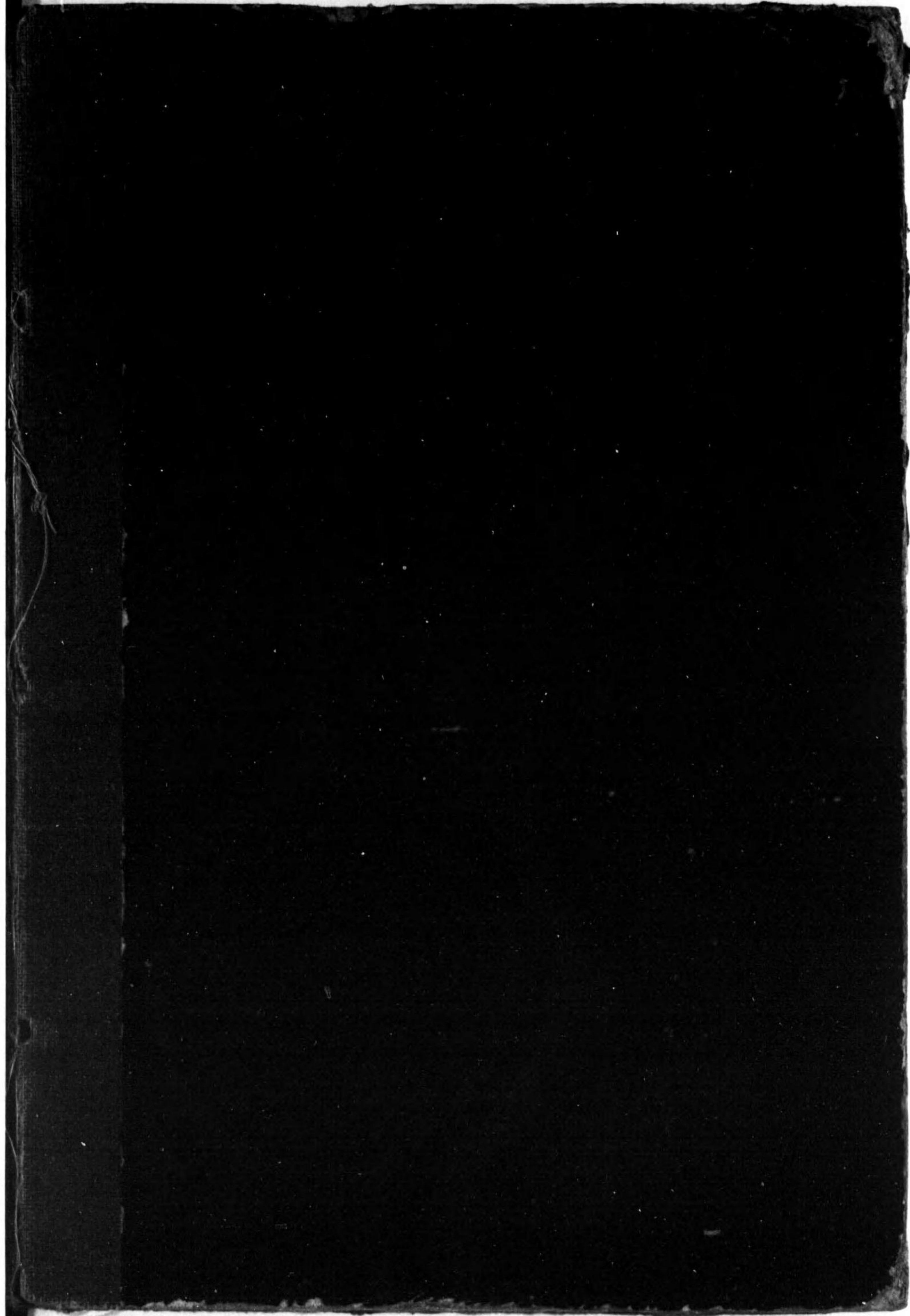


始





47





生化学提要

柿内三郎著





47  
574本

## 第八版序

今回の改版に際しては支那事變に因る書肆の請を容れ單に緊要なる諸點を革新するに止めたり。他日を待ちて大に之を改訂せんを欲す。

柿内三郎識

昭和十五年四月於東京



## 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たり。讀者若し本書を繙き Energi なる語を見て驚き給ふことなくば幸ひなり。
4. 本書中新たに採用せる熟語少なからず。次にその主なるものを一括して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

<b>[3]</b>		甲狀球素	Thyreoglobulin
土滴	Erdalkali	加壓蒸熱器	Autoklave
上皮小體	Epithelkörperchen	<b>[6]</b>	
<b>[4]</b>		共極	Synapsis
木質	Lignin	自家分解	Autolyse
水素受容質	Wasserstoffdonator	多旋性	Mehrdrehung
水素寄與質	Wasserstoffacceptor	合斂	Synärese
水素運輸質	Wasserstoffüberträger	出動	Mobilisation
		同斑の	homolog
水解	Hydrolyse	同相性	Homogenität
五炭糖	Pentose	色素蛋白體	Chromoproteide
六炭糖	Hexose	行作物質代謝	Arbeitsstoffwechsel
六炭鹽基	Hexonbase	存養機能	Vegetative Funktion
支柱質	Gerüstsubstanz	<b>[7]</b>	
分散體	Dispersoid	尿素酵素	Urease
分散相	Disperse Phase	低張	hypotonisch
分散媒	Dispersionsmittel	收熱反應	Endotherme Reaktion
分泌素	Sekretin		tion
分泌前素	Prosekretin	利用率	Ausnütungsquotient
內漿	Endosoma	角素	Keratin
介劑	Medium	卵類粘體	Ovomukoid
不感性	Refraktär	軟骨糖蛋白體	Chondroglykoproteide
互變酵素	Mutase		
<b>[5]</b>		歧化	Differentierung
正-	Ortho-	<b>[8]</b>	
可逆反應	Reversible Reaktion	非酸素消費的	Anoxybiontisch
失水物	Anhydrid	沈澱域	Fällungsgrenze
失水醋酸	Essigsäureanhydrid	乳化體	Emulsoid
平衡恒數	Gleichgewichtskons- tant	乳化態	Emulsion
		物質代謝	Stoffwechsel
汁巴	Syrup	抱合性-	Gepaarte-
代謝	Umsatz	性器	Geschlechtsorgan
半植物纖維素	Hemizellulose	性徵	Geschlechtscharakter



附著簇 Haptophore Gruppe  
 毒性簇 Toxophore Gruppe  
 招瘰體 Paralysator  
 【9】  
 活素 Kinase  
 活性 Aktivität  
 活躍性 Aktuell  
 活躍機能 Animalische Funktion  
 要因 Faktor  
 保持物質代謝 Erhaltungsstoffwechsel  
 保護膠質 Schützkolloid  
 副- Meta-  
 迴轉沈澱器 Zentrifüge  
 持滿性 Potentiell  
 持閾質 Threshold substance  
 協合 Association  
 【10】  
 配合簇 Prosthetische Gruppe  
 配糖體 Glucosid  
 能機 Moment  
 准- Para-  
 核素 Nuklein  
 核蛋白體 Nukleoproteide  
 浮游體 Suspensoid  
 海綿素 Spongin  
 疎孔性 porös  
 【11】  
 高張 hypertonisch  
 過養 Überernährung  
 蛇毒 Kobragift  
 球素 Globulin  
 粘素 Muzin  
 粘液酸 Schleimsäure

脫水素化作用 Dehydrogenation  
 添水素化作用 Hydrogenation  
 添酸素酵素 Oxygenase  
 基質 Substrat  
 異環性體 heterozyklische Verbindung  
 陰電極 Kathode  
 動的 dynamisch  
 脫落現象 Ausfallserscheinung  
 組粹 Gerüstwerk  
 敏化 Sensibilisierung  
 【12】  
 等張 Isotonisch  
 等力量 IsodynamischeGrösse  
 超密濾過器 Ultra-filter  
 補體誘致 Komplementablenkung  
 散熱反應 exotherme Reaktion  
 腎間體 Interrenalkörper  
 腎上體 Suprarenalkörper  
 晶質性溶液 Kristalloide Lösung  
 菊糖 Mannose  
 菊糖酸 Mannonsäure  
 植物纖維素 Zellulose  
 植物粘液 Pflanzenschleim  
 陽電極 Anode  
 順程 Prozess  
 【13】  
 結滲性 basisch  
 腸活素 Enterokinase  
 解糖酵素 Glykolytisches Ferment  
 解縮 Depolymerization  
 塊球 Thrombozyten  
 塊酵素 Thrombin

塊活素 Thrombokinese  
 勢力代謝 Energiewechsel  
 蓄積質代謝 Depotstoffwechsel  
 聚合體 Aggregat  
 【14】  
 滷 Alkali  
 滷性 alkalisch  
 滷性症 Alkalose  
 輕稠 dünnflüssig  
 寡旋性 Minderdrehung  
 複合體 Polymerid  
 酵素原 Zymogen  
 酵補素 Co-enzym  
 酵抗素 Antiferment  
 酸性症 Acidose  
 酸素賦活素 Sauerstoffactivator  
 蝎毒 Skorpionsgift  
 慣毒性 Giftgewöhnung  
 構材 Baustein  
 隨伴質 Begleitstoffe  
 滴管 Bürett  
 【15】  
 賦活體 Aktivator  
 膠質 Kolloide  
 膠化 Gelatinierung  
 膠化體 Gallert  
 膠原 Kollagen  
 價型 Wertigkeitstypus  
 糊精 Dextrin  
 彈力素 Elastin  
 誘出 Elution  
 醋解 Acetolyse  
 調材 Präparat  
 調節作用 Koordination  
 對質 Antimer

漿質剝離 Plasmolyse  
 衝擊症 Shock  
 【16】  
 機序 Mechanismus  
 輸血法 Durchblutungsmethode  
 糖刺傷 Zuckerstich  
 糖原 Glykogen  
 糖蛋白體 Glykoproteide  
 糖酸 Zuckersäure  
 糖脂質 Glactolipin  
 膨化 Quellung  
 膨化能 Quellbarkeit  
 避腸的 Parenteral  
 雙性-Ion Zwitterion  
 【17】  
 黏素 Gluten—Kleberstoff  
 縮合生產物 Kondensationsprodukt  
 磷脂質 Phospholipin,  
 Phosphatide  
 磷蛋白體 Phosphoproteid  
 虧恒性 Labilität  
 【18—32】  
 醱酵素 Zymase  
 醱酵補素 Cozymase  
 覺醒素 Hormon  
 礎質 Stroma  
 類脂體 Lipoid  
 類粘體 Mukoid  
 類滷體 Alkaloid  
 類澱粉體 Amyloid  
 滷散 Diffusion  
 觸媒體 Katalysator  
 纖維素原 Fibringen



# 生化學提要目次

## 緒論

### 第一編 糖質

第一章 一糖類.....3	第二章 二糖類.....28
第一節 一糖類の構造.....4	第一節 二糖類の構造.....28
第二節 一糖類の一般性狀.....9	第二節 二糖類の性狀.....31
第三節 低級一糖類.....20	第三章 三糖類及び四糖類.....32
第四節 五炭糖類.....20	第四章 多糖類.....33
第五節 Methyl-五炭糖類.....22	第一節 澱粉類.....33
第六節 六炭糖類.....23	第二節 植物纖維類.....36
第七節 一糖類の誘導體.....25	第三節 Gom-類.....38

### 第二編 脂質

第一章 單純脂質.....43	第四節 Sterinester.....61
第一節 單純脂質を構成する脂酸.....43	第五節 蠟.....62
第二節 單純脂質を構成する Alcohol.....46	第二章 複合脂質.....63
第三節 脂肪.....53	第一節 磷脂質.....63
	第二節 糖脂質.....69

### 第三編 蛋白質

第一章 Amino-酸.....73	第三節 蛋白質の不完全水解產物.....85
第一節 蛋白質を構成する Amino-酸.....73	第三章 蛋白質の分析, 特徴及び構造.....89
第二節 Amino-酸の通性.....76	第一節 Fischer の Ester-法.....89
第二章 Polypeptid.....81	第二節 Kossel の Diamino-酸分離法.....91
第一節 Polypeptidの合成.....81	
第二節 Polypeptidの性狀.....84	



第三節 蛋白質内窒素の分布検査 .....92

第四節 蛋白質の構造 .....94

第四章 蛋白質の性状 .....99

第一節 物理的性状 .....99

第二節 色彩反応 .....101

第三節 沈澱反応 .....104

第五章 單純蛋白質 .....106

第一節 蛋白素 .....106

第二節 球素 .....107

第三節 Prolamin .....108

第四節 Glutelin .....108

第五節 Histon .....108

第四編 酵素

第一章 酵素總論 .....129

第一節 酵素の化學的本態 .....129

第二節 酵素の性状 .....130

第三節 酵素と基質との結合 .....130

第四節 酵素作用に對する各種條件の影響 .....132

第五節 酵素の化學力學 .....136

第六節 酵素作用の特殊性 .....142

第七節 酵素作用の可逆性 .....144

第八節 賦活體及び阻礙體 .....145

第九節 酵素の製出及び精製 .....148

第五編 細胞化學

第一章 細胞を構成する化學的成分 .....205

第一節 細胞構成化合物の特性 .....205

第二節 細胞漿の膠質性構造 .....210

第六節 Protamin .....109

第七節 硬蛋白質 .....110

第六章 複合蛋白質を構成する主なる配合族 .....111

第一節 核酸 .....111

第二節 Itin-硫酸 .....117

第三節 Hem .....119

第七章 複合蛋白質 .....124

第一節 核蛋白體 .....124

第二節 糖蛋白體 .....125

第三節 色素蛋白體 .....126

第四節 磷蛋白體 .....128

第二章 水解酵素 .....152

第一節 糖質を分解する酵素 .....152

第二節 Ester を分解する酵素 .....159

第三節 蛋白酵素 .....169

第四節 Peptid-酵素 .....178

第五節 Amino-基を離解する酵素 .....180

第三章 酸化に與かる酵素 .....184

第一節 酵素的酸化機序の歴史的考察 .....185

第二節 酸化還元酵素 .....189

第二章 細胞膜の機構 .....213

第一節 細胞膜の透過性検査法 .....212

第二節 細胞膜透過性變化の要因

.....215

第三節 各物質の細胞透過性 .....219

第四節 細胞膜の構造 .....221

第五節 Donnanの膜平衡 .....222

第六節 膜電位 .....224

第七節 膜滲透 .....226

第六編 組織及臟器化學

第一章 結締及び支柱組織 .....231

第一節 結締組織 .....231

第二節 軟骨組織 .....232

第三節 骨組織及び齒牙 .....233

第四節 皮膚 .....236

第二章 脂肪組織 .....238

第三章 筋肉組織 .....239

第一節 筋肉の蛋白質 .....240

第二節 筋肉の糖質 .....242

第三節 筋肉の含窒素浸出分 .....243

第四節 筋肉の含磷成分 .....248

第五節 筋肉の非含窒素浸出分 .....251

第六節 筋肉の脂質 .....252

第七節 筋肉の無機成分 .....252

第八節 平滑筋の化學 .....244

第九節 筋肉の收縮 .....254

第四章 神經組織 .....262

第一節 神經細胞及び神經纖維 .....262

第二節 神經組織の化學的成分 .....262

第三節 腦の組成 .....264

第四節 神經行作時の化學變化 .....266

第五章 血液 .....267

第一節 血液の性状 .....268

第二節 血漿及び血清 .....271

第三節 赤血球 .....289

第四節 白血球 .....294

第五節 血小板 .....294

第六節 血液凝固説 .....295

第六章 淋巴 .....299

第一節 空腹時の淋巴 .....300

第二節 消化時の淋巴 .....301

第三節 淋巴腔液 .....302

第四節 淋巴の生成 .....303

第七章 消化腺 .....306

第一節 唾腺及び唾液 .....306

第二節 胃粘膜の腺及び胃液 .....308

第三節 脾臓及び脾液 .....311

第四節 肝臓及び膽汁 .....313

第五節 腸粘膜腺及び腸液 .....328

第八章 覺醒素腺及び覺醒素 .....330

第一節 甲狀腺及び Thyroxin .....331

第二節 上皮小體(准甲狀腺) .....333

第三節 胸腺 .....334

第四節 副腎及び Adrenalin .....335

第五節 腦下體 .....340

第九章 生殖腺及び乳汁 .....346

第一節 睪丸及び精液 .....347

第二節 卵巢, 卵, 及び胎盤 .....349

第三節 乳腺及び乳汁 .....354

第七編 消化

第一章 口腔内消化作用 .....362

第二章 胃内消化作用 .....363

第三章 小腸内に於ける消化作用 .....366

第四章 大腸内の消化作用 .....369

第五章 吸收 .....375

第一節 水分及び鹽類の吸收 .....376

第二節 糖類の吸收 .....378

第三節 蛋白質の吸收 .....379







第四節 脂肪の吸収.....381	第五節 尿.....382
-------------------	---------------

### 第八編 呼吸作用

第一章 血液瓦斯.....385	張力.....390
第一節 血液中に於ける瓦斯の狀態.....386	第二章 肺臟呼吸.....391
第二節 血液中に含まるゝ瓦斯の	第三章 組織呼吸.....393

### 第九編 尿

第一章 尿の一般性狀.....396	第三章 無機成分.....428
第二章 有機成分.....400	第四章 尿の組成.....433

### 第十編 養素の同化及び酸化

第一章 糖質中間代謝.....437	第三節 脂酸の酸化.....452
第一節 糖の同化.....438	第三章 蛋白質中間代謝.....456
第二節 糖質の分解.....441	第一節 Amino-酸の酸化.....457
第三節 體內に於ける糖の生成.....446	第二節 Amino-酸の合成.....468
第二章 脂質中間代謝.....447	第四章 核酸中間代謝.....469
第一節 蓄積脂質.....449	第一節 核酸の分解.....469
第二節 糖質より脂肪の生成.....450	第二節 Purin の生成.....472

### 第十一編 代謝及び營養

第一章 物質代謝及び勢力代謝.....475	第五節 運動時の代謝.....530
第一節 代謝作用の研究法.....475	第二章 營養.....534
第二節 物質代謝.....484	第一節 攝取すべき養素の量.....534
第三節 勢力代謝.....508	第二節 食物の選擇.....540
第四節 饑餓時の代謝.....525	

### 第十二編 化學的調節作用

第一章 呼吸機能の調節.....553	第三節 糖質代謝の調節.....558
第二章 血管系の調節.....554	第五章 生殖機能の化學的調節作用.....563
第三章 消化機能の調節.....555	第一節 男性生殖覺醒素.....564
第四章 代謝機能の調節.....557	第二節 女性生殖覺醒素.....566
第一節 基礎代謝の調節.....557	
第二節 Calcium 代謝の調節.....557	

## 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ゝを得、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のも多くのものは多數細胞の集合して形成せらるるものにして細胞は各自特殊の形態を有するに共に其官能を異にするのみならず細胞より分泌せられたる物質によりて互に種々の狀態に連結せられ特殊の機構、特殊の反應を現はすこゝ多し。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狀態に於て配置せられ、此等物質は諸種電解質量の如何により其狀態を變ずるのみならず各自特殊なる觸媒によりて水解若くは合成せられ又酸化若くは還元を蒙る。又細胞は他種細胞の生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ゝ多し。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ゝ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に異なり極めて難事に屬す。以下本書に於て述ぶる所は是等に關し從來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擧し、其中自然界より容易に分離せられたるものを太き活字を以て表はす。

#### A. Aldo-糖

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



5. Aldo-六炭糖  $C_6H_{12}O_6$ . 葡萄糖, Galactose, 蒺藜糖, 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  $C_{10}H_{20}O_{10}$ .

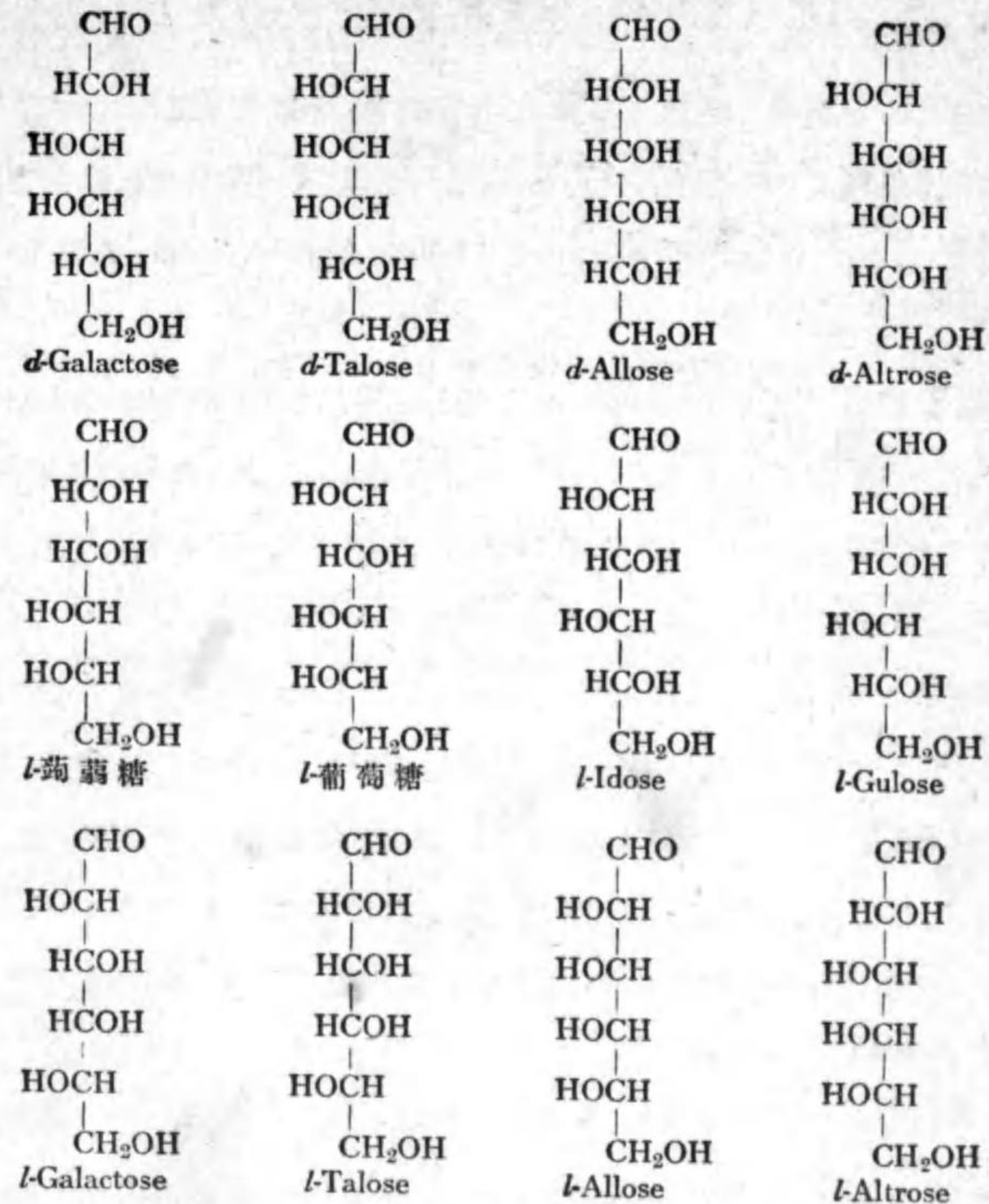
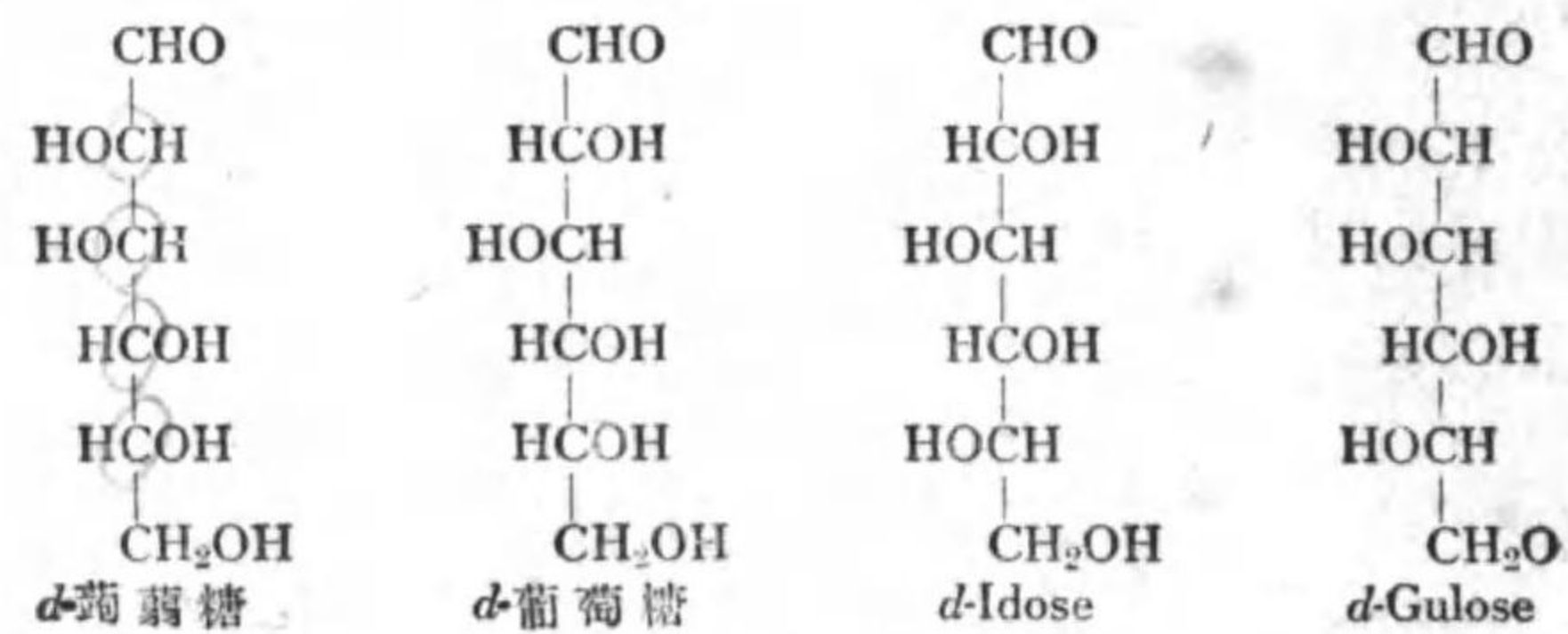
B. Keto-糖

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

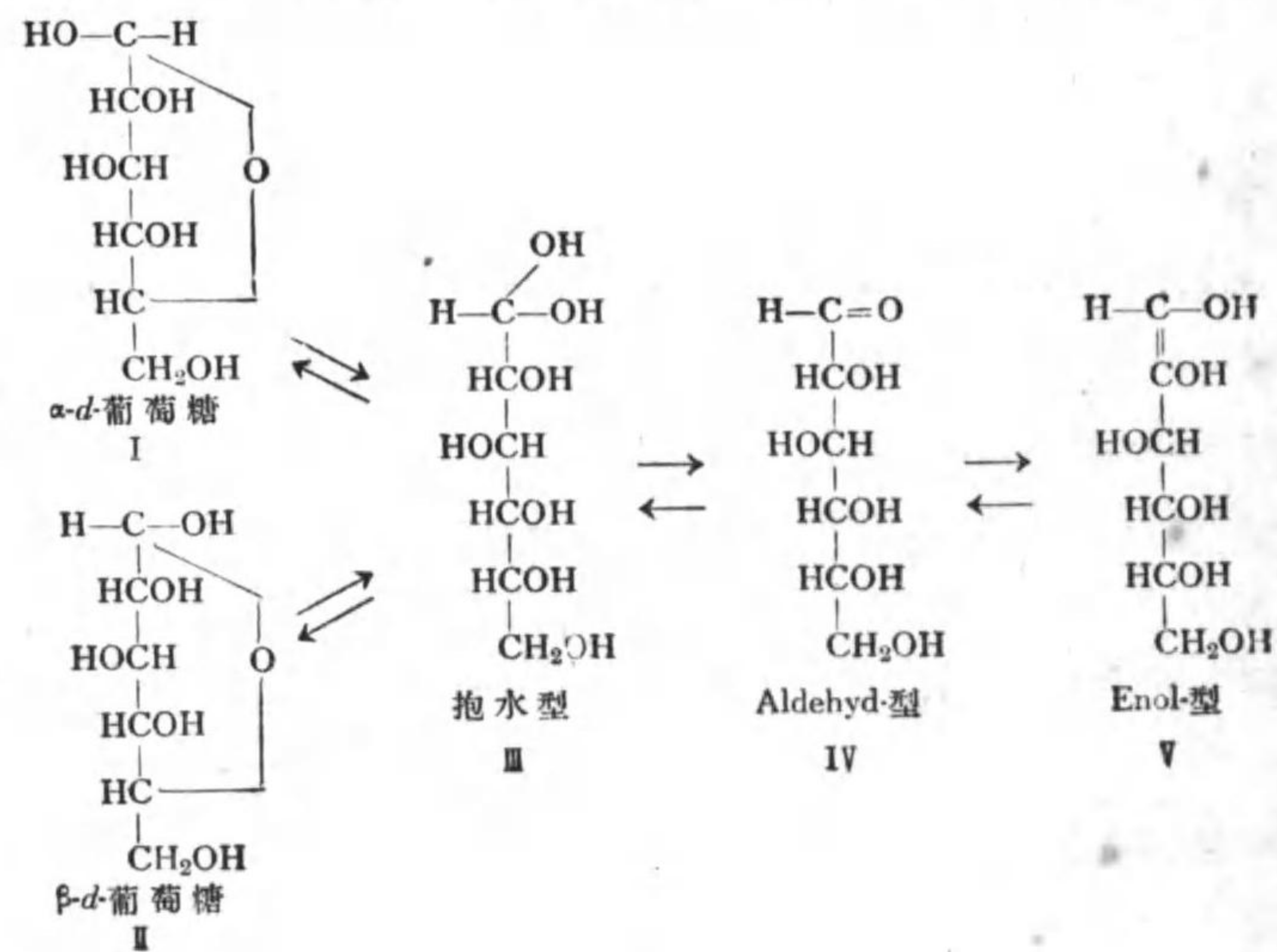
1. 葡萄糖に酸化劑を作用せしめて兩端の炭素原子を酸化し二炭素酸に變ずる時得らるる酸は光活性を有す。(Galactose 及 Allose の場合には得られたる酸は分子内代償により光活性を有せず)
2. Cyanhydrin-合成法により葡萄糖を誘導する五炭糖を酸化して二炭素酸に變ぜしむるに此酸は光活性を有す (Allose, Altrose, Idose, Gulose 等を生ずる五炭糖には此性狀なし)。



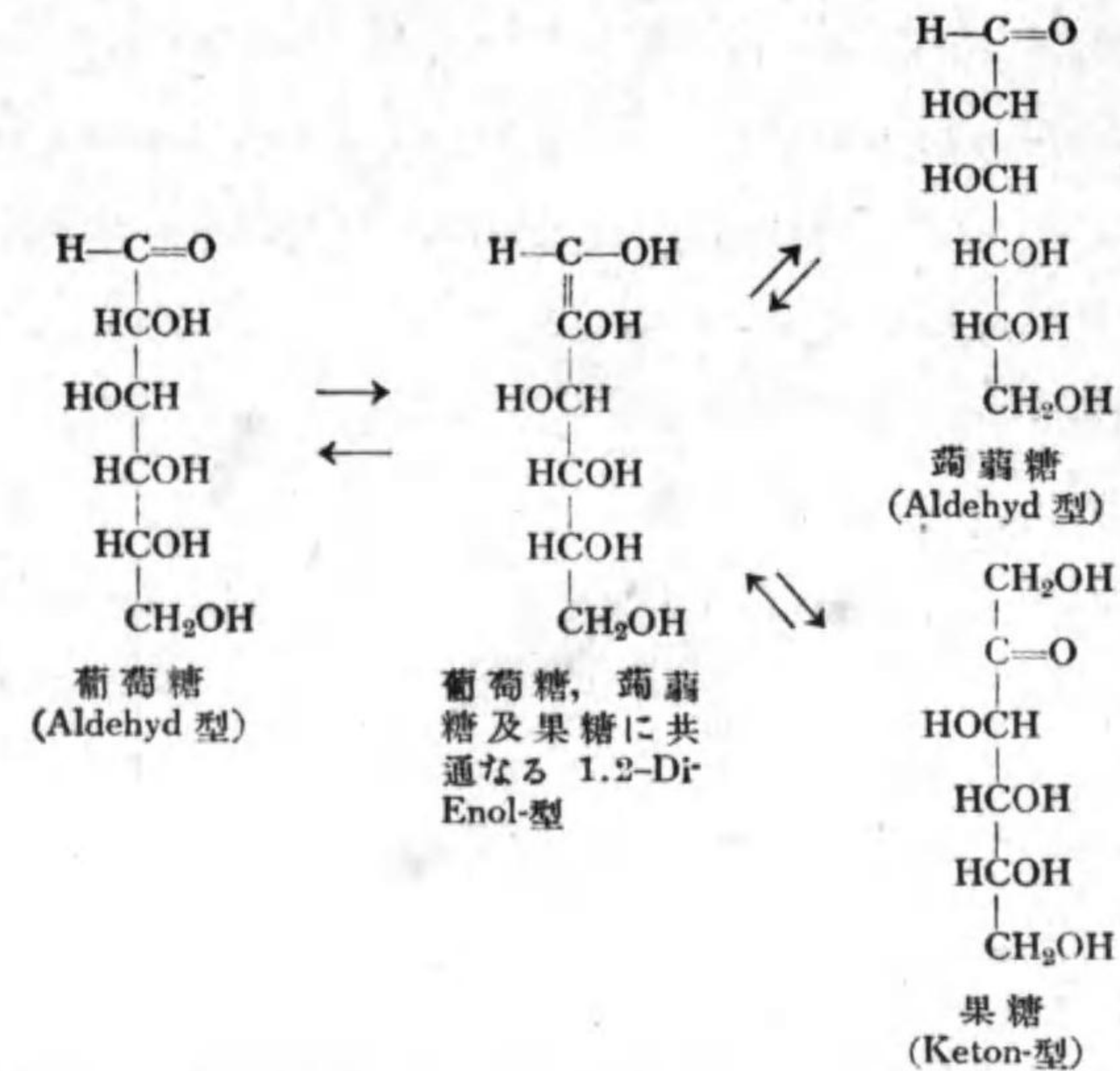
3. 葡萄糖に青化水素を化合せしめて得たる 2 個の光學異性體なる Cyanhydrin を水解し更に之を酸化して二炭素酸となすに其中の一方は分子内代償により光學的に不活なり(之れ菊糖の場合にはなきこきなり)。以上の諸點より葡萄糖を Talose 以外の Aldo-六炭糖より區別するこゝを得。

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) としても存在し、又其大部分は環狀型化合物 (構造式 I 及 II) としても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-型と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。鹼性反應は Enol-型の生成を促進す。

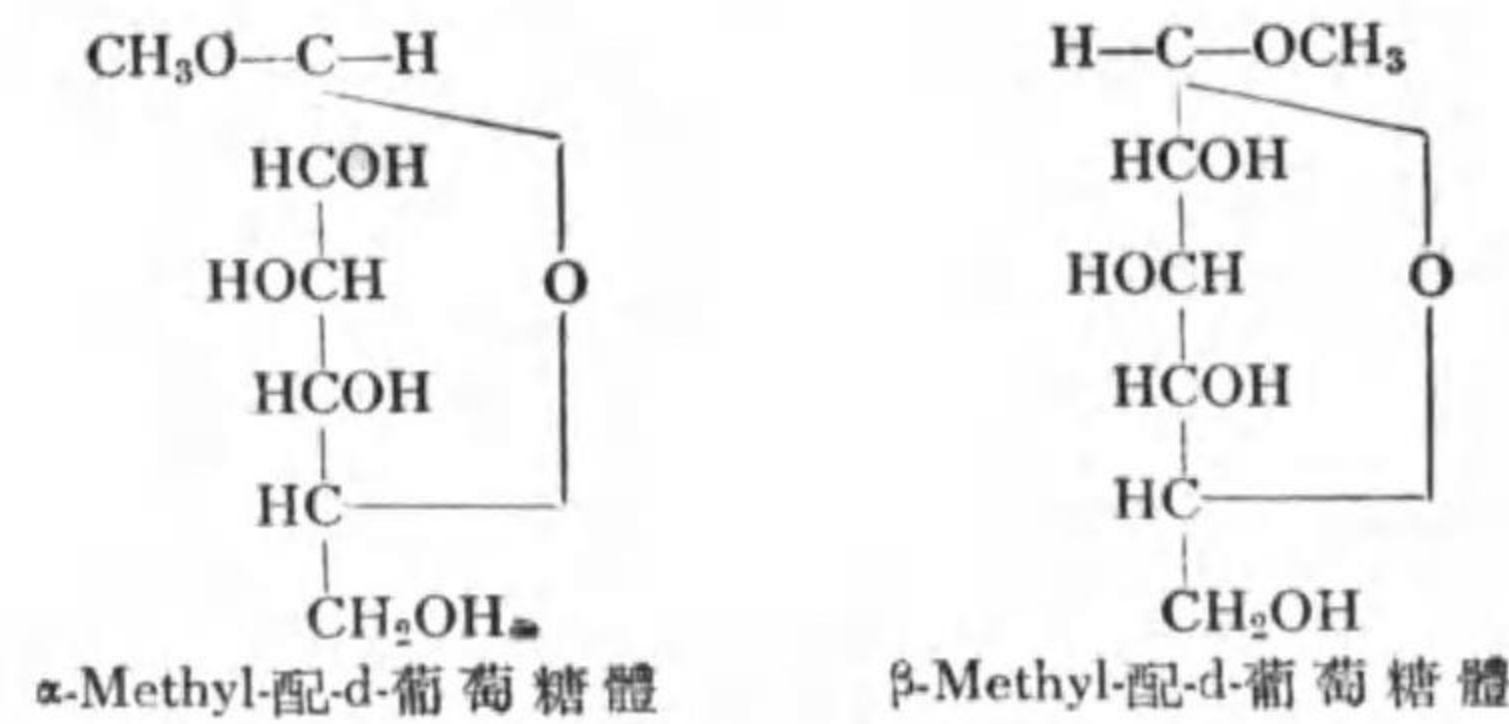


抱水型の存在は環狀型 I 及 II の相互移行を得しむ。

環狀型、D-葡萄糖は適宜の方法により  $\alpha$ -及  $\beta$ -の二種の異性體に製出するこゝを得。  $\alpha$ -D-葡萄糖は  $+113^\circ$  の比旋を示し、  $\beta$ -D-葡萄糖は  $+19^\circ$  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、  $\alpha$ -及  $\beta$ -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  $+52.5^\circ$  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、之に少許の鹼 (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。



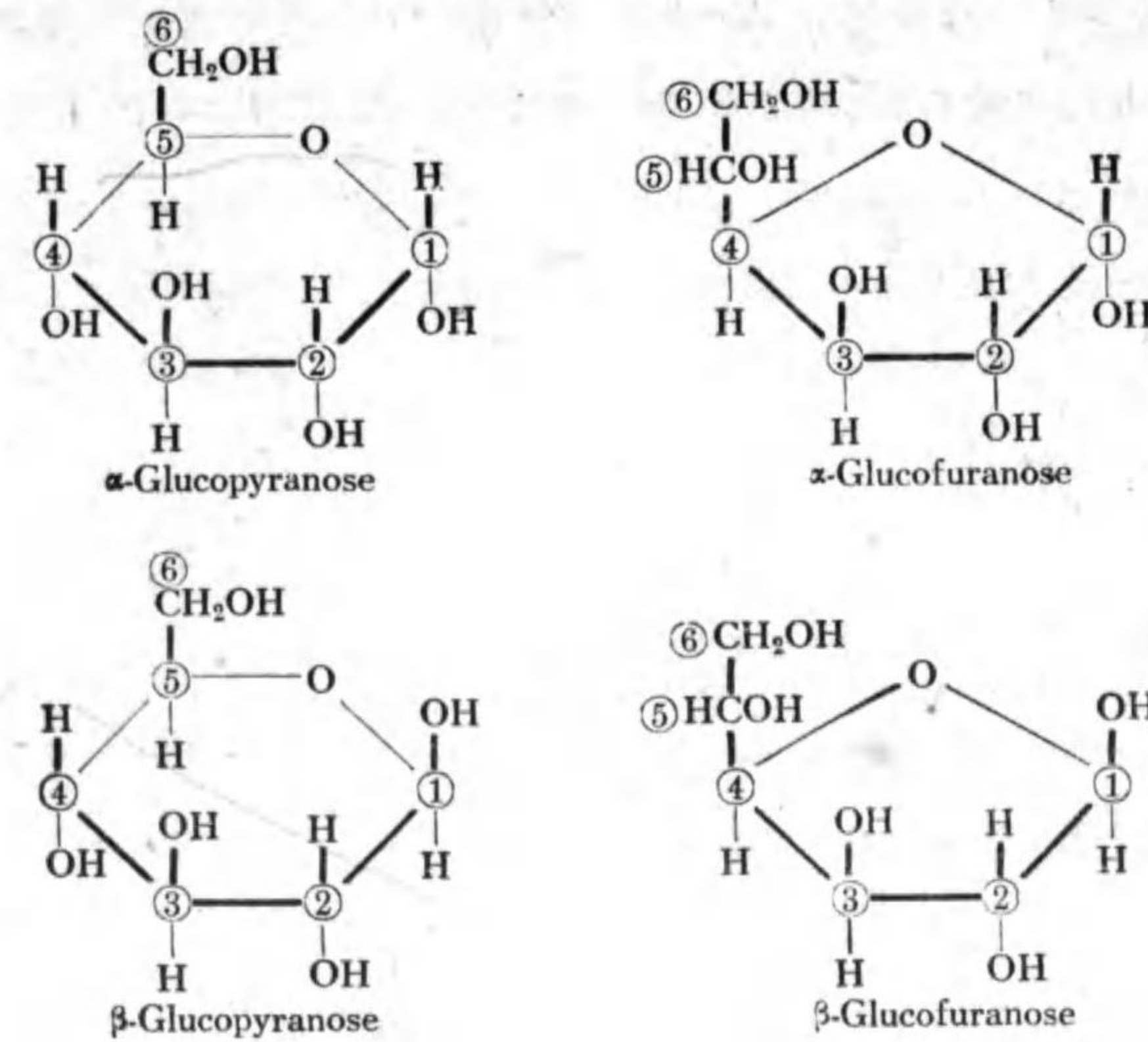
d-葡萄糖に $\alpha$ 及 $\beta$ の兩型あるに相當し、d-葡萄糖の形成する配糖體にも亦 $\alpha$ 及 $\beta$ の兩型あり。即d-葡萄糖をMethylalcoholに溶解し之に乾燥鹽酸瓦斯を飽和せしめ數時間を経て混合物が還元力を失ひたる時之を炭酸鉛を以て中和し濃縮する時は比旋 $157^\circ$ 、熔融點 $165^\circ$ なる配糖體先づ結晶析出し、其母液中に比旋 $-33^\circ$ 、熔融點 $104^\circ$ なる配糖體を得。前者を水解すれば $\alpha$ -d-葡萄糖を生じ、後者(比旋度の小なるもの)を水解すれば $\beta$ -d-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



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。

環狀型糖分子内の酸素橋は安定型の糖にては第一炭素と第五炭素との間にあり、之よりも他の間隔を有する酸素橋は安定度小にして是等を一般に $\gamma$ -糖又はh-(Hetero-)糖又はam-(alloiomorph)糖と稱す。h-糖の中普通に存するものは $C_1$ と $C_4$ の間に酸素橋を存するものにして其中にFuran-環を有するにより之をFuranoseと稱し、之に對し安定糖は其中にPyran-環を有するによりPyranoseと稱す。Harworthは是等構造的關係を明示する爲めに透影的圖式を用ゐ、Furan-環を五角、Pyran-環を六角にて表はし、前方又は上方に存する原子價を太線にて示せり。今葡萄糖のPyranose及

Furanose圖式を次に示す。但し了解し易からしめる爲め環内にはC原素の代りに其番號を示せり。



$\alpha$ -及 $\beta$ -型は其比旋を異にす。d-列の糖にては右旋性大なるもの若くは左旋性小なるものを $\alpha$ -型とし、l-列にては左旋性大なるもの若くは $\alpha$ -右旋性小なるものを $\alpha$ -型とす、若し一型のみよりなき時はd-列のものにては左に變旋するを $\alpha$ -型とし、右に變旋するを $\beta$ -型とす。l-列のものは之と反對なり。

## 第二節 一糖類の一般性狀

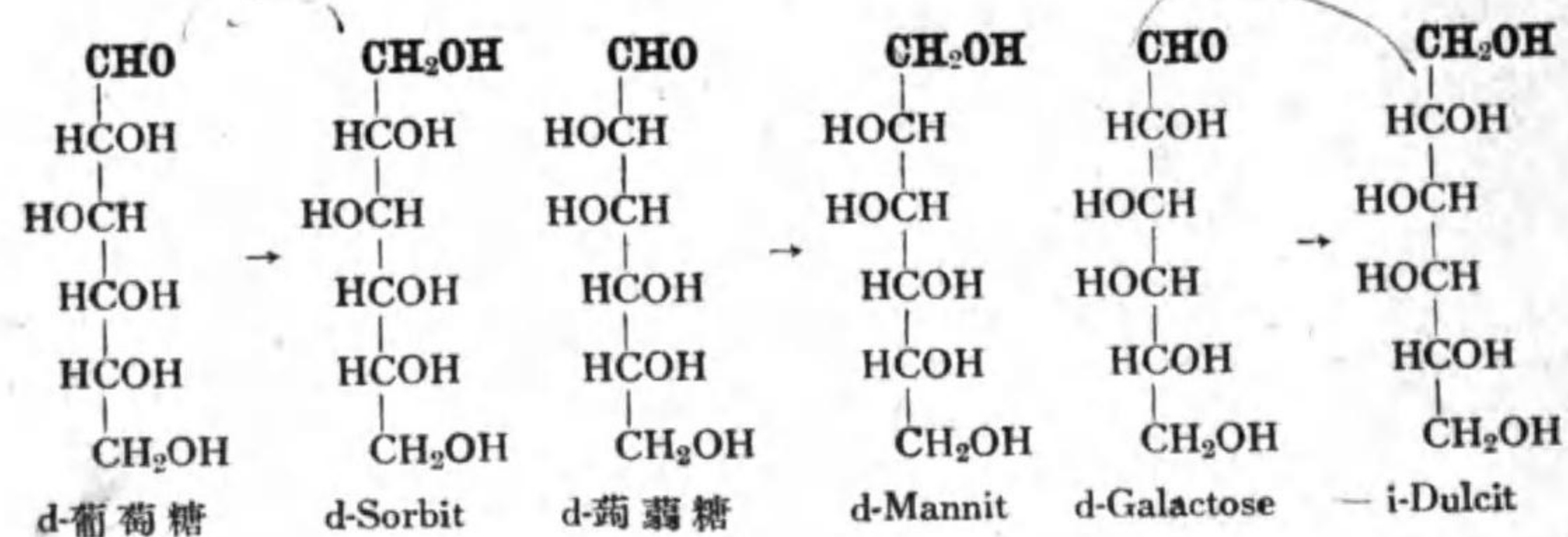
一糖類は一般に無色無臭中性の結晶にして一定の甘味を有す。溶解度の關係は同じく水酸基を多く含むGlycerinに類似し、水によく溶解し、低級のAlcoholにも亦一定度迄溶解するも、Etherには溶けず。分子内に不齊炭素を含有するにより旋光性を示す。

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

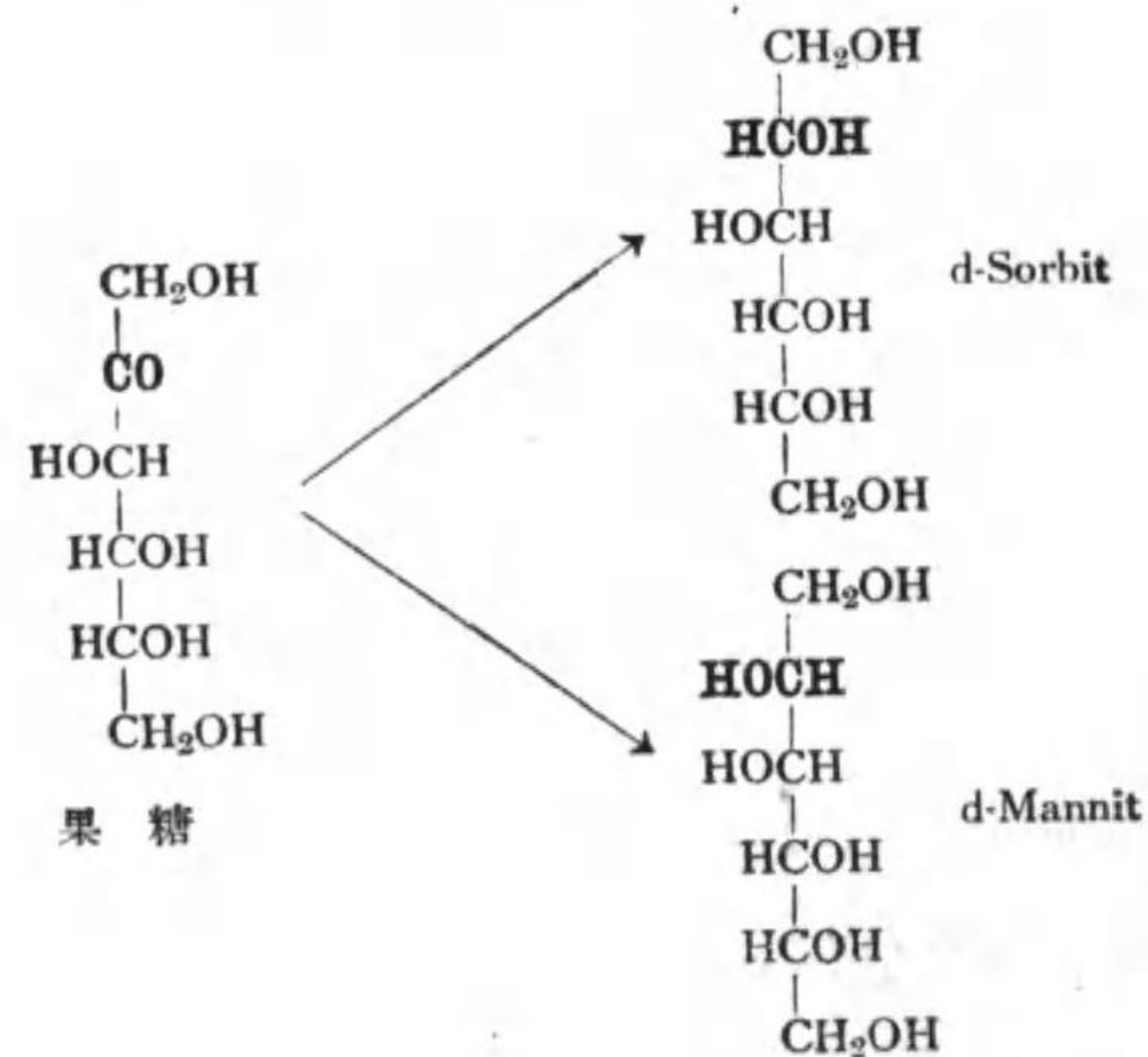


反應を呈す。即ち

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



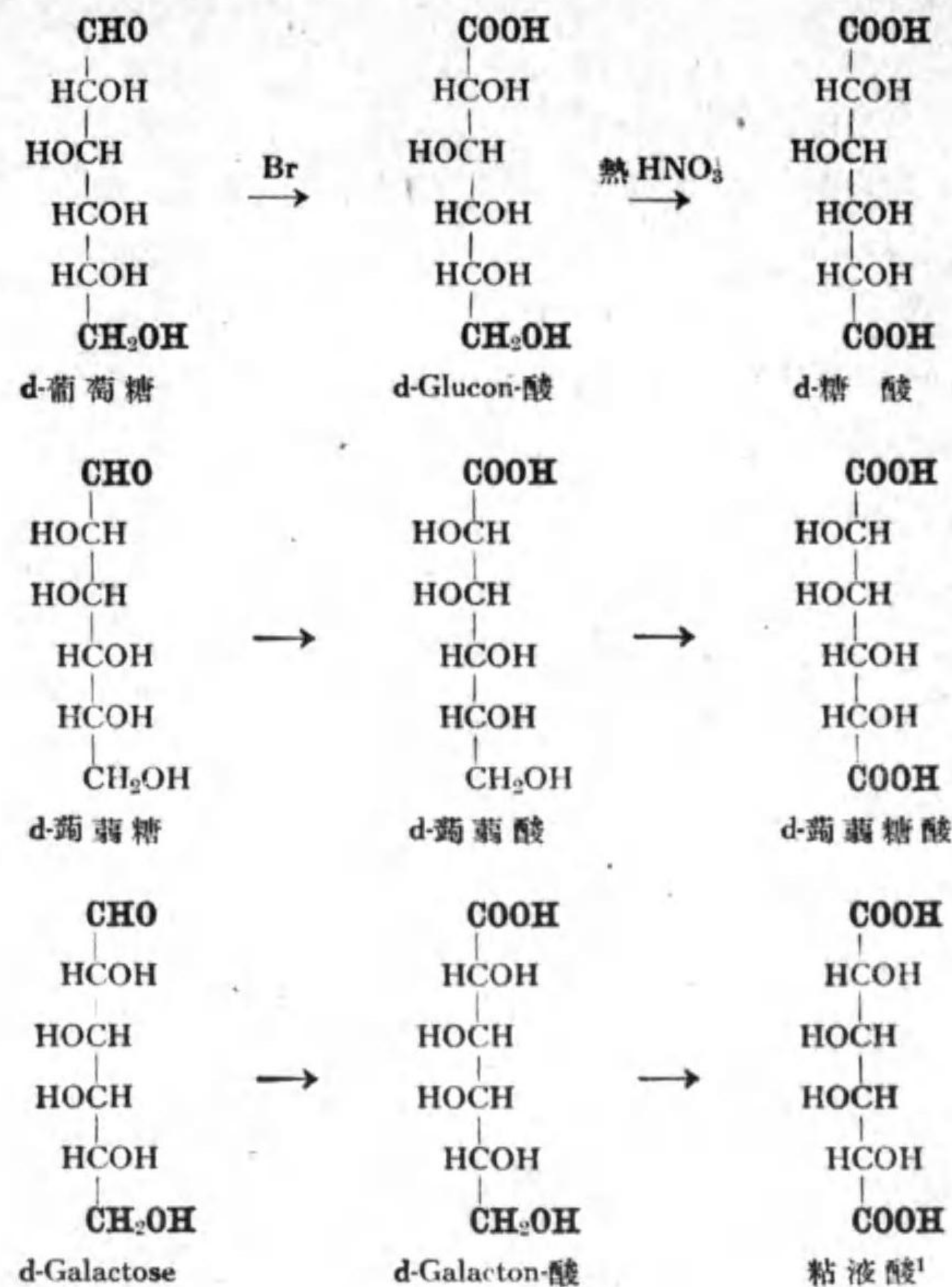
但し Keto-糖の場合には Keto-基の炭素に水素及び水酸基の附着する模様によりて二種の糖-Alcohol を化生す。



是等糖-Alcohol は酸化剤(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)により一結鹵性

Oxy-酸に變じ、強度の酸化(硝酸と共に煮沸)によりて二結鹵性酸に變化



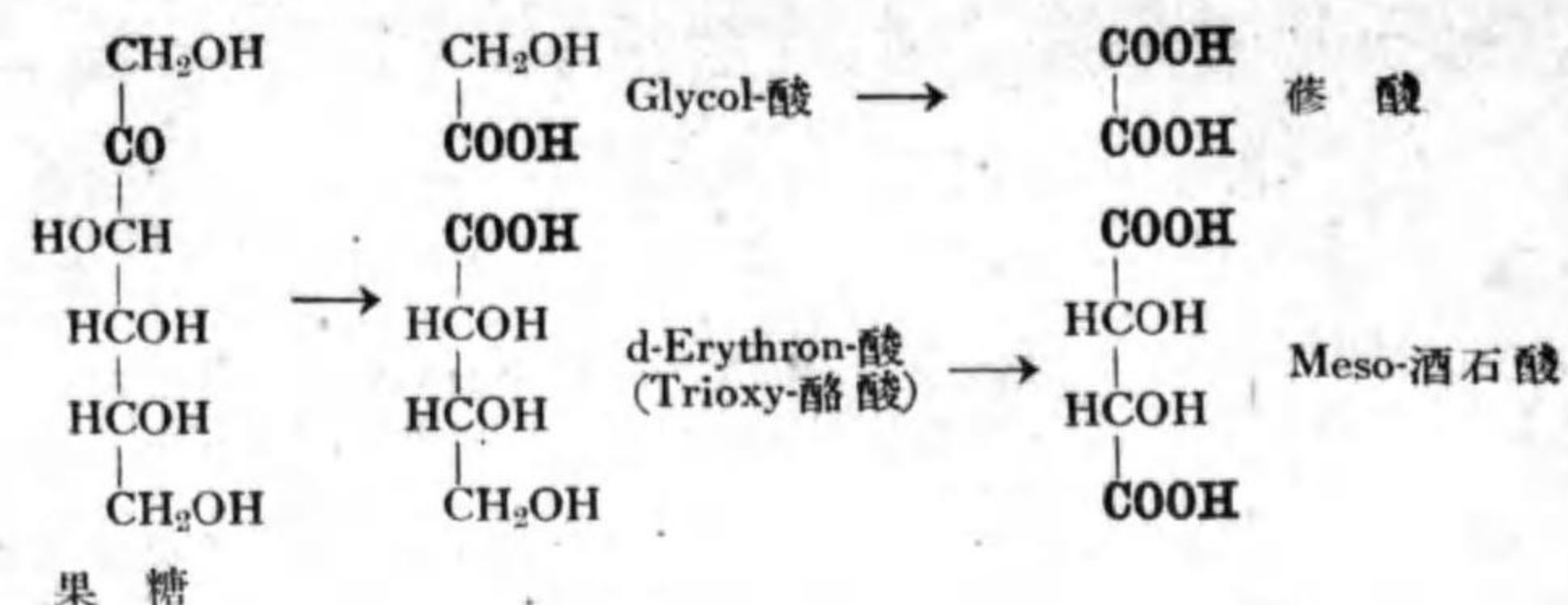
す、この際先づ酸根に變ずるは Aldehyd-基なり、酸化更に進んで二結鹵性酸を作成するに當て初めて端在の Alcohol-基も亦酸根なる。

Keto-糖は酸化によりて同數の炭素原子を有する酸となることは Keton-簇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。

1 Schleimsäure 2 d-Erythronsäure 3 Glykolsäure



— 糖 類 —



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<sup>1</sup>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 Glucon-酸の一部は葡萄糖に化生せらる。同様に d-Galacto-酸及び d-Talon-酸は此操作に際し互に變移す。

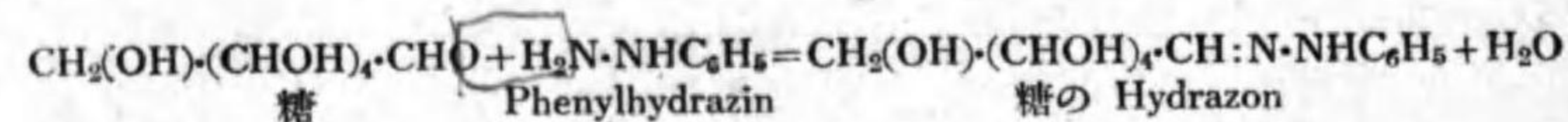
3. 還元作用 一糖類は凡て其中に Aldehyd 若くは Keton 基を有し之に Alcohol-基が隣りて存在することにより Aldehyd-基の還元性は増大し、Keton-基は還元性を獲得す。従つて滴性溶液に於て銀、銅、蒼鉛等の重金属鹽によりて容易に酸化せられ Aldo-糖は其と同一數の炭素原子を有する一結滴性酸に變じ、Keto-糖は Keton-基の處に於て分解して少數の炭素原子を有する酸<sup>2</sup>に變ず。此滴性溶液に於て糖が重金属鹽を還元する性狀は糖の檢出法並びに定量法に應用せらる。

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

— 糖 類 の 一 般 性 狀 —

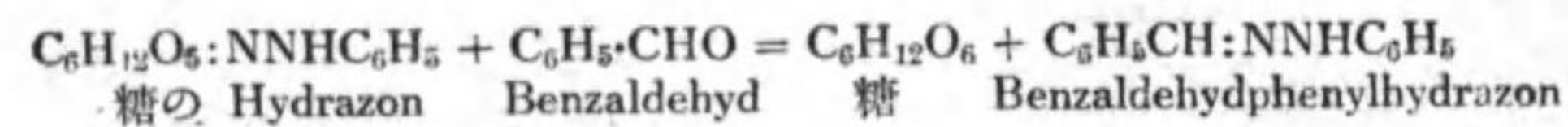
冷温に於て糖に醋酸性-Phenylhydrazin 溶液を作用せしむる時は Phenylhydrazin は先づ糖の Aldehyd-基又は Keton-基に作用して Hydrazon を生ず。



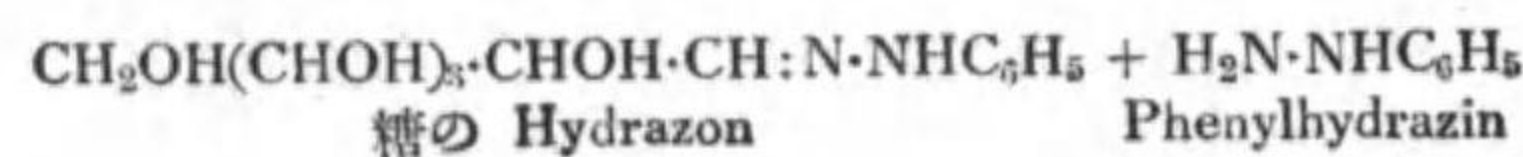
總じて糖の Phenylhydrazon は無色結晶性の物質にして通常水に溶解するも獨り葡萄糖は不溶解性の Phenylhydrazon を作るを以てこれを檢出するこゝを得。但し Methyl-五炭糖より生ずる Phenylhydrazon も亦溶解度小なり。

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

Phenylhydrazon を水及び稍過剰の Benzaldehyd と共に煮沸し、Phenylhydrazin を Benzaldehyd-phenylhydrazon となし此者及過剰の Benzaldehyd を Ether にて除去する時は糖を遊離するこゝを得。



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

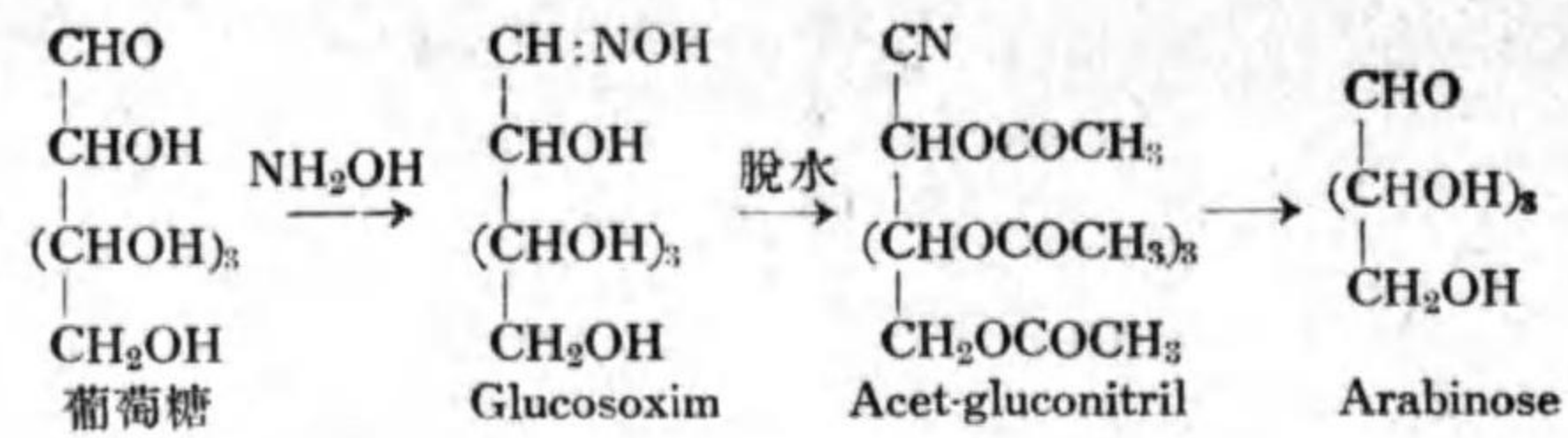








— 糖 類 —



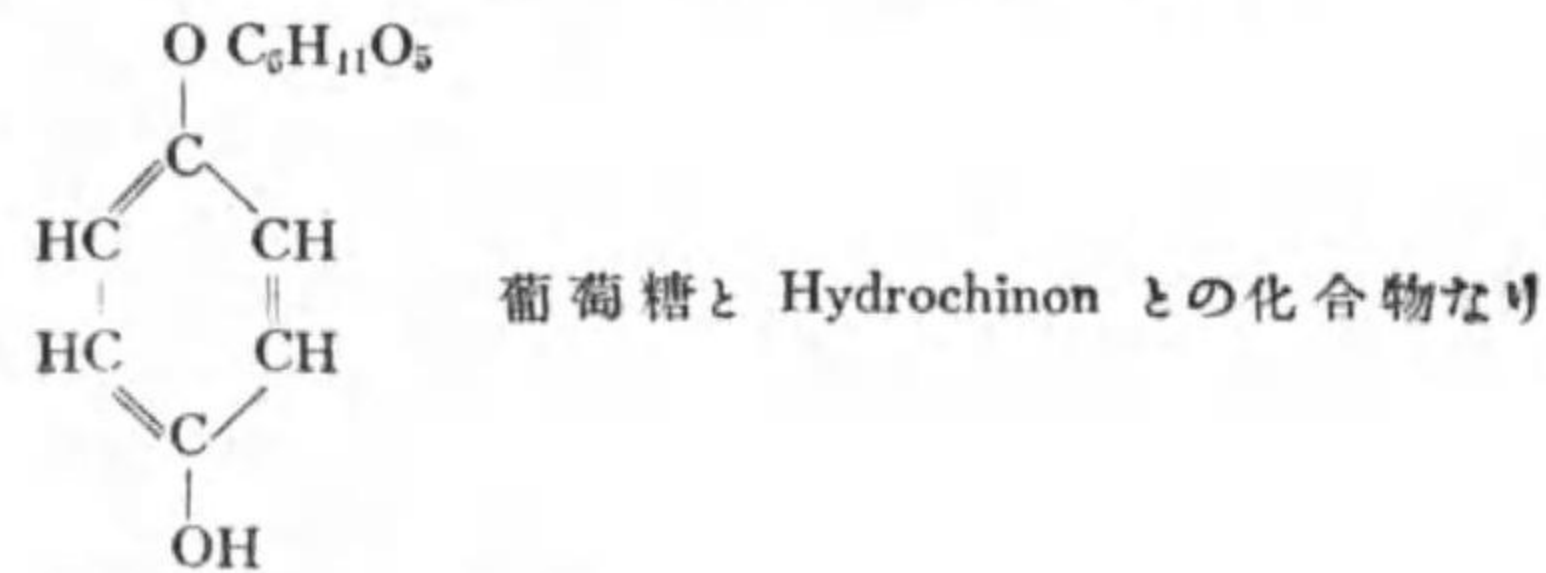
此方法によりて葡萄糖を漸次分解して Arabinose, Erythrose, Glycerose, Glycolaldehyd に變ずることを得。

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)して一結晶性酸をなし、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。

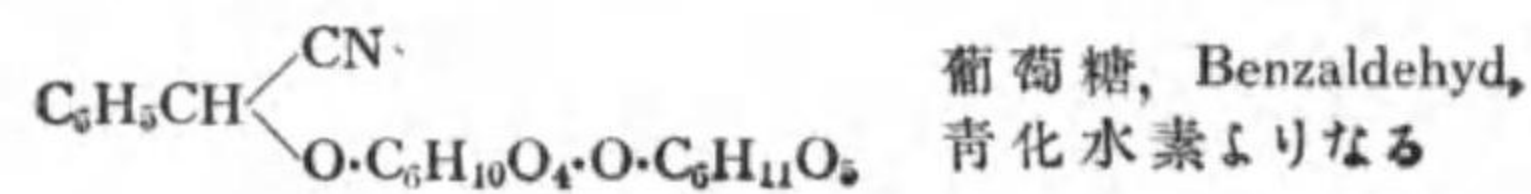
7. 配糖體<sup>1</sup> 糖は其 Alcohol-基の水素を他の Alcohol 又は Phenol の殘基にて置換して Ether 様の物體を發生す。之を配糖體と稱す。配糖體は一般に酵素及酸の作用を蒙りて其構成成分に水解せられ、適に對しては抵抗性大なり。第8頁に記載したる Methyl-配葡萄糖體は人工的に得られたる配糖體の一なり。

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)



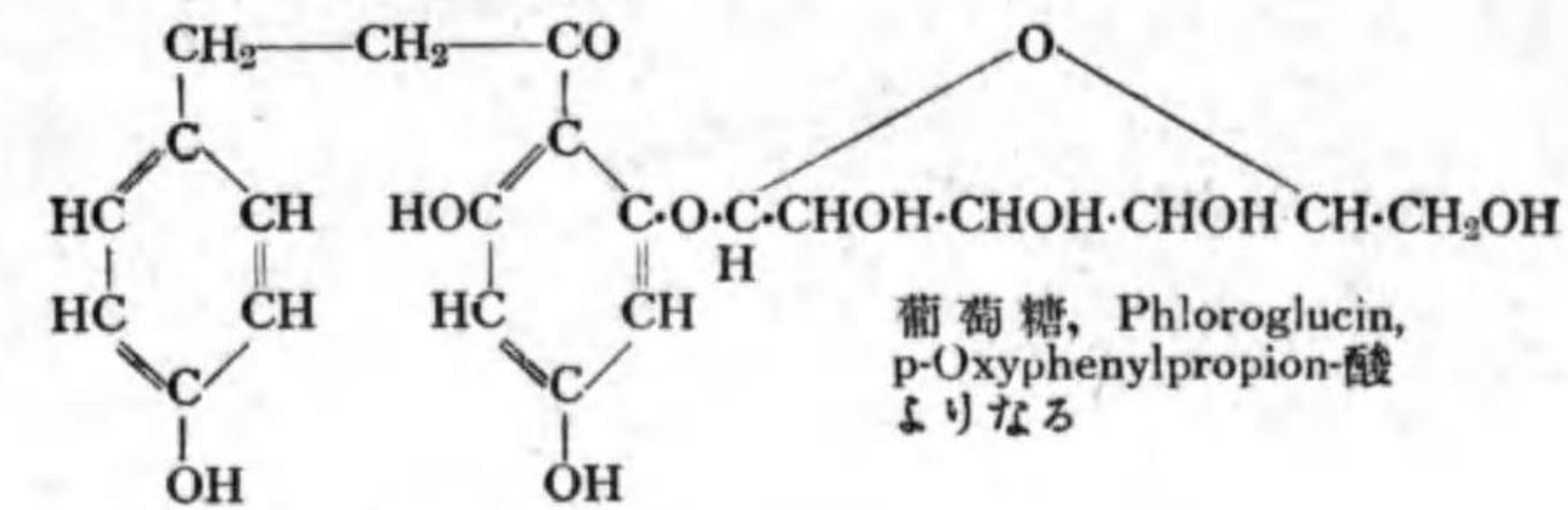
Amygdalin (杏仁中にあり)



1 Glucosid

— 糖 類 の 一 般 性 状 —

Phlorhizin (種々の植物の根にあり)



複合糖質も亦一種の配糖體と看做すべきものなり。

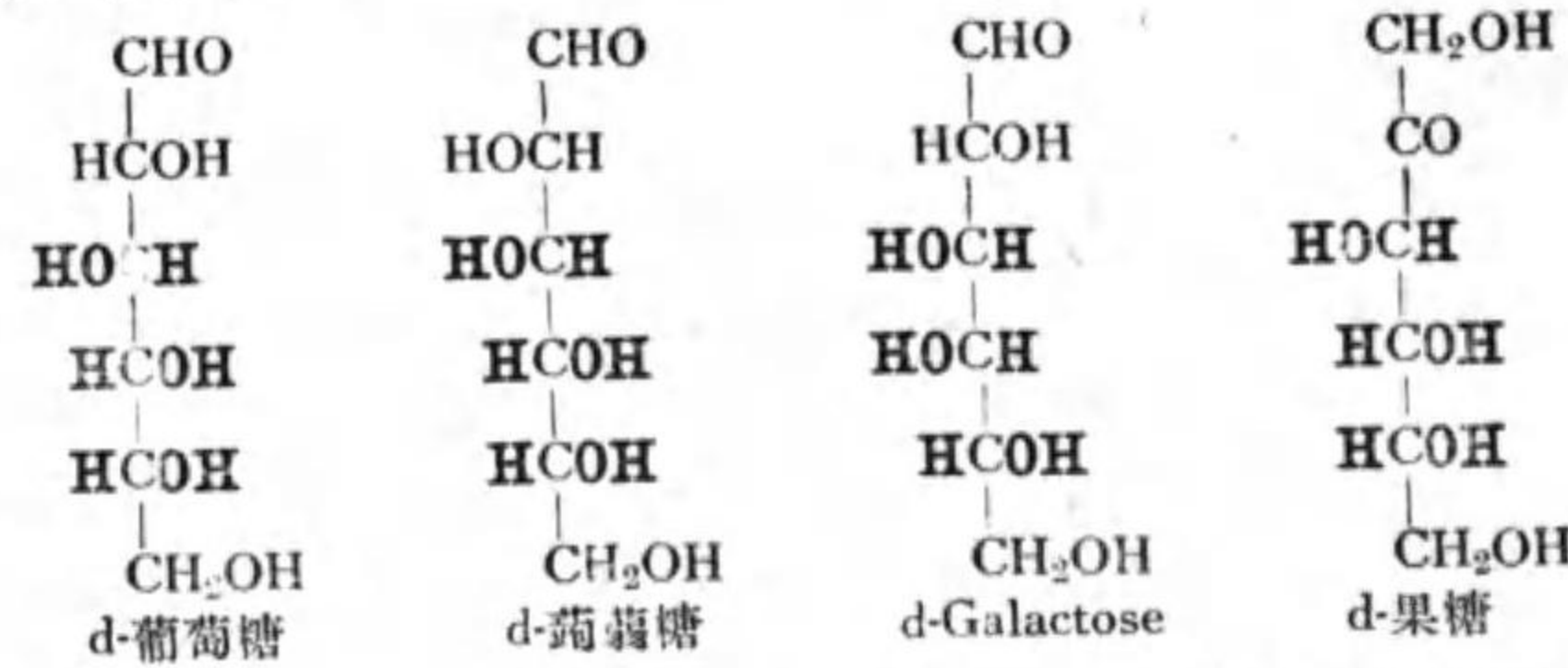
一般に配糖體を合成せんと欲せば Acetbrom-葡萄糖と Phenol とを酸化銀の存在にて縮合せしむべし、此時β結合物生ず、然れども若し Acetbrom-葡萄糖と Phenol とを Chinolin の存在にて加熱する時は順程の間に配合更新せられ α-及 β-配糖體の混合物を得之を CCl<sub>4</sub> より再結晶せしむる時は α-及 β-配糖體を分離する事を得べし。α-及 β-配糖體は其天然のものに人工的のものを問はず弱酸による水解の度に難易の差を呈し、又 Emulsin 及 釀母酵素に對する特殊性を示す。(後章参照)

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ものは磷酸との 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 麥酒釀母を種々の一糖類に作用せしむるに Aldo-六炭糖中にては d-葡萄糖, d-菊糖, d-Galactose; Keto-六炭糖中にては單に 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釀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とは能はず。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



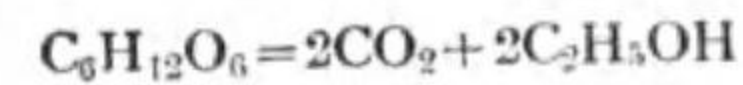
相等しきに反し Galactose は少しく是等と異なるが爲め酵母の作用小さな  
るによるものならむか。



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  
なるに全く酵母の作用を蒙らず。

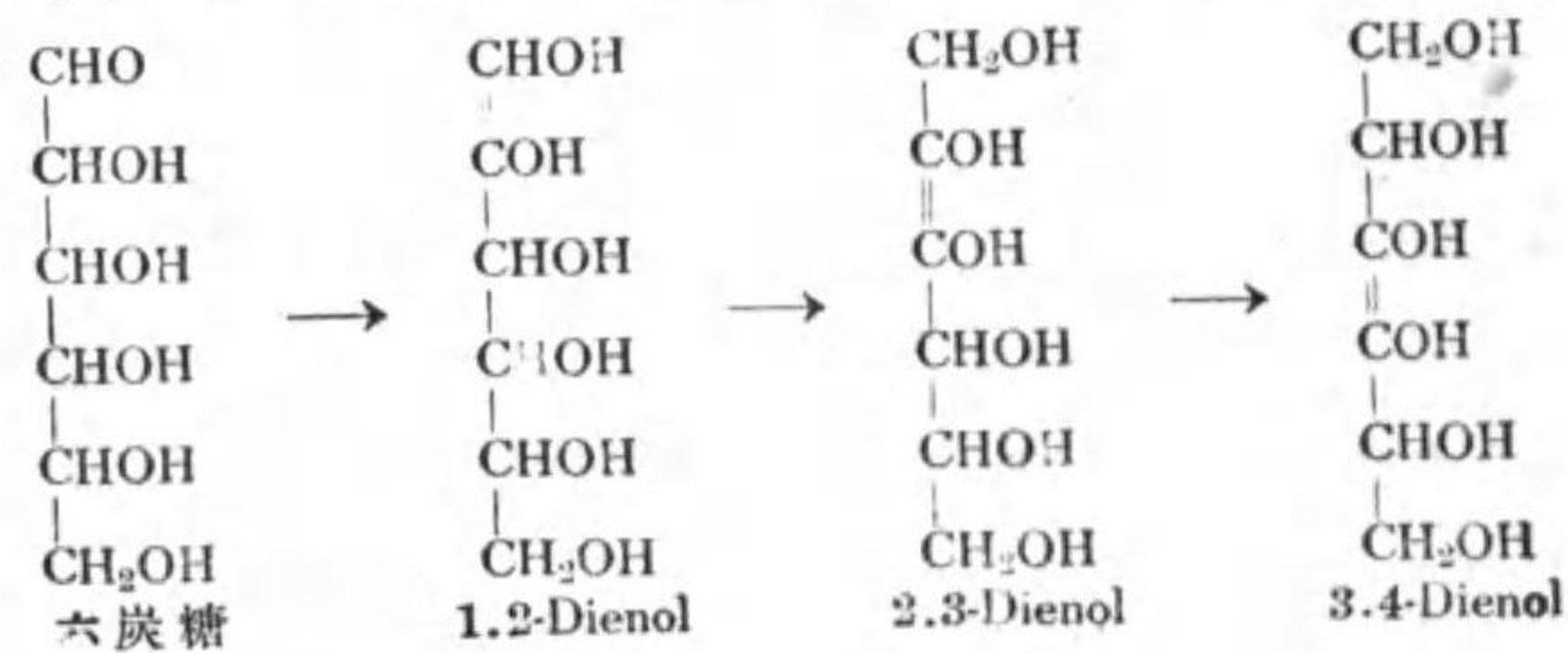
他の一糖類中酵母の作用を受くるは d-Glycerose, Dioxyacetone 及び d-  
菊糖九炭糖のみなり。l-型六炭糖類を初め他の糖は醱酵せず。

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。



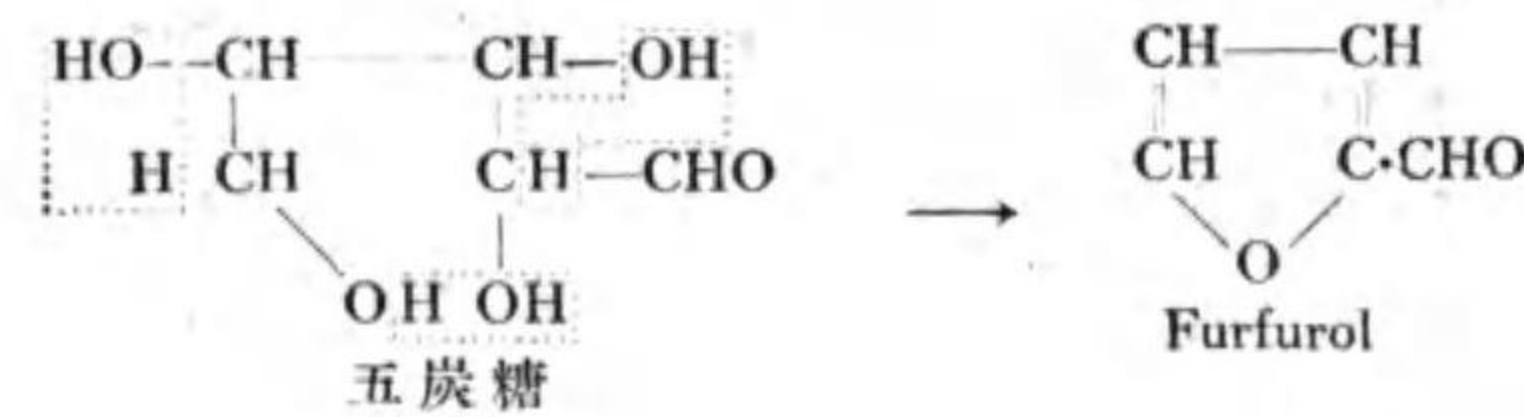
醱酵作用の機序に就ては酵素の條下に詳述すべし。

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

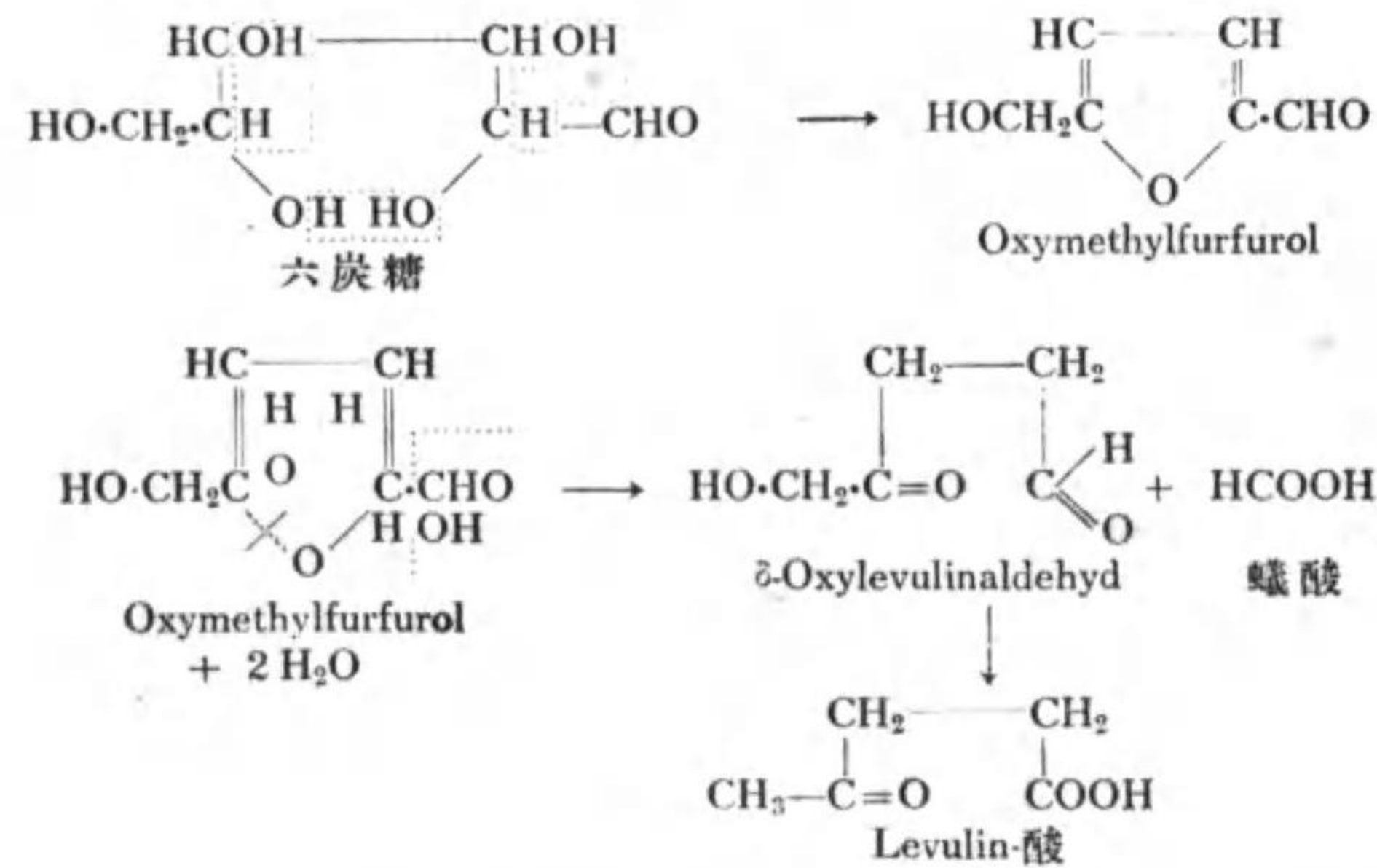


又 Dienol 化合物は多數縮合して樹脂狀質を形成し溶液は黄色乃至褐  
色に變ず。

11. 酸の作用 稀薄なる酸類は低温に於ては糖に對し殆んど作用を呈せ  
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



六炭糖は脱水を蒙りて先づ Oxymethylfurfurol となり此ものは次で加水  
の下に分解せられて Levulin-酸及び蟻酸を發生す



是等 Furfurol 及 Oxymethylfurfurol は諸種の Phenol と縮合して色素  
を形成するにより五炭糖及び果糖の檢出に用らる。

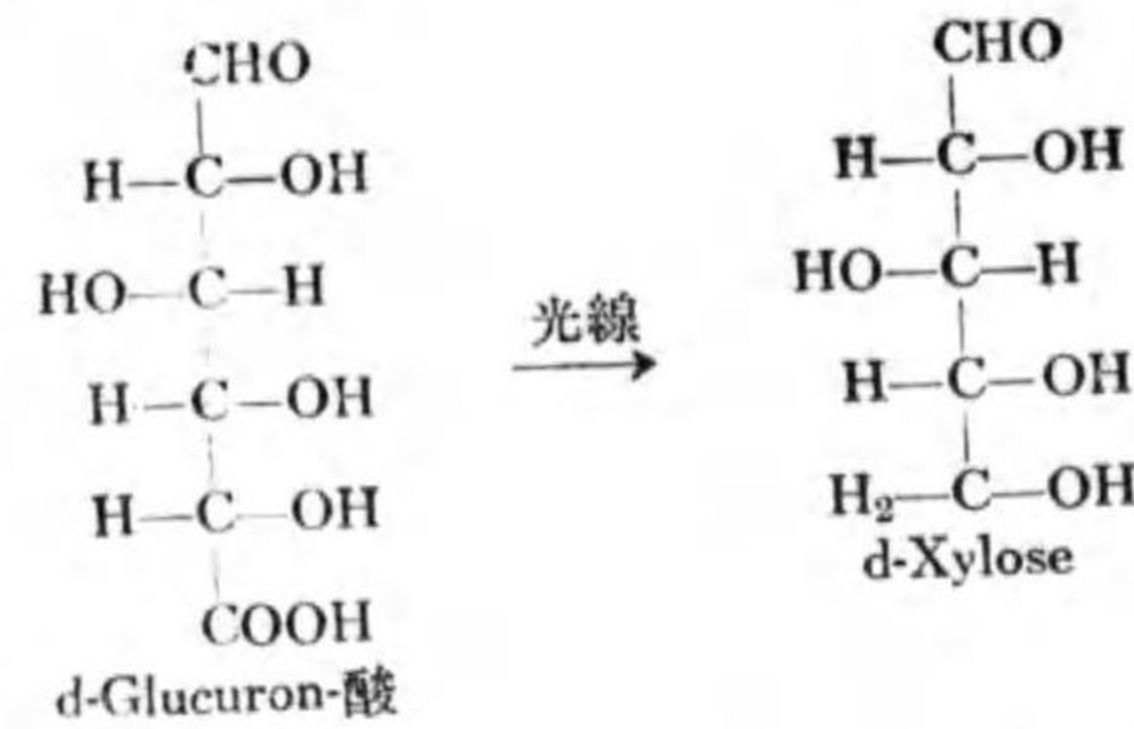
12. 熱の作用 糖又は濃厚なる糖溶液を高温に熱すれば炭化するに  
先だち特殊の臭氣を有する深褐色質を化生す。ここに發生したるものを  
Caramel と稱し膠質の性狀を示す。





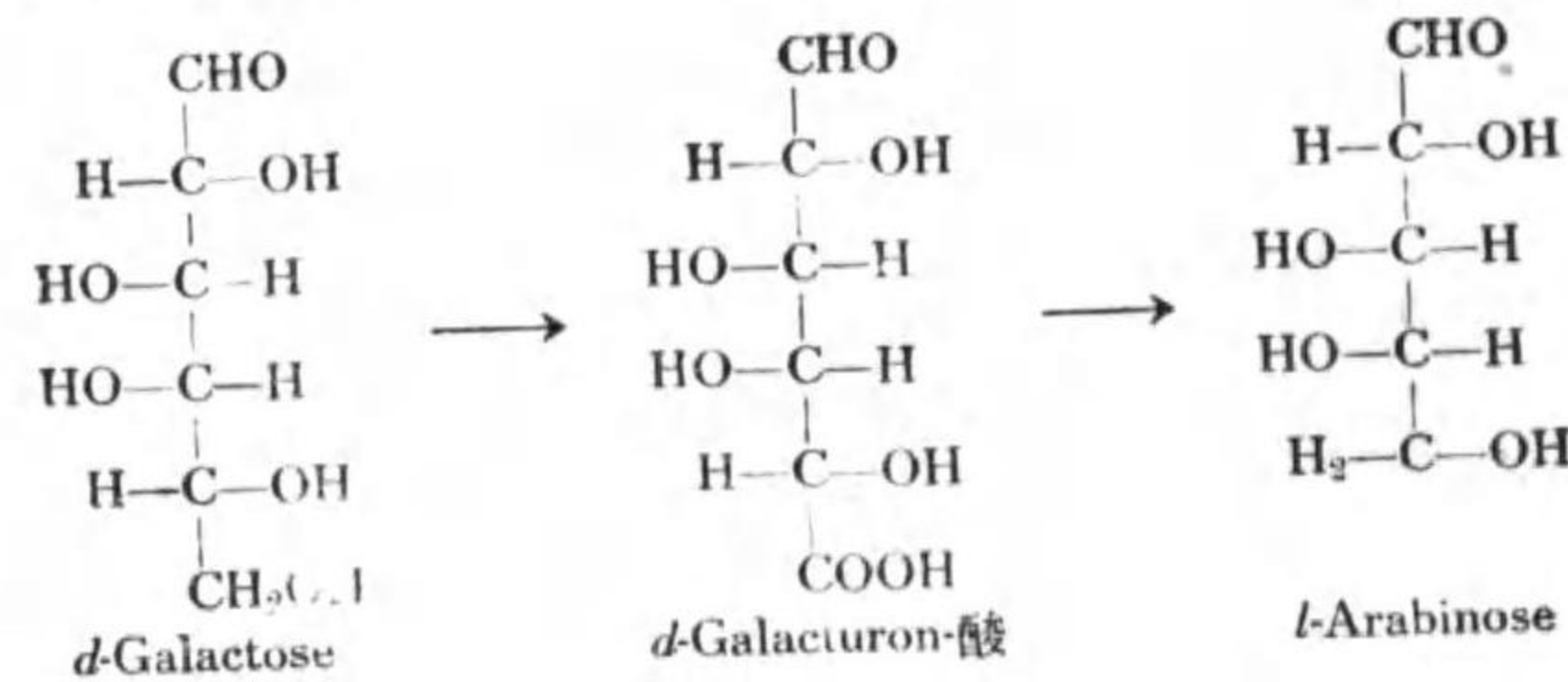


より二分子の炭酸を失ひて Ethylalcohol に變ず。



若し葡萄糖が Aldehyd の處にて酸化せられたる d-Glucuron-酸より CO<sub>2</sub> が分離して五炭糖生ずるならば d-Arabinose 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 と共に存在するこゝも Xylose が d-Glucuron-酸と關係あるを示すものを見るこゝを得。

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 と共に存在するこゝ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。



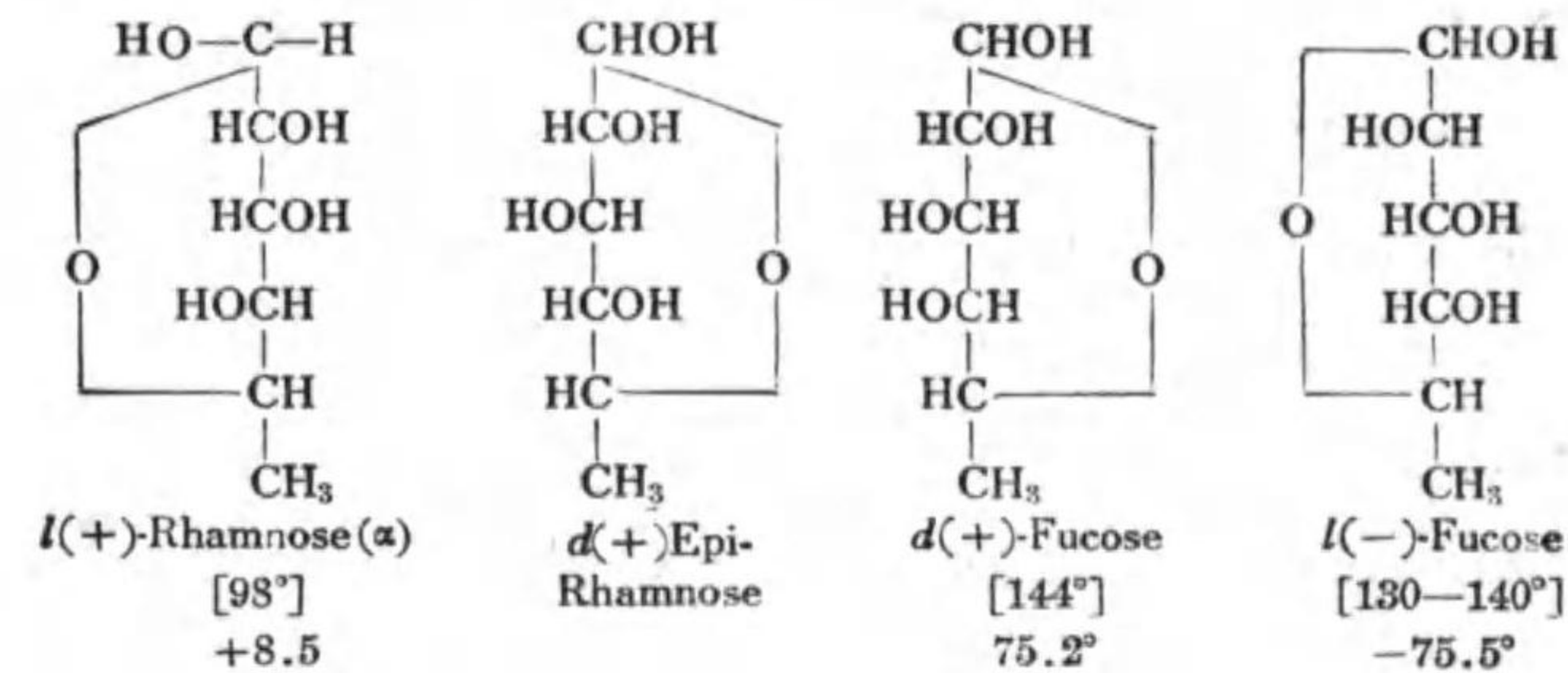
Spoehr は Cacti (仙人掌)類に Glucuron-酸を證明したり。  
Bacteria 中 d-Glucuron-酸を d-Xylose に變化せしむるものあり。

### 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ゝなく結合して

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 (Widtsøe の反應) 又 Methylfuroil 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こゝを得。Methylfurfurol は Anilin-醋酸紙を黄變す。Methylfurfurol は醗酵作用を蒙るこゝなし。

主なる Methyl-五炭糖を擧れば下の如し。



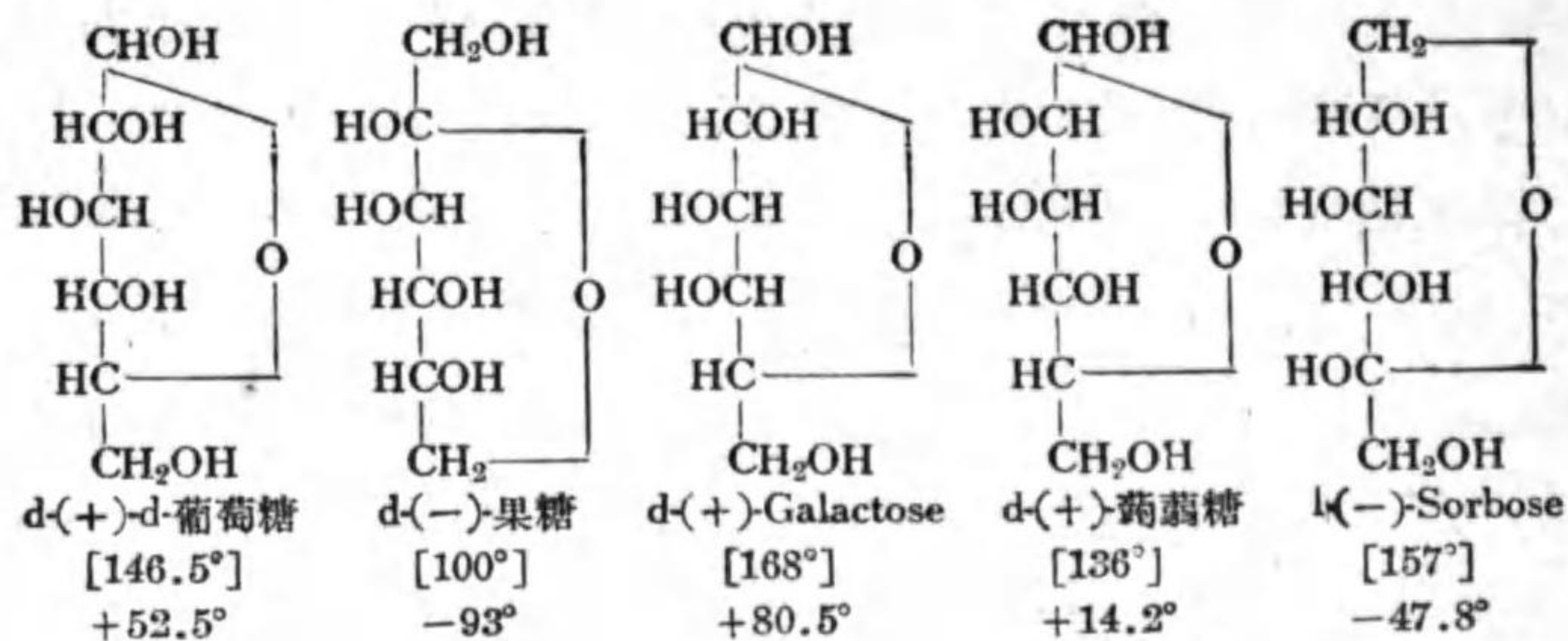
*l*(+)-Rhamnose は Quercitrin, Hesperidin, Xanthorhamnin, Strophantin 等の配糖體の構成成分として存在し、*d*-異性 Rhamnose (*d*-Epirhamnose) は Purgin-酸の構成成分として、*d*-Fucose は Convolvulin-酸の構成成分として存在し、*l*-Fucose は多糖類 Fucosan の状態にて多くの海草類に海苔中に含有せらる。

### 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



構造式を挙げば下の如し。



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。雖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-薔糖は遊離の状態にて薔糖の汁中に存在し、又複合體 Mannan となりて薔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 Oxymethylfurfrol に變ぜしめ之に Resorcin を加ふれば赤色の色素を發生し此のものは Amyl alcohol にて浸出せらるることを得

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

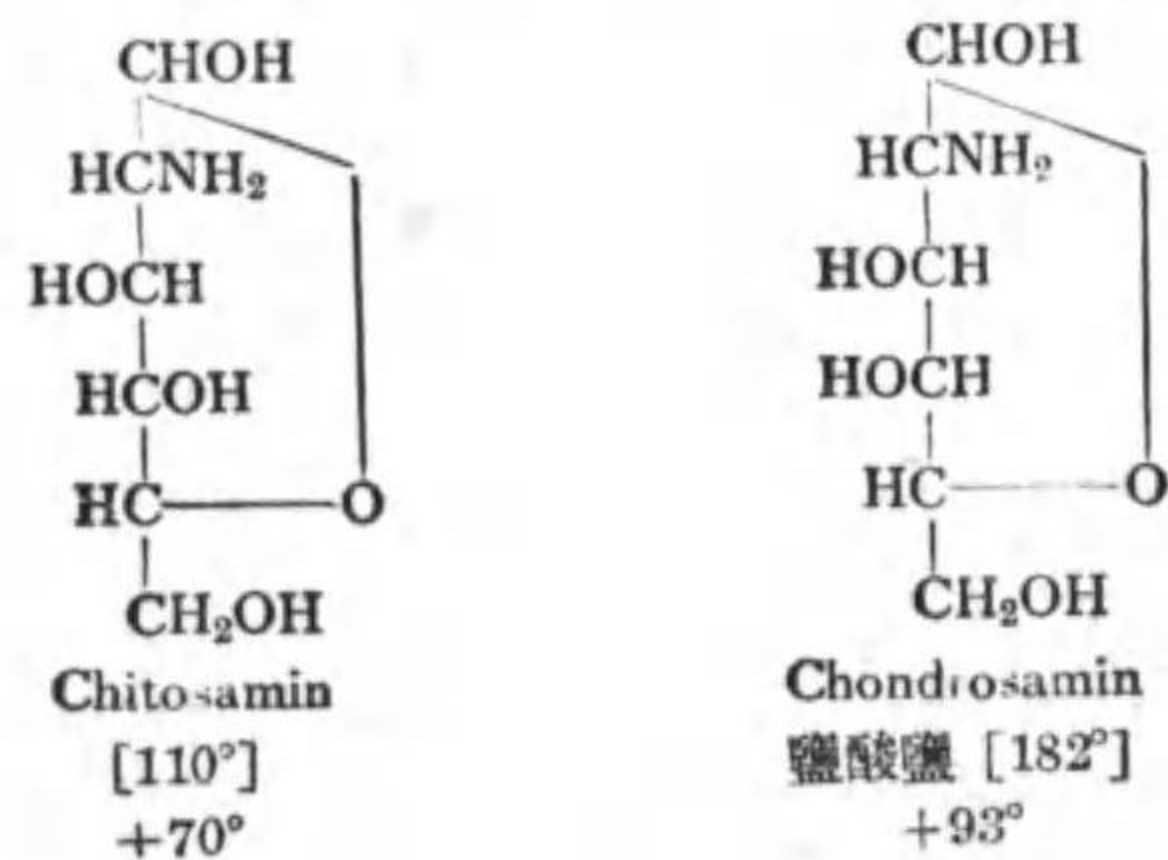
l-Sorbose は遊離の状態に於て Sorbit と共に或種の植物汁中に存在し、又 Sorbit に Sorbose 菌 (Bacterium xylinum) が作用する時發生す。Phenylsazon は 164° の熔融點を有す。

### 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

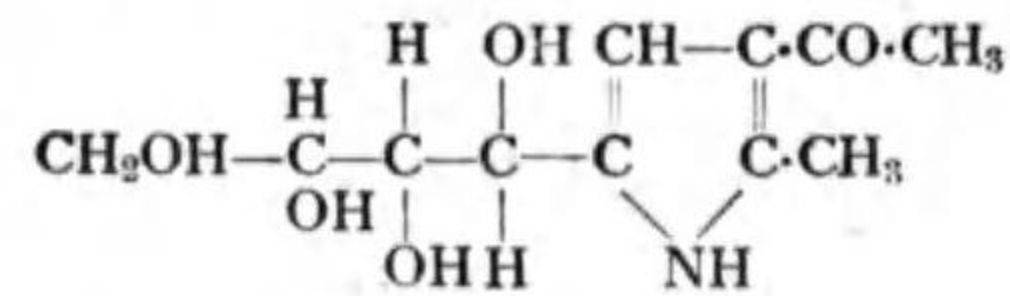
天然に存する六炭糖-Amin は六炭糖の Aldehyd-基に隣る炭素に附着する Alcohol-基が Amino-基と置換したるものにして Chitosamin 及 Chondrosamin の二者分離精製せられたり。



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、葡萄糖及び薔糖等と同一の Osazon を作るも酵母によりて醱酵することなし。臭素を以て酸化せらるる時は d-Chitosamin-酸 COOH·CHNH<sub>2</sub>·(CHOH)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OH となる、葡萄糖の Amino-誘導體として考ふべきものならむ。



Chitosamin 及 Chondrosamin を Acetylaceton と共に鹼性反應に於て水浴内に加熱する時は 3-Acetyl-2-Methyl-5-Tetraoxybutylpyrrol

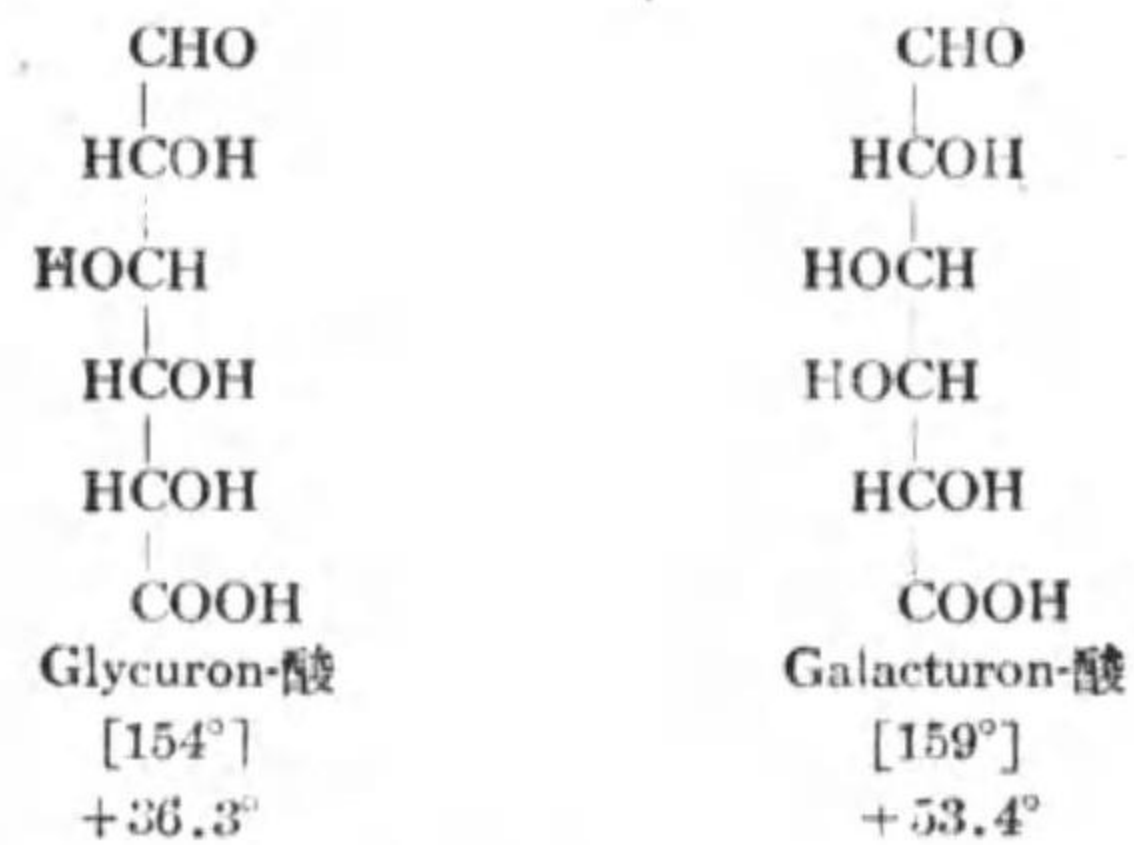


を生じ、之に Ehrlich の p-Dimethylaminobenzaldehyd 試薬(鹽酸性 Alcohol 溶液)を作用せしむれば赤色の色彩を發現す、此法によりて Chitosamin 及 Chondrosamin を検出し又は定量することを得(Elson 及 Morgan: Bioch. J. 27, 1824, 1933)

Chondrosamin は軟骨の成分として存在する Chondroitin-酸中の構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 Phenylsazon 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 と反對の端に在る 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-酸の構成分として存在す。遊離の Glycuron-酸は右旋性を有し、抱合性 Gly-

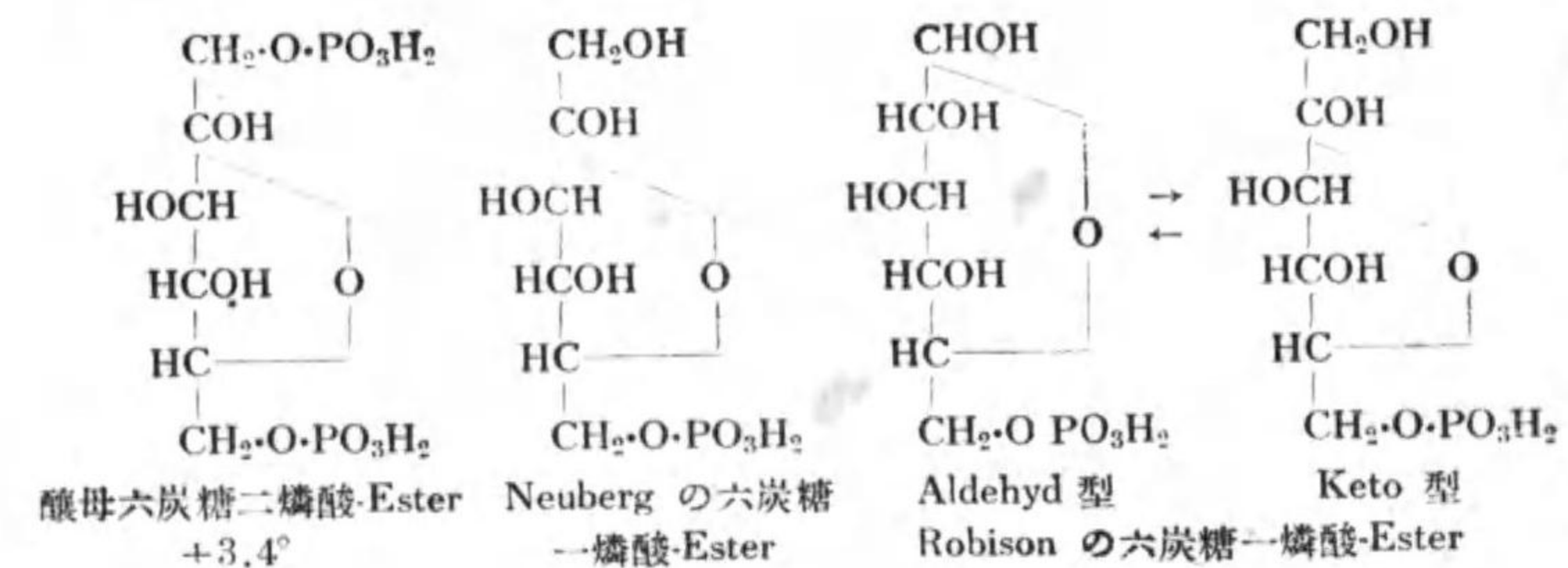
1) Zuckerkandl 等: Bioch. Z. 236, 19. [1931]

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

Galacturon-酸は植物界に汎く存し Pectin-質及多くの Pentosan の成分をなす。Lacton を形成せず、Cinchonin と特異の結晶性の鹽を作る。

### 3. 六炭糖磷酸-Ester

天然に存する六炭糖磷酸-Ester 中從來構造分明せるものは釀母六炭糖二磷酸-Ester, Neuberg の六炭糖一磷酸-Ester 及 Robison の六炭糖一磷酸-Ester なり。



釀母六炭糖二磷酸-Ester は釀母酒精醱酵液中に存する磷酸-Ester にして其 Barium-鹽は水に溶解せず、Fehling の液を還元し(葡萄糖の 33—42%)、之を酸を以て水解すれば果糖を發生す、動物組織内磷酸酵素は之に作用して一分子の磷酸を分離せしむ。Phenylsazon は Neuberg の Ester と同一なり。此際 Carbonyl-基に隣る端在の炭素に結合する磷酸分離す。

Neuberg の一磷酸-Ester は釀母六炭糖磷酸-Ester を鹽酸若くは稀酸にて適宜に水解する時得らる。果糖を構成分として含有す。Phenylsazon の熔融點は 150° なり

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



Robison の六炭糖-磷酸-Ester は醸母酒精醱酵液中に存し其 Barium-鹽は水に溶解するも Alcohol に溶けず、醸母六炭糖二磷酸-Ester よりも強き二結晶性酸なり。稀硫酸又は磷酸酵素の爲めに容易く水解せられ葡萄糖を分離す、Phenylosazon の熔融點は 139°。

## 第二章 二糖類

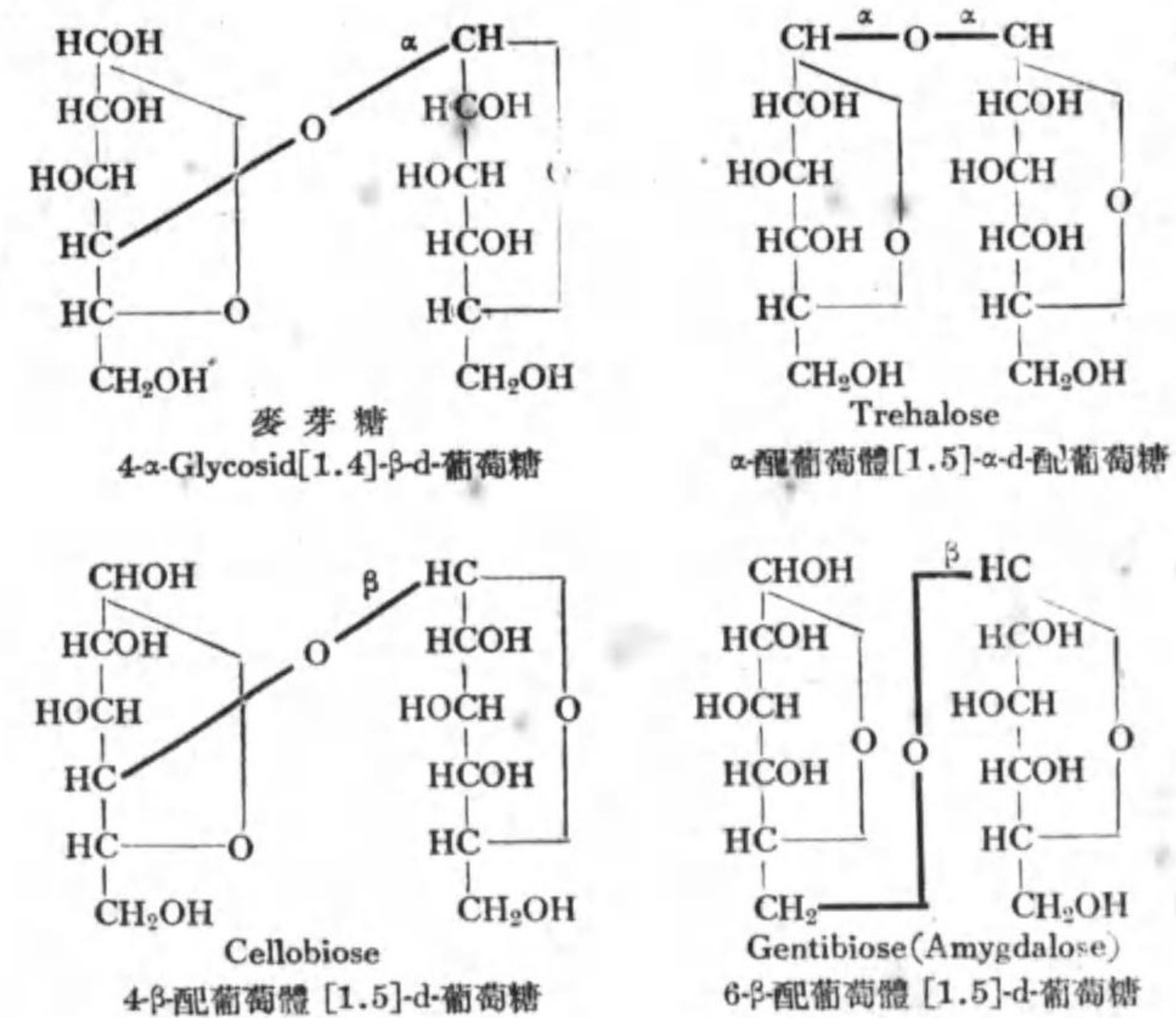
二糖類は之を水解する時二分子の一糖類を生ずる糖質なり、遊離の状態にて自然界に存するものあり又複雑なる糖質を不完全に水解する時得らるるものあり、主なる二糖類の存在及其水解産物を擧ぐれば下の如し。

名 稱	水 解 産 物	存 在
蔗 糖	葡萄糖+果糖	甘蔗, 甜菜, 糖楓に多し
麥 芽 糖	葡萄糖+葡萄糖	發芽時の穀類に多し
乳 糖	葡萄糖+Galactose	乳汁に限り存在す
Trehalose	葡萄糖+葡萄糖	醸母, 麥角, 蕈, Trehala 等にあり
Melibiose	葡萄糖+Galactose	三糖類なる Raffinose の分解によりて得らる
Cellobiose	葡萄糖+葡萄糖	植物纖維素の水解によりて得らる
Gentibiose	葡萄糖+葡萄糖	Gentianose 及 Amygdalin の不完全水解にて生ず
Primeverose	六炭糖+五炭糖	Primula officinalis の配糖體の不完全水解によりて得らる
Vicianose	葡萄糖+Arabinose	配糖體 Vicianin の不完全水解によりて得らる
Strophantobiose	菊糖+Rhamnose	配糖體 Strophanthin の不完全水解によりて得らる
Turanose	葡萄糖+果糖	三糖類 Melicitose の不完全水解によりて得らる

### 第一節 二糖類の構造

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

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麥芽糖, Trehalose, Cellobiose 及 Gentibiose 等は略次の如き構造を有するものと見て可なり。但し是等の構造式に就ては研究者間に意見を異にするを以て未だ決定的のもの云ふことを得ず。

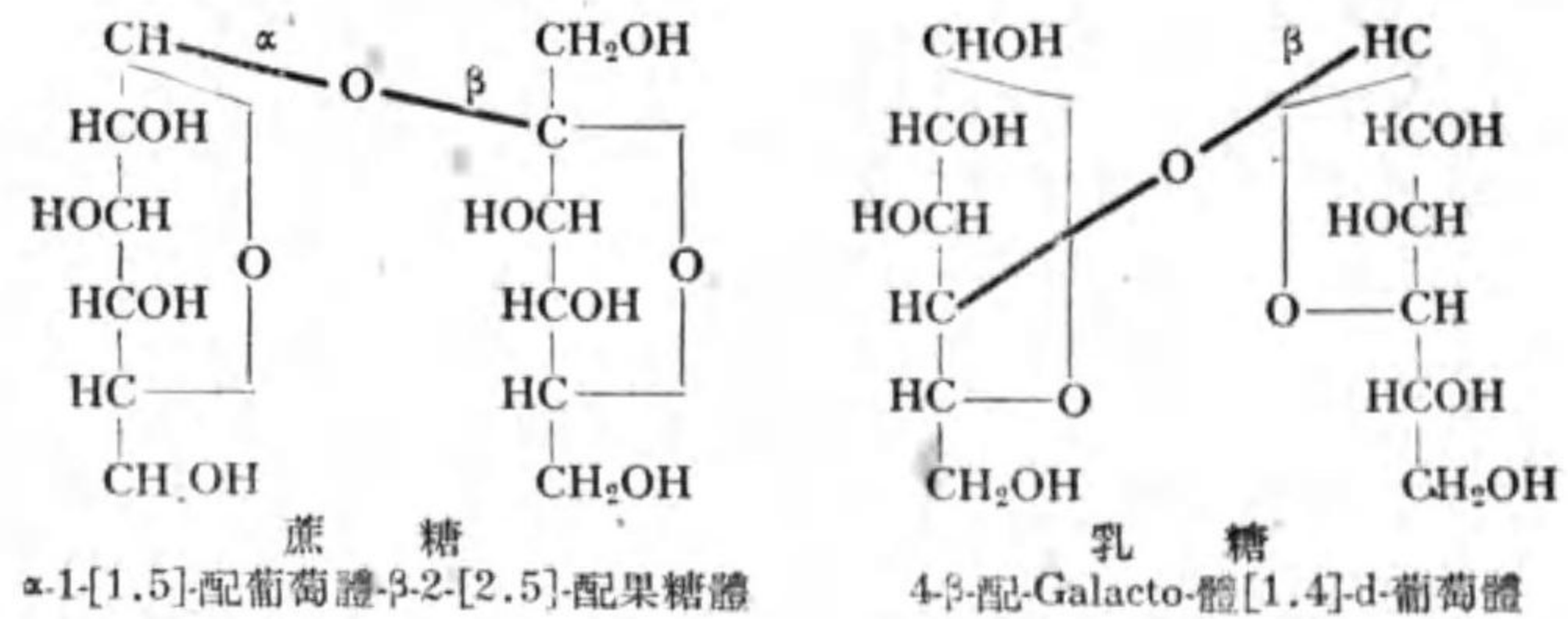


即 Trehalose には持満性 Aldehyd-基なる1の位置の Alcohol に於て結合し、麥芽糖及び Cellobiose には4の位置の Alcohol にて化合し、Gentibiose には6の位置の Alcohol にて結合す。Trehalose には最早分子内に遊離の Aldehyd-基なきにより還元作用を呈せず他の三糖は何れも還元作用を有す。結合に與かる Alcohol-基の位置は二糖類を先づ完全に Methyl-化した後水解して配糖體結合を放ちて得たる Methyl-化葡萄糖の構造を決定して之を推知するところを得べし。麥芽糖と Cellobiose との差は

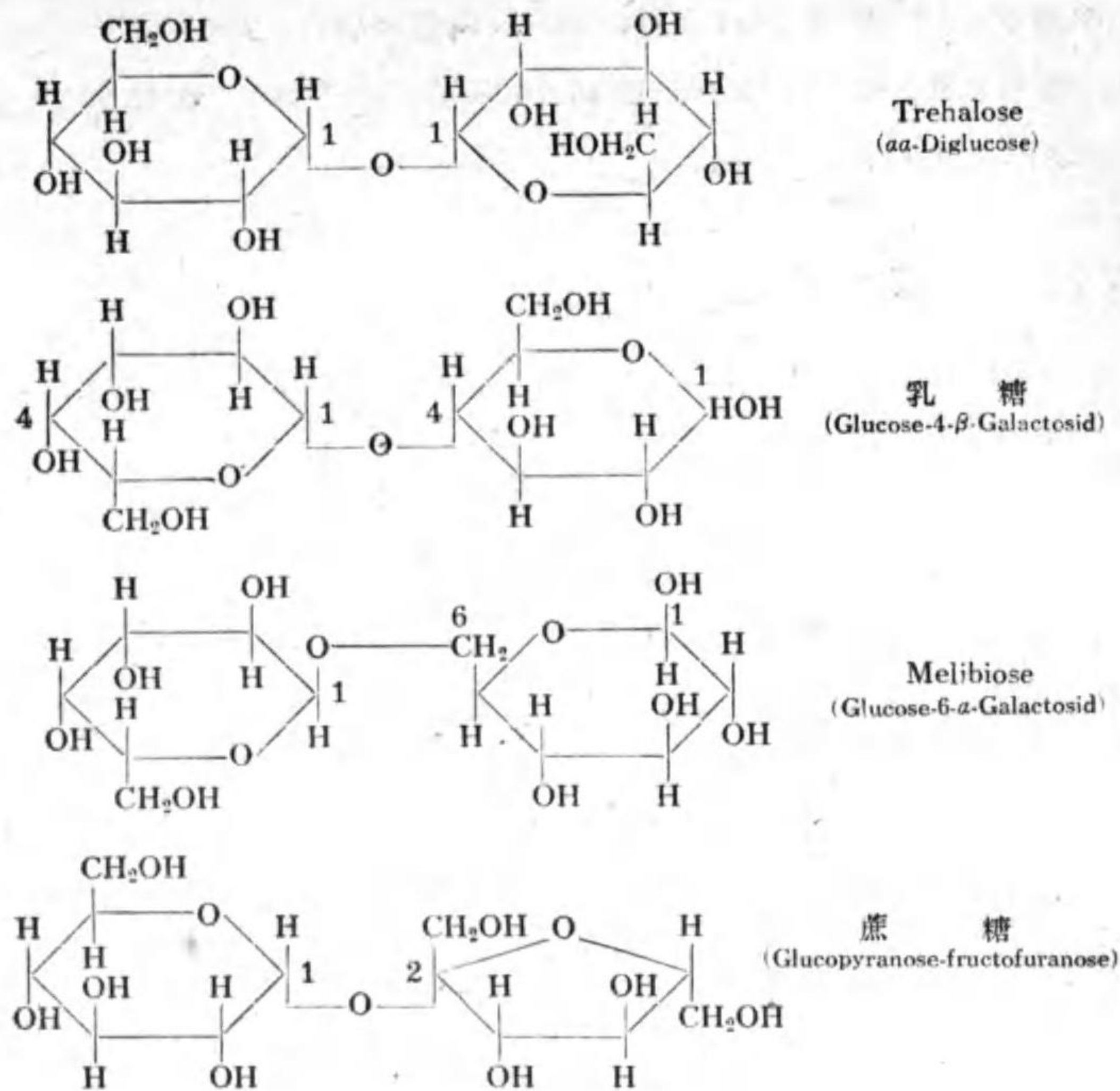
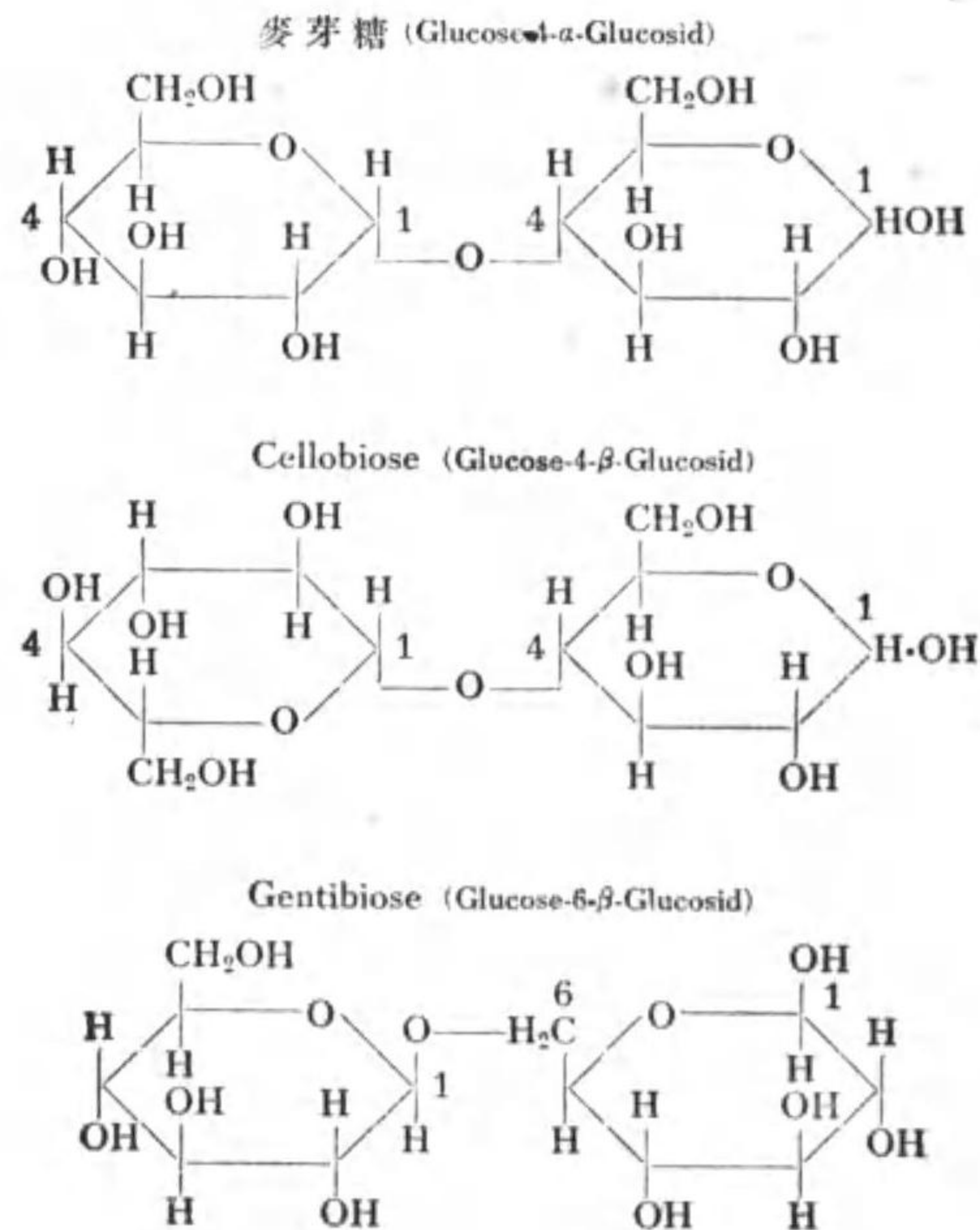


麦芽糖は $\alpha$ -配糖體, Cellobiose は  $\beta$ -配糖體なるこまなり.

尚葡萄糖が他の種類の六炭糖と結合して生じた二糖類の主なるものを挙げれば蔗糖及び乳糖なり.



今 Harworth の方法により数種の二糖類の構造式を挙げれば次の如し



### 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. 之に反し其分子内に Aldehyd-基を缺く二糖類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)
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まを得.
4. 二糖類は酸にて水解せらるるも適にては水解を受くるこまなし. 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となし。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 鹽酸液を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	$C_{18}H_{32}O_{16}$	葡萄糖+Galactose(二分子)	還元性	Stachyose の分解
Rhamninoe	$C_{18}H_{34}O_{14}$	Galactose + Rhamnose(二分子)	還元性	Xanthorrhannin の分解
Levidulose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	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, 綿實
Melicitose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	果糖+葡萄糖(二分子)	非還元性	
Gentianose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	葡萄糖(二分子)+果糖	非還元性	龍膽の根
Stachyose	$C_{24}H_{42}O_{21}$	葡萄糖+果糖+Galactose(二分子)	非還元性	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とを得。即 Mannotriose の時は葡萄糖, Rhamninoe の時は Galactose が遊離の Aldehyd-基を有することを知る。

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となる。故に果糖は常に分子の一端を占むることを知る。尙 Emulsin, 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とを得。

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

解の容易なること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缺き 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と殆んど不可能にして從來得られたる多糖類は他れも之を單一なる化合物と見ることはせず、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。これ沃度を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

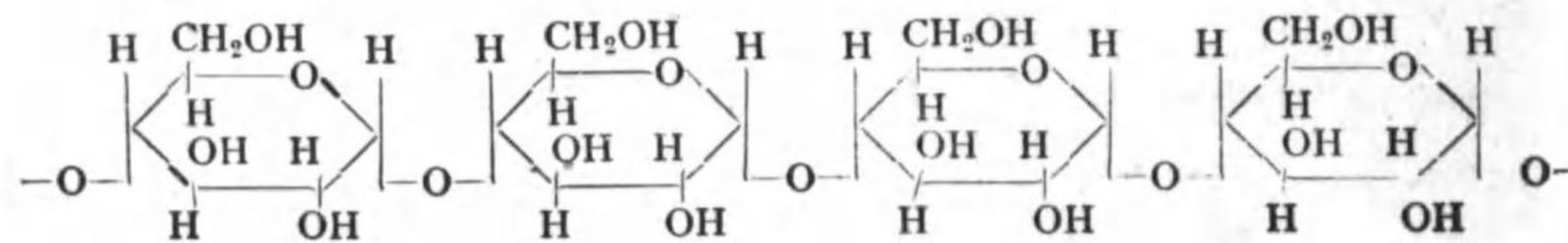
澱粉は植物の蓄積質として最普通のものにして種子、根、球莖、塊莖、落葉樹の髓質等に存在す。澱粉は白色無臭無味の顆粒にして約 0.03—0.7% の窒素及び 0.2—0.4% の灰分を含む、冷水には殆んど溶解せず、温湯中には水を取りて膨脹し顆粒は終に破裂して所謂澱粉糊となる。顆粒は其被膜をなせる Amylopectin と、被膜の中に包まれる Amylose とより



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、醱母によりて醱酵せず。これらは共に未だ Alcohol により容易く沈澱するも尙分解進行すれば酵素を以て處理したるものは終に麥芽糖に變じ、酸水解の際は更に分解して葡萄糖となる。澱粉に對し瀉が作用する時は弱瀉にては溶解性澱粉を化成し、強瀉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酸、硝酸によりては糖酸を發生す。

構造 澱粉にては d-葡萄糖は α-配糖體様に互に連結して存在す。



1 Amylum solubile 又(1) Amidulin 2 Erythroextrin 3 Achroextrin

尙 Staudinger の考によれば單に一系列の糖分子鎖を形成する以外に、尙若干の箇所に於て3若くは6の炭素の處に他の糖分子鎖を結合し、分枝したる構造を有し側鎖の長さを約20分子の葡萄糖鎖と想定せり、之は2, 3, 4, 6 Tetramethyl-葡萄糖及 Dimethyl-葡萄糖の收量が植物纖維素に比し遙かに大なるに見るも首肯せらるる所なり。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 の構造と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産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と異なり冷水に溶解して膠質液を作り、又一糖類と異なり Alcohol に溶解せず。強き右旋性を有し(比旋約195°)醱母により醱酵せず。沃度に遇ふも著色せず。此糊精と澱粉と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産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と糊精との混合物に外ならざるべしといふ。

### 3. 糖原

糖原は肝臓、筋肉其他の臓器到る處に含有せられ又牡蠣、菌類及醱母中にも亦存在す。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と同じく水解せられて麥芽糖に變ずるも沃度沃度加里に遇へば赤褐色を呈す。光活性を有し  $[\alpha]_D =$



197°. Alcohol, 鞣酸, 鉛醋等にて沈澱し, 硫酸安門及硫酸曹達の飽和によりて沈澱す. 滴性溶液にて水酸化銅を溶解するも之を還元せず. 滴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なし. 之れ糖原を製出し又組織内糖原の定量に用ゐらるる性狀なり.

#### 4. Galactogen

蛇(Helix)の筋肉内に存し糖原に似たる Galactose の多糖類なり.

#### 5. 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に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.  $C_{36}H_{62}O_{31} \cdot 3BaO$

#### 6. 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なし. Cellobiose の珪酸-Ester なるものの如し (Pringsheim 及 Kusenack<sup>1</sup>).

### 第二節 植物纖維類

#### 1. 植物纖維素

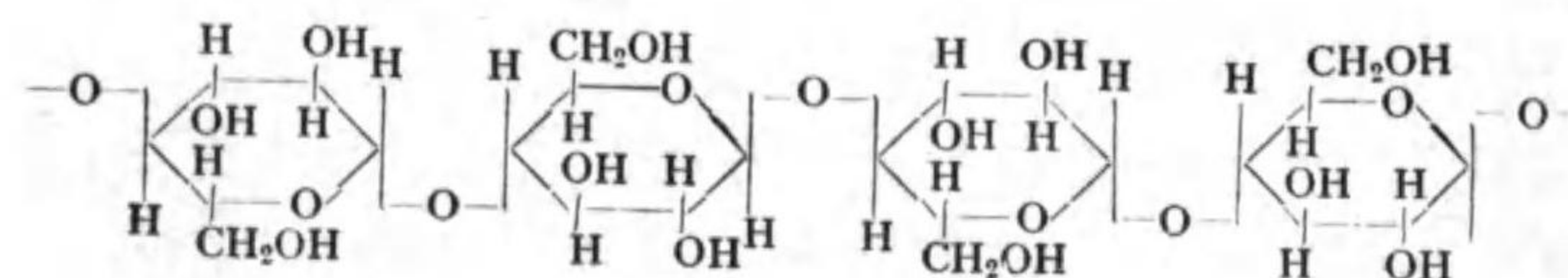
植物纖維素は植物の成分として地上に汎く存在する糖質にして殆んど純粹の状態に綿花中に存し, 他の纖維には他の膠著質と共に存在す.

性狀 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, 稀薄なる酸及び滴に溶解せず. 然れども鹽化亞鉛, 鹽化-Antimon, 鹽化水銀若くは鹽化蒼鉛等の鹽酸溶液に溶解し, 又 Schweizer の試薬(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 30g, 沃度加里 5g, 沃度 1g, を水 14cc 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, 葡萄糖が β-配糖體様に連續結合したるものなり.



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

#### 2. 木質 Lignin od. Lignon

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

木質は樹皮及び木部の細胞に於て植物纖維素と Ether 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。滴に対する抵抗甚だ強く、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、試薬に対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-五炭糖類の外尚葡萄糖, 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蔘酸を混す。

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さ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  $C_{23}H_{38}O_{22}$  と稱する弱酸の Calcium, Magnesium, Kalium-鹽が二分子の Arabinose 及び四分子の Galactose と結合して存するものの如し。

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



解する時は殆んど全く Arabinose を生ず。

2. 植物粘液

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

植物粘液の組成は一様ならず、一般に Galactose, 菊糖, 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。

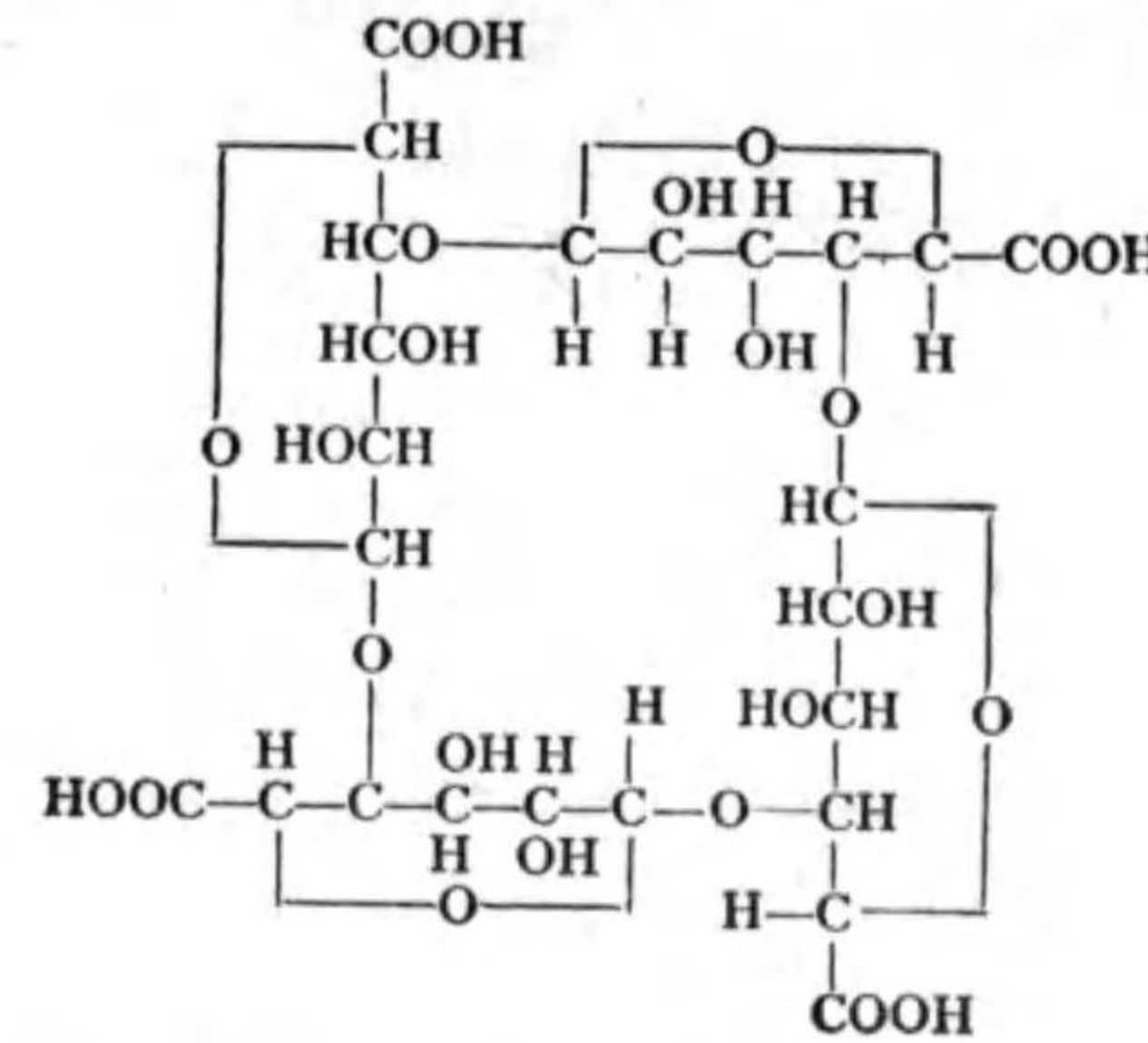
3. Pectin-質

莓、林檎、梨等の果實其他多くの植物の地下莖(胡蘆、萊菔等)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-酸と成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% 蔞酸安門にて 70—90° に於て處理する時は Pectin と成りて溶解す。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 Galacturon-酸の OH-基と結合し、残れる OH に醋酸及 Galactose, Arabinose 等附著す。

Ehrlich によれば Tetragalacturon-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油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	$C_{10}H_{20}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$	31.3°
Laurin-酸	$C_{12}H_{24}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$	44°
Myristin-酸	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$	3.8°
Palmitin-酸	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot COOH$	62.4°

1 Fettstoffe



單純脂質

Stearin-酸	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ·COOH	69.3°
Arachin-酸	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> ·COOH	77°
Behen-酸	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> ·COOH	84°
Lignocerin-酸	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> ·COOH	85.5°
Cerotin-酸	C <sub>27</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> ·COOH	78.5°
Melissin-酸	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> ·COOH	90°

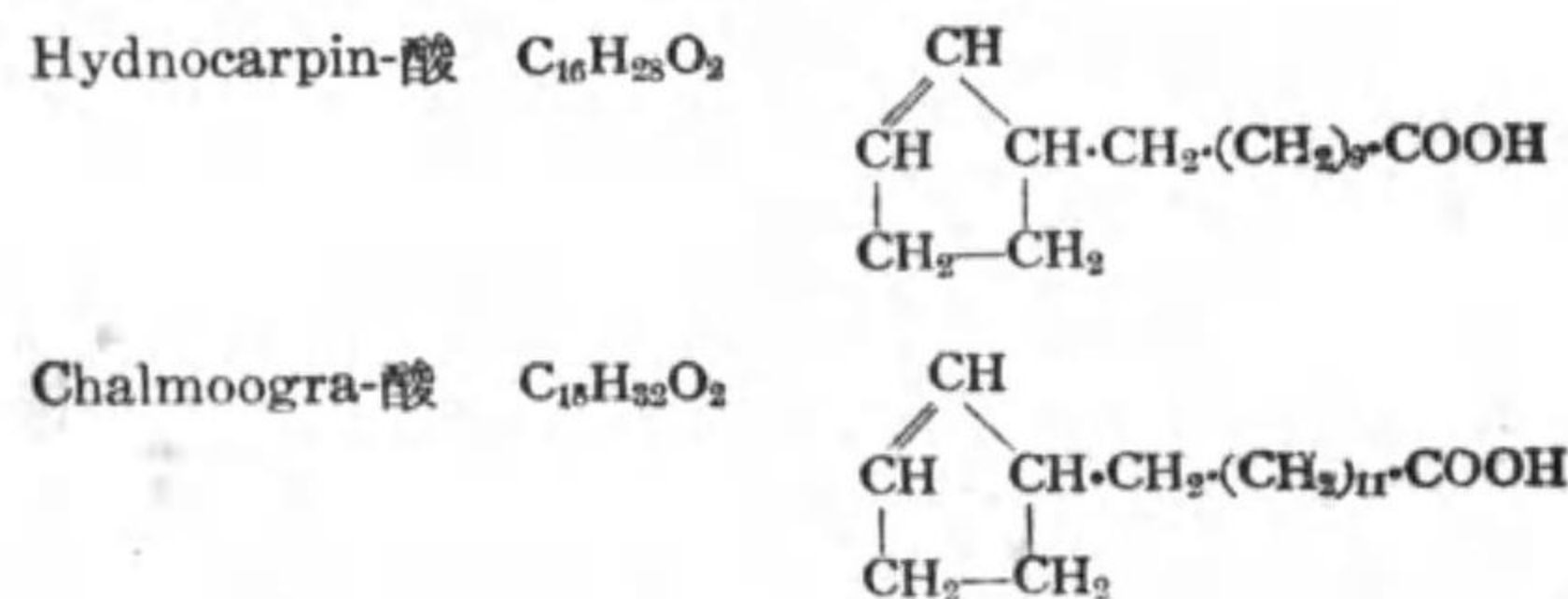
不飽和脂酸にては

Olein-酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·CH:CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·COOH	融點 14°	沃度數 90.07
Eruca-酸	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·CH:CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> ·COOH	34°	
Linol-酸	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·CH:CH·CH <sub>2</sub> :CH:CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·COOH	18°以下	181.4
Linolen-酸	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH:CH·CH <sub>2</sub> :CH:CH <sub>2</sub> :CH:CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·COOH	液體	274.3
Arachidon-酸	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·CH:CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·CH:CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·CH:CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·COOH	液體	305
Clupanodon-酸	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH:CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·CH:CH·CH <sub>2</sub> :CH:CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·CH:CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·CH:CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·COOH	液體	384
Nisin-酸	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> :CH:CH·(CH·CH <sub>2</sub> ·CH) <sub>3</sub> : [CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·CH] <sub>2</sub> :CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·COOH		

Oxy-酸にては

Dioxystearin-酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·CHOH·CHOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·COOH	融點 142°
Phrenosin-酸	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> ·CHOH·COOH	101°
Lanocerin-酸	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>57</sub> (OH) <sub>2</sub> ·COOH	105°
Ricinol-酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ·CHOH·CH <sub>2</sub> :CH:CH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ·COOH	5°

環狀脂酸にては



等にて何れも分子中に殆んぞ全く偶数の炭素原子を含有す。

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を稱す。(夫以上の炭素原子を含む脂酸を不溶解性脂酸を稱す)。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を稱せらる。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. 高級脂酸の鹵鹽は水に溶解して石鹼溶液を作る。土鹵鹽及び重金屬鹽は水に溶解せず。重鎖一個を有する脂酸の鉛鹽及び多數の重鎖を有する脂酸のBarium-鹽はEther及Benzolに溶解す。是等は脂酸を互に分離するに用らるる性狀なり。

3. 脂酸は鹽化磷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磷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。水醋酸溶液にて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，三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膽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 純粹の Cholesterin は單斜系に屬する板晶にして一角屢缺如す。149°にて熔融し，-41°の比旋を有す。各種の色彩反應を呈し殊に Liebermann-Burchard の反應は Cholesterin の比色定量法に用ゐらる。(Cholesterin 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紅色，紫色，青色を経て暗綠色に變ず) Digitonin と共に Alcohol 不溶性の化合物を作成す。

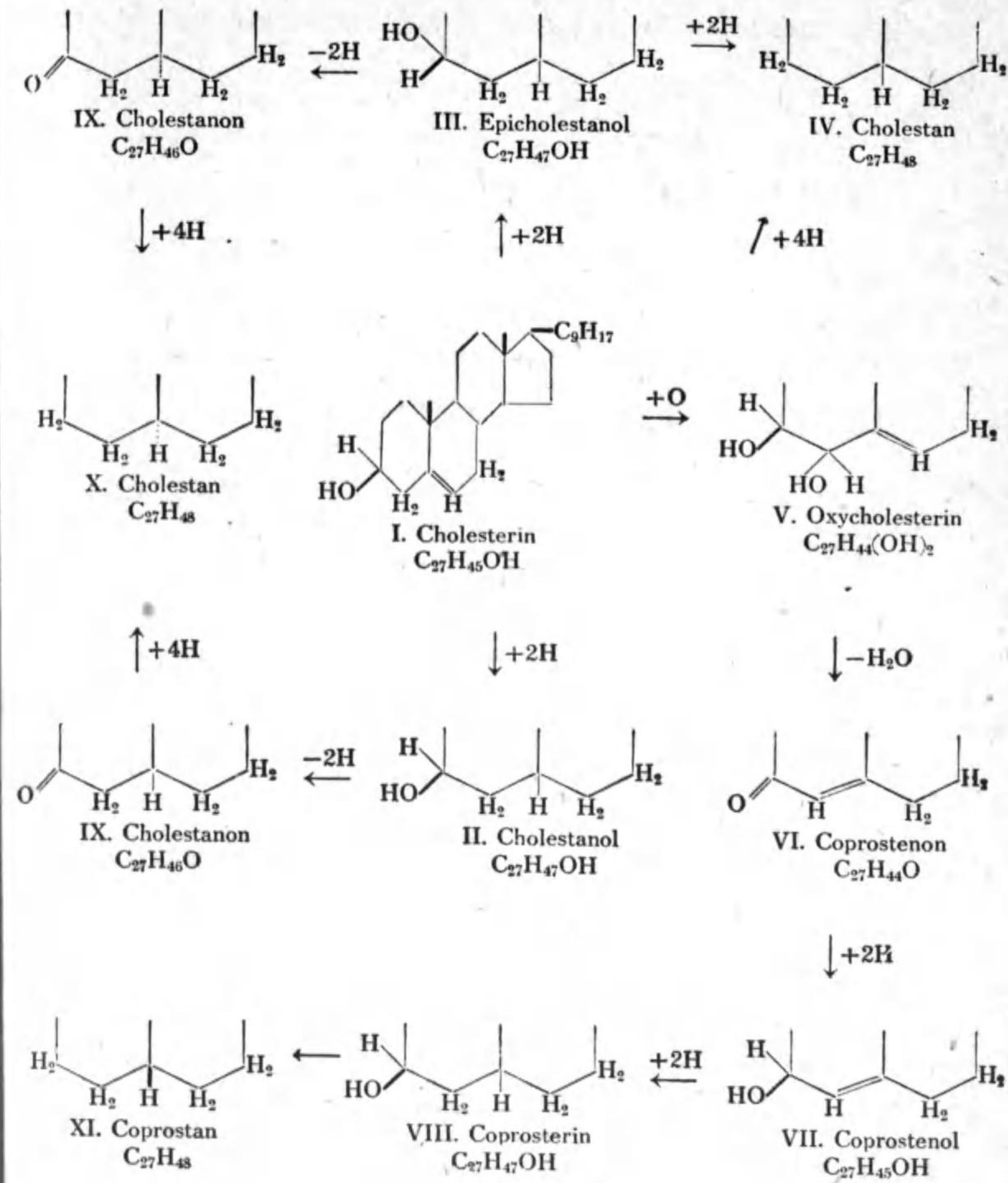
Cholesterin は其内に第二次性-Alcohol を有するにより脂酸と結合して Ester を形成す。Palmitin-酸及び Olein-酸の Ester は血液より分離せられたり。是等の Ester は熔融せる状態より固結する際一旦液晶を形成す。Cholesterinester は Digitonin と化合せず。

Cholesterin は複鎖一個存在するに相當し二原子の造鹽素を結合す。其の沃度數は普通の方法を以て精密に測定するこゝ能はざるも臭素 Pyridin 法によりて之を測るこゝを得 (Page 等: Bioch. Z. 223, 445, 1930). 又 Cholesterin は二原子の水素を添加せらるる際用ゆる觸媒の種類によりて Cholestanol (II) 又は Epicholestanol (III) に變ず。是等を酸化すれば同一の Cholestanon (IX) となり，之を還元すれば Cholestan (X) となる。

2. Coprosterin  $C_{27}H_{44}(OH)_2$

尿中に初めて見出されたる Cholesterin 還元物にして  $C_{27}$  の構造に於て Cholestanol と異なる。Coprosterin (VIII) を酸化して Coprostanon とし之を還元して得られたる Coprostan 等は Cholan 酸と同一の構造を有す，造

單純脂質を構成する脂酸

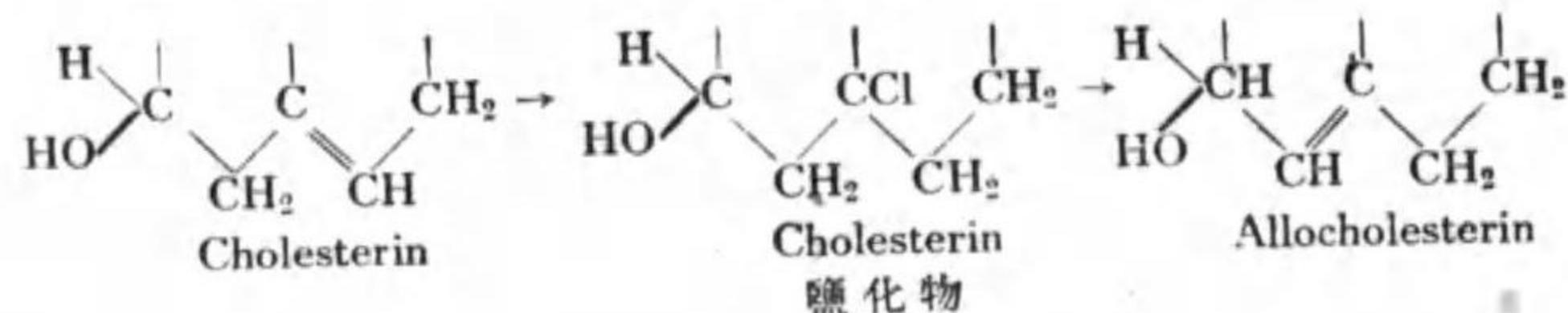


鹽素を添加する性状を缺くも，色彩反應を呈し又 Digitonin 添加物を作る。102°にて熔融し，24°の比旋を示す。

Cholesterin (I) の還元物なる Cholestanol (II) は少量に血液中にありて Cholesterin と共に腸内に排泄せられ少量尿中にあり。Cholesterin が酸化

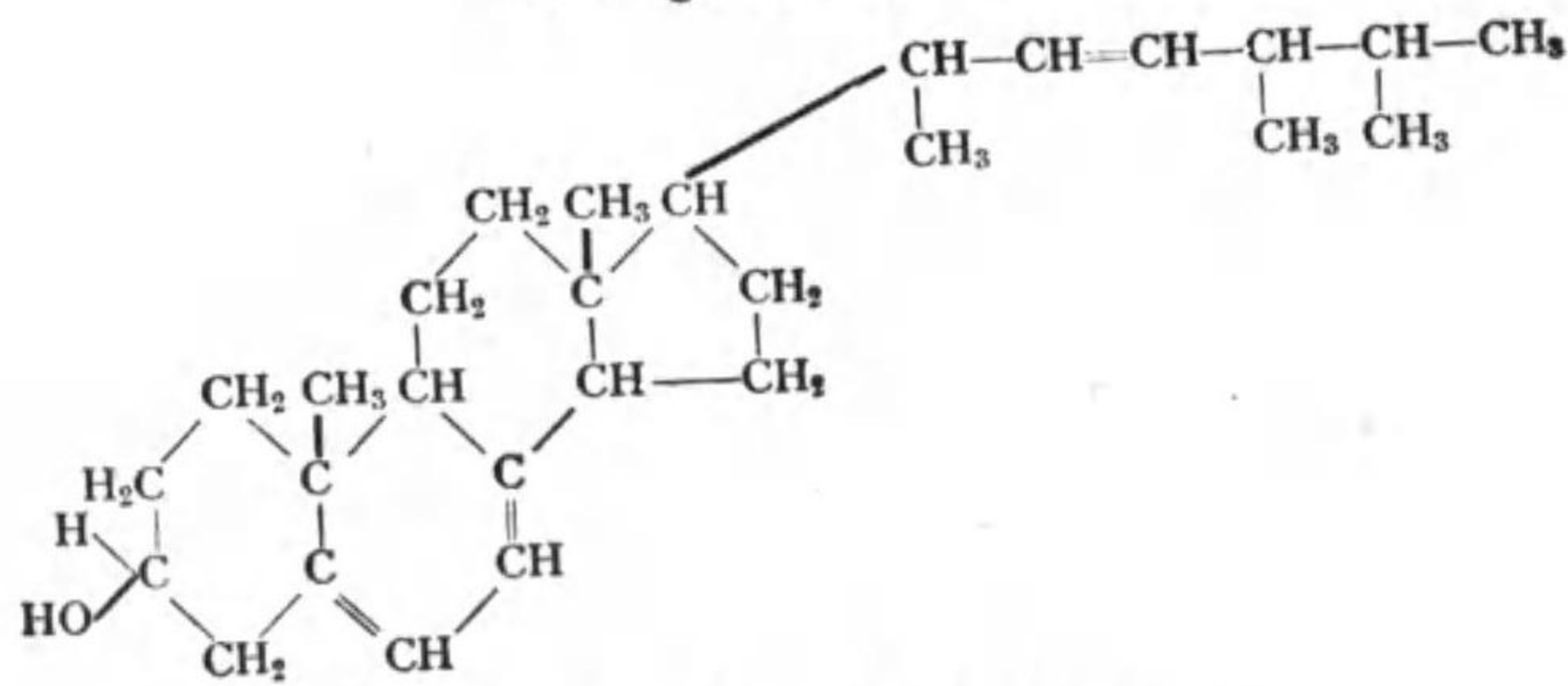


せらるる時は **Oxycholesterin (V)** に變ず。此者は血清中に見出され、容易に  $H_2O$  一分子を失ひて不飽和の Keton なる **Coprostenon (VI)** に變ずる性を有し此 Coprostenon は還元せられて **Coprostenol (VII)** に、更に還元せられて **Coprosterin (VIII)** に變じ得るにより恐らく生体内にても斯の如き順程により **Cholestan-cholesterin** 列より **Coprostan-膽汁酸** 列に推移行はるるものならむ。Coprostenol (VII) は又 **Allocholesterin** とも稱せられ **Cholesterin** に  $HCl$  を附着し(重鎖の處に附く)之を無水の狀態にて Alcohol 及醋酸曹達と共に煮沸する時得らる。此時重鎖の位置變ず。



Allocholesterin を Amylether 中にて觸媒的に還元すれば主として **Koprosterin** となり、一部 **Cholestanol** に變ず。

3. Ergosterin  $C_{28}H_{44}O$



(Windaus, Inhoffen Reichel, 1934)

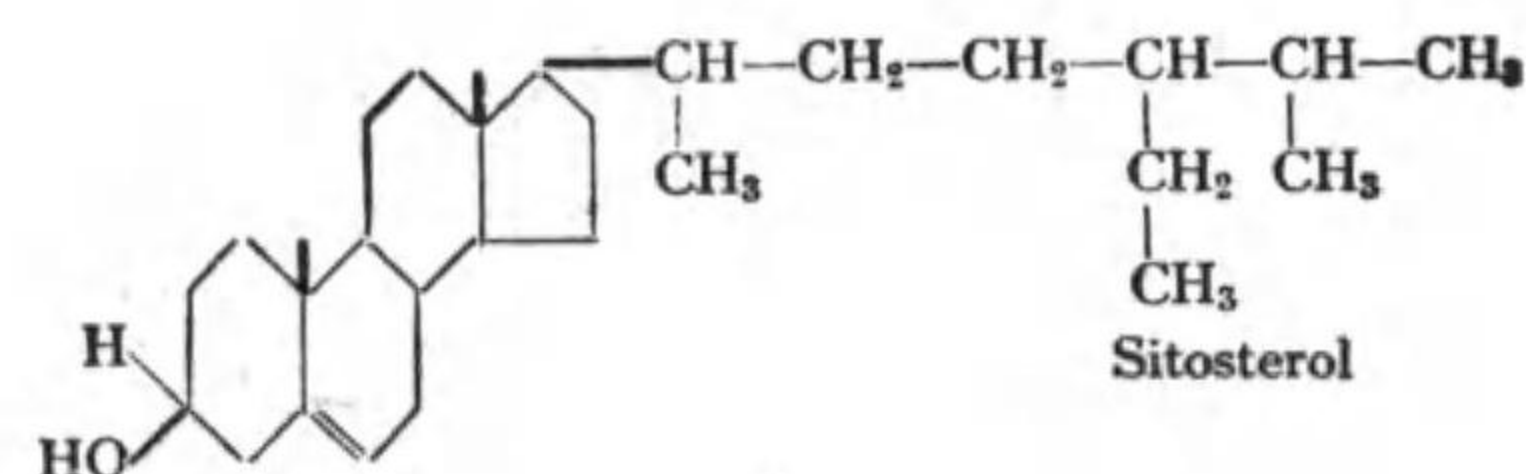
菌及び釀母中にあり。Ergosterin は **Cholesterin** よりも Ether, Chloroform 及 Aceton に溶解するこゝ遙かに少なきを以て之より分離するこゝ得、**Cholesterin** 及び **Sitosterin** と異なり Chloroform にこかし之に濃硫酸を加ふる時

は **Chloroform** は無色にこざまり硫酸は深赤色に染む。Ergosterin は熔融點  $163^\circ$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} = -132^\circ$ , 醋酸鹽は  $180-181^\circ C$  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対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  $C_{28}H_{50}$**  (**Cholestan** より  $CH_2$  丈多し) 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 ( $260, 270, 281, 293 m\mu$ ) 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  $240 m\mu$  の處に吸收帶出現し **Vitamin D** の作用を獲得す。

Ergosterin の Chloroform 溶液を二倍容の 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同量加ふれば赤褐色を呈し徐々に青色に變ず。(Rosenheim 及 Callow, 1931)。

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

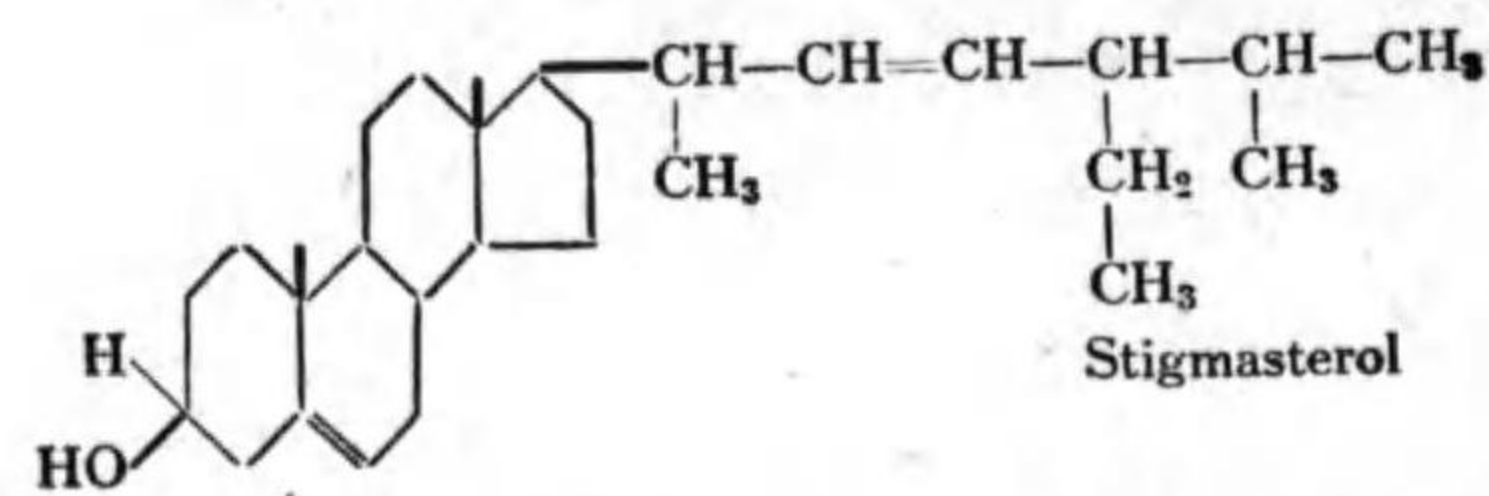


植物中に存し小麥, 玉蜀黍, 裸麥, 亞麻仁等の脂質中に存在す。Sitosterin の熔融點は  $137.5^\circ C$  左旋性を有し、その比旋は  $26.7^\circ$  (Ether-溶液) なり。**Cholesterin** に類似したる色彩反應を呈するも、醋酸鹽の熔融點 ( $127^\circ C$ ) は **Cholesterin-醋酸鹽** の熔融點 ( $114.5^\circ$ ) より遙かに高きを以てこれを區別するこゝを得べし。

5. Stigmasterin  $C_{29}H_{47}OH$



單純脂質



多くの植物油中に含有せらる。針状又は板状の結晶にして 170°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-Burchard 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 より分離するこゝを得。

6. 羊脂-Sterin

羊脂中に Lanosterin 及び Agnosterin あり。前者は羊脂の約 90%，後者は約 8% を占む。

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。觸媒的に水素を添加すれば一分子の水素を攝取す。 $[141^\circ]$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +58^\circ$

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。 $[162^\circ]$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +70.5^\circ$

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-Burchard 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)。何れも Digiton に沈澱せず。

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°	
Cetylalcohol	$C_{16}H_{34}O$	50°	鯨蠟、鰻、鴨の尾脂腺、蜜蠟中に存す。Alcohol, Ether に溶解す
Octadecanol	$C_{18}H_{38}O$	59°	板晶又は針状、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]

脂 肪

Lignocerylalcohol	$C_{24}H_{50}O$	82°	
Cerylalcohol	$C_{26}H_{54}O$	79°	支那蠟中にあり
Cluytylalcohol	$C_{28}H_{58}O$	82.5°	
Melissylalcohol	$C_{30}H_{62}O$	88°	Carnauba-蠟中にあり冷 $CCl_4$ 又は熱したる他の有機溶媒に溶解す。
時として二價の高級 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。

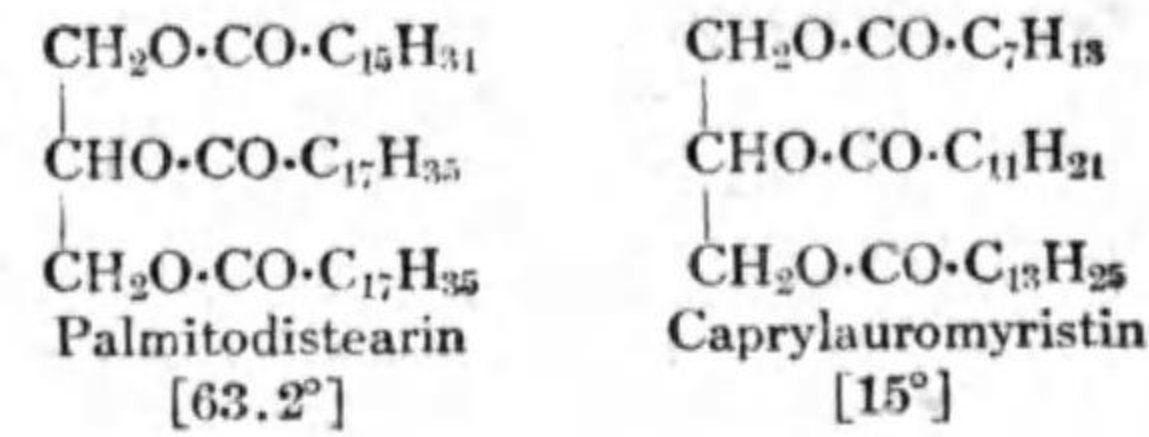
動植物體内に存在する脂肪は主として中性脂肪よりなり、これに少量の脂酸を混す。中性脂肪は Glycerin 一分子と一鹽基性脂酸三分子の結合して成れる Ester にして酸若くは鹼を以てこれを分解する時は各構成成分即ち Glycerin 及び脂酸に變ず。三分子の脂酸は皆同種なるあり、其中二分子を同ふするあり、又悉く異種なるこゝあり。

例へば

$CH_2O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CH_2O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$	$CH_2O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$
$CHO \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CHO \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$	$CHO \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$
$CH_2O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CH_2O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$	$CH_2O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$
Stearin	Palmitin	Olein
[71.5°]	[65°]	[-5°]
$CH_2O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CH_2O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CO_2O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$
$CHO \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$	$CHO \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CHO \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$
$CH_2O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$	$CH_2O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$	$CH_2O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$
Stearodipalmitin	Oleodistearin	Oleodipalmitin
[55°]	[44°]	[37°]



單 純 脂 質



の如し。

而して是等の脂肪は單獨に存在するこま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まを得(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、苦味を帯び、不快の悪臭を放つ。之を敗油化と稱す。此敗油性酸化は熱、光、温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 360m $\mu$ 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まなし。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ま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遅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]

脂 肪

Aldehyd-酸を生ずるものならむさいふ (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まを得。

3. 脂肪は水よりも軽く常に水面に浮遊す。その比重は 15°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  $2.7 \times 10^{-7}$  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まなし。

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なる、これに反し若し水に石鹼、膽汁酸鹽, Saponin 若くは蛋白質等表面張力を降下する性質あるもの溶存する時は、振盪によりて生じたる微細の脂肪小球は集合するこまなく平

<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もとに酸素を攝取し、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-粉を混じり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剤に 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  $1/10$ 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  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$  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 の數** 揮發性脂酸量の多少を推察せしむる數なり。即ち 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、この際溜出したる液を濾紙を以て濾過し濾液中に溶存する脂酸を中和するに要せらるる 10 分の 1 定規苛性加里液量を以て Reichert-Meissl の數を稱す。普通脂肪の Reichert-Meissl の數は零、牛酪にては 25—30 なり、一般に鹼化数大なるものは Reichert-Meissl の數も亦大なり。

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

**Polenske の數** 前項 Reichert-Meissl の數を測定する爲に鹼化して得たる脂酸蒸餾液を濾過したる際濾紙上に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

混有する油は失水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を云ふ (蓖麻子油, 150; 椰子實油, 18; 蜜蠟, 15.2; 種油, 14.7; 鯨蠟, 4.5; 牛脂, 2.7—8; 亞麻仁油, 4; 豚脂, 2.6)。

**Elaidin 試驗** Olein-酸は亞硝酸の作用によりて固體なる Elaidin-酸に變ず。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 試驗を行ふには 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 の溫度にて翌日まで放置すべし。

**六臭化物試驗** Linolen-酸-Glycerinester の臭化物は Olein-酸、及 Linol-酸の Ester の臭化物と異なり沈澱を以て表はるるにより其存在を検出するを得。即ち被驗油 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-醋酸鹽試驗** 植物油中に存在する Sitosterin の醋酸鹽の熔融點(127°)は動物脂肪内に存する Cholesterin の醋酸鹽の熔融點(114.5°)より高きを以て此性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失水醋酸を作用せしめて醋酸鹽に導く、之を少量の Alcohol より數次再結晶するに Sito-



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

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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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 として分割蒸餾し、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。一般に脂肪は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性甚大なり。Sterinester は液晶の現象を呈す。

		熔 融 點
Cholesterin-stearin-酸-ester	$C_{27}H_{48}O \cdot COC_{17}H_{35}$	82°
Cholesterin-palmitin-酸-ester	$C_{27}H_{48}O \cdot COC_{16}H_{31}$	78—80°
Cholesterin-olein-酸-ester	$C_{27}H_{48}O \cdot COC_{17}H_{33}$	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。

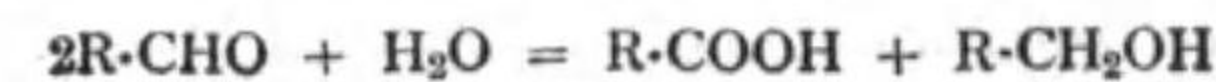
尚ほ植物性脂質は Sterin-脂酸-Ester を含有するこゝ多く、これらは Sitosterin 若くは Stigmasterin が各種脂酸を結合して生じたるものなり。

### 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。脂肪は異なり、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 性滴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°	嬰粟蠟
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°	ブナノキ木蓂兒

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、嬰粟蠟等なり。

## 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 磷酸を含むものを磷脂質<sup>1</sup>と稱し、糖を含有するものを糖脂質<sup>2</sup>と稱す。

### 第一節 磷脂質

磷脂質は脂肪、Sterin と共に廣く動植物界に擴布し、炭素、水素、酸

1 Phospholipin 2 Galactolipin

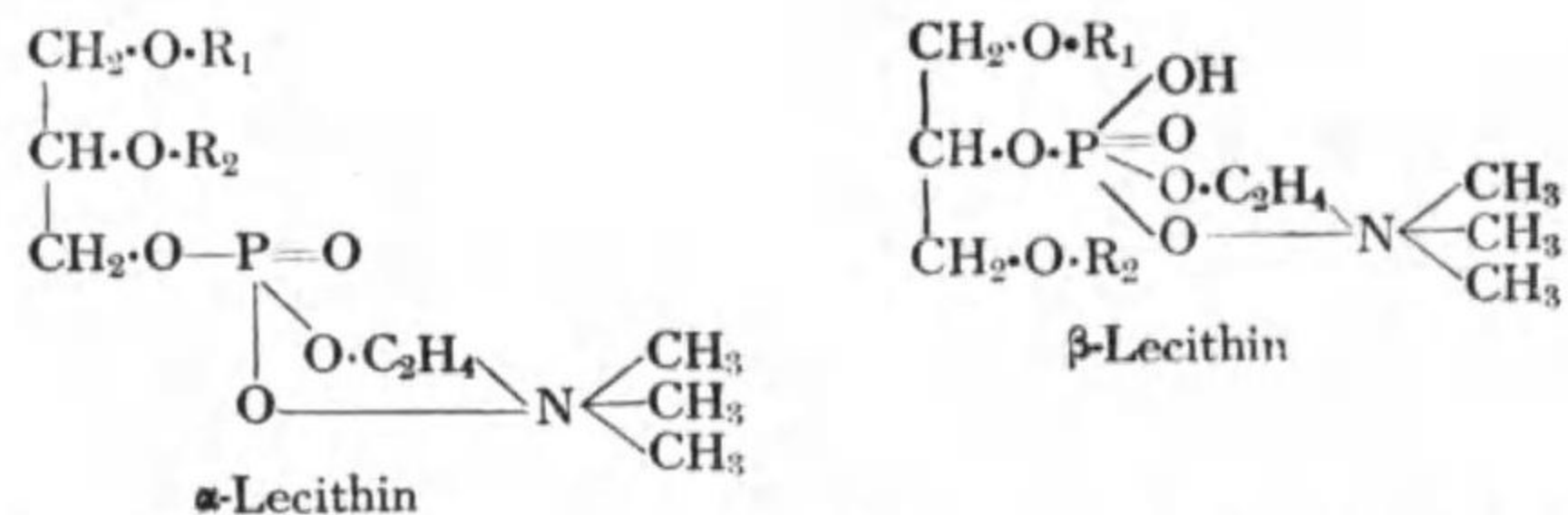


素、窒素及磷の五原子より構成せらるる一種の複合脂質にして、通常その分子中に脂酸、Glycerin-磷酸(若くは磷酸)、及び一種若くは二種の鹽基を含む。その一種の鹽基を含有するものを Monoamino-磷脂質と稱し、二種の鹽基を有するものを Diamino-磷脂質と名づく。今日迄略純粹の状態に析出せられたる磷脂質は Lecithin, Kephalin, Sphingomyelin の三者にしてその他の化合物の存在は未だ疑問に屬す。

第一項 Monoamino-磷脂質

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

1. Lecithin



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

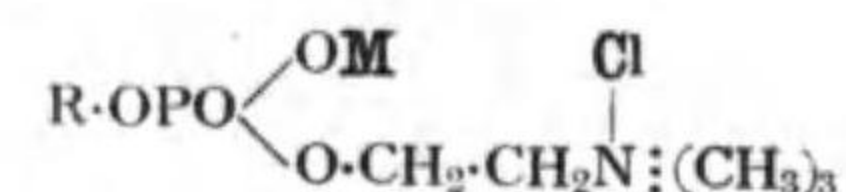
**性状** Lecithin は白色粘稠蠟様の物質にして空氣中に放置せらるる時は黄褐色に變ず。Ether, Chloroform, 二硫化炭素, Benzol, 脂肪油等に溶解、Alcohol 殊に温 Alcohol にも亦よく溶解す。これに反し醋酸-Ester 及び Aceton には加熱せざれば溶解せず、故にその Ether- 又は Chloroform-溶液に Aceton を加ふれば沈澱す。尤も此際 Aceton によりて沈澱せらるるは約 50% に過ぎず Aceton に豫め少量の飽和鹽化-Magnesium 液を加へたるものを用ゆる時は沈澱完全なる。

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

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

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

Lecithin は同時に酸及び鹼の性状を共有し或は鹽酸と化合し、或は加里若くは銀と化合す。又種々の鹽類と添加物を作る。蓋し次の如き構造を有するものなるべし。



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

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

**分解物** Lecithin を酸若くは鹼と共に煮沸するか又はこれに唾液を作用せしむる時は Lecithin は水解を蒙りて脂酸、Glycerin-磷酸及び Cholin に變ず。

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

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



を有す。之に反し Glycerin- $\beta$ -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  $\beta$ -Glycerin-燐酸-Barium は不溶解性の複鹽  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PBa}]_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  として析出し、 $\alpha$ -Glycerin-燐酸-Barium は複鹽を作らずして溶存す。

Glycerin- $\alpha$ -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- $\beta$ -燐酸-Barium の溶液は之を加熱するも析出せず。兩種の Glycerin-燐酸共に滴によりては分解せらるるこまなく、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。

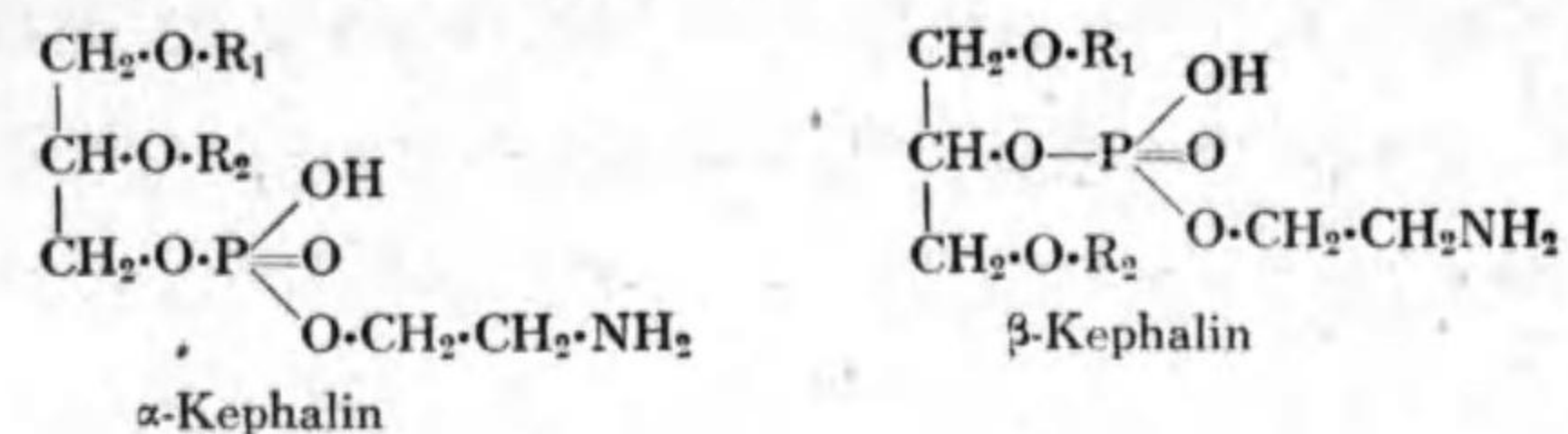
3. Cholin  $\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \\ \text{(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$  Cholin は強滴性を有する鹽基にして水及び Alcohol に溶解し、Ether, Chloroform 等に溶解せず、酸と鹽を作る。滴と共に熱する時は容易に Trimethylamin に分解す。Cholin と鹽化白金との複鹽は水によく溶解し Alcohol に溶けず。水より橙黄色の六角晶として析出す。Cholin は其他燐-Wolfram-酸、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

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まなし。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  $[\alpha]_D^{20} = 6.0$ 。

## 2. Kephalin

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 状を形成す。冷 Ether, 氷醋酸, Chloroform に溶解するも、Aceton 及び Alcohol に溶解するこま難し、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 Baryt によりて分解せられて Aminoethylalcohol (Cholamin)  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$  なる鹽基、Glycerin-燐酸及び二種の脂酸を發生す。Glycerin-燐酸は  $\alpha$  及び  $\beta$ -型の兩種を混在す。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の大部は Olein-酸、Linol-酸、Kephalin-酸 (Linol-酸の異性體) 等の  $\text{C}_{18}$  列不飽和酸にして少量には  $\text{C}_{22}$  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まを得。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まを得べし。

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まを得。強滴性を呈し種々の結晶性複鹽を作成す

## 3. Lysocithin

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

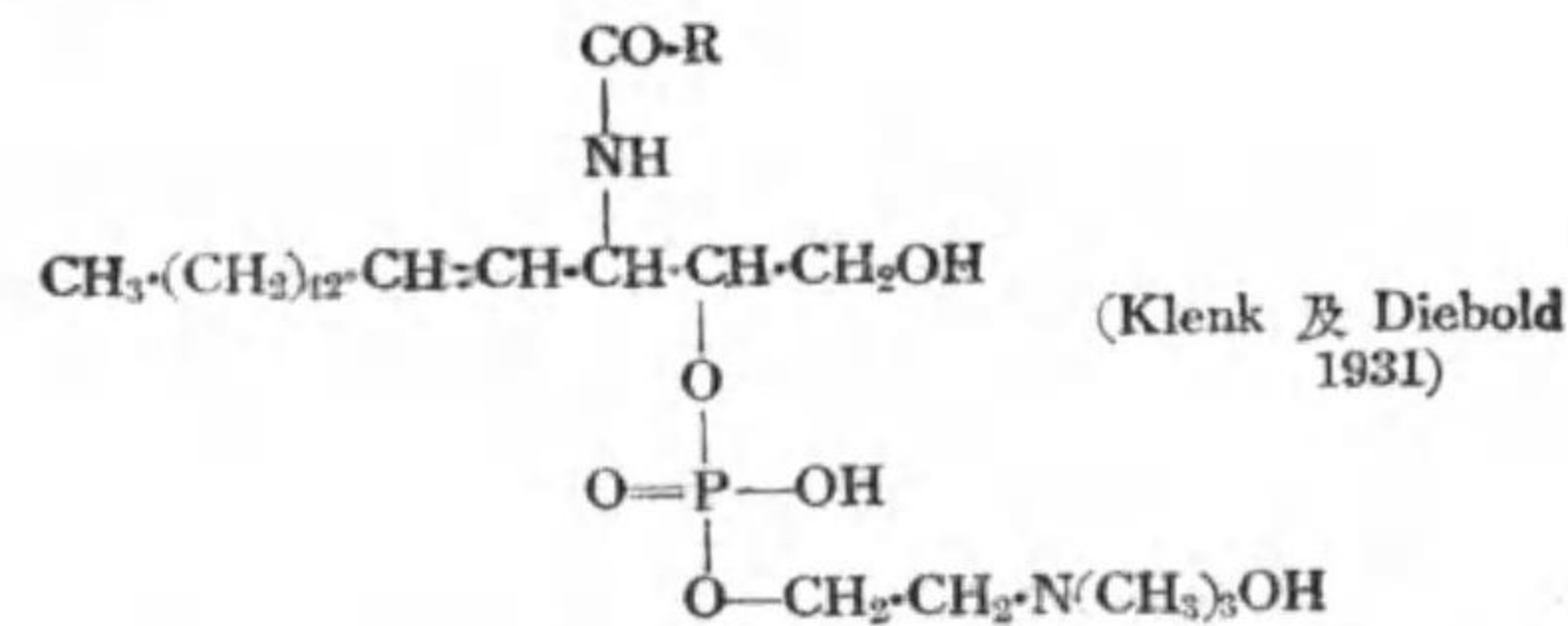


**Lysolecithin** Monostearyl-Lecithinなり。Lysokephalinよりも溶解し易し、263°の熔融點を有す。Chloroform, 氷醋酸, Pyridin, Methylalcohol, Ethylalcoholに容易く溶解するも Ether 及 Aceton にさけず、潮解性強く、水に乳化態を形成し、油に容易く溶解す。Alcohol 性溶液より鹽化-Cadmium により沈澱す。1:26000の濃度に於て既に解血作用を呈す。

**Lysokephalin** Monostearyl-Kephalin なり。潮解性を有せず。有機溶媒に溶解するに Lysolecithin よりも難し。213°の熔融點を有す。解血作用の力少なし恐らく 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, 腎臓, 肝臓 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 に溶け易く Sphingomyelin は溶け難きを以て分離するを得。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。

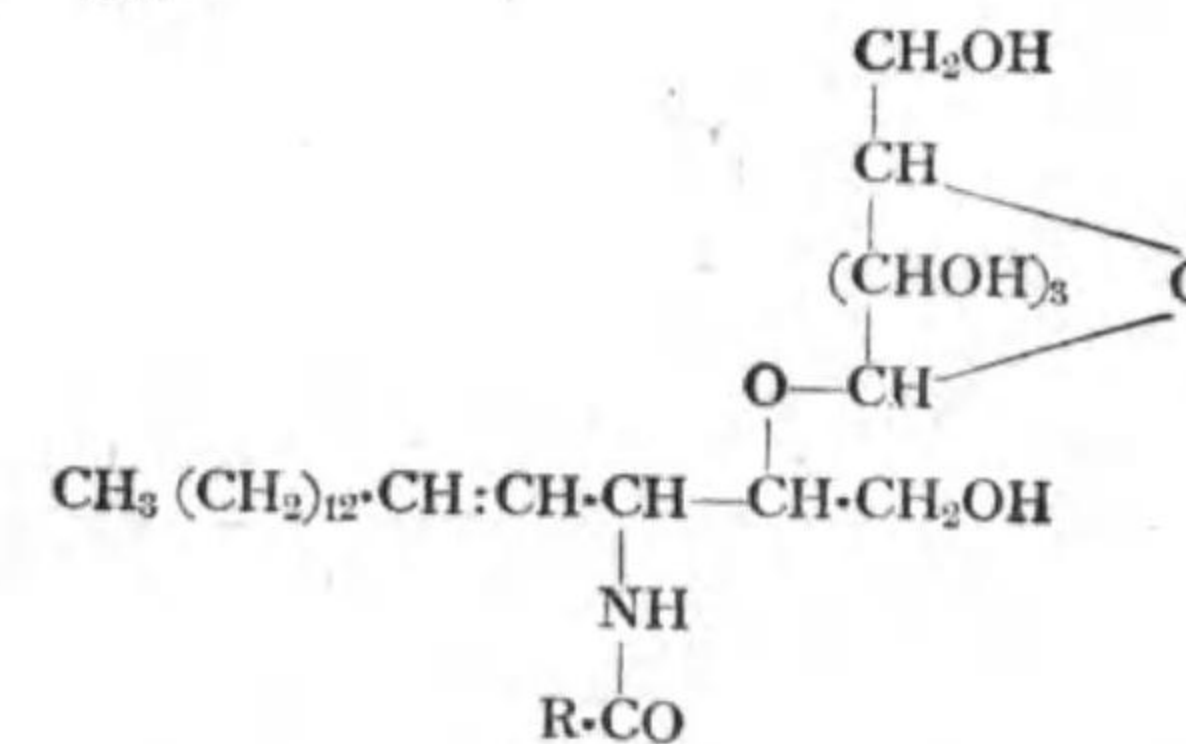
Sphingomyelin は水に遇へば膠性溶液を作成し、之より Aceton 添加によりて沈澱せらる。Pyridin に溶解したる Sphingomyelin は特異の旋光性を有し高温度にては右旋性、低温にては左旋性を示す。即 55—45°にては  $[\alpha]_D = +0.17^\circ$  なるも温度 40°より以下となる時は漸次左旋性に變じ終に  $[\alpha]_D = -7.75^\circ$  となる (Sano<sup>1</sup>)。Alcohol 性溶液より鹽化-Cadmium, にて沈澱し此のものは水に遇ひて水解を蒙る鹽化白金、醋酸鉛と化合物を作る。

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  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH:CH-CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2(\text{OH})$  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と思定せらる。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



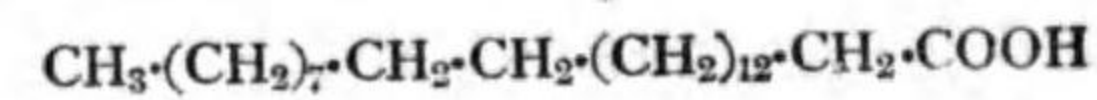
の構造を有し糖を有せざる化合物にして水解に際し Galactose, Sphingosin

<sup>1</sup> Sano: J. of Bioch. 1, 17, 1922. <sup>2</sup> Galactolipin (Cerebroside)

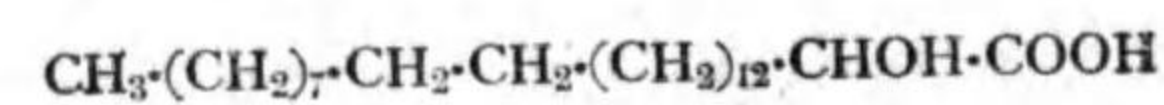


及び一種の脂酸を發生す。水解に際し發生する脂酸は

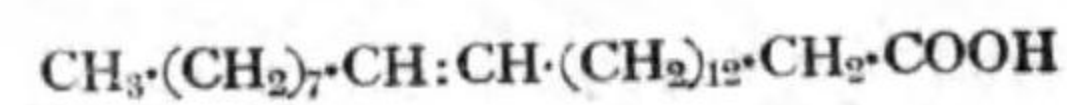
Kerasin にては Lignocerin-酸  $C_{24}H_{48}O_2$



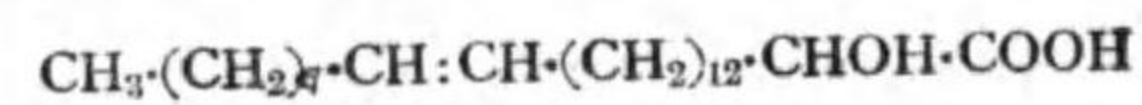
Phrenosin にては  $\alpha$ -Oxylignocerin-酸 (Phrenosin-酸)  $C_{24}H_{46}O_3$



Nervon にては Nervon-酸  $C_{24}H_{46}O_2$



Oxynervon にては  $\alpha$ -Oxynervon-酸  $C_{24}H_{44}O_3$



なり。

糖脂質は主として神経組織、脾、膿、卵中に含有せらる。従来多數の糖脂質の種類列擧せられたりも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  $C_{48}H_{98}NO_4$

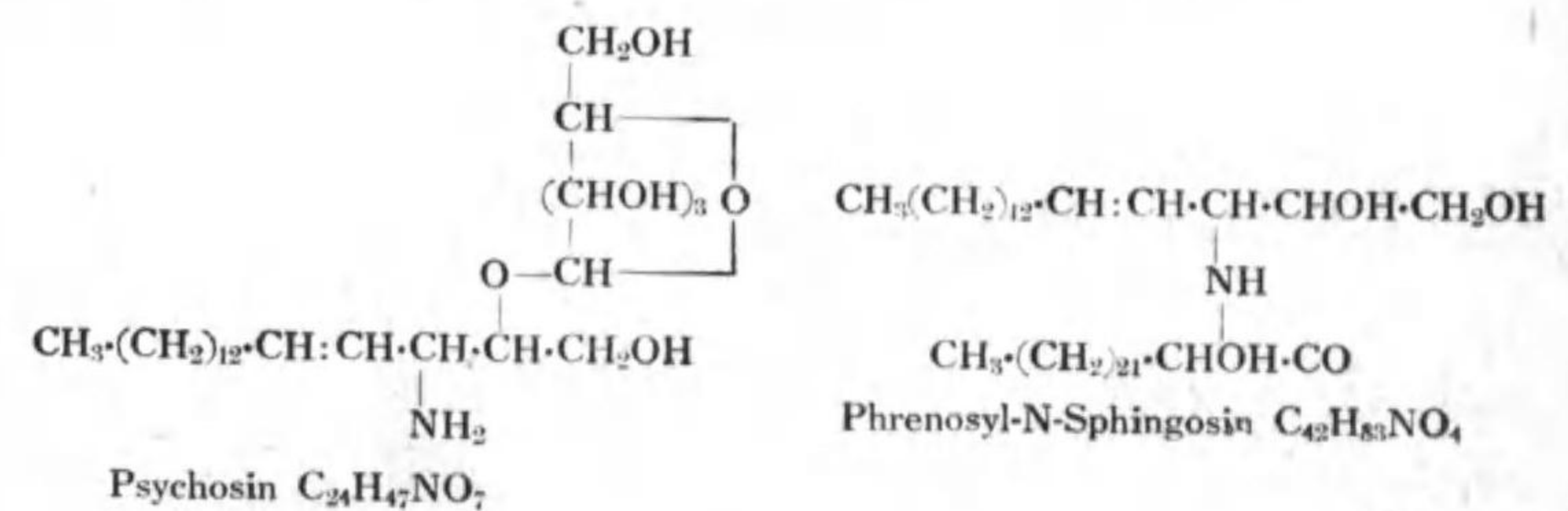
Phrenosin は針狀若くは小板狀の結晶にして約 95° に於て液晶態に變じ初め 130° にて全部液晶態となり 215° にて液化す。

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

Phrenosin は胰脂肪酵素及び Emulsin によりて分解せられず。飽和 Baryt-水と共に煮沸水浴上に加熱せらるるも 1—2 時間にては殆んど分解せらるるこゝなし。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  $C_{24}H_{48}O_3$  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  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  なるものの如し。

### 2. Kerasin $\text{C}_{48}\text{H}_{92}\text{NO}_8$

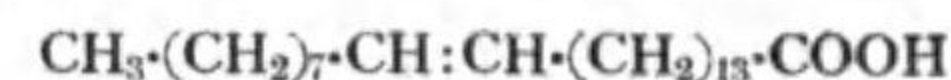
Kerasin は無色針状の結晶として析出せられ、その性状甚だ Phrenosin に似たり。100—180°C の間に於て液晶態を現はす。光活體にして、左旋性を有しその比旋は Phrenosin に於けるが如く濃度、温度、及び溶媒の異なるに従ひて變ず。10% Pyridin 溶液が温度 20°C の際に呈する比旋は  $[\alpha]_D^{20} = -2.74^\circ$  なり。二原子の臭素を添加す。

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 $\text{C}_{48}\text{H}_{91}\text{NO}_8$

一分子の Nervon-酸、Sphingosin 及 Galactose より構成せらるる糖脂質にして溶解性の關係は Kerasin によく類似す。結晶は加熱に際し液晶態を呈し 180° に於て全く熔融す。左旋性を有し其比旋は Pyridin 液(10%)にて約  $-4.33^\circ$  なり。四原子の臭素を添加す。

Nervon-酸  $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_2$



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として併有す。

蛋白質は種類により各その原素的組成を異にす、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

I Prosthetische Gruppe



1. Glycocoll  $C_2H_5NO_2$  (Amino-醋酸)  
 $CH_2(NH_2) \cdot COOH$  [232—236°]
2. *l*-(+)-Alanin  $C_3H_7NO_2$  ( $\alpha$ -Aminopropion-酸)  
 $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [297°],  $[\alpha]_D = +2.7^\circ$
3. *l*-(+)-Valin  $C_6H_{11}NO_2$  ( $\alpha$ -Aminoisovalerian-酸)  
 $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} > CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [315°],  $[\alpha]_D = +6.42^\circ$
4. *l*-(+)- $\alpha$ -Aminovalerian-酸  
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [300°],  $[\alpha]_D = +23^\circ$
5. *l*-(-)-Leucin  $C_6H_{13}NO_2$   $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -Aminopropion-酸  
 $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} > CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [297°],  $[\alpha]_D = -10.34^\circ$
6. *l*-(+)-Isoleucin  $C_6H_{13}NO_2$  ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methyl- $\beta$ -ethyl-propion-酸)  
 $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{array} > CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [280°],  $[\alpha]_D = +9.74^\circ$
7. *l*-Phenylalanin  $C_9H_{11}NO_2$  ( $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -aminopropion-酸)  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [283°],  $[\alpha]_D = -35.1^\circ$
8. *l*-Tyrosin  $C_9H_{11}NO_3$  ( $\beta$ -*p*-Oxyphenyl- $\alpha$ -aminopropion-酸)  
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [314—318°],  $[\alpha]_D = -13.2^\circ$  (4% HCl)
9. 沃度-Gorgor-酸  $C_9H_9I_2NO_3$  (3·5-Diodotyrosin)  
 $\begin{array}{c} COH \\ / \quad \backslash \\ IC \quad CI \\ / \quad \backslash \\ HC \quad CH \\ | \quad | \\ C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$  [198.4°]
10. *l*-(-)-Serin  $C_3H_7NO_3$  ( $\beta$ , Oxy- $\alpha$ -aminopropion-酸)  
 $CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [228°],  $[\alpha]_D = -6.83^\circ$
11. *l*-(-)-Methionin ( $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -Methylthio-酪酸)  
 $CH_2(SCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [283°],  $[\alpha]_D = -7.2^\circ$

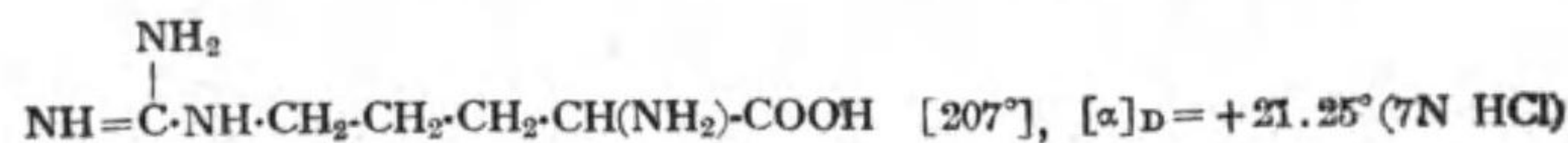
II. Monoamino-二炭素酸

12. *l*-(-)-Asparagin-酸  $C_4H_7NO_4$  ( $\alpha$ -Amino-琥珀酸)

- $$\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$$
- [271°],
- $[\alpha]_D = +25.7^\circ$
- (HCl-溶液)
13. *l*-(+)-Glutamin-酸  $C_5H_9NO_4$  ( $\alpha$ -Aminoglutar-酸)  
 $\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$  [213°],  $[\alpha]_D = +10.2^\circ$
  14. *l*-(+)-Oxyglutamin-酸  $C_5H_9NO_5$  ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxyglutar-酸)  
 $\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$  [?],  $[\alpha]_D = +0.8^\circ$

III. Diamino-一炭素酸

15. *l*-(+)-Lysin  $C_6H_{14}N_2O_2$  ( $\alpha$ - $\epsilon$ -Diaminocapron-酸)  
 $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$  [224°],  $[\alpha]_D = +14.6^\circ$
16. *l*-(+)-Arginin  $C_6H_{14}N_4O_2$  ( $\alpha$ -Amino- $\delta$ -guanidinvalerian-酸)

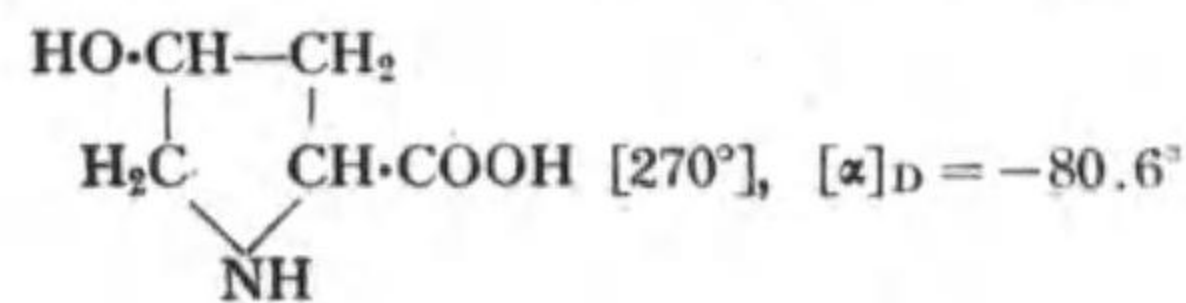


IV. Diamino-二炭素酸

17. *l*-(-)-Cystin  $C_6H_{12}N_2O_4S_2$  ( $\beta$ -Dithio- $\alpha$ -dilactyl-酸)  
 $\begin{array}{c} S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \\ | \\ S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$  [260°],  $[\alpha]_D = -223.8^\circ$  (N. HCl)

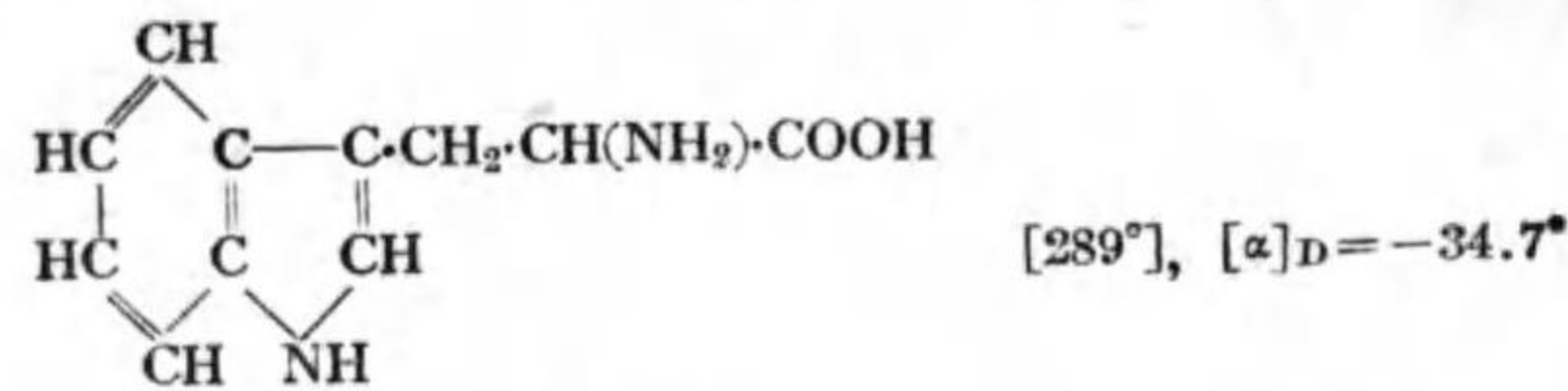
V. 異環性體

18. *l*-(-)- $\alpha$ -Prolin  $C_5H_9NO_2$  ( $\alpha$ -Pyrrolidin-炭素酸)  
 $\begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \quad \quad CH \cdot COOH \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \quad NH \end{array}$  [210°],  $[\alpha]_D = -84.9^\circ$
19. *l*-(-)-Oxyprolin  $C_5H_9NO_3$  ( $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -pyrrolidin-炭素酸)





• 20. *l*-Tryptophan  $C_{11}H_{12}N_2O_2$  ( $\beta$ -Indol- $\alpha$ -aminopropion-酸)



• 21. *l*-Histidin  $C_6H_9N_3O_2$  ( $\beta$ -Imidazol- $\alpha$ -aminopropion-酸)



これ等の Amino-酸は何れも一價若くは二價の有機酸の  $\alpha$ -炭素原子に附帯する水素原子が Amino-基にて置換せられて発生したるものにして時こして、尙他に Amino-基を有するものあり。

尙蛋白質水解産物中より  $\alpha$ -Amino-酪酸,  $\beta$ -Oxy-d- $\alpha$ -amino-酪酸,  $\beta$ -Oxyvalin,  $\alpha$ -Aminocapron-酸,  $\beta$ -Oxylysin, 3-4-Dioxyphenylalanin 等分離せられたり。

第二節 Amino-酸の通性

蛋白質の分解によりて発生する Amino-酸は凡て  $\alpha$ -Amino-酸に屬し其分子中に必ず  $\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$  なる簇を有す。此内に存する Amino-基は酸-Amid とも異なり強き結合を有し稀酸に煮沸せらるるも分離するこみなし。Amino-酸の性状の一般を摘記すれば左の如し。

1. 溶解度. Amino-酸は揮發性を欠き一般に水によく溶解す。之れ其分子内に鹼性及酸性の基を有し著明なる二極性を有するが爲にして水溶液に於て Glycocoll は雙性 Ion,  $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  を形成す。尤も Tyrosin は熱湯には溶解するも冷水には甚だ溶け難く、又 Cystin は冷熱共に水に對する溶解度小なる等の例外あり。

凡て Amino-酸は強度の Alcohol に溶解するこま難く、Ether には全く溶

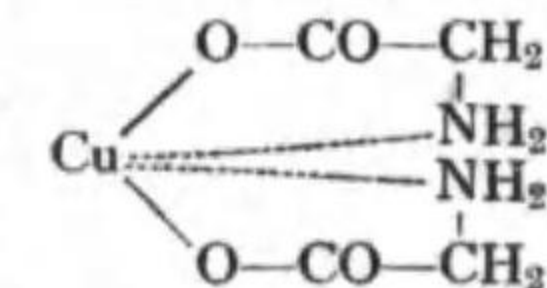
解せず。

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

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

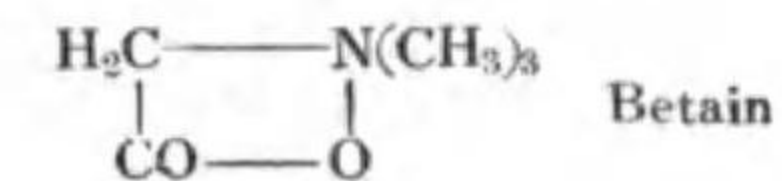
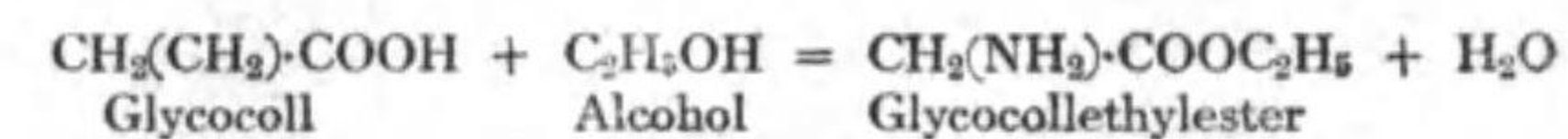
4. Amino-酸は同一分子中に Amino-基及び炭素酸根を有するにより一種の兩性電解物にして酸とも化合し鹼とも結合す、例へば Glycocoll は鹽酸鹽  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  を作り他方に銅化合物  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$  を形成するが如し、然れども Amino-酸は弱酸並びに弱鹼なるを以てその鹽類は著しく水解作用を受け易し、銅鹽は特異の色彩を有す此際銅は恐らく

殘餘價により Amino-基を複化合物を作成するものならむ



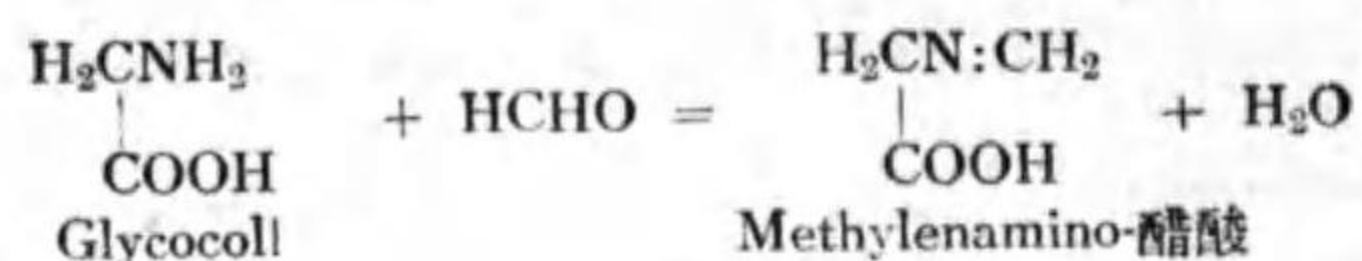
5. Amino-酸は兩性電解物なるも若しその酸性簇若くは鹼性簇を飽和せしむる時は二重性を失ひ單に鹼性若くは酸性の物質を生ず、例へば

a. Amino-酸に乾燥鹽酸の媒介により Alcohol を作用せしむる時は Ester となり又 Amino-酸に Jodmethyl を作用せしめて Methyl-基を挿入する時は Betain となる、これらの化合物にては酸根が結合せらるるを以て酸の性状を失ひ鹼性の反應を呈す。



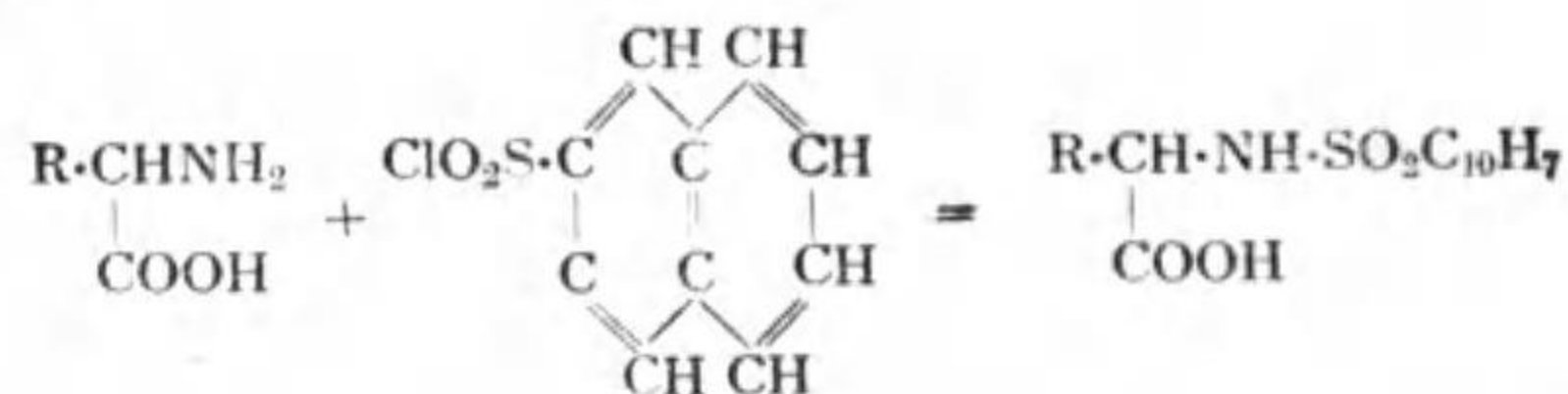
b. これに反し Amino-簇が Formaldehyd と反應して Methylene-化合物となる時は鹼の性状を失ひ化して純然たる酸に變ず。



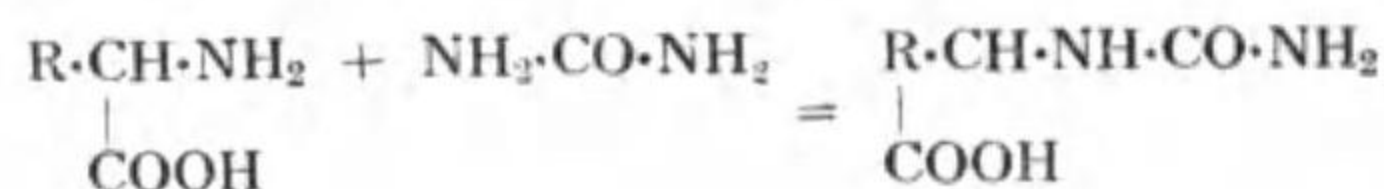


かくの如く Amino-酸は中性化合物なるに反しその Methylen-化合物は酸なるを以て Amino-酸溶液に Formol を加へ Amino-酸をその Methylen-化合物に誘導する時は溶液は酸性に變ずべし。故に Phenolphthalein を標指薬として苛性曹達液を以てこれを滴定する時は Amino-酸の量を推知するを得べし、これ Sørensen の法の原理なり。

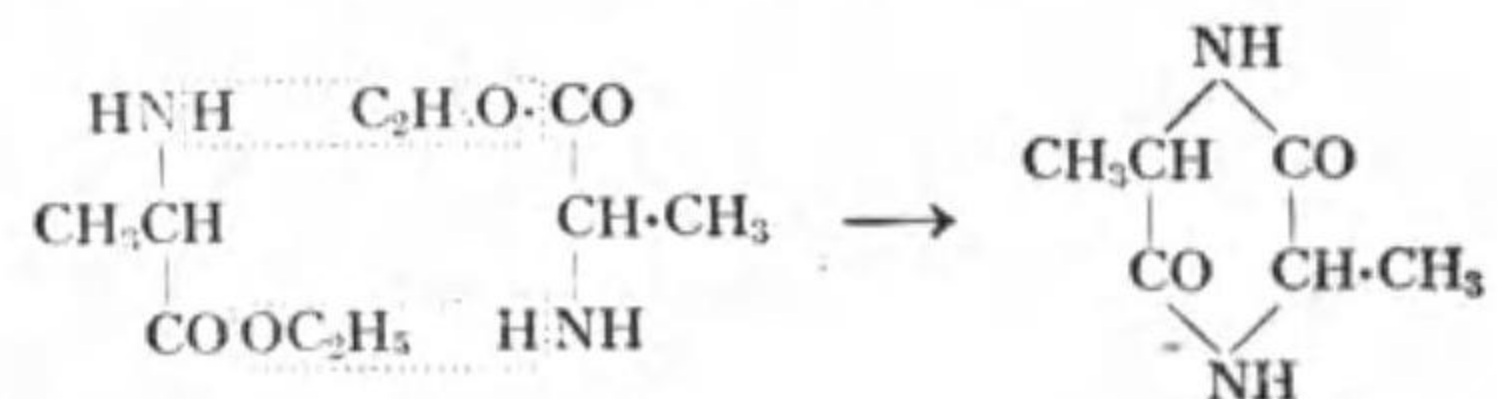
鹼性溶液を  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid の Ether 性溶液と共に振盪する時は不溶解性の Naphthalinsulfon を發生し此ものにて各 Amino-酸を鑑別するここを得。



Amino-酸の水溶液に尿素を加へ煮沸する時は Uramino-酸に變ず。

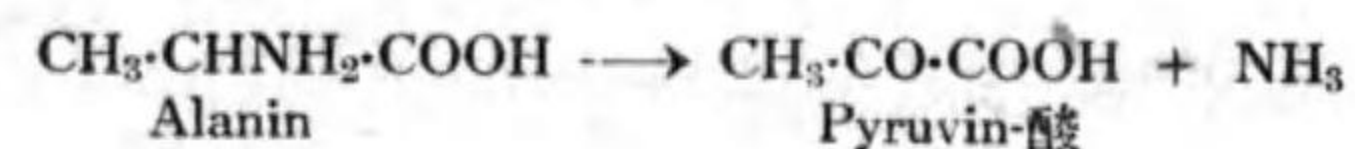


6. 炭素酸基の水素を Alcohol-基にて置換し生じたる Ester は水に溶解せず、酸に結晶性の鹽を形成す鹽酸性 Glycocollethylester  $(\text{NH}_2)\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$  の如し。遊離の Ester は久しく之を放置する時又は加熱に際し容易く Diketopiperazid に變ず。

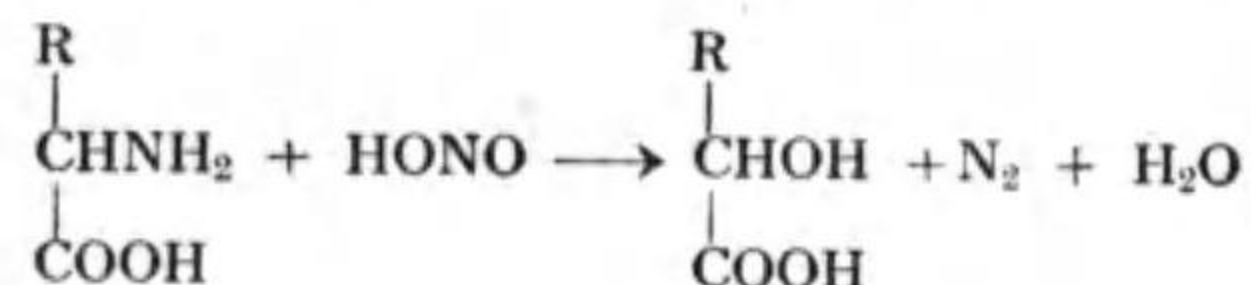


7. Amino-酸に附着する Amino-基は鹽酸と共に加熱せらるる際に毫も分離することなく、又一般に鹼に對する抵抗力も亦大なりと雖も酸化剤に

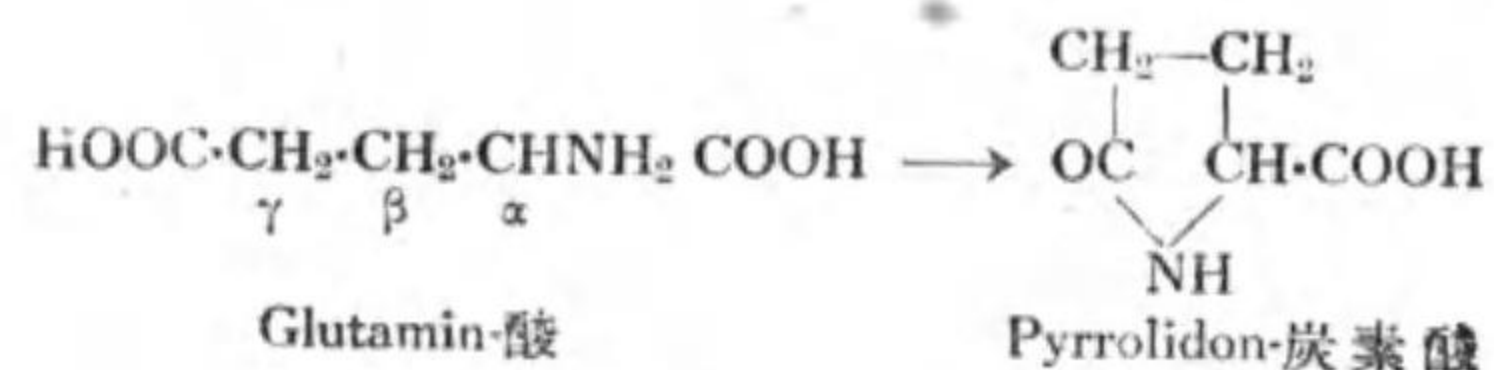
對する抵抗は小にして過酸化水素、過-Mangan-酸加里等の作用により Amino-酸は分解せられてこれに相當する Keto-酸に變ず。



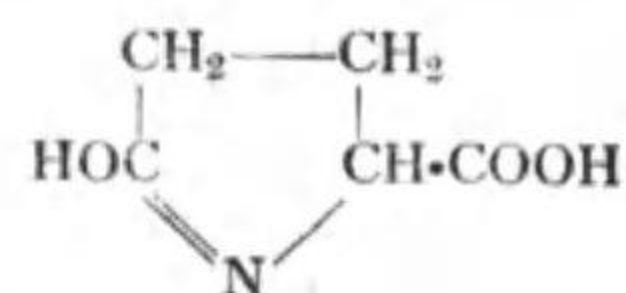
酸化剤として亞硝酸を用ふる時は Amino-基は更に酸化せられて窒素に變ず、これ van Slyke の Amino-窒素定量法の原理なり。



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。

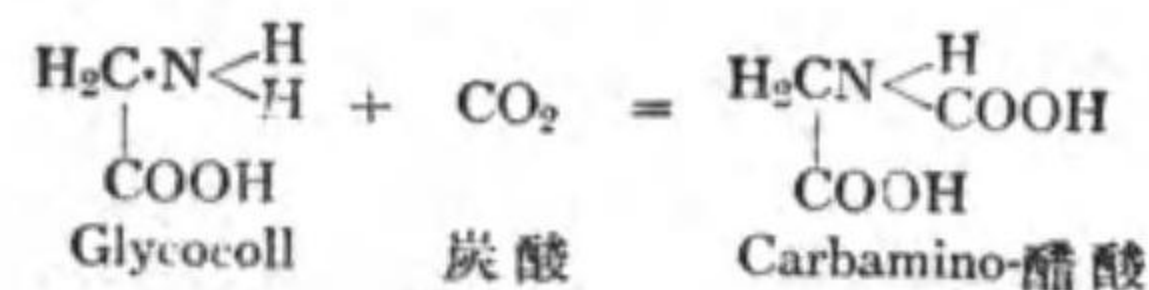


此者は屢々其 Tautomer-型なる Lactim に轉移す。



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。

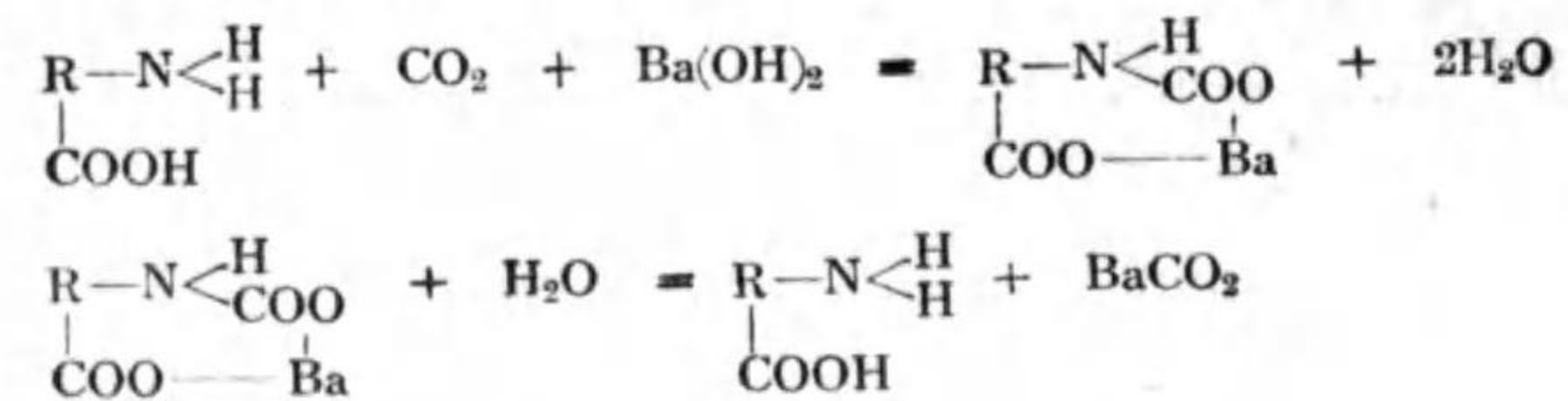
9. Amino-酸中に存在する Amino-基は炭酸を攝取して Carbamin-酸を生ずるを常とす、殊にこの作用は鹼性反應に於て容易に行はれ Carbamin-酸の鹽類を發生す。



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

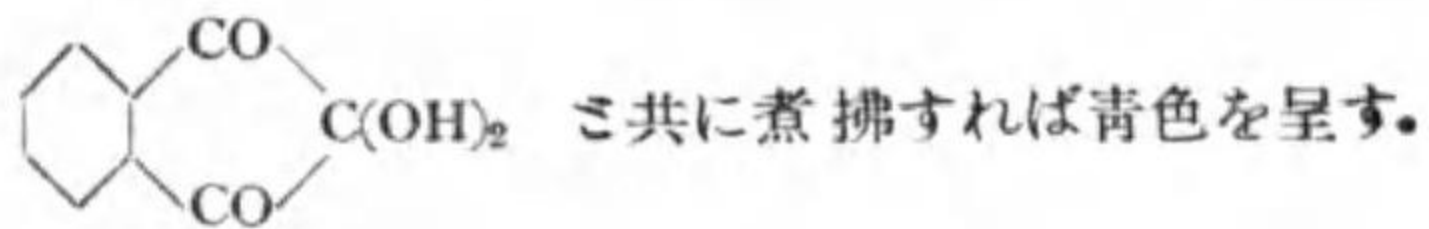


むるも炭酸-Barium の沈澱發生するこなく此の如き液を加熱する時漸次炭酸-Barium 沈澱發生す。之れ炭酸を通氣するこき初め Carbamin-酸-Barium 生じ此者が加熱により炭酸-Bariumを分離せしむによる。



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



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。

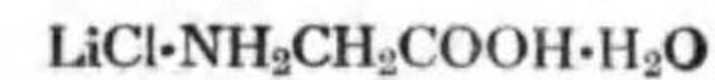
蛋白質を酸若くは Trypsin を用ゐて分解するに際し發生する Amino-酸は光活性を有するに反し滴分解によりて生ずる Amino-酸は不活性なり、これ蓋し光活性 Amino-酸が滴煮沸せらるるに際して不活性に變ずる爲ならむ。然れども酸煮沸の際に於ても Amino-酸の一部は不活性 Amino-酸に變化するを免れざるを以て蛋白質の分解によりて製出せられたる Amino-酸も亦多少 Racemi-體を含有す。従て不活性 Amino-酸混在の多少によりて Amino-酸の比旋に影響を及ぼすを常とす。

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。

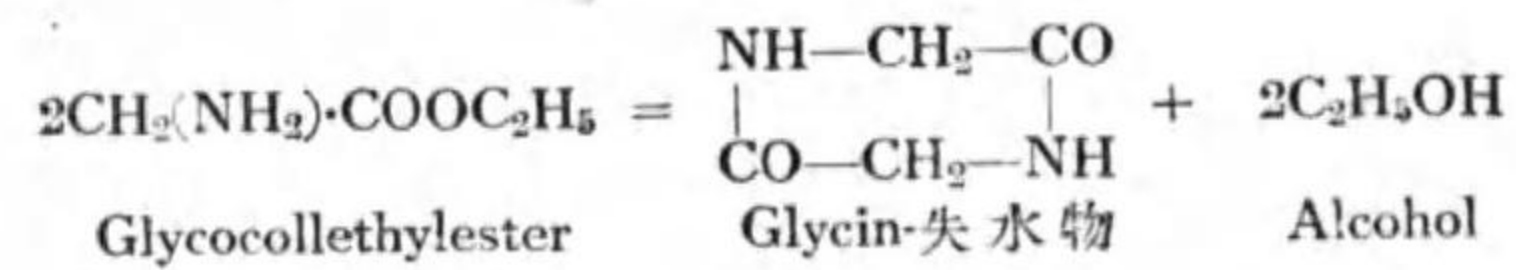
### 第一節 Polypeptid の合成

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

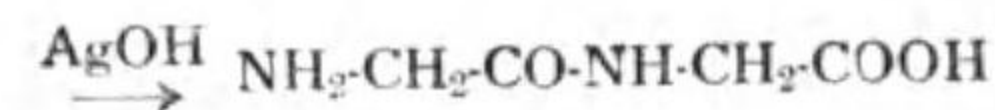
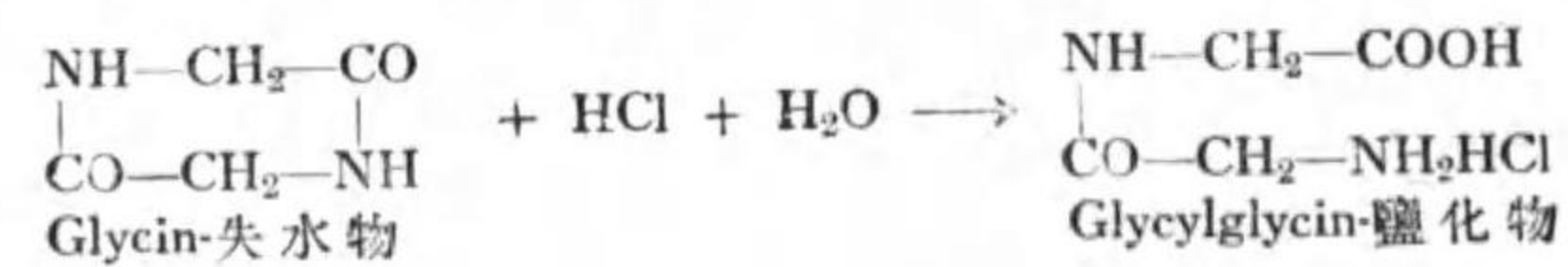


用ふることを得。

**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 となるが如し。

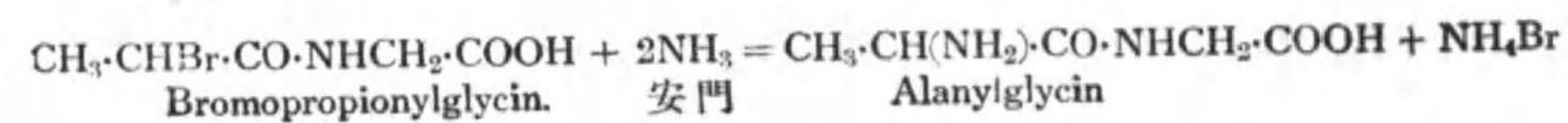
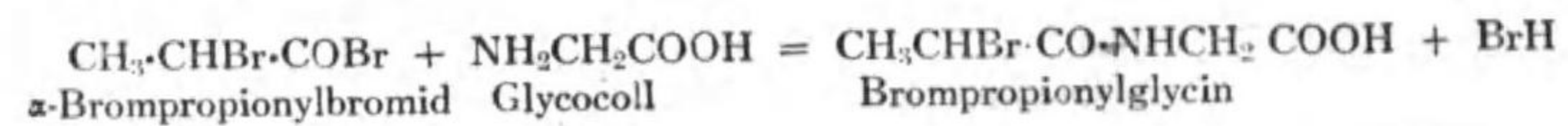


これを濃鹽酸にて煮沸する時は Glycylglycin の鹽酸化合物を得、故に更にこれを等量の酸化銀を以て處理すれば遊離の Glycylglycin を得。

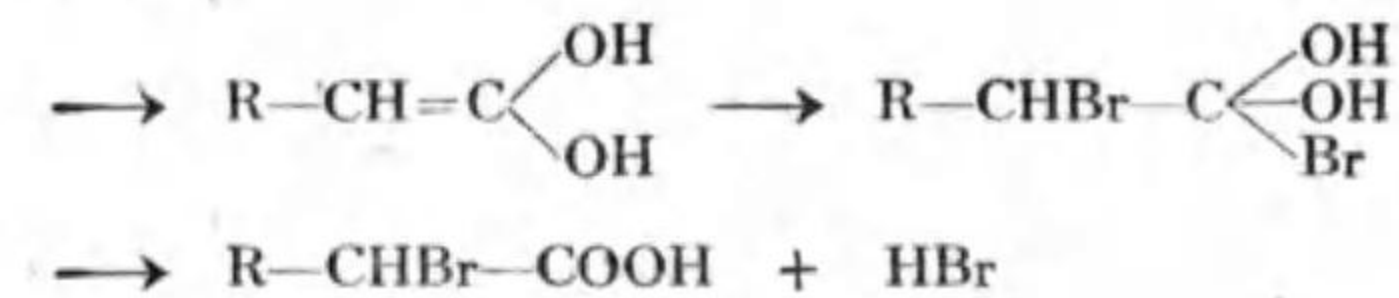
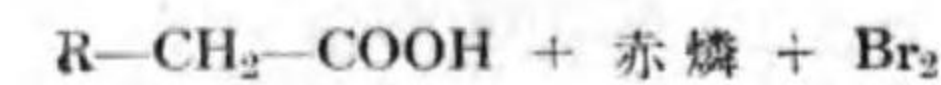


この方法は同種の Amino-酸の二分子を結合する目的に用ふることを得れども一般に異種の Amino-酸二分子を互に結合せしむるに適せず。之れ Diketopiperazin を酸にて部分的に水解せしむる際異なる Dipeptid の混合物を發生するを以てなり。

**第二法** Amino-酸の Amino-基側に他の任意の Amino-酸を添加結合せんと欲せば添加せんと欲する Amino-酸に相當する Halogenacyl-造鹽化物を作用せしめて Halogenacyl-基を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-基を挿入せんとせば  $\alpha$ -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。



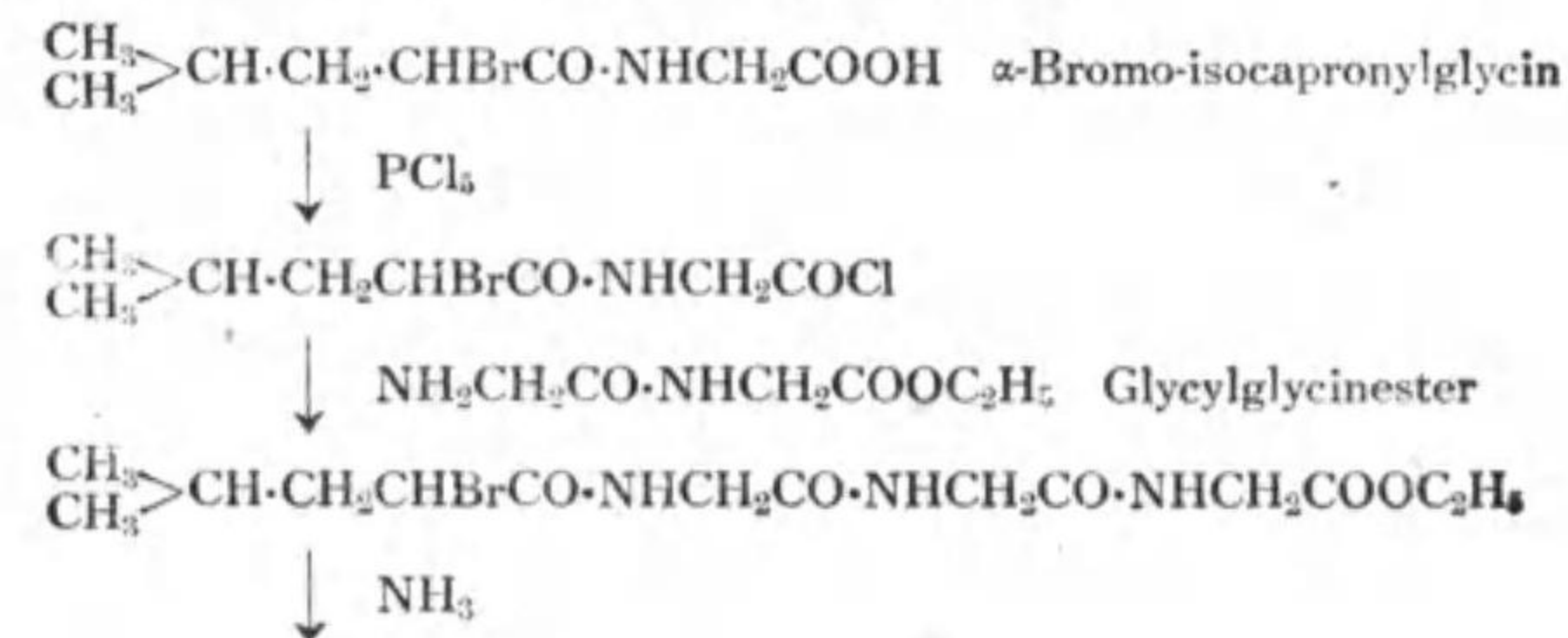
此時用ふる Halogenacyl-造鹽物は  $\alpha$ -造鹽素酸を  $\text{PCl}_5$  にて處理する時に得らるべく、又  $\alpha$ -造鹽素酸は脂酸を赤磷觸媒の下に臭化することによりて得らる其時の機序は下の如くなるべしといふ (Ward<sup>1)</sup>。



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となし、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。

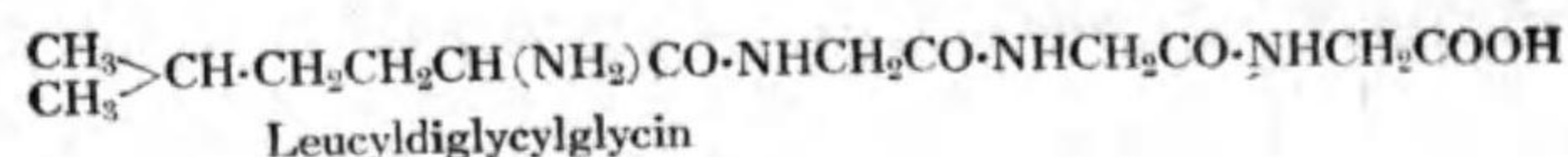
**第三法** 新らしき Amino-酸又は Polypeptid を既成 Polypeptid の炭素酸側に添加せんと欲せば既成 Polypeptid の端在の Amino-基の位置が造鹽素にて占有せられ居るものに Acetyl-鹽化物を溶媒として五鹽化磷を作用せしめてその酸鹽化物を作り之に新しき Amino-酸若くは Polypeptid の Ester を作用せしむべし。他端にある造鹽素は最後に安門を以て處理することにより Amino-基に變ぜしむることを得。

例へば Leucylglycin の Amino-基が臭素にて置換され居る  $\alpha$ -Bromo-isocapronylglycin を Acetyl-鹽化物と五鹽化磷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。



1 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となし得るにより比較的複雑なる結合物を更に結合せしめて多數 Amino-酸結合を作成せしむるを得べし。

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



を発生す。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ところあるが爲なり、故に合成的に製出せられたる Polypeptid を其内に混じ再び之を分離せしめんとするも甚だ困難なること多し。

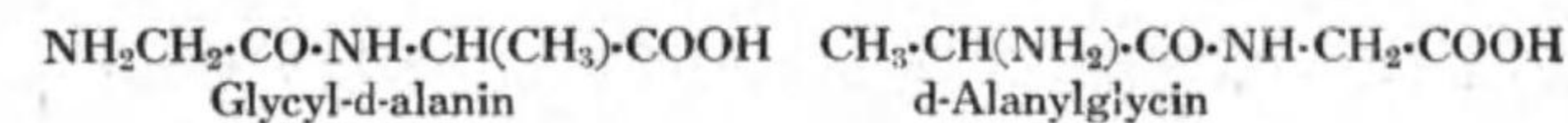
分離に際し先づ採るべき操作は沈澱剤によりて分割するにあり。即ち先づ稀薄溶液より燐-Wolfram-酸によりて沈澱せしめ、又該 Polypeptid の構材に各々特殊なる沈澱剤 (Tryptophan 含有の Polypeptid には酸性反應に於て硫酸水銀、Histidin-含有物には昇汞、Glutamin-酸含有物に對しては硫酸銀等) を用ゐて析出せしむ。尙有機溶媒を巧みに利用して分離を行ひ得ることあり例へば Methylalcohol 浸出液を數回の濃縮、Ethylalcohol 加沈澱等によりて分割し單一のものに達することあるが如し。不完全分解産物を分離するに Abderhalden<sup>1</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とも亦有效なることあり。之には分解物を中性にて全く蒸發乾固し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

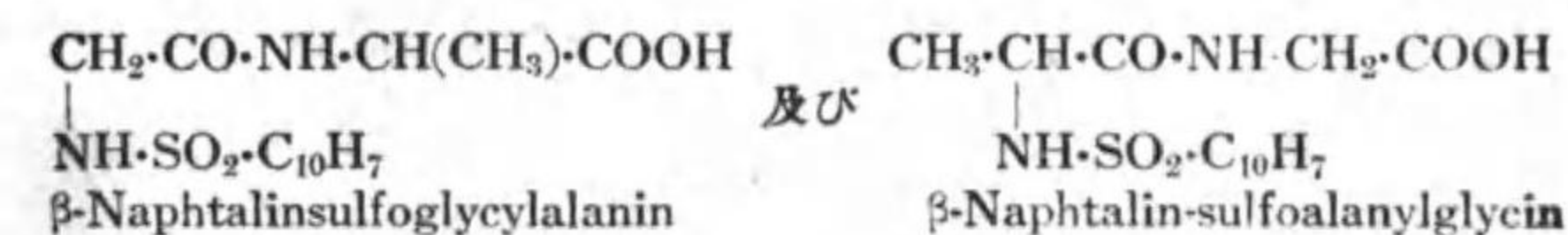
<sup>1</sup> Abderhalden: Z. f. Physiol. Chem, 128, 119 [1923]

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

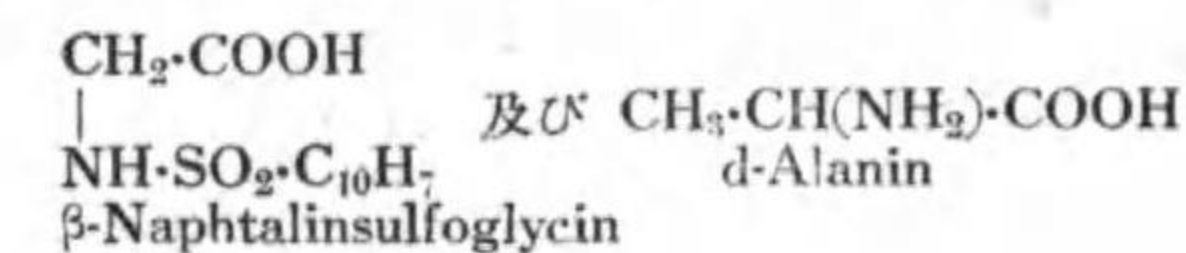
**Polypeptid の構造** 蛋白質の不完全水解産物中より分離せらるる諸種の Polypeptid の中其簡單なるものは其の構造を決定すること比較的容易なり。例へば絹-Fibroin を三日間常溫に於て 70 % 硫酸を以て處理したる場合に發生する Glycocoll と Alanin とよりなる Dipeptid あり。これを更に水解する時は Glycocoll と d-Alanin とに分離するを以てこれら二種の Amino-酸の結合物なることは明なりと雖も、かくの如き分解物を與ふる化合物には下の二様のものあるべく單なる水解法によりては未だ其何れに屬するやを知ることを得ず。



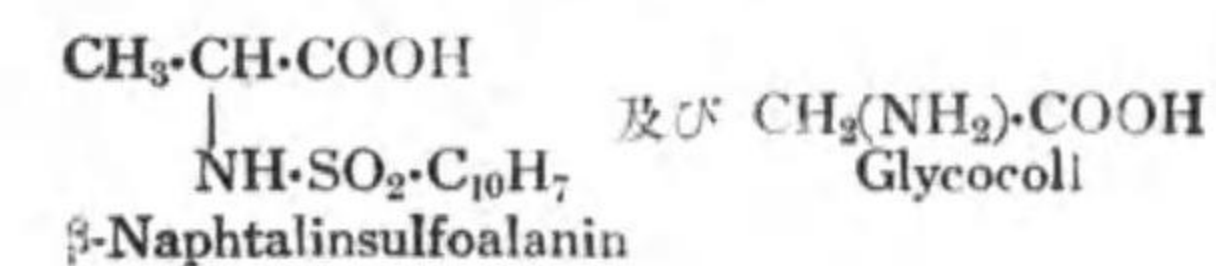
然りと雖も一般に Amino-酸の Amino-基は種々の酸鹽化物と結合する性あるを以て上記の Glycin, Alanin-化合物に  $\beta$ -Naphtalinsulfo-鹽化物を作用せしむるときは此のものは Amino-基の處に結合し



を得べく、これを鹽酸にて水解するときは前者の場合には



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状(熔融點, 光學的性状, 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となるが如し。更に若し Tripeptid を階段的に分解して Dipeptid を作るこ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 に外ならざるこことなるべし。

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

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20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き不可能の事業なり。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状を具有する化合物を作成し、かくの如き模型を用て蛋白質の性状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。

残余の 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-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, 眞空蒸餾にて數種の割分に別つ。

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

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

100°—130° (0.5 mm) = Leucin, Prolin

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

Serin.

茲に知らるる如く各種 Amino-酸は各割分に重複し居れり。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。

分割眞空蒸餾にて得られたる Ester 割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-酸を發見したり。

然れども以上の分析の結果は定量的ならずしてこれによりて測定し得る Amino-酸の量は概ね 70% を過ぐるこゝ稀なり。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-銀を沈澱す。Histidin を濾去し H<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S にて分解し Barium の過剰を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>S にて去り、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を以て酸性をなし、磷-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<sub>2</sub> 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-銀は全く沈澱することをたしかめたり。

### 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 等に屬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 の分解によりて發生したる安門は Mg(OH)<sub>2</sub> 又は Ca(OH)<sub>2</sub> の滴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 酸性に於て磷-Wolfram-酸にて處理し 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<sub>2</sub> 溶液を加へて分解し不溶解性の磷-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發生したる安門を定規液中に捕捉す。此方法により Arginin は尿素を Ornithin に分解し Arginin-窒素の半量は安門を分離するが故に此安門量より Arginin の量を窺知するを得。

磷-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  $\frac{1}{2}$ , Arginin-N の  $\frac{1}{2}$  は非-Amino-窒素に屬す。故に上記 (b) — (c) により非-Amino-窒素の値を知り (之を假りに D 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  $\frac{1}{2}$  に相當す、従つて Histidin-N 量は  $\frac{1}{2}$  (D -  $\frac{1}{2}$  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、

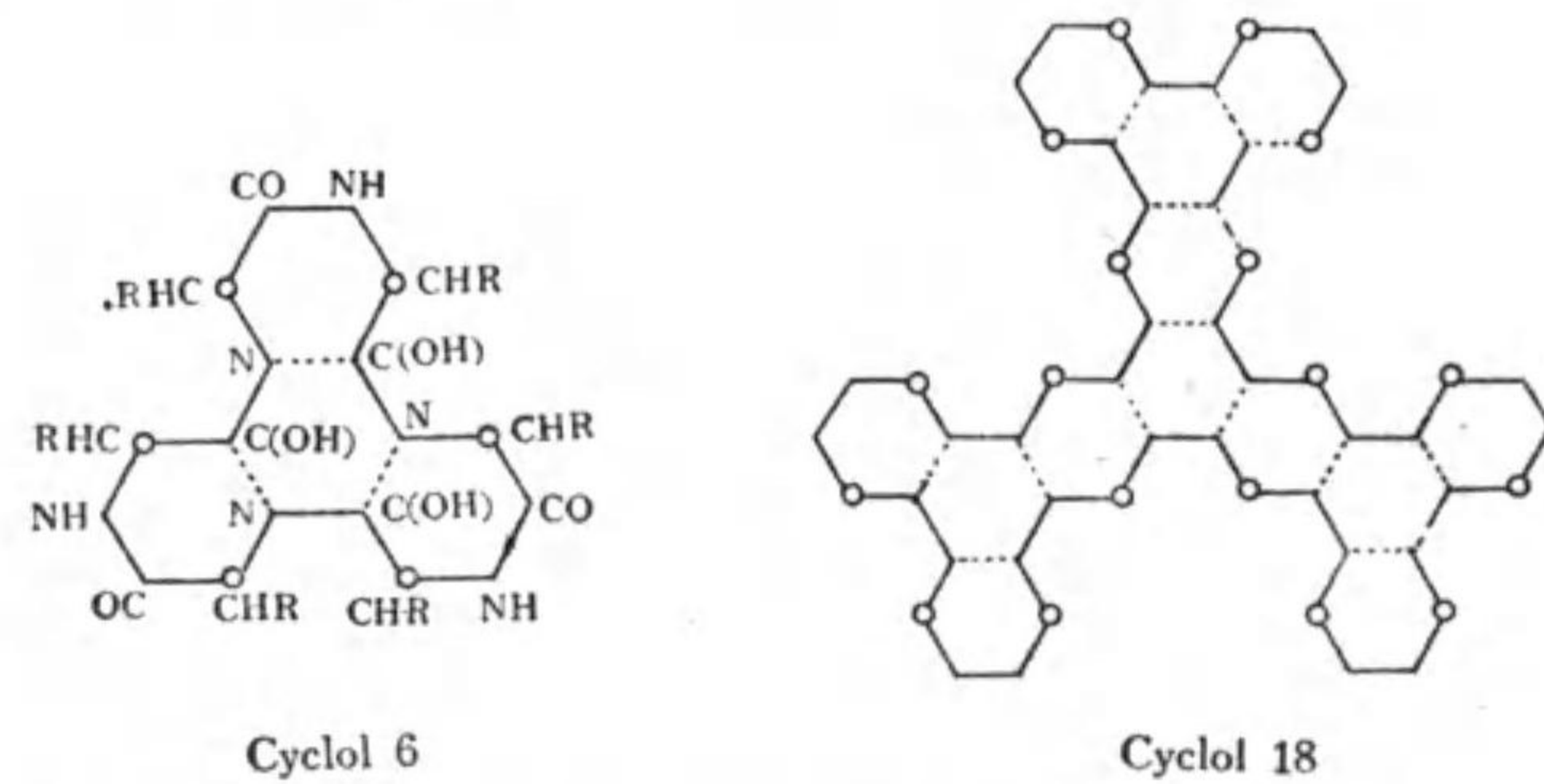
4. 鹽酸を以て蛋白質を水解するに際し少量の著色したる沈澱發生しその中に存する窒素を Melanin-窒素又は Humin-窒素と稱す、Gortner 及び共同作業者に従へばこのものは Tryptophan が Aldehyd と結合して發生



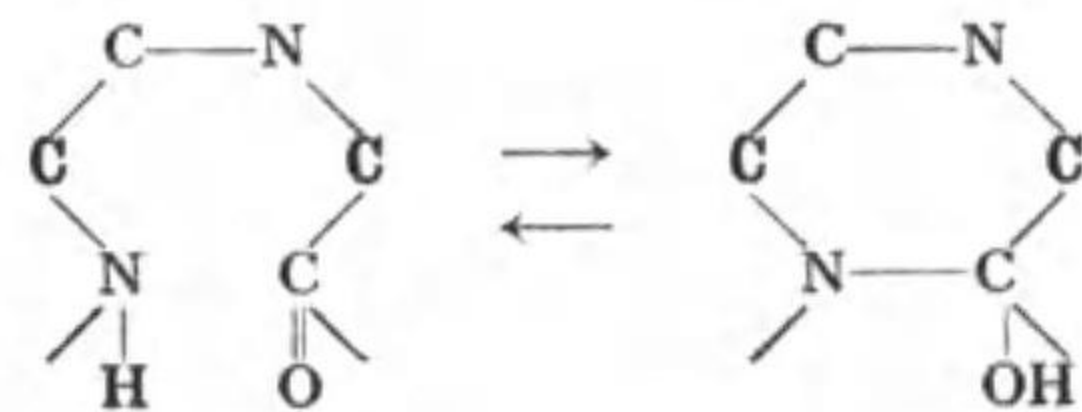




大せられ Polypeptid 鎖は開きたるあり閉ぢたるあり, 又其何れも六角輪の様式に折曲がることを得るものと唱へたり, 閉塞 Polypeptid 鎖を Wrinch は環状分子 (Cyclized molecule) と稱せり. 其中に含まるる Amino-酸の數に従ひて Cyclol 6, 18, 42 等と稱す.

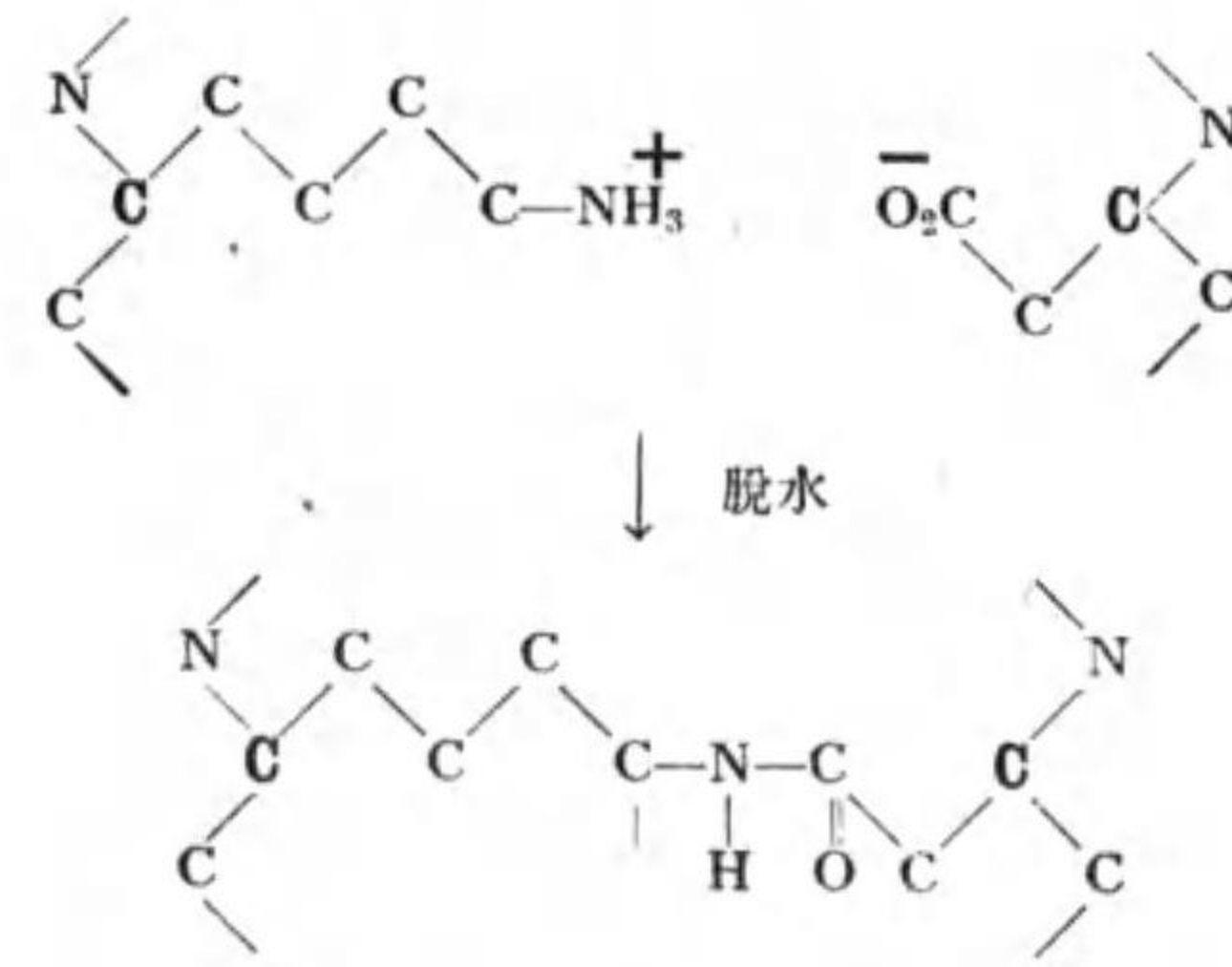


Cyclol 6 は興味ある構造を有す, 之は 6 個の Amino-酸が 6 個の Polypeptid 鎖にて連なりて閉塞環を作り折曲の具合によりて 4 個の六角形を形成す, 其中の 3 個は 2 個の Amino-酸分より造られ一見 Diketopiperazin-環に似るも, 各環は唯一個の Peptid-結合を外側に有するのみにして環の閉合は Lactam-Lactim-型の結合によりて行はる.

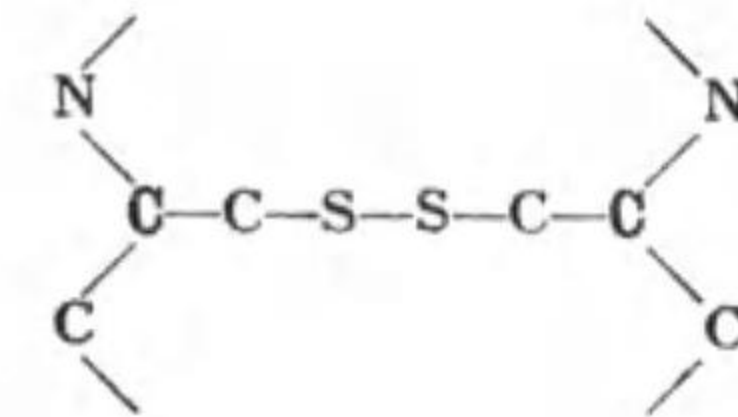


此結合は抱水態に於てのみ安全なり, Wrinch は中央の六角形を三重 Peptid 結合と稱べり, 凡ての Cyclol の折曲りたる背骨は一平面内に存し, 不齊炭素簇の側鎖は其平面の同一側に突出し居れり. 故に各種の Cyclol 分子は同一様式の背面を有し, 前面には突出する R-簇の性質に伴ひて異なる様式を具するなり,

Cyclol の分子は又互に或は一方の Peptid 結合の Carbonyl 基と他方の Peptid 結合の Imino-簇との間に水素鎖によりて連結せられ, 或は側鎖の鹼性簇及酸性簇間の分子間鹽結合によりて連結せられ, 又更に進んや終りの場合に失水現象起れば新たに Peptid 結合に移行することを得.



尙隣接分子の Cystein-簇の間に二硫化結合行はれて分子結合物の生成を見ることあるべし.



かくして蛋白質は或は繊維状に或は球状の複雑なる分子を形成することを得.

側鎖 (R-簇) の性状は蛋白質の性状に重大なる意義を有す. こゝに分子抱水度を決定するものの如し, 多くの Amino-酸にては R-簇は Alkyl-簇にして炭素數は 4 個を超さず (之よりも鎖の長さ大くなれば分子を水層より牽出すべし), R-簇中に酸素及窒素原子を含有するものは水の分子の配位を得やすからしむ, Amino-基及 Carboxyl-基を含むものは pH 値の大なる範圍内に互りて陽又は陰に荷電せられたる中心點を形成し其周圍に水の分子



を懸立せしめ抱水體を造る。絹, 毛, 髪, 結締組織等生機的不活性の組織の蛋白質にてはR-簇の大部分は短かく且つ化學的不働性を有す。即ち Glycocol (R簇はH原子), Alanin (Methyl-基), Valin (Ethyl-基), 及 Leucin (Dimethyl-ethyl-基)等よりなる, 之に反し活動性大なる筋肉, 血液, 細胞原形質の蛋白質にては側鎖の大部分は長く且つ終端に化學的活性の基を有す。即ち Lysin (R簇は Amino-基にして陽性の電荷を帶ぶ), Histidin (Imidazol-基を有し弱度の陽電荷を帶ぶ), Asparagin-酸, Glutamin-酸, Oxyglutamin-酸(是等は何れも陰電荷を有するR-簇を有す)より成るが如し。各種の蛋白質分析の結果によれば蛋白質中に含有せらるる瀧性Amino-酸の分子の比は各蛋白質に特有なり。

蛋白質	Arginin	Histidin	Lysin
卵蛋白質	3	1	3
纖維素	8	3	12
膠	4	—	3
Hemoglobin	3	8	9
角素	12	1	4
Orosin	10	—	18

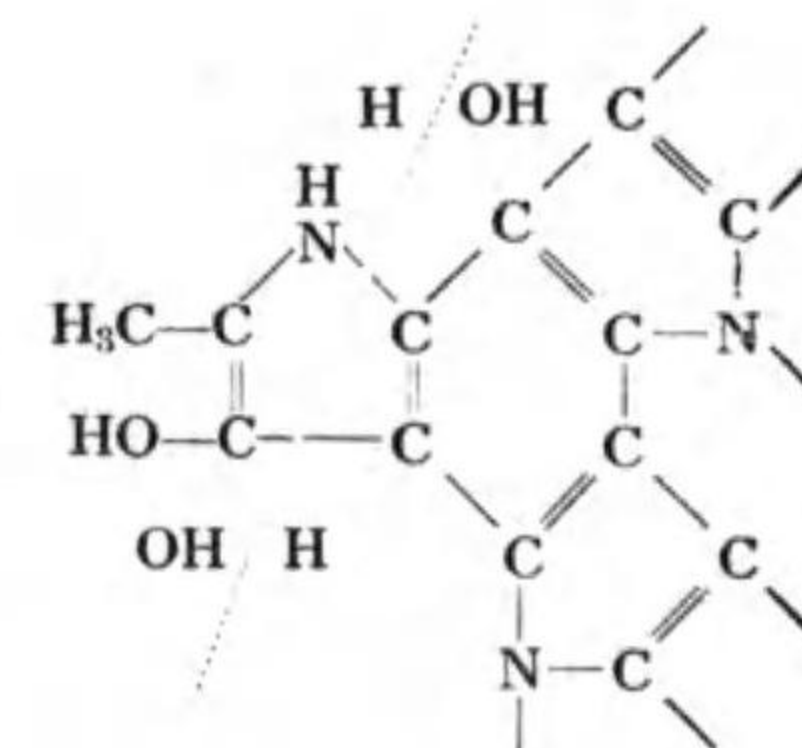
Glycocol, Prolin, Oxyprolin, Arginin, Alanin, Leucin (+ Isoleucin), 及 Lysin は膠中に 24; 12: 8: 4: 8: 4: 3 の分子比に含有せらる。之は是等の Amino-酸が蛋白質内にて 3, 6, 9, 18, 9, 18, 24 の周期性を示して存在し Peptid 鎖中の各3個置きの Amino-酸は Glycocol, 各6個置きの Amino-酸は Prolin 等となり居るもの考ふることを得るは Bergmann (Science. 86, 187, 1937) の唱ふる所なり。

4. 蛋白質中に Prolin, Oxyprolin, Serin 等が存在する時には其 OH 基の關與して生ずる環狀體を形成し得る可能性を有す。

5. Troensegaard<sup>1</sup> は醋酸に溶解したる Gliadin を Acetyl-化したる後之

<sup>1</sup> Troensegaard: Z. physiol. Chem. 127, 137 [1923]: 133, 116 [1924]

を Amyl alcohol の存在にて金屬 Natrium にて處理して主として Pyrrol-誘導體よりなる類瀧體様物質を得之より蛋白質が Pyrrol-環の集合より成るの證をなし。



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

## 第四章 蛋白質の性状

### 第一節 物理的性状

以上記述したる所により既に明かなるが如く蛋白質は種々の Amino-酸が多數結合して發生したる複雑なる化合物にして, その分子量甚だ大なる爲め膠質の性状を有し, 従てこれを純粹なる状態に製出すること難し。且つ等しく蛋白質を稱するもその種類甚だ多く従てその性状にも多少の差異あるを免れず, 故にこの章に於ては専ら一般蛋白質の通性に就て論じ, 各蛋白質特殊の性状に關しては其條下に於て説述すべし。

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



濃度の酒精に溶解するもの、及び鹼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、鹼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なし。

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

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

血清蛋白素、卵蛋白素、酸素-Hemoglobin 及び植物性球素等は容易に結晶せしむるこ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]

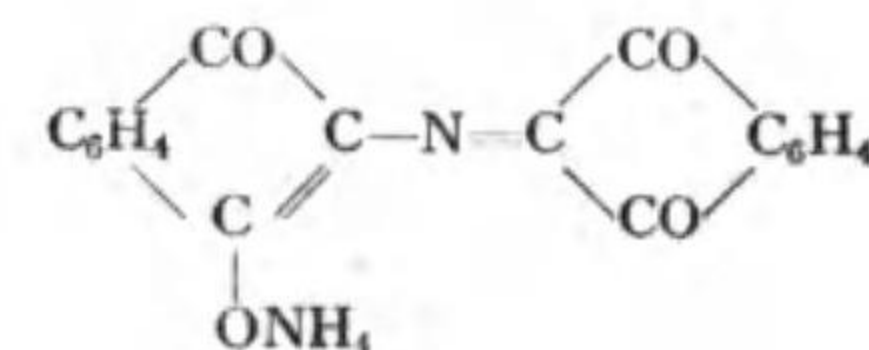
るこ能はず。

**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。

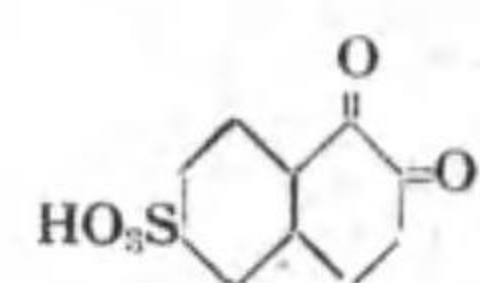
## 第二節 色彩反應

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-酸を強鹼と共に Amino-酸に作用せしむる時は深赤色を發生し Amino-酸の定量に用らるるこを

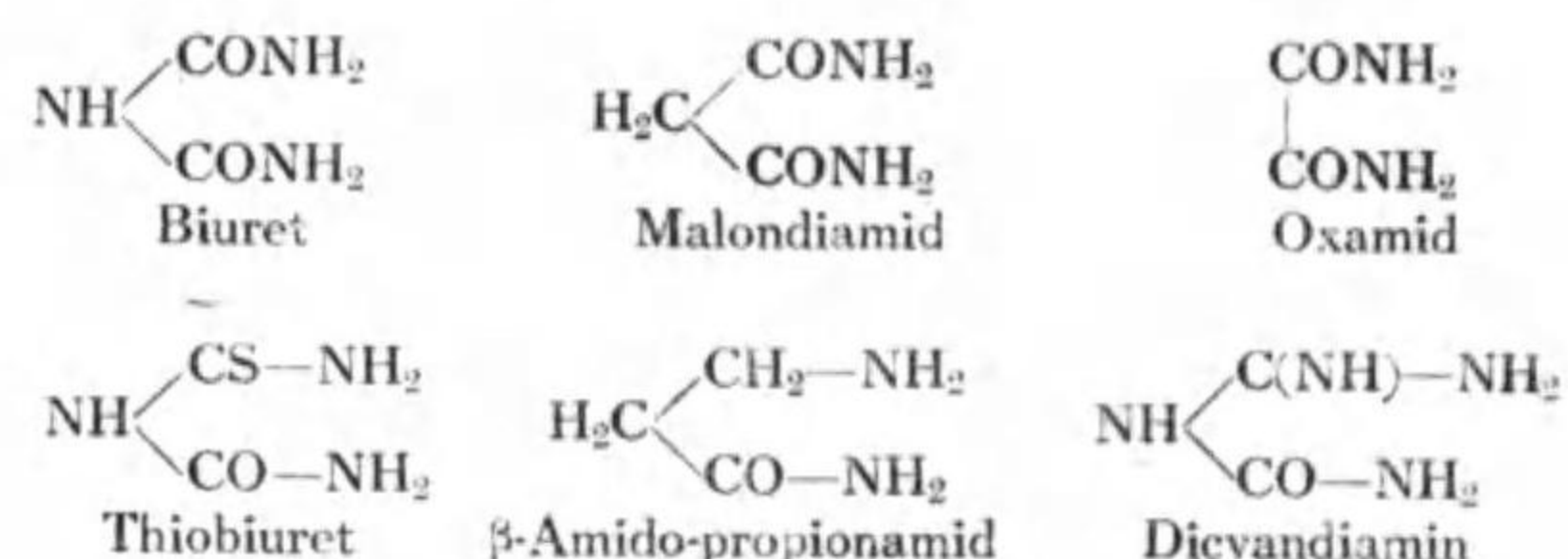
挙げたり。尿素、尿酸、Kreatinin, Kreatin, 馬尿酸等は此反應を呈せず、安門、類鹼體及 Anilin は此反應を呈するも安門は容易に之を除去し得



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

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応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續して化合物質に存する時に現はる、例へば



の如きも亦皆該反應を呈するが如し。然れども普通生化學的操作に際してはこれら化合物の發生するに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。後これに安門又は瀾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-化を蒙むるに徐々なり。

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帯ぶ。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 等は此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に乏し。(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面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滴となり、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ゝなく、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 分煮沸するを可きす。

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

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

類滴體試藥<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-醋酸等の類滴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 に陰性の類滴體-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ゝを得べし。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を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. 蛋白質 (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. 核蛋白質體 (Nukleoproteide)
2. 糖蛋白質體 (Glukoproteide)
3. 色素蛋白質體 (Chromoproteide)
4. 磷蛋白質體 (Phosphoproteide)

### 第一節 蛋白質

蛋白質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> Prostetisch Gruppe

し、稀薄なる酸、滴及び中性滴鹽水溶液にも溶解す。純粹なる蛋白質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ゝ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)。

蛋白質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ゝに少量の鹽類が含有せらるる時煮沸により凝固す。

蛋白質は一般にこれを結晶せしむるこゝを得。

蛋白質は 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質を擧ぐれば血清蛋白質(血清中)、卵蛋白質(卵白中)、乳蛋白質(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、稀薄なる滴及び中性鹽に溶解す。その溶液に多量の水を添加するか若くは酸を加ふるときは沈澱す、單に炭酸瓦斯を溶液に通じたるのみにも多少沈澱す。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。

球素は蛋白質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。

球素は蛋白質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, 磷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難く, 稀酒精殊に 70—80% の酒精に良く溶解す。熱によりて凝固せず稀酸に溶け, 稀鹼に尙よく溶解す, 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-酸を含有するに少なし。Gliadin (小麥及ライ麥中), Hordein (大麥中), Zein (玉蜀黍中)等これに屬す。Lysin を缺如す。

### 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難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-酸を含むに甚だ少なく, 大部分は Diamino-酸殊に Arginin より成り Arginin の量は 80% 以上に達す, 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 の四種にして或特種の Protamin には Tyrosin を含むものあり。Diamino-酸は多くの Protamin にありては Arginin に限るも或種の Protamin 中には Arginin の外に Lysin 若くは Histidin を含有するものあり。又或種の



ものは Arginin, Histidin 及 Lysin を同時に含有するものあり。之に従ひて Protamin を分ちて Monoprotamin, Diprotamin 及 Triprotamin の三きす。

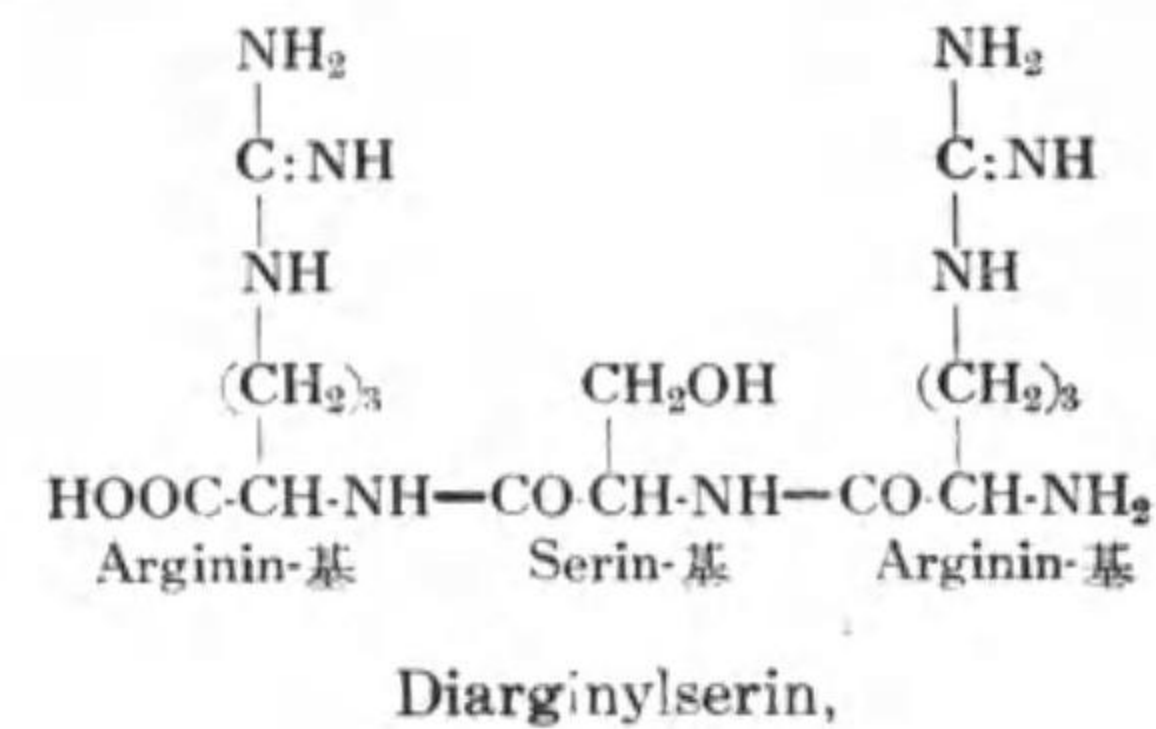
Protamin 中に存する Arginin, Histidin, Lysin を夫々 a, h, l にて表はし Monoamino-酸を m にて示し各種 Potamin の組成を述べば、

1. Monoprotamin Arginin と Monoamino-酸とよりなる。Salmin, (鮭中) Clupein (鱈), Scombrin (鯖) 等は a,m の組成を有し, Cyclopterin (虹鱈) は am<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub>m, Cyprinin は (al) m<sub>x</sub> の組成を有す。

3. Triprotamin Arginin, Histidin 及 Lysin を含有す。Sturin (鱒魚) は (ahl)<sub>2</sub>m 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

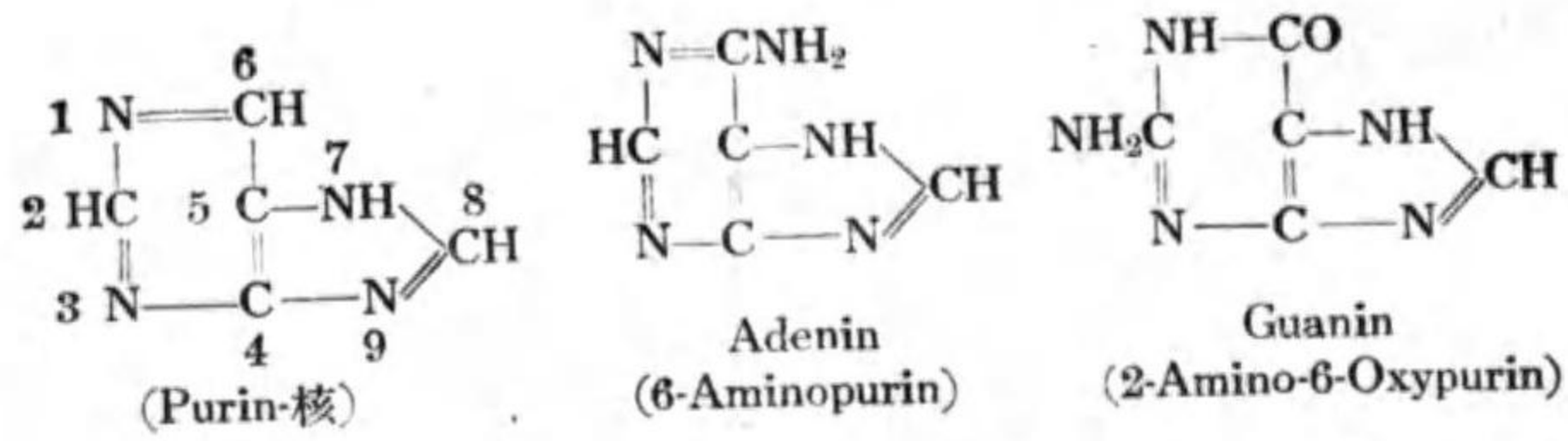
核酸は核蛋白質の配合簇として動植物界に汎く存在する酸にして之を鹽酸を以て完全に水解する時は一般に磷酸, 一種の糖質, Purin-鹽基及び Pyrimidin-鹽基を發生す。其簡單のものは磷酸, 糖質の外に一種の Purin-鹽基若くは一種の Pyrimidin-鹽基を含有するものにして之を Mononucleotid と稱す。之に反し其複雑のものは一般に磷酸, 糖質の外に二種の Purin-鹽基及び二種の Pyrimidin-鹽基を含有するを常とし之を Polynucleotid と稱す。天然に存する Polynucleotid は動物性核酸(胸腺核酸)及植物性核酸(酵母核酸)の二種なり。

#### 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。



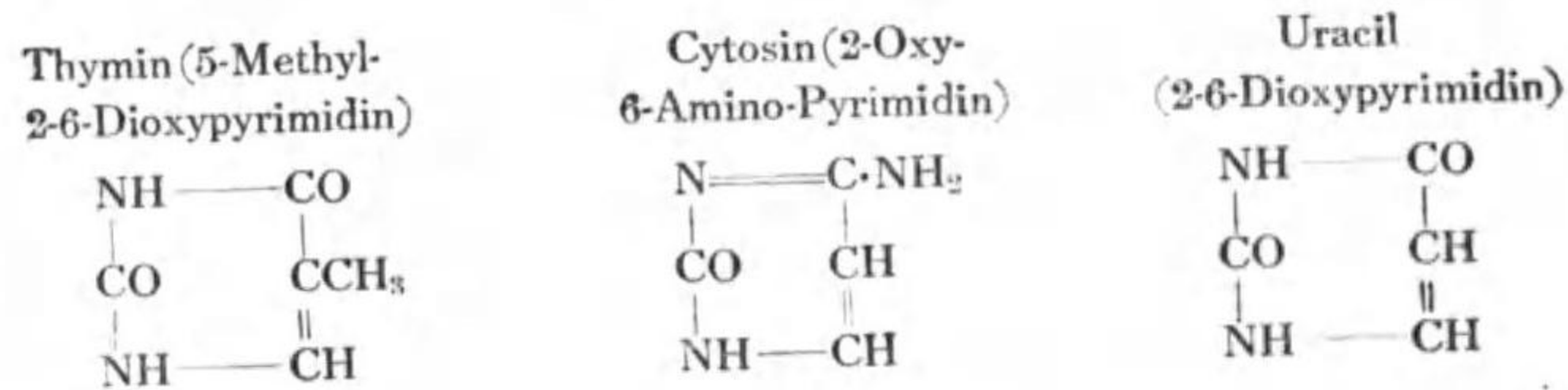
複合蛋白質を構成する主なる配合炭



**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。

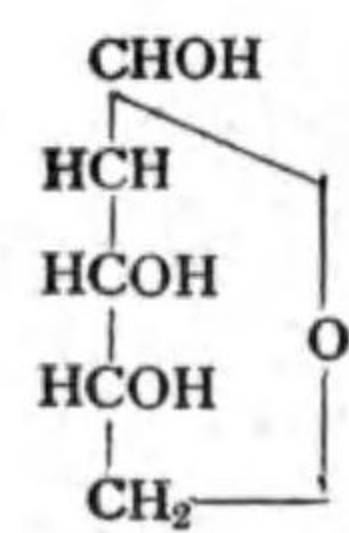
**C 糖質炭**

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

核 酸

d-(-)-2-Ribodesose なり。

d-(-)-2-Ribodesose (Thyminose)



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)に對し初め綠青色、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 ( $[\alpha]_D = -17.5^\circ$ )

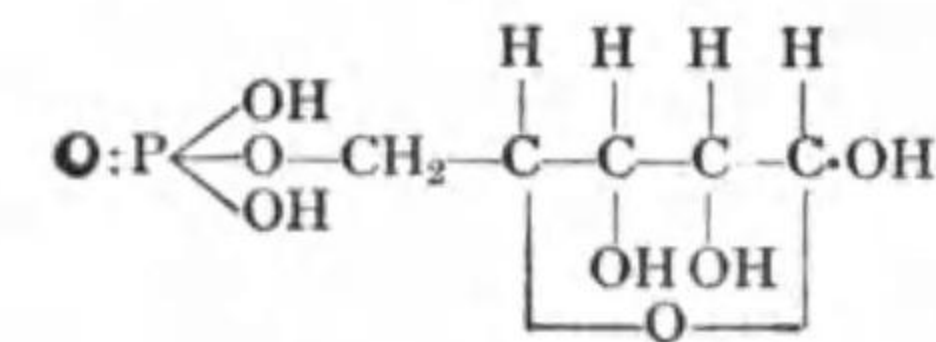
を作る。此ものは Feulgen の核染色の基體なるものの如く顯微鏡的切片を 60° の定規鹽酸にて暫時處理し次に Fuchsin-亞硫酸中に之を浸漬すれば鮮かなる染色を認む。

**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-基を磷酸と結合せるものにして之を酸化する時は其 Aldehyd 基が炭素酸基に變じたる

Ribon-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 の第三炭素と結合せるものの如し例へば







の性状を有し重金属鹽類にて沈澱す。土滴鹽も亦多くの場合に於て沈澱を發生す。其他類滴體 (Alcaloid) 及び蛋白質に遇ひても沈澱す。核素 (Nuclein) 及び核蛋白體は恐らく蛋白質と核酸との沈澱物に外ならざるべし。

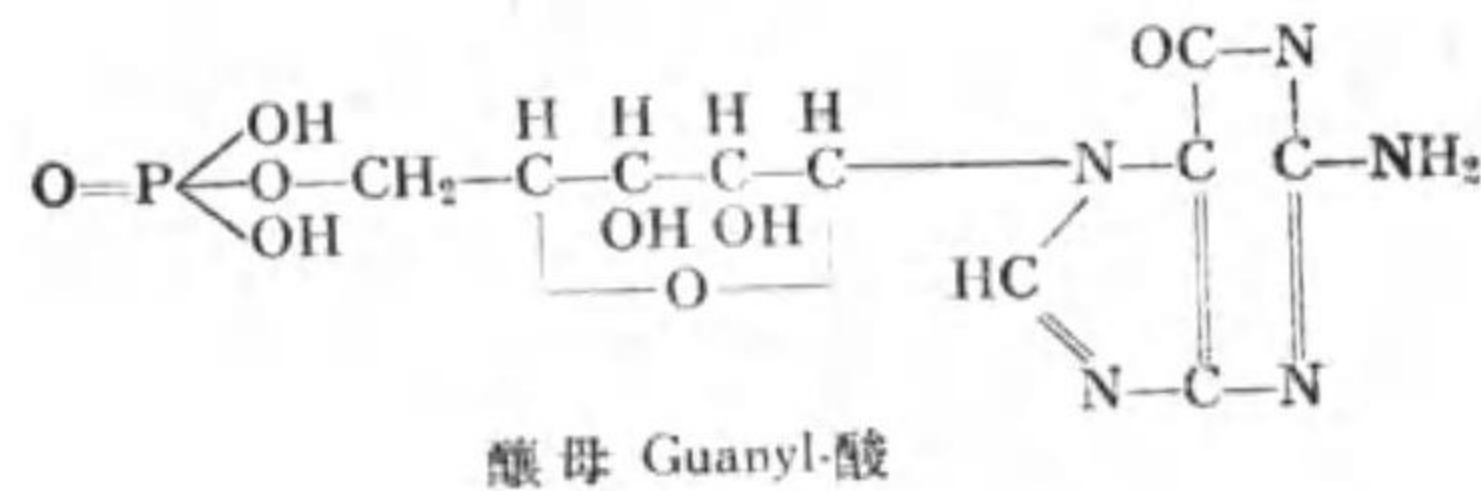
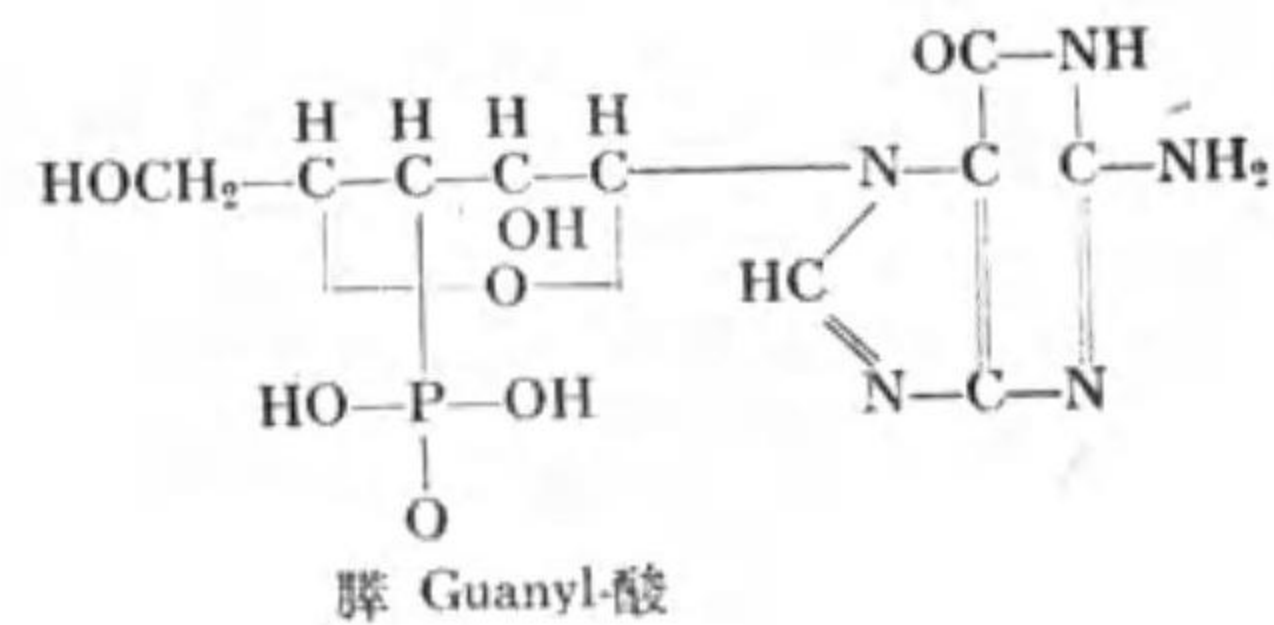
自然界に存在する核酸は Guanyl-酸 (脾, 肝, 脾中), Adenyl-酸 (筋肉, 血液等中), Inosin-酸 (筋肉中), 釀母核酸 (釀母中), 胸腺核酸 (胸腺中) 等なり。

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

### G. 單純核酸

#### 1. Guanyl-酸

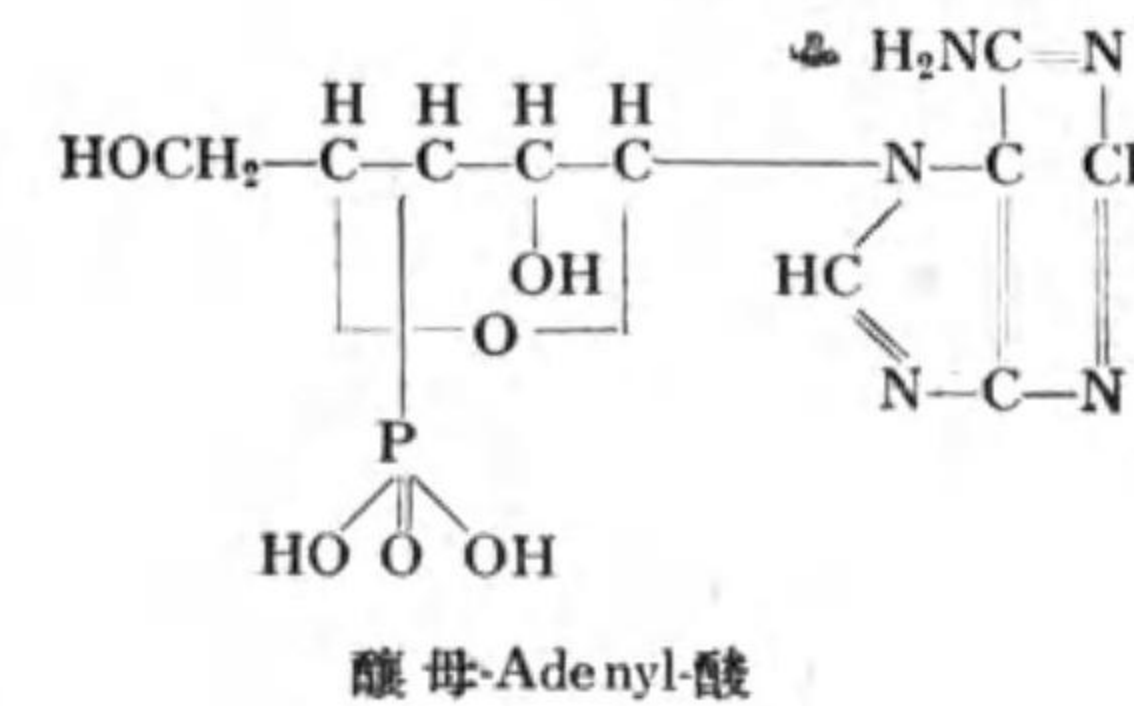
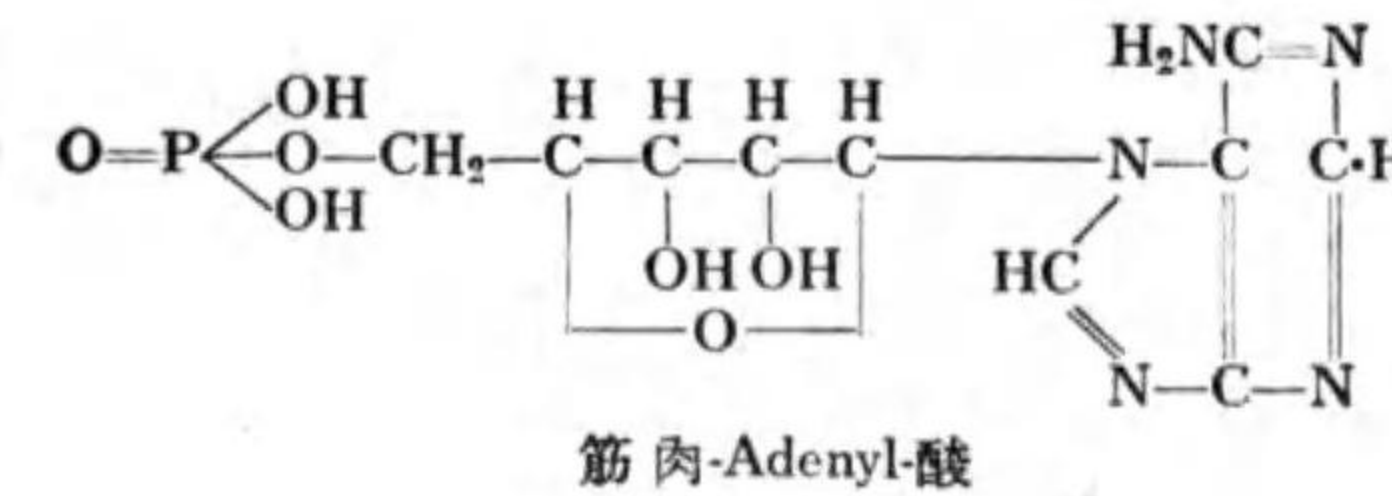
脾臟中に見出さるる Guanyl-酸にては磷酸は *d*-Ribose の第 3 炭素に結合し, 釀母 Guanyl-酸にては第 5 炭素に結合す。



#### 2. Adenyl-酸

Adenosin-磷酸にして筋肉及釀母等に見出さる。然れども此兩者は性質

及構造を異にし前者は硫酸銅及び石灰によりて沈澱すれども後者は沈澱せず。又磷酸は筋肉 Adenyl-酸内にては Ribose の第五炭素に結合し, 釀母 Adenyl-酸内にては第 3 炭素に結合す。



釀母-Adenyl-酸は釀母酵補素の主なる構成成分となりて重要な作用を営み, 筋肉-Adenyl-酸は筋肉内にて Adenosin-焦性葡萄糖としても存在す。

### 第二節 Itin-硫酸

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

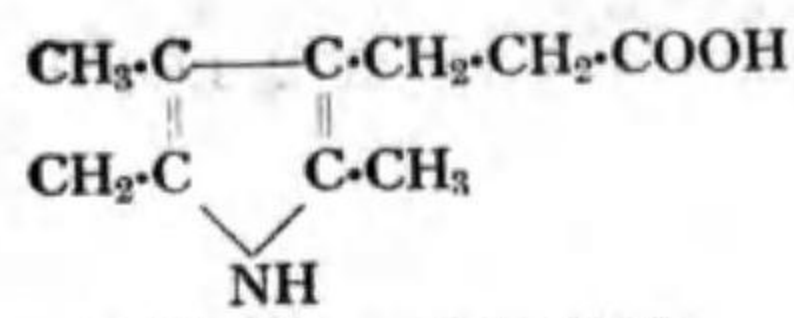
水解産物及構造 之を完全に水解する時は硫酸, 醋酸, Amino-六炭糖及び Glucuron-酸となる。Amino-六炭糖は Mucoitin-硫酸にては Chitosamin, 軟骨類粘體にては Chondrosamin なり。Amino-六炭糖の第一次性若くは之に隣れる第二次性水酸基は硫酸と, Amino-基は醋酸と, Aldehyd-基は Glucuron-酸の炭素酸基に隣る炭素原子と結合し, 斯の如き複合體が二個互に Glucuron-酸の持備性-Aldehyd-基を以て結合するものの如し。



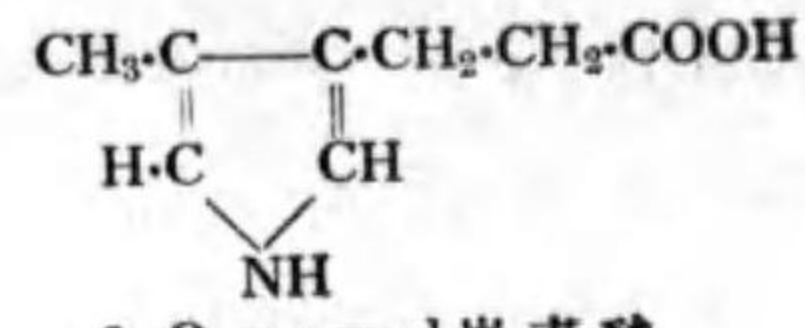




複合蛋白質を構成する主なる配合族



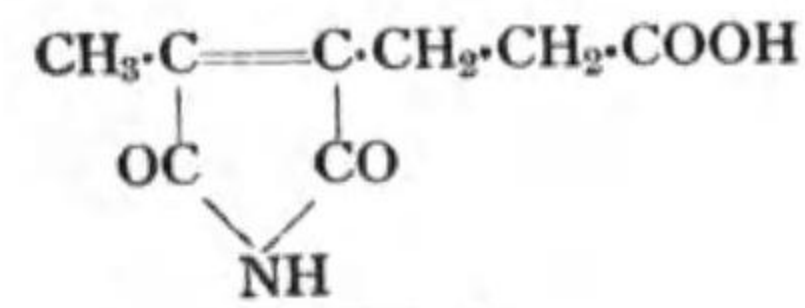
7. Phyllopyrrol-炭素酸



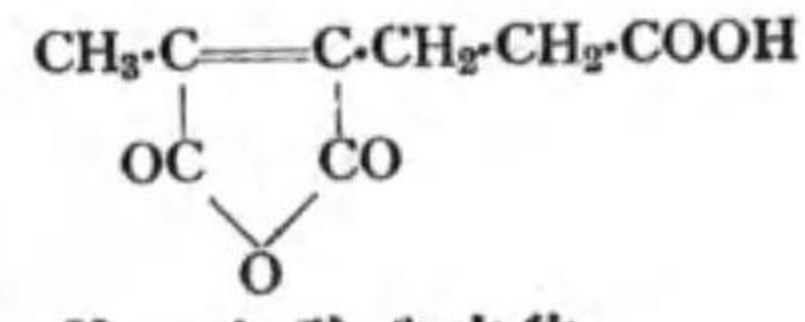
8. Opsopyrrol-炭素酸

此式により明なる如く鹽基成分と酸成分との間の差は鹽基に於て  $\text{C}_2\text{H}_5$  基の處が酸に於て Propion-酸殘基なるにあり. 酸及鹵の第二の  $\beta$  位置は Methyl-基にて占められ,  $\alpha$ -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,  $\text{PbO}_2$  及硫酸等にて酸化する際には

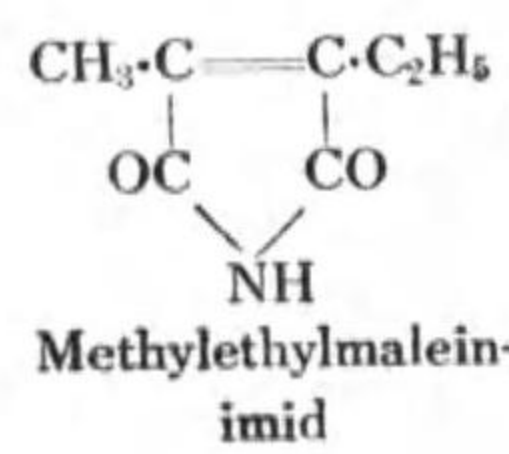


Hematin-酸-Imid



Hematin-酸-失水物

等發生するのみにして Methylenelethylmaleinimid 發生せず. 此ものは Hemin



Methylenelethylmaleinimid

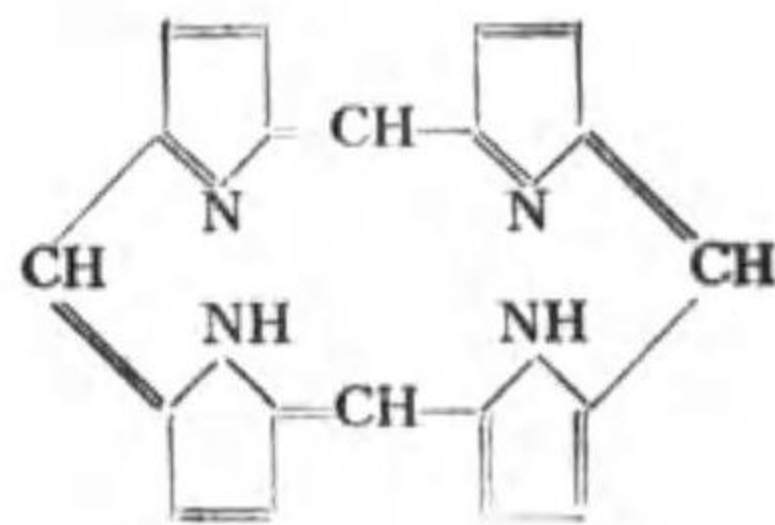
の還元産物, Bilirubin の還元産物なる Mesoporphyrinogen 及 Mesobilirubinogen を酸化する時初めて得らるるを以て知るべし.

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.

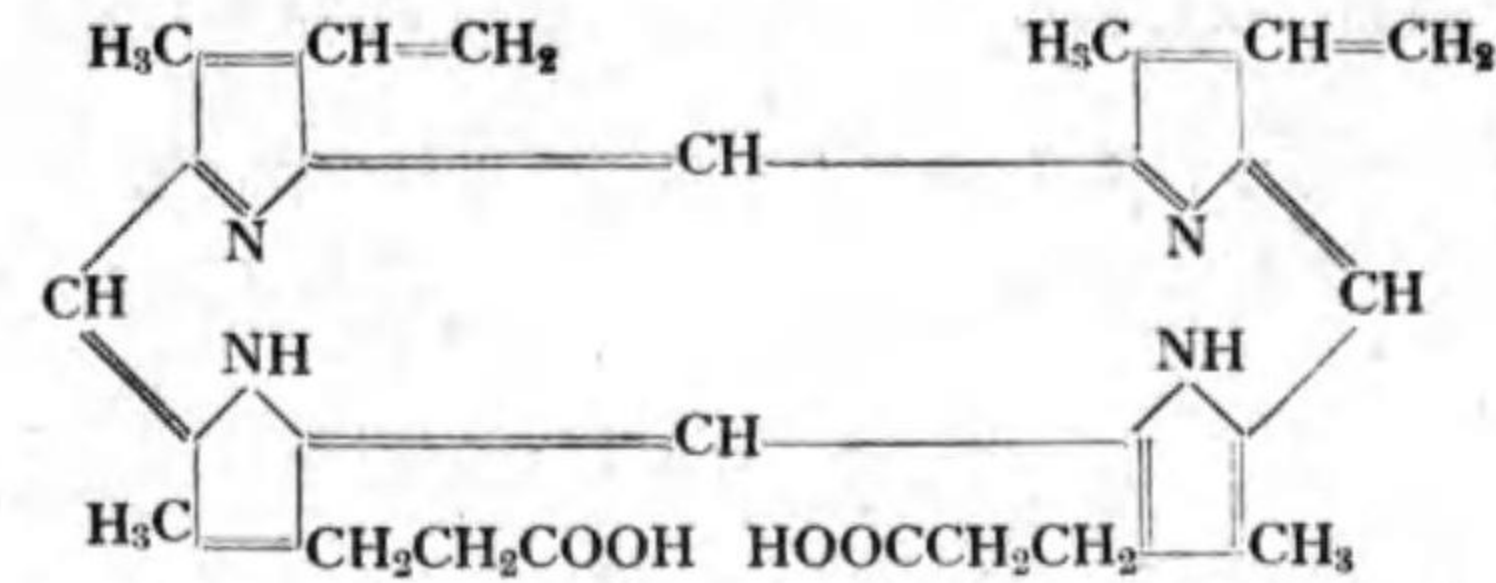
B Hemin 及 Porphyrin-體の構造式

Hemin 及各種 Porphyrin-體分子の根本的原子團は四個の Pyrrol 核が Methin-簇 ( $-\text{CH}=\text{}$ ) によりて互に結合し.



Hem

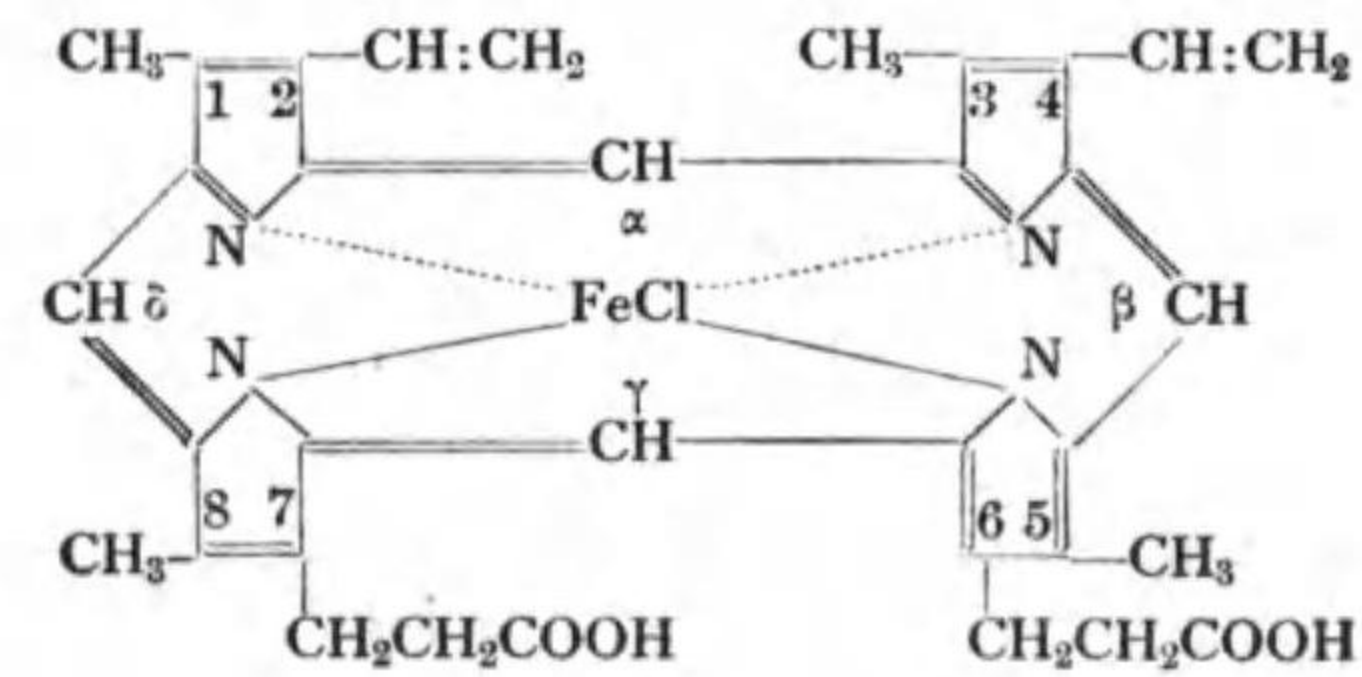
の如き骨格を形成す, 之を Porphin と稱す. 此ものの誘導體なる Protoporphyrin



Protoporphyrin  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$

は恐らく卵殼に存する褐色色素 Ooporphyrin なり.

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

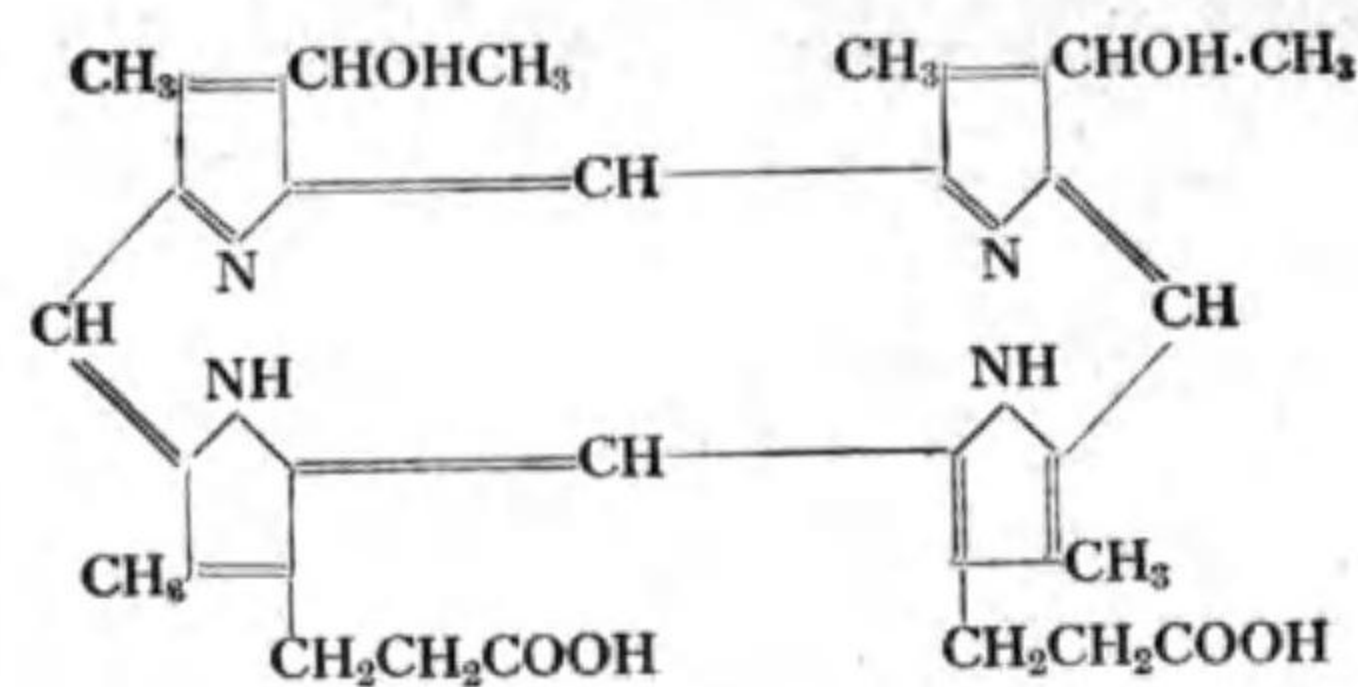


Hemin  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{FeO}_4$

Hematin が或種細菌の作用を蒙る時は其  $\text{FeOH}$  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る時は同じく  $\text{FeOH}$  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  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6$  となる.

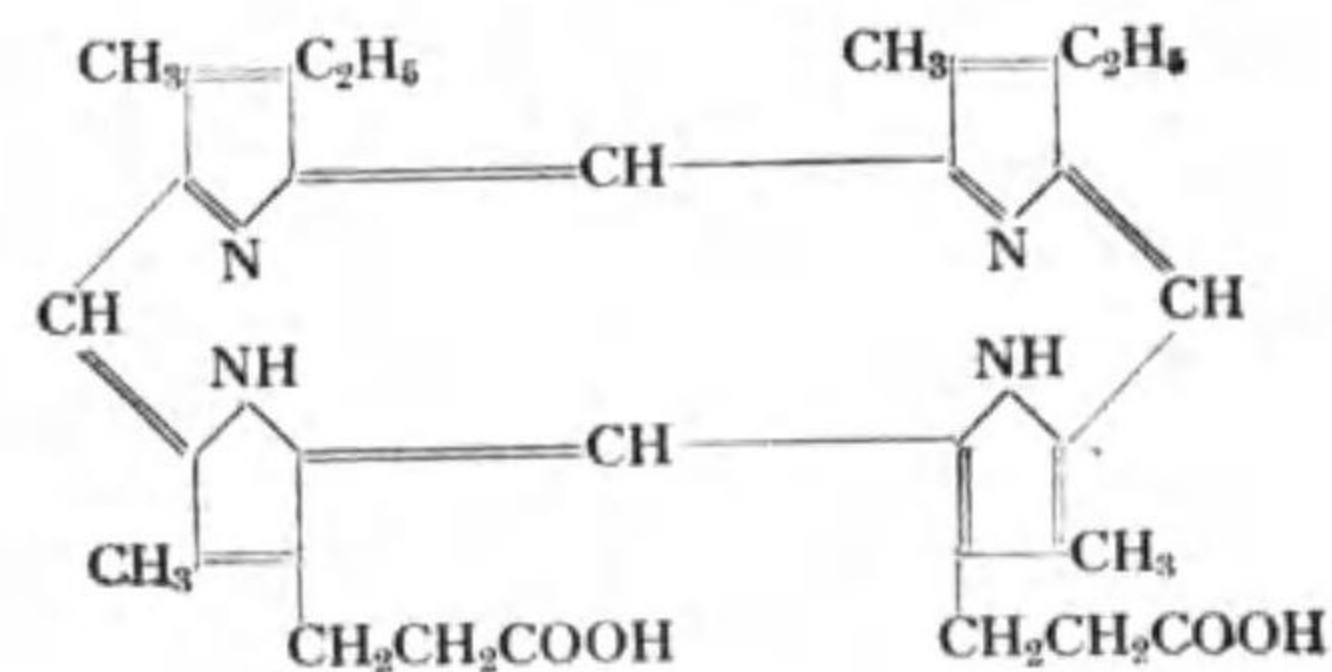


複合蛋白質を構成する主なる配合族

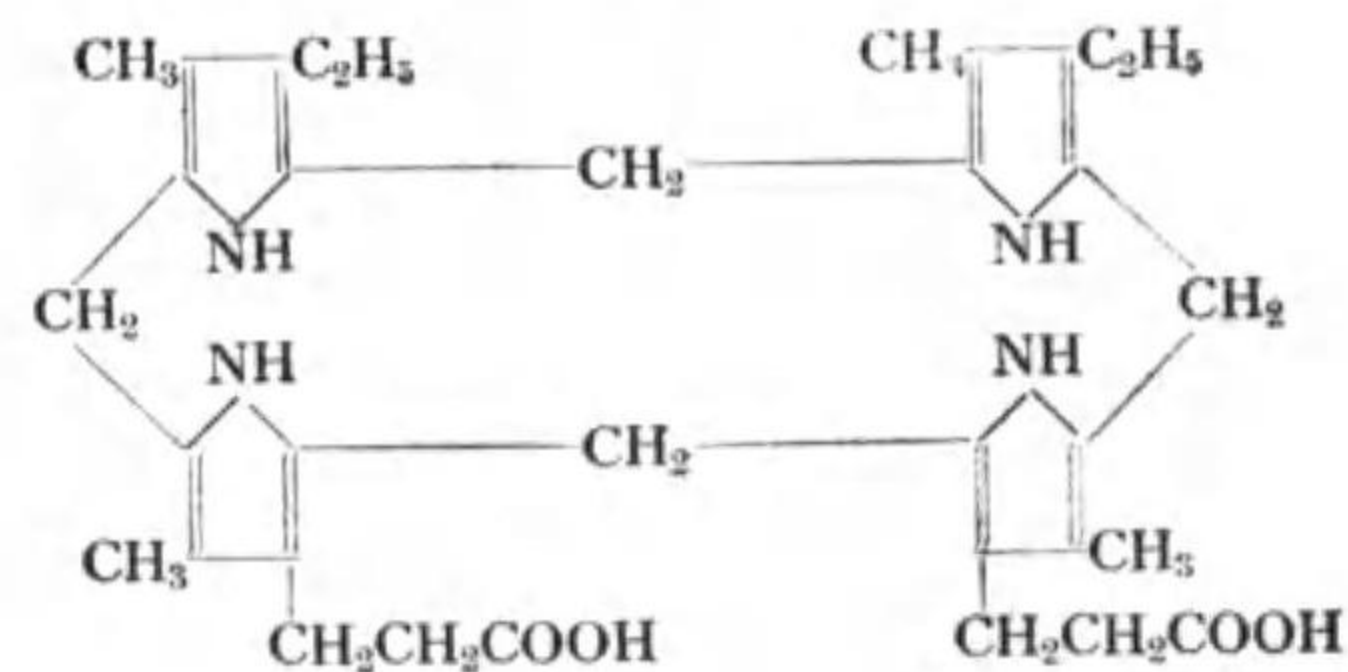


Hematoporphyrin  $C_{34}H_{38}N_4O_6$

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



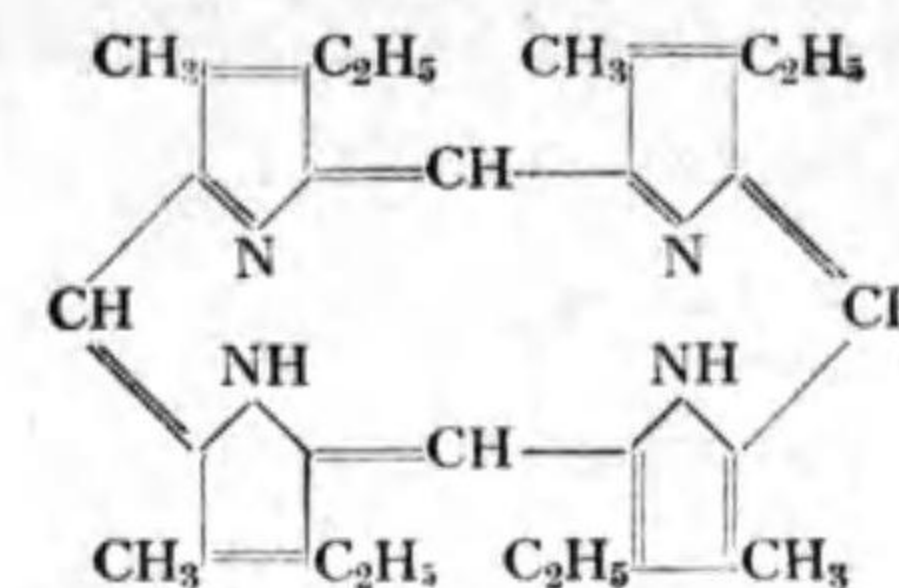
Mesoporphyrin  $C_{34}H_{38}N_4O_4$



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

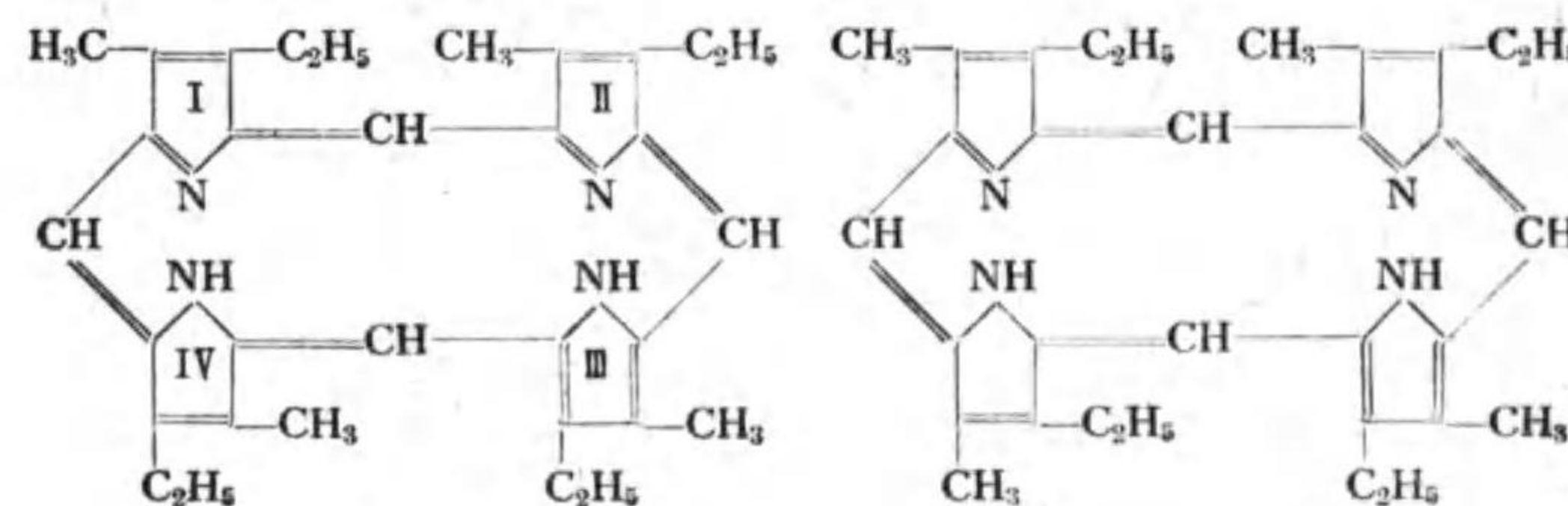
Mesoporphyrin は之を曹達石灰と共に熱すれば炭素酸基を失ひて Aetioporphyrin  $C_{32}H_{38}N_4$  に變ず、此ものは Chlorophyllporphyrin を曹達石灰と共に熱する際にも亦發生す。

Hem



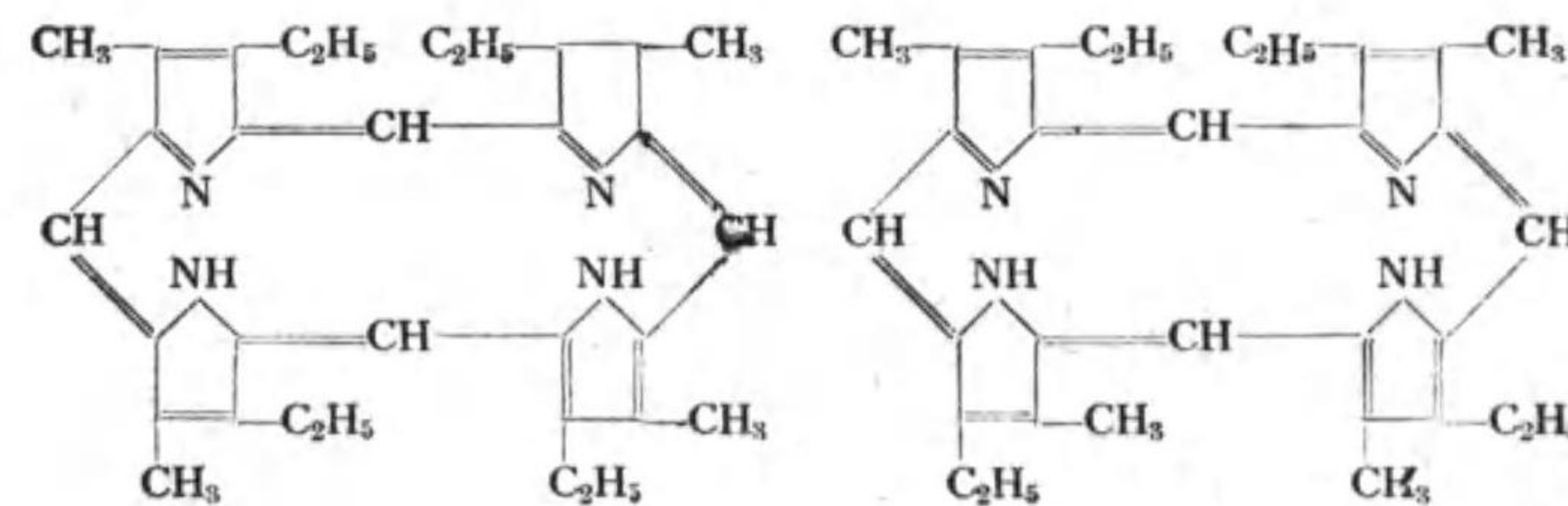
Aetioporphyrin  $C_{32}H_{38}N_4$

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



第 I 型

第 III 型

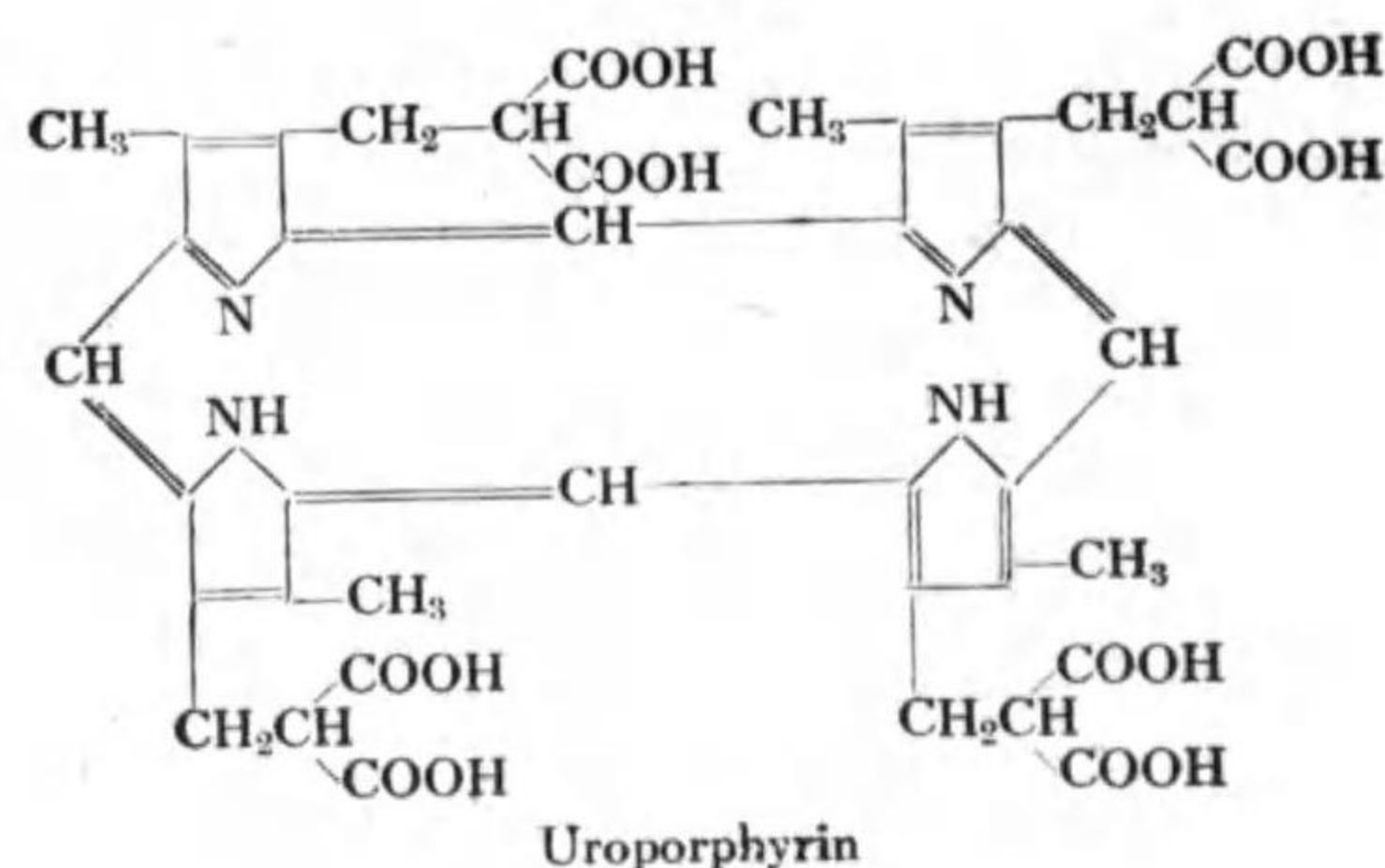
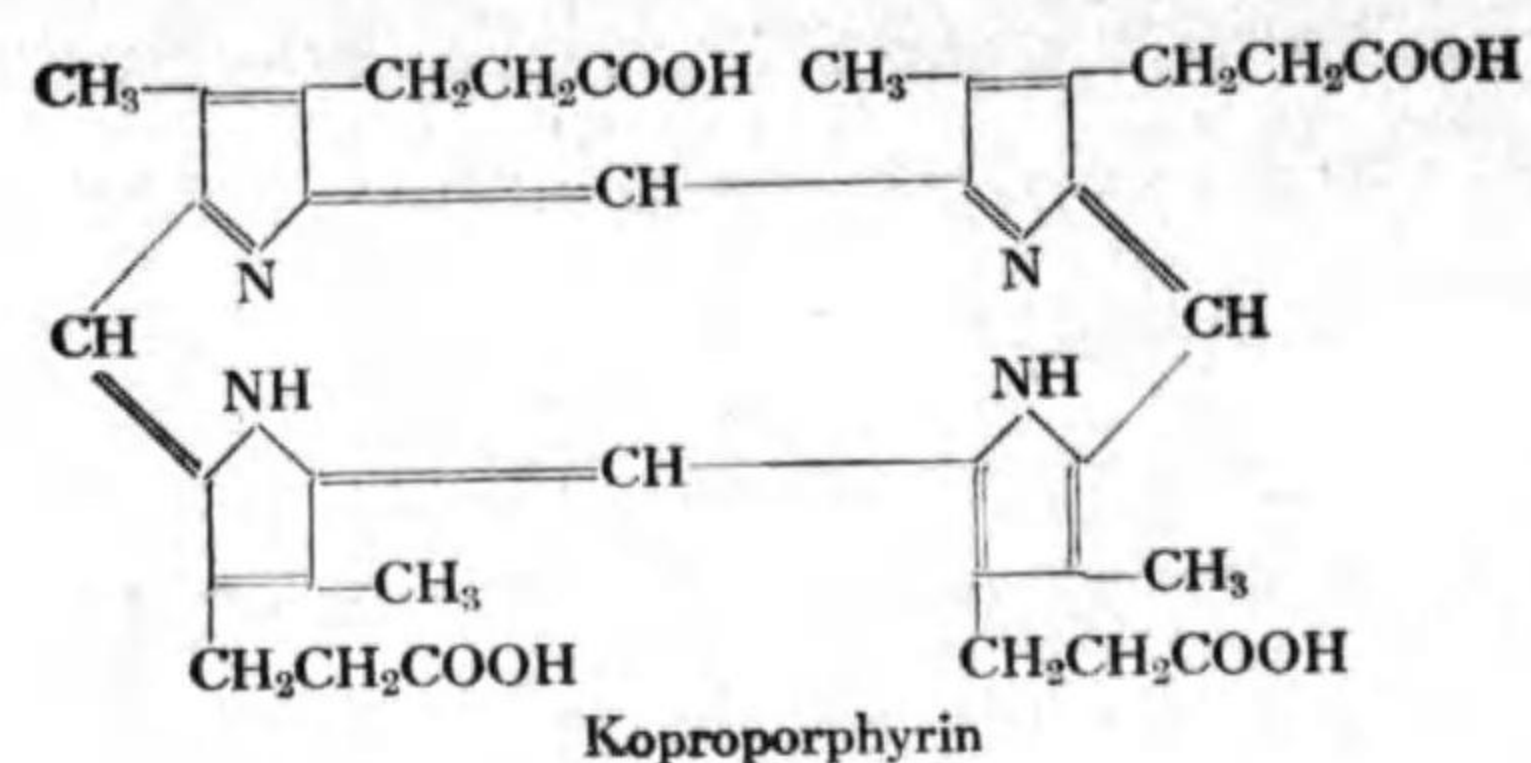


第 II 型

第 IV 型

是等の Aetioporphyrin 及び上述の Hemin 及各種の Porphyrin は皆 Hans Fischer 等によりて合成せられたり、Hemin 及之より作らるる Mesoporphyrin は第 III 型に屬す、之に反し尿及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。





## 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 と核酸の化合物にして、魚類精蟲内の核蛋白質は Protamin と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(沈澱は過剰の鹽酸に溶解す)、この沈澱を稀薄なる鹼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鹼に良

く溶解す、水及び鹽液には溶解するこま少し、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、鹼には溶解す。核蛋白質よりも酸性度強く且つ磷の含量大なり、磷は約 4—8% を算す。Millon の反應及び Biuret-反應を呈し種々の色素殊に鹽基性色素に染色する性を有す。核素は核酸と Protamin 又は Histon 一個との結合物にして之に Trypsin を作用せしむるか酸或は鹼を以て處分する時は核素は更に蛋白質を分離して核酸に變ず。

### 第二節 糖蛋白質 (Itin-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状はその溶液粘稠にして縷を牽き、煮沸するも凝固するこまなく、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



剩りに再び溶解す。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<sup>1</sup>として存在し、水又は炭酸曹達、石灰水の如き弱鹼にて細胞を浸出すれば粘素に變ずるも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なし。

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

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

**軟骨糖蛋白質體** 酸によりて分解せられて Chondroitin-硫酸を分離する一種の糖蛋白質體なり。硬蛋白質と共に動物體支柱組織に存在し、軟骨類粘體、骨類粘體、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状を有す。水には溶解せざるも油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、黄色血滴鹽、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薬例へば鞣酸、Pikrin-酸等、又は中性鹽に沈澱せず。

### 第三節 色素蛋白質體<sup>2</sup>

色素蛋白質體は色素を配合簇として有する一種の蛋白質體にして動物血液

1. Muzinogen 2. Chromoproteide

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簇として 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能はず。

醋酸鉛、昇汞、硝酸銀によりて沈澱するこなく鹽化亞鉛、硫酸銅に遇ひて沈澱を發生するも更に變化を受く、磷-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。(λ=559)。その他董外光線の部にも特有なる吸收帶あり(λ=429)、これは勿論肉眼にては認むるこ能はざるも寫眞によりて明かにその存在を證明するこを得べし。而かもこの吸收帶は綠色の部に於ける吸收帶が既に消失したる如き稀薄度に於ても尙よく認識するこを得べしと云ふ。

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體あり。Helicorubin (蛇, Crayfish), Actinohematin (Actiniae), Cytochrom (脊椎動物, 軟體動物, 節足類, Annulata Nematelminthes 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 等は金属を含有せざる色素蛋白質なり。

#### Globin

0°にて稀酸を Hemoglobin に作用せしむる時容易に分離して得らる。水に溶け、熱によりて凝固し、pH=7.0に等電点を有す。常温に於て酸性液は速かに變性を起し水に不溶解性なる。

炭酸曹達の溶液内にて Hematin を混合すれば直ちに之と結合して Methemoglobin を形成す。還元剤の存在にては Hemoglobin となり酸素と結合して酸素 Hemoglobin を形成す。Globin 以外の蛋白質は斯の如き性状を示さず。

Globin を水解する時は約29%の Leucin 及11%の Histidin を發生す。Glycocoll 及 Tryptophan を含有せざるものの如し、尤も Globin 中の Amino-酸の組成は動物の種類によりて異なる。

#### 第四節 燐蛋白質

燐蛋白質は多量の燐(0.5—1.5%)を含む複合蛋白質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。燐蛋白質は酸の性状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と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。

燐蛋白質は乳汁並びに卵等に含有せられ發育時の生體の栄養分として重要なり、其主なるものは乾酪素(乳汁中)、Vitellin(卵黄中)、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状を變化することなくして或種の化學的反應の速度を變化せしむ。その化學反應の速度を催進せしむるものを陽性觸媒體と稱し速度を遅緩ならしむるものを陰性觸媒體と云ふ。酵素の作用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とを得ず、其或者は蛋白質の性状を呈するも他のものは全く之を證し得ず。下に記載する諸種化合物の酵素に對する影響より判ずれば酵素内には酸-基、Amino-基、Aldehyd-基、重金属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。

従て酵素は殆んど常に蛋白質及び糖質を隨伴す。今日迄に純粹にせられたる程度に於て蛋白質及糖質の反應を呈せざる酵素は Emulsin, 過酸化酵素, 脂肪酵素, 蔗糖酵素, 澱粉酵素に過ぎず。蛋白質の如き性状を有す認めらるるものに 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. 瀉散性小にして動物性膜を通じて透析するこゝ難きもの多し。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ゝあるべく、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ゝあるべし。4. 熱の影響 酵素は無機觸媒體と異なり熱に對し抵抗力小にして大抵 50°乃至 70°、高くとも 100° 以下の溫度にてその作用を失ふ。尤もその鋭敏の度は種々なり、これ主として酵素自身若くはこれと密接の關係ある物質の膠質性に基因するものなるべし。

### 第三節 酵素と基質との結合

酵素作用の誘起には先づ酵素と基質とが互に結合するこゝ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ゝ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るかを見るに Imino-基の酸の性質を變化するこゝによつて酵素の作用にも亦變化を來たすこゝ知られたり。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- <i>p</i> -nitranilin	++
Glycyl- <i>p</i> -Chloranilin	—
Glycyl- <i>o</i> -Toluidin	—
Glycyl- <i>p</i> -Toluidin	—
Glycyl- <i>o</i> -Amino-安息香酸	—
Glycyl- <i>m</i> -Amino-安息香酸	++
Glycyl- <i>p</i> -Amino-安息香酸	++
Glycyl- <i>p</i> -Nitranilin- <i>o</i> -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るに至り且つ *m*-及 *p*-の位置に置換せられたるものに反し *o*-位置に於ける置換は效なし之れ Peptid の Imino-基の電荷に影響を與ふる度の相違によるものならむ。

Dipeptid-酵素が Peptid の Imino-基と結合するこゝは 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成分(水分、酸化剤若くは還元剤)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° 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頗る減退す。各種酵素反應の溫度係數は下の如し。

酵素作用に對する各種條件の影響

酵 素	基 質	溫度域	溫度係數 $\frac{K_{t+10}}{K_t}$
豚脂肪酵素	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
酵母麥芽糖酵素	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
豚-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
Trypsin	乾酪素	40—50	1.4
		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° 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。

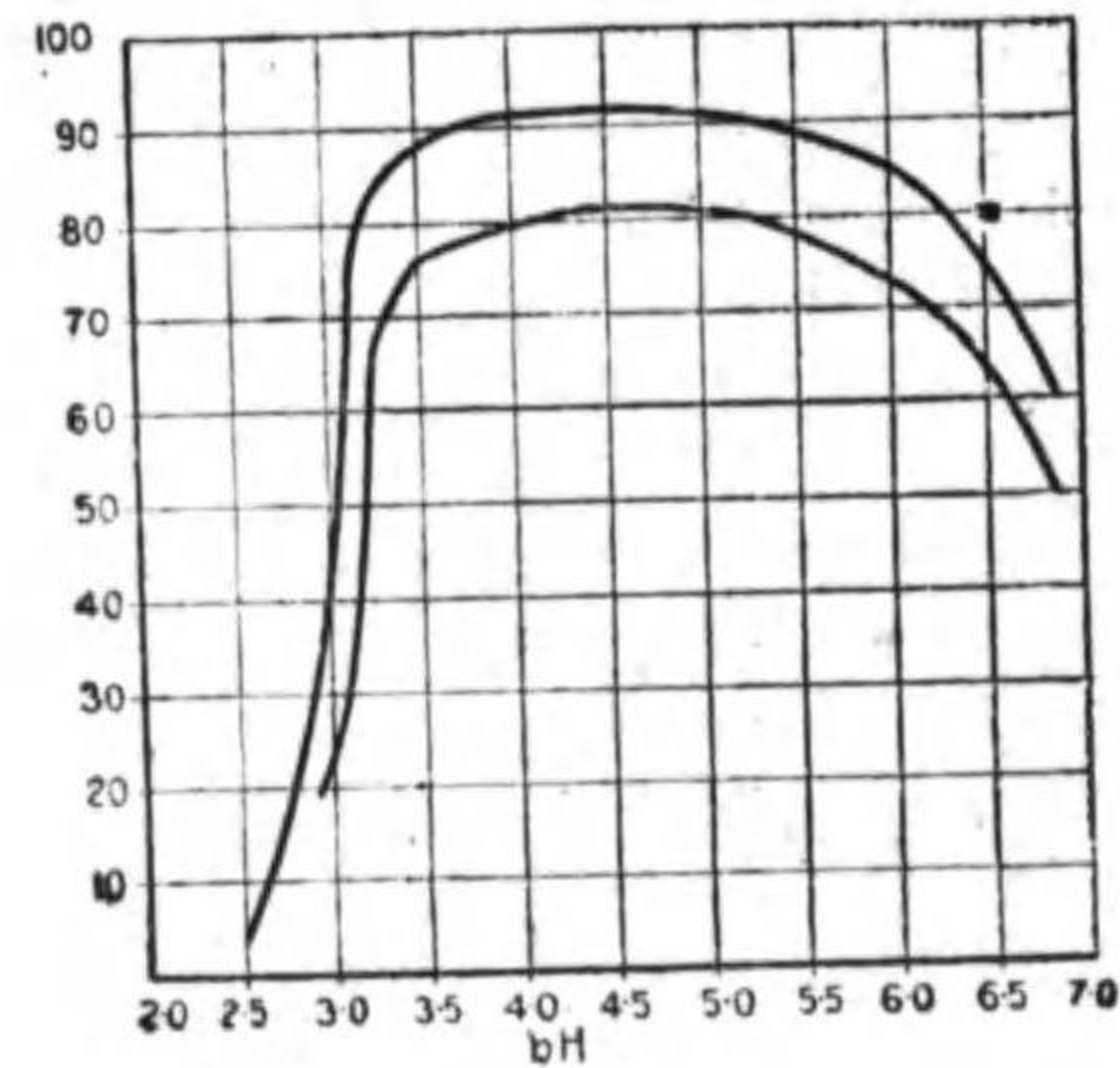
一般に植物より得られたる酵素は動物組織より得られたるものよりも至適溫度高し。例へば Papain 及 Bromelin(植物性)は約 60° に於て至適溫度を有し、胃凝乳酵素は約 45°、植物より得られたる凝乳酵素は 80—85° に於て至適溫度を有するが如し。



酵素を 60° 以上に熱すれば一般に奪活せらる、此時にも種々の要因によりて差あり、例へば蔗糖酵素は蔗糖の存在せざる時(50°にて奪活せらる)には存在する時(70°にて一部破壊せらる)よりも容易に破壊せらるるが如し、又 Trypsin は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に水素-Ionとの關係を曲線にて表はした



第 1 圖

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こ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ゝを要す。

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及5;

<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)	Tributyrin	6
"	人胃(純化)	Tributyrin	8
"	脾(硼砂緩衝劑)	酯 酸-Ethyl	8.5
"	肝	酯 酸-Ethyl	8.3
麥芽糖酵素	人 腸	麥 芽 糖	6.1
"	酸 母	"	6.6
"	麥 芽	α-Methylglucosid	4.5-5.0
β-Glucosid-酵素	扁 桃	各種β-配葡萄糖	4.1-4.5
蔗糖酵素	腸 母	蔗 糖	6.2
"	"	"	4.6-5.0
澱粉酵素	唾, 腸	澱 粉	6.0-6.1
"	脾, 腸	"	約 7
"	麥 芽	"	5.2
"	酸 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	酸 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碍す、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幾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。

**類滲體試薬** 蛋白質を沈澱する類滲體試薬 (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礙す、恐らく酵素の蛋白質分に作用し之を析出する爲ならむ、

**酸化劑** 鹽素, 臭素, 沃素, 過酸化水素,  $KMnO_4$ ,  $KNO_2$ 等は蔗糖酵素, 澱粉酵素, 蛋白酵素, Katalase の作用を障礙するこゝ強し。

**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、醱母蔗糖酵素, 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礙す。

**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礙す。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礙す。(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纔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に酵素に随伴する物質の影響を避くる能はざるに基因す。

多くの酵素性觸媒反應は一次系反應に屬す、これ水解の場合に於て水が多量に存在すればその濃度を一定と看做し得るにより水解せらるる基質の濃度の變化のみが反應の速度に關係するを以てなり。故に多くの酵素反應には

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

なる一次の反應式成立すべし、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, 澱粉酵素等は全體に於てこれに一致す。

例へば W. Issajew<sup>1</sup> は醱母-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に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に、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との關係を檢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可逆性の化合物を形成し此ものが遊離の酵素と水解産物 (即ち葡萄糖と果糖) 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

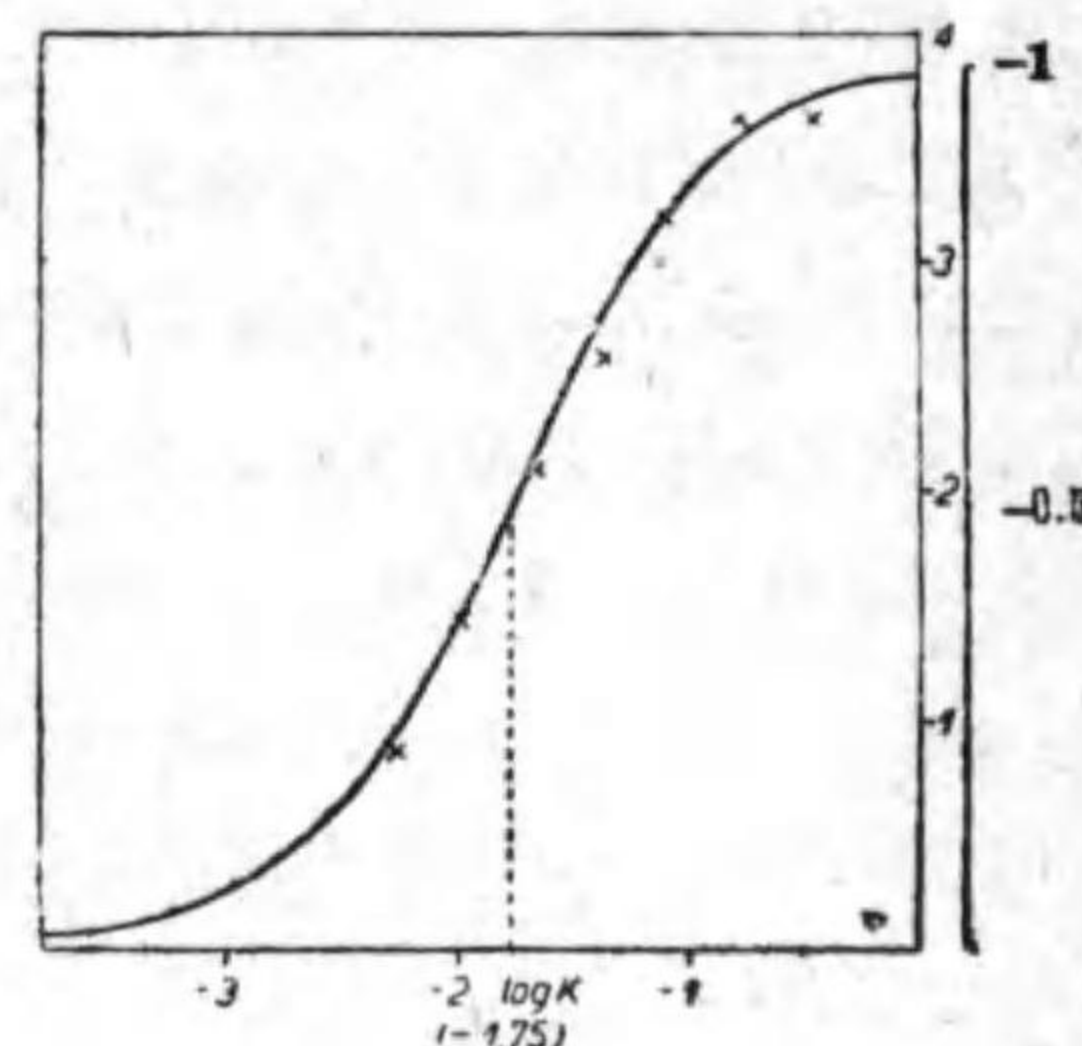
$$\rho = \frac{[H^+]}{[H^+] + K}$$

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-曲線と稱することを得。

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

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

Michaelis は此圖式法に基き種種の酵素量に於ける蔗糖酵素-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  $\varphi$  を蔗糖を分解産物が存在する時の分解速度及酵素基質化合物の濃度とすれば

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

酵素が蔗糖及分解産物例へば果糖とに分配せらるる關係は質量作用の定律により。

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

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

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

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

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

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

を得。從て之を上式に挿入すれば

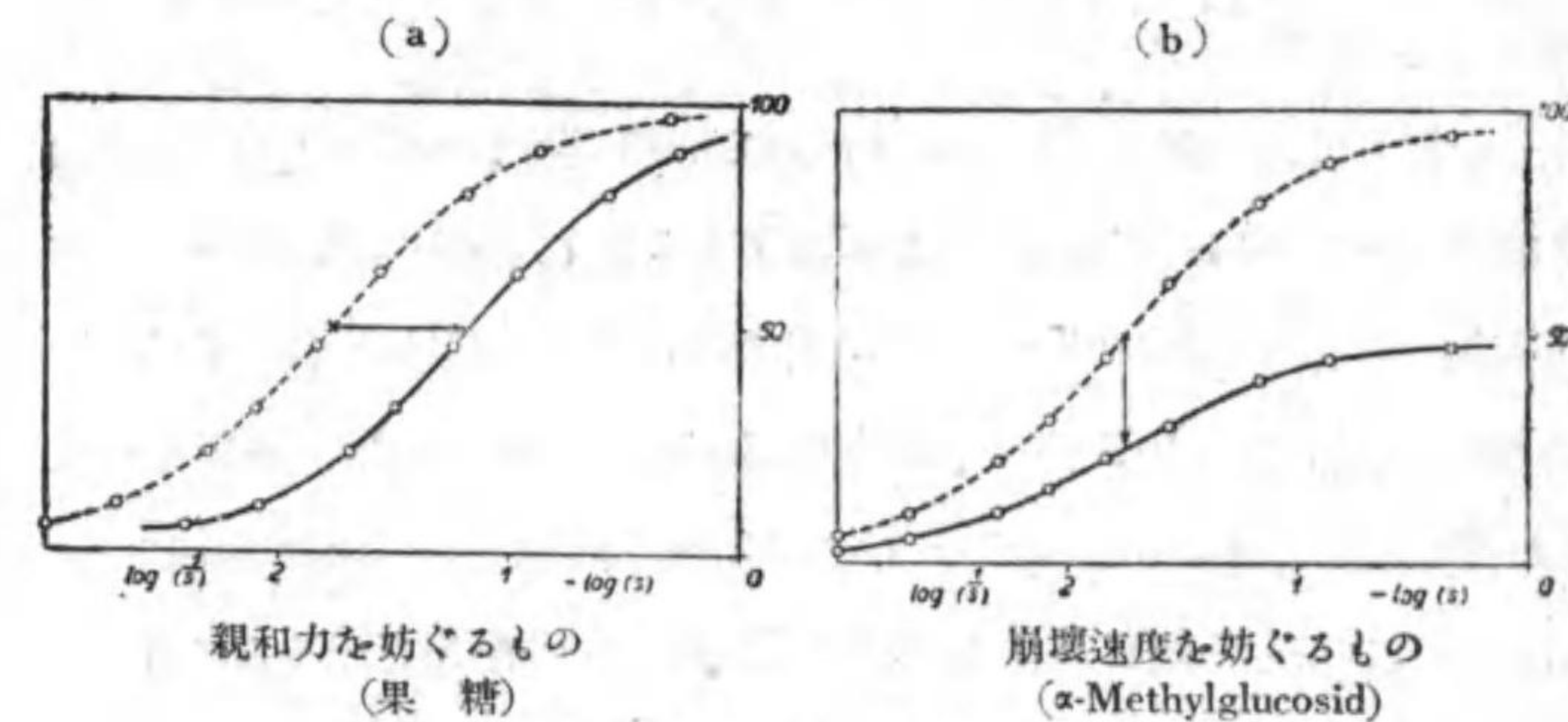
$$K_{M_1} = \frac{[F] \cdot K_M}{([R] + K_M) \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right)}$$

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

酵素の作用は酵素基質化合物の生成能によりて支配せらるるのみならず他方には酵素基質化合物崩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、常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

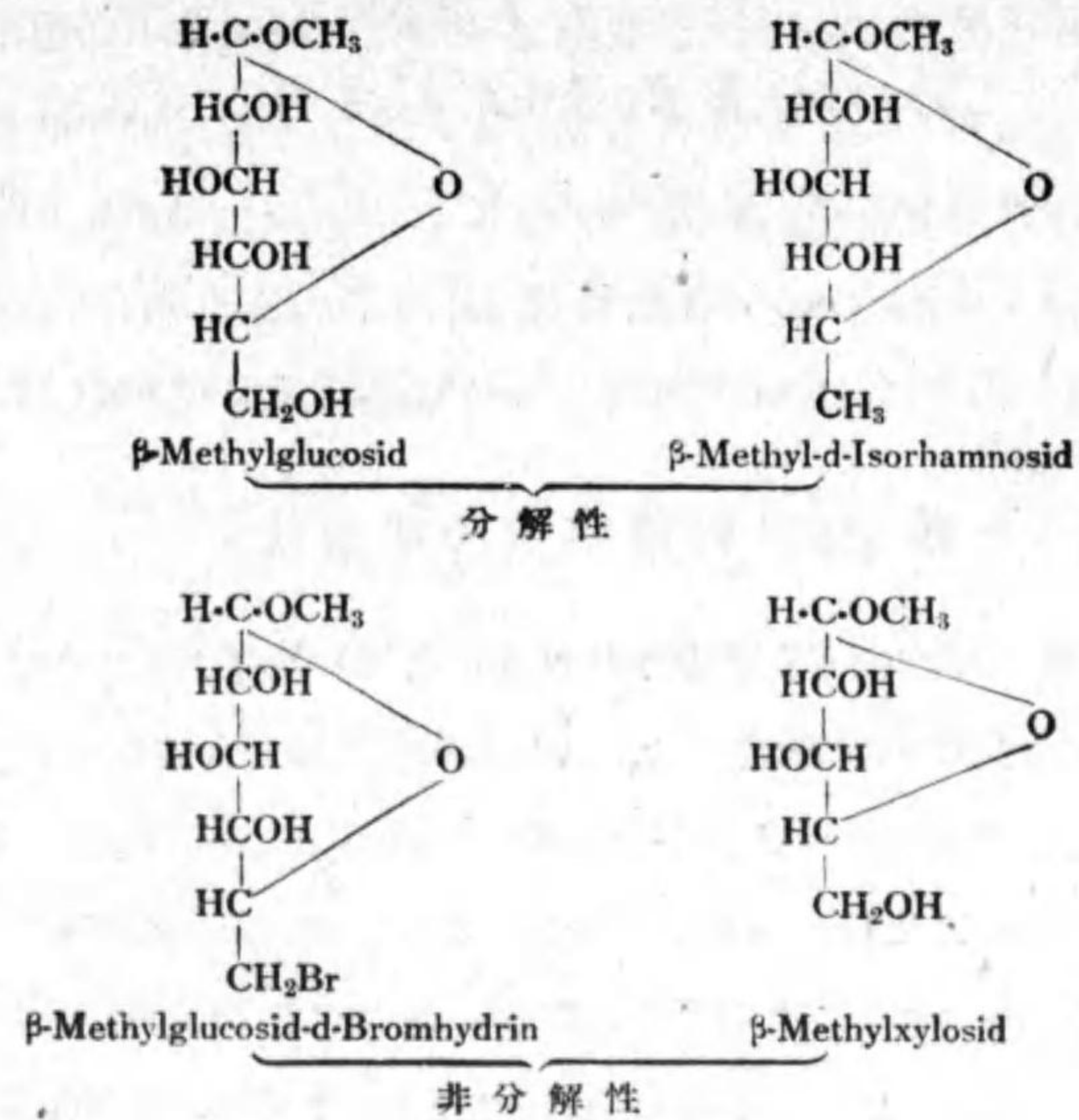
1. 六炭糖中 d-葡萄糖, d-蒟蒻糖, d-Galactose 及び d-果糖等互に類似の構造を有する 4 個の d-型六炭糖は酵母の爲めに醗酵せらるれどもその他の六炭糖はこれによりて醗酵作用を蒙るこみなし。

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

3. 基質の構造と酵素との間には極めて特殊の關係あるは更に次の例を以て之を窺ふを得べし。Fischer<sup>1</sup> は葡萄糖より其内部の構造を變ずることなく Methyl-五炭糖 (d-Isorhamnose) を作り、このものは Xylose の Methyl-誘導體に外ならざるも Xylose の  $\beta$ -Methyl-配糖體は Emulsin により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]

酵素作用の特殊性



4. 然れども酵素には上に記したる如く絶対的特殊性を有する外に比較的特殊性も亦之を認むることを得。例へば酵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。

Raffinose = 果糖 < 葡萄糖 > Galactose

Gentianose = 葡萄糖 < 葡萄糖 > 果糖

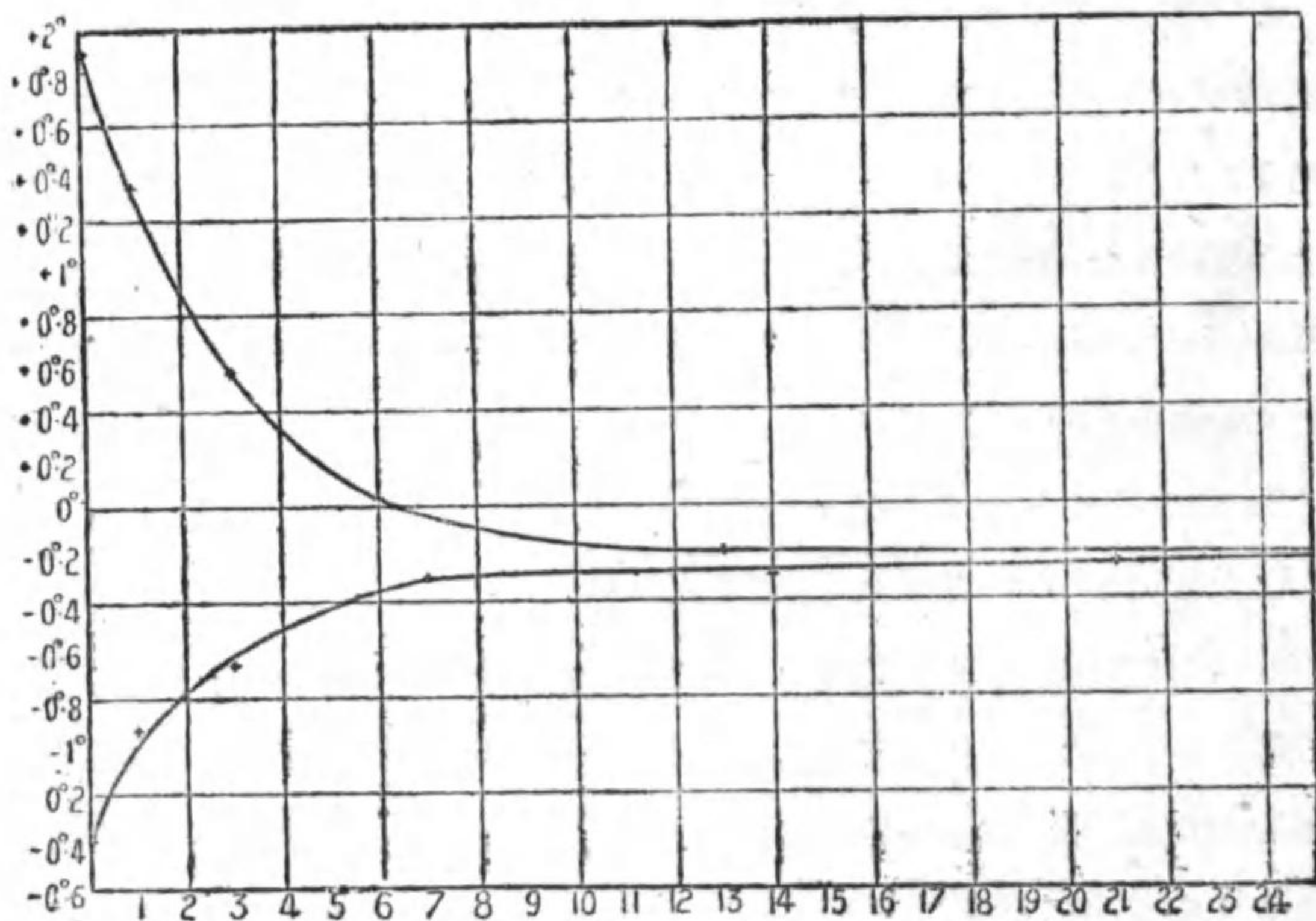
5. 同じ基質を水解して同様の構材に變ぜしむるものに全く異なる二種の酵素の存することあり。之れ酵素が異なりたる基質の構材分に附着したる後作用するが爲めに起る差異に基くものなるべし。例へば苦扁桃中の乳糖酵素は葡萄糖の存在にて其作用阻止せられ、酵母の乳糖酵素は Galactose の存在にて障得せらるることによりて前者を Glucolactase, 後者を



Galactolactase を區別するが如く；又釀母及び Takadiastase の蔗糖酵素は何れも蔗糖を分解して葡萄糖及果糖に變ぜしむるも釀母中の蔗糖酵素は果糖の存在にて障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  $C_6H_{11}O_6C_3H_7O_2$  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を酵素原と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る尿素酵素に HCN を作用せしむる時は金屬性抑止質の除去により活性の酵素を得るが如し。

1 Aktivator 2 Kinase 3 Co-Enzym 4 Paralysator



3. 又或物は酵素の作用を誘起するに必要にして酵素作用の生産物の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 に従へば恐らく醱酵素の作用時に水素受容質として働く醱母煮沸液及組織中に存する活素にして其存在は醱酵を誘起せしむ、然れども醱酵行はるるに従ひ Acetaldehyd 發生するに至らば Acetaldehyd は水素受容質として更に醱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> は腓脂肪酵素及脂肪に蛋白質を添加する時は蛋白質<sup>脂肪</sup>脂肪酵素<sup>脂肪</sup>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<sup>脂肪</sup>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。

腓脂肪酵素の賦活 (pH=8.9)

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

酵素に招瘕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こゝあり、之には

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

2. 分解産物が酵素と結合する爲め基體との結合障礙せられ従て分解阻止せらるるこゝあり。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こゝを得。

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



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

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となく、鹼性反應にては容易に分解せらる、85% 以下の Alcohol に溶解し又膜を透過する性を有す。故にかくの如き酵抗素は Ehrlich の所謂抗體とはその趣を異にするもの如し。

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を阻止するが爲め酵素作用を抑制することあり。Bearn & Cramer は Pepsin, 凝乳酵素, 澱粉酵素, Emulsin 等を約 60° に熱するに常に斯の如き物質の存在を認め此物は既に加熱前に存在すといひ、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

に之を遂行すること難し。1). 透析により電解質及低級分子性隨伴質を除去し得るも其純化の度は寧ろ小にして、他の方法にて精製せられたるものより電解質等を除去するに適するのみ。2). Alcohol, Aceton, 中性鹽(殊に硫酸安門), 重金屬鹽(水銀鹽, 鉛鹽, Uran-鹽)及鞣酸等にて分割沈澱を行ひ精製することあり此等の沈澱は主として隨伴質の性狀に基因し酵素は單に之に吸着せらるるに過ぎざること多し、又此方法により破壊を蒙るものあり。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素性隨伴質を放ち、或は各種酵素を分離し、或は酵素を酵素原若くは酵素分解物より抽出する事を得。

Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz<sup>1)</sup> は腺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。腺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とを得。(尤も隨伴質の存在により幾分の澱粉酵素及蛋白酵素が共に吸着せらるることあるも此等は再吸着により全く除去せらるることを得べし)、此方法により礬土吸着の母液には Trypsin 及澱粉酵素残留するに反し、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とを得。

腺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となきに反し、Trypsin は酸性反應に於て Kaolin に吸着せらるることにより兩者を分離することを得。Kaolin に吸着せられたる Trypsin は稀鹼により誘出せらる。(次の頁第1表を見よ)

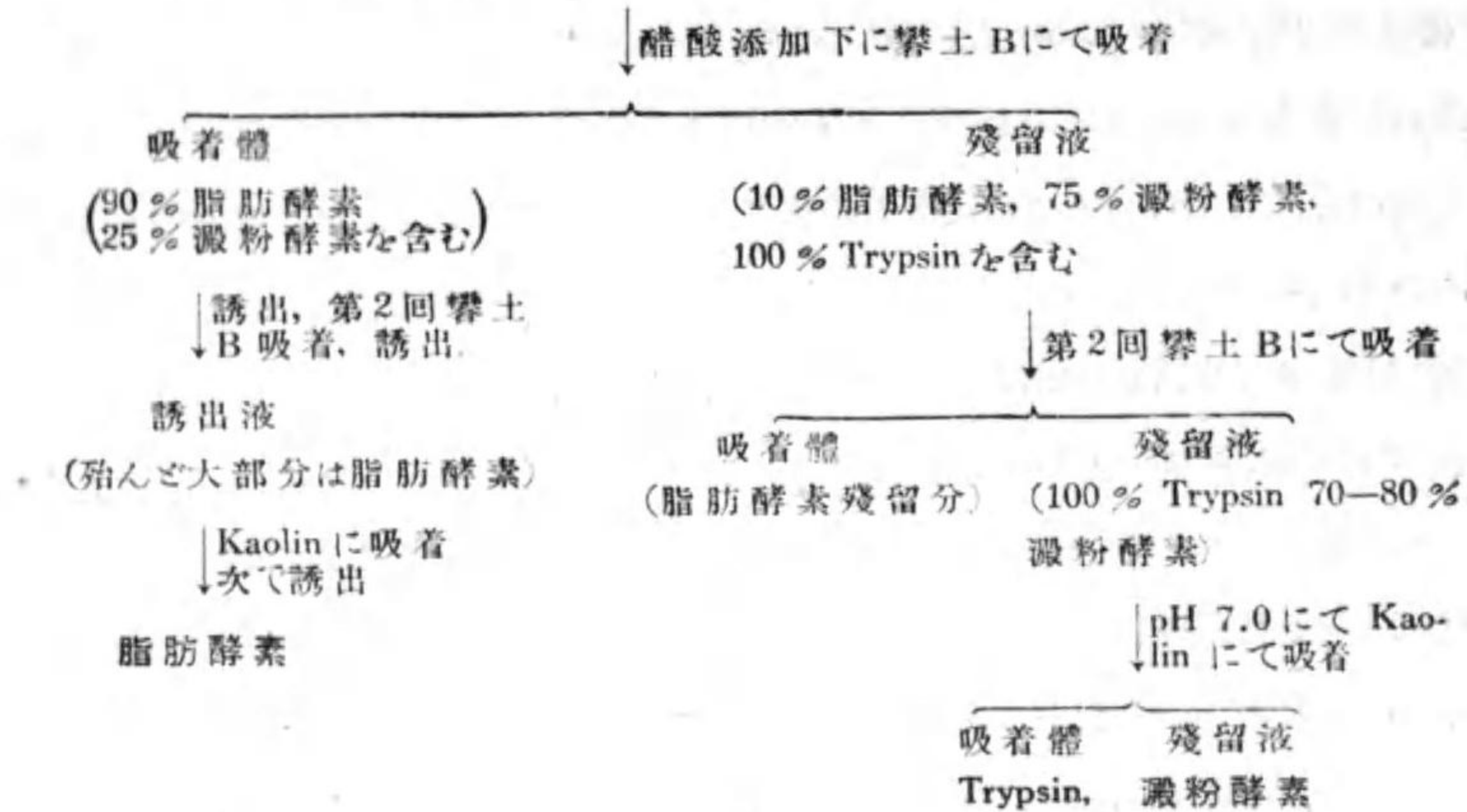
Waldschmidt-Leitz 及 Harteneck<sup>2)</sup> は腺浸出液中に存する Erepsin を Trypsin より分離するに礬土を用ひたり。之れ Erepsin は酸の性狀大にし

1 Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: Z. f. Physiol. Chem. 125, 132, [1922/23.]  
2 Waldschmidt-Leitz u. Harteneck: Z. f. Physiol. Chem. 147, 286; 149, 203, [1925]



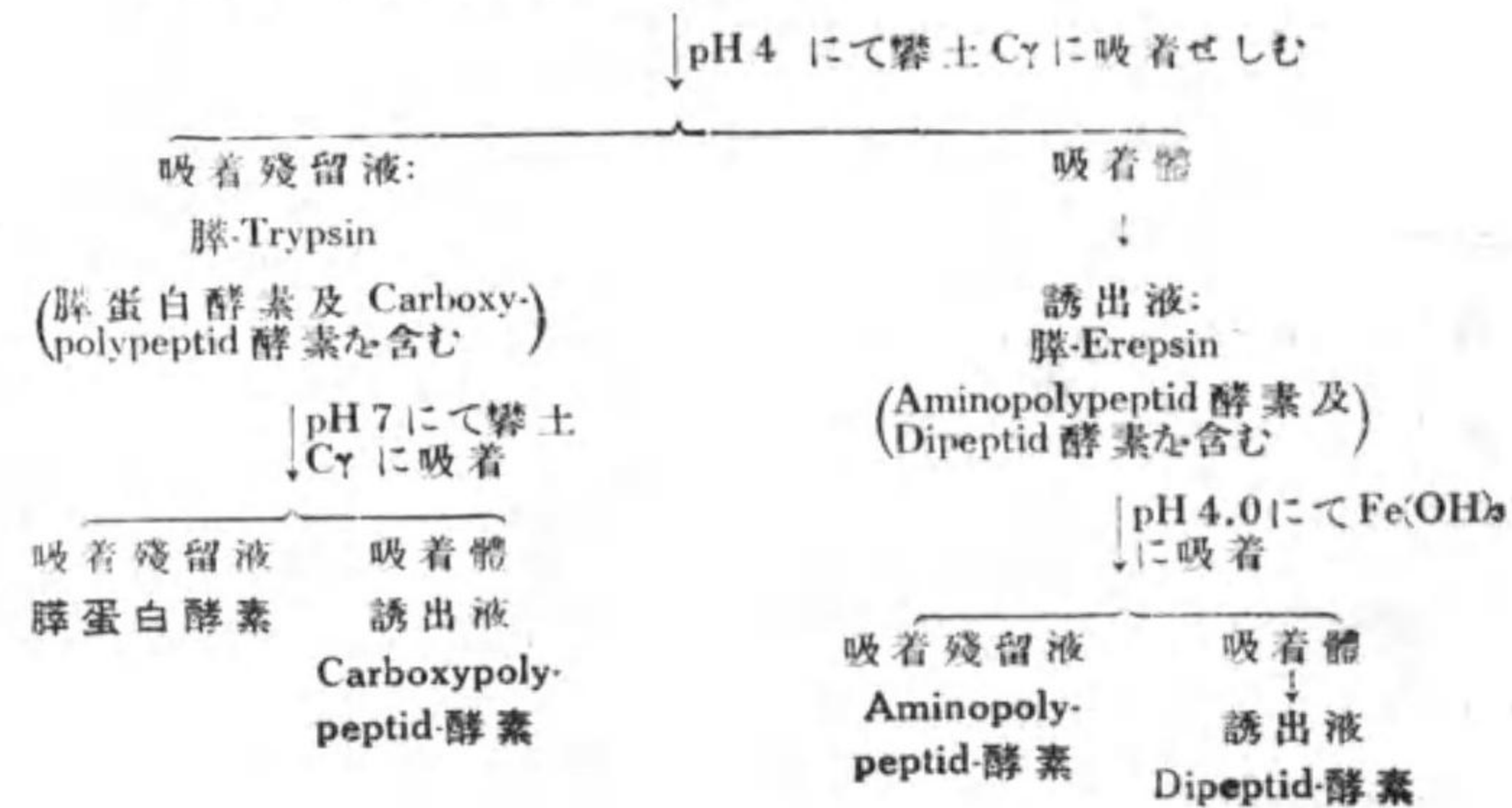
胰 酵 素 の 分 離

(脂肪酵素, 澱粉酵素, Trypsin を含有する豚乾燥粉末の Glycerin 浸出液)



Trypsin 型 及 Erepsin 型 酵 素 の 分 離

(Trypsin, Carboxypolypeptid-酵素, Aminopolypeptid-酵素,  
Dipeptid-酵素を含有する粗豚浸出液)



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。塊粉狀。

水酸化-Aluminium D: 礬酸鹽に炭酸を通じて作りたるもの。塊粉狀。

此内滴性の吸着劑として可良なるは C なり。Willstätter 及 Kraut<sup>2</sup> の研究によれば稀安門を注意して添加する時初め發生する礬土 C は Ortho-水酸化-Aluminium Al(OH)<sub>3</sub> 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<sub>β</sub> に變じ此ものも亦安定ならずして第三型 C<sub>γ</sub> 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、決して單なる膠質状態の變化に非らず。Ortho-水酸化-Aluminium を久しく安門に接觸せしめ且高温にて處理する時は Meta-水酸化物 AlO.OH に變ず。此者は酸若くは滴の性狀を缺く。

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



## 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。糖質に作用するものは配糖體結合を水解し、脂質に作用するものは Ester-結合を水解し、蛋白質に作用するものは Peptid 結合を水解す、尙酸-Amid を水解する酵素も亦存在す。

## 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、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。

澱粉は澱粉酵素の作用に遇ひて先づ可溶性澱粉に變じ、更に變じて順次、赤色糊精、白色糊精等を化生するものの如し。これら分解物は皆尙その分子量比較的大なる化合物にして、常に澱粉酵素の爲めにその一部を麦芽糖に分解せられつつ逐次簡單なるものに變ず。故に澱粉水解の際には初めよりこれら複雑なる化合物と同時に漸次麦芽糖を發生し、長時の後その大部分は麦芽糖なる。

Staudinger<sup>1</sup> の研究によれば澱粉は β-配糖體性結合をなす葡萄糖の長列が中心となり、其處々に α-配糖體性をなす約 20 個の葡萄糖の側鎖が附屬して構成せらるるものの如く従つて之を水解する酵素に α-配糖體結合に作用するものと β-配糖體に作用するものとの二種あり前者を α-澱

<sup>1</sup> Staudinger: Liebigs Ann. Chem. 527, 195; 530, 1, [1937]

粉酵素(糊精生成澱粉酵素)、後者を β-澱粉酵素(生糖酵素)といふ。前者は酸に對し抵抗弱く、後者は熱に對し抵抗弱し。

α-澱粉酵素(糊精生成澱粉酵素, 糖原酵素, 動物性澱粉酵素).

主として脾, 血清, 白血球, 分裂菌等にあり, 尙其外 β-澱粉酵素 共に植物種子, 馬鈴薯等にあり, 尿, 唾液中に排泄せらる。

α-澱粉酵素は澱粉の α-配糖體結合を分離し Dextrin 及 α-麦芽糖を發生せしむ。

麦芽液又は Takadiastase 液を暫時 pH 6—7 にて 70° に加熱し, 之に隨伴する β-澱粉酵素を破壊するか, 又は吸著分離法によりて純粹にするこゝを得, 至適酸度は pH 5.6—6 なり, 其有效成分は糖質, 其擔體は兩性蛋白質なり。

完全に透析せられ鹽類を含有せざるに至りたる α-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>1</sup>). β-澱粉酵素は透析によりて其働を失ふこゝなし。賦活せらるるを特異す。

多くの細胞中には α-澱粉酵素は水解作用を示さざる結合性酵素として細胞組成分に結合し主として糖原又は澱粉の生成に關與す。此ものが Papain 等の蛋白酵素により細胞組成分より遊離し溶解性酵素となれば細胞の内部又は細胞より出でて後水解作用を逞ふす。

脾臓中には α-澱粉酵素多量に存在す。若し脾臓の分泌閉塞せらるる時は酵素は血液中に多く出現す。

β-澱粉酵素(生糖性澱粉酵素, 植物性澱粉酵素)

發芽せる種子及び馬鈴薯中に α-Amylase と同時に存在す, 麦芽浸出

<sup>1</sup> Willstätter, Waldschmidt-Leitz 及 Hesse: Z. f. Physiol. Chem. 126, 143, [1923]



液を15分間 pH 3.3 まで酸に對して抵抗弱き  $\alpha$ -澱粉酵素を破壊したる後 pH を6に緩衝して  $\beta$ -澱粉酵素を分離するこゝを得。

$\beta$ -澱粉酵素は澱粉に作用し之を主として  $\beta$ -麥芽糖に分解し同時に少量の糊精を生ず。pH 4-5.5 に至適酸度を示す、Ascorbin-酸にて抑制せられ、此抑制は Glutathion, Cystein 等の Thiol-化合物によりて復舊す。

澱粉酵素は休止種子にては恐らく非溶性の蛋白質と結合せる爲め水解作用を示さず。發芽に際し代謝産物の發生と共に適當の水素 Ion 濃度を得て蛋白質酵素の作用現る時は澱粉酵素は溶解性に變じ澱粉に作用し之を麥芽糖に導く。

2. 植物纖維酵素 (Cellulase, Lichenase)

植物纖維素酵素は原生蟲、細菌、菌體內並びに蝸牛及蟲類の腸に存在する酵素にして植物纖維素のみならず Lichenin をも水解す、至適酸度は pH 4.5 なり。植物纖維素を水解して Cellobiose を分離せしむ。

3. Inulase

Inulin を含有する植物中に存し、Inulin を d-果糖に分解する酵素なり。この物も亦無脊椎動物中に存在す。又 Inulin 含有の培養基上に生長したる黒カビ及び青カビ等の中に現はる。尙 *Saccharomyces Marxianus* の如き釀母中に存在す。

第二項 配糖體酵素

Weidenhagen に從へば糖質水解酵素の特殊性は配糖體様の結合をなせる糖に局限す。故に麥芽糖型二糖類にては  $\alpha$ -配葡萄糖體酵素により分解せらるるに過ぎるも蔗糖は  $\beta$ -h-配果糖體酵素及  $\alpha$ -配葡萄糖體酵素の何れによりても水解せらる。即全く蔗糖酵素を含まざる麥芽糖酵素も其至適酸

1 Z. f. physiol. Chem. 209, 253, [1932]

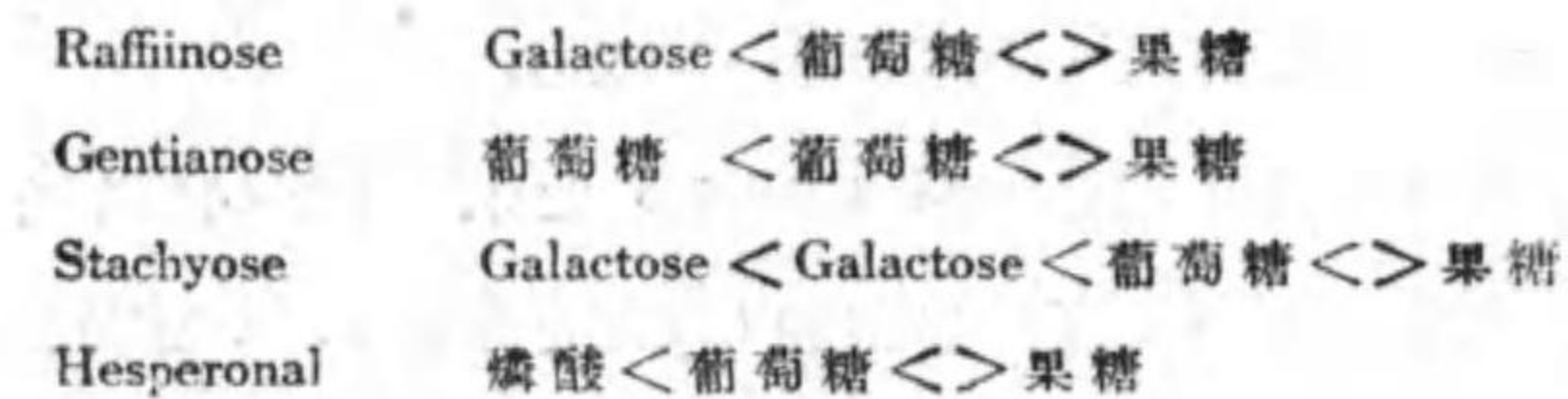
度 pH 7.0 にては蔗糖に作用して之を水解すべし。

蔗糖より誘導せられたる三糖類なる Raffinose 及 Melezitose に對する麥芽糖酵素及蔗糖酵素の作用は興味多し。即  $\alpha$ -配葡萄糖體酵素たる麥芽糖酵素は Raffinose 分子中に蔗糖の葡萄糖分に Galactose 附着せらるる Raffinose に作用せず、之に反し Raffinose は蔗糖酵素により水解せらる。

Melezitose は酸により蔗糖の如く容易に水解せられて Turanose (配葡萄糖體果糖) となるも  $\beta$ -h-配果糖體酵素によりて作用せられず、之に反し  $\alpha$ -配葡萄糖體酵素により直ちに三個の一糖類に分解せらる。之れ Melezitose も Turanose も共に、 $\alpha$ -配葡萄糖なるにより  $\alpha$ -配葡萄糖體酵素は Melezitose の兩側より同時に作用するが爲なり。

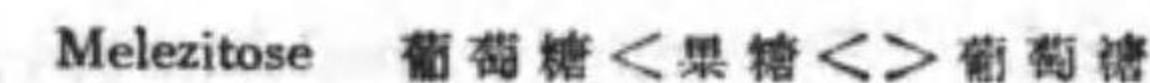


故に三糖類及四糖類の中



等の如く蔗糖の果糖分が遊離のものは凡て釀母蔗糖酵素 ( $\beta$ -配果糖體酵素) にて水解せらる。

之に反し



の如く蔗糖の果糖分が結合せるものは果糖-蔗糖酵素 (配果糖體酵素) にて水解せられず、葡萄糖-蔗糖酵素 (配葡萄糖體酵素) にて水解せらる。



従つて配糖體酵素を別ちて

酵素名	基質名
α-配葡萄糖酵素	α-配葡萄糖體(麥芽糖, 蔗糖 Turanose, Melezitose)
β-配葡萄糖酵素	β-配葡萄糖體(Gentibiose, Cellobiose, Phenolglucosid)
α-Galactosid-酵素	α-Galactoid (Melibiose, Raffinose)
β-Galactosid-酵素	β-Galactosid (乳糖, Phenolgalactosid)
β-h-配果糖酵素	β-h-Methyl-配果糖體, 蔗糖, Raffinose, Gentianose

さなすこころを得べし

1. α-配葡萄糖體酵素(麥芽糖酵素)

麥芽糖酵素は麥芽糖を分解して二分子の葡萄糖に變化せしむる酵素なり。植物界に汎く存在し、殊に釀母其他の菌類に多く見出さる。穀類種子中に含有せらるるものは不溶解性にして水に浸出せらるるこころ難し。動物には唾液、脾液、腸液に多く、又其他の臓器に存在す。人、猫、家兔の血液中には證明せられざるも豚、犬等の血液は比較的少量に之を含有す。

釀母麥芽糖酵素の至適溫度は40°にして55°に至れば破壊を蒙る。適至酸度はpH 6.6なり。麥芽糖を分解するの外尙α-Methyl-glucosid, α-Ethyl-glucosid, α-Phenylglucosid, 蔗糖, Turanose, Melezitose等を水解す。各種釀母の是等配糖體を水解する能力の比は略一定せり。

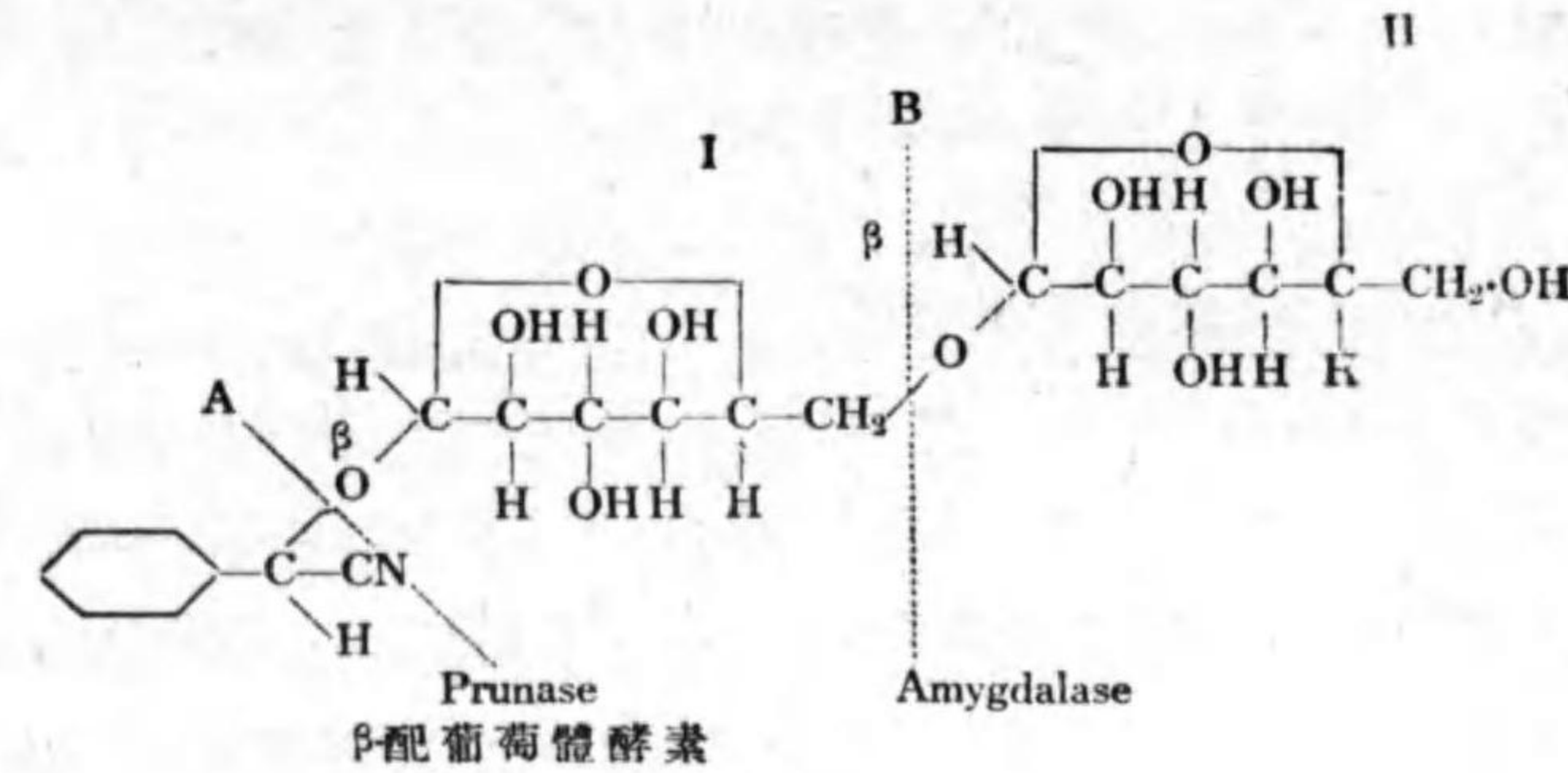
Taka-麥芽糖酵素の至適酸度は pH 4.0—4.5 なり。此ものは又腸麥芽糖酵素と共に pH 6—8 に於て蔗糖に作用して之を分解す、α-葡萄糖の存在によりて著しく其作用を減ず Kuhn は Glucosaccharase と稱せり。

2. β-配葡萄糖體酵素(Emulsin)

苦扁桃、菌類其他諸種の植物の浸出液は Amygdalin を分解して之より青化水素を遊離せしむる作用を有し、之を營む酵素を Emulsin と稱す。此の如き反應は β-配葡萄糖體酵素及 d-Oxynitrilase によりて營まる。

天然に存する Amygdalin は Amygdalose (1.6-β-Glucosido-β-Glucose 即

Gentibiose なり)及び Benzaldehydcyanhydrin よりなり下の如き構造を有す。



此 Amygdalin は Emulsin にて水解せらるる際 Weidenhagen に従へば β-配葡萄糖體酵素は配葡萄糖體Iが更に他の葡萄糖體と結合し居る爲めA結合を水解する作用なく、先づB結合を水解して葡萄糖と、Prunasin となし、遊離されたる配葡萄糖體Iに對して更に作用するこころを得てA結合を分離して葡萄糖と Benzaldehydcyanhydrin とさなすこころいふ。最後に此物は d-Oxynitrilase なる Benzcyanase によりて Benzaldehyd 及び青化水素に水解せらるるなり。

Emulsin の作用は 45—50° に於て至適溫度を有し、約 70° に於て破壊を蒙る。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 β-Phenolglucosid (Salicin, Arbutin, Aesculin 等) 及 β-Methylglucosid のみを分解する酵素のみ存在するこころあり。

尙 蝸牛及釀母の中に見出さるる Gentibiase (Gentibiose を分解する酵素)



及 *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor* 等の菌類並びに諸種の種子中に存する Cellobiase (植物繊維及び半繊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といふ。

### 3. $\beta$ -Galactosid-酵素(乳糖酵素)

乳糖酵素は乳糖を水解して葡萄糖と d-Galactose に變化せしむ。乳兒の小腸粘膜より絶えず分泌せらるるも成長したる動物にはこれを認めず。然れども常習として乳汁を攝取するものにはこれを發生す。高加察地方にて醸造に用らるる一種の酵母 *S. Kefir*, 麹菌及び市販の Emulsin 中にも亦存在す。葡萄糖と Galactose との混合液に乳糖酵素を作用せしむる時は異性乳糖を發生す。

動物の腸粘膜乳糖酵素及び Emulsin-乳糖酵素は Glucose によりて反應抑止を蒙り Glucolactase と看做さるるに反し、酵母乳糖酵素は Galactolactase なるものの如し。Kefirlactase は中性反應に於て至適酸度を有し、Emulsin-乳糖酵素は pH=4.4 にて至適酸度を示す。

4.  $\alpha$ -Galactosid-酵素(Melibiose) 苦扁桃、下酵性酵母中に存し Melibiose を葡萄糖と Galactose に水解し、又 Raffinose を蔗糖と Galactose に水解する酵素なり。

### 5. $\beta$ -配果糖體酵素(蔗糖酵素)

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。

酵母中に存在する蔗糖酵素は pH 4.5 に於て至適酸度を有し、鹼に對する抵抗甚だ弱し、50°C にては其作用旺盛なるも溫度之より上る時は酵素の作用漸く減じ 65° に至れば忽ち破壊せらる。其分解作用は Fructose の存在によりて著しく障碍せらる。尙  $\beta$ -Glucose も同様に其作用を阻害す。

Aceton 處理は酵素を害ふこと少なきも Alcohol は酵素に有害に作用す。Kuhn は之を Fructo-saccharase と稱せり。此酵母蔗糖酵素は蔗糖の外尙 Raffinose 其他の配果糖體を分解す。

### 第三項 Nucleosid-酵素

\* Nucleosid を水解する酵素にして之に Purinnucleosid-酵素及び Pyrimidinnucleosid-酵素を區別す。Purinnucleosid-酵素は脾臟、肝臟、肺臟、及び筋等に多く存在し、弱酸性溶液より礬土に吸着せしめ、之より中性砒酸鹽又は磷酸鹽にて誘出して精製するこゝを得。其作用には砒酸鹽(磷酸鹽も亦少しく)が賦活素として必要なり。Purin は作用を障碍し、Desoxy-ribose は影響を與ふるこゝ少なし、pH 6.5 に於て至適酸度を有す (Klein: Z. f. physiol. Chem. 231, 125, 1935)。

### 第四項 Pectolase

Emulsin, *Penicillium* 及蝸牛中に含有せられ Tetragalacturon-酸に作用して之を Galacturon-酸に分解する酵素にして弱酸性に於てよく作用す。(Ehrlich: Bioch. Z. 250, 525, 1932)

## 第二節 Ester を分解する酵素

一般に  $R \cdot COOR' + H_2O \rightleftharpoons R \cdot COOH + R'OH$  の反應を觸媒するものを Esterase といふ、此内 R 及 R' の選擇により特殊性生ず R·COOH が脂酸にして R'OH が Glycerin のものを脂肪酵素と稱し、R·COOH が普通の有機酸にして、R'OH が單純 Alcohol のものを狹義の Esterase といふ。尙 Esterase に屬するものに磷酸酵素及硫酸酵素あり是等は磷酸又は硫酸が脂肪屬、芳香屬 Alcohol, 糖質等と結合せる Ester を分解す。

酸及 Alcohol 乃至 Ester 内の Alcohol 分又は酸分が不齊炭素原子を有する時は是等光活性體に對し Esterase の特殊性を認む。

### 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 Monobutyryn 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こと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  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  緩衝劑(pH 8.9), 10 mg  $\text{CaCl}_2$  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。

\*) Tributyrin 水解能を以て酵素量を檢するには 56 cc の飽和 Tributyrin 溶液, 2 cc の  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  緩衝劑(pH 8.6), 10 mg  $\text{CaCl}_2$ , 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 Tributyrin 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。Tributyrin 分解單位と油分解單位とは乾燥豚膵臓にて検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 中には數年に互りて之を貯ふることを得。

約 40° を以て至適溫度とし、致死溫度は約 55° にあり。

脂肪の中膵脂肪酵素によりて最も容易に水解せらるるは Laurin 及 Olein なり。飽和脂酸の Triglycerin-ester の中 Triacetin より漸次脂酸の炭素數増加するに従ひて酵素の爲めに分解せらるるこゝ容易となり、Trilaurin に至りて其極に達す。夫より脂酸分子大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の不良なり。

純粹なる脂肪酵素は全く糖及蛋白質の反應を缺く。

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



2. 肝-Ester-酵素

肝脂肪酵素は普通の中性脂肪に作用するに難く、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 が水に溶解する度に一致する現象なり。酪酸-Methyl は酪酸-Ethyl よりも尚よく分解せらるること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当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。(之に反し脾脂肪酵素は單純-Ester に対し遙かに小なる親和力を有し飽和 Ester 溶液に於ても遊離の酵素残留し反應は一次の反應に近し)。

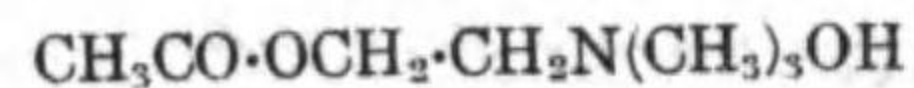
至適酸度は pH 7.8—8.8 の間にあり。

脾脂肪酵素に対する賦活劑なる膽汁酸、Olein-酸-Natrium、Olein-酸-石灰等は肝酵素には効なく反つて之を抑制す。

肝-Ester 酵素は組織中に到る處にあり、肝及腎に次ぎ多量に存する處は胎盤なり、純粹の肝 Ester-酵素は Dichlorphenolindophenol を強く還元する性質を有す、酵補素と Apo-酵素との結合には Ascorbin-酸を必要とするものの如く、Ascorbin-酸攝取は人及家兎の血液及肝臓中の Ester-酵素を増加せしめ、壞血症の際には血液 Ester-酵素の量減少す。

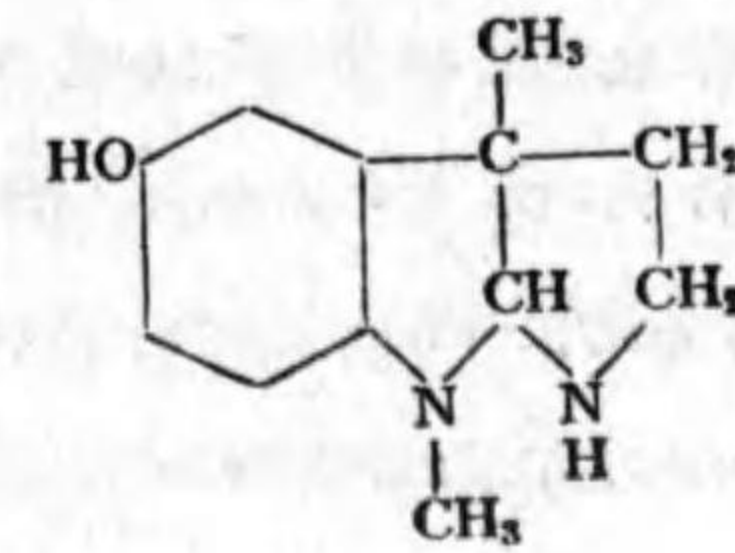
3. Cholinester-酵素

神経性刺戟に際し神経末端にて分離する血圧上昇性の迷走性質なる Acetylcholin を水解して醋酸及 Cholin に變ぜしむる酵素にして血液及組織に到る處に汎く存在す。



此ものは未だ分離せられず、其作用は Physostigmin (Eserin) の微量によりて抑制せらる。

因に Physostigmin は次の如き構造を有し此のものが溶液 2 cc 中に  $5 \cdot 10^{-6}$  mg の量に有する時 Cholinester-酵素は抑制を受く



Carbaminocholin は他の Cholinester と異なり Cholinesterase によりて分解せられず。

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、睾丸、脾、大腸、腦、卵巣、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  $38^\circ$  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如し(King<sup>1</sup>)。

Dakin (J. Physiol 30, 253, 904; 32, 199, 1905) は Racemi-性 Mandel-酸-Ester を豚肝-Esterase にて分解したる際 d-型のもの速かに分解するを見たり、之に反し Phenylchlor- 又は Phenylbrom-醋酸の dl-Ester に作用せしむる時は l-型のもの速かに分解す。

Willstätter 及 Memmen (Z. physiol. Chem. 138, 216, 1924) は d-Mandel-酸-Methylester 及 l-Mandel-酸-Methylester に豚肝臓 Esterase を作用せしめしに Racemi 性のものと異なり反つて l-Mandel-酸-Ester の方早く分解せらるるを見たり。

<sup>1</sup> King: Bioch. J. 25, 799. [1931]



斯の如き結果は一見矛盾せる如きも之れ一に l-型及 d-型に對する解離恒数の比、水解恒数の比異なる爲にして解離恒数  $K(-):K(+)=7.0$ ; 水解恒数  $k(-):k(+)=1.75$  なるにより Racemi 性 Ester が酵素よりも多く存する時は d-Ester に對する酵素の親和力大なる爲め酵素は悉く d-Ester に結合せられし酵素-Ester 化合物の水解によりて d-酸發生す。之に反し各個の光活性 Ester 別々に存する時は Ester 水解速度は水解恒数によりてのみ定まり酵素-l-Ester 結合物の方酵素-d-Ester 結合物よりも約二倍速かに水解せらる。

Bamann (B. 62, 1533, 1929) は Ester の濃度を變じて肝 Esterase を作用せしめしに Ester の濃度大なれば d-酸の分解速かに、濃度小なれば l-酸の發生速かに行はれ、一定濃度の處に轉化點を認む。

Bamann 及 Laeverenz (B. 63, 2939, 1930) は酵素に一定の變化を起さしめ其分解に對する影響を検したり、即ち普通の Aceton-Ether-乾燥粉(人肝)を 2—3 日 60—65° の乾燥器に入れたるもの、他は人肝の新鮮粥を弱鹼性反應にて Toluol 添加の下に一週間自家分解せしめたるものを夫々安門にて浸出し、中和し、廻轉沈澱し、透析したり、是等の作用を検するに加熱粉より得たるものは d-酸の發生量増加し、自家分解したるものは l-酸の發生増大す、之れ酸素 Complex が前處理により變化を蒙りたるものせり。

### 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ゝなく、酸性反應(pH = ca. 5)に於て至適酸度を有し、動物性脂肪酵素の作用を影響する賦活體によりて其作用を促進せらるるこゝなし。

植物性脂肪酵素は主として種子中に存在す。休息時の種子には其作用明ならずと雖も之に酸を加ふる時は活性を帯ぶるに至る、蓋し反應が至適酸度に近づくが爲ならむ。尙發芽時に際しては酸の添加を待たずして中性反應にて作用する酵素に變ず、之れ蓋し發芽時に當り酵素と結合して之に

不溶解性を附與する蛋白質が蛋白酵素の爲めに一部分解せられて小なる分子となる爲めに膠質的狀態の變化を受くるこゝ小なる故なるべし。

水に不溶解性の酵素にして、水及び中性鹽溶液にて大に障礙を蒙る。40° 以上殊に 70° にて速かに破壊せらる Aceton は比較的無害なるも Alcohol, Glycerin 等は有害なり。pH = 5 に於て至適酸度を有す。

Ricinus-脂肪酵素は動物性脂肪酵素よりも其力強く中性脂肪に作用して其 80—85% を脂酸に變化せしむ之に反し酪酸-Ethyl 及醋酸-Ethyl に作用するこゝ弱く又 Butyrin を分解するこゝ難し。Ester が水に溶解せざるもの程植物性脂肪酵素の作用を受け易し。

Ricinus-脂肪酵素を定量するには、20°, pH=4.7 に於て 2.5 g の Oliv-油(鹼化數 185.5)を 20 分間に 7.5% 丈分解する酵素量を植物脂肪酵素單位(Ph. L.-E.)と稱す。調材 1 cg 中に存する Ph. L.-E. を植物脂肪酵素值(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。

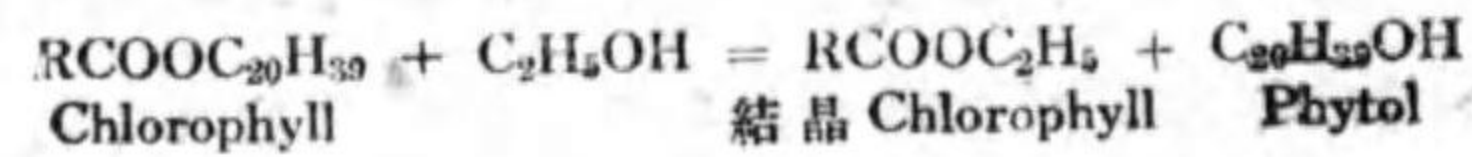
#### Tannase

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ゝを得、酵素の至適温度は凡そ 33° なり。



## Chlorophyllase

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



葉中に成葉中に存在す。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

磷酸は各種の結合状態に於て生体内に存在し其離合集散によりて種々の生機的變化を招來し糖質、脂質及び蛋白質の物質代謝の順程に關與す。従つて其變化の速度を促進する磷酸酵素は極めて主要なり、磷酸酵素の内磷酸一-Ester (Glycerin-磷酸、六炭糖磷酸、單純核酸等)を分解するもの、磷酸二 Ester 即ち o-磷酸が二度 Ester 結合をなすもの(磷脂質、複合核酸等)を分解するもの、o-磷酸二個の結合によりて生せる焦性磷酸を分解するものを區別す。

## I. 磷酸一-Ester 酵素

Glycerin-磷酸、六炭糖磷酸-Ester、單純核酸、Amylopectin 等を水解する酵素は動物諸組織及び微生物中にあり。

磷酸酵素は未だ全く純粹の状態に分離し得ざるを以て其分類は暫定的のものに過ぎず。至適酸度の異なるは擔體たる蛋白質の部に差あるものなるらむ。

## 1. 鹼性磷酸酵素

骨、腎臓、乳腺及び腸粘膜より得られ pH 9 附近に至適酸度を有す。透析したる酵素は Mg によりて賦活せらるるこゝ特異にして恐らく Mg は酵

補素と Apo-酵素との結合を司るものならむ。酵補素は細胞内には溶解度小なる蛋白質に結合するものの如く自家分解によりて初めて分離す。

純粹にしたる腎磷酸酵素は Thiol-化合物によりて抑制せらる。

磷酸酵素の單位は pH 9、温度 35° の時 0.001—0.006 m. Mg-鹽の存在にて 1 時間に β-Glycerin-磷酸より 0.1 mg P に相當する磷酸を遊離せしむる酵素量をいふ。

血漿内にある鹼性磷酸酵素は骨、肝臓等より滲入したるものにして佝僂症、骨炎等にては著しく増量す。

腎臓皮質に多量に存する磷酸酵素は血液中の有機性磷酸-Ester を水解し尿中に磷酸鹽として排泄せしむる役を演ず。

## 2. 中性磷酸酵素

pH 5—6 に於て至適酸度を有する磷酸酵素にして馬鈴薯、人乳、尿、赤血球、肝、腎、酵母、米糠等にあり β-Glycerin-磷酸よりも α-Glycerin-磷酸をよく水解す。Mg によりて殆んど賦活せられず。弗化物、Alcohol ノ Ether 等に對し極めて弱し。銅鹽によりて中毒せられ、Glutathion、Ascorbin-酸等により再び復活す。

## 3. 酸性磷酸酵素

麹菌、上性酵母、蝸牛の肝臓等にある磷酸酵素にして pH 3—4 に於て至適酸度を有す。但し之は β-Glycerin-磷酸に對してのみ示す至適酸度なるにより或は基質酵素結合物の分解速度を進むる至適酸度なるこゝもあり得べし。

## II. 磷酸二 Ester-酵素

o-磷酸が二重に Ester を形成せるものの一個の結合を分解するものなり。此ものの基質の一として磷脂質を擧ぐべきものならむ。

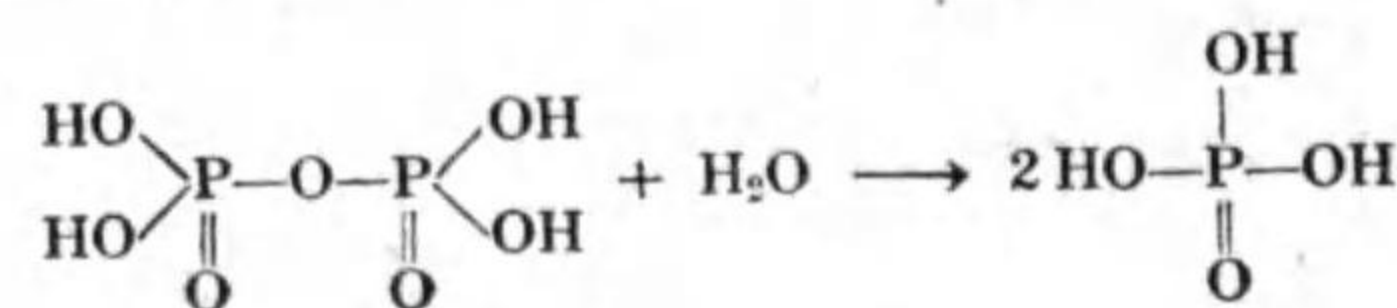
肝臓及び腸粘膜中に磷酸一-Ester-酵素と共に存在す。此ものは Poly-



nucleotid に作用して之を Nucleotid に水解するも、Nucleotid より磷酸を分離する作用なし、故に Polynucleotid は磷酸二-Ester-酵素及磷酸一-Ester-酵素の兩者作用する時初めて磷酸を遊離せしむ(倉田, 鶴澤, 高橋等: J. of Bioch. 14, 25, 1931; 15, 19; 16, 447, 1932)

III. 焦性磷酸酵素

遊離又は結合せる焦性磷酸を  $\alpha$ -磷酸に水解する酵素なり。



IV. 燐 Amid 酵素

$\text{R-NH-P(OH)}_2$  型の化合物を Amid  $\alpha$  磷酸に水解する酵素にして燐-Kreatin, 燐-Arginin 等之が基質なる。

体内にて最も多く磷酸酵素を含有する處は腸粘膜, 腎臓及骨なり, 尚膽汁, 脾液, 腸液, 乳汁等にも存在す, 腸に於ては糖を糖磷酸として, 脂酸を燐脂質として, Lactoflavin を其磷酸-Ester に變化せしめ吸収するに必要なり, 又軟骨中には餘り磷酸素を證明するに難きも骨化作用行はるるに際し骨化層に多量の磷酸酵素を認むるは骨化作用に必要なことを指示するものなり, 乳腺にては乾酪素の生成に重要なものの如し。

V. Phytin 酵素

植物の蓄積質たる Phytin 即 Inosit-燐酸-Ester の Calciummagnesium 鹽を發芽の際水解する酵素なり, pH 5.5 に於て至適酸度を有す。

硫酸酵素

麴菌, 下等及高等動物等には Phenol-硫酸-Ester, 糖硫酸 Ester, Chondroitin-硫酸及 Sinigrin 等の水解を促進する各種の硫酸酵素あり, 何れも

Magnesium-Ion によりて賦活せらるるこみなし。

第三節 蛋白酵素

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

1. Pepsin 酸によりて賦活せられ強き酸性反應に於て諸種の蛋白質陽-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みなき酵素なり, 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陰-Ion に作用し之を分解して Polypeptid となす酵素なり, 脾液, 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 に似るも蛋白素によりて障礙を蒙らず, 脾液中に存在す, 腸活素によりて賦活せらるるこみなし。

蛋白質水解度の測定 蛋白酵素の水解能を測定するに或は之を乾酪素又は Edestin に作用せしめたる際殘存する蛋白質を沈澱せしめ之を秤量するか比濁法にて測定し, 或は膠等に作用せしむる際に伴ふ粘稠度の變化を追究し, 或は電導度又は旋光度の變化より之を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とを得。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と難し。

3. Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz' 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とを得。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とを得。

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(極めて滴性度弱き Amino-基)又は Sulfon-酸, Taurin の如く酸性簇極めて強きもののみ、普通用ひらるる酵素用緩衝剤は毫も滴定を妨げず。

尤も蛋白質分解の様相を究知せんご欲せば是等の諸法を巧みに應用することを得。

### 第一項 Pepsinase

Pepsinase は純蛋白質を Proteose 及 Pepton に分解する酵素にして胃液中に存在する Pepsin 之に屬す此種の蛋白酵素の特殊とする處は比較的強度の酸性反應に於て其作用を現はし且つ Polypeptid を分解する作用なきにあり。

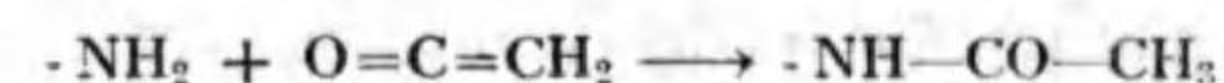
#### 1. Pepsin

Pepsin は胃底部の主細胞に於て分泌せられ酸性反應に於て蛋白質を分解する酵素なり、胃を有する殆んど總ての脊椎動物に存在し、唯少許の魚

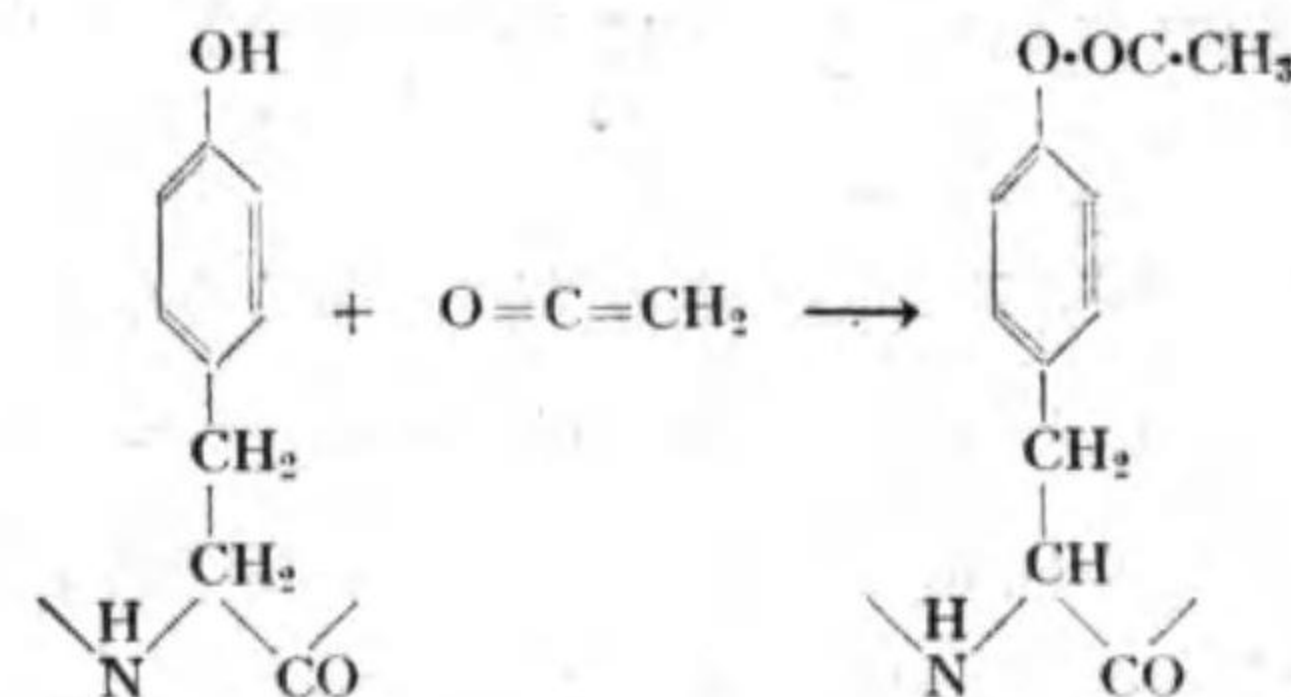
1 Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: Ber. 54, 2988, 1912.

類にこれを缺く、結晶性の状態に製出せられたる Pepsin は蛋白質の性状を有し其等電點は pH=2.85, 解離恒数は  $1.7 \times 10^{-7}$  なり、1g の結晶性 Pepsin は 5 萬 g の煮沸卵白を 2 時間内に溶解する作用を有す。

Keten を Pepsin 水溶液に pH 5—6 に於て作用せしめ其遊離 NH<sub>2</sub>-基(1 分子中に 3—4 個あり恐らく Lysin の ε-Amino-基ならむ)を Acetyl-化



するも Pepsin の作用は毫も障礙を受けず、之に反し更に Keten を強く作用せしめて Tyrosin の Phenol-性水酸基に Acetyl-化



を行ふ時は Pepsin の作用障礙せられ、此 o-Acetyl-基を鹼化する時は作用又再び回復するより見れば Tyrosin の HO-基は Pepsin の作用簇として必要なるものならむ、結晶性 Pepsin に沃度を作用せしむる時作用消失することも Tyrosin の芳香部に置換行はるる爲めなるべし。

Pepsin は殆んど凡ての蛋白質に作用するも卵類粘體, 粘素, Spongin, Protamin, 毛髮角素には作用せず。胃粘膜自身が Pepsin によりて消化せられざるは粘素を以て被はるるが故なり、然れども饑餓又は Histamin 作用等によりて Pepsin の分泌増進するか又は粘素の生成停止する時は胃潰瘍に陥るべし。

Pepsin は胃粘膜中には Pepsin-原の状態に於て存在す、此ものは針狀結晶として分離せらるることを得、pH 5 に於て乳汁を凝固せしめず又 pH 4.7 に於て膠を液化せず、鹽酸に遇ひて Pepsin に移行す。



Pepsin-原は胃粘膜を10%食鹽を以て浸出する時に得られ、Pepsin と異なり鹼に対する抵抗力大にして pH 9 までは安定なり。酸性反應に於て Pepsin に不可逆的に變ず。其速度は pH 5 にては相當徐々に行はれ、pH 1 にては直ちに變化す。Pepsin となりたるものは pH 9 にて全く破壊せらる。Pepsin-原は Pepsin が保護蛋白質と結合したるものにして之が爲めに鹼に対する抵抗大なりと考ふる人あり (Ege)。

蛋白質を Pepsin にて消化する際には常に同量の NH<sub>2</sub>-基及び COOH-基を遊離す。Waldschmidt-Leitz 及 Künstner<sup>1</sup> が Histon (0.20g 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状も亦重大なる要因なるべし (Northrop<sup>2</sup>)。

久しく煮沸せられて硬縮したる肉片は生肉よりも消化せらるるこゝ稍々遅く、又 Alcohol, Tannin, 胆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ゝ甚だ鋭敏なり。零度に於てはその作用甚だ遅々として進まず殆んど皆無と稱して可なるも、それより温度の上昇するに伴ひ漸次その作用の速度を増加し、35—50°を以て至適温度と爲す。而して 50°より以上に上る時はその作用頓に減少し、中性の反應に於て數分間 55°に加熱せらるれば酵素は全く破壊せらる。然

<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ゝ緩徐にして 65°に至るも尙ほその働を保有す云ふ。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 Plastein と稱する蛋白質様物質に變化す。

## 第二項 Trypsin

Trypsin 中重要なものは膵液中の Trypsin, 白血球蛋白質酵素, 組織蛋白質酵素なり。可溶性及び不溶性の二型あり。

### 1. Trypsin, 膵蛋白質酵素

可溶性-Trypsin は膵液に存し腸活素に遇ひ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。不溶性-Trypsin は腸活素によりて賦活せられず。

Trypsin を膵臓より製出するには新鮮なる豚膵を直ちに Aceton 及 Ether にて脱水脱脂し 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対しては pH 8.2—8.7 なり、酸度稍々強きに尖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といふ、Trypsin は又溫度に対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 及び滴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礙を受く、之れ酵素と該障礙物との間に可逆的結合發生せらるる爲なりを考へらる。又血清蛋白質の如く Trypsin によりて分解せらるるこゝ遅き蛋白質の存在は Trypsin の作用を障礙す、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。

1 Northrop: JI. of gen. Phys. 4, 227, 245, 266, 487 [1924]; 6, 239 [1924]

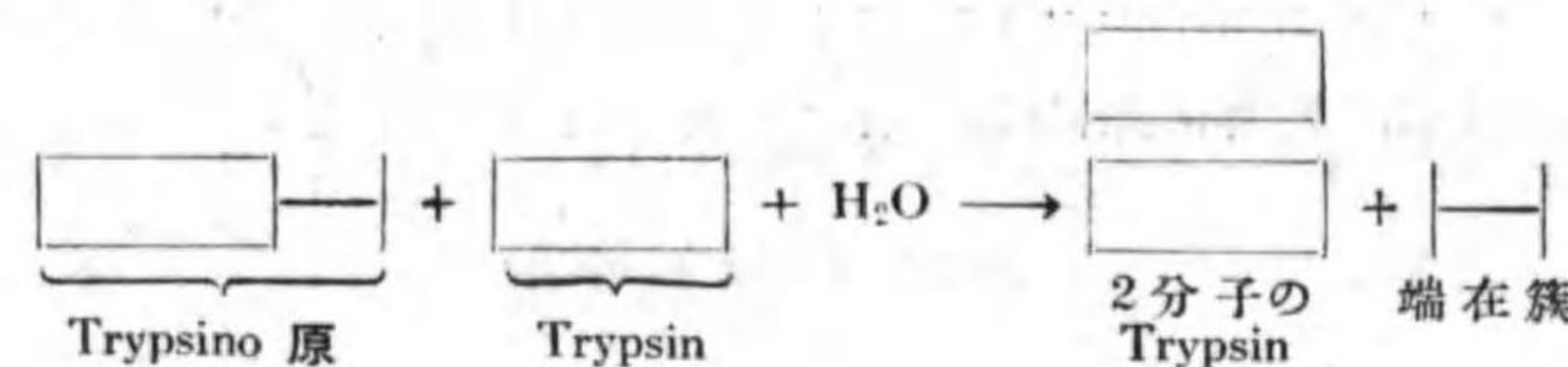
Trypsin-原 及 Trypsin-招瘕體結合物

膵臓中には Trypsin-原 及 Trypsin-招瘕體結合物含有せられ是等は異なる機序により活性の Trypsin に變ず。

即ち膵臓中に含有せらるる Trypsin-原は中性溶液に於て微量の Trypsin によりて自家觸媒的に Trypsin に移行す、即 t 時に於ける有效 Trypsin 濃度を A, 最終時の Trypsin 濃度を Ae とすれば

$$\frac{dA}{dt} = K.A (Ae - A)$$

の關係あり、之は Trypsin によりて Trypsin-原分子中の寡分子性簇が水解除去せられ Trypsin に移行するものゝ考へらる。



又 Trypsin-原を分離したる膵浸出液より Kunitz 及 Northrop (1936) によりて分離せられたる不活性の Trypsin-Polypeptid 化合物は 80% Trypsin 及 20% 招瘕體より構成せられ腸粘膜中に存する腸活素に遇ひて Trypsin と招瘕體とに分離せらる、腸活素は膵液中に其前身たる前腸活素として存在し其状態にては活性を有せざるも腸粘膜中にて賦活せられて有效なる腸活素に變ず。

活性の膵分内物が膵臓細胞中に、或は腹腔内に、又は他の組織に侵入する時は重症なる病變を惹起す(急性膵壞疽)。

Chymotrypsin

Chymotrypsin は乳汁を凝固する作用を有し過敏症試験により Trypsin と異なるものなるこゝ知られたり。

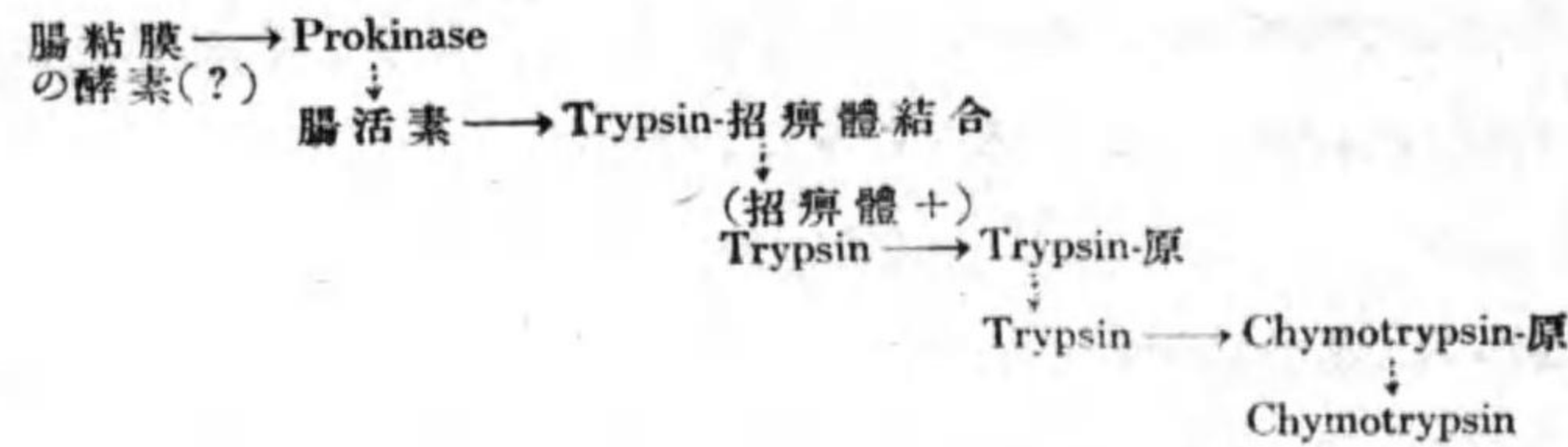
膵浸出液中に Chymotrypsin-原として存在し Trypsin により 6 箇の NH<sub>2</sub>-基を遊離状態に導かるる時 Chymotrypsin となる、此際分子量には變化



なく唯環状體の開きたるに止まるべしといふ。

Trypsin 系の賦活

Northrop の教室よりの實驗成績を綜合すれば Trypsin 系酵素の賦活には次の如き連續反應行はるるものの如し。



此處に水平の矢は酵素作用の方向を表はし、豎の虚線は發生する反應生成物を示す、是等の際には酵素も基質も共に蛋白質なり。

第四項 凝乳酵素

犢牛胃粘膜の浸出液中に存する酵素にして乳汁中の乾酪素原を微かに水解して乾酪素をなす作用を有し新鮮なる乳汁も凝固せしむ。之れ水解により發生したる乾酪素が多量の Serin-磷酸-Ester を有し其 Calcium-鹽が不溶解性の鹽として析出する爲なり。成人胃中には未だ明に見出されず。

凝乳酵素は未だ結晶性の状態には製出せられざるも全く Pepsin より分離せらるるを得、1g の酵素は pH 6.2, 温度 37° にて 10 分間に 4 百 50 萬 g の乳汁を凝固せしむることを得、酵素の等電點は pH 5.4 なり。

第五項 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有効簇は HS-簇にして此處が酸化劑、重金属鹽等にて閉塞せらるれば活性を失ひ還元型-Glutathion, Cystein, 硫化水素, KCN 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温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。

血液によりて十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十分となれば Glutathion は悉く還元型に變じ、此ものは細胞内にありて Kathepsin の作用を阻止し居れる重金属と結合する爲め、Kathepsin 賦活せられ、且 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さす。

至適酸性度は pH 4-5 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となり 6 に近づくと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% より増加することなし。

Papain 酵素 各種の植物の乳汁及び果實中に、又醱母中に存在する Kathepsin 型蛋白酵素にして酸化還元系の性状を有し、分子中に存する HS-基が有効核なり、此處が重金属鹽、造鹽素、酸化劑に作用せらるる時は效力を失ひ還元劑によりて再び恢復す。其代表的なるものは Carica Papaya 中に存する Papain にして其天然の賦活素は恐らく Glutaminyl-cystein なり。Papain は 4% の硫黄を有し、硫黄の一部は Thiol, 一部は Disulfid の簇として存す。至適酸度は約 5.0 なり。

第六項 Protamin-酵素

脾液中に存し 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-酵素を得るには脾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 は遊離の Amino-基と Carboxyl-基とが接近して存し、又兩方の  $\alpha$ -炭素の水素共に存在し、且同一側に存するを要す (Bergmann, 1934)。

##### 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。磷酸鹽の存在を要す。

##### 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, 及遊離炭素酸基を含有する Dikeptopiperarin 化合物は此酵素の作用を蒙る。此酵素はは睪及白血球中に存す。

##### 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. 睪液 Carboxypolypeptid-酵素

睪液中に存し、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。血漿に時と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として含有せらるる 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と云ふ。但し悪性腫瘍には他の臓器の Pepton を分解する作用 (Heterolyse) ありといふ。

正常の血清は臓器の Pepton を分解する機能を欠き(但し海狸血清は例外なり)若し臓器に病的變化ありて異常の分解作用行はるる場合に際し初めて血清中に該臓器蛋白質の Pepton を分解する酵素出現すといふ。高度貧血病、熱性病、腎臓病等病的の場合に Glycyl-l-tyrosin を分解する酵素出現するこあり。

### 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水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)を酸安門に水解するもの; Arginin を尿素と Ornithin に水解するもの; Aminopurin を安門と Oxypurin に水解するものを區別す。

#### 第一項 酸-Amid の水解

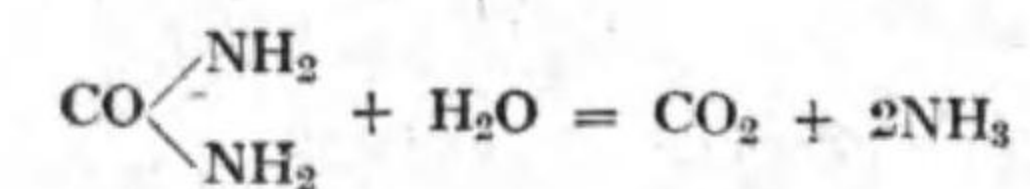
酸-Amid を水解する作用は動植物に汎く行はる。

#### 馬尿酸酵素 (Hippuricase)

馬尿酸を安息香酸と Glykokoll に水解する酵素にして馬尿酸の同班酸なる Phenacetur-酸, Benzoyl-alanin, Benzoylglycylglycin 及 Glycochol-酸等も亦之が爲めに水解せらる。犬, 猫, 豚の腎及び犬筋肉に多く含有せらる。家兎には見出されず。Takadiastase, 細菌 (Staphylococcus 及 Streptococcus) 等にも亦存在す。天然に存せざる Amino-酸の誘導體には作用せず。

#### 尿素酵素 Urease

尿素を分解して安門と炭酸とに變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す。Amino-酸及び之に類似したる増進質は水溶液に於ける Urease を破壊より保護するもの如し。

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]