始

47
574

生化學提要

柿内三郎著

生化學提要

1933

柿内三郎著

昭和八・四・一
内交・図書

47-574.

第四版序

今回の改版に際しては内容を革新し且つ豫備的知識に關する項目は之を削除したり. 是等の事項に就きては今秋發兌せんとする化學原階を參照せらるれば甚だ便多かるべしと信ず.

柿内三郎識

昭和八年三月於東京

凡　例

1. 本書中數量を表はす文字は概ね泰西の範によれり，卽重量を表はすには g, kg を用ゐ，長さを示すには m., dm., cm., mm. を以てし，容積を表はすには *l*, cc, cm^3., mm^3 等を使用したり.

2. 異國人の名稱は悉く異國語を以て之を表はしたり.

3. 化合物の名稱の內邦語の存するものは邦語を用ゐて之を表はし，邦語の存せざるものは羅馬字を以て之を示したり. 英，獨，佛諸國語に依りて發音若くは語尾の少しく異なれるものは發音の可良にして且つ文字の簡易なるものに從へり，例へば Kreatinin (英の Creatinine に從はず)，Ether (獨の Äther に從はず) 等の如し 卽ち本書載する所の歐字語は英語にあらず獨語にあらず佛語にあらず日本化したる新來語と看做されたし. 讀者若し本書を繙き Energi なる語を見て驚き給ふことなくば幸ひなり.

4. 本書中新たに採用せる熟語少なからず. 次にその主なるものを一括して揭出しこれに相當する歐語を附記す. 若し讀者にして更に妥當なる熟語を教示せらるることあらば眞に著者の幸なり. 但揭出の熟語中十數年來著者の使用し既に諸學者の贊同採用せられたるもの少なからず又從來學者の使用せしものなきを保せず.

初字の劃數に從て排列す

【3】

土鹼	Erdalkali
上皮小體	Epithelkörperchen

【4】

木質	Lignin
水素受容質	Wasserstoffdonator
水素寄與質	Wasserstoffacceptor
水素運輸質	Wasserstoffüberträger
水解	Hydrolyse
五炭糖	Pentose
六炭糖	Hexose
六炭鹽基	Hexonbase
支柱質	Gerüstsubstanz
分散體	Dispersoid
分散相	Disperse Phase
分散媒	Dispersionsmittel
分泌素	Sekretin
分泌前素	Prosekretin
內漿	Endosoma
介劑	Medium
不感性	Refraktär
互變酵素	Mutase

【5】

正-	Ortho-
可逆反應	Reversible Reaktion
失水物	Anhydrid
失水醋酸	Essigsäureanhydrid
平衡恒數	Gleichgewichtskonstant
汁巴	Syrup
代謝	Umsatz
半植物纖維素	Hemizellulose
甲狀球素	Thyreoglobulin
加壓蒸熱器	Autoklave

【6】

共極	Synapsis
自家分解	Autolyse
多旋性	Mehrdrehung
合斂	Synärese
出動	Mobilisation
同斑の	homolog
同相性	Homogenität
色素蛋白體	Chromoproteide
行作物質代謝	Arbeitstoffwechsel
存養機能	Vegetative Funktion

【7】

尿素酵素	Urease
低張	hypotonisch
收熱反應	Endotherme Reaktion
利用率	Ausnützungsquotient
角素	Keratin
卵類粘體	Ovomukoid
軟骨糖蛋白體	Chondroglykoproteide
岐化	Differentierung

【8】

非酸素消費的	Anoxybiontisch
沈澱域	Fällungsgrenze
乳化體	Emulsoid
乳化態	Emulsion
物質代謝	Stoffwechsel
抱合性-	Gepaarte-
性器	Geschlechtsorgan
性徵	Geschlechtscharakter

附著簇	Haptophore Gruppe
毒性簇	Toxophore Gruppe
招痺體	Paralysator
【9】	
活素	Kinase
活性	Aktivität
活躍性	Aktuell
活躍機能	Animalische Funktion
要因	Faktor
保持物質代謝	Erhaltungsstoffwechsel
保護膠質	Schützkolloid
副-	Meta-
廻轉沈澱器	Zentrifüge
持滿性	Potentiell
持閾質	Threshold substance
協合	Association
【10】	
配合簇	Prosthetische Gruppe
配糖體	Glucosid
能機	Moment
准-	Para-
核素	Nuklein
核蛋白體	Nukleoproteide
浮游體	Suspensoid
海綿素	Spongin
疎孔性	porös
【11】	
高張	hypertonisch
過養	Überernährung
蛇毒	Kobragift
球素	Globulin
粘素	Muzin
粘液酸	Schleimsäure
脫水素化作用	Dehydrogenation
添水素化作用	Hydrogenation
添酸素酵素	Oxygenase
基質	Substrat
異環性體	heterozyklische Verbindung
陰電極	Kathode
動的	dynamisch
脫落現象	Ausfallserscheinung
組枠	Gerüstwerk
敏化	Sensibilisierung
【12】	
等張	Isotonisch
等力量	IsodynamischeGrösse
超密濾過器	Ultra-filter
補體誘致	Komplementablenkung
散熱反應	exotherme Reaktion
腎間體	Interrenalkörper
腎上體	Suprarenalkörper
晶質性溶液	Kristalloide Lösung
蒟蒻糖	Mannose
蒟蒻酸	Mannonsäure
植物纖維素	Zellulose
植物粘液	Pflanzenschleim
陽電極	Anode
順程	Prozess
【13】	
結滷性	basisch
腸活素	Enterokinase
解糖酵素	Glykolytisches Ferment
解縮	Depolymerization
塊球	Thrombozyten
塊酵素	Thrombin

塊活素	Thrombokinase
勢力代謝	Energiewechsel
蓄積質代謝	Depotstoffwechsel
聚合體	Aggregat
【14】	
滷	Alkali
滷性	alkalisch
滷性症	Alkalose
輕稠	dünnflüssig
旁旋性	Minderdrehung
複合體	Polymerid
酵素原	Zymogen
酵補素	Co-enzym
酵抗素	Antiferment
酸性症	Acidose
酸素賦活素	Sauerstoffactivator
蝎毒	Skorpionsgift
慣毒性	Giftgewöhnung
構材	Baustein
隨伴質	Begleitstoffe
滴管	Bürett
【15】	
賦活體	Aktivator
膠質	Kolloide
膠化	Gelatinierung
膠化體	Gallert
膠原	Kollagen
價型	Wertigkeitstypus
糊精	Dextrin
彈力素	Elastin
誘出	Elution
醋解	Acetolyse
調材	Präparat
調節作用	Koordination
對質	Antimer
漿質剝離	Plasmolyse
衝擊症	Shock
【16】	
機序	Mechanismus
輸血法	Durchblutungsmethode
糖刺傷	Zuckerstich
糖原	Glykogen
糖蛋白體	Glykoproteide
糖酸	Zuckersäure
糖脂質	Glactolipin
膨化	Quellung
膨化能	Quellbarkeit
避腸的	Parenteral
雙性-Ion	Zwitterion
【17】	
黏素	Gluten—Kleberstoff
縮合生產物	Kondensationsprodukt
燐脂質	Phospholipin, Phosphatide
燐蛋白體	Phosphoproteid
虧恒性	Labilität
【18—32】	
醱酵素	Zymase
醱酵補素	Co zymase
覺醒素	Hormon
礎質	Stroma
類脂體	Lipoid
類粘體	Mukoid
類滷體	Alkaloid
類澱粉體	Amyloid
瀰散	Diffusion
觸媒體	Katalysator
纖維素原	Fibringen

生化學提要目次

緒　論

第一編　糖　質

頁

第一章　一糖類……3
第一節　一糖類の構造……4
第二節　一糖類の一般性狀……8
第三節　低級一糖類……18
第四節　五炭糖類……19
第五節　Methyl-五炭糖類……21
第六節　六炭糖類……22
第七節　一糖類の誘導體……24
第二章　二糖類……27
第一節　二糖類の構造……27
第二節　二糖類の性狀……29
第三章　三糖類及び四糖類……30
第四章　多糖類……31
第一節　澱粉類……31
第二節　植物纖維素……34
第三節　Gom-類……36

第二編　脂　質

第一章　單純脂質……41
第一節　單純脂質を構成する脂酸……41
第二節　單純脂質を構成する Alcohol……44
第三節　脂肪……51
第四節　Sterinester……59
第五節　蠟……60
第三章　複合脂質……61
第一節　燐脂質……61
第二節　糖脂質……67

第三編　蛋白質

第一章　Amino-酸……71
第一節　蛋白質を構成する Amino-酸……71
第二節　Amino-酸の通性……74
第二章　Polypeptid……79
第一節　Polypeptidの合成……79
第二節　Polypeptidの性狀……82
第三節　蛋白質の不完全水解産物……83
第三章　蛋白質の分析，特徴及び構造……87
第一節　Fischer の Ester-法……87
第二節　Kossel の Diamino-酸分離法……89

第三節 蛋白質內窒素の分布檢査……90
第四節 蛋白質內 Amino-酸結合狀態……92
第四章 蛋白質の性狀……97
第一節 物理的性狀……97
第二節 色彩反應……99
第三節 沈澱反應……102
第五章 單純蛋白質……104
第一節 蛋白素……104
第二節 球素……105
第三節 Prolamin……106
第四節 Glutelin……106
第五節 Histon……106
第六節 Protamin……107
第七節 硬蛋白質……108
第六章 複合蛋白質を構成する主なる配合族……109
第一節 核酸……109
第二節 Itin-硫酸……114
第三節 Hem……116
第七章 複合蛋白質……121
第一節 核蛋白體……121
第二節 糖蛋白體……122
第三節 色素蛋白體……123
第四節 燐蛋白體……125

第四編 酵 素

第一章 酵素總論……127
第一節 酵素の化學的本態……127
第三節 酵素の性狀……128
第三節 酵素と基質との結合……128
第四節 酵素作用に對する各種條件の影響……130
第五節 酵素の化學力學……134
第六節 酵素作用の特殊性……140
第七節 酵素作用の可逆性……142
第八節 賦活體及び招瘴體……143
第九節 酵素の製出及び精製……146
第十節 酵素の命名……149
第二章 水解酵素……
第一節 糖質を分解する酵素……150
第二節 Ester を分解する酵素……156
第三節 蛋白酵素……162
第四節 Peptid-酵素……168
第五節 Amino-基を離解する酵素……170
第三章 酸化に與かる酵素……174
第一節 酸素賦活說……175
第二節 脫水素化作用……176
第三節 生體內酸化作用……179
第四節 各種の酸化酵素……183
第四章 Katalase……186
第五章 醱酵素……188
第一節 釀母醱酵素……188
第二節 解糖酵素……190

緒 論

生化學とは生活現象の化學的方面を攻究する學なり．生活現象は一定の機構を有する個體に殊によく發現するとを得，此の如き個體を普通に生物體と稱す．此生物體を形態上より攻究する學を生姿學 (Biomorphologie) といひ，生物體に行はるる變化を物理的に攻究する學を生理學 (Biophysik) と稱し．之を化學的に攻究する學を生化學 (Biochemie) と稱す．此等生姿學，生理學及び生化學の三者を總稱して之を生機學 (Biologie) といふ．

生物體の或種の者は單一の細胞より形成せらるるも多くのものは多數細胞の集合して形成せらるるものにして細胞は各自特殊の形態を有するに共に其官能を異にするのみならず細胞より分泌せられたる物質によりて互に種々の狀態に連結せられ特殊の機構，特殊の反應を現はすこと多し．多くの細胞の內には蛋白質，脂質，糖質等の膠質物質が種々なる狀態に於て配置せられ，此等物質は諸種電解質量の如何により其狀態を變ずるのみならず各自特殊なる觸媒によりて水解若くは合成せられ又酸化若くは還元を蒙る．又細胞は他種細胞の生產する物質によりて絕えず影響を受け其作用に抑制を蒙ること多し．而して生物體の形成に與かる物質の種類多く，機構も亦複雜なる時は外界の影響に反應するとも亦著しく多樣なり．此の如き生物體に於ける化學的現象を闡明せんと欲せば先づ之を構成する化學的物質及び其機構を明かにし外界の影響によりて發現する變化の機序を逐次追究するを要す．此事たる彼の變化比較的單調にして且つ要約を容易に制限し得る無機界現象を攻究するに異なり極めて難事に屬す．以下本書に於て述ぶる所は是等に關し從來攻究せられたる部の大要なり．

第一編　糖　質

天然に存在する糖質には繁簡種々ありこ雖も一般に之を稀酸こ共に加熱して水解する時何れも一糖類を發生するものなり．一糖類は多價の Alcohol の Aldehyd 又は Keton に相當し各種の酸化劑によりて容易に酸化せらるるにより還元作用を呈するを以て特異こす．此一糖類が2個相寄りそれより水一分子失はれて生じたるものを二糖類こ稱し，尙多數の一糖類が相寄りて失水化合物を作れるものを多糖類こ稱し自然界に存在す．其他或は Alcohol 又は Phenol こ結合して配糖體こなり，或は酸こ結合して Ester を形成し自然界に現はるるものあり．

第一章　一糖類

一糖類は最も簡單なる糖質にして多價の Alcohol の Aldehyd 又は Keton に相當し，其 Aldehyd なるものを Aldo-糖こ云ひ，Keton なるものを Keto-糖こ呼ぶ．又分子内に含有せらるる炭素の數に從ひて三炭糖，四炭糖，五炭糖，六炭糖等こ稱す．是等各種の一糖類の中には自然界に存在するものあり又人工的に製成せられたるものあり．以下其主なるものを列擧し．其中自然界より容易に分離せられたるものを太き活字を以て表はす．

A. Aldo-糖

1. Aldo-二炭糖 $C_2H_4O_2$. Glycolaldehyd
2. Aldo-三炭糖 $C_3H_6O_3$. Glycerinaldehyd
3. Aldo-四炭糖 $C_4H_8O_4$ Erythrose, Threose
4. Aldo-五炭糖 $C_5H_{10}O_5$ **Arabinose, Xylose,** Lyxose, **Ribose**

   (Methyl-五炭糖 $C_6H_{12}O_5$ **Rhamnose, Fucose, Chinovose, Rhodeose, Isorhamnose**)

5. Aldo-六炭糖 $C_6H_{12}O_6$. **葡萄糖, Galactose, 蒟蒻糖**, Gulose, Idose, Talose, Allose, Altrose.

6. Aldo-七炭糖 $C_7H_{14}O_7$, Aldo-八炭糖 $C_8H_{16}O_8$, Aldo-九炭糖 $C_9H_{18}O_9$, Aldo-十炭糖 $C_{10}H_{20}H_{10}$.

B. Keto-糖

1. Keto-三炭糖 $C_3H_6O_3$ Dioxyaceton

2. Keto-四炭糖 $C_4H_8O_4$ Erythrulose

3. Keto-五炭糖 $C_5H_{10}O_5$ Araboketo-糖, Xyloketo-糖

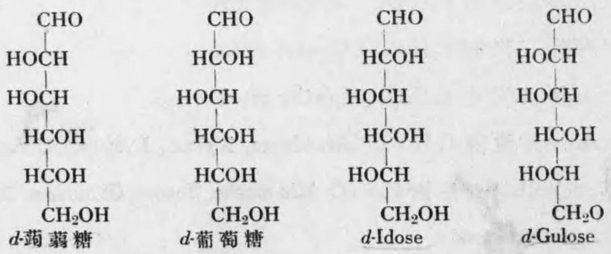
4. Keto-六炭糖 $C_6H_{12}O_6$ **果糖, Sorbose**, Tagatose,

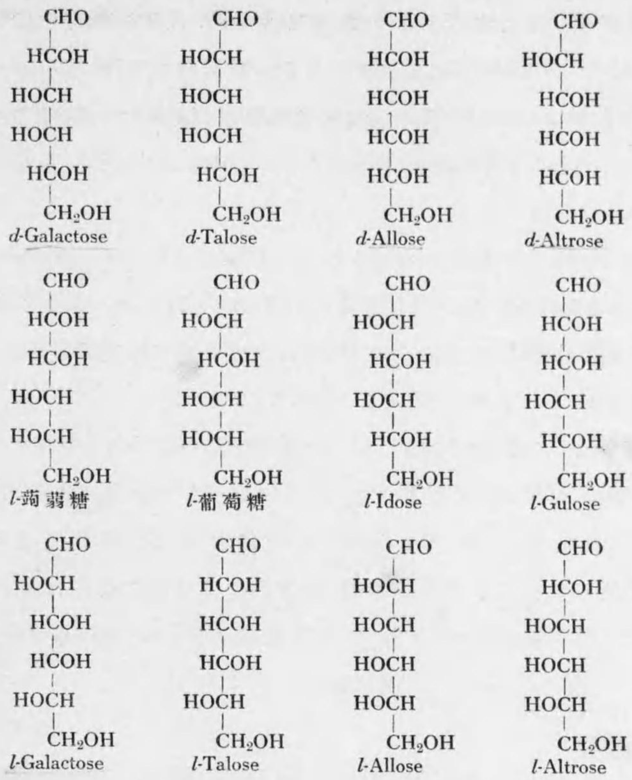
5. Keto-七炭糖 $C_7H_{14}O_7$ **Sedo-炭糖, Mannoketo-七炭糖**

自然界に存在する一糖類は何れも不齊炭素原子を含有するにより光活性を有す. 其光對脚性糖は自然界には出現せず.

第一節 一糖類の構造

Aldo-三炭糖及 Keto-四炭糖以上の一糖類は其分子内に不齊炭素原子を有するにより光活性を帶び, 光學的異性體を形成す. 其異性體の數は不齊炭素原子の數をnとすれば 2^n あり. 自然界に最も普通に存在する葡萄糖の屬する Aldo-六炭糖を例に取りて是等異性體の構造を考ふるに Aldo-六炭糖は其分子内に4個の不齊炭素を含有するにより以下の如き $2^4=16$ 個の光學的異性體を形成す.





此構造式に見らるる如く對脚化合物の構造は各不齊炭素原子に於けるH及OHの位置を交換すれば得らるべし, 葡萄糖に上の如き構造式を與ふる理由を簡單に擧ぐれば

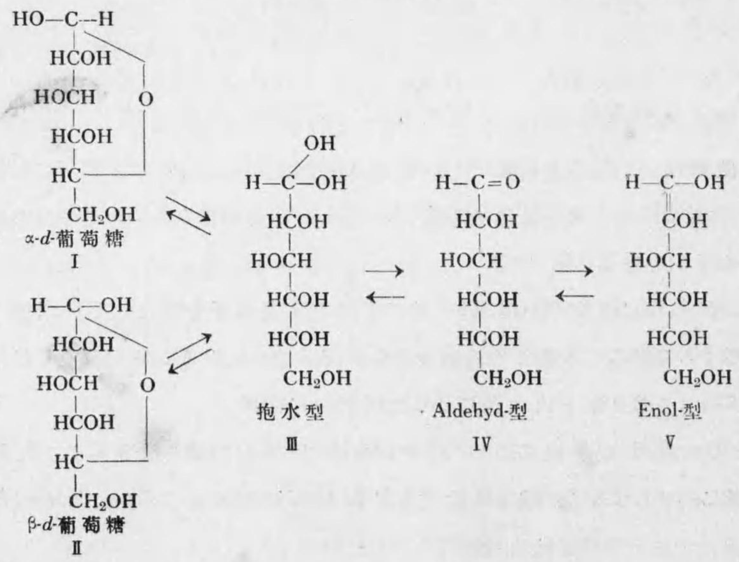
1. 葡萄糖に酸化劑を作用せしめて兩端の炭素原子を酸化し二炭素酸に變ずる時得らるる酸は光活性を有す. (Galactose 及 Allose の場合には得られたる酸は分子内代償により光活性を有せず)

2. Cyanhydrin-合成法により葡萄糖を誘導する五炭糖を酸化して二炭素酸に變ぜしむるに此酸は光活性を有す(Allose, Altrose, Idose, Gulose 等を生ずる五炭糖には此性狀なし).

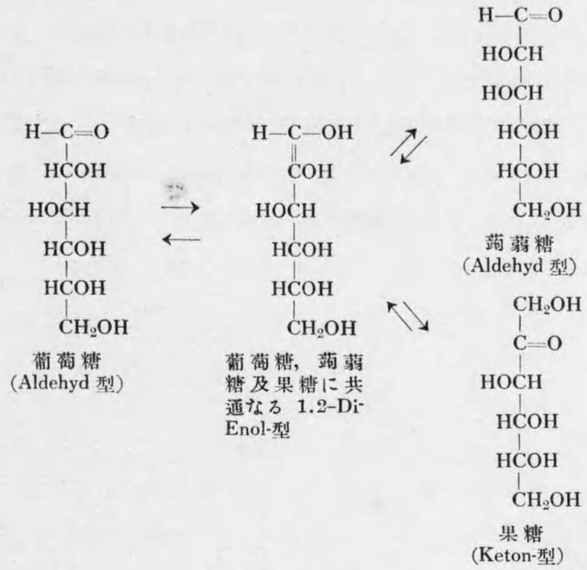
3. 葡萄糖に青化水素を化合せしめて得たる2個の光學異性體なるCyanhydrinを水解し更に之を酸化して二炭素酸ニなすに其中の一方は分子内代償により光學的不活なり(之れ蒟蒻糖の場合にはなきこニなり). 以上の諸點より葡萄糖をTalose以外のAldo-六炭糖より區別するこニを得.

4. 葡萄糖にPhenylhydrazinを作用して得たるOsazonはGalactoseより得らるるものニ異なる. 若し葡萄糖がTaloseに與へたる如き構造式を有すニせばGalactoseニ同一のOsazonを發生すべきに然らざるは葡萄糖がTaloseの如き構造を有せざるを示すものなり.

一糖類は上に記したる如きAldehyd (又はKeton)の構造を有するのみならず, 他のAldehyd又はKetonに於けるが如くEnol-型(構造式V)及び抱水型(構造式Ⅲ)ニしても存在し, 又其大部分は環狀型化合物(構造式Ⅰ及Ⅱ)ニして存在し是等は溶液内にては互に相移行す. 但しAldehyd-型, Enol-型, 抱水型何れも其濃度は小なり. **Enol-型**は蒟蒻糖及



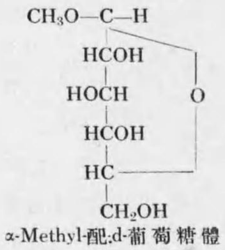
果糖のEnol-型ニ共通にし是等は互に平衡の狀態にあるにより葡萄糖は溶液内に於て一部蒟蒻糖及果糖に變ず, 尤もEnol-型の濃度小なるにより蒟蒻糖及び果糖への轉移は極めて徐々なり. 滷性反應はEnol-型の生成を促進す.



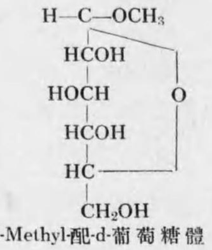
抱水型の存在は環狀型Ⅰ及Ⅱの相互移行を得しむ.

環狀型, d-葡萄糖は適宜の方法によりα-及β-の二種の異性體に製出するこニを得. α-d-葡萄糖は +113° の比旋を示し, β-d-葡萄糖は +19° の比旋を有す. 是等の一を溶液の狀態に放置する時は其一部は他の異性體に變じ溶液中に兩者の混合を生ずるが故に漸次比旋度に變化を來たし, α-及β-型の量が一定の割合に達したる時平衡の狀態に存す. 常溫に於て平衡混合液の呈する比旋は +52.5° なり. 此の如き現象を變旋性ニいふ. 此平衡に達するには常溫にて且つ中性反應なる時は一日以上を要すれごも, 之に少許の滷(少量の安門又は炭酸曹達)を添加する時は僅に數分時にして到達す.

d-葡萄糖に α 及 β の兩型あるに相當し，d-葡萄糖の形成する配糖體にも亦 α 及 β の兩型あり．卽 d-葡萄糖を Methylalcohol に溶解し之に乾燥鹽酸瓦斯を飽和せしめ數時間を經て混合物が還元力を失ひたる時之を炭酸鉛を以て中和し濃縮する時は比旋 157°，熔融點 165° なる配糖體先づ結晶析出し，其母液中に比旋 −33°，熔融點 104° なる配糖體を得．前者を水解すれば α-d-葡萄糖を生じ，後者(比旋度の小なるもの)を水解すれば β-d-葡萄糖を得．此の如き配糖體は共に還元力及び變旋性を有せず從つて Methylalcohol は持滿性 Aldehyd-基と結合することを知るべし．是等の事實より是等兩 Methyl-配-α-葡萄體には次の如き構造式を附與することを得．



α-Methyl-配-d-葡萄糖體



β-Methyl-配-d-葡萄糖體

是等を水解する酵素も亦各々特殊にして α-Methyl-配-d-葡萄糖體は麥芽糖酵素により，β-Methyl-配-d-葡萄糖體は Emulsin によりて水解せらる．

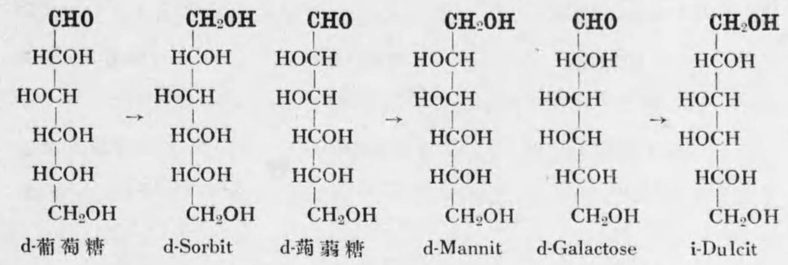
第二節 一糖類の一般性狀．

一糖類は一般に無色無臭中性の結晶にして一定の甘味を有す．溶解度の關係は同じく水酸基を多く含む Glycerin に類似し，水によく溶解し，低級の Alcohol にも亦一定度迄溶解するも，Ether には溶けず．分子內に不齊炭素を含有するにより旋光性を示す．

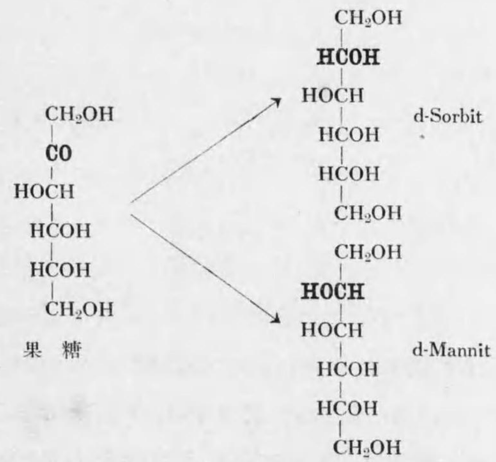
一糖類は其構造式にて知らるる如く其分子內に特有なる Aldehyd 若くは Keton-基を有すると同時に Alcohol-基を有するを以て是等の基に因する

反應を呈す．卽ち

1. **還元劑**(弱酸性若くは中性反應にて Natriumamalgam)により二原子の水素を攝取し多價の Alcohol (之を糖-Alcohol と稱す)に變ず．此糖-Alcohol は酸化せらるる時は再び糖に變ずることを得．



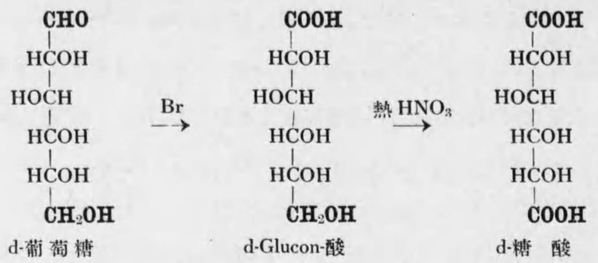
但し Keto-糖の場合には Keto-基の炭素に水素及び水酸基の附着する模樣によりて二種の糖-Alcohol を化生す．



是等糖-Alcohol は酸化劑(稀硝酸，鹵性臭素液，鐵鹽加過酸化水素等)にて酸化せらるる時は再び糖に變ず．

2. Aldo-糖は**弱度の酸化**(鹵性溶液に於て臭素の作用)によりて結鹵性

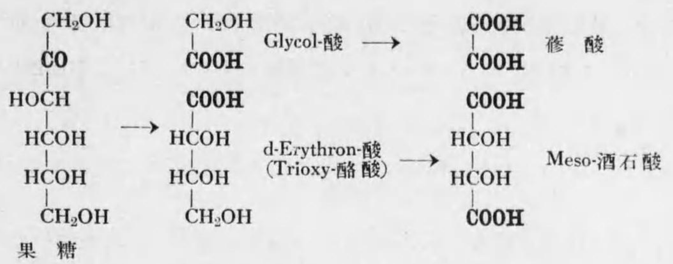
Oxy-酸に變じ，**强度の酸化**（硝酸ニ共に煮沸）によりて二結滷性酸に變化



す，この際先づ酸根に變ずるはAldehyd-基なり，酸化更に進んで二鹽基性酸を作成するに當て初めて端在のAlcohol-基も亦酸根ニなる．

Keto-糖は酸化によりて同數の炭素原子を有する酸ニなるこニ能はずKeton-簇の部に於て分解し二個の酸に變ず．卽ち酸化水銀を以て酸化せらるる時はd-Erythron-酸[2]及びGlycol-酸[3]ニなり，これらは更に酸化せらるる時は蓉酸及びMeso-酒石酸に變ず．

1 Schleimsäure 2 d-Erythronsäure 3 Glykolsäure



一結滷性酸竝びに二結滷性酸のLactonを弱酸性溶液に於てNatriumamalgamを以て還元する時は之に相當するAldo-糖に變ず．

Glucon-酸及び之ニ同樣なる酸の特殊なる性狀ニして糖の合成に非常に重要なるものは此等の酸をChinolin又はPyridinニ共に加熱したる時見る變化なり．一般に不齊炭素を有する物質は加熱に際し分子內轉位を起し原物質及び其對質[1]を生ずるを例ニするものなるがGlucon-酸をChinolin又はPyridinニ共に130°—150°Cに加熱する時はα-炭素原子の處に於て分子內轉位起り其Gulcon-酸の一部は蒟蒻酸に化生せらる．同樣にd-Galacto-酸及びd-Talon-酸は此操作に際し互に變移す．

3. 還元作用 一糖類は凡て其中にAldehyd若くはKeton基を有し之にAlcohol基が隣りて存在するこニによりAldehyd-基の還元性は增大し，Keton-基は還元性を獲得す．從つて滷性溶液に於て銀，銅，蒼鉛等の重金屬鹽によりて容易に酸化せられAldo-糖は其ニ同一數の炭素原子を有する一結滷性酸に變じ，Keto-糖はKeton-基の處に於て分解して少數の炭素原子を有する酸に變ず．此滷性溶液に於て糖が重金屬鹽を還元する性狀は糖の檢出法竝びに定量法に應用せらる．

4. Phenylhydrazinニの化合物 糖はPhenylhydrazinニ化合してHydrazon又はOsazonを作る．これらは各種類の糖に一定度まで固有の性狀を有するを以てその鑑別に用ふるを得べし．

1 Antimer

冷温に於て糖に醋酸性-Phenylhydrazin溶液を作用せしむる時はPhenylhydrazinは先づ糖のAldehyd-基又はKeton-基に作用して**Hydrazon**を生ず.

$$CH_2(OH)\cdot(CHOH)_4\cdot CHO + H_2N\cdot NHC_6H_5 = CH_2(OH)\cdot(CHOH)_4\cdot CH:N\cdot NHC_6H_5 + H_2O$$

糖　　Phenylhydrazin　　糖の Hydrazon

總じて糖のPhenylhydrazonは無色結晶性の物質にして通常水に溶解するも獨り蔗蒻糖は不溶解性のPhenylhydrazonを作るを以てこれを檢出することを得. 但しMethyl-五炭糖より生ずるPhenylhydrazonも亦溶解度小なり.

他の糖のPhenylhydrazonは大抵水に容易く溶解す. 然れども Phenylhydrazinの代りに p-Bromophenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin, Diphenylhydrazin, Methylphenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, β-Naphthylhydrazin, Diphenylmethandimethyl-dihydrazin等を用ゆる時は不溶解性のHydrazonを作ることを得.

Phenylhydrazonを水及び稍過剩のBenzaldehydと共に煮沸し, PhenylhydrazinをBenzaldehyd-phenylhydrazonとなし此者及過剩のBenzaldehydをEtherにて除去する時は糖を遊離することを得.

$$C_6H_{12}O_5:NNHC_6H_5 + C_6H_5\cdot CHO = C_6H_{12}O_6 + C_6H_5CH:NNHC_6H_5$$

糖の Hydrazon　　Benzaldehyd　　糖　　Benzaldehydphenylhydrazon

糖に過剩のPhenylhydrazinを加へ且つ高温の下に作用せしむれば糖は二分子のPhenylhydrazinと化合して**Phenylosazon**を作る卽ち過剩のPhenylhydrazinは酸化劑となりてPhenylhydrazonに働き, Hydrazon-基に隣れるAlcohol-基をKeton-基(Keto-糖のHydrazonの場合にはAldehyd-基)に變ぜしめ自身は還元せられてAnilin及び安門に分解す. ここに生じたるKeton-基(又はAldehyd)は更にPhenylhydrazinと化合して**Osazon**を作るなり.

$$CH_2OH(CHOH)_3\cdot CHOH\cdot CH:N\cdot NHC_6H_5 + H_2N\cdot NHC_6H_5$$

糖の Hydrazon　　Phenylhydrazin

$$\longrightarrow CH_2OH(CHOH)_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot NHC_6H_5 + NH_2C_6H_5 + NH_3$$

糖の Hydrazon の Keton-化生物　　Anilin　　安門

$$CH_2OH(CHOH)_3\cdot CO\cdot CH:NNHC_6H_5 + H_2NNHC_6H_5$$

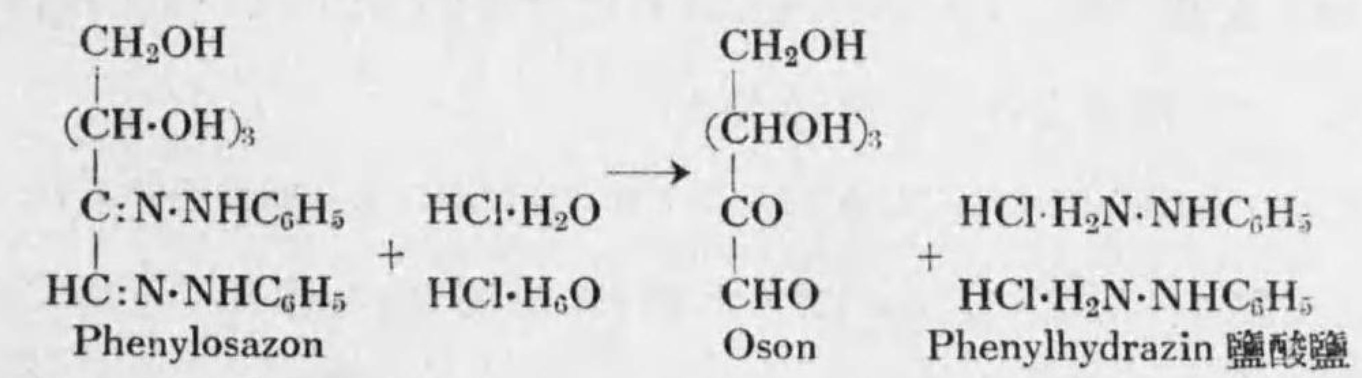
$$\longrightarrow CH_2OH(CHOH)_3\cdot \underset{\underset{NNHC_6H_5}{\|}}{C}\cdot CH:NNHC_6H_5 + H_2O$$

糖の Osazon

Osazonは糖類に甚だ特殊にして水に溶解すること少なく黄色の針狀晶を呈す, その熔融點, 溶解度, 光學的性狀は各糖類により異なるを以てこれにより糖の種類を定むるを得べし, 尤も葡萄糖, 蔗蒻糖, 果糖は皆同一のPhenylosazonを作るのみならず, Glucosaminも亦同一のOsazonを作るを以てこれら物質間の鑑別には用ひられず. Osazonは一糖類のみならず還元性二糖類にも亦發生するも, こゝに生じたるOsazonは熱湯によく溶解するのみならず一糖類のOsazonと異なりたる晶狀及び旋光性を有するを以て容易にこれより鑑別せらるるを得.

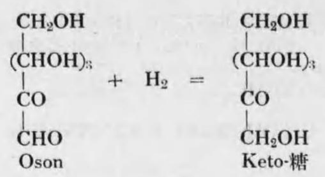
Methylphenylhydrazin $^{CH_3}_{C_6H_5}>N\cdot NH_2$ はAldo-糖に作用すること遲く主としてKeto-糖と作用してOsazonを作るを以てKeto-糖の鑑識に用ひらるるを得.

Osazonを發煙鹽酸と共に暫時温むればOsazonは水解せられHydrazin二分子を失ひてOsonに變ず.



Osonは無色の汁巴[1]にして還元性を有す. これを亞鉛粉と氷醋酸とにて還元する時はAldehydcarbonylはKetoncarbonylよりも容易に還元せらるる爲めこれに相當するKeto-糖に變ず.

1 Syrup



5. 靑化水素添加

Aldo-糖に靑化水素を作用せしむる時は(殊に安門の存在に於て)兩者は直接に化合して Cyanhydrin を作る.

$$CH_2OH\cdot(CHOH)_4\cdot CHO + HCN \longrightarrow CH_2OH\cdot(CHOH)_4\cdot CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$$

此際普通に二個の異性體を生ずるを Baryt を用ひて水解する時は安門を分離して炭素原子數一個多き糖の酸に變ず. 故に此の酸の Lacton を弱硫酸性反應(Lacton の水解を妨ぐる爲なり)に於て Natriumamalgam 若くは沃化水素にて還元する時は元の糖より炭素數一個多き糖を得べし(Kiliani の法). 例へば此の法により *l*-Arabinose より *l*-Glucose を得るが如し.

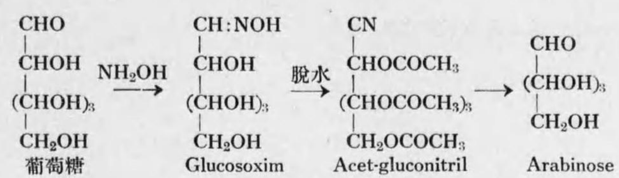
$$\underset{l\text{-Arabinose}}{CH_2OH\cdot(CHOH)_3CHO} \xrightarrow{HCN} \underset{l\text{-Glucon-酸-Nitril}}{CH_2OH\cdot(CHOH)_4\cdot CN}$$

$$\longrightarrow \underset{l\text{-Glucon-酸}}{CH_2OH\cdot(CHOH)_4COOH} \xrightarrow{還元} \underset{l\text{-葡萄糖}}{CH_2OH\cdot(CHOH)_4CHO}$$

6. Oxim生成 糖に Hydroxylamin を作用せしむる時は一般の Carbonyl-體と同じく之に相當する Oxim を作る.

$$CH_2OH\cdot(CHOH)_4CHO + H_2NOH \longrightarrow CH_2OH\cdot(CHOH)_4\cdot CH{:}NOH + H_2O$$

かくして發生したる Oxim に脫水劑(失水醋酸)を作用せしめて醋酸化六炭糖酸-Nitril となし, 更に之を安門性銀液にて處理して靑化水素を分離せしめ更に稀鹽酸にて處理して醋酸基を除去せしむる時は原糖より一個炭素原子數少なき糖に變ぜしむることを得(Wohl の法).



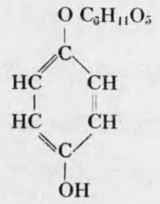
此方法によりて葡萄糖を漸次分解して Arabinose, Erythrose, Glycerose, Glycolaldehyd に變ずることを得.

上記 Kiliani の法及び Wohl の法を用ひ任意に諸種の糖を製出して其構造を明かにすることを得. 尙高級の糖より低級の糖を作るに Ruff の法あり. 之は糖を適宜に酸化(鹽素液にて酸化)して一鹽基性酸となし, 其石灰鹽を鹽基性醋酸鐵の存在にて過酸化水素を以て酸化して炭素原子一個少なき糖に變ぜしむるにあり.

7. 配糖體[1] 糖は其 Alcohol-基の水素を他の Alcohol 又は Phenol の殘基にて置換して Ether 樣の物體を發生す. 之を配糖體と稱す. 配糖體は一般に酵素及酸の作用を蒙りて其構成分に水解せられ, 鹼に對しては抵抗性大なり. 第8頁に記載したる Methyl-配葡萄糖體は人工的に得られたを配糖體の一なり.

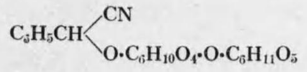
配糖體殊に Phenol-殘基を有するものは植物界に汎く存在す. 例へば

Arbutin (*Arctostaphylos uva ursi* の葉にあり)



葡萄糖と Hydrochinon との化合物なり

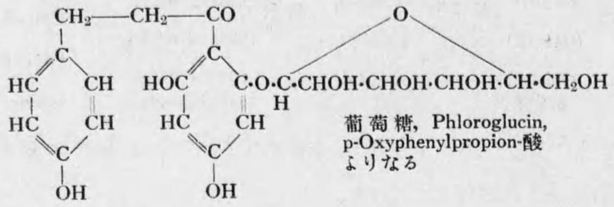
Amygdalin (杏仁中にあり)



葡萄糖, Benzaldehyd, 靑化水素よりなる

1 Glucosid

Phlorhizin (種々の植物の根にあり)



葡萄糖, Phloroglucin, p-Oxyphenylpropion-酸よりなる

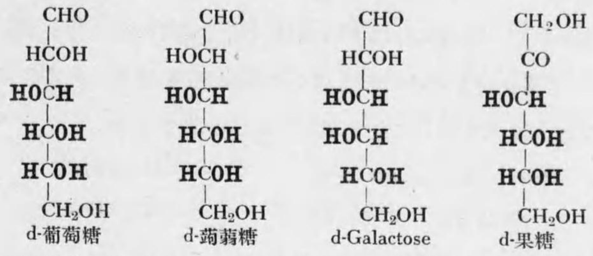
複合糖質も亦一種の配糖體と看做すべきものなり.

一般に配糖體を合成せんと欲せば Acetbrom-葡萄糖と Phenol とを酸化銀の存在にて縮合せしむべし, 此時β結合物生ず, 然れども若し Acetbrom-葡萄糖と Phenol とを Chinolin の存在にて加熱する時は順程の間に配合更新せられ α-及 β-Phenol-配糖體の混合物を得之を CCl_4 より再結晶せしむる時は α-及 β-配糖體を分離する事を得べし. α-及 β-配糖體は其天然のものと人工的のものとを問はず弱酸による水解の度に難易の差を呈し, 又 Emulsin 及醸母酵素に對する特殊性を示す. (後章參照)

8. Ester 生成 糖は其 Alcohol-基を以て種々の酸と共に Ester を形成す. 其内生機學的に重要なるものは燐酸との Ester なり (26 頁參照). 又醋酸, 安息香酸等の Ester は糖を蛋白質其他の物質を含有する溶液より分離するに用ゐらる. 是等の Ester は糖を鹽性反應に於て是等の酸の酸鹽化物に作用せしむる際に得らる.

9. 醗酵性 麥酒醸母を種々の一糖類に作用せしむるに Aldo-六炭糖中にては d-葡萄糖, d-蒟蒻糖, d-Galactose; Keto-六炭糖中にては單に d-果糖のみ酒精醗酵を蒙る. 此中 d-葡萄糖, d-蒟蒻糖及び d-果糖は殆んど同一の速度を以て醸母の爲めに分解せらるるも d-Galactose の受くる作用は稍遲く, *S. apiculatus* によりては d-Galactose に何等の作用も認むること能はず. 之蓋し是等四種の糖の構造を比較するに葡萄糖, 蒟蒻糖及び果糖に於ては構造式下位三不齊炭素に附著する H 及 OH の位置皆

相等しきに反し Galactose は少しく是等と異なるが爲め醸母の作用小となるによるものならむか.



d-Talose に至りては Galactose に比し單に一個の OH の位置異なるのみなるに全く醸母の作用を蒙らず.

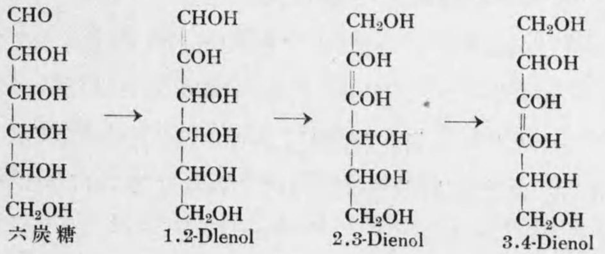
他の一糖類中醸母の作用を受くるは *d*-Glycerose, Dioxyaceton 及び *d*-蒟蒻九炭糖のみなり. *l*-型六炭糖類を初め其他の糖は醗酵せず.

酒精醗酵の際六炭糖は二分子の Ethylalcohol 及二分子の二酸化炭素に分解す.

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

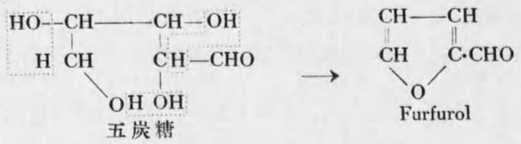
醗酵作用の機序に就ては酵素の條下に詳述すべし.

10. 鹽の作用 一糖類が弱鹽の作用を蒙むる時は 1.2-Dienol を發生し之より之と可逆的變移を行ふ他の糖に變化することは既に上に述べたる處なり (第 5 頁參照). 强鹽の作用を蒙むる時は糖は漸次更に 2.3-Dienol, 3.4-Dienol に變化すると同時に容易に酸化作用を受け各 Dienol は其二重結合の箇所に於て分解するが故に蟻酸, 乳酸, 4 個乃至 6 個の炭素原子を有する Oxy-酸等を發生す, 此の内最も多量に發生するは *dl*-乳酸なり.



又 Dienol 化合物は多數縮合して樹脂狀質を形成し溶液は黃色乃至褐色に變す.

11. 酸の作用 稀薄なる酸類は低溫に於ては糖に對し殆んど作用を呈せず. 然れども强き酸 (12%の鹽酸若くは稀硫酸) を高溫に於て作用せしむる時は五炭糖は脫水を蒙りて定量的に Furfurol を發生し



六炭糖は蟻酸及 Levulin-酸を發生す.

$$C_6H_{12}O_6 = \underset{\text{Levulin-酸}}{CH_3COCH_2CH_2COOH} + \underset{\text{蟻酸}}{HCOOH} + H_2O$$

12. 熱の作用 糖又は濃厚なる糖溶液を高溫度に熱すれば炭化するに先だち特殊の臭氣を有する深褐色質を化生す. ここに發生したるものを Caramel と稱し膠質の性狀を示す.

第三節 低級一糖類

1. Glycolaldehyd $C_2H_4O_2$

CHO
|
CH_2OH

Dioxymalein-酸を加熱する時得らる. 95°—97° の熔融點を有する無色板狀晶なり.

2. Glycerinaldehyd $C_3H_6O_3$

CHO
|
CHOH
|
CH_2OH

Acroleinacetal を過-Mangan-酸鹽にて酸化して得らるる Glycerinacetal を硫酸にて分解する時は Racemi-型の Glycerinaldehyd を得. 活性の Glycerinaldehyd は β-Amino-乳酸-Aldehyd を *l*-Methyl-尿素にて分離し, Amino-基を亞硝酸にて水酸基と置換して得らる. 未だ固形の狀態に得られずと雖其比旋は約 24° なるものの如し.

3. Dioxyaceton $C_3H_6O_3$

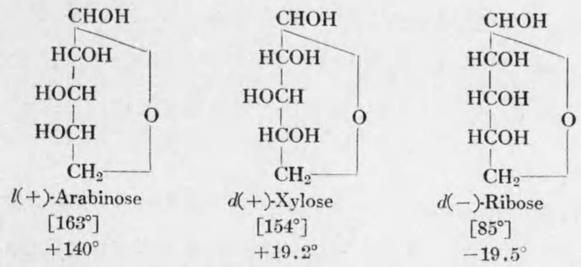
CH_2OH
|
CO
|
CH_2OH

Glycerin の鉛鹽に臭素を作用せしめて作る. 二分子性結合物として結晶し其熔融點は大約80°なり. 體內にて速かに利用せられ Insulin-痙攣を抑止せしむることを得 (市販の Oxantin は此 Dioxyaceton なり). Glycerinaldehyd と共に糖の分解又は生成の際發生するものと考へらる.

四糖類は生機學的に重要なる意義を有せざるものの如し.

第四節 五炭糖類

五炭糖類は或は遊離の狀態に於て, 或は配糖體として核酸內に, 或は複合糖質の狀態 (Pentosan) に於て動植物界に汎く存在す, 天然に見出されたる五炭糖類は下の如し.



***l*-Arabinose** は Arabia-Gom 及び櫻-Gom 中に Araban として存在し之を稀硫酸(4%)にて煮沸する時に得らる. ***d*-Xylose** は濶葉樹の木質, 藁, 綿實の殼皮, 孟宗竹の鋸屑等を稀硫酸にて水解する時得られ, ***d*-Ribose** は Inosin-酸, Guanyl-酸, 釀母核酸中に含有せられ Guanosin を硫酸にて水解する時得らる. 尙異常成分として尿中に現はるる五炭糖あり此のものは i-Arabinose 若くは Xyloketose なるべしといふ.

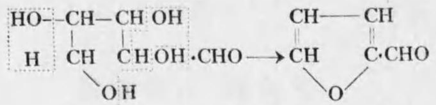
五炭糖の性狀 1. 五炭糖は普通 Aldo-糖の反應を呈す. Natriumamalgam にて還元せらるれば五價の Alcohol に變じ, 硝酸にて酸化せらるる時

は Tetraoxy-一炭素酸，次で Trioxy-二炭素酸となる．

Fehling の液を還元し，Phenylhydrazin と合して Hydrazon 及び Osazon を發生す．

2. 醸母によりて醱酵せらるることなし．

3. 鹽酸若くは硫酸を以て蒸餾すれば三分子の水を失ひ Furfurol に變ず．



Furfurol は醋酸-Anilin-紙(Anilin, 氷醋酸，水の各等量混合液にて濕して製したるもの)を赤變するを以て之を檢出するを得べし．又 Furfurol は鹽酸の存在に於て Phloroglucin と化合して暗綠色不溶解性の縮合物を作るにより，これを秤量して五炭糖類を定量することを得．然れども Furfurol は Glucuron-酸よりも發生するを以て Glucuron-酸の存在を否定するに非ざれば是等の方法により五炭糖の存在を確定し又之を定量することを能はず．

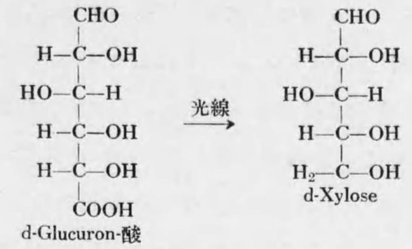
4. 五炭糖類を Orcin 又は Phloroglucin-鹽酸と共に熱する時は青綠色又は赤色の色彩反應を呈し屢五炭糖類の有無を檢出する爲めに用ゐらる．又此反應を用ゐて分光度的定量を行ふことを得(Scheffer[1])．

五炭糖の由來 五炭糖は植物界に主として Xylan 又は Araban の如き多糖類の狀態に於て存在し一糖類として存するは少量なり又核酸の常構成分として必要なる化合物なり．

五炭糖は Hexuron-酸より二酸化炭素の分離によつて發生するものの如く d-Glucuron-酸の溶液を日光にて照射する時は二酸化炭素を分離して d-Xylose を發生す，之は Oxy-酸に通有の性質にして林檎酸は同樣の處理に

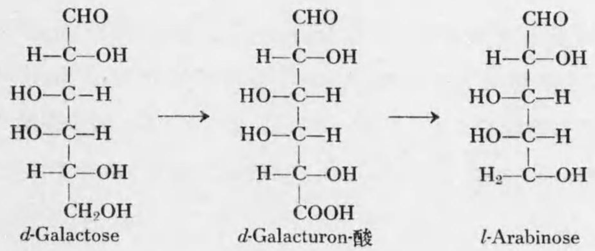
1 Scheffer: Bioch. Z, **147**, 94, (1924)

より二分子の炭酸を失ひて Ethylalcohol に變ず．



若し葡萄糖が Aldehyd の處にて酸化せられたる d-Glucon-酸より CO_2 が分離して五炭糖生ずるならば d-Arabinose となるべきに此ものは天然に存在せず，且つ d-Glucose が天然に d-Xylose と共に存在することも Xylose が d-Glucuron-酸と關係あるを示すものと見ることを得．

d-Galactose が端在 Alcohol の處にて酸化せられて Galacturon-酸となり之より CO_2 一分子が分離すれば l-Arabinose を生ず，天然に *l*-Arabinose は常に *d*-Galactose と共に存在することも之に一致する事實なり，Galactose の Aldehyd-基が酸化せられ其より CO_2 分離するならば *l*-Lyxose 生ずべきに之は天然にはなし．



Spoehr は Cacti (仙人掌)類に Glucuron-酸を證明したり．

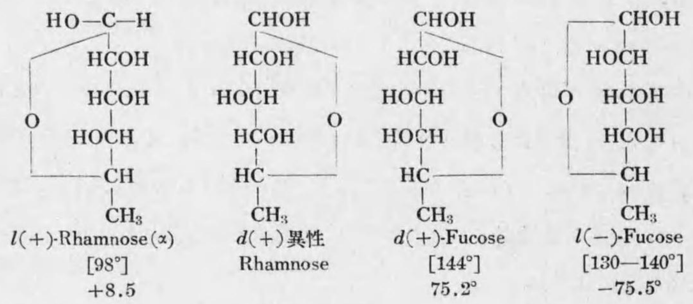
Bacteria 中 d-Glucuron-酸を d-Xylose に變化せしむるものあり．

第五節 Methyl-五炭糖類

Methyl-五炭糖類は遊離の狀態にては殆んど存在することなく結合して

植物界に汎く含有せらる．五炭糖の第一次性-Alcohol 基に Methyl-基が附隨したるものにして，五炭糖に似たる反應を呈するも異なる處はこれを酸と共に蒸餾するに際し，Furfurol の代りに Methylfurfurol を發生するにあり．此蒸餾液を同量の濃鹽酸と共に溫むる時は黃色を發生し之を分光器にて檢するに綠色部に一吸收帶を示す(Widtsoe の反應)又 Methylfurol の Phloroglucid は Furfurol の場合と異なり赤黃色を呈し且 Alcohol によく溶解するを以て之と區別することを得．Methylfurfurol は Anilin-醋酸紙を黃變す．Methylfurfurol は醱酵作用を蒙ることなし．

主なる Methyl-五炭糖を擧れば下の如し．

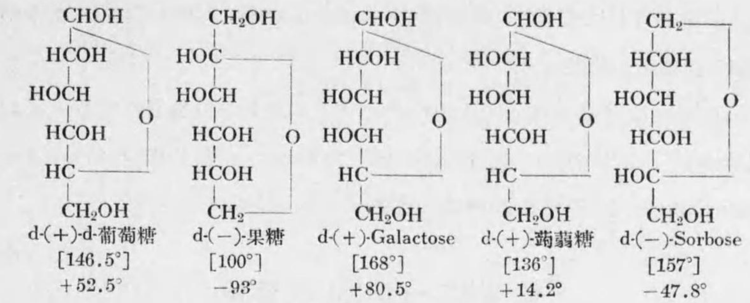


l(+)-Rhamnose は Quercitrin, Hesperidin, Xanthorhamnin, Strophantin 等の配糖體の構成分として存在し，*d*-異性 Rhamnose(d-Epirhamnose) は Purgin-酸の構成分として，*d*-Fucose は Convolvulin-酸の構成分として存在し，*l*-Fucose は多糖類 Fucosan の狀態にて多くの海草殊に海苔中に含有せらる．

第六節　六炭糖類

六炭糖類は一糖類中最も重要なるものにして其天然に存するものは d-葡萄類，d-果糖，d-Galactose, d-蒟蒻糖及び d-Sorbose 等なり．是等は或は遊離の狀態にて存在し或は縮合體又は糖-Alcohol の姿にて見出さる，其

構造式を擧れば下の如し．



d-葡萄糖は植物界にては果實，花，根，幹，葉到る處に存在し，其他結合の狀態にては蔗糖，澱粉，植物纖維素，配糖體中に含有せらる．動物體內にては糖原として多量に存在し，遊離の狀態にては量僅微に過ぎずと雖も生機學的に重要なる成分として各組織內に含有せらる．其 Diphenylhydrazon の熔融點は 161° なり．

d-蒟蒻糖は遊離の狀態にて蒟蒻の汁中に存在し，又複合體 Mannan となりて蒟蒻其他の植物中に含有せらる．不溶解性の Phenylhydrazon[198°]を析出するを以て特異とす．

d-Galactose は遊離の狀態にては存在せざるも葡萄糖と結合して乳糖となり乳汁中に存し，糖脂質の構成分として腦組織中にあり．寒天，Pectin-質，Gom 等に多量に含有せらる．硝酸にて酸化せらるれば粘液酸[213°]となり此者は光活性を有せざると溶解性小なるにより Galactose の檢出に用ゐらる．Methylphenylhydrazon は熔融點 190° なり．

d-果糖は遊離の狀態に於て果實，蜂蜜の中にあり，又他の糖と結合して蔗糖及び Raffinose をなし，縮合體として Inulin を形成す．果糖は Keto-糖なるを以て Keto-糖に特異なる色彩反應を呈す，卽果糖を 12%の HCl と共に煮沸して Oxymethylfurfrol に變ぜしめ之に Resorcin を加ふれば赤色の色素を發生し此のものは Amylalcohol にて浸出せらるることを得

(Seliwanoff の反應)べく，又果糖を含有する液を Molybden-酸安門ニ共に 40° に加熱すれば青變す (Pinoff 及 Gude の反應)．Methylphenylosazon [158°]は果糖に特異なり．

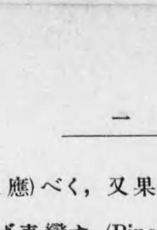
l-Sorbose は遊離の狀態に於て Sorbit ニ共に或種の植物汁中に存在し，又 Sorbit に Sorbose 菌 (Bacterium xylinum) が作用する時發生す．Phenylosazon は 164° の熔融點を有す．

第七節 一糖類の誘導體

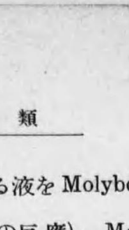
一糖類の誘導體ニして自然界に存するものの主なるものは六炭糖-Amin，六炭糖酸及び六炭糖燐酸-Ester なり．

1. 六炭糖-Amin

天然に存する六炭糖-Amin は六炭糖の Aldehyd-基に隣る炭素に附着する Alcohol-基が Amino-基ニ置換したるものにして Chitosamin 及 Chondrosamin の二者分離精製せられたり．



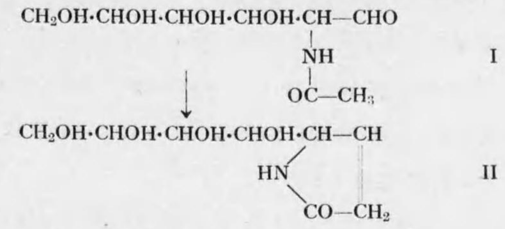
Chitosamin
[110°]
+70°



Chondrosamin
鹽酸鹽 [182°]
+93°

Chitosamin は Chitin，粘素及び類粘體に多量に含有せらるる六炭糖-Amin にして還元性を有し，葡萄糖及び蒟蒻糖等ニ同一の Osazon を作るも醸母によりて醱酵するこニなし．臭素を以て酸化せらるる時は d-Chitosamin-酸 $COOH{\cdot}CHNH_2{\cdot}(CHOH)_3{\cdot}CH_2OH$ ニなる，蒟蒻糖の Amino-誘導體ニして考ふべきものならむ．

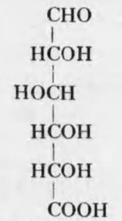
Chitosamin の一醋酸鹽(Ⅰ)を滴と共に暫時加熱する時は Pyrrol 誘導體(Ⅱ)に變じ此者は Ehrlich の Aldehyd 試藥に遇ひて赤色の色彩を發現す．此法によりて Chitosamin を檢出し又は定量することを得(Zuckerkandl 及 Messiner-Klebermass[1])．



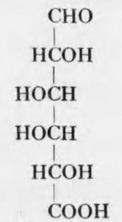
Chondrosamin は軟骨の成分ニして存在する Chondroitin-酸中の構成分ニして存在する六炭糖-Amin にして 2-Aminogalactose に相當す．Galactosazon ニ同一の Phenylosazon を作る，Chondrosamin を硝酸にて酸化する時は Chondrosin-酸なる二炭素酸に變す．

2. 六炭糖-Uron-酸

天然に存する六炭糖-Uron-酸は六炭糖の Aldehyd ニ反對の端に在る Alcohol-基が酸化せられ炭素酸ニなりたるものにして Glycuron-酸及び Galacturon-酸等あり．



Glycuron-酸
[154°]



Galacturon-酸
[159°]
+53.4°

Glycuron-酸は Phenol-類，樟腦，抱水 Chloral 等を動物に與ふる時之ニ結合して尿中に現はれ，其他 Arabia-Gom, Chondroitin-酸，Mucoitin-酸の構成分ニして存在す．遊離の Glycuron-酸は右旋性を有し，抱合性 Gly-

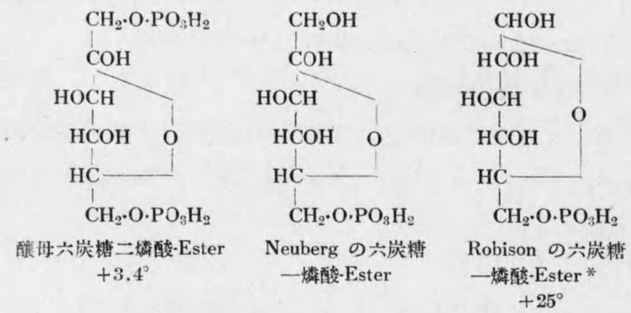
1) Zuckerkandl 等: Bioch. Z. **236**, 19. [1931]

curon-酸は左旋性を示す. Glycuron-酸の水溶液は加熱に際して Lacton (Glycuron, [175—178°]) ニなる. 五炭糖ニ同じく Orcin 及 Phloroglucin-試驗を呈するも Naphthoresorcin に遇ひて Ether に移行する美麗なる紫色を發生するにより之ニ區別するこゝを得べし.

Galacturon-酸は Pectin-質及多くの Pentosan の成分ニして存在す. Lacton を形成せず, Cinchonin ニ特異の結晶性の鹽を作る.

3. 六炭糖燐酸-Ester

天然に存する六炭糖燐酸-Ester 中從來構造分明せるものは醸母六炭糖二燐酸-Ester, Neuberg の六炭糖一燐酸-Ester 及 Robison の六炭糖一燐酸-Ester なり.



醸母六炭糖二燐酸-Ester +3.4°　Neuberg の六炭糖一燐酸-Ester　Robison の六炭糖一燐酸-Ester * +25°

醸母六炭糖二燐酸-Ester は醸母酒精醱酵液中に存する燐酸-Ester にして其 Barium-鹽は水に溶解せず, Fehling の液を還元し(葡萄糖の 33—42 %), 之を酸を以て水解すれば果糖を發生す, 動物組織内燐酸酵素は之に作用して一分子の燐酸を分離せしむ. Phenylosazon は Neuberg の Ester ニ同一なり. 此際 Carbonyl-基に隣る端在の炭素に結合する燐酸分離す.

Neuberg の一燐酸-Ester は醸母六炭糖燐酸-Ester を鹽酸若くは蓚酸にて適宜に水解する時得らる. 果糖を構成分ニして含有す. Phenylosazon の熔融點は 150° なり

* Levene 及 Raymond: J. Biol. Chem. **91**, 751. [1931]

Robison の六炭糖一燐酸-Ester は醸母酒精醱酵液中に存し其 Barium-鹽は水に溶解するも Alcohol に溶けず, 醸母六炭糖二燐酸-Ester よりも強き二結滴性酸なり. 稀硫酸又は燐酸酵素の爲めに容易く水解せられ葡萄糖を分離す, Phenylosazon の熔融點は 139°.

第二章 二糖類

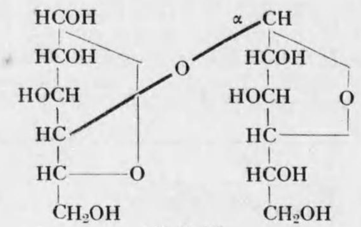
二糖類は之を水解する時二分子の一糖類を生ずる糖質なり, 遊離の狀態にて自然界に存するものあり又複雜なる糖質を不完全に水解する時得らるるものあり, 主なる二糖類の存在及其水解産物を擧ぐれば下の如し.

名稱	水解産物	存在
蔗糖	葡萄糖+果糖	甘蔗, 甜菜, 糖楓に多し
麥芽糖	葡萄糖+葡萄糖	發芽時の穀類に多し
乳糖	葡萄糖+Galactose	乳汁に限り存在す
Trehalose	葡萄糖+葡萄糖	醸母, 麥角, 蕈, Trehala 等にあり三糖類なる Raffinose の分解によりて得らる
Melibiose	葡萄糖+Galactose	
Cellobiose	葡萄糖+葡萄糖	植物纖維素の水解によりて得らる
Gentibiose	葡萄糖+葡萄糖	Gentianose 及 Amygdalin の不完全水解にて生ず
Primeverose	六炭糖+五炭糖	Primula officinalis の配糖體の不完全水解によりて得らる
Vicianose	葡萄糖+Arabinose	配糖體 Vicianin の不完全水解によりて得らる
Strophantobiose	蒟蒻糖+Rhamnose	配糖體 Strophanthin の不完全水解によりて得らる
Turanose	葡萄糖+果糖	三糖類 Melicitose の不完全水解によりて得らる

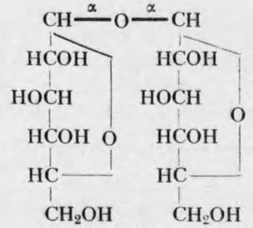
第一節 二糖類の構造

二糖類は一糖類が2個化合して生じたるものなるに拘らず其分子内には1個の Aldehyd-基存するのみか, 又は全く Aldehyd-基を含有せず, 卽ち

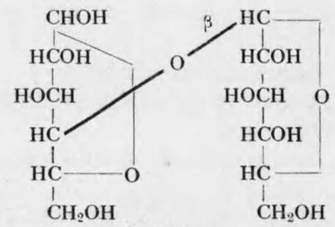
少なくも一方の糖は其 Aldehyd 又は Keton-基を以て他糖と結合す．而して他糖の其結合に與かる Alcohol-基の位置によりて種々の異なる化合物を生ずるなり，例へば二分子の葡萄糖より構成せらるる二糖類に就て考ふるに麥芽糖，Trehalose，Cellobiose 及 Gentibiose 等は略次の如き構造を有するものと見て可なり．但し是等の構造式に就ては研究者間に意見を異にするを以て未だ決定的のものと云ふことを得ず．



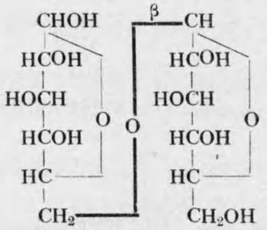
麥芽糖
4-α-Glycosid[1.4]-β-d-葡萄糖



Trehalose
α-配葡萄糖體[1.5]-α-d-配葡萄糖



Cellobiose
4-β-配葡萄糖體 [1.5]-d-葡萄糖

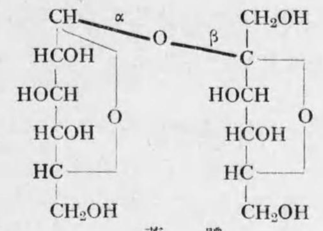


Gentibiose(Amygdalose)
6-β-配葡萄糖體 [1.5]-d-葡萄糖

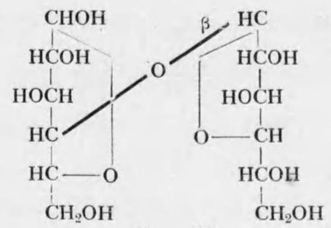
即 Trehalose にては持滿性 Aldehyd-基なる1の位置の Alcohol に於て結合し，麥芽糖及び Cellobiose にては4の位置の Alcohol にて化合し，Gentibiose にては6の位置の Alcohol にて結合す．Trehalose にては最早分子内に遊離の Aldehyd-基なきにより還元作用を呈せず他の三糖は何れも還元作用を有す．結合に與かる Alcohol-基の位置は二糖類を先づ完全に Methyl-化したる後水解して配糖體結合を放ちて得たる Methyl-化葡萄糖の構造を決定して之を推知することを得べし．麥芽糖と Cellobiose との差は

Hudson に從へば配葡萄體の環は麥芽糖にては5原子環，Cellobiose にては6原子環より成り，且麥芽糖は α-配糖體，Cellobiose は β-配糖體に屬す．

尙葡萄糖が他の種類の六炭糖と結合して生じたる二糖類の主なるものを擧ぐれば蔗糖及び乳糖なり．



蔗　體
α-配葡萄體-β-配果糖體



乳　糖
4-配-Galacto-體 [1.4]-d-葡萄體

即蔗糖及び乳糖共に β-配糖體に屬し且つ配糖體糖分なる果糖及び Galactose は遊離の果糖及 Galactose と異なり虧恒性大なる五原子環の構造を有す，是等の糖を水解する時活性の果糖若くは Galactose を生ずるも是等は間もなく安定の普通の糖に變ずと考へらる．

第二節　二糖類の性狀

1．二糖類が未だ其分子内に1個の Aldehyd-基を有するものは之を還元性二糖類と稱し重金屬鹽を還元し，Osazon を生成し，變旋性を呈す．之に反し二糖類が其分子内に全く Aldehyd-基を缺くもの(例へば蔗糖及 Trehalose)には是等の性狀なし．

2．還元性二糖類は一糖類と同じく臭素により酸化せらるる時は一炭素酸に變ず(配六炭糖六炭糖酸)例へば麥芽糖は配葡萄糖葡萄酸に，乳糖は配-Galactose-葡萄酸に變ずるが如し．

3．還元性二糖類は其遊離 Aldehyd-基を以て他の Alcohol 及糖等と更に複雜なる配糖體を作ることを得．

4．二糖類は酸にて水解せらるるも鹽にては水解を受くることなし．全く持

滿性の Aldehyd-基を有せざる蔗糖竝びに Trehalose の如きは滷の爲めに毫も變化を蒙むることなし. 他の糖は滷性反應に於て酸化を蒙むるも決して一糖類に分解せず.

5. 二糖類は酸にて水解せらるるに難易の差あり其中殊に水解せられ易きは果糖にして之を 60—70° に定規鑛酸液と溫むれば容易に水解せらる. 他の二糖類の水解は多くの Ester の水解の難易度に比敵す.

第三章 三糖類及び四糖類

三糖類及四糖類は重要なるもの少なし. 其主なるものを擧ぐれば次の如し.

名稱	分子式	水解産物	還元性	存在
Mannotriose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	葡萄糖+Galactose(二分子)	還元性	Stachyose の分解
Rhamninose	$C_{18}H_{34}O_{14}$	Galactose + Rhamnose(二分子)	還元性	Xanthorhannin の分解
Levidulose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	葡萄糖+蒟蒻糖(二分子)	還元性	蒟蒻に細菌を作用せしむる時
Raffinose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	果糖+葡萄糖+ Galactose	非還元性	甜菜, 綿實
Melicitose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	果糖+葡萄糖(二分子)	非還元性	
Gentianose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	葡萄糖(二分子)+果糖	非還元性	龍膽の根
Stachyose	$C_{24}H_{42}O_{21}$	葡萄糖+果糖+Galactose(二分子)	非還元性	脣形科植物

構造 還元性を有する三糖類を臭素にて酸化し Trion-酸にしたる後之を水解する時は端在の糖の性質を決定することを得. 卽 Mannotriose の時は葡萄糖, Rhamninose の時は Galactose が遊離の Aldehyd-基を有することを知る.

上揭の非還元性の三糖類及四糖類は何れも之を稀き醋酸若くは釀母蔗糖酵素を以て不完全分解を行ふ時は果糖及び二糖類若くは三糖類となる. 故に果糖は常に分子の一端を占むることを知る. 尙 Emulsin, 黑黴, 細菌等を作用せしむる時發生する一糖類及び二糖類等を決定して其構造を窺知することを得.

性狀 三糖類及四糖類は何れも結晶性化合物にして水に溶解し, 水解の容易なることと及び其他の性狀に於て二糖類によく類似す.

第四章 多糖類

多糖類は無色無味非晶性の糖質にして, 其溶液は旋光性を呈するも全く還元性を缺き Phenylhydrazin と化合せず. 膠質性物質なるが故に純粹の狀態に分離することと殆んど不可能にして從來得られたる多糖類は他れも之を單一なる化合物と見ることと能はず, 大別して澱粉類, 植物纖維素類及 Gom-類の三とす. 是等は植物の蓄積質若くは支柱質として重要なる成分をなす.

第一節 澱粉類

穀類, 薯類等に含有せらるる澱粉, Dahlia 等菊科植物の地下莖に含蓄せらるる Inulin, 動物の肝臟及び筋肉等に蓄積せらるる糖原等これに屬す. 何れも無味, 無臭, 非晶性, 純白の粉末にして冷水(糖原の場合)若くは熱湯(Inulin 及び澱粉の場合)に溶解して膠性溶液をつくり, Alcohol の添加によりこれより析出す. 多くの澱粉類の溶液に沃度液を滴加する時は一般に著色(澱粉溶液は青色に, 糖原は褐色)せらる. これ沃度と澱粉類との間に一種の吸着性化合物の發生する爲めしてこのものは熱すれば分離して無色となり, 冷却すれば再び現色す, 滷, Alcohol 或は亞砒酸はこの色彩反應を妨害す.

1. 澱粉

澱粉は植物の蓄積質として最普通のものにして種子, 根, 球莖, 塊莖, 落葉樹の髓質等に存在す. 澱粉は白色無臭無味の顆粒にして約 0.03—0.7 %の窒素及び 0.2—0.4 %の灰分を含む, 冷水には殆んど溶解せず, 溫湯中には水を取りて膨脹し顆粒は終に破裂して所謂澱粉糊となる. 顆粒は其被膜をなせる Amylopectin と, 被膜の中に包まるる Amylose とより

なる．前者は少しく燐酸を含み澱粉粒の約20—30％，後者は約70—80％を占む．澱粉を熱湯中に入るる時は水分漸次顆粒中に侵入してこれを膨脹せしめ被膜は遂に破綻し，内部に存する Amylose は水中に移行し一樣の溶液ㇾなるも Amylopectin は粘稠性を呈し兩者合して澱粉糊を形成するなり．Amylose は沃度によりて青染し，Amylopectin は沃度に遇ふも青變するこㇾなく僅かに赤紫色を呈するのみ．

澱粉は單に水を以て高壓の下に加熱せらるるか或は常溫にて久しき間稀鹽酸中に放置せらるれば水に溶解する**可溶性澱粉**[1]に變ず．澱粉は稀き酸ㇾ共に加熱すれば葡萄糖に變じ，澱粉酵素を以て糖化すれば麥芽糖ㇾなる，その初期に當り發生するものは可溶性澱粉なり．このものは沃度に遇ひて青染するも，その次期に發生するものは沃度に對する色彩反應漸々赤色に傾き終に全く無色ㇾなる，赤色なるものを**赤色糊精**[2]ㇾ云ひ，無色なるものを**白色糊精**[3]ㇾ稱す．これら糊精は右旋性を有し，釀母によりて醱酵せず．これらは共に未だ Alcohol により容易く沈澱するも尙分解進行すれば酵素を以て處理したるものは終に麥芽糖に變じ，酸水解の際は更に分解して葡萄糖ㇾなる．澱粉に對し鹵が作用する時は弱鹵にては溶解性澱粉を化成し，强鹵にては先づ酸に於けるが如き水解を蒙り，更に破壞作用を受く．酸化劑は澱粉を先づ水解し，更にこれを酸化す．この際生成せらるるものは葡萄糖に於けるものㇾ同じく臭素によりては葡萄酸，硝酸によりては糖酸を發生す．

構造 澱粉の化學的構造に就ては根本的に異なる二つの見解あり，其一は三糖類，四糖類に於けるが如く多數の葡萄糖が互に連結して大なる分子を形成し，是等は水解の際分離せらるるものㇾ考ふ．他の見解にては三個乃至六個の葡萄糖が三個乃至六分子の水を失ひて縮合し之が單位ㇾなりて多數相寄り複合體を形成するものㇾ考ふ．共に澱粉が $C_6H_{10}O_5$ なる經驗式を有する分子量大なる化合物なるこㇾに相當するも其何れが事實に則するかは之を斷言するこㇾ難し．Kuhn は澱粉に麥芽澱粉酵素を作用せしむれば β-麥芽糖を生じ，膵澱粉酵素及 Taka-酵素を作用せしむれば α-麥芽糖を生ずるこㇾを明にしたるより見れば葡萄糖分子が澱粉分子內に互に結合する狀態は同一なるざるものの如し．Pringsheim は Amylose を Bacillus macerans にて分解し夫より糊精に似たる還元性を有せず Osazon を作らざる結晶性の單純なる化合物を分離したり．其分子量に從ひて α-Diamylose, α-Tetraamylose 及 α-Hexaamylose ㇾ名付けたり．之に反し Amylopektin よりは β-Triamylose 及 β-Hexaamylose 發生す．α-列のものは沃度に遇ひて暗綠色針晶の沃度添加物を作り，β-列のものは沃度に遇ひて褐赤色柱晶の沃度添加物を作る．是等の化合物が Amylose 及 Amylopektin の構造ㇾ如何なる關係にあるかは不明なり．

1 Amylum solubile 又は Amidulin 2 Erythrodextrin 3 Achrodextrin

2. 糊精

澱粉が酸又は酵素により分解せらるる際中間產物ㇾして發生する分子量種々異なる物質の混合物なり．糊精は白色の粉末にして澱粉ㇾ異なり冷水に溶解して膠質液を作り，又一糖類ㇾ異なり Alcohol に溶解せず．强き右旋性を有し(比旋約195°)釀母により醱酵せず．沃度に遇ふも著色せず．此糊精ㇾ澱粉ㇾの混合物は沃度に遇ひて赤色を呈す．澱粉を水解する際水解の度の進むに從ひて水解產物が沃度に對し青色より紫色，赤色を經て白色ㇾなるに相當し赤色糊精及白色糊精等を區別するも赤色糊精は恐らく澱粉ㇾ糊精ㇾの混合物に外ならざるべしㇾいふ。

3. 糖原

糖原は肝臟，筋肉其他の臟器到る處に含有せられ又牡蠣，菌類及釀母中にも亦存在す．無味，無臭，白色の粉末にして水に溶解して蛋白石濁を呈する膠質溶液を作る．澱粉酵素により澱粉ㇾ同じく水解せられて麥芽糖に變ずるも沃度沃度加里に遇へば赤褐色を呈す．光活性を有し $[\alpha]_D=$

197°. Alcohol, 鞣酸, 鉛醋等にて沈澱し, 硫酸安門及硫酸曹達の飽和によりて沈澱す. 鹹性溶液にて水酸化銅を溶解するも之を還元せず. 鹹に對する抵抗極めて強く30%の苛性曹達と共に煮沸せらるるも破壞を蒙ること少なし. 之れ糖原を製出し又組織内糖原の定量に用るらるる性狀なり.

糖原の化學的構造に就ては未だ明瞭ならざるも大體に於ては澱粉に近似せるものなるべく兩者間の差は澱粉間及は糖原間の差と大差なきものの如し.

4. Inulin

Inulin は果糖の多糖類にして菊科植物の地下莖に多量に含蓄せられ殊に秋期に多し. その多くは Dahlia に見るが如く不完全結晶をなせり. 冷水には溶解せざれどもこれを熱すれば澱粉と異なり全く溶解して透明となり之を冷却すれば再び沈澱す. 溶液は左旋性を有し(比旋 36.6°) Alcohol によりて沈澱す. Inulin は沃度に對し色彩反應を呈せず, 酸を以て煮沸すればd-果糖を發生し, Inulin-酵素にて水解すれば同じく果糖に變ず. Inulin は Baryt と特殊の化合物を作る. $C_{36}H_{62}O_{31}\cdot 3BaO$

5. Lichenin

蘚苔類殊に依蘭苔に在り. 沃度によりて黃染し, 熱湯に溶解す, 酸を用るてこれを水解すれば葡萄糖に變ずるも, 澱粉酵素の作用を受くることなし. Cellobiose の珪酸-Ester なるものの如し (Pringsheim 及 Kusenack[1]).

第二節 植物纖維類

1. 植物纖維素

植物纖維素は植物の成分として地上に汎く存在する糖質にして殆んど純粹の狀態に綿花中に存し, 他の纖維には他の膠著質と共に存在す.

性狀 白色吸濕性物質にして化學的試藥に對する抵抗力頗る大なり,

1 Pringsheim 及 Kusenack: Z. f. physiol. Chem. **137**, 265, [1924]

水, Alcohol, Ether, 稀薄なる酸及び鹹に溶解せず. 然れども鹽化亞鉛, 鹽化-Antimon, 鹽化水銀若くは鹽化蒼鉛等の鹽酸溶液に溶解し, 又 Schweizer の試藥(水酸化銅-Ammonia-溶液)にも亦溶解す(この溶液よりAlcohol 又は酸によりて沈澱す), 過濃鹽酸 (40 % 以上)にも亦溶解するも同時に水解を蒙り易し, 沃度加濃硫酸にて靑變し, 又沃度鹽化亞鉛(鹽化亞鉛30 g, 沃度加里5 g, 沃度1 g, を水14 cc に溶解したるもの)にて紫染す. 紙, 人造絹絲, Celluloid, 綿火藥等種々の工業品の原料として重要なり.

構造 植物纖維素は完全に之を水解すれば100 % の葡萄糖を生ず, 水解の中間産物として Cellobiose を發生す. Acetyl-化及 Methyl-化により檢する時は各糖分子に對し3個の遊離OH-基を含有すことを知る. 植物纖維素に失水醋酸及硫酸を作用せしむる時は Octacetylcellobiose に變ず. 恐らく Cellobiose は植物纖維素内に於て澱粉に於ける麥芽糖の如く互に結合するか又は自身失水物となり澱粉に類似したる構造を形成するものならむ.

高等動物の消化液中には植物纖維素を分解する酵素存在せず. 然れども食物内植物纖維素の一部は腸内に存する一定の嫌氣細菌によりて徐々に分解し揮發性脂酸, 炭酸, 水素, 沼氣等を發生す.

2. 木質 Lignin od. Lignon

植物纖維素の酸化物にして一部は遊離の水酸基を有し, 一部は Methyl-若くは Ethyl-化せられたる水酸基を含む. 恐らく Acetyl-簇も亦存在し尙芳香體を抱有するものの如し.

木質は樹皮及び木部の細胞に於て植物纖維素と Ether 樣の結合をなし存在す.

下等の紙は木質を含有するを以て木質の反應を呈し, 又光線に遇ひて黃變す.

3. Tunizin

被嚢類(Tunicata) の被嚢を形成し植物纖維素に酷似したる糖質なり. 其 Röntgen-分光像も植物纖維素と同一なり. 滷に對する抵抗甚だ強く, Schweizer の試藥に溶解す, 硝酸に作用せらるれば Kollodium に變ず. Jod は硫酸若くは鹽化亞鉛の存在に於て之を靑變す. 高等動物の消化酵素により消化せらるることなし.

4. 半植物纖維素 Hemicellulose

このものも亦植物細胞膜の一部を形成するもその量は植物纖維素よりも小なり. その性狀は普通の植物纖維素と異なり, 試藥に對する抵抗小にして稀薄なる硫酸と共に煮沸する時旣に分解せられて五炭糖類, Galactose, 蒟蒻糖等に變ず. 沃度鹽化亞鉛により靑變する點及び Schweizer の試藥に溶解する點は植物纖維素と同じ.

半植物纖維素は蓄積質及び支柱質として汎く植物界に存在す. 蓄積質として存するは主として **Mannan** にして諸種植物の種子及び稀に根莖中に含有せられ, これらは發芽の際酵素(Cytase) の作用により水解せらる. 水解産物の主なるものは蒟蒻糖にしてその他葡萄糖, 果糖若くは Galactose の 1—2 種を含有することあり, これに從ひ Glucomannan, Fructomannan 及び Galactomannan と稱す. 支柱質として存するは主として **Galactan** 及び **Pentosan** にして一般植物及び褐藻, 赤藻中に含有せられ, 水解産物として多量の Galactose, 五炭糖類若くは Methyl-五炭糖類の外尙葡萄糖, 蒟蒻糖を發生す.

第三節 Gom 類

汎く植物界に存する透明, 無味, 無臭, 非晶性物質にしてその或物は冷溫にて水に溶解し粘稠なる溶液となり, 他のものは單に水にて膨脹するに止まるものあり, 共に Alcohol には溶解せず. 溶液は左旋性を呈し, 鉛醋にて沈澱す. 稀硫酸にて水解する時は Galactose 及び五炭糖を發生するも水解せらるることは難くこれを完結せしむるには長時間(24 時間) を要す.

硝酸にて酸化せらるる時は主として粘液酸を發生し. 尙これに少量の糖酸及び蓚酸を混ず.

Gom 類の多くは性質不明なる一種の酸に數多の糖が Ester 樣に結合して發生したる複雜なる酸にして天然にはその加里, Calcium-若くは Magnesium-鹽として存在す. Gom 類の中水に全部若くは一部溶解するものは Gom にして, 唯單に膨化するに止まるものを植物粘液[1]及び Pectin-質と稱す.

1. Gom

植物こことに樹木に廣く存在する物質にして水にとけて濃厚なる膠質性溶液を形成す. 一般に溶液は左旋性を呈す. Alcohol 及び鉛醋にて沈澱す.

化學的には一般に種々の糖の縮合物 (Araban, Xylan, Galactan 等) が複雜なる酸と結合して存在するものの如く, これを水解すれば Arabinose, Xylose 及び Galactose 等を發生す.

その水解は甚だ困難にして一般に 18—28 時間酸と共に煮沸せらるるに非ざれば完全に水解せらるることなし.

Arabia-Gom. *Acacia senegal* の枝より分泌せらるる Gom なり, 構造不明の Arabi-酸 $C_{23}H_{38}O_{22}$ と稱する弱酸の Calcium, Magnesium, Kalium-鹽が二分子の Arabinose 及び四分子の Galactose と結合して存するものの如し.

Traganth-Gom. Tragant 屬灌木の幹を傷けたる際生ずる Gom を乾燥したるものにして, これを水解すれば Arabi-酸の異性體なる Gedi-酸と一分子の Arabinose, 六分子の Galactose, 及び一分子の Xylose に變ず. Calcium, Magnesium 及び Kalium-鹽として存在す.

櫻-Gom. 櫻, 梅その他の薔薇科植物の樹皮を傷くる時得らる. これを水

1 Pflanzenschleim

解する時は殆んど全く Arabinose を生ず.

2. 植物粘液

汎く植物界に存在し殊に藻, 地衣, 苔に多し, 水に膨脹し粘稠なる膠質性溶液を作る. Pectin-質と異なり膠化する性狀を有せず.

植物粘液の組成は一樣ならず, 一般に Galactose, 蒟蒻糖, 葡萄糖, Xylose 若くは Arabinose 等の縮合して生じたる Galactan なる可く, 水解に際し是等の糖を化生す, Gom と異なり糖以外他の物質を含有せざるものの如し.

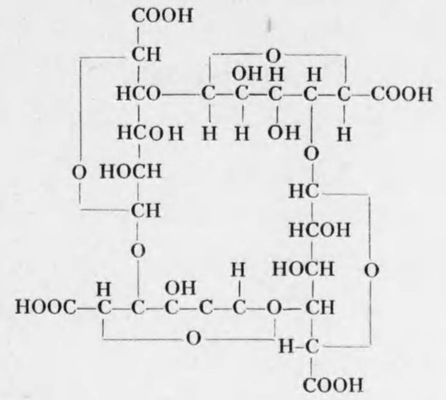
3. Pectin-質

苺, 林檎, 梨等の果實其他多くの植物の地下莖(胡蘿蔔, 菜菔等)内に含有せらる. 其未熟なる果實の中層膜に存するものは Pectin-原にして此ものは果實の成熟するに伴ひて Pectin-酵素の爲めに漸次水解せられ種々の半酸若くは酸に變ず, 是等水解の中間産物は卽 Pectin にして水に膨脹し, その濃厚なるものは Jelli を作る. 中層膜が Pectin-酸となる時果實は玆に軟化す.

Pectin-原は未熟なる果實の中層膜にありて植物纖維素と結合して存在す, 之を纖維素より分離せしむるには 0.5% 蓚酸安門にて 70—90° に於て處理する時は Pectin となりて溶解す. 此酸は分子量大なる物質にして水には粘稠, 膠質性溶體として分散し, Alcohol に容易く沈澱す. Pectin は其中に 10—12% の Methoxy-基を含有す. 此者は弱鹽にて容易く水解せられて, Methoxy-基を失ひ Pectin-酸に變ず.

Pectin-酸の核を爲すものは Tetragalacturon-酸にして此もは四個の Galacturon-酸より 4 分子の水を失ひて發生し此際 Aldehyd-基は他の Glucuron-酸の OH-基と結合し, 殘れる OH に醋酸及 Galactose, Arabinose 等附著す.

Ehrlich によれば Tetraglucuron-酸は



の如き構造を有す. 甜菜より得らるる Pectin は Triacetyl-arabino-galacto-dimethoxy-tetragalacturon-酸なり之を水解すれば 4 分子の Galacturon-酸, 2 分子の Methanol, 3 分子の醋酸, 一分子の Arabinose 及一分子の Galactose を生ず, 亞麻, 藁より得られたるものは甜菜のものに比し醋酸は二分子に過ぎず又之れよりも Xylose 多し. 卽 Diacetyl-arabino-Xylo-Galacto-dimethoxy-tetragalacturon-酸なりといふ.

Pectin は之を 65—70% の蔗糖と共に pH 3.2—3.4 に於て加熱せらるる時 Jelli の如く固まる. 此酸性度は 0.052% 酒石酸又は 0.066 枸櫞酸を用ふれば得らるべし.

第二編 脂 質[1]

天然に存在する脂質には繁簡種々ありこ雖も一般に脂酸が他の成分こ化合して發生したるものにして之を滷こ共に煮沸して水解する時は必ず脂酸を分離せしむ.

脂質を分ちて單純脂質及び複合脂質こなす. 單純脂質こは脂酸が或種の Alcohol こ結合したるものを云ひ, 複合脂質こは窒素を含有する複雜なる脂酸化合物を云ふ.

第一章 單純脂質

單純脂質は脂酸こ或種の Alcohol こより形成せらるる Ester なり. Alcohol の種類によりて更に之を分類す. Alcohol が Glycerin なるものを脂肪こ云ひ, Alcohol が Sterin なるものを Sterinester こ稱し, Alcohol が一價の高級-Alcohol なる時は之れを蠟こ稱す.

第一節 單純脂質を構成する脂酸

單純脂質を構成する脂酸は其種類極めて多し. 卽ち其主なるものは飽和脂酸にては

			熔融點
酪酸	$C_4H_8O_2$	$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$	−7.9°
Capron-酸	$C_6H_{12}O_2$	$CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$	−1.5°
Capryl-酸	$C_8H_{16}O_2$	$CH_3{\cdot}(CH_2)_4{\cdot}COOH$	16.5°
Caprin-酸	$C_{10}H_{20}O_2$	$CH_3{\cdot}(CH_2)_8{\cdot}COOH$	31.3°
Laurin-酸	$C_{12}H_{24}O_2$	$CH_3{\cdot}(CH_2)_{10}{\cdot}COOH$	44°
Myristin-酸	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3{\cdot}(CH_2)_{12}{\cdot}COOH$	3.8°
Palmitin-酸	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3{\cdot}(CH_2)_{14}{\cdot}COOH$	62.4°

1 Fettstoffe

Stearin-酸	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3\cdot(CH_2)_{16}\cdot COOH$	69.3°
Arachin-酸	$C_{20}H_{40}O_2$	$CH_3\cdot(CH_2)_{18}\cdot COOH$	77°
Behen-酸	$C_{22}H_{44}O_2$	$CH_3\cdot(CH_2)_{20}\cdot COOH$	84°
Lignocerin-酸	$C_{24}H_{48}O_2$	$CH_3\cdot(CH_2)_{22}\cdot COOH$	81°
Cerotin-酸	$C_{27}H_{52}O_2$	$CH_3\cdot(CH_2)_{24}\cdot COOH$	78.5°
Melissin-酸	$C_{30}H_{60}O_2$	$CH_3\cdot(CH_2)_{28}\cdot COOH$	90°

不飽和脂酸にては

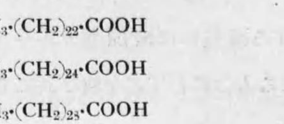
			熔融點	沃度數
Olein-酸	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH:CH(CH_2)_7\cdot COOH$	14°	90.07
Eruca-酸	$C_{22}H_{42}O_2$	$CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_{11}\cdot COOH$	34°	
Linol-酸	$C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\ CH:CH\cdot(CH_2)_7\cdot COOH$	18°以下	181.4
Linolen-酸	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH(CH_2)_7COOH$	液體	274.3
Arachidon-酸	$C_{20}H_{32}O_2$		液體	305
Clupanodon-酸	$C_{22}H_{34}O_2$		液體	384
Tetracosapentenon-酸	$C_{24}H_{38}O_2$			

Oxy-酸にては

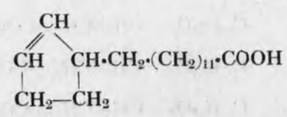
			熔融點
Dioxystearin-酸	$C_{18}H_{36}O_4$	$CH_3(CH_2)_7\cdot CHOH\cdot CHOH(CH_2)_7COOH$	142°
Phrenosin-酸	$C_{24}H_{48}O_3$		
Lanocerin-酸	$C_{30}H_{60}O_4$	$C_{29}H_{57}(OH)_2\cdot COOH$	105°
Ricinol-酸	$C_{18}H_{34}O_3$	$CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_7\cdot COOH$	5°

環狀脂酸にては

Hydnocarpin-酸 $C_{16}H_{28}O_2$



Chalmoogra-酸 $C_{18}H_{32}O_2$



等なり，此の如く動植物中に存する脂質を構成する脂酸は分子中に殆んど全く偶數の炭素酸を含有す.

性狀 1. 炭素原子數8個以下の飽和脂酸は常溫にて液體にして水によく溶解し溶解性脂酸と稱す. (夫以上の炭素原子を含む脂酸を不溶解性脂酸と稱す). 溶解性脂酸は其沸點可なり高きも蒸氣壓大なるを以て水蒸氣蒸餾にて水溶液より容易に除去せらるるを得るにより揮發性脂酸とも稱せらる. 酪酸以上の揮發性脂酸は不快の臭氣を發す. 之に反しCaprin-酸以上の脂酸にては炭素原子數增加するに從ひ熔融點漸次上昇し，高級脂酸は水に溶けず又水蒸氣と共に揮發せず，臭氣を發せず.

2. 高級脂酸の滷鹽は水に溶解して石鹼溶液を作る. 土滷鹽及び重金屬鹽は水に溶解せず. 重鎖一個を有する脂酸の鉛鹽及び多數の重鎖を有する脂酸の Barium-鹽は Ether 及 Benzol に溶解す. 是等は脂酸を互に分離するに用ゐらるる性狀なり.

3. 脂酸は鹽化燐に遇ひて酸鹽化物を作る. 此ものは一般に RCOCl の構造式を有し，他の脂酸分子と化合して酸失水物 $RCO\cdot O\cdot COR_1$ を作る. 脂酸は又其安門鹽より水一分子を分離して酸-Amid $R\cdot CONH_2$ を形成し又更に水を失ひて Nitril RCN となる. 又脂酸は鹽酸若くは硫酸の如き脫水劑の存在に於て Alcohol と化合して Ester $RCOOR_1$ を作る.

4. 脂酸に日光照射下に赤燐の存在に於て鹽素を作用せしむる時は炭素酸基に隣れる Methylen-基に鹽素を插入することを得，更に此鹽素を Amino-基若くは水酸基にて置換することを得，過酸化水素若くは過硫酸加里にて處理すれば炭素酸基より第二位にある炭素原子に酸化起り先づ β-Oxy-脂酸を生じ次で此のものは Keto-酸に變ず.

5. 不飽和脂酸は Ethylen-結合部に種々の變化を受くることを得. 卽此部に造鹽素を添加し，金屬性觸媒の存在にて水素を添加し，又過-Mangan-酸加里にて弱く酸化すれば2個の水酸基を添加す. 氷醋酸溶液にて Ozon を導入すれば Ozon は二重結合部に添加す.

Linol-酸が4原子の臭素を吸收して生じたる四臭化-Stearin-酸は石油-

Ether に溶解せず，Linolen-酸を過-Mangan-酸加里にて酸化して得たる六-Oxystearin-酸(Linusin-酸)に水に溶解するを以て水に溶解し難き二-Oxystearin-酸，及び四-Oxystearin-酸より區別するこさを得．Olein-酸は亞硝酸に遇へば同質異性體なる Cis-型の Elaidin-酸さなるを以て白色の板晶(51°の熔融點を有す)さなる．

構造 Olein-酸の如く不飽和結合を有する脂酸の二重結合の場處を知るには二重結合の處に Ozon を添加して Ozon-體を化成せしめ此物を水にて處理し其分解物を決定して之より推定す．例へば Olein-酸の場合には此處置によりて Pelargon-酸及 Azelain-酸半-Aldehyd を得之によりて二重結合は分子の中央にあるを知るが如し．

$$CH_3\cdot(CH_2)_7CH:CH\cdot(CH_2)_7\cdot COOH + O_3$$

$$CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH(O\text{-}O\text{-}O)CH\cdot(CH_2)_7\cdot COOH + H_2O$$

$$H_2O_2 + CH_3(CH_2)_7\cdot CHO + CHO\cdot(CH_2)_7\cdot COOH$$

Pelargon-酸 Aldehyd　　Azelain-酸半-Aldehyd

$$CH_3(CH_2)_7\cdot CHO + H_2O_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_7\cdot COOH + H_2O$$

Pelargon-酸 Aldehyd

第二節　單純脂質を構成する Alcohol

單純脂質の構成に與かる Alcohol は上述の如く主さして三種よりなる Glycerin, Sterin 及び一價の高級-Alcohol (蠟-Alcohol) 之なり．

第一項　Glycerin

290°C にて沸騰し無色粘稠にして甘味を有する液體なり．水に總ての割合に於て溶け，Alcohol にも良く溶解するも，Ether に溶解するこさ極めて少なく，Chloroform, 石油-Ether 及び二硫化炭素には溶解せず．

Glycerin は種々の鹽類に對する好溶媒にして其 100 分は 50 分の $ZnCl_2$, 40 分の KI, 30 分の $CuSO_4$, 20 分の NH_4Cl 又は $(NH_4)_2CO_3$, 10 分の $BaCl_2$ 又は $Cu(CH_3CO_2)_2$, 8 分の Na_2CO_3, 7.5 分の $HgCl_2$, 1 分の Olein-酸-Calcium を溶解するこさを得．

Glycerin を乾燥したる試驗管内にて五酸化燐，酸性硫酸加里又は乾燥したる硼砂等さ共に加熱する時は脫水作用を蒙むり Acrolein を發生す．

$$\underset{\text{Glycerin}}{CH_2OH\cdot CHOH\cdot CH_2OH} - 2H_2O = \underset{\text{Acrolein}}{CHO\cdot CH\cdot CH_2}$$

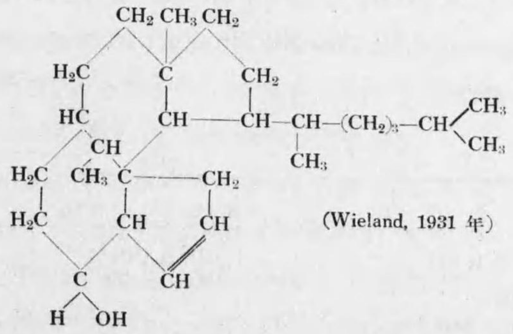
Acrolein は惡臭を放ち粘膜を刺戟するを以て之を知り得るのみならず試驗管内に安門性銀液にて濕したる紙片を插入する時は紙片の黑變するを認むべきを以て斯の如き Acrolein 試驗によりて Glycerin を含む脂肪を之を含有せざる鑛油，芳香油等より區別するこさを得べし．

Glycerin は從來脂肪より石鹼製造の際得らるる廢液中より作られしが近來は糖質の細菌又は釀母による分解にて作らるるに至れり．卽釀母中亞硫酸鹽に對し比較的抵抗大なるものを葡萄糖及亞硫酸曹達を含有する溶液中に入れば酒精醱酵は大部分阻止せられ之に代りて Glycerin-醱酵助長せらる．

第二項　Sterin

Sterin は飽和環を有する複雜なる一價の Alcohol なり．動物及び植物に遊離又は結合の狀態にて汎く存在す．其普通のものを擧れば次の如し．

1. Cholesterin



(Wieland, 1931 年)

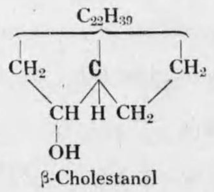
Cholesterin は四個の還元環，二個の側鎖を有する化合物にして其中に一個の第二次性-Alcohol 及び一個の複鎖を存す.

存在 動物竝びに植物の細胞中に汎く存在し，殊に腦及び脊髓の如き神經組織及び膽汁に最も多く含有せらる．遊離の狀態に於て存するあり，或は高級脂酸と結合し Ester となりて存することあり.

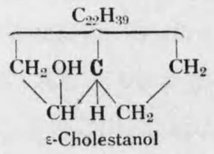
性狀 Alcohol より結晶せしものは一分子の結晶水を有する斜方板をなし屢一角に缺損を示す．Chloroform 又は Benzol より結晶せしむれば水を含まざる絹絲樣光澤を有する斜狀晶を得，約148.5°C にて熔融す．眞空中に於て分解することなくして(約360°にて)蒸餾せしむることを得．Cholesterin は水，稀酸，稀滷には溶解せず．一般の有機溶媒に容易く溶解す．Cholesterin は膽汁酸滷鹽，石鹼，Saponin, Lecithin 等の添加により乳化態として水中に浮游することを得，溶液は左旋性を有し，その比旋約30°なり.

Cholesterin は複鎖一個存在するに相當し二原子の Halogen を結合す．二臭化-Cholesterin (熔融點124—125°) は溶解性少にして Cholesterin の檢出に用ふることを得.

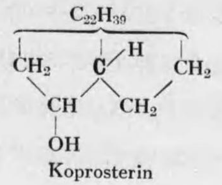
Cholesterin は白金黑の存在に於て水素二原子を攝取して還元せらるる時は β-Cholestanol となる．今日既知の Cholestanol に4個あり之れ OH 基及或種水素原子の位置的序列の差によりて生ずるものなり．此の內 β-Cholestanol 及 Koprosterin は Digitonin にて沈澱し，ε-及 δ-Cholestanol は Digitonin に沈澱せず.



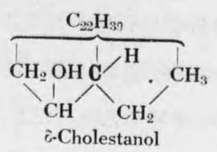
β-Cholestanol



ε-Cholestanol



Koprosterin



δ-Cholestanol

Cholesterin は Alcohol-基を有するにより Ester を生成す．卽脂酸と結合して組織中に存在し，又安息酸との Ester は Cholesterin を他の Sterin と區別するに用ゐらる．(之は Cholesterin と Benzoylchlorid とを乾燥 Pyridin 內にて作用せしむる時得られ 146.5° にて液狀結晶の狀態に變じ更に熱して 178° となす時は透明に熔融す．此熔融物は冷却に際し美麗なる紫色螢光を放つ)．Cholesterin 中の Alcohol-基は第二次 Alcohol-基なるを以て酸化せらるる時は Keton に變ず (Cholestenon と云ふ).

Cholesterin の熱 Alcohol 溶液に數滴の1% Alcohol 性 Digitonin 溶液を加ふる時は Digitonin との化合物 ($C_{27}H_{45}OH+C_{55}H_{94}O_{28}$) を發生し此者は Alcohol, Ether に不溶解性なるを以て Cholesterin の定量に用ゐらる．Cholesterinester には此性狀を缺く.

Cholesterin の色彩反應 Cholesterin を Chloroform に溶解しこれに同量の濃硫酸を下疊すれば Chloroform 溶液を赤染し．硫酸は綠色の螢光を放つ (Salkowski の反應，尤も此反應は純粹の Cholesterin には明ならずといふ．Shear 及 Kramer, 1926),

Chloroform 溶液に數滴の失水醋酸を加へ之に硫酸を滴下すれば液は淡紅色，紫色，青色を經て終に暗綠色に變ず．此反應を Liebermann-Burchardt の反應と稱し Cholesterin の定量に用ゐらる.

Cholesterin の Chloroform 溶液に五鹽化-Antimon を加ふる時は紫の色彩現はれ此のものは光線に遇ひの Cobalt-青に變ず．(Steinle 及 Kahlenberg の反應.) Phytosterol は Cholesterin よりも色彩の發現徐々なり.

Cholesterin は滷と共に加熱せらるるも容易に分解せず．故に此性狀を利

用して之を脂肪より分離するこゝを得べし.

Cholesterin は酸素の存在に於て紫外線にて照射せらるる時は黄變し Digitonin にて沈澱する性を失ふ. 窒素の雰圍氣中に於て照射せられたるものは著色するも Digitonin に對する沈澱性を維持す. X-線にて照射せられたるものは Liebermann-Burchardt の反應を現はさず.

2. Oxycholesterin $C_{25}H_{43}(OH)\begin{matrix}CH\\ \|\\ C(OH)\end{matrix}$

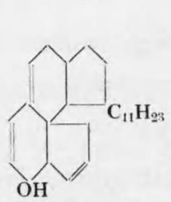
血液其他の臟器(骨髓, 膵, 腦, 皮膚等)にあり, Cholesterin を Benzol-superoxyd にて酸化する際得らる. 體内にて Cholesterin が分解する際の中間物質なるべし. 淡黄色非晶性物質にしてよく有機溶媒に溶解す. Digitonin と結合し(218°の熔融點)又 Lifschütz の反應を呈す.

3. Koprosterin $C_{27}H_{48}O$

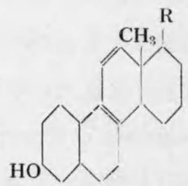
腸内に於て Cholesterin が細菌の作用により還元せられて發生したるものなり. 故に Halogen を添加する性狀を缺く, 色彩反應は存在す. Digitonin にて不溶解性添加物を作る.

無水-Alcohol, Ether, Chloroform, Benzol 等に溶解し 101—102° にて熔融する針狀晶を作る. 溶液は右旋性を有し此旋は 24°なり.

4. Ergosterin $C_{27}H_{42}O$



Windaus



Rosenheim 及 King

菌及び釀母中にあり. Ergosterin は Cholesterin よりも Ether, Chloroform 及 Aceton に溶解すること遙かに少なきを以て之より分離すること得. Cholesterin 及び Sitosterin と異なり Chloroform にとかし之に濃硫酸を加ふる時は Chloroform は無色にとゞまり硫酸は深赤色に染む. Ergosterin は熔融點 154°, $[\alpha]_{5461}^{19°}=-132°$, 醋酸鹽は 180—181°C の熔融點を有す.

三個の複鎖を有し其中一個は觸媒的還元に對し大なる抵抗を示す. 全く水素にて飽和せらるる時は Ergosterin α となり, 其 OH を Halogen にて置換し之を還元する時は Ergostan $C_{27}H_{48}$ (Cholestan と同質異性體)となる. Ergosterin は Cholesterin と異なり分光像の紫外線部に特異の吸收帶を示し其最も明なるものは 280—285 mμ の處にあり Ergosterin を此波長の光線に富める線にて照射する時は 280 mμ の吸收帶消失し新たに 240 mμ の處に吸收帶出現す. 此時分子内轉位行はれ Ergosterin は Vitamin D に變ず. 但し更に長く照射を繼續する時は次第に效力なきものに變ず.

Ergosterin → Lumisterin (無效) → Tachysterin (無效)

→ **Vitamin D (有效)** → Suprasterin (無效)

Ergosterin の Chloroform 溶液を二倍宛の 90 % Trichlor-醋酸の水溶液と共に混加すれば青色發生し5分にして極大値に達す (Callow 1931). 又25g の醋酸水銀を 100 cc の硝酸(比重 1.42) に溶解したるものを加ふれば青色を呈し徐々に赤褐色に變ず. (Rosenheim 及 Callow, 1931).

5. Sitosterin $C_{29}H_{49}OH$

植物中に存し Cholesterin と同質異性體をなす化合物なり. 小麥, 玉蜀黍, 裸麥, 亞麻仁等の脂質中に存在す.

Sitosterin の熔融點は 137.5°C 左旋性を有し, その比旋は 26.7° (Ether-溶液)なり. Cholesterin に類似したる色彩反應を呈す.

Sitosterin はその色彩反應に於て若くはその熔融點に於て Cholesterin と區別すること難きも, 醋酸鹽の熔融點 (127°C) は Cholesterin-醋酸鹽の熔融點 (114.5°) より遙かに高きを以てこれを區別するこゝを得べく, 又この性狀により植物性油を用ひて製造せられたる僞性動物脂肪を鑑識するこゝ

を得べし(57頁參照). 1%の植物油混入によりても Cholesterin-醋酸鹽の熔融點は明かに上昇すこいふ.

6. Stigmasterin $C_{30}H_{50}O$

多くの植物油中に含有せらる. 針狀又は板狀の結晶にして 170°C に於て熔融す, 左旋性を有す, $[\alpha]_D = -45°$(Chloroform 溶液). Salkowski の反應及び Liebermann-Burchardt の反應を呈す. 二個の複鎖を含有し,不溶解性の四臭素化合物を作成するを以て Stigmasterin より分離するここを得.

7. 羊脂-Sterin

從來羊脂中に異性-Cholesterin こして稱せられたるものは Lanosterin こ Agnosterin この混合物なり.

Lanosterin $C_{30}H_{50}O$ 二個の二重結合を有す. 一分子の臭素を添加し得. 觸媒的に水素添加すれば一分子の水素を攝取す.

Agnosterin $C_{30}H_{48}O$ 三個の二重結合を有す. 觸媒的に水素を添加すれば一分子の水素を攝取す.

兩者共に Salkowski の反應にては濃硫酸を黃染し, 次第に褐赤色に變ず. Liebermann-Burchardt の反應は褐赤色を呈し稍僅かに綠色の螢光を放つ, (Windaus 及 Tscherche.)

第三項 蠟-Alcohol

蠟を構成する Alcohol は次の如き一價の高級 Alcohol の一なるを常こし何れも常溫に於て固體なり.

		熔融點	
Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	25°	
Cetylalcohol	$C_{16}H_{34}O$	50°	鯨蠟, 鷲, 鴨の尾脂腺, 蜜蠟中に存す. Alcohol, Ether に溶解す.
Octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	59°	板晶又は針狀, 水にとけず Alcohol, Ether にとく. 鯨蠟, 尾脂腺にあり.

1. Windaus 及 Tscherche : Z. f. Physiol. Chem. **190**, 51[1931]

Lignocerylalcohol	$C_{24}H_{50}O$	82°	
Cerylalcohol	$C_{26}H_{54}O$	79°	支那蠟中にあり
Cluytylalcohol	$C_{28}H_{58}O$	82.5°	
Melissylalcohol	$C_{30}H_{62}O$	88°	Carnauba-蠟中にあり冷 CCl_4 又は熱したる他の有機溶媒に溶解す.

時こして二價の高級 Alcohol より形成せらるるものあり.

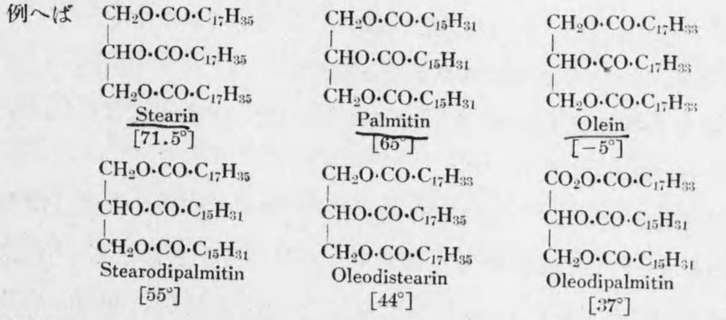
		熔融點	
Coccerylalcohol	$C_{32}H_{64}(OH)_2$	94—95	Cochineal 屬昆蟲の蠟中にあり.
Pemphigusalcohol	$C_{34}H_{68}(OH)_2$	100–105	Pemphigus 屬昆蟲の蠟中にあり.

第三節 脂 肪[1]

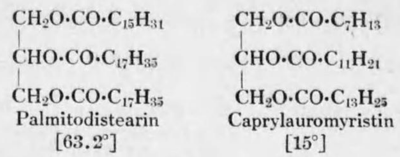
脂肪は炭素, 水素, 酸素の三種元素よりなれる化合體にして動物の體成分竝びに養素こして必要なる物質なり. 動物體にありては組織及び體液等到る處に存在するも殊に皮下結締組織, 腹腔の腸間膜, 臟器の外圍, 筋肉內結締組織, 骨髓等に多し, 植物にありては果實, 種子又は稀に根部に堆積す.

動植物體內に存在する脂肪は主こして中性脂肪よりなり, これに少量の脂酸を混ず. 中性脂肪は Glycerin 一分子こ一鹽基性脂酸三分子の結合して成れる Ester にして酸若くは滷を以てこれを分解する時は各構成分卽ち Glycerin 及び脂酸に變ず. 三分子の脂酸は皆同種なるあり, 其中二分子を同ふするあり, 又悉く異種なるここあり.

例へば



1 Fett



の如し.

而して是等の脂肪は單獨に存在するこさなく多くの場合に於て常に混在す. 從て其相互分量的關係によりて脂肪の性狀を異にす. 斯の如き脂肪を陰極線眞空に於て蒸餾する時は之を其各成分に分つこさを得(Böhmer等[1]).

第一項 中性脂肪の性狀

1. 中性脂肪は新鮮なる狀態に於ては無色, 無臭, 無味, 中性の物質なり. これを放置すれば酸化を蒙りて酸性を呈し, 苦味を帶び, 不快の惡臭を放つ. 之を敗油化こ稱す. 此敗油性酸化は熱, 光, 濕度及び或種金屬の存在に於て促進せらる. 光線は其波長約360mμなるもの其作用最も大なり. 酸化行はるる際には單純なる水解時こ異なり水解によりて生じたるGlycerinは生ずるに從つて急ち酸化せられ遊離のGlycerinは殆んこ存在するこさなし. 敗油性酸化には誘導期及び酸素吸收期の二期を分つを得べし. 脂肪の種類により誘導期には長短種々あれこも一こ度酸化惹起せらるる時は酸素吸收の度は殆んご相等しく吸收曲線は自家觸媒反應に相當す. 誘導期の長短は一定酸性度に到達する迄の遲速を語るものなるべし. 水酸化基を有する化合物は誘導期間を延長す.

酸素吸收速度はLinolen-及Linol-酸に最も大に, Olein-酸に著しく小に, Ricinol-酸は極めて小なり.

酸化は分子性酸素が二重結合の處に作用してMoloxidを化生し, 此者は水の存在に於て過酸化水素及酸化物に變じ, 此過酸化水素よりの酸素が酸化物に作用してOzonidを形成し, 此者が分解してAldehyd及

1 Böhmer u. Baumann: Z. Unters. Nahrungs- u. Genussm. **40**, 97 [1920]

Aldehyd-酸を生ずるものならむこいふ(Holm, Greenbank及Deysher[1]).

敗油性酸化は過酸化物によりて眞空に於ても行はる. 抗酸化劑こしてはOrtho-及Paraの位置に二個のOxy-基を有するPhenol (Meta-化合物には效力なし, 又全くOxy-基にて置換せられたるInositにも此性質なし)及びNaphthol等有效なり(Mattill[2]).

2. 脂肪はこれを構成するStearin, Palmitin, Olein等の相互の分量により種々の硬度を示すOlein-酸を多く含むもの程軟かし. 常溫に於て或は硬き者あり(羊脂), 或は軟きあり(豚脂), 或は旣に液狀を呈するあり(Oliv-油). 物により難易あれごも一般に結晶せしむるこさを得.

3. 脂肪は水よりも輕く常に水面に浮游す. その比重は15°Cに於て0.915(種油)—9.97(蓖麻子油)の間にあり, 普通の脂肪は0.93の比重を有す.

4. 脂肪は水に溶解せず, 冷Alcoholにも僅に溶解するに過ぎず, これに反し熱Alcohol, 熱Ether, 石油-Ether, Benzol, Chloroform, 二硫化炭素, 四鹽化炭素等に容易く溶解す.

5. 脂肪は甚だ薄き層をなして水面に展開する性を有す, 該層の厚さはLord Rayleighに從へば僅かに2.7×10^{-7} cmに過ぎずこ雖もこれが爲めに水の表面張力著しく降下せらる.

6. 中性脂肪は非揮發性物質にしてこれを紙面に點すれば永久に斑痕を印し加熱によりて消退するこさなし.

7. 脂肪を純粹なる水こ共に强く振盪する時は脂肪は分たれて一時無數微細の小球こなる, 然れごも暫時これを放置すれば脂肪球はその比重の關係上漸々表面に集まり終に合して一塊こなる, これに反し若し水に石鹼, 膽汁酸鹽, Saponin若くは蛋白質等表面張力を降下する性質あるもの溶存する時は, 振盪によりて生じたる微細の脂肪小球は集合するこさなく平

1 Holm, Greenbank及Deysher: Ind. Eng. Chem. **19**, 159 [1927]
2 Mattill: J. Biol. Chem. **90**, 141, [1931]

等に液中に分布して恰も乳狀の觀を呈す，これを乳化態ニ稱す．適當の消化に必要なる性狀なり．

8. Linol-酸及 Linolein-酸の Glycerinester を多量に含有する亞麻仁油，桐油等は大氣中に放置せらるる時，殊に紫外線の作用のもニに酸素を攝取し，不飽和の處に OH-基又は CO-基を發生するニ共に乾固す．此作用は鉛，Mangan-，Kobalt-鹽により促進せらる．斯の如き油を乾性植物油ニ稱す．之に反し殆んニ全く Olein-酸を不飽和酸ニして含有するものは大氣中に放置するも乾固するニなく之を非乾性植物油ニ稱し Oliv-油，小麥油，糠油，落花生油等之に屬す．又主ニして Olein-酸ニ Linol-酸ニの Glycerinester よりなり Linolen-酸を含有せざるものは乾燥するニニ甚だ徐々にして之を半乾性植物油ニ稱し玉蜀黍油，綿實油，胡麻油，種油等之に屬す．

9. 油狀の脂肪に Nickel-粉を混じ之に水素を通ずる時は不飽和の酸基は還元せられて飽和の酸基ニなるが爲め油狀の脂肪は固體の脂肪に變ず．此際脂肪が遊離脂酸を含有せざる時は生成物は Nickel を含有せざるも然らざれば痕跡の Nickel を含有するを常ニす．尤も此時に於ても Nickel の含量は極めて小なるにより之を食料に用ゆるニニを得．斯の如き脂肪硬化法は現今盛に工業的に行はるるに至れり．

10. 不飽和の酸基を含有する脂肪は容易に沃度を攝取する性狀を有す．不飽和の脂肪を沃度にて飽和せしめたる製劑に Jodipin あり．

11. 脂肪は諸種の方法により脂酸ニ Glycerin ニに水解せらる．水ニ高壓の下に加熱せらるる時(殊に少量の酸化亞鉛．酸化-Magnesium 又は酸化石灰の存在に於て)は Glycerin 水溶液ニ之に溶解せざる脂酸ニに分離す．又硫酸，有機性 Sulfon-酸(Naphtalin-Olein-酸混合物を Sulfon 化して得られたる所謂芳香性 Sulfo-脂酸)若くは脂肪酵素(蓖麻子の脂肪酵素)等によりても水解せらる．

1 Emulsion

脂肪は之を鹽ニ共に加熱して水解する時は Glycerin 及脂酸の鹽鹽卽石鹼を發生す．故に斯の如き水解を鹼化ニ稱す．此處に發生する石鹼は苛性曹達を用ひたる時は堅く，苛性加里を用ひたる時は軟かし．

脂肪は之を Alcohol-性鹽液ニ共に加熱する時最も速かに分解せられ暫時にして鹼化終結す．故に Alcohol を蒸散せしめたる後これに過剩の硫酸を加ふる時は脂酸析出するを以て濾過により之を溶液中に存在する Glycerin より分離するニニを得べし．

第二項 脂肪の識別に用ゐらるる性狀

脂肪はその組成に從て種々異なる性狀を表はすを以てこれらの性狀により一定度まで脂肪を識別するニニを得べし，今これ等諸性狀を列擧すれば大略下の如し．

熔融點 熔融點低きは脂酸の炭素鎖短かきか若くは不飽和酸の存在するニニを暗示す．一般に冷血動物の脂肪は溫血動物に於けるよりも低き熔融點を有す．

沃度數 不飽和の脂酸はその複鎖の處に於て沃度を添加せしむる性狀を有するが故に脂肪が沃度を攝取する多少によりその內に存する不飽和酸の量若くは不飽和の程度を窺知するニニを得べし．脂肪 100 g が結合する沃度の g 數を稱して沃度數ニ云ふ．沃度素を測定するには一定量の脂肪を有機溶媒に溶解し之に過剩の沃度液を加へ昇汞等の觸媒下に沃度を結合せしめ一定時の後結合せずして殘留する沃度を Thio-硫酸にて定量す (亞麻仁油，171—201; 大麻油，148; Oliv-油，79—88; 馬脂，71—86; 家兎脂，67.6; 人脂，58.9—73.3; 椰子油，51.5; 牛脂，38—46; 牛酪，26—38; Kokosnuss-油，8—9.5)．

酸數 天然に存する脂肪は多くの場合には多少の遊離脂酸を含有す．1g の脂肪中に存する酸を中和するに要する苛性加里の mg 數を酸數ニ稱す．之は一定量の脂肪を Alcohol-Ether 混合液に溶解し Phenolphthalein を

指示藥として $^1/_{10}$N KOH にて滴定することにより求むるを得. 人脂の酸數は普通2を超ゆることなし.

鹼化數 1gの脂肪を鹼化する際分離する脂酸を中和するに要する苛性加里の mg の數を稱して鹼化數といふ, 分子量小なる脂酸を有する脂肪は分子量大なる脂酸を有する脂肪よりも大なる鹼化數を有す, 例へば主としてPalmitin-酸, Olein-酸及びStearin-酸等より構成せらるる普通の脂肪の鹼化數は大約195なるに對し, Eruca-酸 $CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH{:}CH(CH_2)_{11}\cdot COOH$ の如き分子量大なる脂酸を含有する種油は凡そ175なる鹼化數を有し又 Capron-酸, Capryl-酸及び酪酸等の分子量小なる脂酸を多量に含有する牛酪は227なる鹼化數を示すが如し.

動物性脂肪は牛酪を除くの外は略同一の鹼化數を有すれども植物性脂肪の鹼化數は差異大なり, 之れ一方には椰子核油の如く低級脂酸より構成せらるる脂肪を多く含みて鹼化數大なるものあると同時に他方には高級-Alcohol 又はその Ester を含むが爲め鹼化數小なるものあるが故なり.

Reichert-Meissl の數 揮發性脂酸量の多少を推察せしむる數なり. 即5gの脂肪を鹼化したる後これに過剰の燐酸若くは硫酸を加へて蒸餾し, この際餾出したる液を濾紙を以て濾過し濾液中に溶存する脂酸を中和するに要せらるる10分の1定規苛性加里液量を以て Reichert-Meissl の數と稱す, 普通脂肪の Reicher-Meissl の數は零, 牛酪にては25—30なり, 一般に鹼化數大なるものは Reichert-Meissl の數も亦大なり.

牛酪を他の動物性脂肪にて作れるもの(僞性牛酪)は Reichert-Meissl の數小なるにより之を檢出することを得.

Polenske の數 前項 Reichert-Meissl の數を測定する爲に鹼化して得たる脂酸蒸餾液を濾過したる際濾紙上に殘留する揮發性非水溶脂酸を中和するに要する10分の1定規苛性加里液量をいふ.

醋酸基數 蓖麻子油等の如く Oxy-脂酸を含有する油又は Sterin 等を

混有する油は失氷醋酸にて處理せらるる時醋酸基を結合したる化合物を作成す, 故にかくの如き化合物を鹼化しこの際遊離する醋酸を定量する時は脂肪中に含有せらるる水酸基の量を推定するを得べし. 1gの醋酸基添加脂肪を鹼化するに際し遊離せられたる醋酸を中和するに要する苛性加里の mg 數を稱して醋酸基數と云ふ (蓖麻子油, 150; 椰子實油, 18; 蜜蠟, 15.2; 種油, 14.7; 鯨蠟, 4.5; 牛脂, 2.7—8; 亞麻仁油, 4; 豚脂, 2.6).

Elaidin 試驗 Olein-酸は亞硝酸の作用によりて固體なる Elaidin-酸に變す. 此性狀は其 Glycerinester にも亦存在す. 之に反しLinol-酸, Linolen-酸等には此性狀なし. 故に Olein-酸の Ester を多量に含有する Oliv-油は亞硝酸操作によりて硬化するに反し, Linol-酸及び Linolen-酸に富む亞麻仁油は硬化することなし. 此 Elaidin 試驗を行ふには10 cc の油に 0.2gの銅及0.5gの硝酸(比重1.2)を加へ 25°Cの溫度にて翌日まで放置すべし.

六臭化物試驗 Linolen-酸-Glycerinester の臭化物はOlein-酸, 及Linol-酸の Ester の臭化物と異なり沈澱として表はるるにより其存在を檢出することを得. 即被驗油 1—2 cc を 40 cc の Ether と 2 cc 氷醋酸混合液に溶解し之を5°に冷却せしめたる後 Brom を滴下し褐色の消失せざるに至りて止め3時間放置すべし. 若し油がLinolen-酸を含有する時は沈澱を發生す. 此時其量を定量せんと欲せば既知重量のAsbest-濾過器を通して濾過し各5 cc の冷氷醋酸, 冷 Alcohol, 冷 Ether を用ひて洗滌したる後之を乾燥器にて重量不變に至るまで乾燥し秤量すべし.

Sitosterin-醋酸鹽試驗 植物油中に存在する Sitosterin の醋酸鹽の熔融點(127°)は動物脂肪内に存する Cholesterin の醋酸鹽の熔融點(114.5°)より高きを以て此性狀を利用し植物油の存在を檢出する試驗なり. 其法先づ Sterin を1% Digitonin 酒精液にて沈澱せしめ之に失水醋酸を作用せしめて醋酸鹽に導く, 之を少量の Alcohol より數次再結晶するに Sito-

sterin-醋酸鹽は溶解度小なるを以て若し此もの存在する時は再結晶ごと共に熔融點漸次上昇すべく，之に反し熔融點が115° 以下に止まる時は純粋なる動物性脂肪なりごと斷ずるを得べし.

第三項 脂肪構成分の分離法

脂肪の構成分を分離するには脂肪の種類により其方法を加減する要あるを以て爰には簡單に其概略を擧ぐるこごにせむ.

1. 脂肪を鹼化したる後石鹼を乾燥し，無水の Ether にて不鹼化物質を浸出す. 殘渣(石鹼)より脂酸を遊離せしめ，蒸餾により揮發性及び不揮發性脂酸に分つ. 固體なる不揮發性脂酸は之を石油-Ether に溶解し(4)の條下に述ぶるが如き方法により分離を行ふべし.
2. 揮發性及不揮發性脂酸の一定量を採り，定規滴液を以て定量し是等脂酸混合物の平均分子量を測定すべし.
3. 揮發性脂酸を分離するには苛性曹達を加へて石鹼ごなし之を20 % H_2SO_4 にて處理す. (a) Capron-酸及其より高級の脂酸は油狀に析出するを以て之を除去す. (b)殘餘の溶液を NaCl にて飽和せしむる時は酪酸は油狀に析出す. (c)殘餘の溶液を Ether にて浸出し低級脂酸を之に集む.

   (a)(b)(c)の三劃分にある脂酸を夫々の銀鹽，Ca-鹽，Ba-鹽ごなし，是等を分析して劃分中の組成を想定するこごを得.
4. 不揮發性脂酸を分つには或は(a)鉛鹽-Ester 法により或は(b)Ba-又は Mg-鹽の分劃沈澱法により或は(c) Ester の眞空分劃蒸餾法を用ゆべし.

   飽和脂酸の鉛鹽は Ether に溶解せざれごも不飽和脂酸の鉛鹽は Ether に溶解す.

   又脂酸混合物に Hydroxylamin を加ふる時は Hydroxamin-酸を化生し，

$$R\text{-}COOH + NH_2OH = R\text{-}CO\text{-}NH\cdot OH + H_2O$$

Stearohydroxamin-酸及 Palmitohydroxamin-酸の Natrium-鹽は Alcohol に溶けざれごも，Oleohydroxamin-酸の Natrium-鹽は之に溶解するにより是等を分つこごを得. 飽和脂酸にて炭素の12以上含有するものの該鹽は Alcohol にごけず，8以下の炭素を含有するものの鹽は之に溶解す.

5. 不飽和脂酸は Brom-誘導體により互に分離せらるるこごを得. 卽不飽和脂酸を氷醋酸内にて臭化せしめたる後有機溶媒にて分離を行ふ. Olein-酸屬(1個の二重結合を有するもの)の脂酸は Dibrom-化物を生じ此者は石油-Ether に溶解す. Linol-酸屬(2個の二重結合を有するもの)の脂酸は Tetra-臭化物を作り此者は石油-Ether にごけざれごも Ether に溶解す. Linolen-酸屬(3個の二重結合を有するもの)の脂酸は六臭化物の作り此者は石油-Ether 及 Ether にごけず，熱 Benzol に溶解す.
6. 不飽和脂酸は又其酸化生成的により區別せらるるこごを得. 卽是等の酸混合物を酸化して Oxy-酸に導くに Linolen-酸は六-Oxy-Stearin-酸ごなり此者は水に溶解す. Linol-酸は四-Stearin-酸ごなり此者は多量の熱湯に溶解す. Olein-酸は二-Oxystearin-酸ごなり水に溶けざるも Ethylether に溶解す. 極性水酸基の影響を明かに認むるこごを得べし.
7. 固形飽和脂酸は其 Methyl- 又は Ethylester ごして分劃蒸餾し，夫より銀鹽に導き，再結晶し，銀量を定量して各分劃分の純度を決定す.
8. 脂酸除去後液中の Glycerin 量を測定す.
9. 不鹼化性物質量を測定し高級 Alcohol 及 Sterin 量を檢査す.

第四節 Sterinester

Sterinester は脂酸が Sterin ごと結合して生じたる Ester にして普通に存在するものの脂酸構成分は Stearin-酸，Palmitin-酸及び Olein-酸なり. 汎く動植物界に存在す.

水を多量に吸收する作用あり故に之を水ごと共に攪拌すれば軟膏樣質を生

す．一般に脂肪ニ異なり之よりも鹼化せらるるこニ難く(之を完全に鹼化せんニ欲せば曹達-Alcohol-化物を用ふべし)，又脂肪よりも細菌の作用に對する抵抗性甚大なり．Sterinester は液晶の現象を呈す．

		熔融點
Cholesterin-stearin-酸-ester	$C_{27}H_{46}O{\cdot}COC_{17}H_{35}$	82°
Cholesterin-palmitin-酸-ester	$C_{27}H_{45}O{\cdot}COC_{15}H_{31}$	78—80°
Cholesterin-olein-酸-ester	$C_{27}H_{45}O{\cdot}COC_{17}H_{33}$	41—45°

Cholesterin-stearin-酸-ester は羊脂中にあり，これは異性-Lanosterin 及 Agnosterin ニ共に Lanolin を構成し皮膚に柔軟性を附與す．Palmitin-酸-Cholesterin-ester 及び Olein-酸-Cholesterin-ester は血液，淋巴，神經，副腎，膽囊，皮膚中にあり，肝臟其他の組織にも存在す．

尙ほ植物性脂質は Sterin-脂酸-Ester を含有するこニ多く．これらは Sitosterin 若くは Stigmasterin が各種脂酸を結合して生じたるものなり．

第五節 蠟

蠟は分子大なる脂酸ニ分子大なる一價の Alcohol ニの Ester なり．然れぞも脂肪の熔融點高きものにて誤りて俗に蠟ニ稱せらるるものあり(ハゼ蠟の如し)．

水にニけず，熱-Alcohol, Chloroform 等に溶解す．空氣中に放置せらるるも變化を蒙らず細菌の培養基ニなるこニなく腐敗せず．その溶解度は一般に脂肪よりも小なり．脂肪ニ異なり，Glycerin を含有せざるを以て加熱に際し Acrolein-反應を呈せず．水解せらるるこニ脂肪よりも遙かに困難にしてこれを鹼化するには Alcohol 性滷液にて久しく煮沸すべし．

蠟は屢〻同數の炭素原子數を有する Alcohol ニ酸ニより形成せらるるより見れば此等の Alcohol 及酸が同一の Aldehyd より Cannizzaro の反應により變形して發生したるものニ考へらる．

$$2R{\cdot}CHO + H_2O = R{\cdot}COOH + R{\cdot}CH_2OH$$

動植物の表面に汎く存在し個體を濕潤，乾燥，細菌侵略より防ぎ又熱の不良導體ニして時ニして體溫保持に效を有す．

蠟の主なるものを擧れば

	熔融點	
Cetyl-palmitin-酸鹽	53.5°	鯨蠟
Ceryl-palmitin-酸鹽	79°	罌粟蠟
Ceryl-cerotin-酸鹽	82°	支那蠟
Myricyl-palmitin-酸鹽	72°	蜜蠟
Myricyl-cerotin-酸鹽	84°	Carnauba-蠟
Lignoceryl-lignocerin-酸鹽	79°	ブナノキ木爹兒

尤もこれ等の Ester は純粹なる狀態に於て存在するこニ稀にして遊離の脂酸，Alcohol 及び高級の炭化水素を含有するを常ニす．例へば蜜蠟には Myricyl-palmitin-酸鹽(約 80 %)の外に Cerotin-酸(約 10—12 %)及び熔融點高き炭化水素 (Heptacosan $C_{27}H_{56}$, Hentriacontan $C_{31}H_{64}$ 等．約 13 %)を有するが如し．

普通に存する蠟は鯨蠟(主ニして Palmitin-酸-Cetylester ニして其外少量の Laurin-酸，Myristin-酸，Stearin-酸等が Dodecanol, Tetradecanol, Octadecanol 等ニ結合して存す)，蜜蠟(前揭の成分を有す)，Carnauba-蠟，支那蠟，罌粟蠟等なり．

第二章 複合脂質

複合脂質は窒素を含有する複雜なる脂質にして，その內燐酸を含むものを燐脂質[1]ニ稱し，糖を含有するものを糖脂質[2]ニいふ．

第一節 燐脂質

燐脂質は脂肪，Sterin ニ共に廣く動植物界に擴布し，炭素，水素，酸

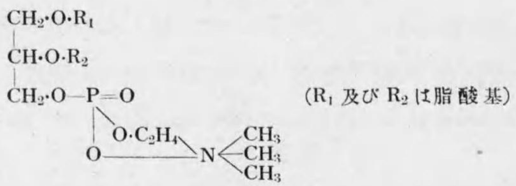
1 Phospholipin 2 Galactolipin

素，窒素及燐の五原子より構成せらるる一種の複合脂質にして，通常その分子中に脂酸，Glycerin-燐酸(若くは燐酸)，及び一種若くは二種の鹽基を含む．その一種の鹽基を含有するものをMonoamino-燐脂質と稱し，二種の鹽基を有するものをDiamino-燐脂質と名づく．今日迄略純粋の狀態に析出せられたる燐脂質はLecithin, Kephalin, Sphingomyelinの三者にしてその他の化合體の存在は未だ疑問に屬す．

第一項 Monoamino-燐脂質

Lecithin及Kephalinの之に屬す，又LecithinおよびKephalinに蛇毒若くは蜂毒が作用して發生したるLysocithinも亦存在す．

1. Lecithin



(R_1及びR_2は脂酸基)

存在 LecithinはMonoamino-燐脂質にして動植物界の別なく到る處に存在す．動物體に在りては凡ての細胞及び組織中に存すれども殊に腦，卵黄，肝臟等に多し．

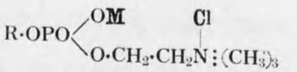
性狀 Lecithinは白色粘稠蠟樣の物質にして窒氣中に放置せらるる時は黄褐色に變ず．Ether, Chloroform, 二硫化炭素，Benzol, 脂肪油等に溶け，Alcohol殊に溫Alcoholにも亦よく溶解す．これに反し醋酸-EsterおよびAcetonには加熱せざれば溶解せず，故にそのEther-又はChloroform-溶液にAcetonを加ふれば沈澱す．尤も此際Acetonによりて沈澱せらるるは約50%に過ぎずAcetonに豫め少量の飽和鹽化-Magnesium液を加へたるものを用ゐる時は沈澱完全となる．

Lecithinは水に接觸すれば漸次膨脹してMyelin狀を呈し，これを多量の水と共に振盪すれば分たれて微細なる顆粒となり終に膠質溶液に變ず．

此の溶液は加熱せらるるも凝固せず一價の金屬によりては沈澱せらるること難きも二價及び三價の金屬鹽によりて沈澱し，過剰の三價の鹽により再び溶解す，又强き酸によりて沈澱し，炭酸の如き弱酸には變化を受けず．

膽汁酸鹽の溶液は其80重量%迄のLecithinを溶解する作用を有し之にAcetonを加ふる時Lecithinの其大部分は沈澱せらる．

Lecithinは同時に酸及び鹽の性狀を共有し或は鹽酸と化合し，或は加里若くは銀と化合す．又種々の鹽類と添加物を作る．蓋し次の如き構造を有するものとなるべし．



食鹽との複合物はEtherに解け，Alcoholに沈澱し，熱Acetonに溶解せず；昇汞との複合物はEtherに溶け，Alcohol及びAcetonに溶解せず；Lecithinの Alcohol溶液に鹽化白金又は鹽化-Cadmiumを加ふれば共に沈澱を生ず，前者はEtherに溶解し，後者は之に溶解せず．

天然に存するLecithinは光活體にしてその鹽化-Cadmium-複化合物は偏光面を右旋し11.4°の比旋を有す．然れども Lecithinの Alcohol溶液を5—6時間に亙り90—100°Cに熱すればLecithinは光活性を失ふ．

分解物 Lecithinを酸若くは鹽と共に煮沸するか又はこれに膵液を作用せしむる時はLecithinは水解を蒙りて脂酸，Glycerin-燐酸及びCholinに變ず．

1. 脂酸. Lecithinはその分子中に二個の脂酸を有し其一は飽和，他は不飽和の脂酸よりなるを常とす．飽和脂酸中にはStearin-酸及Palmitin-酸を有し不飽和脂酸中には油酸の外Linol-酸，Linolen-酸，Arachidon-酸等あることあり．然れども時として二個の不飽和脂酸若くは二個の飽和脂酸のみを有することあり．

2. Glyserin-燐酸 Glycerin-燐酸にはα及βの兩型あり．Glycerin-α-燐酸は燐酸がGlycerinの端在Alcohol-基と結合したるものにして光活性

を有す．之に反し Glycerin-β-燐酸は燐酸が Glycerin の中央 Alcohol-基と結合したるものにして非光活性なり．兩者の Barium-鹽の混合溶液に硝酸-Barium を加ふるときは β-Glycerin-燐酸-Barium は不溶解性の複鹽 $[C_3H_7O_6PBa]_2.Ba(NO_3)_2$ として析出し，α-Glycerin-燐酸-Barium は複鹽を作らずして溶存す．

Glycerin-α-燐酸の Barium-鹽は冷水に溶解し，之を熱すれば析出す．之に反し Glycerin-β-燐酸-Barium の溶液は之を加熱するも析出せず．兩種の Glycerin-燐酸共に滷によりては分解せらるることなく，稀酸にては徐々に分解せられ，酵素により容易く分解せらる．

3. Cholin $N\equiv\begin{cases}CH_2\cdot CH_2OH\\(CH_3)_3\\OH\end{cases}$ Cholin は强滷性を有する鹽基にして水及び Alcohol に溶解し，Ether, Chloroform 等に溶解せず，酸と鹽を作る．滷と共に熱する時は容易に Trimethylamin に分解す．Cholin と鹽化白金との複鹽は水によく溶解し Alcohol に溶けず．水より橙黄色の六角晶として析出す．Cholin は其他燐-Wolfram-酸，沃度沃度加里，沃度蒼鉛加里にて沈澱す．

還元物 Lecithin の Alcohol 性溶液を膠質性 Palladium の存在にて水素を通して還元する時は **Hydrolecithin** を生ず，此ものは顯微鏡的結晶をなし潮解性を有せず又分解を蒙ることなし．水にとけず，Aceton, 醋酸-Methyl, 醋酸-Ethyl に殆んど溶解せず，Ether にとけ難く，冷 Methylalcohol, 冷 Ethylalcohol, CS_2, C_6H_6 に稍々とけ，Chloroform によく溶解す．84° にて半融し，150° 以上にて黑變すると同時に分解す．沃度數は約 3.13 なり．之を分解する時發生する酸は主として Stearin-酸なり．Hydrolecithin の Chloroform 溶液は右旋性を呈し $[\alpha]_D^{20}=6.0$.

2. Kephalin $\begin{array}{l}CH_2\cdot O\cdot R_1\\ |\\ CH\cdot O-P\begin{cases}\diagup\!\!\diagup O\\ O\cdot CH\cdot CH_2NH_2\\ OH\end{cases}\\ |\\ CH_2\cdot O\cdot R_2\end{array}$ (?)

このものも亦一種の Monoamino-燐脂質なり．

存在 主として腦に含有せられ腦燐脂質中最も多量に存するものなり，その他神經，肝臟，腎臟等にも亦存在す．

性狀 Kephalin は非晶性潮解性の粉末にして約 175° にて熔融す．水に遇ひて膨大し Myelin 狀を形成す，冷 Ether, 氷醋酸，Chloroform に溶解するも，Aceton 及び Alcohol に溶解することと難し．光活性を有し，その 1% 石油-Ether 溶液は約 +13.6° の比旋を有す．

分解 Kephalin は酸若くは滷の作用によりて一部分解せられて Aminoethylalcohol (Cholamin) $NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ なる鹽基及び一部の脂酸を遊離するも完全なる分解は Lecithin の時と異なり甚だ困難にして長時間の加熱にあらざれば行はるる事難し．全く分解せられたる場合には上記の鹽基の外 Glycerin-燐酸及び二種の脂酸を發生す．Glycerin-燐酸は光活性を缺き β-型に屬するものの如し．脂酸は Lecithin に於けるが如く飽和脂酸及不飽和脂酸各一分子を含有し飽和脂酸は Stearin-酸に限れるものの如く不飽和脂酸には Olein-酸，Linol-酸，Kephalin-酸 (Linol-酸の異性體) 等の C_{18} 列不飽和酸及び C_{22} 列不飽和酸なる Dicosantetren-酸 ($C_{22}H_{36}O_2$) あり．

Kephalin の鹽化-Cadmium-化合物は Ether に溶解するを以て Lecithin より分離せらるることを得．Kephalin 中に存する Amino-基は van Slyke の方法により悉く反應するを以て之により不純 Lecithin 内に混在する Kephalin の存否を判定することを得べし．

Aminoethanol (Cholamin) は無色粘稠の液體にして水及 Alcohol と凡ての割合に混合することを得．强滷性を呈し種々の結晶性複鹽を作成す．

3. Lysocithin

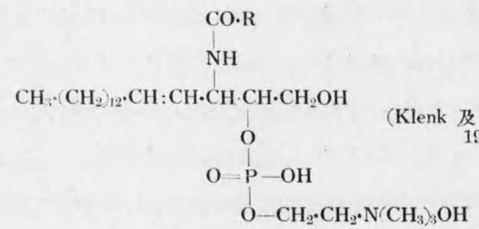
Lecithin 又は Kephalin に Cobra-毒又は他の蛇毒，蜂毒等作用したる時此等燐脂質より不飽和脂酸分離して發生す．Lecithin より生じたるものを Lysolecithin, Kephalin より生じたるものを Lysokephalin と云ふ．

Lysolecithin Monostearyl-Lecithinなり. Lysokephalinよりも溶解し易し. 263° の熔融點を有す. Chloroform, 氷醋酸, Pyridin, Methylalcohol, Ethylalcoholに容易く溶解するもEther及Acetonにこけず, 潮解性強く, 水こ乳化態を形成し, 鹽に容易く溶解す. Alcohol 性溶液より鹽化-Cadmium により沈澱す. 解血作用を呈す.

Lysokephalin Monostearyl-Kephalin なり. 潮解性を有せず. 有機溶媒に溶解するここLysolecithinよりも難し. 213° の熔融點を有す. 解血作用を呈するもLysolecithin の混在によるものならむこ云ふ (Magistris: Bioch. Z. **210**, 85 [1929]).

第二項 Diamino-燐脂質

Sphingomyelin



(Klenk 及 Diebold 1931)

Sphingomyelinは Diamino-燐脂質にして他の燐脂質こ異なりその分子中に Glycerin を含有せず.

存在 腦, 腎臟, 肝臟及びその他の組織中にあり動物に限り存在すこいふ. 常に糖脂質こ共に存在し, 且つその性質も之こ相似したる點多きを以て, 完全にこれより分離する事難し. 然れごも Pyridin にて幾回も再結晶を行ふ時は糖脂質は Pyridin に溶け易く Sphingomyelin は溶け難きを以て分離するここを得. Sphingomyelin こ糖脂質この混合物は古來 Protagon こ稱し種々なる疑問の標的こなりし事あり.

性狀 Sphingomyelin は白色, 板狀若くは針狀晶をなし(熔融點198°), 空中に放置せらるるも變化を蒙る事なし. 熱 Alcohol に容易に溶解し, 冷却に際し析出す. Ether には冷暖共に殆んご不溶解なり. 加熱すれば, Chloroform, Benzol, 氷醋酸に溶解す. 冷 Aceton には溶解せず.

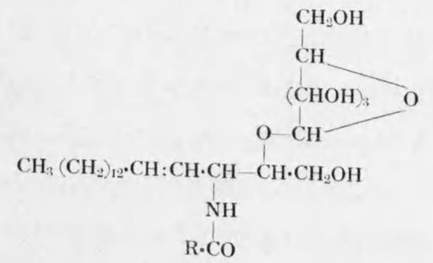
Sphingomyelin は水に遇へば膠性溶液を作成し, 之より Aceton 添加によりて沈澱せらる. Pyridin に溶解したる Sphingomyelin は特異の旋光性を有し高溫度にては右旋性, 低溫にては左旋性を示す. 卽 55—45° にては $[\alpha]_D = +0.17°$ なるも溫度 40° より以下こなる時は漸次左旋性に變じ終に $[\alpha]_D = -7.75°$ こなる (Sano[1]). Alcohol 性溶液より鹽化-Cadmium, にて沈澱し此のものは水に遇ひて水解を蒙る鹽化白金, 醋酸鉛こ化合物を作る.

水解物 Sphingomyelin の水解物こして得らるるは燐酸, 脂酸, Cholin 及び Sphingosin なり. 脂酸は主こして Stearin-酸, Lignocerin-酸及 Nervon-酸なり, 水解の際 Cholin は Sphingosin よりも容易に分解せらる.

Sphingosin $C_{18}H_{37}NO_2$ 一種の鹽基にして $CH_3·(CH_2)_{12}CH:CH·CH(NH_2)CH(OH)·CH_2(OH)$ なる構造を有するものの如く, このものは一方には水酸基こ結合し, 他方には Amino-基を以て脂酸こ結合すこ想定せらる. 之れ Sphingomyelin 竝びに其不完全分解によりて發生したる脂酸-Sphingosin が遊離第一 Amino-基を有せざるにより推知せらるる處なり.

第二節 糖脂質[2]

糖脂質は一般に



の構造を有し燐を有せざる化合體にして水解に際し Galactose, Sphingosin

1 Sano: J. of Bioch. 1, 17, 1922. 2 Galactolipin (Cerebrosid)

及び一種の脂酸を發生す．水解に際し發生する脂酸は

Kerasin にては Lignocerin-酸

$CH_3{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}(CH_2)_{12}{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$

Phrenosin にては α-Oxylignocerin-酸

$CH_3{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}(CH_2)_{12}{\cdot}CHOH{\cdot}COOH$

Nervon にては Nervon-酸

$CH_3{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}CH{:}CH{\cdot}(CH_2)_{12}{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$

Oxynervon にては α-Oxynervon-酸

$CH_3{\cdot}(CH_2)_7{\cdot}CH{:}CH{\cdot}(CH_2)_{12}{\cdot}CHOH{\cdot}COOH$

なり．

糖脂質は主として神經組織，脾，膿，卵中に含有せらる．從來多數の糖脂質の種類列擧せられたりと雖も最近に於ける研究の結果によれば動物組織中に存在する糖脂質は Phrenosin, Kerasin, Nervon 及 Oxynervon の四者に限れるものの如し．

糖脂質は種々の性狀に於て Sphingomyelin に類似するを以て兩者を純粹の狀態に析出せしむる事甚だ難し．

糖脂質は熱 Alcohol には容易に溶解すれども冷無水-Alcohol, 冷 Benzol, Ether, 石油-Ether, 冷 Aceton に溶解せず．Pyridin 及 Tetralin には常溫に於ても溶解す．腦より糖脂質を製出するには腦を Aceton 及輕石油にて浸出し Cholesterin 及燐脂質を除去したる後 Tetralin に溶解し之に Aceton を加へ析出せしむ．Phrenosin 及び Kerasin 兩者を混有する熱 Alcohol 若くは熱 Aceton を放冷せしむれば Phrenosin 先づ析出し，Kerasin は遙か低溫(約 28°C)にて初めて析出するにより兩者を區分するこゝを得べし．

糖脂質は一定の溫度に於て液狀晶を作る．光活性を有し，Phrenosin は右旋性を示し Kerasin は左旋性を呈す．Galactose 及 Sphingosin に基く色彩反應を呈す．

1. Phrenosin $C_{48}H_{93}NO_9$

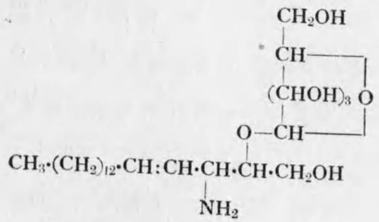
Phrenosin は針狀若くは小板狀の結晶にして約 95° に於て液晶態に變じ初め 130° にて全部液晶態となり 215° にて液化す．

Phrenosin は右旋性を有し，その比旋は濃度，溫度及び焙媒の異なるに從ひ大なる差異を呈す．その 10 % Pyridin 溶液が 20°C の溫度に於て示す比旋は約 3.8° なり．

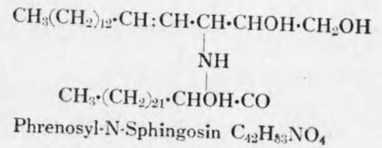
Phrenosin は二原子の臭素と結合し，又 Hexaacetyl-化合物を形成す．濃硫酸にて之を處理する時は紫赤色を生ず．之れ Galactose 及 Sphingosin の存在に基く反應なり．Molisch の反應及五炭糖に對する Orcin-反應を呈す之れ亦 Galactose の存在による．

Phrenosin は膵脂肪酵素及び Emulsin によりて分解せられず．飽和 Baryt-水と共に煮沸水浴上に加熱せらるるも 1—2 時間にては殆んど分解せらるることなし．鑛酸にて完全に水解せらるる時は Galactose, Sphingosin 及び Phrenosin-酸を發生す．

Phrenosin を Baryt と共に煮沸水浴上に長時間加熱する時は脂酸を分離して Psychosin に變ずべく，之に反し氷醋酸性稀硫酸と共に水浴上に加熱する時は糖を分離して Phrenosyl-N-Sphingosin に變ず．



Psychosin $C_{24}H_{47}NO_7$



Phrenosyl-*N*-Sphingosin $C_{42}H_{83}NO_4$

Phrenosin-酸 $C_{24}H_{48}O_3$ 白色非潮解結晶性の粉末にして Ether, Pyridin, 溫 Alcohol 及溫 Aceton に溶解す．この光活性を有するものは 101°C の熔融點を有し，偏光面を右旋す．($[\alpha]_D = 3.4$)．Lignocerin-酸の α-水酸基置

換體 $CH_3(CH_2)_{21}\cdot CH(OH)\cdot COOH$ なるものの如し.

2. Kerasin

Kerasin は無色針狀の結晶こして析出せられ, その性狀甚だ Phrenosin に似たり. 100—180°C の間に於て液晶態を現はす. 光活體にして, 左旋性を有しその比旋は Phrenosin に於けるが如く濃度, 溫度, 及び溶媒の異なるに從ひて變ず. 10 % Pyridin 溶液が溫度 20°C の際に呈する比旋は $[\alpha]_D^{20} = -2.74°$ なり. 二原子の臭素を添加す.

Kerasin は酸水解に際し一分子の Galactose, 一分子の Sphingosin 及び一分子の Lignocerin-酸を發生す. 飽和 Baryt-水こ共に煮沸水浴上に一時間加熱せらるるも殆んご變化を蒙らず.

3. Nervon $C_{18}H_{91}NO_8$

一分子のNervon-酸, Sphingosin 及 Galactose より構成せらるる糖脂質にして溶解性の關係は Kerasin によく類似す. 結晶は加熱に際し液晶態を呈し 180° に於て全く熔融す. 左旋性を有し其比旋は Pyridin 液(10 %)にて約 −4.33°. なり, 二原子の臭素を添加す.

Nervon-酸 $C_{24}H_{46}O_2$

$$CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH{:}CH\cdot(CH_2)_{13}\cdot COOH$$

白色結晶性の粉末にして Ether, Alcohol, Aceton によく溶解す. 熔融點 41°. 鉛鹽は冷 Ether に溶けず, 醋酸-Magnesium を加ふるも Alcohol 性溶液より沈澱せず. 亞硝酸こ接觸すれば溶解度小なる異性化合物に變ず. 此ものの熔融點は 61°.

Ozon-化すれば Pelargon-酸及 n-Dicarbon-酸 $C_{15}H_{28}O_4$ こなる.

第三編 蛋白質

蛋白質は動植物の體成分竝びに動物の有機性養素こして最も必要なる化合體なり. 等しく蛋白質こ稱するものその構造に繁簡ありその性狀にも亦著しき差異ありて一樣ならず. 然れごも如何なる蛋白質も之を硫酸 (25 %)若くは濃鹽酸の如き鑛酸こ共に久しく煮沸する時は分解產物こして諸種の Amino-酸を發生するは皆一なり. 蛋白質は實にこれ等 Amino-酸が種種なる種類に於て又種々なる割合に於て結合して生じたるものにして更にその複雜なるものに至りては蛋白質の主核以外に尙糖質, 含燐化合體, 含鐵化合物を配合族[1]こして併有す.

蛋白質は種類により各その原素的組成こ異にす, 然れごもその差異概して著しからず約次の如き組成を示す.

炭 素	50.0—54.0%
水 素	6.5— 7.3%
窒 素	15.0—17.6%
酸 素	21.5—23.5%
硫 黃	0.3— 2.2%

第一章 Amino-酸

第一節 蛋白質を構成する Amino-酸

蛋白質を鑛酸こ共に加熱する時發生する Amino-酸の今日迄知られたるものの名稱, 構造式, 熔融點及び比旋下の如し.

I. Monoamino-—炭素酸

1 Prosthetische Gruppe

(1) Glycocoll $C_2H_5NO_2$ (Amino-醋酸)

$CH_2(NH_2)\cdot COOH$ [232—236°]

(2) *d*-Alanin $C_3H_7NO_2$ (*α*-Aminopropion-酸)

$CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [297°], $[\alpha]_D = +2.7°$

(3) *d*-Valin $C_5H_{11}NO_2$ (*α*-Aminoisovalerian-酸)

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [315°], $[\alpha]_D = +6.42°$

4. *d*-*α*-Aminovalerian-酸

$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [300°], $[\alpha]_D = +23°$

(5) *l*-Leucin $C_6H_{13}NO_2$ *β*-Isopropyl-*α*-Aminopropion-酸

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [297°], $[\alpha]_D = -10.34°$

(6) *d*-Isoleucin $C_6H_{13}NO_2$ (*α*-Amino-*β*-methyl-*β*-ethyl-propion-酸)

$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_6\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [280°], $[\alpha]_D = +9.74°$

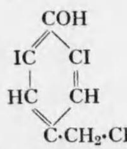
(7) *l*-Phenylalanin $C_9H_{11}NO_2$ (*β*-Phenyl-*α*-aminopropion-酸)

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)COOH$ [283°], $[\alpha]_D = -35.1°$

(8) *l*-Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$ (*β*-p-Oxyphenyl-*α*-aminopropion-酸)

$HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [314—318°], $[\alpha]_D = -13.2°$ (4% HCl)

9. 沃度-Gorgor-酸 $C_9H_9I_2NO_3$ (3·5·Dijodtyrosin)



[198.4°]

(10) *l*-Serin $C_3H_7NO_3$ (*β*,Oxy-*α*-aminopropion-酸)

$CH_2(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [228°], $[\alpha]_D = -6.83°$

11. *l*-Methionin (*α*-Amino-*δ*-Methylmercapto-酪酸)

$CH_2(SCH_3)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [283°], $[\alpha]_D = -7.2°$

II. Monoamino-二炭素酸

(12) *l*-Asparagin-酸 $C_4H_7NO_4$ (*α*-Amino-琥珀酸)

$\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\CH(NH_2)\cdot COOH\end{matrix}$ [271°], $[\alpha]_D = +25.7°$ (HCl-溶液)

(13) *d*-Glutamin-酸 $C_5H_9NO_4$ (*α*-Aminoglutar-酸)

$\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\CH_2\\CH(NH_2)\cdot COOH\end{matrix}$ [213°], $[\alpha]_D = +10.2°$

14. *d*-Oxyglutamin-酸 $C_5H_9NO_5$ (*α*-Amino-*β*-oxyglutar-酸)

$\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\CHOH\\CH(NH_2)\cdot COOH\end{matrix}$ [?], $[\alpha]_D = +0.8°$

III. Diamino-一炭素酸

(15) *d*-Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$ (*α*-*ε*-Diaminocapron-酸)

$CH_2(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [224°], $[\alpha]_D = +14.6°$

(16) *d*-Arginin $C_6H_{14}N_4O_2$ (*α*-Amino-*δ*-guanidinvalerian-酸)

$NH=C(NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ [207°], $[\alpha]_D = +21.25°$ (7N HCl)

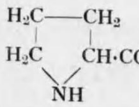
IV. Diamino-二炭素酸

(17) *l*-Cystin $C_6H_{12}N_2O_4S_2$ (*β*-Dithio-*α*-dilactyl-酸)

$\begin{matrix}S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH\\S\cdot CH_2\ CH(NH_2)\cdot COOH\end{matrix}$ [260°], $[\alpha]_D = -223.8°$ (N. HCl)

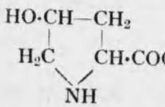
V. 異環性體

(18) *l*-*α*-Prolin $C_5H_9NO_2$ (*α*-Pyrrolidin-炭素酸)



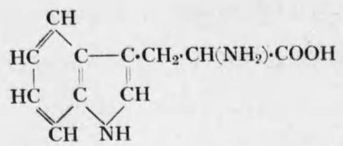
[210°], $[\alpha]_D = -84.9°$

(19) *l*-Oxyprolin $C_5H_9NO_3$ (*γ*-Oxy-*α*-pyrrolidin-炭素酸)



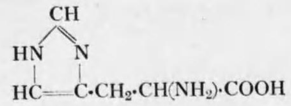
[270°], $[\alpha]_D = -80.6°$

20. *l*-Tryptophan $C_{11}H_{12}N_2O_2$ (β-Indol-α-aminopropion-酸)



[289°], $[\alpha]_D = -34.7°$

21. *l*-Histidin $C_6H_9N_3O_2$ (β-Imidazol-α-aminopropion-酸)



[277°], $[\alpha]_D = -39.74°$

これ等の Amino-酸は何れも一價若くは二價の有機酸の α-炭素原子に附帶する水素原子が Amino-基にて置換せられて發生したるものにして時ニして，尙他に Amino-基を有するものあり.

尙蛋白質水解産物中より α-Amino-酪酸，β-Oxy-d-α-amino-酪酸，β-Oxyvalin, α-Aminocapron-酸，β-Oxylysin, 3-4-Dioxyphenylalanin 等分離せられたり.

第二節 Amino-酸の通性

蛋白質の分解によりて發生する Amino-酸は凡て α-Amino-酸に屬し其分子中に必ず-CH(NH_2)·COOH なる簇を有す. 此內に存する Amino-基は酸-Amid ニ異なり强き結合を有し稀酸ニ煮沸せらるるも分離するこニなし. Amino-酸の性狀の一般を摘記すれば左の如し.

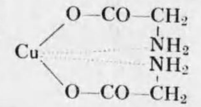
1. 溶解度. Amino-酸は揮發性を缺き一般に水によく溶解す. 之れ其分子內に鹽性及酸性の基を有し著明なる二極性を有するが爲にして水溶液に於て Glycocoll は雙性 Ion, $^+H_3N\text{-}CH_2\text{·}COOH^-$ を形成す. 尤も Tyrosin は熱湯には溶解するも冷水には甚だ溶け難く，又 Cystin は冷熱共に水に對する溶解度小なる等の例外あり.

凡て Amino-酸は强度の Alcohol に溶解するこニ難く，Ether には全く溶解せず.

2. 味 α-Amino-酸は一般に甘味を有す，尤も Leucin には味なく，又 Isoleucin は苦味を呈す. 又 d-型及び l-型により其甘苦の度を異にするものあり.

3. 反應. 凡ての Monoamino-一炭素酸は Lackmus に對し兩性を有す，之に反し Diamino-酸の溶液は鹽性反應を呈し，Monoamino-二炭素酸は酸性を有す.

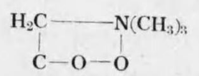
4. Amino-酸は同一分子中に Amino-基及び炭素酸根を有するにより一種の兩性電解物にして酸ニも化合し鹽ニも結合す，例へば Glycocoll は鹽酸鹽 HCl·NH_2CH_2COOH を作り他方に銅化合物 $(NH_2\text{·}CH_2CO_2)_2Cu + H_2O$ を形成するが如し，然れごも Amino-酸は弱酸竝びに弱鹽なるを以てその鹽類は著しく水解作用を受け易し. 銅鹽は特異の色彩を有す此際銅は恐らく殘餘價により Amino-基ニ複化合物を作成するものならむ



5. Amino-酸は兩性電解物なるも若しその酸性簇若くは鹽性簇を飽和せしむる時は二重性を失ひ單に鹽性若くは酸性の物質を生ず，例へば

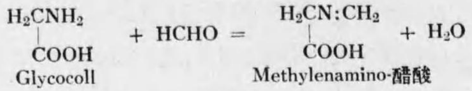
a. Amino-酸に乾燥鹽酸の媒介により Alcohol を作用せしむる時は Ester ニなり又 Amino-酸に Jodmethyl を作用せしめて Methyl-基を插入する時は Betain ニなる，これらの化合物にては酸根が結合せらるるを以て酸の性狀を失ひ鹽性の反應を呈す.

$$\underset{\text{Glycocoll}}{CH_2(CH_2)\text{·}COOH} + \underset{\text{Alcohol}}{C_2H_5OH} = \underset{\text{Glycocollethylester}}{CH_2(NH_2)\text{·}COOC_2H_5} + H_2O$$



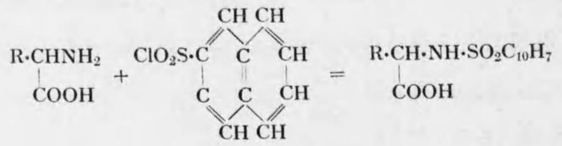
Betain

b. これに反し Amino-簇が Formaldehyd ニ反應して Methylen-化合體ニなる時は鹽の性狀を失ひ化して純然たる酸に變ず.

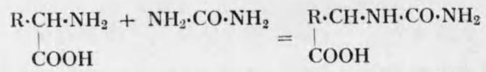


かくの如く Amino-酸は中性化合物なるに反しその Methylen-化合體は酸なるを以て Amino-酸溶液に Formol を加へ Amino-酸をその Methylen-化合體に誘導する時は溶液は酸性に變ずべし．故に Phenolphtalein を標指藥として苛性曹達液を以てこれを滴定する時は Amino-酸の量を推知するを得べし，これ Sörensen の法の原理なり．

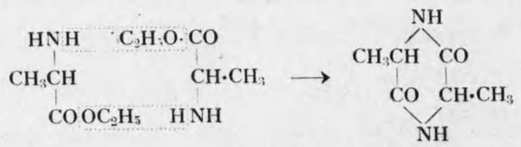
滷性溶液を β-Naphthalinsulfochlorid の Ether 性溶液と共に振盪する時は不溶解性の Naphthalinsulfon を發生し此ものにて各 Amino-酸を鑑別することを得．



Amino-酸の水溶液に尿素を加へ煮拂する時は Uramino-酸に變ず．

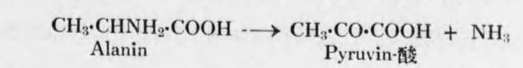


6. 炭素酸基の水素を Alcohol-基にて置換し生じたる Ester は水に溶解せず，酸と結晶性の鹽を形成す鹽酸性 Glycocollethylester $(NH_2)\,CH_2\cdot COOC_2H_5\cdot HCl$ の如し．遊離の Ester は久しく之を放置する時又は加熱に際し容易く Diketopiperazid に變ず．

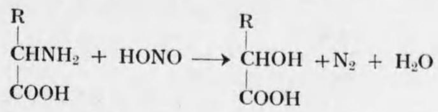


7. Amino-酸に附著する Amino-基は鑛酸と共に加熱せらるる際に毫も分離することなく，又一般に滷に對する抵抗力も亦大なりと雖も酸化劑に

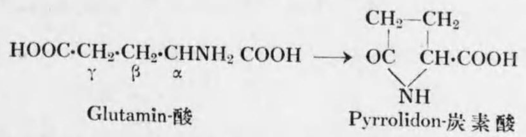
對する抵抗は小にして過酸化水素，過-Mangan-酸加里等の作用により Amino-酸は分解せられてこれに相當する Keto-酸に變ず．



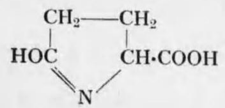
酸化劑として亞硝酸を用ふる時は Amino-基は更に酸化せられて窒素に變ず，これ van Slyke の Amino-窒素定量法の原理なり．



8. Lactam-生成. Amino-酸の Amino-基が炭素酸根に對しγ若くは δ の位置に存する時は水一分子を遊離して兩者の間に連結生じ Lacton に相當する物質を發生す，これを Lactam と云ふ．

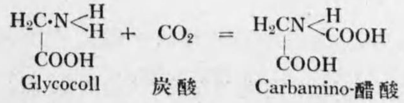


此者は屢〻其 Tautomer-型なる Lactim に轉移す．



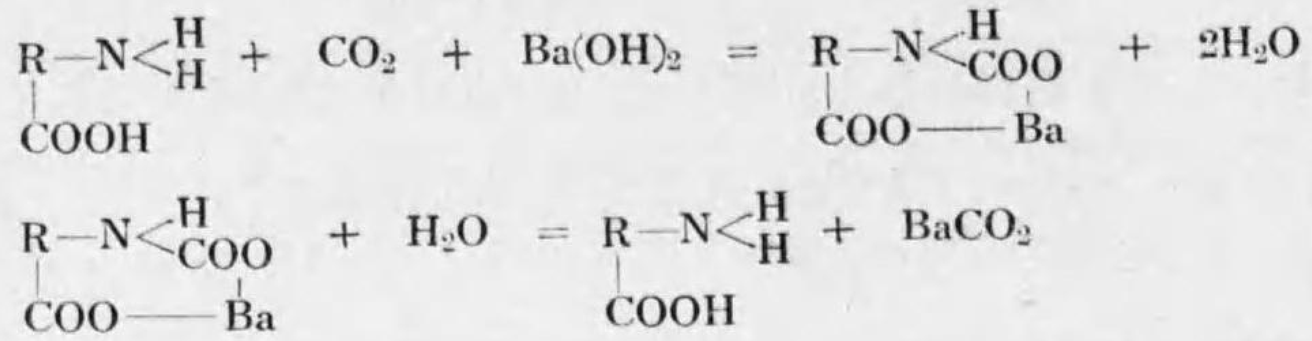
Amino-酸は何等生機的作用若くは毒性作用を有せざるに反しこれより發生する Lactam は一般に Strychinin-樣の痙攣を惹起せしむ．

9. Amino-酸中に存在する Amino-基は炭酸を攝取して Carbamin-酸を生ずるを常とす，殊にこの作用は滷性反應に於て容易に行はれ Carbamin-酸の鹽類を發生す．



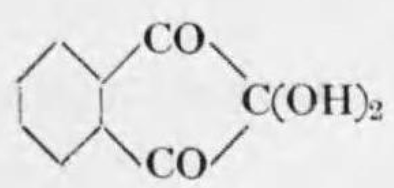
Amino-酸を當量又は二倍當量の水 Baryt-に溶解し之に炭酸を通氣せし

むるも炭酸-Barium の沈澱發生することなく此の如き液を加熱する時漸次炭酸-Barium 沈澱發生す. 之れ炭酸を通氣するとき初め Carbamin-酸-Barium 生じ此者が加熱により炭酸-Bariumを分離せしむによる.



10. 色彩反應 Amino-酸に共通なる色彩反應あり.

a. Ninhydrin-反應 Amino-酸の中性水溶液を Ninhydrin



と共に煮沸すれば青色を呈す.

b. β-Naphthochinonsulfon-酸 Ainmo-酸に重炭酸曹達鹹性溶液に於て β-Naphthochinonsulfon-酸を作用せしむる時は縮合物を形成し強く着色す.

11. 光活性 Glycocoll を除き他の Amino-酸は不齊炭素原子を有するを以て光活性を呈す.

蛋白質を酸若くは Trypsin を用ゐて分解するに際し發生する Amino-酸は光活性を有するに反し鹹分解によりて生ずる Amino-酸は不活性なり, これ蓋し光活性 Amino-酸が鹹と煮沸せらるるに際して不活性に變ずる爲ならむ. 然れども酸煮沸の際に於ても Amino-酸の一部は不活性 Amino-酸に變化するを免れざるを以て蛋白質の分解によりて製出せられたる Amino-酸も亦多少 Racemi-體を含有す. 從て不活性 Amino-酸混在の多少によりて Amino-酸の比旋に影響を及ぼすを常とす.

Amino-酸の酸若くは鹹と結合して生じたる鹽類は一般に Amino-酸と異る比旋を有し甚しきに至りては反對なる旋光性を示すものあり. 而して鹽類は水溶液に於て甚だしく水解作用を蒙り解離するを以て鹽酸性溶液に於

て觀測する時の如きも溶液中に鹽酸を含有する多少に從ひ比旋は著しき差異を呈し, 鹽酸の量甚だしく過剩なる時に於て初めて稍不變となるに過ぎず, 故に Amino-酸の比旋は 21 %の鹽酸溶液に就て測定することを常とす. 勿論時としては鹹性溶液に於て觀測することあり.

Amino-酸に左旋性及び右旋性の名稱を附するは一に中性水溶液に於ける旋光性によりて定むるなり.

12. 一般に Amino-酸は中性鹽類と共に結晶性化合物を作成す. 例へば Glycocoll は鹽化-Lithium と

$LiCl \cdot NH_2CH_2COOH \cdot H_2O$

$LiCl \cdot (NH_2CH_2COOH)_2$

等を作り, 又鹽化-Calcium とは

$CaCl_2 \cdot NH_2CH_2COOH \cdot 3H_2O \cdot$

$CaCl_2 \cdot 2(NH_2CH_2 \cdot COOH) \cdot 4H_2O$

$CaCl_2 \cdot 3(NH_2CH_2 \cdot COOH)$

等を作るが如し.

第二章 Polypeptid

Amino-酸はその分子中に存する Amino-基若くは炭素酸基を以て他の Amino-酸と結合し多數相寄りたる化合物を作成することを得, これを Polypeptid と稱す. このものは人工的に Amino-酸より合成することを得べく又蛋白質を酵素若くは酸を用ゐて不完全に分解したる際發生す, 後章記述する Proteose 及び Pepton は實にこれら Polypeptid の混合物なりと考へらる.

第一節 Polypeptid の合成

Amino-酸を結合せしめて Polypeptid を合成せしむるに約三種の方法を

用ふるこさを得.

第一法 Amino-酸の Ester の水溶液を密閉せる管内に於て加熱する時はその二分子が二分子の Alcohol を失ひて互に結合し失水化合物を作る. 例へば Glycocollester はこの法によりて Glycin-失水物卽 Diketopiperazin さなるが如し.

$$\underset{\text{Glycocollethylester}}{2CH_2(NH_2)\cdot COOC_2H_5} = \underset{\text{Glycin-失水物}}{\begin{matrix}NH-CH_2-CO\\ |\quad\quad |\\ CO-CH_2-NH\end{matrix}} + \underset{\text{Alcohol}}{2C_2H_5OH}$$

これを濃鹽酸にて煮沸する時は Glycylglycin の鹽酸化合物を得, 故に更にこれを等量の酸化銀を以て處理すれば遊離の Glycylglycin を得.

$$\underset{\text{Glycin-失水物}}{\begin{matrix}NH-CH_2-CO\\ |\quad\quad |\\ CO-CH_2-NH\end{matrix}} + HCl + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Glycylglycin-鹽化物}}{\begin{matrix}NH-CH_2-COOH\\ |\\ CO-CH_2-NH_2HCl\end{matrix}}$$

$$\xrightarrow{AgOH} NH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

この方法は同種の Amino-酸の二分子を結合する目的に用ふるこさを得れざも一般に異種の Amino-酸二分子を互に結合せしむるに適せず. 之れ Diketopiperazin を酸にて部分的に水解せしむる際異なる Dipeptid の混合物を發生するを以てなり.

第二法 Amino-酸の Amino-基側に他の任意の Amino-酸を添加結合せんこ欲せば添加せんこ欲する Amino-酸に相當する Halogenacyl-造鹽化物を作用せしめて Halogenacyl-基を插入したる後之に安門を作用せしめて Halogen を Amino-基にて置換すれば可なり. 例へば Glycocoll に Alanyl-基を插入せんこせば α-Bromopropionyl-臭化物を Glycocoll に作用せしめたる後之を安門にて處理すべし.

$$\underset{\alpha\text{-Brompropionylbromid}}{CH_3\cdot CHBr\cdot COBr} + \underset{\text{Glycocoll}}{NH_2CH_2COOH} = \underset{\text{Brompropionylglycin}}{CH_3CHBr\cdot CO\cdot NHCH_2\cdot COOH} + BrH$$

$$\underset{\text{Bromopropionylglycin.}}{CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NHCH_2\cdot COOH} + \underset{\text{安門}}{2NH_3} = \underset{\text{Alanylglycin}}{CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NHCH_2\cdot COOH} + NH_4Br$$

此時用ふる Halogenacyl-造鹽物は α-造鹽素酸を PCl_5 にて處理する時に得らるべく, 又 α-造鹽素酸は脂酸を赤燐觸媒の下に臭化するこさによりて得らる其時の機序は下の如くなるべしこいふ(Ward[1]).

$$R-CH_2-COOH + \text{赤燐} + Br_2$$

$$\longrightarrow R-CH=C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \longrightarrow R-CHBr-C\begin{matrix}OH\\OH\\Br\end{matrix}$$

$$\longrightarrow R-CHBr-COOH + HBr$$

然れざもこの方法による時は新しき屬の結合は常に Amino-酸の Amino-基を有する側の一方向のみに行はれ反對の方向には結合の伸長するこさなし, 又この方法を以て得られたる多數の結合物は光活性を有せず.

第三法 新らしき Amino-酸又は Polypeptid を既成 Polypeptid の炭素酸側に添加せんこ欲せば既成 Polypeptid の端在の Amino-基の位置が造鹽素にて占有せられ居るものに Acetyl-鹽化物を溶媒こして五鹽化燐を作用せしめてその酸鹽化物を作り之に新しき Amino-酸若くは Polypeptid の Ester を作用せしむべし. 他端にある造鹽素は最後に安門を以て處理するこさにより Amino-基に變ぜしむるこさを得.

例へば Leucylglycin の Amino-基が臭素にて置換され居る α-Bromo-isocapronylglycin を Acetyl-鹽化物こ五鹽化燐の作用により鹽化物に變ぜしめたる後これに Glycylglycinester を作用せしめ, 次で水解及び安門處理を行ふ時は Leucyldiglycylglycin を得るが如し.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CHBrCO\cdot NHCH_2COOH \quad \alpha\text{-Bromo-isocapronylglycin}$$

$$\downarrow PCl_5$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2CHBrCO\cdot NHCH_2COCl$$

$$\downarrow NH_2CH_2CO\cdot NHCH_2COOC_2H_5 \quad \text{Glycylglycinester}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2CHBrCO\cdot NHCH_2CO\cdot NHCH_2CO\cdot NHCH_2COOC_2H_5$$

$$\downarrow NH_3$$

1 Ward: J. chem soc. London **121** 1161 [1922]

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2CH_2CH(NH_2)CO\cdot NHCH_2CO\cdot NHCH_2CO\cdot NHCH_2COOH$$

Leucyldiglycylglycin

この法による時は Amino-酸又は Polypeptid の炭素酸基の方向に他の Amino-酸又は Polypeptid を結合せしむることを得べく，又この際發生したる結合物は光活性を有す．又 Amino-酸の複雑なる結合物も鹽化物となし得るにより比較的複雑なる結合物を更に結合せしめて多數 Amino-酸結合を作成せしむるを得べし．

以上述べたる諸種の方法を以て多數の Amino-酸を結合せしむることを得べし．現時 l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-leucyl-pentaglycyl-glycin の如く 19 の Amino-酸を結合せしむるを得るに至れり．(Abderhalden u. Fodor[1]),

第二節 Polypeptid の性狀

Polypeptid はその化學的組成に於て種々なる差異を有するに拘らず，一般に相似の性狀を有するを常とす．

1. 多數の Polypeptid は水に溶解す．一般に異種の Amino-酸より構成せらるる Polypeptid は同種の Amino-酸の Polypeptid よりもその溶解度大なり．Tyrosin, Leucin の如き Amino-酸は水に對する溶解度甚だ小なるもこれらが他の Amino-酸と化合して Glycyltyrosin, Leucyltyrosin 等の Dipeptid となるや忽ち變じて溶解性を帶ぶるに至る．

2. Amino-酸は一般に甘味を有するもその結合物なる Polypeptid の或階級より以上の者は苦味を呈す．これ蛋白質の不完全水解産物として得らるる Proteose 及び Pepton の苦味を有することと甚だ相似たり．

3. Monoamino-炭素酸は燐-Wolfram-酸によりて沈澱を生ずることなしと雖もこれらが 4 個時として 3 個以上結合して發生したる Polypeptid は該

1 Abderharden u. Fodor: Ber. Chem. Gesell **49**, 561, 1916.

酸にて沈澱せらる．又 Octapeptid 以上のものは稀酸により，又は濃厚なる硫酸安門液により沈澱を發生す．ここに Tyrosin を含有するものは Tripeptid にても既に硫酸安門によりて沈澱す．

4. 單純の Amino-酸は Biuret-反應を呈せざるも Glycocoll 以外の Amino-酸を含有する多くの Tripeptid 及 Amino-酸が 4 個以上結合したるものは蛋白質及び Pepton に於けるが如く Biuret-反應を惹起するを常とす．即ち Polypeptid の溶液に苛性曹達を加へこれに注意しつつ著しく稀釋したる硫酸銅液を滴加する時は溶液は微紅色乃至紫青色を呈す．この色彩は Polypeptid の種類により異る．

5. Polypeptid はこれを構成する Amino-酸の種類に伴ひ種々の色彩反應を呈す．例へば Tyrosin を含有するものは Xanthoprotein-反應及び Millon の反應を呈し，Tryptophan を含むものは Hopkins-Cole の反應を呈し，Cystin を有するものは硫化鉛反應を示すが如し．

6. 複雑なる Polypeptid は結晶性の狀態に於て製出せらるることかたく且つその溶液は泡沫を生じ一見蛋白質溶液に似たる性狀を呈す．

7. Polypeptid はその炭素酸基若くは Amino-基を以て諸種の誘導體を作る．即ち炭素酸を以て Ester 又は酸鹽化物を作り，Amino-基には造鹽素-Acyl-基，Benzoyl-基，Carboethoxyl-基，及び Naphtalinsulfonyl-基等附著することを得．

8. Polypeptid は消化液内に存する酵素によりて水解せらるることを得．但し天然に存せざる光活性-Amino-酸より構成せらるる Polypeptid は其作用を蒙らず．

第三節 蛋白質の不完全水解産物

蛋白質が酸，鹻，高壓水蒸氣及び蛋白酵素の作用を蒙むる時は漸次簡單なる化合物に變ず．この際その中間に於て諸種の Polypeptid の混合物

を發生す．其内硫酸安門の飽和によりて沈澱するものを特に Proteose と稱し，沈澱せずして溶存するものを Pepton と名づく．

Polypeptid 混合物の分離 蛋白質不完全水解産物たる Polypeptid 混合物より各種の Polypeptid を分離精製することは困難なる操作に屬す．蓋し此等各種の Polypeptid は互に類似したる性狀を有し且つ好みて混合結晶を作るのみならず，溶解性小なる Polypeptid も他の分解物の存在に於てよく溶存することあるが爲なり，故に合成的に製出せられたる Polypeptid を其内に混じ再び之を分離せしめんとするも甚だ困難なること多し．

分離に際し先づ採るべき操作は沈澱劑によりて分劃するにあり．即ち先づ稀薄溶液より燐-Wolfram-酸によりて沈澱せしめ，又該 Polypeptid の構材に各々特殊なる沈澱劑(Tryptophan 含有の Polypeptid には酸性反應に於て硫酸水銀，Histidin-含有物には昇汞，Glutamin-酸含有物に對しては硫酸銀等)を用ゐて析出せしむ．尙有機溶媒を巧みに利用して分離を行ひ得ること多く例へば Methylalcohol 浸出液を數回の濃縮，Ethylalcohol 加沈澱等によりて分劃し單一のものに達することあるが如し．不完全分解産物を分離するに Abderhalden[1] は分解物を中性反應に於て低壓の下に蒸發乾固せしめたる後 Soxhlet の裝置にて醋酸-Ether, Aceton, Methylalcohol (又其外 Ethylalcohol, Butylalcohol, Chloroform 等)にて浸出し區分したり．醋酸-Ether には主として Diketopiperazin 及其他の失水物移行す．

Dipeptid 又は其 Ester を失水物に導きたる後分離することも亦有效なることあり．之には分解物を中性にて全く蒸發乾固し殘渣を甚大なる注意の下に無水の HCl 瓦斯及 Methyl-若くは Ethylalcohol にて Ester-化せしめたる後眞空蒸發により Alcohol を去り殘渣を Ether にて浸出して尙存する Amino-酸-Ester を去り，殘渣を Alcohol に溶解せしむる時は澄明なる溶液より暫時の後結晶出現すべし．煮沸若くは安門疎通により結晶の

1 Abderhalden: Z. f. Physiol. Chem, **128**, 119 [1923]

析出を促進せしむることを得．析出したる結晶は之を醋酸-Ether より再結晶するを良しとす．尤もかくして製出せられたる Diketopiperazin は之を構成する二種の Amino-酸よりなる二種の異なる Dipeptid より生成せられ得るものなるが故に之より直ちに何れの Dipeptid が原液中に存在せしかを斷言することを能はず．

Polypeptid の構造 蛋白質の不完全水解産物中より分離せらるる諸種の Polypeptid の中其簡單なるものは其の構造を決定することを比較的容易なり．例へば絹-Fibroin を三日間常溫に於て 70 % 硫酸を以て處理したる場合に發生する Glycocoll と Alanin とよりなる Dipeptid あり．これを更に水解する時は Glycocoll と d-Alanin とに分離するを以てこれら二種の Amino-酸の結合物なることは明なりと雖も，かくの如き分解物を與ふる化合物には下の二樣のものあるべく單なる水解法によりては未だ其何れに屬するやを知ることを得ず．

$NH_2CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CH(CH_3){\cdot}COOH$ Glycyl-d-alanin　　$CH_3{\cdot}CH(NH_2){\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$ d-Alanylglycin

然りと雖も一般に Amino-酸の Amino-基は種々の酸鹽化物と結合する性あるを以て上記の Glycin, Alanin-化合體に β-Naphtalinsulfo-鹽化物を作用せしむるときは此のものは Amino-基の處に結合し

$CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CH(CH_3){\cdot}COOH$; $NH{\cdot}SO_2{\cdot}C_{10}H_7$ β-Naphtalinsulfoglycylalanin　及び　$CH_3{\cdot}CH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$; $NH{\cdot}SO_2{\cdot}C_{10}H_7$ β-Naphtalin-sulfoalanylglycin

を得べく，これを鹽酸にて水解するときは前者の場合には

$CH_2{\cdot}COOH$; $NH{\cdot}SO_2{\cdot}C_{10}H_7$ β-Naphtalinsulfoglycin　及び $CH_3{\cdot}CH(NH_2){\cdot}COOH$ d-Alanin

を發生するに反し後者の場合には

$CH_3{\cdot}CH{\cdot}COOH$; $NH{\cdot}SO_2{\cdot}C_{10}H_7$ β-Naphtalinsulfoalanin　及び $CH_2(NH_2){\cdot}COOH$ Glycocoll

を生ずるを以て容易にその何れなるかを判定するこゝを得べし．實に蛋白質水解物中より第一の Dipeptid として得られたるは前者なり．次で Abderhalden は同じく絹-Fibroin より Leucylalanin, Leucylvalin, Prolyglycin 等を檢出するこゝを得たり．

以上の如く Dipeptid に於ては其構造を定むるこゝ容易なるも Tripeptid に至りては其構造を決定するこゝ既に勞多し．例へば Glycocoll, *d*-Alanin 及 *l*-Tyrosin より構成せらるる Tripeptid の構造を定めんとするに今日にては他に Polypeptid の構造を確知すべき良法なきを以て被檢物質を實驗的に製作せられたる構造既知の諸 Peptid と比較して其物理的乃至化學的性狀(熔融點, 光學的性狀, 誘導物, 銅鹽, Amino-窒素測定, Biuret-反應)に於て全然一致するものを得たる時始めて其構造を判定するこゝを得るに過ぎず，然るに此三種の Amino-酸を包有する Tripeptid には

Glycyl-*d*-alanyl-*l*-tyrosin	Glycyl-*l*-tyrosyl-*d*-alanin
d-Alanyl-glycyl-*l*-tyrosin	*d*-Alanyl-*l*-tyrosyl-glycin
l-Tyrosyl-glychl-*d*-alanin	*l*-Tyrosyl-*d*-alanyl-glycin

の6種あり．此6種を人工的に製出して之を比較するを要す．尤も問題の異性體の數を一定度まで減少せしむるこゝを得るこゝあり，即ち此等6種の Tripeptid に β-Naphthalinsulfochlorid を作用せしめたる後名構材に分解するに假りに β-Naphthalinsulfo-d-alanin と Glycin と *l*-Tyrosin とを發生したりとせば該 Tripeptid は上記6種の中 d-Alanyl-屬を以を始まりたる *d*-Alanyl-glycyl-tyrosin か *d*-Alanyl-*l*-tyrosyl-glycin の二者の中に限局するこゝとなるが如し．更に若し Tripeptid を階段的に分解して Dipeptid を作るこゝを得ば異性體の數を尙減少するを得．例へば *d*-Alanyl-glycin を分離するこゝを得たりとせば該 Tripeptid は *d*-Alanyl-glycyl-*l*-tyrosin に外ならざるこゝとなるべし．

Polypeptid が Tetrapeptid なる時は異性體の數は 24 となり酸鹽化物の

結合，階段的分解法の如き手段を採るも構造確定には非常の勞力を要す，Polypeptid の構材の數が5なる時は異性體の數は 120 となり，構材の數が6なる時は 720 の異性體を有すべく 20 の Amino-酸よりなる Polypeptid には $\underline{20}$ 卽 243 京 2902 兆 81 億 7664 萬個の立體的異性體あり．これによりて見るもこれを構成する Amino-酸の數が一定度を超過したる際には或 Polypeptid の構造をこれに相當する合成的 Polypeptid と比較して明かにするこゝの不可能なるを知るべし．故に種々の Polypeptid の混合物たる Pepton の化學的構造を悉く闡明にするは既に殆んど不可能の事業なり，何ぞ況んや蛋白質の構造をや．今日に於ては一定蛋白質をこれを構成する Amino-酸より合成せんとするは徒勞の閑事に屬す．然れども種々の Amino-酸を合成せしめて蛋白質の凡ての性狀を具有する化合物を作成し，かくの如き模型を用るて蛋白質の性狀及びその變化を考究するの助となすは必要なり．

第三章　蛋白質の分析，特徵及び構造

各種の蛋白質は分解せらるるに際し種々の Amino-酸を種々の量に於て發生するを以て，これら Amino-酸の含有量によりて各種蛋白質を一定度まで鑑別するを得べきなり．この目的に向つて Fischer[1] はその Ester-法を使用したり．

第一節　Fischer の Ester-法

Fischer は Monoamino-一炭素酸及 Monoamino-二炭素酸の Ethylester は眞空に於て分解するこゝなく蒸餾し得るこゝを利用して其 Ester 法を完成したり．

其法先づ蛋白質を HCl にて水解し，過剩の HCl を蒸餾して除去したる後 Amino-酸混合物を濃縮し之に瓦斯性 HCl を飽和せしめ冷處に放置

1 Z. physiol. Chem., 1901. 33, 151.

する時は Glutamin-酸鹽化物析出するを以て之を濾去し沈澱を濃鹽酸より再結晶して純化す.

殘餘の Amino-酸を HCl 又は $ZnCl_2$ の存在に於て無水 Alcohol と共に煮沸して其 Ethylester に導きたる後冷處に放置する時は Glycocollester-鹽化物析出するを以て之を濾過分離す. 殘留液中の過剰の HCl は之を中和するに適當なる Ethyl-化-Natrium (無水 Alcohol 中に溶解したるもの)を加へて中和する時は遊離-Ester は無水 Ether に溶解性となるを以て之に移し, Ether 溶液を乾燥し, 眞空蒸餾にて數種の劃分に別つ.

60° (10 mm) = Glycocoll, Alanin, Leucin, Prolin

60°—100° (10 mm) = Valin, Leucin, Prolin

100°—130° (0.5 mm) = Leucin, Prolin

130°—180° (0.5 mm) = Phenylalanin, Glutamin-酸, Asparagin-酸, Serin.

茲に知らるる如く各種 Amino-酸は各劃分に重複し居れり. 蒸餾せられずして殘留するものは Arginin, Histidin, Lysin, Tyrosin, Cystin, Oxyprolin, 其他 Leucinimid 等の失水物, 及二次的反應によりて生成せられたる Diketopiperazin 類なり.

分劃眞空蒸餾にて得られたる Ester 劃分は之を水と共に煮沸して水解し各 Amino-酸を分劃結晶によりて分離す.

此 Ester-法は定量的のものに非らず水解不全, Humin-化, Ester-化不全, Ester 蒸餾前分解, 分劃結晶時の損失, Diketopiperazin 生成等によりて失はるる處多し. Osborne 等が各種 Amino-酸の一定量を混合したるものを Ester-法によりて分離したる結果によれば其收量僅かに 66.2% に過ぎざりき (Osborne 及 Jones: Am. J. Physiol. **26**, 305 [1910]).

Dakin[1] は蛋白質の硫酸水解產物より硫酸を Baryt にて除去したる後

1 Dekin: Bioch. J. **12**, 290 [1918]

蒸縮して得たる混合物(濃厚にして半ば結晶性となり居るもの)を熱 Butylalcohol を以て浸出し分離する方法を唱導せり. Amino-酸は Prolin を除く外は無水正-Butylalcohol には溶解せざれども Monoamino-一炭素酸は含水の Butylalcohol には溶解するを以て Butylalcohol 浸出中にあり. 含水 Butylalcohol は無水 Butylalcohol よりも低溫にて蒸餾するにより浸出液は蒸餾に伴ひて Monoamino-一炭素酸析出す, 無水 Butylalcohol 殘留物中には Prolin を含有す. Butylalcohol にて浸出せられずして殘留したる部には Diamino-酸, 二炭素酸及 Tyrosin あり. Diamino-酸は燐-Wolfram-酸にて沈澱せしめて之を去り, Tyrosin は水に不溶解なるにより容易に之を析出せしむるを得べく, 二炭素酸は分劃結晶によりて之を分離することを得. Dakin は此法によりて乾酪素中に 10% の β-Oxyglutamin-酸を發見したり.

然れども以上の分析の結果は定量的ならずしてこれによりて測定し得る Amino-酸の量は概ね 70% を過ぐることと稀なり. 從て Ester-法の結果により未だ完全に蛋白質を鑑別することを能はず.

第二節 Kossel の Diamino-酸分離法

蛋白質中に含有せらるる Arginin, Histidin 及 Lysin の量は Kossel 及 Kutscher (Z. f. physiol. Chem. **31**, 165 [1900]) の Diamino-酸分離法によりて之を精密に定量するを可とす. 即ち蛋白質を硫酸にて水解したる後硫酸を Baryt にて除去し, 濾液に熱飽和硫酸銀溶液を加へ混合液の一滴を Baryt に點じたる時褐色發現するに至らしむ (銀の過剰ある證なり). 次て溶液に水酸化-Barium の粉末を加へ Arginin 及 Histidin の銀鹽を沈澱せしむ. Lysin は溶液中に殘留し燐-Wolfram-酸にて沈澱せらるることを得.

Arginin 及 Histidin の銀鹽よりなる沈澱を濾過し, 銀を硫化水素にて去り, 硫化水素を通氣にて驅除したる後, 再び硫酸銀を少しく過剰に至る迄

加へ次で Baryt を加へて中性反應ニなす時は Histidin-銀沈澱す．Histidin を濾去し H_2S にて分解し，蒸縮して少量ニなし，熱飽和 Picrolon-酸 Alcohol 性溶液を加へ Histidin を Picrolon-酸ニして析出せしむ．

Histidin の濾液に過剰の Baryt を加へ Arginin-銀を沈澱せしめ，沈澱を H_2S にて分解し Barium の過剰を H_2SO_4 にて除きたる後少量に至るまで蒸縮し Picrolon-酸を加へて Arginin を沈澱せしむ．

Lysin を含有する殘液より銀を H_2S にて去り，H_2SO_4 を以て酸性ニなし，燐-Wolfram-酸を加へて Lysin を沈澱せしむ．此沈澱を Baryt にて分解し Barium の過剰を CO_2 又は精密量の硫酸にて除去し，溶液を蒸縮し Lysin を Pikrin-酸鹽ニして析出せしむ．

Vickery 及 Leacenworth (J. Biol. Chem. **76**, 707 [1928]) は pH 7.0 の時 Arginin-銀は溶存し，Histidin-銀は全く沈澱するコニをたしかめたり．

第三節 蛋白質内窒素の分布檢査

蛋白質を構成する Monoamino-酸，Diamino酸，酸-Amid 等に屬する窒素の量を知り，且つ或特殊 Amino-酸窒素の分布を檢する法にして Hausmann[1] によりて初めて考案せられ van Slyke[2] によりて完成せられたるものなり．此法を行ふには約 2.5—3 g の蛋白質を以て足る．

その法大略次の如し．

1. 蛋白質を酸を以て完全に分解せしむ，この時酸-Amid の分解によりて發生したる安門は $Mg(OH)_2$ 又は $Ca(OH)_2$ の溶性度に於て眞空蒸餾によりて抽出しこれを定量す．尤も 24 時間の酸水解時には酸-Amid 以外に Amino-基の分解に依りて生じたる安門も亦少しく混在す．

2. 殘渣を 5 % HCl 酸性に於て燐-Wolfram-酸にて處理し Diamino-酸卽 Cystin, Arginin, Lysin 及び Histidin を沈澱せしむ．この沈澱を極めて稀

1 Hausmann: Z. physiol. Chem. **27**, 95, 1899. 2 van Slyke: J. Biol. Chem. **9** & **10**. 1918

薄なる溶に溶解し之に 20 % $BaCl_2$ 溶液を加へて分解し不溶解性の燐-Wolfram-酸-Barium を濾去し洗滌し，濾液を輕度に酸性ニなし一定量に濃縮す．

a) 此溶液の一部を以て Benedict-法により總硫黄量を測定し Cystin-窒素量を算出す．

b) 他の一部を以て其内の總窒素量を測定す．

c) 又他の一部を以て遊離 Amino-窒素量を測定す．

d) 又他の一部に KOH を 50 % の濃度に至るまで加へたる後溶液を 6 時間煮沸す，但し此際容積を恒定し且つ分解發生したる安門を定規液中に捕捉す．此方法により Arginin は尿素ニ Ornithin ニに分解し Arginin-窒素の半量は安門ニなり分離するが故に此安門量より Arginin の量を窺知するコニを得．

燐-Wolfram-酸にて沈澱する Amino-酸中非-Amino-窒素を含有するものは Histidin 及 Arginin のみにして Histidin-N の $\frac{2}{3}$，Arginin-N の $\frac{3}{4}$ は非-Amino-窒素に屬す．故に上記(b)—(c)により非-Amino-窒素の値を知り(之を假りに D ニす)，之より Arginin に基因する非-Amino-窒素量を控除したるものは Histidin-N の $\frac{2}{3}$ に相當す，從つて Histidin-N 量は $\frac{2}{3}$ (D-$\frac{3}{4}$ Arginin-N) なり．是等の方法により Arginin-N, Cystin-N, Histidin-N 知るれば Lysin-N量は容易に之を求むるコニを得べし．

Lysin-N ＝全-N − (Arginin-N + Cystin-N + Histidin-N).

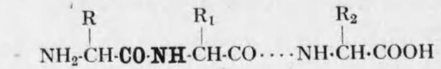
3. Diamino-酸沈澱を去りたる濾液に就て全窒素及び Amino-窒素を各別に測定しその差を求むる時は Prolin, Oxyprolin 及び一部の Tryptophan 中の窒素量を得，

4. 鹽酸を以て蛋白質を水解するに際し少量の著色したる沈澱發生しその中に存する窒素を Melanin-窒素又は Humin-窒素ニ稱す，Gortner 及び共同作業者に從へばこのものは Tryptophan が Aldehyd ニ結合して發生

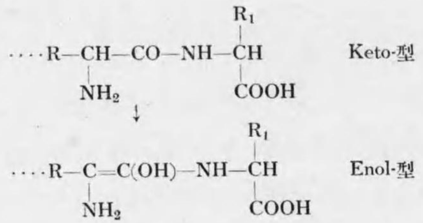
したるものにして若し分解の際充分の Aldehyd が存在する時は Melanin-窒素量より Tryptophan 含有量を定量的に測定することを得と云ふ. (Gortner 等[1])

第四節 蛋白質内 Amino-酸結合狀態

1. 蛋白質内に於て各種 Amino-酸が Polypeptid の狀態



となり存在することは合成-Polypeptid 及び蛋白質間の類似性狀より一般に認めらるる處なり. 蛋白質に於て久しく鹹を作用せしむる時蛋白質は Racemi-化を受け漸次其旋光度を減ずと之れ恐らく Keto-型の Peptid が Enol-型に變ずるが爲ならむ.



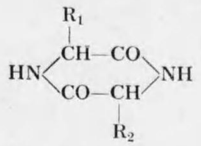
Trypsin を蛋白質に作用せしむる時鹹性度大に過ぐれば分解の完結度充分ならず故に Dakin 及 Dudley[2] は鹹性度を出來得る限り小にするを奬めたり. 之れ蓋し蛋白質が鹹性反應の爲めに Racemi-化を蒙むるによるが爲ならむ.

2. 然れども蛋白質は Polypeptid-結合のみなるとは斷ずること能はざる所にして蛋白質が水に對する溶解性に著しき差異あること, 容易に Alcohol 及加熱によりて凝固すること竝びに Polypeptid に作用せざる Pepsin の爲

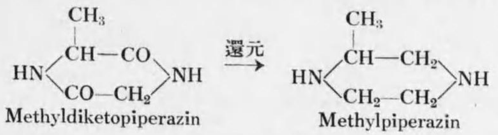
1 Gortner 等: J. Am. Chem. Soc. **37**(1915), **39**(1916), **42**(1920), **45**(1923), **46**(1924)　2 Dakin 及 Dudley: J. biol. chem. **15**, 263, 271, 1913

めに蛋白質より約20%の Amino-基遊離せらるるは Peptid 以外の結合あることを想像せしむるものなり.

近時蛋白質の水解物中より各種の Diketopiperazid



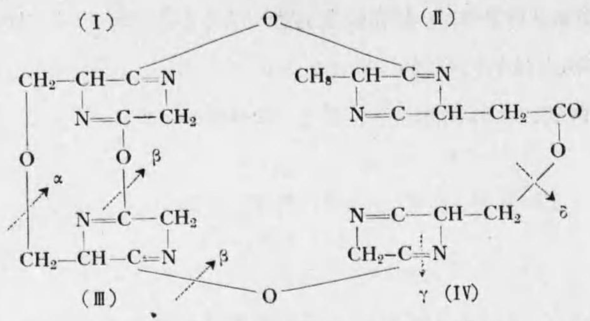
分離せられしより斯の如き環狀結合が蛋白質内に旣存する說き甚しきに至つては殆んど全部簡單なる Diketopiperazin-化合體の協合によりて發生すと說きたるものあるも Amino-酸混合物を加熱する時にも斯の如き化合物發生するを以て見れば大部分は操作の間に發生したるものならむ. 唯絹-Fibroin の Röntgen-像[1]が d-Alanin と Glycin との失水物に於けると同一なることと及び Dipeptid は還元により Piperazin を生ぜざるに反し絹-Pepton を還元する時 Methylpiperazin を得ることと等は或種蛋白質内には一部の Diketopiperarin 樣結合の存在するを想はしむる處なり.



3. **Peptin-環-假說** Ssadikow は Peptid 結合以外に C と C との間, C と O との間, NH と C との間の結合を想定し蛋白質中に Diketopipeyin-環の結合存在することを唱へたり. Ssadikow[2] によれば各種の蛋白質が酵素に對する態度異なるは其中に存する環機構の差異あるに基くものにして之によりて蛋白質を四種に分ちたり.

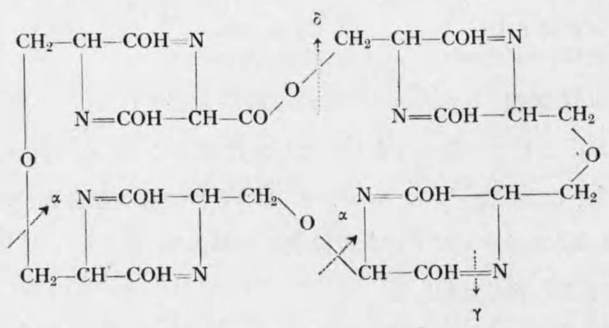
1. **膠原型.** Pepsin により容易に消化せられ, Trypsin に對し抵抗大なる蛋白質にして之は4個の Peptin-環よりなると考へ居れり.

1 Brill: Liebig's Annalen. **434**, 204 [1924]　2 Ssadikow: Bioch. Z. **179**, 326 [1926]



卽 α に於ける結合は二個の $-CH_2OH$ 基間の失水反應にて生じ，β に於ける結合は二個の $=C(OH)$ 基間の失水反應にて生じ，δ に於ける結合は $-CH_2OH$ 基と $-COOH$ 簇との間の失水反應にて生じ γ に於ける結合は Enol-化したる Peptid-結合なり．此内 α，β，δ 結合は Pepsin にて水解せらるるも Trypsin によりて水解せられず，又通常には γ の Peptid 結合は Trypsin にて水解せらるるも，之が Enol-化し此 Enol-簇が β 結合により結合せらるる時は Trypsin に對し安定となるなり．

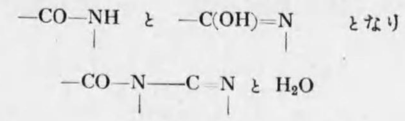
2. **膠型**．Pepsin 竝びに Trypsin 兩者によりて水解せらるる蛋白質なり．其中に存する結合は



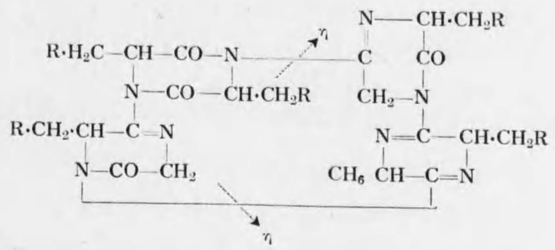
Pepsin は α-及 δ-結合を水解し，Trypsin は γ 結合を水解す，之れ β 結合なく γ-結合閉塞せられざるが爲なり．

3. **Keratin-型**，Pepsin にも Trypsin にも共に安定なる蛋白質なり．之

は α-,β-,δ-結合なく且つ γ-結合が閉塞し居るものと考ふ(但し此閉塞は β-結合なくして行はるるものと考へざるべからず，Ssadikow は N が各異なる三個の C と結合する結合を想定し之を γ-結合と稱せり．

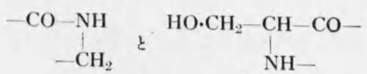


生ずる如くに起るものにして

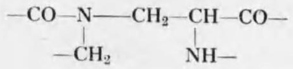


Ssadikow は尙 ν 結合及 μ 結合も亦 Pepsin 及 Trypsin に對し抵抗强きことを述べたり是等は N が側鎖の COOH 又は OH 基に結合したるものなり．

ν-結合は

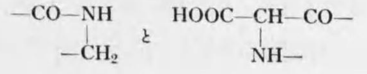


より

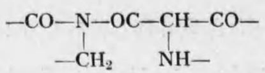


の如くして生じ又

μ 結合は

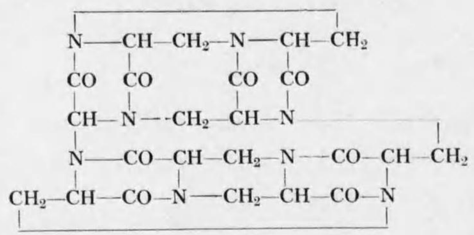


より

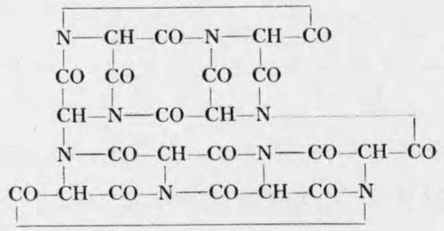


の如くして生ずと考ふるこゝを得.

是等の結合により4個の Peptin-環が結合したりとせば次の如き構造を有すべし.

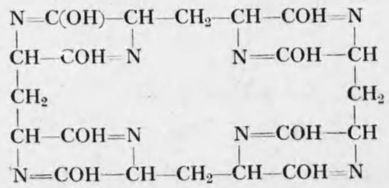


γ 結合



μ 結合

4. **Pepton-型** Pepsin に對して抵抗大なるも Trypsin により容易に水解せらるる蛋白質にして α, β, δ 結合等を含まず，之に反しγ結合は閉塞され居らず此際の結合は次の如くなるべしといふ.



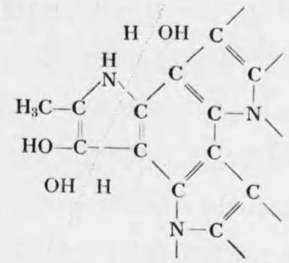
ψ 結合

5. 蛋白質中に Prolin, Oxyprolin, Serin 等が存する時には Diketopiperazin 以外の環狀體を形成し得る可能性を有す.

6. Troensegaard[1] は醋酸に溶解したる Gliadin を Acetyl-化したる後之

1 Troensegaard: Z. physiol. Chem. **127**, 137 [1923]: **133**, 116 [1924]

を Amylalcohol の存在にて金屬 Natrium にて處理して主として Pyrrol-誘導體よりなる類滴體樣物質を得之より蛋白質が Pyrrol-環の集合より成るの證となし，



又 Troensegaard は構造式中點線に沿ふて分解すれば Alanin 發生すと說きたるも此の如き構造を有する物質より發生したる Alanin は Racemi-體なるべきこと，及此の如き構造式にては Benzol-核存在し此ものは酸水解に對し抵抗大なるべき筈なりとて反對する人あり.

第四章 蛋白質の性狀

第一節 物理的性狀

以上記述したる所により既に明かなるが如く蛋白質は種々の Amino-酸が多數結合して發生したる複雜なる化合物にして，その分子量甚だ大なる爲め膠質の性狀を有し，從てこれを純粹なる狀態に製出すること難し．且つ等しく蛋白質と稱するもその種類甚た多く從てその性狀にも多少の差異あるを免れず，故にこの章に於ては專ら一般蛋白質の通性に就て論じ，各蛋白質特殊の性狀に關しては其條下に於て說述すべし.

溶解度 蛋白質の溶解度は種類によりて著しく異なり，水に容易く溶解するものあり，全くこれに溶けざるものあり．或は一定の濃度を有する鹽溶液に限り溶解するものあり．又植物性の蛋白質には水に溶解せずして一定

濃度の酒精に溶解するもの，及び鹽性反應に於て水に溶存するものあり．

凝固性 溶解したる蛋白質は殊に中性鹽類を溶存する時に當りて中性若くは弱酸性の反應に於てこれを煮沸すれば凝固す．一旦凝固したる蛋白質は再び水に溶解することなし．之れ加熱により變質したる蛋白質が一定の酸度及鹽類の存在に於て凝固析出したるものにして變質の速度は中性反應に於て最も遲く，水素-Ion 及水酸基-Ion は共に其速度を促進す．變質の本態は蛋白質より親水性原子簇の消失するに基因するものの如く Wu は此際 Tyrosin 等の分離するを認め，Meyer[1] は Arginin の Guanid-屬の分解，炭素酸基の分子內結合等を其原因こせり．

旋光性 凡ての蛋白質溶液は偏光面を左旋する性を有す．但し血色素及び核蛋白體の溶液は右旋性を有す．

膠質性 蛋白質はその分子量大なるため膠質性を有し透析することこ極めて徐々なり又一定密度の濾紙(超密濾紙)により濾紙上に捕捉することを得．

一般膠質性溶液に於けるが如くその溶液に電氣を通ずる時は蛋白質分子は一方の電極に推移す，而してその方向は溶液の反應によりて異なり，酸性反應に於ては蛋白質分子は陰極に集まり，鹽性反應に於ては陽極に向ふ，又透析により之より全く電解物を除去する時は蛋白質分子は電極に向つて轉位することなし．

帶電したる蛋白質微子はその水溶液より反對の電氣を帶ぶる種々の電解物又は他の膠質の作用によりて凝固せらる．

結晶性 或種の蛋白質は結晶性に析出することあるも他の多くは未だ非晶性白色粉末こして製出せらるるに過ぎず．

血清蛋白素，卵蛋白素，酸素-Hemoglobin 及び植物性球素等は容易に結晶せしむることを得るも動物性球素の多くは未だ結晶性に析出せしむ

[1] Meyer: Bioch. Z. **208**, 22[1929]

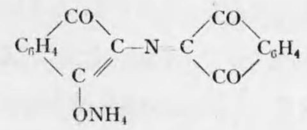
ること能はず．

味嗅及び色 純粹なる蛋白質は全く無味無臭無色なり．乾燥したる蛋白質の小片を燃燒すれば恰かも毛髮を燒くが如き一種固有の臭氣を放つ．

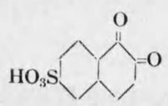
第二節 色彩反應

色彩反應は何れも蛋白質に特殊なるものに非ず．その或者は一般の Amino-酸に共通なる反應(Ninhydrin の反應)に屬し，他のものは3個乃至4個以上の Amino-酸より構成せらるる Polypeptid の通有する反應(Biuret-反應)に屬し，又爾他のものは蛋白質を構成する特殊 Amino-酸に屬する反應なり，故に最後の諸色彩反應は該 Amino-酸を含有する蛋白質に於ては明なるも，これを含まざる蛋白質には出現することなし．

1. Ninhydrin-反應 蛋白質の中性溶液に少許の Ninhydrin (Triketo-hydrinden-水化物) $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(OH)_2$ を加へ，暫時煮沸する時は青色を發生す．爰に發生する色彩は Diketohydrindyliden-diketohydrindamin の安門鹽の生成に基く，



この反應は遊離したる一炭素酸基及び遊離したる Amino-基を有する Amino-酸に共通なる試驗にして從て Proteose, Pepton 及び Amino-酸にも明なり．但し Prolin, Oxyprolin 等の Imino-化合物はこの反應を呈せず．

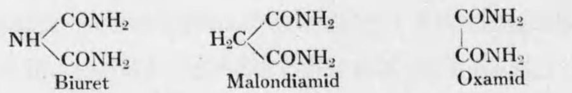


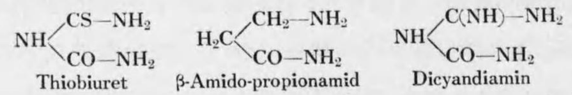
2. Folin の反應 Folin は β-Naphthochinon sulfon-酸を强鹽こ共に Amino-酸に作用せしむる時は深赤色を發生しAmino-酸の定量に用ゐらるることを擧げたり．尿素，尿酸，Kreatinin, Kreatin, 馬尿酸等は此反應を呈せず，安門，類鹽體及 Anilin は此反應を呈するも安門は容易に之を除去し得

べく，類滷體及 Anilin は被檢液中に存在せざる場合多きにより此反應は Amino-酸の定量に用ゐらるるこさを得べし．

3. Biuret-反應 蛋白質の溶液に先づ過剩の苛性加里又は苛性曹達を加へたる後稀薄なる硫酸銅液を滴下して振盪する時は追加したる銅液の量に應じて初め赤色を呈し次に赤紫色さなり終に紫青色を呈す．この反應は Polypeptid-屬の存在によりて發生するものなり．

この反應は凡て $-CONH_2$ $-CS-NH_2$, $-C(NH)-NH_2$ なる原子簇が或は間接に窒素又は炭素の媒介により或は直接に互に連續して化合物質に存する時に現はる，例へば





の如きも亦皆該反應を呈するが如し．然れざも普通生化學的操作に際してはこれら化合物の發生するこさ殆んざこれなきを以てこの反應の存在する時は稍確實に蛋白質若くは Polypeptid たるこさを判定するを得べし．

4. Xanthoprotein-反應 蛋白質に强硝酸を加へて煮沸すれば黃色の沈澱を生ずるか若くは溶液を黃染す．後これに安門又は滷を加ふれば橙黃色に變ず，この反應は蛋白質中に含有せらるる Tyrosin, Tryptophan 等の芳香性 Amino-酸が Nitro-化を受けて起る現象にして，從つてこれらの Amino-酸を缺如する蛋白質はこの反應を呈せず．Phenylalanin は Nitro-化を蒙むるこさ徐々なり．

5. Millon の反應 少しく亞硝酸を含みたる硝酸に水銀を溶解したるものを Millon の試藥さ稱す．これを蛋白質溶液に加ふれば沈澱を發生す，而してこの沈澱は久しく放置せらるるか又は煮沸せらるる時は赤染し，この

際溶液も亦多少赤色を帶ぶ．凝固蛋白質も亦同一の反應を呈す．過剩の試藥は之を避くるを要す，但し鹽化物，過酸化水素，Alcohol 等はこの反應を妨害するを以てこれらが存在する場合には多量の試藥を用ふるを要す．この反應は一水化 Benzol-核を有する Tyrosin に基因するものにして純膠及び諸種の Protamin の如く Tyrosin を含有せざる蛋白質はこの反應を呈するこさなし．(又石炭酸，Salicyl-酸等の一水化-Benzol-體も亦この反應を呈す)．

Phenol に Millon の試藥を作用せしむる時は p-Nitrosophenol HO<⬭>NO 生じ水銀化合物は該色素の發生を促進する作用を有す．Bhenol の Para の位置が閉塞せられ居る化合物には Ortho の位置に Nitroso を有する化合物を形成するものの如し．(Vaubel に從へば diortho 及 dimeta 置換體は Millon の反應を呈せずさいふ)．p-Nitrosophenol は更に他の色素化合物に縮合するこさを得．(Gibbs[1])

6. Hopkins-Cole の反應 蛋白質に少量の Glyoxyl-酸を加へ靜かにこれに强硫酸を下疊せしむれば兩液の界層に靑紫色の環を呈す．これ Tryptophan の存在に基因する反應なり．

7. Ehrlich の p-Dimethyl-amino-Benzaldehyd-反應 蛋白質に Ehrlich の試藥卽 p-Dimethyl-aminobenzaldehyd 及 20 % HCl を作用せしむる時は靑色反應を現はす．Indol 又は Tryptophan に基因する反應なり．

8. Voisenet の反應 蛋白質溶液に 1 滴の Formaldehyd 及少量の亞硝酸曹達を含有する濃鹽酸を添加する時は美なる紫色を呈す．之れも亦 Tryptophan の存在に基因する反應なり．

蛋白質に濃硝酸を作用せしめて硝酸化する時は Tyrosin に對する Millon の反應も，Tryptophan の反應も消失す．

9. 硫化鉛反應 蛋白質溶液に苛性曹達及び數滴の醋酸鉛液を加へ

1) Gibbs. J. Biol. Chem. **71**, 445 [1927]

て煮沸すれば黑色の硫化鉛を生ず．後これに過剩の鹽酸を加へ强酸性ニなす時は硫化水素を發生す．この反應は蛋白質内に含まるる Cystin が滷の爲めに分解せられて硫化滷ニなり，これが更に鉛ニ化合して硫化鉛に變化するに基因す．

10. 坂口の反應 遊離 Guanidin 基に特殊なる反應にして從つて Arginin の存在を示す．1％蛋白質液5 cc に2 cc の15％ NaOH 及5 cc の0.15％ α-Naphthol を加へ之に 0.3 N の割に次亞鹽素酸曹達を加へ 2—4°C に 40 分間放置する時は深赤色を發生するにより水を加へて稀釋し比色す．

11. Molisch の反應 蛋白質溶液に少量の α-Naphthol を加へ之に注意して濃硫酸を添加する時は紫色を發現す．此反應は蛋白質内に含有せらるる Amino-糖が强酸の爲めに分解せられて Furfurol ニなり之が α-Naphthol ニ化合して色彩を發生するに基因す．

第三節 沈澱反應

蛋白質は諸種の狀況によりその溶液より沈澱す．この沈澱反應による時は少量の蛋白質も良く之を檢出するこニを得べし．

煮沸 中性反應の蛋白溶液を煮沸しこれに少量の醋酸を加へて弱酸性ニなす時は蛋白質は稍完全に沈澱せらる．滷性にては沈澱を生ずるこニなく，中性にては沈澱不完全なり．多くの蛋白質の等電點は弱酸性反應にあり從つて之に近き酸性度は多くの蛋白質の沈澱に最も適したる反應なり，酸度强きに失すれば一旦沈澱したる蛋白質の一部は再び溶解せらる．食鹽，燐酸鹽等の存在は煮沸凝固を容易ならしむ．煮沸により蛋白質除去を行はんニ欲せば溶液に多量の2％ KH_2PO_4 を加へ45分煮沸するを可ニす．

酒精 中性又は殊に蛋白質等電點に近き弱酸性にして且つ中性鹽を溶存する蛋白質溶液に酒精を加ふれば蛋白質を沈澱せしむるを得べし，然れども或種類の植物性蛋白質は酒精に溶解するものあり．Alcohol にて沈澱したるものは直ちに之に水を加ふる時は再び溶解す，沈澱後時を經たるものは全く溶解性を失ふ．

中性鹽 蛋白質はその溶液を硫酸安門を以て飽和するか，或は醋酸性反應に於て溶液に食鹽又は硫酸曹達を加ふれば析出す．この時に生ずる沈澱は可逆性を有し再び水に溶解すべし．

分散體[1] 蛋白質はその溶液を膠質性水酸化鐵，Kaolin，動物炭等ニ振盪せらるる時完全に沈澱す，而してこの沈澱は再び水に溶解せず．

强度の鑛酸 鑛酸殊に濃硝酸の上に蛋白質溶液を重疊すればその觸接部に白色不透明なる環狀沈澱の發生するを見る．一般に過剩の鑛酸は一旦沈澱したる蛋白質を再び溶解せしむるも硝酸にはこの性なきを以て能く蛋白質の檢出に用ゐらるるを得べし．(Heller の環狀試驗)．

重金屬鹽 硫酸銅，鹽化鐵，醋酸亞鉛，昇汞，醋酸鉛等は蛋白質をその水溶液より沈澱せしめこの沈澱は金屬鹽過剩なる時は再び溶解す，これ恐らく陰性の蛋白質-Ion に陽性金屬-Ion が作用して溶解度小なる蛋白質金屬鹽を發生するが故なるべく從て溶液が弱滷性にして蛋白質が陰-Ion ニして存在する時この反應著明なり．金屬鹽過剩なる時は溶液の酸度增大し該蛋白質の等電點よりも大なるこニあるべく此時は蛋白質微子は陽性-Ion ニなりて再び溶存するものならむ．

類滷體試藥[2] 燐-Wolfram-酸，燐-Molybden-酸，沃化水銀加里，沃化蒼鉛加里(以上鑛酸性溶液より)竝びに Ferrocyan-水素酸，鞣酸，Pikrin-酸，Sulfosalicyl-酸，Trichlor-醋酸等の類滷體試藥は一般に蛋白質をその溶液より沈澱す，恐らく陽性の蛋白質-Ion に陰性の類滷體-Ion が作用して沈澱を發生するものなるべし．故にこの反應には豫め溶液が酸性にして蛋白質が陽性の電荷を有するこニを要す．

1 Dispersion 2 Alkaloidreagenz

第五章 單純蛋白質

動物體竝びに植物體に存在する蛋白質の種類は甚だ多しと雖もこれを大別して單純蛋白質及び複合蛋白質の二となすことを得べし. 單純蛋白質とはこれを水解するに際し Amino-酸竝びに微量の糖質簇を發生するに過ぎざるものを稱し, 複合蛋白質とはこれを水解するに當り單純蛋白質の水解産物以外に尙他の化合物を分離するものを云ふ. 複合蛋白質に於て蛋白質と結合する特有の原子簇を配合簇[1]と稱す. 單純蛋白質及び複合蛋白質を其化學的及び物理的性狀に從ひ更に左の如く夥多の種類に分類す.

單純蛋白質

1. 蛋白素 (Albumin)
2. 球素 (Globulin)
3. Prolamin
4. Glutelin
5. Histon
6. Protamin
7. 硬蛋白質 (Skleroprotein)

複合蛋白質

1. 核蛋白體 (Nukleoproteide)
2. 糖蛋白體 (Glukoproteide)
3. 色素蛋白體 (Chromoproteide)
4. 燐蛋白體 (Phosphoproteide)

第一節 蛋白素

蛋白素は細胞及體液中に含有せらるる中性なる蛋白質にして水に溶解

1 Prosthetisch Gruppe

し, 稀薄なる酸, 鹹及び中性鹹鹽水溶液にも溶解す. 純粋なる蛋白素の溶液は中性反應に於ては鹽類によりて容易に沈澱せらるることなく食鹽或は硫酸曹達を以て單純に飽和するも沈澱せず, これに微量の酸を添加するに及んで始めて析出す. 硫酸安門にても鹽の濃度大ならざれば沈澱せず, その沈澱域[1]は 6.4—9 なり (尤も酸性の溶液にありては沈澱域これよりも低減す).

蛋白素は凡ての色彩及び沈澱反應を呈す. その溶液は弱酸性反應に於てこと に少量の鹽類が含有せらるる時煮沸により凝固す.

蛋白素は一般にこれを結晶せしむることを得.

蛋白素は Glycocoll を含有せず, これに反し稍多量の硫黄を含む (1.5—2.2 %).

普通に存在する蛋白素を擧ぐれば血清蛋白素 (血清中), 卵蛋白素(卵白中), 乳蛋白素(乳汁中), Legumelin(豌豆中), Leucosin (小麥其他の穀類中), Ricin (蓖麻子豆中)等なり. 植物界には其量多からず.

第二節 球素

球素も亦一種の可凝固性蛋白質にして水及び稀薄なる酸に溶解せず, 稀薄なる鹹及び中性鹽に溶解す. その溶液に多量の水を添加するか若くは酸を加ふるときは沈澱す, 單に炭酸瓦斯を溶液に通じたるのみにても多少沈澱す. 酸を添加し又は透析法にて鹽類を除去したる時生じたる沈澱は析出の直後に於ては尙溶解性を保持するも, 少しく時を經過すれば鹽類溶液に不溶解性となる, 之を一般に Globan と稱す.

球素は蛋白素に比し鹽析せられ易く硫酸-Magnesium の飽和若くは硫酸安門の半飽和により全く析出す.

球素は蛋白素の如くに凡ての色彩反應及び沈澱反應を呈す.

1 Fällungsgrenze

普通に存在する球素を擧ぐれば血清球素(血清中),纖維素原(血漿中), Myosin(筋漿中), 卵球素(卵白), Edestin(大麻中), Excelsin (Brazil 產胡桃中), Legumin (豌豆中), Phaseolin (隱元中), Glycinin (大豆中), Vignin (ササゲ中)等なり. 但し植物性球素は動物性球素ニ異なり鹽析せらるるこニ難く又加熱により凝固せざるものあり.

第三節 Prolamin

植物の種子及び穀類中には蛋白素, 球素, 燐蛋白體に屬する蛋白質以外に尙特殊の性狀を有する一種の蛋白質ありこれを Prolamin ニ稱す. このものは水, 無水酒精, その他中性鹽類の溶液等に溶解するこニなく, 稀酒精殊に 70—80 % の酒精に良く溶解す. 熱によりて凝固せず稀酸に溶け, 稀鹽に尙よく溶解す, これを水解する時は Prolin (10—14 %), 安門, Glutamin-酸等を多量に發生す. 之れ Prolamin の名ある所以なり, 分子中に Diamino-酸を含有するこニ少なし. Gliadin (小麥及ライ麥中), Hordein (大麥中), Zein (玉蜀黍中)等これに屬す.

第四節 Glutelin

穀類の種子中に含有せらるる非凝固性の蛋白質にして水, 中性鹽溶液, Alcohol 等凡て中性の溶媒に溶解せざるも稀薄なる酸若くは鹽(0.2%)に容易く溶解す其溶液は極めて少量の硫酸安門にて沈澱す. 水解物中に多量の Glutamin-酸を有す. Glutenin (小麥中)及 Ozyzenin (米中)之に屬す.

第五節 Histon

水, 酸及强鹽に溶解する弱鹽性の蛋白質にして多量の安門鹽を含有する中性溶液に安門を添加する時沈澱す. 鹽類を含まざる中性溶液は之を煮沸するも凝固せず, 多量に鹽類を溶存する時は初めて煮沸によりて沈澱す. 此の沈澱は凝固性蛋白質の凝固ニ異なり反應を弱酸性にすれば溶解す. 中性反應に於て類鹵體試藥により完全に沈澱するも是等の沈澱は鹵に溶解す (Protamin ニ異なる點). 中性若くは弱鹵性溶液に於て他の蛋白質ニ結合し沈澱す. Histon は硫酸安門, 硫酸-Magnesium, 食鹽及 Alcohol の添加に際し沈澱す.

Histon は獨立して存在するこニなく概して核酸ニ結合して細胞內に存在し之より稀薄なる硫酸によりて浸出せらる. Histon は一般に Diamino-酸に富み Arginin-N の量全窒素の 20—30 % に達するも Protamin の如く多量ならず. 約 17—19 % の窒素を含有し硫黄はその或者には存在すれごも他の者には缺如す. Hopkins-Cole の反應を呈せず又 Millon の反應及硫化鉛反應は甚だ微弱なり. 胸腺-Histon (胸腺細胞中), Globin (Hemoglobin 中), Gadushiston(大口魚の精蟲中), Arbacin (海膽の精蟲中)等は之に屬する蛋白質なり.

第六節 Protamin

Protamin は水に溶解し, 加熱により凝固せず, 鹵性の性狀强く類鹵體試藥により中性及び鹵性溶液より沈澱せらる. 或種魚類の成熟したる精蟲中に核酸ニ結合して存在し最も簡單なる蛋白質なり. 他の蛋白質ニ異なり Monoamino-酸を含むこニ甚だ少なく, 大部分は Diamino-酸殊に Arginin より成り Arginin の量は 80 % 以上に達す, 從て窒素の含有量大にして約 25—30 % の窒素あり. 硫黄及び燐を含まず又糖質簇を缺く. 多くは芳香簇を含まず.

Protamin 中に含有せらるる Monoamino-酸は Alanin, Valin, Serin, Prolin の四種にして或特種の Protamin には Tyrosin を含むものあり. Diamino-酸は多くの Protamin にありては Arginin に限るも或種の Protamin 中には Arginin の外に Lysin 若くは Histidin を含有するものあり. 又或種の

ものは Arginin, Histidin 及 Lysin を同時に含有するものあり. 之に從ひて Protamin を分ちて Monoprotamin, Diprotamin 及 Triprotamin の三とす.

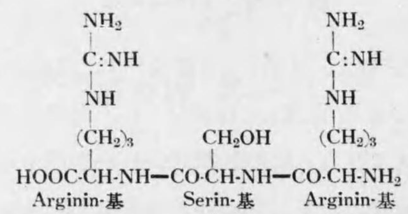
Protamin 中に存する Arginin, Histidin, Lysin を夫々 a, h, l にて表はし Monoamino-酸を m にて示し各種 Potamin の組成を述れば,

1. **Monoprotamin** Arginin と Monoamino-酸とよりなる. Salmin, (鮭中) Clupein (鯡), Scombrin (鯖) 等は a_2m の組成を有し, Cyclopterin (雨虎) は am_2 の組成を示す.

2. **Diprotamin** Arginin の外に Histidin 若くは Lysin を鹽基として含む, Percin は $(ah)_2m$, Cyprinin は $(al)m_x$ の組成を有す.

3. **Triprotamin** Arginin, Histidin 及 Lysin を含有す. Sturin (鱘魚) は $(ahl)_2m$ の組成を有す.

Protamin を Trypsin にて消化する時は Proton を生ず. 此のものは Diarginylserin, Diarginylprolin, Diarginylalanin, Diarginylvalin 等よりなり Diarginylserin, は



Diarginylserin,

の如き構造を有す.

第七節 硬蛋白質 Skleroprotein

硬蛋白質とは動物組織の基質に限りて存在し, 身體及び臟器の支柱材及び被包質の主成分をなせる蛋白質なり. その性狀稍普通蛋白質と異なり一般に堅固性若くは彈力性に富み, 溶解性少なく, 化學試藥に對する抵抗力大なり.

硬蛋白質は殆んど全く Monoamino-酸より構成せらるる一種の蛋白質にしてその多くのものは多量の Glycocoll を含有す, その他一般蛋白質に對する色彩反應を呈す.

角素 (毛髮, 角, 羽, 蹄等中), 彈力素 (彈力組織中), 膠原 (軟骨及骨中), 海綿素 (海綿中), Fibroin (絹中) 等之に屬す, 何れも動物性のものなり. 膠原を弱酸と共に煮沸する時は膠を發生す.

第六章 複合蛋白質を構成する主なる配合簇

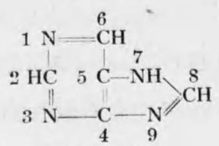
複合蛋白質の配合簇として複雜なる構造を有するものに核酸, Itin-硫酸及 Hem 等あり.

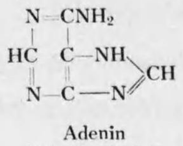
第一節 核酸

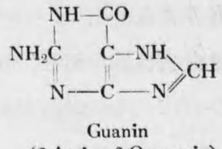
核酸は核蛋白體の配合簇として動植物界に汎く存在する酸にして之を鑛酸を以て完全に水解する時は一般に燐酸, 一種の糖質, Purin-鹽基及び Pyrimidin-鹽基を發生す. 其簡單のものは燐酸, 糖質の外に一種の Purin-鹽基若くは一種の Pyrimidin-鹽基を含有するものにして之を Mononucleotid と稱す. 之に反し其複雜のものは一般に燐酸, 糖質の外に二種の Purin-鹽基及び二種の Pyrimidin-鹽基を含有するを常とし之を Polynucleotid と稱す. 天然に存する Polynucleotid は動物性核酸 (胸腺核酸) 及植物性核酸 (釀母核酸) の二種なり.

A Purin-體

核酸の分解に際し發生する Purin-誘導體は主として Adenin 及 Guanin なり. 然れども簡單の核酸なる Inosin-酸は Hypoxanthin を含有す.


(Purin-核)


Adenin
(6-Aminopurin)

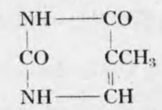

Guanin
(2-Amino-6-Oxypurin)

性狀 Purin-鹽基は水に溶け難く，酸及鹹には容易く溶解す(但し Guanin は安門に溶解し難し)過剰安門の存在に於て硝酸銀と不溶解性の沈澱を生じ，硝酸酸性液より硝酸銀の複鹽を沈澱せしむ．硫酸銅及亞硫酸と共に煮沸する時は亞酸化銅の沈澱を發生し，鑛酸性溶液にて燐-Wolfram-酸に沈澱す．亞硝酸及腐敗作用により Adenin は Hypoxanthin に，Guanin は Xanthin に變ず．Diazobenzolsulfon-酸と强度の色彩反應を呈す．

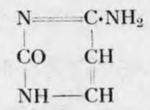
B Pyrimidin-鹽基

核酸の構成分として存する Pyrimidin-鹽基は Thymin, Cytosin 及び Uracil の三種にして動物性核酸には Thymin 及び Cytosin；植物性核酸には Uracil 及び Cytosin の二種が含有せらる．

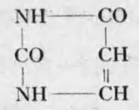
Thymin(5-Methyl-2-6-Dioxypyrimidin)



Cytosin(2-Oxy-6-Amino-Pyrimidin)



Uracil (2-6-Dioxypyrimidin)



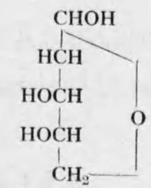
Pyrimidin は冷水には溶け難く熱湯には容易く溶解す．安門性若くは Baryt 性硝酸銀によりて沈澱す，此際安門の過剰は沈澱を再び溶解せしむるも Baryt の過剰には此作用なし．Uracil は燐-Wolfram-酸にて沈澱せざるも Cytosin 及び Thymin は此試藥によりて沈澱す．

C 糖質簇

植物性核酸及び動物性 Mononucleotid 中に含有せらるる糖質簇は d-Ribose なり．之に反し動物性 Polynucleotid 中に含有せらるる糖質簇は

l-2-Ribodesose なり．

1-2-Ribodesose



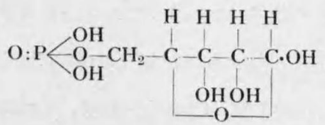
154°にて熔融し，$[\alpha]_D = +40.5°$(Pyridin 溶液)．變旋性を有す．Schiff の試藥に對し紫色を呈し，Kiliani の試藥(强酸性の硫酸鐵溶液)に對し初め綠青色，次に紫色の色彩を現はす．HCl と共に蒸餾すれば Levulin-酸を生ず．Benzylphenylhydrazin と Hydrazon([128]，$[\alpha]_D = -17.5°$)を作る．此ものは Feulgen の核染色の基體なるものの如く顯微鏡的切片を 60° の定規鹽酸にて暫時處理し次に Fuchsin-亞硫酸中に之を浸漬すれば鮮かなる染色を認む．

D 核酸の部分的水解産物

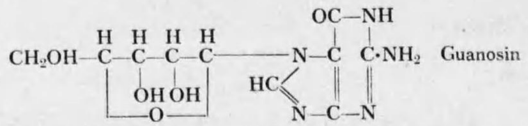
以上述べたる如く核酸を構成する成分は多數なるにより是等が如何なる狀態に結合して核酸を構成するかを知らむと欲せば諸種の方法により之を部分的に水解し此際生ずる産物の構造を檢査するを要す．

單純核酸(下を見よ)を 1% HCl と共に暫時煮沸する時は Purin を分離して糖燐酸を殘留せしむ．之に反し核酸を安門性溶液に於て 130° に加熱すれば燐酸を分離して Nucleosid を殘留せしむ．

糖燐酸 Ribose を糖質として含有する核酸の分解時に當りて生ずる糖燐酸は Ribose の第一次 Alcohol-基と燐酸と結合せるものにして之を酸化する時は其 Aldehyd 基が炭素酸基に變じたる Ribon-燐酸に變ず．



Nucleosid Purin 若くは Pyrimidin が五炭糖と結合したるものにして Guanosin, Adenosen, Cytidin Uridin 等あり．五炭糖の持滿性 Aldehyd 炭素原子と Purin の第七炭素又は Pyrimidin の第三炭素とが結合せるものの如し例へば

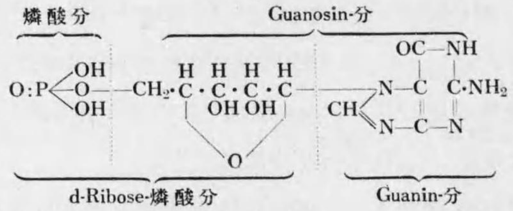


Purinnucleosid は結晶性化合物にして，之を酸にて分解すれば容易に Purin-鹽基と糖とに分解し，亞硝酸鹽と醋酸にて處理せらるれば Guanosin は Xanthosin に，Adenosin は Inosin に變ず.

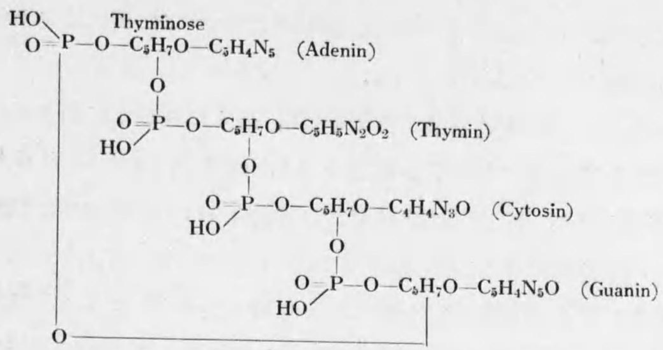
Pyrimidinnucleosid は Purinnucleosid と異なり，鑛酸によりて水解を蒙ること難く，之を鹽酸と共に蒸餾する際にも Furfurol の發生極めて徐々なり．從つて Orcin-反應も極めて微弱なり.

E 核酸の構造

Nucleosid が燐酸と結合したるものは上に述べたる **Mononucleotid** なり．此ものの構造は其部分的分解によりて發生したる糖燐酸及び Nucleosid の構造より明かなり，例へば Guanyl-酸は次の如き構造を有すべし.



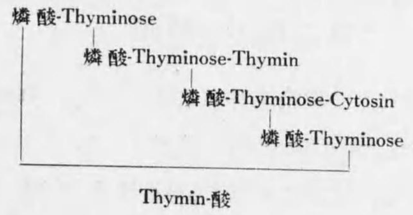
Mononucleotid が幾何か相寄りて複雑なる化合物を作りたるものを **Polynucleotid** となす．普通動植物體に存在する Polynucleotid は Tetranucleotid にして Guanyl-酸 (Guanosin-燐酸)，Adenosin-燐酸，Cytidin-燐酸，Uridin-燐酸より構成せらる．此の如き Tetranucleotid を又眞正核酸と稱す．此物は 20 % 安門溶液にし常温に於て 7 日間放置せらるる時完全に之を構成する四種の Mononucleotid に水解せらる。是等の四種 Mononucleotid が如何なる狀態に於て結合し居るやは未だ確定せられずと雖も胸腺核酸は次の如き構造式を有するものなるべし.



Tetranucleotid

之れ Cytosin 又は Thymin を含む二燐酸-Ester を分離し得たること (Levene 及 Tacobs)，核酸が四結滴性酸なる事 (Feulgen, Kitazima)，核酸が一燐酸酵素の作用を受けざるも，二燐酸酵素と一燐酸酵素と同時に作用せらるる時燐酸を分離すること (Takahashi) 等より想定し得らるる處なり.

胸腺核酸を弱酸性反應にて水解すれば其中に存する Purin 分を遊離して Thymin-酸となる.



F 核酸の性狀

Mononucleotid は結晶の狀態に製出し得る二結滴性酸にして其性狀著しく燐酸に似たり．各種 Nucleotid の Di-Brucin-鹽は夫々溶解度を異にするが故に之を用ゐて二分子の Brucin と結晶性の鹽を作成するを以て之が分離及び識別に用ゐらる．Purinnucleotid は左旋性 Pyrimidin nucleotid は

右旋性を示す．Nucleotid は一般に之を 150° に於て安門ミ共に加熱する時は燐酸を分離して Nucleosid ミなる．

Polynucleotid は非晶性白色の粉末をなし，冷水に遇ひて膨脹するも之に溶解せず有機溶媒にも亦不溶解性を示す．鹽(安門を含む)に容易く溶解し右旋性を呈す，其比旋は釀母核酸にては約 35°，胸腺核酸にては約 154° なり．鹽溶液は酸によりて殊に Alcohol の存在に於て再び沈澱す．酸の性狀を有し重金屬鹽類にて沈澱す．土鹽鹽も亦多くの場合に於て沈澱を發生す．其他類鹽體 (Alcaloid) 及び蛋白質に遇ひても沈澱す．核素 (Nuclein) 及び核蛋白體は恐らく蛋白質ミ核酸ミの沈澱物に外ならざるべし．

自然界に存在する核酸は Guanyl-酸(膵，肝，脾中)，Adenyl-酸(筋肉，血液等中)，Inosin-酸(筋肉中)，釀母核酸(釀母中)，胸腺核酸(胸腺中)等なり．

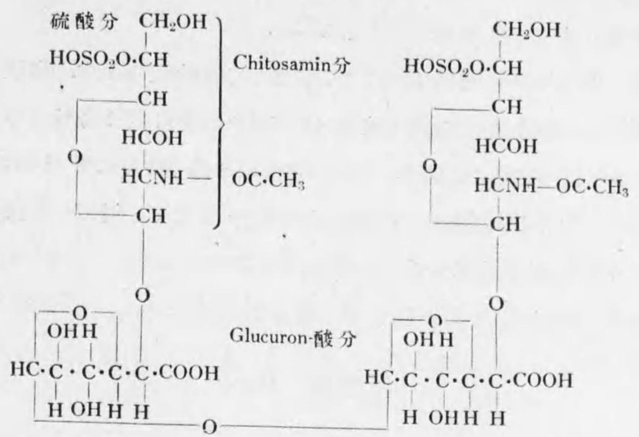
眞正核酸の燐含有量は約9—10％なり，其中に含まるる燐ミ窒素ミの比は P : N = 4 : 15 なり．

第二節　Itin-硫酸

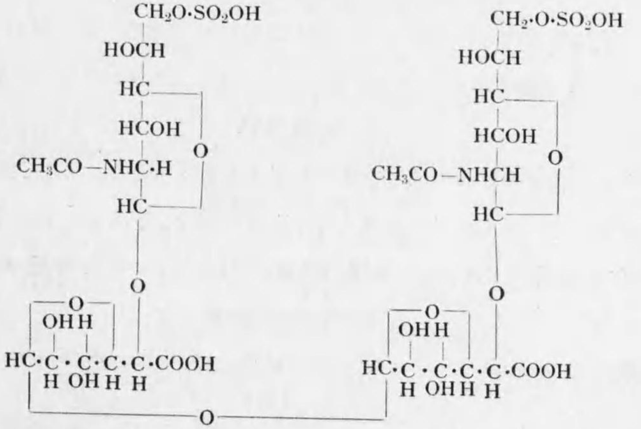
糖蛋白體の配合族にして其粘素中に存するものは Mucoitin-硫酸，軟骨類粘體中に存するものを Chondroitin-硫酸ミいふ．

水解産物及構造　之を完全に水解する時は硫酸，醋酸，Amino-六炭糖及び Glucuron-酸ミなる．Amino-六炭糖は Mucoitin-硫酸にては Chitosamin，軟骨類粘體にては Chondrosamin なり．Amino-六炭糖の第一次性若くは之に隣れる第二次性水酸基は硫酸ミ，Amino-基は醋酸ミ，Aldehyd-基は Glucuron-酸の炭素酸基に隣る炭素原子ミ結合し，斯の如き複合體が二個互に Glucuron-酸の持滿性-Aldehyd-基を以て結合するものの如し．

Mukoitin-硫酸



Chondroitin-硫酸



部分的水解産物　Itin-酸は之を稀酸にて部分的に水解する時は硫酸及醋酸を分離し，且つ Glucuron-酸間の結合水解せられて二分子の Mucosin 若くは Chondrosin ミなる．卽 Mucosin は Chitosamin ミ Glucuron-酸，Chondrosin は Chondrosamin ミ Glucuron-酸ミの化合物なり．

Itin-酸より硫酸のみ分離したるものを Mucoitin 若くは Chondroitin ミ稱

し還元性を有せざる Arabiagom 様の物質にして親水性を有し恐らく粘素及類粘體の有する親水性の原因なるべし.

性狀 Chondroitin-硫酸は水によく溶解して强酸性を呈す. 溶液は偏光面を左旋し, 還元性を有せず, 酸性に於て諸々の蛋白質と沈澱を作成す. 此ものは過剰の鑛酸に溶解す. Chondroitin-硫酸の鹽に鹽類の存在に於て Alcohol を加ふれば沈澱す. 鹽は又第一鹽化錫, 鉛醋, 鹽化鐵等によりて沈澱す, 酸の添加は沈澱を發生することなし.

Chondrosin は右旋性を呈し, 强き還元性を呈す.

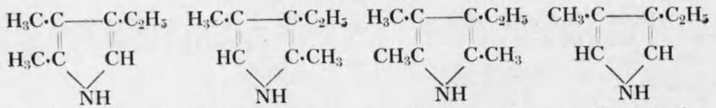
第三節 Hem

Hem は色素蛋白體なる Hemoglobin の配合簇として存在する色素にして四箇の Pyrrol-誘導體が結合して發生したる含鐵化合物なり. 此ものの鹽性溶液は酸素に遇ひて酸化せられて Hematin となる, Hematin の鹽化物を Hemin と稱す.

A 分解産物

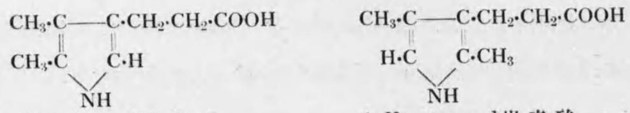
Hemin を構成する構材は之を還元し又は酸化することによりて窺知する事を得. Hemin を亞鉛粉と蒸餾し若くは氷醋酸沃化水素にて還元する時は次の如き四種の Hemopyrrol 及び四種の Hemopyrrol-炭素酸を發生す.

I. Hemopyrrol 鹽基

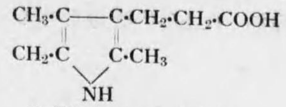


1. Hemopyrrol　2. Kryptopyrrol　3. Phyllopyrrol　4. Opsopyrrol

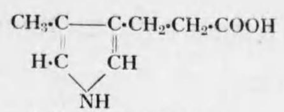
II. Hemopyrrol-酸



5. Hemopyrrol-炭素酸　6. Kryptopyrrol-炭素酸



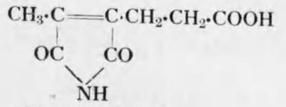
7. Phyllopyrrol-炭素酸



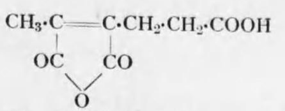
8. Opsopyrrol-炭素酸

此式により明なる如く鹽基成分と酸成分との間の差は鹽基に於て C_2H_5 基の處が酸に於て Propion-酸殘基なるにあり. 酸及鹹の第二の β 位置は Methyl-基にて占められ, α-位置は或は遊離か又は Methyl-基にて置換せらる.

鹽基に存する Ethyl-基は Hemin には存在せず, 還元の際發生したるものなり. 之れ Hemin を Chrom-酸, PbO_2 と硫酸等にて酸化する際には

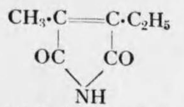


Hematin-酸-Imid



Hematin-酸-失水物

等發生するのみにして Methylethylmaleinimid 發生せず. 此ものは Hemin の還元産物, Bilirubin の還元産物なる Mesoporphyrinogen 及 Mesobilirubinogen を酸化する時初めて得らるるを以て知るべし.

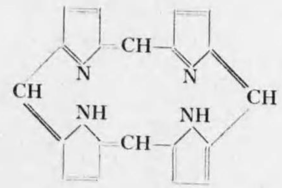


Methylethylmaleinimid

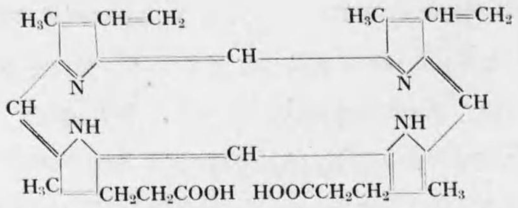
以上の諸事實より Küster は 1912 年に Hemin の構造式を想定し最近 Hans Fischer は Hemin 竝びに各種の Porphyrin を合成して Küster の構造式に改良を加へ之を確定せり.

B Hemin 及 Porphyrin-體の構造式

Hemin 及各種 Porphyrin-體分子の根本的原子團は四個の Pyrrol 核が Methin-簇によりて互に結合し



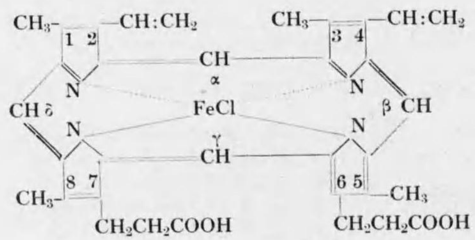
の如き骨骼を形成す，之を Porphin と稱す．此ものの誘導體なる Proto-porphyrin



Protoporphyrin $C_{34}H_{34}N_4O_4$

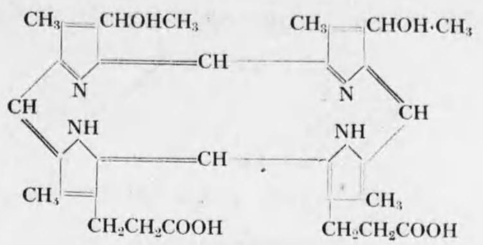
は恐らく卵殻に存する褐色色素 Ooporphyrin なり．

此の式中窒素に附著せる2個の水素が FeOH にて置換せられたるものは Hematin にして FeCl にて置換せられたるものは Hemin なり．



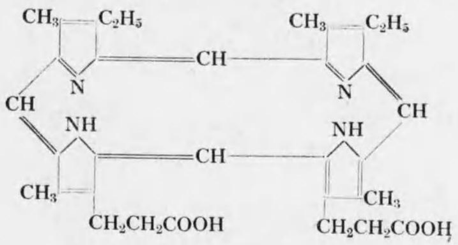
Hemin $C_{34}H_{32}N_4\,FeO_4Cl$

Hematin が或種細菌の作用を蒙る時は其 FeOH 簇を二原子の水素にて置換し上記 Protoporphyrin (Ooporphyrin 及 Kämmerer の Porphyrin は之と同一物たり) となる．之に反し濃硫酸又は更に容易く臭化水素の作用を蒙むる時は同じく FeOH を二原子の水素にて置換するのみならず尙同時に兩 Vinyl-基の處に一分子宛の水の添加を受け Hematoporphyrin $C_{34}H_{36}N_4O_6$ となる．

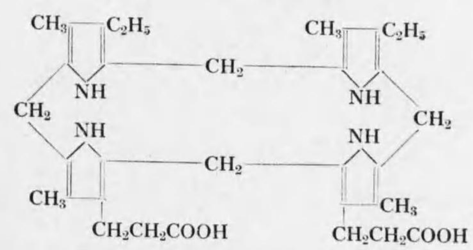


Hematoporphyrin $C_{34}H_{38}N_4O_6$

Hematoporphyrin を HI にて還元する時は Mesoporphyrin に變じ，此ものは Natriumamalgam にて更に還元せらるる時は6個の水素を取りて Mesoporporphyrinogen なる白素化合物に變ず．

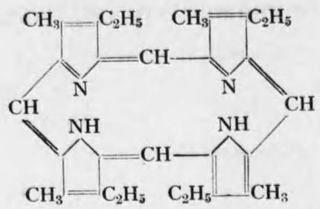


Mesoporphyrin $C_{34}H_{38}N_4O_4$



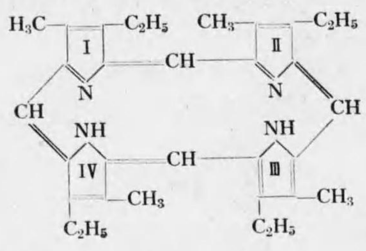
Mesoporphyrinogen $C_{34}H_{44}N_4O_4$

Mesoporphyrin は之を曹達石灰と共に熱すれば炭素酸基を失ひて Aetio-porphyrin $C_{32}H_{38}N_4$ に變ず，此ものは Chlorophyllporphyrin を曹達石灰と共に熱する際にも亦發生す．

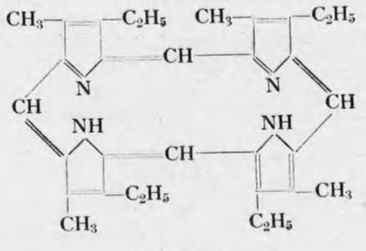


Aetioporphyrin $C_{32}H_{38}N_4$

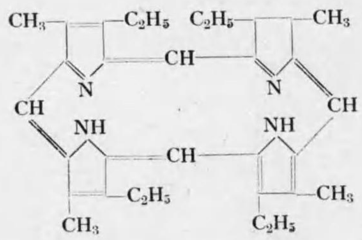
之れ4個の Methylethylpyrrol-核が互に Methin-簇(=CH—)にて結合せるものにして此の如き化合物には次の如き四種の異性體あり.



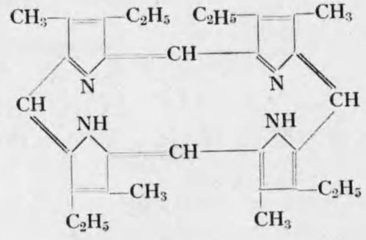
第 I 型



第 III 型

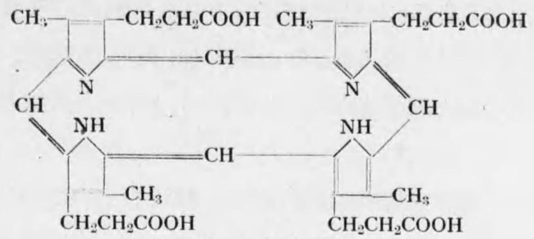


第 II 型

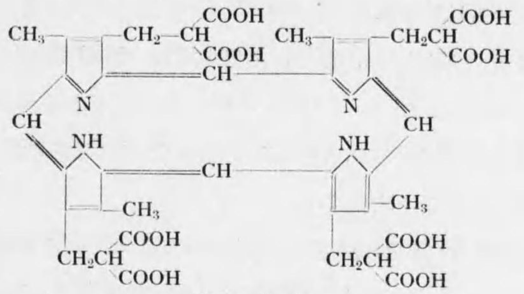


第 IV 型

是等の Aetioporphyrin 及び上述の Hemin 及各種の Porphyrin は皆 Hans Fischer 等によりて合成せられたり. Hemin 及之より作らるる Mesoporphyrin は第III型に屬す. 之に反し尿及屎中に排泄せらるる Koproporphyrin 及 Uroporphyrin は第I型に屬する化合物なり.



Koproporphyrin



Uroporphyrin

第七章 複合蛋白質

第一節 核蛋白體

核蛋白體は核酸を配合簇として有する蛋白體にして主として細胞核の中に存し Chromatin の主成分を爲す. 核酸と結合せる蛋白質は主として Protamin 又は Histon の如く簡單なるものに屬す. (例へば胸腺の核蛋白體は Histon と核酸の化合物にして, 魚類精蟲内の核蛋白體は Protamin と核酸との化合物なるが如し). 臟器を冷水若くは稀薄なる食鹽水にて浸出し注意してこれに醋酸を加ふる時は核蛋白體を沈澱す(沈澱は過剩の鑛酸に溶解す), この沈澱を稀薄なる鹽に溶解したる後再び酸を加へて沈澱せしむれば稍純粹となる.

性狀 純粹なる狀態に於ては白色の粉末にして弱酸の性狀を帶び鹽に良

く溶解す，水及び鹽液には溶解すること少し，水溶液は酸性反應を呈し酸の添加によりて沈澱するも再びその過剰に溶解す但し醋酸には溶け難し，硫酸安門に對する沈澱域は約6.4—8.2なり．Alcohol及びEtherには溶解せず．

核蛋白體の溶液は煮沸すれば凝固し，一般蛋白質の色彩反應を呈し又普通の蛋白質沈澱劑によりて沈澱せらる．然れども他の蛋白質と異なり偏光面を右旋する性を有す．

存在 核蛋白體は釀母，膿球，魚類の精蟲，胸腺等より容易に製出せらる．

核蛋白體を水にて煮るか，酸又はPepsin-鹽酸にて處理すれば蛋白質の一部を分離して核素を沈降す．

核素 は非晶性無色の粉末にして化學的純一なる物質ならず，水，稀薄なる酸，Alcohol, Ether等に溶解せず，鹼には溶解す．核蛋白體よりも酸性度强く且つ燐の含量大なり，燐は約4—8%を算す．Millonの反應及びBiuret-反應を呈し種々の色素殊に鹽基性色素に染色する性を有す．核素は核酸とProtamin又はHiston一個との結合物にして之にTrypsinを作用せしむるか酸或は鹼を以て處分する時は核素は更に蛋白質を分離して核酸に變ず．

第二節 糖蛋白體

糖蛋白體はItin-硫酸を配合族として有する蛋白體にして其中に存するAmino-六炭糖の量は25%に達す，Itin-硫酸を存するにより硫黄の含量大なり．

糖蛋白體の特異なる性狀はその溶液粘稠にして縷を牽き，煮沸するも凝固することなく，醋酸によりて沈澱するにあり．而してこの沈澱は普通の蛋白質と異なり過剰の醋酸に溶解せず但し鑛酸にて沈澱せしむる時は酸の過

剰に再び溶解す．その他の沈澱及び色彩反應は一般蛋白質に類似す．

粘素 粘素は粘膜より分泌せらるる粘液の主成分にしてこれに粘稠の性を與ふ．又唾液中にも存在し殊に顎下腺は稍多量の粘素の分泌す．粘素は細胞中に主として粘素原[1]として存在し，水又は炭酸曹達，石灰水の如き弱鹼にて細胞を浸出すれば粘素に變ずると同時にその鹽となりて溶解す．

粘素溶液は中性鹽の飽和，重金屬鹽及硝酸によりて沈澱し，醋酸も亦之を酸性反應に於て沈澱す．Ferrocyan-水素酸は粘素の溶液を濃稠になすのみにして之を沈澱せしむることなし．

類粘體 類粘體は水，稀酸，稀鹼に溶解す．故に粘素に異なりその溶液に醋酸を加ふるも沈澱せず．粘稠の度少なし，卵類粘體及び卵巢類粘體等これに屬す．

類粘體は酸性反應に於て中性鹽の飽和により沈澱し又燐-Wolfram-酸，醋酸にて沈澱するも重金屬鹽には沈澱せず．

軟骨糖蛋白體 酸によりて分解せられてChondroitin-硫酸を分離する一種の糖蛋白體なり．硬蛋白質と共に動物體支柱組織に存在し，軟骨類粘體，骨類粘體，腱類粘體，類澱粉體(Amyloid)等これに屬す．皆硫黄に富める蛋白質なり．

軟骨類粘體は白色の粉末にして酸の性狀を有す．水には溶解せざるも鹼には溶解して中性鹽を作り粘稠の液となる，これに多量の醋酸若くは少量の鑛酸を加ふる時は沈澱す，然れども中性鹽，黄色血鹼鹽，Chondroitin-硫酸の存在はこの沈澱を妨害す．重金屬鹽にて沈澱す．粘素及び類粘體と異なり類鹼試藥例へば醋酸，Pikrin-酸等，又は中性鹽に沈澱せず．

第三節 色素蛋白體[2]

色素蛋白體は色素を配合族として有する一種の蛋白體にして動物血液

1. Muzinogen 2. Chromoproteide

中に存在する血色素は卽ちこれに屬す.

Hemoglobin は赤血球中に含まれ配合簇こして Hem を約5%含有し其餘の95%は Globin よりなる.

Hemoglobin は極めて結晶し易き蛋白質にして斜方系に屬する柱狀若くは板狀の結晶を作る. 結晶は二色性を有し落下光線には暗紫赤色, 透過光線には綠色を呈す. 水に解け易く, 溶液は右旋性を有す. Alcohol, Ether, Chloroform, 脂肪には溶解せず.

Hemoglobin は硫酸安門の飽和によりて完全に沈澱せらるるも硫酸-Magnesium を以てこれを全く鹽析するここ能はず.

醋酸鉛, 昇汞, 硝酸銀によりて沈澱するここなく鹽化亞鉛, 硫酸銅に遇ひて沈澱を發生するも更に變化を受く, 燐-Wolfram-酸, 鞣酸及び水銀沃度加里には沈澱す.

その稀薄水溶液は分光像中DこEこの間に少しくDの方に偏し一本の幅廣き吸收帶を表はす. (λ=559). その他菫外光線の部にも特有なる吸收帶あり (λ=429), これは勿論肉眼にては認むるここ能はざるも寫眞によりて明かにその存在を證明するここを得べし. 而かもこの吸收帶は綠色の部に於ける吸收帶が旣に消失したる如き稀薄度に於ても尙よく認識するここを得べしこ云ふ.

Hemoglobin は酸素, 酸化炭素, 酸化窒素, 靑化水素等こ解離性の化合物を作る. これらの化合物に就ては血液の條下に於て詳說すべし.

尙 Hemoglobin に類似する色素蛋白體あり. Helicorubin (蛇, Crayfish), Actinohematin (Actiniae), Cytochrom (脊椎動物, 軟體動物, 節足類, Annulata Nemathelminthes 等に廣く分布す) 等の如し, 又 Hemoglobin こ異なり鐵を含まず其代りに銅を含有するものあり (Hemocyanin) 又は Mangan を含有するものあり (Prima globulin). 又 Vanadium を含有する化合體も亦存すこ云ふ, 又赤藻中に有する Phycoerythrin 及靑藻中に存する Phycocyan 等は金屬を含有せざる色素蛋白體なり.

第四節 燐蛋白體

燐蛋白體は多量の燐 (0.5—1.5%) を含む複合蛋白體にして燐酸は蛋白質の水酸基 (主こして Serin 中の水酸基) こ Ester を形成して存在す. 燐蛋白體は酸の性狀强く鹽によく溶解し醋酸の添加によりて沈澱す, 鹽鹽は之を煮沸するも凝固せず. 硫酸安門にて容易に析出せらる.

燐蛋白體中に含有せらるる燐は 0.25 N HCl 及び Pepsin の作用により分離せらるるここなく又骨燐酸酵素の作用を蒙らず, 之に反し 0.25N NaOH によりて 37° に於て 24 時內に全燐を無機燐酸こして分離せしむ, 此時燐酸を失ひたる蛋白質分は原質に比し大なる變化を呈せず,

燐蛋白體は乳汁竝びに卵等に含有せられ發育時の生體の營養分こして重要なり, 其主なるものは乾酪素 (乳汁中), Vitellin (卵黃中) Ichthulin (魚卵中) 等なり. 生機的重要なる各種の Amino-酸を含有す. 從つて一般蛋白質に對する凡ての反應を呈す.

第四編 酵 素

第一章 酵素總論

酵素は動物性若くは植物性細胞より生成せられ觸媒作用を營爲する一種の物質なり卽ち一般の觸媒體に於けるが如く自己の物理的若くは化學的性狀を變化するこゝなくして或種の化學的反應の速度を變化せしむ. その化學反應の速度を催進せしむるものを陽性觸媒體ゝ稱し速度を遲緩ならしむるものを陰性觸媒體ゝ云ふ. 酵素の作用を蒙むる化合物を基質ゝ稱す.

第一節 酵素の化學的本態

酵素は未だ全く純粹の狀態に抽出せられざるを以て化學的に其本態を明かにするこゝを得ず, 其或者は蛋白質の性狀を呈するも他のものは全く之を證し得ず. 下に記載する諸種化合物の酵素に對する影響より判ずれば酵素内には酸-基, Amino-基, Aldehyd-基, 重金屬等の一又は多くを含有するものの如し.

多くの酵素は膠質性に富み超密濾紙を透過せざるも其或種のものは膠質性の度小なるものあり. 恐らく其或物は酵素ゝ蛋白質ゝが比較的簡單なる吸着の狀態に存し他は互に强固なる結合狀態にあるものの如し.

從て酵素は殆んど常に蛋白質及び糖質を隨伴す. 今日迄に純粹にせられたる程度に於て蛋白質及糖質の反應を呈せざる酵素は Emulsin, 過酸化酵素, 脂肪酵素, 蔗糖酵素, 澱粉酵素に過ぎず. 蛋白質の如き性狀を有すゝ認められるものに Katalase, Pepsin, Trypsin 等あり.

第二節 酵素の性狀

酵素の性狀は之に隨伴する物質の性狀により影響せらるる處多し．多數の酵素は水，Glycerin，稀薄なる中性鹽溶液，酸，滷，稀薄なる Alcohol に溶解し，硫酸安門及純 Alcohol によりて沈澱す．その主なる性狀を摘記すれば下の如し．

酵素は膠質性混合物なるに一致し種々の膠質性性狀を有す．卽ち 1. 比表面大にして從て著しく**吸着**の現象を呈す．2. **瀰散性**小にして動物性膜を通じて透析すること難きもの多し．3. **電荷**[1]を有す．その原因は種々あるべし，卽ち或は大なる分子量を有する電解物たるが故にその解離の結果として膠質性-Ion を發生するによることあるべく，或は膠質微子が溶液内水素-Ion 若くは水酸基-Ion を吸着するが爲に惹起せらるることあるべし．4 **熱の影響** 酵素は無機觸媒體と異なり熱に對し抵抗力小にして大抵 50 乃至 70°，高くとも 100° 以下の溫度にてその作用を失ふ．尤もその鋭敏の度は種々なり，これ主として酵素自身若くはこれと密接の關係ある物質の膠質性に基因するものなるべし．

第三節 酵素と基質との結合

酵素作用の誘起には先づ酵素と基質とが互に結合することを要するものの如く之が爲めには基質分子は一定の化學的構造を有するを要す．卽ち酵素と基質とは互に特殊化學原子價の作用により結合し，若し基質の此特殊原子價の力に影響を及ぼす變化あれば基質が酵素の作用を受くることも亦從つて影響を蒙むるべし．

之を Dipeptid を水解する Dipeptid-酵素を例として說明するに此酵素が Dipeptid に作用して之を水解するには Dipeptid に遊離の Amino-基を存す

1 Elektrische Ladung

る外更に第二の Amino-酸が一定の構造を有する事を要す，例へば Glycyl-*d, l*-Alanin に Dipeptid-酵素を作用せしむるに Glycyl-*d*-Alanin は之によりて分解せらるるも *l*-Alanin を含有する Glycyl-*l*-Alanin は分解せられざるが如し．故に酵素は又第二-Amino-酸の分子にも亦結合し居る事考へらるるも其炭素酸基を閉塞したる Dipeptid 又は Glycyl-p-Nitroanilin にも亦よく作用するを以て見れば炭素酸基に結合するものにあらずして Imino-基に結合するものの如し果して然らば第二の Amino-酸の Imino-基以外の基の化學的性狀によりて酵素の作用が如何なる影響を蒙むるかを見るに Imino-基の酸の性質を變化することによつて酵素の作用にも亦變化を來たすこと知られたり．卽ち Balls の研究によれば各種の Anilinpeptid-誘導體に Dipeptid-酵素を作用せしめたる時の結果は

Peptid	Erepsin
Glycyl-Anilin	−
Glycyl-p-nitranilin	++
Glycyl-p-Chloranilin	−
Glycyl-o-Toluidin	−
Glycyl-p-Toluidin	−
Glycyl-o-Amino-安息香酸	−
Glycyl-m-Amino-安息香酸	++
Glycyl-p-Amino-安息香酸	++
Glycyl-p-Nitranilin-o-炭素酸	+

表に示すが如く Glycylanilin 及其 Alkyl-誘導體は分解を受けざるも Nitro-基若くは炭素酸基の插入によりて分解を蒙むるに至り且つ m-及 p-の位置に置換せられたるものに反し o-位置に於ける置換は效なし之れ Peptid の Imino-基の電荷に影響を與ふる度の相違によるものならむ．

Dipeptid-酵素が Peptid の Imino-基と結合することは Chloracetyl-Tyrosin, Acetur-酸等 Amino-基を存せざる Peptid-結合體を酵素作用系に添加する時此者の Imino-基と酵素と結合する爲め酵素が基質に作用する度減少するによりても知らるべし．

第四節 酵素作用に對する各種條件の影響

酵素は基質と先づ互に結合したる後之に變化を與ふるものなりとせば此結合を難易ならしむる狀態，酵素と基質との量的關係，溫度，酵素基質結合物の崩壞を難易ならしむる狀態等により酵素の作用は影響を蒙むるべきなり．

1. 基質の濃度

基質の濃度が酵素の濃度に比し著しく小なる時は酵素基質化合物の濃度は酵素量一定せる時基質の濃度に比例し從つて酵素の作用は基質の濃度に比例すべし．基質の濃度が酵素の量に比し一定度以上に增加する時は反應速度は基質の濃度により影響せらるることと少なし．若し基質の濃度著しく大となる時は反應に與かる他の構成分(水分，酸化劑若くは還元劑)の不足により反應速度反つて減少す．

2. 酵素の濃度

酵素反應の最終平衡狀態は酵素の量によりて支配せらるるものにあらざるも酵素の反應速度は酵素量に關係するは勿論なり．而して一般に基質量に比し酵素量少なき時は酵素作用の反應速度は酵素濃度に正比例す．之に反し酵素濃度大となる時は一方に於ては溶液內の基質濃度の減少を來たすと，他方には酵素作用を障碍する分解產物の增加(分解產物が一部の酵素と結合する爲め酵素の濃度實際には減少す)とにより反應速度の增加之に伴はず．

3. 溫度の影響

溫度上昇する時は化學反應の速度增加す．溫度10°の上昇に對し反應速度の增加する率を溫度係數と稱し一般化學反應にては其の價2—3なり．酵素の場合に於ては熱は酵素を破壞するを以て一定溫度より上に至れば反應速度頓に減退す．各種酵素反應の溫度係數は下の如し．

酵 素	基 質	溫度域	溫度係數 $\frac{K_{t+10}}{K_t}$
膵脂肪酵素	酪酸-Ethyl	0—10	1.50
		10—20	1.34
		20—30	1.26
肝脂肪酵素	酪酸-Ethyl	0—10	1.72
		10—20	1.36
		20—30	1.10
醸母麥芽糖酵素	麥芽糖	10—20	1.90
		20—30	1.44
		30—40	1.28
麥芽澱粉酵素	澱 粉	20—30	1.96
		30—40	1.65
		40—50	1.43
膵-Dipeptid-酵素	Glycyl-tyrosin	25—35	1.67
		35—45	1.60
Pepsin	Edestin	0—10	2.6
		10—20	2.0
		20—30	1.8
		30—40	1.6
		40—50	1.4
Trypsin	乾酪素	30—40	1.46
Kathepsin	膠	30—40	2.6
尿素酵素	尿 素	30—40	3.0
白血球 Katalase	H_2O_2	0—20	1.32
Xanthin-酸化酵素	Hypoxanthin		2.0
根過酸化酵素	Malachit-綠白素	5—15	2.0
		15—25	2.0

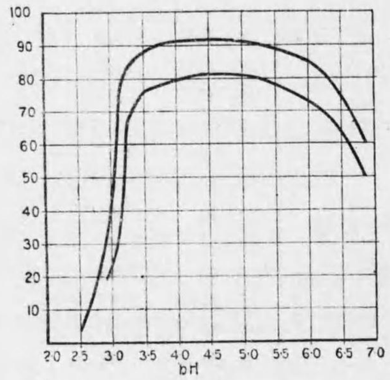
酵素の作用が最も大なる時の溫度を至適溫度と云ふ．多くの酵素は37—53°の間に最大活性度を有す．然れども至適溫度は介劑の酸性度，酵素の濃度，基質の性狀及濃度により影響せらるることと多し．

一般に植物より得られたる酵素は動物組織より得られたるものよりも至適溫度高し．例へば Papain 及 Bromelin(植物性)は約60°に於て至適溫度を有し，胃凝乳酵素は約45°，植物より得られたる凝乳酵素は 80—85°に於て至適溫度を有するが如し．

酵素を 60° 以上に熱すれば一般に奪活せらる，此時にも種々の要因によりて差あり，例へば蔗糖酵素は蔗糖の存在せざる時(50°にて奪活せらる)には存在する時(70°にて一部破壊せらる) よりも容易に破壊せらるるが如し．又 Trypsin は鹽性溶液にては容易に 100°C にて破壊せらるるも，酸性溶液にては破壊せらるること遲し．

4. 介劑反應度の影響

介劑の反應度は酵素の解離度，基質の解離度及膨化度に影響を來すにより酵素の作用に對する重要なる要因の一なり．各酵素は各自固有の水素-Ion-濃度に於て最もよく其作用を呈するのみならず其反應速度係數も亦此至適酸度に於てのみ定りたる値を示す，Sörensen[1] が種々の酸性度にて蔗糖に蔗糖酵素を作用せしめたる際一時間内に轉化せられたる糖量を縱軸に其 pH にて表はされたる酸性度を横軸に取り酵素作用と水素-Ion との關係を曲線にて表はしたる處によれば圖に示すが如く濃度異なる酵素液を用るて行ひたる二樣の實驗共に pH=4.4 及び 4.6 の處に於て酵素の能作極大なるを認む．故に酵素の反應を研究せんと欲せば須らく緩衝劑を用る常に反應を調節したる溶液を用ふることを要す．



第 1 圖

各種酵素に對する至適酸度は下の如し．

酵 素	由 來	基 質	至適 pH
燐酸酵素	哺乳獸組織	一燐酸-Ester	9.0—9.2

1 Sörensen: Biochem. Z. **21**, 131 [1909]

,,	,,	燐酸-Diester	約 7.8
,,	,,	焦性燐酸-Ester	7.5
,,	Aspergillus	Glycero-燐酸	3.6
,,	,,	Glycerin-二燐酸	3.0
脂肪酵素	人胃(不純)	Tributyrin	6
,,	人胃(純化)	Tributyrin	8
,,	膵(硼砂緩衝劑)	酪酸-Ethyl	8.5
,,	肝	酪酸-Ethyl	8.3
麥芽糖酵素	人腸	麥芽糖	6.1
,,	醸母	,,	6.6
,,	麥芽	α-Methylglucosid	4.5—5.0
β-Glucosid-酵素	扁桃	各種β-配葡萄體	4.1—4.5
蔗糖酵素	腸	蔗糖	6.2
	醸母	,,	4.6—5.0
澱粉酵素	唾,膵	澱粉	6.0—6.1
,,	腸	,,	約 7
,,	麥芽	,,	5.2
,,	醸母	,,	5.6
,,	哺乳獸筋肉	糖原	Ca 7
尿素酵素	大豆	尿素	7.2—7.9
Arginin-酵素	肝	Arginin	9.8
Dipeptid-酵素	腸	Dipeptid	8.1
Polypeptid-酵素	腸	Tripeptid	約 7
Pepsin	胃	各種蛋白質	1.5—2.5
Trypsin	膵	各種蛋白質	8—11
Kathepsin	脾(純化)	Gelatin,血清蛋白質	3—4
凝乳酵素	胃	乾酪素	6.1
Papain	Carica Papaya (HCN 處置)	各種蛋白及 Pepton	5—7
Glyoxalase	肝	Phenylglyoxal	約 8
Carboxylase	醸母	Keto-酸	4.8
Katalase	肝,血液白血球	H_2O_2	7
過酸化酵素	根	H_2O_2 Guajacol	Ca 5

5. 諸種試藥の影響

酵素の作用は種々の化學的物質の存在によりて影響せらる．

重金屬 多くの重金屬例へば銀，金，水銀等は微量にても酵素の作用を障碍す．反應が酵素の等電點よりも鹽性側なる時著しく是等の金屬は酵素陰-Ion と結合し之を不能性に導くものの如し．尤も酵素不純にして隨

伴質を含有すること大なれば一旦酵素と結合したる是等金屬が隨伴質と作用する爲め酵素の活性度成分復歸することあり，是等重金屬鹽によりて不能となりたる酵素は硫化水素の作用により金屬を除去すれば再び活性を得ることあり.

類澱體試藥 蛋白質を沈澱する類澱體試藥 (Pikrin-酸, 燐-Wolfram-酸, 珪-Wolfram-酸)等は酸性反應に於て多くの酵素の作用を障碍す，恐らく酵素の蛋白質分に作用し之を析出する爲ならむ,

酸化劑 鹽素，臭素，沃素，過酸化水素，$KMnO_4$, KNO_2 等は酵素の作用を障碍すること強し.

Amino-基試藥. Amino-基と結合する Aldehyd, 亞硝酸及び水銀鹽等は多くの酵素の作用を抑止することあり，水銀鹽は Amino-基と錯化合物を形成するものの如し. 釀母蔗糖酵素, Trypsin, 蓖麻子脂肪酵素，麥芽糖酵素, Emulsin 及び尿素酵素等影響を蒙むる.

Aldehyd-試藥 Anilin 及其誘導體, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Aminoguanidin 等 Aldehyd-基と結合する化合物は蔗糖酵素，澱粉酵素, Katalase, 過酸化酵素の作用を障碍す.

靑酸. 硫化水素其他重金屬試藥 靑酸及硫化水素等重金屬と非解離性化合物を形成するものは各種の酸化酵素の作用を障碍す. 之に反し一般に水解酵素は之によりて影響を蒙むることと少なし. 其他 1-Amino-8-Naphthol-4-Sulfon-酸及び 5-Nitro-4-Chlor-2-Aminophenol 等鐵及銅と錯化合物を形成するものも亦酸化作用を障碍す. (Krah[1])

第五節 酵素の化學力學

酵素反應を觸媒作用として其間に化學力學的の規律を確認し得ることは纔かに數種の場合に過ぎず. 之れ酵素反應系の複雜にして之を構成する諸反應未だ全く明瞭ならざることと酵素に隨伴する物質の影響を避くる能はざることに基因す.

1 Krah: Bioch. Z. **219**, 432. [1930]

多くの酵素性觸媒反應は**一次系反應**に屬す，これ水解の場合に於て水が多量に存在すればその濃度を一定と看做し得るにより水解せらるる基質の濃度の變化のみが反應の速度に關係するを以てなり. 故に多くの酵素反應には

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

なる一次の反應式成立すべし. 但し此處に k は反應速度係數, a は基質の初期濃度 x は基質分解物の濃度なり，血液-Katalase, 蔗糖酵素, Emulsin, 澱粉酵素等は大體に於てこれに一致す.

例へば W. Issajew[1] は釀母-Katalase が過酸化水素を分解する時次表の如く一定せる反應速度係數を得たり.

時間 (分)	分解 %	$10^4.k = \frac{1}{t}\log_{10}\frac{a}{a-x}$
5	24.6	245.7
10	43.3	246.4
15	57.2	245.5
20	67.7	245.4
25	75.6	245.0
30	81.9	246.9

然れ共酵素の場合には無機觸媒作用に見ると異なり反應速度係數は基質の濃度によりて變ず. かく反應速度が基質の濃度によりて變ずるは**一方には酵素と基質とが結合したる後水解行はるると，他方には酵素と分解産物との間に結合行はるる**爲なることを知られたり. Michaelis 及 Menten[2] は蔗糖酵素により蔗糖が分解せらるる際常に其初期反應速度を測定し

1 Issajew: Z. f. Physiol. Chem. **42**, 102, [1904] **44**, 546 [1905]
2 Michaelis 及 Menten: Bioch. Z. **49**, 333, [1913]

て分解産物より起る影響を除去しつつ各種濃度の蔗糖溶液に就て反應速度ㇾ蔗糖濃度ㇾの關係を檢査し圖に示すが如く反應速度は蔗糖濃度ㇾ共に增大し，一定濃度にて極大値に達するを認めたり．

此極大値は蔗糖の 0.192 N に當る．之より更に蔗糖の濃度增大する時は水解速度漸次減少す．其原因は Nelson 及 Schubert[1] の研究によれば蔗糖濃度增加に伴ふ水の濃度の減少にあり．

Michaelis 及 Menten は蔗糖酵素ㇾ蔗糖ㇾは先づ虧恒性の化合物を形成し此ものが遊離の酵素ㇾ水解産物 (卽葡萄糖ㇾ果糖) ㇾに分解すㇾ考へ，且蔗糖の分解が此酵素-蔗糖化合物の現存濃度に比例すㇾの假定を設けたり．然る時は質量作用の定律により一分子の酵素ㇾ一分子の蔗糖ㇾが化合物を生成する際には次の關係あり．

$$\frac{[R].(\phi-\varphi)}{\varphi}=K_M$$

此處に [R] は蔗糖の全濃度，ϕ は酵素の全濃度，φ は酵素-蔗糖化合物の濃度，K_M は恒數にして酵素-蔗糖化合物の解離恒數を示す．然る時は

$$\varphi=\phi.\frac{[R]}{[R]+K_M}$$

然るに假定により初期速度 v は酵素-基質化合物の濃度に比例するにより，

$$v = k.\varphi$$

$$= k.\phi\frac{[R]}{[R]+K_M}$$

一試驗列にて ϕ を一定すれば上式にて $V=\frac{v.}{k.\phi}$ ㇾ置き

$$V=\frac{[R]}{[R]+K_M}$$

1 Nelson 及 Schubert: Am. Chem Soc. **50**, 2188 [1928]

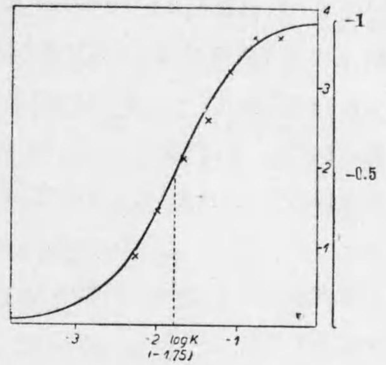
V の表式は全く酸の解離殘餘の表式

$$\rho=\frac{[H^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]+K}$$

ㇾ相似たり．故に初期速度ㇾ蔗糖濃度の負-Logari ㇾの關係を曲線にて示す時は解離殘餘曲線ㇾ相似たるものを得．之を活性度-pS-曲線ㇾ稱するㇾを得．

$$V=\frac{[R]}{[R]+K_M}$$

より $K_M=[R]$ なる時 $V=1/2$ なり．故に解離恒數 K_M は極大初期速度が半減する如き基質濃度に相當す．



活性度-pS-曲線
第 2 圖

Michaelis は此圖式法に基き種種の酵素量に於ける蔗糖酵素-糖化合物の解離恒數を測定したるに下に揭ぐる如く常に一致したる値 0.0167 を表はせり．

相對的酵素量	$-\log K_M$	K_M
0.5	1.80	0.0160
1	1.78	0.0167
1	1.78	0.0167
2	1.78	0.0167

酵素基質化合物の生成は他に酵素ㇾ結合する物質の存在により障碍を蒙るべし．Michaelis 及 Menten は蔗糖酵素が蔗糖を水解する初期速度は其分解産物たる葡萄糖若くは果糖の存在に於て明かに減少するを認めたり．

時 間 (分)	旋光度の變化 0.1N 蔗糖	0.1N蔗糖 0.1N葡萄糖	0.1N 蔗糖 0.1N 果糖
0.5	0.011	0.010	0.009
30.0	0.705	0.610	0.554
46.0	0.935	0.855	0.785

是等の實驗觀測より Michaelis 及 Menten は蔗糖の分解産物なる葡萄糖及果糖が蔗糖酵素による蔗糖の分解に障碍を與ふるは是等物質が酵素ミ化合物を發生し一定量の酵素を奪取する爲め酵素基質化合物の量に影響を及ぼすものミ假定せり. 今 v_0 及 φ_0 を蔗糖のみの時, v 及 φ を蔗糖ミ分解産物ミが存する時の分解速度及酵素基質化合物の濃度ミすれば

$$v : v_0 = \varphi : \varphi_0$$

酵素が蔗糖及分解産物例へば果糖ミに分配せらるる關係は質量作用の定律により.

$$[R](\Phi - \varphi - \Psi) = K_M . \varphi$$

$$[F](\Phi - \varphi - \Psi) = K_{M_1} . \Psi$$

此處に Φ は酵素の全濃度, Ψ は酵素-果糖化合物の濃度を示す. 是等兩式より Ψ を除去すれば酵素-果糖化合物の解離恒數 K_{M1} を得.

$$K_{M_1} = \frac{[F] . K_M}{[R](\frac{\Phi}{\varphi} - 1) - K_M}$$

$\varphi = \frac{v}{v_0}\varphi_0$ の關係及 $\frac{\varphi_0}{\Phi} = \frac{[R]}{[R]+K_M}$ の關係より

$$\frac{\Phi}{\varphi} = \frac{v_0}{v} \cdot \frac{[R]+K_M}{[R]}$$

を得. 從て之を上式に插入すれば

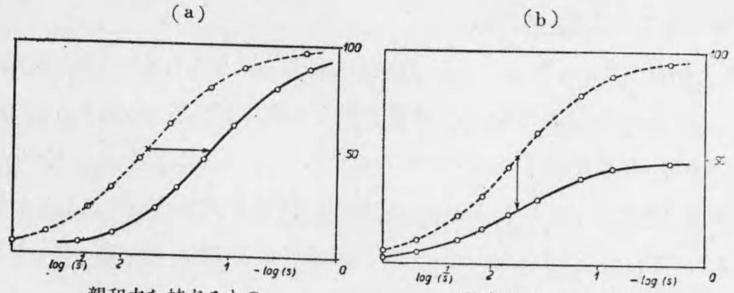
$$K_{M_1} = \frac{[F] . K_M}{([R]+K_M)(\frac{v_0}{v} - 1)}$$

此式により且 K_M を上述の如く 0.0167 ミして, 蔗糖酵素ミ果蔗糖若くは葡萄糖化合物の解離恒數を計算し 0.058 及 0.089 を得たり. 尤も此値は算法に大なる誤源あり得るにより單なる指示數にすぎず.

酵素の作用は酵素基質化合物の生成能によりて支配せらるるのみならず他方には**酵素基質化合物崩壞速度**に影響を與ふる要因によりて反應の速度を變ず. 卽

$$v = k . \varphi$$

に於て反應速度は φ の値のみならず k の値の變化によりて變ず. 前者卽酵素が基質ミ障碍質ミの間に分離せらるる爲めに φ の値に變化を起す際には抑制係數 $h = \frac{v - v_1}{v}$ 基質の量によりて變じ後者卽崩壞速度に影響を受くる際には基質に無關係なり. 從て活性度-pS-曲線に就て之を檢すれば障碍質が酵素の親和力を妨ぐる際には活性度-pS-曲線は基質の濃度に從ひて平行轉位を行ふミ同時に曲線の Parameter に變化を及ぼし(圖 a)之に反し障碍質が崩壞速度に影響を與ふるものにては活性度-pS-曲線に於て活性度は何れの基質濃度に對しても同じ割合に減少す(圖 b).



第 3 圖

Kuhn[1] は水素-Ion-濃度は酵素-基質化合物の崩壞速度に影響を及ぼすべしミ考へたり.

1 Kuhn: Naturw. **11**, 731 [1923]

第六節 酵素作用の特殊性

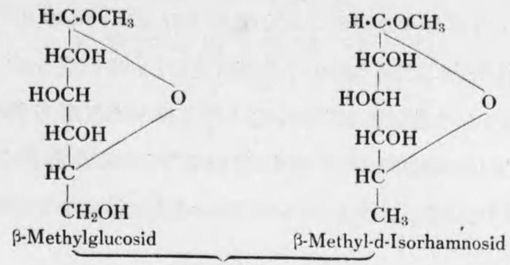
種々の酵素は各自定りたる物質にのみ作用す，曾に蛋白酵素は蛋白質に限り，脂肪酵素は脂肪に限り澱粉酵素は澱粉に限り働くのみならず同じく糖質中にありても，或種の糖に作用する酵素は他の種々の糖類に對し働らくことなし，例へば

1. 六炭糖中d-葡萄糖，d-蒟蒻糖，d-Galactose 及び d-果糖等互に類似の構造を有する4個の d-型六炭糖は醸母の爲めに醱酵せらるれどもその他の六炭糖はこれによりて醱酵作用を蒙ることなし.

2. α-Methyl-d-Glucosid と β-Methyl-d-Glucosid は單に Methyl-基の位置を異にするに拘らず異りたる酵素により分解せられ α-Methyl-d-Glucosid は麥芽糖酵素によりて分解せらるれども Emulsin の働きを受けず，これに反し β-Methyl-d-Glucosid は Emulsin によりて分解せらるれども麥芽糖酵素の作用を受けず. かくの如く基質と酵素とは互ひに密接の關係を有するものにして Fischer は酵素と基質との間には恰かも鍵の錠に於けるが如き構造的關係の存在するを說けり.

3. 基質の構造と酵素との間には極めて特殊の關係あるは更に次の例を以て之を窺ふを得べし. Fischer[1] は葡萄糖より其内部の構造を變ずることなく Methyl-五炭糖(d-Isorhamnose)を作れり. このものは Xylose の Methyl-誘導體に外ならざるも Xylose の β-Methyl-配糖體は Emulsin により水解せられざるに反し d-Isorhamnose の β-Methyl-配糖體は Emulsin により水解せらる. 之れ五炭糖に類似なる點は Emulsin の作用を受くるに效なく，葡萄糖成分としての第六炭素の存在が之に必要なるを示すものなり. 然るに β-Methylglucosid の端在の水酸基を Br にて置換せられたるものは最早水解を蒙らず. 以て特殊性の微細なるを知るべし.

1 Fischer u. Zach: Ber. Chem. Ges. 45, 3761 [1912]



4. 然れども酵素には上に記したる如く絕對的特殊性を有する外に比較的特殊性も亦之を認むることを得. 例へば醸母蔗糖酵素は單に蔗糖に作用するのみならず Raffinose 及 Gentianose 等の β-配果糖體に作用して之より果糖を分離せしめ，又 Emulsin 中に含まるる β-Glucosid-酵素は β-Methylglucosid, Prunasin, Helicin, Salicin, Arbutin 等の何れの β-Glucosid にも作用するが如し.

Raffinose = 果糖<>葡萄糖 >Galactose

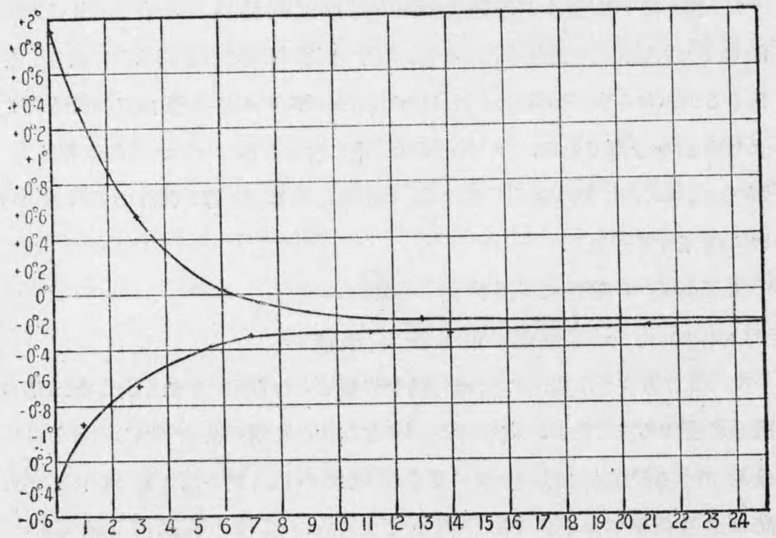
Gentianose = 葡萄糖< 葡萄糖<>果糖

5. 同じ基質を水解して同樣の構材に變ぜしむるものに全く異なる二種の酵素の存することあり. 之れ酵素が異なりたる基質の構材分に附着したる後作用するが爲めに起る差異に基くものなるべし. 例へば苦扁桃中の乳糖酵素は葡萄糖の存在にて其作用阻止せられ，醸母の乳糖酵素は Galactose の存在にて障碍せらるることによりて前者を Glucolactase，後者を

Galactolactase ニ區別するが如く；又釀母及び Takadiastase の蔗糖酵素は何れも蔗糖を分解して葡萄糖及果糖に變ぜしむるも釀母中の蔗糖酵素は果糖の存在にて障碍を蒙り蔗糖の果糖分に倚依して作用する Fructo-蔗糖酵素にして，Takadiastase 中の蔗糖酵素は蔗糖の葡萄糖分に倚依して作用し葡萄糖の存在により妨げらるる Gluco-蔗糖酵素なるが如し(Kuhn[1]).

第七節 酵素作用の可逆性

酵素は他の觸媒體ニ同じく單に化學反應の速度に影響するのみにして平衡狀態に變化を及ぼすものに非ざるを以てその作用は可逆的なり．例へば Bayliss の測定せし處によれば β-Glycerylglucosid $C_6H_{11}O_6C_3H_7O_2$ の水解を助長する Emulsin は又 Glucose ニ Glycerin より β-Glycery-glucosid の合成を促進し，之を Glucosid に作用せしむる時も，將た之を Glucose ニ Glycerin に働かしむる時も何れも同一の平衡狀態に達す．今 Glucose (右旋性)ニ



1 Kuhn: Z. f. physiol. Chem. **129**, 57 [1923]

Glycerin ニの合成及び β-Glyceryl-glucosid (左旋性)の分解の程度を溶液の旋光度の變化より測定し，混合液の旋光度を縱軸に，其日程を橫軸に取りて圖示すれば一定時日の後何れも同一の旋光度を示すを見る．上の圖に於て上方の曲線は Glucose ニ Glycerin より Glucosid の合成せらるる模樣を示し，下方の曲線は Glucosid の水解の度を表はす．

第八節 賦活體及招痺體

多くの酵素は一定の物質の作用に遇ひ其作用を發揮若くは增大す．かく酵素に活性を賦與する作用を有するものを賦活體[1]ニ云ふ其內細胞の特殊生成物に屬するものを活素[2]，若くは酵補素[3]ニいふ．

活性を有する酵素は又種々の物質の添加により其作用を抑止せらる．是等の働を呈するものを一般に招痺體[4]ニ云ふ．

第一項 賦活體

賦活體が酵素の作用を促進する際の機序は一樣ならざるものの如し．即ち

1. 其或物は酵素原に添加して始めて活性酵素を完成す．故に酵補素ニも稱せらる．例へば膵蛋白酵素ば其儘にては複雜なる蛋白質を分解する能はずして之に腸活素を添加する時初めて活性の蛋白質酵素を完成するが如し．此 Trypsin-Co-Trypsin の結合物を酸性反應に於て礬土を以て處理し礬土に腸活素を吸着せしめ腸活素ニ酵素原ニに分離する時は再び不活性ニなる．

2. 或物は抑止質ニ結合し不活性の狀態にある酵素より抑止質を除去する爲めに活性酵素を遊離せしむ．例へば重金屬ニ結合し居る爲め不活性ニなれる尿素酵素に HCN を作用せしむる時は金屬性抑止質の除去により活性の酵素を得るが如し．

1 Aktivator 2 Kinase 3 Co-Enzym 4 Paralysator

3. 又或物は酵素の作用を誘起するに必要にして酵素作用の生産物の發生と共に不間に附せらるるものあり，此種に屬するものは Neuberg に從へば恐らく醱酵素の作用時に水素受容體として働く醱母煮沸液及組織中に存する活素にして其存在は醱酵を誘起せしむ．然れども醱酵行はるるに從ひ Acetaldehyd 發生するに至らば Acetaldehyd は水素受容體として更に醱酵の速度を助成すべし．

4. 尙酵素と基質とが互に接攘するを得しむる複合吸着體を作成し若くは連結吸着劑として作用する爲めに酵素の作用を著しく促進するものあり．例へば Willstätter, Waldshmidt-Leitz 及 Memmen[1] は膵脂肪酵素及脂肪に蛋白質を添加する時は蛋白素<脂肪／脂肪酵素 の如き複合吸着體を發生し，又脂酸石灰及蛋白素を加ふる時は脂酸／脂肪石灰—蛋白素／脂肪酵素 の如き連結吸着作用を呈する爲め脂肪の水解著しく促進するを認めたり．

膵脂肪酸素の賦活 (pH=8.9)

$CaCl_2$ mg	Glychol-酸曹達 mg	蛋白素 mg	脂肪分解度 %
....	....	....	4.0
10	....	....	19.4
....	10	....	10.9
....	80	....	19.5
....	....	90	17.4
10	10	....	13.6
10	....	15	23.6
20	....	30	27.2
....	10	15	20.8
....	20	30	22.6
10	10	15	23.4

第二項 招癆體

酵素に招癆作用を及ぼすものも亦其種類多く且つ其機序一樣ならず．

1 Willstätter, Waldschmidt-Leitz 及 Memmen: Z. f. Physiol. Chem. **125**, 93 [1922-23]

I 基質の分解産物

酵素の作用によりて發生したる分解産物が酵素の作用を障碍することあり．之には

1. 分解産物が酵素の破壞を起すによることあり．例へば醱母醱酵にて發生したる Alcohol が一定濃度以上に達する時は醱母の作用を麻痺せしむるが如し．

2. 分解産物が酵素と結合する爲め基體との結合障碍せられ從て分解阻止せらるることあり．例へば麥芽糖酵素は葡萄糖，蔗糖酵素は轉化糖，澱粉酵素は麥芽糖の存在にて其作用障碍せらるるが如し．尙乳糖酵素の內葡萄糖分に倚依して作用する Gluco-乳糖酵素は葡萄糖の存在により，又 Galactose 分に倚依して作用する Galacto-乳糖酵素は Galactose の存在により障碍を蒙る．又 Peptid-酵素は其働によりて發生したる分解産物によりて阻止せらる．

3. 分解産物と基質との間に平衡成立するが爲め分解作用停止するものあり．Ester の水解時に見るが如し．

II 酵抗素

酵素と結合し而かも之によりて容易に分解せられざるものは酵素を誘致して基質に作用するを得ざらしむる爲め障碍を來たす．此の如きものを一般に酵抗素と稱す．其種類雜多なり，卽ち

1. 重金屬の如く酵素若くは酵素-基質化合物と結合して分解を妨ぐるものあり，此際には之を除去すれば分解進行するを普通とす．

2. 酵素を吸着せしむるもの：Cholesterin の脂肪酵素を抑止し血炭の各種酵素作用を抑止するの類，此場合には表面活性物質によりて抑止を解除することを得．

3. 特殊結合を酵素と作爲し而かも分解せられ難きもの例へば血淸-Albumin の Trypsin に對するが如し．

4. 眞性の抗體に屬するもの，免疫性抗酵素之に屬す．卽種々の酵素液を動物體に注射する時は該動物の血液中に其酵素に特殊なる酵抗素を發生す．

5. 非免疫性酵抗素 Weinland は胃及腸の粘膜及び腸内に存在する寄生蟲 *Ascaris* より蛋白酵素の作用を著しく阻害するものを發見しこれを抗蛋白酵素と名付けたりこのものは Hamill の研究によれば中性若くは酸性溶液に於て煮沸により破壞せらるることなく，鹽性反應にては容易に分解せらる，85％以下の Alcohol に溶解し又膜を透過する性を有す．故にかくの如き酵抗素は Ehrlich の所謂抗體とはその趣を異にするものの如し．

6. 酵素體 酵素が其作用を失ひて而かも未だ基質と結合する能力ある時は基質と結合し之に他の酵素の作用することを阻止するが爲め酵素作用を抑制することあり．Bearn & Cramer は Pepsin, 凝乳酵素，澱粉酵素，Emulsin 等を約 60° に熱するに常に斯の如き物質の存在を認め此物は旣に加熱前に存在すと說けり，然れども此物は或は酵素と結合して存在したる抑止物質が酵素の破壞に伴ひて遊離し新たに酵素を添加したる場合に之に再び結合して酵素誘致を惹起するものなるやも保せず．

第九節 酵素の製出及精製

酵素を動物性若くは植物性組織より製出するには器械的に組織を細挫し其壓搾液を作るか，自家分解を惹起せしめて細胞外に溶解せしむるか(但し自家分解の際に當り酵素の破壞を招くが如きは愚なり釀母麥芽糖酵素は自家分解時に發生する酸を中和するに非ざれば大部分破壞せらるるが如し)，又は一旦乾燥せしめて組織蛋白質を變性せしめたる後水，Glycerin 又は弱酸，弱鹽を以て浸出す(乾燥劑こゝに Alcohol 處理により脂肪酵素の如く破壞せらるるものあり)．

酵素浸出液より酵素を精製するには種々の方法講ぜらるるも未だ完全に之を遂行することは難し．1). 透析により電解質及低級分子性隨伴質を除去し得るも其純化の度は寧ろ小にして，他の方法にて精製せられたるものより電解質等を除去するに適するのみ．2). Alcohol, Aceton, 中性鹽(殊に硫酸安門)，重金屬鹽(水銀鹽，鉛鹽，Uran-鹽)及鞣酸等にて分劃沈澱を行ひ精製することあり此等の沈澱は主として隨伴質の性狀に基因し酵素は單に之に吸着せらるるに過ぎざることと多し，又此方法により破壞を蒙るものあり．3). 適宜なる吸着劑を用ひて吸着性の差により或は酵素より非酵素性隨伴質を放ち，或は各種酵素を分離し，或は酵素を酵素原若くは酵素分解物より抽出する事を得．

Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz[1] は膵臟中に含有せらるる脂肪酵素，澱粉酵素及 Trypsin を鹽性吸着劑なる礬土及酸性吸着劑なる Kaolin を用ひて分離を試みたり．膵脂肪酵素は吸着性著しく，鹽性竝びに酸性の吸着劑の何れにも等しく吸着せらる．而してその酸の性狀は鹽の性狀よりも大なるが故に礬土にて吸着せしむる時は他の酵素より分離することを得．(尤も隨伴質の存在により幾分の澱粉酵素及蛋白酵素が共に吸着せらるることあるも此等は再吸着により全く除去せらるることを得べし)，此方法により礬土吸着の母液には Trypsin 及澱粉酵素殘留するに反し，脂肪酵素は礬土に吸着せらるるを以て之より誘出することを得．

膵澱粉酵素は純粹の狀態に於ては鹽性竝びに酸性吸着劑により吸着せらるることなきに反し，Trypsin は酸性反應に於て Kaolin に吸着せらるるにより兩者を分離することを得．Kaolin に吸着せられたる Trypsin は稀鹽により誘出せらる．

Waldschmidt-Leitz 及 Harteneck[2] は膵浸出液中に存する Erepsin を Trypsin より分離するに礬土を用ひたり．之れ Erepsin は酸の性狀大にし

1 Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: Z. f. Physiyl. Chem. **125**, 132, [1922/23.]
2 Waldschmidt-Leitz u. Harteneck: Z. f. Physiol. Chem. **147**, 286; **149**, 203, [1925]

て容易に礬土にて吸着せらるるが爲にして其母液には Trypsin を殘存せしむ.

礬土は製法に從ひ其化學的性狀を異にするものの如く其吸着能も亦從つて異なる. Willstätter 及 Kraut[1] は種々の方法によりて吸着力を異にする水酸化-Aluminium A, B, C 及 D を製出したり.

水酸化-Aluminium A: 過剩の濃安門にて沈澱せしめ且長く煮沸したるもの. 可塑的.

水酸化-Aluminium B: A と同樣に沈澱せしめたるも長く加熱せざるもの. 可塑的.

水酸化-Aluminium C: 稀薄なる安門にて沈澱せしめ且長く加熱せざるもの. 塊粉狀.

水酸化-Aluminium D: 礬酸鹽に炭酸を通じて作りたるもの. 塊粉狀,

此內鹵性の吸着劑として可良なるはCなり. Willstätter 及 Kraut[2] の研究によれば稀安門を注意して添加する時初め發生する礬土 C は Ortho-水酸化-Aluminium $Al(OH)_3$ の組成を有す ($C\alpha$) るも此ものは水中に浮游する時暫時にして第二の化合物 C_β に變じ此ものも亦安定ならずして第三型 C_γ に變ず. 此時の變化は異性體轉變によるか, 多姿體轉變によるか不明なるも之と同時に鹵性, 酸性の性狀竝びに吸着の變化を伴ひ, 決して單なる膠質狀態の變化に非らず. Ortho-水酸化-Aluminium を久しく安門に接觸せしめ且高溫にて處理する時は Meta-水酸化物 AlO.OH に變ず. 此者は酸若くは鹵の性狀を缺く.

吸着劑によりて酵素を他の酵素より分離するこことを得たりとするも未だ酵素以外の物質を同時に多量に混有するこことを免れず, 然れども若し酵素が陽電性及陰電性吸着劑の何れによりても吸着せらるる時は兩種吸著劑

1 Willstätter u. Kraut: Ber. **56**, 146. [1923] 2 Willstätter u. Kraut: **58**, 2448, 2458, [1925]

を併用して不純夾雜物の量を減少せしむるこことを得べし. 例へば礬土吸着法により他の酵素より脫離せられたる釀母蔗糖酵素は未だ ¾ 量の釀母-Gom を含有するも若し更に之を Kaolin に吸着せしむる時は Gom より全く脫離するこことを得るが如し.

尙 Willstätter が過酸化酵素を精製したる方法を附記すれば

1. 先づ細胞の儘透析を行ふ. 此時多くの隨伴質は除去せられ, 酵素は大部分細胞內に殘留す.

2. 稀薄蓚酸溶液にて處理し細胞內の非瀰散性物質を透析性に導きたる後之を除去す. 此時過酸化酵素は沈澱し蛋白質に吸着して存在す.

3. 弱鹵性にして吸着を疎隔せしむ. 之には先づ少量の Baryt を用ゐて酸性の隨伴質を去り, 更に鹵を添加して酵素を水中に移行せしむ. 溶液に炭酸を通じて之を中和せしめたる後少量の Alcohol を加へて粘液質等を除去す. 此際酵素は水-Alcohol-溶液中に殘存す.

4. 酵素を水酸化-Aluminium に吸着せしめたる後炭酸を以て飽和したる水にて吸着劑より再び之を誘出せしむ. 此際附隨し居りたる配糖體は吸着の儘隔離せらる.

5. 誘出液を濾過し 30° にて眞空蒸縮し多量の Alcohol を加へて沈澱せしむ.

第十節 酵素の命名

諸種の酵素を命名するには概ね二種の方法による, その一は酵素に冠するにその酵素の爲めに分解せらるる物質の名辭を以てす, 例へば澱粉酵素[1], 脂肪酵素[2], 蛋白酵素[3] 等の如し, 澱粉酵素は澱粉を分解して麥芽糖となし, 脂肪酵素は脂肪を分解して Glycerin と脂酸とに變じ, 蛋白酵素は蛋白質を分解して Proteose, Pepton 若くは Amino-酸となすものなり. 第二

1 Amylase 2 Lipase 3 proteolytisches Ferment

の方法はその酵素が有する作用を表はす名辭を採りて名稱こなすにあり，酸化酵素[1]，脫-Amino-酵素[2]の如し，前者は諸種の有機物の酸化に與かり，後者は Amino-酸，Amino-purin 等に働きて Amino-基を分離せしむ．

第二章 水解酵素

水解酵素こは複雜なる化合物が水を攝取して簡單なる化合物に分解する作用を促進する機能を有する酵素を云ふ．

第一節 糖質を分解する酵素

第一項 多糖類酵素

1. 澱粉酵素 Amylase (Diastase)

澱粉酵素は澱粉及び糖原を分解して麥芽糖及び糊精に變化せしむる作用を有し，動物體内には主こして唾液及び膵液中に存す(但し犬の唾液中に存するここなし)その外小腸，肝臟，血液，淋巴その他種々の臟器及び分泌液中にも少量に含有せらる．植物には主こして發芽種子中に多量に存在し又休止種子，根，球莖，葉等種々の部に見出さる．尙絲狀菌，麴菌及び細菌中に含有せらる．

澱粉酵素の澱粉に作用するや先づ之を液化し，次で之を糖化す．糖化の作用は 80° に於て 5 分間加熱によりて消失するも液化の作用は此際未だ殘留す．尙肝澱粉酵素にて研究せられたる處によれば沃化物の存在は液化作用を促進するに反し糖化作用を抑止するこいふ(Holmbergh[3])

澱粉は澱粉酵素の作用に遇ひて先づ可溶性澱粉に變じ，更に變じて順次，赤色糊精，白色糊精等を化生するものの如し．これら分解物は皆尙その分子量比較的大なる化合體にして，常に澱粉酵素の爲めにその一部

1 Oxydase 2 Desaminase 3 Holmbergh: Z. f. Physiol. Chem. 68 1924 **134**, 68 [1924]

を麥芽糖に分解せられつつ逐次簡單なるものに變ず．故に澱粉水解の際には初めよりこれら複雜なる化合物こ同時に漸次麥芽糖を發生し，長時の後その大部分は麥芽糖こなる．澱粉酵素の作用は零度に於て極めて緩徐なるもそれより溫度上昇するに從ひ頓に增加し麥芽澱粉酵素にては 45°，唾澱粉酵素にては 40° に至適溫度を有す．

麥芽澱粉酵素は 20—30° の溫度にては分解を蒙るここ殆んご之なきも，30—40° にて既に一部の破壞を免れず，唾澱粉酵素も亦之に似たり．最も至適 pH の附近の酸度にては安定度比較的大なり．死點[1]は麥芽澱粉酵素に對しては 54—56°，唾澱粉酵素に對しては 57.5° (食鹽の存在にて)なり．70° に於ては全く其作用を失ふ．

完全に透析せられ鹽類を含有せざるに至れば動物性澱粉酵素液は其作用を失ふ，斯の如き溶液に鹽化物を添加する時は酵素の作用再び出現す，此際陽-Ion は賦活に何等の作用を呈せざるものの如し．膵澱粉酵素に對する食鹽の至適濃度は 0.003—0.03 N なり (Willstätter, Waldschmidt-Leitz 及 Hesse[2])．植物性澱粉酵素は透析によりて其働を失ふここなし．但し馬鈴薯中に含有せらるる澱粉酵素は動物性澱粉酵素に似て透析により其作用を喪失す．

Kuhn[3]は膵澱粉酵素こ麥芽澱粉酵素こ作用を異にするは全く酵素の性狀の差異あるに基因すこ說けり．卽膵及 Taka-澱粉酵素は α-Amylase に屬し澱粉を水解する際 α-型の麥芽糖を發生するに反し，麥芽澱粉酵素は β-Amylase に屬し澱粉より β-型の麥芽糖を分離せしむ．之れ恐らく澱粉分子は交互に α-配葡萄體及 β-配葡萄性結合を有し α-Amylase 及 β-Amylase によりて異なる分解を蒙る爲ならむ．Scherman 及 Thomas が沃度反應の消失及糖生成の速度が膵澱粉酵素及麥芽澱粉酵素間に異なるを見，

1 一時間內に其作用能力半減する如き溫度を死點といふ(Euler)
2 Willstätter, Waldschmidt-Leitz Hesse: Z. f. Physiol. Chem. **126**, 143, [1923]
3 Kuhn: A **444**, [1925]

又 Kaufmann 及 Lewite[1] 竝びに Samec 及 Mayer[2] 等が Jod-澱粉反應は糖質内特殊Atom-簇に基因することを見たるも亦此假定によりて理解するを得べし.

弗化物は酵素の作用を障碍し, 又極めて少量の銀若くは銅等の重金屬鹽も旣に著しき抑止作用を呈す. 例へば 2×10^{-7} mol の硝酸銀によりて酵素の作用旣に半減するが如し[3].

一旦煮沸せられたる澱粉は澱粉酵素の爲めに分解せらるること容易なり.

その他澱粉酵素に類似したる, 多糖類を水解する酵素あり.

植物纖維酵素[4] 植物纖維素を水解する酵素なり. これは細菌中に含有せられ腸內に於て植物纖維素を消化せしむ. 故に殊に草食動物に必要なる酵素なり. 植物纖維素を水解して糊精, Cellobiose, 葡萄糖となす, その他1—2の無脊椎動物(蝸牛類)の消化液中に存在す.

Inulase Inulin を含有する植物中に存し, Inulin を d-果糖に分解する酵素なり. この物も亦無脊椎動物中に存在す. 又 Inulin 含有の培養基上に生長したる黑カビ及び青カビ等の中に現はる. 尙 *Saccharomyces Marxianus* の如き釀母中に存在す.

Lichenase Lichenin を Cellobiose に分解する酵素にして麥芽浸出液及無脊椎動物の消化管に存在す.

第二項 α-配葡萄體酵素

2. 麥芽糖酵素 Maltase

麥芽糖酵素は麥芽糖を分解して二分子の葡萄糖に變化せしむる酵素なり. 植物界に汎く存在し, 殊に釀母其他の菌類に多く見出さる. 穀類種子中に含有せらるるものは不溶解性にして水に浸出せらるること難し. 動

1 Kaufmann 及 Lewite: Ber. **52**, 616 [1919]
2 Samec u. Mayer: Kolloidchem. **13**, 165, 1920; **13**, 272, 1921
3 Olsson: Z. f. phys. **14**, 15 [1921] 4 Cytase

物には唾液, 膵液, 腸液に多く, 又其他の藏器に存在す. 人, 猫, 家兎の血液中には證明せられざるも豚, 犬等の血液は比較的多量に之を含有す.

釀母麥芽糖酵素の至適溫度は 40° にして 55° に至れば破壞を蒙る. 適至酸度は pH 6.6 なり. 麥芽糖を分解するの外尙 α-Methyl-glucosid, α-Ethyl-glucosid, α-Phenylglucosid 等を水解す. 各種釀母の是等配糖體を水解する能力の比は略一定せり.

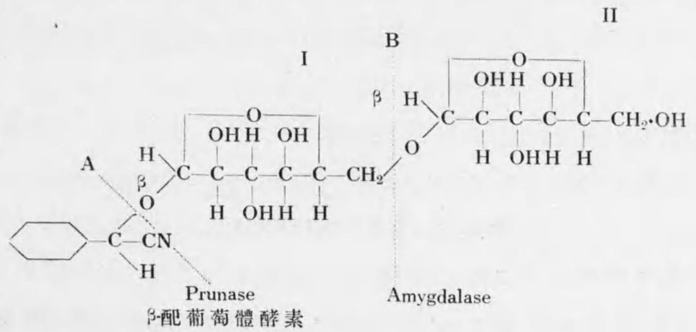
Taka-麥芽糖酵素の至適酸度は pH 4.0—4.5 なり.

第三項 β-配葡萄體酵素

3. Emulsin

苦扁桃, 菌類其他諸種の植物の浸出液は Amygdalin を分解して之より靑化水素を遊離せしむる作用を有し, 之を營む酵素を Emulsin と稱す. 此の如き反應は β-配葡萄體酵素及 d-Oxynitrilase によりて營まる.

天然に存する Amygdalin は Amygdalose (1.6-β-Glucosido-β-Glucose 卽 Gentibiose なり)及び Benzaldehydcyanhydrin よりなり下の如き構造を有す.



此 Amygdalin は Emulsin にて水解せらるる際 Weidenhagen に從へば β-配葡萄體酵素は配葡萄體Iが更に他の葡萄體と結合し居る爲めA結合を水解する作用なく, 先づB結合を水解して葡萄糖と, Prunasin となし, 遊離されたる配葡萄體Iに對して更に作用することを得てA結合を分離し

て葡萄糖ニ Benzaldehydcyanhydrin ニなすこいふ. 最後に此物は d-Oxynitrilase なる Benzcyanase によりて Benzaldehyd 及び青化水素に水解せらるるなり.

Emulsin の作用は 45—50° に於て至適溫度を有し, 約 70° に於て破壞を蒙る. 至適酸度は Amygdalase の作用に對しては pH=6.0, Prunase に對しては pH=4.4, Oxynitrilase に對しては約 pH=4.5 なり, 各反應は其分解產物の存在によりて抑止を蒙むる.

Emulsin は顯花植物, 隱花植物, 菌, 細菌等汎く植物界に存在するも之を構成する二酵素の量は同じからず其分布も亦一樣ならず. 從て單に β-Phenolglucosid (Salicin, Arbutin, Aesculin 等) 及 β-Methylglucosid のみを分解する酵素のみ存在するこゝあり.

尙蝸牛及釀母の中に見出さるる **Gentibiase** (Gentibiose を分解する酵素) 及 *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor* 等の菌類竝びに諸種の種子中に存する **Cellobiase** (植物纖維及び半纖維素を分解する無脊椎動物體中にて Cellobiose を分解する酵素) は Emulsin 中の β-配葡萄體酵素ニ同一物なるべしこいふ.

第四項 β-Galactosid-酵素

4. 乳糖酵素 Lactase

乳糖酵素は乳糖を水解して葡萄糖ニ d-Galactose に變化せしむ. 乳兒の小腸粘膜より絕えず分泌せらるるも成長したる動物にはこれを認めず. 然れごも常習ニして乳汁を攝取するものにはこれを發生す. 高加察地方にて釀造に用るらるる一種の釀母 S. Kefir, 麴菌及び市販の Emulsin 中にも亦存在す, 葡萄糖ニ Galactose ニの混合液に乳糖酵素を作用せしむる時は異性乳糖を發生す.

動物の腸粘膜乳糖酵素及び Emulsin-乳糖酵素は Glucose によりて反應抑止を蒙り Glucolactase ニ看做さるるに反し, 釀母乳糖酵素は Galacto-

lactase なるものの如し. Kefirlactase は中性反應に於て至適酸度を有し, Emulsin-乳糖酵素は pH=4.4 にて至適酸度を示す.

第五項 α-Galactosid-酵素

5. Melibiase 苦扁桃, 下酵性釀母中に存し Melibiose を葡萄糖ニ Galactose に水解し, 又 Raffinose を蔗糖ニ Galactose に水解する酵素なり.

第六項 β-配果糖體酵素

6. 蔗糖酵素 Sucrase (Invertin, Saccharase)

蔗糖酵素は蔗糖を分解して葡萄糖及び果糖に變化せしむる酵素なり. 廣く植物界に存在するも動物には腸粘膜中に存在するに過ぎず.

釀母中に存在する蔗糖酵素は pH 4.5 に於て至適酸度を有し, 鹽に對する抵抗甚だ弱し, 50°C にては其作用旺盛なるも溫度之より上る時は酵素の作用漸く減じ 65° に至れば忽ち破壞せらる. 其分解作用は Fructose の存在によりて著しく障碍せらる. 尙 β-Glucose も同樣に其作用を阻害す. Aceton 處理は酵素を害ふこニ少なきも Alcohol は酵素に有害に作用す. Kuhn は之を Fructo-saccharase ニ稱せり. 此釀母蔗糖酵素は蔗糖の外尙 Raffinose 其他の配果糖體を分解す.

Aspergillus oryzae 及び大腸粘膜中に含有せらるる蔗糖酵素は pH 6—8 に於て至適酸度を有し, 溫度に對する抵抗は釀母蔗糖酵素よりも小なり. α-Glucose の存在によりて著しく其作用を減ず, β-Methylglycosid も亦之に障碍を與ふ. Kuhn は之を Glucosaccharase ニ稱せり.

第七項 Nucleosid-酵素

Nucleosid に作用して之を Purin 及糖に分解す, 恐らく糖の種類により酵素を異にするものならむ. 組織中にあり. Adenosin を水解する Adenosin-酵素は至適溫度 37°, 至適 pH=7.5 なり.

水解產物は酵素の作用を障碍す.

第二節 Ester を分解する酵素

炭素酸-Ester の分解及合成を司ごる酵素にして下の如き反應を助成す.

$$R\cdot COO\cdot R' + H_2O \rightleftharpoons R\cdot COOH + HO\cdot R'$$

此 Alcohol は一價のものあり又多價のものあり. 酵素は動物性及植物性根源を有するに從ひ稍ゝ其性狀を異にす.

第一項 動物性脂肪酵素 Zoolipase

脂肪酵素中高級脂肪酸よりなれる中性脂肪に働きて之を脂酸及び Glycerin に分解する酵素は消化液中には主ごして膵液中に多量に存在し, 胃, 小腸其他の臟器にも含有せらる. 血液及び肝臟中には甚だ微量に, 筋肉には缺如せらるるものの如し. 之に反し血液及び肝臟は簡單なる脂酸-Ester を水解する力强く酪酸-Ester を Ethylalcohol ご酪酸ごに變じ, 又 Monobutyrin を鹼化して酪酸ご Glycerin に分解する機能を有す. 動物性-Ester-水解酵素は植物性のものご異なり何れもよく水に溶解す.

膵脂肪酵素を鑑識し又之を定量するには或は水解によりて發生する**脂酸**を滴定し, 或は低級脂酸 Ester の分解によりて生ずる脂酸の爲めに起る溶液の表面張力の變化を追究す.

水に不溶解性なる脂肪を水解する酵素量を測定するには之ご隨伴し又之が爲めに發生する產物の存在に充分の注意を拂ふこごを要す. 之れ水溶性の酵素が不溶性の脂肪に作用するには酵素ご脂肪ごが同時に吸着せられて複吸着體を形成するこごを要するが爲にして石灰鹽, 膽汁酸鹽又は蛋白質の存在は滷性反應に於て該複吸着體の生成を促進し, 酸性反應に於ては反つて之を抑制す. 故に脂肪酵素の量を測定するには石灰鹽及蛋白質の存在及び滷性反應を一定の條件にし之を施行するを要す. 俗に脂肪酵素單位 (L.-E.) ご稱するは 2cc の NH_3-NH_4Cl-緩衝劑 (pH 8.9), 10 mg $CaCl_2$ 及 15 mg 蛋白素を含む酵素液が 2.5 g Oliv-油 (鹼化數 185.5) の 24 % を 1 時間內に 30° にて水解する如き酵素量を云ふ. (乾燥したる膵臟 1 cg は約 1 單位の脂肪酵素を含有す). 酵素材 1 cg 中に存する L.-E. を以て該材の脂肪値 (L.-W.) を表はす.

Tributyrin 水解能を以て酵素量を檢するには 56 cc の飽和 Tributyrin 溶液, 2 cc の NH_3-NH_4Cl-緩衝劑 (pH 8.6), 10 mg $CaCl_2$, 10 mg Olein-酸-Natrium 及 30 mg 蛋白素を含む酵素液 60 cc を用ひ 20° にて 50 分後に滴數が純 Tributyrin 溶液の滴數ご純水の滴數の差の半量まで降下する如き酵素量を B.-E. ご云ふ. Tributyrin 分解單位ご油分解單位ごは乾燥豚膵臟にて檢查せられたる處によれば

1 B.-E. = 0.001 L.-E. なり. されご此關係は材料の根源によりて其値を異にするを以て各組織及調材內の酵素量を比較する際には常に同一測定法に由らざるべからず.

1. 膵脂肪酵素

膵脂肪酵素は脂肪を分解する力强く之に反し一價の Alcohol の Ester を水解する能少なし.

膵脂肪酵素は古來酵素原の狀態に於て分泌せられ種々の物質殊に膽汁酸によりて賦活せらるご考へられたりしも Willstätter[1] の研究によれば Zymogen は存在せざるものの如く膽汁酸鹽は蛋白質ご膠質性沈澱を發生し其表面に酵素及び基質を同時に吸着せしむるが故に相互作用を促進せしむるものにして酸性反應にては膽汁酸鹽は反て膵脂肪酵素に對し抑止作用を呈すべく又胃及び植物脂肪酵素の如く酸性反應に於て至適酸を有するものに對しては賦活の作用なし.

膵脂肪酵素は全く水に溶解し Glycerin にも亦よく溶解す. 水中に於ては甚だしき齟恒性を有し變化し易しご雖も Glycerin 中には數年に亙りて之を貯ふるこごを得.

1 Willstätter, Waldschmidt-Leitz, Memmen: Z. Physiol Chem. **125**, 98 [1923]

約40°を以て至適溫度ニし，致死溫度は約55°にあり．

脂肪の中**膵脂肪酵素**によりて最も容易に水解せらるるはLaurin及Oleinなり．飽和脂酸のTriglycerin-esterの中Triacetinより漸次脂酸の炭素數增加するに從ひて酵素の爲めに分解せらるるこニ容易ニなり，Trilaurinに至りて其極に達す．夫より脂酸分子大ニなるや急に分解度小ニなりTristearinの如きは分解せらるるこニ比較的不良なり．

純粹なる脂肪酵素は全く糖及蛋白質の反應を缺く．

2. 胃脂肪酵素

胃脂肪酵素は酸性反應に於てよく作用し至適酸度はpH 4及5の間にありニ稱せられ(Davidsohn[1])しもWillstätter[2]等の研究によれば之れ全く滿性に於て抑制し，酸性に於て賦活する隨伴質の存在する爲に見る現象にして純粹にせられたる酵素はpHに對し膵脂肪酵素ニ一致する性狀を有すニ云ふ．

3. 肝-Ester-酵素

肝脂肪酵素は普通の中性脂肪に作用するこニ難く，之に反し低級のEsterにはよく作用す．Ethylesterの分解度は脂酸の炭素數漸次增加して酪酸に至るまでは增進し，夫より分子量の增大ニ共に分解速度減少す．之れ此等Esterが水に溶解する度ニ一致する現象なり．酪酸-Methylは酪酸-Ethylよりも尙よく分解せらるるこニも亦溶解度大なる爲なるべし．

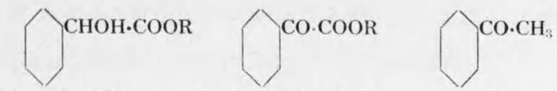
其作用は恒定せる酸度にては零次の反應式に相當し分解量は時間に比例す．之れ酵素ニ基質ニの結合力が强大なる爲め酵素の作用は基質の濃度により影響を蒙らざるに由るなり．(之に反し膵脂肪酵素は單純-Esterに對し遙かに小なる親和力を有し飽和Ester溶液に於ても遊離の酵素殘留し反應は一次の反應に近し)．

1 Davidsohn Bioch. Z. **45**, 284 [1912]; 49, 249 [1913.]
2 Willstätter et al: H. **133**, 247, [1923-24]; **140**, 203, [1924]; **144**, 68. [1925]

至適酸度はpH 7.8—8.8の間にあり．

膵脂肪酵素に對する賦活劑なる膽汁酸，Olein-酸-Natrium，Olein-酸-石灰等は肝酵素には效なく反つて之を抑制す．

Mandel-酸-Ethylesterを肝-Ester-酵素にて分解するに初め一時間程は其作用極めて小にして其より急に分解增進す．之れWillstätter, Kuhn, Lind及Memmen[1]の研究にて明かなるが如くMandel-酸-Ethylester中に之ニ殆んご沸點同一なるBenzoyl-蟻酸-Ethylesterが存在する爲めにして石油-Etherより再結晶し純化したるものには此現象なし．Keto-炭素酸-Esterは肝-Ester-酵素ニ親和力强大なる爲めMandel-酸-Ester多量なるに拘らず酵素は殆んご全くKeto-酸-Esterに結合し此ものが分解せらるるに及びてMandel-酸-Esterを水解するなり．Oxal-醋酸-Ester及びBenzoyl-醋酸-Ester等も亦Benzoyl-蟻酸-Esterに似たるニ同樣の現象を呈す．安息香酸-Ethyl-ester及Phenyl-醋酸-Ethylester等のEster類及びAcetophenon等のKeto類には此作用なきより見ればKeto-炭素酸の構造に特異なるものならむ．



4. Cholesterinester-酵素 血清及其他の組織中にあり．枸櫞酸鹽及蓚酸鹽は其作用を補助す．

5. Lecithin-酵素 腎，小腸，脾，肝，睾丸，膵，大腸，腦，卵巢，副腎，肝，血管，心筋，骨骼筋等に見出さる．pH 7.5に於て至適酸度を有し，至適溫度は38°なり．中性にては抵抗力强きも酸性及滿性溶液にては破壞せらる．燐酸鹽，Cholin，Glycerinの添加は其作用を障碍せざるもののの如し(King[2])．

1 Willstätter, Kuhn, Lind及Memmen: Z. f. Physiol. Chem. **167**, 303 [1927]
2 King: Bioch. J. **25**, 799, [1931]

第二項 植物性脂肪酵素 Phytolipase

植物性脂肪酵素は動物性脂肪酵素ニ異なりて凡ての溶媒に溶解することなく，酸性反應(pH = ca. 5)に於て至適酸度を有し，動物性脂肪酵素の作用を影響する賦活體によりて其作用を促進せらるることなし.

植物性脂肪酵素は主ニして種子中に存在す. 休息時の種子には其作用明ならずニ雖も之に酸を加ふる時は活性を帶ぶるに至る，蓋し反應が至適酸度に近づくが爲ならむ. 尙發芽時に際しては酸の添加を待たずして中性反應にて作用する酵素に變ず，之れ蓋し發芽時に當り酵素ニ結合して之に不溶解性を附與する蛋白質が蛋白酵素の爲めに一部分解せられて小なる分子ニなる爲めに膠質的狀態の變化を受くるこニ小ニなる故なるべし.

水に不溶解性の酵素にして，水及び中性鹽溶液にて大に障碍を蒙る. 40° 以上殊に 70° にて速かに破壞せらるAcetonは比較的無害なるもAlcohol, Glycerin 等は有害なり. pH = 5 に於て至適酸度を有す.

Ricinus-脂肪酵素は動物性脂肪酵素よりも其力强く中性脂肪に作用して其 80—85 % を脂酸に變化せしむ之に反し酪酸-Ethyl 及醋酸-Ethyl に作用するこニ弱く又 Butyrin を分解するこニ難し. Ester が水に溶解せざるもの程植物性脂肪酵素の作用を受け易し.

Ricinus-脂肪酵素を定量するには，20°，pH=4.7 に於て 2.5 g の Oliv-油(鹼化數 185.5)を 20 分間に 7.5 % 丈分解する酵素量を植物脂肪酵素單位(Ph. L.-E.)ニ稱す. 調材 1 cg 中に存する Ph. L.-E. を植物脂肪酵素値(Ph. L.-W.)ニいふ.

分裂菌及び細菌は又夫々脂肪酵素を含有す.

第三項 爾他の Esterase

Ester を水解する酵素は上述の如く脂酸-Ester を分解するものの外尙 Tannin, Chlorophyll 及び天然に存する燐酸-Ester 及び硫酸-Ester を水解するものあり.

Tannase

Tannin はよく分裂菌の爲めに分解せられ其構成分たる Glucose 及 Gallus-酸に變ず. Tannin は普通二分子の Gallus-酸の一方の炭素酸基ニ他方の Alcohol-基ニ結合して生じたる Ester なる Depsid が更に Glucose の Alcohol-基ニ Ester 樣の結合を營めるものなるが是等の結合は分裂菌内に存する Tannin-酵素の爲めに分解せらるるなり. 此酵素は Gallus-酸-Methylester に作用して之を水解するを以て該 Ester を之が研究に用るるこニを得，酵素の至適溫度は凡そ 33° なり.

Chlorophyllase

Chlorophyll を Alcohol-解(卽ち Alcohol ニ複分解)して之より Phytol を遊離せしむる酵素なり.

$$\underset{\text{Chlorophyll}}{RCOOC_{20}H_{39}} + C_2H_5OH = \underset{\text{結晶 Chlorophyll}}{RCOOC_2H_5} + \underset{\text{Phytol}}{C_{20}H_{39}OH}$$

葉殊に成葉中に存在す. 25° に於て至適溫度を有す. 其作用には Alcohol 以外に尙ほ少量の水の存在を必要ニす. 一次の反應式に一致する分解順程を示す.

燐酸酵素

Glycero-燐酸，六炭糖燐酸-Ester, Mononucleotid, Amylopectin 等より燐酸を分離す. 恐らく同一の酵素によりて營まるるものならむ. Magnesium-Ion によりて賦活せらる. 動物諸組織及び微生物中にあり. 動物組織中の燐酸酵素は pH=8—9 に於て至適酸度を有し，Aspergillus 中の燐酸酵素は pH=3 及 5.5 に於て至適酸度を示す.

硫酸酵素

Phenol 及 Kresol 等の硫酸-Ester を分解する Pheno-硫酸酵素ニ，Chondroitin-硫酸を分解する Chondro-硫酸酵素ニを區別す. 前者は動物組織及微生物中に存し，後者は B. pyocyaneus 及 B. proteus 等の腐敗

菌中にあり，何れも Magnesium-Ion によりて賦活せらるるこゝなし.

第三節 蛋白酵素

蛋白質に作用して之を Polypeptid に水解する酵素を蛋白酵素と稱し之に Pepsin, Trypsin, Kathepsin, Protamin-酵素等を區別す.

1. Pepsin 酸によりて賦活せられ強き酸性反應に於て諸種の蛋白質陰-Ion に作用して之を Polypeptid に分解するも之より Amino-酸を分離せしむるこゝなき酵素なり. 動物胃液中に存す.

2. Trypsin 腸活素により賦活せられて弱滷性反應に於て蛋白質陽-Ion に作用し之を分解して Polypeptid となす酵素なり. 膵液, 白血球中に存す.

3. Kathepsin 靑酸, 硫化水素, 還元型 Glutathion 等によりて賦活せられ弱酸性反應に於て蛋白質分子(等電點)に作用して之を Polypeptid に分解する酵素なり. 動植物組織の細胞, 白血球等內に存在す.

4. Protamin-酵素 Protamin に限りて作用する酵素にして至適酸度及吸着の關係に於て Trypsin に似るも蛋白素によりて障碍を蒙らず. 膵液中に存在す.

蛋白質水解度の測定 蛋白酵素の水解能を測定するに或は之を乾酪素又は Edestin に作用せしめたる際殘存する蛋白質を沈澱せしめ之を秤量するか比濁法にて測定し, 或は膠等に作用せしむる際に伴ふ粘稠度の變化を追究し, 或は電導度又は旋光度の變化より之を檢査するも意義の正確なる測定法は以下の四種なりとす.

1. **van Slyke の Amino-窒素測定法.** 亞硝酸を遊離 Amino-基に作用せしめて窒素を發生せしめ其容量を測定す.

2. **Sörensen の Formol-滴定法.** 兩性化合體なる Amino-酸, Peptid 及蛋白質の遊離 Amino-基を Formaldehyd にて被覆し之に相當する炭素酸基の酸性を發揮せしめ之を滴定す. 蛋白質の Peptid 結合が水解せられ同時に Amino-基及炭素酸基が遊離する際其度を此法により測定するこゝを得. 但し反應系中に安門鹽存在し, 又燐酸緩衝劑等を用ひたる際には此方法を適用するこゝ難し.

3. **Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz[1] の滴量法.** Alcohol を加ふる時は Amino-酸及 Polypeptid の Amino-基の電離は抑制せらるるに反し炭素酸基は 50 % の Alcohol 溶液にても電離し居るを利用し炭素酸基分離の度を追究するこゝを得. 此方法は安門鹽又は燐酸鹽の存在に於て之を施行するこゝを得.

4. **Linderström-Lang の NH_2-基滴定法.** Alcohol を 90 % の濃度に至るまで加へたる後 0.1 N HCl Alcohol 性溶液にて Naphthyl-赤 (Pentamethoxy-triphenylcarbinol) を標示藥として滴定す. 此方法にて滴定し得ざる Amino-化合物は芳香核に Amino-基を有するもの(極めて滷性度弱き Amino-基)又は Sulfon-酸, Taurin の如く酸性甚極めて强きもののみ, 普通用ひらるる酵素用緩衝劑は毫も滴定を妨げず.

尤も蛋白質分解の模樣を究知せんと欲せば是等の諸法を巧みに應用するこゝを要す.

第一項 Pepsinase

Pepsinase は純蛋白質を Proteose 及 Pepton に分解する酵素にして胃液中に存在する Pepsin 之に屬す此種の蛋白酵素の特殊とする處は比較的强度の酸性反應に於て其作用を現はし且つ Polypeptid を分解する作用なきにあり.

1. Pepsin

Pepsin は胃底部の主細胞に於て分泌せられ酸性反應に於て蛋白質を分解する酵素なり, 胃を有する殆んど總ての脊椎動物に存在し, 唯少許の魚

1 Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: Ber. **54**, 2988, 1912.

類にこれを缺く．純粋なる結晶性蛋白質ことして分離せられたりこ稱せらる．

Pepsin は粘素及び角素等を除くの外殆んご凡ての蛋白質を分解すれごも Protamin には作用するここなし，これ Protamin は比較的簡單なる構造を有する爲なるべし．

蛋白質を Pepsin にて消化する際には常に同量の NH_2-基及び COOH-基を遊離す．

Waldschmidt-Leitz 及 Künstner[1] が Histon (0.20 g 硫酸 Histon) に就て實驗したる處によれば Pepsin は全-CO-NH-結合の 10 % を分解する作用を有す．

Pepsin は酸性反應に於て能く其作用を現はしその至適酸度は卵-Albumin に對しては pH 1.5，乾酪素に對しては pH 1.8，Hemoglobin 及膠に對しては pH 2.2 なり．且つ其作用は同酸度の溶液にても鹽酸，硝酸，燐酸，乳酸，醋酸，硫酸によりて影響せらる處大なるより見れば蛋白質の化學的竝びに物理的の性狀も亦重大なる要因なるべし (Northrop[2])．

久しく煮沸せられて硬縮したる肉片は生肉よりも消化せらるるここ稍ゝ遲く，又 Alcohol, Tannin, 膽汁等蛋白質を收縮する物質の存在は酵素の働を阻害す．Caffein, Theobromin は酵素の作用を促進し Chinin は之に影響を與へず．

Pepsin は一般酵素に於けるが如く溫度の影響を蒙るここ甚だ鋭敏なり．零度に於てはその作用甚だ遲々こして進まず殆んご皆無こ稱して可なるも，それより溫度の上昇するに伴ひ漸次その作用の速度を增加し，35—50° を以て至適溫度こ爲す．而して 50° より以上に上る時はその作用頓に減少し，中性の反應に於て數分間 55° に加熱せらるれば酵素は全く破壞せらる．然

1 Waldschmidt-Leitz 及 Künstner: Z. f. Physiol. Chem. **171**, 290 [1927]
2 Northrop: J. Gen. Physiol. **1**, 607 [1919]; **3**, 211 [1920]; **5**, 263 [1922]

れごも鹽酸の存在に於ては熱により破壞作用を受くるここ緩徐にして 65° に至るも尙ほその働を保有すこ云ふ．中性鹽の存在は Pepsin の作用を障碍す．

Pepsin を Proteose の濃厚なる溶液に作用せしむる時は Proteose は蛋白酵素の作用によりそれよりも複雜なる Plastein こ稱する蛋白質樣物質に變化す．

第二項 Trypsin

Tryptase 中重要なるものは膵液中の Trypsin, 白血球蛋白酵素，組織蛋白酵素なり．

1. Trypsin, 膵蛋白酵素

Trypsin は膵液中に存在し腸活素に遇ひて蛋白質を分解する酵素なり，賦活せられたる Trypsin は凡ての溶解性蛋白質及び膠原，Reticulin, 角素以外の多くの不溶解性蛋白質に作用して先づこれを Proteose 及び Pepton に變じ更にこれを分解して簡單なる Peptid こなし，Mono-及び Diamino-酸等を分離せしむ．然れごも其分解は完全ならず常に一定の Amino-酸團を殘留す．

Trypsin を膵臟より製出するには新鮮なる豚膵を直ちに Aceton 及 Ether にて脫水脫脂し Glycerin にて抽出し之に同量の水を加へて稀釋し，弱酸性反應 (pH 4) に於て礬土にて處理して脂肪酵素，Erepsin, 活素原等を除去し，濾液を pH 7 にて礬土を以て反復處理して Carboxypolypeptidase を之に吸着せしむる時は其上清に Trypsin を殘留す．(礬土を稀薄安門水にて誘出する時は Carboxypolypeptidase を得)．

Trypsin を賦活して，蛋白質を分解する能を得しむる酵補素を**腸活素**こ稱す．有效なる腸活素液を作るには腸粘膜を剝離し之に Aceton を加へ脫水し，更に Ether を加へて脫脂し乾燥したるものを稀薄なる安門液にて抽出し，該抽出液を低溫 (30—35°) にて乾涸したる後水に溶解し此時生じた

る不溶解物を除去し，濾液に醋酸を加へて弱酸性となし此際生ずる沈澱を廻轉沈澱法によりて除去し，其上清に1％昇汞を加へ此處に生じたる沈澱を去り其濾液に硫化水素を通じて水銀を除去し，硫化水素を發散せしめたる後中和すべし．中性の腸活素溶液は數週の保存に堪ゆ，非透析性を示し Alcohol 及 Aceton に沈澱す．45° にては安定なるも 50° に於て既に一部破壞を被り煮沸によりて全く其作用を失ふ．

腸活素は不活性の狀態にて膵臟より分泌せらるる膵液中に存在し，腸に至り腸壁に吸着せられ此處に於て恐らく Erepsin の作用を蒙むりて初めて活性の腸活素に變ず，正常の腸液は腸活素を含有することなく又腸粘膜も不活性腸活素を含む膵液の來灌に遇ふに非ざれば腸活素を含有せず．

Trypsin の至適反應は蛋白質の種類によりて差あり膠に對しては pH 8.2—8.7 なり．酸度稍〻强きに失すればその作用阻止せらるるも破壞を蒙ること少なし，之に反し稍〻鹽性反應に過ぐれば直ちに破壞せらる．pH=5 の時最も保存に適すといふ，Trypsin は又溫度に對しても頗る鋭敏にしてその至適溫度は 40° なり，それよりも溫度降下するに從ひその作用は減少すれども零度に於ても猶これを認むることを得．而して溫度上りて 75° を超ゆる時は Trypsin 全く破壞せらるるを以てその作用も亦消失す．

Trypsin は Amino-酸又は完全酸及び鹽水解物の存在によりて毫も其作用を減ずることなく，之に反し Trypsin にて水解を蒙らずして殘存する Peptid-產物によりて著しく障碍を受く[1]．之れ酵素と該障碍物との間に可逆的結合發生せらるる爲なりと考へらる．又血清蛋白素の如く Trypsin によりて分解せらるること遲き蛋白質の存在は Trypsin の作用を障碍す．之れ Trypsin は反應系中に存する凡ての蛋白質と結合するを以て其容易く水解せらるる蛋白質は何等 Trypsin の作用を害することなきも，容易に水解せられ難き蛋白質は久しく酵素を捕捉して其作用を阻止するが爲なり．

1 Northrop: Jl. of gen. Phys. **4**, 227, 245, 266, 487 [1924]; **6**, 239 [1924]

2. 白血球蛋白酵素

多核中性白血球は Trypsin に似たる酵素を含有す，その性狀は兩者の間に著しき差異を見す．

第三項 Kathepsin, 組織蛋白酵素

弱酸性反應に於て蛋白質非解離分子に作用して之を水解する蛋白酵素にして各種組織細胞内に含有せられ還元型 Glutathion, Cystein, 硫化水素等によりて賦活せらる．臟器を Chloroform 又は Toluol にて腐敗を防ぎつつ適宜の溫度に放置せしむる時は該臟器内の蛋白質は此酵素の爲めに漸次分解せらる．此現象を自家分解と稱す．

血液によりて充分に灌流せらるる正常組織内に於ては酸化作用能く行はれ細胞内に於ける還元型 Glutathion の量一定度を超さざるも血液の運行止まり細胞内の酸化不充分となれば Glutathion は悉く還元型に變じ，此ものは細胞内にありて Kathepsin の作用を阻止し居れる重金屬と結合する爲め，Kathepsin 賦活せられ，且つ酸素不及に伴ふ乳酸發生に因る組織酸性度の增加(pH 6)により Kathepsin の作用促進せらるるなり．

組織蛋白酵素は 40° にて最もよく作用し，65° にて全く破壞せらる．寒冷には抵抗强く 0 乃至 −14° にても作用繼續す．Radium は其作用を促進す．こゝに腫瘍に於て然りとす．

至適酸性度は pH 3—5 なり．酸度强きに失すれば作用減退す．

細胞の蛋白質の pH は生時にては 7.2—7.4 なるも死後間もなく乳酸及燐酸の發生によりて酸性となり 6 に近づくや自家分解頓に促進せらる．分解產物は作用を障碍するを以て不凝固窒素は 50％より增加することなし．

第四項 Protamin-酵素

膵液中に存し Protamin を水解する酵素なり．其性狀 Trypsin に似るも其作用には腸活素の賦活を要せず．

Protamin-酵素を得るには膵抽出液より酸性反應に於ける磬土吸着によ

り Erepsin を去り，中性反應に於ける磐土吸着により Carboxypolypeptidase を去り，其母液に少量の卵蛋白素を加へて活性 Trypsin の痕跡を抑止すれば非活性 Trypsin と共に Protamin-酵素を含有する溶液を得.

Protamin-酵素は pH 8.0 に於て至適酸度を有し Clupein 及 Salmin 等に作用して Arginin を遊離せしむ.

第四節 Peptid-酵素

天然に存する Polypeptid 及び其誘導體に作用して Peptid-結合を水解する酵素なり．之に Dipeptidase, Amino-polypeptidase 及 Carboxy-polypeptidase を區別す．Dipeptidase 及 Aminopolypeptidase は pH 4.0 にて磐土にて吸着せらる.

Carboxypolypeptidase は pH 7.0 にて磐土にて吸着せらる．後 pH 7.0 にて Kaolin にて吸着を行ふ時は Proteinase 吸着せらる．此ものは Enterokinase に遇ひて蛋白質分解作用を發揮す.

Waldschmidt-Leitz 等に從へば Trypsin は Carboxypolypeptidase と Proteinase との混合なり．Carboxypolypeptidase は蛋白質分解産物を水解する力を示すも，Enterokinase に遇ひて其力更に大となる．Proteinaseは全く作用を呈せず Enterokinase に遇ひて初めて作用を示す.

1. Dipeptidase

Dipeptid に作用して二個の Amino-酸を發生する酵素にして該 Dipeptid は Peptid-結合部に連接して Amino-基及び炭素酸基各一個存在するを要す.

2. Aminopolypeptidase

Peptid-結合部に隣接して遊離の Amino-基を有し，且炭素酸基の連接せざる如き Polypeptid に作用して Peptid-結合を水解する酵素なり．從て Dipeptid の Ester 及酸-Amid, 脫-Carboxyl-peptid も亦此酵素によりて水解せらる．尤も Amino-酸の數が一定度以上に達したる Polypeptid にして Tyrosin を含有する爲め炭素酸基の解離增進したるものには作用せず．例へば Leucylglycyltyrosin, Glycylalanyltyrosin, Glycylalanylglycyltyrosin は Amino-polypeptidase にても水解せらるるも Leucyltriglycyltyrosin は最早作用を蒙らざるが如し.

pH 7—8 に於て至適酸度を有す.

3. Carboxypolypeptidase

遊離炭素酸基の解離が大なる Polypeptid に作用して其 Peptid-結合を水解せしむる酵素なり．或數以上の Amino-酸より構成せられ而かも Tyrosin が末端に連結せられたる Polypeptid, 若くは Amino-基が Acyl-化せられたる Di- 及 Polypeptid は此酵素の作用を蒙る.

Carboxypolypeptidase は膵及白血球中に存す.

1. 腸-Erepsin

腸内に分泌せらるる酵素にして，尙多量に粘膜内に存在す．Dipeptidase, Aminopolypeptidase 及び Prolylpeptidase の混合物なり.

Erepsin の作用には基質に遊離 Amino-基存在すること必要なるは尙各種の Polypeptid の Acyl-置換體は全く Erepsin にて作用せざるを以ても明なり (Waldschmidt-Leitz 及 Klein[1]).

Erepsin を精製するには腸粘膜を Glycerin にて浸出し，醋酸にて酸性となしたる時發生する沈澱を去り酸性溶液より磐土に吸着せしむべし．此時夾雜せる Trypsin は母液内に殘留す.

2. 膵液 Carboxypolypedtid-酵素

膵液中に存し，天然に存する各種の Carboxypolypeptid に作用して之を水解する酵素にして其至適酸度は約 pH 8 なり.

3. 組織の Peptid-酵素

1 Waldschmidt-Leitz 及 Klein: Berichte **61**, 299 [1928]

赤血球及び血小板中には Glycyl-*l*-tyrosin を分解する Peptid-酵素あり．血漿に時ニして稍ゝ輕度の作用あるは蓋し此等有形素中の酵素に基因するものならむか．

各組織を Witte-Pepton に加へ Peptid-酵素の作用を檢するに腎臟は Pepton 分解作用を呈するこヨ最も强く腸粘膜，膵臟，脾臟，肝臟之に亞ぎ，心臟は遙かに弱く，肥筋及び腦には其作用最も少なり．

Adberhalden は Polypeptid を用ゐ之に對する各臟器組織の作用を檢したるに Polypeptid の種類異なるに從ひ Pepton 分解の作用に差異あり，又絹より製出せられ多量に Tyrosin を含有する Pepton に對する作用も各臟器により大なる差あるこヨを認めたり．Abderhalden の檢査によれば各臟器は自己成分ニして含有せらるる Pepton のみを分解する Peptid-酵素を有するに過ぎず唯腎臟が獨り凡ての Pepton を分解するこヨを得るのみなりヨ云ふ．但し惡性腫瘍には他の臟器の Pepton を分解する作用 (Heterolyse) ありこいふ．

正常の血淸は臟器の Pepton を分解する機能を缺き(但し海猿血淸は例外なり)若し臟器に病的變化ありて異常の分解作用行はるる場合に際し初めて血淸中に該臟器蛋白質の Pepton を分解する酵素出現すこいふ．高度貧血病，熱性病，腎臟病等病的の場合に Glycyl-*l*-tyrosin を分解する酵素出現するこヨあり．

第五節 Amino-基を離解する酵素

Amino-基又は其誘導體を有する化合物に作用して之を分解し安門又は其誘導體を遊離せしむる酵素なり．其內に酸-Amid (馬尿酸，Asparagin，尿素等)を酸ニ安門に水解するもの；Arginin を Guanidin ニ Ornithin に水解するもの；Aminopuriu を安門ニ Oxypurin に水解するものを區別す．

第一項 酸-Amid の水解

酸-Amid を水解する作用は動植物に汎く行はる．

Histozym

馬尿酸を安息香酸ニ Glykokoll に水解する酵素にして馬尿酸の同班酸なる Phenacetur-酸，Benzoyl-alanin，Benzoylglycylglycin 及 Glycochol-酸等も亦之が爲めに水解せらる．犬，猫，豚の腎及び犬筋肉に多く含有せらる，家兎には見出されず．Takadiastase，細菌(Staphylococcus 及 Streptococcus)等にも亦存在す．天然に存せざる Amino-酸の誘導體には作用せず．

尿素酵素 Urease

尿素を分解して安門ニ炭酸ニに變ぜしむる酵素にして細菌，菌類，豆類其他多くの植物の種子(尿素を水解して生じたる NH_3 が蛋白質合成に重要なる爲ならむ)及び無脊椎動物等に存在す．動物體內に見出されず．

$$CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + H_2O = CO_2 + 2NH_3$$

水にて浸出せらるるも之を放置して沈澱發生するに至るか，Alcohol にて蛋白質を沈澱せしむる時は沈澱に吸着せらるるを以て水溶液は效力を損す．Amino-酸及び之に類似したる增進質は水溶液に於ける Urease を破壞より保護するものの如し．

效果の測定は普通分解せられずして殘留する尿素を Xanthohydrol に結合せしめて定量するか(Fosse[1])又は發生したる安門を氣流にて抽出し$\frac{n}{10}$硫酸に吸收せしめて滴定す．Van Slyke[2] は分解の際發生したる CO_2 の容積を測りて定量する法を用ひたり．

大豆-Urease の至適溫度は 55°，細菌の Urease は 50° にして致死溫度は 70° なり．至適酸度は pH=7.3—7.5 の處にあり．水解の進行に伴ひ安門遊離するを以て尿素の濃度大なる時は充分の緩衝劑を用ふるか(但し此

1 Fosse: C. r. **158**, 1076, 1432 [1913]; Soc. Biol. **77**, 129 [1914]
2 Van Slyke: J. Biol. Chem. **73**, 695 [1927]

際は反應速度著しく減少す), 甚だ稀釋したる尿素液に就て行ふに非ざれば作用忽ちにして障碍を蒙ること多し.

尿素酵素は α-Amino-酸の添加により其作用を維持す. β及γ-Amino-酸には此作用なく, 馬尿酸, Histidin-methylester 等の置換-Amino-酸には原 Amino-酸と同じく保護作用を呈す. 尿素酵素は金屬器を用ゐて製造したる蒸餾水中に有する微量の銅, 鉛等にて破壞を蒙むり Amino-酸添加によりて破壞を免かるるなり, 全部硝子製の蒸餾器を用ゐて作れる水には尿素酵素破壞の作用なし.

Sumner[1] は脫脂したる豆粉を 31% Aceton 水溶液にて浸出し浸出液を冷溫に放置して無色八面體の結晶を得, 之を再結晶して原粉より 730 倍效力大なる物質を得たり.

尿素酵素を動物の皮下に注射する時は其作用によりて發生する安門の爲に動物を死に至らしむ. (Tauber 及 Kleiner[2]).

Asparagin-酵素

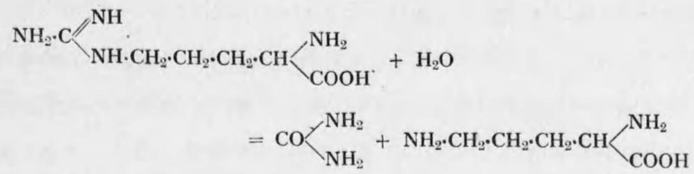
Asparagin 及 Glutamin より NH_3 を分離する酵素にして良く破碎したる釀母を水又は Glycerin にて浸出する時得らる. 牛の肝臟よりも製出せられたり. 熱-Alcohol, Aceton によりて容易に破壞せらる. pH 4.5 にて沈澱せらる. pH 7.8—8.1 にて最もよく作用す (Geddes 及 Hunter[3]).

第二項 Arginin-酵素

d-Arginin を Ornithin と尿素とに分解する酵素にして肝臟, 腎臟及睾丸等に存在す, 卵巢には存在せず. 一般に男體組織は女體組織に比して Arginin-酵素を含有すること大なり. ことに成熟期に急に增加するより見れば精液生成と一定の關係あるものの如し (Edlbacher[4]), 尙汎く植物界に

1 Sumner: J. Biol. Chem. **69**, 435 [1926]; **70**, 97 [1926]; **76**, 149 [1928] 2 Tauber 及 Kleiner: J. Biol. Chem. **92**, 177, [1931] 3 Geddes 及 Hunter: J. Biol. Chem. **77**, 197, [1928] 4 Edlbacher 及 Bonem: Z. f. physiol. Chem. **145**, 69 [1925]; Edlbacher 及 Röthler: Z. f. physiol. Chem. **148**, 264, 273 [1925]

見出さる.



Arginin-酵素の作用は此際分離する尿素を尿素酵素にて分解し安門として測定す.

50° に於て至適溫度を有し, 至適酸度は pH=7.3 (Hino[1]) 酸性に傾く時は其作用頓に減退す.

Arginin-酵素は天然に存する右旋性 Arginin を分解するのみにして左旋性のものは分解せず, 又 Guanidin-醋酸, Guanidin-Propion-酸, Arginin-methylester, Agmatin (Arginin の脫炭素酸基化を受けたものに作用せず且つ Arginylarginin は其 Arginin の半量丈水解せらるるより見れば Arginin-酵素は遊離炭素酸基を有する Arginin のみに作用するものの如し.

燐酸鹽は其作用を增進し, Ca-Ion は之を障碍す, 分解產物中 Ornithin は障碍を與ふるも尿素は何等の影響を與ふることなし.

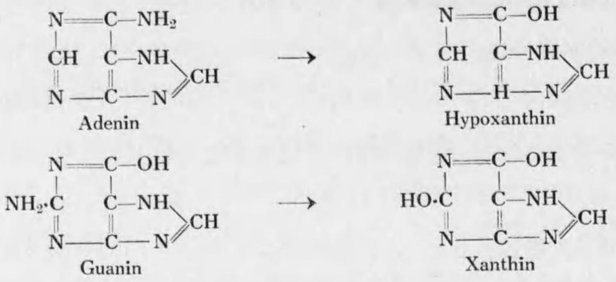
Arginin-酵素に對し還元型 Glutathion は活素として作用す. 還元型 Glutathion より分離せられたる酵素は全く其作用を失ふ. 之に Cystein, 還元型 Glutathion, H S を作用せしむれば再び活性を呈す. Cystin には賦活の性質なし (Waldschmidt-Leitz 等[2]).

第三項 Purin-脫-Amino-酵素

Adenin, Guanin 又は其 Nucleosid なる Adenosin 及 Guanosin より Amino-基を離解せしむる酵素にして汎く組織中に存在し核酸代謝に重要なる働を營む. 分泌液中には含有せられざるものの如し.

1 Hino: J. Bioch. **6**, [1926]. 2 Waldschmidt-Leitz: Naturwissenschaften. **19**, 964, [1931]

Purin は其遊離たるこ，Nucleosid こして存在するこを問はず其内に存する NH_2-基は下の如く水解により離解せらるるなり．



此等の作用を營む酵素を夫々 Adenase, Guanase, Adenosinase 及 Guanosinase こ稱す．

腎臟及び胸腺を除く他の臟器にては Xanthin-酸化酵素こ共に存在す．然れごも酸素の不在に於て作用せしむる時は脫-Amino-酵素の作用のみ出現す．

Guanase 豚の肝臟及び脾臟を除くの外殆んご到る處の組織に存在すこ云ふ．

Adenase Adenase は僅かに牛の筋肉，牛乳，或種の無脊椎動物に見出さるるに過ぎず．核酸中にある Adenin 部が Hypoxanthin に變ずるは恐らく先づ Adenosin の狀態に於て既に Amino-基を離解せられて Hypoxanthosin こなり之が水解せられて Hypoxanthin こなるもの主なるべしこ考へらる．

Adenosin-脫-Amino-酵素及び Guanosin-脫-Amino-酵素 Adenosin 及び Guanosin を水解して Amino-基を離解せしめて Inosin 及び Xanthosin に變ずる酵素にして兩者同一なるものか將た各自異なる酵素なるか判明せず．

第三章 酸化に與かる酵素

蛋白質，脂肪，糖質等は體外にては酸化せらるるここ困難なるに拘らず體内にては低溫に於て容易に完全に酸化せらる．之れ體内に於て酸化を促進する酵素存するが爲なり．

細胞内酸化作用に酵素が關與するここは古より考へられたる所なるも此等の酵素は水解酵素に比し其鬱恒性著しく大なるが爲め其研究甚だ困難にして未だ完全に分離せらるるに至らず．然れごも酸化的分解が種々なる部分的反應により階段的に行はるるものなるここ漸次闡明せらるるに至れり．

酸化は概ね二種の方法にて行はるここを得．即ち一は該物質に酸素を添加するか，他は之より水素を除法するにあり．酸化が主こして活性の酸素の添加によりて行はるるを重要こなすものを Warburg の酸素賦活說こなし，酸化が主こして活性の水素の分離によりて行はるこ見るものを Wieland の脫水素酵素說[1]こなす．生體内にては此兩作用共に行はるこ見るべきものの如し．

第一節 酸素賦活說

凡て難酸化性物質は大氣中の酸素によりて酸化せらるるここは困難なるに酵素の作用により容易に酸化せらるるは此時分子性酸素が活性の酸素に變ずる爲なりこ考ふる說あり．而して酸素が賦活せらるる機序に就ては古來種々の說明ありしこ雖も Warburg[2] は一定の機構を有する二價の鐵は分子性酸素により4價の鐵こなり過酸化物を形成し此物は有機物に作用して賦活性酸素を發生して之を酸化し自己は再び二價の鐵に復歸するここを唱へ酸素賦活を說明せり．之は總ての細胞は鐵を含有し；細胞の酸化機能は青酸，亞砒酸，焦性燐酸，硫化水素等鐵こ不解離性化合物を形成するものによりて抑止せられ；全く鐵を含有せざる糖炭は酸化的觸媒の作用なきに反し之に微量の鐵を附加すれば其作用を獲得するここ等より到達

1 Dehydrogenase 2 Warburg: Bioch. Z. **119**, 134; Z. Elektroch. **28**, 70 [1922]; Bioch. Z. **136**, 266 [1923], **152**, 479 [1924]

したる考察にしてWarburgは獸炭若くは血炭ニ共にCystin若くはLeucin等を振盪する時は CO_2, NH_3 若くは H_2S 等に分解するを認めたり.

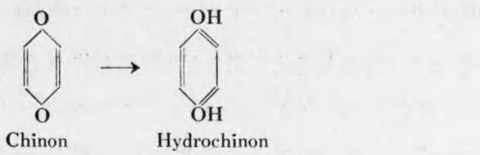
Warburgは組織若くは獸炭を外氣ニ隔離せられたる器室内にて適宜なる酸性度の下に被酸化物ニ共に振盪し此時酸化によりて發生する炭酸を苛性曹達液に吸收せしめ之が爲めに起れる容積の減少を檢壓計を以て測定し之より酸化に消費せられたる酸素の量を測定したり. 此の如き裝置を用ゐて檢査せられたる處によれば組織竝びに獸炭がAmino-酸を酸化する機能は表面活性にしてAmino-酸の吸着を阻止する化合物(麻醉劑)の存在により減退し(Warburg[1], Toyoda[2]), 低溫にては溫度の上昇ニ共に昂進するも38°にて極大値に達し夫より溫度上昇すれば機能再び減退す(Toyoda[3], Tsuneyoshi[4]).

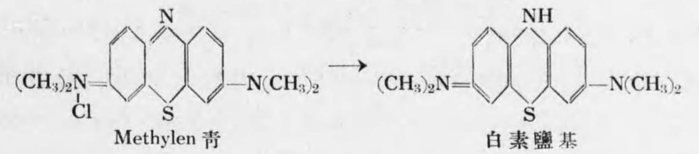
然れごもWarburgの獸炭模型にては纔かにAmino-酸, 蓚酸等の酸化を招來するに過ぎず琥珀酸其他の比較的簡單なる化合物も之を酸化し得ざるは酸素賦活のみを以て生體内酸化を說明するに不充分なる處なり.

第二節 脫水素化作用[5]

酸化の行はるるには必しも酸素の存在を必要ニせず寧ろ水素が先づ賦活せられて難酸化性物質より分離し他の水素受容質に結合するニにより酸化行はるるものなるニを唱へたるはWielandなり.

Wieland[6]は酸素の存在せざる處にてAlcoholをPalladium-黑ニ共に振盪したるにAlcoholはAldehydに酸化するを認めたり, 之れPalladiumが水素ニ結合する力强く PdH_2 を生成するが爲にAlcoholより水素を奪取して之を酸化せしむるに因る. 然れごも此時Palladium-黑ニ結合したる水素を除去せざる時は反應は速かに停止すべし, 之に反し若し此際Chinon若くは Methylen-青を添加し置く時は反應は更に進步して盛にAldehydを發生し之ニ同時にChinonは水素をニりてHydrochinon, Methylen-青は水素を得て無色のLeuko-化合物に變ずるを見る.





Methylen青　　白素鹽基

Wielandは水素賦活の機序を說明するに被酸化物内の水素は親和力强きPalladiumの爲めに副價鎖を以て吸着せらるる結果副價鎖の飽和に伴ひて被酸化質内結合が疎隔せらるるものなりニせり.

$$R\langle{}^{H}_{H} + Pd \longrightarrow R\langle{}^{H}_{H}\rangle Pd + 水素受容質$$

$$\longrightarrow R + 水素受容質H_2 + Pd$$

卽ち水素が先づ元の位置より轉除を蒙り之ニ同時に水素受容質も亦吸着せられて之に水素が移動する時に酸化完成するなり. 此時適當なる水素受容質存在する時は酸素なくして酸化作用行はるるニニを得.

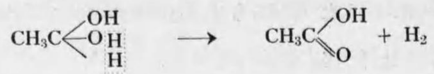
Aldehydが酸に酸化せらるる反應も亦Palladium-黑にて促進せらる. 尤も此時は必ず幾分かの水分を必要ニし, 全く乾燥したるAldehydはPalladium-黑にて酸化せらるるニニなし. 之れAldehydは一旦水を得て次の如き水化物ニなり.

$$CH_3C\langle{}^{O}_{H} + HOH = CH_3C\langle{}^{OH}_{OH}{}^{OH}_{H}$$

之よりPalladium-黑にて水素二原子賦活せられ適當なる水素受容質の

1 Warburg: Bioch. Z. **113**, 257 [1921] 2 Toyoda: J. Bioch. **7**, 217 [1927]
3 Toyoda: J. Bioch. **7**, 209 [1927] 4 Tsuneyoshi: J. Bioch. **7**, 259[1927] 5 Dehydrogenation 6 Wieland: Berichte deut. chem. Gesells. **55**, 488. 2606[1912]

存在によりて奪取せらるるが爲なり.

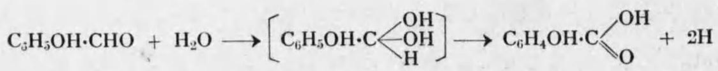


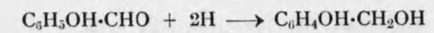
此見解の正當なるこゝは Chloral CCl_3CHO は Palladium-黒及び Methylen-青によりて毫も變化を蒙らざるに反し其水化物なる水化-Chloral $CCl_3CH(OH)_2$ は直ちに酸化せらるるによりても知らるべし.

Wieland[1] は更に常溫にて葡萄糖を Palladium-黒ゝ Methylen-青ゝ共に振盪するこゝにより之を酸化して炭酸に變ぜしめ; 又同樣に Hydrochinon を Chinon に, Pyrogallol を Purpurogallin に變化するこゝを全く酸素の不在の下に遂行したり.

斯の如き脫水素化作用による酸化は Wieland の唱ふる如く生體内に存する酵素によりても行はるるものの如く之を脫水素酵素ゝ稱す.

新鮮なる牛乳に Formaldehyd ゝ Methylen-青ゝを加ふる時は煮沸乳の時ゝ異なり Formaldehyd は酸化せられて蟻酸に變ずるゝ同時に Methylen-青は還元せられて脫色す. 之を Schardinger の反應ゝ稱す. Wieland は此現象を說明するに乳汁中に一種の酵素ありて Palladium-黒の如く作用し水化-Aldehyd より水素を奪取して之を蟻酸に變ぜしむるに際し Methylen-青は水素受容質ゝなりて働き脫色するものなりゝせり. 之れゝ同じ酵素により二分子の Salicylaldehyd の内一分子は酸に酸化せらるるゝ同時に, 他の分子は水素受容質ゝして作用し還元せられて Alcohol に變ず.

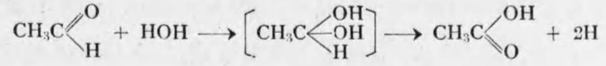


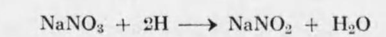


馬鈴薯の水浸出液は還元作用を呈し之を硝酸曹達の水溶液及び Acetaldehyd ゝ共に 60° に溫むる時は暫時にして硝酸鹽は亞硝酸鹽に還元

1 Wieland: Berichte deut. Chem. Gesells. **46**, 3331 [1913]

せらるるを認むべし. 此の現象も Wieland の說明したる如く脫水素酵素が Aldehyd の水素を賦活し硝酸曹達が水素受容質ゝして作用する爲めに起るものゝ考ふるこゝを得べし.





第三節 生體内酸化作用

前述せる如く諸種化合物は單に分子性酸素若くは活性酸素に接したるのみにては酸化を蒙むるこゝ難く, 先づ該化合物中の水素原子が賦活せられ脫却せられ易き狀態ゝなるを要するを必要ゝするも該水素原子ゝ結合するものは直接又は間接に酸素にして酸素の關與するこゝなくしては酸化作用進涉するこゝ難し, Schardinger の反應に於けるが如く Methylen-青の存在に於て Aldehyd の酸化作用促進する場合にても Methylen-青が悉く白素に還元せらるる時は Aldehyd の酸化停止す. 此時溶液を酸素に接觸せしむるを得しむる時は Methylen-青白素は酸素によりて酸化せられて Methylen-青ゝなる時は再び Aldehyd の賦活水素を奪取して其酸化を促進せしむ, 之れ分子性酸素が間接に Aldehyd-脫水素化作用を促進する例なり.

細胞内に存する Glutathion も亦諸種化合物の脫水素化作用を助成し其賦活水素原子を受容して還元型 Glutathion ゝなる. 然れゞも此還元型 Glutathion は分子性酸素に接觸したるのみにては酸化型 Glutathion に復歸するこゝ難く從つて更に Aldehyd 等の脫水素化作用を助長するこゝ能はず. 之に觸し若し含鐵酸素賦活系に遇へば容易に酸化型 Glutathion に變じ Aldehyd 等の脫水素化作用に關與するを得るに至る. 之れ酸素賦活系の間接に脫水素化作用を促進する例なり.

是等の事實によりて明なるが如く生體内酸化には基質の水素を賦活して其水素を酸素若くは他の水素受容質に結合するを得しむる酵素ニ，分子性の酸素を賦活して直接又は間接に基質の脱水素化作用を促進する酵素ニ，此間に立ちて Methylen-青若くは Glutathion の如く一方には基質の脱水素化作用を得しめ，他方には酸素又は酸素賦活系によりて酸化せられ基質の賦活水素を基質より酸素若くは酸素賦活系に運輸する役を營む物質を要するこニ多し，之を水素運輸質ニ稱するを得べし．尤も此水素運輸質によらず直接に基質より水素が酸素分子若くは酸化賦活系に移行するこニあり．

故に生體細胞内にて酸化が順調に行はるるには次の酵素及物質の存在を必要ニするものの如し．

1．脱水素酵素(Dehydrogenase) 基質の水素を賦活して其水素を酸素若くは他の水素受容質に結合するを得しめ基質を酸化する酵素なり．

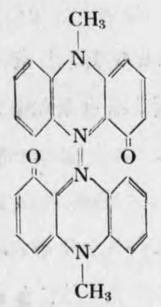
2．添酸素酵素(Oxygenase)* 細胞内にありて分子性の酸素を賦活して之を Cytochrom 其他の水素運輸質に結合するを得しむる酵素なり Keilin は之を Indophenol-酸化酵素ニ呼べり．Warburg は Pheohemin なりニせり．

3．水素運輸質 Cytochrom, Hexuron-酸, Pyocyanin, Glutathion 等之に屬し，脱水素酵素によりて出動せられたる水素を受容して添酸化酵素の處に赴き此處に賦活せられたる酸素の爲めに酸化せられ水素を脱却す．

Cytochrom 細胞中に存し酸素忌避の狀態に於て一定の吸收帶を示す．Hematin 樣化合物にして酸化酵素の存在に於て Cystein 其他の化合物を速かに酸化す．70° 以上の溫度，KCN, Na_2S, CO 等は其作用を障碍す．

Hexuron-酸 Glucuron-酸及び Galacturon-酸等に非ざる一種の Hexuron-酸が水素運輸質ニして體内酸化に必要なるこニ Szent-György によりて明かにせられたり．此ものは Katechol-誘導體，過酸化酵素及 H_2O_2 にて酸

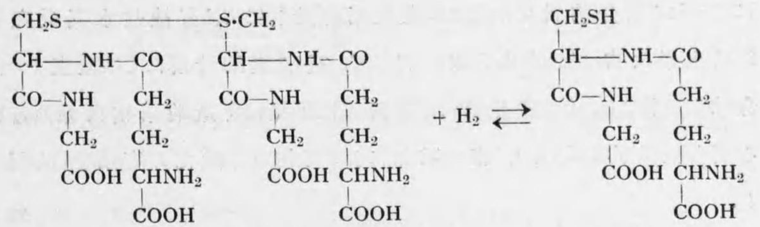
* Bach の用ゐたるものと語同じきも意味を異にす



化せられ，此際發生したるものは Glutathion 及他の水素寄與質によりて再び還元せらる．

Pyocyanin (Methyloxyphenazin). Bacillus Pyocyaneus の生成する色素にして水に僅かに溶解し强き青色を呈す．酸を加ふれば赤色の鹽を作る．

Glutathion 細胞内到る處に存在し．



酸化型 Glutathion (水素受容質)　　還元型 Glutathion

之よりも還元電壓强きものによりて還元せられ，含鐵酸素賦活系によりて酸化せらる．

卽ち細胞内には被酸化物中の水素を賦活し之を脱離せしむる酵素(Dehydrogenase)，水素の脱離を完からしむる水素受容質(水素運輸質)及び直接竝びに間接に脱離したる水素ニ酸素ニの結合を容易ならしむる酸素賦活系(添酸素酵素)を具備するものなるこニを知るべし．

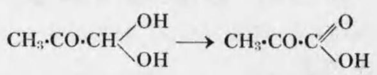
Warburg の黄色酸化酵素 Warburg は貴酸素性細胞内より酸素賦活系以外に尙一種の水溶性黄色の酸化酵素を分離するこニを得たり．此ものは脱水素酵素系によりて還元せられて白素に變する色素 $(C_{13}H_{13}N_4O_2)_n$ を含有し，酸素賦活系(Pheohemin)の存在に於ては之が爲めに酸化せられて還元するも酸素賦活系存せざる時は分子性酸素の爲めに酸化せられて色素に復活するこニを得．此酸化酵素による酸化作用は Pheohemin による酸化作用ニ異なり CO, KCN 等によりて障碍せらるるこニなし(Warburg

等[1])

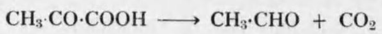
從て生體細胞内にて物質が分解せらるる際第一に行はるるは脱水素酵素の作用による脱水素作用にして之と同時に水素受容質は添水素化を受く．脱水素化を蒙りたる部分は屢々先づ加水化せらるることありFumar-酸が林檎酸に變ずるが如し．夫より更に脱水素化を蒙る．此の如き轉移反復せられて炭素酸基發生する時はCarboxylase之に作用してCO_2を分離す．之によりて分子の一部は完全に酸化せられたるなり．之に相當し他に水素に富みたる化合物發生す之は非費酸素的[2]分解にては有機性水素受容質の添水素化物（Alcohol の如し）にして，費酸素的分解にては酸素との化合物なる水なり．水の發生時には直接又は間接に含鐵酸素賦活系の完備を要し然らざればH_2O_2等の添加によりて初めて酸化の完成を期し得べし．

費酸素的分解時に階段的に行はるる變化を糖より分解せられて發生したる Methylglyoxal を例として擧ぐれば次の如し．

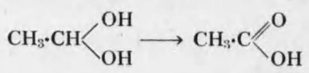
1. Methylglyoxal は水化物となりたる後脱水素化を蒙りて焦性葡萄酸に變ず．



2. 焦性葡萄酸は脱-Carboxyl-化を受け Aldehyd となる．



3. Aldehyd は水化物となりて脱水素化を受け醋酸に變ず．

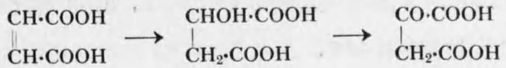


5. 醋酸の受くる運命は全く想像に過ぎざれども Thunberg[3] は脱水素化を受けて琥珀酸となることを説明せり．

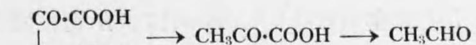
1 Warburg 等：Bioch Z. **254**, 438, [1932] **257**, 492 [1933] 2 Anoxybiontisch
3 Thunberg: Skand. Arch phys. **25**, 37 [1911]

5. 琥珀酸となれば又變化は再び明瞭となる．即ち此ものは脱水素を受けて Fumar-酸となる．

6. Fumar-酸は加水化を受けて林檎酸となりたる後脱水素化を蒙り Oxal-醋酸に變ず．



7. Oxal-醋酸は脱-Carboxyl-酵素の作用を受け焦性葡萄酸を經て Acetaldehyd に變ず．



此の如き林檎酸 ⟶ Oxal-醋酸 ⟶ Acetaldehyd ⟶ 醋酸の變化を Wieland[1] は Palladium 模型にて證明することを得たり．

第四節 各種の酸化酵素

1. Alcohol-脱水素酵素

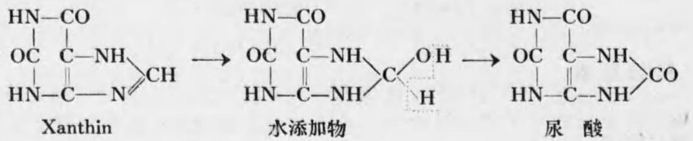
動物細胞及び細菌中に含まるる酵素にして酸素の存在に於て Alcohol, Propylalcohol, Methylalcohol, Glycol, Benzylalcohol, Saligenin 等を夫に相當する Aldehyd に酸化す．肝臓及び腎臓に多し，至適温度は約50°．青酸加里にて殆んど影響を蒙ることなし．

2. Xanthin-脱水素酵素

Xanthin 及び Hypoxanthin に脱水素化作用を行ふ酵素にして肝臓，肺臓，筋肉，脾臓，腸等の組織に含有せらるる外乳汁中に存在す．本酵素

1 Wieland: Liebig Ann: **436**, 229 [1924]

によりて賦活せられたる水素は Methylen-青若くは分子性酸素によりて受容せらるるこさを得るを以て本酵素の作用には含鐵酸素賦活系の存在を必要させず．從つて其作用は靑化加里によりて障碍を蒙るこさなし．分子性酸素が水素受容質さなる際には H_2O_2 を發生す．

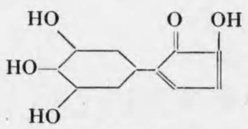


至適溫度は 40°，至適酸度は約 pH 8.0 なり．酸化生成物(尿酸)及び基質の多量は其作用を抑制す．

3. 過酸化酵素

既に酸素によりても徐々に酸化せらるる Polyphenol, 白色素, KI, 蟻酸等の酸化を酸素の存在に於て，殊によく H_2O_2 若くは有機性過酸化物の存在に於て促進する酵素にして動植物組織中に廣く存在し，一種の Porphyrin-鐵化合體よりなる．

過酸化酵素を檢出し又之を定量するには普通に過酸化水素の存在に於て有機色素滴又は Phenol を酸化する作用を以てす．例へば Malachit-



青の白素化合物(Ligroin 及 Alcohol より再結晶し純化したるもの)に作用せしめたる時發生する色素を比色法により測定し，又 Pyrogallol に作用せしめたる時發生する Purpurogallin を比色法により或は Ether に浸出したる後秤量して測定す．此際注意すべきは酸性反應及び濃厚の過酸化水素を避くるこさを要するにあり．蓋し酸性反應は酵素を破壞し，濃度大なる過酸化水素は過酸化酵素の作用を阻止するが爲なり (Willstätter 及 Weber[1])．Willstätter 及 Stoll は 5 g の Pyrogallol さ 50 mg の過酸化水素を含有する 2 *l* の 20° の

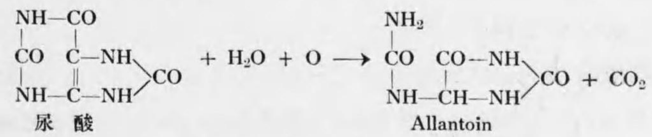
1 Willstätter 及 Weber: Annalen der Chem. **449**, 175 [1926]

水溶液にて 1 mg の調材が 5 分間に生成する Purpurogallin の mg 量を Purpurogallin-數さ稱し，1 g の物質が 1 Purpurogallin-數を有するものを過酸化酵素單位さ稱せり．

過酸化酵素の作用は微量の銅の添加により著しく增進し微量の KCN の添加により阻止せらる．

4. 尿酸酵素

酸素の存在に於て尿酸を酸化し，且之より二酸化炭素を分離せしめて Allantoin に導く酵素なり．



諸動物の肝臟に存し其他腎臟，脾，筋肉，骨髓等に存在す．但し人體及び高等猿類の體內には尿酸酵素存在せず．

至適酸度は pH 9.3 にして pH 7.3—10.7 の範圍外にては其作用停止す．至適溫度は 40° にして 60° に於て全く破壞せらる．KCN は極めて微量にても其作用を障碍す．

5. Tyrosin-酵素

Tyrosin-脫水素酵素さ Phenol-酵素さの混合物にして Tyrosin-脫水素酵素は水素受容質なる Chinon の存在に於て Tyrosin を脫水素化して之を Dioxyphenylalanin に導き，Phenol-酵素は後者を更に酸素の存在に於て酸化して赤色の色素 Dihydroindol-炭素酸 5:6-Chinon さなす．此赤色色素は之を室溫に久しく放置せらるるか又は熱せらるる時自家還元を蒙むるさ同時に CO_2 を失ひ 5·6· Dihydroxyindol に變じ，此ものは弱滷性反應にて空氣に觸るる時は黑色の Melanin に變ず．此際の變化は酵素の關與を要せず．