

始



生化學提要

柿内三郎著



生化學提要

柿内三郎著



特223  
80

# 生化學提要



1933

柿内三郎著





## 第四版序

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

柿内三郎識

昭和八年三月於東京



## 凡 例

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

2. 異國人の名稱は悉く異國語を以て之を表はしたり。

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

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

初字の劃數に從て排列す

## 【3】

土鹼 Erdalkali  
上皮小體 Epithelkörperchen

## 【4】

木質 Lignin  
水素受容質 Wasserstoffdonator  
水素寄與質 Wasserstoffacceptor  
水素運輸質 Wasserstoffüberträger

水解 Hydrolyse  
五炭糖 Pentose  
六炭糖 Hexose  
六炭鹽基 Hexonbase  
支柱質 Gerüstsubstanz  
分散體 Dispersoid  
分散相 Disperse Phase  
分散媒 Dispersionsmittel  
分泌素 Sekretin  
分泌前素 Prosekretin  
内漿 Endosoma  
介劑 Medium  
不感性 Refraktär  
互變酵素 Mutase

## 【5】

正- Ortho-  
可逆反應 Reversible Reaktion  
失水物 Anhydrid  
失水醋酸 Essigsäureanhydrid  
平衡恒數 Gleichgewichtskonstant  
汁巴 Syrup  
代謝 Umsatz  
半植物纖維素 Hemizellulose

甲狀球素 Thyreoglobulin  
加壓蒸熱器 Autoklave

## 【6】

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

## 【7】

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

## 【8】

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



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

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



# 生化學提要目次

## 緒 論

### 第一編 糖 質

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

### 第二編 脂 質

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

### 第三編 蛋白質

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



第三節 蛋白質内窒素の分布検査 .....90	第五節 Histon .....106
第四節 蛋白質内 Amino-酸結合 状態.....92	第六節 Protamin.....107
第四章 蛋白質の性状.....97	第七節 硬蛋白質.....108
第一節 物理的性状.....97	第六章 複合蛋白質を構成する主な 配合簇.....109
第二節 色彩反応.....99	第一節 核酸.....109
第三節 沈澱反応.....102	第二節 Itin-硫酸.....114
第五章 單純蛋白質.....104	第三節 Hem .....116
第一節 蛋白質.....104	第七章 複合蛋白質.....121
第二節 球素.....105	第一節 核蛋白體.....121
第三節 Prolamin.....106	第二節 糖蛋白體.....122
第四節 Glutelin.....106	第三節 色素蛋白體.....123
	第四節 磷蛋白體.....125

## 第四編 酵素

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

## 緒論

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

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



## 第一編 糖質

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

### 第一章 一糖類

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

#### A. Aldo-糖

1. Aldo-二炭糖  $C_2H_4O_2$ . Glycolaldehyd
2. Aldo-三炭糖  $C_3H_6O_3$ . Glycerinaldehyd
3. Aldo-四炭糖  $C_4H_8O_4$  Erythrose, Threose
4. Aldo-五炭糖  $C_5H_{10}O_5$  **Arabinose, Xylose, Lyxose, Ribose**  
(Methyl-五炭糖  $C_6H_{12}O_5$  **Rhamnose, Fucose, Chinovose, Rhodeose, Isorhamnose**)



5. Aldo-六炭糖  $C_6H_{12}O_6$ . 葡萄糖, Galactose, 菊糖, Gulose, Idose, Talose, Allose, Altrose.  
 6. Aldo-七炭糖  $C_7H_{14}O_7$ , Aldo-八炭糖  $C_8H_{16}O_8$ , Aldo-九炭糖  $C_9H_{18}O_9$ , Aldo-十炭糖  $C_{10}H_{20}O_{10}$ .

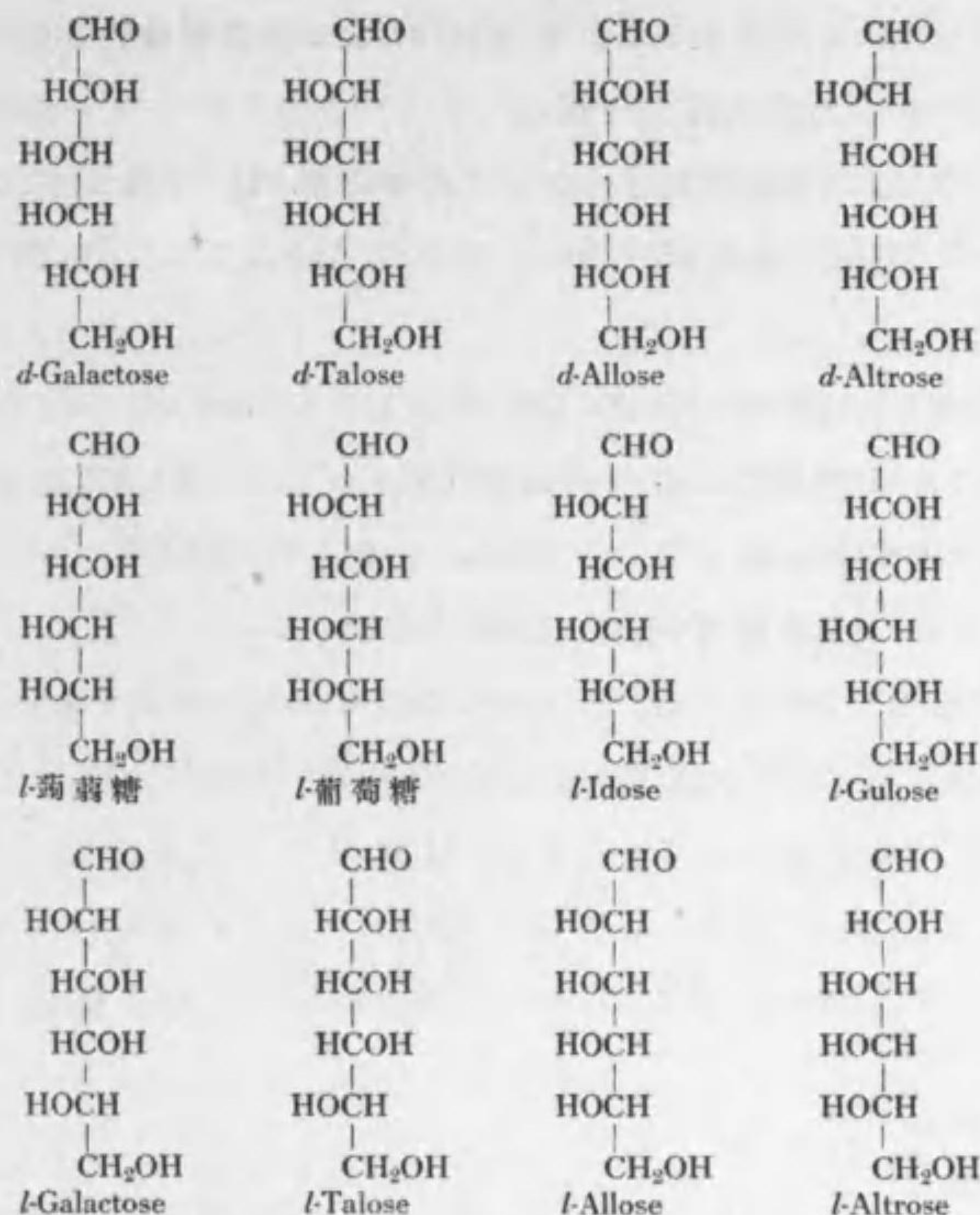
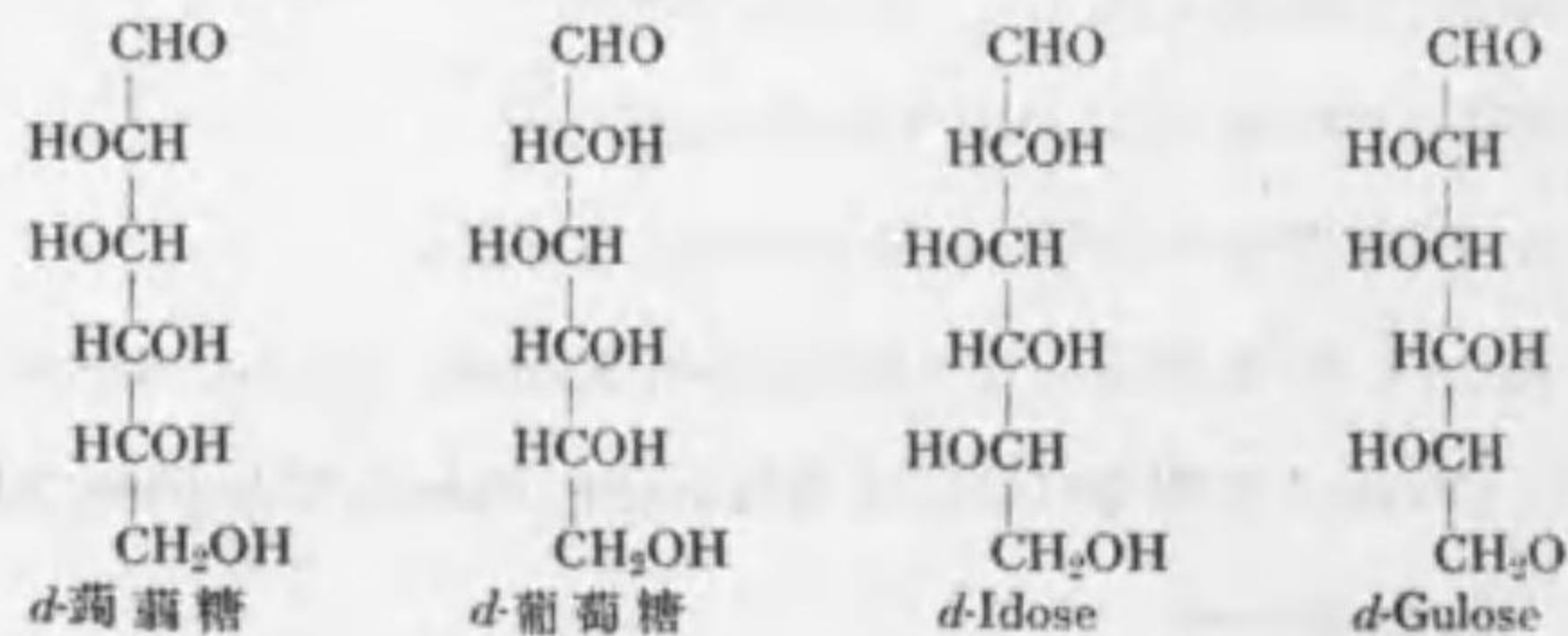
## B. Keto-糖

1. Keto-三炭糖  $C_3H_6O_3$  Dioxyceton  
 2. Keto-四炭糖  $C_4H_8O_4$  Erythrulose  
 3. Keto-五炭糖  $C_5H_{10}O_5$  Araboketo-糖, Xyloketo-糖  
 4. Keto-六炭糖  $C_6H_{12}O_6$  果糖, Sorbose, Tagatose,  
 5. Keto-七炭糖  $C_7H_{14}O_7$  Sedo-炭糖, Mannoketo-七炭糖

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

## 第一節 一糖類の構造

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



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

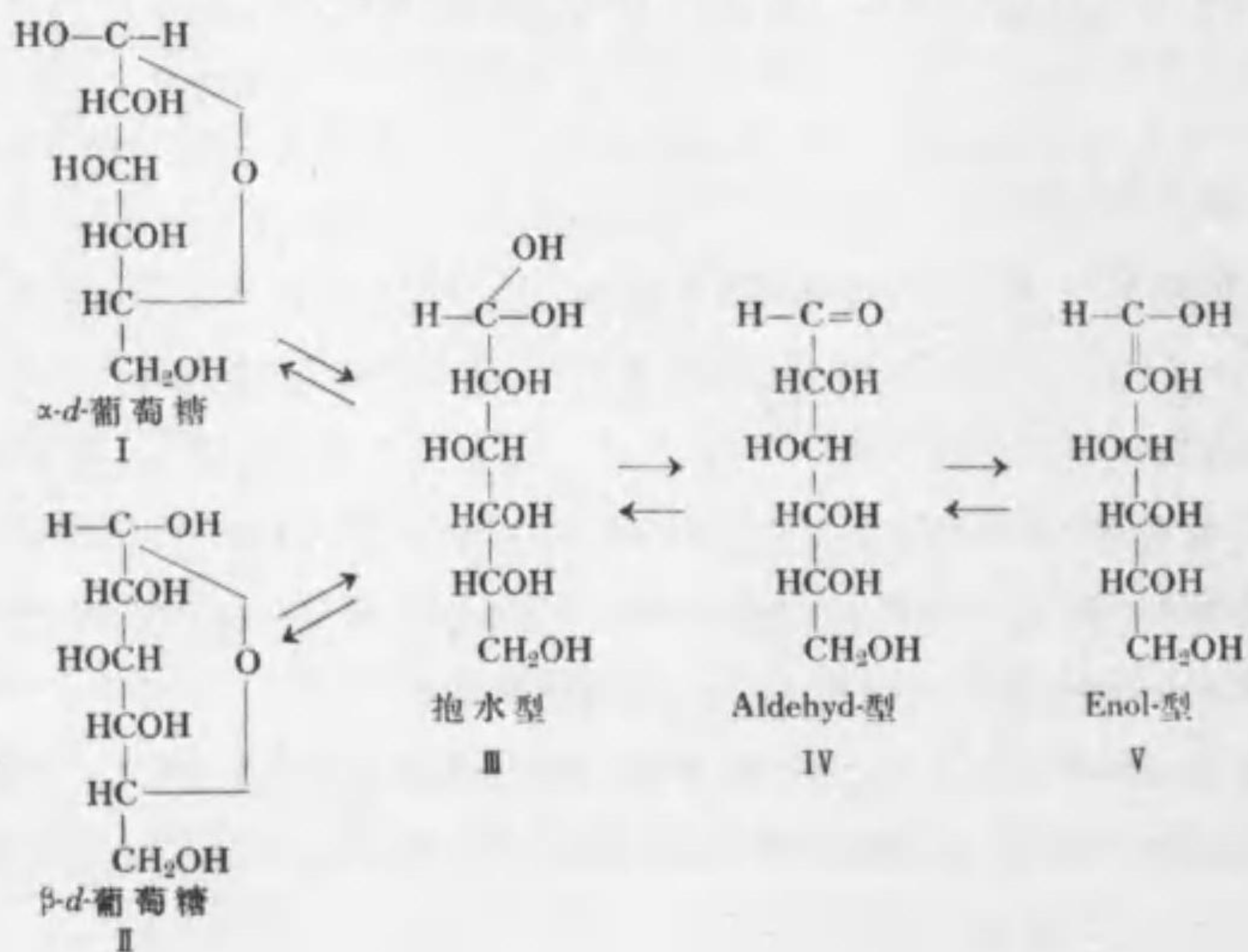
1. 葡萄糖に酸化劑を作用せしめて兩端の炭素原子を酸化し二炭素酸に變ずる時得らるる酸は光活性を有す。(Galactose 及 Allose の場合には得られたる酸は分子内代償により光活性を有せず)
2. Cyanhydrin-合成法により葡萄糖を誘導する五炭糖を酸化して二炭素酸に變ぜしむるに此酸は光活性を有す (Allose, Altrose, Idose, Gulose 等を生ずる五炭糖には此性狀なし)。



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

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

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



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

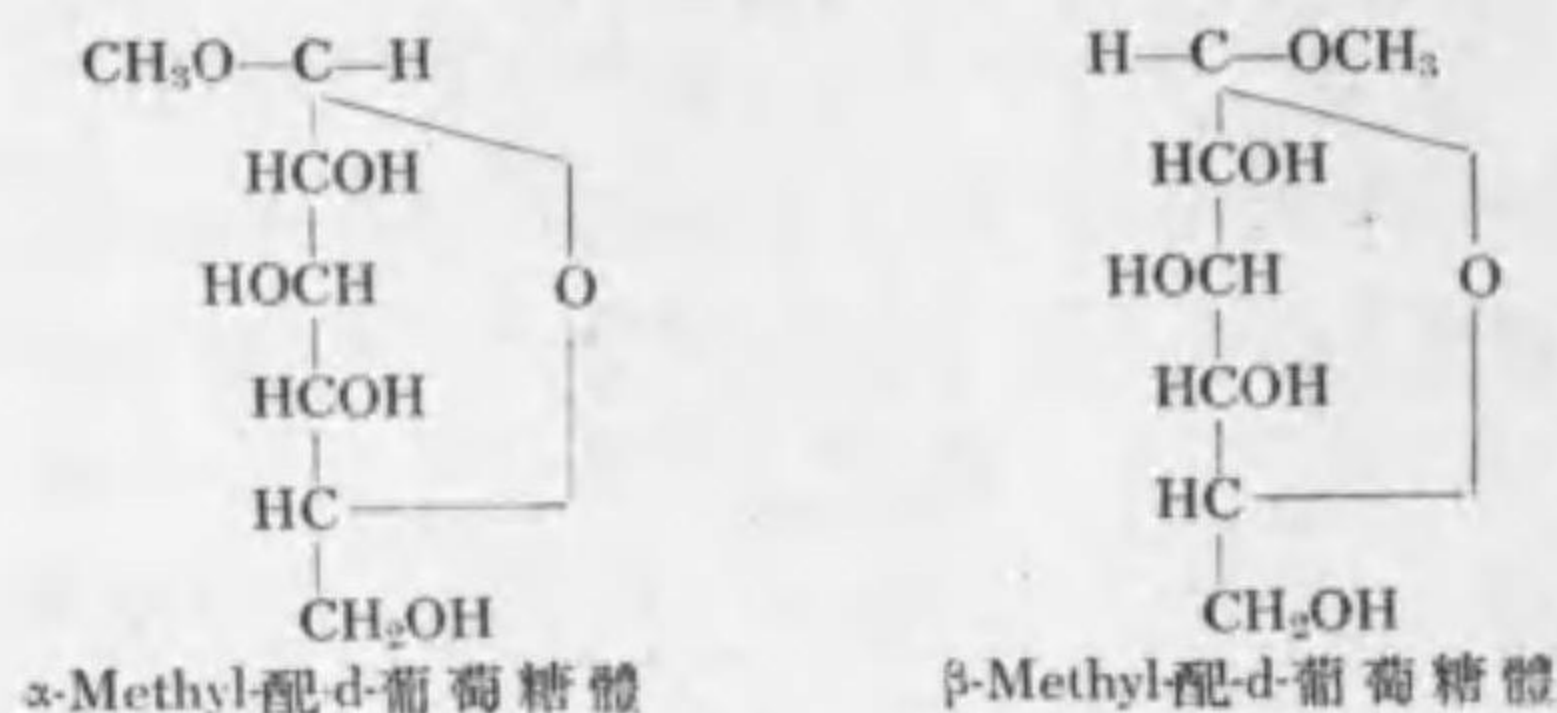


抱水型の存在は環狀型 I 及 II の相互移行を得しむ.

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



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



是等を水解する酵素も亦各々特殊にして  $\alpha$ -Methyl-配-d-葡萄糖體は麥芽糖酵素により、 $\beta$ -Methyl-配-d-葡萄糖體は Emulsin によりて水解せらる。

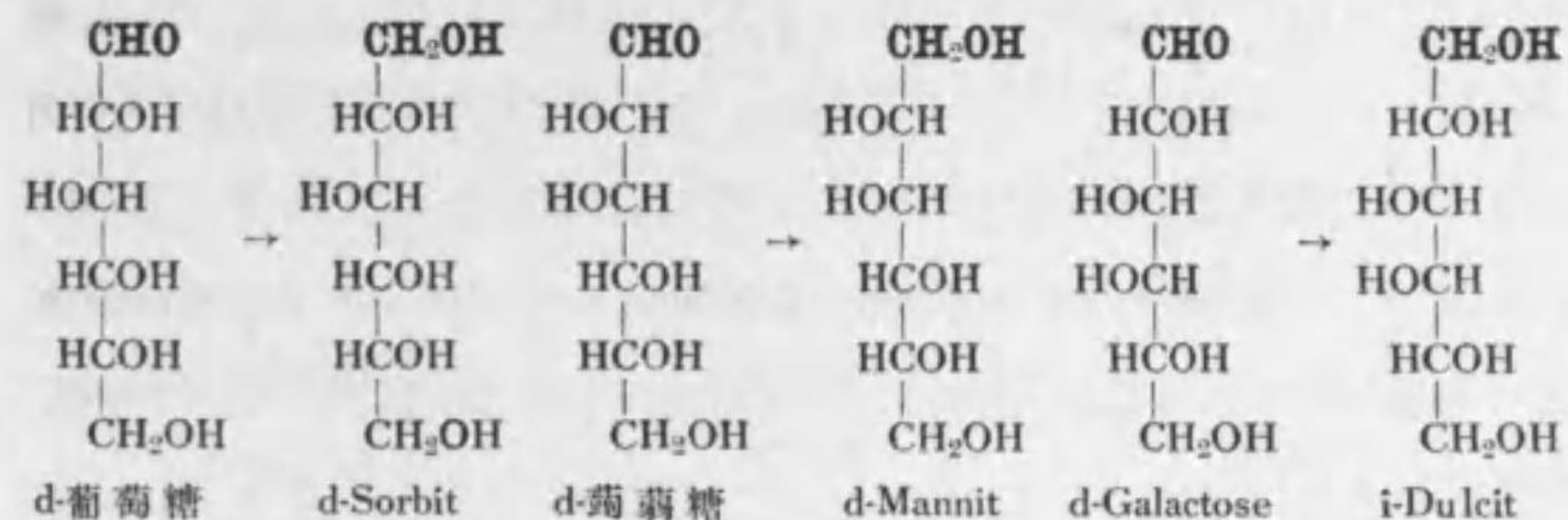
### 第二節 一糖類の一般性狀

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

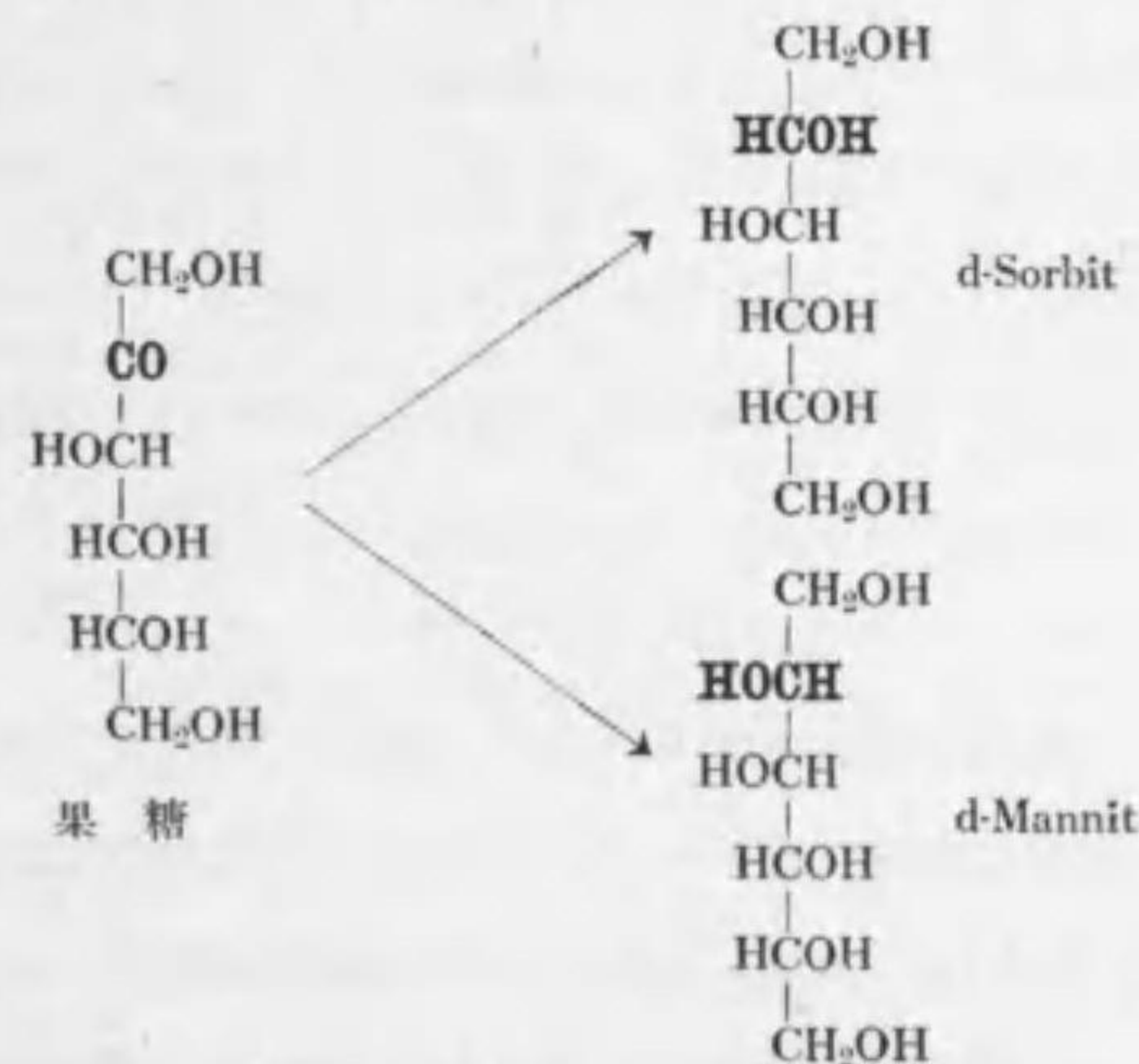
一糖類は其構造式にて知らるる如く其分子内に特有なる Aldehyd 若くは Keton-基を有すると同時に Alcohol-基を有するを以て是等の基に因する

反應を呈す。即ち

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



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

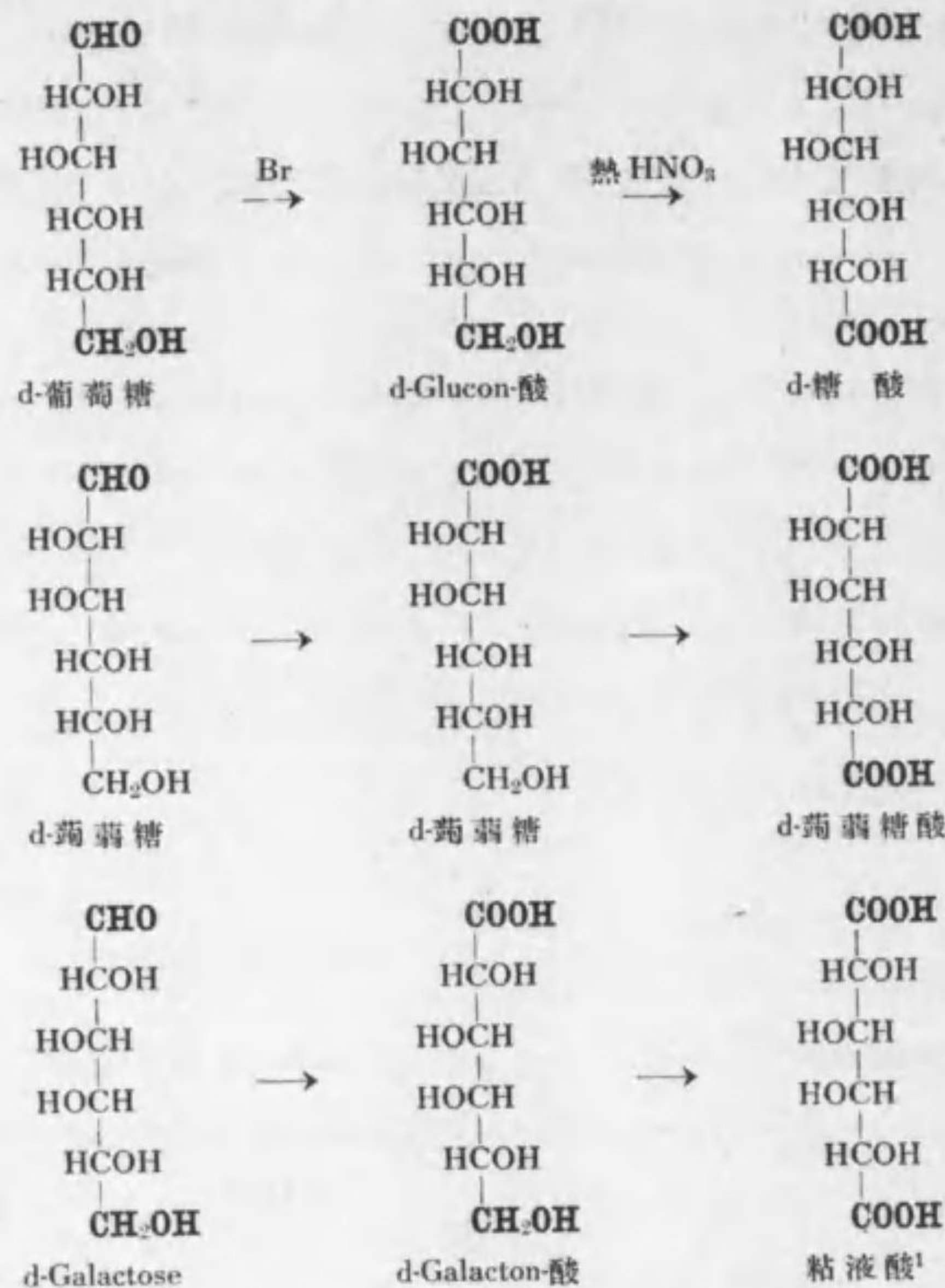


是等糖-Alcohol は酸化劑(稀硝酸、鹵性臭素液、鐵鹽加過酸化水素等)にて酸化せらるる時は再び糖に變ず。

2. Aldo-糖は弱度の酸化(鹵性溶液に於て臭素の作用)によりて結鹵性



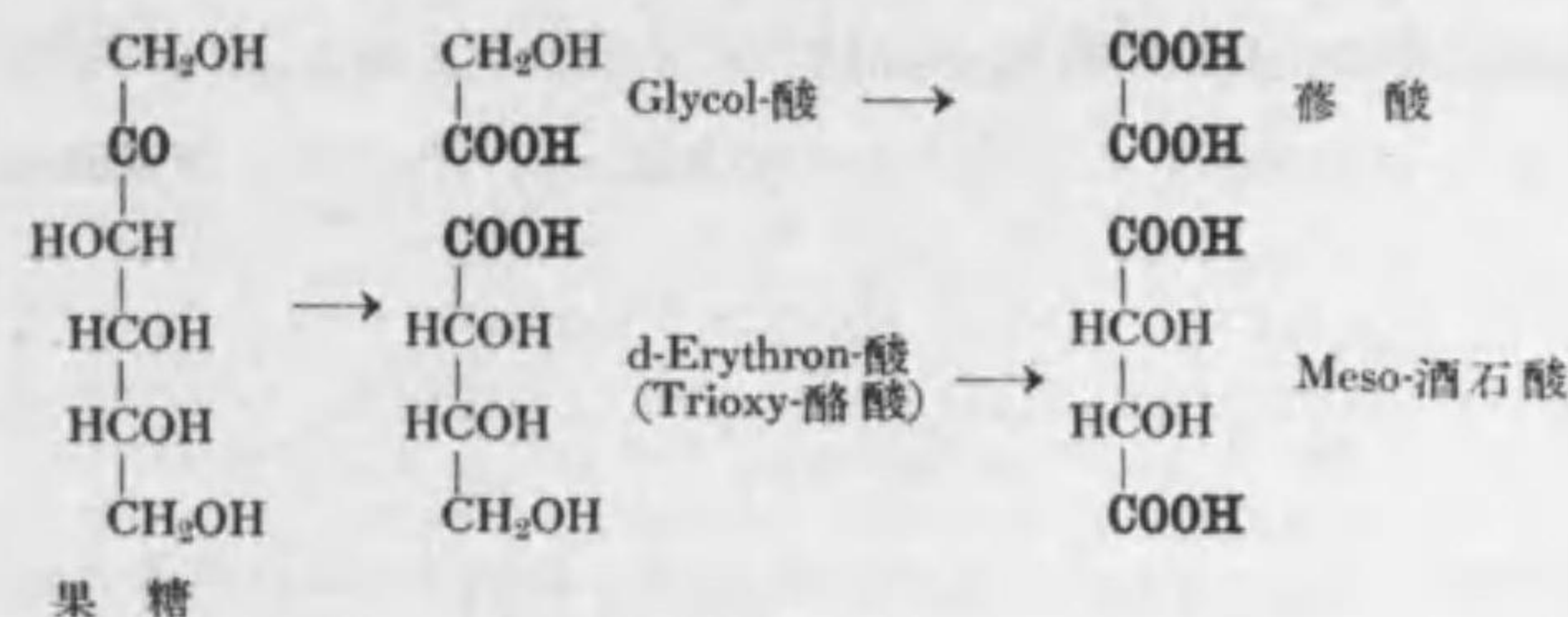
Oxy-酸に變じ、強度の酸化(硝酸と共に煮沸)によりて二結滴性酸に變化



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

Keto-糖は酸化によりて同数の炭素原子を有する酸となること能はず Keto-糖の部に於て分解し二個の酸に變ず。即ち酸化水銀を以て酸化せらるる時は d-Erythron-酸<sup>2</sup>及び Glycol-酸<sup>3</sup>となり、これらは更に酸化せらるる時は 蔞酸及び Meso-酒石酸に變ず。

<sup>1</sup> Schleimsäure <sup>2</sup> d-Erythronsäure <sup>3</sup> Glykolsäure



一結滴性酸並びに二結滴性酸の Lacton を弱酸性溶液に於て Natriumamalgam を以て還元する時は之に相當する Aldo-糖に變ず。

Glucon-酸及び之と同様な酸の特殊なる性狀として糖の合成に非常に重要なものは此等の酸を Chinolin 又は Pyridin と共に加熱したる時見る變化なり。一般に不齊炭素を有する物質は加熱に際し分子内轉位を起し原物質及び其對質を生ずるを例とするものなるが Glucon-酸を Chinolin 又は Pyridin と共に 130°—150°C に加熱する時は α-炭素原子の處に於て分子内轉位起り其 Gulcon-酸の一部は菊糖酸に化生せらる。同様に d-Galacto-酸及び d-Talon-酸は此操作に際し互に變移す。

**3. 還元作用** 一糖類は凡て其中に Aldehyd 若くは Keton 基を有し之に Alcohol 基が隣りて存在することにより Aldehyd-基の還元性は増大し、Keton-基は還元性を獲得す。従つて滴性溶液に於て銀、銅、蒼鉛等の重金属鹽によりて容易に酸化せられ Aldo-糖は其と同一数の炭素原子を有する一結滴性酸に變じ、Keto-糖は Keton-基の處に於て分解して少數の炭素原子を有する酸に變ず。此滴性溶液に於て糖が重金属鹽を還元する性狀は糖の檢出法並びに定量法に應用せらる。

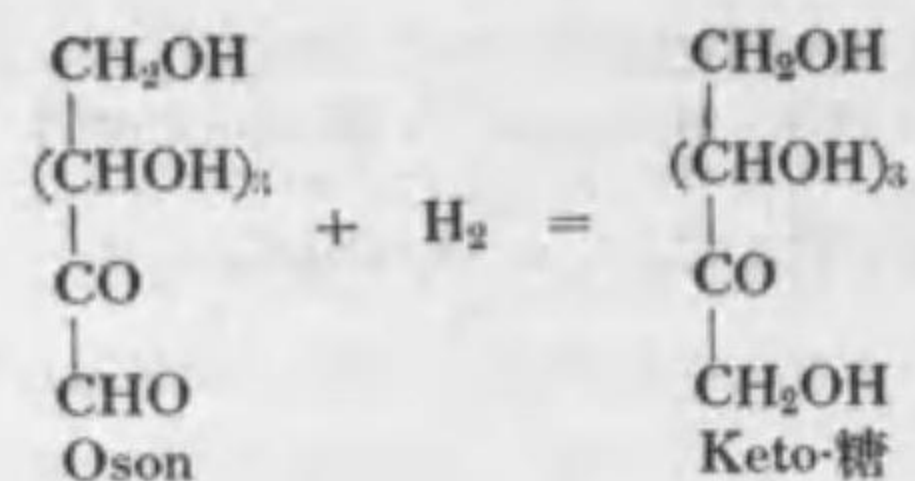
**4. Phenylhydrazin との化合物** 糖は Phenylhydrazin と化合して Hydrazon 又は Osazon を作る。これらは各種類の糖に一定度まで固有の性狀を有するを以てその鑑別に用ふるを得べし。

<sup>1</sup> Antimer



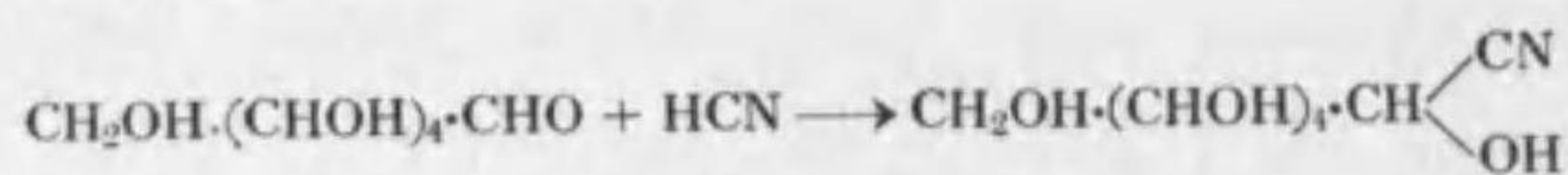




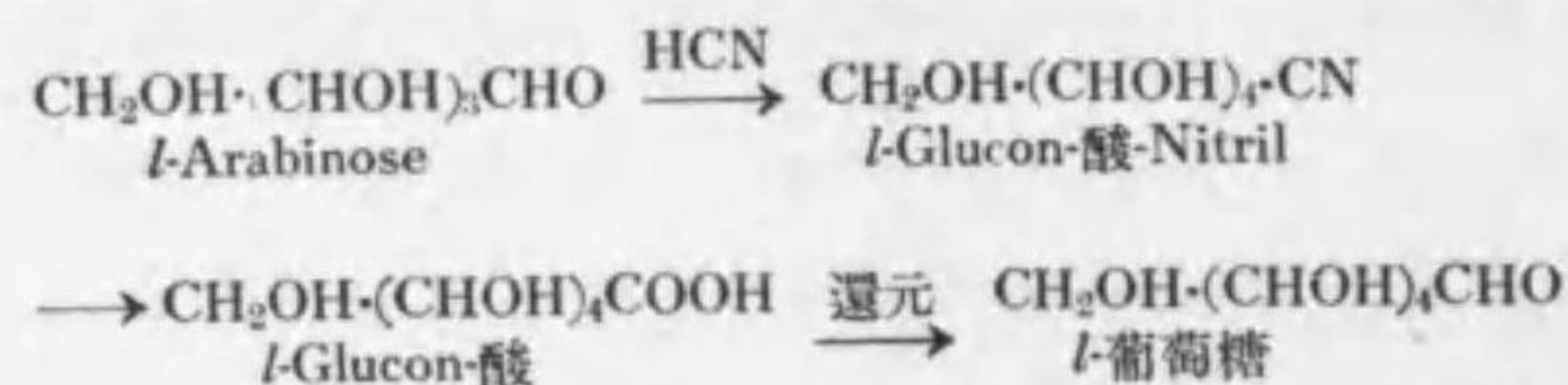


5. 青化水素添加

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



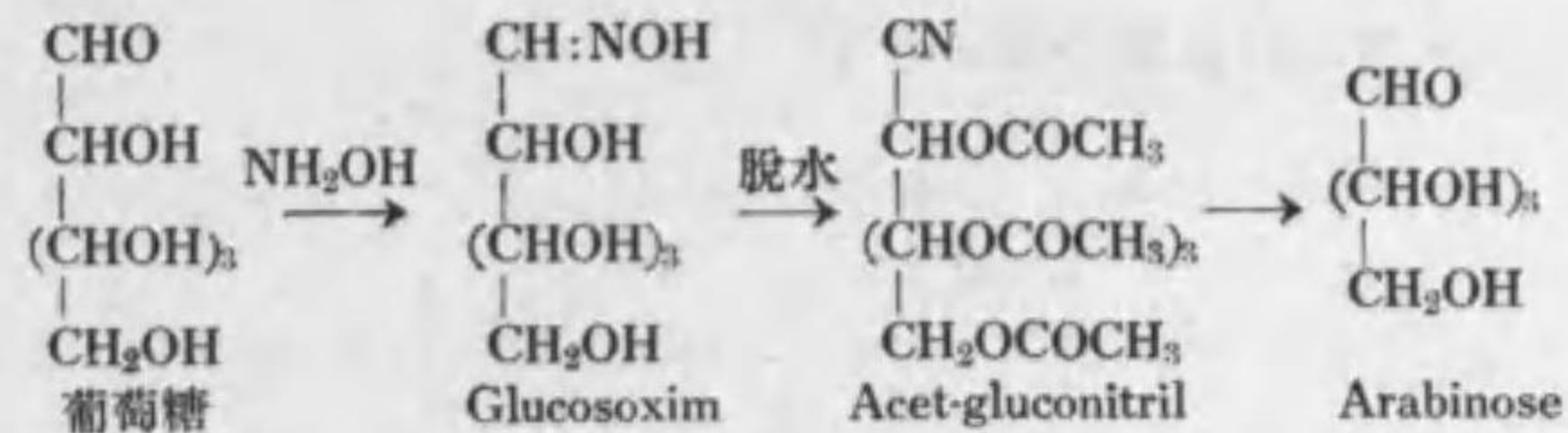
此際普通に二個の異性體を生ず之を Baryt を用ひて水解する時は安門を分離して炭素原子數一個多き糖の酸に變ず. 故に此の酸の Lacton を弱硫酸性反應(Lacton の水解を妨ぐる爲なり)に於て Natriumamalgam 若くは沃化水素にて還元する時は元の糖より炭素數一個多き糖を得べし(Kiliani の法). 例へば此の法により *l*-Arabinose より *l*-Glucose を得るが如し.



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



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



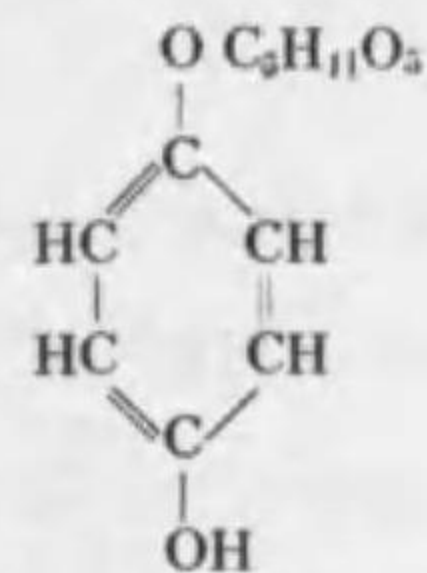
此方法によりて葡萄糖を漸次分解して Arabinose, Erythrose, Glycerose, Glycolaldehyd に變ずることを得.

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

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

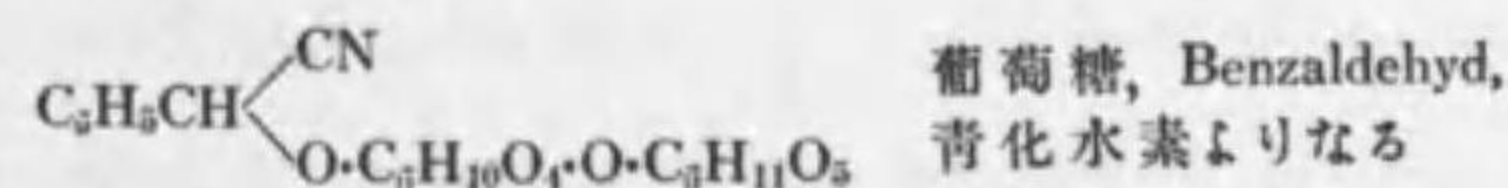
配糖體殊に Phenol-殘基を有するものは植物界に汎く存在す. 例へば

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



葡萄糖と Hydrochinon との化合物なり

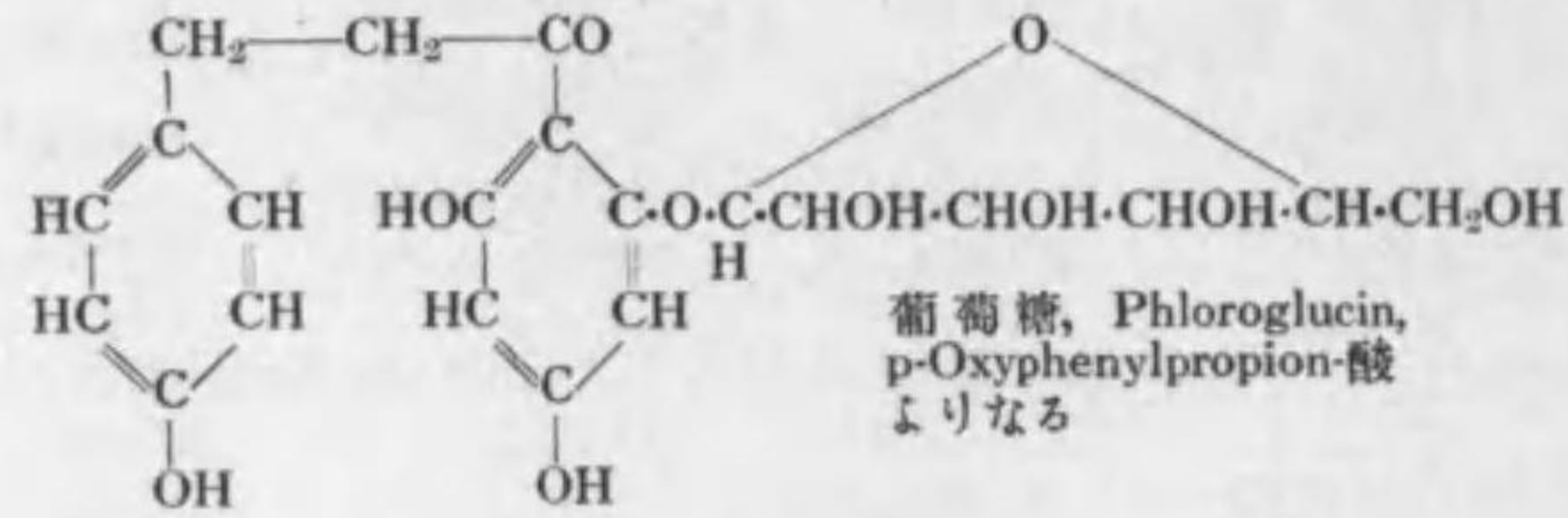
Amygdalin (杏仁中にあり)



葡萄糖, Benzaldehyd, 青化水素よりなる



Phlorhizin (種々の植物の根にあり)



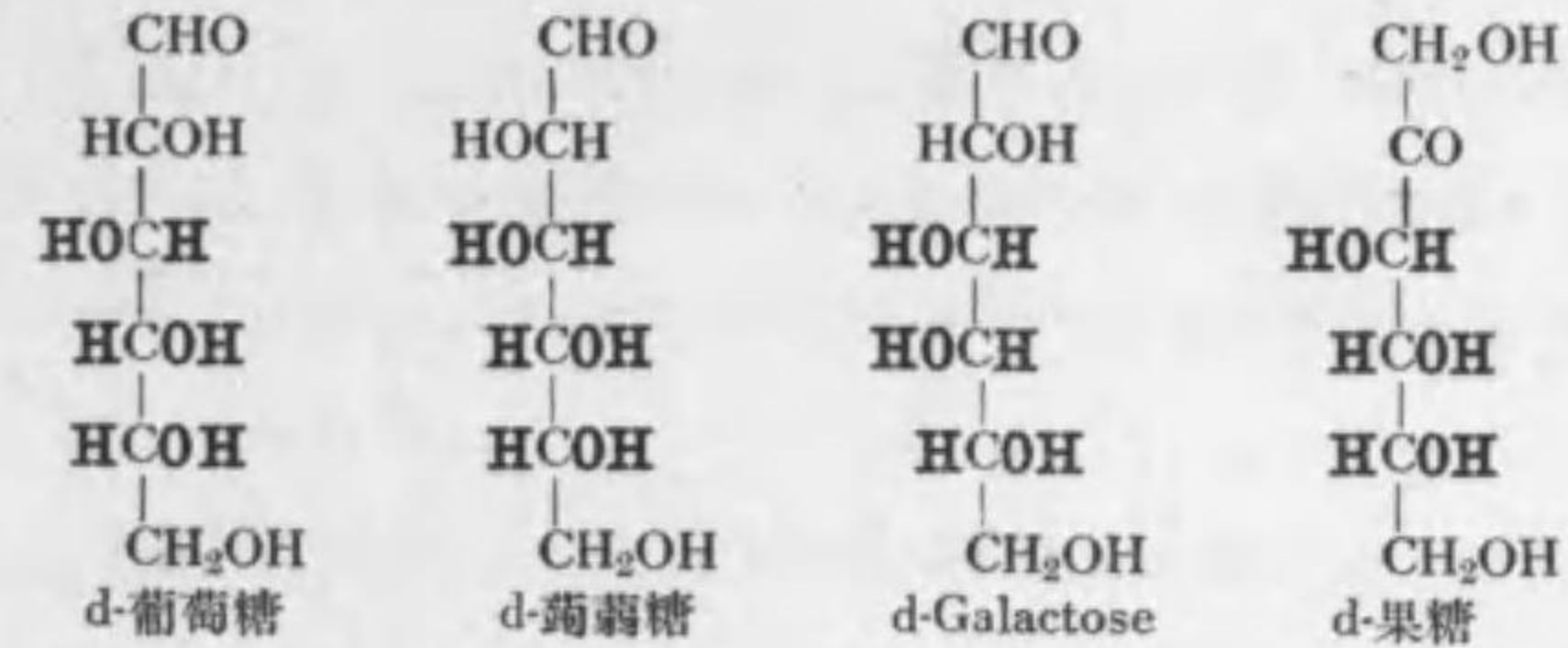
複合糖質も亦一種の配糖體を看做すべきものなり。

一般に配糖體を合成せんと欲せば Acetbrom-葡萄糖を Phenol を酸化銀の存在にて縮合せしむべし、此時β結合物生ず、然れども若し Acetbrom-葡萄糖を Phenol を Chinolin の存在にて加熱する時は順程の間に配合更新せられ α-及 β-Phenol-配糖體の混合物を得之を CCl<sub>4</sub> より再結晶せしむる時は α-及 β-配糖體を分離する事を得べし、α-及 β-配糖體は其天然のものに人工的のものとの間を問はず弱酸による水解の度に難易の差を呈し、又 Emulsin 及 醸母酵素に對する特殊性を示す。(後章参照)

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

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

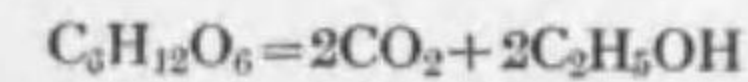
相等しきに反し Galactose は少しく是等と異なるが爲め醸母の作用小なるによるものならむか。



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

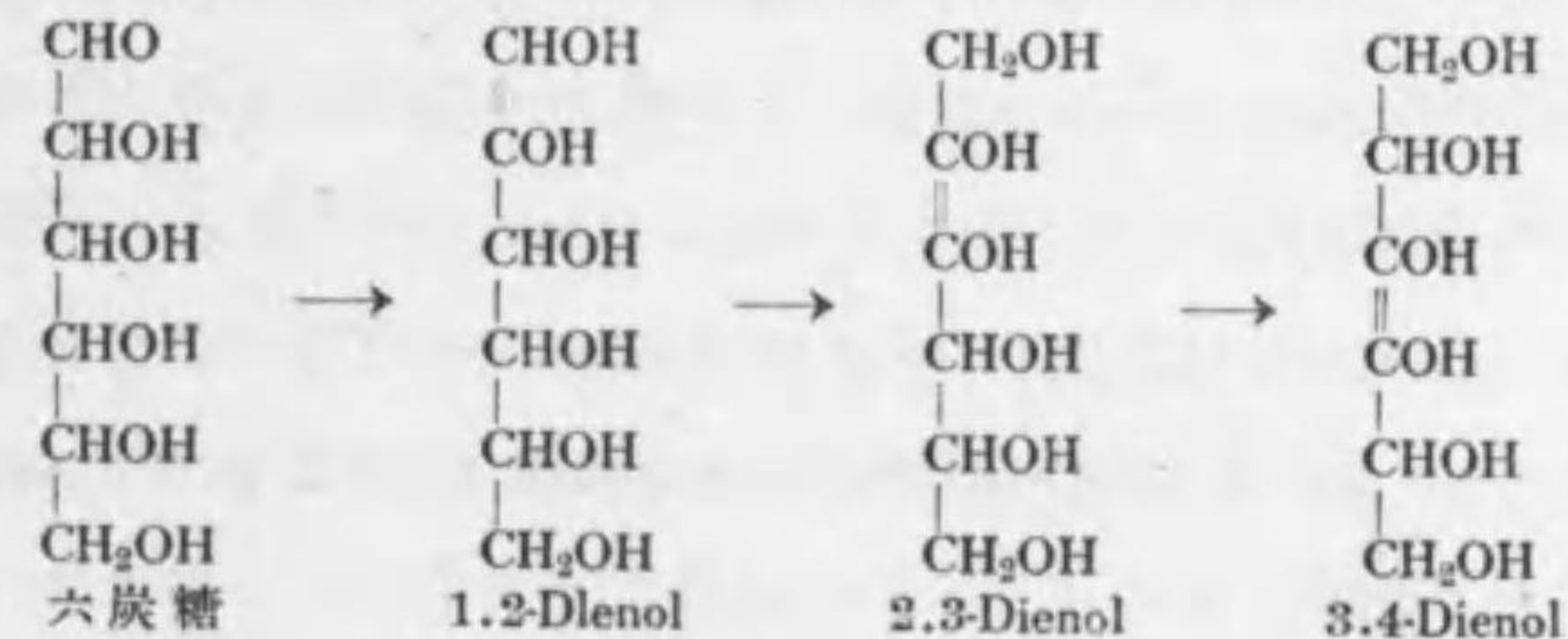
他の一糖類中醸母の作用を受くるは d-Glycerose, Dioxyceton 及び d-菊糖九炭糖のみなり、l-型六炭糖類を初め其他の糖は醱酵せず。

酒精醱酵の際六炭糖は二分子の Ethylalcohol 及二分子の二酸化炭素に分解す。



醱酵作用の機序に就ては酵素の條下に詳述すべし。

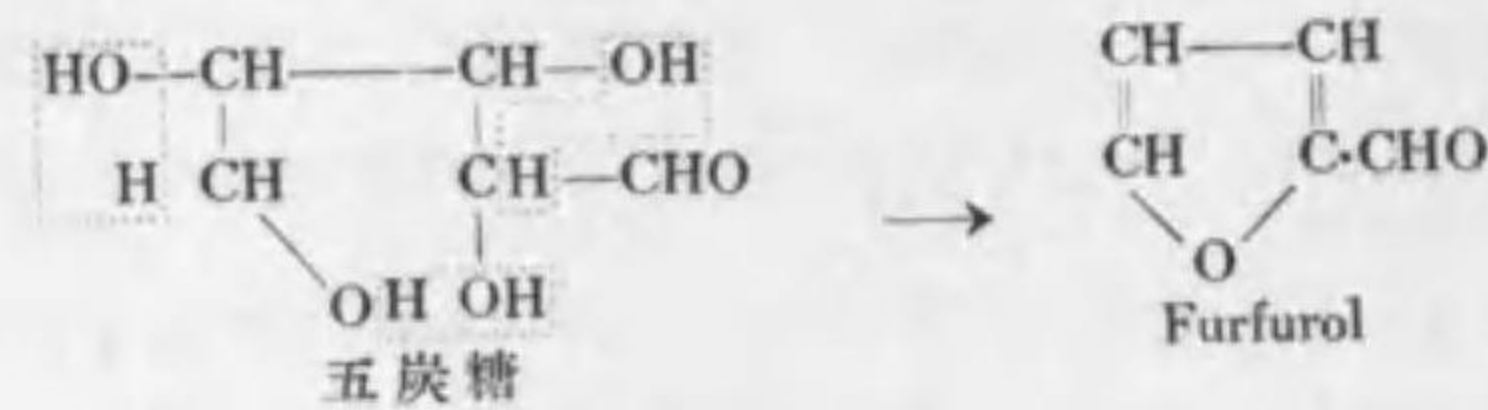
10. 鹵の作用 一糖類が弱鹵の作用を蒙むる時は 1,2-Dienol を發生し之より之を可逆的變移を行ふ他の糖に變化するこゝは既に上に述べたる處なり(第5頁参照)。強鹵の作用を蒙むる時は糖は漸次更に 2,3-Dienol, 3,4-Dienol に變化するこゝ同時に容易に酸化作用を受け各 Dienol は其二重結合の箇所に於て分解するが故に蟻酸, 乳酸, 4個乃至6個の炭素原子を有する Oxy-酸等を發生す、此の内最も多量に發生するは dl-乳酸なり。



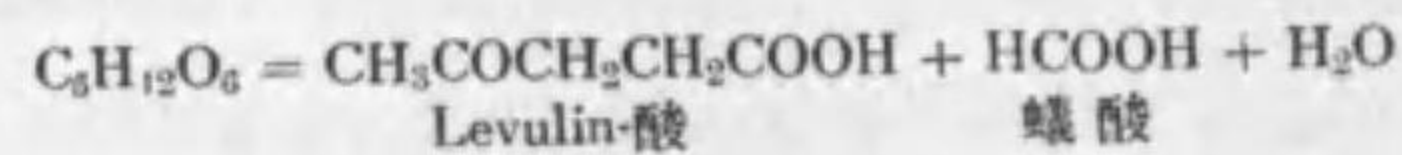


又 Dienol 化合物は多數縮合して樹脂状質を形成し溶液は黄色乃至褐色に變ず。

11. 酸の作用 稀薄なる酸類は低温に於ては糖に對し殆んご作用を呈せず。然れども強き酸 (12%の鹽酸若くは稀硫酸) を高温に於て作用せしむる時は五炭糖は脱水を蒙りて定量的に Furfurol を發生し



六炭糖は蟻酸及 Levulin-酸を發生す。



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

### 第三節 低級一糖類

#### 1. Glycolaldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

CHO Dioxymalein-酸を加熱する時得らる。95°—97° の熔融點を有する無色板状晶なり。

#### 2. Glycerinaldehyd $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

CHO Acroleinacetal を過-Mangan-酸鹽にて酸化して得らるる  
 |  
 CHOH Glycerinacetal を硫酸にて分解する時は Racemi-型の Glycerin-  
 |  
 CH<sub>2</sub>OH aldehyd を得。活性の Glycerinaldehyd は β-Amino-乳酸-Aldehyd を l-Methyl-尿素にて分離し、Amino-基を亞硝酸にて水酸基に置換して得らる。未だ固形の狀態に得られず其比旋は約 24° なるものの如し。

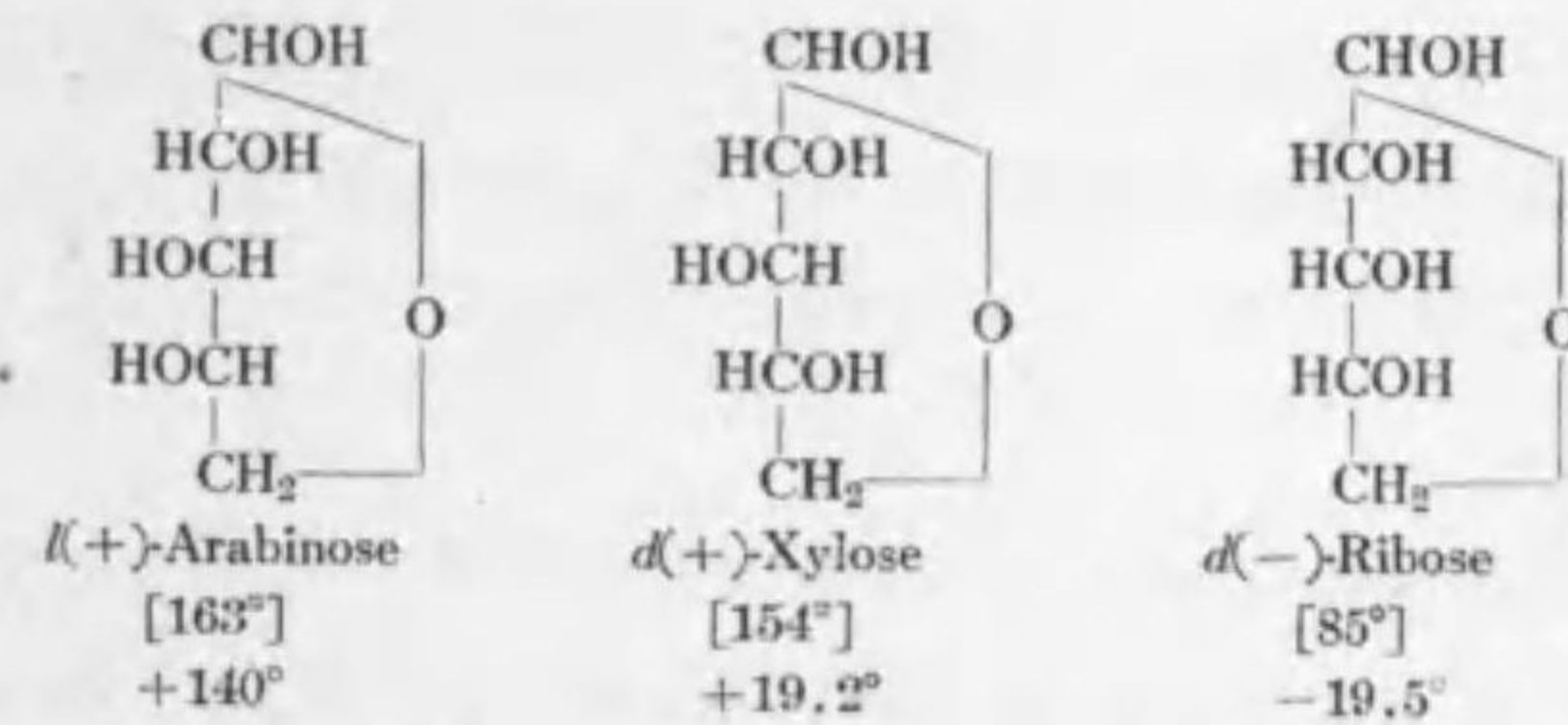
#### 3. Dioxyaceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

CH<sub>2</sub>OH Glycerin の鉛鹽に臭素を作用せしめて作る。二分子性結合物として結晶し其熔融點は大約 80° なり。体内にて速かに利用せられ Insulin-瘵を抑制せしむることを得 (市販の Oxantin は此 Dioxyaceton なり)。Glycerinaldehyd と共に糖の分解又は生成の際發生するものも考へらる。

四糖類は生機學的に重要な意義を有せざるものの如し。

### 第四節 五炭糖類

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



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

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

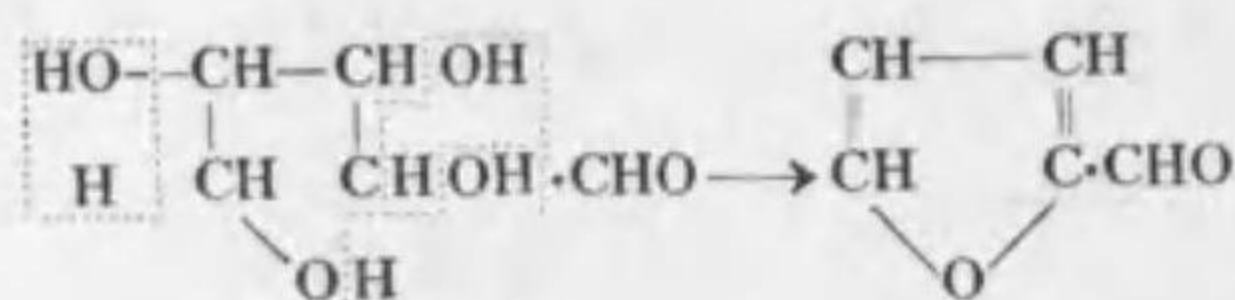


は Tetraoxy-一炭素酸, 次で Trioxy-二炭素酸となる。

Fehling の液を還元し, Phenylhydrazin と合して Hydrazon 及び Osazon を発生す。

2. 酵母によりて醗酵せらるるこなし。

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



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

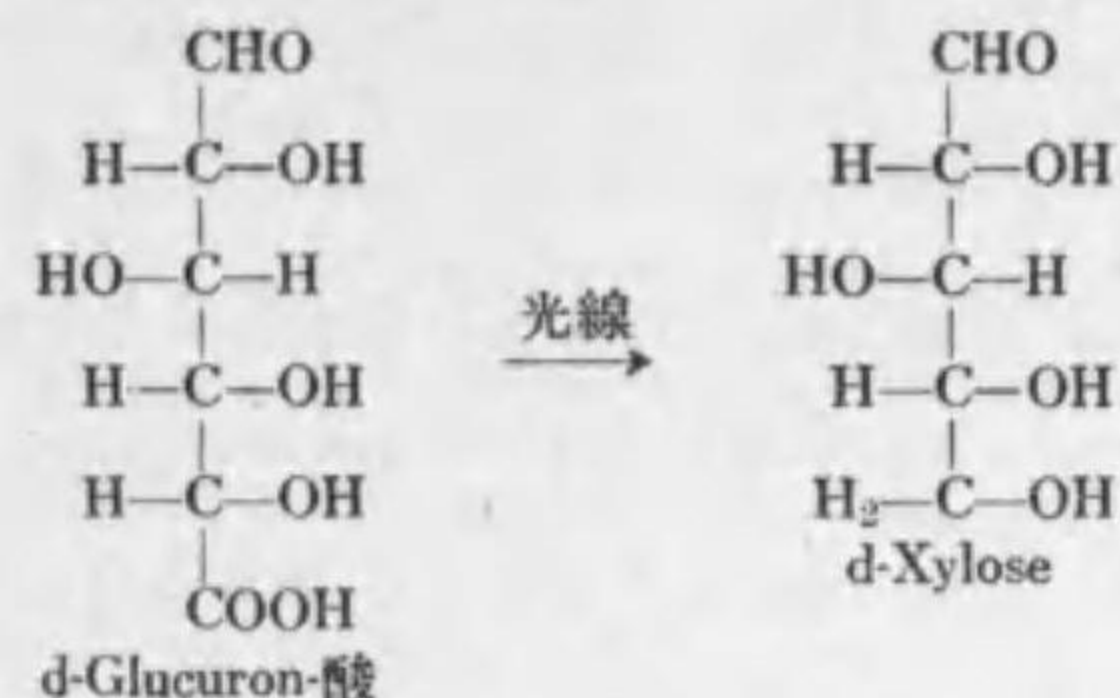
4. 五炭糖類を Orcin 又は Phloroglucin-鹽酸と共に熱する時は青綠色又は赤色の色彩反應を呈し屢五炭糖類の有無を検出する爲めに用ゐらる。又此反應を用ゐて分光度的定量を行ふここを得 (Scheffer<sup>1</sup>)。

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

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

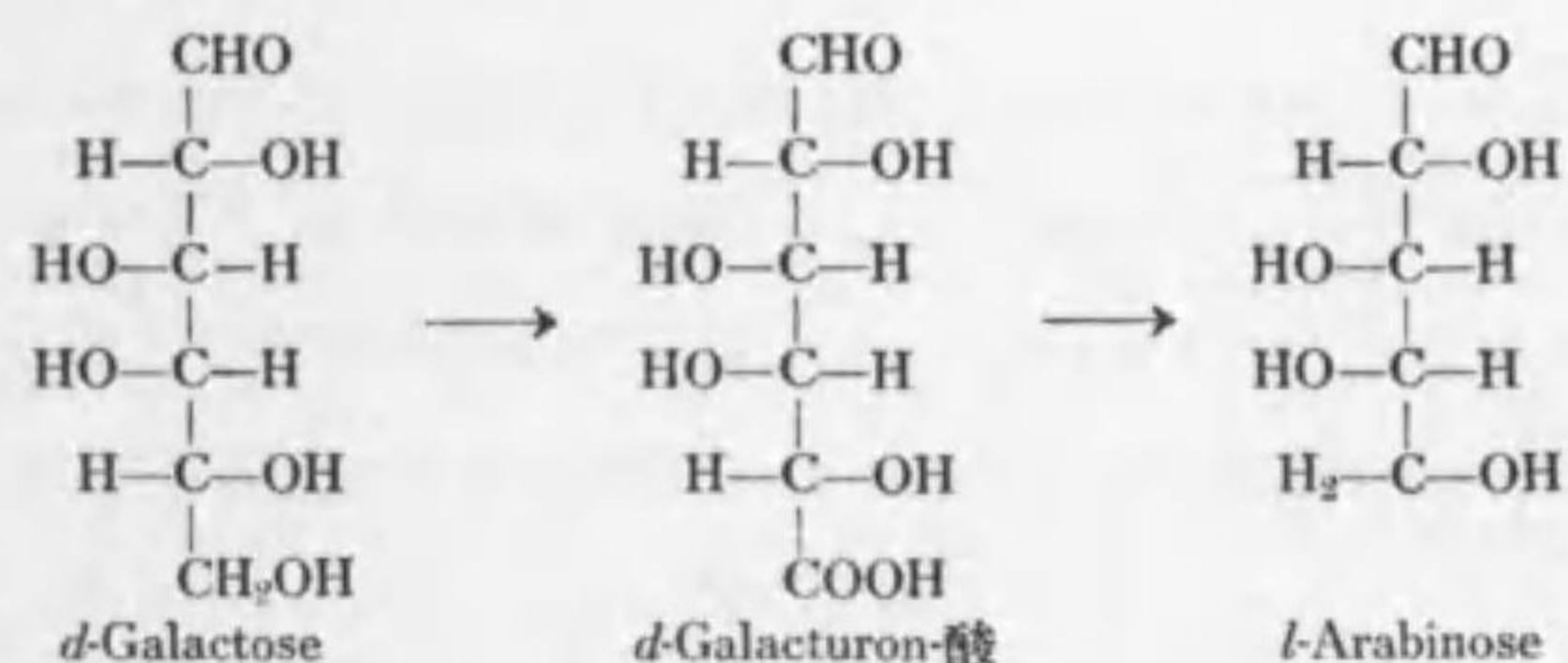
<sup>1</sup> Scheffer: Bioch. Z, 147, 94, (1924)

より二分子の炭酸を失ひて Ethylalcohol に變ず。



若し葡萄糖が Aldehyd の處にて酸化せられたる d-Glucon-酸より CO<sub>2</sub> が分離して五炭糖生ずるならば d-Arabinose となるべきに此ものは天然に存在せず, 且つ d-Glucose が天然に d-Xylose と共に存在するここも Xylose が d-Glucuron-酸と關係あるを示すものを見るここを得。

d-Galactose が端在 Alcohol の處にて酸化せられて Galacturon-酸となり之より CO<sub>2</sub> 一分子が分離すれば l-Arabinose を生ず, 天然に l-Arabinose は常に d-Galactose と共に存在するここも之に一致する事實なり, Galactose の Aldehyd-基が酸化せられ其より CO<sub>2</sub> 分離するならば l-Lyxose 生ずべきに之は天然にはなし。



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

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

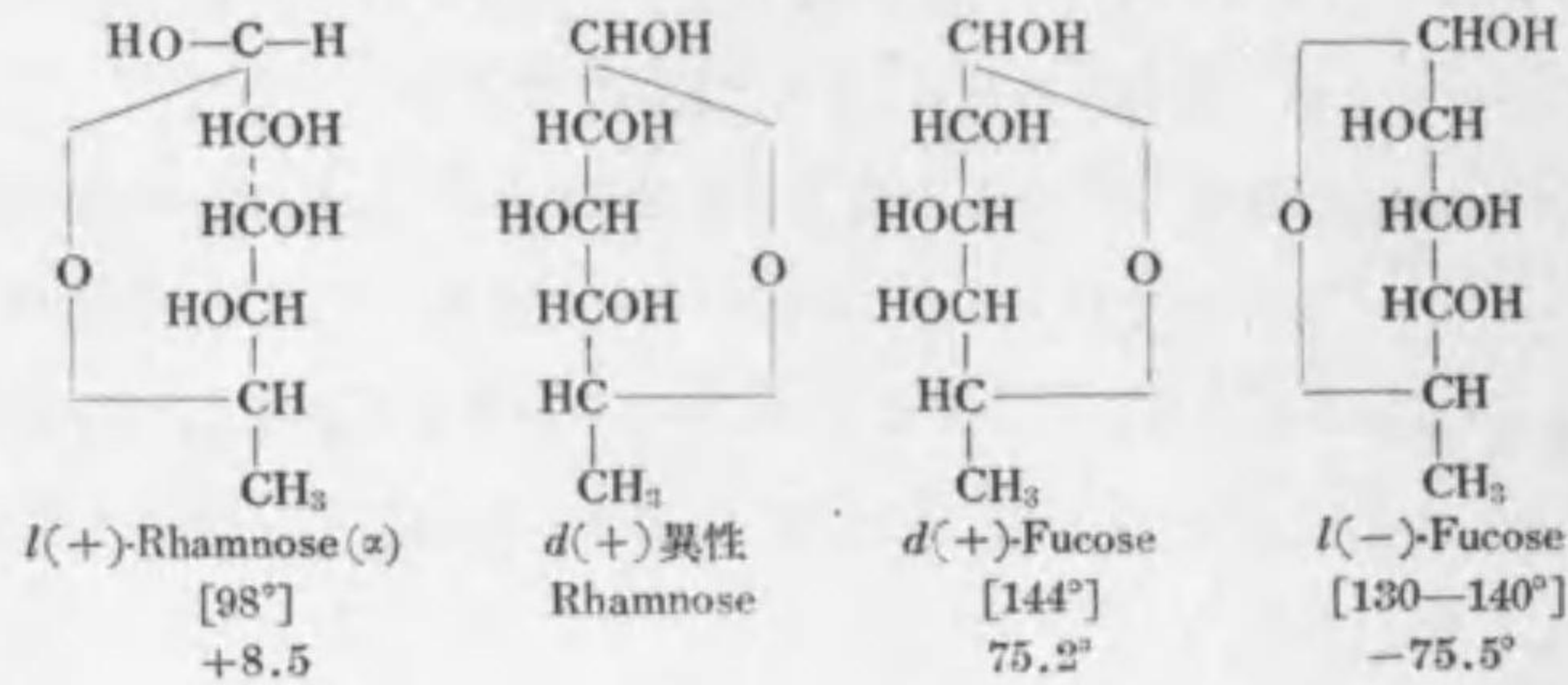
## 第五節 Methyl-五炭糖類

Methyl-五炭糖類は遊離の状態にては殆んど存在するここなく結合して



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

主なる Methyl-五炭糖を擧れば下の如し。

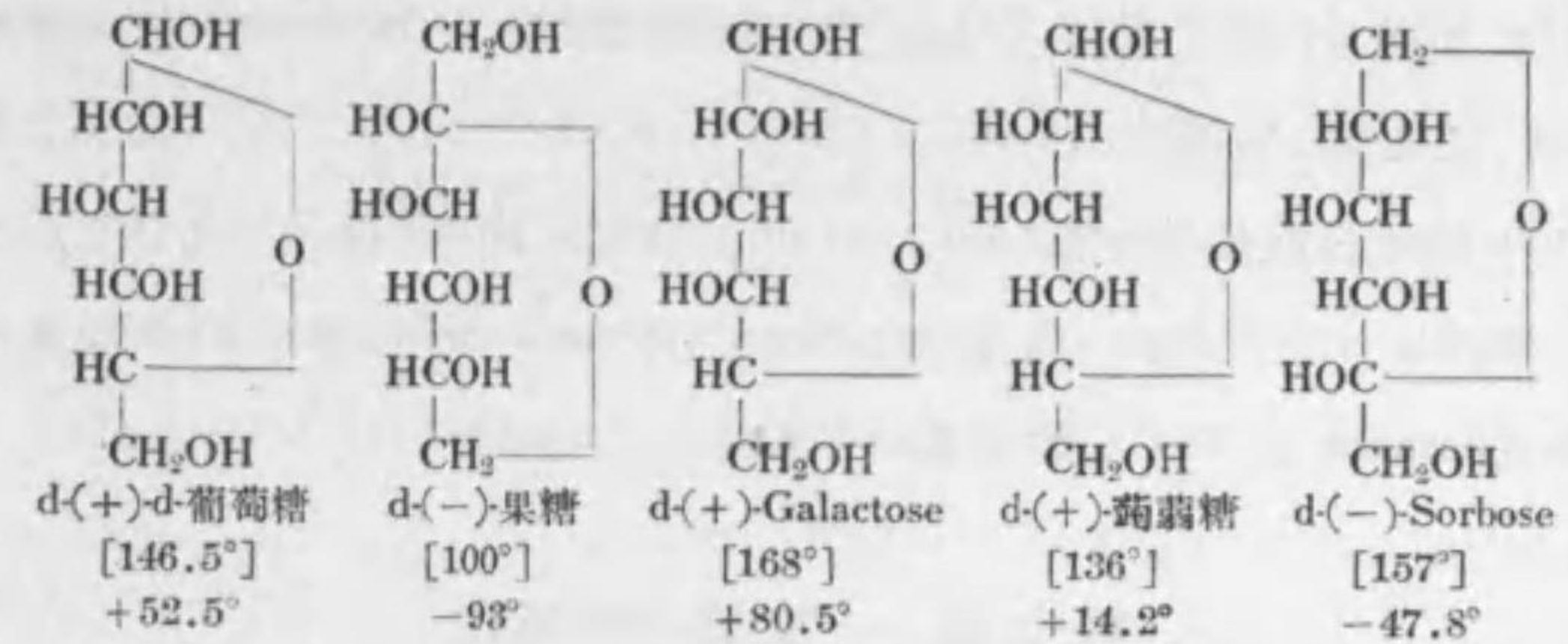


*l(+)-Rhamnose* は Quercitrin, Hesperidin, Xanthorhamnin, Strophanthin 等の配糖體の構成分として存在し、*d*-異性 Rhamnose (*d*-Epirhamnose) は Purgin-酸の構成分として、*d*-Fucose は Convolvulin-酸の構成分として存在し、*l*-Fucose は多糖類 Fucosan の状態にて多くの海草類に海苔中に含有せらる。

### 第六節 六炭糖類

六炭糖類は一糖類中最も重要なものにして其天然に存するものは *d*-葡萄糖類、*d*-果糖、*d*-Galactose、*d*-菊糖及び *d*-Sorbose 等なり。是等は或は遊離の状態にて存在し或は縮合體又は糖-Alcohol の姿にて見出さる、其

構造式を擧れば下の如し。



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

*d*-菊糖は遊離の状態にて菊糖の汁中に存在し、又複合體 Mannan となりて菊糖其他の植物中に含有せらる。不溶解性の Phenylhydrazon [198°] を析出するを以て特異す。

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

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



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

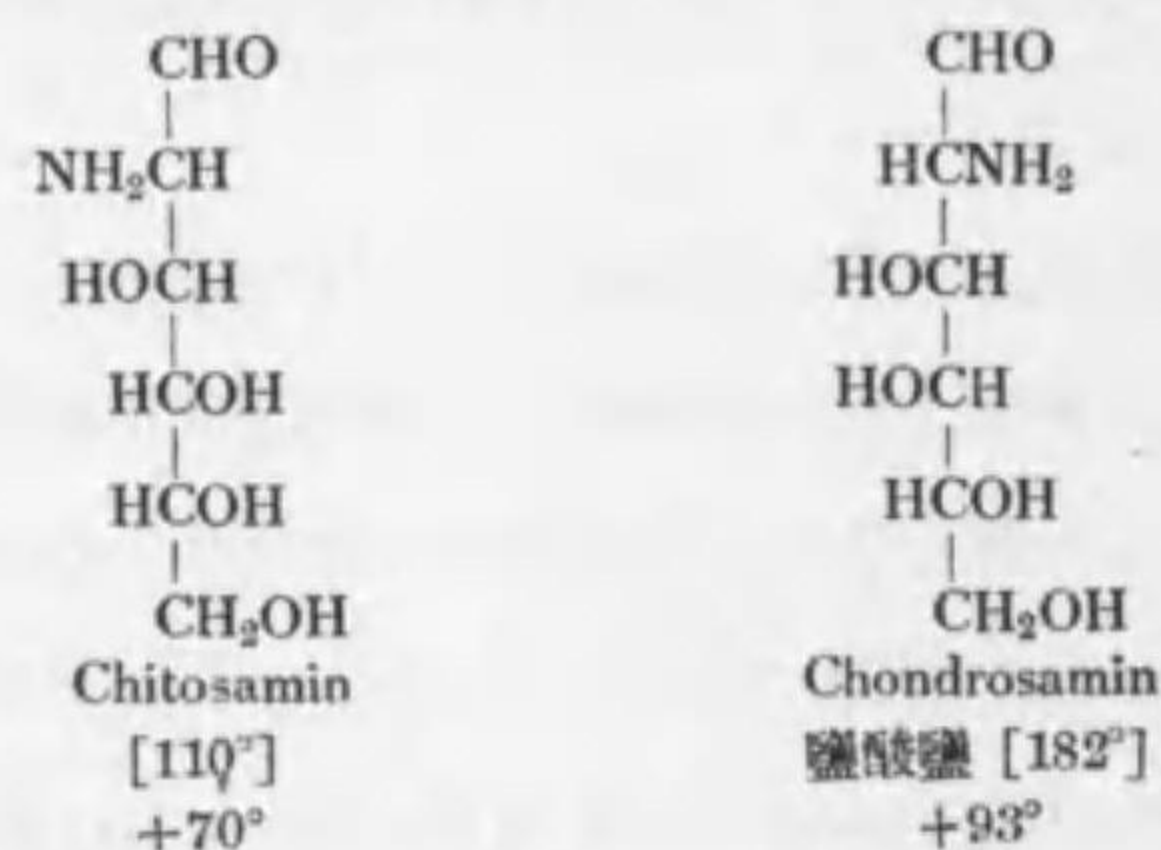
1-Sorbose は遊離の状態に於て Sorbit と共に或種の植物汁中に存在し、又 Sorbit に Sorbose 菌 (*Bacterium xylinum*) が作用する時發生す。Phenylosazon は 164° の熔融點を有す。

### 第七節 一糖類の誘導體

一糖類の誘導體として自然界に存するものの主なるものは六炭糖-Amin、六炭糖酸及び六炭糖磷酸-Ester なり。

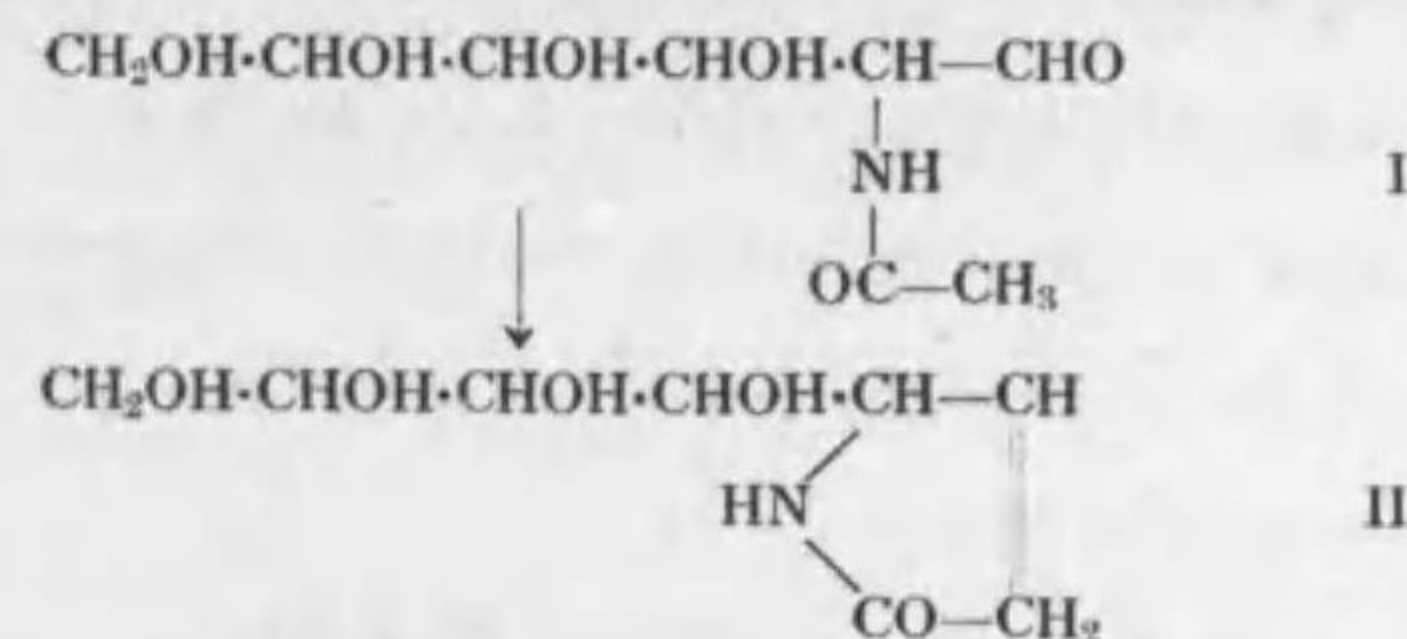
#### 1. 六炭糖-Amin

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



Chitosamin は Chitin, 粘素及び類粘體に多量に含有せらるる六炭糖-Amin にして還元性を有し、葡萄糖及び菊糖等と同一の Osazon を作るも醸母によりて酸酵することなし。臭素を以て酸化せらるる時は d-Chitosamin-酸  $\text{COOH}\cdot\text{CHNH}_2\cdot(\text{CHOH})_3\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  なる、菊糖の Amino-誘導體として考ふべきものならむ。

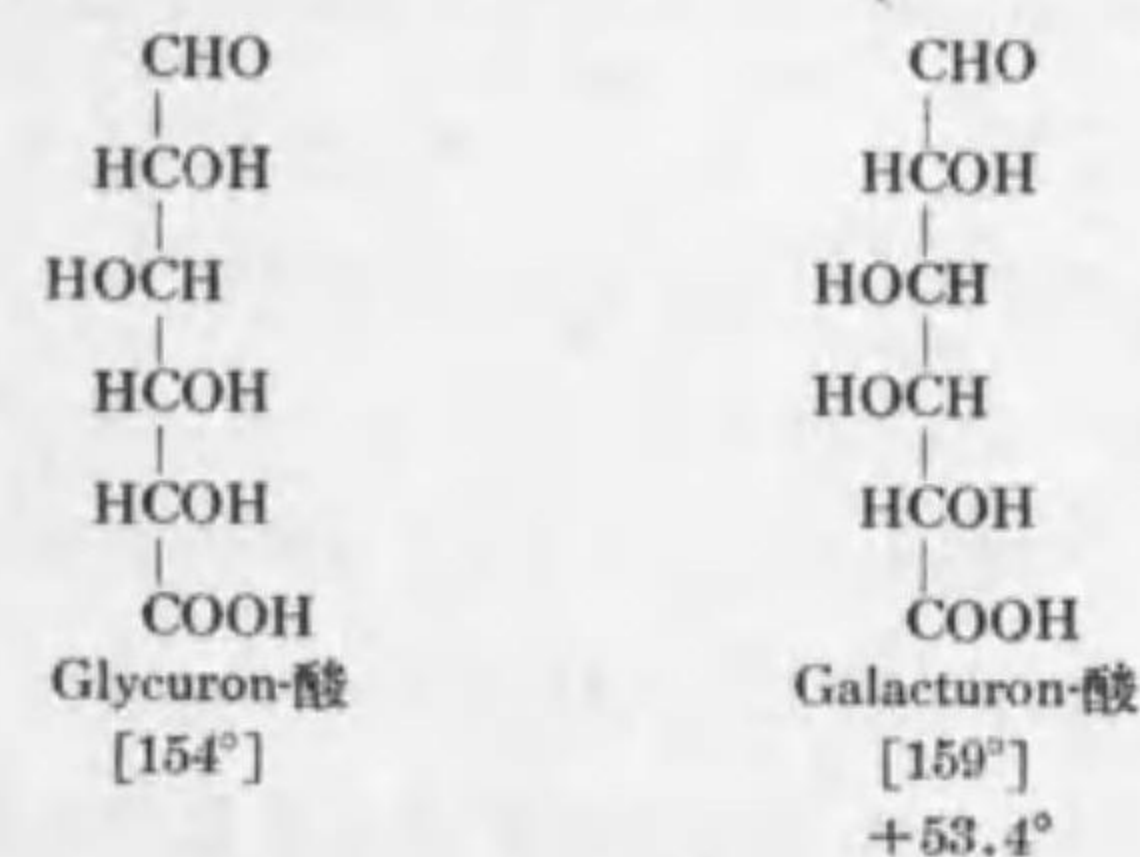
Chitosamin の一醋酸鹽 (I) を滴と共に暫時加熱する時は Pyrrol 誘導體 (II) に變じ此者は Ehrlich の Aldehyd 試薬に遇ひて赤色の色彩を發現す。此法によりて Chitosamin を檢出し又は定量することを得 (Zuckerandl 及 Messiner-Klebermass<sup>1)</sup>。



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

#### 2. 六炭糖-Uron-酸

天然に存する六炭糖-Uron-酸は六炭糖の Aldehyd と反対の端に在る Alcohol-基が酸化せられ炭素酸となりたるものにして Glycuron-酸及び Galacturon-酸等あり。



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

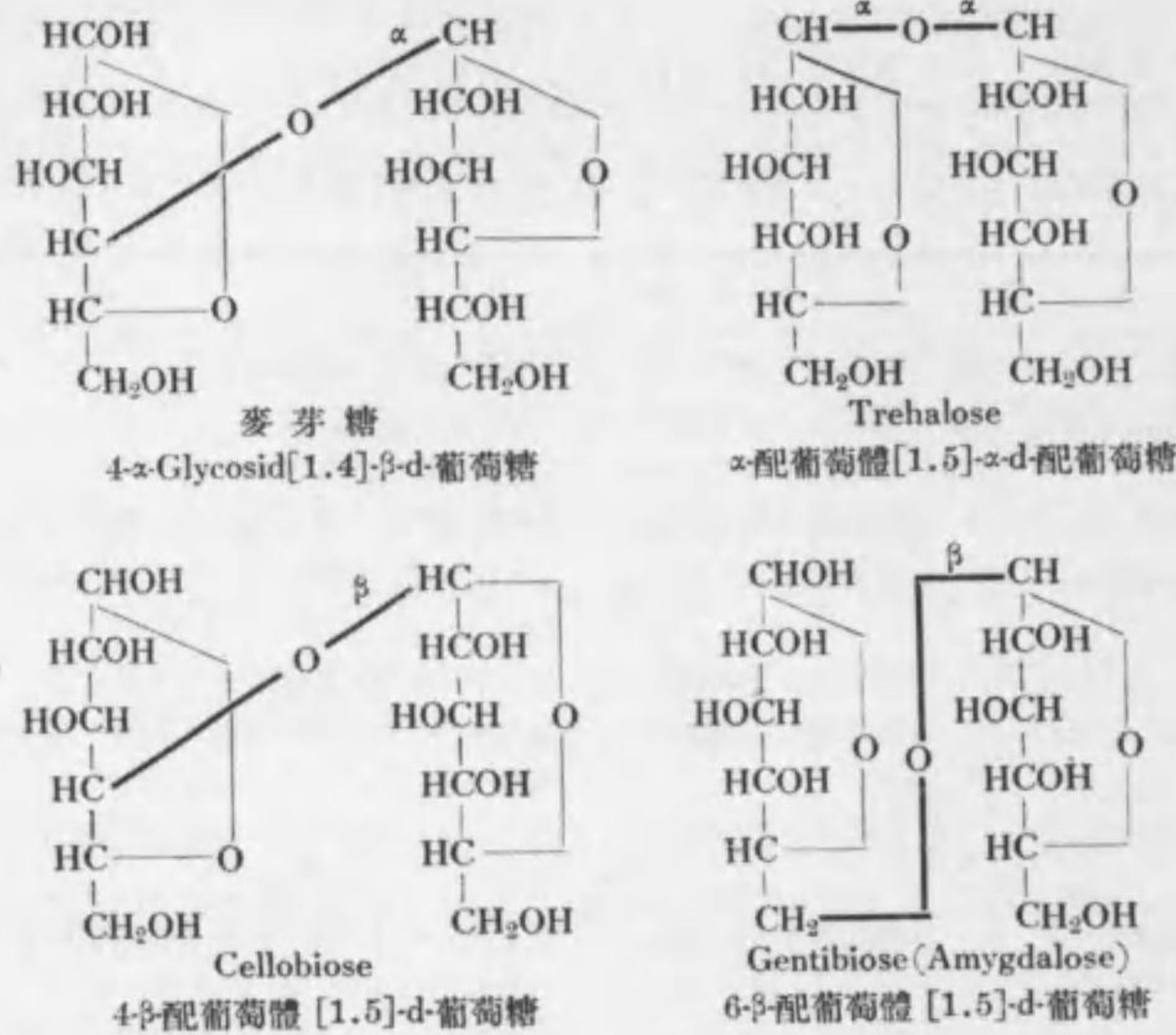
1) Zuckerandl 等: Bioch. Z. 236, 19. [1931]







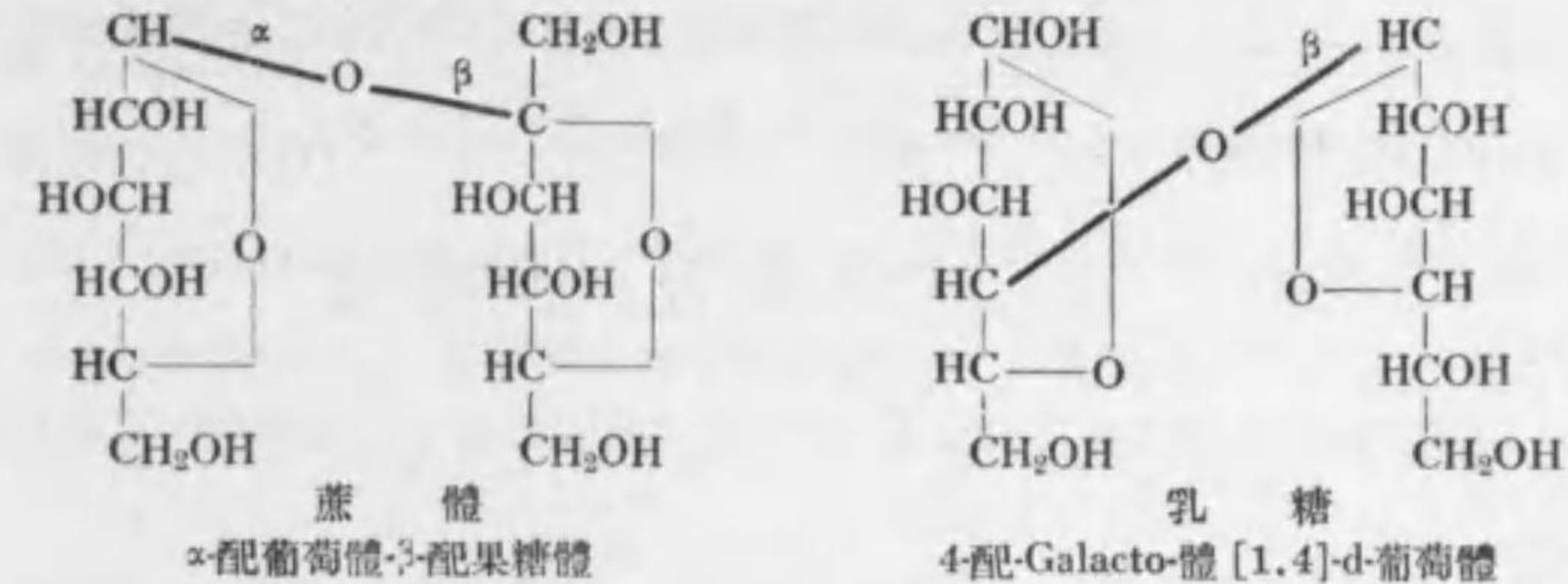
少なくとも一方の糖は其 Aldehyd 又は Keton-基を以て他糖と結合す。而して他糖の其結合に與かる Alcohol-基の位置によりて種々の異なる化合物を生ずるなり、例へば二分子の葡萄糖より構成せらるる二糖類に就て考ふるに麦芽糖、Trehalose、Cellobiose 及 Gentibiose 等は略次の如き構造を有するものを見て可なり。但し是等の構造式に就ては研究者間に意見を異にするを以て未だ決定的のもの云ふことを得ず。



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

Hudson に従へば配葡萄糖體の環は麦芽糖にては 5 原子環、Cellobiose にては 6 原子環より成り、且麦芽糖は  $\alpha$ -配糖體、Cellobiose は  $\beta$ -配糖體に屬す。

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



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

### 第二節 二糖類の性状

1. 二糖類が未だ其分子内に 1 個の Aldehyd-基を有するものは之を還元性二糖類と稱し重金屬鹽を還元し、Osazon を生成し、變旋性を呈す。之に反し二糖類が其分子内に全く Aldehyd-基を缺くもの(例へば蔗糖及 Trehalose)には是等の性状なし。
2. 還元性二糖類は一糖類と同じく臭素により酸化せらるる時は一炭素酸に變ず(配六炭糖六炭糖酸)例へば麦芽糖は配葡萄糖葡萄糖酸に、乳糖は配-Galactose-葡萄糖酸に變ずるが如し。
3. 還元性二糖類は其遊離 Aldehyd-基を以て他の Alcohol 及糖等と更に複雑なる配糖體を作るこゝを得。
4. 二糖類は酸にて水解せらるるも滴にては水解を受くるこゝなし。全く持



満性の Aldehyd-基を有せざる蔗糖並びに Trehalose の如きは滴の爲めに毫も變化を蒙むるこゝなし。他の糖は滴性反應に於て酸化を蒙むるも決して一糖類に分解せず。

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

### 第三章 三糖類及び四糖類

三糖類及四糖類は重要なるもの少なし。其主なるものを擧ぐれば次の如し。

名 稱	分子式	水 解 産 物	還元性	存 在
Mannotriose	$C_{15}H_{32}O_{16}$	葡萄糖+Galactose(二分子)	還元性	Stachyose の分解
Rhamninose	$C_{15}H_{34}O_{14}$	Galactose + Rhamnose(二分子)	還元性	Xanthorrhannin の分解
Levidulose	$C_{15}H_{32}O_{16}$	葡萄糖+菊糖(二分子)	還元性	菊糖に細菌を作用せしむる時
Raffinose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	果糖+葡萄糖+Galactose	非還元性	甜菜, 綿質
Melicitose	$C_{15}H_{32}O_{16}$	果糖+葡萄糖(二分子)	非還元性	
Gentianose	$C_{15}H_{32}O_{16}$	葡萄糖(二分子)+果糖	非還元性	龍膽の根
Stachyose	$C_{24}H_{42}O_{21}$	葡萄糖+果糖+Galactose(二分子)	非還元性	唇形科植物

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

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

**性状** 三糖類及四糖類は何れも結晶性化合物にして水に溶解し、水

解の容易なるこゝ及び其他の性状に於て二糖類によく類似す。

## 第四章 多糖類

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

### 第一節 澱粉類

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

#### 1. 澱粉

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



なる。前者は少しく磷酸を含み澱粉粒の約20—30%，後者は約70—80%を占む。澱粉を熱湯中に入るとは水分漸次顆粒中に侵入してこれを膨脹せしめ被膜は遂に破綻し、内部に存する Amylose は水中に移行し一様の溶液となるも Amylopectin は粘稠性を呈し兩者合して澱粉糊を形成するなり。Amylose は沃度によりて青染し、Amylopectin は沃度に遇ふも青變するこまなく僅かに赤紫色を呈するのみ。

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

**構造** 澱粉の化學的構造に就ては根本的に異なる二つの見解あり、其一是三糖類、四糖類に於けるが如く多數の葡萄糖が互に連結して大なる分子を形成し、是等は水解の際分離せらるるものこ考ふ。他の見解にては三個乃至六個の葡萄糖が三個乃至六分子の水を失ひて縮合し之が單位となりて多數相寄り複合體を形成するものこ考ふ。共に澱粉が  $C_6H_{10}O_5$  なる經

1 Amylum solubile 又1 Amidulin 2 Erythroextrin 3 Achroextrin

驗式を有する分子量大なる化合物なるこまに相當するも其何れが事實に則するかは之を斷言するこま難し。Kuhn は澱粉に麥芽澱粉酵素を作用せしむればβ-麥芽糖を生じ、腓澱粉酵素及 Taka-酵素を作用せしむればα-麥芽糖を生ずるこまを明にしたるより見れば葡萄糖分子が澱粉分子内に互に結合する状態は同一なるざるもの如し。Pringsheim は Amylose を Bacillus macerans にて分解し夫より糊精に似たる還元性を有せず Osazon を作らざる結晶性の單純なる化合物を分離したり。其分子量に従ひて α-Diamylose, α-Tetraamylose 及 α-Hexaamylose と名付けたり。之に反し Amylopektin よりは β-Triamylose 及 β-Hexaamylose 發生す。α-列のものは沃度に遇ひて暗綠色針晶の沃度添加物を作り、β-列のものは沃度に遇ひて褐赤色柱晶の沃度添加物を作る。是等の化合物が Amylose 及 Amylopektin の構造こ如何なる關係にあるかは不明なり。

## 2. 糊精

澱粉が酸又は酵素により分解せらるる際中間產物として發生する分子量種々異なる物質の混合物なり。糊精は白色の粉末にして澱粉こ異なり冷水に溶解して膠質液を作り、又一糖類こ異なり Alcohol に溶解せず。強き右旋性を有し(比旋約195°)釀母により酸酵せず。沃度に遇ふも著色せず。此糊精こ澱粉の混合物は沃度に遇ひて赤色を呈す。澱粉を水解する際水解の度の進むに従ひて水解產物が沃度に對し青色より紫色、赤色を経て白色となるに相當し赤色糊精及白色糊精等を區別するも赤色糊精は恐らく澱粉こ糊精の混合物に外ならざるべしこいふ。

## 3. 糖原

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



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

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

#### 4. Inulin

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

#### 5. Lichenin

蘚苔類殊に依蘭苔に在り. 沃度によりて黄染し, 熱湯に溶解す, 酸を用ゐてこれを水解すれば葡萄糖に變ずるも, 澱粉酵素の作用を受くるこゝ少し. Cellobiose の珪酸-Ester なるもの如し (Pringsheim 及 Kusenack<sup>1)</sup>).

## 第二節 植物纖維類

### 1. 植物纖維素

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

性状 白色吸濕性物質にして化學的試薬に對する抵抗力頗る大なり,

<sup>1</sup> Pringsheim 及 Kusenack: Z. f. physiol. Chem. 137, 265, (1924)

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

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

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

### 2. 木質 Lignin od. Lignon

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

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

下等の紙は木質を含有するを以て木質の反應を呈し, 又光線に遇ひて黄變す.

### 3. Tunizin



被囊類(Tunicata)の被囊を形成し植物纖維素に酷似したる糖質なり。其 Röntgen-分光像も植物纖維素と同一なり。鹼に對する抵抗甚だ強く、Schweizer の試薬に溶解す、硝酸に作用せらるれば Kollodium に變ず、Jod は硫酸若くは鹽化亞鉛の存在に於て之を青變す。高等動物の消化酵素により消化せらるるこみなし。

#### 4. 半植物纖維素 Hemicellulose

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

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

### 第三節 Gom 類

汎く植物界に存する透明、無味、無臭、非晶性物質にしてその或物は冷温にて水に溶解し粘稠なる溶液となり、他のものは單に水にて膨脹するに止まるものあり、共に Alcohol には溶解せず。溶液は左旋性を呈し、鉛醋にて沈澱す。稀硫酸にて水解する時は Galactose 及び五炭糖を發生するも水解

せらるるこ難くこれを完結せしむるには長時間(24時間)を要す。

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

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

#### 1. Gom

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

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

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

Arabia-Gom. *Acacia senegal* の枝より分泌せらるる Gom なり、構造不明の Arabi-酸  $C_{23}H_{35}O_{22}$  と稱する弱酸の Calcium, Magnesium, Kalium-鹽が二分子の Arabinose 及び四分子の Galactose と結合して存するものの如し。

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

櫻-Gom. 櫻、梅その他の薔薇科植物の樹皮を傷くる時得らる。これを水

<sup>1</sup> Pflanzenschleim



解する時は殆ん全く Arabinose を生ず。

### 2. 植物粘液

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

植物粘液の組成は一様ならず, 一般に Galactose, 薔糖, 葡萄糖, Xylose 若くは Arabinose 等の縮合して生じたる Galactan なる可く, 水解に際し是等の糖を化生す, Gom と異なり糖以外他の物質を含有せざるもの如し。

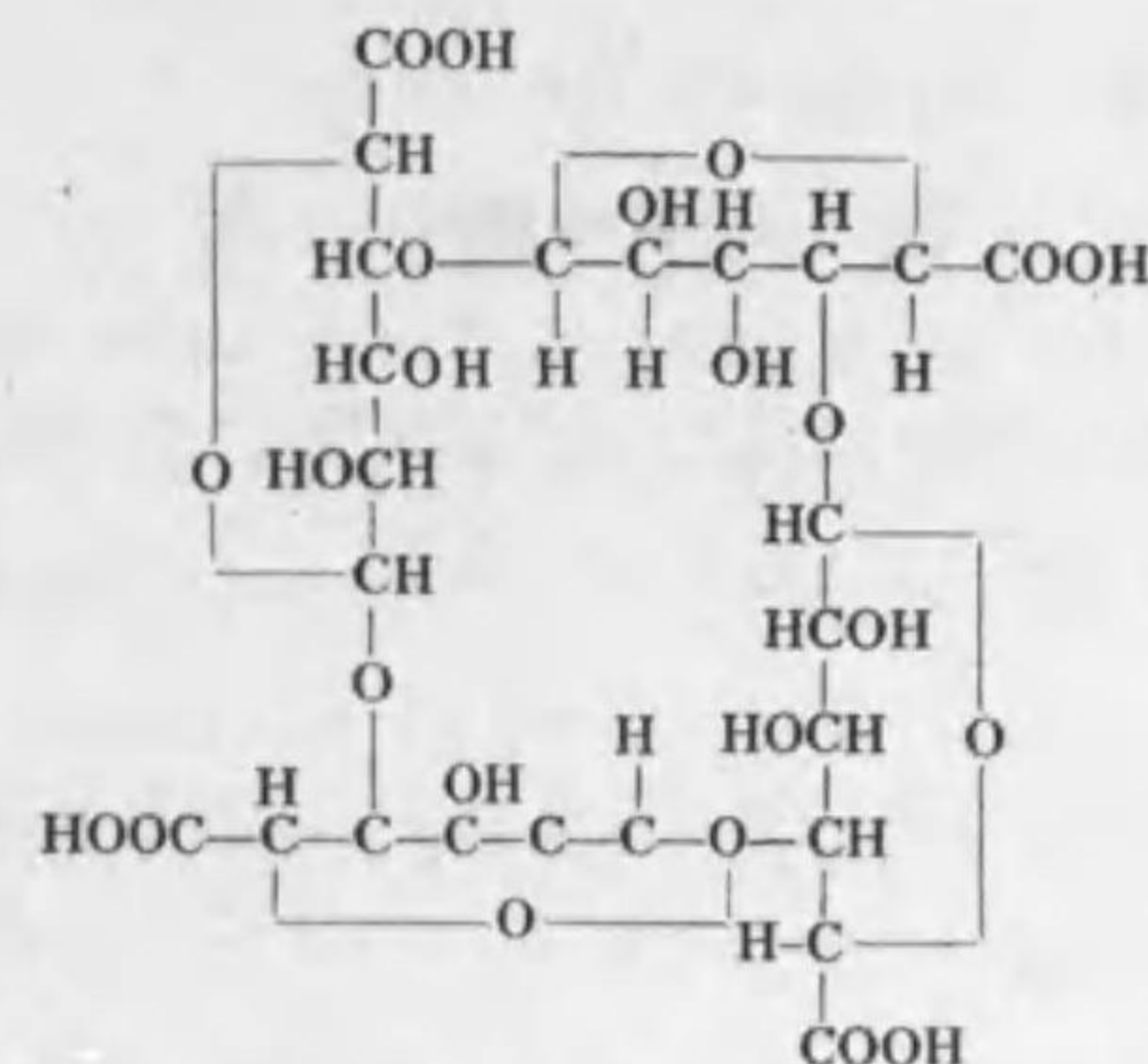
### 3. Pectin-質

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

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

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

Ehrlich によれば Tetraglucuron-酸は



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

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



## 第二編 脂質

天然に存在する脂質には繁簡種々あり、雖も一般に脂酸が他の成分と化合して發生したるものにして之を適と共に煮沸して水解する時は必ず脂酸を分離せしむ。

脂質を分ちて單純脂質及び複合脂質とす。單純脂質とは脂酸が或種の Alcohol と結合したるものを云ひ、複合脂質とは窒素を含有する複雑なる脂酸化合物を云ふ。

## 第一章 單純脂質

單純脂質は脂酸と或種の Alcohol とより形成せらるる Ester なり。Alcohol の種類によりて更に之を分類す。Alcohol が Glycerin なるものを脂肪と云ひ、Alcohol が Sterin なるものを Sterinester と稱し、Alcohol が一價の高級-Alcohol なる時は之れを蠟と稱す。

## 第一節 單純脂質を構成する脂酸

單純脂質を構成する脂酸は其種類極めて多し。即ち其主なるものは飽和脂酸にては

酪酸	$C_4H_8O_2$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	熔 融 點 -7.9°
Capron-酸	$C_6H_{12}O_2$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	-1.5°
Capryl-酸	$C_8H_{16}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$	16.5°
Caprin-酸	$C_{10}H_{20}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	31.3°
Laurin-酸	$C_{12}H_{24}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$	44°
Myristin-酸	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot COOH$	3.8°
Palmitin-酸	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$	62.4°



Stearin-酸	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$	69.3°
Arachin-酸	$C_{20}H_{40}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{18} \cdot COOH$	77°
Behen-酸	$C_{22}H_{44}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{20} \cdot COOH$	84°
Lignocerin-酸	$C_{24}H_{48}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{22} \cdot COOH$	81°
Cerotin-酸	$C_{26}H_{52}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{24} \cdot COOH$	78.5°
Melissin-酸	$C_{30}H_{60}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot COOH$	90°

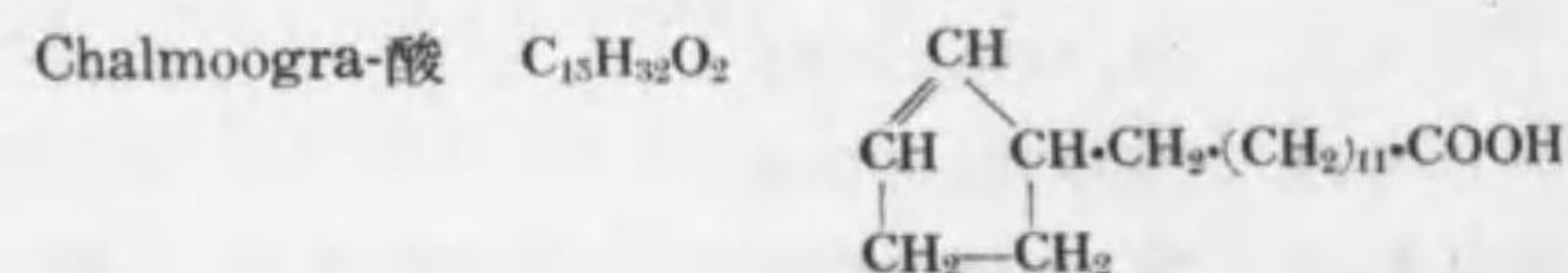
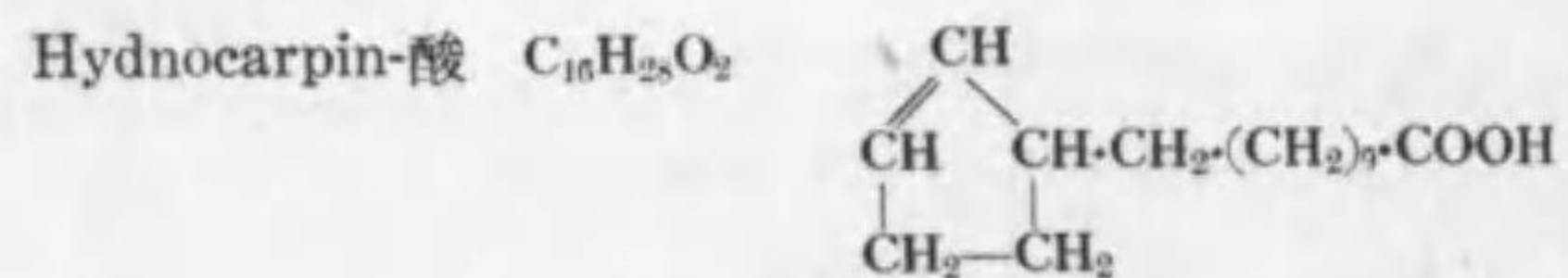
不飽和脂酸にては

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

Oxy-酸にては

			熔融點
Dioxystearin-酸	$C_{18}H_{34}O_4$	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	142°
Phrenosin-酸	$C_{24}H_{46}O_3$		
Lanocerin-酸	$C_{30}H_{60}O_4$	$C_{29}H_{57} \cdot (OH)_2 \cdot COOH$	105°
Ricinel-酸	$C_{18}H_{34}O_3$	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	5°

環状脂酸にては



等なり、此の如く動植物中に存する脂質を構成する脂酸は分子中に殆ん  
き全く偶数の炭素酸を含有す。

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

2. 高級脂酸の油鹽は水に溶解して石鹼溶液を作る。土油鹽及び重金屬鹽は水に溶解せず。重鎂一個を有する脂酸の鉛鹽及び多數の重鎂を有する脂酸のBarium-鹽はEther及Benzolに溶解す。是等は脂酸を互に分離するに用らるる性状なり。

3. 脂酸は鹽化燐に遇ひて酸鹽化物を作る。此ものは一般にRCOClの構造式を有し、他の脂酸分子と化合して酸失水物RCO·O·COR<sub>1</sub>を作る。脂酸は又其安門鹽より水一分子を分離して酸-Amid R·CONH<sub>2</sub>を形成し又更に水を失ひてNitril RCNとなる。又脂酸は鹽酸若くは硫酸の如き脱水劑の存在に於てAlcoholと化合してEster RCOOR<sub>1</sub>を作る。

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

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

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







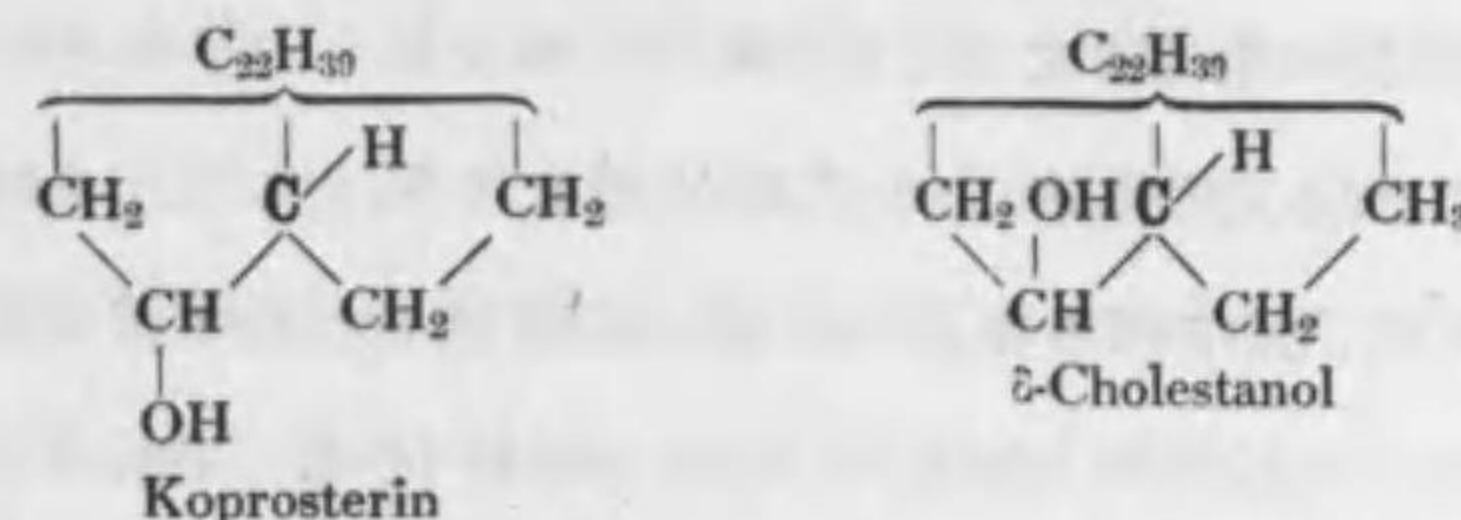
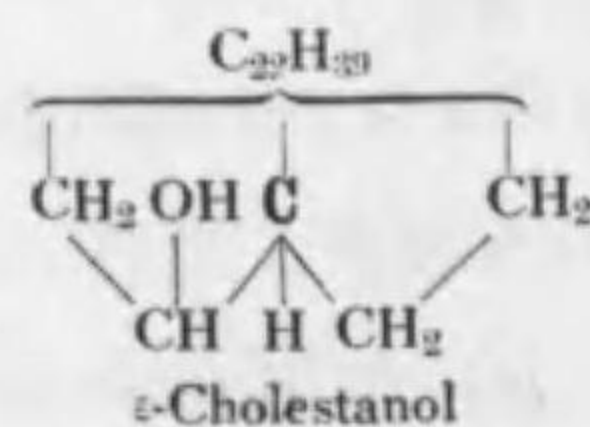
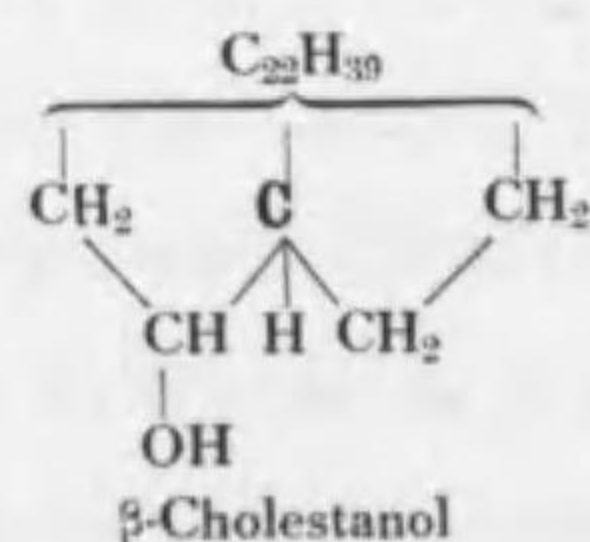
Cholesterin は四個の還元環，二個の側鎖を有する化合物にして其中に一個の第二次性-Alcohol 及び一個の複鎖を存す。

**存在** 動物並びに植物の細胞中に汎く存在し，殊に腦及び脊髄の如き神經組織及び胆汁に最も多く含有せらる。遊離の状態に於て存するあり，或は高級脂酸と結合し Ester となりて存するこゝあり。

**性状** Alcohol より結晶せしものは一分子の結晶水を有する斜方板をなし屢一角に缺損を示す。Chloroform 又は Benzol より結晶せしむれば水を含まざる絹絲様光澤を有する斜狀晶を得，約  $148.5^{\circ}\text{C}$  にて熔融す。真空中に於て分解するこゝなくして(約  $360^{\circ}$  にて)蒸餾せしむるこゝを得。Cholesterin は水，稀酸，稀鹼には溶解せず。一般の有機溶媒に容易く溶解す。Cholesterin は胆汁酸鹵鹽，石鹼，Saponin, Lecithin 等の添加により乳化態にして水中に浮遊するこゝを得，溶液は左旋性を有し，その比旋約  $30^{\circ}$  なり。

Cholesterin は複鎖一個存在するに相當し二原子の Halogen を結合す。二臭化-Cholesterin (熔融點  $124-125^{\circ}$ ) は溶解性少にして Cholesterin の檢出に用ふるこゝを得。

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



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

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

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

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

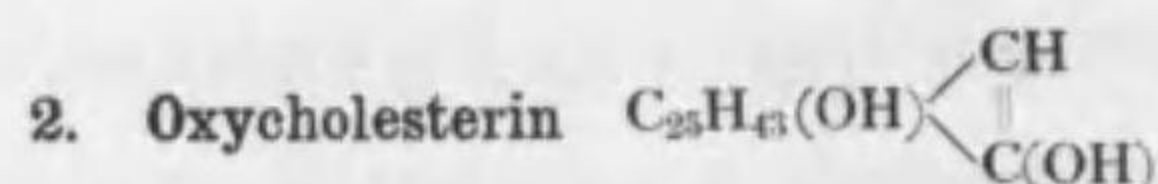
Cholesterin の Chloroform 溶液に五鹽化-Antimon を加ふる時は紫の色彩現はれ此のものは光線に遇ひの Cobalt-青に變ず。(Steinle 及 Kahlenberg の反應。) Phytosterol は Cholesterin よりも色彩の發現徐々なり。

Cholesterin は油と共に加熱せらるるも容易に分解せず。故に此性状を利



用して之を脂肪より分離するこゝを得べし。

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



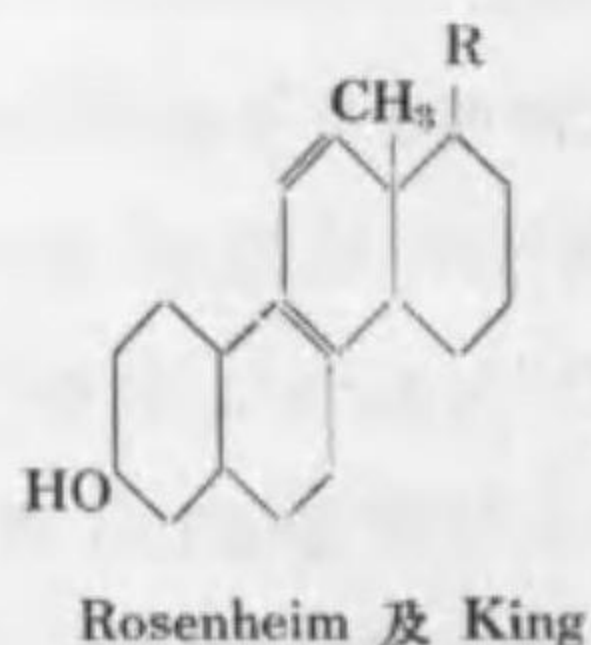
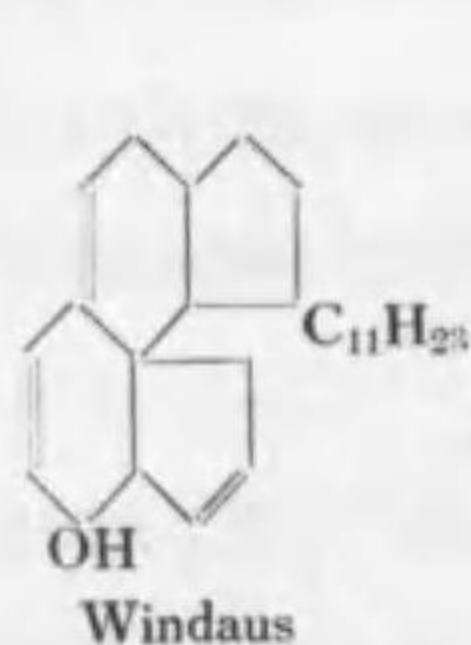
血液其他の臓器(骨髓, 脾, 腦, 皮膚等)にあり, Cholesterin を Benzol-superoxyd にて酸化する際得らる。體內にて Cholesterin が分解する際の中間物質なるべし。淡黄色非晶性物質にしてよく有機溶媒に溶解す。Digitonin と結合し(218°の熔融點)又 Lifschütz の反應を呈す。

### 3. Koprosterin $C_{27}H_{45}O$

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

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

### 4. Ergosterin $C_{27}H_{43}O$



菌及び釀母中にあり, Ergosterin は Cholesterin よりも Ether, Chloroform 及 Aceton に溶解するこゝ遙かに少なきを以て之より分離するこゝ得。Chole-

sterin 及び Sitosterin と異なり Chloroform にこかし之に濃硫酸を加ふる時は Chloroform は無色にこままり硫酸は深赤色に染む。Ergosterin は熔融點 154°,  $[\alpha]_{D}^{20} = -132^\circ$ , 醋酸鹽は 180—181°C の熔融點を有す。

三個の複鎖を有し其中一個は觸媒的還元に對し大なる抵抗を示す。全く水素にて飽和せらるる時は Ergosterin a となり, 其 OH を Halogen にて置換し之を還元する時は Ergostan  $C_{27}H_{43}$  (Cholestan と同質異性體) となる。Ergosterin は Cholesterin と異なり分光像の紫外線部に特異の吸收帶を示し其最も明なるものは 280—285 m $\mu$  の處にあり Ergosterin を此波長の光線に富める線にて照射する時は 280 m $\mu$  の吸收帶消失し新たに 240 m $\mu$  の處に吸收帶出現す。此時分子内轉位行はれ Ergosterin は Vitamin D に變す。但し更に長く照射を繼續する時は次第に效力なきものに變す。

Ergosterin  $\rightarrow$  Lumisterin (無效)  $\rightarrow$  Tachysterin (無效)

$\rightarrow$  Vitamin D (有效)  $\rightarrow$  Suprasterin (無效)

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

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

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

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

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



を得べし(57頁参照). 1%の植物油混入によりても Cholesterin-醋酸鹽の  
 熔融點は明かに上昇すといふ.

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

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

### 7. 羊脂-Sterin

従來羊脂中に異性-Cholesterin として稱せられたるものは Lanosterin と  
 Agnosterin との混合物なり.

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

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

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

### 第三項 蠟-Alcohol

蠟を構成する Alcohol は次の如き一價の高級 Alcohol の一なるを常とし何  
 れも常温に於て固體なり.

		熔 融 點	
Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	$25^{\circ}$	
Cetylalcohol	$C_{16}H_{34}O$	$50^{\circ}$	鯨蠟, 鷺, 鴨の尾脂腺, 蜜蠟中に 存す. Alcohol, Ether に溶解す.
Octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	$59^{\circ}$	板晶又は針狀, 水にとけず Alcohol, Ether にとく. 鯨蠟, 尾脂腺にあり.

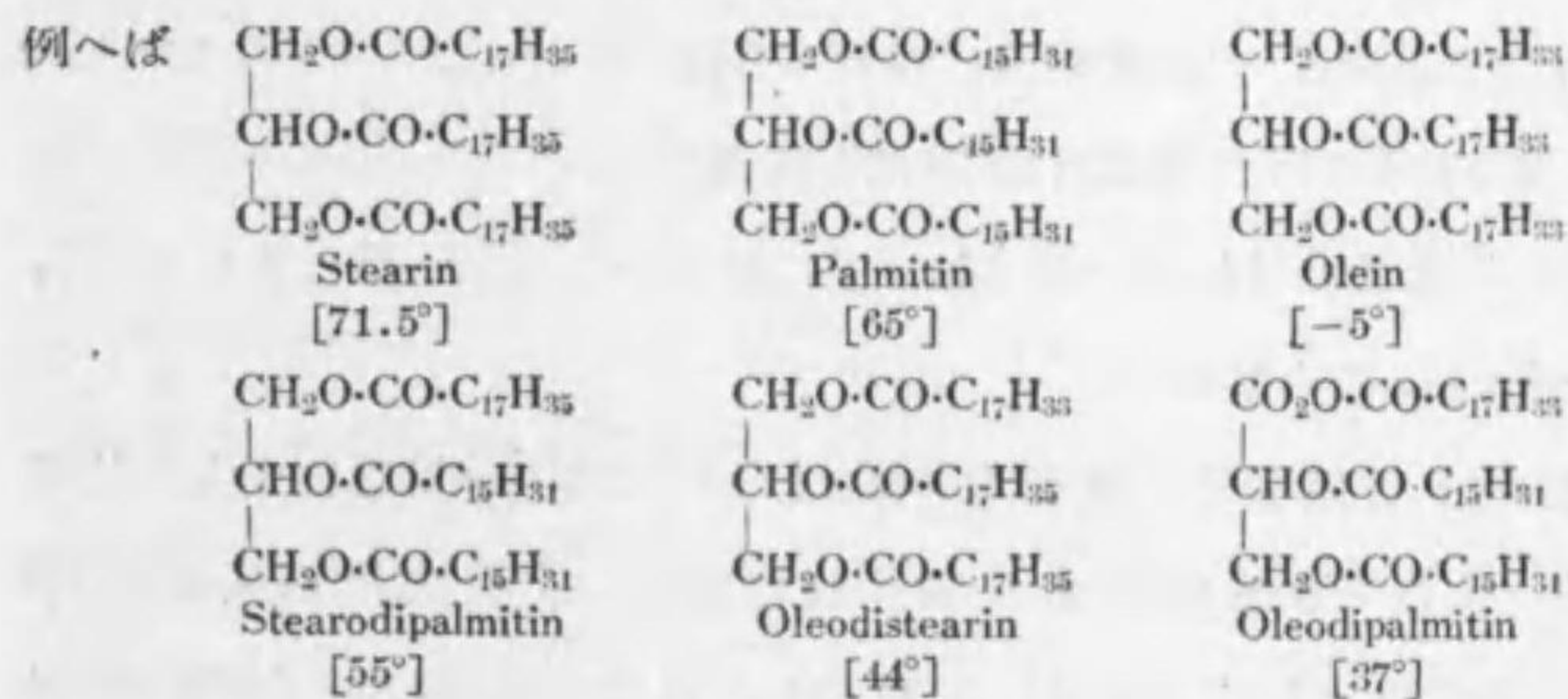
1. Windaus 及 Tscherche : Z. f. Physiol. Chem. 190, 51(1931)

Lignocerylalcohol	$C_{24}H_{50}O$	$82^{\circ}$	
Cerylalcohol	$C_{26}H_{54}O$	$79^{\circ}$	支那蠟中にあり
Cluytylalcohol	$C_{28}H_{58}O$	$82.5^{\circ}$	
Melissylalcohol	$C_{30}H_{62}O$	$88^{\circ}$	Carnauba-蠟中にあり冷 $CCl_4$ 又は熱 したる他の有機溶媒に溶解す.
時として二價の高級 Alcohol より形成せらるるものあり.			
Coccerylalcohol	$C_{32}H_{64}(OH)_2$	94-95	熔 融 點 Cochineal 屬昆蟲の蠟中にあり.
Pemphigusalcohol	$C_{34}H_{68}(OH)_2$	100-105	Pemphigus 屬昆蟲の蠟中にあり.

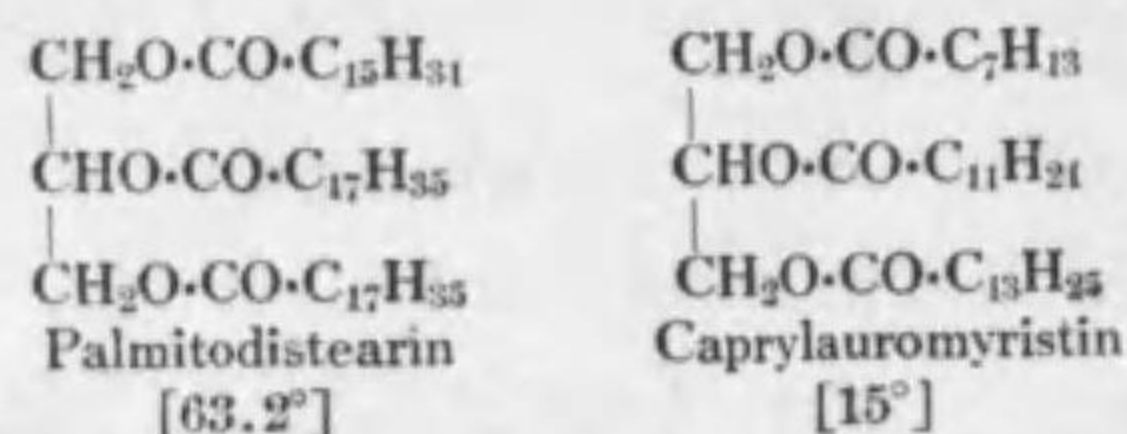
### 第三節 脂肪<sup>1</sup>

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

動植物體內に存在する脂肪は主として中性脂肪よりなり, これに少量  
 の脂酸を混す. 中性脂肪は Glycerin 一分子と一鹽基性脂酸三分子の結  
 合して成れる Ester にして酸若くは鹼を以てこれを分解する時は各構成  
 成分即ち Glycerin 及び脂酸に變ず. 三分子の脂酸は皆同種なるあり, 其中二  
 分子を同ふするあり, 又悉く異種なるこころあり.







の如し。

而して是等の脂肪は單獨に存在するこゝなく多くの場合に於て常に混在す。従て其相互分量的關係によりて脂肪の性状を異にす。斯の如き脂肪を陰極線真空に於て蒸餾する時は之を其各成分に分つこゝを得(Böhmer等<sup>1)</sup>。

### 第一項 中性脂肪の性状

1. 中性脂肪は新鮮なる状態に於ては無色、無臭、無味、中性の物質なり。これを放置すれば酸化を蒙りて酸性を呈し、苦味を帶び、不快の悪臭を放つ。之を敗油性酸と稱す。此敗油性酸化は熱、光、濕度及び或種金屬の存在に於て促進せらる。光線は其波長約  $360\text{m}\mu$  なるもの其作用最も大なり。酸化行はるる際には單純なる水解時と異なり水解によりて生じたる Glycerin は生ずるに従つて急ち酸化せられ遊離の Glycerin は殆んど存在するこゝなし。敗油性酸化には誘導期及び酸素吸收期の二期を分つを得べし。脂肪の種類により誘導期には長短種々あれども一と度酸化惹起せらるる時は酸素吸收の度は殆んど相等しく吸收曲線は自家觸媒反應に相當す。誘導期の長短は一定酸性度に到達する迄の遲速を語るものなるべし。水酸化基を有する化合物は誘導期間を延長す。

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

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

<sup>1</sup> Böhmer u. Baumann: Z. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 40, 97 [1920]

Aldehyd-酸を生ずるものならむといふ(Holm, Greenbank 及 Deysher<sup>1)</sup>。

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

2. 脂肪はこれを構成する Stearin, Palmitin, Olein 等の相互の分量により種々の硬度を示す Olein-酸を多く含むもの程軟かし。常温に於て或は硬き者あり(羊脂)、或は軟きあり(豚脂)、或は既に液状を呈するあり(Oliv-油)。物により難易あれども一般に結晶せしむるこゝを得。

3. 脂肪は水よりも軽く常に水面に浮遊す。その比重は  $15^\circ\text{C}$  に於て 0.915 (種油) — 0.97 (蓖麻子油) の間にあり、普通の脂肪は 0.93 の比重を有す。

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

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

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

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

<sup>1</sup> Holm, Greenbank 及 Deysher: Ind. Eng. Chem. 19, 159 [1927]

<sup>2</sup> Mattill: J. Biol. Chem. 90, 141, [1931]



等に液中に分布して恰も乳状の觀を呈す、これを乳化態<sup>1</sup>と稱す。適當の消化に必要な性状なり。

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

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

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

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

<sup>1</sup> Emulsion

脂肪は之を滴と共に加熱して水解する時は Glycerin 及脂酸の滴鹽即石鹼を發生す。故に斯の如き水解を鹼化と稱す。此處に發生する石鹼は苛性曹達を用ひたる時は堅く、苛性加里を用ひたる時は軟かし。

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

### 第二項 脂肪の識別に用ゐらるる性状

脂肪はその組成に従て種々異なる性状を表はすを以てこれらの性状により一定度まで脂肪を識別するを得べし、今これ等諸性状を列挙すれば大略下の如し。

**熔融點** 熔融點低きは脂酸の炭素鎖短かき若くは不飽和酸の存在するを暗示す。一般に冷血動物の脂肪は温血動物に於けるよりも低き熔融點を有す。

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

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



指示薬として  $\frac{1}{10}N$  KOH にて滴定することにより求むるを得。人脂の酸数は普通 2 を超ゆることなし。

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

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

**Reichert-Meissl の数** 揮發性脂酸量の多少を推察せしむる数なり。即 5g の脂肪を鹼化したる後これに過剰の磷酸若くは硫酸を加へて蒸餾し、この際縮出したる液を濾紙を以て濾過し濾液中に溶存する脂酸を中和するに要せらるる 10 分の 1 定規苛性加里液量を以て Reichert-Meissl の数を稱す、普通脂肪の Reichert-Meissl の数は零、牛酪にては 25—30 なり、一般に鹼化数大なるものは Reichert-Meissl の数も亦大なり。

牛酪を他の動物性脂肪にて作れるもの(偽性牛酪)は Reichert-Meissl の数小なるにより之を検出することを得。

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

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

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

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

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

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



sterin-醋酸鹽は溶解度小なるを以て若し此もの存在する時は再結晶と共に  
 熔融點漸次上昇すべく、之に反し熔融點が $115^{\circ}$ 以下に止まる時は純粋な  
 る動物性脂肪なりと斷するを得べし。

### 第三項 脂肪構成成分の分離法

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

1. 脂肪を鹼化したる後石鹼を乾燥し、無水の Ether にて不鹼化物質を浸出す。残渣(石鹼)より脂酸を遊離せしめ、蒸餾により揮發性及び不揮發性脂酸に分つ。固體なる不揮發性脂酸は之を石油-Ether に溶解し(4)の條下に述ぶるが如き方法により分離を行ふべし。
2. 揮發性及び不揮發性脂酸の一定量を採り、定規滴液を以て定量し是等脂酸混合物の平均分子量を測定すべし。
3. 揮發性脂酸を分離するには苛性曹達を加へて石鹼をなし之を 20%  $H_2SO_4$  にて處理す。(a) Capron-酸及其より高級の脂酸は油狀に析出するを以て之を除去す。(b) 殘餘の溶液を NaCl にて飽和せしむる時は酪酸は油狀に析出す。(c) 殘餘の溶液を Ether にて浸出し低級脂酸を之に集む。  
 (a)(b)(c)の三割分にある脂酸を夫々の銀鹽、Ca-鹽、Ba-鹽をなし、是等を分析して割分中の組成を想定するこゝを得。
4. 不揮發性脂酸を分つには或は(a)鉛鹽-Ester法により或は(b)Ba-又はMg-鹽の分割沈澱法により或は(c)Esterの真空分割蒸餾法を用ゆべし。

飽和脂酸の鉛鹽は Ether に溶解せざれども不飽和脂酸の鉛鹽は Ether に溶解す。

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



Stearohydroxamin-酸及 Palmitohydroxamin-酸の Natrium-鹽は Alcohol に溶けざれども、Oleohydroxamin-酸の Natrium-鹽は之に溶解するにより是等を分つこゝを得。飽和脂酸にて炭素の 12 以上含有するものの該鹽は Alcohol にまけず、8 以下の炭素を含有するものの鹽は之に溶解す。

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

### 第四節 Sterinester

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

水を多量に吸収する作用あり故に之を水と共に攪拌すれば軟膏様質を生



す。一般に脂肪と異なり之よりも鹼化せらるるこゝ難く(之を完全に鹼化せんを欲せば普通 Alcohol-化物を用ふべし), 又脂肪よりも細菌の作用に対する抵抗力甚大なり。Sterinester は液晶の現象を呈す。

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

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

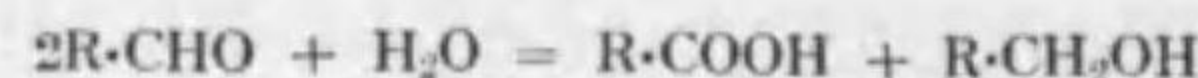
尚ほ植物性脂質は Sterin-脂酸-Ester を含有するこゝ多く, これらは Sitosterin 若くは Stigmasterin が各種脂酸を結合して生じたるものなり。

### 第五節 蠟

蠟は分子大なる脂酸と分子大なる一價の Alcohol との Ester なり。然れども脂肪の熔融點高きものにて誤りて俗に蠟と稱せらるるものあり(ハゼ蠟の如し)。

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

蠟は屢々同数の炭素原子数を有する Alcohol と酸とより形成せらるるより見れば此等の Alcohol 及酸が同一の Aldehyd より Cannizzaro の反應により變形して發生したるものも考へらる。



動植物の表面に汎く存在し個體を濕潤, 乾燥, 細菌侵略より防ぎ又熱の不良導體として時として體温保持に效を有す。

蠟の主なるものを舉れば

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

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

普通に存する蠟は鯨蠟(主として Palmitin-酸-Cetylester にして其外少量の Laurin-酸, Myristin-酸, Stearin-酸等が Dodecanol, Tetradecanol, Octadecanol 等と結合して存す), 蜜蠟(前掲の成分を有す), Carnauba-蠟, 支那蠟, 罌粟蠟等なり。

## 第二章 複合脂質

複合脂質は窒素を含有する複雑なる脂質にして, その内 燐酸を含むものを燐脂質<sup>1</sup>と稱し, 糖を含有するものを糖脂質<sup>2</sup>といふ。

### 第一節 燐脂質

燐脂質は脂肪, Sterin と共に廣く動植物界に擴布し, 炭素, 水素, 酸

1 Phospholipin 2 Galactolipin





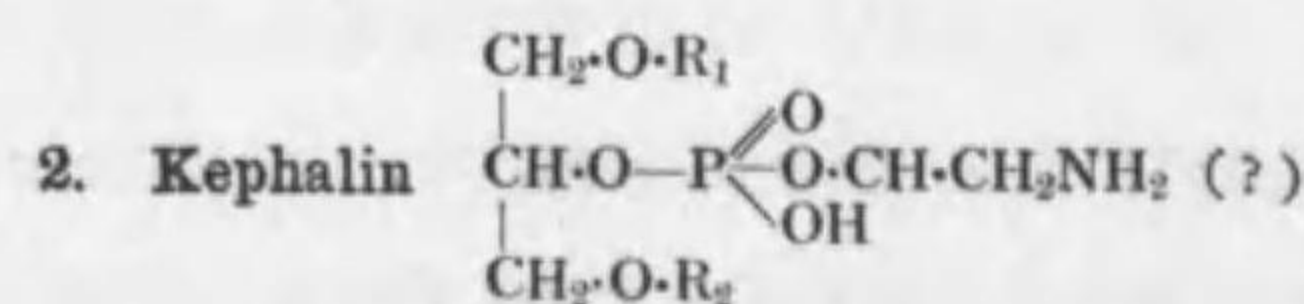


を有す。之に反し Glycerin-β-燐酸は燐酸が Glycerin の中央 Alcohol-基と結合したるものにして非光活性なり。兩者の Barium-鹽の混合溶液に硝酸-Barium を加ふるときは β-Glycerin-燐酸-Barium は不溶解性の複鹽  $[C_3H_7O_6P\text{Ba}]_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  として析出し、α-Glycerin-燐酸-Barium は複鹽を作らずして溶存す。

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

3. Cholin  $\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$  Cholin は強滲性を有する鹽基にして水及び Alcohol に溶解し、Ether, Chloroform 等に溶解せず、酸と鹽を作る。油と共に熱する時は容易に Trimethylamin に分解す。Cholin と鹽化白金との複鹽は水によく溶解し Alcohol に溶けず。水より橙黄色の六角晶として析出す。Cholin は其他燐-Wolfram-酸、沃度沃度加里、沃度蒼鉛加里にて沈澱す。

還元物 Lecithin の Alcohol 性溶液を膠質性 Palladium の存在にて水素を通して還元する時は Hydrolecithin を生ず、此ものは顯微鏡的結晶をなし潮解性を有せず又分解を蒙るこゝなし。水に溶けず、Aceton, 醋酸-Methyl, 醋酸-Ethyl に殆んど溶解せず、Ether に溶け難く、冷 Methylalcohol, 冷 Ethylalcohol,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  に稍々溶け、Chloroform によく溶解す。84° にて半融し、150° 以上にて黒變するに同時に分解す。沃度数は約 3.13 なり。之を分解する時發生する酸は主として Stearin-酸なり。Hydrolecithin の Chloroform 溶液は右旋性を呈し  $[\alpha]_D^{20} = 6.0$ 。



このものも亦一種の Monoamino-燐脂質なり。

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

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

分解 Kephalin は酸若くは油の作用によりて一部分解せられて Aminoethylalcohol (Cholamin)  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  なる鹽基及び一部の脂酸を遊離するも完全なる分解は Lecithin の時と異なり甚だ困難にして長時間の加熱にあらざれば行はるる事難し。全く分解せられたる場合には上記の鹽基の外 Glycerin-燐酸及び二種の脂酸を發生す。Glycerin-燐酸は光活性を欠き β-型に屬するものの如し。脂酸は Lecithin に於けるが如く飽和脂酸及不飽和脂酸各一分子を含有し飽和脂酸は Stearin-酸に限れるものの如く不飽和脂酸には Olein-酸, Linol-酸, Kephalin-酸 (Linol-酸の異性體) 等の  $\text{C}_{18}$  列不飽和酸及び  $\text{C}_{22}$  列不飽和酸なる Dicosantetren-酸 ( $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ) あり。

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

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

### 3. Lysoecithin

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

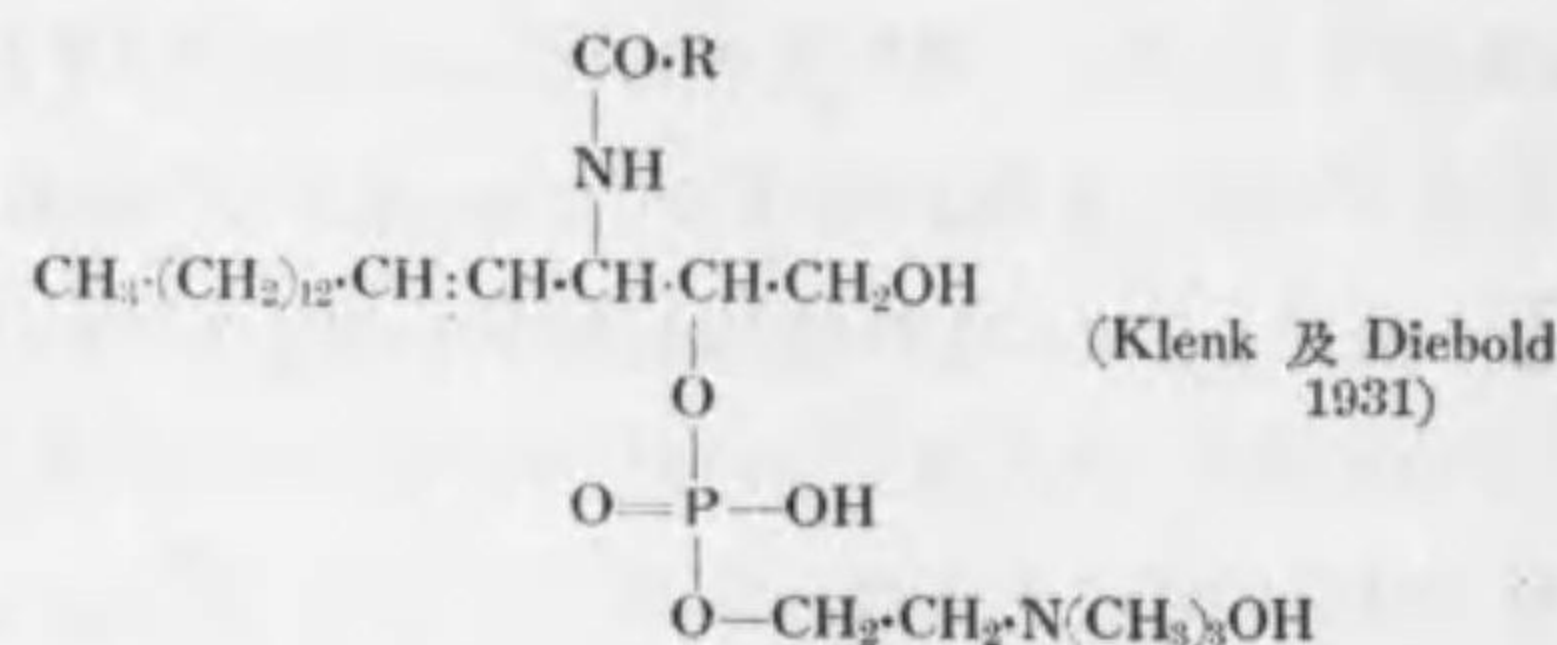


**Lysolecithin** Monostearyl-Lecithinなり。Lysokephalinよりも溶解し易し、263°の熔融點を有す。Chloroform, 氷醋酸, Pyridin, Methylalcohol, Ethylalcoholに容易く溶解するも Ether 及 Aceton にまけず、潮解性強く、水に乳化態を形成し、滴に容易く溶解す。Alcohol 性溶液より鹽化-Cadmium により沈澱す。解血作用を呈す。

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

## 第二項 Diamino-磷脂質

### Sphingomyelin



Sphingomyelin は Diamino-磷脂質にして他の磷脂質と異なりその分子中に Glycerin を含有せず。

**存在** 腦, 腎臟, 肝臟 及びその他の組織中にあり動物に限り存在すといふ。常に糖脂質と共に存在し、且つその性質も之と相似したる點多きを以て、完全にこれより分離する事難し。然れども Pyridin にて幾回も再結晶を行ふ時は糖脂質は Pyridin に溶解易く Sphingomyelin は溶解難きを以て分離するこゝを得。Sphingomyelin と糖脂質との混合物は古來 Protagon と稱し種々なる疑問の標的となりし事あり。

**性状** Sphingomyelin は白色、板狀若くは針狀晶をなし(熔融點 198°)、空中に放置せらるるも變化を蒙る事なし。熱 Alcohol に容易に溶解し、冷

却に際し析出す。Ether には冷暖共に殆んど不溶解なり。加熱すれば、Chloroform, Benzol, 氷醋酸に溶解す。冷 Aceton には溶解せず。

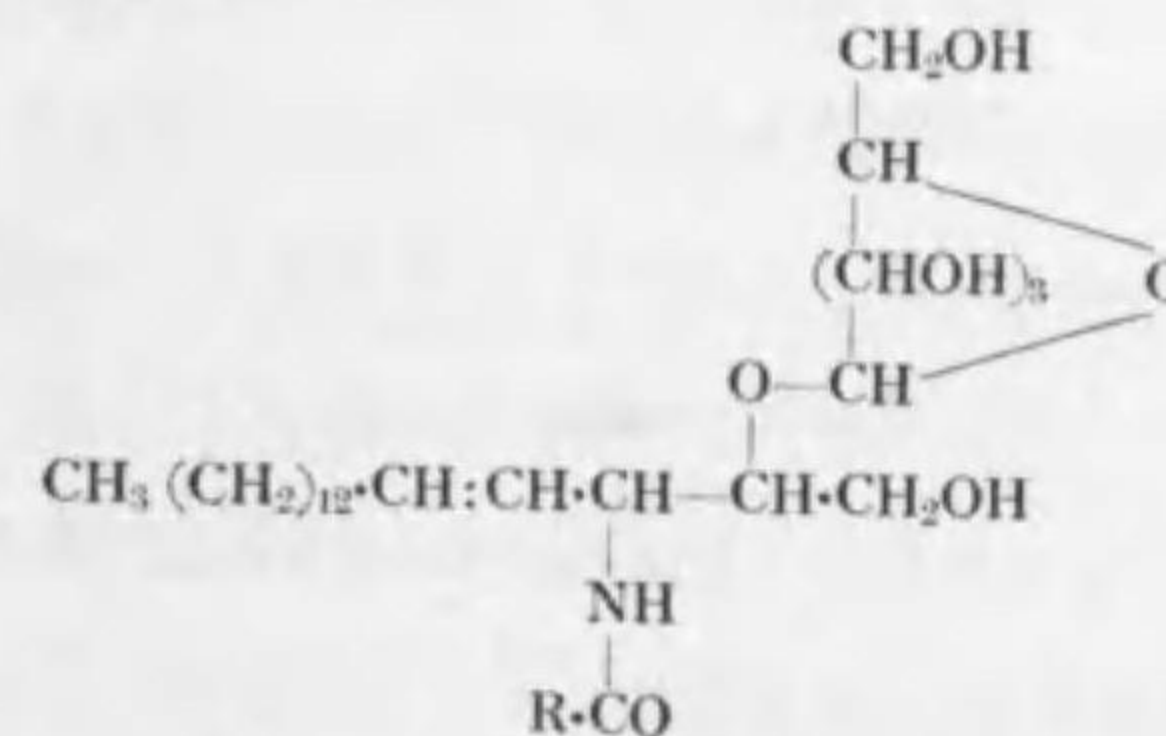
Sphingomyelin は水に遇へば膠性溶液を作成し、之より Aceton 添加によりて沈澱せらる。Pyridin に溶解したる Sphingomyelin は特異の旋光性を有し高温度にては右旋性、低温にては左旋性を示す。即 55—45°にては  $[\alpha]_D = +0.17^\circ$  なるも温度 40° より以下となる時は漸次左旋性に變じ終に  $[\alpha]_D = -7.75^\circ$  となる (Sano<sup>1</sup>)。Alcohol 性溶液より鹽化-Cadmium, にて沈澱し此のものは水に遇ひて水解を蒙る鹽化白金, 醋酸鉛と化合物を作る。

**水解物** Sphingomyelin の水解物として得らるるは磷酸, 脂酸, Cholin 及び Sphingosin なり。脂酸は主として Stearin-酸, Lignocerin-酸 及 Nervon-酸なり、水解の際 Cholin は Sphingosin よりも容易に分解せらる。

**Sphingosin**  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2$  一種の鹽基にして  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{12}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$  なる構造を有するものの如く、このものは一方には水酸基と結合し、他方には Amino-基を以て脂酸と結合すを想定せらる。之れ Sphingomyelin 並びに其不完全分解によりて發生したる脂酸-Sphingosin が遊離第一 Amino-基を有せざるにより推知せらるる處なり。

## 第二節 糖脂質<sup>2</sup>

糖脂質は一般に



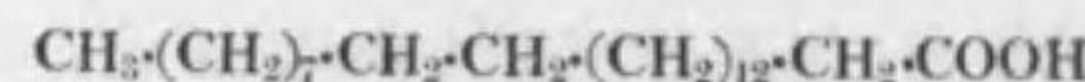
の構造を有し磷を有せざる化合物にして水解に際し Galactose, Sphingosin

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

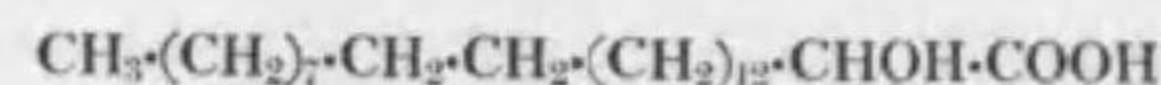


及び一種の脂酸を發生す。水解に際し發生する脂酸は

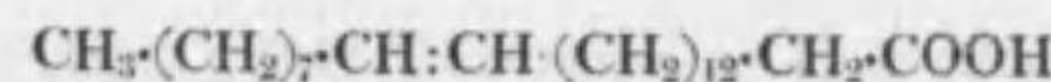
Kerasin にては Lignocerin-酸



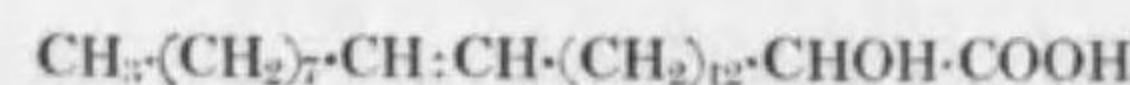
Phrenosin にては  $\alpha$ -Oxylignocerin-酸



Nervon にては Nervon-酸



Oxynervon にては  $\alpha$ -Oxynervon-酸



なり。

糖脂質は主として神経組織、脾、膵、卵中に含有せらる。従来多數の糖脂質の種類列挙せられたり、雖も最近に於ける研究の結果によれば動物組織中に存在する糖脂質は Phrenosin, Kerasin, Nervon 及 Oxynervon の四者に限れるものの如し。

糖脂質は種々の性状に於て Sphingomyelin に類似するを以て兩者を純粹の状態に析出せしむる事甚だ難し。

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

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

### 1. Phrenosin $\text{C}_{48}\text{H}_{93}\text{NO}_9$

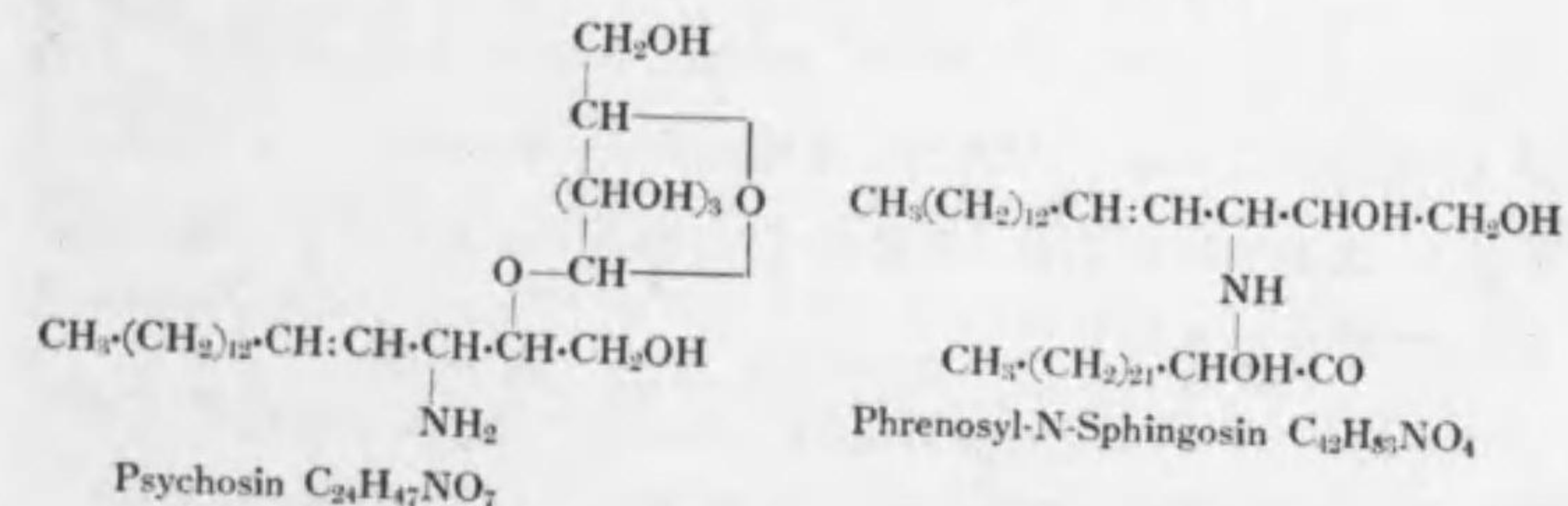
Phrenosin は針狀若くは小板狀の結晶にして約 95° に於て液晶態に變じ初め 130° にて全部液晶態となり 215° にて液化す。

Phrenosin は右旋性を有し、その比旋は濃度、溫度及び溶媒の異なるに従ひ大なる差異を呈す。その 10% Pyridin 溶液が 20°C の溫度に於て示す比旋は約 3.8° なり。

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

Phrenosin は磷脂酵素及び Emulsin によりて分解せられず。飽和 Baryt-水と共に煮沸水浴上に加熱せらるるも 1-2 時間にては殆んど分解せらるるこゝなし。鹽酸にて完全に水解せらるる時は Galactose, Sphingosin 及び Phrenosin-酸を發生す。

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



Phrenosin-酸  $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{O}_3$  白色非潮解結晶性の粉末にして Ether, Pyridin, 温 Alcohol 及温 Aceton に溶解す。この光活性を有するものは 101°C の融點を有し、偏光面を右旋す。( $[\alpha]_D = 3.4$ )。Lignocerin-酸の  $\alpha$ -水酸基置



換體  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$  なるものの如し。

### 2. Kerasin

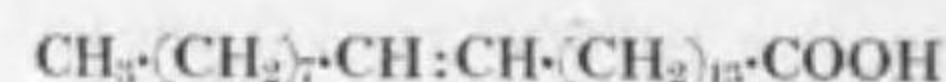
Kerasin は無色針狀の結晶として析出せられ、その性状甚だ Phrenosin に似たり。100—180°C の間に於て液晶態を現はす。光活體にして、左旋性を有しその比旋は Phrenosin に於けるが如く濃度、溫度、及び溶媒の異なるに従ひて變ず。10% Pyridin 溶液が溫度 20°C の際に呈する比旋は  $[\alpha]_D^{20} = -2.74^\circ$  なり。二原子の臭素を添加す。

Kerasin は酸水解に際し一分子の Galactose、一分子の Sphingosin 及び一分子の Lignocerin-酸を發生す。飽和 Baryt-水と共に煮沸水浴上に一時間加熱せらるるも殆んど變化を蒙らず。

### 3. Nervon $\text{C}_{45}\text{H}_{91}\text{NO}_5$

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

Nervon-酸  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$



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

Ozon-化すれば Pelargon-酸及 n-Dicarbon-酸  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$  となる。

## 第三編 蛋白質

蛋白質は動植物の體成分並びに動物の有機性養素として最も必要なる化合物なり。等しく蛋白質と稱するものその構造に繁簡ありその性状にも亦著しき差異ありて一様ならず。然れども如何なる蛋白質も之を硫酸(25%)若くは濃鹽酸の如き礦酸と共に久しく煮沸する時は分解産物として諸種の Amino-酸を發生するは皆一なり。蛋白質は實にこれ等 Amino-酸が種種なる種類に於て又種々なる割合に於て結合して生じたるものにして更にその複雑なるものに至りては蛋白質の主核以外に尙糖質、含磷化合物、含鐵化合物を配合簇<sup>1</sup>として併有す。

蛋白質は種類により各その原素的組成と異にす、然れどもその差異概して著しからず約次の如き組成を示す。

炭素	50.0—54.0%
水素	6.5—7.3%
窒素	15.0—17.6%
酸素	21.5—23.5%
硫黄	0.3—2.2%

### 第一章 Amino-酸

#### 第一節 蛋白質を構成する Amino-酸

蛋白質を礦酸と共に加熱する時發生する Amino-酸の今日迄知られたるものの名稱、構造式、熔融點及び比旋下の如し。

##### I. Monoamino—炭素酸

###### 1 Prosthetische Gruppe



1. Glycocol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (Amino-醋酸)  
CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)·COOH [232—236°]
2. *d*-Alanin C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (*α*-Aminopropion-酸)  
CH<sub>3</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·COOH [297°], [α]<sub>D</sub> = +2.7°
3. *d*-Valin C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (*α*-Aminoisovalerian-酸)  
 $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$  [315°], [α]<sub>D</sub> = +6.42°
4. *d*-*α*-Aminovalerian-酸  
CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·COOH [300°], [α]<sub>D</sub> = +23°
5. *l*-Leucin C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> β-Isopropyl-*α*-Aminopropion-酸  
 $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$  [297°], [α]<sub>D</sub> = -10.34°
6. *d*-Isoleucin C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (*α*-Amino-β-methyl-β-ethyl-propion-酸)  
 $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$  [280°], [α]<sub>D</sub> = +9.74°
7. *l*-Phenylalanin C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (β-Phenyl-*α*-aminopropion-酸)  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·COOH [283°], [α]<sub>D</sub> = -35.1°
8. *l*-Tyrosin C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (β-*p*-Oxyphenyl-*α*-aminopropion-酸)  
HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·COOH [314—318°], [α]<sub>D</sub> = -13.2° (4% HCl)
9. 沃度-Gorgor-酸 C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>I<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (3·5-Dijodtyrosin)  
 $\begin{array}{c} \text{COH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{IC} \quad \text{CI} \\ | \quad | \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$  [198.4°]
10. *l*-Serin C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> (β-Oxy-*α*-aminopropion-酸)  
CH<sub>2</sub>(OH)·CH(NH<sub>2</sub>)·COOH [228°], [α]<sub>D</sub> = -6.83°
11. *l*-Methionin (*α*-Amino-δ-Methylmercapto-酪酸)  
CH<sub>2</sub>(SCH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·COOH [283°], [α]<sub>D</sub> = -7.2°

## II. Monoamino-二炭素酸

12. *l*-Asparagin-酸 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub> (*α*-Amino-琥珀酸)

- $$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$$
- [271°], [α]
- <sub>D</sub>
- = +25.7° (HCl-溶液)
13. *d*-Glutamin-酸 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (*α*-Aminoglutar-酸)  
 $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$  [213°], [α]<sub>D</sub> = +10.2°
  14. *d*-Oxyglutamin-酸 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub> (*α*-Amino-β-oxyglutar-酸)  
 $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$  [?], [α]<sub>D</sub> = +0.8°

## III. Diamino-一炭素酸

15. *d*-Lysin C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*α*-ε-Diaminocapron-酸)  
CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·COOH [224°], [α]<sub>D</sub> = +14.6°
16. *d*-Arginin C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (*α*-Amino-δ-guanidinvalerian-酸)  
 $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH} = \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$  [207°], [α]<sub>D</sub> = +21.25° (7N HCl)

## IV. Diamino-二炭素酸

17. *l*-Cystin C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (β-Dithio-*α*-dilactyl-酸)  
 $\begin{array}{l} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \end{array}$  [260°], [α]<sub>D</sub> = -223.8° (N. HCl)

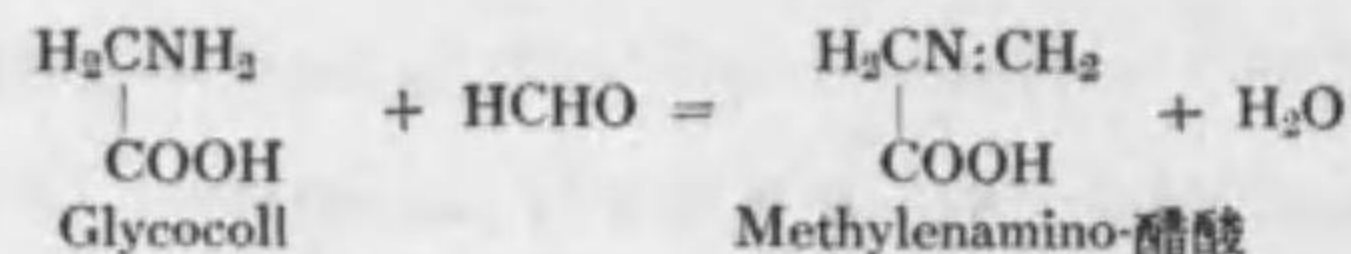
## V. 異環性體

18. *l*-*α*-Prolin C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (*α*-Pyrrolidin-炭素酸)  
 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$  [210°], [α]<sub>D</sub> = -84.9°
19. *l*-Oxyprolin C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> (γ-Oxy-*α*-pyrrolidin-炭素酸)  
 $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$  [270°], [α]<sub>D</sub> = -80.6°



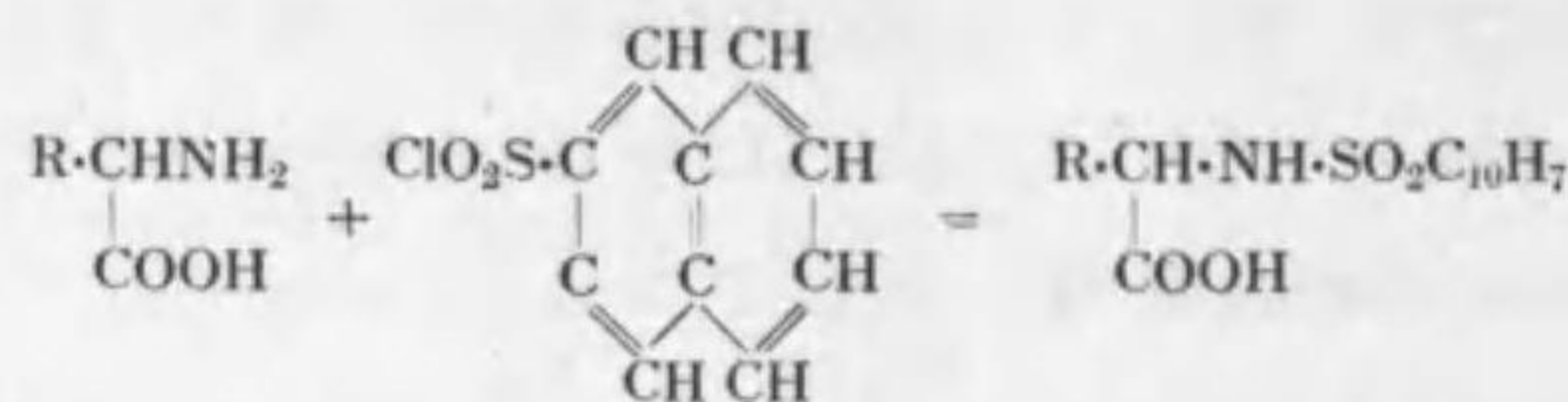




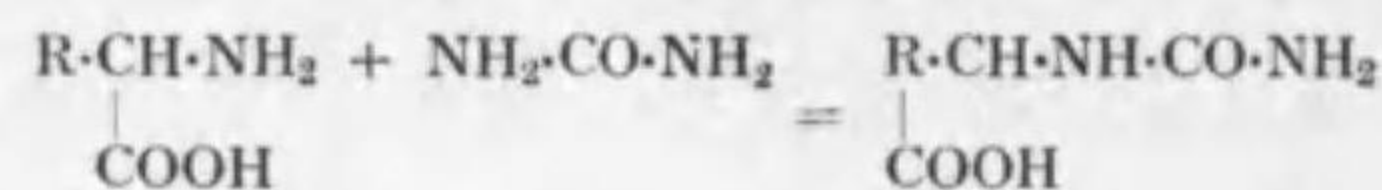


かくの如く Amino-酸は中性化合物なるに反しその Methylen-化合物は酸なるを以て Amino-酸溶液に Formol を加へ Amino-酸をその Methylen-化合物に誘導する時は溶液は酸性に變すべし。故に Phenolphthalein を標指薬として苛性曹達液を以てこれを滴定する時は Amino-酸の量を推知するを得べし、これ Sørensen の法の原理なり。

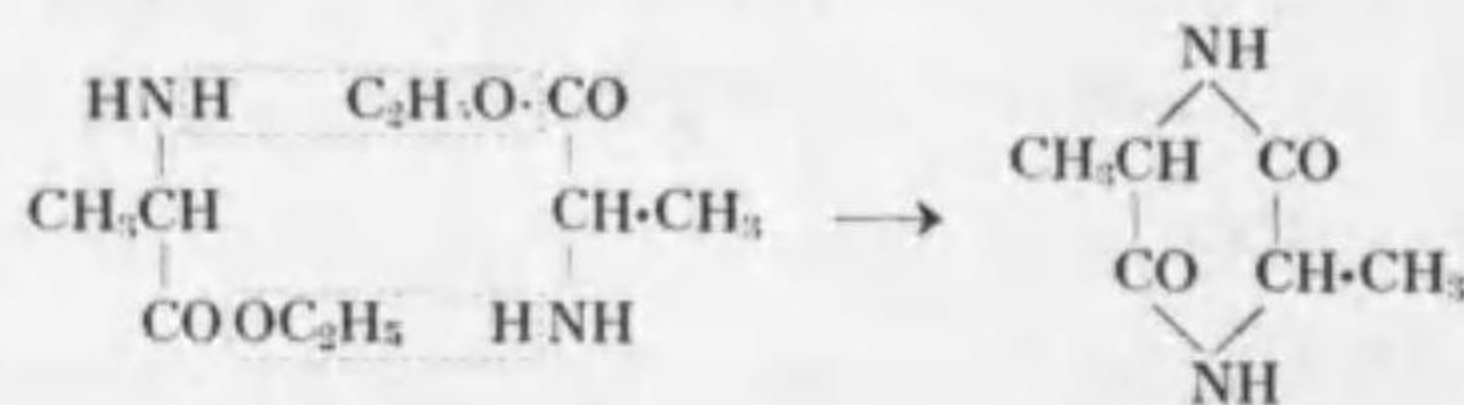
滴性溶液を  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid の Ether 性溶液と共に振盪する時は不溶解性の Naphthalinsulfon を發生し此ものにて各 Amino-酸を鑑別するこゝを得。



Amino-酸の水溶液に尿素を加へ煮沸する時は Uramino-酸に變ず。

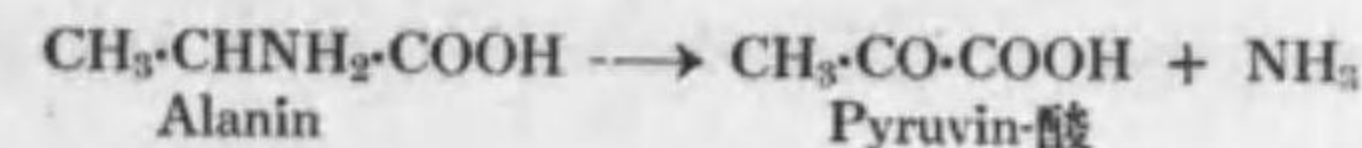


6. 炭素酸基の水素を Alcohol-基にて置換し生じたる Ester は水に溶解せず、酸に結晶性の鹽を形成す鹽酸性 Glycocollethylester  $(\text{NH}_2)\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$  の如し、遊離の Ester は久しく之を放置する時又は加熱に際し容易く Diketopiperazid に變ず。

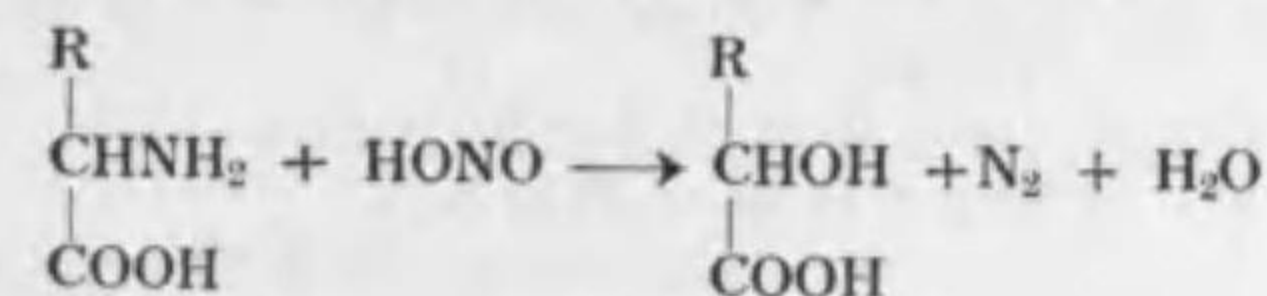


7. Amino-酸に附著する Amino-基は鹽酸と共に加熱せらるる際に毫も分離するこゝなく、又一般に滴に對する抵抗力も亦大なりと雖も酸化剤に

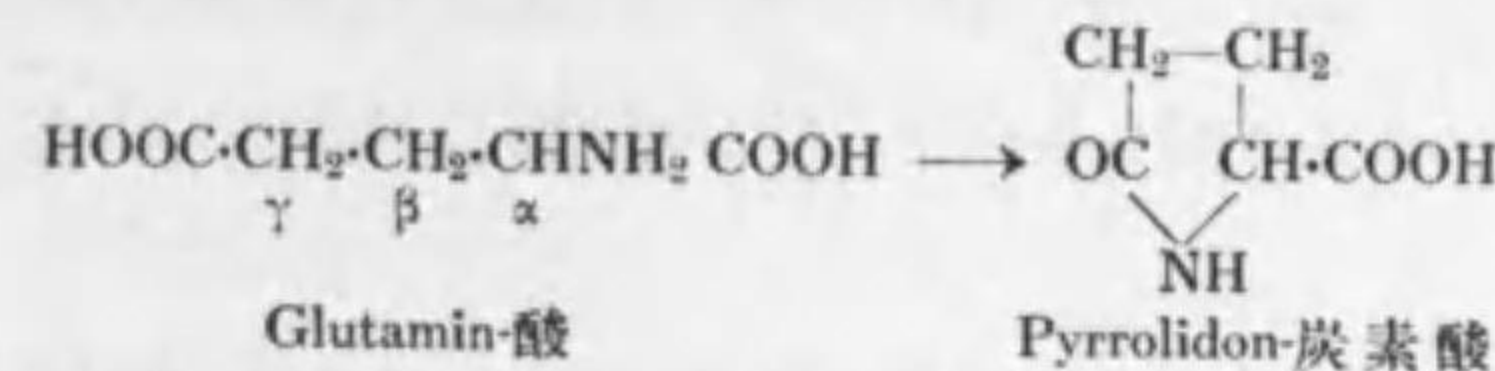
對する抵抗は小にして過酸化水素、過-Mangan-酸加里等の作用により Amino-酸は分解せられてこれに相當する Keto-酸に變ず。



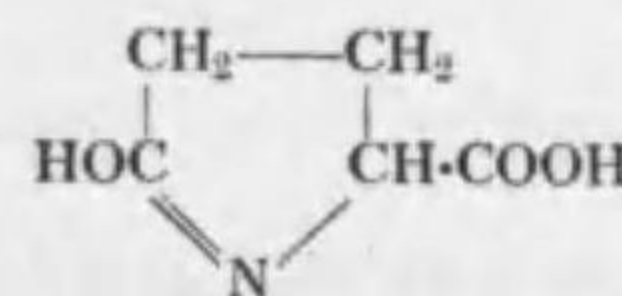
酸化剤として亞硝酸を用ふる時は Amino-基は更に酸化せられて窒素に變ず、これ van Slyke の Amino-窒素定量法の原理なり。



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

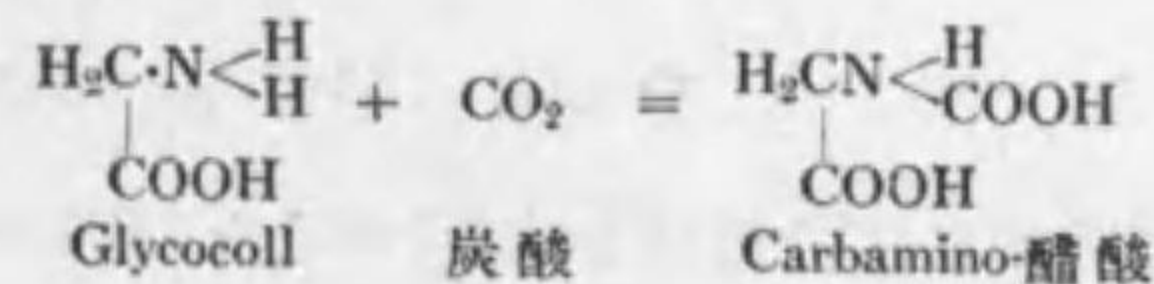


此者は屢々其 Tautomer-型なる Lactim に轉移す。



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

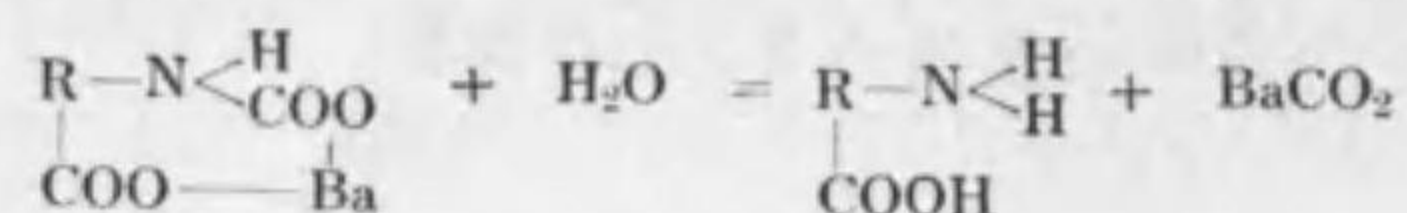
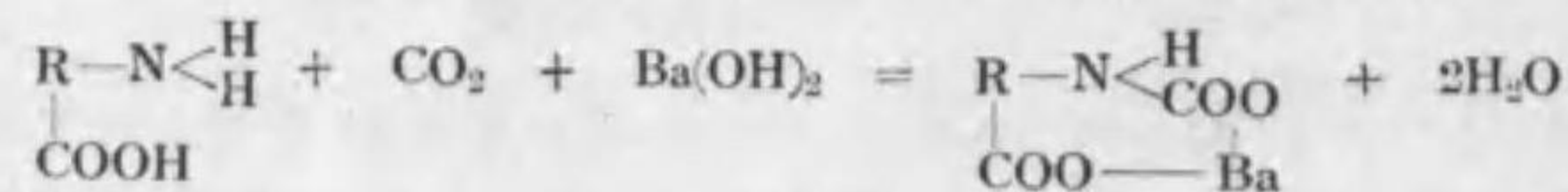
9. Amino-酸中に存在する Amino-基は炭酸を攝取して Carbamin-酸を生ずるを常とす、殊にこの作用は滴性反應に於て容易に行はれ Carbamin-酸の鹽類を發生す。



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

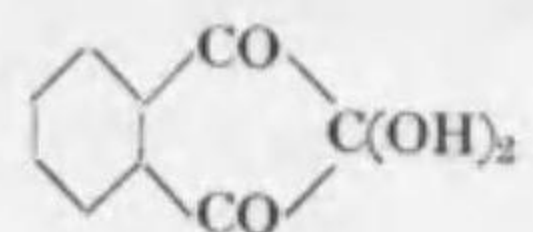


むるも炭酸-Barium の沈澱發生するこなく此の如き液を加熱する時漸次炭酸-Barium 沈澱發生す。之れ炭酸を通氣するこき初め Carbamin-酸-Barium 生じ此者が加熱により炭酸-Bariumを分離せしむによる。



10. 色彩反應 Amino-酸に共通なる色彩反應あり。

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



と共煮沸すれば青色を呈す。

b.  $\beta$ -Naphthochinonsulfon-酸 Amino-酸に重炭酸曹達滴性溶液に於て  $\beta$ -Naphthochinonsulfon-酸を作用せしむる時は縮合物を形成し強く着色す。

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

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

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

て觀測する時の如きも溶液中に鹽酸を含有する多少に従ひ比旋は著しき差異を呈し、鹽酸の量甚だしく過剰なる時に於て初めて稍不變なるに過ぎず、故に Amino-酸の比旋は 21% の鹽酸溶液に就て測定するこを常とす。勿論時としては滴性溶液に於て觀測するこあり。

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

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



等を作り、又鹽化-Calcium とは



等を作るが如し。

## 第二章 Polypeptid

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

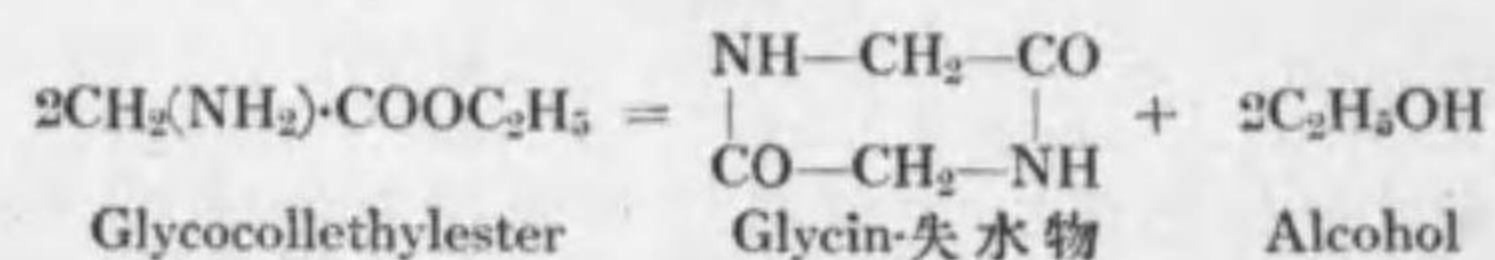
### 第一節 Polypeptid の合成

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

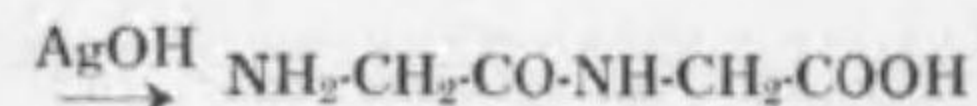
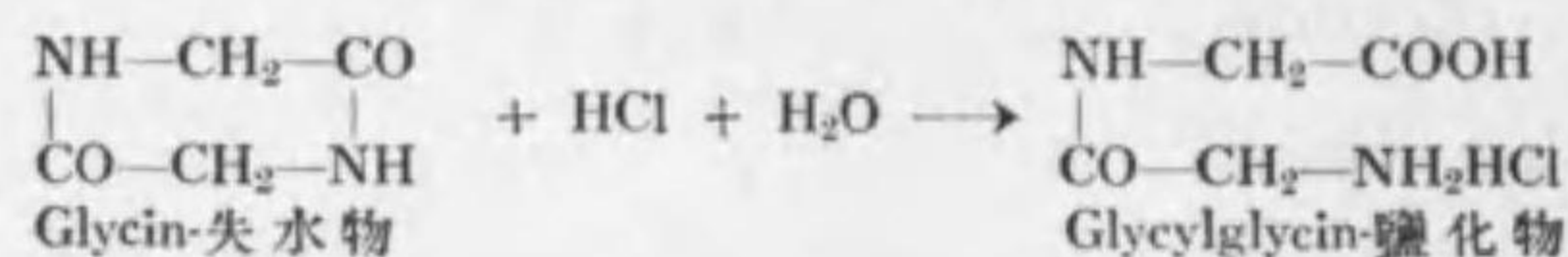


用ふるこゝを得。

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

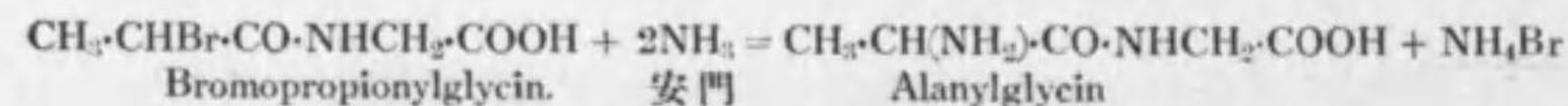
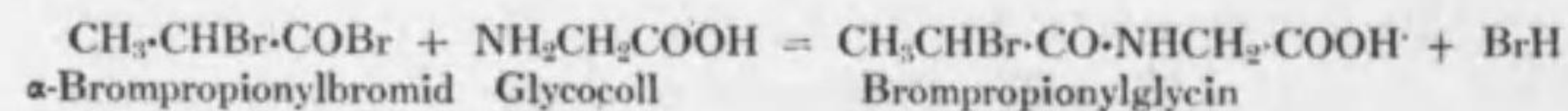


これを濃鹽酸にて煮沸する時は Glycylglycin の鹽酸化合物を得、故に更にこれを等量の酸化銀を以て處理すれば遊離の Glycylglycin を得。

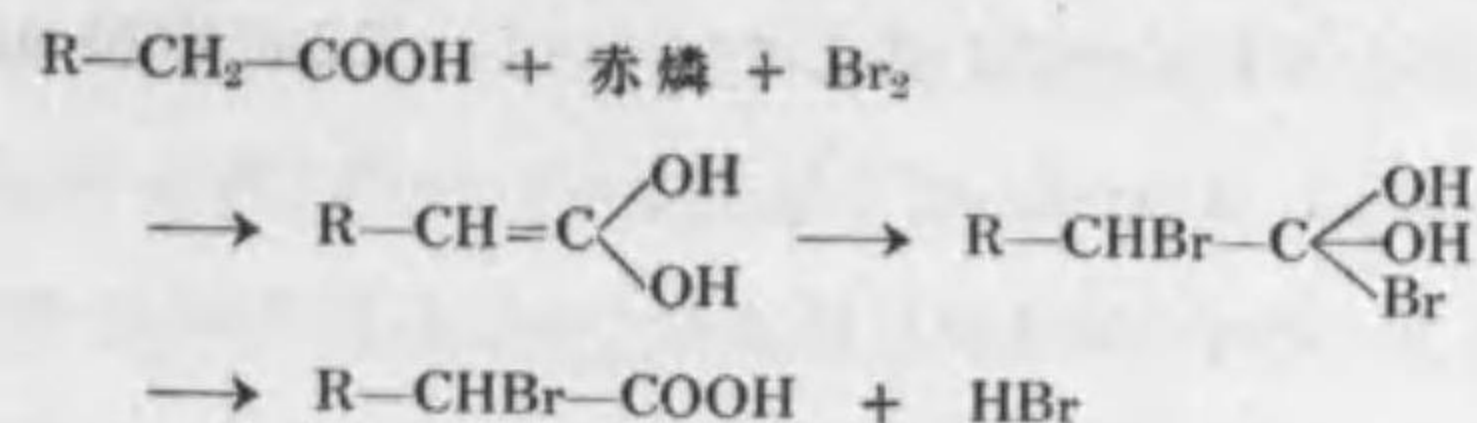


この方法は同種の Amino-酸の二分子を結合する目的に用ふるこゝを得れども一般に異種の Amino-酸二分子を互に結合せしむるに適せず。之れ Diketopiperazin を酸にて部分的に水解せしむる際異なる Dipeptid の混合物を發生するを以てなり。

**第二法** Amino-酸の Amino-基側に他の任意の Amino-酸を添加結合せんを欲せば添加せんを欲する Amino-酸に相當する Halogenacyl-造鹽化合物を作用せしめて Halogenacyl-基を挿入したる後之に安門を作用せしめて Halogen を Amino-基にて置換すれば可なり。例へば Glycocol に Alanyl-基を挿入せんをせば  $\alpha$ -Bromopropionyl-臭化物を Glycocol に作用せしめたる後之を安門にて處理すべし。



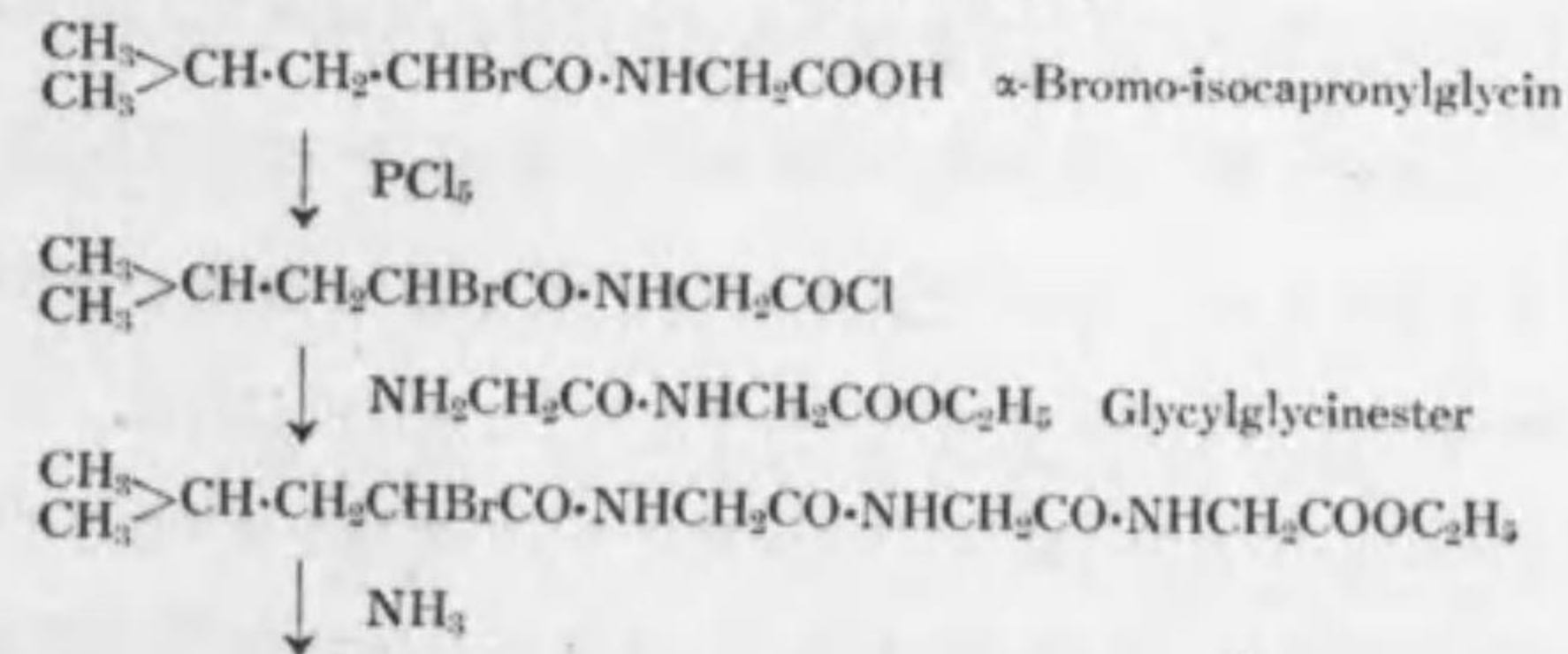
此時用ふる Halogenacyl-造鹽物は  $\alpha$ -造鹽素酸を  $\text{PCl}_5$  にて處理する時に得らるべく、又  $\alpha$ -造鹽素酸は脂酸を赤燐觸媒の下に臭化することによりて得らる其時の機序は下の如くなるべしといふ (Ward<sup>1)</sup>。



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

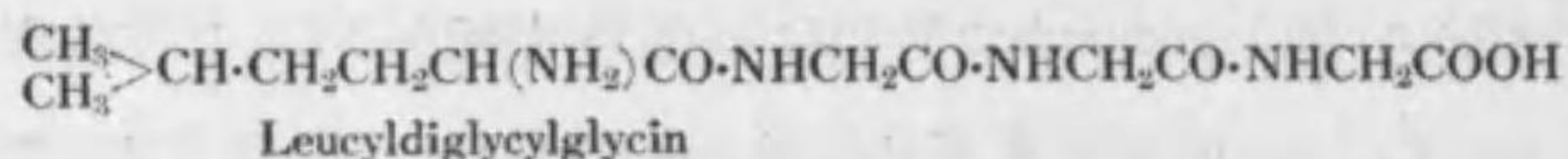
**第三法** 新らしき Amino-酸又は Polypeptid を既成 Polypeptid の炭素酸側に添加せんを欲せば既成 Polypeptid の端在の Amino-基の位置が造鹽素にて占有せられ居るものに Acetyl-鹽化物を溶媒として五鹽化燐を作用せしめてその酸鹽化物を作り之に新しき Amino-酸若くは Polypeptid の Ester を作用せしむべし。他端にある造鹽素は最後に安門を以て處理することにより Amino-基に變ぜしむるこゝを得。

例へば Leucylglycin の Amino-基が臭素にて置換され居る  $\alpha$ -Bromo-isocapronylglycin を Acetyl-鹽化物と五鹽化燐の作用により鹽化物に變ぜしめたる後これに Glycylglycinester を作用せしめ、次で水解及び安門處理を行ふ時は Leucyldiglycylglycin を得るが如し。



<sup>1</sup> Ward: J. chem. soc. London 121 1161 [1922]





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

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

## 第二節 Polypeptid の性状

Polypeptid はその化学的組成に於て種々なる差異を有するに拘らず、一般に相似の性状を有するを常とす。

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

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

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

<sup>1</sup> Abderhalden u. Fodor: Ber. Chem. Gesell 49, 561, 1916.

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

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

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

6. 複雑なる Polypeptid は結晶性の状態に於て製出せらるるころかたく且つその溶液は泡沫を生じ一見蛋白質溶液に似たる性状を呈す。

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

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

## 第三節 蛋白質の不完全水解産物

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



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

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

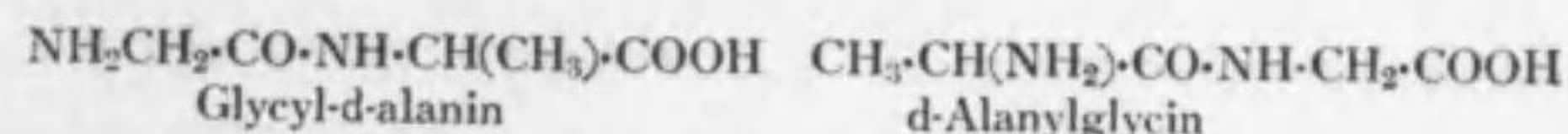
分離に際し先づ採るべき操作は沈澱剤によりて分割するにあり。即ち先づ稀薄溶液より燐-Wolfram-酸によりて沈澱せしめ、又該 Polypeptid の構材に各々特殊なる沈澱剤 (Tryptophan 含有の Polypeptid には酸性反應に於て硫酸水銀、Histidin-含有物には昇汞、Glutamin-酸含有物に對しては硫酸銀等) を用ゐて析出せしむ。尙有機溶媒を巧みに利用して分離を行ひ得るこゝあり例へば Methylalcohol 浸出液を數回の濃縮、Ethylalcohol 加沈澱等によりて分割し單一のものに達するこゝあるが如し。不完全分解産物を分離するに Abderhalden<sup>1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

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

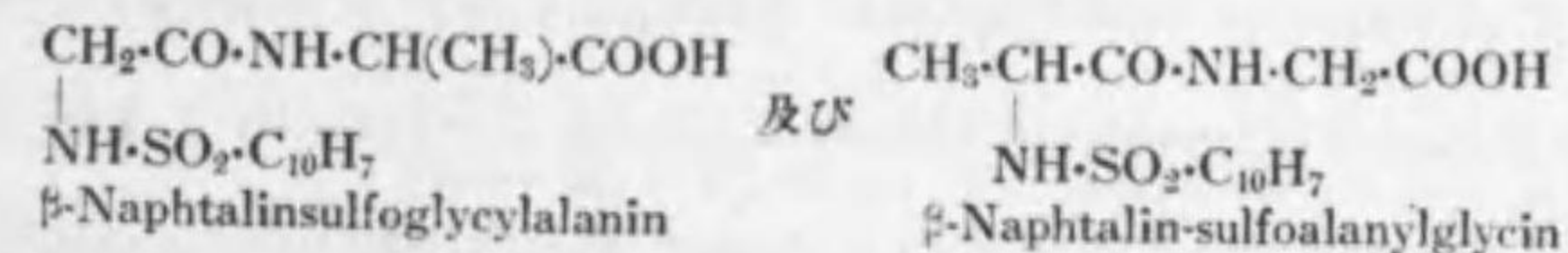
<sup>1</sup> Abderhalden: Z. f. Physiol. Chem, 128, 119 [1923]

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

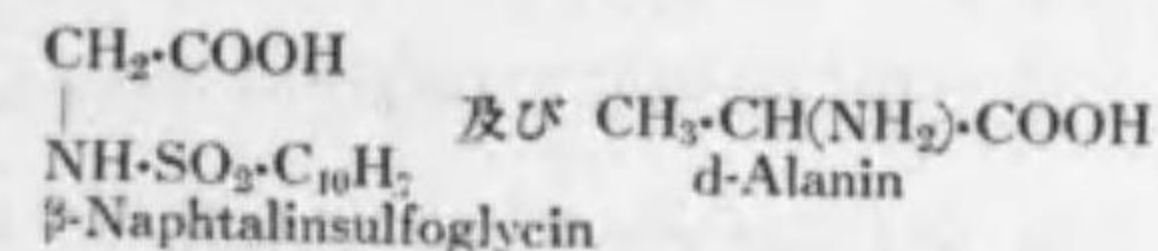
**Polypeptid の構造** 蛋白質の不完全水解産物中より分離せらるる諸種の Polypeptid の中其簡單なるものは其の構造を決定するこゝ比較的容易なり。例へば絹-Fibroin を三日間常溫に於て 70 % 硫酸を以て處理したる場合に發生する Glycocoll と Alanin とよりなる Dipeptid あり。これを更に水解する時は Glycocoll と d-Alanin とに分離するを以てこれら二種の Amino-酸の結合物なるこゝは明なりと雖も、かくの如き分解物と與ふる化合物には下の二様のものあるべく單なる水解法によりては未だ其何れに屬するやを知るこゝを得ず。



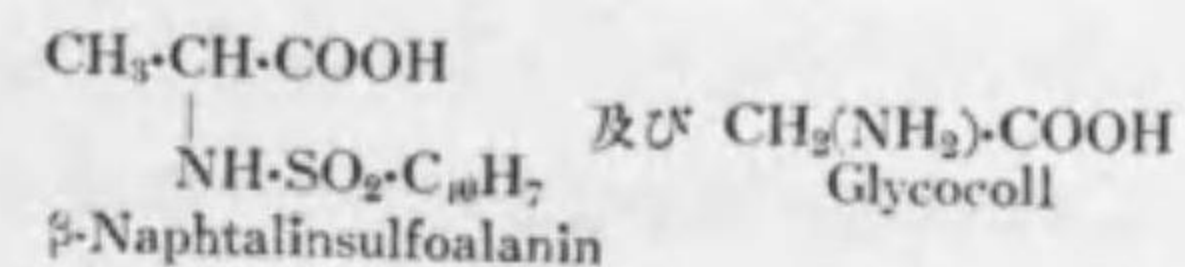
然りと雖も一般に Amino-酸の Amino-基は種々の酸鹽化物と結合する性あるを以て上記の Glycin, Alanin-化合物に  $\beta$ -Naphthalinsulfo-鹽化物を作用せしむるこゝきは此のものは Amino-基の處に結合し



を得べく、これを鹽酸にて水解するこゝきは前者の場合には



を發生するに反し後者の場合には





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

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

Glycyl- <i>d</i> -alanyl- <i>l</i> -tyrosin	Glycyl- <i>l</i> -tyrosyl- <i>d</i> -alanin
<i>d</i> -Alanyl-glycyl- <i>l</i> -tyrosin	<i>d</i> -Alanyl- <i>l</i> -tyrosyl-glycin
<i>l</i> -Tyrosyl-glychl- <i>d</i> -alanin	<i>l</i> -Tyrosyl- <i>d</i> -alanyl-glycin

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

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

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

### 第三章 蛋白質の分析, 特徴及び構造

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

#### 第一節 Fischer の Ester-法

Fischer は Monoamino-一炭素酸及 Monoamino-二炭素酸の Ethylester は真空に於て分解するここなく蒸餾し得るここを利用して其 Ester 法を完成したり。

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

<sup>1</sup> Z. physiol. Chem., 1901. 33, 151.



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

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

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

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

100°—130° (0.5 mm) = Leucin, Prolin

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

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

分割真空蒸餾にて得られたる Ester 劃分は之を水と共に煮沸して水解し各 Amino-酸を分割結晶によりて分離す。

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

Dakin<sup>1</sup> は蛋白質の硫酸水解産物より硫酸を Baryt にて除去したる後

<sup>1</sup> Dakin: Bioch. J. 12, 290 [1918]

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

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

## 第二節 Kossel の Diamino-酸分離法

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

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



加へ次で Baryt を加へて中性反應をなす時は Histidin-銀沈澱す。Histidin を濾去し  $H_2S$  にて分解し、蒸縮して少量をなし、熱飽和 Picrolon-酸 Alcohol 性溶液を加へ Histidin を Picrolon-酸として析出せしむ。

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

Lysin を含有する残液より銀を  $H_2S$  にて去り、 $H_2SO_4$  を以て酸性をなし、鱗-Wolfram-酸を加へて Lysin を沈澱せしむ。此沈澱を Baryt にて分解し Barium の過剰を  $CO_2$  又は精密量の硫酸にて除去し、溶液を蒸縮し Lysin を Pikrin-酸鹽として析出せしむ。

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

### 第三節 蛋白質内窒素の分布検査

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

その法大略次の如し。

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

2. 残渣を 5% HCl 酸性に於て鱗-Wolfram-酸にて処理し Diamino-酸即 Cystin, Arginin, Lysin 及び Histidin を沈澱せしむ。この沈澱を極めて稀

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

薄なる滴に溶解し之に 20%  $BaCl_2$  溶液を加へて分解し不溶解性の鱗-Wolfram-酸-Barium を濾去し洗滌し、濾液を軽度に酸性をなし一定量に濃縮す。

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

b) 他の一部を以て其内の總窒素量を測定す。

c) 又他の一部を以て遊離 Amino-窒素量を測定す。

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

鱗-Wolfram-酸にて沈澱する Amino-酸中非-Amino-窒素を含有するものは Histidin 及 Arginin のみにして Histidin-N の  $\frac{3}{5}$ , Arginin-N の  $\frac{2}{3}$  は非-Amino-窒素に属す。故に上記 (b) — (c) により非-Amino-窒素の値を知り (之を假りに D とす)、之より Arginin に基因する非-Amino-窒素量を控除したるものは Histidin-N の  $\frac{3}{5}$  に相當す、従つて Histidin-N 量は  $\frac{3}{5}(D - \frac{2}{3} \text{Arginin-N})$  なり。是等の方法により Arginin-N, Cystin-N, Histidin-N 知るれば Lysin-N 量は容易に之を求むるを得べし。

$$\text{Lysin-N} = \text{全-N} - (\text{Arginin-N} + \text{Cystin-N} + \text{Histidin-N}).$$

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

4. 鹽酸を以て蛋白質を水解するに際し少量の著色したる沈澱発生しその中に存する窒素を Melanin-窒素又は Humin-窒素と稱す、Gortner 及び共同作業者に従へばこのものは Tryptophan が Aldehyd と結合して発生

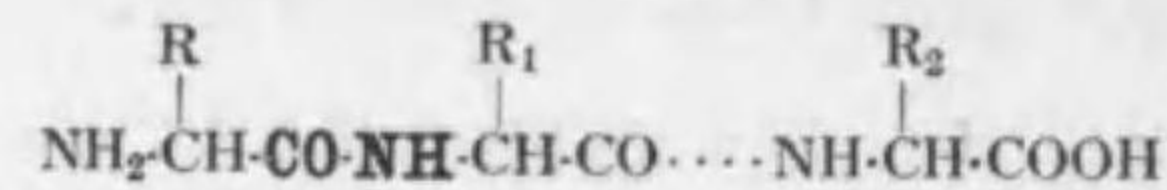


したるものにして若し分解の際充分の Aldehyd が存在する時は Melanin-窒素量より Tryptophan 含有量を定量的に測定するこゝを得る云ふ。

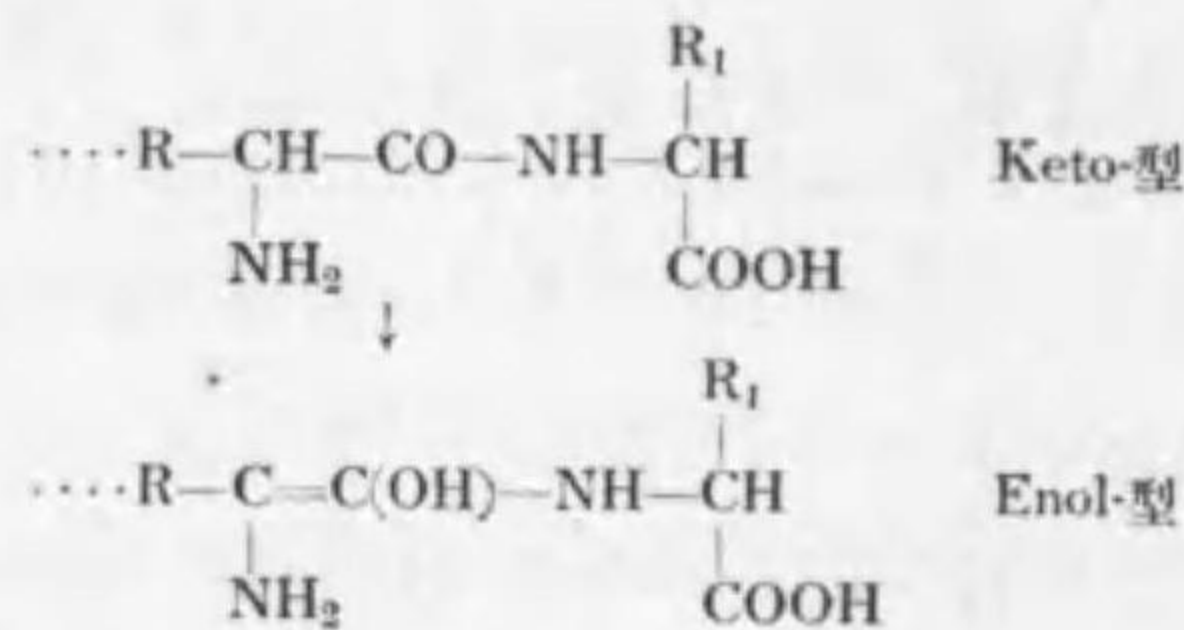
(Gortner 等<sup>1)</sup>)

#### 第四節 蛋白質内 Amino-酸結合状態

##### 1. 蛋白質内に於て各種 Amino-酸が Polypeptid の状態



さなり存在するこゝは合成-Polypeptid 及び蛋白質間の類似性状より一般に認めらるる處なり。蛋白質に於て久しく滴を作用せしむる時蛋白質は Racemi-化を受け漸次其旋光度を減ず之れ恐らく Keto-型の Peptid が Enol-型に變するが爲ならむ。



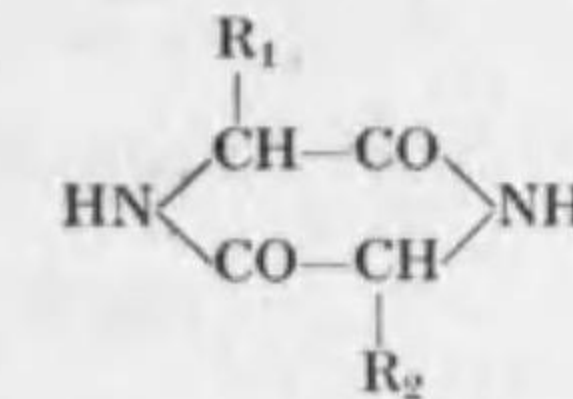
Trypsin を蛋白質に作用せしむる時滴性度大に過ぐれば分解の完結度充分ならず故に Dakin 及 Dudley<sup>2</sup> は滴性度を出来得る限り小にするを奨めたり。之れ蓋し蛋白質が滴性反應の爲めに Racemi-化を蒙むるによるが爲ならむ。

2. 然れども蛋白質は Polypeptid-結合のみなるこゝは斷するこゝ能はざる所にして蛋白質が水に対する溶解性に著しき差異あるこゝ、容易に Alcohol 及加熱によりて凝固するこゝ並びに Polypeptid に作用せざる Pepsin の爲

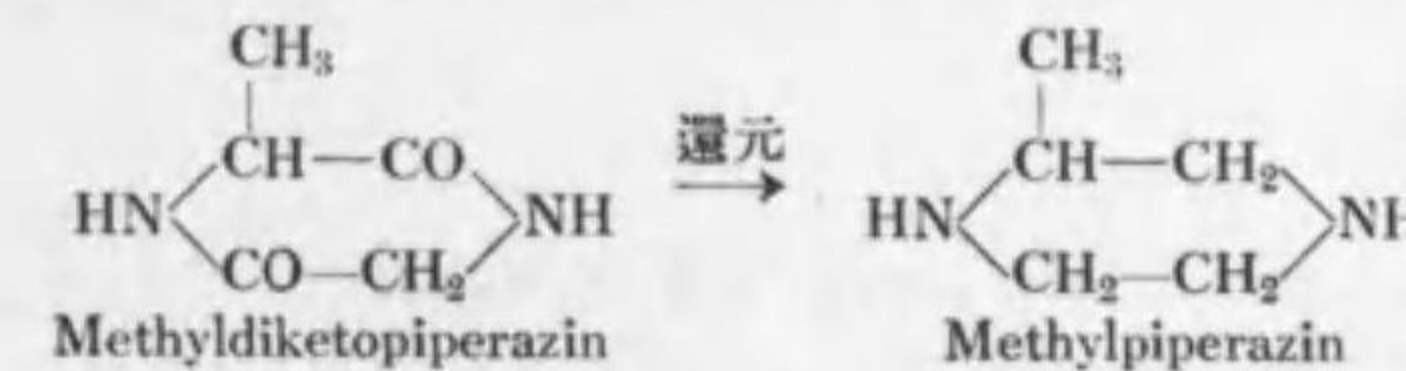
<sup>1</sup> Gortner 等: J. Am. Chem. Soc. 37(1915), 39(1916), 42(1920), 45(1923), 46(1924)    <sup>2</sup> Dakin 及 Dudley: J. biol. chem. 15, 263, 271, 1913

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

近時蛋白質の水解物中より各種の Diketopiperazid



分離せられしより斯の如き環状結合が蛋白質内に既存する説き甚しきに至つては殆んど全部簡單なる Diketopiperazin-化合物の協合によりて發生すこゝ説きたるものあるも Amino-酸混合物を加熱する時にも斯の如き化合物發生するを以て見れば大部分は操作の間に發生したるものならむ。唯絹-Fibroin の Röntgen-像<sup>1</sup>が d-Alanin と Glycin の失水物に於けるこゝ同一なるこゝ及び Dipeptid は還元により Piperazin を生ぜざるに反し絹-Pepton を還元する時 Methylpiperazin を得るこゝ等は或種蛋白質内には一部の Diketopiperarin 様結合の存在するを想はしむる處なり。

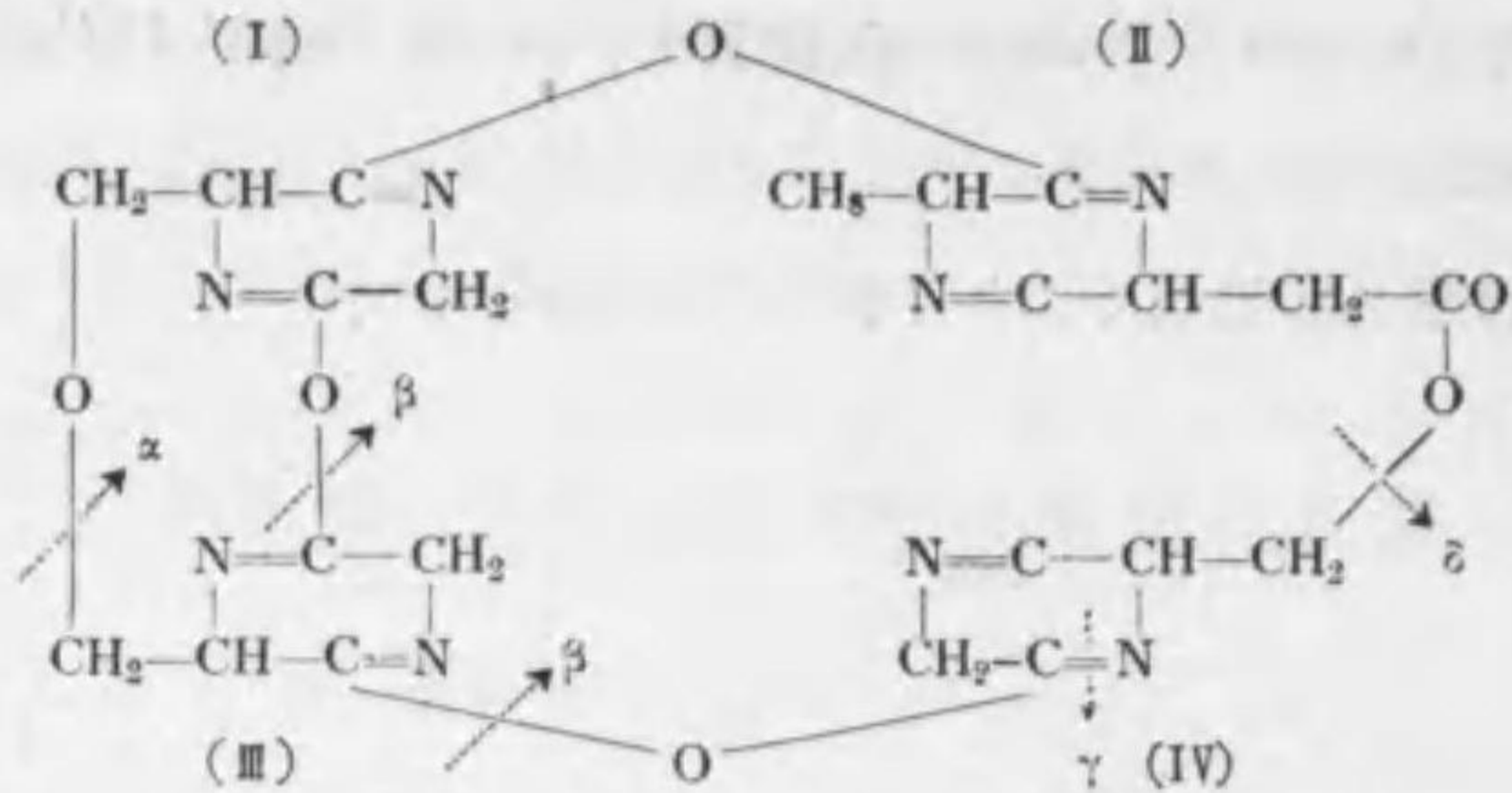


3. Peptin-環假説 Ssadikow は Peptid 結合以外に C と C の間, C と O の間, NH と C の間の結合を想定し蛋白質中に Diketopipeyin-環の結合存在するこゝを唱へたり。Ssadikow<sup>2</sup> によれば各種の蛋白質が酵素に対する態度異なるは其中に存する環機構の差異あるに基くものにして之によりて蛋白質を四種に分ちたり。

1. 膠原型。Pepsin により容易に消化せられ, Trypsin に対し抵抗大なる蛋白質にして之は 4 個の Peptin-環よりなるこゝ考へ居れり。

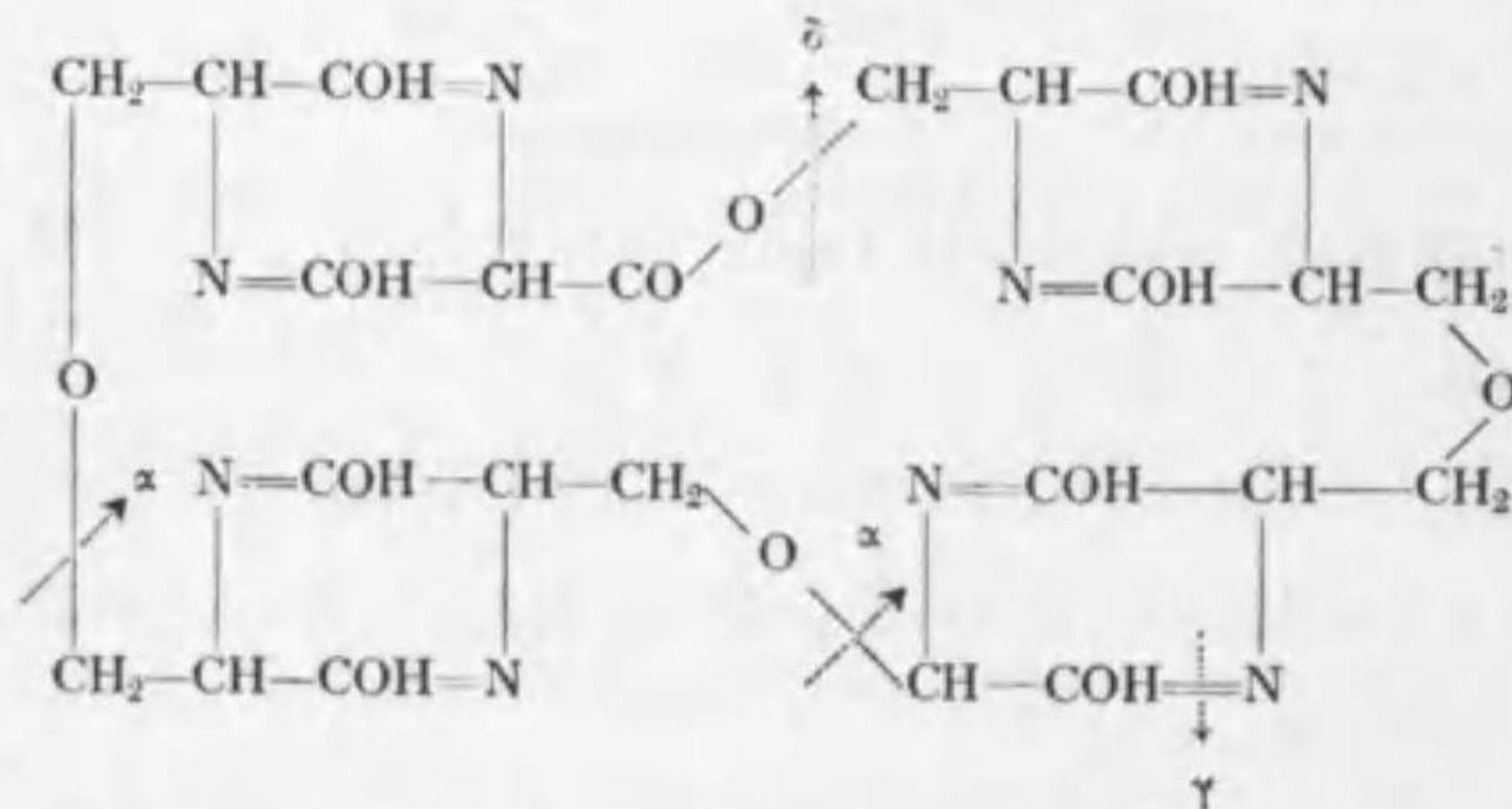
<sup>1</sup> Brill: Liebig's Annalen. 434, 204 [1924]    <sup>2</sup> Ssadikow: Bioch. Z. 179, 326 [1926]





即  $\alpha$  に於ける結合は二個の  $-\text{CH}_2\text{OH}$  基間の失水反応にて生じ,  $\beta$  に於ける結合は二個の  $=\text{C}(\text{OH})$  基間の失水反応にて生じ,  $\delta$  に於ける結合は  $-\text{CH}_2\text{OH}$  基と  $-\text{COOH}$  基との間の失水反応にて生じ  $\gamma$  に於ける結合は Enol-化した Peptid-結合なり. 此内  $\alpha, \beta, \delta$  結合は Pepsin にて水解せらるるも Trypsin によりて水解せられず, 又通常には  $\gamma$  の Peptid 結合は Trypsin にて水解せらるるも, 之が Enol-化し此 Enol-簇が  $\beta$  結合により結合せらるる時は Trypsin に対し安定なるなり.

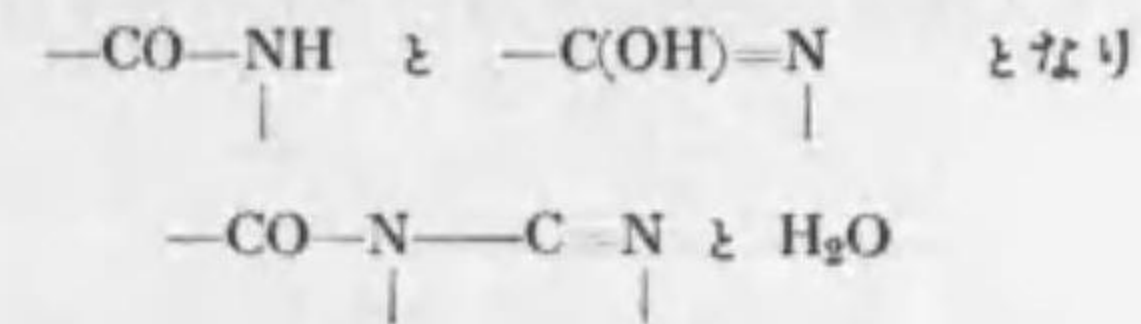
2. 膠型. Pepsin 並びに Trypsin 兩者によりて水解せらるる蛋白質なり. 其中に存する結合は



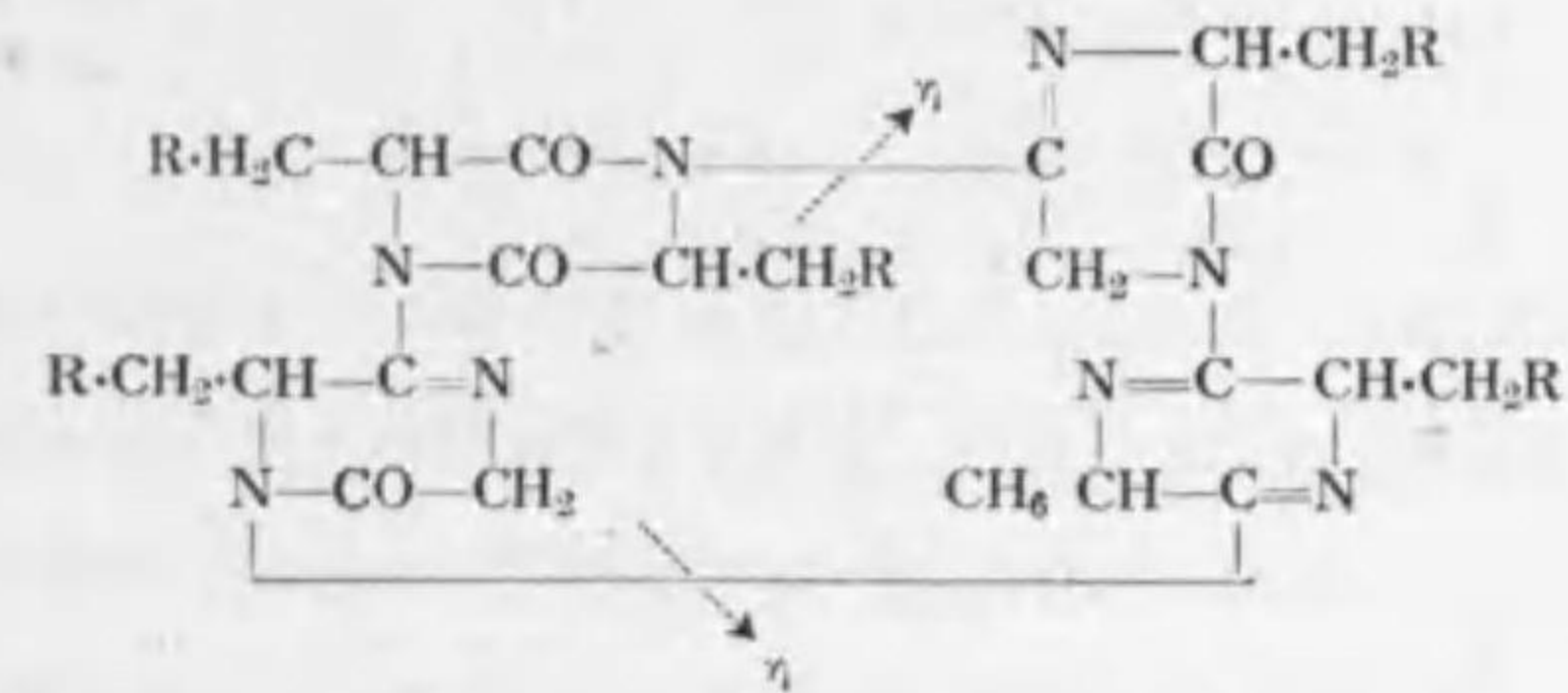
Pepsin は  $\alpha$ -及  $\delta$ -結合を水解し, Trypsin は  $\gamma$  結合を水解す, 之れ  $\beta$  結合なく  $\gamma$  結合閉塞せられざるが爲なり.

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

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

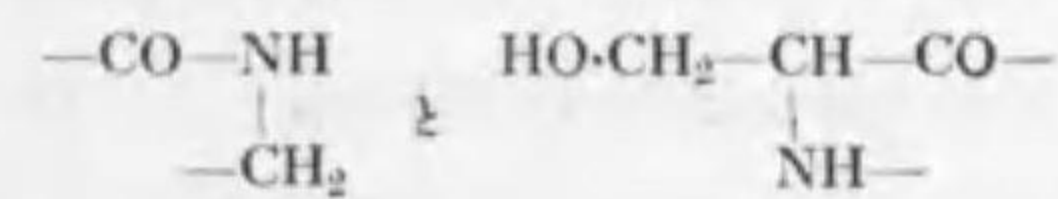


生ずる如くに起るものにして

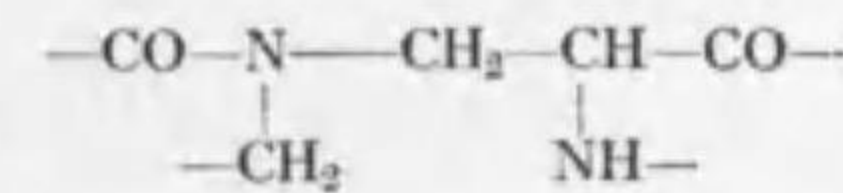


Ssadikow は尚  $\nu$  結合及  $\mu$  結合も亦 Pepsin 及 Trypsin に対し抵抗強きことを述べたり是等は N が側鎖の  $\text{COOH}$  又は  $\text{OH}$  基に結合したるものなり.

$\nu$ -結合は

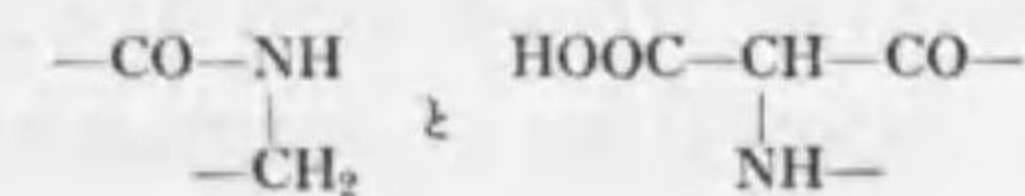


より



の如くして生じ又

$\mu$  結合は



より







濃度の酒精に溶解するもの、及び鹵性反應に於て水に溶存するものあり。

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

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

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

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

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

**結晶性** 或種の蛋白質は結晶性に析出するこきあるも他の多くは未だ非晶性白色粉末とて製出せらるるに過ぎず。

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

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

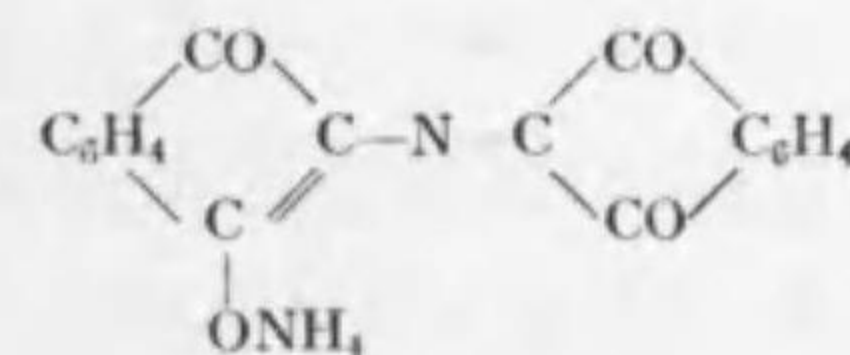
るこき能はず。

**味嗅及び色** 純粹なる蛋白質は全く無味無臭無色なり。乾燥したる蛋白質の小片を燃焼すれば恰かも毛髪を焼くが如き一種固有の臭氣を放つ。

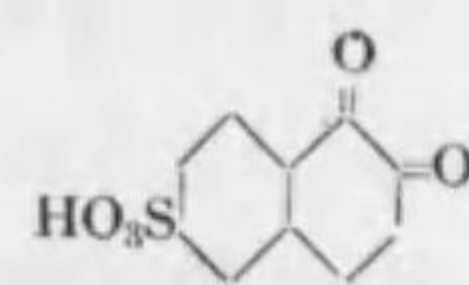
## 第二節 色彩反應

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

1. **Ninhydrin-反應** 蛋白質の中性溶液に少許の Ninhydrin (Triketohydrinden-水化物)  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C(OH)_2$  を加へ、暫時煮沸する時は青色を發生す。爰に發生する色彩は Diketohydrindyliden-diketohydrindamin の安門鹽の生成に基く、



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



2. **Folin の反應** Folin は  $\beta$ -Naphthochinon sulfon-酸を強鹵と共 Amino-酸に作用せしむる時は深赤色を發生し Amino-酸の定量に用ゐらるるこきを

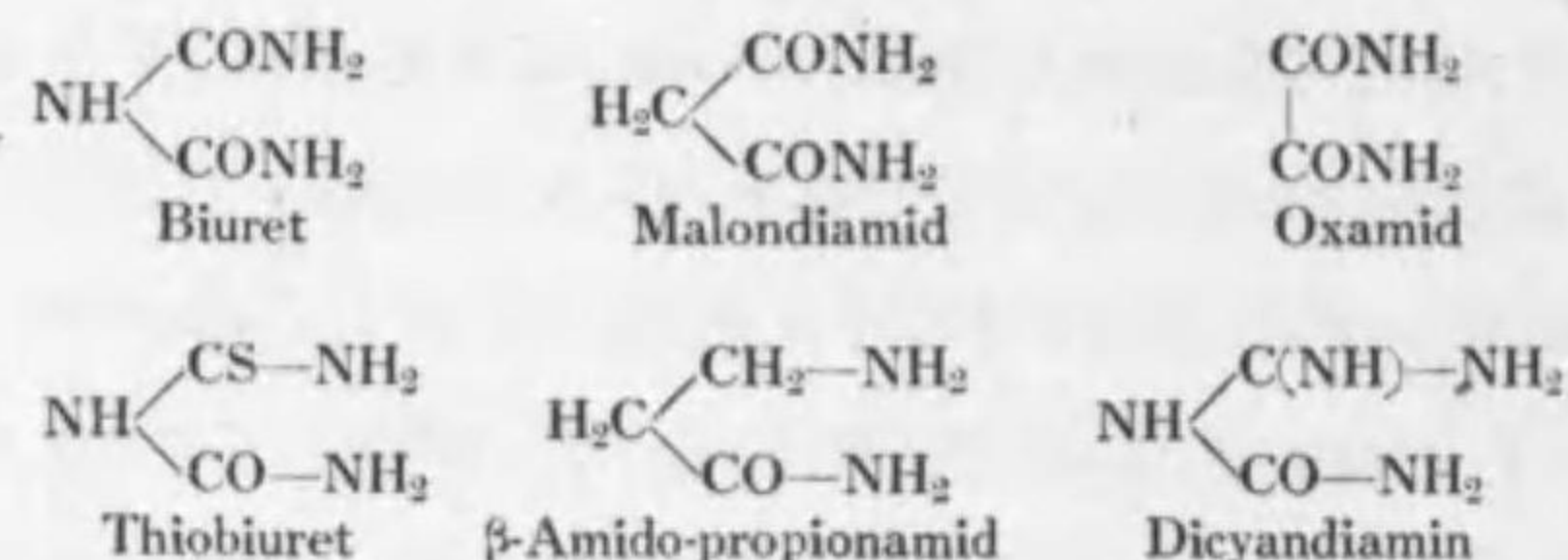
擧げたり。尿素、尿酸、Kreatinin, Kreatin, 馬尿酸等は此反應を呈せず、安門、類鹵體及 Anilin は此反應を呈するも安門は容易に之を除去し得



べく、類滴體及 Anilin は被検液中に存在せざる場合多きにより此反應は Amino-酸の定量に用ゐらるることを得べし。

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

この反應は凡て  $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CS}-\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}_2$  なる原子簇が或は間接に窒素又は炭素の媒介により或は直接に互に連続して化合物質に存する時に現はる、例へば



の如きも亦皆該反應を呈するが如し。然れども普通生化学的操作に際してはこれら化合物の發生するこゝろ殆んどこれなきを以てこの反應の存在する時は稍確實に蛋白質若くは Polypeptid たることを判定するを得べし。

4. **Xanthoprotein-反應** 蛋白質に強硝酸を加へて煮沸すれば黄色の沈澱を生ずるか若くは溶液を黄染す。後これに安門又は滴を加ふれば橙黄色に變ず。この反應は蛋白質中に含有せらるる Tyrosin, Tryptophan 等の芳香性 Amino-酸が Nitro-化を受けて起る現象にして、従つてこれらの Amino-酸を缺如する蛋白質はこの反應を呈せず。Phenylalanin は Nitro-化を蒙むるこゝろ徐々なり。

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

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

Phenol に Millon の試薬を作用せしむる時は p-Nitrosophenol  $\text{HO}-\langle \rangle-\text{NO}$  生じ水銀化合物は該色素の發生を促進する作用を有す。Phenol の Para の位置が閉塞せられ居る化合物には Ortho の位置に Nitroso を有する化合物を形成するものの如し。(Vaubel に従へば diortho 及 dimeta 置換體は Millon の反應を呈せずといふ)。p-Nitrosophenol は更に他の色素化合物に縮合するこゝろを得。(Gibbs<sup>1</sup>)

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

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

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

蛋白質に濃硝酸を作用せしめて硝酸化する時は Tyrosin に対する Millon の反應も、Tryptophan の反應も消失す。

9. **硫化鉛反應** 蛋白質溶液に苛性曹達及び數滴の醋酸鉛液を加へ

<sup>1</sup> Gibbs, J. Biol. Chem. 71, 445 [1927]



て煮沸すれば黒色の硫化鉛を生ず。後これに過剰の鹽酸を加へ強酸性となす時は硫化水素を發生す。この反應は蛋白質内に含まるる Cystin が滴の爲めに分解せられて硫化油となり、これが更に鉛と化合して硫化鉛に變化するに基因す。

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

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

### 第三節 沈澱反應

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

煮沸 中性反應の蛋白溶液を煮沸しこれに少量の醋酸を加へて弱酸性となす時は蛋白質は稍完全に沈澱せらる。滴性にては沈澱を生ずることなく、中性にては沈澱不完全なり。多くの蛋白質の等電點は弱酸性反應にあり従つて之に近き酸性度は多くの蛋白質の沈澱に最も適したる反應なり。酸度強きに失すれば一旦沈澱したる蛋白質の一部は再び溶解せらる。食鹽、磷酸鹽等の存在は煮沸凝固を容易ならしむ。煮沸により蛋白質除去を行はんと欲せば溶液に多量の 2%  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  を加へ 45 分煮沸するを可す。

酒精 中性又は殊に蛋白質等電點に近き弱酸性にして且つ中性鹽を溶解する蛋白質溶液に酒精を加ふれば蛋白質を沈澱せしむるを得べし、然れ

ども或種類の植物性蛋白質は酒精に溶解するものあり。Alcohol にて沈澱したるものは直ちに之に水を加ふる時は再び溶解す、沈澱後時を経たるものは全く溶解性を失ふ。

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

分散體<sup>1</sup> 蛋白質はその溶液を膠質性水酸化鐵、Kaolin、動物炭等と振盪せらるる時完全に沈澱す、而してこの沈澱は再び水に溶解せず。

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

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

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

<sup>1</sup> Dispersion <sup>2</sup> Alkaloidreagenz



## 第五章 單純蛋白質

動物體並びに植物體に存在する蛋白質の種類は甚だ多し、雖もこれを大別して單純蛋白質及び複合蛋白質の二にすこきを得べし。單純蛋白質はこれを水解するに際し Amino-酸並びに微量の糖質簇を發生するに過ぎざるものを稱し、複合蛋白質はこれを水解するに當り單純蛋白質の水解産物以外に尙他の化合物を分離するものを云ふ。複合蛋白質に於て蛋白質と結合する特有の原子簇を配合簇<sup>1</sup>と稱す。單純蛋白質及び複合蛋白質を其化學的及び物理的性狀に従ひ更に左の如く夥多の種類に分類す。

### 單純蛋白質

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

### 複合蛋白質

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

### 第一節 蛋白素

蛋白素は細胞及體液中に含有せらるる中性なる蛋白質にして水に溶解

<sup>1</sup> Prosthetisch Gruppe

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

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

蛋白素は一般にこれを結晶せしむるこまを得。

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

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

### 第二節 球素

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

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

球素は蛋白素の如くに凡ての色彩反應及び沈澱反應を呈す。

<sup>1</sup> Fällungsgrenze



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

### 第三節 Prolamin

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

### 第四節 Glutelin

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

### 第五節 Histon

水, 酸及強鹼に溶解する弱鹼性の蛋白質にして多量の安門鹽を含有する中性溶液に安門を添加する時沈澱す。鹽類を含まざる中性溶液は之を煮沸するも凝固せず, 多量に鹽類を溶存する時は初めて煮沸によりて沈澱

す。此の沈澱は凝固性蛋白質の凝固と異なり反應を弱酸性にすれば溶解す。中性反應に於て類鹼體試薬により完全に沈澱するも是等の沈澱は鹼に溶解す(Protamin と異なる點)。中性若くは弱鹼性溶液に於て他の蛋白質と結合し沈澱す。Histon は硫酸安門, 硫酸-Magnesium, 食鹽及 Alcohol の添加に際し沈澱す。

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

### 第六節 Protamin

Protamin は水に溶解し, 加熱により凝固せず, 鹼性の性状強く類鹼體試薬により中性及び鹼性溶液より沈澱せらる。或種魚類の成熟したる精蟲中に核酸と結合して存在し最も簡單なる蛋白質なり。他の蛋白質と異なり Monoamino-酸を含むに乏しく, 大部分は Diamino-酸殊に Arginin より成り Arginin の量は 80% 以上に達す, 従て窒素の含有量大にして約 25—30% の窒素あり。硫黄及び磷を含まず又糖質簇を缺く。多くは芳香簇を含まず。

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



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

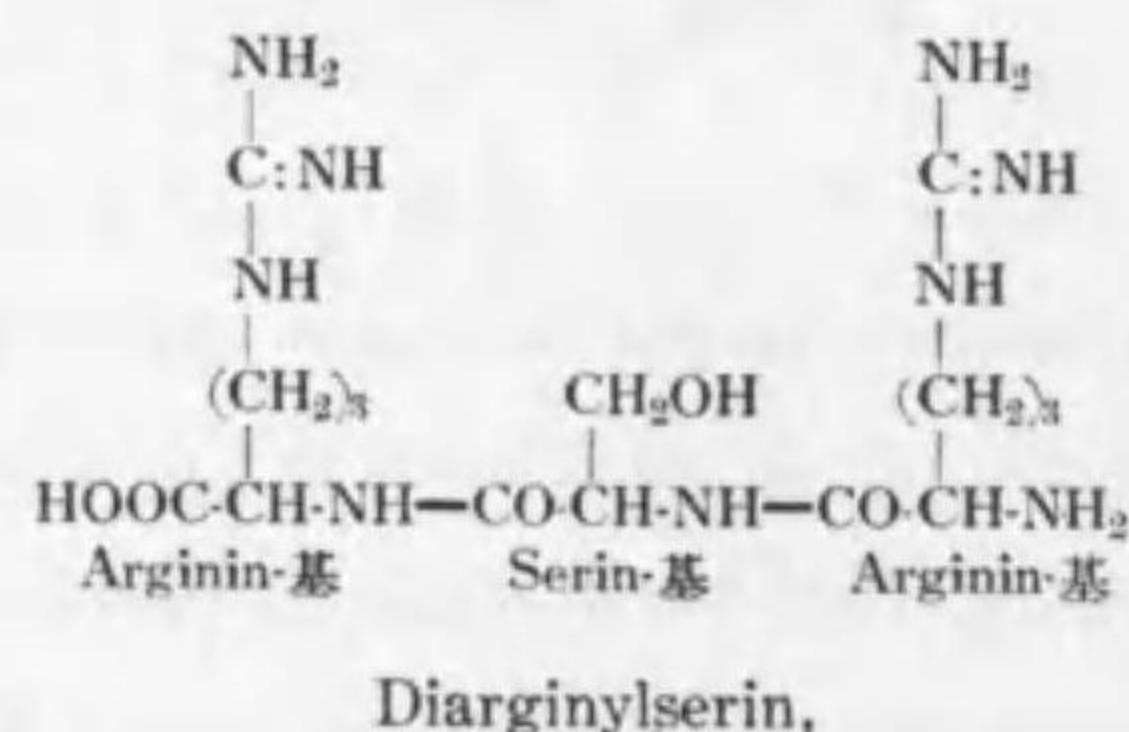
Protamin 中に存する Arginin, Histidin, Lysin を夫々 a, h, l にて表はし Monoamino-酸を m にて示し各種 Potamin の組成を述べば、

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

2. Diprotamin Arginin の外に Histidin 若くは Lysin を鹽基として含む, Percin は  $(ah)_2m$ , Cyprinin は  $(al)m_2$  の組成を有す。

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

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



の如き構造を有す。

### 第七節 硬蛋白質 Skleroprotein

硬蛋白質は動物組織の基質に限りて存在し、身體及び臓器の支柱材及び被包質の主成分をなせる蛋白質なり。その性状稍普通蛋白質と異なり一般に堅固性若くは弾力性に富み、溶解性少なく、化學試薬に對す

る抵抗力大なり。

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

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

## 第六章 複合蛋白質を構成する 主なる配合簇

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

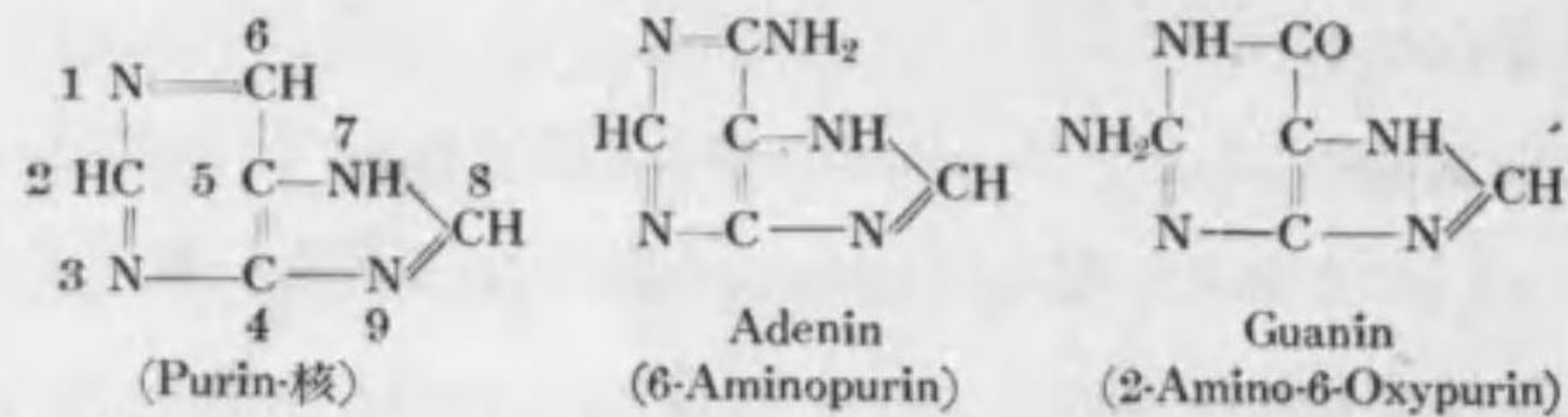
### 第一節 核酸

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

#### A Purin-體

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

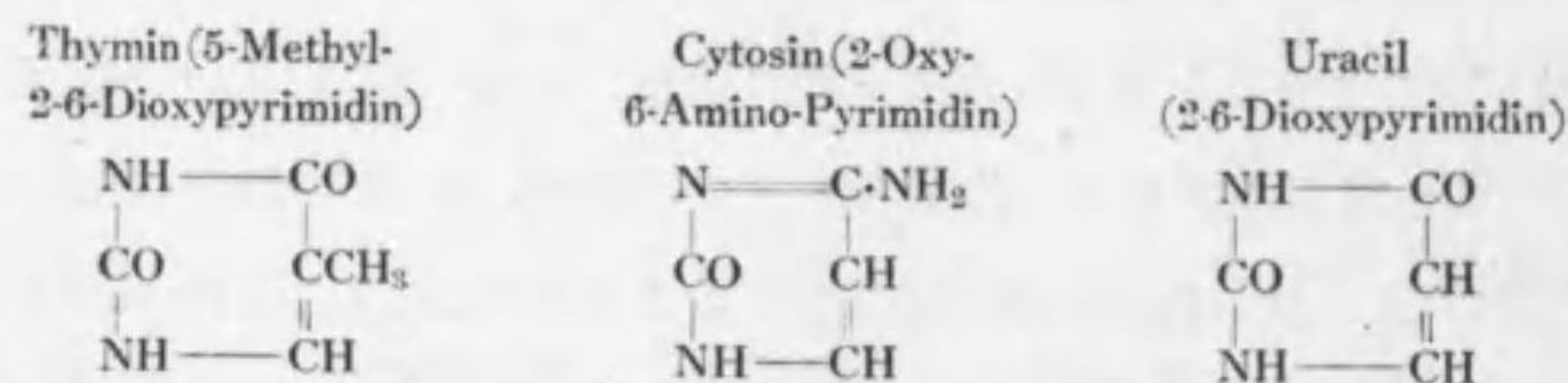




**性状** Purin-鹽基は水に溶け難く、酸及鹼には容易く溶解す(但し Guanin は安門に溶解し難し)過剰安門の存在に於て硝酸銀を不溶解性の沈澱を生じ、硝酸酸性液より硝酸銀の複鹽を沈澱せしむ。硫酸銅及亞硫酸を共に煮沸する時は亞酸化銅の沈澱を發生し、鹽酸性溶液にて燐-Wolfram-酸に沈澱す。亞硝酸及腐敗作用により Adenin は Hypoxanthin に、Guanin は Xanthin に變ず。Diazobenzolsulfon-酸を強度の色彩反應を呈す。

### B Pyrimidin-鹽基

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



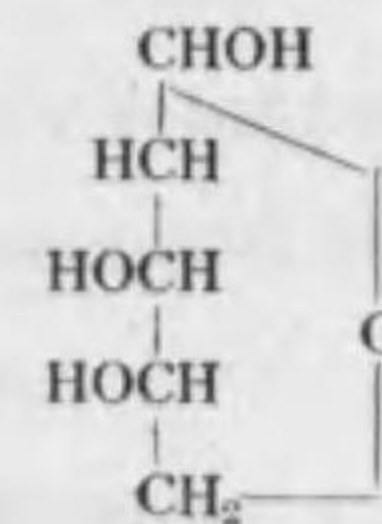
Pyrimidin は冷水には溶け難く熱湯には容易く溶解す。安門性若くは Baryt 性硝酸銀によりて沈澱す、此際安門の過剰は沈澱を再び溶解せしむるも Baryt の過剰には此作用なし。Uracil は燐-Wolfram-酸にて沈澱せざるも Cytosin 及び Thymin は此試薬によりて沈澱す。

### C 糖質族

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

1-2-Ribodesose なり。

### 1-2-Ribodesose



154°にて熔融し,  $[\alpha]_D = +40.5^\circ$  (Pyridin 溶液). 變旋性を有す. Schiff の試薬に對し紫色を呈し, Kiliani の試薬(強酸性の硫酸鐵溶液)に對し初め緑青色, 次に紫色の色彩を現はす. HCl を共に蒸餾すれば Levulin-酸を生ず.

Benzylphenylhydrazin を Hydrazon ( $[\alpha]_D = -17.5^\circ$ )

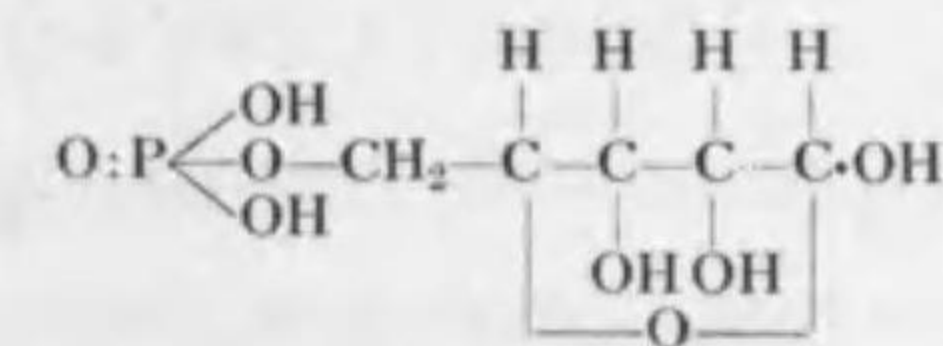
を作る。此ものは Feulgen の核染色の基體なるものの如く顯微鏡的切片を 60° の定規鹽酸にて暫時處理し次に Fuchsin-亞硫酸中に之を浸漬すれば鮮かなる染色を認む。

### D 核酸の部分的水解産物

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

單純核酸(下を見よ)を 1% HCl を共に暫時煮沸する時は Purin を分離して糖磷酸を残留せしむ。之に反し核酸を安門性溶液に於て 130° に加熱すれば磷酸を分離して Nucleosid を残留せしむ。

**糖磷酸** Ribose を糖質として含有する核酸の分解時に當りて生ずる糖

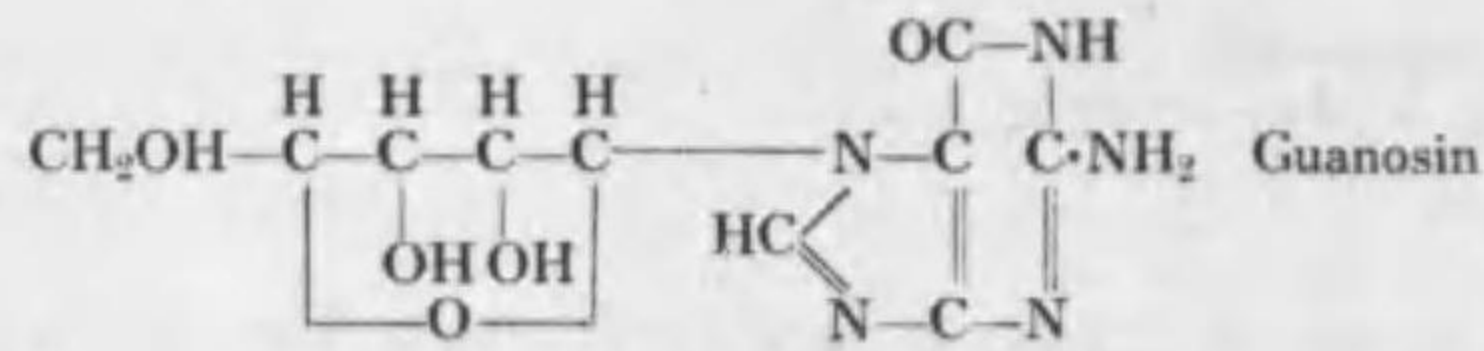


磷酸は Ribose の第一次 Alcohol-基を磷酸に結合せるものにして之を酸化する時は其 Aldehyd基が炭素酸基に變じたる

Ribon-磷酸に變ず。

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



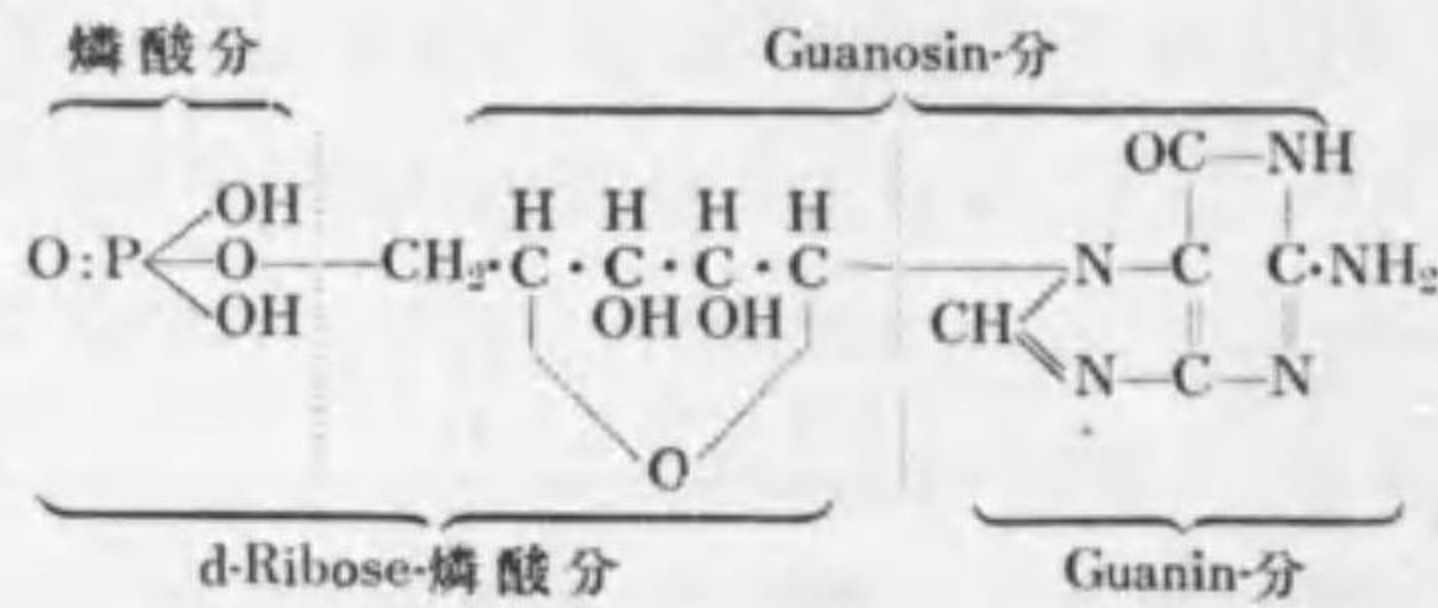


**Purinnucleosid** は結晶性化合物にして、之を酸にて分解すれば容易に Purin-鹽基と糖とに分解し、亞硝酸鹽と醋酸にて處理せらるれば Guanosin は Xanthosin に、Adenosin は Inosin に變ず。

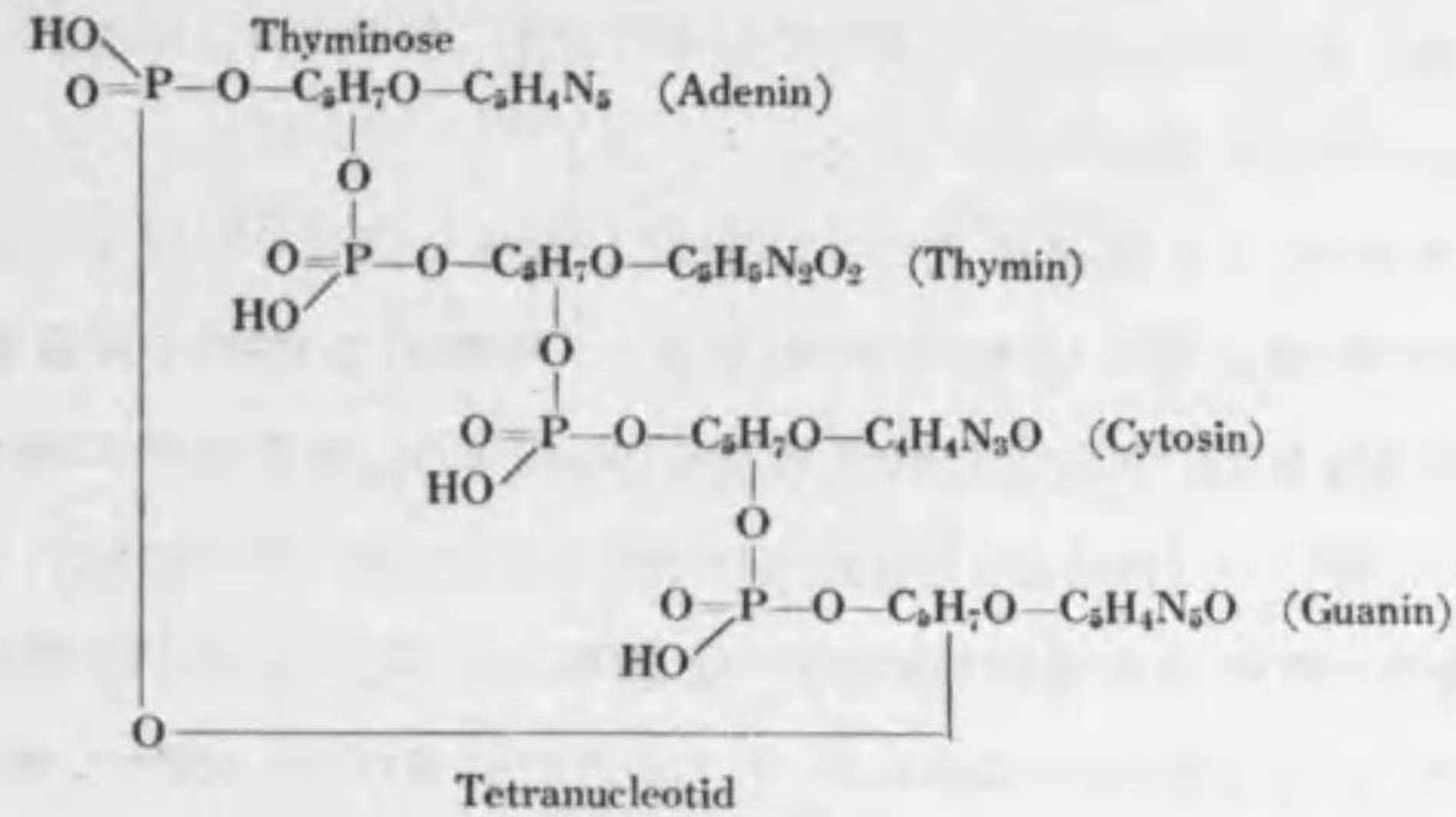
**Pyrimidinnucleosid** は Purinnucleosid と異なり、鑛酸によりて水解を蒙るこゝ難く、之を鹽酸と共に蒸餾する際にも Furfurol の發生極めて徐々なり。従つて Orcin-反應も極めて微弱なり。

**E 核酸の構造**

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

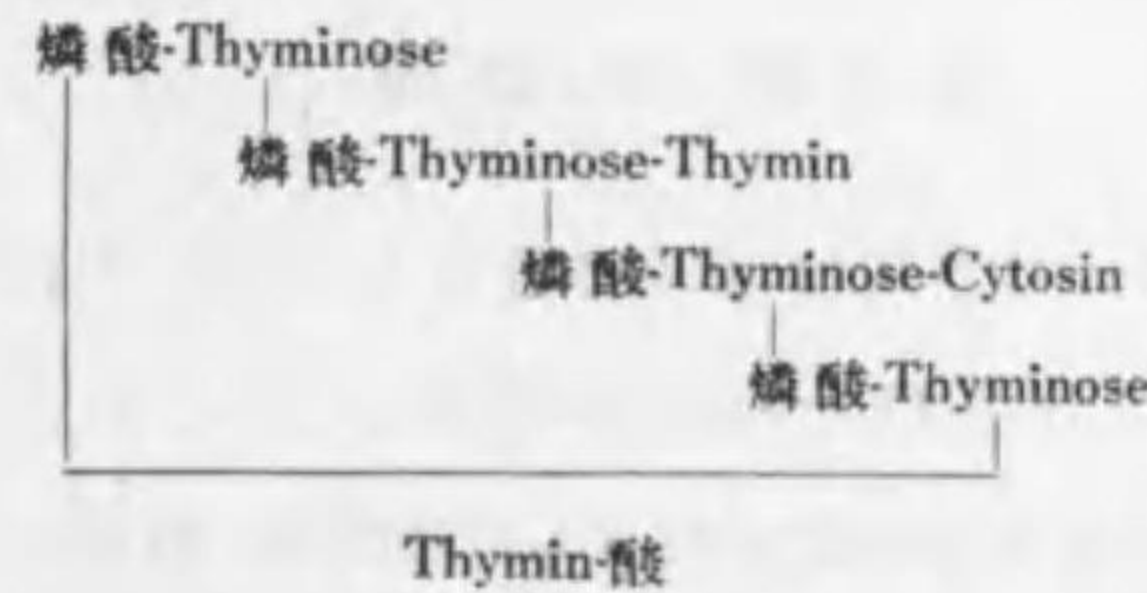


Mononucleotid が幾何か相寄りて複雑なる化合物を作りたるものを **Polynucleotid** とす。普通動物體に存在する Polynucleotid は Tetranucleotid にして Guanyl-酸 (Guanosin-磷酸), Adenosin-磷酸, Cytidin-磷酸, Uridin-磷酸より構成せらる。此の如き Tetranucleotid を又真正核酸と稱す。此物は 20% 安門溶液とし常溫に於て 7 日間放置せらるる時完全に之を構成する四種の Mononucleotid に水解せらる。是等の四種 Mononucleotid が如何なる状態に於て結合し居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



之れ Cytosin 又は Thymin を含む二磷酸-Ester を分離し得たるこゝ (Levene 及 Tacobs), 核酸が四結鹵性酸なる事 (Feulgen, Kitazima), 核酸が一磷酸酵素の作用を受けざるも、二磷酸酵素と一磷酸酵素と同時に作用せらるる時磷酸を分離するこゝ (Takahashi) 等より想定し得らるる處なり。

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



**F 核酸の性状**

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



右旋性を示す。Nucleotid は一般に之を 150° に於て安門を共に加熱する時は磷酸を分離して Nucleosid となる。

Polynucleotid は非晶性白色の粉末をなし、冷水に遇ひて膨脹するものに溶解せず有機溶媒にも亦不溶解性を示す。油(安門を含む)に容易く溶解し右旋性を呈す、其比旋は釀母核酸にては約 35°, 胸腺核酸にては約 154° なり。油溶液は酸によりて殊に Alcohol の存在に於て再び沈澱す。酸の性状を有し重金属鹽類にて沈澱す。土油鹽も亦多くの場合に於て沈澱を發生す。其他類油體 (Alcaloid) 及び蛋白質に遇ひても沈澱す。核素 (Nuclein) 及び核蛋白質は恐らく蛋白質を核酸との沈澱物に外ならざるべし。

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

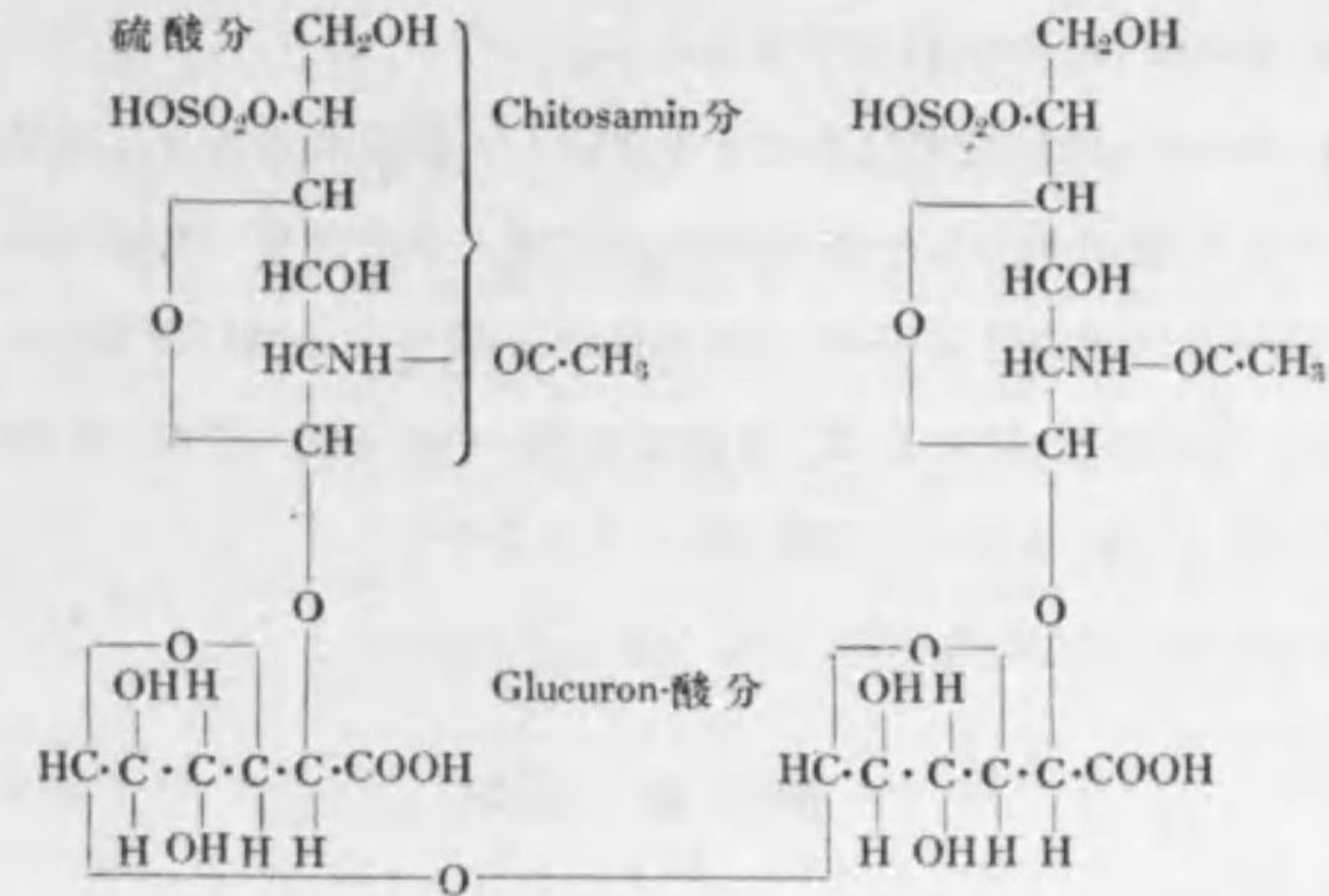
真正核酸の磷含有量は約 9—10% なり, 其中に含まるる磷と窒素との比は P:N = 4:15 なり。

### 第二節 Itin-硫酸

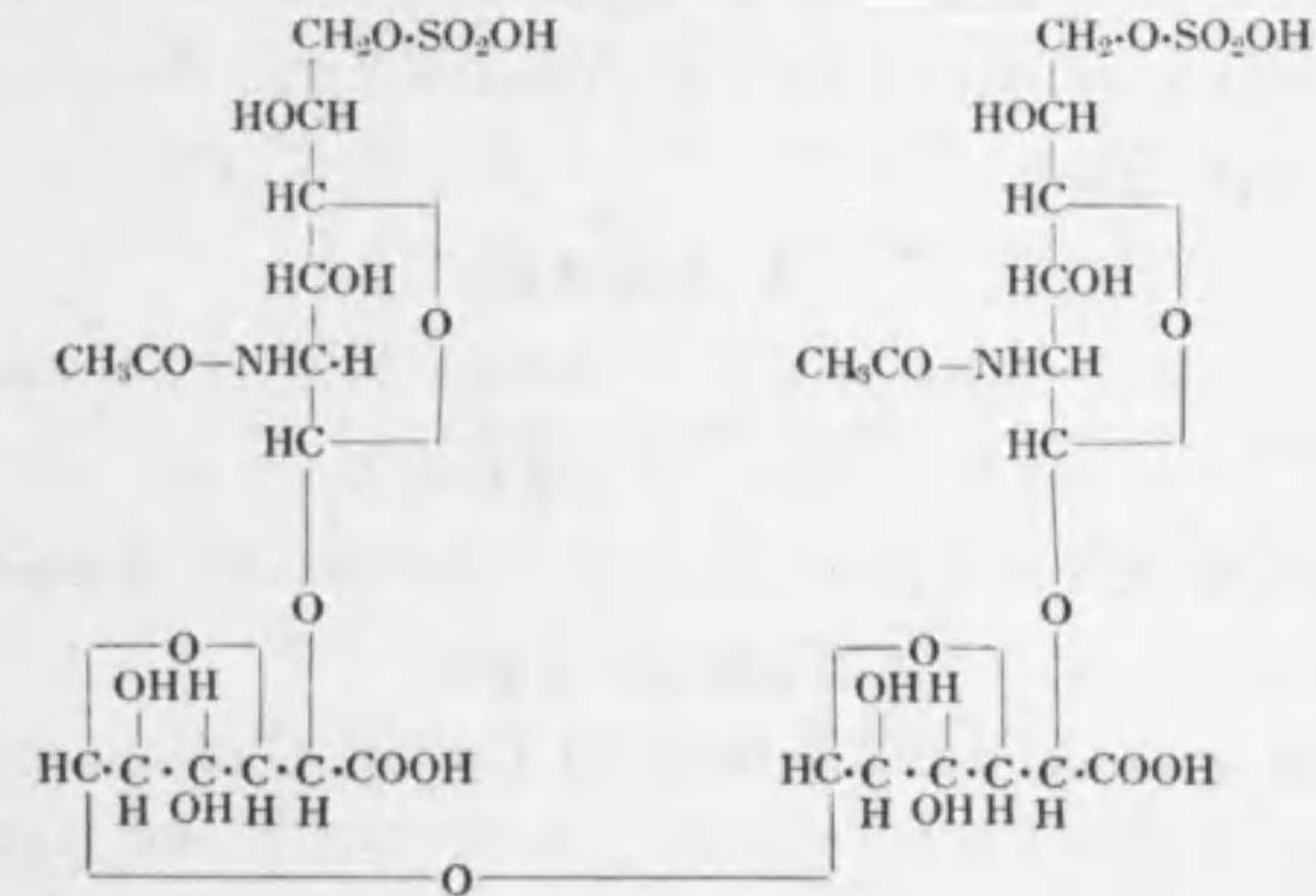
糖蛋白質の配合族にして其粘素中に存するものは Mucoitin-硫酸, 軟骨類粘體中に存するものを Chondroitin-硫酸といふ。

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

#### Mukoitin-硫酸



#### Chondroitin-硫酸



**部分的水解産物** Itin-酸は之を稀酸にて部分的に水解する時は硫酸及醋酸を分離し, 且つ Glucuron-酸間の結合を水解せられて二分子の Mucosin 若くは Chondrosin となる。即 Mucosin は Chitosamin と Glucuron-酸, Chondrosin は Chondrosamin と Glucuron-酸との化合物なり。

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



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

**性状** Chondroitin-硫酸は水によく溶解して強酸性を呈す。溶液は偏光面を左旋し、還元性を有せず、酸性に於て諸々の蛋白質を沈澱を作成す。此ものは過剰の鹽酸に溶解す。Chondroitin-硫酸の滷鹽に鹽類の存在に於て Alcohol を加ふれば沈澱す。滷鹽は又第一鹽化錫、鉛醋、鹽化鐵等によりて沈澱す、酸の添加は沈澱を發生するこゝなし。

Chondrosin は右旋性を呈し、強き還元性を呈す。

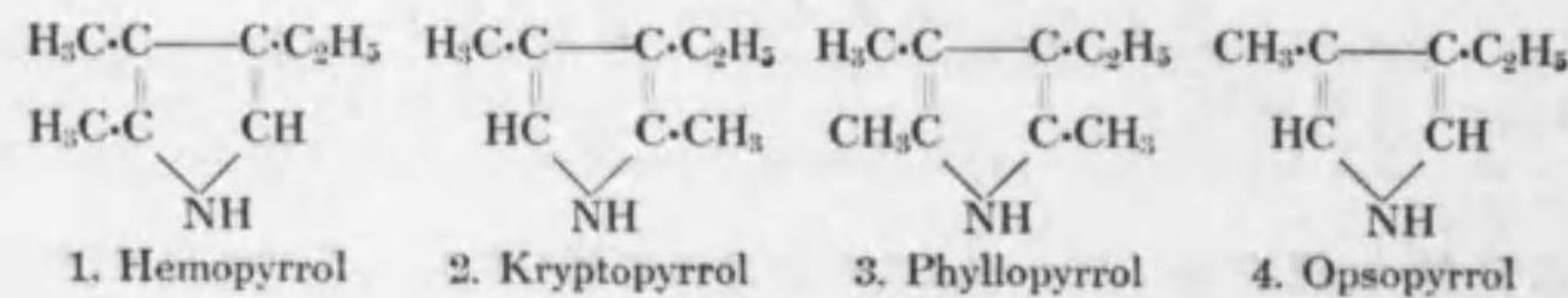
### 第三節 Hem

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

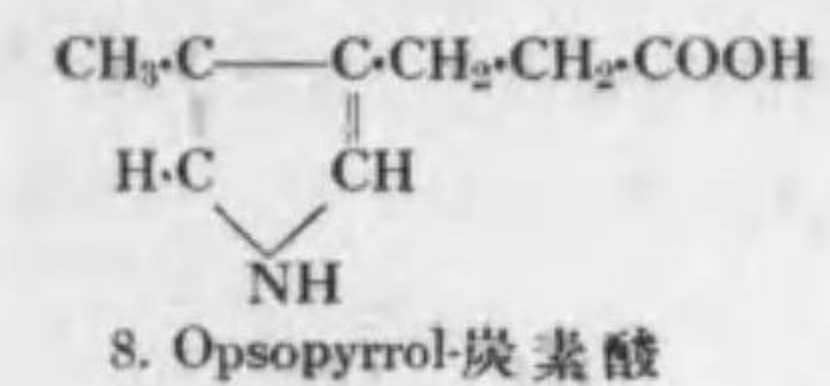
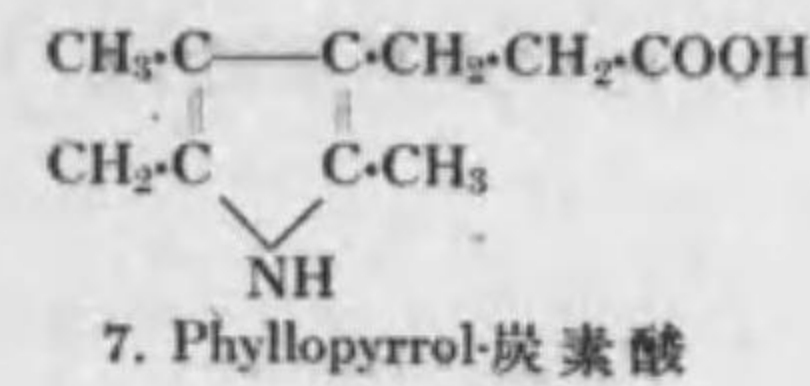
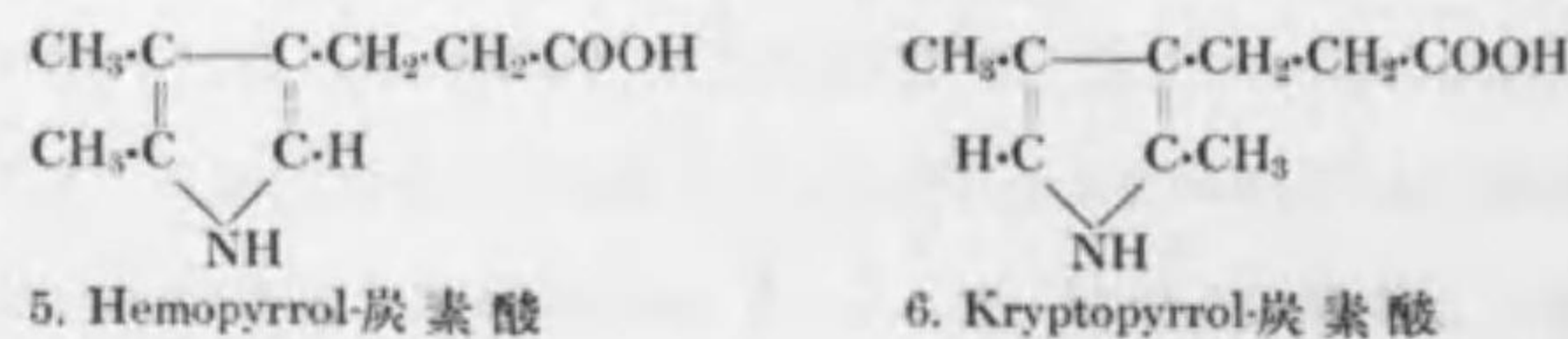
#### A 分解産物

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

#### I. Hemopyrrol 鹽基

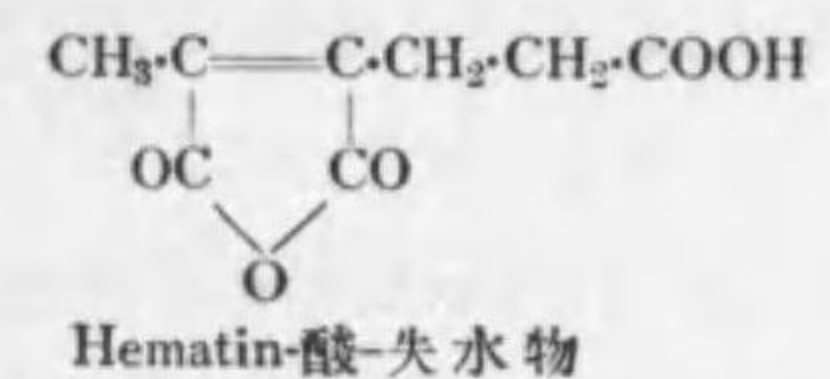
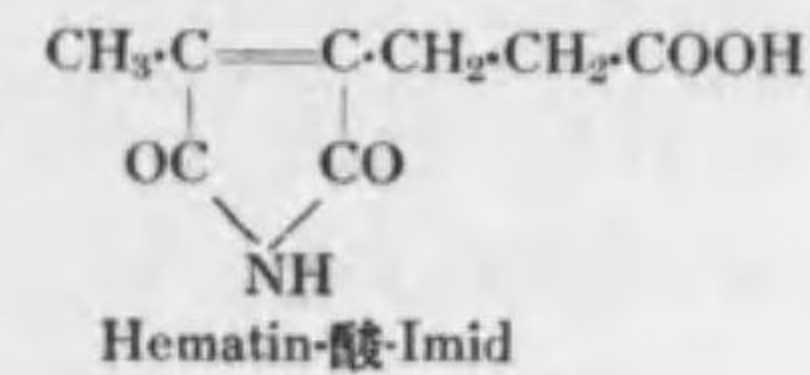


#### II. Hemopyrrol-酸

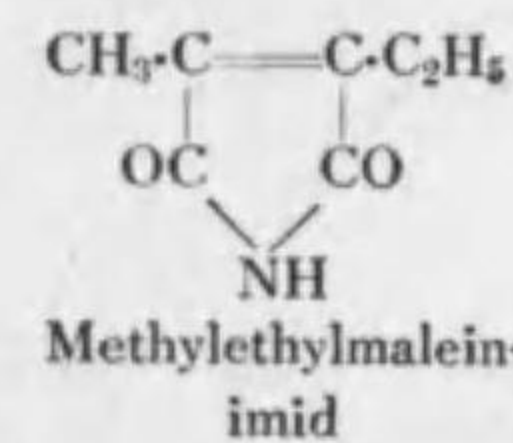


此式により明なる如く鹽基成分と酸成分との間の差は鹽基に於て C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 基の處が酸に於て Propion-酸殘基なるにあり。酸及滷の第二の β 位置は Methyl-基にて占められ、α-位置は或は遊離か又は Methyl-基にて置換せらる。

鹽基に存する Ethyl-基は Hemin には存在せず、還元の際發生したるものなり。之れ Hemin を Chrom-酸、PbO<sub>2</sub> と硫酸等にて酸化する際には



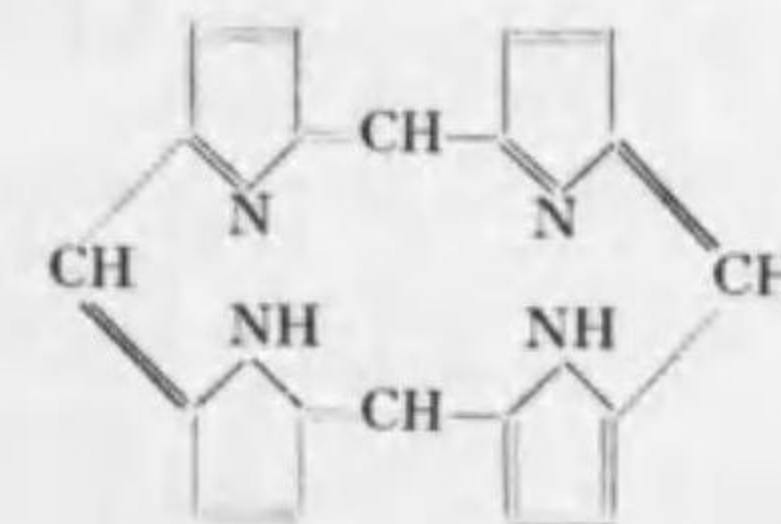
等發生するのみにして Methylene-maleinimid 發生せず。此ものは Hemin の還元産物、Bilirubin の還元産物なる Mesoporphyrinogen 及 Mesobilirubinogen を酸化する時初めて得らるるを以て知るべし。



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

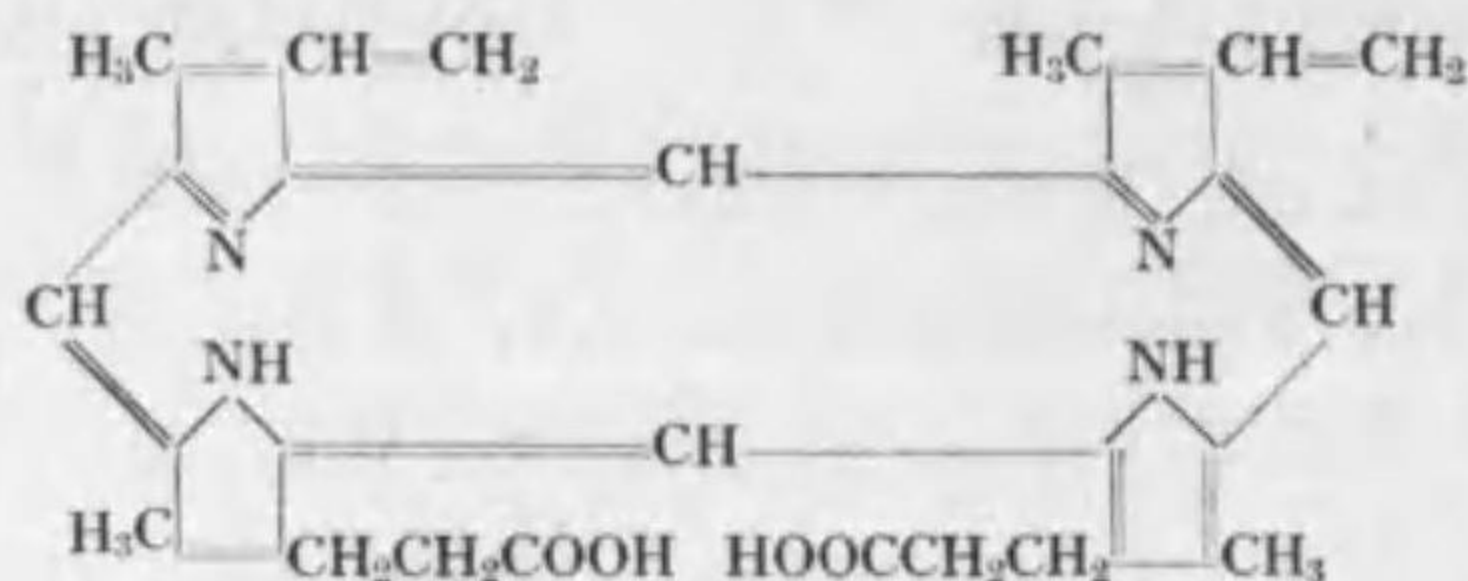
#### B Hemin 及 Porphyrin-體の構造式

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





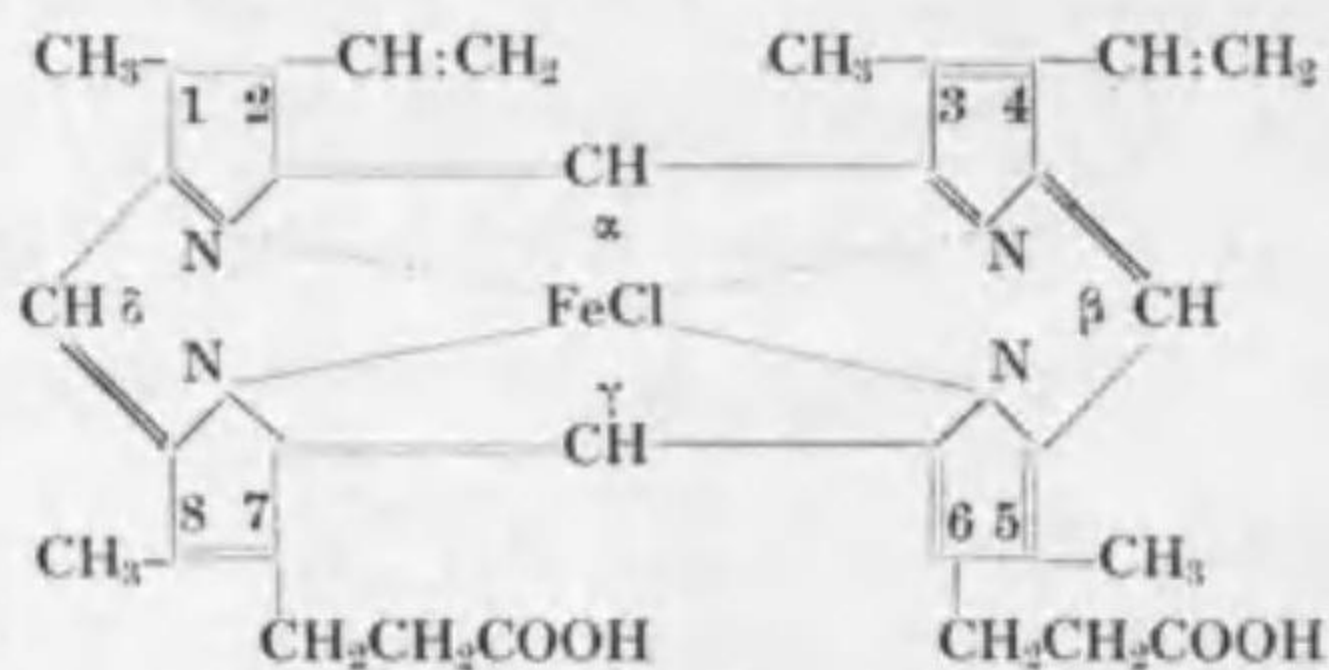
の如き骨格を形成す、之を Porphin と稱す。此ものの誘導體なる Proto-porphyrin



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

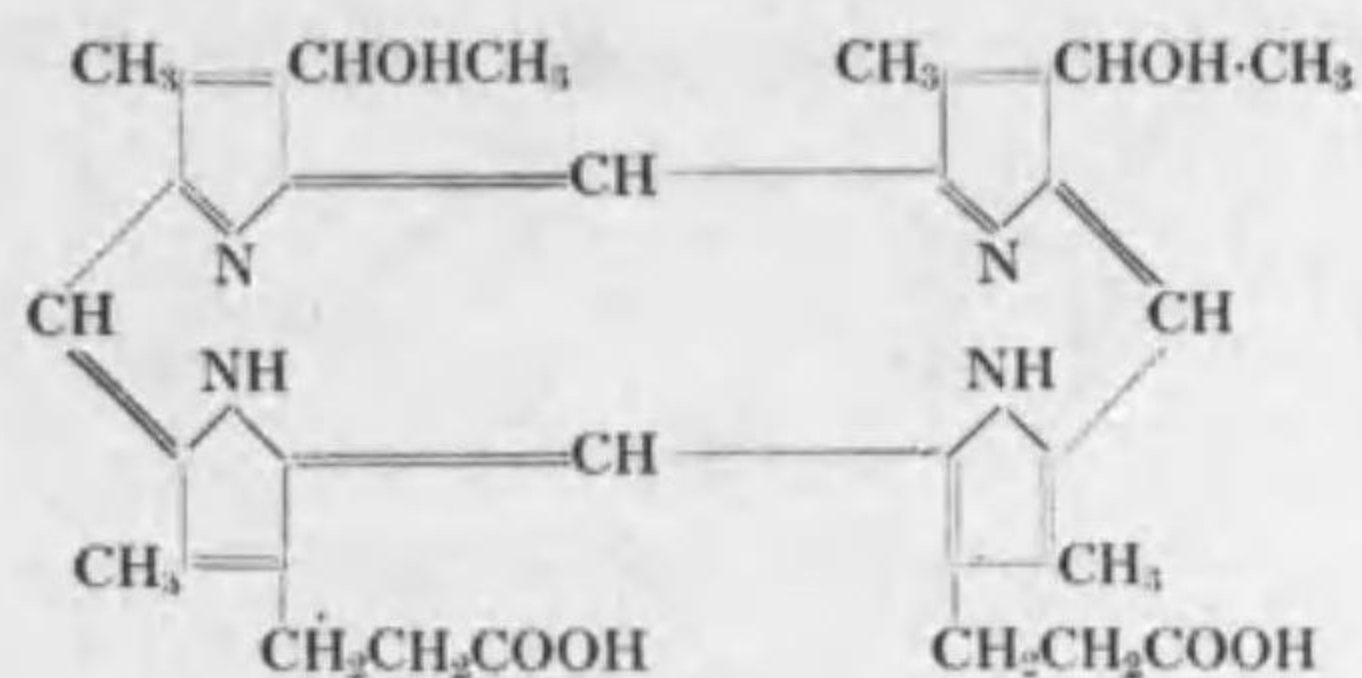
は恐らく卵殻に存する褐色色素 Ooporphyrin なり。

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



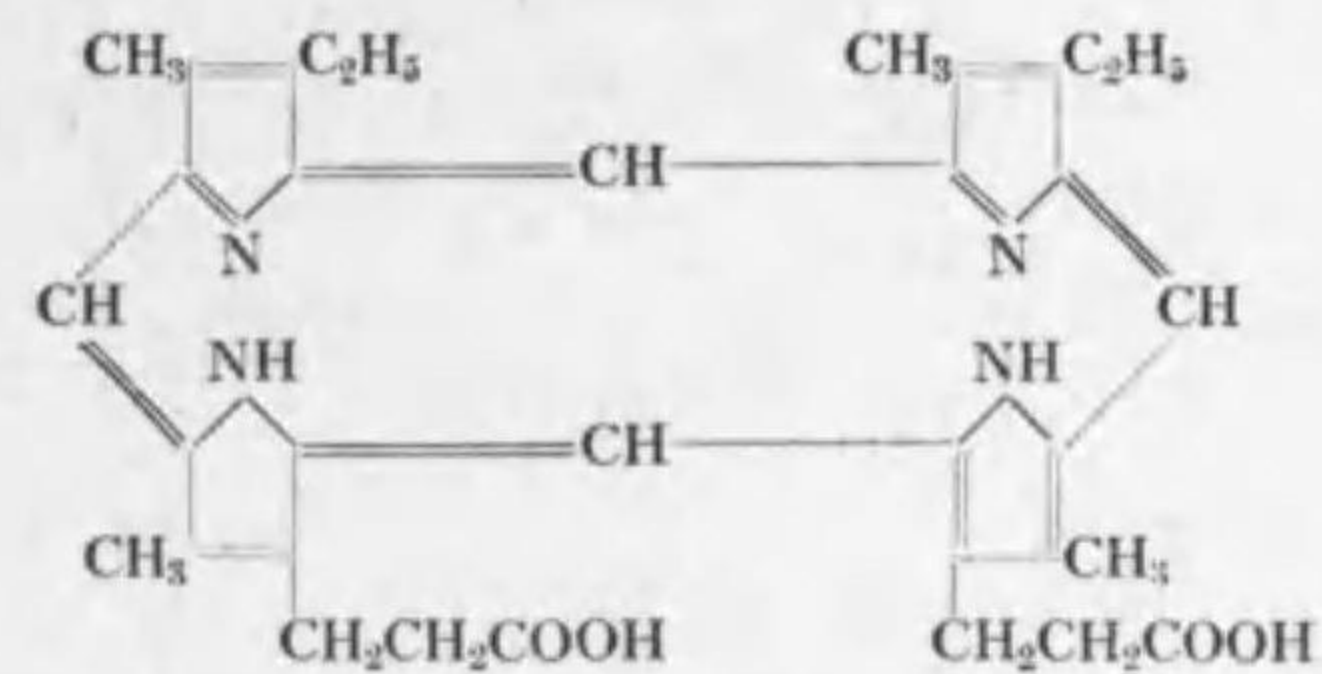
Hemin  $C_{34}H_{32}N_4FeO_4Cl$

Hematin が或種細菌の作用を蒙る時は其 FeOH 簇を二原子の水素にて置換し上記 Protoporphyrin (Ooporphyrin 及 Kämmerer の Porphyrin は之と同一物たり) となる。之に反し濃硫酸又は更に容易く臭化水素の作用を蒙むる時は同じく FeOH を二原子の水素にて置換するのみならず尙同時に兩 Vinyl-基の處に一分子宛の水の添加を受け Hematoporphyrin  $C_{34}H_{36}N_4O_5$  となる。

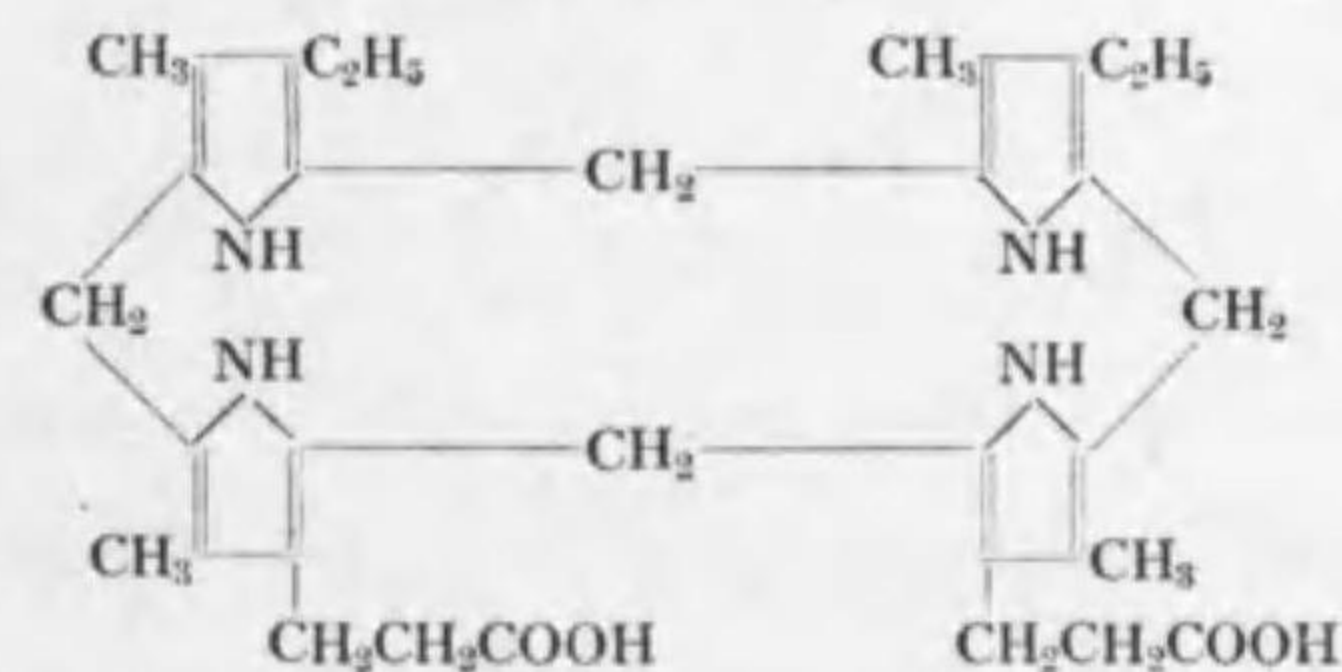


Hematoporphyrin  $C_{34}H_{38}N_4O_5$

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



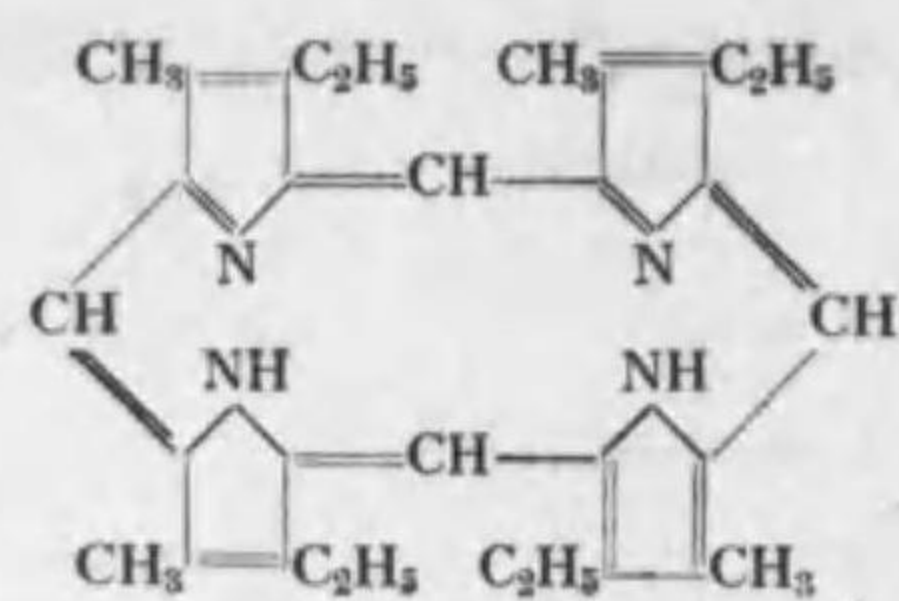
Mesoporphyrin  $C_{34}H_{38}N_4O_4$



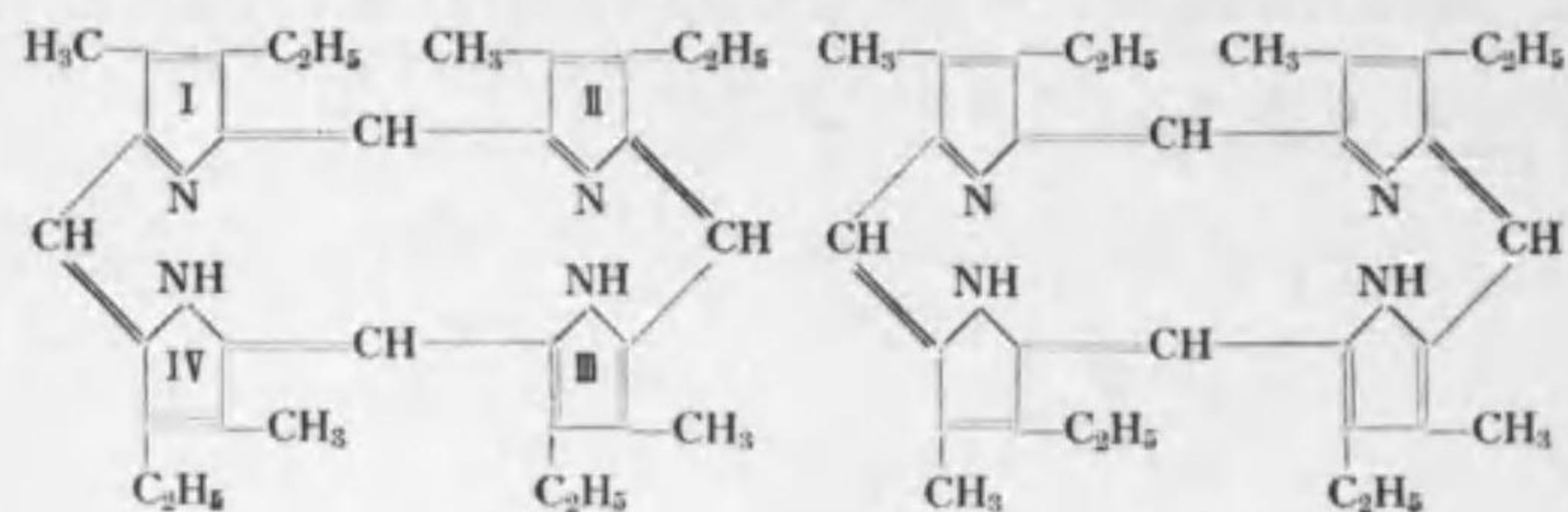
Mesoporphyrinogen  $C_{34}H_{44}N_4O_4$

Mesoporphyrin は之を曹達石灰と共に熱すれば炭素酸基を失ひて Aetioporphyrin  $C_{32}H_{34}N_4$  に變ず、此ものは Chlorophyllporphyrin を曹達石灰と共に熱する際にも亦發生す。



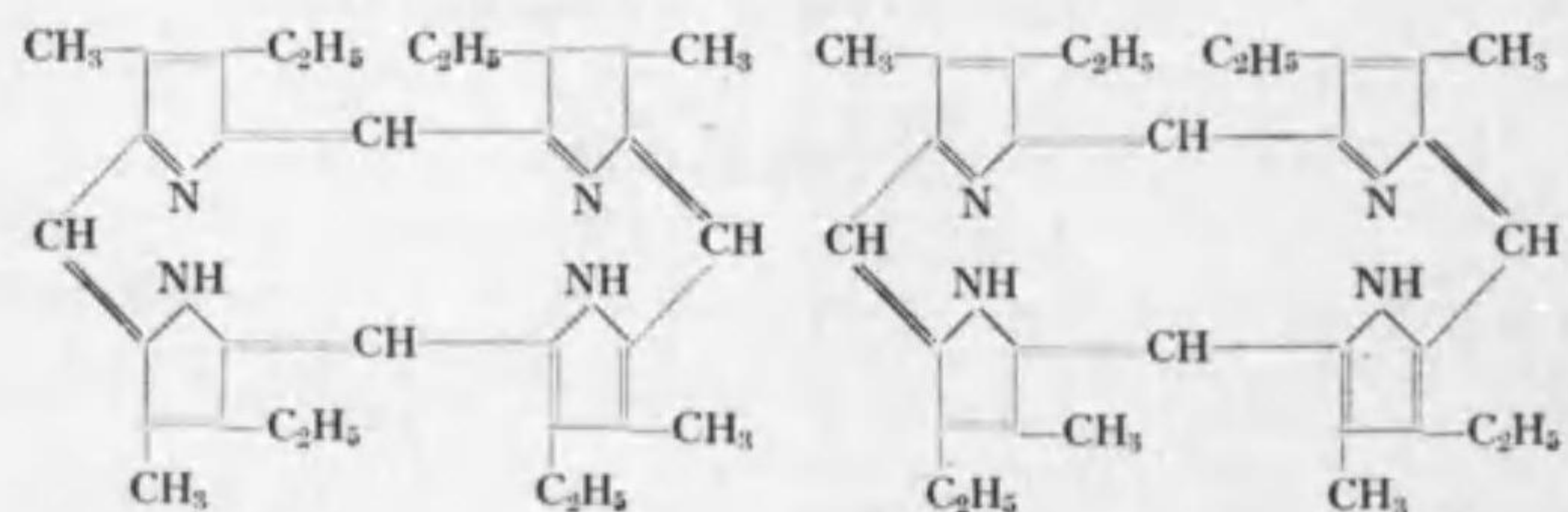
Aetioporphyrin C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>

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



第 I 型

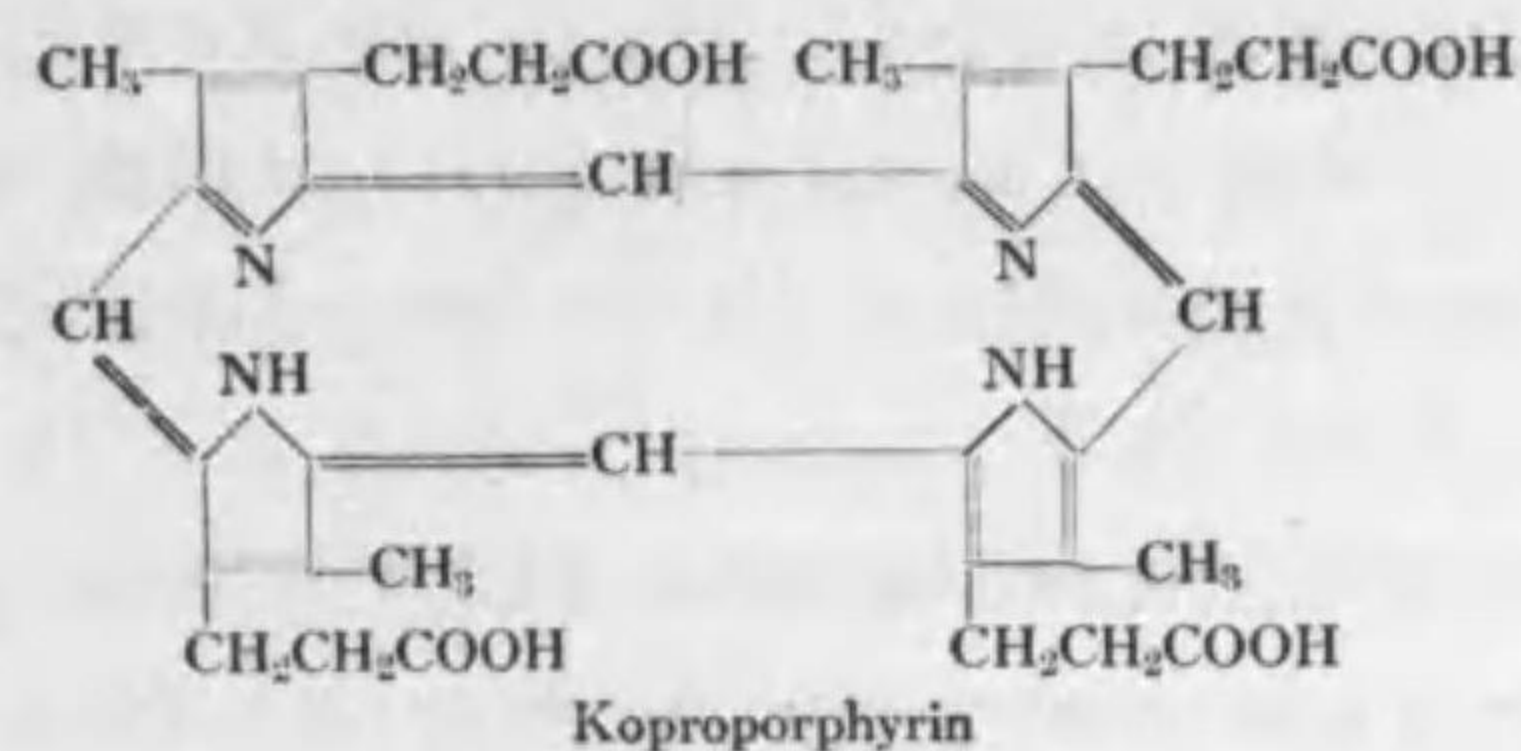
第 III 型



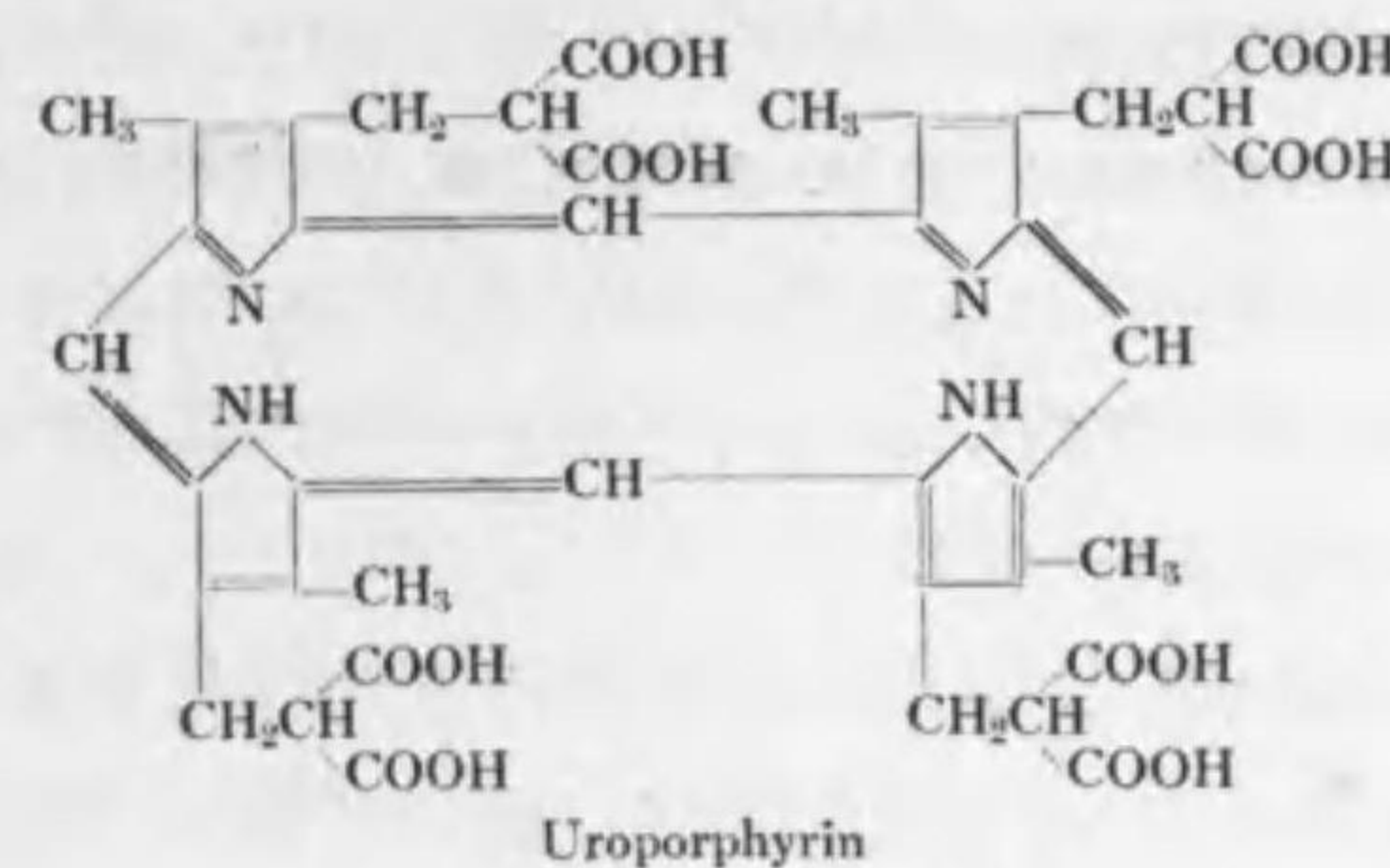
第 II 型

第 IV 型

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



Koproporphyrin



Uroporphyrin

## 第七章 複合蛋白質

### 第一節 核蛋白質

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

**性状** 純粹なる状態に於ては白色の粉末にして弱酸の性状を帯び滴に良



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

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

**存在** 核蛋白質は酵母、膿球、魚類の精蟲、胸腺等より容易に製出せらる。

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

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

## 第二節 糖蛋白質

糖蛋白質はItin-硫酸を配合簇として有する蛋白質にして其中に存するAmino-六炭糖の量は25%に達す、Itin-硫酸を存するにより硫黄の含量大なり。

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

剰に再び溶解す。その他の沈澱及び色彩反應は一般蛋白質に類似す。

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

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

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

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

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

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

## 第三節 色素蛋白質

色素蛋白質は色素を配合簇として有する一種の蛋白質にして動物血液



中に存在する血色素は即ちこれに屬す。

Hemoglobin は赤血球中に含まれ配合族として Hem を約 5% 含有し其餘の 95% は Globin よりなる。

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

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

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

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

Hemoglobin は酸素、酸化炭素、酸化窒素、青化水素等と解離性の化合物を作る。これらの化合物に就ては血液の條下に於て詳説すべし。

尙 Hemoglobin に類似する色素蛋白質あり。Helicorubin (蛇, Crayfish), Actinohematin (Actiniae), Cytochrom (脊椎動物, 軟體動物, 節足類, Annulata Nemathelminthes 等に廣く分布す)等の如し、又 Hemoglobin と異なり鐵を含まず其代りに銅を含有するものあり (Hemocyanin) 又は Mangan を含有するものあり (Prima globulin)。又 Vanadium を含有する化合物も亦存すと云ふ、又赤藻中に有する Phycoerythrin 及青藻中に存する Phy-

cocyan 等は金屬を含有せざる色素蛋白質體なり。

#### 第四節 燐蛋白質體

燐蛋白質體は多量の燐 (0.5—1.5%) を含む複合蛋白質體にして燐酸は蛋白質の水酸基 (主として Serin 中の水酸基) と Ester を形成して存在す。燐蛋白質體は酸の性狀強く鹼によく溶解し醋酸の添加によりて沈澱す、鹼鹽は之を煮沸するも凝固せず。硫酸安門にて容易に析出せらる。

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

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



## 第四編 酵 素

### 第一章 酵素總論

酵素は動物性若くは植物性細胞より生成せられ觸媒作用を營爲する一種の物質なり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ゝなくして或種の化學的反應の速度を變化せしむ。その化學反應の速度を催進せしむるものを陽性觸媒體と稱し速度を遅緩ならしむるものを陰性觸媒體と云ふ。酵素の作用を蒙むる化合物を基質と稱す。

#### 第一節 酵素の化學的本態

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

多くの酵素は膠質性に富み超密濾紙を透過せざるも其或種のもの膠質性の度小なるものあり。恐らく其或物は酵素と蛋白質とが比較的簡單なる吸着の状態に存し他は互に強固なる結合状態にあるものの如し。

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



## 第二節 酵素の性状

酵素の性状は之に随伴する物質の性状により影響せらるる處多し。多数の酵素は水、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。その主なる性状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状を有す。即ち 1. 比表面大にして従て著しく吸着の現象を呈す。2. 滲透性小にして動物性膜を通じて透析するに難きもの多し。3. 電荷<sup>1</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く、或は膠質微子が溶液内水素-Ion 若くは水酸基-Ion を吸着するが爲に惹起せらるることあるべし。4. 熱の影響 酵素は無機觸媒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° 以下の温度にてその作用を失ふ。尤もその鋭敏の度は種々なり、これ主として酵素自身若くはこれと密接の關係ある物質の膠質性に基因するものなるべし。

## 第三節 酵素と基質との結合

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

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

<sup>1</sup> Elektrische Ladung

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

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

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

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



#### 第四節 酵素作用に對する各種條件の影響

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

##### 1. 基質の濃度

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

##### 2. 酵素の濃度

酵素反應の最終平衡状態は酵素の量によりて支配せらるるものにあらずも酵素の反應速度は酵素量に關係するは勿論なり、而して一般に基質量に比し酵素量少なき時は酵素作用の反應速度は酵素濃度に正比例す、之に反し酵素濃度大なる時は一方に於ては溶液内の基質濃度の減少を來たすこゝ、他方には酵素作用を障礙する分解産物の増加(分解産物が一部の酵素と結合する爲め酵素の濃度實際には減少す)により反應速度の増加之に伴はず。

##### 3. 溫度の影響

溫度上昇する時は化學反應の速度増加す、溫度 $10^{\circ}$ の上昇に對し反應速度の増加する率を溫度係數と稱し一般化學反應にては其の價 $2-3$ なり、酵素の場合に於ては熱は酵素を破壊するを以て一定溫度より上に至れば反應速度頓に減退す、各種酵素反應の溫度係數は下の如し、

酵 素	基 質	溫度域	溫度係數 $\frac{K_{t+10}}{K_t}$
胰脂肪酵素	酪酸-Ethyl	0—10	1.50
		10—20	1.34
		20—30	1.26
肝脂肪酵素	酪酸-Ethyl	0—10	1.72
		10—20	1.36
		20—30	1.10
釀母麥芽糖酵素	麥芽糖	10—20	1.90
		20—30	1.44
		30—40	1.28
麥芽澱粉酵素	澱粉	20—30	1.96
		30—40	1.65
		40—50	1.43
胰-Dipeptid-酵素	Glycyl-tyrosin	25—35	1.67
		35—45	1.60
Pepsin	Edestin	0—10	2.6
		10—20	2.0
		20—30	1.8
		30—40	1.6
		40—50	1.4
Trypsin	乾酪素	30—40	1.46
Kathepsin	膠	30—40	2.6
尿素酵素	尿 素	30—40	3.0
白血球 Katalase	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0—20	1.32
Xanthin-酸化酵素	Hypoxanthin		2.0
根過酸化酵素	Malachit-綠白素	5—15	2.0
		15—25	2.0

酵素の作用が最も大なる時の溫度を至適溫度と云ふ、多くの酵素は $37-53^{\circ}$ の間に最大活性度を有す、然れども至適溫度は介劑の酸性度、酵素の濃度、基質の性状及濃度により影響せらるるこゝ多し。

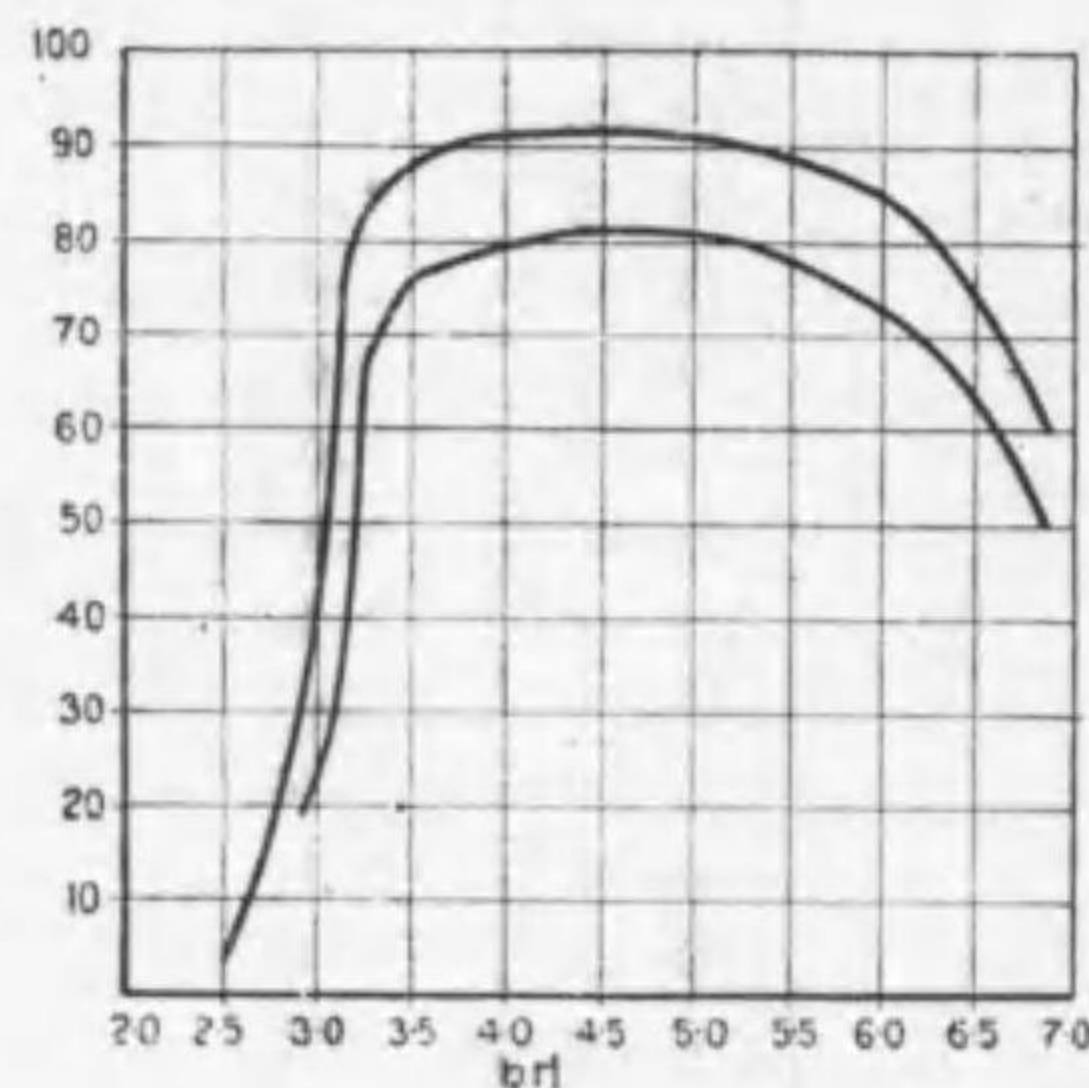
一般に植物より得られたる酵素は動物組織より得られたるものよりも至適溫度高し、例へば Papain 及 Bromelin(植物性)は約 $60^{\circ}$ に於て至適溫度を有し、胃凝乳酵素は約 $45^{\circ}$ 、植物より得られたる凝乳酵素は $80-85^{\circ}$ に於て至適溫度を有するが如し。



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

4. 介劑反應度の影響

介劑の反應度は酵素の解離度、基質の解離度及膨化度に影響を來すにより酵素の作用に對する重要な要因の一なり。各酵素は各自固有の水



第 1 圖

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其 pH にて表はされたる酸性度を横軸に取り酵素作用を水素-Ionとの關係を曲線にて表はしたる處によれば圖に示すが如く濃度異なる酵素液を用ひ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を欲せば須らく緩衝劑を用る常に反應を調節したる溶液を用ふることを要す。

各種酵素に對する至適酸度は下の如し。

酵 素	由 來	基 質	至適 pH
磷酸酵素	哺乳獸組織	一磷酸-Ester	9.0-9.2

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

..	..	磷酸-Diester	約 7.8
..	..	焦性磷酸-Ester	7.5
..	Aspergillus	Glycero-磷酸	3.6
..	..	Glycerin-二磷酸	3.0
脂肪酵素	人胃(不純)	Tributylin	6
..	人胃(純化)	Tributylin	8
..	脾(硼砂緩衝劑)	酪酸-Ethyl	8.5
..	肝	酪酸-Ethyl	8.3
麥芽糖酵素	人 腸	麥 芽 糖	6.1
..	釀 母	..	6.6
..	麥 芽	α-Methylglucosid	4.5-5.0
β-Glucosid-酵素	扁 桃	各種β配葡萄糖體	4.1-4.5
蔗糖酵素	腸	蔗 糖	6.2
..	釀 母	..	4.6-5.0
澱粉酵素	唾, 脾	澱 粉	6.0-6.1
..	腸	..	約 7
..	麥 芽	..	5.2
..	釀 母	..	5.6
..	哺乳獸筋肉	糖 原	Ca 7
尿素酵素	大 豆	尿 素	7.2-7.9
Arginin-酵素	肝	Arginin	9.8
Dipeptid-酵素	腸	Dipeptid	8.1
Polypeptid-酵素	腸	Tripeptid	約 7
Pepsin	胃	各種蛋白質	1.5-2.5
Trypsin	脾	各種蛋白質	8-11
Kathepsin	脾(純化)	Gelatin,血清蛋白質	3-4
凝乳酵素	胃	乾酪素	6.1
Papain	Carica Papaya (HCN 處置)	各種蛋白及 Pepton	5-7
Glyoxalase	肝	Phenylglyoxal	約 8
Carboxylase	釀 母	Keto-酸	4.8
Katalase	肝, 血液白血球	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7
過酸化酵素	根	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Guajacol	Ca 5

5. 諸種試藥の影響

酵素の作用は種々の化學的物質の存在によりて影響せらる。  
**重金屬** 多くの重金屬例へば銀、金、水銀等は微量にても酵素の作用を障礙す。反應が酵素の等電點よりも鹼性側なる時著しく是等の金屬は酵素陰-Ion と結合し之を不能性に導くものの如し。尤も酵素不純にして隨



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

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

**酸化劑** 鹽素, 臭素, 沃素, 過酸化水素,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KNO}_2$  等は酵素の作用を障碍するこゝ強し。

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

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

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

### 第五節 酵素の化學力學

酵素反應を觸媒作用として其間に化學力學的の規律を確認し得るこゝは幾かに數種の場合に過ぎず。之れ酵素反應系の複雑にして之を構成す

<sup>1</sup> Krah: Bioch. Z. 219, 432. [1930]

る諸反應未だ全く明瞭ならざるこゝ酵素に随伴する物質の影響を避くる能はざるこゝに基因す。

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。但し此處に  $k$  は反應速度係數、 $a$  は基質の初期濃度  $x$  は基質分解物の濃度なり、血液-Katalase, 蔗糖酵素, Emulsin, 澱粉酵素等は大体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 %	$10^4 k = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$
5	24.6	245.7
10	43.3	246.4
15	57.2	245.5
20	67.7	245.4
25	75.6	245.0
30	81.9	246.9

然れ共酵素の場合には無機觸媒作用に見るこゝ異なり反應速度係數は基質の濃度によりて變ず。かく反應速度が基質の濃度によりて變ずるは一方には酵素と基質とが結合したる後水解行はるるこゝ、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ゝを知られたり。Michaelis 及 Menten<sup>2</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

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

<sup>2</sup> Michaelis 及 Menten: Bioch. Z. 49, 333, [1913]



て分解産物より起る影響を除去しつつ各種濃度の蔗糖溶液に就て反應速度と蔗糖濃度の關係を検査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>1</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)とに分解すを考へ、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生成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、

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

一試験列にて  $\phi$  を一定すれば上式にて  $V = \frac{v}{k \cdot \phi}$  と置き

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

<sup>1</sup> Nelson 及 Schubert: Am. Chem. Soc. 50, 2188 [1928]

$V$  の表式は全く酸の解離殘餘の表式

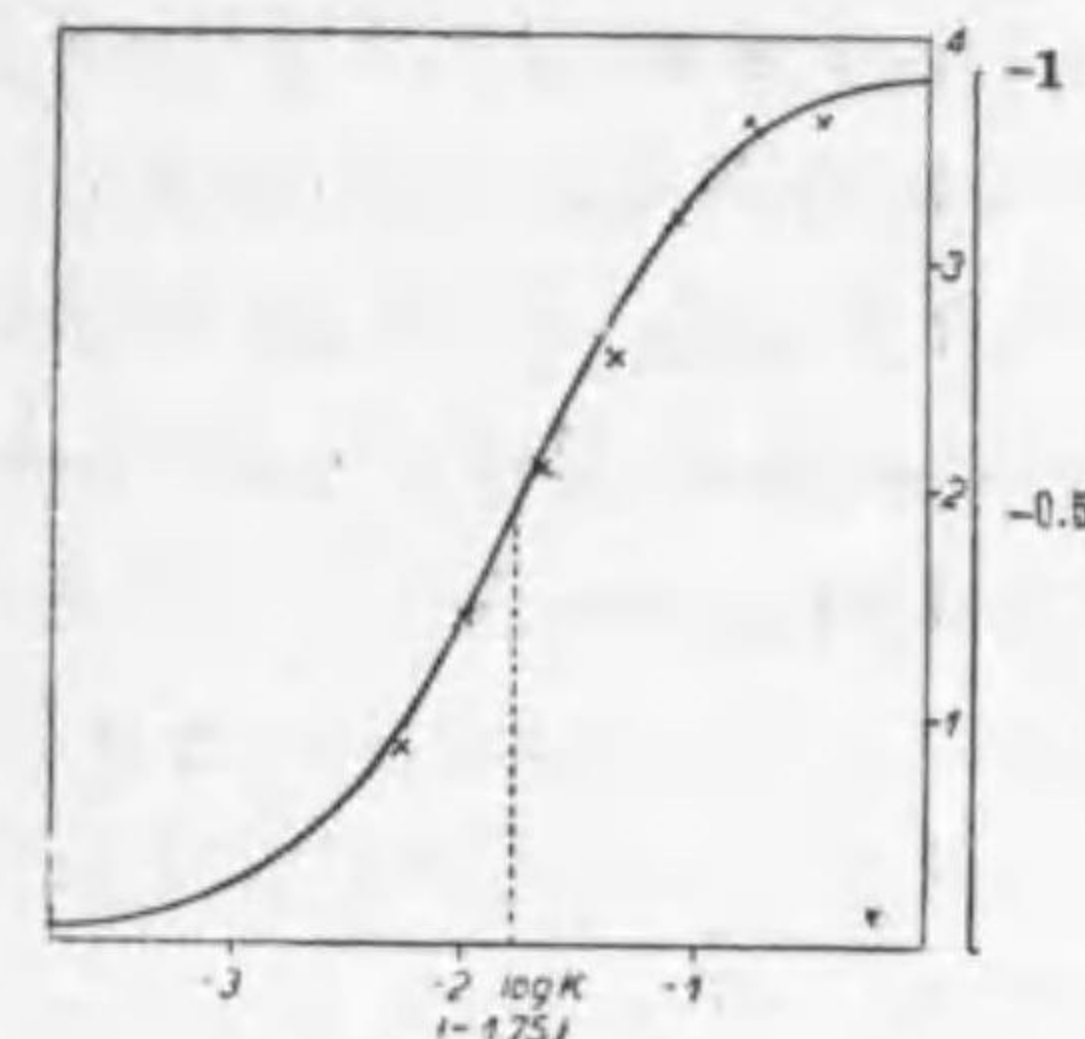
$$\rho = \frac{[H^+]}{[H^+] + K}$$

と相似たり。故に初期速度と蔗糖濃度の負-Logarithm 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-曲線と稱するこゝを得。

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

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-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



活性度-pS-曲線  
第 2 圖

0.0167 を表はせり。

相 對 的 酵 素 量	$-\log K_M$	$K_M$
0.5	1.80	0.0160
1	1.78	0.0167
1	1.78	0.0167
2	1.78	0.0167

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



時 間 (分)	旋 光 度 の 變 化		
	0.1N 蔗糖	0.1N 蔗糖 0.1N 葡萄糖	0.1N 蔗糖 0.1N 果糖
0.5	0.011	0.010	0.009
30.0	0.705	0.610	0.554
46.0	0.935	0.855	0.785

是等の實驗觀測より Michaelis 及 Menten は蔗糖の分解産物なる葡萄糖及果糖が蔗糖酵素による蔗糖の分解に障碍を與ふるは是等物質が酵素を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。今  $v_0$  及  $\varphi_0$  を蔗糖のみの時、 $v$  及  $\varphi$  を蔗糖を分解産物と共存する時の分解速度及酵素基質化合物の濃度をすれば

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

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、

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

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

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

を得、從て之を上式に挿入すれば

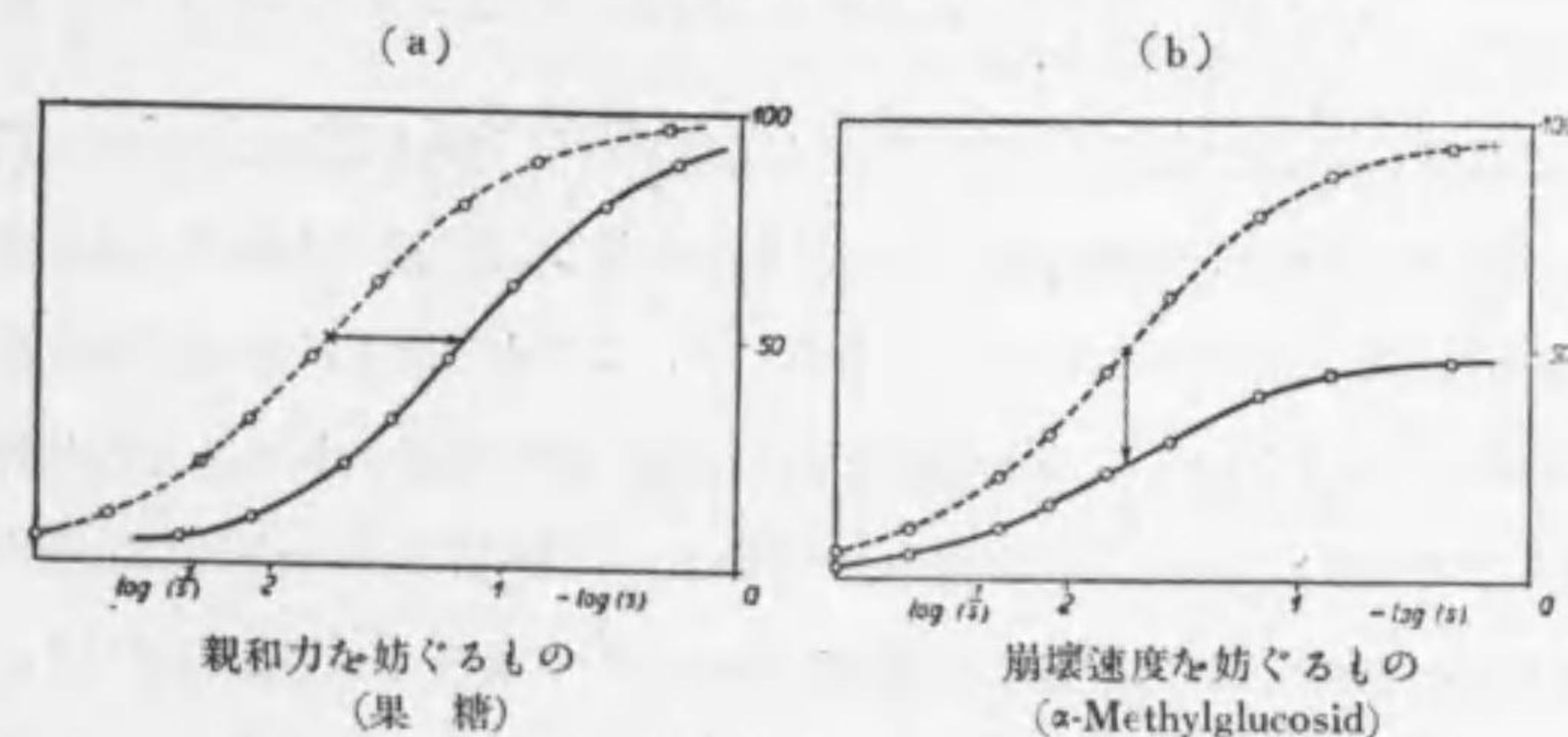
$$K_{M_1} = \frac{[F] \cdot K_M}{([R] + K_M) \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right)}$$

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。從て活性度-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対しても同じ割合に減少す(圖 b)。



第 3 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。

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



第六節 酵素作用の特殊性

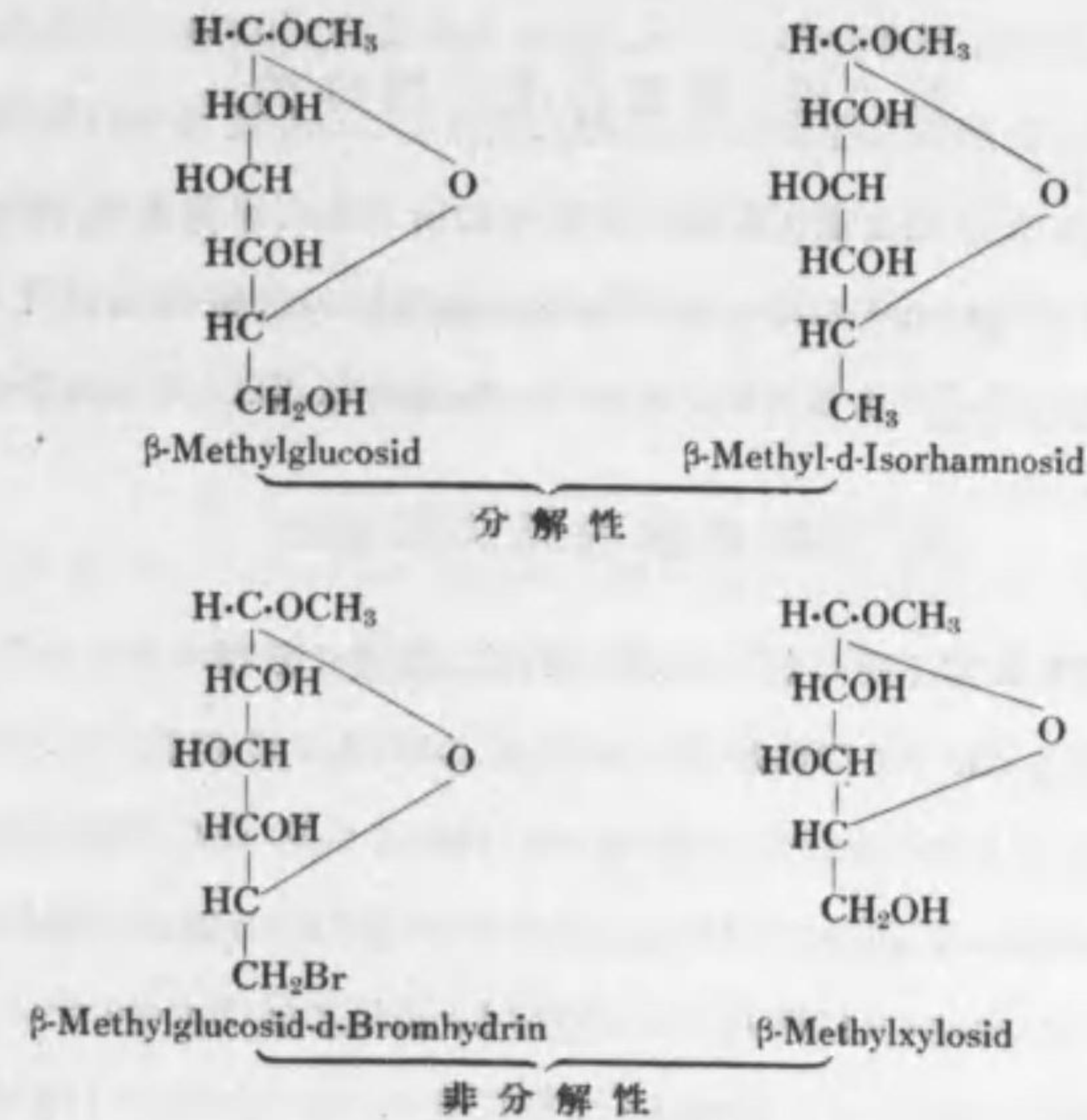
種々の酵素は各自定りたる物質にのみ作用す、營に蛋白酵素は蛋白質に限り、脂肪酵素は脂肪に限り澱粉酵素は澱粉に限り働くのみならず同じく糖質中にありても、或種の糖に作用する酵素は他の種々の糖類に對し働らくこみなし、例へば

1. 六炭糖中 d-葡萄糖, d-菊糖, d-Galactose 及び d-果糖等互に類似の構造を有する 4 個の d-型六炭糖は醸母の爲めに酸酵せらるれきもその他の六炭糖はこれによりて酸酵作用を蒙るこみなし。

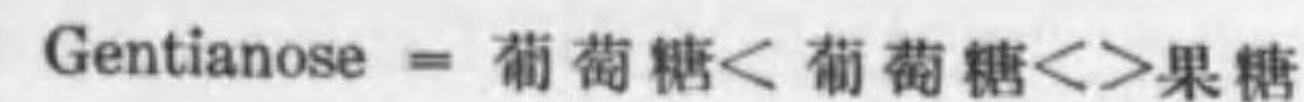
2.  $\alpha$ -Methyl-d-Glucosid と  $\beta$ -Methyl-d-Glucosid は單に Methyl-基の位置を異にするに拘らず異りたる酵素により分解せられ  $\alpha$ -Methyl-d-Glucosid は麥芽糖酵素によりて分解せらるれきも Emulsin の働きを受けず、これに反し  $\beta$ -Methyl-d-Glucosid は Emulsin によりて分解せらるれきも麥芽糖酵素の作用を受けず、かくの如く基質と酵素とは互ひに密接の關係を有するものにして Fischer は酵素と基質との間には恰かも鍵の錠に於けるが如き構造的關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

3. 基質の構造と酵素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みなく Methyl-五炭糖(d-Isorhamnose)を作れり。このものは Xylose の Methyl-誘導體に外ならざるも Xylose の  $\beta$ -Methyl-配糖體は Emulsin により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]



4. 然れき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を得。例へば醸母蔗糖酵素は單に蔗糖に作用するのみならず Raffinose 及 Gentianose 等の  $\beta$ -配果糖體に作用して之より果糖を分離せしめ、又 Emulsin 中に含まるる  $\beta$ -Glucosid-酵素は  $\beta$ -Methylglucosid, Prunasin, Helicin, Salicin, Arbutin 等の何れの  $\beta$ -Glucosid にも作用するが如し。



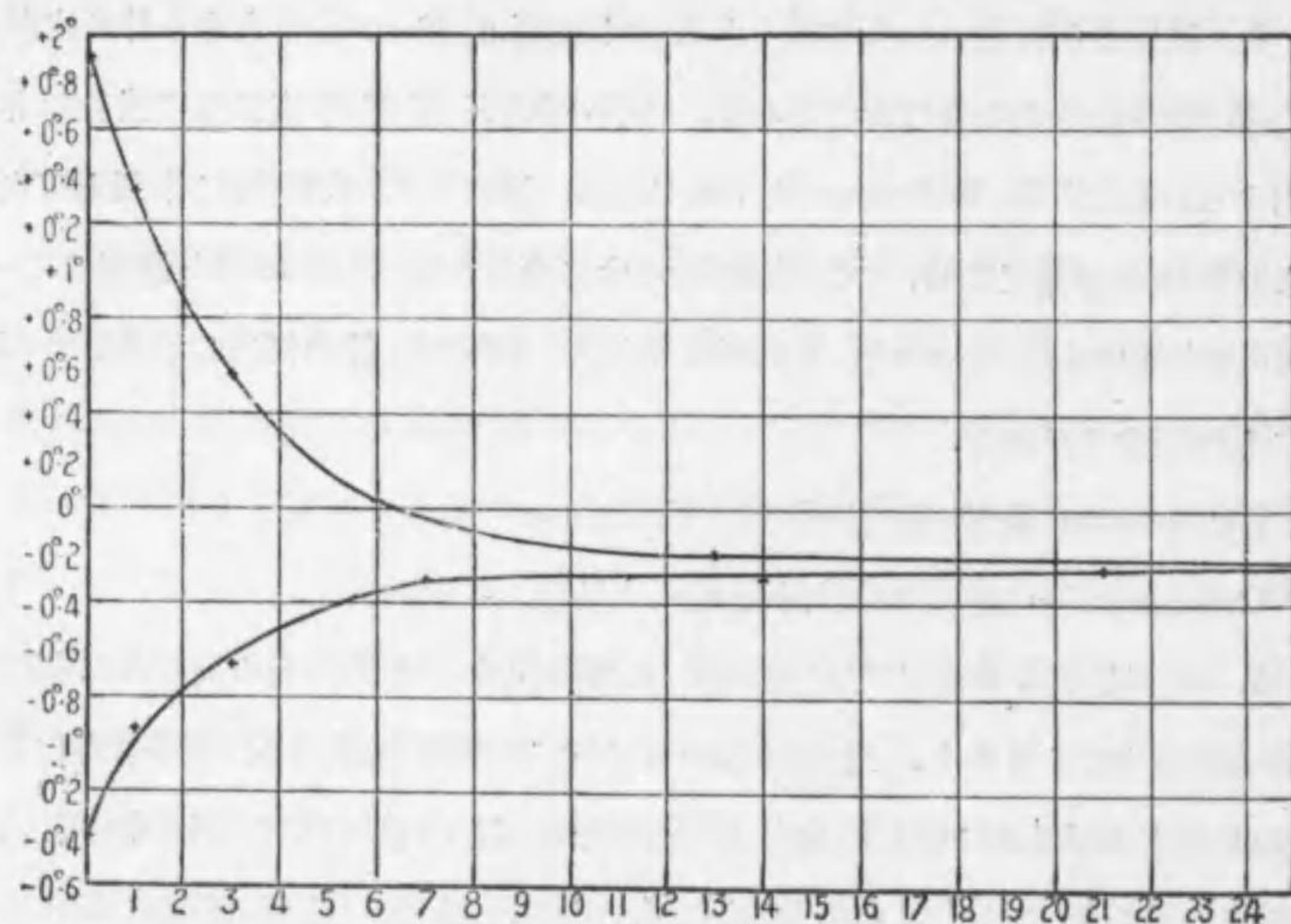
5. 同じ基質を水解して同様の構材に變ぜしむるものに全く異なる二種の酵素の存するこあり。之れ酵素が異なりたる基質の構材分に附着したる後作用するが爲めに起る差異に基くものなるべし。例へば苦扁桃中の乳糖酵素は葡萄糖の存在にて其作用阻止せられ、醸母の乳糖酵素は Galactose の存在にて障碍せらるるこによりて前者を Glucolactase、後者を



Galactolactase を區別するが如く；又酵母及び Takadiastase の蔗糖酵素は何れも蔗糖を分解して葡萄糖及果糖に變ぜしむるも酵母中の蔗糖酵素は果糖の存在にて障礙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>)。

### 第七節 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  $\beta$ -Glycerylglucosid  $C_6H_{11}O_6C_3H_5O_2$  の水解を助長する Emulsin は又 Glucose を Glycerin より  $\beta$ -Glycerylglucosid の合成を促進し、之を Glucosid に作用せしむる時も、將た之を Glucose を 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) を



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

Glycerin の合成及び  $\beta$ -Glycerylglucosid (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示すを見る。上の圖に於て上方の曲線は Glucose を 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。

### 第八節 賦活體及招瘳體

多くの酵素は一定の物質の作用に遇ひ其作用を發揮若くは増大す。かく酵素に活性を賦與する作用を有するものを賦活體<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>、若くは酵補素<sup>3</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>4</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の如し。即ち

1. 其或物は酵素原に添加して始めて活性酵素を完成す。故に酵補素とも稱せらる。例へば胰蛋白酵素は其儘にては複雑なる蛋白質を分解する能はずして之に腸活素を添加する時初めて活性の蛋白質酵素を完成するが如し。此 Trypsin-Co-Trypsin の結合物を酸性反應に於て礬土を以て處理し礬土に腸活素を吸着せしめ腸活素と酵素原とに分離する時は再び不活性となる。

2. 或物は抑止質と結合し不活性の状態にある酵素より抑止質を除去する爲めに活性酵素を遊離せしむ。例へば重金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屬性抑止質の除去により活性の酵素を得るが如し。

1 Aktivator 2 Kinase 3 Co-Enzym 4 Paralyator



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 に従へば恐らく酸酵素の作用時に水素受容質として働く酵母煮沸液及組織中に存する活素にして其存在は酸酵を誘起せしむ。然れども酸酵行はるるに従ひ Acetaldehyd 発生するに至らば Acetaldehyd は水素受容質として更に酸酵の速度を助成すべし。

4. 尚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> は脾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吸着作用を呈する爲め脂肪の水解著しく促進するを認めたり。

脾脂肪酵素の賦活 (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
....	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 招癢體

酵素に招癢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。

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

## I 基質の分解産物

酵素の作用によりて發生したる分解産物が酵素の作用を障礙するところあり。之には

1. 分解産物が酵素の破壊を起すによるところあり。例へば酵母酸酵にて發生したる Alcohol が一定濃度以上に達する時は酵母の作用を麻痺せしむるが如し。
2. 分解産物が酵素と結合する爲め基體との結合障礙せられ従て分解阻止せらるるところあり。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礙せらるるが如し。尚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 の存在により障礙を蒙る。又 Peptid-酵素は其働によりて發生したる分解産物によりて阻止せらる。
3. 分解産物と基質との間に平衡成立するが爲め分解作用停止するものあり。Ester の水解時に見るが如し。

## II 酵抗素

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



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酵抗素を發生す。

5. 非免疫性酵抗素 Weinland は胃及腸の粘膜及び腸内に存在する寄生蟲 *Ascaris* より蛋白酵素の作用を著しく阻害するものを發見しこれを抗蛋白酵素と名付けたりこのものは Hamill の研究によれば中性若くは酸性溶液に於て煮沸により破壊せらるるこゝなく、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。故にかくの如き酵抗素は Ehrlich の所謂抗體とはその趣を異にするものの如し。

6. 酵素體 酵素が其作用を失ひて而かも未だ基質と結合する能力ある時は基質と結合し之に他の酵素の作用するこゝを阻止するが爲め酵素作用を抑制するこゝあり。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こゝ説けり、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。

### 第九節 酵素の製出及精製

酵素を動物性若くは植物性組織より製出するには器械的に組織を細挫し其壓搾液を作るか、自家分解を惹起せしめて細胞外に溶解せしむるか(但し自家分解の際に當り酵素の破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(乾燥劑こゝに 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ぜらるるも未だ完全

に之を遂行するこゝ難し。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ゝ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ゝ多し、又此方法により破壊を蒙るものあり。3). 適宜なる吸着剤を用ひて吸着性の差により或は酵素より非酵索性隨伴質を放ち、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> は膵臟中に含有せらるる脂肪酵素、澱粉酵素及 Trypsin を鹼性吸着剤なる礬土及酸性吸着剤なる Kaolin を用ひて分離を試みたり。膵脂肪酵素は吸着性著しく、鹼性並びに酸性の吸着剤の何れにも等しく吸着せらる。而してその酸の性狀は鹼の性狀よりも大なるが故に礬土にて吸着せしむる時は他の酵素より分離するこゝを得。(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ゝあるも此等は再吸着により全く除去せらるるこゝを得べし)、此方法により礬土吸着の母液には Trypsin 及澱粉酵素残留するに反し、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ゝを得。

膵澱粉酵素は純粹の状態に於ては鹼性並びに酸性吸着剤により吸着せらるるこゝなきに反し、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ゝを得。Kaolin に吸着せられたる Trypsin は稀鹼により誘出せらる。

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 は酸の性狀大にし

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

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



て容易に礬土にて吸着せらるるが爲にして其母液には Trypsin を残存せしむ。

礬土は製法に従ひ其化學的性狀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。塊粉状。

水酸化-Aluminium D: 礬酸鹽に炭酸を通じて作りたるもの。塊粉状。此内滴性の吸着剤として可良なるは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 (Ca) るも此ものは水中に浮遊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、酸性の性狀並びに吸着の變化を伴ひ、決して單なる膠質狀態の變化に非らず。Ortho-水酸化-Aluminium を久しく安門に接觸せしめ且高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狀を缺く。

吸着剤によりて酵素を他の酵素より分離するここを得たりとするも未だ酵素以外の物質を同時に多量に混有するここを免れず、然れども若し酵素が陽電性及陰電性吸着剤の何れによりても吸着せらるる時は兩種吸着剤

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

を併用して不純夾雜物の量を減少せしむるここを得べし。例へば礬土吸着法により他の酵素より脱離せられたる酵母蔗糖酵素は未だ  $\frac{3}{4}$  量の酵母-Gom を含有するも若し更に之を Kaolin に吸着せしむる時は Gom より全く脱離するここを得るが如し。

尙 Willstätter が過酸化酵素を精製したる方法を附記すれば

1. 先づ細胞の儘透析を行ふ。此時多くの隨伴質は除去せられ、酵素は大部分細胞内に残留す。
2. 稀薄礬酸溶液にて處理し細胞内の非滲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. 弱滴性にして吸着を疎隔せしむ。之には先づ少量の Baryt を用ゐて酸性の隨伴質を去り、更に滴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。此際附隨し居りたる配糖體は吸着の儘隔離せらる。
5. 誘出液を濾過し  $30^\circ$  にて真空蒸縮し多量の Alcohol を加へて沈澱せしむ。

## 第十節 酵素の命名

諸種の酵素を命名するには概ね二種の方法による、その一は酵素に冠するにその酵素の爲めに分解せらるる物質の名辭を以てす、例へば澱粉酵素<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麥芽糖となし、脂肪酵素は脂肪を分解して Glycerin と脂酸とに變じ、蛋白酵素は蛋白質を分解して Proteose, Pepton 若くは Amino-酸となすものなり。第二

<sup>1</sup> Amylase <sup>2</sup> Lipase <sup>3</sup> proteolytisches Ferment



の方法はその酵素が有する作用を表はす名辭を採りて名稱をなすにあり、酸化酵素<sup>1</sup>、脱-Amino-酵素<sup>2</sup>の如し、前者は諸種の有機物の酸化に與かり、後者は Amino-酸、Amino-purin 等に働きて Amino-基を分離せしむ。

## 第二章 水解酵素

水解酵素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変化せしむる作用を有し、動物体内には主として唾液及び脾液中に存す(但し犬の唾液中に存するこまなし)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。尚絲狀菌、麴菌及び細菌中に含有せらる。

澱粉酵素の澱粉に作用するや先づ之を液化し、次で之を糖化す。糖化の作用は 80° に於て 5 分間加熱によりて消失するも液化の作用は此際未だ残留す。尚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<sup>3</sup>)

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。これら分解物は皆尚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

<sup>1</sup> Oxydase<sup>\*</sup> <sup>2</sup> Desaminase <sup>3</sup> Holmbergh: Z. f. Physiol. Chem. 68 1924  
134, 68 [1924]

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を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頗る増加し麦芽澱粉酵素にては 45°、唾澱粉酵素にては 40° に至適温度を有す。

麦芽澱粉酵素は 20—30° の温度にては分解を蒙るこま殆んぎ之なきも、30—40° 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°、唾澱粉酵素に對しては 57.5° (食鹽の存在にて)なり。70° に於ては全く其作用を失ふ。

完全に透析せられ鹽類を含有せざるに至れば動物性澱粉酵素液は其作用を失ふ、斯の如き溶液に鹽化物を添加する時は酵素の作用再び出現す、此際陽-Ion は賦活に何等の作用を呈せざるものの如し。脾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>2</sup>)。植物性澱粉酵素は透析によりて其働を失ふこまなし。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>3</sup> は脾澱粉酵素と麦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といふ。即脾及 Taka-澱粉酵素は  $\alpha$ -Amylase に屬し澱粉を水解する際  $\alpha$ -型の麦芽糖を發生するに反し、麦芽澱粉酵素は  $\beta$ -Amylase に屬し澱粉より  $\beta$ -型の麦芽糖を分離せしむ。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脾澱粉酵素及麦芽澱粉酵素間に異なるを見、

<sup>1</sup> 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)

<sup>2</sup> Willstätter, Waldschmidt-Leitz Hesse: Z. f. Physiol. Chem. 126, 143, [1923]

<sup>3</sup> Kuhn: A 444, [1925]







て葡萄糖を Benzaldehydcyanhydrin となすこいふ。最後に此物は d-Oxynitrilase なる Benzcyanase によりて Benzaldehyd 及び青化水素に水解せらるるなり。

Emulsin の作用は 45—50° に於て至適温度を有し、約 70° に於て破壊を蒙る。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二酵素の量は同じからず其分布も亦一様ならず。従て單に  $\beta$ -Phenolglucosid (Salicin, Arbutin, Aesculin 等) 及  $\beta$ -Methylglucosid のみを分解する酵素のみ存在するこいふ。

尚蝸牛及醸母の中に見出さるる Gentibiase (Gentibiose を分解する酵素) 及 *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor* 等の菌類並びに諸種の種子中に存する Cellobiase (植物纖維及び半纖維素を分解する無脊椎動物體中にて Cellobiose を分解する酵素) は Emulsin 中の  $\beta$ -配葡萄糖體酵素と同一物なるべしこいふ。

#### 第四項 $\beta$ -Galactosid-酵素

##### 4. 乳糖酵素 Lactase

乳糖酵素は乳糖を水解して葡萄糖を 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。高加察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。葡萄糖を 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 Galacto-

lactase なるものの如し。Kefirlactase は中性反應に於て至適酸度を有し、Emulsin-乳糖酵素は pH=4.4 にて至適酸度を示す。

#### 第五項 $\alpha$ -Galactosid-酵素

5. Melibiase 苦扁桃、下酵性醸母中に存し Melibiose を葡萄糖を Galactose に水解し、又 Raffinose を蔗糖を Galactose に水解する酵素なり。

#### 第六項 $\beta$ -配果糖體酵素

##### 6. 蔗糖酵素 Sucrase (Invertin, Saccharase)

蔗糖酵素は蔗糖を分解して葡萄糖及び果糖に變化せしむる酵素なり。廣く植物界に存在するも動物には腸粘膜中に存在するに過ぎず。

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温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碍せらる。尚  $\beta$ -Glucose も同様に其作用を阻害す。Aceton 處理は酵素を害ふこいふも 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尚 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、温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 も亦之に障碍を與ふ。Kuhn は之を Glucosaccharase と稱せり。

#### 第七項 Nucleosid-酵素

Nucleosid に作用して之を Purin 及糖に分解す、恐らく糖の種類により酵素を異にするものならむ。組織中にあり、Adenosin を水解する Adenosin-酵素は至適温度 37°, 至適 pH=7.5 なり。

水解産物は酵素の作用を障碍す。



## 第二節 Ester を分解する酵素

炭素酸-Ester の分解及合成を司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、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び 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 に酪酸に變じ、又 Monobutyrim を鹼化して酪酸を 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を随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鹼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鹼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 2cc の  $NH_3\cdot NH_4Cl$ -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° にて水解する如き酵素量を云ふ。(乾燥したる膵臓 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  $NH_3\cdot NH_4Cl$ -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° 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膵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を考へられたりしも Willstätter<sup>1</sup> 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を有するものに対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 中には數年に亙りて之を貯ふることを得。

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



約 40° を以て至適温度とし、致死温度は約 55° にあり。

脂肪の中 **群脂肪酵素** 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数増加するに従ひて酵素の爲めに分解せらるるこゝ容易となり、Trilaurin に至りて其極に達す。夫より脂酸分子大きなるや急に分解度小となり Tristearin の如きは分解せらるるこゝ比較的不良なり。

純粹なる脂肪酵素は全く糖及蛋白質の反応を缺く。

## 2. 胃脂肪酵素

胃脂肪酵素は酸性反応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適性に於て抑制し、酸性に於て賦活する随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 に對し群脂肪酵素と一致する性状を有す云ふ。

## 3. 肝-Ester-酵素

**肝脂肪酵素** は普通の中性脂肪に作用するこゝ難く、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数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ゝも亦溶解度大なる爲なるべし。

其作用は恒 定せる酸度にては零次の反応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。(之に反し群脂肪酵素は單純-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)。

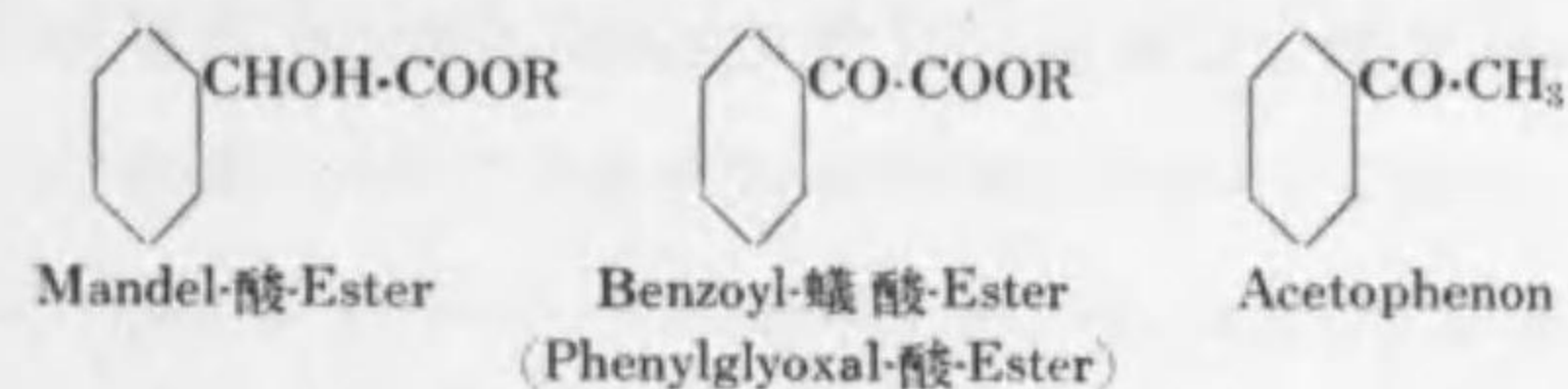
<sup>1</sup> Davidsohn Bioch. Z. 45, 284 [1912]; 49, 249 [1913.]

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

至適酸度は pH 7.8—8.8 の間にあり。

群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。



4. **Cholesterinester-酵素** 血清及其他の組織中にあり。枸橼酸鹽及蔞酸鹽は其作用を補助す。

5. **Lecithin-酵素** 腎, 小腸, 脾, 肝, 睪丸, 睪, 大腸, 腦, 卵巢, 副腎, 肝, 血管, 心筋, 骨骼筋等に見出さる。pH 7.5 に於て至適酸度を有し, 至適温度は 38° なり。中性にては抵抗力強きも酸性及鹼性溶液にては破壊せらる。磷酸鹽, Cholin, Glycerin の添加は其作用を障碍せざるものの如し (King<sup>2</sup>)。

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

<sup>2</sup> King: Bioch. J. 25, 799, [1931]



## 第二項 植物性脂肪酵素 Phytolipase

植物性脂肪酵素は動物性脂肪酵素と異なりて凡ての溶媒に溶解することなく、酸性反応(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も之に酸を加ふる時は活性を帯ぶるに至る、蓋し反応が至適酸度に近づくと爲ならむ。尙發芽時に際しては酸の添加を待たずして中性反応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碍を蒙る。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.)と云ふ。

分裂菌及び細菌は又夫々脂肪酵素を含有す。

## 第三項 爾他の Esterase

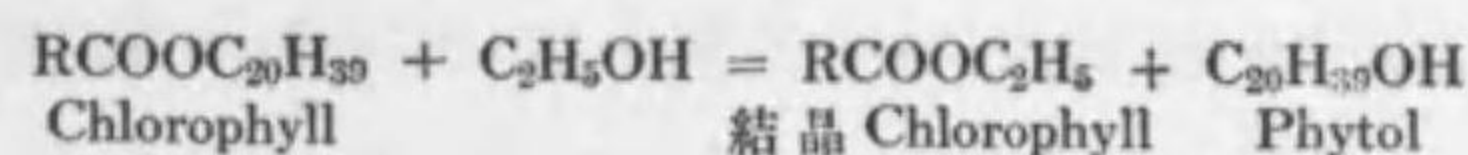
Ester を水解する酵素は上述の如く脂酸-Ester を分解するものの外尙 Tannin, Chlorophyll 及び天然に存する磷酸-Ester 及び硫酸-Ester を水解するものあり。

## Tannase

Tannin はよく分裂菌の爲めに分解せられ其構成分たる Glucose 及 Gallus-酸に變ず。Tannin は普通二分子の Gallus-酸の一方の炭素酸基と他方の 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。一次の反応式に一致する分解順程を示す。

## 磷酸酵素

Glycero-磷酸, 六炭糖磷酸-Ester, Mononucleotid, Amylopectin 等より磷酸を分離す。恐らく同一の酵素によりて營まるるものならむ。Magnesium-Ion によりて賦活せらる。動物諸組織及び微生物中にあり。動物組織中の磷酸酵素は pH=8—9 に於て至適酸度を有し、Aspergillus 中の磷酸酵素は pH=3 及 5.5 に於て至適酸度を示す。

## 硫酸酵素

Phenol 及 Kresol 等の硫酸-Ester を分解する Pheno-硫酸酵素と、Chondroitin-硫酸を分解する Chondro-硫酸酵素とを區別す。前者は動物組織及び微生物中に存し、後者は B. pyocyaneus 及 B. proteus 等の腐敗



菌中にあり、何れも Magnesium-Ion によりて賦活せらるるこゝなし。

### 第三節 蛋白質酵素

蛋白質に作用して之を Polypeptid に水解する酵素を蛋白質酵素と稱し之に Pepsin, Trypsin, Kathepsin, Protamin-酵素等を區別す。

1. **Pepsin** 酸によりて賦活せられ強き酸性反應に於て諸種の蛋白質陰 Ion に作用して之を Polypeptid に分解するも之より Amino-酸を分離せしむるこゝなき酵素なり。動物胃液中に存す。

2. **Trypsin** 腸活素によりて賦活せられて弱鹼性反應に於て蛋白質陽 Ion に作用し之を分解して Polypeptid となす酵素なり。膵液、白血球中に存す。

3. **Kathepsin** 青酸、硫化水素、還元型 Glutathion 等によりて賦活せられ弱酸性反應に於て蛋白質分子(等電點)に作用して之を Polypeptid に分解する酵素なり。動植物組織の細胞、白血球等内に存在す。

4. **Protamin-酵素** Protamin に限りて作用する酵素にして至適酸度及吸着の關係に於て Trypsin に似るも蛋白質によりて障礙を蒙らず。膵液中に存在す。

**蛋白質水解度の測定** 蛋白質酵素の水解能を測定するに或は之を乾酪素又は Edestin に作用せしめたる際殘存する蛋白質を沈澱せしめ之を秤量するか比濁法にて測定し、或は膠等に作用せしむる際に伴ふ粘稠度の變化を追究し、或は電導度又は旋光度の變化より之を検査するも意義の正確なる測定法は以下の四種なり。

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ゝを得。但し反應系中に安門鹽存在し、又磷酸緩衝剤等を用ひたる際には此方法を適用するこゝ難し。

3. **Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz<sup>1</sup> の滴量法**。Alcohol を加ふる時は Amino-酸及 Polypeptid の Amino-基の電離は抑制せらるるに反し炭素酸基は 50% の Alcohol 溶液にても電離し居るを利用し炭素酸基分離の度を追究するこゝを得。此方法は安門鹽又は磷酸鹽の存在に於て之を施行するこゝを得。

4. **Linderström-Lang の NH<sub>2</sub>-基滴定法**。Alcohol を 90% の濃度に至るまで加へたる後 0.1N 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(極めて鹼性度弱き 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剤は毫も滴定を妨げず。

尤も蛋白質分解の模様を究知せんを欲せば是等の諸法を巧みに應用するこゝを要す。

#### 第一項 Pepsinase

Pepsinase は純蛋白質を Proteose 及 Pepton に分解する酵素にして胃液中に存在する Pepsin 之に屬す此種の蛋白質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。胃を有する殆んそ總ての脊椎動物に存在し、唯少許の魚

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



類にこれを缺く。純粹なる結晶性蛋白質として分離せられたりし稱せらる。

Pepsin は粘素及び角素等を除くの外殆んそ凡ての蛋白質を分解すれども Protamin には作用するこなし、これ Protamin は比較的簡單なる構造を有する爲なるべし。

蛋白質を Pepsin にて消化する際には常に同量の  $\text{NH}_2$ -基及び  $\text{COOH}$ -基を遊離す。

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。

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 に対しては pH 1.5, 乾酪素に対しては pH 1.8, Hemoglobin 及膠に対しては pH 2.2 なり。且つ其作用は同酸度の溶液にても鹽酸, 硝酸, 磷酸, 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狀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少し遅く、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。

Pepsin は一般酵素に於けるが如く温度の影響を蒙るこ甚だ鋭敏なり。零度に於てはその作用甚だ遅々として進まず殆んそ皆無し稱して可なるも、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

<sup>1</sup> Waldschmidt-Leitz 及 Künstner: Z. f. Physiol. Chem. 171, 290 [1927]

<sup>2</sup> Northrop: J. Gen. Physiol. 1, 607 [1919]; 3, 211 [1920]; 5, 263 [1922]

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緩徐にして 65°に至るも尙ほその働を保有すこ云ふ。中性鹽の存在は Pepsin の作用を障碍す。

Pepsin を Proteose の濃厚なる溶液に作用せしむる時は Proteose は蛋白質酵素の作用によりそれよりも複雑なる Plastin と稱する蛋白質様物質に変化す。

## 第二項 Trypsin

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

### 1. Trypsin, 胰蛋白質酵素

Trypsin は脾液中に存在し腸活素に遇ひて蛋白質を分解する酵素なり、賦活せられたる Trypsin は凡ての溶解性蛋白質及び膠原, Reticulin, 角素以外の多くの不溶解性蛋白質に作用して先づこれを Proteose 及び Pepton に變じ更にこれを分解して簡單なる Peptid となし, Mono-及び Diamino-酸等を分離せしむ。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。

Trypsin を脾臓より製出するには新鮮なる豚脾を直ちに Aceton 及 Ether にて脱水脱脂し Glycerin にて抽出し之に同量の水を加へて稀釋し、弱酸性反應 (pH 4) に於て礬土にて處理して脂肪酵素, Erepsin, 活素原等を除去し、濾液を pH 7 にて礬土を以て反復處理して Carboxypolypeptidase を之に吸着せしむる時は其上清に Trypsin を残留す。(礬土を稀薄安門水にて誘出する時は Carboxypolypeptidase を得)。

Trypsin を賦活して、蛋白質を分解する能を得しむる酵補素を腸活素と稱す。有效なる腸活素液を作るには腸粘膜を剝離し之に Aceton を加へ脱水し、更に Ether を加へて脱脂し乾燥したるものを稀薄なる安門液にて抽出し、該抽出液を低温 (30—35°) にて乾潤したる後水に溶解し此時生じた



る不溶解物を除去し、濾液に醋酸を加へて弱酸性をなし此際生ずる沈澱を廻轉沈澱法によりて除去し、其上清に1%昇汞を加へ此處に生じたる沈澱を去り其濾液に硫化水素を通じて水銀を除去し、硫化水素を發散せしめたる後中和すべし。中性の腸活素溶液は數週の保存に堪ゆ、非透析性を示し Alcohol 及 Aceton に沈澱す。45°にては安定なるも50°に於て既に一部破壊を被り煮沸によりて全く其作用を失ふ。

腸活素は不活性の状態にて膵臓より分泌せらるる膵液中に存在し、腸に至り腸壁に吸着せられ此處に於て恐らく Erepsin の作用を蒙りて初めて活性の腸活素に變ず、正常の腸液は腸活素を含有するこゝなく又腸粘膜も不活性腸活素を含む膵液の來灌に遇ふに非ざれば腸活素を含有せず。

Trypsin の至適反應は蛋白質の種類によりて差あり膠に對しては pH 8.2—8.7 なり。酸度稍々強きに失すればその作用阻止せらるるも破壊を蒙るこゝ少し、之に反し稍々鹼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こゝいふ、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ゝを得。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-酸又は完全酸及び鹵水解物の存在によりて毫も其作用を減するこゝなく、之に反し Trypsin にて水解を蒙らずして殘存する Peptid-産物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。又血清蛋白素の如く Trypsin によりて分解せらるるこゝ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 の作用を害するこゝなきも、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。

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

## 2. 白血球蛋白酵素

多核中性白血球は Trypsin に似たる酵素を含有す、その性状は兩者の間に著しき差異を見ず。

### 第三項 Kathepsin, 組織蛋白酵素

弱酸性反應に於て蛋白質非解離分子に作用して之を水解する蛋白酵素にして各種組織細胞内に含有せられ還元型 Glutathion, Cystein, 硫化水素等によりて賦活せらる。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此酵素の爲めに漸次分解せらる。此現象を自家分解と稱す。

血液によりて充分に灌流せらるる正常組織内に於ては酸化作用能く行はれ細胞内に於ける還元型 Glutathion の量一定度を越さざるも血液の運行止まり細胞内の酸化不充分をなれば Glutathion は悉く還元型に變じ、此ものは細胞内にありて Kathepsin の作用を阻止し居れる重金属と結合する爲め、Kathepsin 賦活せられ、且つ酸素不及に伴ふ乳酸發生に因る組織酸性度の増加 (pH 6) により Kathepsin の作用促進せらるるなり。

組織蛋白酵素は 40° にて最もよく作用し、65° にて全く破壊せらる。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。こゝに腫瘍に於て然りこす。

至適酸性度は pH 3—5 なり。酸度強きに失すれば作用減退す。

細胞の蛋白質の pH は生時には 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をなり 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碍するを以て不凝固窒素は 50% より増加するこゝなし。

### 第四項 Protamin-酵素

膵液中に存し Protamin を水解する酵素なり。其性状 Trypsin に似るも其作用には腸活素の賦活を要せず。

Protamin-酵素を得るには膵抽出液より酸性反應に於ける礬土吸着によ



り Erepsin を去り, 中性反應に於ける礬土吸着により Carboxypolypeptidase を去り, 其母液に少量の卵蛋白素を加へて活性 Trypsin の痕跡を抑止すれば非活性 Trypsin と共に Protamin-酵素を含有する溶液を得。

Protamin-酵素は pH 8.0 に於て至適酸度を有し Clupein 及 Salmin 等に作用して Arginin を遊離せしむ。

#### 第四節 Peptid-酵素

天然に存する Polypeptid 及び其誘導體に作用して Peptid-結合を水解する酵素なり。之に Dipeptidase, Amino-polypeptidase 及 Carboxy-polypeptidase を區別す。Dipeptidase 及 Aminopolypeptidase は pH 4.0 にて礬土にて吸着せらる。

Carboxypolypeptidase は pH 7.0 にて礬土にて吸着せらる。後 pH 7.0 にて Kaolin にて吸着を行ふ時は Proteinase 吸着せらる。此ものは Enterokinase に遇ひて蛋白質分解作用を發揮す。

Waldschmidt-Leitz 等に従へば Trypsin は Carboxypolypeptidase と Proteinase との混合なり。Carboxypolypeptidase は蛋白質分解産物を水解する力を示すも, Enterokinase に遇ひて其力更に大きなる。Proteinase は全く作用を呈せず Enterokinase に遇ひて初めて作用を示す。

##### 1. Dipeptidase

Dipeptid に作用して二個の Amino-酸を發生する酵素にして該 Dipeptid は Peptid-結合部に連接して Amino-基及び炭素酸基各一個存在するを要す。

##### 2. Aminopolypeptidase

Peptid-結合部に隣接して遊離の Amino-基を有し, 且炭素酸基の連接せざる如き Polypeptid に作用して Peptid-結合を水解する酵素なり。従て Dipeptid の Ester 及酸-Amid, 脱-Carboxyl-peptid も亦此酵素によりて水

解せらる。尤も Amino-酸の数が一定度以上に達したる Polypeptid にして Tyrosin を含有する爲め炭素酸基の解離増進したるものには作用せず。例へば Leucylglycyltyrosin, Glycylalanyltyrosin, Glycylalanylglycyltyrosin は Amino-polypeptidase にても水解せらるるも Leucyltriglycyltyrosin は最早作用を蒙らざるが如し。

pH 7-8 に於て至適酸度を有す。

##### 3. Carboxypolypeptidase

遊離炭素酸基の解離が大なる Polypeptid に作用して其 Peptid-結合を水解せしむる酵素なり。或數以上の Amino-酸より構成せられ而かも Tyrosin が末端に連結せられたる Polypeptid, 若くは Amino-基が Acyl-化せられたる Di- 及 Polypeptid は此酵素の作用を蒙る。

Carboxypolypeptidase は脾及白血球中に存す。

##### 1. 腸-Erepsin

腸内に分泌せらるる酵素にして, 尙多量に粘膜内に存在す。Dipeptidase, Aminopolypeptidase 及び Prolylpeptidase の混合物なり。

Erepsin の作用には基質に遊離 Amino-基存在するこゝ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>1)</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。此時夾雜せる Trypsin は母液内に残留す。

##### 2. 脾液 Carboxypolypeptid-酵素

脾液中に存し, 天然に存する各種の Carboxypolypeptid に作用して之を水解する酵素にして其至適酸度は約 pH 8 なり。

##### 3. 組織の Peptid-酵素

<sup>1</sup> Waldschmidt-Leitz 及 Klein: Berichte 61, 299 [1928]



赤血球及び血小板中には Glycyl-*l*-tyrosin を分解する Peptid-酵素あり。血漿に時こして稍々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 Peptid-酵素の作用を検するに腎臓は Pepton 分解作用を呈するこ最も強く腸粘膜、脾臓、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。

Abderhalden は Polypeptid を用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を認めたり。Abderhalden の検査によれば各臓器は自己成分こして含有せらるる Pepton のみを分解する Peptid-酵素を有するに過ぎず唯腎臓が獨り凡ての Pepton を分解するこを得るのみなり云ふ。但し悪性腫瘍には他の臓器の Pepton を分解する作用 (Heterolyse) ありこいふ。

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こいふ。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あり。

### 第五節 Amino-基を離解する酵素

Amino-基又は其誘導體を有する化合物に作用して之を分解し安門又は其誘導體を遊離せしむる酵素なり。其内に酸-Amid (馬尿酸, Asparagin, 尿素等)を酸こ安門に水解するもの; Arginin を Guanidin こ Ornithin に水解するもの; Aminopuriu を安門こ Oxypurin に水解するものを區別す。

#### 第一項 酸-Amid の水解

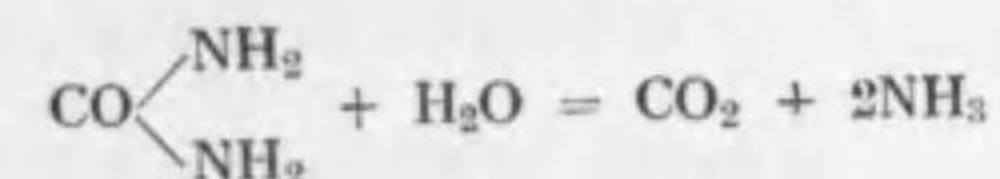
酸-Amid を水解する作用は動植物に汎く行はる。

#### Histozym

馬尿酸を安息香酸こ 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こ炭酸こに變ぜ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 NH<sub>3</sub> 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ず。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 CO<sub>2</sub> 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°, 細菌の Urease は 50° にして致死温度は 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剤を用ふるか(但し此

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

<sup>2</sup> Van Slyke: J. Biol. Chem. 73, 695 [1927]



際は反応速度著しく減少す), 甚だ稀釋したる尿素液に就て行ふに非ざれば作用忽ちにして障碍を蒙るこゝ多し。

尿素酵素は  $\alpha$ -Amino-酸の添加により其作用を維持す。  $\beta$  及  $\gamma$ -Amino-酸には此作用なく, 馬尿酸, Histidin-methylester 等の置換-Amino-酸には原Amino-酸と同じく保護作用を呈す。尿素酵素は金屬器を用ゐて製造したる蒸餾水中に有する微量の銅, 鉛等にて破壊を蒙むり Amino-酸添加によりて破壊を免かるるなり, 全部硝子製の蒸餾器を用ゐて作れる水には尿素酵素破壊の作用なし。

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, 之を再結晶して原粉より 730 倍效力大なる物質を得たり。

尿素酵素を動物の皮下に注射する時は其作用によりて發生する安門の爲に動物を死に至らしむ。(Tauber 及 Kleiner<sup>2</sup>)。

#### Asparagin-酵素

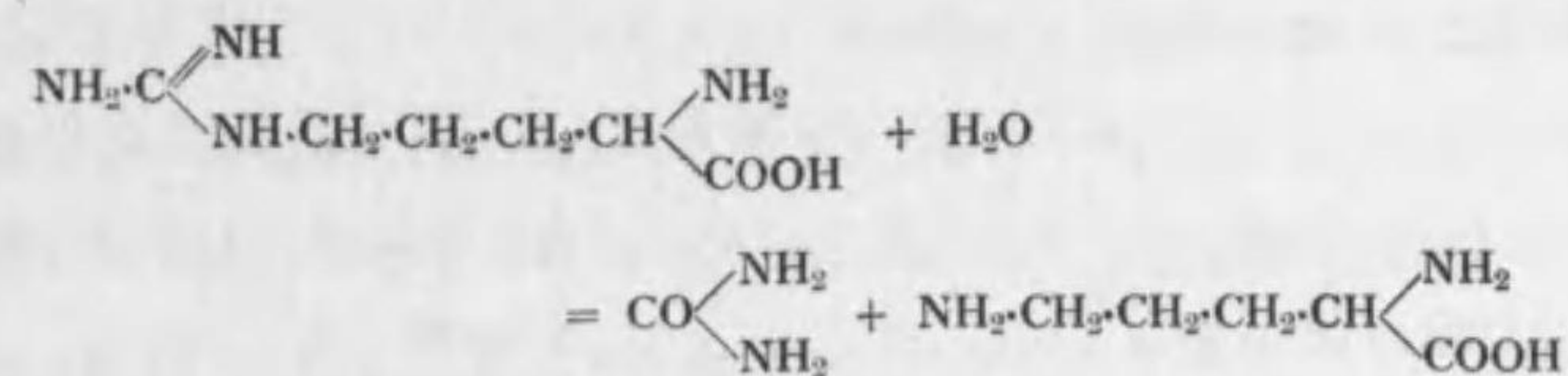
Asparagin 及 Glutamin より  $\text{NH}_3$  を分離する酵素にして良く破碎したる酵母を水又は Glycerin にて浸出する時得らる。牛の肝臓よりも製出せられたり。熱-Alcohol, Aceton によりて容易に破壊せらる。pH 4.5 にて沈澱せらる。pH 7.8—8.1 にて最もよく作用す(Geddes 及 Hunter<sup>3</sup>)。

#### 第二項 Arginin-酵素

d-Arginin を Ornithin と尿素とに分解する酵素にして肝臓, 腎臓及睾丸等に存在す, 卵巣には存在せず。一般に男體組織は女體組織に比して Arginin-酵素を含有するこゝ大なり。こゝ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>4</sup>), 尙汎く植物界に

1 Sumner: J. Biol. Chem. 69, 435 [1926]; 70, 97 [1926]; 76, 149 [1928] 2 Tauber 及 Kleiner: J. Biol. Chem. 92, 177, [1931] 3 Geddes 及 Hunter: J. Biol. Chem. 77, 197, [1928] 4 Edlbacher 及 Bonem: Z. f. physiol. Chem. 145, 69 [1925]; Edlbacher 及 Röhler: Z. f. physiol. Chem. 148, 264, 273 [1925]

見出さる。



Arginin-酵素の作用は此際分離する尿素を尿素酵素にて分解し安門として測定す。

50° に於て至適温度を有し, 至適酸度は pH=7.3 (Hino<sup>1</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, Arginin-methylester, Agmatin (Arginin の脱炭素酸化を受けたものに作用せず且つ Arginylarginin は其 Arginin の半量丈水解せらるるより見れば Arginin-酵素は遊離炭素酸基を有する Arginin のみに作用するものの如し。

磷酸鹽は其作用を増進し, Ca-Ion は之を障碍す, 分解産物中 Ornithin は障碍を與ふるも尿素は何等の影響を與ふるこゝなし。

Arginin-酵素に對し還元型 Glutathion は活素として作用す。還元型 Glutathion より分離せられたる酵素は全く其作用を失ふ。之に Cystein, 還元型 Glutathion, H.S を作用せしむれば再び活性を呈す。Cystin には賦活の性質なし(Waldschmidt-Leitz 等<sup>2</sup>)。

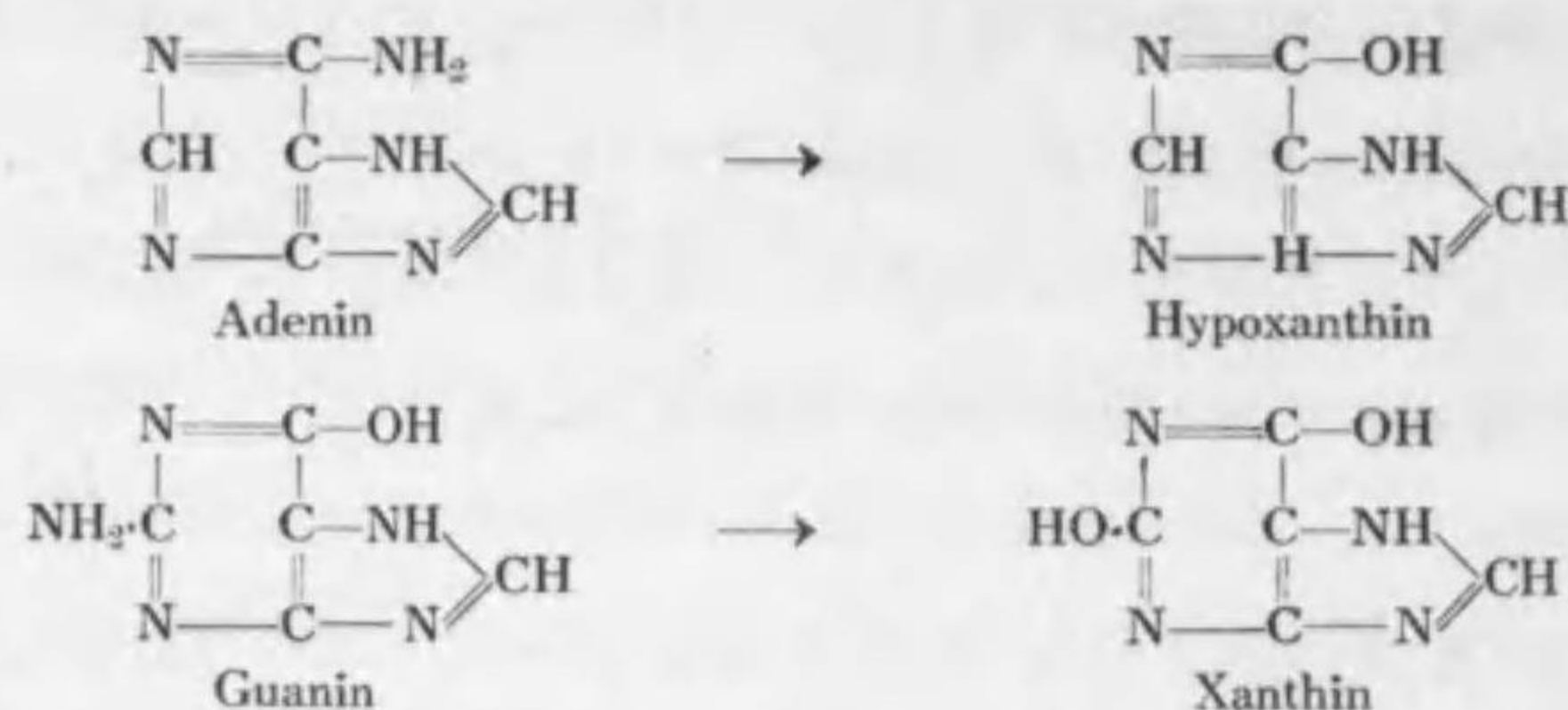
#### 第三項 Purin-脱-Amino-酵素

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營む。分泌液中には含有せられざるものの如し。

1 Hino: J. Bioch. 6, [1926]. 2 Waldschmidt-Leitz: Naturwissenschaften. 19, 964, [1931]



Purin は其遊離たるを、Nucleosid として存在するを問はず其内に存する  $\text{NH}_2$ -基は下の如く水解により離解せらるるなり。



此等の作用を営む酵素を夫々 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-Amino-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 Amino-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-Amino-酵素及び Guanosin-脱-Amino-酵素 Adenosin 及び Guanosin を水解して Amino-基を離解せしめて Inosin 及び Xanthosin に變ずる酵素にして兩者同一なるものか將た各自異なる酵素なるか判明せず。

### 第三章 酸化に與かる酵素

蛋白質、脂肪、糖質等は體外にては酸化せらるるに困難なるに拘らず

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完全に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に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るを得。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るを重要とすものを 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るを見るものを Wieland の脱水素酵素説とす。生體内にては此兩作用共に行はるるを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古來種々の説明ありしに雖も Warburg<sup>2</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を唱へ酸素賦活を説明せり。之は總ての細胞は鐵を含有し；細胞の酸化機能は青酸、亞砒酸、焦性磷酸、硫化水素等鐵と不解離性化合物を形成するものによりて抑止せられ；全く鐵を含有せざる糖炭は酸化的觸媒の作用なきに反し之に微量の鐵を附加すれば其作用を獲得するに等より到達

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



したる考察にして Warburg は獸炭若くは血炭と共に Cystin 若くは Leucin 等を振盪する時は  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  若くは  $\text{H}_2\text{S}$  等に分解するを認めたり。

Warburg は組織若くは獸炭を外氣を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て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。此の如き装置を用ゐて検査せられたる處によれば組織並びに獸炭が Amino-酸を酸化する機能は表面活性にして Amino-酸の吸着を阻止する化合物(麻醉劑)の存在により減退し(Warburg<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  $38^\circ$  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 Warburg の獸炭模型にては纔かに Amino-酸、蔞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充分なる處なり。

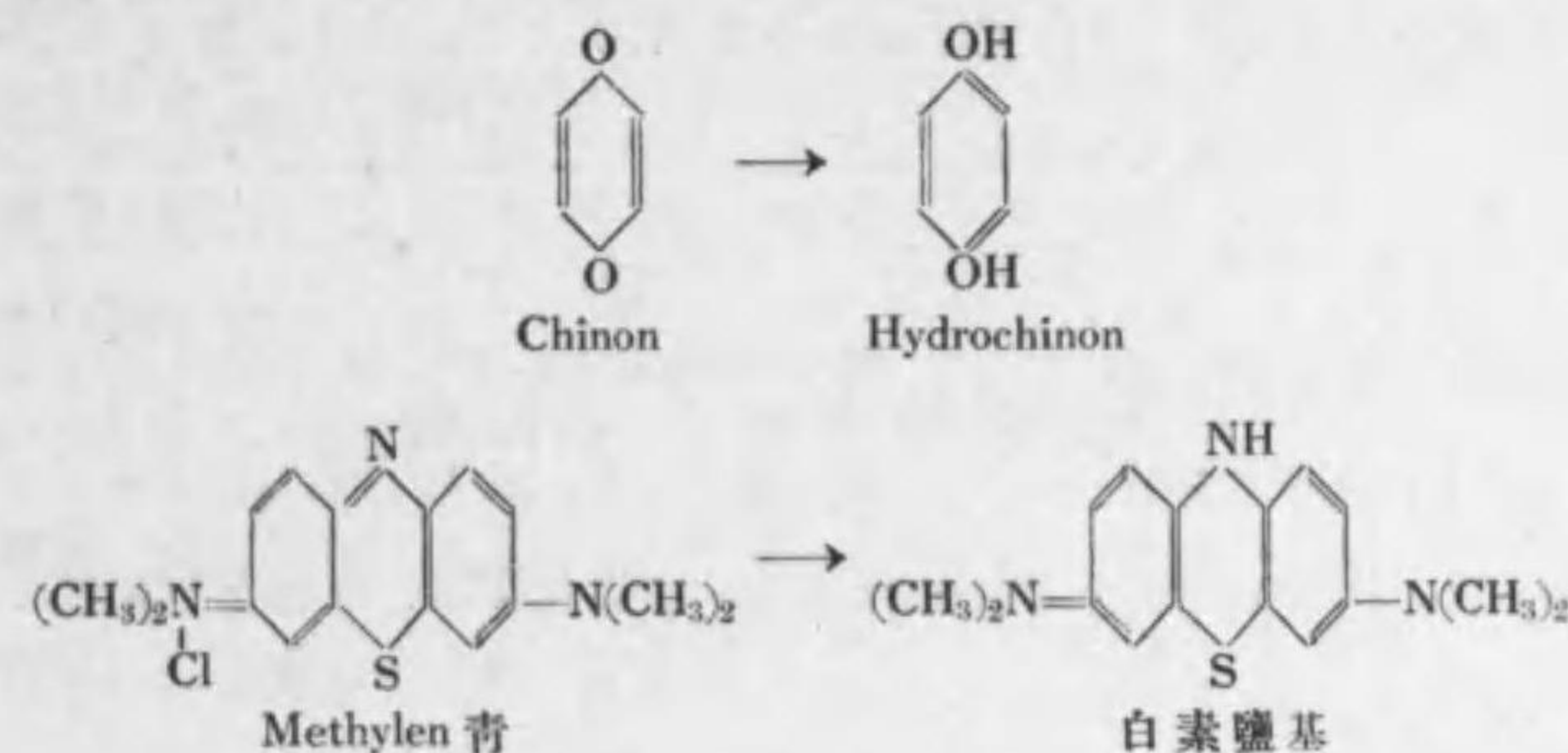
## 第二節 脱水素化作用<sup>5</sup>

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。

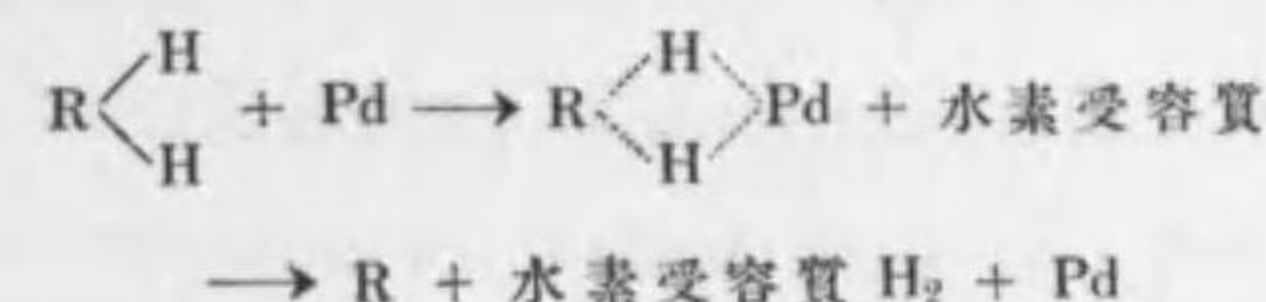
Wieland<sup>6</sup> は酸素の存在せざる處にて Alcohol を Palladium-黒と共に振盪したるに Alcohol は Aldehyd に酸化するを認めたり、之れ Palladium が水素と結合する力強く  $\text{PdH}_2$  を生成するが爲に Alcohol より水素を奪取して之を酸化せしむるに因る。然れども此時 Palladium-黒と結合したる水素を除去せざる時は反應は速かに停止すべし、之に反し若し此際 Chinon 若く

1 Warburg: Bioch. Z. 113, 257 [1921] 2 Toyoda: J. Bioch. 7, 217 [1927]  
3 Toyoda: J. Bioch. 7, 209 [1927] 4 Tsuneyoshi: J. Bioch. 7, 259 [1927] 5  
Dehydrogenation 6 Wieland: Berichte deut. chem. Gesells. 55, 488, 2606 [1912]

は Methylene-青を添加し置く時は反應は更に進歩して盛に Aldehyd を發生し之と同時に Chinon は水素をとりて Hydrochinon, Methylene-青は水素を得て無色の Leuko-化合物に變ずるを見る。

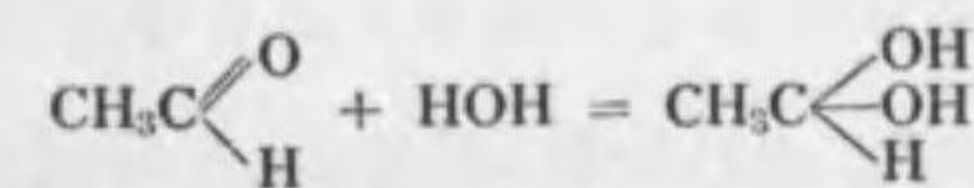


Wieland は水素賦活の機序を説明するに被酸化物内の水素は親和力強い Palladium の爲めに副價鎖を以て吸着せらるる結果副價鎖の飽和に伴ひて被酸化質内結合が疎隔せらるるものなりとせり。



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。

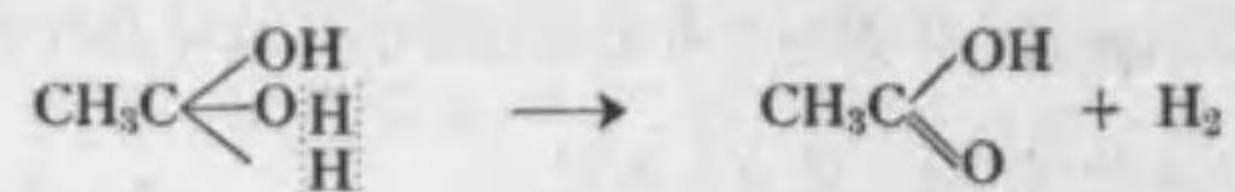
Aldehyd が酸に酸化せらるる反應も亦 Palladium-黒にて促進せらる。尤も此時は必ず幾分かの水を必要とし、全く乾燥したる Aldehyd は Palladium-黒にて酸化せらるるこなし。之れ Aldehyd は一旦水を得て次の如き水化物となり。



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。

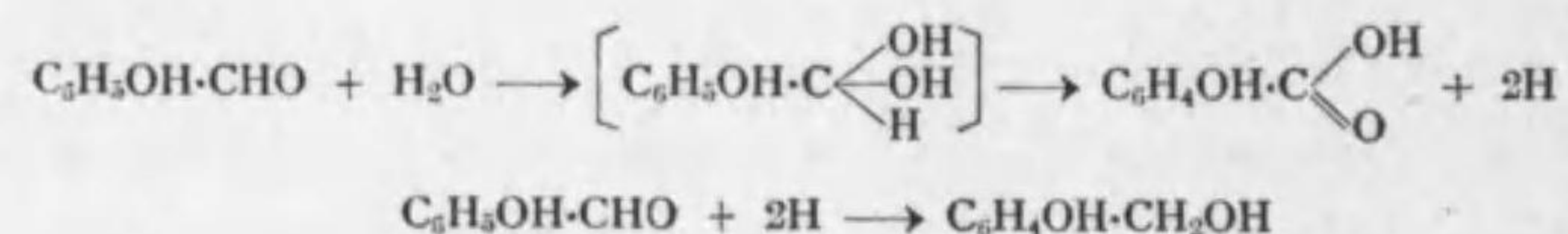


此見解の正當なることは Chloral  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  は Palladium-黒及び Methylen-青によりて毫も變化を蒙らざるに反し其水化物なる水化-Chloral  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  は直ちに酸化せらるるによりても知らるべし。

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ぜしめ；又同様に Hydrochinon を Chinon に、Pyrogallol を Purpurogallin に變化することを全く酸素の不在の下に遂行したり。

斯の如き脱水素化作用による酸化は 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脱水素酵素と稱す。

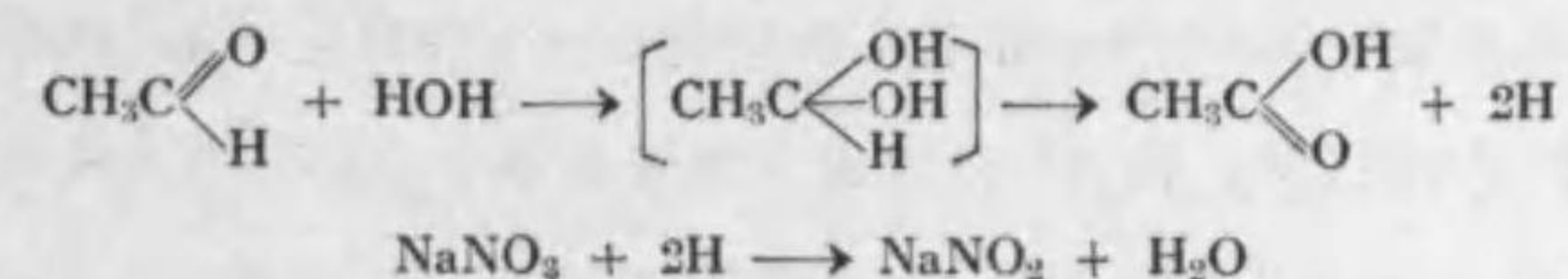
新鮮なる牛乳に Formaldehyd と Methylen-青とを加ふる時は煮沸乳の時と異なり Formaldehyd は酸化せられて蟻酸に變ずると同時に Methylen-青は還元せられて脱色す。之を Schardinger の反應と稱す。Wieland は此現象を説明するに乳汁中に一種の酵素ありて Palladium-黒の如く作用し水化-Aldehyd より水素を奪取して之を蟻酸に變ぜしむるに際し Methylen-青は水素受容質となりて働き脱色するものなりとせり。之れと同じ酵素により二分子の Salicylaldehyd の内一分子は酸に酸化せらるると同時に、他の分子は水素受容質として作用し還元せられて Alcohol に變ず。



馬鈴薯の水浸出液は還元作用を呈し之を硝酸曹達の水溶液及び Acetaldehyd と共に  $60^\circ$  に温むる時は暫時にして硝酸鹽は亞硝酸鹽に還元

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

せらるるを認むべし。此の現象も Wieland の説明したる如く脱水素酵素が 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思ふべきを得べし。



### 第三節 生体内酸化作用

前述せる如く諸種化合物は單に分子性酸素若くは活性酸素に接したるのみにては酸化を蒙むること難く、先づ該化合物中の水素原子が賦活せられ脱却せられ易き状態となるを要するを必要とするも該水素原子と結合するものは直接又は間接に酸素にして酸素の關與することなくしては酸化作用進捗すること難し、Schardinger の反應に於けるが如く Methylen-青の存在に於て Aldehyd の酸化作用促進する場合にても Methylen-青が悉く白素に還元せらるる時は Aldehyd の酸化停止す。此時溶液を酸素に接觸せしむるを得しむる時は Methylen-青白素は酸素によりて酸化せられて Methylen-青となる時は再び Aldehyd の賦活水素を奪取して其酸化を促進せしむ、之れ分子性酸素が間接に Aldehyd-脱水素化作用を促進する例なり。

細胞内に存する Glutathion も亦諸種化合物の脱水素化作用を助成し其賦活水素原子を受容して還元型 Glutathion となる。然れども此還元型 Glutathion は分子性酸素に接觸したるのみにては酸化型 Glutathion に復歸すること難く従つて更に Aldehyd 等の脱水素化作用を助長すること能はず。之に觸し若し含鐵酸素賦活系に遇へば容易に酸化型 Glutathion に變じ Aldehyd 等の脱水素化作用に關與するを得るに至る。之れ酸素賦活系の間接に脱水素化作用を促進する例なり。



是等の事實によりて明なるが如く生体内酸化には基質の水素を賦活して其水素を酸素若くは他の水素受容質に結合するを得しむる酵素を、分子性の酸素を賦活して直接又は間接に基質の脱水素化作用を促進する酵素を、此間に立ちて Methylen-青若くは Glutathion の如く一方には基質の脱水素化作用を得しめ、他方には酸素又は酸素賦活系によりて酸化せられ基質の賦活水素を基質より酸素若くは酸素賦活系に運輸する役を営む物質を要するこゝ多し、之を水素運輸質と稱するを得べし。尤も此水素運輸質によらず直接に基質より水素が酸素分子若くは酸化賦活系に移行するこゝあり。

故に生體細胞内にて酸化が順調に行はるるには次の酵素及物質の存在を必要とするものの如し。

1. 脱水素酵素 (Dehydrogenase) 基質の水素を賦活して其水素を酸素若くは他の水素受容質に結合するを得しめ基質を酸化する酵素なり。

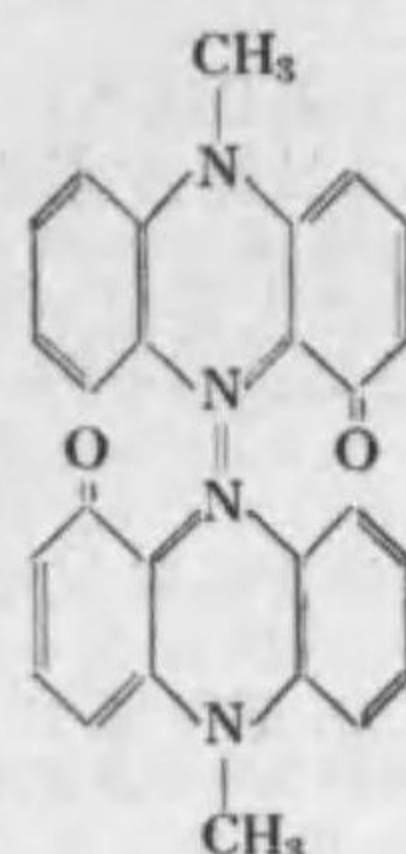
2. 添酸素酵素 (Oxygenase)\* 細胞内にありて分子性の酸素を賦活して之を Cytochrom 其他の水素運輸質に結合するを得しむる酵素なり Keilin は之を Indophenol-酸化酵素と呼べり。Warburg は Pheohemin なりせり。

3. 水素運輸質 Cytochrom, Hexuron-酸, Pyocyanin, Glutathion 等之に屬し、脱水素酵素によりて出動せられたる水素を受容して添酸化酵素の處に赴き此處に賦活せられたる酸素の爲めに酸化せられ水素を脱却す。

Cytochrom 細胞中に存し酸素忌避の状態に於て一定の吸收帯を示す。Hematin 様化合物にして酸化酵素の存在に於て Cystein 其他の化合物を速かに酸化す。70° 以上の温度、KCN, Na<sub>2</sub>S, CO 等は其作用を障碍す。

Hexuron-酸 Glucuron-酸 及び Galacturon-酸等に非ざる一種の Hexuron-酸が水素運輸質として体内酸化に必要なこゝ Szent-György によりて明かにせられたり。此ものは Katechol-誘導體、過酸化酵素及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> にて酸

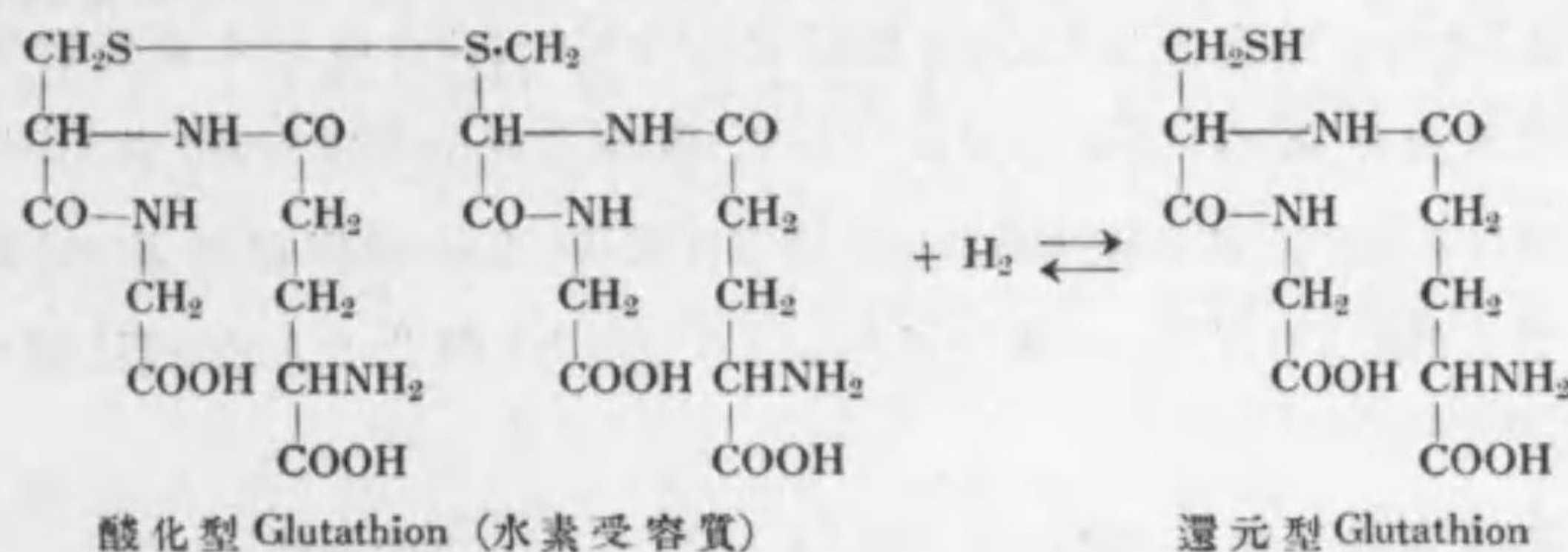
\* Bach の用ゐたるものと語同じきも意味を異にす



化せられ、此際發生したるものは Glutathion 及他の水素寄與質によりて再び還元せらる。

**Pyocyanin (Methyloxyphenazin).** *Bacillus Pyocyaneus* の生成する色素にして水に僅かに溶解し強き青色を呈す。酸を加ふれば赤色の鹽を作る。

**Glutathion** 細胞内到處に存在し。



之よりも還元電圧強きものによりて還元せられ、含鐵酸素賦活系によりて酸化せらる。

即ち細胞内には被酸化物中の水素を賦活し之を脱離せしむる酵素 (Dehydrogenase)、水素の脱離を完からしむる水素受容質 (水素運輸質) 及び直接並びに間接に脱離したる水素を酸素との結合を容易ならしむる酸素賦活系 (添酸素酵素) を具備するものなるこゝを知るべし。

**Warburg の黄色酸化酵素** Warburg は豊酸素性細胞内より酸素賦活系以外に向一種の水溶性黄色の酸化酵素を分離するこゝを得たり。此ものは脱水素酵素系によりて還元せられて白素に變ずる色素 (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> を含有し、酸素賦活系 (Pheohemin) の存在に於ては之が爲めに酸化せられて還元するも酸素賦活系存せざる時は分子性酸素の爲めに酸化せられて色素に復活するこゝを得。此酸化酵素による酸化作用は Pheohemin による酸化作用と異なり CO, KCN 等によりて障碍せらるるこゝなし (Warburg

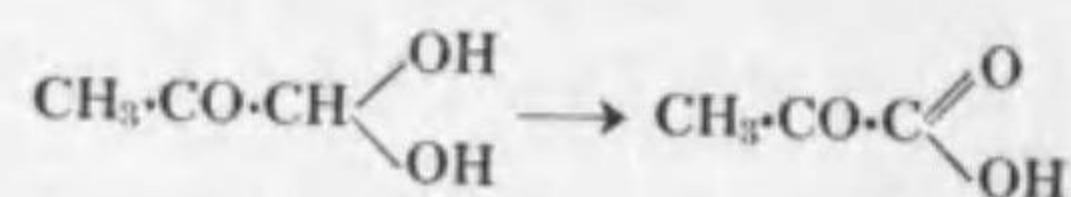


等<sup>1)</sup>

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ゝあり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<sup>2)</sup>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> 等の添加によりて初めて酸化の完成を期し得べし。

費酸素的分解時に段階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。

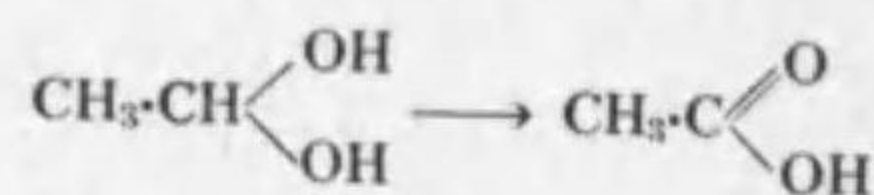
1. Methylglyoxal は水化物となりたる後脱水素化を蒙りて焦性葡萄糖に變ず。



2. 焦性葡萄糖は脱-Carboxyl-化を受け Aldehyd となる。



3. Aldehyd は水化物となりて脱水素化を受け醋酸に變ず。



5. 醋酸の受くる運命は全く想像に過ぎざれども Thunberg<sup>3)</sup> は脱水素化を受けて琥珀酸となるを説明せり。

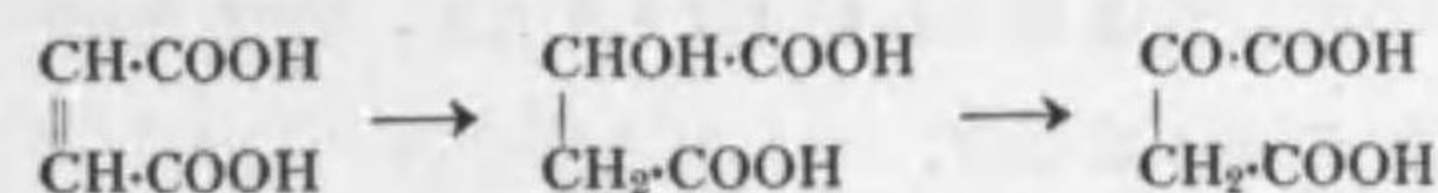
<sup>1</sup> Warburg 等: Bioch Z. 254, 438, [1932] 257, 492 [1933]    <sup>2</sup> Anoxybiontisch  
<sup>3</sup> Thunberg: Skand. Arch phys. 25, 37 [1911]



5. 琥珀酸となれば又變化は再び明瞭となる。即ち此ものは脱水素を受けて Fumar-酸となる。



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



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



此の如き林檎酸 → Oxal-醋酸 → Acetaldehyd → 醋酸の變化を Wieland<sup>1)</sup> は Palladium 模型にて證明するこゝを得たり。

#### 第四節 各種の酸化酵素

##### 1. Alcohol-脱水素酵素

動物細胞及び細菌中に含まるる酵素にして酸素の存在に於て Alcohol, Propylalcohol, Methylalcohol, Glycol, Benzylalcohol, Saligenin 等を夫に相當する Aldehyd に酸化す。肝臓及び腎臓に多し、至適温度は約 50°。青酸加里にて殆んき影響を蒙るこゝなし。

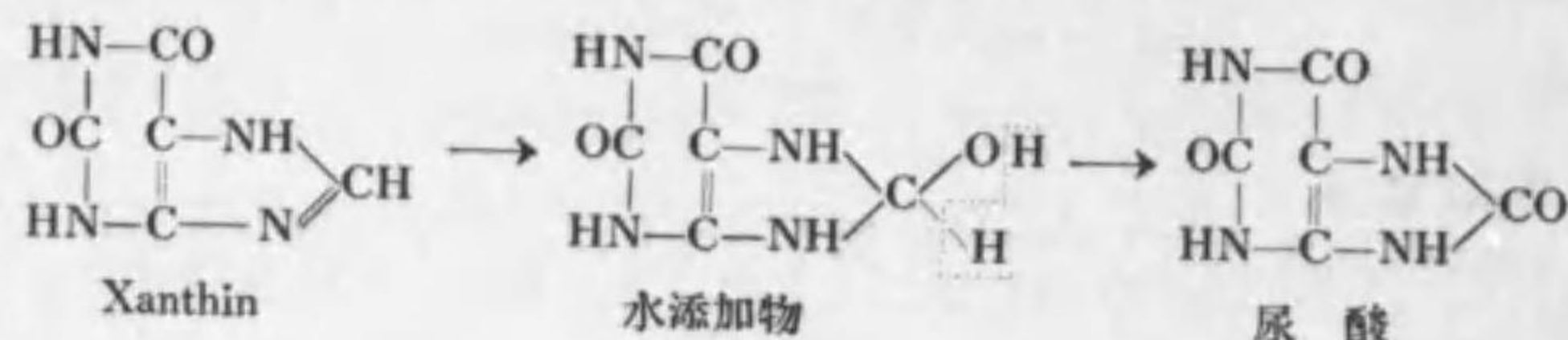
##### 2. Xanthin-脱水素酵素

Xanthin 及び Hypoxanthin に脱水素化作用を行ふ酵素にして肝臓、肺臓、筋肉、脾臓、腸等の組織に含有せらるる外乳汁中に存在す。本酵素

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



によりて賦活せられたる水素は Methylen-青若くは分子性酸素によりて受容せらるるここを得るを以て本酵素の作用には含鐵酸素賦活系の存在を必要とせず。従つて其作用は青化加里によりて障礙を蒙るこなし。分子性酸素が水素受容質となる際には  $H_2O_2$  を發生す。

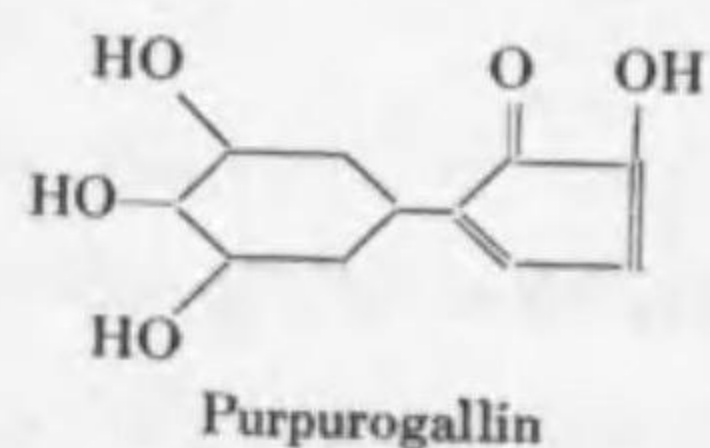


至適温度は  $40^\circ$ 、至適酸度は約 pH 8.0 なり。酸化生成物(尿酸)及び基質の多量は其作用を抑制す。

### 3. 過酸化酵素

既に酸素によりても徐々に酸化せらるる Polyphenol, 白色素, KI, 蟻酸等の酸化を酸素の存在に於て、殊によく  $H_2O_2$  若くは有機性過酸化物の存在に於て促進する酵素にして動植物組織中に廣く存在し、一種の Porphyrin-鐵化合物よりなる。

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澗又は 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 及 50mg の過酸化水素を含有する 2l の  $20^\circ$  の

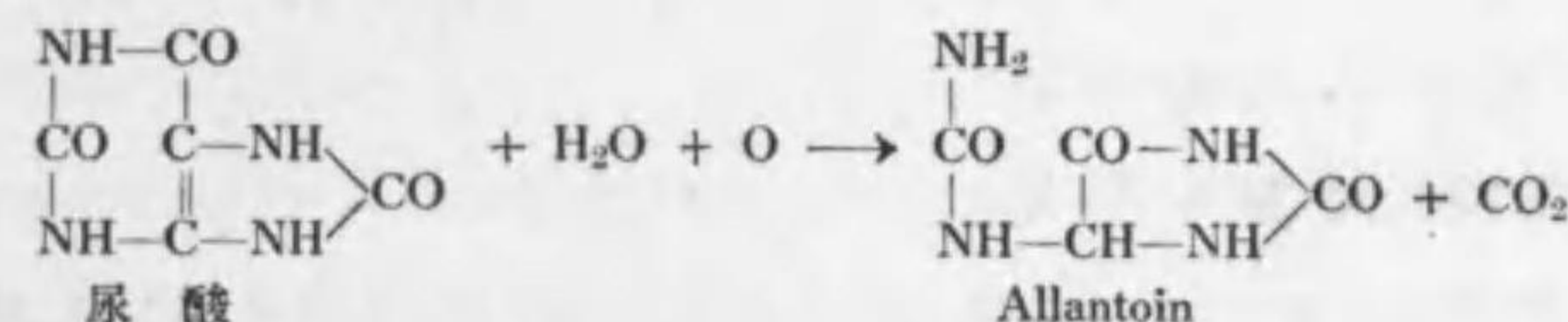
<sup>1</sup> Willstätter 及 Weber: Annalen der Chem. 449, 175 [1926]

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。

過酸化酵素の作用は微量の銅の添加により著しく増進し微量の KCN の添加により阻止せらる。

### 4. 尿酸酵素

酸素の存在に於て尿酸を酸化し、且之より二酸化炭素を分離せしめて Allantoin に導く酵素なり。



諸動物の肝臓に存し其他腎臓, 脾, 筋肉, 骨髓等に存在す。但し人體及び高等猿類の体内には尿酸酵素存在せず。

至適酸度は pH 9.3 にして pH 7.3—10.7 の範圍外にては其作用停止す。至適温度は  $40^\circ$  にして  $60^\circ$  に於て全く破壊せらる。KCN は極めて微量にても其作用を障礙す。

### 5. Tyrosin-酵素

Tyrosin-脱水素酵素と Phenol-酵素との混合物にして Tyrosin-脱水素酵素は水素受容質なる Chinon の存在に於て Tyrosin を脱水素化して之を Dioxyphenylalanin に導き、Phenol-酵素は後者を更に酸素の存在に於て酸化して赤色の色素 Dihydroindol-炭素酸 5:6-Chinon とす。此赤色色素は之を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  $\text{CO}_2$  を失ひ 5.6-Dihydroxyindol に變じ、此ものは弱鹼性反應にて空氣に觸るる時は黒色の Melanin に變ず。此際の変換は酵素の關與を要せず。