

腹部症状を伴う脳脊髄炎症(いわゆる S M O N)

の秋田県における疫学的調査

(その3)

緑舌起因物質としてのキノホルム

のキレート化について

秋田県衛生科学研究所

児 玉 栄一郎

船 木 章 悦

いとぐち

S M O N患者に現われる“緑舌”はスモンの臨床診断のとき特異な徴候として10ないし50%の患者に認められるよう報告されているが、その条件としてキノホルムが腸内病原細菌の増殖抑制剤として使用せられた場合に現われるものであることが報告されている。ところが秋田県におけるスモン患者の場合、私共の調査の限り、緑舌が見あたらない。緑舌はつまりキノホルムを指薬として鉄イオン(3価)とChelateすることによって発色したものと思われるが、緑舌のないことから言えば、秋田県のスモンは他地域のスモンと異なるものではなかろうかという疑念さえ湧いてくる。しかし一方キノホルムを指薬とした場合の重金属の種類を考えなければならないので、今回はその基礎的な実験を少し行っただけで、その経過について報告したい。

キノホルムは初め、1892年 Freiburg の Claus によって使用せられた薬物で、“Loretin”といわれ、次に示す構造式のものであった(7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfo酸)。

その後 Sulfo 酸の代りにClが置換されたものがあらわれ、“Vioform”と称せられたが、このものはまたわが国では薬局法に「キノホルム」として登録された。今回私共の実験に供したものはこのものである。

方 法

(1) キノホルムの溶媒

- a 純水……0.02~0.03%程度にしか溶けない。またこれに鉍酸(塩酸、硫酸、硝酸、磷酸)を加えても殆んど影響がない。アルカリも同様である。
- b エタノール……殆んど溶解しない。
- c メタノール……0.1~0.2%程度に溶解す

る。

d クロロホルム……1%程度に溶解。

e 氷酢……易溶。

f ピリジン……易溶。

g アセトン……僅かに溶ける。

h プロピレングリコール……不溶。

その他N-ブタノール、イソamilアルコール、二硫化炭素にはわずかに溶ける程度であるので、本試験の場合には溶媒としてメタノールおよび氷酢を採りあげた。

(2) 金属塩の種類

指薬と結合して発色を期待する金属イオンとしては次に示すものの0.01~0.1%水溶液をつくった。

- | | |
|-------------|---|
| 1 硫酸銅 | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 2 酢酸銅 | $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 3 塩化コバルト | CoCl_2 |
| 4 酢酸コバルト | $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 5 赤血塩 | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ |
| 6 黄血塩 | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| 7 クロム酸カリ | K_2CrO_4 |
| 8 重クロム酸カリ | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ |
| 9 沃化カリ | KJ |
| 10 酢酸カドミウム | $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ |
| 11 モリブデン酸アン | |
| 12 青化カリ | KCN |
| 13 塩化第二鉄 | FeCl_3 |
| 14 過マンガン酸カリ | KMnO_4 |
| 15 ヘモグロビン | Hb |

なお手技としてはFeigl法に拠った。

成 績

1 1%キノホルム・メタノール液の場合

既述15種の化学物質の水溶液を滴下した場合、青または緑色を呈したものは塩化第二鉄と血色素(H_2O_2 を加える)だけで、青化カリは帯緑色、重クロム酸カリは淡褐色、他は沃化カリを除いて

全部黄色を呈した。

2 1%キノホルム・氷酢の場合

この場合に緑色ないし青色を呈したものは塩化第2鉄とモリブデン酸アンモニウムとだけで、塩化コバルトは帯緑色を呈した。

酢酸コバルトは黄橙色、重クロム酸カリは赤橙色を帯びた他はすべて淡黄色を呈した。

考 按

Redox 反応には指薬として Benzidine (4,4'-diaminodiphenyl) が有名であるが、その他に金属イオンの色彩反応にはo-Tolodine, p-Phenylene diamine, Guajac, Ethylenediamine, EDTA, a-Naphthylamine, Pyramidon などがある。このうち Benzidine, Guajac, Pyramidon などで得られた成績では、青色を呈する化学物質としては一般に Fe^{+++} , Cu, Co, Mn, Cr, I, CNS, CN, Mo, Hb などであった。もちろんアニオンとしての SO_4 , PO_4 は阻害的に働くということもあった。そして単に発色するというだけでなく青色またはコバルト青とするためには水素イオン濃度の関係があり、PHとしては4.2~5.6の範囲内であることであった。

しかし指薬がキノホルムである場合はその化学的性状がすでにのべたとおりで、Benzidine や o-Tolidine など比較することはできなかった。

む す び

キノホルムのメタノール溶液、氷酢溶液を指薬として、青の色彩反応を呈する化学物質(15種)を検討したところ、次のような成績であった。

塩化第二鉄、血色素(H_2O_2 を要す)、塩化コバルト、モリブデンアンモニウムなどであった。他の Cu^{++} , Cu^+ , Cr, I, Cd, Mn, CNなどは黄色または橙色を呈しても青または緑を呈することはなかった。