

# 衛生試験所報告



第 85 号

昭和 42 年

---

## BULLETIN OF NATIONAL INSTITUTE OF HYGIENIC SCIENCES

No. 85 1967

---

国立衛生試験所

衛生試験所

Eisei Shikenjo Hokoku

# 衛生試験所報告



第 85 号

昭和 42 年

---

## BULLETIN OF NATIONAL INSTITUTE OF HYGIENIC SCIENCES

No. 85    1967

Published by  
NATIONAL INSTITUTE OF HYGIENIC SCIENCES

---

国 立 衛 生 試 験 所

## 目 次

## 報 文

オートアナライザーによる医薬品の分析 (第4報) 解熱鎮痛剤中のカフェインの定量	柴崎利雄・山本美代子	1
ガスクロマトグラフィーの医薬品試験への応用 (第1報) 混合製剤中の解熱鎮痛剤の分析のための 液相の研究	鯉淵昌信・柳沢清利	4
インシュリンの薬化学的研究 (第32報) CM-セルローズ・カラム・クロマトグラフィーにより精製 したカツオおよびマグロ、インシュリンの末端アミノ酸と化学構造について	長沢佳熊・西崎笹夫	8
ウサギによるグルカゴン定量法	佐藤 浩	12
原子吸光分析法の応用に関する研究 (第1報) 原子吸光分析法を応用したポリビニルピロリドンの 重金属試験法の検討	吉村 淳・坪田悦子・岡田敏史・伊阪 博・伊賀宗一郎・ 野口 衛・柴田 正・伊木信子・河内敬朝	14
加熱重合方法と義歯床用レジンの性質	藤井正道・堀部 隆・菊池 寛	19
銀錫アマルガム合金の硬化膨縮について (第8報) 軸方向と径方向の膨縮の差異について	堀部 隆	26
衛生材料の研究 (第12報) 加速電子線を照射した脱脂綿およびガーゼの品質について	伊賀宗一郎・伊木信子・吉村 淳	31
連続測光記録計による大気汚染の研究 (第2報) 大気中における汚染物間の相関関係について	外村正治・山手 昇・辻 楠雄	35
メタノール中毒の実験的研究 (第4報) $^{14}\text{C}$ メタノールを投与したウサギの肝アセトン乾燥粉末の 分画の放射能 (1)	長沢佳熊・竹中祐典	40
<i>Escherichia coli</i> UKT-B の Lipopolysaccharide, その化学構造と発熱活性	金田吉男・小川義之・持田研秀	43
ヒゴタイの試作栽培とエヒノプシンの単離	川谷豊彦・大野忠郎・兼松明子	48
セクリニン原料ヒトツバハギの栽培試験 (第4報)	川谷豊彦・大野忠郎・兼松明子・栗原孝吾	55
春日部における <i>Solanum aviculare</i> FORST. f. の試作栽培について	川谷豊彦・大野忠郎・逸見誠三郎・久保木憲人・真木義次・斎藤和子	63
蒸気加熱法と $\gamma$ 線照射のケシおよび大麻の発芽におよぼす阻止的效果 (第1報)	藤田早苗之助・川谷豊彦・栗原孝吾	68

## 実験ノート

酢酸コバルト・イソプロピルアミンによる製剤中のバルビタールの比色定量法の改良	柴崎利雄・和田悠紀子	72
薬局方収載医薬品に混在するモルヒネの試験について	朝比奈晴世・高橋一徳	75
テトラフェニルボロンナトリウムを用いたカリウムの双電極電流滴定について	野口 衛	78
非イオン界面活性剤の物理的性状および生物活性について	岩原繁雄・石関忠一・古瀬一麿	81
紙綿類のけい光について	堀部 隆・伊東 宏・篠崎 正	84
アルコール含有化粧品中のメタノールの定量	横山 剛・金田吉男・吉川路子・持田研秀	87
染毛剤の薄層クロマトグラフィーによる簡易定性試験について	南城 実・五十畑悦子・狩野静雄・小林紀子	90
ヘアダイ処理毛髪のコールドパーマによる強度変化について	南城 実・狩野静雄・小林紀子	92
Benzalkonium Chloride Tincture に関する実験	栗栖弘光・越沼きみゑ	93
ケシ ( <i>Papaver somniferum</i> L.) の生育ならびに収量におよぼす加里質肥料配合の影響について	木下孝三	98
オウレンの栽培試験 (第1報) 光線の強さがオウレンの生育および収量におよぼす影響	大野忠郎	100
センキュウの栽培試験 (第1報)	逸見誠三郎・本間尚治郎・畠山好雄	105

ミシマサイコの発芽に関する試験（第2報）播種時期……………藤田早苗之助・川谷豊彦・栗原孝吾…108  
放射線照射の *Ephedra altissima* DESF. および *Bupleurum falcatum* L. の発芽におよぼす

影響……………藤田早苗之助・川谷豊彦・栗原孝吾…110  
麻黄の挿木繁殖（第1報）*Ephedra altissima* DESF. と *Ephedra distachya* L. について  
……………藤田早苗之助・栗原孝吾…112

## 資 料

日本薬局方へパリン標準品（粘膜性）について……………長沢佳熊・木村俊夫…115  
融点測定に関する知見……………長沢佳熊・川村次良・木島敬三・太田美矢子…116  
内服用プロメラインの試験法について……………長沢佳熊・山羽 力・高橋昭江…121  
大麻樹脂の鑑定について……………朝比奈晴世・大野昌子・高橋一徳・大野幸雄…123  
ポーラログラフによる血液バッグ用 PVC フィルム中のカドミウムの定量……………佐藤 寿・島峯望彦…125  
歯磨剤の物理的試験について……………佐藤 寿・島峯望彦・藤井正道…127  
歯ブラシに関する研究……………藤井正道・堀部 隆・菊池 寛…130  
内装生理用品について……………伊東 宏・篠崎 正・原 明子・堀部 隆…136  
注射針について（第1報）市販品の試験……………藤井正道・佐藤 寿・島峯望彦・篠崎 正・水町彰吾…137  
食品中の有害金属の定量（第5報）調製粉乳中の微量金属について  
……………辰濃 隆・中村昌子・細貝祐太郎・川城 巖…143  
輸入食品中の  $^{90}\text{Sr}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の定量（第3報）……………亀谷勝昭・池淵秀治…145  
食品添加物としてのケイソウ土の規格に関する一考察……………井上哲男・林 敏夫・斎藤良枝…148  
国立衛生試験所標準品（色素標準品）オレンジ I 標準品およびボンソー R 標準品について  
……………井上哲男・神蔵美枝子・村上信江…150  
国立衛生試験所標準品（色素標準品）アゾルビンエキストラ標準品・インジゴ標準品およびレーキ  
レッド DBA 標準品について……………井上哲男・神蔵美枝子・村上信江…152  
国立衛生試験所標準品（色素標準品）エリスロシン標準品およびローズベンガル標準品について  
……………井上哲男・神蔵美枝子・村上信江…154  
コールドパーマにおける毛髪の前処理の影響について……………南城 実・狩野静雄・小林紀子…156  
わが国 11 都市の街路大気の鉛汚染について……………山手 昇・松村年郎・外村正治…158  
皇居外苑内濠の水質について……………小幡利勝・松井啓子…161  
インシュリンに関する資料（その7）国家検定からみた最近 10 年間のインシュリン製剤の動向  
……………長沢佳熊・佐藤 浩・白井浄二…164  
昭和 38~41 年度におけるビタミン剤の一斉取締試験成績……………ビタミン化学部・大阪支所薬品部…166  
昭和 39~41 年度における輸入あへんの試験について……………朝比奈晴世・高橋一徳…169  
昭和 41 年度における市販粉末生薬の検査について……………下村 孟・西村和光・佐竹元吉・坂東きみ子…171  
昭和 38 年度下半期における注射針および注射筒の輸出検査成績について  
……………藤井正道・佐藤 寿・島峯望彦・篠崎 正・菊池 寛…172  
昭和 37~41 年度におけるタール色素の製品検査成績について  
……………井上哲男・寺島敏雄・志村 博・神蔵美枝子・近盛玲子・村上信江…174  
昭和 26~41 年度におけるブドウ糖注射液ならびにリンゲル液の発熱性物質試験成績  
……………薬理部・大阪支所細菌薬理部…180  
昭和 41 年度における特行試験について……………池田良雄・堀内茂友・戸部満寿夫・吉本浜子・近岡昭典・  
鈴木康雄・小林和雄・北条正躬・降矢 強・川俣一也・鈴木幸子・金子豊蔵・川崎 靖…184  
昭和 24 年より同 42 年の間における避妊薬の殺精試験、とくに経時変化について……………石関忠一…185  
昭和 40, 41 年度における輸入食肉中のサルモネラの検査結果について  
……………鈴木 昭・河西 勉・鈴木君代・岩田夏江・高山澄江…188



抄 録 .....196

学会講演 .....215

衛試例会 .....222

国家検定，国家検査などの試験状況報告 .....225

国立衛生試験所標準品 .....235

## CONTENTS

## ORIGINALS

T. SHIBAZAKI and M. YAMAMOTO: Analysis of Pharmaceuticals by Autoanalyzer. IV Determination of Caffeine in Pharmaceutical Preparations .....	1
M. KOIBUCHI and K. YANAGISAWA: Application of Gas-Liquid Chromatography to Examination of Drugs and Their Preparations. I Investigation of Liquid Phases for the Analysis of Antipyretic Compounds .....	4
K. NAGASAWA and S. NISHIZAKI: Pharmaceutical and Chemical Studies on Insulin. XXXII On Terminal Amino Acids and Chemical Structure of Bonito Fish and Tunny Fish Insulins Purified by CM-Cellulose Column Chromatography .....	8
H. SATO: The Glucagon Bioassay Using Rabbits .....	12
K. YOSHIMURA, E. TSUBOTA, S. OKADA, H. ISAKA, S. IGA, M. NOGUCHI, T. SHIBATA, N. IKI and Y. KÖCHI: Study on the Application of Atomic Absorption Spectroscopy. I Application of Atomic Absorption Spectroscopy to the Analysis of Heavy Metals in Polyvinylpyrrolidone .....	14
M. FUJII, T. HORIBE and H. KIKUCHI: Studies on the Effects of Variation of Curing Methods on Physical and Chemical Properties of Acrylic Denture Base Resins .....	19
T. HORIBE: Studies on Dimensional Changes of Dental Amalgam Alloys. VIII Vertical and Transversal Measurements of Amalgam Expansion .....	26
S. IGA, N. IKI and K. YOSHIMURA: Studies on Surgical Dressings. XII Qualities of the Absorbent Cotton and the Absorbent Gauze Irradiated by Accelerated Electron-Beam .....	31
M. TONOMURA, N. YAMATE and K. TSUJI: Observations of Air Pollution with the Aid of Automatic Continuous Analysers. II Relationship among the Concentrations of Various Kinds of Pollutants in Atmosphere .....	35
K. NAGASAWA and Y. TAKENAKA: Experimental Study of Methanol Poisoning. IV Radioactivities in Fractions of Acetone Dried Liver Derived from $^{14}\text{C}$ Methanol Administered Rabbit. 1 .....	40
Y. KANEDA, Y. OGAWA and K. MOCHIDA: Chemical and Pyrogenic Properties of Lipopolysaccharide from <i>Escherichia coli</i> UKT-B .....	43
T. KAWATANI, T. OHNO and A. KANAMATSU: Trial Cultivation of <i>Echinops setifer</i> ILJIN and the Isolation of Echinopsine .....	48
T. KAWATANI, T. OHNO, A. KAMEMATSU and K. KURIHARA: Cultivation Experiments of <i>Securinea suffruticosa</i> REHD. as Securinine Source. IV .....	55
T. KAWATANI, T. OHNO, S. HEMMI, N. KUBOKI, Y. MAKI and K. SAITO: On the Trial Cultivation of <i>Solanum aviculare</i> FORST. f. at Kasukabe .....	63
S. FUJITA, T. KAWATANI and K. KURIHARA: Destructive Effect of Vapour Heating and $\gamma$ -Ray Radiation on the Germination of <i>Papaver somniferum</i> L. and <i>Cannabis sativa</i> L. I .....	68

## NOTES

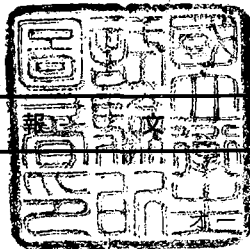
T. SHIBAZAKI and Y. WADA: The Improvement of Colorimetric Determination of Barbitol in Pharmaceutical Preparation with Cobalt Acetate and Isopropylamine .....	72
H. ASAHINA and K. TAKAHASHI: Test for Morphine in Medicinal Opiates .....	75
M. NOGUCHI: Biamprometric Titration of Potassium with Sodium Tetraphenylborate .....	78
S. IWAHARA, C. ISHIZEKI and K. FURUSE: Physical and Biological Properties of Nonionic Surfactants .....	81
T. HORIBE, H. ITO and M. SHINOZAKI: Studies on Fluorescence of Sanitary Napkins .....	84
T. YOKOYAMA, Y. KANEDA, F. YOSHIKAWA and K. MOCHIDA: Quantitative Analysis of Methanol in Cosmetic Ethanol Solutions .....	87
M. NANJO, E. ISOHATA, S. KANO and N. KOBAYASHI: Separation and Identification of Hair Dye by Thin Layer Chromatography .....	90
M. NANJO, S. KANO and N. KOBAYASHI: On the Strength of Hair Treated with Cold Permanent Wave Solution after the Treatment with Hair Dye .....	92
H. KURISU and K. KOSHINUMA: Experiments on Benzalkonium Chloride Tincture .....	93
K. KINOSHITA: On the Effect of Composed Ratio of Potassium Manures upon the Growth and	

the Yield of Opium Poppy ( <i>Papaver somniferum</i> L.).....	98
T. OHNO: Cultivation Experiments of <i>Coptis japonica</i> MAKINO. I Effect of Light Intensity on the Growth and Yield .....	100
S. HEMMI, N. HOMMA and Y. HATAKEYAMA: Cultivation Experiments of <i>Cnidium officinale</i> MAKINO. I .....	105
S. FUJITA, T. KAWATANI and K. KURIHARA: Studies on the Germination of <i>Bupleurum falcatum</i> L. II Sowing Season .....	108
S. FUJITA, T. KAWATANI and K. KURIHARA: Influence of $\gamma$ -Ray Radiation on the Germination of <i>Ephedra altissima</i> DESF. and <i>Bupleurum falcatum</i> L. ....	110
S. FUJITA and K. KURIHARA: Cutting of Ephedras. I Cutting of <i>E. altissima</i> DESF. and <i>E. distachya</i> L. ....	112

## TECHNICAL ARTICLES

K. NAGASAWA and T. KIMURA: On the Japanese Pharmacopoeia Standard of Heparin (Mucosal) .....	115
K. NAGASAWA, J. KAWAMURA, K. KIJIMA and M. ŌTA: On Determination of Melting Points of Reference Standards .....	116
K. NAGASAWA, T. YAMAHA and T. TAKAHASHI: Test Methods of Internal Bromelain .....	121
H. ASAHINA, M. ŌNO, K. TAKAHASHI and Y. ŌNO: Identification of Cannabis Resin.....	123
H. SATO and M. SHIMAMINE: Polarographic Determination of Cadmium in PVC Film for Blood Bag .....	125
H. SATO, M. SHIMAMINE and M. FUJII: Studies on Physical Examination of Dentifrices .....	127
M. FUJII, T. HORIBE and H. KIKUCHI: Studies on Tooth Brush .....	130
H. ITŌ, M. SHINOZAKI, A. HARA and T. HORIBE: Research on Sanitary Protection Worn Internally .....	136
M. FUJII, H. SATO, M. SHIMAMINE, M. SHINOZAKI and S. MIZUMACHI: Studies on Quality of Injection Needles. I Examination of Needles on the Market.....	137
T. TATSUNO, S. NAKAMURA, Y. HOSOGAI and I. KAWASHIRO: Determination of Harmful Metals in Foods. V Contents of Several Kinds of Trace Metal in Dried Modified Milk .....	143
K. KAMETANI and H. IKEBUCHI: $^{90}\text{Sr}$ and $^{137}\text{Cs}$ Concentrations in Imported Foods. III .....	145
T. INOUE, T. HAYASHI and Y. SAITO: A View on the Standard of Diatomaceous Earth as Food Additives .....	148
T. INOUE, M. KAMIKURA and N. MURAKAMI: Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences, "Orange I Standard" and "Ponceau R Standard" .....	150
T. INOUE, M. KAMIKURA and N. MURAKAMI: Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences, "Azo Rubine Extra Standard", "Indigo Standard" and "Lake Red DBA Standard" .....	152
T. INOUE, M. KAMIKURA and N. MURAKAMI: Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences, "Erythrosine Standard" and "Rose Bengale Standard" .....	154
M. NANJO, S. KANŌ and N. KOBAYASHI: Treatment with Cold Permanent Wave Solution after the Pretreatment of Hair .....	156
N. YAMATE, T. MATSUMURA and M. TONOMURA: Lead Contamination of Air on Street in Eleven Major Cities in Japan .....	158
T. OBATA and S. MATSUI: On the Quality of the Water of the Inner Moat of the Imperial Palace .....	161
K. NAGASAWA, H. SATŌ and J. SHIRAI: On the Insulin. VII Results of National Assay of Insulin Preparation During These 10 Years.....	164
Department of Vitamins. Department of Drugs Ōsaka Branch: Test for Arranged Inspection of Vitamin Preparations from 1963 to 1966 .....	166
H. ASAHINA and K. TAKAHASHI: Determination of Morphine Content of Imported Opium from 1964 to 1966 .....	169
T. SHIMOMURA, K. NISHIMOTO, M. SATAKE and K. BANDŌ: On the Examinations of Powdered Crude Drugs in the Market in 1966 .....	171
M. FUJII, H. SATŌ, M. SHIMAMINE, M. SHINOZAKI and H. KIKUCHI: Test Results for the Official Inspection of Exported Injection Needles and Syringes in the Latter Half of 1963 .....	172
T. INOUE, T. TERASHIMA, H. SHIMURA, M. KAMIKURA, R. CHIKAMORI and N. MURAKAMI: Results of the Official Inspection of Coal-Tar Dyes During 1962~1966 .....	174

Department of Pharmacology. Department of Microbiology-Pharmacology Osaka Branch: Results of Pyrogen Tests for National Certification of Glucose Injection and Ringer's Solution During 1951-1966 .....	180
Y. IKEDA, S. HORIUCHI, M. TOBE, A. CHIKAOKA, H. YOSHIMOTO, Y. SUZUKI, K. KOBAYASHI, M. HÖJÖ, T. FURUYA, S. SUZUKI, K. KAWAMATA, T. KANEKO and Y. KAWASAKI: Tests Requested Specially by the Minister in 1966 .....	184
C. ISHIZEKI: On the Results of the Spermicidal Test of Contraceptive Drugs During 1959~1967. Especially on Loss of Activity During Storage .....	185
A. SUZUKI, T. KAWANISHI, K. SUZUKI, N. IWATA and S. TAKAYAMA: A Survey of the <i>Salmonella</i> Contamination of Imported Meats During 1965~1966 .....	188
<b>Summaries of Papers</b> .....	196
<b>Lectures</b> .....	215
<b>Survey of the Result of National Test</b> .....	225
<b>Reference Standards Prepared by National Institute of Hygienic Sciences</b> .....	235



## オートアナライザーによる医薬品の分析 (第4報)

## 解熱鎮痛剤中のカフェインの定量

柴崎 利雄・山本美代子

*Analysis of Pharmaceuticals by Autoanalyzer. IV  
Determination of Caffeine in Pharmaceutical Preparations*

Toshio SHIBAZAKI and Miyoko YAMAMOTO

An automated method for determination of caffeine contained in various pharmaceutical preparations has been developed with a high degree of accuracy using the Technicon Autoanalyzer arrangement.

It is based on the formation of a yellow dye in aqueous solution by oxidation with sodium hypochlorite in the presence of pyridine and acetic acid.

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

(Received May 31, 1967)

オートアナライザーを用いて各種医薬品の定量の能力を試みている<sup>1)</sup>が、今回はカフェインについて検討した結果を報告する。

カフェインの比色定量法には多数あるが、その特異性を利用したものは極めて少なく、製剤中の定量に適用できる方法は少ない。近年検討され、すでに「解熱鎮痛剤試験法」<sup>2)</sup>にも利用されている次亜塩素酸ピリジン法<sup>3,4)</sup>は操作が簡単であるが、ややバラツキが大きい欠点があるとされている。著者らはこの反応をオートアナライザー法に用い、好結果を得た。

## 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)。フィルターは  $\lambda_{\max}$  459 m $\mu$ 、半値幅  $\pm 18$  m $\mu$ 、 $\lambda_{\max}$  における透過率 28%、スタンダードフローセルは層長 6 mm のものを使用した。

## I-2 試薬および試液

次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素, 0.06%): 次亜塩素酸ナトリウム液 (日本薬局方第二部, アンチホルミン, 歯科用) の有効塩素を定量し、正確に調製する。用時製する。

ピリジン・酢酸液: ピリジン (特級) 50 ml, 氷酢酸 5 ml に水を加えて 500 ml とする。用時調製する。

0.1 N チオ硫酸ナトリウム液

0.1 N 水酸化ナトリウム液

0.5 N 水酸化ナトリウム液

1 N 水酸化ナトリウム液

0.1 N 硫酸

希硫酸

クロロホルム (特級)

## II 定量法

## II-1 カフェイン標準液

カフェイン (日本薬局方) を 80° で 4 時間乾燥し、その約 100 mg を精密に量り、200 ml のメスフラスコに入れ、水を加えて溶かし 200 ml とする。この液 4 ml を正確に量り、水を加えて正確に 200 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などについては微粉末とし、そのカフェイン ( $C_8H_{10}O_2N_4$ ) 約 20 mg に対応する量を精密に量り、共栓遠心沈殿管に入れ、水 30 ml を加えて 10 分間振り混ぜた (必要ならば加温し) のち遠心分離し、上澄液を 200 ml のメスフラスコに入れる。残留物はさらに水 30 ml で 3 回洗い、遠心分離し、上澄液をさきのメスフラスコ中に合して 200 ml とする。この液 10 ml を正確に量り、水を加えて正確に 100 ml とする。

II-2-2 複雑な処方調剤については II-2-1 において遠心分離した上澄液を分液漏斗 A に合し、これに希硫酸 10 ml を加えてクロロホルム 30 ml ずつで 4 回抽出し、各抽出液を順次 0.1 N 水酸化ナトリウム液 20 ml を入れた分液漏斗 B および 0.1 N 硫酸 20 ml を入れた分液漏斗 C に入れて洗ったのち、脱脂綿でろ過し、クロロホルム抽出液を合わせて、水浴上でお



Table 1. Determination of caffeine in pharmaceutical preparations

No.	1	2	3
Preparations	Sulpyrine 40 mg	Aminopyrine 15 mg	Sulpyrine 225 mg
	Phenacetine 30	Phenacetine 50	Caffeine anhyd. 20
	Acetoaminophen 20	Caffeine anhyd. 10	dl-Methylephedrine·HCl 15
	Pyribital 20	Chlorpheniramine maleate 2	Quinine·HCl 30
	Caffeine anhyd. 10	Lactose 40	Chlorpheniramine maleate 2
	Chlorpheniramine maleate 2	Talc 5	Ascorbic acid 10
	dl-Methylephedrine·HCl 3	Sucrose 100	Calcium pantothenate 10
	Hydrocodeine phos. 0.7		Lactose 67
	Quinine sulf. 10		
	Glycerine monoguaiacol ether 15		
	Thiamine nit. 2		
	Riboflavine phos. 1		
	Ascorbic acid 25		
	Lactose 80		
	Talc 10		
	Sucrose 186.6		
$\bar{x}(\%)$	100.5 (100.2)	100.3 (97.7)	101.0 (99.8)
n	6 (6)	7 (7)	7 (7)
S(%)	0.71 (0.79)	0.63 (1.11)	0.80 (0.99)

( ): manual method

条件で行なわれるので, 反応時間による影響は考慮しなくてもよい。

### III・3 共存物質の影響およびその除去操作

この反応の呈色機構は詳細には不明であるが, 酸化反応にもとづくものといわれている。したがって還元性のあるものは妨害をする。また類似構造をもつテオブロミンは同様に呈色するが, テオフィリンは呈色しない。近似した骨核をもつバルビツール酸系催眠剤は呈色を妨害しない。尿素系催眠剤も妨害しない。通常の配合量で定量に影響を与えるものにはスルピリン, アスコルビン酸, アセトアミノフェン, サリチルアミド, アセチルサリチル酸, 塩酸チアミンなどであった。

アセトアミノフェン, サリチルアミドは試料の調製を II・2・2 に準じ, アルカリとして 1N 水酸化ナトリウム液を用いる。その他の成分については II・2・2 の方法で前処理をすれば, 影響を除くことができる。グアヤコールグリセリンエーテルが多量に配合されているときは妨害するが, これを分離除去することができないので, 標準液に試料と同量を加えて行なった。

## IV 検量線

カフェイン 2~20  $\mu\text{g/ml}$  の検液を調製し, 以上の諸条件で検量線を作成したところ, 2~12  $\mu\text{g/ml}$  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 3 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 と比較を行なったところ, 満足な結果が得られた (Table 1)。

## VI 結 語

オートアナライザーを用いてカフェインの定量を行なったところ, 従来の manual method と比較しても精度に満足すべき結果が得られた。

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) 柴崎利雄, 山本美代子: 衛生試験, 84, 7~11

(1966).

2) 厚生省薬務局製薬課: 解熱鎮痛剤試験法追補,  
p. 14 (1965).

3) P. Bontemps: *Pharm. acta Helv.*, **35**, 128

(1960).

4) 青木 大, 岩山陽治, 沢井弘行: 第 19 回日本薬  
学大会講演要旨集, p. 77 (1964).

## ガスクロマトグラフィーの医薬品試験への応用 (第 1 報)

### 混合製剤中の解熱鎮痛剤の分析のための液相の研究

鯉 淵 昌 信・柳 沢 清 利\*

#### *Application of Gas-Liquid Chromatography to Examination of Drugs and their Preparations. I*

#### *Investigation of Liquid Phases for the Analysis of Antipyretic Compounds*

Masanobu KOIBUCHI and Kiyotoshi YANAGISAWA

Liquid phases used in gas-liquid chromatography with hydrogen flame ionization detector of the analysis of antipyretic compounds were investigated.

Most popular liquids for this analysis are SE-30, SE-52 and QF-1 which are all silicon compounds, but it is difficult to get good column for quantitative analysis to take place tailing because of their weak polarity when they are used in low concentration.

In this paper, diethyleglycol succinate polyester, carbowax 20 M, reoplex 400, epon resin 1001 and versamide 900 which have been applied to the analysis of steroids and esters of aliphatic acid were examined. They are stable at least 200°C and are selective for antipyretic compounds and the other components in their preparation and their relative retention times are showed in Table II.

(Received May 31, 1967)

混合製剤中に配合されている解熱鎮痛剤の分析にガスクロマトグラフィーを応用する試みはすでに報告<sup>1-4)</sup>されているが、使用されている液相は SE-30, QF-1 等いずれもシリコン系のものである。これらの液相は極性が少いため使用する担体の吸着性が影響して、しばしばテーリングを生じやすく定量分析用に適した充填剤を調製するのが非常にむずかしい。そこで極性の強い液相を使うことにより担体の吸着性によるテーリングの影響が少くなり、比較的容易に充填剤を作ることが出来るものと考えた。また解熱鎮痛剤の多くは沸点が高いのでカラム温度を高くせねばならず高温でも安定な液相が必要になってくるので 200° 前後まで安定な液相の中から相互分離が可能である液相を検討したところ、ポリエステル類およびポリマー等の中に十分適用出来るものがあることが判明したので報告する。

今回使用した液相は Diethylen glycol succinate polyester (DEGS), Reoplex 400 (R-400), Carbowax

20 M (C-20 M), Epon Resin 1001 (E-1001), Versamide 900 (V-900) と比較のため SE-52 を用いた。Table 1 にこれらの液相の使用最高温度と極性を記す。従来ポリエステル類の液相は脂肪酸のエステル類の分離等に用いられており、C-20 M はアセチルサリチル酸メチルエステルの分析<sup>5-6)</sup>に、E-1001 はステロイド<sup>7)</sup>およびフェナセチン類<sup>8)</sup>、V-900 はステロイドの分析で担体の吸着性を抑えるための tailing re-

Table 1. Thermal stability and polarity of liquid phases used in this investigation

liquid phase	max temp.	polarity
diethyleglycol succinate polyester	225°	strong
reoplex 400	200°	strong
carbowax 20 M	250°	strong
epon resin 1001	250°	strong
versamide 900	350°	strong
SE-52	300°	weak

\* エスエス製薬株式会社中央研究所



ducer<sup>9)</sup> として使用されている例はあるが広く解熱鎮痛剤に対する報告はみあたらない。

### 装置, 試薬および試料

装置: 日立—Perkin-Elmer F-6 ガスクロマトグラフ (水素炎イオン化検出器付)

キャリアーガス: 窒素

分離管: 硬質ガラス製 (内径 2.5~2.6 mm, 外径 5.8~6.0 mm, 長さ 1 m または 2 m) に充填剤を均一につめたもの。

液相: DEGS: 東京化成製品ガスクロマトグラフ用. R-400, E-1001, SE-52: 西尾工業製品. C-20 M: 日本クロマト工業製品. V-900: 杉本工業製品。

充填剤: Gas Chrom P (60~80 mesh) およびChromosorb W (60~80 mesh) を塩酸で数十回洗滌後水洗し乾燥したものをジメチルジクロルシラン (5% トルエン溶液) に1晩浸し, メタノールで洗い乾燥したものにおおの液相を下記の濃度 (SE-52 はトルエ

ン溶液, 他はクロロホルム溶液) で蒸発法によりコーティングしたもの。

1) 1% DEGS (Gas Chrom P), 2) 1.2% C-20 M (Chromosorb W), 3) 1% R-400 (Chromosorb W), 4) 1% E-1001 (Chromosorb W), 5) 1.3% V-900 (Chromosorb W). 6) 10% SE-52 (Gas Chrom P).

試薬: クロロホルム, エタノール (特級) トルエン (1級品を常法により精製し金属ナトリウムで乾燥), ジメチルジクロルシラン (1級品を用時蒸留), フェナントレン (東京化成 EP), 解熱鎮痛剤および抗ヒスタミン剤: 日本薬局方品または規格適品, グアヤコールグリセリンエーテル: 京都薬品工業品。

試料: 各解熱鎮痛剤および抗ヒスタミン剤鎮咳剤の 5~50 mg をとり内部標準溶液 5 ml に溶かしたもの。塩酸塩またはマレイン酸塩は水酸化ナトリウム試液で base にシクロロホルム抽出し試料とする。グリセリルグアヤコレートの diacetate はピリジン, 無水酢酸 (2:1) 中で 60°C 20 分加温し冷後試料とする。

Table 2. Relative retention time for antipyretic compounds and other drugs

Compound	DEGT	C-20 M	R-400	E-1001	V-900	SE-52
antipyrine		3.04	2.78	3.66	3.54	1.89
aminopyrine	2.88	2.92	2.89	3.72	3.54	2.00
isopropylantipyrine	2.89	3.04	2.73	3.79	4.15	2.15
acetanilide	0.91	0.76	0.81	0.51	0.85	0.21
phenacetin	3.82	3.61	3.44	2.24	3.49	0.86
acetylsalicylic acid	{0.14 0.94	1.64		0.32	5.30	{1.46 3.29
sasapyrine	0.14	1.24		0.41		0.16
salicylamide	2.71	2.62		0.82		0.38
ethoxybenzamide	2.11	1.76	1.92	1.61	1.57	0.55
bromvalerylurea	{0.33 0.49	0.21	0.32	0.27	0.26	0.37
bromdiethylacetylurea	{0.24 0.57	0.13	0.27	0.23	0.25	0.37
allylisopropylacetylurea	0.30	0.18	0.28	0.24	0.26	{0.22 0.36
barbital	4.22	4.93	3.51	1.30	2.43	0.50
allobarbital	7.55			1.85	3.99	0.85
caffeine	6.02	4.39	4.89	5.23	2.84	1.44
ephedrine (as base)	0.33		0.21			0.19
methylephedrine (as base)	0.29	0.17				0.25
guaiacol glycelate	3.63	{3.48 2.45*		{1.29 1.21*	2.41	0.38
chlorpheniramine (as base)		1.70	1.79	2.75		2.86
diphenhydramine (as base)		0.79	0.87	0.93		0.56
I. S. (phenanthrene)	2.45	3.30	2.64	2.20	3.50	5.82

\* diacetate

Columns and conditions are same in Fig. 2~6, except for:

SE-52: 10% on Gas Chrom P (60~80 mesh, acid and silane treated) at 165° 1 m, N<sub>2</sub>: 39 ml/min.

内部標準溶液: フェナントレン 0.3~0.4 g を 100 ml のクロロホルム または エタノールに 溶かしたものの。

### 実験結果および考察

各種液相を使用した時, 配合を予想される成分の相対保持時間を Table 2 に, 主な解熱鎮痛剤について液相と相対保持時間を Fig. 1 に示した。

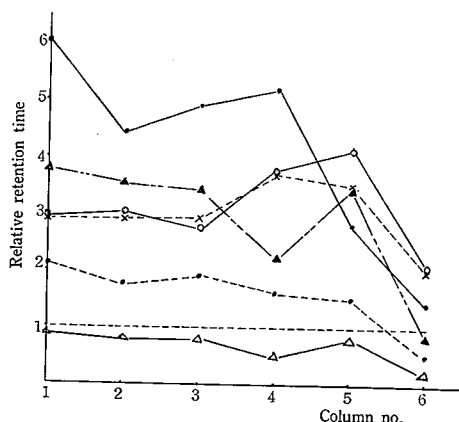


Fig. 1. Relative retention time and liquid phases

(●—● caffeine, ▲—▲ phenacetin, ○—○ aminopyrine, ×—× isopropylantipyrine, ●—● ethoxybenzamide, △—△ acetanilide)

\* Conditions are same in Fig. 2~6.

Column No.

- 1: DEGS 1% on Gas Chrom P
- 2: Carbowax 20M 1.2% on Chromosorb W
- 3: Reoplex 400 1% on Chromosorb W
- 4: Epon resin 1001 1% on Chromosorb W
- 5: Versamide 900 1% on Chromosorb W
- 6: SE-52 10% on Gas Chrom P

Fig. 1 に示した相対保持時間で判明するごとく, DEGS, C-20 M, R-400 では主な解熱鎮痛剤の流出順序はほとんど同一であるが, C-20 M でのカフェインの流出が前二者より早いので処方によりカフェインが非常に少ない場合, 感度を上げる必要があり, このためフェナセチンのピークと重なり不都合であるため, 他の液相を使うとよい。Fig. 2~4 はこれらの液相を使用した時のクロマトグラムを記す。

Fig. 1 および Fig. 5 で示すように, E-1001 はフェナセチンの流出が早くなるが他の成分に対しては前三者と変らない。

V-900 については Fig. 6 に示すが, カフェインが早く流出することと, 従来 SE-30 と QF-1 を組合せ

て分離していたアミノピリンとイソプロピルアンチピリンの分離が出来る。しかしフェナセチンとイソプロピルアンチピリンが重なるため両者が配合されている処方には使えない。

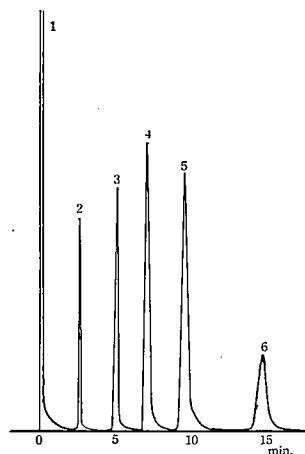


Fig. 2. Gas chromatogram of antipyretic compounds

Column: 1% DEGS on Gas Chrom P (60~80 mesh, acid and silane treated) in i. d. 2.5 mm×2 m at 180°, N<sub>2</sub> flow 40 ml/min, Detector: HFID, H<sub>2</sub> flow 50 ml/min, Sens.: 10<sup>2</sup>×3

Peak No.: 1) solvent, 2) phenanthrene, (I. S.), 3) ethoxybenzamide, 4) aminopyrine, 5) phenacetin, 6) caffeine, 7) isopropylantipyrine

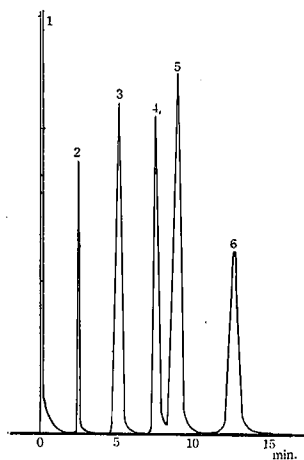


Fig. 3. Gas chromatogram of antipyretic compounds

Conditions are same in Fig. 2, except for:

Column: 1% Carbowax 20M on Chromosorb W (60~80 mesh, acid and silane treated) at 180°.

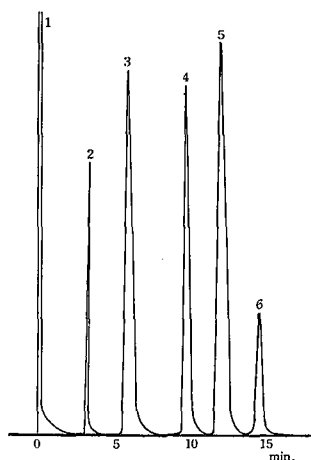


Fig. 4. Gas chromatogram of antipyretic compounds

Conditions are same in Fig. 2, except for:

Column: 1% Reoplex 400 on Chromosorb W (60~80 mesh, acid and silane treated) at 190°.

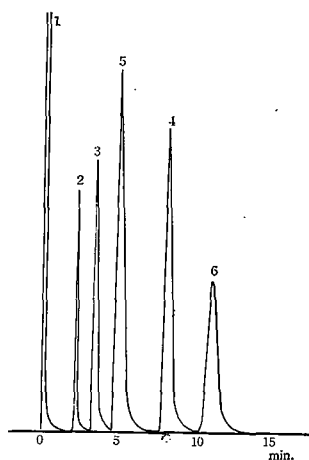


Fig. 5. Gas chromatogram of antipyretic compounds

Conditions are same in Fig. 2, except for:

Column: 1% Epon resin 1001 on Chromosorb W (acid and silane treated, 60~80 mesh) at 200°.

以上のごとく今回選定した液相は十分解熱鎮痛剤の分離に使用出来ることが判明したので処方に応じて液相を選択すればよく、更に極性が強い担体の影響を抑えることが出来たので Fig. 2~6 に示したようにほとんどテーリングもなく対称的なピークが得られた。

従来使用されている SE-52 についても試みたが低濃度ではテーリングが著しく 10% のものを使用し、

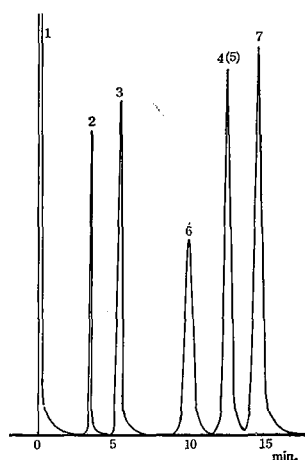


Fig. 6. Gas chromatogram of antipyretic compounds

Conditions are same in Fig. 2, except for:

Column: 1.3% Versamide 900 on Gas Chrom P (60~80 mesh, acid and silane treated) at 180°.

比較のため相対保持時間を較せた。これらの液相の中には最高使用温度が低いものもあるが、担体を酸およびシラン処理し極力吸着性を減らし液相濃度を少くして操作温度を下げて行なえば寿命も長くなる。しかしながら約半年使用するとわずかに保持時間が短くなるが、バックグラウンドも高くないので分析に大きく影響することはない。

更にこれらの液相を混合することによって今までにない分離が得られると思うが、これについては検討中である。

おわりに御指導いただいた医薬品部部長 山本展由博士および柴崎利雄室長に謝意を表します。

## 文 献

- 1) 菅野三郎: 月刊薬事, **6**, 93 (1964).
- 2) 増田美保, 池川信夫: 薬誌, **82**, 1664 (1962).
- 3) 河合 聡, 服部哲靖, 小滝美和子: 分析化学, **13**, 872 (1964).
- 4) 服部哲靖, 河合 聡, 西海里: *ibid.*, **14**, 586 (1965).
- 5) Raymond C. Crippen: *Anal. Chem.*, **36**, 273 (1964).
- 6) J. G. Nikelly: *ibid.*, **36**, 2248 (1964).
- 7) J. V. Wisniewski and Samuel F. Spencer: *J. of G. C.*, Jan. 1964, 34.
- 8) K. T. Koshy, H. C. Wickersham and R. N. Duvall: *J. of Pharm. Sci.*, **54**, 1547 (1965).
- 9) F. J. Kabot and L. S. Ettre: *J. of G. C.*, Jan 1964, 21.

## インシュリンの薬化学的研究 (第 32 報)\*

CM-セルローズ・カラム・クロマトグラフィーにより精製したカツオ\*\*および  
マグロ\*\*・インシュリンの末端アミノ酸と化学構造について

長 沢 佳 熊・西 崎 笹 夫

*Pharmaceutical and Chemical Studies on Insulin. XXXII*

*On Terminal Amino Acids and Chemical Structure of Bonito Fish and Tunny  
Fish Insulins Purified by CM-Cellulose Column Chromatography*

Kakuma NAGASAWA and Sasao NISHIZAKI

1) Partially purified bonito fish (16 u/mg) and tunny fish (12 u/mg) insulins were separated into three main fractions by CM-cellulose column chromatography (see Fig. 1, Exp. 1).

2) Sufficient insulin activities were found in the second and third fractions, tentatively assigning to  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $T_{\alpha}$  and  $T_{\beta}$  (see Exp. 2).

3) N-terminal amino acids were determined by dinitrophenylation, and C-terminals, by hydrazinolysis and carboxypeptidase A (see Exp. 3). Their insulin activities and the assumed chemical structures were summarized in Scheme 1.

4) These insulins had given one spot by paper chromatography and paper electrophoresis, and  $R_f$  values were rather smaller than that of bovine insulin. Their isoelectric points were shown a little higher pHs. It could be explained that in the behavior of paper electrophoresis after performic acid oxydation, A chains were more alkaline than that of bovine one (Exp. 4).

5) The first fractions obtained in this chromatography, had no activities and they were heterogeneous by paper chromatography and paper electrophoresis. The N-terminal amino acids were similar to that of Cryst. TA, but serine residue found in C-terminals would be suggested significant difference from Cryst. TA (Exp. 5).

(Received May 31, 1967)

著者らは第 30 報において、等電点沈でん法による精製カツオおよびマグロ・インシュリンの末端アミノ酸を定量的に分析した結果、それらはそれぞれ 2 種類のインシュリンが存在することを推定した。

イオン交換体を用いるカツオ・インシュリンの精製については、佐竹ら<sup>2)</sup>の CM-セルローズ・カラムク

\* 第 31 報は衛生試験: 81, 34 (1963).

本報は昭和 36 年 12 月、西崎が「カツオおよびマグロ類インシュリンの精製と末端アミノ酸に関する研究」として提出した学位論文の一部であり、昭和 37 年 3 月、[厚生科学研究報告「高分子化合物製剤の物理化学的および化学的試験法に関する研究(第 2 報)」, 主任研究者: 長沢佳熊] にも掲載した。また昭和 37 年 9 月 15 日、日本薬学会関東支部例会において講演発表した。本報の要旨は竹中祐典技官によって“Sur l'insulin des poissons, notamment du scombres et du thon”: *Produits Pharmaceutiques* 17, 421 (1962) に紹介されている。本報に用いたアミノ酸略号は IUPAC-IUB によった、*Biochem.* 5, 1445 (1966)

\*\* カツオ: *Katsuwonnus vagans*; (K)

マグロ: *Thynnus alalunga*; (T)

ロマトグラフィーの報告がある。

本報においては、カツオ・インシュリンについて佐竹らの方法を準用し、さらにマグロ・インシュリンについても、カツオの場合と同じ条件の CM-セルローズ・カラム・クロマトグラフィーを行ない(実験 1)、それぞれ不活性な第 1 区分およびそれに続く 2 個の活性区分に分離し得た(実験 2)。それぞれの活性区分を仮りに  $\alpha$ ,  $\beta$  と称することにし、第 30 報<sup>1)</sup>で述べた DNP-法によって N-末端アミノ酸を、第 31 報<sup>2)</sup>で述べたヒドラジン分解法およびカルボキシペプチダーゼ A を用いて C-末端アミノ酸を分析した(実験 3)。またそれらの沪紙クロマトグラフィー、沪紙電気泳動の挙動および過ギ酸酸化物の性質を述べ(実験 4)、さらに実験 1 によって得た不活性区分と、前報<sup>3-5)</sup>で述べた不活性たん白結晶 Crystal TA との比較についても論ずる(実験 5)。

## 実 験 の 部

実験 1. カツオおよびマグロ・インシュリンの

## CM-セルローズ・カラム・クロマトグラフィー

## 1.1 実験試料:

カツオ・インシュリン: 16 u/mg

マグロ・インシュリン: 12 u/mg

これらのインシュリン粉末は清水製薬株式会社から提供された。

## 1.2 カラムの調製:

CM-セルローズ (0.68 meq/g, Serva 社製) 20 g をとり, 0.5 N-酢酸 (pH 2.9) に浸して 1 夜放置する。これを内径 2.8 cm のガラス・クロマト管に移したとき, カラムの高さは約 25 cm であった。

## 1.3 クロマト操作

各回に試料 400 mg ずつをとり, 0.5 N-酢酸に溶かして 1.2 で記したカラムに吸着させ, 溶離に際しては 0.5 N-酢酸 300 ml に 1.0 N-ギ酸を滴下する系の傾斜溶離を行なった。流出速度を 10~15 ml/hr に規制し, 流出液の吸光度 (275 m $\mu$ ) および pH を測定した。それらのクロマトグラムを Fig. 1 に示す。

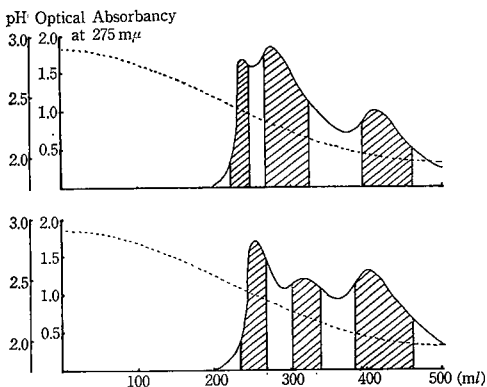


Fig. 1. Gradient elution chromatograms of bonito fish (upper) and tunny fish (lower) insulins through CM-cellulose column

Solvent system: 0.5N-acetic acid and 1.0N-formic acid

—: Optical absorbancy at 275 m $\mu$

.....: pH values

Fig. 1 に示した各斜線部分を集め, 同じ条件で再びクロマトグラフィーを行ない, それぞれの区分を凍結乾燥した試料を実験 2 に供した。

## 実験 2. 生理単位の検定

## 2.1 実験試料:

実験 1 によって分離されたカツオおよびマグロ・インシュリンの各 3 区分

## 2.2 生理単位の検定法

それぞれの第 2, 第 3 区分について, 日本薬局方イ

ンシュリン標準品を対照とする交代試験を行なった。

24 時間絶食させた 1 群 3 匹の家兎を用い, 注射直前および注射後 1 時間 30 分, 3 時間, 5 時間後に採血し, 注射後 3 回の平均血糖値から注射直前の血糖値に対する降下率を求め, その力価を算出した。なお, 注射用量はインシュリン標準品および各試料の想定単位から換算して 0.9 u/(家兎体重 2 kg) ずつとした。

## 2.3 実験結果

カツオ第 2 区分は想定単位 24 u/mg に対して実測単位 24 u/mg を, 第 3 区分は想定単位 20 u/mg に対して実測単位 16 u/mg を得た。マグロ第 2 区分は想定単位 21 u/mg に対して実測単位 21 u/mg を, 第 3 区分は想定単位 17 u/mg に対して実測単位 17  $\mu$ mg を得た。個々の想定単位は各試料の予備試験から求めたものである。

カツオおよびマグロの第 1 区分については佐竹らの報告および浮紙クロマトグラフィー (実験 4.2) の結果からインシュリン作用がきわめて小さいことが予想されたので, 1 u/mg と想定し, 実験 2.2 に従って血糖量の変動をしらべた結果, カツオの場合は平均血糖降下率 23% を, マグロの場合のそれは 12% を与えたので, 通常この条件での血糖降下率は 25~30% を示すことからそれらの生理単位は 1 u/mg 以下であろうと推定された。なお, 両者の第 1 区分は, グルカゴン様作用を験するため注射後 20 分, 40 分の血糖値をも測定したが, 血糖上昇の現象は全く認められなかった。

この結果, 単離されたカツオ第 2 区分, 第 3 区分をそれぞれ  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , マグロ第 2 区分, 第 3 区分をそれぞれ  $T_{\alpha}$ ,  $T_{\beta}$  と仮りに称することにし, 末端アミノ酸検定の試料とした。

## 実験 3. 末端アミノ酸の定量

## 3.1 実験試料:

$K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $T_{\alpha}$ ,  $T_{\beta}$  および対照として用いたウシ・結晶インシュリン

## 3.2 N-末端アミノ酸分析

第 30 報<sup>1)</sup>で述べた DNP-法を適用した。ただし, 塩酸加水分解は 105° で行ない, その時間を 10 時間および 15 時間とした。定量結果を Table 1 に示す。

## 3.3 C-末端アミノ酸分析

## 3.3.1 ヒドラジン分解法

第 31 報<sup>2)</sup>で述べた方法を適用した。実験結果を Table 2 に示す。

3.3.2 カルボキシペプチダーゼ A による方法<sup>6)</sup>

各試料約 3 mg を正確にはかり, 水 2.0 ml を加え, さらに適当量の 0.01 N-水酸化ナトリウム液を加

Table 1. N-terminal amino acid residues\* (mol/mol) of bovine,  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $T_{\alpha}$  and  $T_{\beta}$ , determined by dinitrophenylation

Species of insulin		DNP-amino acids extracted from the paperchromatograms				
		DNP-Ile	DNP-Phe	DNP-Val	DNP-Ala	DNP-Gly
Bovine		— —	0.91 (1.02)	— —	— —	0.90 (1.05)
Bonito fish	$K_{\alpha}$	0.88 (0.92)	— —	— —	** **	0.95 (0.98)
	$K_{\beta}$	** **	— —	— —	0.98 (0.95)	1.04 (1.02)
Tunny fish	$T_{\alpha}$	0.95 (0.92)	— —	** **	— —	0.91 (0.95)
	$T_{\beta}$	** **	— —	0.82 (0.91)	— —	0.90 (0.99)

\* Molecular weights of  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $T_{\alpha}$  and  $T_{\beta}$  were assumed to be 6000, and these values were corrected by the recovery coefficient shown in the following: DNP-Ile 0.63 (0.57), DNP-Phe 0.67 (0.62), DNP-Val 0.65 (0.60), DNP-Ala 0.59 (0.53), DNP-Gly 0.22 (0.14).

Acid hydrolysis was carried out at 105°, in sealed glass tubes with 5.7 N-HCl, 10 hr. The values in the parenthesis shows the results of hydrolysis for 15 hr.

\*\* Very faint spots were observed.

Table 2. C-terminal amino acid residues\* (mol/mol) of bovine,  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $T_{\alpha}$  and  $T_{\beta}$ , determined by hydrazinolysis for 6 hr

Species of insulin		DNP-amino acids extracted from the paperchromatograms					
		di-DNP-Lys	di-DNP-Orn	DNP-Ala	DNP-Gly	DNP-Ser	DNP-Asp
Bovine		—	—	1.06	**	**	—
Bonito fish	$K_{\alpha}$	**	0.89	—	**	**	**
	$K_{\beta}$	0.85	**	—	**	**	**
Tunny fish	$T_{\alpha}$	**	0.79	*	**	**	**
	$T_{\beta}$	0.72	**	—	**	**	**

\* Molecular weight of  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $T_{\alpha}$  and  $T_{\beta}$  were assumed to be 6000, and these values were corrected by the recovery coefficients shown in the following: di-DNP-Lys 0.25, di-DNP-Orn 0.22, DNP-Ala 0.27

\*\* Very faint spots were observed.

えて pH 8 に調節する。これにカルボキシペプチダーゼ A 懸濁液 (10 mg/ml) を 0.025 ml ずつ加えたのち、室温 (20°) に放置して、1 時間、5 時間および 24 時間経過ごとに 0.5 ml ずつをとり、それぞれの溶液中に存在する遊離アミノ酸に DNP 法を適用した結果、それらの試料液中から DNP-Asn のみを認めた。その定量結果を Fig. 2 に示す。

実験 4. 浮紙クロマトグラフィー、浮紙電気泳動、過キ酸酸化物の比較

4.1 実験試料: 3.1 と同じ

4.2 浮紙クロマトグラフィー

東洋浮紙 No. 51 A を用い、ブタノール：酢酸：水 (3:1:4) を展開溶媒として浮紙クロマトグラフィーを行ない、BCG 溶液で発色した結果、ウシ・結晶インシュリンの Rf 値は 0.55 を示し、他方  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $T_{\alpha}$  および  $T_{\beta}$  はいずれも Rf 値 0.45 を示し、各試料はそれぞれ 1 個のスポットのみを認めた。

#### 4.3 浮紙電気泳動

東洋浮紙 No. 51 A を用い、20% ギ酸 (pH 1.3) を泳動溶媒とし、7.5 V/cm の定電圧で 5 時間泳動を行ない、BCG 溶液で発色した結果、各試料の泳動距離は、ウシ・結晶インシュリンの場合 5.0 cm 負極へ、

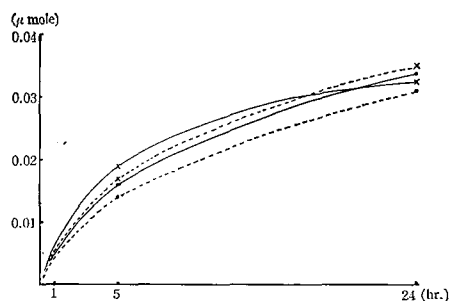


Fig. 2. Released asparagine from  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $T_\alpha$  and  $T_\beta$  after carboxypeptidase A digestion

— × —: from 0.80 mg of  $K_\alpha$   
 ... × ...: from 0.88 mg of  $K_\beta$   
 — • —: from 0.81 mg of  $T_\alpha$   
 .....: from 0.80 mg of  $T_\beta$

他方  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $T_\alpha$  および  $T_\beta$  はいずれも約 6.5 cm 負極へ移動し, 各試料はそれぞれ 1 個のスポットと認められた。

#### 4.4 過ギ酸酸化物の浮紙電気泳動

過ギ酸酸化の方法は前報<sup>7)</sup>に述べたものによった。それらの過ギ酸酸化物を 4.3 と同じ方法で浮紙電気泳動を行なった結果,  $K_\alpha$ ,  $T_\alpha$  の isoleucyl 鎖はウシ・結晶インシュリンの phenylalanyl 鎖と同じく 2.5 cm 負極に移動したが,  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $T_\alpha$  および  $T_\beta$  の glycyl 鎖はいずれも 1.0 cm 陽極に向かって移動し, これはウシ・結晶インシュリンの glycyl 鎖が 2.0 cm 陽極に移動するのと比較し, 明らかに小さい。

#### 実験 5. 不活性区分の末端アミノ酸, 浮紙クロマトグラフィーおよび浮紙電気泳動

##### 5.1 実験試料

実験 1 で得たカツオおよびマグロ・インシュリンの不活性区分

##### 5.2 N-末端アミノ酸

3.2 の方法を適用して予試験的に N-末端アミノ酸分析を行なった結果, カツオの場合の N-末端アミノ酸は Gly, Ala, Ile のほかに少量の Ser, Asp を, マグロの場合のそれは Gly, Val, Ile のほかに少量の Ser, Asp を検出した。ただし, カツオの場合の Gly, Ala, Ile, マグロの場合の Gly, Val, Ile の定量値はいずれも活性区分のそれに比して 1/2 以下であった。

##### 5.3 C-末端アミノ酸

3.3.1 に述べたヒドラジン分解法を適用した結果, カツオ, マグロの場合, とともに di-DNP-Orn, di-DNP-Lys, DNP-Gly, DNP-Ser および DNP-Asp のスポットを認めた。以上のスポットの定量値は, 活

性区分のそれに比してはるかに小さい値を示したが, 意外にも DNP-Ser のスポットが他の DNP-アミノ酸のスポットよりも強かった。

#### 5.4 浮紙クロマトグラフィー

4.2 の方法を適用するとき, いずれも Rf 0.05 にスポットを認めるほか, Rf 0.45 にも微にスポットを認めた。

#### 5.5 浮紙電気泳動

4.3 の方法を適用するとき, いずれも 8.5 cm 負極側に移動するスポットおよびさらに 12~14 cm 負極側に移動する微量のスポットを検出した。

#### 考察とむすび

以上の実験を通じて次のことを結論する。

I) カツオ・インシュリン (16 u/mg), マグロ・インシュリン (12 u/mg) を CM-セルロース・カラム・クロマトグラフィーに適用することによって, それぞれ不活性区分ならびに第 30 報で推定した 2 種のインシュリンに分離し得た (実験 1)。それぞれの活性区分を  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $T_\alpha$  および  $T_\beta$  とかりに称することにし, それらの生理単位として, 24 u/mg, 16 u/mg, 21 u/mg および 17 u/mg を得た (実験 2)。

II)  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $T_\alpha$  および  $T_\beta$  について N-末端アミノ酸, C-末端アミノ酸を分析した結果から, それぞれ対応する末端アミノ酸の組合わせを考え, もっとも妥当と思われる構造式を Scheme 1 に示す。

Scheme 1. Assumed chemical structures of  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $T_\alpha$  and  $T_\beta$

Species of insulin	Activity u/mg	N-terminal	C-terminal
$K_\alpha$	24	Gly ———— Asn Ile ———— Arg	
$K_\beta$	16	Gly ———— Asn Ala ———— Lys	
$T_\alpha$	21	Gly ———— Asn Ile ———— Arg	
$T_\beta$	17	Gly ———— Asn Val ———— Lys	

Scheme 1 における  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  は佐竹らの報告したカツオ・インシュリン I, II に対応するものと考え。ただし, 佐竹らは  $K_\alpha$  の N-末端アミノ酸を Leu と推定しているが, 著者らは第 30 報で述べた微生物学的検定法の結果から Ile とする。また佐竹らはその C-末端アミノ酸の Arg を検出していないが, 著者らはヒドラジン分解法によって di-DNP-Orn を検出し

ているので<sup>3)</sup> Arg が C-末端であることは確実と考える。

なお、C-末端アミノ酸として存在する Asn はカルボキシペプチダーゼ A による定量値が理論値よりもかなり小さい値を示したが (実験 3・3・2), Asn 以外の遊離アミノ酸を検出し得なかったこと、および著者らが第 29 報で述べたヒドラジン分解法によって Asn の可能性を論じたことから Asn が C-末端に存在することを認めることにした。同時にこれは他の C-末端アミノ酸が Arg または Lys であることを示唆しているものとする。

Ⅲ)  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $T_{\alpha}$  および  $T_{\beta}$  とウシ・結晶インシュリンとの物理化学的性質の差異として、沔紙クロマトグラフィーの Rf 値はウシの場合のそれより明らかに小さい (実験 4・2)。また沔紙電気泳動の結果から、これらのインシュリンの等電点は、いずれもウシのそれより塩基性側に存在する (実験 4・3)。さらに過ギ酸酸化物についての沔紙電気泳動の結果から、それぞれのインシュリンの glyceryl 鎖がインシュリン分子の等電点が塩基性側に片寄る原因をなすと考える (実験 4・4)。なおこれは佐竹らがカツオ・インシュリンについて述べた報告とよく一致する。

Ⅳ) 実験 1 において得た第 1 区分は血糖に関しては下降または上昇作用を示さない (実験 2・2)。さらに沔紙クロマトグラフィー、沔紙電気泳動の結果、少なくとも 2 成分以上の混合物であり、とくに後者の結果から  $\alpha$ ,  $\beta$  インシュリンよりもさらに塩基性の強いたん白質であることが推定された。末端アミノ酸分析の結果

では、著者らが以前にマグロ・インシュリンから単離した無効の結晶性たん白質 (Cryst. TA) に相当するものとよく似るが、C-末端アミノ酸として比較的強い Ser スポットを得る点が Cryst. TA と異なる (実験 5)。

本研究の一部は昭和 36 年 1 月～6 月、大阪大学蛋白質研究所で行なったものである。その間、種々の有益な御助言を戴いた鈴木友二所長、ならびに成田耕造教授に謹謝の意を表する。また著者らの得たたん白質区分の生理検定は佐藤浩、白井浄二両技官の御協力を頂いた。

なお、本研究の一部は厚生省科学研究費によった。さらに試料を提供して頂いた清水製薬株式会社に併せて謝意を表する。

## 文 献

- 1) 西崎笹夫: 衛生試報, **81**, 30 (1963).
- 2) M. Yamamoto, A. Kotaki, T. Okuyama and K. Satake: *J. Biochem.*, **48**, 84 (1960).
- 3) 西崎笹夫: 衛生試報 **81**, 34 (1963).
- 4) 長沢佳熊, 西崎笹夫, 平岡 孝, 深沢真司: *ibid.*, **75**, 99 (1957).
- 5) 長沢佳熊, 西崎笹夫: *ibid.*, **77**, 209 (1959).
- 6) 実験化学講座, p. 222 No. 23 [丸善出版] (1957).
- 7) 西崎笹夫: 衛生試報, **77**, 431 (1958).
- 8) 西崎笹夫: *ibid.*, **77**, 219 (1958).

## ウサギによるグルカゴン定量法

佐 藤 浩

### *The Glucagon Bioassay Using Rabbits*

Hiroshi SATO

The method of the glucagon bioassay depending mostly on the U. S. Pharmacopeia XVII but using rabbits instead of cats was described.

The confidence interval (L) calculated from this assay was almost within the limits ( $<0.1938$ ), therefore this method is applicable to the glucagon bioassay.

(Received May 31, 1967)

公定書記載のグルカゴン定量法としては、米国薬局方 XVII 法がある。今回、ウサギを用いて同法に若干の改変を加えた結果、定量可能であることがわかつ

た。U. S. P. 法との主な差異は、実験動物としてネコの代りにウサギを使用した点と、血糖測定を日局 VII 法によった点とである。



## 材料と方法

検体： リリー社「注射用グルカゴン」9 BL 18 F

標準品： 「 」 9 KH 69 A

希釈液： 100 ml 中に 1.6 ml のグルセリンと、0.2 g のフェノールを含む水溶液で、pH を  $2.6 \pm 0.1$  に調節した液である。

希釈： 前記希釈液を用い、あらかじめ 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  濃度にグルカゴンを溶かし、実験当日、さらに水を加えて 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  濃度にうすめる。

用量： 標準液、検液共に、高用量 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、低用量 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、または高用量 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、低用量 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  とした。

動物： 健康な雄ウサギから無作為に選んだ8匹を用いて試験した。試験前 16 時間絶食（水は与える）させ、ぶどう糖溶液（1 in 4）10 ml を腹腔内注射した。薬液注射および血液採取はウサギの耳周縁の静脈から行なった。

操作： グルカゴン標準液 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  を全ウサギに予備注射する。60分後に第1回の注射を行ない、以後90分間隔で3回注射する。各ウサギに注射する用量、種類などの配分は Table 1 に示した計画表に従って行なう。採血は、予備注射を除いた各回について、注射直前と、注射後8分および15分に行なう。従って、1匹のウサギについて合計12個の血液サンプルが得られる。各血液サンプルの血糖値を測定する。注射後8分と16分とに得られた血糖値のうち、高い方の値から注射直前の血糖値を減じた値を、反応値（y）

Table 1. Arrangement of doses in two latin squares

Dose No.	Dose regimen for two $4 \times 4$ latin squares							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	S <sub>H</sub>	S <sub>L</sub>	U <sub>L</sub>	U <sub>H</sub>	S <sub>H</sub>	S <sub>L</sub>	U <sub>H</sub>	U <sub>L</sub>
2	U <sub>L</sub>	U <sub>H</sub>	S <sub>H</sub>	U <sub>L</sub>	U <sub>H</sub>	U <sub>L</sub>	S <sub>H</sub>	S <sub>L</sub>
3	S <sub>L</sub>	S <sub>H</sub>	U <sub>H</sub>	U <sub>L</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>H</sub>	U <sub>L</sub>	U <sub>H</sub>
4	U <sub>H</sub>	U <sub>L</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>H</sub>	U <sub>L</sub>	U <sub>H</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>H</sub>

とし、各ウサギの各用量について算出する。以下 U.S. P. 記載の計算法に従って、力価および L 値 (0.1838 以下) を求める。

## 試験成績

2匹あるいは4匹のウサギによる予試験から、ウサギでは無麻酔の方が麻酔の程度の差による反応のばらつきが少ないこと、グルカゴン用量も 0.1~0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  の範囲でよいことを確かめたのち、本試験に移った。その成績は Table 2 のとおりである。

実験例として実験3を Table 8 に示す。

Table 3. Calculation of Exp. No. 3 shown in Table 2

A: Dose regimen and the responses (y)

Rabbit No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Injection								
1 st Dose (y)	S <sub>H</sub> 48	S <sub>L</sub> 7	U <sub>L</sub> 16	U <sub>H</sub> 25	S <sub>H</sub> 49	S <sub>L</sub> 13	U <sub>H</sub> 31	U <sub>L</sub> 11
2 nd Dose (y)	U <sub>L</sub> 23	U <sub>H</sub> 26	S <sub>H</sub> 25	S <sub>L</sub> 6	U <sub>H</sub> 28	U <sub>L</sub> 19	S <sub>H</sub> 19	S <sub>L</sub> 7
3 rd Dose (y)	S <sub>L</sub> 32	S <sub>H</sub> 20	U <sub>H</sub> 29	U <sub>L</sub> 11	S <sub>L</sub> 20	S <sub>H</sub> 36	U <sub>L</sub> 7	U <sub>H</sub> 25
4 th Dose (y)	U <sub>H</sub> 48	U <sub>L</sub> 9	S <sub>L</sub> 11	S <sub>H</sub> 18	U <sub>L</sub> 16	U <sub>H</sub> 27	S <sub>L</sub> 8	S <sub>H</sub> 20

B: Total of the eight responses (y) in each dose

Rabbit No.	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
Dose									
S <sub>L</sub>	32	7	11	6	20	13	8	7	104
S <sub>H</sub>	48	20	25	18	49	36	19	20	235
U <sub>L</sub>	23	9	16	11	16	19	7	11	112
U <sub>H</sub>	48	26	29	25	28	27	31	25	239

$$T_a = (112 + 239 - 104 - 235) = 12$$

$$T_b = (239 - 112 + 235 - 104) = 258$$

$$M = 0.602 \times 12 / 258 = 0.0280$$

$$\text{Potency (\%)} = 100 \times \text{Antilog } M = 106.7\%$$

$$S^2 = 21.069, C = 1.046, L = 0.1296$$

Table 2. Some examples of experiment for glucagon bioassay

Expt. No.	Date	Dose ratio	H·Dose: L·Dose (per kg b.w.)	Potency (%)	Confidence interval (L)
2	Dec. 1. 1966	2:1	0.4 $\mu\text{g}$ : 0.2 $\mu\text{g}$	109.9	0.265
3	Dec. 6. 1966	4:1	0.4 $\mu\text{g}$ : 0.1 $\mu\text{g}$	106.7	0.129
5	Dec. 13. 1966	4:1	0.6 $\mu\text{g}$ : 0.15 $\mu\text{g}$	109.1	0.182

## ま と め

実験動物にネコを用いることは、入手難、入手以前の環境不明（食餌、野性化および病気など）、取扱上の不便さ（ケージ、飼料など）、麻酔を必要とすること、薬液注射、採血に股静脈部切開を必要とするなどの諸点から容易ではない。グルカゴンに対してはネコが最も感受性が高いといわれているが、前記の悪条件を考慮するとき、必ずしもネコが最適とは思えない。むしろ

本改変法のようにウサギを用いれば、非麻酔下で行なうことができ、操作は容易であり、多数の動物から個体差の小さいものを選ぶことができ、また血糖値について多くの観察がなされているので安定した値が得られると思う。ただし、両法の感度および精度に関する詳細な比較については未確認である。

最後に、指導された生物化学部長長沢佳熊博士に感謝する。

## 原子吸光分析法の応用に関する研究（第 1 報）

## 原子吸光分析法を応用したポリビニルピロリドンの重金属試験法の検討

吉 村 淳・坪田悦子・岡田敏史  
伊 阪 博・伊賀宗一郎・野 口 衛  
柴 田 正・伊木 信子\*・河内敬朝

*Study on the Application of Atomic Absorption Spectroscopy. I*  
*Application of Atomic Absorption Spectroscopy to the Analysis*  
*of Heavy Metals in Polyvinylpyrrolidone*

Kiyoshi YOSHIMURA, Etsuko TSUBOTA, Satoshi OKADA, Hiroshi ISAKA,  
Sōichirō IGA, Mamoru NOGUCHI, Tadashi SHIBATA,  
Nobuko IKI and Yoshitomo KŌCHI

Polyvinylpyrrolidone (P. V. P.) has been widely used as an excipient for pharmaceutical preparations, plasma expander and the others.

To obtain the contents of a few components of heavy metals in the substance, atomic absorption spectroscopy was applied.

After several recovery experiments to find the best condition of ashing samples, the amounts of iron, copper and lead in four kinds of commercial P. V. P. were determined under the condition. The results are shown in Table 6.

(Received May 31, 1967)

ポリビニルピロリドン (P. V. P.) は製剤用添加剤、血漿増量剤などとして広く用いられており、1965年フランス薬局方にはじめて製剤用として収載された。しかしその重金属試験法は比色法によるものであり金属の種類および量を明らかにするものではない。

原子吸光分析法は 1955 年 Walsh<sup>1)</sup> によって確立されて以来、医学、農学、工業方面に広く応用され<sup>2)</sup> 多くの研究がなされているが、医薬品中の金属の定量を目的とした研究はあまりみられない<sup>3)</sup>。

著者らは磁製ルツボを用いる乾式酸化法により P. V. P. の重金属試験法の検討を行ない、各種市販品の鉄、銅、鉛の含量を原子吸光法を用いて測定したので報告する。

## 実験材料および方法

## I. 試薬および試料

硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸銅、硝酸鉛はいずれも試薬特級を用い J. P. VII 一般試験法記載の方法を準用して鉄、銅、鉛各金属の標準原液を作製した。硫酸、硝酸、塩酸はすべて試薬特級を蒸留して使用した。P. V. P. は市販の K-30, K-90, LK-30, LK-90 を用いた。

## II. ル ツ ボ

JIS 規格 B 型の径約 6 cm の磁製ルツボを王水、蒸留水で洗滌し、風乾したものを用いた。

## III. 炭化および灰化装置

試料の炭化はガス用 10 ケ組並列式加熱台上でマッ

\* 西部衛生材料協同組合

フルを用い, また灰化は Toyo NB-4 型電気炉を用いて行なった。

#### IV. 抽出および検液の調製

灰分中の金属を抽出するための酸について予備実験を行なったところ塩酸・硝酸混液 (3:1) が最適であることを確認したので, 灰分に混液 1 ml を加えて蒸発乾固を 5 回くり返し, ついで 1% 塩酸 5 ml を加えて溶解し検液とした。

#### V. 装置および測定条件

Jarrell-Ash AA-1 型 原子吸光/炎光共用分光分析装置

Source : Westing House 社製 Hollow Cathode Lamp 3 種 (鉄, 銅, 鉛)  
Wave Length: Fe 2483 Å, Cu 3247 Å, Pb 2833 Å  
Current : Fe 25 mA, Cu 5 mA, Pb 15 mA  
Slits : 100, 100 mμ  
Fuel : H<sub>2</sub> 0.6 kg/cm<sup>2</sup>  
Oxidant : Air 1.0 kg/cm<sup>2</sup>

#### VI. 実験

P. V. P. の重金属試験を乾式酸化法によって行なうにあたり最適な試料処理法を定めるため, 炭化条件, 灰化条件, 灰化補助剤, ルツボの新旧, 有機物の有無が金属回収率におよぼす影響について検討した。

各実験における試料処理条件を Table 1 に示す。

### 実験結果

#### I. 検量線

鉄標準原液を 1% 塩酸で, 銅, 鉛標準原液は蒸留水で希釈しそれぞれ

Fe 1, 5, 10 μg/ml

Cu 0.1, 0.5, 1, 2 μg/ml

Pb 1, 2, 5, 10 μg/ml

の溶液を作り各金属の検量線を作成した。

以下の実験における試料溶液中の各金属の含量はその検量線より算出した。

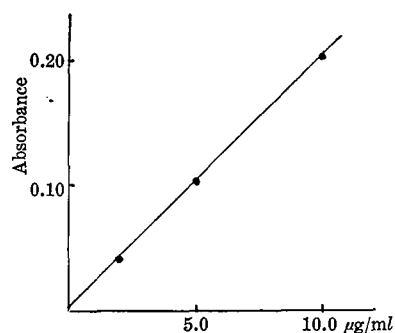


Fig. 1-1. Calibration curve of iron

Table 1. Ashing conditions of recovery experiments

Experiments Conditions	1	2		3	4
		(1)	(2)		
Charring time (hr.)	3 or 6	3	3	6	10
Ashing condition					
Temperature (°)	450	450 or 600	600	450	450
Time (hr.)	5	5	1, 2, 3 or 5	5	15
Ashing aids	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Added amount of P. V. P. (g)	0, 1 (K-30)	0, 1 (K-30)	0, 1 (K-30)	0, 1 (K-30)	30 (K-90)
Added amount of metals (μg)					
Iron	10	10	10	10	50
Copper	2	2	2	2	10
Lead	10	10	10	10	5
Crucibles	New	New	New	New	New, Used
Experimental data	Table 2	Table 3		Table 4	Table 5

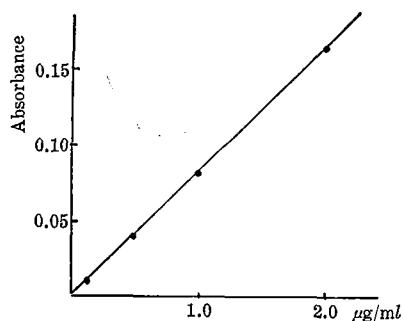


Fig. 1-2. Calibration curve of copper

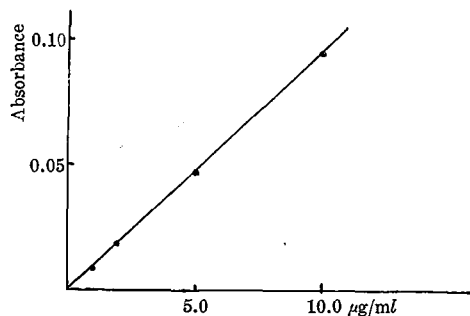


Fig. 1-3. Calibration curve of lead

## II. 回収実験

### 1. 炭化条件

試料の炭化は緩和な条件でゆっくりと行なう方が各金属ともよい回収率が得られた。

Table 2. Effect of charring conditions on the recovery of metals

		Amount of metals recovered ( $\mu\text{g}$ )					
		Fe		Cu		Pb	
Amount of PVP (g)		0	1	0	1	0	1
Charring time	3 hr.*	3.6 $\leftrightarrow$ 9.3	11.0 $\leftrightarrow$ 12.4	0.5 $\leftrightarrow$ 1.3	0.5 $\leftrightarrow$ 1.5	6.2 $\leftrightarrow$ 8.1	2.1 $\leftrightarrow$ 8.4
	6 hr.*	7.6 $\leftrightarrow$ 8.6	13.3 $\leftrightarrow$ 14.3	0.9 $\leftrightarrow$ 1.6	1.8 $\leftrightarrow$ 2.0	9.0 $\leftrightarrow$ 9.4	9.3 $\leftrightarrow$ 9.5

Amount of metals added: Fe and Pb 10  $\mu\text{g}$ , Cu 2  $\mu\text{g}$

\* 3 hr., medium flame; 6 hr., little flame.

Table 3. Effect of ashing temperature on the recovery of metals

		Amount of metals recovered ( $\mu\text{g}$ )					
		Fe		Cu		Pb	
Amount of PVP (g)		0	1	0	1	0	1
Ashing Temp.	450°	3.6 $\leftrightarrow$ 9.3	11.0 $\leftrightarrow$ 12.4	0.5 $\leftrightarrow$ 1.3	0.5 $\leftrightarrow$ 1.5	6.2 $\leftrightarrow$ 8.1	2.1 $\leftrightarrow$ 8.4
	600°	1.3 $\leftrightarrow$ 9.9	12.4 $\leftrightarrow$ 21.4	0 $\leftrightarrow$ 0.3	0 $\leftrightarrow$ 0.2	0.5 $\leftrightarrow$ 3.8	0 $\leftrightarrow$ 0.7

Amount of metals added: Fe and Pb 10  $\mu\text{g}$ , Cu 2  $\mu\text{g}$

結果を Table 2 に示す。

回収された各金属の量 ( $\mu\text{g}$ ) は同一実験で得られた最低値と最高値で示す。2, 3 の実験についても同様である。

### 2. 灰化条件

灰化温度および灰化時間の二点につき、これらが金属回収率におよぼす影響を検討した。

#### (1) 灰化温度

灰化温度 450° と 600° の比較実験を行なったが、450° で各金属ともよい回収率を示し、600° では銅、鉛の回収率は著しく減少した。鉄では温度による差異は顕著でなく、高温で多少のばらつきを認めた。

結果を Table 3 に示す。

#### (2) 灰化時間

灰化温度を 600° とし、灰化時間を 1, 2, 3, 5 hr. の 4 段階に分けて検討した。

P. V. P. 無添加の鉄および鉛では灰化時間が長くなるにつれ回収率の減少する傾向を認めた。P. V. P. を添加した鉄の回収率は灰化時間による差がなく全体に高値を示した。

また銅の回収率は灰化時間 1 時間のものでも非常に低く、600° の灰化温度は時間と無関係に不適當であることを認めた。Table 1. 2-(2) 参照。

### 3. 灰化補助剤

灰化補助剤として硫酸のみおよび硫酸硝酸混液の比較検討を行なったところ有意な差は認められず、硫酸

Table 4. Effect of ashing aids on the recovery of metals

Amount of PVP added (g) Ashing aids	Amount of metals recovered ( $\mu\text{g}$ )					
	Fe		Cu		Pb	
	0	1	0	1	0	1
$\text{H}_2\text{SO}_4$	6.2 $\leftrightarrow$ 9.4	14.4 $\leftrightarrow$ 16.9	0.5 $\leftrightarrow$ 0.9	1.7	8.5 $\leftrightarrow$ 8.8	10.2 $\leftrightarrow$ 10.4
$\text{H}_2\text{SO}_4$ and $\text{HNO}_3$	8.2 $\leftrightarrow$ 17.7	13.3 $\leftrightarrow$ 14.1	0.7 $\leftrightarrow$ 1.1	1.8 $\leftrightarrow$ 1.9	8.4 $\leftrightarrow$ 9.9	7.9 $\leftrightarrow$ 9.7

Amount of metals added: Fe and Pb 10  $\mu\text{g}$ , Cu 2  $\mu\text{g}$

のみで試料の灰化は充分であることを確認した。

結果を Table 4 に示す。

#### 4. 新しいルツボとふるいルツボ

磁製ルツボの新旧が金属回収率におよぼす影響を検討した結果、鉄、銅、鉛ともにふるいルツボ (used crucible) の方が新しいルツボにくらべ高い回収率が

Table 5. Comparison between new and used crucibles on the recovery of metals

		Amount of metals ( $\mu\text{g}$ )		
		Fe	Cu	Pb
Metal added	Used crucibles	46.3 $\pm$ 6.1	15.5 $\pm$ 2.2	7.5 $\pm$ 0.7
	New crucibles	33.7 $\pm$ 7.9	9.4 $\pm$ 4.9	2.0 $\pm$ 0.7
Metal not added	Used crucibles	16.2 $\pm$ 2.5	5.3 $\pm$ 1.6	2.7 $\pm$ 1.5

Each crucible contained 30 g of P. V. P.

Amount of metals added: Fe 50  $\mu\text{g}$ , Cu 10  $\mu\text{g}$ , Pb 5  $\mu\text{g}$

Table 6. Determination of metals in commercial P. V. P.

Commer- cials	Amount of metals ( $\mu\text{g}/1\text{ g P. V. P.}$ )		
	Fe	Cu	Pb
K-30	1.5 $\pm$ 0.3 (2.4 $\pm$ 0.5)*	0.12 $\pm$ 0.07	0.033 $\pm$ 0.015
K-90	3.8 $\pm$ 0.8 (5.4 $\pm$ 0.8)*	0.83 $\pm$ 0.15	0.330 $\pm$ 0.023
LK-30	0.24 $\pm$ 0.08 (0.40 $\pm$ 0.13)*	0.17 $\pm$ 0.04	0.024 $\pm$ 0.017
LK-90	0.40 $\pm$ 0.06 (0.66 $\pm$ 0.10)*	0.08 $\pm$ 0.02	0.060 $\pm$ 0.040

\* This value is corrected by the results of recovery experiments shown in Table 5.

得られた。

結果を Table 5 に示す。

各数値は得られた実験値の平均値と標準偏差を示す。

ふるいルツボで得られた値から各金属の回収率を計算すると鉄 60%, 銅, 鉛各 100%となる。

#### III. 市販各種 P. V. P. 中の金属含量

回収実験で得た最適条件にて試料処理を行ない市販各種 P. V. P. 中の金属含量を測定した。各 P. V. P. 中の鉄、銅、鉛含量はいずれも低値を示し、特に鉛含量は低くもっとも高いもので 0.33  $\mu\text{g}/1\text{ g P. V. P.}$  であった。

結果を Table 6 に示す。かっこ内の数値は Table 5 に示した回収実験の結果より求めた鉄の回収率 60% を用いて補正した値である。

#### 考 察

重金属試験における試料の前処理法としては乾式酸化法が広く用いられているが<sup>4)</sup>、この方法によると試料の処理条件により金属回収率は大きな影響を受けることが報告されている<sup>5,6)</sup>。

著者らは原子吸光分析法を応用して P. V. P. の重金属試験法を検討するにあたり、種々の回収実験を行なって試料の最適処理条件を追求した。

#### 炭化条件について

Table 2 に示すように激しく炭化することにより銅、鉛の回収率が明らかに減少している。これは灰化補助剤として加えた硫酸の激しい蒸発に伴い、硫酸蒸気に包まれて揮散したものと考える。

#### 灰化条件について

各金属について鉄は 450~500°, 銅は 450° 以下、鉛は 500° 以下で灰化すれば損失は生じないと報告されている<sup>5)</sup>。著者らの実験においても銅、鉛は灰化温度 450° でよく回収されているが、600° では 40% 以下の回収率を示すに過ぎない。また鉄では温度による

明らかな差異を認めていない (Table 3).

Gorsuch<sup>5,6)</sup> は磁製および シリカルツボにおける銅の損失の機構について検討し、その損失は吸着 (retention) のみによって起り、揮散 (volatilization) による損失はないと報告していることから、600°における銅の回収率が著しく低かったのは添加した銅の多くがルツボ壁に吸着され、塩酸・硝酸混液によっても抽出されなかったためと考える。また Tompsett<sup>7)</sup> は銅の損失の機構について、シリカと銅の直接反応により硅酸塩が形成される以外に、有機物が存在する場合炭素により酸化銅が還元されて金属銅となり、それがシリカ中へ拡散 (diffusion) することにより失われると報告しているが、著者らの実験においては有機物添加の影響は認められなかった。

鉛の損失ははじめ揮散によるものと考えられていたが、Piper<sup>8)</sup> は容器への吸着が起るものと考え、ついで Gorsuch<sup>6,9)</sup> はアイソトープを用いて鉛の吸着を確認した。著者らの実験では、試料中に塩素は存在しないので塩化物の形で揮散したとは考えられない、したがって 600° における鉛の著しい損失は容器への吸着によるものと考え。また P. V. P. 無添加の場合、添加したものにくらべて高い回収率が得られているが、これは銅について考えられたような炭素による酸化物の還元、さらに金属鉛のシリカ中への拡散による損失がなかったためと考える。

著者らの実験では鉄の回収率の温度による差は明らかでないが、高温度で多少のばらつきを認めた。鉄は 600° 以上でガラス状リン酸塩 (glassy phosphate) あるいは不溶性硅酸塩を形成する<sup>10)</sup> が、著者らの実験で温度による差異が明らかでなかったのはこのような塩の形成による損失が生じなかったためと考えられる。

また P. V. P. を添加した場合の鉄の回収率は 100% を越えており、ルツボ壁から鉄が溶出したのではないかと考えられるが、空試験では鉄を検出できなかった。これに関して O'Connor ら<sup>11)</sup> は磁製ルツボ中には鉄が含有されており灰分を汚染する危険があると報告していることから、この問題についてはさらに検討を続ける必要があると考える。

#### 新しいルツボとふるいルツボについて

Comrie<sup>12)</sup> は銅について、Gorsuch<sup>6)</sup> は鉛について新旧シリカルツボでの回収率の比較検討を行ない新ルツボで良好な結果を得たと報告しているが、磁製ルツボを用いた著者らの実験ではふるいルツボで高い回収率が得られた (Table 5)。

二つの実験ではルツボの種類が異なるので直接比較

することはできないが、この点については今後さらに検討を要するものと考え。

#### 結 語

回収実験の結果より P. V. P. の重金属試験を行なうための最適試料処理条件は

1. できるだけ緩和な条件でゆっくりと試料の炭化を行なう。
2. 灰化温度は 450° 前後とし必要以上に長く続けない。
3. 灰化補助剤としては硫酸を用いる。
4. 灰分中の金属の抽出は塩酸・硝酸混液を用いて行なう。

市販 P. V. P. 4 種を対象として上記のような方法で試料処理を行なった重金属試験の結果、鉄、銅、鉛の各金属含量はいずれも低値を示し、なかでも医薬品中の重金属として重視される鉛の含量は著しく少ないことが明らかになった。

本研究にあたり御協力いただいた日本ジャーナル・アッシュ株式会社および大阪府立公衆衛生研究所の御好意に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) A. Walsh: *Spectrochim. Acta.*, **2**, 108 (1955).
- 2) 鈴木正己, 武内次夫: 化学の領域, **20**, 102 (1966).
- 3) M. Suzuki, M. Yanagisawa, T. Takeuchi: *Talanta*, **12**, 989 (1965).
- 4) J. P. VII (1960), B. P. (1963), U. S. P. XVII (1965), A. O. A. C. 10th Ed. (1965).
- 5) I. M. Kolthoff, Philip. J. Elving: *Treatise on Analytical Chemistry*, p. 295, Interscience Publishers (1965).
- 6) T. T. Gorsuch: *Analyst*, **84**, 135 (1959).
- 7) Tompsett, S. L.: *Biochem. J.*, **28**, 2088 (1934).
- 8) Piper, C. S.: *Soil and Plant Analysis*, Interscience, New York, (1944).
- 9) T. T. Gorsuch: *Analyst*, **87**, 112 (1962).
- 10) Petersen, R. E.: *Anal. Chem.*, **24**, 1850 (1952).
- 11) O'Connor, R. T., D. C. Heinzelman, and M. E. Jefferson: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **24**, 185 (1947).
- 12) Comrie, A. A. D.: *Analyst*, **60**, 532 (1935).

## 加熱重合方法と義歯床用レジンの性質

藤井正道・堀部 隆・菊池 寛

### *Studies on the Effects of Variation of Curing Methods on Physical and Chemical Properties of Acrylic Denture Base Resins*

Masamichi FJII, Takashi HORIBE and Hiroshi KIKUCHI

The effects of variation of curing methods on bending strength, bending deflection, water absorption, water solubility, deformation of curing shrinkage and color stability of denture base resin as compared with JIS method are investigated.

The results were as follows.

- 1) The specimen that cured in boiling water for 40 min. showed max. bending properties, and according to extending cured time, its bending strength are weaken.
- 2) Increase of the curing time increased the degree of the deformation of denture base resin.
- 3) Effects of variation of curing time in boiling water on water absorption and water solubility of resin was not concluded.
- 4) The denture base resin cured with Thermopress was more accurate than denture base resin wet-cured in boiling water.
- 5) Color stability of resin specimens cured with Thermopress were nearly the same as discolored as wet cured resin.

(Received May 31, 1967)

義歯床用材料としてのアクリリックレジン是在来の蒸和ゴム等に比して成型が容易であり、かつ色調が自然色に酷似し、耐久性等の点で優れているため、広く使用されている。しかしながらこのレジンの湿式加熱重合方法として、Tichfield<sup>1)</sup>は 65° で 1 時間 30 分沸騰水中 1 時間、Harman<sup>2)</sup> は 60~70° 9 時間~24 時間沸騰水中 30 分、Peyton<sup>3)</sup> は 74° 1 時間 30 分~8 時間以上、永井<sup>4)</sup>は 65° 1 時間沸騰水中 1 時間、を推奨し、JIS<sup>5)</sup>法では 70° 1 時間 30 分沸騰水中 30 分の加熱重合を行ない加熱温度と加熱時間はまったく一定していない。

また最近の医療技術の向上を目的として、操作時間の短縮簡易化をはかるため、前重合を省略して直接沸騰水中で加熱重合する無気泡レジンや、義歯床の再加熱による変形を最小限に止めるため一定温度で数分間加熱するヒートショック型等が使用され始めている。そこで市販義歯床用レジンの加熱重合時間を変化させたときの曲げ強さ、タワミ量、吸水、溶解量、適合度、紫外線に対する色安定性について検討を行ない、また乾熱重合法として油圧電熱加熱方式のサーモプレスが漸次使用されるようになってきたので、この方法による加熱重合温度-時間曲線、重合時の変形、加熱方向による変形の差異、JIS との色安定性の比較を行なった結果を報告する。

### 実験方法および結果

#### 実験 I. 湿式重合法による義歯床用レジンの性質

(1) 試料 表 1 に示す市販義歯床用レジンを使用し測定を行なった。

表 1. 試 験 材 料

番 号	型 式	色 調
A	加 熱 重 合 型	ピ ン ク
B	" (無 気 泡)	"
C	" (無 気 泡)	ダークピンク
D	"	ピ ン ク
E	"	ライトピンク
F	ヒートショック型	ピ ン ク
G	"	"
H	即 時 硬 化 型	"

(2) 試験片作製 義歯床用フラスコ中に図 1 に示す寸法に、パラフィンワックスで作り、石こうで埋没、凝結後 1 日後パラフィンワックスを除いて石こう型を作る。粉末と液の比率はメーカーの指示に従い混和後餅状になったレジン石こう型に填入、沸騰水中でヒートショックレジンおよび即時硬化レジンを除き、20, 25, 30, 35, 40, 50 分と加熱重合時間を変え





表 2. 義歯床用レジン加熱重合時間とタワミ量との関係

沸騰水中加熱時間 (分)	5	10	15	20	25	30	35	40	50	J. I. S.
加熱重合レジン A	—	—	—	1.89 (3.44)	1.68 (3.42)	1.56 (3.34)	1.54 (3.10)	1.51 (2.96)	—	1.48 (2.91)
" B	—	—	—	2.10 (4.03)	2.00 (4.17)	1.82 (3.36)	1.76 (3.30)	1.63 (3.21)	—	1.78 (3.38)
" C	—	—	—	1.97 (3.44)	1.98 (3.53)	1.80 (3.40)	1.79 (3.25)	1.54 (2.12)	1.59 (3.40)	1.51 (3.19)
" D	—	2.18 (4.41)	2.15 (4.31)	2.06 (4.07)	—	—	—	—	—	1.80 (3.63)
" E	1.76 (3.31)	1.86 (4.18)	—	1.86 (4.05)	—	—	—	—	—	1.84 (3.88)

タワミ量 単位 mm ( ) 内 5 kg 荷重の時のタワミ量

ワミ量は表 2 に示す。

JIS では 3.5 kg の時のタワミ量が 1.8 mm 以内と定められ、これに適合するには沸騰水中での加熱時間は 35 分以上行なえば良いことがわかった。5 kg の時のタワミ量はすべて規格限度内に適合した。

加熱重合時間と曲げ強さとの関係は図 3 に示す。

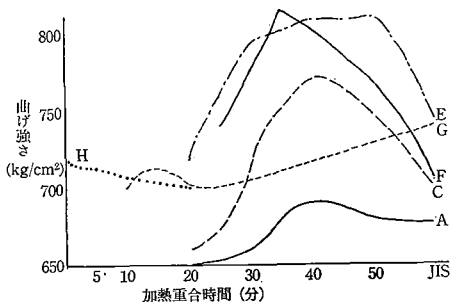


図 3. 加熱重合時間と曲げ強さ

曲げ強さは加熱重合時間が長くなるにしたがい強度も上昇し、40分で最高になり、それ以降は逆に低下する。ヒートショックレジン加熱時間 10分で 700 kg/

cm<sup>2</sup> の値を示す。即時硬化レジン加熱重合時間にはそれほど影響がないことが認められた。

(8) 吸水および溶解量の測定結果 加熱重合時間と吸水および溶解量の関係は表 3 に示す。

吸水量はレジンによって僅かに変化は認められるが、およそ 0.9~0.7 mg/cm<sup>2</sup> で加熱時間による影響は少ないことが認められた。溶解量も同様に変化は少なく、およそ 0.02~0.03 mg/cm<sup>2</sup> で加熱時間による影響は少ないことが認められた。

(9) 適合度測定結果 加熱重合時間と適合度の関係は表 4 に示す。

重合収縮による変形量は、一般に加熱重合時間をますますにしたがって増加する傾向にあり、吸水後の変形量は減少するが、無くならなかった。試料中、フロータイプレジン (E) は 0.08~0.71% で収縮が少なく、適合は良いことが認められた。また吸水後の変形は僅かで、適合度は一層よくなることが認められた。

(10) 紫外線照射による色安定性測定結果 加熱重合時間と紫外線による変色は、図 4 に示す。

一般に加熱時間の延長と共に変色 ( $\Delta E$ ) は若干減少

表 3. 義歯床用レジン加熱重合時間と吸水、溶解量 (mg/cm<sup>2</sup>)

加熱時間 (分) 沸騰水中	20	25	30	35	40	50	J. I. S.
加熱重合レジン A	0.86 (0.03)	0.85 (0.02)	0.88 (0.02)	0.89 (0.02)	0.87 (0.02)	—	—
" B	0.95 (0.03)	0.92 (0.02)	0.94 (0.03)	0.93 (0.03)	0.88 (0.02)	—	0.75 (0.02)
" C	0.87 —	0.93 —	0.90 —	0.92 —	0.95 —	0.92 —	0.98 —

( ) 内溶解量

表 4. 加熱重合時間と義歯床用レジンの変形

測定状態	加熱時間 (分)	10	15	20	25	30	35	40	45	50	J. I. S.
A	重合収縮	2.40	2.83	2.92	2.94	2.94	3.39	3.55	—	—	3.92
	吸水後	0.66	0.81	0.89	0.94	1.08	1.00	1.28	—	—	1.75
B	重合収縮	1.25	1.97	2.31	2.39	3.05	3.14	3.40	—	—	4.16
	吸水後	0.58	0.89	0.89	0.90	0.97	1.05	1.06	—	—	1.80
D	重合収縮	0.17	0.53	0.67	0.69	0.75	0.81	1.00	1.10	0.98	0.90
	吸水後	0.08	0.40	0.60	0.60	0.68	0.70	0.71	0.71	0.69	0.65
F	重合収縮	0.59	0.90	1.14	1.13	1.77	1.75	1.69	—	—	2.97
	吸水後	0.38	0.46	0.92	1.06	1.06	1.11	1.29	—	—	1.33
G	重合収縮	0.39	0.47	0.85	0.97	1.25	1.39	1.72	—	—	3.58
	吸水後	0.36	0.53	0.86	0.94	1.08	1.11	1.28	—	—	1.55

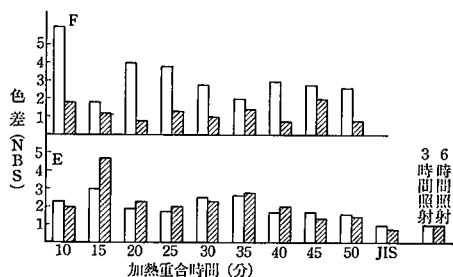


図 4. 加熱重合時間と変色

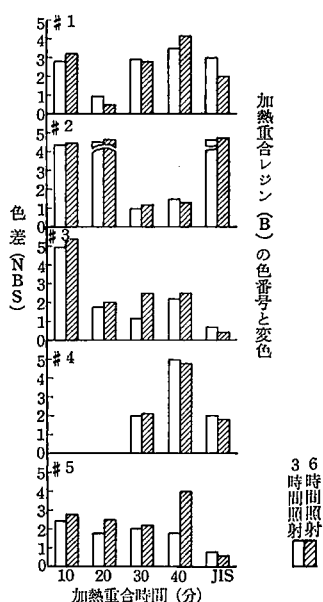


図 5. 加熱重合レジンの色番号による変色の差異

する傾向があるが、紫外線照射時間が延長するに従い F は変色が減少し、E は僅か増加することが認められた。

更に加熱重合レジン (A) の色番号による変色の差異を測定した結果を図 5 に示す。加熱重合時間と色番号とは相関関係は認められなかった。また、ヒートショックレジン (G) の色番号による変色の差異を測定した結果を図 6 に示す。図 5 は同様に加熱重合時間と色番号とは相関関係を認められなかった。

## 実験 II. 乾熱重合法による義歯床用レジンの性質

(1) 試料 湿式法と同様の試料を用いる。

(2) 試験片作製 試験片作製用石こう型および寸法は、湿式法に準じた。重合法は油圧および電熱方式で、電源は 400 W で通電時間および圧力は、加熱重合レジンは 25 分 100 kg/cm<sup>2</sup>、ヒートショックレジンは 5 分、100 kg/cm<sup>2</sup> である。

### (3) 重合温度—時間曲線測定

測定試料は適合度と同様の型を用いて、銅コンスタンタン熱電対を使用し、東亜電波製自記録装置 (EPR-10 A) で、加熱重合の際の温度—時間曲線を測定した。

(4) 適合度測定 湿式法と同じ操作で行ない、重合直後および 1 日水中に浸漬したときの適合度の良否を観察すると共に、レジン床の寸法変化を測定した。

(5) 紫外線による色安定性 測定法は湿式法に準じて操作した。

(6) 加熱重合温度—時間曲線測定結果 JIS 規格に準じた加熱重合方法の際のレジンおよび型の温度—時間曲線を図 7 に示す。

レジンの最高温度は 120° 附近に達し、100° 以上の時間は 5 分位であり、型の温度は、レジンにより若干

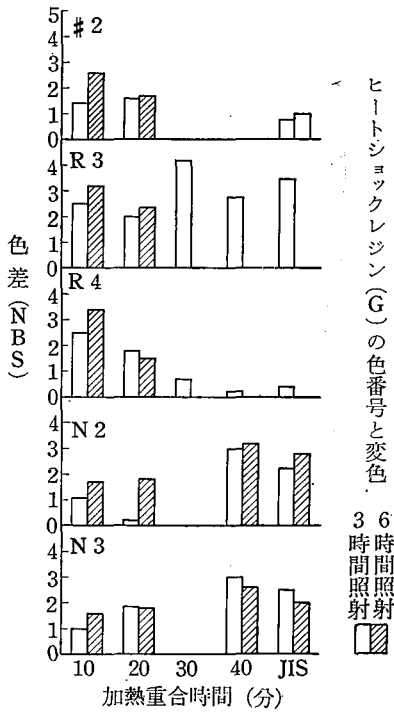


図 6. ヒートショックレジンの色番号による変色の差異

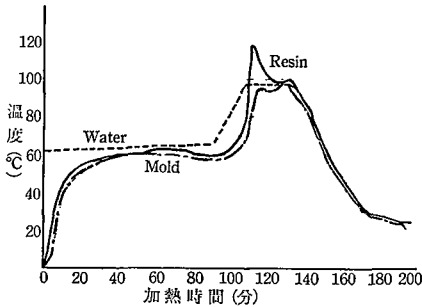


図 7. JIS 法による加熱重合温度—時間曲線

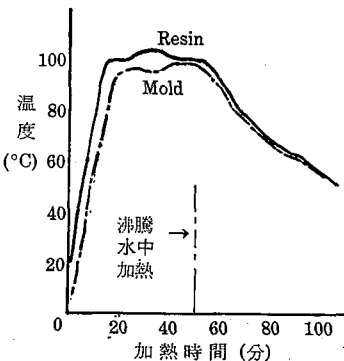


図 8. 沸騰水中における加熱重合温度—時間曲線

遅れて温度は上昇したが、100° には達しなかった。

沸騰水中で加熱重合方法の際のレジンおよび型の温度—時間曲線を図 8 に示す。レジンの温度は 15 分位で 100° に達し最高温度は 105° で 100° 以上の時間は 15 分間位である。

電熱式重合方法によるレジンおよび型の温度—時間曲線を図 9 に示す。レジンの最高温度は 120° に達し、100° 以上の時間は 25 分間位である。石こう型の温度の最高は湿式重合方法と異なり 105° に達した。

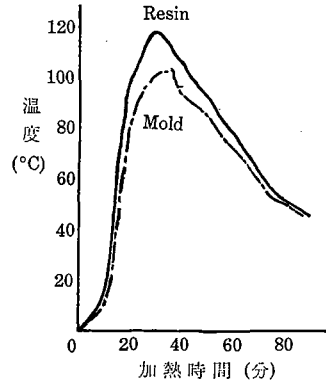


図 9. サーモプレスによる温度—時間曲線

(7) 適合度測定結果 石こう原型とレジン床との適合した際の隙間をカセットメーターで測定した結果を表 5 に示す。重合時の変形、吸水後の変形は、JIS 法より電熱重合法が良好で、特に電熱式の粘膜面方向よりの加熱が最も適合が良く、次いで口蓋面加熱が良く JIS 法が最も悪かった。

表 5. 重合方法によるレジンの適合度

重合方法	加熱方向	加熱重合後	水中 1 日全漬
JIS 規格による重合	—	0.54	0.57
サーモプレスによる重合	粘膜面加熱	0.14	0.30
	口蓋面加熱	0.23	0.24
沸騰水中で加熱重合	口蓋面急冷	0.87	—
	粘膜面急冷	0.57	—

(石膏型のレジンとの空隙 単位 mm)

(8) 色安定性測定 JIS 法と電熱重合法を試料 A, B, C, D, E, F について超高圧水銀灯による紫外線を 3 時間および 6 時間照射した時の試料の色彩分析を行ない、E, a, b および L を比較した結果は図 10~13 に示す。変色 ΔE は 3 時間照射で大部分変色し、6 時間照射で僅かに増加が認められた。これを Δa, Δb, ΔL のおのおのに分けると、Δa はほとんどの試

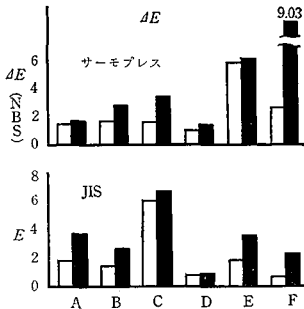
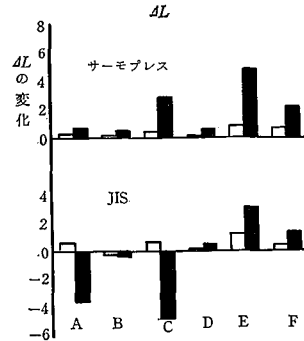
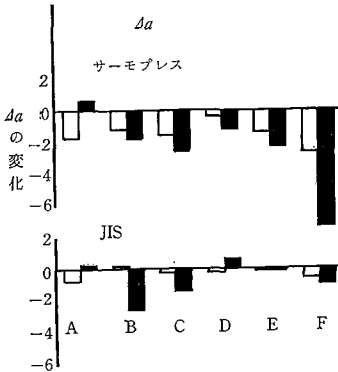
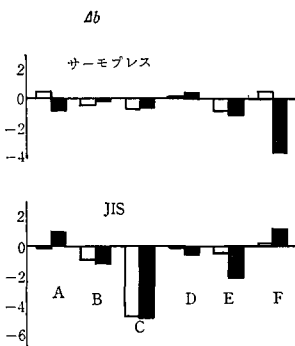


図 10. 紫外線 3 時間, 6 時間照射による色差

図 13. 紫外線 3 時間, 6 時間照射による  $\Delta L$  の変化図 11. 紫外線 3 時間, 6 時間照射による  $\Delta a$  の変化図 12. 紫外線 3 時間, 6 時間照射による  $\Delta b$  の変化

料が減少を示す (これは赤色の減色, 緑色の増加をあらわす).  $\Delta b$  は  $\Delta a$  と同様減少を示す (これは黄色が減少, 紫色の増加をあらわす).  $\Delta L$  は一部を除いて増加し明度が上がる故に白色を帯びていることを示す. この結果, 乾熱, 湿熱のいずれの方法とも, 明度は上り, 赤色の褪色の傾向に変色することが認められる.

### 考 察

市販義歯床用レジンの現在推奨されている方法は,

前重合操作を行なつてのち, 沸騰水中で重合を行なうことで JIS では  $70^{\circ}$  90 分沸騰水中 30 分加熱重合をすることを規定している. この方法は, レジンを急激に加熱すると重合反応が急速に起こり, レジン内部の急激な温度上昇を伴ない, また触媒の分解や, モノマーの沸騰, 重合時の収縮による等の原因により, レジン中心部において気泡の発生の原因<sup>6,9)</sup> となるので, これを予防するための操作である. 本研究においては, 物理的性質, 色安定等を比較した結果, 沸騰水中に直接投入して重合を行なう方法は, 色安定性については, 実験試料が少ないので結論は出せないが, 物理的性質においては, 好結果を得, 最近市販されている無気泡レジン, ヒートショックレジンに限らず在来の加熱重合レジンでも直接沸騰水中で 30~50 分間加熱重合することで十分であることがわかった.

本研究において, 沸騰水中で 35 分以上に加熱時間を延長することにより逆に曲げ強さの減少が見られた. Brauer<sup>10)</sup> によれば図 14 のごとく (実線)  $70^{\circ}$ ~ $80^{\circ}$  の湯中では, レジンの吸水量が急激に増加すると報告され, 本研究でもメタクリレート板について, 加熱温度および時間を変えた際の吸水量を測定した処, 図 14 の破線のごとくで同様の結果を得た. これは湯中で, 長時間加熱することによりポリメタクリレート

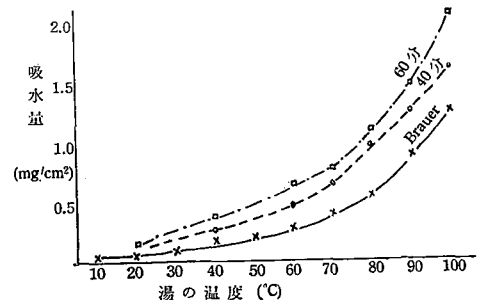


図 14. 浸漬する湯の温度と吸水量の関係

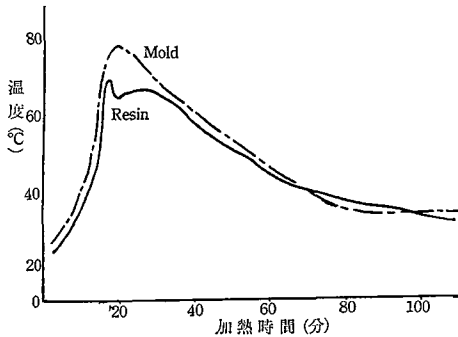


図 15a. 粘膜面方向より加熱の際の  
レジン及型の温度—時間曲線

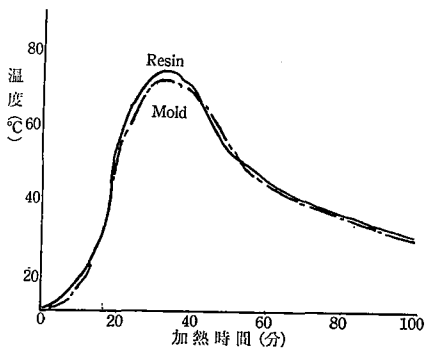


図 15b. 口蓋面方向より加熱の際の  
レジンおよび型の温度—時間曲線

の分子間に水の分子が吸着されたため、強度の劣化を招いたのが原因と思われる。更に重合時の変形量は、加熱重合時間のます程大となる結果を得たので、重合時間はなるべく短時間でできない、気泡発生防止が可能となれば、変形量、強度、加熱時間等の点で有利と思われる。

乾熱重合法では義歯床レジンと寸法が JIS に比べ粘膜面および口蓋面方向よりの加熱が正確で、特に粘膜面方向よりの加熱が適合度が良好なのは、図 15 に示す様に粘膜面加熱の際のレジンと型の温度は、ガラス転移点 (Tg) 附近で口蓋部側の型温度は Tg 点より僅か低くレジン流れが少ないのに粘膜面側の型温度は Tg 点より僅か上でありレジン未だある程度の流れがある状態にあるので、粘膜面側レジン石こう型に正確に適合する。更に温度の降下に伴ない、口蓋、粘膜面共に Tg 点以下となり流れが無くなりレジン型に適合したまま冷却すると思われる。口蓋面方向よりの加熱ではこれは逆に粘膜面側より温度が低いので適合は粘膜面方向よりの加熱に比べて若干劣ると思われる。

乾熱重合法によるレジンと色の安定性は、実験試料

が少ないので結論は出せないが、一部レジンにおいて、JIS に比較して明度 (4L) が下がり、変色が大なるものが認められたので今後共この点を検討する予定である。

## 結 論

市販義歯床用レジンと加熱重合 3 種、無気泡性 2 種、フロータイプ 1 種、ヒートショック 2 種、即時硬化型 1 種について沸騰水中で加熱重合時間を変化させた際の曲げ強さ、タワミ量、吸水量、溶解量、重合時の変形、色安定性等の物理的並びに化学的性質について、JIS 法による重合試料との比較を行なった。結果は、

(1) 曲げ強さ、タワミ量は 40 分が最良で以後時間の延長と共に逆に低下する。

(2) 吸水量および溶解量は加熱重合時間により変化は少ない。

(3) 重合時の変形量は、加熱重合時間が延長と共に増大する。

(4) 色安定性については不明確であった。

次に電熱加熱重合方式をとるサーモプレスで加熱重合した試料について重合時の変形、色安定性を比較した結果、

(1) 乾熱重合方式は湿式重合方式に比べ適合度は良く、かつ粘膜面加熱が、特に変形が少なく優れていた。

(2) 色安定性はヒートショック型を除き、JIS と差異が無いことが認められた。

## 文 献

- 1) W. J. Tuckfield, H. K. Worner, B. D. Guerin: *Austral. J. Dent.*, **47**, 1 (1943).
- 2) I. M. Harman: *J. A. D. A.*, **38**, 188 (1949).
- 3) F. A. Peyton: *J. A. D. A.*, **40**, 520 (1950).
- 4) 永井一夫, 杉本外來丸, 今関 颯: 歯界展望 **4**, 16 (1947).
- 5) JIS T 6501 義歯床用アクリリック樹脂.
- 6) 色彩科学協会編: 色彩科学ハンドブック, p. 234 (1962), 南江堂.
- 7) 堀部 隆: 歯材器学誌, **13**, 22 (1966).
- 8) F. W. Skinner, R. W. Phillip: *The science of dental materials*, 5th ed., p. 177 (1960), W. B. Saunders Co. Philadelphia.
- 9) F. A. Peyton: *J. A. D. A.*, **40**, 525 (1950).
- 10) G. M. Brauer, W. T. Sweeny: *Modern Plastics* **32**, 138 (1955).

## 銀錫アマルガム合金の硬化膨縮について (第8報)

## 軸方向と径方向の膨縮の差異について

堀 部 隆

*Studies on Dimensional Changes of Dental Amalgam Alloys. VIII*  
*Vertical and Transversal Measurements of Amalgam Expansion*

Takashi HORIBE

Many researchers have measured vertical dimensional changes of cylindrical specimens. In this study, transversal dimensional change and vertical dimensional change were measured by using an airmicrometer attached to automatic recorder and a specially devised accessory, and microscopic structure of core cut and spherical dental amalgams were observed.

The following are the results of measurements undertaken by the author with regard to the hardening expansion and contraction in the vertical and transversal directions.

1) Transversal direction contracts immediately after the trituration but gradually turns to an expansion continuously for several hours. (Fig. 2)

2) The length of cylindrical specimen is found to exert influence upon expansion and contraction to the respective directions. (Fig. 2, Table 1)

3) Expansion and contraction of the spherical amalgam seems uniform in both vertical and transversal directions in individual products. (Fig. 3, Table 2)

(Received May, 31, 1967)

大小臼歯および乳前歯に広く用いられている銀アマルガム充填の窩洞は1級, 2級, 5級のいずれにかかわらず適当な幅と深さがあり, 形態も千差万別である。アマルガム充填が硬化の際に僅か膨脹し, 窩壁に密着することは, 二次う蝕を防ぐために重要な性質であり, このため硬化膨縮に関する研究<sup>1-9)</sup>も従来より多いが, 測定方向はすべて砲弾形あるいは円筒形の軸方向(充填方向)の膨縮で, これと直角な方向すなわち径方向との差異についての研究はまだ認められないので, この点について研究するの必要を感じ, 既報<sup>10)</sup>で粗粒子および微粒子アマルガム合金についての軸方向ならびに径方向の硬化膨縮に関する報告を行なった。

本報では, 在来の合金粉末と形態の異なる球状アマルガムにつき膨縮の方向性について測定した結果と二三の考察を報告する。

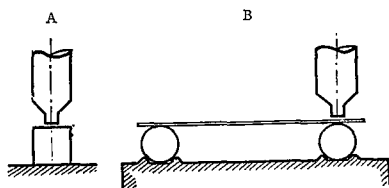
## 実験方法

1. 材料 市販球状アマルガム A, B 2種を使用した。水銀は局方水銀を3回蒸留し精製したものを使用した。

2. 試験片作製 合金粉末対水銀の比率は, A は 1:0.78, B は 1:0.8 の割合で秤とり, ルナ・アマルガメーターで A は 10 秒, B は 3 秒間機械練和

を行なったのち, 水銀の搾出を行わずに内径 6 mm の金型中に, 先端の径 2.5 mm の平滑なアマルガム充填器を使用して, 充填圧 1 kg でむらのないようにできるだけ丁寧に充填を行なった。試験片の高さは 17, 12, 10, 6 mm と変え, さらに臨床的な充填方法を考慮して 10 mm の高さに充填したのち上層 4 mm を削除して 6 mm の高さとした。

3. 硬化膨縮測定 自記記録式空気マイクロメーター<sup>6)</sup>を使用して 37° の恒温槽中で, 練和開始 7 分後より初期硬化の際の膨縮を測定すると共に, A. D. A. 規格<sup>5)</sup>に準じて 15 分後よりの寸法変化を 1 cm 当りの  $\mu$  で硬化膨縮を測定した。



A: Vertical B: transversal

Fig. 1. Measuring method to vertical and transversal direction of amalgam

4. 軸および径方向の膨縮測定 軸方向は Fig. 1 A に示すように試験片を測定台上にのせ, その直上

にノズルを調節して、時間-寸法変化を自記記録した。また径方向は Fig. 1 B に示すように、測定台上にすでに寸法変化の無い径 6 mm の円筒アマルガム片と測定試験片をならべ、その上にガラス板をおき、試験片直上にノズルを調節して、自記記録を行なった。またすべての試験結果は5個の測定値の平均値で示した。

5. 組織観察 試料を不飽和ポリエステル樹脂中に包埋し、研磨紙で 1000 番まで研磨したのち、バフ研磨を行ない、硝酸で腐食してオリンパス金属顕微鏡 (MC) で組織を観察した。

6. 微小硬度測定 島津微小硬度計を用いて、金属組織観察後スプー圧子を用いて荷重 15 g で所要相のヌーブ硬さを測定し、5 個の平均値であらわした。

### 実験結果

球状アマルガム A の試験片の長さが硬化膨縮に及ぼす影響について測定するため、試験片の直径を 6 mm と一定にし、高さをそれぞれ 1.7, 1.2, 1.0, 0.6 mm と変化したもの、および上面削成の試験片について軸方向の硬化膨縮 (単位  $\mu/\text{cm}/\text{day}$ ) を Table 1, Fig. 2 に示す。

試験片の高さが 17, 12, 10, 6 mm と短縮するに

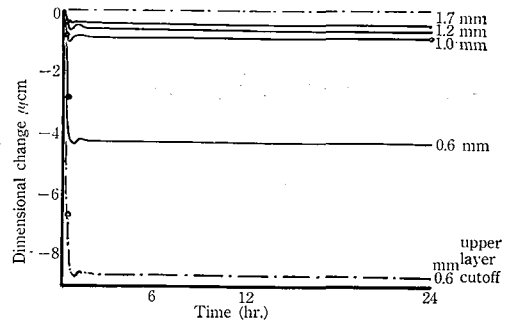


Fig. 2. Effect of variation of length of specimen on the dimensional change of the spherical amalgam

たがい、硬化膨縮 ADA 法で  $-0.3$ ,  $-0.3$ ,  $-0.1$ ,  $-1.6$ ,  $-2.0 \mu/\text{cm}$  と漸次収縮が多くなる傾向を示すが、ADA 測定以前の初期硬化時期における収縮は 15 分以後に比べてかなりの収縮を示すことが認められた。

次に球状アマルガム A, B について径および高さの等しい形状の試験片につき、軸および径方向の硬化膨縮について測定した結果は Table 2, Fig. 3 に示す。

球状アマルガム A は軸および径方向とも  $-1.6$ ,  $-2.1 \mu/\text{cm}$  と収縮を示したのに反し、B は  $1.0$ ,  $-0.1$

Table 1. Effect of variation of length of specimen on the dimensional change of the spherical amalgam

Sample	Trituration time (sec)	Length of specimen (mm)	Dimensional change ( $\mu/\text{cm}$ )		
			ADA method (15 min ~)	Hold in early setting (7 min ~)	Early setting (7 ~ 15 min)
A	10	17	$-0.3$	$-0.5$	$-0.2$
	"	12	$-0.3$	$-0.8$	$-0.5$
	"	10	$-0.1$	$-0.8$	$-0.7$
	"	6	$-1.6$	$-4.4$	$-2.8$
	"	6 (upper layer cut off)	$-2.0$	$-8.7$	$-6.7$

Table 2. Dimensional change of vertical and transversal directions of spherical amalgams

Sample	Powder Mercury ratio	Trituration time (sec)	Condensation Pressure (kg)	Direction	Dimensional change ( $\mu/\text{cm}$ )		
					ADA method (15 min ~)	Hold in early setting (7 min ~)	Early setting (7 ~ 15 min)
A	1 : 0.78	10	1	vertical	$-1.6$	$-4.4$	$-2.8$
	"	"	"	transverse	$-2.1$	$-2.3$	$-0.2$
B	1 : 0.8	3	1	vertical	$1.0$	$0.3$	$-0.7$
	"	"	"	transverse	$-0.1$	$-0.1$	$0$

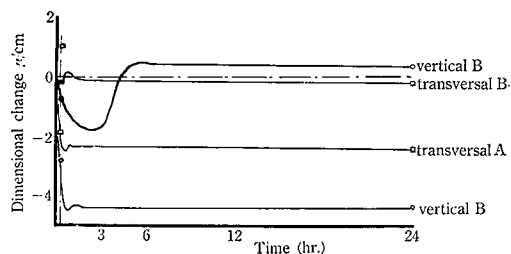


Fig. 3. Dimensional change of vertical and transversal direction of spherical amalgams

$\mu/\text{cm}$  と膨脹および収縮を示した。また粗粒子アマルガムの硬化膨縮は軸方向 ( $+5.3 \mu/\text{cm}$ ) に比べ径方向の膨縮 ( $-2.0 \mu/\text{cm}$ ) が明らかに少なかったこと<sup>10)</sup>に比較して、球状アマルガムの膨縮は ADA 法では軸方向、径方向共にほとんど差異が認められず (A では  $-1.6$  と  $-2.1$ , B では  $+1.0$  と  $-0.1 \mu/\text{cm}$ ) さらに初期硬化期の寸法変化は、径方向はわずかであるに反して、(A では  $-0.2$ , B では  $0 \mu/\text{cm}$ ) 軸方向は A, B 共に多いこと (A では  $-2.8$ , B では  $-0.7 \mu/\text{cm}$ ) が認められた。つぎに粗粒子アマルガムおよび球状アマルガムの合金粉末の顕微鏡写真を Fig. 4, 5 に示す。

粗粒子アマルガムの合金粉末の形態は荒い片状に対し、球状アマルガム粉末では球状あるいは回転だ円状をしていることが観察された。これら合金粉末を水銀と練和したアマルガムの顕微鏡組織を Fig. 6, 7 に示す。

粗粒子合金粉末の残留粒子の量は周囲の Matrix に比べて少なく、短形状の残留粒子 (A) が試験片の外縁にやや並行にならびその間に Matrix (B) が埋められ



Fig. 4. Alloy particle of coarse cut  $\times 185$

ていることが観察された。球状アロイは Core となる粒子 (C) と周囲をうずめる Matrix の割合はほぼ同量で、粒子は周囲より水銀が拡散し、わずかに中心部に未反応の  $\gamma$  相が残留し、球状アロイの周囲には白地の Ag-Hg ( $\gamma_1$ ) 相 (D) と思われる硬度の高い (Knoop 硬さ 110) 白色相と黒い Sn-Hg ( $\gamma_2$ ) 相 (E) と思われる硬度の低い (Knoop 硬さ 12) が Matrix として存在することが観察された。

## 考 察

球状アマルガム A の試験片の高さを変化した際の硬化膨縮は、試験片の短い程 1 cm 当りの寸法変化が多いことが認められた。現行規格では高さ 10 mm 径 5 mm $\phi$  の寸法の規定をしているが、本研究の結果では

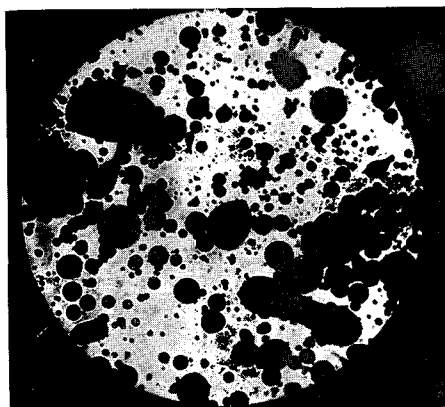


Fig. 5. Alloy particle of spherical  $\times 185$

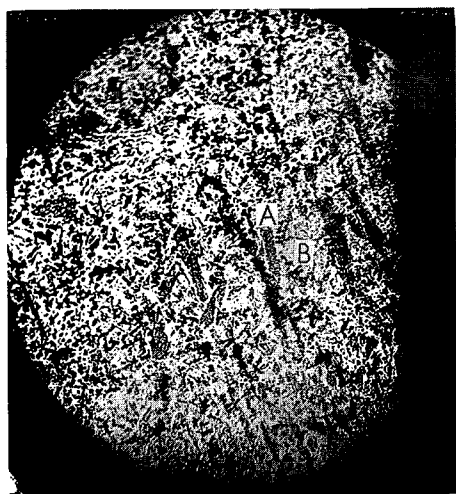


Fig. 6. Microstructure of a hardened coarse cut amalgam  $\times 88$   
A: residual particle  
B: Matrix



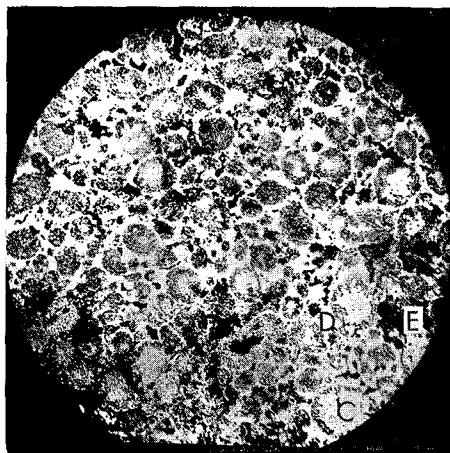


Fig. 7. Microstructure of a hardened spherical amalgam  $\times 300$ .

C: Core D:  $\gamma_1$  E:  $\gamma_2$

16, 12mm と長い程単位当りの膨縮が少なく現われ、短いといちじるしく現われることが認められた。これは試験片の大なるにしたがい硬化の際の均一な膨脹が若干抑制されるのであろうと想像される。また 6mm の同一寸法の試験片でも 10mm に成形後上面の 4mm を削除し 6mm にした試験片が未削除の高さ 6mm の試験片に比べて硬化収縮が著しいことが観察された。これは下層に比べ水銀量の幾分多い上層を削除した試験片は、未削除試験片に比べて水銀量が少ないので<sup>7)</sup>、より大きな収縮が現われたもの<sup>7-9)</sup>と思われる。

球状アマルガムの硬化膨縮-時間曲線は Fig. 2 に示す通りで、練和開始 15 分以後の硬化膨縮は殆んど無視しうる程度にわずかであるに反し、15分以前の初期の寸法変化はある程度認められ、初期に収縮後膨脹する硬化時の寸法変化が在来アマルガムに比べ早期に終了することが観察された。これは球状アマルガムは球状形態より同一重量当りの表面積が大で水銀の拡散する面積が広いので、速やかに水銀の拡散が起ることが予想され、また粉末と水銀の比率は従来の 1:1.6~1.0 に対し球状では 1:0.8 前後のため、水銀の含有量が約 44%と従来の 62~50%に比べ少ないので、寸法変化の主要原因である  $\gamma_1 + \gamma_2$  の結晶生長も在来のアマルガムに比べて少なく<sup>11,12)</sup>、硬化反応が早期に終了するためと思われる。

在来のアマルガム合金は  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ( $\gamma$  相) の組成の合金を削成により片状形態にしたものであるが、球状アマルガム合金は 1961 年 Probst ら<sup>13)</sup> が粉末冶金技術を応用し、溶湯を不活性ガス中に噴霧し球状としたもので形態はまったく異なっている。その後 Tayler

ら<sup>14)</sup>により適切な粒度分布の研究がされ、わが国でも 1965 年よりマスプロ化に成功し現在は 3 社より発売されその理化学的性質も報告<sup>15,16)</sup>されている。

アマルガム充填の窩洞内における寸法変化は、アマルガムの強度と共にもっとも重要視され、Black 以来多くの研究者<sup>1-4)</sup>により報告されているが、緒言で述べたように過去の報告は充填方向の硬化膨縮のみを測定し、これと直角な径方向すなわち窩壁に対する寸法変化は測定されていない。これは過去の研究者が練和したアマルガムが可塑性に富むためマクロ的に見て均一であると考え等方性物質と断定し、充填方向の硬化膨縮と窩壁に対する硬化膨縮と同一視したものと思われる。著者はすでに粗粒子アマルガムの硬化膨縮が軸方向と径方向とで異なることを指摘<sup>10)</sup>し、さらに微粒子アマルガムではその試験片の上層、中層、下層の膨脹の平均が  $4.1 \mu/\text{cm}$  で、径方向の膨脹の  $4.8 \mu/\text{cm}$  とほぼ等しいことを報告した<sup>7)</sup>。

本研究においては球状アマルガムの硬化膨縮が軸方向と径方向とほぼ等しい結果をえた。この理由は、粗粒子アマルガム合金粉末は Fig. 4 のように粒子が荒くかつ鱗片状であり、これと水銀と練和中に大部分は破碎するがなお一部は残留し、Matrix 間に残留粒子として存在するものである。谷<sup>17)</sup>は粉体工学の見地より微粒粉体を円筒形金型に一方方向より圧縮する時には、Fig. 8 のような圧縮応力の不均一を生じ、周辺に著しいひずみを生ずると報告している。アマルガムにもこの考えを適用しうるとすれば、円筒形金型に充分したアマルガムは (1) 金型周辺においては圧縮応力の不均一のため残留粒子は抵抗の最も少ない方向に層状に配位している。(2) Fig. 6 のように硬化膨縮の因子である  $\gamma_1 + \gamma_2$  相よりなる Matrix<sup>11)</sup> も金型周辺では一定方向になり易い。以上の理由で粗粒子アマルガムの円筒形試験片の硬化膨縮は軸方向と径方向とで差異が生ずるものと思われる。

球状アマルガムでは、Fig. 4 のように合金粉末の形状が球状に近いので、充填に対し少ない圧力で密かつ均一に充填し易く、内部応力も不均一が少なく<sup>17)</sup>

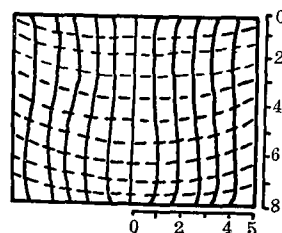


Fig. 8. Distribution of compressive stress

Fig. 7 のように Core の並び方も方向性が認められず, Matrix の分布も均一と考えられる故, 硬化膨縮も軸方向と径方向とで差異が認められなかったものと思われる. また微粒子アマルガムもほぼ球状アマルガムに近いものと考えられる.

本実験では, アマルガム試験片は臨床的形態に近ずけるため, 高さを従来の 10 mm ものより直径とほぼ同一の高さにとり, 成形後直ちに金型よりとり出して周囲を自由の状態で硬化時の寸法変化を測定したが, 臨床的にはアマルガムは歯質に充填された状態にあるので, 厳密には同一条件と考えにくいので, 今後共この点を考慮して研究を行なう予定である.

### 結 論

銀アマルガム充填の重要性質の一つである硬化時の寸法変化については, 過去の研究<sup>1-4)</sup>では試験片の軸方向(充填方向)のみの測定であったので, 本研究ではこれに直角な径方向(窩壁の方向)の硬化膨縮を測定すると共に, 顕微鏡組織を観察して, 軸方向と径方向の膨縮の差異について二, 三の考察を行なった. 結果はつぎの通りである.

(1) 球状アマルガムの試験片の高さを 16, 12, 10, 6 mm と変えた際に硬化膨縮は,  $-0.3$ ,  $-0.3$ ,  $-0.1$ ,  $-1.6$ ,  $-2.0 \mu\text{cm/day}$  と変化し, 高さが少くなるにしたがい, 収縮はやや大となった.

(2) 同一形態の試験片でも, 上面を削成除去したアマルガムは, 削成除去せぬものと比べて収縮が著しいことが認められた.

(3) 球状アマルガムの硬化膨縮は, 練和開始 15 分以前にかなりの硬化膨縮を示し, 15 分以後の硬化膨縮は在来の削成アマルガムに比較して僅かである.

(4) 粗粒子アマルガムの硬化膨縮は軸方向と径方向とで差異があるのに反して, 球状アマルガムでは, ほとんど差異が認められなかった.

### 文 献

- 1) G. V. Black: *Dental Cosmos*, **38**, 965 (1896).
- 2) W. Souder, G. C. Paffenbarger: *Physical properties of dental materials* (1942), U. S. Govt. Printing Office, Washington, D. C.
- 3) R. E. McDonald, R. W. Phillips: *J. Dent. Res.*, **29**: 482 (1950).
- 4) J. A. Mitchell, I. C. Schnoover, G. Dickson, H. C. Vacher: *J. Dent. Res.*, **34**, 273 (1955).
- 5) A. D. A. specification No. 1 Dental Amalgam Alloys.
- 6) 堀部 隆: 齒材器学誌 **6**, 21 (1961).
- 7) T. Fusayama, M. Shimizu, H. Hosoda, T. Horibe: *J. Dent. Res.*, **43**, 194 (1961).
- 8) R. W. Phillips, D. A. Boyd: *J. A. D. A.* **34** 451 (1947).
- 9) 藤井正道, 堀部 隆: 齒材器学誌 **3**, 102 (1959); 衛生試験 **77**, 413 (1959).
- 10) 堀部 隆: 齒材器学誌, **5**, 7 (1961).
- 11) E. W. Skinner, R. W. Phillips: *The science, of dental materials* 5ed., p. 363, p. 370 (1960), W. B. Saunders, Philadelphia.
- 12) G. Wing, G. Ryge: *J. det. Res.*, **44**, 701 (1965).
- 13) Probst: U. S. Patent, No. 2,968,062 (1961).
- 14) N. C. Demaree, D. F. Teyler: *J. Dent. Res.* **41**, 890 (1962).
- 15) 鎌田俊夫: 齒科理工学誌 **6**, 80 (1965).
- 16) 永井一夫: 大橋正敬, 宮津 一: 球状アマルガムに関する研究, p. 11 (1966), 永井書店.
- 17) 久保輝一郎, 他: 粉体 (理論と応用), p. 412, p. 414 (1964), 丸善.

# 衛生材料の研究 (第12報)

## 加速電子線を照射した脱脂綿およびガーゼの品質について

伊賀宗一郎・伊木信子\*・吉村 淳

### *Studies on Surgical Dressings. XII* *Qualities of the Absorbent Cotton and the Absorbent* *Gauze Irradiated by Accelerated Electron-Beam*

Sōichirō IGA, Nobuko IKI and Kiyoshi YOSHIMURA

The basic properties (average degree of polymerization, copper number, water-soluble substances, tensile strength, sedimentation rate, absorbency and chromaticity) of the absorbent cotton and the absorbent gauze which were irradiated at 6 levels (0, 1, 2, 4, 6, 8 megarads) by accelerated electron-beam generated by Cockcroft-Walton's apparatus for the purpose of sterilization are determined.

It is found that there are mutual relations between the amount of absorbed radiation and these properties, and also that the samples irradiated more than 4 megarads do not conform to the standard of water-soluble substances, and that more than 6 megarads do not conform to the copper number.

(Received May 31, 1967)

ここ数年来、放射線滅菌をしたガーゼ等が、外国製品ではあるが、われわれの眼にふれるようになった。このガーゼはX線で検出できる特殊なものであるが、普通のガーゼでも作り得ることは明らかである。また Charles Artandi ら<sup>1)</sup>は加速電子線による縫合糸の滅菌に関して報告し、木下商策ら<sup>2)</sup>は  $^{60}\text{Co}$  の  $\gamma$  線による脱脂綿、ガーゼ、紙綿、縫合糸および絆創膏の滅菌に関し報告している。

薬局方について見れば、J. P. VII<sup>3)</sup> は滅菌衛生材料にはふれていないし滅菌法（一般試験法）の項では通常用いられる各種の滅菌法をあげているが、放射線滅菌に関しては何等記載していない。U. S. P. XVII<sup>4)</sup> は滅菌法の項に  $\gamma$  線または陰極線による放射線滅菌法をあげているが、その説明として、特別な設備を要するとともに本体および包装におよぼす放射線の影響を考えるとその利用は限られると述べ、また滅菌の対象となる物質の項では脱脂綿、ガーゼその他衛生材料の滅菌は通常高圧蒸気滅菌により行ない、また適当な条件で行なえば、酸化エチレンガス法でも目的を達し得ると記載している。British Pharmaceutical Codex (B. P. C.) 1963<sup>5)</sup> もこれらの諸点に関する記載の内容はほぼ同じであるが、放射線滅菌の場合、ある種の衛生材料には必要線量は約 2.5 Mrad (megarad) であると記載している。

以上のような情勢から放射線滅菌を施した衛生材料については充分検討しておくことが必要であると思われるが、滅菌性の問題は慎重かつ広範な調査が必要と思われるので、今回は取りあえず加速電子線を照射した脱脂綿およびガーゼに関して基礎的な諸性質を調査したので、その結果を報告する。

### 実験の部

**I 材料** 局方脱脂綿（直径約 1 cm の綿球状）および局方ガーゼを膜厚 0.07 mm のポリエチレン製袋に入れ、照射の条件が一定になるようにそれぞれ 50 g 入りおよび 100 g 入りの市販品と同程度の厚さになるようにし、密封したものを材料とした。

**II 電子線照射装置および照射量** 住友電気工業株式会社の熊取研究所の Cockcroft-Walton's type の電子線加速装置により 0, 2, 4, 6, 8 Mrad の 6 段階の照射を行なった。ただし、脱脂綿の 8 Mrad は部分的着色が著しいのでとりあげなかった。0 Mrad は無照射のもので、すなわち対照品である。

**III 試験項目** 化学試験として平均重合度、銅価、水溶性物質の 3 項目、物理試験として引張り強さ（ガーゼのみ）、沈降試験、吸水量（脱脂綿のみ）、色調の 4 項目。計 7 項目のうち色調以外 (Fig. 1~6 に示してある値) はすべて 3 回測定の前平均値である。

\* 西部衛生材料協同組合

1) 平均重合度: JIS L-1017 化学繊維タイヤコード試験方法に準拠した。ただし、粘度計は J. P. VII の粘度測定法記載のウペローデ型粘度計を用い、ゴム管で開口部をふさぎ、なるべく空気にふれないようにした。また JIS 記載の酸化銅アンモニア溶液は調製が厄介であるので、B. P. C. 1963 の銅アンモニア試液 (ammoniacal copper oxide solution) で代用した。その結果を Fig. 1. に示す。

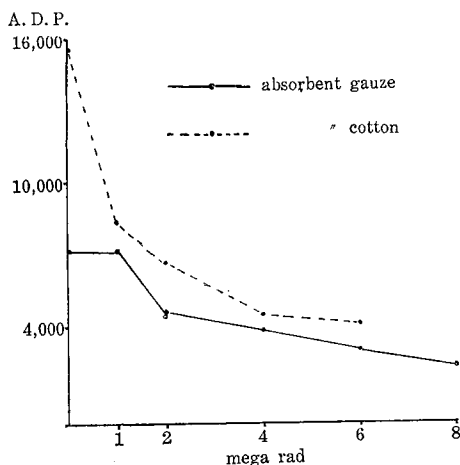


Fig. 1. Relation between megarad and average degree of polymerization (A. D. P.)

2) 銅価: D. A. B. 7<sup>6)</sup> によった。試料 100 g と作用する銅の g 数として表わされ、計算式はつぎの通りである。

$$\text{銅価} = \frac{\alpha \cdot 0.635}{E_w}$$

$\alpha$ : 0.1 N 過マンガン酸カリウム液消費量 (ml)

$E_w$ : 乾燥した試料の重量 (g)

その結果を Fig. 2 に示す。

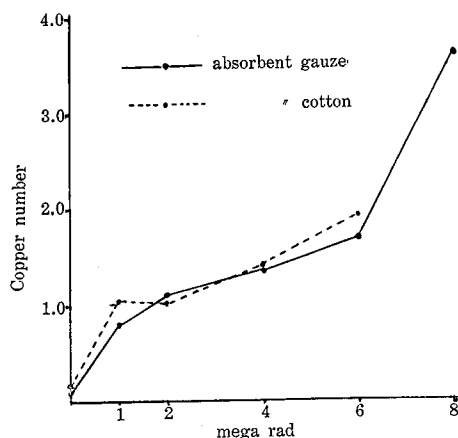


Fig. 2. Relation between megarad and copper number

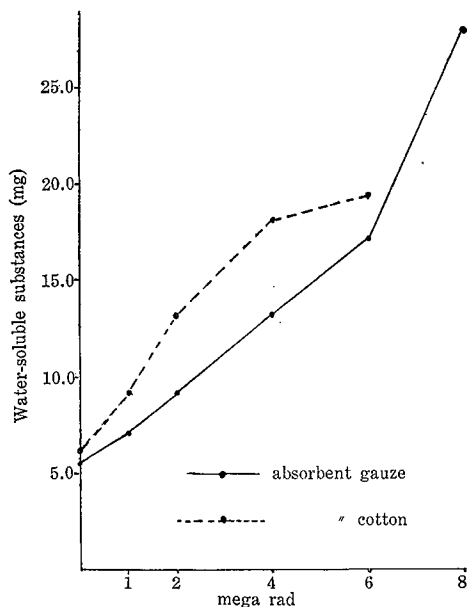


Fig. 3. Relation between megarad and water-soluble substances

3) 水溶性物質: 脱脂綿およびガーゼはそれぞれ J. P. VII の該当項目を準用した。その結果を Fig. 3 に示す。

4) 引張り強さ: 標準状態 (20°, R. H. 53%) に 30 分以上置いた試料 (長さ 11 cm, 幅 3 cm の小片の長軸方向の糸を両側約 5 mm ずつはずし、正味の幅 2 cm としたもの) をショッパー試験機で測定する。また局方ガーゼの縦方向の強さと横方向の強さの両方を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。

5) 沈降速度: J. P. VII の脱脂綿およびガーゼのそれぞれの項にしたがって試験を行なった。その結果を Fig. 5 に示す。

6) 吸水量: J. P. VII の脱脂綿の項による。ただ

し試料が綿球状であるからそれをほぐして必要量を取り、行なう。その結果を Fig. 6. に示す。

7) 色調: 日本精密光学株式会社製 H. T. R. メーター, SEP-H-2 型で酸化マグネシウムの標準白板を対照として反射光を測定した。本器によって示される特有の示性値  $A, G, B$  の各値を測定し、それから次式によって三色刺激値 (excitation value)  $X, Y, Z$  および三色係数  $x, y$  を算出し、以下の操作に備える。

$$\begin{aligned} X &= A + f \cdot B \cdots \cdots (1) & f \text{ は約 } 0.16 \text{ であるが} \\ Y &= G \cdots \cdots (2) & \text{個々の器械により若干} \\ Z &= B \cdots \cdots (3) & \text{異なる} \end{aligned}$$

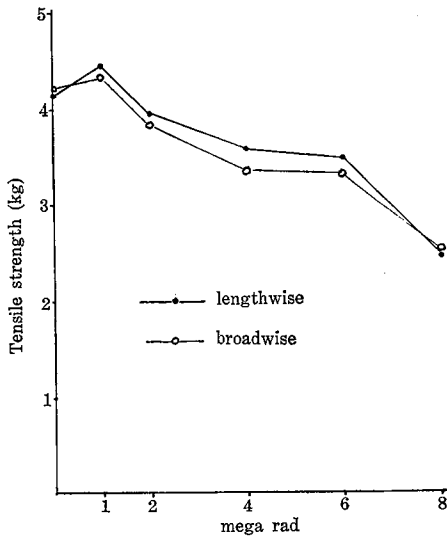


Fig. 4. Relation between megarad and tensile strength of absorbent gauze

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \cdots (4)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \cdots (5)$$

H. T. R. メーターの測定部を Fig. 7 に示す。

本器によるときは  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  の算出が極めて簡単に行なうことができる。

さて (4), (5) で得た  $x$ ,  $y$  より CIE 色度図で主波長 (dominant wavelength) および彩度 (excitation purity;  $P_e$ ) を定め, (2) で得た  $Y$  が明度 (Luminosity) を示す。ここに得た  $A$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $x$ ,  $y$ , 主波長, 明度, 彩度を Table 1. に示す。

### 考 察

いずれの試験項目も吸光線量と相関々係にあるが, 脱脂綿とガーゼでは少し異なる点がある。その原因は明らかでないが, これら 2 種の素材の相違点をあげるとつぎのような諸因子がある。

	脱脂綿	ガ ー ゼ
① 原 料	主としてインド綿	主として米綿
② ファイラメント相互間の距離	はば一様	糸と糸との間は広いが 1 本の糸についてはすき間は小さい
③ 製造過程で作用する外力		ねじる力と引張る力が作用する
④ 精練, 漂白工程に関する問題点	①, ②, ③の結果として化学的作用も同一でない点があり得る	

つぎに個々の項目について考察する。

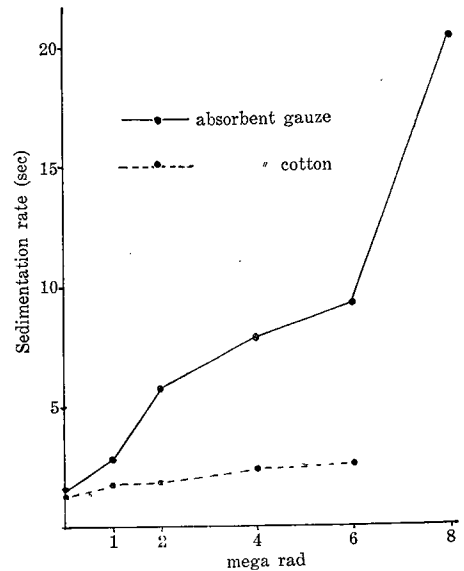


Fig. 5. Relation between megarad and sedimentation rate

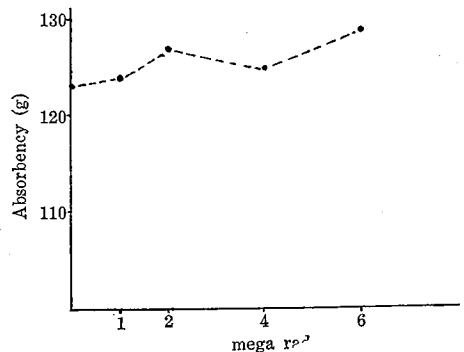


Fig. 6. Relation between megarad and absorbency of absorbent cotton

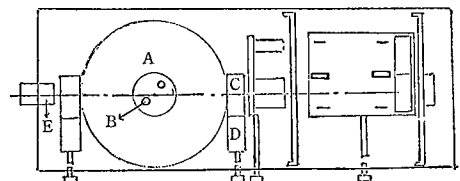


Fig. 7. Structure of measuring part of H. T. R. meter

- A: Integrating sphere
- B: Photocell for reflecting light
- C: Standard holder
- D: Sample holder
- E: Flange for luminous flux

Table 1. Three values measured by H. T. R. meter (A, G, B) and other induced values about absorbent gauze and cotton

	megarad	A	G	B	x	y	D. W. L.*	L*	Pe*
Absorbent gauze	0	52.7	73.6	45.0	0.326	0.419	557.8	73.6	31.8
	1	61.6	79.0	48.0	0.327	0.419	558.0	79.0	32.0
	2	62.6	79.9	46.7	0.331	0.422	559.7	79.9	34.0
	4	61.6	78.0	45.0	0.332	0.424	559.9	78.0	35.0
	6	62.7	79.6	45.4	0.334	0.424	560.6	79.6	35.6
	8	62.0	78.2	43.6	0.337	0.425	561.6	78.2	36.6
Absorbent cotton	0	64.0	82.3	49.8	0.326	0.419	558.0	82.3	32.6
	1	64.0	82.0	49.1	0.328	0.420	558.8	82.0	32.8
	2	64.0	82.0	47.8	0.330	0.423	559.4	82.0	34.2
	4	63.0	80.6	46.2	0.332	0.425	559.9	80.6	35.2
	6	62.2	79.0	44.9	0.334	0.426	560.5	79.0	36.0

\* D. W. L. dominant wave length

L luminosity

Pe excitation purity

1) 平均重合度 重合度は分子量とほぼ同様の意味で、この試験はセルローズの degradation の程度を示す一つの指標として行なったのであるが、電子線を照射したものは脱脂綿、ガーゼともほぼ様に重合度が減少しているのに対し、対照品は、脱脂綿が高く、ガーゼは低くなっている。その原因としてはガーゼが銅アンモニア試液にセルローズのミセル構造まで充分に溶けていなかったとか、1 Mrad では degradation を受けにくい状態にあったというようなことが考えられる。

2) 銅価 酸化セルローズ（セルローズが種々の程度に酸化されてきたものの総称）を測定する方法とされているが、反応にあずかるセルローズ分解物の詳細は不明である。しかし、2 価の銅を 1 価の銅に還元するすべての官能基が反応し、D. A. B. 7<sup>6)</sup> およびオーストリー局方<sup>7)</sup> に規定されてもいるのでとり上げた。D. A. B. 7 の「Zellwolle」の項に記載されている限度は滅菌しないものが 1.20、滅菌したものは 1.65 である。Fig. 2 より明らかなように脱脂綿、ガーゼともに 6 Mrad 以上のものが 1.65 以上になっているが、これらの品は刺激性的酸臭があり、特に 8 Mrad のガーゼでは強く認められた。この点からもアルデヒドまたはカルボン酸が生じていることが推測される。

3) 水溶性物質 銅価に関係した物質を含めてワックス分、樹脂分、無機物等の不純物を一括して見る試験法で、J. P. VII では「脱脂綿」が 14.0 mg、「ガーゼ」が 20.0 mg 以下となっており、その他多くの薬

局方にも規定されているのでとりあげた。

4) 引張り強さ 機械的強度を測定する方法としてとりあげた。化学的な分解の程度と機械的強さは必ずしも平行関係になるものではないが、対照にくらべて 1 Mrad のものの方が強くなっているのは、グラフト結合が生じ、放射線の分解作用をカバーして繊維を強化したものと考えられる。なお 6 Mrad までは実用上使用できると考えられる。

5) 沈降速度 実用性と関係の深い項目で、J. P. VII「脱脂綿」が 8 秒、「ガーゼ」が 10.0 秒以内となっているが、ガーゼでは限度近くのものや限度を越えるものがあるのに対し、脱脂綿はいずれも充分限度内にある。

6) 吸水量 脱脂綿にのみ規定されていて、J. P. VII では 100.0 g 以上となっているが、主としてフィラメントの固さ、いわゆる「腰の強さ」に関係し、照射したものはいずれも対照品よりすぐれている。

7) 色調 商品価値に関係の深い項目で肉眼的観察では黄色から黄褐色の色調を帯びており、吸水線量の多いもの程着色の度合いも強い。1, 2 Mrad の分は肉眼ではほとんど分らない程度である。II で記したように、脱脂綿の 8 Mrad の分は部分的着色が著しく、比較しにくいので除外した。Table 1 のデータを検討してみるに、G と明度とは定義からも明かなように同じ数字である。電子線により着色するものとするれば、吸収線量が増す程明度が減る筈で、脱脂綿は予測通りであるが、ガーゼは必ずしもこの関係を満足していない。

その原因としては、測定の際に繊維類は一定圧力で試料窓に押し付けるわけであるが、ガーゼは平織りで、且つ糸の太さにくらべてすき間が相当あるため、脱脂綿にくらべ、より深く光の浸入することが考えられる。その光が反射により積分球に回収される過程としてのフィラメントの表面での反射を考えると、その表面の状態は必ずしも吸収線量に比例して反射しにくくなっているわけではないと考えられる。吸収線量に対応した主波長の変化は僅かであるが、黄色→橙色と変化するのは肉眼的観察と一致している。彩度の変化も肉眼的観察と一致している。

総括的に考察してみるに、いかなる滅菌法も多少とも品質の劣化をきたすものであるが、本法の場合も 4 Mrad 以上では、水溶性物質、6 Mrad 以上では銅価が規定に抵触する。したがって 2.5 Mrad 程度で滅菌できるならば、本法は使用可能であると思われる。

終りに臨み、御鞭達いただいた板井孝信支所長、河内敬朝薬品部長また有益な助言をいただいた加納晴三

郎細菌薬理部長および薬品部第一室ならびに細菌室の方々に厚く感謝します。また電子線照射に関し住友電気工業株式会社に、H. T. R. メーターによる測定に関し武田薬品工業株式会社、引張り強さ測定に関し大阪市立工業研究所に、そしてそれぞれの担当者に深く感謝します。

## 文 献

- 1) Charles Artandi, Walton van Winkle: *Nucleonics*, **17**, 86 (1959).
- 2) 木下商策, 加藤智雄, 木下正弘, 服部恵子, 砂田毅: 日衛誌, **18**, 371 (1963).
- 3) J. P. VII, 第一部, p. 822 (厚生省版) (1961).
- 4) U. S. P. XVII, p. 811 (1965).
- 5) B. P. C. 1963, p. 1357 (1963).
- 6) D. A. B. 7, XII, Prüfung von Vervandstoffen, 1.0.01 (1964) (東独版).
- 7) Österreichisches Arzneibuch 9. Ausg., I. Band, s. 75 (1960).

## 連続測定記録計による大気汚染の研究 (第2報)

### 大気中における汚染物間の相関関係について

外村 正治・山手 昇・辻 楠雄

#### *Observations of Air Pollution with the Aid of Automatic Continuous Analysers. II Relationship among the Concentrations of Various Kinds of Pollutants in Atmosphere*

Masaharu TONOMURA, Nobuo YAMATE and Kusuo TSUJI

The primary aim of this study conducted from January through December in 1964, was to provide a numerical estimation of air pollution in Tokyo, which was determined with relationships among concentration of various kinds of air pollutants such as carbon monoxide (CO), sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), nitrogen monoxide (NO), nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) and dust particles, all as function of impurity contaminants in atmosphere. The pollutants were collected the three heavy traffic areas in Tokyo (Kasumigaseki, Itabashi and Shinjuku). The previous survey<sup>2)</sup> of traffic density and pollution reveals that characteristic relationships might be existed among the atmosphere contaminants, particularly originating from automotive exhaust gases.

To evaluated this possibility, correlation coefficients between the concentrations of CO-SO<sub>2</sub> and between CO-NO were calculated and Figs. 1~2 were plotted, using the data from automatic continuous analysers.

The correlation coefficients of 0.9 and 0.7~0.9, which are figured upon the CO-SO<sub>2</sub> and CO-NO respectively, and Figs. 1~2 both reveal that nearly perfect linear relationships exist between each couple of the two parameters.

In the case of relationships between CO-NO<sub>2</sub> or SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>, however, no significant coefficients could be derived from the data (see Figs. 3 and 5).

Finally, in the prospective succession of air pollution, calculation formulas in Figs. 1 and 2 would be applicated for presumed measurements of concentrations of some pollutants, primary originating from automotive exhaust gases.

(Received May 31, 1967)

われわれは、自動車の急増にともない、排気ガスによる都市大気汚染の実態を調べるために、1964年から都内3地点に、一酸化炭素、二酸化イオウ、浮遊粉じん、窒素酸化物、交通量、気象観測の各自動測定記録計を設置した<sup>1)</sup>。前報<sup>2)</sup>において、交通量と一酸化炭素、二酸化イオウ、窒素酸化物および浮遊粉じんととの相関関係を検討した結果、交通量と一酸化炭素、交通量と二酸化イオウについては、高度の相関関係がみられたので、さらに各汚染物間について相関関係を検討した。

測定期間は1964年1月から12月までで、1地点における1汚染物の年間の測定数は約8,000個、総計で約136,000個にも達するので、電子計算機で集計し、それぞれの相関関係をしらべ、有意性のものについて、ここに報告することにした。

## 1. 測定装置

測定対象物質は、一酸化炭素、二酸化イオウ、一酸化窒素、二酸化窒素および浮遊粉じんで、これにもちいた連続測定記録計は前報の通りである<sup>2)</sup>。

なお、二酸化イオウの測定には導電率法を用いたが、この方法は大気中より採取した電解質を、すべて測定してしまうが、従来の経験から、二酸化イオウが大部分をしめていることが感ぜられるので、一応導電率法による測光値をもって、二酸化イオウとした。

## 2. 測定地点

前報<sup>2)</sup>における霞ヶ関、板橋の2地点の外に、新測定地点として新宿を加えた。その理由は以下のようなである。新宿は最近副都心として発展しつつあり、また多くの映画館、劇場を含む一大娯楽街として、さらに中心部に国道20号線、青梅街道が走り交通も激しく、自動車排気ガスによる大気汚染の著しいと考えられる地域である。工業地帯からの距離についてみると、京浜工業地帯からの中心地川崎地区が南方22km、城北方面の工業地帯が北方8kmとなっている。霞ヶ関に比較すると、京浜工業地帯への距離は両者とも大きな差はないが、東京湾よりの距離は霞ヶ関が約2kmであるのに対して新宿では約8kmであることからして、京浜工業地帯に原因する汚染の影響は新宿ではあまりないものとみなされよう。

なお、新宿の交通量は道路の関係で未測定のため、交通量-汚染物の関係は明示できなかった。しかし、他の2地点の測定結果から十分な相関関係が推定されたので、2地点同様に各汚染物間の相関関係について調査した。

## 3. 各汚染物間の相関関係

### i) 一酸化炭素と二酸化イオウについて

一般に交通量の多い都市における一酸化炭素の主たる発生源は自動車排気ガスである。前報<sup>2)</sup>の測定結果で、交通量がほとんどないときは、一酸化炭素は0 ppmであるが、二酸化イオウは同一条件で霞ヶ関で4.3 ppm、板橋で0.7 ppmであった。これは発生源が自動車以外によるもので、主に工業地帯で発生した二酸化イオウであり、広い地域に分布している<sup>3)</sup>と考えられる。都心部においてはこの影響を無視するこ

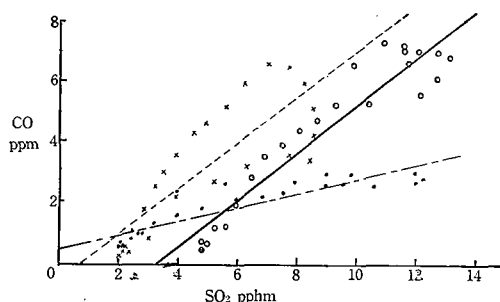


Fig. 1. Correlation of concentrations between carbon monoxide and sulfur dioxide in atmospheres in Tokyo (1964)

Basic equations for the correlation are the following:

$$\left. \begin{array}{l} \text{at Kasumigaseki } (\bigcirc), \\ y = 0.7766x - 2.576 \\ r = 0.932 \end{array} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{at Itabashi } (\bullet), \\ y = 0.2252x + 0.459 \\ r = 0.934 \end{array} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{at Shinjuku } (\times), \\ y = 0.7410x - 0.378 \\ r = 0.843 \end{array} \right\} \quad (3)$$

$y$ : Concentration of CO (ppm).

$x$ : Concentration of  $\text{SO}_2$  (pphm).

$r$ : Correlation coefficient.



とはできない。測定地点においても工業地帯からの二酸化イオウと、自動車に由来する二酸化イオウが共存するものとおもわれる。

上記の汚染原因を考慮の上、一酸化炭素と二酸化イオウについての相関関係を求めた。3地点における相関図を Fig. 1 に示す。なお、相関図のスポットの全数を書き入れることは不可能なので、時間平均値を代表値として記入した。以下相関図については同様である。

図より計算上一酸化炭素が 0 ppm のとき、二酸化イオウは霞ヶ関で 3.3 pphm、新宿で 0.6 pphm、一方板橋では二酸化イオウが 0 pphm のとき、一酸化炭素が 0.6 ppm となっている。

最小二乗法によって求められた両者の関係を表わす式 (1), (2), (3) について検討してみると、(2) の  $x$  項が他の式よりきわめて小さいのは、一酸化炭素濃度が低いことに原因する。なお、(1)~(3) 式の相関係数はいずれも 0.9 前後で、 $\alpha = 0.01$  でも充分有意性を認めることができる。

## ii) 一酸化炭素と窒素酸化物について

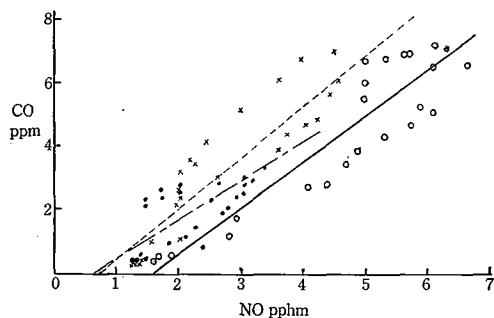


Fig. 2. Correlation of concentrations between carbon monoxide and nitrogen monoxide in atmospheres in Tokyo (1964)

Basic equations for the correlation are the following:

$$\begin{aligned} \text{at Kasumigaseki } (\bigcirc), \\ y = 1.4649x - 2.375 \\ r = 0.943 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{at Itabashi } (\bullet), \\ y = 1.3609x - 0.937 \\ r = 0.781 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{at Shinjuku } (\times), \\ y = 1.6154x - 1.129 \\ r = 0.819 \end{aligned} \quad (6)$$

$y$ : Concentration of CO (ppm).  
 $x$ : Concentration of NO (pphm).  
 $r$ : Correlation coefficient.

次に一酸化炭素と窒素酸化物についての関係を検討した。

### a) 一酸化窒素

一酸化窒素は自動車排気ガス中に含まれているので、交通量とは相関関係があった<sup>2)</sup>。このような理由から両者の関係を検討した。Fig. 2 に一酸化炭素と一酸化窒素の相関図と、計算によって求めた式を示した。図から明らかなように、計算上では、一酸化炭素が 0 ppm のとき、一酸化窒素が霞ヶ関で 1.6 pphm、板橋で 0.7 pphm、新宿で 0.8 pphm が存在することになる。実験においても、午前 3 時~4 時の交通量の少いとき、一酸化炭素は 0 ppm であるのに、一酸化窒素は霞ヶ関で 2.1 pphm、板橋、新宿では 0.8 pphm であった。

またこれらの関係式 (4), (5), (6) の  $x$  項はいずれも近似しているが、3 地点とも濃度が高くなるにつれて、異った傾向をしめしている。

### b) 二酸化窒素

二酸化窒素は一酸化窒素にくらべて、一般に濃度が薄く、3 地点においては一酸化窒素の 1/2~1/3 であり、また特に一酸化窒素と異なる点は時間的変動が比較

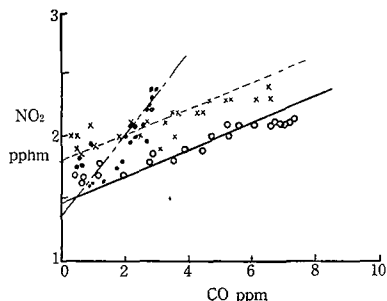


Fig. 3. Correlation of concentrations between nitrogen dioxide and carbon monoxide in atmospheres in Tokyo (1964)

Basic equations for the correlation are the following:

$$\begin{aligned} \text{at Kasumigaseki } (\bigcirc), \\ y = 0.1014x + 1.500 \\ r = 0.452 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{at Itabashi } (\bullet), \\ y = 0.3233x + 1.357 \\ r = 0.101 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{at Shinjuku } (\times), \\ y = 0.0984x + 1.793 \\ r = 0.387 \end{aligned} \quad (9)$$

$y$ : Concentration of NO<sub>2</sub> (pphm).  
 $x$ : Concentration of CO (ppm).  
 $r$ : Correlation coefficient.

的少いことである<sup>1-2)</sup>。一酸化炭素と二酸化窒素の相関図と、それを表す式 (7), (8), (9) を Fig. 3 に示す。

最小二乗法によって求めた式から、霞ヶ関と新宿の  $x$  項はどちらも約 0.1 で、一酸化炭素に対する二酸化窒素の増加の割合は同じ傾向である。板橋の  $x$  項は約 0.3 で、前の 2 地点と比較して一酸化炭素の濃度が低く、それに対応する二酸化窒素の濃度が高くなっているために、一酸化炭素の増加に対し、二酸化窒素は急激に増加していることを示している。この外に、一酸化炭素と二酸化窒素の濃度の変化のバラツキが多いため、霞ヶ関、新宿の相関係数が約 0.4 を示すのに、0.1 となっている。

### iii) 一酸化炭素と浮遊粉じんについて

一酸化炭素は、交通量と高度の相関関係にあるが、浮遊粉じんは自動車の影響ばかりでなく、汚染の分布はむしろ地形や気象条件によって左右されることが多い。われわれの長期間にわたる実験によると、自動車の影響を含めて社会活動の活発になる朝から次第に、汚染量は増加している。同時にまた、太陽の輻射による地表面の温度上昇によって、大気が拡散し、その結果浮遊粉じんは急激に増加する。ついで正午から午後 2 時頃にかけて、一時大気が安定するので、それに伴って浮遊粉じんも一時的に減少し、やがて夕方から夜にかけて浮遊粉じんは、再び増加し明方の 3 時～4 時に最低値をしめす。このような傾向を示すので交通量との相関はなく<sup>1-2)</sup>、本研究でも一酸化炭素と浮遊粉じんの相関はほとんどみられなかったが、3 地点における傾向がいずれも類似し、Fig. 4 のように 8 の字を描いているのは興味あることである。このことについては今後検討の余地を残している。

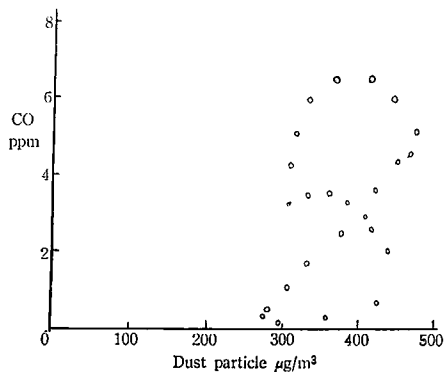


Fig. 4. Correlation of concentrations between carbon monoxide and dust particle in atmospheres, measuring at Itabashi in Tokyo (1964)

### iv) 二酸化イオウと窒素酸化物について

#### a) 一酸化窒素

二酸化イオウと一酸化窒素については、相関関係がみられなかった。

#### b) 二酸化窒素

二酸化窒素は前記のように時間的変動も少いため、それらの間に顕著な相関はみられなかった。これらは Fig. 5 に示す通りである。この図より、二酸化イオウの増加に伴ない、二酸化窒素も僅かな範囲ではあるが、増加していることが判る。

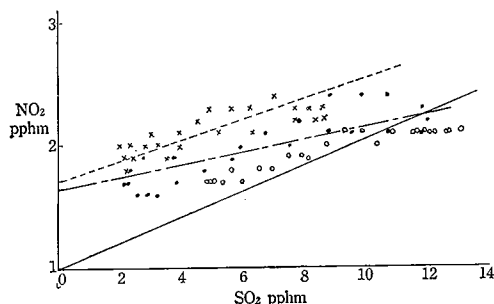


Fig. 5. Correlation of concentrations between nitrogen dioxide and sulfur dioxide in atmospheres in Tokyo (1964)

Basic equations for the correlation are the following:

at Kasumigaseki ( $\circ$ ),

$$\left. \begin{aligned} y &= 0.1019x + 1.531 \\ r &= 0.171 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

at Itabashi ( $\bullet$ ),

$$\left. \begin{aligned} y &= 0.0489x + 1.662 \\ r &= 0.063 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

at Shinjuku ( $\times$ ),

$$\left. \begin{aligned} y &= 0.0793x + 1.724 \\ r &= 0.113 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$y$ : Concentration of  $\text{NO}_2$  (ppm).

$x$ : Concentration of  $\text{SO}_2$  (ppm).

$r$ : Correlation coefficient.

### v) 二酸化イオウと浮遊粉じんについて

iii) 項と同様の理由から相関はみられなかった。しかし 3 地点とも傾向は非常によく似ており、いずれも逆の“く”の字を描くパターンで示された。霞ヶ関において二酸化イオウが 12 ppm のとき浮遊粉じんは最高値を示し、また新宿、板橋においても、6~7 ppm の時に最高値を示している。このことは、浮遊粉じんが最高値の時、二酸化イオウは全測定値のほぼ中央値を示すので、これらの関係についてはさらに検討の余

地がある。(Fig. 6)

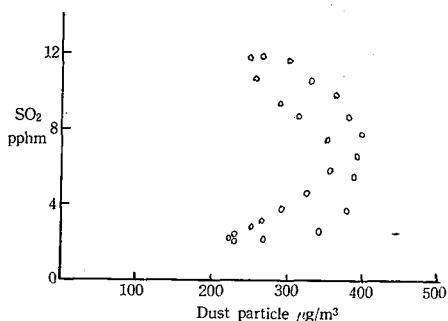


Fig. 6. Correlation of concentrations between sulfur dioxide and dust particle in atmosphere, measuring at Itabashi in Tokyo (1964)

#### vi) 一酸化窒素と二酸化窒素について

自動車から排出された時の窒素酸化物は、ほとんど一酸化窒素<sup>4)</sup>と考えられる。この一酸化窒素は大気中において酸化されて、二酸化窒素になるが、濃度、地形、共存物質および気象条件などの影響をうけると考えられるので、測定3地点においてこの反応は一よう

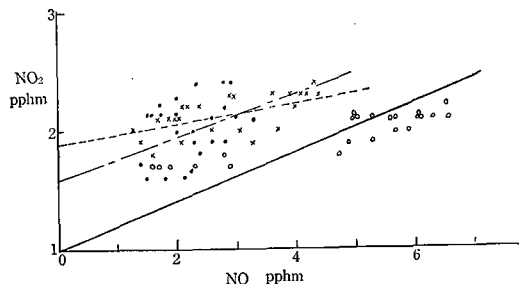


Fig. 7. Correlation of concentrations between nitrogen dioxide and nitrogen monoxide in atmospheres in Tokyo (1964)

Basic equations for the correlation are the following:

at Kasumigaseki ( $\circ$ ),

$$\left. \begin{aligned} y &= 0.2049x + 0.998 \\ r &= 0.187 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

at Itabashi ( $\bullet$ ),

$$\left. \begin{aligned} y &= 0.1804x + 1.602 \\ r &= 0.035 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

at Shinjuku ( $\times$ ),

$$\left. \begin{aligned} y &= 0.0809x + 1.894 \\ r &= 0.046 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

$y$ : Concentration of  $\text{NO}_2$  (pphm).

$x$ : Concentration of  $\text{NO}$  (pphm).

$r$ : Correlation coefficient.

な割合では進行しないと考えられる。このため3地点の相関関係は、僅かに霞ヶ関において低く認められただけであった。両者の相関図とそれを表す式 (13), (14), (15) を Fig. 7 に示す。

## 5. 考 察

大気中に存在する汚染物の相関関係について、つぎのようなことが認められた。

1) 一酸化炭素と二酸化イオウの相関関係は、都内3地点で0.9前後の高度の相関係数があった。

一酸化炭素については、霞ヶ関と新宿では混雑の激しい交差点があって、多数の車がアイドリング、加速の状態にあるので、多量の一酸化炭素が大気中に放出され、局地的な汚染を示している。同様な理由で二酸化イオウも多いものとおもわれる。一方板橋は国道17号線に沿った場所で、車も順調に流れており、走行状態は良好で前記2地点よりも、いづれも少い。これに加えて地形、局地的気象条件も考慮すべきであろう。Fig. 1のように、霞ヶ関と新宿では、計算上では常に二酸化イオウが存在し、板橋でも一酸化炭素が0.5 ppmのとき、二酸化イオウが2 pphm存在していることが実証される。したがって一酸化炭素と有意の相関関係にある二酸化イオウは、自動車排気ガスによる汚染の指標ともいえるべき一酸化炭素<sup>2)</sup>と同一視すべきではないと思う。

2) 一酸化炭素と一酸化窒素については、どちらも自動車排気ガス中に多くみられ、3地点とも0.7~0.9の有意の相関関係にあったが、二次的に形成されると考えられる二酸化窒素と、一酸化炭素との相関係数は0.1~0.4と低く、特に板橋では関連は認められなかった。

二酸化窒素と二酸化イオウについての相関係数は非常に低く、0.06~0.1であった。

このように汚染物間の相関関係は、都内3地点においては、自動車排気ガスに直接起因するところのものについて高度の相関が認められたが、二次的に形成されるものについては、その生成反応の進行にともなう種々の因子の影響を受けるため、一般に相関係数が非常に低いか、全く認められない場合もある。

3) 浮遊粉じんなど、発生や増減に影響ある因子が自動車よりも、他の因子の影響の方が大きい場合は、別の汚染物との間に相関はみられなかった。

4) 有意の相関関係を示した汚染物については、本実験で得た式を応用して、現在の測定条件で同一地点における今後の汚染の推移を予知することが可能である。

5) 大氣中に存在する主な汚染物の相関関係は、汚染物の濃度、発生源の種類、規模、状態、地形ならびに局地的気象条件などによって影響を受けるため、本実験で得た関係を、そのまま別の地点にあてはめることは不適当である。この点については、目下検討中である。

## 文 献

1) 厚生省公害課, 国立衛生試験所: 東京都内 3 カ

所大気汚染測定網結果の概要, p. 2 (1964).

- 2) 外村正治, 山手 昇, 辻 楠雄: 衛生化学 **13**, 206 (1967).
- 3) 小林義隆, 阿部竜之, 竹野 博, 菅野三郎, 福井昭三, 内藤昭治: 分析化学, **12**, 1057 (1963).
- 4) 東京都公害部: 東京都大気汚染調査の概要, p. 168 (1966).

## メタノール中毒の実験的研究 (第 4 報)

### $^{14}\text{C}$ メタノールを投与したウサギの肝アセトン 乾燥粉末の分画の放射能 (1)

長 沢 佳 熊・竹 中 祐 典

#### *Experimental Study of Methanol Poisoning. IV Radioactivities in Fractions of Acetone Dried Liver Derived from $^{14}\text{C}$ Methanol Administered Rabbit (1)*

Kakuma NAGASAWA and Yusuke TAKENAKA

Acetone dried livers of rabbits which had been killed 5 hours after of intravenous injection of 20 %  $^{14}\text{C}$  methanol (0.3 ml/kg) were extracted with acid water (pH 3), and the extract was separated in seven fractions as shown in Fig. 1. The pH 3 soluble fraction (1) was the most radioactive, being found about 50 % of original radioactivity.

When this fraction was adjusted to pH 5, a little precipitate occurred, and the most radioactivity remained in the supernatant.

The supernatant was concentrated under reduced pressure and in the concentrate about 21 % of the original radioactivity was found. After the concentrate was run through gel filtration using Sephadex G 50 Fine, G 25 Fine and G 10, the most radioactivity was found in the fraction of 700~5,000 of molecular weight.

Bound compounds of a part of methanol metabolites seemed to be in this fraction.

(Received May 31, 1967)

著者らは前報<sup>1)</sup>で、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分布とその消長について報告した。今回は、放射性メタノールをウサギに静脈注射して5時間後にとりだした肝のアセトン乾燥粉末の分画の放射能について報告する。

## 実験方法

1. 肝アセトン乾燥粉末: 20 %  $^{14}\text{C}$  メタノール/生理食塩液 0.3 ml (約 168,000 cpm)/kg をウサギ耳静脈に注射し, 5 時間後に静脈内空気注入によってウサギを殺して肝をとりだす。肝は生理食塩液を灌流して血液を除いたのち約 8 倍量のアセトンを加えて乾燥

粉末とする。

2. 酢酸々性水による肝アセトン乾燥粉末の抽出と分画: 1 の肝アセトン乾燥粉末に約 30 倍量の酢酸々性水 (pH 3) を加え, 氷室で一昼夜かきまぜながら可溶性部分を抽出し, Fig. 1 のように分画する。

3. ゲルろ過による分画: Fig. 1 で最終的に得られる減圧濃縮液 (7) を pH 8 とし, その 2 ml を Sephadex G 50 Fine (カラム 0.9×100 cm, 流速 0.38 ml/min, 室温 30°C, 流入液 0.05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) でろ過し, 放射能を含む分画を凍結乾燥後少量の 0.05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  にとかしてさらに Sephadex G 25 Fine および G 10 (条件は G 50 と同じ) でろ過する。

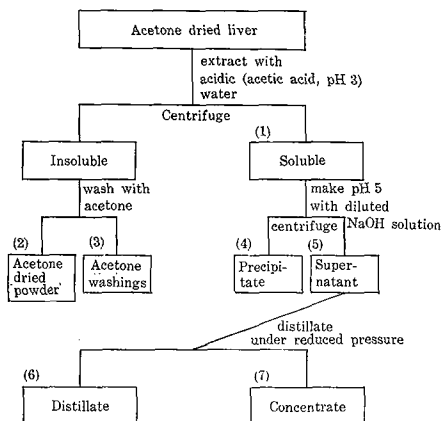


Fig. 1. Extraction and fractionation of acetone dried liver derived 5 hours after injection from rabbit which had been administered intravenously 20%  $^{14}\text{C}$  methanol in saline

4. 放射能の計測: 肝アセトン乾燥粉末および各分画の放射能は Tye ら<sup>2)</sup>の  $^{14}\text{C}$  の液体シンチレーションによる計数法によって, 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計測した。

結果: 肝アセトン乾燥粉末を酢酸々性水 (pH 2) で抽出し, 以上のように操作したときの各分画の放射能を Table 1 に示す。

酢酸々性水 (pH 3) で抽出した可溶性部分 (1) には, 用いた乾燥粉末の約 50 % の放射能を認めた。この可溶性部分を pH 5 として遠心分離し, 沈殿 (4) を除くと上澄み (5) に大部分の放射能を認める。しかし, この上澄みを  $40^\circ\text{C}$  で減圧濃縮すると濃縮液 (7) 中の放射能は乾燥粉末の約 21 % に減じ, 1 例の実験

では留液 (6) 中に減少分の放射能を認めた。

この濃縮液 (7) を Sephadex G 50 Fine でろ過し, Lowry 法により発色させ波長  $750\text{ m}\mu$  における吸光度を測定すると 2 つの主要な部分 (G 50-Fr I, Fr II) に分かれ, 放射能は Fr I に濃縮液の約 7 %, Fr II に約 57 % 認められ, それ以外の部分には認められなかった。この G 50-Fr II を凍結乾燥後, Sephadex G 25 Fine でろ過すると同じく 2 部分 (G 25-Fr I, Fr II) に分かれ, 用いた試料の 50 % の放射能がその Fr II のみにみられた。別に, G 50-Fr II の凍結乾燥試料を Sephadex G 10 でろ過すると 2 部分 (G 10-Fr I, Fr II) に分かれたが, 用いた試料の 70 % の放射能がその Fr I のみにみられた。この G 10-Fr I を凍結乾燥して再び Sephadex G 25 Fine でろ過し, Lowry 法により発色させ波長  $750\text{ m}\mu$  における吸光度の測定で求めた分画は 1 つ得られたのみで, 用いた試料の放射能は全くその部分にみられた。この部分の Kd 値は約 0.6 であった (Fig. 2, 3, 4, 5 および Table

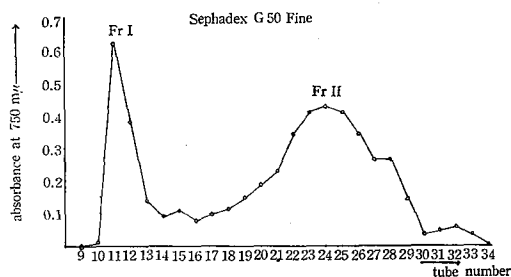


Fig. 2. Gel filtration diagram of fraction (7) in Fig. 1

Column:  $9 \times 1000\text{ mm}$ , Sephadex G 50 Fine  
Medium solution:  $0.05\text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , pH 7.85.

Table 1. Distribution of radioactivities in each fraction of Fig. 1

Fractions in Fig. 1	Experiment I		Experiment II	
	cpm*	%**	cpm*	%**
Acetone dried powder	1000		700	
(1) Soluble	400	40	390	55
(2) Insoluble	90	9	—	
(3) Acetone washings	0		0	
(4) Precipitate	3.5	0.4	16	2.3
(5) Supernatant	408	41	300	47
(6) Distillate	190	19	0	
(7) Concentrate	210	21	146	21

\* cpm per g. of acetone dried powder

\*\*  $(\text{cpm of each fraction})/(\text{cpm of acetone dried powder}) \times 100$

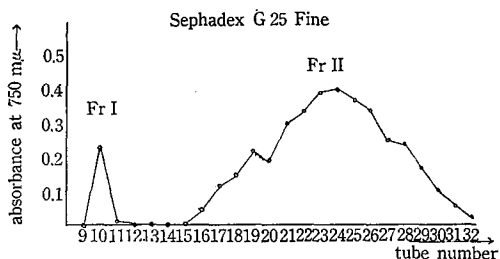


Fig. 3. Gel filtration diagram of G 50 Fr II in Fig. 2

Column:  $9 \times 1000$  mm, Sephadex G 25 Fine  
Medium solution:  $0.05$  M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , pH 7.85.

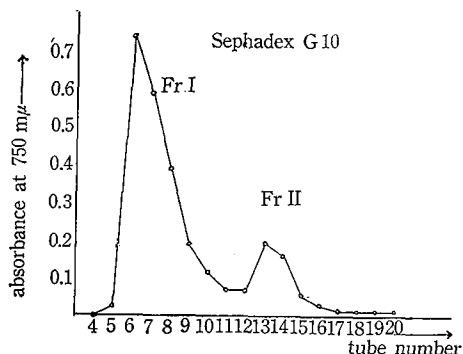


Fig. 4. Gel filtration diagram of G 50 Fr II in Fig. 2

Column:  $9 \times 1000$  mm, Sephadex G 10.  
Medium Solution:  $0.05$  M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , pH 7.85.

(2 参照).

### 考 察

前報の実験で、 $^{14}\text{C}$  メタノールを投与したウサギの 5 時間後の肝のアセトン乾燥粉末にはかなりの放射能があることを認め、今回はその粉末の抽出、分画およ

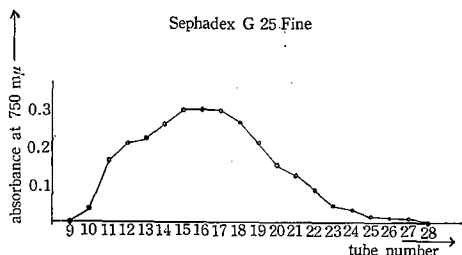


Fig. 5. Gel filtration diagram of G 10 Fr I in Fig. 4

Column:  $9 \times 1000$  mm, Sephadex G 25 Fine.  
Medium solution:  $0.05$  M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , pH 7.85.

びその分画の放射能の計測をおこなった。

肝アセトン乾燥粉末を pH 3 の酸性水で抽出すると、粉末の放射能の約 50 % が可溶性部にみられ、1 例の実験では約 9 % が不溶性部にみられた。この pH 3 可溶性部を pH 5 にすると若干の沈殿を生ずるが、これを遠心分離するとその放射能はほとんど上澄みにとどまる。この上澄みを Sephadex 分画の試料とするため減圧濃縮したところ、濃縮液の放射能は上澄みの約 50 % に減じたが、1 例の実験ではこの約 50 % が留液にみられた。濃縮の過程で一部が揮散性のものになったとも考えられるが、留液については今後の検討にゆずった。

濃縮液を Sephadex G 50 Fine でろ過し、Lowry 法により発色させ波長  $750 \text{ m}\mu$  における吸光度を測定すると 2 部分に分かれ、放射能は遅れてろ過される部分に試料の約 57 % がみられた。この部分の分子量を推定するため、凍結乾燥後 Sephadex G 25 Fine および G 10 でろ過し、波長  $750 \text{ m}\mu$  における吸光度を測定するとそれぞれ 2 部分に分かれ、G 25 では、おそいろ過部分に凍結乾燥試料の約 50 %、G 10 では、

Table 2. Radioactivities found in each fraction separated by gel filtration

Sephadex	cpm of sample	cpm of Fraction I	%	cpm of Fraction II	%
G 50 Fine	22	3	13.6	11	50
	22	1	4.5	10	45.5
	22	—	—	9	41
	20	2	10	18	90
mean	21	$1.5 \pm 1$	7	$12 \pm 3$	57
G 25 Fine	8	—	—	4	50
G 10	10	7	70	—	—
G 25 Fine	7	—	—	7	100

はいろ過部分に試料の約 70 % の放射能がみられた。G 10 で分けた放射能を含むろ過部分を再び G 25 Fine でろ過すると、750 m $\mu$  における吸光度によって求めた分画は 1 つで、放射能はこの部分に 100 % みられた。このときの Kd 値は約 0.6 であり、この部分の分子量は約 700~5000 と考えられる。

したがって、肝アセトン乾燥粉末中の放射能の約 50 % は pH 3 可溶性部に移行するが、その放射能は pH 5 で等電点沈でんするたんぱく部分にはなく、ゲルろ過による分画で分子量 700~5000 と考えられる部分に

5~10 % が認められた。メタノールの体内変化物質の一部は、この部分において結合していると考えられる。

## 文 献

- 1) 長沢佳熊, 竹中祐典, 高崎中央: 衛生試験, **84**, 35 (1966).
- 2) R. Tye, J. D. Engel: *Anal. Chem.*, **37**, 1255 (1965).

## *Escherichia coli* UKT-B の Lipopolysaccharide, その化学構造と発熱活性

金田 吉男・小川 義之・持田 研秀

### *Chemical and Pyrogenic Properties of Lipopolysaccharide from Escherichia coli UKT-B*

Yoshio KANEDA, Yoshiyuki OGAWA and Kenshū MOCHIDA

To elucidate the relationship between pyrogenicity and chemical structure of bacterial lipopolysaccharides, a lipopolysaccharide from *Escherichia coli* UKT-B was extracted, purified by three methods, and analysed.

The following results were obtained:

1. After purification, the pyrogenicity of lipopolysaccharide from *E. coli* UKT-B increased remarkably. Then it seemed likely a concomitant RNA was out of relation to pyrogenic activity.
2. The molecular weight of the lipopolysaccharide purified with DEAE-Sephadex A 25 was about 200,000. It would be assigned to "biologically active endotoxin particles" from *Salmonella enteritidis* S-795 named by Ribí *et al.* (1966), although the micellar size was somewhat smaller.
3. Polysaccharide portion of the purified lipopolysaccharide was in agreement with Ra type structure, which was proposed on *Salmonella* R antigens by Lüderitz *et al.* (1966).
4. Lipid A constitution also resembled those of previously known lipopolysaccharide in literature (Burton, and Carter, 1964).

(Received May 31, 1967)

細菌細胞壁より得られる発熱性物質 lipopolysaccharide (LPS) については、その発熱活性に必須の組成としてリン酸エステル<sup>1)</sup>、長鎖脂肪酸エステル<sup>1,2)</sup>が挙げられている。LPS は多糖体と脂質 (lipid A) との複合体であるが、トリクロル酢酸、温フェノールで抽出した粗 LPS は発熱性に関与しないと推定される核酸、蛋白を含み、これらの除去のためには超遠心分離法、エタノールからの再沈法、カチオン界面活性剤<sup>3)</sup>や塩化マグネシウム<sup>4)</sup>による分別沈でん法などがもちいられる。

活性を決定すると考えられる多糖体部分はグラム陰

性菌の場合、ヘプトースからなる core<sup>5)</sup> とグルコース、ガラクトースなどからなる side chain<sup>5)</sup> から構成されるといわれているが、多糖体として必要かつ充分な最小有効構造はいまだ不明である。

この多糖体と 2-keto-3-deoxyoctonic acid (KDO) をかいて結合している lipid A はミリスチン酸、 $\beta$ -ハイドロキシミリスチン酸、グルコサミンなどから構成されるが<sup>6)</sup>、その発熱活性に対する役割はもちろん構造自体もはっきりしていない。

本報においては、これらをあきらかにする手がかりとして *E. coli* UKT-B から抽出精製した LPS が発

熱活性物質の主体であることを示し、ついで、この精製 LPS を化学分析して発熱活性をもたらし多糖体の化学構造を推定し、さらに発熱活性を左右する因子としてミセル量の概念を導入すべきことを示した。

### 実験の部

**培養条件** 大阪大学微生物病研究所より分譲された *E. coli* UKT-B 変異株を供試した。

蒸留水にポリペプトン 1%, 酵母エキス 0.5%, 肉エキス 0.2% 塩化ナトリウム 0.3% を加え、pH 7.2 に調整した液体培地を 1 L づつフルフラスコにとり滅菌したのち、植菌し培養した。

37°, 18 時間培養後、3,000 r.p.m. 10 分間遠心分離して菌体を集め、これを生理食塩水、アセトンでそれぞれ 2 回洗浄して乾燥菌体を得た。

**LPS の抽出** Westphal 法によった。乾燥菌体 10 g を 350 ml の蒸留水 (65°) にけん濁し、350 ml の 90% フェノール (65°) を加え 10 分間攪拌したのち 4° まで冷やして水層を遠心分離し、菌体とフェノール層はふたたび上記の操作をくり返した。水層を集め蒸留水で 3 日間透析、減圧濃縮後 6 倍量のエタノールを加えて生ずる沈殿を遠心分離し、少量の蒸留水にとかして凍結乾燥した。この乾燥物を以下粗 LPS (crude LPS) という。

**粗 LPS の精製** 精製には次のような三種の方法をもちいた。

(1) Westphal らの cetavlon 法<sup>9)</sup>によった。1% 粗 LPS (0.5 M 塩化ナトリウム) に cetavlon/粗 LPS = 1.5:1 の量比まで 2% cetavlon (0.5 M 塩化ナトリウム) を加え、RNA-cetavlon 複合体が完全に沈下するまで蒸留水で希釈する。上澄を凍結乾燥し、0.5 M 塩化ナトリウムにとかして 10 倍量のエタノール中に注ぎ、以下常法どおり沈殿をとり、透析後凍結乾燥した。

(2) Osborn ら<sup>4)</sup>の塩化マグネシウム法をもちいた。0.8% 粗 LPS (0.05 M-tris-塩酸緩衝液、pH 7.2) に 0.020 M まで塩化マグネシウムを加え、生じた沈殿を 0.02 M-EDTA にとかし、0.001 M-EDTA、蒸留水で透析して凍結乾燥した。

(3) DEAE-Sephadex を利用した。粗 LPS をエタノールで処理し、RNA 含量を 30% として、その 1 g を DEAE-Sephadex A-25 (Cl-型) 10 g とともに 0.3 M-塩化ナトリウムにけん濁、室温で 10 分間よくふりまぜたのち吸引したろ液を透析、凍結乾燥した。

**ろ紙電気泳動と薄層クロマトグラフィー** KDO, ア

ミノ性化合物とヘプトースはろ紙電気泳動法により分析した。東洋科学製 C 型ろ紙電気泳動装置、東洋ろ紙 No. 50 をもちい、7~10 Volt/cm で泳動させた。KDO, アミノ性化合物の場合は、0.1 M ピリジン-酢酸緩衝液 (pH 5.3)、ヘプトースの場合は 0.025 M テトラホウ酸ナトリウムをもちいた。

ヘキソースの分析は 0.3 mm のシリカゲル G と 0.1 N-ホウ酸を含むシリカゲル G 薄層、展開溶媒は 60% イソプロパノール/酢酸エチル (35:65) と *n*-ブタノール/アセトン/水 (4:4:1)、上昇法、50° で 40 分間展開する薄層クロマトグラフィーによって行なった。

これらの実験に際して、試料の調製法はそれぞれにつき結果の項でのべた。

また同定には D-altrose から合成<sup>7)</sup>した L-glycero-D-mannoheptose, oxalacetic acid と D-arabinose を縮合<sup>8)</sup>させて得た 2-keto-3-deoxyoctonic acid をもちいた。

還元糖はアルカリ性硝酸銀で、KDO はチオバルビツール酸反応で、ヘプトースとヘキソースはアニスアルデヒド-硫酸によってそれぞれ検出した。

アミノ性化合物はニンヒドリン試薬によって、有機リンはモリブデン酸-過塩素酸試薬によってそれぞれ同定した。

### ガスクロマトグラフィーとそのほかの分析法

総窒素はマイクロデュマ法、また総リンは Fiske Subbarow 法によって定量した。ヘキソサミンは Ehrlich 試薬をもちいて<sup>9)</sup>、D-グルコース、D-ガラクトースは島津 GC-1 B 型ガスクロマト装置、充填剤は SE-52、カラム温度 179°, 水素炎検知器をもちいて面積法により、それぞれを定量した。またヘプトースはシステイン硫酸反応による 510 m $\mu$  の吸収、KDO はチオバルビツール酸反応<sup>10)</sup>による発色 24 時間後の 543 m $\mu$  の吸収を測定し定量にもちいた。

脂肪酸の定性定量は、試料をメチルエステル化し、2% ホスフェイトコーティング 20% DEGS カラム、カラム温度 180° の条件でガスクロマトグラフィーによって行なった。

**物理的性質** LPS 5 mg/(緩衝液 ml) につき日立分析用超遠心機をもちい、緩衝液は tris-EDTA (0.05 M-tris, 0.001 M-EDTA, pH 8.6) とピリジン酢酸 (ピリジン 50 ml, 酢酸 4 ml, 蒸留水で全量を 1,250 ml とする。pH 6.1) をもちいて分析した。

また日立チゼリウス電気泳動装置 (HT-B 型) で、LPS 5 mg/(リン酸緩衝液、pH 8.0, ml) を 14 mA, 105 volt, 35 分間泳動して純度検定を行なった。



**発熱性物質試験** 第七改正日本薬局方発熱性物質試験法に準拠して行ない、4 時間までの発熱曲線下の面積を 100 で除した値を Fever Index-4 (F.I.-4) とする方法<sup>11)</sup>にしたがって、粗 LPS と精製 LPS の発熱活性を比較した。

## 結 果

**精製法と発熱活性** 乾燥菌体 10 g から約 1 g の粗 LPS が得られ、精製するとき粗 LPS からの収量は (1) では 30%, (2) では 20%, (3) では 20% であった。それぞれで精製した LPS について、その RNA, 窒素, リンの含量ならびに F.I.-4 を測定し、また粗 LPS と比較した結果を Table 1 に示した。マイクロセルダール法による窒素の定量値はマイクロデューマ法による値の約 1/2 であった。

精製すると RNA がほとんど除かれることは窒素,

Table 1. Effect of purification with various methods on RNA, N, and P contents and pyrogenicity of lipopolysaccharide (LPS) from *E. coli* UKT-B

Treatment	Contents in LPS (%, w/w)			F.I. -4*
	RNA*	N*	P*	
Without purification (crude LPS)	65	—	—	25
With Centavlon	3	3.76	3.18	42
With MgCl <sub>2</sub>	4	6.22	4.08	52
With DEAE-Sephadex	0	2.35	2.70	41

\* Abbreviations: RNA, ribonucleic acid; N, nitrogen; P, phosphorus; F.I. -4, Fever Index-4<sup>11)</sup>

リンの含量でも裏付けされた。RNA の含量は 260 m $\mu$  の吸収によって定量した。

いずれの精製法によっても、発熱活性はそれぞれの 0.2  $\mu$ g/kg を家兎に静注したときの F.I.-4 値で約 2 倍増加していた。

DEAE-Sephadex によって精製した LPS を以下精製 LPS (purified LPS) という。

**精製 LPS** 精製 LPS についての超遠心分析の結果を Fig. 1 に示した。

ビリジーン-酢酸緩衝液溶液として、60,300 r.p.m. 1 時間で Fig. 1 (a) のごとく単一のピークを示すが、その 5 分後では、(b)、さらに 15 分後では (c) とあきらかに糖脂質に特有な界面の崩壊がみられ、tris-EDTA 緩衝液としても同様な現象がみられた。その沈降定数は 5.8 S' (ビリジーン-酢酸), 6.6 S' (tris-EDTA) であった。

またチゼリウス電気泳動を行なうと、原点に LPS のみかとどまり、陽極側に泳動される RNA に由来するピークは見出されなかった。超遠心分析で単一のピークを得、さらに化学分析 (Table 1) とチゼリウス電気泳動で RNA を含まないことが示されたので、一定の分子量かつ高純度の精製 LPS が得られたと考える。

**精製 LPS 組成成分の定性** 200 mg の精製 LPS に N-硫酸 5 ml を加え、沸とう水浴上 30 分間加水分解後、lipid を沈でんとしとり、オリゴ糖を含有する水層はひきつづいて 5 時間加水分解する。水層は硫酸化バリウムで中和し、硫酸バリウムを除き、5 ml の石油エーテルと *n*-ヘキサンで洗い凍結乾燥して糖分画を得た。

薄層クロマトグラフィーによってこの糖分画から D-グルコース、D-ガラクトースが検出され、ろ紙電

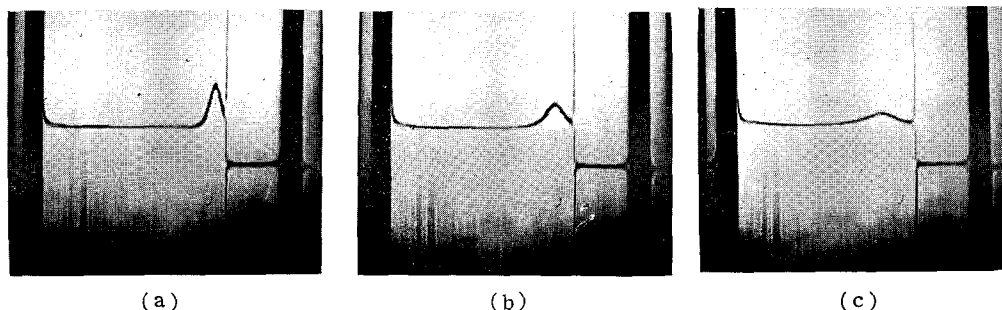


Fig. 1. Ultracentrifugal patterns of purified LPS

Analysis was performed by the Hitachi centrifuge at 60,300 r.p.m. LPS (5 mg/ml) was dissolved in pyridine-acetic acid buffer solution (pH 6.1).

(a): 1 hr. from start. (b) 5 min. from (a). (c): 15 min. from (a)

気泳動法によって L-グリセロ-D-マンノヘプトースの存在が確かめられた。前記の加水分解条件では、ラムノース、チペロース、フェーコースなどは検出できなかった。

10 mg の精製 LPS を 0.25 N-硫酸 10 ml で沸とう水浴上 25 分間加水分解した試料につき、9 volt/cm、3 時間ろ紙電気泳動して、ろ紙上に合成 KDO と一致するスポットを検出した。

沈でんとして得た lipid は水洗、凍結乾燥して 40 mg 得られ、これについて German Patent 1073150 の方法<sup>12)</sup>にしたがい、ギ酸エチルによって抽出した遊離脂肪酸分画 5 mg と lipid A が得られ、さらに lipid A を加水分解して脂肪酸分画 15 mg とアミノ性化合物の存在が推定される水層を得た。

水層をピリジン-酢酸緩衝液 (pH 5.3) をもちい、7 vol/cm で泳動させると、陰極側に速やかに泳動されるエタノールアミン、ついでグルコサンが認められ、原点のニンヒドリン陽性、還元糖反応陽性、有機リンを検出するスポットはグルコサミンモノリン酸塩と同定した。

乾燥ギ酸エチル抽出分画と lipid A の乾燥脂肪酸分画の脂肪酸組成をガスクロマトグラフィーで分析した結果を Table 2 に示した。

ギ酸エチル抽出分画と lipid A の構成脂肪酸はかわらないが、ミスチン酸と  $\beta$ -ヒドロキシミスチン酸の存在比のちがいに興味を持たれる。

Table 2. Fatty acid composition of residual lipid from acid-hydrolysed LPS

Fatty acids	Composition (% w/w, of total methyl ester)	
	ethyl formate extract	lipid A
Lauric acid	28.3	18.4
Myristic acid	34.4	20.5
$\beta$ -Hydroxy-myristic acid	25.4	37.8
Palmitic acid	13.5	5.9
Unknown	2.9	17.4

**精製 LPS 組成成分の定量** 精製 LPS を 4 時間 100°, N-硫酸で加水分解し、L-グリセロ-D-マンノヘプトースの定量を行なった。

また精製 LPS を 4 時間、100°, N-塩酸で加水分解し、窒素ガス気流中で減圧濃縮乾固後、水酸化カリウムデンケターで完全に塩酸を去った残渣につき、D-グルコース、D-ガラクトースの定量を行なった。

グルコサミンは 5 N-塩酸で 100°, 2 時間 (封管中)、

KDO は 0.25 N-硫酸で 100°, 25 分間それぞれ精製 LPS を加水分解して定量した。

結果を Table 3 に示した。

Table 3. Analysis of carbohydrate composition of purified LPS (% w/w, of the total purified LPS)

Heptose*	Glucose	Galactose	Glucosamine	KDO**
16.9	11.4	11.0	4.3	1.6

\* L-glycero-D-mannoheptose

\*\* 2-keto-3-deoxyoctonic acid

## 考 察

細菌細胞壁より LPS を抽出精製する際に遭遇する問題点として、夾雑してくる核酸を分離しにくいこと、またもちいる方法によって 20,000 から 750,000 にわたるミセルサイズの LPS が得られる (Ribi *et al.*<sup>13)</sup>, 1966) ことの二点が挙げられる。たとえば、温フェノール抽出法をもちいるとき DNA は容易に除かれるが、RNA は分離しにくく、RNA は発熱活性を有するという説が提出された。またミセルサイズについても、LPS のミセル量が大きいほど発熱活性が高いという説<sup>13)</sup>のあることから、軽視できない問題である。

本報で LPS の精製にもちいた陽イオン界面活性剤 Cetavlon は当然ミセルサイズを小さくすると考えられ、Osborn 法は、LPS のみを沈でんさせる塩化マグネシウムの至適濃度をきめにくいなどの難点を有するのに対して、DEAE-Sephadex 法は簡便な操作で高純度かつかなり大きなミセルサイズの LPS が得られるので、秀れた精製法といえよう。

DEAE-Sephadex 法によって得た精製 LPS の分子量は約 200,000 であって、Ribi ら<sup>13)</sup>の “biologically active endotoxin particle” のミセルサイズ (500,000 ~ 1,000,000) よりやや小さい。

しかしこの精製 LPS は、その 0.2  $\mu$ g/kg を家兎に静注するとき最高発熱 2° におよぶ典型的な二峰性発熱曲線をえがくところからすると、ミセル量の大きな精製 LPS が得られたとしても顕著な発熱活性の増加を示すとは思われない。Ribi らの説でいま一つの欠点と思われるのは、*in vitro* でみられるミセルサイズが生体内でも保たれるという前提のもとに組立てられ、発熱活性とミセルサイズの相関関係は、前提条件の確証がないと単なる現象的推論に止まることである。このことは Ribi らが実験にもちいたミセル崩壊剤 sodium deoxycholate 類似の化合物が生体内に存

在することからもいえる。

RNA が LPS の発熱メカニズムに関与しないことは, RNA を含まない精製 LPS が RNA 含量 65% の粗 LPS と比較して F.I.-4 値で約 2 倍の発熱活性を示したことから推定される。

精製 LPS の多糖体部分が R 型の core を有することは, ヘプトースと KDO の比がほぼ 10:1 (Table 3) であることが *E. coli* Rd 変異株についての報告<sup>14)</sup>と一致することから推定され, またグルコース, ガラクトースの分析値 (Table 3) を考慮に入れると, この精製 LPS はサルモネラ属菌から得た抗元多糖体について Lüderitz らが提案した Ra 型構造 (Fig. 2 に引用) を有すると思われる。

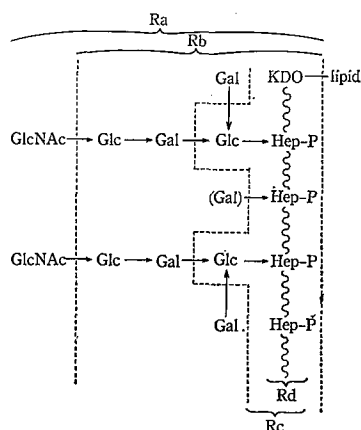


Fig. 2. Proposed structure of Ra lipopolysaccharide redrawn from O. Lüderitz, A.M. Staub and O. Westphal: *Biol. Rev.* 30, 192 (1966)

Glc : D-glucose  
Gal : D-galactose  
HeP-P : Heptose phosphate  
GlcNAc: N-acetylglucosamine

Table 2 のように *E. coli* UKT-B 株の lipid A は Burton<sup>15)</sup> の報告とよく一致した。

これらのことがらを総合して, 発熱活性を有する LPS の構造推定を試みる。

まず多糖体部分は, どのように小さくとも, グラム陰性菌がみられる Rd (Fig. 2) 類似の構造が必要であろう。Ra 型の core を有すれば充分である。血清学的特異性をもたらすチペロースなどの糖の存在は不要と考えられる。

また lipid A は, グリセリンとリン酸 (Westphal, Lüderitz<sup>16)</sup>, 1954) を構成成分として有し, さらにエタノールアミン, グルコサミン, 脂肪酸を含有することから, phosphatidylethanolamine 類似の構造を有

するのではないと思われるが, その構成脂肪酸は C<sub>12</sub>~C<sub>18</sub> のものであれば充分で, 不飽和脂肪酸の必要はないと考えられる。

以上をまとめると, 前述の条件をみたす多糖体と lipid A がモル比でほぼ 10:1 で複合体を形成し, このものが界面活性剤の場合とおなじ概念の親水基-疎水基バランスを有する単量体として存在し, さらに (複合単量体)<sub>100</sub> 前後のミセルサイズをとるとき, LPS はもっとも高い発熱活性を示すと思われる。

最後に, 本研究を行なうにあたり御指導御鞭撻たまわった板井孝信支所長, 山口孝前支所長, 河内敬朝薬品部長, 加納晴三郎細菌薬理部長に厚く感謝します。

本研究の一部は第 23 回薬学大会で報告した。

## 文 献

- 1) K. Fukushi, R.L. Anacker, W.T. Haskins, M. Landy, K.C. Milner and E. Ribí: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 115, 133 (1965).
- 2) O. Lüderitz, A.M. Staub, O. Westphal: *Biol. Rev.*, 30, 192 (1966).
- 3) O. Westphal, K. Jann: In R.L. Wistler (ed), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 5, p. 83 (1965), Academic Press, New York.
- 4) M.J. Osborn, S.M. Rosen, L. Rothfield, B. L. Horecker: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 48, 1832 (1962).
- 5) O. Lüderitz, I. Beckman, O. Westphal: *Biochem. Z.*, 339, 416 (1964).
- 6) A. Nowotny: *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 501 (1961).
- 7) R.L. Hulyalkar, J.K.N. Jones, M.B. Perry: *Can. J. Chem.*, 47, 1490 (1963).
- 8) M.A. Ghalambor, E.M. Levine, and E.C. Heath: *J. Biol. Chem.*, 247, 3207 (1966).
- 9) C.J.L. Rondle, W.T.J. Morgan: *Biochem. J.*, 61, 586 (1955).
- 10) A. Weissbach, J. Hurwitz: *J. Biol. Chem.*, 234, 705 (1959).
- 11) S. Kanoh, H. Kawasaki, M. Yoshida, T. Kobayashi, S. Ogawa: *Folia Pharmacol. Japan*, 62, 135 (1966).
- 12) Wander Forschungsinstitut: *German Patent*, 1073150 (1960).
- 13) E. Ribí, R.L. Anacker, R. Brown, W.T.

- Haskins, B. Malmgran, K. C. Milner, J. A. Rudback: *J. Bacteriol.*, **92**, 1493 (1966).
- 14) Y. Kuriki, K. Kurahashi: *Biochemistry (Tokyo)*, **58**, 308 (1955).
- 15) A. J. Burton, H. E. Carter: *Biochemistry*, **3**, 411 (1964).
- 16) O. Westphal, O. Lüderitz: *Angew. Chem.*, **66**, 407 (1964).

## ヒゴタイの試作栽培とエヒノプシンの単離

川谷 豊彦・大野 忠郎・兼松 明子

### *Trial Cultivation of Echinops setifer ILJIN and the Isolation of Echinopsine*

Toyohiko KAWATANI, Tadarō OHNO and Akiko KANEMATSU

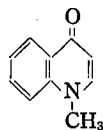
Trial cultivation of *Echinops setifer* ILJIN, the sole species of the genus growing wild in Japan, was carried out at Kasukabe Experiment Station of Medicinal Plants during a period from 1963 to 1967, with a view to introducing the plant into floriculture and examining the presence of echinopsine in the seeds.

1. Sowing is suitable in the spring and the flowering occurs in the second year growth.
2. The weight of 1,000 grains of seed was 25.12 g, being far heavier than that of *E. ritro*, 12.59 g.
3. The seed yield per plant was 15.40~45.40 g, being far greater than that of *E. ritro*, 0.04~18.02 g.
4. The echinopsine content in the seed was found to be about 1.5~1.8 %, comparing favorably with that in *E. ritro*.
5. It has been determined for the first time that the chromosome numbers of *E. setifer* and *E. ritro* are both  $2n = 32$ .
6. It has been confirmed that *E. setifer* is easy to cultivate not only as a floricultural plant but also as an excellent source of echinopsine.

(Received May 31, 1967)

ヒゴタイ *Echinops setifer* ILJIN は本邦愛知以西の中国、四国、九州に分布する\*1きわめて稀産のキク科植物で、一名ルリヒゴタイと呼ばれるように径 5 cm に及ぶ球形のり色の頭状花をつけて秋の高原を飾る美しい多年生草本であって、園芸価値のはなはだ高い植物の一つである\*2。その含有成分についての報告はまだみられないようである。

近年、ソ連で同属植物 *E. ritro* L.\*3, *E. sphaerocephalus* L.\*4 の果実(種子)中のアルカロイド成分の検索\*4)と生理作用の研究\*5)が行なわれ、



(I)

Echinopsine

含有アルカロイド echinopsine (1-methyl-4(1H)-quinolone) (I) がストリキニーネ、ブルシンに似た

\*1 朝鮮海峡の対島の北部(佐渡地方)、五島列島の宇久島、沖の島に分布し、九州本島では九重阿蘇の高原地方に自生し、阿蘇熔岩の流れた球摩盆地を経て、霧島山の山腹に及び、さらに鹿児島県の肝属半島に入って、国見山脈西部の原野にひろがっている<sup>1)</sup>。最近関東平野でも発見された<sup>2)</sup>。なおヒゴタイの語源について深津の研究がある<sup>3)</sup>。

\*2 近時、九州地方とくに九重、阿蘇地方のヒゴタイは旧暦のお盆にいわゆる盆花として墓前に供えるため、また切花として都会に売り飛ばされ乱獲がはなはだしく、ために植生は著しく減少しつつある。早く園芸化してこれを栽培し自然を保護したいものである。

\*3 和名ルリタマアザミまたはウラジロヒゴタイという。ソ連では、果実からとる echinopsine を目的として、原料として野生の採集だけでは間に合わず、栽培による方法がとられている。

\*4 和名セイタカヒゴタイという。ルリタマアザミとセイタカヒゴタイはともに球形で青藍色の美しい花をつけるので、本邦でも花壇、鉢植などに栽植され、また切花にされる。

生理作用をもち、毒性はよわく、ヒヨリンエステラーゼを抑制し、神経筋肉シナプスにおける興奮の伝導を容易ならしめることから、不全麻痺および全麻痺、神経叢炎、脊髄神経根炎に、また低血圧症などへの応用が報告された。

著者らはこれらの報告に注目し、本邦産唯一の *Echinops* 属植物ヒゴタイの園芸化を目的として試作を行なうとともに、含有アルカロイドの検索を試みた。

ヒゴタイは、元来満鮮系の植物で、昔朝鮮と陸続きであったころ共通に分布して、それが現在も残っているいわゆる残存植物であって、植物地理学上重要な植物である。1963年10月、川谷は霧島および阿蘇国立公園の自生地を調査し、飯田高原および城島高原で採集した種子を用いて試作を行ない、またルリタマアザミ、セイタカヒゴタイと相互に比較観察した。生育2年目(1965年)に初めて開花したので、この種子を材料として含有アルカロイドを検索した。その結果兼松により echinopsine 約 1.3~1.8% が確認された。

ヒゴタイは栽培容易であって、echinopsine 含量において前記2種に匹敵し、また稔実において前記2種よりはるかに優れ種子収量も多く種子そのものも大きいから、園芸植物としてだけでなく echinopsine 資源としてきわめて優秀であることがわかった。これらについて報告する。

本研究に対し終始激励を与えられた前所長刈米達夫博士に謹んで敬意を表し、また化学分析に関して懇篤な御指導を賜った生薬部長下村孟博士ならびに名取信策博士に感謝の意を表する。さらに echinopsine および echinopsine picrate の標品を分与された製薬研究部の神谷庄造博士、末吉祥子技官に感謝する。

### ヒゴタイ自生地の調査

阿蘇国立公園の飯田高原(大分県玖珠郡)1963年10月7日~10月8日調査。ヒゴタイの自生は同高原(海拔700~1,000m)のいづこにも見られるというわけではなく、局部的に集団をなしている。しかしてこの集団もヒゴタイ単一の群叢ではなく、トダシバ、ネザサ、ワラビ、マツムシソウ、サワヒヨドリ、オガルカヤ、ワレモコウ、ウメバチソウ、ヤマヤナギ、ハギ、アリノトウグサ、リンドウ、ツリガネニンジン、アソノコギリソウ、キスゲ、ハバヤマボクチなどの植生中に見られる。最も自生の多い場合でも数平方メートルに1本の程度である。

自生地は火山灰質土壌で、うつ閉度の低い、日当りのよい高燥な草原である。

なお採種の適期としては、9月下旬から10月上旬がよいと思われる。

霧島国立公園のエヒノ高原(宮崎県西諸県郡)1963年10月4日~10月5日の調査。自生を認めることができなかった。

## 実験材料

### 実験材料

ヒゴタイ *E. setifer* 1963年10月飯田高原吉部(よしぶ)および城島高原において採種したものである。

ルリタマアザミ *E. ritro* およびセイタカヒゴタイ *E. sphaerocephalus* は国内各地および種子交換によって外国から入手したものである。

## 実験方法

### I. 栽培の概要

**秋播** 国内および種子交換で得た外国産ヒゴタイ属植物\*5は1963年9月27日と同10月25日に、幅1mの短冊形の苗床を作り、条間15cm、1条に0.5g\*6を播種した。九州地方で採種した2系統のヒゴタイは同様にして10月25日播種した。9月27日播種したのは10月5日発芽始、同7日発芽そろいとなった。10月25日播種のは発芽始11月3~6日、発芽そろい11月9日であった。

**春播** 育苗場所と播種期を異にして育苗した。すなわちヒゴタイは温室(最低10°)と露地苗床に、ルリタマアザミはガラス室と露地苗床に分けて播種した。温室、ガラス室では木箱を用い、1箱に5gの種子を播種し、種子量の少ない外国より入手のものは直径30cmの植木鉢を用いた。播種期は温室およびガラス室は1964年2月20日、露地苗床は秋播のものと同様にして4月3日であった。またこの際その後外国より入手したものは鉢播として露地に播種した。

温室育苗のヒゴタイは発芽始3月6日、発芽そろい3月26~4月2日、ガラス室育苗のものは発芽始3月10~4月2日、発芽そろい4月1~15日であった。露地育苗のものは発芽始4月14~20日、発芽そろい4月16~23日であった。

**定植** 秋播のものは1964年4月20日、春播のものは同年5月15日および6月15日に条間66cmの高畦作りとして株間30cmに定植した。肥料は6月17日に化成肥料(N8, P8, K8)を10アール当り

\*5 セイタカヒゴタイは11月19日ガラス室の植木鉢に播種した。12月7日発芽。

\*6 本報でいう種子は厳密には表面の毛を除いたそう果というべきである。

33.8 kg を施した。

## II. 生育調査

生育第 1 年目 (1964 年) は 7 月 2 日に生育調査を行ない、その後 (9 月 30 日) 開花の有無を観察し、1965 年 3 月 9 日生存株数を調査した。

生育第 2 年目 (1965 年) にはルリタマアザミその他は 9 月 3 ~ 8 日、ヒゴタイは 9 月 27 ~ 29 日生育と結実状態について調査した。

生育第 3 年目 (1966 年) にはルリタマアザミその他は 9 月 5 日、ヒゴタイは 9 月 27 日生育と結実状態について調査した。

## III. 染色体数

TJIO & LEVAN (1950) 法によった。

## IV. Echinopsine の単離と同定

生育 2 年目 (1965 年) に至り開花結実したので、ヒゴタイおよびルリタマアザミのそれぞれ 1 系統 Ec-12 および Ec-14 の秋播、春播のおおのについて echinopsine<sup>6)</sup> の検索を行なった。

1. 抽出 種子のおおのについて 10~30 g をとり、エタノール 300 ml、10% 醋酸 10 ml を加え、3 hr 浸漬。ろ過し、エタノール留去。水約 70 ml を加え、*n*-ヘキサン 50 ml で 2 回洗う。*n*-ヘキサン層を濃縮し、T. L. C. を行なったが塩基性成分は認められず。水層は 30% 水酸化ナトリウム液でアルカリ性とし、クロロホルム約 40 ml で 3 回抽出。クロロホルム層を水洗し、クロロホルム留去。残査を粗アルカロイドとして秤量。

2. 薄層クロマトグラフィー (T. L. C.) 吸着剤: Kieselgel H (メルク製)、250  $\mu$ , 110°, 1 hr 乾燥。展開液: 醋酸エチル: エタノール (1: 1)。呈色試薬: ドラージェンドルフ試薬。

3. echinopsine の単離と同定 粗アルカロイドをベンゼンから再結晶。淡褐色結晶。mp 150~151°。echinopsine (文献値<sup>6)</sup> mp 152~153°) と混融、融点降下なく、IR 一致。

4. picrate の生成 echinopsine 78.4 mg をクロロホルム 1 ml にとかし、2% ピクリン酸-エタノール溶液を加えると黄色沈殿が生ずる。沈殿が生じなくなるまで加え (約 7 ml)、析出した沈殿をろ取。収量 112.15 mg。エタノールから再結晶、黄色結晶、mp 225°。echinopsine picrate (文献値<sup>6)</sup> mp 226°) と混融、融点降下なく、IR 一致。

## 実験結果および考察

### I. 生育

生育 1 年目、2 年目、3 年目の生育調査の結果はそ

れぞれ Table 1, 2, 3 のとおりである。

1. 生育 1 年目の生育概況 生育 1 年目は一般に開花せず、ルリタマアザミの秋播 (Ec-6, 7, 8) にごくわずかに開花が見られたに過ぎず<sup>\*7)</sup>、ヒゴタイは全然開花を認めなかった。

生育は初期のものを除いて一般に、種、系統、播種期、育苗場所によって差は認められなかった。秋播は春播に比べて著しく発芽が悪く、加えて越冬中枯死するものが多いので得苗数はきわめて少なくなる。したがって実際には春播するのがよいと思われる。

1 年株の越冬後の生存率は一般に良好であった。

2. 生育 2 年目の生育概況 萌芽の時期はルリタマアザミ 3 月上旬、ヒゴタイ 4 月上旬であった。ルリタマアザミ、セイタカヒゴタイは 7 月中旬から開花を始め、7 月 25 日から 30 日頃までが盛花期であった。これに対しヒゴタイは 8 月上旬から開花を始め、同月中旬から下旬にかけて盛花期となり、開花期はルリタマアザミに比し約 2~3 旬遅れる。開花株率は 3 種いずれもほとんど 100% であった。

生育 (草丈) は播種期、育苗の場所によって差異を認めなかった。ルリタマアザミの草丈は系統によって異なるものがあった。

1 株当りの頭花数および 1 株当りの結実頭花数は Ec-26 (ルリタマアザミの 1 系統) が多く、その他には差が認められなかった。

1 株当りの種子重および結実頭花率 (全頭花数に対する結実頭花数の割合、%) は、ヒゴタイ (15.40~45.40 g および 54.6~95.2%) がルリタマアザミ (0.04~18.02 g および 1.4~77.6%)、セイタカヒゴタイ (4.14 g および 32.0%) に優る傾向が認められた。ルリタマアザミのなかには (例えば Ec-18) 結実のきわめてわるいものがあった。

頭花の大きさ (横径、縦径、生重) はセイタカヒゴタイが最も大きく、ヒゴタイこれに次ぎ、ルリタマアザミが最も小さい。

1 頭花中の小花数は、ルリタマアザミは系統によっては他 2 種より少ないものがあるけれども、1 頭花中の総実種子数および種子重はヒゴタイが最も優れている傾向が認められた。

2 年株の越冬後の生存率はヒゴタイ約 60%、ルリタマアザミおよびセイタカヒゴタイはそれぞれ 90% および 100% であった。

生育 3 年目の生育概況 萌芽の時期、および開花の時期はともに生育 2 年目のものと大体同じであっ

\*7 開花株率、3.7%、結実したものは Ec-6 のみであった。

Table 1. Growth of Echinopses cultivated at Kasukabe (1964)  
(First year growth)

Strain No.	Name of Plant	Seed origin	Season of sowing	Place of sowing	No. of plants planted	Plant height 2/VIII (cm)	No. of leaves	No. of Pinnae of leaf	No. of plants having flowered	No. of plants bearing seeds	Plant overwintered (%) 1965 9/III
Ec-12	<i>E. setifer</i>	Kyushū, Handa	Autumn <sup>a)</sup>	Open air	231	26.5	5.0	6~12	0	0	89
Ec-13	"	Kyushū, Kijima	"	"	33	25.8	5.1	6~14	0	0	79
Ec-12	"	Kyushū, Handa	Spring <sup>b)</sup>	Green house	231	21.4	5.0		0	0	86
Ec-13	"	Kyushū, Kijima	"	"	66	21.2	5.4		0	0	77
Ec-12	"	Kyushū, Handa	Spring <sup>c)</sup>	Open air	33	14.6	3.9		0	0	82
Ec-13	"	Kyushū, Kijima	"	"	33	13.0	3.8		0	0	67
Ec- 2	<i>E. ritro</i>	Kaunas	Autumn <sup>d)</sup>	"	1	45.0	8.0	7	0	0	100
Ec- 6	"	Ōita Pref.	"	"	198	29.0	9.8	6~9	4	4	96
Ec- 7	"	Kyoto Univ.	"	"	9	41.4	12.8	6~9	2	0	100
Ec- 8	"	Takii Co.	"	"	12	36.8	12.0	4~7	2	0	92
Ec-14	"	Nagano Pref. (Mr. Mitsuishi)	Autumn <sup>a)</sup>	"	44	22.1	6.6	4~8	0	0	66
Ec-15	"	Nagano Pref. (Mr. Ninomiya)	"	"	33	34.0	9.6	5~6	0	0	100
Ec-18	"	Tallinn	"	"	7	20.6	5.4	6~8	0	0	86
Ec-21	<i>E. sphaerocephalus</i>	Rennes	Autumn <sup>e)</sup>	Glass house	5	28.6	5.2	8~10	0	0	100
Ec-22	<i>E. ritro</i>	Matsumoto City	Spring <sup>e)</sup>	Open air	13	24.1	3.3	6~7	0	0	100
Ec-24	"	Ashkhabad	"	"	2	1.0	3.0		0	0	0
Ec-25	"	Rostock	"	"	20	6.6	3.0	5~7	0	0	70
Ec-26	"	Prŭhonice	"	"	19	10.2	3.5	6~8	0	0	63
Ec- 6	"	Ōita Pref.	Spring <sup>b)</sup>	Glass house	33	17.1	5.5		0	0	100
Ec-14	"	Nagano Pref. (Mr. Mitsuishi)	"	"	33	22.9	5.8		0	0	100
Ec-15	"	Nagano Pref. (Mr. Ninomiya)	"	"	198	17.3	5.8		0	0	98
Ec-14	"	Nagano Pref. (Mr. Mitsuishi)	Spring <sup>c)</sup>	Open air	33	16.5	5.1		0	0	97
Ec-15	"	Nagano Pref. (Mr. Ninomiya)	"	"	99	16.2	5.6		0	0	94
Ec- 6	"	Ōita Pref.	"	"	33	13.9	5.3		0	0	94
Ec-22	"	Matsumoto City	"	"	17	15.8	2.5		0	0	65

a) Date of sowing: October 25, 1963    b) Feb. 20, 1964    c) April 3, 1964    d) Sept. 27, 1963    e) Nov. 19, 1963

Table 2. Growth and development, fructification of Echinopses cultivated at Kasukabe (1965) (Second year growth; Average of 5 plants examined; *E. ritro* and *E. sphaerocephalus*, harvested Sept. 3~8; *E. setifer*, harvested Sept. 27~29)

Strain No.	Name of plant	Seed origin	Season of sowing	Place of sowing	Plant height (cm)	No. of flower-heads per plant	No. of fertile flower-heads per plant	Seed yield per plant (g)	Fertile flower-heads (%)	Flowerhead (Average of 10 flowerheads)					
										Width (cm)	Height (cm)	Fresh weight (g)	No. of florets per flower-head	No. of seeds per flower-head	Weight of seeds per flower-head (g)
Ec-12	<i>E. setifer</i>	Kyushū, Handa	Autumn <sup>a)</sup>	Open air	196.0	10.8	10.2	38.00	95.2	3.9	4.0	7.5	193.0	96.7	4.65
Ec-13	"	" , Kijima	"	"	150.0	17.6	14.2	18.00	88.0	3.9	4.1	7.4	217.7	69.9	2.37
Ec-12	"	" , Handa	Spring <sup>b)</sup>	Green house	179.4	15.4	14.0	45.40	89.4	4.4	4.5	9.4	205.1	107.8	4.92
Ec-13	"	" , Kijima	"	"	175.0	16.0	8.8	19.00	54.6	3.9	3.9	8.1	206.3	82.9	3.05
Ec-12	"	" , Handa	Spring <sup>c)</sup>	Open air	155.0	8.2	8.2	29.20	84.2	4.2	4.4	11.0	220.1	112.0	5.85
Ec-13	"	" , Kijima	"	"	156.6	12.4	8.0	15.40	72.0	4.2	4.5	8.4	197.3	80.8	3.19
Ec-6	<i>E. ritro</i>	Oita Pref.	Autumn <sup>d)</sup>	"	101.8	37.4	9.4	3.78	23.8	3.6	3.6	2.5	152.7	19.7	0.28
Ec-7	"	Kyoto Univ.	"	"	119.0	23.2	6.8	2.08	33.6	3.6	3.3	3.8	181.4	23.8	0.47
Ec-8	"	Takii Co.	"	"	142.0	24.8	16.6	11.88	65.2	3.2	3.2	3.1	153.3	35.0	0.80
Ec-14	"	Nagano Pref.	Autumn <sup>a)</sup>	"	116.0	17.8	9.6	6.78	51.6	3.4	3.2	5.2	187.5	40.0	0.90
Ec-15	"	(Mr. Mitsuishi)	"	"	153.6	24.0	4.2	0.88	19.8	3.7	3.6	3.4	185.5	16.5	0.22
Ec-18	"	Nagano Pref.	"	"	128.2	12.6	0.2	0.04	1.4	4.1	4.0	6.7	229.5	0.7	0.02
Ec-21	<i>E. sphaerocephalus</i>	(Mr. Ninomiya)	"	"	169.0	10.4	5.6	4.14	32.0	4.7	4.9	12.6	233.9	26.4	0.95
Ec-22	<i>E. ritro</i>	Rennes	Autumn <sup>e)</sup>	Glass house									Unable to investigate		
Ec-25	"	Matsumoto City	Spring <sup>e)</sup>	Open air	148.6	12.8	4.0	0.62	49.6				"		
Ec-26	"	Rostock	"	"	141.4	8.2	1.2	1.20	7.6						
Ec-6	"	Práhonice	"	"	189.0	61.2	22.0	8.78	27.6	3.4	3.4	3.2	197.3	19.4	0.23
Ec-14	"	Oita Pref.	Spring <sup>b)</sup>	Glass house	120.4	29.4	13.2	3.70	49.0	3.5	3.6	2.3	137.8	19.0	0.33
Ec-15	"	Nagano Pref.	"	"	139.0	31.0	9.8	2.52	30.6	3.6	3.3	2.4	154.8	21.5	0.30
Ec-15	"	(Mr. Mitsuishi)	"	"											
Ec-15	"	Nagano Pref.	"	"	118.4	35.0	25.4	18.02	77.6	3.3	3.3	4.7	198.0	49.8	0.95
Ec-14	"	(Mr. Ninomiya)	"	"											
Ec-14	"	Nagano Pref.	Spring <sup>e)</sup>	Open air	131.0	34.4	16.4	7.78	47.0	3.4	3.3	4.0	179.0	67.3	1.20
Ec-15	"	(Mr. Mitsuishi)	"	"	112.8	25.0	16.2	11.02	65.2	3.6	3.5	4.3	213.0	53.8	1.79
Ec-6	"	Nagano Pref.	"	"	92.0	35.2	25.8	8.98	71.6	3.8	3.6	3.5	167.9	36.9	0.97
Ec-22	"	Oita Pref.	"	"						Unable to investigate					
Ec-22	"	Matsumoto City	"	"	117.4	4.2									
		M. D. (0.05) <sup>d)</sup>			60.7	29.3	19.6	23.41	47.3	0.7	0.7	3.9	50.1	47.0	1.87
		M. D. (0.01)			68.3	32.9	22.1	26.38	53.4	0.8	0.8	4.4	56.8	53.3	2.13
		M. D. (0.001)			76.9	37.0	25.0	29.84	60.4	0.9	0.9	4.9	62.9	59.0	2.36

a, b, c, d, e: See footnote of Table 1.

f) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5 % level



Table 3. Growth and development, fructification of *Echinopses* cultivated at Kasukabe (1966)  
(Third year growth; Average of 5 plants examined; *E. ritro* and *E. sphaerocephalus*,  
harvested Sept. 5; *E. setifer*, harvested Sept. 27)

Strain No.	Name of plant	Seed origin	Season of sowing	Place of sowing	Plant height (cm)	No. of flower-heads per plant	Seed yield per plant (g)
Ec-12	<i>E. setifer</i>	Kyushū, Handa	Autumn <sup>a)</sup>	Open air	147.2	10.8	14.94
Ec-13	"	" , Kijima	"	"	130.0	8.0	8.50
Ec-12	"	" , Handa	Spring <sup>b)</sup>	Green house	126.6	8.0	11.16
Ec-13	"	" , Kijima	"	"	153.0	13.0	6.14
Ec-12	"	" , Handa	Spring <sup>c)</sup>	Open air	128.6	8.6	8.64
Ec-13	"	" , Kijima	"	"	Unable to investigate		
Ec- 6	<i>E. ritro</i>	Ōita Pref.	Autumn <sup>d)</sup>	"	94.6	16.6	1.40
Ec- 7	"	Kyoto Univ.	"	"	105.4	25.6	4.78
Ec- 8	"	Takii Co.	"	"	111.0	16.8	10.62
Ec-14	"	Nagano Pref. (Mr. Mitsuishi)	Autumn <sup>b)</sup>	"	90.4	17.6	9.28
Ec-15	"	Nagano Pref. (Mr. Ninomiya)	"	"	109.0	18.0	1.74
Ec-18	"	Tallinn	"	"	116.6	12.8	0.32
Ec-21	<i>E. sphaerocephalus</i>	Rennes	Autumn <sup>e)</sup>	Glass house	134.6	12.6	6.76
Ec-22	<i>E. ritro</i>	Matsumoto City	Spring <sup>c)</sup>	Open air	125.0	7.4	0.92
Ec-25	"	Rostock	"	"	117.0	12.0	3.62
Ec- 6	"	Ōita Pref.	Spring <sup>b)</sup>	Glass house	87.0	15.8	3.06
Ec-14	"	Nagano Pref. (Mr. Mitsuishi)	"	"	94.8	14.4	0.80
Ec-15	"	Nagano Pref. (Mr. Ninomiya)	"	"	88.2	15.4	8.34
Ec-14	"	Nagano Pref. (Mr. Mitsuishi)	Spring <sup>c)</sup>	Open air	93.8	14.6	5.48
Ec-15	"	Nagano Pref. (Mr. Ninomiya)	"	"	99.8	16.8	7.38
Ec- 6	"	Ōita Pref.	"	"	92.0	20.8	4.74
Ec-22	"	Matsumoto City	"	"	112.0	4.4	0.74
M. D. (0.05 )					24.2	13.0	9.77
M. D. (0.01 )					27.3	14.7	11.02
M. D. (0.001)					31.0	16.7	12.50

a, b, c, d, e: See footnote of Table 1.

た。

ルリタマアザミおよびセイタカヒゴタイは正常に生育したが、ヒゴタイは 5, 6 月頃から病害らしいものが発生した。これが開花株率に影響したものととく、前 2 種はほとんど 100% であったが、ヒゴタイは約 40% であった。

草丈はヒゴタイがルリタマアザミよりも高い傾向が認められた。

1 株当り頭花数および種子重は、3 年株のものは 2 年株のものに比して、ルリタマアザミ、ヒゴタイともに少なくなるようである。これは肥培管理のよろしきを得て改善できるものであるか否かさらに研究を必要とする。

収穫種子についての計測結果は Table 4 のとおり

で、ヒゴタイ種子はルリタマアザミより大きい。

1) 千粒重はヒゴタイ 25.12 g でルリタマアザミ 12.59 g より著しく重い<sup>\*8</sup>。

2) 長径、幅径、厚径いずれもヒゴタイはルリタマアザミより大きい。

## II. 染色体数

ヒゴタイ *E. setifer* (Ec-12, 13), ルリタマアザミ *E. ritro* (Ec-7, 8, 14, 15, 18) とともに  $2n = 32$  である。この 2 種の染色体数は文献未記載<sup>\*9</sup>で、初めて

<sup>\*8</sup> ソ連薬用植物図譜にはルリタマアザミの千粒重は 6.8~10 g とある<sup>7)</sup>。

<sup>\*9</sup> Darlington & Wylie (1955)<sup>8)</sup>にはセイタカヒゴタイ *E. sphaerocephalus* のみ既知で  $2n = 32$  とある。

Table 4. Dimensions of the seeds of *Echinops setifer* ILJIN cultivated at Kasukabe, as compared with those of *E. ritro* L.  
(The seeds, raised from the third year growth, 1966)

	Strain No.	Name of plant	No. of measurement	Range	Mean	Standard deviation $\sigma$	Coeff. of variation (%)
Weight of 1,000 grains	Ec-12	<i>E. setifer</i>	10	24.9~25.4	25.12	0.20	0.8
	Ec-14	<i>E. ritro</i>	10	12.4~12.9	12.59	0.22	1.8
Length (mm)	Ec-12	<i>E. setifer</i>	100	7.82~12.00	9.63	1.39	14.4
	Ec-14	<i>E. ritro</i>	100	6.10~ 8.91	7.22	0.64	8.9
Width (mm)	Ec-12	<i>E. setifer</i>	100	1.53~ 2.90	2.17	0.31	14.3
	Ec-14	<i>E. ritro</i>	100	1.46~ 2.35	1.79	0.17	9.7
Thickness (mm)	Ec-12	<i>E. setifer</i>	100	1.47~ 2.51	2.06	0.19	9.2
	Ec-14	<i>E. ritro</i>	100	1.14~ 1.95	1.57	0.11	7.2

Chart 1.

Extraction of crude alkaloids from the seeds of  
*Echinops setifer* ILJIN and *E. ritro* L.  
Seeds

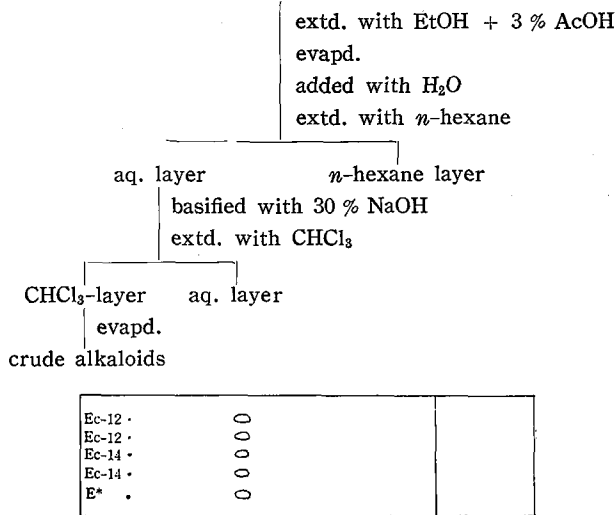


Fig. 1. Thin layer chromatogram of crude alkaloids of *Echinops setifer* and *E. ritro*

大野により決定されたものである\*10.

### III. echinopsine の存在と含有率

Chart 1 に従って抽出し、得られた塩基性画分について、薄層クロマトグラフィー (Fig. 1) を行ない、含有アルカロイドはほとんど単一であることが認められた。ベンゼンから再結晶して、淡褐色結晶 mp 150~151° を得、echinopsine 標品との混融、赤外線吸収スペクトルの比較から、含有アルカロイドは echinopsine であることを確認した。また picrate、黄色結晶 mp 225° に導き、echinopsine picrate との混融で融点降下をみず、赤外線吸収スペクトルも一致した。し

たがってヒゴタイ *E. setifer* に含有される主アルカロイド成分は echinopsine である。Table 5 に示すように、含有率は約 1.3~1.8% で、ルリタマアザミ *E. ritro* の約 1.3~1.5%\*11 に劣らないことがわかった。

### IV. 総括

ヒゴタイは栽培容易であって、ルリタマアザミより種子は大型で収量も多く、echinopsine 含量も高いから、園芸植物としてだけでなく、優秀な echinopsine 資源といえることができる。

\*11 Фролова ら (1959) によればルリタマアザミ種子中に echinopsine 1.4~1.5% を含有するといふ。

Table 5. Echinopsine content in the seeds of *Echinops setifer* ILJIN as compared with that in *E. ritro* L. (Second year growth, 1965)

Strain No.	Name of plant	Season of sowing	Date of harvest 1965	Echinopsine content (%) <sup>f)</sup>
Ec-12	<i>Echinops setifer</i>	Autumn <sup>a)</sup>	IX 27	1.8
"	"	Spring <sup>b)</sup>	IX 28	1.3
Ec-14	<i>E. ritro</i>	Autumn <sup>a)</sup>	IX 6~10	1.3
"	"	Spring <sup>b,c)</sup>	IX 8	1.5

a, b, c, d: See footnote of Table 1.

f) On moisture free basis

## 摘 要

この研究はヒゴタイの園芸化と echinopsine 含有の有無を試験する目的で行なわれたものである。

1. ヒゴタイは春播が適当であって、生育2年目において開花する。

2. ヒゴタイ種子の千粒重は 25.12 g であって、ルリタマザミの 12.59 g より著しく重い。

3. 1株当りの種子収量は 15.40~45.40 g であって、ルリタマザミ (0.04~18.02 g) より著しく多い。

4. 種子に echinopsine 約 1.5~1.8% の含有が確認された。これはルリタマザミのそれに匹敵し得るものである。

5. ヒゴタイ、ルリタマザミの染色体数は、ともに、 $2n = 32$  であることが初めて決定された。

6. かくて、ヒゴタイは栽培容易であって、園芸植物としてだけでなく、echinopsine 資源としてきわめて優秀であることが確認された。

## 文 献

- 1) 清水正元: 農耕と園芸, **15**, (Oct.), 88 (1960).
- 2) 伊藤公夫: 採集と飼育, **26**, 267 (1964).

- 3) 深津 正: 植物採集ニュース, No. 28 (1966).
- 4) *E. ritro* L.: V. I. Frolova, A. I. Bankovskii, E. S. Zheleznova; *Med. Prom.*, **11**, 20 (1957) (*C. A.* **52**, 10416<sup>e</sup> (1958)).  
*E. sphaerocephalus* L.: A. I. Bankovskii, M. E. Perelson, V. A. Sheveler; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **148**, 1073 (1963) (*C. A.*, **59**, 5210<sup>e</sup> (1963)).
- 5) А. Д. Турова (под редакцией): Лекарственные средства из растений, с. 218, (1962), Медгиз, Москва. (川谷豊彦訳: 薬事日報, No. 3, 292~3, 296 (1963)).
- 6) S. Kamiya: *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **10**, 669 (1962).
- 7) Н. В. Цицин (главный редактор): Атлас лекарственных растений, с. 356 (1962), Медгиз, Москва.
- 8) C. D. Darlington, A. P. Wylie: *Chromosome Atlas of Flowering Plants*, p. 262 (1955), George Allen & Unwin Ltd, London.
- 9) В. И. Фролова, А. И. Банковский, Е. С. Железнова: Труды ВИЛАРА, (Сборник работ отдела химии), **11**, 92 (1959).

## セクリニン原料ヒトツバハギの栽培試験 (第4報)

川谷豊彦・大野忠郎・兼松明子・栗原孝吾

*Cultivation Experiments of Securinega suffruticosa* REHD. as *Securinine* Source. IV

Toyohiko KAWATANI, Tadarō OHNO, Akiko KANEMATSU  
and Kōgo KURIHARA

1. The seasonal variation of growth and development, leaf yield per plant, total alkaloidal content in the leaf, and total alkaloidal yield per plant was examined with the fourth year growth, during a period from June 11, 1965 to October 1, 1965 (Table 2). Considering the results together with those of the experiments in Part III of this series carried out by the same method, no sig-

nificant difference was observed in the total alkaloidal content harvested from June to September (Table 9).

2. Examining the leaf yield per plant, harvested once a month from June to October, each at the beginning, during four years from 1963 to 1966, with the second, third, fourth, and fifth year growths, respectively, influence of the year of growth ( $Y$ ) and the season (month) of harvest ( $H$ ) were studied (Table 16, 17).

1)  $Y$  was not significant.

2) The interaction  $Y \times H$  was very highly significant.

3)  $H$  was very highly significant. The leaf yield per plant was highest in July and August, that in September and June came next, and that in October was the lowest.

3. It is concluded that the most suitable season of harvest is during one month and a half centering the latter part of July.

4. The total alkaloidal content in the leaf was higher in the fourth year growth than in the third.

5. It has been confirmed that the total alkaloidal content in the root is lower in the female plant than in the male.

(Received May 31, 1967)

第 3 報<sup>3)</sup>に引続いて 1965 年および 1966 年に実施した試験の結果について報告する。すなわち、1965 年においては、4 年株について 6 月から 10 月まで毎月 1 回収穫して、収葉量、総アルカロイド含量、1 株当たり総アルカロイド収量の時期的変化を追求した。また本報における化学分析の実験誤差を用いることによって、第 3 報の総アルカロイド関係の試験結果を再検討するとともに、これと本報の試験結果を総合する考察を行なった。

1966 年においては、5 年株について生育と収葉量の前記のごとき時期的変化を追求した。前報<sup>1,3)</sup>とあわせ 2, 3, 4, 5 年株の収葉量の時期的変化の成績から、株令および収穫時期の影響の解析を行なった。その結果収穫適期の合理的決定が可能となつて、7 月下旬を中心とする前後 1 月半にわたる期間であると決定することができた。これらについて詳報する。

本研究の化学的分析について懇篤な御指導を賜わった生薬部長下村孟博士および名取信策博士に感謝の意を表する。

## 実験材料および方法

### I. 実験材料

1. 系統別の比較 第 2 報<sup>2)</sup>、第 3 報<sup>3)</sup>に報告したものの 3 年株または 4 年株である。種子番号 1526, 1527, 1082, 1035, 1104, 1825 は第 2 報のものが 1 年株のとき採種して育苗し 1963 年 5 月 20 日定植したものである。

2. 4 年株の収穫時期別の比較 既報<sup>1-3)</sup>の種子番号 1526 の 4 年株である。

3. 5 年株の生育と収葉量 同上の 5 年株。

### II. 収穫

1. 系統別の比較 1965 年 8 月 2 日, 3 日に収穫した。

2. 4 年株の収穫時期別の比較 収穫は既報と同様に 1 回限りとし、1965 年 6 月 11 日, 7 月 1 日, 8 月 2 日, 9 月 1 日, 10 月 1 日の 5 種類とした。

化学分析用検体は 1 畦 17~18 個体を個体ごとにランダムに 3 群に分け、各群の個体の葉を混合したものから 50 g を取った。分析は 1 検体につき 2 回行なった。

3. 5 年株の生育と収葉量 1966 年 5 月 12 日, 6 月 1 日, 7 月 1 日, 8 月 1 日, 9 月 1 日, 9 月 30 日の 6 回収穫した。化学分析は実施しなかった。

### III. 総アルカロイドの分析と薄層クロマトグラフ

第 3 報と同様である。 $A_1$  (法) はアルカロイドフラクションの重量,  $A_2$  (法) は滴定値によるアルカロイド含量の定量値である。

## 実験結果および考察

### 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 ( $e_2$ ) 全実験の分析誤差は、

$$A_1 \text{ 法 } d.f. 12 \quad \hat{\sigma}^2 = 0.002500$$

$$A_2 \text{ 法 } d.f. 12 \quad \hat{\sigma}^2 = 0.000258$$

第 3 報に報じた  $A_1$  法,  $A_2$  法の  $d.f. 30$  の  $\hat{\sigma}^2$  とそれぞれ有意差は認められない。

2. 実験誤差 ( $e_1$ ) 本報の実験誤差  $e_1$  は

$$\sigma_e^2 + 2\sigma_g^2$$

によって見積られる。

ここに

$\sigma_e^2$  分析誤差

$\sigma_e^2$  個体誤差などを含む圃場試験に伴う誤差である.

A<sub>1</sub> 法 d. f. 8  $\hat{\sigma}^2 = 0.017875$

A<sub>2</sub> 法 d. f. 8  $\hat{\sigma}^2 = 0.001738$

## II. 系統別の比較 (Table 1)

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.

収葉量も系統間に差を認め得なかった.

## III. 4 年株の収穫時期別の比較 (Table 2)

生育および収葉量, 総アルカロイド含量, 1 株当たり総アルカロイド収量, 薄層クロマトグラフィーの結果は Table 2 のとおりである. 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.

草丈は時期的変化は有意でなかった.

1 株当たり風乾収葉量は大体において, 生育期間\*<sup>1</sup>の前半に高く後半において著しく低下した. すなわち  $H_6, H_7, H_8$  には差なく,  $H_9$  は前三月より著しく少なくなり,  $H_{10}$  は落葉して収穫はなかった. これは3年株とほぼ同様の傾向といえることができる.

Table 1. Growth and development and leaf yield per plant of *Securinegas* cultivated at Kasukabe (1965)  
(Comparison between strains)

Seed (strain) No.	Name of plant	Origin	Year of growth	No. of plants harvested	Date of harvest	Plants height (cm)	No. of primary branches	Air-dried leaf yield per plant (g)
T-1	<i>S. suffruticosa</i>	Okayama Pref.	3	7	2/VIII	154	36.7	66.9
T-3	"	Kōchi Pref.	3	2	"	128	25.0	81.5
T-5	"	Hiroshima Pref.	3	3	"	92	14.3	7.3
T-12	"	Tokyo	3	2	3/VIII	154	42.5	29.0
1574	<i>S. suffruticosa</i> var. <i>amamiensis</i>	Tanegashima	4	4	"	74	29.0	50.8
1391	<i>S. durissima</i>	Cluj	4	5	"	197	33.6	76.4
1526	<i>S. fluggeoides</i>	Kuibyshev	3	5	"	184	39.0	81.8
1527	<i>S. suffruticosa</i>	"	3	5	"	177	36.8	51.0
2616	"	Darmstadt	4	5	"	145	35.8	37.6
1082	<i>S. fluggeoides</i>	Kórník	3	5	"	168	36.4	43.6
1035	"	Munich	3	5	"	176	35.2	76.2
1104	<i>S. ramiflora</i>	Frankfurt a. M.	3	5	"	185	41.4	74.8
1825	"	Vienna	3	5	"	155	38.0	65.2
1837	<i>S. fluggeoides</i>	Tábor	4	5	"	175	36.0	31.2
1217	"	Brussel	4	3	"	160	45.0	57.7
1218	<i>S. ramiflora</i>	"	4	5	"	170	39.6	33.6
1261	<i>S. suffruticosa</i>	Szeged	4	4	"	130	35.8	34.3
1262	<i>S. fluggeoides</i>	"	4	3	"	173	36.7	71.0
1392	"	Cluj	4	6	"	150	35.3	33.3
A. M. D. (0.05) <sup>a)</sup>						70	23.9	n. s.
A. M. D. (0.01)						81	27.6	117.5
A. M. D. (0.001)						93		

a) Approximate value of minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

\*<sup>1</sup> この年は10月には採葉できなかったが, 年によっては少量ではあっても採葉できるので, 生育の終期は10月といえることができる. また萌芽が4月中旬であるから, 5月(中旬)の収葉量は問題にならない. したがってここでいう生育期間とは, 実際に採葉できる期間6~10月の意である.

Table 2. Seasonal variation of growth and development, leaf yield per plant, alkaloidal content in the leaf, and alkaloidal yield per plant of *Securinega suffruticosa* REHD  
(Fourth year growth harvested 1965; strain No. 1526)

Date of harvest	No. of plants harvested	Plants height (cm)	No. of primary branches	Air-dried leaf yield per plant (g)	Total alkaloidal content		Total alkaloidal yield per plant		Thin layer chromatography			
					(A <sub>1</sub> ) <sup>a1</sup> (%)	(A <sub>2</sub> ) <sup>a2</sup> (%)	(A <sub>1</sub> ) <sup>a1</sup> (g)	(A <sub>2</sub> ) <sup>a2</sup> (g)	Rf	0	0.2(A)	0.5(S)
H <sub>6</sub> VI 11	17	146.0	19.1	76.2	0.430	0.273	0.307	0.199	±	±	±	+
H <sub>7</sub> VII 1	18	166.4	32.7	90.6	0.367	0.265	0.323	0.246	±	±	±	+
H <sub>8</sub> VIII 2	17	166.0	31.1	70.8	0.443	0.278	0.308	0.193	±	±	±	+
H <sub>9</sub> IX 1	17	159.2	20.2	36.6	0.447	0.278	0.158	0.099	±	±	±	+
H <sub>10</sub> X 1	18	163.8	33.2	0	—	—	0	0				
A. M. D. (0.05 )		n. s.			n. s.	n. s.			(A) allosecurinine and/or allovirosecurinine			
A. M. D. (0.01 )		26.6	7.6	35.8	0.247	0.077	0.133	0.095				
A. M. D. (0.001)			9.2	43.2			0.175	0.125	(S) securinine and/or virosecurinine			
			10.5	51.3			0.240	0.172				

a<sub>1</sub>) A<sub>1</sub> Weight of alkaloidal fraction/weight of moisture free leaves (%)

a<sub>2</sub>) A<sub>2</sub> Alkaloidal content calculated from titration value (%)

Table 3. Correction of analysis of variance of Table 1 in Part III ( $A_1$ )

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$	E (M. S.)
Strain	11	0.213583			
{ between groups	2	0.115998	0.057995	5.35*	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_s^2 + 2r_1\sigma_p^2$
{ within groups	9	0.097578	0.010842	—	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_s^2$
Error of experiments ( $e_1$ ) (8)			0.017875	7.16**	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2$
Error of chemical analysis ( $e_2$ ) (12)			0.002500		$\sigma_c^2$

Table 4. Correction of analysis of variance of Table 1 in Part III ( $A_2$ )

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$	E (M. S.)
Strain	11	0.083413			
{ between groups	2	0.045332	0.022666	5.36*	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_s^2 + 2r_1\sigma_p^2$
{ within groups	9	0.038081	0.004231	2.43	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_s^2$
Error of experiments ( $e_1$ ) (8)			0.001738	6.69**	$\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2$
Error of chemical analysis ( $e_2$ ) (12)			0.000258		$\sigma_c^2$

総アルカロイド含量は  $A_1$ ,  $A_2$  ともに,  $H_6$ ,  $H_7$ ,  $H_8$ ,  $H_9$  の間に有意差なく, 換言すれば採葉のできた全生育期間を通じて時期的変化を認めなかった。

1 株当たり総アルカロイド収量は風乾収量とほぼ平行する傾向を示し, 生育期間の前半 ( $H_6$ ,  $H_7$ ,  $H_8$ ) に多く, 後半 ( $H_9$ ,  $H_{10}$ ) は著しく少ない。

薄層クロマトグラフィーではセクリニンのほか, プロセクリニンの存在が認められた。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。

#### IV. 第3報の総アルカロイド含量関係の結果の検討

第3報では実験誤差  $\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2$  が見積られないので, やむを得ず, これに近い産地内系統の不偏分散 (*d. f.* 9)  $\sigma_c^2 + 2\sigma_e^2 + 2\sigma_s^2$  を実験誤差として, 分散分析を行なった。既に I で述べたように本報においては実験誤差が見積られたので, これを用いて第3報の分散分析の再検討を行なった。

1. 系統別の比較 第3報の Table 2, 3 は Table 3, 4 のようになる。すなわち種子島産, 日本内地産, 外国産の産地間に差は認められるが, 産地内 (群内) には有意差がないことが確認できた。

2. 雌雄別, 部位別の比較 第3報の Table 6, 7 は Table 5, 6 のようになる。部位の差はきわめて高度に有意なことは既報と同様であり, 部位ごとの雌雄差は,  $S(P_4)$  すなわち根のもののみが  $A_2$  法において有意で, 雌は雄より少ないことが確認された。

3. 収穫時期別の比較 第3報の Table 9, 10 は Table 7, 8 のようになり,  $A_2$  法 (Table 8) では1次の項が有意となり, 収穫月の進むにつれて含量が低下する傾向が明らかとなった。

4. 株令別の比較 株令の差は既報<sup>3)</sup>と同様に認められない。

Table 5. Correction of analysis of variance of Table 5 in Part III ( $A_1$ )

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$
$P$	3	2.197419	0.732473	40.92***
$S(P_1)$	1	0.000100	0.000100	—
$S(P_2)$	1	0.000225	0.000225	—
$S(P_3)$	1	0.000625	0.000625	—
$S(P_4)$	1	0.050625	0.050625	2.83
$e_1$	(8)		0.017875	
$e_2$	(12)		0.002500	

$P$ : part ( $P_1$ , leaf;  $P_2$ , unwooden branch;  $P_3$ , wooden part;  $P_4$ , root)

$S$ : sex

Table 6. Correction of analysis of variance of Table 5 in Part III ( $A_2$ )

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$
$P$	3	0.583825	0.194608	111.84***
$S(P_1)$	1	0.004900	0.004900	2.82
$S(P_2)$	1	0.000025	0.000025	—
$S(P_3)$	1	0.000225	0.000225	—
$S(P_4)$	1	0.019600	0.019600	11.26*
$e_1$	(8)		0.001738	
$e_2$	(12)		0.000258	

$P$ : part ( $P_1$ , leaf;  $P_2$ , unwooden branch;  $P_3$ , wooden part;  $P_4$ , root)

$S$ : sex

Table 7. Correction of analysis of variance of Table 8 in Part III ( $A_1$ )

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$
$H$	4	0.019060		
$H_l$	1	0.013005	0.013005	—
$H_q$	1	0.001575	0.001575	—
$H_c$	1	0.000245	0.000245	—
$H_b$	1	0.004235	0.004235	—
$e_1$	(8)		0.017875	
$e_2$	(12)		0.002500	

 $H$ : month of harvestTable 8. Correction of analysis of variance of Table 8 in Part III ( $A_2$ )

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$
$H$	4	0.010740		
$H_l$	1	0.010125	0.010125	5.82*
$H_q$	1	0.000175	0.000175	—
$H_c$	1	0.000125	0.000125	—
$H_b$	1	0.000315	0.000315	—
$e_1$	(8)		0.001738	
$e_2$	(12)		0.000258	

 $H$ : month of harvest

Table 9. Seasonal variation of alkaloidal content in the leaf and total alkaloidal yield per plant

(Mean values of  $Y_3$  (the third) and  $Y_4$  (the fourth) year growths, harvested 1964 and 1965)

Month of harvest	Total alkaloidal content		Total alkaloidal yield per plant	
	( $A_1$ )(%)	( $A_2$ )(%)	( $A_1$ )(g)	( $A_2$ )(g)
$H_6$	0.460	0.257	0.348	0.195
$H_7$	0.413	0.238	0.311	0.190
$H_8$	0.472	0.244	0.292	0.154
$H_9$	0.428	0.227	0.173	0.090
$H_{10}$	—	—	0.007	0.003

n. s.      n. s.

M. D. (0.05)<sup>a)</sup> 0.175      0.054      0.094      0.069

M. D. (0.01)                0.123      0.091

M. D. (0.001)                0.170      0.125

a) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

## V. 3, 4 年株の総アルカロイド含量および1株当たり総アルカロイド収量の時期的変化と株令の比較

1. 3, 4 年株平均の総アルカロイド含量および1株当たり総アルカロイド収量の時期的変化 第3報の3年株(1964年収穫)と4年株(1965年収穫)の平均をとったとき総アルカロイド含量および1株当たり総アルカロイド収量の時期的変化は Table 9 のとおりである。

総アルカロイド含量は  $A_1$ ,  $A_2$  ともに  $H_6$ ,  $H_7$ ,  $H_8$ ,  $H_9$  の間に差がない。

1株当たり総アルカロイド収量は生育期間の前半( $H_6$ ,  $H_7$ ,  $H_8$ )において多く、後半( $H_9$ ,  $H_{10}$ )には激減する。ここにおいて株令(3年株, 4年株)を  $Y$ , 収穫時期(月)を  $H$  として二元配置の分散分析表\*2は Table 10 ( $A_1$ ), Table 11 ( $A_2$ ) のとおりである。 $A_1$ ,  $A_2$  ともに交互作用  $Y \times H$  は有意でないが,  $H$  の1,

Table 10. Analysis of variance of Table 9 ( $A_1$ ) (Total alkaloidal yield per plant)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$
$Y$	1	0.002737	0.002737	—
$H$	4	0.925969	0.231492	47.71***
$H_l$	1	0.806247	0.806247	166.17***
$H_q$	1	0.109618	0.109618	22.59***
$H_c$	1	0.005287	0.005287	1.09
$H_b$	1	0.004817	0.004817	—
$Y \times H$	4	0.025540	0.006385	1.32
$e_1$	(10)		0.004852	
$e_2$	(15)		0.000620	

 $Y$ : year of growth;  $H$ : month of harvestTable 11. Analysis of variance of Table 9 ( $A_2$ ) (Total alkaloidal yield per plant)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$
$Y$	1	0.026890	0.026890	10.19**
$H$	4	0.313371	0.078343	29.69***
$H_l$	1	0.280754	0.280754	106.39***
$H_q$	1	0.032548	0.032548	12.33**
$H_c$	1	0.000066	0.000066	—
$H_b$	1	0.000003	0.000003	—
$Y \times H$	4	0.030926	0.007732	2.93
$e_1$	(10)		0.002639	
$e_2$	(15)		0.000076	

 $Y$ : year of growth;  $H$ : month of harvest

\*2 誤差項  $e_1$ ,  $e_2$  は 1965 年の方のデータから見積った。括弧がついているのはこの理由に基づく。



2次の項が有意で、収穫月の進むにつれて減少することを示している。

2. 株令 (3, 4年株) の比較 前記において,  $Y$  は  $A_1$  では有意差は認められないが,  $A_2$  はきわめて有意で, 4年株は3年株よりも1株当たり総アルカロイド収量が多い\*<sup>3</sup> (Table 12, 14). アルカロイド含量の場合も全く同様で,  $Y$  は  $A_2$  のみ有意で, 4年株は3年株よりも総アルカロイド含量が高い (Table 14). これは後で述べるように, 収葉量が株令によって差がないので, 含量が高ければそれに支配されて1株当たり収量が多くなるわけである。

Table 12. Total alkaloidal content and total alkaloidal yield per plant in the leaf of *Securinega suffruticosa* REHD. (Comparison between the third and fourth year growths)

Year of growth	Total alkaloidal content		Total alkaloidal yield per plant	
	( $A_1$ ) (%)	( $A_2$ ) (%)	( $A_1$ ) (g)	( $A_2$ ) (g)
$Y_3$	0.468	0.209	0.233	0.105
$Y_4$	0.419	0.274	0.219	0.147
	n. s.		n. s.	
M. D. (0.05)	0.089	0.028	0.040	0.030
M. D. (0.01)		0.040		0.042
M. D. (0.001)		0.061		0.062

Table 13. Analysis of variance of Table 9 ( $A_1$ ) (Total alkaloidal content)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$
$Y$	1	0.028034	0.028034	1.57
$H$	3	0.026467	0.008822	—
$Y \times H$	3	0.034966	0.011655	—
$e_1$	(8)		0.017875	
$e_2$	(12)		0.002500	

Table 14. Analysis of variance of Table 9 ( $A_2$ ) (Total alkaloidal content)

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	$F_0$
$Y$	1	0.050700	0.050700	29.17***
$H$	3	0.005675	0.001892	1.09
$Y \times H$	3	0.007750	0.002583	1.49
$e_1$	(8)		0.001738	
$e_2$	(12)		0.000258	

\*<sup>3</sup> もっともこの場合は株令は収穫年と交絡している。第3報における2年株と3年株の比較は、同一系統を用い同じ年の収穫であるから株令は収穫年と交絡がない。

## VI. 5年株の生育と収葉量 (Table 15)

5年株では5月(12日)の収穫  $H_5$  を最初として、これまでと同じく,  $H_6, H_7, \dots, H_{10}$  の収穫を行なった。全期間を通じて、草丈、第1次分枝数には収穫月による差は認められない。収葉量は  $H_5, H_6, \dots, H_9$  には差がなく,  $H_{10}$  はきわめて少ない。  $H_5$  は 52.1g あって、5月中旬ならばかなりの収葉量のあることがわかった。

Table 15. Seasonal variation of growth and development and leaf yield per plant of *Securinega suffruticosa* REHD. (Fifth year growth harvested 1966; strain no. 1526)

Date of harvest	No. of plant harvested	plants height (cm)	No. of primary branches	Air-dried leaf yield per plant (g)
$H_5$ V 12	18	146.4	23.4	52.1
$H_6$ VI 1	17	165.1	24.5	62.8
$H_7$ VII 1	17	159.3	24.1	71.5
$H_8$ VIII 1	18	181.5	27.8	81.7
$H_9$ IX 1	18	181.2	22.7	80.9
$H_{10}$ IX 30	17	159.4	22.6	4.4
		n. s.	n. s.	
A. M. D. (0.05)		39.3	5.6	49.2
A. M. D. (0.01)				58.6
A. M. D. (0.001)				68.2

## VII. 風乾収葉量の時期的変化の株令 (2, 3, 4, 5年株) 別の比較

種子番号 1526 の 2, 3, 4, 5 年株をそれぞれ 1963 年から 1966 年までの 4 年間、どの年も 6 月から 10 月まで毎月月初めに 1 回収穫したとき、1 株当たり風乾収葉量の推移は Table 16 のとおりである。またその分散分析表は Table 17\*<sup>4</sup> のとおりである。

$Y \times H$  はきわめて高度に有意であり,  $H$  は平均として 7, 8 月が最も収葉量が多く, 9 月, 6 月がこれに次ぐようで, 10 月はきわめて少ない。

$Y$  は有意でない。これは一見奇異の感を与えるが、高令株 (4, 5 年株あたり) になるとはげ上って、着葉部分が上に偏り収葉量は意外に増加しない。

交互作用  $Y \times H$  が有意であるのは収穫月  $H$  による傾向は株令  $Y$  によって相違することを示すものである。2 年株のごとき若年株では,  $H_{10}$  は例外として

\*<sup>4</sup> 誤差項  $e$  は,  $V_B$  を下記によって求め、これを  $n_{ij}$  の調和平均で除いたものである。

$$V_B = \frac{\sum \sum S_{ij}}{\sum \sum (n_{ij} - 1)}$$

$S_{ij}$  は  $Y_i H_j$  の残差平方和である。その  $d.f.$  は  $n_{ij} - 1$ 。

Table 16. Seasonal variation of air-dried leaf yield per plant of *Securinega sufruticosa* REHD. with special reference to the year of growth (Harvested, 1963~1966; strain no. 1526)

Month of harvest	Year of growth								Mean  (g)
	Y <sub>2</sub>		Y <sub>3</sub>		Y <sub>4</sub>		Y <sub>5</sub>		
	n <sup>a)</sup>	(g)	n	(g)	n	(g)	n	(g)	
H <sub>6</sub>	17	27.4	17	80.8	17	76.2	17	62.8	61.80
H <sub>7</sub>	18	68.0	18	64.6	18	90.6	17	71.5	73.68
H <sub>8</sub>	18	92.0	17	56.0	17	70.8	18	81.7	75.12
H <sub>9</sub>	17	104.7	17	47.4	17	36.6	18	80.9	67.40
H <sub>10</sub>	18	26.0	18	3.4	18	0	17	4.4	8.45
							M. D. (0.1 )		16.86
							M. D. (0.05 )		18.73
							M. D. (0.01 )		22.46
							M. D. (0.001)		26.93

a) No. of plants examined

Table 17. Analysis of variance of Table 16

Factor	D. F.	S. S.	M. S.	F <sub>0</sub>
Y	3	509.08	169.69	1.84
H	4	12377.81	3094.45	33.45***
Y × H	12	5705.35	475.44	5.14***
e	329		92.50	

Y: year of growth; H: month of harvest

収穫月の進むにつれ収葉量を増すけれども<sup>\*5</sup>、以後の3, 4, 5年株では大体においてH<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>の間に差がない。しかし、株令Yは収穫年と交絡があるから、年によって例えば8月に頻回の台風の襲来があればH<sub>8</sub>の低下の様様は変ってくる<sup>\*6</sup>。

#### VIII. 収穫時期の適期

前記のように(1)3, 4年株の化学的分析により総アルカロイド含量は6月から9月まで生育期間を通じて差が認められなかったこと、(2)2, 3, 4, 5年株の風乾収葉量は平均としてH<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>に最も多いといえること、(3)2年株の化学的分析は2, 4年株のものと分析方法を異にしているが、その収穫の適期は8月前半であると思われること<sup>1)</sup>、以上をあわせ考慮すれば、収穫の適期は7月下旬を中心とする前後1月半の期間と思われる。

#### 摘 要

##### 1. ヒトツバハギの4年株について生育、収葉量、

<sup>\*5</sup> Y<sub>5</sub> (5年株) でもわずかながら多少その傾向が見られる。

<sup>\*6</sup> もともと8月終り頃になると落葉し易い傾向が見られる。

総アルカロイド含量、および総アルカロイド収量の時期的変化を1965年6月11日から10月1日まで追求した(Table 2)。また第3報の同様の試験結果をあわせ考えると、総アルカロイド含量は6月から9月までの間において有意差が認められなかった(Table 9)。

2. 2, 3, 4, 5年株をそれぞれ1963年から1966年までの4年間、どの年も6月から10月まで毎月月初めに1回収穫したとき、1株当り風乾収葉量の株令(Y)および収穫時期(H)の影響を調べた(Table 16, 17)。

1) Yは有意でなかった。

2) Y × Hはきわめて高度に有意であった。

3) Hはきわめて高度に有意で、7, 8月が収葉量が最も多く、9月、6月がこれに次ぐようで、10月にはきわめて少ない。

3. 収穫の適期は7月下旬を中心とする前後1月半にわたる期間と思われる。

4. 4年株の葉の総アルカロイド含量は3年株のものより高かった。

5. 根の総アルカロイド含量は差は雌は雄より少ないことが確認された。

#### 文 献

- 1) 川谷豊彦, 大野忠郎, 久保木憲人, 真木義次, 星野進平: 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) 川谷豊彦, 大野忠郎, 兼松明子, 蒔田政見: 衛生試験, 84, 136 (1966).

# 春日部における *Solanum aviculare* FORST. f. の試作栽培について

川谷 豊彦・大野 忠郎・逸見誠三郎

久保木憲人<sup>\*1</sup>・真木 義次<sup>\*2</sup>・斎藤 和子<sup>\*2</sup>

## On the Trial Cultivation of *Solanum aviculare* FORST. f. at Kasukabe

Toyohiko KAWATANI, Tadarō OHNO, Seizaburō HEMMI,  
Norito KUBOKI, Yoshitsugu MAKI and Kazuko SAITO

Trial cultivation of *Solanum aviculare* FORST. f. as solasodine source was made at the Kasukabe Experiment Station of Medicinal Plants during a period from 1962 to 1967.

1. The first year growth flowered but bore the seeds only a little. The second and third year growths flowered during a period from the latter part of May to the latter part of September, bearing the seeds from the middle of August to the beginning of December.

2. The leaf yield and solasodine content in the leaf were examined in 1964 with the third year growth by harvesting three times, i. e. the first harvest, August 12; the second, September 22; and the third, November 10.

1) The total air-dried leaf yield per plant was 81.1 g (Table 1).

2) The solasodine content in the leaf was 0.532, 0.648, and 0.559% in harvesting order, that in the second (coincided with the end of flowering season and the middle of fruiting season) being the maximum (Table 5).

3) The total fruit yield per plant (fresh weight) was 131.6 g (Table 2).

3. Effect of pinching on the fruit yield per plant was not recognized (Table 3).

4. Overwintering of the plant was not perfect at Kasukabe.

5. In view of the fact that the optimum temperature of germination is 30° (Table 4), it is necessary to sow the seeds as early as possible in the green house, etc. and to transplant large seedlings.

(Received May 31, 1967)

ステロイドホルモンはかつて動物の臓器などから抽出した。最近になって植物成分のサポゲニンより化学的反応によってプレグナン誘導体を得、これから能率よく合成できるようになり、その原料としてメキシコ産ヤマノイモ科植物 *Dioscorea mexicana* GUILL. が注目をあびた。この植物のジオスゲニンは最も好適な原料として利用されるが、同国の法律では原料での輸出を認めず、相当に化学反応を行なった高価なものを原料として輸入せざるを得ないのがわが国を始め各国の現状である。

ソ連では 1954 年から、ナス科植物より得られるステロイドアルカロイド solasonine, solamargine のアグリコン、ソランジン solasodine よりステロイドホルモン合成へのルートを開発し、ソランジン含量が高く栽培容易な植物の調査を行ない *Solanum laciniatum* AIT. を選んだ<sup>1,2,3</sup>。この植物はニュージーランド、オーストラリアの亜熱帯地方に自生する多年生植物であって、ソ連ではクリミア半島ですら越冬できないので<sup>4</sup>、1 年生作物として<sup>2,4</sup> 1957 年からウクライナ、モルダヴィア両共和国、クラスノダル地方で、また 1960 年からカサック共和国チムケント州で栽培されている<sup>5</sup>。また共産圏諸国でも広く栽培されている模様である。

著者らは本邦における本植物<sup>5</sup>の栽培の可能性を知

<sup>\*3</sup> はじめ *Solanum aviculare* FORST. f. として発表したが<sup>1</sup>、後に形態を精査し *S. laciniatum* AIT. と訂正した<sup>3</sup>。

<sup>\*4</sup> ゲルジア共和国では越冬できる<sup>2</sup>。

<sup>\*5</sup> *S. laciniatum* は *S. aviculare* と形態が酷似し、また自然の分布条件においても完全に隔離していないこともあって長い間この 2 種は区別されず単一の種 *S. aviculare* として扱われてきた<sup>3</sup>。本報の材料はつぎに示すごとくこの両種の学名として入手したが、これらのうち開花したものは花の形態ではすべて *S. laciniatum* のごとく思われるけれども、その他の点については精査を終了していないので、ここでは不本意ながら *S. aviculare* として一括包含させておくことにする。

<sup>\*1</sup> 桐丘女子短期大学 (前群馬大学医学部付属病院薬剤部)

<sup>\*2</sup> 群馬大学医学部付属病院薬剤部

る目的で、1962年から種子の導入をはかり栽培試験を開始した。以後現在(1967年5月)までの試験によって、ソランジンの含有を確認するとともに栽培法の大要を知ることができた。これらについて報告する。

ソランジンの標品を分与されたアメリカ合衆国 National Institutes of Health, Dr. Y. Sato および 北大医学部薬学科三橋教授に謹んで感謝の意を表する。

### 実験材料および方法

#### 実験材料

実験に用いた種子入手先の植物園名はつぎのとおりである。

種子(系統) 番号	学名 <sup>*6</sup>	入手先	入手 年月日
2105	<i>S. aviculare</i>	Copenhagen	17/V 1962
2239	"	Hobart (Tasmania)	30/V "
3970	"	Amsterdam	6/IV 1963
S-2(5289)	"	Copenhagen	8/IV 1965
S-4(5646)	<i>S. laciniatum</i>	Angers	23/V "
S-6(5841)	<i>S. aviculare</i>	Lodz	28/V "
S-7(5888)	"	Leningrad	3/VI "
S-15(6106)	<i>S. laciniatum</i>	Marburg	17/VI "
S-24(6885)	"	Coimbra	29/VI "
S-25(6918)	"	Lyon	1/VII "
S-27(6952)	<i>S. aviculare</i>	Dijon	7/VII "
S-31(7631)	<i>S. laciniatum</i>	Lisbon	30/VIII "
S-48(8382)	<i>S. aviculare</i>	Copenhagen	11/IV 1966
S-84(8627)	"	Lodz	27/IV "

#### 栽培概要

1962, 1963年 系統 2105, 2239 は1962年5月31日播種, 系統 3970 は1963年4月上旬いずれも温室内木箱に播種, 同年6月21日条間 75 cm, 株間 45 cm に定植した。

1965年 1964年秋に前記3系統から採種した 2105', 2239', 3970' を改めて4月8日, 温室(木箱), ガラス室(木箱), 露地に播種し6月18日定植した。条間 75 cm, 株間 45 cm。

2105' は種子の千粒重 1.516 g<sup>\*7</sup> ( $\sigma$  0.115 g), 1果実中に種子 225.05 個 ( $\sigma$  57.34 個) であった。

1966年 前記3系統 2105', 2239', 3970' を5月12日ガラス室(木箱), 露地に播種し, それぞれ7月19日, 9月16日に定植した。

S-2, -4, -6, -7, -15, -24, -25, -27, -31 の各系

<sup>\*6</sup> 入手先が適用した学名に従った。

<sup>\*7</sup> 種子の千粒重は *S. laciniatum* (1.5~1.9g)<sup>\*)</sup> に相当する。*S. aviculare* は 0.35 g<sup>\*)</sup>。

統は4月13日ガラス室(木箱)に播種し7月19日定植, S-48, -84 は6月24日露地に播種し9月16日定植した。条間 75 cm, 株間 45 cm。

**収葉試験および収果試験** 1964年実施。供試系統 2105 の3年株。収葉はランダムに20個体を選び, 同一株を順次8月12日 ( $L_1$ ), 9月22日 ( $L_2$ ), 11月10日 ( $L_3$ ) の3回成葉のみを摘み取った。果実の収穫は前記と同一株から順次11月6日 ( $F_1$ ), 11月19日 ( $F_2$ ), 12月8日 ( $F_3$ ) の3回実施した。

**摘心試験** 1964年実施。供試系統 2105 の3年株。摘心が果実の収量におよぼす影響を知るため, 10個体ずつの摘心区と不摘心区を設けた。摘心は枝の先端の芽および茎, 枝に発生する腋芽および不定芽をすべて摘除した。摘心は6月15日, 9月26日の2回実施した。

**発芽試験** 1965年1月~2月実施。供試系統 2105'。温度は 0°, 5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35° とし1区5連制(1連100粒)。発芽床はシャーレにろ紙を敷いたもの。発芽勢は14日, 発芽率は23日で締切った。

**葉中ソランジンの定量** 1964年前記収葉試験を行った葉について Balcar & Zalecka<sup>6)</sup> の方法を少しく改変して行なった。

すなわち, 細かく粉碎した生葉 30 mg を正確に秤り, 小さな抽出管に入れ, 15 ml の2%醋酸でソランジンを溶出する。溶出液に 2 ml の濃塩酸を加えて2時間70°くらいの温水中に入れ, とり出して冷後 1 ml の40%水酸化ナトリウム液を加えた後全量 50 ml のエタノールを含まないクロロホルムを3回に分けて抽出。抽出液を合し, 0.05 M の四硼酸ナトリウムと 0.2 M の硼酸の混合物で pH 8 に緩衝された  $2 \times 10^{-4}$  M のブロムチモルブルー水溶液 5 ml と共に溶液 10 ml を3分間振とうする。クロロホルム溶液 5 ml にメタノールに溶かした 0.01 N-水酸化ナトリウム液 1 ml を加え 1 cm のキューベットを用い吸光度を 610 m $\mu$  で測定する。

定量用検体は収葉量試験を行なった20個体のものから, さらに10個体をランダムに選び, 個体別に, また各個体は2回ずつ分析を行なった。

### 実験結果および考察

#### I. 生育

1962年播種の系統 2105, 2239, 3970 1年株は温室内栽培(木箱)で全部越冬できた。

2年株(1963年)は9月4日調査のとき草丈はそれぞれ 55, 21, 49 cm, 蕾の状態はそれぞれ着蕾あり,

なし, ありであった。10月8日調査のとき草丈はそれぞれ, 160 cm, 70 cm, 128 cm で, 結実はいずれにも認められなかった。

2年株の越冬率 (1964年5月の調査) はそれぞれ 62.8%, 27.3%, 37.5% であった。

3年株 (1964年) の萌芽はいずれも4月下旬, 開花は5月下旬から9月下旬ころまで続いた。結実 は8月中旬から12月上旬までであった。系統2105について収果調査を行なった。8月12日, 草丈は132.6 cm であった (Table 1)。

3年株は越冬できず全部枯死した。

1965年播種の系統2105', 2239', 3970' 4月8日, 育苗場所 (温室, ガラス室, 露地) を異にして播種したときその生育は下記のようにであった。

育苗場所	系統	発芽始	発芽 そろい	草丈 16/VI (cm)	葉数 16/IV
温 室	2105'	4月19日	4月26日	6~10	2~5
	2237'	"	"	12~34	4~7
	3970'	"	"	4~20	4~6
ガラス室	2105'	4月27日	5月1日	3~17	2~6
	2237'	"	"	3~12	3~4
	3970'	"	"	3~12	2~4
露 地	2105'	5月20日	6月5日	1~2	0~1
	2239'	"	"	"	"
	3970'	"	"	"	"

育苗場所により苗の生育の差は明らかで, 温室育苗が最もよく, ガラス室のものこれにつぎ, 露地育苗では定植苗は全く得られなかった。1965年に実施した発芽試験の結果から発芽適温が30°であることを考慮すれば, 露地育苗は困難と思われる。

定植後9月上旬ころ開花を認めたが, 結実には至らなかった。

11月4日に行なった系統間比較は下記のように系統2105' は他2系統より草丈が高い。なお生存株率には差は認められなかった。

系 統	草 丈 14/XI (cm)	生存株率 14/XI (%)
2105'	108.9	82.9
2239'	86.3	86.1
3970'	88.1	76.0
n.s.		
M.D.(0.05)	8.2	11.4
M.D.(0.01)	10.2	
M.D.(0.001)	13.4	

また育苗場所の比較では系統間に草丈においては差がなかったが生存株率においては温室育苗の方がガラ

ス育苗のものより高かった。

育苗場所	草 丈 4/XI (cm)	生存株率 4/XI (%)
温 室	96.9	90.8
ガラス室	92.0	72.6
n.s.		
M.D.(0.05)	5.6	7.7
M.D.(0.01)		10.5
M.D.(0.001)		14.3

これをもって見れば, 温室内に播種するなどしてなるべく早く育苗し定植することが必要であることがわかる。

この3系統2105', 2239', 2970' の1年株の越冬率\*8 (1966年6月調査) は, 2105' は温室育苗のもの13.9%, ガラス室育苗のもの20.9%, 2239' はそれぞれ9.8, 8.6%, 3970' はそれぞれ10.1, 7.3%であった\*9。

2年株 (1966年, 系統2105') は萌芽期6月中旬\*10, 開花期5月下旬~9月下旬, 結実期8月中旬~12月上旬であった。生育 (11月28日) の状況は下のとおりであった。

系統番号	草丈 18/XI (cm)	株張 (cm)	結実株率 (%)	果実数 (結実株 1株当たり)	果実生重 (結実株 1株当たり) (g)
2105'	135.8	190.0	68.2	44.9	92.6
2239'	135.6	202.3	30.8	12.0	30.2
3970'	113.2	176.5	40.0	70.0	174.2
n.s.					
A.M.D. (0.05)	24.6	51.6		95.8	230.3

上記のように結実株率は約30~70%である。1年株では結実がなく採種は2年株以降でなければ期待できないことがわかった。

2年株の越冬率 (1967年5月調査) は, 系統2105' のみが越冬し, 1年株の越冬株数に対し, 温室育苗のものが27.3%, ガラス室育苗のもの7.1%であって, 温室育苗の方が越冬率がよい。

1966年播種のもの 生育の状況は下のとおりであった。系統2105', 2239', 3970' は1964年採種のものである。

\*8 前年秋の生存株数に対する%

\*9 各系統の越冬率は いずれも, 温室育苗とガラス室育苗との間に差がない。

\*10 越冬防寒のため懸念しすぎて覆土 (約5 cm) が厚すぎたために このように 晩くなったと思われる。

系統 番号	育苗場所	播種 時期	定植期	苗の大きさ		草丈 29/XI (cm)
				草丈 (cm)	葉数	
2105'	ガラス室	12/V	19/VII	3~10	4~5	122.4
	露地	"	16/IX	11~70	10~35	31.9
2239'	ガラス室	"	19/VII	3~8	4~6	124.7
	露地	"	16/IX	4~40	6~21	29.3
3970'	ガラス室	"	19/VII	2~7	3~6	146.4
	露地	"	16/IX	9~36	3~30	39.0
S-2	ガラス室	13/IV	19/VII	3~8	2~6	133.9
S-4	"	"	"	4~10	3~8	125.7
S-6	"	"	"	3~13	"	139.5
S-7	"	"	"	3~16	"	123.6
S-15	"	"	"	7~8	6~7	140.5
S-24	"	"	"	4~7	2~4	111.5
S-25	"	"	"	4~5	4~5	108.1
S-27	"	"	"	4~14	4~8	114.0
S-31	"	"	"	2~8	3~6	97.0
S-48	露地	24/VI	16/IX	6~29	4~12	26.3
S-84	"	"	"	7~27	7~16	38.0

開花は系統 2105' のガラス室育苗のもののみ 8 月上旬に開花が認められ 12 月にきわめて少量の結実を見た。他の系統は開花しなかった。1 年株の越冬率 (1967 年 5 月調査) はすべてゼロであった。

## II. 収葉試験

Table 1 のとおりで 1 株当りの風乾収葉量は 81.1 g, また各回 ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ) の収葉量は 26.1~27.4 g で区間の差は認められなかった。

Table 1. Growth and leaf yield per plant of *Solanum aviculare* FORST. f. cultivated at Kasukabe (1964)

(Third year growth; Strain no. 2105; no. of plants examined, 20)

Harvest no.	Date of harvest	Plant height (cm)	Air-dried leaves per plant (g)
$L_1$	VIII 12	132.6	26.1
$L_2$	IX 22	135.4	26.3
$L_3$	XI 10	136.6	28.7
		n.s.	n.s.
A.M.D. (0.05) <sup>a)</sup>		26.6	15.9

a) Approximate value of minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

## III. 収果試験

Table 2 のとおりで, 1 株当りの果実生重, 同個数, 種子収量はそれぞれ 131.6 g, 53.8 個, 13.92 g, また 3 回収穫のうちでは  $F_3$  (12 月 8 日収穫のもの)

が最も多く, それぞれ 89.5 g, 38.6 個, 9.28 g であった。

Table 2. Yield of fruits per plant of *Solanum aviculare* FORST. f. cultivated at Kasukabe (1964)  
(Third year growth, strain no. 2105; no. of plants examined, 20)

Harvest no.	Date of harvest	Fresh weight of fruits per plant (g)	No. of fruits per plant	Air-dried weight of seeds per plant
$F_1$	XI 6	10.1	3.5	1.02
$F_2$	XI 19	32.0	11.7	3.62
$F_3$	XII 8	89.5	38.6	9.28
M.D. (0.05) <sup>a)</sup>		45.3	18.2	4.68
M.D. (0.01)		57.2	23.0	5.90
M.D. (0.001)		71.2	28.6	7.35

a) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

## IV. 摘心試験

摘心が果実収量におよぼす影響は Table 3 のとおりであって, 影響は認められなかった。

## V. 発芽試験

Table 4 のとおりで, 10° 以下 35° 以上では全く発芽せず, 25~30° で最もよく (51.2~54.0%) 発芽する。発芽勢の成績を考慮して, 発芽の適温は 30° といえることができる。この結果は Бринк の得た結果<sup>2)</sup>と一致する<sup>\*11</sup>。

発芽には高温が必要であり, 育苗には温室, ガラス室, あるいはビニール被覆下の温床で行なう必要があることを示唆するものである。

## VI. ソラソジン含量

Table 5 のとおりで, あわせて 3 回収穫のうち 2 番刈  $L_2$  (開花期の終期, 結実期中期) が最も含量高く 0.648 % であった。この含量と直接に比較対照すべき既往の文献がないが, ソ連のデータによれば葉の場合<sup>3)</sup> 1 年株 1.07%<sup>\*12</sup>, 2 年株 1.62%<sup>\*12</sup>, 全草の場合<sup>2)\*13</sup> (葉と茎<sup>\*14</sup>を合わせたもの。1 年株) 収穫時期

\*11 なお同氏によれば変温 20~30° は 30° に劣らず発芽がよい。

\*12 *S. aviculare* はそれぞれ 1.59%, 2.65% である<sup>5)</sup>。

\*13 ソ連南部地方での実際栽培は 1 年生作物として, サイロコンバインを使用して全草を 30~40 日間隔に 3 回収穫する。第 1 回は花が満開のとき, また第 2 回は新枝が 40~50 cm にのびたとき収穫する。収穫は地上部 20~25 cm を残して刈取る。

\*14 茎にはソラソジンを含有しない<sup>3)</sup>。

Table 3. Effect of pinching on the yield of fruits per plant of *Solanum aviculare* FORST. f. cultivated at Kasukabe (1964)

(Third year growth; strain no. 2105; pinching, June 15 and Sept. 26)

Plot	No. of plants examined	XI 6			XI 19			XII 8			Total		
		Fresh weight of fruits (g)	No. of fruits	Air-dried weight of seeds (g)	Fresh weight of fruits (g)	No. of fruits	Air-dried weight of seeds (g)	Fresh weight of fruits (g)	No. of fruits	Air-dried weight of seeds (g)	Fresh weight of fruits (g)	No. of fruits	Air-dried weight of seeds (g)
Pinched	10	96.6	33.9	8.42	124.9	43.8	12.50	298.5	121.4	28.41	520.0	199.1	49.33
Control	10	45.2	15.3	4.03	94.2	33.8	8.46	298.3	155.6	30.51	437.7	204.7	43.00
		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
M.D.(0.05)		58.0	25.6	4.48	64.1	27.2	6.53	198.7	113.4	21.15	330.5	146.2	31.35

Table 4. Germination test of *Solanum aviculare* FORST. f. (Jan.~Feb. 1965)

(Strain no. 2105', the seeds of which raised from 2105, Dec. 1964)

Temperature	Germinating energy (14 days) (%)	Germinating percentage (23 days) (%)
0°	0	0
5°	0	0
10°	0	0
15°	0	1.6
20°	3.2	7.8
25°	12.8	51.2
30°	23.8	54.0
35°	0	0
M.D.(0.05)	4.7	5.3
M.D.(0.01)	5.6	6.0
M.D.(0.001)	6.5	7.0

Table 5. Solasodine content in the leaves of *Solanum aviculare* FORST. f. cultivated at Kasukabe (1964)

(Third year growth; strain no. 2105)

Harvest no.	Date of harvest	Content of solasodine in the air-dried leaves (%)
L <sub>1</sub>	VIII 12	0.532
L <sub>2</sub>	IX 22	0.648
L <sub>3</sub>	XI 10	0.559
M.D.(0.05)		0.077
M.D.(0.01)		0.098

の如何により 0.7~1.4% のことであるから、本報の含量は少し低いようである。

葉中ソラソジン含量は花の満開期に最高に達し結実期には少し低下するという Муравьева<sup>5)</sup> の成績は収穫を1回限りとしたときの時期的変化と思われるのであって、本報の結果は前述と矛盾するものでない。

## VII. 総 括

春日部においては本植物の越冬は完全ではなかった。栽培法の改善とともに耐寒性ありかつ高含量系統の選抜が肝要である。

1年株は開花しても結実はきわめて少なかった。発芽には高い温度を必要とする(適温 30° である)から、温室などを利用してなるべく早く播種し育苗して、大苗を定植することが絶対に必要である。

## 摘 要

ソラソジン原料植物として *Solanum aviculare* の FORST. f. 試作を春日部において 1962 年から 1967 年まで行なった。

1. 1年株は開花しても結実はきわめて少ない。2, 3年株の開花期5月下旬~9月下旬, 結実期8月中旬~12月上旬であった。

2. 3年株について 1964 年8月12日, 9月22日, 11月10日の3回に分けて収穫し収葉量とソラソジン含量を調べた。

1) 1株当たり風乾収葉量は 81.1g であった (Table 1)。

2) ソラソジン含量は収穫の順序に 0.532, 0.648, 0.559% で第2回のもの(開花期の終期, 結実期中期)が最高であった (Table 5)。

3) 1株当たり果実収量(生重)は131.6gであった(Table 2).

3. 摘心の果実収量への影響は認められなかった(Table 3).

4. 春日部において本植物の越冬は完全ではない.

5. 発芽の適温は30°である(Table 4). これを考慮して温室などを利用してなるべく早く播種して育苗し大苗を定植する必要がある.

## 文 献

1) И. И. Герасименко, А. С. Лабенский: Мед.

пром. СССР, 15 (2), 12 (1961).

2) Н. П. Бринк: Мед. пром. СССР, 15 (2), 17 (1961).

3) И. И. Герасименко, В. И. Муравьева: Аптечное дело, 13, (6), 62 (1964).

4) Д. И. Носов: Аптечное дело, 13 (6), 66 (1964).

5) В. И. Муравьева, П. Т. Кондратенко, Н. П. Бринк: Мед. пром. СССР, 18 (11), 20 (1964).

6) E. Balcar, M. Zalecka: Biul. Inst. Roslin Lecznicznych 8, 90 (1962). (C. A. 59, 2593<sup>a</sup> (1963)).

## 蒸気加熱法と $\gamma$ 線照射のケシおよび大麻の 発芽におよぼす阻止的効果 (第1報)

藤田早苗之助・川谷豊彦・栗原孝吾

*Destructive Effect of Vapour Heating and  $\gamma$ -Ray Radiation on the Germination of Papaver somniferum L. and Cannabis sativa L. I*

Sanaenosuke FUJITA, Toyohiko KAWATANI and Kōgo KURIHARA

1. With a view to destroying the germinating power of *Papaver somniferum* L. and *Cannabis sativa* L., influence of vapour heating and  $\gamma$ -ray radiation on the germination of the two plants was studied with two strains each, domestic and foreign.

2. In the case of *P. somniferum*, in general (strain as random model),

(1) effect of vapour heating was significant, germinating power being destroyed almost completely at the vapour pressure: 3 pound 2 min., 1 pound 3 min., and 2 pound 2 min.

(2) effect of  $\gamma$ -ray radiation was very highly significant, germinating power being destroyed at the doses more than 80,000 r.

(3) interaction strain  $\times$  treatment was both very highly significant.

3. In the case of *C. sativa*, in general,

(1) effect of vapour heating was very highly significant, germinating power being destroyed almost completely at the vapour pressure: 1 pound 3 min. and 3 pounds 2 min.

(2) effect of  $\gamma$ -ray radiation was not significant.

(3) interaction strain  $\times$   $\gamma$ -ray radiation was very highly significant. In the Japanese strain, just at the dose 640,000 r germination began to decrease, and finally at the dose 2,560,000 r germinating power was lost.

4. It seems that *C. sativa* is more resistant to the  $\gamma$ -ray radiation than *P. somniferum*.

(Received May 31, 1967)

ケシと大麻は、わが国で栽培するには許可を要する麻薬原料植物で、最近減少したとはいえ、かなりの栽培が行なわれている。この種子自体は麻薬原料とはならないが、両種とも相当多い脂肪をもち、油脂原料としての需要量が多いほか、食料または飼料としての用途もあり、最近の輸入高は年間ケシ種子250トン、大麻種子100トン以上に達している。ケシ油はことに工業用としての利用面広く、年々増加するものと予想さ

れている。この両種はわが国内の各地に生育する性状をもち、種子の発芽力をもつものを放任状態において取扱うことは取締上から看過できないことであって、輸入品はすべて発芽力を失なわしめたものを移動するように行政的な指導を行なって、事故防止に当たっている。しかしこれら大量の種子に対して発芽阻止の措置を講ずるには、各種の方法があるが、要するに完全に発芽を阻止し、最も経済的になし得る方策が要請され



るところである。本研究においては、発芽阻止の適確性において優れていると思われる水蒸気加熱法と、未知の方法ではあるが、原料の品質を損ずることの少なく、かつ労力、資材を要することの少ない方法と思われる $\gamma$ 線照射法の2法について、試験を施行したので結果を報告する。

本研究は昭和41年度厚生科学研究費によるものであって、当局に深く感謝する。 $\gamma$ 線照射に関して御指導を賜った農林省放射線育種場河原場長、同田中照射課長に対し、また大麻種子を分譲され発芽について御教示を賜った栃木県農業試験場鹿沼分場杉本分場長、同赤羽技師に対して厚く御礼申し上げる。

### 実験材料および方法

#### 1. 供試種子

##### 1) ケン (*Papaver somniferum* L.)

a) 日本種  $P_1$  (var. *album* DC.) 品種名、一貫種 (種子色白)。産地、和歌山県有田郡湯浅町。採種、1966年6月。

b) 外国種  $P_2$  (var. *nigrum* DC.) 品種名、トルコ種 (種子色黒)。産地、埼玉県春日部市、国立衛生試験所春日部薬用植物栽培試験場。採種、1966年6月。

##### 2) 大麻 (*Cannabis sativa* L.)

a) 日本種  $C_1$ 、品種名、晩生種。産地、栃木県鹿沼市栃木県農業試験場鹿沼分場。採種、1966年11月。

b) 外国種  $C_2$ 、品種名、不詳。産地、中国産と称するもの (東京都中央区日本橋蛸殻町岡安商店の輸入したもの)、生産年度不明。1966年10月11日入手。

#### 2. 種子の処理

ケン、大麻ともに風乾種子を用い、共通的に次の法によった。

1) 水蒸気加熱処理 可能圧30ポンドのオートクレーブを用い、次の区を設け、1967年2月20日に水蒸気加熱処理を行ない、処理後種子は直ちに開放して風乾した。試験区は次のとおりで、各試験区の処理した種子重量はケン300g、大麻200gずつである。

$V_0$	対照区
$V_1$	蒸気圧1ポンド、1分間処理
$V_2$	" " 2分間 "
$V_3$	" " 3分間 "
$V_4$	" 2ポンド、1分間 "
$V_5$	" " 2分間 "
$V_6$	" 3ポンド、1分間 "
$V_7$	" " 2分間 "

2)  $\gamma$ 線照射 線源には  $Co^{60}$  を用い、照射は日本原子力研究所高崎研究所において、1967年1月31日および3月1日に行なった。試験区の線量および線量率は次のとおりに設けた。各試験区の処理した種子重量はケン、大麻ともに300gずつである。

$R_0$	対照区
$R_1$	5,000 r $5 \times 10^4$ r/hr
$R_2$	10,000 r "
$R_3$	20,000 r "
$R_4$	40,000 r "
$R_5$	80,000 r $8 \times 10^5$
$R_6$	160,000 r $1.6 \times 10^5$
$R_7$	320,000 r $3.2 \times 10^5$
$R_8$	640,000 r $6.4 \times 10^5$
$R_9$	1,280,000 r $1.28 \times 10^6$
$R_{10}$	2,560,000 r "

#### 3. 発芽試験

1) 試験区の編成 ケン、大麻ともに1シャーレ100粒ずつとし、4連制とした。

2) 発芽の定義 両種ともに子葉の展開したときを発芽とした。発芽率は逆正弦変換を行なった。ただし発芽0および100%のときは次によって変換した。

$$0 \text{ のとき, } \sqrt{\frac{1}{2 \times 100}} \times 57.3 = 4.10^\circ$$

$$100\% \text{ のとき, } 90^\circ - 4.10^\circ = 85.90^\circ$$

3) 発芽床 径9cmシャーレにろ紙2枚重ねとし敷き込み、十分吸水せしめた。

4) 発芽温度 ケンは15°, 大麻は23°。

Table 1. Influence of vapour heating on the germination of *Papaver somniferum* L.

Vapour heating	Japanese poppy $P_1$	Foreign poppy $P_2$	Mean
$V_0$	49.45	57.15	53.30
$V_1$	36.95	18.83	27.89
$V_2$	29.03	11.40	20.22
$V_3$	7.38	4.10	5.74
$V_4$	40.40	19.23	29.82
$V_5$	16.83	14.20	15.52
$V_6$	36.73	11.33	24.03
$V_7$	4.10	4.10	4.10
Mean	27.61	17.54	M.D. (0.05) 34.86 M.D. (0.01) 47.56 M.D. (0.001) 69.96 Dunnnett (0.05) 28.89 " (0.01) 40.14

Table 2. Analysis of variance of Table 1

Facter	D.F.	M.S.	F <sub>0</sub>
<i>P</i>	1	1,737.214	130.63***
<i>V</i>	7	1,951.999	6.80*
<i>P</i> × <i>V</i>	7	287.216	23.62***
<i>e</i>	48	12.160	

5) 試験期間 1967 年 1 月 30 日から 2 月 28 日まで。

### 実験結果および考察

1. ケシの加熱処理 Table 1, 2 のとおり、品種 *P*、処理 *V* は一般にケシの発芽に有意の影響をあたえ、*V*<sub>8</sub>(蒸気圧 1 ポンド 3 分間)、*V*<sub>5</sub>(2 ポンド 2 分間)、*V*<sub>7</sub>(3 ポンド 2 分間) で、おおむね発芽力を失なった。品種と処理の交互作用 *P* × *V* も有意であった。換言すれば処理の影響は品種によって異なる。なお特定 2 品種としての品種差を論議すれば、日本種 *P*<sub>1</sub> は外国種 *P*<sub>2</sub> よりも発芽数多く熱に対する耐性の強いことを示した。

2. ケシの  $\gamma$  線照射処理 Table 3, 4 のように、品種 *P*、処理 *R* は一般にケシの発芽に有意の影響をあたえ、*R*<sub>5</sub>(80,000 r) 以上でおおむね発芽力の喪失を認めた。品種と処理の交互作用 *P* × *R* も有意で

Table 3. Influence of  $\gamma$ -ray radiation on the germination of *Papaver somniferum* L.  
(Germination %, value of inverse sine transformation)

$\gamma$ -Ray radiation	Japanese poppy <i>P</i> <sub>1</sub>	Foreing poppy <i>P</i> <sub>2</sub>	Mean
<i>R</i> <sub>0</sub>	50.23	53.75	51.99
<i>R</i> <sub>1</sub>	49.48	54.05	51.77
<i>R</i> <sub>2</sub>	50.23	50.05	50.14
<i>R</i> <sub>3</sub>	48.30	48.40	48.35
<i>R</i> <sub>4</sub>	41.40	45.43	43.42
<i>R</i> <sub>5</sub>	4.10	20.70	12.40
<i>R</i> <sub>6</sub>	4.10	18.35	11.23
<i>R</i> <sub>7</sub>	4.10	6.90	5.50
<i>R</i> <sub>8</sub>	4.10	4.90	4.50
<i>R</i> <sub>9</sub>	4.10	4.10	4.10
Mean	26.01	30.66	
		M.D. (0.05)	17.11
		M.D. (0.01)	22.32
		M.D. (0.001)	30.87
		Dunnett (0.05)	13.99
		" (0.01)	18.67

Table 4. Analysis of variance of Table 3.

Facter	D.F.	M.S.	F <sub>0</sub>
<i>P</i>	1	432.45	171.53***
<i>R</i>	9	3,942.333	55.35***
<i>P</i> × <i>R</i>	9	71.2167	28.25***
<i>e</i>	60	2.5208	

あった。すなわち処理の影響は品種によって異なる。なお特定 2 品種としての品種間の差異は、日本種 *P*<sub>1</sub> は *R*<sub>4</sub>(40,000 r) までは発芽し対照区と異ならないが、*R*<sub>5</sub>(80,000 r) 以上では全く発芽するものがなくなったのに対し、外国種 *P*<sub>2</sub> では *R*<sub>5</sub>(80,000 r) で著しく減少するが *R*<sub>8</sub>(640,000 r) まで、わずかながら発芽があり、*R*<sub>9</sub>(1,280,000 r) に達して発芽を認めぬ状態となり、 $\gamma$  線に対する耐性の強いことを示した。なおあらかじめ吸水させた一貫種種子を用いて、1,250 r, 2,500 r, 5,000 r, ……、320,000 r まで照射した実験では、すべての照射区に発芽が認められ、線量 5,000 r までの発芽率は対照区と有意差なく、10,000 r 以上で発芽率の低下を認め、40,000 r, 160,000 r, 320,000 r の各区の間に有意差がなかった<sup>1)</sup>。吸水種子を用いた方が作用が温和であり、立場をかえて言えば、風乾種子を用いる方が発芽阻止に合目的的であることがわかる。

3. 大麻の加熱処理 この場合は日本種 *C*<sub>1</sub> のみの試験であるが、Table 5, 6 に示すとおり、処理 *V* は有意である。*V*<sub>8</sub>(蒸気圧 1 ポンド 3 分間)、および

Table 5. Influence of vapour heating on the germination of *Cannabis sativa* L.  
(Germination %, value of inverse sine transformation)

Vapour heating	$C_1$
$V_0$	79.75
$V_1$	48.58
$V_2$	37.60
$V_3$	6.98
$V_4$	50.90
$V_5$	18.90
$V_6$	41.43
$V_7$	6.95

M.D.	(0.05 )	5.15
M.D.	(0.01 )	6.26
M.D.	(0.001)	7.73
Dunnett	(0.05 )	4.37
"	(0.01 )	5.47

Table 6. Analysis of variance of Table 5

Facter	D.F.	M.S.	F <sub>0</sub>
V	7	2,458.46	503.87***
e	24	4.88	

V<sub>7</sub> (3 ポンド 2 分間) によって, おおむねの発芽力の喪失を認めた.

4. 大麻の  $\gamma$  線照射処理 Table 7, 8 のとおり, 品種 C は, 一般に, 大麻の発芽に有意の影響があるが, 処理 R の影響は明確でない. 交互作用 C $\times$ R は有意であり, すなわち処理の影響は品種によって異なる. さらに特定2品種としての品種間の差異は, 日本種 C<sub>1</sub> はかなり高い線量でもよく発芽し, R<sub>8</sub> (640,000 r) でようやく発芽は減少し, R<sub>10</sub> (2,560,000 r) で全く発芽を示さなかった. これに対し外国種は C<sub>2</sub> は, R<sub>7</sub> (320,000 r) で全く発芽しなかった.

### 摘 要

1. ケンと大麻種子の発芽喪失を目的として, おおの日本産および外国産のもの1品種ずつを採り, 蒸気加熱と  $\gamma$  線照射処理が両種の発芽におよぼす影響について試験した.

2. ケンの場合, 一般に (品種を変量とみるとき),

1) 蒸気加熱処理の影響は有意で, 蒸気圧3ポンド2分間, 1ポンド3分間, 2ポンド2分間で発芽はほとんど完全に阻止された.

2)  $\gamma$  線照射処理はきわめて高度に有意で, 80,000 r 以上においておおむね発芽力の喪失を認めた.

3) 品種と処理の交互作用はともにきわめて高度に有意であった.

3. 大麻の場合, 一般に,

1) 蒸気加熱処理の影響はきわめて高度に有意で, 蒸気圧1ポンド3分間, および3ポンド2分間で発芽力はほとんど完全に失われた.

2)  $\gamma$  線照射処理は有意でなかった.

3) 品種と  $\gamma$  線照射処理の交互作用はきわめて高度に有意であった. 日本産品種の場合, 640,000 r でよ

Table 7. Influence of  $\gamma$ -ray radiation on the germination of *Cannabis sativa* L.

$\gamma$ -Ray radiation	Japanese Cannabis C <sub>1</sub>	Foreign Cannabis C <sub>2</sub>	Mean
R <sub>0</sub>	81.65	6.78	44.22
R <sub>1</sub>	79.63	4.50	42.06
R <sub>2</sub>	81.78	7.35	44.56
R <sub>3</sub>	78.70	5.58	42.14
R <sub>4</sub>	81.18	7.53	44.36
R <sub>5</sub>	78.20	4.50	41.35
R <sub>6</sub>	80.13	4.50	42.32
R <sub>7</sub>	73.90	4.10	39.00
R <sub>8</sub>	57.88	4.10	30.99
R <sub>9</sub>	37.75	4.10	20.92
R <sub>10</sub>	4.10	4.10	4.10
Mean	66.81	5.19	M.D. (0.05 ) 68.53 M.D. (0.01 ) 88.05 M.D. (0.001) 119.20 Dunnett (0.05 ) 55.73 " (0.01 ) 73.34

Table 8. Analysis of variance of Table 7

Facter	D.F.	M.S.	F <sub>0</sub>
C	1	84,035.640	5,342.55***
R	10	1,282.543	1.12
C $\times$ R	10	1,148.997	73.05***
e	66	15.7295	

うやく発芽力を減少し 2,560,000 r で発芽力を喪失した.

4. 大麻はケンよりも  $\gamma$  線に対する耐性が大いいうである.

### 文 献

- 1) 川谷豊彦, 藤田早苗之助: 衛生試報, 81, 148 (1963).

## 酢酸コバルト・イソプロピルアミンによる製剤中

## のバルビタールの比色定量法の改良

柴崎利雄・和田悠紀子

*The Improvement of Colorimetric Determination of Barbitol in Pharmaceutical Preparation with Cobalt Acetate and Isopropylamine*

Toshio SHIBAZAKI and Yukiko WADA

The colorimetric determination of barbitol in pharmaceutical preparations was improved by using cobalt acetate and isopropylamine.

In this method, 2 ml of 1% cobalt acetate-methanol solution was used for about 5 mg of barbitol. Although the absorbance of blank solution was considerably high, it was found that the use of an excess of the cobalt acetate-methanol solution make a colored solution stable. The colored solution was also stable without moisture, and the absorbance was measured at 565 m $\mu$ .

As shown in Table 4, interfering compounds for this method were a few. But compounds such as salicylic acid, forming complexes with cobalt ion, interfere with this method.

The standard deviation of results in this method was 0.46.

(Received May 31, 1967)

製剤中のバルビタールの定量法としては、すでに種々の方法が知られている。著者らはバルビタールおよびフェノバルビタールを含有する各種混合製剤の一斉検査にあたり、各種の製剤に適用出来る試験法を定める目的でバルビタールの定量法につき追試した。

酢酸コバルト・イソプロピルアミンによる方法<sup>1)</sup>は従来バラツキが大きいとされていたが、この方法を一部改良したところ、呈色が安定で、精度が高かったので、これを、混合製剤中のバルビタールの定量法に利用し十分満足出来る結果を得たので報告する。

## 実験方法および結果

## 1. 装置および試薬

分光光度計：島津 QV-50

酢酸コバルト：酢酸コバルト（特級）を粉末とし、デシケーター（硫酸）で2時間乾燥したもの。

酢酸コバルト液：酢酸コバルト 1.0 g を無水メタノールに溶かして 100 ml とし、一夜放置後使用。必要あれば汙過する。

イソプロピルアミン液：イソプロピルアミン 5.0 ml を無水メタノールに溶かして 20.0 ml とする。用時製する。

エーテル：エーテル（特級）を無水硫酸ナトリウムを用いて一昼夜放置後精留して用いる。

クロロホルム：クロロホルム（特級）を無水硫酸ナトリウムを用いて一昼夜放置後精留して用いる。

バルビタール：日局バルビタールを 105° で2時間乾燥したもの。

## 2. 定量法

バルビタール約 0.05 g を精密に量る。別に本品の 20 包または 20 個以上をとり、その重量を精密に量り、微粉末とし、バルビタール約 0.05 g に対応する量を精密に量り、それぞれ共栓遠心沈殿管 S、及び T に入れる。必要あればデシケーター（無水リン酸または硫酸減圧、40~50°）で3時間乾燥する。共栓遠心沈殿管 S にエーテル 35 ml を加えて5分間激しく振り混ぜたのち、おだやかに遠心分離し、その上澄液をとり、ガラスフィルターを用いて汙過する。さらにエーテル 20 ml を用いて同様の操作を3回繰り返す、汙取した各々のエーテル液を合わせて分液ろう斗 (A) に入れる。これに 0.5 N 硫酸 10 ml を加えてよく振り混ぜ、水液を分取する。さらに 0.5 N 硫酸 10 ml で1回、水 5 ml で1回同様の操作を繰り返す、各々の水液を合せて分液ろう斗 (B) に入れ、エーテル 10 ml ずつで2回抽出する。それぞれのエーテル液と上記の分液ろう斗 (A) のエーテル液を合せて、水浴上で留去する。残留物に無水エタノール 15 ml を加えて完全に蒸発する。残留物にクロロホルム 50 ml を加えて加温して溶かし、さらにクロロホルムを加えて正確に 100 ml とし、(必要あれば乾燥用紙を用いて汙過し、はじめの汙液 20 ml を除いたあとの汙液を)標準液とする。共栓遠心管 T についても「エーテル 35

ml を加えて」以下の操作を行ない試料液とする。

標準液 (S), 試料液 (T), クロロホルム (B) の各 10 ml ずつを正確に量り, 共栓試験管に入れ, これらに酢酸コバルト液 2.0 ml, イソプロピルアミン液 2.0 ml を加え, よく振り混ぜ速やかに空試験液 (B) を対照として波長 565 mμ における吸光度  $E_S$  および  $E_T$  を測定する。

バルビタール ( $C_8H_{12}O_3N_2$ ) の量 (mg)

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

### 3. バルビタールとコバルトの結合比

連続変化法によりバルビタールとコバルトの結合比を求めた。定量法の条件と同じ溶液組成 (クロロホルム 10 ml + メタノール 2 ml + イソプロピルアミン液 2 ml) で, バルビタールとコバルトの濃度の和が  $4 \times 10^{-5}$  mol になるようにし検討したところ Fig. 1 の結果を得た。縦軸に示した吸光度は, バルビタールのクロロホルムを用いて得た空試験液の値を差し引いて補正を行なった値である。これより, バルビタールとコバルトの結合比は 2 : 1 であると結論される。

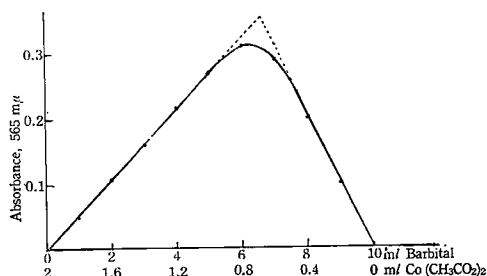


Fig. 1. Barbital-Co molar ratio (Continuous variation method)

A: {absorbance of [Barbital] + [Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}  
- {absorbance of Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}

Concentration: Barbital  $4 \times 10^{-5}$  mole/ml,  
Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  $20 \times 10^{-6}$  mole/ml

### 4. 定量法の条件の検討

1 の定量法に基づき, 次のように条件の検討を行なった。

#### 4.1. 吸収曲線

バルビタールの酢酸コバルトとイソプロピルアミンとの反応発色液は Fig. 2 の吸収曲線を示した。

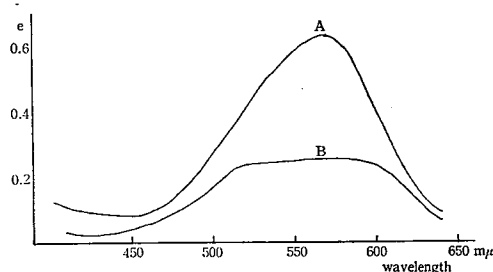


Fig. 2. Absorption spectra of Barital-Co complex and its reagent blank

A: Barbital : 0.31 mg/ml

B: Barbital : 0 mg/ml

Reference : water

#### 4.2. 試薬の量の検討

酢酸コバルト液とイソプロピルアミン液の量については相互の比率の相違によって吸光度に変化がみられなかった (Tabl 1). 酢酸コバルト液の量が多ければ空試験液の吸光度は大となる。しかし, バルビタールとコバルトの結合比を考慮して, 試薬の量は酢酸コバルト液 2 ml イソプロピルアミン液 2 ml とした。

#### 4.3. 水分の影響について

発色液は水分の影響がなければ 30 分以上安定であるが, 検液の調製時, 硫酸抽出による水分の混入が考えられるので, 次の三種の液について検討を行なった。

S: 1 の定量法に基づいて得た標準液

B, C: S と全く同様に操作するが, エタノール処理をしないもの

B', C': B, C を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥濾紙にて濾過して得た液

以上の液を発色させた結果を Table 2 に示す。B, C は操作中の水分の混入が考えられ, 対応する B', C' より不安定であった。S は最も安定であり, 定量操作中, エタノールを用いて水分を蒸発させる効果は大で

Table 1. Effect of the amount of cobalt acetate sol. and isopropylamine sol.

	Co* 1 ml amine 1 ml	Co* 1 ml amine 2 ml	Co* 2 ml amine 1 ml	Co* 2 ml amine 2 ml	Co*** 2 ml amine** 2 ml
Absorbance of barbital (A)	0.461	0.471	0.475	0.498	0.623
Absorbance of blank (B)	0.088	0.095	0.101	0.123	0.248
A-B	0.373	0.376	0.374	0.375	0.375

\* Co: 0.5% Cobalt acetate solution.

\*\* amine: 25% isopropylamine solution.

\*\*\* Co: 1% Cobalt acetate solution.

Table 2. Effect of water on color stability

	After color developed					
	1	3	5	7	10	20
S	0.521	0.521	0.520	0.520	0.521	0.520
B	0.426	0.421	0.419	0.403		
B'	0.425		0.424		0.481	0.409
C	0.368	0.367	0.365	0.348		
C'	0.371		0.371		0.361	0.357

S: A chloroform solution of barbital prepared by this method (the water was evaporate by boiling with ethanol).

B)  
C) Chloroform solutions of barbital treated as S, but the procedure of boiling with ethanol was omitted.

B')  
C') The solution of B and C was dehydrated over anhyd.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Concentration:

S: 0.63 mg/ml B: 0.52 mg/ml C: 0.45 mg/ml

あった。その他水分の影響としては空気中からのが考えられる。試薬の量の比率を変えることによって退色に対する差は見られなかった。

#### 5. 検量線および分析精度

バルビタールをクロロホルムに溶解して標準原液とした (1 mg/ml)。標準原液の 1, 2, 3...10 ml を正確に量り、クロロホルムで各々正確に 10 ml に希釈

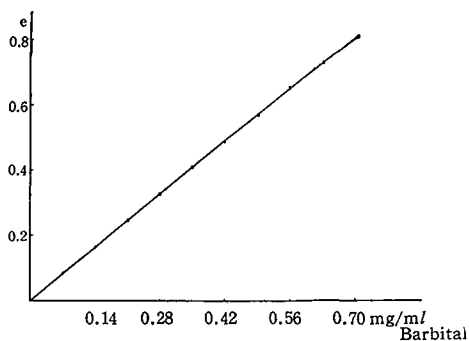


Fig. 3. Calibration Curve (Reference: Reagent blank)

Table 3. Recovery test.

Taken (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
50.238	50.06	99.5
50.222	49.56	98.7
49.900	49.32	98.8
50.000	49.94	99.9
50.170	50.19	100.0
50.283	50.06	99.5

$\bar{x}$  99.4

S 0.46

Barbital was tested by this procedure.

した液について発色させ、吸光度を測定して検量線を求めた (Fig. 3)。この検量線は反応液中のバルビター

Table 4. Results of the determination for some samples

	Time	Added (mg)	Found (mg)	Recovery (%)	Average (%)	Compound of formula	Tablet		
							A	B	C
A	1	50.190	49.39	98.4	99.3	Isopropylantipyrine	150		
	2	50.181	49.91	99.5		Phenacetin	250	30	
	3	50.195	50.17	100.0		Caffein	50	10	10
A'	1	50.038	39.52	99.0	99.5	Aminopyrine		10	
	2	50.055	49.91	99.7		Sulpyrine		19.5	
	3	49.973	49.91	99.9		Ethoxybenzamide			50
B	1	50.525	50.59	99.9	99.6	N-Acetyl- <i>p</i> -aminophenol			50
	2	50.280	49.84	98.9		Chlorphenilamine maleate		0.625	8
	3	50.280	50.34	99.9		Methylephedrine hydrochloride		4	5
B'	1	50.515	50.59	99.9	99.9	Hydrocodeine phosphate		1.25	1.3
	2	50.555	50.59	99.8		Allyl isopropyl acetyl urea	60		
	3	50.244	50.59	100.0		Vitamin B <sub>1</sub>		2.5	1.7
C	1	50.590	49.88	98.6	99.1	Vitamin B <sub>2</sub>		0.5	
	2	50.082	49.63	99.1		Vitamin C			0.7
	3	50.385	50.26	99.8		Vitamin P		5	0.7
C'	1	50.401	51.65	102.5	102.0				
	2	49.886	50.64	101.5					
	3	50.660	51.40	102.5					

A,B,C : by this procedure

A',B',C': without extraction with 0.5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Table shows the formula of each tablet (mg/unit).

ルの濃度が 0.7 mg/ml でもベールの法則を満足した。

日局バルビタールを 1 の定量法に基づいて定量をおこなったところ、標準偏差は 0.46 ( $n = 6$ ) であった (Table 3)。これらの偏差は発色反応によるよりも、抽出過程によるものと思われる。

#### 6. 分析例

バルビタールを含まない市販感冒剤にバルビタールの適当量を添加し回収試験を行なった。その結果を Table 4 に示した。

サリチル酸などのように、コバルトと化合物を作るものはこの定量法を妨害するが、Table 4 の結果からその他の妨害物質は少ないものと思われる。硫酸抽出を行なわないものは Tablet C のように分析値が高くなるものがあるので、硫酸により塩基性物質の除去が必要である。

#### 7. 操作上の注意

この定量法において次のことに注意する必要がある。

1. 酢酸コバルトは使用時、JIS 規格に基づいて自家試験を行ってから用いる。
2. 本実験では行なわなかったが、処方によっては水浴上でエタノールを蒸発させるときは窒素ガスで置換して行なうことが望ましい。

3. 空気中の水分の影響が考えられるので、発色液は直ちに吸光度を測定すること。

#### 結 語

従来は酢酸コバルトは無水物を使用し、その使用量も少ない。従って空試験液の吸光値も小さいが定量値のバラツキは大であった。この定量法では、酢酸コバルト ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) の 1% メタノール液 2 ml を用いた。これは従来の方法に比べてコバルトの量は多い。従って空試験液の吸光度も高くなる。しかしコバルトの量を多くしたために、発色も安定し、定量法の精度および正確さを増した。

おわりに、ご指導をいただいた医薬品部長 山本展由博士、立沢正義室長、ならびに資料を提供していただいた武田薬品工業 K.K. 試験部に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) Baggersgaard-H. Rasmussen and B. Jerslev: Snell and Snell, Colorimetric method of Analysis, Vol IV, p. 97 (1955).
- 2) 坂口武一: 医薬品定量分析, p. 375 (1962), 南江堂。

### 薬局方収載医薬品に混在するモルヒネの試験について

朝比奈 晴 世・高 橋 一 徳

#### *Test for Morphine in Medicinal Opiates*

Haruyo ASAHINA and Kazunori TAKAHASHI

For the medicine derived from opium, it is necessary to determine whether morphine is contained as impurity in it.

In the Pharmacopoeia of Japan, edition VII, the following drugs are listed as those on which the test for morphine is stipulated.

Ethylmorphine hydrochloride, Oxycodone hydrochloride,  
Codeine phosphate, Dihydrocodeine phosphate,  
Papaverine hydrochloride, Noscapine hydrochloride and Noscapine.

While a reagent of iodine pentoxide is employed in the case of papaverine or noscapine, a reaction composed of potassium ferricyanide and ferric chloride is used for the test of other drugs.

These methods are, however, considered to be undesirable for the above purpose. The method of potassium ferricyanide is so delicate that a definite result is difficult to obtain. The method of iodine pentoxide is not very sensitive. It is preferable to use the same reagent in the test for morphine.

Two methods respectively using (1) sodium nitrite and ammonia and (2) 1-nitroso-2-naphthol as reagents have been examined. The first method is also described in the items of codeine phosphate in the British Pharmacopoeia, International Pharmacopoeia, and Pharmacopée française and of papaverine hydrochloride in the latter two pharmacopoeias. The second method is

usefully proposed for the determination of morphine in opium.

Using these two methods, the colour intensity probably due to impurities such as morphine contained in commercial narcotic products was measured.

These two methods are proposed for official test for morphine possible contained in the opiates.

(Received May 31, 1967)

現在 J. P. VII に収載されている医薬品のうち純度試験に「モルヒネ」の試験項目のあるものは塩酸エチルモルヒネ、塩酸オキシコドン、リン酸コデイン、リン酸ジヒドロコデイン、塩酸パパベリン、塩酸ノスカピン、ノスカピンの 7 品目である。これらのうち塩酸エチルモルヒネ、塩酸オキシコドン、リン酸コデイン、リン酸ジヒドロコデインの 4 品目はフェリシアン化カリウムと塩化第二鉄による方法をもちい、塩酸パパベリン、塩酸ノスカピン、ノスカピンの 3 品目は塩酸酸性の五酸化ヨウ素法をもちいっている。そこでわれわれは 8 局改正にあたって「モルヒネ」の試験項目に異なった方法をもちいるのは好ましくないと考え、どちらかの方法に統一することを目的として検討したところ、いずれの方法もあまり鋭敏でなく、純度試験の目的に沿わないので、さらに外国薬局方に収載されている方法についても検討した。なお、先にわれわれがあへん中のモルヒネの定量にもちいた 1-ニトロソ-2-ナフトール法<sup>1)</sup>についても同様に検討し良好な結果を得たので報告する。

## 実 験 方 法

各国薬局方に収載されている方法は大きく分類すると表 1 に示すように 4 種類に分けられる。

上記 4 種類の方法は J. P. にもちいられている方法を除いて品目によって試験法がやや異なる場合があるため、われわれはつぎの方法によって行なった。

**I: J. P. にもちいられている方法** 試料 10 mg に水 1 ml を加えて溶かし、フェリシアン化カリウム試液 1 滴および塩化第二鉄試液 1 滴を加えるとき、液の色は直ちに青色を呈しない。

**II: J. P. にもちいられている方法** 試料 10 mg に希塩酸 5 滴および水 10 ml を加えて溶かし、五酸化ヨウ素の飽和溶液 3 滴および四塩化炭素 5 ml を加えて振り混ぜるとき、四塩化炭素層は紫色を呈しない。

**III: D. A. B. 塩酸パパベリンにもちいられている方法** 試料 100 mg に水 5 ml を加えて溶かし、0.1 N ヨウ素酸カリウム液 5 ml および 3 N 硫酸 10 滴を加え、1 分間放置し、四塩化炭素 2 ml を加えて振り混ぜるとき、四塩化炭素層は紫色を呈しない。

**IV: I. P. 塩酸パパベリンにもちいられている方法 (2-ニトロソモルヒネ法)** 試料 100 mg に 0.1 N 塩酸 5 ml を加えて溶かし、1% 亜硝酸ナトリウム液 2 ml および 10% アンモニア 3 ml を加えるとき、液の呈する黄色はモルヒネ 100  $\mu$ g を同様に処理したとき呈する色と比較して濃くない。

この方法はモルヒネ 100  $\mu$ g を対照として比較して判定しているが、われわれは 450 m $\mu$  における吸光度を 0.1 N 塩酸を同様に処理した液を対照として測定した。

**V: 1-ニトロソ-2-ナフトール法**

試料 100 mg に水 1 ml を加えて溶かし、0.06%

表 1. 各国薬局方に収載されている方法

品 目 \ 薬 局 方	J.P. VII	B.P. 1963	U.S.P. XVII	U.S.S.R. P. IX	I.P. I	F.P. VIII	D.A.B. 7	Ö.A.B. 9	P. Helv. V
塩酸エチルモルヒネ	I			I		I	III	III	I
塩酸オキシコドン	I	I		I		I	III	III	I
リン酸コデイン	I	IV	I	I	IV	IV	III	III	I
リン酸ジヒドロコデイン	I						III注1	III注1	
塩酸パパベリン	II	II		*	IV	IV	III	III	I
塩酸ノスカピン	II								I
ノスカピン	II	I	I			I			

**I:** フェリシアン化カリウムと塩化第二鉄による方法

**II:** 五酸化ヨウ素による方法

**III:** ヨウ素酸カリウムによる方法

**IV:** 亜硝酸ナトリウムとアンモニアによる方法

\*: 「モルヒネ」の純度試験の項目なし

空欄: 薬局方に収載されていない

注 1: 酒石酸ジヒドロコデインを収載している



1-ニトロソ-2-ナフトール液 5ml, 10% 硝酸カリウム液 2ml および 0.02% 亜硝酸ナトリウム液 1ml を加え, 25° の水中に 45 分間放置したのち, 1% スルファミン酸ナトリウム液 1ml およびクロロホルム 10ml を加えて振り混ぜ, 水層の 530 m $\mu$  における吸光度を水をブランクとして測定する。

### 実験結果

i) I, II および III の方法による塩酸モルヒネの検出限度 これらの方法はいずれもモルヒネの還元性を利用した方法であるから, モルヒネ以外に還元性物質が含まれているときでも同様に反応するのであまり特異的な方法ではない。塩酸モルヒネの検出限度は表 2 に示すとおりである。

表 2. 塩酸モルヒネの検出限度

方法	試料	検出限度	
I	リン酸コデイン	0.5 mg	5%
II	塩酸ノスカピン	1.2	12
II'	塩酸ノスカピン	0.3	3
III	塩酸パパベリン	3.0	3
III'	塩酸パパベリン	0.8	0.8

II': II の希塩酸を用いない方法

III': III の 3N 硫酸を用いない方法

I の方法は判定基準が液の色は直ちに青色を呈しないと規定されているために塩酸モルヒネを最少限 0.5 mg を必要とするが, 実際には 60  $\mu$ g で検出可能であり, 液の色は黄色から緑色に変わる。しかしリン酸コデイン, リン酸ジヒドロコデインなども同様に呈色するので判定基準を緑色と定めることは困難である。

II の方法は J. P. VI では塩酸を使用していたけれど, J. P. VII では希塩酸に改められている。したがって II および III の方法は酸の濃度をひくくすることによって鋭敏性が增加すると考え, 表 2, II' および III' のように酸を除くことによって約 4 倍鋭敏性を高めることができた。

ii) IV の方法による試料中の夾雑物の検出 試料はいずれも J. P. VII 適品のリン酸コデイン, リン酸ジヒドロコデイン, 塩酸エチルモルヒネ, 塩酸オキシコドン, 塩酸パパベリン, 塩酸ノスカピンを用いた。測定した吸光度を表 3 に示す。なおリン酸コデイン, 塩酸パパベリン, 塩酸ノスカピンはいずれの試料も呈色しなかったのて表から除いた。

B. P. に収載されているアヘン安息香チンキの定量法<sup>2)</sup>はこの方法を基礎としているし, また Pfeifer もアヘン中のモルヒネの定量に利用している<sup>3)</sup>。

表 3. 2-ニトロソモルヒネ法による混在するモルヒネの吸光度

試料	吸光度
リン酸ジヒドロコデイン-A	0.074
-B	0.271
-C	0.087
-D	0.600
-E	0.079
塩酸エチルモルヒネ-A	0.152
-B	0.072
-C	0.155
-D	0.032
塩酸オキシコドン	0.063
塩酸モルヒネ 100 $\mu$ g:	0.073

この方法は前の 3 種類の方法と異なり, モルヒネに特異的に作用すると考えられ, また前のいずれの方法の結果と比較してかなり判定基準がきびしくなっているが, われわれの実験結果から塩酸モルヒネ 100  $\mu$ g の吸光度より高い吸光度を示したものはリン酸ジヒドロコデインの 2 検体と塩酸エチルモルヒネの 2 検体だけであった。

iii) V の方法による試料中の夾雑物の検出 V の方法はパラ位に置換基を有するフェノール類の呈色反応であるから, モルヒネ以外のコデイン, ジヒドロコデイン, エチルモルヒネ, オキシコドン, パパベリン, ノスカピンとは反応しない。この方法は副アルカロイドの影響なしにモルヒネが定量できることをすでに報告しているが<sup>4)</sup>, このことは副アルカロイドがモルヒネの同量あるいはそれ以下の場合にのみ適用される。したがってコデイン, ジヒドロコデインなどがモルヒネの 1000 倍も多いような場合には, それらがモルヒネの呈色に影響を与えるのではないかと考え, 塩酸モルヒネ 100  $\mu$ g にリン酸コデイン, リン酸ジヒドロコデイン, 塩酸エチルモルヒネ, 塩酸オキシコドンを 50 mg, 100 mg, 150 mg あて加えて吸光度を測定した。その結果は表 4 に示すようにいずれもモルヒネの呈色にあまり影響を与えていない。なお塩酸モルヒネ 100  $\mu$ g の吸光度は 0.286 である。

表 4. モルヒネの吸光度におよぼす影響

試料	添加量		
	50 mg	100 mg	150 mg
リン酸コデイン	0.262	0.260	0.254
リン酸ジヒドロコデイン	0.264	0.260	0.256
塩酸エチルモルヒネ	0.282	0.291	0.305
塩酸オキシコドン	0.298	0.319	0.342

以上の結果からさらにIVの方法で試験したリン酸コデイン、リン酸ジヒドロコデイン、塩酸エチルモルヒネ、塩酸オキシコドンについて吸光度を測定した。その結果を表5に示すが、リン酸コデインは呈色しなかったので表から除いた。

表 5. 1-ニトロソ-2-ナフトール法による  
混在するモルヒネの吸光度

試 料	吸 光 度
リン酸ジヒドロコデイン-A	0.019
-B	0.018
-C	0.017
-D	0.047
-E	0.017
塩酸エチルモルヒネ-A	0.459
-B	0.159
-C	0.480
-D	0.043
塩酸オキシコドン	0.069
塩酸モルヒネ 100 $\mu$ g:	0.268

以上の結果から塩酸モルヒネ 100  $\mu$ g の吸光度より高い吸光度を示したものは塩酸エチルモルヒネの2検体だけであった。

## 考 察

J. P. VII に収載されているフェリシアン化カリウムと塩化第二鉄による方法および五酸化ヨウ素による方法はモルヒネがそれぞれ 5% ないし 12% も混在していなければ検出できない。一般にこのように多量のモルヒネが混入することは考えられないので、これらの方法は純度試験の目的に適しない。B. P., I. P., F. P. に収載されているリン酸コデインおよび I. P., F. P. に収載されている塩酸パバペリンなどは混在するモルヒネ量が 0.1% を限度とされている。これらと比較して J. P. VII の規格は非常にゆるやかであるため改正する必要があると思われる。また 2-ニトロソモルヒネ法 (IV) と 1-ニトロソ-2-ナフトール法 (V) を比較した場合、IVにおいて非常に高い吸光度を示したリン酸ジヒドロコデインの2検体はVではほとんど吸光度を示していない。このことはモルヒネ以外にもIVに反応する夾雑物が混入しているために生じたものと考えられる。以上のことから純度試験「モルヒネ」の試験にはIVおよびVをもちいることがのぞましい。

## 文 献

- 1) 大野昌子, 高橋一徳: 衛生試験, **82**, 50 (1964).
- 2) British Pharmacopoeia, 1963, p. 545.
- 3) S. Pfeifer: *Bull. on Narcotics*, **10**, 3, 18 (1958).

## テトラフェニルボロンナトリウムを用いた カリウムの双電極電流滴定について

野 口 衛

### *Biamperometric Titration of Potassium with Sodium Tetraphenylborate*

Mamoru NOGUCHI

Potassium (not more than 4 mg) was titrated biamperometrically with 0.05 M sodium tetraphenylborate (Na-TB) by Metrohm Potentiograph using a double platinum electrode as indicator electrode.

The method is found more convenient and rapid than previously proposed direct titration methods for potassium.

It takes ten minutes to analyze and the relative standard deviation in this method was about  $\pm 0.6$ ,  $\pm 0.9$ , and  $\pm 0.7\%$  for potassium chloride, potassium nitrate and potassium sulfate respectively.

(Received May 31, 1967)

テトラフェニルボロンナトリウム (Na-TB) とカリウムの沈殿反応を利用した電氣的分析法としては、電導度滴定法<sup>1)2)</sup>、高周波滴定法<sup>3)</sup>、電位差滴定法<sup>4)5)</sup>、電

量分析法<sup>6)</sup>および滴下水銀電極<sup>7)</sup> graphite 電極<sup>8)</sup>、回転白金電極<sup>9)</sup>を用いる電流滴定法などが行なわれているが操作が複雑で精度も充分でないものが多い。

そこで著者は双白金電極電流滴定法を用いるカリウムの迅速定量法を考案し、カリウムの定量値におよぼす陰イオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) の影響について検討したので報告する。

### 装置および試料

#### 滴定装置

メトローム	電位差記録計	E 336 A
"	ポラライザー	E 371
"	双白金電極	EA 240
"	シリンダーセット (10 ml 用)	E 436 E

#### 試薬および試料溶液

テトラフェニルボロンナトリウム標準液: Kari-bor (R) を 0.05 M 水溶液とし、冷蔵庫に保存した。

塩化カリウム標準液: 特級試薬を 500°, 4 hr 乾燥したのち 373.0 mg をとり、水を加えて正確に 100 ml とした。

硝酸カリウム溶液: 特級試薬を 160°, 3 hr 乾燥したのち 505.6 mg をとり、水を加えて正確に 100 ml とした。

硫酸カリウム溶液: 特級試薬を 500°, 4 hr 乾燥したのち 437.1 mg をとり、水を加えて正確に 100 ml とした。

試料溶液はそれぞれ正確に 2 ml をとり、100 ml のビーカーに入れ、水を加えて全量を 40 ml とした。

### 実験結果

#### 1. 分極電流の滴定曲線におよぼす影響

試料 (塩化カリウム) を電圧 1000, 900, 800, 700 mV, 抵抗値 100, 50, 20 k $\Omega$  をそれぞれ組み合わせた条件で滴定を行なったところ、1000 mV, 100 k $\Omega$  の条件が最適であることが明らかとなった。

#### 2. 滴定速度の検討

試料 (塩化カリウム) を 1000 mV, 100 k $\Omega$  で 0.5 ml/min, 0.66 ml/min, 1 ml/min, 2 ml/min の4段階の滴定速度をとって実験を行なったところ、速度をはやめると曲線はなだらかとなり終末点が著しくずれることが明らかとなった。

#### 3. 双白金電極に対する陰イオンの影響

試料 (塩化カリウム, 硝酸カリウム, 硫酸カリウム) を 1000 mV, 100 k $\Omega$ , 滴定速度 0.5 ml/min で滴定するとき終末点の明瞭な曲線を得る (Fig. 1-①) が繰り返し実験により電流変化は小さくなり終末点直前で見かけ上電流値が一定の部分が現われる (Fig. 1-②)。

硫酸カリウム, 硝酸カリウムではこの部分は小さく

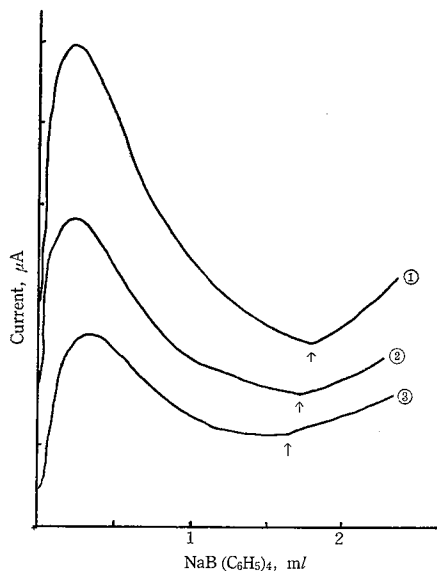


Fig. 1. Repeated titration of potassium chloride with sodium tetraphenylborate

Applied potential: 1000 mV, 100 k $\Omega$

Sample solution: standard soln. of KCl  
2.0 ml. + 38 ml. of water.

Titration speed: 0.5 ml./min.

定量値にあまり影響を与えないが、塩化カリウムでは繰り返しのたびにこの部分が長くなり (Fig. 1-③) 終末点がずれるため定量値のばらつきは大きくなる。

そこで一回の滴定ごとに双白金電極の正負を交換し (ポラライザーのプラグにプラスとマイナスを差しかえるだけでよい) 蒸留水中に放置し吸着された陰イオンを追い出すと良好な結果が得られた。この操作を次に滴定する試料液中で行なっても定量結果には大きな影響を与えないので、操作の簡素化をはかるためにこの方法を用い、電極が安定するのを待って (通常 3~5 min) 滴定を行なった。

#### 4. Na-TB の力価の計算

試料 (塩化カリウム, 硝酸カリウム, 硫酸カリウム) を 1000 mV, 100 k $\Omega$ , 滴定速度 0.5 ml/min でそれぞれ 4 回ずつ滴定した結果を Table 1 に示す。

それぞれの平均滴定液量から塩化カリウム, 硝酸カリウム, 硫酸カリウムを標準にした場合の力価を計算すれば Table 1 のようになり、試薬の性質・純度などがわずかではあるが Na-TB の力価に影響を与えることが明らかとなった。

#### 5. 塩化カリウム, 硝酸カリウム, 硫酸カリウム中のカリウムの定量

J. P. VII の方法に準じて塩化カリウムを用いた場

Table 1. Titration of potassium with 0.05 M sodium tetraphenylborate

sample	volume of Na-TB titrated (ml)		
	KCl	KNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	1.86	1.90	1.86
2	1.88	1.91	1.86
3	1.90	1.85	1.90
4	1.90	1.83	1.90
average	1.88	1.87	1.88
$\sigma$	$\pm 0.021$	$\pm 0.022$	$\pm 0.013$
titer	1.065	1.068	1.067

Apparatus: Metrohm Potentiograph and double platinum electrode

Applied potential: 1000 mV, 100 k $\Omega$

Sample solution: Standard soln. 2.0 ml. + 38 ml. water

Titer was calculated from the mean value of each sample.

Table 2. Recovery of potassium from known samples (%)

sample	KCl	KNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	98.81	101.11	98.68
2	99.87	101.16	98.68
3	100.93	98.46	100.80
4	100.93	97.39	100.80
average	100.14	99.53	99.74
$\sigma$	$\pm 0.58$	$\pm 0.92$	$\pm 0.71$

合の力価 1.065 を用いて各実験の回収率を計算した結果を Table 2 に示す。

以上の結果から、本実験に用いた濃度ではカリウムは電極への荷電圧の正負を交換する方法を用いれば、陰イオンの種類に関係なく 1% 以下の誤差で定量できることが明らかとなった。

#### 考察および結論

K-TB (カリウム塩) の沈殿は微細で取扱いが困難であり<sup>10)</sup> 沈殿のろ過操作を含む分析法<sup>6)9)</sup> は操作が複雑で誤差も大きい。

Na-TB<sup>1)</sup>, Li-TB<sup>2)</sup> (リチウム塩) を用いる電導度滴定、高周波滴定は多量の電解質により妨害を受ける。

また電位差滴定<sup>4)5)</sup> では終末点における電位の変化はあまり明瞭ではない。

滴下水銀電極を用いた電流滴定法<sup>7)</sup> は誤差 1% 以下で精度はかなり良いが一回の定量に 2~3 hr を必要としハロゲンその他の妨害物質の影響が大きい。graphite 電極を用いる場合<sup>8)</sup> ハロゲンの影響は小さく所要時間も 15 min 程度であるが補助電極を寒天橋で連結せねばならぬため操作はやや複雑である。

双白金電極電流滴定は操作が簡単で精度も他の方法にくらべて良く、自動記録計を連動させることにより作図法によらず滴定曲線より直接に終末点を得ることが可能である。

繰り返し実験による陰イオンの影響としては硫酸イオン、硝酸イオンにおいては曲線はややなだらかになる程度であるが塩素イオンの影響は非常に大きく、数回の繰り返し実験により定量値が 10% 以上も下ってしまう。

Nilsons<sup>4)</sup> は多量のハロゲンの存在下における電位差滴定において銀電極に正電位 (initial positive potential) を与えて妨害を除去しているが、今回の実験では一回ごとに双白金電極の正負を逆転させ電極表面の陰イオンを取り除く操作を加え、塩化物の場合にも精度良く定量することが出来た。

終りに臨み、終始御鞭撻頂いた吉村淳薬品部第一室長、有益な助言を頂いた伊阪博技官はじめ薬品部第一室の諸氏にあつく感謝します。

#### 文 献

- 1) P. Raff, W. Brotz: *Z. anal. Chem.*, **133**, 241 (1951).
- 2) G. Jander, A. Anke: *ibid.*, **154**, 8 (1957).
- 3) E. S. Lane: *Analyst*, **82**, 406 (1957).
- 4) K. Nilson, et. al.: *Anal. Chem.*, **30**, 237 (1958).
- 5) R. Geyer, E. Frank: *Z. anal. Chem.*, **179**, 99 (1961).
- 6) J. J. Lingann, et. al.: *Anal. Chem.*, **39**, 168 (1967).
- 7) R. F. Simpson, et. al.: *ibid.*, **31**, 133 (1959).
- 8) P. J. Elving, et. al.: *ibid.*, **32**, 1253 (1960).
- 9) H. Grubitsch: *Z. anal. Chem.*, **209**, 313 (1965).
- 10) 玉奥克己: 化学の領域, **17**, 39 (1963).

## 非イオン界面活性剤の物理的性状および生物活性について

岩原 繁雄・石関 忠一・古瀬 一磨\*

*Physical and Biological Properties of Nonionic Surfactants*

Shigeo IWAHARA, Chūichi ISHIZEKI and Kazumaro FURUSE

Seven compounds of polyoxyethylene terphenylphenoxyether (ethylene oxide 3 to 17.9 moles), sixteen compounds of polyoxypropylene polyoxyethylene cetyether (propylene oxide 1 to 8 moles, ethylene oxide 5 to 20 moles) and polyoxyethylene (40) castor oil ether were tested for the hemolytic activity, spermicidal activity, surface tension and wetting time.

In the case of polyoxyethylene terphenylphenoxyether, compounds of 6 and 9 ethylene oxied mole number showed the maximum biological activities, and remarkable correlation was observed between the wetting time and biological activities (Table 1).

With regard to polyoxypropylene polyoxyethylene cetyether compounds, correlation between biological activities and ethylene oxide mole number was also observed (Table 2).

Acute toxicity to mice was tested for three compounds, and polyoxyethylene (40) castor oil ether was proved to be extremely low toxic.

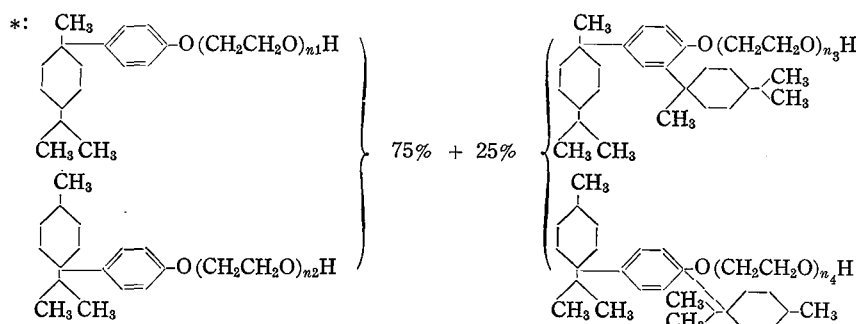
(Received May 31, 1967)

近年合成界面活性剤の急速な発達につれ、医薬品、化粧品、食品工業への利用はますますさかんになりつつある。われわれは界面活性剤の殺精子作用に注目し、約100種の界面活性剤について殺精子剤としての

適格性を検討した結果、新化合物 polyoxyethylene terphenylphenoxyether が殺精子避妊薬の主剤として有望であることを報告した<sup>1)</sup>。そのさい8種の界面活性剤についてウサギ赤血球に対する溶血性とマウスに

Table 1. Results of the tests on polyoxyethylene terphenylphenoxyether\*

Ethylene oxide mole number	Surface tension (dyne/cm) (ring method) conc. 0.25 %, at 25°C	Wettine time (sec) (felt sedimentation method) conc. 0.25 %, at 25°C	Hemolytic activity** 0.5% suspension of rabbit erythrocyte (at 25°C)					Spermicidal activity*** human sperm (at room temp.)		
			conc. (%)					conc. (%)		
			1.0	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.25	0.125	0.063
3.0	30.87	—	?	?	3'	90'	>90'	>30'	>30'	>30'
4.5	31.41	26.6	?	?	3'	11'	>90'			
6.1	32.87	14.5	?	<5''	15''	42'	>90'	0	0	>30'
8.8~8.9	33.21	7.6	<5''	<5''	15''	21'	>90'	0	0	<5'
11.0	35.79	9.8	<5''	<5''	1'	15'	32'	0	<5'	>30'
17.9	40.04	60.0	65'	71'	41'	>90'	>90'	>30'	>30'	>30'



\*\* : expressed as time required for the complete hemolysis

\*\*\* : expressed as time required for the complete inhibition of sperm motility

? : unclear owing to the turbidity

\* エーザイ研究所 (Eisai Laboratories)

Table 2. Results of the tests on polyoxypropylene polyoxyethylene cetyether  
 $[C_{16}H_{33}-O-(CH_2-CH-O)_a-(CH_2-CH_2-O)_b-H]$   
 $\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$

Test compound	Propylene oxide mole number (a)	Ethylene oxide mole number (b)	Surface tension (dyne/cm) (ring method) conc. 0.25%, at 25°C	Wetting time (sec) (canvas disc sedimentation method) conc. 0.25%, at 25°C	
PBC-11	1	5	—	(7200)	
12	1	10	30.60	420	
13	1	15	33.86	310	61.2*
14	1	20	39.13	1800	341.8*
21	2	5	—	(940)	
22	2	10	32.53	430	
23	2	15	34.49	260	77.6*
24	2	20	37.64	1070	
31	4	5	32.85	530	
32	4	10	33.21	710	
33	4	15	32.31	220	
34	4	20	34.35	930	218.0*
41	8	5	32.13	226	
42	8	10	31.50	630	
43	8	15	32.40	385	
44	8	20	35.39	610	
Co-40 TX		40	40.50	2350	

Test compound	Hemolytic activity** 0.05% suspension of rabbit erythrocyte (at 25°C)					Spermicidal activity*** human sperm (at room temp.)		Toxicity to mice LD <sub>50</sub> (mg/kg) 72 hours	
	conc. (%) 0.1   0.1   0.1   0.001   0.0001					conc. (%) 1.0   0.5		per os	intra-peritoneal
PBC-11	?	?	55'	90'	>90'	60'	>60'		
12	10''	2'	8'	33'		8'	11'		
13	1'	2'	4'	14'		3'	6'		
14	30'	72'	>90'	>90'		>60'	>60'		
21	?	?	?	14'	10'	>60'	>60'		
22	?	?	8'	5'	>90'	37'	48'		
23	3'	2'	7'	13'	>90'	10'	28'		
24	16'	33'	>90'	>90'	>90'	27'	42'		
31	?	?	31'	36'	>90'	>60'	>60'		
32	?	7'	9'	20'	>90'	60'	58'		
33	3'	4'	11'	37'		22'	52'		
34	4'	13'	>90'	>90'		>60'	>60'	5100	251
41	?	?	31'	68'	>90'	>60'	>60'	15000	430
42	?	?	11'	23'	>90'	>60'	>60'		
43	4'	5'	11'	25'		43'	60'		
44	30'	61'	>90'	>90'		>60'	60'		
Co-40 TX	>90'	>90'	>90'	>90'	>90'	>60'	>60'	>40000	>30000

\*: values obtained by the felt method

\*\*: expressed as time required for the complete hemolysis

\*\*\*: expressed as time required for the complete inhibition of sperm motility

?: unclear owing to the turbidity

対する急性毒性(経口および腹腔内注射)を比較したが, この両者はほぼ平行するという結果がえられた。また界面活性剤の有する殺精子作用は滲透力と密接な関係を有していることについても報告した<sup>2)</sup>。

著者らは脂溶性ビタミンの水溶性の点ですぐれた性質を有する polyoxypropylene polyoxyethylene cetylother 系界面活性剤 (PBC 系) を開発した。従来から使用されてきた Tween 系あるいは CO-TX 系 (polyoxyethylene castor oil ether) 化合物のばあいには Vitamin A palmitate の水溶化にさいして8倍量程度を必要としたのに対して, PBC 系化合物のばあいには3倍程度で足りる。

今回は上にのべた polyoxyethylene terpenylphenoxyether の ethylene oxide 付加モル数をかえた6種の化合物について溶血性を測定し, すでに一部報告した表面張力, 滲透圧, 殺精子性との関連を検討した。

また ethylene oxide および propylene oxide 付加モル数をかえた PBC 系薬剤 16 種について殺精子性, 溶血性, 表面張力, 滲透力を測定した。さらに PBC-34, 41 および CO-40 TX についてはマウスに対する急性毒性(経口および腹腔内注射)を試験した。

#### 実験材料および方法

薬剤: polyoxyethylene terpenylphenoxyether 系化合物 6 種 (帝国化工株式会社)。

polyoxypropylene polyoxyethylene cetylother 系化合物 (PBC 系) 16 種ならびに polyoxyethylene (40) castor oil ether (日本サーファクタント工業株式会社)。

いずれも精製操作を行なうことなくそのまま使用した。

薬剤の希釈はすべて5% ブドウ糖水溶液を用いた。

溶血試験: 3.8%クエン酸ナトリウム水溶液を1/10量に加えて採血したウサギ血液を5% ブドウ糖水溶液で4回洗ったのち5% ブドウ糖水溶液を用いて0.1%浮遊液を作る。

薬剤希釈液 0.5 ml と上記血球浮遊液 0.5 ml とを混合し 25°C で完全溶血に至るまでの時間を測定し

た。

殺精試験: 人精液と薬剤希釈液とを混合し運動停止までに要する時間を測定した。詳細については既報<sup>1)</sup> 参照。

表面張力測定: ring 法によった。装置は Cenco 社製 (Cat. No. 70545) を用い, ring 円周 6.00 cm. 薬剤濃度 0.25%, 25°C で行なった。

滲透力測定: フェルト沈降法は日本毛織製白フェルト No. 1000 (JIS-L 3201-1962), 20×20×3 mm を用いた。半微量 canvas disc 沈降法は大和紡製 No. 6 綿布, 1×1 インチを用いた。両法とも薬剤濃度 0.25%, 25°C で行なった。

#### 実験結果および考察

polyoxyethylene terpenylphenoxyether 系化合物については Table 1 に示すように, 4項目の試験成績のすべてが ethylene oxide 付加モル数によって大きく左右された。殺精子作用, 溶血作用ともに 6-9 モルがもっとも強く, 滲透力がこれらの生理作用の示す peak とよく一致している。

polyoxypropylene polyoxyethylene cetylother 系化合物については Table 2 に示すごとく, 殺精子, 溶血作用とも一般に上記化合物に比べて弱いが, その活性度は propylene oxide, ethylene oxide の付加モル数と関連性がみられた。すなわち propylene oxide のモル数を一定としたばあい, もっともいちじるしい生物活性を示す ethylene oxide モル数があり, その点を中心としてモル数をふやしてもへらしても活性が弱まるという結果がえられた。

CO-40 TX については生物活性が認められず, マウスに対する毒性もきわめて低く, LD<sub>50</sub> 値を求めることができなかった。

終りにのぞみ種々の便宜をあたえられたエーザイ株式会社田辺晋博士ならびに技術的援助を受けた同社大塚昭君に感謝します。

#### 文 献

- 1) 岩原, 石関, 古瀬: 日本公衛誌, **12**, 1~7 (1965).
- 2) 古瀬: 日本薬学会大会講演 (1965).

## 紙綿類のけい光について

堀部 隆・伊東 宏・篠崎 正

*Studies on Fluorescence of Sanitary Napkins*

Takashi HORIBE, Hiroshi ITÔ and Masashi SHINOZAKI

Fluorescence of each material in sanitary napkins were studied. The strength of their fluorescence were measured by official testing method looking with naked eye under black light, and by micro fluorescence photometer. The results were as follows:

1) Each material in sanitary napkins, pulp, absorbent paper and water proof paper showed stronger fluorescence than polyethylene film and absorbent cotton, in measuring by naked eye (Table 1).

2) Each material in sanitary napkins showed 3.3~12.7% value compared with standard fluorescent material on measuring by micro fluorescence photometer (Table 2).

3) Absorbent paper that had high fluorescence value, showed a slight color change with Wiesner's reagent.

(Received May 31, 1967)

生理処理用としての衛生用紙綿類は、最近改良されてその構成する材料も脱脂綿を始め、吸収紙、レーヨンステープル綿、綿状パルプ、レーヨン紙、高分子フィルム、防水紙等の材料を組合せることにより、簡易に経血を吸収、保持、防漏する機能の向上をはかっている。しかしながらこの種の材料の重要性質は衛生的であることで、このため生理処理用品基準<sup>1)</sup>および註解<sup>2)</sup>において、構成材料に製造環境や製品が不潔の恐れのある故紙、故綿や、材料の白色を増す目的で加えるけい光増白剤の使用を禁止するとともに、その試験方法として『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』というけい光試験の項目が規定されている。しかしながらこの測定法は肉眼でけい光の程度を判定するため、測定が長時間にわたるときには、験者の眼が疲労し易く、かつけい光標準品<sup>2)</sup>と比較しても反射するけい光の色相が異なる時は、判定が困難となる点を考慮して、微量けい光光度計を使用して、生理処理用品のけい光を測定した結果を報告する。

## 実 験 方 法

1. 試料: 市販生理処理用品 106 種を使用。

2. けい光標準品: 生理処理用品基準註解<sup>2)</sup>に準拠して、化成品工業協会けい光増白剤標品 7 mg を正確に量り、500 ml の褐色メスフラスコに入れ、水で正確に標線までうすめる。この溶液を 5 ml 分取し、塩化ナトリウム 0.1 g を加え、水でうすめて 50 ml とし、この溶液中にろ紙 (東洋ろ紙 No. 51, 8×15 cm)

または日本薬局方脱脂綿 1 g を時々反転しながら 1 時間浸したのちとり出し、ろ紙上で風乾し、脱脂綿は軽くしぼり風乾する。ろ紙を用いた標準品と対比するものは不織布、吸収紙等で、脱脂綿を用いた標準品と対比するものは脱脂綿、綿状パルプ、ガーゼ等である。

3. 装置: 島津コタキ微量けい光光度計 (MR 型)、光源は水銀灯 (マツダ SHL 100 UV) で、励起光源選択フィルターは  $D_2$  (365, 365.5, 366.5 m $\mu$ )、 $V_1$  ( $D_2$  の他 404.7, 407.8, 435.8 m $\mu$ )、けい光選択フィルターは  $FLO_1$ ,  $FLO_2$  を使用した。

4. 測定方法: 試料のほぼ中心部を 2×2 cm に切断採取し、順次使用面より一枚ずつはがしながらメーターのフレを測定し、ついでけい光標準品および酸化マグネシウムについてメーターのフレを測定し、次式により反射法によるけい光濃度を求めた。

$$\text{試料のけい光濃度} = S \times \frac{f-f'}{100-f'} \quad (1)$$

$S$ : けい光標準品 (けい光増白剤標品<sup>2)</sup> で 0.007% に染着したろ紙または脱脂綿) のけい光濃度

$f$ : 測定試料の測定値

$f'$ : 酸化マグネシウム (けい光増白剤を含まず) の測定値

つぎにけい光標準品に対する試料のけい光の比較値を%で次式により求めた。

$$\text{けい光標準品と試料とのけい光比較値 (\%)} = \frac{F-F'}{100-F'} \times 100 \quad (2)$$

$F$ : 測定試料の測定値

$F'$ : 酸化マグネシウムの測定値



表 1. 生理処理用品の構成材料別のけい光試験成績

材料の 組合せ	レーヨン紙 吸収防水紙	レーヨン紙 綿状パルプ 吸収防水紙	脱脂綿 吸収防水紙	脱脂綿 綿状パルプ 吸収防水紙	脱脂綿 防水綿	ガーゼ 吸収防水紙	ガーゼ 綿状パルプ 吸収防水紙	吸収紙 防水紙	計
個数 (%)	34 (32)	12 (11)	22 (20)	5 (5)	2 (2)	2 (2)	9 (9)	20 (19)	106 (100)
判 定 +	2 { <sub>Pa</sub> <sup>r</sup> 1 7 { <sub>w</sub> <sup>r</sup> 2 5 { <sub>w</sub> <sup>r</sup> 7 5 { <sub>w</sub> <sup>r</sup> 14	1 { <sub>w</sub> <sup>Pu</sup> 1 7 { <sub>w</sub> <sup>r</sup> 1 5 { <sub>w</sub> <sup>r</sup> 7 1 { <sub>w</sub> <sup>r</sup> 14	5 { <sub>w</sub> <sup>C</sup> 1 4 { <sub>w</sub> <sup>C</sup> 3 1 { <sub>w</sub> <sup>C</sup> 9 4 { <sub>w</sub> <sup>C</sup> 14	— — — —	— — — —	1 { <sub>w</sub> <sup>g</sup> 1 — — —	6 { <sub>w</sub> <sup>Pu</sup> 2 4 { <sub>w</sub> <sup>Pu</sup> 6 1 { <sub>w</sub> <sup>Pu</sup> 2 1 { <sub>w</sub> <sup>Pu</sup> 6	— — — —	15 (14) 48 (45) 43 (41)
—	18	4	8	—	2	1	1	9	

註 判定 卩: 著しいけい光 +: 僅かなけい光 -: けい光を認めない

r: レーヨン紙 Pa: 吸収紙 Pu: 綿状パルプ C: 脱脂綿 g: ガーゼ w: 防水紙

表 2. 生理処理用品の構成材料のけい光濃度

材 料	数 量	け い 光 濃 度	
		フィルター UVD <sub>2</sub> -FLO <sub>1</sub> けい光波長 400 mμ 以上 けい光の色調 紫	UVV <sub>1</sub> -FLO <sub>2</sub> 470 mμ 以上 緑 黄
レーヨン紙	37	0.60 (±0.30) × 10 <sup>-5</sup>	6.74 (±2.09) × 10 <sup>-5</sup>
ガーゼ	6	0.72 (±0.43)	6.36 (±3.30)
脱脂綿	6	0.23 (±0.35)	5.25 (±3.44)
吸収紙	49	0.79 (±0.40)	7.24 (±2.19)
綿状パルプ	14	0.89 (±0.49)	8.65 (±2.87)
ポリエチレンフィルム	2	0.18	1.27
防水紙	39	0.43 (±0.42)	2.64 (±2.61)

( ): 標準偏差, けい光標準品のけい光濃度: 7 × 10<sup>-5</sup>

## 実 験 結 果

市販生理処理用品を基準<sup>1,2)</sup>により, 構成材料別に肉眼的にけい光を測定した結果は表 1 に示す。

表 1 に示すごとく, 紫外線灯下において, 明かると思われる構成材料は綿状パルプおよび一部の吸収紙, 防水紙に多く, 脱脂綿, ポリエチレンフィルムには少ないことが認められた。したがって, 紫外線灯下で肉眼的に見て明かると思われる構成材料がけい光増白剤によるけい光であるか否かについて, けい光光度計でフィルター UVD<sub>2</sub>-FLO<sub>1</sub> (400 mμ 紫より長波長), UVV<sub>1</sub>-FLO<sub>2</sub> (470 mμ 緑より長波長) 使用のさいのけい光濃度と頻度との関係を表 2 に示す。

またけい光標準品と構成材料とのけい光比較値を図 1 に示す。

400 mμ (紫) 以上の長波長を発するけい光は, けい光標準品<sup>2)</sup> に比較して 3.3~12.7% 程度で少ないが

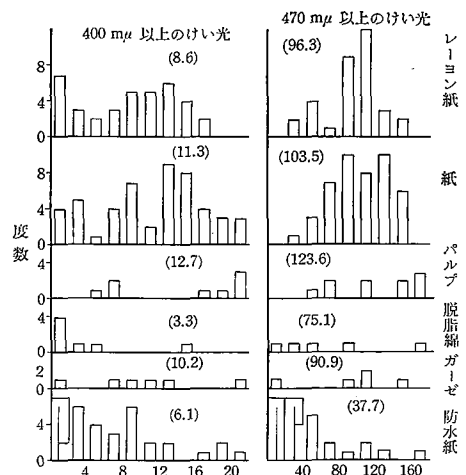


図 1. けい光標準品に対する試料のけい光の比較値 (%)

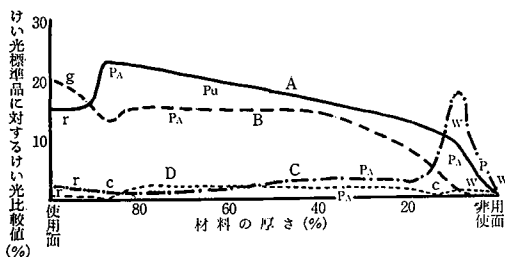
表 3. 生理処理用品の材料別のけい光濃度

製 品		A	B	C	D	E
測定方向	材 料					
使用面 ↓ 非使用面	レーヨン紙	$1.05 \times 10^{-5}$	$0.07 \times 10^{-5}$	$— \times 10^{-5}$	$0.31 \times 10^{-5}$	$— \times 10^{-5}$
	ガーゼ	—	—	—	—	1.46
	脱脂綿	—	—	0.07	—	—
	吸収紙	1.10	0.61	0.24	0.23	1.09~0.93
	綿状パルプ	1.62	0.54~0.31	—	—	—
	ポリエチレンフィルム	0.18	—	—	—	—
	防水紙	0.11	1.67	0.33	1.21~1.00	0.12

(図 1 左参照), 同一試料でも  $470 \text{ m}\mu$  (緑) 以上の長波長を発するけい光はけい光標準品<sup>2)</sup> に比較して 37.7~123.6% 程度であり (図 1 右参照) かなり多く認められた。

また市販の代表的な製品について構成材料別のけい光濃度を表 3 に示す。

またこれらの構成材料の厚さ一けい光標準品に対する比較値曲線を図 2 に示す。



r: レーヨン紙 Pa: 吸収紙 Pu: 綿状パルプ  
g: ガーゼ状織物 C: 脱脂綿 w: 防水紙  
P: ポリエチレンフィルム

構成材料の厚さ (mm)

A: 4.38 B: 5.30 C: 5.20 D: 4.80

図 2. 構成材料の厚さ一けい光の比較値曲線

同一製品でも構成材料によりけい光比較値は異なり, 同一構成材料でも製品が異なればけい光比較値も異なり, 例えば防水紙でも製品 C は多いが, 製品 A, B, D は少なく一定の値でないことが認められた。

## 考 察

けい光とは, 紫外線または可視光線 (励起光線) を物質に照射する時, 二次的に投射した波長と異なる波長の光を放出することで, 一般に程度の差があるがけい光を認めるといわれる<sup>3)</sup>。生理処理用品を構成する材料の内, 脱脂綿は純すいのセルローズに近く<sup>4)</sup>, またポリエチレンフィルムは高分子の飽和炭化水素であるので, けい光は認められないが, 吸収紙やパルプを

弾性化した綿状パルプはリグノセルローズやアルカリ土類無機塩を含有し, これらがけい光を発し<sup>3,5,6)</sup>, また紙に防水あるいは保水効果を与えるために添加する薬剤の中で, 石油系サイズ剤, ロジン系サイズ剤は黄緑色のけい光が認められる。またけい光のほとんどない分析用紙に比較してけい光の多い吸収紙, パルプはフロログリシン反応<sup>5)</sup> の着色もやや多く認められ, 製品の純度も低下しているものと推測される。

本研究において表 2 に示すごとく, 吸収紙, 綿状パルプ等の  $400 \text{ m}\mu$  (紫) 以上のけい光は, けい光標準品<sup>2)</sup> の発するけい光の 3.3~12.7% であるが,  $470 \text{ m}\mu$  (緑) 以上のけい光は 37.7~123.6% でかなり多く認められた。これはけい光標準品<sup>2)</sup> のけい光分布は紫~青に最大点があり緑~黄緑色は弱いので<sup>7)</sup>, 試料より発するけい光が弱くても相対的に多く出たものと思われる。しかしながら, 視覚による時は  $505 \sim 560 \text{ m}\mu$  が最も感度が高いので<sup>7)</sup>, 肉眼的判定による時はリグノセルローズ, アルカリ土類無機塩, 防水用薬剤による緑~黄緑色のけい光は強く感じ易くけい光増白剤による紫~青色のけい光と見誤まらないように注意すべきである。今後共生理処理用品中のけい光増白剤の簡易微量分析法の研究を行なう予定である。

## 総 括

生理処理用紙綿類を構成する各材料毎に, 抽出によらずにけい光を肉眼的および微量けい光光度計を用いてけい光反射強さを, けい光標準品と比較した結果は次の通りである。

(1) 全般に, 綿状パルプ, 吸収紙, 防水紙の一部にけい光が多く認められ, 脱脂綿, ポリエチレンフィルムにはけい光は認められない。

(2) 肉眼的観察によるけい光は, 綿状パルプ, 吸収紙中のリグノセルローズ, アルカリ土類無機塩, 防水用薬剤, サイズ剤により発する緑~黄緑色のけい光については, けい光増白剤による紫~青色のけい光と見

誤らないように注意を要する。

(3) 黄緑色のけい光の多い紙は、フロログリシン反応がやや強く出て、純度が劣るものと思われる。

## 文 献

- 1) 生理処理用品基準: 厚生省告示第 285 号, 昭和 41 年 5 月 24 日.
- 2) 生理処理用品基準註解: 厚生省薬務局監修, 日本衛生材料工業会発行.
- 3) 武者宗一郎: 解説機器分析, p. 116 (1964), 広

川書店.

- 4) 第 7 改正日本薬局方第一部解説書, c-899 (1961), 広川書店.
- 5) 八浜義和, 上代 昌: リグニンの化学, p. 289, p. 35 (1956), 日本評論社.
- 6) 山口一孝: 植物成分分析法中巻, p. 136 (1959), 南江堂.
- 7) 山内二郎, 尾本義一: 色彩科学ハンドブック, p. 467, p. 319 (1962), 南江堂.

## アルコール含有化粧品中のメタノールの定量

横山 剛・金田吉男・吉川蒨子・持田研秀

### *Quantitative Analysis of Methanol in Cosmetic Ethanol Solutions*

Tsuyoshi YOKOYAMA, Yoshio KANEDA, Fukiko YOSHIKAWA, and Kenshu MOCHIDA

A spectrophotometric and gas chromatographic technique has been developed for estimation of methanol in cosmetic ethanolic solutions.

1. As has already been known, addition of ethanol to the sample solutions gave good results for methanol determination by colorimetric procedure, since the coefficient of variation of the results was shown to be the minimum value under the condition of adding with ethanol in 10 per cent of concentration (see Fig. 2).

2. During the procedure, DMHF (dimethylhydantoin formaldehyde resin), which was contained in the samples as an additive, liberated formaldehyde and then exhibited positive result in chromotropic acid reaction (or positive methanol reaction with chromotropic acid). Furthermore, Rt (retention time) of chlorocen (1,1,1-trichloroethane) was very close to that of methanol in the behavior of gas chromatography of samples.

3. By examination of the blanc test omitting the oxidation process in methanol assay and enhancement of resolution of gas chromatograph used in chlorocen determination, the method to remove the interference of these substances has been established.

(Received May 31, 1967)

公定書には酸化反応で生成するホルムアルデヒドを比色するメタノール試験法<sup>1,2)</sup>が収載されているが、一方医薬品中の微量メタノールの定量に直接ガスクロマトグラフィーを応用しきわめて精度の良い結果を得ている河合<sup>3)</sup>の例もある。しかし市販の化粧品に配合される原料は種類も多く複雑な組成を持つために分析を行なうのに工夫が必要である。

著者らは、昭和 40, 41 年度にわたる頭髪用化粧品の一斉取締り試験において遭遇した問題点、メタノール酸化時のエタノール濃度の影響および夾雑する物質の妨害について、クロモトロブ酸による呈色反応とガスクロマトグラフィーを併用することにより解決したので報告する。

## 実 験 方 法

### 1. 試料の前処理とクロモトロブ酸によるメタノールの定量

薬発 441 号 (昭和 36 年 10 月 27 日) の頭髪用エアゾール式化粧品およびアルコール 70% 以上を含有する頭髪用化粧品の試験法にしたがい、メタノール 0.04% 以下、ホルマリン 0.0005% 以下の濃度で 575  $\mu$ m の吸光度を測定した。

### 2. ガスクロマトグラフィー

装置: 島津 GC-2C 型とその附属熱伝導度検知器

充てん剤: セライト 545 (60~80 メッシュ) に 20% PEG-6000 をコーティングしたものを使用した。

分離管: 内径 3 mm, 長さ 0.75 m $\times$ 5 (ステンレス

鋼管)

カラム温度および流速: 65°, 80 ml/min(He)

検量線の作成: 精製アセトンを内部標準物質として面積比によって検量線を作成したところ Fig. 1 に示すごとく微量のメタノールが定量可能であった。なお 0.7% メタノールの平均回収率は 94.7%, 変化係数は 1.9% であった。

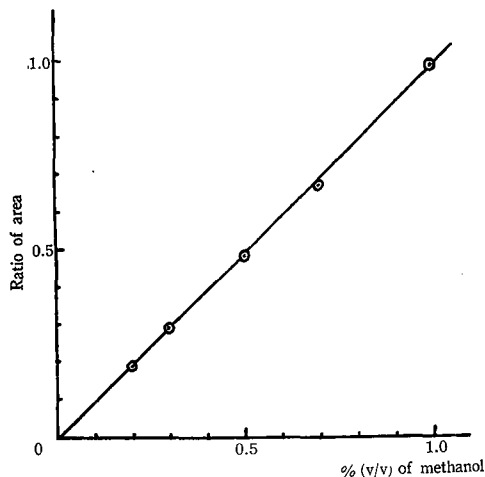


Fig. 1. Calibration curve of methanol by gas chromatography

### 3. 試薬

標準試薬として市販特級エタノールおよびメタノールを蒸留して精製し, ジメチルホルムアルデヒドヒダントイン樹脂 (DMHF) はダウケミカル社製 (遊離ホルマリン量 100  $\mu$ g/100 g 以下), 1,1,1-トリクロルエタン (クロロセン = chlorocen) は市販特級をもちいた。

## 結果と考察

### 1. 酸化反応時におけるエタノール濃度の影響

公定法にしたがいメタノールを酸化し, 生成するホルマリンをクロモトロブ酸で定量したとき, Fig. 2 の実線のごとく酸化段階でエタノール濃度によって干渉を受けた。しかし破線で示すごとく生成したホルマリンの呈色は影響されなかった。

この酸化反応をガスクロマトグラフィーを用いてメタノール減少量で測定した結果, エタノール無添加で 17.5%, 5% 添加で 6.3%, 10% 添加で 6.3%, 20% 添加で 5%, 30% 添加で 2% とエタノール濃度の増加にともない反応が阻害される事実とよく一致した。しかも点線で示すごとく, エタノール 10% 添加の条件で最もバラツキの少ない定量値が得られ, これはメタノール→ホルマリンの反応がエタノール→アセ

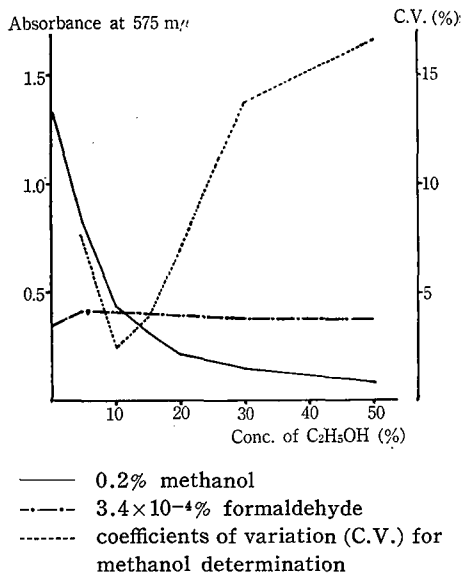


Fig. 2. Influence of ethanol concentration on methanol and formaldehyde assay

トアルデヒドの反応により制御を受けていることを示す。

### 2. 夾雑する物質の妨害について

アルコール含有の化粧品は前処理として石油エーテル抽出あるいは蒸留操作を行なっても分離しにくいある種の界面活性剤, 色素, 皮膜形成剤, 溶解補助剤が配合されているため著しく分析に支障を来す場合がある。そこで昭和 40, 41 年度の頭髮用化粧品の一斉取締り検査に関連して, クロモトロブ酸による定量で 0.2% を越えるメタノールを含むと推定された試料 22 件について, ガスクロマトグラフィーで測定した結果と合せて Table 1 に示した。

ここで過マンガン酸カリウムによる酸化反応の空試験を測定したところ, 0-4~0-6, 0-11, 0-12 のいずれの試料もクロモトロブ酸による呈色反応は陽性を示した。この事実からメタノールは含まれず, ホルマリンあるいはホルマリンを遊離しやすい物質の存在が示唆された。現在, エアゾール式頭髮用化粧品には皮膜形成剤として DMHF (2.5~5.0% 含有) がしばしば用いられている。この DMHF の添加された試料は前処理の蒸留操作によって加熱分解されて遊離のホルマリンが留出する。そこで DMHF の分解率を求めるために, 遊離のホルマリン量から加熱温度, 時間の影響を調べそれらの結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示した。

蒸留時の温度 100°, 時間 20~30 分で約 0.009% のホルマリンが遊離し留出された。したがって空試験

Table 1. Determination of methanol in commercial cosmetics

(1) Cosmetic alcohol solutions (hair tonic, toilet water, etc.)

Sample No.	Determination with chromotropic acid reaction		Determination by gas chromatography	
	Methanol (V/V, %)	Reaction positive substance (V/V, %)*	Injected after distillation (V/V, %)	Injected directly (V/V, %)
0-1	1.6	0	1.6	1.9
0-2	57.0	0	57.6	71.3
0-3	12.5	0	12.7	15.8
0-4	0	0.015	0	0
0-5	0	0.015	0	0
0-6	0	0.035	0	0
0-7	44.0	0	45.6	46.9
0-8	5.5	0	5.9	8.5
0-9	56.0	0	57.6	78.4
0-10	0.8	0	2.0	2.5
1-1	1.9	0	2.3	3.6
1-2	8.3	0	8.3	10.7
1-3	1.3	0	1.5	2.3
1-4	0.5	0	0.5	2.2
1-5**	0	***	****	****

(2) Hair spray sets

0-11	0	0.009	0	0
0-12	0	0.009	0	0
0-13	0	0.015	0	0
0-14	0	0.007	0	0
0-15	0	0.007	0	0
1-6	0.6	0	0.7	0.9
1-7	1.5	0	1.5	2.2

\* These were shown as formaldehyde concentration.

\*\* This sample contained 4.57% (W/W) of dimethylhydantoin formaldehyde resin (DMHF) and 4.57% (W/W) of 1,1,1-trichloroethane (chlorocen).

\*\*\* Formaldehyde derived from DMHF. If the optical density of formaldehyde from DMHF was derived from methanol, methanol content of the sample was shown to be 0.6%.

\*\*\*\* The Rt of chlorocen was very similar to those of methanol.

値の高いこと, ならびにガスクロマトグラフィーでメタノールのピークを認めないことから, これは DMHF に由来するホルマリンと推定された。

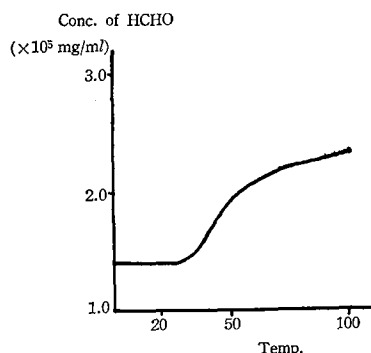


Fig. 3. Effect of temperature on the formaldehyde-liberation from DMHF

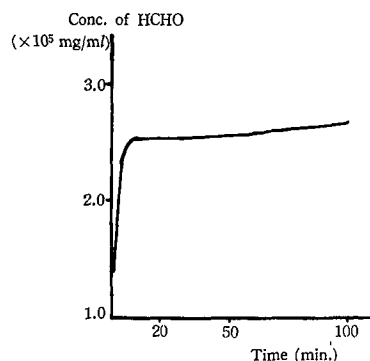


Fig. 4. Effect of heating time at 90° on the formaldehyde-liberation from DMHF

Table 1 のガスクロマトグラフィーの定量の結果では, 試料を直接サンプリングしたときの値が蒸留処理よりも高く出ているが, これはエアゾール式に限り常温で液化ガスを抜いたためである。

ついで試料 1-7 は, クロモトロブ酸による呈色反応および酸化反応の空試験も陽性を示したので DMHF に由来する遊離ホルマリンの存在が予想された。しかしガスクロマトグラフィーの測定でメタノール Rt にきわめてよく似た値を示す未知物質の夾雑することが示唆された。この試料について組成の原料を追究したところ, 1,1,1-トリクロルエタンに由来するピークであることおよび標準物質を用いて定量した結果, 含有率と一致することが確かめられた。その結果を Fig. 5 に示す。

これは DMHF を可溶化するために用いられるシリコンオイルのアルコール溶解補助の目的に使用されることがわかった。

このように化粧品中のメタノール試験法を比色のみで定量するとき誤った判定をくだすおそれがあり, 事

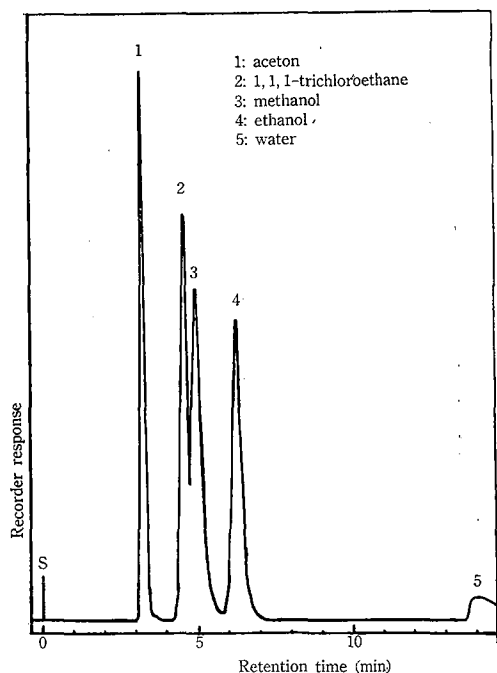


Fig. 5. Separation of acetone (the inner standard) 1,1,1-trichloroethane, methanol, ethanol, and water

実この誤りをおかしたと思われる報告もみられる。

したがってアルコール含有化粧品中のメタノール試験には、比色法で陽性を示すものについて必ず過マンガン酸カリウム酸化反応の空試験値をとり、その空試験値が陽性となるときはガスクロマトグラフィーによってメタノール Rt の確認と定量を行なうべきである。

本実験に当り有益な御助言と御指導を賜りました板井孝信支所長、河内敬朝薬品部長ならびに御助力下さった薬品部一同に深謝します。

## 文 献

- 1) 第七改正日本薬局方 (一般試験法) p. 761 (1961).
- 2) 化粧品用原料標準規格 (一般試験法) p. 216 (1965).
- 3) 河合 聡: 衛生試験, 77, 27 (1959).

## 染毛剤の薄層クロマトグラフィーによる簡易定性試験について

南城 実・五十畑悦子・狩野静雄・小林紀子\*

### *Separation and Identification of Hair Dye by Thin Layer Chromatography*

Minoru NANJŌ, Etsuko ISOHATA, Shizuo KANO and Noriko KOBAYASHI

A rapid procedure for determining properties of oxidation dye stuffs such as *p*-phenylenediamine etc. would be of great value in the compositional analysis of commercial hair dye, because of their unfavourable effects on human skin. The method is based on the measurement of the colour shades and *R<sub>f</sub>* values of the dye stuffs in the thin layer chromatographic of the dye over silicagel plates. Samples were made by adding a small quantity of sodium bisulfite to hair dye solution and developed with four kinds of solvents. As results, eleven kinds of standard dyes could be identified, and solvent II gave the most sufficient separation (see Table 1). Commercial 8 samples were applied to this method (see Table 2).

(Received May 31, 1967)

市販の酸化染料を主剤とする染毛剤 (ヘアダイ) は、ときに皮膚に対する刺激や傷害などをおこし、しばしば問題となっており、特にパラフェニレンジアミンは特異な刺激性のあることが知られている。したがって、これらの染料主剤の迅速な確認を要求される場合

が多い。染料主剤の分離確認は、系統的に溶媒抽出したのち、ペーパークロマトグラフィーによる確認法<sup>1)</sup>など、これまでも多くの方法が試みられてきたが、いずれも操作に時間を要するため分離の過程で染料が空気酸化を受けやすく、技術的にも困難をとまなうものが多い。そこで定性確認の迅速性を目的として代表的

\* 日本化粧品工業連合会

な主剤 11 種を選び, 4 種の展開溶媒を用いて薄層クロマトグラフィーによる簡易定性試験を行なった. また, 市販 (液状) の 2 液式染毛剤の染料液についても試験を行なって, その主剤の表示と比較した.

### 1. 試料溶液

標準試料については, その約 10 mg を, イソプロパノール, 水および 28% アンモニア水 (9:3:1) の混液 1 ml に溶かし, 酸化防止のため亜硫酸水素ナトリウム約 500 mg を混和して, プレート上に約 2  $\mu$ l をスポットした. 市販の製品については, 染料液約 1 ml に亜硫酸水素ナトリウム約 500 mg を混和してスポットした.

### 2. 薄層プレート

シリカゲル G (メルク) を使用して 250  $\mu$  の薄層を引き, 15 分間放置後 120° で 50 分間乾燥して使用した.

### 3. 展開溶媒

溶媒 I: クロロホルム, エタノール (10:1), (展開時間 15 分), 溶媒 II: イソプロピルエーテル, アセトン, イソプロパノール (10:1:1), (展開時間 15 分), 溶媒 III: トリクレン, イソプロパノール, メタノール (10:2:1), (展開時間 15 分), 溶媒 IV: トリクレン, イソプロパノール, 酢酸 (20:5:1), (展開時間 40 分).

Table 1. Rf-values of eleven common dyes proposed in hair dye solutions and their detected colors

Dye	Solvent system				Color
	I	II	III	IV	
1. Catechol	0.24	0.89	0.60	0.68	Pale Blue
2. Resorcline	0.10	0.88	0.56	0.59	Light Purple
3. Pyrogallol	0.09	0.76	0.48	0.47	Gray
4. <i>p</i> -Aminophenol	0.13	0.49	0.42	0.10	Dark Yellow
5. <i>m</i> -Diaminophenol	0.02	0.08	0.05	0.04	Dark Brown Purple
6. <i>p</i> -Phenylenediamine	0.19	0.18	0.27	0.05	Dark Red
7. <i>p</i> -Toluylenediamine	0.27	0.23	0.37	0.06	Yellowish Red
8. <i>o</i> -Nitro- <i>p</i> -Phenylenediamine	0.38	0.59	0.47	0.31	Yellowish Red
9. <i>p</i> -Aminodiphenylamine	0.70	0.77	0.68	0.28	Bule Green
10. 2-Amino-4-Nitrophenol	0.23	0.87	0.58	0.63	Dark Yellow
11. <i>o</i> -Aminophenol	0.22	0.83	0.59	0.33	Dark Orange

- I. Chloroform, Ethanol (10:1).
- II. Isopropylether, Acetone, Isopropanol (10:1:1).
- III. Trichlene, Isopropanol, Methanol (10:2:1).
- IV. Trichlene, Isopropanol, Acetic acid (20:5:1).

Table 2. Component analysis of commercial hair dyes

Dye	Sample							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1. Catechol								○
2. Resorcline	○+	○+	○+	○+	○			
3. Pyrogallol	○							○
4. <i>p</i> -Aminophenol	○+	○+	○	○+	○+			○+
5. <i>m</i> -Diaminophenol	○+				○+			
6. <i>p</i> -Phenylenediamine	○+							○+
7. <i>p</i> -Toluylenediamine		○+	○+	○+	○+			
8. <i>o</i> -Nitro- <i>p</i> -Phenylenediamine	○+				○+	○+	○	○+
9. <i>p</i> -Aminodiphenylamine	○+							○+
10. 2-Amino-4-Nitrophenol							○+	○+
11. <i>o</i> -Aminophenol	+		+					○+
unknown			1	1			1	3

(○: denoted component on the label, +: detected)

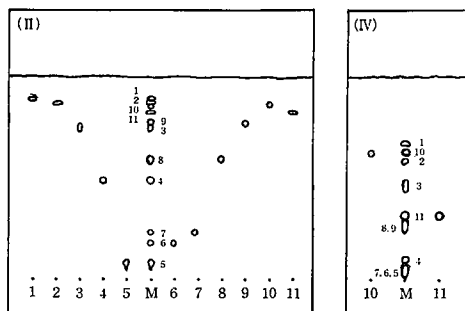


Fig. 1. Thin layer chromatograms of eleven standards and their mixture (M)  
Solvent System: II (Left), IV (Right) Each No. was shown in Table 1.

#### 4. 呈色法

ヨウ素蒸気およびパラジメチルアミノベンズアルデヒドの 5% 塩酸 (1→2) 溶液を用いて噴霧し、呈色した各スポットの色調および Rf 値により確認した。

#### 結果および考察

選定した 4 種の展開溶媒の中で、対照とした 11 種

の主剤を総合的に最も良く分離するのは溶媒 II で、これだけでもほぼ主剤の推定ができた。しかし、0-Aminophenol と 2-Amino-4-nitrophenol はスポットの色調も類似し、Rf 値も溶媒 I, II, III 共に近いので判定は困難であるが、溶媒 IV はこの 2 種を分離する目的では有効であった (Table 1, Fig. 1)。

以上の結果からヘアダイ中の染料主剤の簡易定性試験に薄層クロマトグラフィーを利用することは迅速性の点で有利であることを認めた。市販品 8 種についても試験を行なって表示主剤と比較した (Table 2)。結果には多少の差異が認められたが、これは製品の空気酸化などの経時変化により分離確認が不可能となったものか、または製造時の色調修正による表示との差異などが考えられるので、今後の検討を要するものと思われる。

#### 文 献

- 1) 田村健夫, 小泉清太郎: 衛生化学, 9, 70 (1963).

### ヘアダイ処理毛髪のコールドパーマによる強度変化について

南 城 実・狩野 静雄・小林 紀子\*

#### *On the Strength of Hair Treated with Cold Permanent Wave Solution after the Treatment with Hair Dye*

We considered that if the hair bleaching, dying and the application of wave solution were done at the same time and these were repeated, the damage to hair might be increased.

We found that, while the tensile strength of hair processed with hair dye only did not decrease so much, the same hair which was processed with cold wave solution after dyed went down remarkably.

Therefore, we recognized that the falling down rate of strength of the hair dyed and processed with cold wave solution was much bigger than that of the hair processed only with cold wave solution.

(Received May 31, 1963)

女性頭髪の脱色 (ヘアブリーチ) や染色 (ヘアダイ) は、従来のコールドパーマと共に一般に行なわれるようになってきている。なお、これらは常に前後して併用され、さらに反覆される可能性があるので、これらの薬剤処理のコールドパーマとの併用が毛髪の損傷におよぼす影響について検討してきた。すなわち、前報<sup>2-4)</sup>までは毛髪の脱色とコールドパーマとの併用について実験したが、今回は成人女子未処理毛髪を用い

て酸化性染料を主剤とした染毛剤 (ヘアダイ) で処理したのち、さらにコールドパーマ液で処理し、その前後の毛髪の強度変化およびヘアダイ処理を行わずに、コールドパーマ液処理のみの毛髪の強度変化について比較した。同時にヘアダイ処理をした場合としない場合とのコールドパーマによるウェーブ率についても測定した (表 1)。

#### 1. ヘアダイによる処理

市販のヘアダイ (染料液 1 容と過酸化水素濃度 6 %

\* 日本化粧品工業連合会



表 1. ヘアダイ処理毛髪のコールドパーマによる強度変化

	コールドパーマ 処理時間 (分)	伸び始め強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	破 断 強 さ		伸び始め破 断の強さ比	ウェーブ率 (%)
			(kg/mm <sup>2</sup> )	低下率(%)		
コールドパーマ処理	10	6.95	16.25	-17.23	42.77	83.06
"	20	7.52	15.40	-21.34	48.83	91.40
"	30	7.20	14.56	-25.83	49.45	93.82
ダイ処理後 コールドパーマ処理	10	6.98	14.69	-25.17	47.52	85.22
"	20	5.82	11.95	-39.12	48.70	91.67
"	30	5.63	11.08	-43.56	50.81	92.47
ダイ処理毛髪		7.78	18.00	- 8.30	43.22	
未処理毛髪		8.84	19.63		45.03	

の酸化剤2容を使用直前に混合した溶液で pH 10) で室温にて 40 分間処理し、洗液が着色しなくなるまで流水で洗ったのち、風乾した。

## 2. コールドパーマ液による処理

上記のヘアダイ処理毛髪を一週間室温に放置したのち、市販の標準タイプのコールドパーマ液 (pH 9.20, アルカリ度 4.78 ml, チオグリコール酸 5.21 %) で 30° で 10, 20 および 30 分間処理し、5 分間水洗後、30° で 30 分間第 2 剤 (KBrO<sub>3</sub> 5 g/水 150 ml) で処理し、流水で 20 分間水洗して風乾した。

## 3. 毛髪強度の測定

前報<sup>4)</sup>の測定法にしたがって行なった。

## 4. ウェーブ率の測定

前報<sup>1)</sup>のウェーブ効果測定器具を用い、2 のコールドパーマ液処理を行なってウェーブ%を求めた。

## 実験結果

結果は表 1 に示す。

## 考 察

毛髪を、アダイ処理を行なったのち、さらにコールドパーマ液で処理する場合、ウェーブ効果は、ヘアダ

イ処理を行なったものとは行なわないものとは明らかな差異は認められない。毛髪の強度変化については、ヘアダイ処理だけでは、見かけの強度の変化は、さほど明らかでないが、これにコールドパーマ液で処理すると、毛髪の破断強さは、ヘアダイ処理を行わずにコールドパーマ液のみで処理したものに比較して極度に低下することが認められた。これはヘアダイ処理によって受けた潜在的な毛髪の損傷状況が再現されるものと考えられる。したがって毛髪のヘアダイ処理においても、それ自体では見かけの明らかな損傷が認められない場合でも、コールドパーマ液処理を併用する際は、これらについて充分に考慮することが必要と考える。

## 文 献

- 1) 市川重春, 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).
- 3) 南城 実, 狩野静雄: 衛生試報, **82**, 79 (1965).
- 4) 南城 実, 狩野静雄, 小林紀子: 衛生試報, **84**, 85 (1966).

## Benzalkonium Chloride Tincture に関する実験

栗栖 弘光・越沼 きみゑ

### Experiments on Benzalkonium Chloride Tincture

Hiromitsu KURISU and Kimie KOSHINUMA

Germicidal action of benzalkonium chloride used with ethanol or acetone was tested.

Ethanol or acetone showed reducing effect to the germicidal activity of benzalkonium chloride.

The effect was maximum when the concentration of ethanol or acetone was 20%.

Benzalkonium chloride tincture was prepared based on the results of the experiments. The prescription is 10% benzalkonium chloride of 50% ethanol, 10% of acetone and 39% of distilled water.

The concentration of more than 1% will be desirable, because germicidal activity was fairly reduced in the presence of whole blood.

(Received May 31, 1967)

Benzalkonium chloride は殺菌消毒剤として日本薬局方にも収載され、広く一般の製剤に殺菌消毒剤として添加されているが、陽イオン表面活性剤（逆性石けん）と他の薬剤との併用については、C. A. Lawrence<sup>1)</sup> その他の報告があり、Ethanol, Acetone 等は compatible としているが、著者が前報<sup>2)</sup>で報告したように、Ethanol, Acetone は生物学的には Benzethonium chloride とでは、拮抗作用を示すことが認められたので、今回 Benzalkonium chloride tincture を試製し、その殺菌力を調べるにあたって、Benzalkonium chloride と Ethanol および Acetone との拮抗作用について実験をおこない、その拮抗作用が、Benzalkonium chloride tincture の殺菌力におよぼす影響について実験をおこない、またこの Benzalkonium chloride tincture を、外用消毒薬として出血性創傷の殺菌消毒に使用した場合に、血液が有機物質としてどの程度 Benzalkonium chloride の殺菌力に阻害作用を示すかについて実験を行なったので、その結果について報告する。

## 実験方法

### 1) 実験に使用した薬剤

日本薬局方の 10% Benzalkonium chloride 液<sup>3)</sup>の Clinisol solution (大日本製薬) を使用し、Ethanol および Acetone は試薬特級品を使用した。また、実験に使用した Benzalkonium chloride tincture の処方は、10% Benzalkonium chloride 1% (w/v), Ethanol 50% (v/v), Acetone 10% (v/v), 蒸留水 39% (v/v) とした。

### 2) 殺菌力試験

i) 実験方法は衛生検査指針の石炭酸係数測定法<sup>4)</sup>に準じて行なった。腸チフス菌 (*S. typhi*)、黄色ブドウ球菌 (*Sta. aureus*) 用後培養培地として消毒薬検査用ブイヨン培地を用い、破傷風菌 (*Cl. tetani*) 用後培養培地としては、日本薬局方の無菌試験用培地のチオグリコール酸培地<sup>5)</sup>を用いた。

ii) 実験に使用した菌株は当室保存の腸チフス菌 (*S. typhi* T. D. 株)、黄色ブドウ球菌 (*Sta. aureus* F. D. A. 209 P 株) を用い、また病原性有芽胞菌と

して破傷風菌 (*Cl. tetani* 陸三株) を用い、実験に使用する菌液としては、肝肝ブイヨンで 37°, 48 時間培養した培地のブイヨン部分を使用した。

iii) 拮抗作用の実験は 10% Clinisol 液を原液として、実験の各稀釈濃度の 2 倍濃度の溶液をつくり、また、Ethanol および Acetone も実験濃度の 2 倍濃度の溶液をつくり、この各々の 5 ml 宛を各作用試験管に分注、充分混和して、各実験の所要の稀釈濃度液が得られるように調製した。

## 実験結果

### 1) Benzalkonium chloride と Ethanol および Acetone との併用効果

著者が先に報告した Benzethonium chloride と Ethanol 等との併用効果実験では両者の間に拮抗作用が認められたが、Benzalkonium chloride との併用効果実験の結果も拮抗作用を示すことが認められた。

すなわち Benzalkonium chloride に対する Ethanol および Acetone の拮抗作用の程度はよく似ており、Ethanol および Acetone の濃度が 20% の時最も強い拮抗が見られ、Ethanol 20% では、石炭酸係数で約 1/3、稀釈倍数で約 6000 倍低下し、Acetone 20% では石炭酸係数で約 1/4、稀釈倍数で約 6250 倍低下したのが認められた。しかし、Ethanol および Acetone の濃度が 30% 以上では Benzalkonium chloride 単独の殺菌力と大きな差は認められず、35% 以上の濃度では Ethanol および Acetone の殺菌力の影響のために石炭酸係数測定法を準用した本実験法では測定できなかった (Table 1, Table 2, Table 3, Fig. 1, Fig. 2)。

### 2) Benzalkonium chloride tincture の殺菌力について

Benzalkonium chloride と Ethanol および Acetone との間に拮抗作用があることを認めたが、前記の処方により試製した Benzalkonium chloride tincture の殺菌力に対して、拮抗作用の影響がどの程度あるかについて次に実験をした結果、10% Benzalkonium chloride 液と Ethanol を等量混合した液を原液として実験した時、石炭酸係数で約 1/5 低下し、

Table 1. Germicidal activity of 10% benzalkonium chloride, ethanol and acetone for *S. typhi*

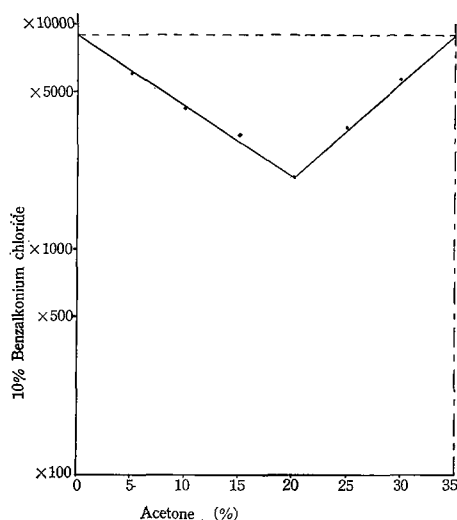
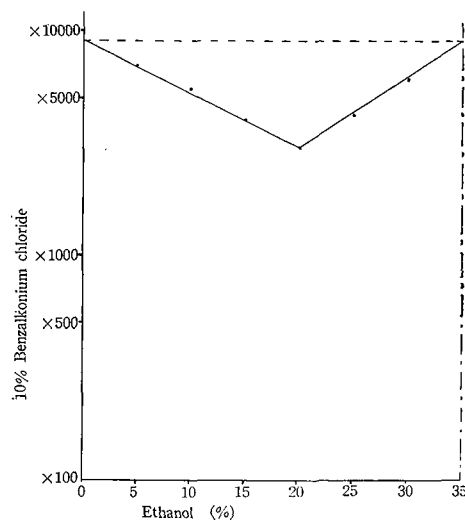
	Minimum germicidal concentration in				Phenol coefficient
	2.5 min	5 min	10 min	15 min	
10 % Benzalkonium Chloride	1 : 7000	1 : 8000	1 : 9000	1 : 10 000	100
Ethanol	39%	37%	35%	33%	0.03
Acetone	40%	40%	35%	35%	0.03
Phenol	<1 : 90	<1 : 90	1 : 90	1 : 100	1

Table 2. Germicidal activity of benzalkonium chloride used with ethanol

		Minimum germicidal concentration in				Phenol coefficient
		2.5 min	5 min	10 min	15 min	
Ethanol	0%	1 : 7000	1 : 8000	1 : 9000	1 : 10000	100
	5%	1 : 6000	1 : 6000	1 : 7000	1 : 7000	78
	10%	1 : 5000	1 : 5000	1 : 5500	1 : 5500	61
	15%	1 : 3500	1 : 3500	1 : 4000	1 : 4500	44
	20%	1 : 2000	1 : 2500	1 : 3000	1 : 3500	33
	25%	1 : 3500	1 : 4000	1 : 4000	1 : 4500	47
	30%	1 : 5000	1 : 5000	1 : 6000	1 : 7000	67

Table 3. Germicidal activity of benzalkonium chloride used with acetone (*S. typhi*)

		Minimum germicidal concentration in				Phenol coefficient
		2.5 min	5 min	10 min	15 min	
Acetone	0%	1 : 7000	1 : 8000	1 : 9000	1 : 10000	100
	5%	1 : 5000	1 : 5500	1 : 6000	1 : 6500	67
	10%	1 : 3500	1 : 4000	1 : 4000	1 : 4500	47
	15%	1 : 2500	1 : 3000	1 : 3000	1 : 3500	36
	20%	1 : 1500	1 : 2000	1 : 2000	1 : 2500	25
	25%	1 : 2500	1 : 3000	1 : 3500	1 : 3500	39
	30%	1 : 5000	1 : 5500	1 : 5500	1 : 6000	64

Fig. 1. Antagonistic action of benzalkonium chloride against ethanol (*S. typhi*)Fig. 2. Antagonistic action of benzalkonium chloride against acetone (*S. typhi*)

10% Benzalkonium chloride 液と Acetone を等量混合した液を原液とした実験では石炭酸係数で約 1/3 低下し、また 10% Benzalkonium chloride 液と Ethanol, Acetone の各液を等量混合した液を原液として各実験希釈濃度液を作り実験した結果では、石炭酸係数で約 1/3 の低下が認められた。さらに処方通りの量を各原液で混合し、最後に蒸留水を加えて調製した液では、石炭酸係数で約 1/5 低下したが、同一処方でも、処方の 10% Benzalkonium chloride 液を同量の蒸留水で希釈し、別に処方量の Ethanol と Acetone を混合した液に残りの蒸留水を加えて希釈し、両希釈液を加えて良く混合して作製した液を原液として実験した結果では殺菌力の低下は認められなかった。以後の実験にはこの調製法によって作製した液を用いて実験を行なった。この Benzalkonium chloride tincture の殺菌力試験の結果は、石炭酸と同じ程度の殺菌効力を有することが認められた (Table 4, Table 5)。

また病原性芽胞菌として *Cl. tetani* に対する殺菌力をしらべたが、その殺菌力も石炭酸と同じ値を示

した。すなわち 20 倍希釈濃度までは芽胞を含んだ *Cl. tetani* を 2.5 分以上で殺菌し、90 倍希釈濃度液では 30 分以上の作用で殺菌された (Table 6)。

### 3) 血液の Benzalkonium chloride tincture の殺菌力に及ぼす影響

一般に逆性石けんの殺菌力は、有機物の影響を受けやすく、時として殺菌力がほとんど認められなくなることがある。この現象は血液にもあてはまるので、Benzalkonium chloride tincture を実際に外用消毒薬として、出血中の創傷の殺菌消毒剤として使用した時の殺菌効果について知るために血液を添加した実験を行なった。

実験に使用した血液はクエン酸ナトリウム液で血液の凝固をふせいだ家兎血液を使用し、添加血液量は、5% (v/v), 10% (v/v), 20% (v/v) としたが、10% および 20% の血液を添加した時は、短時間後に血液が凝固し、そのままでは実験ができないので、凝固後、強く振盪して細く碎き、後実験に使用した。

実験の結果は、血液を 20% 添加した時でも *S. typhi* および *Sta. aureus* 共に約 15 秒間の作用時

Table 4. Germicidal activity of benzalkonium chloride used with ethanol and acetone (*S. typhi*)

		Minimum germicidal concentration in				Phenol coefficient
		2.5 min	5 min	10 min	15 min	
10% Benzalkonium chloride	50%	1 : 6000	1 : 7000	1 : 8000	1 : 9000	89
Ethanol	50%					
10% Benzalkonium chloride	50%	1 : 5000	1 : 5000	1 : 6000	1 : 6000	67
Acetone	50%					
10% Benzalkonium chloride	33%	1 : 4500	1 : 4500	1 : 6000	1 : 7500	67
Ethanol	33%					
Acetone	33%					
10% Benzalkonium chloride	1%	1 : 70	1 : 70	1 : 80	1 : 90	0.9
Ethanol	50%					
Acetone	10%					
Distilled water	39%					

Table 5. Germicidal activity of benzalkonium chloride tincture against *S. typhi* and *Sta. aureus*

	<i>S. typhi</i>				<i>Sta. aureus</i>				Phenol coefficient
	Minimum germicidal concentration in				Minimum germicidal concentration in				
	2.5 min	5 min	10 min	15 min	2.5 min	5 min	10 min	15 min	
Benzalkonium chloride tincture	1 : 70	1 : 80	1 : 90	1 : 100	1 : 50	1 : 60	1 : 70	1 : 80	1
Phenol	<1 : 90	<1 : 90	1 : 90	1 : 100	<1 : 70	<1 : 70	1 : 70	1 : 80	

Table 6. Germicidal activity of benzalkonium chloride tincture against *Cl. tetani*

Germicide		Minimum germicidal concentration in					
		2.5 min	5 min	10 min	15 min	30 min	60 min
Benzalkonium chloride tincture		—	—	—	—	—	—
"	1 : 20	—	—	—	—	—	—
"	1 : 90	+	+	+	+	—	—
Phenol	1 : 20	—	—	—	—	—	—
"	1 : 90	+	+	+	+	—	—

(—) no growth (+) growth

Table 7. Germicidal activity of benzalkonium chloride tincture in the presence of rabbit blood

Blood concentration	<i>S. typhi</i>					<i>Sta. aureus</i>				
	Minimum germicidal concentration in					Minimum germicidal concentration in				
	2.5 min	5 min	10 min	15 min	30 min	2.5 min	5 min	10 min	15 min	30 min
5%	1 : 8	1 : 8	1 : 16	1 : 16	1 : 16	1 : 8	1 : 8	1 : 16	1 : 16	1 : 16
10%	1 : 4	1 : 8	1 : 8	1 : 8	1 : 8	1 : 8	1 : 8	1 : 8	1 : 8	1 : 8
20%	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 4	1 : 4	1 : 4	1 : 4	1 : 4	1 : 4

間で殺菌するのが認められた。

Benzalkonium chloride tincture の2倍, 4倍, 16倍, 32倍の各希釈液に血液を添加した時の結果は, *S. typhi* に対しては, 5% 添加では8倍, 10% 添加では4倍, 20% 添加では2倍の各希釈濃度液が約2.5分で殺菌した。 *Sta. aureus* に対しては, 5%, 10% 添加では8倍以下, 20% 添加では4倍以下の各希釈濃度液が約2.5分で殺菌した (Table 7)。

*Cl. tetani* に対する血液添加時の殺菌力は, 血液添加量 5%, 10%, 20% 共に約2.5分の作用時間で殺菌したのが認められた。

#### 考察およびまとめ

Benzalkonium chloride を殺菌力の主剤とした外用殺菌消毒剤を調製し, これに添加する Ethanol および Acetone の併用効果, および試製した Benzalkonium chloride tincture の殺菌力と, 血液がこの殺菌力に及ぼす影響について実験を行なった結果,

1) Benzalkonium chloride と Ethanol および Acetone は, Benzalkonium chloride の濃度が殺菌作用を示す限界に近い濃度附近では拮抗作用を示すことが認められ, その拮抗作用は, Ethanol よりも Acetone の方が強く, 添加濃度が 20% の時最大の拮抗作用が認められたが, 添加濃度が 20% 以上では拮抗作用が減少し, 35% 以上では測定出来なかった。

2) 実験方法 1) に記載した処方により Benzalkonium chloride tincture を試製したが, 調製にあたって各原液を混合した後, 蒸留水を加えて作製した液の殺菌力と, あらかじめ蒸留水で各原液を希釈した後に混合して作製した液の殺菌力とでは若干の差が認められ, 前者よりも後者の殺菌力が強く, 同一処方でも調製方法で殺菌力に差が生じることが認められた。

3) 前記処方および調製方法で作製した Benzalkonium chloride tincture の *S. typhi*, *Sta. aureus* および *Cl. tetani* に対する殺菌力は石炭酸と同程度の殺菌力を示した。また家兎血液を 5%, 10%, 20% 添加した場合の殺菌力も約2.5分の作用時間で殺菌するのが認められたので実用上差しつかえないと考えられるが, 4倍以上に希釈した Benzalkonium chloride tincture に 20% の血液を添加した時には, 短時間内の殺菌は期待出来ないのも, 処方中の 10% Benzalkonium chloride の量は 1% 以上の含有量を必要とすると考えられる。

#### 文 献

- 1) C. A. Lawrence: Quaternary Ammonium Germicides, p. 24 (1950), Academic Press Inc, New York.
- 2) 栗栖弘光: 衛生試験, 74, 331 (1956).
- 3) 日本薬局方 (第7改正): p. 100 厚生省.

4) 衛生検査指針 I, 細菌, 血清学的検査指針 (II)  
(増補及び改訂), p. 38 (1952), 協同医書出版社.

5) 日本薬局方 (第 7 改正) 第 1 部解説書: p. B-110,  
(1961), 広川書店.

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

木 下 孝 三

### *On the Effect of Composed Ratio of Potassium Manures upon the Growth and the Yield of Opium Poppy (*Papaver somniferum* L.).*

Kōzō KINOSHITA

The effect of the composed ratio of potassium manures upon the growth and the yield of opium poppy was investigated at Wakayama during a period from 1965 to 1966.

1) The fresh weight of whole plant, the yield of opium, the yield of morphine and the yield of seeds were seen to be best at the plot of N 1, P 1, K 1 (standard quantity), and decreased gradually according to the increase or decrease of potassium. Therefore, about standard quantity seems to be the most suitable quantity of potassium for poppy cultivation.

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

(Received May 31, 1967)

ケシ栽培における肥料各要素の配合比率について,  
さきに窒素およびリン酸について発表したが, 今回加里  
について若干の成績をえたので報告する.

### 実験材料および方法

#### 1. 材 料

一貫種

#### 2. 方 法

90 cm 立方のコンクリート枠を用い, 枠内は上部より耕土 27 cm, 水田床土 12 cm, 底土 51 cm とし, 耕土はやや粘質の壤土で前作水稻無肥料栽培のものである. 試験区はケシ栽培耕種基準の施肥量 10 アール当り窒素 15.25 kg, リン酸 4.54 kg, 加里 3.75 kg を標準配合 (N 1, P 1, K 1) とし, 加里量を増減して 10 区を設けた. 供試肥料は窒素は硫酸, リン酸は過リン酸石灰, 加里は硫酸加里を用い, 基肥に全量の 5%, 追肥は 20%, 止肥に 75% をそれぞれ適期に施用した. 別に播種前全試験区に石灰 10 アール当り 75 kg を施用しておいた. その他の管理, 栽培法はすべてケシ栽培耕種基準によった. 1965 年 1 月 11 日播種, 翌 66 年 5 月 19 日採汁開始, 同 26 日終了, 6 月 2 日植物体を収納した. モルヒネの定量はイオン交換樹脂を前処理としてモルヒネを分離した後フォリン試薬を使用した吸光係数を測定し比色定量した.

### 実験 結果

#### 1. 生育 状 況

各区とも発芽良整, その後順調に越冬した. 越冬後も生育順調であり, 5 月 1 日~3 日の間に正常に開花し, 5 月 19 日採汁開始期となり, 故障なく収穫を終った. 区間の差異は 3 月上旬ころよりあらわれ, 無肥料区の生育劣るのはもちろんであるが, 無加里区は外見的に加里欠乏の徴候はあまりみとめられず, 生育はかなり良好であった. 加里 0.5 倍区~2 倍区までの各区は生育良好で差異はあまり顕著にみとめられない. 2.5 ~ 4 倍倍区までの各区は加里の増加とともに生育の劣るのがみとめられ, 特に生育の後期においてこの傾向が顕著にみとめられてきた.

腋芽の発生数, 同重量, 草丈, 葉数などについても同様の傾向がみとめられる.

#### 2. 収穫物調査

あへん採汁後収穫した植物体およびあへん収量, モルヒネ収量などは Table 1 のとおりである. 生体総重, 生茎重, 生果重, 生根重などはいずれも加里標準区最大を示し, これより加里量の増減にともない漸減する傾向を示している. しかし加里減量にともない漸減は比較的少なく, 加里の増量による漸減は著しい.

特に加里量の多量になるほどこの傾向が著しくなる

Table 1. Comparison of the growth and the yield of opium poppy in different composed ratio of potassium manures

Composed ratio of potassium manures	Lateral bud		Plant height	Leaves		Fresh wt. of whole plant	Fresh wt. of stem
	Number	Fresh wt.		Number	Fresh wt.		
		(g)	(cm)		(g)	(g)	(g)
1 M 0, P 0, K 0	0.1	0.95	91.3	10.3	3.3	20.3	9.5
2 N 1, P 1, K 0	2.1	8.33	99.1	13.6	13.4	72.0	33.6
3 N 1, P 1, K 0.5	1.9	9.71	101.5	13.7	10.5	64.2	31.2
4 N 1, P 1, K 1	3.0	10.35	112.6	14.8	11.0	88.2	45.1
5 N 1, P 1, K 1.5	2.6	7.92	108.6	14.0	11.3	76.3	38.7
6 N 1, P 1, K 2	1.4	6.61	109.7	12.7	7.1	64.5	38.1
7 N 1, P 1, K 2.5	1.9	6.81	99.1	13.7	12.2	70.1	34.7
8 N 1, P 1, K 3	1.9	7.21	100.5	13.0	11.2	63.8	31.0
9 N 1, P 1, K 3.5	1.9	6.16	103.0	13.6	8.3	57.1	32.8
10 N 1, P 1, K 4	1.0	4.63	92.6	12.2	6.7	33.5	15.3
M. D. (0.05) <sup>a)</sup>	1.42	6.38	9.95	2.20	6.48	29.20	15.50
M. D. (0.01)	1.66	7.42	11.65	2.57	7.58	34.19	18.15

Composed ratio of potassium manures	Capsule			Fresh wt. of root	Yield of opium	Morphine		Yield of seed
	Fresh wt.	Height	Width			Content	Yield	
	(g)	(cm)	(cm)	(g)	(mg)	(%)	(mg)	(g)
1 N 0, P 0, K 0	4.7	5.98	2.86	2.7	78.1	12.79	10.0	0.96
2 N 1, P 1, K 0	9.6	7.34	4.22	12.2	190.8	12.70	24.2	2.52
3 N 1, P 1, K 0.5	9.1	7.06	4.14	12.5	239.8	12.30	29.5	2.78
4 N 1, P 1, K 1	13.6	7.71	4.62	18.6	278.6	11.99	33.3	3.01
5 N 1, P 1, K 0.5	12.7	7.69	4.55	13.8	242.3	13.31	32.2	2.46
6 N 1, P 1, K 2	9.3	6.98	4.34	9.8	213.2	13.27	28.3	2.41
7 N 1, P 1, K 2.5	11.2	7.71	4.42	11.8	187.6	12.37	23.2	2.11
8 N 1, P 1, K 3	9.6	7.47	4.29	12.0	178.5	11.60	20.7	1.93
9 N 1, P 1, K 3.5	6.7	6.88	3.78	10.3	138.0	12.60	17.4	1.56
10 N 1, P 1, K 4	5.2	6.32	3.38	6.1	133.3	12.62	16.8	1.13
M. D. (0.05) <sup>a)</sup>	3.96	1.19	0.87	8.86	105.50	4.10	13.29	1.70
M. D. (0.01)	4.63	1.40	1.02	10.36	123.53	5.28	15.57	1.99

a) Minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

のがみとめられる。

## 3. 収量調査

あへん収量, モルヒネ収量, 種子収量などは前記収穫物の場合と同様の傾向を示している。しかしモルヒネ含量については一定した傾向をみとめず, その差異も少なく, 加里の増減による影響はみとめられない。

## 総 括

以上の結果を総合すると生育状態においても生体総重, あへん収量, モルヒネ収量などにおいても加里標準区最大を示し, これを頂点として加里量の増減にと

もない生育が劣り, 収量が漸減する傾向がみとめられる。区間の差異については加里減量による減収は加里増量の場合のそれに比していくぶん少ないようにみとめられる。すなわち加里の増量は減量より大きい影響をおよぼし, 特に多量の場合にこの傾向が著しく, 生育を阻害し減収をもたらしている。それゆえ現在慣行のケシ栽培耕種基準の加里質肥料の施肥量は大体において適量であると考えられる。このように加里の増量により生育が阻害され悪影響をうけるのはケシは追肥に重点をおく栽培法であり, 加里質肥料は他作物においても追肥にはあまり適さないものであり, その増量

はかえて生育に悪い結果をもたらすものと考えられる。また土壌の酸性化をうながし、特に止肥施用後この傾向が著しくなるのも原因していると考えられる。

### 摘 要

ケシの生育ならびに収量におよぼす加里質肥料配合の影響について 1965 年から 66 年にわたって和歌山において行なわれた。

1) 生体総重、あへん収量、モルヒネ収量、種子収量などにおいて加里標準区もっともすぐれ、これより加里量の増減にともない漸減する傾向を示している。

それゆえ標準量程度の加里量がケシ栽培における適量であると考えられる。

2) モルヒネ含量については加里の増減による影響はまったくきとめられない。

### 文 献

- 1) 木下孝三, 中川雄三, 伊阪 博: 衛生試報, 77, 267 (1959).
- 2) 木下孝三, 中川雄三, 伊阪 博, 小峰常行: 衛生試報, 78, 43 (1960).

## オウレンの栽培試験 (第1報)

光線の強さがオウレンの生育および収量におよぼす影響

大 野 忠 郎

### *Cultivation Experiments of Coptis japonica MAKINO. I* *Effect of Light Intensity on the Growth and Yield*

Tadaro OHNO

1) Studies on the relation between the light intensity and the growth and yield of *Coptis japonica* MAKINO were carried out with the second and third year growths during a period from 1965 to 1967 under the following five different light intensities: Plot  $L_0$ , unshaded; Plot  $L_1$ , shaded with single screen of victoria lawn; Plot  $L_2$ , shaded with double screen of victoria lawn; Plot  $L_3$ , shaded with single screen of marsh-reed; and Plot  $L_4$ , shaded with double screen of marsh-reed, corresponding to 100, about 50, 40, 20, and 5% sunlight, respectively.

2) It has been experimentally confirmed that the suitable light intensity seems to lie in the range from about 40 to 50% of full sunlight, from the standpoint of growth and yields of rhizome and root.

(Received May 31, 1967)

オウレンはベルペリン生薬としてきわめて重要であるが、現在国内ならびに国外（中共、台湾、韓国、フィリピン、その他東南アジア諸国など）における需要が多く、本邦市場にははなはだ不足している。本植物は樹陰地などに自生した栽培されるが<sup>1-4)</sup>、光線の強さと生育、収量との関係について行なった実験的研究の報告はまだないようである。

著者は 1963 年から本植物栽培の基礎的条件を明らかにする目的で研究を開始したが、まずこの問題を取りあげた。

すなわち 1965 年から 1967 年まで、それぞれ 2, 3 年株を用いてポット栽培を行ない、人工的に光線の強さを変えて、生育と収量を調査した。ここにその結果を報告する。

本研究にあたり御指導を賜った川谷豊彦場長、ならびに統計的計算に助力された栗原孝吾技官に謝意を表する。

### 実験材料および方法

#### 種子ならびに育苗

種子 兵庫県氷上郡山南町和田農業協同組合より入手<sup>\*1</sup>。

育苗 1963 年 12 月 9 日高さ 20 cm, 幅 1 m の床を樹陰地に作り、上幅 90 cm に、条間 15 cm, 播種量は 10 m<sup>2</sup> に 100 g. 1964 年 3 月 1 日発芽開始、4 月

\*1 同地方で栽培されているものはキクバオウレン *Coptis japonica* MAKINO var. *japonica* MAKINO といわれている。



Table 1. Light intensity of plots (%)

Plot	Date	1965 V 13	VIII 12	1966 I 7	VII 29	XII 15	Average value	Approximate value
$L_0$ Control (unshaded)		100	100	100	100	100	100	100
$L_1$ Shaded with single screen of victoria lawn		68	39	48	50	66	54.2	50
$L_2$ Shaded with double screen of victoria lawn		53	27	38	28	37	36.6	40
$L_3$ Shaded with single screen of marsh-reed		25	12	16	17	23	18.6	20
$L_4$ Shaded with double screen of marsh-reed		5	3	6	4	4	4.4	5

上旬発芽ぞろいとなった。苗床における生育第1年目では草丈は 10 cm 以下で開花は認められなかった。開花はごく一部のものに生育2年目（1965年）の2月下旬に認められた。

ポットへ定植時（1965年3月30日）の苗の大きさは草丈 10~19 cm, 葉数 5~14, 苗生重 1.5~6.7 g であった。

### 実験方法

**しゃ光試験区** 地上約 1.2 m の杭を南北約 1.7 m, 東西約 1.9 m の間隔に立て、その上面、東面、西面を、寒冷紗とよしずでおい次の5区を作った。

各区の光線の比率を照度計（東芝照度計5号型）で測定した結果は Table 1 のとおりであった。すなわち各区は次表のようになる。

区番	処 理	光線の強さの比率 (%)
$L_0$	自然光	100
$L_1$	寒冷紗1重区	約 50
$L_2$	寒冷紗2重区	" 40
$L_3$	よしず1重区	" 20
$L_4$	よしず2重区	" 5

**土壌** 2,000 分の1アールのワグネルポットに壤土、埴壤土、堆肥を容量で 1:1:1 の比に混合したもの。1ポット当り 10 kg.

**反復数** 12

**肥料** ポット当り基肥として各要素 1 g ずつを、硫酸アンモニア、磷酸一石灰、硫酸カリで施した。他に炭酸石灰 10 g ずつを前記肥料の施用前に施し、全土壌とよく混合した。

**定植** 1965年3月30日。1ポット当り1本植。

**しゃ光期間** 1965年5月13日~1967年1月5日（2年株~3年株）。

**調査** 生育調査、毎月1回草丈、葉数を調査した。開花および結実調査、生育2年目（1965年）には

ポットに定植したものは開花と結実が認められなかったが、生育3年目（1966年）には2月下旬より開花を始めたので、3月1日から6月1日まで開花序数を調査し、同年6月18日採種して各区の種子収量を調査した。収穫調査、1967年1月5日3年株を収穫し、全生重、根茎生重、根茎風乾重、ひげ根風乾重、芽数、根茎の直径、根茎長、根長を調査した。

### 実験結果および考察

生育調査、開花および結実調査、ならびに収穫調査の結果は Table 2, 3, 4, 5, 6 のとおりである。

生育は草丈についてみれば、しゃ光開始後9月1日までは各区の間に有意差は認められなかったが、10月1日以後、翌1966年（3年株）の3月1日までは  $L_2$  区が対照区（ $L_0$ ）に比し高くなっている。4月1日から  $L_0$  区は他のしゃ光区よりも低い傾向が認められた（Table 2）。

葉数は草丈よりも各区の差が大きく、すでに2年株の8月2日  $L_1$ ,  $L_2$  区は  $L_4$  区よりも多く、有意差を示した。11月以後翌1966年（3年株）の3月1日までは  $L_1$ ,  $L_2$  区は  $L_3$ ,  $L_4$  区に比し多くなっている。また同じく  $L_1$ ,  $L_3$  区は2年株の12月と翌年1月に  $L_0$  区に比し葉数が多かった。

また3年株（1966年）の4月から収穫した1967年1月までは  $L_0$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  区の間には有意差は認められないが、 $L_3$ ,  $L_4$  区のように高しゃ光区においては明らかに葉数を減少した。

3年株の開花および結実調査の結果（Table 4）によれば、開花株の（1株当り）平均花序数、結実花序数、種子粒数には個体間の変動が大きく、有意差は認められなかった。しかし各試験区の全株（1株当り）の平均花序数、結実花序数、種子粒数、および開花株率（開花株数/全株数、%）、結実株率（結実株数/全株数、%）にはすべて有意差が認められた。1株当りの



Table 4. Flowering and fruiting of *Coptis japonica* MAKINO, cultivated under different light intensities (1966)  
(The third year growth)

Plot (Light intensity) (%)	No. of inflorescence per flowering plant				No. of flowering inflorescence per plant				Percentage of flowering plants (%)				No. of seeded inflorescence per fruiting plant		No. of seeded inflorescence per plant		Percentage of seeded plant (%)		No. of grains of seed per seeded plant		No. of grains of seed per plant	
	$1/III$	$1/IV$	$2/V$	$1/VI$	$1/III$	$1/IV$	$2/V$	$1/VI$	$1/III$	$1/IV$	$2/V$	$1/VI$	$1/III$	$1/IV$	$2/V$	$1/VI$	$1/III$	$1/IV$	$1/III$	$1/IV$	$1/III$	$1/IV$
$L_0$	2.0	1.8	1.3	1.5	0.2	0.9	0.4	0.3	8.3	50.0	30.0	20.0	3.0	0.6	20.0	6.5	1.3					
$L_1$	2.0	2.7	2.0	2.1	0.5	2.5	1.3	1.8	25.0	91.7	66.7	83.3	8.3	5.5	66.7	141.1	94.1					
$L_2$	2.5	3.1	2.6	2.5	0.8	3.2	2.4	2.3	33.3	100.0	91.7	91.7	8.7	7.3	83.3	302.7	252.2					
$L_3$	1.6	2.0	1.8	1.6	0.9	1.8	1.5	1.5	58.3	91.7	83.3	91.7	5.0	4.2	83.3	65.3	46.5					
$L_4$	1.4	1.6	1.0	1.0	0.9	1.1	0.3	0.3	66.7	66.7	27.3	27.3	3.0	0.3	0.9	39.0	3.5					
n.s. n.s.																						
A.M.D. (0.05)	2.3	2.1	2.4	2.5	1.1	1.8	1.5	1.5	52.5	42.5	47.3	38.9	42.8	5.6	46.3	443.0	163.2					
A.M.D. (0.01)						2.2	1.9	1.8	57.3	47.2				6.7	56.2		197.9					
A.M.D. (0.001)									57.0						68.9		239.2					

Table 5. Analysis of variance of Table 4  
(Percentage of flowering plants)

Factor	S.S.	D.F.	M.S.	F <sub>0</sub>
<i>P</i>	5.263	3	1.754	4.05*
<i>L</i>	10.144	4	2.536	5.86**
<i>P</i> × <i>L</i> <i>e</i> <sub>1</sub>	5.175	12	0.432	2.59**
<i>e</i> <sub>2</sub>	35.732	214	0.167	
<i>T</i>	56.318	233		

*P* : Period, *L* : Light intensity

開花花序数, 同結実花序数, 同種子粒数は *L*<sub>2</sub> 区が最も多い結果を示した。

開花株率は開花の初期 (3月1日) にはしゃ光の度が強くなるにしたがって増す傾向がみられたが, その後は *L*<sub>1</sub>, *L*<sub>2</sub>, *L*<sub>3</sub> 区が高い傾向を示した。結実株率も同様に *L*<sub>1</sub>, *L*<sub>2</sub>, *L*<sub>3</sub> 区が高く, 光線は開花および結実にも影響するものと考えられ, 自然光の 20~50% の光線下でその率が高い結果が得られた。

開花株率について 0, 1 法と情報統計量による方法とを併用して分散分析を行なった結果は Table 5 のとおりで, 時期 *P* によっても, 光線の強さ *L* によっても開花株率は変わり, *L* による差は平均として *L*<sub>2</sub> (79.2%), *L*<sub>3</sub> (81.3%) が高い結果が見られる。また交互作用 *P* × *L* が有意であることは光線の強さ *L* による傾向は時期 *P* によって相違することを示すものである。すなわち前記のように, 開花初期とその後の時期では *L* による傾向が異なる。

収穫調査の結果は Table 6 のとおりで, 風乾根茎重, 風乾根重, 芽数においては明らかに *L*<sub>1</sub>, *L*<sub>2</sub> 区は

他区に比し優れている。全生重, 根茎直径は *L*<sub>1</sub> 区が他区に比し優れていた。根茎長と根長については区間に有意差は認められなかった。

以上を総合すると, 地上部の生育 (特に葉数) についても, 収穫物 (根茎および, ひげ根) の収量についても自然光の約 40~50% 程度にしゃ光した区が明らかに優れた結果を示した。

このことは福井県では樹木うっ閉度 60~70% のところで栽培し, また育苗は 50~60% のしゃ光下で行なう<sup>4,5)</sup> こと, また兵庫県では 70% 前後のしゃ光を施す<sup>4)</sup> などの従来経験的に行なわれている実際栽培の場合とはほぼ一致するもので, 本研究によって実験的に確認された。

### 摘 要

1) オウレンの 2, 3 年株を用いて, 寒冷紗およびよしずのそれぞれ 1 重, 2 重による各しゃ光区および対照区として自然光区を設け, 光の強さが本植物の生育, 収量におよぼす影響について, 1965~1967 年の間試験を行なった。試験区 *L*<sub>0</sub>, *L*<sub>1</sub>, *L*<sub>2</sub>, *L*<sub>3</sub>, *L*<sub>4</sub> の光線の強さの比率はそれぞれ 100, 約 50, 40, 20, 5% である。

2) 生育および収量の点からみて, 自然光の 40~50% 程度の光がオウレンの栽培に適するものと思われることが実験的に確認された。

### 文 献

- 1) 仙城 律, 三鍋昌俊: 福井大学学芸学部 紀要, 第 V 部, 応用科学, 第 3 号, 第 1 集 1, (1965).
- 2) 刈米達夫, 若林栄四郎: 薬用植物栽培法, p. 341

Table 6. Yields per plant of *Coptis japonica* MAKINO, cultivated under different light intensities

(The third year growth, harvested on January 5, 1967)

Plot (Light intensity) (%)	Fresh weight of plant (g)	Fresh weight of rhizomes (g)	Air-dried weight of rhizomes (g)	Air-dried roots (g)	No. of buds	Diameter of rhizomes (mm)	Length of rhizomes (cm)	Length of roots (cm)
<i>L</i> <sub>0</sub> 100	41.9	2.7	1.53	13.9	6.8	8.3	3.1	11.4
<i>L</i> <sub>1</sub> 50	94.3	5.4	2.44	21.6	8.2	10.2	3.0	14.9
<i>L</i> <sub>2</sub> 40	76.2	4.7	2.18	14.9	11.5	9.3	3.0	13.3
<i>L</i> <sub>3</sub> 30	43.9	2.8	1.40	7.0	6.5	9.0	2.9	12.7
<i>L</i> <sub>4</sub> 5	15.2	1.4	0.89	3.6	4.5	6.7	2.6	11.6
							n.s.	n.s.
A.M.D. (0.05)	41.2	2.3	0.31	11.9	4.6	2.0	0.7	5.1
A.M.D. (0.01)	50.0	2.8	0.37	14.5	5.6	2.5		
A.M.D. (0.001)	61.0	3.4	0.46	17.7		3.0		

- (1934), 養賢堂.
- 3) 刈米達夫, 若林栄四郎: 薬用植物栽培採収法, p. 125 (1949), 南条書店.
- 4) 三鍋昌俊, 仙城 律: 農及園, **41**, 1355 (1966).
- 5) 三鍋昌俊, 仙城 律: 農及園, **42**, 325 (1967).

## センキュウの栽培試験 (第1報)

逸見誠三郎・本間尚治郎・畠山好雄

### *Cultivation Experiments of Cnidium officinale MAKINO. I*

Seizaburō HEMMI, Naojiro HOMMA and Yoshio HATAKEYAMA

Cultivation Experiments of *Cnidium officinale* MAKINO, which is one of the main medicinal plants grown in Hokkaido, have been made since 1963 at Nayoro.

1. Yield of the finished rhizome (Rhizoma Cnidii) was 310 kg per 10 ares by the following standard of cultivation:

In rows apart 50 cm, between plants 25 cm; Amount of "seed-root" used, 180 kg; Amount of chemical manure 80 kg, Amount of Ammonium sulphate 40 kg; Weeding and cultivating, 5 times; Scattering of agricultural chemicals, 3 times.

2. It was recognized that the sun-drying of *Cnidium officinale* must be finished here not later than the beginning of October.

3. Abacus-like stems were not suitable as "seed-root". If they were used, however, the rhizome yield was greater in planting them vertically than horizontally.

4. It is recommended to manure above the "seed-root" after planting.

5. The organic manure gave better yield than the chemical manure.

6. With regard to the tuberous rhizome as "seed-root", the medium-sized one (average 20 g) was superior to the larger one (average 37 g) from the standpoint of the yield.

7. It was possible by dusting Aldrin powder to control the Seed-Corn Maggot (*Hylemia cilicrura* RONDANI) which did damage to the plant till germination after planting.

(Received May 31, 1967)

わが国の主要輸出生薬であるセンキュウは北海道特に北部地方で栽培され、北見を中心とする網走支管内、富良野を中心とする上川支管内で生産される。センキュウの栽培が大正末期より北海道ではじめられて以来ほとんど試験が行なわれていない。著者らは本植物の栽培法の改良を目的として1963年より試験を実施し継続中であるが現在までの結果を報告する。

### 実験材料

苗 1963年10月網走支管内常呂郡佐呂間町より入手。

栽培用種苗は根茎を約20gに切り、アルドリン粉剤を散布した。

### 試験方法

#### 1. 標準栽培試験

普通作物の小麦、馬鈴薯程度の肥培管理で栽培し、収量および調製について調査した。

耕種法<sup>1-3)</sup> 植えつけ、1963年10月。掘りあげ、1964年9月29日。畦幅×株間 50 cm×25 cm, 10a当種苗用根茎, 180 kg, 10a当施肥量, 組合馬鈴薯化成 80 kg, 硫安 40 kg, 中耕, 除草, 5回。薬剤散布 3回。

#### 2. 苗および肥料に関する試験

苗の部位および植付方法、肥料の種類、施肥法による収量の比較試験を実施した。

苗の部位 ソロバン苗 地上部に露出した茎の結節が根状となったもの。2~3節で20gとした。

塊根苗 根茎のうち特に塊状のものを切り切って20gとなるようにした。

行列根の苗 増殖した小さな根茎が<sup>じゅうず</sup>念珠状に数個横に連なったもの。2~3個で20gになるように切った。

苗の大きさ 塊根苗を1株平均37gに割ったもの大苗, 19gに割ったもの小苗とした。

耕種法 植えつけ、1964年11月10日。掘りあ

Table 1. Rhizome yield per are of *Cnidium officinale* MAKINO (1963~1964)  
(Standard cultivation)

Method of drying	Rhizome weight with adhering soil (kg)	Treatment with hot water Temp. Min.	Dried rhizome weight after removing leaves (kg)	Finished rhizome		Fibrous root weight (kg)	Adhering soil weight (kg)	Yield per 10 ares (kg)	Yield rate of Rhizoma Cnidii (%)
				Large rhizome (kg)	Small rhizome (kg)				
Sun-drying	207.1	70° 15	34.7	28.2	2.8	16.3	1.23	310	15
Artificial drying	158.0	70° 15	43.3	34.7	3.8	2.0	1.7	385	24

Table 2. Finished rhizome weight of *Cnidium officinale* MAKINO when abacus-like stems were used as "seed-root" (1964~1965)

Planting method of abacus-like stems as "seed-root"		Comparison of abacus-like stem with tuberous rhizome as "seed-root"	
Method	Finished rhizome weight (g)	Kinds of seed-rhizome	Finished rhizome weight (g)
Planting horizontally	36.3	Abacus-like stem	92.8
Planting vertically	56.5	Tuberous rhizome	111.0
M.D. (0.05) <sup>a)</sup>			9.5
M.D. (0.01)	11.5		

a) Approximate value of minimum difference by Tukey's procedure (q-test) for significance at the 5% level

げ, 1965 年 9 月 8 日。畦幅×株間 50 cm×25 cm。  
10 a 当り施肥量, 組合馬鈴薯化成 S 254 30 kg, 組合  
麦化成 S 622 30 kg。厩肥 60 kg。

### 試験結果ならびに考察

#### 1. 標準栽培試験

順調に生育し特にあげるべき気候の変化もなかった。

植えつけ苗のうち害虫を考慮せず苗に薬剤を散布しなかった株は翌春萌芽せずほとんどがタネバエに害されており, アルドリノ粉剤を散布して植えつけた苗は被害を受けなかった。

収穫時の株別調査 (10 株平均) によれば芽数 3, 株張り 9.1 cm×12.1 cm, 草丈 50.6 cm, 葉つき水洗重 432 g, 乾燥根重 104.7 g, 調製根重 89.1 g, 歩留 20.6%であった。

土性は砂質壤土であるが標準栽培で本道の平均収量程度 310 kg (10 a 当り) が得られた (Table 1)。葉取り, 葉つきでの乾燥方法による生薬の収量に差はなかった。北海道では普通葉つきハサ掛けによる天日乾燥を行ない, 収穫時期が遅れた場合葉を取り糸を通して室内火力乾燥し後糸を抜き調製する。乾燥は掘りあげ時期が早く戸外でのハサ掛け天日乾燥ができる時期であれば葉つきハサ掛け乾燥がよく, 掘りあげが遅れた

ときは室内火力乾燥とする。

1964年にハサ掛け, 戸外天日乾燥したものは結氷期までに晴天 20 日, 延べ 1 ヶ月間で 7 分乾燥となりその後は室内で自然乾燥できた。

10 月 23 日に戸外天日乾燥をはじめたものは乾燥不充分なうちに結氷したためその後室内火力乾燥したが製品の質が悪かった。

当地で天日乾燥ができる最も遅い時期はその年の天候にも左右されるが 10 月上旬までと考えられる。1964 年の旬平均最低気温は 10 月上旬 4.0°, 中旬 3.0°, 下旬 -0.1°, 11 月上旬 -1.6°, 中旬 -2.3°, 下旬 -3.4°, 初雪 10 月 24 日であった。網走支庁管内北見地方では 10 月 20 日までが戸外天日乾燥の最終時期と言われている。

#### 2. 苗および肥料に関する試験

(A) ソロバン苗と塊根苗, ソロバン苗の植えつけ方法の収量の比較は, Table 2 に示すとおり。

1) ソロバン苗と塊根苗との間に収量に差が認められ塊根苗の根収が多かった。

2) ソロバン苗の増殖は各結節より地上に向ってやはりソロバン状になる傾向が見られた。

3) ソロバン苗は垂直 (タテ) に植える方が水平 (ヨコ) に植えるより根収が多い。

(B) 行列苗と塊根苗の根収比較 (調査個体 30) は

Table 3. Finished rhizome weight of *Cnidium officinale* MAKINO, with special reference to the method of manuring and kinds of "seed-root" used (1964~1965)

Plot No.	Manure		Kinds of "seed-root"	Finished rhizome weight	
	Position and time of manuring	Manure quantity per 10 ares		Large rhizome <sup>a)</sup> (kg)	Small rhizome <sup>b)</sup> (kg)
1	Below "seed-root" before planting	"Potato" chemical manure (S 254) 30 kg, "Small grains" chemical manure (S 622) 30 kg	Tuberous rhiz.	37.5	6.33
2	"	"	Moniliform rhiz.	45.8	7.00
3	Above "seed-root" after planting	"	Tuberous rhiz.	62.4	6.99
4	"	"	Moniliform rhiz.	53.0	7.75
5	Below "seed-root" before planting	Linseed cake 60 kg	Tuberous rhiz.	64.8	7.70
6	"	"	Moniliform rhiz.	55.4	7.40
M.D. (0.05)				21.0	
M.D. (0.01)				25.4	

a) Diameter more than 1 cm. b) Diameter less than 1 cm.

Table 3 に示すとおり, 行列苗の調製乾燥根収量 53.8 g 塊根苗 50.5 g で収量に差はなかった. しかし行列苗を用いた場合は塊根苗を用いた場合に比し調製根に大玉 (直径 1 cm 以上) が少なく, 小玉 (直径 1 cm 以下) が多い傾向があるようである.

(C) 施肥 Table 3 に示すごとく肥料を植えつけ前苗の下に施すか植えつけ後苗の上より施すかの施肥法の比較では, 第1区と第3区の間に大玉収量に差があり, 苗植えつけ後上から施肥したものの大玉収量がよかった.

化成肥料と亜麻粕の比較は第1区と第5区の間に差があり亜麻粕がよく, 施肥は有機肥料を苗植えつけ後上から施すのがよいようである. 調製根重の直径 1 cm 以上の大玉 (上品) には上記の差が出たが直径 1 cm 以下の小玉 (下級品) に差は認められなかった.

(D) 苗の重量と収根重 塊根を割った1株平均 37 g の大苗と 19 g の中苗の収根重の比較は, 大苗をつかった方が収根重が少なく, 5% の有意水準で 19 g の中苗の収根重が多いことを示した. 普通栽培には 20 g 内外の苗が適当と考えられ, あまり大きい苗を用いても収根量は増さない.

### 摘 要

北海道の主要薬用植物センキュウ *Cnidium officinale* MAKINO の栽培試験を 1963 年より名寄におい

て実施した.

1. 当地での麦, 馬鈴薯と同じ程度の肥培管理, 畦幅株間 50 cm×25 cm, 種苗用根茎 10 a 当 18 kg, 化成肥料 80 kg, 硫酸 40 kg, 中耕除草 5 回, 薬剤散布 3 回で調製根重 310 kg を得た.

2. センキュウの当地での天日乾燥のできる最も遅い時期は 10 月上旬までと考えられる.

3. 地上部のソロバン根 (茎の結節根) は苗としては適さなかった. ソロバン苗のタテ植えはヨコ植えより収量が多い.

4. 施肥は苗の上より施すのがよい.

5. 化成肥料より亜麻粕, 有機質肥料の方が収量が多かった.

6. 苗は塊根を割って平均 20 g としたものをもちいるのがよく, あまり大きい苗平均 37 g のものはかえって収量が少ないことを示した.

7. 植付後萌芽までタネバエの虫害があるが, 植付前アルドリノ粉剤の散布によって防除し得る.

### 文 献

- 1) 水谷次郎: 北海道薬農会報, 1, (1), 59 (1941).
- 2) 本間尚治郎: 北海道薬用植物栽培試験場報告, p. 23 (1957), 北海道.
- 3) 刈米達夫, 若林栄四郎: 薬用植物栽培法, 第4版, p. 202 (1941), 養賢堂.

## ミシマサイコの発芽に関する試験 (第2報)

### 播 種 時 期

藤田早苗之助・川谷豊彦・栗原孝吾

#### *Studies on the Germination of Bupleurum falcatum L. II* *Sowing Season*

Sanaenosuke FUJITA, Toyohiko KAWATANI and Kôgo KURIHARA

1. With a view to determining the most suitable sowing season of *Bupleurum falcatum* L. under natural conditions, influence of sowing season and soil class on the germination was studied with 10 sowing seasons at intervals of 10 days, from February 15, 1966 to May 16, and with 2 soil classes (volcanic ash loam and clayey loam).

2. With regard to the germinating percentage, in general (soil class as random model),

(1) effect of the sowing season ( $S$ ) was very highly significant, germinating percentage in the cases sown in March and April being highest.

(2) effect of the soil class ( $B$ ) was not significant.

(3) interaction ( $S \times B$ ) was not significant.

3. With regard to the average time of germination, in general,

(1) effect of the sowing season ( $S$ ) was very highly significant, average time of germination shortening with the delay of sowing.

(2) effect of the soil class ( $B$ ) was very highly significant.

(3) interaction ( $S \times B$ ) was highly significant.

4. With regard to the average time of germination, in the specific soil classes (soil class as finite model), it being shorter on the volcanic ash loam than on the clayey loam.

5. Considering together with these two factors, the most suitable sowing season for the practical cultivation in Kanto district extends from the latter part of March to the middle of April, when the average temperatures are about  $10^{\circ}$ .

(Received May 31, 1967)

前報<sup>1)</sup>につづき 1966 年に実施したミシマサイコの播種時期試験について、その結果をここに報告する。

#### 実験材料および方法

##### 実験材料

1. 種子 ミシマサイコ系統 #119, 国立衛生試験所春日部薬用植物栽培試験場において 1965 年 11 月 4 日採種。

2. 播種床 径 22 cm 素焼鉢を使用し、その底部には自然状のまま、上部には砕いて篩別した試験土壌を詰め、1 試験区を 1 鉢に当てた。試験土壌の土性は火山灰質壤土 ( $B_1$ ) と埴壤土 (春日部土壌) ( $B_2$ ) の 2 種類とした。

3. 播種床の位置 完全向陽の位置に平らに併列し、自然状態に放置した。試験期間中の温度は Table 5 のとおりである。

##### 実験方法

1. 播種時期の区分 ( $S$ ) 播種月日により次の 10 区とした。

$S_1$  (2 月 15 日),  $S_2$  (2 月 25 日),  $S_3$  (3 月 7 日),  $S_4$  (3 月 17 日),  $S_5$  (3 月 27 日),  $S_6$  (4 月 6 日),  $S_7$  (4 月 16 日),  $S_8$  (4 月 26 日),  $S_9$  (5 月 6 日),  $S_{10}$  (5 月 16 日)。

2. 播種床の土性 前記のとおり。

3. 試験区の編成 100 粒ずつ 3 反復とした。

4. 播種法 種子は散播とし、覆土は 4 mm とした。

5. 調査方法 子葉の展開したものを発芽とし、発芽率は逆正弦変換をしなかった。なお発芽数から平均発芽日数を算出した。

#### 実験結果ならびに考察

ミシマサイコの発芽に好適な覆土の厚さは土性に関係なく 2~4 mm 程度であることは既報<sup>1)</sup> のとおりで



Table 1. Experiments on sowing season of *Bupleurum falcatum* L. (1966) (Germination, %)

Sowing season	Kind of soil		Mean
	Volcanic ash loam ( $B_1$ )	Clayey loam ( $B_2$ )	
$S_1$ 15/II	74.66	67.00	70.83
$S_2$ 25/II	62.00	46.66	54.33
$S_3$ 7/III	86.67	89.67	88.17
$S_4$ 17/III	85.33	79.33	82.33
$S_5$ 27/III	85.67	87.67	86.67
$S_6$ 6/IV	82.32	83.33	82.83
$S_7$ 16/IV	75.33	82.33	78.83
$S_8$ 26/IV	74.33	76.33	75.33
$S_9$ 6/V	64.00	65.66	64.83
$S_{10}$ 16/V	34.00	26.00	30.00
Mean	72.43	70.40	M.D. (0.05) 19.63 M.D. (0.01) 25.62 M.D. (0.001) 35.43

Table 3. Experiments on sowing season of *Bupleurum falcatum* L. (1966) (Average time of germination, days)

Sowing season	Kind of soil		Mean
	Volcanic ash loam ( $B_1$ )	Clayey loam ( $B_2$ )	
$S_1$ 15/II	73.63	74.93	74.28
$S_2$ 25/II	67.00	66.40	66.66
$S_3$ 7/III	57.26	58.06	57.66
$S_4$ 17/III	48.46	51.06	49.76
$S_5$ 27/III	41.96	40.86	41.42
$S_6$ 6/IV	34.40	34.73	34.55
$S_7$ 16/IV	37.16	36.96	37.10
$S_8$ 26/IV	36.53	39.06	37.79
$S_9$ 6/V	32.26	36.10	34.18
$S_{10}$ 16/V	31.10	30.03	30.52
Mean	45.98	46.82	M.D. (0.05) 5.33 M.D. (0.01) 6.97 M.D. (0.001) 9.63

Table 2. Analysis of variance of Table 1

Factor	D.F.	S.S.	V	Fo
$S$	9	17,303.48	1,922.56	27.31***
$B$	1	62.01	62.01	1.57
$S \times B$	9	633.49	70.39	1.78
$e$	40	1,852.00	39.55	

Table 4. Analysis of variance of Table 3

Factor	D.F.	S.S.	M.S.	Fo
$S$	9	12,323.70	1,369.30	265.4***
$B$	1	29.48	29.48	16.75***
$S \times B$	9	46.48	5.16	2.92**
$e$	40	70.48	1.76	

ある。本実験の場合は常に覆土を 4 mm に統一して行なったことは、播種後より発芽に達するまでの、比較的長い期間中に生ずる、かん天、突風、降雨などのため発芽前に種子の乾燥、露出、もしくは流出などの障害事項より保護し得て、大体において順調に経過し、正常に調査を行なうことができた。まず発芽率について検討すれば、Table 1, 2 に示すとおり播種期

$S$  は一般に (土性を変量と見るとき)、きわめて高度に有意であるが、土性差  $B$  および交互作用  $S \times B$  は有意でなかった。2 月中の早期播種 ( $S_1, S_2$ ) の発芽率はよくなく、3 月上旬より 4 月下旬まで ( $S_3 \sim S_8$ ) の時期、とりわけ 3 月上旬より同下旬までの間 ( $S_3, S_4, S_5$ ) において発芽率は最もよく、5 月上旬 ( $S_9$ ) は明らかに低下し、5 月中旬 ( $S_{10}$ ) には著しく低下するこ

Table 5. Temperatures during sowing season (1966) (Temperature, °C)

	$S_1$ 15/II	$S_2$ 25/II	$S_3$ 7/III	$S_4$ 17/III	$S_5$ 27/III	$S_6$ 6/IV	$S_7$ 16/IV	$S_8$ 26/IV	$S_9$ 6/V	$S_{10}$ 16/V
Av. temp. during 10 days centering around the sowing date	5.6	6.9	7.5	9.6	7.9	10.2	11.2	16.2	17.7	18.7
Av. temp. during 10 days centering around the date of max. germination	16.2	16.2	17.7	17.7	17.7	18.7	18.1	17.8	17.8	19.5
Average time of germination (days)	74	67	58	50	41	35	37	38	34	31

とを示した。

次に平均発芽日数について検討すれば、Table 3, 4 のとおりで播種期  $S$  は一般にきわめて高度に有意差が認められ、播種時期の遅れるに従って平均発芽日数を減少することがわかる。また土性  $B$ 、交互作用  $S \times B$  も高度に有意であった。特定の土性として ( $B$  を母数とみるとき)  $B_1$ ,  $B_2$  を比較すれば、火山灰質壤土  $B_1$  の方が、埴壤土  $B_2$  より平均発芽日数が短い。以上のことからサイコの実際栽培に当って、発芽率と平均発芽日数を同時に考慮するときは、播種の最適期は3月下旬から4月中旬で、平均気温  $10^\circ$  前後のころと思われる。

### 摘 要

1. 自然条件の下でシマサイコの播種の適期を知るところを目的として、土性別(火山灰質壤土、埴壤土)に1966年2月15日から、5月16日まで10日間隔に10回播種し、播種時期と土性が発芽におよぼす影響について調べた。
2. 発芽率については、一般に(土性を変量とみる

とき)。

- (1) 播種時期  $S$  の影響はきわめて高度に有意で、3月4月に播種のものが最も良好であった。
- (2) 土性  $B$  の影響は有意でなかった。
- (3) 交互作用  $S \times B$  も有意でなかった。
3. 平均発芽日数については、一般に
  - (1) 播種時期  $S$  の影響は、きわめて高度に有意で、播種時期の遅れるに従って減少する。
  - (2) 土性  $B$  はきわめて高度に有意であった。
  - (3) 交互作用  $S \times B$  も高度に有意であった。
4. 平均発芽日数について、特定の土性としては、(土性を母数とみるとき)、火山灰質壤土における方が埴壤土より発芽日数が短い。
5. 実際栽培の播種の最適期は、関東地方においては、以上をともに考慮すれば、3月下旬から4月中旬で、平均気温  $10^\circ$  前後のころと思われる。

### 文 献

- 1) 藤田早苗之助、栗原孝吾：衛生試験報，84，152 (1966)。

## 放射線照射の *Ephedra altissima* DESF. および *Bupleurum falcatum* L. の発芽におよぼす影響

藤田早苗之助・川谷豊彦・栗原孝吾

### *Influence of $\gamma$ -Ray Radiation on the Germination of Ephedra altissima DESF. and Bupleurum falcatum L.*

Sanaenosuke FUJITA, Toyohiko KAWATANI and Kōgo KURIHARA

1. Influence of  $\gamma$ -ray radiation on the germination of *Ephedra altissima* DESF. and *Bupleurum falcatum* L. was studied, by radiating the air-dried seeds. The doses were O(control), 500r, 1,500r, 4,500r, 13,500r, 40,500r, and 121,500r.
2. In the case of *E. altissima*, there was no significant difference in the germination at the doses up to 40,500r, but no germination was observed at the dose 121,500r.
3. In the case of *B. falcatum*, there was no significant difference in the germination at the doses up to 4,500r; the germination at the doses greater than 13,500r decreased suddenly, at the doses 40,500r~121,500r there being almost none.

(Received May 31, 1967)

放射線照射による品種改良の基礎的研究として、放射線照射が薬用植物種子の発芽におよぼす影響については、すでにケシ<sup>1,5,6)</sup>、クラムモギ<sup>2)</sup>、ペラドンナ<sup>3)</sup>、印度蛇木<sup>4,7)</sup>、などで調べられている。今回はエフェドリンを含有するマオウ属の1種 *Ephedra altissima* DESF. と最近にわかにその需要を増して来た生薬柴胡の原料植物シマサイコ (*Bupleurum falcatum* L.)

の種子について、放射線処理を行ない発芽におよぼす影響を調査したのでその結果をここに報告する。

### 実験材料および方法

#### 1. 種 子

- 1) *Ephedra altissima* DESF. 1966年1月14日春日部薬用植物栽培試験場において採種のも

の系統 E-4<sup>9</sup>、1956 年播種、1961 年から開花結実し初めた。

既報<sup>1-7)</sup> と異なり、あらかじめ吸水させることなく、風乾種子をそのまま照射に使用した。

2) ミシマサイコ (*Bupleurum falcatum* L.) 1965 年 11 月 9 日春日部薬用植物栽培試験場採種のミシマサイコ系 #106 号、風乾種子のまま使用した。

## 2. 実験方法

1) 播種床 温室 (平均 20°) 内の北側窓に面して、地上よりの高さ 75 cm 幅 77 cm スレート底の床を設け、*Ephedra altissima* の床は河砂を篩別して礫を除き水洗したものを、*Bupleurum falcatum* の床は底に 3 cm 厚さに前記の河砂を、その上部に火山灰壤土の心土を乾燥粉碎し篩別した細土を約 7 cm の厚さに平らに敷き、両者とも床仕上りの厚さは約 10 cm とした。

2) 種子の照射 線源には Co<sup>60</sup> を用い、1966 年 4 月 16 日、茨城県大宮町農林省放射線育種場において照射した。

3) 線量の区分 両種とも共通に次の区別を設けた。

R<sub>0</sub> 対照区, R<sub>1</sub> 500r, R<sub>2</sub> 1,500r, R<sub>3</sub> 4,500r, R<sub>4</sub> 13,500r, R<sub>5</sub> 40,500r, R<sub>6</sub> 121,500r.

4) 試験区の編成 1 区は 100 粒ずつ 5 連制とした。

5) 播種日 1966 年 5 月 9 日

6) 照射した種子量 *Ephedra altissima* は各区とも 5.7 g ずつ、*Bupleurum falcatum* は 3.4 g ずつを用いた。

7) 播種法 *Ephedra altissima* は播種床を平らに均らして長さ 15 cm, 幅 2 cm, 深さ約 1 cm の播条を作り、種子を带状に散播し、約 1 cm 厚さに床土をもって覆土した。*Bupleurum falcatum* は長さ 15 cm, 幅 0.5 cm の細い線を約 0.4 cm 深さに設け、これに条播し、およそ 0.4 cm 厚さに覆土した。各播条の間隔は 10 cm を保った。

8) 調査方法 置床後は毎日かん水を行ない、子葉が覆土の上に伸び出て展開したものを発芽と認め、順次抜き取り数えた。期間は 5 月 9 日より 7 月 5 日までにおよんだ。

## 実験結果

*E. altissima* の発芽については Table 1 のとおりで、R<sub>0</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> は相互に有意差は認められなかったが、R<sub>6</sub> は発芽がなく R<sub>0</sub> より劣ることが認められた。

Table 1. Influence of  $\gamma$ -ray radiation on the germination of *Ephedra altissima* DESF.

	R <sub>0</sub> 0 (control)	R <sub>1</sub> 500r	R <sub>2</sub> 1,500r	R <sub>3</sub> 4,500r	R <sub>4</sub> 13,500r	R <sub>5</sub> 40,500r	R <sub>6</sub> 121,500r
Germination (%)	9.6	8.0	5.4	7.8	6.6	7.4	0
			M.D. (0.05 )		9.0		
			(0.01 )		11.0		
			(0.001)		13.4		

Table 2. Influence of  $\gamma$ -ray radiation on the germination of *Bupleurum falcatum* L.

	R <sub>0</sub> 0 (control)	R <sub>1</sub> 500r	R <sub>2</sub> 1,500r	R <sub>3</sub> 4,500r	R <sub>4</sub> 13,500r	R <sub>5</sub> 40,500r	R <sub>6</sub> 121,500r
Germination (%)	72.8	74.6	67.2	70.4	48.2	0.6	0.2
			M.D. (0.05 )		19.9		
			(0.01 )		24.2		
			(0.001)		29.6		

*B. falcatum* の発芽については Table 2 のとおりで、 $R_1$  より  $R_3$  までは  $R_0$  と有意差は認められないが、 $R_4$  より以上のものはきわめて明らかな有意差を示し、線量が多くなる程発芽率は急減し、 $R_5$ ,  $R_6$  においてはほとんど発芽は認められない。

### 摘 要

1. *Ephedra altissima* DESF. および *Bupleurum falcatum* L. の風乾種子に  $\gamma$  線を照射して、発芽におよぼす影響について試験した。線量は 0 (対照区), 500r, 1,500r, 4,500r, 13,500r, 40,500r, 121,500r である。

2. *Ephedra altissima* の発芽率は 40,500r までは対照区のものとは有意差はないが、121,500r においては発芽は認められなかった。

3. *Bupleurum falcatum* 発芽率は 4,500r まで

は対照区と有意差は認められないが、13,500r より以上では急激に低下し、40,500r~121,500r ではほとんど発芽を認めなかった。

### 文 献

- 1) 川谷豊彦, 藤田早苗之助, 大野忠郎: 衛生試験, 80, 163 (1962).
- 2) 川谷豊彦, 大野忠郎: 同, 80, 163 (1962).
- 3) 川谷豊彦, 大野忠郎: 同, 80, 165 (1962).
- 4) 川谷豊彦, 逸見誠三郎: 同, 80, 167 (1962).
- 5) 川谷豊彦, 藤田早苗之助: 同, 81, 149 (1963).
- 6) 川谷豊彦, 藤田早苗之助, 大野忠郎: 同, 81, 150 (1963).
- 7) 川谷豊彦, 逸見誠三郎: 同, 81, 181 (1963).
- 8) 川谷豊彦, 藤田早苗之助, 大野忠郎, 久保木憲人, 星崎和子: 薬誌, 79, 392 (1959).

## 麻 黄 の 挿 木 繁 殖 (第 1 報)

*Ephedra altissima* DESF. と *Ephedra distachya* L. について

藤田早苗之助・栗原孝吾

### Cutting of *Ephedras*. I

Cutting of *E. altissima* DESF. and *E. distachya* L.

Sanaenosuke FUJITA and Kōgo KURIHARA

1. Cutting experiments of *Ephedra altissima* DESF. and *E. distachys* L. were carried out on March 30, 1966, with different parts of stems of the 4-year-old shoot i.e. the upper, middle, and lower parts.

2. Success percent in *E. altissima* was 20.3 and that in *E. distachya* 3.0, the former being significantly larger than the latter.

3. Of the parts used, the lower part was most successful, both in the two species.

(Received May 31, 1967)

麻黄はアジア, ヨーロッパ, 南北アメリカなどの乾燥地帯に自生するマオウ科 (Ephedraceae) の植物で, わが国には自生を見ない。自生地帯は総じて雨量のきわめて少ないアルカリ土壌で, わが国のような雨量の多い酸性土壌に生育をはかることは困難なことと思われたが, 試作の結果は<sup>1,2,3)</sup>すでに知られているとおり, わが国風土に順応しよく生育し, エフェドリン含有量も高く, 輸入生薬に劣らない。この植物は多くは多年生の草本性低木で, 雌雄異株である上に雌株の存在が少ないため採種可能の機会が少なく, これを栽培的に繁殖をはかる上の一つの支障となっている。また

この *Ephedra* 属は品種によって根系の性状を異にし, 多くの横走根をもつものと, あっても少ないものと, 全くそれのないものとあり, 株分けなどの繁殖の可否もこれによって決定づけられる。雌雄いづれか一方の親株のみ存在し, それが横走根を発生しない品種の場合は, 挿木繁殖による以外は増殖の方法なく, これまで幾度か試みたが, 全く発根を認めなかった。今回は *Ephedra altissima* DESF., *E. distachya* L. について過去の不結果を基礎とし, ふたたび試験を施行しよい結果を得たのでここに報告する。本試験に御指導を仰いだ川谷場長に謝意を表する。

## 試験材料および方法

## 1. 試験材料

- 1) *Ephedra altissima* E-4<sup>1)</sup>
- 2) *E. distachya* E-1<sup>1)</sup> 当場在来種

## 2. 試験材料の採取と調製

両種とも親株は国立衛生試験所春日部薬用植物栽培試験場に1963年3月26日植付け、1966年3月28日掘り上げ根(横走根)を茎(枝条)のつけ根の部分より切り離し、挿穂となすべく茎(枝条)を、A(先端部)、B(中間部)、C(下茎部)に区分し切断し、おおむねの長さにこれをそろえて結束し、清水に一昼夜水浸した。

## 3. 挿穂の区分

両種とも完全な枝条を選び区分、切断したものは次の範囲のものである。

種 別	穂の区分	挿穂長さ	同太さ	節数
<i>E. altissima</i>	A(先端部)	14~16cm	0.2cm	4
	B(中間部)	15~18	0.3	4
	C(下茎部)	14~15	0.5~0.6	6
<i>E. distachya</i>	A(先端部)	13~15	0.15~0.2	4
	B(中間部)	12~15	0.3	5~6
	C(下茎部)	11~13	0.3~0.4	5

## 4. 挿床

横径 42 cm, 縦径 30 cm, 深さ 18 cm の木箱を用い、床上には粗砂と細砂混合状の河砂を篩別せずに用いた。

## 5. 試験区の編成

1区は 50 本ずつ 4 連制とした。

## 6. 試験期間

開始 1966 年 3 月 30 日

終了 1967 年 2 月 20 日

## 7. 挿木の方法

挿床の床土は挿木直前に十分かん水し、小型の移植こてを用いて挿穂を挿し込む穴を作り、これに挿し込み、両種とも A, B 区は約 7 cm の深さの穴とし 2 節を挿入し、残る 2 節は地上部に出し置き、C区は約 6~7 cm 深さの穴とし 2~3 節を挿入埋め込み、残る 2~3 節を地上部に出して置き、終了後に如露で十分にかん水した。

## 8. 挿床の管理

挿床は向陽の北風を避ける所にならべ、日覆として寒冷紗を 3 枚重ねとし、全床を完全に覆う屋根を設け、晴天の日は毎日かん水を続けた。日覆の期間は挿木当日より 4 月末日まで行なった。

Table 1. Cutting of *Ephedra altissima* DESF. and *E. distachya* L. (Success, %; cutting, March 30, 1966)

Part used	<i>E. distachya</i> $E_1$	<i>E. altissima</i> $E_2$	Mean
upper $P_1$	0	10.5	5.25
middle $P_2$	0	11.0	5.50
lower $P_3$	15.0	39.5	27.25
Mean	3.0	20.3	M.D.(0.05) 9.92 (0.01) 13.59 (0.001) 19.91

Table 2. Analysis of variance of Table 1

Facter	D.F.	S.S.	M.S.	Fo
<i>E</i>	1	1,410.66	1,410.99	15.77***
<i>P</i>	2	2,552.33	1,276.17	14.26***
<i>E</i> × <i>P</i>	2	252.34	126.17	1.41
<i>e</i>	18	1,610.33	89.46	

## 9. 活着の認定

活着した挿穂は挿木後20日ころより新梢を発生し、漸次伸長し地中挿込み部分からは多くの細根を発生し(やがて地上部は分枝が多くなり株状化するにいたる)一応根長 15 cm 以上の細根を数本発生したものを活着株とした。

## 試験結果

*Ephedra altissima* DESF. と *E. distachya* L. 両種の挿木を枝条の部位別に行なったものの活着状況は Table 1, 2 に示すとおりである。まず活着数について見れば、2 品種間にきわめて高度の有意差があり、*E. altissima* は活着性が比較的に優れていることを示した。枝条部位別の比較においても、きわめて高度の有意差があり、両種とも枝条の最下部が最も活着性高く、*E. distachya* は最下部のみが活着し、その他は全く活着せず、*E. altissima* は最下部は最もよく活着し、中間部と先端部も活着はするが、最下部に比べるとはなはだしく劣ることを示した。

## 摘 要

1. *E. altissima* DESF. と *E. distachya* L. の 2 種について、4 年生の枝条を用い、挿木による繁殖法の試験を行なった。

2. 挿木を行なった時期は 1966 年 3 月 30 日である。

3. 両種とも挿木による繁殖は可能である。ことに

*E. altissima* は両種の比較において活着性が高く、枝条の先端部、中間部は 10% 前後、下茎部は約 40% に達した。*E. distachya* は下茎部のみが活着し、しかも活着率は 15% と低い。

4. 両種の活着傾向から見て、*Ephedra* の挿木繁殖を行なうには下茎部が最も適しているようである。

5. 今回の挿木時期は 3 月 30 日であったが、これより 10~15 日前であってもよいように思われた。

#### 文 献

- 1) 川谷豊彦, 藤田早苗之助, 大野忠郎, 久保木憲人, 星崎和子: 薬誌, **79**, 392 (1959).
- 2) 川谷豊彦, 藤田早苗之助, 久保木憲人, 真木義次: 衛生試験, **81**, 147 (1963).
- 3) 川谷豊彦, 藤田早苗之助, 久保木憲人, 真木義次: 衛生試験, **83**, 141 (1965).

## 日本薬局方ヘパリン標準品（粘膜性）について

長 沢 佳 熊・木 村 俊 夫

*On the Japanese Pharmacopoeia Standard of Heparin (Mucosal)*

Kakuma NAGASAWA and Toshio KIMURA

As the results of comparing our Heparin Standard (made in 1966, Control No. 661) with the international standard of heparin, it is considered to be from the mucosal origin.

Therefore, our standard of heparin, in 1967, from bovine lung is expected newly to be prepared in the near future.

(Received May 31, 1967)

昭和 41 年に製造した日本薬局方ヘパリン標準品 (Control 661, 175 国際単位/mg) は、その後さらに国際標準品との比較をいくつかのウシ血液を用いて検

討したところ、かなりの単位の変動が見られた。その結果を Table 1 に示す。

この結果、使用するウシ血液が異なると得られる単

Table 1. Assay Data for Japanese Pharmacopoeia Standard of Heparin (Control No. 661, 1966)

Exp. Date	International Units per mg	L-Value	Lot of Blood	Days after Blood Collection
24, Sep. 66	194	0.02	A	3
22, Nov. 66	139	0.02	B	1
22, Nov. 66	155	0.10	B	1
2, Dec. 66	241	0.04	C	1
2, Dec. 66	223*	0.05	C	1
4, Dec. 66	210	0.02	C	3
4, Dec. 66	208*	0.03	C	3
9, Dec. 66	164	0.08	C	8
20, Dec. 66	159	0.10	C	19
21, Dec. 66	188	0.03	D	1

\* Different lot of thrombokinase was used.

位が変動することがわかった。しかし同一血液でもその保存日数と共に単位が低下した。このことは著者ら<sup>1,2)</sup>が以前にクジラヘパリンについて得た結果と似ている。またこの場合トロンボキナーゼを変えても単位に大きな変化はなかった。

これらの結果から昭和 41 年に製造した日本薬局方ヘパリン標準品は、ウシ肺から製造されている国際標準品とは起源を異にし、恐らく粘膜を原料としているものと考えられる。従ってこの標準品は肺または肝を原料として作られたヘパリン製品の検定に用いること

は不適当と認めた。なお、暫定国際標準品として粘膜性ヘパリン (heparin, mucosal) が制定された (1966) ので、これを入手したときに以上の当所の標準品は比較検定を行ない粘膜性ヘパリンの標準品とする。別に肺製ヘパリンは新しく製造することとした。

## 文 献

- 1) 長沢佳熊, 山羽 力, 木村俊夫, 高橋昭江: 生化学, **36**, 29 (1964).
- 2) 長沢佳熊, 木村俊夫: 衛生試験, **82**, 87 (1964).

# 融点測定に関する知見

長沢佳熊・川村次良・木島敬二・太田美矢子

## On Determination of Melting Points of Reference Standards.

Kakuma NAGASAWA, Jiro KAWAMURA, Keiji KIJIMA  
and Miyako ŌTA

1) The melting range and the five points of the newly prepared melting point standards of the National Institute of Hygienic Sciences (NIHS) were estimated by the capillary method. Their melting ranges were finally set as follows comparing them with WHO melting point reference substances and U. S. P. reference standards.

Vanillin	82~83°
Acetanilide	114.5~115.5°
Acetophenetidine	134.5~136°
Sulfanilamide	165~166.5°
Sulfapyridine	191.5~193°
Caffeine	236~237.5°

2) The melting point standards of NIHS and WHO melting point reference substances were also estimated by Mettler FP1; as the results, the temperature of melting using Mettler FP1 shows the temperature between that of beginning of melting and that of sintering point or collapse point.

3) The congealing temperatures of the melting point standards of NIHS and WHO melting point reference substances estimated by Cobble automatic thermoanalyser (simple type) were shown in Table 4.

(Received May 31, 1967)

有機化合物の融点測定における融点は、その物質の凝固点を、ある条件下で測定するときの温度である。融点測定は試料の必要量がわずかで済むので広く一般

に行なわれ、その物質の純度試験や、確認に使われているが、測定条件によって融点は種々の変化を示す。その測定方式として目視による観測方式<sup>1-3)</sup> (簡便迅

Table 1. Comparison of Melting Range of Reference Standards estimated by Japanese Pharmacopoeia method

I: WHO Melting Point Reference Substances  
A: USP Reference Standards of Melting Point  
J: Melting Point Standards of the National Institute of Hygienic Sciences  
B. M.: Beginning of Melting  
S. P.: Sintering Point  
C. P.: Collapse Point  
M. P.: Meniscus Point  
E. M.: End of Melting

(a) Vanillin Standards

Sample	Experiment No.	B. M.	S. P.	C. P.	M. P.	E. M.
I	1	81.5	81.9	82.1	82.8	83.1
	2	81.6	82.0	82.1	82.3	82.9
	3	81.5	82.3	82.6	82.7	83.0
	Average	81.5	82.1	82.3	82.6	83.0
A	1	81.4	81.7	82.2	82.7	83.1
	2	81.3	82.0	82.6	82.7	82.9
	3	81.2	81.9	82.1	82.7	83.1
	Average	81.3	81.9	82.3	82.7	83.0
J	1	81.1	82.0	82.2	82.4	83.0
	2	81.4	82.0	82.1	82.6	83.0
	3	81.1	82.2	82.4	83.0	83.2
	Average	81.2	82.1	82.2	82.7	83.1

(b) Acetanilide Standards

Sample	Experiment No.	B. M.	S. P.	C. P.	M. P.	E. M.
I	1	113.0	114.4	115.0	115.2	115.7
	2	113.3	114.4	114.7	115.0	115.3
	3	113.7	114.3	114.6	114.9	115.4
	Average	113.3	114.4	114.8	115.0	115.5
A	1	113.9	114.5	114.8	115.1	115.4
	2	113.6	114.3	114.9	115.2	115.8
	3	114.0	114.6	114.9	115.2	115.9
	Average	113.8	114.5	114.9	115.2	115.7
J	1	112.8	114.4	114.6	114.9	115.6
	2	113.4	114.4	114.6	114.8	115.7
	3	113.0	114.2	114.7	115.0	115.6
	Average	113.1	114.3	114.6	114.9	115.6



Table 1. continued

(c) Acetophenetidine Standards							(d) Sulfanilamide Standards						
Sample	Experiment No.	B. M.	S. P.	C. P.	M. P.	E. M.	Sample	Experiment No.	B. M.	S. P.	C. P.	M. P.	E. M.
I	1	134.4	134.7	135.1	135.4	136.0	I	1	163.9	165.5	165.8	165.9	166.1
	2	133.9	134.9	135.1	135.3	136.0		2	163.6	164.9	165.4	165.6	165.9
	3	134.2	134.9	135.0	135.4	136.0		3	164.3	164.7	165.5	165.9	166.2
	Average	134.2	134.8	135.1	135.4	136.0		Average	163.9	165.0	165.6	165.8	166.1
A	1	133.7	134.3	134.7	135.0	135.2	A	1	163.8	164.8	165.2	165.7	165.9
	2	133.1	134.1	134.8	135.0	135.2		2	163.8	165.1	165.4	165.8	166.0
	3	133.2	133.9	134.0	134.7	135.1		3	163.0	165.3	165.7	165.9	166.0
	Average	133.3	134.1	134.5	134.9	135.2		Average	163.5	165.1	165.4	165.8	166.0
J	1	134.5	134.7	135.1	136.1	136.7	J	1	163.0	165.4	165.7	166.0	166.2
	2	134.7	134.9	135.2	136.0	136.7		2	164.1	165.5	165.7	166.0	166.4
	3	134.5	135.1	135.6	136.0	136.6		3	162.8	165.5	165.7	165.9	166.2
	Average	134.6	134.9	135.3	136.0	136.7		Average	163.3	165.5	165.7	166.0	166.3
(e) Sulfapyridine Standards							(f) Caffeine Standards						
Sample	Experiment No.	B. M.	S. P.	C. P.	M. P.	E. M.	Sample	Experiment No.	B. M.	S. P.	C. P.	M. P.	E. M.
I	1	191.1	192.4	192.6	192.9	193.1	I	1	234.5	236.4	236.9	237.1	237.7
	2	191.4	191.8	192.2	192.5	193.0		2	236.6	236.8	237.4	237.6	237.9
	3	190.9	191.7	192.1	193.0	193.1		3	235.0	236.4	236.9	237.3	237.9
	Average	191.1	192.0	192.3	192.8	193.1		Average	235.3	236.5	237.1	237.3	237.8
A	1	192.2	192.4	192.5	192.7	193.0	A	1	235.8	236.7	237.0	237.4	237.9
	2	190.9	192.2	192.5	192.7	192.9		2	234.7	235.6	236.1	237.0	237.6
	3	191.2	191.9	192.1	192.6	192.9		3	236.1	236.4	236.8	237.0	237.6
	Average	191.4	192.2	192.4	192.7	192.9		Average	235.5	236.2	236.6	237.1	237.7
J	1	191.4	191.6	192.1	192.3	192.6	J	1	235.4	235.9	236.4	237.0	237.6
	2	191.4	191.9	192.1	192.2	192.8		2	235.4	237.0	237.3	237.6	237.7
	3	191.3	191.6	192.0	192.6	192.8		3	235.6	236.3	236.6	237.3	237.7
	Average	191.4	191.7	192.1	192.4	192.7		Average	235.5	236.4	236.8	237.3	237.7

Table 2. Melting range of WHO Melting Point Reference Substances estimated by Japanese Pharmacopoeia method

Sample	Experiment No.	B. M.	S. P.	C. P.	M. P.	E. M.
Azobenzene	1	65.7	66.9	67.4	68.1	69.7
	2	66.6	67.6	68.0	68.5	70.0
	3	64.9	65.6	66.0	66.7	69.5
	Average	65.7	66.7	67.1	67.7	69.7
Benzil	1	92.0	94.1	95.1	95.7	97.4
	2	92.2	92.5	93.4	94.6	96.6
	3	92.8	93.0	95.0	96.0	97.0
	Average	92.3	93.2	94.5	95.4	97.0
Benzanilide	1	161.9	163.8	164.1	164.6	165.8
	2	162.1	163.4	163.8	164.4	166.0
	3	162.5	163.8	164.4	164.9	165.5
	Average	162.2	163.6	164.1	164.6	165.7
Salophen	1	190.3	191.7	192.4	192.6	194.0
	2	190.2	191.1	192.0	192.3	192.7
	3	190.3	191.8	192.0	192.9	193.4
	Average	190.3	191.5	192.1	192.6	193.4
Dicyandiamide	1	207.7	209.7	210.2	210.7	211.7
	2	207.8	208.7	209.7	211.3	212.0
	3	206.9	209.4	210.4	210.9	212.0
	Average	207.5	209.3	210.1	211.0	211.9
Saccharin	1	225.1	227.5	228.4	229.2	230.3
	2	225.8	227.6	228.4	229.7	230.1
	3	226.1	227.1	227.6	229.4	230.1
	Average	225.7	227.4	228.1	229.4	230.2
Phenolphthalein	1	261.8	263.0	263.3	264.0	265.3
	2	258.9	262.1	263.1	263.6	265.1
	3	259.8	261.9	262.9	263.2	263.9
	Average	260.2	262.3	263.1	263.6	264.8

Table 3. Evaluations for Melting Point Standards using Mettler FP 1

Sample	WHO Melting Point Reference Substances				Melting Point Standards of the National Institute of Hygienic Sciences			
	Preheating temp. (°C)	Experiment No.	Found (°C)	Labelled melting point (°C) ( ): Melting range by Literature <sup>14)</sup>	Preheating temp. (°C)	Experiment No.	Found (°C)	Labelled melting point (°C)
Azobenzene	66.7	1 2 3 4 5 6 Average	68.0 68.2 68.1 — 68.0 67.9 68.0 <sub>4</sub>	69 (67.8~68.8)				
Vanillin	80.7	1 2 3 4 5 6 Average	81.4 81.7 81.3 81.5 81.6 81.3 81.4 <sub>6</sub>	83 (81.7~83.0)	80.7	1 2 3 4 5 6 Average	81.5 81.8 81.6 81.5 81.1 81.6 81.5 <sub>1</sub>	82~83
Benzil	93.8	1 2 3 4 5 6 Average	94.5 94.8 94.5 94.6 94.6 94.8 94.6 <sub>8</sub>	96 (94.8~96.0)				
Acetanilide	113.4	1 2 3 4 5 6 Average	114.1 114.4 114.3 114.2 114.3 114.2 114.2 <sub>5</sub>	116 (114.4~115.7)	113.4	1 2 3 4 5 6 Average	114.4 114.4 114.4 113.9 114.3 114.3 114.2 <sub>8</sub>	114.5~115.5
Acetophenetidine	133.6	1 2 3 4 5 6 Average	134.3 134.3 134.3 134.3 134.6 134.5 134.3 <sub>8</sub>	136 (134.7~135.9)	133.6	1 2 3 4 5 Average	134.5 134.2 134.3 134.6 134.4 134.4	134.5~136
Benzanilide	162.5  162.0  161.5	1 2 3 4 5 6 7 8 9 Average	162.8 162.9 162.9 162.9 163.0 163.0 163.0 163.2 163.1 162.9 <sub>7</sub>	165 (163.5~164.7)				
Sulfanilamide	163.7  163.2  162.7	1 2 3 4 5 6 7 8 9 Average	164.4 164.5 164.4 164.3 164.4 164.3 164.4 164.5 164.4 164.4	166 (164.7~165.9)	163.2	1 2 3 4 5 6 Average	163.7 163.8 163.8 163.7 163.8 163.7 163.7 <sub>8</sub>	166~166.5

Table 3. continued

Sample	WHO Melting Point Reference Substances				Melting Point Standards of the National Institute of Hygienic Sciences			
	Preheating temp. (°C)	Experiment No.	Found (°C)	Labelled melting point (°C) ( ): Melting range by Literature <sup>(4)</sup>	Preheating temp. (°C)	Experiment No.	Found (°C)	Labelled melting range (°C)
Salophen	189.9	1	190.8	192 (190.9~192.1)				
		2	190.5					
		3	190.8					
	189.4	4	190.5					
		5	190.6					
		6	190.4					
	188.9	7	190.4					
		8	190.4					
		9	190.4					
		Average	190.5 <sub>3</sub>					
Sulfapyridine	190.7	1	191.0	193 (191.7~192.7)	190.2	1	190.5	191.5~193
		2	191.1				190.9	
		3	191.1				190.8	
	190.2	4	190.6				190.8	
		5	190.9				190.5	
		6	190.8				190.8	
	189.7	7	190.8				Average	
		8	190.8				190.7 <sub>1</sub>	
		9	190.8					
		Average	190.8 <sub>7</sub>					
Dicyandiamide	208.0	1	208.5	210 (209.0~210.2)				
		2	208.5					
		3	208.3					
	207.5	4	208.2					
		5	208.0					
		6	208.2					
		7	208.2					
		8	208.3					
		9	208.2					
		Average	208.2 <sub>6</sub>					
Saccharin	226.2	1	227.8	229 (227.2~229.3)				
		2	227.9					
		3	227.7					
	225.7	4	227.5					
		5	227.6					
		6	227.7					
		7	227.6					
		8	227.9					
		9	227.7					
		Average	227.7 <sub>1</sub>					
Caffeine	234.8	1	235.6	237 (235.8~237.0)	234.3	1	235.7	236~237.5
		2	235.7				235.9	
		3	235.6				235.8	
		4	235.8				235.6	
		5	235.7				235.8	
		6	235.7				235.8	
	234.3	7	235.6				Average	
		8	235.8				235.7 <sub>6</sub>	
		9	235.7					
		Average	235.6 <sub>8</sub>					
Phenolphthlein	260.5	1	260.7	263 (261.5~263.0)				
		2	261.1					
		3	260.6					
	260.0	4	260.8					
		5	261.0					
		6	160.9					
		Average	260.8 <sub>5</sub>					

Table 4. Congealing temperature measured by the Cobble Automatic Thermoanalyser

	WHO Melting Point Reference Substances					Melting Point Standards of the National Institute of Hygienic Sciences				
	Average (°C)	Standard dev.	Min. (°C)	Max. (°C)	n	Average (°C)	Standard dev.	Min. (°C)	Max. (°C)	n
Azobenzene	67.2	0.17	67.0	67.4	5					
Benzil	93.6	0.12	93.5	93.7	3					
Acetanilide	113.7	0.54	113.0	114.5	6	113.9	0.55	113.5	114.5	4
Acetophenetidin	133.6	0.28	133.4	134.0	4	133.6	0.56	133.2	135.0	8
Benzanilide	161.3	0.15	161.2	161.5	4					
Sulfanilamide	163.2	0.30	162.9	163.6	4	163.0	0.21	162.0	163.8	12
Saccharin	224.2	0.10	224.1	224.3	3					
Caffeine	233.8	0.71	233.1	234.5	4	233.9	0.38	233.0	235.5	17

Congealing curves of Vanillin, Salophen, Sulfapyridine, Dicyandiamide and Phenolphthalein could not be found.

速法として Kofler の Hotbench の方法もある。それはやや多量の試料を要する欠点はあるが、数秒間で測定できる。)と機械的方式<sup>4-6)</sup>、光学的方式<sup>7,8)</sup>および熱力学的方式<sup>9,10)</sup>などがある。

著者らは前報<sup>11)</sup>において融点標準品を製造した際、毛細管中での溶け初めから溶け終わるまでの点(湿潤点 B. M., 収縮点 S. P., 崩壊点 C. P., 液化点 M. P. および融解終点 E. P.)を測定し、また、標準品の融点測定が、どのくらいの誤差範囲内で行なえるかを検討<sup>12)</sup>した。

本報では、今回製造した融点標準品について、日局 VII の方法に従い、WHO 融点標準品、および USP 融点標準品を対照として比較を行なった。

さらに、Mettler FP1 の方法と目視法によるそれぞれの測定結果について、その関連性を検討した。

なお、コブル自動熱分析器(簡易型)を用いて国立衛生試験所融点標準品および WHO 融点標準品の凝固点測定を行なったので、その結果をあわせて報告する。

#### 実験 1 日局 VII 法による融点測定:

国立衛生試験所融点標準品(J), USP 融点標準品(A)各6種、および WHO 融点標準品(I)のうち前2者に対応する6種について測定し、それらの結果を Table 1 に示す。次に WHO 融点標準品 13 品目中の残りの7品目について同様の測定を行ない、その結果を Table 2 に示す。

#### 実験 2 Mettler FP1 による融点測定:

当所の融点標準品6品目および WHO 融点標準品 13 品目について、次に示す方法に従って融点測定を行なった。すなわち、硫酸デシケーター中で 24 時間乾燥した各試料を、乳鉢ですりつぶして毛細管に移

し、長さ 70 cm のガラス管の内壁に沿って 20 回落下させ、試料層の厚さが約 4 mm になるようにつめた。この毛細管を炉に入れ、1~2 分間設定温度に保ったのち、1 分間に 0.2°C の割合で温度を上昇させ、指示された温度をもって融点とした。その結果を Table 3 に示す。

#### 実験 3 Cobble Automatic Thermoanalyser<sup>13)</sup> の簡易型による凝固点の測定:

当所の融点標準品、および WHO 融点標準品について、本装置を用いて凝固点の測定を行なった。すなわち、硫酸デシケーター中で 24 時間乾燥した各試料を、乳鉢ですりつぶしたのち、その約 10 mg をとり、等量の石英粉末と混合した。これを試料管につめ、一度融解し、次に冷却して凝固曲線を得たが、インフェン時点は、融解曲線の上部屈曲点より約 0.5°C 低い温度とし、凝固点は凝固曲線において、過冷却状態から脱することにより、発生する凝固熱の山の頂点の温度とした。その結果を Table 4 に示す。

#### 考察およびむすび

11) 長沢ら<sup>14)</sup>は融点の表示を収縮点(S. P.)から融解終点(E. M.)と定めた。今回製造した融点標準品も WHO 融点標準品、および USP 融点標準品の測定値と比較検討した結果、原則として、収縮点から融解終点と定め、前述のとおり表示することにした。

2) Mettler FP1 では、原則として毛細管法による収縮点と崩壊点、または、湿潤点と収縮点の間にある点を融点として示すものであることを、融点標準品についての実験から観察された。なお、本装置の特長は、再現性がきわめてよいこと、指示融点の“ばらつき”がきわめて小さいこと(一般に最大 0.3°C 以内で

ある) および 1 回の測定が終了して、炉の温度を下げる時、温度の下降がきわめて迅速で、繰り返しでの測定を行なうのに便利であることがあげられる。

3) Cobble Automatic Thermoanalyser の簡易型によって測定された凝固点について、国立衛生試験所融点標準品とそれに対応する WHO 融点標準品のそれぞれの平均値は、きわめてよく一致する値を示した。ただし、190°C 以上の凝固点は両者とも Table 1, 2 に示した融点に比して、低い値を示した。これはサーミスターの温度補正の方法などに起因していると考えられる。

### 文 献

- 1) JIS K 00 64.
- 2) 第 7 改正日本薬局方, 第 1 部, p. 764 (1961).
- 3) 百瀬 勉: 薬誌, **84**, 521 (1964).
- 4) R. B. Macmullin: *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 439 (1926).
- 5) H. F. Palmer and G. H. Wallace: *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2230 (1926).
- 6) L. F. Berhenke: *Anal. Chem.*, **33**, 65 (1961).
- 7) H. E. Ungnade, E. A. Igel and B. B. Brixner: *Anal. Chem.*, **31**, 1432 (1959).
- 8) A. Furst and J. J. Shapiro: *Anal. Chem.*, **26**, 1082 (1954).
- 9) D. R. Stull: *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 234 (1946).
- 10) B. M. Zeffert and S. Hormats: *Anal. Chem.*, **21**, 1420 (1949).
- 11) 長沢佳熊, 鹿島 哲, 西崎笹夫: 衛生試験報, **73**, 93 (1955).
- 12) 長沢佳熊, 鹿島 哲, 竹中祐典: 衛生試験報, **77**, 189 (1959).
- 13) 石井輝司, 神崎良圀: 化学の領域, **18**, 80 (1964).
- 14) H. Bervenmark, N. A. Diding and B. Oehrner: WHO/pharm/391.

## 内服用プロメラインの試験法について

長沢佳熊・山羽 力・高橋昭江

### Test Methods of Internal Bromelain

Kakuma NAGASAWA, Tsutomu YAMAHA  
and Terue TAKAHASHI

The test methods of bromelain were described in detail. As the heavy metal test in J. P. VII was not applicable to this preparation containing rather high ashes (about 25%), the lead test in J. P. VII was adopted. The optimum condition for the assay of the activity was described, after activating the enzyme with cysteine-EDTA.

(Received May 31, 1967)

タンパク分解酵素プロメラインは腸溶錠として、抗炎症剤あるいは抗浮腫剤に使用されている。従来、酵素剤の単位表示が任意的なため、多くの混乱が生じてきたので、各社の試験法を比較検討し、さらに二、三の点について改良を加え、次のような試験規格(案)を作成したので報告する。

### 内服用プロメラインの試験規格(案)

本品はパイナップルから製した酵素剤で、タンパク分解力がある。

本品は定量するときその 1 mg は 500 プロメライン単位以上を含む。

性 状 本品はわずかに特異な臭気を有する淡黄

色の粉末で、水に大部分溶け、エタノール、エーテル、クロロホルムまたはアセトンにはほとんど溶けない。

**確認試験** 本品約 10 mg を、希酢酸を加えて pH 5.5 とした脱脂粉乳<sup>1)</sup>の乳液 (1→5) 10 ml に加えて、37° に加温するとき、この乳液は凝固する (レンネット反応)。

### 純度試験

(1) シアン化物 本品 5.0 g を蒸留フラスコに入れ、酒石酸 2 g, 水 50 ml および必要ならばシリコン樹脂<sup>2)</sup> 1 滴を加え、蒸留装置に連結する。受器には水酸化ナトリウム試液 2 ml および水 10 ml を入れ、冷却器の下端をこの液に浸し、氷冷し、留液 25

ml を得るまで蒸留し、水を加えて 50 ml とし、この液 25 ml に硫酸第一鉄試液 0.5 ml、希塩化第二鉄試液 0.5 ml および希硫酸 1 ml を加えるとき、液は青色を呈しない。

(2) 鉛 本品 0.8 g をるつぼにとり、弱く加熱して炭化する。冷後、硝酸 2 ml および硫酸 5 滴を加え、白煙の発生するまで加熱したのち、500~600° で強熱し、灰化する。冷後、塩酸 2 ml および水 5 ml を加えて加温して溶かし、必要ならばろ過し、残留物を水で洗い、洗液はろ液と合し、水 15 ml を用いて分液漏斗に移し試料液とする。別のるつぼに試料を用いないで、試料と同じように操作して鉛標準液 (Pb 0.001 mg/ml) 8 ml を加えて標準液とする。以下日本薬局方一般試験法 18 鉛試験法 (ジチゾン法) により試験を行なうとき、試料液の呈する赤色は標準液の呈する赤色より濃くない (Pb 10 ppm 以下)。

乾燥減量 5.0% 以下 (1 g, 減圧, 五酸化リン, 5 時間)

強熱残分 25.0% 以下 (1 g)

#### 定量法

#### 試 液

(1) カゼイン基質液 ハンマーステン法による精製カゼイン (たとえばメルク社製品) 0.6 g を 0.05 M リン酸一水素ナトリウム液 80 ml に溶かし、N 塩酸で pH 7.0 に調節し、水を加えて全量 100 ml にする。用時調製する。

(2) 酵素希釈液 最終濃度として 0.03 M システインおよび 0.006 M EDTA を含む液をつくる。なお、0.1 N 水酸化ナトリウムまたは 0.1 N 塩酸で pH 4.5 に調節し、用時調製する。

(3) 沈でん試薬 最終濃度として 0.11 M トリクロル酢酸, 0.22 M 酢酸ナトリウム および 0.33 M 酢酸を含む液を製する。

#### 操作法

試料の一定量を精密に量り、酵素希釈液を加えて 1 ml 中に 30~50 プロメライン単位を含む試料液を製する。試料液 1 ml を試験管にとり、37° に約 5 分間保つ。別に 37° に予温したカゼイン基質液 5 ml を前記試料液中にすばやく加え、同時に秒時計を始動させる。正確に 10 分間経過後、沈でん試薬 5 ml を加えて反応停止させる。37° で 40 分間放置した後、ろ紙 (東洋ろ紙 No. 4) でろ過し、ろ液を水を対照にして層長 10 mm で波長 275 mμ における吸光度  $E$  を測定する。別に試料液 1 ml に沈でん試薬 5 ml を加えた後カゼイン基質液 5 ml を加え 37° で 40 分間放置した後、ろ紙 (東洋ろ紙 No. 4) でろ過し、ろ液につき

同様に吸光度  $E_0$  を求める。また別に、チロジン標準品注3)を精密に量り、0.1 N 塩酸に溶かしてその 1 ml 中にチロジン 50.0 μg を含む液を製し、その吸光度  $E_s$  を測定する。

試料 1 mg 中のプロメラインの単位数 =

$$\frac{E - E_0}{E_s} \times 50 \times \frac{11}{10} \times \frac{1}{\text{試料液 1 ml 中の試料量 (mg)}}$$

単位の定義 前記反応条件で 1 分間にチロジン 1 μg に相当する生成物を与える酵素量を 1 プロメライン単位とする。

注 1) 食品衛生関係法規集、乳および乳製品の成分規格等に関する省令による規格品

注 2) 第 II 版食品添加物公定書シリコン樹脂の規格品

注 3) 国立衛生試験所 (日本薬局方標準品) チロジンまたはそれと同等のもの。

次にこの試験規格 (案) を作成するに当って、検討した二、三の点について述べてみよう。

(1) シアン化物 プロメラインの製造過程にシアン化物を用いる場合も考えられるので、シアン化物の試験を入れた。

(2) 鉛 現在わが国で主に使われているプロメラインの強熱残分はかなり高く、25% 前後である。このものの金属の分析結果は Table 1 に示すとおりである。

Table 1. Analysis of the ashes from bromelain samples

	Sample 1*	Sample 2*	Sample 3**
	%	%	%
Na	2.8	1.2	0.98
K	8.4	8.3	7.4
Ca	9.3	11.3	7.9
Mn	4.1	3.8	3.1
Sr	0.03	0.03	—
Mg	0.16	0.10	2.7
Zn	0.14	0.04	—
Cu	<0.004	<0.004	0.007
Fe	0.02	0.02	0.21
P	0.25	0.19	—

\* oxide ashes analysed by Sankyo Co., Ltd.

\*\* sulfated ashes analysed by Kowa Co., Ltd.

上表からわかるように灰分中、特に Mn の量が多い。そこでスルフィソミジンの重金属試験法に準じて試験を行なうと、酢酸々性にした場合かなりの不溶成分が生じたり、また、硫化ナトリウム試液を添加した

場合, 赤かつ色を呈したりして不都合であった: そこで前述のように日局 7 一般試験法 18 鉛試験法を採用した。

(3) 定量法 たんぱく分解酵素の定量法として一般に用いられるカゼイン・275 m $\mu$  吸収法を採用した。すなわち, カゼインを基質とし一定時間酵素で分解したのち, 沈でん試薬を加え生じた沈でんをろ紙でろ過し, そのろ液の 275 m $\mu$  における吸光度を測定した。ブロメラインはいわゆる SH-プロテアーゼで, シスチンやシアン化カリウムで活性化され重金属で可逆的阻害される。また, この酵素溶液は pH 4~5 付近で一番安定なため, 前述の組成の酵素希釈液を用いた。

酵素希釈液の代わりに蒸留水を用いた場合との活性の比較を Fig. 1 に示す。シスチンで活性化すると,

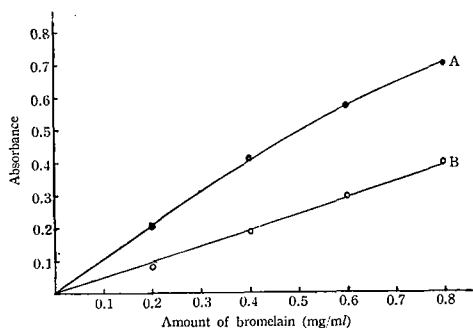


Fig. 1. Activation of bromelain by Cysteine and EDTA.

A: by cysteine and EDTA

B: control (without cysteine and EDTA)

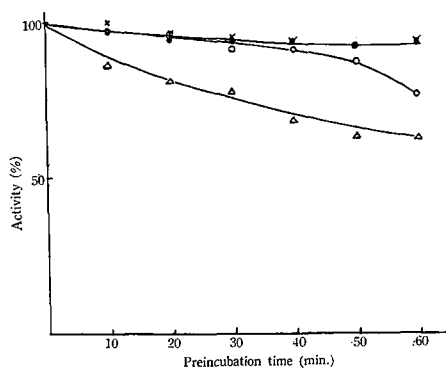


Fig. 2. Effect of pH on stability of bromelain solution at 37°.

●—●: pH 4.0, ×—×: pH 5.0  
○—○: pH 6.0, △—△: pH 7.0

約 2 倍の活性を示すようになる。

また酵素希釈液の pH を変化させてみると, pH 4~5 が中性附近より安定であることがわかる (Fig. 2)。

反応温度を 37° にしたのは夏は室温が 30° 以上になる場合を考えに入れた。また, 沈でんの熟成を完全にするため 37°, 40 分の条件をとった。

基質に用いるカゼインの種類によるばらつきの問題も, いちおうハンマーステン法による精製カゼイン (たとえばメルク社製品) に限定し, 本実験条件を採用するときには, 現在のところそう問題にしくなくてもよいと思う。

終りに灰分中の金属の分析にご協力下さった三共株式会社, 興和株式会社, 定安性の条件をご検討いただいた持田製薬株式会社に感謝する。

## 大 麻 樹 脂 の 鑑 定 に つ い て

朝比奈晴世・大野昌子・高橋一徳  
大野幸雄\*

### Identification of Cannabis Resin

Haruyo ASAHINA, Masako ŌNO, Kazunori TAKAHASHI  
and Yukio ŌNO

In our country, cannabis including cannabis leaves is strictly controlled under the Cannabis Control Law. Recently illicit traffic of cannabis is on the increase in number compared with the abrupt and sharp decrease of heroin incidents. There were many seizures of cannabis at the port which crews of foreign ships brought into our country for their own use. Indian crews were often found to smoke their "tobacco" which was a mixture with other gummy plant

\* 大蔵省横浜税関

extracts and was very similar to cannabis resin in its appearance. Sometimes the "tobacco" was seized erroneously as cannabis by enforcement officers. So it was very important to differentiate cannabis resin from these plant extracts. A very good result was obtained by our identification method of cannabis which consists of botanical test under the microscope, colour reactions with such as Dequénois-Levine, or Ghamrawy reagent, and thin layer chromatography using Echtblausalz B as colouring reagent.

(Received May 31, 1967)

最近わが国において、大麻の事犯はヘロインが減少するのに対して増加する傾向にあり、外国人船員がともに自己使用の目的でわが国に持ち込むことも多い。この場合インド人船員が愛用しているタバコは大麻樹脂とその形態が非常によく類似しているため、大麻と誤認されるおそれが多分にある。そこでわれわれは大麻樹脂とその類似品を試験した結果両者を鑑別できたので報告する。実験に用いた試料は次に示すものである。

試料	形 態
A	植物の茎、葉、葉柄と思われる部分を含む黒かっ色のやわらかい塊片
B	Aに類似したもの
C	植物の茎、葉、葉柄と思われる部分を含む茶かっ色の塊片
D	Aに類似したもの
E	Aよりやや植物の部分の多いもの
F	黒かっ色の塊片

### 実験方法および結果

**I 顕微鏡試験** A~Eは植物の葉の部分を薄切り、Fは塊片の一部をけずりとり、粉末としたものを試料として抱水クロラル処理を行なったのを鏡検する。

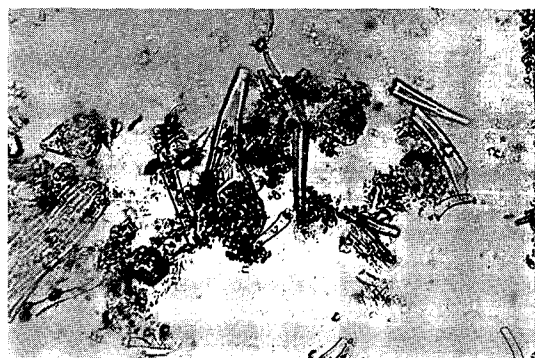


Fig. 1.

Fは大麻の特徴<sup>1)</sup>である上皮および下皮の剛毛を脱落遊離した状態で認めることができた (Fig. 1).

A, BおよびCは大麻の特徴を認めることはできなかったが、タバコの特徴である節毛によく類似した節毛を認めることができた。しかしDおよびEは大麻とタバコの特徴を認めることはできなかった。

**II 呈色反応** A~Eは1g, Fは0.1gをとり、石油エーテル 20 ml を加え 30 分間温時抽出し、冷後ろ過する。ろ液を蒸発して得た残留物にDequénois-Levine 反応<sup>2)</sup>, Ghamrawy 反応を行なった結果を表1に示す。なお対照として日本産大麻 0.1g, タバコ 1g を同様に処理して得たエキスをを用いた。

表 1. 呈色反応

試 料	Dequénois-Levine rea.			Ghamrawy rea.		
A	黄	緑	色	汚	紫	色
B	黄	緑	色	汚	紫	色
C	黄	緑	色	汚	紫	色
D	黄	緑	色	汚	紫	色
E	黄	緑	色	汚	紫	色
F	青		色	青	紫	色
日本産大麻	青		色	青	紫	色
タバコ	黄	緑	色	汚	紫	色

### III 薄層クロマトグラフィーによる大麻成分の検出

A~Fの石油エーテルエキスを少量のメタノールにとかしたものはEchtblausalz B 溶液<sup>3)</sup>によるスポットテストでFだけが呈色したので、薄層クロマトを行なった結果を表2に示す。対照として日本産大麻の

表 2. Rf 値および色調

試 料	Rf 値および色調	
F	0.88 (赤かっ色)	0.85 (赤 紫 色)
	0.80 (紅 色)	0.68 (紫 色)
	0.35 (橙 色)	
日本産大麻	0.86 (赤かっ色)	0.82 (赤 紫 色)
	0.78 (紅 色)	0.65 (紫 色)

吸着層 N・N-ジメチルホルムアミド含浸シリカゲル 0.25 mm

展開剤 シクロヘキサン

発色剤 Echtblausalz B



石油エーテルエキスをを用いた。

F および日本産大麻のスポットは F の Rf 値 0.35 のスポットを除いて、ほとんど同じ Rf 値と色調を示している。なおこれらの Rf 値と色調は F. Korte らの報告<sup>3)</sup> と非常によく一致している。しかしこの方法は N・N-ジメチルホルムアミド含浸シリカゲルプレートに常に一定の状態に保つのは非常にむずかしく、含浸の程度によってスポットがテーリングを起したり、あるいはスポットがあまり移動しなかったりして、大麻成分を確認できないことが多くある。

また Echtblausalz B 溶液によるスポットテストで呈色しなかった A~E は塩化白金ヨウ化カリウム溶液で呈色したので、薄層クロマトを行なった結果を表 3 に示す。

表 3. Rf 値

試料	展開剤	Rf 値	
		I	II
A		0.42	0.25
B		0.42	0.26
C		0.43	0.26
D		0.42	0.24
E		0.43	0.27
ニコチン		0.42	0.26

吸着層 シリカゲル G 0.25 mm

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

A~E のいずれからニコチンと同じ Rf 値を示すスポットを認めた。

## 考 察

大麻樹脂を鑑定する場合、呈色反応、顕微鏡試験に薄層クロマトグラフィーを加えることにより容易に類似品と鑑別することができた。類似品は呈色反応、顕微鏡試験からも判断することもできるが、薄層クロマトグラフィーによって大麻成分が検出されずに、ニコチンを検出したので、より確実にタバコと判断できた。

なお薄層クロマトグラフィーによる大麻成分の確認には、F. Korte らの方法にしたがって行ない、テトラヒドロカンナビノール、カンナビノール、カンナビジオールがはっきり分離し、固有の色調を示すので容易に確認できた。しかし、N・N-ジメチルホルムアミドを含浸したシリカゲルプレートを一定の状態に保つのが非常にむずかしく、再現性に難点があるので、これにかわる再現性のよい方法について検討中である。

## 文 献

- 1) 朝比奈晴世，高橋一徳：衛生試験，84，54 (1966)。
- 2) William P. Butler: J. A. O. A. C., 45, 597 (1962)。
- 3) F. Korte und H. Sieper: J. Chromatog., 13, 90 (1964)。

## ポーラログラフによる血液バッグ用 PVC フィルム中の カドミウムの定量

佐 藤 寿・島 峯 望 彦

### *Polarographic Determination of Cadmium in PVC Film for Blood Bag*

Hisashi SATO and Mochihiko SHIMAMINE

Poly vinyl chloride Film used for Blood Bag should not contain any harmful or unfavourable components, for example, trace of lead or cadmium metals as a part of plastic stabilizer.

In this brief paper, polarographic detection of cadmium in the domestic PVC Films has been investigated.

As the result, small amount of cadmium metals were found in a few samples subjected to this inspection.

(Received May 31, 1967)

カドミウムは比較的毒性が強いとされているが、塩化ビニルの安定剤としてスズ，亜鉛，鉛と同様に非常

に賞用されている金属である。しかしながらわれわれが扱う血液バッグ用塩化ビニルについてはかなりき

びしい基準<sup>1)</sup>があり、鉛は特に規制され、その他は重金属、強熱残分などの項でチェックされている。カドミウムについても安定剤として、一般にもちいられるぐらいの量を使用すれば前項で、チェックされるであろうし、また赤血球生存試験でもチェックされる。さらには血液セット入り血液保存液基準<sup>2)</sup>により、毒性試験、安全試験をもされる。しかし、微量成分についてはまだまだ疑問点がいくつかある。すなわち鉛だけは試料 16 g 中 8  $\mu$ g 以下という規制があるが、他のものはない。そこでカドミウムについても具体的な規制をもうけてもよいのではないかと考え、以下その試験方法についてポーラログラフをもちいて検討してみた。幸いにも入手した塩化ビニルフィルムの中に若干カドミウムを検出するものがあったので、あわせて試験を行なった。

#### 実験装置

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

#### 実験材料

塩化ビニルフィルム：5 種類

硝酸カドミウム  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

#### 実験方法および結果

試料液の調製に際し、次の五通りのものについて行なった。

(1) 鉛試験<sup>1)</sup>のポーラログラフ法の項に準じる。フィルム 16.0 g を徐々に加熱(弱火)灰化したのち、硝酸 2 ml を加えて水浴上で蒸発乾固し、温 1 N 塩酸約 5 ml を加えてろ過したろ液 5 ml に、新たに製したゼラチン溶液(ゼラチン 1 g を水に溶かして 100 ml としたもの) 1 滴を加え、振り混ぜて試料液とする……試料液 (1)。

(2) 注射用蒸留水による溶出物試験<sup>1)</sup>の項と同様にして得た溶液 160 ml (フィルム 16 g に対応する) を水浴上蒸発させ、温 1 N 塩酸約 5 ml を加えて以下(1)と同様に処理して試料液とする……試料液 (2)。

(3) 注射用蒸留水による溶出物試験の項と同様にして得た溶液 5 ml に 2 N 塩酸 1 ml を加え、さらに新たに製したゼラチン溶液 1 滴を加え、振り混ぜて試料液とする……試料液 (3)。

(4) (2) の溶出物試験において用いるオートクレープで 121.5°, 20 分間のかわりに室温にて 4 日間浸漬して得た溶液 160 ml を水浴上蒸発乾固させ、以下(2)と同様に処理して試料液とする……試料液 (4)。

表 1. ポーラログラフによる PVC フィルム中のカドミウムの定量

試料	試料液の調製方法の別	標準液中のカドミウムの量 $\mu\text{g}/1\text{NHCl}-5\text{ ml}$	測定条件		半波電位 - V	波高 mm
			感度 $\mu\text{A}/\text{mm}$	制動 $\mu\text{F}$		
標準液	A	10	0.004	25	0.65	25.4
	B	20	0.01	100	0.68	20.0
	C	40	"	"	"	40.5
	D	1,000	0.2	1,000	0.67	52.0
塩化ビニルフィルム	E	—	0.002	25	—	—
	"	(3)	"	"	"	"
	F	(1)	"	"	"	"
	"	(3)	"	"	"	"
	G	(1)	"	"	"	"
	"	(3)	"	"	"	"
	H	(1)	"	"	"	"
	"	(3)	"	"	"	"
	I	(1)	0.2	1,000	0.68	43.5
	"	(2)	*	*	*	*
	"	(3)	0.004	25	0.68	19.0
	"	(4)	0.01	100	0.63	24.0
	"	(5)	0.002	25	—	—

\* 妨害物質のため測定不可能

(5) (4) の室温にて4日間浸漬して得た溶液 5 ml に 2N 塩酸 1 ml を加え, 以下 (3) と同様に処理して試料液とする……試料液 (5)。

(6) 標準液については試料液中のカドミウム量に応じて適当量のものを調製した。たとえばカドミウム  $10 \mu\text{g}$  を 1N 塩酸 5 ml 中に含むものなど。

以上に記した方法により得た試料液および標準液についてポーラログラフ法の常法に従ってポーラログラムを得た。その結果を表1に示す。

### 考 察

カドミウムについてのポーラログラフによる分析は一般に電解質として塩化カリウムを用いる<sup>3)</sup>のが普通であるが, この場合基準に鉛試験の項があり, その試料液を利用するために, 1N 塩酸をもちいた。その結果は表1から標準液についてはほとんど濃度は波高に比例するので十分定量法としてもちいることができると思う。ただここでむずかしいことは試料液の調製である。主力の安定剤として普通もちいる量は 1% 前後<sup>4)</sup>であって, この程度のカドミウム化合物をもちいれば灰化法では相当量を検出することになるであろうから, 単に室温で浸漬した溶液についてポーラログラフを行なえばよいかも知れない。しかしメーカー側は安定剤に何を使ったか, 内容を発表しつたらないことが多い。特に外国製品については, 内容を知ることが難しい。日本製品でさえ, 数種の安定剤を入れているうち, 一種か二種を数える程度で, 肝心のものは発表しないことが多い。そういうことからカドミウム化合

物を若干入れることにより非常によい製品が得られるというような場合に入ってくることが考えられる。その使用量にもよるが表1に示めた塩化ビニルフィルム I などは灰化法による〔試料液 (1)〕とカドミウムは  $0.001/52 \times 43.5 \times 1/16 \times 100 = 0.05$  (%) を含むことになる。

またオートクレーブにより  $121.5^\circ$ , 20 分間の溶出試験を行なった溶液については試料液 (2) が還元性物質などの妨害物質が多量に含まれたため, 測定が不可能であった。これを測定するには蒸発乾固したのちに一度灰化を行なわないといけないようである。

試料液 (3) は標準液から計算して, 溶液 5 ml 中に  $10/25.4 \times 19.0 \times 5/6 = 6.2$  ( $\mu\text{g}$ ) を含んでいた。

試料液 (4) は溶液 5 ml 中に  $40/40.5 \times 24.0 \times 5/160 = 0.7$  ( $\mu\text{g}$ ) を含んでいた。

その他の塩化ビニルフィルム E, F, G, H についてはカドミウムを検出しなかった。なお試料を灰化する操作においてあまり強い火では金属が蒸散する恐れもあるので, 灰化温度を規定することが望ましい。

本研究に際して種々御高配いただいた療品部長藤井正道博士に深謝致します。

### 文 献

- 1) 厚生省告示第 448 号 (昭和 40 年 9 月 28 日)。
- 2) 厚生省告示第 450 号 (昭和 40 年 9 月 28 日)。
- 3) P. Zuman: *Collection*, 15, 1107 (1950)。
- 4) 阿部嘉長: PVC 用プラスチック用安定剤 p. 194 (1966), 日刊工業新聞社。

## 歯 磨 剤 の 物 理 的 試 験 に つ い て

佐 藤 寿・島 峯 望 彦・藤 井 正 道

### *Studies on Physical Examination of Dentifrices*

Hisashi SATO, Mochihiko SHIMAMINE and Masamichi FUJII

The physical behaviors, such as color, apparent maximum particle size, hydrogen ion concentration (pH), electro-conductivity, weight on dryness (%), half-value period of dentifrices sedimentation in aqueous suspension ( $t_h$ ) (Table 1., Fig. 1) of 27 dentifrices (19 Tooth Pastes, 7 Tooth Powders, 1 Pellet) have been investigated.

Following results were obtained in color, particle size, pH, conductivity, weight on dryness, and  $t_h$  of these dentifrices; white, green, blue, pink and so forth, 10~40 microns, 7~10, 3~10  $\times 10^2 \mu\text{V}/\text{cm}$ , 50% (Pastes) and 80% (Powders), 5~100 minutes respectively.

(Received May 31, 1967)

今度著者らは, 厚生省医務局歯科衛生課および薬務局薬事課より“歯口清掃指導法の手びき”作制の一端

を依頼され, ついで市販各種歯磨剤の提供を受けた。歯磨剤 (Dentifrices) は, 練り (Tooth pastes,

Dental creams), 半練り (潤性粉末, Tooth powders) 歯磨, 洗口剤 (Mouth washes), 水歯磨 (Liquid dentifrices) などを指す。なお歯磨は、歯ブラシと併用して、歯牙の清掃、歯肉の強化、口腔内雑菌の抑制、口中の脱臭などの効果を高めるものと考えられている。

一般に歯磨剤の成分は、1. 研磨剤 (Polishing agents, Abrasives), 2. 賦形剤および結合剤 (Excipients and Binders), 3. 発泡剤 (Foaming agents), 4. 甘味剤 (Sweeteners), 5. 香料 (Flavors), 6. 保湿剤 (Lubricants, Humectants), 7. 界面活性剤 (Wetting agents), 8. 特殊成分, 薬効剤 (Special ingredients, Therapeutic agents) などに大別される<sup>1)</sup>。

著者らの目的は歯磨剤の所要条件ならびにそれらの選択基準の基礎資料をつくることであるから、提供された市販各種歯磨剤の主として物理的試験を行なった。以下それらの概要をのべる。

### 試験方法

1. 色調, 2. 見掛け最大粒子径, 3. pH, 4. 電導度: 各種歯磨剤について、半練り歯磨は 1g, 練り歯磨は 2g (それぞれの約 1 回使用量) に水 20 ml の割合で混合した懸垂液について、色調はカラーデンストメータの値を参考とし、肉眼的に判断した。見掛け最大粒子径は顕微鏡にマイクロメータを装着し 120 倍で測定した。pH および電導度は、上記懸垂液について、pH は東海電子工業 KK 製ガラス電極 pH メータ (Model-ST) を用い、また電導度については東亜電波工業 KK 製数値式電導度計 (CM-1 DB 型) を用いそれぞれ測定した。

5. 固形分: 各種歯磨剤について、いずれも約 1g を 105° で 4 時間乾燥したのち、デシケータ中に放冷し秤量、前後の重量差より算出した。

6. 実測量: 表示内容量に対比させるため、実際の内容量を求めた。

7. 懸垂液における歯磨剤 (5% W/V) の沈降率: 比重計を用いて水中に懸垂している微粒子の沈降状態を解析する方法については、著者らの既報告<sup>2)</sup>がある。ここではその方法を用いた。

高さ約 30 cm, 内径約 4 cm の 250 ml 用メスシリンダに、5% (W/V) の歯磨剤 (固形分として、既知水を計算上除外しておく) を含む懸垂液 (溶媒は水) 約 300 ml をよくかきまぜながら、あふれるまで注入し、ただちに比重計 (全長は約 16 cm, 球部の長さは約 7.5 cm, 球部の容積は約 11 ml の比重 1.000~1.060 のもの) を挿入し、静止し次第目盛りを読み、この時

を  $t = 0$  とし、以後時間と比重計の目盛りを記録した。

なお測定中、比重計の肩の部分にたまる微粒子は比重計を回転して除き、シリンダ全体を比重計の使用温度 15° に保った。

### 試験結果および考察

前記の方法によって行なった試験結果を Fig. 1 および Table 1 にしめす。

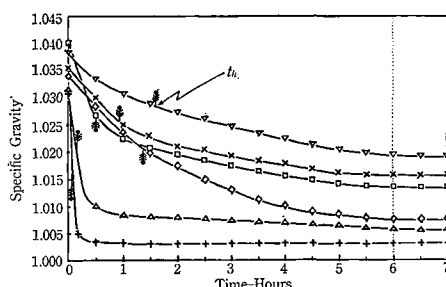


Fig. 1. Sedimentocurves of various dentifrices (5% W/V) in aqueous suspension.  
—▽—: XV, —×—: XVIII, —□—: XII,  
—◇—: V, —△—: XVI, —+—: XI.

1. 種別: 市販各種歯磨剤の種別はつぎのとおりであった。練りは 19, 半練りは 7, 錠剤は 1 (洗口剤用), これより市販においては練り歯磨がもっとも多く使用されていることがわかった。

2. 色調: 最近ではカラーの時代といわれるだけあって、着色製品が多くなったが、やはり白色が一番多かった。白色系は 15, 緑色系は 4, 青色系は 3, 桃色系は 2, 藤色系は 1, 肉色系は 1, 橙色系は 1 (洗口剤用)。

3. 見掛け最大粒子径: 基材の如何、一般用、子供用、タバコ用 (愛煙家用), 練り, 半練りなど、それぞれの使用目的により多小の相違はあると思われるが、本試験結果では明確でなかった。それは恐らく粒子が一つ一つ完全に分けられた状態で測定出来難いことによると考えられる。見掛け最大粒子径は 10~14  $\mu$  の製品の数 7, 15~19  $\mu$  は 1, 20~29  $\mu$  は 10, 30~39  $\mu$  は 3, 40  $\mu$  は 5。

4. pH: 基材に何を使用するかによって異なり、また特殊成分、薬効剤の添加の有無によっても影響される。洗口剤用の錠剤のみはフッ化第一スズ、有機酸を含有しているため pH は 4.4 であるが、他の製品はほぼ中性あるいはアルカリ性であった。pH 6~7 は 1, pH 約 8 は 10, pH 約 9 は 10, pH 約 10 は 5。

Table 1. Physical examination results of various dentifrices on the market

品 番 号	種 別	色 調	見 掛 け 最 大 粒 子 径	pH	電 導 度	固 形 分	実 測 量 (表 示 内)			懸垂液における歯磨 剤(5% W/V)の沈降率	
							容 量	半 減 期 $t_h^*$	比 重		
										(分)	0(分) 360(分)
			( $\mu$ )		( $\mu$ V/cm)	(%)		(g)			
I	国産品・半練り歯磨	淡緑色	10	9.8	$2.60 \times 10^2$	78.1	186.5	180	90	1.030 ~ 1.010 <sub>5</sub>	
II	〃 〃 〃 〃	白 〃 〃	10.2	4.35	〃	79.1	161.5	165	77.5	1.032 ~ 1.007	
III	〃 〃 練 り 〃	緑 〃 〃	9.9	4.54	〃	45.2	95.5	95	90	1.036 <sub>5</sub> ~ 1.021	
IV	〃 〃 半練り 〃	白 〃 30	〃	3.77	〃	77.9	149.5	150	105	1.032 ~ 1.007 <sub>4</sub>	
V	〃 〃 〃 〃	青 〃 20	〃	3.59	〃	75.1	155.0	〃	80	1.034 ~ 1.008	
VI	〃 〃 練 り 〃	白 〃 40	6.9	5.56	〃	50.1	90.5	90	44	1.031 ~ 1.018	
VII	〃 〃 〃 〃	〃 〃 〃	8.0	7.87	〃	62.1	92.0	〃	45	1.028 ~ 1.012	
VIII	〃 〃 〃 〃	〃 〃 20	〃	5.86	〃	49.5	91.5	〃	19	1.034 ~ 1.012 <sub>2</sub>	
IX	〃 〃 〃 〃 (子 供 用)	桃 〃 〃	10.0	4.69	〃	43.2	26.0	25	91	1.030 ~ 1.017 <sub>2</sub>	
X	〃 〃 〃 〃	白 〃 〃	8.4	5.95	〃	58.1	94.0	95	55	1.030 ~ 1.008 <sub>4</sub>	
XI	〃 〃 半練り 〃 (タバコ用)	〃 〃 30	8.7	3.59	〃	88.6	79.5	80	5	1.031 ~ 1.002 <sub>5</sub>	
XII	〃 〃 練 り 〃	〃 〃 40	8.4	4.65	〃	44.3	90.0	90	30	1.040 ~ 1.013	
XIII	〃 〃 〃 〃	淡青 〃 10	10.1	4.55	〃	47.2	90.5	〃	75	1.038 ~ 1.019	
XIV	〃 〃 〃 〃	白 〃 15	9.9	3.05	〃	61.5	119.5	120	70	1.036 <sub>5</sub> ~ 1.014 <sub>4</sub>	
XV	〃 〃 〃 〃	青 〃 20	9.4	4.25	〃	46.2	101.0	100	96	1.038 ~ 1.020	
XVI	〃 〃 〃 〃	白 〃 〃	8.1	6.88	〃	51.6	138.5	140	12.5	1.030 <sub>5</sub> ~ 1.006	
XVII	〃 〃 〃 〃 (タバコ用)	桃 〃 10	8.2	6.36	〃	47.3	91.5	90	32.5	1.036 ~ 1.013 <sub>6</sub>	
XVIII	〃 〃 〃 〃	藤 〃 40	8.0	7.88	〃	45.7	89.0	〃	56	1.036 ~ 1.015 <sub>5</sub>	
XIX	〃 〃 〃 〃	緑 〃 10	8.2	7.15	〃	46.0	81.5	80	42.5	1.037 <sub>5</sub> ~ 1.012 <sub>8</sub>	
XX	〃 〃 半練り 〃 (タバコ用)	淡緑 〃 20	9.9	2.95	〃	84.0	156.5	155	12.5	1.035 ~ 1.001 <sub>8</sub>	
XXI	〃 〃 〃 〃 ( 〃 )	肉 〃 〃	10.0	2.96	〃	〃	164.5	165	13	1.035 ~ 1.003 <sub>8</sub>	
XXII	〃 〃 練 り 〃	白 〃 10	10.3	1.58	〃	—	—	—	—	—	
XXIII	〃 〃 銚 剤(洗口剤用)	橙 〃 —	4.4	$5.35 \times 10^3$	〃	—	—	—	—	—	
XXIV	〃 〃 練 り 歯 磨	白 〃 40	8.3	$5.16 \times 10^2$	〃	40.5	—	—	—	—	
XXV	〃 〃 〃 〃	〃 〃 30	9.9	2.73	〃	—	—	—	—	—	
XXVI	西独製・ 〃 〃	〃 〃 20	9.4	7.43	〃	50.7	—	—	—	—	
XXVII	国産品・ 〃 〃	〃 〃 〃	9.6	7.05	〃	38.9	169.0	170	73	1.036 ~ 1.019	

\* 沈降率 50% のときの比重,  $S_h$  に相当する時間,  $t_h$  (分)

$$S_h = S_0 - \left( \frac{S_0 - S_{360}}{2} \right)$$

$S_0 \cdots t = 0$  (分) における比重

$S_{360} \cdots t = 360$  (分) " "

5. 電導度：基材，無機性添加物による影響がもっとも大である。蒸留水の電導度 ( $\mu\text{V}/\text{cm}$ ) は  $1.400 \times 1$ , 25 ppm 食塩は  $5.555 \times 10$ , 250 ppm 食塩は  $5.180 \times 10^2$ , 2500 ppm 食塩は  $4.610 \times 10^3$  であるから，市販各種歯磨剤は大体食塩の 250 ppm 水溶液の電導度に近い，洗口剤用の銲剤のみは食塩 2500 ppm 水溶液のそれにほぼ等しかった。電導度  $1 \times 10^2 \mu\text{V}/\text{cm}$  は 1,  $2 \times 10^2$  は 4,  $3 \times 10^2$  は 4,  $4 \times 10^2$  は 6,  $5 \times 10^2$  は 4,  $6 \times 10^2$  は 5,  $5 \times 10^3$  は 1 (洗口剤用)。

6. 固形分：水分および揮発性成分を加熱によってとり除いたものであり，大体 100% から固形分を引い

た残分は水分の含有量と考えてよいと思う。練り歯磨において，固形分約 30% のものは 1, 約 40% は 10, 約 50% は 4, 約 60% は 2 であり，半練り歯磨は約 70% が 4, 約 80% が 3 であった。つまり練り歯磨の水分は 50% 前後，半練り歯磨の水分は 20% 前後である。

7. 実測量：表示量通りかどうかを試験した結果は Table 1 にしめたとおり，約 5g 多いもの 2, 約 1g 多いもの 10, ほぼ表示量通りが 1 であり，つぎに問題の約 3g 少ないもの 1, 約 1g 少ない 8 であり，表示量より少ない製品が約 3/7 に達した。

### 8. 懸垂液における歯磨剤(5% W/V)の沈降率:

Fig. 1. にしめした通り, 比重計の読みと時間とをプロットして出来た減衰曲線は, 対数曲線であり, 一応6時間後の比重をもって沈降率100%とし, 最初の比重を沈降率0%とした. 半減期( $t_h$ , Half-value period, Half-life)のもとめかたは, 沈降率50%のときの時間を曲線上より求めて半減期(分)とした.

各種歯磨剤の半減期はつぎのとおりである. 約5分は1〔半練り(タバコ用)〕, 約10分は4〔練り2, 半練り2(タバコ用2)〕, 約20分は0, 約30分は2〔練り2(タバコ用1)〕, 約40分は3〔練り〕, 約50分は2〔練り〕, 約60分は0, 約70分は4〔練り3, 半練り1〕, 約80分は1〔半練り〕, 約90分は4〔練り3(子供用1), 半練り1〕, 約100分は1〔半練り〕. 以上のべたとおり, 一般に半減期の長いものは短いものよりも粒度分布上, 細い粒子を多く含むものと見なせば, 練りも半練りも粒子の分布状態は余り変わらないと考えられる. ただし子供用は半減期が相当長く, その使用目的からみても, 細い粒子が多いものと思われる. またタバコ用は一般用に較べて半減期が短く, その目的から考えても, 荒い粒子が多いものである. しかしながら, 歯磨剤粒子を水中に懸垂させている界面活性剤の種類, 分量をも考慮にいと, 半減期による粒度分布状態の解析は単純でなく, 本試験による半減期の長短は大約歯磨剤の粒度分布上における粒子の大小をしめすものと考えられた.

### 総 括

1. 市販各種歯磨剤27〔練り19, 半練り7, 錠剤1(洗口剤用)〕について, 主としてそれらの物理的試験を行なった.

色調については, 白色の製品が最も多く, つぎは緑, 青, 桃, 藤, 肉, 橙色の順であった.

2. 見掛け最大粒子径については, 粒子が重なり合っているため, 余り明確な結果はえられなかったが,

大体歯磨剤の粒子は10~40 $\mu$ 程度のものと推定された.

3. pHについては, 洗口剤を除く以外は, ほとんどアルカリ性であることがわかった. また歯磨剤(洗口剤を除く)の電導度は大体食塩の250ppm水溶液に匹敵する値をしめた.

4. 固形分については, この値を100%より引いたものを, 水分と考えるとき, 練り歯磨の水分は50%前後, 半練り歯磨の水分は20%前後であることがわかった. また実測量については, 量目不足の製品が約3/7に達した.

5. 懸垂液における歯磨剤(5% W/V)の沈降率については, 界面活性剤をも考慮に入れて, 一般に半減期の長いものは短いものよりも大約粒度分布上, 細い粒子を多く含むものと考え, 各種歯磨剤の半減期を測定した結果, 練り, 半練りは粒子上大差なく, 子供用とタバコ用のみ, 前者は細く, 後者は荒い粒子を多く含むものと認められた.

本試験に際して, 試料, 参考文献その他, 大変お骨折りいただいた, 厚生省医務局歯科衛生課の笹本正次郎課長および課員の各位, 薬務局薬事課の竹内勝および汐見信両課長補佐ならびにライオン歯磨KK研究所の下河原一恵および岩崎浩一郎両主任研究員の各位に深謝致します.

### 文 献

- 1) De Navarre: Cosmetics, p. 507 (1947), D. Van Nostrand Co., New York.  
久保輝一郎他: 粉体理論と応用, p. 856(1964). 丸善.  
"Dentifrices and Mouth Washes" accepted dental remedies, American Dental Association (1961).
- 2) 藤井正道, 佐藤 寿: 衛生試験, 73, 151 (1955).

## 歯 ブラ シ に 関 す る 研 究

藤井正道・堀部 隆・菊池 寛

### *Studies on Tooth Brush*

Masamichi FUJII Takashi HORIBE and Hiroshi KIKUCHI

The filament diameter, size, shape, crushing strength of bristle and bending deflection of handle of tooth brush were inspected.

Based on the results of this test some comments for stipulating the general requirement and

detailed requirement for tooth brush were proposed by the authors to the Ministry of Health and Welfare, in order to keep the good quality for mouth cleaning.

(Received May 31, 1967)

歯科疾患の予防として歯口清掃は具体的な手段として2つに分けられ、1つは流唾、食物等による舌頰の運動のために自然清掃されるものや、歯ブラシ等の使用により人為的な手段によるものがあり、他の1つは歯科医師、衛生士等による手術的な方向によるものである<sup>1)</sup>。

本研究は厚生省医務局歯科衛生課による『歯口清掃指導法手びき』編纂のため、歯口清掃に最も適当な歯ブラシの所要条件ならびに選択基準を決定する基礎的資料を作成するため、同課より提出された市販歯ブラシ98種につき、物理的並びに化学的性質について測定を行なった結果を報告する。

## 実験方法

1) 材料: 市販歯ブラシ36社、98種(外国製品15種)を使用して実験を行なった。

2) 重量および寸法測定: 歯ブラシの重量は上皿天秤(感度0.1g)で測定し、ノギス(1/20mm)で刷毛の最大および最小長さ、植込部の長辺、短辺を測定した。

3) 刷毛の径測定: 米局<sup>2)</sup>に規定されたダイヤルゲージ(最小目盛0.001mm)測定圧210g測定子の径12.7mmを使用して刷毛の直径を測定し、5個の

平均値をとった。

4) 刷毛の圧縮強さ: 刷毛面を錫箔でおおい長方形のトレーに入れた標準稠度の歯科用石こうで印象をとり、凝結後石こうをトレーよりはずし、印象面の反対面を把柄の面と並行となるように削成する。次にこの石こう型をショッパー型試験機の測定板上におき、その上より歯ブラシを刷毛面を下にして10mm/minの速度で荷重を加え、刷毛の降伏した時の荷重を測定し、次式により、見掛けの圧縮強さを算出した。

見掛けの圧縮強さ (kg/cm<sup>2</sup>) =

$$\frac{\text{刷毛の降伏時荷重 (kg)}}{\text{植込の長辺} \times \text{短辺 (cm}^2\text{)}}$$

また使用の際を考慮して、乾燥状態および37°温水中に1分、2分、3分間全漬後の見掛けの圧縮強さを測定した。

5) 把柄の変形: 試作した把柄変形試験機で子供用歯ブラシを除き刷毛の先端より75mmの個所を固定し、刷毛の植込のほぼ中央部に0.2, 0.5, 1, 2kgと順次荷重をかけ、加重後30秒経過した際の柄のたわみ量をカセットメーターでmm単位で測定した。

## 実験結果

(1) 刷毛の材質 歯ブラシの刷毛の材質は表1

表1. 刷毛の材質

材 質	天 然 毛		合 成 毛				
	狸 毛*	豚 毛	ナイロン	サラン	ポリプロピレン	ポリエチレン	ポリウレタン
個 数	5	15	77	1	1	1	1

のようで、合成繊維製が全体の80%をしめ、狸毛\*、豚毛等の天然毛は少ないことが認められた。

(2) 把柄の材質 表2のようで、ポリスチレン、硝酸纖維素樹脂が半分を占め、白色不透明の骨製およびメラミンユリヤ等熱硬化性樹脂がこれにつぎ、旅館

表2. 把柄の材質

材 質	骨製あるいは熱硬化性樹脂製	ポリスチレン製あるいは硝酸纖維素樹脂製	ポリエチレン製
個 数	31	56	12

\* 狸毛と表示しているが、必ずしも材質は一致していない。

用のポリエチレン製は僅かであった。

(3) 歯ブラシの重量 測定した結果は8.7

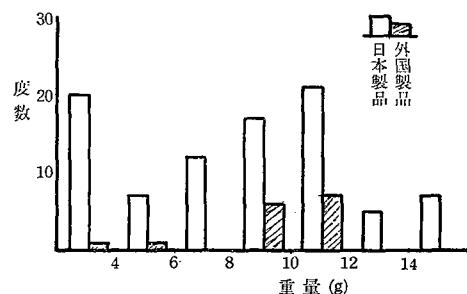


図1. 歯ブラシの重量

( $\pm 4.4$ ) g でその分布は図1に示す。

旅館用歯ブラシは4g以下で、骨または熱硬化性樹脂製柄の歯ブラシは12g以上のものが多く認められた。

(4) 刷毛の長さおよび径 長さを測定した結果は10.4( $\pm 1.3$ ) mmで、その分布は図2に示す。

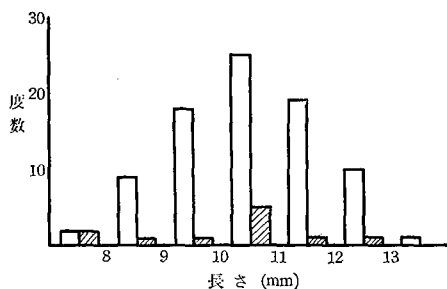


図2. 刷毛の長さ

旅館用歯ブラシは10 mm以下で短く、ローリング型は12.5 mm以上のものが多く認められた。

径を測定した結果は0.216( $\pm 0.051$ ) mmで、その分布は図3に示す。

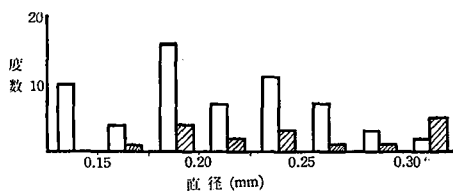


図3. 刷毛の直径

天然毛は0.15 mm以下が多く、合成毛は1.75 mm以上の太さのものが認められた。

(5) 刷毛の植込の長辺および短辺 測定した結果は長辺は38.9( $\pm 6.7$ ) mmで短辺は8.5( $\pm 1.3$ ) mmでその分布は図4, 5に示す。

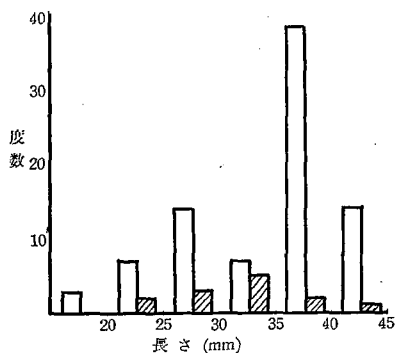


図4. 刷毛の植込の長辺の長さ

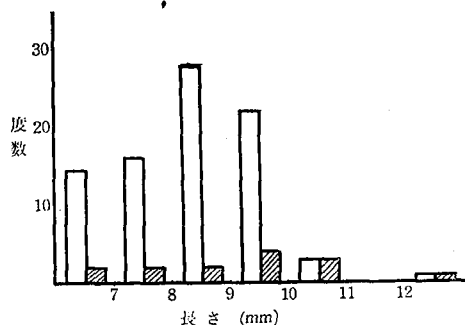


図5. 刷毛の植込の短辺の長さ

植込の長辺は旅館用およびタフト型が長く、また天然毛製のものは長く、ローリング型は短かった。短辺は義歯床用ブラシを除き10~8 mmで比較的ばらつきが少なかった。

市販歯刷子98種の重量、刷毛の長さ、直径、植込の長辺および短辺の平均値および標準偏差を表3に示す。

表3. 歯ブラシの重量と刷毛の寸法(98種平均)

	平均値	標準偏差
歯ブラシの重量 (g)	8.7	$\pm 4.4$
刷毛の長さ (mm)	10.4	$\pm 1.3$
刷毛の直径 (mm)	0.216	$\pm 0.051$
植込の長辺 (mm)	38.9	$\pm 6.7$
植込の短辺 (mm)	8.5	$\pm 1.3$

(6) 刷毛の形態 歯ブラシの刷毛の形態を分類したところ、表3のようで、ストレート型が最も多くついでタフト型、ウェスト型の順であった。

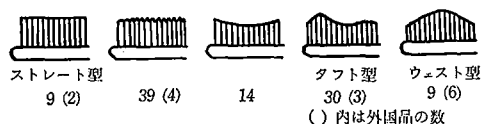


図6. 刷毛の形態

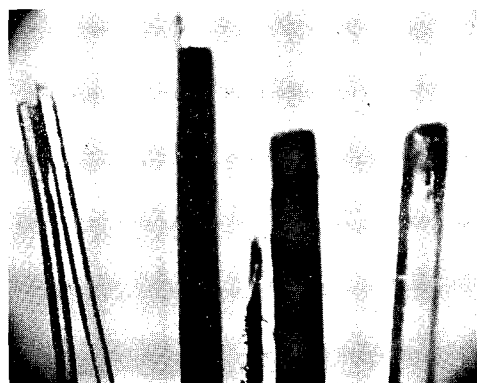
(7) 刷毛の先端の拡大写真 刷毛の各材料別の顕微鏡写真を図7A~Fに示す。

天然毛は各々径が異なり、かつ先端もやや丸味を帯びるに反し、合成毛は太さが一定で切断時のばりが認められることが多い。

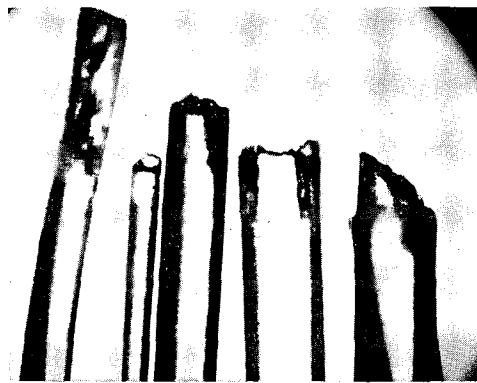
ナイロン製ローリング型および電動歯ブラシの刷毛の使用前および岡本ら<sup>3)</sup>に準じて3ヵ月使用した際の先端の拡大写真を図8に示す。

両者共使用前に比べ使用後は刷毛に細かい傷が認められ、かつ先端の角がとれ、丸味を帯びることが観察された。





A 狸毛



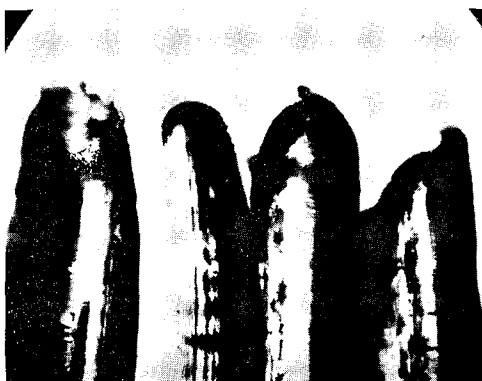
B 豚毛



C ナイロン



D ポリプロピレン



E ポリエチレン



F ポリウレタン

図 7. 各種刷毛の先端の顕微鏡写真

(8) 刷毛の見掛の圧縮強さ 刷毛の材料別に圧縮強さを測定した結果は表 4 に示す。

一般に軟が圧縮強さが最も低く、普通、硬、最硬の順に高い傾向を示したが、各メーカーにより表示は必ずしも一致しないことが認められた。

(9) 把柄の変形 歯ブラシの重量と荷重を変えた時の柄の変形を測定した結果を図 10 に示す。

旅館用では 0.5 kg で 3.5 mm 以上たわみが認められ、骨製および熱硬化性樹脂は最も少なく、スチレン樹脂製はその中間であることが認められた。



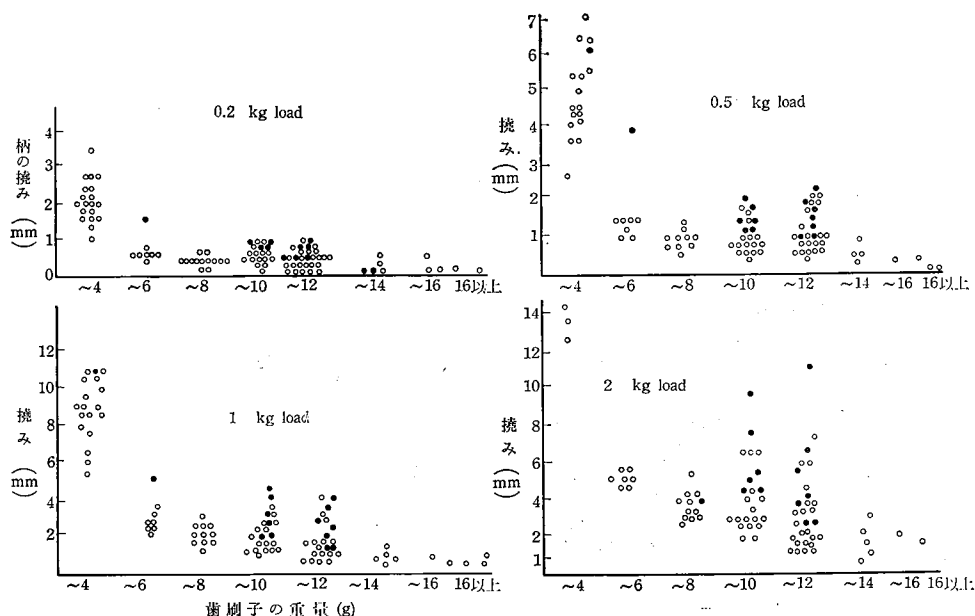


図 10. 歯ブラシの荷重と把柄のタワミ量

低下<sup>5,8)</sup>が原因と思われ、使用後は速やかに水分を除き乾燥し清潔な個所で保管することが望ましい。

把柄の材質は最近では獣骨製は少なく、不透明なエリヤ、メラミン等の熱硬化樹脂および透明で色調鮮かなスチレン、繊維素系、ポリエチレン樹脂が使用されている。図 10 のように旅館用の歯ブラシはポリエチレン製把柄で、僅かな外力で変形が多く、さらに刷毛の長さは短かく、植込部の長辺が長いために口内の歯間部の刷掃には不適当と考えられる。

以上の結果より歯口清掃を適切に行なうための歯ブラシの所要条件および選択基準は次のように考えられる。

#### 歯ブラシの所要条件

- (1) 口腔内で手がるに効果的に使用しうるもので、複雑な操作を必要としないもの。
- (2) 刷毛面は歯のろ出面とくに隣接歯間部にも到達して清掃しうるもの。
- (3) 各毛束の間隔が十分あいていて、容易に清潔になしうるもの、また毛束と把柄は密着していて、汚物などの入らないようになっていること。
- (4) 把柄や刷毛の質は丈夫で、変形や変質にくいものであり、また植込が強固で使用時に破折や脱落しないものであること。
- (5) 有害物を溶出したり、歯質や軟組織を損傷しないこと。
- (6) 特別な効果を標榜するものは、その理由が明

示されていることが望ましい。

#### 歯ブラシの選択基準

- (1) 個人の口腔の発育に応じて適当な形や大きさのものであること。
- (2) 刷毛は乾燥し易いものであって、適当な強度や弾性を持ち、先端がすどくなく、毛束の間隔が適当なものであること。
- (3) 刷毛の長さは小児用を除き、一般に 10 mm 以上であって、植込の短辺は 10 mm 以下、長辺は 30 mm 以下であることが望ましい。
- (4) 把柄は変形変質せず、保水性のないものであって、握り易く使いやすいものであること。
- (5) 外観は近代的センスにマッチして美しい魅力的であるもの。
- (6) 包装は十分清潔な状態に保たれているものであること。

#### 総 括

歯科疾患の予防として行なう歯口清掃を適切に行なうための歯ブラシの望ましい性質をきめる基礎的資料をうるために、厚生省医務局歯科衛生課および歯科疾患予防対策研究会と協同して、市販歯ブラシ 98 種につき、刷毛の材質、長さ、形態、先端の顕微鏡写真、見掛けの圧縮強さ、把柄の材質およびたわみについて測定を行ない、歯ブラシの所要条件、選択基準を定めた。

本研究に当り終始御協力を賜った医務局笹本歯科衛生課長ならびに歯科疾患予防対策研究会榊原委員長を始め諸先生に厚く感謝する次第である。

## 文 献

- 1) 文部省：学校病の予防と手引き p. 120 (1966) 教育図書出版。
- 2) U. S. P. XVII: Absorbable Surgical Suture p. 689.
- 3) 岡本清纒，榊原悠紀太郎，萩こてふ，山田美穂，岡本纒二：口腔衛生学会誌，9，1 (1959).
- 4) F. V. B. McFurlane: *Brit. Dent., J.*, 79, 179 (1945).
- 5) H. B. McCauley: *J. A. D. A.*, 33, 283 (1946).
- 6) M. K. Hine: *J. A. D. A.*, 46, 536 (1953).
- 7) JIS P 8126 (1963) 板紙の圧縮強さ試験法 (リングクラッシュ法)。
- 8) 金坂正成，関 善也，六川善夫，大森 武，永沼誠一：歯学 55. 49, 43 (1967).

## 内 装 生 理 用 品 に つ い て

伊東 宏・篠崎 正・原 明子・堀部 隆

### *Research on Sanitary Protection Worn Internally*

Hiroshi Itō, Masashi SHINOZAKI, Akiko HARA  
and Takashi HORIBE

The tests according to the No. 285 designated by the Minister of Health and Welfare. short fibers tests (J. P. VII), and sterility tests (for bacteria) were performed for the commercial sanitary protection worn internally. The results are shown in table 1~5.

(Received May 31, 1967)

紙綿類の基準 (薬発第 173 号) は廃止され、新たに生理処理用品基準 (昭和 41 年 5 月 24 日，厚生省告示第 285 号) として公布された。医薬部外品で経血を吸収処理することを目的としたものはすべてこの基準が適用されることになった。しかし内装生理用品いわゆるタンポン用具のような経血を吸収処理することが目的であっても，医薬部外品でないものは本基準の適用を受けない<sup>1)</sup>。したがってタンポン類もいずれは何らかの形で基準が作られるものと思われる。そこで市販タンポン二種類について，実状調査を目的として，生理処理用品基準の一部，短繊維 (J. P. VII)，無菌試験を行なった結果について報告する。

### 実験方法および結果

#### 1. 試 料

市販品二種類 (A, B) は脱脂した綿毛の約 2 g (A) および約 1.5 g, 2 g, 3.0 g (B) をそれぞれ圧縮して円とう状に成形してある。

#### 2. 性 状

告示第 285 号を準用し試験結果は第 1 表のとおりで

第 1 表

項 目 試 料	白 色	におい	混在物	異 物
A	—	—	—	—
B	—	—	+	—

ある。

性状では大体異常は認められなかったが，Bでは，混在物としてネップ状<sup>2)</sup>のものが多少存在した。

#### 3. 色素，酸およびアルカリ，けい光

告示第 285 号を準用し，その試験結果は第 2 表のとおりであった。

第 2 表

項 目 試 料	色 素	酸 及 び アルカリ	けい 光
A	—	—	—
B	—	—	—

いずれも異常は認められなかった。

#### 4. 吸水量

告示第 285 号を準用して, 試料は原形のまま注水し吸水量を測定した結果は第 3 表のとおりである。(3 回の平均)

第 3 表

試料量 試 料	1.5	2.2	3.0
脱脂綿 (局)	36	50	63
A*	—	27	—
B	20	25	35

\* A は 2.2 g 1 種類

脱脂綿では, 吸水量は試料量の 20 倍近くあるといわれているが, 本品では固く圧縮されているため, 試料量の 10 倍位の成績を得た。

#### 5. 短繊維

残留短繊維を目的として J. P. VII によるダブルソーターによって測定した結果は第 4 表のとおりである。(3 回の平均)

第 4 表

試 料	脱脂綿 (局)	脱脂綿 (U. S. P.)	A	B
短繊維 %	13	17	11	33

試料 B は外側はレーヨン紙で被包裹れ中央にミシン糸で固定されているものを解体して行った。

#### 6. 無菌試験

本品は一応滅菌されているといわれているので以下の方法で試験した。

無菌的に試料の適当量 (60~300 mg) を滅菌シャーレにとり綿を細かくはぐして, 滅菌生理食塩水 100 ml

に入れ, 振盪器で 30 min 振盪する。浸出液を 0.08 ml, 0.16 ml をそれぞれ普通寒天培地に植え 37°, 24 hr 培養を行なった結果は第 5 表のとおりである。

+ は菌の生えたもの, - は生えなかったもの

第 5 表

試料	判定	備 考
A	±	採取試料の半分は+である
A*	-	A を更に滅菌したもの
B	-	チオグリコール酸培地でも-である

#### 考 察

市販内装生理用品 (タンポン類) について, 私案による試験法で調査した結果, 一部に混在物 (ネップ) のやや多いと思われるものや, 短繊維が普通品より多いものがみられた。両試験とも成形品について, 解体して試験したためやや実状にそぐわない面もあると思う。吸水量では一見低下しているようであるが, 製品はいずれも固く圧縮されているため, 保水能力が少なくなっているものと思われる。したがって注水量や注水方法により変動がある。

無菌試験では, 同一試料で菌の出るものと出ないものがあることは, 試験法にも考慮が必要であると思う。

#### 文 献

- 1) 生理処理用品基準の施行について (通知) 薬発第 393 号 (昭和 41 年 6 月 16 日)。
- 2) 不破竜登代編: 生理処理用品基準注解, p. 20, 昭和 41 年 9 月, 日本衛生材料工業会。

### 注 射 針 に つ い て (第 1 報)

#### 市 販 品 の 試 験

藤井正道・佐藤 寿・島峯望彦  
篠崎 正・水町彰吾

#### *Studies on Quality of Injection Needles. I* *Examination of Needles on the Market*

Masamichi FUJII, Hisashi SATO, Mochihiko SHIMAMINE,  
Masashi SHINOZAKI and Shōgo MIZUMACHI

We studied on quality of domestic injection needles with regard to following items; tool marks of outer surface, pit of outer surface, electrolytic polishing conditions of outer surface, plating conditions of hub, dirt of inner surface, workmanship of point, glycerin test for inner

surface, outside diameter of canula, length of canula, dimension of hub, elasticity test, resistance to breakage, security of swaging, angle of point, style of point and weight of needle.

Above studies were carried out by test methods described in "The Standard for Injection Needles" and "Japanese Industrial Standard".

(Received May 31, 1967)

著者らは今回市販の皮下、静脈およびペニシリン用注射針について試験を行なった。

昭和 33 年、用具の輸出検査が厚生・通産両省により施行され、注射針の輸出は約 5 年間に合計 10,000 件に達したことがあった。

この実績により、注射針は材質、技術ともに長足の進歩をとげ、かつての注射針のように針管内が黒く、刃先にバリ (burr) があり、テーパー (taper) の結合度が悪く、折れ易い製品はほとんど見当らなくなった。輸出用については今のべてきたとおりであるが、国内用についてはコストその他の事情があるとはいえ、若干不良品が認められたことは、今後ともメーカーの努力に期待したい。以上の観点に立って、今回の試方法、すなわち厚生省告示第 412 号 "注射針基準" および参考にした日本工業規格 JIS T 3101-1965 "注射針" による試験結果について、それらの概要を報告する。

## 試験方法

### 注射針基準<sup>1)</sup>の要旨

#### 1. 外観:

(1) 外面に著しい凹凸、きずがなく、仕上面はなめらかで、全体に電解研磨してあること。

(2) アルミニウム、合成樹脂を除く針基は、ニッケル、クロムあるいは金色めつきしてあること。

(3) 内面に有害な酸化物、ごみ、切り粉のないこと。

(4) 刃先は鋭利に研磨、肉眼で見えるまくれのないこと。

(5) 針管内に注入したグリセリンが着色しないこと。

#### 2. 寸法:

(1) 針管の外径の許容差、+8%, -3%

(2) 針管の長さの呼び寸法に対する許容差、

20 mm 未満 ±8%

20~40 mm " ±7%

40~60 mm " ±5%

60 mm 以上 ±3%

(3) 次図に示す検査ゲージを軽い圧力で針基穴に入れたとき、針基穴のテーパーとゲージが合致、針基

端はゲージの限度内にあること。

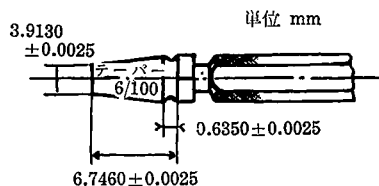


図 1.

3. 弾性: 針管の外径が 1.0 mm 以下のものは、次図のように針管の任意の A 点で固定し、他 B 点に荷重を加え、12 度曲げて 1 分間保ったのち、肉眼的に針管は、もとの位置になること。

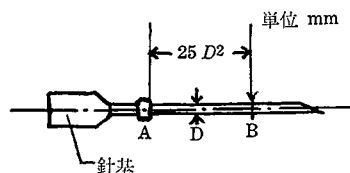


図 2.

4. 曲げ強さ: 針管の長さが 12 mm 以上のものは、5 mm の曲率半径で 90 度曲げたとき折れないこと。

5. 引き抜き強さ: 針管を針基から引き抜く方向に 3 kg (針管の外径が 0.6 mm 未満のものは 2 kg) の荷重を加えたとき、針管が針基から抜けないこと。

### 注射針 JIS T 3101-1965<sup>2)</sup>の要旨

1. 適用範囲: 医療で使う注射針。

2. 種類、針管の寸法および刃先の角度: 表 1 のとおり。

3. 材料および加工方法:

3.1. 材料: 針管は JIS G 4305 (冷間圧延ステンレス鋼板) の第 27~29 種、針基は JIS H 3422 (挟削黄銅棒) またはプラスチックを使用。

3.2. めっき: 針基が黄銅の素材のものは、ニッケルまたはクロムめっきを施す。

4. 針基および針基穴: (注射針基準とほぼ同様)。

5. 性能:

5.1. 内外面:

(1) 外面は、凹凸、きずがなく、仕上面はなめらかなこと。

表 1.

種 類	針管の寸法 mm		刃先の角度 <sup>(1)</sup> $\theta^\circ$	摘 要
	外 径 $D$	長 さ $L$		
H 4	0.4 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	20 $\pm$ 1	12	皮下注射用
H 5	0.5 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	23 $\pm$ 1	12	
H 6	0.6 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	26 $\pm$ 1	12	
H 7	0.7 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	30 $\pm$ 1	12	
V 6	0.6 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	30 $\pm$ 1	18	静脈注射用
V 7	0.7 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	33 $\pm$ 1	18	
V 8	0.8 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	35 $\pm$ 1	18	
V 10	1.0 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	40 $\pm$ 1.5	20	静脈注射用および輸血用（安定板付きを含む）
V 11	1.1 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	40 $\pm$ 1.5	20	
V 12	1.2 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	40 $\pm$ 1.5	20	
V 15	1.5 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	40 $\pm$ 1.5	20	
M 8	0.8 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	50 $\pm$ 1.5	14	筋肉注射用および採のう用
M <sub>1</sub> 8	0.8 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	60 $\pm$ 1.5	14	
M 10	1.0 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	60 $\pm$ 1.5	14	
M 15	1.5 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	80 $\pm$ 2	14	
L 4	0.4 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	20 $\pm$ 1	20	局所麻酔用および耳鼻科用
L 6	0.6 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	60 $\pm$ 1	14	局所麻酔用
L 7	0.7 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	70 $\pm$ 1.5	14	
L <sub>1</sub> 7	0.7 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	70 $\pm$ 1.5	20	局所麻酔用および耳鼻科用
L 8	0.8 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	80 $\pm$ 2	14	局所麻酔用
S 7	0.7 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	50 $\pm$ 1.5	20	腰つい麻酔用（針もとは，つめ付マンドリンとする）
S <sub>1</sub> 7	0.7 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	60 $\pm$ 1.5	20	
S 8	0.8 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	60 $\pm$ 1.5	20	
D 4	0.4 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	20 $\pm$ 1	25	歯科局所麻酔用
D 5	0.5 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	23 $\pm$ 1	25	
D 6	0.6 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	26 $\pm$ 1	25	
D <sub>1</sub> 6	0.6 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	33 $\pm$ 1	20	歯科伝達麻酔用
D 7	0.7 $\begin{smallmatrix} +0.02 \\ -0.01 \end{smallmatrix}$	30 $\pm$ 1	20	歯科局所麻酔用

注 <sup>(1)</sup> 刃先の角度は，標準を示す

Table 1. 市販注射針の

品名番号 および別	外面のおう とつ、きず、 電解研磨	針基のメッキ	内面のよごれ
I 皮下用・1/2	異常なし	異常なし	異常なし
II 静脈用・中	"	"	"
III 皮・1/3	"	メッキはげ 2 箇所	刃先ばり (小) 7/12
IV "・1/2	"	異常なし	針基穴 (針管) がまるくない
V 静・細	"	"	針基にばり (小) 1/12
VI 皮・1/2	"	"	異常なし
VII 静・"	"	"	針基にばり (小) 1/12
VIII "・細	"	わずかなメッキはげ 3/12	針基穴 (針管) がまるくない
IX 皮・1/2	"	異常なし	針基穴 (針管) が変形している
X 静・中	"	"	異常なし
XI 皮・1/2	"	"	ばり 1/12, 刃先よごれ 1/12
XII "・1/3	"	"	異常なし
XIII "・1/4	"	"	"
XIV V 7	"	"	"
XV 21 G 1 1/2	"	"	"
XVI 皮・1/2	"	"	"
XVII 静・中	"	"	針基穴 (針管) がまるくない
XVIII 皮・1/2	"	"	異常なし
XIX 静・中	"	"	先ばり (大) 4/12, 針基ばり 1/12, 針基 内のきず 1/12
XX "・"	"	"	針基穴 (針管) が変形している
XXI "・"	"	"	先ばり (大) 1/12, (小) 1/12
XXII 皮・1/3	"	"	針基内メッキはげ 1/12, きず 3/12
XXIII "・"	"	"	異常なし
XXIV "・1/2	"	"	メッキはげ 4/12
XXV 静・中	"	"	針基穴 (針管) が変形している 5/12
XXVI "・"	"	"	針基ばり 1/12
XXVII 皮・1/3	"	"	メッキはげ (小) 1/12
XXVIII "・1/2	"	"	異常なし
XXIX 静・1/2	"	"	"
XXX 皮・"	"	"	針基メッキはげ (小) 1/12
XXXI 静・細	"	"	針基メッキはげ 2/12, 先ばり 1/12
XXXII 皮・1/2	"	"	異常なし
XXXIII 静・1/1	"	"	"
XXXIV 皮・1/3	"	"	先ばり (小) 2/12
XXXV 皮・細	"	"	先ばり (特大) 1/12, (中) 5/12
XXXVI 皮・1/2	"	"	異常なし
XXXVII "・1/3	"	"	針基穴 (針管) が変形している 4/12
XXXVIII 静・細	"	"	先ばり 1/12
XXXIX 皮・1/2	"	"	異常なし
XL 皮・太	"	"	"
XLI 皮・1/1	"	"	"
XLII 静・太	"	"	先ばり 1/12, 針基きず 5/12
XLIII 皮・1/4	"	"	針基きず 2/12
XLIV ベニリン用	"	"	針基ばり 1/12, 針基よごれ 1/12
XLV 皮・1/1	"	"	異常なし
XLVI 静・中	"	"	針基穴 (針管) が変形している 1/12
XLVII "・細	"	"	異常なし
XLVIII "・太	"	"	"
XLIX 皮・1/3	"	"	先ばり 2/12, 針基ばり 1/12
L "・1/1	"	"	針基ばり 1/12
LI "・1/2	"	"	先ばり (小) 2/12, 針基内きたない
LII "・"	"	"	異常なし
LIII "・"	"	"	針基穴 (針管) が変形している
LIV "・1/3	"	"	異常なし
LV 静・太	"	"	先ばり 1/12
LVI 皮・1/1	"	"	針基ばり 1/12
LVII "・1/2	"	"	異常なし
LVIII "・1/3	"	"	"
LIX 静・太	"	"	"
LX "・中	"	"	"
LXI "・細	"	"	針基内メッキしてない



試験結果一覧表

刃先および グリセリン着色	針管の外径 (mm)			針管の 長さ (mm)	針基 穴ゲ ージ	弾性	曲げ 強さ	引き 抜き 強さ	刃先の角度(°) および 刃先の形 状	重 量 (g)
	先	中	基							
異常なし	0.606	0.606	0.604	25.9	良	良	良	良	12 Aa	1.162
"	0.713	0.711	0.711	33.0	"	"	"	"	14 "	1.229
"	0.510	0.509	0.510	21.5	"	"	"	"	12 "	1.019
"	0.608	0.609	0.609	26.8	"	"	"	"	" Ba	1.250
"	0.609	"	0.612	29.6	"	"	"	"	13 Aa	1.771
"	0.604	0.604	0.606	25.3	"	"	"	"	12 "	1.188
"	0.598	0.601	0.602	25.8	"	"	"	"	14 "	1.303
"	0.608	0.609	0.608	31.1	"	"	"	"	12 "	1.370
"	0.609	0.610	0.607	25.2	"	"	"	"	" "	1.114
"	0.711	0.714	0.713	32.7	"	"	"	"	" Ba	1.183
"	0.608	0.608	0.608	25.3	"	"	"	"	8 "	1.068
刃先がない, 刃先 切口がきかない	0.519	0.519	0.519	31.6	"	"	"	"	—	1.784
異常なし	0.414	0.414	0.415	19.9	"	"	"	"	12 Aa	1.636
"	0.708	0.708	0.706	33.1	"	"	"	"	12~18 Cb	1.367
"	0.809	0.811	0.812	37.4	"	"	"	"	" "	2.318
"	0.637	0.638	0.639	25.9	"	"	"	"	12 Aa	1.372
"	0.629	0.629	0.630	26.2	"	"	"	"	" "	1.289
"	0.609	0.609	0.609	"	"	"	"	"	" Ba	1.025
"	0.727	0.727	0.727	31.8	"	"	"	"	15 Aa	1.090
"	0.712	0.712	0.713	33.1	"	"	"	"	12 "	0.993
"	0.730	0.729	0.731	32.7	"	"	"	"	18 "	1.480
"	0.527	0.527	0.527	23.3	"	"	"	"	8 Ba	1.133
"	0.507	0.509	0.509	23.6	"	"	"	"	10 Aa	0.910
"	0.608	0.608	0.608	26.5	"	"	"	"	10 Ba	1.068
"	0.712	0.711	0.711	32.7	"	"	"	"	18 Aa	1.396
"	0.707	0.708	0.710	32.8	"	"	"	"	15 "	1.197
"	0.511	0.512	0.512	22.4	"	"	"	"	10~11 "	1.061
"	0.607	0.608	0.611	26.3	"	"	"	"	8 Ba	0.994
"	"	0.609	"	25.8	"	"	"	"	12 Aa	1.457
"	0.609	"	0.610	25.2	"	"	"	"	10 Ba	1.057
"	0.611	"	"	28.7	"	"	"	"	12 Aa	1.202
"	0.624	0.623	0.623	25.8	"	"	"	"	8 Ba	0.980
"	0.715	0.714	0.717	29.1	"	"	"	"	18 Aa	0.941
先まくれ 1/12	0.515	0.515	0.515	24.2	"	"	"	"	12 "	1.008
異常なし	0.616	0.716	0.615	30.0	"	"	"	"	12~13 "	1.492
"	0.624	0.624	0.623	24.4	"	"	"	"	12 "	1.126
"	0.511	0.511	0.512	21.9	"	"	"	"	" "	1.031
"	0.603	0.601	0.601	29.4	"	"	"	"	18 "	1.523
"	0.635	0.636	0.638	25.7	"	"	"	"	12 "	1.000
"	0.808	3.813	0.809	32.7	"	"	"	"	18 "	1.254
"	0.709	0.710	0.708	29.5	"	"	"	"	12 Ba	1.132
"	0.800	0.802	0.798	35.2	"	"	"	"	18 Aa	1.087
"	0.424	0.423	0.423	20.3	"	"	"	"	12 "	1.032
"	0.810	0.811	0.814	34.8	"	"	"	"	" Ba	1.057
"	0.688	0.688	0.686	29.1	"	"	"	"	" "	1.108
"	0.703	0.703	0.706	33.2	"	"	"	"	15 Aa	1.279
"	0.611	0.617	0.614	30.8	"	"	"	"	18 "	1.158
"	0.815	0.818	0.817	35.8	"	"	"	"	18 "	1.320
"	0.511	0.515	0.513	23.4	"	"	"	"	12 "	1.181
"	0.689	0.690	0.686	29.3	"	"	"	"	" "	1.131
"	0.590	0.595	0.595	26.6	"	"	"	"	" "	1.042
"	0.607	0.607	0.604	24.4	"	"	"	"	" "	1.032
先まくれ 1/12	0.610	0.610	0.611	25.5	"	"	"	"	" "	1.065
異常なし	0.514	0.514	0.515	23.7	"	"	"	"	" "	1.019
"	0.813	0.811	0.811	35.3	"	"	"	"	18 "	1.175
"	0.710	0.712	0.713	29.2	"	"	"	"	12 "	1.258
"	0.625	0.625	0.625	25.9	"	"	"	"	" "	1.170
"	0.624	0.623	0.626	23.0	"	"	"	"	" "	1.186
"	0.803	0.803	0.802	34.2	"	"	"	"	18 "	1.345
"	0.716	0.718	0.718	32.9	"	"	"	"	" "	1.238
"	0.625	0.626	0.627	29.3	"	"	"	"	" "	1.180

(2) 内面は、きず、磨きのよごれ、酸化物の薄片、ごみ、切粉のないこと。

(3) 刃先は、鋭利に研磨し、まくれ、ばりのないこと。

(4) 6.3 (1) の検査方法により、グリセリンが着色しないこと。

5.2. 針管の弾性: 針管の外径 1.0 mm 以下のものは 6.4 の試験によって針管が元の位置になること。

5.3. 針管の曲げ強さ: 6.5 の試験で折れてはいけない。

5.4. 針管の引き抜き強さ: 6.6 の試験を行なったとき、針管の外径 0.6 未満は 2 kg、0.6 以上は 3 kg の荷重に耐えること。

5.5. 針の切れ味: 6.7 の試験を行なったとき、表 2 の値に適合すること。

表 2.

種 類	刺通抵抗 g	種 類	刺通抵抗 g
H 4	15 以下	L 4	18 以下
H 5	15 以下	L 6	15 以下
H 6	17 以下	L 7	17 以下
H 7	17 以下	L <sub>1</sub> 7	17 以下
V 6	17 以下	L 8	19 以下
V 7	17 以下	S 7	17 以下
V 8	20 以下	S <sub>1</sub> 7	17 以下
V 10	23 以下	S 8	20 以下
V 11	24 以下	D 4	20 以下
V 12	25 以下	D 5	20 以下
V 15	28 以下	D 6	23 以下
M 8	19 以下	D <sub>1</sub> 6	17 以下
M <sub>1</sub> 8	19 以下	D 7	17 以下
M 10	22 以下		
M 15	27 以下		

5.6. プラスチック製針基の耐熱耐寒性: プラスチック製針基は 6.8 の試験で変質、変形してはいけない。また 6.6 の試験で 5.4 の規定荷重に耐えること。

## 6. 試験:

### 6.1. 試験項目:

- (1) 寸法検査
- (2) 内外面検査
- (3) 弾性試験
- (4) 曲げ試験
- (5) 引き抜き試験
- (6) 切れ味試験
- (7) プラスチック製針基の耐熱耐寒試験

6.2. 寸法検査: (注射針基準の外観・寸法にほぼ同じ)。

6.3. 内外面検査: (＃)

6.4. 弾性試験: (注射針基準の弾性にほぼ同じ)。

6.5. 曲げ試験: (注射針基準の曲げ強さにほぼ同じ)。

6.6. 引き抜き試験: (注射針基準の引き抜き強さにほぼ同じ)。

6.7. 切れ味試験: 天秤を利用した装置を使い、厚さ 3 mm、径 10 mm の耐圧用工具 JIS G 4805 (高炭素クロム軸受鋼) の第 2 種の焼き入れしたものにカタサ (ショアー) 約 70 の刃先を垂直に接触させ、約 0.5 g の荷重を静かに加えたのち、表 3 に示す荷重まで静かにふやし、30 秒保つ。

表 3.

用 途 別	試験荷重 g
皮 下 注 射 用	30
静 脈 注 射 用	50
筋肉注射および採のう用	50
歯 科 用	50
麻 酔 用	50

つぎに JIS H 4191 (アルミニウム箔) の厚さ 0.02 mm のものを、アルコールまたはベンゾールでよくぬぐつたものに針を垂直に接触させ、約 1.5 g の荷重を徐々に加えたのち表 2 の刺通抵抗に相当する荷重まで静かにふやし、表 2 の荷重で針がアルミニウム箔を刺通するかどうかを調べる。

6.8. プラスチック製針基の耐熱耐寒試験: 121.5°C、1.05 kg/cm<sup>2</sup> の下に 20 分間放置後、常圧にもどし、つぎに 0°C に冷却して 2 時間放置したのち、常温にもどし針基に変質、変形の有無を調べる。

## 試験結果

前記の方法によつて行なった試験結果を一括して

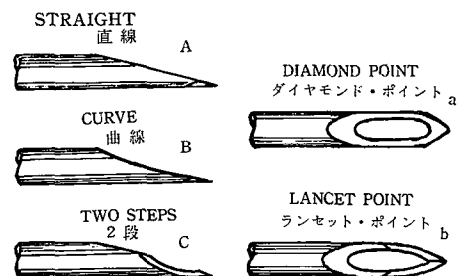
Fig. 1. 注射針の刃先の各種形状<sup>3)</sup>

Table 1 にしめす, なお Table 中の刃先の形状については Fig. 1 にしする。

### 総 括

1. 注射針基準による試験結果は XII, XVII, XIX, XXXV の4製品を除き一応基準に適合しているが, まだ十分ではないことが認められた。

とくに内面のよごれは, 全製品 61 の中, 異常のないものは約 1/2 弱の 28 であり, 残り約 1/2 強の 33 製品については, Table 1 にししたとおり, いろいろ注意すべき点が多かった。

2. 外面の凹凸, きず, 電解研磨, 針基穴ゲージ, 弾性, 曲げ強さ, 引き抜き強さらの試験については各製品とも大変良好であることがわかった。

3. 不適合の XII の製品は刃先がついていないので注射針とは考えられない。XVII は針管の外径, 長さが不適当で表示が間違っている。

XIX および XXV については針管の先ばりが異常に大きく, またその数も多く, 人体に危害を与えると見受けられたので, いずれも不適合となった。

4. 刃先の角度についてのべると, 一般に皮下針は

刃先角度が小さく鋭利であるが, 静脈針は角度が大きく余り鋭利ではない, また同種の中では細い方が太いものより, 鋭利であるといわれているが, Table 1 にしされたとおり, 中には例外もあり, それらの刃先角度は  $8\sim 18^\circ$  と, かなり広範囲に分布していることが認められた。

刃先の形状について, わが国は diamond point が使用され, アメリカ, カナダ, 南米では lancet point が好まれているとのことである。Table 1 および Fig. 1 より, Aa の straight diamond point と Ba の curve diamond point 製品がほとんどを占め, Cb の lancet point は XIV の1製品しか見当らなかった。

### 文 献

- 1) 厚生省告示第 412 号: 注射針基準 (昭 36.12 9).
- 2) 日本工業規格 JIS T 3101-1965: 注射針 (昭 40. 2.1).
- 3) 石田靖也: 病院設備, 8, 26 (昭 41).

## 食 品 中 の 有 害 金 属 の 定 量 (第5報) 調製粉乳中の微量金属について

辰濃 隆・中村昌子・細貝祐太郎・川城 巖

### *Determination of Harmful Metals in Foods. V Contents of Several Kinds of Trace Metal in Dried Modified Milk*

Takashi TATSUNO, Syoko NAKAMURA, Yutaro HOSOGAI  
and Iwao KAWASHIRO

Determination of several kinds of trace metal in dried modified milk were carried out by square-wave polarographic method, and arsenic was determined by Gutzeit method. As polarographic supporting electrolyte, M/10 perchloric acid was used. The polarogram is shown in Fig. 1, and peak potentials were  $-0.26$  (copper),  $-0.47$  (lead) and  $-0.64$  (cadmium) volts vs mercuric pool.

Results of recovery test of copper, lead and cadmium in dried modified milk by square-wave polarographic method, are shown in table 1, and contents of arsenic, copper, lead and cadmium in samples are shown in table 2.

(Received May 31, 1967)

食品中に含有されている有害金属の分析として, 乳幼児の栄養源となっている調製粉乳中のヒ素, 鉛, 銅およびカドミウム量について検討を行なった。現在の

調製粉乳は乳成分 (45~70%) にリノール酸強化脂肪や乳糖, ショ糖, その他ビタミン類, ミネラルなどが配合されてつくられている。したがって調製粉乳中の

有害金属は乳成分に限られたものでなく、添加される乳糖、シヨ糖などの添加物からの混入も考えられる。

通常の調製粉乳の配合例をつぎに示す。

〔調製粉乳の配合例〕

例 1

乾燥脱脂乳	33.6%
糖 乳	38.3
精選配合脂肪	28.0
ビタミン	
鉄 分	

例 2

乳成分	68.2%
リノール酸強化脂肪	10.8
シヨ糖	8.5
可溶性多糖類	12.5
ビタミン	
鉄 分	

実験方法

機器および装置

矩形波ポーログラフィは PA 101 型交直两用 (柳本製) に高感度装置 PM 100 型 (柳本製) を付属させて用い、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°C で行なった。

ヒ素試験法に用いるグットツアイト法の装置は食品添加物公定書記載のものを用いた。

実験操作

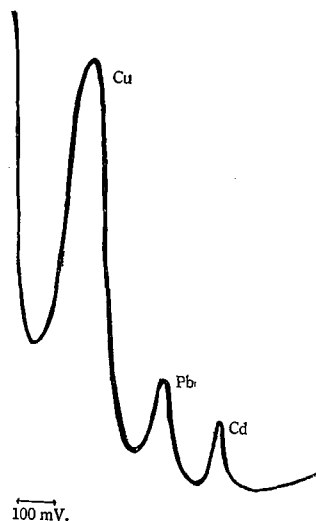


Fig. 1. Polarogram of copper, lead and cadmium with Sq-wave polarography (v.s. Hg pool) Supporting electrolyte: M/10  $\text{HClO}_4$ .

分析法は食品中の残留農業分析<sup>1)</sup>と同様に行ない、試料を電気炉中で 500°C 以下で灰化する。完全に灰化させたのち、水で潤おし、濃塩酸 (特級) 1 ml を加えて、水浴上で蒸発乾固させて塩化物とする。さらに水を加えて水浴上で蒸発乾固させ、過剰の塩酸を除く。

この乾固物を M/10 過塩素酸 (ポーログラフ用電解液) を用いて溶かし、この液をポーログラフ用供試液とする。ポーログラムは -0.05~-0.90 volt (対極: 水銀池) の間をとり、銅 (-0.26 volt), 鉛 (-0.46 volt) およびカドミウム (-0.64 volt) の示す波高を測かり、あらかじめ作製した検量線から、それぞれの含有量を求める。Fig. 1 は銅、鉛およびカドミウムを含む液のポーログラムである。

Table 1. Recovery test by square-wave polarographic method

metal	metal in sample ppm	add ppm	found ppm	recovery %
lead	5.20	10	14.99	98.6
copper	1.75	10	11.43	97.2
cadmium	none	10	10.14	101.4

Table 2. Contents of several kinds of trace metal in dried modified milk\*

No.	arsenic (as $\text{As}_2\text{O}_3$ ) ppm	copper ppm	lead ppm
1	less than 0.2	trace	0.83
2	less than 0.2	0.35	1.04
3	less than 0.2	0.52	trace
4	less than 0.2	0.35	0.63
5	0.2~0.5	0.70	0.83
6	0.2~0.5	0.61	2.71
7	less than 0.2	0.77	0.83
8	less than 0.2	trace	0.83
9	less than 0.2	0.36	1.15
10	0.2~0.5	trace	0.69
11	0.2~0.5	0.34	0.54
12	less than 0.2	0.14	1.23
13	0.2~0.5	0.17	1.08
14	0.2~0.5	0.67	0.46
15	0.2~0.5	0.11	0.38
16	0.5	0.46	0.46
17	0.2~0.5	0.11	0.54
18	0.5	0.11	0.46
19	0.2~0.5	0.11	0.65
20	0.2~0.5	0.17	2.61
21	less than 0.2	0.40	0.46

\* Cadmium was not detected in all samples.

## 実験結果

上にのべた操作法によって, 回収実験を行なった. 試料 5 g に銅, 鉛およびカドミウム標準液 ( $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ ) を各 1 ml ずつ加え, 以下試料と同様に操作を行なった. 得られた回収率を Table 1 に示す.

以上のようにほとんど 100% 近い結果が得られた.

また試料について求めた含有量は Table 2 に示す. Table 2 に見られるようにカドミウムはすべての試料から見られなかったが, 鉛が最高 2.71 ppm が検出された.

ヒ素については最高 0.5 ppm ( $\text{As}_2\text{O}_3$  として) を検出したにすぎない.

## 考 察

調製粉乳中の微量金属は従来の報告<sup>2)</sup> とあまり差が見られなかった. 今回の分析値は Table 2 に示したように, ヒ素 0.5 ppm 以下, 鉛は平均 0.83 ppm で, 最高は 2.71 ppm 銅においては平均 0.31 ppm, 最高は 0.77 ppm で, カドミウムはすべての試料から検出されなかった.

## 文 献

- 1) 辰濃 隆他: 衛生試報, **84**, 78 (1966).
- 2) J. G. Archibald: *Dairy Science Abstracts*, **20**, 713 (1958).

## 輸入食品中の $^{90}\text{Sr}$ および $^{137}\text{Cs}$ の定量 (第3報)

亀 谷 勝 昭・池 淵 秀 治

$^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  Concentrations in Imported Foods. III

Katsuaki KAMETANI and Hideharu Ikebuchi

$^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in imported dried milk produced during Feb. 1965~July. 1966 were tested. Average values of concentrations of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in imported dried milk (43 samples) were 14.1 pci/100 g and 58.0 pci/100 g, and these values were lower than these nuclides concentrations found in some domestic dried milk which were produced in the same period.

(Received May 31, 1967)

前報<sup>2)</sup>では, わが国の食料品のうち, とくに輸入にたよっている脱脂粉乳, 大豆, 小麦について,  $^{90}\text{Sr}$  と  $^{137}\text{Cs}$  を分析した結果, その汚染度はだんだんに減少していることが明らかになった.

今回も引き続き, 1965年2月から1966年7月までに生産された輸入粉乳中の  $^{90}\text{Sr}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の汚染調査を行なった. またそれと比較する意味で同じ時期に生産された国内産粉乳の分析も行なった. その結果を報告する.

## 実験方法

前報<sup>1)</sup>のとおりに

## 実験結果

脱脂粉乳は, 米国では Minnesota, Wisconsin, South Dakota の3州, カナダの Ontario, Quebec の2州, オーストラリアそしてニュージーランドで生産されたもの計 42 検体, 全脂粉乳はベルギーで生産さ

れたもの1検体について 100 g 当りの  $^{90}\text{Sr}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の濃度を求めた. 結果を Table 1 に示す.

またこれらの輸入粉乳と同時期に北海道釧路で生産された脱脂粉乳と長野県松本で生産された国産の粉乳についての  $^{90}\text{Sr}$  と  $^{137}\text{Cs}$  の定量結果を Table 2 に示す.

## 考察およびむすび

輸入粉乳中の  $^{90}\text{Sr}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の汚染度は減少する傾向のあることは第2報<sup>2)</sup> で報告したが, 今回もさらに最高 30.5 pci/100 g, 129.3 pci/100 g で, 平均値は 14.1 pci/100 g, 58.0 pci/100 g というように前報<sup>2)</sup> の調査による汚染よりもさらに減少している.

北海道釧路産の粉乳の  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  含量については, それぞれ最高値 72.1 pci/100 g, 1022 pci/100 g で平均汚染度はそれぞれ 34.6 pci/100 g, 822.4 pci/100 g の比較的高い結果が得られた. この値は輸入のものよりかなり高い値である.

Table 1.  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in imported dried milk

Date of product	Food category	Sampling places	Ash (g/100 g)	$^{90}\text{Sr}$ (pci/100 g)	$^{137}\text{Cs}$ (pci/100 g)
May, 1965	Dry skim milk	Minnesota, USA	8.1	$19.4 \pm 0.8$	$96.9 \pm 2.9$
" "	" " "	" "	8.1	$6.5 \pm 0.7$	$44.7 \pm 2.0$
" "	" " "	" "	7.8	$10.5 \pm 0.6$	$26.3 \pm 1.6$
" "	" " "	" "	7.8	$5.3 \pm 0.5$	$58.5 \pm 2.3$
" "	" " "	" "	7.8	$9.7 \pm 0.6$	$17.4 \pm 1.2$
" "	" " "	" "	7.8	$9.5 \pm 0.6$	$23.1 \pm 1.5$
" "	" " "	" "	8.0	$22.7 \pm 0.8$	$76.3 \pm 4.3$
June, "	" " "	" "	7.9	$11.1 \pm 0.7$	—
" "	" " "	" "	7.8	$12.3 \pm 0.7$	$32.1 \pm 1.8$
" "	" " "	" "	7.8	$16.9 \pm 0.7$	$21.4 \pm 1.5$
Jan., 1966	" " "	" "	7.0	$13.4 \pm 0.7$	$84.6 \pm 2.6$
" "	" " "	" "	6.8	$13.2 \pm 0.6$	$77.2 \pm 2.5$
Feb., "	" " "	" "	7.3	$17.7 \pm 0.8$	$48.0 \pm 1.2$
" "	" " "	" "	8.1	$17.4 \pm 0.9$	$80.8 \pm 4.2$
June, "	" " "	" "	7.8	$13.9 \pm 0.7$	$61.6 \pm 3.0$
July, "	" " "	" "	7.8	$14.0 \pm 0.7$	$85.7 \pm 4.3$
Feb., 1965	" " "	Wisconsin, USA	7.9	$24.6 \pm 2.0$	$20.9 \pm 1.5$
May, "	" " "	" "	8.0	$9.1 \pm 0.6$	$24.9 \pm 1.6$
" "	" " "	" "	7.8	$9.4 \pm 0.6$	$56.6 \pm 2.3$
" "	" " "	South Dakota, USA	8.1	$30.5 \pm 1.1$	—
July, "	" " "	" " "	8.1	$23.4 \pm 0.9$	$40.2 \pm 3.3$
Jan., 1966	" " "	" " "	8.0	$17.8 \pm 0.7$	$40.8 \pm 2.5$
Feb., "	" " "	" " "	7.9	$24.8 \pm 1.1$	$64.9 \pm 2.3$
June, "	" " "	Ontario, Canada	8.0	$14.5 \pm 0.7$	$88.1 \pm 4.7$
" "	" " "	Quebec, Canada	7.9	$24.2 \pm 0.9$	$64.5 \pm 3.1$
July, "	" " "	" "	7.5	$29.6 \pm 1.0$	$85.3 \pm 3.5$
Nov., 1965	" " "	Australia	7.8	$4.3 \pm 0.4$	$14.1 \pm 1.3$
" "	" " "	" "	7.8	$4.2 \pm 0.5$	$24.8 \pm 1.6$
" "	" " "	" "	7.8	$2.8 \pm 0.4$	$33.6 \pm 1.7$
Dec., "	" " "	" "	7.6	$3.5 \pm 0.4$	$20.0 \pm 1.5$
March, 1966	" " "	" "	7.6	$8.4 \pm 0.5$	$22.4 \pm 1.5$
April, "	" " "	" "	7.7	$27.5 \pm 1.2$	$53.6 \pm 2.1$
May, "	" " "	" "	8.0	$13.0 \pm 0.7$	$54.3 \pm 2.1$
Oct., 1965	" " "	New Zealand	7.8	$9.8 \pm 0.6$	$67.4 \pm 3.1$
Nov., "	" " "	" "	7.8	$12.3 \pm 0.7$	$91.0 \pm 3.6$
Dec., "	" " "	" "	7.7	$8.7 \pm 0.5$	—
Feb., 1966	" " "	" "	7.5	$10.1 \pm 0.6$	$118.4 \pm 4.0$
March, "	" " "	" "	7.6	$8.9 \pm 0.3$	$129.3 \pm 4.2$
April, "	" " "	" "	7.7	$8.3 \pm 0.5$	$87.1 \pm 3.5$
May, "	" " "	" "	7.5	$15.0 \pm 0.7$	$95.1 \pm 3.7$
June, "	" " "	" "	7.6	$13.5 \pm 0.7$	$105.4 \pm 3.8$
July, "	Dry milk	Belgium	7.3	$14.0 \pm 0.7$	$85.9 \pm 4.3$

Table 2.  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in domestic dried milk

Date of product	Food category	Sampling places	Ash (g/100 g)	$^{90}\text{Sr}$ (pci/100 g)	$^{137}\text{Cs}$ (pci/100 g)
June, 1965	Dry skim milk	Kushiro, Hokkaido	8.4	$72.1 \pm 2.5$	$1022.0 \pm 23.8$
July, "	" " "	" "	8.6	$34.7 \pm 1.2$	$998.0 \pm 14.2$
Sept., "	" " "	" "	8.3	$36.6 \pm 1.3$	$859.0 \pm 13.0$
Oct., "	" " "	" "	8.0	$36.8 \pm 1.1$	$986.1 \pm 15.2$
Dec., "	" " "	" "	8.3	$31.7 \pm 1.1$	$720.8 \pm 12.0$
Feb., 1966	" " "	" "	8.2	$12.0 \pm 0.6$	$621.4 \pm 11.2$
March, "	" " "	" "	7.8	$24.9 \pm 0.9$	$730.2 \pm 13.0$
April, "	" " "	" "	8.4	$27.8 \pm 1.0$	—
May, "	" " "	" "	8.4	$37.0 \pm 1.0$	$695.8 \pm 11.6$
July, "	" " "	" "	8.1	$32.5 \pm 1.0$	$768.5 \pm 12.6$
Jan., 1967	Dry milk	Matsumoto, Nagano-Pref.	3.5	$3.2 \pm 0.2$	$16.8 \pm 1.6$
" "	" " "	" "	3.2	$2.8 \pm 0.1$	$24.8 \pm 2.8$

## 文 献

2) 亀谷勝昭，池淵秀治： 衛生試報，84, 80 (1966).

1) 亀谷勝昭，池淵秀治： 衛生試報，83, 74 (1965).

# 食品添加物としてのケイソウ土の規格に関する一考察

井上 哲男・林 敏夫・斎藤 良枝

## *A View on the Standard of Diatomaceous Earth as Food Additives*

Tetsuo INOUE, Toshio HAYASHI and Yoshie SAITO

The standard of diatomaceous earth described in "The Japanese Standards of Food Additives, 2nd Ed." was re-investigated.

Water-soluble substances and acid-soluble substances of ignited diatomaceous earth exceeded the prescribed weight. The pH of the solution of water-soluble substances of the major parts of ignited samples were fitted, but the pH of half-ignited or unignited samples, for the most part, were not fitted to the standard, so that the item of "pH" should be revised. Arsenic was detected remarkably on unignited samples. Loss on ignition for the large part of samples exceeded the limit prescribed in the standard. This fact was caused by reason of presence of the component water in sample, therefore, the item of "Loss on ignition" should be revised, too.

(Received May 31, 1967)

ケイソウ土は天然ケイソウ土原土を原料として得られ、従来より砂糖、アルコール飲料、水あめ、しょう油、果汁その他種々の食品の製造に際し、ろ過助剤として用いられている。本品について昭和41年2月17日付であらたに規格が設けられ、「第二版食品添加物公定書」に収載された。本品は製法により焼成品（酸化剤として炭酸ナトリウムまたは食塩などを添加するか、あるいはそのまま800~1200°で加熱焼成したもの）、半焼成品（酸化剤を添加しないで400~800°で焼成したもの）および未焼成品（風乾または通常の加熱乾燥を行なったもの）の3種類があるが、さきに設けられた規格の一部について再検討の要望があったので、各種ケイソウ土を用いて該当する各項目について検討を行った。

### 試験方法および結果

試料：焼成品11種、半焼成品4種、未焼成品4種。

試験方法：第二版食品添加物公定書中、ケイソウ土の項に従い、純度試験（1）水可溶物および液性、（2）塩酸可溶物、（3）ヒ素、および強熱減量につき行なった。なお公定書に示された各項の試験法はつぎのとおりである。

純度試験（1）水可溶物および液性：本品10gに水100mlを加え、蒸発する水を補ないながら30分間煮沸し、冷後水を加えて100mlとし、ガラスろ過器（3G4）でろ過するとき、ろ液の液性はpH7~9でなければならない。またこのろ液50mlをとり、蒸発乾

固し、残留物を105°で1時間乾燥するとき、その残留物は15mg以下でなければならない。

（2）塩酸可溶物：本品2gに希塩酸40mlを加え、約50°で15分間振り混ぜながら加熱し、冷後水を加えて40mlとし、ろ過する。そのろ液10mlをとり、希硫酸1mlを加えて蒸発乾固し、さらに恒量になるまで強熱するとき、その残留物は4mg以下でなければならない。

（3）ヒ素：本品0.5gに希塩酸5mlを加え、15分間よく振り混ぜながら70°に加熱し、すみやかに冷却したのちろ過する。残留物を希塩酸5ml、ついで水10mlで洗い、洗液をろ液に合わせ、これを試験溶液としてヒ素の試験を行なうとき、これに適合しなければならない。

強熱減量 本品の強熱減量は0.5%以下でなければならない。

### 試験結果

上記試験法に従い、各項目について試験を行なった結果はTable1のとおりである。

### 考 察

#### （1）水可溶物および液性

水可溶物：規定は15mg以下となっているが、この規格に適合するのは焼成品の場合、11試料中7試料、半焼成品にあっては4試料中3試料、また未焼成品は4試料全部が規格に適合した。水可溶物のおもなものは、焼成品、半焼成品の場合水可溶性ケイ酸塩、



Table 1. Results of Assay of Diatomaceous Earth.

Sample	Classification of sample	Water-soluble substances(mg)	pH	Acid-soluble substances(mg)	Arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , ppm)	Loss on ignition(%)
A	ignited	19.5	8.32	9.9	1.0	0.21
B*	"	8.8	8.25	0.0	0.8	0.35
C	"	2.4	8.30	5.0	4.0	0.19
D	"	68.0	9.30	13.2	1.5	0.74
E	"	14.3	8.85	7.8	0.5	0.56
F	"	10.1	8.49	3.5	1.0	0.20
G	"	3.5	6.70	2.0	4.0	0.43
H	"	27.2	7.56	17.4	2.0	0.12
I	"	7.0	6.10	2.7	not detected	1.05
J	"	4.8	7.05	2.8	3.0	0.73
K	"	24.8	6.56	2.8	not detected	0.53
L	half-ignited	12.2	5.75	6.1	4.0	2.40
M	"	12.2	6.07	7.5	3.0	1.42
N	"	7.5	5.40	3.7	4.0	4.93
O	"	18.6	5.53	9.8	13.0	2.99
P	unignited	5.7	6.60	16.1	30.0	10.47
Q	"	7.1	5.80	13.6	30.0	10.70
R	"	7.6	6.20	13.2	25.0	10.69
S*	"	9.4	6.63	10.3	2.0	8.20

\* Imported sample

その他の水可溶性無機塩ならびに鉍化剤を使用したものにあっては、残留する鉍化剤の酸化物などが考えられる。また未焼成品は水可溶性ケイ酸塩、その他の無機塩および水可溶性有機物などが考えられる。Table 1 より焼成品、半焼成品の場合はかなりのバラツキがみられるが、これは産地により成分組成が幾分異なる上、同一産地であってもその組成はかならずしも均一ではないのに加えて加熱条件、鉍化剤の添加量なども影響するものと思われる。従って焼成時の条件を適正にすることにより水可溶物のある程度低下させることは可能と思われる。

なお操作法については、現行法による場合、ときに突沸を伴うことがあるので、慎重に行なわなければならない。この点については操作し易い工夫をする必要がある。

**液性:** 規定は pH 7~9 であるが、この規定に適合するものは焼成品にあっては 11 試料中 7 試料であり、半焼成品、未焼成品それぞれ 4 試料はいずれも適合しなかった。不適合の 12 試料中 pH が 9 を越えたものは 1 試料で、他はいずれも 7 以下であった。pH 9 を越えた試料は鉍化剤の溶出によるものと思われる。これに反し pH 7 以下のものは可溶性ケイ酸塩などの溶出によるものと考えられる。以上の結果より現行の規

定は下限値に検討の余地があるように思われる。

### (2) 塩酸可溶物

現行規定は 4 mg 以下であるが、実験結果によれば焼成品は 11 試料中 5 試料、半焼成品は 4 試料中 3 試料、未焼成品にあっては 4 試料全部が規定量を越えた。塩酸可溶物としてはアルミニウム塩、カルシウム塩、鉄塩および一部のケイ酸塩と考えられているが、これらの混入は本品が天然物を原料とする以上ほとんど不可避のものであり、本規定は再検討する必要があるように思われる。焼成品のなかで高い値を示した試料は水可溶物も多く、また pH 値も高いものが多いので、これらのなかには鉍化剤の影響もあると考えられ、水可溶物の場合と同様に焼成時の条件を適正にすることによりある程度は減少させることができよう。

### (3) ヒ素

現行法により試験を行なう場合、使用する器具については何ら規定されていないが、試料に希塩酸を加えて加熱する場合にガラス器具を用いると、ガラス器具よりヒ素の溶出が考えられたので、硬質試験管(径 1.5 cm)および三角フラスコ(50 ml)を使用し、試料を加えないで規定の操作に準じて空試験を行なったところ、いずれも 0.3~0.5  $\mu\text{g}$  が検出された。そこでガラス器具の代りに石英製ルツボを使用したところ、

ヒ素は検出されなかったので、本実験は石英製ルツボを使用して行なった。

実験に供した試料のうちで現行規定 ( $\text{As}_2\text{O}_3$  として 2 ppm 以下) に適合したものは焼成品 11 試料中 8 試料で、半焼成品 4 試料、未焼成品 4 試料はいずれも規定量を超過し、とくに国産の未焼成品はすべて規定量の 10 倍以上を検出した。この結果より、ヒ素は焼成中にかなりの量が揮散するものと思われる。一般にヒ素含量は多かったが、食品用にはできる限りヒ素含量の少ないものを使用すべきであり、この点とくに未焼成品については検討の余地がある。

#### (4) 強熱減量

この減量に相当するものはおもにケイソウ土中の構成水分であるとされている。現行規格では 0.5% 以下とされているが、実験結果についてみると、19 試料のうちで本規格に適合するものは焼成品中の 6 試料のみであった。とくに国産の未焼成品はいずれも 10% 以上で規定には遙かに及ばなかったが、これは構成水分が比較的低温度における加熱では失われないためと考えられるので、この点本規格については再検討の余地がある。

#### む す び

第二版食品添加物公定書に記載されているケイソウ土の規格について 19 試料を用いて、(1) 水可溶物および液性、(2) 塩酸可溶物、(3) ヒ素、(4) 強熱減量の各項目について検討した。水可溶物はとくに焼成品中に高い値を示すものがみられたが、これは焼成時の条件を適正に保つことにより適合率を向上させることができるように思われる。液性は焼成品は大部分が pH 7.0 以上であったが、焼成品の一部と半焼成品および未焼成品の全部が pH 7.0 以下であった。これは可溶性ケイ酸塩によるものと思われ、現行規定のうち下限値については再検討の余地があるように思われる。塩酸可溶物については規格に適合するものは半数以下であったが、種々の無機塩などの溶出によるために現行の規定量を越えたものと思われ、本規定も再検討すべきものと思われる。ヒ素も規定量を越えるものが多かったが、食品用のケイソウ土としては、できる限りヒ素含量を少なくするように努力すべきである。強熱減量は焼成品の一部を除いてはいずれも規定量を越えたが、この減量はケイソウ土の構成水分によるもので、この規格値についても検討を要するものと思われる。

### 国立衛生試験所標準品 (色素標準品) オレンジ I 標準品およびボンソー R 標準品について

井上 哲 男・神蔵美枝子・村上 信 江

*Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences,  
"Orange I Standard" and "Ponceau R Standard"*

Tetsuo INOUE, Mieko KAMIKURA and Nobue MURAKAMI

Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences, "Orange I Standard (C.I. 14600)" and "Ponceau R Standard (C.I. 16150)" were prepared. Purities of these Dye Standards were determined by titanium trichloride method.

The contents of pure dye were as follows: Orange I Standard....96.5 per cent, Ponceau R Standard....96 per cent.

Infrared and visible absorption spectra were shown in Figs. 1~4.

(Received May 31, 1967)

医薬品および化粧品用色素<sup>1)</sup>として用いられるオレンジ I, ボンソー R の確認試験または定量に用いられる標準品としてオレンジ I 標準品およびボンソー R 標準品を製造したので、それらの試験成績を報告する。

#### 実験装置

日立分光光度計 EPU-2A 型, 日立自記分光光度計

EPS-2 型, 日本分光赤外分光器 DS 301 型, Beckman pH Meter (Model 76).

オレンジ I 標準品 (C.I. 14600<sup>2)</sup>)

性状 暗赤かっ色粉末。

確認試験: 食品添加物公定書<sup>3)</sup>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 476 m $\mu$

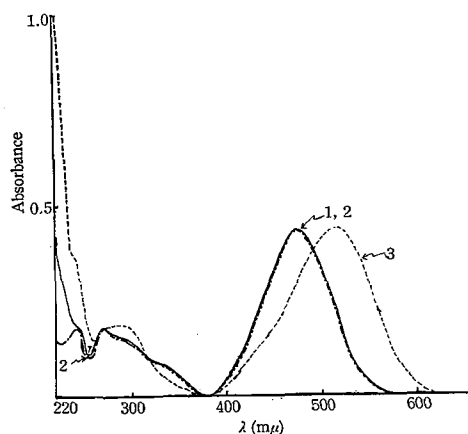


Fig. 1. Absorption spectra of Orange I Standard

Curve 1: 0.02 N AcONH<sub>4</sub>,  
2: 0.1 N HCl,  
3: 0.1 N NaOH, conc. 5 mg/l

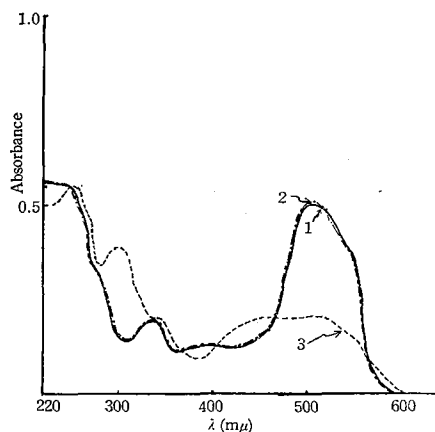


Fig. 3. Absorption spectra of Ponceau R Standard

Curve 1: 0.02 N AcONH<sub>4</sub>,  
2: 0.1 N HCl,  
3: 0.1 N NaOH, conc. 10 mg/l

(0.02 N 酢酸アンモニウム溶液).

吸収スペクトル Fig. 1.

赤外吸収スペクトル Fig. 2 (KBr 法).

純度試験: (1) 溶状 澄明 (0.1% 水溶液).

(2) 水不溶物 0.04%.

(3) 塩化物 0.17%.

(4) 硫酸塩 0.01%.

(5) ヒ素 0.2 ppm (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として).

(6) 重金属 10 ppm (Pb として).

(7) 他の色素 1% 水溶液 0.05 ml について食品添加物公定書<sup>3)</sup>に規定する方法でオレンジ I 以外のスポットを認めない.

(8) α-ナフトール<sup>4)</sup> 検出しない.

乾燥減量: 3.82% (1 g, 135°, 6 時間).

含量: 96.5% (1 g, 硫酸デシケーター 15 mmHg, 24 時間乾燥後三塩化チタン法).

ボンソー R 標準品 (C. I. 16150<sup>2)</sup>)

性状: 暗赤色粉末.

確認試験: 食品添加物公定書<sup>3)</sup>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 506 mμ

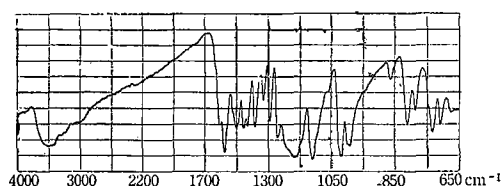


Fig. 2. Infrared spectrum of Orange I Standard

(0.02 N 酢酸アンモニウム溶液).

吸収スペクトル Fig. 3.

赤外吸収スペクトル Fig. 4 (KBr 法).

純度試験: (1) 溶状 澄明 (0.1% 水溶液).

(2) 水不溶物 0.02%.

(3) 塩化物 0.15%.

(4) 硫酸塩 0.03%.

(5) ヒ素 0.2 ppm (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として).

(6) 重金属 10 ppm (Pb として).

(7) 他の色素 1% 水溶液 0.05 ml について食品添加物公定書<sup>3)</sup>に規定する方法でボンソー R 以外のスポットを認めない.

(8) キシリジン<sup>4)</sup> "Methods of Analysis A.O. A.C." (9th Ed.) に規定する方法によるとき 0.01%.

乾燥減量: 3.48% (1 g, 135°, 6 時間).

含量: 96% (1.4 g, 硫酸デシケーター 15 mmHg, 24 時間乾燥後三塩化チタン法).

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

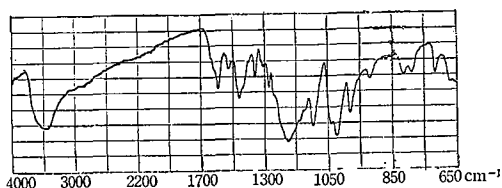


Fig. 4. Infrared spectrum of Ponceau R Standard

## 文 献

- 1) 厚生省令第 30 号, 医薬品等に使用することがで  
きるタール色素を定める省令, 昭和 41 年 8 月 31  
日, 官報号外第 109 号.
- 2) "Colour Index", 2nd Ed., Vol. 3 (1956), Society  
of Dyers and Colourists, American Association

of Textile Chemists and Colorists.

- 3) 食品添加物公定書, p. 85, 94 (1960).
- 4) "Methods of Analysis, A.O.A.C." 9th Ed., 35,  
Coloring Matters, p. 592, 594 (1960), Associa-  
tion of Official Agricultural Chemists, Wash-  
ington, D. C.

国立衛生試験所標準品 (色素標準品) アゾルビンエキストラ標準品,  
インジゴ標準品およびレーキレッド DBA 標準品について

井上 哲 男・神蔵美枝子・村上 信 江

*Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences,  
"Azo Rubine Extra Standard", "Indigo Standard"  
and "Lake Red DBA Standard"*

Tetsuo INOUE, Mieko KAMIKURA and Nobue MURAKAMI

Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences, "Azo Rubine Extra Standard (C. I. 14720)", "Indigo Standard (C. I. 73000)" and "Lake Red DBA Standard (C. I. 15500 Barium salt)" were prepared.

Purities of these Dye Standards were determined by titanium trichloride method. The contents of pure dye were as follows: Azo Rubine Extra Standard....95.5 per cent, Indigo Standard....96 per cent, Lake Red DBA Standard....97.5 per cent.

Infrared and visible absorption spectra were shown in Figs. 1~6.

(Received May 31, 1967)

医薬品および化粧品用色素として用いられるアゾルビンエキストラ, インジゴ, レーキレッド DBA の確認試験または定量に用いられる標準品としてアゾルビンエキストラ標準品, インジゴ標準品およびレーキレッド DBA 標準品を製造したので, それらの試験成績を報告する.

#### 実験装置

日立分光光度計 EPU-2A 型, 日立自記分光光度計 EPS-3T 型, 日本分光赤外分光器 DS 301 型.

アゾルビンエキストラ標準品 (C. I. 14720<sup>1)</sup>)

性状: 帯赤かつ色粉末.

確認試験: (1) 本品の 0.1% 水溶液は帯紫赤色を呈する.

(2) 本品の 0.1% 水溶液 5 ml に塩酸 1 ml を加えると液の色はわずかに暗色となり, また 10% 水酸化ナトリウム溶液を加えると赤色となる.

(3) 本品の濃硫酸溶液は紫色を呈し, この液 2~3 滴を水 5 ml に加えると帯紫赤色を呈する.

(4) 本品の極大吸収波長は 516 mμ である (0.02 N

酢酸アンモニウム溶液).

吸収スペクトル Fig. 1.

赤外吸収スペクトル Fig. 2 (KBr 法).

純度試験: (1) 溶状 澄明 (0.1% 水溶液).

(2) 水不溶物 0.00%.

(3) 塩化ナトリウム 0.15%.

(4) 硫酸ナトリウム 0.05%.

(5) ヒ 素 0.0 ppm (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として).

(6) 重 金 属 15 ppm (Pb として).

(7) 他の色素 0.5% 水溶液 0.05 ml について *n*-ブタノール・無水エタノール・1% アンモニア溶液 (6+2+3) によりろ紙クロマトグラフィーを行なうときアゾルビンエキストラ以外のスポットを認めない.

乾燥減量: 2.58% (1 g, 135°, 6 時間).

含量: 95.5% (0.25 g, 硫酸デシケーター 15 mmHg, 24 時間乾燥後三塩化チタン法).

インジゴ標準品 (C. I. 73000<sup>1)</sup>)

性状: 暗紫青色粉末.

確認試験: (1) 本品の 0.1% N, N-ジメチルホルム

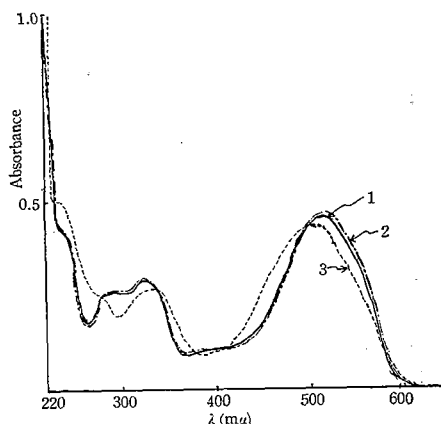


Fig. 1. Absorption Spectra of Azo Rubine Extra Standard

Curve 1: 0.02 N  $\text{AcONH}_4$

2: 0.1 N  $\text{HCl}$

3: 0.1 N  $\text{NaOH}$ , conc. 10 mg/l

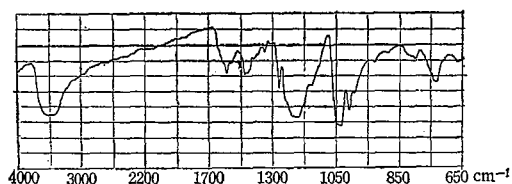


Fig. 2. Infrared Spectrum of Azo Rubine Extra Standard

アミド溶液は紫青色を呈する。

(2) 本品の濃硫酸溶液は黄緑色を呈し、この液 2~3 滴を水 5 ml に加えたと暗青色の沈殿を生ずる。

(3) 本品の  $\text{N,N}$ -ジメチルホルムアミド溶液の極大吸収波長は 610  $\text{m}\mu$  である。

吸収スペクトル Fig. 3.

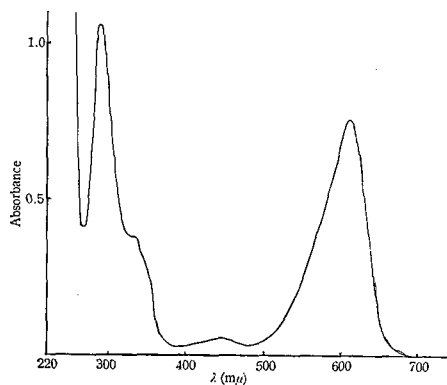


Fig. 3. Absorption Spectrum of Indigo Standard (10 mg/l  $\text{N,N}$ -Dimethylformamide)

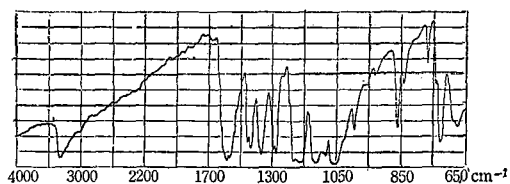


Fig. 4. Infrared Spectrum of Indigo Standard

赤外吸収スペクトル Fig. 4 (KBr 法).

純度試験: (1) 溶状 澄明 (0.1%  $\text{N,N}$ -ジメチルホルムアミド溶液).

(2)  $\text{N,N}$ -ジメチルホルムアミド不溶物 本品 1 g をとり、 $\text{N,N}$ -ジメチルホルムアミド 500 ml を加え、水浴上に加熱したのち、食品添加物公定書<sup>2)</sup> 中水不溶物の項に従って同様に操作するとき 0.23%.

(3) エーテルエキス<sup>3)</sup> 0.10%.

(4) ヒ素 1.0 ppm ( $\text{As}_2\text{O}_3$  として).

(5) 重金属 15 ppm ( $\text{Pb}$  として).

硫酸性灰分: 0.63%.

乾燥減量: 0.50% (1 g, 135°, 6 時間).

含量: 96% (0.26 g, 硫酸デシケーター 15 mmHg, 24 時間乾燥後三塩化チタン法).

レーキレッド DBA 標準品 (C.I. 15500<sup>4)</sup> Barium Salt).

性状: とう色粉末.

確認試験: (1) 本品の酸性希エタノール溶液 (4% 塩酸に同容量の無水エタノールを加える) は黄赤色を呈する。

(2) 本品の濃硫酸溶液は 帯青赤色を呈し、この液 2~3 滴を水 5 ml に加えたと、とう色の沈殿を生ずる。

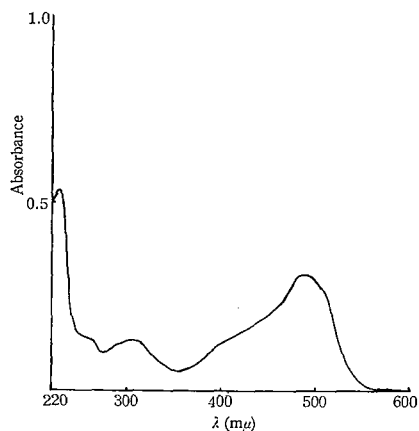


Fig. 5. Absorption Spectrum of Lake Red DBA Standard (4%  $\text{HCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:1))

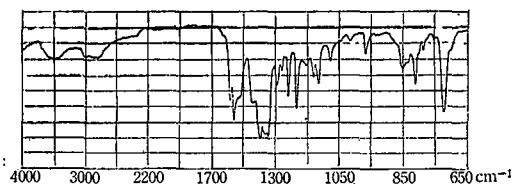


Fig. 6. Infrared Spectrum of Lake Red DBA Standard

(3) 本品の飽和酸性希エタノール溶液の極大吸収波長は 484 mμ である。

吸収スペクトル Fig. 5.

赤外吸収スペクトル Fig. 6 (KBr 法).

純度試験: (1) 溶状 澄明 (0.1% 水溶液).

(2) 塩化ナトリウム 0.01%.

(3) 硫酸ナトリウム 0.00%.

(4) ヒ素 0.1 ppm ( $As_2O_3$  として).

(5) 重金属銅 (Cu) 80 ppm.

(6) 他の色素 本品の飽和酸性希エタノール溶液 0.1 ml についてメタノール・水 (1+1), メタノール・水・強アンモニア水 (20+20+1) およびエチレングリコールモノメチルエーテル・水・強アンモニア水 (10+30+1) によりろ紙クロマトグラフィーを行なうときレーキレッド DBA 以外のスポットを認めない。

(7) ベタナフトール "Method of Analysis A.O.A.C." (9th Ed.)<sup>3)</sup> に規定する方法によるとき検

出しない。

乾燥減量: 0.66% (1g, 135°, 6 時間).

含量: 97.5% (0.18g, 硫酸デシケーター 15 mmHg, 24 時間乾燥後三塩化チタン法).

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

(なお, 上記の医薬品および化粧品用色素のうちアゾルビンエキストラおよびレーキレッド DBA は薬事法の改正 (昭和 41 年 8 月 31 日)<sup>4)</sup> により, その指定が取り消された)。

## 文 献

- 1) "Colour Index", 2nd Ed., Vol. 3 (1956), Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colorists.
- 2) 食品添加物公定書, 第 2 版 (1966).
- 3) "Methods of Analysis A.O.A.C." 9th Ed., 35, Coloring Matters (1960), Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D. C.
- 4) 厚生省令第 30 号, 医薬品等に使用することができるタール色素を定める省令, 昭和 41 年 8 月 31 日, 官報号外第 109 号.

## 国立衛生試験所標準品 (色素標準品) エリスロシン標準品 およびローズベンガル標準品について

井上 哲 男・神蔵美枝子・村上 信 江

*Dye Standards of National Institute of Hygienic Sciences,  
"Erythrosine Standard" and "Rose Bengale Standard"*

Tetsuo INOUE, Mieko KAMIKURA and Nobue MURAKAMI

Dye Standards of National Institute of Hygienic Science, "Erythrosine Standard (C.I. 45430)" and "Rose Bengale Standard (C.I. 45440)" were prepared.

Purities of these Dye Standards were determined by gravimetric method. The contents of pure dye were as follows: Erythrosine Standard ...95 per cent, Rose Bengale Standard....95 per cent.

Infrared and visible absorption spectra were shown in Figs. 1~4.

(Received May 31, 1967)

食用, 医薬品および化粧品用色素として用いられるエリスロシン, ローズベンガルの確認試験または定量に用いられる標準品としてエリスロシン標準品および

ローズベンガル標準品を製造したので, それらの試験成績を報告する。

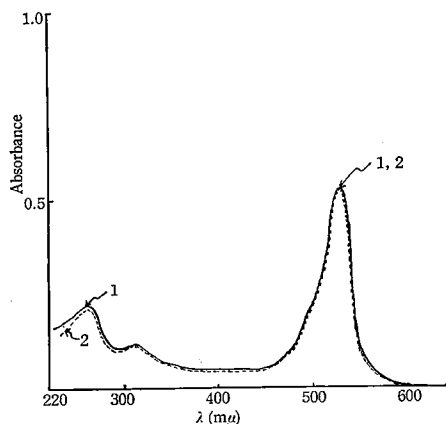


Fig. 1. Absorption Spectra of Erythrosine Standard

Curve 1: 0.02 N AcONH<sub>4</sub>  
2: 0.1 N NaOH, conc. 5 mg/l

#### 実験装置

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

#### エリスロシン標準品 (C. I. 45430<sup>1)</sup>)

性状 赤かっ色粉末.

確認試験: 食品添加物公定書<sup>2)</sup>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 526 mμ (0.02 N 酢酸アンモニウム溶液).

吸収スペクトル Fig. 1.

赤外吸収スペクトル Fig. 2 (KBr 法).

純度試験 (1) 溶状 澄明 (0.1% 水溶液).

(2) 水不溶物 0.02% (1% 水溶液).

(3) 液性 pH 6.8.

(4) 塩化物 0.23%.

(5) 硫酸塩 0.05%.

(6) ヒ素 0.2 ppm (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>2)</sup>に規定する方法でエリスロシン以外のスポットを認めない.

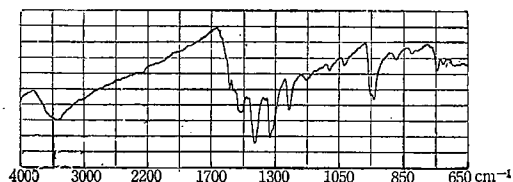


Fig. 2. Infrared Spectrum of Erythrosine Standard

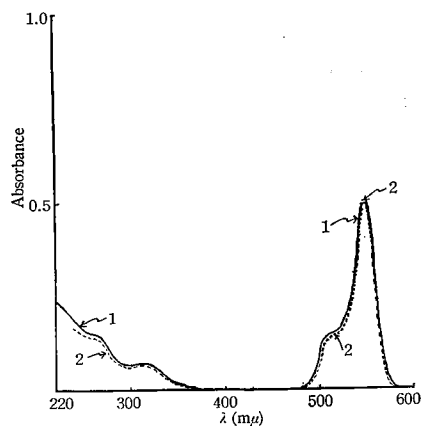


Fig. 3. Absorption Spectra of Rose Bengale Standard

Curve 1: 0.02 N AcONH<sub>4</sub>  
2: 0.1 N NaOH, conc. 5 mg/l

有機性結合ヨウ素<sup>3)</sup>: 55.45%.

乾燥減量: 2.98% (1 g, 135°, 6 時間).

含量: 95% (1 g, 硫酸デシケーター 15 mmHg, 24 時間乾燥後重量法).

#### ローズベンガル標準品 (C. I. 45440<sup>1)</sup>)

性状: 赤かっ色粉末.

確認試験: 食品添加物公定書<sup>2)</sup>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 548 mμ (0.02 N 酢酸アンモニウム溶液)

吸収スペクトル Fig. 3.

赤外吸収スペクトル Fig. 4 (KBr 法).

純度試験 (1) 溶状 澄明 (0.1% 水溶液).

(2) 水不溶物 0.02%.

(3) 液性 pH 7.5 (1% 水溶液).

(4) 塩化物 0.06%.

(5) 硫酸塩 0.12%.

(6) ヒ素 0.4 ppm (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>2)</sup>に規定する方法でローズベンガル以外のスポットを認めない.

有機性結合ヨウ素<sup>3)</sup>: 48.11%.

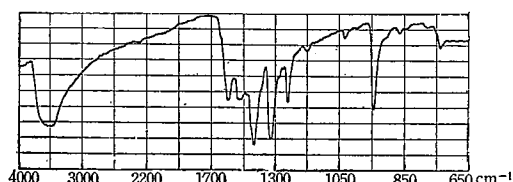


Fig. 4. Infrared Spectrum of Rose Bengale Standard

有機性結合塩素<sup>3)</sup>: 13.39%.

乾燥減量: 3.04% (1 g, 135°, 6 時間).

含量: 95% (1 g, 硫酸デシケーター 15 mmHg, 24 時間乾燥後重量法).

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

## 文 献

- 1) "Colour Index", 2nd Ed., Vol. 3 (1956), Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colorists.
- 2) 食品添加物公定書, 第 2 版 p. 189, 199 (1966).
- 3) "Methods of Analysis, A.O.A.C." 9th Ed., 35, Coloring Matters p. 600 ~ 601 (1960), Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D. C.

## コールドパーマにおける毛髪の前処理の影響について

南 城 実・狩野 静雄・小林 紀子\*

### *Treatment with Cold Permanent Wave Solution after the Pretreatment of Hair*

Minoru NANJO, Shizuo KANO and Noriko KOBAYASHI

Harming actions to hair with cold wave solution are influenced by methods of pretreatment. After pretreatments, drying the hair, soaking in water, oil, alkali solution or hair lacquer, and removing oily substances, the hair was treated with cold wave solution. The tensile strength of the treated hair by some ways were compared with untreated hair. At the same time, effects of intermediate rinse with citric acid solution were checked. Tensile strength of hair pretreated with alkali solution, hair lacquer and dried was eminently decreased.

To avoid such damage of hair with cold wave solution, the hair is necessary to hold a proper quantity of moisture and oily substances. It is also favorable to rinse intermediately with citric acid solution.

(Received May 31, 1967)

コールドパーマ液による毛髪に対する影響は, 前報<sup>2-4)</sup>においても種々検討を行なったように, ヘアブリーチ, ヘアダイなどその他の処理を併用することによって傷害は増大する。すなわち, コールドパーマ液で処理することによって, 処理前の潜在的な傷害がさらに再現される傾向が推察される。これらの処理前の毛髪の状態の変化がコールドパーマ液の処理によって傷害におよぼす影響について検討した。

成人女性の未処理毛髪を用い日常生活における環境を推測して, 水浸, 脱脂, 油浸, 乾燥, アルカリ処理などの前処理をしたのち, さらにコールドパーマ液で処理し, その前後の毛髪の強度変化を比較する実験を行なった。また, これと同時にコールドパーマによる毛髪の傷害防止上しばしば行なわれるクエン酸などの有機酸水溶液による中間リンス処理の効果についても実験を行なった (表 1, 表 2)。

### 1. 毛髪の前処理条件

水浸毛髪: 室温で水中に 24 時間以上放置した。脱脂毛髪: アルコールおよびエーテルで各 1 時間脱脂した。油浸毛髪: オリーブ油中に 24 時間以上放置した。乾燥毛髪: シリカゲルデシケーター中に 24 時間以上放置した。アンモニアアルカリ処理毛髪: アンモニア水および塩化アンモニウムを用いてアルカリ度 7.00 ml (コールドパーマ用剤基準試験法による), pH 9.50 に調製した溶液に 20 分間浸し, 流水で 20 分間水洗したのち風乾した。苛性アルカリ処理毛髪: 水酸化ナトリウムと磷酸ナトリウムを用いてアルカリ度 6.99 ml, pH 9.50 に調製した溶液に 20 分間浸し, 流水で 20 分間水洗したのち風乾した。ヘアラッカー処理毛髪: 市販のエアゾール式ヘアラッカーを噴霧したのち 10 日間室温に放置した。

### 2. コールドパーマ液処理

市販コールドパーマ液 (pH 9.20, アルカリ度 4.78 ml, チオグリコール酸 5.21%) で 30° で 20 分間処

\* 日本化粧品工業連合会



表 1. 毛髪の前処理による強度変化

前処理の種類	伸び始め強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	破断強さ		伸び始め破断 の強さ比
		(kg/mm <sup>2</sup> )	低下率(%)	
未処理毛髪	8.84	19.63		45.03
水浸毛髪	6.77	17.68	- 9.93	38.30
脱脂毛髪	8.46	19.54	- 0.45	43.31
油浸毛髪	8.68	19.60	- 0.13	44.30
乾燥毛髪	12.11	24.62	+25.42	49.19
アンモニアアルカリ処理毛髪	9.55	20.15	+ 2.65	47.39
苛性アルカリ処理毛髪	9.84	20.60	+ 4.94	47.77
ヘアラッカー処理毛髪	8.67	18.83	- 4.08	46.04

表 2. コールドパーマの前処理影響による毛髪の強度変化

前処理の種類	伸び始め強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	破断強さ		伸び始め破断 の強さ比	ウェーブ率 (%)
		(kg/mm <sup>2</sup> )	低下率(%)		
未処理毛髪	7.52	15.40	-21.34	48.83	91.40
水浸毛髪	7.25	15.25	-22.31	47.54	90.32
脱脂毛髪	6.95	15.04	-23.38	46.21	91.13
油浸毛髪	7.81	16.74	-14.72	46.65	90.32
乾燥毛髪	6.82	14.52	-26.03	46.97	91.13
アンモニアアルカリ処理毛髪	6.87	14.69	-25.17	46.77	91.94
苛性アルカリ処理毛髪	6.97	14.99	-23.64	46.50	91.13
ヘアラッカー処理毛髪	6.71	14.72	-25.01	45.58	89.52
第1剤後 クエン酸処理	8.04	17.09	-12.94	47.05	91.94
第2剤後 クエン酸処理	7.67	16.95	-13.65	45.25	92.74

理し, 5 分間水洗したのち 30° で 30 分間第2剤 (KBrO<sub>3</sub> 5g/水 150 ml) 処理し, 流水で 20 分間水洗後風乾した。

### 3. 毛髪強度の測定

前報<sup>4)</sup>の測定法にしたがって行なった。

### 4. ウェーブ率の測定

前報<sup>1)</sup>のウェーブ効果測定器具を用いて, 2. の処理を行ない, ウェーブ % を求めた。

### 5. クエン酸溶液による処理

**第1剤後クエン酸処理:** 2. の第1剤処理後, 水洗を1分間で中止して, 0.2% クエン酸水溶液に室温で20分漬けてから水洗し, 以下第2剤処理を同じように行なった。

**第2剤後クエン酸処理:** 2. の第2剤処理後, 水洗を1分間で中止して, 0.2% クエン酸水溶液に室温で20分漬けてから以下同じように水洗し, 風乾した。

## 考 察

毛髪のコールドパーマによる傷害は, その前処理の

条件による影響が大きい。乾燥毛髪, アルカリ処理毛髪では, コールドパーマ液処理を行なうことによって毛髪の引張強さが極度に低下し, これにくらべて油浸毛髪では低下が少ない。また, ウェーブ率では一般に油浸毛髪がコールドパーマがかかりにくいと考えられがちだが, 本実験では他の諸条件とくらべて特に明らかな差異は認められない。したがってコールドパーマ液処理による毛髪の傷害防止上適度な湿潤と油分をおびていることが好ましく, またクエン酸水溶液によるリンス処理も有効であることが認められた。

## 文 献

- 1) 市川重春, 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).
- 3) 南城 実, 狩野静雄: 衛生試報, 83, 79 (1965).
- 4) 南城 実, 狩野静雄, 小林紀子: 衛生試報, 84, 85 (1966).

## わが国 11 都市の街路大気の鉛汚染について

山手 昇・松村年郎・外村正治

*Lead Contamination of Air on Street in Eleven Major Cities in Japan*

Noboru YAMATE, Tosirō MATSUMURA and Masaharu TONOMURA

Lead concentrations in atmosphere on crossings and road sides in eleven major cities were determined. The lead compounds were collected with glass fibre filter (Gelman type A) and analyses were carried out by polarography. The lead concentrations in daytime were between 0.78 and 11.17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . The lead concentration at the route 20 in Tokyo was highest (11.17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), whereas at Sasashima in Nagoya and at Yayoikan in Yokkaichi, the values were lowest (0.78  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

The lead concentrations in atmosphere on crossings and road sides were influenced by traffic density, traffic stagnation, road condition, meteorological and geographical conditions.

(Received May 31, 1967)

自動車用ガソリンにアンチノッキング剤として添加してある四エチル鉛は運転中に無機鉛の形で大気中に放出されるので、交通量の多い都市の住民は鉛汚染に絶えずさらされている。大気中鉛量に関しては2,3の報告<sup>1,2,3)</sup>があるが、測定条件などが異なるため厳密な比較は困難である。われわれは1966年の7~10月にわたり東京都を含む11の都市の交差点および沿道において同一の測定法により鉛汚染の実態調査を実施したので報告する。

## 測定方法

鉛の測定は12の交差点、2カ所の幹線沿道と路地の計16地点の路上において日中に実施した。東京都の大原町交差点、甲州街道および2カ所の路地では1日1回の割合で8時間あるいは12時間の連続捕集を6日間、大阪、鹿児島および東京都の霞ヶ関は1回1時間の捕集を1日3回、その他の地点は1回1時間の捕集を1日5回行なった。

鉛の捕集はガラスセインフィルター（ゲルマン社タイプA—粒径 $0.2\mu$ 以上の粉じんの捕集率98%）を用い、8時間と12時間の長時間用には $20\times 25\text{ cm}$ のフィルターに毎分 $1\text{ m}^3$ の通気速度で、1時間用には径5 cmのフィルターに毎分25 lの通気速度で捕集した。

鉛を捕集したフィルターはその必要量をきりとり、0.1 N 硝酸を加え鉛を溶出させ矩型波ポーログラフ（柳本 pA 202 型）で分析した。鉛濃度は大気1立方メートル中の鉛量  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  で表示した。

交通量は30分毎に5分間交差点に入った四輪車以上の車を数え平均した。ただし、東京の霞ヶ関、大原町および甲州街道の交通量は自動記録計で行ない他の

地点に準じて5分間の平均交通量に換算した。

風速は交通量同様に30分毎に路上で測り、平均した。ただし、東京の大原町、甲州街道および路地の風速は大原町交差点隣の地上18 mの自記記録計によった。

## 測定結果および考察

測定結果は表1に総括してしめた。交差点および沿道の日中の鉛濃度は $0.78\sim 11.17\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、最高は東京都甲州街道の平均 $7.33(4.39\sim 11.17)\mu\text{g}/\text{m}^3$ で他の地点よりいちじるしく高い。つぎは東京都の霞ヶ関（厚生省前）の $3.60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、以下順に平均値( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を並べると東京都祝田橋3.02、東京都大原町交差点2.81（6日間の平均値）、新潟2.72、鹿児島2.11、金沢2.02、福岡1.68、大阪1.40、京都1.35、仙台1.24、青森0.79、四日市および名古屋は0.78で最も低い。交通量（5分間の平均走行台数）についてみると最高は東京祝田橋の900台、最低は青森の95台、鉛濃度が最高の甲州街道は351台、最低の名古屋は520台、四日市は245台であって、交通量と鉛濃度の一定の関係を測定地点間において見出すことは困難である。この関係を定量的に把握するには①測定の地点数および期間 ②交通量の車種別（ガソリン、ディーゼル、プロパンエンジン）および排気量 ③測定地点の周辺の地型、交通のながれ、気象条件など総合的な検討が必要であろう。

交通量による大気中鉛濃度の度合（鉛濃度/交通量）を各地点間で比較すると最高は東京の甲州街道、つぎは東京霞ヶ関、以下鹿児島、金沢、青森、新潟、東京大原町、仙台、福岡、東京祝田橋、四日市、京都、大阪、名古屋の順となる。この結果、交通量の割合によ

表 1. 大気中鉛濃度測定成績 (1966 年 7~10 月)

地 点	月 日 時 刻	鉛 濃 度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			交通量 台/5分	鉛濃度 交通量 $\times 10^3$	風 速 m/sec
		min.	max.	av.			
仙台市東二番町交差点	7 月 25 日 8~17	0.53	1.83	1.24	250	5.0	0.7
青森沖館篠田交差点	7 月 28 日 8~18	0.61	0.94	0.79	95	8.3	1.2
新潟市東港線十字路	8 月 1 日 8~19	1.99	3.28	2.72	350	7.8	1.5
金沢市片町交差点	8 月 4 日 8~18	1.43	2.97	2.02	235	8.6	0.6
福岡市天神町交差点	8 月 10 日 8~18	1.08	2.16	1.68	350	4.7	1.4
鹿児島市平之町交差点	8 月 13 日 8~16	1.93	2.40	2.11	220	9.6	1.9
大阪梅田新道交差点	8 月 19 日 8~14	1.15	1.72	1.40	655	2.1	1.3
京都四条烏丸交差点	8 月 22 日 8~18	0.53	2.90	1.35	405	3.1	1.0
四日市弥生館前交差点	8 月 24 日 8~18	0.43	1.17	0.78	245	3.2	1.7
名古屋市笹島交差点	8 月 25 日 8~18	0.43	1.53	0.78	520	1.5	0.9
東京都祝田橋交差点	7 月 22 日 8~18	1.75	6.56	3.02	900	3.4	1.0
東京都霞ヶ関厚生省前	7 月 14 日 12~15	1.85	5.08	3.60	250	14.4	1.0
東京都大原町交差点 (甲州街道と環状7号 線の交差点)	10 月 4 日 12~20			1.98	576	3.4	4.2
	" 5 日 8~20			4.06	545	7.5	3.7
	" 6 日 8~20			1.73	543	3.2	3.5
	" 7 日 8~20			2.61	545	4.8	3.5
	" 8 日 8~20			2.58	520	5.0	2.2
	" 9 日 8~12			3.88	498	7.8	2.0
	av.			2.81	537	5.2	3.2
東京都甲州街道 (大原町交差点より 77 m 地点)	10 月 4 日 12~20			4.39	366	12.0	4.2
	" 5 日 8~20			5.80	360	16.0	3.7
	" 6 日 8~20			7.37	360	20.0	3.5
	" 7 日 8~20			6.20	358	17.8	3.5
	" 8 日 8~20			11.17	341	32.7	2.2
	" 9 日 8~12			9.03	325	27.8	2.0
	av.			7.33	351	20.8	3.2
東京都甲州街道より 24 m 入った路地	10 月 4 日 12~20			1.28	(-)*		4.2
	" 5 日 8~20			2.06	"		3.7
	" 6 日 8~20			2.25	"		3.5
	" 7 日 8~20			2.81	"		3.5
	" 8 日 8~20			1.81	"		2.2
	" 9 日 8~16			3.33	"		2.0
	av.			2.26	"		3.2
東京都甲州街道より 50 m 入った路地	10 月 4 日 12~20			1.25	(-)*		4.2
	" 5 日 8~20			1.14	"		3.7
	" 6 日 8~20			1.00	"		3.5
	" 7 日 8~20			1.43	"		3.5
	" 8 日 8~20			1.47	"		2.2
	" 9 日 8~16			1.73	"		2.0
	av.			1.34	"		3.2

\* 交通量なし

る鉛汚染は東京都の祝田橋、京都、大阪、名古屋などの大都市の交差点は低く、逆に鹿児島、青森、新潟などの中都市の交差点は高い。東京甲州街道の鉛濃度が高いのは、この地点は大原町交差点に近く信号待ちや交通渋滞の影響によるものと考えられる。

幹線道路付近の鉛濃度の分布は甲州街道  $7.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $4.39 \sim 11.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、街道から 24 m 離れた地点  $2.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $1.28 \sim 3.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、50 m 離れた地点  $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $1.06 \sim 1.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) であった。この結果、道路から離れた濃度は 25 m で道路の約 3 分の 1、50 m で約 5 分の 1 に減少することがみとめられた。

### 要 約

自動車排気ガスによる大気汚染調査の一環として全国 11 の主要都市の交差点および沿道の日中における鉛汚染の調査を実施した。鉛濃度の平均値は  $0.78 \sim 11.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  で、最高は東京都の大原町交差点に近い甲州街道の 7 日間平均  $7.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (日平均  $4.39 \sim 11.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、最低は名古屋笹島および四日市弥生館

前交差点で共に  $0.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。街路大気中の鉛濃度は交通量のほかに道路事情、交通渋滞度、周辺の地形、気流のながれなどと密接な関係がある。

今後は先に試作<sup>4)</sup>した大気中鉛自動測定計を早急に活用して、さらに適確な鉛汚染の実態把握につとめたい。

最後に本調査に際しては明治大学理科連の自動車技術研究部の学生諸君の絶大な協力をうけた。ここに謝意を表する。

### 文 献

- 1) 市川重春, 山手 昇: 衛生試験, **77**, 19 (1959).
- 2) 堀内一弥他: 日本公衆衛生学雑誌, **3** (11) 141 (昭 31).
- 3) Hirschler, D.A. et al.: *Ind. Eng. Chem.*, **49** 1135 (1957).
- 4) 外村正治, 山手 昇, 松村年郎: 大気汚染防止に関する総合研究報告書, 75 (昭和 42 年 3 月) 科学技術庁研究調査局。

# 皇居外苑内濠の水質について

小 幡 利 勝・松 井 啓 子

*On the Quality of the Water of the Inner Moat of the Imperial Palace*

Toshikatsu OBATA and Sachiko MATSUI

As the results of water analyses are shown in Table 1, 1. The pH value of the water was alkalinized by growthing of Algae. 2. As the temperature of the water rises, the decomposition of mud was facilitated and the reducing substances increased. 3. The amounts of evaporated residue, ammonia nitrogen, chlorine in the water were remained almost unchanged. 4. The water pollution by sewage was a little.

(Received May 31, 1967)

1. 皇居を囲ぎようする内濠は江戸城築城の際に掘られたものであるが、この濠は確固たる水源をもたず、湧水、地表水（雨水）および皇居内の池などの余水に依存していた。そのために濠水は次第に汚濁し、その維持管理に腐心事となって来た。

そこで首都高速度道路4号線千代田トンネルを濠に還元するという理由で昭和40年12月桜田濠および半蔵濠に至る導水管を新設して湧水を濠に放流している。一日平均の給水量約1,000トン余である。

## 2. 水質試験について

内濠水の水質については昭和35~36年の成績はあるが、採水位置および試験方法など不明の点が多く、爾後の成績との比較は困難である。昭和40年以来筆者らは厚生省国立公園局長よりの依頼により濠水の再

調査を始めた。その成績は表1のとおりである。

検水採酌位置は図1のとおりで、常時5濠7ヶ所の濠水について、試験方法は一般陸水（湖沼河川水）試験法に準じ、つぎの項目について試験を行なった。

気温（℃）、水温（℃）（表面水温および濠底水温）、水深（cm）、透明度（セッキ板、Secchi disk）（cm）、pH値、RpH値、蒸発残留物量（mg/L）、浮遊物質（mg/L）、過マンガン酸カリ消費量（mg/L）、沃素消費量（m, mol/L）、塩素量（mg/L）、アンモニア性窒素量（mg/L）、水位（それぞれに基点を定めそれから水面までの距離 cm）。

別に40年8月20日噴水および飲水場の水を、42年5月9日清水濠についての水質試験を、また41年4月末に蛤濠の水についてシアン、水銀、有機りんを水質基準に関する省令（昭和33年7月16日省令23号）に定められた方法により試験した。

## 考 察

以上の結果、季節により相異はあるが、藻類の発生により濠水はアルカリ性化することがあり、また温度の上昇に伴って濠底の汚泥の分解が促進せられ還元性物質が増加することがわかった。しかし蒸発残留物、アンモニア性窒素、塩素量などは大きな変化はなく、下水、尿尿などによる汚染は小さいようである。ただ溪流河川水と比較すると汚濁しているが、下水などに比較すれば非常にきれいであるといえる。溪流河川水の過マンガン酸カリ消費量は秋川で0.58~21.10、工場排水ではビタミン工場>129、ジアスターゼ工場>147、クロマイ工場>156であるのでこの濠水は都内公衆浴場水程度（過マンガン酸カリ消費量平均13.83~27.01）である。すなわちあたらしい補給水がなく、雨水やわずか一日1,000トン程度の地下湧水に頼っている現状では、この濠の表面（約50万平方メートル）

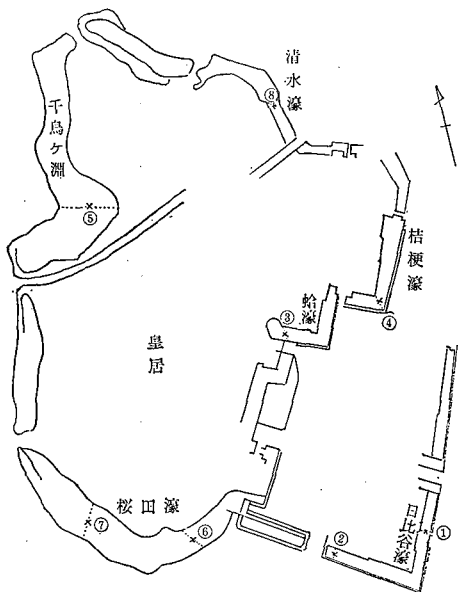


図1. 皇居外苑概要および検水採酌位置図

表 1. 試 験 成

漆の 名称	測 定 日	天 候	気温(°C)	漆表面水温 (°C)	漆底水温 (°C)	透明度	pH 値	RpH 値
(1) 日 比 谷 漆	40. 4. 19	曇一時小雨	10.5	14.0	14.0	78	7.95	7.90
	40. 8. 20	晴	31.5	29.2	28.9	59	8.4	8.40
	41. 3. 18	晴一時曇	13.0	10.4	10.0	97	6.8	7.1
	41. 9. 13	曇	25.8	27.0	26.4	47	8.35	8.6
	42. 5. 9	曇	28.6	20.8	21.0	71	8.6	9.1
(2) 日 比 谷 漆	40. 4. 19	曇一時小雨	10.8	14.0	14.0	73	8.1	8.0
	40. 8. 20	晴	32.3	29.3	28.9	67	8.3	9.0
	41. 3. 18	晴一時曇	13.0	10.4	10.0	96	6.8	8.3
	41. 9. 13	曇	25.8	26.9	26.4	47	9.1	9.3
	42. 5. 9	曇	28.5	20.7	21.0	80	8.8	9.8
(3) 蛤 漆	40. 4. 19	曇一時小雨	10.9	14.0	14.0	40	8.3	8.3
	40. 8. 20	晴	33.0	28.7	28.5	35	9.0	9.05
	41. 3. 18	晴一時曇	14.0	10.5	10.2	46	8.4	8.7
	41. 9. 13*	曇	26.1	26.4	26.2	64	7.2	7.4
	42. 5. 9	曇	28.0	20.7	21.0	47	9.4	10.0
(4) 桔 梗 漆	40. 4. 19	曇一時小雨	11.0	14.0	14.0	51	9.3	9.2
	40. 8. 20	晴	33.0	29.3	28.5	28	9.4	9.35
	41. 3. 18	晴一時曇	14.0	10.4	10.0	53	8.4	9.0
	41. 9. 13	曇	25.4	26.2	26.2	53	6.7	7.0
	42. 5. 9	曇	28.0	20.4	20.5	51	9.6	9.9
(5) **千鳥ヶ淵	40. 4. 19	曇一時小雨	11.1	14.0	14.5	22	9.0	8.8
	40. 8. 20	晴	32.1	28.9	28.5	68	10.15	10.15
	41. 3. 18	晴一時曇	15.0	10.6	10.2	34	9.2	9.4
	41. 9. 13	曇	25.2	26.5	26.5	26	8.0	8.2
	42. 5. 9	曇	26.6	20.6	21.0	59	9.8	10.1
(6) ***桜田漆	40. 4. 19	曇一時小雨	10.4	14.0	14.5	60	8.6	8.6
	40. 8. 20	晴	32.8	28.9	28.5	36	10.6	10.6
	41. 3. 18	晴一時曇	14.1	11.1	10.7	93	8.2	8.4
	41. 9. 13	曇	24.8	26.2	26.3	29	9.1	9.2
	42. 5. 9	曇	15.6	20.1	20.8	60	9.2	9.2
(7) 桜田漆	40. 4. 19	曇一時小雨	10.5	15.0	15.0	67	8.3	8.3
	40. 8. 20	晴	32.5	29.5	29.0	35	10.1	10.15
	41. 3. 18	晴一時曇	14.0	11.0	10.7	86	7.7	8.8
	41. 9. 13	曇	24.8	26.3	26.2	29	9.1	9.2
	42. 5. 9	曇	16.3	20.9	21.2	57	9.2	9.4
(8) 清水漆	42. 5. 9	曇	25.8	20.0	20.5	35	10.6	10.7

\* 常時の検水採取位置はヒシの発生甚だしいので約 50 m 東寄りの位置で採取

\*\* 40 年 12 月より 291 ton/day (千鳥ヶ淵ポンプ所) を補給

\*\*\* 40 年 12 月より 805 ton/day (隼町ポンプ所) を補給

績 表

蒸発残留物 (mg/L)	浮遊物質 (mg/L)	過マンガン酸 カリ消費量	沃素消費量	塩素量 (mg/L)	アンモニア性 窒素(mg/L)	水 位 (cm)	水 深 (cm)
243	38	17.4	4.3	23.6	0.3	117	144
158	9	20.3	7.1	20.4	0.5	132	124
224	22	10.6	2.8	16.2	0.5	103	151
149	24	25.8	5.9	17.6	0.16	128	122
207	3	20.2	5.1	19.6	0.1	137	119
246	35	17.4	5.1	24.3	0.3	310	127
154	9	18.8	5.9	19.3	0.5	327	103
200	0	8.2	3.5	15.5	0.3	300	128
167	10	26.7	4.8	18.0	0.16	325	92
208	17	19.9	5.2	20.0	0.1	337	96
216	33	20.9	3.7	24.0	0.2	430	76
188	19	24.9	6.0	20.0	0.6	433	74
195	7	10.9	3.1	14.8	0.06	424	81
193	13	21.6	5.9	18.0	0.16	282	64
217	2	29.7	6.3	21.8	0.1	429	80
240	39	18.5	4.6	33.6	0.3	210	63
207	34	33.9	5.9	21.1	1.0	212	56
192	2	10.8	2.6	15.5	0.05	190	73
205	10	19.9	5.5	17.6	0.16	203	82
225	35	23.4	5.2	21.1	0.1	205	64
229	44	37.1	6.1	18.6	0.8	222	154
137	22	24.0	6.4	12.9	1.0	172	255
177	4	13.7	2.9	13.4	0.6	168	226
161	6	45.2	6.1	13.7	0.14	170	252
175	50	20.5	6.7	22.9	0.12	191	183
236	44	12.8	4.5	26.5	0.3	330	227
195	48	33.0	6.1	18.2	0.4	320	243
209	0	6.8	3.0	14.8	0.6	316	238
178	27	39.2	5.6	14.8	0.16	319	228
275	65	22.4	5.1	22.5	0.3	342	212
222	37	12.8	4.7	25.7	0.3	97	179
190	39	38.6	6.0	19.7	0.5	82	197
207	0	6.8	2.3	15.5	0.4	75	200
179	22	38.9	5.8	15.8	0.16	80	188
253	31	18.3	5.8	21.8	0.34	100	175
215	15	30.0	6.2	24.4	0.12	218	75

から蒸散する量および湛水量 (約 87 万トン) に比較していかにも僅少で、濠水の水位を保つだけで、とても置換する能力はないであろう。

かくして汚濁防止に充分な量の新鮮な補給水が得られず、また濠底の汚泥を除去することもできないとい

う現状では、ただ浮遊塵埃の除去や、浮遊物質の除去による透明度の改善などの物理的 (肉眼的) 汚濁防止と通気により汚泥を分解促進させて汚染物質を排除するとともに下水、汚水などのあらたな汚染物質の流入をおさえることを考えなければならないであろう。

## インシュリンに関する資料 (その 7)

### 国家検定からみた最近 10 年間のインシュリン製剤の動向

長 沢 佳 熊・佐 藤 浩・白 井 浄 二

#### *On the Insulin. VII*

#### *Results of National Assay of Insulin Preparation During These 10 Years*

Kakuma NAGASAWA, Hiroshi SATO and Jōji SHIRAI

The sterility test has been applied to all insulin preparations for the national assay in 1963, and two insulin preparations have newly been added for the assay in 1965.

Although the number of the assay lots has been increasing, the number of the lots unpassed in the assay has decreased (only 14 in 1,329 lots were rejected during from 1957 to 1966).

(Received May 31, 1967)

前報<sup>1)</sup>では国家検定に合格したインシュリン製剤の年間量 (1953~1956 年) を集計し、報告した。本報はそれ以後の 10 年間 (1957~1966 年) の年間量その他について述べ、あわせて前報との比較を行なったものである。ただし、年間集計は 1~12 月に受付けた国産および輸入製品で、不合格品は含まない。

#### 1. 新製剤と検定項目および手数料の改訂

1957 年 6 月、インシュリン亜鉛水性懸濁注射液 (IZS)、結晶性インシュリン亜鉛水性懸濁注射液 (CIZS) および無晶性インシュリン亜鉛水性懸濁注射液 (AIZS)

が、1965 年 7 月に中性インシュリン注射液 (Act.) および二相性インシュリン水性懸濁注射液 (Rap.) が国家検定品目に加えられた。検定項目については、1963 年 2 月以降、無菌試験 (衛生微生物部担当) が実施されるようになり、これに伴って検体の収去本数も増えた。1965 年 5 月には検定手数料が改正されてほぼ倍額になり、CIZS を例にとると、従来の 9,700 円が 23,400 円となった。

#### 2. 検定合格数量

1966 年の全製剤の総合計を 10 年前 (1957 年) の

Table 1. The amount of various insulin preparations passed for national assay.

year	Insulin preparations (1,000 units)								Total units (1,000 units)
	Ins.	PZI	NPH	IZS	AIZS	CIZS	Act.	Rap.	
1957	111,179.2	19,500.0	25,334.0	10,778.8	770.4	895.2	—	—	168,457.6
58	113,756.4	21,000.0	30,850.0	15,856.4	913.2	839.6	—	—	182,215.6
59	97,736.8	17,600.0	30,360.0	37,659.6	559.2	638.8	—	—	184,554.4
60	106,355.8	22,150.0	36,800.0	55,354.4	2,225.6	3,078.4	—	—	225,964.2
61	101,916.7	21,130.5	46,239.0	56,676.4	2,274.0	1,624.8	—	—	229,861.4
62	82,396.2	19,888.0	48,625.0	69,161.8	2,178.8	2,968.4	—	—	225,218.2
63	87,132.8	20,862.4	60,733.8	121,354.8	4,105.2	4,059.6	—	—	298,248.6
64	89,795.9	18,536.7	54,570.8	129,212.4	3,818.8	3,649.2	—	—	299,583.8
65	68,455.5	19,688.4	69,646.8	126,526.0	3,998.8	3,558.0	1,191.2	3,590.4	296,655.1
66	63,664.1	16,367.5	68,443.2	181,684.0	4,686.0	6,472.4	8,373.6	22,361.6	372,052.4



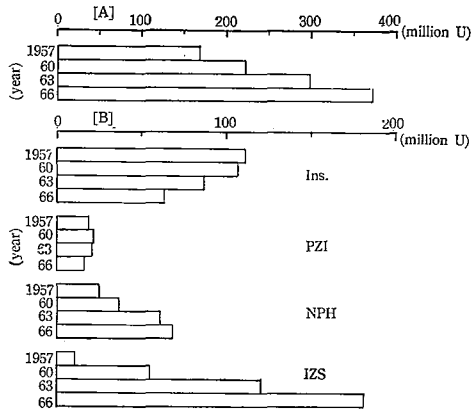


Fig. 1. [A] Shows the annual total units of insulin preparations passed, [B] Shows the annual units of respective insulin preparations passed.

それと比較すると, 約 220% に増加し, インシュリン消費量がますます伸びていることを示している. これを製剤別にみると, プロタミンインシュリン亜鉛水性懸濁注射液 (PZI) は, ほぼ一定であるが, インシュリン注射液 (Ins.) は漸減, イソフェン・インシュリン水性懸濁注射液 (NPH) はやや増加の傾向を示している. これらに比べて, IZS の増加はきわめて著しく, 1966 年の IZS 数量 (181,684,000 u.) は同年の前記 3 製剤の合計 (148,474,800 u.) を上回っている. (第 1 表, 第 1 図)

### 3. 検体数および不合格件数とその内容

前報当時と比べて検体数は平均約 2 倍に増加しているのに反して, 不合格件数は非常に減少している. またその不合格の内容 (インシュリン含量, 純度, 持続作用など) をみると, 大いに品質が向上していると認

Table 2. The number of samples examined and unpassed.

year	number of examination lots (mean)	number of examination lots unpassed	Item unpassed					
			volume	insulin assay	prolongation of insulin effect	nitrogen content	isophane ratio	sterility test
1953 ~ 1956	275 (68.75)	15	5	6	3	1	0	—
1957 ~ 1961	636 (127.2)	3	0	2	1	0	0	—
1962 ~ 1966	693 (138.6)	11	0	0	0	0	3	8*

\* 1963.....3, 1964.....3, 1965.....2, 1966.....0

められる. 1963 年から実施された無菌試験においても, 初めの 2 年間でこそ 6 件の不合格品を出しているが, 次の年では 2 件となり, 1966 年には皆無であった. しかし, これは設備の改善, 製造室, 器具, 容器などの清浄について, 以前より多くの注意を向けたためと思われるので, この点をおろそかにすると, これ

からも不合格品が出る可能性は大きいと考えられる. (第 2 表)

### 文 献

- 1) 長沢佳熊, 佐藤浩, 白井浄二: 衛生試験, 75, 423 (1957).

## 昭和 38~41 年度におけるビタミン剤の一斉取締試験成績

ビタミン化学部・大阪支所薬品部

*Tests for Arranged Inspection of Vitamin Preparations from 1963 to 1966*

Department of Vitamins and Department of Drugs, Osaka Branch

Results of tests for arranged inspection of vitamin preparations from 1963 to 1966, and studies related to the tests are described, including some discussions. The items of vitamin preparations tested were as follows: liquid multivitamin preparations containing V. B<sub>1</sub>, V. B<sub>2</sub> and V. C in 1963, V. B<sub>2</sub> injections and V. B<sub>2</sub>-phosphate injections in 1964, vitamin capsules and tablets for hepatic diseases containing V. B<sub>1</sub> or V. C in 1965, and V. B<sub>12</sub> injections and V. C tablets, microgranules, and troches in 1966.

(Received May 31, 1967)

## 昭和 38 年度

**品目** アンブルまたはこれに類似した容器に充填されたビタミン B<sub>1</sub>, ビタミン B<sub>2</sub>, またはビタミン C を含有する内服用栄養剤 (液剤)  
(略称 アンブル入り栄養剤)

**試験項目** 製剤中のビタミン B<sub>1</sub>, ビタミン B<sub>2</sub>, またはビタミン C の定量試験並びに異物試験

**試験方法** 塩酸チアミンおよび硝酸チアミンの定量法: パームチット処理後, 酸化剤としてフェリシアン化カリウムを用いるチオクロム蛍光法を用いたが, 酸化剤として臭化シアンを用いる方法も併用した。

リボフラビンおよびリン酸リボフラビンの定量法: ルミフラビン蛍光法を用いた。

アスコルビン酸の定量法: インドフェノール-キシレン法を用いたが, インドフェノール滴定法も併用した。

**異物試験法**(参考試験): 本剤の溶液は原則として気泡をたてず, 縦横および逆さにして観察する時, 澄明でたやすく検出される不溶性異物があってはならない。なお, アンブル容器が透明でない場合は, よく洗滌した透明なガラス容器に移して, 前記と同様の観察をするものとする。

**判定基準** それぞれ表示量の 90~140% を適とする。

**分担** 本所: 東日本 (北海道, 東北, 関東および中部地方) 大阪支所: 西日本 (近畿, 中国, 四国および九州地方)

**試験成績** 本所: 適 55, 不適 7, 計 62. 支所: 適 91, 不適 7, 計 98. 合計 160. (適 146, 不適 14)

不適の内訳は B<sub>1</sub> 含量不足 2, B<sub>2</sub> 含量不足 6, B<sub>2</sub> 含

量過多 1, C 含量不足 5, 混濁の甚しいもの 1 で, この中には B<sub>2</sub> と C が共に含量不足のもの 1 件を含んでいる。

**考察** この試験はある時点における含量試験であるから, そのビタミンが相当に不安定であっても, 新しく製造されたものがすぐ収去されて試験された場合には適品となるが, 少し時間がたつと不適品となるかも知れない。このような液剤の場合のビタミンの安定性については大いに問題がある。

そこでこれに関連して, 厚生科学研究の一部としてビタミン化学部および大阪支所において若干の研究を試みた。それらの報告は昭和 37 年度 医薬品の経時変化に関する研究, 昭和 38 年度 医薬品の品質確保に関する研究, 昭和 39 年度 医薬品の安定性に関する研究の中に含まれている。ビタミン化学部では市販アンブル入り栄養剤 21 種中の C の安定性について調べたが, 製造後すでに 2~3 カ月経過した時点で, 表示量の 90% 以下のもの 5 検体, 25°, 6 カ月後に 12 検体, 25°, 1 年後に 18 検体となった。また 25°, 1 年の分解率は 10~40% (平均 27%) で, この分解率は 40°, 67 日の分解率とほぼ一致していた。なお活性化エネルギーを 21 kcal/mole と仮定して, 40° および 50° における試験予定日を理論的な考察に基づいて設定して実験した [衛生化学 11, 70 (1965)]。

大阪支所では一般的処方ほかに生薬エキスをまたはアミノ酸を配合したものなど 6 種の自製試料を調製し, 室温および 40° における C の安定性を調べたが, 室温 12 カ月の分解は平均 22% で, これは 40°, 3 カ月に相当しているという結果を得ている。また C の分解に従って還元性の非 C 物質 (レダクトン類) が生じてくるので, 古い試料について C を定量する場合はイ

ンドフェノール・キシレン法, ホルマリン変法によって非C物質を差し引く方が良いと思われる。

またアンプルの材料として合成樹脂が使われ始めていたので, それに入れた液剤中のビタミンの安定性についても調べ, 前述の厚生科学研究の報告の中に入れた。大阪支所では, ポリプロピレンと AS 樹脂 (アクリルニトリルとスチレンの共重合体) のアンプルを用い, 自製試料および市販品について, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C の安定性をガラスアンプルの場合と比較した。プラスチック製アンプル中の C は著るしく速かに分解してしまうから, プラスチック製アンプルの場合は C を入れることは禁止すべきである。特にポリプロピレンの方が著るしい。これは通気性があって空気が混入するためと考えられるが, 一方 AS 樹脂の方が保存中の液量の減少が大きいので, 水蒸気の透過は AS 樹脂の方が大きいと考えられる。また C の存在は B<sub>1</sub> の安定性を悪くするという結果も得た。プラスチックの基材そのものは C の安定性に影響は与えない。

ビタミン化学部でも, ポリプロピレン, ポリスチレン, AS 樹脂 (サランコーティングを施したもの) のアンプルを用い, 塩酸チアミン, リン酸リボフラビン, 塩酸ピリドキシン, シアノコバラミン, ニコチン酸, ニコチン酸アミド, 葉酸, アスコルビン酸, メナジオン亜硫酸水素ナトリウムの単味水溶液の安定性を, ガラスアンプルの場合と比較した。これらのビタミンに対し, 二, 三の例外を除き, 特に著しい影響は認められなかった。ただポリプロピレン, ポリスチレン中のアスコルビン酸は著るしく速かに分解した。ただサランコーティングした AS 樹脂ではアスコルビン酸の分解はガラスの場合とほとんど同じで, また液量の減少も比較的少なかった。この点サランコーティングの効果がかなり出ていたように思われた。またメナジオン亜硫酸水素ナトリウムの分解はガラスに比べ, 一般にプラスチック容器では速かであった。

今回の一斉取締試験に関連して以上のような付随的な実験を試みたので, その概要を述べた。なおアンプル入り栄養剤の異物試験については, 注射液と異なり内服用であるから, 僅かな不溶物があっても特に支障があるとは考えられないが, ガラスの破片などを含む場合は危険であるので, その試験法と判定基準に関しては今後検討を要すると思う。

#### 昭和 39 年度

**品目** (1) 日本薬局方リボフラビン (ビタミン B<sub>2</sub>) 注射液

(2) 日本薬局方リン酸リボフラビン (ビタミン B<sub>2</sub> リ

ン酸エステル) 注射液

(3) リボフラビンまたはリン酸リボフラビンを含有する日本薬局方外混合ビタミン注射液 (ミネラル等を添加したものを含む)

**試験項目** (1) および (2): 日本薬局方による試験  
(3): 製剤中のリボフラビンまたはリン酸リボフラビンの定量および異物試験

**試験方法** (3): ルミフラビン蛍光法

異物試験: 日本薬局方製剤総則 15 注射剤 (9) による。

試験成績

	本 所			支 所			合 計		
	適	不適	計	適	不適	計	適	不適	計
(1)	3	1	4	0	0	0	3	1	4
(2)	11	1	12	4	0	4	15	1	16
(3)	45	6	51	5	0	5	50	6	56
計	59	8	67	9	0	9	68	8	76

不適の中, 含量過多 1, 含量不足 4, 異物混入 3

**判定基準** (1) 表示量の 95.0~120.0%

(2) 表示量の 95.0~120.0%

(3) 表示量の 90.0~125.0%

**分担** 本所: 東日本, 支所: 西日本

**考察** 含量過多のものは表示量の 220% であった。そのこと自体は有害でないが, 生産技術, 品質管理の面が充分でないと思われるべきであろう。異物の混入としては, ガラス破片や繊維状異物が多数混入しているもの, 白色異物が多数混入しているもの, 黒色粉末状異物が微量混入しているものがあつた。

#### 昭和 40 年度

**品目** 塩酸チアミン, 硝酸チアミンまたはアスコルビン酸を含有する日本薬局方外肝臓疾患用の錠剤およびカプセル剤

**試験項目** 塩酸チアミン, 硝酸チアミンまたはアスコルビン酸の定量試験

**試験方法** 塩酸チアミンまたは硝酸チアミンの定量法: 0.1N 塩酸で加温抽出し, 酢酸ナトリウムで pH を約 4.5 に調整し, 以下パームチャット処理後, フェリシアン化カリウムまたは臭化シアンを酸化剤として, チオクロム蛍光法を用いる。

アスコルビン酸の定量法: メタリン酸液で抽出し, 以下インドフェノール・キシレン法を用いたが, インドフェノール滴定法も併用した。

**判定基準** それぞれ表示量の 90~130%

**分担** 本所: 東日本, 支所: 西日本

**試験成績** 本所: 適 105, 不適 3, 計 108

支所: 適 69, 不適 20, 計 89

合計 197 (適 174, 不適 23)

不適の中, 塩酸チアミンまたは硝酸チアミンの含量過多 4, 同含量不足 15, アスコルビン酸の含量不足 10. この中にはチアミンに関してもアスコルビン酸に関しても不適のもの 6 件を含んでいる.

**考察** 肝臓疾患用剤といっても能書に肝臓機能障害に有効であると記載しているものを対象としているから, 実際には混合ビタミン剤または総合ビタミン剤と区別できないものが多い.

チアミンに関する含量過多は 399% や 254% におよぶものがあつた. また同じく含量不足では 50~70% のものが多かったが, 30% 台のものも 2 件あつた. アスコルビン酸の含量不足では 10% 以下のものが 2 件あつた.

またビタミンの含量は不足していなかったが, 糖衣がひび割れていたものが輸入品で 2 件あつた.

#### 昭和 41 年度

**品目** (1) 日本薬局方シアノコバラミン注射液  
(2) 日本薬局方外ヒドロキシコバラミン注射液  
(3) アスコルビン酸を主剤として含有する錠剤 (発泡剤を含む), 顆粒およびトローチ剤

**試験項目** (1) シアノコバラミンの定量

(2) ヒドロキシコバラミンの定量

(3) アスコルビン酸の定量

**試験方法** (1) 水でうすめ,  $361\text{ m}\mu$  の吸光度を測定し,  $361\text{ m}\mu$  におけるシアノコバラミンの  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  を 207 とし計算する.

(2) pH 4.5 の酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液でうすめ,  $351\text{ m}\mu$  の吸光度を測定し,  $351\text{ m}\mu$  におけるヒドロキシコバラミンの  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  を 195 とし計算する.

なお酢酸塩としては  $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 187$ , 塩酸塩としては  $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 190$  を用いる.

(3) アスコルビン酸はメタリン酸で抽出し, インドフェノール-キシレン法を用いたが, インドフェノール滴定法も併用した.

**判定基準** (1) および (2): 表示量の 87~120%

(3): 90~140%

**分担** 本所: (1) および (2), 支所: (3)

**試験成績** (1) 適 7, 不適 0, 計 7

(2) 適 12, 不適 0, 計 12

(3) 適 46, 不適 1, 計 47

**考察** (2) のヒドロキシコバラミン注射液は 90~120% の規格で許可されているものが多いが, ヒドロキシコバラミンの  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  を英局に基づいて 195 (英局ヒドロキシコバラミン注射液では 196 となっているが, 塩酸塩の 190 から計算すると 195 の方が良いように思う) と定めると, それより若干低い値を採用している規格もあるので, 判定基準の下限を 87% とした. またシアノコバラミン注射液は日本薬局方に採用されていて 95.0~115.0% であるが, 当時まだ薬局方に指定されている標準品を用いることができなかったのので, 英局に準じてシアノコバラミンの  $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 207$  を採用し, また判定基準も (2) に合わせた. 従って日本薬局方品としての適, 不適は標準品を用いて改めて再試験する必要がある. 今回の試験による判定基準では (1) および (2) には不適品はなかった. なおシアノコバラミンは  $278\text{ m}\mu$ ,  $361\text{ m}\mu$ ,  $550\text{ m}\mu$  に吸収の極大を示し, ヒドロキシコバラミンは  $274\text{ m}\mu$ ,  $351\text{ m}\mu$ ,  $525\text{ m}\mu$  に吸収の極大を示すので, 試料の吸収スペクトルをとり, 吸収極大の波長, 吸収スペクトルの山の比などから確認を行なったが異状はなかった.

(3) のアスコルビン酸についても不良品はほとんどなく, ただ 1 件のみ含量が 80% であつた.

## 昭和 39~41 年度における輸入あへんの試験について

朝比奈晴世・高橋一徳

*Determination of Morphine Content of Imported Opium from 1964 to 1966*

Haruyo ASAHINA and Kazunori TAKAHASHI

The annual production of opium in our country is decreasing year after year from 3,746 kg in 1961, the highest figure, to only 135 kg in 1966. It represents only about 0.2% of total requirements which are on the gradual increase. Therefore, a large quantity of opium, about 60,000 kg, must be imported annually from India and Turkey. These two countries are a licit opium producer for export.

The price of opium depends on its morphine content. So there is need to determine the content in both exporting and importing countries under the following stipulations that when the discrepancy of the values of morphine content determined using the agreed method is within the range of 0.3%, the figure of the exporting country is adopted and when it is out of the range, an analysis will be carried out by a third party and its value adopted.

The results of morphine determination of opium imported during the period 1964-1966 using the method prescribed in the British Pharmacopoeia have been reported.

Of 43 opium samples analysed, 15 samples, Indian 7, and Turkish 8, gave the value which was out of the range. They accounted for about 35%. And of these, our results were lower on the 4 samples.

The discrepancy of the value is presumably due to minor differences in the procedure of British Pharmacopoeia and other conditions between our Institute and other laboratories. In more probabilities, it will originate in the less homogeneity of opium samples.

(Received May 31, 1967)

わが国におけるあへんの生産量は 1961 年の 3,746 kg を最高としてその後年々減少し 1966 年には 135 kg となり、年々増加の傾向にある需要量の約 0.2% にしかならず、インド、トルコからの輸入によって需要をまかなっており、輸入量は約 60,000 kg に達している。

あへんの価格はあへん中に含まれるモルヒネの量によって決定するため、わが国と輸出国との間で協定したイギリス薬局方のあへんの定量法により、両国で定量した結果の差が 0.3% の範囲内にあるときは輸出国の定量値で輸入し、その範囲外のときは第三者による定量を行ない、それによるという契約がなされている。

そこでわれわれは過去 3 か年間に輸入されたあへんの定量結果を輸出国の定量値と合わせて報告する。

## 試験方法

イギリス薬局方あへんの定量法による。

## 試験結果および考察

試験結果は表 1 に示すとおりである。

43 検体のうち、その約 35% にあたる 15 検体が 0.3% の範囲をこえている。そのうちわけはインド産あへんが 7 検体、トルコ産あへんが 8 検体である。しかしこの 15 検体のうちわが国の定量値が輸出国の定量結果より低いのは 4 検体しかない。これは両国で採用したイギリス薬局方の定量法の実施に相違があるためよりも、生あへんは製剤のあへん末と異なり、その中に含まれるモルヒネが均一でないことに基因すると思われる。その意味でより均一な検体を得るためのあへんのサンプリングが今後重要課題となろう。

表 1 輸入あへんの分析結果

年 度	輸 出 国	ロット	試 料 量	分 析 値		輸出国分析証 Morphine
				Morphine	Moisture	
39	トルコ	1	66.7	14.54	13.67	14.55
		2	62.3	14.68	13.71	14.58
		3	64.8	14.49	13.63	14.57
	インド	1	56.2	10.34	10.43	10.03
		2	57.0	10.47	10.88	10.33
		3	56.1	10.45	10.92	9.86
	インド	1	57.7	9.93	11.49	9.91
		2	57.6	9.86	11.25	10.18
		3	57.6	10.38	11.30	10.42
		4	57.3	10.49	11.29	10.57
		5	58.4	10.30	11.72	10.46
		6	58.1	10.57	11.36	10.54
	トルコ	1	46.1	13.74	12.03	13.18
		2	55.5	13.68	12.36	13.20
		3	55.9	13.73	12.93	13.10
40	トルコ	1	64.4	15.14	12.33	15.48
		2	67.8	15.15	12.72	15.50
		3	66.1	15.37	12.73	15.46
	インド	1	57.5	10.09	10.05	9.50
		2	58.0	10.06	10.31	9.63
		3	58.9	10.33	10.82	9.66
	インド	1	56.1	10.02	15.08	10.13
		2	56.3	9.97	14.39	10.14
		3	56.5	10.11	14.85	10.24
		4	56.1	10.13	14.62	10.13
		5	56.8	10.04	13.07	10.27
	トルコ	1	56.2	13.83	13.91	13.40
		2	56.0	13.76	13.21	13.35
		3	60.2	13.70	13.37	13.39
41	インド	1	56.8	10.00	14.00	9.76
		2	55.7	9.66	13.83	9.68
		3	56.3	9.48	14.48	9.45
	トルコ	1	71.8	14.64	14.11	14.92
		2	63.9	14.76	14.85	14.86
		3	62.9	14.69	14.95	14.87
	トルコ	1	66.5	14.07	15.45	13.83
		2	62.3	14.03	15.76	13.80
		3	70.2	14.05	16.11	13.85
	インド	1	60.2	9.49	14.12	9.50
		2	59.0	9.68	14.18	9.78
		3	59.2	9.13	13.78	9.32
		4	59.3	9.09	13.90	9.12
		5	59.7	9.66	14.69	9.98

## 昭和 41 年度における市販粉末生薬の検査について

下村 孟・西本和光・佐竹元吉・坂東きみ子

## On the Examinations of Powdered Crude Drugs in the Market in 1966

Tsutomu SHIMOMURA, Kazumitsu NISHIMOTO,  
Motoyoshi SATAKE and Kimiko BANDŌ

Powdered phellodendron bark, powdered coptis root, powdered swertia herb, gentian powder and powdered platycodon from the market were examined, on 10, 6, 6, 8 and 4 samples respectively, according to the provisions under the pertinent monographs in J. P. VII. One sample of powdered ginseng was also examined by the standard provided specially for this examination. As the results, almost all of the samples passed the examinations, except one sample of powdered phellodendron bark which contained less than 1.0% of berberine.

(Received May 31, 1967)

昭和 41 年度医薬品等一斉取締りにおいて、オウバク末、オウレン末、センブリ末、ゲンチアナ末、キキョウ末（いずれも日本薬局方品）およびニンジン末について検査を行なったので、その所見を報告する。なお、日本薬局方品は日本薬局方 7 版各条により試験を行ない、ニンジン末は別に設定した次の試験法により試験した。

## 1. ニンジン末の規格および試験法

本品は日本薬局方第二部「ニンジン *GINSENG RADIX*」または、オタネニンジン *Panax ginseng* C.A. MEYER の乾燥した根を粉末としたものである。

性 状 本品は灰白色～淡灰黄かっ色を呈し、特異のにおいがあり、味は初めやや甘く、のちわずかに苦い。

本品を鏡検するとき、無色薄膜で大小不同、でんぶ粒または綿状物質を含む柔細胞または柔組織の破片；径約  $45\mu$  に達する網紋道管の破片；径  $15\sim 30\mu$  の孔紋または環紋道管の破片；大形薄膜のコルク細胞からなるコルク層の破片；大きな孔紋の明らかな長形の厚膜細胞の破片；黄色で光輝のある塊状の分泌物を含む分泌細胞の破片；径  $3\sim 15\mu$  の単粒または  $2\sim 4$

個の複粒からなるでんぶ粒；径  $20\sim 50\mu$  のシュウ酸カルシウムの集晶などを認める。

**確認試験** (1) 本品に希ヨウ素試液を加えるとき、暗青色を呈する。

(2) 本品  $0.2\text{ g}$  に無水酢酸  $2\text{ ml}$  を加え、水浴上で 2 分間加温したのち、ろ過する。ろ液  $1\text{ ml}$  に硫酸  $0.5\text{ ml}$  をおだやかに加えるとき、接界面は赤かっ色を呈する。

**純度試験 異物** 本品を鏡検するとき、径  $30\mu$  以上のでんぶ粒の多数、異種でんぶ粒の多数、あるいは石細胞群または繊維群の多数を認めない。

**灰 分**  $4.0\%$  以下

**エキス含量** 希エタノールエキス  $8.0\%$  以上。

## 試験結果

オウバク末：1 件がベルベリン含量不足で局方不適となった (Table 1)。ただし、全 10 件中 4 件にわずかの異種でんぶ粒の混在が認められたが、その混在量の推定から問題にする程のものではないと判定した。

オウレン末：全 6 件適品であったが、そのうち 1 件にわずかのウコン末の混在が認められた。

Table 1. Determinations of berberine content in powdered phellodendron bark and powdered coptis root.

Test samples of powdered phellodendron bark	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Berberine content %	1.4	2.5	1.4	1.3	3.7	3.6	3.3	2.9	0.5	1.6
Test samples of powdered coptis root	A	B	C	D	E	F				
Berberine content %	3.8	4.3	4.4	4.1	3.9	3.9				

センブリ末: 全 6 件適品であったが、そのうち 1 件にオウバク末, 2 件に異種でんぶん粒の少量の混在が認められた。

ゲンチアナ末: 全 8 件適品であったが、そのうち 2 件にモミガラ末, 2 件に異種でんぶん粒の少量の混在が認められた。

キキョウ末: 全 4 件適品であったが、いずれも少量の異種でんぶん粒の混在が認められた。

ニンジン末: 全 1 件規格適品であった。

全検査品目にわたって、少量ではあるが異物が混在しているので、今後、その混入原因、異物混在量の測定について研究する必要がある、現在検討中である。

## 昭和 38 年度下半期における注射針および注射筒の 輸出検査成績について

藤井正道・佐藤 寿・島峯望彦・篠崎 正・菊池 寛

### *Test Results for the Official Inspection of Exported Injection Needles and Syringes in the Latter Half of 1963*

Masamichi FUJII, Hisashi SATO, Mochihiko SHIMAMINE,  
Masashi SHINOZAKI and Hiroshi KIKUCHI

For evaluating quality of injection needles and syringes which had been exported to about 80 locations in the world, the following results were obtained during the half a year in 1963.

	Needles	Syringes
Total number of samples	1,310	889
Number of unfavourable quality	59	27
Per cent of unfavourable quality	4.5	3.0

(Received May 31, 1967)

注射針・注射筒検査協会が発足し、その方に検査を移行させるまで、昭和 33 年より約 5 年間行なった注射針および注射筒の輸出検査<sup>1)</sup>の成績について、昭和 38 年の半年間の適、不適の件数、不適理由および割

合、輸出国名あるいは地域名およびその回数を表にまとめた。これによって一応輸出品の品質を推測出来るものと思う。

表 1. 注射針の不適件数および不適理由

試験検査件数	1,310	
不適件数	59	
不適の割合	4.5%	
不適の理由	件数	不適件数に対する割合*
針先よごれ	2	3.4%
〃 ばり	33	55.9
〃 まくれ	9	15.3
針基内ばり	33	55.9
メッキはげ	3	5.1
針管内および針基よごれ	15	25.4

\* 不適件数と不適理由の数が一致しないのは不適 1 件に対して理由が 2 以上ある場合を含むからである。

表 2. 注射筒の不適件数および不適理由

試験検査件数	889	
不適件数	27	
不適の割合	3.0%	
不適の理由	件数	不適件数に対する割合
筒先がゲージに合わない	9	33.3%
〃 より短い	4	14.8
〃 より長い	2	7.4
耐熱性不良	14	51.9
気密不良	4	14.8
筒先がつまっている	1	3.7

## 文 献

- 1) 厚生省・農林省・通商産業省令第 1 号: 輸出検査法 (昭 33. 1. 31)。



表 3. 注射針および注射筒の輸出国名およびその回数

輸出国名あるいは 地域名	注射針	注射筒	輸出国名あるいは 地域名	注射針	注射筒	輸出国名あるいは 地域名	注射針	注射筒
アメリカ	230	153	パナマ	17	14	エジプト	8	5
インド	159	65	タイ	22	14	トルコ	5	—
スエーデン	125	—	韓国	5	—	アフガニスタン	3	2
イギリス	70	11	ギリシャ	18	29	トリニダット	5	2
沖縄	17	25	メキシコ	4	8	イスラエル	5	4
ローデシア	5	1	ベールート	1	3	モザンビク	5	2
ドミニカ	10	13	バンコック	4	10	サントドミンゴ	1	—
マニラ	14	21	グアテマラ	4	7	ナイジェリア	1	1
ニカラガ	5	7	コスタリカ	2	6	フィンランド	1	—
ニュージーランド	88	63	ホンジュラス	4	5	シンガポール	4	5
エクアドル	12	10	ウガンダ	2	2	モリシャス	1	1
パラガイ	1	2	サウジアラビア	1	1	サイゴン	1	2
サルバドル	5	4	西ドイツ	51	2	インドネシア	1	—
フィリッピン	8	8	ベルギー	8	7	プノンペン	1	1
コロンビア	8	37	ヨルダン	6	6	ハイチ	1	1
台湾	36	43	ボリビア	8	7	ケニア	1	1
デンマーク	21	3	ゴア	2	1	ボンベイ	—	3
パキスタン	19	10	ノルウェー	2	—	ベイラ	—	2
南アフリカ	25	14	ラエ	2	1	カンボジア	—	2
ブエルトリコ	4	4	アイルランド	1	—	ラボーラ	—	1
スイス	10	16	タンガニーカ	1	1	ラタキア	—	1
モンテビデオ	1	1	ブラジル	1	—	リビア	—	1
サラワク	1	—	チリ	2	6	カラカス	—	2
ペルー	11	30	キプロス	1	—	中華民国	—	9
香港	4	9	マダガスカル	1	1	ローアニア	—	4
カナダ	39	22	ラバウル	1	1	カリフォルニア	—	4
カラチ	2	7	オランダ	4	2	ニューギニア	—	4
ビルマ	2	2	ポートモレスビー	1	1	サンファン	—	1
イラン	16	16	ウエワック	1	1	アラビア	—	1
ベネゼラ	28	43	フランス	6	4	レバノン	—	1
オーストラリア	96	32	ベトナム	1	3	ボゴタ	—	1
クエート	6	6	シリア	4	6	中共	—	1
						オー克蘭	—	1

厚生省・通商産業省令第2号：注射筒等および医薬品の輸出検査の基準を定める省令(昭33.5.1).

厚生省・通商産業省令第3号：注射筒等の輸出検査の区分を定める省令(昭33.5.1).

厚生省・通商産業省令第4号：注射筒等および医

薬品の輸出検査の基準等を定める省令の一部を改正する省令(昭33.11.15).

厚生省・通商産業省令第2号：輸出検査法(昭36.2.1).

## 昭和 37~41 年度におけるタール色素の製品検査成績について

井上哲男・寺島敏雄・志村 博・神蔵美枝子・近盛玲子・村上信江

*Results of the Official Inspection of Coal-Tar Dyes During 1962~1966*Tetsuo INOUE, Toshio TERASHIMA, Hiroshi SHIMURA, Mieko KAMIKURA,  
Reiko CHIKAMORI and Nobue MURAKAMI

Results of the official inspection of Coal-Tar Dyes in 1962~1966 were described. The results were as follows:

Number of samples tested.....	2217	(1962)
	2424	(1963)
	2730	(1964)
	3074	(1965)
	3420	(1966)
Samples passed were shown in Fig. 1.		
Number of samples not passed.....	15	(1962)
	12	(1963)
	6	(1964)
	24	(1965)
	15	(1966)

items of not passed are shown in Table 2.

(Received May 31, 1967)

タール色素<sup>1)</sup>の製品検査は現在では全国生産量をほぼ二分して東京(本所)ならびに大阪(支所)において行なっている。その発足は昭和 23 年 12 月にさかのぼるが、その間色素品目の追加、改正、削除など、その実状に適した措置がとられている。なかでも昭和 40 年 4 月 1 日付<sup>2)</sup>の食用赤色 1 号および同 101 号ならびに昭和 41 年 7 月 15 日付<sup>3)</sup>の食用赤色 4 号、同 5 号、同だいだい色 1 号、同 2 号、同黄色 1 号、2 号、3 号に関する 7 品目、あるいは昭和 42 年 1 月 23 日付<sup>4)</sup>の食用緑色 1 号および同アルミニウムレーキの削除は、いずれも毒性試験の結果によって食品への使用は人の健康を害うおそれがあるという見地から出されたものであった。そして油溶性色素が全品目削除されたため油脂性食品へ使用できる色素として、食用色素のアルミニウムレーキ 10 品目が昭和 40 年 7 月 5 日付<sup>5)</sup>で追加された。今回は昭和 41 年度を主に昭和 37~41 年までの最近 5 年間の統計の 1 部について報告する。

## 検査成績および考察

## (1) 昭和 41 年度における種類別、月別検査成績について

昭和 41 年度の種類の合格、不合格件数は表 1 に示すとおりであった。この年度には前にも述べたように色素の削除があったが、削除品目については告示と

ともに製品検査の受付を中止したので空欄にしてある。

月別の処理件数についてはその数値を省略してあるが、6 月、9 月、12 月、2 月が 300 件を超えているほかは 240~300 件の間で、3 月は 187 件でとくに件数が少なかった。また種類別にみると食用黄色 4 号が、タール色素中最もその件数が多く、ついで食用黄色 5 号、食用赤色 102 号の順となる。色素のなかで最も件数の少ないものは食用緑色 2 号ならびに同 3 号であるが、これらの色素は国内では製造されておらず、主として輸入品であるため、価格の点からも、その使用範囲はおのずから制約を受けるためと考えられる。不適の率をみると食用緑色 2 号が 2 件中 1 件が不適のため 50% となっているが、そのほか食用赤色 3 号 2.1%、食用黄色 5 号 0.7%、食用黄色 4 号 0.4% であった。

## (2) 最近 5 年間(昭和 37~41 年)の合格件数

図 1 の結果からみるとタール色素の合格件数は年とともにその数を増していることがわかった。そこでさらに種類別の整理をしてみた。すなわち、食用赤色色素で最もその件数の多い食用赤色 102 号(R 102)、黄色色素で最も多い食用黄色 4 号(Y 4)、青色色素で最も多い青色 1 号(B 1)についてそれぞれの年度別の推移を図 2 に示した。

この結果から 3 品目ともに、その数は増加し、とく

表 1. 昭和 41 年度におけるタール色素の種類別合格, 不合格件数

色 素 名	小 計			合 計		
	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計
食用赤色 2 号	93 213	0 0	93 213	306	0	306
食用赤色 2 号 アルミニウムレーキ	— 12	— 0	— 12	12	0	12
食用赤色 3 号	23 24	0 1	23 25	47	1	48
食用赤色 3 号 アルミニウムレーキ	— 12	— 0	— 12	12	0	12
食用赤色 4 号	— —	— —	— —	—	—	—
食用赤色 5 号	— —	— —	— —	—	—	—
食用赤色 102 号	285 266	4 0	289 266	551	4	555
食用赤色 103 号	43 46	0 0	43 46	89	0	89
食用赤色 104 号	19 37	0 0	19 37	56	0	56
食用赤色 105 号	5 3	0 0	5 3	8	0	8
食用赤色 106 号	13 28	0 0	13 28	41	0	41
食用だいだい 1 号	— —	— —	— —	—	—	—
食用だいだい 2 号	— —	— —	— —	—	—	—
食用黄色 1 号	— —	— —	— —	—	—	—
食用黄色 2 号	— —	— —	— —	—	—	—
食用黄色 3 号	— —	— —	— —	—	—	—
食用黄色 4 号	437 996	1 4	438 1000	1433	5	1438
食用黄色 4 号 アルミニウムレーキ	— 61	— 0	— 61	61	0	61
食用黄色 5 号	178 425	1 3	179 428	603	4	607
食用黄色 5 号 アルミニウムレーキ	1 30	0 0	1 30	31	0	31
食用緑色 1 号	1 —	0 —	1 —	1	0	1

表 1. つ づ き

色 素 名	小 計			合 計		
	合 格	不 合 格	計	合 格	不 合 格	計
食用緑色 1 号 アルミニウムレーキ	— —	— —	— —	—	—	—
食用緑色 2 号	1 —	1 —	2 —	1	1	2
食用緑色 2 号 アルミニウムレーキ	— —	— —	— —	—	—	—
食用緑色 3 号	— —	— —	— —	—	—	—
食用緑色 3 号 アルミニウムレーキ	— —	— —	— —	—	—	—
食用青色 1 号	16 46	0 0	16 46	62	0	62
食用青色 1 号 アルミニウムレーキ	— 8	— 0	— 8	8	0	8
食用青色 2 号	15 40	0 0	15 40	55	0	55
食用青色 2 号 アルミニウムレーキ	— 1	— 0	— 1	1	0	1
食用紫色 1 号	12 13	0 0	12 13	25	0	25
食用紫色 1 号 アルミニウムレーキ	— 2	— 0	— 2	2	0	2
小 計 東 京 大 阪	1142 2263	7 8	1149 2271	3405	15	3420
合 計	3405	15	3420	3405	15	3420

項目中上段の数字は東京（本所）における検査件数，下段の数字は大阪（支所）における検査件数

に食用黄色 4 号の増加がいちじるしかった。なお合格率は 94.3~100% であった。

### (3) 合格品の品質について

最近 5 年間の合格品の品質を，その検査結果からみると，色素含量は食用赤色 2 号 85~93.5%（規格値 85% 以上，以下同じ），同 3 号 87~94%（85%），同 102 号 82~94%（82%），同 103, 104, 105 号 85~94.5%（85%），同 106 号 85~96%（85%），同黄色 4 号 85~97%（85%），同 5 号 85~94%（85%），同緑色 2 号 82~90%（82%），同 3 号 85~90%（85%），同青色 1 号 82~94%（82%），同 2 号 86~96%（85%），同紫色 1 号 85~94%（85%）ですべて規格値を上回っていた。また乾燥減量についてみると食用赤色 2 号

1.5~9%（規格値 10% 以下，以下同じ），同 3 号 1.4~11.9%（12%），同 102 号 1~9.9%（10%），同 103 号 0.7~9.9%（10%），同 104 号 0.3~9.9%（10%），同 105 号 2~8%（10%），同 106 号 1.7~9.9%（10%），同黄色 4 号 1~9.9%（10%），同 5 号 1.1~9.9%（10%），同緑色 2 号 5~7%（10%），同 3 号 6~8%（10%），同青色 1 号 0.7~8%（10%），同 2 号 2~7%（10%），同紫色 1 号 2~5.5%（10%）で，非常に乾燥状態の試料から保管中に吸湿したと思われるような製品まであり，その数値にはかなりの開きがみられた。なお，そのほかの試験項目についてはすべて規格値以下であったので省略する。

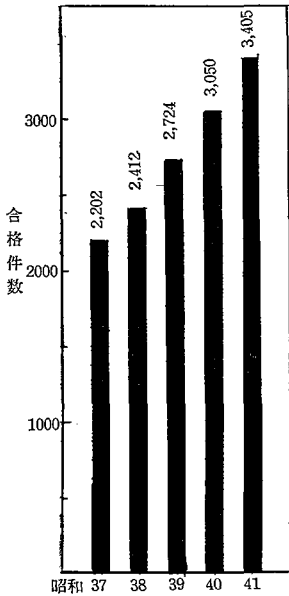


図 1. タール色素の年度別推移

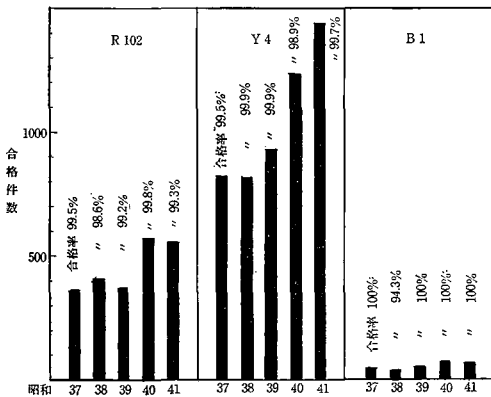


図 2. 各色素の年度別推移

#### (4) 不合格件数およびその理由

不合格件数は昭和 37 年度 15 件 (不合格率 0.7%, 以下同じ), 同 38 年度 12 件 (0.5%), 同 39 年度 6 件 (0.2%), 同 40 年度 24 件 (0.8%), 同 41 年度 15 件 (0.4%) で, とくに 40 年度が不合格率の高い理由は, アルミニウムレーキの不合格品が多かったためともいえる。これは昭和 40 年度は試験の製造期にあったためと考えられる。とくに製造方法の不慣れから塩酸およびアンモニア不溶物の極端に多いものがみられた。これらの不合格色素の不適用理由を過去 3 ケ年にわたって調べたところ表 2 のとおりであった。

不合格色素の不適用理由は大部分が含量の不足によるものであって, その程度は規格値に 10% 以上不足す

るものから 2% 程度のものまで種々あるが, 大部分は数パーセント下回る製品であった。また含量不足の色素は必然的に乾燥減量の項に触れるものが多かった。元来スルホン化色素は吸湿性であるため, このことは当然考えられることであるが, これは色素製造時の乾燥不十分というよりはむしろ製品の保管状態に問題があるかも知れない。現在タール色素の保存基準がないことにも多少問題があると思われる。

そのほかの不適用理由としては塩化物および硫酸塩の項に触れるものがあったが, これは色素の精製が不十分であることを示している。また他の色素, いわゆる付随色素を明らかに認めるもの 1 件ならびに重金属の項に触れるものが 1 件あった。

なお, 色素のアルミニウムレーキについていえば, これは昭和 40 年度から許可されるようになったのであるが, 同年の検査件数は 63, その内訳は食用赤色 2 号アルミニウムレーキ 8, 同 3 号アルミニウムレーキ 9, 同黄色 4 号アルミニウムレーキ 23, 同 5 号アルミニウムレーキ 11, 同緑色 1 号アルミニウムレーキ 3, 同青色 1 号アルミニウムレーキ 4, 同 2 号アルミニウムレーキ 4, 同紫色 1 号アルミニウムレーキ 1 であり, 昭和 41 年度は表 1 のとおりであった。昭和 40 年度は塩酸およびアンモニア不溶分の極端に多いもの 5 件, 含量不足のもの 1 件, 重金属の多いもの 1 件が見いだされたが, 41 年度には不合格品は見当らなかった。

#### あとがき

以上の検査成績から, 一般的にいうアゾ系の色素 (食用赤色 2 号, 同 102 号, 同黄色 4 号, 同 5 号) は品質の一定した製品が多いようである。トリフェニルメタン系の色素 (食用緑色 1 号, 同 2 号, 同 3 号, 同青色 1 号, 同紫色 1 号) は, いずれも含量は規格値に合格するが, 乾燥減量と塩化物および硫酸塩の定量値を合算するときその数値が 90% 程度の製品が多い。いいかえると, それ以外の不純物がなお 10% 程度含有されているということで, この物質を追究するのも今後の研究課題であろうかと考える。またキサンテン系色素 (食用赤色 3 号, 同 103 号, 同 104 号, 同 105 号, 同 106 号) については, 純度試験のうち他の色素の試験において展開後のろ紙を紫外線下で検査するときケイ光によって検出される不純物を含む製品がある。このケイ光物質の本体を明らかにする必要があると考える。ヒ素, 重金属類については, 現在のところこの項に触れる製品はわずかであるが, アルミニウムレーキは重金属を包含する可能性も考えられるので今

表 2. 最近 3 年間の不合格色素

年 度 (昭和)	不合格件数	色 素 名	試	
			含 量	塩化物および硫酸塩
39	6	食用赤色 102 号	77.8% (82% 以上)	
		” 赤色 2 号	83.1% (85% 以上)	
		” ”	83.0% ( ” )	
		” 赤色 102 号	79.0% (82% 以上)	
		” 黄色 4 号	73.1% (85% 以上)	
		” 赤色 102 号	80.0% (82% 以上)	
40	24	食用緑色 1 号アルミニウムレーキ	6.0% (10% 以上)	
		” 赤色 3 号	74.0% (85% 以上)	
		” ” 102 号	77.9% (82% 以上)	
		” 黄色 4 号	82.6% (85% 以上)	
		” ”	78.1% ( ” )	
		” ”	80.8% ( ” )	
		” ”	82.0% ( ” )	
		” ”	82.0% ( ” )	
		” ”	78.0% ( ” )	
		” ”	78.0% ( ” )	
		” ”	83.0% ( ” )	
		” ”	80.1% ( ” )	
		” ”	80.1% ( ” )	
		” ”		
		” 黄色 5 号	83.9% ( ” )	
		” ”	80.4% ( ” )	
		” 黄色 4 号	84.0% ( ” )	9.4% (6% 以下)
		” ”		9.6% ( ” )
		” 赤色 3 号アルミニウムレーキ		
		” 黄色 4 号 ”		
		” 黄色 5 号 ”		
		” 青色 2 号 ”		
		” ” ”		
		” 黄色 4 号 ”		
41	15	食用赤色 3 号	82.3% (85% 以上)	
		” 赤色 102 号	78.1% (82% 以上)	
		” ”	80.1% ( ” )	
		” ”	80.3% ( ” )	
		” ”	81.0% ( ” )	
		” 黄色 4 号	83.0% (85% 以上)	
		” ”	81.0% ( ” )	
		” ”	82.0% ( ” )	
		” ”	81.3% ( ” )	
		” 黄色 5 号		
		” ”	82.0% (85% 以上)	
		” ”	83.3% ( ” )	
		” 黄色 4 号		9.6% (6% 以下)
		” 黄色 5 号	78.0% (85% 以上)	6.0% (5% 以下)
		” 緑色 2 号		

カッコ内は規格値

## お よ び 不 合 格 理 由

験	項	目	
他 の 色 素	乾 燥 減 量	塩酸およびアンモニア不溶物	重 金 属
+(認めない)	11.1% (10% 以下)		
	11.8% (10% 以下) 12.6% (    "    ) 16.3% (    "    ) 15.3% (    "    ) 10.7% (    "    ) 11.3% (    "    ) 11.3% (    "    ) 11.0% (    "    ) 11.6% (    "    ) 14.8% (    "    ) 10.6% (    "    ) 10.8% (    "    ) 15.7% (    "    )	44.4% (0.5% 以下) 52.9% (    "    ) 9.0% (    "    ) 10.0% (    "    ) 48.9% (    "    )	50 ppm (20 ppm 以下)
	11.0% (10% 以下) 12.8% (    "    ) 11.5% (    "    ) 11.6% (    "    ) 11.2% (    "    ) 11.5% (    "    )		45 ppm (20 ppm 以下)

後注意する必要があると思う。同時に現行の試験法はかなりはん雑であるので、多数の検体を処理するために、原子吸光分析法などの活用をはかって製品をチェックしたい考えである。

## 文 献

- 1) 食品添加物公定書 1960; 第 2 版 (1966).
- 2) 厚生省令第 17 号, 食品衛生法施行規則の一部を改正する省令, 昭和 40 年 4 月 1 日, 官報号外第 37 号.

- 3) 厚生省令第 25 号, 食品衛生法施行規則の一部を改正する省令, 昭和 41 年 7 月 15 日, 官報第 11876 号.
- 4) 厚生省告示第 19 号, 食品, 添加物等の規格基準の一部改正, 昭和 42 年 1 月 23 日, 官報第 12030 号.
- 5) 厚生省令第 37 号, 食品衛生法施行規則の一部を改正する省令, 昭和 40 年 7 月 5 日, 官報第 11567 号.

## 昭和 26~41 年におけるブドウ糖注射液ならびに リンゲル液の発熱性物質試験成績

薬理部・大阪支所細菌薬理部

### *Results of Pyrogen Tests for National Certification of Glucose Injection and Ringer's Solution During 1951~1966*

Department of Pharmacology and Department of Microbiology-Pharmacology  
of Osaka Branch

Results of pyrogen tests for National Certification of glucose injection and Ringer's solution assayed during 1951 to 1966 were summarized. In total 16129 samples were submitted to the tests and 312 (1.93%) were rejected. The rate of rejection amounted to 10.47% at 1951 decreased to 3.58% within 7 years and kept below 1% thereafter. Similar progress was observed in rejection rate changes of glucose injection and Ringer's solution. Numbers of test samples were 12704 in glucose injection and 3425 in Ringer's solution and the rates of rejection were 1.44% and 3.77%, respectively. The rate in Ringer's solution kept constant high values in comparison with that of glucose solution by monthly classification. However, the values of the rejection rate did not exceed 2% after 1959 in both by annual classification.

(Received May 31, 1967)

戦後の一般社会の復興に先立つ混乱期にあつては、製薬業界でもその使用原料、製造や検査施設をふくめ医薬品の品質管理の面で満足とは考えられぬ点が多く、当時製造使用された医薬品の静脈内注射後に、悪感戦慄を伴なつて発熱をみるという副作用が頻発した。

この発熱現象は、いわゆるパイロジェン（発熱性物質）による注射液の汚染に由来するもので、その判定のためのウサギの発熱性を利用する発熱性物質試験（パイロジェン・テスト）については、米国ではすでに 1942 年に米局 XII に記載されていたところであるが、わが国でははるかにおくれて、1950 年当時駐留軍の米国ボーズマン氏による、比較的大量の静脈内注射を行なう医薬品として、ブドウ糖、リンゲル液、ロック液、転化糖ならびに果糖などの注射液に対する国家検

定実施の勧告にもとづき、その翌年の日局 VI にはじめて収載された。

1951 年以後、これら注射薬の発熱性物質試験は現在まで継続して行なわれてはいるが、ロック液、転化糖ならびに果糖注射液はその後国家検定品目から除外されたため、16 年間にわたり一貫して試験の対称となっているブドウ糖注射液とリンゲル液についての成績をまとめた。

発熱性物質試験は、1951 年の 9 月からまず東京の本所で両検体について開始され、その後大阪支所では、リンゲル液については 1957 年 4 月から、またブドウ糖注射液については 1958 年 6 月から試験を実施し現在に至っている。

現在までに国家検定を行なったブドウ糖注射液ならびにリンゲル液の検体数は、総数 16,129 件で、その



Table 1. Results of Pyrogen Tests for National Centrifugation of Glucose Injection and Ringer's Solution. 1951. 9~1966. 12

Year	No. of Sample	No. of Reject.	Month	No. of Sample	No. of Reject.
1951	258	27	Jan.	1051	14
1952	938	50	Feb.	1228	22
1953	982	42	Mar.	1369	28
1954	940	38	Apr.	1279	19
1955	1072	23	May	1412	24
1956	1028	34	Jun.	1361	27
1957	865	31	Jul.	1397	25
1958	916	8	Aug.	1273	34
1959	896	7	Sept.	1279	23
1960	945	8	Oct.	1515	39
1961	941	3	Nov.	1433	26
1962	1149	9	Dec.	1532	31
1963	1234	8			
1964	1372	7			
1965	1328	10			
1966	1265	7			
Total	16129	312	Total	16129	312

Table 2. Results of Pyrogen Tests for National Certification of Glucose Injection. 1951. 9~1966. 12

Year	No. of Sample	No. of Reject.	Month	No. of Sample	No. of Reject.
1951	200	17	Jan.	835	9
1952	695	33	Feb.	971	15
1953	707	18	Mar.	1094	13
1954	635	24	Apr.	999	10
1955	775	13	May	1114	13
1956	700	11	Jun.	1060	15
1957	614	15	Jul.	1079	13
1958	700	3	Aug.	1000	18
1959	689	6	Sept.	1015	16
1960	745	4	Oct.	1188	26
1961	754	1	Nov.	1136	18
1962	961	9	Dec.	1213	17
1963	1058	8			
1964	1181	6			
1965	1169	8			
1966	1121	7			
Total	12704	183	Total	12704	183

うち 312 件の不合格件数がみつめられた。各年別の推移につき観察を加えると Table 1 に示したように 1951 年の件数は 4 カ月間の検体数であるため少なく、その後 1961 年までは、1955、1956 年に 1,000 件を上回ったほかは件数に大差なく、1962 年以後はつねに 1,000 件を越え、1964 年を境としゆるやかな増減がみられてはいるが各年の値に大きな変動はみられない。不合格件数は、初期から 1957 年まではいずれも毎年 20 件を越えていたが、以後少なくなり、1961 年の 3 件をのぞき各年 7～10 件と減少している。この結果は、1957 年頃を境として戦後の混乱期から安定期にうつり施設整備、品質管理および技術面各状態の改善によるものと考えられるが、2 種の検体を集計したところでは不合格件数が 0 になった年はまだない。

各月別に分類した結果は Table 1 に示したように、試験件数は 1 月に最も少なく 10～12 月にかけて最も多く、この間 5～7 月にかけて若干の山がみられている。不合格件数は月別による一定の増減傾向はみられないが、8、10 月および 12 月の高温多湿ならびに落下粉塵が増加する時期にかけて若干高い値が保たれていると考えられる。

ブドウ糖注射液についての結果は Table 2 にまとめた。総検体数は 12,704 で不合格数は 183 である。本検体についても 1959 年以降試験件数は減少しては

いないが不合格率は 10 を越えた年はなく、1962 年に 9 件と最高値が得られたが、いずれも検体数と不合格出現の間に一定の傾向はみられず、月別の観察では 1 月が不合格、検体数ともに最少で、10 月に不合格数は 26 で最大となったが、他の月については不合格数に大差はなかった。

リンゲル液については Table 3 に示したように、総検体数は 3,425 でブドウ糖注射液の 27% にすぎず、各年別および各月別にブドウ糖注射液と比較しても、いずれも少ない。年別に観察すると、この場合もブドウ糖注射液にみられたように、検定開始当初から 1957 年までは不合格件数が多く、1953 年、1956 年および 1957 年ではブドウ糖注射液のそれを上回ることがあったが、1958 年以後はこの不合格件数も激減し、5 を越えることはなかった。また、ブドウ糖注射液と異なり、その後検体数が若干減少する傾向がうかがわれ、1964 年に 191 件と前年より増加した年を除き増加はみられてはいるが、1962 年、1963 年および 1966 年には不合格件数が 0 となった点は注目に値する。

月別に観察したところでは、3 月、8 月に若干他の月より高い 15 件以上の不合格件数がみられたが、他に一定の傾向はみられなかった。

Fig. 1 および 2 にこれらの検定結果の不合格率の

Table 3. Results of Pyrogen Tests for National Certification of Ringer's Solution. 1951. 9～1966. 12

Year	No. of Sample	No. of Reject	Month	No. of Sample	No. of Reject
1951	58	10	Jan.	216	5
1952	243	17	Feb.	257	7
1953	275	24	Mar.	275	15
1954	305	14	Apr.	280	9
1955	297	10	May	298	11
1956	328	23	Jun.	301	12
1957	251	16	Jul.	318	12
1958	216	5	Aug.	273	16
1959	207	1	Sept.	264	7
1960	200	4	Oct.	327	13
1961	187	2	Nov.	297	8
1962	188	0	Dec.	319	14
1963	176	0			
1964	191	1			
1965	159	2			
1966	144	0			
Total	3425	129	Total	3425	129

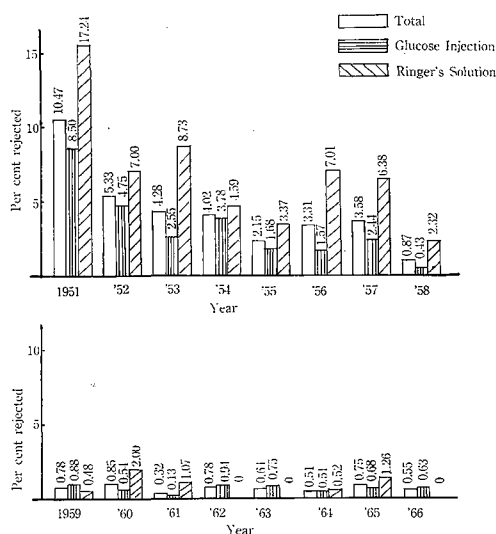


Fig. 1. Rate of rejection in pyrogen tests for national certification of glucose injection and Ringer's solution by year. (1951. 9-1966. 12)

推移を示した。

検定開始当初の総検体の不合格率は 10.45% と極めて高かったが以後 1955 年までは漸減し 2.15% となったが, 1956 年および 1957 年には再びそれぞれ 3.31 および 3.58% と上昇し以後は 1% を越えることなく現在に至っている。1956~1957 年の不合格率の増加は製造技術の充分と考えられないメーカーが一時増加し, とくにリンゲル液の不合格件数が急増したことに由来するものと思われる。1958 年までの当初 8 年間で比較的不合格率の多い時期には各年次ともリンゲル液の不合格率はブドウ糖注射液を上回っているのが注目に値するが, この原因は不明である。また 1960 年および 1965 年にリンゲル液で 1% 以上の不合格率を出したのは被検件数がブドウ糖に比しはるかに少ないことに由来するとも考えられる。この結果を総合して, 過去 16 年間の不合格率はブドウ糖注射液で 1.44%, リンゲル液 3.77%, 両者で 1.93% となった。

月別の不合格率は Fig. 2 に示したように, 全体としての推移は 8 月から 12 月にかけて 11 月をのぞき

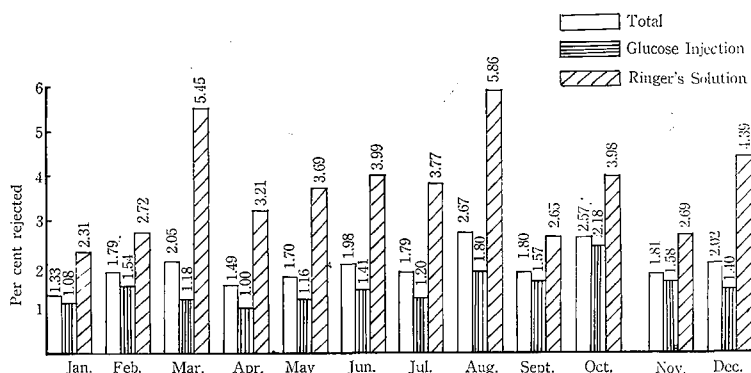


Fig. 2. Rate of rejection in pyrogen tests for national certification of glucose injection and Ringer's solution by month. (1951. 9-1966. 12)

やや高い値が続いたが, とくに明らかな傾向はみられなかった。ブドウ糖注射液についてもほぼ同様な傾向がうかがわれたが, リンゲル液では, いずれの月もブドウ糖注射液より高い値を得, とくに 3 月と 8 月に高率を示した。

これらの結果から, 16 年間の発熱性物質の国家検定を行なったところ, ブドウ糖注射液ならびにリンゲル液とも, その不合格となるものは当初に比し激減してはいるが, 被検検体数が少ないリンゲル液でも未だ少数の陽性検体がみられる現状にあることが窺える。

## 昭和 41 年度における特行試験について

池田良雄・堀内茂友・戸部満寿夫・吉本浜子・近岡昭典・鈴木康雄・小林和雄  
北条正躬・降矢 強・川俣一也・鈴木幸子・金子豊蔵・川崎 靖

*Tests Requested Specially by the Minister in 1966*

Yoshio IKEDA, Shigetomo HORIUCHI, Masuo TOBE, Hamako YOSHIMOTO,  
Akinori CHIKAOKA, Yasuo SUZUKI, Kazuo KOBAYASHI, Masami HOJO,  
Tsuyoshi FURUYA, Kazuya KAWAMATA, Sachiko SUZUKI, Toyozo KANEKO  
and Yasushi KAWASAKI

In the fiscal 1966, toxicological studies were performed on mercuric compounds, organo-phosphorus pesticides, some food colorings, lead compound, carbon monoxide and sodium bifluoride.

- 1) Chronic toxicity of mercurial compounds (phenylmercuric acetate, ethylmercuric chloride and mercuric chloride) in rat.
- 2) Acute toxicity of mecarbam, sumithion, EPN and kitazin.
- 3) Studies on the tumorigenicity of Red No. 101 (Ponceau R or MX) in mouse.
- 4) Toxicological studies of food red No. 102, 105 and 106 (I).
- 5) Studies on the antidotes against carbon monoxide poisoning.
- 6) Acute toxicity of lead chromate.
- 7) Acute toxicity of sodium bifluoride.

(Received May 31, 1967)

昭和 41 年度に毒性部で行なった特行試験は次に示すものである。

#### 1) 水銀剤(酢酸フェニル水銀, 塩化エチル水銀, 塩化第二水銀)の慢性毒性に関する研究

食品中の残留農薬の許容量設定に必要な基礎的な中毒学的研究として, 上記 3 剤について, ラットにおける急性ならびに 3 カ月の亜急性毒性試験を行ない, 同時に諸器官における水銀の定量を行なった。

LD<sub>50</sub> は EMC: 49.8, PMA: 45.8, MA: 104.0 mg/kg であった。投与後 10 時間までの中毒症状は自発運動減少, 下痢, 立毛のほか, EMC, PMA では筋の硬直, EMC ではけいれんをも認めた。臓器内水銀分布は肝および腎に多く, 次いで脾で, 脳には少ない。

#### 2) メカルバム, スミチオン, EPN およびキタジンの急性毒性試験

有機リン剤 2~3 種混合した場合の毒性変化について, マウスにおける皮下注射時の LD<sub>50</sub> を指標として, メカルバム, スミチオン, EPN, キタジン乳剤を併用した場合の毒性に関する協力作用を検討した。

メカルバムとキタジン乳剤を等量混合した場合には明らかに相乗効果を示す。三剤等量混合の場合にはメカルバム+キタジンとスミチオンあるいは EPN の間には毒性の相乗効果を認めず, 相加と考えられる結果を得た。

#### 3) 赤色 101 号 (Ponceau R あるいは MX) の発がん性に関する研究

赤色 101 号を雄性ラットに 0.2~5.0% 含有飼料として 15 月投与すると, 肝腫瘍発生と腎障害を起こすことはすでに発表したが, マウスにおいても本色素が肝腫瘍を発生することが明らかに認められ, 12 月以後においては, 雄では 0.2, 1.0 および 5.0% 群に, 雌では 1.0 および 5.0% 群に非常に高率に腫瘍発生を認めた。ラットの実験では, 腫瘍の組織学的所見から結節状増殖, 肝腺腫の域をでなかったが, 本実験におけるマウスにおいては, 雄では 9 例, 雌では 5 例に, 明らかに癌腫と判断される所見を認めた。本実験における雌雄の差を考察すると, 死亡率, 体重抑制, 肝重量, 肝の組織学的所見のいずれからみても雄の方が反応が大であり, 腫瘍発生の点においても雄の方がより高率である傾向が見られた。ラットにおけるわれわれの研究結果により, 本色素はすでに昭和 40 年に食用としての承認色素品目から削除されているが赤色 101 号の発がん性は, 今回の研究によって一層実験的根拠を与えられた。

#### 4) 赤色 102, 105, 106 号の発がん性に関する研究 (中間報告)

食用赤色 102, 105 および 106 号の慢性毒性試験を行なっているが, その初期 6 カ月間の一般症状, 体重, 飼料および水の消費量, 死亡率および 180 日目に

における血液形態学的変化について調べ、さらに同時期に動物の一部を解剖し、血清成分の化学的分析と病理組織学的検査を行なった。

1. 一般症状として特記すべき異常は認められなかった。

2. 体重では 105 群と 106 群に軽度の変化が現われたが、用量と平行した一定の傾向はなかった。

3. 飼料および水の消費量は対照群との間にほとんど差がなかった。

4. 死亡率は対照群と比べ有意の差がなく、また性差もなかった。

5. 102 群の 4 例で白血球数の減少があるが、平均値では対照群と差がなく、105 群と 106 群の白血球数にも変化はなかった。赤血球数、ヘマトクリット値、総ヘモグロビン量には変化が認められなかった。

6. 肉眼的な臓器所見で 105 群の 0.2, 1.0% に甲状腺の肥大が見られたが、他の臓器には著しい変化は認められなかった。

7. 臓器重量の絶対値および体重比が共に変化したのは 102 および 105 の甲状腺重量の増加と 105 群の肺重量の減少、106 群での腎の減少であった。しかし、これらの変化は統計的に有意ではなかった。

#### 5) 一酸化炭素中毒の治療薬に関する研究

動物を CO に暴露する装置を考案し、この装置を用

いて CO 中毒としたマウスを作り、サイトクローム C および重曹のマウス CO 中毒に及ぼす影響を検討した。両剤で処置したマウスと処置しないマウスに、1% の CO ガスを通気して死亡時間の延長によって効果を判定するという条件下では、両剤の治療効果を認めることができなかった。

#### 6) クロム酸鉛の急性毒性試験

クロム酸鉛を体重 1kg 当り 2000, 4000, 8000, 12000 mg の 4 段階について急性経口毒性試験を行なったが、いずれも 7 日間の観察期間中には中毒症状は認められず、死亡するものは 1 例もなかった。本検体の経口投与の最大限可能量は 12000 mg/kg 附近であり、これ以上の検体大量経口投与はマウスに対して物理的影響を与えるため、12000 mg/kg でとどめた。従って、本実験より LD<sub>50</sub> 致死量推定値は求められなかった。本実験条件下においては、検体の毒性はきわめて弱い、これは消化管からほとんど吸収されないことによると考えられる。

#### 7) 酸性弗化ソーダの急性毒性試験

NaHF<sub>2</sub> の dd 系雄性マウスにおける経口投与時の LD<sub>50</sub> は 2130 mg/kg (1805.3 ~ 2406.9 mg/kg) で、中毒症状として失調性歩行、後肢麻痺、体をくねらせる、跳躍、立毛、体温下降等を認め、その中毒経過は比較的速やかである。

## 昭和 24 年より同 42 年の間における避妊薬の殺精試験， とくに経時変化について

石 関 忠 一

*On the Results of the Spermicidal Test of Contraceptive Drugs During 1959~1967.  
Especially on Loss of Activity During Storage.*

Chūichi ISHIZEKI

In Japan, national certification test of contraceptive drugs has been carried out since 1944. Summarized results of the spermicidal test since 1959 are shown in Table 1. The bases of the rejection are listed in Table 2. It is clear from this table that spermicidal test cannot be replaced by chemical test.

The loss of spermicidal activity during the storage at room temperature or 30°C has been shown in Table 3 and 4.

Some preparations using phenylmercuric acetate as the essential spermicide lost their activity in less than two months even stored at room temperature. With regard to the preparations using nonylphenoxy polyoxyethylene (10) ethanol as the essential spermicide, loss of activity during storage has not been observed.

(Received May 31, 1967)

当所においては、1944 年以来、避妊薬について国家検定が行なわれているが、本報告では、1959, 4 月以降、1967, 4 月までに著者が行なった殺精試験成績

と、経時変化に関係した調査研究の結果について報告する。

## 殺精試験の方法

1961, 11 月までは厚生省告示第 382 号 (1953, 12 月) に定められた試験法により, それ以降は同告示, 第 399 号 (1961, 11 月) によって行なった.

## 試験結果および考察

年次別の国家検定成績は Table 1 に示すごとくで, 検体数は年平均 165 検体であるのに対して, 殺精試験の年平均不合格率は, 約 0.5% である.

1965 年以降の不合格検体 (化学試験を含む) のうちのわけは, Table 2 に示したとおりで, 不適件数 7 件のうち, 化学試験または殺精試験のいずれか一方のみに不適を示したものが, 5 検体を占めていることから, 両試験とも必要と考えられる.

1959 年に至り, 当所に保存されていた検体残品について殺精試験を行なうことによって, 種々の製品について経時変化を起こしていることを発見した. その

Table 1. Results of spermicidal test\* (1959~1967)

Period of sampling	Number of test articles**	Number of rejected articles
1959(Apr.~Dec.)	125	0
1960(Jan.~Dec.)	221	0
1961( " )	188	0
1962( " )	191	2
1963( " )	185	0
1964( " )	162	0
1965( " )	211	5
1966( " )	156	0
1967(Jan.~Apr.)	47	0
Total	1,486	7

\* test for national certification of the contraceptives.

\*\* essential spermicides: phenylmercuric acetate. oxyquinoline sulphate. polyoxyethylene nonylphenylether.

Table 2. Item of rejected articles (products of after 1965 year)

Period of sampling	Name of product	Results	
		Chemical test	Spermicidal test
1965	jelly	not passed (insufficient of content)	passed
1965	"	not passed ( " )	not passed (15' <)
1965	cream	" ( " )	" ( " )
1965	"	passed	" ( " )
1965	"	"	" ( " )
1965	"	"	" ( " )
1967	tablet	not passed (excess of content)	passed

essential spermicide: phenylmercuric acetate

Table 3-1. Loss of activity during storage at room temperature (essential spermicide: phenylmercuric acetate)

Name of manufacture	Character of product	Year of manufacture							
		1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959
A	J					0/2	0/1		
B	J	0/1		0/1		0/5	0/4	0/1	
C	J				0/1	1(48')/1			
D	J			0/1	1(36')/2	4(16')/5	6(14')/13	0/4	
E	J				0/1	0/2	0/4	0/1	
F	C		1(224')/1	0/1	0/1	1(157')/1	1(90')/5	3(60')/4	1(218')/1
G	S			0/3	0/1	0/3		1(248')/1	1(72')/1
H	T					0/3	0/1	0/1	0/1
I	T					0/1	0/1		
J	T				0/1		0/3	0/2	0/1

denominator: number of examined articles.

numerator: number of rejected articles.

( ): average spermicidal time of rejected articles (minute).

Table 3-2. Loss of activity during storage at room temperature

Name of product	Article No.	Date of manufacture	Date of test	Months after manufacture	Spermicidal time (minute)
DJ	1	1961. 2. 25	1962. 5. 5	15	300' <
	2	1961. 2. 25	1962. 4. 28	14	30' <
	3	1961. 5. 22	1962. 5. 5	12	300' <
	4	1961. 6. 22	1962. 5. 5	11	300' <
	5	1961. 7. 30	1962. 11. 29	16	300' <
	6	1961. 8. 1	1962. 5. 5	9	300' <
	7	1961. 11. 9	1963. 1. 17	14	0
	8	1961. 11. 27	1963. 1. 17	14	0
	9	1962. 2. 7	1962. 4. 21	2	300' <
	10	1962. 7. 5	1963. 1. 17	6	0
	11	1962. 7. 12	1963. 1. 17	6	0
	12	1962. 10. 15	1962. 12. 13	2	60' <
	13	1962. 5. 7	1962. 12. 13	6	60' <
YJ	1	1959. 7. 1	1962. 3. 8	32	300' <
	2	1961. 2. 17	1962. 3. 1	13	300' <
	3	1961. 5. 25	1962. 3. 1	10	30' <
	4	1961. 5. 29	1962. 3. 15	10	10' <
	5	1961. 11. 11	1962. 4. 11	5	10' <
RJ	1	1962. 2. 24	1962. 3. 8	1	15' <
	2	1962. 2. 12	1962. 5. 11	3	30' <

essential spermicide: phenylmercuric acetate.

Table 4. Loss of activity during storage at 30°C (period of test. Jun.~Dec. 1959)

Name of product	Character of product	Date of manufacture	Result of test for national certification	Days between manufacture and opening of test	Spermicidal time (minute)									
					Days after opening of test									
					30	63	94	132	157	182	217	252	315	357
G	S	1959. 2.27	passed	138	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	S	1959. 7.25	"	118	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	S	1959.10. 6	"	73	0	3	0	0	3	0	40	24	49	
F	C	1959. 3.26	passed	111	96	33	71	279	225	300 <	112	208	154	149
	C	1959. 1. 7	"	142	0	25	0	0	10	5	0	65	37	120
C	J	1959. 4. 8	passed	98	0	16	0	372	277	300 <	300 <	358	300 <	289
D	J	1959. 9.18	passed	63	0	0	0	0	217	0	0	194	300	180 <

essential spermicide: phenylmercuric acetate.

実態は Table 3-1 に示したごとくで, 剤型としては, ゼリー剤, クリーム剤にみとめられ, また, 二三のメーカーの製品に限って観察された。

Table 3-2 は経時変化が, とくに, いちじるしい製品について, 製造後の経過月数と殺精作用の減弱との

関係を調査した結果を示したものであるが, いずれも国家検定時は適として判定されたものであるのに製造後 1~2 カ月で 15 分以上, また極端なものでは 300 分以上を必要とするものもあった。なかには同一メーカーの製品でありながら, 6 ヶ月あるいは 1 年以上を

経過しても経時変化のみとめられない検体があった。

次に以上の室温保存時の経時変化の発見にともない、これらゼリー剤、クリーム剤の 30°C での、ぎゃくたい試験を試みたところ、Table 4 のごとき結果がえられた。すなわち検定時は、いずれも適であったものが、試験開始後 1 カ月で、すでに 15 分以上、長いもので観察時間 300 分以上の時間を要する経時変化の進行がみとめられた。とくに Table から、わかるように、各製品とも、経過日数によって、殺精作用に必要な時間が、種々異なっていることである。この現象は、試験の対象となった個々のチューブ内での経時変化の進行部位が、まちまちであるか、あるいは、製品の不均一性のためでは、なかろうかと思われる。いずれにしても主剤である酢酸フェニール水銀が、何等かの原因によって生物学的活性を失うことによるもの

であって、今日までのところ、製品各 Lot 内での不均一性、基剤または、その中に混在する不純物、さらには包装等が関与していると思われる、いくつかの事例が明らかにされている。経時変化の究明にあたって、それを剤型別にみでみると、主にゼリー剤とクリーム剤が主で、錠剤、液剤あるいはエアゾール剤等については、その変化はみとめられていない。

このような観点から、当薬品の製造、ならびに品質管理等の面からも、かなり留意しなければならない問題と思われる。

以上の試験結果から、より安定かつ安全な薬剤を求むべく、薬務局と協議のうえ、製造許可にあたっては、30°C、6 ヶ月以上の経時変化試験を行ない、国家検定基準に適合するような製品を要求することになっている。

## 昭和 40, 41 年度における輸入食肉中のサルモネラの 検査結果について

鈴木 昭・河西 勉・鈴木君代・岩田夏江・高山澄江

### *A Survey on the Salmonella Contamination of Imported Meats During 1965~1966*

Akira SUZUKI, Tsutomu KAWANISHI, Kimiyo SUZUKI,  
Natsue IWATA and Sumie TAKAYAMA

Total 5,262 samples of imported meats such as horse, kangaroo etc. from various countries were examined for the detection of *Salmonella* from July, 1965 to March, 1966.

Of the total number examined, 1,638 samples were found to be *Salmonella* positive (31.1%) by the routine procedure. It was recognized that the rate of contamination of *Salmonella* resulting from the examinations in 1966 (24.2%) was apparently lower than that in 1965 (38.2%). The contamination rate of *Salmonella* in horse meats showed 42.5% in 1965 and 19.6% in 1966, and 44.9% and 33.2% in kangaroo meats, respectively.

Surface-cut method for sampling from meats was recognized as the more available technique than swab method and cut method.

Average number of *Salmonella* in horse meats was 66.9 per 100 g (ranging from 0 to 920) by MPN method throughout our examinations.

Fifty-four different serotypes of *Salmonella* were isolated. The predominant species of *Salmonella* were *S. sandiego* and *S. typhi-murium* in B group, *S. oranienburg*, *S. montevideo* and *S. newport* in C group, *S. anatum* and *S. meleagridis* in E group, and *S. minnesota* and *S. good* in further group.

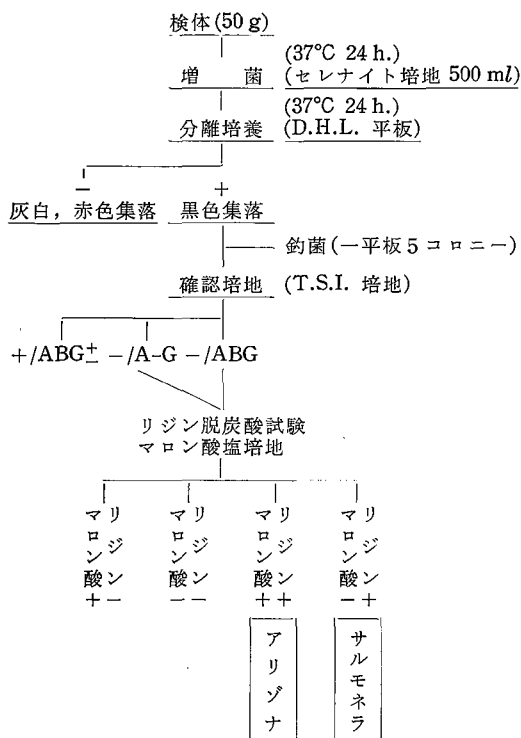
(Received May 31, 1967)

サルモネラ食中毒の汚染源として食肉、卵(乾燥卵)などが重要な役割を演じていることは衆知の事実である。特に輸入食品による影響がきわめて大きいことは幾多の報告に示されている。わが国においても昭和 40 年 4 月より輸入食肉、特に馬肉、カンガルー肉などのサルモネラ検索を重点的に取り上げ、東京、横

浜、名古屋、神戸、大阪の各港を中心にこの種の検査態勢を確立し、各港の検査官により収去された検体を当所に送付して細菌検査(サルモネラ検索)を行ない、検査結果について当所より厚生省に報告され、行政処置がとられることとなり、以来 3 年後の今日なお続行中である。今回は昭和 40 年 7 月より昭和 41 年 3 月



## 検査方法の概略



までの 1037 ロット, 5262 検体についての成績を報告する。

## 検査方法

輸入食肉のサルモネラの検査方法は図 1 に示すとおりであるが, 従来のそれと大きく相違する点は直接培養する検体を 50 g とし, サルモネラの有無を判定する場合 50 g を基準としたことである。輸入検査のように検査に要する時間が制約をうけているようなゆる行政検査には, 簡単な方法でしかも迅速に適確に同定しなければならないことから, 生物学的性状としては T.S.I 培地により 1) 硫化水素産生+, 2) 乳糖, 白糖分解-, ブドウ糖分解+, 3) ガス産生の認められるものをサルモネラの疑のある菌とし, 次いで 4) リジン脱炭酸試験+, 次に 5) マロン酸塩培地での発育-について検査し, サルモネラと決定することとした。この方法はサルモネラ分離のためには優れた方法でこの 5 項目の生物学的性状によりサルモネラと決定

備考 A...グルコース分解陽性, B...H<sub>2</sub>S 産生,  
G...gas 陽性

+または-...斜面部の糖分解を示す。

図 1

表 1. 輸入食肉のサルモネラ汚染状況 (1) 7 月~12 月 (1965)

国	名	肉種	検体数	陽性数	サルモネラ陽性率	%
					50%	100%
検体総数	ロット総数		2688	1025		38.2
			540	406		75.2
アルゼンチン	馬肉	1600	702			43.9
		339	286			84.4
ブラジル	馬肉	76	18			25.0
		16	12			75.0
パラグアイ	馬肉	70	23			32.9
		14	11			78.6
ウルグアイ	馬肉	4	2			50.0
		1	1			100.0
カナダ	馬肉	10	3			30.0
		1	1			100.0
	カンガルー肉	601	260			44.9
		100	84			84.0
オーストラリア	マトン	99	7			7.1
		15	3			20.0
	ビーフ	41	2			5.0
		10	2			20.0
	マトン	113	2			1.8
		25	2			18.0
ニュージーランド	ビーフ	39	0			0
		10	0			0
	ボーク	14	1			7.2
		4	2			50.0
アメリカ	ボーク	21	5			23.8
		5	2			40.0

された菌株の 99% が血清学的性状の結果サルモネラと同定された。

### 検査結果および考察

#### 1. 輸入食肉のサルモネラの汚染状況

検査結果を昭和 40 年 7 月より 12 月までと、その後の昭和 41 年 3 月までの結果とに分けてその汚染状況をまとめてみると、表 1 および表 2 に示すとおりである。すなわち昭和 40 年 12 月までの結果では 2688 検体中サルモネラ陽性は 1025 検体 (38.2%) であった。さらにこれをロット別にみると 540 ロット中 406 ロット (75.2%) がサルモネラ陽性であった。これが検査を始めた 6 カ月後以降の成績では 2574 検体中サルモネラ陽性 613 検体 (24.2%) で 6 カ月前のそれと比較すると、サルモネラ陽性率は著明に減少した。その内訳をみると、アルゼンチンの馬肉では著しく改善のあとが認められるが、オーストラリアのカンガール

肉では進歩のあとがあまりみられない。

#### 2. 検体採取方法の相違によるサルモネラ検出率の比較

サルモネラの検出状態が収去した検体の採取方法によりどのような相違を示すかをみた (表 3)。すなわち Swab 法ではいずれの検体からもサルモネラは検出されないが、食肉の表面をうすく削り取った検体では 15 検体中 12 検体 (80%) にサルモネラが検出された。また適当な大きさに肉塊を切り取った方法では 15 検体中 6 検体 (40%) がサルモネラ陽性であった。検出された菌型は検査法にかかわらず大体同様であった。このことから検体の採取方法は削り取り法が良好と考え、以後の検査ではすべて削り取り法に従った。

#### 3. 輸入馬肉中のサルモネラ数

相当高率にサルモネラによって汚染している馬肉中にどの程度の菌数でサルモネラが存在するかを MPN 法でしらべてみたのが表 4 である。この成績はサルモ

表 2. 輸入食肉のサルモネラ汚染状況 (2) 1 月～3 月 (1966)

輸 出 国	肉種	検体数	陽性数	サルモネラ陽性率	%
				50% 100%	
検体総数		2574	613		24.2
ロット総数		497	253		50.9
アルゼンチン	馬肉	1371	290		21.2
		262	125		47.7
ブラジル	馬肉	283	41		14.5
		53	19		35.8
パラグアイ	馬肉	35	8		22.9
		7	4		57.1
ウルグアイ	馬肉	40	2		5.0
		8	2		25.0
オーストラリア	カンガルー肉	811	269		33.2
		159	102		64.2
	マトン				
	ビーフ				
ニュージーランド	マトン	3	0		0
		1	0		0
	ビーフ	3	0		0
		1	0		0
アメリカ	マトン	5	1		20.0
		1	1		100.0
	ビーフ	5	0		0
		1	0		0
カナダ	馬肉	10	2		20.0
		2	1		50.0
メキシコ	馬肉	8	0		0
		2	0		0

■ 検体別

□ ロット別

表 3. 検体採取方法の相違によるサルモネラ検出率の比較

No.	(A) スワブ法			(B) 削り取り法			(C) 切り取り法		
	生菌数	大菌	腸群 サルモ ネラ (菌型)	生菌数	大菌	腸群 サルモネラ (菌型)	生菌数	大菌	腸群 サルモネラ (菌型)
1		—	—	$8.5 \times 10^4$	+	+ <i>S. java</i>	$1.4 \times 10^4$	+	—
2		—	—	$8.0 \times 10^4$	+	—	$2.5 \times 10^4$	+	—
3		—	—	$8.0 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>	$4.0 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>
4		—	—	$3.5 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>	$2.0 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>
5		—	—	$55 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>	$10 \times 10^4$	+	+ { <i>S. anatum</i> <i>S. arechavaleta</i> }
6		—	—	$13 \times 10^4$	+	+ <i>S. san diego</i>	$73 \times 10^4$	+	—
7		—	—	$21 \times 10^4$	+	—	$7.0 \times 10^4$	+	—
8		—	—	$95 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>	$6.0 \times 10^4$	+	—
9		—	—	$12 \times 10^4$	+	+ <i>S. san diego</i>	$21 \times 10^4$	+	—
10		—	—	$70 \times 10^4$	+	—	$4.0 \times 10^4$	+	—
11		—	—	$32 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>	$6.1 \times 10^4$	+	—
12		—	—	$5.0 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>	$7.0 \times 10^4$	+	+ <i>S. sandiego</i>
13		—	—	$2.4 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>	$2.3 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>
14		—	—	$5.0 \times 10^4$	+	+ <i>S. anatum</i>	$10 \times 10^4$	+	—
15		—	—	$80 \times 10^4$	+	+ <i>S. san diego</i>	$1.7 \times 10^4$	+	+ <i>S. sandiego</i>
サルモ ネラ 陽性率			0/15 (0%)			12/15 (80%)			6/15 (40%)

表 4. 輸入馬肉中のサルモネラ菌数

MPN 法による測定

No.	MPN 値	No.	MPN 値	No.	MPN 値	No.	MPN 値	No.	MPN 値
1	13	11	79	21	0	31	0	41	4.5
2	140	12	350	22	46	32	13	42	0
3	17	13	110	23	43	33	22	43	0
4	0	14	0	24	23	34	33	44	6.8
5	0	15	33	25	14	35	26	45	17
6	12	16	240	26	17	36	130	46	33
7	4.5	17	49	27	0	37	0	47	0
8	0	18	170	28	33	38	7.8	48	0
9	140	19	920	29	81	39	11	49	49
10	320	20	13	30	17	40	17	50	95

平均 MPN 値 66.9 (陽性検体中の平均 MPN 値 88.1)

ネラ汚染度が 40% 以上の成績を示している時期の検体についてである。陽性値を示した検体中で MPN 最高 920, 最低 6.8, 総検体の平均 MPN は 66.9, 陽性検体中の MPN は 88.1 で馬肉中に存在するサルモネラ数は陽性率の高い割合には少なかった。通常の検査には 50 g 中のサルモネラの存在を定性的に検索していることから考えると、通常の培養検体中には約 40 個のサルモネラが存在することとなる。

#### 4. 同一ロット中のサルモネラの汚染度および菌型の分布状態

輸入馬肉中にサルモネラが存在する場合の定量値はその汚染度に比較して意外に少なかったが、同一ロット中のサルモネラの汚染状態にどのようなバラツキがあるかをみたのが表 5 である。この実験に用いた検体は当室で直接採取したもので同一ロットの 5 袋 (1 袋 30 kg 塊) である。この肉塊の表面を全面削り取って

表 5. 同一 Lot 中のサルモネラの分布  
(収去品についての成績)

No.	検体数	サルモネラ 陽 性 数	菌 型
1	10	8	<i>S. anatum</i> 6 <i>S. minnesota</i> 4
2	10	3	<i>S. anatum</i> 2 <i>S. minnesota</i> 1
3	10	2	<i>S. minnesota</i> 2
4	10	5	<i>S. anatum</i> 1 <i>S. minnesota</i> 3 <i>S. meleagridis</i> 1
5	10	0	
計	50	18 (36%)	<i>S. anatum</i> 9 <i>S. minnesota</i> 10 <i>S. meleagridis</i> 1

供試したもので1塊 10 検体の計 50 検体についてである。同一ロットでありながら 10 検体中8検体サルモネラが検出されたものから全然検出されなかった例

などさまざまで、その汚染状態には著しいバラツキのあることを知った。

50 検体中 18 検体 (36%) が陽性で、検出された菌型は *S. anatum*, *S. minnesota*, *S. meleagridis* の 3 種で各検体とも同様の菌型のものであった。

#### 5. 分離菌の血清型による群別成績

サルモネラ陽性の 1638 検体よりそれぞれ 5 個宛の集落を分離し、それについて O 群血清による群別を試みた結果表 6 に示す成績を得た。すなわち E 群が最も多く 32% を占め、次いで B 群の 22%, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> 群の順で D 群は 1% 以下であった。なお従来市販されている血清で型別できなかったサルモネラが 24% 検出された。これは従来わが国で検出される菌型の 95% 以上が市販血清で型別できるとと比較すると、輸入食肉からのそれは相当様相を異にするもので、これから推測しても従来わが国であまり認められなかったような菌型が検出されるであろうことが想像される。

#### 6. 南米より輸出される馬肉由来のサルモネラの菌型特に英国の成績と日本の成績の比較

南米より輸出される馬肉から分離されるサルモネラの菌型について、英国の検査結果とわれわれの成績を

表 6. 血清型 (O 群別) の分布

輸 出 国	検体数	サルモネラ 陽 性 %	血 清 型 (O 群別)						
			A	B	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D	E	その他
アルゼンチン	2971	992 (33%)		159	131	54	4	421	259
ブラジル	359	59 (16%)		2	13	4		26	11
パラグアイ	105	31 (30%)			1		1	22	7
ウルグアイ	44	4 (9%)		2					2
メキシコ	8	0 (0%)							
オーストラリア	1555	538 (35%)		186	56	122	9	58	119
ニュージーランド	174	4 (2%)			1		1	1	1
アメリカ	26	5 (19%)		3					2
カナダ	20	5 (25%)		1	3				1
総 計	5262	(31%) 1638		(22%) 353	(13%) 205	(11%) 180	(0.9%) 15	(32%) 528	(24%) 402

表 7. 南米より輸出される馬肉由来のサルモネラの菌型  
英 国 と 日 本 の 比 較

菌 型	英国 2241 5179 (43.3%)	日本 748 1750 (42.7%)	菌 型	英国 2241 5179 (43.3%)	日本 748 1750 (42.7%)
<i>S. paratyphi</i> B	7	2	<i>S. minnesota</i>	742	82
<i>S. typhimurium</i>	15	33	<i>S. mission</i>	1	
<i>S. anatum</i>	316	255	<i>S. montevideo</i>		17
<i>S. arechavaleta</i>	1	2	<i>S. muenchen</i>		1
<i>S. belem</i>	1		<i>S. muenster</i>	1	3
<i>S. bovis-morbificans</i>	35	2	<i>S. newport</i>	43	37
<i>S. braenderup</i>	1		<i>S. nottingham</i>	1	
<i>S. bredeney</i>	26	20	<i>S. onireke</i>		1
<i>S. cubana</i>	2		<i>S. oranienburg</i>	321	82
<i>S. derby</i>	107	20	<i>S. panama</i>	1	1
<i>S. enteritidis</i>		1	<i>S. poona</i>	14	2
<i>S. give</i>	86		<i>S. saint paul</i>	1	8
<i>S. glostrup</i>	1		<i>S. san diego</i>	4	30
<i>S. good</i>	2	86	<i>S. chester</i>		12
<i>S. habana</i>	1		<i>S. saphra</i>		3
<i>S. infantis</i>	2	2	<i>S. senftenberg</i>	15	2
<i>S. java</i>		6	<i>S. sundsvall</i>	1	
<i>S. kentucky</i>	1		<i>S. yava</i>	2	
<i>S. kottbus</i>		1	<i>S. taksony</i>		12
<i>S. manhattan</i>		4	<i>S. krefeld</i>		1
<i>S. meleagridis</i>	410	46	unidentified	2	1

比較したのが表 7 である。サルモネラ陽性率は前者の 43.3%，後者の 42.7% とよく一致し、菌型においてもよく似た成績である。表中——で示した菌型は特に分離頻度の高いもので、両者がよく一致している。

#### 7. 輸入食肉由来サルモネラの菌型一覧表

昭和 41 年 7 月までに取扱った 5519 検体より分離、同定したサルモネラ 230 菌株について、その菌型を食肉別、輸出国別におけ一覧表にして表 8 に示す。

すなわち 54 型のサルモネラを分離同定し、そのうち特に分離頻度の高いものは *S. anatum* (E 群), *S. minnesota*, *S. good* (その他の群), *S. oranienburg* (C<sub>1</sub> 群), *S. meleagridis* (E 群), *S. newport* (C<sub>2</sub> 群), *S. sandiego*, *S. typhi-murium*, *S. chester* (B 群), *S. montevideo* (C<sub>1</sub> 群) などが代表的なもので、各群とも 10 菌型前後分離されている。*S. enteritidis* の属する D 群はわずかに 3 菌型で分離頻度も他に比較して非常に少ない。その他の群からは 19 菌型が分離され、特に注目されるのは、オーストラリアのアデレイドで初めて分離発見された *S. adelaide* がオーストラリアからのカンガル肉にのみ認められたことであ

る。

分離同定された 54 型のサルモネラの大半はアルゼンチン馬肉およびオーストラリアのカンガル肉からのものである。

#### 8. 輸入食肉のサルモネラ検査の結果厚生行政および行政効果

昭和 40 年 7 月より以来 3 年にわたり、輸入食肉のサルモネラ検査を実施中であるが、その結果実施当時検体の 40% 以上、ときには 70% もの高率にサルモネラが検出される食肉が世界各国から輸出され、厚生行政に重大な影響をおよぼしていたものが、検査の結果が厚生省を通じ、外交ルートにより相手国に連絡され、相手国でも衛生的な取扱いの徹底、施設の改善等々の施策の結果、今日では以前と比較して相当サルモネラの検出状態が低率となった。一例を東京港における成績の一部を引用すると、図 2 に示すとおりである。すなわち昭和 40 年 8 月検査開始当時合格率が、馬肉で 26.7%，カンガル肉で 21.0% であったものが、6 カ月後の昭和 41 年 2 月では前者が 73.7%，後者は 66.2%，さらに 1 年後には 89.3%，56.8% と

表 8. 輸入食肉由来サルモネラの菌型一覧表

1966. 7. 現在

O-群		肉 種 輸 出 国 検 体 数 菌 型	馬 肉						カンガ ルー肉	マトン		ビーフ		ポーク		計	
			アル ゼン ン	ブラ ジル	パイ ラ グ ア	ウイ ル グ ア	メ キ シ コ	ア メ リ カ	カ ナ ダ	オ ラ ス ト ア	オ ラ ス ト ア	ニ ラ ン ジ ド	オ ラ ス ト ア	ニ ラ ン ジ ド	オ ラ ス ト ア		ニ ラ ン ジ ド
			3340	400	105	99	8	26	8	1612	99	113	41	42	3		19
B	<i>S. san diego</i>	33							63							96	
	<i>S. typhimurium</i>	56	2		2				29	2						91	
	<i>S. chester</i>	12							70	1						83	
	<i>S. saint paul</i>	19			2				33							54	
	<i>S. derby</i>	31			4				2							37	
	<i>S. bredeney</i>	29							3			1				33	
	<i>S. java</i>	9														9	
	<i>S. paratyphi B</i>	2														2	
<i>S. arechavaleta</i>	2														2		
C <sub>1</sub>	<i>S. oranienburg</i>	128	10		11			3	30						1	186	
	<i>S. montevideo</i>	33	22	1	10			1	2							69	
	<i>S. potsdam</i>	2							11							13	
	<i>S. thompson</i>	3														3	
	<i>S. livingstone</i>	3														3	
	<i>S. infantis</i>	1	1													2	
	<i>S. lomita</i>								2							2	
<i>S. bareilly</i>	2			1											3		
C <sub>2</sub>	<i>S. newport</i>	69	3		2		3		40	2						116	
	<i>S. manhattan</i>	4			2				40							46	
	<i>S. muenchen</i>	1							37							38	
	<i>S. bovis-morbificans</i>	3	1						8							12	
	<i>S. kottbus</i>	4							3							7	
	<i>S. hadar</i>								1							1	
D	<i>S. eastbourne</i>								8		1					9	
	<i>S. enteritidis</i>	1							5							6	
	<i>S. panama</i>	3		1												4	
E	<i>S. anatum</i>	433	49	5	10				52							549	
	<i>S. meleagridis</i>	120	5		2				7	1						135	
	<i>S. taksony</i>	9		17							1					27	
	<i>S. muenstar</i>	5										1				5	
	<i>S. give</i>	1							2							3	
	<i>S. senftenberg</i>	2														2	
	<i>S. lexington</i>	1														2	
	<i>S. krefeld</i>	2														2	
	<i>S. onireke</i>	1														1	
そ の 他	<i>S. minnesota</i>	178	10	6	15		5	1	13						1	226	
	<i>S. good</i>	174	3		3				40	2		1				223	
	<i>S. adelaide</i>								52							52	
	<i>S. wandesbek</i>	3							23							26	
	<i>S. uphill</i>	2							17							19	
	<i>S. saphra</i>	2		1					12							15	
	<i>S. maricopa</i>								9							9	
	<i>S. poona</i>	7														7	
	<i>S. zehlendorf</i>	1							5							6	
	<i>S. cubana</i>	2	2						1							5	
	<i>S. luke</i>	1							4							5	
	<i>S. champaign</i>								3							3	
	<i>S. welikade</i>	1							1							2	
	<i>S. langenhorn</i>	1														1	
	<i>S. havana</i>	1														1	
	<i>S. vaertan</i>	1														1	
	<i>S. orientalis</i>								1							1	
	<i>S. orion</i>								1							1	
	S 21		1													1	
	未同定	30							6							36	
計		1421	109	31	64		5	5	642	8	2	2			2	2301	

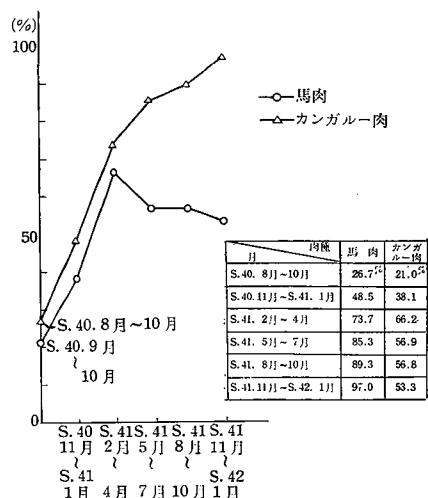


図 2. 輸入馬肉およびカンガルー肉の検査合格率

なり、検査開始当時より比較すると、合格率は著しく増加してきた。

### ま と め

昭和 40 年 7 月より以来 3 年にわたり輸入食肉のサルモネラの汚染状態を検査し、次のような結果を得た。

1. 今回の報告は昭和 41 年 3 月までの 1037 ロット 5262 検体についての結果であるが、検査開始当時 38.2% のサルモネラ陽性率を示していたものが、6 カ月後には 24.2% と減少し、特にアルゼンチンの馬肉では著しかったが、オーストラリアのカンガルー肉では 44.9% が 33.2% に減少したに過ぎなかった。

2. 検体の採取方法は開始前考えていた Swab 法はこの種の検査には不適當であることから、肉塊の表

面を削り取る方法を採用した。このことはサルモネラの汚染が全くの二次汚染であることから当然考えられることで、全くの表面汚染でサルモネラが肉質深部まで浸入していないことは切り取り法の成績からも考えられない。

3. 輸入馬肉中のサルモネラの汚染度は非常に高かったが、定量的には MPN 値で測定できる程度で平均 88.1 で、汚染度の高率の割合には菌数はそんなに多くなかった。

4. 同一ロットの検体についてサルモネラの汚染が均一化しているか否かを検討したところそのバラツキは著しく、この種の検査を行なう場合の検体と母集団との相関関係について再検討を要する。

5. 分離菌の血清型の群別ではアルゼンチンからのものは E 群、オーストラリアからのものは B 群が多く、同一検体から 2 種以上の血清型が相当多数分離された。

6. 南米より輸出される馬肉について、英国で検査した結果とわれわれの成績を比較するとよく一致した結果を得た。

7. 分離されたサルモネラの菌型は 54 型にもおよび、アルゼンチンの馬肉とオーストラリアのカンガルー肉からはそのほとんどが分離されている。

8. この検査が厚生行政におよぼした行政効果は甚大なものがあり、この検査の結果によりわが国に輸入される食肉からサルモネラの搬入される危険性は相当減少するものと考えられる。

このサルモネラ検査に当り種々御指導御協力をいただいた予坂崎先生に謝意を表するとともに、東京、横浜、神戸、大阪、名古屋の各港の食品衛生かんし員諸氏の御協力を感謝します。

## 抄 録

## Summaries of Papers

## マレイン酸ヒドラジドおよび関連化合物の Mannich 反応

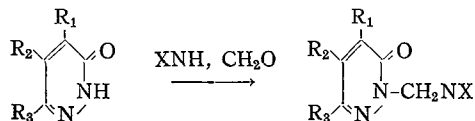
神谷庄造, 中村晃忠, 板井孝信, 越沼きみえ, 大草源三\*: 薬学雑誌, 86, 1099 (1966).








マレイン酸ヒドラジドはプロトトロピーにより dihydroxy 型, monohydroxy-monoketo 型および diketo 型が考えられるが, monohydroxy-monoketo 型すなわち 6-hydroxy-3(2 H)-pyridazinone として存在している。一方, monohydroxypyridazine はいずれも keto 型をとっている。

これらの pyridazinone 誘導体を用いて, 活性水素の alkylaminomethyl 化反応である Mannich 反応を試みたところ, いずれの場合も N-Mannich base を生成した。これらの Mannich base はパラジウム炭の存在下で水素化すると原料の pyridazinone 類と相当する第 3 級アミンを定量的に生成する。

また反応機構についても考察した。

マレイン酸ヒドラジド誘導体の N-Mannich base



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	NX	Yield (%)	mp (°C)
H	H	OH	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	36	143
Cl	Cl	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	77	75~79
H	H	OH		68	180~181
H	H	Cl		44	92~94
H	H	Cl		60	126
H	H	I	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45	137~145
H	H	I		83	148~152
Cl	Cl	H		76	115~116
Cl	Cl	H		67	127~128
Cl	Cl	H		48	86~89

\* 昭和薬科大学

## Studies on Cinnolines. IV. On Nitration of Cinnoline 2-Oxide

Ikuo SUZUKI, Toshiaki NAKASHIMA and Natsuko

NAGASAWA: *Chem. Pharm. Bull.*, 14, 816 (1966).

Cinnoline 2-oxide (I) gave 5-, 6- and 8-nitrocinnoline 2-oxides (II, III, and IV) on warming with nitric and sulfuric acids or potassium nitrate in sulfuric acid. The nitration of I with benzoyl nitrate afforded II. 5-, 6- and 8-Aminocinnolines, 6- and 8-aminocinnoline 2-oxides, and 5-aminodihydrocinnoline were synthesized for the determination of the structures of II, III and IV.

The effect of 2-N-oxide of I in this reaction was affected by the concentration of sulfuric acid and the reaction temperature.

## Synthesis of Cinnoline 1, 2-dioxide

Ikuo SUZUKI, Masahiro NAKADATE, Toshiaki NAKASHIMA and Natsuko NAGASAWA: *Tetrahedron Letters*, No. 25, 2899 (1966).

Cinnoline dioxide and indazole were obtained in addition to the monoxides on oxidation of cinnoline with hydrogen peroxide in acetic acid.

The structure of cinnoline 1, 2-dioxide was confirmed by chemical and physico-chemical method of UV, IR and NMR spectrometry and by polarographic reduction.

## アスコルビン酸脂肪酸エステル定量法

足立 透, 中路幸男, 佐藤喜美子\*, 太田晴康\*: ビタミン, 34, 188 (1966).

アスコルビン酸の高級脂肪酸エステル定量にはアルカリ滴定法, ヨード滴定法が考えられるが, 油脂を主とした製剤の場合に何ら特異性がないので不適当である。このエステルの 2% 塩酸・エタノール溶液を 85~90° の水浴中で 90 分間加熱すると完全な加水分解が行なわれる。アスコルビン酸と 4-メトキシ 2-ニトロベンゼンジアゾニウムカチオンによる色素が安定した青色を呈することを利用し, 前記加水分解液を発色させてアスコルビン酸 6-モノステアレート (AsA-MS) およびアスコルビン酸 2, 6-ジパルミテート (AsA-DP) の定量法を考案した。この反応はアスコルビン酸の C2 位の OH 基に置換基が存在しないことが必須であり, C6 位のエステル結合は発色に全く影響しないので, AsA-MS は加水分解操作を省略する



ことができる。

AsA-DP の加水分解はアルカリ性溶液ではアスコルビン酸の酸化分解が促進され、塩酸・エタノール溶液を用いた場合に塩酸濃度 1.5% では 80% の加水分解率にすぎず、2.5% 塩酸では 120 分経過後にアスコルビン酸の分解が始まるのに対して 2% 塩酸を用いると 90 分後に完全に加水分解され 360 分を経ても安定な態度を示した。本法による AsA-MS および AsA-DP の回収率はそれぞれ  $101.6 \pm 0.3\%$  および  $96.7 \pm 0.4\%$  であった。なお製剤中に含まれるアスコルビン酸脂肪酸エステル定量への応用例として、パニシングタイプのクリームに AsA-DP を 1% 混合したものについて AsA-DP の定量を試みたところ 95% の回収率を示した。

\* 日本サーファクタント工業株式会社

#### ニコチン酸構造類似体としてのピリダジン-3-カルボン酸のバクテリアにたいする作用

##### (I) *Lactobacillus arabinosus* 17-5 および *Escherichia coli* B におけるピリダジン-3-カルボン酸とニコチン酸の拮抗

南原精一、朝比奈正人：ビタミン，34，527 (1966)。

ピリダジン-3-カルボン酸 (Pyd-3-CA) による *L. arabinosus* の増殖阻害について調べた結果、増殖にニコチン酸 (NiA) を必要とする *L. arabinosus* 17-5 については、Pyd-3-CA は NiA とせり合い的に拮抗を示しその拮抗指数は約 2,200 であった。

同様に NiA を生合成しうる *E. coli* B にたいしても Pyd-3-CA は強い増殖阻害を示すが、その阻害は NiA またはニコチン酸アミド (NAA) によってのみ回復され、他の B 群ビタミン、トリプトファン、核酸成分塩基、重金属イオンなどによっては回復されなかった。また、この菌の Pyd-3-CA 阻害の NiA による回復は非せり合い的であった。

つぎに *E. coli* B にたいする Pyd-3-CA と 6-アミノニコチン酸アミドとの阻害作用について比較したところ、後者では NiA よりも NAA によって良く回復されるのにたいし、前者では NAA よりもむしろ NiA によっていくらか良く回復された。

#### ニコチン酸構造類似体としてのピリダジン-3-カルボン酸のバクテリアにたいする作用

##### (II) ピリダジン-3-カルボン酸の存在下に培養した *Escherichia coli* B の培養液中におけるキノリン酸の蓄積

南原精一、朝比奈正人：ビタミン，34，533 (1966)。

*E. coli* B をピリダジン-3-カルボン酸 (Pyd-3-CA) の  $5 \times 10^{-5} M$  を含む培養液をもちいて培養したところ、液中にキノリン酸の蓄積が認められた。このことは薄紙クロマトグラフィー、薄紙電気泳動、紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトルをもちいて証明した。このようなキノリン酸の蓄積についてニコチン酸生合成の Pyd-3-CA による阻害という観点から論じた。

#### *Saccharomyces cerevisiae* 菌浮遊液によるデスチオバイオチンよりバイオチンの生合成 (第 7 報) ブドウ糖のバイオチン生成促進効果

新村寿夫、鈴木隆雄\*、佐橋佳一\*：ビタミン，35，295 (1967)。

*Sacch. cerevisiae* 菌浮遊液によるデスチオバイオチン (DTB) よりバイオチン生成のさいのブドウ糖の促進効果について研究した。

(1) 種々のバイオチン量 (*Sacch. cerevisiae* による測定) を含有する菌体をブドウ糖の存在下で 1 hr 静置したばあい、バイオチン含量の少ない菌体ほど DTB を多く摂取し、その結果ほぼ一定の含量にまで達した。

(2) DTB の摂取はブドウ糖の添加により非常に促進され、ジニトロフェノールおよびヨード酢酸の添加により抑制された。したがって DTB 摂取にはエネルギー生成の共役が必要と思われる。しかし、高濃度 DTB の存在下では DTB 濃度に比例して摂取量の増加がみられ、ブドウ糖の存在に依存しない摂取経路も存在すると思われた。

(3) 最適温度における摂取 DTB よりバイオチンへの生成率は、ブドウ糖を添加した方が約 2.5 倍も高く、バイオチン生成にも力源が必要と思われた。

\* 東京農業大学

#### Studies on Medicinal Plants in Thailand. I

Panida KANCHANAPEE\* and Shinsaku NATORI: 生薬学雑誌，20，63 (1966)。

タイ国産 *Cudrania javanensis* TREC. (クワ科) の心材 (Kae-Lae) のフェノール性化合物を検索し、morin (1%)，3, 5, 4'-trihydroxy (0.06%) および 2, 4, 3', 5'-tetrahydroxy-stilbene (0.06%) を分離同定した。本生薬の各種エキスについて抗腫瘍性を調べたが無効であった。

\* コロンボプラン訓練生，現在 Department of Medical Sciences, Bangkok, Thailand.

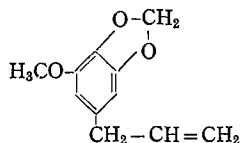
蘇葉の研究 (第 4 報)，myristicin および dillapiol

## を主成分とするシソ類

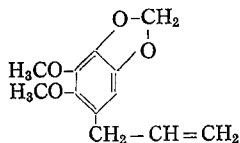
伊東 宏: 生薬学雑誌, 20 (2), 73 (1966).

前報までに dihydroperillaalcohol, 新 furylketone の isogomaketone, 各種蘇葉の精油成分について報告した。今回は栽培種のカタメンジソ (*Perilla frutescens* BRITTON var. *crispa* DECAISNE f. *discolor* MAKINO) と呼ばれているものおよび野生種のトラノオジソ (*Perilla frutescens* BRITTON var. *hirtella* MAKINO et NEMOTO) と思われるものの精油から主要成分として前者に dillapiol を, 後者から myristicin<sup>A)</sup> および dillapiol<sup>B)</sup> を見出した。精油は Reoplex-400 を用いた高感度ガスクロマトグラフで分析し, アルミナカラムで分離しさらにガスクロマトグラフで分取し精製した。元素分析, N.M.R, I.R などから推定して, それらの標品と比較して決定した。これらの成分は Umbelliferae, Lauraceae, Labiate に含まれているが perilla 属の精油は通常 limonene, perillaaldehyde, furylketone 類などの monoterpene からなっており, 今回のように monoterpene の含量が少なくいわゆる phenylpropanoid を主要成分として含む品種が存在することは興味あることと思われる。

(A) myristicin



(B) dillapiol



## 艾葉の生薬学的研究 (第 1 報)

下村 孟, 下村裕子\*, 重弘美智子\*: 生薬学雑誌, 20, 84 (1966).

艾葉はヨモギ *Artemisia princeps* PAMPAN. (1) およびオオヨモギ *A. montana* PAMPAN. (2) の葉を乾燥したものとされているが, その内部形態は明らかでない。そこで, 著者らは (1), (2) の葉の内部形態を明らかにし, さらに, (1), (2) に最も近縁のユキヨモギ *A. momiyama* KITAM. の葉, 参考種としてオトコヨモギ *A. japonica* KITAM. およびイヌヨモギ *A. keiskeana* MIQ. の葉についてもそれらの内部形態を明らかにした。また, 今回の主目的は (1) と (2) の鑑別を内部形態によって行ない得る可否かであり, 次の結果を得た。

葉体の中央部主脈付近の横切片の鏡検において, (1), (2) の構成要素は全く等しいが, (2) の主脈部が葉体の上面へ突出している状態は特長的であり, (1) と区別する目標となる。

葉体の表面視, palisade ratio, vein-islet number は (1), (2) を区別する目標にしたい。

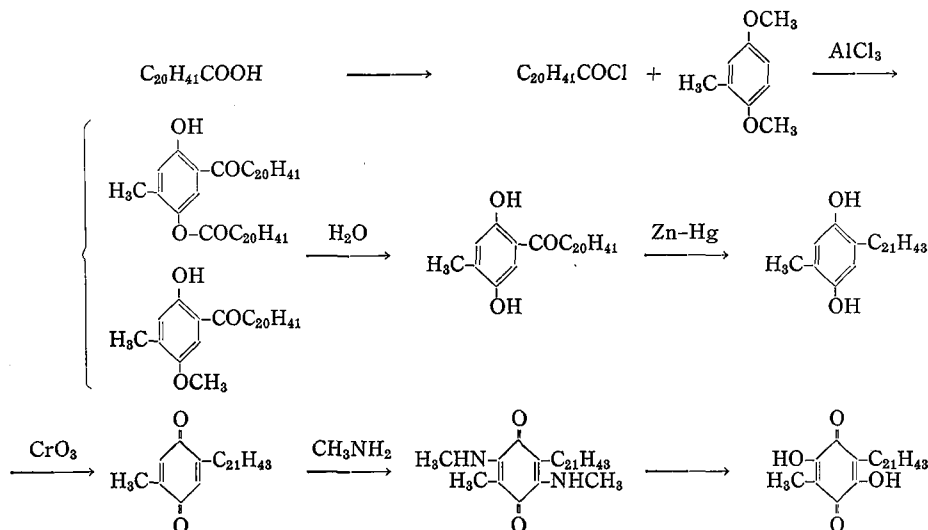
艾葉を原料とするモグサは T 字毛からなり腺毛をほとんど含まない。またモグサの香気は主として T 字毛の柄の細胞に含まれる精油に由来するものであろうと推定する。

\* 東京薬科大学女子部

## Synthesis of Polygonaquinone

Kunitoshi YOSHIHARA and Shinsaku NATORI:  
*Chem. Pharm. Bull.*, 14, 1052 (1966).

ナルコユリの根茎 (黄精) の色素 polygonaquinone (I) の構造 (Nakata, et al: *Tetrahedron* 20, 2319 (1964)) のうちやや不確実であった置換基相互の位置を次の行程の合成によって確かめた。



# Biosynthesis of Elsinochrome A, the Perylene-enequinone from *Elsinoë* spp.

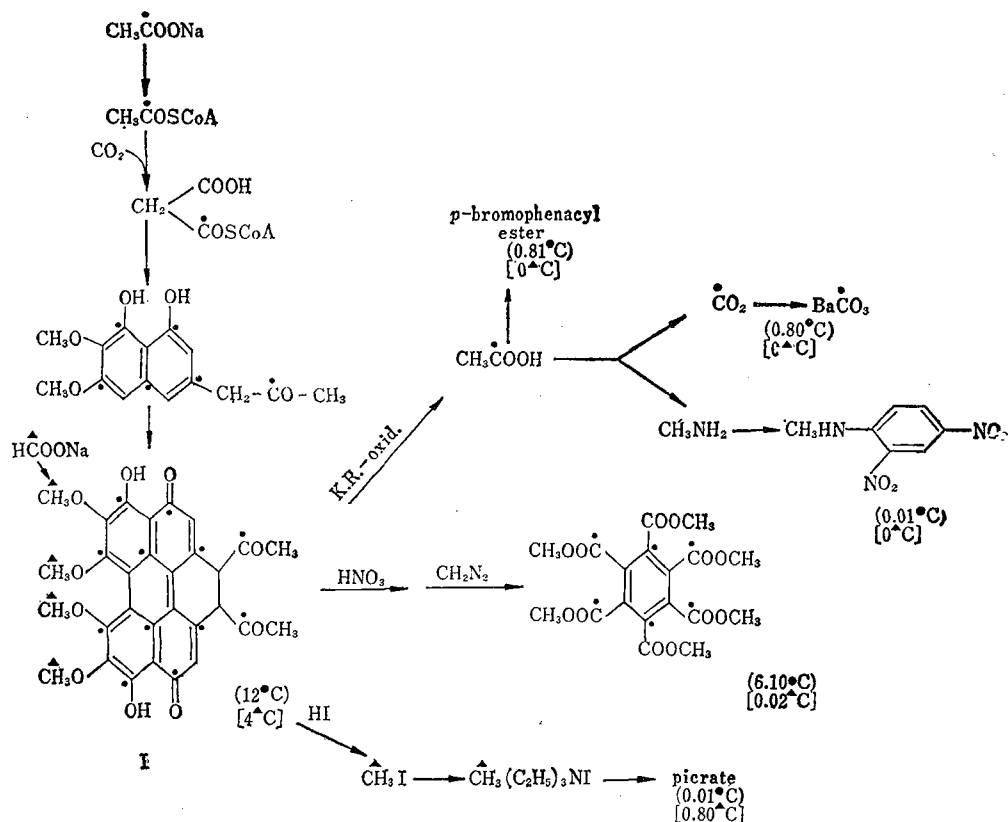
Ching-Tan CHEN\*, Koji NAKANISHI\*\* and Shinsaku NATORI: *Chem. Pharm. Bull.*, 14, 1434 (1966).

フェノール・キノン系化合物の生合成において重要な oxidative coupling のモデルとして elsinochrome

A (I) をえらび、まず  $\text{CH}_3^{14}\text{COONa}$  および  $\text{H}^{14}\text{COONa}$  を前駆物として生合成された (I) のラベル様式を明らかにし、このものの骨核は acetate-malonate 経路により、 $\text{OCH}_3$  は  $\text{C}_1$ -unit によって生合成されることを明らかにした。

\* 東北大学理学部化学教室、現在台湾省師範大学

\*\* 東北大学理学部化学教室



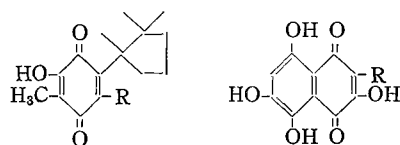
## The Structure of Mompain and Deoxyhelicobasidin and the Biosynthesis of Helicobasidin, Quinonoid Metabolites of *Helicobasidium mompa* TANAKA

Shinsaku NATORI, Yuko INOUE (née KUMADA)\* and Hidejiro NISHIKAWA\*\*: *Chem. Pharm. Bull.*, 15, 380 (1967).

前報 (*Chem. Pharm. Bull.*, 12, 236 (1964)) において、helicobasidin (Ia) の構造を明らかにしたが、本報では mompain (IIa) について、その誘導体の物理定数から推定される IIa 式が正しいことを、spinochrome A (IIb) の脱アセチルによって明らかにし、さらに Ia 中に夾雑する微量の物質が deoxyheli-

cobasidin (Ib) であることを Ia と比較して明らかにした。

つぎに、 $\text{NaOOC}^{14}\text{CH}_3$ ,  $^{14}\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $[2-^{14}\text{C}]$ -mevalonic acid lactone を加えて培養してえられた Ia, IIa について、その比放射能、それらの酸化物の比放射能を測定し、Ia は 3-mole の mevalonate から生合成されること、すなわち sesquiterpene の一種であることを明らかにすることができたが、IIa については不明であった。



(Ia) R: OH

(IIa) R: H

(Ib) R: H

(IIb) R: COCH<sub>3</sub>

\* 当所研究生, 現在北里大学薬学部

\*\* 日本大学農獣医学部

### 歯科用合金の変色に関する研究第2報 口腔内における歯科用合金の色調および重量の変化

堀部 隆, 和久本貞雄\*, 佐藤 宏\*: 日本歯科材料器械学会誌, 16, 29 (1967).

各種歯科用合金の試片を実験床に付着して口腔に装用し, カラーアナライザーを用いて変色度を数量的に比較し, また重量変化を測定した。これによって装用部位, 合金の種類, 装用者の個人差, 歯ブラシ使用による刷掃による差異およびそれらの変化の時間的経過(2日ないし6カ月間)について成績を検討した。結果として次のような知見が得られた。

(1) 上顎口蓋部に装用したレジン床中での部位の違いは変色成績にはほとんど差は生じなかったが, 歯ブラシの使用は明らかな差を生じた。

(2) 口腔内における色調および重量の変化にはわずかながら個人差が認められた。

(3) 変色は純銀が最も著しく, 銀パラジウム合金, 鋳造用銀合金では少ないが, 時間とともにしだいに進行する。銅合金は一両日であきらかに色相を変化するが, 以後の変色はゆるやかであり, また歯ブラシ使用の影響を強くうける。

(4) 純銀の変色では明度の低下が主で, 色相, 彩度の変化はほとんどないが, 銅合金では色相彩度の変化をとまなうのが特徴的であった。

(5) 0.1% 硫化ナトリウム溶液, 飽和硫化水素水中での数時間の変色は口腔内における数カ月の変化に相当し, かなり強く, また色相彩度も口腔と違った変わり方をする。

Greenwood 人工唾液中での変色試験は合金の種類によっては口腔内に比較的似た成績を示しうるが, 著しく異なった成績を示す場合もあり, また長期の試験に適しない欠点がある。

\* 東京医科歯科大学歯学部保存学教室

### 食品低温流通機構の衛生的研究(文献要約集並びに放射線照射食品の判別に関する研究)

川城巖ほか11名: 昭和41年度厚生科学研究報告。

主題の件に関し研究が進められている。本年度の事業として, コールドチェーン並びに放射食品に関係ある欧米文献(書籍130冊)を購入し, これらの要約を行なってまとめたのがこの報告書である。なおコールド

チェーンに関連した国内および諸外国の最近の研究も収載してあるから, 関心の持たれる方には重宝な報告書であると思われる。

### 薄層クロマトグラフィーによる色素の分析について(第3報) 脂肪族エステル類-n-ヘキサン系溶媒による油溶性色素の分離確認

神蔵美枝子: 食衛誌, 7, 45 (1966).

衛生試験, 83, 102 (1965). の講演要旨と同じ。

### 薄層クロマトグラフィーによる色素の分析について(第4報) 水溶性色素の分離, 確認 その1 展開溶媒ならびに吸着剤の活性化条件

神蔵美枝子: 食衛誌, 7, 338 (1966).

吸着剤としてシリカゲルを用い, 風乾したプレート, 60°で60分間加熱したプレート, 100°で60分間加熱活性化したプレートの3種類で水溶性色素の展開剤についてその分離能と薄層の活性度との関係を検討したところ, 展開剤のなかには, 使用するプレートの活性度によって, その分離能に差異を生ずるものと, それを示さないものがあつた。

メチルエチルケトン+水 (20:1.0), メチルエチルケトン+アセトン+水 (10:0.1:0.4) の場合には, キサンテン系色素はフルオレセイン (C.I. 45350) > エリスロシン (C.I. 45430) > エオシン (C.I. 45380) > ローゼンベンガル (C.I. 45440) > フロキシン (C.I. 45410) > アシッドレッド (C.I. 45100) の順に分離することができた。なお, この展開剤ではナフトールエローSがわずかに移動するほか, アマランス, タートラジン, ブリリアントブルー FCF, インジゴカルミンは原点にとどまる。

また, 各社製品のシリカゲルならびにシリカゲルシートを用い, メチルエチルケトン+水 (20:1.0) を展開剤として薄層クロマトグラフィーを行ない, シリカゲルの種類と分離能との関係について検討した。

### 高圧口紙電気泳動法による水溶性タール色素の分析に関する研究(第7報) 色素の系統的分離法

寺島敏雄: 食衛誌, 8 (1), 46~52 (1967).

現在世界各国で食品の着色に使用されている水溶性タール色素の分離確認に高圧口紙電気泳動法を応用した。その際電解液として5N酢酸, 0.1N水酸化ナトリウムおよび各種のSørensen bufferを使用し, 個々の色素の泳動結果を示し, 公定試験法であるろ紙クロマトグラフィーの結果と比較検討した。同時に両法を併用した食用色素の系統的分離法を提出した。

## 非イオン界面活性剤のガスクロマトグラフィー水素化リチウムアルミニウムの分析化学への応用 (第1報)

小島次雄\*, 岡 恒: 工化誌, 70 (4), 448 (1967).

エステル型非イオン界面活性剤を水素化リチウムアルミニウムで還元分解し, 生成した多価アルコール, 高級アルコールを揮発性のトリメチルシリル誘導体としてガスクロマトグラフィーを行なった. エーテル型非イオン界面活性剤は直接トリメチルシリル誘導体として分離した. カラムは SE-30 0.75, 1.5% Gas Chrom Q, 3 mm×0.75, 1.75 m を使用し, 昇温ガスクロマトグラフィーを行なった. この方法はソルビタン脂肪酸エステル, ショ糖脂肪酸エステル, ペンタエリトリット脂肪酸エステル, グリセリン脂肪酸エステル, ポリオキシエチレン脂肪酸エステル, ポリオキシエチレンアルキルエーテル, ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルに適用したところ, 親水基, 疎水基の組成の同時決定および分子量分布の決定が行なえることが明らかとなった.

\* 京都大学工学部工業化学教室

## 木酢液中フェノール成分のガスクロマトグラフィー

藤井清次, 加藤三郎: 食衛誌, 7, 395 (1966).

木酢原液およびその蒸留液から抽出分画したフェノール類を, DC 550, DOS, TCP, および DEGS (+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) カラムを用いて, ガスクロマトグラフィーにより分離同定した.

phenol, guaiacol, m-cresol, 2, 6-dimethoxyphenol などが比較的多量に, ついで o-cresol, p-cresol, creosol, 3, 5-xyleneol などの 14 種のフェノール類を同定した.

原液中のフェノール成分としては, さらに高沸点の未同定の 3 ピークがみられた.

## デンプングリコール酸ナトリウムの生化学的分解に関する研究 (第1報) ヒト唾液による分解について

林 敏夫: 食衛誌, 8, 151 (1967).

デンプングリコール酸ナトリウム (Na-CMS) にヒト唾液を作用させ, その添加量および作用時間を変えて還元糖生成量, 分解液のヨウ素による呈色度および分解液中の Na-CMS 量を測定することにより, 唾液が Na-CMS の分解に及ぼす影響を検討した.

実験に当っては Na-CMS のほかパレイショデンプについても行なったが, 両試料とも唾液添加量および作用時間の影響を受けた. 分解の程度は還元糖生成量, 分解液のヨウ素反応などの結果から, Na-CMS

はデンプンに比べてはるかに低く, また高エーテル化度 Na-CMS は低エーテル化度 Na-CMS よりさらに分解されにくかった. このことは分解液中の Na-CMS の残存率とも一致している. このような現象が認められるのは Carboxymethyl 基の存在によるものと考えられる.

## サイクラミン酸ナトリウムのガスクロマトグラフィー

井上哲男, 加藤三郎, 大河原晃: 食衛誌, 8, 345 (1967).

サイクラミン酸塩の定量にガスクロマトグラフィーの応用を試みた. 試料 (例えば 100 mg) に過剰の亜硝酸ナトリウム (10%, 5 ml) および硫酸 (10%, 4 ml) を, 氷冷時作用させてのち, *n*-ヘキササン (内部標準として *n*-デカン含有) により抽出し, ガスクロマトに注入した.

DC-550 などの無極性カラムを用いるときシクロヘキサノールとその亜硝酸エステルのピークは接近しており, DEGS などの極性カラムによれば両者のピークは離れすぎる. この両者の生成条件をみるため DC-550+DEGS ((20+20)%, 担体 Gas chrom P, カラム温度 60°) カラムを用いて好結果を得た.

亜硝酸が十分過剰に存在すればシクロヘキサノールのピークはほとんど現われず, その亜硝酸エステルのピーク高とサイクラミン酸塩の量との間には直線性があり, 前記条件においてサイクラミン酸ナトリウム 20~600 mg の範囲において, 誤差  $\sigma$  2.9% 以下で, 定量が可能であった.

亜硝酸が不足の場合にはシクロヘキサノールの生成がみられ, その亜硝酸エステルの生成は減少する. 低温で反応させれば, これらのカラムにおいて, シクロヘキサンのピークは小さい.

## ピロリン酸ナトリウムと過酸化水素の付加化合物に関する実験的考察について

井上哲男, 原田基夫: 食衛誌, 8, 261 (1967).

近時ピロリン酸塩の過酸化水素付加物が製造され, 食品の殺菌漂白剤としての可能性が報告された. このため, 食品添加物として使用上に問題があったので, 該品の製造実験, 化学性, 構造などについて検討した.

1. 製造実験 ピロリン酸塩 1 モルに対し, 過酸化水素 3 モルを加えた混合物を, 水浴上で注意して濃縮乾燥すると, 白色結晶性の比較的熱に安定な物質を得る. これは過酸化水素分子を有することより, Na,

$P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$  の組成を有すると判断した。過酸化水素を 3 モル以上加えても、2 分子以上の付加物はできないから、 $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$  が最も安定であると結論できる。

2. 構造 ピロリン酸塩の赤外スペクトル (IR) は  $920\text{ cm}^{-1}$  付近および  $730\text{ cm}^{-1}$  の P-O-P 結合による吸収がある。しかし  $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$  の IR は P-O-P の吸収が  $880\text{ cm}^{-1}$  付近と  $707\text{ cm}^{-1}$  にシフトし、新たに  $3,050\text{ cm}^{-1}$  付近、 $2,680\text{ cm}^{-1}$  および  $1,405\text{ cm}^{-1}$  の吸収が現われるので、これはピロリン酸塩と過酸化水素の混合物とは認めがたい。またピロリン酸塩が過酸化水素処理によって、一部過酸塩となっている懸念に対し、IR では  $1,000\text{ cm}^{-1}$  と  $1,075\text{ cm}^{-1}$  に O-O による吸収がみられないから、過酸塩になっていることはない。これについては該品について過マンガン酸カリウム法とヨウ素法による過酸化水素の定量値が一致する (過酸塩が存在すれば、ヨウ素法の測定値は過大にでる) ことから証明できた。

3. 化学性  $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$  の水溶液における性質は、過クロム酸および過チタン酸の反応、過マンガン酸カリウム溶液の脱色、中性でヨウ素が遊離する反応により、過酸化水素、過ホウ酸ナトリウムと同じ反応を示し、過硫酸カリウムの反応はまったく示さない。したがって  $Na_2P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$  は水溶液中で、過酸化水素とピロリン酸に解離していることを示している。

4. 類似物の性質 当所に提出された試料 ( $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$  類似物) はさきに当所で製造した  $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$  とまったく同じ構造、同じ化学性を示した。

以上の実験で該品は  $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$  の組成を有する付加物で、一部でも過酸塩とはなっていないことを証明した。

#### 自動車排気ガス環境調査結果について

外村正治、山手 昇、松村年郎、他 3 機関：自動車排気ガス環境調査結果報告、厚生省環境衛生局公害課 (昭和 41 年度)。

昭和 40 年度 (昭和 40 年 9 月) に自動車排気ガスの人体におよぼす影響調査の一環として、世田谷区大原町交差点およびその周辺の環境汚染調査を行なったが、さらに昭和 41 年 10 月環境測定ならびに拡散の調査を実施した。その結果の概要は次のようであった。まず、交通量は前回 (昭和 40 年度) より約 8% 増加し、調査期間中 833,000 台であったが、1 時間当り最高の交通量は前回の 7,343 台に対して 7,123 台とむしろ減少しており、当交差点は飽和状態であることを示

している。一酸化炭素は連続測定による 1 時間値は交差点では最高 27 ppm、平均 5.4 ppm (前回平均 4.1 ppm)、交差点より西北方約 100 m、甲州街道より約 70 m の住宅では最高 7 ppm、平均 1.7 ppm であった。交通量と交差点における一酸化炭素濃度に相関が見られ次の式が推定される。 $CO = 0.00471 T_1 - 0.825$ ,  $CO = 0.001429 T_2 - 1.622$  (CO は 1 時間の平均値 ppm  $T_1$  は甲州街道新宿方向の 1 時間の通過車数、 $T_2$  は交差点の 1 時間の通過車数)。日中 (9 時~17 時) の検知管による測定値 (30 分平均) では、交差点の中心部で平均 45 ppm、4 隅で平均 20 ppm で前回と変わっていない。また交差点を中心として幹線道路では距離に従って減少し、住宅地区も幹線道路から離れるに従って減少している。交差点より東北方約 100 m および約 200 m 地点は平均 9 ppm、甲州街道北側住宅地区は平均値 3~4 ppm を示していた。浮遊粉じんの連続測定 (デジタル計) による交差点の 1 時間値は 37~501  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平均 177  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) であって、前回の 84~1,579  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平均 482  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) より減少している。時間別では午前および午後に 1 つずつの山を示し前回と同様のパターンであった。ハイボリウムエムアサンブラによる日中の 8 地点の測定値は 76.9~1,266  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平均 396  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、交差点は平均 487  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  でデジタル計による連続測定値と同様前回より減少していた。8 地点における日中鉛濃度は 0.53~12.74  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (平均 2.86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、交差点では平均 2.81  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。ベンゼン可溶性物質、硫酸根、硝酸根、ならびに水溶性物質の pH について交差点、沿道および住宅地区の重量濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) および浮遊粉じん中の含有率 (%) をみるとベンゼン可溶性物質の総平均は 34.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8.7%、硫酸根は総平均 13.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3.5%、硝酸根は総平均 4.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.02% であり水溶性物質の pH の総平均は 5.7 であった。ベンゾバイレン類は甲州街道沿道で平均 6.1  $\mu\text{g}/1000\text{ m}^3$  を示した。この値は、ばい煙汚染の著しい工業都市に比べるとやや低い値と考えられる。またバイレンおよびクリセン類の平均 ( $\mu\text{g}/1000\text{ m}^3$ ) は 105.7 および 39.2 であった。窒素酸化物の交差点における連続測定の 1 時間値は最高、平均が一酸化窒素 0.66ppm、0.108ppm、二酸化窒素 0.19 ppm、0.041 ppm であった。窒素酸化物 (一酸化窒素 + 二酸化窒素) の平均値では前回は 0.10 ppm で約 1.5 倍高くなっている。一酸化窒素と二酸化窒素の割合は一酸化窒素が 2.7 倍で前回とも同様であった。地点別では 1 時間測定値で日平均二酸化窒素 0.01~0.04 ppm、一酸化窒素 0.01~0.14 ppm で二酸化窒素については変化が少ない。幹線道路沿道では一酸化窒素と

二酸化窒素の割合は交差点と同様であるが、沿道をはなれると二酸化窒素の割合が増加している。連続測定による一酸化窒素、二酸化窒素と一酸化炭素の濃度には相関が見られ次の式が推定できる。 $\text{NO} = 0.0155 \text{CO} + 0.0229$ ,  $\text{NO}_2 = 0.00372 + 0.0179 (\text{NO}, \text{NO}_2, \text{および CO は日平均値 ppm を示す})$ 。亜硫酸ガスは交差点の連続測定の1時間値を前回と比較すると、最高は0.07 ppm(前回 0.06 ppm) 平均は 0.018 ppm(前回 0.009 ppm) で時間的変動は前回とも同様であった。地点別の1時間値は最高 0.075 ppm で各地点とも交差点と同じ時間的変動を示した。連続測定による亜硫酸ガスと一酸化炭素の濃度には相関が見られ次の式が推定される。 $\text{SO}_2 = 0.00273 \text{CO} + 0.0028$  ( $\text{SO}_2, \text{CO}$  は日平均値の ppm)。炭化水素は 12 の飽和、不飽和の炭化水素について 30 地点で測定した。対象総量は 0.01~0.8 ppm(平均0.2 ppm)であった。総量の値は前回と大差はないが炭化水素の主要成分が変化するため前回と正しい比較はできない。幹線道路沿道 21 地点の平均値は 0.24 ppm, 他の住宅地区など 9 地点の平均値は 0.13 ppm であった。

各地点の測定値は拡散実験結果と一致する傾向を示した。ホルムアルデハイドは交差点と交差点より西北方約 100 m において日中(9時~17時) 1時間平均値は 0.014 ppm, 0.008 ppm, 最高値は 0.021 ppm, 0.014 ppm でいずれも後者は前者の約 60% の値であった。拡散実験の結果、汚染物質の住宅地区への侵入は環境汚染の実測値と比較的よく一致した傾向にあり、エアトレーサーによって自動車排ガスの拡散をさらにくわしく追跡できることがわかった。拡散実験結果と対比できる環境汚染の実測値を有する一酸化炭素は汚染強度からアイドリングの状態が主要な汚染源とみなさざるを得ない。中でも歩道す前でのアイドリングが一酸化炭素による汚染に大きな影響を持つことが推測し得た。現段階における対策としては、一車当りのアイドリングの時間を最小限度にすることがあげられる。交差点を立体交差にし、自動車を定速の状態でも通過させれば交差点付近における自動車排気ガスによる汚染問題はかなり軽減されるものと思われる。自動車排気ガス汚染の問題については道路対策、エンジン構造、ならびに除去装置など総合的施策をまたねば解決の方法をみいだせないであろう。

#### 大気中鉛自動測定記録計の試作に関する研究

外村正治, 山手 昇, 松村年郎: 大気汚染防止に関する総合研究報告書, 科学技術庁研究調整局(昭和42年3月)。

自動車用ガソリン中にアンチノッキング剤として添加されている四エチル鉛はエンジン回転時に排気管から無機鉛の形で大気中に放出されるため、交通量の多い都市の市民は絶えず鉛による中毒の危険にさらされている。したがって、公衆衛生の立場から大気中の鉛の存在に対して早急に防止対策を樹立しなければならない。本研究は大気中の鉛自動測定記録計を試作し、同機器の開発、実用化を推進し、鉛による汚染の実態を把握し、もって適切な大気汚染防止対策に寄与せんとするものである。

装置化にあたって鉛の分析法について検討した結果、検出感度が非常に高く、妨害金属イオンの影響の少ない矩形波ポーラログラフ法を採用した。測定計はサンプリング部とポーラログラフ(柳本 PA 202 型)からなっており、サンプリング、分析、測定値の記録はプログラマーの指令により自動的に行なわれる機構とした。測定周期は1時間1回とし、測定値は1時間大気  $1 \text{ m}^3$  中の重量( $\mu\text{g}$ )で表示される。最小検出濃度は大気  $1 \text{ m}^3$  中  $0.1 \mu\text{g}$  であり、フルスケールは手動切換操作により 0.3, 0~10, 0~30 および 0~60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の4段階の測定範囲とした。(1) インピンジャー 大気中の鉛の濃度は 0~30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  といわれており、1時間に1回の測定を行なうには矩形波ポーラログラフ法の感度から計算して捕集溶液約 30 ml に  $1 \text{ m}^3$  の大気を通じ鉛を捕集しなければならない。したがってインピンジャーの吸引する空気の流れは約 20 l/min となる。このため特殊なインピンジャーを設計した。(2) プログラマー 連続測定を行なうためにはサンプリングから測定値の記録までをプログラマーに組み、これを測定周期として繰返し行なう。(3) 自動チェック機構 感度の安定および読取り精度のために、自動感度チェックおよび自動零チェック機構を採用した。(4) 矩形波ポーラログラフ 柳本高感ポーラログラフ PA 202 型を基礎に自動および手動切換機構を組み込んで設計した。(5) 恒温水槽装置、インピンジャーおよび電解槽は測定精度および再現性をよくするため  $30 \pm 1^\circ$  に制御した循環恒温水で保温した。(6) 測定動作 プログラマーの信号によりマリオネットベセル方式の自動ピペットで量取した 0.1 N 硝酸捕集溶液がインピンジャーに導入され、ただちに大気中鉛の捕集操作になる。48分間サンプリングした捕集溶液はプログラマーの信号により、窒素ガスを通気して溶液中の溶存酸素を除去する。この溶液は電解槽に移されて矩形波ポーラログラフによる測定が行なわれる。設定された加電圧範囲を電圧走査して、その時の電圧電解電流曲線、すなわち、矩形波ポーラログラムを記録する。矩

形ポーログラムに示される鉛の還元波のピーク高から鉛の濃度を読取る。なお、本装置は鉛のみでなく、他の大気中の金属イオンも測定できるよう加電圧範囲を任意に変えることができる機構にした。

### 大気中ホルムアルデヒドの分析法

山手 昇： 特定有害物質研究報告，厚生省環境衛生局公害課（昭和 41 年度）。

ホルムアルデヒドはばい煙規制法の特定有害物質に指定されたので、その分析法が必要とされている。ホルムアルデヒドはその製造工場、タール染料工場、合成樹脂工場周辺の大気中に存在することがある。また自動車排気ガス中に含まれており、主要な大気汚染質となっている。労働環境における許容濃度は 5ppm と規定されている。分析方法は従来のクロモトロブ酸法を改良した。すなわち、試料大気はクロモトロブ酸—硫酸の吸収発色液に捕集、発色させる方法を用いることにより、従来の方法と比較して捕集率が良好、操作が簡易、試料大気の捕集量が少なく、さらにホルムアルデヒドの連続測定に利用できる利点がある。

1. 試薬 ①クロモトロブ酸—硫酸溶液（吸収発色液）：クロモトロブ酸 1g を 86% 硫酸に溶かし、1,000 ml とする。②ホルムアルデヒド標準溶液：ホルマリン（含量 37% 以上）をうすめて原液を調製し、これをヨウ素滴定により濃度を求め、既知濃度の原液を計算量とり、水でうすめて 1 ml 中 26.76  $\mu$ g を含む溶液を調製し、標準溶液とする。

ホルムアルデヒド標準液

1 ml = 0.02 ml H $\cdot$ CHO (0°, 760 mmHg)

2. 検量線の作成 20 ml のメスフラスコに標準液 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 および 0.5 ml をとり、それぞれ水を加えて 0.5 ml とし、これに吸収発色液を加え、20 ml とし、20°~30° に 30 分間放置後、波長 570 m $\mu$  付近において 20 mm セルを用いて吸光度を測り検量線を作成する。対照液は吸収発色液を用いる。

3. 定量操作 ガス吸気管（内径 20 mm、高さ 150 mm、容量 50 ml、ノズル径 1 mm）に吸収発色液 20 ml をいれ、毎分 1 l の速度で採気し、吸収発色液が適当に呈色したところで止め、採気量を記録する。ついで 20°~30° に 30 分間放置後、波長 570 m $\mu$  付近において 20 mm セルを用いて吸光度を測定し、同時に作成した検量線から濃度を求める。

$$C = \frac{1,000}{V} \times A$$

ここに

C：ホルムアルデヒド濃度 ppm(0°, 760 mmHg)

V：採気量 (0°, 760 mmHg)

A：検量線から求めたホルムアルデヒドの ml (0°, 760 mmHg)

本法は毎分 1 l の速度で 30 分採気を行ない 20 mm セルを用いて比色した場合、約 0.04~0.8 ppm のホルムアルデヒド濃度の分析に適する。

### Continuous Determination of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide in the Atmosphere

Saburo YANAGISAWA\*, Noboru YAMATE, Shumpo MITSUZAWA\* and Masaki MORI\*\*: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **39**, 2173 (1966).

Continuous determinations of nitric oxide and nitrogen dioxide in the atmospheric air by the use of a modified Saltzman reagent will be described. Measurement was made intermittently, once every 30 min., by an automatic continuous analyzer equipped with a single-path colorimeter. The response of the analyzer was obtained as an average of the concentration of nitrogen oxides over a period of 25 min. Two bubblers were used for absorbing nitrogen oxides into the modified Saltzman reagent, whose transmittance was measured for the determination. One bubbler was designed to absorb nitrogen dioxide, and the other, nitric oxide plus nitrogen dioxide after the oxidation of the nitric oxide by permanganate. The oxidizing efficiency of the permanganate was 96—100 per cent. The acetic acid in the Saltzman reagent was replaced with *n*-propyl alcohol in the modified Saltzman reagent; the spontaneous coloration and corrosive quality of the reagent was decreased by this substitution. The concentration of nitric oxide was obtained from the difference between the two responses of the analyzer, while the concentration of nitrogen dioxide could be read directly from the indication of the recorder. The transmittance ratio method was applied to the measurements, accurate determinations were possible, even at high blank values. Therefore, the reagent was used repeatedly by cycling it on the basis of measuring the difference in the coloration of the reagent before and after the absorption of nitrogen oxides. The analyzer could be used for a long period without changing



the reagent.

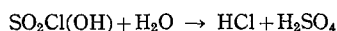
\* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University.

\*\* Denki Kagaku Keiki Co.

### 大気中クロルスルホン酸の分析法

山手 昇： 特定有害物質研究報告，厚生省環境衛生局公害課（昭和41年度）。

クロルスルホン酸はばい煙規制法の特定有害物質に指定されたので，その分析法が必要とされている。クロルスルホン酸はその製造工場およびそれを使用する化学工場周辺に存在する。クロルスルホン酸は水と激しく反応して塩酸と硫酸を生成する。



この反応は理論的に進行するので，この塩酸あるいは硫酸からクロルスルホン酸の定量ができる。しかし，大気中のクロルスルホン酸すなわち，クロルスルホン酸の vapor を水に捕集すると塩酸は理論的に生成したが，硫酸の生成は不定で，かつ，一部二酸化イオウの生成がみられた。よって本法では大気中のクロルスルホン酸濃度は塩酸濃度から求める方法を採用した。クロルスルホン酸を水酸化ナトリウム溶液に捕集，これにチオシアン酸第二水銀溶液と硫酸第二鉄アンモニウム溶液を加え，得られた吸光度を測定し塩化水素を定量し，クロルスルホン酸濃度を求める。

1. 試薬 ①吸収液：0.1N 水酸化ナトリウム溶液。②硫酸第二鉄アンモニウム飽和溶液：1N 硝酸に硫酸第二鉄アンモニウムを飽和させ，その上澄液を用いる。③チオシアン酸第二水銀溶液：硝酸第二水銀 5g を 0.5N 硝酸約 200 ml に溶かし，これに硫酸第二鉄アンモニウム飽和溶液 3 ml を加え，よく振りまぜながらチオシアン酸カリウム溶液 (4.0%) を溶液が僅かに着色するまで加える。生じたチオシアン酸第二水銀の白色沈殿をガラスろ過器 (G 3) でろ過した沈殿を水で十分洗浄し，風乾する。この 0.4 g をメチルアルコール 100 ml に溶かし，褐色ビンに保存する。④硫酸第二鉄アンモニウム溶液：硫酸第二鉄アンモニウム 6.0 g を過塩素酸溶液 (70% 過塩素酸 33 ml に水を加えて 100 ml とする) 100 ml に溶かし褐色ビンに保存する。⑤塩化水素標準液：110°C で乾燥した塩化ナトリウム 0.26 g をとり水で溶かして 1,000 ml とし，さらに吸収液で10倍にうすめて標準溶液とする。塩化水素標準液 1 ml = 0.01 ml HCl (0°, 760 mmHg)

2. 定量操作 ガス吸収管 (G-2 ガラスフィルター付) に吸収液 20 ml をいれ，試料大気を毎分 1~2 l 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 5 ml を共せん試験管にとり，これに硫酸第二鉄アンモニウム溶液 2 ml とチオシアン酸第二水銀溶液 1 ml およびメタノール 10 ml を加え，せんをしてふりまぜ 5~30 分の間に約 10 mm セルに移し，460 mμ 付近における吸光度をはかる。同時に塩化水素標準溶液 5 ml をとり同様の操作を行ない吸光度を測定する。対象液は水 5 ml について同様の操作したものを用いる。

クロルスルホン酸濃度 ppm (0°, 760 mmHg)

$$= 10 \times \frac{E}{E_s} \times \frac{v}{L}$$

ここに

$E$ : 吸収液の吸光度

$E_s$ : 塩化水素標準液の吸光度

$L$ : 採気量  $l$  (0°, 760 mmHg)

$v$ : 吸収液量 ml

本法は吸収液量 20 ml，吸引速度毎分 2 l，吸引時間 60 分として試料大気中のクロルスルホン酸濃度 0.2~5 ppm のものの分析に適する。

### 紫外線自動測定記録計の試作に関する研究

山手 昇，太幡利一，松村年郎：大気汚染防止に関する総合研究報告書，科学技術庁研究調整局（昭和42年3月）。

太陽光線の幅射エネルギーが大気中の汚染質によって吸収され，とりわけ殺菌力を有し，かつビタミン D を生成し，人体に有効な作用を示す紫外線が大気汚染質によって，その放射量に影響をうけることは都市公害の主要な課題の一つとなっている。また，近年多く発生が見られる光化学的スモッグの発生機構の解明には反応に関与する太陽光のエネルギー分布と汚染質の関係を追求することが重要である。

本研究においては，大気中の紫外線量を連続積算記録できる機能と太陽光を自動的に分光測定できる機能を備えた測定計を設計し，次の点にポイントをおき製作を進めた。

#### (1) 連続記録部

測定波長範囲は 270~310 mμ (皮膚に赤斑を生じさせプロビタミン D<sub>3</sub> をビタミン D<sub>3</sub> に転換させるに必要な範囲) 310~400 mμ (皮膚上にメラニン色素を生成させるに必要な波長範囲) および 700~1,200 mμ (紫外部の異常吸収が赤外域におよぶかどうかをチェックする目的で記録する) の3点のエネルギーが積算記録できるようにした。

紫外部を2つに分け，特に 270~310 mμ をえらんだのはこの波長範囲の紫外線がプロビタミン D からビ

タミンドへの転換を皮膚表面で行ない、生体内の  $\text{Ca}^{++}$  代謝を正常とし、かつ、この波長は殺菌力を有しており、人の生活に極めて有効な作用を示すが、現在、大気汚染の明らかな影響により、潜在性クル病者が起りうる可能性もあり、これは世界的な問題となっているため、 $310\text{ m}\mu$  以下の短波長の紫外線を常時把握しておく必要がある。

これら 3 点の連続記録部はそれぞれ受光部、増幅、カウンター部および記録部より構成させた。すなわち、太陽光をそれぞれの測定波長範囲の受光部にうけ、生じた光電流をコンデンサーに蓄積し、一定電圧に達したときネオン放電管のパルス電圧を増幅し、フリップ・フロップ回路を通して矩形波になおし、それを更に一段増幅してパルスカウンターを作動させる。同時に記録紙上にはカウントが打点され、1 山が 100 カウントになるようにした。1 カウントに要する放射エネルギーは  $\text{mw}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$  で表示し、その補正はそれぞれ NBS の標準電球で較正する。

#### (2) 分光測定部

太陽光を自動的に分光測定し大気汚染質の太陽光の吸収におよぼ影響をしらべるために製作したものである。測定波長は  $270\sim 900\text{ m}\mu$  とし積分球受光器、分光器、記録計より構成させた。なお、分光器は日立製 102 型を改造した。

#### 自動車排気ガス環境測定結果について

外村正治、山手 昇、松村年郎、他 5 機関：自動車排気ガス人体影響調査結果報告、厚生省環境衛生局公害課（昭和 41 年 2 月）。

自動車排気ガスによる大気汚染の実態と人体におよぼすその影響を知るために、東京都世田谷区大原町環状 7 号線と甲州街道の交差点を中心とした地区および東京都世田谷区用賀町の国立衛生試験所を中心とした地区で環境測定、人体影響調査を昭和 40 年 9 月に実施した。測定地区として選んだ 2 地区のうち、大原町交差点は 1 日の自動車交通量は約 10 万台であり、用賀町は交通量の少ない住宅地である。前者を汚染地区、後者を非汚染地区と呼ぶことにする。われわれが担当した環境測定の結果は次の如くである。一酸化炭素は非汚染地区では検出されなかったが、汚染地区では気象条件により日別ではかなりの差があったが、 $0.5\text{ ppm}$  より  $22\text{ ppm}$  が街路端で検出された。平均濃度で  $4.1\text{ ppm}$ （1 時間平均値）この測定値は 24 時間平均のものであるが（以下同じ）時間別にみると自動車の 1 時間当り走行台数と相対応して増減することが明らかにみられた。交通警察官が交通整理にあたる交差

点中心部では平均  $55\text{ ppm}$ （ただし、瞬間値）で最高  $110\text{ ppm}$  と高濃度を示した。幹線道路端より  $25\sim 50\text{ m}$  はなれた住居地区でも一酸化炭素が数  $\text{ppm}$  検出され、一酸化炭素による汚染が広範囲におよんでいることが見出された。窒素酸化物のうち、二酸化窒素は汚染地区、非汚染地区ともに平均および最高濃度のいずれも同程度でそれぞれ約  $0.02\text{ ppm}$ 、 $0.06\text{ ppm}$  であったが、一酸化窒素は両地区間で差が著しく、平均濃度で汚染地区  $0.074\text{ ppm}$ 、非汚染地区  $0.005\text{ ppm}$  で汚染地区は非汚染地区に比べ 15 倍、最高濃度で汚染地区  $0.30\text{ ppm}$ 、非汚染地区  $0.03\text{ ppm}$  で汚染地区は非汚染地区に比べ 10 倍であった。浮遊粉じん量を単位時当りの自動車走行台数のほぼ一定している日中の測定でみると汚染地区  $2,222\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、非汚染地区  $459\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  で汚染地区は非汚染地区の約 4 倍であった。また汚染地区の浮遊粉じん中から鉛が平均濃度  $4.8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  検出された。亜硫酸ガスは汚染地区、非汚染地区ともあまり差はみられず、平均濃度で  $0.005\text{ ppm}$  程度であった。ただし、大原交差点では中央部で日中平均濃度  $0.14\text{ ppm}$  が検出された。自動車排気ガスによる汚染分布を知るために交差点を中心として炭化水素の測定を行なったがその結果広範囲の汚染分布状態を明らかにすることができた。すなわち、汚染地区 23 地点について道路近辺  $0.66\text{ ppm}$ 、道路からはなれた個所でも  $0.16\text{ ppm}$ 、非汚染地区では  $0.05\text{ ppm}$  の平均値であり、これに対し汚染地区は非汚染地区の約 10 倍であった。

#### 連続測定記録計による大気汚染の研究（第 1 報） 交通量と汚染質の相関関係について

外村正治、山手 昇、辻 楠雄：衛生化学、（投稿中）。

自動車の急激にともない、排気ガスによる汚染が社会的に重要視されている。この汚染の実体を解明するために、都内 3 地点に、一酸化炭素、亜硫酸ガス、窒素酸化物、浮遊粉じん、ならびに交通量の自動測定計を設置して、交通量と、これらの汚染物との相関関係を、1964 年 1 月～12 月の長期にわたって検討を行なった。その結果交通量と各汚物質の相関関係は、一酸化炭素と亜硫酸ガスが高い相関を示している。とりわけ一酸化炭素は、他の汚染源の影響をほとんどうけていないと考えられる。一方亜硫酸ガスは、工場より排出されるガスにも含まれており、実験結果明らかにこれらの影響をうけている。このことから、一酸化炭素は、自動車排気ガスによる汚染の指標として重要なものの一つである。実験の結果求められた相関式と相関

関係は次の通りである。

$$\text{霞ヶ関 } y = 0.00276x + 0.482$$

$$r = 0.987$$

$$\text{板橋 } y = 0.00105x + 0.247$$

$$r = 0.917$$

$y$ : 一酸化炭素濃度 ppm

$x$ : 交通量 cars/h

$r$ : 相関係数

霞ヶ関と板橋における交通量に大差がないのに、一酸化炭素による汚染が、異ったパターンをしめすのは、自動車の運転状態、地形、気象条件によるもので、このことから、交通量が同一でも、条件の異った因子があるときは、回帰直線も異ったものになる。また両地点とも、今の条件で、道路における交通量が、飽和状態にならない限り、今後の汚染の状態を、ある程度まで推定することができるものと考えられる。

窒素酸化物は、自動車排気ガス中にも含まれているが、相関関係は、一酸化炭素や亜硫酸ガスにくらべて非常に低く、われわれが行なった実験では、両者の関係を直接むすびつけることは、むずかしかった。このことは、窒素酸化物が、光化学反応と関係をもつためではなかろうか。この結果、今後の交通量の増減による汚染の状況を、はっきりとつかむことは、現在の段階では困難である。

浮遊粉じんは、交通量もその一つの原因をもっているが、それよりも他の因子の影響が大きいことがわかった。

交通量と汚染物間についての相関関係は、それぞれの時間、日、週、季節によって変動が大きいために、それにもちいる測定は比較的長期間で、しかも 24 時間連続測定の必要がある。

#### Effect of Morphine Administration on the Activities of Microsomal Drug-metabolizing Enzyme Systems in Liver of Different Species

Ryuichi KATO and Kinichi ONODA: *J. Pharmacol.*, 16, 217 (1966).

われわれは先にモルヒネを投与すると肝ミクロゾームのアミノピリンやモルヒネの N-脱メチル化酵素およびヘキソバルビタールの水酸化酵素の活性は雌性ラットでいちじるしく減少するが雌性ラットでは有意には減少せず、また男性ホルモン依存性でないアニリンの水酸化活性は雌雄ラットとも減少しないことを認めた。そこでこれら酵素の性差の原因としてモルヒネ投与が男性ホルモン依存酵素の活性のみを減少せしめるとの仮説を提出した。今回は、この仮説から男性ホル

モン依存性をしめさない、マウス、ウサギ、モルモットなどのアミノピリンやモルヒネの N-脱メチル化酵素およびヘキソバルビタールの水酸化酵素の活性に対するモルヒネ投与の影響には性差が認められないものと考えられたので、その真偽について雌雄の動物を用いて検討した。この結果はラットよりはるかに高用量のモルヒネを投与したにもかかわらず、他の動物ではこれらの酵素活性におよぼすモルヒネの影響には性差が認められず、かつ雌雄とも酵素活性の低下がおこらないことを認めた。この結果、モルヒネが男性ホルモン依存性の酵素活性を特異的に減少することが明らかにされた。

#### Sex Difference in the Activities of Microsomal Drug-metabolizing Enzyme Systems in Relation to Dietary Protein

Ryuichi KATO: *Jap. J. Pharmacol.*, 16, 221, (1966).

正常ラットでは肝ミクロゾームにおけるアミノピリンの N-脱メチル化酵素、ヘキソバルビタールの水酸化酵素の活性にはいちじるしい性差 (3~5 倍) が認められる。しかし、低蛋白食あるいは無蛋白食で飼育すると、雌雄ラットともにこれらの薬物代謝酵素活性は減少するが、雄性ラットにおける減少は雌雄ラットにくらべてきわめて顕著であった。その結果、酵素活性の性差は正常食ラットにくらべていちじるしく減少した。一方、高蛋白食で飼育すると、雌雄ラットともにこれらの酵素活性は増加するが、雄性ラットにおける増加は雌雄ラットにくらべていちじるしく、その結果酵素活性の性差は正常食ラットにくらべて増加した。すなわち、これら薬物代謝酵素活性の性差は飼料中の蛋白含有量に左右されて、蛋白含有量が高いほど性差が顕著に現われる。この傾向は、正常食では性差があまりはっきりしないアニリンの水酸化酵素や N-メチルアニリンの N-脱メチル化酵素の活性に関してとくにはっきりと認められた。また雄性ラットにおけるアミノピリンの N-脱メチル化酵素活性は去勢により減少し、メチルテストステロンの投与により再び増加するが、この場合も蛋白含有量の多い飼料を与えられた群ほど、メチルテストステロンの効果が著明に現われた。

#### Differences among the Action of Phenobarbital, Methylcholanthrene and Male Sex Hormone on Microsomal Drug-metabolizing Enzyme Systems of Rat Liver

Ryuichi KATO and Michiko TAKAYANAGI: *Jap. J. Pharmacol.*, **16**, 380 (1966).

Differences among the actions of phenobarbital, methylcholanthrene and male sex hormone on the activities of drug-metabolizing enzymes of liver microsomes in female and male rats were investigated.

The administration of phenobarbital markedly increased the activities of all the enzymes studied more clearly in female rats than in male rats.

On the other hand, the administration of methylcholanthrene to female rats increased the activities of the enzymes having no sex difference, but it did not alter the activities of the enzymes having clear sex difference.

Moreover, the administration of methylcholanthrene to male rats increased the activities of the enzymes having no sex difference, but it markedly decreased the activities of the enzymes having clear sex difference.

The administration of methyltestosterone markedly increased N-demethylation of aminopyrine and butynamine, while it increased only slightly N-demethylation of N-methylaniline and hydroxylation of zoxazolamine in castrated female rats. The administration of phenobarbital to the methyltestosterone-treated castrated female rats resulted in further increases in the activities of all enzymes. In contrast, the administration of methylcholanthrene to the methyltestosterone to the methyltestosterone-treated castrated female rats resulted in further increases in the activities of N-methylaniline N-demethylase and zoxazolamine hydroxylase, but it decreased the activities of aminopyrine and butynamine N-methylases. The starvation of methyltestosterone treated rats markedly depressed the effect of methyltestosterone on the enzymes having clear sex difference, such as aminopyrine, and the starvation of phenobarbital treated rats markedly increased the effect of phenobarbital, and more the starvation of methylcholanthrene treated rats did not significantly alter the effect of methylcholanthrene.

These results indicate that the effect of methylcholanthrene on the activities of drug-metabolizing enzyme of liver microsomes related to that of male sex hormone.

#### **Sur le Mécanisme de la Tolérance Aiguë, Subaiguë et Chronique au Carisoprodol**

Ryuichi KATO: *Pathologie et Biologie*, **15**, (1967).

Brain and plasma concentrations of carisoprodol at the end of the period of paralysis were much higher in rats which had received higher doses of the drug than in rats which had received relatively lower doses.

These results show that prolonged paralysis, elicited by carisoprodol, may induce an acute tolerance of the nervous system to this compound. One or more administrations of carisoprodol increases the catabolism of this compound by liver microsomal enzymes. Paralysis is reduced by this mechanism, but the sensitivity of the central nervous system to the drug is probably not modified.

Repeated administrations of carisoprodol considerably reduce the duration of paralysis. The main cause of this phenomenon is the increased catabolic rate of carisoprodol, while a secondary cause may be the reduced sensitivity of the central nervous system. For this reason, the mechanism of tolerance development certainly differs according to whether the acute, subacute or chronic phases is investigated.

#### **Effects of Starvation and Refeeding on the Oxidation of Drugs by Liver Microsomes**

Ryuichi KATO: *Biochem. Pharmacol.*, **16**, 871 (1967).

The metabolisms of hexobarbital, aminopyrine and aniline by liver microsomes were increased in rats fasted for 72 hr and they were drastically decreased by refeeding on a standard diet as well as on sucrose. The activities of drug metabolisms in the rats refed on the standard diet for 24 hr and 48 hr were about 35% and 52 % of control values, respectively.

Moreover, since the activities per total liver also markedly decreased by refeeding of the fasted rats, the decrease in the activities were not able to ascribed to increase of liver weight.

On the other hand, sucrose feeding decreased the metabolisms of drugs by liver microsomes and they were increased by starvation, but they were not altered by refeeding on the standard diet. The activities of NADPH dehydrogenase and NADPH-cytochrome c reductase and the content of P-450 in liver microsomes markedly decreased by refeeding of the fasted rats on the standard diet. The relationship between the activities of drug metabolisms and NADPH dehydrogenase and content of P-450 was discussed.

#### **Effect of Administration of 3-Aminotriazole on the Activity of Microsomal Drug-metabolizing Enzyme Systems of Rat Liver**

Ryuichi KATO: *Jap. J. Pharmacol.*, 17, 56 (1967).

Administration of 3-amino-1,2,4-triazole to male rats markedly decreased the activities of drug-metabolizing enzyme and content of P-450 of liver microsomes, but it did not decrease the content of cytochrome  $b_5$  of liver microsomes. Moreover, 3-aminotriazole markedly inhibit the stimulation of the drug-metabolizing enzyme activities by the administration of phenobarbital or methylcholanthrene. Administration of 3-aminotriazole also decreased the rate of *in vivo* metabolism of pentobarbital. Since addition of 3-aminotriazole in the incubation mixture or preincubation of the incubation mixture with 3-aminotriazole did not markedly depressed the activities of the drug-metabolizing enzymes, it is unlikely that 3-aminotriazole accelerate the breakdown of drug-metabolizing enzyme systems of liver microsomes.

#### **Contrasting Effects of Ethionine and Carbon tetrachloride on Ascorbic Acid Metabolism on the Activity of Microsomal Drug-metabolizing Enzymes in Rats**

Ryuichi KATO: *Jap. J. Pharmacol.*, 17, 64

(1967).

Administration of ethionine to rats markedly decreased the ascorbic acid content in liver and increased the urinary excretion of ascorbic acid. In contrast, administration of carbon tetrachloride decreased the ascorbic acid content in liver and kidney and the urinary excretion. Thus, the ratio of ascorbic acid content between liver and kidney decreased in the rats treated with ethionine, contraversely it increased in the rats treated with carbon tetrachloride.

On the other hand, the joint administration of ethionine prevented the stimulation of urinary excretion of ascorbic acid as well as the induction of drug-metabolizing enzymes of liver microsomes by the administration of chloretone, phenobarbital or methylcholanthrene.

In contrast, the joint administration of carbon tetrachloride only partially prevented the stimulation of urinary excretion of ascorbic acid and the induction of drug-metabolizing enzymes.

It was postulated that ethionine may interfere the mechanism of storage of ascorbic acid in liver and then increased the release from storage site and consequently increased the urinary excretion of ascorbic acid, while carbon-tetrachloride resulted aspecific damage of the liver and decreased biosynthesis of ascorbic acid and consequently decreased the urinary excretion of ascorbic acid.

#### **毒物劇物の皮膚毒性検定法に関する研究**

池田良雄, 堀内茂友, 吉本浜子, 降矢 強, 川俣一也, 金子豊蔵: 昭和 41 年度厚生科学研究報告.

毒物, 劇物の皮膚毒性のうち, 動物の粘膜に対する局所刺激反応を調べる検定法を対象として研究を行った. 粘膜の刺激試験法については, Draize が Appraisal of the Safety of Chemicals in Foods, Drugs and Cosmetics, FDA, 1959, で記載している方法が, 唯一の基準といえるものであろう. これは, ウサギの目を用い, 検体によって惹起された目の各組織の障害に一定の点数を与え, 点数の総和の大小によって定量的に検体の刺激性の大小を知ろうとするものである. われわれは, Draize 法を基礎として,

硫酸および水酸化ナトリウムを検体としてウサギの目に対する作用を調べ、本検定法そのものに検討を加えた。実験手技および観察法においては、改良すべき点があるうへ、原法において記載されていない面において十分留意すべきところがあり、これらを予備的に十分吟味して、詳細な実験手技にまで、われわれが最善と考える方法を規定した。この手技を基にして、10%硫酸および5%水酸化ナトリウムの目に対する障害を検討したところ、結果の評価については、検体による目の障害の程度が適度の場合には Draize 法は満足すべき結果を与えるが、なお検討を要する余地が残されていることを知った。そして、酸およびアルカリの刺激作用については、その強度と持続時間の差に関して従来一般によく知られているところをよく再現し得、両剤に関する洗滌効果の差について興味ある所見を得た。

#### 解熱鎮痛剤の毒性に関する研究

池田良雄，戸部満寿夫，近岡昭典，鈴木康雄，小林和雄，北条正躬，鈴木幸子：昭和41年度厚生科学研究報告。

市販されている解熱鎮痛剤の配合から代表的な次の2種類の配合剤を作り、それらの急性および1カ月の亜急性毒性試験をラットについて行なった。

##### A 剤

Caffeine	: 1
Phenacetin	: 5
Allylisopropylacetylurea	: 1.2

##### B 剤

Caffeine	: 1
Phenacetin	: 5
Pyrabital	: 5
Benactizine	: 0.1

経口投与による  $LD_{50}$  は A 剤で 2.2 g/kg (2.51~1.94 g/kg)，B 剤は 1.9 g/kg (2.20~1.66 g/kg) で両剤の急性中毒症状は中枢興奮を伴う麻痺症状が主徴であった。亜急性毒性試験においては高用量 ( $LD_{50}$  の約 1/4 量)，低用量 ( $LD_{50}$  の約 1/20 量) の2段階に分け、それぞれ 0.5% アラビアゴム液に懸濁させ、1群4匹の雄ラットに毎日1回胃ゾンデで経口投与し、一般症状、体重、飼料、水の摂取量を毎日測定した。1カ月後に血液形態学的検査、血清成分の化学的分析、腎機能検査としての PSP テスト、臓器重量、病理組織学的検査について調べた。

その結果、体重増加の抑制が A 剤の高用量群で特にみられた。また水摂取量、血液形態学的検査および血中メトヘモグロビン量においては A、B 剤ともに特に

高用量群で変化が認められた。一方血清成分、PSP テストでは著明な変化はみられなかった。

#### モルヒネ系薬剤の依存性の判定法に関する基礎的研究

池田良雄，堀内茂友，戸部満寿夫，吉本浜子，近岡昭典，鈴木康雄，小林和雄，北条正躬，降矢 強，川俣一也，鈴木幸子，金子豊蔵，川崎 靖：昭和41年度日米科学協力薬物乱用研究報告。

サルにおけるモルヒネ (Mor.) 系薬剤の身体的依存性を検定するためには、十分依存性の生じた Mor. 慢性中毒サルを維持する必要がある、そのために Mor. の 5 mg/kg を8時間間隔で1日3回毎日カニクイサルに皮下注射すると、30日~50日で十分依存性が生じ、ナロルフィン、または Mor. 投与中絶による禁断症状の観察から Seevers らの程度づけによる“severe”あるいは“very severe”の依存性が生じ、6時間間隔で1日4回、3 mg/kg の Mor. を注射する Seevers らの方法に匹敵することを認めた。また、依存性に及ぼす性差、Mor. 投与日数による差、等を調べるため、雌雄合計7匹のカニクイサルに、5 mg/kg の Mor. を同じ方式で30日および45日投与して自然禁断現象を観察したところ、Mor. のサルにおける身体的依存性に大きな性差はなく、投与期間についても30日と45日~50日の間に大きな差異のないことを認めた。以上の実験における、禁断現象の“very severe”の程度づけの検討を進めるため、更に6匹のサルを用い、65日の全期間中に、5 mg/kg から始めて最終の1回投与量を10および20 mg/kg とした2群を作り、自然禁断症状を観察したところ、10 mg/kg の1例に禁断によって死亡したものがあり、この動物を主体とした全動物の観察によって Seevers らの記載する“very severe”症候群のほとんどを認め得たほか、記載されていない症状として、anguish, apathy などが重要な症状として追加すべきであろうと考えられた。

#### 麻薬の身体的依存性に関する研究

池田良雄，堀内茂友，戸部満寿夫，吉本浜子，近岡昭典，鈴木康雄，小林和雄，降矢 強，北条正躬，川俣一也，鈴木幸子，金子豊蔵，川崎 靖：昭和41年度厚生科学研究報告。

薬物乱用の対策の一環として、小動物およびウサギ、サルにおける麻薬および催眠薬の中毒時における身体的依存の特徴を把握するために研究している。本研究の推進のため、まず飼育施設ならびにサルの生態

について検討した後、ナロルフィンの禁断現象と、モルヒネ投与中止後の自然禁断症状を観察した結果、われわれが行なったモルヒネ投与法が、モルヒネ系薬剤の身体的依存性を判定する検定法として満足すべきものであることを認めた。

#### 食品中の保存料の相乗毒性に関する研究

池田良雄，堀内茂友，戸部満寿夫，吉本浜子，近岡昭典，鈴木康雄，小林和雄，北条正躬，降矢 強，川俣一也，鈴木幸子，金子豊蔵： 昭和41年度厚生科学研究報告。

食品添加物について、その相互作用を研究することを目標として保存料の急性毒性における相互作用を検討した。保存料としては、安息香酸(B.A.)、サリチル酸(S.A.)、デヒドロ酢酸(D.H.A.)の3剤を取上げ、単独投与時のLD<sub>50</sub>と中毒経過を検討し、次いでB.A.:D.H.A.=2:1の割合で混合したもの、更にB.A.:S.A.:D.H.A.=3.1:1.6:1.2の割合で混合したものについての急性毒性を検討したところ、2剤混合のときは毒性の拮抗効果がみられた。3剤混合の場合においても相乗効果はなく、軽度拮抗する傾向がみられたが、その場合の中毒症状は、各剤単独あるいは2剤混合の場合よりも中枢興奮症状が激烈で、かつ中毒経過が促進されているのが認められた。

#### ラットにおける実験的動脈硬化症に関する研究

池田良雄，戸部満寿夫，近岡昭典，北条正躬，小林和雄，鈴木康雄，鈴木幸子： 昭和41年度厚生科学研究報告。

実験動物(特にウサギ)にコレステロールを投与すると人の粥状動脈硬化症に最も類似する動脈硬化症が発生する。しかし、このような現象は、ラットやマウスでは起り難いと言われている。

このように動物種による差は、人の場合の粥状動脈硬化症とコレステロールとの相関性強いては高血圧症との関連に残される多くの疑問を解く上に、極めて重要な連なりを持つものと考えられる。

先に食用色素赤色105号(Rose Bengal; R.B.)の亜急性試験により、本色素を比較的高濃度に含有する飼料でラットを飼育すると甲状腺の肥大と血中コレステロール量の増加を生じたのでコレステロール(chol.)とR.B.を併用することによって、あるいは動脈硬化症が起り易くなるのではないかと考え、本実験を行なっている。

すなわち1群24匹の雄性ウィスターラット3群を準備し、各々対照群、chol.投与群、chol.+R.B.投

与群とし、一般症状、体重変化、食餌および水の消費量を検べるとともに、実験開始後1ヵ月および3ヵ月目に各群の動物の一部を殺し、動脈の変化を中心として種々の検索を行なった。

現在までに得た結果で、特に著しい変化としては、処置両群共におよそ4週以降に体重増加と食餌および水の消費量が対照群を上回ること、またR.B.+chol.群で3ヵ月目の血中FFAの増加、chol.群で甲状腺、副腎重量の増加が認められる。また組織学的に処置群では肝、腎、副腎に軽度の変化がみられるが、chol.群とchol.+R.B.群の間には明らかな差を見出し得ない。

以上のように、実験目的である動脈の変化は、1ヵ月および3ヵ月目に処分した動物では肉眼的には異常を認めない。しかし、その詳細は、組織的検査を現在行なっているので結論を得ていない。

#### Studies on Myxovirus Pyrogen. I Interaction of Myxovirus and Rabbit Polymorphonuclear Leucocytes

加納晴三郎，川崎浩之進： *Biken Journal*, 9(3), 177 (1966).

発熱反応におけるInfluenza virusと家兎白血球との相互作用を*in vitro*および*in vivo*で検討し、Bacterial pyrogenと同様にvirusも静注によって、家兎にleucopeniaと一過性の発熱をおこし、dose-responseをしめすこと、virus pyrogenの発熱性は、virusのニワトリ赤血球への吸着により低下し、遊離により回復する。また加熱およびエーテル処理により不活化されること、更にNitrogen mustardによってleucopeniaをおこした家兎におけるvirusの発熱は、いちじるしく低下し、*in vitro*でvirusを白血球に吸着せしめると1~2時間内にvirusの増殖なしにleucocytic pyrogenの産生が促進されることを明らかにした。

#### Studies on the Pyrogen (IV) Some Factors influencing the Production of Leucocytic-Pyrogen from Polymorphonuclear Leucocytes *in vitro*

加納晴三郎，川崎浩之進，吉田 稔，西尾 晃，持田研秀： *Jap. J. Pharmacol.*, 17(1), 125 (1967).

*in vitro*での家兎白血球からのLeucocytic-Pyrogen(L.P.)の産生条件と二、三の物理化学的性質を検討し、L.P.の産生温は41°が最も効果的、産生されるL.P.量はcell数に比例する。L.P.の産生は培

養後 1 ~ 2 時間が最大であり、血清添加して enrich した培地を用いた時 L.P. の産生は抑制される。L.P. は 41° で生理食塩水に incubate すると、急速に白血球から培地中に release し、heat labile で、56° 以上では不活化される。eosin にたいする白血球の染色性からみた cell の活性と、L.P. の産生とは couple していることを明らかにした。

#### 発熱性物質に関する研究 (I) 大腸菌による O 抗体の形成とその精製 Pyrogen による発熱耐性について

加納晴三郎, 川崎浩之進, 吉田 稔, 小林多美, 小川俊太郎: 日本薬理学雑誌, 62 (3), 135 (1966).

Pyrogen はグラム陰性菌の菌体膜成分としての Lipopolysaccharide を主成分とするものであって、O 抗原とは生体内における反応性も異なるものと考えられる。精製 Pyrogen は蛋白および核酸をほとんど含まず、従って抗原性をほとんど示すことなく、Adjuvant 作用を示すものであるとされている。従って、これは生体に対して主として、発熱性を伴う毒性を示すものと考えられる。

しかしながら、O 抗原は発熱性のみならず細菌のもつ他の属性をも具えており、生体にしては、多岐にわたる生理作用を示すことが知られている。

これらの諸点から考えて、著者らは大腸菌とそれよりえたる精製 Pyrogen により、両者の発熱に対する耐性獲得の過程を明らかにし、それらの相互関係を知る目的で実験を行ない次の結果を得た。

1) 大腸菌より Westphal 法に準じて、精製 Pyrogen をえた。

2) 精製 Pyrogen の化学分析を行ない、Lipid A の Pattern を示すことをたしかめた。

3) 最小発熱量は 0.002  $\gamma$ /ml/kg であり、その Dose Response Curve を作製した。

4) 精製 Pyrogen の頻回注射により、耐性は早期に発現し、第 2 回注射以後は二峰性の消失がみられた。

5) 大腸菌の O 抗原では、抗体上昇がみとめられたにもかかわらず、発熱に対する耐性形成は著しくなかった。

6) O 抗原免疫により抗体価を上昇させた家兎に対して、精製 Pyrogen は発熱反応を発現した。すなわち、発熱に対する感受性の低下と抗体価の上昇とは平行しなかった。

#### 発熱性物質に関する研究 (III) 高張ブドウ糖液に

#### よる Pyrogen の増強効果とリンゲル液による減張効果について

加納晴三郎, 川崎浩之進, 吉田 稔, 持田研秀, 小川俊太郎: 日本薬理学雑誌, 62 (5), 291 (1966).

Pyrogen 並びに ワクチン を家兎に注射するとき、発熱と共に家兎の血糖値がいちじるしく上昇することが知られている。このような過血糖と発熱の関連性は、生化学的立場より、Endotoxin と肝 Glycogen の代謝の問題として多くの研究が行なわれている。一方では血糖と Pyrogen の関係は生理学的にも重要な課題の一つとなっている。

現在わが国において行なっているブドウ糖注射液およびリンゲル液の検定作業中に少量の精製 Pyrogen をブドウ糖に混じて家兎に注射すると、いちじるしく Pyrogen の増強効果があることを見出し、また、リンゲル液では、かえって発熱性が抑制されるという現象を見出した。

これらの現象を解明すると共に発熱機序に論及する目的で実験を行ない次の如き結果を得た。

1) ブドウ糖注射液 10 ml/kg を一定量の精製 Pyrogen と混注するとき、1 ml/kg の場合に比べて、いちじるしく家兎に対する Pyrogen の活性の増強効果がみとめられた。また、この効果は、ブドウ糖液の濃度の上昇と共に増加した。

2) リンゲル液 10 ml/kg に一定量の精製 Pyrogen と混注するとき、1 ml/kg の場合に比べて家兎に対する Pyrogen の活性は減弱した。また、生理食塩水および高張食塩水の場合でも、ほぼ同様の結果がえられた。

3) 上記の現象は、DNP でも、ほぼ同様の傾向がみとめられた。

4) *in vitro* で多核白血球より白血球性 Pyrogen の遊離に対しては、リンゲル液がもっとも強く作用し、ブドウ糖液の添加により抑制された。

#### 発熱性物質に関する研究 (VII) 蛇毒の発熱作用と各種 Pyrogen に対する効果増強作用について

加納晴三郎, 川崎浩之進, 吉田 稔, 山ロー孝: 熱帯医学会報, 7 (2), 25 (1966).

蛇毒はきわめて強力な生理学的活性を示す毒素たん白として、古くから、外くの化学者生化学者および薬理学者の興味をひき、その分野に関する研究は数多く行なわれて来た。

しかしながら、蛇毒が生体の体温に如何なる影響を及ぼすかという点についてはなお十分な検討が行なわ



れていない。

著者らは大腸菌 Pyrogen 等の発熱作用と3種の蛇毒の発熱作用を比較し、さらに Pyrogen らの発熱作用を増強する効果のあることを見出し蛇毒の体温に対する作用等を検討し、次の如き結果を得た。

1) まむし毒、はぶ毒、およびひめはぶ毒の3種の毒性および家兎に対する発熱性を比較したところ、毒性の強弱に平行して、発熱性が示された。

2) これらの発熱性は、大腸菌 Pyrogen の示す毒性と発熱性の関係に比べて、強力ではなかった。

3) これらの発熱性は Dose Respons を示し、1峰性の発熱曲線を示した。

4) 最小の発熱性を示す量の蛇毒を大腸菌Pyrogenまたはインフルエンザウィルスと共に、家兎に投与したとき、これらの Pyrogen による発熱作用を増強した。

5) 蛇毒による皮内反応は、Pyrogen 併用により増強された。

#### Notes on some Japanese Ascomycetes. II

Shun-ichi UDAGAWA: *Trans. Mycol. Soc. Japan*, 6, 78 (1965).

日本産子の菌類として次の12種を記載した。このうち *Chaetomium torulosum*, *Anixiella reticulata* を除いた残りの10種はすべて本邦未知の菌である。

*Carpenteles javanicum* (van Beyma) Shear, *Carpenteles parvum* (Raper et Fennell) comb. nov., *Pseudeurotium ovalis* Stolk, *Pseudeurotium zonatum* van Beyma (以上 Eurotiaceae), *Chaetomium seminudum* Ames, *Chaetomium spinosum* Chivers, *Chaetomium tetrasporum* Hughes, *Chaetomium torulosum* Bainier (以上 Chaetomiaceae), *Melanospora zamiae* Corda (Melanosporaceae), *Anixiella reticulata* (Booth et Ebben) Cain (Neurosporaaceae), *Preussia terricola* Cain, *Preussia [vulgare]* (Corda) Cain (以上 Sporormiaceae)。

*C. javanicum* は千葉、香川ほか各地の土壌から、*C. parvum* は香川の土壌から、*P. ovalis*, *P. zonatum* は長野の土壌から、*C. seminudum* は長野の土壌およびすみれさいしんの葉から、*C. spinosum* はスペインよりの輸入米から、*C. tetrasporum*, *C. torulosum* は東京の土壌から、*M. zamiae*, *A. reticulata* は山口の赤かび病被病小麦粒および千葉の土壌から、*P. terricola* は東京、長野の土壌から、*P. vulgare* は千葉の土壌からそれぞれ分離された。

#### Notes on some Japanese Ascomycetes. III

Shun-ichi UDAGAWA: *Trans. Mycol. Soc. Japan*, 7, 91 (1966).

前報にひき続き日本産子の菌類として次の5種を記載した。これらはすべて本邦未知である。

*Gymnoascus umbrinus* Boudier (Gymnoascaceae), *Talaromyces bacillosporus* (Swift) C. R. Benjamin, *Talaromyces ucrainicus* (Panassenko) comb. nov., *Anixiopsis stercoraria* (Hansen) Hansen (以上 Eurotiaceae), *Gelasinospora reticulisporea* (Greis et Greis-Dengler) C. et M. Moreau (Neurosporaaceae)。

*G. umbrinus* は千葉、*T. bacillosporus*, *T. ucrainicus* は栃木、*A. stercoraria* は千葉および三重、*G. reticulisporea* は新潟のそれぞれ土壌より分離された。

#### A thermophilic fungus, *Humicola lanuginosa* found in soil from Japan

H. KURATA, M. ICHINOE and A. NAITO: *Trans. of Mycological Society of Japan*, 7 (2-3), 99 (1966).

1965年1月10日、伊豆伊東シャボテン公園内の土壌から、45°C にて生育旺盛な糸状菌を分離し、その種属の検討を行なった結果、高温性糸状菌としてすでに知られている *Humicola lanuginosa* (Griffon and Maublance) Bunce とその形態並に生理学的性質が一致することがわかったのその記載を発表し、わが国で初めて発見された菌であることを報告した。

シトロネラの栽培および採油に関する研究(第2報) 温室栽培における葉令と含油率および油質との関係 宮崎幸男、大野 清、中原公男\*: 熱帯農業, 9, 203 (1966)。

温室栽培の材料を供試しシトロネラの葉令と含油率および油の物理化学的性質との関係について1962年に研究を行なった。

含油率は葉身においては若い葉において高く葉令の加わるにつれて低下するが、葉鞘において逆の関係がみられた。

油の比重、屈折率、酸価、アセチル価、総ゼラニオール含量は若い葉において低く、葉令の加わるにつれて増大する傾向が認められた。

油のエステル価およびシトロネラール含量は若い葉において高く、古い葉において低い傾向が認められた。

\* 小川香料株式会社

### シトロネラの栽培および採油に関する研究(第3報) 葉の部位の含油率および油質におよぼす影響

宮崎幸男, 大野 清, 中原公男\*: 熱帯農業, 10, 143 (1967).

1963 年には圃場栽培, 1966 年は温室栽培による葉を供試し, 長さにより葉身は 4 等分, 葉鞘は 2 等分してシトロネラの葉の部位と含油率および油の物理化学的性質との関係について研究した。

含油率は葉身の上部で最も高く, かつ葉身では下部に向かって低下する傾向が認められた。葉鞘では下部の含油率が上部よりも僅かに低い傾向がみられ, かつ両部位とも葉身のどの部位よりも著しく低いことが確認された。

油の総セラニオール含量は葉身では下部でやや低く, 葉鞘ではさらに劣りとくに下部で低い傾向がみられた。この場合セラニオールそのものの含量は葉身の上部で最も高く葉鞘の下部に向かって顕著な低下がみられるが, シトロネロール含量は逆に葉身の上部で最も低く葉鞘の下部に向つて増大する傾向がみられた。

油のシトロネロール含量は葉身の上部において最も高く, 葉鞘の下部に向つて徐々に低下する傾向が認められた。

\* 小川香料株式会社

### 加熱と $\gamma$ 線照射のケンおよび大麻種子に対する発芽への影響

藤田早苗之助: 昭和41年度, 厚生科学研究 (1966).

ケンと大麻種子の発芽力を喪失させることを目的とし, 種子の品質を損傷することの少ないと思われる $\gamma$

線照射法と, 発芽阻止効果の適確である蒸気加熱法との2法により, 両種とも日本種と外国種の2品種を用い, 発芽阻止の可能性について研究した結果の概要は次のとおりである。

1. 加熱法には可能圧 30 ポンドのオートクレーブを用い, 春日部薬用植物栽培試験場において,  $\gamma$ 線照射は線源に  $\text{Co}^{60}$  を用い, 原子力研究所高崎研究所において処理した。

2. 加熱処理では一般にケンの発芽に有意の影響があり, 日本種と外国種との品種間においても差があるが, 2品種とも蒸気圧 1 ポンドで 3 分間, 3 ポンドで 2 分間で発芽力を失なった。大麻の場合は日本種のみ傾向であるが, 処理は発芽阻止に有意であつて蒸気圧 1 ポンドで 3 分間, 3 ポンドで 2 分間の処理でおおむね発芽力を失なった。

3.  $\gamma$ 線照射ではケンの場合一般に有意の影響をあたえ, 品種間の差異もまた有意である。特定2品種としての日本種は 40,000r までは発芽するが, 80,000r になると発芽しないのに対し, 外国種では 80,000r で著しく発芽は減少するが, 640,000r までわずかながら発芽をつづけ, 1,280,000r に達して発芽を認めない。大麻の場合も一般に発芽に有意の影響があり, 特定2品種としての品種間差異は著しく, 日本種はかなり高い線量でもよく発芽し, 1,280,000r でようやく著しく減少し, 2,560,000r で全く発芽を示さなかったのに対し, 外国種は 160,000r で全く発芽しなかった。

4. 2法とも発芽への影響は甚大で, 発芽阻止性を認めた。

## 学 会 講 演

## Lectures

大場琢磨, 小山良子: 赤外吸収スペクトルの医薬品試験における応用(第18報) 局方医薬品の Polymorphism に関する研究(その4) 強心配糖体3種について

日本分析化学会第15年会 (1966.10.19).

鯉淵昌信, 柴崎利雄, 南川伝享\*, 西村征男\*\*: ガスクロマトグラフィーによる定量分析(第1報) 製剤中のアセトアミノフェンおよびその他の配合成分について

第23回日本薬学大会 (1966.10.22).

\* 北陸製薬学術部 \*\* エスエス製薬

柴崎利雄, 和田悠紀子: テトラサイクリン類のホウ素キレート of ケイ光特性とそれらのケイ光定量 (I)

第23回日本薬学大会 (1966.10.23).

柴崎利雄, 和田悠紀子: テトラサイクリン類のホウ素キレート of ケイ光特性とそれらのケイ光定量 (II)

第24回日本薬学大会 (1967.4.10).

横山 剛, 吉川落子, 持田研秀: 界面活性剤と色素の相互作用について

第24回日本薬学大会 (1967.4.10).

鈴木郁生, 中島利章: 8-ニトロキノリンの縮環反応について

第23回日本薬学大会 (1966.10.22).

塩入孝之\*, 山田俊一\*, 中島利章: Vobasine 型化合物のマススペクトル

第2回有機化合物のマススペクトロメトリー討論会 (1966.11.24).

\* 東京大学薬学部

神谷庄造, 中村晃忠: Ring-Substituted  $\alpha$ -アミノ酸誘導体(第1報) マレイン酸ヒドラジドおよび関連化合物の Michael-type Addition

第23回日本薬学大会 (1966.10.22).

神谷庄造, 中村晃忠: Ring-Substituted  $\alpha$ -アミノ酸誘導体(第2報)  $\gamma$  位に異項環を有する  $\alpha$ -アミノ酸の合成

第23回日本薬学大会 (1966.10.23).

神谷庄造, 越沼きみえ: Ring-Substituted  $\alpha$ -アミノ

酸誘導体(第3報) 各種環状ラクタム類と Methyl vinyl ketone の反応

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

大草原三\*, 神谷庄造: 3-Pyridazinol 1-Oxide の C-Alkylaminomethyl 化反応(第1報)

第23回日本薬学大会 (1966.10.23).

\* 昭和薬科大学

大草原三\*, 神谷庄造, 長田瑞江\*: 3-Pyridazinol 1-Oxide 誘導体の C-Alkylaminomethyl 化反応(第2報) 6-Substituted 3-Pyridazinol 1-Oxide の C-Alkylaminomethyl 化

第24回日本薬学大会 (1967.4.10).

\* 昭和薬科大学

中村晃忠, 神谷庄造: 6-Alkylaminomethyl-3-hydroxy-2(1H)-pyridone と各種 enamine の反応

第24回日本薬学大会 (1967.4.8).

長沢佳熊: 医薬品定量用の標準物質

日本分析化学会討論会 (1966.7.9).

長沢佳熊, 川村次良, 木島敬二, 玉野美矢子: 標準品を用いる分光光度法による定量値の再現性について

日本分析化学会・日本化学会共催分析化学討論会 (1967.2.7).

長沢佳熊: 検定用実験動物の選び方

日本実験動物研究会 (1967.2.15).

垣内靖男: *Saccharomyces carlsbergensis* の増殖にたいするビタミン B<sub>1</sub> の効果

日本ビタミン学会第18回大会 (1966.5.10).

垣内靖男: ビタミン B<sub>1</sub>, B<sub>6</sub> 欠除時の *Saccharomyces carlsbergensis* の増殖にたいするピリミジン誘導体の作用

日本ビタミン学会第18回大会 (1966.5.10)

垣内靖男: *Saccharomyces carlsbergensis* の単一窒素源培地における増殖にたいするビタミン B<sub>1</sub> の効果

日本ビタミン学会第19回大会 (1967.4.24).

新村寿夫: *Bacillus megaterium* の Protoplast による desthiobiotin より biotin の生成

日本農芸化学会 (1967.4.4).

谷村顕雄, 内 喜美子\*: にんにく有効成分 Scordinin の研究 I アビセル薄層およびアビセルカラムクロマトグラフィーによる Scordinin A の分離

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

\* 当所研究生

谷村顕雄, 西村昇二\*: にんにく有効成分の研究 II にんにく抽出製剤 Oxoreduin のチアミン保留に関する動物実験

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

\* 理研化学工業 K.K. 研究室

谷村顕雄: トルラ酵母の成分に関する研究 II リノール酸メチルの紫外線照射生成物について

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

足立 透, 中路幸男, 朝比奈正人:  $\alpha$ -Tocopherylnicotinate 投与によるマウス肝臓中の NAD 含量の消長

日本ビタミン学会第19回大会 (1967.4.25).

浦久保五郎, 長谷川明, 城戸靖雅: 水銀化合物の生体内運命について(第1報)  $^{203}\text{Hg}$ -標識無機, 有機水銀化合物の体内分布および体内残留率について

第23回日本薬学大会 (1966.10.24).

浦久保五郎, 長谷川 明, 城戸靖雅: 水銀化合物の生体内運命について(第2報) 腎臓血液中における有機水銀化合物について

第23回日本薬学大会 (1966.10.24).

名取信策, 大本太一\*: Triterpenoids from Gramineae Plants

The Eleventh Pacific Science Congress (1966. 8.29).

\* 東邦大学薬学部

百瀬和享\*, 町田征子\*, 小沢 光\*, 名取信策, 義平邦利: ベンゾキノン誘導体のユビキノン様活性に関する研究 VII 各種ベンゾキノン誘導体のラット肝ミトコンドリアにおける酸化的リン酸化反応におよぼす影響

第23回日本薬学大会 (1966.10.22).

\* 東北大学医学部薬学科

井上祐子\*, 名取信策: *Helicobasidium mompa* (ムラサキモンパ病菌) のセスキテルペンキノン deoxyhelicobasidin の単離と helicobasidin の構造

第23回日本薬学大会 (1966.10.23).

\* 当所研究生, 現在北里大学薬学部

野口 衛: 漢方解熱生薬に関する研究 (III)

第23回日本薬学大会 (1966.10.20).

Panida KANCHANAPEE\*, 名取信策: タイ国産薬用植物の研究 I

第23回日本薬学大会 (1966.10.22).

\* コロンボプラン訓練生 Department of Medical Sciences, Bangkok, Thailand

Daroon PECHARAPLY\*, 佐竹元吉, 下村 孟: タイ国産薬用植物の研究 *Diospyros mollis* GRIFF. の樹皮の生薬学的研究

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

\* コロンボプラン訓練生 Department of Medical Science, Bangkok, Thailand

小川秀子, 名取信策: ヤブコウジ科植物のベンゾキノン類 III *Ardisia* 属のメトキシオキシベンゾキノンの構造

第24回日本薬学大会 (1967.4.7).

堀部 隆: 銀アマルガムの硬化膨縮について

日本歯科材料器械学会 (1967.4.28).

堀部 隆, 和久本貞雄\*, 佐藤 宏\*: 歯科用合金の変色に関する研究(第3報) *in vivo* における変色について

日本歯科材料器械学会 (1967.4.29).

\* 東京医科歯科大学 歯学部 保存学教室

菊池 寛, 堀部 隆, 藤井正道: サーモプレスによる義歯床用レジンの二三の性質について

日本歯科材料器械学会 (1967.4.29).

藤田幸江, 近盛玲子, 志村 博, 寺島敏雄: 交流ポーラログラフ法による茶中の鉛の定量

第22回日本薬学大会 (1966.4.8).

野村幸雄, 遠藤 勝, 寺島敏雄: 食品中のデヒドロ酢酸の定量法 (1)

第23回日本薬学大会 (1966.10.23).

野村幸雄, 寺島敏雄: 食品中のデヒドロ酢酸の定量 (2)

第13回日本食品衛生学会 (1967.5.19).

近盛玲子, 志村 博, 寺島敏雄: 食用色素中の塩素イオンの自動電位差滴定

第12回日本食品衛生学会 (1966.11.18).

小島次雄\*, 岡 恒: アミド型非イオン界面活性剤および第四級アンモニウム塩型陽イオン界面活性剤のガスクロマトグラフィー 水素化リチウムアルミニウムの分析化学への応用(第2報)

第20回日本化学会 (1967.3.31).

\* 京都大学工学部工業化学教室

外海泰秀, 志村 博, 寺島敏雄: 食品中タール色素の分離 (1)

第24回日本薬学大会 (1967.4.8).

近藤竜雄, 山田正一\*: 酒類中の金属に関する研究 (IV) 清酒中のマンガンについて

第24回日本薬学大会 (1967.4.8).

\* 東京農業大学

近藤竜雄, 古橋詩子, 川城 巖: 食品中のシアンの微量定量について P-Nitrobenzaldehyde と O-Dinitrobenzene を用いる比色法

第24回日本薬学大会 (1967.4.8).

倉田 浩, 一戸正勝, 高田正樹, 川崎洋介, 田沢正子, 小泉昭代: 食品中の有毒糸状菌に関する研究(II) 粉末状食品より分離した菌種の毒性試験

第12回日本食品衛生学会学術講演会 (1966.11.18).

倉田 浩, 一戸正勝, 高田正樹, 川崎洋介, 田沢正子, 小泉昭代: 食品中の有毒糸状菌に関する研究 (III) 一般家庭配給米の糸状菌汚染

第12回日本食品衛生学会学術講演会 (1966.11.18).

倉田 浩, 宇田川俊一, 一戸正勝, 高田正樹, 川崎洋介, 小泉昭代, 田沢正子, 田辺弘也, 叶多謙蔵, 川城 巖: 食品中の有毒糸状菌に関する研究 (IV) 穀類およびその製品由来の糸状菌における aflatoxin 生産株の検索

日本農芸化学会昭和42年度大会 (1967.4.3).

叶多謙蔵, 田辺弘也, 川城 巖, 倉田 浩, 宇田川俊一, 一戸正勝, 高田正樹, 川崎洋介, 田沢正子, 小泉昭代: 食品中の有毒糸状菌に関する研究 (V) 国産 *Aspergillus flavus* より単離された Aflatoxin 様物質の理化学試験について

第24回日本薬学大会 (1967.4.7).

倉田 浩, 宇田川俊一, 一戸正勝, 高田正樹, 川崎洋介, 田沢正子, 小泉昭代, 田辺弘也, 叶多謙蔵: 食品中の有毒糸状菌に関する研究 (VI) 食品中より検出された Aflatoxin 産生菌の菌学的性質

第13回日本食品衛生学会学術講演会 (1967.5.19).

栗飯原景昭\*, 高木高明\*, 倉田 浩, 宇田川俊一, 一戸正勝, 高田正樹, 川崎洋介, 小泉昭代, 田沢正子, 田辺弘也, 叶多謙蔵, 川城 巖: 食品中の有毒糸状菌に関する研究 (VII) 食品, とくに穀類, から分離した *Aspergillus flavus* に属するカビの蛍光代謝生産物の毒性試験

第13回日本食品衛生学会学術講演会 (1967.5.19).

\* 予防衛生研究所

天野立爾: 油脂の変敗に関する研究(第2報) 自動酸化リノレン酸メチルのチオバルビツール酸反応とその呈色物の検索

第13回日本食品衛生学会 (1967.5.19).

永田 正, 寺島敏雄, 野村幸雄: 輸入豆類に含有される青酸配糖体に関する研究(第1報) 青酸配糖体の定量法の検討

第13回日本食品衛生学会 (1967.5.19).

神蔵美枝子: 薄層クロマトグラフィーによる色素レーキの分析について

第23回日本公衆衛生学会 (1966.10.21).

井上哲男, 加藤三郎, 大河原 晃: 人工甘味料のガスクロマトグラフィー

第24回日本薬学大会 (1967.4.8).

井上哲男, 菅野三郎\*<sup>1</sup>, 松本 茂\*<sup>2</sup>, 竹下隆三\*<sup>3</sup>, 林敏夫, 河村太郎\*<sup>4</sup>: 2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリル酸アミド(追加)の定性試験および定量試験  
第24回日本薬学大会公衆衛生協議会(1967.4.7).

\*<sup>1</sup> 神奈川県衛生研究所

\*<sup>2</sup> 東京都立衛生研究所

\*<sup>3</sup> 国立公衆衛生院

\*<sup>4</sup> 横浜市衛生研究所

神蔵美枝子, 遠藤英美\*: 油溶性色素の定性試験(追加改訂)

第24回日本薬学大会公衆衛生協議会(1967.4.7).

\* 東京都立衛生研究所

神蔵美枝子: 薄層クロマトグラフィーによる色素の分析について(第6報) キサンテン系色素分解物について(その1)

第24回日本薬学大会(1967.4.8).

山手 昇: 連続自動測定記録計による大気汚染の調査研究

日本薬学会中国四国支部第22回例会(1966.11.19).

山手 昇他8名: 大気汚染と空気イオンの相関について

第7回大気汚染研究全国協議会総会(1966.11.30).

山手 昇, 太幡利一, 松村年郎, 須賀 薔\*: 紫外線自動測定記録計について

第7回大気汚染研究全国協議会総会(1966.11.30).

\* 東洋理化学工業株式会社

山手 昇, 松村年郎, 外村正治: 連続測定記録計による大気汚染に関する調査研究(第4報)

第7回大気汚染研究全国協議会総会(1966.11.30).

辻 楠雄, 外村正治, 山手 昇, 松村年郎: 連続測定記録計による大気汚染に関する調査研究(第5報) 自動車排気ガスと汚染物の相関について

第24回日本薬学大会(1967.4.8).

外村正治, 山手 昇, 松村年郎: 大気中鉛自動測定記録計について

第24回日本薬学大会(1967.4.8).

桑村 司, 田中 悟, 上田瑞穂, 川島邦夫, 中浦楨介, 大森義仁: 発熱性物質試験法に関する研究(第3報) 電気的ウサギ体温測定法の発熱性物質試験への応用について(2)

日本薬理学会第34回関東支部会(1966.6.25).

桑村 司, 田中 悟, 上田瑞穂, 川島邦夫, 中浦楨介, 大森義仁: 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性物質試験について

日本薬理学会第34回関東支部会(1966.6.25).

Yoshihito ŌMORI: Tin as a potential cause of intoxication by canned orange juice

11th Pacific Science Congress Proceeding(1966, 8. 29., Proceeding 8.).

大森義仁, 桑村 司, 川島邦夫, 中浦楨介: 医薬品の胎子におよぼす影響に関する実験的研究 ステロイドの雌雄胎仔異性化作用の定性定量法

第83回成医会総会(1966.10.15).

大森義仁: パイロジェン(発熱性物質)の国家検定の歴史と意義

第83回成医会総会シンポジウム(1966.10.15).

大森義仁, 桑村 司, 田中 悟, 川島邦夫, 中津楨介: Steroids の胎子におよぼす影響に関する実験的研究(第1報) 雌胎仔の男性化作用の検討

第14回日本内分泌学会東部々会(1966.10.26).

大森義仁, 桑村 司, 川島邦夫, 中浦楨介: Steroids の胎子におよぼす影響に関する実験的研究(第2報) 雌胎仔男性化におよぼす 2, 3 Steroids の影響

日本薬理学会第35回関東支部会(1966.11.26).

桑村 司, 田中 悟, 上田瑞穂, 川島邦夫, 中浦楨介, 大森義仁: ウサギにおける細菌性発熱性物質による発熱第3峰について(第2報) その生物学的性質(2)

日本薬理学会第35回関東支部会(1966.11.26).

加藤隆一: 急性ストレスの肝ミクロゾームの薬物代謝酵素系の活性におよぼす影響について

第34回日本薬理学会関東支部会(1966.6.25).

加藤隆一: 雌雄ラットにおけるアロキサン糖尿病時の血糖値と個々の肝ミクロゾームの薬物代謝酵素活性との

## 関連の解析

第34回日本薬理学会関東部会 (1966.6.25).

加藤隆一, 高橋 惇, 小野田欽一, 大森義仁: 腸管内における薬物の代謝について(第1報) 種々のアゾおよびニトロ化合物の還元について

第23回日本薬学大会 (1966.10.23).

Ryuichi KATO and Akira TAKANAKA: Drug Metabolism by Liver Microsomes in Tumorbearing Rats

Ninth International Cancer Congress (1966.10.23).

加藤隆一, 高仲 正, 高橋 惇, 小野田欽一: 薬物の代謝と効力及び毒性の動物種による差異の研究(第5報) モルヒネおよびチロキシシン投与, アロキサン糖尿病, 副腎摘出及び絶食が肝ミクロソームにおける薬物代謝に及ぼす影響の種差について

第23回日本薬学大会 (1966.10.23).

加藤隆一, 高仲 正, 高柳美智子: 薬物代謝と効力及び毒性の動物種による差異の研究(第6報) 種々の薬物による肝ミクロソームの薬物代謝酵素の阻害における種差について

第23回日本薬学大会 (1966.10.24).

加藤隆一, 高仲 正, 小野田欽一, 川上敬子\*, 富沢撰夫\*: 薬物の代謝と効力及び毒性の動物種による差異の研究(第7報) 種々の系統の雌雄ラットにおける肝ミクロソームの薬物代謝酵素活性と毒性

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

加藤隆一, 高仲 正, 高柳美智子: 肝ミクロソームの薬物代謝酵素の分類の研究(第1報) アミノピリン N-脱メチル化と N-メチルアニリン N-脱メチル化の異同について

第23回日本薬学大会 (1966.10.23).

加藤隆一, 高仲 正, 大島孝夫\*\*: 肝ミクロソームの薬物代謝酵素の分類の研究(第2報) 芳香性及び非芳香性基の水酸化過程の異同について

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

加藤隆一, 高橋 惇, 高仲 正, 大島孝夫\*\*: チロキシシン中毒症及びアロキサン糖尿病における肝ミクロソーム

## の薬物代謝酵素の誘導形成

第23回日本薬学大会 (1966.10.24).

加藤隆一, 大島孝夫\*\*, 富沢撰夫\*: 雌雄ラットにおける蛋白摂取量の薬物の代謝と毒性に及ぼす影響

第23回日本薬学大会 (1966.10.24).

加藤隆一, 高仲 正, 高橋 惇, 大島孝夫\*\*: ビタミン C 欠乏時における肝ミクロソームのNADPH 依存酵素系の活性について

第39回日本生化学大会 (1966.11.26).

加藤隆一, 高仲 正, 高橋 惇: チキロシン投与が雌雄ラットにおける肝ミクロソームの電子伝達系に及ぼす影響について

第39回日本生化学大会 (1966.11.26).

加藤隆一, 高橋 惇, 大島孝夫\*\*: 発がん性物質の代謝(II) 4-ニトロキノリン-N-オキサイド及び 2-アセチルアミノフルオレンのラット肝による代謝に及ぼす諸因子

第25回日本癌学会総会 (1966.12.5).

加藤隆一, 高橋 惇, 大島孝夫\*\*: ラット肝におけるニトロ基還元機構に関する研究

第24回日本薬学大会 (1967.4.8).

加藤隆一, 高橋 惇, 高柳美智子: 甲状腺ホルモンと肝ミクロソームの薬物代謝酵素および電子伝達系

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

加藤隆一, 小野田欽一, 高仲 正, 大島孝夫\*\*: 担癌動物における薬物代謝(第1報) 担がん動物における肝ミクロソームの薬物代謝酵素活性

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

加藤隆一, 高仲 正, 高橋 惇: 担がん動物における薬物代謝(第2報) 担がんラットにおける肝ミクロソームの電子伝達系の活性

第24回日本薬学大会 (1967.4.9).

加藤隆一, 高仲 正, 大島孝夫\*\*: 担癌動物における薬物代謝(第3報) 担癌動物の生体内薬物代謝と薬効

第25回日本癌学会総会 (1966.12.5).

\* 北里大学医学部

\*\* 慶応大学医学部

池田良雄：シンポジウム・水銀化合物の毒性

第22回日本薬学会大会 (1966.4.7)。

堀内茂友，戸部満寿夫，吉本浜子，近岡昭典，鈴木康雄，小林和雄，北条正躬，鈴木幸子，隆矢 強，川俣一也，金子豊蔵，池田良雄：猿における薬剤の依存に関する研究(第1報) 飼育施設ならびに生態

第34回日本薬理学会関東部会 (1966.6.25)。

池田良雄，堀内茂友，戸部満寿夫，吉本浜子，近岡昭典，鈴木康雄，小林和雄，北条正躬，隆矢 強，鈴木幸子，川俣一也，金子豊蔵：猿における薬剤の依存に関する研究(第2報) モルヒネの身体的依存

第34回日本薬理学会関東部会 (1966.6.25)。

吉本浜子，堀内茂友，戸部満寿夫，金子豊蔵，池田良雄：催眠剤の身体的依存に関する研究

第34回日本薬理学会関東部会 (1966.6.25)。

戸部満寿夫，堀内茂友，近岡昭典，鈴木康雄，小林和雄，北条正躬，隆矢 強，鈴木幸子，川俣一也，池田良雄：食用色素赤色 102, 105 および 106 号の毒性に関する研究(第1報)

第34回日本薬理学会関東部会 (1966.6.25)。

堀内茂友：検定用実験動物—使う立場から—環境，とくに温度，湿度

第14回実験動物談話会 (1967.2.15)。

池田良雄，堀内茂友，戸部満寿夫，吉本浜子，小林和雄，隆矢 強：赤色 101 号 (Ponceau R) のマウスにおける催腫瘍性について

第40回日本薬理学会 (1967.4.4)。

池田良雄：シンポジウム・農薬中毒・食品残留毒性

第17回日本医学会総会 (1967.4.3)。

西尾 晃，吉田 稔，加納晴三郎：発熱性物質に関する研究(第 X 報) 各種合成解熱剤の効果について(1)

第61回日本獣医学会 (1966.4.3)。

吉田 稔，西尾 晃，川崎浩之進，持田研秀，加納晴三郎：発熱性物質に関する研究(第 XI 報) 白血球性 Pyrogen の特性について

第39回日本薬理学会総会 (1966.4.1)。

西尾 晃，吉田 稔，加納晴三郎：発熱性物質に関する研究(第 XII 報) 各種解熱剤の効果について(2)

第29回日本薬理学会近畿部会 (1966.6.19)。

西尾 晃，吉田 稔，加納晴三郎：発熱性物質に関する研究(第 XIII 報) 白血球性 Pyrogen の炭水化物代謝に及ぼす影響

第30回日本薬理学会近畿部会 (1966.11.27)。

川崎浩之進，小川義之，加納晴三郎：発熱性物質に関する研究(第 XIV 報) Bacteriophage 感染による発熱性の变化について

第30回日本薬理学会近畿部会 (1966.11.27)。

吉田 稔，西尾 晃，加納晴三郎：発熱性物質に関する研究(第 XV 報) 貧血家兎における細菌性発熱物質の発熱増強効果について

第30回日本薬理学会近畿部会 (1966.11.27)。

吉田 稔，西尾 晃，川崎浩之進，小川義之，加納晴三郎：発熱性物質に関する研究(第 XVI 報) 白血球性発熱物質の構成成分と生物活性について

第16回日本薬学会近畿支部総会 (1966.11.20)。

西尾 晃，吉田 稔，加納晴三郎：発熱性物質に関する研究(第 XVII 報) Influenza Virus による発熱耐性現象とリセプター破壊酵素との関係

第63回日本獣医学会 (1967.4.9)。

金田吉男，持田研秀，横山 剛，中村恵三：E. coli の発熱物質の構造と生理活性

第23回日本薬学会大会 (1966.10.22)。

伊阪 博：Griseophenone A の oxidative coupling

第23回日本薬学会大会 (1966.10.22)。

伊阪 博：N-methylcoclaurine の微生物酵素による変換

第24回日本薬学会大会 (1967.4.10)。

三宅 仁\*，奥平雅彦\*，倉田 浩，坂部フミ：深在性真菌症における病巣内菌要素形態の種属的特徴についての研究 第1報 Aspergillosis について

第10回日本医真菌学会総会 (1966.10.18)。

\* 東大医，病理



上塚 昭\*, 岩田和夫\*, 倉田 浩他10名: 切除肺より *Monosporium apiospermum* を分離した例について  
第10回日本医真菌学会総会 (1966.10.18).

\* 東大, 伝研

三宅 仁\*, 奥平雅彦\*, 倉田 浩, 坂部フミ, 曾根田  
正己\*\*: ヒト屍体肺臓内真菌フローラに関する研究 (第5  
報) 抗生物質, 副腎皮質ホルモン, 抗癌療法などと真菌  
検出率との関係

第11回日本医真菌学会総会 (1967.4.4).

\* 東大医, 病理 \*\* 長尾研究所

上塚 昭\*, 岩田和夫\*, 山下英秋\*\*, 倉田 浩: *Monosporium apiospermum* の菌学的, 免疫学的及び病  
理学的研究

第11回日本医真菌学会総会 (1967.4.4).

\* 東大, 伝研 \*\* 富士見病院内科

倉田 浩, 宇田川俊一, 川崎洋介\*: *Aspergillus  
fumigatus Group* の分類について

日本菌学会第11回大会 (1967.5.14).

\* 当所研究生

川谷豊彦, 大野忠郎, 黒田辰一郎\*: *Valeriana* 属植  
物の Chemotaxonomy (第2報) 日本産力ノコソウの  
外部形態と染色体数

日本生薬学会富山大会 (1966.4.8).

\* 茨城県薬用植物研究所

川谷豊彦, 大野忠郎, 兼松明子, 蒔田政見\*: セクリ  
ニン原料ヒトツバハギの栽培試験

第142回日本作物学会講演会 (1966.10.8).

\* 大阪大学薬学部

川谷豊彦: わが国における薬用植物の栽培試験の現状

日本生薬学会第1回薬用植物栽培研究会「薬用植物  
栽培に関するシンポジウム」(1967.4.6).

宮崎幸男, 大野 清, 中原公男\*: シトロネラの栽培  
および採油に関する研究(第4報) 原料葉の乾燥と収油  
率および油質との関係

第21回日本熱帯農業学会 (1967.4.6).

\* 小川香料株式会社

## 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「衛試験例会」は、昭和 26 年から毎月本所講堂において開催されているが、昭和 42 年 2 月までの発表は下記のとおりである。

## 第 58 回 (昭和 41 年 4 月 11 日)。

1. 新しい指示薬を用いたサルファ剤のジアゾ滴定について  
大阪支所薬品部 吉川 蓓子
2. 赤色 101 号の毒性に関する研究  
毒性部 降矢 強
3. 空気中の  $Rn^{222}$  の測定について  
放射線化学部 池淵 秀治
4. 種々の食品添加物投与の肝ミクロゾームの薬物代謝酵素系に及ぼす影響  
薬理部 高仲 正
5. Mercenaria Mercenaria の一成分 Mercenene について  
ビタミン化学部 谷村 顕雄

## 第 59 回 (昭和 41 年 5 月 9 日)。

1. ビタミン E を含む製剤のビタミン A 定量法の検討 (USP 17 版法と演者らの方法との比較)  
ビタミン化学部 大幡 利一
2. 最近分離した不完全菌の知見  
衛生微生物部 一戸 正勝
3. 局方粉末生薬の研究—ゲンノショウコ末の形態—  
生薬部 佐竹 元吉
4. サルにおける薬剤の身体的依存に関する研究 (第 1 報)  
毒性部 堀内 茂友
5. 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  
薬理部 日高 美知子
6. 発熱性物質に関する研究 (VIII)—解熱剤の作用機序について—  
大阪支所細菌薬理部 西尾 晃
7. ポーラログラフによる植物中の Mn の定量  
食品部 古橋 詩子

## 第 60 回 (昭和 41 年 6 月 13 日)。

1. ウサギにおける薬剤の身体的依存に関する研究 (第 1 報)  
毒性部 金子 豊蔵

2. ウサギにおける薬剤の催奇形作用に関する研究 (第 3 報)—A. B. S. について—  
毒性部 川俣 一也

3. 薬物の胎児に及ぼす影響に関する研究 (第 2 報)  
—アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの胎児及び出産仔に及ぼす影響について—  
薬理部 田中 悟

4. 漢方解熱生薬の研究  
大阪支所薬品部 野口 衛
5. 標識有機水銀化合物の生体内運命について  
放射線化学部 長谷川 明
6. 連続測定記録計による大気汚染に関する調査研究 (第 3 報)—東京都内における自動車排気ガスの影響について—  
環境衛生化学部 辻 楠雄

## 第 61 回 (昭和 41 年 7 月 11 日)。

1. Thiamine Disulfide の定量法について  
ビタミン化学部 松田 静子
2. 酸化防止剤の熱安定性について  
食品添加物部 原田 基夫
3. 赤色 102, 105, 106 の毒性に関する研究 (第 2 報)  
毒性部 小林 和雄
4. コカインとプロカインの分離定量について  
麻薬部 大野 昌子
5. 発熱性物質に関する研究 (IX)—各種蛇毒による Pyroger の Potentiation について  
大阪支所細菌薬理部 川崎 浩之進

## 第 62 回 (昭和 41 年 8 月 8 日)。

1. ルチンおよびケルチンのケイ光定量  
医薬品部 柴崎 利男
2. Gas Chromatography による解熱鎮痛剤の定量  
医薬品部 鯉淵 昌信
3. 非イオン界面活性剤のガスクロマトグラフィー  
大阪支所食品部 岡 恒
4. 一酸化炭素中毒に関する研究  
毒性部 近岡 照典
5. 薬物の胎児に及ぼす影響に関する研究 (第 3 報)  
—ステロイドによるラット雌胎児の男性化について (その 2)  
薬理部 中浦 慎介
6. ウサギ体内における放射性メタノール ( $^{14}CH_3OH$ ) の分布と変化  
生物化学部 竹中 祐典

7. 汎用液体クロマトグラフィーを用いたセファデックスの分子フルイ効果について

生物化学部 川村次良

第 63 回 (昭和 41 年 9 月 19 日).

1. 水銀化合物の毒性に関する研究 (第 1 報)  
 毒性部 北条正躬
2. 発熱性物質試験法に関する研究 (第 3 報)—電気的ウサギ体温測定法の発熱性物質試験への応用—  
 (2)

薬理部 川島邦夫

3. 発熱性物質に関する研究 (XI)—白血球性 Pyrogen の産生条件について—

大阪支所細菌薬理部 吉田 稔

4. ビオチン合成に関する研究

ビタミン化学部 新村寿夫

5. 標準品の性格について

生物化学部 長沢佳熊

第 64 回 (昭和 41 年 10 月 17 日).

1. 赤外線吸収スペクトル法による総合感冒剤中のアセチルサリチル酸アルミニウムの定量

医薬品部 立沢政義

2. ヘパリンの研究—細菌ヘパリナーゼについて—

生物化学部 高橋昭江

3. 催眠剤の身体的依存に関する研究

毒性部 吉本浜子

4. 製薬研究部の研究業務について

製薬研究部 鈴木郁生

第 65 回 (昭和 41 年 11 月 14 日).

1. タイ国産薬用植物の研究

生薬部 Panida Kanchanspee  
 名取信策

2. 人屍肺臓内の真菌フローラに関する研究 II. 上気支幹内の真菌フローラについて

衛生微生物部 坂部フミ

3. Ring-substituted  $\alpha$ -アミノ酸誘導体 (第 1 報)  
 マレイン酸ヒドラジオおよび関連化合物の Michael-Type Addition

製薬研究部 中村晃忠

4. Ring-substituted  $\alpha$ -アミノ酸誘導体 (第 2 報)

$r$ -位に異項環を有する  $\alpha$ -アミノ酸の合成

製薬研究部 神谷庄造

5. 水銀化合物の毒性に関する研究 (第 2 報)

毒性部 小林和雄

第 66 回 (昭和 41 年 12 月 12 日).

1. 生薬成分の研究

生薬部 西本和光

2. ヒトツバハギのアルカロイド定量分析

生薬部 兼松明子

3. セクリニン原料ヒトツバハギの栽培試験

春日部薬用植物栽培試験場 大野忠郎

4. オートアナライザーによる解熱鎮痛剤の分析—カフェインの定量

医薬品部 山本美代子

5. *E. Coli* からの発熱性物質の構造と生理活性

大阪支所薬品部 金田吉男

6. サルにおける薬剤の身体依存に関する研究 (第 2 報)

毒性部 降矢 強

第 67 回 (昭和 42 年 1 月 16 日).

1. Vitamin E Nicotinal 投与によるマウス肝臓中の Nicotinamide Adenine Dinucleotide 量の消長

ビタミン化学部 中路幸男

2. 球状アマルガムの諸性質について

療品部 堀部 隆

3. Staphylo Coagulase に関する研究

衛生微生物部 林 富子

4. コレステロール投与によるウサギ血液中の磷酸化合物の推移

衛生微生物部 原 明子

5. 食品添加物のガスクロマトグラフィー

食品添加物部 加藤三郎

第 68 回 (昭和 42 年 2 月 20 日).

1. モルフィン投与時における副腎の化学的組織の変化

薬理部 上田瑞穂

2. 人間大動脈壁中 TC Asoluble Phosphorylated Compands に関して

衛生微生物部 荒木 勉

3. 担がん動物における薬物代謝

毒性部 加藤隆一

---

所内講演会

---

## 大気汚染と人体について

(昭和 41 年 3 月 7 日)

公衆衛生院 鈴木 武 夫

## 「マススペクトル」

第 1 回 (昭和 41 年 5 月 16 日)

第 2 回 (昭和 41 年 5 月 30 日)

第 3 回 (昭和 41 年 6 月 20 日)

第 4 回 (昭和 41 年 6 月 27 日)

東京教育大学 大橋 守 代

## 最近の臨床生化学

第 1 回 (昭和 41 年 11 月 29 日)

第 2 回 (昭和 41 年 12 月 7 日)

第 3 回 (昭和 41 年 12 月 14 日)

第 4 回 (昭和 41 年 12 月 21 日)

国立第二病院 柴 田 久 雄

## ガスクロマトグラフィー最近の進歩

(昭和 42 年 3 月 6 日)

理化学研究所 池 川 信 夫

国家検定、国家検査などの試験状況報告

Survey of the Result of National Test

昭和 41 年度（昭和 41 年 4 月～昭和 42 年 3 月）における試験検査などの状況はつぎのとおりである。国家検定については、昨年同様ブドウ糖注射液がもっとも多く、全体の 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-エチルチオニコチナシド錠、避妊薬（錠剤）の順となり、以上 6 品目で全体の 82% 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、6.0% の減少となっている。

なお、昭和 41 年 10 月厚生省告示第 473 号により、エタンブトール、エタンブトール錠、エタンブトールカプセルの 3 品目が追加されたので、現在国家検

定品目は 53 品目である。

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 36.7% をしめ、以下タール色素、ズルチンの 2 品目を加えると全体の 91.2% におよんでいる。総件数では本所、支所とも減少し全体で 12.1% の減少となっている。

以上のほか輸入検査、特行試験、一般依頼試験、特別審査試験がそれぞれ減少し、一斉取締試験が 19.2% 増加している。

試験検査全体の件数は 24,891 件で昨年度に比し、12.1% の減少であった。

衛生試験所における検査状況

(昭和 41 年度)

件名	試験機関		合計
	東京	大阪	
国家検査	1,061 件	1,216 件	2,277 件
国家検査	120	47	167
製品検査	5,457	6,146	11,603
輸出検査	11	0	11
輸入検査	13	5	18
特行試験	5,526	273	5,799
一般依頼試験	437	66	503
副本試験	480	98	578
ほん訳	8	37	45
一斉取締試験	33	4	37
特別審査試験	884	516	1,400
	2,453	0	2,453
合計	16,483	8,408	24,891

[illegible]



## 国家検定月別合格不合

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	2 3	0 0	2 3	3 1	0 0	3 1	— —	— —	— —	4 —	0 —	4 —	1 1	0 0	1 1	— —	— —	— —
2-エチルチオイソニコチナミド錠	東京 大阪	8 3	0 0	8 3	5 4	0 0	5 4	7 4	0 0	7 4	8 4	0 0	8 4	4 1	0 0	4 1	2 2	0 0	2 2
2-エチルチオイソニコチナミド坐剤	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(ゼリー剤)	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —
避妊薬(クリーム剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(錠剤)	東京 大阪	7 —	0 —	7 —	4 —	0 —	4 —	6 —	0 —	6 —	8 —	0 —	8 —	6 —	0 —	6 —	5 —	0 —	5 —
避妊薬(坐剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(泡発性坐剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(親水性坐剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(泡発性散剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(液剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
避妊薬(エアゾール剤)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —
インシュリン注射液	東京 大阪	4 —	0 —	4 —	4 —	0 —	4 —	5 —	0 —	5 —	5 —	0 —	5 —	5 —	0 —	5 —	1 —	0 —	1 —
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 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
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 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —	2 —	0 —	2 —
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	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	4 —	0 —	4 —	3 —	0 —	3 —	2 —	0 —	2 —	4 —	0 —	4 —
結晶性インシュリン亜鉛水性懸濁注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	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 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
脳下垂体後葉注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	3 —	0 —	3 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	2 —	0 —	2 —	— —	— —	— —
オキシトシン注射液	東京 大阪	2 —	0 —	2 —	5 —	0 —	5 —	1 —	0 —	1 —	2 —	0 —	2 —	6 —	0 —	6 —	2 —	1 —	3 —



格 別 件 数 実 績 表 (No. 2)

昭和 41 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
—	—	—	3	0	3	—	—	—	3	0	3	5	0	5	4	0	4	25	0	25
5	0	5	—	—	—	—	—	—	2	0	2	—	—	—	—	—	—	12	0	12
4	0	4	3	0	3	6	0	6	7	0	7	5	0	5	8	0	8	67	0	67
3	0	3	5	0	5	—	—	—	1	0	1	1	0	1	5	0	5	33	0	33
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	1	0	1	1	0	1	5	0	5
—	—	—	1	0	1	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	0	9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0	3	7	0	7	8	0	8	4	0	4	3	0	3	9	1	10	70	1	71
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	0	3	2	0	2	—	—	—	5	0	5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0	2	—	—	—	1	0	1	—	—	—	1	0	1	1	0	1	7	0	7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0	2	5	0	5	2	0	2	2	0	2	1	0	1	3	0	3	39	0	39
—	—	—	—	—	—	1	0	1	1	0	1	—	—	—	—	—	—	5	0	5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0	2	3	0	3	2	0	2	—	—	—	—	—	—	4	0	4	24	0	24
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0	1	4	0	4	2	0	2	1	0	1	2	0	2	3	0	3	28	0	28
—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	0	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	4	0	4
1	0	1	1	0	1	3	0	3	1	0	1	—	—	—	1	0	1	12	0	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0	2	3	0	3	2	0	2	1	0	1	1	0	1	4	0	4	31	1	32

## 国家検定月別合格不合

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 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
バソプレシン注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
タンニン酸バソプレシン油性懸濁注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —
ブドウ糖注射液	東京 大阪	26 68	1 0	27 68	23 77	1 0	24 77	28 62	1 0	29 62	25 58	0 1	25 59	25 55	3 0	28 55	27 60	0 3	27 63
リンゲル液	東京 大阪	7 7	0 0	7 7	4 8	0 0	4 8	6 9	0 0	6 9	4 11	0 0	4 11	8 5	0 0	8 5	6 7	0 0	6 7
中性インシュリン注射液	東京 大阪	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	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 —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —
避妊薬(非イオン性界面活性剤)	東京 大阪	9 —	0 —	9 —	2 —	0 —	2 —	11 —	0 —	11 —	3 —	0 —	3 —	6 —	0 —	6 —	2 —	0 —	2 —
エタンブトール	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
エタンブトール錠	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
エタンブトールカプセル	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
小 計	東京 大阪	90 118	1 0	91 118	74 107	1 0	75 107	84 98	1 1	85 99	87 98	0 1	87 99	79 84	3 0	82 84	73 89	1 3	74 92
合 計		208	1	209	181	1	182	182	2	184	185	1	186	163	3	166	162	4	166

格別件数実績表 (No. 3)

昭和 41 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
1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1
27	1	28	23	0	23	36	1	37	21	0	21	24	0	24	21	0	21	306	8	314
70	0	70	67	1	68	66	0	66	43	0	43	77	0	77	67	0	67	770	5	775
5	0	5	7	0	7	5	0	5	5	0	5	3	0	3	3	0	3	63	0	63
7	0	7	6	0	6	5	0	5	4	0	4	11	0	11	5	0	5	85	0	85
1	0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	0	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1	0	1	2	0	2	—	—	—	—	—	—	1	0	1	8	0	8
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0	3	3	0	3	4	0	4	5	0	5	6	0	6	4	0	4	58	0	58
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4	0	4	8	0	8	11	0	11	6	0	6	9	0	9	38	0	38
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2	0	2	24	0	24	13	0	13	17	0	17	56	0	56
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
68	1	69	92	0	92	100	1	101	112	0	112	80	0	80	112	1	113	1,051	10	1,061
117	0	117	96	1	97	109	0	109	76	0	76	111	0	111	107	0	107	1,210	6	1,216
185	1	186	188	1	189	209	1	210	188	0	188	191	0	191	219	1	220	2,261	16	2,277

## 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
スルピリンまたはサリチル酸ナトリウムを含有する日本薬局方外解熱鎮痛用注射液	東京 大阪	13 —	6 —	19 —	7 —	0 —	7 —	16 —	2 —	18 —	6 —	3 —	9 —	19 —	0 —	19 —	8 —	0 —	8 —
アルコール 50% を含有する頭髮用化粧品 (エアゾール式化粧品を含む)	東京 大阪	9 1	0 0	9 1	— —	— —	— —	18 —	2 —	20 —	— —	— —	— —	— 9	— 0	— 9	7 12	0 0	7 12
塩酸チアミン、硝酸チアミン又はアスコルビン酸の定量試験	東京 大阪	— 5	— 0	— 5	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— 1	— 0	— 1	— —	— —	— —
スルピリンまたはサリチル酸ナトリウムの定量試験	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	1 —	0 —	1 —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
滅菌済と表示のある医療用具 (注射針、注射筒、採血輸血セット、輸液セット)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
アルコール 10% 以上を含有する化粧品 (香水を除く)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
日本薬局方ピラビタール錠及びアスコルビン酸錠 (局方試験)	東京 大阪	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
小 計	東京 大阪	22 6	6 0	28 6	7 1	0 0	7 1	34 1	4 0	38 1	6 2	3 0	9 2	19 10	0 0	19 10	15 12	0 0	15 12
合 計		28	6	34	8	0	8	35	4	39	8	3	11	29	0	29	27	0	27

## 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 大阪	232 113	0 0	232 113	155 139	0 0	155 139	79 137	0 0	79 137	174 133	0 0	174 133	203 116	0 0	203 116	262 91	0 0	262 91
ズ ル チ ン	東京 大阪	85 77	0 0	85 77	53 139	0 9	53 148	59 124	3 11	62 135	88 151	3 0	91 151	101 148	1 —	102 148	132 179	0 12	132 191
タ ー ル 色 素	東京 大阪	38 207	0 0	38 207	103 194	0 1	103 195	63 268	0 2	63 270	121 119	2 1	123 120	77 165	3 1	80 166	126 229	0 0	126 229
希釈過酸化ベンゾイル	東京 大阪	90 —	0 —	90 —	93 —	0 —	93 —	70 —	0 —	70 —	100 —	0 —	100 —	90 —	0 —	90 —	90 —	0 —	90 —
小 計	東京 大阪	445 397	0 0	445 397	404 472	0 10	404 482	271 529	3 13	274 542	483 403	5 1	488 404	471 429	4 1	475 430	610 499	0 12	610 511
合 計		842	0	842	876	10	886	800	16	816	886	6	892	900	5	905	1,109	12	1,121

合格別件数実績表

昭和 41 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
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	69	11	80
15	00	15	13	00	13	—	—	—	—	—	—	4	0	4	—	—	—	3634	20	3834
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	0	9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0	2	2	0	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0	2	2	0	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0	1	1	0	1
15	00	15	13	00	13	—	—	—	—	—	—	4	0	4	23	00	23	10747	130	12047
6	0	6	4	0	4	—	—	—	—	—	—	4	0	4	5	0	5	154	13	167

合格別件数実績表

昭和 41 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
165247	00	165247	228216	00	228216	257301	00	257301	242136	00	242136	246171	00	246171	95116	00	95116	2,3381,916	00	2,3381,916
94159	00	94159	72191	00	72191	94277	00	94277	3855	60	4455	78397	00	78397	4325	00	4325	9371,922	1332	9501,954
123170	10	124170	101167	01	101168	103218	11	104219	89172	00	89172	116249	01	116250	82110	00	82110	1,1422,268	78	1,1492,276
80—	0—	80—	96—	0—	96—	60—	0—	60—	86—	0—	86—	70—	0—	70—	95—	0—	95—	1,020—	0—	1,020—
462576	10	463576	497574	01	497575	514796	11	515797	455363	60	461363	510817	01	510818	315251	00	315251	5,4376,106	2040	5,4576,146
1,036	11	1,039	1,071	11	1,072	1,310	21	1,312	818	6	824	1,327	11	1,328	566	0	566	11,543	60	11,603

輸出検査月別件数及び手数料実績表

昭和 41 年度

区 分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東京 件数		2	1		1	1	3			1	2		11

輸入検査 (医薬品) 月別件数実績表

昭和 41 年度

区 分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東 京	3					1	2		3	4			13
大 阪	3	1		1									5
計	6	1		1		1	2		3	4			18

輸入検査 (食品) 月別件数実績表 (検査成績件数)

昭和 41 年度

区 分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東 京	668	1,388	801	611	474	370	194	385	211	67	180	177	5,526
大 阪	18	9	14	18	18	33	50	52	5	17	19	20	273
計	686	1,397	815	629	492	403	244	437	216	84	199	197	5,799

特行試験月別件数実績表

昭和 41 年度

区 分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東 京	40	84	5	8	19	110	85	6	64	5	7	4	437
大 阪	4	1	0	32	19	0	5	0	0	0	5	0	66
計	44	85	5	40	38	110	90	6	64	5	12	4	503

一般依頼試験 (副本ほん訳を除く) 月別件数及び手数料実績表

昭和 41 年度

区 分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東京 件数	52	60	38	46	32	48	31	22	29	35	25	62	480
大阪 件数	14	24	8	9	6	3	6	9	6	3	3	7	98
計 件数	66	84	46	55	38	51	37	31	35	38	28	69	578

特別審査試験月別件数実績表

昭和 41 年度

区 分	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
東 京	242	172	570	304	236	141	168	163	69	113	89	186	2,453

国立衛生試験所標準品

Reference Standards

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 <sup>円</sup>	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 ユ リ ン	20 mg 入 1 本	1,300	インシュリン注射液, インシュリン亜鉛水性懸濁注射液, 結晶性インシュリン亜鉛水性懸濁注射液, 無晶性インシュリン亜鉛水性懸濁注射液, プロタミンインシュリン亜鉛水性懸濁注射液, イソフエンインシュリン水性懸濁注射液およびグロビン亜鉛インシュリン水性懸濁注射液の定量法, イソフエンインシュリン水性懸濁注射液の純度試験
4	エ ス ト ラ ジ オ ー ル	20 mg 入 1 本	1,100	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	ギ ト 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	シ ア ノ コ バ ラ ミ ン	20 mg 入 1 本	1,000	シアノコバラミン, 同注射液の定量法
11	酢 酸 コ ル チ ゾ ン	100 mg 入 1 本	1,500	酢酸コルチゾン, 同錠, 同水性懸濁注射液の確認試験
12	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
13	ジエチルスチルベストロール	20 mg 入 1 本	300	シエチルスチルベストロール錠, 同注射液の定量法
14	ジ ギ 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
15	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
16	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
17	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
18	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
19	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

## 日本薬局方標準品 (2)

	標準品目	単位	価 格	使 用 目 的
20	チロジン	500 mg 入 1 本	1,100 <sup>円</sup>	注射用ヒアルロニダーゼのチロジン含量試験
21	トロンビン	10 mg 入 2 本	2,700	トロンビンの定量法
22	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
23	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
24	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
26	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
27	ヒドロコルチゾン	100 mg 入 1 本	1,500	ヒドロコルチゾン, 同錠の確認試験
28	ヘパリンナトリウム	1,200 単位入 アンプル 1 本	1,900	ヘパリンナトリウム, 同注射液の定量法, 硫酸プロタミン, 同注射液の抗ヘパリン試験
29	マレイン酸エルゴメトリン	20 mg 入 アンプル 1 本	1,400	酒石酸エルゴタミン, 同錠, 同注射液, バッカク, バッカク流エキス, マレイン酸エルゴメトリン, 同錠, 同注射液およびマレイン酸メチルエルゴメトリンの定量法
30	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
31	硫酸プロタミン	100 mg 入 1 本	1,600	イソフエンインシュリン水性懸濁注射液の純度試験
32	リン酸ヒスタミン	20 mg 入 アンプル 1 本	600	注射用コルチコトロピンおよび持続性コルチコトロピン注射液の純度試験
33	ルチン	500 mg 入 1 本	1,200	ルチン, 同錠, 同注射液の定量法
34	レセルビン	50 mg 入 1 本	2,000	レセルビン, 同散, 同錠, 同注射液の定量法



## 国立衛生試験所標準品(1)

	標準品目	単位	価格	使用目的
1	エストロン	20 mg 入 1 本	800	エストロン製品の確認および定量法
2	塩酸チアミン酸	1 mg 入 アンプル 10 本	500	デカビタミンその他チアミン製品の定量法
3	デスオキシコルトン	20 mg 入 1 本	1,500	デスオキシコルトン製品の確認および定量法
4	パレイショデンプン	100 g 入 1 本	1,700	パンクレアチン、ジアスターゼ製品のデンプン消化力試験の参考
5	ビタミンA油(ビタミンA検定用)	1 g (10,000 単位) 入アンプル10本	1,600	デカビタミンその他ビタミンA製品の定量法
6	プロゲステロン	10 mg 入 1 本	1,200	プロゲステロン製品の確認および定量法
7	プロビオン酸テストステロン	20 mg 入 1 本	900	プロビ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	アゾルビンエキストラ	1 g 入 1 本	420	医薬品, 化粧品および製剤中のアゾルビンエキストラの確認試験
10	アマラノス	1 g 入 1 本	300	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のアマラノスの確認試験
11	インジゴ	1 g 入 1 本	420	医薬品, 化粧品および製剤中のインジゴの確認試験
12	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
13	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
14	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
15	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
16	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
17	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
18	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
19	オレンジ I	1 g 入 1 本	330	医薬品, 化粧品および製剤中のオレンジ I の確認試験
20	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
21	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
22	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

## 国立衛生試験所標準品(2)

	標準品目	単位	価格	使用目的
23	ナフトールエロー S	1g 入 1 本	310 <sup>円</sup>	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
24	ニューコクシン	1g 入 1 本	330	食品, 医薬品, 化粧品および製剤中のニューコキシンの確認試験
25	パーマネントオレンジ	1g 入 1 本	380	外用医薬品, 化粧品および製剤中のパーマネントオレンジの確認試験
26	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
27	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
28	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
29	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
30	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 41 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	54	354	368	20	20	プロピオン酸テストステロン	86	0	1	0	85
安息香酸エストラジオール	81	0	18	0	63	ヘパリンナトリウム	5	75	46	4	30
インシュリン	126	0	72	7	47	マレイン酸エルゴメトリン	56	50	57	3	46
エストラジオール	31	0	15	0	16	融 点 測 定 用	8	50	29	1	28
エストロン	37	0	2	4	31	リボフラビン	140	255	268	5	122
塩酸チアミン	135	200	308	19	8	硫酸プロタミン	51	0	0	0	51
塩酸チアミン液	46	495	509	31	1	リン酸ヒスタミン	0	0	0	0	0
塩酸ピリドキシン	167	0	149	5	13	ル            チ            ン	33	0	29	3	1
含糖ペプシン	44	0	11	0	33	レ            セ            ル            ピ            ン	30	50	23	0	57
ギトキシシン	0	40	17	10	13	計	2,131	2,398	2,473	255	1,801
血清性性腺刺激ホルモン	1	0	0	0	1						
酢酸コルチゾン	0	53	0	0	53						
酢酸デソキシコルトン	0	0	0	0	0						
シアノコバラミン	0	99	84	4	11						
ジエチルスチルベストロール	46	0	0	5	41	アゾルビンエキストラ	0	247	0	0	247
ジギタリス	130	0	2	0	128	ア            マ            ラ            ン            ス	399	0	17	10	372
ジギトキシシン	63	0	6	10	47	イ            ン            ジ            ゴ	0	248	0	0	248
ジゴキシシン	44	0	10	10	24	インジゴカルミン	450	0	22	3	425
酒石酸水素エピレナミン	20	50	33	1	36	エ            オ            シ            ン	0	490	21	0	469
酒石酸水素ノルエピレナミン	40	0	5	0	35	エ            リ            ス            ロ            シ            ン	0	495	15	0	480
胎盤性性腺刺激ホルモン	50	284	72	0	262	オイルエロー AB	450	0	20	1	429
チ            ロ            ジ            ン	47	0	0	0	47	オイルエロー OB	452	0	20	1	431
デソキシコルトン	0	0	0	0	0	オイルオレンジ SS	489	0	17	0	472
トロ            ン            ビ            ン	6	16	2	1	19	オイルレッド XO	453	0	18	0	435
ニコチン酸	96	0	15	17	64	オ            レ            ン            ジ            I	0	497	0	0	497
ニコチン酸アミド	83	0	31	13	39	サンセットエロー FCF	409	0	24	0	385
脳下垂体後葉	14	107	71	4	46	タ            ー            ト            ラ            ジ            ン	395	0	18	0	377
パラアミノベンゾイルグルタミン酸	67	0	46	0	21	トルイジンレッド	206	0	9	0	197
バレイショデンプン	96	0	11	0	85	ナ            ッ            ト            ー            ル            エ            ロ            ー	488	0	18	0	470
ヒアルロニダーゼ	27	0	15	1	11	S					
ビタミンA油 (ビタミンA検定用)	149	175	148	77	99	ニ            ュ            ー            コ            ク            シ            ン	433	0	18	30	385
ヒドロコルチゾン	0	45	0	0	45	パーマネントオレンジ	190	0	9	2	179
プロゲステロン	22	0	0	0	22	ハ            ン            サ            エ            ロ            ー	203	0	9	1	193
						フ            ロ            キ            シ            ン	0	493	28	8	457
						ボ            ン            ソ            ー            R	0	497	0	0	497
						ボ            ン            ソ            ー            SX	443	0	18	0	425
						ボ            ン            ソ            ー            3R	493	0	17	0	476
						ロ            ー            ズ            ベ            ン            ガ            ル	0	497	13	0	484
						計	5,953	3,464	331	56	9,030

第 85 号 編 集 委 員

田 中 穰 (委員長)

天 野 立 爾   岩 原 繁 雄   宇 田 川 俊 一  
浦 久 保 五 郎   大 場 琢 磨   川 谷 豊 彦  
佐 藤   寿   谷 村 顕 雄   西 崎 笹 夫

衛 生 試 験 所 報 告   第 85 号

昭和 42 年 11 月 25 日   印刷

昭和 42 年 12 月 5 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 国 際 文 献 印 刷 社  
会 社  
東 京 都 新 宿 区 山 吹 町 184