

# Paper Chromatography による人関節液 Amino 酸の研究

金沢大学医学部整形外科教室(主任 高瀬武平教授)

志 羽 孝

(昭和34年1月27日受付)

(本研究の要旨は昭和33年4月第31回日本整形外科学会総会にて発表)

## Studies on the Amino Acids in the Joint Fluid of Man by the Aid of Paper Chromatography

TAKASHI SHIBA

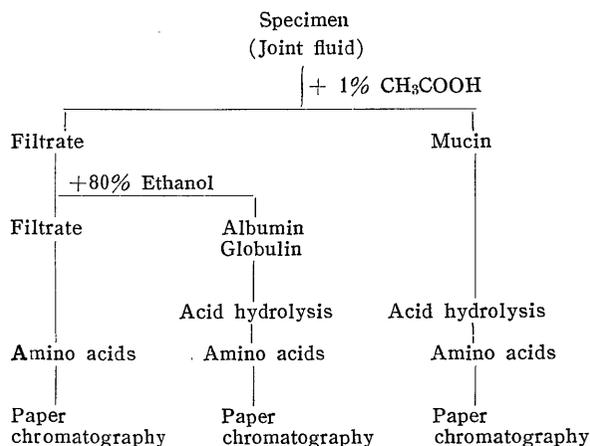
*Department of Orthopedics, School of Medicine, Kanazawa University*  
(Director : Prof. Dr. B. Takase)

### ABSTRACT

In this study, the knee-joint fluids obtained from healthy knee-joint, arthrosis deformans, knee-distorsion, knee-ganglion, gonitis serosa, gonitis rheumatica, and knee-hemarthrosis were investigated.

#### Experiment :

The studies were carried out through the following procedures.



At the final step of each procedure, paper chromatography was used to identify the amino acids.

#### Result :

Any remarkable difference was not found among the amino acid compositions of knee joint fluid obtained from the above-mentioned subjects except in the case of knee joint hemarthrosis.

The results of chromatographic analysis are as follows :

#### 1) From mucin fraction

lysine, glutamic acid, aspartic acid, glycine, alanine, valine, leucine, phenylalanine, serine

and methionine were found.

2) From albumin-globulin fraction

arginine, lysine, glutamic acid, aspartic acid, glycine, alanine, valine, leucine, proline, phenylalanine, serine, threonine, cystine and tyrosine were found.

3) From free amino acid fraction

glutamic acid, glycine, alanine, valine, phenylalanine, and tyrosine were found. But tyrosine was not found in the joint fluids of gonitis rheumatica.

In the hemarthrosis subjects, the results of chromatographic analysis are as follows :

1) From mucin fraction

lysine, glutamic acid, aspartic acid, glycine, alanine, valine, leucine, phenylalanine, serine and methionine were found.

2) From albumin-globulin fraction

arginine, histidine, lysine, glutamic acid, aspartic acid, glycine, alanine, valine, leucine, proline, phenylalanine, serine, threonine, cystine and tyrosine were found.

3) From free amino acid fraction

arginine, lysine, glutamic acid, glycine, alanine, valine, leucine, phenylalanine, threonine, cystine and tyrosine were found.

## I. 緒 言

蛋白を構成する物質群中の amino 酸の中には生物の生存に必須のものがいくつか知られており、この物質群の研究は生物化学上重要な一部門となっている。多種多様な amino 酸をその構成要素とする人体各部分の組織、或いは分泌物、漏滲出液から個々の amino 酸を分離し、同定することは、従来の化学的方法では極めて困難視された問題であつた。

Friedrich Goppelsöeder (1889) が所謂毛管分析法 (Capillaranalyse) と命名された分析法を發表したのが今日の Chromatography への第一歩とされている。この方法は開放容器中で、温度湿度を一定として、細長い濾紙の一端を水又はアルコール溶液中に浸す時、溶剤は一定の高さまで上昇する。今この中に或る種の有色物質を溶解せしめると、溶質は一定の高さで停止沈着し、溶剤は更に上昇する。この毛管分析法から出発して、幾多の改変が加えられた。Michel Twett (1906) は粗製葉緑素を石油エーテルに溶解し、沈降炭酸カルシウムの充填塔に流下せしめて吸着層に緑及び黄の Chromatogram を生成し、かくして純葉緑素を分離した。即ちクロマトグラフ吸着分析法 (Chromatographic absorption analysis) である。

その後 Adams Holmes (1935) はイオン交換クロマトグラフィ法 (Ion Exchange Chromatography) を発表応用した。

1941年に至り、Martin Syngé 両氏は分配クロマトグラフィ法 (Partition Chromatography) を発表し、

以来この方法は頓に普及し、且つ目ざましい進歩をとげ、既に数百種にわたる広範囲の物質分離に応用された。従来のクロマトグラフィが主として溶液から溶質の活性固体への吸着を利用したのに対し、本法は一の液相を不活性固体に保持させ、この液へそれと任意に混合しない他の液相を流して、二液相の間に溶質を置き、分配率の差を利用して物質を分離しようとするものである。

以上の原理を応用して、シリカゲル又は澱粉等を充填した充填塔を利用する Colum partition Chromatography と、充填塔の代りに質の一定した濾紙を使用し、これに固定相とする液体を保持させ、移動相の液体を流し、両液相により濾紙上で試料の分配を行つて Chromatogram を作成する方法とが考案せられた。後者は即ち Paper Partition Chromatography と称せられ、現今一般に単に Paper Chromatography と呼称せられている。

Consden Gordon & Martin (1944) は始め試料を塗布した濾紙に溶剤を流下させる方法を採用したが、爾来その装置並びに操作法に幾多の工夫改善が加えられた。即ち一組の展開溶剤で試料を一つの方向にのみ展開して、一列の Chromatogram を作る一次元法、一組の溶剤で一方向に展開して得た Chromatogram を、他の一組の溶剤で前と直角の方向に展開し、広い濾紙上に散在した Chromatogram を作る二次元法と分けられ、更にこれら各方法にはそれぞれ上昇式及び下降

式の二術式が区別されている。

私は上記の上昇式二次元展開法を応用した Paper Chromatography により、人間の正常関節液及び非感染性病的関節液を前処置によつて、mucin, albumin-

globulin 及び遊離 amino 酸の三分画に分離し、その各々より個々の amino 酸の分析定性を実施し、新しい知見を得たので茲に報告する、

## II. 実験材料並びに実験方法

### A 実験材料

正常膝関節液 3 例, 変形性膝関節症関節液 2 例, 捻挫膝関節液 13 例, 膝関節部粘液嚢種内容液 2 例, 膝関節血腫関節液 2 例, 漿液性膝関節炎関節液 10 例, 膝関節ロイマチス関節液 10 例の合計 42 例の関節液を無菌的に穿刺し, 穿刺液をそのまま試料とした。

### B 実験方法

#### 1) 1%醋酸による mucin の析出 (表 1 参照)

人関節液をビーカーに取り硝子棒にて攪拌しつつ 1%醋酸を添加して行くと白色凝固物を生ずるが, その白色凝固物が生じ切るまで 1%醋酸を添加する。それを濾紙にて濾別し採取した白色凝固物を 1%醋酸で洗滌し, 得たものを mucin とした。このものに対し 10 倍量の 6N HCl を加え, これを図 1 の如き塩酸加水分解器の中へ入れ, Asbest の上, 直火において (約 110°C) 24 時間加水分解して得たものを, 次いで図 2 の如き真空蒸溜器にかけ減圧下 60°C において蒸発乾固し, 残渣に蒸溜水約 10cc を加えて再び真空蒸溜器にて蒸発乾固させ, この操作を数回繰り返して水と塩酸を除き, それ以上 AgNO<sub>3</sub> 溶液によつて Cl<sup>-</sup> イオンが検出されなくなるまで行つた。かくして得た乾固物を少量の蒸溜水で溶解しこれを濾別して得た濾液を pH 中性附近に修正して試料とした。又 Biuret 反応を行いその陰性なるをもつて, ペプチッド以上の蛋白質は存在しなく, 完全に加水分解の行われた事を判定した。

2) mucin を採取した 残りの濾液に対し 10 倍量の 80% alcohol を加え, 蛋白質を完全に凝固沈澱させた。ここに沈澱する蛋白質は殆んど albumin-globulin より成るものと考えられる。これを濾紙にて濾過採取し 80% alcohol にて充分洗滌し以下塩酸加水分解,

蒸溜の操作は, mucin の場合と同様にして albumin-globulin の試料を得た。

#### 3) 遊離 Amino 酸の試料採取

関節液から mucin と albumin-globulin を除いた濾液を図 2 の真空蒸溜器にかけ 100°C 以下において, 減圧して濃縮したものを試料とする。

以上三つの試料を得る大系を表示したものが表 1 である。

#### 4) Paper Chromatography 法

濾紙は東洋濾紙 No. 50 (40cm×40cm) を用いた。図 3 の如く濾紙の中央に 30cm<sup>2</sup> にあらかじめ線を引き, その一頂点を原点とし, そこへ直径 5mm 以内に, 試料を毛細管 ピペットでとり, 約 0.001cc を附着乾固する。

次いで一次元展開剤として n-Butanol : Acetic Acid : Water (4 : 1 : 5) を分液漏斗内で振とう混合した後, 静置し, 二液層に分れた後その上清を用い, 前記の線上まで展開し, 次に濾紙を 90 度回転, 二次元の展開剤として, 市販のものを再蒸溜精製した Phenol : 0.1%アンモニヤ溶液 (容量比 85 : 15) を用い更に前記線上まで展開する。この展開操作は図 4 の如き密閉せる硝子製の器具の中にて, 室温において展開する。展開終了後充分乾した後, 0.2% Ninhydrin butanol 溶液を均等に噴霧し 80°C~90°C の温度に 5 分間加熱を行い発色せしめた。

発色した amino 酸は既知 Rf 値及びその色調により定性した。反応の強度は発色の程度と Circle の大きさより大約の判定を行い, 最強陽性 (###), 強度陽性 (##), 中等度陽性 (#+), 弱度陽性 (+), 陰性 (-) の 5 種を区別した。

## III. 実験成績

前記実験方法により, 表 2 の如く, 正常膝関節液 3 例, 変形性膝関節症関節液 2 例, (内遊離 amino 酸のみのもの 1 例), 膝関節捻挫関節液 13 例 (内遊離 amino

酸のみのもの 10 例), 膝関節部粘液嚢種内容液 2 例, 膝関節血腫関節液 2 例, 漿液性関節炎関節液 10 例 (内遊離 amino 酸のみのもの 8 例), 膝関節ロイマチス

関節液10例(内遊離 amino 酸のみのもの5例)計42例の関節液の amino 酸を Paper Chromatography により分析定性した。

#### I) 正常膝関節液

##### (1) 34歳 男子 左正常膝関節液

本例は右脛骨の皮下脛骨斜骨折あり、その整復の為、腰椎麻酔施行の折、患者の承諾を得て正常側の左膝関節を穿刺し試料を得た。患者は過去に膝関節の疼痛腫脹及び至疾病に罹つた既往症は持たない。又採取時病的所見を証明しない。この関節液からは、albumin-globulin 分画より図5の如く14種類の amino 酸、即ち Glutamin 酸において最も陽性度高く、次いで Lysine Alanine が高い、Asparagin 酸 Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine は中等度陽性を示し Arginine Proline Threonine Cystine Tyrosine が弱度陽性に出現これ等を分離定性した。

mucin 分画よりは図6の如く10種類の Amino 酸、即ち Glutamin 酸を強度陽性に Alanine を中等度陽性に Lysine Asparagin 酸 Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine Methionine を弱度陽性にそれぞれ分離定性した。

遊離 Amino 酸分画より5種類の Amino 酸即ち、Alanine Valine Phenylalanine を中等度陽性に、Glutamin 酸 Tyrosine は弱度陽性にそれぞれ図7の如く分離定性した。

##### (2) 21歳 男子 右正常膝関節液

本例も左脛骨皮下斜骨折あり整復の為、腰椎麻酔施行の折、患者の承諾を得て正常側膝関節を穿刺し試料を得た。患者は過去に膝関節の疼痛、腫脹、及び疾病に罹患した既往症はない。albumin-globulin 分画よりは図8の如く13種類の Amino 酸、即ち Glutamin 酸が最強度陽性に次いで Lysine Alanine が強く陽性に、Phenylalanine Leucine Valine Glycine Serine Asparagin 酸が中等度陽性に、Arginine Tyrosine Threonine Cystine が弱度陽性にそれぞれ分離定性した。

mucin 分画よりは図9の如く10種類即ち、Glutamin 酸が強度陽性に Alanine が中等度陽性に、Phenylalanine Leucine Methionine Valine Lysine Glycine Serine Asparagin 酸は弱度陽性に夫々分離定性した。

遊離 Amino 酸分画よりは図10の如く5種類の Amino 酸即ち、Phenylalanine Valine Alanine を中等度陽性に Tyrosine Glutamin 酸を弱度陽性に夫々分離定性した。

##### (3) 30歳 女子 左正常膝関節液

左腰部に手拳大の腫瘍ありこの摘出術の為腰椎麻酔施行の折、患者の承諾を得て、左膝関節を穿刺して試料を得た。患者は過去に膝関節の疾病に罹患した事はない。albumin-globulin 分画よりは図11の如く14種類の Amino 酸即ち、Glutamin 酸が最強度に出現し次いで Lysine と Alanine が強く現われ、Phenylalanine Leucine Valine Glycine Serine Asparagin 酸中等度陽性に、Proline Arginine Tyrosine Threonine Cystine は弱度陽性に夫々分離定性した。

mucin 分画よりは図12の如く12種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸を強度陽性に Phenylalanine Alanine Serine を中等度陽性に、Leucine Valine Lysine Tyrosine Threonine Glycine Asparagin 酸 Cystine を弱度陽性に夫々分離定性した。

遊離 Amino 酸分画よりは図13の如く5種類の Amino 酸即ち、Valine と Alanine を中等度陽性に Phenylalanine Glycine Glutamin 酸を弱度陽性に夫々分離定性した。

以上の正常膝関節液3例の Amino 酸の出現強度は各例とも略々同様であつた。即ち表3に示す如く、albumin-globulin 分画よりは、各例に共通に最強度陽性は Glutamin 酸であり、強度陽性は Lysine Alanine 中等度陽性は Asparagin 酸 Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine 弱度陽性は、Arginine Threonine Tyrosine であつた。Proline は2例に弱度陽性に、1例には証明出来ない、Histidine Methionine は3例ともに認められない。今この出現の程度を平均して示したのが表3の albumin-globulin 分画の部の如くである。

同様に3例の平均において mucin 分画よりは、第1第2例共に平行せる成績を示し、第3例のみ一部異つた成績を得た。即ち Lysine Glutamin 酸 Asparagin 酸 Glycine Alanine Valine Proline Leucine はすべて同様の成績であり、第1、2例は Phenylalanine Serine は弱陽性であるが、第3例は中等度陽であり、Threonine Cystine は第1、2例は陰性であるが、第3例は弱陽性、Methionine は第1、2例陽性第3例陰性、Tyrosine は第1、2例陰性にかかわらず、第3例陽性であつた。以上の出現強度を表示すれば同じ表3の mucin 分画の部の如くなる。

遊離 Amino 酸分画よりは Glycine Phenylalanine Tyrosine において不一致であるが、他はすべて同一成績を得た。即ち Alanine Valine は中等度陽性に、

Phenylalanine は2例に中等度陽性1例に弱陽性であり、Glutamin 酸はいずれにも弱度陽性、Glycine は2例に陰性1例に弱陽性、Tyrosine は2例に弱陽性1例に陰性であった。この間の事情は表3の遊離 Amino 酸の部に示す如くなる。

## II) 変形性膝関節症関節液

### (1) 54歳 男子 右変形性膝関節症関節液

約3ヶ月前に1尺位の凹みに落ち込んだがその折は大した疼痛はなかつたが最近疼痛を覚える。他覚的症狀として右膝関節腫脹あり膝蓋骨跳動を認め圧痛を認める。レントゲン像では変形性関節症の像を示し、関節縁堤を認める。

本症例の関節液では albumin-globulin 分画よりは図14の如く14種類の Amino酸 即ち、Glutamin酸が最強度に、Alanine Lysine が強度に、Phenylalanine Leucine Valin Glycine Serine Asparagin酸が中等度に、Proline Arginine Tyrosine Threonine Cystine を弱陽性に夫々分離定性した。

mucin 分画よりは図15の如く10種類の Amino 酸即ち Glutamin酸が強度に次いで Alanine が中等度に Phenylalanine Leucine Valine Methionine Lysine Glycine Serine Asparagin酸が弱陽性に夫々分離定性した。

遊離 Amino 酸分画より図16の如く5種類の Amino 酸即ち Valine Alanine を中等度陽性に Phenylalanine Glycine Glutamin酸を弱陽性に夫々分離定性した。

### (2) 56歳 女子 右変形性膝関節症関節液

約1年前より本症に罹患し通院加療中であり、膝関節は変形腫脹、圧痛あり膝蓋骨跳動は著明である。膝関節の屈伸運動も障害されている。レントゲン像は不規則な化骨形成を著明に認める。

本症例の関節液からは遊離 Amino 酸のみを検したが、図17の如く5種類の Amino酸 即ち Alanine Glutamin酸を中等度陽性に、Phenylalanine Valine Glycine を弱陽性に分離定性した。

以上変形性膝関節症関節液の Amino酸につき前述の如く出現強度を4段階に区分すれば、表4の如く albumin-globulin 分画よりは、Glutamin 酸が最強度陽性に、次いで強度陽性に Lysine と Alanine が現われ、中等度陽性に Glycine Asparagin酸 Valine Leucine Phenylalanine Serine が現われ、弱陽性に Arginine Proline Threonine Cystine Tyrosine が現われ Histidine Methionine は認められない。

mucin 分画よりは Glutamin 酸は強度陽性に、

Alanine は中等度陽性に、Lycine Glycine Valine Leucine Serine Phenylalanine Asparagin 酸 Methionine は弱陽性を示した。

遊離 Amino 酸分画よりは2例の平均において、Alanine を中等度陽性に認め Glutamin 酸と Valine は1例は中等度陽性1例は弱陽性に認め不致であるが、Glycine 及び Phenylalanine は2例共に弱陽性の値を示した。他の Amino 酸は認められなかつた。この間の事情は表4の示す如くである。

## III) 膝関節捻挫

### (1) 23歳 男子 左膝関節捻挫関節液

3日前にスキー中に転倒してより左膝関節の腫脹、圧痛、膝蓋骨跳動あり、本疾病の関節液の albumin-globulin 分画よりは図18の如く14種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が最強度に次いで Lysine Alanine が強く現われ、Phenylalanine Valine Glycine Serine Asparagin酸が中等度陽性に、Leucine Proline Arginine Tyrosine Threonine Cystine を弱陽性に夫々分離定性した。

mucin 分画よりは図19の如く10種類の Amino 酸即ち Glutamin酸は強く陽性に次いで Alanine が中等度陽性に、Phenylalanine Leucine Valine Glycine Serine Asparagin酸 Methionine Lysine は弱陽性に夫々分離定性した。

遊離 Amino酸分画よりは図20の如く5種類の Amino 酸即ち Valine Alanine が中等度陽性に次いで Phenylalanine Glycine Glutamin 酸が弱陽性に夫々出現し分離定性した。

### (2) 25歳 男子 左膝関節捻挫関節液

スキー中に転倒、左膝関節を強度に捻転して受傷。左膝関節運動障害あり、腫脹疼痛圧痛を認め、約10日間腫脹さらず。

本疾病の関節液の albumin-globulin 分画より図21の如く14種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸は最も強く、Alanine Lysine は強度陽性に、Phenylalanine Valine Leucine Glycine Serine Asparagin 酸は中等度陽性に、Proline Arginine Tyrosine Cystine Threonine は弱陽性にそれぞれ出現した。

mucin 分画よりは図22の如く10種類の Amino 酸即ち Glutamin酸が強度陽性に次いで Alanine が中等度陽性に、Phenylalanine Leucine Methionine Lysine Valine Glycine Serine Asparagin 酸は弱陽性に夫々出現し、遊離 Amino 酸分画より図23の如く5種類の Amino 酸即ち Valine と Alanine が中等

度陽性に、Glycine Phenylalanine Glutamin 酸が弱度陽性に出現しそれぞれ分離定性した。

(3) 20歳 男子 左膝関節捻挫関節液

2日前ラグビー試合中に相手と衝突し、左膝を捻挫受傷した。膝関節は腫脹し、局所熱感あり膝関節内側に圧通強し、膝蓋骨跳動は著明であり、膝関節の運動制限を認める。レントゲン所見では膝関節間隙は広まっているが骨には異常がない。

この関節液の albumin-globulin 分画より図24の如く14種類の Amino酸 即ち Glutamin 酸と Lysine が強度陽性に次いで Phenylalanine Leucine Valine Alanine Glycine Serine が中等度陽性に出現し、Proline Arginin Tyrosine Threonine Asparagin Acid Cystine が弱陽性に出現し定性した。

mucin 分画より図25の如く10種類の Amino 酸即ち Glutamin酸が中等度陽性に次いで Phenylalanine Leucine Methionine Lysine Valine Alanine Glycine Serine Asparagin 酸が弱陽性に出現定性した。

遊離 Amino酸分画よりは図26の如く5種類の Amino 酸即ち Phenylalanine Valine Alanine Glycine Glutamin 酸がすべて弱度陽性に現われ定性した。

同じ患者が5ヶ月後、再びラグビー試合中に同じ左膝関節を捻挫、同様の症状を来した折の関節液よりは、遊離 Amino 酸分画のみを検するに図27の如く5種類の Amino酸 即ち Glutamin 酸を中等度陽性に、他の Phenylalanine Valine Alanine Glycine は弱陽性に出現定性した。

(4) 75歳 女子 左膝関節挫傷関節液

受診前日つまづいて道路上で転倒した折、左膝関節を打撲受傷した。膝関節は著明に腫脹しことに膝蓋骨上部の粘液嚢が腫脹している。膝蓋骨跳動は著明で膝関節運動は強く制限されている。この関節液からの遊離 Amino 酸分画より図28の如く5種類の Amino 酸即ち、Alanine が中等度陽性に Phenylalanine Valine Glycine Glutamin 酸が弱度陽性に定性出来た。

(5) 20歳 男子 左膝関節捻挫関節液

2日前にスキーにて転倒捻挫した。右膝関節腫脹、大腿骨内側部圧痛あり、膝蓋骨跳動を認める。この関節液よりの遊離 Amino 酸分画から図29の如く5種類の Amino酸 即ち、Phenylalanine Valine Alanine Glycine Glutamin酸を一様に弱陽性として認めた。

(6) 32歳 男子 左膝関節捻挫関節液

2日前にスキーにて左膝を捻挫受傷。左膝関節運動障害は伸長160度、屈曲130度であり、膝関節腫脹膝

蓋骨跳動を認める。この関節液からの遊離 Amino 酸分画よりは、図30の如く5種類の Amino酸 即ち Glutamin酸が中等度陽性に Phenylalanine Valine Alanine Glycine が弱度陽性に出現定性した。

(7) 29歳 男子 右膝関節捻挫関節液

6日前に野球のスベリ込みを行つた折、右膝を捻挫受傷、自宅にて冷あん法を行つたが軽快せず、右膝関節は腫脹、大腿骨内側に圧痛膝蓋骨跳動を認める。この関節液からの遊離 Amino 酸分画よりは図31の如く5種類の Amino 酸即ち Alanine Glutamin 酸は中等度陽性に、Phenylalanine Valine Glycine は弱陽性にその出現定性を見た。

(8) 30歳 男子 左膝関節捻挫関節液

2日前スキー中転倒、右膝を捻挫受傷す。右膝関節運動は著明に障害され膝関節腫脹強く膝蓋骨跳動を認め圧通あり、この関節液よりの遊離 Amino 酸分画として図32の如く5種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が中等度陽性に、Valine Phenylalanine Alanine Glycine が弱陽性に夫々出現定性した。

(9) 20歳 男子 左膝関節捻挫関節液

野球中転倒左膝を捻挫、左膝関節腫脹疼痛著しい。この関節液からの遊離 Amino 酸分画より図33の如く5種類の Amino 酸 即ち Phenylalanine Valine Alanine Glycine Glutamin 酸をすべて弱陽性に認めた。

(10) 26歳 男子 左膝関節捻挫挫傷関節液

受診前日コンクリート道路上で転倒膝を捻挫打撲した。膝関節腫脹疼痛を認める。この関節液の遊離 Amino 酸分画からは図34の如く5種類の Amino 酸 即ち Phenylalanine Valine Alanine Glycine Glutamin 酸をすべて弱度陽性に認めた。

(11) 17歳 女子 左膝関節挫傷関節液

左膝を転倒して突いた。腫脹疼痛を認めるが、膝関節運動障害は軽度である。この関節液の遊離 Amino 酸分画よりは図35の如く5種類の Amino酸 即ち Alanine と Glutamin酸は中等度陽性に次いで Phenylalanine Valine Glycine を弱陽性に夫々分離定性した。

(12) 29歳 男子 右膝関節挫傷関節液

受診前日椅子の角にて右膝関節を打撲した。膝関節腫脹疼痛大腿骨内側に圧痛を認めるが膝関節運動障害は少い。この関節液の遊離 Amino 酸分画より図36の如く5種類の Amino 酸即ち、Glutamin 酸が中等度陽性に、Phenylalanine Valine Alanine Glycine が弱

陽性に現われ夫々分離定性した。

以上膝関節捻挫の関節液の Amino 酸について前述の如く出現強度を4段階に区分し検討するに、albumin-globulin 分画よりの3例の Amino 酸の出現強度は各例とも略々同様であつた。

即ち各例に共通に強度陽性は Lysine であり、中等度陽性は Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine 弱陽性は Arginine Threonine Cystine Tyrosine であつた。Glutamin 酸は2例に最強強度陽性に1例に強度陽性に、Asparagin 酸は2例に中等度陽性に、1例に弱度陽性に、Alanine は2例に強度陽性に1例に中等度陽性に証明でき、Histidine Methionine は3例ともに認められない。今この程度を平均して示したものが表5の albumin-globulin 分画の部である。

mucin 分画よりの3例の Amino 酸の出現強度は各例とも略々同様であつた。即ち各例に共通に弱度陽性に Lysine Asparagin 酸 Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine Methionine を認め、Glutamin 酸は2例に強陽性に1例に中等度陽性を示し Alanine は2例に中等度陽性を1例に弱陽性を示した。Arginine Histidine Proline Cystine Tyrosine は何れからも証明出来なかつた。今この程度を平均して示したものが表5の mucin 分画の部である。

遊離 Amino 酸分画よりの13例の Amino 酸の出現強度は各例共略々同様であつた。即ち Glycine Phenylalanine はすべてに弱陽性に出現し Glutamin 酸は6例が中等度陽性に7例が弱陽性に出現した。Alanine は5例が中等度陽性に、8例が弱度陽性に出現し、Valine は2例に中等度陽性に、11例に弱陽性に出現を見た。今この程度を平均して示したものが表5の遊離 Amino 酸分画の部である。

#### IV) 膝関節部粘液嚢腫内容液

##### (1) 20歳 男子 左膝関節部粘液嚢腫内容液

2ヶ月前より、特に原因なく徐々に左膝の腫脹が著明となつた。左膝関節運動は正常である。膝蓋骨の外側上方に拇指頭大の腫瘤をふける。圧すると軽き疼痛を訴える。この嚢腫内容液からの albumin-globulin 分画よりは図37の如く14種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が最強強度陽性に次いで Lysine が強く Phenylalanine Leucine Valine Alanine Glycine Serine Asparagin 酸が中等度陽性に、Proline Arginine Tyrosine Threonine Cystine が弱陽性に夫々分離定性した。

mucin 分画よりは図38の如く10種類の Amino 酸即ち、Glutamin 酸が強く次いで Alanine が中等度陽性に、Phenylalanine Leucine Methionine Valine Lysine Serine Glycine Asparagin 酸が弱陽性に夫々分離定性した。

遊離 Amino 酸分画より図39の如く5種類の Amino 酸即ち、Valine と Glutamin 酸が中等度陽性に、Phenylalanine Alanine Glycine が弱陽性に夫々分離定性した。

##### (2) 59歳 女子 左膝関節部粘液嚢腫

約10ヶ月前より特に原因なく膝蓋骨前上部が腫脹して来た。最近少しく痛みを覚えるようになって来た。ことに急に運動する際疼痛が強い。膝蓋骨跳動は認めない。

この嚢腫内容液の albumin-globulin 分画として、図40の如く14種類の Amino 酸即ち、Glutamin 酸が最強強度に次いで Lysine が強く陽性に、次いで Phenylalanine Leucine Valine Alanine Threonine Glycine Serine Asparagin 酸が中等度陽性に、Proline Arginine Tyrosine Cystine は弱陽性に出現分離定性した。mucin分画よりは図41の如く10種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が中等度陽性に他の Phenylalanine Leucine Methionine Valine Lysine Alanine Glycine Serine Asparagin 酸が弱陽性に夫々出現定性した。

遊離 Amino 酸分画よりは5種類の Amino 酸即ち、Valine Alanine は中等度陽性に Phenylalanine Glycine Glutamin 酸は弱陽性に夫々分離定性した。

膝関節部粘液嚢腫の内容液の Amino 酸の出現強度は2例とも略々同様であつた。

その albumin-globulin 分画よりは、Glutamin 酸が最強強度陽性を2例共に示し、強度陽性に Lysine、中等度陽性に Asparagin 酸 Glycine Alanine Valine Leucine Serine Phenylalanine、弱陽性に Arginine Proline Threonine Cystine Tyrosine が2例に認められ、Histidine Methionine は認められなかつた。

今この出現の程度を平均して示せば表6の albumin-globulin 分画の部である。

mucin分画よりは Glutamin 酸において1例は強度陽性に1例は中等度陽性に認められ、Alanine は1例は中等度陽性に1例は弱陽性を示した。弱陽性に各例共に Lysine Asparagin 酸 Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine Methionine が認められ、Arginine Histidine Proline Threonine Cystine

**Tyrosine** は何れからも認められなかつた。今この出現程度を平均して示せば表6の **mucin** 分面の部である。

遊離 Amino 酸分画よりは **Glutamin** 酸 **Alanine** において不一致であるが他はすべて同一成績を得た。即ち **Valine** は2例共に中等度陽性に、**Glycine Phenylalanine** は2例共に弱陽性、**Glutamin** 酸 **Alanine** は1例は弱陽性、1例は中等度陽性を示した。他の Amino 酸の証明は出来なかつた。今この出現程度を平均して示せば表6の遊離 Amino 酸分面の部の如くである。

#### V) 膝関節血腫関節液

##### (1) 21歳 女子 左膝関節血腫関節液

受診前日スケートにて転倒、両側膝関節を強く打撲した。左膝関節腫脹は強く、波動を認める。膝蓋骨跳動は不明。圧痛は認められる。膝関節運動障害は著明、膝蓋骨の内側は青紫色の皮下出血を認める。関節穿刺により血性の関節液の排出を見る。この関節液を氷室に10時間静置するに赤血球は下に沈降する。その上清を前期実験方法と同様に処理して、**albumin-globulin**, **mucin**, 遊離 Amino 酸各分画に分離、検するに、他の関節液と異つた成績を得られた。

**albumin-globulin** 分画よりは図43の如く15種類の Amino 酸即ち **Glutamin** 酸を最強度陽性に次いで、**Alanine Lysine** が強く出現し、**Phenylalanine Leucine Valine Glycine Serine Asparagin** 酸が中等度陽性に、**Proline Arginine Histidine Threonine Cystine Tyrosine** が弱陽性に出現、夫々分離定性した。

**mucin** 分画よりは図44の如く10種類の Amino 酸即ち **Glutamin** 酸が強度陽性に、**Alanine** が中等度陽性に、**Phenylalanine Leucine Methionine Valine Lysine Glycine Serine Asparagin** 酸が弱陽性に出現夫々分離定性した。

遊離 Amino 酸分画よりは他の疾患のものよりも極めて多く図45の如く11種類の Amino 酸、即ち **Alanine** と **Glutamin** 酸が強度陽性に **Phenylalanine Valine Leucine Arginine Lysine Tyrosine Threonine Glycine Cystine** が弱陽性に出現し分離定性した。

##### (2) 45歳 男子 右膝関節血腫関節液

受診前日自動車をさけようとして溝に転落して右膝部を負傷。右膝関節は腫脹し膝蓋骨跳動を認め、膝関節の運動制限あり、局所熱感はないが膝蓋骨外側に青紫色の皮下出血を認める。穿刺により血性関節液の排出を認める。関節液を氷室内に10時間静置するに、赤

血球は沈下し、その上清を前述の如く処置した。**albumin-globulin** 分画よりは図46の如く15種類の Amino 酸即ち **Alanine Glutamin** 酸が強度陽性に次いで **Phenylalanine Leucine Valine Lysine Glycine Asparagin** 酸が中等度陽性に、**Proline Arginine Histidine Threonine Tyrosine Serine Cystine** が弱陽性に出現夫々分離定性した。

**mucin** 分画よりは図47の如く9種類の Amino 酸即ち **Alanine Glutamin** 酸が中等度陽性に、**Phenylalanine Leucine Valine Lysine Glycine Asparagin** 酸 **Serine** が弱陽性に出現し夫々分離定性した。

遊離 Amino 酸分画よりは図48の如く他の疾患のものよりも多く11種類の Amino 酸即ち **Glutamin** 酸が強く現われ、**Alanine** がそれに次ぎ中等度陽性に、**Phenylalanine Leucine Valine Threonine Lysine Arginine Threonine Glycine Cystine** は弱陽性に出現夫々分離定性した。

膝関節血腫関節液の Amino 酸の出現度は2例共略々同様であつた。その **albumin-globulin** 分画よりは、**Glutamin** 酸では1例が最強度陽性に、1例が強度陽性に、**Alanine** は2例共に強度陽性に、**Lysine** は1例が強度陽性に1例が中等度陽性に認められ、**Asparagin** 酸 **Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine** は2例共に中等度陽性を示し、**Arginine Histidine Proline Threonine Cystine** は2例共に弱陽性を認めた。特に **Histidine** は他の疾患の関節液、正常関節液のいずれの分画中からも証明出来ず、本例の **albumin-globulin** 分画の中からのみ検出出来た。**Methionine** は2例共に認められず、**Tyrosine** は1例に弱陽性に1例は全く認められなかつた。今この出現程度を平均して示せば表7の **albumin-globulin** 分面の部の如くなる。

**mucin** 分画よりは **Glutamin** 酸において1例は強度陽性に1例は中等度陽性に認め、**Alanine** は2例共に中等度陽性を示し、**Lysine Asparagin** 酸 **Glycine Valine Leucine Serine Phenylalanine** は各々2例共に弱陽性を示す。**Methionine** は1例が弱陽性に1例には認められなかつた。その他 **Proline Arginine Histidine Threonine Cystine Tyrosine** は何れも認められなかつた。今この出現程度を平均して示せば、表7の **mucin** 分面の部の如くなる。

遊離 Amino 酸分画よりは他の正常及び疾患の関節液のそれよりもはるかに多くの Amino 酸を認める事が出来た即ち

Glutamin 酸は2例共に強度陽性に、Alanine は1例に中等度陽性に、1例が強度陽性に出現し、Alginine Lysine Glycine Valine Leucine Threonine Phenylalanine Cystine が2例共に弱陽性に出現し Tyrosine は1例に弱陽性に認め、1例には認められなかつた。他の Histidine Proline Asparagine 酸 Serine Methionine 等は何れにも認められなかつた。今この出現程度を平均して示せば、表7の遊離 Amino 酸の部の如くである。

#### VI) 漿液性膝関節炎関節液

##### (1) 42歳 男子 右漿液性膝関節炎関節液

1ヶ月前より原因と思われる事なくして右膝関節腫脹を来し疼痛を覚える。右膝関節運動障害あり伸展170度屈曲150度、膝蓋骨跳動を認める。内側関節裂隙部に圧痛あり。

この関節液の albumin-globulin 分画よりは図49の如く14種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が最強度に次いで Alanine Lysine が強く陽性に次いで Leucine Phenylalanine Valine Glycine Serine Asparagin 酸が中等度陽性に Proline Arginine Trosine Threonine Cystine が弱く出現し夫々分離定性した。

mucin 分画よりは図50の如く10種類の Amino 酸即ち Glutamin酸が強度陽性に、次に Alanine が中等度陽性に Phenylalanine Leucine Methionine Valine Lysine Serine Glycine Asparagin酸が弱陽性に出現し夫々分離定性した。

遊離 Amino酸分画よりは図51の如く6種類の Amino酸即ち Valine Alanine が中等度陽性、次いで Phenylalanine Tyrosine Glycine Glutamin 酸が弱度陽性に出現しこれを分離定性した。

同一患者の28日後の第2回穿刺関節液よりの遊離 Amino 酸分画よりは図52の如く6種類の Amino 酸即ち Phenylalanine と Alanine が中等度陽性に Valine Tyrosine Glycine Glutamin 酸が弱陽性に夫々分離定性した。

##### (2) 56歳 女子 右慢性漿液性膝関節炎関節液

約1年6ヶ月前より左膝関節の巨大な腫脹を見る。ワッセルマン梅毒反応は陽性(++)であり疼痛ははなはだしい。関節は腫瘤状に腫脹して変形を見る。膝関節の屈伸運動は強く障害され、膝蓋骨跳動は著明である。

この関節液からの albumin-globulin 分画よりは図53の如く14種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が最強度陽性に次いで Lysine Valine Glycine Serine

Asparagin 酸が中等度陽性に、Proline Arginine Trosine Threonine Cystine が弱陽性に夫々出現し分離定性した。mucin 分画よりは図54の如く9種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が強度陽性に Alanine が中等度陽性に、Phenylalanine Leucine Methionine Lysine Glycine Serine Asparagin 酸が弱陽性に夫々出現分離定性した。

遊離 Amino酸分画よりは図55の如く5種類の Amino 酸即ち Valine Phenylalanine Alanine Glycine Glutamin 酸がすべて弱陽性に出現し、これを定性した。同一患者の第一回穿刺より21日後の第二回穿刺関節液の遊離 Amino 酸分画よりは図56の如く5種類の Amino 酸即ち Phenylalanine Valine Alanine Glycine Glutamin酸がすべて弱陽性に出現これを定性した。

同一患者の第一回穿刺より68日後の第三回穿刺関節液の遊離 Amino 酸分画よりは図57の如く6種類の Amino 酸即ち Phenylalanine Valine Tyrosine Alanine Glycine Glutamin 酸を弱陽性に夫々定性した。

##### (3) 46歳 女子 左漿液性膝関節炎関節液

3日前より原因と思われる事なくして左膝関節腫脹し疼痛局所熱感あり膝蓋骨跳動を認める膝関節運動は障害されていない。

この膝関節液の遊離 Amino 酸分画として図58の如く5種類の Amino 酸即ち Alanine と Glutamin 酸を中等度陽性に Phenylalanine Valine Glycine が弱陽性に夫々分離定性した。

##### (4) 20歳 男子 右漿液性膝関節炎関節液

特に原因なく2日前より右膝に疼痛と熱感を覚えた。膝関節特に膝蓋骨上方の粘液嚢に強い腫脹を見られる。圧痛を認め波動及び膝蓋骨跳動を認む。膝関節運動は強く障害されている。

穿刺した関節液の遊離 Amino 酸分画を検するに図59の如く5種類の Amino 酸即ち Alanine と Glutamin 酸が中等度陽性に Phenylalanine Valine Glycine は弱陽性に出現し夫々分離定性した。

##### (5) 29歳 男子 左慢性漿液性膝関節炎関節液

1ヶ月前より特に原因なく左膝関節痛を覚え軽快しない。左膝関節運動は伸展は可能であるが、屈曲は80度に制限され、膝関節腫脹、膝蓋骨跳動を認める。

この関節液より遊離の Amino 酸分画として図60の如く6種類の Amino酸即ち Phenylalanine Valine Tyrosine Alanine Glycine Glutamin 酸をすべて弱度陽性に夫々出現分離定性した。

## (6) 21歳 男子 右漿液性膝関節炎関節液

4ヶ月前レスリング練習中に右膝捻挫をうけた事があるが、その後著変なく過した。3日前より腫脹疼痛あり膝関節伸展は180度屈曲は135度。関節間隙及び膝臓部に圧痛あり、膝蓋骨跳動を認む。レントゲン所見は脛骨結節化骨不全が認められる。この関節液の遊離 Amino 酸分画として図61の如く5種類の Amino 酸即ち Alanine Glutamin 酸が中強度陽性に、Phenylalanine Valine Glycine が弱陽性に夫々出現分離定性した。

## (7) 40歳 女子 左慢性漿液性膝関節炎関節液

1ヶ月前より左膝関節痛あり、起立する際左膝関節の脱力感あり。5年前にも膝関節腫脹し穿刺を受けた事あり、膝関節運動は強く制限され、160度の位置にて屈伸共に不能である。膝関節は腫脹し膝蓋骨跳動を認める。この関節液から遊離 Amino 酸分画として図62の如く6種類の Amino 酸即ち Phenylalanine Alanine Glutamin 酸が中等度陽性に、Valine Tyrosine Glycine は弱陽性に、夫々出現分離定性した。

慢性漿液性膝関節炎症例の関節液の Amino 酸の出現強度は、全例共略々同様であつた。その albumin-globulin 分画よりは2例の平均を見るに、Glutamin 酸は2例共に最強度に、Lysine Alanine は2例共強度陽性、Asparagin 酸 Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine は中等度陽性に、Arginine Proline Threonine Cystine Tyrosine が弱陽性に各々2例共に認め Histidine Methionine は共に何れにも認められなかつた。

今この出現程度を平均して示せば表8の albumin-globulin 分画の部の如くなる。

mucin 分画よりは Glutamin 酸が2例共に強度陽性に、Alanine は2例共に中等度陽性に Lysine Glycine Asparagin 酸 [Leucine Phenylalanine Serine Methionine] が各々2例共に弱陽性に認められ、Valine は1例に弱陽性に、1例には認められず Arginine Histidine Proline Threonine Cystine Tyrosine 等は証明されなかつた。今この出現程度を平均して示せば表8の、mucin 分画の部の如くなる。

遊離 Amino 酸分画よりは10例の平均において、Glutamin 酸は4例が中等度陽性に6例が弱陽性に、Glycine は10例共に弱陽性に、Alanine は6例が中等度陽性に4例が弱陽性に出現した。Phenylalanine は4例に中等度陽性に、6例に弱陽性に認めた。Tyrosine は4例に弱陽性に、6例には認められなかつた。

今この出現程度を平均して示せば表8の遊離 Amino 酸の部の如くである。

## VII) 膝関節ロイマチス関節液

## (1) 30歳 女子 両膝関節ロイマチス関節液

約2ヶ月前より両手関節に疼痛を生じ、そのうち拇指の運動が不自由となり、1ヶ月前より左膝続いて右膝の腫脹疼痛を来した。膝関節は腫脹し、局所熱感あり疼痛の為膝関節運動は円滑に行われぬ。赤血球沈降速度1時間値 35mm 2時間値 52mm を示す。

この関節液の albumin-globulin 分画より図63の如く、14種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が最強度に次いで Lysine と Alanine が強度陽性に次いで Leucine Phenylalanine Valine Glycine Serine Asparagin 酸が中等度陽性に、Proline Tyrosine Arginine Threonine Cystine が弱陽性に分離出現しこれを定性した。mucin 分画よりは図64の如く9種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が強度陽性に Alanine が中等度陽性に次いで Phenylalanine Leucine Methionine Lysine Glycine Serine Asparagin 酸が弱陽性に夫々分離出現しこれを定性した。

遊離 Amino 酸分画よりは図65の如く5種類の Amino 酸即ち Phenylalanine Valine Alanine Glycine Glutamin 酸を全部弱陽性に夫々分離定性した。同一患者の第一回穿刺より39日後の第二回穿刺の関節液よりの遊離 Amino 酸分画として図66の如く4種類の Amino 酸即ち Alanine Glycine を中等度陽性に次いで Valine と Glutamin 酸を弱陽性に夫々分解定性した。

## (2) 27歳 男子 左膝関節ロイマチス

2日前特に原因なく左膝関節の疼痛を来した。左膝関節運動は伸展180度屈曲100度に障害され、赤血球沈降速度は1時間値 41mm、2時間値 61mm である。

この関節液の albumin-globulin 分画より図67の如く14種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が最も強く陽性に次いで Lysine と Alanine が強い。次いで Leucine Phenylalanine Valine Serine Glycine Asparagin 酸が中等度陽性に proline Arginine Tyrosine Threonine Cystine が弱陽性に夫々出現し分離定性した。mucin 分画よりは図68の如く9種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が強度陽性に次いで Alanine が中等度陽性に、Phenylalanine Leucine Methionine Lysine Glycine Serine Asparagin 酸を弱陽性に夫々出現分離定性した。遊離 Amino 酸分画よりは図69の如く5種類の Amino 酸即ち Phenyl-

lalanine Valine Alanine Glycine Glutamin 酸が全部弱陽性に出現分離定性した。同一患者の第一回穿刺後16日に第2回目の穿刺をす、その間アミピロ 2gr を1日量として服用するも症状は悪化し、赤血球沈降速度は1時間値 101mm, 2時間値 125mm となる。この時期の関節液の遊離 Amino酸分画よりは図70の如く5種類の Amino酸 即ち Alanine Glutamin酸は中等度陽性に、Phenylalanine Valine Glycine は弱陽性に夫々分離定性した。同一患者において更に第二回穿刺より47日、即ち第一回穿刺よりは63日目に第三回穿刺を行う、この間 Delta Cortril 5mg を1日量として内服後、症状は回復し伸展 180度、屈曲80度となり、膝関節痛も軽減し膝関節運動も円滑となり、赤血球沈降速度も1時間値 40mm, 2時間値 79mm となった。第三回目の穿刺関節液の遊離 Amino 酸分画は図71の如く4種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が中等度陽性に Valine Alanine Glycine が弱陽性に夫々分離定性した。

(3) 34歳 女子 右膝関節ロイマチス

この患者は妊娠前に強い両手関節、両肘関節、両膝関節のロイマチスがあり、妊娠と同時にこれらの関節痛は軽減したが未だ幾分かは疼痛を覚えていた。妊娠7ヶ月頃よりその疼痛が妊娠前の疼痛に比すれば未だ軽度ではあるが、漸次増強して来た。妊娠8ヶ月になり右膝関節は特に腫脹し疼痛あり、局所の熱感はないが膝蓋骨跳動を認める。赤血球沈降速度は1時間値53mm, 2時間値 82mm を示した。この患者の妊娠8ヶ月の際の右膝関節を穿刺し得た関節液からの albumin-globulin 分画よりは図72の如く14種類の Amino 酸即ち Glutamin酸が最強度陽性に次いで Lysine と Alanine が強く陽性に、次いで Phenylalanine Leucine Valine Glycine Serine Asparagin 酸が中等度陽性に、Proline Arginine Tyrosine Cystine Threonine は弱陽性に夫々分離定性した。mucin 分画よりは図73の如く9種類の Amino 酸 即ち、Glutamin 酸が強度陽性に Alanine が中等度陽性に次いで Phenylalanine Leucine Methionine Lysine Glycine Serine Asparagin 酸が弱陽性に夫々分離出現定性した。遊離 Amino 酸分画よりは図74の如く5種類の Amino酸 即ち Phenylalanine Valine Alanine Glycine Glutamin 酸が全部弱陽性に分離出現定性した。

(4) 40歳 女子 両膝関節ロイマチス

約1週間前より原因と思われる事なく両側手関節、両膝関節の疼痛特に右膝関節の屈曲伸展時に疼痛はは

なはだしい。右膝関節は腫脹し膝蓋骨跳動を認め、赤血球沈降速度は1時間値 83mm, 2時間値 101mm を示した。この関節液の albumin-globulin 分画よりは図75の如く14種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が最強度陽性に次いで Lysine と Alanine が強陽性に、次いで Leucine Phenylalanine Valine Glycine Serine Asparagin 酸が中等度陽性に次いで Proline Arginine Tyrosine Threonine Cystine が弱陽性にと夫々分離出現定性した。

mucin 分画よりは図76の如く9種類の Amino 酸 即ち Glutamin酸が強陽性に、Alanine を中等度陽性に、Phenylalanine Leucine Methionine Lysine Glycine Serine Asparagin 酸を弱陽性に夫々分離出現定性した。遊離 Amino 酸分画よりは図77の如く5種類の Amino 酸即ち、Phenylalanine Valine Alanine Glycine Glutamin 酸を全部弱陽性に夫々分離出現定性した。

(5) 39歳 男子 右膝関節ロイマチス

2年前に遠足に行つて来てより右手関節と右膝関節の腫脹と疼痛が起つて症状は一進一退して完治しない。右膝関節腫脹と運動動作不円滑、右膝蓋骨跳動を認める。赤血球沈降速度は1時間値 88mm, 2時間値 111mm を示すこの膝関節液よりの albumin-globulin 分画よりは図78の如く14種類の Amino 酸即ち、Glutamin 酸が最強度に出現し、次いで Lysine Alanine が強陽性に Phenylalanine Leucine Valine Glycine Serine Asparagin 酸が中等度陽性に、Proline Arginine Tyrosine Threonine Cystine が弱陽性に夫々分離出現し定性した。

mucin 分画よりは図79の如く9種類の Amino 酸 即ち Glutamin 酸が強度陽性に次いで Alanine が中等度陽性に Phenylalanine Leucine Methionine Lysine Glycine Serine Asparagin 酸が弱度陽性に夫々分離出現定性した。遊離 Amino 酸分画よりは図80の如く5種類の Amino 酸 即ち Phenylalanine Valine Alanine Glycine Glutamin 酸をすべて弱度陽性に夫々分離出現定性した。同一患者の第一回穿刺より38日目に第二回の関節液穿刺を行う、その間イルガピリン 2cc 10回筋肉注射、アミピロ 20gr を1日量として21日間内服するも、症状軽減せず、赤血球沈降速度も1時間値 80mm 2時間値 107mm を示す。第二回穿刺関節液の遊離 Amino 酸分画より図81の如く5種類の Amino 酸即ち Glycine と Glutamin 酸が中等度陽性に Phenylalanine Valine Alanine が弱陽性に夫々分

離出現定性した。

(6) 42歳 女子 左膝関節ロイマチス

1週間前より原因なく左膝関節痛あり、漸次疼痛が増加した。左膝関節腫脹し、軽い局所熱感あり、膝蓋骨跳動を強く認めるが、膝関節運動は比較的良好である。赤血球沈降速度は1時間値56mm, 2時間値78mmである。この関節液の遊離 Amino 酸分画より図82の如く4種類の Amino 酸即ち Glutamin 酸が中等度に、Valine Alanine Glycine が弱陽性に夫々分離出現定性した。

膝関節ロイマチスの関節液 Amino 酸の出現強度は中等度陽性に、Lysine Asparagin 酸 Glycine Leucine Phenylalanine Serine Methionine を各々弱陽性に認め、Arginine Histidine Valine Proline Threonine Cystine Tyrosine は認められなかつた。今この出現程度を平均して示せば表9の mucin 分画の部の如くである。

遊離 Amino 酸分画よりは10例の平均において、全部で5種類の Amino 酸を認めたが、Glutamin 酸は

4例において中等度陽性に6例において弱度陽性に Alanine Glycine は2例において中等度陽性に、8例において弱陽性、Valine は全例に弱陽性に認め、略々同様であつた。その albumin-globulin 分画よりは5例の材料より、全く同一の成績を得た。即ち全例において Glutamin 酸は最強度に陽性、Lysine と Alanine が強度陽性、Asparagin 酸 Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine は中等度陽性に Arginine Proline Threonine Cystine Tyrosine は弱陽性に認められ、Histidine と Methionine は全例に認められなかつた。今この出現程度を平均して示せば表9の Albumin-globulin 分画の部の如くである。

mucin 分画よりは5例においてすべて同一の成績を得た。即ち Glutamin 酸が強度陽性に、Alanine が Phenylalanine は7例に弱陽性に認め3例には認められなかつた。他の Amino 酸も認める事が出来なかつた。今この出現程度を平均して示せば表9の遊離 Amino 酸分画の部の如くである。

#### IV. 総括並びに考案

Paper Chromatography により関節液を Amino 酸にまで分解すべく、20% HCl を加えて煮沸して得られるものは粘調にして生ゴム様物質であつて、上昇式展開法を適用するには不適當であつた。

即ち上記粘調凝固物をそのまま Paper Chromatography 上昇式一次元法により展開し Ninhydrin 発色法を試みたが殆んど発色を見なかつた。関節液に塩酸を加えて生ずる上記粘調物質は mucin の作用によるものと考えられる。血清に塩酸を加えてもかかる粘調凝固物を得られないのは、血清中には mucin を含むことがないためと考えられる。

次いで私は mucin を分解する目的で蛋白分解酵素である Trypsin を関節液に加え、24時間静置することにより、関節液は凝固することなく且つ粘調度を失うことを知つたので、このものを Paper Chromatography 上昇一次元法により展開し、Ninhydrin による発色法を試みた所陽性成績を得ることが出来た。しかし赤松<sup>3)</sup>によれば、結晶 Trypsin は Pepsin と同様に、殆んどすべての蛋白質を分解するが、その分解程度は、Pepsin に略々等しいか或いは稍々小である。即ち蛋白質を Albumose, Pepton に迄分解するが、個々の Amino 酸を生じないと述べ、私の Trypsin

で分解した関節液も完全に Amino 酸迄に分解されていないもの含まれている可能性のあることが知られる。

Bodansky<sup>8)</sup>によれば関節液中の mucin 含量は、0.55gr/dl から 1.10gr/dl に亘り、平均 0.85gr/dl といひ、Cajare Pemberton<sup>12)</sup>の表によれば平均値、0.55gr/dl と述べ、Forknecht の表によれば平均値 1.95gr/dl と述べている。Cherry & Ghormely<sup>13)</sup>は関節液膜の間層細胞中の高度の mucin が含まれていることを見出し、この細胞が関節液中に含まれる mucin の源泉であろうと推測している。赤松<sup>3)</sup>によれば、糖蛋白体 (Glucoproteid) は糖質を配合簇とし粘調な水溶液を作り、その中醋酸により沈澱するものを粘素 (mucin) とし、然らざるものを類粘素 (mucoïd) としている。Hoppe-Seyler<sup>31)</sup>によれば1~2%醋酸を加えて沈澱するものを mucin としている。須藤<sup>51)</sup>は唾液中の粘素を見るに、唾液に醋酸を加えることにより、mucin は混濁析出し、albumin-globulin 等の蛋白体はこの処理によりて沈澱せられることなしと述べている。私は関節液から mucin のみを分離する目的を以て1%醋酸を用いて沈澱濾過する方法を採用した。しかし確実な mucin の定義なるものの決定はな

く、又、化学的に純粋な mucin を得ることは困難とされている。一般に関節液の mucin を対象とした論文においては、1～2%醋酸を加えて沈澱したものを mucin と総称し、実験成績を発表している者が多く (M. W. Ropes<sup>51)</sup> von Holst<sup>60)</sup> D. H. Kling<sup>30)</sup> W. Bauer<sup>6)</sup> 私もこれらに準じて mucin なる名称を使用した。即ち上記の方法で mucin を分離し濾液に10倍量の80% alcohol を加えて albumin-globulin を分離しその残液 (Biuret 反応を行うも陰性なる故蛋白の除かれしことを確かむ<sup>35)</sup>) との三者に分類して前二者には塩酸加水分解を、後者は濃縮して夫々この三者を試料として別々に Paper Chromatography を実施し検索した。

展開終了後の乾燥には 27°C 以下室温で充分風乾した。

Phenol を用いて展開した場合は、60～105°C、5分であつてもある種の Amino 酸は著明な分解を起すおそれがあるとされている。Paper Chromatography による人体成分の Amino 酸に関する研究は多く、本邦では田中・沢泉<sup>63)</sup> は血清アルブミングロブリンの構成 Amino 酸、石橋<sup>33)</sup> 34) は人精液構成の Amino 酸、江島・田中・今井<sup>22)</sup> は精神病患者の脳脊髄液の Amino 酸、篠崎<sup>57)</sup> は妊婦尿の、横溝・山内・小野<sup>70)</sup> は歯石の Amino 酸、守屋<sup>47)</sup> は歯牙象牙質の Amino 酸組成を研究発表した。外国においても, Pillemer, Hutchinson<sup>50)</sup>, Cachin Durlach Bernard<sup>10)</sup> 等は人の Serum の Amino 酸, Nunez Blass Lecomte<sup>48)</sup>, Boulauger Biserte<sup>9)</sup> 等は人の Plasma の Amino 酸, Bickel<sup>7)</sup> Dent Stepka Steward<sup>20)</sup> 等は人尿の Amino 酸を, Gissel Wewalka<sup>52)</sup> は十二指腸液の遊離 Amino 酸を, Bauer Carruthers Senturia<sup>6)</sup> は人耳垢の Amino 酸を Paper Chromatography により検索した成績を発表している。生物学会の分野においても Dent Schilling<sup>18)</sup> は犬の門脈と頸静脈血中の Amino 酸, Sanger<sup>55)</sup> はインシュリンの, Awapara<sup>4)</sup> は鼠の組織中の遊離 Amino 酸を Li Roberts<sup>42)</sup> は蛙のオタマジャクシの遊離 Amino 酸, Raper Shaw<sup>51)</sup> はトンボの蛹の血漿中の遊離 Amino 酸を夫々研究発表している。

整形外科領域においても玉置<sup>62)</sup> が本法により、結核性骨関節炎の膿漿蛋白 Amino 酸、並びに遊離 Amino 酸に関する知見を発表している。私は正常関節液及び病的関節液 (変形性関節症、関節捻挫、関節部粘液嚢腫、関節血腫、漿液性関節炎、関節ロイマチ

ス) の Amino 酸分析を行つたが非感染性関節疾患関節液に関する, Paper Chromatography による Amino 酸分析の研究は他に未だその発表を見ていない。

1) paper Chromatography による各 Amino 酸の出現強度

Paper Chromatography を行つて、Amino 酸を発色証明する際、ある一定の量以上が存在しないと発色証明出来ない。その証明に必要な最底の分量、即ち最少検出量は、Amino 酸の種類により異なる。例えば表10の如く Glutamin 酸の最少検出量は 0.1 $\mu$ g であり、Histidine の最少検出量は 25.0 $\mu$ g である故、両者が Paper Chromatography に同程度に発色証明される時は、Histidine が Glutamin 酸の 250 倍の量を必要とする訳である。故に今ある未知の試料を Paper Chromatography にて展開し、多数の発色があり、その個々の発色の強さの比例が直ちにそこに含まれている Amino 酸の絶対量に比例しているとはいえない。又光電比色計による定量も行われる所であるが、その信用度は低いとされており、Paper Chromatography は極微量の Amino 酸の定性には卓越せる機能を発揮するものであるが、定量には厳密さを欠くものである。<sup>64)</sup>しかし同一検索方法が採用される場合には同一物質については、その発色の Circle の差は含量に比例するとされる。<sup>25)</sup> <sup>27)</sup> 私は Paper Chromatography により発色出現した強さを肉眼的に見て4段階に分け、発色の強かつたものから順に、最強度陽性、強度陽性、中等度陽性、弱度陽性と区分した。

2) albumin-globulin 分画よりの Amino 酸の証明について

正常膝関節の関節液の albumin-globulin 分画よりの Amino 酸の出現強度は既に述べた如く、Glutamin 酸のみは最強度陽性であり、Lysine Alanine は強度陽性、Asparagin 酸、Glycine Valine Leucine Serine 及び Phenylalanine は中等度陽性、Arginine Threonine Cystine Tyrosine は弱度陽性の値を示し、Proline は2例のみ弱度陽性であり他は陰性であつた。Histidine 及び Methionine は証明出来なかつた。今この強度で出現するものを albumin-globulin 分画よりの Amino 酸の標準出現度 (表3 albumin-globulin 分画の部) とすれば、表4の変形性膝関節症、表5の膝関節捻挫、表6の膝関節部粘液嚢腫、表8の漿液性膝関節炎、表9の膝関節ロイマチスの albumin-globulin 分画よりの Amino 酸出現強度を比較するに、多少の差はあるが、大体同じ傾向が認められる。ただ特異な

点は表7に見る如く膝関節血腫の albumin-globulin よりの Amino酸の中には, Histidine が弱陽性に認められたことが特徴的である。これは血液が関節液に混じたためと思われる。表11の如く山村の血清アルブミングロブリン中には Histidine が証明され著者の正常関節液の albumin-globulin よりは Histidine が証明されたのは興味深い。又, 正常関節液の albumin-globulin から 関節血腫の albumin-globulin から とも, Methionine は証明出来ず, Taurine は山村の血清の globulin からのみ証明されているが, 本実験では何れの分画からも証明出来なかつた。

### 3) mucin 分画よりの Amino 酸証明について

正常膝関節液の mucin 分画よりの Amino 酸の出現強度は既に述べた表3の如く Glutamin 酸が強度陽性に Alanine は中等度陽性に, Lysine Asparagin 酸 Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine が弱陽性に, Threonine Cystine Tyrosine は3例中1例に弱酸性に認められ, Methionine は3例中2例に弱陽性に認められ, 他の Amino 酸は認められなかつた。今この程度の出現を mucin 分画よりの Amino 酸の標準出現度と見做せば, 表4は変形性膝関節症, 表5は膝関節捻挫, 表6は膝関節部粘液嚢腫, 表7は膝関節血腫, 表8は漿液性膝関節炎, 表9は膝関節ロイマチスの mucin 分画よりの Amino 酸の出現強度を夫々示し, 正常関節液のそれに比し Threonine Tyrosine Cystine が全く証明されない他は大差ない。この分画においては表11に見る如く特徴的な事実は, 関節液及び血清の albumin-globulin 中に証明されなかつた Methionine が mucin 分画中の全例より検出されたことでありそして Arginine Histidine Proline が全例に証明されなかつたことである。

### 4) 遊離 Amino 酸についての検討

正常膝関節液の遊離 Amino 酸は既に述べた如く表3の遊離 Amino 酸の部の如く Alanine Valine が中等度陽性に, Phenylalanine が2例に中等度陽性に1例に強陽性に, Glutamin酸が弱陽性に, Glycine は1例に弱陽性に2例に陰性, Tyrosine は2例に弱陽性, 1例に陰性であつた。他の Amino 酸はすべて陰性であつた。今この出現強度を遊離 Amino 酸の標準出現度と見做すと表4は変形性膝関節症, 表5は膝関節捻挫, 表6は膝関節部粘液嚢腫, 表8は漿液性膝関節炎, 表9は膝関節ロイマチスの遊離 Amino 酸の標準出現度を夫々示し, 正常の出現度と大差なく, 同様の出現強度を示しているが, 表7の膝関節血腫の遊離

Amino 酸の出現強度は他の関節液に比して極めて高く Glutamin 酸, Alanine は中等度陽性に Glycine Alanine Valine Phenylalanine Arginine Lysine Leucine Threonine Cystine は弱陽性に Tyrosine は1例に弱陽性に証明され, 他の1例には認めなかつた。関節血腫ではその種類も多く11種類の Amino 酸の出現を見ている。即ち Lysine Leucine Threonine Cystine Arginine は関節血腫には証明されるにかかわらず他の症例には証明されていない。Serine Asparagin 酸 Proline Methionine はいずれにも証明されていない。これは血液の混じたため, 血清中に含まれた遊離 Amino 酸が出現して来たものと思われるが, Bodansky<sup>6)</sup>, Cajcri<sup>11)</sup>, 三木氏<sup>46)</sup>によれば関節液は単に血管からの漏出液と考えられているが, 遊離 Amino 酸が, 血液の混じた場合に多く, 純粋な関節液の場合に少ないことを見るに, 単に漏出のみとすることには俄に賛成出来難い。

以上各種関節液中の Amino 酸の種類, 証明度について述べたが, 疾病の如何にかかわらずその構成 Amino 酸の種類含量は僅かに変動を示すが, 甚だしく高度に激変しない事実は生体組織の根源である Amino 酸から構成される体蛋白が甚だしく激変しないことを物語るものと信ぜられ, ことに表11の如く玉置の骨関節結核膿漿蛋白の構成 Amino 酸でさえ私の成績と著しく高度な変動を認めない事実からでもうかがわれる。ただ遊離 Amino 酸については非感染性疾患の関節液の間には著変が認められなかつたが, 血液の混じている場合や, 玉置の骨関節結核膿漿の遊離 Amino 酸の如く細菌の感染を受けた場合にのみ変動が認められるものと思われる。特に非感染性疾患の関節液の遊離 Amino 酸の変動の少ないことは, ロイマチス患者において, 治療前の関節液遊離 Amino 酸とアミピロ, イルカピリン, Delta Cortril 等服用させた後一定期間を置いて検索した関節液の遊離 Amino 酸においても著変は見られず, 経時的に採取した3例の遊離 Amino 酸分画中の Amino 酸については, 第1例において治療39日後において Glycine Alanine は稍々高度となり, Phenylalanine は陰性となつた。第2例では治療の経過において Glutamin 酸が高度に出現し Alanine は一旦高度となり, 第3回目には同程度の出現度であり Phenylalanine は陰性となつた。第5例では Glutamin酸及び Glycine は高度となり Serine は陰性となつた。その他の Amino 酸には変動はない。即ち関節ロイマチスについては少数例である

が、治療により好転した例では、Glutamin 酸 Glycine Alanine が高度に証明される傾向にあり、Phenylalanine は証明される程度が低下する傾向が見られ、Valine は変動を見ない。

5) 検査全症例における各個の Amino 酸出現度

(A) albumin-globulin 分画中の Amino 酸の出現程度

検査された全症例の関節液中 albumin-globulin 分画中の Amino 酸出現度は表12の如く Glutamin 酸において最も強く以下 Lysine Alanine Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine Asparagin 酸 Arginine Threonine Cystine Tyrosine Proline Histidine の順で、Methionine は証明せられない。

(B) mucin 分画中の Amino 酸出現程度

各症例を総合した成績では、Glutamin 酸において最も高く、次いで Alanine Phenylalanine Serine Lysine Asparagin 酸 Glycine Leucine Methionine Valine Threonine Cystine Tyrosine の順に出現し、Arginine Histidine Proline は何れにも証明されない。(表13)。

(C) 遊離 Amino 酸分画中の Amino 酸の出現程度

各疾患を総合すれば Alanine において最も高度に、以下 Glutamin 酸 Valine Phenylalanine Glycine Tyrosine Lysine Leucine Threonine Cystine Arginine の順で、Serine Asparagin 酸 Proline Histidine Methionine は証明されない。(表14)

6) 各疾患における、各個の Amino 酸の出現度の比較

(A) Glutamin 酸では膝関節血腫において最も高度である。次いで正常膝関節、変形性膝関節症、膝関節部粘液嚢腫、漿液性膝関節炎、膝関節ロイマチスにおいて同程度に出現し、膝関節捻挫においてその程度は稍劣る。(表15)

(B) Alanine では、膝関節血腫に最も高度で続いて正常膝関節、変形性膝関節症、以下漿液性膝関節炎、膝関節捻挫及び膝関節ロイマチスの順であり、膝関節部粘液嚢腫に最も低い。(表16)

(C) Phenylalanine においては、正常膝関節において最も高く、次いで漿液性膝関節炎に高く、以下変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節部粘液嚢腫、関節ロイマチスには同一の成績にて出現する。(表17)

(D) Valine においては正常膝関節と膝関節部粘液嚢腫が高く、次いで膝関節捻挫に高く以下、変形性膝関節症、膝関節血腫、漿液性膝関節炎が同一の出現

程度を示し、膝関節ロイマチスの mucin 分画の中には認められず従つて総合的には最も低い値を示した。(表18)

(E) Glycine. 変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節粘液嚢腫、膝関節血腫、漿液性膝関節炎、膝関節ロイマチスは皆同一の出現度を示し、正常膝関節のみが一段低い値を示す。(表19)

(F) Lysine. 膝関節血腫に最も高く次いで正常膝関節、変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節部粘液嚢腫、漿液性膝関節炎、膝関節ロイマチスは同一の成績を示す。これは膝関節血腫の遊離 Amino 酸中に認められるが、他の関節液の遊離 Amino 酸中には認められぬためである。(表20)

(G) Leucine. 膝関節血腫に最も高く次いで、正常膝関節、変形性膝関節症、膝関節部粘液嚢腫、漿液性膝関節炎、膝関節ロイマチスは同様の出現度を示し、膝関節捻挫は最も少ない。Leucine も膝関節血腫以外の遊離 Amino 酸には認められない。(表21)

(H) Serine. 正常膝関節が最も高く、次いで変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節粘液嚢腫、膝関節血腫、漿液性膝関節炎、膝関節ロイマチスは皆同一の出現程度を示す。Serine は何れの関節液中の遊離 Amino 酸からも認められなかつた。(表22)

(I) Asparagin 酸、正常膝関節、変形性膝関節症、膝関節部粘液嚢腫、膝関節血腫、漿液性膝関節炎、膝関節ロイマチスは共に同一の出現度を示し、次いで膝関節捻挫のみが少しく低い。Asparagin 酸もすべての関節液の遊離 Amino 酸中には認められない。(表23)

(J) Tyrosine. 正常膝関節に一番高く、次いで、漿液性膝関節炎に高い。次いで変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節部粘液嚢腫、膝関節血腫、膝関節ロイマチスは同一の出現度を示し、正常膝関節には3分画共に出現し、膝関節血腫、漿液性膝関節炎には albumin-globulin 分画と遊離 Amino 酸分画に出現するが、他は albumin-globulin 分画のみにしか出現しない。(表24)

(K) Threonine. 膝関節血腫に最も高く、次いで正常膝関節が高い。次いで変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節部粘液嚢腫、漿液性膝関節炎、膝関節ロイマチスは同一の成績を示している。

Threonine は正常膝関節では albumin-globulin 分画中、及び mucin 分画中に認め、膝関節血腫では albumin-globulin 分画中と遊離 Amino 酸分画中に

認められるが、他のものでは、albumin-globulin 分画中ののみしか認められない。(表25)

(L) Cystine. 膝関節血腫に最も高く、次いで正常膝関節に高い。次いで変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節部粘液嚢腫、漿液性膝関節炎、膝関節ロイマチスは同一の成績を示す。Cystine は膝関節血腫中では albumin-globulin 分画と遊離 Amino 酸分画中に、正常膝関節では albumin-globulin 分画と mucin 分画中に認められ、他のものではすべて albumin-globulin 分画中のみにしか認められなかつた。(表26)

(M) Arginine. 膝関節血腫の中に最も高く、次いで、正常膝関節、変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節部粘液嚢腫、漿液性膝関節症、膝関節ロイマチスは同一の出原程度であつた。

Alginine は膝関節血腫において、albumin-globulin

分画と遊離 Amino 酸分画から出現し、他の疾患では albumin-globulin 分画のみから認める。(表27)

(N) Proline 変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節部粘液嚢腫、膝関節血腫、漿液性膝疾患炎、膝関節ロイマチスは同一程度を示し、次いで正常膝関節がこれに次ぐ、Proline はすべての場合において albumin-globulin 分画のみしか認められない。(表28)

(O) Methionine は変形性膝関節症、膝関節捻挫、膝関節部粘液嚢腫、漿液性膝関節炎、膝関節ロイマチスにおいて同一程度に高く、次いで正常膝関節、次いで膝関節血腫に認められる。Methionine はすべての関節液の mucin 分画のみから認められる。(表29)

(P) Histidine は膝関節血腫の albumin-globulin 分画中のみから認められたが、その他何れからも証明出来なかつた。(表30)

## V. 結

1) 正常膝関節液、変形性膝関節症関節液、膝関節捻挫関節液、膝関節部粘液嚢腫内容液、膝関節血腫関節液、漿液性膝関節炎関節液、膝関節ロイマチス関節液を夫々 albumin-globulin 分画、mucin 分画、遊離 Amino 酸分画の3つに分け夫々より Amino 酸の分離定性を Paper Chromatography で検索した成績を発表した。

2) 正常膝関節液の albumin-globulin 分画よりは、Glutamin 酸、Alanine Lysine Asparagin 酸、Glycine Valine Leucine Phenylalanine Serine Arginine Proline Threonine Cystine Tyrosine の14種類、mucin 分画よりは、Glutamin 酸、Alanine Phenylalanine Serine Lysine Asparagin 酸、Glycine Valine Leucine Threonine Cystine Methionine Tyrosine の13種類、遊離 Amino 酸分画から Glutamin 酸、Glycine Alanine Valine Phenylalanine Tyrosine の6種類を証明した。

3) Glutamin 酸、Glycine Alanine Phenylalanine は全症例の何れの分画においても証明された。

4) 膝関節血腫関節液の albumin-globulin 分画よりは他の何れにも認められない Histidine を証明された。遊離 Amino 酸分画よりは他の疾患の遊離 Amino

## 語

酸分画よりも多く Arginine Lysine Glutamin 酸、Glycine Alanine Valine Leucine Phenylalanine Threonine Cystine Tyrosine の11種類を証明した。これらは関節液に血液の混じつたために起つた現象と思われる。

5) Methionine は、全症例の mucin 分画の中からのみ認められ、他の分画からは認められなかつた。

6) 関節ロイマチスにおける関節液の遊離 Amino 酸分画よりは Glutamin 酸、Glycine Alanine Valine Phenylalanine の5種類が証明されたが、治療により治癒に近づくにつれて、Glutamin 酸、Glycine Alanine が高度に証明される傾向があり、Phenylalanine は証明する程度が低下し、Valine は変動を見ない。

7) Tyrosine は正常関節液に証明され、その程度は高いが、病的関節液では何れも低下の傾向が認められる。

8) Histidine は膝関節血腫の albumin-globulin 分画の中からのみ検出され、他の何れの部分からも検出されなかつた。

筆を置くにのぞみ、御親切なる御指導を賜つた恩師高瀬教授に心から感謝の意を表します。

## 文

1) 赤堀四郎・水島三一郎：蛋白質化学，2巻，共立出版社，東京，(昭30)。

2) 赤堀四

## 献

郎・谷久也：蛋白質，共立出版社，東京，(昭31)。

3) 赤松茂：生化学，共立出版社，

- 東京, (昭30). 4) **Awapara** : Application of paper chromatography to the estimation of some free amino acid in tissues of the rat. *J. Biol. Chem.*, **178**, 113-115, (1949).
- 5) **Bauer, W., M. W. Ropes & H. Waine** : The Physiology of articular structure. *Phys. Review*, **20**, 273-305, (1940). 6) **Bauer, W., C. Carruthers & B. H. Senturia** : The free amino acid content of cerumen. *J. Invest. Dermat.*, **21**, 105-110, (1953). 7) **Bickel, H.** : Papierchromatographische Untersuchungen an Urin und Plasma bei Cystinspeicherkrankheit (Kind M. L.). *Ztschr. Kind.*, **72**, 15-20, (1952). 8) **Bodansky, M. & O. Bodansky** : Biochemistry of disease. The synovial fluid (Disease of the joint). MacMillan, New York (1948). 9) **Boulauger, P. & G. Biserte** : Paper chromatography of amino acid and polypeptides of plasma; Technical modification and new results. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 1939-1940, (1951). 10) **Cachin, M., J. Durlach & M. N. Bernard** : Chromatographic study of serum amino acid in hepatic pathology. *Arch. Mal. app. digest.*, **41**, 637-642, (1952). 11) **Cajori, F. A., C. Y. Crouter & R. Pemberton** : The physiology of synovial fluid. *Arch. Int. Med.*, **37**, 92-101, (1926). 12) **Cajori, F. A. & R. Pemberton** : Chemical composition of synovial fluid in cases of joint effusion. *J. Biol. Chem.*, **76**, 471-480, (1928). 13) **Cherry & Ghormely** : Cit. from M. Bodansky & O. Bodansky (1948). 14) **Clegg, D. L.** : Paper chromatography. *Analytical Chemistry*, **122**, 48-59, (1950). 15) **Cohn, E. J. & J. A. L. Uetscher Jr.** : Preparation and properties of serum and plasma proteins. III. Size and charge of proteins separation. *J. Am. Chemical Society*, **62**, 3396-3400, (1940). 16) **Consdon, R., A. H. Gordon & A. J. P. Martin** : Qualitative analysis of proteins : A partition chromatographic method using paper. *Biochem. J.*, **38**, 224-232, (1944). 17) **Cramen, F.** : Papierchromatographie. Verlag Chemie G. m. b. H., Wein, Heim/bergstr. (1938). 18) **Dent, C. E. & J. A. Shilling** : Studies on the absorption of proteins : The amino-acid in the portal blood. *Biochem. J.*, **44**, 318-335, (1949). 19) **Dent, C. E. & G. A. Rose** : The bence-jonse protein of multiple myelomatosis : its methionine content and its possible significance in relation the aetiology of the disease. *Biochem. J.*, **44**, 610-617, (1949). 20) **Dent, C. E., W. Stepka & F. C. Steward** : The amino acid uria in Fanconi Syndrome. A study making extensive use of the techniques based on paper partition chromatography. *Biochem. J.*, **41**, 240-253, (1947). 21) **Eguchi, A.** : Amino acid of mycobacterium tuberculosis. *J. Bioch.*, **38**, 85-89, (1951). 22) 江島達憲・田中善立・今井篤 : ペーパークロマトグラフィーによる精神病患者, 脊髄液の研究. *医学と生物学*, **33**, 85-87, (昭29). 23) **Farradane, J.** : History of Chromatography. *Nature*, **167**, 120-121, (1951). 24) **Finlayson, L. H. & D. Hamer** : Free amino-acid in the Haemolymph of calliphora erythrocephala meigen. *Nature*, **163**, 843-844, (1949). 25) **Fisher, R. B., D. S. Parsons & G. A. Morrison** : Quantitative Paper Chromatography. *Nature*, **161**, 764-765, (1948). 26) **Fisher, R. B., D. S. Parsons & R. Holmes** : Quantitative Paper Chromatography. *Nature*, **164**, 183 § (1949). 27) **Giri, K. V., K. Krishnamurthy & T. A. Venkitasubramanian** : Simple paper chromatography technic for analysis. *Lancet*, **2**, 562-563. (1952). 28) **Giddey, P. C.** : La chromatographie sur papier des acides amines urinaires et sanguins. *Schweiz. Med. Wchmschr.*, **83**, 331-334, (1953). 29) **Gordon, A. H., A. J. P. Martin & R. L. M. Syngé** : Technical notes on the partition chromatography of acetamino-acid with silica gel. *Biochem. J.*, **38**, 65-68, (1944). 30) **Hamk, P. B.** : Practical physiological chemistry. The Blakiston Company, Philadel-

- phia, Tront, (1947). 31) Hoppe-Seyler, Thier Felder : Handbuch der Physiologische Patologische Chemischen Analyse. p. 557, (1884). 32) 五百木雅孝 : 関節液糖蛋白質の研究. 日整会誌, 28, 664-675, (昭30).
- 33) 石橋丸応 : Paper chromatography による人精液 Amino 酸の研究, 人精液の蛋白分解酵素について. 医学と生物学, 32, 63-67, (昭29).
- 34) 石橋丸応 : Paper chromatography による人精液 Amino 酸の研究, 人精液構成 Amino 酸及 Amino 酸分解. 外科の領域, 2, 347-351, (昭29). 35) 柿内三郎 : 生化学提要, 克誠堂, 東京, (昭11).
- 36) Kling, D. H. : The synovial membrane and the synovial fluid. Medical Press. Los Angeles (1938).
- 37) 児玉桂三・正宗一 : 医化学, 日本医学出版社, 東京, (昭29). 38) 児玉桂三・上代皓三 : 生物化学最近の進歩, クロマトグラフィの進歩, 技報堂, 東京, (昭30).
- 39) 桑田智 : クロマトグラフィ, 広川書店, 東京, (昭27). 40) 桑田智 : 続クロマトグラフィ, 広川書店, 東京, (昭31).
- 41) Lederer, E. & M. Lederer : Chromatography. Elsevier Publishing, Amsterdam (1954). 42) Li, C. & E. Roberts : Free amino acid and peptides in frogembryos. Science, 110, 425-426, (1949).
- 43) 増田昇 : リウマチ様関節炎患者の血漿蛋白劃像に関する研究. 臨床内科小児科, 12, 671-680, (昭30). 44) Meister : Biochemistry of the amino-acids. Academic Press Inc. Publishers, New York (1957).
- 45) Meyer, K. & E. M. Smyth : Isolation of a mucopolysaccharide from synovial fluid. J. Biol. Chem., 128, 319-327, (1939). 46) 三木威勇治 : 臨床生化学, 骨関節の生化学, 南山堂, 東京, (昭26).
- 47) 守屋祐男 : 人類歯牙象牙質の可溶性蛋白質殊にそのアミノ酸組織に関する研究. 日大医学雑誌, 10, 167-173, (昭26). 48) Nunez, G, J. Blass & O. Lecomte : Paper chromatography in study of amino acid of plasma lipoproteins. Bull. Soc. Chem. Biol., 34, 343-344, (1952).
- 49) 沖本京子 : 血漿蛋白質の水解に関する研究, Albumin 及び  $\gamma$ -Globulin の酵素による水解. 生化学, 28, 65-70, (昭31).
- 50) Pillemer, L. & M. C. Hutchinson : The determination of the albumin and globulin contents of human serum by methanol precipitation. J. Biol. Chem., 158, 299-301, (1945).
- 51) Raper, R. & J. Shaw : Amino-acid in Haemolymph of the Dragonfly Nymph, Aeschna Cyanea. Nature, 162, 999 § (1948). 52) Rissel, E. & F. Wewalka : Paper chromatographic studies on free amino acid in duodenal juice in pathologic conditions. Klin. Wchnschr., 30, 1069-1073, (1952).
- 53) Roberts, E. & G. H. Tishkoff : Distribution of free amino acids in mouse epidermis in variouys phases of growth as determined by paper partition chromatography. Science, 109, 14-16, (1949).
- 54) Ropes, M. W. : Chemical and physical characteristics of sinovial fluid mucin. Am. J. Phys., 113, 112 § (1935). 55) Sanger, F. : Some peptides from Insulin. Nature, 162, 491-492, (1948).
- 56) 佐竹一夫 : 生物化学に於けるペーパークロマトグラフィの応用. 化学の領域, 4, 32-38, (1950). 57) 篠崎吉次 : 妊婦尿のペーパークロマトグラフィ. 医学と生物学, 23, 17-18, (昭27).
- 58) Smith, M. K., E. Mj & M. H. Pawson : Isolation of mcopoly-saccharide from sinovial fluid. J. Biol. Chem., 128, 319 § (1939). 59) 須藤憲三 : 小医化学実習, 南山堂, 東京, (昭24).
- 60) 高原篤夫・谷口繁 : ペーパークロマトグラフィによる薬品試験. 薬学雑誌, 75, 873-877, (昭30).
- 61) 滝川決男・平木陽一 : 光电比色計用, 濾紙比色装置の考案. 生化学, 28, 23-14, (昭29). 62) 玉置拓夫 : ペーパークロマトグラフィによる骨関節結核膿の膿漿蛋白アミノ酸構成ならびに遊離アミノ酸に関する研究. 日整会誌, 28, 13-24, (昭29).
- 63) 田中時治・沢泉浩吉・柿沢佐一・橋本博 : 肝臓外科3報, 肝広汎切除に於ける血清遊離アミノ酸の変動. 医学と生物学, 34, 151-153, (昭30).
- 64) Tennent, D. M., J. B. Whitls & K. Florey : Two techniques in paper chromato-

graphy, *Anal. Chem.*, **23**, 1748-1749, (1951).

65) 寺田文次郎・田村豊幸 : アミノ酸の臨床と薬理. 医学書院, 東京, (昭30). 66)

von Holst, G. : Serosamucin, ein Mucin-substanz in Ascitesflüssigkeit und Synovia. *Ztschr. Phy. Chem.*, **43**, 145-155, (1904).

67) 山田淳一・小川怒人・工藤寅雄・新谷昭二 : 外科侵襲直後における血清遊離アミノ酸の変動. *医学と生物学*, **34**, 115-121, (昭30).

68) 山村雅一・清水豊 : 濾紙クロマトグラフィーによる結核菌体並にツベルクリンのアミノ酸分析について. *医療*, **4**, 13-15, (昭25).

69) 吉川春寿 : 血液中のアミノ酸. 臨床医化学(臨床編), 協同医書出版社, 東京, (昭24).

70) 横溝一郎・山内寿夫・小野尊陸 : Partition paper chromatography による歯石のアミノ酸組成の研究. *日本口腔科学会雑誌*, **4**, 325, (昭30).

表 1

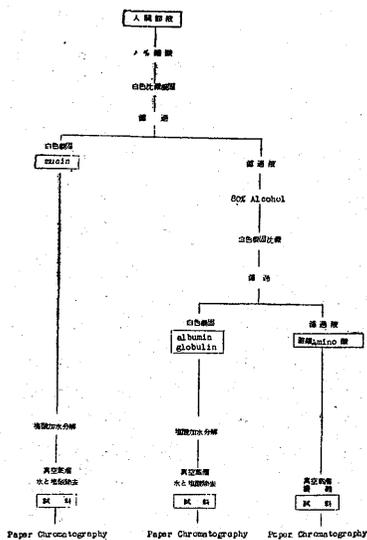
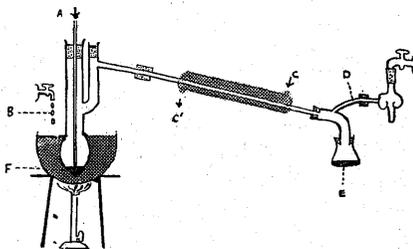
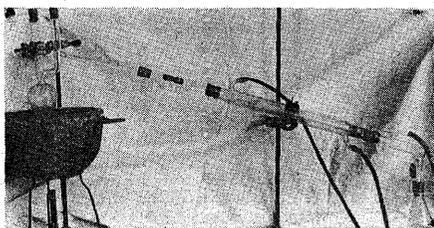
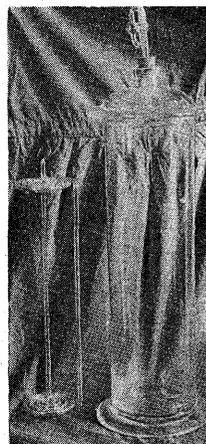


図2 真空蒸溜器



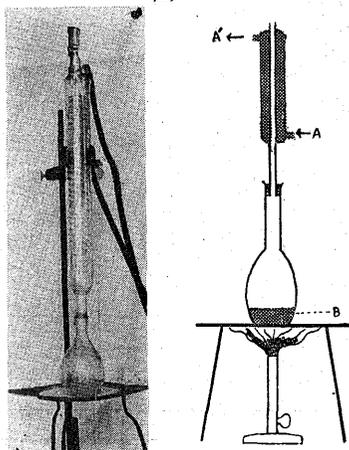
- A → 空気吸入口
- B → 60°Cに保つ為の流水の点下
- C → C' 冷却用流水
- D → 減圧用流水ポンプ
- E → 放出する HCl 及び水分
- F → 得られる試料

図4 Paper Chromatography 用展開器具



濾紙装置前

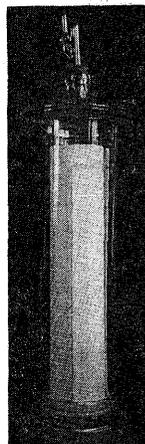
図 1



- A → A' 沸騰防止用冷却流水
- B 6N HCl にて塩酸加水分解中の試料

凡 例

濃 度 稀 薄 性	(用)	●
強 度 稀 薄 性	(用)	⊙
中 等 度 稀 薄 性	(用)	◐
弱 度 稀 薄 性	(用)	○
	濃 度 稀 薄 性	
	強 度 稀 薄 性	



濾紙装置後

図 3 某種濃度 50% K 於ける展開結果

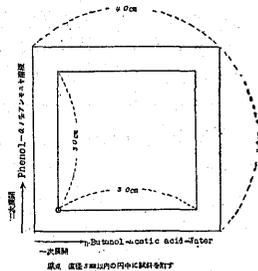


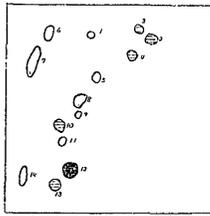
表 2

	正 常 膝 関 節 液									変形性膝関節症			膝 関							
	34歳 男子			21歳 男子			30歳 女子			54歳 男子			56歳 女子	23歳 男子			25歳 男子			20
	アル グロ ブリン	ム チ ン	遊 離 ア ミノ 酸	遊 離 ア ミノ 酸	アル グロ ブリン	ム チ ン	遊 離 ア ミノ 酸	アル グロ ブリン	ム チ ン	遊 離 ア ミノ 酸	アル グロ ブリン									
Arginine	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+
Histidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lysine	++	+	-	++	+	-	++	+	-	++	+	-	-	++	+	-	++	+	-	++
Glutamin 酸	++	++	+	++	++	+	++	++	+	++	++	+	++	++	+	++	++	+	++	++
Asparagin 酸	++	+	-	++	+	-	++	+	-	++	+	-	-	++	+	-	++	+	-	++
Glycine	++	+	-	++	+	-	++	+	+	++	+	+	+	++	+	+	++	+	+	++
Alanine	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Valine	++	+	++	++	+	++	++	+	++	++	+	++	++	++	+	++	++	+	++	++
Leucine	++	+	-	++	+	-	++	+	-	++	+	-	-	++	+	-	++	+	-	++
Proline	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	++	+	-	++	+	-	++
Phenylalanine	++	+	++	++	+	++	++	+	++	++	+	++	++	++	+	++	++	+	++	++
Serine	++	+	-	++	+	-	++	++	-	++	++	-	-	++	+	-	++	++	-	++
Threonine	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+
Cystine	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+
Methionine	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Tyrosine	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+

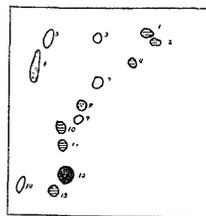
	節 捻 挫												膝関節部粘液囊腫						膝 関					
	75歳 男子		20歳 女子		32歳 男子		29歳 男子		30歳 男子		20歳 男子		26歳 女子		17歳 女子		29歳 男子		20歳 男子		59歳 女子		21歳 女	
	ム チ ン	遊 離 ア ミノ 酸																						
Arginine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Histidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lysine	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	+	-	++	+	-	++	+	-	++	+
Glutamin 酸	++	+	++	+	+	++	++	+	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Asparagin 酸	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	+	-	++	+	-	++	+	-	++	+
Glycine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	++	+	+	++	+	+	++	+
Alanine	+	+	+	++	+	+	++	+	+	+	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++
Valine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++
Leucine	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	+	-	++	+	-	++	+	-	++	+
Proline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-
Phenylalanine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	++	+	+	++	+	+	++	+
Serine	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	+	-	++	+	-	++	+	-	++	+
Threonine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-
Cystine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-
Methionine	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-
Tyrosine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-

	節 血 腫												漿 液 性 膝 関 節 炎												
	子			45歳 男子			42歳 男子			56歳 女子			46歳 女子		20歳 男子		29歳 男子		21歳 男子		40歳 女子		30歳		
	遊離アミノ酸	アルブミン	ムチン	遊離アミノ酸	アルブミン	ムチン	遊離アミノ酸	アルブミン	ムチン	遊離アミノ酸	アルブミン	ムチン	遊離アミノ酸	アルブミン	ムチン										
Arginine	+	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-		
Histidine	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Lysine	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+		
Glutamin 酸	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Asparagin 酸	-	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+		
Glycine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Alanine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Valine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Leucine	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+		
Proline	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+		
Phenylalanine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Serine	-	+	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+		
Theonine	+	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-		
Cystine	+	+	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-		
Methionine	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+		
Tyrosine	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-		

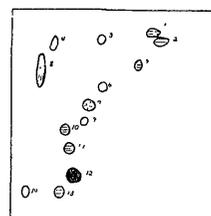
	膝 関 節 ロ イ マ チ ス															
	女子		27歳 男子				34歳 女子		40歳 女子		39歳 男子				42歳 女子	
	遊離アミノ酸	遊離アミノ酸	アルブミン	ムチン	遊離アミノ酸	遊離アミノ酸	遊離アミノ酸	アルブミン	ムチン	遊離アミノ酸	アルブミン	ムチン	遊離アミノ酸	アルブミン	ムチン	遊離アミノ酸
Arginine	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-
Histidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lycine	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-
Glutamin 酸	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Asparagin 酸	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-
Glycine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Alanine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Valine	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+
Leucine	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-
Proline	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-
Phenylalanine	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Serine	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-
Threonine	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-
Cystine	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-
Methionine	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-
Tyrosine	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-



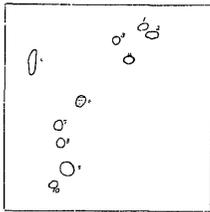
30字 卵白 (图1)  
正 常 蛋 白 质 液  
Albumin-globulin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Phenylalanine  
4. Valine  
5. Tyrosine  
6. Arginine  
7. Lysine  
8. Alanine  
9. Threonine  
10. Glycine  
11. Serine  
12. Glutamine  
13. Asparagine  
14. Cysteine



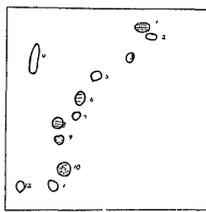
30字 卵白 (图1)  
正 常 蛋 白 质 液  
Albumin-globulin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Proline  
4. Valine  
5. Arginine  
6. Lysine  
7. Tyrosine  
8. Alanine  
9. Threonine  
10. Glycine  
11. Serine  
12. Glutamine  
13. Asparagine  
14. Cysteine



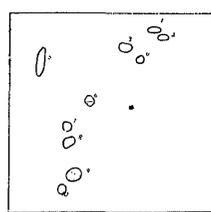
30字 卵白 (图1)  
正 常 蛋 白 质 液 分离  
Albumin-globulin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Proline  
4. Arginine  
5. Valine  
6. Tyrosine  
7. Alanine  
8. Lysine  
9. Threonine  
10. Glycine  
11. Serine  
12. Glutamine  
13. Asparagine  
14. Cysteine



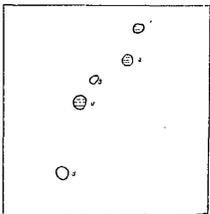
10字 卵白 (图2)  
正 常 蛋 白 质 液  
Mucin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Tyrosine  
4. Valine  
5. Lysine  
6. Alanine  
7. Glycine  
8. Serine  
9. Glutamine  
10. Asparagine



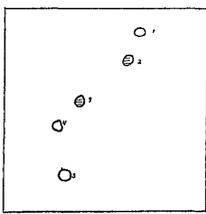
10字 卵白 (图2)  
正 常 蛋 白 质 液  
Mucin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Valine  
4. Lysine  
5. Tyrosine  
6. Alanine  
7. Threonine  
8. Glycine  
9. Serine  
10. Glutamine  
11. Asparagine  
12. Cysteine



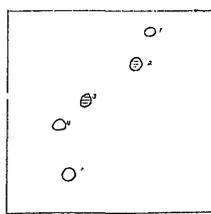
10字 卵白 (图2)  
正 常 蛋 白 质 液 分离  
Mucin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Tyrosine  
4. Valine  
5. Lysine  
6. Alanine  
7. Glycine  
8. Serine  
9. Glutamine  
10. Asparagine



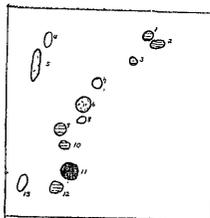
5字 卵白 (图3)  
正 常 蛋 白 质 液  
Mucin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Tyrosine  
4. Alanine  
5. Glutamine



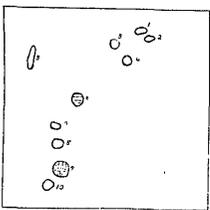
5字 卵白 (图3)  
正 常 蛋 白 质 液  
Mucin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine



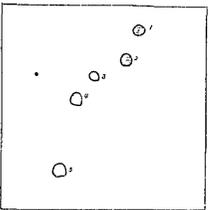
5字 卵白 (图3)  
正 常 蛋 白 质 液 分离  
Mucin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine



13字 卵白 (图4)  
正 常 蛋 白 质 液  
Albumin-globulin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Valine  
4. Arginine  
5. Lysine  
6. Alanine  
7. Tyrosine  
8. Threonine  
9. Glycine  
10. Serine  
11. Glutamine  
12. Asparagine  
13. Cysteine

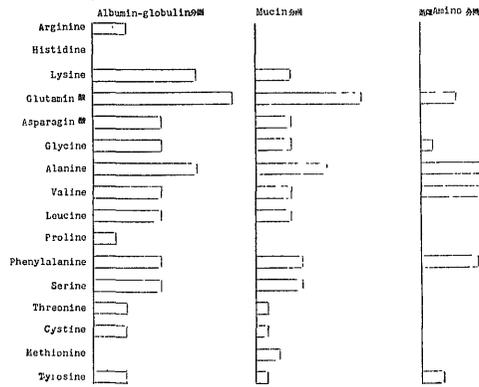


10字 卵白 (图5)  
正 常 蛋 白 质 液  
Mucin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Methionine  
4. Valine  
5. Lysine  
6. Alanine  
7. Glycine  
8. Serine  
9. Glutamine  
10. Asparagine



5字 卵白 (图6)  
正 常 蛋 白 质 液  
Mucin 分离  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Tyrosine  
4. Alanine  
5. Glutamine

表 3  
Paper Chromatography of Amino Acids



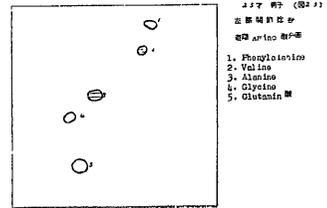
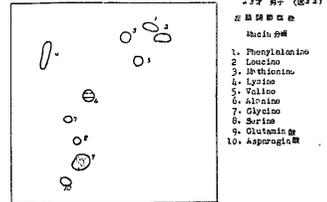
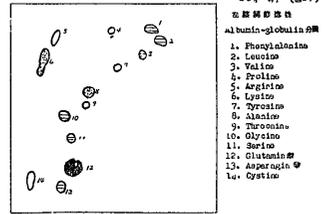
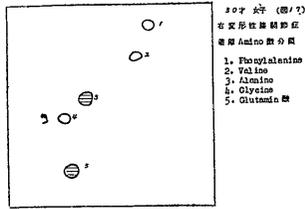
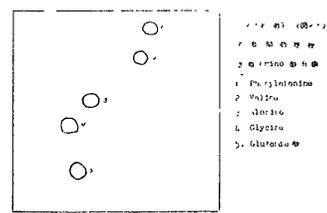
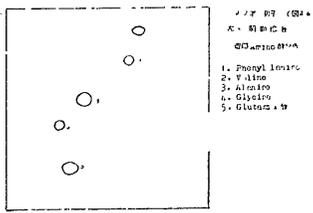
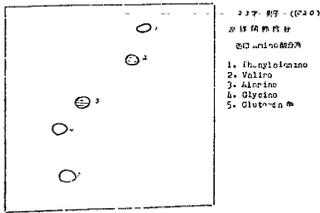
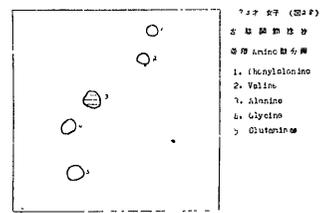
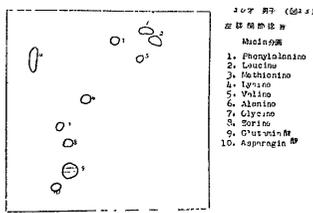
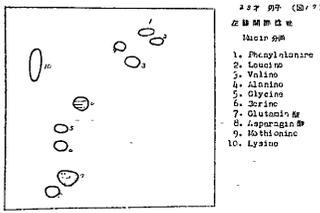
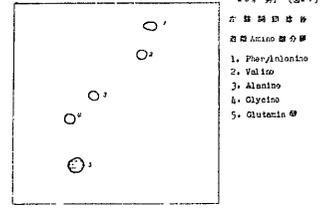
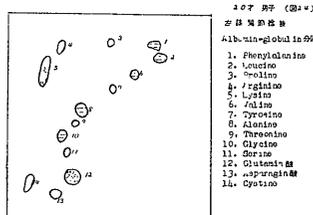
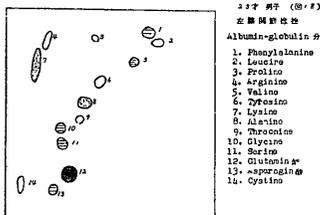
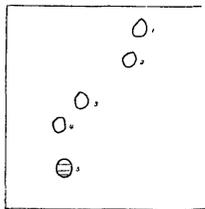


表 4

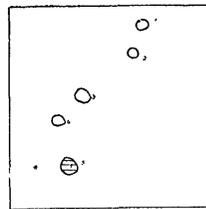
Paper Chromatography による関節液抽出液中の amino 酸の分離

Amino acid	Albumin-globulin 分離	Mucin 分離	Amino 酸の斑
Arginine	+	+	+
Histidine	+	+	+
Lysine	+	+	+
Glutamic acid	+	+	+
Asparagine	+	+	+
Glycine	+	+	+
Alanine	+	+	+
Valine	+	+	+
Leucine	+	+	+
Proline	+	+	+
Phenylalanine	+	+	+
Serine	+	+	+
Threonine	+	+	+
Cystine	+	+	+
Methionine	+	+	+
Tyrosine	+	+	+

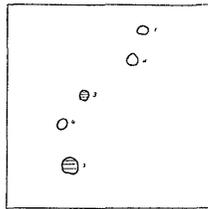




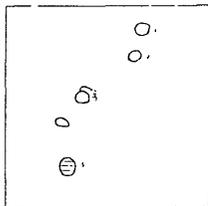
20号 男子 (2020)  
左 基質的経路  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine



21号 男子 (2021)  
左 基質的経路  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine

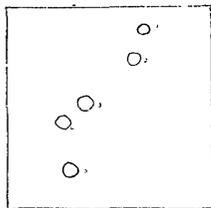
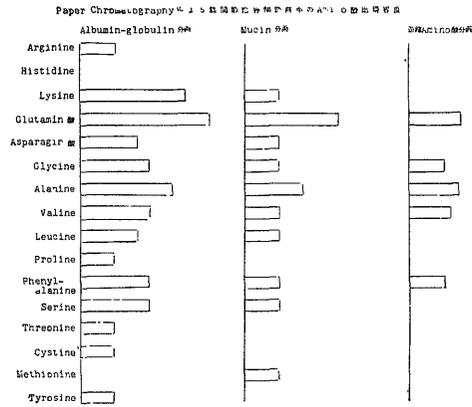


22号 男子 (2022)  
左 基質的経路  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine

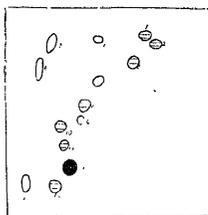


23号 男子 (2023)  
左 基質的経路  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine

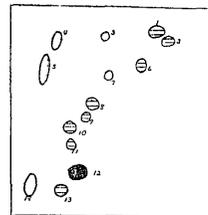
表 5



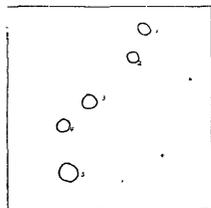
24号 男子 (2024)  
左 基質的経路  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine



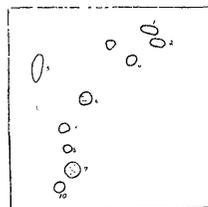
25号 男子 (2025)  
左 基質的経路 (Albumin-globulin 分画)  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Valine  
4. Proline  
5. Arginine  
6. Lysine  
7. Threonine  
8. Alanine  
9. Phenylalanine  
10. Glycine  
11. Serine  
12. Glutamine  
13. Asparagine  
14. Cystine



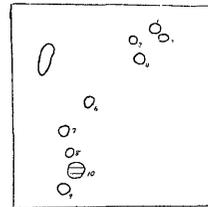
26号 男子 (2026)  
左 基質的経路 (Albumin-globulin 分画)  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Proline  
4. Arginine  
5. Lysine  
6. Valine  
7. Threonine  
8. Alanine  
9. Phenylalanine  
10. Glycine  
11. Serine  
12. Glutamine  
13. Asparagine  
14. Cystine



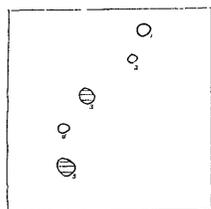
27号 男子 (2027)  
左 基質的経路  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine



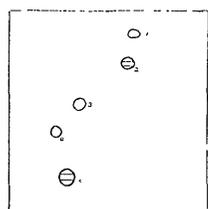
28号 男子 (2028)  
左 基質的経路 (Mucin 分画)  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Alanine  
4. Valine  
5. Lysine  
6. Alanine  
7. Glycine  
8. Serine  
9. Glutamine  
10. Asparagine



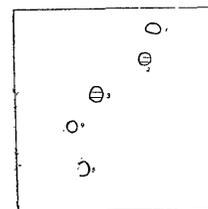
29号 男子 (2029)  
左 基質的経路 (Mucin 分画)  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Alanine  
4. Valine  
5. Lysine  
6. Alanine  
7. Glycine  
8. Serine  
9. Asparagine  
10. Glutamine



30号 男子 (2030)  
左 基質的経路  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine



31号 男子 (2031)  
左 基質的経路 (Mucin 分画)  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine



32号 男子 (2032)  
左 基質的経路 (Mucin 分画)  
右 基質 Amino 酸の経路  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine

表 6

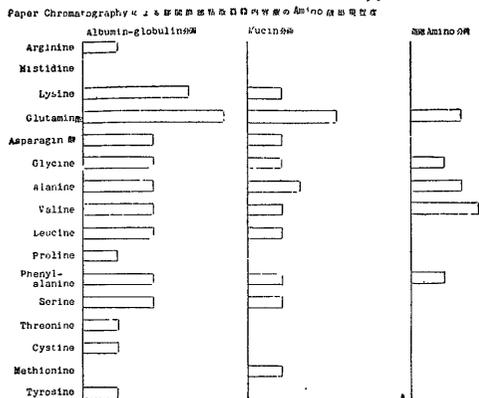
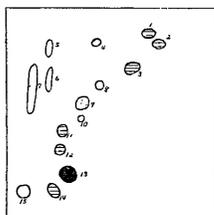
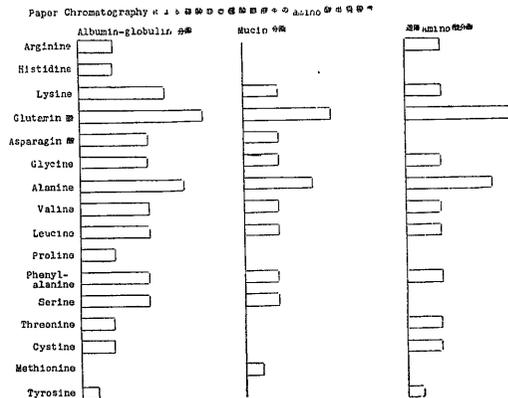
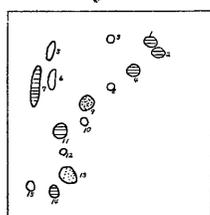


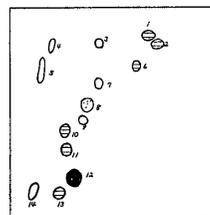
表 7



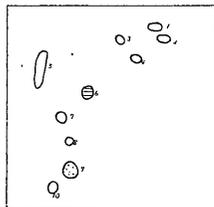
1号 検体 (No.1)  
遊離 Amino 酸  
Albumin-globulin 分画



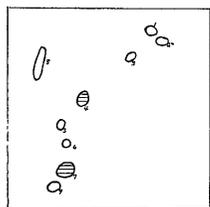
2号 検体 (No.2)  
遊離 Amino 酸  
Albumin-globulin 分画



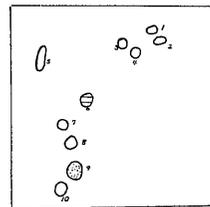
3号 検体 (No.3)  
遊離 Amino 酸  
Albumin-globulin 分画



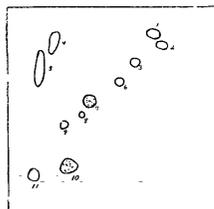
4号 検体 (No.4)  
Mucin 分画



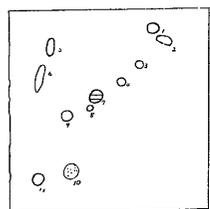
5号 検体 (No.5)  
Mucin 分画



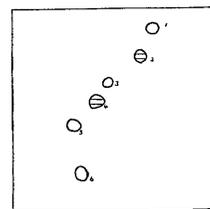
6号 検体 (No.6)  
遊離 Amino 酸  
Mucin 分画



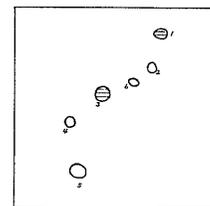
7号 検体 (No.7)  
遊離 Amino 酸



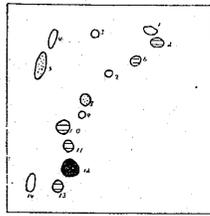
8号 検体 (No.8)  
遊離 Amino 酸



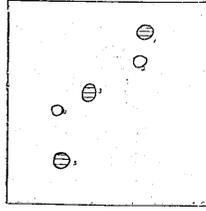
9号 検体 (No.9)  
遊離 Amino 酸



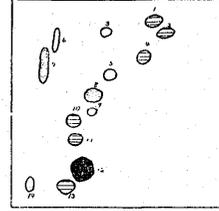
10号 検体 (No.10)  
遊離 Amino 酸



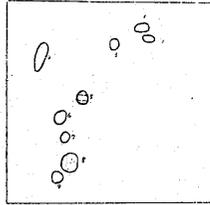
46号 分子 (第3号)  
 右 原液性基質成分  
 Albumin-globulin成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Leucine  
 3. Proline  
 4. Arginine  
 5. Tyrosine  
 6. Valine  
 7. Tyrosine  
 8. Alanine  
 9. Threonine  
 10. Glycine  
 11. Serine  
 12. Glutamine  
 13. Asparagine  
 14. Cysteine



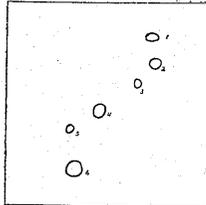
40号 分子 (第3号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Valine  
 3. Alanine  
 4. Glycine  
 5. Glutamine



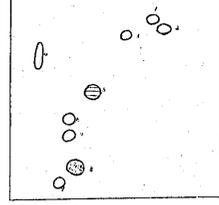
40号 分子 (第4号)  
 右 原液性基質成分  
 Albumin-globulin成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Leucine  
 3. Proline  
 4. Valine  
 5. Tyrosine  
 6. Arginine  
 7. Alanine  
 8. Threonine  
 9. Tyrosine  
 10. Glycine  
 11. Serine  
 12. Glutamine  
 13. Asparagine  
 14. Cysteine



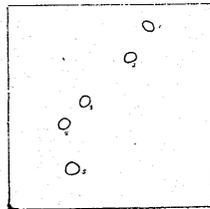
44号 分子 (第3号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Leucine  
 3. Isoleucine  
 4. Tyrosine  
 5. Alanine  
 6. Glycine  
 7. Serine  
 8. Glutamine  
 9. Asparagine



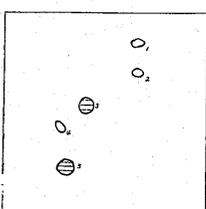
44号 分子 (第4号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Valine  
 3. Tyrosine  
 4. Alanine  
 5. Glycine  
 6. Glutamine



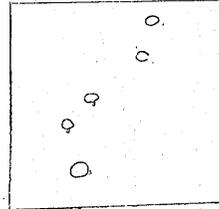
40号 分子 (第5号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Leucine  
 3. Isoleucine  
 4. Tyrosine  
 5. Alanine  
 6. Glycine  
 7. Serine  
 8. Glutamine  
 9. Asparagine



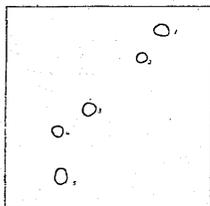
44号 分子 (第5号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Valine  
 3. Alanine  
 4. Glycine  
 5. Glutamine



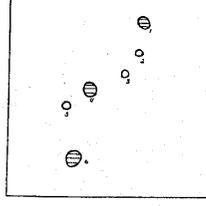
47号 分子 (第4号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Valine  
 3. Alanine  
 4. Glycine  
 5. Glutamine



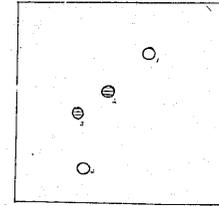
40号 分子 (第6号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Valine  
 3. Alanine  
 4. Glycine  
 5. Glutamine



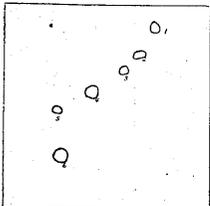
44号 分子 (第6号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Valine  
 3. Alanine  
 4. Glycine  
 5. Glutamine



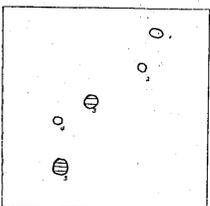
40号 分子 (第4号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Valine  
 3. Tyrosine  
 4. Alanine  
 5. Glycine  
 6. Glutamine



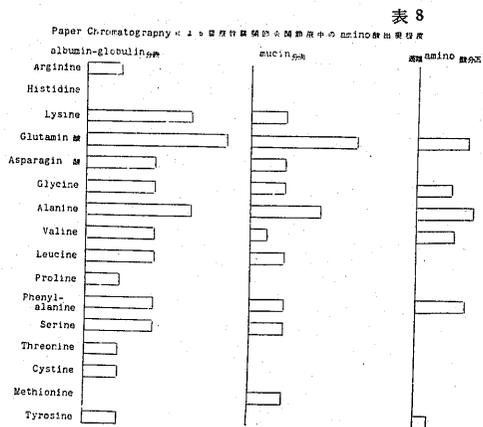
40号 分子 (第4号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Valine  
 2. Alanine  
 3. Glycine  
 4. Glutamine

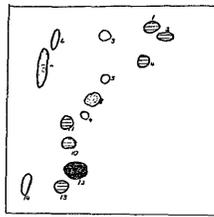


44号 分子 (第7号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Valine  
 3. Tyrosine  
 4. Alanine  
 5. Glycine  
 6. Glutamine

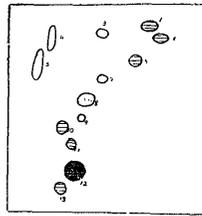


44号 分子 (第8号)  
 右 原液性基質成分  
 左 標準性基質成分  
 1. Phenylalanine  
 2. Valine  
 3. Alanine  
 4. Glycine  
 5. Glutamine

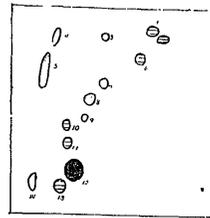




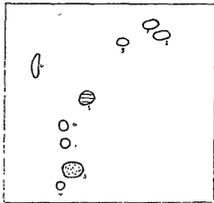
127 女子 (847)  
左 基 質 部 の イ ヴ ア  
Albumin-globulin 分画  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Proline  
4. Valine  
5. Tyrosine  
6. Arginine  
7. Lysine  
8. Alanine  
9. Threonine  
10. Serine  
11. Glycine  
12. Glutamine 糖  
13. Asparagine 糖  
14. Cystine



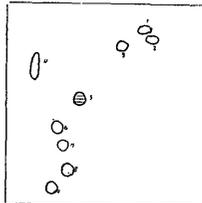
128 女子 (873)  
左 基 質 部 の イ ヴ ア  
Albumin-globulin 分画  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Proline  
4. Arginine  
5. Lysine  
6. Alanine  
7. Tyrosine  
8. Alanine  
9. Threonine  
10. Glycine  
11. Serine  
12. Glutamine 糖  
13. Asparagine 糖  
14. Cystine



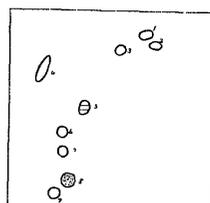
129 女子 (874)  
左 基 質 部 の イ ヴ ア  
Albumin-globulin 分画  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Proline  
4. Arginine  
5. Lysine  
6. Valine  
7. Tyrosine  
8. Alanine  
9. Threonine  
10. Glycine  
11. Serine  
12. Glutamine 糖  
13. Asparagine 糖  
14. Cystine



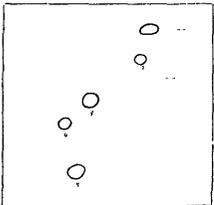
127 女子 (847)  
左 基 質 部 の ヌ ヴ ア  
Mucin 分画  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Methionine  
4. Lysine  
5. Alanine  
6. Glycine  
7. Serine  
8. Glutamine 糖  
9. Asparagine 糖



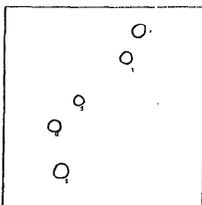
128 女子 (873)  
左 基 質 部 の ヌ ヴ ア  
Mucin 分画  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Methionine  
4. Lysine  
5. Alanine  
6. Glycine  
7. Serine  
8. Glutamine 糖  
9. Asparagine 糖



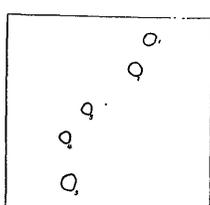
129 女子 (874)  
左 基 質 部 の ヌ ヴ ア  
Mucin 分画  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Methionine  
4. Lysine  
5. Alanine  
6. Glycine  
7. Serine  
8. Glutamine 糖  
9. Asparagine 糖



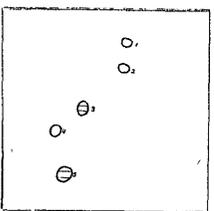
127 女子 (847)  
左 基 質 部 の ア ヴ ア  
Amino 酸分画  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine 糖



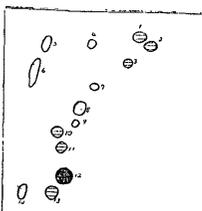
128 女子 (873)  
左 基 質 部 の ア ヴ ア  
Amino 酸分画  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine 糖



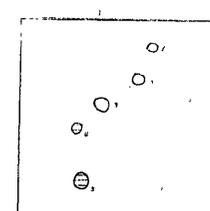
129 女子 (874)  
左 基 質 部 の ア ヴ ア  
Amino 酸分画  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine 糖



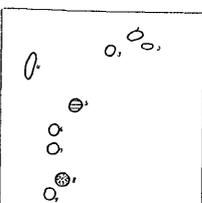
127 男子 (870)  
左 基 質 部 の イ ヴ ア  
Amino 酸分画  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine 糖



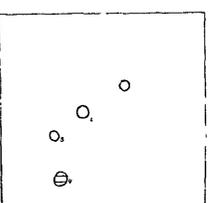
128 女子 (873)  
左 基 質 部 の イ ヴ ア  
Albumin-globulin 分画  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Valine  
4. Proline  
5. Arginine  
6. Lysine  
7. Tyrosine  
8. Alanine  
9. Threonine  
10. Glycine  
11. Serine  
12. Glutamine 糖  
13. Asparagine 糖  
14. Cystine



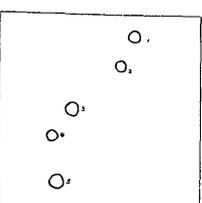
129 男子 (871)  
左 基 質 部 の ア ヴ ア  
Amino 酸分画  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine 糖



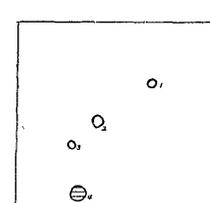
128 女子 (873)  
左 基 質 部 の ヌ ヴ ア  
Mucin 分画  
1. Phenylalanine  
2. Leucine  
3. Methionine  
4. Lysine  
5. Alanine  
6. Glycine  
7. Serine  
8. Glutamine 糖  
9. Asparagine 糖



127 女子 (847)  
左 基 質 部 の ア ヴ ア  
Amino 酸分画  
1. Valine  
2. Alanine  
3. Glycine  
4. Glutamine 糖



128 女子 (873)  
左 基 質 部 の ア ヴ ア  
Amino 酸分画  
1. Phenylalanine  
2. Valine  
3. Alanine  
4. Glycine  
5. Glutamine 糖



129 女子 (874)  
左 基 質 部 の ア ヴ ア  
Amino 酸分画  
1. Valine  
2. Alanine  
3. Glycine  
4. Glutamine 糖

表 9

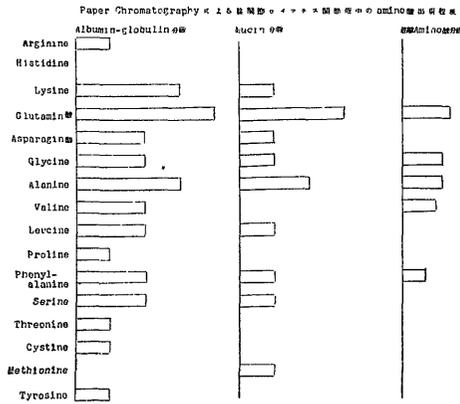


表10

Paper Chromatography  $\times 1.5$  血清中の albumin-globulin 成分

Glutamine	0.1 $\mu$ g
Glycine	0.1 $\mu$ g
Alanine	0.2 $\mu$ g
Valine	0.2 $\mu$ g
Serine	0.3 $\mu$ g
Asparagine	0.4 $\mu$ g
Leucine	0.5 $\mu$ g
Proline	1.0 $\mu$ g
Methionine	1.0 $\mu$ g
Threonine	2.0 $\mu$ g
Lysine	3.0 $\mu$ g
Tyrosine	3.0 $\mu$ g
Arginine	4.0 $\mu$ g
Phenylalanine	5.0 $\mu$ g
Cystine	8.0 $\mu$ g
Histidine	25.0 $\mu$ g

S. Lederer, M. Lederer  
"Chromatography" 1954, p.199

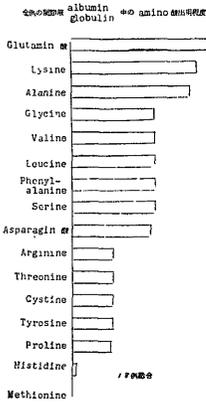


表12

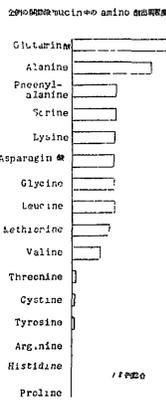


表13

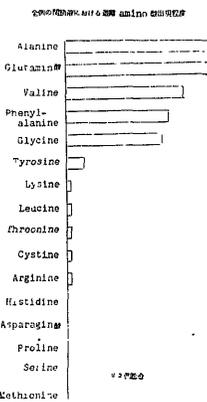


表14

表15

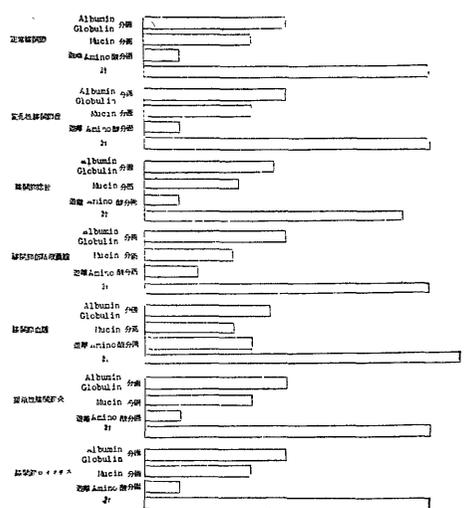


表15

表11

血清中の albumin-globulin 成分

成分	人血清	人胎盤	人胎膜	人胎尿	人胎乳	人胎汗	人胎唾液	人胎涙	人胎汗腺液	人胎汗腺液
Arginine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Histidine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lysine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Glutamine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Asparagine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Glycine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Alanine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Valine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Leucine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Proline	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Phenylalanine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Serine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Threonine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cystine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Methionine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tyrosine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Taurine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

表16

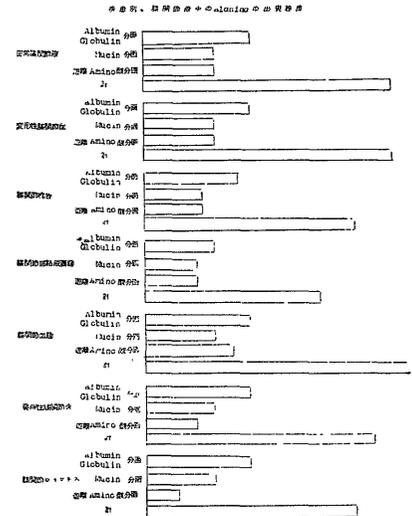


表16

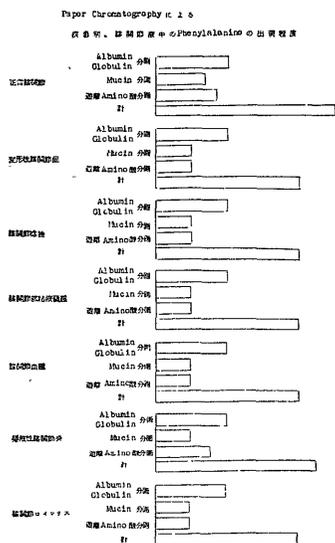


表17

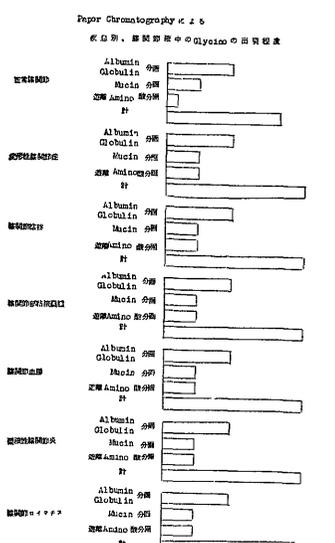


表19

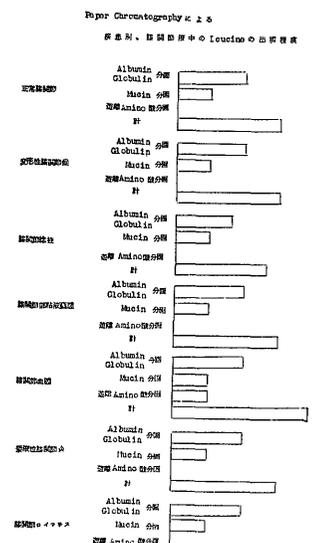


表21

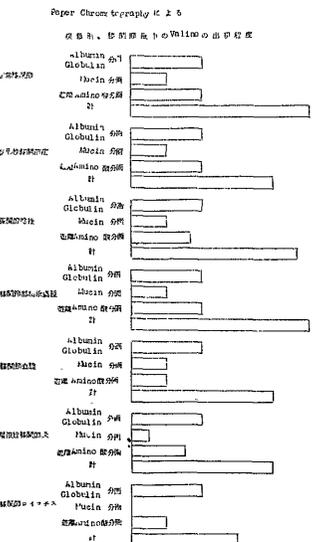


表18

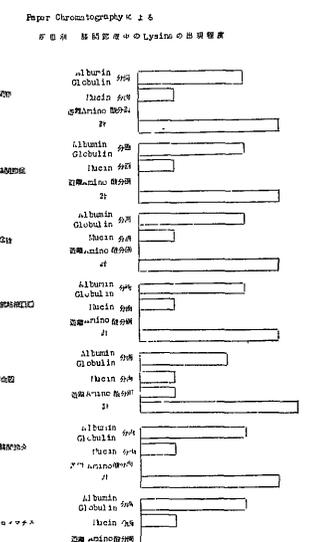


表20

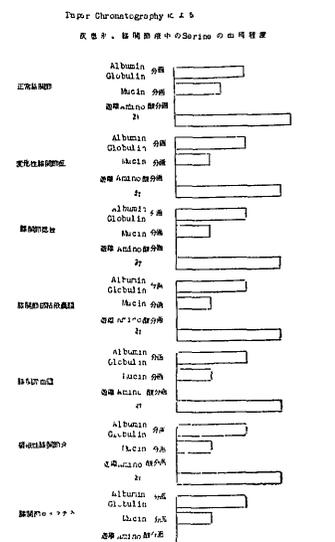


表22

Paper Chromatography No. 23  
疾患別、結核菌液中のAsparaginaseの出現状況

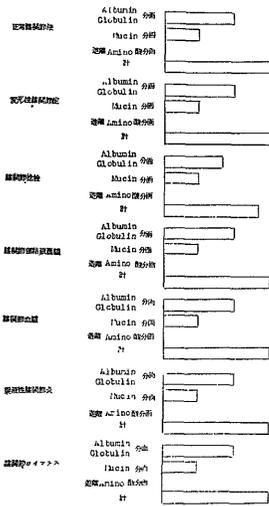


表23

Paper Chromatography No. 24  
疾患別、結核菌液中のTyrosinaseの出現状況

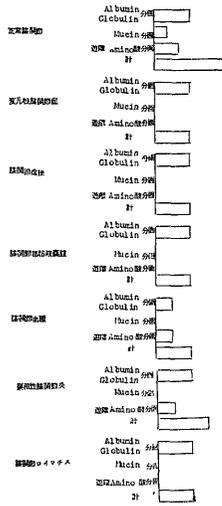


表24

Paper Chromatography No. 25  
疾患別、結核菌液中のThreoninaseの出現状況

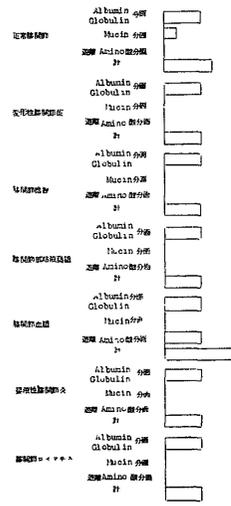


表25

Paper Chromatography No. 26  
疾患別、結核菌液中のOxalaseの出現状況

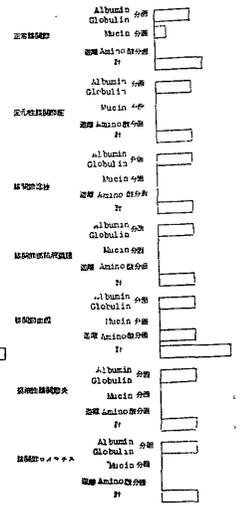


表26

Paper Chromatography No. 27  
疾患別、結核菌液中のArgininaseの出現状況

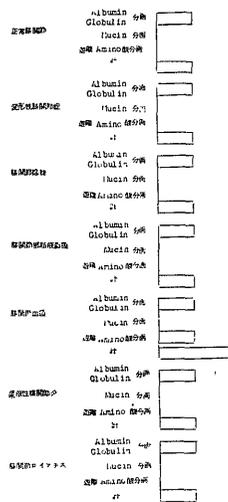


表27

Paper Chromatography No. 28  
疾患別、結核菌液中のFruitingaseの出現状況

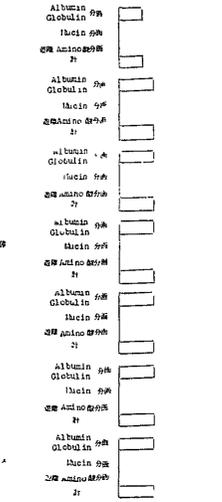


表28

Paper Chromatography No. 29  
疾患別、結核菌液中のDithionaseの出現状況

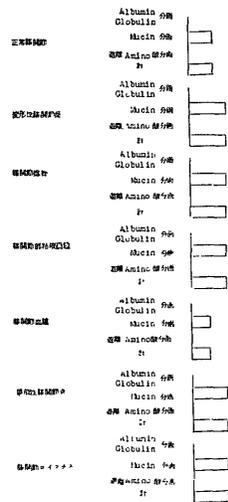


表29

Paper Chromatography No. 30  
疾患別、結核菌液中のHistidinaseの出現状況

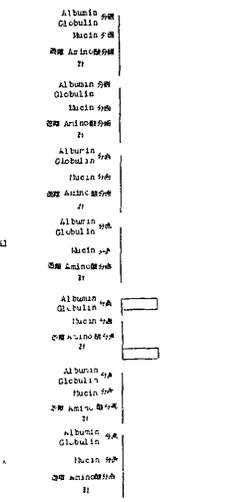


表30