

◎各イオン共存試料の実験について

試料として次の混合溶液を作って実験した。

Na	194.985mg
Ca	10
Fe ⁺⁺	1
SO ₄ "	190
Mg ⁺⁺	M/20mgCl ₂ 5ml

従来実際温泉分析を行なっている方法と同じ操作により、検液を塩酸々性とし、BaCl₂ 溶液を加え多量のSO₄²⁻を除去し、濾液をアンモニアアルカリ性とし、蓚酸アンモニウム溶液を加え、過剰のCa⁺⁺、Ba⁺⁺を除去（この際Feの大部分も除かれる）し、濾液を酢酸々性として煮放置後、沈澱が出来たらこれを濾去する。濾液にBuffer溶液10mlを加え、更に2%KCN溶液15mlを加え、EBTを指示薬としてM/20EDTA溶液で滴定したところ、3.8 mlを消費し、終末点も明らからて良好な結果を得た。

◎磷酸イオンが共存する場合

温泉水には多くの場合に磷酸イオンが存在する。磷酸イオンはMg⁺⁺の滴定を妨害し、且つKCN溶液によって隠蔽されない事は既に述べた。よってこれを除去しなければならない。この為には、液に酢酸アンモニウム適量を加えて酢酸々性とし、FeCl₃ 溶液を加え（赤褐色を呈する迄）煮沸し、PO₄³⁻をFe(PO₄)とする。熱時濾過し酢酸アンモニウム含有水で充分洗滌し、洗液は濾液に合する。濾液にNH₄Cl溶液を加え、更にアンモニアアル

カリ性とし煮沸濾過し過剰のFeを除去する。濾液を酢酸々性とし、蓚酸アンモニウム溶液を加え、煮沸放置後生成する蓚酸カルシウムを除去する。この時Caが微量である場合はCa溶液を加え蓚酸カルシウムの沈澱熟成を計る必要が有る。濾液にBuffer液10ml及び20%KCN溶液15mlを加え、EBTを指示薬としてM/20 EDTA 溶液で滴定したところ、好結果を得た。即ちM/20 MgCl₂ 5ml、PO₄³⁻、Ca⁺⁺の混合検液を作り上記の操作を行なったところ、M/20EDTA液3.8mlを得た。

III 結 言

温泉水中のMg⁺⁺定量は温泉分析指針に随い測定すれば(NH₄)₂ HPO₄ を使用し酸性磷酸アンモニウムマグネシウムの沈澱を生成せしめ、熱灼し焦性磷酸マグネシウムとして秤量する重量法であるが、Mgの含有量が微量な場合、沈澱の熟成が困難であり、且つ成績に正確を期し難い。又時間的にも長時間を要する等の欠点を有する。之等欠点を補う意味ではEDTA滴定による方法は概ねその目的を達し良好な結果を得たることができる。

文 献

- (1) 服部邦宏：分析化学4（1957）
- (2) 若松茂雄： " 5（1957）
- (3) 上野景平：キレート滴定法（1956）

肢端紅痛症の病因について

（第54回日本内科学会講演要旨1957年4月）

児 玉 栄 一 郎

肢端紅痛症は足趾、手指、時には鼻尖部、耳殻などに現われて、激烈な疼痛、皮膚の潮紅および血管の強度の拍動とを特徴とする疾病であるが、本病自体は稀有な疾患であり、しかも原因的関係は明らかでない。病因については一般に職業的過労が挙げられ、また動脈硬化症半身不随症の過経中に現われ、あるいはまた脊髄癆などの梅毒性疾患、進行性筋萎縮症、馬尾部の腫瘍、粘液水腫などに併発するとも言われている。病理解剖学所見として頸髄および胸髄の前角、後角との間にある自律神経細胞の消失、また後根神経節およびその脊髄内連続部の

病変、また末梢神経分岐部の器質的病変が挙げられている。本病の経過は慢性で、凡そ2カ月を要するが、予後は大概良好、しかし治療は現在まで対症療法に過ぎない。昭和30年晩秋、私は秋田県男鹿半島の村における毒茸中毒（ドクサ、コ、火傷茸、Clitocybe acromelalgaによる中毒）の1発生例（♂60才、♀60才、♀25才、♀18才の4名）を観察することができたが、その症状ならびに所見がいわゆる肢端紅痛症に酷似し、母（60才）と娘（25才）が重症であった。ドクサ、コ、1名火傷茸中毒症の経過は文献上おおよそ2ヶ月を要するが、肢端末

梢血管の攣縮を来すレーノー氏病にアセチルコリンが奏効することから、私は逆に抗ヒスタミン剤（ピリベンザミン）の使用を試み、経過を半分に短縮せしめることができた。

この毒茸の毒成分については文献上記載がないと思われるが、毒成分は温熱や乾燥の堪える性状があるので、私はこの毒茸を細切して70%エタノールで抽出、酢酸鉛で夾雑物を除き、鉛は硫化水素で沈澱せしめて淡黄色の粗毒液を得た。この粗毒液は蛋白（沈澱）反応陰性、糖反応陰性、またアルカロイドの存在を証明する沈澱なら

びに呈色反応ではそのいずれにも一致しなかった。しかし最後に Ninhydrin 反応が明らかに陽性であるので、この毒茸の毒成分は1種のPolypeptidと思われた。粗毒をHClで加水分解したものについて定性試験ならびにPaperchromatographyで次のアミノ酸が検出された。すなわちLeucine、Tyrosine、Proline、Glycine、Asparagine、Arginine、 β -Alanin、Cysteine、Cystineなどであるが、しかしこれらの組成、末端基ならびに生物学的所見は次回に報告したい。

ドクササコの毒成分について

児 玉 栄 一 郎

（Ⅰ）い と ぐ ち

昭和30年晩秋秋田県の男鹿半島の1小村において毒茸による食中毒の1発生例があり、4名がこれに罹患した中毒の原因となったこの毒茸は後に到ってドクササコと判明したが、これは「火傷茸」とも言われ、*Clitocybe acromelalga* Ichim.なる学名があるものである。

ドクササコ中毒に関する文献は比較的新しいものと思われる。市村氏が大正4年に金沢医専の十全会雑誌第23巻2号に発表し、また大正7年1月、*Botanical Gazette* Vol LXV NO.1に“A new poisonous mushroom”なる題名で発表したものが最初であり、また同誌においてこの毒茸に対し、*Clitocybe acromelalga*なる学名を与えている。しかしこの茸による食中毒は市村氏発表当時初めて発生を見たものではなく、昔からあったものと思われるが、文献としての記載は猪子吉人、磯森両氏によって東京医学会雑誌に発表せられたものがあり、明治24年に遡る。なお中毒例の発医学雑誌ばかりではないのであるが私が手元に集め得た文献から中毒例を拾うと第1表のとおりである。但しその大部分は川村清一著「原色日本菌類図鑑」に採録されたものである。文献として貧

ドクササコ（火傷茸）中毒発生例

発 生 年 月	発 生 場 所	患者数
明治20年10月	京都府宇治郡山科村	4名
" 22 10	福島県平町	4
" 23 11	" 若松町	5
" 23	" 信夫郡平野村	5
大正3 10	石川県鳳至郡剣地村	1
" 13 10	和歌山県伊都郡四郷村	3
" 14 10	"	4
昭和2 10	"	7
" 6 11	石川県下能登	37
" 7 4	宮 城 県	3
" 7 10	"	1
" 9 10	福島県取麻郡翁島村	3
" 9 10	" 若松市外日橋村	1

弱であるように思われるが、学名さえ市村氏が与えた程であり、中毒例も外国文献におい私の調べた限りでは皆無であり、決して同菌の毒素に関する研究も見当たらない。本菌中毒で興味のあることは、その中毒症状が学名の示すように（肢端紅痛症）（Erythromelalgie）に酷似することである。本症の予後は必ずしも不良とは限らないが、日夜肢端のみならず鼻尖、耳殻などの疼痛を主とし然かもその疼痛が温熱によって増強せられる苦痛を伴う