

## 糖検出法としての児玉—小川氏法について

児 玉 栄 一 郎

### (I) い と ぐ ち

Glucose、Fructoseなどの還元糖の存在を証明する方法として、児玉—小川氏法のあることは児玉桂三—正宗—著「医化学」(日本医書出版株式会社)に記載せられているところであり、また実際この方法を試みても便利であることが肯かれる。この方法を小川氏は更に人体の疲労度測定に応用している。労作に伴う疲労をこの方法によって正確に測定することが可能ならば非常に簡便であることは疑いのないことであるが、この方法の根本となっている伯林青の発現は尿に混在する他の物質によって起ることがないかどうかという疑問があったので、私は些かの実験を試みた。

### (II) 実 験 方 法

児玉—正宗著「医化学」に録されている方法を挙げて見ると、「糖液に少量のFerri-Cyankali溶液を加え、NaOHにて弱Alkali性となし、熱したる後酢酸にて酸性となし稀釈、FeCl<sub>3</sub>溶液を加えれば伯林青の藍色を呈する」というのである。それで私は次のように試薬を作製した。

- (イ) Ferricyankali液 M/100
- (ロ) NaOH液 2%
- (ハ) CH<sub>3</sub>COOH液 30%
- (ニ) FeCl<sub>3</sub>液 0.5%

実施—被検液5mlを試験管に採り、これにNaOH液5滴、Ferricyankali液1.0mlを加える。この場合被検液が無色透明である場合は黄色(Ferricyankaliの色)に着色する。これを加温すると黄色の色調が消えて無色となる。体し再び黄色に着色されることもある。流水で冷やした後酢酸液を5滴加え、次にFeCl<sub>3</sub>液を数滴滴下すると伯林青が発色する。伯林青または藍色が発現する場合を陽性とし、黄色、褐色または緑色の発現する場合、これを陰性とした。

### (III) 実 験 成 績

上述の術式で私は次に挙げたものについて実験したが(A)に挙げられたものは陽性で、典型的な伯林青を呈

したが、(B)に挙げられたものは最後の発色が緑色、褐色、黄色、または中間の汚色を呈し、従って陰性であった。

- (A) Arabinose, Xylose,  
Glucose, Fructose, Galactose,  
Rhamnose, Mannose, Glucuron-酸,  
Maltose, Lulin, Lactose, Dextrin, 可溶性  
澱粉
- (B) Mannite, Adenite, Sulcite, Inosite,  
Salicin, Trehalose, Raffinose,  
Saccharose,

さてArabinose, XyloseはAldoketoseであり、Glucose Mannose, GalactoseなどはAldohexoseである。またSucrose, Maltose, Lactoseはそれぞれ二糖類であり、いずれもAldohexoseから成り立っているか、少くとも分解によって1分子のAldohexoseを放出し得る。Dextrin, Inulin, Glycogen、や澱粉などはHeteropolysaccharideであり、これらを分解すると、分解の方法によってGlucose, Maltose, Fructoseなどを生ずる。それ故Aldohexoseが反応陽性である場合は、それらから成立している二糖類、複合多糖類が反応陽性となることは一応妥当な結果であると考えられる。但しこの場合二糖類であるTrehalose、三糖類であるRaffinoseは例外である。後2者とともにSucroseには還元性が欠けている点で一応説明できるが、Inulinや澱粉の場合は反って説明し難くなる。

次に反応陰性に終ったSorbiteもSulcite, ManniteそれぞれAldo-糖がAlcoholに還元せられたものであり、またSorbiteやManniteはKetoseが還元せられてできたAlcoholでもある。

次に考えなければならないことはAldehydeの存、不存のことである。一糖類も最も妥当なる定義は「多価のAlcoholの第一次酸化物たるAldehyde又はKetoneなり」で、従って糖がAldehydeであるときは是をAldo-糖といい、KetoneであるときはKeto-糖である。AldehydeのあるGlucose, Mannose, GalactoseはAldohexoseで、これらは何れも児玉—小川氏法が陽性である。AldopentoseであるArabinose, Xyloseなども同様である。然らばAcetaldehydeCH<sub>3</sub>CHO,

Formaldehyde HCHO かどうかと言えば、これらは陰性であるが Butylaldehyde となると陽性となる。それ故単にアルデヒド基の存、不存のみでは説明し難いと思われる次第である。

### (Ⅲ) アミノ酸における児玉-小川氏法

可溶性澱粉が児玉-小川氏法陽性で、単に還元ということばかりでないことを知った序に、同法を蛋白質である精製カゼインについて試みた。酢酸を途中添加した場合液自体が白濁して絮状の沈殿を生ずるのであるが、FeCl<sub>3</sub>液をえたとき典型的な伯林青が出現する。これは蛋白質液を構築するアミノ酸のうち伯林青反応が陽性となる Amino-酸の存在を示すもので、それは如何なるものであるかを知るべく私は次の実験を行なった。実験に供した Amino-酸は全部で 22 種で、次に記載するとおりである。

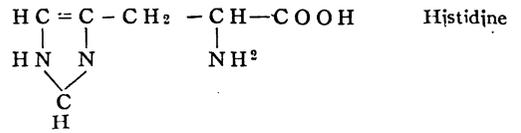
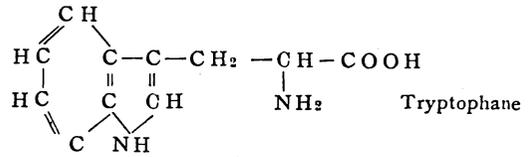
Glycine, L-Histidine, L-Tyrosine, L-Cystine, L-Glutamic Acid, L-Arginine, L-Aspartic Acid, L-Lysine, DL-Methionine, L-Phenylalanine, L-Proline, DL-Serine, DL-Threonine, DL-Tryptophane, DL-Valine, D-Leucine, L-Leucine, DL-Alanine, D-Alanine, L-Hydroxyproline, L-Cysteine, L-Amino-butyrac Acid,

以上 22 種のアミノ酸のうち児玉-小川氏法が陽酸であったものは L-Cysteine, L-Tyrosine, DL-Tryptophane の 3 種だけであったが、カゼインの場合これらのアミノ酸の何れかが反応に与ったものと思われる。

Cysteine は monoamino-monocarbon 酸で、Cystine と異なるところは—S—S—が還元せられて開き、末端 S が SH とながることであるが、SH の水素が CH<sub>3</sub> でおさかえられている場合、例えば Methionine などは反応が陰性に終っている。また S—S の結合間に CH<sub>2</sub> 基がある場合の Methylene-dicysteine については試みる事ができなかった。

L-Tyrosine は Monoamino-monocarbon 酸であるが、環状体をもった p-Oxyphenylalanine である。Alanine だけでは反応陰性であるからこのアミノ酸の陽性化する機序は不明であり、また類似構造を有する Dijodtyrosine や Dioxyphenylalanine (Dopa) については試みなかった。

次は Tryptophane であるが、このアミノ酸は α-Amino-β-indolpropion 酸で、Indol 核を有しているが、反応陰性であった Histidine は β-Imidazol-α-amino-propion 酸である。



この両者は側鎖として aminopropion 酸を有していることは共通であるが、一方は Indol 核、他は Imidazol 核であるという差はある。これは宛然 Phenylalanine (陰性) と Tyrosine (Oxyphenylalanine) との関係に類似している。現在では反応機序が不明と言わざるを得ない。

### (Ⅴ) むすび

児玉-小川氏法を糖類ならびに諸種アミノ酸について試験して、次のような結果が得られた。

1. Pentose, Hexose などの Aldo 糖、ならびに K eto-糖は児玉-小川氏法陽性であるが、Alcohol に還元せられたものでは陰性であった。但しこの差は CHO 基有無のみではない。
2. 複糖類、多糖類については行なった範囲内では陽性であった。
3. カゼインについて行なったところ同法陽性であるので、分析的に種のアミノ酸について試験したところ、陽性成績が得られたものは、Tyrosine, Tryptophane, Cysteine の三種だけであった。
4. 児玉-小川氏法を体液または尿について行なう場合には蛋白質や上記アミノ酸の混入を注意すべきである。またグルクロン酸の場合も同様である。

