

青酸中毒に関する実験的研究補遺 (II)

比色法による証明について

昭和35年9月3日受付

信州大学医学部法医学教室 (指導: 野田金次郎教授)

助手 沼田 一

昭和電工株式会社川崎工場

佐藤 隆

Supplemental Reports on the Experimental Observation
of HCN Poisoning (II)

Hajime NUMATA

Department of Legal Medicine, Faculty of Medicine, Shinshu University

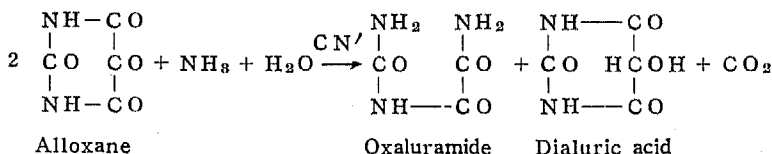
(Director: Prof. Dr. K. Noda)

Takashi SATŌ

Kawasaki Manufactory, ShōwaDenkō Co., Ltd

I 緒 論

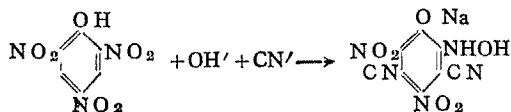
前回の報告^①において佐藤は、青酸の証明法としてベンチデン酢酸銅法、アロキサン法並に硝酸銀法の結晶法について検討し、鋭敏度・特異性共にアロキサン法が極めて優れており、法医学的利用価値の最も高いことを報告した。



近時分析化学の進歩と共に毒物の証明法は数多く報告せられており、青酸分析に関しては鈴木・沼田^②により最近の展望と共に比色定量法として Pyridine-Pyrazolone 法が特に優れていることを報告した。

今回は青酸証明法として、分光々度計による比色法中繁用されているピクリン酸法とアロキサン法とについて比較検討を行い、その法医学的利用価値について追求せんとした。

ピクリン酸は温時アルカリ溶液において、青酸と反応し Picrocyanic acid (isopurpuric acid) を生成し赤色を呈する。



この方法は特異性が高く、また比色法中簡易に測定し得るため、屢々青酸の検出また定量法として利用されている^{③-⑩}。

また先に報告^②した如く、法医学的な青酸分析はしばしば臓器等種々の生体成分や天然物からの分離を考慮する必要のある場合が多く、この分離法として蒸溜法・通気法・微量拡散法中、微量拡散法が極めて優れ

ている事を強調したが、今回は従来より使用されている蒸溜法特に微量蒸溜装置を用いて青酸を分離しその鋭敏度について検討した。

II 実験方法

(1) 比色定量法

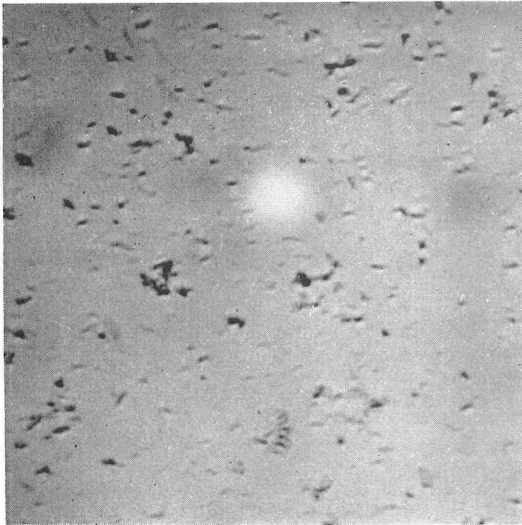
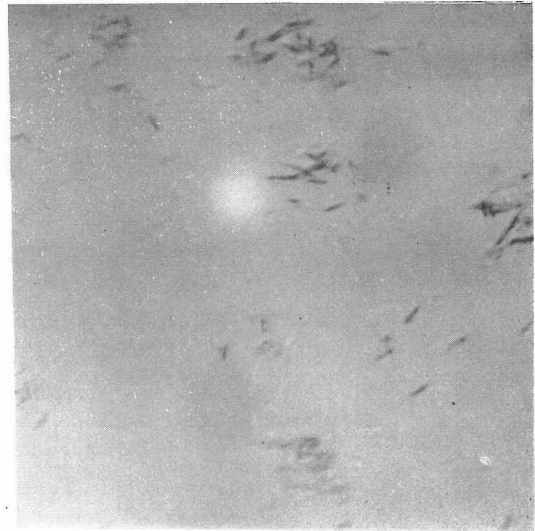
青酸カリ溶液を Liebig-Denigè 氏法にて定量後水にて稀釈し 1cc 中夫々 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 30 μg KCN を含む溶液を調整後その 1cc について測定を行つた。

即ち、内容 25cc のメスフラスコに 1% ピクリン酸溶液 10cc, 10% 炭酸ソーダ溶液 1cc 及び試料 1cc を採取し、直ちに沸騰水浴中にて 10 分間加熱後、流水下に於て冷却し、水を加えて 25cc とした。水 1cc を同様に操作した液を対照とし日立分光々度計にて測定を行なつた。 slit 0.04 wave length 500mμ

(2) アロキサン法

スライドガラス上に 1 滴の 1.5% アロキサン溶液と、5% アンモニア溶液を置きよく混和し、一方ガス

アロキサン法

16 $\mu\text{g}/\text{cc}$ 18 $\mu\text{g}/\text{cc}$ 20 $\mu\text{g}/\text{cc}$

カンマーには各濃度の青酸溶液 2cc を入れ、その上に 10%硫酸 0.5cc を加え、直ちにスライドガラスを反転してガスカンマーの上口をふさぎ、約 20 分放置後カバーガラスをかけて検鏡した。

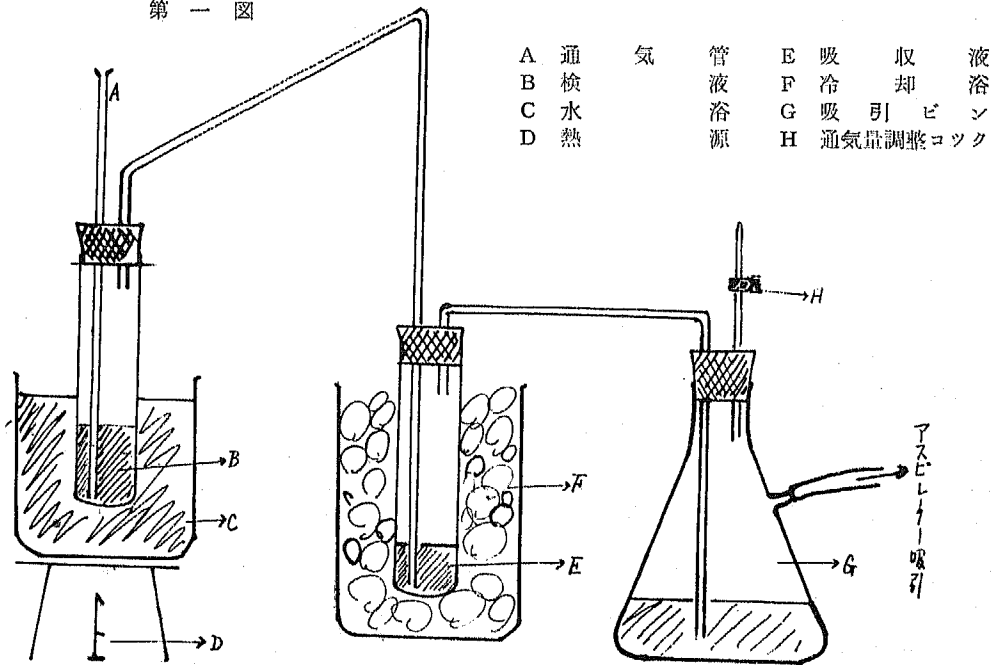
(3) 蒸溜法

青酸カリ溶液を Liebig-Denig³ 氏法にて定量後水にて稀釈し、1cc 中夫々 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 μg KCN を含む溶液を調整

後、その 2cc を夫々微量蒸溜装置を用いて蒸溜し、比色定量を行つた。

即ち第一図に示す様に試験管 (B) に検液 2cc を採取し、一方試験管 (E) には吸収液として 10%炭酸ソーダ液 2cc を用い、周囲を氷にて冷却した。試験管 (B) 中に管 (A) を通して 10%硫酸 2cc を滴下し、沸騰水 (C) 浴中で加温し、通気調節ビン (G) を通してアスピレーターにより、1 秒間 2~3 泡程度の速度

第一図



にて、40分間蒸溜を行なった。

蒸溜後この1ccを用いて同様に操作し測定を行なった。

III 実験成績

(1) 2~30 $\mu\text{g}/\text{cc}$ の溶液について、直接ピクリン酸法による比色定量を行なった結果は、第一表に示した如く16 $\mu\text{g}/\text{cc}$ 以上の濃度の場合直線を示し Lambert-Beer の法則に従ったが、14 $\mu\text{g}/\text{cc}$ 以下の場合には測定値が不定となり、Lambert-Beer の法則に従わなかった。

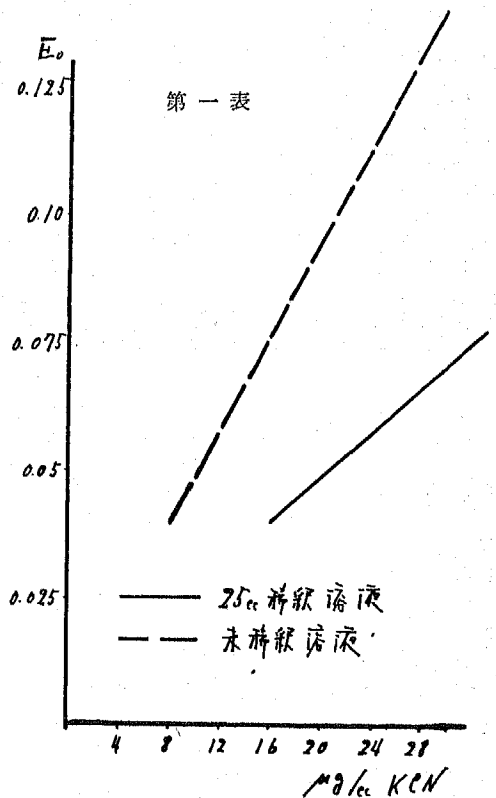
即ちこの方法による検出限界は16 $\mu\text{g}/\text{cc}$ と考える。

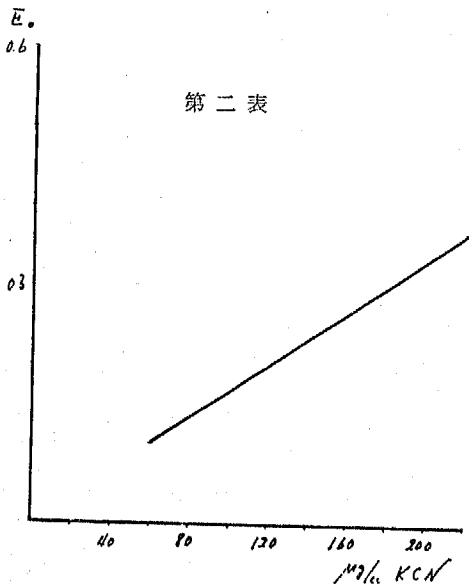
然しながら、加熱発色させた液を冷後水にて稀釈せずに測定を行なった場合には、8 $\mu\text{g}/\text{cc}$ 以上の濃度にて Lambert-Beer の法則に従い、6 $\mu\text{g}/\text{cc}$ 以下では測定値が不定であつた。

即ちこの場合信頼し得る検出の限界は8 $\mu\text{g}/\text{cc}$ と考える。

(2) 2~30 $\mu\text{g}/\text{cc}$ の溶液についてアロキサン法により測定した結果は、いずれも顕微鏡下において結晶を認め得た。

(3) 20~220 $\mu\text{g}/\text{cc}$ の溶液について、蒸溜後ピクリン酸による比色定量を行つた結果は第二表に示した如く60 $\mu\text{g}/\text{cc}$ 以上の濃度において定量的に靑酸回収がされ、直線関係を示した。





アロキサン法は何れの濃度の蒸溜液からも明らかに顕微鏡下に於いて結晶を認めることが出来た。

IV 考 察

以上の小実験からみて、ピクリン酸比色法は鋭敏度に於いてアロキサン法に劣るが、屢々利用されている如くその簡易さと鋭敏さに於いてすぐれており、法医学的利用価値も極めて高い。

然しながらこれを予備試験として考えた場合は、尚この方法は繁雑であり、また特に法医学的には蒸溜法等の分離法を必要とする点かなりの労作と時間を必要とする。

この点については、全ての分光々度計等の使用による比色法に適用される。

これに反しカンマー装置を使用するアロキサン法は、青酸の揮散即ち試料よりの分離と、検出反応を同時に兼ねているため、検体をそのまま利用出来る利点を有し、短時間に且簡便に行なうことが出来る。

かゝる意味において宮内^⑩は、実際の鑑定にカンマー装置による硝酸銀法を用いているが、同様にまたアロキサン法はその特異性と鋭敏性において、予備試験以外に確認試験としても実用に供し得ると考える。

V 結 語

青酸の証明法について、アロキサン法と分光々度計による比色法として、ピクリン酸による方法の二法について比較検討し、アロキサン法は法医学的青酸確認試験法として極めて優れている方法と考える。

文 献

- ①佐藤 隆；犯罪学雑誌 20 (4) 136 (1954)
- ②鈴木康男・沼田 一；信州医学雑誌 8 (11) 2074 (昭34)
- ③F. D. Snell, C. Snell; Colorimetric Methods of Analysis (1949)
- ④丹波敬三；新編裁判化学 (昭9年)
- ⑤大岡増二郎・塚元久雄；裁判化学 (昭29)
- ⑥塚元久雄・奥井誠一；裁判化学 (昭33)
- ⑦草味正夫・外；裁判化学及び実験書 (昭35)
- ⑧榎葉益己・外；犯罪学雑誌 20 (1) (1954)
- ⑨西山誠二郎・外；公衆衛生年報 1 43 (1953)
- ⑩西山誠二郎・外；公衆衛生年報 2 (2) 37 (1954)
- ⑪宮内義之介；日本法医学雑誌 (会) 6 (3~4) 206 (1952)