

進歩・総説

税関分析 25 年の進歩

関税中央分析所 出来 三 男

関税中央分析所報の創刊号が昭和 40 年に発行されて以来これまで 27 号が刊行されている。関税中央分析所創立 25 周年を契機に所報 27 号までに収載された分析法に関する研究を分野ごとに括めることとした。中央分析所報以前に、昭和 32 年に税関鑑査資料が刊行されており、税関分析に関する研究も多数発表されている。さらに税関分析月報には、具体的な商品についての分析法を検討した結果が報告されており、税関分析の進歩を知るうえで貴重な文献であるが、ここでは、対外的に公表している所報の研究に限って紹介した。したがって、厳密な意味での税関分析 25 年の進歩総説ではないが、税関分析研究の最近の進歩は示されていると考える。

なお、この総説では、資料、講座については省略し、報文とノートに限ったことを付記する。

1 無機化学品・金属・鉱物関係

金属元素の定量については、容量分析法が中心となっていたが、なかでも税関分析の初期においてはキレート滴定法が混合元素の定量法として研究されている。天満は¹⁾、亜鉛ドロス中の Fe, Al, Zn を EDTA により分離、定量しており、前田²⁾も亜鉛ドロス中の Zn をイオン交換樹脂 (アソパーライト IR400) に吸着させ、他の金属イオンと分離し、2N アンモニア水で溶出したものについて、BT 指示薬を用いて EDTA で滴定し、精度よく定量している。イオン交換樹脂による前処理は、妨害元素を除くうえで定量性を向上させることになる。マジ灰中の微量ふっ素を陽イオン交換樹脂に吸着、分離後、アルフッソン法により定量する方法³⁾、伸銅中の Zn, Cu をイオン交換樹脂で分離後定量する方法⁴⁾、マンガニウム中の Mn の定量⁵⁾が報告されている。キレート滴定における共存元素の妨害はマスキング剤でマスクすることができる。クロム共存下のニッケルはくえん酸をマスキング剤としてキレート滴定により精度よく定量できることを示し⁶⁾、クロムとニッケルを連続滴定する場合のマスキング剤の影響⁷⁾について検討されている。連続キレート滴定の溶液化学論については、詳細な記述がなされており⁸⁾、硫酸イオン及びクロムイオンを実例として、間接キレート滴定の結果について理論的考察が、天満⁹⁾

らによって述べられている。酸化ニッケル中の金属ニッケル、触媒中の微量のニッケル、パラジウムについては、CeEDTA による置換滴定によって、迅速に定量できることが明らかにされている^{10), 11)}。天満は、キレート滴定に関する一連の研究結果をもとに、数量の金属のキレート滴定における溶液化学、分析化学について、置換キレート滴定¹²⁾、マスキング剤、間接キレート滴定、金属電位差滴定の理論と実際を集大成した¹³⁾。

分光光度法による金属の定量として、肥料中のひ素の定量¹⁴⁾、アースカラー中の Fe の定量¹⁵⁾が報告されている。原子吸光光度法による金属の定量に関する研究も少なく、粗銅中の金、銀の定量¹⁶⁾、セラミックカラー中の金の定量¹⁷⁾、ほう素の定量¹⁸⁾が報告されているにすぎない。

ポーラログラフィーによる金属の定量は、水銀電極を使用することから、最近では特殊な分析法となっているが、迅速分析法のひとつとして初期の機器分析法においては広く活用されていた。達家は¹⁹⁾、ロジウムメッキの確認にポーラログラフ法を用い、分析所用時間約 20 分間で迅速にできることを報告している。天満は²⁰⁾、缶入りトマトジュース中の Sn をオッシロポーラログラフ法で精度よく定量した。また、4 価のゲルマニウムイオンのポーラログラフ波について、支持電解質の影響等について検討し^{21), 22), 23)}、これをリグナイト中のゲルマニウムの定量に応用し、吸光光度法に

よる定量値と比較した²⁴⁾。

X 線回折計は、税関分析に重要な役割りを果している機器のひとつである。岩本は²⁵⁾、フェライトの加熱による結晶構造の変化を X 線回折図により解析している。陶磁器用白色調製顔料の X 線回折図から融剤、乳濁剤等の組成分析²⁶⁾、貴石、半貴石類の X 線回折図による鑑別²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾、けいそう土の化学処理の有無の判別³⁰⁾、石油コークス原料の黒鉛炭素の判別³¹⁾、土状黒鉛と無煙炭の鑑別³²⁾、炭素マグネシウムの加熱処理による構造変化³³⁾、繊維状鉱物の種別、鑑別³⁴⁾等について X 線回折図により検討されている。蛍光 X 線による分析は、定量分析が中心となっている。各務は³⁵⁾、セラミックカラー中の金含有量を迅速に定量しており、ニオブタンタル酸塩の定量におけるマトリックス効果等について、八丁ら^{36)・37)}の詳細な報告がある。また、貴金属³⁸⁾の分析、触媒中の白金、パラジウム及びロジウム³⁹⁾、イットリウム、セリウム、ランタン及びネオジウム⁴⁰⁾等の蛍光 X 線による定量条件について検討されている。X 線回折計による金属の定量は、簡易迅速な方法であるが、微量定量として不適当であり、僅かに、酸化ニッケル中の金属ニッケルを内部標準として酸化亜鉛を用いて定量し、臭素メタノール法と比較した結果、臭素メタノール法が優れていることを明らかにしている⁴¹⁾。

天満は⁴²⁾、酸化ジルコニウム中の微量ハフニウムを発光分光法により、分析線対 $\text{Hf } 2820.2\text{\AA}$ 、 $\text{Zr } 2820.6\text{\AA}$ を用い、黒化度を測定して定量している。ポリエステル繊維中の微量アンチモン⁴³⁾、リグナイトの微量ゲルマニウム⁴⁴⁾、バイメタルの構成金属⁴⁵⁾、リン銅中のりん⁴⁶⁾、セラミックカラーの微量の金、銀⁴⁷⁾、亜鉛ドロス及びプリスター銅中の Fe 、 Pb 、 Al 、 Au 、 Ag 、 $\text{Ni}^{48)}$ 等の発光分光法による定量法が検討されている。これらの研究結果に基づいて、粉末、直流アーク発光分光分析による各種金属の定量条件等について、天満が解説している⁴⁹⁾。活性白土と酸性白土の区別については、かさ比重、酸度、硫酸根を相互に比較して判別しているが⁵⁰⁾、粘土の活性化の有無⁵¹⁾⁵²⁾、モンモリロナイトの活性化⁵³⁾、カオリナイトの活性化⁵⁴⁾。珪藻土の活性化⁵⁵⁾の判別については、比表面積値、芳香族吸着指数、アルコール吸着指数、X 線回折図、発光分光分析のほか、走査型電子顕微鏡による表面構造の観察が有効であることが報告されている。走査型電子顕微鏡観

察結果は、酸化アルミニウムと人造コランダムとの区別⁵⁶⁾⁵⁷⁾、ガラスセラミックスの結晶化⁵⁸⁾、表面処理した酸化チタン⁵⁹⁾、乾留炭と粘結炭⁶⁰⁾、天然黒鉛と人造黒鉛⁶¹⁾の判別などに示差熱分析、X 線回折図、発光分光分析等の結果と併せて検討されている。

この他、輸入セレンカドミウム中のセレン、カドミウム及び硫黄の定量⁶²⁾、赤外吸収スペクトル等による石綿の分析⁶³⁾、ダイヤモンドペーストの示差熱分析⁶⁴⁾、コバルト酸化物の示差熱分析⁶⁵⁾、 Fe の定量⁶⁶⁾、硫酸バリウム的一般組成分析⁶⁷⁾、天然水晶と人工水晶の紫外、赤外吸収スペクトルによる鑑別⁶⁸⁾、合成ラピス・ラズリーの X 線回折、示差熱分析⁶⁹⁾、リグナイトの赤外吸収スペクトル、X 線回折、示差熱分析⁷⁰⁾等について報告されている。なお、無機、金属鉱物関係についての資料は省略した。

トルコ石とその類似品の鑑別には、IR、DTA、X 線回折図、蛍光 X 線分析などによる総合的なデータが有効であることを報告している⁷¹⁾。タングステン、チタン、タンタル等と窒素又は炭素からなる金属ちっ化物、金属炭化物の分析は、蛍光 X 線スペクトルが有効な分析手段であることを明らかにしている⁷²⁾。ゼオライトについては、IR、X 線回折図によって天然か合成かの判別が可能である⁷³⁾、磁気記録用に使用される酸化鉄は、用途によって表面をコバルトで処理されるものがあるが、表面処理の有無を X 線回折図から判別できることを示した⁷⁴⁾。輸入粘土類が焼成したか否かの判別の基礎データを得るため、粘土を加熱したときの示差熱分析、X 線回折による構造変化について検討している⁷⁵⁾。この他、骨灰の分析⁷⁶⁾、サーメットの鑑別⁷⁷⁾、シリコンメタルの分析⁷⁸⁾、ソーダ灰中の微量塩素の定量⁷⁹⁾が報告されている。

2 農産品・食品関係

糖類の分析法は農産品類の関税分類に当たって重要な分析項目となっている。税関分析においてはレイン・エイノン法による還元糖定量分析が主流をなしており、化学的定量法としては、このほかにハーネス法が利用されているが、定量上いくつかの問題がある。岩本は⁸⁰⁾、レイン・エイノン糖定量法の適用上の問題を指摘しており、武藤は⁸¹⁾、菓子中の少量の還元糖を逆滴定により定量する利便を報告している。食品中の少量

の還元糖の定量には、ハーネス法が広く利用されているが、除たんぱく剤の影響等について検討されている⁸²⁾。

出来ら⁸³⁾は、酵素による糖類定量法として、グルコースオキシダーゼによるグルコース定量条件を検討し、化学的定量法に比べ選択性の高い定量分析が可能であることを示し、しょ糖、麦芽糖、乳糖、果糖の共存下において、インペルターゼ等の加水分解酵素を併用することによって、しょ糖等を分離定量できることを明らかにし、各種食品中の混合糖を分離定量している⁸⁴⁾。

しょ糖は非還元性二糖類であるため、化学的定量法においては加水分解後転化糖として定量しているが、共存する二糖類及びオリゴ糖の加水分解による影響⁸⁵⁾、蛋白質の影響等⁸⁶⁾がある。アルドヘキソースとケトヘキソースの共存下におけるケトヘキソースの化学的分離定量は、レゾルシン硫酸法が一般的に行われているが、蜂蜜中の果糖定量における塩酸濃度、加熱条件等の検討⁸⁷⁾、尿素・硫酸法による果糖の定量法⁸⁸⁾、ジフェルアミン・エタノール法による果糖の定量法⁸⁹⁾等について検討しており、グルコースの影響を少なくする工夫がなされている。平松らは⁹⁰⁾、輸入ソ連産蜂蜜中のしょ糖含有量に大きな変動がみられるところから、その原因について検討している。井上ら⁹¹⁾は、チューインガム中のしょ糖を定量するときの糖類の抽出条件を検討した。液体クロマトグラフィーによる糖類の連続分離法について、初期においては反応熱検出型自動液体クロマトグラフによる分離条件が検討されたが^{92),93)}、この方法は溶出した糖類を呈色試薬と混合し、加熱発色させる方法で検出するため操作が煩雑であった。高速液体クロマトグラフィ (HPLC) の開発により、混合糖の分離定量が容易になった。HPLC による混合糖の分離は SCR-100 をカラム充てん剤とし、示差屈折計を検出器に用いて、グルコース、フラクトースをよく分離できるが、二糖類の分離は不十分なため、予めインペルターゼ、グルコシダーゼで加水分解後分離する方法について検討している⁹⁴⁾。単糖類、二糖類の HPLC の分離は、Zorbax-NH₂ カラム、アセトニトリル/水 (85:15 v/v) 溶出液の条件が適していることが報告されている⁹⁵⁾。糖類の GC による分離についても検討されている。宮崎は⁹⁶⁾、朝鮮人参の糖組成分析に、糖を TMS 化後、GC で分離しており、また、Beet Sugar 中に含まれるラフィノー스를 TMS 化後 GC で分離定量して、Cane Sugar と判別する方法が宮城ら⁹⁷⁾に

よって報告されている。天然蜂蜜中の偽和物として添加されている異性化糖の確認のため、糖類を TMS 化後、GC で分離し、マルトースとイソマルトースの比から異性化糖の存在を確認している⁹⁸⁾。

糖の TMS 化物は数種のアノマーが生成するため、GC 分離による同定が煩雑となるが、糖類を還元して糖アルコールとしたのち、アセチル化して GC で分離するとアノマー生成がみられないことを示し、そのアセチル化物の GC-MS による確認とマススペクトルの解裂機構が検討されている⁹⁹⁾。

薄層クロマトグラフィー (TLC) による糖類混合物の分離は、迅速な定性分析法として広く利用されているが、山崎ら¹⁰⁰⁾は、単糖、二糖、オリゴ糖の分離に当たって、展開溶剤、発色剤等について詳細な検討を行っている。多糖類の分析としては、タマリンドの胚粉末とローカストビーンガム、グアガムとの判別については、胚芽の多糖類の組織学的な分析によって可能であることを多田¹⁰¹⁾が明らかにしている。カルボキシメチル化多糖の構成糖を X 線回折図及び加水分解物から考察した報告がある¹⁰²⁾。粘質多糖類の種類は、その構成糖の組成から判別することになるが、出来ら¹⁰³⁾は、各種の粘質多糖について、IR、加水分解物の糖組成について分析し、赤外吸収スペクトルが多糖の種類によって特徴的な吸収帯を示すことを報告している。でん粉とでん粉誘導体との判別は、でん粉誘導体の置換度が極めて低いため困難な分析のひとつである。

嶋田ら¹⁰⁴⁾は、でん粉誘導の熱分解生成物について検討しており、川端ら¹⁰⁵⁾は、カチオン化でん粉の電導度が大きくなることを報告している。関川ら^{106),107)}は、各種でん粉誘導体の酵素分解における挙動、加水分解生成物等について検討している。置換度の高いでん粉誘導体は、赤外吸収スペクトルからも判別できるが、酢酸でん粉のように特定の官納基を置換したものに限られている¹⁰⁸⁾。りん酸架橋でん粉は、塩化亜鉛、塩化アンモニア溶液中での沈降性によって判別できることが報告されている¹⁰⁹⁾。

でん粉及びでん粉誘導体、並びに植物多糖のビスコグラムは、それぞれ特徴的で、相互判別に有効であり、無機添加物によってもビスコグラムは変化することが明らかにされている¹¹⁰⁾。

ココアを含む調製食品中のココア分定量については、ココアの特有成分でテオブロミン含有から推定する

方法が行われている。ココアミルク中のココア分を溶剤抽出残渣¹¹¹⁾、アルカリ可溶分¹¹²⁾から定量する方法が検討されているが、石黒¹¹³⁾は、ココア調製品中のテオブロミンを Schutz の方法に従って分析した結果を報告している。ココア中にはテオブロミンのほかにカフェインを含んでいるため、これらを分離して定量する必要がある。TLC によるテオブロミンとカフェインの分離定量¹¹⁴⁾、HPLC によるチョコレート類中のテオブロミンとカフェインの分離定量¹¹⁵⁾についても報告されている。

穀粉の加熱処理の程度を推定するため、でん粉の化度を測定している¹¹⁶⁾。関税率表 11 類に分類される穀粉のでん粉含有量については、エベレス法によることとされているため、その測定条件が検討された¹¹⁷⁾。

各種植物精油の種類は、主要構成成分の IR スペクトルの特徴吸収帯から推定できる場合もあるが¹¹⁸⁾、一般的には GC 分離、GC - MS による同定、TLC 等の結果から総合的に判別されている。アニス油とスターアニス油は、 α -テルピネオール及び 1,8 シネオールの含有量によって区別された¹¹⁹⁾、食品類の香気成分は、本来含まれる揮発性成分のほか、加熱によって副生する香気成分を検索することによって、動植物の起源、加熱調理の有無を推定できることがある。ウイスキー製造麦芽は泥炭(ピート)を燃やしてくん蒸するため、くん煙成分を附着するが、これらの揮発性のくん煙成分を系統的に分別し、GC - MS による成分検索、総フェノール定量等について詳細な研究が報告されている¹²⁰⁾・¹²¹⁾、三松は¹²²⁾、ウイスキー、ブランデーの紫外吸収スペクトルから両者の鑑別について検討している。粗留ラム酒は、微量の高級アルコール、脂肪酸エステル等を含むことで精製アルコールと区別される。粗留ラム酒の香気成分として、ヘッドスペースのカルボニル成分、アルコール類、脂肪酸エステル類を GC - MS で分離同定し¹²³⁾、さらに、酸性成分をメチルエステルとして有機酸類を確認している¹²⁴⁾。香気成分のうち、揮発性カルボニル化合物は、直接そのまま捕集するのは困難であるため、これを 2, 4 - DNP 誘導体として捕集し、GC 又は GC - MS で分離確認する方法も報告されている¹²⁵⁾、加藤ら¹²⁶⁾は、ホップの揮発性カルボニル成分を 2, 4 - DNP 誘導体として分離同定した。焙焼チコリーはコーヒー代用物として利用されるが、この香気成分は、ピラジン類、アルデ

ヒド類、フラン類が主要成分となっており、コーヒー香気成分に類似するが、チアゾール類が特徴成分として同定されている¹²⁷⁾。

くん煙の特有成分はフェノール類であるが、佐藤ら¹²⁸⁾・¹²⁹⁾は、くん煙処理した肉中のフェノール成分の定性と定量について検討している。コーヒーフレーバーの香気成分¹³⁰⁾、いちごフレーバー¹³¹⁾、チョコレートフレーバー¹³²⁾の組成分析についての報告がある。加藤ら¹³³⁾・¹³⁴⁾・¹³⁵⁾は、輸入バターフレーバーについて詳細な組成分析を行い、調査香料の確認を行っている。ライウイスキーの香気成分も報告されている¹³⁶⁾。

ビタミン類の分析については、天然果汁中のビタミン C の分析¹³⁷⁾、小麦はい芽油中のビタミン E の定量¹³⁸⁾・¹³⁹⁾、茶の L - アスコルビン酸の定量¹⁴⁰⁾等が検討されている。

魚介類の熱処理の有無を判定する方法として、各種の分析法が研究されている。広川ら¹⁴¹⁾水谷ら¹⁴²⁾・¹⁴³⁾は数種の魚介類について、水煮処理した筋肉の組織化学的变化を詳細に分析し、上皮細胞の変化、筋肉内化学成分の変化等によって判別できることを明らかにしている。魚介類を熱処理すると、筋肉たんぱく質の变化が起こり、たんぱく質の立体構造の変化、円二色性の測定からたんぱく質の熱変成の程度を検討し¹⁴⁴⁾、さらに DNP 化したたんぱく質、アミノ酸の消長、水溶性たんぱく質の変化¹⁴⁵⁾等について検討し、これらの測定結果から熱処理の程度を推定している。あわびの加熱処理による筋肉組織の変化については、印出ら¹⁴⁶⁾の報告がある。動物肉(豚肉)の加熱処理による変化、75 以上の温度でたんぱく質の変性として観察されることを電気泳動像、CD スペクトル等から明らかにしている¹⁴⁷⁾。農産食品類を加熱処理したときの組成変化については、落花生の熱処理による変化¹⁴⁸⁾、あずきの熱処理による変化¹⁴⁹⁾キャロブパウダーの焙焼による変化¹⁵⁰⁾が検討されている。

アクリルアミドゲル電気泳動法によるたんぱく質の分離¹⁵¹⁾は、動物肉種の鑑別に有効である。加藤らは、各種動物の筋肉を適当な緩衝液で抽出し、これをアクリルアミドゲルを支持体として分離し、肉種の判別¹⁵²⁾・¹⁵³⁾、混合肉の定量¹⁵⁴⁾の可能性を示した。混合肉の定量分析法として、相当する肉種の抗 1gG を用いる免疫拡散法により、沈降線の面積から定量する方法は、選択性の高い分析法として有効であることを明らかに

した¹⁵⁵⁾。輸入農産品の分析に関する一連の研究は、出来¹⁵⁶⁾・157)によって詳述されている。

脂肪酸、油脂の分析についての報告も多い。河野¹⁵⁸⁾は輸入トールオイルの脂肪酸及びロジン酸を定量しており、出来¹⁵⁹⁾は、工業用脂肪酸を熱重合させて製造したダイマー酸の組成分析を報告している油脂を構成するトリグリセリドの分析は、GC によって迅速に分離することができる。出来¹⁶⁰⁾は数種の動植物油脂を DEXSIL 300GC をカラムとして、アシル基の炭素数の総和に基づくトリグリセリドピークを分離し、各油脂に特徴的なパターンを示すことを報告している。浅野¹⁶¹⁾も各種油脂のトリグリセリドのガスクロマトグラムを示し、笹川¹⁶²⁾は、GC 分離におけるカラムの種類について検討している。乳脂肪を含む混合油脂から乳脂肪含有量を定量する場合には、原料油脂が標準試料として得られないため定量に苦慮するが、混合油脂のトリグリセリド分布から混合油脂を推定することが可能な場合が多く、トリグリセリドの GC - MS による開裂パターンからも混合油脂の推定ができる¹⁶³⁾。一般には、乳脂肪に特徴的な酪酸含有量¹⁶⁴⁾・¹⁶⁵⁾による定量のほか、構成脂肪酸組成の相対的な割合の変動から最小二乗法により計算する方法が検討されている¹⁶⁶⁾。HPLC によるトリグリセリド分離についても検討されており、川端¹⁶⁷⁾は、ODS カラムにより標準トリグリセリド及び油脂を分離しており、 μ - Bondapak - C₁₈ による分離¹⁶⁸⁾も良好であることが示されている。チーズの分析については、冷凍チーズの熟成過程における乳酸菌の消長、成分変化等¹⁶⁹⁾についての検討、プロセスチーズとナチュラルチーズの細菌数、分離菌の糖発酵性等¹⁷⁰⁾についての検討、チーズ中の乳化剤の分析¹⁷¹⁾が報告されている。

乳製品を含む調製食品については、乳製品の含有割合、穀粉の割合等を分析する必要があるため、各種の分析法が検討されている。乳製品に添加されているでん粉部分加水分解物(マルトリン)は、グルコースオキシダーゼによって、乳糖、しょ糖の共存下で定量しており¹⁷²⁾、矢ヶ崎らは、電気泳動法により、乳たんぱく質と大豆たんぱく質の分離定量法¹⁷³⁾、穀物の鑑別¹⁷⁴⁾について報告している。また、ミルク成分についても検討した¹⁷⁵⁾。混合食品の原料分析については、ハンバーガー原料中の数種の食品の割合のたんぱく質、脂肪、糖類の含有量から、これらの食品の標準分析値

を用いて最小二乗法により定量する試みが川端¹⁷⁶⁾により検討されている。

大豆中の水分測定¹⁷⁷⁾、 α -アミラーゼ液化力の測定条件の検討¹⁷⁸⁾、フィッシュグラーの分析¹⁷⁹⁾、炭酸飲料中の炭酸ガスの定量についての検討¹⁸⁰⁾、GC によるエタノールの定量¹⁸¹⁾、グルタミン酸ナトリウム中の微量成分から製造原料を推定する試み¹⁸²⁾、グルタミン酸を TMS 化後 GC による定量¹⁸³⁾、ロイヤルゼリーの特有成分 10 - ハイドロキシー - 2 - デセン酸を TMS 化し、GS で定量するための条件の検討¹⁸⁴⁾などが報告されている。

たばこエキスのソラネソールを TLC, HPLC により分離し、 α -トコフェロールを内部標準として定量する方法について検討している¹⁸⁵⁾。HPLC による植物成分の分離¹⁸⁶⁾は操作が簡便で複雑な前処理を必要としない利点があるため広く活用されている。にんにく中のスコロドースの分離¹⁸⁷⁾、果実酒中の有機酸等の分離¹⁸⁸⁾などが報告されている。

その他、調味した生肉中のペペリンの定量¹⁸⁹⁾・¹⁹⁰⁾食品中のレシチン定量¹⁹¹⁾、液体イオン化質量分析法による果実酒の識別¹⁹²⁾、バニラオレオレジン¹⁹³⁾、ガラナ豆の組成分析¹⁹⁴⁾、トマトペーストの定量分析¹⁹⁵⁾、ぶどう酒のガス圧と炭酸ガス量との関係¹⁹⁶⁾、食酢の組成分析¹⁹⁷⁾、インスタントティーの分析¹⁹⁸⁾へび油の組成分析¹⁹⁹⁾などの報告がある。

3 有機・石油化学関係

松本²⁰⁰⁾粘質多糖類の製品に添加される増粘剤、防腐剤、消泡剤等の系統的な分析法について検討した。阿部はペーパークロマトグラフィーによる建染染料について、セルロース繊維には親和力²⁰¹⁾、配合建染染料の分離性状²⁰²⁾等について系統的な分析法を示した。また輸入染料の系統的分類試験法として、可溶性染料の化学反応、染色試験等について検討している²⁰³⁾、溶性バンダイクブラウンと酸性染料からなる皮革用染料は、ペーパークロマトによる分離、可視吸収スペクトル及び IR スペクトルから確認できることが示されている²⁰⁴⁾。前田²⁰⁵⁾は各種植物をオリジナルとするタンニンエキスの紫外線蛍光を観察し、紫外吸収スペクトル等から植物種の鑑別が可能であると報告している。調製なめし剤を TLC で分離し、有機なめし剤と無機

なめし剤を比較検討しており²⁰⁶⁾有機合成なめし剤のなめし効果を示差熱分析により判定する試みがなされている^{207)・208)}。

加藤²⁰⁹⁾は芳香環を持つ一連の化合物のフェノール性 OH の分子間水素結合による振動数の変化を測定しており、黒岩らはポリグリシンの -CH.....OC- の水素結合²¹⁰⁾及び低級アルコール類の水素結合による OH 変角振動²¹¹⁾を中心として振動数の変化について考察している。松岡は²¹²⁾は重水素置換のエチルアミンの IR スペクトルについて解析した。複合調味料中のグルタミン酸ナトリウムを銅錯塩とした後 EDTA で適定する方法は操作が簡便で、迅速分析法として適している²¹³⁾。三輪は、ペンタン等低級炭化水素の IR スペクトル及び GC 分離²¹⁴⁾を検討しており、 α -オレフィンの GC 分離条件²¹⁵⁾についても検討した。常温で気体のイソブテン、イソブタン等はガスセルを用いて IR スペクトルにより定量することができた²¹⁶⁾。輸入 2, 3-ブタンジオール混合物は、IR スペクトル、マスペクトルから、立体配座の異なるものの混合物であり²¹⁷⁾, ¹³C-NMR により、メソ型とラセミ型が確認された²¹⁸⁾。また、ジオール類を TMS 化後 GC-MS で分離し、OH 基の位置の推定も行っている²¹⁹⁾。

ポリ塩化ビニルの可塑剤は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分別できるが、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペートの分離は不可能であった²²⁰⁾。

石油製品中の石油分、添加剤の分析については多くの研究が報告されている。通常の TLC を改良して、石油分を定量する方法²²¹⁾、高沸点炭化水素油をアルミナカラムを用いての分離²²²⁾、アルミナと活性炭混合物をカラムとして潤滑油添加剤と分離する検討²²³⁾、イオン交換樹脂による添加剤の分離²²⁴⁾などが報告されている。潤滑油基油及び添加剤の分析は、ゴム膜透析による前処理²²⁵⁾と活性シリカゲルによる分離法が有効であり²²⁶⁾、アルミナカラムによる連続溶出法によって、金属スルホネート等をよく分離している²²⁷⁾が、GPC による分別は、分画物の確認に役立つことが示されている²²⁸⁾・²²⁹⁾。一連の石油製品中の添加剤の分離分析法について詳述している²³⁰⁾。そのほか、遠心クロマトグラフィーによる潤滑油添加剤の分離²³¹⁾、潤滑油中のエチレンプロピレンターポリマーの分析²³²⁾及びジアルキルスルフィドの分析²³³⁾等が報告されて

いる。

精油類の分析は GC 及び GC-MS による分離同定に関する報告が多い。ペパーミント油中のメントフラン、シネオールを TLC で分離し、種別判別の可能性が示されており²³⁴⁾、オレンジ油、レモン油の二次元 TLC による分離²³⁵⁾及び GC による α -リモネンの分離²³⁶⁾等が検討されている。木材中のテルペン化合物の GC 分離²³⁷⁾についての報告もある。GC-MS による精油の分析は、ナツメグ油²³⁸⁾、コーラベース²³⁹⁾、はっか油²⁴⁰⁾、ゼラニウム油²⁴¹⁾、ローズコンクリート²⁴²⁾、プチグレン油²⁴³⁾、ラブダナムレジノイド²⁴⁴⁾、カシア油、シトロネラ油、レモンガラス等²⁴⁵⁾の組成分析、種別鑑別等が検討されており、一連の天然香料の分析について詳述されている²⁴⁶⁾。小山らは菖蒲根精油成分²⁴⁷⁾の NMR による解析を行っており、井上²⁴⁸⁾は天然じゃ香中のムスコン酸を GC により定量している。

ユーカリ油は、樹種により組成成分を異にしているが、輸入ユーカリ油のなかには、前処理されているものがあるため組成成分の詳細な分析がなされている²⁴⁹⁾。パインニードルオイルの組成分析も報告されている²⁵⁰⁾。精油製品中の保留剤等の添加物、偽和物については、精油の組成分析によって推定できるが、杉本ら²⁵¹⁾は多塩基酸エステル等について検討した。

難揮発性有機化合物は TFA 化又は TMS 化により GC により分離できる²⁵²⁾。黒岩ら²⁵³⁾・²⁵⁴⁾はフィブロインの IR スペクトルについて家蚕系と野蚕系を比較し、フィブロイン構造の相違を考察している。達家らは²⁵⁵⁾うるし塗膜を赤外吸収スペクトルにより鑑別できることを示しており、生うるし及び調製うるし液の組成分析を GPC 分画物について報告している²⁵⁶⁾。また、うるしろうとはぜろうの脂肪酸組成を比較し、両者を鑑別できる可能性が示された²⁵⁷⁾。ポリオキシエチレンアルキルフェノールの GC-MS による分離²⁵⁸⁾、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物の付加モル数の NMR による確認²⁵⁹⁾、粗カフェインの NMR によるカフェインの定量²⁶⁰⁾、GC によるカフェインの定量²⁶¹⁾、プロピレングリコール系化合物の TMS 誘導体の GC-MS による分離²⁶²⁾等についての報告がある。

桑田ら²⁶³⁾は有機化合物の分離に従来のろ紙クロマトグラフ法を改良している。加藤ら²⁶⁴⁾は TLC による

ジアルキルスルフィドの分離について検討した。ポリエチレン系ワックスは、IR スペクトル、GC によって区別できるが^{265)・266)}、門坂らは²⁶⁷⁾炭化水素系のワックスの示差熱分析について考察しており、X 線回折による天然ワックスと合成ワックスの回折強度比が両者の間で大きく異なることを明らかにしている²⁶⁸⁾。

石油中のオレフィン類について、硫酸吸収法による吸着挙動が検討されている²⁶⁹⁾。熱分解ガソリンのキャピラリーカラムを用い GC 分離²⁷⁰⁾、灯油留分の分析²⁷¹⁾、ガソリン中の芳香族成分の GC 分離²⁷²⁾、エチレンボトム油の組成分析²⁷³⁾、ナフサ分解油の組成分析の組成分析²⁷⁴⁾、特定石油製品の分析²⁷⁵⁾など石油及び石油製品について詳細な研究が行われている。

GC によるスクワレンの定量については、スクワレンを内部標準とし、OV-101 を分離カラムに用いると、グリセリド、ステロイドの妨害なしに定量ができる^{276)・277)}。川瀬ら²⁷⁸⁾はカメリヤ油の組成分析を報告している。達家ら²⁷⁹⁾は、十数種のロジン類について樹脂酸をメチル化し、GC で分離してレジン酸を定量しており、西田ら²⁸⁰⁾は安息香酸メチルを内部標準として、メチルナフタレンの NMR による定量を行った。イミダゾール誘導体とホルマリンジメチルアミンの反応生成体については NMR による構造解析が報告されている²⁸¹⁾。GPC による有機化学品の分離分析については詳細に検討されている^{282)・283)}。アルキルキサンテンゲン酸塩を塩酸分解後対応するアルコールを求める方法について検討し、精度よく定量できることが明らかにされている²⁸⁴⁾。ロジン変性フェノール樹脂の GPC 分画物について IR、NMR 等により考察されている²⁸⁵⁾。

モンタンワックスの GC 分離²⁸⁶⁾、モンタンろうの脂肪酸、炭化水素組成²⁸⁷⁾についての報告がある。ワックス状脂肪アルコールをあらかじめシリカゲルで分画したのち GC で分離し、クロマトグラムから製法等を推定している²⁸⁸⁾。脂肪アルコールの GC-MS の分離において、分子イオンを得る手段としてサリチル酸エステル化が有効なことを示した²⁸⁹⁾。石油中に混在する塩素化炭化水素の NMR による分析²⁹⁰⁾、第四級アンモニウム塩の熱分解生成物による親油基の解析²⁹¹⁾、HPLC による第四級アンモニウム塩同族体の分離²⁹²⁾、HPLC によるアルキルトリメチルアンモニウム塩同族体の分離²⁹³⁾、芳香族スルホン酸塩の HPLC による分離²⁹⁴⁾など HPLC による有機化学品の分析法が検討さ

れている。このほか、亜硫酸パルプ廃液中の還元糖定量についての検討²⁹⁵⁾、ジアルキルこはく酸エステル塩の熱分解生成物による分析²⁹⁶⁾、ロンガリット関連化合物の分析²⁹⁷⁾、有機りん化合物の分析²⁹⁸⁾、無機いおう化合物のレーザーラマンによる分析²⁹⁹⁾、ポリりん酸塩の分析³⁰⁰⁾、有機化合物中のハロゲン元素の分析³⁰¹⁾、有機すず化合物のマススペクトル³⁰²⁾、低分子量液状ポリブテンの分析³⁰³⁾、有機ハロゲン系難燃剤のマススペクトルによる分析³⁰⁴⁾等について詳細な研究が報告されている。

4 高分子化学関係

塗料は被膜形成成分の種類によって分類される。黒岩は塗料中の被膜成分である合成樹脂を熱変化させることなく試料を調製し、塗膜成分の IRS を測定し、分析を行った³⁰⁵⁾。また、税関においては、家具等に使用された塗料がうるしか否かの鑑別が必要とされる。うるし塗膜を熱分解し、分解生物をガスクロマトグラフで分離するとうるしの種類によって分解生成物に差があることが判明した³⁰⁶⁾。

キシランは植物の木質化した細胞膜、木材等に広く分布しており、キシロースを主鎖に、アラビノース、ウロン酸基を側鎖にもっている。構造推定に当たっては Xytan のアセチル化、メチル化等により行われているが、三松は、キシランのメチル化、アセチル化法について研究した³⁰⁷⁾。

天然高分子関係では、和田らがセルロース誘導体の¹³C-NMR の解析を行っている他³⁰⁸⁾、でん粉誘導体のうちエーテル化でん粉については、これをよう化水素酸で分解し、生成するエチレンをガスクロマトグラフで検出することによってエーテル化でん粉が確認された³⁰⁹⁾。門坂らは新聞用紙中の梓木パルプの含有量について、塩酸フロログルシン法によりリグニンを定量して、パルプ量を計算している³¹⁰⁾。藤田らは GP、SP のフロログルシン吸収量をそれぞれ 8%、1% と定め、この値を用いて、クロス・ベバン・ブリッグ法により、フロログルシン吸収量をはかり GP、SP を定量している。しかし、リグニン含有量の異なるパルプを使用した場合は適用できない³¹¹⁾。また、紫外線吸収法による梓木パルプの定量について検討し、“クロス・ベバン・ブリッグス法”の標準フロログルシン

吸収量 8.0% (杵木パルプ), 1.0% (亜硫酸パルプ) を使用すると 10% 程度高い値を示すが, 本法で求めた標準値 9.2% 及び 1.8% を使用するとよい一致を示し, 精度よく定量できることを示した³¹²⁾。

ロジンの研究については先に述べたがその他天然ロジンをジアゾメタンでメチル化したのち, 樹脂酸のメチル化物を GC で分離し, 各種ロジン及び熱処理したロジンについて比較検討され³¹³⁾, また達家らもロジン類の TLC 及び GC について, 詳細な報告を行っており, ロジン及びその誘導体の同定に有効であることを示した³¹⁴⁾。

馬毛交織芯地の混用率を求めるための試料採取法が各務によって検討されている³¹⁵⁾。

赤外吸収スペクトルによる野蚕系・家蚕系のフィブロインの検討とは別に, 桑田らは野蚕系 ($2 \quad 16.5^\circ$ (200) と 20.1° (120) が分離) と家蚕系 ($2 \quad 20.4^\circ$ (200 と 120 重なる)) を X 線回折図により鑑別した³¹⁶⁾。

天然及び人工皮革の熱分解生成物を GC で分離し, 天然皮革と他の合成皮革とのクロマトパターンの相違から鑑別を可能とした³¹⁷⁾。各種皮革の走査電顕による観察から, 種類鑑別を行っている³¹⁸⁾。

潤滑油基油のシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる連続溶出法について検討し, 基油の回収率は良好であり, 添加剤との分離も可能であり, 添加剤との分離も可能であることを示した³¹⁹⁾, 塩化ポリフェニールは石油添加剤, 殺虫剤等に使用されるが, 塩素置換数の異なった塩素化ジフェニール, トリフェニール混合物のマススペクトルを測定し, そのアイソトープピークからフェニール核数, 塩素置換数等を推定した³²⁰⁾。

門坂はナフタリンスルホン酸型及びフェノールスルホン酸型なめし剤を用いて, pH による皮革の収縮温度に対する影響について検討した³²¹⁾。

ブチルゴムとイソブチレンポリマーとの鑑別は二重結合の割合によっているが, 村瀬は沃素法による定量法を検討し, トリクロロ酢酸-酢酸水銀法により精度よく定量した³²²⁾。ゴムについてはハロゲン化物が研究されている。嶋田らは天然ゴム及びポリブタジエンの塩素化物の塩素含有量及び IR を示した³²³⁾。黒岩らは天然ゴム及びポリブタジエンの塩素化物の IR, NMR を測定し, 塩素付加による分子構造を推定した³²⁴⁾。溶剤に不溶なゴム類は熱分解生成物により分析されてい

る。スチレン-ブタジエン共重合物の熱分解生成物を GC で分離し, スチレン-ブタジエンの比率を求め, 組成分析が行われている³²⁵⁾。さらに, 加硫天然ゴムの熱分解物の IR により, 硫黄の結合状態を推定することも示唆されている³²⁶⁾。

武藤らはスチレン-ブタジエン系プラスチックの電子顕微鏡観察から, 耐衝撃性ポリスチレンとの区別ができることを示した³²⁷⁾。同様にスチレン-ブタジエン系プラスチックの位相差顕微鏡観察による鑑別も行われている³²⁸⁾。

高分子化合物の赤外スペクトルによる分析を系統的にまとめたものに藤田らの各種樹脂の特性吸収帯の帰属とグループ別分類がある³²⁹⁾。また, 熱分解ガスクロマトグラフィーによる合成高分子化合物の系統的な分析も藤田らによって行われ, アクリル酸エステル, 発泡ポリエスチレン, ポリプロピレン, エチレン系ポリマー, イオン交換樹脂等の熱分解生成物を GC で分離し, 分解生成物のクロマトパターンについて考察しポリマー鑑別の可能性を示した³³¹⁾。

高分子化合物の熱分解生成物は, GC の他に TLC 等でも行われている。高分子化合物を各温度で熱分解し, この分解物を直接薄層板へ吹き着け凝縮させ, TLC により分解物を分離し, その成分を比較し, 化合物を同定する方法が試みられている³³¹⁾。加藤らは 450 ~ 500 における熱分解生成物をガスクロマトグラフにより分離し, 酢ビ-アクリル酸エステル共重合物と酢ビ-マレイン酸エステル共重合物の間に相違が認められることを明らかにした³³²⁾。大城らはスチレン共重合物の共重合比を, 熱分解ガスクロマトグラフィーにより検討した³³³⁾。谷崎はポリ酢酸ビニルの部分加水分解物について検討し, アセチル化度, IR 等を検討した³³⁴⁾。黒岩はポリ塩化ビニルの赤外吸収スペクトルから, その分子構造を解析した³³⁵⁾。

松本はポリエチレン, ポリアミンと共存する不純物を TLC によって分離した³³⁶⁾。

黒岩はポリグリシンについて, 前述の研究の他に低温における IR スペクトルを測定し, $\text{CH}_2 \cdots \cdots \text{O}=\text{C}$ の水素結合の挙動について検討した³³⁷⁾。

藤田らは GC-MS によりメチルポリシロキンの組成分析を行った³³⁸⁾。また, 近赤外スペクトルを応用した分析も行われている。各種人造プラスチックの不飽和基の近赤外スペクトルを測定し, 1.63μ の $\text{CH} =$

CH₂ の吸収帯と 1.23 μ の C-H₃ 吸収帯の比とポリアリルグリシジルエーテルのモル濃度との関係を示し³³⁹⁾、ポリエピクロルヒドリンの近赤外による不飽和結合の確認が 1.6 μ と 1.5 μ の吸光度比とモル濃度との関係から行なわれている³⁴⁰⁾。

オリゴマーの分析研究も精力的に実施されている。藤田らはシリコンオリゴマーの組成を IR, NMR, GC により分析した³⁴¹⁾。

早野らはケトン樹脂を合成し、その IR について解析している³⁴²⁾。桑田らは各分子量のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールを用いてセルローテ透析膜による透析挙動について検討し、平均分子量の推定に役立つことを示した³⁴³⁾。一方、門坂らはエポキシオリゴマーについて GPC による分子量分布、NMR による末端エポキシ基の強度比からの重合度、エポキシ当量から平均重合度を求める方法について考察した³⁴⁴⁾。

井上はポリブテンが固体か液状かの性状判定を熱分析、分量測定、流動性測定を行い検討した³⁴⁵⁾。

オリゴマーについては重合度の測定が必要であるが大城らはスチレンオリゴマーについて、GPC, TLC 法により重合度の検討を行った³⁴⁶⁾。有銘らは界面活性剤等にも使用されるプロピレンオリゴマーについてアセチル化及び TMS 化後 GC により分析した³⁴⁷⁾。また大城らはエポキシ樹脂の重合度を GPC 及び TLC で分析し³⁴⁸⁾、スチレン、ポリアルキレンオキシド、エポキシ樹脂及びポリスフィドのオリゴマーを電界脱離質量分析法により検討し輸入品にも応用した³⁴⁹⁾。

有銘らは液状ポリブテンを減圧蒸留し、留出分を赤外、GPC 及び GC でその重合度を検討した³⁵⁰⁾。

5 麻薬関係

大麻の主要成分はカンナビノイドであり、産地によってカンナビノイド組成が異なることが明らかにされている。大麻成分の分析について、TLC による分離が迅速簡便な方法として利用されており、平松は³⁵¹⁾、南ア産大麻と国産大麻のカンナビノイド成分を比較している。出来は³⁵²⁾密輸入で押収した大麻の溶剤抽出物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによりテルペノイドとカンナビノイドに分画し、それぞれについて GC-MS で分離し、セスキテルペン炭化水素類、

セスキテルペンオキシド類、THC、テトラヒドロカンナビリン、カンナビシクロール、カンナビゲロール等微小成分を確認した。川端ら³⁵³⁾も大麻の石油エーテル抽出物をシリカゲルカラムで分画し、これを再びシリカゲルカラムで分離したものについて、GC-MS で分離し、カンナビノイド成分を確認している。

ヘロイン、コカイン、アセチルコデイン、モルヒネ等を薄層クロマトグラフィーで分離するときの条件等について吉田³⁵⁴⁾の詳細な報告がある。一連のあへんアルカロイド類の IR, GC, GC-MS による分析については、出来³⁵⁵⁾が詳述している。あへんアルカロイド類の HPLC による分析について、Zipax-SCX を分離カラムとしたときの分離条件等について検討している³⁵⁶⁾。コデイン製剤はコデインの含有量によって麻薬取締り法の麻薬として規制を受けないものもあるので、定量する必要がある。マスキロマトグラフィーによるコデインの定量は、スコポラミンを内部標準物質として、m/z 303, m/z 299 をターゲットイオンに用いて精度よく定量できる³⁵⁷⁾。覚せい剤メタンフェタミンはアセトフェノンを内部標準物質としてマスキロマトグラフィーにより定量し、比色法による定量と比較して両方法の定量値に有意差のないことが認められている³⁵⁸⁾。コカインは最近わが国でも乱用の兆しがみえてきているため、現場における簡便なスクリーニング法の開発が求められている。石黒ら³⁵⁹⁾は従来のコバルトチオシアネート試薬とスコット試薬による呈色反応を比較検討し、スコット試薬が現場分析に適していることを明らかにしている。印出ら³⁶⁰⁾は、パーソナルコンピュータを用いて、約 1600 件の麻薬、医薬品等のマルキス反応及び赤外吸収スペクトルの特性吸収帯等データベースから未知試料を検索した。松岡は³⁶¹⁾、麻薬、覚せい剤を TLC で分離し、分離スポットを抽出し、特殊試薬と反応して形成する結晶について顕微鏡観察により考察した。このほか、不法薬物類のマススペクトルについての報告がある³⁶²⁾。

6 文 献

- | | | |
|---------|----|-------------|
| 1. 天満照郎 | 本誌 | 1, 71, 1965 |
| 2. 前田 宏 | 本誌 | 1, 75, 1965 |
| 3. 天満照郎 | 本誌 | 3, 1, 1966 |
| 4. 天満照郎 | 本誌 | 9, 39, 1969 |

5. 仲尾 敦, 天満照郎	本誌	3, 29, 1966	46. 天満照郎	本誌	15, 17, 1975
6. 関川義明, 天満照郎	本誌	15, 137, 1975	47. 天満照郎	本誌	16, 1, 1976
7. 天満照郎	本誌	17, 47, 1977	48. 天満照郎, 高田喜文		
8. 天満照郎	本誌	7, 7, 1968	原田義雄	本誌	17, 1, 1977
9. 天満照郎, 関川義明	本誌	13, 27, 1973	49. 天満照郎	本誌	18, 1, 1978
10. 天満照郎	本誌	9, 9, 1969	50. 井上昭朗	本誌	2, 37, 1966
11. 加藤時信, 天満照郎	本誌	13, 7, 1973	51. 武藤五生	本誌	8, 81, 1969
12. 天満照郎	本誌	11, 13, 1971	52. 井上昭朗	本誌	8, 87, 1969
13. 天満照郎	本誌	14, 63, 1973	53. 武藤五生	本誌	10, 95, 1970
14. 天満照郎	本誌	2, 23, 1966	54. 武藤五生	本誌	11, 39, 1971
15. 石黒昌孝, 天満照郎	本誌	2, 1, 1966	55. 武藤五生	本誌	19, 71, 1978
16. 武藤五生	本誌	13, 59, 1973	56. 武藤五生	本誌	12, 65, 1972
17. 加藤英夫, 平松鐔一	本誌	16, 57, 1976	57. 武藤五生	本誌	17, 73, 1977
18. 鑑 信雄, 宮崎 博			58. 武藤五生	本誌	20, 99, 1980
八丁直義	本誌	22, 97, 1981	59. 和田一夫, 八丁直義		
19. 達家清明	本誌	1, 7, 1965	武藤五生	本誌	20, 109, 1980
20. 天満照郎	本誌	7, 15, 1968	60. 八丁直義, 水城勝美	本誌	22, 103, 1981
21. 天満照郎	本誌	10, 35, 1970	61. 武藤五生	本誌	21, 27, 1980
22. 天満照郎	本誌	12, 7, 1972	62. 三輪三郎	本誌	2, 49, 1966
23. 天満照郎	本誌	15, 1, 1975	63. 達家清明	本誌	8, 23, 1969
24. 天満照郎	本誌	13, 33, 1973	64. 井上昭朗	本誌	13, 65, 1973
25. 岩本和郎	本誌	1, 13, 1965	65. 桑田信一郎, 天満照郎	本誌	15, 41, 1975
26. 平松鐔一	本誌	6, 81, 1968	66. 八丁直義, 宮崎 博	本誌	15, 79, 1975
27. 八丁直義	本誌	1, 83, 1965	67. 和田一夫, 三輪三郎		
28. 八丁直義	本誌	6, 47, 1968	加藤時信	本誌	16, 85, 1976
29. 達家清明	本誌	10, 13, 1970	68. 桑田信一郎, 藤田桂一		
30. 平松鐔一	本誌	2, 45, 1966	関川義明	本誌	17, 87, 1977
31. 稲田 武	本誌	7, 21, 1968	69. 八丁直義	本誌	18, 83, 1978
32. 佐々木俊文	本誌	10, 63, 1970	70. 井上昭朗	本誌	22, 111, 1981
33. 早野弘道	本誌	22, 91, 1980	71. 八丁直義	本誌	23, 73, 1983
34. 平松鐔一	本誌	9, 47, 1969	72. 早野弘道, 八丁直義		
35. 各務和宏	本誌	4, 13, 1967	佐藤宗衛	本誌	23, 81, 1983
36. 八丁直義, 水城勝美	本誌	20, 61, 1980	73. 水城勝美, 鈴木正男	本誌	24, 1, 1983
37. 八丁直義, 水城勝美	本誌	21, 7, 1980	74. 秋山 宏, 鈴木正男	本誌	25, 43, 1985
38. 松井 清	本誌	9, 63, 1969	75. 水城勝美, 秋山 宏	本誌	25, 49, 1985
39. 水城勝美, 八丁直義	本誌	21, 1, 1980	76. 水城勝美, 片岡憲治		
40. 水城勝美, 八丁直義	本誌	22, 37, 1981	鈴木正男	本誌	26, 1, 1986
41. 加藤時信, 天満照郎	本誌	14, 171, 1973	77. 武藤五生, 樋口文人		
42. 天満照郎	本誌	8, 49, 1969	秋枝 毅	本誌	27, 85, 1987
43. 天満照郎, 三輪三郎	本誌	12, 1, 1972	78. 古川 宏, 武藤五生	本誌	27, 119, 1987
44. 天満照郎	本誌	13, 81, 1973	79. 武藤五生, 片岡憲治	本誌	27, 31, 1987
45. 武藤五生	本誌	13, 55, 1973	80. 岩本秀平	本誌	25, 83, 1985

81. 武藤五生	本誌	25, 75, 1985	116. 出来三男, 早野弘道		
82. 関川義明, 加藤時信	本誌	26, 101, 1986	入江隆夫	本誌	6, 89, 1968
83. 出来三男, 吉村 実	本誌	1, 1, 1965	117. 出来三男, 早野弘道		
84. 出来三男, 吉村 実	本誌	2, 15, 1966	入江隆夫	本誌	6, 95, 1968
85. 平松鐔一	本誌	1, 23, 1965	118. 三輪三郎	本誌	1, 31, 1965
86. 平松鐔一	本誌	3, 19, 1966	119. 大野幸雄, 川端欣五	本誌	1, 87, 1965
87. 入江隆夫, 出来三男	本誌	6, 101, 1968	120. 出来三男, 大野幸雄	本誌	10, 1, 1970
88. 出来三男, 入江隆夫	本誌	4, 7, 1967	121. 出来三男	本誌	14, 1, 1973
89. 渋谷 進	本誌	7, 55, 1968	122. 三松敬児	本誌	4, 39, 1967
90. 平松鐔一, 各務和宏			123. 出来三男, 加藤時信	本誌	11, 1, 1971
中川 晃	本誌	5, 27, 1967	124. 出来三男, 加藤時信	本誌	12, 89, 1972
91. 井上昭朗, 越膳 昭, 山口清美, 真壁 豊			125. 出来三男	本誌	13, 13, 1973
晦日 正	本誌	5, 37, 1967	126. 加藤時信, 出来三男	本誌	16, 71, 1976
92. 出来三男	本誌	6, 1, 1968	127. 川端省三, 出来三男	本誌	17, 63, 1977
93. 加藤時信, 出来三男	本誌	11, 47, 1971	128. 佐藤宗衛, 尾本 薫		
94. 宮城好弘, 出来三男	本誌	19, 65, 1978	印出 進, 白井正澄	本誌	24, 59, 1983
95. 出来三男	本誌	23, 15, 1983	129. 佐藤宗衛, 白井正澄	本誌	25, 87, 1985
96. 宮崎 博	本誌	15, 93, 1975	130. 秋枝 毅, 加藤時信	本誌	27, 17, 1987
97. 宮城好弘, 中込 昇			131. 出来三男, 吉村 実	本誌	16, 29, 1976
川端省三, 水城勝美	本誌	20, 117, 1980	132. 大城博伸, 加藤時信	本誌	27, 35, 1987
98. 難波 茂, 笹川邦雄			133. 加藤時信, 関川義明	本誌	25, 1, 1985
中津 純	本誌	21, 43, 1980	134. 加藤時信, 岩本和郎	本誌	25, 9, 1985
99. 出来三男, 袴田泰雄	本誌	15, 115, 1975	135. 加藤時信, 笹川邦雄	本誌	26, 83, 1986
100. 山崎光廣, 佐藤宗衛			136. 早野弘道, 中込 昇	本誌	21, 63, 1980
宮崎 博	本誌	27, 147, 1987	137. 田平正毅	本誌	2, 41, 1966
101. 多田一郎	本誌	2, 33, 1966	138. 石黒昌孝	本誌	23, 95, 1983
102. 松本弘二, 桑田信一郎	本誌	6, 73, 1968	139. 石黒昌孝	本誌	24, 45, 1983
103. 出来三男, 佐藤宗衛			140. 矢ヶ崎国秀, 加藤時信	本誌	25, 103, 1985
小口盛重	本誌	13, 85, 1973	141. 広川 裕	本誌	7, 63, 1968
104. 嶋田 勝, 出来三男	本誌	15, 121, 1975	142. 水谷清美	本誌	9, 67, 1969
105. 川端省三, 大野幸雄	本誌	23, 9, 1983	143. 水谷清美	本誌	10, 43, 1970
106. 関川義明, 出来三男	本誌	23, 101, 1983	144. 出来三男, 佐藤宗衛	本誌	12, 83, 1972
107. 関川義明, 大野幸雄	本誌	24, 17, 1983	145. 三倉健也, 水谷清美	本誌	15, 83, 1975
108. 関川義明, 嶋田 勝	本誌	27, 1, 1987	146. 印出 進, 白井正澄	本誌	25, 65, 1985
109. 氏原 覚, 関川義明			147. 出来三男, 関川義明	本誌	22, 9, 1981
嶋田 勝	本誌	27, 25, 1987	148. 水城勝美, 出来三男		
110. 水城勝美, 出来三男	本誌	17, 51, 1977	川端省三, 宮城好弘	本誌	19, 79, 1978
111. 川端欣五	本誌	5, 31, 1967	149. 関川義明, 加藤時信	本誌	25, 25, 1985
112. 佐藤宗衛, 出来三男	本誌	15, 133, 1975	150. 矢ヶ崎国秀, 加藤時信	本誌	27, 49, 1987
113. 石黒昌孝	本誌	13, 39, 1973	151. 井上昭朗	本誌	11, 31, 1971
114. 水城勝美, 出来三男	本誌	18, 53, 1978	152. 加藤時信, 出来三男	本誌	17, 17, 1977
115. 浅野成子, 井上昭朗	本誌	22, 45, 1980	153. 加藤時信, 出来三男	本誌	18, 59, 1978

154. 加藤時信, 川端省三 出来三男	本誌	19, 57, 1978	188. 尾本 葦, 白井正澄 大野幸雄	本誌	25, 59, 1985
155. 川端省三, 出来三男	本誌	20, 71, 1980	189. 笹川邦雄, 加藤時信	本誌	25, 19, 1985
156. 出来三男	本誌	19, 21, 1978	190. 笹川邦雄, 川端省三	本誌	27, 173, 1987
157. 出来三男	本誌	20, 1, 1980	191. 石黒昌孝, 難波 茂 中津 純	本誌	25, 95, 1985
158. 河野泰治	本誌	3, 35, 1966	192. 笹川邦雄, 土屋正彦	本誌	26, 9, 1986
159. 出来三男, 大野幸雄	本誌	8, 55, 1969	193. 石黒昌孝, 難波 茂 中津 純	本誌	26, 61, 1986
160. 出来三男, 加藤時信 蒲谷恭一	本誌	12, 11, 1972	194. 佐藤宗衛, 松崎隆一 白井正澄	本誌	26, 69, 1986
161. 浅野成子, 達家清明	本誌	15, 141, 1975	195. 上仲隆美, 天野千秋	本誌	26, 77, 1986
162. 笹川邦雄, 大野幸雄	本誌	24, 51, 1983	196. 天野千秋, 加藤時信	本誌	26, 95, 1986
163. 出来三男, 加藤時信 吉村 実	本誌	15, 105, 1975	197. 笹川邦雄, 加藤時信	本誌	27, 43, 1987
164. 越膳 昭, 出来三男	本誌	15, 111, 1975	198. 小宮源之, 川端省三 矢ヶ崎国秀	本誌	27, 97, 1987
165. 稲田 武	本誌	16, 67, 1976	199. 大城博伸, 西銘宣仁 加藤時信	本誌	27, 113, 1987
166. 宮城好弘, 川端省三 井上昭朗	本誌	22, 1, 1981	200. 松本弘二	本誌	1, 79, 1965
167. 川端省三, 出来三男	本誌	18, 45, 1978	201. 阿部邦夫	本誌	2, 7, 1966
168. 出来三男	本誌	23, 15, 1983	202. 阿部邦夫	本誌	3, 7, 1966
169. 出来三男	本誌	7, 25, 1968	203. 阿部邦夫	本誌	5, 17, 1967
170. 宮崎千秋	本誌	13, 49, 1973	204. 達家清明, 森智嘉子	本誌	20, 95, 1980
171. 宮城好弘, 中込 昇	本誌	21, 37, 1980	205. 前田 宏	本誌	2, 27, 1966
172. 出来三男, 佐藤宗衛 斉藤 晋	本誌	12, 19, 1972	206. 佐藤侑司, 大野幸雄	本誌	21, 77, 1980
173. 矢ヶ崎国秀, 加藤時信	本誌	26, 107, 1986	207. 宮崎 博, 大野幸雄	本誌	19, 99, 1978
174. 矢ヶ崎国秀, 川端省三	本誌	26, 101, 1987	208. 宮崎 博, 大野幸雄	本誌	20, 87, 1980
175. 加藤時信, 矢ヶ崎国秀 関川義明	本誌	26, 113, 1986	209. 加藤時信	本誌	3, 11, 1966
176. 川端省三, 中込 昇	本誌	21, 57, 1980	210. 黒岩 清	本誌	5, 1, 1967
177. 水城勝美	本誌	7, 43, 1968	211. 黒岩 清, 藤田桂一 田川 満	本誌	8, 9, 1969
178. 佐藤宗衛, 出来三男	本誌	8, 61, 1969	212. 松岡千恵子	本誌	3, 31, 1966
179. 井上昭朗	本誌	9, 59, 1969	213. 石黒昌孝, 天満照郎	本誌	3, 25, 1966
180. 有銘政昭, 出来三男	本誌	22, 49, 1981	214. 三輪三郎	本誌	3, 51, 1966
181. 松井 清	本誌	7, 59, 1968	215. 三輪三郎	本誌	4, 17, 1967
182. 出来三男, 天満照郎 越膳 昭	本誌	17, 59, 1977	216. 出来三男	本誌	4, 33, 1967
183. 達家清明, 牧田兼正 浅野成子	本誌	19, 95, 1978	217. 前田 宏, 黒岩 清 藤田桂一, 嶋田 勝	本誌	6, 107, 1968
184. 石黒昌孝	本誌	18, 77, 1978	218. 桑田信一郎	本誌	20, 123, 1980
185. 出来三男	本誌	17, 9, 1977	219. 前田 宏, 入江隆夫	本誌	8, 39, 1969
186. 出来三男	本誌	23, 15, 1983	220. 三輪三郎, 古橋輝彦	本誌	6, 35, 1968
187. 有銘政昭, 出来三男	本誌	23, 89, 1983	221. 松本弘二	本誌	4, 29, 1967

進歩・総説 関税分析 25 年の進歩

222. 三輪三郎, 古橋輝彦	本誌	9, 51, 1969	達家清明	本誌	18, 105, 1978
223. 三輪三郎, 古橋輝彦	本誌	10, 55, 1970	258. 早野弘道, 入江隆夫	本誌	8, 45, 1969
224. 桑田信一郎, 松本弘二	本誌	10, 81, 1970	259. 入江隆夫, 前田 宏		
225. 大野幸雄, 入江隆夫	本誌	11, 59, 1971	早野弘道	本誌	9, 29, 1969
226. 大野幸雄, 入江隆夫	本誌	12, 101, 1972	260. 前田 宏, 入江隆夫		
227. 入江隆夫, 大野幸雄	本誌	12, 95, 1972	早野弘道	本誌	9, 25, 1969
228. 早野弘道, 大野幸雄	本誌	19, 119, 1978	261. 佐藤宗衛, 大野幸雄	本誌	16, 43, 1976
229. 三輪三郎, 大野幸雄			262. 入江隆夫, 前田 宏	本誌	10, 73, 1970
佐藤宗衛	本誌	17, 95, 1977	263. 桑田信一郎, 松本弘二	本誌	11, 35, 1971
230. 大野幸雄	本誌	19, 1, 1978	264. 加藤時信, 杉本成子	本誌	23, 27, 1983
231. 水城勝美, 加藤時信	本誌	23, 41, 1983	265. 浅野成子, 達家清明		
232. 有銘政昭, 加藤時信	本誌	24, 81, 1983	門坂忠雄, 阿部 堯	本誌	14, 111, 1973
233. 加藤時信, 杉本成子	本誌	24, 85, 1983	266. 浅野成子, 達家清明	本誌	15, 27, 1975
234. 大野幸雄	本誌	7, 29, 1968	267. 門坂忠雄, 達家清明		
235. 葉山良子, 阿部邦夫	本誌	7, 51, 1968	浅野成子, 加藤時信	本誌	14, 119, 1973
236. 葉山良子, 阿部邦夫	本誌	7, 47, 1968	268. 平松鐔一	本誌	15, 75, 1975
237. 児玉敬三	本誌	5, 43, 1967	269. 川端欣五	本誌	12, 73, 1972
238. 大野幸雄, 出来三男	本誌	8, 1, 1969	270. 杉本成子, 嶋田 勝	本誌	25, 35, 1985
239. 大野幸雄, 出来三男	本誌	9, 15, 1969	271. 川端省三, 杉本成子		
240. 大野幸雄, 出来三男			有銘政昭	本誌	26, 55, 1986
入江隆夫	本誌	11, 21, 1971	272. 湯浅正人, 有銘政昭		
241. 大野幸雄	本誌	14, 127, 1973	杉本成子, 松岡千恵子	本誌	27, 57, 1987
242. 大野幸雄, 佐藤宗衛			273. 有銘政昭, 杉本成子		
蔵重昌輔	本誌	15, 47, 1975	松岡千恵子	本誌	27, 63, 1987
243. 大野幸雄	本誌	21, 19, 1980	274. 有銘政昭, 杉本成子		
244. 大野幸雄	本誌	22, 15, 1981	松岡千恵子	本誌	27, 71, 1987
245. 三輪三郎	本誌	8, 71, 1969	275. 水城勝美, 越膳 昭		
246. 大野幸雄	本誌	20, 33, 1980	佐藤里子	本誌	27, 163, 1987
247. 小山英世, 井口正信	本誌	8, 17, 1969	276. 出来三男, 佐藤宗衛		
248. 井上昭朗	本誌	12, 79, 1972	小口盛重	本誌	14, 165, 1973
249. 杉本成子, 加藤時信	本誌	23, 31, 1983	277. 桜井輝孝, 越膳 昭		
250. 松岡千恵子, 杉本成子			大沢邦夫, 中込 昇	本誌	24, 39, 1983
有銘政昭	本誌	27, 159, 1987	278. 川淵 哲, 門坂忠雄		
251. 杉本成子, 加藤時信	本誌	23, 35, 1983	達家清明	本誌	24, 69, 1983
252. 松井 清	本誌	4, 21, 1967	279. 達家清明, 浅野成子		
253. 黒岩 清, 石黒昌孝			仲尾 敦, 南浦 清	本誌	13, 1, 1973
荒木光子	本誌	5, 11, 1967	280. 西田良信, 大野幸雄		
254. 黒岩 清, 石黒昌孝			三村 宏, 入江隆夫	本誌	13, 93, 1973
荒木光子	本誌	6, 9, 1968	281. 吉田紀子, 榊井雅一郎		
255. 達家清明	本誌	9, 1, 1969	山内昌成	本誌	14, 141, 1973
256. 門坂忠雄, 前田 宏	本誌	20, 79, 1980	282. 藤田桂一, 早野弘道	本誌	16, 9, 1976
257. 川口利宗, 浅野成子			283. 関川義明, 藤田桂一	本誌	17, 41, 1977

284. 大野幸雄	本誌	16, 77, 1976	317. 関川義明	本誌	19, 89, 1978
285. 早野弘道, 藤田桂一	本誌	16, 61, 1976	318. 和田一夫, 門坂忠雄	本誌	22, 75, 1981
286. 浅野成子	本誌	16, 49, 1976	319. 大野幸雄, 節田 功		
287. 浅野成子	本誌	17, 83, 1977	井沢賢司	本誌	3, 65, 1966
288. 寺嶋政男	本誌	24, 11, 1983	320. 藤田桂一, 前田宏		
289. 杉本成子, 加藤時信	本誌	24, 75, 1983	黒岩 清	本誌	7, 35, 1968
290. 佐藤宗衛, 大野幸雄			321. 門坂忠雄	本誌	4, 1, 1967
三輪三郎	本誌	17, 33, 1977	322. 村瀬良子	本誌	4, 25, 1967
291. 大野幸雄, 三輪三郎			323. 嶋田 勝, 前田 宏		
葉山良子	本誌	17, 23, 1977	黒岩 清, 藤田桂一	本誌	6, 115, 1968
292. 佐藤宗衛, 大野幸雄	本誌	18, 67, 1978	324. 黒岩 清	本誌	7, 1, 1968
293. 佐藤宗衛, 大野幸雄	本誌	19, 43, 1978	325. 嶋田 勝, 藤田桂一	本誌	10, 113, 1970
294. 大城博伸, 佐藤宗衛			326. 嶋田 勝, 藤田桂一	本誌	11, 67, 1971
大野幸雄	本誌	21, 71, 1980	327. 武藤五生, 小林惟晃	本誌	15, 99, 1975
295. 井上昭朗	本誌	19, 85, 1978	328. 小林惟晃	本誌	16, 77, 1976
296. 浅野成子	本誌	22, 23, 1981	329. 藤田桂一, 嶋田 勝		
297. 佐藤宗衛, 大野幸雄	本誌	22, 29, 1981	水城勝美	本誌	14, 93, 1973
298. 佐藤宗衛, 大野幸雄	本誌	21, 11, 1980	330. 藤田桂一, 水木勝美	本誌	15, 57, 1975
299. 佐藤宗衛, 早野弘道			331. 関川義明, 和田一夫		
八丁直義	本誌	23, 1, 1983	門坂忠雄	本誌	22, 67, 1980
300. 天野千秋, 水城勝美			332. 加藤英夫	本誌	13, 45, 1973
鈴木正男	本誌	24, 31, 1983	333. 大城博伸, 有沢 清		
301. 天野千秋, 嶋田 勝	本誌	25, 109, 1985	西田良信	本誌	24, 23, 1983
302. 杉本成子, 川端省三			334. 谷崎直幸	本誌	3, 61, 1966
有銘政昭	本誌	26, 29, 1986	335. 黒岩 清	本誌	6, 17, 1968
303. 有銘政昭, 川端省三, 杉本成子		26, 47, 1986	336. 松本弘二	本誌	7, 39, 1968
304. 杉本成子, 有銘政昭			337. 黒岩 清	本誌	8, 33, 1969
松岡千恵子	本誌	27, 79, 1987	338. 藤田桂一, 嶋田 勝	本誌	9, 33, 1969
305. 黒岩 清	本誌	1, 65, 1965	339. 嶋田 勝, 水城勝美		
306. 門坂忠雄, 森野博之	本誌	19, 103, 1978	藤田桂一	本誌	13, 75, 1973
307. 三松敬児	本誌	1, 91, 1965	340. 嶋田 勝, 藤田桂一		
308. 和田一夫, 門坂忠雄	本誌	21, 91, 1980	水城勝美	本誌	14, 177, 1973
309. 川端省三, 井上昭朗	本誌	22, 55, 1981	341. 藤田桂一, 桑田信一郎	本誌	17, 101, 1977
310. 門坂忠雄, 甲斐平八郎	本誌	9, 43, 1969	342. 早野弘道, 藤田桂一	本誌	18, 89, 1978
311. 藤田桂一, 三輪三郎	本誌	11, 53, 1971	343. 桑田信一郎, 小池俊治		
312. 藤田桂一, 嶋田 勝			森野博之	本誌	19, 125, 1978
水城勝美	本誌	13, 69, 1973	344. 門坂忠雄	本誌	21, 85, 1980
313. 藤田桂一, 嶋田 勝	本誌	12, 27, 1972	345. 井上昭朗	本誌	23, 59, 1983
314. 達家清明, 浅野成子			346. 大城博伸, 西田良信		
仲尾 敦, 南浦 清	本誌	12, 41, 1972	井上昭朗	本誌	23, 67, 1983
315. 各務和宏	本誌	14, 161, 1973	347. 有銘政昭, 杉本成子		
316. 桑田信一郎, 藤田桂一	本誌	18, 101, 1978	嶋田 勝	本誌	25, 29, 1985

348 . 大城博伸 , 石田秀人		
有沢 清	本誌	25 , 113 , 1985
349 . 大城博伸 , 佐藤重剛	本誌	26 , 23 , 1986
350 . 有銘政昭 , 川端省三		
杉本成子	本誌	26 , 47 , 1986
351 . 平松鐔一	本誌	8 , 65 , 1969
352 . 出来三男	本誌	21 , 49 , 1980
353 . 川端省三 , 杉本成子		
熊澤 勉	本誌	27 , 91 , 1987
354 . 吉田ミツ子	本誌	9 , 55 , 1969
355 . 出来三男	本誌	14 , 45 , 1973
356 . 出来三男 , 水城勝美	本誌	16 , 23 , 1976
357 . 出来三男	本誌	18 , 37 , 1978
358 . 出来三男 , 水城勝美		
児玉敬三	本誌	19 , 33 , 1978
359 . 石黒昌孝 , 印出 進		
落合正男 , 難波 茂	本誌	27 , 135 , 1987
360 . 印出 進 , 宇野徳克		
石黒昌孝 , 難波 茂	本誌	27 , 127 , 1987
361 . 松岡千恵子	本誌	23 , 47 , 1983
362 . 大野幸雄 , 川端省三	本誌	27 , 7 , 1987