

酵素と該障碍物との間に可逆的結合發生せらるる爲なりと考へらる。

血清蛋白素の如く Trypsin によりて分解せらるること遅き蛋白質の存在は Trypsin の作用を障碍す。之れ Trypsin は反應系中に存する凡ての蛋白質と結合するを以て其容易く水解せらるる蛋白質は何等 Trypsin の作用を害することなきも、容易に水解せられ難き蛋白質は久しく酵素を捕捉して其作用を阻止するが爲なり。

膵臓より分泌せらるる Trypsinogen を賦活する活素<sup>1</sup>は腸、膵、及び細菌等に見出さる。該 Kinase は以前は酵素様のものなりと考へられたることありしも Waldschmidt-Leitz<sup>2</sup> は酵素原と活素とは一定の結合物を作りて活性を帯ぶるに至るものにして酵素原量と活素量との割合によりて賦活の度を異にするのみならず、一旦發生したる Tryptase-Co-Tryptase の結合物も酸性の反應に於て礬土を以て處理して之に Kinase を吸着せしめ Kinase と酵素原とに分離することを得しめたるより見れば Kinase は酵素性を有するものに非ざることを知る。

Protamin 及 Pepton は賦活せられざる Trypsin-原によりても水解せらるるを以て見れば腸活素は高級蛋白質に作用するに必要な補助素を形成するものならむといふ (Waldschmidt-Leitz 及 Harteneck<sup>3</sup>)

腸活素は腸粘膜を豫め弱酸若くは Glycerin にて浸出して

<sup>1</sup> Kinase <sup>2</sup> Waldschmidt-Leitz: Z. Phys. Chem. **132**, 181 [1923:] **142**, 217 [1925] <sup>3</sup> Waldschmidt-Leitz u. Hartenecke: Z. f. Physiol. Chem. **149**, 203, [1925].

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

## 2. 白血球蛋白酵素

多核中性白血球は Trypsin に似たる酵素を含有す、その性狀は兩者の間に著しき差異を見ず。唯白血球蛋白酵素の方少しく酸に對する抵抗大なるものの如し、その至適反應は pH 5 なり、この酵素は恐らく血液中に侵入し來れる異質蛋白質<sup>1</sup>を分解すべく又他種の赤血球、細菌等の破壊に參與するならむ。

## 3. 組織蛋白酵素

凡ての臓器中にも亦 Trypsin に類似し且つこれよりも酸に對する抵抗力大なる蛋白酵素あり。Buchner の法により得たる各臓器の壓榨液中にその存在を検知するを得べし。この酵素は正常的に各細胞内に於て蛋白質分解を司どるものなるべく臓器を Chloroform 又は Toluol にて腐敗を防ぎつつ適宜の溫度に放置せしむる時は該臓器内の蛋白質はこの酵素の爲めに漸次分解せらるるを見む、この現象を自家分解<sup>2</sup>と稱す。

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

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

<sup>1</sup> Körperfremdes Eiweiss <sup>2</sup> Autolyse



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

細胞の蛋白質の pH は生時には 7.2—7.4 なるも死後間もなく乳酸及磷酸の發生によりて酸性となり 6 に近づくや自家分解順に促進せらる. 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.

尤も自家分解の時に行はるる分解は單に組織蛋白酵素のみの作用にあらず, これと共に尙 Peptase の存在する爲め Polypeptid は完全に分解せられ且つ Arginin-酵素の爲め Arginin も亦更に分解せらる, その他脂肪酵素, 核酵素の作用も並び行はれ複雑なる現象を呈す.

### 第三項 Peptase

Polypeptide を分離して Amino-酸に変化せしむる酵素なり, 恐らく各種 Polypeptid 又は各類似 Polypeptid に對して夫々特殊の Peptase 存在するものならむ.

Peptase は腸液中に存する Erepsin を除き他は悉く細胞内に存在するものの如く動植物組織内到處に汎く見出さる.

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

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

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

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

蛋白質に由來する簡單なる Polypeptid に作用して之より Amino-酸を分解せしむる作用を有す. Casein, Protamin, Pepton 等には作用せず. (古來 Erepsin が Casein, Protamin, Pepton を分解すと考へられたりしも之は少量の Trypsin の混在するが爲めに起る現象なるものの如し (Waldschmidt-Leitz 及 Harteneck<sup>1)</sup>), 人工的に作成せられたる Polypeptid の内天然の Amino-酸よりなるものは Peptase によりて分解せらるるも天然に存せざる Amino-酸より構成せらるる Polypeptid は之により分解を蒙らずして殘留す.

臟器中に存する Peptase の組成は區々に其作用も亦從て同一ならず. 例へば唾液は下の A 列の Polypeptid を分解する Peptase を含有するも B 列の Peptid を分解する Peptase を缺くが如し.

A 列(水解せらるるもの)	B 列(水解せられざるもの)
Alanyl-glycin	Leucyl-alanin
Alanyl-alanin	Leucyl-glycin
Glycyl-l-tyrosin	Leucyl-leucin
Leucyl-l-tyrosin	Aminobutyryl-glycin
Alanyl-glycyl-glycin	Valyl-glycin
Leucyl-glycyl-glycin	Glycyl-phenylalanin
Glycyl-leucyl-alanin	Leucyl-prolin
Alanyl-leucyl-glycylglycin	Diglycylglycin

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



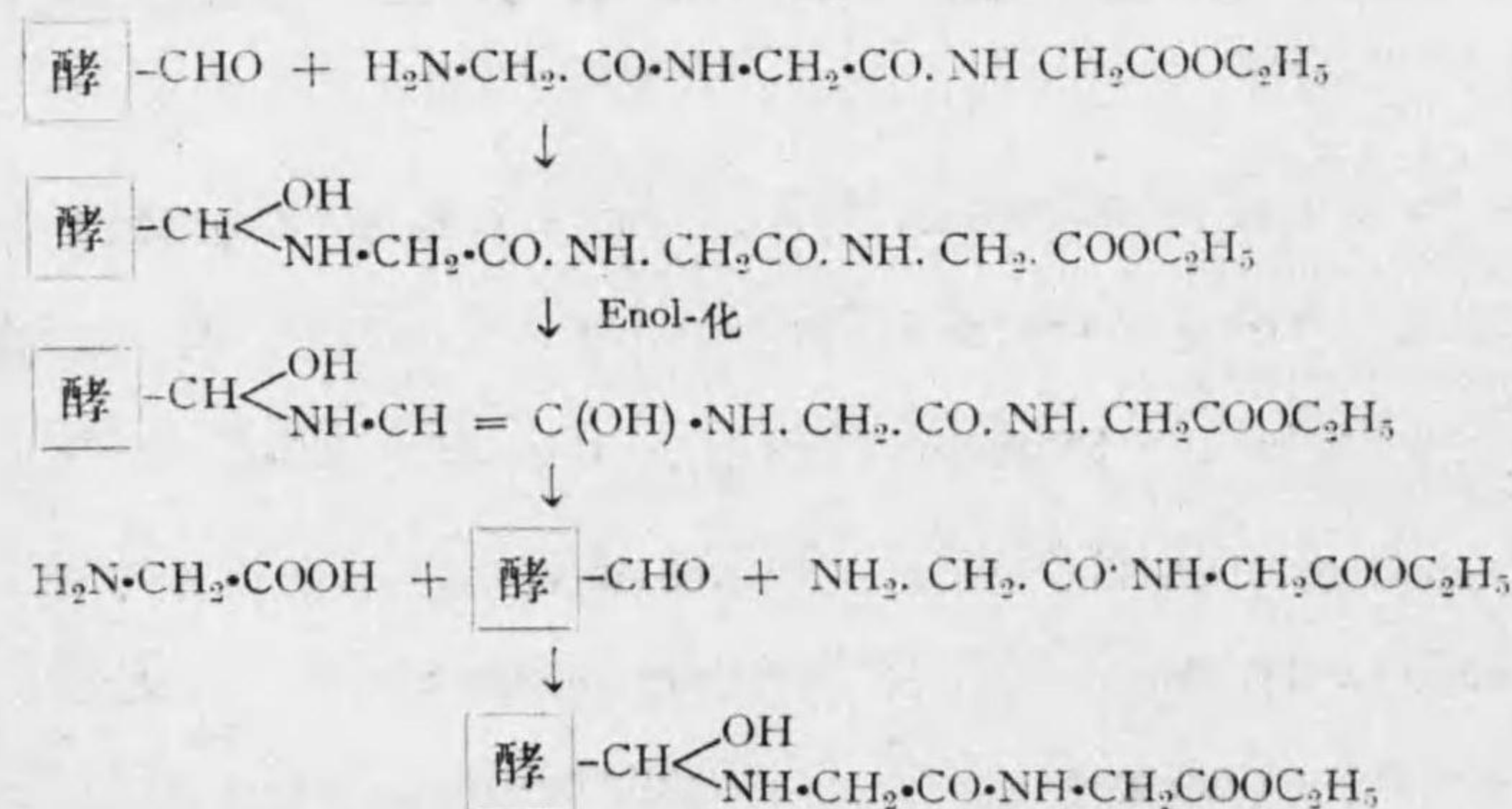
Dialanyl-cystin	Triglycylglycin
Dileucyl-cystin	Dileucyl-glycylglycin
Tetraglycyl-glycin	
Triglycyl-glycinester	

之より見るも諸種 Polypeptid は各 Amino-酸の構造, 其數, 結合の状態等種々の要因により膵液酵素の作用を受くるに難易あるを見る。

### 1. 腸-Erepsin

腸内に分泌せらるる酵素にして, 尙多量に腸粘膜内に存在す。膵液-Erepsin と異なり Diglycylglycin を水解す。

腸-Erepsin は Phenylhydrazin, KCN, 亞硫酸鹽等 Carbonyl-基と結合する物質の存在に於て Peptid を分解する作用を軽減す。之より Euler 及 Josephson<sup>1</sup> は Erepsin は其分子中に Aldehyd の如き Carbonyl-基を有し之を以て Peptid 分子中の NH<sub>2</sub>-基と結合し, 之に隣接する Peptid 結合に Enol-化を惹起せしめ分解を促がすものと想定せり。



<sup>1</sup> Euler 及 Josephson; Z. physiol. Chem. 162, 83 [1926]

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むべし。此時挾雜せる Trypsin は母液内に残留す。

### 2. 膵液-Erepsin

膵液は活素によりて賦活せられざる時は毫も蛋白質を分解する機能を有せず。然るに此時に於ても Alanylglycin 等各種 Peptid (385頁参照)を水解する能を有するにより Peptase を含有することを知る。此作用は Kinase により増進せらるることなしといふ。

### 3. 組織の Peptase

正常血清は Peptase を含有せざるも, 赤血球及び血小板中には Glycyl-l-tyrosin を分解する Peptase あり。血漿に時として稍軽度の作用あるは蓋し此等有形素中の酵素に基因するものならむか。

各組織を Witte-Pepton に加へ Peptase の作用を検するに腎臓は Pepton 分解作用を呈すること最も強く腸粘膜, 膵臓, 脾臓, 肝臓之に亞ぎ, 心臓は遙かに弱く。肥筋及び脳には其作用最も少なり。

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とを認めたり。Abderhalden の検査によれば各臓器は自己成分として含有せらるる Pepton のみを分解する Peptase を有するに過ぎず唯腎臓は獨り凡ての Pepton を水解することを得るのみなりと云ふ。但し惡



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ゝあり。

#### 4. 植物性-Peptase

植物の種子ごとに發芽したる種子は多量の Peptase を含有す但し *Carica papaya* より得らるる Papain は蛋白質を水解する力強きも Pepton を分解する機能を殆んど欠き, 之に HCN を作用せしむるに及んで Pepton を水解する機能を獲得す。

菌類, 細菌等も亦 Polypeptid を分解す。

### 第四節 Amid-基を離解する酵素

Amid-基又は其誘導體を有する化合物に作用して之を分解し安門又は其誘導體を遊離せしむる酵素なり。其内に酸-Amid (馬尿酸, Asparagin, 尿素等)を酸と安門に水解するもの; Arginin を Guanidin と Ornithin に水解するもの; Aminopurin を安門と Oxypurin に水解するもの; Amino-酸より Amino-基を離解するもの等を區別す。但し最後のものは單純の水解作用ならずして同時に酸化作用を伴ふものの如し。

#### 第一項 酸-Amid の水解

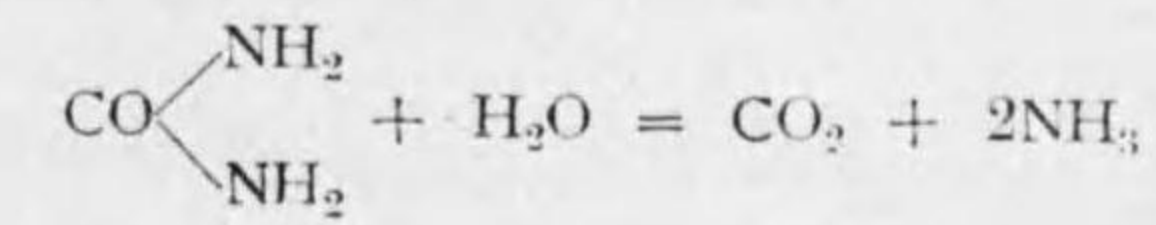
酸-Amid を水解する作用は動植物に汎く行はる。

#### Histozym

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

#### 尿素酵素 Urease

尿素を分解して安門と炭酸とに變せしむる酵素にして細菌, 菌類, 荳類其他多くの植物の種子及び無脊椎動物等に存在す。動物體內に見出されず。



水にて浸出せらるるも之を放置して沈澱發生するに至るか, Alcohol にて蛋白質を沈澱せしむる時は沈澱に吸着せらるるを以て水溶液は效力を損す。Amino-酸及び之に類似したる増進質は水溶液に於ける Urease を破壊より保護するものの如し。

效果の測定は普通發生したる安門を氣流にて抽出し  $\frac{n}{10}$  硫酸に吸収せしむるか; Jod-法か; Nessler-法によりて之を測定す。

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充分の緩衝劑を用ふるか(但し此際は反應速度著しく減少す), 甚だ稀釋したる尿素液に就て行ふに非ざれば作用忽ちにして障礙を蒙ること多し。

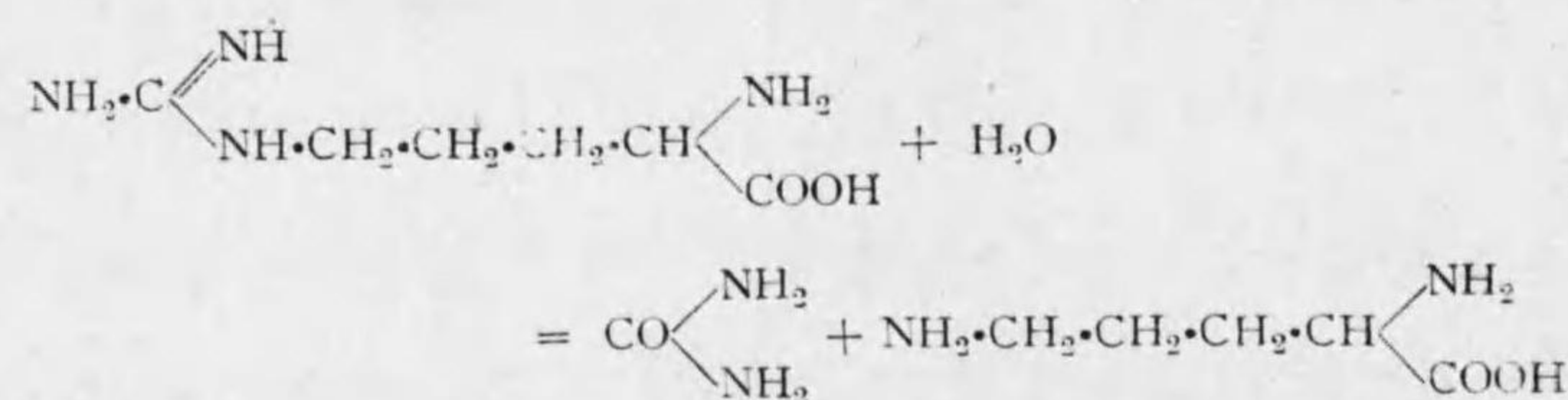
尿素酵素浸出液を透析する時は酵素の作用消失し之に透析



液を加ふる時は作用再び現はる故に透析により除去せらるる成分を Auxoureae と稱する人あり。然れども Amino-酸及び蛋白質にも斯の如き増進作用 (Auxo-作用) あるを以て見れば凡て有効なる緩衝劑は同一の効果を齎すべし。

### 第二項 Arginin-酵素, Arginase.

d-Arginin を Ornithin と尿素とに分解する酵素にして肝臓・腎臓及睾丸等に存在す、卵巣には存在せず。一般に男體組織は女體組織に比し Arginin-酵素を含有するほど大なり。ここに成熟期に急に増加するより見れば精液生成と一定の關係あるものの如し。尙汎く植物界に見出さる。



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

50° に於て至適温度を有し。至適酸度は pH=7.3 (Hino<sup>1</sup>) 酸性に傾く時は其作用頓に減退す。

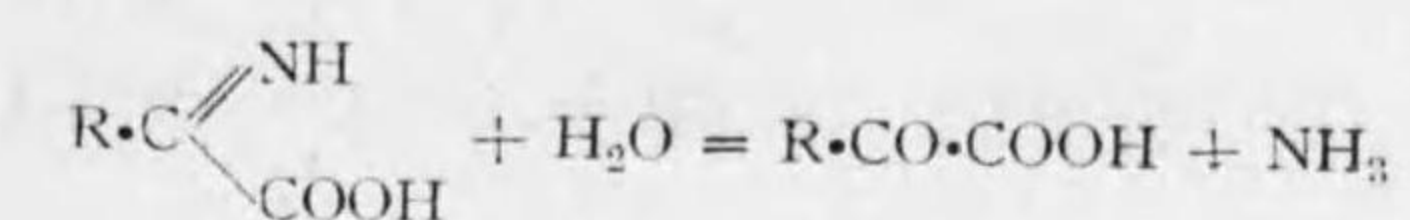
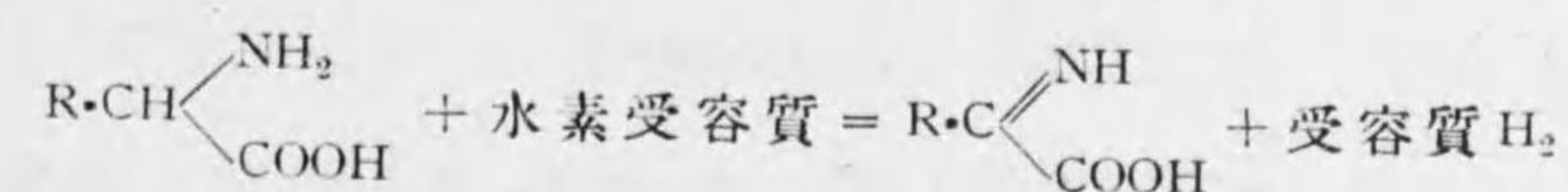
磷酸鹽は其作用を増進し、Ca-Ion は之を障碍す、分解産物中 Ornithin は障碍を與ふるも尿素は何等の影響を與ふることなし。

### 第三項 Aminoacidase

此物は單純なる水解酵素に非ず恐らく先づ水素脱離によりて

<sup>1</sup> Hino: J. Bioch 6, 1926.

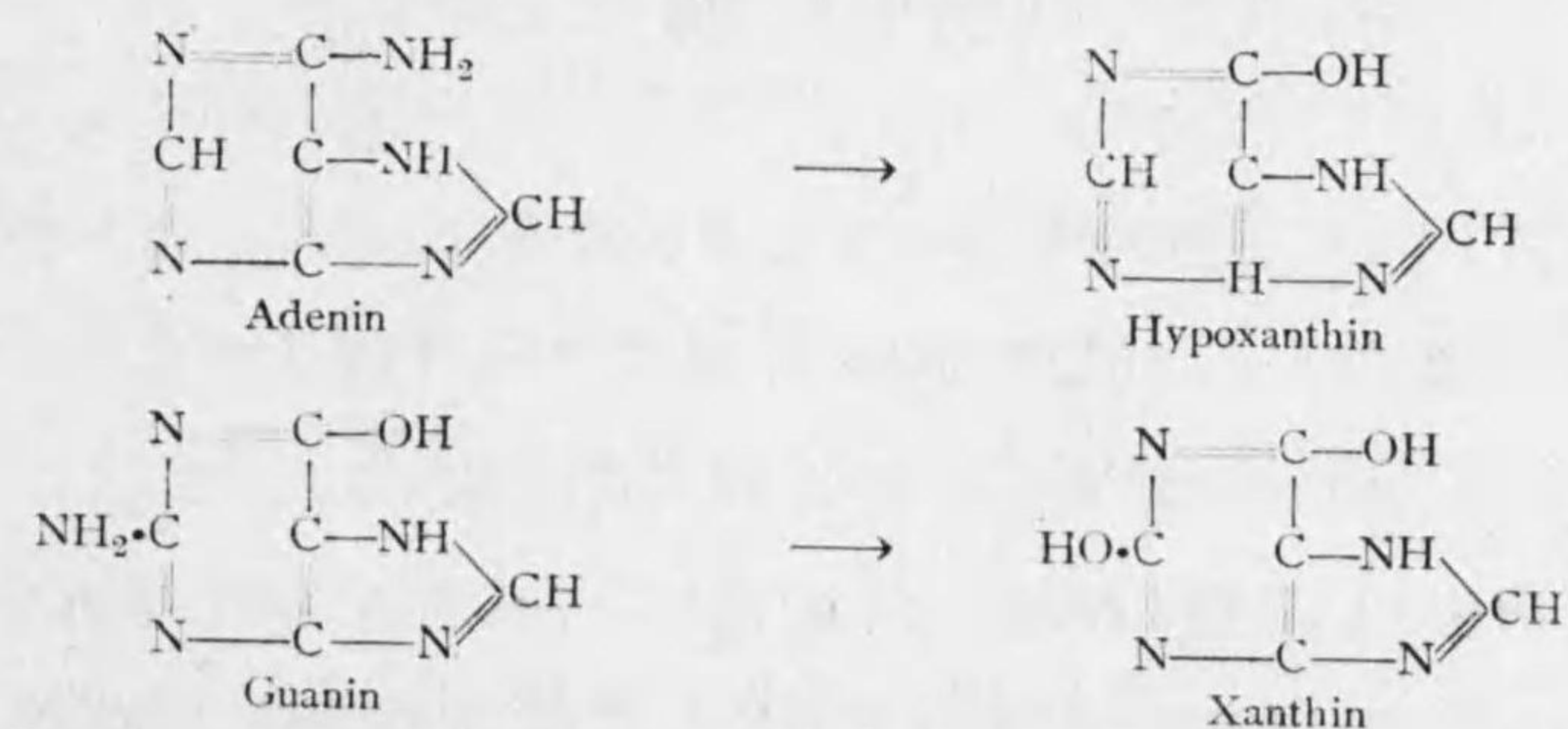
酸化行はれたる後水解によりて安門遊離せられ安門と Keto-酸とを發生するものの如し。多くの場合 Keto-酸は分解せられて炭素一個少なき Aldehyd に移行す。故に此等の作用を有するものを果して水解酵素として數ふべきかは問題なり。



### 第四項 Purin-脱-Amino-酵素

Adenin, Guanin 又は其 Nucleosid なる Adenosin 及 Guanosin より Amino-基を離解せしむる酵素にして汎く組織中に存在し核酸代謝に重要な働を営む。分泌液中には含有せられざるものの如し。

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



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



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

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

**Adenase** Adenase は僅かに牛の筋肉、牛乳、或種の無脊椎動物に見出さるるに過ぎず、核酸中にある Adenin 部が Hypoxanthin に變ずるは恐らく先づ Adenosin の状態に於て既に Amid-基を離解せられて Hypoxanthosin となり之が水解せられて Hypoxanthin となるもの主なるべしと考へらる。

**Adenosin-脱-Amid-酵素** 及び **Guanosin-脱-Amid-酵素** Adenosin 及び Guanosin を水解して Amid-基を離解せしめて Inosin 及び Xanthosin に變ずる酵素にして兩者同一なるものか將た各自異なる酵素なるか判明せず。

## 第五章 酸化に與かる酵素

蛋白質、脂肪、糖質等は體外にては酸化せらるること困難なるに拘らず體内にては低温に於て容易に完全に酸化せらる。之れ體内に於て酸化を促進する酵素存するが爲なり。

細胞内酸化作用に酵素が關與することは古より考へられたる所なるも此等の酵素は水解酵素に比し其虧恒性著しく大なるが爲め其研究甚だ困難にして未だ分離せらるるに至らず。然れども酸化的分解が種々なる部分的反應により階級的に行はるる

ものなること漸次闡明せらるるに至れり。

酸化は概ね二種の方法にて行はることを得、即ち一は該物質に酸素を添加するか、他は之より水素を除去するにあり、酸化が主として活性の酸素の添加によりて行はるとなすものを Warburg の酸素賦活説となし、酸化が主として活性の水素の分離によりて行はると見るものを Wieland の脱水素酵素説となす、生體內にては此兩作用共に行はると見るべきものの如し。

### 第一節 酸素賦活説

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

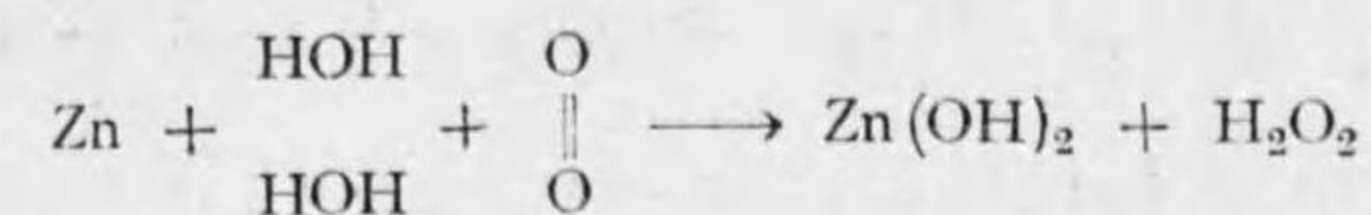
始め Schönbein<sup>2</sup> は體内にて Ozon の發生することを説きたるも其細胞毒なると、組織内に検出せられざるとより承認せられずして止み、次で Hoppe-Seyler<sup>3</sup> は Ehrlich が動物に注射したる色素が白素鹽基に變ずるを發見したるに基き體内にて強大なる還元作用行はれ此際發生したる水素が分子性の酸素に作用して1原子の酸素を奪取する結果として他の酸素原子が賦活せらると考たり、之に反し Traube<sup>4</sup> は Hoppe-Seyler の唱ふる如く初め發生するは活性の酸素に非ずして過酸化水素なりと考へたり、例へば亞鉛は水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

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

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



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



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

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



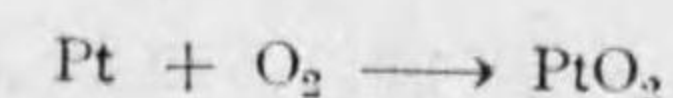
起ると考へたり。A を自家酸化質, B を受容質と呼ぶ、然れども此反應は觸媒的作用に非ず、A が悉く AO となれば反應停止す。尤も此時之に  $H_2O_2$  を加ふれば再び



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

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

<sup>1</sup> Engler: Z. phys. Chem. **59**, 327 [1909] <sup>2</sup> Bach: C. R. **124**, 951 [1897].



Warburg<sup>1</sup> は一定の機構を有する二價の鐵は分子性酸素により 4 價の鐵となり過酸化物を形成し此物は有機物に作用して賦活性酸素を發生して之を酸化し自己は再び二價の鐵に復歸することを唱へ酸素賦活を説明せり。即分子性酸素は直接に有機物に作用するに非ず鐵が易酸化性物質を爲す。Warburg は組織及獸炭模型にて修酸及 Amino-酸が酸化せらるるは全く表面觸媒作用に外ならず従つて此作用は麻醉劑の如く表面活性質の爲めに障礙を蒙ることを立證し、且つ鐵の作用は 0.0001--0.00001 n. HCN にて特殊の障礙を受くることを示したり。

酸素賦活能を有する鐵は如何なる状態に於て存在するやは之を斷言することを得ざるも Baudisch<sup>2</sup> は新鮮なる第一炭酸鐵の溶液は糖及乳酸等を酸化し 1—2 時間にして其機能を失ふを見たり。新鮮なる溶液にては  $[Fe_{(HCO_3)_5}^{(OH)_2}] Na_3$  の如き状態に存在するものか。

Warburg は組織若くは獸炭を外氣と隔離せられたる器室内にて適宜なる酸性度の下に被酸化物と共に振盪し此時酸化により發生する炭酸を苛性曹達液に吸収せしめ之が爲めに起れる容積の減少を檢壓計を以て測定し之より酸化に消費せられたる酸素の量を測定したり。組織並びに獸炭が Amino-酸を酸化する機能は表面に吸着せられ Amino-酸の吸着を阻止する化合物の存

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



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

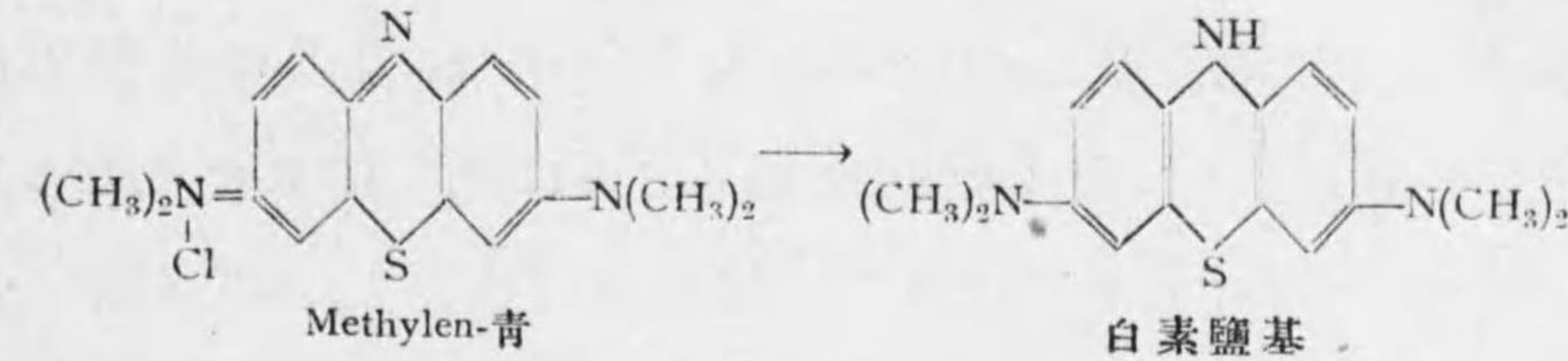
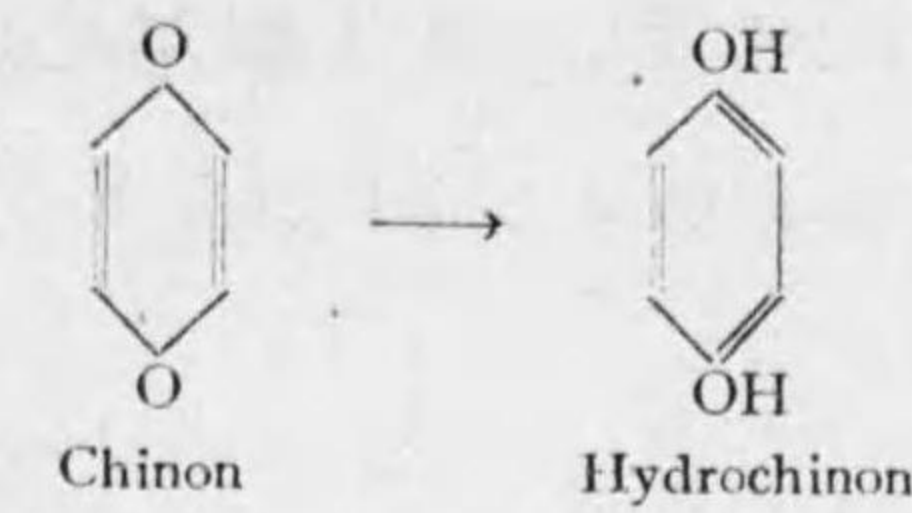
然れども Wieland の獸炭模型にては纔かに Amino-酸, 脛酸等の酸化を招來するに過ぎず琥珀酸其他の比較的簡單なる化合物も之を酸化し得ざるは酸素賦活のみを以て生體內酸化を説明するに不充分なる處なり.

## 第二節 脱水素説

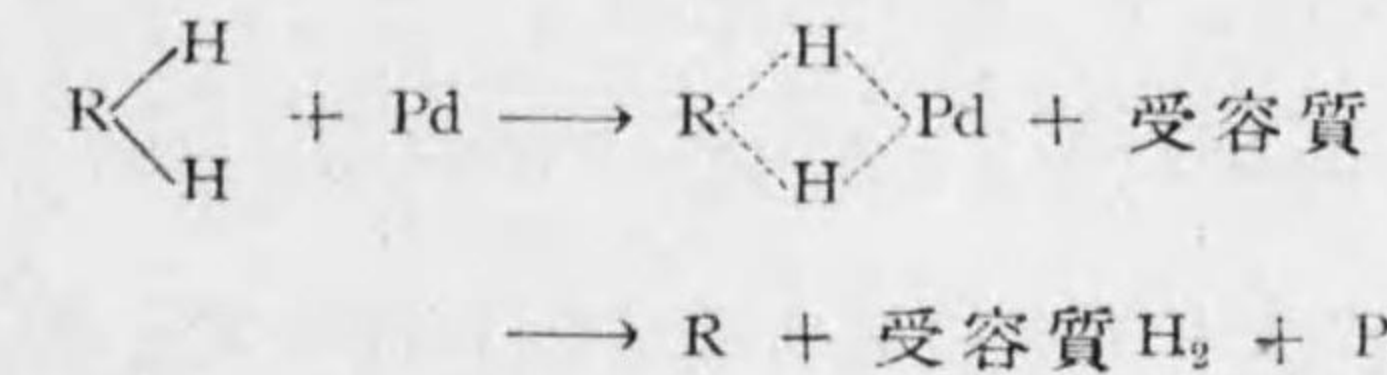
酸化の行はるるには必しも酸素の存在を必要とせず寧ろ水素が先づ賦活せられて難酸化性物質より分離し他の水素受容質に結合することにより酸化行はるるものなることを唱へたるは Wieland なり.

Wieland<sup>6</sup> は酸素の存在せざる處にて Alcohol を Palladium 黒と共に振盪したるに Alcohol は Aldehyd に酸化するを認めたり, 之れ Palladium が水素と結合する力強く PdH<sub>2</sub> を生成するが爲に Alcohol より水素を奪取して之を酸化せしむるに因る. 然れども此時 Palladium 黒と結合したる水素を除去せざる時は反應は速かに停止すべし, 之に反し若し此際 Chinon 若くは Methylene-青を添加し置く時は反應更に進歩して盛に Aldehyd を發生し之と同時に Chinon は水素をとりて Hydrochinon, Methylene-青は水素を得て無色の Leuko-化合物に變ずるを見る

1 Warburg: Bioch. Z. 2 Toyoda: J. Bioch. 7. 3 Toyoda: J. Bioch. 7.  
4 Tsuneyoshi: J. Bioch. 5 Dehydrogenation 6 Wieland: Berichte deut. chem. Gesells. 45, 488, 2606 [1912]



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



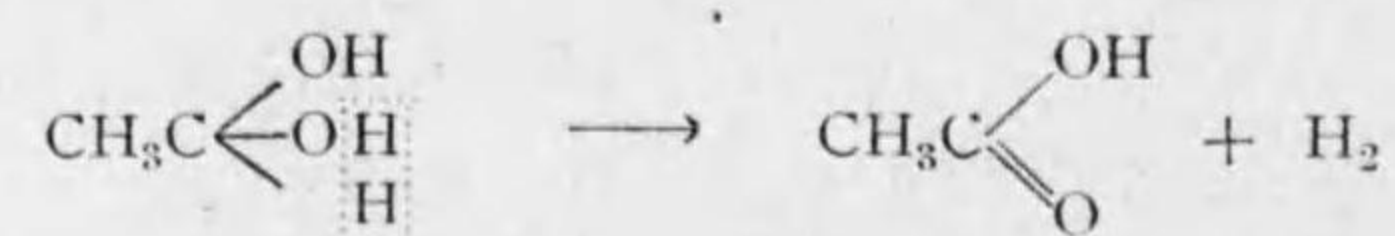
即ち水素が先づ元の位置より轉除を蒙り之と同時に水素受容質も亦吸着せられて之に水素が移動する時に酸化完成するなり. 此時適當なる水素受容質存在する時は酸素なくして酸化作用行はるることを得.

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





之より Palladium-黒にて水素二原子賦活せられ適當なる水素受容質の存在によりて奪取せらるるが爲なり。



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

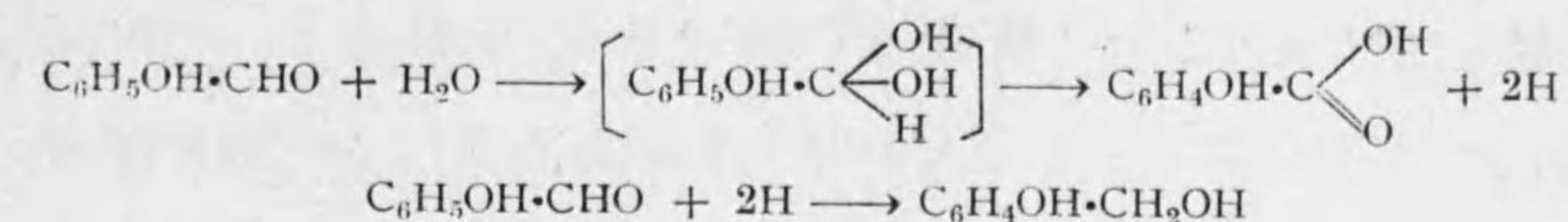
Wieland<sup>1</sup> は更に常温にて葡萄糖を Palladium-黒と Methylene-青と共に振盪することにより之を酸化して炭酸に變せしめ；又同様に Hydrochinon を Chinon に，Pyrogallol を Purpurogallin に酸化することを全く酸素の不在の下に遂行したり。

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

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

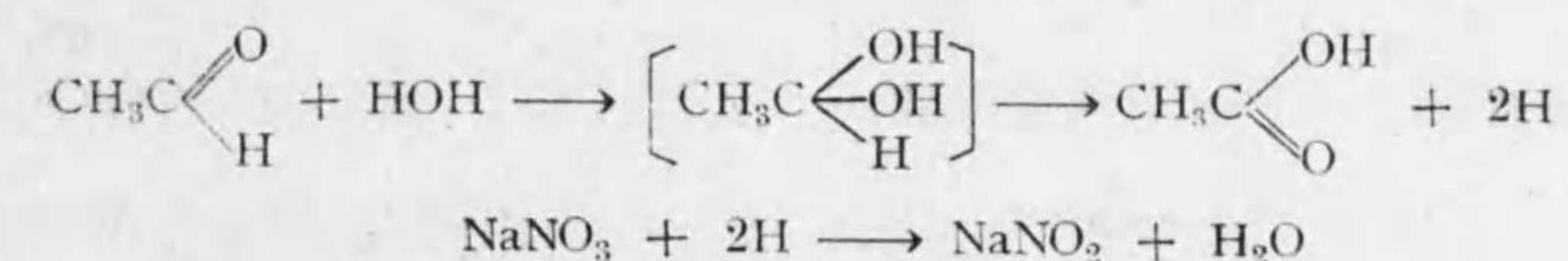
<sup>1</sup> Wieland: Berichte deut. Chem. Gesells. 46, 3331 [1913]

子は水素受容質として作用し還元せられて Alcohol に變ず。



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

馬鈴薯の水浸出液は還元作用を呈し之を硝酸曹達の水溶液及び Acetaldehyd と共に 60° に温むる時は暫時にして硝酸鹽は亞硝酸鹽に還元せらるるを認むべし。此の現象も Wieland の説明したる如く Dehydrogenase が Aldehyd の水素を賦活し硝酸曹達が水素受容質として作用する爲めに起るものと思ふことを得べし。



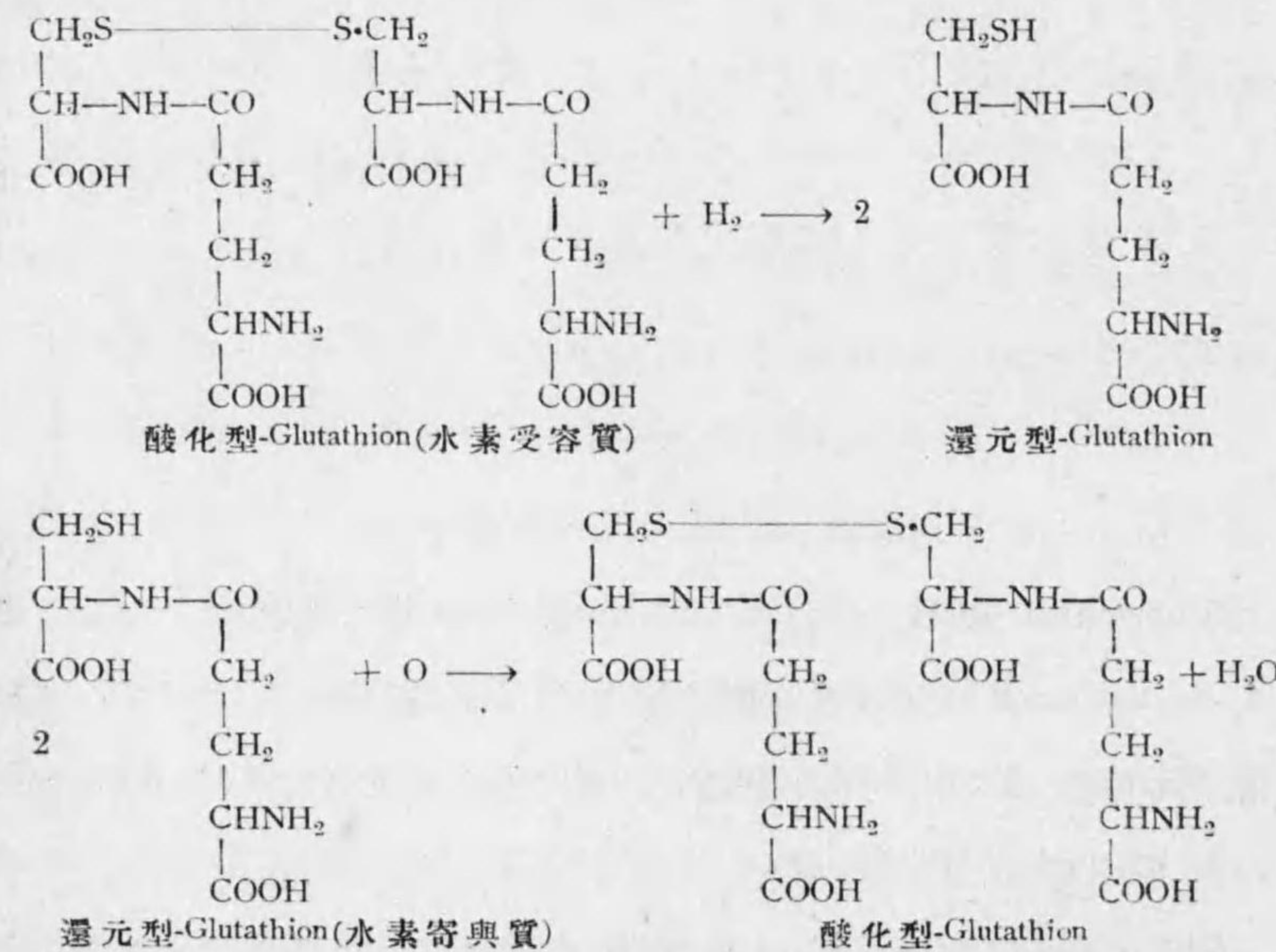
**Bacterium aceti** によりて Alcohol が醋酸に酸化せらるることにも Methylene-青が存在する時は窒素の雰圍氣内に行はるることを得。此時も Methylene-青が脱色し、醋酸發生するは Dehydrogenase の作用なるべし (Wieland<sup>3</sup>)。

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

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



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

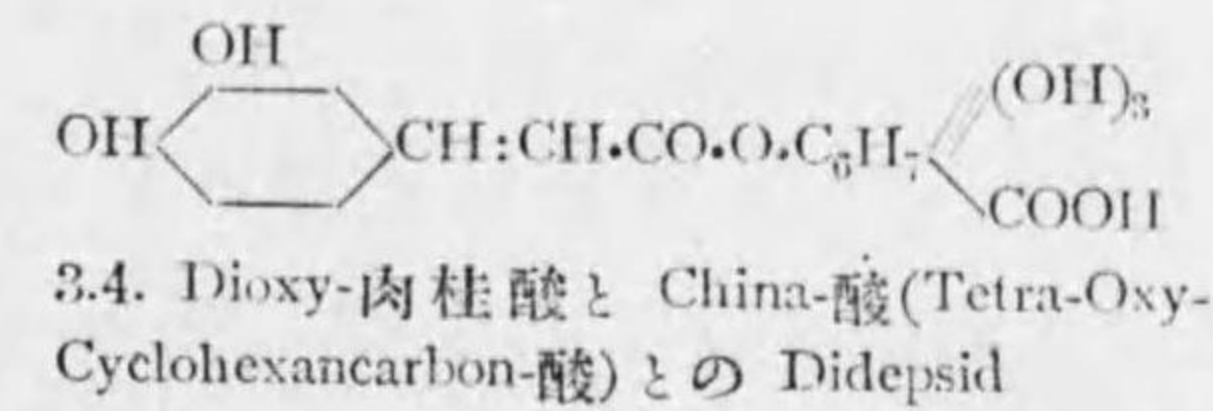


諸種の Chinon 化合物は水素受容質として作用し得るもの  
 如く水素を受容して發生したる Hydrochinon-化合物が適當なる

<sup>1</sup> Wasserstoffdonator

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

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



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

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



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

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

### 第三節 生体内酸化

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

#### 1. 水素賦活作用により脱水素作用行はるるは確實なり。

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

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

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

之れ組織酸素消費能に對する青化加里の影響に就て War-

burg が行ひたる實驗により認むることを得る所なり。

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

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

即ち知る細胞内には被酸化物中の水素を賦活し之を脱離せしむる酵素 (Dehydrogenase), 水素の脱離を完からしむる水素受容質及び直接並びに間接に脱離したる水素と酸素との結合を容易ならしむる酸素賦活系を具備するものなることを。

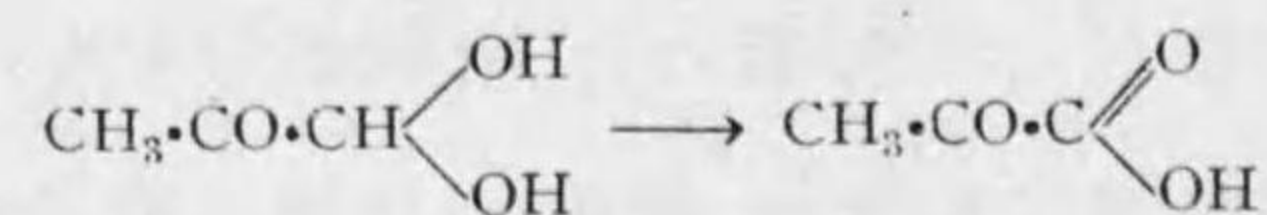
從て生體細胞内にて物質が分解せらるる際第一に行はるるは脱水素酵素の作用による脱水素作用にして之と同時に水素受容質は添水素化を受く。脱水素化を蒙りたる部分は屢々先づ加水化せらるることあり Fumar-酸が林檎酸に變ずるが如し。夫より更に脱水素化を蒙る。此の如き轉移反復せられて炭素酸基發生する時は Carboxylase 之に作用して CO<sub>2</sub> を分離す。之によりて分子の一部は完全に酸化せられたるなり。之に相當し他に水素に富みたる化合物發生す之は非費酸素的'分解にては有機性水素受容質の添水素化物 (Alcohol の如し)にして、費酸素的分解にては酸素との化合物なる水なり。水の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



等の添加によりて初めて酸化の完成を期し得べし。

費酸素的分解時に段階的に行はるる變化を糖より分解せられて發生したる Methylglyoxal を例として擧ぐれば次の如し。

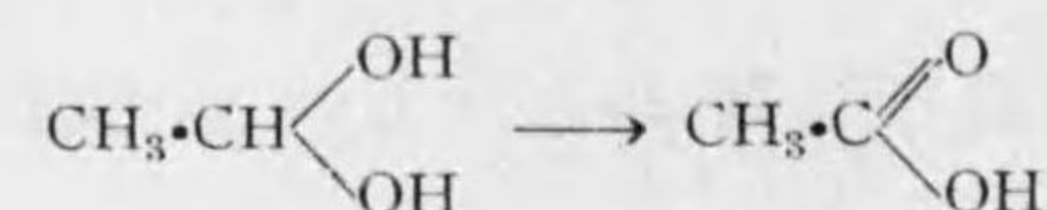
1. Methylglyoxal は水化物となりたる後脱水素化を蒙りて焦性葡萄糖に變ず。



2. 焦性葡萄糖は脱炭酸化を受け Aldehyd となる。



3. Aldehyd は水化物となりて脱水素化を受け醋酸に變ず。



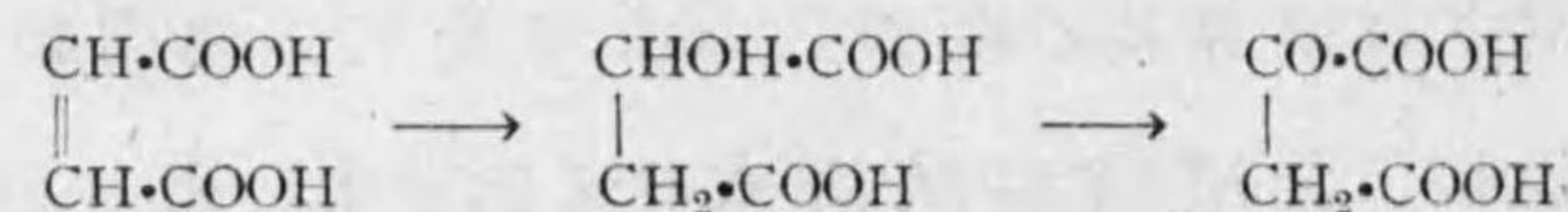
4. 醋酸の受くる運命は全く想像に過ぎざれども Thunberg<sup>1</sup> は脱水素化を受けて琥珀酸となると説明せり。



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

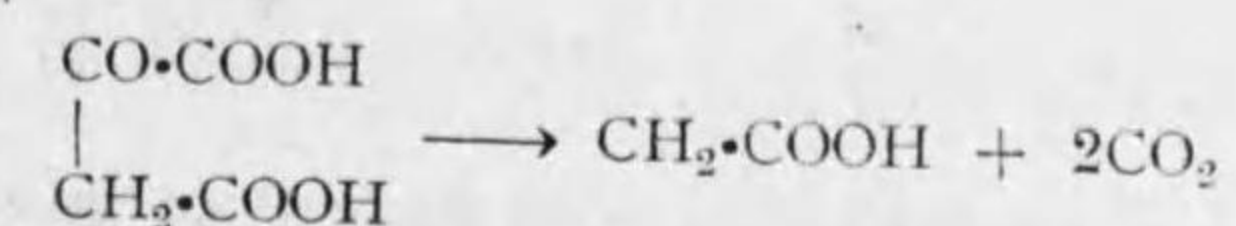


6. Fumar-酸は加水化を受けて林檎酸となりたる後脱水素化を蒙り Oxal-醋酸に變ず。



<sup>1</sup> Thunberg: Skand. Arch. phys. 25, 37 [1911]

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



此の如き林檎酸  $\longrightarrow$  Oxal-醋酸  $\longrightarrow$  Acetaldehyd  $\longrightarrow$  醋酸の變化を Wieland<sup>1</sup> は Palladium 模型にて證明することを得たり。

#### 第四節 各種の酸化酵素

##### 1. Bach の酸化酵素

Bach 及 Chodat は生体内には容易に酸化せられて過酸化物を形成する有機物質なる酸化原 (Oxygenase) と、此有機性過酸化物より活性の酸素原子を遊離せしむる酵素なる過酸化酵素存在して酸化作用を営むものなりと考へ是等兩者共に存在するものを完全なる酸化酵素と呼べり。Oxygenase は細胞内に汎く存在するも此ものは容易く分解するを以て多くの場合には過酸化酵素のみ證明せらるること多くこの時は更に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 又は他の過酸化物を添化したる後初めて酸化作用行はる。此の如き場合を單に過酸化酵素と稱せり。

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

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



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

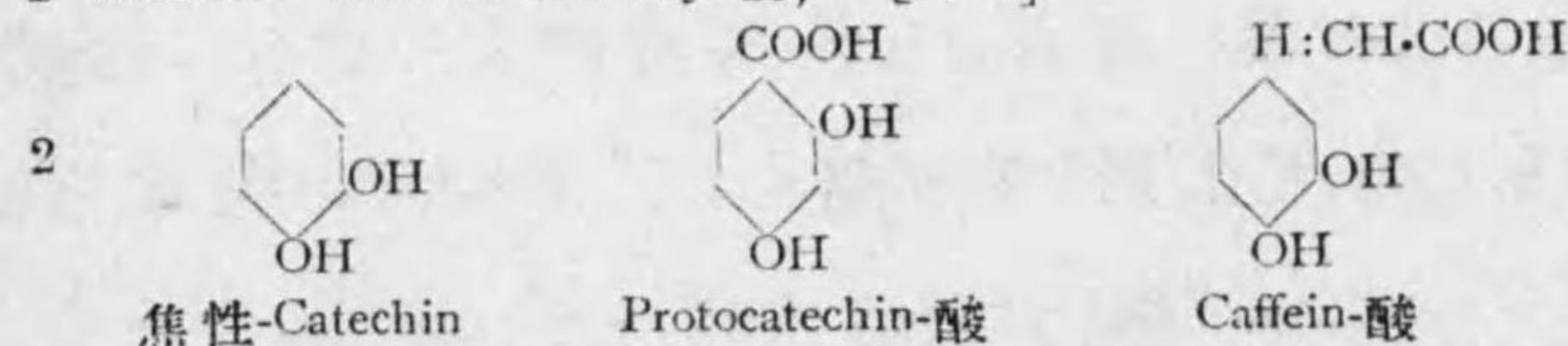
Wheldale Onslow<sup>1</sup> の研究によれば梨實、馬鈴薯等の截断面が空氣中にて容易に着色するは焦性 Catechin 屬含有の芳香體<sup>2</sup>が該植物細胞内に存在し Oxygenase として作用する爲めにしてかくの如き組織は Guajak-丁幾を青變することを得。若しかくの如き組織を Alcohol にて細碎し酸化を蒙らざる内に濾過し、この操作を反復し、芳香性物質を Alcohol に溶解せしめ除去する時はその残渣は單に過酸化酵素の作用を現はすに止まる。この時これに分離せしめたる芳香體を加ふる時は完全なる酸化酵素の作用を呈し直接に Guajak-丁幾を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

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

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

Phenolase 芳香體に作用して色彩反應を惹起せしむる酵素を云ふ。即ち Guajacol を赤に、Benzidin を青に、Naphtol + p-Phenylendiamin を Indophenol に酸化す此等の反應は種々の組織に於て僅かに認めらるるにすぎざるも若し

1 Wheldale Onslow: Bioch. J. 13, 1 [1919]



これに過酸化水素を加ふれば反應著明なる。植物界にある Lakkase も亦これに屬す。

## 2. 過酸化酵素 Peroxydase

過酸化水素の存在に於てのみ作用する酵素にして過酸化水素より酸素を分離して之を被酸化物に附與する機能を有す。動物體到る所に存在し、ここに白血球内に多し。内性酵素なり。Phenolase に於けるが如き芳香質色彩反應を呈する外、尙沃度加里液より沃度を遊離し、又蟻酸を酸化して炭酸を發生す。その化學的本態は或は蛋白質なりと云ひ、蛋白質ならずと稱せらる。一般に Mangan, Aluminium, 鐵或は Magnesium を含有すと云ふ、然れども化學的有效成分は不明なり。熱に對する抵抗力比較的強く、これを加熱するも 70° に至らざれば破壊せらるることなし。

過酸化酵素を検出し又之を定量するには普通に過酸化水素の存在に於て有機色素滴又は Phenol を酸化する作用を以てす。例へば Malachit-青の白素化合物に作用せしめたる時發生する色素を比色法により測定し、又 Pyrogallol に作用せしめたる時發生する Purpurogallin を比色法により或は Ether に浸出したる後秤量して測定す。此際注意すべきは酸性反應及び濃厚の過酸化水素を避くることを要するにあり。蓋し酸性反應は酵素を破壊し、濃度大なる過酸化水素は過酸化酵素の作用を阻止するが爲なり。Willstätter 及 Stoll は 5g の Pyrogallol と 50mg の過酸化水素を含有する 2% の 20° の水溶液にて 1mg の調材が生成する Purpurogallin の mg 量を Purpurogallin-數と稱し、1g の物質が 1

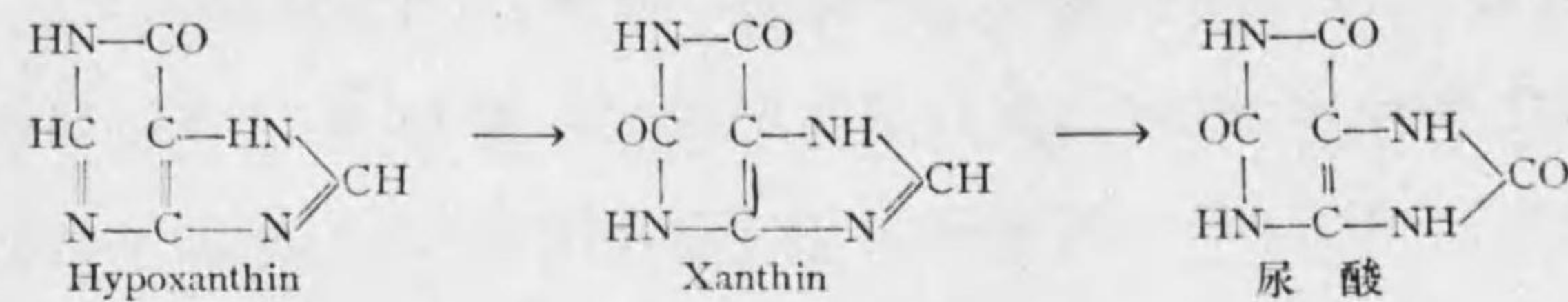


Purpurogallin-數を有するものを過酸化酵素單位と稱せり。

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

### 3. Xanthoxydase

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



### 4. 尿酸酵素 Urikase,

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

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

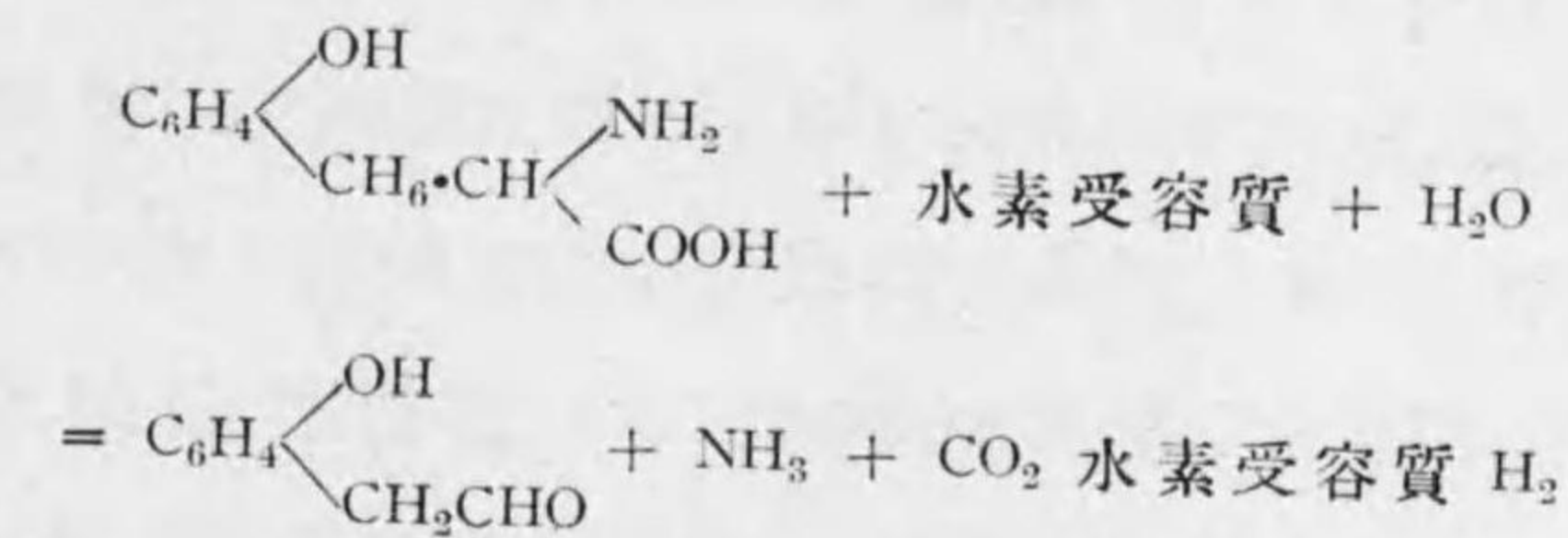
尿酸が分解を蒙る度は尿中に排泄せらるる Allantoin-N と尿酸-N の和に對する Allantoin-N の百分比にて表はすことを得此比を尿酸分解指數と稱し各動物に於ける概値下の如し。

鼠	96	羊	80
海猿	94	山羊	92
家兎	95	豚	98
猫	97	象	72

犬	98	猿	89
牛	93	Chimpanzee	0
馬	88	人	0

### 5. Tyrosin-酵素

動物性及び植物性液汁が Tyrosin 及びこれに類似したる物質に遇ふ時褐色の色素を生成する作用を營む酵素なり。動植物界に汎く存在し Melanin の生成に與かる。その機序未だ明かならずと雖も恐らくこの酵素の作用により水素受容質<sup>1</sup>の存在に於て Amino-酸は炭酸及び安門を分離すると同時に酸化せられて Aldehyd に變じ



此 p-Oxyphenylacetaldehyd が自身若くは真正酸化酵素の作用により更に酸化せられて色素を發生するものなるべし。

### 6. Dopa-酵素

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

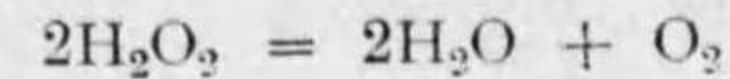
## 第六章 Katalase

動植物の殆んど凡ての組織及び分泌物中に存在し, 過酸化

<sup>1</sup> Wasserstoffacceptor



水素を分解して酸素及び水に変化せしむる酵素なり。



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

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

Katalase は 72—75° の溫度に於て破壊せらる。至適酸度は pH = 7, 酸は稀薄なる時に於ても尙その働を阻害す。濃度大なる過酸化水素は容易く酵素を破壊す殊に溫度高き時に於て然り。Katalase の作用はよく無機性觸媒ことに膠質性金屬に類似し青酸の微量にてその作用を失ひ、この毒物を除去する時はその作用再生す。

Katalase の過酸化酸素を分解する能力は遙かに膠質性白金を凌駕す。今 1g の調材が 0.02 n の  $\text{H}_2\text{O}_2$  に 0° 及至適酸度にて作用したる時の反應恒數を Katalase-値とし膠質性白金及動物性 Katalase に就て其値を比較するに下の如し。

調材	Katalase-値	測定者
膠質性白金	1.8	Bredig
血液-Katalase	35.	Madinaveitia
肝-Katalase	67.	Batelli
肝-Katalase	532.	Hennichs.

Katalase は酸素を需要する細胞に必ず含有せられ嫌氣性細胞

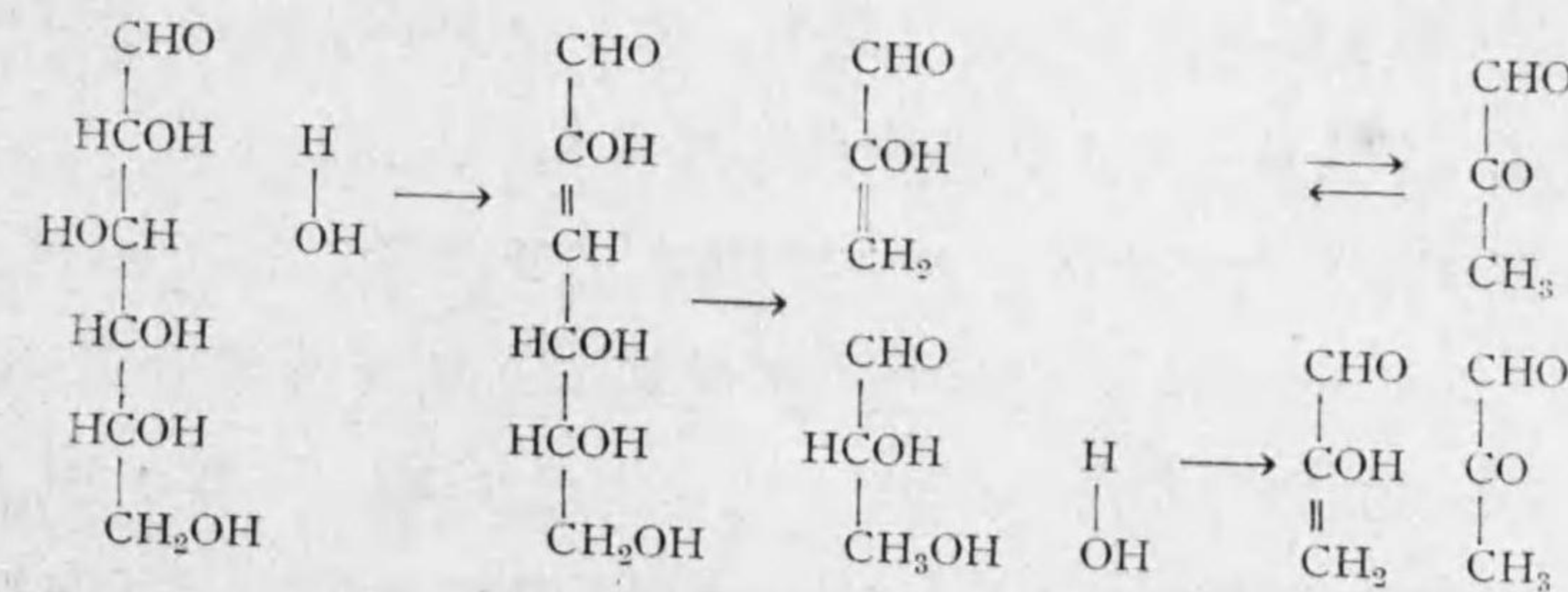
には存在せざるより見れば生體酸化に一定の必須なる作用を營むものなるべし。

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

## 第七章 醗酵素

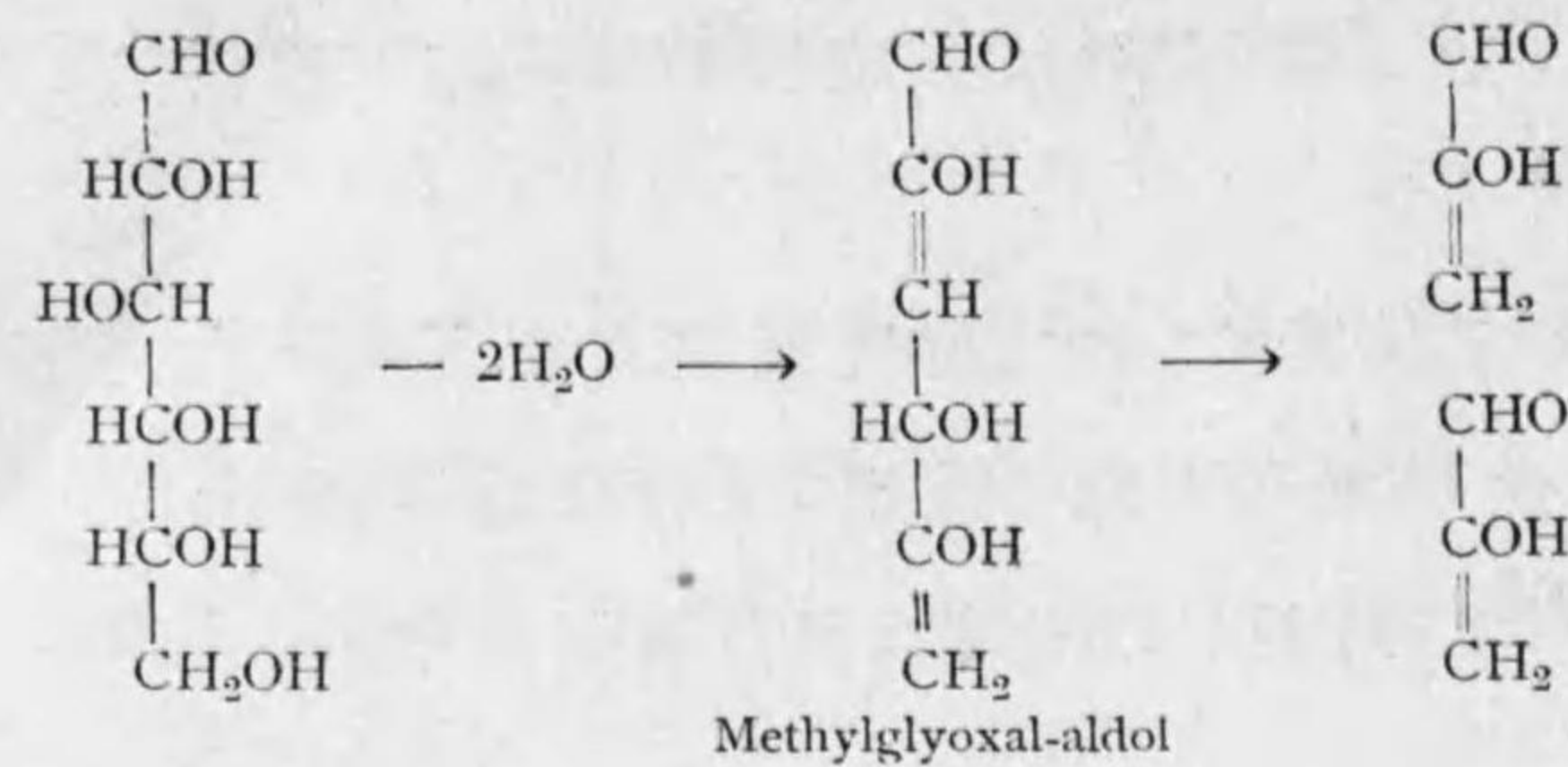
臍臟、肝臟その他の組織中に一糖類を醗酵せしめて或はこれを乳酸となし或はこれを酒精と炭酸とに分解するものありと稱せらる。かくの如き酵素は釀母中に多量に存在せらる。低溫に於てよく作用し 45° 以上の溫度は障礙を呈す。

糖が釀母又は體細胞により分解せらるる機序の第一歩は細胞の機構に密接の關係ある酵素によりて能動性の糖に變じ(糖の中間代謝編參照)夫より失水作用により或は先づ Glycerinaldehyd を經て或は直接に Methylglyoxal を生ずるものの如く Wohl<sup>3</sup> は前者、Neuberg<sup>4</sup> は後者の變化を次の如き式により模型的に想定せり。



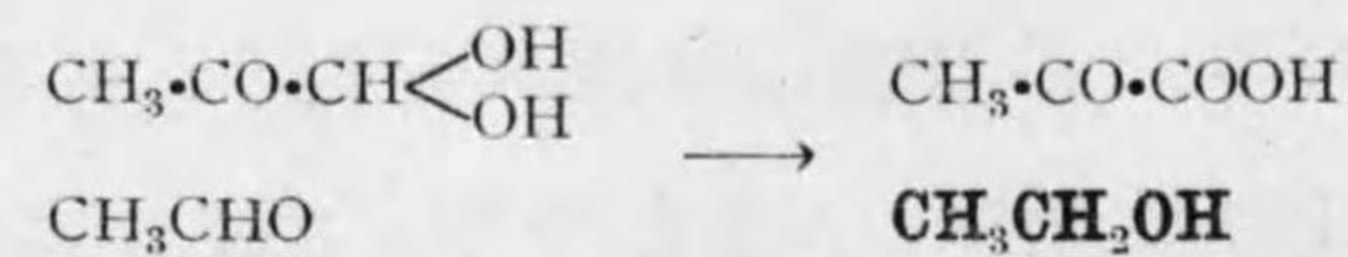
1 Hennich: Bioch. Z. **145**, 286 [1924.] 2 Tsuchihashi: Bioch. Z. **140**, 63 [1923]  
3 Wohl: Bioch. Z. **5**, 45 [1907] 4 Neuberg: Hb. d. Bioch. **2**, B [1925]





### 第一節 醱母内醱酵素

糖より分解によりて発生したる Methylglyoxal は水素受容質例へば Acetaldehyd の存在にては脱水素作用によりて焦性葡萄糖に變ず。



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



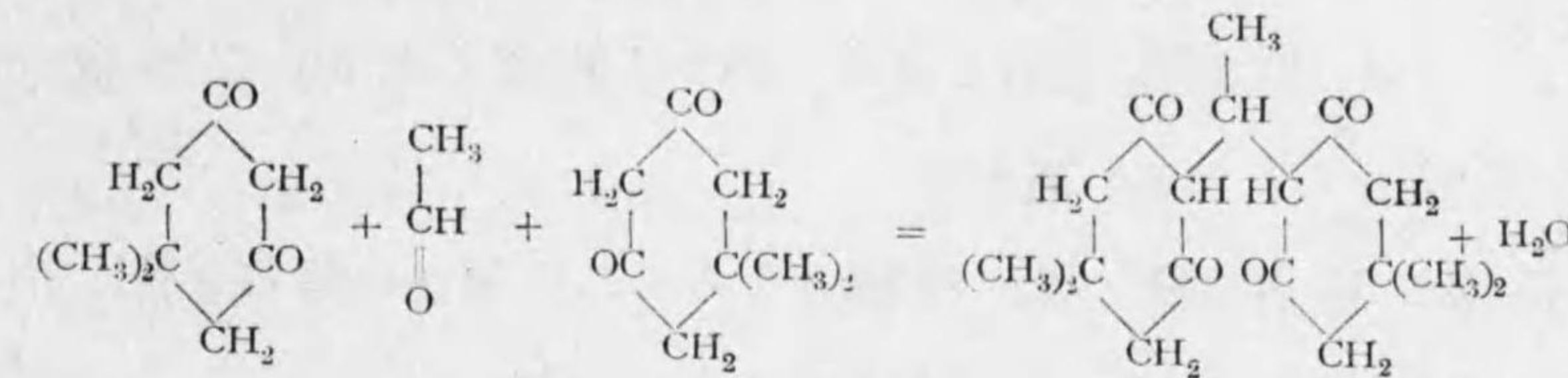
此 Aldehyd は更に Methylglyoxal の脱水素作用時の水素受容質として働き自身は Alcohol に變ず。故に Acetaldehyd は Alcohol-醱酵時に當り重要な中間産物を形成す。

酒精醱酵の際必ず常に Acetaldehyd の発生することの確證を與へたるは Neuberg の Aldehyd-捕捉法<sup>1</sup>なり即醱酵混合液に亞硫酸滴を加へ置く時は Acetaldehyd は生成せらるるに従ひ之に結合せられ更に變化を受くることなく多量に分離せらるることを得。

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

此時は Methylglyoxal が焦性葡萄糖に變ずる際分離したる活性の水素二原子は Glycerinaldehyd に誘致せられ Glycerin を発生す (Neuberg の所謂第二醱酵型)。かくの如き方法にて工業的に Glycerin を製造することを得 (Connstein u. Lüdecke<sup>1</sup>)

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



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



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

<sup>1</sup> Connstein u. Lüdecke: Ber. Chem. Ges. **52**, 1385 [1919]. <sup>2</sup> Neuberg. u. Reinfurth: Bioch. Z. **106**, 281 [1920]



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

## 第二節 動物性醱酵素

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

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

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

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

體內にて糖が非費酸素的分解を受くる時 Alcohol を發生するや如何といふに組織には Acetaldehyd を發生する酵素の設備あ

り且此 Acetaldehyd は水素受容質として作用し得るにより Alcohol に變ずることはあり得べく、實際組織に Alcohol を證明せられ又組織に於て Alcohol を酸化する酵素の存在するより見れば一部は Alcohol に變ずるものなるべきが如きも Alcohol の發生には同時に CO<sub>2</sub> の發生を伴ふべきに之なきは組織に於ては Alcohol 發生せず乳酸を化生するのみなりと考ふる人多し。

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

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

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

1 Embden (u. Mitarbeiter): Z. Physiol Chem. 137, 154 [1923] 141, 225 [1924]

2 Slosse: Arch. Internat. Phys. 11, 154 [1911]



Embden<sup>1)</sup>

其後 Levene<sup>2)</sup> は白血球も亦燐酸鹽の存在に於て葡萄糖を分解して乳酸を發生し然かも此際何等酸化産物の發生を認めざることを證したり。

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

尙 Meyerhof 等の確實なる測定により敍上の組織内に於ける糖の非費酸素的分解は乳酸の發生を導くものなること明かとなりたりと雖も然れども之に與かる酵素に就ては全く研究を缺けり。

#### 解糖酵素の性状

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

解糖酵素の特徴は其大なる敏性度にあり。即久しく貯はへられたる血球並びに解血作用を蒙りたる血球は全く解糖の作用を喪失す (Aibara<sup>3)</sup>, Fukushima<sup>4)</sup>, Kawashima<sup>5)</sup>)

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

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

1 Embden: Bioch. Z. **45**, 108; 彼の子弟 Bioch. Z. **45**, 81 2 Levene 及 Meyer: J. Biol. Chem. **11**, 361; **12**, 265 [1912]; **14**, 149, 551 [1913] 3 Aibara: J. of Bioch. **1**, 457 [1922] 4 Fukushima: Arch. Ges. Phys **205**, 344 [1924] 5 Kawashima: J. of Bioch. **2**, 131 [1922]

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

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

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

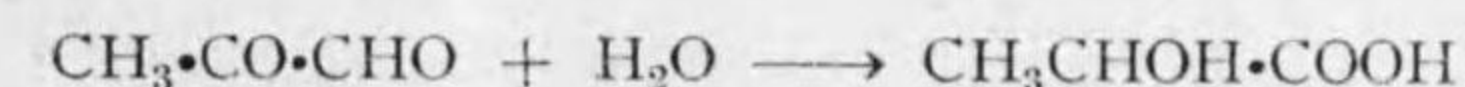
NaF は解糖作用を著しく障碍す。

HCN は影響なし。されど酸化を障碍するが爲め間接に解糖作用を促がす。

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

#### Glyoxylase

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



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

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

NaF の影響は解糖作用に對して甚だ少なし。膵臟中に Glyoxylase に對する強大なる招瘕體あり。此ものは消化酸素にあら



す、Insulin にあらず。十二指腸粘膜の浸出液中にも亦含有せらるる性質不明の物質なり。(Dakin 及 Dudley<sup>1)</sup>)

### 第三節 乳酸醱酵素

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

至適温度は約 30°, 至適酸度は pH=5-6 にして pH=3 に至れば作用終熄す。故に CaCO<sub>3</sub> を添加し置きて酸度の上昇を妨ぐ時は乳酸の發生量大なれども緩衝劑なき場合にては乳酸の量 0.5-0.8% に至れる時醱酵作用停止し、Yoghurt に見る如き強力なる細菌にても其乳酸量は僅かに 3% に過ぎず。NaF は著しく其作用を障碍す。

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

昭和 2 年 5 月 21 日 印刷

昭和 2 年 5 月 28 日 發行

不 許 複 製

生 化 學 提 要 : I

正 價 金 5 圓 50 錢

著 者  
發 行 者

柿 内 三 郎

東京市牛込區市谷加賀町1丁目11番地

印 刷 者 柴 山 則 常

東京市本郷區駒込林町172番地

印 刷 所 杏 林 舍

東京市本郷區駒込林町172番地

發 行 所 克 誠 堂 書 店

東京市本郷區本富士町2番地

(電話小石川7767・振替東京27981番)



8.127



47-5741



1200501261615

終