

## ☆ グアヤック樹脂の発色団について ☆

兒 玉 栄 一 郎

### 〔I〕 緒 言

グアヤック樹脂は Van Deen-Schönbein-Almén の試験ともいわれて尿尿、膿、分泌物などの中の血色素の証明に使用せられたが、1918年 Lyle and Curtman(1)(3) がその精製法を発見してから臨床上広く潜血反応に利用せられるようになった。グアヤック樹脂は非晶性であるが、ベンチジンと同様にエタノールに溶けて褐色を呈し、また氷醋酸にも溶ける。そして酸化剤の存在下血色素の触媒を受けて青色乃至紺色を呈することは既に知られている。そしてこの色彩反応が比較的鋭敏であるため現在においても臨床検査室などに欠くべからざるものであるが、しかし市販品には往々活性性を有しながら呈色が不明瞭に終ることがある。私はこのグアヤック樹脂が酸と酸化剤のメジウムで、各種の、殊に金属塩による触媒作用がベンチジン(2)と大同小異である点と、また市販品と雖も適当に処理する場合には、ベンチジン同様に使用して劣らない価値あることを観たので次に報告する次第である。

### 〔II〕 グアヤック樹脂の性状について

市販グアヤック樹脂は灰褐色非晶性の粉末で、時に塊状をなす。

グアヤック樹脂はメタノール、エタノール、エーテル、クロロホルム、氷酢酸ならびに無水酢酸によく溶ける他に NaOH、KOH などの水溶液にも溶ける。しかしトルオール、ニトロベンゼンなどにはあまり溶けず、ベンゼン、四塩化炭素、二硫化炭素、石油ベンチン、パラフィン、グリセリン、硫化安門などには溶けない。

グアヤック樹脂を NaOH 液に溶かして後これに徐々に酢酸を加えて中和して行くと灰褐色の沈澱を生ずるが、これらの沈澱を生ずるが、これらの沈澱を次々に濾化して行き、液の PH 値が 10.0~7.0 の間に生じた沈澱中には呈色活性団を多量に存し、その PH 閾外の沈澱中には乏しい。

また次にグアヤック樹脂をエタノールに溶かし、これに酢酸鉛の結晶を投じて振盪すると灰褐色の絮状の沈澱が生じて来る。この場合の濾液は呈色反応の活性団を有し、原材料で呈色反応が非常に不鮮明である場合にも良く呈色する。

次にグアヤックのエタノール溶液に酢酸鉛を加えて沈澱を起さしめた濾液をとり、これに硫化水素を通して鉛

を落し、炭酸ガスで硫化水素を追い出す。かかる操作を3度繰り返した液は淡褐色で、濃縮したものから針状の結晶(詳細はなお追求中)が得られるが、呈色反応は不活潑でめる。しかしこれに酢酸鉛を抱合せしめると反応が再び鋭敏となる。

なお発色を鋭敏ならしめる目的の酢酸鉛は酢酸亜鉛や酢酸ソーダで代用できる。また酢酸アルミニウムや塩化 Cd でも代用し得るが、後者の場合の呈色がやや不鮮明である。

### 〔III〕 グアヤック呈色反応に關与する諸種の塩類

#### 実験方法

- (1) グアヤック液………グアヤック粉末をエタノール(95%)に2%の割合に溶かし、これに酢酸亜鉛を加え、その濾液を用いた。
- (2) 塩類液………塩類は約1%の水溶液を調製した、但し難溶のものはその小片小塊を用いた。
- (3) 酸化剤………30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水。
- (4) 実施方法………グアヤック液 2ml を試験管に採り、これに H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 液 2 滴、次に塩類水溶液 1~2 滴を滴下して直ちに現われる色彩を観察した。但しこの際過酸化水素液を用いなかったものもある。またこの場合にも無機や有機の酸を添加しなかった。

上述の方法で得た成績を示すと次のとおりである。

#### (i) 触媒作用の認められる塩類

KI, CdCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>※, Co-Cloride, Pb-acetate, Na-molybdate, KMnO<sub>4</sub>※, MnO<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>※, CuSO<sub>4</sub>, K-chromate, K-bichromate, Ferro-chloride, Ferri-chloride※, Ferro-sulfate, Ferro-Ammonicitrate, 黄血塩※, 赤血塩※, 人血血色素, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・Fe(SO<sub>4</sub>)

以上列挙したもののうち標識(※)した塩類は酸化剤の補助なくして発色の効あるものである。

#### (ii) 触媒作用の認められない塩類

NaCl, NaBr, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na-acetate, Na-citrate, Na-nitroprussid, Na-naphthionate, KCl, KBr, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K-oxalate, KCNS,

$\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、  
Ammonium oxalate, Ammonium citrate,  
Ammonium vanadate,  
BaCl<sub>2</sub>、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、BaCO<sub>3</sub>  
CaCl<sub>2</sub>、  
MgCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、  
ZnSO<sub>4</sub>、Zn-acetate、  
Al-acetate, Tin-chloride, MnSO<sub>4</sub>、HgJ<sub>2</sub>、  
Fe-phosphate、

以上の実験に使用したグアヤック液は最初に断つてあるように、グアヤック中の発色団と酢酸亜鉛との複合体を含み、これによって発色したものである。このグアヤック酢酸亜鉛複合体についての成績をグアヤック酢酸鉛との複合体についての成績と比較すると多少の差異が観られる。例せば、酢酸鉛の場合では (1) K-chromate、K-bichromate などは紺色よりも緑色の色彩が強いし、(2) CdCl<sub>2</sub>、Pb-acetate には触媒作用が見られないし、(3) CuSO<sub>4</sub> では緑色で、(4) KJ は黄色を呈することはどであるが、その他の場合はよく一致し、血色素の検査には何れであっても差支ない。

これらの差異は要するにグアヤック樹脂中の発色団と抱合する塩の種類に由ることであるから、臨床に潜血反応を目的としてグアヤックを使用する場合、またグアヤックと塩類の複塩を応用する場合、或いはまた2万乃至3種類以上の塩類の共存する検体について検査する場合には一応これらの事情を考慮することが妥当であると思われる。

〔IV〕 グアヤックによる呈色反応と水素イオン濃度との関係

グアヤック樹脂の呈色は普通紺、または青であり、また触媒剤としての塩類の種類について見てもベンチジンの場合と大同小異であることから、グアヤックの発色にも恐らくベンチジンと同様至適水素イオン濃度の界域があると思われるので、次の実験を試みた。

**実験方法**……… グアヤックは2%エタノール溶液に酢酸鉛を適宜量加え、生じた沈澱を濾過した濾液を用いた。酸とアルカリはHCl、NaOHのN/10~1N液を使用し、PHを適当に按配した。またPHは東洋濾紙会社のPH Test Paperを使用し、また触媒剤としては1%赤血塩液を使用した。

成績は第1表に示すとおりである。すなわちグアヤックの場合もベンチジンと同じく典型的色彩(青または紺)は何れも酸性側にあることである。しかしPH4.0以下となると青色に緑色が混じり、PH3.6ではすで

に緑色で、更に酸度が増してPH3.2となると黄が加わり、色彩が緑黄となる。

グアヤックの典型的色彩は該液のPH値が4.2から6.8までは紺で、かなり幅が広い。しかしアルカリに傾きPH7.0となると急に緑の色調が、すなわち黄色を交え来り7.4では褐色となり、PH8.8となると緑、褐色の色調が失せて黄色となる。

以上の実験成績はグアヤック樹脂の市販品そのものについて行ったものがあるとは言え、樹脂中の発色団に特殊の状態を招致して行ったものである。それ故にグアヤックそれ自身においても複合体と同様であると言えないのであるが、上述の成績は臨床検査上大いに参考となることを疑わない、すなわち呈色反応はグアヤック液の水素イオン濃度を顧慮しなければならないこと、また夾雑物、特に諸種の金属塩の混淆は時に誤認を招き易いことなどである。

〔V〕 結 語

グアヤック樹脂の市販品には往々発色不明瞭なことがあるので、その発色団の再生を顧慮しながら実験をすすめ、次のような結果を得た。

(1) グアヤック樹脂はメタノール、エタノール、エーテル、クロロホルム、氷酢、無水酢酸に溶解する他、NaOH、KOHなどの水酢液にも溶ける。しかしトルオール、ニトロベンゼンには難溶、そしてベンゼン、四塩化炭素、二硫化炭素、石油ベンチン、パラフィン、グリセリン、硫化安門などには溶けない。

(2) グアヤック樹脂の市販品には往々発色不明瞭な場合がある。かかる場合に樹脂をエタノール、またメタノールに溶かし、これに適量の酢酸鉛を加え、生じた沈澱を濾過した濾液にはグアヤックの発色団が更生せられる。以上の場合の酢酸鉛は酢酸亜鉛、酢酸ナトリウムを

第1表 グアヤック呈色反応と水素イオン濃度との関係

PH	色 彩
2.4	緑 黄
2.8	〃
3.2	〃
3.6	緑
4.0	青、弱緑
4.2	紺
4.4	〃
⋮	⋮
⋮	⋮
⋮	⋮
6.2	紺
6.8	紺
7.0	緑 黄
7.2	〃
7.4	紺
7.6	〃
8.8	黄

もって代替せられる。また酢酸アルミニウム、塩化 Cd ももっても代えられるが、この場合には呈色がやや不鮮明である。

(3) グアヤック 呈色反応は色素が触媒剤となるが、「青」または「紺」の色彩を目標とする場合、血色素の他に次に列挙する塩類が媒体となる。

KI, CdcI<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, Pb acetate, Na-molybdate, KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, CuCl, CuSO<sub>4</sub>, K-bichromate K-chromate, Ferro-chloride, Ferri-chloride, Ferro-sulfate, Ferro-Ammon-citrate, 黄血塩、赤血塩、Alumen-Ferricum これらのうち AgNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, CuCl, Ferri-chloride 黄血塩、赤血塩、Alumen-Ferricum などは H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> などの酸化剤を必要としない。

(4) グアヤックの呈色反応には水素イオン濃度が関係

する。グアヤック呈色反応の典型的な色彩である「紺」または「青」は PH4.2 からまでの間にある(酢酸亜鉛との複合体について)。それ以外の PH では緑色または黄色が現われるが故に判定上注意を要する。

★  
文 献

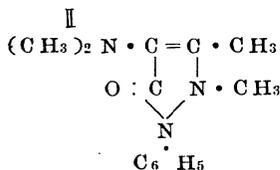
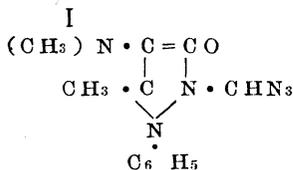
- (1) Lye and Cutman : J. Biol. Chem. 33 : 1, 1918
- (2) 児玉栄一郎 : 秋田県衛生研究所報, 第 1 輯, 昭和 29 年度同誌, 第 2 輯, 昭和 29 年度
- (3) Hawk, P. B and Bergeim, O. : Practical physiological Chemistry, 10ed, 1931
- (4) 柿内三郎 : 実験生化学, 1931

★  
ピラミドン試験法の発色について  
★

児 玉 栄 一 郎

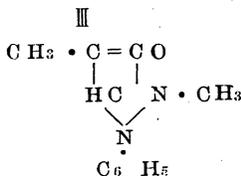
I 緒 言

ピラミドン試験法は Théverson-Rolland 氏試験法とも言われ、臨床血液または血色素の存在を証明するために用いられている。Pyramidon は現在 Aminopyrin と言われ、解熱作用と共に鎮痛作用が著しいため临床上欠くべからざる薬品であるが、ベンチジンやグアヤック樹脂などと異り、薬品戸棚から引き出して簡単に役立つことのできる利点がある。このピラミドンは化学的に dimethylamino-antipyrin で、次に示す構造式が与えられている (I または II)。



Antipyrin は 1-phenyl-2, 4-dimethyl-3-py-

razolon (III) で、ピラミドンはアンチピリンよりメチル基が 2 回多いだけの差で、そのメチル基の 1 個がピラツオロン核の 5 の位置の水素と置換されただけである。



Antipyrin は水にもエタノールにも溶解するがこの溶液について後で述べるような方法で呈色反応を試るとき、血色素に対してピラミドン液の如

く「青色」または「堇色」を呈することがないのである。なお既に報告(1)(2)したようにベンチジンについて「青」発色を目標とする場合、触媒剤としては血色素のみならば、諸種の金属塩にも触媒作用のあるものがあり、臨床検査上紛らわしいことがあることを述べておいたが、ピラミドン試験法ではかかる事情がないかどうかについて次の実験を企てた。

I 実験方法

実験に使用した材料並びに実施方法は次に示すとおりである。

- (i) ピラミドン液…………… 2 g ピラミドンを % エタノール 100ml に溶解す。