

點に於ては電荷零なるを以て電粘効果最小なり、従て之より水素 Ion 濃度増すか又は減する時は共に粘稠度を増加すべく、酸性度若くは鹼性度更に増加して電離抑制せられ電荷再び減少すれば粘稠度再び降下すべし。

Alcohol 等の脱水劑を加へて脱水作用を受けしむる時は等電點にある蛋白質は最もよく沈澱するに反し等電點よりも酸性度若くは鹼性度大となるに従ひ Alcohol の添加大ならざれば沈澱を惹起せず、之れ寒天溶液に見ると同一の現象なり。

介劑の水素-Ion 濃度以外に尙蛋白質微子の帶電を左右する

ものは多價の陽-Ion 及陰-Ion にして此等は微子の表面に吸着せられて微子に陽性及陰性の電荷を附與す。

### 第五節 Donnan の定理

滲透計中に Congo-赤の溶液を入るるに Congo-赤は Na<sup>+</sup> と Congo 赤とに電離し其 Na<sup>+</sup> は Collidium 膜を透過し得るも Congo-赤-Ion は膜を透過するを得ず。

此の如き膠質の滲透壓は膜の内外に膜を透過する電解質を添加する際其値を變ず、其理由を明かにしたるは Donnan<sup>1</sup> なり。

Donnan は例として NaCl の存在時に於ける Congo-赤の滲透壓を考察したり。

添標 u を滲透計内溶液中に於ける濃度を示すに用ひ、s を外面溶液中に於ける濃度を示すに用ゆ、凡て電解質は其一方の Ion のみ膜を通すること能はず、例へば Na<sup>+</sup> は常に Cl<sup>-</sup> と隨伴して膜の一方より他方に移行す、然らざる時は往くものと止まるものとの間に静電力發生し往くものの瀰散を牽制すべし、滲透計内にて Na<sup>+</sup> 及 Cl<sup>-</sup> が同時に膜の單位面積に衝突する度數は兩 Ion 濃度の積に比例す。[Na<sup>+</sup>]<sub>u</sub> × [Cl<sup>-</sup>]<sub>u</sub>。

之と同じく外方より膜に衝突する兩-Ion の度數は [Na<sup>+</sup>]<sub>s</sub> × [Cl<sup>-</sup>]<sub>s</sub> に比例す。

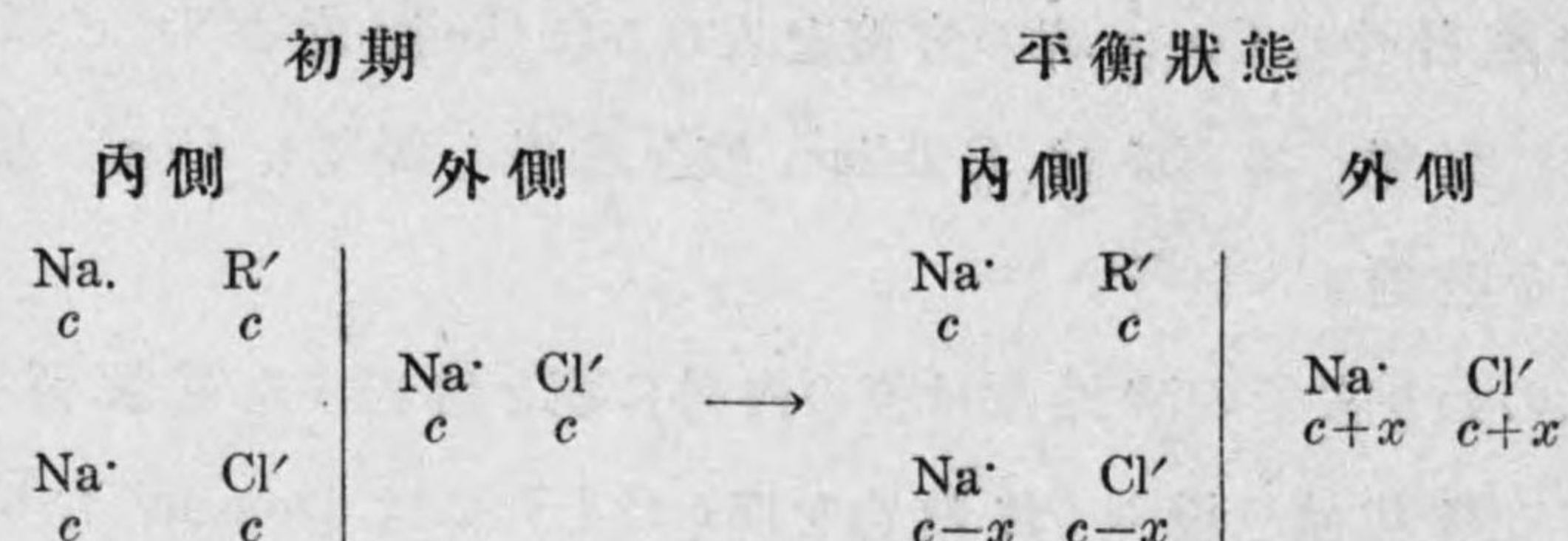
平衡状態にては單位時間に組-Ion の推移の數が兩つの方向に等しきを以て

$$[Na^+]_u \times [Cl^-]_u = [Na^+]_s \times [Cl^-]_s \dots\dots\dots (1)$$

<sup>1</sup> Z. Electrochem. 17, 572 [1911]

故に Na<sup>+</sup> 及 Cl<sup>-</sup> Ion の濃度の積は膜の内外に於て等しかかるべし。  
然るに滲透計の内側の Na<sup>+</sup> は食鹽以外に尙 Congo-赤より發生し之が爲めに膜の内外に於ける食鹽の平衡は稍複雑となる。

今初期状態を圖の左側に示す。



Congo-赤を Na R にて示し、Congo-赤及び NaCl の初期濃度を凡て等しく c なりと考ふ。

式(1)によれば滲透計内側には初期に於て Na<sup>+</sup> 多きに過ぐることを知る。故に鹽の一部 x は膜外に出づべし。平衡状態は圖の右方に示す如し此時の内外 Na<sup>+</sup> 及 Cl<sup>-</sup> の關係は式(1)に於けると同じ考慮により

$$(2c^2 - x) \times (c - x) = (c + x)^2$$

即

$$2c^2 - 3cx + x^2 = c^2 + 2cx + x^2$$

故に

$$x = \frac{1}{5}c$$

即平衡状態にては NaCl の濃度は膜の内側にては  $\frac{4}{5}c$ , 外側にては  $\frac{6}{5}c$  なり。滲透壓に與かる微子の數を求むれば滲透計内部には  $3\frac{3}{5}cN$ , 外部には  $2\frac{2}{5}cN$  あり。

此の如き考慮を拂はず、鹽の存在は何等の影響なきものとして

滲透壓を計算すれば

$$\pi = 2cRT$$

となるべく之に反し Donnan の定理に従へば

$$\begin{aligned} \pi &= \left(3\frac{3}{5} - 2\frac{2}{5}\right) cRT \\ &= 1\frac{1}{5} cRT \end{aligned}$$

なり、即此の定理に基づいて計算したる滲透壓は Van't Hoff の定律を不用意に應用して得たる値よりも約 40% 少なし。

Congo-赤と食鹽とが種々なる濃度に於て存する時の初期及平衡状態に於ける濃度を比較するに

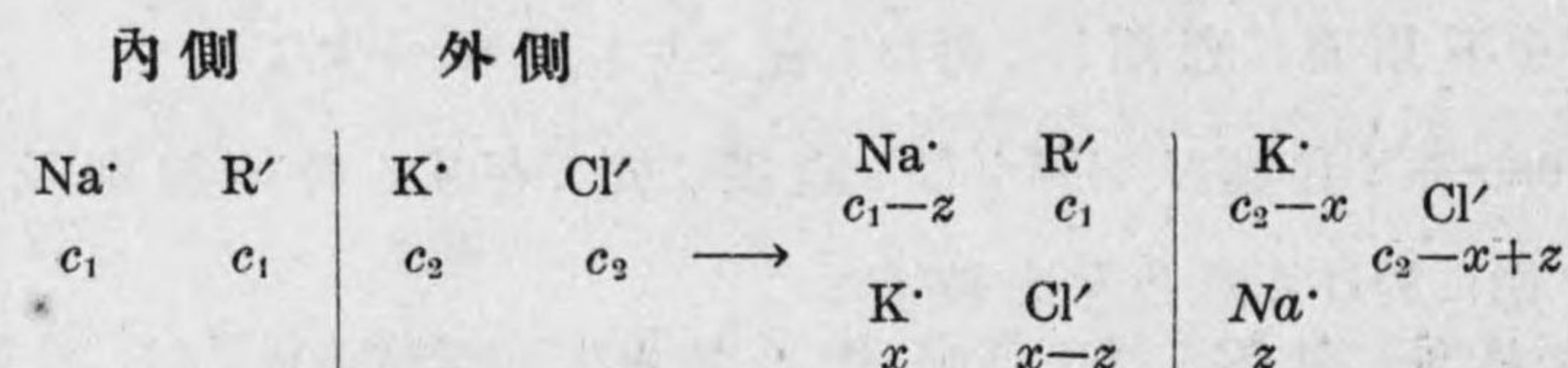
初 期 濃 度			終 期 濃 度	
NaR <sub>u</sub>	NaCl <sub>s</sub>	比	% NaCl <sub>u</sub>	比 NaCl <sub>s</sub> :NaCl <sub>u</sub>
0.01	1	0.01	49.7	1.01
0.1	1	0.1	47.6	1.1
1	2	0.5	40	1.5
1	1	1.0	33	2
1	0.1	10	8.3	11
1	0.01	100	1	99

此表の最終行にては鹽は殆んど全く外側にあり、之を見て膜は鹽を透過せしめずといふ人もあるべし。

Van't Hoff の式にて得たる滲透壓  $\pi_H$  と Donnan の計算法にて得たる値  $\pi_D$  との比を Congo-赤の濃度  $c_1$ , 鹽類の全濃度  $c_2$  に就て求むれば

$\frac{c_2}{c_1}$	$\frac{\pi_D}{\pi_H}$
10	0.92
1	0.67
0.5	0.60
0.1	0.52

是等複雑なる關係は Congo-赤型物質と同一の Ion を有する透過性鹽の存在する時にのみ限れるに非ず, KCl等の存在に於ても亦等しく認めらるる所なり. 今初期に於て膜の内部に  $c_1$  の NaR, 外部に  $c_2$  の KCl ある時を考ふるに平衡状態にては



式(1)は次の如き形をとる

$$\frac{[\text{Na}^+]_u}{[\text{Na}^+]_s} = \frac{[\text{K}^+]_u}{[\text{K}^+]_s} = \frac{[\text{Cl}']_s}{[\text{Cl}']_u} = \frac{c_1 + c_2}{c_2}$$

平衡時の濃度を計算するに

$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1 + c_2}{c_2}$
1	2
10	11
100	101

### 第六節 膠化體

4gの膠若くは0.5gの寒天を100ccの水にぞかし, 冷却する時は常温に於て膠化し, 此際分散相と分散媒とを區別し得ざる一見均一なる固形質に變ず. 斯の如く温度の降下に伴ひて起

る膠化作用を温度膠化と稱す.

此温度膠化の外に尙電解質膠化の現象あり, 之れ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  及  $\text{SiO}_2$  等の水溶體に見る所にして是等水溶體は之に充分の電解質を加ふる時は殆んど直ちに膠化す.

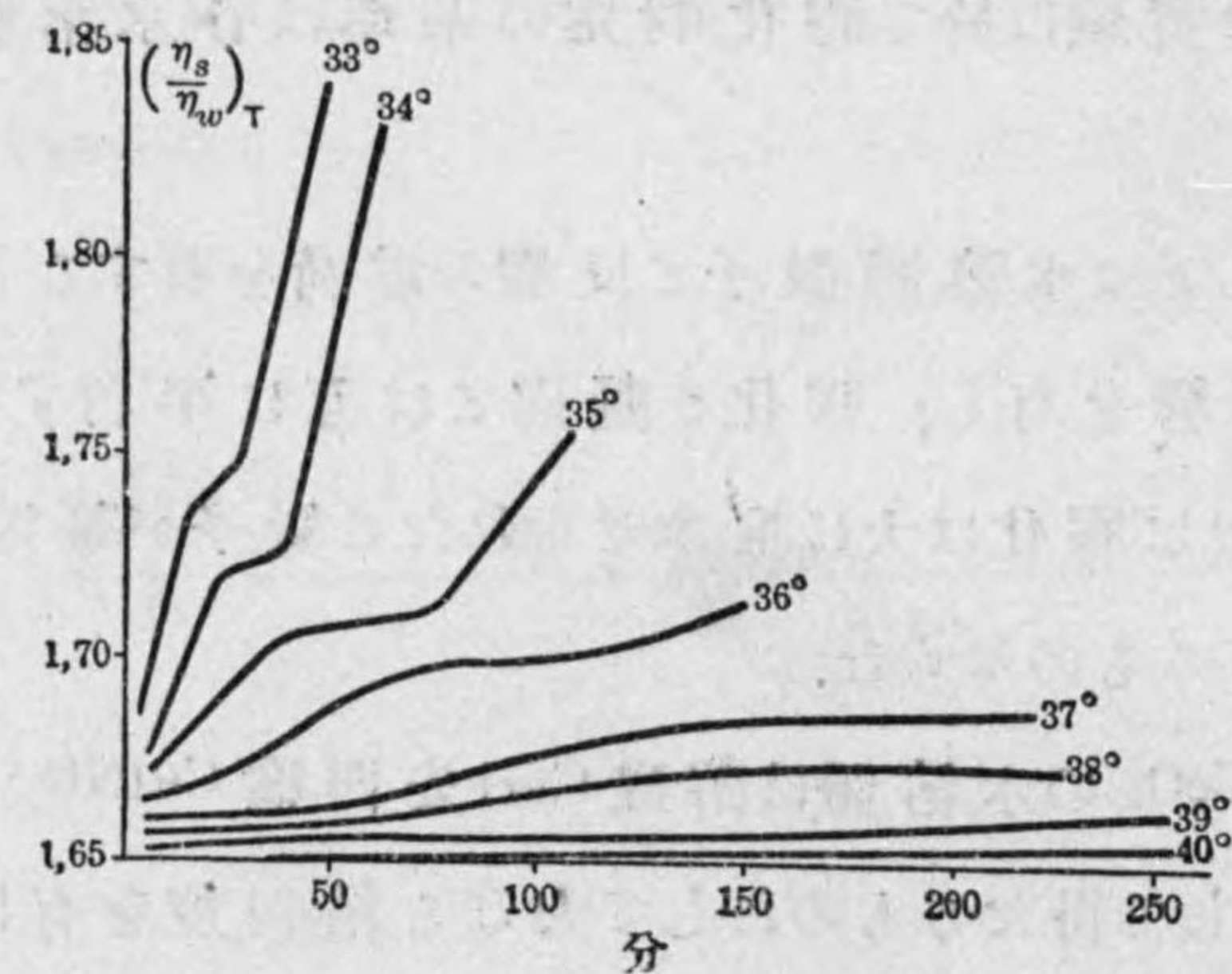
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 陽性荷電		$\text{CeO}_2$ 陽性荷電		$\text{SiO}_2$ 陰性荷電	
電解質	膠化に要する濃度 mMol/l	電解質	膠化に要する濃度 mMol/l	電解質	膠化に要する濃度 mMol/l
NaCl	77	NaBr	5	NaCl	100
KCl	80	NaClO <sub>4</sub>	5	$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.28	NaCl	3.5	BaCl <sub>2</sub>	15
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.36	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.15		
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0.10	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.16		
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0.08				

尤も是等の實驗に於て膠化判定の基準は各水溶體によりて異なる.

膠化に對しては水溶體微子と反對の電荷を有する Ion の化學價が大なる影響を有し, 膠化と凝固とは互に平行するものの如し, 之より見れば膠化は大に抱水せられたる微子が凝固し其中間に水を保持するものならむ.

上述せる  $\text{CeO}_2$  の水溶體は硝酸-Ceri-安門鹽  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を透析して得たるものにして大なる粘稠度を有し著しく抱水せられたる水溶體を形成し, 之れに電解質を添加する時は直ちに膠化す. 然るに此の如き水溶體を一定時間100°に熱する時は粘稠度減下して殆んど1に近づき親水性を失ふと共に電解質を添加すれば膠化せずして凝固を起す. 之より見るも  $\text{CeO}_2$  の膠化は抱水微子の凝固なりと考ふるを得べし.

然らば熱膠化も亦電解質膠化と同じく抱水微子の凝固を意味するか、Bachmann<sup>1</sup>は Ultra-顯微鏡にて膠化の状態を検したり、即2%膠水溶體を作り Ultra-顯微鏡下に冷却したるに初の親水性膠質溶液なりしもの暫時の後先づ微明の光錐を認め、次に燦煌發現して微子の存在を暗示し、其後 Submicron 現はれて其 Brown の運動著明となるも夫より運動緩慢(微子の大きさとなる爲なり)となり終に運動全く停止すると共に膠化せる部分は大聚合體を形成するを認めたり、之より見れば膠化も亦電解質膠化に似たりと云ふべし、唯冷却が如何にして電荷と抱水と除去したるかは問題なるが實驗によれば溫度降下に伴ひ、粘稠度( $\eta_s$ )並びに比粘稠( $\eta_s/\eta_0$ )從ひて減少し抱水作用は反つて増大するこ



第 25 圖

とを認む(第25圖)るのみならず De Jong (Diss. Utrecht 1921) は電荷の存否に關せず膠化の行はるることを示せり。

### 第一項 膠化物の分類

<sup>1</sup> Z. Anorg. Chem. 73, 125 [1912]

膠化物を分ちて二とす。

a) 弾力性(可膨性)膠化物

b) 非弾力性(否膨性)膠化物

之なり。例へば膠の膠化物を水に入れば水を採りて著しく其容積を増加すべく、又膨化したる膠を水より取り出し放置する時は水を失ひて萎縮すべし、これ弾力性膠化物の例なり。之に反し硅酸の膠化物は一定の條件下にては之に水を攝取せしむるも又は之より水を奪取するも其容積を變せず、非弾力性膠化物に屬す。

### 硅酸膠化物

硅酸水溶體は凝固する時は硅酸分子の幾倍する水を含有したる膠化物を形成す。此の如き膠化物を乾燥器内に於て硫酸上に放置する時は水の含有量徐々に減少し之に伴ひて其外觀を變ず。

水の mol-數 硅酸の mol-數	水 膠 化 物 の 性 狀
40—30	膠化物は之を切除するを得る硬度を有す
20	可なり硬し
12	碎きて粉末となすことを得
8	稍く弾力性を有す
6	一見全く乾燥す

水の含有量尙減し水:硅酸の比6以下となる時の變化は興味多し、即 Van Bemmelen の研究によれば  $\text{SiO}_2$  に對する水分子の比を横軸上にとり、其膠化物と平衡の状態にある蒸氣壓(水)を縦軸上にとりて15°に於ける曲線を書くに水蒸氣壓は15°に於



抱水復歸の順程を見るに  $O_2$  より先づ可逆的に吸着恒温式に遵ひて移動し  $O_1$  以後は毛管は漸次水にて充たさる。此際の蒸氣壓が脱水時よりも何故に高きか。之と同時に起る問題は何故に水にて充たされたる膠化物の蒸氣壓が純水の蒸氣壓より小なるかにあり。是等の二問題を Zsigmondy は次の如くして解釋したり。

小滴の液體は大滴よりも其蒸氣壓大なり。一般に彎曲表面の蒸氣張力は水平表面と異なり其量は

$$\Delta p = \frac{d_D}{d_L - d_D} \cdot \sigma \cdot \frac{2}{R}$$

にて表はさるべし、此處に  $\Delta p$  は彎曲表面及扁平表面間の蒸氣壓の差、 $d_L$  及  $d_D$  は液及蒸氣の密度、 $\sigma$  は表面張力、 $R$  は彎曲表面の半径なり。 $R$  が正なれば蒸氣壓は増大し(滴なる時)、 $R$  が負なれば蒸氣壓減少す、之は液が毛管内に存する時に見る現象なり。

膠化物は Ultra-顯微鏡的毛管を具ふる海綿様構造を有し、周邊毛管内に於て水は常に蒸氣に對し凹面を形成す。故に膠化物の蒸氣壓は 12.7 mm よりも小なり。

點  $O$  に至れば膠化物は一定の形態を維持す、 $W$  と  $O$  との間は壓の影響を受け毛管力は毛管内の水を外方に牽引し、之に相當する壓は反對の方向に壁に働く、故に膠化物は  $W$  より  $O$  に至る間は收縮す。 $O$  より以後も水は毛管の周縁を充たし空胞は膠化物の内部に形成せらるるにより蒸氣壓は比較的變化すること少なし。

抱水復歸時に蒸氣壓大なるは此際には毛管内水の Menisk

が脱水時よりも彎曲度小なる爲なり。之れ乾燥したる壁には液は彎曲度小なる Menisk にて癒着すればなり。 $O_3$  に達すれば毛管は水にて完全に充たされ、尙水が添加すれば膠化物の外面に水の層形成せられ水平表面を有する水の蒸氣壓を呈するに至る(點  $O_4$ )。

Zsigmondy 等は蒸氣壓降下度より直徑  $2R$  を計算し約  $5m\mu$  を得たり。斯く  $SiO_2$  膠化物の毛管の直徑を  $5m\mu$  とする時は毛管内上昇

$$h = \frac{2\sigma}{d_L R}$$

は水にては約 3 Km となる、之より水は毛管内に大なる力にて牽引せらるるを窺知するを得べし。

#### 膠-膠化物

膠-膠化物は  $SiO_2$  膠化物と異なり、上掲圖中點  $O$  に相當する容積の終結状態なく水が漸次除去せらるるに従ひ膠-膠化物の壁は絶えず收縮す。 $SiO_2$  膠化物は  $O$  點に於ては堅固なる壁を有するに反し膠-膠化物の壁は柔軟にして弾力性を示す、之れ水が壁に浸漬せらるる爲なりと看做さる( $SiO_2$  膠化物の場合には水は毛管内に限り存在するのみと解せらる)。

膠-膠化物は之を液中に入るときは液を攝取し其全容積を増大す、此現象を膨化と稱す。

#### 第二項 膨化作用

乾燥したる膠化體を密閉器内に於て液體例へば水にて蔽ひ貯ふる時は水は大なる勢を以て攝取せらる、従つて其の容積は大となり且つ壓を増加す。

膠化體が水を攝取して膨化する際膨化したる物質の容積は乾燥膠化體と攝取せられたる水の容積の和よりも小なり。

壓の膨化に對する影響を考ふるに膠化物並びに膨化材を共に壓縮する時は壓と共に膨化の度増進するも普通實驗する如く偏壓を加へ膨化材を膠化物より壓搾するを得しむる時は其壓力が膨化壓よりも大なる時は水は膠化物の外に搾出せられ、兩者の壓平衡を得たる時止む、即浸潤せる膨化材の量小なる時は膨化壓大に、多量浸潤せる時は膨化壓小なり (Posnjak)。

Freundlichは膠化質の濃度及び膨化壓間に次の如き式を擧ぐ、

$$P = P_1 c^K$$

又は  $\log P = \log P_1 + K \log c$

此處にPは膨化壓、cは膨化性膠化物に於ける膠化質濃度、 $P_1$ はc=1の際のPの値、Kは恒數にして約3附近の値を示す。

膨化の順程の性質に就ては未だ確然たる知識なし。然れども其第一因は膨化物に於ける毛管吸引力に存するものの如く(其値は數 Kilometerの水壓に達す)、膠の如き弾力性膠化物にては此内方吸引作用が毛管壁に側壓を與へ壁は擴張せられ且つ液を攝取す。毛管孔徑狹隘にして毛管壓大なる程膨化壓は明なるべし。

膠化體の或種のもは膨化の度一定に達する時は止み極大値を示すも他の種のもは絶えず膨大し全く溶液に化することあり (Arabia Gom の如し)。

**膨化能** 一定量の膨化性物質の攝取する膨化材の量は恒溫及び恒壓の下に於て一定す、之を膨化能と稱す。電解物の添加

は種々の有機質の膨化能に變化を及ぼし、或物はこれを増大せしめ、或物はこれを減少せしむ、殊に膠、纖維素其他の蛋白質に對し酸及び鹼は影響を與ふること大なり。

**膠の膨化に對する酸性度の影響** 膠の水を攝取して膨脹する度は其等電點に於て最も小に、其より酸性側又は鹼性側の反應に於て著しく増大す。酸性側にありては pH 2.7 に於て極大に達し、鹼性側にありては pH 12 に於て極大を有す (Jordan Lloyd<sup>1</sup>)。Jordan Lloyd の説明によれば此際膨化物の容積は二種勢力の均衡によりて定まるものの如し。即膠化物は鹽の状態にある膠の液相部と等電點にある膠の固形組杵よりなり、膠質性膠-Ion は其滲透壓によりて水を吸引し、等電性膠よりなる組杵は之を制限せんとす。膠が悉く鹽の状態に變すれば全系全く溶解すべく、之に反し毫も鹽を形成せざる時は收縮し終に沈澱を發生するに至るべく、膠化物は實に膠が此二種の狀態に共存する時形成せらるるものなりと假定せり。

**膨化に對する中性鹽類の影響** 特に酸若くは鹼を添加せざる膠板の膨化に際し中性鹽類の呈する影響は大體 Hofmeister の序列に従ふを常とす。例へば膠の膨化能を増大するものは

Rhodan-鹽 > 沃化物 > 臭化物 > 硝酸鹽 > 鹽素酸鹽 > 鹽化物にして之を減少するものは

硫酸鹽 > 酒石酸鹽 > 枸橼酸鹽 > 醋酸鹽 なり。

陽-Ion は陰-Ion に比すれば影響すること小なりと雖も一般に一價の陽-Ion は膨化能を増大ならしめ (Li > Na > K, NH<sub>4</sub>)、多價の

<sup>1</sup> Lloyd: Biochem J. 14, 147, 584, 1920

陽-Ion (Ca<sup>++</sup> Mg<sup>++</sup> 等)は之を減少せしむ。

Hofmeister は膠 (其中固形成分に對し3.45分の水を含有す)を食鹽, 鹽素酸曹達, 硫酸曹達, 臭素曹達の定規液につけ24時間後固形分1分に對し抱有せらるる水分を測定したるに

溶 液	固形分1分に對する膨化材量
水	7.06
食 鹽	8.99
鹽素酸曹達	14.09
硝 酸 曹 達	16.80
臭 素 曹 達	17.28

又硫酸, 酒石酸, 枸橼酸, 醋酸の曹達鹽, 食鹽, 鹽化安門等の半定規溶液中にて膠の攝取する液量は

溶 液	固形分1分に對する膨化材量	
	24 時間後	48 時間後
硫 酸 曹 達	6.25	6.59
酒 石 酸 曹 達	6.30	6.75
枸 櫞 酸 曹 達	6.37	6.90
醋 酸 曹 達	7.35	7.87
食 鹽	8.16	8.80
鹽 化 安 門	8.34	9.30

之より Hofmeister は膨化に對する鹽の影響を硫酸鹽, 酒石酸鹽, 枸橼酸鹽 < 醋酸鹽 < 鹽化物 < 鹽素酸鹽, 硝酸鹽, 臭素酸鹽とせり。

一價の無機鹽類溶液は濃度ますますに従ひ其膨化度をますます多價の鹽類は濃度の増加と共に膨化度を減少す。

食鹽 0.75 g の膠板(固形分 20.94%, 灰分 0.34), 48時間後

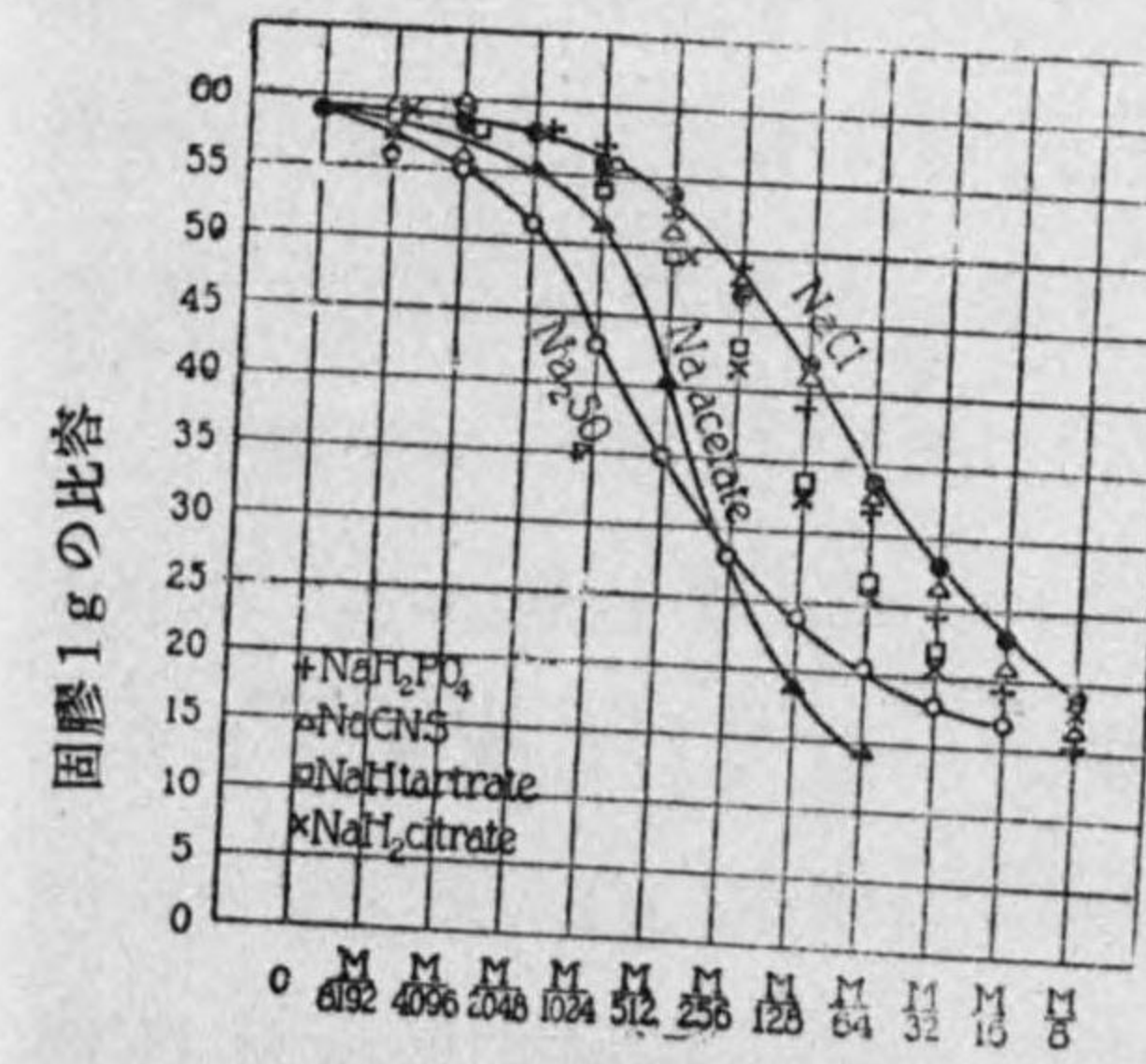
鹽 液 100gH <sub>2</sub> O 中 の g 量	全 抱 液 量	其内の水分		鹽 攝 取 量	抱 濃 有 度 液 鹽%	滲 濃 入 度 液 鹽%
		在 來 量	新 攝 量			
0	6.34	3.84	2.50	—	—	—
2	8.34	3.84	4.35	0.15	1.76	3.27

4	3.85	9.00	3.84	4.83	0.33	3.65	6.37
8	7.41	9.65	3.84	5.10	0.71	7.35	12.19
10	9.09	9.98	3.84	5.24	0.90	8.99	14.61
14	12.28	10.95	3.84	5.78	1.33	12.14	18.69
16	13.79	11.72	3.84	6.29	1.59	13.57	20.23
18	15.25	10.70	3.84	5.22	1.64	15.29	23.84

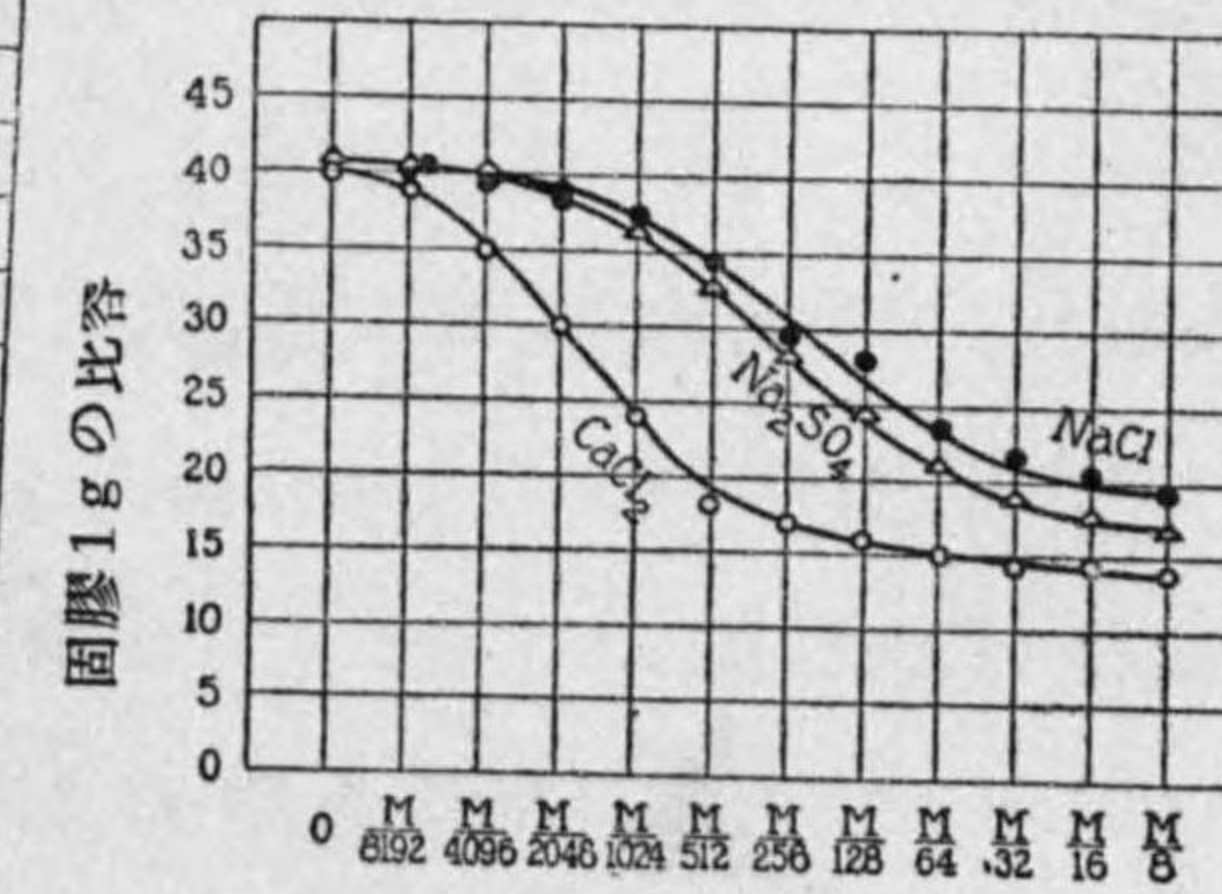
酒石酸鹽 0.65 g 膠板(固形分 22.50, 灰分 0.25)24時間後

0	0	7.44	3.48	3.96	—	—	—
3	2.91	8.60	3.48	4.92	0.20	2.29	3.85
6	5.66	8.35	3.48	4.42	0.45	5.43	9.30
9	8.26	7.53	3.48	3.495	0.555	7.36	13.70
12	10.71	6.86	3.48	2.78	0.60	8.74	17.74
15	13.04	5.90	3.48	1.81	0.61	10.33	25.19

等電點を距つること大なる酸性側反應若くは鹼性側反應に於ては鹽類の存在は常に酸若くは鹼による膨化能を抑制す。此際蛋白質-Ion と反對の電荷を有する電解質-Ion が多價なれば其影響益々大なり。即酸性側反應に於ては硫酸鹽は鹽化物よりも膨化を抑制する力大に、鹼性側反應にては石灰鹽が Natrium-鹽よりも膨化を妨ぐるること大なり。Loeb が pH 3.3 及



第 27 圖



第 28 圖



9.3 に於て各種鹽類が膠の膨化に對する影響を検したる結果を圖解したる處を以て之を知るべし。

## 第七編 酵 素

### 第一章 反應速度

質量作用の法則により明なるが如く或瞬間に於ける一反應の速度は反應に與かる物質の濃度に比例す。然るに反應の速度は單位時間内に變化せられたる物質量を以て表はさるるを以て今  $t_2-t_1$  時間内に  $x$  丈の物質變化したりとせば  $\frac{x}{t_2-t_1}$  は其時存在する反應物質の濃度 ( $C$ ) に比例すべし。故に

$$\frac{x}{t_2-t_1} = kC$$

然れども反應物質の量は絶えず變化し居るを以て上式にて表はされたる速度は或一定時間内の平均速度を示すに過ぎず。併しながら若し時間を限りなく小にすれば其間には反應物質の量に殆んど變化なしと考ふることを得るを以てかくする時は任意の瞬間に於ける反應速度を定むることを得。故に或一物質が變化して他の物質となる反應に於て該物質の初期濃度を  $a$  (1 Liter 中に存する  $g$  分子數) とし、反應の初より  $t$  なる時間 (普通分にて表はす) の終りに於て  $x$  丈變化したりとすれば其時の濃度は  $(a-x)$  となるべく；又限なく小なる時間  $dt$  の間に限りなく小なる物質量  $dx$  丈が變化したりとせば反應速度は  $\frac{dx}{dt}$  を以て表はさるべく；又速度は濃度に比例すべきにより次の式を得。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

此式を積分する時は

$$k = \frac{r}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

此式に於て  $k$  を反應の速度係數と稱す、此係數は一定溫度に於ては各反應に特殊にして之により各種反應の速度を比較することを得、而已ならず添加物質若くは條件の變化等が反應速度に及ぼす影響を攻究することを得、其存在が或反應の速度を増加若くは減少せしめ而かも自身は變化を蒙らざる如き物質あり、之を觸媒<sup>1</sup>といふ。

### 第一節 Ester の水解と水素-Ion-濃度

Ester と水とを混合する時は



の如き反應起り且つ此反應は可逆反應なるを以て上記四物質間に平衡状態成立す、然れども水の分量甚だ大なる時は反應は殆んど完全に左より右の一方向に進み、且つ水の濃度は水解の爲めに殆んど變化することなしと考ふることを得るにより Ester のみが濃度の變化を蒙ることとなり反應は一分子反應と看做すことを得、從て

$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

の反應方程式を之に應用することを得、反應に際し遊離の酸發生するを以て此酸を滴定して反應の行程を追究することを得、

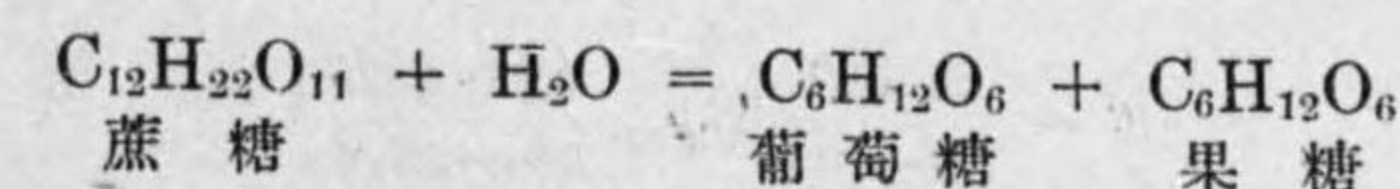
<sup>1</sup> Katalysator

Ester 水解作用は酸の添加により著しく之を促進することを得、而かも此時酸は消費せられず全く觸媒として作用するものの如し、此時恒溫度にて Ester 水解の反應係數の値を測定するに此値は水素-Ion-濃度に比例して増加するを認む。

故に或溶液の水素-Ion-濃度を定むる一法として該溶液に Ester 例へば Methyl-醋酸鹽を加へ一定溫度(例へば 25°C)にて水解の速度係數を測定し其値を一定濃度の水素-Ion を含有する酸溶液に Ester を加へたる時得たる速度係數と比較すれば可なり、因に Methyl-醋酸鹽が 25°C にて 0.425 Normal の水素-Ion-濃度を有する溶液にて水解せらるる速度係數は 0.0032 なり。

### 第二節 蔗糖の轉化と水素-Ion-濃度

蔗糖の轉化作用は又水素-Ion によりて觸媒的に促進せらる。



此反應に於ても水が多量に存在する時は其濃度は不易と看做し得るにより此反應も亦一分子反應となる、此際反應の行程を追究するに旋光度測定を以てすることを得、即今  $A_0$  を當初旋光角度、 $A_\infty$  を完全轉化時の角度とすれば蔗糖の當初量は  $A_0 - A_\infty$  に比例す、又同様に  $t_n$  時に於ける旋光角度を  $A_n$  とすれば其時存在する蔗糖の濃度は  $A_n - A_\infty$  なるにより

$$k = \frac{2.303}{t} \left[ \log_{10} (A_0 - A_\infty) - \log_{10} (A_n - A_\infty) \right]$$

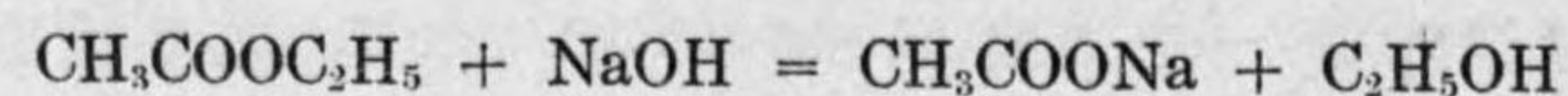
によりて  $k$  の値を求むることを得、

10% の蔗糖液が 25°C の溫度にて 0.425 Normal の水素-Ion-濃度の溶液中にて轉化せらるる際の速度係數は 0.00472 なり、此

法により胃液中の水素-Ion濃度を測定することを得。

### 第三節 鹵に因る Ester の鹵化

Ester は又鹵溶液内に於ても水解せらる、之を鹵化作用と稱し其速度は水酸基-Ion の濃度に比例す。Ester-醋酸鹽の鹵化は



にて表はさる。此反應は上記二反應と異なり Ester 及び苛性曹達の二種分子が其濃度を變化するを以て二分子反應に屬す。故に此反應に質量作用の法則を適用する時は反應速度は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

にて表はさるべし、但し此式に於て  $a$  は Ester の當初濃度、 $b$  は苛性曹達の當初濃度とす。此式を積分すれば

$$k = \frac{2.303}{(a-b)t} \log_{10} \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

若し Ester と鹵との當初濃度相等しく  $a = b$  とすれば

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$k = \frac{t}{a} \frac{x}{a(a-x)}$$

Ester の鹵化速度を測定して溶液の  $\text{OH}'$  の濃度、弱酸強鹵よりなる鹽の水解度等を決定するを得べし。

## 第二章 觸媒作用

上に述べたる如く蔗體の水解は水素-Ion の添加により著しく促進せられ而かも水素-Ion は毫も消費せらるることなし、斯の如き

現象を觸媒作用と稱し天然に到る處に見る現象なり。動植物細胞に於て生成せられ生活機能に關與する諸物質の合成分解作用を促進する酵素(唾液の Ptyalin, 胃液の Pepsin, 膵液の Trypsin 等)も亦觸媒體の一種に過ぎず。

### 第一節 無機觸媒體

觸媒作用の特徴は極めて少量の觸媒體が或反應の速度を著しく變化せしむるに充分なることなり。例へば或種反應に於ける水分の作用の如し、即ち久しく五酸化磷上にて全く乾燥せられたる  $\text{CO}$  と  $\text{O}_2$  の混合瓦斯は其中にて白金線を赤熱するも毫も結合することなしと雖も瓦斯が濃硫酸上にて乾燥せられたる場合の如く未だ微量の濕度を含有する時は其中に於て白金線を赤熱すれば反應忽ちに起る。其他  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  との結合も亦同様に痕跡の水分によりて促進せらる。

銅其他金屬は觸媒體として作用すること多し。例へば亞硫酸曹達の溶液が酸素にて酸化せらるる速度は極めて微量の銅-Ion によりて著しく促進せられ、此の關係より  $6.36 \times 10^{-9} \%$  の如き微量なる銅の存在を容易く檢出し得るが如し。

一般に觸媒的促進作用は觸媒の濃度に比例す。而して其自身何等觸媒作用を呈せざる物質の添加が或種觸媒體の能力を促進することあり、此の如き物質を獎進質といふ。

尤も觸媒にも反應の速度を減退せしむるものあり、之を抑止觸媒作用<sup>1</sup>といふ。例へば水分は安門の分解を遅緩ならしめ、

<sup>1</sup> Negative Katalyse

錫鹽は酸素による亞硫酸鹽の酸化を著しく阻害し；又種々の類滴體が亞硫酸鹽の酸化を著しく抑止するが如し。煙草の煙も尙良く酸化を遅緩ならしむといふ。

### 第二節 自家觸媒作用<sup>1</sup>

觸媒體は反應系に外より添加せらるるものに限るに非ず又時として反應物質若くは反應生成物によりて營まるることあり、此の如き場合には之を自家觸媒作用と稱す。例へば Ester が水にて水解せられたる際發生する遊離の酸が更に Ester 水解の反應を促進するが如し、從て此の如き場合に於ては反應は始め徐々に行はるるも夫より水素 Ion 濃度の増加と共に著しく促進せらる。常溫にて銅に硝酸を作用せしむる時は直に反應は認められざるも徐々に其速度を増加す。之れ反應の際發生する亞硝酸が觸媒作用を呈するが故なり。

### 第三節 異相系に於ける觸媒作用

諸種の金屬若くは他の固體にして反應系に溶解せざる物質も之を反應系中に置く時は反應の速度を著しく促進するものあり。例へば微細粉末状態にある白金を常溫にて水素酸素の混合瓦斯中に入ると時兩瓦斯の反應著しく促進せられ白金はその燃焼熱の爲めに赤灼せられ終に混合瓦斯に點火するに至るが如し。之れ是等金屬若くは他の固體の表面に於て反應が殊に増進せらるる爲にして此の如き現象を接界觸媒作用<sup>2</sup>といふ。

<sup>1</sup> Autokatalyse <sup>2</sup> Kontaktkatalyse

接界觸媒作用に於て觸媒の効力は一に其表面の大きに關する所大なるを以て膠質の状態に於けるものは時に其作用強大なり。例へば膠質性白金が過酸化水素の分解を助長する力は甚だ強く今過酸化水素液に種々の分量の膠質性白金を加へ一定時後に分解せずして残る過酸化水素を過-Mangan-酸加里 (cc) にて測定するに次の如き結果を得。

1g-原子のPtを溶存する液の容量	一定時間後に残存する過酸化水素量 (過-Mangan-酸加里滴定量にて表はす)						
	0	20	150	1210	1300	2700	5640
70,000	20.3 <sup>cc</sup>	14.5 <sup>cc</sup>	2.3 <sup>cc</sup>	0.8 <sup>cc</sup>	0.1 <sup>cc</sup>	— <sup>cc</sup>	— <sup>cc</sup>
700,000	20.8	20.2	17.6	15.0	1.7	0.6	—
7,000,000	20.6	—	20.4	—	15.4	17.3	1.3
70,000,000	20.7	—	20.7	—	19.9	17.7	12.3

即ち7千萬 Liter 中に1g-原子(195.2g)の膠質性白金が存在する時は既に其觸媒作用を認むることを得。

尤も觸媒作用は觸媒の濃度のみならず液の酸性度によりても亦影響を蒙る。上記過酸化水素分解に對する白金の觸媒作用は  $\frac{N}{32}$ -NaOH に等しき滴性度の時其力最も大なり。

異相系に於ける觸媒の作用は同相系の時と異なり觸媒の表面に於てのみ行はるるを以て反應の速度は反應物質が觸媒の表面に到達する遅速の度によりて定まる。故に攪拌によりて反應速度増進し、反應系の粘稠度を増加することによりて反應速度減少す、尙水の表面張力を降下せしむる如き物質の存在は吸着作用の關係上反應速度に影響すること大なり。

<sup>1</sup> Bredig u. Müller: Z. Physik. Chem. 31, 258 [1899]

#### 第四節 觸媒の中毒

觸媒は諸種の物質の存在によりて其機能を全ふる能はざることあり、此の如き物質を毒物と稱す。例へば過酸化水素を分解する膠質性白金は Cyan-水素の爲めに著しく其作用を減じ既に二千萬分の一 mol の濃度に於て Cyan-水素は有害なり。血液中に存する酵素 Hemase は膠質性白金の如く過酸化水素を分解するのみならず毒物によりて障礙を蒙ることも亦全く之に似る所極めて多し、今膠質性白金並びに Hemase の過酸化水素分解機能に對する毒量を挙げば下の如し。

毒 物	觸媒作用を障碍し得る毒物の稀釋度	
	白 金	Hemase
H <sub>2</sub> S	300,000	1,000,000
HCN	20,000,000	1,000,000
HgCl <sub>2</sub>	2,000,000	2,000,000
Hg(CN) <sub>2</sub>	200,000	300
Lugol 液 (KI にとかした I <sub>2</sub> )	5,000,000	50,000
HCl	3,000	100,000

### 第三章 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即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と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と稱し速度を遅緩ならしむるものを陰

性觸媒體と云ふ。酵素の作用は細胞の生死に關係なし。

#### 第一節 酵素の化學的本態

酵素は膠質性混合物にして其内に化學的活性を有する構材を有するものの如く膠質性混合物は一方に於て酵素に安定性を附與すると共に他方には其狀態の變化により全く酵素の作用を消失せしむることあり。其或物は酵素と蛋白質とが比較的簡單なる吸着の狀態に存し他は互に強固なる結合狀態にあるものの如し。

従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には Emulsin, 過酸化酵素, 脂肪酵素, 蔗糖酵素, 澱粉酵素あり。蛋白質の如き性狀を有すと認めらるるものに Katalase, Pepsin, Trypsin, Peptase 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, 鹼, 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。即ち 1. 比表面大にして従て著しく吸着の現象を呈す。2. 瀰散性小なり、尤も透析性には種々の程度あり、例へば澱粉酵素は動物性膜を通じて透折すること難きも糊精酵素はよくこれを

透析するが如し。3. 遺韻性<sup>1</sup>の現象あり。酵素は凍結、煮沸、時間等の影響を蒙りその作用に變化あり、故に不安定にして變化を蒙りやすし。4. 電荷<sup>2</sup>を有す。その原因は種々あるべし、即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し、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。5. 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。

尤も或條件の下にては 100°以上に於ても悉く破壊せらるるに至らずして尙その作用を呈するものあり故に熱に對する性狀はその酵素性を確定する良法ならず。

### 第三節 化學的物質の影響

化學的物質が酵素基質作用系に於て影響を呈するは二様の可能性あり。

1. 一は化學的物質は酵素には作用せず、單に基質に作用して基質の酵素に對する受働性を促進し又は之を抑止す。即ち或は基質の膠質化學的性狀を變化せしめて膨化、凝固等を起し或は純粹化學的に基質の解離度を變じ、或は表面張力及び吸着の變化を來す。此の如き影響は殊に Pepsin 及 Trypsin の蛋白質

<sup>1</sup> Hysteresis <sup>2</sup> Elektrische Ladung

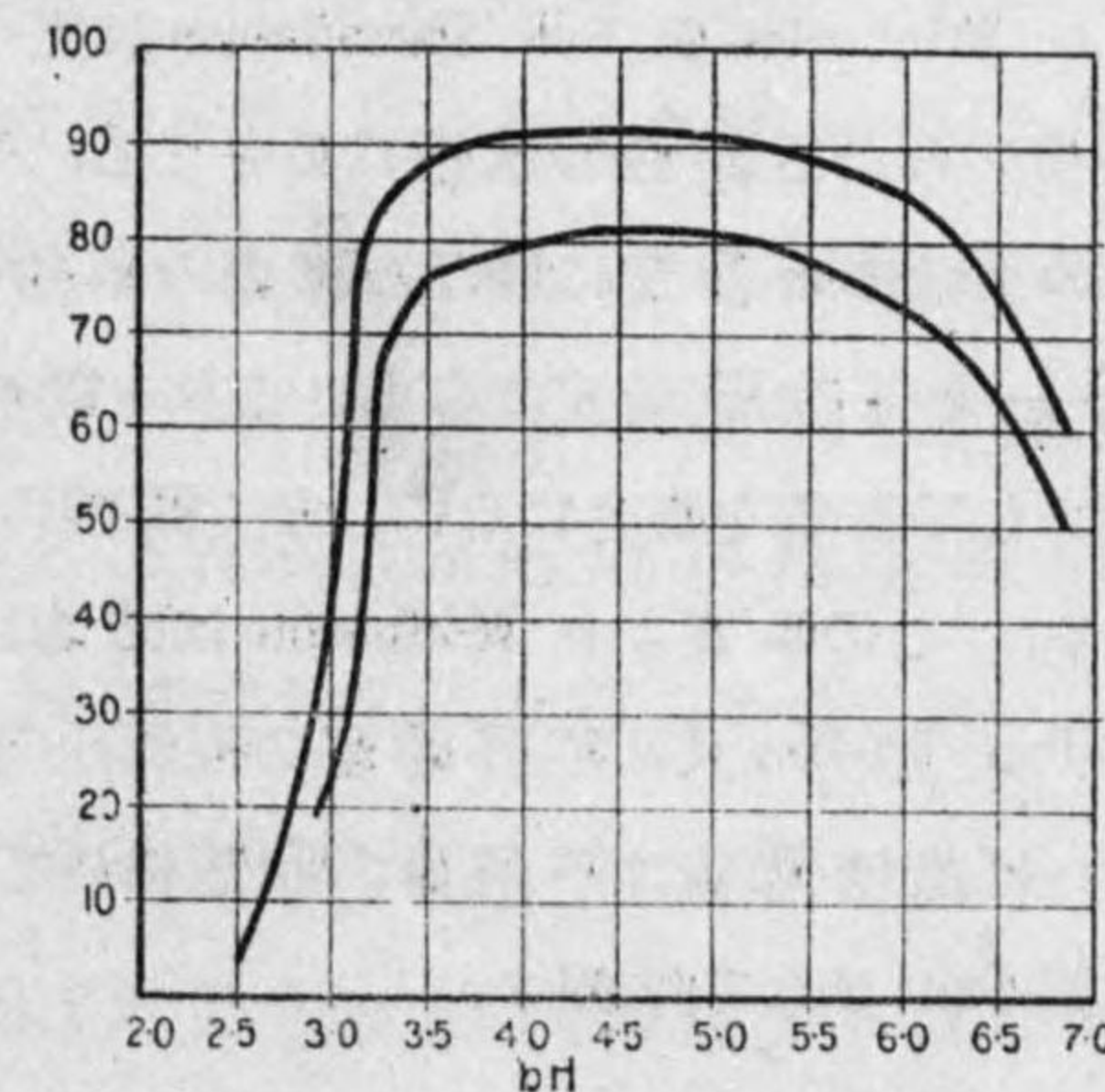
水解の際に現はる。

2. 他の影響は酵素に對する變化にして或は酵素原を活性に導き、或は酵素の不可逆性破壊を促進若くは抑止し、或は可逆的に酵素の作用を抑止若くは促進す。例へば或種酵素は中性鹽の存在にて初めて活性を帶るが如く又多くの酵素は鹼性反應にて分解せらるる如く又溶液の水素-Ion濃度及び鹽類の Ion は酵素の解離度に變化を及ぼし其作用に影響するが如し。

又酵素と基質との中間結合物の生成を阻むが爲めに酵素の作用を障碍するもの(基質分解産物)あり。又酵素基質結合物の分解を困難ならしむるもの(蔗糖酵素に對する Glycerin の如きもの)あり。

#### A) 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、Sørensen<sup>1</sup>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縦軸に



第 29 圖

<sup>1</sup> Sørensen: Biochem. Z. 21, 131 [1909]

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 との関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ゐて行ひたる二様の實驗共に 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ゐる常に反應を調節したる溶液を用ふることを要す。

各種酵素に對する至適酸度は種々なり。即至適酸度が

1. 強酸性反應にあるものは：Pepsin (pH = 1.7), Ricinus-脂肪酵素 (pH 5), 胃脂肪酵素 (4—5).
  2. 酸性反應にあるものは：蔗糖酵素 (大腸中のもの 6—8), 凝乳酵素 (6—6.4), 組織蛋白酵素 (5.6).
  3. 弱酸性乃至中性反應にあるものは：麥芽糖酵素 (6.6), Amylase (唾及唾液中のもの 6.7), Katalase (7).
  4. 弱鹼性反應にあるものは：Tryptase (8—9), Amidase (7.6—8), Erepsin (7.8), 血清脂肪酵素 (8).
- 等なり。

L. Michaelis 及び H. Davidsohn は先づ至適酸度ならざる時には酵素の一部分のみが活能性の状態にありし、その量を定量的に調査する爲に各任意の水素-Ion-濃度に於ける酵素の作用(φ)と至適酸度に於ける作用(Φ)との比  $\frac{\phi}{\Phi}$  を有效酵素量となし、これを縦軸とし、水素-Ion-濃度の對數のを横軸として曲線を畫きたるに、全く弱酸の不解離部曲線に相當するものを得たり。この事實より Michaelis は酵素は一種の電解物にしてその作用には陽-Ion, 陰-Ion 又は不解離部の何れかの形に於てのみ現はるを稱せり。彼に従へば蔗糖酵素は不解離の状態に於て作用し、Trypsin は陰-Ion, Pepsin は陽-Ion として作用す。

### B), 中性鹽

多くの中性鹽は酵素の作用に對し特殊の影響を及ぼし或は之

を促進し、或は之を抑制す。尤も其作用に酵素を障碍する爲めに起るものと順程の反應速度に影響を及ぼすに基因するものとを劃然と區別すること能はざるものあり。

或種の酵素は全く鹽類を含有せざる溶液にては作用を呈せざることあり。殊に澱粉酵素は中性鹽と複合化合物を作りたる後初めて活性を呈するものの如く、且つ中性鹽中鹽化物最も有效にして、硝酸鹽之に亞ぎ、硫酸鹽及醋酸鹽等は働弱はし。

鹽類の影響は時として陽-Ion が主なることあり又時として陰-Ion が主なることあり。之れ一には弱酸の鹵鹽は溶液の反應度を變化せしめ、他には陽陰兩-Ion が膠質性基質の性状に對鬪的に影響を與ふるが爲なり。又中性鹽中特殊の Ion を有するが爲影響を與ふるものあり例へば酸酵を促がす磷酸-Ion, Trypsin を進むる Ca, 脂肪酵素を障碍する弗化物の如し。

### C), 重金屬鹽

重金屬鹽は或は基質ごとに蛋白質の膠質性状態を變化せしめ、或は酵素と非解離性化合物を作成する爲め酵素の作用を阻止すること多し。是等の際には該重金屬と更に非解離性強き化合物を作る化合物を添加する時は酵素の機能恢復す。

又反對に重金屬鹽の適量の添加により溶液内酵素障碍物が除去せらるる時は酵素の作用促進せらるることあり。

### D), 爾他無機物質

種々の無機物質の酵素に對する影響は酵素の種類に従ひて一樣ならず。

酸素は殊に同時の光線照射の下に酵素を破壊すること多し

Ozon は更に其破壊力大にして脂肪酵素, 酸酵素, Pepsin, 蔗糖酵素等其影響を蒙ること大なり。但澱粉酵素には其度著しからず。他の酸化剤として過-Mangan-酸加里等は直ちに酵素を破壊す。

硫化水素は Katalase には有害なるも他の酵素には餘り影響する所なし。

砒素化合物は酵素により影響を異にす。例へば豚脂肪酵素は Atoxyl に剛く、血清脂肪酵素は之に柔きが如く；又自家分解は少量の砒素量により作用促進せらるるが如し。

沃度及び臭素は澱粉酵素, 蔗糖酵素, Purin-酸化酵素を不能ならしめ、其少量は自家分解を反て促進せしむ。

#### E), 有機物質の影響

**Alcohol** Alcohol は其膠質性状態を變化する性質, 表面活性物質としての作用, 細菌の作用防止作用, Alcohol 飲料の消化に對する關係等より良く研究せられ居れり。一般に酵素の作用を阻止するも酵素を破壊する作用なし。唯脂肪酵素(及び恐らく麦芽糖酵素)は之が爲めに破壊を蒙るが如し。

**Ether 及 Aceton** 一般に酵素に影響を與ふること少なし。

**Formaldehyd** 蛋白質を Methylene-化するにより蛋白質が蛋白酵素の作用を受くるに困難ならしむ。Pepsin 自身は之により破壊せらるることなし。脂肪酵素, Katalase, 凝乳酵素には影響する處少なきも澱粉酵素, 蔗糖酵素及尿素酵素の作用を著しく障碍すといふ。

**Chloroform** 多くの酵素の作用を障碍するも其度は種々にして

Trypsin, Ereptase, 蔗糖酵素, 麦芽糖酵素, 酸酵素等は影響を受くること少なし。

**Chloral** 酸化酵素を破壊す。細胞内 Tryptase を障碍するにより間接に酸酵素の作用を助く, Katalase には影響なし。

**青化水素** 細胞内にありて觸媒作用を營む重金属と非解離性化合物を作るにより細胞の酸化作用を障碍す。脂肪酵素, 蔗糖酵素, Peptidase には影響する處少なし。Papayotin と同時に存在する重金属性抑止物質を除去するが爲め Papayotin の作用を促進す。尿素酵素にも同様なる關係を見る。恐らく不活性金属化合物として存したるものより金属を奪取して酵素を遊離せしむるが爲ならむといふ。

**Amino-酸** Amino-酸も亦微量の重金属の存在によりて阻止せられたる酵素殊に尿素酵素の作用を恢復せしむ。尤も此作用は Cu に對しては甚だ有效なるも HgCl<sub>2</sub> に對しては其效なし。

**Toluol** 多くの酵素に對し障碍を與ふること少なるにより酵素の研究に際し防腐劑として用ゐらる。但し Kresol 及 Tricresol は脂肪酵素を障碍すること大なり。

**Anilin 及 Phenylhydrazin** 等の芳香性-Amin は二三の酵素殊に蔗糖酵素に對し抑止作用を呈すること大なり蓋し酵素の Aldehyd 基と化學的に結合する爲ならむといふ。Pepsin は障碍を蒙ることなし。

**Chinin** 鹽類は作用少なく滲透性度大となるに従ひ作用大となる。自家分解は Chinin によりて殊に著しく障碍せらる。釀母は内在 Tryptase の抑止に伴ひて其酸酵素作用に促進を蒙むる。



Rona の研究によれば Chinin の抑止作用は吸着現象に基くものにして中毒は忽ちにして起り且つ全く可逆性なり。麻醉劑と其作用補助せずして反て相擯斥す。脂肪酵素の内、血清脂肪酵素は障碍を蒙ること大なるに反し肝脂肪酵素は全く影響なく膵脂肪酵素は其中間に位す。脂肪酵素に對する中毒現象は徐々に起り且つ不可逆的なり。麥芽糖酵素は影響を蒙らず。

膽汁酸鹽 鹵性反應に於て脂肪酵素の作用を促進す。(但し酸性反應にては反つて之を障碍す)。Trypsin には影響を與ふることなきも、Pepsin の作用を著しく阻止す。膵澱粉酵素は之によりて促進作用を蒙り、唾澱粉酵素は其多量によりて抑止せらるるといふ。

#### 第四節 酵素作用の特殊性

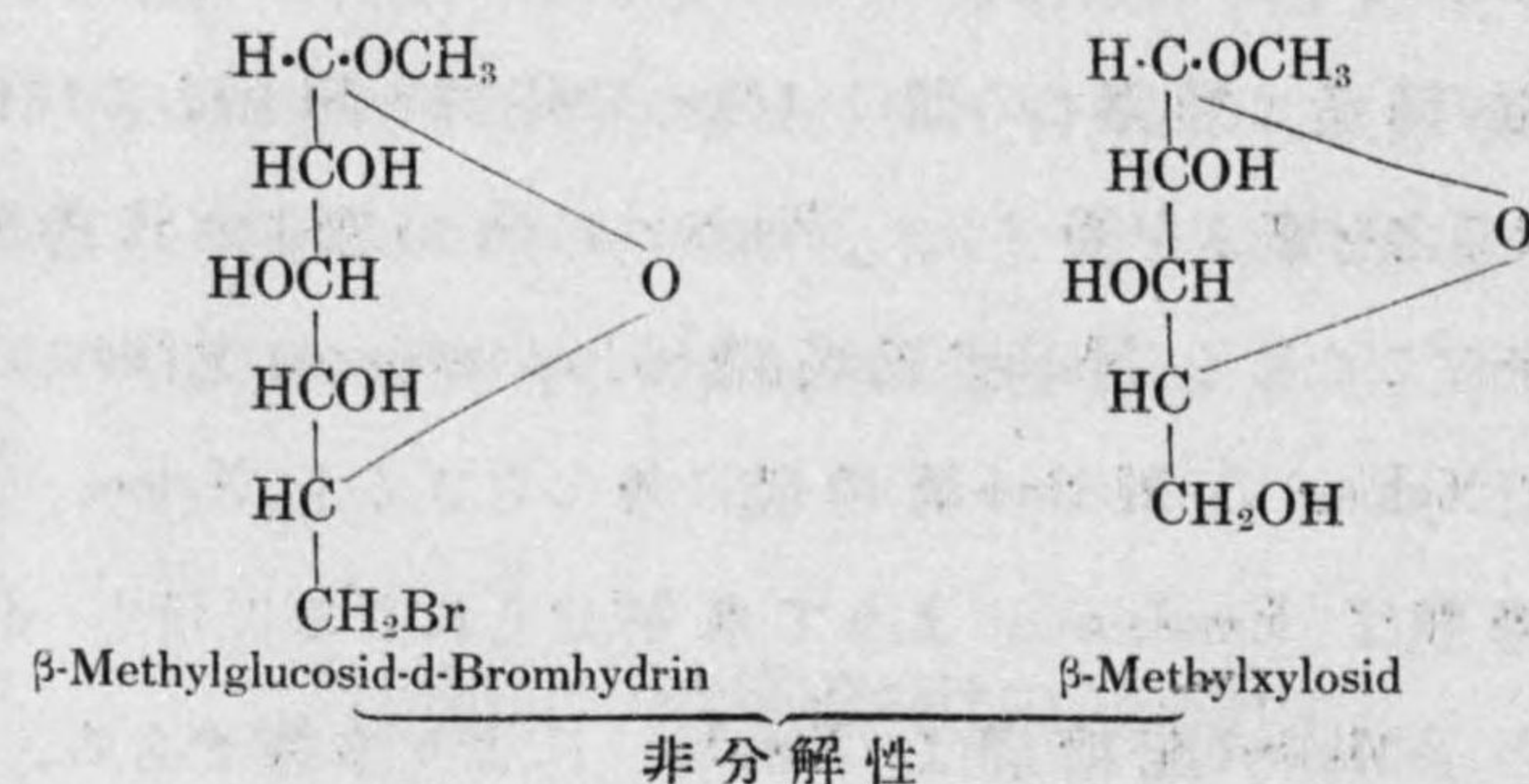
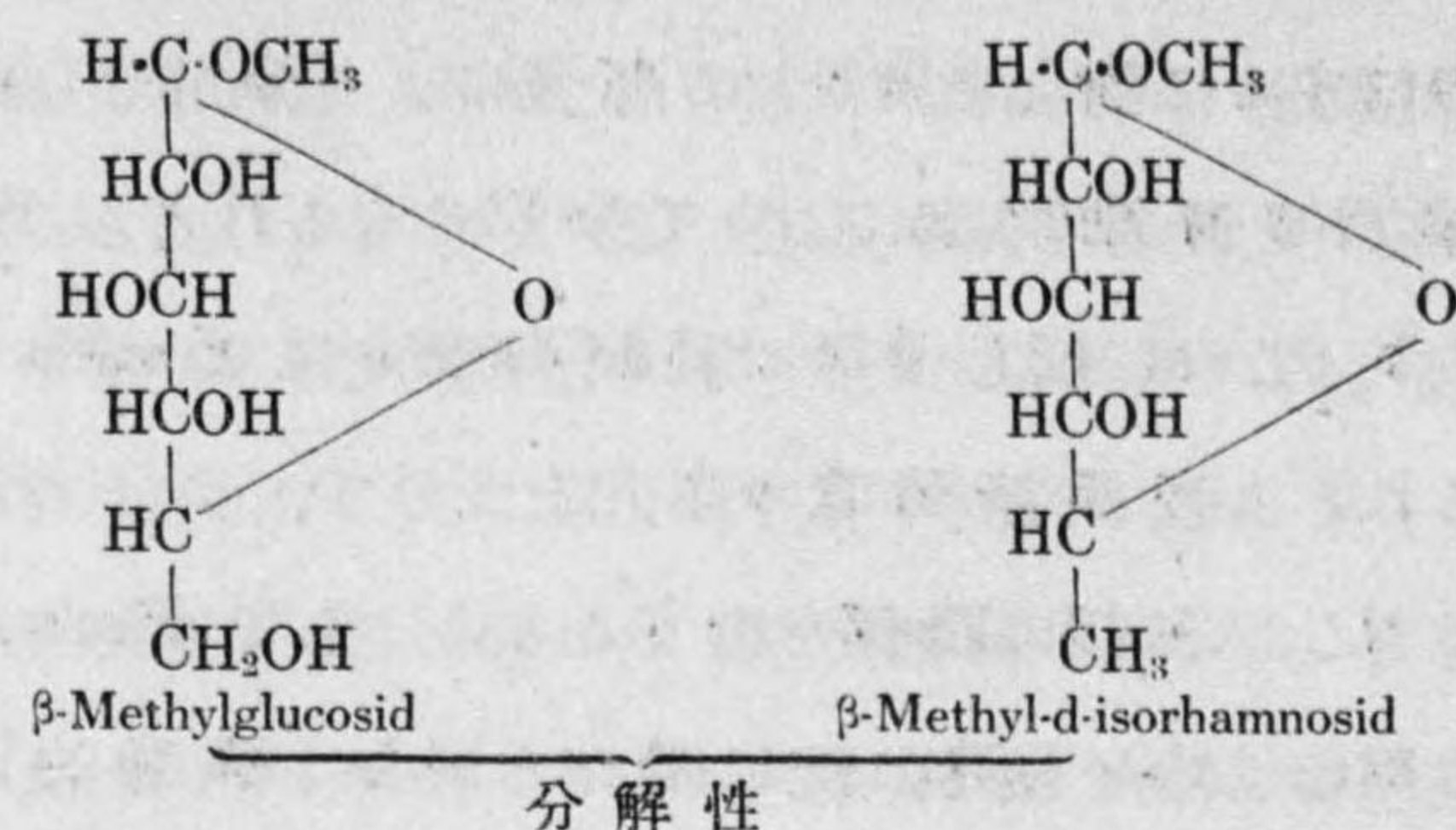
種々の酵素は各自定りたる物質にのみ作用す。甞に蛋白酵素は蛋白質に限り、脂肪酵素は脂肪に限り澱粉酵素は澱粉に限り働くのみならず同じく糖質中にありても、或種の糖に作用する酵素は他の種々の糖類に對し働らくことなし、例へば

1. 蔗糖酵素は單に蔗糖を分解するのみにして麥芽糖に作用せず、又麥芽糖酵素は蔗糖を分解せず。
2. 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-型六炭糖は釀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。
3.  $\alpha$ -Methyl-d-Glucosid と  $\beta$ -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  $\alpha$ -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  $\beta$ -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説けり。

4. 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<sup>1</sup> 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) を作り、このものは Xylose の Methyl-誘導體に外ならざるも Xylose の  $\beta$ -Methyl-配糖體は Emulsin によりて水解せられざるに反し d-Isorhamnose の  $\beta$ -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  $\beta$ -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。

<sup>1</sup> Fischer u. Zach: Ber. Chem. Ges. 45, 3761 [1912]



5. 然れども酵素には上に記したる如く絶対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 Kuhn<sup>1</sup>は蔗糖酵素は單に蔗糖に作用するのみならず Raffinose にも亦作用し唯其作用の速度を異にするのみ。恐らく Gentianose, Stachyose, Verbascose 等の  $\alpha$ -Fructosid にも作用するものならむと、又 Emulsin 中に含まるる  $\beta$ -Glucosid-酵素は  $\beta$ -Methylglucosid, Prunasin, Helicin, Salicin, Arbutin 等の何れの  $\beta$ -Glucosid にも作用し唯其水解速度に於て差を認むるのみ (Willstätter, Kuhn, Sobotka<sup>2</sup>)。

6. 同じ基質を水解して同様の構材に變せしむるものに全く異

<sup>1</sup> Kuhn: Z. Physiol. Chem. 125, 1, 23 [1922]

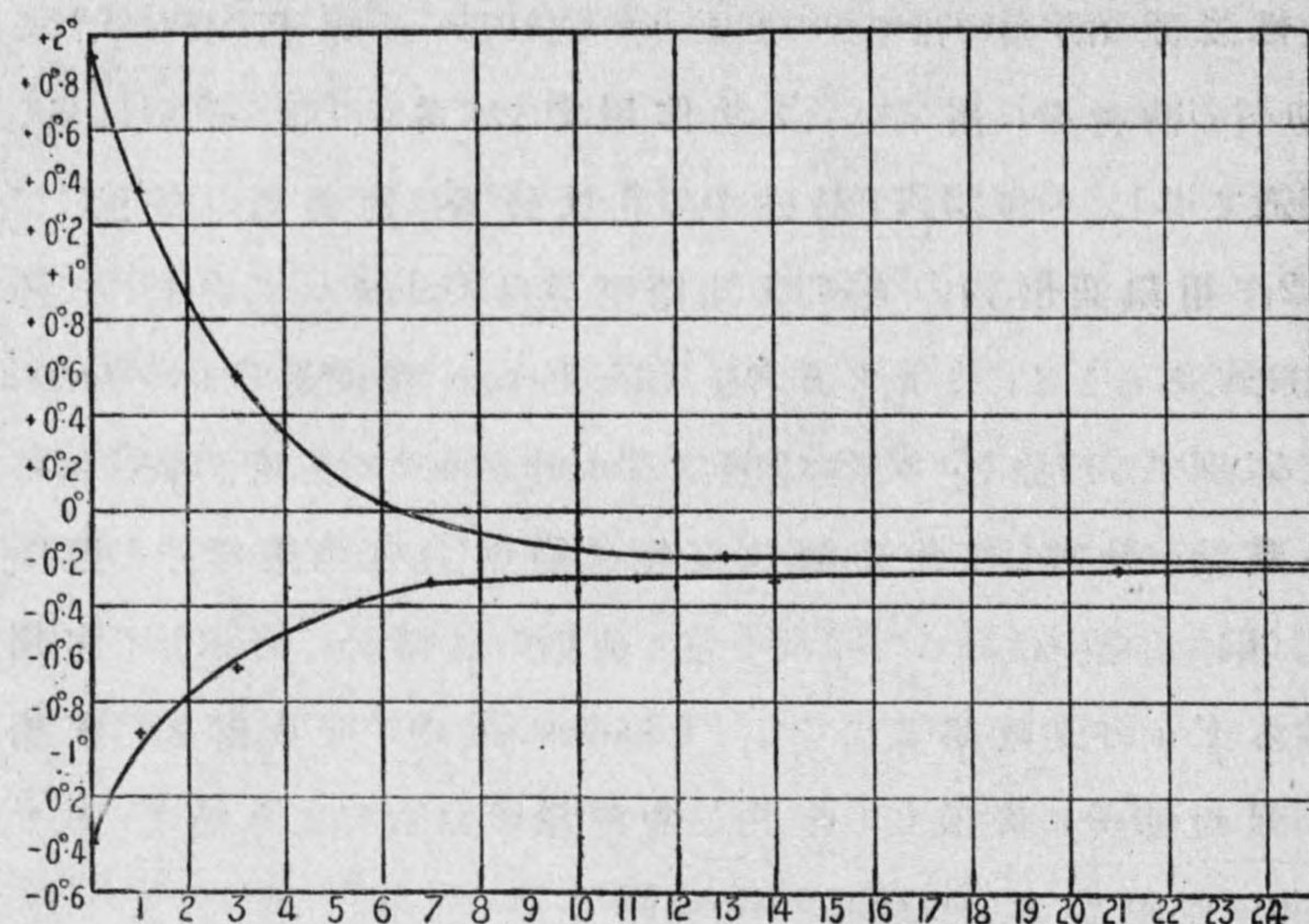
<sup>2</sup> Willstätter, Kuhn, Sobotka: Z. Physiol. Chem. 129, 33 [1923]

なる二種の酵素の存することあり。之れ恐らく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故なるべし。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 と區別するが如く；又醸母及び 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せしむるも醸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<sup>1</sup>)。

### 第五節 酵素作用の可逆性

酵素は他の觸媒體と同じく單に化學反應の速度に影響するのみにして平衡状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  $\beta$ -Glyceril-glucosid  $C_6H_{11}O_6C_3H_5O_2$  の水解を助長する Emulsin は又 Glucose と Glycerin より  $\beta$ -Glyceril-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 と Glycerin に働かしむる時も何れも同一の平衡状態に達す。今 Glucose (右旋性) と Glycerin との合成及び  $\beta$ -Glyceril-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、混合液の旋光度を縦軸に、其日程を横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

<sup>1</sup> Kuhn: Z. f. physiol. Chem. 129, 57 [1923]



示すを見る。上の圖に於て上方の曲線は Glucose と Glycerin より Glucosid の合成せらるる模様を示し、下方の曲線は Glucosid の水解の度を表はす。

1. 麥芽糖酵素の合成作用 始めて酵素に可逆性あることを認知したるは Croft Hill<sup>1</sup> にして彼は 40% の葡萄糖液に醸母麥芽糖酵素を作用せしめこれを 30° に於て久しく放置する時は漸次その旋光性及び還元性を變じ、麥芽糖の發生するを見たり、尤もここに生ずるは異性麥芽糖にして、真正の麥芽糖にあらず、従て嚴密なる意味に於てその合成行はれしにあらざる如く見ゆるもこれ使用せられたる麥芽糖酵素液中に同時に多量の Emulsin 存在し、葡萄糖の一部は麥芽糖酵素の作用により麥芽糖 ( $\alpha$ -Glucose-Glucosid) となると同時に大部分は Emulsin の作用により

1 Croft Hill: J. Chem. Soc. Soc. 73, 634 [1898]

異性麥芽糖 ( $\beta$ -Glucose-Glucosid) に變ずるが爲にして若し *Saccharomyces ellipsoideus* I の如く麥芽糖酵素のみを含有する醸母の浸出液を用ふる時は麥芽糖のみを發生すべし。

2. 蛋白質酵素の可逆性 に就ては直接の證明を與ふること甚だ困難なり、これ分解産物たる多數の Polypeptid が再び結合するに際し多様の合成が惹起せらるる爲なるものの如く、恐らく必要なる條件が闡明するまでは蛋白質分解産物より元の蛋白質と同一なるものを合成すること不可能なるべし。Pepton の濃厚溶液に Pepsin を作用せしむる時は漸次 Amino-窒素の量減少し (Henriques und Gjaldbaek<sup>1</sup>) Plastein と稱する蛋白質様物質合成せられ此 Plastein は pH 2—7 の間にては不溶解性にして 10% NaCl にも溶解すること少なきも鹽酸及び滴によく溶解す Trichlor-醋酸に沈澱し、Heller の反應を呈し、Biuret 反應を示す等蛋白質に近き性状を有し pH 1.7 に於て Pepsin の爲めに直ちに水解せらる (Wasteneys and Borsook<sup>2</sup>) 然れども Rona 及 Chrometzka<sup>3</sup> は此際 Amino-窒素の減少するは脱-Amino 作用行はるる爲にして合成行はるることなく沈澱發生するは分解物に過ぎずと稱せり。

3. 脂肪酵素による脂肪の合成 は夙に一般に承認せらるる處にして Kastle 及び Lövenhart<sup>4</sup> は各組織の水浸出液中に含まるる脂肪酵素は管に脂肪を分解する作用を有するのみならず、同時に脂酸及び Alcohol より脂肪を合成する機能を有せること

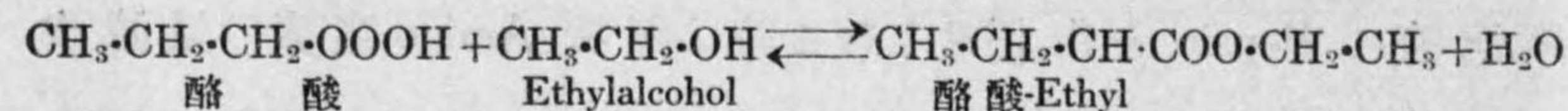
1 Henriques und Gjaldbaek: Z. f. physiol. Chem. 71, 485 [1911]

2 Wasteneys and Borsook: J. of Biol. Chem. 62, 15 [1924]

3 Rona and Chrometzka: Z. f. Physioe. Chem. 189, 249 [1927]

4 Kastle and Lövenhart: Amer. Chem. Soc. 24, 491 [1900]

を見出せり。今酪酸-Ethyl の水溶液に脂肪酵素を入れるれば Ester は忽ち分解せられ酪酸と Ethylalcohol を生ずと雖も、若し分解産物を除去せざる時は分解作用完全に進行すること能はず、又酪酸と Ethylalcohol との混合物に脂肪酵素を作用せしむる時はその一部は酪酸-Ester に變じ特異の匂を發生すこの時にも合成は完全ならず一部の酪酸及び Ethylalcohol を残留す。即ち脂肪酵素に因りて促進せらるる化學反應は次式を以て表はすべきものにして何れの方面よりするも常に同一の平衡状態に達す。



Taylor は體脂肪を分解する酵素に就て實驗しその時用ゐたる脂肪酵素は Olein を分解し又 Olein-酸と Glycerin とより Olein を合成せることを證明せり。

### 第六節 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二三の場合に過ぎず。之れ酵素反應系の複雑にして之を構成する諸反應未だ全く明瞭ならざるに酵素に隨伴する物質の影響を避くる能はざるに基因す。

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。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<sup>1</sup> 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 %	$10^4 \cdot k = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$
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

觸媒濃度と反應速度とが比例することも亦酵素の場合に見出されたり例へば Hudson<sup>2</sup> は次の表に掲ぐる如く蔗糖酵素の量8倍する時も常に分解量は酵素量と作用時間に比例することを見たり。

蔗糖酵素量と反應速度との關係

相 對 的 蔗 糖 酵 素 濃 度	時 間 分	蔗 糖 分 解 度 %		
		初期濃度4.55%	初期濃度9.09%	初度濃度27.3%
2.00	15	73.2	45.3	11.2
1.50	20	73.2	44.8	11.2
1.00	30	72.9	45.3	11.5
0.50	60	72.9	45.2	11.4
0.25	120	73.1	45.2	10.9

然れ共上の表に見るが如く酵素の場合には水素-Ionの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

<sup>1</sup> Issajew: Z. f. Physiol. Chem. 42, 102, [1904] 44, 546 [1905]

<sup>2</sup> Hudson: Am. Soc. 30, 1564 [1908.]

合したる後水解行はるるを、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<sup>1</sup> 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と蔗糖濃度との關係を檢查し圖に示すが如く反應速度は蔗糖濃度と共に増大し、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増大する時は水解速度漸次減少す。其原因は Nelson 及 Schubert<sup>2</sup> の研究によれば蔗糖濃度増加に伴ふ水の濃度の減少にあり。

Michaelis 及 Menten は蔗糖酵素と蔗糖とは先づ虧恒性の化合物を形成し此ものが遊離の酵素と水解産物(即葡萄糖と果糖)とに分解すと考へ、且蔗糖の分解が此酵素-蔗糖化合物の現存濃度に比例すとの假定を設けたり。然る時は質量作用の定律により一分子の酵素と一分子の蔗糖とが化合物を成生する際には次の關係あり。

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

此處に [R] は蔗糖の全濃度、 $\phi$  は酵素の全濃度、 $\varphi$  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

$$\varphi = \phi \cdot \frac{R}{R + K_M}$$

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。

1 Michaelis 及 Menten: Bioch. Z. 49, 333, [1913].

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

$$v = k \cdot \varphi$$

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

一試験列にて  $\phi$  を一定すれば

$$V = \frac{v}{k \cdot \phi}$$

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

$V$  の表式は全く酸の解離殘餘の表式

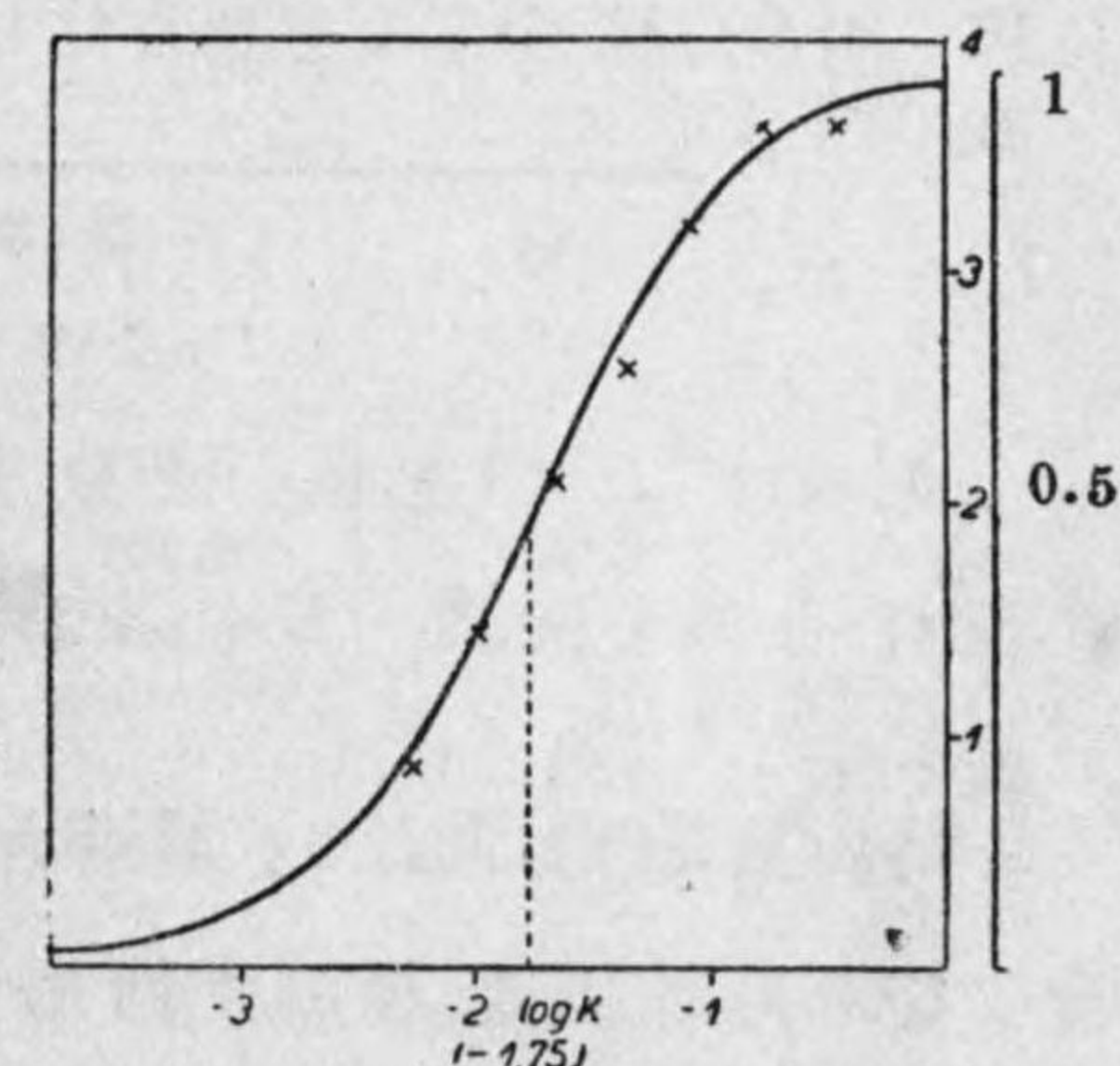
$$\rho = \frac{[H^+]}{[H^+] + K}$$

と相似たり。故に初期速度と蔗糖濃度の負-Logari との關係を曲線にて示す時は解離殘餘曲線と相似たるものを得。之を活性度-pS-曲線と稱することを得。

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

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。

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



活性度-pS-曲線  
第 30 圖

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

酵母蔗糖酵素-蔗糖化合物の解離恒数は酵母の種類によりて著しく差あり Kuhn<sup>1</sup> の調査によれば 0.016—0.046 の間にありといふ。

酵 素 調 材	$K_M$	親和恒数=1/ $K_M$
第 12 酵 母 種	0.016	63
米 國 産 酵 母	0.020	50
München 産 酵 母		
第 一 種	0.029	35
第 二 種	0.040	25

酵素基質化合物の生成は他に酵素と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 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	0.703	0.610	0.554
46.0	0.935	0.855	0.785

是等の實驗観測より 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と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と假定せり。

1. Kuhn: Z. f. Physiol. Chem. 125, 28 [1922—23]

今  $v_0$  及  $\varphi_0$  を蔗糖のみの時、 $v$  及  $\varphi$  を蔗糖と分解産物とが存する時の分解速度及酵素基質化合物の濃度とすれば

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

酵素が蔗糖及分解産物例へば果糖とに分配せらるる關係は質量作用の定律により、

$$[R](\phi - \varphi - \psi) = K_M \cdot \varphi$$

$$[F](\phi - \varphi - \psi) = K_{M_1} \cdot \psi$$

此處に  $\phi$  は酵素の全濃度、 $\psi$  は酵素-果糖化合物の濃度を示す。是等兩式より  $\psi$  を除去すれば酵素-果糖化合物の解離恒数  $K_{M_1}$  を得。

$$K_{M_1} = \frac{[F] \cdot K_M}{[R] \left( \frac{\phi}{\varphi} - 1 \right) - K_M}$$

$\varphi = \frac{v}{v_0} \varphi_0$  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。從て之を上式に挿入すれば

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

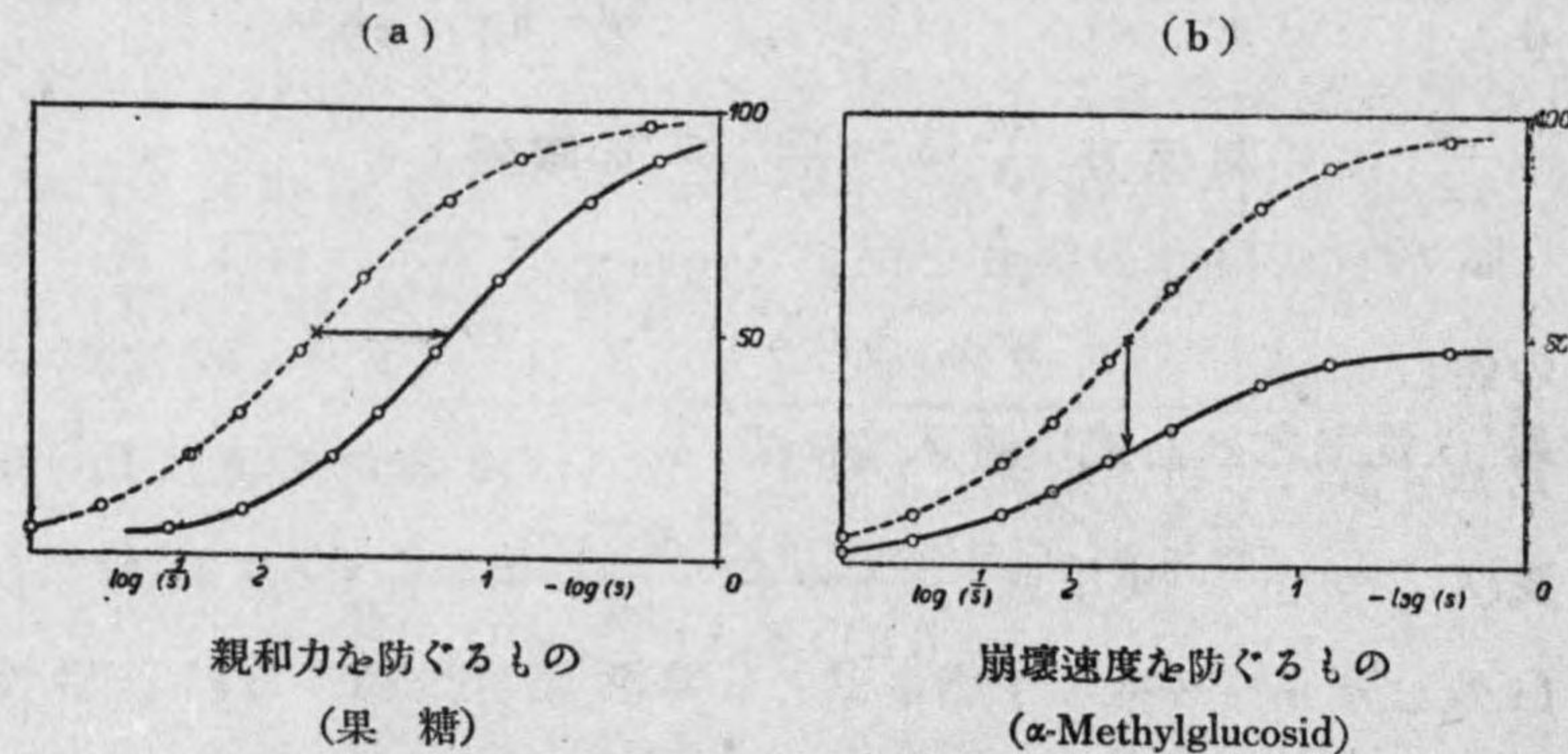
此式により且  $K_M$  を上述の如く 0.0167 として、蔗糖酵素と果糖蔗糖若くは葡萄糖化合物の解離恒数を計算し 0.058 及 0.089 を得たり。尤も此値は算法に大なる誤源あり得るにより單なる指示數にすぎず。

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壊速度に影響を與ふ

る要因によりて反應の速度を變ず。即

$$v = k \cdot \varphi$$

に於て反應速度は  $\varphi$  の値のみならず  $k$  の値の變化によりて變ず。前者即酵素が基質と障碍質との間に分離せらるる爲めに  $\varphi$  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即崩壊速度に影響を受くる際には基質に無關係なり。従て活性度-pS-曲線に就て之を検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従ひて平行轉位を行ふと同時に曲線の Parameter に變化を及ぼし(圖 a)之に反し障碍質が崩壊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 31 圖

Kuhn<sup>1</sup> は水素-Ion-濃度は酵素-基質化合物の崩壊速度に影響を及ぼすべしと考へたり。

温度も亦酵素作用に影響を及ぼす之は一般化學反應に對すると同じく反應速度は温度の上昇  $10^\circ$  なる時約倍加す。然れど

<sup>1</sup> Kuhn: Naturw. 11, 731 [1923]

も酵素の場合には温度の上昇と共に酵素の破壊速度も亦増大するを以て破壊速度の大小により温度係數の値を異にすべし。

## 第七節 賦活體及招瘳體

多くの酵素は細胞内に於て生成せらるるに際し未だ特殊の作用を呈する能はざる形態に於て存在することあり、これを酵素原と稱し一定の物質の作用に遇ひ初めて酵素に變ず、例へば腓液中に存する Trypsin-原は腸活素に遭ひ Trypsin に變ずるが如し、かく酵素原に活性を賦せしむる作用を有するものを賦活體<sup>1</sup>と云ふ其内細胞の特殊生成物に屬するものを活素<sup>2</sup>と云ふ。

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瘳體<sup>3</sup>と云ふ。

### 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様ならざるもの如し。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又共同酵素とも稱す。例へば腓蛋白酵素は Protamin 及び Pepton に作用して之を水解する作用を有するも複雑なる蛋白質を分解する能はず然るに之を腸活素を添加する時は活性の蛋白質酵素を完成するが如し。此 Tryptase-Co-Tryptase の結合物を酸性反應に於て礬土を以て處理し之に腸活素を吸着せしめ腸活素と酵素原とに分離する時は再び不活性となる。尙過酸化酵素に Oxygenase が添加して初めて完全の酸化酵素になるも亦此例なり。 2. 或物は抑止質と結合し不活性の状態にある酵

<sup>1</sup> Aktivator <sup>2</sup> Kinase <sup>3</sup> Paralyator

素より抑止質を除去する爲めに活性酵素を遊離せしむ。例へば重金属と結合し居る爲め不活性となれる尿素酵素に HCN を作用せしむる時は金属性抑止質の除去により活性の酵素を得るが如し。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発生と共に不問に附せらるるものあり、此種に屬するものは Neuberg に従へば恐らく醗酵素の作用時に水素受容質として働く釀母煮沸液及組織中に存する活素にして其存在は醗酵を誘起せしむ。然れども醗酵行はるるに従ひ Acetaldehyd 発生するに至らば Acetaldehyd は水素受容質として更に醗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<sup>1</sup> は腓脂肪酵素及脂肪に蛋白質を添加する時は蛋白質<sup>脂肪</sup>脂肪酵素の如き複合吸着體を發生し、又脂酸石灰及蛋白質を加ふる時は脂酸石灰—蛋白質<sup>脂肪</sup>脂肪酵素の如き連結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。

腓脂肪酵素の賦活 (pH=8.9)

CaCl <sub>2</sub> mg	Glychol-酸曹達 mg	蛋白質 mg	脂肪分解度 %
....	....	....	4.0
10	....	....	19.4
....	10	....	10.9

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

....	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 招瘳體

酵素に招瘳作用を及ぼすものも亦其種類多く且つ其機序一様ならず。

## 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壊を起すによることあり。例へば釀母醗酵にて發生したる Alcohol が一定濃度以上に達する時は釀母の作用を麻痺せしむ。

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従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。尙乳糖酵素の内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 Peptase 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 抗酵素

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礙を來たす。此の如きものを一般に抗酵素と稱す其種類雜多なり、即ち

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清-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。即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抗酵素を發生す。

5. 非免疫性抗酵素 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壊せらるることなく、鹼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。故にかくの如き抗酵素は 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既に加熱前に存在すと説けり、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壊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。

## 第八節 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壊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壊せらるるが如し)、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, 弱鹼を以て浸出す(乾燥劑ごとに Alcohol 處理により脂肪酵素の如く破壊せらるるものあり)

酵素浸出液より酵素を精製するには種々の方法講せらるるも未だ完全に之を遂行すること難し。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)及鞣酸等にて分割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多し、又此方法により破

壤を蒙るものあり。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<sup>1</sup> は膵臓中に含有せらるる脂肪酵素、澱粉酵素及 Trypsin を滴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、滴性並びに酸性の吸着劑の何れにも等しく吸着せらる。而して酸性の性状は滴性の性状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状態に於ては滴性並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 は稀滴により誘出せらる。

Waldschmidt-Leitz 及 Harteneck<sup>2</sup> 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 は酸性の性状大にし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。

1 Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: Z. f. Physiol. Chem. 125, 132, [1922/23.]

2 Waldschmidt-Leitz u. Harteneck: Z. f. Physiol. Chem. 147, 286; 149, 203, [1925]

礬土は製法に従ひ其化學的性状を異にするものの如く其吸着能も亦従つて異なる。Willstätter 及 Kraut<sup>1</sup> 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: 過剰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 と同様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。此内滴性の吸着劑として可良なるは C なり。Willstätter 及 Kraut<sup>2</sup> 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  $C_\beta$  に變じ此ものも亦安定ならずして第三型  $C_\gamma$  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滴性、酸性の性状並びに吸着の變化を伴ひ、決して單なる膠質状態の變化に非らず。Ortho-水酸化-Aluminium を久しく安門に接觸せしめ且高温にて處理する時は Meta-水酸化物  $AlO.OH$  に變ず。此者は酸若くは滴の性状を缺く。

吸着劑によりて酵素を他の酵素より分離する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着劑を併用して不純挾雜物の量を減少せしむることを得べし。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  $\frac{3}{4}$  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

1 Willstätter u. Kraut: Ber. 56, 146, [1923] 2 Willstätter u. Kraut: 58, 2448, 2458, [1925]

脱離することを得るが如し。

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。此時多くの随伴質は除去せられ、酵素は大部分細胞内に残留す。
2. 稀薄蓂酸溶液にて処理し細胞内の非彌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. 弱鹼性にして吸着を疎隔せしむ。之には先づ少量の Baryt を用ゐて酸性の随伴質を去り、更に濾過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-溶液中に残存す。
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剤より再び之を誘出せしむ。此際附随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° で真空蒸縮し多量の Alcohol を加へて沈澱せしむ。

## 第九節 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<sup>1</sup>、脂肪酵素<sup>2</sup>、蛋白酵素<sup>3</sup>等の如し、澱粉酵素は澱粉を分解して麦芽糖となし、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となすにあり、酸化酵素<sup>4</sup>、脱-Amid-酵素<sup>5</sup>の如し、前者は諸種の有機物の酸化

1 Amylase 2 Lipase 3 proteolytisches Ferment 4 Oxydase 5 Desamidase

に與かり、後者は Amino-酸, Amino-purin 等に働きて Amino-基を分離せしむ。

## 第四章 水解酵素

水解酵素とは複雑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

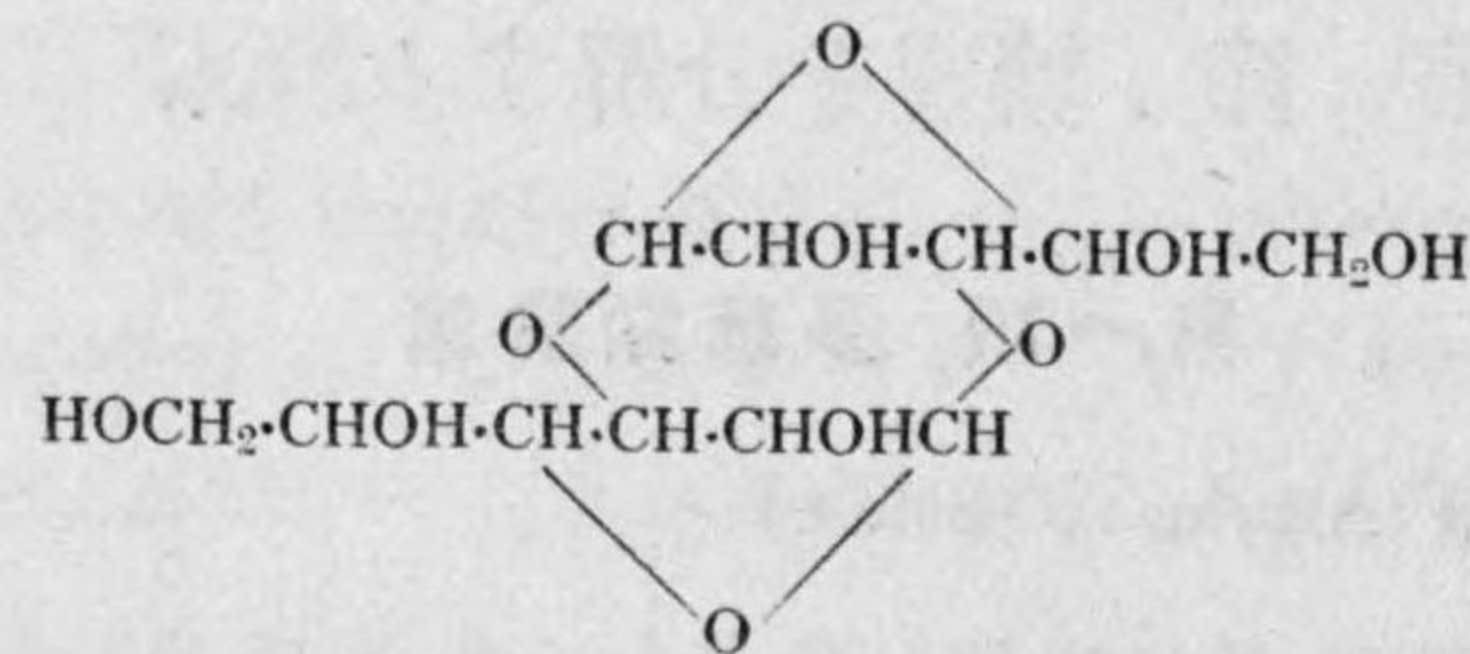
##### 1. 澱粉酵素 Amylase (Diastase)

澱粉酵素は澱粉及び糖原を分解して麦芽糖及び糊精に變化せしむる作用を有し、動物體內には主として唾液及び膀胱中に存す(但し犬の唾液中に存することなし)その外小腸、肝臓、血液、淋巴その他種々の臓器及び分泌液中にも少量に含有せらる。植物には主と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。

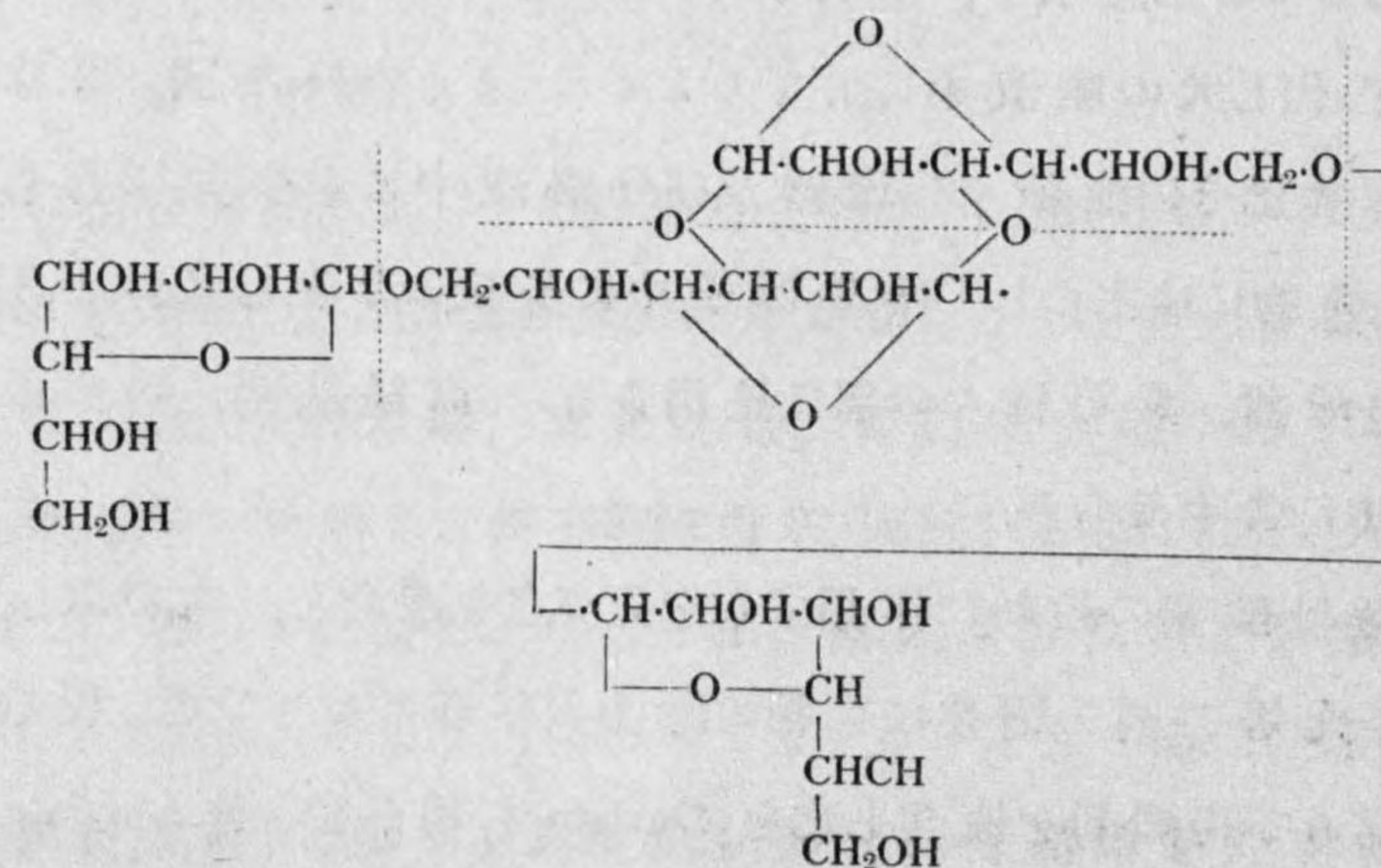
澱粉酵素の澱粉に作用するや先づ之を液化し、次で之を糖化す、此等二様の變化は二種の酵素の存在によりて起る現象なりと認めて其澱粉を液化し之を Dextrin に導くものを Amylase と稱し、Dextrin を再び糖化して Maltose に變せしむるものを Dextrinase と稱する人多し。糖化の作用は 80° に於て 5 分間加熱によりて

消失するも液化の作用は此際未だ残留す。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といふ (Holmbergh)

澱粉酵素が澱粉に作用する模様は近時漸く澱粉の構造窺知せらるるに至りたる結果稍々之を推定するを得べし。澱粉は Schardinger 及び Pringsheim の研究によりて明かなるが如く之に *Bacillus macerans* を作用せしむる時は Diamylose, Tetraamylose,  $\alpha$ -Hexaamylose 及 Triamylose,  $\beta$ -Hexaamylose 等の還元性を有せざる糖質に分解せらる、而して此 Diamylose は恐らく



Tetraamylose は



の如き構造を有し此 Tetraamylose が多数縮合して澱粉を作るものさ考へら

1 Holmbergh; Z. f. Physiol. Chem. 68 1924 134, 68 [1924]

る、*Bacillus macerans* の作用により縮合解離すれば Tetraamylose となり、此物が一方の點線にて示したる部にて分解を蒙れば Triamylose、同時に他の點線の處にて分解せらるれば Diamylose を發生し、又横の點線の處にて分解せらるれば Maltose を發生するものの如し。今斯の如き澱粉の縮合を解離せしめて非還元性の Hexosan に導く作用を有する酵素を Amylase、此 Hexosan を水解して Maltose に變化せしむるものを Dextrinase と稱するこさ得む。

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物にして、常に澱粉酵素の爲めにその一部を麦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雑なる化合物と同時に漸次麦芽糖を發生し、長時の後その大部分は麦芽糖となる。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温度上昇するに従ひ頓に増加し麦芽澱粉酵素にては  $45^\circ$ 、唾澱粉酵素にては  $40^\circ$  に至適温度を有す。

麦芽澱粉酵素は  $20-30^\circ$  の温度にては分解を蒙ること殆んど之なきも、 $30-40^\circ$  にて既に一部の破壊を免れず、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<sup>1</sup>は麦芽澱粉酵素に對しては  $54-56^\circ$ 、唾澱粉酵素に對しては  $57.5^\circ$  (食鹽の存在にて) なり。  $70^\circ$  に於ては全く其作用を失ふ。

動物性澱粉酵素は至適酸度小なるに反し (唾澱粉酵素は pH 6.6, 脾澱粉酵素は pH 6.8, 肝澱粉酵素は pH 6.0) 植物性

1 一時間内に其作用能力半減する如き温度を死點といふ (Euler)

澱粉酵素の至適酸度は大なり(麥芽澱粉酵素は pH 5)。但し馬鈴薯澱粉酵素の至適酸度は pH 6.7 にして動物性酵素に似たり。

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<sup>1</sup>)。植物性澱粉酵素は透析によりて其働を失ふことなし。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<sup>2</sup> は膵澱粉酵素と麥芽澱粉酵素と作用を異にするは全く酵素の性状の差異あるに基因すを説けり。即膵及 Taka-澱粉酵素は  $\alpha$ -Amylase に屬し澱粉を水解する際  $\alpha$ -型の麥芽糖を發生するに反し、麥芽澱粉酵素は  $\beta$ -Amylase に屬し澱粉より  $\beta$ -型の麥芽糖を分離せしむ。之れ恐らく澱粉分子は交互に  $\alpha$ -配葡萄糖體及  $\beta$ -配葡萄糖性結合を有し  $\alpha$ -Amylase 及  $\beta$ -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、又 Kaufmann 及 Lewite<sup>3</sup> 並びに Samec 及 Mayer<sup>4</sup> 等が Jod-澱粉反應は糖質内特殊 Atom-簇に基因するここ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既に著しき抑止作用を呈す。例へば  $2 \times 10^{-7}$  mol

1 Willstätter, Waldschmidt-Leitz Hesse: Z. f. Physiol. Chem. 126, 143, [1923]

2 Kuhn: A. 444, [11925] 3 Kaufmann 及 Lewite: Ber. 52, 616 [1919]

4 Samec u. Mayer: Kolloidchem. 13, 165, 1920; 13, 272, 1921.

の硝酸銀によりて酵素の作用既に半減するが如し<sup>1</sup>。

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<sup>2</sup>** 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内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酵素なり。植物纖維素を水解して糊精, Cellobiose, 葡萄糖をなす、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黒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 $\alpha$ -配葡萄糖體酵素

### 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。植物界に凡く存在し、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。動物には唾液、膵液、腸液に多く、又其他の臓器に存在す。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少量に之を含有す。

釀母麥芽糖酵素の至適溫度は 40° にして 55° に至れば破壊を蒙る。至適酸度は pH 6.6 なり。麥芽糖を分解するの外尙  $\alpha$ -Methyl-glucosid,  $\alpha$ -Ethyl-glucosid,  $\alpha$ -Phenylglucosid 等を水解す。各

1 Olsson: Z. f. phys. 14, 15 [1921] 2 Cytase

種醸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。

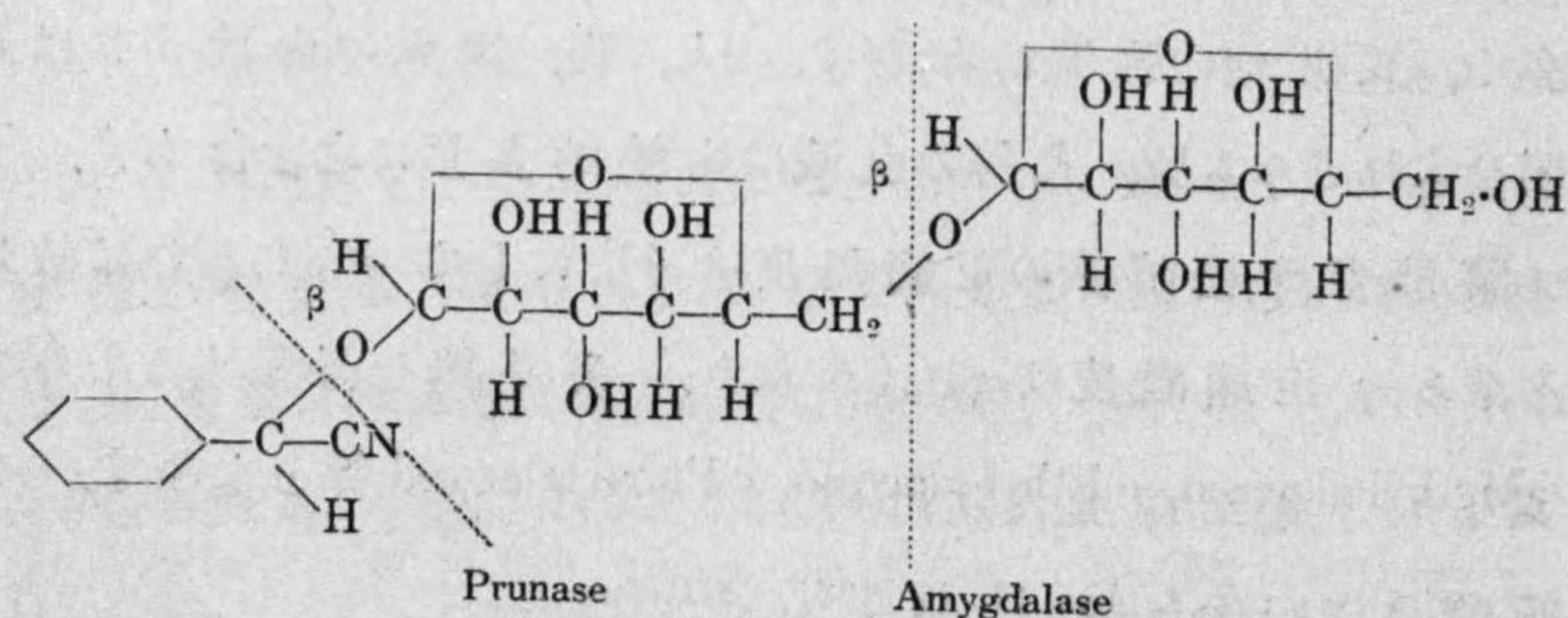
麥芽糖酵素は麥芽糖を分解してこれを二糖類に變化せしむる作用を有すると同時に他方には又葡萄糖を二糖類に合成せしむる働を有す。Hill は 40% の葡萄糖液に麥芽糖酵素を加へ置きしに異性麥芽糖と同時に麥芽糖の發生せることを實驗せり。この時異性麥芽糖の發生したるは用ゐたる麥芽糖中に同時に異性麥芽糖酵素が存在したる爲なりといふ。

### 第三項 β-配葡萄糖體酵素

#### 3. Emulsin

苦扁桃、菌類其他諸種の植物の浸出液は Amygdalin を分解して之より青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。然れども此の如き反應は單純なる酵素の作用によりて行はるるものに非ずして之に關與する酵素三種あり。Amygdalase, Prunase 及 d-Oxynitrilase 之なり。

天然に存する Amygdalin は Amygdalose (1.6-β-Glucosido-β-Glucose 即 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先づ Amygdalase によりて Diglucosid の部に水解起り一分子の β-Glucose 分離せられて d-Benzaldehydcyanhydrin と β-Glucose との結合物即ち Prunasin (l-Mandelnitrlglycosid) を殘留す。此物は次で Prunase によりて β-Glucose と Benzaldehydcyanhydrin に分解せられ、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° に於て分解を蒙る。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、各反應は其分解産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三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とあり。

#### 4. Gentibiase

Centibiose を分解する酵素なり、蝸牛に存在し又醸母の中に含有せらる。

#### 5. Cellobiase

Aspergillus, Penicillium, Mucor 等の菌類並びに諸種の種子中に含有せられ又植物纖維及び半纖維素を分解する無脊椎動物中に存在す、Cellobiose を分解して二分子の葡萄糖に變せしむる酵素なり。其至適溫度は約 46° なり 75° にて直ちに破壊せらる。至適酸度は pH=5—6 にあり。

## 第四項 Galactosid-酵素

## 6. 乳糖酵素 Lactase

乳糖酵素は乳糖を水解して葡萄糖と d-Galactose に變化せしむ。乳兒の小腸粘膜より絶えず分泌せらるるも成長したる動物にはこれを認めず。然れども常習として乳汁を攝取するものにはこれを發生す。高加索地方にて醸造に用ゐらるる一種の醸母 S. Kefir, 麴菌及び市販の Emulsin 中にも亦存在す。葡萄糖と Galactose と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 と看做さるるに反し、醸母乳糖酵素は Galactolactase 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。

7. Melibiase 苦扁桃、下酵性醸母中に存し Melibiose を葡萄糖と Galactose に水解し、又恐らく Raffinose を蔗糖と Galactose に水解する酵素なり。

## 第五項 配果糖體酵素

## 8. 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。

醸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、鹼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° に至れば忽ち破壊せらる。其分解作用は Fructose の存在によりて著しく障障せらる。尙  $\beta$ -Glucose も同様に其作用を阻害す。Aceton 處理は酵素を害ふこと少なきも Alcohol は酵素に有害に作用す。Kuhn は之を Fructo-saccharase と稱せり。此醸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醸母蔗糖酵素よりも小なり。 $\alpha$ -Glucose の存在によりて著しく其作用を減ず、 $\beta$ -Methylglycosid も亦之に障障を與ふ。Kuhn は之を Gluco-saccharase と稱せり。

## 第六項 核酸酵素

核酸を水解する酵素は單一なるものに非ず。複合核酸は先づ Polynucleotidase の作用によりて水解せられて單純なる Mononucleotid となり此 Mononucleotid は次で Nucleotidase の作用によりて磷酸と Nucleosid に分解せられ、茲に發生したる Nucleosid は更に Nucleosidase の作用によりて Purin と糖質に水解せらる。

第一の變化は動物の腸内に於て行はれ、第二の變化は腸及び血液内に於て起り、第三の變化は組織にて營まるるものの如し。植物内にも核の存在する處に廣く分布せらる。

酵素の性狀に就きて未だ攻究せられたる所少なし、但 Adenosin を水解する Adenosinase は 37° の至適溫度、7.5 の至適 pH を有し、其作用は其分解産物なる Ribose 及 Adenin によりて阻止せらるといふ。

## 第二節 Ester を分解する酵素

炭素酸-Ester の分解及合成を司る酵素にして下の如き反應を助成す。



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従ひ稍々其性状を異にす。

### 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 Glycerin に分解する酵素は消化液中には主として膵液中に多量に存在し、胃、小腸其他の臓器にも含有せらる。血液及び肝臓中には甚だ微量に、筋肉には缺如せらるるもの如し。之に反し血液及び肝臓は簡單なる脂酸-Ester を水解する力強く酪酸-Ester を Ethylalcohol と酪酸とに變じ、又 Monobutyrim を鹼化して酪酸と 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と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と隨伴し又之が爲めに發生する産物の存在に充分の注意を拂ふことを要す。之れ水溶性の酵素が不溶性の脂肪に作用するには酵素と脂肪とが同時に吸着せられて複吸着體を形成する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滴性反應に

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滴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.)と稱するは 2 cc の  $NH_3\text{-}NH_4Cl$ -緩衝劑(pH 8.9), 10 mg  $CaCl_2$  及 15 mg 蛋白質を含む酵素液が 2.5 g Oliv-油(鹼化數 185.5)の 24% を 1 時間内に  $30^\circ$  にて水解する如き酵素量を云ふ。(乾燥したる豚臓 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。

Tributyrim 水解能を以て酵素量を檢するには 56 cc の飽和 Tributyrim 溶液, 2 cc の  $NH_3\text{-}NH_4Cl$ -緩衝劑(pH 8.6), 10 mg  $CaCl_2$ , 10 mg Olein-酸-Natrium 及 30 mg 蛋白質を含む酵素液 60 cc を用ひ  $20^\circ$  にて 50 分後に滴數が純 Tributyrim-溶液の滴數と純水の滴數の差の半量まで降下する如き酵素量を B.-E. と云ふ。Tributyrim 分解單位と油分解單位とは乾燥豚臓にて檢査せられたる處によれば

1 B.-E. = 0.001 L.-E. なり。されど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内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強く之に反し一價の Alcohol の Ester を水解する能少なし。

膵脂肪酵素は古來酵素原の状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る考へられたりしも Willstätter<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Willstätter, Waldschmidt-Leitz, Memmen: Z Physiol Chem. 125, 98 [1923]



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と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度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虧恒性を有し變化し易しと雖も Glycerin 中には數年に亙り之を貯ふることを得。

約 40° を以て至適溫度とし、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増加するに従ひて酵素の爲めに分解せらるること容易となり Trilaurin に至りて其極に達す。夫より脂酸分子大となるや急に分解度小となり Tristearin の如きは分解せらるること比較的不良なり。

膵臓より脂肪酵素を抽出し又之を精製するには Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz<sup>1</sup> によるを可とす。即膵を細碎し之を Aceton 及 Ether と共に振盪して脱水乾燥せしめ (Alcohol 及 Ester を用ひて乾燥する時は大に酵素を障礙す) たる後 Glycerin を用ゐて酵素を抽出す (之れ Glycerin 溶液にては酵素安定なるが爲なり)。廻轉沈澱器にて不溶解性のものを除去したる澄明液は澱粉酵素及大部分の蛋白酵素を含有するを以て吸着法により脂肪酵

<sup>1</sup> Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: H. 125, 132, 1922-23

素を純化すべし。即先づ弱酸性溶液に於て酵素混合液を滴性吸着劑なる礬土にて處理して脂肪酵素を之に吸着せしめ、次で弱滴又は滴性磷酸鹽を以て誘出を行ひ尙一回吸着及誘出を反復したる後、弱酸性液より Kaolin にて吸着せしめ之に滴性誘出法を施す時は脂肪酵素量は原料の 200 倍に達すべし。

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 の間にありと稱せられ (Davidsohn<sup>1</sup>) しも Willstätter<sup>2</sup> 等の研究によれば之れ全く滴性に於て抑制し、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 に對し膵脂肪酵素と一致する性狀を有すと云ふ。

## 3. 肝-Ester-酵素

肝脂肪酵素は普通の中性脂肪に作用すること難く、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増加して酪酸に至るまでは増進し、夫より分子量の増大と共に分解速度減少す。之れ此等 Ester が水に溶解する度と一致する現象なり。酪酸-Methyl は酪酸-Ethyl よりも尙よく分解せらるること亦溶解度大なる爲なるべし。

其作用は恒定せる酸性度にては零次の反應式に相當し分解量は時間に比例す。之れ酵素と基質との結合力が強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

<sup>1</sup> Davidsohn Bioch. Z. 45, 284[1912]; 49, 249 1[913.]

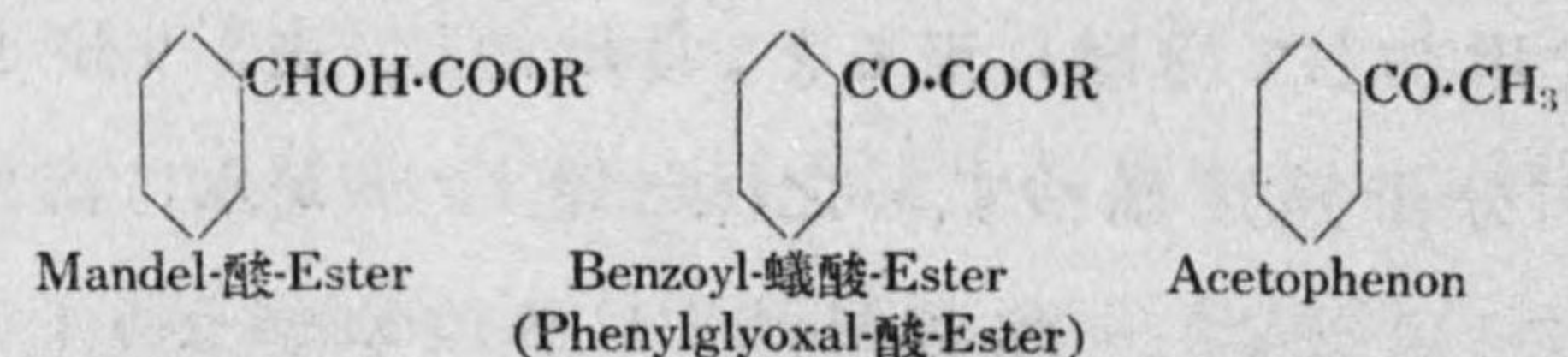
<sup>2</sup> Willstätter et al: H. 133, 247, [1923-24]; 140, 203, [1924]; 144, 68. [1925]

に反し腓脂肪酵素は單純-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残留し反應は一次の反應に近し).

至適酸度は pH 7.8—8.8 の間にあり.

腓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増進す. 之れ Willstätter, Kuhn, Lind 及 Memmen<sup>1</sup> の研究にて明かなるが如く Mandel-酸-Ethylester 中に之と殆んど沸點同一なる 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-酵素と親和力強大なる爲め Mandel-酸-Ester 多量なるに拘らず酵素は殆んど全く 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 に似たると同様の現象を呈す. 安息香酸-Ethylester 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.



### 動物性-Ester-酵素の特殊性

各種の Racemi-性 Ester に腓, 胃及肝中に存する各種の Ester-酵素を作用せしむるに酵素の種類により光活性對脚を分解するに遲速あり.

<sup>1</sup> Willstätter, Kuhn, Lind 及 Memmen: Z. f. Physiol. Chem. 167, 303 [1927]

動物性-Ester-酵素にて速かに分解せらるる對脚(+及-)

Racemi-性 基 質	酵 素		
	腓	胃	肝
Mandel-酸-Ethylester	-	+	+
Phenyl-Chlor-醋酸-Methylester	-	+	-
Phenyl-Methoxy-醋酸-Methylester	-	+	+
Tropa-酸-Methylester	+	+	-

故に各種-Ester-酵素は其性状を異にするものの如し.

尙 Rona<sup>1</sup> は腓-Ester-酵素は Chinin に對し感受性少なきに反し肝-Ester-酵素は感受性大なるより酵素の特殊性を高唱せりと雖 Willstätter<sup>2</sup> 等によれば卵蛋白素添加により腓-Ester-酵素の作用著しく抑制を受く.

**Lecithase** Lecithin を分解する作用は普通脂肪酵素によりて營まるるか將た特種の酵素に基因するかは未だ斷言すること難しと雖も胃, 腸, 腓其他の臓器に至る處存在するものの如し, 之を dl-Lecithin に作用せしむる時は不齊分解行はれ l-Lecithin を残留す.

### 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と異なり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として種子中に存在す. 休息時の種子には其作用明ならずと雖も之に酸を加ふる時は活性を帯ぶるに

<sup>1</sup> Rona: Bioch. Z. 111, 116[1920]; 118, 213; 130, 225[1921]; 134, 108, 118,[1922]; 146, 28 [1924]

<sup>2</sup> Willstätter 及 Memmen: Z. f. Physiol. Chem. 138, 216 [1924]

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と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となる爲めに膠質的狀態の變化を受くること小なる故なるべし。

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礙を蒙る。40°以上殊に70°にて速かに破壊せらる 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強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 に作用すること弱く又 Butyrin を分解すること難し。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2.5g 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.)と稱す。調材1cg 中に存する Ph. L.-E. を植物脂肪酵素値(Ph. L.-W.)といふ。

分裂菌及び細菌は又夫々脂肪酵素を含有す。

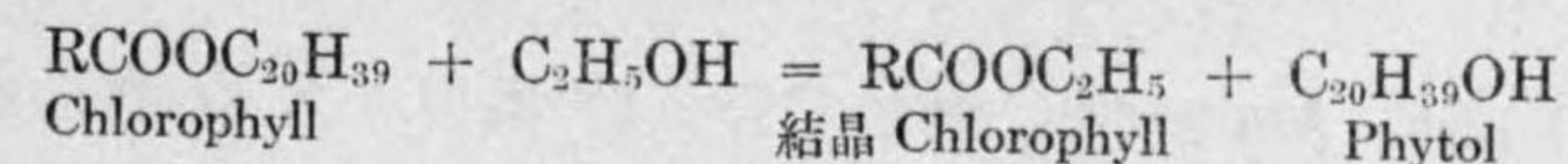
### 第三項 爾他の Esterase

Ester を水解する酵素は上述の如く脂酸-Ester を分解するもの外尙 Tannin, Chlorophyll 及び天然に存する磷酸-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成分たる Glucose 及 Gallus-酸に變ず。Tannin は普通二分子の Gallus-

酸が一方の Carboxyl-基と他方の Alcohol-基と結合して生じたる Ester なる Depsid が更に Glucose の Alcohol 基と Ester 様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 を之が研究に用ゐることを得、酵素の至適温度は凡そ33°なり。

**Chlorophyllase.** Chlorophyll を Alcohol-解(即ち Alcohol と複分解)して之より Phytol を遊離せしむる酵素なり。



葉殊に成葉中に存在す。25°に於て至適温度を有す。其作用には Alcohol 以外に尙ほ少量の水の存在を必要とす。一次の反應式に一致する分解順程を示す。

**Phosphatase** 磷酸の有機性-Ester を水解する酵素にして次の如き數種を算す。

#### 1. Glycerophosphatase

醸母, *Aspergillus Oryzae*, 腸粘膜, 腎臟等に見出さるる酵素にして Glycerin-磷酸を分解して Orthophosphat-Ion を分離せしむ。至適温度は約35°弱酸性反應を好し。

#### 2. Hexosephosphatase

醸母, 筋肉, 穀類, 細菌等に存在し Hexose-二磷酸-Ester を分解する酵素及び醸母, 腎, 脾, 肝等に含有せられ Hexose-一磷酸-Ester を分解する酵素等も亦見出されたり。前者は30—40°の至適温度 pH = 6.5 の至適酸度を示し, 後者は pH = 8.4—9.4 の至適酸度を有す。

#### 3. Amylosephosphatase

Amylopektin より磷酸を遊離せしむる酵素は麥芽の中に存在し其至適温度は約58°なり。

## 4. Phytase

Phytin を水解して Inosit の磷酸に變ぜしむる酵素なり。植物界に汎く存在す。56° に於て至適溫度を示す。

**Sulfatase** Ether-硫酸を水解する酵素にして *Aspergillus Oryzae*, 筋肉, 腎等にあり。

## 第三節 蛋白質を分解する酵素

蛋白質を分解して之を Polypeptid に變せしめ、又 Polypeptid を分解して之を Amino-酸に變せしむる酵素あり又或者は蛋白質を分解して之を Polypeptid に變せしむると同時に更に Polypeptid を一定度まで Amino-酸に分解するものあり。此等の性狀より蛋白質分解に參與する酵素を分ちて Pepsinase, Tryptase 及 Ereptase の三となす。

1. **Pepsinase** 諸種の蛋白質に作用して之を Polypeptid に分解するも之より Amino-酸を分離せしむることなき酵素なり。動物胃液中に存する Pepsin 之に屬す。

2. **Tryptase** 單純の状態に於ては蛋白質若くは Pepton 一方にのみ作用するに止まるも適宜の共同酵素と結合する時は同時に蛋白質及び Polypeptid を分解する機能を獲得す。膵液中に存する Trypsin, Papaya 果中に存する Papain 等之に屬す。

3. **Ereptase** Dipeptid 及單純なる Polypeptid に作用して之を Amino-酸に分解するも蛋白質には作用せざる酵素なり。腸液及膵液内に存する Erepsin, 組織細胞内に含有せらるる Peptase 等之に屬す。

従つて諸種の蛋白質に Pepsinase を作用せしむるに蛋白質は單に Polypeptid に分解せらるるのみにして Amino-酸に分解せらるる事なく、又蛋白質に Ereptase を作用せしむる際にも何等變化を惹起せざるも、Tryptase は蛋白質を Polypeptid に變化せしむると同時に更に之を分解して Amino-酸となす。然れども此際其分解は通常完全ならずして分解せられざる Amino-酸團を残留せしむるを常とす此の如き集團を古來 Anti-簇と呼べり。從來調査せられたる處によれば Anti-簇の多くは Glycocoll, Prolin, Phenylalanin に富む。之に反し Tyrosin を含有するこ大なる蛋白質は Trypsin により極めて速かに分解せらるる Hemi-簇と稱する Amino-酸團を含む。乾酪素原は最も多く Hemi-簇を含有し、膠は最も Anti-簇に富む蛋白質なるものの如し。

**蛋白質水解の測定** 蛋白質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検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. Sørensen の Formol-滴定法。兩性化合物なる 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を得。但し反應系中に安門鹽存在し、又磷酸緩衝劑等を用ひたる際には此方法を適用するこ難し。

3. Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz<sup>1</sup> の滴量法 Alcohol を加ふる時は

<sup>1</sup> Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: Ber. 54, 2988, 1912.

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こを得。此方法は安門鹽又は磷酸鹽の存在に於て之を施行するここを得。

4. Linderström-Lang の  $\text{NH}_2$ -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) を標示薬として滴定す。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(極めて滴性度弱き Amino-基)又は Sulfon-酸, Taurin の如く酸性簇極めて強きもののみ、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様を究知せんご欲せず此等の諸法を巧みに應用するここを要す。

### 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強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、犬の純粹なる胃瘻管液を透析若くは冷却せしむる時は殆んど純粹の Pepsin を析出し、このものは殆んど全く核蛋白體よりなるものの如し。

Pepsin は胃を有する殆んど總ての脊椎動物に存在し、唯少許の魚類にこれを缺く。

Pekelharing は純粹なる Pepsin を製出しこのものは單に蛋白質を分解するのみならず同時に又中性反應に於て牛乳を凝固せしむる性質を有するこ

こを確めたり。且つ乳汁を凝固せしむる作用は Trypsin 及 Papain にも亦存す。故に Pepsin と凝乳酵素とは同一の物質にして凝乳作用は一定酵素に特有なる作用ならず寧ろ一定蛋白質の初期水解時に見る現象なりと考へらる。此の如き變化を蒙りたる乾酪素原は溶解性石灰鹽の存在に於て沈澱を發生す。

蛋白質は單に鹽酸のみによりても漸次膨脹して表面透明となり遂に盡く溶解せらるる雖もその速度は極めて小なり。又單に Pepsin のみを作用せしめし時は毫も溶解せられず。これに反し蛋白質に鹽酸及び Pepsin を同時に作用せしむる時は忽ちに消化せられて先づ酸蛋白を生じ、漸次 Proteose 及び Pepton に變ず。この際 Tyrosin, Tryptophan 等の Amino-酸發生することなし。Pepsin は粘素及び角素等を除くの外殆んど凡ての蛋白質を分解すれども Protamin には作用することなし、これ Protamin は比較的簡單なる構造を有する爲なるべく、Pepsin は一般に Polypeptid の如く簡單なるものには作用せず。

蛋白質を Pepsin にて消化する際には常に同量の  $\text{NH}_2$ -基及び  $\text{COOH}$ -基を遊離するにより Pepsin は  $-\text{CO}-\text{NH}-$  結合を分解する作用を有することを知る。Sørensen 及 Katschioni-Walther<sup>1</sup> は最近乾酪素、膠、Gliadin を Pepsin にて消化したる後  $\text{COOH}$ -基を Formol-滴定及 Willstätter の Alcohol 溶液滴定量により、又 Amino-基を Van Slyke の法及 Linderström-Lang の Aceton 溶液滴定量 (Naphthyl-赤を標示薬とす) により測定し爰に遊離する  $\text{NH}_2$ -基及  $\text{COOH}$ -基の比が 1:1 なることを確めたり。

1. Sørensen 及 Katschioni-Walther: Z. f. physiol. Chem. 174, 251 [1928]

Waldschmidt-Leitz 及 Künstner<sup>1</sup> 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。

① 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並びに物理的の性状も亦重大なる要因なるべし (Northrop<sup>2</sup>)。

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と稍遅く, 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。

② Pepsin は一般酵素に於けるが如く温度の影響を蒙ること甚だ鋭敏なり。零度に於てはその作用甚だ遅々として進まず殆んど皆無と稱して可なるも, それより温度の上昇するに伴ひ漸次その作用の速度を増加し, 35—50°を以て至適温度と爲す。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壊せらる。然れども鹽酸の存在に於ては熱により破壊作用を受くること緩徐にして 65°に至るも尙ほその働を保有すと云ふ。中性鹽の存在は Pepsin の作用を障碍す。

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]

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雑なる Plastein と稱する蛋白質様物質に變化す。尤も之を疑ふものあり (421 頁参照)

## 2. 脾-Pepsinase

脾臓浸出液中に存し pH 4 に於て至適酸度を有する蛋白酵素なり。Hedin は尙 pH 8 に於て至適酸度を有する β-脾蛋白酵素(之に對し pH 4 に至適酸度を有するものを α-脾蛋白酵素と呼べり)あることを説けるも Waldschmidt-Leitz は恐らく Ereptase の混在によりて起れる誤謬なるべしとせり。

## 第二項 Tryptase

Tryptase 中重要なるものは脾液中の Trypsin, 白血球蛋白酵素, 組織蛋白酵素なり。

### 1. Trypsin, 脾蛋白酵素

Trypsin は脾液中に存在する蛋白酵素なり。初め酵素原の状態に於て分泌せられ後腸活素に遇ひて初めて酵素に變ず。

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 Peptid となし, 再轉して Mono-及び Diamino-酸に變化せしむ。然れども其分解は完全ならず常に一定の Amino-酸團を残留す。賦活せられざる Trypsin (Trypsin-原と稱せられ居るもの) は Protamin の如き滴性蛋白質及び Pepton に作用して之を分解するも分子大なる蛋白質を分解すること能はず此の作用を呈するには先づ腸活素によりて賦活せらるるを要す。純粹なる Trypsin には Dipeptid 及

Tripeptid 等簡單なる Peptid を分解する能なし。

基 質	Trypsin	Trypsin-腸活素	Erepsin
Peptid	-	-	+
Pepton(卵蛋白素よりの)	+	++	-
Protamin	+	++	-
Histon	-	+	-
乾酪素	-	+	-
纖維素	-	+	-
膠	-	+	-
Gliadin	-	+	-
Zein	-	+	-

Trypsin を膵臓より製出するには新鮮なる豚膵を直ちに Aceton 及 Ether にて脱水脱脂し(448頁参照)たる後、水若くは Glycerin を以て之を浸出する時は Trypsin-原は脂肪酵素、澱粉酵素、Pepton-酵素、腸活素原と共に抽出せらる。Trypsin-原は滴の性状を有するにより之を利用し之を精製す。即先づ礬土吸着を行ひて脂肪酵素、Erepsin 及活素原を除去し母液内に残留する Trypsin-原を澱粉酵素より分離する爲に更に Kaolin にて処理する時は Trypsin 原は之に吸着せられて母液内の澱粉酵素より分離せらる。かくして精製せられ活素を含有せざる酵素液は久しき貯藏に堪ゆることを得。

Trypsin の至適反應は蛋白質の種類によて差あり膠に對しては pH 8.2—8.7 なり。酸度稍強きに失すればその作用阻止せらるるも破壊を蒙ること少なし、之に反し稍強性反應に過ぐれば直ちに破壊せらる。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従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 全く破壊せらるるを以てその作用も亦消失す。

Trypsin は Amino-酸又は完全酸及び滴水解物の存在によりて毫も其作用を減することなく、之に反し Trypsin にて水解を蒙らずして残存する Anti-簇-Pepton によりて著しく障碍を受く<sup>1</sup>。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。

血清蛋白素の如く Trypsin によりて分解せらるること遅き蛋白質の存在は 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。

膵臓より分泌せらるる Trypsinogen を賦活する活素<sup>2</sup>は腸、膵、及び細菌等に見出さる。該 Kinase は以前は酵素様のものなりと考へられたることありしも Waldschmidt-Leitz<sup>3</sup> は酵素原と活素とは一定の結合物を作りて活性を帯ぶるに至るものにして酵素原量と活素量との割合によりて賦活の度を異にするのみならず、一旦發生したる Tryptase-Co-Tryptase の結合物も酸性の反應に於て礬土を以て處理して之に Kinase を吸着せしめ Kinase と酵素原とに分離することを得しめたるより見れば Kinase は酵素性を有するものに非ざることを知る。

<sup>1</sup> Northrop: Jl. of gen. Phys. 4 227, 245, 266, 487 [1924]; 6, 239 [1924]

<sup>2</sup> Kinase <sup>3</sup> Waldschmidt-Leitz: Z. Phys. Chem. 132, 181 [1923]; 142, 217, [1925]

Protamin 及 Pepton は賦活せられざる Trypsin-原によりても水解せらるるを以て見れば腸活素は高級蛋白質に作用するに必要な補助素を形成するものならむといふ (Waldschmidt-Leitz 及 Harteneck<sup>1</sup>)

腸活素は腸粘膜を豫め弱酸若くは Glycerin にて浸出して Erepsin を除去したる後之を  $\frac{n}{20}$  NH<sub>3</sub> (50:1) にて浸出すれば得らる。45° にては安定なるも 50° に於て既に一部破壊を被る。其他純粹なるものは虧恒性大にして Glycerin 添加により安定となる。此等の性状は一見酵素に似たるものあり。

膵臓より分泌せらるる膵液は常に不活性の腸活素を伴ふ此の不活性腸活素の賦活は膵臓内にては行はるることなく (故に膵臓は自家消化に陥ることなし) 腸粘膜の細胞内にて始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ひて始めて腸活素を發現す。

## 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、その性状は兩者の間に著しき差異を見ず。唯白血球蛋白酵素の方少しく酸に對する抵抗大なるものの如し、その至適反應は pH 5 なり、この酵素は恐らく血液中に侵入し來れる異質蛋白質<sup>2</sup>を分解すべく又他種の赤血球、細菌等の破壊に參與するならむ。

## 3. 組織蛋白酵素

<sup>1</sup> Waldschmidt-Leitz u. Harteneck: Z. f. Physiol. Chem. 149, 203, [1925].

<sup>2</sup> Körperfremdes Eiweiss

凡ての臓器中にも亦 Trypsin に類似し且つこれよりも酸に對する抵抗力大なる蛋白酵素あり。Buchner の法により得たる各臓器の壓榨液中にその存在を検知するを得べし。この酵素は正常的に各細胞内に於て蛋白質分解を司どるものなるべく臓器を 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臓器内の蛋白質はこの酵素の爲めに漸次分解せらるるを見む。この現象を自家分解 Autolyse と稱す。

組織蛋白酵素は 40° にて最もよく作用し、65° にて全く破壊せらる。寒冷には抵抗強く 0 乃至 -14° にても作用繼續す。Radium は其作用を促進す。ここに腫瘍に於て然りとす。

酸は一定度まで自家分解を促進し殊に CO<sub>2</sub> 及乳酸に其作用著し、然れども酸度強きに失すれば作用減退す。

適性度は自家分解を障礙す pH 8 より大なる時は自家行はれず之れ細胞内には pH=3.5 (Pepsinase), 7 (Tryptase) 及 8 (Peptidase) にて作用する酵素存在する爲にして (Tryptase は屢之を缺如するか、又は招瘳體の爲めに被蔽せられ、終に破壊せらる) 此等蛋白酵素存在の程度により諸 pH の處に於て至適酸度を呈するなり。

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磷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。分解産物は作用を障礙するを以て不凝固窒素は 50% より増加することなし。

尤も自家分解の時に行はるる分解は單に組織蛋白酵素のみの作用にあらず、これと共に尙 Peptase の存在する爲め Polypeptid は完全に分解せられ且つ Arginin-酵素の爲め Arginin も亦更に分解せらる、その他脂肪酵



素, 核酵素の作用も並び行はれ複雑なる現象を呈す。

#### 4. Papain

Papaya (*carica papaya*) の果實又は乳汁中に存する蛋白酵素にして成熟に近き果實の外皮を傷けて得たる乳汁中に存するものは蛋白質を分解して Pepton に變せしむる作用を有するも Pepton を更に分解することなく之に青化水素を作用せしむる時は賦活せられ Pepton を分解する機能を獲得す。即ち Papain に對し HCN は共同酵素として作用すること恰かも Trypsin に對する腸活素の如し。但し共同酵素の作用は腸活素に於けると反對に簡單なる基質に對する分解を助く。

Papaya の果實の内層には HCN と同じく Papain と結合して之を賦活せしむる共同酵素あり之を植物活素と稱す、其の性状は腸活素に似、加熱によりて其作用を失ひ、又 Papain を賦活するに一定の時間を要す。Papaya 果全く成熟するに至れば果實内にて外層の Papain と内層の植物活素互に相近づき賦活行はれて Pepton に作用する Papain-植物活素發生す (Ambros 及 Harteneck. Z. f. physiol. Chem. 181, 24, 1929)

Papain, Papain-植物活素, Papain-HCN は Dipeptid を分解せず。

酵 素	膠	Pepton	Dipeptid
Papain	+	-	-
Papain+植物活素 (又はHCN)	++	++	-
Trypsin+腸活素	+	++	-
Trypsin	-	+	-

#### 第三項 Peptase

天然に存する凡ての Dipeptid 及び Glycocoll 以外の Amino-酸 —

個を含有する Polypeptid に作用して之を悉く Amino-酸に分解する作用を有する酵素にして動物には腭液、腸液及び組織細胞内に存在す。

中性にては比較的安定なるも鹼性反應にては容易く破壊せらる。作用の至適酸度は pH=7.8—8 なり。

尤も植物性-Erepsin にありては Polypeptid の種類により著しく其至適酸度を異にすることあり、(Abderhalden 及 Fodor<sup>1</sup>)

Glycyl-l-leucin	8.41—8.50
l-Leucyl-glycin	7.5 —7.56
d-Alanyl-l-leucin	6.76—6.85
l-Leucylpentaglycylglycin	6.24

Ereptase は蛋白質に由來する簡單なる Polypeptid に作用して之より Amino-酸を分解せしむる作用を有す。人工的に作成せられたる Polypeptid の内天然の Amino-酸よりなるものは Peptase によりて分解せらるるも天然に存せざる Amino-酸より構成せらるる Polypeptid は之により分解を蒙らずして残留す、Casein, Protamin, Pepton 等には作用せず。(古來 Erepsin が Casein, Protamin, Pepton を分解すと考へられたりしも之は少量の Trypsin の混在するが爲めに起る現象なるものの如し (Waldschmidt-Leitz 及 Harteneck<sup>2</sup>)).

Ereptase は Dipeptid より複雑なる Polypeptid にても此物が更に Glycocoll 数の増加によりて起る時は Octadecapeptid に至るもよく之を分解する作用を保有す。然れども Leucyl-triglycin の如き Tetrapeptid にても之に Tyrosin-一個入り Leucyl-triglycyl-tyrosin となりしものは最早 Ereptase にて分解せられず活性-Trypsin により

<sup>1</sup> Abderhalden u. Fodor: Fermentf. 1, 533 [1916].

<sup>2</sup> Waldschmidt-Leitz u. Harteneck: Z. f. Physiol. Chem. 149, 203 [1925]

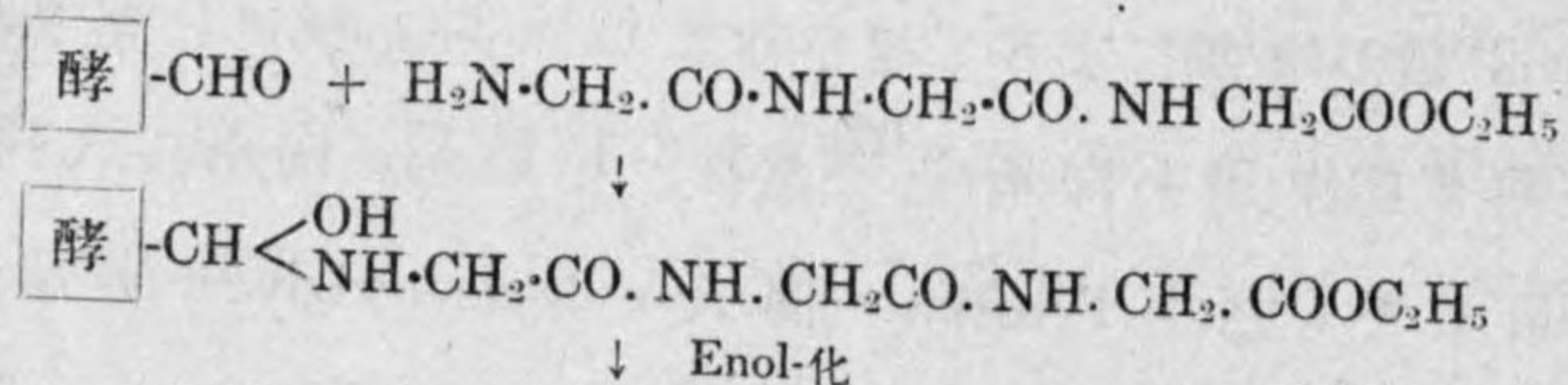
て初めて分解せらる (Waldschmitz Leitz, Grassmann 及 Schlätter<sup>1)</sup>)

Peptid	Erepsin	活性-Trypsin	
Dipeptid {	Glycyl-glycin	+	-
	Leucyl-glycin	+	-
	Glycyl-tyrosin	+	-
Triglycin	+	-	
Tetraglycin	+	-	
Leucyl-triglycin	+	-	
Pentaglycin	+	-	
Hexaglycin	+	-	
Leucyl-heptaglycin	+	-	
Leucyl-triglycyl-tyrosin	-	+	

### 1. 腸-Erepsin

腸内に分泌せらるる酵素にして、尙多量に腸粘膜内に存在す。最近の考察によれば膵臓より分泌せられ腸細胞内に攝取せらるるものならむと (Waldschmidt-Leitz 及 Harteneck)

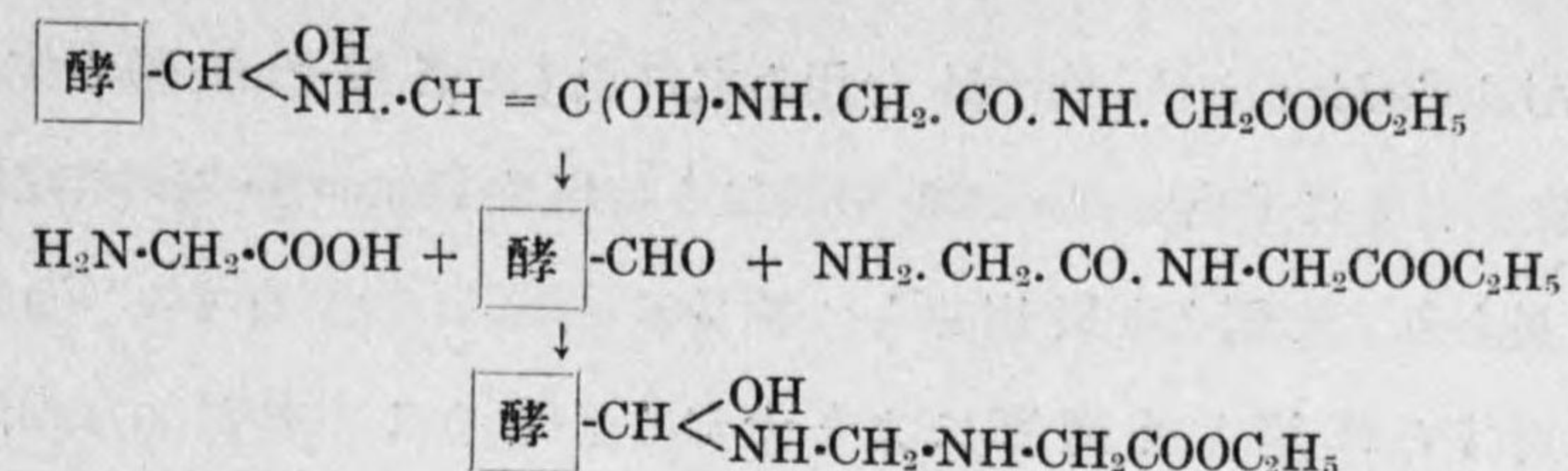
腸-Erepsin は Phenylhydrazin, KCN, 亜硫酸鹽等 Carbonyl-基と結合する物質の存在に於て Peptid を分解する作用を軽減す。之より Euler 及 Josephson<sup>3</sup> は Erepsin は其分子中に Aldehyd の如き Carbonyl-基を有し之を以て Peptid 分子中の NH<sub>2</sub>-基と結合し、之に隣接する Peptid 結合に Enol-化を惹起せしめ分解を促がすものと想定せり。



<sup>1</sup> Waldschmitz, Leitz, Grassmann 及 Schlätter: Berichte. 61, 656 [1928]

<sup>2</sup> Waldschmitz-Leitz 及 Harteneck: Z. f. Physiol. Chem. 149, 221 [1925]

<sup>3</sup> Euler 及 Josephson: Z. physiol. Chem. 162, 83 [1926]



Erepsin と Glycylglycin との活性-pH-曲線が葡萄糖と Glycylglycin との縮合至適酸性度 (pH 8.0) とよく一致することも亦 Erepsin 分子内 Aldely-基が Glycylglycin の NH<sub>2</sub> と或種結合を営むことを想像せしむるに難からず (Waldschmidt-Leitz 及 Rauchalles<sup>1)</sup>)

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<sup>2)</sup>).

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礬土に吸着せしむべし。此時挾雜せる Trypsin は母液内に残留す。

### 2. 組織の Peptase

赤血球及び血小板中には Glycyl-l-tyrosin を分解する Peptase あり。血漿に時として稍軽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 Peptase の作用を検するに腎臓は Pepton 分解作用を呈すること最も強く腸粘膜、膵臓、脾臓、肝臓之に亞ぎ、心臓は遙かに弱く。肥筋及び脳には其作用最も少なり。

<sup>1</sup> Waldschmidt-Leitz 及 Rauchalles: Berichte 61, 645 [1928]

<sup>2</sup> Waldschmidt-Leitz 及 Klein: Berichte 61, 299 [1928]

Abderhalden は Polypeptid を用ゐる之に對する各臓器組織の作用を検したるに Polypeptid の種類異なるに従ひ 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 に對する作用も各臓器により大なる差あることを認めたり。Abderhalden の検査によれば各臓器は自己成分として含有せらるる Pepton のみを分解する Peptase を有するに過ぎず唯腎臓か獨り凡ての Pepton を水解することを得るのみなりと云ふ。但し悪性腫瘍には他の臓器の Pepton を分解する作用 (Heterolyse) ありといふ。

正常の血清は臓器の Pepton を分解する機能を欠き(但し海猿血清は例外なり)若し臓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清中に該臓器蛋白質の Pepton を分解する酵素出現すといふ。高度貧血病, 熱性病, 腎臓病等病的の場合に Glycyl-l-tyrosin を分解する酵素出現するこゝあり。

#### 第四節 Amid-基を離解する酵素

Amid-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。其内に酸-Amid (馬尿酸, Asparagin, 尿素等)を酸と安門に水解するもの; Arginin を Guanidin と Ornithin に水解するもの; Aminopurin を安門と Oxypurin に水解するもの; Amino-酸より Amino-基を離解するもの等を區別す。但し最後のものは單純の水解作用ならずして同時に酸化作用を伴ふものの如し。

##### 第一項 酸-Amino の水解

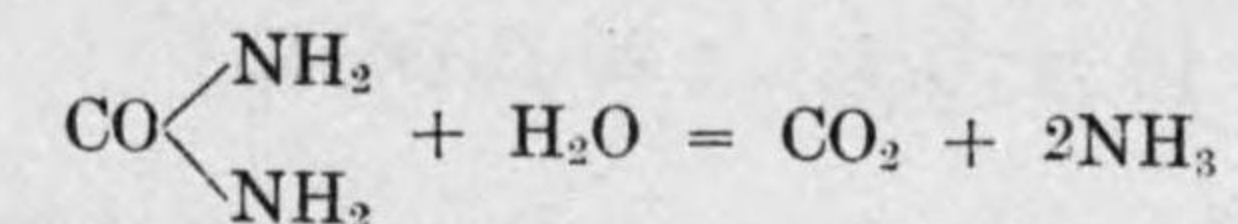
酸-Amid を水解する作用は動植物に汎く行はる。

#### Histozym

馬尿酸を安息香酸と 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と炭酸とに變せしむる酵素にして細菌, 菌類, 荳類其他多くの植物の種子(尿素を水解して生じたる  $\text{NH}_3$  が蛋白質合成に重要な爲ならむ)及び無脊椎動物等に存在す。動物體內に見出されず。



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増進質は水溶液に於ける Urease を破壊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残留する尿素を Xanthohydrol に結合せしめて定量するか(Fosse<sup>1</sup>)又は發生したる安門を氣流にて抽出し  $\frac{n}{10}$  硫酸に吸収せしめて滴定す。Van Slyke<sup>2</sup> は分解の際發生したる  $\text{CO}_2$  の容積を測りて定量する法を用ひたり。

大豆-Urease の至適温度は  $55^\circ$ , 細菌の Urease は  $50^\circ$  にして致

1 Fosse: C. r. 158, 1076, 1432 [1913]; Soc. Biol. 77, 129 [1914]

2 Van Slyke: J. Biol. Chem. 73, 695 [1927]

死温度は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礙を蒙ること多し。

尿素酵素浸出液を透析する時は酵素の作用消失し之に透析液を加ふる時は作用再び現はる故に透析により除去せらるる成分を Auxourease と稱する人あり。然れども Amino-酸及び蛋白質の如き兩性電解質に一般に斯の如き増進作用(Auxo-作用)あるを以て見れば凡て有效なる緩衝劑は同一の効果を齎すべし。

Sumner<sup>1</sup> は脱脂したる豆粉を 31% Aceton-水溶液にて浸出し浸出液を冷温に放置して無色八面體の結晶を得、之を再結晶して元粉より 730 倍效力大なる物質を得たり。

### Asparagin-酵素

Asparagin 及 Glutamin より NH<sub>3</sub> 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。牛の肝臓よりも製出せられたり。熱 Alcohol, Aceton によりて容易に破壊せらる。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<sup>2</sup>)。

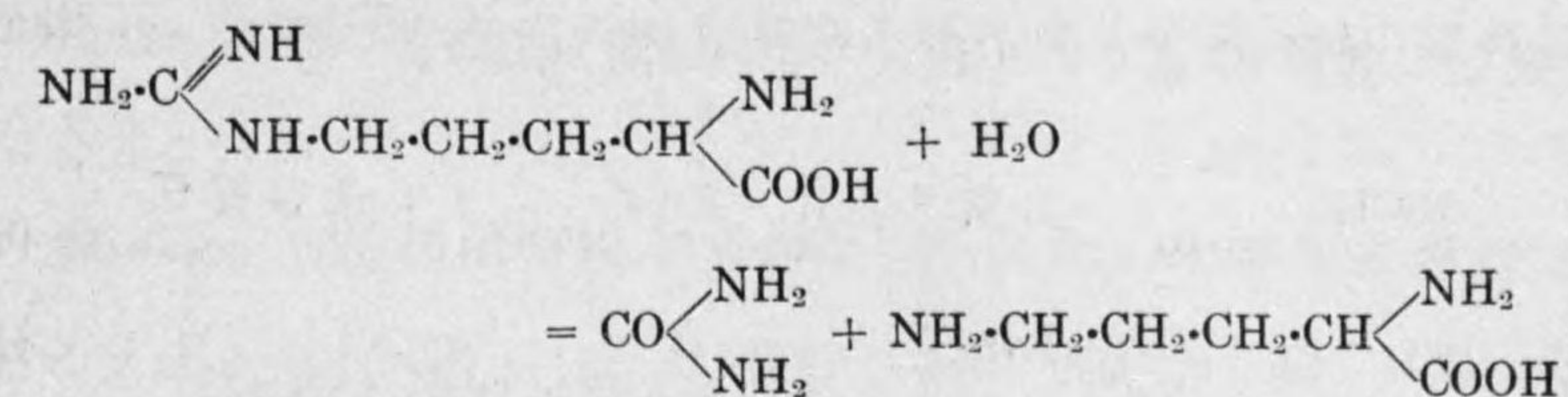
### 第二項 Arginin-酵素, Arginase.

d-Arginin を Ornithin と尿素とに分解する酵素にして肝臓, 腎臓及睾丸等に存在す, 卵巣には存在せず。一般に男體組織は

<sup>1</sup> Sumner: J. Biol. Chem. **69**, 435 [1926]; **70**, 97 [1926]; **76**, 149 [1928]

<sup>2</sup> Geddes Hunter: J. Biol. Chem. **77**, 197, [1928]

女體組織に比し Arginin-酵素を含有すること大なり。ここに成熟期に急に増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<sup>1</sup>), 尙汎く植物界に見出さる。



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° に於て至適温度を有し, 至適酸度は pH = 7.3 (Hino<sup>2</sup>) 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-酸にも作用せず, Argininmethylester, Agmatin (Arginin の脱炭素酸基を受けたるもの) 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。

磷酸鹽は其作用を増進し, Ca-Ion は之を障礙す, 分解産物中 Ornithin は障礙を與ふるも尿素は何等の影響を與ふることなし。

### 第三項 Aminoacidase

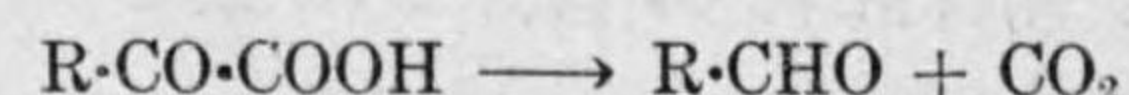
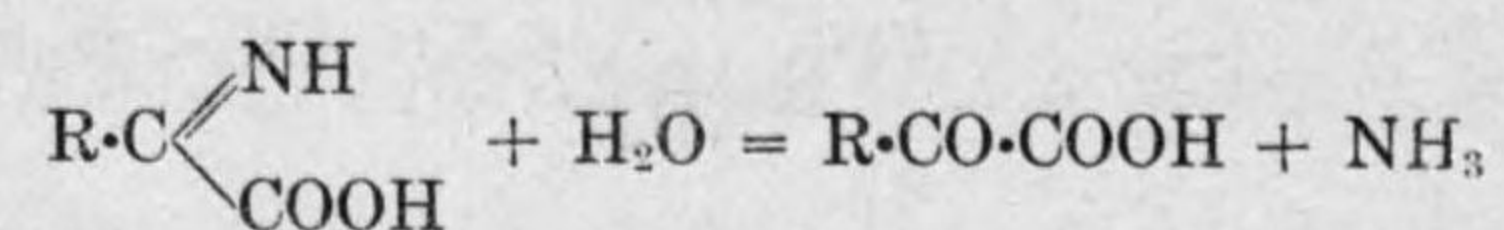
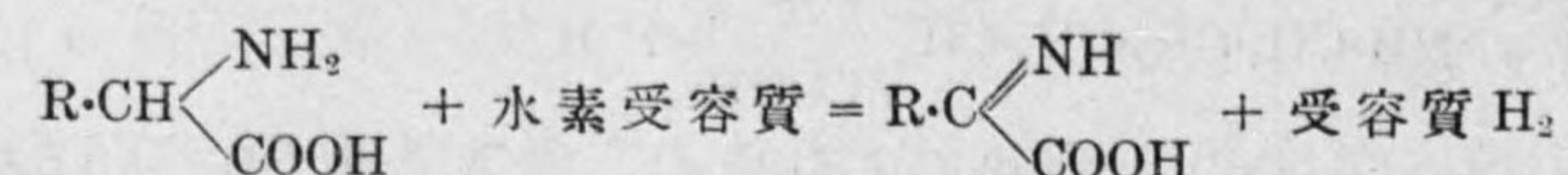
此物は單純なる水解酵素に非ず恐らく先づ水素脱離によりて

<sup>1</sup> Edlbacher 及 Bonem: Z. f. Physiol. Chem. **145**, 69 [1925];

Edlbacher 及 Röhler: Z. f. Physiol. Chem. **148**, 264, 273 [1925]

<sup>2</sup> Hino: J. Bioch **6**, 1926.

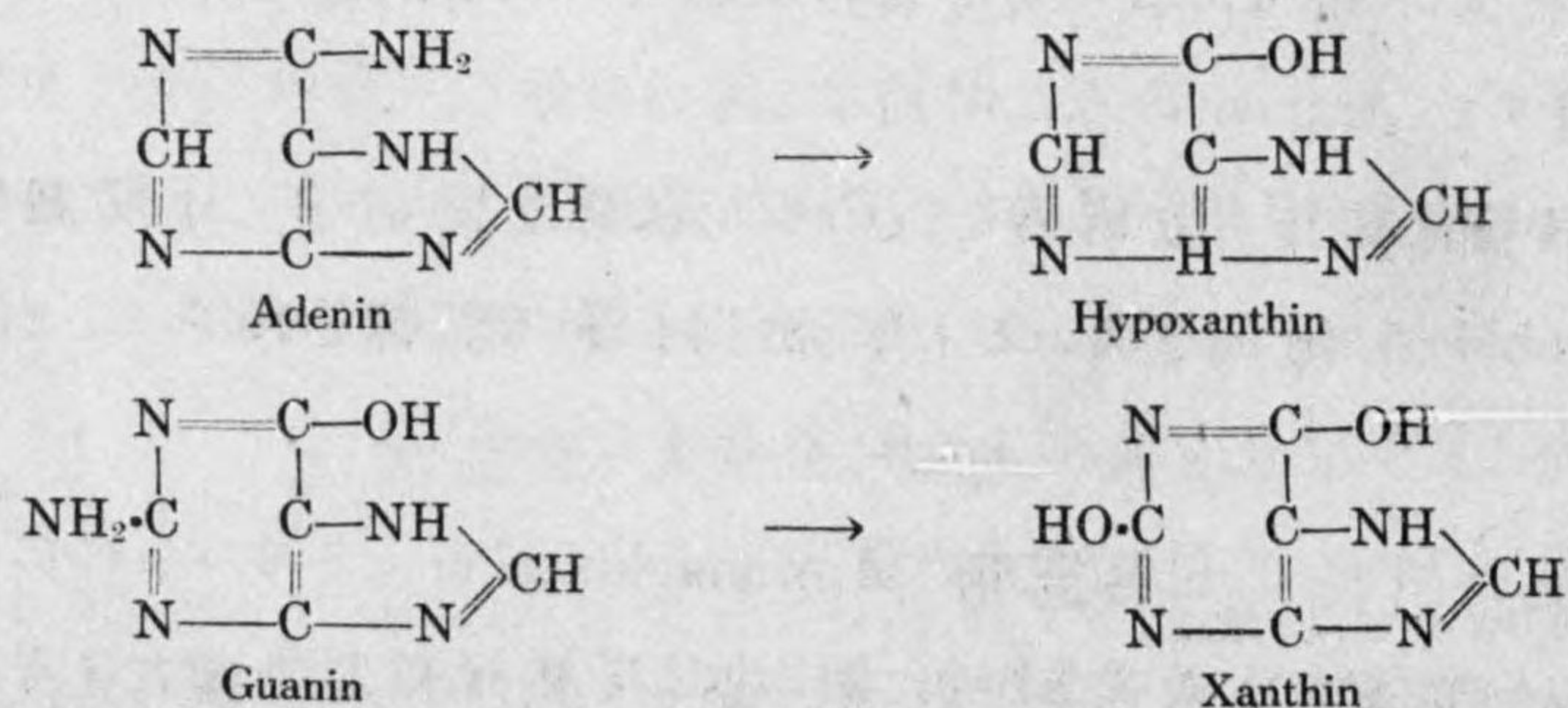
酸化行はれたる後水解によりて安門遊離せられ安門と Keto-酸とを發生するものの如し。多くの場合 Keto-酸は分解せられて炭素一個少なき Aldehyd に移行す。故に此等の作用を有するものを果して水解酵素として數ふべきかは問題なり。



#### 第四項 Purin-脱-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働を営む。分泌液中には含有せられざるもの如し。

Purin は其遊離たるを、Nucleosid として存在することを問はず其内に存する NH<sub>2</sub>-基は下の如く水解により離解せらるるなり。



此等の作用を営む酵素を夫々 Adenase, Guanase, Adenosinase 及 Guanosinase と稱す。

腎臓及び胸腺を除く他の臓器にては Xanthin-酸化酵素と共に存在す。然れども酸素の不在に於て作用せしむる時は脱-Amid-酵素の作用のみ出現す。

**Guanase** 豚の肝臓及び脾臓を除くの外殆んど到る處の組織に存在すと云ふ。

**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 の状態に於て既に Amid-基を離解せられて Hypoxanthosin となり之が水解せられて Hypoxanthin となるもの主なるべしと考へらる。

**Adenosin-脱-Amid-酵素** 及び **Guanosin-脱-Amid-酵素** Adenosin 及び Guanosin を水解して Amid-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。

## 第五章 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と困難なるに拘らず體内にては低温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と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虧恒性著しく大なるが爲め其研究甚だ困難にして未だ分離せらるるに至らず。然れども酸化的分解が種々なる部分的反應により段階的に行はるる

ものなること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とを得、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去するにあり、酸化が主として活性の酸素の添加によりて行はるとなすものを Warburg の酸素賦活説となし、酸化が主として活性の水素の分離によりて行はると見るものを Wieland の脱水素酵素説となす、生体内にては此兩作用共に行はると見るべきものの如し、

### 第一節 酸素賦活説

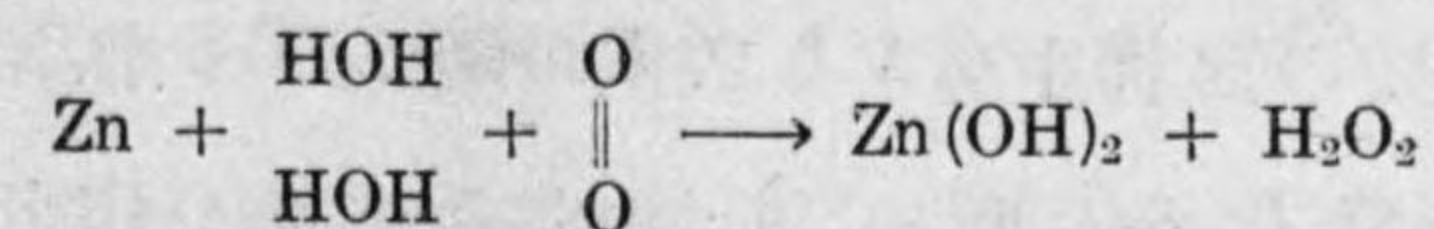
凡て難酸化性物質は大氣中の酸素によりて酸化せらるることは困難なるに酵素の作用により容易に酸化せらるるは此時分子性酸素が活性の酸素に變ずる爲なりと考ふる説あり、而して酸素が賦活せらるる機序に就ては種々の説明あり、

始め Schönbein<sup>2</sup> は体内にて Ozon の發生することを説きたるも其細胞毒なると、組織内に検出せられざるより承認せられずして止み、次で Hoppe-Seyler<sup>3</sup> は Ehrlich が動物に注射したる色素が白素鹽基に變ずるを發見したるに基き体内にて強大なる還元作用行はれ此際發生したる水素が分子性の酸素に作用して1原子の酸素を奪取する結果として他の酸素原子が賦活せらると考たり、之に反し Traube<sup>4</sup> は Hoppe-Seyler の唱ふる如く初め發生するは活性の酸素に非ずして過酸化水素なりと考へたり、例へば亞鉛は水のみにては分解せられざるも水と同時に空氣存在する

1 Dehydrogenase 2 Schönbein: Z. Biol. 1, 273 [1867;] 1-4.

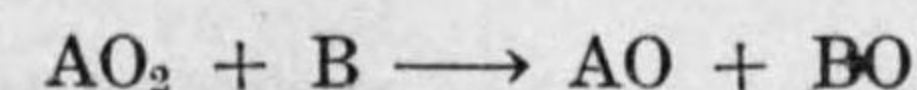
3 Hoppe-Seyler; Ber. 16, 117 及 1917 [1883]. 4 Traube; Ber. 15, 659, 2421. 2434; 16, 123 [1883]

時は水酸化物に酸化せらる之れ  $H_2$  と  $O_2$  とが  $H_2O_2$  に結合する Energi にて水を分解し亞鉛を酸化せしむるものなりと、

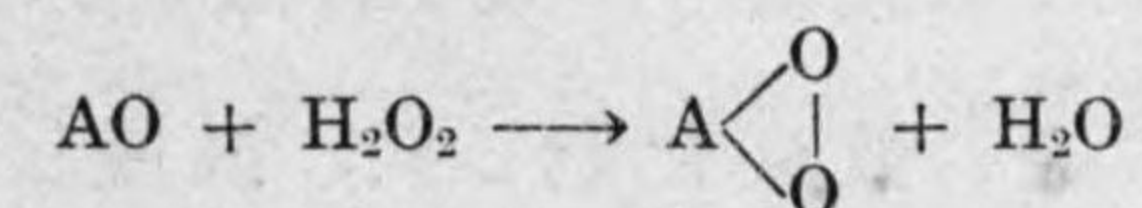


之に次で Engler<sup>1</sup> 及 Bach<sup>2</sup> は容易に酸化せられ易き化合物ある時は其遊離 Energi の爲めに分子性酸素  $O=O$  は  $-O-O-$  の如く不完全に分解せられ該易酸化性物質と結合して過酸化物を形成し次で其半量の酸素が活性の状態に分離せられ他の難酸化性物質を酸化すと考へたり、

Engler は A を易酸化性物質 (Terpentin 油の如きもの)、B を難酸化性物質とすれば A は空氣中の  $O_2$  に遇ひて過酸化物  $AO_2$  を作り此物は B に其半量の酸素を附與する反應



起ると考へたり、A を自家酸化質<sup>3</sup>、B を受容質<sup>4</sup>と呼ぶ、然れども此反應は觸媒的作用に非ず、A が悉く AO となれば反應停止す、尤も此時之に  $H_2O_2$  を加ふれば再び

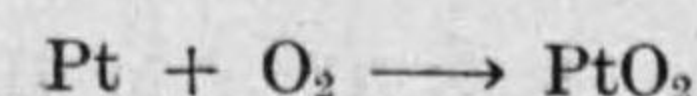


となりて過酸化物を發生し此者は又酸素を賦活して酸化作用を營むことを得、之れ Bach の過酸化酵素に對する説明なり、

A が  $AO_2$  より AO とならず全く A に復歸する時は酵素の性狀を帶ぶべし、此の模型をなすものは  $SO_2$  を酸化する白金なり、

1 Engler; Z. phys. Chem. 59, 327 [1909] 2 Bach; C. R. 124, 951 [1897]

3 Autooxydator 4 Acceptor



Warburg<sup>1</sup> は一定の機構を有する二價の鐵は分子性酸素により4價の鐵と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とを唱へ酸素賦活を説明せり。即分子性酸素は直接に有機物に作用するに非ず鐵が易酸化性物質を爲す。Warburg は組織及獸炭模型にて蓚酸及 Amino-酸が酸化せらるるは全く表面觸媒作用に外ならず従つて此作用は麻醉劑の如く表面活性質の爲めに障礙を蒙ることを立證し、且つ鐵の作用は 0.0001—0.00001 n. HCN にて特殊の障礙を受くることを示したり。

酸素賦活能を有する鐵は如何なる状態に於て存在するやは之を斷言することを得ざるも Baudisch<sup>2</sup> は新鮮なる第一炭酸鐵の溶液は糖及乳酸等を酸化し1—2時間にして其機能を失ふを見たり。新鮮なる溶液にては  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)_2] \text{Na}_3$  の如き状態に存在するものか。

Warburg は組織若くは獸炭を外氣と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と共に振盪し此時酸化により發生する炭酸を苛性曹達液に吸収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。組織並びに獸炭が Amino-酸を酸化する機能は表面に吸着せられ Amino-酸の吸着を阻止する化合物の存

1 Warburg: Bioch. Z. 119, 134; Z. Elektroch. 28, 70 [1922]; Bioch. Z. 136, 266 [1923], 152, 479 [1924] 2 Baudisch: Naturwiss 1925, 749

在により減退し (Warburg<sup>1</sup>, Toyoda<sup>2</sup>), 低温にては温度の上昇と共に昂進するも 38° にて極大値に達し夫より温度上昇すれば機能再び減退す (Toyoda<sup>3</sup>, Tsuneyoshi<sup>4</sup>).

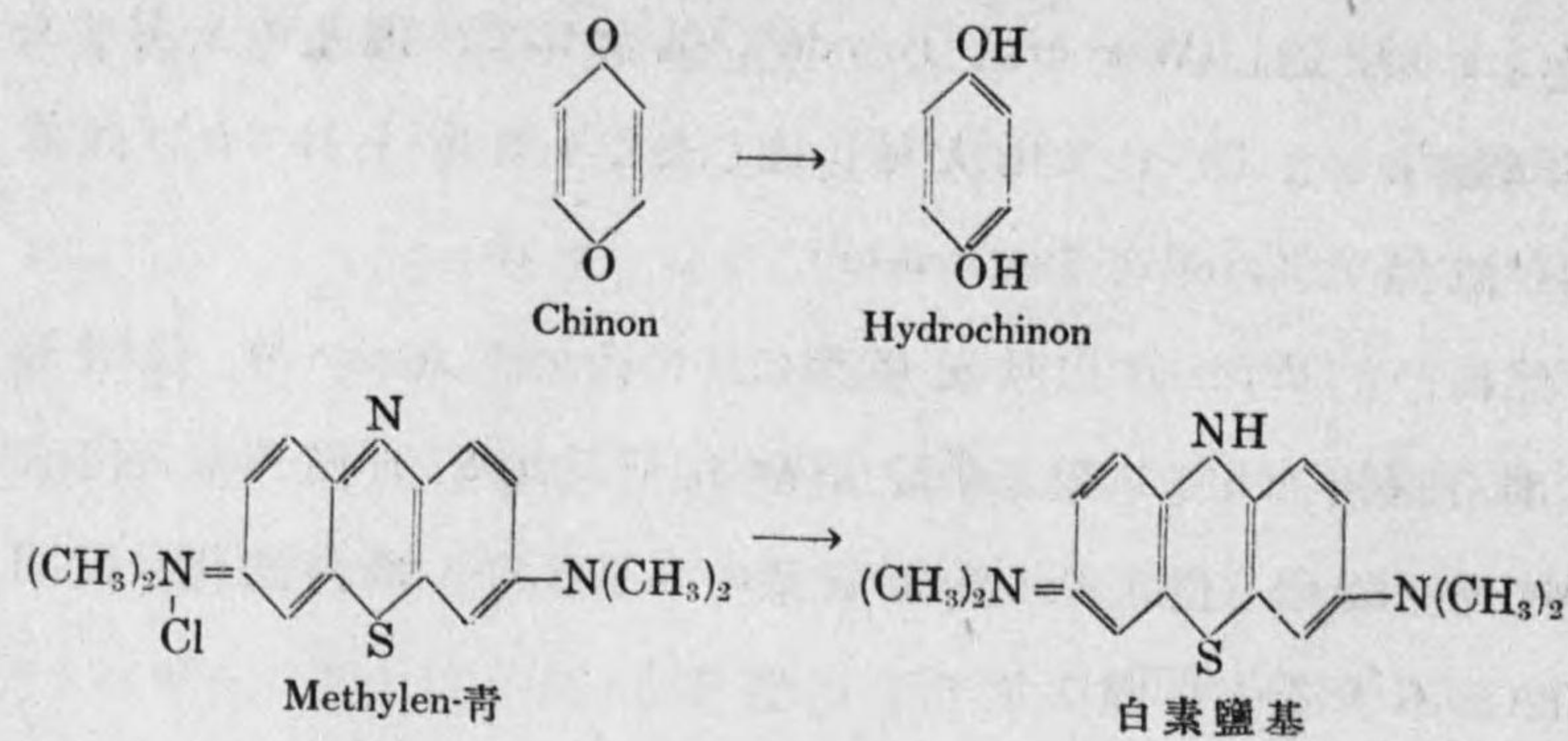
然れども Wieland の獸炭模型にては纔かに Amino-酸, 蓚酸等の酸化を招來するに過ぎず琥珀酸其他の比較的簡單なる化合物も之を酸化し得ざるは酸素賦活のみを以て生体内酸化を説明するに不十分なる處なり。

## 第二節 脱水素説<sup>5</sup>

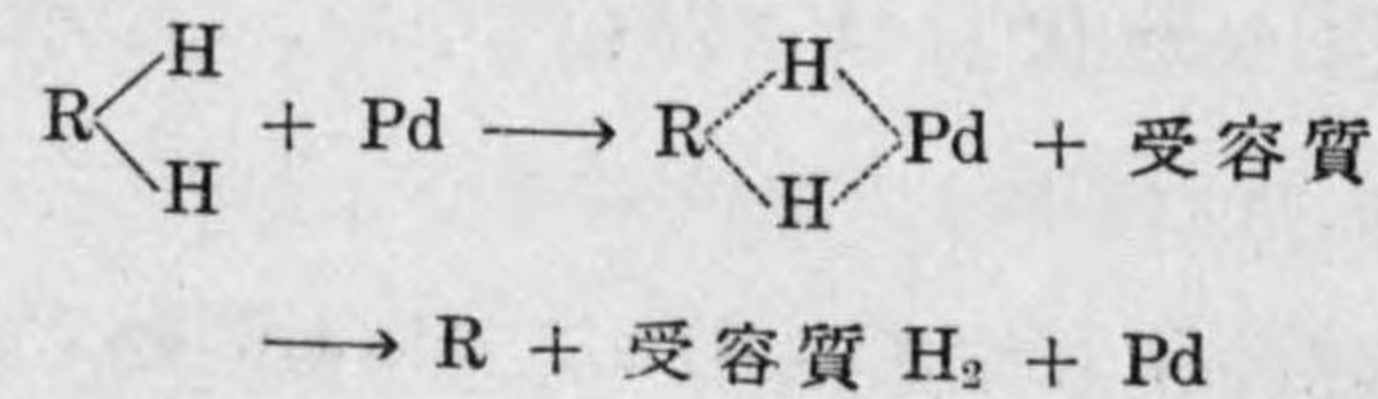
酸化の行はるるには必しも酸素の存在を必要とせず寧ろ水素が先づ賦活せられて難酸化性物質より分離し他の水素受容質に結合することにより酸化行はるるものなることを唱へたるは Wieland なり。

Wieland<sup>6</sup> は酸素の存在せざる處にて Alcohol を Palladium-黒と共に振盪したるに Alcohol は Aldehyd に酸化するを認めたり、之れ Palladium が水素と結合する力強く  $\text{PdH}_2$  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。然れども此時 Palladium-黒と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更に進歩して盛に Aldehyd を發生し之と同時に Chinon は水素をとりて Hydrochinon, Methylen-青は水素を得て無色の Leuko-化合物に變ずるを見る。

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. 45, 488, 2606 [1912]

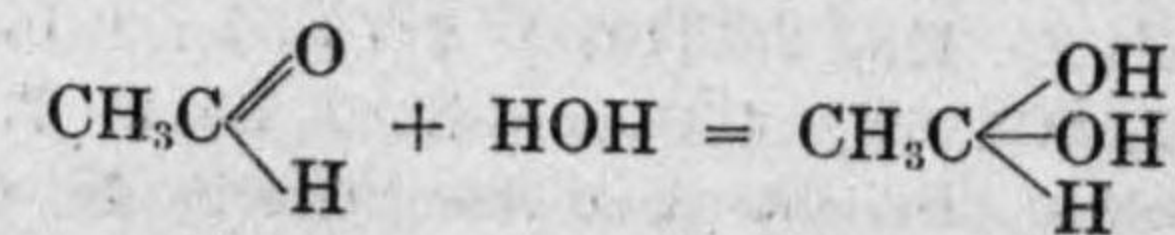


Wieland は水素賦活の機序を説明するに被酸化物内の水素は親和力強き Palladium の爲めに副價鎖を以て吸着せらるる結果副價鎖の飽和に伴ひて被酸化質内結合が疎隔せらるるものなりとせり。

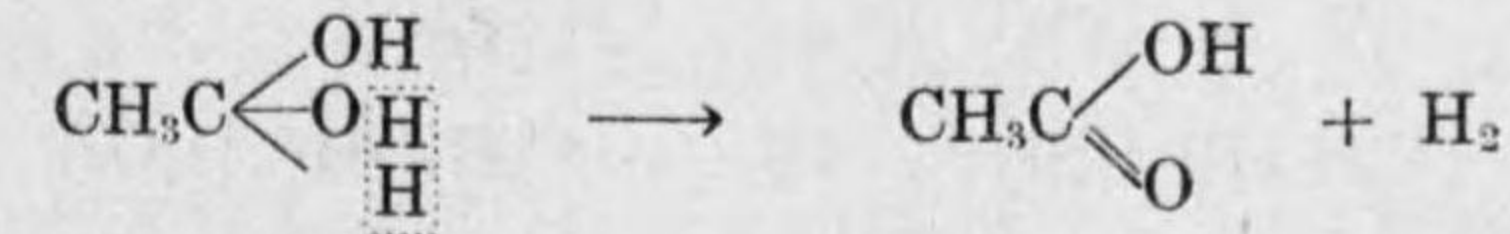


即ち水素が先づ元の位置より轉除を蒙り之と同時に水素受容質も亦吸着せられて之に水素が移動する時に酸化完成するなり。此時適當なる水素受容質存在する時は酸素なくして酸化作用行はるることを得。

Aldehyd が酸に酸化せらるる反應も亦 Palladium-黒にて促進せらる。尤も此時は必ず幾分かの水分を必要とし、全く乾燥したる Aldehyd は Palladium-黒にて酸化せらるることなし之れ Aldehyd は一旦水を得て次の如き水化物となり。



之より Palladium-黒にて水素二原子賦活せられ適當なる水素受容質の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とは Chloral  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  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  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  は直ちに酸化せらるるによりても知らるべし。

Wieland<sup>1</sup> は更に常温にて葡萄糖を Palladium-黒と Methylen-青と共に振盪することにより之を酸化して炭酸に變せしめ; 又同様に Hydrochinon を Chinon に, Pyrogallol を Purpurogallin に酸化することを全く酸素の不在の下に遂行したり。

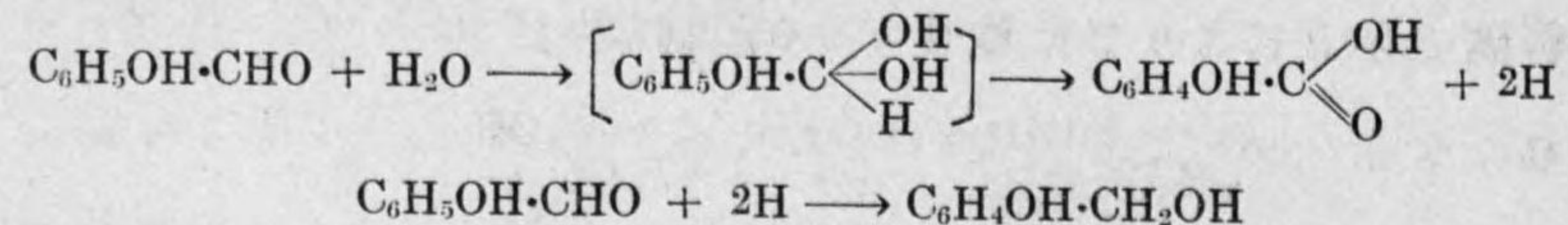
斯の如き Dehydrogenation による酸化は Wieland の唱ふる如く生体内に存する酵素によりても行はるるものの如く之を Dehydrogenase と稱す。

新鮮なる牛乳に Formaldehyd と Methylen-青とを加ふる時は煮沸乳の時と異なり Formaldehyd は酸化せられて蟻酸に變ずると同時に Methylen-青は還元せられて脱色す。之を Schardinger の反應と稱す。Wieland は此現象を説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せしむるに際し Methylen-青は水素受容質となりて働き脱色するものなりとせり。之れと同じ酵素により分子の Salicylaldehyd の内一分子は酸に酸化せらるると同時に、他の分

<sup>1</sup> Wieland: Berichte deut. Chem. Gesells. 46, 3331 [1913]

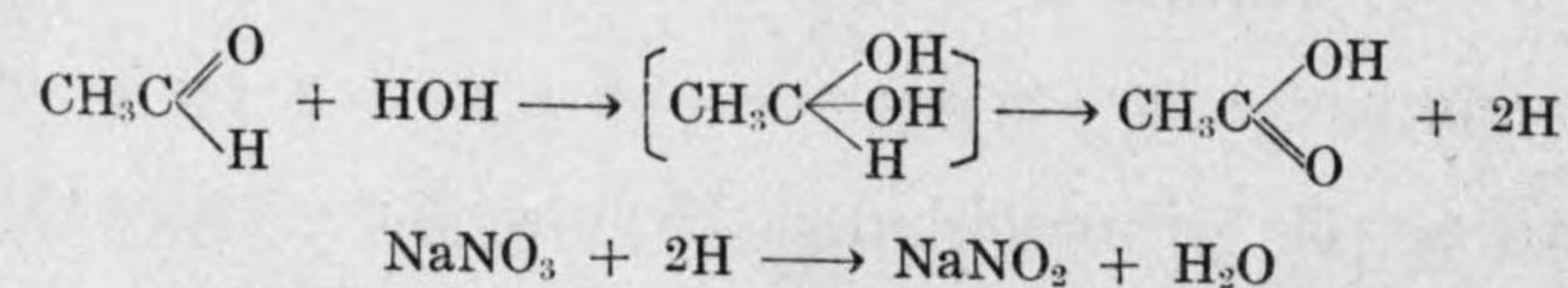


子は水素受容質として作用し還元せられて Alcohol に變ず。



斯の如く二分子の Aldehyd の一分子が酸に、他の分子が Alcohol に變ずるを始め Parnas<sup>1</sup> は Aldehyd-變改酵素<sup>2</sup>なる酵素に因ると考へたりしも之は Dehydrogenase に外ならざるを知るべし。

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 と共に 60° に温むる時は暫時にして硝酸鹽は亞硝酸鹽に還元せらるるを認むべし。此の現象も Wieland の説明したる如く Dehydrogenase が Aldehyd の水素を賦活し硝酸曹達が水素受容質として作用する爲めに起るものと考ふることを得べし。

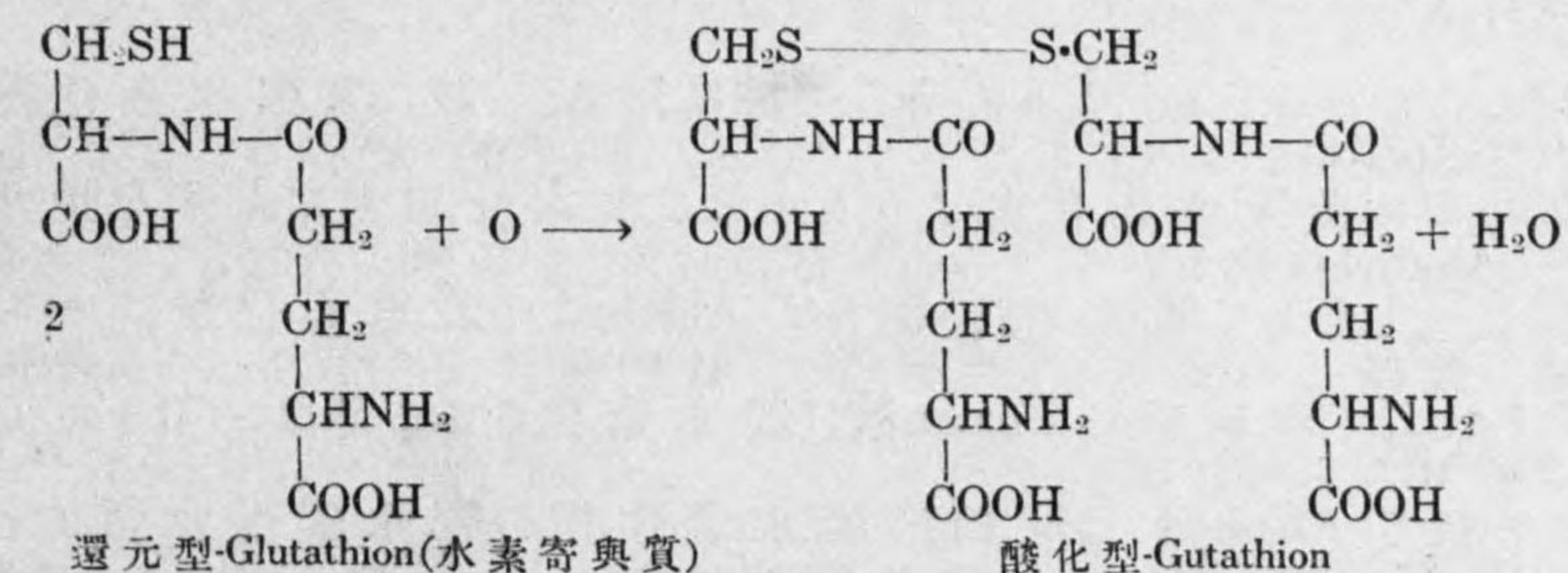
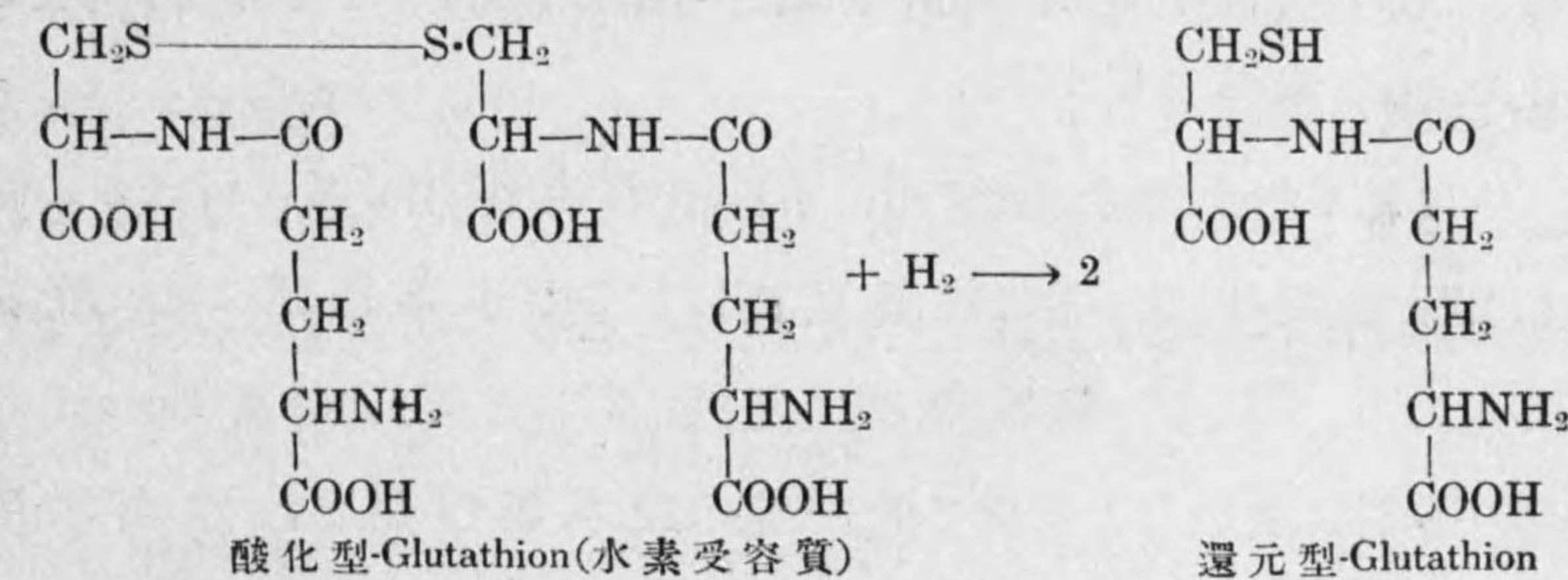


*Bacterium acetii* によりて Alcohol が醋酸に酸化せらるることにも Methylene-青が存在する時は窒素の雰圍氣内に行はるることを得。此時も Methylene-青が脱色し、醋酸發生するは Dehydrogenase の作用なるべし (Wieland<sup>3</sup>)。

Glutathion Hopkins<sup>4</sup> は動物組織内に水素受容質として作用し又水素寄與質として働く一種の Dipeptid なる Glutathion を

<sup>1</sup> Parnas: Biochem. Z. 28, 274 [1910] <sup>2</sup> Aldehydmutase <sup>3</sup> Wieland: Berichte deut. chem. Gesells. 46, 3336 [1913] <sup>4</sup> Hopkins: Biochem. J. 15, 286 [1921]

見出したり。此物は Cystein 及び Glutamin-酸より構成せらる。次の構造式の示すが如く酸化型の時は水素受容質として作用し容易に水素を取り、還元型の時は水素寄與質<sup>1</sup>として働き容易く水素を與ふ。故に此物が存在する時は Dehydrogenase の作用により酸素の缺ける時に於ても難酸化物は容易く酸化せらるべく、此際水素受容質として水素を攝取し還元型となりたる Glutathion は次の瞬間にて他の適當なる水素受容質 (Methylene-青等) 又は活性酸素に遇ひ直ちに之に水素を寄與して酸化型に變じ再び水素受容質として作用し得るに至るべし。

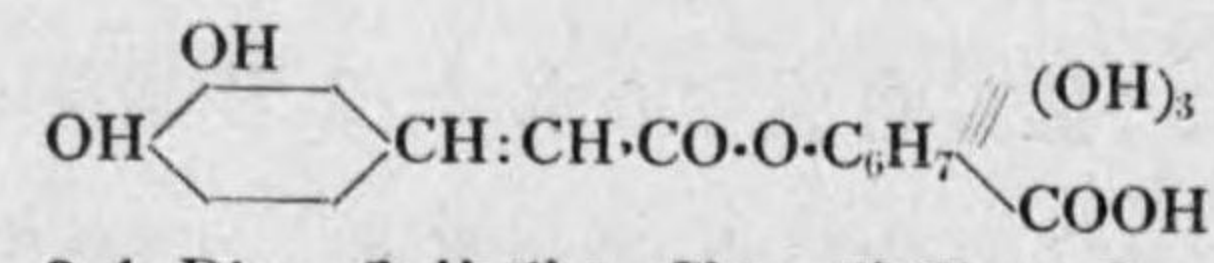


諸種の Chinon 化合物は水素受容質として作用し得るもの如く水素を受容して發生したる Hydrochinon-化合物が適當なる

<sup>1</sup> Wasserstoffdonator

機序により水素を失ひて Chinon-化合物に復歸する時は再び水素受容質として作用することを得。Palladin は植物中に此の如き作用を営む色素存在して酸化作用に與かるをなし之を呼吸色素と呼べり。

Oparin は百種以上の植物に互り其内に Chlorogen-酸を見出したり此ものは



3.4. Dioxy-肉桂酸と China-酸(Tetra-Oxy-Cyclohexancarbon-酸)との Didepsid

にして向日葵種子中の酸化酵素により4個の水素を失ひて緑色素に變じ有力なる水素受容質なる。

上に見る如く脱水素作用は常に添水素作用と共に行はる。而して脱水素作用は常に收熱反應にして添水素作用は常に散熱反應なり。凡ての觸媒反應は自然に行はれ此際遊離-Energi の低下を伴ふものなるを以て或一定の脱水素作用と添水素作用と行はるるは添水素作用にて得らるる Energi が脱水素作用に用ゐらるる Energi よりも大なる時に限る。故に其添水素化熱が基質の負脱水素化熱よりも小なる水素受容質は基質を脱水素化せしむること能はず、例へば Aldehyd の添水素化熱は +21 Cal にして琥珀酸が Fumar-酸に脱水素化さるる熱は -31 Cal なるを以て Aldehyd は琥珀酸脱水素作用の際水素受容質として作用すること能はざるが如し。Wieland は種々の物質に就き添水素化熱と脱水素化熱とを擧げたり之を摘記すれば次の如し。

水素受容質	添水素化熱	添水素化産物	脱水素化熱 (酸素により)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 92	H <sub>2</sub> O	- 24(2Mol)
O <sub>2</sub>	+ 45	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 23
Chinon	+ 42	Hydrochinon	+ 26
Olein-酸	+ 38	Stearin-酸	+ 30
Fumar-酸	+ 31	琥珀酸	+ 37
Salicylaldehyd	+ 30	Saligenin	+ 38
Acetaldehyd	+ 21	Alcohol	+ 47
琥珀酸	+ 6	醋酸	+ 62(2Mol)

Wieland は此表の上位にある受容質は下位にある添水素化物を脱水素化せしむることを得と説けり。即ち酸素及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は他のものを脱水素化せしむることを得るなり。

### 第三節 生体内酸化

以上第一節及第二節に於て述べたる處を以て考ふれば生体内に於ける酸化に就て下の如き考察を下すことを得べし。

#### 1. 水素賦活作用により脱水素作用行はるるは確實なり。

之れ酸素の存在せざる處に於ても Chinon, Methylen-青, 酸化型 Glutathion 等適當の水素受容質あらば酸化作用行はるること Wieland の擧示せる處を以て明かなればなり。

Phenol が或は空中にて、或は過酸化水素のみにて、或は無鐵酸化系(過酸化酵素 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)にて酸化せらるるは水素賦活のみを以て説明して可なり。

#### 2. 賦活せられたる水素を受容するに活性の酸素の有効なるは明なり。

之れ組織酸素消費能に對する青化加里の影響に就て War-

burg が行ひたる實驗により認むることを得る所なり。

3. 脱水素作用時に水素受容質として作用し酸化型より還元型に變じたる Glutathion が再び酸化型に移行して水素受容質となるには必ず含鐵酸化系により酸化せらるるを要す。

Glutathion 及 Palladin の呼吸色素等は脱水素酵素と含鐵酸化物との間に介在して水素の運輸劑となるものの如く此等物質の酸化には特殊なる脱水素酵素を要せず活性の酸素のみにて可なり。

即ち知る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及び直接並びに間接に脱離したる水素と酸素との結合を容易ならしむる酸素賦活系を具備するものなることを。

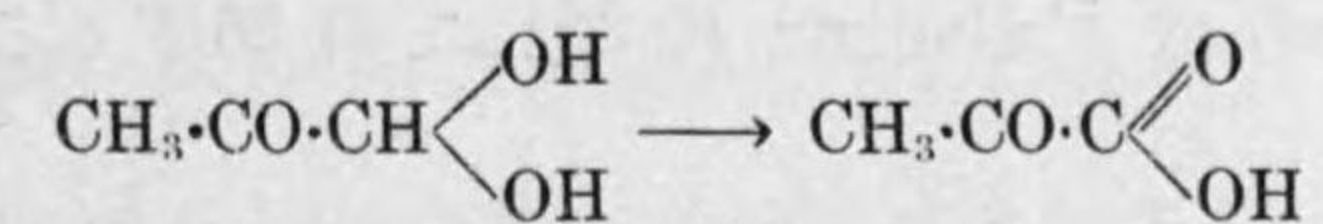
従て生體細胞内にて物質が分解せらるる際第一に行はるるは脱水素酵素の作用による脱水素作用にして之と同時に水素受容質は添水素化を受く。脱水素化を蒙りたる部分は屢々先づ加水化せらるることあり Fumar-酸が林檎酸に變ずるが如し。夫より更に脱水素化を蒙る。此の如き轉移反復せられて炭素酸基發生する時は Carboxylase 之に作用して CO<sub>2</sub> を分離す。之によりて分子の一部は完全に酸化せられたるなり。之に相當し他に水素に富みたる化合物發生す之は非費酸素的分解にては有機性水素受容質の添水素化物 (Alcohol の如し) にして、費酸素的分解にては酸素との化合物なる水なり。水の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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

1 Anoxybiontisch

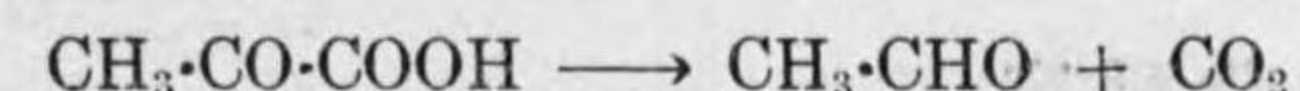
等の添加によりて初めて酸化の完成を期し得べし。

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。

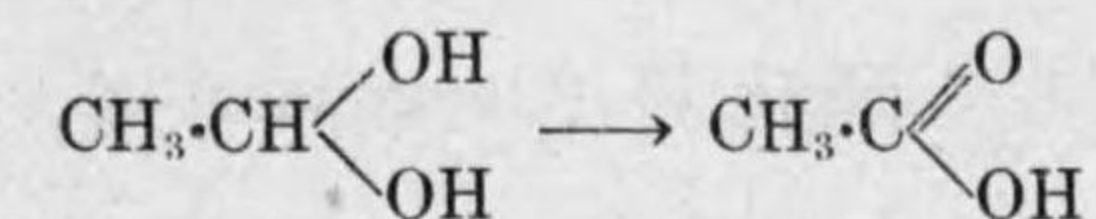
1. Methylglyoxal は水化物となりたる後脱水素化を蒙りて焦性葡萄糖に變ず。



2. 焦性葡萄糖は脱炭酸化を受け Aldehyd となる。



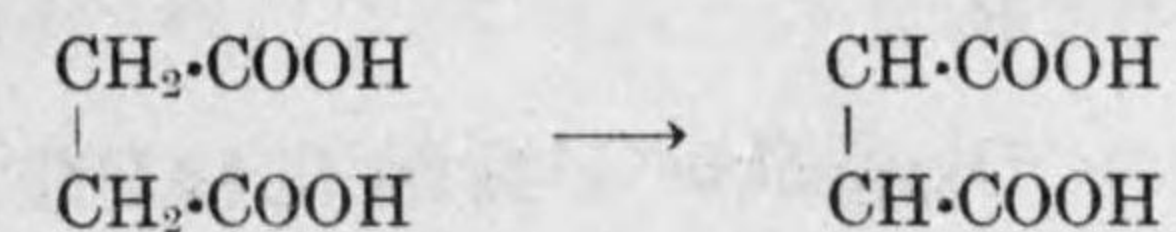
3. Aldehyd は水化物となりて脱水素化を受け醋酸に變ず。



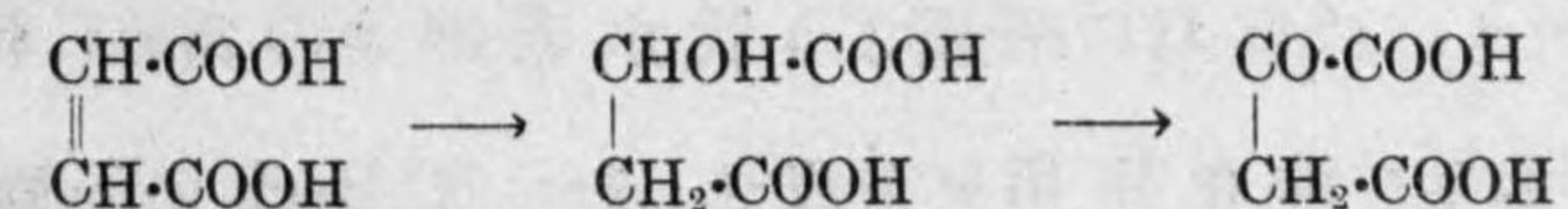
4. 醋酸の受くる運命は全く想像に過ぎざれども Thunberg<sup>1</sup> は脱水素化を受けて琥珀酸となると説明せり。



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。

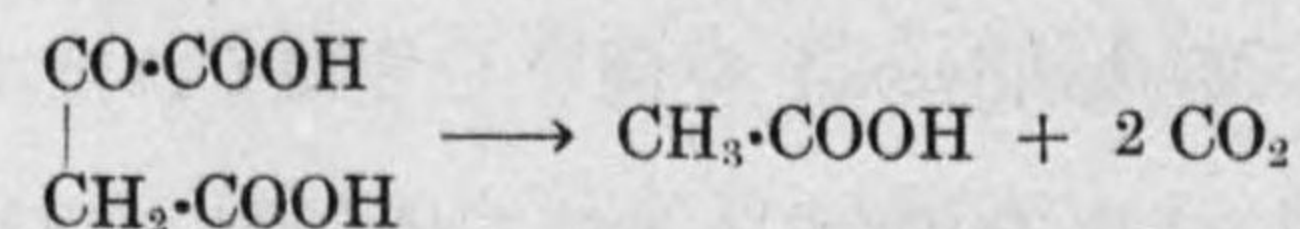


6. Fumar-酸は加水化を受けて林檎酸となりたる後脱水素化を蒙り Oxal-醋酸に變ず。



1 Thunberg: Skand. Arch phys. 25, 37 [1911]

7. Oxal-醋酸は脱炭素酸酵素の作用を受け焦性葡萄糖を経て Acetaldehyd に變ず。



此の如き林檎酸  $\longrightarrow$  Oxal-醋酸  $\longrightarrow$  Acetaldehyd  $\longrightarrow$  醋酸の變化を Wieland<sup>1</sup> 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. Bach の酸化酵素

Bach 及 Chodat は生体内には容易に酸化せられて過酸化物を形成する有機物質なる酸化原 (Oxygenase) と、此有機性過酸化物より活性の酸素原子を遊離せしむる酵素なる過酸化酵素存在して酸化作用を営むものなりと考へ是等兩者共に存在するものを完全なる酸化酵素と呼べり。Oxygenase は細胞内に汎く存在するも此ものは容易く分解するを以て多くの場合には過酸化酵素のみ證明せらるること多くこの時は更に  $\text{H}_2\text{O}_2$  又は他の過酸化物を添化したる後初めて酸化作用行はる。此の如き場合を單に過酸化酵素と稱せり。

然れども Bach の Oxygenase が過酸化物を生成すと考へたるは恐らく o- 又は p-Phenol-屬若くは Amino-屬を有する色素原が含鐵酸化系の存在により脱水素化を蒙りて發生したる Chinon なるべく此ものは容易に基質より脱水素酵素の爲めに脱離する水素を受容して酸化作用を完成せしむ。又 Bach の過酸化酵素

<sup>1</sup> Wieland: Liebig Ann: 436, 229 [1924]

と稱するものは Phenol を特殊に脱水素化する酵素にして含鐵酸化系及色素原の存在せざる場合には唯過酸化水素の存在に於て作用するものならむ。

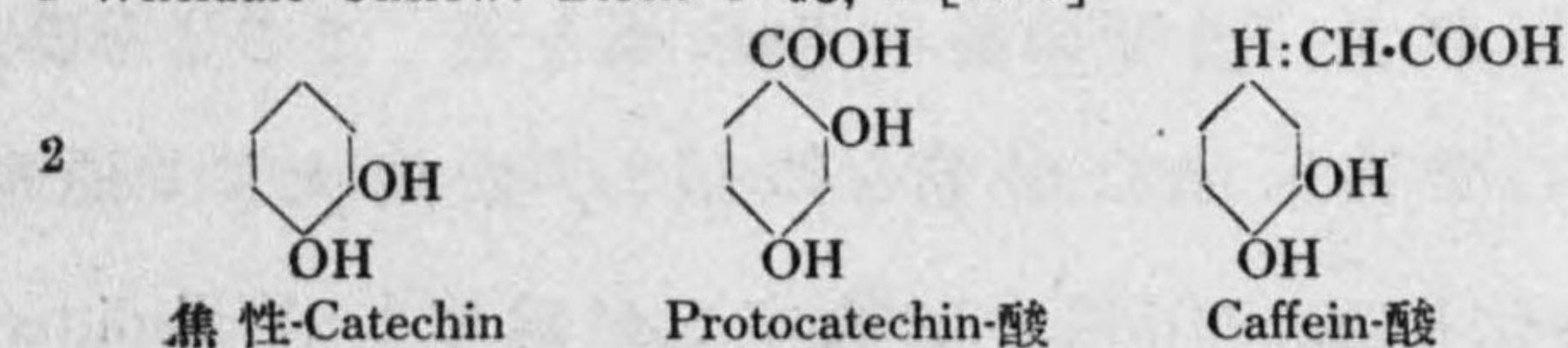
Wheldale Onslow<sup>1</sup> の研究によれば梨實、馬鈴薯等の截断面が空氣中にて容易に着色するは焦性 Catechin 屬含有の芳香體<sup>2</sup>が該植物細胞内に存在し Oxygenase として作用する爲めにしてかくの如き組織は Guajak-丁幾を青變することを得。若しかくの如き組織を Alcohol にて細碎し酸化を蒙らざる内に濾過し、この操作を反復し、芳香性物質を Alcohol に溶解せしめ除去する時はその残渣は單に過酸化酵素の作用を現はすに止まる。この時これに分離せしめたる芳香體を加ふる時は完全なる酸化酵素の作用を呈し直接に Guajak-丁幾を青變せしむること得。

Alcoholase 諸種の細菌中に含まるる酵素にして Alcohol を酸化して Acetaldehyd に變ぜしむ。動物の組織中にも亦存在す。Alcohol の同班にも亦作用す。25—30° を至適溫度とす。

その他或種の絲狀菌中には糖より枸橼酸若くは蔞酸を發生するものあり。又或種の細菌中には Sorbit を酸化して Sorbose となし Glycerin を酸化して Dioxyceton に變ぜしむる酵素存在す。

Phenolase 芳香體に作用して色彩反應を惹起せしむる酵素を云ふ。即ち Guajacol を赤に、Benzidin を青に、Naphtol+p-Phenylendiamin を Indophenol に酸化す此等の反應は種々の組織に於て僅かに認めらるるに過ぎざるも若しこれに過酸化水素を加ふれば反應著明となる。植物界にある

<sup>1</sup> Wheldale Onslow: Bioch. J. 13, 1 [1919]



Lakkase も亦これに屬す。

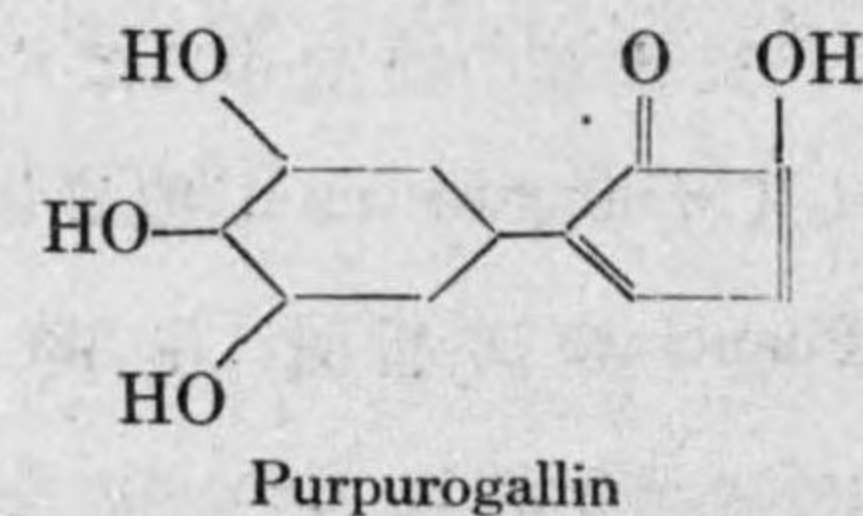
## 2. 過酸化酵素 Peroxydase

過酸化水素の存在に於てのみ作用する酵素にして過酸化水素より酸素を分離して之を被酸化物に附與する機能を有す。

Katalase と異なり被酸化物存在せざる時には毫も過酸化水素を分解することなし。動物體到る所に存在し、ここに白血球内に多し。内性酵素なり。Phenolase に於けるが如き芳香質色彩反應を呈する外、尙沃度加里液より沃度を遊離し、又蟻酸を酸化して炭酸を發生す。その化學的本態は或は蛋白質なりと云ひ、蛋白質ならずと稱せらる。一般に Mangan, Aluminium, 鐵或は Magnesium を含有すと云ふ、然れども化學的有効成分は不明なり。熱に對する抵抗力比較的強く、これを加熱するも 70° に至らざれば破壊せらるることなし。

過酸化酵素を検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



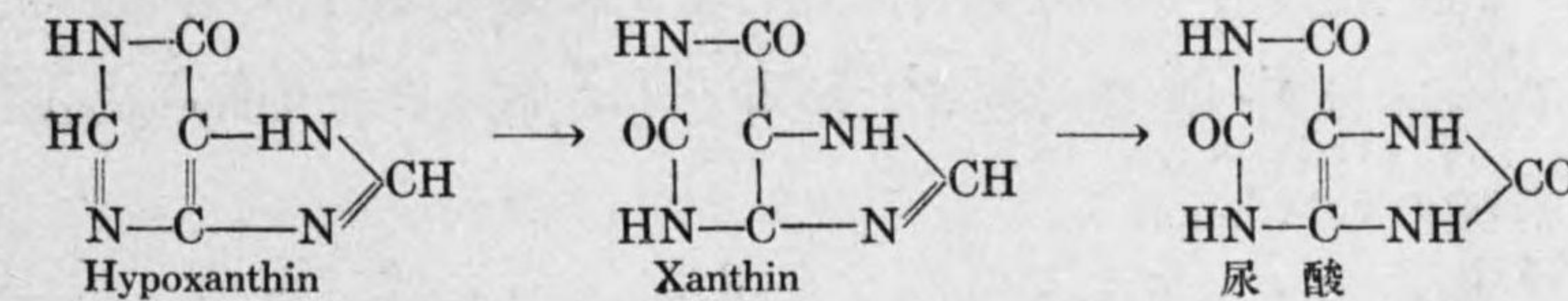
Pyrogallol に作用せしめたる時發生する Purpurogallin を比色法により或は Ether に浸出したる後秤量して測定す。此際注意すべきは酸性反應及び濃厚の過酸化水素を避くることを要するにあり。蓋し酸性反應は酵素を破壊し、濃度大なる過酸化水素は過酸化酵素の作用を阻止するが爲なり (Willstätter 及

Weber<sup>1)</sup>、Willstätter 及 Stoll は 5g の Pyrogallol と 50mg の過酸化水素を含有する 2l の 20° の水溶液にて 1mg の調材が 5分間に生成する Purpurogallin の mg 量を Purpurogallin-數と稱し、1g の物質が 1 Purpurogallin-數を有するものを過酸化酵素單位と稱せり。

Oxyhemoglobin も亦過酸化酵素的の作用を有するも其作用比較的微弱にして、植物性過酸化酵素と異なり過酸化水素の濃度の増加と共に其作用増進す。

## 3. Xanthoxydase

Xanthin, Hypoxanthin を酸化して尿酸に變せしむる酵素にして肝臟、肺臟、筋肉、脾臟、腸等に含まる。



## 4. 尿酸酵素 Urikase,

酸素の存在に於て尿酸を分解して先づ Allantoin となし更にこれを變化せしむる酵素にして主として諸動物の肝臟に存し其他腎臟、脾、筋肉、骨髓等に存在す。但し人體及高等猿類の體內には尿酸酵素存在せずと云ふ。

尿酸酵素は酸及び鹼に對して甚だ鋭敏なり、又 50° の溫度に於ても破壊せらる。

尿酸が分解を蒙る度は尿中に排泄せらるる Allantoin-N と尿酸-N の和に對する Allantoin-N の百分比にて表はすことを得此比

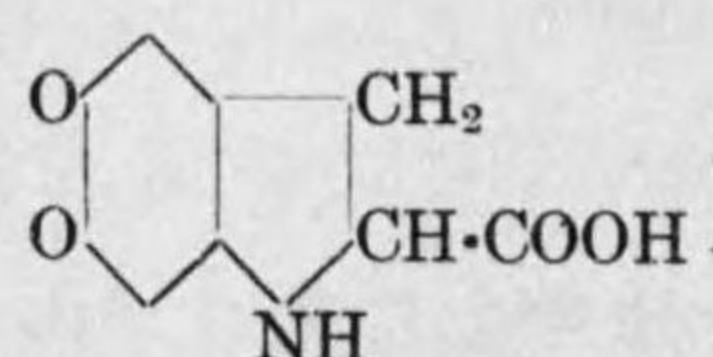
<sup>1)</sup> Willstätter 及 Weber: Annalen der Chem. 449, 175 [1926]

を尿酸分解指數と稱し各動物に於ける概値下の如し。

鼠	96	羊	80
海狸	94	山羊	92
家兎	95	豚	98
猫	97	象	72
犬	98	猿	89
牛	93	黒猩猩	0
馬	88	人	0

### 5. Tyrosin-酵素

動物性及び植物性液汁が Tyrosin 及びこれに類似したる物質に遇ふ時褐色の色素を生成する作用を營む酵素なり。動植物界に汎く存在し Melanin の生成に與かる。その機序未だ明かならずと雖も恐らくこの酵素の作用により水素受容質<sup>1</sup>の存在に於て Tyrosin は先づ赤色の色素に酸化せらる、此ものは Dihydroindol-炭素酸の 5:6-Chinon



なるものの如く之は室温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と同時に CO<sub>2</sub> を失ひ 5:6-Dihydroxyindol に變ず、之れ Melanin の母體なるべしといふ (Raper<sup>2</sup>)。

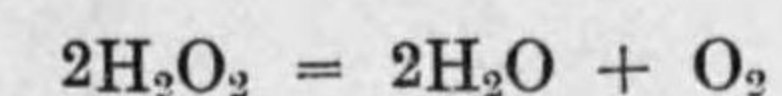
### 6. Dopa-酵素

人の皮膚色素生成に與かる酵素にして 3:4-Dioxyphenylalanin を酸化す、Tyrosin-酵素に類似の酵素なり。

<sup>1</sup> Wasserstoffacceptor <sup>2</sup> Raper: Bioch. J. 21, 89 [1927]

## 第六章 Katalase

動植物の殆んど凡ての組織及び分泌物中に存在し、過酸化水素を分解して酸素及び水に変化せしむる酵素なり。



この際發生する酸素は分子的酸素なるを以て Katalase は過酸化酵素と異なり酸素を賦活することなく、純粹にして酸化酵素を混有せざる Katalase は Guajak-液を直接にも將た間接にも青變せしむることなし。

Katalase の作用を測定するには過酸化水素の分解によりて發生したる酸素の容積を測定し又は分解せずして殘留したる過酸化水素を過-Mangan-酸-Kalium にて滴定す。

Katalase は 72—75° の溫度に於て破壊せらる。至適酸度は pH = 7, 酸は稀薄なる時に於ても尙その働を阻害す。濃度大なる過酸化水素は容易く酵素を破壊す殊に溫度高き時に於て然り。

Katalase 溶液の熱により破壊せらるる度は pH 6—7 に於て最も小にして、酸性度大なる時は破壊の度著しく大なり、熱破壊の速度は二次反應式に相當す (Morgulis 及 Beber<sup>1</sup>)。

Katalase の作用はよく無機性觸媒ことに膠質性金屬に類似し青酸の微量にてその作用を失ひ、この毒物を除去する時はその作用再生す。

Katalase の過酸化酸素を分解する能力は遙かに膠質性白金

Morgulis 及 Beber: J. Biol. Chem. 77, 115, [1928]

を凌駕す。今1gの調材が0.02nのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に0'及至適酸度にて作用したる時の反応恒数をKatalase値とし膠質性白金及動物性Katalaseに就て其値を比較するに下の如し。

調 材	Katalase値	測 定 者
膠質性白金	1.8	Bredig
血液-Katalase	35.	Madinaveitia
肝-Katalase	67.	Batelli
肝-Katalase	532.	Hennichs.

Katalaseは酸素を需要する細胞に必ず含有せられ嫌氣性細胞には存在せざるより見れば生體酸化に一定の必須なる作用を営むものなるべし。

Katalaseを精製するには酸性反應にてKaolinに吸着せしめ之より弱鹼性燐酸鹽を以て誘出する時は作用強大なる調材を得べし(Hennich)<sup>1</sup>純粹なる酵素は蛋白質反應を呈せず(Tsuchihashi)<sup>2</sup>

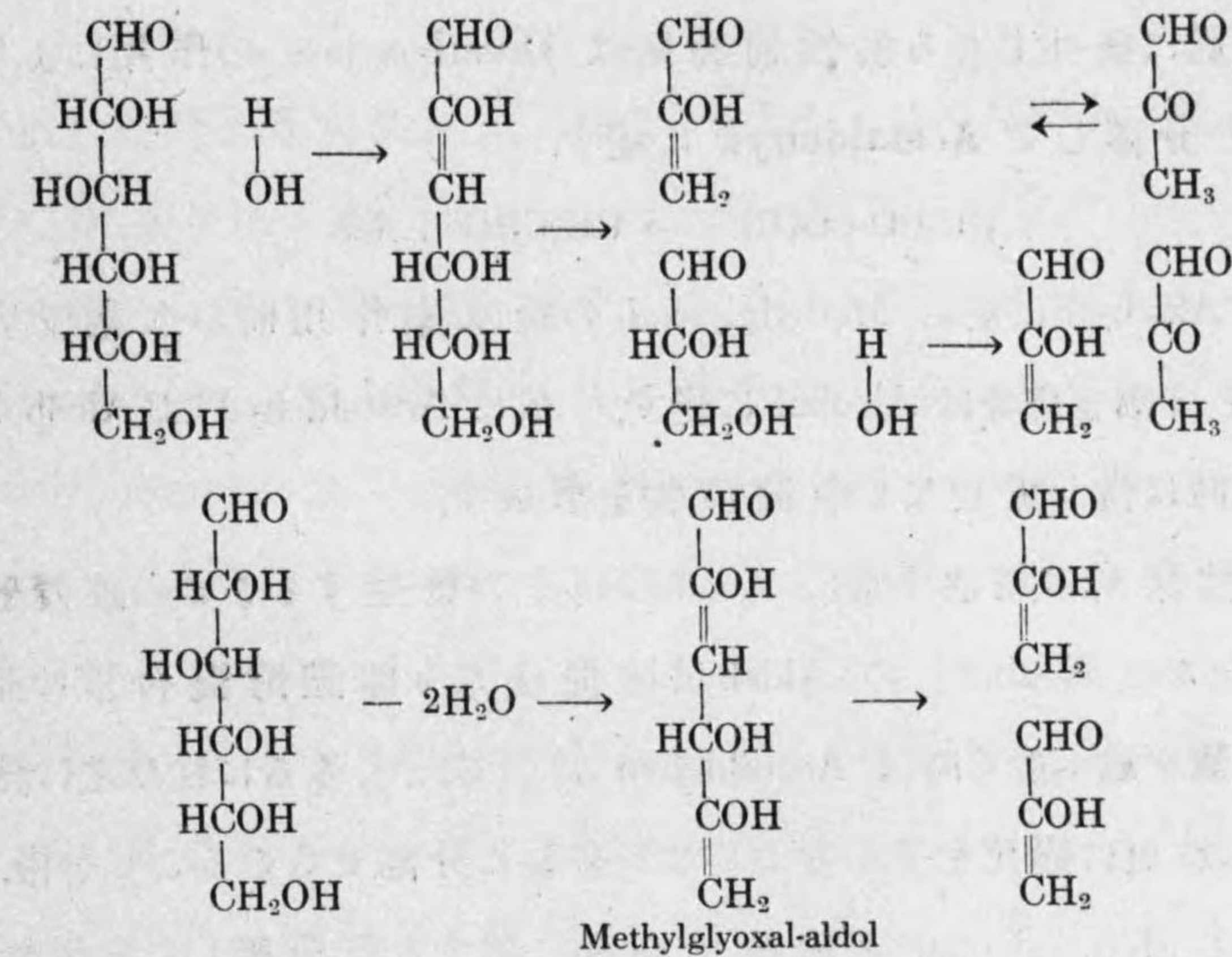
## 第七章 醱酵素

胄臟、肝臟その他の組織中に一糖類を醱酵せしめて或はこれを乳酸となし或はこれを酒精と炭酸とに分解するものありと稱せらる。かくの如き酵素は醱母中に多量に存在せらる。低温に於てよく作用し45°以上の温度は障礙を呈す。

糖が醱母又は體細胞により分解せらるる機序の第一歩は細胞の機構に密接の關係ある酵素によりて能動性の糖に變じ(糖の中間代謝編參照)夫より失水作用により或は先づGlycerinaldehyd

<sup>1</sup> Hennich: Bioch. Z. 145, 286 [1924.] <sup>2</sup> Tsuchihashi: Bioch. Z. 140, 63 [1923]

を経て或は直接にMethylglyoxalを生ずるものの如くWohl<sup>1</sup>は前者、Neuberg<sup>2</sup>は後者の變化を次の如き式により模型的に想定せり。



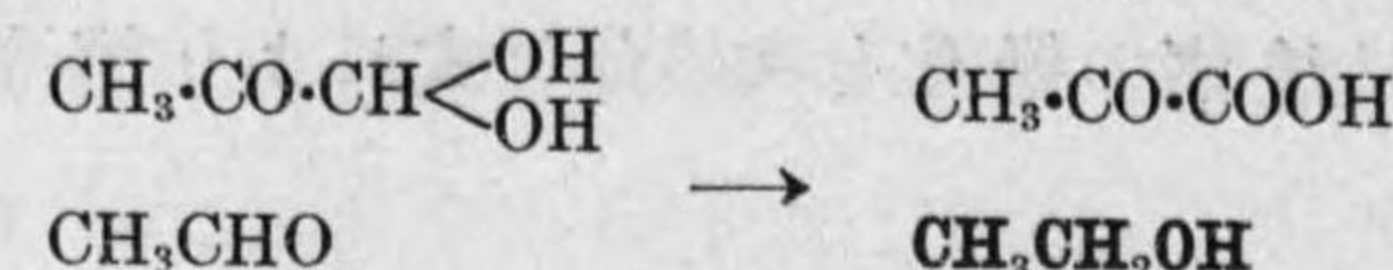
### 第一節 醱母内醱酵素

醱母を全く洗滌したるものは之を糖液に加ふるも醱酵作用を呈することなく之に洗滌液若くは醱母水浸出液を加ふるに及びて初めて醱酵の機能を獲得す。此の如き洗滌液若くは醱母浸出液中に存する物質を共同醱酵素と云ひ加熱せらるるも其作用を失ふことなし、其化學的性質は未だ明ならず。

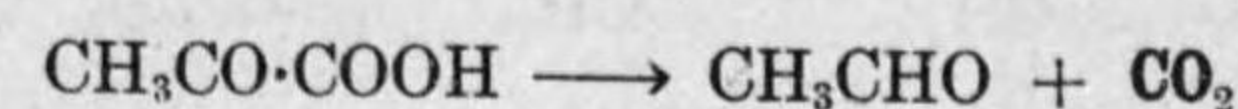
糖より分解によりて發生したるMethylglyoxalは水素受容質例へばAcetaldehydの存在にては脱水素作用によりて焦性葡萄

<sup>1</sup> Wohl: Bioch. Z. 5, 45 [1907] <sup>2</sup> Neuberg: Hb. d. Bioch. 2, B [1925]

酸に變ず。



此處に發生したる焦性葡萄糖は Decarboxylase の作用により  $\text{CO}_2$  を分離して Acetaldehyd に變ず。



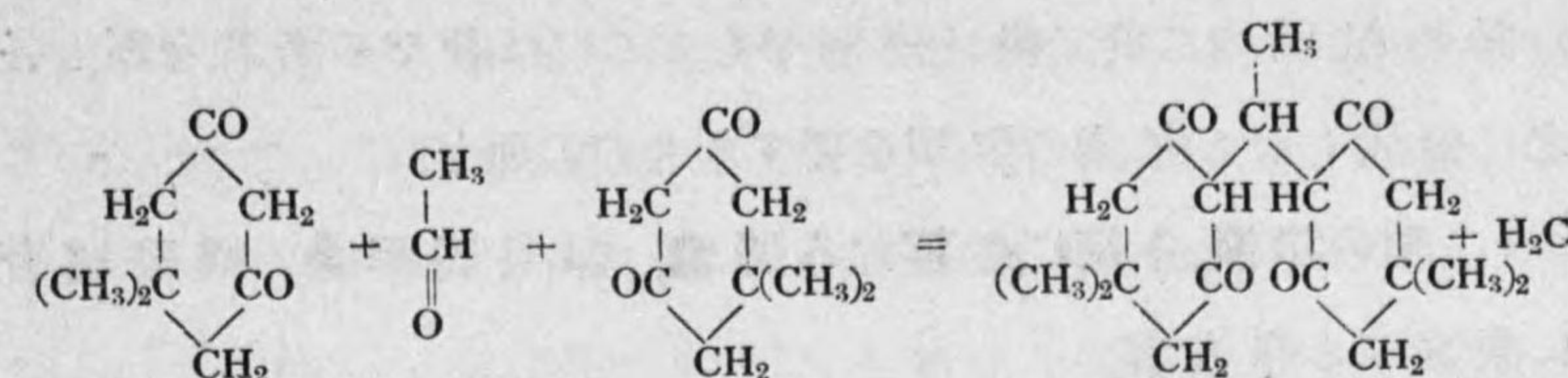
此 Aldehyd は更に Methylglyoxal の脱水素作用時の水素受容質として働き自身は Alcohol に變ず。故に Acetaldehyd は Alcohol-醱酵時に當り重要な中間産物を形成す。

酒精醱酵の際必ず常に Acetaldehyd の發生することの確證を與へたるは Neuberg の Aldehyd-捕捉法なり即醱酵混合液に亞硫酸滴を加へ置く時は Acetaldehyd は生成せらるるに従ひ之に結合せられ更に變化を受くることなく多量に分離せらるることを得。此時は Methylglyoxal が焦性葡萄糖に變ずる際分離したる活性の水素二原子は Glycerinaldehyd に誘致せられ Glycerin を發生す (Neuberg の所謂第二醱酵型)。かくの如き方法にて工業的に Glycerin を製造することを得 (Connstein u. Lüdecke<sup>1</sup>)

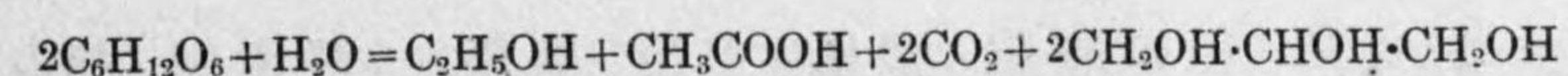
Neuberg<sup>2</sup> は醸母以外植物及動物組織に Acetaldehyd の發生することを證する爲に Dimedon を用ひたり此物は 5,5-Dimethyl-cyclo-hexandion (1,3) にして其二分子が Acetaldehyd と結合す。

<sup>1</sup> Neuberg u. Reinfurth: Bioch. Z. 89, 365 [1918]; 92, 234 [1918]

<sup>2</sup> Connstein u. Lüdecke: Ber. Chem. Ges. 52, 1385 [1919] 2 Neuberg, u. Reinfurth: Bioch. Z. 106, 281 [1920]



若し醱酵を弱鹵性反應に於て行はしむる時は Aldehyd-脱水素化の作用著明となり Aldehyd の一半は醋酸に酸化せらるると同時に他の一半は Alcohol に變ず。かくの如き場合には Aldehyd は Methylglyoxal に對し最早水素受容質として働く餘裕なきにより Methylglyoxal が焦性葡萄糖に變ずる爲めに Glycerinaldehyd より Glycerin を發生す (Neuberg の所謂第三醱酵型)。此際の化學式は



此の第三醱酵型と第二醱酵型と同時に行はれ得る如き状態に於ては第二醱酵型の方優勢に行はれ第三醱酵型は屏息す。之れ Acetaldehyd が亞硫酸鹽と結合すること、Acetaldehyd の變改作用よりも迅速に行はるるが爲なり。

第三醱酵型は普通 Bacillus coli 等による細菌醱酵時に行はる。此際に亞硫酸鹽を加ふれば第二醱酵型に變じ、之に反し鹵性反應を爲し置く時は第三醱酵型促進せらる。尤も此際焦性葡萄糖の内脱水素反應を蒙らざるものは乳酸に變ず。

## 第二節 動物性醱酵素

動物組織内にありて糖を分解する酵素團の中比較的明瞭なるものは單に解糖酵素あるのみ。然かも此者も未だ生存細胞に就て研究せられたるに過ぎず。



動物組織内に於て糖が分解せらるるには種々の階程を経、各之に相當したる酵素の作用を要するものの如し。

1. 糖の初期分解に必要な酵素、即共同酵素、磷酸結合に關與する酵素等。
2. Glyoxylase
3. Aldehyd-脱水素酵素 Acetaldehyd, Methylglyoxal より脱水素作用を起す酵素。
4. Alkohol-脱水素酵素
5. Carboxylase

尤も此等作用の機序は未だ假定的たるを免れず、然れども Aldehyd-脱水素酵素及 Glyoxylase は之を酵素として分離することを得るが故に組織細胞の機構に密接の關係ある酵素團は糖の初期分解に關與する部分なり。

體內にて糖が非費酸素的分解を受くる時 Alkohol を發生するや如何といふに組織には Acetaldehyd を發生する酵素の設備あり且此 Acetaldehyd は水素受容質として作用し得るにより Alkohol に變ずることはあり得べく、實際組織に Alkohol を證明せられ又組織に於て Alkohol を酸化する酵素の存在するより見れば一部は Alkohol に變ずるものなるべきが如きも Alkohol の發生には同時に CO<sub>2</sub> の發生を伴ふべきに之なきは組織に於ては Alkohol 發生せず乳酸を化生するのみなりと考ふる人多し。

細胞の機構障碍せらるる時は糖の分解停止す、之は殊に細胞内蛋白酵素の作用により害を受くること大なるものの如く自家分解を蒙る時は全く糖分解止む。

未だ生存する組織例へば血液等に於て糖が分解せらるるを検する方法として初め其還元力の測定使用せられたりしが之を以てしては糖が分解せられたるか或は糖原等に合成せられたるかを知らざること能はず。故に糖が如何なる變化を蒙りたるやの研究次で行はれ先づ酸化によりて分解せらるべしとて酸化酵素の量と解糖作用との度比較せられたり。しかし既に解糖力を失ひたる血液も未だ Aldehyd を酸化する作用を有すること確められたるのみならず血球の解糖作用は全く水素氣中に於ても亦行はること發見せられてより解糖作用は全く酸化作用とは關係なきこと知らるるに至れり。

亞で解糖作用の際には常に乳酸の發生のみ確實に證明せられ然かも消失する糖と發生する乳酸量とは略一致すること知らるるに及びて血球に關する疑問は水解せらるるに至れり。(Slosse<sup>2</sup>, Embden<sup>3</sup>)。

其後 Levene<sup>4</sup> は白血球も亦磷酸鹽の存在に於て葡萄糖を分解して乳酸を發生し然かも此際何等酸化産物の發生を認めざることを證したり。

終りに Embden は筋肉は其内に含有せらるる固有の糖原のみならず添加せられたる糖をも分解して乳酸となし此際磷酸の存在を要することを確めたり。

尙 Meyerhof 等の確實なる測定により敍上の組織内に於ける糖

1 Embden (u. Mitarbeiter): Z. Physiol Chem. 137, 154 [1923] 141, 225 [1924]  
 2 Slosse: Arch. Internat. Phys. 11, 154 [1911] 3 Embden: Bioch. Z. 45, 108:  
 彼の子弟 Bioch. Z. 45, 81 4 Levene 及 Meyer: J. Biol. Chem. 11, 361; 12,  
 265 [1912]; 14, 149, 551 [1913]

の非費酸素的分解は乳酸の發生を導くものなること明かとなりたりと雖も然れども之に與かる酵素に就ては全く研究を缺けり。

### 解糖酵素の性状

解糖酵素の作用は無核赤血球及び癌細胞等に明かに出現す。之れ他の細胞若くは組織に於ては費酸素的分解同時に行はるるが爲なり。

解糖酵素の特徴は其大なる敏性度にあり。即久しく貯はへられたる血球並びに解血作用を蒙りたる血球は全く解糖の作用を喪失す (Aibara<sup>1</sup>, Fukushima<sup>2</sup>, Kawashima<sup>3</sup>)。

至適温度は冷血動物にては 15°, 温血動物にては 37° なり。58° にて破壊を蒙る。

至適酸度は中性なり。pH=6 の時既に作用障碍せらる (但し破壊せらるるに至らず)。

燐酸鹽は筋肉及血球の解糖作用に共に必要なり。至適濃度は約 3% なりといふ。Ca は燐酸を結合するにより障碍作用を呈す。

砒素鹽は醱酵作用に於けるが如く解糖作用を促進す。0.4% にて約 100% の促進作用あり。

重炭酸曹達も亦特殊の賦活體なるが如く其至適濃度は  $2.5 \times 10^{-2}$  mol なりといふ。

NaF は解糖作用を著しく障碍す。

HCN は影響なし。されど酸化を障碍するが爲め間接に解糖

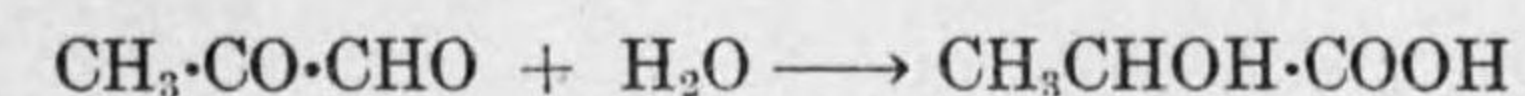
<sup>1</sup> Aibara: J. of Bioch. 1, 457 [1922] <sup>2</sup> Fukushima: Arch. Ges. Phys 205, 344 [1924] <sup>3</sup> Kawashima: J. of Bioch. 2, 131 [1922]

作用を促がす。

麻醉劑は機構に變化を及ぼす故か解糖作用を抑制す。但し筋肉には影響少なく又赤血球も之に對する抵抗大なり。

### Glyoxylase

動物組織にて糖が非費酸素的分解を受くる時に關與する酵素にして肝臓及筋肉に初めて見出され Methylglyoxal を乳酸に導く作用を有す。



但し此反應は可逆性を有す。此酵素は又 Methylglyoxal の同班體 (Isobutylglyoxal, Benzylglyoxal 等) に作用して之を之に相當する Oxy-酸に變せしむ。

細碎したる組織より生理的食鹽水にて浸出して得らる。60° にて破壊せられ。酸性反應は 0.1% の醋酸も既に著しく有害なり。

NaF の影響は解糖作用に對して甚だ少なし。膵臓中に Glyoxylase に對する強大なる招瘳體あり。此ものは消化酵素にあらず。Insulin にあらず。十二指腸粘膜の浸出液中にも亦含有せらるる性質不明の物質なり。 (Dakin 及 Dudley<sup>1</sup>)

### 第三節 乳酸醱酵素

乳酸醱酵を惹起する細菌より乳酸醱酵素を分離すること困難にして纔かに乳酸菌等を Methylalcohol 若くは Aceton にて死滅せしめ無細胞粉末となしたるものに就て研究せられたるに過ぎず且つ其效力も著しく減退したるものなり。酒精醱酵素と同じ

<sup>1</sup> Dakin 及 Dudley: J. of Biol. Chem. 15, 463 [1913]

く共同酵素を有し此ものは洗滌によりて除去せらるることを得、  
 至適温度は約 $30^{\circ}$ 、至適酸度は $\text{pH}=6$ にして $\text{pH}=3$ に至れば  
 作用終熄す。故に $\text{CaCO}_3$ を添加し置きて酸度の上昇を妨ぐ時  
 は乳酸の發生量大なれども緩衝劑なき場合にては乳酸の量 $0.5$   
 $-0.8\%$ に至れる時醗酵作用停止し、Yoghurtに見る如き強力  
 なる細菌にても其乳酸量は僅かに $3\%$ に過ぎず。NaFは著しく  
 其作用を障碍す。磷酸の存在によりて作用昂進す、其至適濃  
 度は $1\% \text{P}_2\text{O}_5$ なり。

昭和4年5月10日印刷  
 26  
 昭和4年5月25日發行

不 許 複 製

生化学提要第三版：I

定 價 金 6 圓

著 者 柿 内 三 郎  
 發 行 者  
 東京市牛込區市谷加賀町1丁目11番地

印 刷 者 柴 山 則 常  
 東京市本郷區駒込林町172番地

印 刷 所 杏 林 舍  
 東京市本郷區駒込林町172番地

發 行 所 克 誠 堂 書 店

東京市本郷區本富士町2番地  
 (電話小石川7767・振替東京27981番)

47-574□



1200501261621

47  
74

終