂粉乳の分析結果は一例しかなく³⁾, 1965年10

月に九州宮崎で生産されたもので, ^{90}Sr では $19.0 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$, ^{137}Cs では $76.8 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$ と輸入脱脂粉乳とほぼ同じような値を示している.

なお, 大豆中の ^{90}Sr および ^{137}Cs は脱脂粉乳と比較すると, いずれも低く, ^{90}Sr では $12.0 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$, ^{137}Cs では $25.2 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$ という平均汚染濃度を示している.

文 献

- 1) 亀谷勝昭, 池淵秀治: 衛生試報, **83**, 74 (1965)
- 2) U. S. Department of Health, Education and Welfare: *Radiological Health Data*, **6** (2), 90, 1965
- 3) *ibid*, **6** (5), 253 (1965)
- 4) *ibid*, **6** (6), 308 (1965)
- 5) *ibid*, **6** (6), 354 (1965)
- 6) *ibid*, **6** (7), 426 (1965)
- 7) *ibid*, **6** (11), 610 (1965)
- 8) 科学技術庁放射能対策本部の資料 No. 25 (印刷中)

Summary

^{90}Sr and ^{137}Cs Concentrations in imported skim milk, soybeans and wheat were tested. Average concentrations of ^{90}Sr and ^{137}Cs in skim milk (21 samples) and soybeans (6 samples) were $24.0 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$ and $66.0 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$, and $12.0 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$ and $25.2 \mu\mu\text{C}/100 \text{g}$ respectively.

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

国立衛生試験所標準品 (色素標準品) エオシン標準品 およびフロキシン標準品について

藤井 清次・神蔵美枝子・岡 信江

Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences
"Eosine Standard" and "Phloxine Standard"
Seiji FUJII, Mieko KAMIKURA and Nobue OKA

食用, 医薬品および化粧品用色素として用いられるエオシン, フロキシンの確認試験または定量に用いられる標準品としてエオシン標準品およびフロ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

日立分光光度計 EPU-2 A 型, 日立自記分光光度計 EPS-2 型, 日本分光赤外分光器 DS 301 型, Beckman pH Meter (Model 76).

エオシン標準品 (C. I. 45380³⁾)

性状: 赤色粉末

確認試験: 食品添加物公定書¹⁾ 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 $517 \text{m}\mu$ (0.02N 酢酸アンモニウム溶液).

吸収スペクトル Fig. 1.

赤外スペクトル Fig. 2 (KBr 法).

純度試験: (1) 溶状 澄明 (0.1% 水溶液).

- (2) 水不溶物 0.01%。
 (3) 液性 pH 9.5 (1% 水溶液)。
 (4) 塩化物 0.02%。
 (5) 硫酸塩 0.04%。
 (6) ヒ素 0.1 ppm (As_2O_3 として)。
 (7) 重金属 10 ppm (Pb として)。
 (8) 他の色素 0.1% 水溶液 0.05 ml について食品添加物公定書¹⁾に規定する方法でエオシン以外のスポットを認めない。
 有機性結合臭素²⁾ 44.50%。
 乾燥減量: 1.24% (1g, 135°, 6時間)。
 含量: 96% (1g, 硫酸デシケーター 15 mmHg, 24時間乾燥後重量法)。

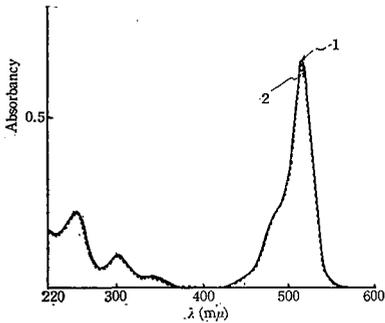


Fig. 1. Eosine Standard
 Curve 1: 0.02N AcONH₄
 2: 0.1N NaOH, conc. 5 mg/l

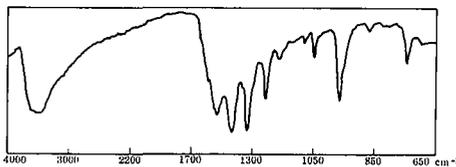


Fig. 2. Eosine Standard

フロキシシン標準品 (C. I. 45410³⁾)

性状: 赤かっ色粉末

確認試験: 食品添加物公定書¹⁾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 540 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 0.03%。
 (3) 液性 pH 10.0 (1% 水溶液)。
 (4) 塩化物 0.02%。

- (5) 硫酸塩 0.11%。
 (6) ヒ素 0.1 ppm (As_2O_3 として)。
 (7) 重金属 10 ppm (Pb として)。
 (8) 他の色素 1% 水溶液 0.05 ml について食品添加物公定書¹⁾に規定する方法でフロキシシン以外のスポットを認めない。
 有機性結合臭素²⁾: 36.73%。
 有機性結合塩素²⁾: 16.43%。
 乾燥減量: 1.61% (1g, 135°, 6時間)。
 含量: 95.5% (1g, 硫酸デシケーター 15 mmHg, 24時間乾燥後重量法)。

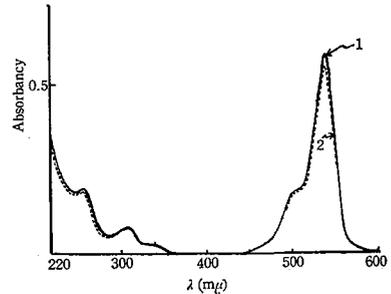


Fig. 3. Phloxine Standard
 Curve 1: 0.02N AcONH₄
 2: 0.1N NaOH, conc. 5 mg/l

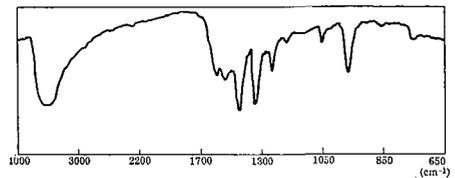


Fig. 4. Phloxine Standard

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。

文 献

- 1) 食品添加物公定書, 第2版, (1966)
- 2) "Methods of Analysis, A. O. A. C." 9th Ed., 35, Coloring Matters (1960), Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D. C.
- 3) "Colour Index" 2nd Ed., (1956); Supplement (1963)

(昭和41年6月10日受付)

化粧品用色素の品質について

化粧品用青色 204 号

五十畑悦子・南城 実

Studies on Cosmetics Tar-Colors, Blue No. 204, for Cosmetic Usage

Etsuko ISOHATA and Minoru NANJO

化粧品用のタール色素は、すでに薬事法によってその規格は定められているが、昨今これらの色素についての発癌性について注目され、厚生省では中央薬事審議会の答申を待って大幅な削除、追加、規格の改正が予定され、よって、これらの化粧品用色素の再検討を要求された。そこでこの目的のため市販品中純度の低いもの、多いものでかつ化粧品製造に利用度の広い医薬部外品および化粧品用タール色素青色 204 号 (青色 204 号) について、その市販されている色素の品質を分析した結果を報告する。

実験方法

1) 試料

当所にて標準品として使用している H. Kohnstamm & Co. の D & C. Blue 9 (標準品)、化粧品用として市販されている国産の青色 204 号、染色用として市販されている C. I. 69825、さらに染色用の C. I. 69825 に構造の似ている C. I. 69800, C. I. 69810 を用いた。

2) 可視部吸収スペクトル

従来の化粧品用タール色素の分析法にもとづいて各試料より抽出したものおよびこれらの試料をイオン交換樹脂 (I. E. R.) による処理を行なったものについて測定した。

3) 赤外吸収スペクトル

2) と同一の試料について測定した。

4) 不純物の定量

赤外吸収スペクトルなどによって試料の大部分に相当多量の無機物の存在を認めたので、これらの無機物について定量を行なった。

5) I. E. R. による処理

試料の純度を高める手段として I. E. R. により無機物の除去を試みた。試料中の無機物の種類およびその含量の差によって I. E. R. の選択および I. E. R. を活性化させる時のイオン型の選び方を考慮しなければならない。

実験結果

I) 試料を溶媒で抽出した結果をを表 1 に示した。

表 1. 試料の溶媒に対する性質

溶媒 試料	水	N. N.	α
K	+	+	+
M	+	+	+
N	+	+	+
T	+	+	+
標準品	-	-	+
C. E. R. 処理	-	+	+
C. E. R. A. E. R. 処理	-	-	+
処理前	±	+	+
M' C. I. 69800	+	+	+
" C. I. 69810	-	+	+
" C. I. 69825	±	+	+
" , dis. P. C. I. 69825	+	±	+
N' C. I. 69800	+	+	+
" C. I. 69810	+	+	+
" C. I. 69825	+	+	+
" , dis. P. C. I. 69825	+	-	±

註) N. N. は N,N-dimethylformamide,
 α は α -Chloronaphthalene,
K, M, N, T は化粧品用としての市販品
M', N' は染色用としての市販品

II) 可視部吸収スペクトル (図 1, 図 2)
 α -chloronaphthalene の可視部吸収スペクトルの測定の結果は K のみ僅かに異なる吸収をみた。

III) 赤外吸収スペクトル (Nujol 法)

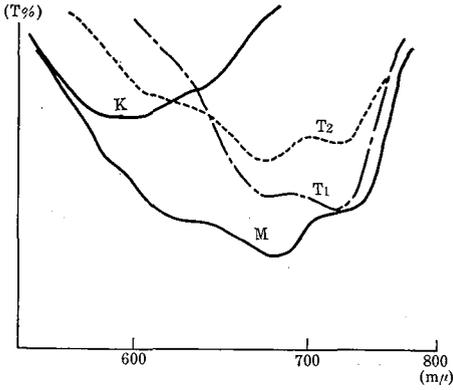


図 1. 化粧品用としての市販品
(N,N-dimethylformamide 抽出液)

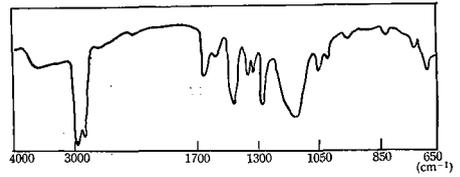


図 5. N' 市販品

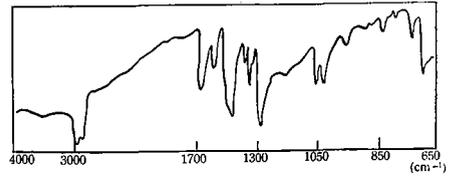


図 6. M' 中間精製品

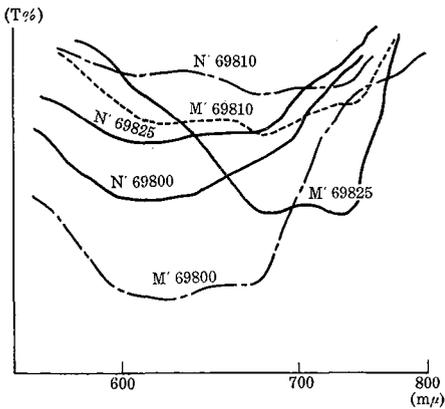


図 2. 染色用としての市販品
(N,N-dimethylformamide 抽出液)

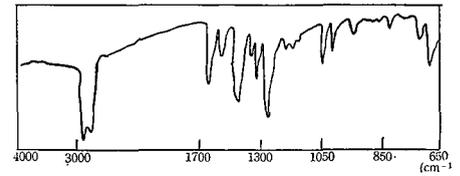


図 7. N'. I.E.R. 処理のもの

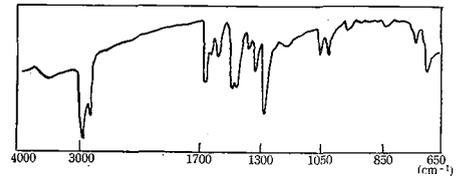


図 8. M'. I.E.R. 処理のもの

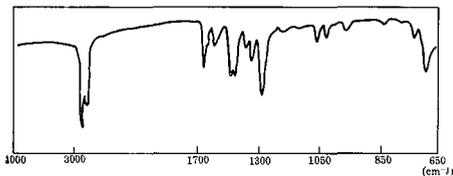


図 3. 標準品

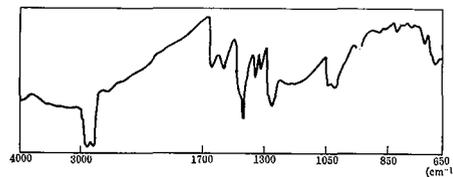


図 4. M' 市販品

IV) 無機物の定量

図 3~8 に示すように試料には相当量の無機物の存在が認められる。無機物中の硫酸の定量値を硫酸ナト

リウムに換算すると M' は 85%, N' は 39% となった。

V) I.E.R. による処理

試料の純度を高める目的の一手段として、I.E.R. による動的の処理を採用した。

i) I.E.R. の種類

C. E. R. ゲル型 Amb IR-120 B

MR型 Amb 200

A. E. R. ゲル型 Amb IRA-400

ゲル型 Amb IRA-410

ii) 処理行程

A) C. E. R. -H 型 → A. E. R. -OH 型

B) C. E. R. -H 型 → A. E. R. -SO₄ 型 → A. E. R. -OH 型

SV = 10

A) の方法により I.E.R. 処理を行なうと A. E. R. -OH 型によって処理を行なった後、急速に pH が下がる。これは各イオンに対する A. E. R. の選択能の差

がおよぼす影響と考えられる ($SO_4 > Cl$)。

B) の方法によって A. E. R. の処理を2種類のイオン型にして処理を行なうと良好な結果が得られた。

むすび

化粧品用の青色 204 号は C. I. 69825 の 3,3'-dichloroindanthrene が薬事法許可の色素であるが、市販品にはこのほかに C. I. 69810, C. I. 69800 のものもある。また市販品が C. I. 69825 であっても多量の分散剤を含有しているものが多く市販されている。これらの純度の低い市販品は I. E. R. で処理することにより容易に純度を高めることができた。この場合、試料が色素なので特に多孔質の MR 型 Amb-200 の

樹脂を使用して見たが、ゲル型の樹脂における場合と大差なかった。

Summary

Blue No. 204 cosmetic usage which is now approved by the law should rightly go by the name of C. I. number 69825. However, what is actually on the market has been found to be a composite of C. I. numbers 69810, 69800 and 69822 all in the dispersed state. It has been Confirmed that the dispersed C. I. number 69825 can be isolated by means of an ion exchange resin.

(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

コールドパーマ液処理毛髪 of 過酸化水素液脱色による強度変化について

南城 実・狩野 静雄・小林 紀子*

On the Strength of Hair Treated by Hydrogen Peroxide after the Treatment of Cold Permanent Wave Solution

Minoru NANJO, Shizuo KANO and Noriko KOBAYASHI

女性毛髪をアンモニアアルカリ性過酸化水素液によって脱色処理 (ヘアブリーチ) することが、美容の目的から、コールドパーマ液による毛髪 of 処理と共に一般にもかなり普及してきている。これらは前後して併用され、反覆される可能性が考えられるので、脱色およびコールドパーマ液処理が毛髪 of 損傷におよぼす影響について検討した。このため、コールドパーマ液または、その他の処理を全く行なったことのない成人女性毛髪を試料として、諸条件を定めてこれらの処理について実験を行なった。そして処理前後の毛髪 of 引張り強さの変化を比較することによって損傷状況の傾向について推測を行なってきた^{1,2)}。今回はコールドパーマをかけたのち、ヘアブリーチすることを想定し、コールドパーマ液処理ののち、アンモニアアルカリ性過酸化水素液による脱色処理をした場合の毛髪 of 強度変化について実験を行なった。

1. コールドパーマ液による処理

チオグリコール酸とアンモニア水を用いて、チオグリコール酸含量およびアルカリ度をそれぞれ、2%, 2 ml; 2%, 5 ml; 5%, 2 ml; 5%, 5 ml および 5%, 7 ml の5種の第1剤を調製し、各液について、35° で 10, 20 および 30 分間処理を行なったのち、前報¹⁾に

したがって第2剤処理を行なった。

2. 過酸化水素液による脱色処理

過酸化水素 6%, pH 10 の脱色液を調製し、コールドパーマ液処理を行なった毛髪について、35° で 20 分間脱色処理を行なった。

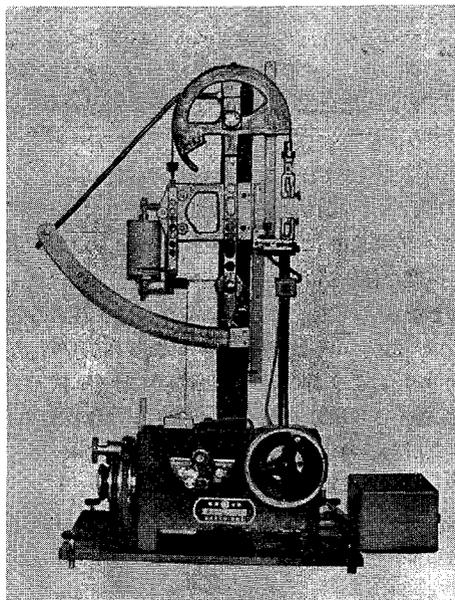


図 1. 毛髪引張試験機

* 日本化粧品工業連合会

表 1. コールドパーマ液処理およびそののち脱色した毛髪の強度変化試験成績

処 理 条 件		コールドパーマ液処理				コールドパーマ液処理後脱色処理			
コールドパーマ液	時間 (min)	伸び始め強さ (kg/mm ²)	破 断 強 さ		伸び始め破断強さの比	伸び始め強さ (kg/mm ²)	破 断 強 さ		伸び始め破断強さの比
			(kg/mm ²)	低下率 (%)			(kg/mm ²)	低下率 (%)	
アルカリ度 2ml チオグリコール酸 2% pH 9.35	10	7.79	12.81	-18.46	60.81	8.02	11.54	-26.54	69.49
	20	7.14	11.69	-25.59	61.07	8.08	11.01	-29.92	73.38
	30	7.64	12.38	-21.20	61.71	7.56	9.31	-40.74	81.20
アルカリ度 5ml チオグリコール酸 2% pH 9.80	10	7.30	11.15	-29.03	65.47	6.71	7.86	-49.97	85.36
	20	6.05	6.72	-57.22	90.02	6.71	6.17	-60.73	100.0
	30	5.61	6.10	-61.17	91.96	6.24	6.31	-59.83	98.89
アルカリ度 2ml チオグリコール酸 5% pH 9.00	10	7.43	11.67	-25.79	63.66	6.88	9.64	-38.64	71.36
	20	7.21	10.93	-30.43	65.96	7.34	8.39	-64.59	87.48
	30	6.80	9.80	-37.62	69.38	7.11	8.30	-47.17	85.66
アルカリ度 5ml チオグリコール酸 5% pH 9.50	10	5.31	5.99	-61.87	88.64	6.53	8.04	-48.82	81.21
	20	5.23	5.98	-61.94	87.45	6.10	6.31	-59.83	96.67
	30	4.90	5.18	-67.03	94.59	5.66	5.68	-63.84	99.64
アルカリ度 7ml チオグリコール酸 5% pH 9.65	10	5.07	5.72	-63.59	88.63	6.13	6.13	-60.98	100.0
	20	5.11	5.13	-67.35	99.61	6.40	6.40	-59.26	100.0
	30	5.04	5.08	-67.66	99.21	6.23	6.26	-60.15	99.52
コールド液未処理毛髪		9.43	15.71		60.03	9.18	14.64	- 6.81	62.70

3. 毛髪強度の測定

毛髪の引張り強度の測定については前報でも実験的装置を試作したが今回は特に毛髪の引張り強度測定を目的として専用に図1に示すような考案試作した「毛髪引張り試験機」(東京試験機製作所試作)を使用した。測定に際しては、処理毛髪断面の長径と短径をダイヤルゲージで測り楕円として断面積を求め、試料長30mmで試験機にかけ、毎分20mmの速度で引張り、極度な伸びが始まった時の応力と、破断した時の応力とを読みとり、伸び始め強さ(伸び始めの応力/断面積、kg/mm²)と破断強さ(破断の応力/断面積、kg/mm²)および伸び始め破断強さ比(伸び始め強さ/破断強さ×100)を算出した。毛髪には、おのおの個体差があるので同一試料に対する近似の値10例を平均した(表1)。

考 察

毛髪をコールドパーマ液で処理する場合は、処理時

間およびコールドパーマ液の種類によって著しく破断強さに低下の変化が見られるが、これをさらに脱色処理する時は、その低下が増大し、特にチオグリコール酸が低濃度でも、アルカリ度の高いコールドパーマ液で処理したものは著しい。またチオグリコール酸濃度、アルカリ度が共に低く、一般に弱コールドパーマ液と称し、毛髪の傷害も少ないものとされているもので処理した場合でも、脱色処理を行なう時は、破断強さの低下が著しいことが認められた。したがって、前報の場合と同様、毛髪のコールドパーマ液処理および脱色処理において、これらを併用反覆する場合は、毛髪の傷害防止上、前後の処理条件を考慮す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, 83, 79 (1965)
- 2) 南城 実, 狩野静雄: 衛生試験, 82, 99 (1964)

(昭和41年6月10日受付)

エアゾル製品のガス成分と火気に対する試験について

南城 実・狩野 静雄・小林 紀子*

On the Test of Gas and Fire of Aerosol Articles
Minoru NANJO, Shizuo KANO and Noriko KOBAYASHI

最近エアゾル製品は、使用上便利なことから、化粧品、医薬品、塗料など多くの分野に利用され日常生活に持ち込まれる機会が非常に多い。これらは、アルコールなどの可燃性溶液を液化噴射ガスによって噴霧するものが多く、火気に対する安全性は十分考慮されなければならない。したがって諸外国では、エアゾル製品の噴射ガスには消火性の不燃性ガスとしてフロンガスなどが使用されている。わが国ではこの噴射ガスとして、フロンとともにプロパン、ブタンなどの可燃性石油ガス (LPG) がかなり使用されているので使用時の火気に対する危険性はさらに増大するものと考えられる。このため著者らは、厚生省の要請により、昭和 40 年度一斉収去試験における検体中のヘアスプレーについて、また他の参考品として、医薬品、殺虫剤、塗料、その他 (消臭剤、ワックス) の数例についてガス成分および火気に対する試験を行ない、これら製品の実態について検討を行なった。

1. ガス成分の試験について

試料を 30° の水中に噴射して捕集したガス成分について、ガスクロマトグラフィーを行なった (カラム, Dibutyl maleate, 20% /celite 545, 6 m×4 mm, キャリアーガス, H₂, 40 ml/min, 検出器, 熱伝導度型)。図 1 は製品に含まれると考えられる混合ガスのガスクロマトグラムである。

ガス成分比の測定には、混合比の分かった標準試料を同一条件で、ガスクロマトグラフィーを行ない、

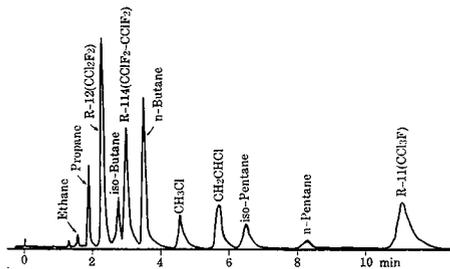


図 1. エアゾル製品中のガス成分のガスクロマトグラム

フロン 12 (R-12) を 1 とし、検体ガス成分中の LPG の混合比を概算した (表 1, 2)。

表 1. エアゾル製品中, LPG 混合比別の検体数

LPG (%)	ヘアスプレー		医薬品	殺虫剤	塗料	その他
	検体数	(%)				
0 (不燃性ガス 100%)	15	7.3	4		2	1
0~10未満						
10~20 "						
20~30 "	1	0.5				
30~40 "	1	0.5		1		
40~50 "	3	1.5	1	2		
50~60 "	99	48.3	1	4		3
60~70 "	15	7.3				
70~80 "	27	13.2		1		1
80~90 "	12	5.8	2	4		
90~100 "	1	0.5				
100	31	15.1				3
計	205	100	8	12	2	8

表 2. エアゾル製品中, ガス成分組み合わせ別の検体数

ガス成分	ヘアスプレー	医薬品	殺虫剤	塗料	その他
R-12 + R-11	12				
R-12 + R-114	2	4			
R-114	1				
CO ₂					1
CH ₃ Cl				2	
LPG	31				3
LPG + R-12	137	1	3		3
LPG + R-12 + R-11	20				1
LPG + R-12 + CH ₂ CHCl	2		1		
LPG + R-12 + R-11 + CH ₂ CHCl			1		
LPG + R-12 + CH ₃ Cl			1		
LPG + CH ₂ CHCl		3	6		

* 日本化粧品工業連合会

表 3. ヘアスプレーの火気に対する試験成績 (旧法)

LPG (%)	件数	ドラム罐試験 (秒)		火えん長 (cm)			逆火 (cm)	
		40>	40<	25>	50>	50<	9>	9<
0 (不燃性ガス, 100%)	15	0	15 (100%)	12 (80%)	3 (20%)	0	14 (93%)	1 (7%)
0~50 未満	5	0	5 (100%)	2 (40%)	3 (60%)	0	4 (80%)	1 (20%)
50~70 "	114	28 (25%)	86 (75%)	9 (8%)	103 (90%)	2 (2%)	82 (72%)	32 (28%)
70~90 "	39	20 (51%)	19 (49%)	2 (5%)	36 (92%)	1 (3%)	16 (41%)	23 (59%)
90以上	32	28 (88%)	4 (12%)	1 (3%)	28 (88%)	3 (9%)	7 (22%)	25 (78%)

2. 火気に対する試験について

エアゾル製品の燃焼性試験については、昭和 32 年 1 月 1 日、通産省告示第 317 号により、試験法ならびに規格が定められていたが、本法では、現市販品の火気に対する安全性を確保するには不十分であるため、昭和 41 年 1 月 15 日、通産省告示第 557 号により、試験法および規格が改正された。すなわち、旧法では、(1) 200 L 容積のドラム罐の中に火えん長 3 cm のローソクを立て、この中に検体を噴射して爆発までの秒数を測定するドラム罐試験と、(2) ローソクの炎に向けて 15 cm の位置から検体を噴射して先に伸びる火えん長と火元に引火する逆火長とを測定する火えん試験とがある。これらが新法では、(1) ドラム罐試験は、爆発濃度 (EC) の測定に改正された (電気的点火プラグを挿入した内容積 50 L の爆発室に検体を断続的に噴射して、爆発に至るまでの噴射量 (g) を測定して、g/L 値を求める)。また、(2) 火えん試験の火源はガスバーナーに改正された。規格については、旧法では、甲、乙、丙、丁の 4 種に区分され、化粧品、医薬品など人体に向けて使用するものは、丙、丁、すなわちドラム罐試験、40 秒以上、火えん長 50 cm 未満、逆火 9 cm 未満であるが新法では不燃、難燃、微燃、弱燃、強燃性となり人体に使用するものは、不、難、微燃で、EC 値 0.25 以上、火えん長は逆火を含み 25 cm 未満に改正された。EC 値はドラム罐試験と比較することは困難であるが、火えん長は両法とも比較が可能と考えられる。したがって本試験では昭和 40 年

表 4. ドラム罐試験と爆発濃度試験成績比較例

LPG (%)	ドラム罐試験 (秒)	EC.	LPG (%)	ドラム罐試験 (秒)	EC.
56.2	63.0	0.18	61.9	53.0	0.19
56.3	60.5	0.17	84.9	28.9	0.13
56.4	120<	0.20	100	30.3	0.14
58.2	47.9	0.13	100	23.9	0.12
58.3	43.7	0.17	100	34.6	0.14

度一斉収去の製品について行なったため旧法によったが、一部については新法により試験を行ない、この区分における分布状況も比較した (表 3, 4)。

考 察

ヘアスプレーでは、205 個の検体を試験した結果不燃性ガスのみを使用したものはわずか 7.3% であり、LPG を 50% 以上含むものが約 90% であった。参考品についてもほぼ同様な傾向を示すものと考えられる。またこれらのガス混合比と火気に対する試験成績とをヘアスプレーについて比較すると不燃性ガスのみを使用する検体でも 9 cm 以上の逆火が起こり得る可能性が認められるので、使用時の火気引火性について十分考慮すべきである。ことに LPG を 50% 以上混合するものはその傾向が著しいので火えん長について新規格を適用すると、これらのうち 90% が人体に向けて使用できない区分になる。よってこれら市販品の使用時における安全性について十分考慮すべきであると考えられる。(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

コールドパーマ液の効果と安全性について

南 城 実

Effect and Safety of Cold Permanent Wave Solution

Minoru NANJO

コールドパーマ液には現在最低基準が設けられており、その項目中毛髪に対する効果と傷害の要素としては、pH: 4.0~9.6, チオグリコール酸 (TG): 2~7%, アルカリ度: 7 ml 以下であって、他の項目は品質保持を目的とした規制である。しかし、これらの範囲内における組み合わせによって種々の製品が考えられ、いずれも法的には適格品であるが、そのすべてが有効、安全とはいえない。このため基準範囲内において系統的に TG とアルカリ度の組み合わせによる種

々の製品を作り、成人毛髪 (20~22 歳の女子未処理毛髪) および強度が比較的弱くバラツキが多い老人毛髪 (都立板橋養老院 および 杉並浴風園老人ホームにおいて収集した 63~86 歳の女子未処理毛髪) に対して 5~30 分間処理を行ない、ウェーブ効率測定用器具を用いてウェーブ効率を測定することにより実用的価値をまた毛髪強度測定を目的として専門に試作した毛髪引張試験機 (東京試験機製作所) を用いて破断強度を測定²⁾ することにより傷害程度の比較実験を試みた。

第1表 成人毛髪の強度およびウェーブ効率

TG (%)	アルカリ度 (ml)	pH	処理時間 (分)	破断重量 (kg/mm ²)	同低下率 (%)	ウェーブ効率 (%)	TG (%)	アルカリ度 (ml)	pH	処理時間 (分)	破断重量 (kg/mm ²)	同低下率 (%)	ウェーブ効率 (%)
未処理毛髪				20.31									
2	0	5.85	10	17.90	11.87	12.90	5	5	9.43	10	14.57	28.41	87.10
			20	17.09	15.85	16.13				20	12.16	40.13	90.82
			30	17.77	12.51	17.74				30	10.21	49.73	91.13
5	0	5.90	10	16.65	18.02	14.52	5	7	9.60	10	9.07	55.34	89.52
			20	16.86	16.99	22.58				20	7.06	65.24	88.71
			30	17.64	13.15	26.56				30	5.64	72.23	89.52
7	0	6.00	10	16.04	21.02	17.74	7	2	8.81	10	14.09	30.63	80.65
			20	15.02	26.05	25.81				20	12.47	38.60	82.26
			30	15.89	21.76	32.26				30	10.92	46.23	87.90
2	2	9.50	10	18.84	7.24	41.94	7	4	9.23	10	14.11	30.53	85.48
			20	16.90	16.79	62.10				20	12.09	40.47	87.90
			30	15.43	24.03	66.13				30	11.96	41.11	91.13
5	2	9.25	10	15.37	24.32	77.42	7	5	9.32	10	13.03	35.84	84.68
			20	14.58	27.72	83.87				20	11.10	45.35	91.94
			30	13.32	34.42	84.68				30	9.67	52.39	92.74
5	4	9.40	10	15.73	22.55	82.26	7	7	9.48	10	8.89	51.30	85.48
			20	12.97	36.14	87.10				20	6.89	66.08	90.32
			30	11.39	43.92	90.32				30	6.69	67.06	87.90

注. 1. 第1剤処理温度: 35°, 第2剤処理: 5% ブロム酸カリウム溶液で 30 分処理, のち水洗.

2. 破断試験: ウェーブ効率測定後の試料毛髪について行なった.

第 2 表 成人および老人毛髪に対する
ウェーブ効率

コールドパーマ液の種類	処理時間(分)	成人		老人	
		ウェーブ効率(%)	平均(%)	ウェーブ効率(%)	平均(%)
標準	5	35.40~37.00	36.20	28.00~58.60	40.64
	10	46.20~47.70	46.90	44.60~77.00	60.42
	15	66.20~87.70	76.90	47.70~83.10	70.76
強力	5	53.90~81.50	67.70	37.00~83.60	61.43
	10	81.50~87.70	84.60	58.50~87.70	80.60
	15	87.70~90.80	89.20	79.90~90.70	86.91

考察

第 1 表の結果から TG およびアルカリ度が増加するに従って、ウェーブ効率は高くなる。これに反して強度は低下し、特にアルカリ度による影響が大きい。実用的なウェーブ効率はウェーブ効率測定器具を用いて測定するとき、40% 以上といわれ、強度にコールドパーマをかける場合でもウェーブ効率が 80% 以上あれば十分とされている。ことに老人毛髪については第 2, 3 表の結果からその成績に偏差が非常に大きいことを考えるとき安全性が高く、かつ実用的なコールドパーマ液でなければならない。したがって本実験によればアルカリ度 2 ml, TG 5% 以下で十分と考える。

第 3 表 成人および老人毛髪に対する強度変化

コールドパーマ液の種類	処理時間(分)	成人		老人	
		破断低下率(%)	平均(%)	破断低下率(%)	平均(%)
標準	5	2.51~11.85	7.18	1.03~35.76	10.81
	10	3.28~15.37	9.32	1.81~45.72	17.58
	15	11.38~21.32	16.35	5.54~38.38	25.31
強力	5	11.38~20.05	15.71	4.59~37.48	16.98
	10	16.76~22.51	19.63	8.91~46.22	24.58
	15	22.00~27.70	24.85	15.81~49.51	31.15

- 注. 1. 実験は各 10 例について行なった。
 2. コールドパーマ液は市販品を使用した。
 標準: TG: 5.90%, アルカリ度: 1.20 ml, pH: 9.28
 強力: TG: 5.32%, アルカリ度: 5.01 ml, pH: 9.20
 3. 破断試験は、ウェーブ効率測定後の試料毛髪について行なった。

文 献

- 1) 南城 実, 狩野静雄: 衛生試報, 81, 54 (1963)
- 2) 南城 実, 狩野静雄: 衛生試報, 82, 99 (1964)
(昭和 41 年 6 月 10 日受付)

環境衛生から見た頭髪, 爪等の重金属含量について

外村正治・南城 実・狩野静雄
小林紀子*

Studies on Heavy Metals in Human Body

Masaharu TONOMURA, Minoru NANJO, Shizuo KANO
and Noriko KOBAYASHI

前報¹⁾で頭髪中の鉛量を居住地別, 生活環境別の集団について測定し, これと自動車排気ガスによる大気汚染と何らかの関係があることが認められた。したがってその結果は環境衛生的な地域的汚染度比較の一資料になるものと考えられた。今回は大気汚染物質である鉛の人体の他の部位(肝臓, 腎臓および爪)への影響を知るため, これらの部位と頭髪中の鉛の関連性の検討を行なった。また他の重金属として水銀について頭髪ならびに爪中の含量を測定し, 生活環境からの比

較検討をあわせて行なった。

1. 頭髪, 肝臓, 腎臓および爪中の鉛量

頭髪, 肝臓および腎臓中の鉛量は, 東京都監察医務院の協力による男女各 20 例の試料について, 前報¹⁾にしたがって測定した。肝臓, 腎臓については肝臓は腎臓よりやや多いが頭髪にくらべて鉛量がきわめて少なく, 頭髪中の個人差との関連性の比較はできなかった。また他のデータ²⁾に比較しておおむね肝臓では低い, 腎臓では高い値が得られた。頭髪では前報¹⁾と同じく女性の方が高い値を示しているが, 肝臓, 腎臓では男性がやや多い傾向を示した(表 1)。

* 日本化粧品工業連合会

表 1. 頭髪, 肝臓および腎臓中の鉛量 (μg/g)

部位別	性別	平均値	最高値	最低値
肝 臓	男	1.02	2.06	0.46
	女	0.72	1.56	0.40
腎 臓	男	0.55	0.76	0.32
	女	0.45	0.60	0.34
頭 髪	男	22.9	44.9	6.8
	女	27.4	72.3	11.8

健康人の頭髪, 爪について前報¹⁾にしたがって, 鉛量の測定を行なったが, 各試料とも頭髪より爪に高い値が得られ, これらの間にはほぼ併行性が認められた。したがって爪中の鉛量も環境衛生的汚染度比較の一資料になるものと思われる (表 2)。

表 2. 頭髪, 爪中の鉛量 (μg/g)

試料番号	性別	年 令	爪	頭 髪
K- 1	男	49	28.1	8.4
K- 6	"	49	53.5	7.0
K- 7	"	27	35.4	12.0
*K- 8	"	24	116.5	27.6
K- 9	"	48	33.0	32.0
K-13	"	38	37.4	27.9
K- 2	女	32	19.1	9.4
K- 3	"	6	47.8	10.8
K- 4	"	2	78.3	32.0
K- 5	"	69	83.2	24.0
K-10	"	39	65.8	52.6
K-11	"	23	30.4	24.2
K-12	"	36	54.5	32.4

* は自動車修理工

2. 頭髪中の鉛および水銀量

重金属の体内貯留性を比較検討する一資料として, 健康人の頭髪中の鉛および水銀量を測定した。

水銀量の測定は, 試料 0.8~1.0g を前処理, 硫・硝酸分解を行ない, ジチゾン・ベンゼンで水銀を抽出したのち, チオ硫酸ナトリウム溶液で処理して N 硫酸に転溶し, 酢酸存在下でジチゾン・ベンゼンで抽出, 比色定量した。

鉛量と水銀量の頭髪中での関連性は認められなかったが, 水銀量については高い値を示すものが認められた (表 3)。

3. 頭髪, 爪中の水銀量

生活環境の差異による水銀の頭髪等への貯留性を検

表 3. 頭髪中の鉛量, 水銀量 (μg/g)

試料番号	性別	年 令	鉛	水 銀
45	男	24	30.0	4.8
46	"	21	19.0	4.0
50	"	20	23.2	12.3
83	"	21	20.5	4.3
88	"	27	74.3	13.0
106	"	22	25.6	9.2
107	"	28	31.1	5.6
123	"	23	26.1	4.6
133	"	31	11.2	3.7
23	"	29	13.6	5.6
27	"	25	27.3	6.1
55	"	17	33.0	7.7
66	"	21	17.8	14.4
42	女	35	41.2	7.9
74	"	27	41.0	4.3
81	"	28	67.9	3.5
86	"	26	63.1	3.7
90	"	20	138.7	5.4
108	"	14	27.3	6.7
109	"	12	31.3	5.5
122	"	20	45.0	35.8
134	"	29	89.7	5.5
24	"	24	30.0	2.5
29	"	28	48.8	2.8
61	"	27	31.0	11.0
67	"	16	41.7	6.1

討し, また頭髪, 爪中の水銀量の関連性を知るため一般の健康人 (K), 都立墨東病院の指導で 4~5 年来水銀性避妊剤 (酢酸フェニル水銀) を連続使用している健康人 (B) ならびに新潟県水銀中毒事件発生地域に居住する健康人 (KN) の頭髪, 爪の水銀量を定量した。なお爪については前記の頭髪の水銀量の測定法にしたがって行なった。新潟の試料は明らかに高い値を示したが, 水銀剤使用者例では爪にやや高い値を示すものが見られたが, 一般の健康人と顕著な差異は認められなかった。頭髪, 爪中の含量は鉛と異なって併行性などは見られなかったが, 男性では爪より頭髪に, 女性では頭髪より爪にやや高い値を示すように思われた (表 4)。

なお, 本試験にご協力を頂いた東京都監察医務院院長吉村博士, 都立墨東病院副院長古沢博士, 同病院産婦人科古屋博士ならびにエーザイ (株) 大井, 中山両氏に深謝致します。

表4. 頭髪, 爪中の水銀量 ($\mu\text{g/g}$)

試料番号	性別	年齢	爪	頭髪
K-1	男	49	4.0	12.1
K-7	"	27	2.7	6.3
K-9	"	48	2.2	6.6
K-13	"	38	3.3	5.4
K-2	女	32	4.5	3.6
K-3	"	6	8.9	9.3
K-4	"	2	6.5	3.6
K-5	"	69	3.1	4.1
K-10	"	39	4.1	4.6
K-11	"	23	7.1	3.6
K-12	"	36	—	4.3
KN-14	"	22	—	69.3
KN-15	"	37	—	23.5
B-3	"	36	4.1	4.9
B-4	"	41	11.0	3.7
B-5	"	33	4.7	—
B-6	"	33	6.5	—
B-9	"	30	6.2	3.0
B-10	"	34	5.0	3.0
B-12	"	34	6.1	4.2
B-13	"	41	13.4	—
B-16	"	34	4.8	4.2
B-17	"	36	—	2.1

文 献

- 1) 外村正治, 南城 実, 狩野静雄: 衛生試報, 83, 81 (1965)
- 2) Frank A. Patty: Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. II, 971 (1962)
(昭和41年6月10日受付)

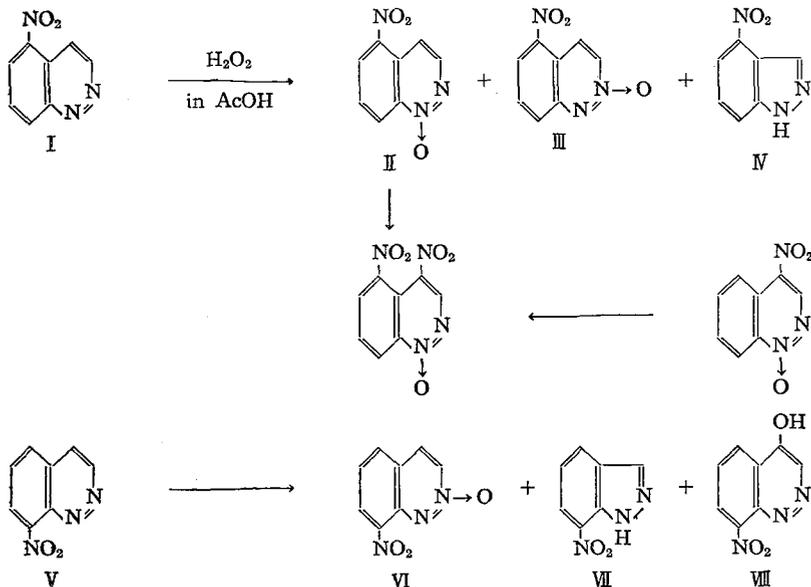
抄 録

Studies on Cinnolines. III. Oxidation of 5- and 8-Nitrocinnoline.

Ikuo SUZUKI, Toshiaki NAKASHIMA and Natsuko NAGASAWA: *Chem. Pharm. Bull.*, 13, 713 (1965)

The oxidation of 5-nitrocinnoline (I) with hydrogen peroxide in acetic acid, and with persulfuric acid in sulfuric acid afforded 5-nitrocinnoline 1-oxide (II), 5-nitrocinnoline 2-oxide (III) and 4-nitroindazole (IV). The oxidation of 8-

nitrocinnoline (V) with hydrogen peroxide in acetic acid, with hydrogen peroxide, with phthalic monoperoacid, with hydrogen peroxide in 10% sulfuric acid, and with persulfuric acid in sulfuric acid afforded 8-nitrocinnoline 2-oxide (VI), 7-nitroindazole (VII), and 8-nitro-4-cinnolinol (VIII). On the other hand, the oxidation of (V) with chromic acid in acetic acid gave only (VIII) with recovery of (V).

**Kinetics of Nucleophilic Displacement Reactions of Halogenopyridazine 1-Oxides.**

Shigeru SAKO and Takanobu ITAI: *Chem. Pharm. Bull.*, 14 (3), 269, (1966)

前報で 3,6-dichloropyridazine 1-oxide のクロル基は methoxide または piperidine との交換分解において 6-位より 3-位のほうが活性であることを発見した。そのため 3- または 6-chloropyridazine 1-oxide, 4- または 5-chloro-3,6-dimethylpyridazine 1-oxide のクロル基の活性を吟味した。その結果は、前二者については不明確で、後二者では 5-位のほうが明らかに活性であった。

今回はこの問題を反応速度論的に検討することにした。すなわち、3-, 4-, 5-, 6-chloropyridazine 1-oxide; 4-, 5-chloro-3,6-dimethylpyridazine 1-ox-

ide; 3-, 4-bromopyridazine 1-oxide の 8 種の化合物についてピペリジンとの反応成績体 piperidino-pyridazine-N-oxide 6 種を合成、その紫外外部吸収を測定し、その適当な波長の吸光度を用いて分光化学的にエタノール中ピペリジンとの反応速度を測定した。他方、3-, 4-chloropyridazine 1-oxide についてはエタノール中 sodium ethoxide との反応を銀滴定で追及した。

これらの結果は Table 1, 2 のようである。

この表から知られるようにクロル基の反応速度は $5 > 3 > 6 > 4$ の順でその比は 50° で $41 : 18 : 5.6 : 1$, 3-, 4-ブrom基の反応速度比は $25.5 : 1$ であった。

3,6-dimethylpyridazine 1-oxide 上のクロル基の反応速度比は $5- : 4- = 45 : 1$ であった。

3-位は 4-位よりつねに活性で、3-位の E_a は 4-位

Table 1. Summary of Kinetic Data for the Reactions of Halogenopyridazine 1-Oxide with Piperidine^{a)}

Pyridazine 1-oxide	$k_2^{50^\circ} \times 10^5$ L. mole ⁻¹ sec ⁻¹	E_a kcal. mole ⁻¹	ΔS^\ddagger cal. deg ⁻¹ mole ⁻¹
5-Chloro-	288	12.1	-33
3-Chloro-	126	12.2	-34
6-Chloro-	39.4	13.0	-34
4-Chloro-	7.08	13.0	-37
3-Bromo-	187	12.2	-33
4-Bromo-	7.34	13.4	-36
5-Chloro-3,6-dimethyl-	3.15	11.7	-43
4-Chloro-3,6-dimethyl-	0.0694	10.9	-53

Table 2. Kinetics Data for the Reactions of Chloropyridazine 1-Oxides with Sodium Ethoxide^{a)}

Pyridazine 1-oxide	$k_2^{50^\circ} \times 10^2$ L. mole ⁻¹ sec ⁻¹	E_a kal.	ΔS^\ddagger e. u.
3-Chloro-	42.8	19.1	-1.3
4-Chloro-	7.22	19.7	-2.9

a) The errors of k , E_a , and ΔS^\ddagger are within $\pm 5\%$, ± 1 kcal., and ± 3 e. u., respectively.

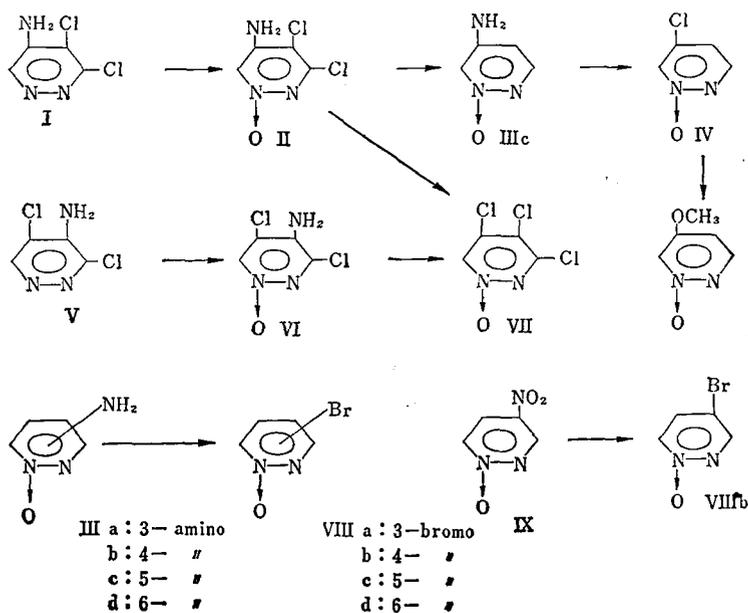
のそれよりわずかに小さく、 ΔS^\ddagger は 3-位が 4-位よりわずかに大であった。

Chloropyridazine 1-oxide の 3-, 4-, 5-, 6-位の ΔS^\ddagger の差は小であるので、N-oxide と他の核窒素の極性効果の大きさは反応速度または活性化エネルギーで示されると考えた。これより halogenopyridazine N-oxide の求核交換分解においては N-oxide の極性効果は核窒素の効果より小であり、そのハロゲン基の活性は $5 > 3 > 6 > 4$ の順であると結論した。

Syntheses of Pyridazine Derivatives. IV. Halogenopyridazine 1-Oxides.

Shigeru SAKO: *Chem. Pharm. Bull.*, 14 (3), 303 (1966)

3,4-dichloro-5-aminopyridazine 1-oxide (I), および 3,5-dichloro-4-aminopyridazine 1-oxide (V) は N-オキシド化 (monoperphthalic acid in ether solution) するとそれぞれ対応する 1-oxides (II), (IV)



となる。30% 過酸化水素水-氷酢を用いると収量がわるい。接触還元によって得た aminopyridazine 1-oxide 類をジアゾ化後、ただちに抽出をして、対応する halogenopyridazine 1-oxides を作った。これらの収率はあまりよくないが、しかし 5-, 6-halogenopyridazine 1-oxide の合成法としては他によいものがないので、この方法は重要である。

内服用栄養剤中のソルビン酸の定量法について

河内敬朝, 中村恵三, 菊池和子: 昭和40年度厚生科学研究報告。

栄養内服液中のソルビン酸の定量を目的とし、自製試料、市販品数種を用いて検討した。まず前処理法、すなわち試料に硫酸マグネシウムを加えて水蒸気蒸留し、留液について測定する水蒸水蒸留法の必要性を検討した。また測定法としては、検液を硫酸々性重クロム酸カリウムで酸化して得られるマロンアルデヒドをチオバルビツール酸で呈色させ、532 m μ で比色する TBA 比色法、および検液を 256 m μ で測定する UV 法の2つを検討し至適条件を見出すことができた。前処理なしの TBA 比色法はアスコルビン酸の共存で妨害される。またソルビット、白糖およびデヒドロ酢酸ナトリウムなども、常用配合量の10倍以上が共存すると呈色は妨害される。前処理を行なった UV 法では殆んど妨害物の影響は認められなかった。したがって、アスコルビン酸を含まない製剤では前処理なしの TBA 比色法、アスコルビン酸を含む製剤では、前処理を行なったのち TBA 比色法または UV 法を行なえば良い結果が得られることがわかった。なお製造後数カ月を経た市販製剤については、回収率がわずかに増加した。これについては今後検討する。

ネオビタミン A 混在時のビタミン A 定量法の検討 (第2報) イギリス薬局方シクロヘキサン全油法におけるネオビタミン A の影響

小林 正: ビタミン 32, 472 (1965)

BP 1960 および BP 1963 のシクロヘキサン全油法を純 all-trans-A アセテートと純 neo-A アセテートの混合試料に適用して BP 法における neo-A の影響を調べた。その結果 BP 1963 法による A 定量値は BP 1960 法による定量値に比べて若干高かった。そして計算によって得た理論的生物学的効力値に近い値を示したのは後者の方であった。前報 (ビタミン 28, 144, 1963) および本報の結果より考えて all-trans-A のみはもちろんのこと all-trans-A に neo-A を

含む試料にたいしてもっとも適当な定量法は JP VII 改定法 (厚生省告示第 295 号, 1965.5.28) であり、USP XVI 法, BP 1960 法がこれについている。

ネオビタミン A 混在時のビタミン A 定量法の検討 (第3報) 各国薬局方による一般試料のビタミン A 定量値の比較

小林 正: ビタミン 32, 477 (1965)

All-trans A のみを含む衛試 A 油標準品, all-trans-A と neo-A を含む合成 A 油および肝油試料 (いずれも薄層クロマトグラフでたしかめた) の JP VII 改定法, USP XVI 法, BP 1960 法, および BP 1963 法による A 定量値を比較してつぎの結論を得た。

(1) All-trans-A のみを含む衛試 A 油標準品では不けん化物法 (JP VII 改定法, USP XVI 法) による定量値は操作中の A の損失のために全油法 (BP 1960 および 1963 法) に比べて 1.5% 程度低くなる。

(2) All-trans-A のみを含む試料では BP 1960 法と BP 1963 法の定量値間にはほとんど差がない。

(3) All-trans-A と neo-A の混在試料では JP VII 改定法, USP XVI 法, BP 1960 法による定量値はだいたい同一である。

(4) All-trans-A と neo-A の混在試料の BP 1963 法による定量値は他の3法に比べて 1~4% 高い。これは neo-A はの影響によるものと考えられる。

異常吸収物質混在時のビタミン A 定量法の検討 (第1報) ビタミン A 分解物およびビタミン E のビタミン A 定量値におよぼす影響

小林 正: ビタミン 32, 482 (1965)

ビタミン A の光および酸化分解物, anhydro-A, ビタミン E のアルカリ分解物の A 定量値におよぼす影響を知るために人工的に作っ前記分解物の一定量を A に混合して定量し調べた。その結果 A の光および酸化分解物は大量混在していても A の定量を妨害しないこと、および anhydro A および E のアルカリ分解物は一定の限度までは A の定量を妨害しないが、限度を超すと妨害することがたしかめられた。

異常吸収物質混在時のビタミン A 定量法の検討 (第2報) 各種保存試料のアルミナカラムクロマトグラフィー前後のビタミン A 定量値の比較

小林 正: ビタミン 32, 487 (1965)

衛生試験 83, 98 (1965) の講演要旨と同じ。

ビタミン A, D, E, K の生産と消費

朝比奈正人: ビタミン 33, 263 (1966)

脂溶性ビタミン総合研究委員会第100回記念事業の一つとして計画された「脂溶性ビタミン研究20年」の中の一部として、上記表題について分担執筆した。ビタミン A, D, E, K の生産, 消費, 輸出入, 価格などの状況について、厚生省薬務局, 大蔵省, 食品油脂検査協会などの資料に基づいて紹介した。

アルカロイドの生合成

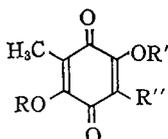
名取信策: 医学のあゆみ 54, 471 (1965)

アルカロイドの生合成についての研究の現状を紹介。

Hydroxybenzoquinones from Myrsinaceae Plants. I. Reconfirmation of the Structure of Maesaquinone and Isolation of Acetylmaesaquinone from *Maesa japonica* MORITZII.

Hideko OGAWA and Shinsaku NATORI: *Chem. Pharm. Bull.*, 13, 511 (1965)

オキシベンゾキノロン類の生物活性に関連して、疑問が出されている maesaquinone の構造 (Ia) (平本: 薬誌 62, 460, 464 (1942)) の再確認を、主として物理的方法と、その酸化物のガスクロマトグラフィーによって行ない、さらにその dihydro 体 (Ib) の合成によって Ia 式が正しいことを明かにした。また Ia がイブセンリョウ (ヤブコウジ科) の果実中においては、主としその monoacetate (Ic) として含まれていることを明かにした。



Ia R:R':H, R'':-(CH₂)₁₃CH=CH(CH₂)₃CH₃

Ib R:R':H, R'':-(CH₂)₁₈CH₃

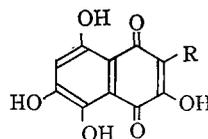
Ic R or R':CH₃CO, R' or R:H,
R'':-(CH₂)₁₃CH=CH(CH₂)₃CH₃

The Structure of Mompain, a Naphthoquinone from *Helicobasidium mompai* TANAKA and its Relation to Spinochrome A (M).

Shinsaku NATORI, Yuko KUMADA* and Hidejiro NISHIKAWA***: *Chem. Pharm. Bull.*, 13, 633 (1965)

ムラサキモンパ病菌の主な色素のうち helicobasidin

の構造については先に報告したが (*Chem. Pharm. Bull.*, 12, 236 (1964)), 他の深赤色の色素 mompain, m. p. > 300° (decomp.), C₁₀H₆O₆ の構造について研究し、その誘導体の性状, V. V. などから、このものが tetrahydroxynaphthoquinone であり、またその4個の OH の配置は 2, 5, 7, 8-位 (Ia) の可能性が多いことを主として N. M. R. によって示した。たまたま Scheuer ら (*J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2959 (1964)) によって spinochrome A (M) の構造が Ib に改訂されたので、Ib を脱アセチル化して Ia と関連づけ、その構造を明らかにした。



Ia: R:H

Ib: R:CH₃CO

* 東京教育大学修士課程学生(理学部化学科) (1963~1965), 生薬部研究生

** 日本大学農獣医学部

Biochemical Studies on Quinone Derivatives.

I. Effects of Naturally Occurring Benzoquinone Derivatives on Mitochondrial Preparations. Hikaru OZAWA*, Shinsaku NATORI and Kazutaka MOMOSE*: *Chem. Pharm. Bull.*, 13, 1029 (1965)

embelin, rapanone, maesaquinone 等の天然オキシキノロンおよびその誘導体 ubiquinone との構造の類似性から、これらのミトコンドリア標品に対する影響を検討した。

約 20 種のキノロン類について、アセトン処理ミトコンドリアのこはく酸脱水素酵素の不活性化の回復を検べたところ、予期に反して、遊離の OH 基を有するものに、その作用が認められた。

また、dihydromaesaquinone dimethyl ether の還元体は cytochrome C と酵素的に反応するが、これは antimycin A によって阻害されず、他のキノロン類の還元体の反応は非酵素的であることが判った。

* 東北大学医学部薬学科

Synthesis of 2, 5, 6, 7-Tetramethoxy (hydroxy)- and 2, 6, 7, 8-Tetramethoxy-1, 4-naphthoquinone.

Shinsaku NATORI and Yuko KUMADA*: *Chem. Pharm. Bull.*, 13, 1472 (1965)

mompain (2,5,7,8-tetrahydroxynaphthoquinone) の構造研究に関連して, tetrahydroxynaphthoquinone 8 種中文献未知の題記の化合物を, gallic acid を原料として, 前者は 7 行程, 後者は 10 行程の反応によって合成を行なった。

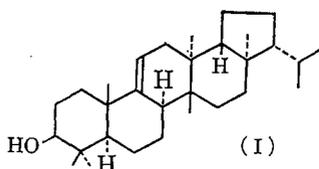
* 生薬部研究生

Further Characterization of Triterpenoids of Migrated Hopane and Arborane Groups from Gramineae Plants.

Kazumitsu NISHIMOTO, Miyoko ITO, Shinsaku NATORI and Taichi OHMOTO*: *Chem. Pharm. Bull.*, **14**, 97 (1966)

茅根にふくまれる minor のトリテルペンとして新に 3 種を分離し, その内の 2 種は, simiarenol (adian-5-en-3 β -ol), isoarborinol (arbor-9(11)-en-3 β -ol) に一致すること, 他の一種は新化合物, mp 192~193°, [α]_D -19° (CHCl₃), で, fernenol と命名した. このものはメチル化によって arundoin, 還元によって fern-9(11)-ene に導かれること, mass spectrum などによって, fern-9(11)-en-3 β -ol (I) と決定された。

また, シバ (イネ科) 中にも arundoin, cylindrin, (I), isoarborinol などがふくまれること, ホツツジ (ツツジ科) のトリテルペンが simiarenol と一致することも明らかにした。



以上から, 茅根中に証明された 3 種の migrated hopane と 2 種の arborane 系トリテルペンの構造が明らかになったので, これらの生合成的相関について考察を行なったが, 前者と後者は, all-trans-squalene が閉環に際して chair 形をとるか, boat 形をとるかの差によって起るものであり, また, 同一植物中に A 環の構造を同じくし, B, C, D 環が対称構造を持つものが含まれることは興味あることと考える。

* 東邦大学薬学部

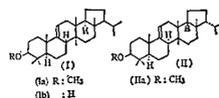
The Structure of Arundoin, the Triterpene Methyl Ether from *Imperata cylindrica* var. *media* and *Arundo conspicua*.

Kazumitsu NISHIMOTO, Miyoko ITO, Shinsaku

NATORI, and Taichi OHMOTO*: *Tetrahedron Letters*, No. 27, 2245 (1965)

さきに茅根 (チガヤ (イネ科) の根茎, 日周 VII 2 部生薬) のトリテルペンの一種 cylindrin (Ia) が isoarborinol (Ib) のメチルエーテルであることを明らかにしたが, 他の一種は Eglinton ら (*Tetrahedron Letters*, 1964, 2323) が *Arundo conspicua* (イネ科) から分離した arundoin と同一物であることが判った. しかし彼らの arundoin の構造はわれわれの見聞から誤りである. arundoin (IIa) は CH₃O 基 1 個, 3 置換 2 重結合 1 個を有する C₃₁H₅₂O の 5 環性トリテルペンで, その母核は fern-8-ene に誘導することによって, migrated hopane の一種 fernane 系に属することが判った. つぎに 2 重結合の位置を diene, enone の形成, これらの VV, [α]_D, O. R. D. および Mass spectra などから 9(11) と決定し, また CH₃O-基が 3 β であることを, hopenone-II への誘導と N. M. R. から決定した. 以上から arundoin に IIa 式を与えた。

同時に II と I の Mass spectra の比較から, arborane 系に I 式を推定した。



* 東邦大学薬学部

食品中の残留農薬に関する研究 (第 2 報), 除草剤の薄層クロマトグラフィー

細貝祐太郎, 川城 巖: *食衛誌*, **6**, 494 (1965)

現在, わが国で使用されている除草剤 19 種について薄層クロマトグラフィーを行ない, 13 種類の展開溶媒による R_f 値を報告した。

また, 発色方法については 7 種の方法について検討した結果, チノパール (ケイ光染料) のメタノール飽和溶液と紫外線照射によるものは, トリアジン系化合物を除くすべてに良好な感度を示すことがわかった。

食品中の残留農薬に関する研究 (第 3 報), 日光および紫外線による Aldrin の分解

二郷俊郎, 細貝祐太郎, 川城 巖: *食衛誌*, **7**, 11 (1966)

Aldrin は紫外線 (2536 Å) の照射によってすみやかに分解する. 日光はこれにつぎ, 紫外線 (3650 Å) の作用は比較的弱い. そして 2536 Å の照射の場合には

2つの分解物が生成する。これらの物質を単離し、再結晶して種々の性質を検討したところ、塩素を含んだ芳香族化合物ではあるが、Aldrin の生体内代謝物として知られている Dieldrin とはまったく異なる化合物であることがわかった。

木酢液の成分規格に関する研究

藤井清次, 林 敏夫, 原田基夫, 加藤三郎: 科学技術庁研究調整局編, 木酢液利用に関する特別研究報告, p. 19 (1966)

市販木酢液中の主要有害成分の検索を行なった。試料は木酢原液 (A) および蒸留木酢液 (B) の二種である。

I. ホルムアルデヒドおよびメタノールの含有量

ホルムアルデヒドは木酢液中にフェノール類が共存しても定量できる Nash の方法を用いて定量した。結果は A に 13.2 mg%, B に 4.48 mg% が検出された。

メタノールの定量は、共存するホルムアルデヒドをアニオン交換樹脂 (SO_3H^- 形) 上で附加化合物を形成させ、捕足除去したのち、流出液を過マンガン酸カリウムで酸化し、クロモトローブ酸法を用いて比色した。結果は A 中に 0.436%, B 中に 0.109% が検出された。

II. 多核芳香族炭化水素

多核芳香族炭化水素のうち発ガン性があるといわれている 3,4-benzopyrene (I), 1,2,5,6-dibenzanthracene (II), および 3-methylcholanthrene (III) について検索を行なった。

試料 A, B 各 2 L を *n*-ヘキサン 100 ml ずつで 6 回抽出し、5% 塩酸および 1 N 水酸化ナトリウム溶液で抽出液を洗浄したのちヘキサンを留去し約 10 ml になるまで濃縮した。この液をアルミナカラムを用いてクロマトグラフィーを行ない、*n*-ヘキサン・エーテル (1:1) で溶出し 10 ml ごとの fraction に分画した。各 fraction を濃縮して約 0.5 ml とし、キーゼルゲル G のプレートを用い、*n*-ヘキサン・*o*-ジクロルベンゼン・ピリジン (10:1:0.5) の混液を展開溶媒として薄層クロマトグラフィーを行ない紫外線 (3660 Å) 照射により検出を行なったところ、A, B のいずれも fraction No. 3 (20~30 ml) により Rf:0.62 の青色蛍光を有するスポットが検出された。なお各標準品を A に添加 (10 µg/L) し同様の操作を行なったものは (I) が fraction No. 4~6 に、(II) は No. 9~11, (III) は No. 14~16 に溶出し、薄層クロマトグラフィーを行なった場合の Rf 値は (I) 0.67, (II) 0.52, (III) 0.71 であった。さらに念のためケイ光吸

収スペクトルを比較したが、A および B の fraction No. 3 より得られた物質は各標準品と一致せず、実験に用いた試料からは (I), (II), (III) はいずれも検出されなかった。

III. フェノール類

A, B おのおのにつきエーテル抽出を行ない、これを 5% 炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄したのち、2 N 水酸化ナトリウム溶液で抽出し、さらに酸性としてエーテル抽出したものをフェノール分画とした。このフェノール分画を水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ装置 (Shimadzu GC-1C) により、DC 550, TCP, DOS および DEGS+ H_3PO_4 カラムを用いて分離検出し、既知フェノールと比較して同定した。結果は A, B のいずれも主成分として phenol, guaiacol, *m*-cresol, および 2,6-dimethoxyphenol, 副成分として *o*-cresol, *p*-cresol, creosol および xylenol 類 (2,6-, 2,4-, 2,5-, 3,5- および 3,4-) を同定した。主成分については標準 phenol による検量線を作製し定量を試みた。なお A 中には高沸点と思われる未知の 3 ピークが見られた。

大気中塩素の分析法

山手 昇: 特定有害物研究報告, 厚生省環境衛生局昭和 40 年度

塩素はばい煙規制法の特定有害物に指定されたので、その標準分析法が必要とされている。塩素は刺激性あるいは窒息性の強いガスで気道全般に作用する。労働環境における許容濃度は 1 ppm であるが生活環境上においては存在してはならない。本文においては大気中の微量塩素の捕集および定量方法について研究を行ない分析方法を定めた。すなわち、塩素を水酸化ナトリウム溶液に捕集し、オルトトリジン試液を加え、生じた黄色を比色定量する。

1. 試薬 ①オルトトリジン塩酸試液: 塩酸オルトトリジン 1.35 g を水 500 ml に溶かした液を希塩酸 500 ml (塩酸 150 ml + 水 350 ml) にかきまぜながら加える ②吸収液: 0.01 N 水酸化ナトリウム溶液 ③塩素標準溶液: サラシ粉を用いて原液を調製し、これをヨウ素滴定により濃度を求め、吸収液でうすめて 1 ml 中 1 µg Cl_2 を含む溶液を調整し、標準溶液とする。

2. 定量操作 ガス吸引管 (内径 20 mm, 高さ 150 mm, 容量 50 ml, ノズル径 1 mm) 2 個を直列につなぎ、吸収液を 20 ml ずつ入れ、約 1 l/分の通気速度で一定時間採気し、採気量を記録する。採気後、吸

収液 10 ml ずつをとり、それぞれオルトトリジン試液 0.5 ml を加え、20° の暗所に 10 分放置後、直ちに波長 437 m μ 附近において約 10 mm セルを用い吸光度を測定する。

同時に塩素標準溶液 2.0 ml をとり、吸収液を加えて 10 ml とした標準呈色液についても同様の操作を行ない吸光度を測定する。対照液は吸収液 10 ml を同様の操作したものを用いる。

塩素濃度 ppm (0°, 760 mmHg)

$$= \frac{W}{V \times \frac{273}{273+t}} \times 0.632$$

ここに

V : 採気量 (l)

t : 気温 (°C)

W : 吸収液 10 ml 中の塩素の含量 (μ g)

$$W = \frac{E_1 + E_2}{E} \times 2 \mu\text{g}$$

E_1 : 1 本目の吸収管の吸収液の吸光度

E_2 : 2 本目の吸収管の吸収液の吸光度

E : 標準呈色液の吸光度

本法は採気量 15 l で 0.005~0.1 ppm の塩素の定量に適する。

大気中アンモニアの分析法

山手 昇: 特定有害物研究報告, 厚生省環境衛生局 昭和 40 年度

アンモニアはばい煙規制法の特定有害物に指定されたので、その標準分析法が必要とされている。アンモニアの労働環境における許容濃度は 100 ppm であるので工場周辺すなわち、生活環境における許容濃度はその値の 1/10~1/100 の 10~1 ppm 程度と考えなければならない。本報告においては大気中の微量アンモニアの捕集および定量方法について検討を加え分析方法を定めた。すなわち、アンモニアを硫酸に捕集し、ネスラー試液を加え生じた黄色を比色定量する。

1. 試薬 ①ネスラー試液: 日本薬学会協定衛生試験法による ②吸収液: 0.02 N 硫酸 ③アンモニア標準溶液: 110° で 1 時間乾燥した硫酸アンモニウム 3.879 g を水に溶かし 1 l とする。これを水で 100 倍にうすめて標準溶液とする。

標準溶液 1 ml = 10 μ g NH₃ (0°, 760 mm Hg)

2. 定量操作 ガス吸収管 (内径 20 mm, 高さ 150 mm, 容量 50 ml, ノズル径 1 mm) 1 個に吸収液 20

ml をいれ、約 1 l/分の通気速度で一定時間採気し採気量を記録する。採気後、吸収液 10 ml をとり、ネスラー試液 1 ml を加え、10 分間放置後、緑色フィルターあるいは波長 400 m μ 附近において約 10 mm セルを用いて吸光度を測定する。同時に標準溶液 3.0 ml をとり、吸収液を加えて 10 ml とした標準呈色液についても同様の操作を行ない吸光度を測定する。

対照液は吸収液 10 ml を同様の操作したものを用いる。

アンモニア濃度 ppm (0°, 760 mm Hg)

$$= \frac{W}{V \times \frac{273}{273+t}} \times 2.630$$

ここに

V : 採気量 (l)

t : 気温 (°C)

W : 吸収液 10 ml 中のアンモニアの含量 (μ g)

$$W = \frac{E_0}{E} \times 30 \mu\text{g}$$

E_0 : 試料吸収液の吸光度

E : 標準呈色液の吸光度

本法は採気量 15 l で 0.1~10 ppm のアンモニアの定量に適する。

大気汚染と空気イオンとの相関についての研究

山手 昇他 10 名: 公害調査研究報告, 厚生省環境衛生局 昭和 40 年度

本研究は過去の空気イオン測定の実績を整理すると共に室内環境における空気イオンおよび汚染質の変動の調査を行ない、大気汚染と空気イオンの相関について研究したものである。調査は都心の換気設備の異なる建築物 3 つ (マルチパネル方式、電気集じん器方式、自然換気) をえらび空気イオン、凝結核濃度、じんあいおよびガス状汚染物の測定を実施した。

1. イオン濃度はじんあい濃度と逆相関がみられ、昼間は低く夜間に増加している。すなわち、空気中のじんあい濃度が増加するとイオン濃度は減少する。イオンの中、小イオン領域の易動度分布は正負共に $k = 1.0 \text{ cm}^2/V \text{ sec}$ 附近に最高の濃度値がみられる。これはこれまでの測定と同じ結果であるが、昼間は夜間に比してその高さが低く、かつ、中イオン領域以下に非常に濃度が高い領域がみられる。これは昼間、室内空気が汚染されると電離により発生した小イオンも直ちに附近のエアロゾルなどに付着するか凝集して小イオ

ンとして存在する時間が短いためと考えられる。これに反して夜間に空気が比較的に清浄になると凝集、付着作用はかんまんとなり、小イオン濃度が増加するものと思われる。

2. 亜硫酸ガス濃度もイオン濃度と逆相関がみられる。亜硫酸ガス濃度の外気と室内濃度を比較するとマルチパネルは5:1, 電気集じん器3:1, 自然換気2:1の関係がみられる。この亜硫酸ガスの減少はダクトその他に吸着されるものと考えられる。イオン濃度、凝結核濃度、ふんじん濃度より考えた室内空気の清浄度は電気集じん器, マルチパネル, 自然換気の順である。

3. 炭酸ガス, 一酸化炭素については室内の濃度は外気より高い。これはそれぞれの室内にある発生源(タバコの煙など)によるためであろう。換気的面から検討を要しよう。

4. イオンの研究は各国でなされており, その結果, 保健衛生上有益とされている。今回の調査から室内のイオン濃度は著しく減少しており, 大気的清浄地区との差は大きい。将来はじんあい, 亜硫酸ガスなどと同様に, イオン濃度の環境基準の設定が必要である。

炭化水素自動測定記録計の開発研究

山手 昇: 大気汚染防止に関する特別研究報告書, その1, 科学技術庁研究調整局(昭和40年11月)

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1,000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。

本研究においては大気中の炭化水素の自動測定記録計を試作し, 実用化を推進し, 炭化水素による汚染の実態を把握し, もって適切なる大気汚染防止対策に寄与せんとするものである。

検出器は水素焰イオン化方式を適用し, 連続自動機構および手動による個々の炭化水素の分析機構を備えた測定計を設計し, 2, 3の検討を行なった。本計はサンプリング部, プログラマー, 検出部, 恒温槽, 記録計, キュピークル架台, 校正用標準ガスおよびこれらに付帯する部分からなっている。つぎの点に設計のポイントをおいた。(1) 試料大気の導入は吸引式によった。この方式の利点は水素焰が長くなり, 感度が吸入式に比較して高いことである。燃焼室は燃焼の際に生成する水蒸気を停滞させることのないように設計した。(2) 水素焰イオン化検出器の燃焼部の構造は重ジ

ェットとし, 内部のジェットにより水素が送出され, そのまわりから空気が送出するようにした, 電極はジェットに関係なく, 2本の白金棒を電極とし, 焰をはさんで保持した。(3) 自動および手動による零チェックおよびスパンチェックの機構をとり入れた。零チェックは純空気を流したときに生ずる暗電流を燃焼状態におけるイオン電流基底信号とする。スパンチェックは10ppmのプロパンを含む空気を流したときに生ずるイオン電流信号から暗電流を差引いたものを記録計のフルスケールと規定する。したがって試料大気中の総炭化水素量はプロパン濃度で換算され, 次の式で支えられる。

$$\begin{aligned} & \text{〔総炭化水素の ppm (プロパンとして)〕} \\ & = \frac{10 \times \text{〔記録した高さ mm〕}}{\text{チャート幅 mm}} \end{aligned}$$

(4) この測定計は切換スイッチで分析のクロマトグラムが得られるよう工夫されている。トラップ流路に切換えると, 試料大気の一部は冷媒に侵したトラップを通り, 炭化水素類を捕集する。切換スイッチによってトラップの両端を閉じ, 捕集した炭化水素類を気化し分析の操作に入る。分析用カラムとして T.C.P. 2m を60°に設定した恒温槽に収納してある。点火は押ボタンによる加熱フィラメントにより容易に行なわれ, 10日間連続試験において消火現象は見られない。水素 100 ml/min, 空気 400 ml/min の条件において 8 ppm, 4 ppm, 2 mm プロパンに対するピーク高はそれぞれ 88 mm, 43 mm, 21 mm の値が得られており, その再現性は良好である。以上室内における連続試験の結果はほぼ仕様概要に示した通りの成績が得られているが, 自動零調機構など 2, 3 の改良すべき点もあるので今後行なうフィールドテストの結果と合せて, さらに検討, 改良を重ね実用化を推進したい。

四日市地区大気汚染に関する調査研究

外村正治, 山手 昇, 辻 楠雄: 大気汚染防止に関する特別研究報告書, その2, 科学技術庁研究調整局(昭和40年11月)

四日市市の石油コンビナートに起因する大気汚染の実態を把握し, 汚染防止対策の資料ならびに今後の新産都市建設の参考資料をうる目的で1964年9月~1965年1月にいたる5月間にわたり各種自動測定計による調査を実施したものである。

使用した測定計はイオウ酸化物, 浮遊粉じん, 窒素酸化物, オキシダント, 硫化水素, 風向, 風速, 温度および湿度の各自動測定計である。(1) イオウ酸化物

試料総数 12,065 の平均値 0.059 ppm は東京、大阪に比べて必ずしも高い値ではないが、地域的に著しい汚染が認められた。すなわち、磯津では平均値 0,129 ppm, 試料数 3,122 中 0.1 ppm 以上は 1,287, 0.5 ppm 以上は 147, 最高値 1.50 ppm 2 を記録し、著しい高濃度汚染を示した。これは風向、風速と密接な関係がみられた。他の 3 地点における平均値および最高値は三浜小学校 0.05 ppm, 0.43 ppm, 窯業試験場 0.029 ppm, 0.52 ppm, 保健所 0.27 ppm, 0.57 ppm であった。三浜小学校、窯業試験場および保健所は概ね 1 山型 (日中高濃度) をなしているが、磯津は 2 山あるいは多くの山を示している。これは磯津地区が風向による汚染源の影響の大なるためであろう。(2) 浮遊粉じん テープ方式測定計による結果は試料数 7,812 中測定値 (汚染度%) は平均値 10.5%, 最高値 59%, またデジタル式自動測定計による結果は試料数 2,279 中平均値 252 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最高値 4,721 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、これらの値に東京と比較して低いとは言えない。日変化はいつでも午前と午後 1 つずつの山をもつ 2 山型の日変化を示す。(3) 窒素酸化物 (二酸化窒素 + 一酸化窒素) 二酸化窒素は試料数 1,783 中平均値および最高値は 0.005 ppm, 0.032 ppm, 一酸化窒素は試料数 1,396 中平均値および最高値は 0.004 ppm, 0.025 ppm であって、一般に微量で、東京のその 10 分の 1 の程度を示し、多くの場合、測定計の検出限界に近い値を示している。(4) 硫化水素 試料数 1,603 中平均値 0.0031 ppm, 最高値 0.021 ppm で、0.01 ppm 以上を検出した回数は 33 回である。最高値 0.021 ppm を記録した時は恐らく瞬間的にはかなりの高濃度に達したものと考えられる。これらの結果、四日市における硫化水素による汚染は通例はほとんど問題とならないが、時々高い濃度が発生するのが特徴といえよう。(5) オキシダント 試料数 1,322 中の平均値および最高値は 0.004 ppm, 0.025 ppm で、日変化は午後 2 ~ 3 時頃最高値を出現する外に、夜間しばしば高い値が見られる。この夜間に高い値が見られるのは恐らく周辺の化学工場からのオゾン以外の酸化性物質によるものと考えられる。

自動車排気ばい煙濃度に関する研究

山手 昇他 20 名: 自動車排気ガス (ばい煙) 調査試験報告書, 高速道路調査会 (昭和 41 年 3 月)

近年、自動車交通量の急激な増加ともない、自動車の排出する一酸化炭素などの有害ガスやばい煙が問題視されているが、道路トンネルにおいては、ばい煙

による視界の低下が運転の安全性と快適性を阻害している。したがってトンネル換気設計上必要となるばい煙濃度をいかに取るかが問題となる。この試験ではディーゼル車のばい煙濃度が勾配や走行速度などの違いにより、どのように変動するかを実車走行試験により求め、それに若干の考察を加えたものである。試験車はディーゼル車 5 台 (6 ~ 8 トン車), ガソリン車 (6 トン車) 1 台, 試験区間は名神高速道路の茨木 - 高都南間の 25 km, 速度は 40, 60, 80 km/h である。ばい煙はハートリッジのばい煙計により測定を行ない、ばい煙濃度は次式により算出する。

$$\alpha = -\frac{1}{l} \cdot \log T = -\frac{1}{0.428} \cdot \log \frac{1}{100} (100 - K) \\ = -2.34 \cdot \log \left(1 - \frac{K}{100} \right)$$

ここに

α : ばい煙濃度

T : l (m) 内の透過率 (%)

K : ハートリッジばい煙計の指示値 (%)

0.428: ハートリッジばい煙計のばい煙測定円筒の長さ (m)

1. ディーゼル車のばい煙濃度

ディーゼル車の排出するばい煙濃度は走行速度 40 ~ 60 km/h, 勾配 0% の基準ばい煙濃度値は全車種の平均値の範囲としては 0.10 ~ 0.380 で全平均値 0.23, その標準偏差は 0.23 である。勾配とばい煙濃度との関係は各速度、各車種別を通じて勾配が増加する程、ばい煙濃度は増加する。そしてさらに上り勾配に対するばい煙濃度の増加は急激で、下り勾配に対しては緩やかであると言える。したがって、換気を必要とするトンネルにあっては、上り勾配に対する充分な配慮が必要である。ばい煙濃度に与える速度の影響は 40 km ~ 80 km/h において顕著である。しかし、ばい煙量 (ばい煙濃度 \times 排気量) として眺めると、各速度の排気量を同様に考えるため、ギヤ比によって全データを 5 速に換算すると 40 km ~ 60 km/h 間のばい煙量には差はなく、今回の試験においては同じとみて差支えないと思われる。これは自動車エンジンの設計からも妥当なことと考えられる。しかし、速度が 80 km/h に達すると 40 km ~ 60 km/h と異なる。この傾向は、勾配の増加、速度の増加と共に走行抵抗におよぼす影響の大きいことが、燃料消費量の増加につながることでありエンジンの性能からも当然のことと思われる。空燃比とばい煙濃度との関係は、空燃比が 0.04 を越えると急激にばい煙濃度が上昇し、一般に行なわれている研究に類似して一定の関係が見られる。したがっ

て、勾配、速度の変化に対する空燃比の関係が明らかになれば、この手法による解析も有用である。各車種間におけるばい煙濃度には大きな差があり、平坦地走行の場合、0.10~0.38の範囲で平均値0.23程度である。

2. ガソリン車のばい煙濃度

ガソリン車のばい煙濃度はディーゼル車に比べて少なく、かつ走行条件の間には一定の関係はない。全走行条件のばい煙濃度は0.01~0.40であり、平均値は0.05、標準偏差は0.05である。この値はディーゼル車の値に比べて約4分の1である。

Investigation on Some Domestic Wares Containing Natural Radioactive Substance.

Goro URAKUBO, Akira HASEGAWA and Katsuaki KAMETANI: 衛生化学, 12, 3, 29 (1966)

天然の鉱石を原料とする放射性物質を含んだ数種の日用器具が製造され、一部市販されている。われわれは機会を得てこれらのものの放射能の強さなどについて試験した。

試験を行なった器具は浴槽のタイル、陶製の枕、ベ

ルト、パッド、靴のしき皮、うで輪などであり、いずれも鉱石から精製した放射性物質をうわ薬としたり、塗布してある。

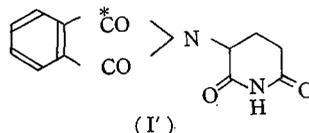
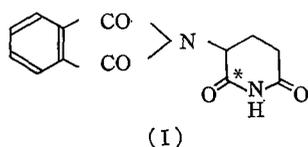
試験としてローリツェン検電器を用いる放射能の強さの測定、 γ 線スペクトルによる核種の確認、トリウムの化学分析などを行なった。その結果これらに含まれる放射性核種はトリウムであり、各器具1個当りの放射線量は数百 mr/hour に及ぶことがわかった。

このような器具が健康上安全か否かという問題は使用する条件によって大きく左右されるが、状況によっては問題となる場合もあり得る。このような器具の取扱いについて何らかの取りきめが望ましい。

Metabolic Fate of Thalidomide in Rats.

Akira TANAKA, Akira HASEGAWA and Goro URAKUBO: Chem. Pharm. Bull., 13, 1263 (1965)

サリドマイドの催奇形性はサリドマイドの代謝産物のどれかによるものに相違ないので ^{14}C -サリドマイドを合成して、その生体内運命を調べた。使用したサリドマイドはつぎの式で示されるようなものである。



サリドマイドの化学的および放射化学的純度はラジオオーバークロマトグラフィー、融点、元素分析、赤外、および紫外スペクトルにより確認した。

^{14}C -サリドマイド(I)の比放射能は0.8 $\mu\text{C}/\text{mg}$ で、実験1では8.6 mg、実験2では14.8 mgをそれぞれ

経口投与した。呼気中の炭酸ガスは水酸化ナトリウム液に吸収させ、生じた炭酸ナトリウムはバリット液で炭酸バリウムの沈殿に変えて、乾燥後、粉末にしてその一部をとり放射能の計測を行なった。その結果はTable 1に示される。

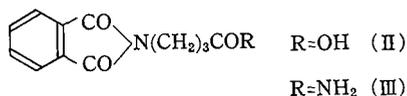
Table 1.

	白ねずみの体重 (g)	実験時間 (hr.)	$^{14}\text{CO}_2$ の放射能 (dpm)	脱炭酸の割合 (%)
実験 1.	300	11	7.4×10^3	0.05
2.	300	11	2.7×10^4	0.08

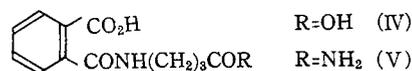
以上の結果から、つぎの化合物の白ねずみ体内での生成はたとえあったとしても無視できる位少量であることが想像される。

したがって下に示すような生体内代謝経路は minor paths と考えられる。その理由は、もしグルタミン酸そのものが生成するなら、呼気中に放射性炭酸ガスが検出されなければならないからである。

一方フタル酸部分に標識した(I')を使って20



R=NH₂ (III)



R=NH₂ (V)

H₂N(CH₂)₃CO₂H (VI)

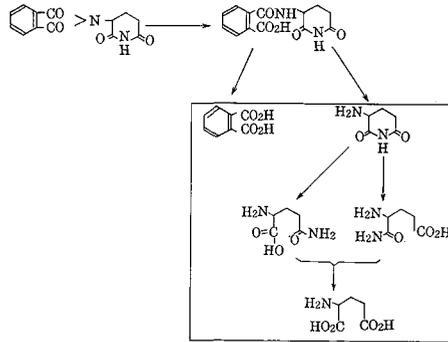


Fig. 1. Metabolic Path Ways of Thalidomide in Rats.

Table 2.

白ねずみ		A	B	C	D	E	平均値 (%)
時間 (hr.)							
尿	0~24	33.7	19.3	30.6	61.9	63.0	40.2
	24~48	0.5	11.7	2.7	0.5	1.4	3.6
	48~72	0.4	0.6	2.0	0.2	0.7	0.8
	72~96	0.3	0.0	0.2	0.0	0.3	0.2
	0~96	34.9	31.6	35.5	62.6	65.4	46.0
糞	0~24	51.3	52.0	29.4	27.4	34.3	38.9
	24~48	8.7	11.9	19.1	0.1	0.4	8.0
	48~72	2.4	0.2	11.7	0.2	0.3	2.9
	72~96	0.9	0.0	0.2	0.1	0.4	0.3
	0~96	63.3	64.1	60.4	27.8	35.4	50.2
回収率 (%)		98.2	95.7	95.9	90.4	100.8	96.2

mg/kg の割合で経口投与した結果は Table 2 に示すとおりであるが糞中の放射能の大部分は未変化のサリドマイドであり、尿中の放射能は代謝産物と思われる。特に親和性臓器といったものは認められなかった。

Mercenene, a Tumor Inhibitor from *Mercenaria*; Purification and Characterization studies.

Akio TANIMURA, Derek HORTON and M. Rosarii SCHMEER: *Cancer Research* (in press)

Preparations from the tissue of *Mercenaria mercenaria* and certain other marine invertebrates possess demonstrated in vivo antitumor activity, ascribed to the presence of a biologically active principle named Mercenene. Crude Mercenene, extracted from *Mercenaria*, is purified by electrodesalting, Sephadex column chromatography, and dialysis. This purified Mercenene is

checked its homogeneity by thin-layer chromatography, and disc electrophoresis. In purified preparations, Mercenene is shown to be slowly dialyzable, heat stable, and highly active in tissue culture against human HeLa cancer cells. Chemical characterization studies on Mercenene are described.

Two-Dimensional Thin-Layer Chromatography of Amino Acids on Microcrystalline Cellulose.

Akio TANIMURA, Derk HORTON, and M. L. WOLFROM: *Journal of Chromatography* (in press)

Mixtures of amino acids, as from protein hydrolyzates, are rapidly and effectively resolved by two-dimensional thin-layer chromatography on "Avicel"-Technical Grade microcrystalline cellulose, with 1-butanol-acetic acid-water (3:1:1) for development in one direction, and phenol-water

(3:1) in the second direction. The technique is simple and inexpensive, the results are readily reproducible, and the sensitivity compares favorably with other two-dimensional methods.

Possible Role of P-450 in the Oxidation of Drugs in Liver Microsomes.

Ryuichi KATO: *J. Biochem.*, **56**, 676 (1966)

肝ミクロゾームに含まれ P-450 と称されている一酸化炭素結合性のチトクロームにおける薬物の酸化に分子状酸素の活性化因子として関与している可能性をつぎの諸事実より想定した。

1. ラットに Phenobarbital を投与すると肝ミクロゾーム中の P-450 の含有量が増加するが、これと平行して肝ミクロゾームの薬物酸化能も上昇した。

2. ラット肝ミクロゾーム中の P-450 含有量は絶食するとわずかに増加し、砂糖のみで飼育すると減少する。

絶食したラットでは Phenobarbital の P-450 の増大作用は著名に現われるが、これにともなって薬物酸化能も著名に増加する。

3. ラットの肝ミクロゾーム中の P-450 含有量は胎児および新生児にはほとんど認められないが、日を経ると共に増加し生後 30 日位で最高に達し以後ゆるやかに減少する。一方肝ミクロゾームの薬物酸化能もこれと同様の変化が見られる。

4. ミクロゾーム中の P-450 量は肝臓が最も多く腎臓や肺では非常に少く脳、筋肉、心臓には、ほとんど認められない。一方薬物酸化能についても同様な事が認められる。

5. Phenobarbital 以外にも多くの薬物が肝ミクロゾームの P-450 含有量を増加させるが、その強さは薬物酸化能の増加の強さと平行する。

6. 肝ミクロゾーム中の P-450 量は動物の種類によって異なりマウスが最も多くネコが最も少ない。薬物酸化能についても同様の差が見られその強さは P-450 量の含有量と平行している。

7. 薬物酸化能は気相中の一酸化炭素含量を増加すると、これにともなって低下するが、これと平行して、肝ミクロゾーム中の遊離 P-450 含有量も減少する。これらの諸事実および P-450 の諸性質より肝ミクロゾームにおける薬物酸化の機構の図式を提出した。

Species difference in the inhibition of drug

metabolism in liver microsomes by SKF 525A.

Ryuichi KATO and Michiko TAKAYANAGHI: *Jap. J. Pharmacol.*, **16**, 127 (1966)

SKF 525A (β -diethylaminoethyl-diphenyl-propyl-acetate-HCl) の肝ミクロゾームにおける hexobarbital の水酸化、aminopyrine の *N*-脱メチル化および *p*-nitroanisole の *o*-脱メチル化の阻害型はラットおよびマウスでは、拮抗型を示したが、一方ウサギでは非拮抗型を示した。

また、これら薬物の代謝の SKF 525A による阻害はラットではウサギおよびマウスにおけるよりも約 5 ~ 10 倍も著しかった。

これらの結果は SKF 525A の肝ミクロゾームの薬物代謝系に対する阻害様式の差は、ラット、ウサギおよびマウス間における肝ミクロゾーム中の電子伝達系に差異の存在することを示唆するものであり、かつ、二剤以上の薬の併用時の薬効評価に際して、この点に留意することの必要性を示すものである。

歯科用合金の変色の機構に関する研究 (第 1 報) in Vitro における歯科用合金の変色について

堀部 隆: 日本歯科材料器械学会雑誌 **13**, 7 (1966)

歯科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 (greenwoods artificial saliva) に 37° で 30 分、1 日、3 日、1 週、2 週、3 週、1 カ月間全漬し、カラーアナライザーを用いて Lab を求め、色差を NBS 単位で求め色彩の変化を測定した。

(1) 補綴合金の変色は、各種浸漬液による腐蝕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) 変色の多いものは、明度の低下が大で、色相、彩度の変化はわずかである。

(3) また金銀パラジウム合金、銀合金、銅合金の変色の機構について若干の考察を行なった。

即時硬化レジンの変色 (in Vitro) について

藤井正道、堀部 隆、菊池 寛: 日本歯科材料器械学会雑誌 **13**, 22 (1960)

最近市場にある新しい意図の下に作られた即時硬化レジンについて、変色を重点において in Vitro で硬化収縮、吸水による膨脹、硬さ (マイクロブリネル)、曲げ強さ、吸水および溶解量、紫外線による色の変化に

ついて測定した。

1) 合金粉末を混入した Alchem Gold Silver Spectrum Silver は硬さを増したが、脆くなり曲げ強さが劣化した。

2) ガラス繊維を混入した Chameleon Meldon 7 は吸水、溶解量を増し、特に Chameleon は強度が弱く、硬化後も収縮をつづけ、水を吸水して膨脹した。

3) スルフィン酸起媒方式をとる Sevriton 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、溶解量も少なく、強度も充分であるが、紫外線にたいする安定性は劣っていた。

5) またレジンの着色の原因の一つである硬化促進剤の dimethyl *p*-toluidine, *p*-toluen sulfinic acid の酸化による反応生成物について若干の考察を行った。

高速度切削器の切削能力試験および初期う蝕処置用の高速度切削器の開発

藤井正道：昭和 40 年度厚生科学研究報告

高速度切削器械を利用して初期う蝕の予防充填を行ない、かなりの成果をあげているが、高速度切削に使用

されるダイヤモンドバー、ポイントやカーバイトバーなどの切削材料の性能についての試験法は確立されていないのが現状である。従って、市販高速切削材料の切れ味、および耐久性の優劣を判定する目的を以ていわゆる切れ味試験機を試作した。結果はほぼ満足する成績を収めた。

試験機の型式は、天秤式機構を採用し、被切削材料にかかる切削材料の接触圧を一定に保持が可能で、また目的に応じて接触荷重の変化も可能である構造をとっている。被切削材料はガラス（ソーダ石灰ガラス）、合成樹脂、歯科用石こう、象牙など数種を使用した。切削材料は国産 2 社、外国製 2 社製品につき行なった。詳細なる結果を報告した。

不熟練な術者、歯科衛生士などに対し、初期う蝕の予防充填のため、窩洞形成を行なう際に、処置歯に必要以上の深さ、幅を切削させぬために、特殊の形態を持ったダイヤモンドポイントの試作を行なった。

In Vitro での歯牙やそれらに性質の近い材料についての切削の結果では、ほぼ正確に一定寸法以上の切削は認められず、良好と思われるが、なお今後とも臨床的に適当なるポイントの形態に改良する必要およびコントラの試作の必要があると思われる。

学会講演

朝比奈晴世, 狐塚 寛*: 麻葉試験法 尿中モルヒネ試験法

第22回日本薬学大会公衆衛生協議会 (1966.4.6)

* 科学警察研究所

朝比奈正人: アスコルビン酸脂肪酸エステル定量
第98回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1965.11.27)

朝比奈正人, 太幡利一: α -トコフェロールの紫外部測定による定量法の検討

第96回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1965.7.10)

朝比奈正人, 太幡利一: ビタミン A および関連物質の蛍光スペクトルと励起スペクトル

第99回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1966.1.29)

朝比奈正人, 太幡利一: ビタミン B₂ 脂溶性誘導体の蛍光スペクトル

第99回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1966.1.29)

朝比奈正人, 太幡利一, 梅屋富久子*: ビタミン A パルミテートおよびアセートの温度と経時変化に関する研究 (4)

第97回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1965.9.17)

* 当所研究生

朝比奈正人, 太幡利一, 梅屋富久子*, 館野真弓**: 製剤中のビタミン A 異性体の分離に関する研究 (第5報) ビタミン A 製剤の異性体の種類とマレイン価との相関関係について

第99回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1966.1.29)

*, ** 当所研究生

朝比奈正人, 太幡利一, 梅屋富久子*, 福田みえ**, 館野真弓***: 製剤中ビタミン A の異性体の分離に関する研究 (4) アルミナクロマトグラフィー法と燐酸一カルシウムクロマトグラフィー法の比較

第98回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1965.11.27)

*, ** 当所研究生 *** 日本農産工業株式会社

伊東 宏: 蘇葉の研究 (第4報) Dillapiol および Myristicin を含むシソ類について

日本生薬学会富山大会 (1966.4.8)

大野昌子, 高橋一徳: 塩酸コカイン, 塩酸プロカインの分離定量

第22回日本薬学大会 (1966.4.7)

小川秀子, 名取信策: ヤブコウジ科植物の benzo-quinone 類について (第2報)

日本生薬学会富山大会 (1966.4.8)

神谷庄造, 中村晃忠, 板井孝信, 大草源三 (昭和薬大): Halogenopyridazinone 誘導体の N-Alkylaminomethyl 化

第21回日本薬学大会 (1965.10.27)

菊地和子: 有機鉄化合物を配合せる混合ビタミン剤中のビタミン C の定量について

第21回日本薬学大会 (1965.10.28)

小林 正: ビタミン D の化学的異性化に関する研究 (第1報) 薄層クロマトグラフィーによるビタミン D₂ およびその関連化合物の分離確認

第98回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1965.11.27)

小林 正: ビタミン D の化学的異性化に関する研究 (第2報) ガスクロマトグラフィーによるビタミン D₂ およびその関連化合物の分離確認

第100回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1966.3.26)

小林 正: ビタミン D の化学的異性化に関する研究 (第3報) アルミナカラムクロマトグラフィーによるビタミン D₂ およびその関連化合物の分離確認

第100回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1966.3.26)

小林 正: ビタミン D の化学的異性化に関する研

究 (第 4 報) 塩化アセチルによるビタミン D₂ の化学的異性化反応

第 100 回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1966.3.26)

小林 正: ビタミン D の化学的異性化に関する研究 (第 5 報) 三フッ化ホウ素によるビタミン D₂ の化学的異性化反応

第 18 回日本ビタミン学会大会 (1966.5.11)

小林 正: ビタミン D の化学的異性化に関する研究 (第 6 報) ヨードによるビタミン D₂ の化学的異性化反応

第 18 回日本ビタミン学会大会 (1966.5.11)

佐竹元吉, 下村 孟: 局方粉末生薬の研究 (7): (11) ゲンノショウコ末

日本生薬学会富山大会 (1966.4.8)

柴崎利雄, 鯉淵昌信: 製剤中の有機水銀の分析

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.27)

柴田 正: β-ジケトンとその誘導体の銅鉄のキレート化合物のガスクロマトグラフィー

第 15 回日本薬学会近畿支部総会 (1965.11.20)

鈴木郁生, 中島利章: シンノリン誘導誘の研究 (第 4 報) シンノリン 2-オキサイドのニトロ化反応について

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.28)

田中 彰, 長谷川 明, 浦久保五郎: ²⁰³Hg 標識クルメロドリンの合成, 品質試験および代謝について

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.29)

太幡利一, 深沢 薫*, 館野真弓**: トコフェロール類について

第 18 回日本ビタミン学会大会 (1966.5.11)

* 当所研究生 ** 日本農産工業株式会社

田村善藏, 城戸靖雅: ミロン反応機構に関する研究 (第 2 報)

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.27)

中村晃忠, 神谷庄造: マレイン酸ヒドラジドの Mannich 反応

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.27)

名取信策: 菌類の代謝するフェノール・キノン系化合物の構造相関と生合成

第 2 回天然フェノール性化合物シンポジウム (1966.2.19)

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作用 (II)

第 18 回日本ビタミン学会大会 (1966.5.10)

西本和光, 伊藤巳代子, 名取信策: 茅根のトリテルペノイド (第 3 報)

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.22)

西本和光, 伊藤巳代子, 名取信策, 大本太一*: 茅根のトリテルペノイド (第 2 報) アルンドインの構造

日本薬学会関東支部 6 月例会 (1965.6.19)

* 東邦大学薬学部

西本和光, 伊藤巳代子, 名取信策, 大本太一*, 上田博之**: 茅根のトリテルペノイド; arundoin, cylindrin の構造——特に fernane 骨核と arborane 骨核の関係について

第 9 回天然有機化合物討論会 (1965.10.15)

* 東邦大学薬学部 ** 昭和薬科大学

野口 衛: 漢方解熱生薬の研究 (I)

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.28)

義平邦利, 石曾根久美子*, 名取信策: 数種のアルキルジオキシベンゾキノン誘導体の合成: Polygona-quinone の合成

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.29)

* 当所研究生

吉村 淳: 錠剤の崩壊に関する研究 (II)

第 15 回日本薬学会近畿支部総会 (1965.11.20)

藤井正道, 堀部 隆, 菊地 寛: 義歯床用レジンの加熱時間と強度の関係について

日本歯科材料器械学会 (1965.9.26)

堀部 隆, 和久本貞雄*, 佐藤 宏**: 歯科用合金

の変色機構に関する研究 (第 2 報) In Vitro における変色について

日本歯科材料器械学会 (1965.9.26)

*, ** 東京医科歯科大学保存学教室

川城 巖: シンポジウム・有害性金属について「総論」

第 22 回日本薬学会 (1966.4.7)

叶多謙蔵, 田辺弘也, 川城 巖: 農薬の衛生化学的研究 (III) 防疫用殺虫剤使用時における食品への影響

第 22 回日本薬学会 (1966.4.7)

田辺弘也: シンポジウム・有害性金属について「有害性金属の分析 (蛍光 X 線および原子吸光分光分析法)」

第 22 回日本薬学会 (1966.4.7)

古橋詩子, 辰濃 隆, 田辺弘也, 川城 巖: 農薬の衛生化学的研究 (IV) 農産物中のマンガン定量法について

第 22 回日本薬学会 (1966.4.7)

宮島弘衛: 三角フラスコによる異物分離操作法

第 22 回日本薬学会公衆衛生協議会 (1966.4.6)

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 (続報)

第 22 回日本薬学会 (1966.4.7)

神蔵美枝子: 薄層クロマトグラフィーによる水溶性色素の分析について (その 2)

第 22 回日本薬学会 (1966.4.7)

横山 剛: 界面活性剤と色素のメタクロマジー

第 21 回日本薬学会 (1965.10.27)

浦久保五郎, 亀谷勝昭, 長谷川 明: 放射性物質を含有する数種の日用器具の試験結果

第 21 回日本薬学会 (1965.10.29)

亀谷勝昭, 池淵秀治: 温泉水中の Ra および U の含有量について

日本化学会第 19 年会 (1966.4.2)

山手 昇: 大気中炭化水素の連続測定記録について

第 6 回大気汚染全国協議会 (1965.10.30)

池田良雄, 堀内茂友, 戸部満寿夫, 吉本浜子, 近岡照典, 金子豊蔵, 北条正躬, 小林和雄, 鈴木康雄, 降矢 強, 川俣一也, 鈴木幸子: Pyrazolon 系解熱, 鎮痛剤の毒性に関する研究

第 39 回日本薬理学会 (1966.4.1)

R. KATO, Y. OMORI and Y. Ikeda: Difference in the mechanism of development of acute, subacute and chronic tolerance to carisoprodol.

4th International Congress of Physiological Sciences (1965.9.7)

大森義仁, 加藤隆一, 桑村 司, 庄司初枝, 高仲 正, 田中 悟, 小野田欽一, 重松瑞穂, 川島邦夫, 中浦榎介, 日高美智子: Pyrazolon 系解熱鎮痛剤の吸収に関する研究

第 39 回日本薬理学会 (1966.4.2)

加藤隆一: 耐薬性の発生の解析および異なる発生機構の鑑別について

第 32 回日本薬理学会関東部会 (1965.6.20)

加藤隆一: 体外異物による肝臓の薬物代謝酵素の誘導形成について

第 4 回労働衛生討論会 (1965.6.18)

加藤隆一: 妊娠ラット, 胎児および新生児における薬物代謝およびそれらに及ぼす他の薬物投与の影響

第 32 回日本薬理学会関東部会 (1965.6.20)

加藤隆一, 高仲 正: 雌雄ラットにおける絶食と再給餌が肝臓ミクロゾームの薬物代謝酵素活性に及ぼす影響

第 38 回日本生化学会総会 (1965.10.17)

加藤隆一: Phenobarbital, Methylcholanthrene および男性ホルモンのラット肝ミクロゾームにおける薬物代謝の活性増加に関する相異について

第 38 回日本生化学会総会 (1965.10.18)

加藤隆一: 医学における薬のあり方について

第 21 回日本薬学会 (1965.10.28)

加藤隆一: 薬物代謝のインダクションについて 薬物投与による肝ミクロゾームの薬物代謝酵素の誘導形

成

第 45 回慶応医学学会総会 (1965.11.14)

加藤隆一：雌雄ラットにおける絶食の薬物の生体内代謝および効力に及ぼす影響

第 5 回日本薬理学会近畿西南合同部会 (1965.11.3)

加藤隆一，小野田欽一，庄司初枝：肝ミクロゾームの薬物代謝酵素活性測定上の基礎的諸問題

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.28)

加藤隆一，小野田欽一，高仲 正：種々の抗ヒスタミン剤による肝ミクロゾームでのアミノピリン，スルピリンおよびフェナセチン代謝の抑制

第 22 回日本薬学大会 (1966.4.8)

加藤隆一，北川晴雄*：モルヒネ投与によるラット肝ミクロゾームの薬物代謝酵素活性低下のメカニズムについて

第 38 回日本薬理学会総会 (1965.4.2)

* 千葉大学薬学部教授

加藤隆一，庄司初枝：ヒドラジン誘導体による肝ミクロゾームでの薬物代謝の抑制について

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.29)

加藤隆一，高仲 正：エチオニンと四塩化炭素のビタミン C 代謝に及ぼす対照的差異について

第 20 回日本薬学大会 (1965.4.7)

加藤隆一，高仲 正：薬物の代謝，効力および毒性の動物種による変動の研究 (第 1 報) 動物で得られる代謝活性や薬効より人における代謝活性や薬効を予測できる可能性の検討 (I)

第 32 回日本薬理学会関東部会 (1965.6.20)

加藤隆一，高仲 正：薬物の代謝，効力および毒性の動物種による変動の研究 (第 2 報) 動物で得られた代謝活性や薬効により，人における代謝活性や薬効を予測できる可能性の検討 (II)

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.29)

加藤隆一，高仲 正：薬物の代謝，効力および毒性の動物種による変動の研究 (第 3 報) 薬物の効力における個体差発現の機構について

第 33 回日本薬理学会関東部会 (1965.10.24)

加藤隆一，高仲 正：農薬の代謝と毒性 (I) ラットにおける Octamethylpyrophosphoramidate の代謝と毒物に及ぼす諸因子について

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.29)

加藤隆一，高仲 正，大森義仁：種々の食品添加物投与の肝ミクロゾームでの薬物代謝酵素系に及ぼす影響

第 22 回日本薬学大会 (1966.4.8)

加藤隆一，高仲 正，庄司初枝：発ガン性物質の代謝 (I) 雌雄ラットの肝ミクロゾームにおける発ガン性物質の N-脱メチル化に及ぼす Phenobarbital および Methylcholanthrene の影響

第 24 回日本ガン学会総会 (1965.10.17)

加藤隆一，高仲 正，庄司初枝，大森義仁：薬物の吸収と分布 (II) シロップ剤中のピラゾロン系解熱，鎮痛薬の消化管吸収の遅延の原因について

第 22 回日本薬学大会 (1966.4.7)

加藤隆一，高柳美智子：SKF-525A による肝ミクロゾームでの薬物代謝の抑制 (I) 種差，酵素濃度，SKF-525A の濃度による抑制型式および抑制度の差異について

第 21 回日本薬学大会 (1965.10.28)

太幡利一，深沢 薫*，大脇範雄**，鈴木正夫***：ビタミン D の生体におけるリン脂質，特にフォスファティジルイノシトール Ca 塩の増加に対する影響 (予報)

第 101 回脂溶性ビタミン総合研究委員会 (1966.5.12)

*，*** 当所研究生 ** 大脇病院

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40年4月から昭和41年3月までの発表は下記のとおりである。

第46回(昭和40年4月12日)

1. 酵素阻害法による有機リン農薬の定量
食品部 叶田謙蔵
2. 各種の基質より得られた *Cladosporium* 属菌について
衛生微生物部 一戸正勝
3. *Sacch. cersvisiae* における *Desthiobiotin* の摂取と *Biotin* の生成
ビタミン化学部 新村寿夫
4. ミンガンの印象
製薬研究部 神谷庄造

第47回(昭和40年5月10日)

1. 温泉水中の天然放射性元素の分析
放射線化学部 亀谷勝昭
2. ビタミンDの化学的異性化について
大阪支所薬品部 小林正
3. 発熱性物質に関する研究
Gulcose による *Pyrogen* の *Potentiation* について
大阪支所細菌薬理部 川崎浩之進
4. 水溶性ポマードの毛髪および櫛又はその他の器具に及ぼす影響について
環境衛生化学部 南城実
" 狩野静雄
5. ヨーロッパ紀行
放射線化学部 浦久保五郎

第48回(昭和40年6月14日)

1. 押収ヘロインの定量
麻薬部 高橋一徳
2. ビタミンAの定量法について(その三点補正法の限界点)
ビタミン化学部 太幡利一
3. 発熱性物質に関する研究
家兎における耐性について
大阪支所細菌薬理部 吉田稔
4. サリドマイドの胎児に及ぼす影響
毒性部 川俣一也
5. 食品中における食品添加物の化学反応(I)

食用黄色2号と *Glucose* との反応

食品部 田辺弘也

6. 天水中の ^{137}Cs の分析について

放射線化学部 池淵秀治

第49回(昭和40年7月12日)

1. 4-Nitrocinnoline-1-Oxide の還元
製薬研究部 長沢奈都子
2. 赤外吸収スペクトルによる医薬品の *Polymorphism* に関する研究(その3)
医薬品部 大場琢磨
3. ジャム中のソルビン酸の定量法について
食品添加物部 岡信江
4. 発熱性物質に関する研究(腸内ビブリオの *pyrogen* について)
大阪支所細菌薬理部 小川義之
5. 発熱性物質試験法に関する研究(第3報)ウサギ体温の電氣的測定について
薬理部 中浦楨介

第50回(昭和40年8月9日)

1. 生乳の衛生的品質について
食品部 宮島弘衛
2. 錠剤の崩壊に関する研究(II)
大阪支所薬品部 吉村淳
3. *Cinnoline-2-Oxide* のニトロ化について。
N-Oxide 効果
製薬研究部 中島利章
4. ステロイドによるラット雌胎児の男性化について
薬理部 川島邦夫

第51回(昭和40年9月13日)

1. イネ科生薬の化学的研究(第一報)
生薬部 伊藤巳代子
2. イネ科生薬の化学的研究(第二報)
生薬部 西本和光
3. アイスクリーム中デンブングリコール酸ナトリウムの定量について
食品添加物部 林敏夫
4. マレイン酸ヒドラジドのマンニヒ反応
製薬研究部 中村晃忠
5. ヒドラジン誘導体による肝ミクロゾームでの薬物代謝の抑制について
薬理部 庄司初枝

6. Investigation on Some Domestic Things Containing Natural Radioactive Substance

放射線化学部 浦久保五郎

第 52 回 (昭和 40 年 10 月 11 日)

1. 結合型ビタミンC (Ascorbigen) について
大阪支所薬品部 河内敬朝
2. 油脂の酸敗について
食品添加物部 原田基夫
3. ^{203}Hg 標識コロールドリンの合成試験及び体内分布について
放射線化学部 長谷川 明
4. オートアナライザーによるスルピリンの定量
医薬品部 柴崎利雄
5. 蘇葉の研究
療 品 部 伊 東 宏

第 53 回 (昭和 40 年 11 月 18 日)

1. 数種のアルキルジオキシベンゾキノ誘導体の合成と Polygonaquinone の合成
生 薬 部 義 平 邦 利
2. アスコルビン酸のステアリン酸エステル及びジパルミチン酸エステルの定量法
ビタミン化学部 足立 透
3. 大気中炭化水素の連続測定記録計の試作
環境衛生化学部 山手 昇
4. 成人病と cholesterol の代謝に関する研究 (第 6 報)
毒 性 部 近 岡 昭 典

第 54 回 (昭和 40 年 12 月 13 日)

1. 医療技術の改善に関する研究 (第 2 報)
義歯床用レジンの重合方法及び強度
療 品 部 堀 部 隆
2. 化粧品から分離されたかび
衛生微生物部 坂部 フ ミ
3. 界面活性剤の分析
大阪支所薬品部 横山 剛
4. 菌類の代謝するフェノール・キノ系化合物の化学構造と生合成
生 薬 部 名 取 信 策

第 55 回 (昭和 41 年 1 月 10 日)

1. Echinopsine 類似化合物の合成
製 薬 研 究 部 末 吉 祥 子
2. 水溶性色素の薄層クロマトグラフィー
食品添加物部 神蔵美枝子
3. ビタミン化学部の試験業務について
ビタミン化学部 朝比奈正人

第 56 回 (昭和 41 年 2 月 14 日)

1. 発熱性物質試験法に関する研究 (第 4 報)
注射用蒸留水の発熱物質試験について (2)
薬 理 部 上 田 瑞 穂
2. 赤色 102, 105, 106 の毒性に関する研究 (第一報)
毒 性 部 鈴 木 康 雄
3. ニコチン酸構造類似体としてのピリダジン化合物に関する研究 (II)
ビタミン化学部 南原精一
4. やぶこりじ科植物の Benzoquinone 類について (第 2 報)
生 薬 部 小 川 秀 子

第 57 回 (昭和 41 年 3 月 14 日)

1. シンノリンジオキサイドについて
製 薬 研 究 部 中 館 正 弘
2. ミロン反応機構の研究
放射線化学部 城戸靖雅
3. エアゾール製品のガス成分と火気に対する安全性について
環境衛生化学部 南城 実
" 狩野静雄
4. ピラゾロン系解熱鎮痛剤の消化管よりの吸収について
——剤型による差異及びその原因について——
薬 理 部 加 藤 隆 一
5. ピラゾロン系解熱鎮痛剤の毒性に関する研究
毒 性 部 池 田 良 雄

所内講演会

昭和39年度特別研究報告会(昭和40年6月21日)

I 成人病治療剤に関する研究

A 動脈硬化症の生化学的研究ならびに治療剤に関する研究

1. 試験検体の合成研究 製薬研究部
 2. コレステロール代謝の研究 薬理部
 衛生微生物部

B 制がん剤の研究

1. 試験検体の合成研究 製薬研究部
 2. トルラ酵母の成分および医薬品への利用研究
 ビタミン化学部
 3. 効力試験 衛生微生物部

II 農薬の衛生学的研究

1. 残留農薬に関する研究 食品部
 2. 農薬原体および製剤に関する研究
 医薬品部
 3. 医学的研究 薬理部

III 医薬品の安全性に関する研究

1. サリドマイドの代謝研究 放射線化学部
 2. 医薬品の胎児に及ぼす影響に関する研究
 毒性部
 薬理部

IV 公害に関する研究

1. 空気汚染に関する研究 環境衛生化学部
 2. 工場排水の生化学的試験法に関する研究
 生物化学部
 3. スモッグによる紫外線吸収とビタミンDの生成との関係
 ビタミン化学部
 環境衛生化学部
 4. 大気および河川における細菌、真菌の分布について
 衛生微生物部

V 植物資源の医薬的利用に関する研究

1. キノン系植物成分の化学的、生化学的研究(高等植物) 生薬部
 2. キノン系植物成分の化学的、生化学的研究(菌類) 衛生微生物部
 生薬部
 3. 薬用植物の栽培に関する研究
 各薬用植物栽培試験場
 生薬部

VI 医薬品の新試験法の研究

1. ガスクロマトグラフィーによる混合製剤の研究
 医薬品部
 療薬部
 2. ガスクロマトグラフィーによる麻薬の分析
 麻薬部

VII 歯科材料の試験法、規格に関する研究

1. 歯科材料に関する研究 療薬部

第42回講演会(昭和40年5月31日)

環境と癌 慈恵医科大学 竹村 望

第43回講演会(昭和40年6月11日)

ペプチドの薄層クロマトグラフィー
 東京大学 田村 善蔵

第44回講演会(昭和40年7月1日)

Biosyntheses of Organic Compounds
 カリフォルニア大学 Prof. T. A. Geissman

第45回講演会(昭和40年8月2日)

日本人毛髪中の水銀量について
 東京大学 星野 乙松

第46回講演会(昭和40年9月27日)

薬効評価の一局面
 東京医科歯科大学 佐久間 昭代

第47回講演会(昭和40年11月22日)

ステロイドD環の化学
 東京大学 南原 利夫

第48回講演会(昭和40年12月20日)

薄層クロマトグラフィー
 東京薬科大学 朝比奈 菊雄

第49回講演会(昭和41年1月24日)

医薬品の発ガン性について
 癌研究所 藤岡 小太郎

国家検定, 国家検査などの試験状況報告

昭和 40 年度 (昭和 40 年 4 月～昭和 41 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, 昨年同様ブドウ糖がもっとも多く, 全体の 47.8% 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, 避妊薬 (ゼリー剤) の順となり, 以上 6 品目で全体の 81.5% におよんでいる。総件数では本所, 支所とも減少し, 全体で昨年度に比し 19.0% の減少となっている。

なお, 昭和 40 年 5 月厚生省告示第 286 号により手数料改正とともにイソニアジドメタンスルホン酸ナトリウムほか 13 品目の削除が行なわれ, また昭和 40 年 7 月厚生省告示第 384 号および昭和 41 年 1 月厚生省告示第 11 号により中性インシュリン注射液ほか 2 品目が追加されたので現在国家検定品目は 50 品目である。

る。

また製品検査では, 昨年同様サッカリンナトリウムがもっとも多く全体の 40.9% 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 88.1% におよんでいる。総件数では本所, 支所とも若干増加し全体で 2.1% の増加となっている。

なお, 昭和 40 年 7 月厚生省令第 37 号によりニトロフラゾンおよびその製剤, ニトロフリルアクリル酸アミドおよびその製剤が削除されたので現在当所で行なう製品検査品目は 4 品目である。

以上のほか輸入検査 (食品) 特別審査試験, 持行試験, 一斉取締試験がそれぞれ増加し, 試験検査全体の件数は 28,315 件で昨年度に比し 31.2% の増加である。

衛生試験所における検査状況

(昭和 40 年度)

件 名	試 験 機 関		合 計	
	東 京	大 阪		
国 家 検 定	1,153 件	1,268 件	2,421 件	
国 家 検 査	170	32	202	
製 品 検 査	6,200	7,008	13,208	
輸 出 検 査	15	0	15	
輸 入 検 査	薬 品	26	40	
	食 品	5,976	274	6,250
特 行 試 験	585	19	604	
一 般 依 頼 試 験	試 験	462	217	679
	副 本	34	55	89
	翻 訳	41	15	56
一 斉 取 締 試 験	719	411	1,130	
特 別 審 査 試 験	3,621	0	3,621	
合 計	18,990	9,325	28,315	

国家検定月別合格不

区 分		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
2-エチルチオイソニコチナミド	東京 大阪	3 4	0 0	3 4	4 4	0 0	4 4	— —	— —	— —	5 1	0 0	5 1	2 1	0 0	2 1	— —	— —	— —
2-エチルチオイソニコチナミド錠	東京 大阪	6 4	0 0	6 4	6 7	0 0	6 7	5 3	0 0	5 3	7 2	0 0	7 2	3 2	0 0	3 2	8 4	0 0	8 4
2-エチルチオイソニコチナミド坐剤	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	3 —	0 —	3 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(ゼリー剤)	東京 大阪	10 —	0 —	10 —	16 —	1 —	17 —	13 —	0 —	13 —	9 —	0 —	9 —	12 —	0 —	12 —	11 —	0 —	11 —
避妊薬(クリーム剤)	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	1 —	— —	— —	— —	0 —	2 —	2 —
避妊薬(錠剤)	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	3 —	0 —	3 —	6 —	0 —	6 —	7 —	0 —	7 —	6 —	0 —	6 —	6 —	0 —	6 —
避妊薬(坐剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(発泡性坐剤)	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 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —
避妊薬(発泡性散剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(液剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(エアゾール剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —
インシュリン注射液	東京 大阪	3 —	1 —	4 —	4 —	0 —	4 —	6 —	0 —	6 —	1 —	0 —	1 —	7 —	0 —	7 —	4 —	0 —	4 —
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 —	— —	— —	— —
イソフエンインシュリン水性懸濁注射液	東京 大阪	3 —	0 —	3 —	3 —	0 —	3 —	4 —	0 —	4 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	5 —	0 —	5 —
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	3 —	0 —	3 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	4 —	0 —	4 —	1 —	0 —	1 —
結晶性インシュリン亜鉛水性懸濁注射液	東京 大阪	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	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 —	1 —	0 —	1 —
脳下垂体後葉注射液	東京 大阪	3 —	0 —	3 —	2 —	0 —	2 —	4 —	0 —	4 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —
オキントシン注射液	東京 大阪	4 —	0 —	4 —	2 —	0 —	2 —	5 —	0 —	5 —	3 —	0 —	3 —	3 —	0 —	3 —	3 —	0 —	3 —

合格別件数実績表 (No. 2)

昭和40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
—	—	—	2	0	2	1	0	1	3	0	3	9	0	9	2	0	2	31	0	31
—	—	—	—	—	—	2	0	2	3	0	3	—	—	—	3	0	3	18	0	18
2	0	2	10	0	10	11	0	11	6	0	6	7	0	7	2	0	2	73	0	73
4	0	4	2	0	2	5	0	5	3	0	3	1	0	1	3	0	3	40	0	40
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	0	3	—	—	—	8	0	8
7	0	7	10	0	10	7	0	7	2	0	2	11	0	11	—	—	—	108	1	109
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1	1	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	3	5	8
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0	4	6	0	6	3	0	3	6	0	6	1	0	1	7	0	7	57	0	57
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	10	0	10
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	0	7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0	2	3	0	3	5	0	5	—	—	—	5	0	5	2	0	2	42	1	43
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1	0	1	2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	0	7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0	1	3	0	3	4	0	4	1	0	1	2	0	2	3	0	3	32	0	32
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0	2	2	0	2	4	0	4	1	0	1	3	0	3	4	0	4	29	0	29
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1	0	1	—	—	—	1	0	1	1	0	1	10	0	10
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0	1	—	—	—	2	0	2	—	—	—	—	—	—	1	0	1	9	0	9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0	1	2	0	2	1	0	1	2	0	2	1	0	1	3	0	3	22	0	22
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	3	0	3	5	1	6	2	0	2	2	0	2	4	0	4	36	1	37

国家検定月別合格不

区 分	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	
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	0 1	1 0	1 1	— —	— —	— —	— —	— —	
パソプレシン注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	
タンニン酸パソプレシン油性懸濁注射液	東京 大阪	— —	— —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	
ブドウ糖注射液	東京 大阪	21 59	0 0	21 59	33 79	2 0	35 79	27 69	2 0	29 69	32 73	0 0	32 73	24 68	0 1	24 69	15 66	0 0	15 66
リンゲル液	東京 大阪	4 11	0 0	4 11	5 7	0 0	5 7	5 4	0 0	5 4	7 13	0 0	7 13	5 5	0 0	5 5	1 7	0 0	1 7
ビルビン酸カルシウムイソニアゾン錠	東京 大阪	— 1	— 0	— 1	— 錠で5 ない	— 0	— 5	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
イソニアジドグルクロン酸ナトリウム	東京 大阪	6 —	0 —	6 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
イソニアジドグルクロン酸ナトリウム錠	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	3 —	0 —	3 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
イソニアジドメタンスルホン酸ナトリウム	東京 大阪	6 —	0 —	6 —	6 —	0 —	6 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
イソニアジドメタンスルホン酸ナトリウム錠	東京 大阪	12 —	0 —	12 —	6 —	0 —	6 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
ピラジナミド	東京 大阪	5 —	0 —	5 —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
ピラジナミド錠	東京 大阪	3 —	0 —	3 —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
中性インシュリン注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —
二相性インシュリン水性懸濁注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —
避妊薬 (非イオン性界面活性剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
小 計	東京 大阪	121 101	1 0	122 101	115 125	3 0	118 125	105 113	3 0	108 113	101 116	1 0	102 116	89 103	1 1	90 104	74 86	2 0	76 86
合 計		222	1	223	240	3	243	218	3	221	217	1	218	192	2	194	160	2	162

合格別件数実績表 (No. 3)

昭和40年度

10			11			12			1			2			3			計		
合格	不合格	計	合格	不合格	計															
—	—	—	2	0	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	4	1	5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0	1	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0	2	6	0	6
27	1	28	37	0	37	31	0	31	24	0	24	27	0	27	36	1	37	334	6	340
72	0	72	64	0	64	68	0	68	51	0	51	72	0	72	77	0	77	818	1	819
7	0	7	5	0	5	7	0	7	4	0	4	5	0	5	4	0	4	59	0	59
10	0	10	8	0	8	7	0	7	2	0	2	14	0	14	9	0	9	97	0	97
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	0	6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	0	6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	0	5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	0	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18	0	18
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	0	7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	0	5
1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	0	3	5	0	5
1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	3	0	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	9	0	9	10	0	10
65	1	66	103	1	104	100	1	101	72	0	72	94	1	95	97	2	99	1,136	17	1,153
112	0	112	91	0	91	103	0	103	86	0	86	113	0	113	118	0	118	1,267	1	1,268
177	1	178	194	1	195	203	1	204	158	0	158	207	1	208	215	2	217	2,403	18	2,421

国家検査月別合格不

区分		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
日局リボフラビン注射液	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—
衛生綿類	東京 大阪	2 11	0 0	2 11	6 7	0 0	6 7	3 —	0 —	3 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ファンデーション	東京 大阪	4 —	0 —	4 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
日局スルフィソミジン錠	東京 大阪	— 1	— 0	— 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アデロックカルシウム	東京 大阪	— —	— —	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	—
ラテックス製コンドーム	東京 大阪	— —	— —	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18	0	18	—
アルコール50%以上を含有する治療用化粧品	東京 大阪	— —	— —	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
局方外解熱鎮痛用注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
小計	東京 大阪	8 12	0 0	8 12	7 7	0 0	7 7	4 1	0 0	4 1	—	—	—	—	—	19	0	19	—
合計		20	0	20	14	0	14	5	0	5	—	—	—	—	—	19	0	19	—

合格別件数実績表

昭和40年度

10			11			12			1			2			3			計		
合格	不合格	計	合格	不合格	計															
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	0	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11	0	11
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18	0	18
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	0	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1
23	1	24	24	0	24	21	1	22	12	0	12	24	0	24	—	—	—	122	2	124
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	0	5	4	0	4	9	0	9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	0	8	4	0	4	12	0	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	7	17	10	7	17
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	1	24	24	0	24	21	1	22	12	0	12	29	0	29	14	7	21	161	9	170
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	0	8	4	0	4	32	0	32
23	1	24	24	0	24	21	1	22	12	0	12	37	0	37	18	7	25	193	9	202

製品検査月別合格不

区 分	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 223	0	223	173	0	173	231	0	231	194	0	194	204	0	204	201	0	201	
	大阪 180	0	180	170	0	170	178	0	178	158	0	158	191	0	191	215	0	215	
ズルチン	東京 94	0	94	102	0	102	97	0	97	146	0	146	107	0	107	125	0	125	
	大阪 110	0	110	131	0	131	172	0	172	147	0	147	182	0	182	158	0	158	
タール色素(22品目)	東京 113	0	113	47	1	48	79	0	79	81	0	81	89	0	89	86	0	86	
	大阪 165	0	165	88	0	88	275	0	275	113	0	113	178	1	179	137	0	137	
希釈過酸化ベンゾイル	東京 89	0	89	110	0	110	58	0	58	104	0	104	94	0	94	85	0	85	
	大阪 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ニトロフリルアクリル酸アミド	東京 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	大阪 29	0	29	39	0	39	30	0	30	20	0	20	18	0	18	5	0	5	
ニトロフリルアクリル酸アミド10倍散	東京 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	大阪 51	0	51	19	0	19	21	0	21	—	—	—	14	0	14	—	—	—	
ニトロフリルアクリル酸アミド、ニトロフラゾーン混合10倍散	東京 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	大阪 28	0	28	51	0	51	50	0	50	40	0	40	25	0	25	10	0	10	
ニトロフラゾーン	東京 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	大阪 3	0	3	7	0	7	6	0	6	4	0	4	1	0	1	—	—	—	
ソルフラン散	東京 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	大阪 1	0	1	2	0	2	2	0	2	1	0	1	—	—	—	—	—	—	
保鮮フラスキン末	東京 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	大阪 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
保 鮮 乙	東京 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	大阪 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
小 計	東京 519	0	519	432	1	433	465	0	465	525	0	525	494	0	494	497	0	497	
	大阪 567	0	567	507	0	507	734	0	734	483	0	483	609	1	610	525	0	525	
合 計		1,086	0	1,086	939	1	940	1,199	—	1,199	1,008	0	1,008	1,103	1	1,104	1,022	0	1,022

合格別件数実績表

昭和 40 年度

10			11			12			1			7			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
463	0	463	303	0	303	265	0	265	205	0	205	213	0	213	204	0	204	2,879	0	2,879
388	0	388	370	0	370	393	0	393	45	0	45	129	0	129	111	0	111	2,528	0	2,528
105	0	105	143	0	143	137	0	137	55	0	55	89	0	89	74	0	74	1,274	0	1,274
204	0	204	229	1	230	251	0	251	47	0	47	74	0	74	180	0	180	1,885	1	1,886
85	0	85	78	2	80	83	2	85	45	0	45	58	0	58	111	0	111	955	5	960
212	0	212	139	4	143	185	8	193	234	0	234	192	0	192	186	0	186	2,104	13	2,117
104	0	104	105	0	105	88	0	88	80	0	80	90	0	90	80	0	80	1,087	0	1,087
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	141	0	141
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	105	0	105
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	204	0	204
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21	0	21
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	0	6
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
757	0	757	629	2	631	573	2	575	385	0	385	450	0	450	469	0	469	6,195	5	6,200
804	0	804	738	5	743	829	8	837	326	0	326	395	0	395	477	0	477	6,994	14	7,008
1,561	0	1,561	1,367	7	1,374	1,402	10	1,412	711	0	711	845	0	845	946	0	946	13,189	19	13,208

輸出検査月別件数及び手数料実績表

昭和40年度

区分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東京 件数	1	5	0	3	1	0	1	1	0	2	1	0	15

輸入検査(医薬品)月別件数実績表

昭和40年度

区分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東京	2	0	0	2	4	1	4	0	1	0	0	0	14
大阪	2	8	7	2	0	5	0	1	0	0	0	1	26
計	4	8	7	4	4	6	4	1	1	0	0	1	40

輸入検査(食品)月別件数実績表(検査成績件数)

昭和40年度

区分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東京	59	44	127	147	218	780	709	501	847	443	980	1,121	5,976
大阪	33	28	37	23	36	14	13	21	7	11	20	31	274
計	92	72	164	170	254	794	722	522	854	454	1,000	1,152	6,250

特行試験月別件数実績表

昭和40年度

区分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東京	57	5	70	20	249	114	38	6	9	16	1	0	585
大阪	11	0	2	1	0	1	2	2	0	0	0	0	19
計	68	5	72	21	249	115	40	8	9	16	1	0	604

一般依頼試験(副本, ホン訳を除く)月別件数及び手数料実績表

昭和40年度

区分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東京 件数	33	46	44	34	22	37	55	29	40	43	45	34	462
大阪 件数	24	31	27	16	9	14	18	26	13	3	20	16	217
計 件数	57	77	71	50	31	51	73	55	53	46	65	50	679

特別審査試験月別件数実績表

昭和40年度

区分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東京	82	83	1,062	315	312	317	158	137	322	227	335	271	3,621

国立衛生試験所標準品

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	1 g 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, イソフェンインシュリン水性懸濁注射液およびグロビン亜鉛インシュリン水性懸濁注射液の定量法, イソフェンインシュリン水性懸濁注射液の純度試験
4	エ ス ト ラ ジ オ ー ル	20 mg 入 1 本	1,100	ニ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	1 g 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 入 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	トロンビンの定量法

日本薬局方標準品(2)

	標準品目	単位	価格	使用目的
20	ニコチン酸	500 mg 入 1本	1,600	ニコチン酸錠, 同注射液の定量法
21	ニコチン酸アミド	500 mg 入 1本	1,500	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, 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	パラアミノベ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 アンブル 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 アンブル 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 アンブル 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	レセルピン	50 mg 入 1本	2,000	レセルピン, 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	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	バレイショデンプン	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ونس	1 g 入 1本	300	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のアマラونس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クシンの確認試験
22	パーマメントオレンジ	1 g 入 1本	380	外用医薬品, 化粧品および製剤中のパーマメントオレンジの確認試験

国立衛生試験所標準品(2)

	標準品目	単位	価格	使用目的
23	ハンサエロー	1g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
24	フロキシシン	1g入 1本	320	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のフロキシシンの確認試験
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	粘膜以外への外用医薬品, 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 40 年度国立衛生試験所標準品の出納状況

(本 所・大阪支所)

標準品名	前年度末 在庫数量	製造 数量	払出 数量	自家消 費数量	年 度 末 在庫数量	標準品名	前年度末 在庫数量	製造 数量	払出 数量	自家消 費数量	年 度 末 在庫数量
アスコルビン酸	105	441	469	23	54	融 点 測 定 用	43	0	34	1	8
安息香酸エストラ ジオール	82	0	1	0	81	リ ボ フ ラ ビ ン	123	367	348	2	140
インシュリン	168	0	36	6	126	硫 酸 プ ロ タ ミ ン	52	0	1	0	51
エストラジオール	35	0	4	0	31	リ ン 酸 ヒ ス タ ミ ン	0	0	0	0	0
エ ス ト ロ ン	40	0	2	1	37	ル チ ン	55	0	20	2	33
塩 酸 チ ア ミ ン	12	461	316	22	135	レ セ ル ピ ン	41	0	11	0	30
塩 酸 チ ア ミ ン 液	126	495	535	40	46	計	1,898	2,964	2,577	154	2,131
塩酸ピリドキシン	99	224	155	1	167						
含 糖 ペ プ シ ン	0	49	5	0	44						
ギ ト キ シ ン	0	0	0	0	0	ア マ ラ ン ス	419	0	5	15	399
血清性性腺刺激ホル モン	10	0	9	0	1	イ ン ジ ゴ カ ル ミ ン	455	0	5	0	450
酢酸デスオキシコ ルトン	0	0	0	0	0	エ オ シ ン	0	0	0	0	0
ジエチルスチルベ ストロール	54	0	5	3	46	エ リ ス ロ シ ン	0	0	0	0	0
ジ キ タ リ ス	142	0	12	0	130	オ イ ル エ ロ ー A B	456	0	6	0	450
ジギトキシシン	0	74	11	0	63	オ イ ル エ ロ ー O B	458	0	6	0	452
ジ ゴ キ シ ン	0	55	11	0	44	オ イ ル オ レ ン ジ S S	494	0	5	0	489
酒石酸水素エピレ ナミン	38	0	15	3	20	オ イ ル レ ッ ド X O	458	0	5	0	453
酒石酸水素ノルエ ピレナミン	44	0	1	3	40	サ ン セ ッ ト エ ロ ー F C F	416	0	7	0	409
胎盤性性腺刺激ホル モン	105	0	55	0	50	タ ー ト ラ ジ ン	418	0	4	19	395
チ ロ ジ ン	47	0	0	0	47	ト ル イ ジ ン レ ッ ド	212	0	6	0	206
デスオキシコルト ン	0	0	0	0	0	ナ フ ト ー ル エ ロ ー S	495	0	7	0	488
ト ロ ン ビ ン	7	0	1	0	6	ニ ュ ー コ ク シ ン	441	0	8	0	433
ニコチン酸	17	116	31	6	96	パ ー マ ネ ン ト オ レ ン ジ	197	0	7	0	190
ニコチン酸アミド	56	100	70	3	83	ハ ン サ エ ロ ー	209	0	6	0	203
脳下垂体後葉	18	58	59	3	14	フ ロ キ シ ン	0	0	0	0	0
パラアミノベンゾ イルグルタミン酸	20	76	28	1	67	ポ ン ソ ー S X	447	0	4	0	443
バレイショデンブ ン	63	104	70	1	96	ポ ン ソ ー 3 R	497	0	4	0	493
ヒアルロンダーゼ	29	0	2	0	27	ロ ー ズ ベ ン ガ ル	0	0	0	0	0
ビタミンA油 (ビ タミンA検定用)	39	294	163	21	149	計	6,072	0	85	34	5,953
プロゲステロン	33	0	1	10	22						
プロピオン酸テスト ステロン	87	0	1	0	86	合 計	7,970	2,964	2,662	188	8,084
ヘパリンナトリウ ム	69	0	64	0	5						
マレイン酸エルゴ メトリン	39	50	31	2	56						

国立衛生試験所

薬用植物栽培試験場報告

昭和 41 年

セクリニン原料ヒトツバハギの栽培試験 (第2報)

川谷豊彦・大野忠郎・兼松明子・蒔田政見*1

Cultivation Experiments of *Securinega suffruticosa* REHD. as Securinine Source. II.
Toyohiko KAWATANI, Tadaro OHNO, Akiko KANEMATSU, and Masami MAKITA

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おり、前報¹⁾では 1963 年収穫(ソ連より入手したもの)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、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ことなどを報告した。

本報では 1963 年に収穫した外国産 *Securinega* 属の 4 種 *durissima*, *fluggeoides*, *ramiflora*, *suffru-*

tiosa を含む 8 系統の 2, 3 年株について、生育、収葉量、アルカロイド含量について比較を行ない、系統間に差異あることが認められた。これらの結果について報告する。

本研究に対し懇篤な御指導を賜った 堀井善一教授、田村恭光教授、生薬部長下村 孟博士、および名取信策博士に謝意を表する。

実験材料

供試した材料はつぎのようである。

種子番号	種子入手先	入手年月日	学 名*2
1035	Munich	1961 年 7 月 21 日	<i>Securinega fluggeoides</i> REHD.
1082	Kórnik (nr. Poznan)	" 8 月 24 日	<i>S. fluggeoides</i> REHD.
1104	Frankfurt a. M.	" 9 月 3 日	<i>S. ramiflora</i> MUELL.
1391	Cluj	" 11 月 24 日	<i>S. durissima</i> J. F. GMEL.
1526	Kuibyshev	1962 年 1 月 5 日	<i>S. fluggeoides</i> REHD.
1701	Cologne	" 3 月 3 日	<i>S. suffruticosa</i> REHD.
1825	Vienna	" 4 月 3 日	<i>S. ramiflora</i> MUELL.
1837	Tábor	" 4 月 3 日	<i>S. fluggeoides</i> REHD.

実験方法

栽培の概要 上記の種子を 1961 年 7 月 21 日から 1962 年 4 月 3 日の間に入手し、順次小鉢に播種して苗を養成したものを 1962 年 6 月 22 日畦間 1 m, 株間 50 cm 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 1963 年 8 月 2 日個体別に葉のみを摘み取った。各系統は 4 ~ 20 個体を供試した。

各系統ごとに混合したものを検体としてアルカロイ

ドの分析を行なった。

アルカロイドの分析

1. 総アルカロイド(フラクション)の定量 各検体を粉末としデシケーター (CaCl₂) 中で 5 日間乾燥し、これを試料として約 10.0 g 秤取し、ジクロロエタン 100 ml に浸し、10%アンモニア 3 ml を加え一夜冷浸する。抽出液をろ取し、残渣をジクロロエタン (60 ml × 3) で洗い、抽出ろ液に合する。抽出液を約 50 ml に濃縮し、10%硫酸 30, 20, 20, 20, 10 ml で抽出。硫酸抽出液をアンモニアアルカリ性とし、クロロホルム 30, 20, 20, 10, 10 ml で抽出する。クロロホルム抽出液を水 20 ml で洗い、硫酸ナトリウムを加え一夜放置し、クロロホルムを留去する。

残留物を減圧デシケーター中で乾燥し秤量する (A)。

*1 大阪大学薬学部

*2 入手先が適用した学名によった。

2. (セクリニン) および (ピロセクリニン) の定量 次にこれを試料として斎藤らの報告²⁾に従って、ガスクロマトグラフィーによってセクリニンを分離定量する。

またピロセクリニンを著しく含有するものがないことを確かめる目的で、(A) を用いエタノール溶液として、 $[\alpha]_D$ を測定した。

Table 1. Growth and development, leaf yield per plant, and alkaloidal content of *Securinegas* cultivated at Kasukabe (1963) (Harvested on August 2, 1963)

Abbreviation	Seed (strain) No.	Species	Origin	No. of plants harvested	Plant height (cm)	No. of primary branches	Leaf yield per plant (g) ^{a)}	Total alkaloidal content (%)	Content of sec-urinine and/or virosecurinine (%)	$[\alpha]_D$
F ₁	1035	<i>S. fluggeoides</i>	Munich	11	142.1 (14.6)	29.9 (10.2)	87.7 (43.4)	0.314	0.082	-650°
F ₂	1082	<i>S. fluggeoides</i>	Kórník	20	135.3 (17.1)	29.3 (5.8)	51.0 (19.7)	0.260	0.125	-740°
R ₁	1104	<i>S. ramiflora</i>	Frankfurta. M.	20	131.6 (11.0)	37.3 (7.1)	92.0 (38.8)	0.135	0.053	-260°
D	1391	<i>S. durissima</i>	Cluj	20	131.7 (13.1)	36.3 (6.0)	88.2 (36.5)	0.272	0.112	-430°
F ₃	1526	<i>S. fluggeoides</i>	Kuibyshev	20	125.0 (22.1)	36.7 (11.8)	90.4 (37.0)	0.201	0.108	-700°
S	1701	<i>S. suffruticosa</i>	Cologne	4	119.0 (5.8)	34.5 (2.8)	59.0 (16.5)	0.543	0.372	-840°
R ₂	1825	<i>S. ramiflora</i>	Vienna	16	157.8 (28.3)	48.5 (18.3)	84.9 (36.1)	0.255	0.036	-220°
F ₄	1837	<i>S. fluggeoides</i>	Tábor	10	131.0 (14.2)	31.5 (10.4)	65.4 (29.3)	0.214	0.035	-420°

a) On air dried basis

b) Weight of alkaloidal fraction/weight of moisture free plants (%)

Table 2. Analysis of variance of Table 1 (total alkaloidal content)

Factor	S. S.	D. F.	M. S.	F ₀
S	0.1750438	3	0.0583479	7.70*
O(S)	0.0302958	4	0.0075739	2.05
e	0.0294945	8	0.0036868	
T	0.2348341	15		

S: species, O: origin

	R	F	D	S
	<i>S. ramiflora</i>	<i>S. fluggeoides</i>	<i>S. durissima</i>	<i>S. suffruticosa</i>
%	0.195	0.247	0.273	0.543

Procedure	Significance level	Result
Scheffé	(0.05)	(RFD) (S) ^{a)}
	(0.01)	(RFD) (DS)
	(0.001)	(RFDS)
Duncan	(0.05)	(RFD) (S)
	(0.01)	(RFD) (S)
	(0.001)	(RFD) (DS)

a) Any two means not appearing together within the same parentheses are significantly different.

Any two means appearing together within the same parentheses are not significantly different.

Table 3. Analysis of variance of Table 1 (securinine content)

Factor	S. S.	D. F.	M. S.	F ₀
S	0.1576434	3	0.0525478	21.86**
O(S)	0.0096145	4	0.0024036	0.77
e	0.0249545	8	0.0031193	
T	0.1922124	15		

	R	F	D	S
	<i>S. ramiflora</i>	<i>S. fluggeoides</i>	<i>S. durissima</i>	<i>S. suffruticosa</i>
%	0.045	0.088	0.110	0.370

Procedure	Significance level	Result
Scheffé	(0.05)	(RFD) (S)
	(0.01)	(RFD) (S)
	(0.001)	(RFD) (DS)
Duncan	(0.05)	(RFD) (S)
	(0.01)	(RFD) (S)
	(0.001)	(RFD) (S)

実験結果および考察

収穫時の生育, 収葉量, 総アルカロイド含量, セクリニン含量, [α]_D は Table 1 のとおりである。

これらについて分散分析を行ない系統間の比較を行なった。 *fluggeoides* (F と略記する, 以下同じ), *ramiflora* (R), *suffruticosa* (S) はシノニムとされているので, 一応種の間の比較を行なうとともに, FRS 対 *durissima* (D) の比較をも行なった。産地間の比較は, 産地はランダムに選んだものとして (つまり変量模型として) 扱った。

1. 生育の概要と収葉量

経年株においては萌芽始は4月上旬で中旬には全株が萌芽した。ただ S (種子番号 1527¹⁾) のみは他の系統に比し萌芽が約2週間早かった。

開花は5月中旬に始まり6月下旬から7月中旬にかけて盛花期となり, 8月上旬に終了したが, 系統による差はないようである*3。

結実はや早いものは6月中旬普通7月上旬頃から始まり, 結実の最も多い時期は8月上中旬で, その後は次第に落果する。

落葉は9月下旬から始まり, 10月上旬には大部分が落葉し, 11月に入れば完全に葉を落す。落葉の時期については系統間に差はないようである。

*3 なお開花は1年株のとき大部分の個体に認められた。

草丈, 第1次分枝数ともに系統間に差が認められた。種間の差は草丈には認められなかったが, 第1次分枝数にはあるようで, Duncan 流に図示すると,

危険率 (0.05) のとき (FSD) (SDR)
 " (0.01) " 上に同じ

となる。

1株当たり風乾収葉量は種間に差はなく, 系統間には高度の有意差が認められた。Duncan 流に図示すると,

危険率 (0.05) のとき (F₂SF₄) (SF₄R₂F₁DF₃R₁)
 " (0.01) " 上に同じ

となる。風乾歩留は平均 31.88% であった。

2. 総アルカロイド含量およびセクリニン含量

分散分析の結果は Table 2, 3 のとおりで, 種の間には有意差があるが, 産地間には有意差に認められない。ゆえに産地を誤差項にプールして, 種間の比較を行なうと Table 2, 3 に示すとおり, 両含量ともに S のものが最も高く, DFR の3者の間には差異がない。

なお, 前にも述べたとおり FRS が互にシノニムであるという観点から, 両含量について FRS 対 D の比較を行なうと, Scheffé 法によってもまた要因の自由度を分割する方法によっても, 有意差は認められない。D*4 は外見的には前記 FRS とは差別できぬようである。

*4 *durissima* は Borbonia 島 (Réunion), Mauritius に自生する。

以上を要するに系統の間に成分含量の差は著しいものがある。

3. 株令による成分含量の差異

F の総アルカロイド含量, セクリニン含量, $[\alpha]_D$ について Table 1 の 3 年株 (種子番号 1035, 1082) と 2 年株 (同 1526, 1837) の比較を分散分析するに, 有意差は認められない。

4. ガスクロマトグラフィー

R (種子番号 1825) にセクリニン, アロセクリニン以外のアルカロイドが相当量検出された。

5. $[\alpha]_D$

$[\alpha]_D$ 値からピロセクリニンを主アルカロイドとして含む系統は認められなかった。

摘 要

1) 2 年株および 3 年株の外国産 *Securinega* 属の 4 種 *durissima*, *fluggeoides*, *ramiflora*, *suffruticosa* を含む 8 系統について, 生育, 収葉量, 総アルカロイド含量, セクリニン含量の比較を行ない, そのいずれにも系統間に差異のあることが認められた。

2) 1 株当り風乾収葉量は 51.0~92.0 g, またセク

リニン含量は 0.035~0.372% であった。

文 献

- 1) 川谷豊彦, 大野忠郎, 久保木憲人, 真木義次, 星野進乎: 衛生試験, 83, 134 (1965)
- 2) 斎藤清一, 田中 雅, 岩本 務, 松村忠蔵, 杉本典夫, 堀井善一, 蒔田政見, 池田正澄, 田村恭光: 薬誌, 84, 1126 (1964)

Summary

1) Comparison of the growth and development, leaf yield per plant, and total alkaloidal and securinine contents of the second and third year growths of 8 strains of foreign *Securinegas*, including 4 species, i. e. *durissima*, *fluggeoides*, *ramiflora*, and *suffruticosa* was made. The result showed that there were recognized significant differences in the strains.

2) The air-dried leaf yield per plant was 51.0~92.0 g, and the securinine content 0.035~0.372% on moisture free basis.

セクリニン原料ヒトツバハギの栽培試験 (第 3 報)

川谷豊彦・大野忠郎・兼松明子・蒔田政見*1

Cultivation Experiments of *Securinega suffruticosa* REHD. as Securinine Source. III.

Toyohiko KAWATANI, Tadaro OHNO, Akiko KANEMATSU, and Masami MAKITA

前報¹⁾に引続き 1964 年に実施した試験の結果について報告する。すなわち, 雌雄別に部位別に, また株令別に収穫して生育・収量・アルカロイド含量について相互に比較を行なった。また 6 月から 10 月まで毎月 1 回収穫して, 収量とアルカロイド含量の時期的変化を追求した。また新たに入手した本邦産ヒトツバハギ 5 系統と外国産のもの 7 系統について, 相互に系統間の比較を行なった。これらの結果について報告する。

本研究に対し懇篤な御指導を賜った堀井善一教授, 田村恭光教授, 生薬部長下村 孟博士および名取信策博士に敬意を表する。また本邦産ヒトツバハギの苗を分譲された田辺製薬株式会社大阪研究所に謝意を表する。

実験材料および方法

I. 実験材料および検体の採取法

1) 部位別, 雌雄別比較 (4 年株)

種子番号	学 名	種子入手先	入手年月日	播種期	定植期	収穫期
1082	<i>S. fluggeoides</i>	Kórníc (nr. Poznan)	1961年 8 月 24日	1961年 8 月	1962年 6 月 22日	1964年 9 月 7, 8 日

検体採取は雌雄おのおの 10 個体をランダムに選び

収穫し 1 個体ごとに各部位 (葉, 不木化枝, 木化部, 根, 種子) に分けて収量を調査した。化学分析用には, このうちからさらにランダムに 7 個体を選び, 部

*1 大阪大学薬学部

位ごとに全体を混合したものから 30 g を取る。

2) 収穫時期別比較 (3年株)

種子番号	学名	種子入手先	入手年月日	播種期	定植期
1526	<i>S. fluggeoides</i>	Kuibyshev	1962年1月5日	1962年4月3日	1962年6月22日

収穫期 6月11日, 7月1日, 7月31日, 9月1日, 10月1日の5回. 検体採取は各時期に19~20個体から葉を収穫して個体別に収量を調査した後, 混

合したのから 30 g を取る。

3) 株令別比較 (2年株と3年株)

株令2年のものは株令3年のものが1年株のとき採

種子(系統)番号	学名	種子入手先	入手年月日	株令	収穫期
1082	<i>S. fluggeoides</i>	Kórník (nr. Poznan)	1961年8月24日	2 3	1964年8月15日 1964年8月22日
1526	<i>S. fluggeoides</i>	Kuibyshev	1962年1月5日	2 3	1964年8月18日 1964年8月22日

種して育苗した実生株である。

検体採取は個体別に収穫を行わず, 各時期に8~10個体の葉を収穫して混合したものから 30 g を取

る。

4) 系統別収量比較

検体採取法 各系統の葉を収穫株数だけ採取し混合

種子(系統)番号	植物名	産地	播種期	定植期	収穫期	収穫株数
T-1	ヒトツバハギ	岡山県勝田郡勝央町		苗で入手 1963年7月25日	1964年8月13日	7
T-2	ヒトツバハギ	高知県土佐郡土佐山村		"	"	2
T-5	ヒトツバハギ	広島県比婆郡東城町		"	"	3
T-12	ヒトツバハギ	東京都玉川		"	"	2
1574	ヒトツバハギ	種子島	1962年2月中旬	1962年6月22日	1964年8月25日	4
2616	<i>S. suffruticosa</i>	Darmstadt	1962年7月	1963年5月20日	1964年8月18日	10
1217	<i>S. fluggeoides</i>	Brussel	1961年9月	"	1964年8月21日	3
1218	<i>S. ramiflora</i>	"	"	"	"	5
1261	<i>S. suffruticosa</i>	Szeged	"	"	1964年8月22日	4
1262	<i>S. fluggeoides</i>	"	"	"	"	3
1391	<i>S. durissima</i>	Cluj	1961年11月	"	"	1
1392	<i>S. fluggeoides</i>	"	"	"	"	6

し, そのうち 30 g を取る。

種子番号 1574 の種子島産ヒトツバハギは同島馬毛島に自生のものでアマミヒトツバハギ *S. suffruticosa* REHD. var. *amamiensis* HURUSAWA である。

II. 栽培の概要 1) 部位別, 雌雄別比較, 2) 収穫時期別比較, 3) 株令別比較の3年または4年株のものは第2報のものと同系統の加令株である。

3) 株令別比較の2年株および4) 系統別比較のものは, 既述のようにそれぞれ播種育苗したものを1963年5月20日, 条間1m, 株間45cmに定植した。なお4)のT番号をつけた日本産のものは1963年7月下旬苗で入手したもので同7月25日同様に定植した。

III. 収穫 前記のおのおの収穫日に行なった。

1), 2) のものは個体別に生育ならびに収量調査を行ない, また3), 4) のものは葉のみを混合で収穫し, 個体別調査は行なわなかった。

IV. 総アルカロイドの分析 アルカロイドフラクションの重量 (A₁法) と滴定値によるアルカロイド含量 (A₂法) を定量した。

各検体を粉末としデシケーター (CaCl₂) 中で5日間乾燥し, これを試料として約10.0g秤取し, ソックスレー抽出器でメタノール100mlを用いて3時間抽出する。残査をメタノール25mlで洗い, 洗液を合し, メタノールを留去する。残留物にメタノール3mlを加え, さらに5%硫酸30mlを加え加温してとかす。折出物をろ過し, 5%硫酸20mlで洗い, ろ液と洗液を分液ロート中に合する。この液にアンモニア

Table 1. Growth and development, yields per plant and alkaloidal content in the leaf of *Securinegas* (Comparison between strains)

Seed (strain) No.	Name of plant	Origin	Year of growth	No. of plants harvested	Date of harvest	Plant height (cm)	Air-dried yield per plant		Total alkaloidal content (A ₁) ^{a1} , (A ₂) ^{a2} (%) (%)	Gas chromatography			Thin layer chromatography
							Leaf (g)	Unwooded branch (g)		Sec. and/or virosec. + allosec. and/or allovirosec. (%)	Sec. and/or virosec. and/or virosec. allosec. (%)	Allosec. and/or virosec. allosec. (%)	
T-1	<i>S. sufruticosa</i>	Okayama Pref.	2	7	13/VIII	135	55.0	28.3	0.50 0.19 0.52 0.21	0.28	0.23	0.05	++
T-3	"	Kōchi Pref.	"	2	"	144	32.5	16.0	0.57 0.24 0.58 0.24	0.29	0.27	0.02	++
T-5	"	Hiroshima Pref.	"	3	"	71	6.7	7.7	0.43 0.15 0.46 0.15	0.17	0.17	<0.001	++
T-12	"	Tokyo	"	2	"	118	24.5	13.5	0.42 0.22 0.53 0.23	0.32	0.32	0.003	++
1574	<i>S. sufruticosa</i> var. <i>amamiensis</i>	Tanaga-shima	3	4	25/VIII	60	46.3	15.0	0.33 0.10 0.31 0.09	0.09	0.09	<0.001	++
2616	<i>S. sufruticosa</i>	Darmstadt	"	10	18/VIII	140	40.5	44.0	0.71 0.34 0.67 0.33				++
1217	<i>S. fugeoides</i>	Brussel	"	3	21/VIII	157	60.0	58.3	0.78 0.26 0.57 0.24				++
1218	<i>S. ramiiflora</i>	"	"	5	"	162	32.3	39.6	0.57 0.22 0.55 0.27				++
1261	<i>S. sufruticosa</i>	Szeged	"	4	22/VIII	142	40.5	51.5	0.46 0.28 0.61 0.26				++
1262	<i>S. fugeoides</i>	"	"	3	"	175	73.3	76.7	0.57 0.25 0.50 0.22				++
1391	<i>S. durissima</i>	Cluj	"	1	"	175	45.0	107.0	0.48 0.17 0.49 0.17			0.35(?)	++
1392	<i>S. fugeoides</i>	"	"	6	"	138	32.5	54.2	0.52 0.24 0.49 0.24			0.37(?)	++

a₁) A₁ Weight of alkaloidal fraction/weight of moisture free plants (%)a₂) A₂ Alkaloidal content calculated from titration value (%)

(A) Allosecurinine

(S) Securinine

水を加え, アンモニアアルカリ性とし, クロロホルム 30, 20, 10, 10 ml で抽出する. クロロホルム層を合し, これを水 20 ml で洗い, クロロホルムを留去する. 残査にメタノール 1 ml を加えてから, これに 1/50 N 硫酸を正確に 20 ml 加え, 加温してとくす. これを 1/50 N 水酸化ナトリウムで滴定する (A₂ 法).

滴定後 1 N 硫酸 3 ml を加え n-ヘキサン-酢酸エチルエステル (10:1) 20 ml で洗い, 再びアンモニアアルカリ性とし, クロロホルム 20, 10, 10 ml で抽出し, クロロホルム層を合し, 水 10 ml で洗い, 硫酸化ナトリウムを加えて一夜放置し, クロロホルムを留去する. 残留物を減圧デシケーター中で乾燥し, 秤量する (A₁ 法).

またピロセクリンを著しく含有するものがないことを確かめる目的で A₁ を用いエタノール溶液として [α]_D を測定した.

V. ガスクロマトグラフィーによる定量

齋藤³⁾らの方法によって実施した.

VI. 薄層クロマトグラフィー

吸着剤: シリカゲル G (メルク) 110° 1時間加熱後使用.

展開剤: ベンゼンアセトン (4:1) ドラーゲンドルフ試薬で発色. セクリニン Rf 0.64~0.66, アロセクリニン Rf 0.25~0.28.

実験結果および考察

系統別の比較, 雌雄別・部位別の比較, 収穫時期別の比較, 株令別の比較についての実験結果はそれぞれ Table 1, 4, 5, 8, 11 のとおりである.

I. 化学分析の分析誤差および実験誤差の検討

1. 分析誤差 (e₂) 全実験の分析誤差は,

$$A_1 \text{ 法 } \quad d. f. 30 \quad \hat{\sigma}_2^2 = 0.003035$$

$$A_2 \text{ 法 } \quad d. f. 30 \quad \hat{\sigma}_2^2 = 0.000303$$

この誤差の分散の差はきわめて高度に有意で, A₂法の精度はきわめて高い. A₁法は等分散であるが, A₂法の分散は均等でなく, 根はとくにバラツキが大きい.

Table 2. Analysis of variance of Table 1 (A₁)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	F ₀	E(M. S.)
Strain	11	0.213583			
{ between groups { within groups (e ₁)	2	0.115998	0.057995	5.35*	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_s^2 + 2r_1\sigma_p^2$
	9	0.097578	0.010842	3.57**	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_s^2$
Error of chemical analysis (e ₂)	(30)		0.003035		σ_c^2

Table 3. Analysis of variance of Table 1 (A₂)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	F ₀	E(M. S.)
Strain	11	0.083413			
{ between groups { within groups (e ₁)	2	0.045332	0.022666	5.36*	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_s^2 + 2r_1\sigma_p^2$
	9	0.038081	0.004231	13.96***	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_s^2$
Error of chemical analysis (e ₂)	(30)		0.000303		σ_c^2

Table 4. Growth and development, and yields per plant of *Securinega suffruticosa* REHD. (Comparison between the sexes)

(Fourth year growth, harvested Sept. 7, 8, 1964; strain no. 1082)

Sex	No. of plants harvested	Plant height (cm)	No. of primary branches	Air-dried yield per plant			
				Leaf (g)	Unwooden branch (g)	Wooden part (g)	Root (g)
♀	10	162.8	40.7	45.3	82.4	160.3	177.7
♂	10	182.0	43.2	40.2	89.7	202.3	202.0
L. S. D. (0.05)		n. s. 24.6	n. s. 6.8	n. s. 20.2	n. s. 28.2	n. s. 58.6	n. s. 51.2

Table 5. Alkaloidal content in *Securinega suffruticosa* REHD. with special reference to the parts harvested and to the sexes
(Fourth year growth, harvested Sept. 7, 8, 1964; strain no. 1082)

Part of plants	Sex	Total alkaloidal content		Gas chromatography			Specific rotation [α] _D	Thin layer chromatography		
		(A ₁) ^{a₁}	(A ₂) ^{a₂}	Sec. and/or virosec. + allosec. and/or allovirosec. (%)	Sec. and/or virosec. (%)	Allosec. and/or viroallosec. (%)		Rf 0(?)	0.28(A)	0.66(S)
Leaf	♀	0.46	0.19	0.23	0.22	0.01	-1,010°	+	+	+
		0.45	0.20					+	+	+
	♂	0.44	0.12	0.14	0.14	<0.001	-1,590°	+	+	+
		0.45	0.13					+	+	+
Unwood-en branch	♀	0.15	0.02						+	+
		0.15	0.02						+	+
	♂	0.16	0.02						+	+
		0.27	0.03						+	+
Wood-en part	♀	0.13	0.02					0.17(?)		
		0.11	0.01					+	±	+
	♂	0.10	0.03					+	±	+
		0.19	0.03					+	±	+
Root	♀	1.03	0.47	0.67	0.21	0.46	-1,110°		+	+
		0.85	0.37						+	+
	♂	1.20	0.59	0.86	0.22	0.64	-1,540°		+	+
		1.13	0.53						+	+
Seed	♀	0.21	0.01							±
		0.11	0.01							±

a₁) A₁ Weight of alkaloidal fraction/weight of moisture free plants (%)

a₂) A₂ Alkaloidal content calculated from titration value (%)

Table 6 Analysis of variance of Table 5 (A₁)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	F ₀
<i>P</i>	3	2.197419	0.732473	67.6***
<i>S</i> (<i>P</i> ₁)	1	0.000100	0.000100	—
<i>S</i> (<i>P</i> ₂)	1	0.000225	0.000225	—
<i>S</i> (<i>P</i> ₃)	1	0.000625	0.000625	—
<i>S</i> (<i>P</i> ₄)	1	0.050625	0.050625	4.67
<i>e</i> ₁	(9)		0.010842	
<i>e</i> ₂	(30)		0.003035	

P: part, *S*: sex

Table 7. Analysis of variance of Table 5 (A₂)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	F ₀
<i>P</i>	3	0.583825	0.194608	46.0***
<i>S</i> (<i>P</i> ₁)	1	0.004900	0.004900	1.16
<i>S</i> (<i>P</i> ₂)	1	0.000025	0.000025	—
<i>S</i> (<i>P</i> ₃)	1	0.000225	0.000225	—
<i>S</i> (<i>P</i> ₄)	1	0.019600	0.019600	4.63
<i>e</i> ₁	(9)		0.004231	
<i>e</i> ₂	(30)		0.000303	

P: part, *S*: sex

Table 8. Seasonal variation of growth and development, yields per plant, and alkaloidal content in the leaf of *Securinega* *sufruticosa* REHD.
(Third year growth harvested 1964; strain no. 1526)

Date of harvest	No. of plant harvested	Plants height (cm)	No. of primary branches	Air-dried yield per plant		Total alkaloidal content		Gas chromatography			Thin layer chromatography	
				Unwooden branch (g)	Leaf (g)	(A ₁) _{a1} (%)	(A ₂) _{a2} (%)	Sec. and/or virosec. + allovirosec. (%)	Sec. and/or virosec. (%)	Allosec. and/or viroallosec. (%)		
H ₆ VI 11	19	146.9	27.3	42.6	83.4	0.49	0.24	0.27	0.26	0.01	±	+
H ₇ VII 1	20	127.5	27.6	41.9	64.8	0.49	0.24	0.21	0.21	(0.001)	±	+
H ₈ VII 31	19	142.8	25.4	50.1	68.3	0.42	0.20	0.29	0.25	0.04	±	+
H ₉ XI 1	19	148.5	27.3	49.7	50.5	0.50	0.22	0.20	0.19	0.01	±	+
H ₁₀ X 1	20	144.7	32.1	54.9	3.3	0.35	0.17	0.20	0.18	0.02	±	+
A. M. D. (0.05) ^{b1}		n. s. 25.7	n. s. 6.6	n. s. 23.1		0.41	0.15				±	+
A. M. D. (0.01)											±	+
A. M. D. (0.001)											±	+

a₁) A₁ Weight of alkaloidal fraction/weight of moisture free plants (%)

a₂) A₂ Alkaloidal content calculated from titration value (%)

b) Approximate value of minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

い。

2. 実験誤差 (e_1) 本報の実験では、実験誤差 $\sigma_e^2 + 2\sigma_e^2$ が見積られないので、次項Ⅱの産地内系統の不偏分散 ($d. f. 9$) $\sigma_e^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_e^2$ を実験誤差とした*2。

ここに

- σ_e^2 分析誤差
- σ_e^2 個体誤差などを含む圃場試験に伴う誤差
- σ_e^2 系統誤差

Ⅱ. 系統別の比較

1. 生育 萌芽期 (4 月上旬), 開花 (5 月中旬から 8 月上旬まで), 結実始 (7 月上旬), 落葉始 (9 月下旬) は株令によっても、また系統 (本邦産・外国産) によっても、差異は認められなかった。

収量およびアルカロイド含量の結果は Table 1 のとおりである。収量の系統間比較は個体別調査を行なわなかったののでできない。

2. 総アルカロイド含量 12 系統間の比較を種子島, 日本本土 ($d. f. 3$), 外国 ($d. f. 6$) の 3 群に分けた場合, A_1 法および A_2 法の分散分析表はそれぞれ

Table 2 および Table 3 のとおりである。

種子島産系統は外国産系統に比べて総アルカロイド含量 (A_1 法, A_2 法) が少ない。日本本土と外国産系統の間には差はない (Duncan 法, 危険率 0.05)。

種子島 日本本土 外国産

種子島産系統*3 はアマミヒトツバハギ *S. suffruticosa* var. *amamiensis* で、ヒトツバハギ*4 に比し生育状態は矮性であり、葉はより厚く、より卵形で (丸い感じ)、形態的に一見して区別が容易である*5。

Ⅲ. 雌雄別, 部位別比較

雌雄をそれぞれ S_1, S_2 , 部位 P の葉, 不木化枝, 木化部, 根, 種子をそれぞれ P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 と略記する。

1. 生育および収量 Table 4 に示すとおり、雌雄によって草丈, 第 1 次分枝数, 1 株当り風乾収葉量 (P_1) (♀ 45.3 g, ♂ 40.2 g), 不木化枝収量 (P_2), 木化部収量 (P_3), 根部収量 (P_4) に相違を認めない。

部位別の割合は

Table 9. Analysis of variance of Table 8 (A_1)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	F_0
H	4	0.019060		
$\left\{ \begin{array}{l} H_l \\ H_q \\ H_c \\ H_b \end{array} \right.$	1	0.013005	0.013005	1.20
	1	0.001575	0.001575	—
	1	0.000245	0.000245	—
	1	0.004235	0.004235	—
e_1	(9)		0.010842	
e_2	(30)		0.003035	

H : date of harvest

Table 10. Analysis of variance of Table 8 (A_2)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	F_0
H	4	0.010740		
$\left\{ \begin{array}{l} H_l \\ H_q \\ H_c \\ H_b \end{array} \right.$	1	0.010125	0.010125	2.39
	1	0.000175	0.000175	—
	1	0.000125	0.000125	—
	1	0.000315	0.000315	—
e_1	(9)		0.004231	
e_2	(30)		0.000303	

H : date of harvest

*2 真の実験誤差は σ_e^2 と $\sigma_e^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_e^2$ の間にあるわけである。

*3 染色体数 $2n = 18$ (1963 年 7 月 29 日観察)

*4 系統番号 1526 の染色体数 $2n = 18$ (1963 年 7 月 22 日観察)

これらの染色体数はいずれも文献未記載

*5 アマミヒトツバハギについては雌雄によってアルカロイド含量および組成に差があることが報告されている³⁾。

	P_1	P_2	P_3	P_4
♀	9.26%	17.66	34.73	38.35
♂	7.21	16.86	38.19	37.73

となる。情報統計量を用いて検定するに、部位別割合は雌雄によって異なるない。

なお雌について種子 P_5 を加えたときの割合は

	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
♀	8.89%	17.05	33.58	37.09	3.38

2. 総アルカロイド含量 (Table 5) A_1 法および A_2 法の分散分析表はそれぞれ Table 6 および Table 7 のとおりである。

1) 部位ごとの S は根 (P_4) のみが有意のようで雌は雄より含量が低く、不木化枝 (P_2), 木化部 (P_3) は有意でなく雌雄間の差は認められない。葉 (P_1) については A_1 法, A_2 法の含量が平行せず、また Table 7 (A_2) において e_1 によって有意でないので (F_0 1.16), 結論を保留し、今後の研究にまちたい。

2) P はきわめて度高に有意。根部に最も高く、葉がこれにつぎ、不木化枝と木化部はきわめて低い。

♀ だけについての部位別比較も、まったく同様の傾向を示し、種子における含量はきわめて低い。

3. セクリニン, アロセクリニン含量 1 検体 1 分析であるため分散分析はできないが、セクリニンは葉にも根部にも含有される。アロセクリニンは根部に断然多く含有されるが、葉にはきわめて少ない。これらの結果はすでに斎藤ら³⁾ によって報告されている結果と一致する。

4. 薄層クロマトグラフィー 不木化枝 (P_2), 木化部 (P_3) にもセクリニン, アロセクリニンの存在が認められる。また両者 (またはその対称体) 以外のアルカロイドは検出されなかった。種子 (P_5) にはセクリニンは存在すると思われる。

IV. 収穫時期別の比較 収穫時期を H とし, 6, 7, ..., 10 月収穫をそれぞれ H_6, H_7, \dots, H_{10} と略記する。

1. 生育および収葉量 Table 8 に示すとおり、草丈、第1次分枝数ともに時期的変化は有意でなかった。収量については本報では葉のほかにも木化しない若

Table 11. Yields per plant and alkaloidal content in the leaf of *Securinega suffruticosa* REHD. (Comparison between the second and third year growths)

Seed (strain) no.	Year of growth	Date of harvest 1964	No. of plants harvested	Air-dried yield per plant		No. of female plants (♀)	Air-dried fruits per plant (g)	Seeds per plant (g)
				Leaf (g)	Unwooden branch (g)			
1526	3	22/VIII	10	66.0	59.0	6	19.7	11.8
1082	3	24/VIII	8	71.3	137.5	3	36.0	17.3
1526	2	15/VIII	10	63.5	59.5	5	7.2	1.9
1082	2	18/VIII	10	65.0	78.0	5	92.0	20.4

Seed (strain) no.	Year of growth	Total alkaloidal content (A_1) ^{a1} (A_2) ^{a2}		Gas chromatography			Specific rotation [α] _D	Thin layer chromatography		
		(%)	(%)	Sec. and/or +allosec. and/or allovirosec. (%)	Sec. and/or virosec. (%)	Allosec. and/or viroallosec. (%)		Rf 0(?)	0.28(A)	0.66(S)
1526	3	0.44	0.15	0.26	0.23	0.03	-1620°	0.40(?) 0.97(?)		
		0.44	0.14					+ ± ± ±		
1082	3	0.42	0.22	0.20	0.19	0.01	-	± ± ± ±		
		0.51	0.20					± ± ± ±		
1526	2	0.49	0.22	0.25	0.25	(0.001)	-1030°	0.95(?) ± ± ± ±		
		0.45	0.20					+ ± ± ±		
1082	2	0.50	0.22	0.26	0.24	0.02	+	± ± ± ±		
		0.57	0.20					+ ± ± ±		

a₁) A_1 Weight of alkaloidal fraction/weight of moisture free plants (%)
 a₂) A_2 Alkaloidal content calculated from titration value (%)

枝(不木化枝)を調査したが、このものの収量も時期的変化は認められなかった。

1株当り風乾葉収量には時期的にきわめて高度の有意差が認められ、 H_6 , H_7 , H_8 , H_9 の間には差がなく、 H_{10} ははなはだ少ない。

2. 総アルカロイド含量 要因 H を直交分解するとき1次項 H_i は A_1 法では有意でないが (Table 9), A_2 法は有意になる可能性をもつ (Table 10). すなわ

ち、収穫月の進むにつれて含量が低下する傾向がうかがわれる。

第1報では収葉量の最高が9月1日、総アルカロイド含量の最高が8月1日で、あわせ考慮すれば収穫の適期は8月前半にあるように思われることを報告した。本報の成績はこれと明らかに傾向を異にしている。この意味において、合理的収穫時期の決定はさらに研究を要する。

Table 12. Analysis of variance of Table 11 (A_1)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	F_0
Year	1	0.005000	0.005000	—
Strain	1	0.004050	0.004050	—
$Y \times S$	1	0.000800	0.000800	—
e_1	(9)		0.010842	
e_2	(30)		0.003035	

Table 13. Analysis of variance of Table 11 (A_2)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	F_0
Year	1	0.002113	0.002113	—
Strain	1	0.002113	0.002113	—
$Y \times S$	1	0.002113	0.002113	—
e_1	(9)		0.004231	
e_2	(30)		0.000303	

V. 株令別の比較

2年株および3年株の収量とアルカロイド含量はTable 11のとおりである。収穫物については個体別調査を行なわなかったので統計学的検定はできないが、株令による差は認められぬようである。

総アルカロイド含量 (A_1 法, A_2 法), セクリニン含量についても株令の差は認められない (Table 11, 12, 13)。

摘 要

1. ヒトツバハギの4年株について、雌雄別、部位別に収穫して生育、収量、アルカロイド含量を相互に比較した (Table 5).

1) 部位別収量には雌雄間に差がない。

2) 総アルカロイド含量 (セクリニン+アロセクリニン) は根部が最も高く (♀ 0.67%, ♂ 0.86%), 葉がこれにつぎ (♀ 0.23%, ♂ 0.14%), 不木化枝, 木化部はきわめて低い。

3) 根のアルカロイド含量は雌は雄より少ないようである。

2. 3年株について、1964年6月11日から10月1日まで、生育、収量、アルカロイド含量の時期的変化を追求した (Table 8).

1) 1株当り風乾収葉量およびセクリニン含量の最高の時期はともに6月で、それぞれ83.4gおよび0.26%であった。

2) 葉の総アルカロイド含量 (滴定値による含量) は6月から次第に低下する傾向を示した。

3. 総アルカロイド含量について、2年株のものと3年株のものを比較すれば株令による差は認められない (Table 11).

4. 種子島産系統はセクリニン含量が低いようである (Table 1).

文 献

- 1) 川谷豊彦, 大野忠郎, 久保木憲人, 真木義次, 星野進乎: 衛生試験, **83**, 134 (1965)
- 2) 川谷豊彦, 大野忠郎, 兼松明子, 蒔田政見: 衛生試験, **84**, 133 (1966)
- 3) 斎藤清一, 田中 雅, 岩本 務, 松村忠蔵, 杉本

典夫, 堀井善一, 蒔田政見, 池田正澄, 田村恭光: 薬誌, 84, 1126 (1964)

Summary

1. Comparison of the growth and development, yields per plant, and alkaloidal content in the fourth year growth of *Securinega suffruticosa* was made between the sexes by harvesting each part of both sexes separately (Table 5).

1) Yield of each part (leaf, unwooden branch, wooden part, and root) per plant was not significant between the sexes.

2) With regard to the total alkaloidal content (securinine + allosecurinine), that in the root (♀ 0.67%, ♂ 0.86%) was most abundant; that in the leaf (♀ 0.23%, ♂ 0.14%) came next; those of the unwooden branch, the seed, and the wooden part were very scanty.

3) It seems that the total alkaloidal content in the root was lower in the female plant than

in the male.

2. The seasonal variation of growth and development, leaf yield per plant, and alkaloidal content in the leaf was examined with the third year growth, during a period from June 11, 1964 to October 1, 1964 (Table 8).

1) The period at which the air dried leaf yield per plant and the securinine content were highest was both June, being 83.4 g and 0.26%, respectively.

2) The total alkaloidal content showed a tendency to decrease from June gradually.

3. With regard to the total alkaloidal content, no significant difference was observed between the second and the third year growths (Table 11).

4. It seems that the securinine content of the strain of Tanegashima origin (*S. suffruticosa* REHD. var. *amamiensis* HURUSAWA) was low (Table 1).

ケシ (*Papaver somniferum* L.) 生育中の
モルヒネ含量の時期的変化について

木 下 孝 三

On the Seasonal Variation of Morphine Content of
Opium Poppy (*Papaver somniferum* L.).

Kozo KINOSHITA

昭和 39 年度厚生科学研究²⁾ においてあへんアルカロイドけし全草抽出方法に関する研究が行なわれたが、その材料をもってケシ生育期間中のモルヒネ含量、生産量の時期的変化、蒴果の熟度による変化、植物体各部位の分布等を試験した。モルヒネ含量について多大の御協力をいただいた和歌山県薬事指導所長吉野 実氏に謝意を表する。

材料 一貫種

方法 モルヒネの定量は α -ニトロソ- β -ナフトールによる比色定量法¹⁾ によった。

試験結果

1. モルヒネ含量の時期的変化

ケシ生育期間中のモルヒネ含量の変化は第 1 図のとおりである。ケシの茎、葉、根、蒴果などを含めた全

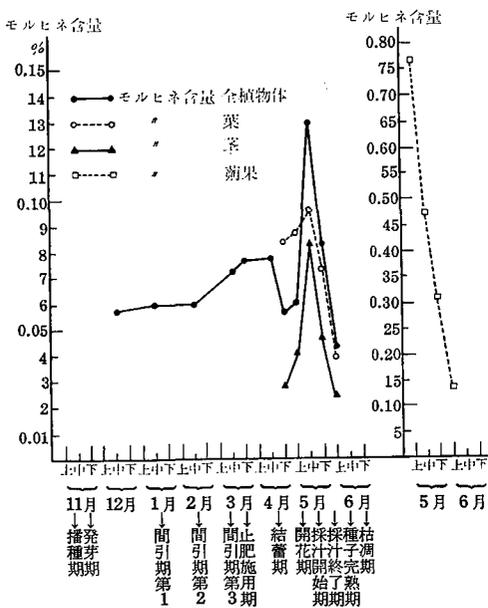
植物体についてみるにモルヒネ含量は発芽後より漸増するが、4 月日中旬結蓄期頃よりやや漸減する。しかしこの頃より植物体の増加いちじるしく、モルヒネの絶対量は生育とともに増加してゆく。5 月上旬開花期頃より再び高くなり、5 月中旬採汁開始期頃までの増加はいちじるしく最高に達し、その後は急速に減少する。ケシの生育が進展し茎葉の分離が可能になった 4 月下旬より茎葉別に定量したが、茎葉とも漸増し、5 月中旬最高に達し、その後は急速に減少する。葉は茎に比して常に含量が高い、蒴果は開花直後の 5 月上旬最高を示し、その後は急速に低下し 6 月上旬には約 1/5 に低下している。しかし開花直後の蒴果は小形であり、その生長はその後いちじるしく、最大に生長した 5 月中旬頃がもっともモルヒネ量が多い。なお他の部位に比していちじるしく高くその数倍にも達し、ケシ植物体内のモルヒネの大半は蒴果に集中されている。あへん採汁、全草抽出いづれの栽培においても蒴果を収穫の対象とすることは有効成分よりみても当然である。

2. モルヒネ生産量の時期的変化

ケシ生育期間中のモルヒネ生産量の変化は第 1 表である。全草重量は生体、風乾とも生育の進展にともない増加し、特に 3 月以降の増加いちじるしく、5 月中旬最高となる。その後は生体重量はやや減少するが風乾重量はやや増加する。モルヒネ含量、モルヒネ収量はともに生育の進展にともない増加し、4 月までの増加率は緩慢であるが、5 月に入りいちじるしく増加し中旬最高となる。その率も相当に高いが、下旬にはすでに相当の低下を示している。

3. 蒴果の熟度による変化

蒴果の熟度によるモルヒネの変化は第 2 表である。蒴果の風乾収量は開花当日より収穫期のおくれるにしたがい増加し、開花後 15 日で最高となり、その後は漸減する。モルヒネ含量は開花当日最高を示し、その



第 1 図 モルヒネ含量の時期的変化

第1表 モルヒネ生産量の時期的変化

試験区	項目	收穫月日	10 アール当									
			生体重量	風 乾				モルヒネ				
				重量	比率	率	比率	含量	比率	収量	比率	
		月日	kg	kg	%	%	%	%	%	%	g	%
	1月中旬 第1回間引期	1.19	67.2	8.7	2	12.94	96	0.060	46	5.2	1	
	3月中旬 止肥前	3.19	163.8	17.8	5	10.84	81	0.071	55	12.6	3	
	4月中旬 結蕾期	4.17	1,218.0	162.0	45	13.30	99	0.075	58	105.3	23	
	5月中旬 採汁開始期	5.20	2,700.0	357.9	100	13.44	100	0.130	100	465.3	100	
	5月下旬 採汁終了期	5.29	2,666.3	420.6	118	15.77	117	0.081	62	340.9	73	

備考 昭和 39.11.12 播種

第2表 蒴果の熟度による変化

試験区	項目	收穫月日	10 アール当					
			風乾蒴果		モルヒネ			
			収量	比率	含量	比率	収量	比率
		月日	kg	%	%	%	g	%
	開花当日收穫	5.12	5.704	15	0.762	100	38.7	44
	開花後5日收穫	5.17	12.090	32	0.517	68	62.5	71
	" 10日 "	5.22	26.040	69	0.338	44	88.0	100
	" 15日 "	5.27	37.820	100	0.199	26	75.3	86
	" 20日 "	6.1	33.170	88	0.123	16	40.8	46

備考 昭和 39.11.12 播種, 昭和 40. 5.12 開花期

第3表 植物体各部位のモルヒネ量

試験区	項目	生体重量	風 乾		風乾率	モルヒネ含量	モルヒネ	
			重量	比率			収量	比率
	蒴果	g	g	%	%	%	mg	%
	茎	64	12	46	19	0.025	3.00	24
	葉	17	4	15	24	0.039	1.56	12
	根	25	4	15	16	0	0	0
	全植物	122	26	100	21	0.048	12.60	100

備考 昭和 39.11.12 播種, 昭和 40. 5.25 收穫

数値もいちじるしく高いが、その後は急速に漸減する。モルヒネ収量は蒴果の風乾収量と同様の傾向を示しているが、開花後 10 日が最高となっている。本年は春期の異状低温持続により生育の進展はいちじるしくおくれ、開花期は約 10 日遅延し、不作の年であった。これをもつてのみ收穫適期を判定するのは危険であるが、開花後 15 日前後が適期である。

4. 植物体各部位のモルヒネ量

收穫適期に收穫したケン植物体各部位のモルヒネ量は第3表である。蒴果は全風乾重量の 23% を占め、モルヒネ含量は他の部位に比して数倍も高く、収量は

全体の 64% を占め大半のモルヒネがここに集中している。茎は全風乾重量の約半量をしめているが、モルヒネ含量少なく、収量としては 24% をしめている。葉は全風乾重量の 15% をしめ、モルヒネ含量は茎よりやや高いが、収量としては 12% をしめるにすぎない。根は全風乾重量の 15% をしめているが、モルヒネは全く含有していない。以上により收穫の対象は蒴果のみにかぎり他の部位には考慮をばらう必要はないと考えられる。

文 献

- 1) 大野昌子, 高橋一徳: 衛生試報 82, 50 (1964)

2) 昭和 39 年度, 厚生科学研究報告

Summary

1. It was recognized that the morphine content of opium poppy plant increased gradually according to their growth, and reached the maxima at the middle of May, and then after decreased gradually. On the morphine yield, the simi-

lar tendency recognized.

2. The morphine content of capsule was the maxima at the date of flowering, and then decreased rapidly. The morphine yield of capsule reached the maxima at the middle of May.

3. The morphine of opium poppy plant was found 64% in capsule, 12% in leaf, 24% in stem and none in root.

サジオモタカの試作栽培について (第 4 報)

藤田早苗之助・栗原孝吾

On the Trial Cultivation of *Alisma plantago-aquatica* L.
var. *orientale* SAMUELS. IV.

Sanaenosuke FUJITA, and Kōgo KURIHARA

さきに報告¹⁾²⁾³⁾したものに引き続き, 1965 年に実施した, サジオモタカの植え付け深度試験についてその結果を報告する。

本試験に御指導を得た川谷場長に感謝の意を表する。

実験材料および方法

材料 春日部薬用植物栽培試験場採種サジオモダカ系統 T を用い, 昭和 40 年 4 月 13 日播種, 5 月 10 日 10 cm 平方に仮植, 7 月 2 日苗の大きさ, 草丈 14~16 cm, 葉数 7~8 枚のものを 2,000 分の 1 アールワグナーポットに, 1 本ずつ定植した。

試験方法 植え付け深さは 0 cm, 1 cm, 2 cm, 3 cm,

4 cm, 5 cm の 6 区とし各区 6 ポットずつとした。深さは苗の根頭部を基点とし, この基点より上に被った土の厚さを深さとした。

管理および経過

定植前の 6 月 30 日基肥として, 1 ポット当り化成肥料 (N 8, P 7, K 8) 9.5 g, 過石 0.5 g, を施用した, 定植当時苗は根を植え込まなかったものと, 植え込み深さ 1 cm のものはすでに全株が倒伏したが, そのまま放置し自然に起上るのを待ち, 7 月 9 日, 同 29 日, 8 月 15 日の 3 回かく土した。ポットは細かに見廻り灌水し, 抽たいを認めれば随時摘心した。8 月下旬には葉色黄味を帯びたが, 追肥は用いなかった。10 月

第 1 表

項目 植付の深さ	葉長 cm	葉数 枚	葉重 g	根長 cm	細根重 g	根茎重 g	剝皮根茎重 g	株横径 cm	株縦径 cm	株高さ cm	分球数 個	抽たい痕跡数 個
0 cm	33.67	122.99	76.00	76.47	128.16	91.83	38.99	5.87	7.93	4.55	7.33	9.83
1	37.50	145.99	72.16	65.14	118.33	100.50	44.66	6.33	8.30	4.92	8.17	11.33
2	32.00	115.50	69.50	71.30	145.83	90.99	40.67	5.77	8.05	4.72	7.00	9.50
3	34.67	97.66	72.66	69.97	129.66	104.50	40.17	5.07	7.55	5.52	6.50	9.33
4	34.33	94.00	66.16	67.81	122.33	110.83	43.50	5.70	7.85	6.07	6.50	10.67
5	34.00	82.80	68.60	60.80	106.80	102.8	39.80	4.94	7.54	6.26	6.00	11.40
R	5.50	63.19***	9.84	15.67	39.03	19.84	5.67	1.39*	0.76	1.71***	2.17	2.07
M. D. (0.05) ^{a)}		31.84						1.28		0.91		
(0.01)		39.30						1.57		1.12		
(0.001)		50.06								1.43		

a) 最小有意差 Tukey の q テスト

下旬には全葉枯れた。株の掘り上げは41年1月31日に行ない調査した。全期を通し病虫害, その他の患害なく正常に観察することができた。

実験結果

サジオモダカの植え付け深さは第1表によれば, 葉長, 葉重, 根長, 細根重, 根茎重, 剝皮根茎重, 株縦径, 分球数, 抽たい痕跡数には有意差なく, 葉数, 株横径, 株高さにおいて有意差を認め, ことに葉数と株高さは極めて明かな傾向があり, すなわち葉数は植え付けが深くなるほど減少し, 株横径は深く植えると狭くなり, 株の座高は深く植えるほど高くなることがわかった。

摘要

1. サジオモダカの植え付けの深さについて試験し

た。

2. 植え付けの深さは葉長, 葉重, 根長, 細根重, 根茎重, 剝皮根茎重, 株縦径, 分球数, 抽たい痕跡数などにはなんら影響はないが, 深く植えると葉数は減少し, 株の横幅が狭くなり, 座高が高くなって, 生葉としての形状が良くなる傾向をもつ。

文献

- 1) 川谷豊彦, 藤田早苗之助: 衛生試報 82, 209 (1964)
- 2) —, —: 同 82, 211 (1964)
- 3) 川谷豊彦, 藤田早苗之助, 栗原孝吾: 衛生試報 83, 145 (1965)

ミシマサイコの病害試験 (第6報) 薬剤防除試験 続報 (2)

藤田早苗之助・倉田 浩・川谷豊彦

Notes on the Dry Root-rot Disease of *Bupleurum falcatum* L. VI.
Soil Fungicide Test (2)

Sanaenosuke FUJITA, Hiroshi KURATA, and Toyohiko KAWATANI

ミシマサイコの病害のうち, その根部を侵すものはほとんど根朽病¹⁾²⁾³⁾で, この防除策として土壤殺菌剤の有効性をすでに報告⁴⁾⁵⁾したが, そのほ場は春日部薬用植物栽培試験場の埴塚土で比較的地下水位の高いところにおいてであって, 今回はこれと対照的に, 全く土性と地勢の異なった火山灰土の丘陵地ほ場で, しかも薬剤の施用回数も既報の1回に対し, 2回ないし3回一定間隔を置き連続した1年株と2年株についての試験結果を得たのでここに報告する。

本試験に多くの薬剤を供与された三共農業株式会社と, 日本農業株式会社の御好意に対し深く感謝するとともに, ほ場の提供と試験の実施に終始御協力を頂いた, 茨城県新治郡八郷町大図宏之進氏に御礼を申し上げ, 御協力に接した大野忠郎技官, 栗原孝吾技官に感謝の意を表す。

試験方法

試験は場の選定 既報のようにミシマサイコは土質軟らかく, 耕土の深い, 排水のよい土地を好むので, この条件にかなった土地としてつぎの所を選定し依託した。

茨城県新治郡八郷町字中戸大図宏之進氏ほ場, 土性

は火山灰質壤土, 高さ約6mの丘陵, 緩傾斜あり。

耕種概要 整地したほ場に畦幅60cmに播条を設け, 基肥10アール当り堆肥240kg, 化成(N8, P6, K6)60kg, ミネオン*1kg, を用い, 昭和38年4月10日播種し, 同5月25日発芽そろいとなり, 6月より8月の間, 特に除草につとめ, 中耕は6月中旬および8月初の2回にとどめ, 6月20日追肥として化成15kgを用いた。2年株はこれを越冬させ, 39年4月12日追肥として堆肥375kg, 化成80kg, 菜種油粕60kg, 過磷酸石灰40kg, 塩化加里36kg, ミネオン1kgを用い, 5月20日と7月30日除草, 中耕を行ない8月6日摘心した。

薬剤の施用法 T_1 (シミルトン), T_2 (ソイル) は2,000倍液を根元に灌注し, T_3 (ペンタゲン水和75) は1,000倍液とし灌注し, T_5 (オーソサイド50水和) は500倍液とし表土に散布し, T_4 (ペントロン粉20) と, T_6 (ペンタゲン粉5) は畦間および株の

* ミネオン 微量元素複合肥料 N11.0, K12.0, Mg9.0, Mn3.0, B2.5, Mo0.3, Fe2.0, Cu0.1, Zn0.1

第 1 表 株令別の健病数 (30 株当)

株令別 健病別 処理別	1 年株						2 年株					
	0	±	+	≡	≡	≡	0	±	+	≡	≡	≡
T ₀	18	6	5	1	0	0	1	0	4	13	9	0
T ₁	30	0	0	0	0	0	20	0	6	4	0	0
T ₂	29	0	1	0	0	0	18	3	5	2	2	0
T ₃	18	0	12	0	0	0	8	0	7	9	4	2
T ₄	21	0	9	0	0	0	13	1	5	8	2	1
T ₅	19	2	9	0	0	0	5	0	9	13	3	0
T ₆	27	0	3	0	0	0	18	0	7	5	0	0

註 0 健全株, ± り病の疑い, + り病, ≡ かなりり病, ≡ り病甚しく患部壊裂, ≡ り病激甚にて患部広く崩壊.

第 2 表 健株の要因分析

Factor	S. S.	D. F.	M. S.	F ₀
T	2873.0	7-1=6	478.83	11.670**
Y	2548.8	2-1=1	2548.8	62.12***
e	246.2	(7-1)(2-1)=6	41.03	
Total				

T: 処理, Y: 株令

第 3 表

処理別	健株率 (%角変換値)
T ₀	30.65
T ₁	72.35
T ₂	65.10
T ₃	40.95
T ₄	49.00
T ₅	38.40
T ₆	61.20
M. D. (0.05)	26.68
(0.01)	37.69
Dunnett (0.05)	8.39
(0.01)	10.08

第 4 表

	D. F.	χ ²
Y	1×5=5	129.78***
T	6×5=30	108.44***
(Y×T)	65-35=30	40.312
YT	13×5=65	278.736

周辺に散布しかく土した.

薬剤施用時期 1 年株にシムルトン, ソイル, ペンタゲン水和 75 を施用区の第 1 回は昭和 38 年 8 月 5 日, 第 2 回は 8 月 15 日, 第 3 回は 9 月 6 日, ベントロン, オーソサイド, ペンタゲン粉 5 を施用区の第 1 回は 38 年 8 月 5 日, 第 2 回は 8 月 15 日に施用し, 2 年株にシムルトン, ソイル, ペンタゲン水和 75 を施用区の第 1 回は 39 年 8 月 6 日, 第 2 回は 8 月 17 日, 第 3 回は 9 月 5 日, ベントロン, ネソサイド, ペンタゲン粉 5 施用区の第 1 回は同 8 月 6 日, 第 2 回は同 8 月 17 日に施用した.

試験の面積 畦幅 60 cm の畦長 10 m のもの 2 畦をもって 1 区とした.

試験株の採取 1 区当たり 30 株ずつ, 無作意に, 1 年株は 38 年 11 月 15 日に, 2 年株は 39 年 11 月 11 日に掘り上げて調査を行なった.

試験結果

生育概況と結果の考察

試験地はむしろ乾燥勝ちの地形であるが, 土壤条件がよく夏季の高温時にかんばつのおそれもなく経過した. 1 年株は初秋の頃から抽たいしたが摘心は行なわず, 茎は花らいを着けたまま秋末にいたり開花するも

第5表

	D. F.	$\chi^2(0.05)$	χ^2
$T_0, T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$	30	43.80 <	108.440***
$T_0 : T_1 \sim T_6$	5	11.07 <	39.032***
$T_3, T_4, T_5 : T_1, T_2, T_6$	5	11.07 <	45.024***
T_3, T_4, T_5	10	18.31 >	10.370
T_1, T_2, T_6	10	18.31 >	14.012

の約半数に達し、生育順調であった。その茎葉に病徴は認められなかった。2年株は追肥の効果顯著で全株が早くから抽たいし、夏季に入ると花らしい着生を認め、草高も1m以上に達したので、管理の慣行に従いがい、地上約50cmのところから上の茎を切り捨て、茎葉の過剰繁茂と、開花結実を防いだ結果、ほぼ適度の状態に生育し、正常に観察することができた。本試験は調査の主眼を根部に置いたため、茎葉は概念的な観察にとどめたが、1年株に異状株はほとんど認めず、2年株になるとかなり異状のものが認められた。その傾向は根部の観察の結果と概ね一致するようを見た。根部の薬剤処理影響の結果は第1表ないし第3表のとおり、1年株も2年株も、薬剤を施用したものは施用しないものに比べ、いずれも有効で、ことに1年株は2年株よりもその傾向顯著である。薬剤はその種類によって効果に差があり、有効度の高いものは T_1 (シミルトン)、 T_2 (ソイル)、 T_6 (ペンタゲン粉5)などで、 T_4 (ベントロン粉20)がこれに付いた。さらに第1表に示した健病数の割合について薬剤相互間の比較を情報統計量によって検定した結果は第4表、第5表のとおりで、薬剤を施用しなかったものと、 T_1 (シミルトン)、 T_2 (ソイル)、 T_3 (ペンタゲン水和75)、 T_4 (ベントロン粉20)、 T_5 (オーソサイド50水和)、 T_6 (ペンタゲン粉5)を施用したものの各々について、相互間には有意差がある。しかして薬剤を施用しなかったものと薬剤を施用したものの全部の間に有意差があって、施用の有効性が明らかである。比較的効果の少なかつた T_3 (ペンタゲン水和75)、 T_4 (ベントロン粉20)、 T_5 (オーソサイド50水和)の

グループと、 T_1 (シミルトン)、 T_2 (ソイル)、 T_6 (ペンタゲン粉5)の効果の多かつたグループとの間も同様に明らかな有意差を示し、おのおののグループ内には有意差が認められない。

摘 要

1. ミシマサイコの適地と認められる土地で、病害防除薬剤試験を、1年株と2年株について行なった。
2. 防除薬剤の施用は1年株にも、2年株にも有効で、とりわけ1年株の効果は大きかつた。
3. どの薬剤も有効であつて、薬剤相互間には有効度の差の大きいものがある。
4. 特に効果の高かつた薬剤は、シミルトン、ソイル、ペンタゲン粉5で、これに近いものはベントロン粉20であつた。
5. さきの報告⁴⁾⁵⁾は、ミシマサイコに適当しない土地で行なつた試験の結果であるのに対し、今回は適当した土地で、しかも薬剤施用回数を増して行なつた結果は、さきに効果の高く認められた薬剤は全く同傾向に効果が再確認され、さらにさきには有効性を指摘できなかったペンタゲンが明らかに効果の高いことがあらたに知られた。

文 献

- 1) 倉田 浩, 藤田早苗之助: 衛生試験 81, 192 (1963)
- 2) —, —: 同 81, 182 (1963)
- 3) —, —: 同 82, 213 (1964)
- 4) 藤田早苗之助, 倉田 浩: 同 82, 216 (1964)
- 5) —, —: 同 83, 143 (1965)

ミシマサイコの発芽に関する試験 (第 1 報)
覆土の厚さと土性比較

藤田早苗之助・栗原孝吾

Germination Experiments of *Bupleurum falcatum* L. I.
Sanaenosuke FUJITA, and Kōgo KURIHARA

柴胡の需要増加にともない、ミシマサイコの栽培が広く行なわれつつあるが、未だ需要をみたす量は生産されず、多量に輸入されている現状において、急速に国内生産をはからねばならないが、栽培者の最初に困難とすることは発芽の長期性であって、このため発芽不良、苗立ち不足などの障害となり、栽培を不結果に終らしめていることが数々あるので、まづ播種にあたり、その適正な覆土の厚さを知ることが最も大切な事項と考え、この試験を実施し、結果を得たので報告する。

本試験に対し御指導を仰いだ川谷場長に深謝の意を表する。

実験材料

1. 種子 ミシマサイコ系統 # 119. 春日部薬用植物栽培試験場, 昭和 40.11. 4. 採種.
2. 発芽床 大型ホーローバットに細砂を敷き, 上層に砕土の篩別したものを詰めて均らし, 寒冷紗の覆を設け温室内に定置した.

試験方法

1. 覆土の厚さ試験

1. 覆土の厚さ 0 mm, 2 mm, 4 mm, 6 mm, 8 mm, 10 mm の 6 区とした.
2. 使用土壌 火山灰質壤土, と 埴壤土を対比した.
3. 1 区の編成 50 粒 4 連制とした.
4. 播種日 昭和 41 年 2 月 18 日.
5. 温度 温室内温度は平均 20°~23°を保った.
6. 調査方法 発芽は下種後 15 日頃より始まり, 55 日頃に終わった. その間毎日子葉の展開を度とし, 抜きとり, 数えた.

2. 土性別試験

1. 土性別に火山灰質壤土, 腐植質壤土, 砂土, 壤土, 埴壤土の 5 区を設けた.
2. 覆土の厚さは 2 mm に統一した.
3. その他はすべて 1 に同じ.

試験結果と考察

1. 覆土厚さ試験

発芽率について第 1 表を参照すれば, 土性の軽重に

関係なく, 火山灰質壤土でも, 埴壤土でも, 一定傾向をもって, 覆土の厚くなるに従って減少する傾向を示し, 覆土せぬものや, 覆土 2 mm~4 mm で最もよく発芽し, 6 mm 以上の厚さでは明らかに発芽は低下の傾向を示している. また平均発芽日数は第 2 表のように覆土せぬものから順次, 覆土してその厚さを増し 4 mm まではほとんど差はないが, 6 mm になると明らかに低下の傾向を示し, 8 mm 以上はさらに顕著な低下傾向となっている. 土性の関係では, 覆土 6 mm までは両者ほとんど同傾向を示し, 8 mm 以上になると埴壤土は少しく低下を示し, 10 mm になると明らかかな差をもって火山灰質壤土よりも低下する傾向を示した. 以上の点から見て覆土が厚すぎると, 発芽率を低下し, 発芽が遅れるなどの支障を生じ, 6 mm 以上の厚さは適度とはいえないことが知られた.

2. 土性別試験

土性の持つ理学的性質の差異が発芽の上に何等かの影響をもつものと思われたが, ここに比較した土性間では第 3 表に示すとおり, いずれも相互に近似した値

第 1 表 発芽率 (%角変換値)

土壌別 覆土の厚さ	火山灰質壤土	埴壤土	平均			
D_0 0 mm	69.80	67.70	68.75			
D_2 2	68.53	68.18	68.36			
D_4 4	60.55	61.48	61.02			
D_6 6	51.63	49.90	50.77			
D_8 8	46.43	43.25	44.84			
D_{10} 10	38.85	30.55	34.70			
M. D. ¹⁾ (0.05)			10.55			
M. D. (0.01)			15.59			
M. D. (0.001)			25.64			
(0.05)	D_{10}	D_8	D_6	D_4	D_2	D_0
	34.70	44.84	50.77	61.02	68.36	68.75
(0.01)	D_{10}	D_8	D_6	D_4	D_2	D_0

1) 最小有意差 Tukey の q テスト

第2表 平均発芽日数

覆土の厚さ	平均発芽日数
D_0 0 mm	38.11
D_2 2	39.86
D_4 4	41.86
D_6 6	43.12
D_8 8	40.41
D_{10} 10	43.00
M. D. ¹⁾ (0.05)	4.52
M. D. (0.01)	5.47

(0.05) D_0 D_2 D_8 D_4 D_{10} D_6
38.11 39.86 40.41 41.28 43.00 43.12

1) 最も有意差 Tukey の q テスト

第3表 土性別の発芽率 (%角変換値)

土性別	平均発芽率
火山灰質壤土	67.03
腐植質壤土	64.95
砂土	68.83
壤土	65.23
埴壤土	68.28
M. D. (0.05)	11.13

第4表 要因分析

Factor	S. S.	D. F.	M. S.	F_0
S	48.9	4	12.23	—
e	392.8	15	26.18	
T	441.7	19		

S : 土性

で、この分散分析の結果は第4表のとおりで、全く有意差は認められない。さらに平均発芽日数について第

第5表 土性別の平均発芽日数

土性別	平均発芽日数
火山灰質壤土	40.04
腐植質壤土	40.36
砂土	42.32
壤土	38.63
埴壤土	41.24
M. D. (0.05)	11.14

第6表 要因分析

Factor	S. S.	D. F.	M. S.	F_0
S	30.10	4	7.52	2.89
e	39.03	15	2.60	
T	69.13	19		

S : 土性

5表を見れば、同様に近似した値で、この分散分析の結果は第6表のとおりで有意差は認められない。

摘要

1. ミシマサイコの発芽にもっとも適当な覆土の厚さと、土性を知るために試験を行なった。もっとも適当な覆土の厚さは、火山灰質壤土と、埴壤土との差異なく、2 mm~4 mm と推定される。

3. 土性の差異は、覆土 2 mm のときは、発芽率にも、発芽日数にも何等影響しない。

4. 発芽には意外に長い日数を要する。

5. 本試験は常に適温適湿の土壤環境が保たれた条件下の発芽状態であって、実際は場に播種の場合は、発芽までに幾度か天候は晴雨を繰り返し、土地の表面は堅まり、発芽困難の因となることがある、ことに埴壤土にそのおそれが多いから、実際上の覆土の適正な厚さは、それらの事情を考慮して定めなければならないと料する。

Ammi majus L. の試作栽培について (続報)

川谷豊彦・大野忠郎・久保木憲人*1・真木義次*1・斎藤和子*1

On the Trial Cultivation of *Ammi majus* L. II.
Toyohiko KAWATANI, Tadarō OHNO, Norito KUBOKI,
Yoshitugu MAKI, and Kazuko SAITO

著者らは前報¹⁾で、白斑治療薬原料として *Ammi majus* L. 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、1963 年夏期に収穫して得た果実中よりアンモイジン ammoidin $C_{12}H_8O_4$ (mp 148°) を分離定量することができたことを報告した。

すでに述べたように本植物の栽培には病害防除法の確立が最も肝要であるので、本報では一つの土壌殺菌剤をとりあげその防除効果について行なった予備的な試験の結果について報告する。

実験材料

前報のものと同系統 (Am-3, コペンハーゲン植物園より入手のもの) で、1963 年夏期当場において採種したもの。

実験方法

土壌殺菌剤 Ethyl phenethynyl mercury (三共製品シミルトン, 水銀 2.0% 含有)

試験区

土壌消毒区 1963 年 10 月 17 日 1m² に本薬剤の 1,500 倍液 2.7 L を播種前に灌注

対照区 無処理

各試験区面積 0.4 アール 2 連制

栽培の概要 播種, 1963 年 10 月 18 日. 播種量 10 アール当り 50 g. 条間 1 m に条播. 肥料は化成肥料 (N 8, P 7, K 6) を 10 アール当り 94 kg 施用. 収穫, 1964 年 7 月 20 日, 8 月 1 日の 2 回.

アンモイジンの定量 前報¹⁾と同様の方法で行なった。ただし 1 検体について 2 分析した。

実験結果および考察

生育について 発芽は両区ともに良好で発芽始 10 月 30 日, 発芽揃 11 月上旬であった。着蕾は 5 月下旬に始まり, 6 月上旬開花始, 同中旬から 7 月上旬にかけて盛花期で終花期は 7 月中旬であって花期はかなり長い。結実は 6 月下旬から始まり, 7 月中旬には大部分のものが成熟した。5 月中旬までの生育は順調で

Table 1. Fruit yield per 10 are of *Ammi majus* L. cultivated at Kasukabe (1963~1964)
Effect of soil disinfectant

Harvest \ Treatment	1st Harvest (H_1) (20/VII)		2nd Harvest (H_2) (1/VIII)		Total Harvest
	Dead pl. (%)	Fruit yield (kg)	Dead pl. (%)	Fruit yield (kg)	
Disinfected (T_1)	29.4	9.40	96.8	0.81	10.21
Control (T_0)	18.3	10.45	95.7	2.00	12.45
L. S. D. (0.05)					9.17

Table 2. Analysis of variance of Table 1 (Fruit yield)

Factor	D. F.	M. S.	F_0
Treatment (T)	1	2.387	0.88
Harvest (H)	1	144.245	53.00***
$T \times H$	1	0.019	0.007
$e = R(TH)$	4	2.725	

*1 群馬大学医学部付属病院薬剤部

Table 3. Ammoidin content in the fruits of *Ammi majus* L. cultivated at Kasukabe (1963~1964)
Effect of soil disinfectant

Treatment	Harvest		Average
	1st Harvest (H_1) (20/VII)	2nd Harvest (H_2) (1/VIII)	
Disinfected (T_1)	0.49% ^{a)}	0.20%	0.344%
Control (T_0)	0.37	0.24	0.308
L. S. D. (0.05)			0.062

a) on air dry basis

Table 4. Analysis of variance of Table 3
(Ammoidin content)

Factor	D. F.	M. S.	F ₀
Treatment (T)	1	0.002628	2.68
Harvests (H)	1	0.090100	91.76***
$T \times H$	1	0.012880	13.12*
$e = R$ (TH)	4	0.000982	

あったが前年と同様に5月下旬から病害のため葉が黄変し始め、次等に枯死が多くなり、8月1日の第2回収穫時にはほとんど全枯が枯死した (Table 1).

果実収量について 果実収量に対して土壌殺菌剤による土壌消毒の効果は認められなかった (Table 1, 2).

前年¹⁾の収果量 (10 フール当り 1.42~1.47 kg) に比して本年は 10.21~12.45 kg で著しく増収したが、栽培収量としてはまだ満足とはいえない。

アンモイジン含有率について 各区の収穫果実中のアンモイジン含有率は Table 3, 4 のとおりで、アンモイジン含有率に対して土壌消毒の効果は認められぬようである。つぎに収穫の時期別にアンモイジン含有率をみると、第2回収穫 (0.20~0.24%) のものは第1回収穫 (0.37~0.49%) のものに比し著しく低い。これは完全に成熟した果実からはかえってアンモイジン含有率の低いことを示すもので、FAHMY & ABU-SHADY (1947)²⁾ の指摘したところと一致する。また同氏ら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、著者らの第1回収穫のものはこれに近い。

前記のように生育ならびに収果量に対して本薬剤による土壌消毒の効果は認められなかったが、これは播種前に1回行っただけであるので、他の土壌殺菌剤をも供試してその消毒の回数、液の濃度、消毒の時期

などが検討されなければならない。

摘 要

白斑治療薬原料である *Ammi majus* L. の病害防除試験を春日部において 1963 年から 1964 年にわたって行なった。

1) 播種前に Ethyl phenethynyl mercury による土壌消毒を行なったが、効果は認められなかった。

2) 果実中のアンモイジン含有率は、0.37~0.49% であった。

文 献

- 川谷豊彦, 大野忠郎, 久保木憲人, 真木義次, 坂庭 徹: 衛生試報, **83**, 143 (1965)
- I. R. FAHMY, H. ABU-SHADY: *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, **20**, 281 (1947)

Summary

Soil fungicide test with ethyl phenethynyl mercury was carried out at Kasukabe during a period from 1963 to 1964.

1) Favorable effects of this soil fungicide on the growth and development and on the fruit yield were not recognized.

2) Ammoidin content in the fruit was 0.37~0.49%.

抄 録

シトロネラの栽培および採油に関する研究

I. 植物の生育, 含油量, 油質の概要について

宮崎幸男, 大野 清, 中原公男*1: 熱帯農業, 9, 149 (1965)

1961~1962 年にシトロネラの 圃場ならびに 温室栽培を行ない生育, 含油量, 油の物理化学的性質の概要について研究した。結果の概要はつぎのとおりである。1) 植物の生育は夏季に最も旺盛で 10 月中, 下旬ころ停止する。なお本植物は当場では露地での越冬は不可能であることが確認された。2) 5 月中旬圃場に定植の場合 9 月下旬の収穫で 1 株当たり全生葉重約 2.1 kg, 11 月下旬の収穫で約 2.6 kg がえられた。なお葉身重はつねに葉鞘重にまさり圃場および温室栽培を通じ前者は全葉重の約 54~56% をしめていた。3) 全生葉重に対する含油率は圃場栽培 0.712~0.846%, 温室栽培 0.836~0.958% で, 温室栽培でやや高い傾向が認められた。いずれの場合も含油率は葉身で極めて高く, 逆に葉鞘では極めて低いことが注目された。また温室栽培の開花初期の花穂から 0.644% の油がえられた。4) 圃場ならびに温室栽培を通じ油の総ゼラ

ニオール含量は 90.7~98.6%, シトロネラール含量は 30.5~35.7% で, 両栽培間におけるこれら成分の差は明らかでなかった。

*1 小川香料株式会社

伊豆におけるコカの栽培試験 第 4 報 土壌水分がコカの生育, 収量ならびにコカイン含量に及ぼす影響

宮崎幸男, 渡辺宏之: 熱帯農業, 9, 79 (1965)

1958 年に土壌容水量の 100, 80, 60, 40, 25% の 5 区, 1963 年に 95, 60, 30% の 3 区を設け, ともに温室内のポット試験で表題の項目について研究した。両実験の結果を総合しつぎの結論がえられた。1) 植物の生育は 90~80% 附近で最も良好で収葉量も高い。一方 40% 以下の乾燥条件また 100% 近い過湿条件のもとでは生育は著しく阻害され収葉量も低下する。2) 葉のコカイン含量は土壌水分の影響をほとんどうけない。

学 会 講 演

宮崎幸男, 大野 清, 中原公男*1: シトロネラの栽培および採油に関する研究 II. 温室栽培における葉令と含油率および油質との関係

熱帯農業学会第 18 回講演会 (1964.10. 7)

*1 小川香料株式会社

第 84 号 編 集 委 員

田 中 稔 (委員長)

岩 原 繁 雄 浦 久 保 五 郎 大 野 昌 子
川 谷 豊 彦 越 村 栄 之 助 坂 部 フ ミ
佐 藤 寿 細 貝 祐 太 郎

衛 生 試 験 所 報 告 第 84 号

昭和 41 年 10 月 20 日 印刷

昭和 41 年 10 月 25 日 発行

発 行 所 国 立 衛 生 試 験 所
東 京 都 世 田 谷 区 玉 川 用 賀 町 2 の 203

印 刷 所 株 式 会 社 国 際 文 献 印 刷 社
東 京 都 新 宿 区 山 吹 町 184