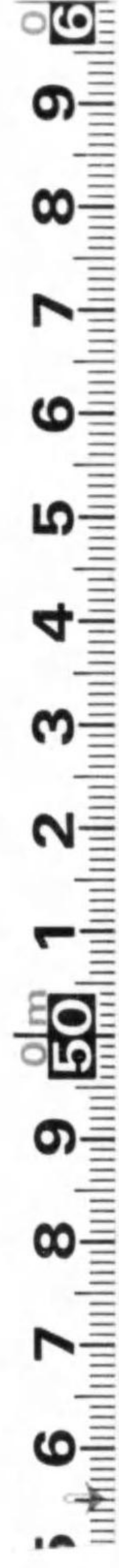




始



716
15
生化學提要

柿内三郎著

特 232
869

生化學提要

柿内三郎著



第七版序

今回の改版に際しては各所に内容を革新すると同時に可及的紙数の増加せざることに努めたり。然れども之れ素より劇務の餘業にして意に充たざる所多し。他日を待ちて大に之を改訂せんと欲す。

柿内三郎識

昭和十三年四月於東京

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, cm³, mm³ 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ごころあらば眞に著者の幸なり。但掲出の熟語中十數年來著者の使用し既に諸學者の贊同採用せられたるもの少なからず又從來學者の使用せしものなきを保せず。

初字の劃數に從て排列す

【3】		甲状腺素	Thyreoglobulin
土滴	Erdalkali	加壓蒸熱器	Autoklave
上皮小體	Epithelkörperchen	【6】	
【4】		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	【7】	
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	Ausnützungsquotient
内漿	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		
【5】		岐化	Differentierung
正-	Ortho-	【8】	
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	Gleichgewichtskonstant	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	性數	Geschlechtscharakter

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

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

生化學提要目次

緒 論

第一編 糖 質

第一章 一糖類……………3	第二章 二糖類……………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 蛋白質内 Amino-酸結合
状態.....94

第四章 蛋白質の性状.....99

第一節 物理的性状.....99

第二節 色彩反應.....101

第三節 沈澱反應.....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
る配合簇.....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 賦活體及び招癉體.....145

第九節 酵素の製出及び精製.....148

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

緒 論

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

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

第一編 糖質

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

第一章 一糖類

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

A. Aldo-糖

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

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

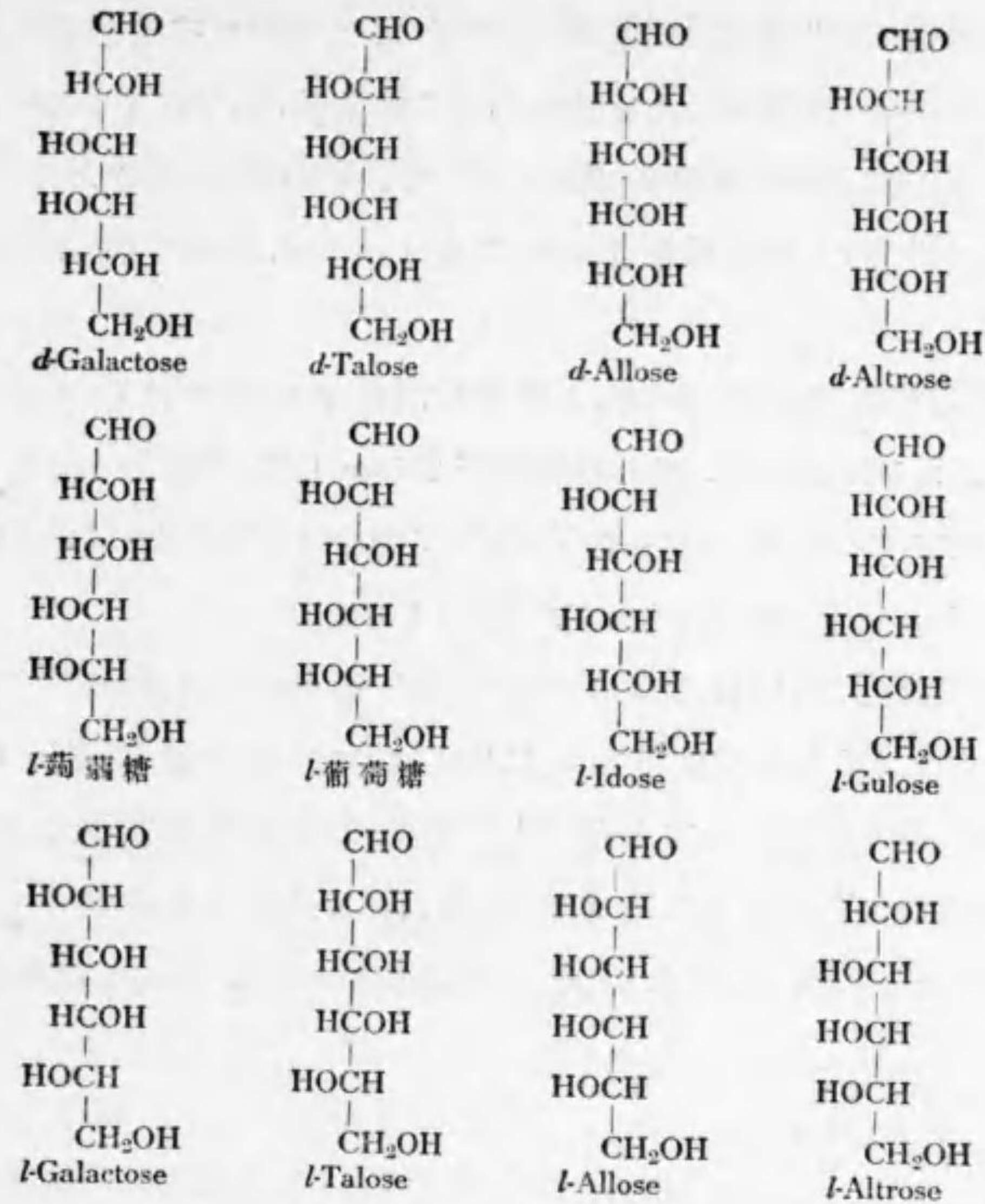
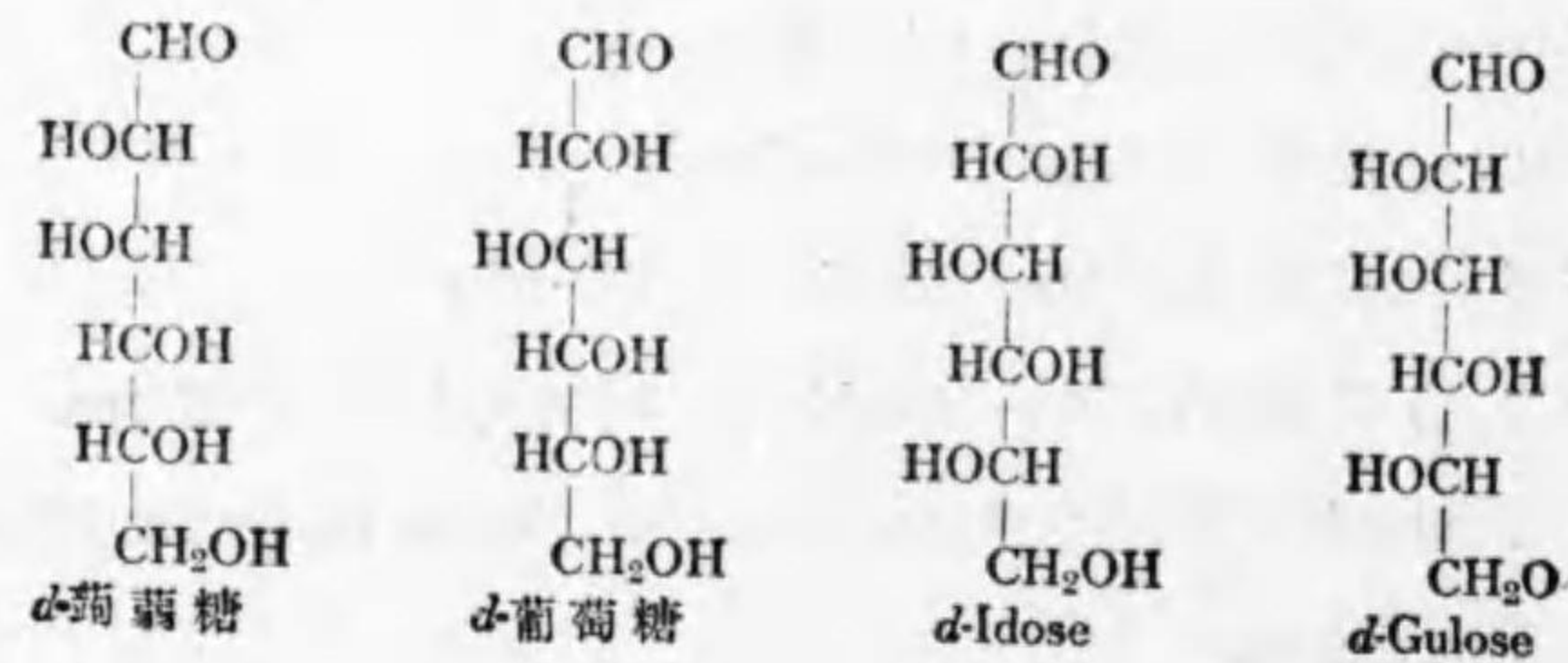
B. Keto-糖

1. Keto-三炭糖 $C_3H_4O_3$ Dioxyceton
2. Keto-四炭糖 $C_4H_6O_4$ 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。



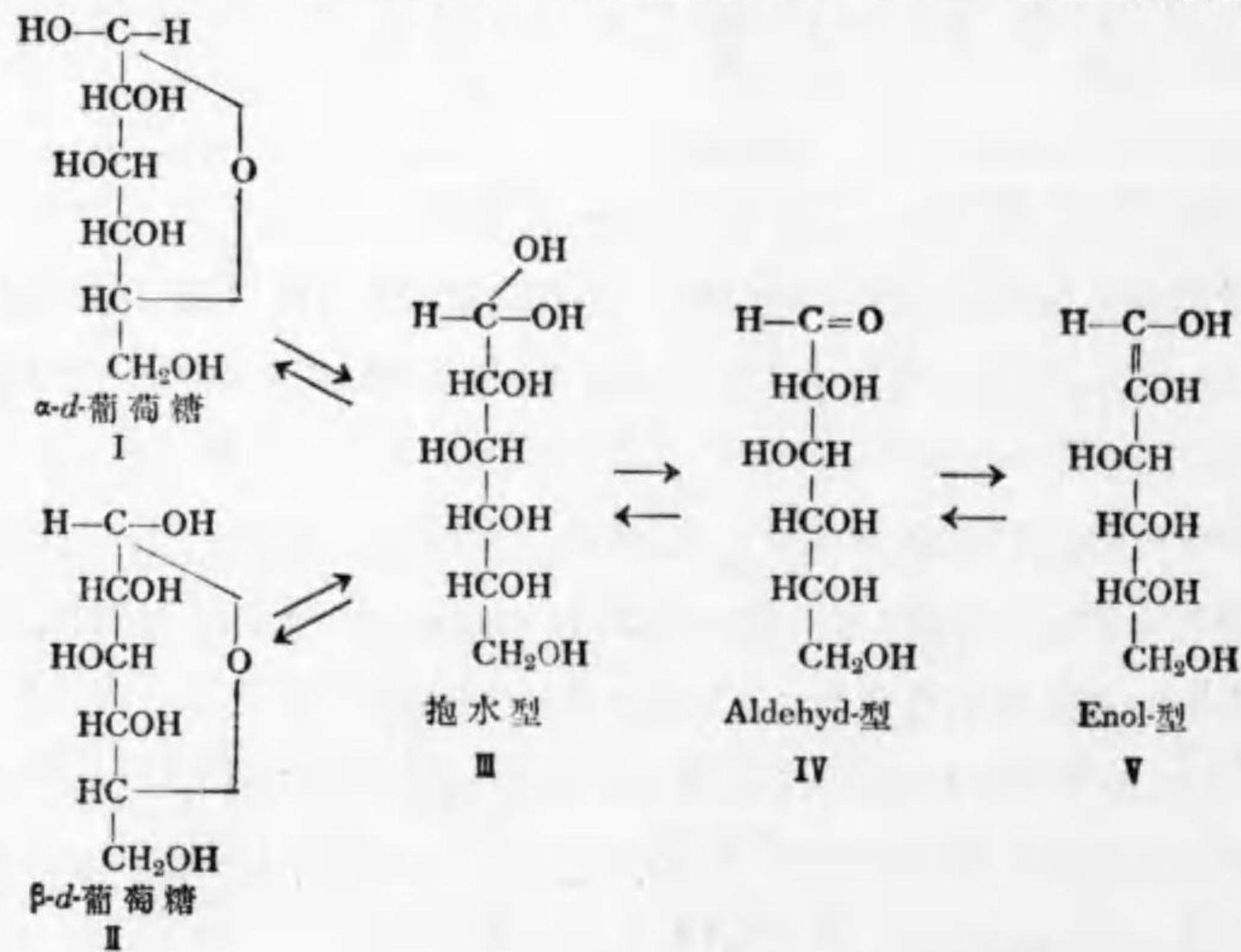
此構造式に見らるる如く對脚化合物の構造は各不齊炭素原子に於ける H 及 OH の位置を交換すれば得らるべし、葡萄糖に上の如き構造式を與ふる理由を簡単に擧ぐれば

1. 葡萄糖に酸化剤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)。

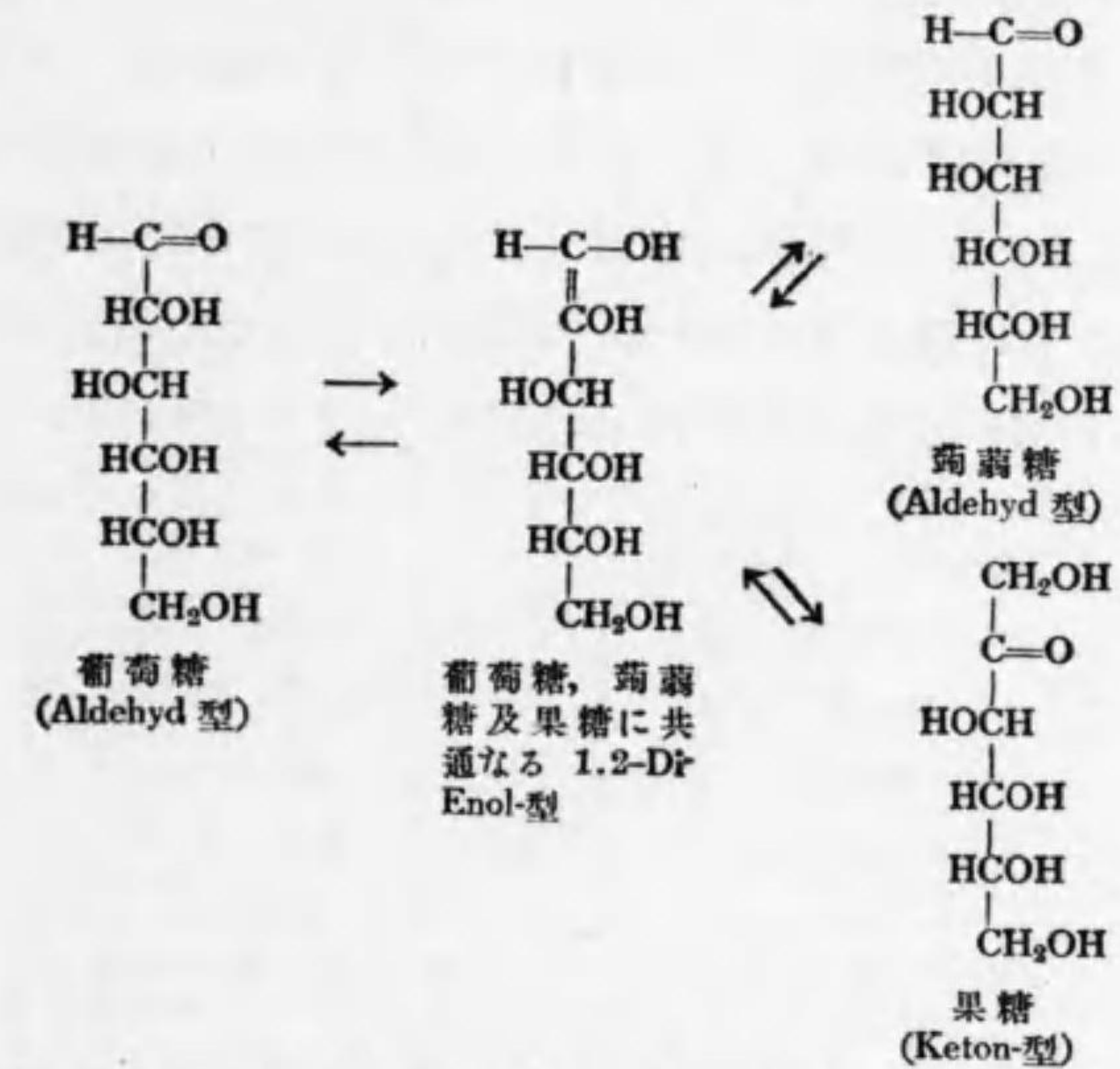
3. 葡萄糖に青化水素を化合せしめて得たる 2 個の光學異性體なる Cyanhydrin を水解し更に之を酸化して二炭素酸となすに其中の一方は分子内代償により光學的に不活なり(之れ蒟蒻糖の場合にはなきこきなり)。以上の諸點より葡萄糖を Talose 以外の Aldo-六炭糖より區別するこころを得。

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

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



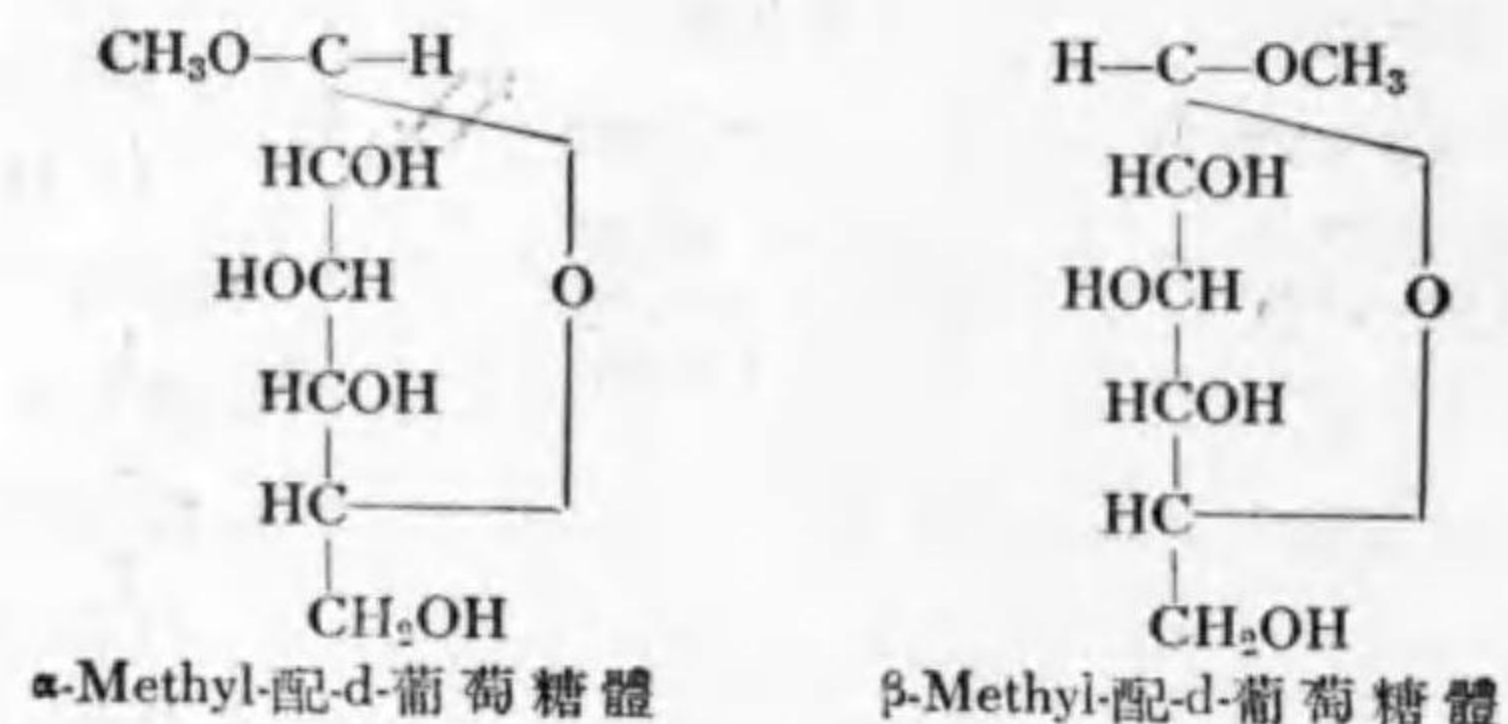
果糖の Enol-型を共通にし是等は互に平衡の状態にあるにより葡萄糖は溶液内に於て一部蒟蒻糖及果糖に變ず、尤も Enol-型の濃度小なるにより蒟蒻糖及び果糖への轉移は極めて徐々なり。鹼性反應は Enol-型の生成を促進す。



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 α -及 β -の二種の異性體に製出するこころを得。 α -d-葡萄糖は $+118^\circ$ の比旋を示し、 β -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、 α -及 β -型の量が一定の割合に達したる時平衡の状態に存す。常溫に於て平衡混合液の呈する比旋は $+52.5^\circ$ 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。

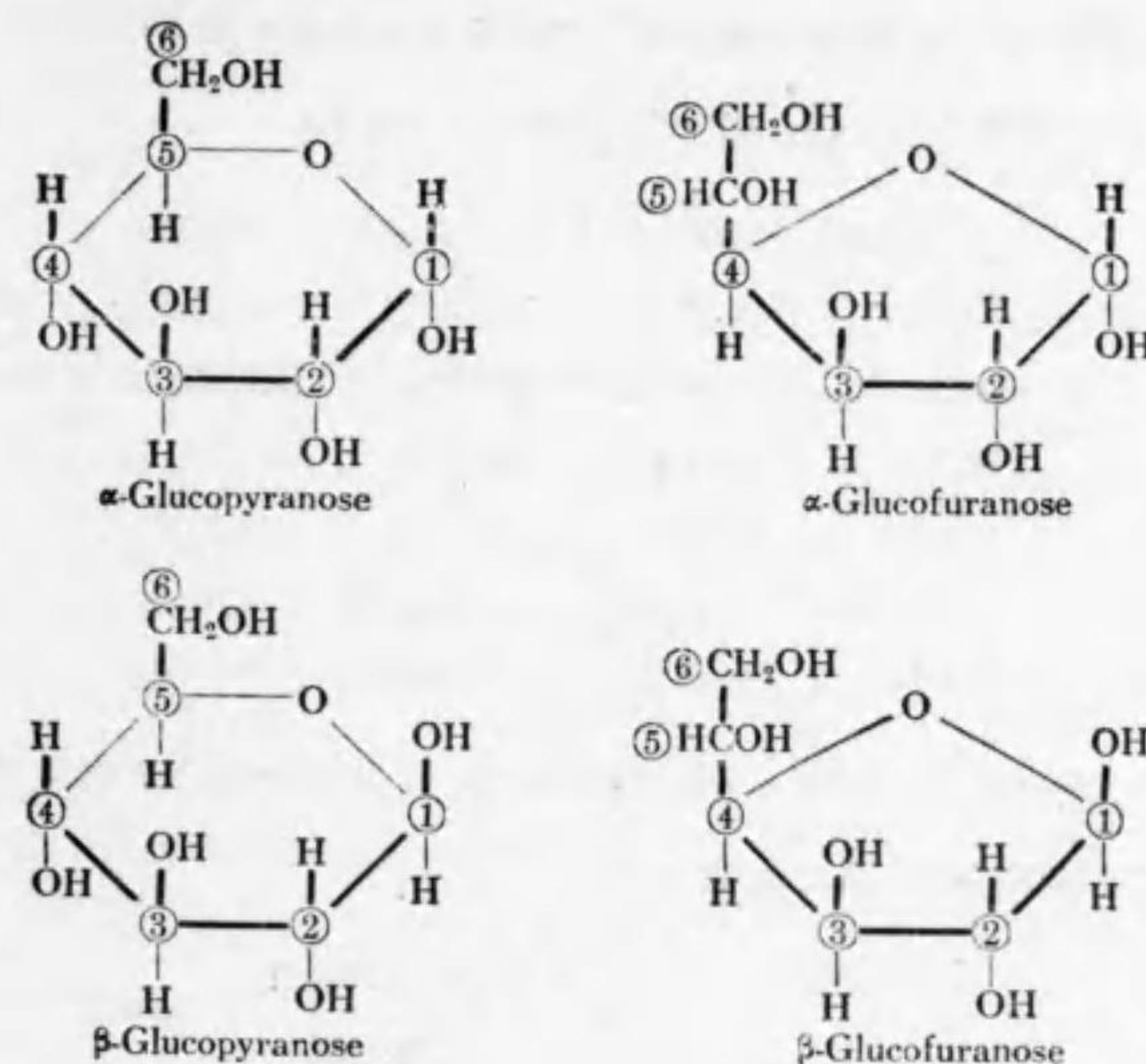
d-葡萄糖に α 及 β の兩型あるに相當し、d-葡萄糖の形成する配糖體にも亦 α 及 β の兩型あり。即 d-葡萄糖を Methylalcohol に溶解し之に乾燥鹽酸瓦斯を飽和せしめ數時間を経て混合物が還元力を失ひたる時之を炭酸鉛を以て中和し濃縮する時は比旋 157° 、熔融點 165° なる配糖體先づ結晶析出し、其母液中に比旋 -33° 、熔融點 104° なる配糖體を得。前者を水解すれば α -d-葡萄糖を生じ、後者(比旋度の小なるもの)を水解すれば β -d-葡萄糖を得。此の如き配糖體は共に還元力及び變旋性を有せず従つて Methylalcohol は持滿性 Aldehyd-基と結合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



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

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 γ -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むる爲め環内には C 原素の代りに其番號を示せり。



α 及 β -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 α -型とし、l-列にては左旋性大なるもの若くは α 右旋性小なるものを α -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 α -型とし、右に變旋するを β -型とす。l-列のものは之と反對なり。

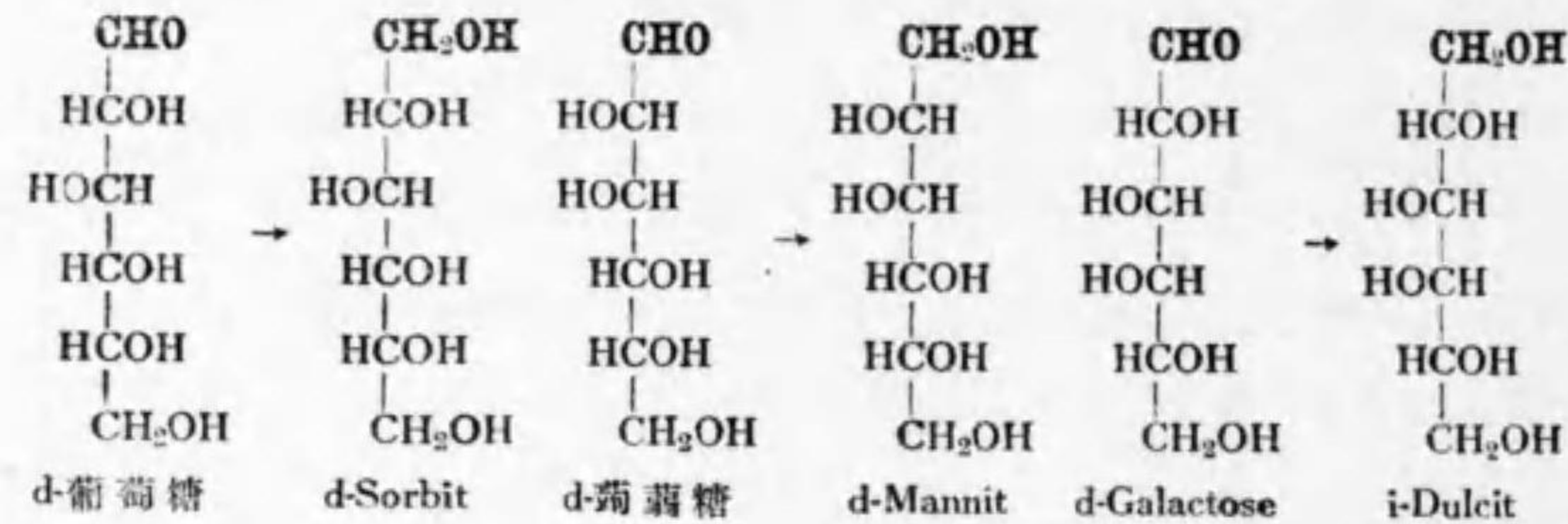
第二節 一糖類の一般性狀

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。

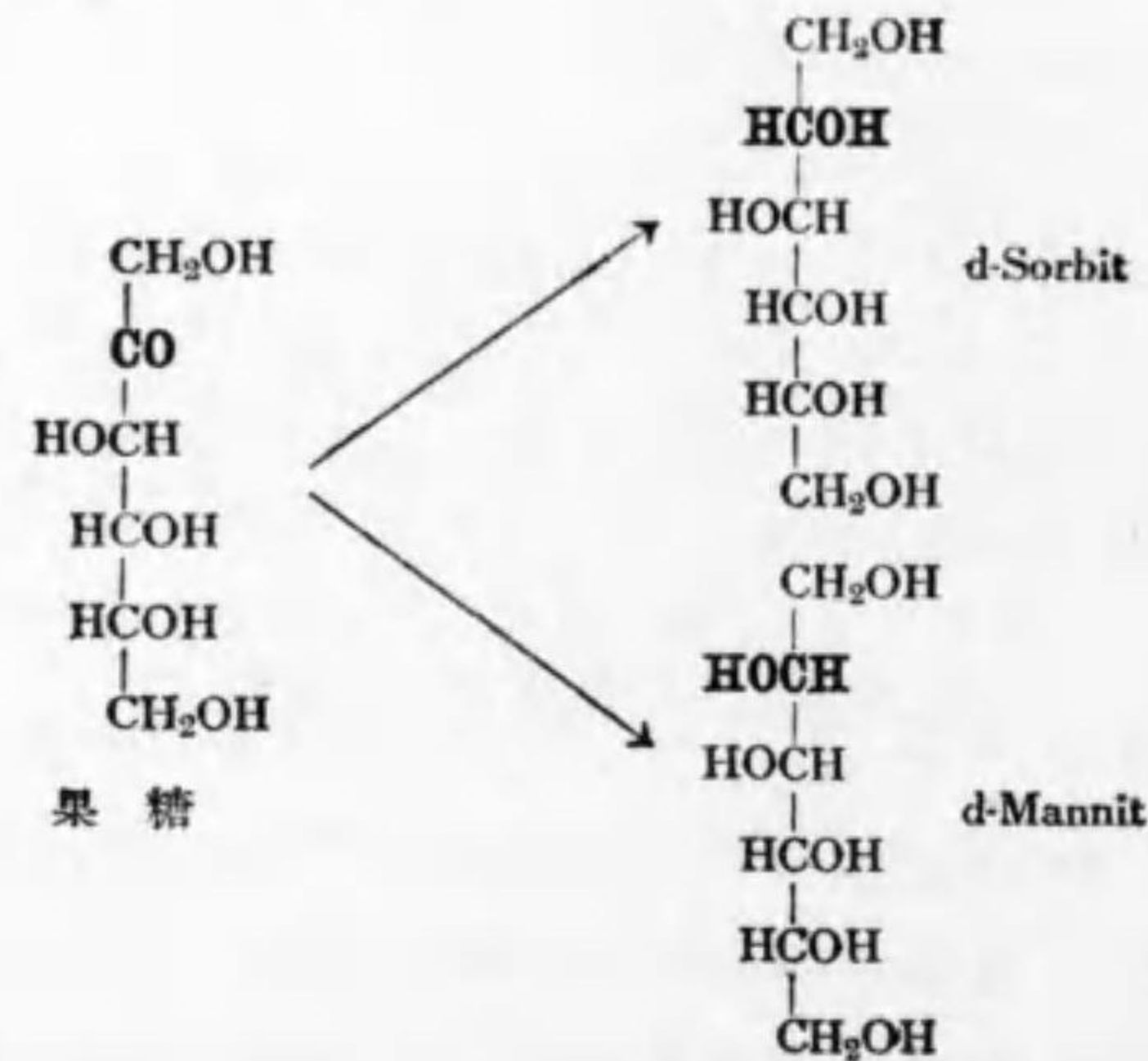
一糖類は其構造式にて知らるる如く其分子内に特有なる Aldehyd 若くは Keton-基を有すると同時に Alcohol-基を有するを以て是等の基に因する

反應を呈す。即ち

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



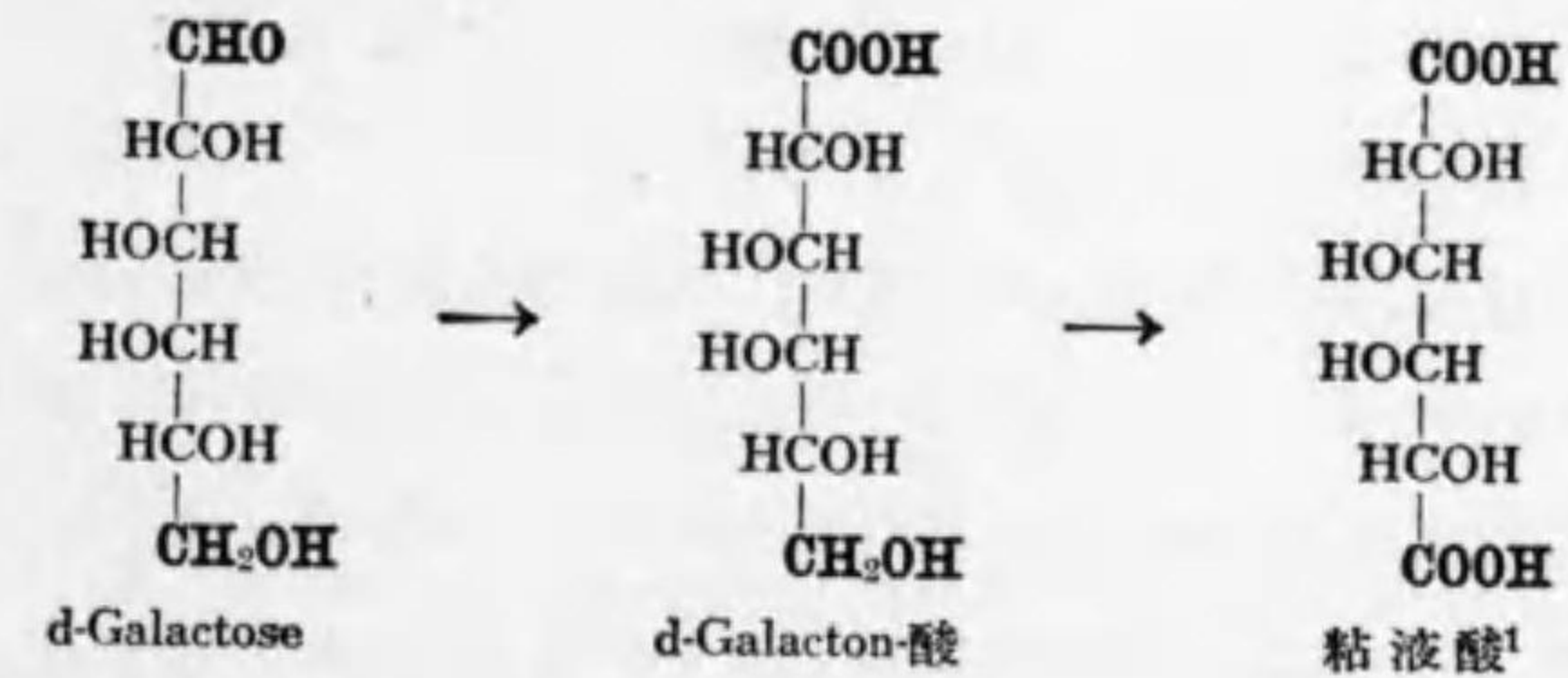
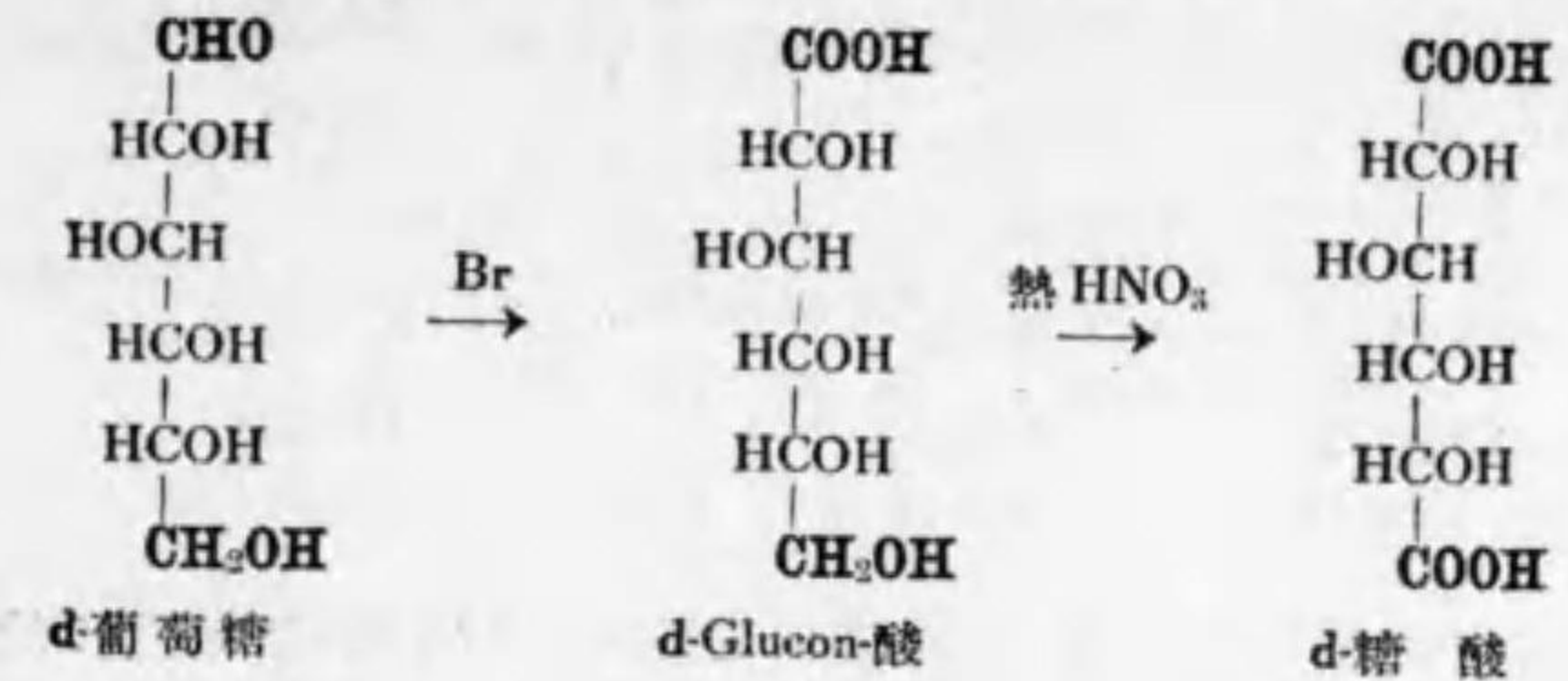
但し Keto-糖の場合には Keto-基の炭素に水素及び水酸基の附着する模様によりて二種の糖-Alcohol を化生す。



是等糖-Alcohol は酸化劑(稀硝酸, 滴性臭素液, 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(滴性溶液に於て臭素の作用)により一結晶性

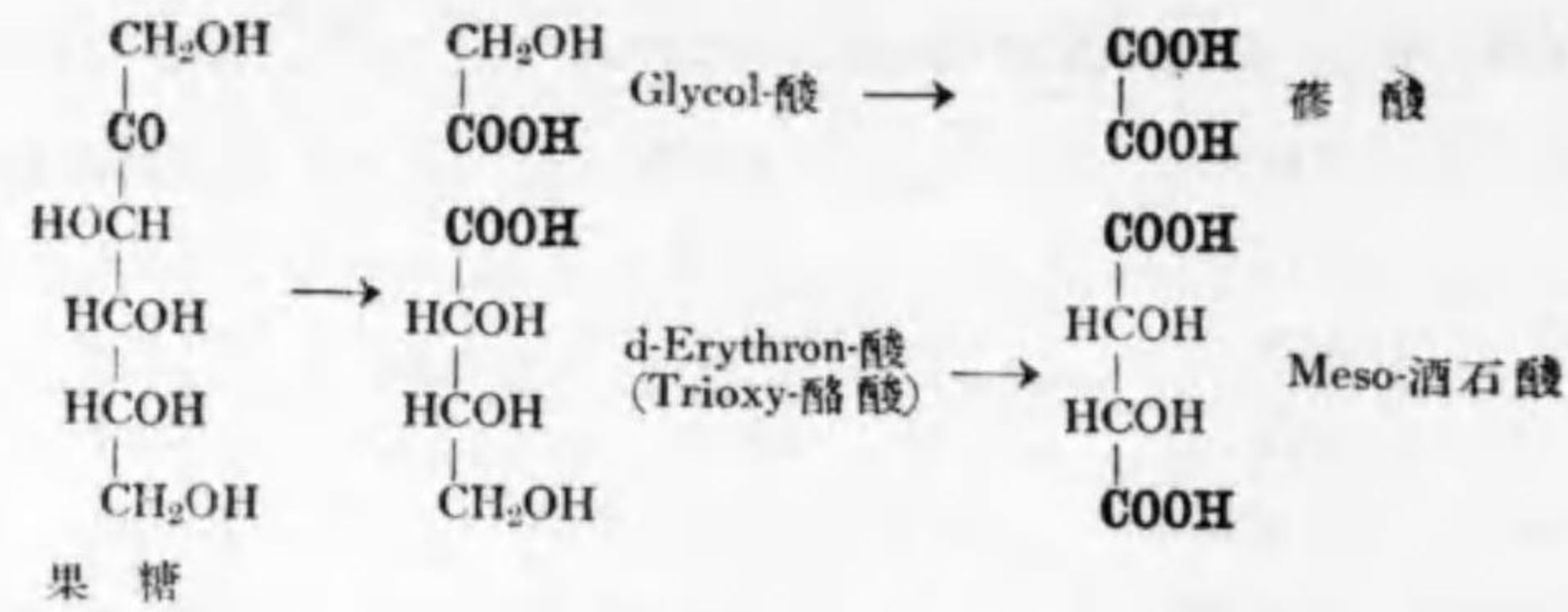
Oxy-酸に變じ, 強度の酸化(硝酸と共に煮沸)によりて二結晶性酸に變化



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晶性酸を作成するに當て初めて端在の Alcohol-基も亦酸根となる。

Keto-糖は酸化によりて同数の炭素原子を有する酸となること能はず Keto-基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²及び Glycol-酸³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



一結澗性酸並びに二結澗性酸の 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。

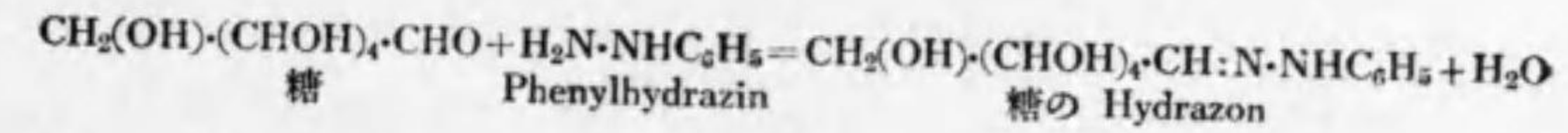
Glucon-酸及び之と同様な酸の特殊なる性狀として糖の合成に非常に重要なものは此等の酸を Chinolin 又は Pyridin と共に加熱したる時見る變化なり。一般に不齊炭素を有する物質は加熱に際し分子内轉位を起し原物質及び其對質¹⁾を生ずるを例とするものなるが Glucon-酸を Chinolin 又は Pyridin と共に 130°—150°C に加熱する時は α-炭素原子の處に於て分子内轉位起り其 Gulcon-酸の一部は葡萄糖に化生せらる。同様に d-Galacto-酸及び d-Talon-酸は此操作に際し互に變移す。

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ゝにより Aldehyd-基の還元性は増大し、Keton-基は還元性を獲得す。従つて澗性溶液に於て銀、銅、蒼鉛等の重金屬鹽によりて容易に酸化せられ Aldo-糖は其こゝ同一數の炭素原子を有する一結澗性酸に變じ、Keto-糖は Keton-基の處に於て分解して少數の炭素原子を有する酸に變ず。此澗性溶液に於て糖が重金屬鹽を還元する性狀は糖の檢出法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。

¹⁾ Antimer

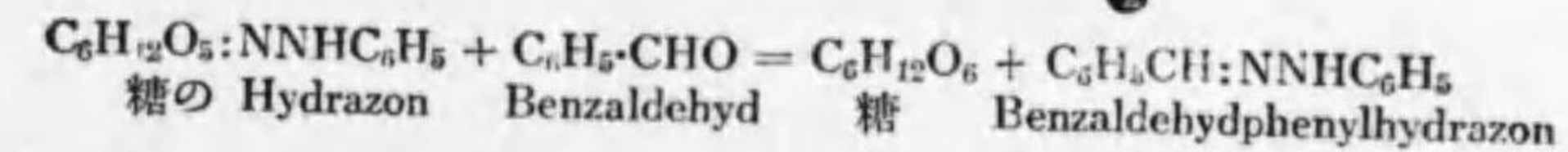
冷温に於て糖に醋酸性-Phenylhydrazin 溶液を作用せしむる時は Phenylhydrazin は先づ糖の Aldehyd-基又は Keton-基に作用して Hydrazon を生ず。



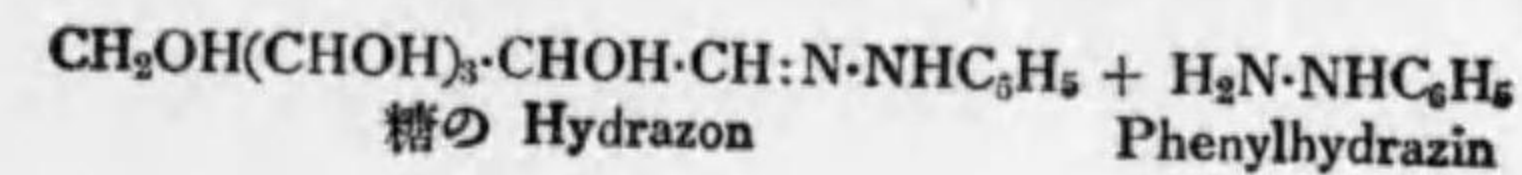
總じて糖の Phenylhydrazon は無色結晶性の物質にして通常水に溶解するも獨り葡萄糖は不溶解性の Phenylhydrazon を作るを以てこれを檢出するこゝを得。但し Methyl-五炭糖より生ずる Phenylhydrazon も亦溶解度小なり。

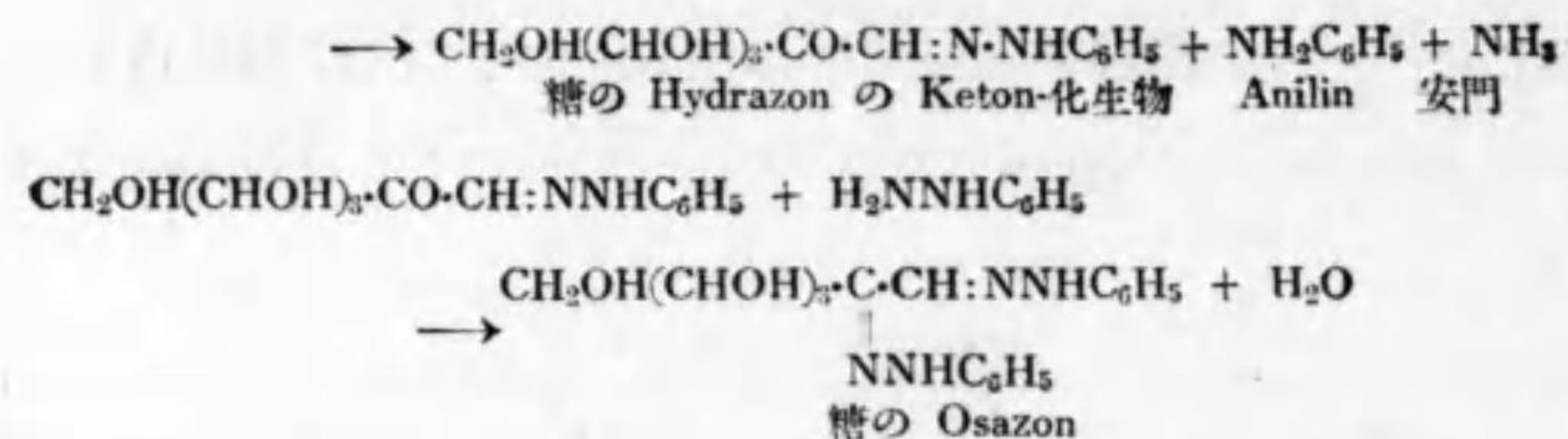
他の糖の Phenylhydrazon は大抵水に容易く溶解す。然れども Phenylhydrazin の代りに p-Bromophenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin, Diphenylhydrazin, Methylphenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, β-Naphthylhydrazin, Diphenylmethandimethyl-dihydrazin 等を用ゆる時は不溶解性の Hydrazon を作るこゝを得。

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 Phenyllosazon 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。

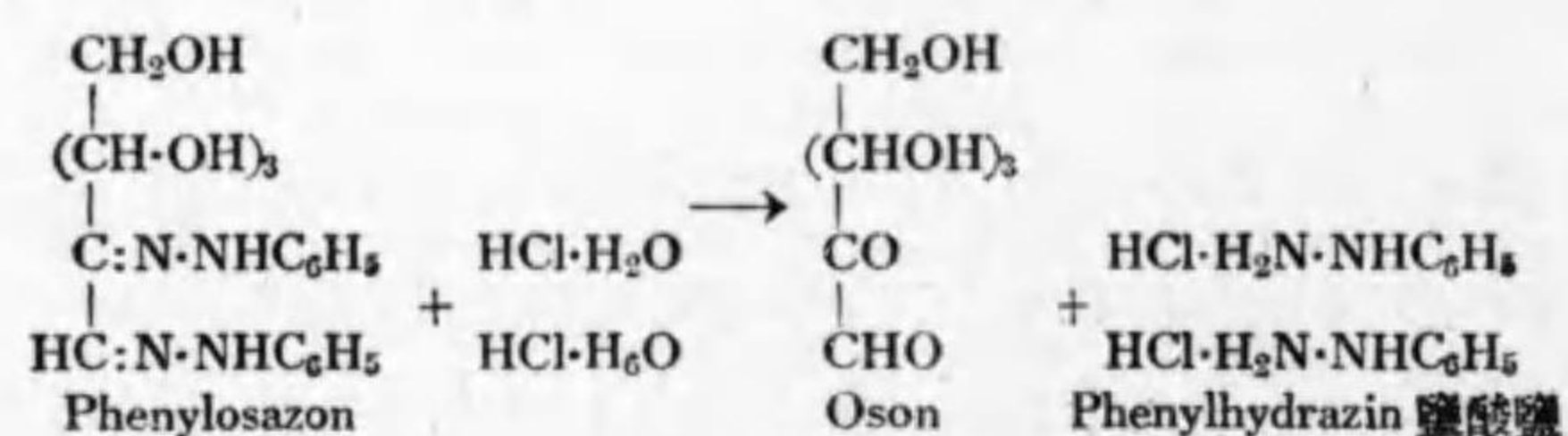




Osazonは糖類に甚だ特殊にして水に溶解するこま少なく黄色の針状晶を呈す、その熔融點、溶解度、光學的性状は各糖類により異なるを以てこれにより糖の種類を定むるを得べし、尤も葡萄糖、菊糖、果糖は皆同一のPhenylosazonを作るのみならず、Glucosaminも亦同一のOsazonを作るを以てこれら物質間の鑑別には用ひられず、Osazonは一糖類のみならず還元性二糖類にも亦發生するも、こゝに生じたるOsazonは熱湯によく溶解するのみならず一糖類のOsazonと異なりたる晶状及び旋光性を有するを以て容易にこれより鑑別せらるるを得。

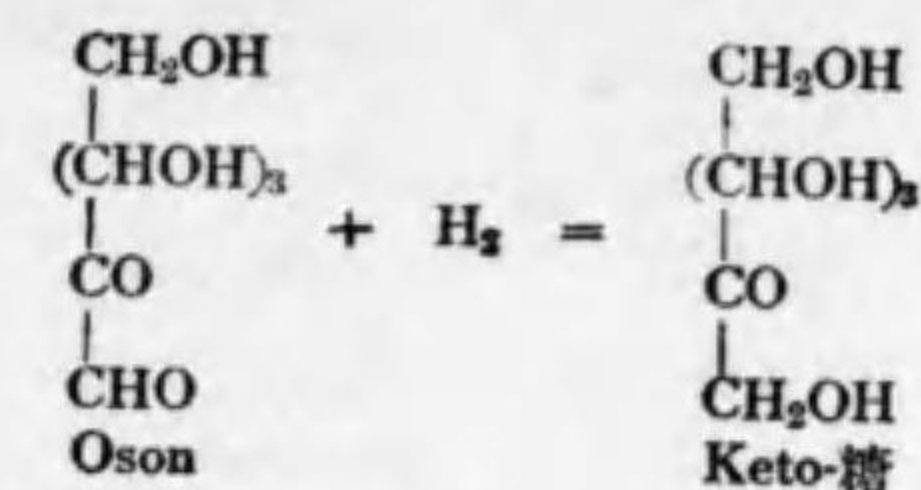
Methylphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ はAldo-糖に作用するこま遅く主としてKeto-糖と作用してOsazonを作るを以てKeto-糖の鑑識に用ひらるるを得。

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



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

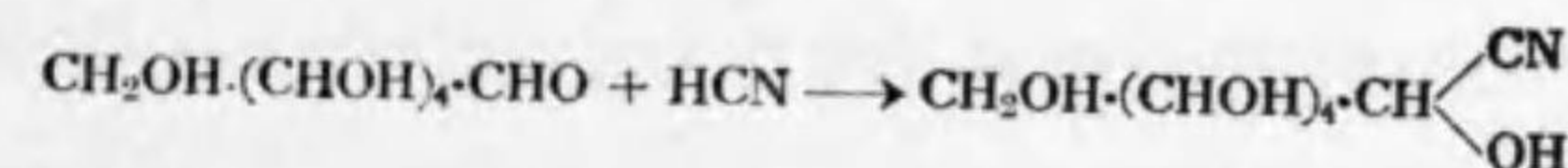
¹⁾ Syrup



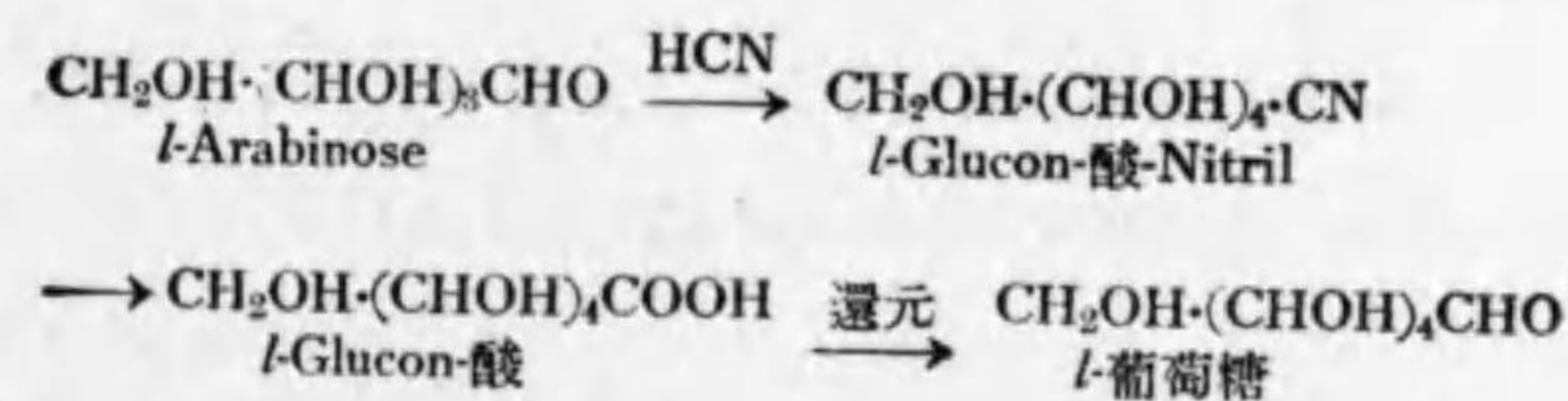
かくの如き方法によりAldo-糖を順次Osa-zon, Oson等に導き終に之に相當するKeto-糖に變ぜしむるこまを得。

5. 青化水素添加

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



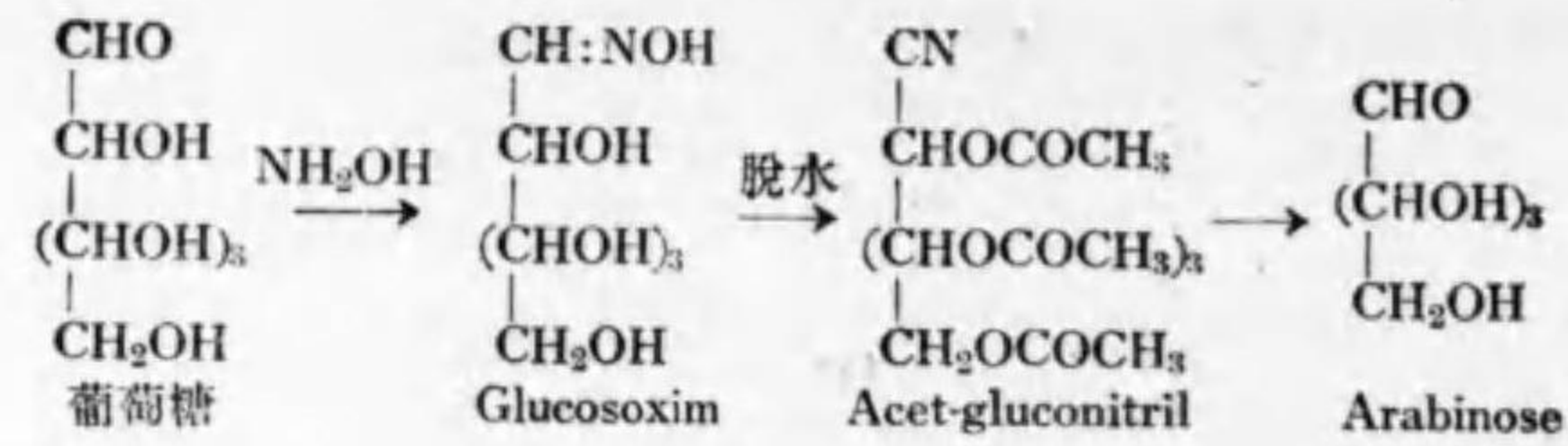
此際普通に二個の異性體を生ず之をBarytを用ひて水解する時は安門を分離して炭素原子數一個多き糖の酸に變ず。故に此の酸のLactonを弱硫酸性反應(Lactonの水解を妨ぐる爲なり)に於てNatriumamalgam若くは沃化水素にて還元する時は元の糖より炭素數一個多き糖を得べし(Kilianiの法)。例へば此の法によりl-Arabinoseよりl-Glucoseを得るが如し。



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



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



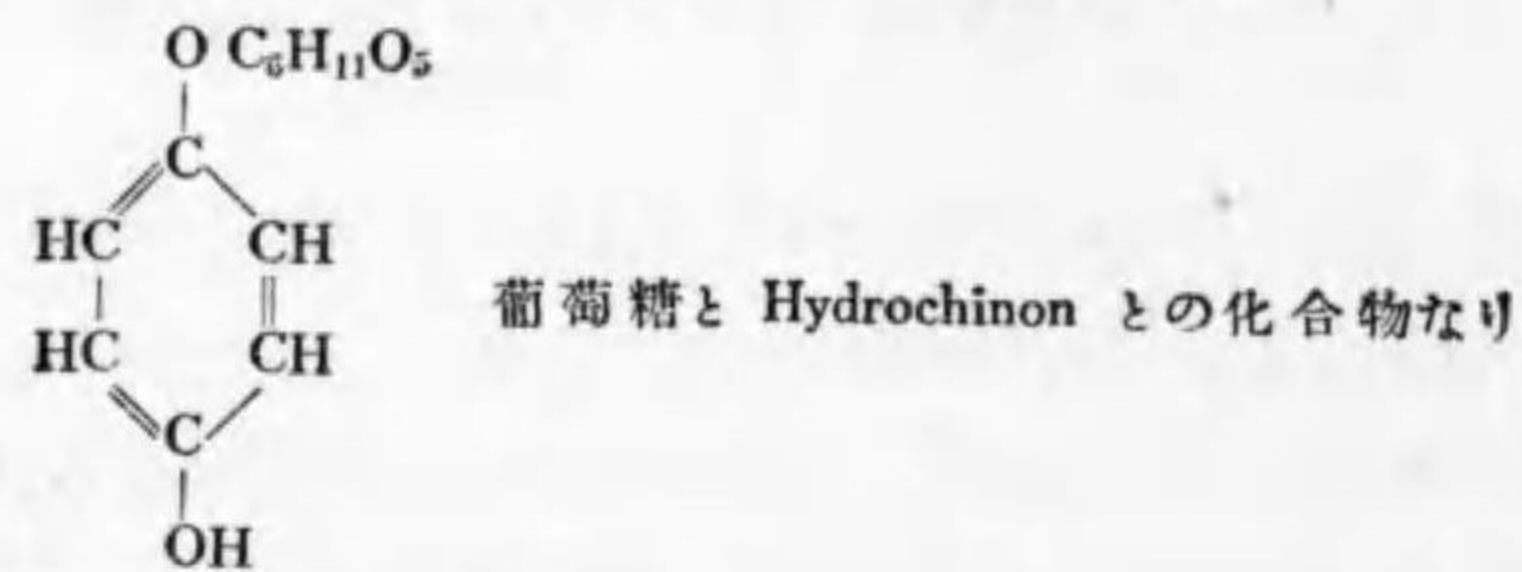
此方法によりて葡萄糖を漸次分解して Arabinose, Erythrose, Glycerose, Glycolaldehyd に變ずることを得。

上記 Kiliani の法及び Wohl の法を用ひ任意に諸種の糖を製出して其構造を明かにすることを得。尙高級の糖より低級の糖を作るに Ruff の法あり。之は糖を適宜に酸化(鹽素液にて酸化)して一結鹼性酸をなし、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。

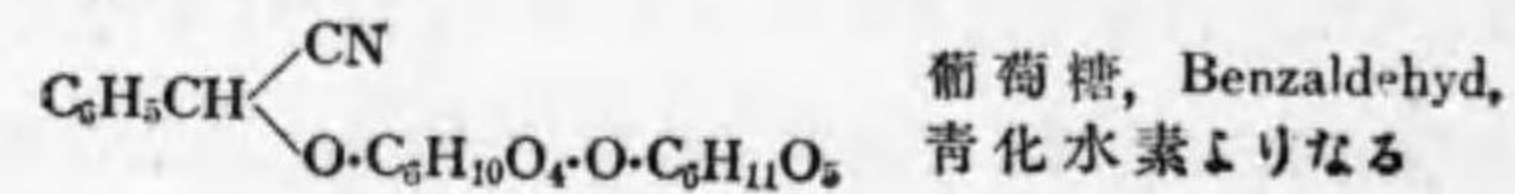
7. 配糖體 糖は其 Alcohol-基の水素を他の Alcohol 又は Phenol の殘基にて置換して Ether 様の物體を發生す。之を配糖體と稱す。配糖體は一般に酵素及酸の作用を蒙りて其構成成分に水解せられ、鹼に對しては抵抗性大なり。第8頁に記載したる Methyl-配葡萄糖體は人工的に得られたる配糖體の一なり。

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)

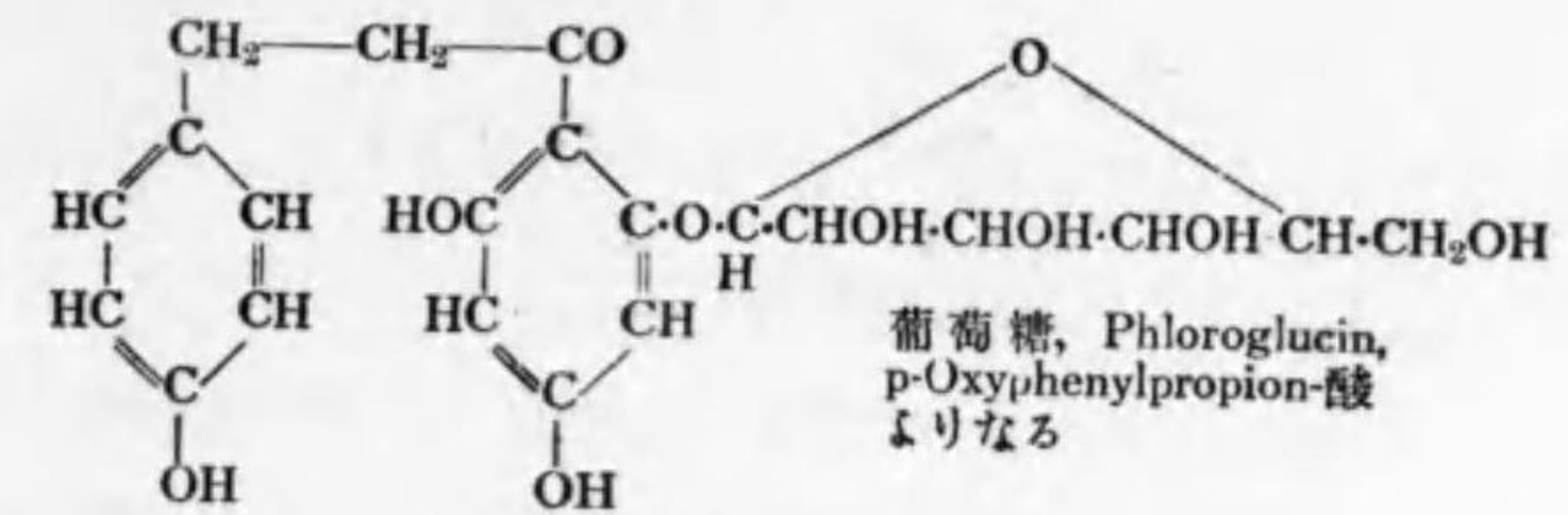


Amygdalin (杏仁中にあり)



1 Glucosid

Phlorhizin (種々の植物の根にあり)



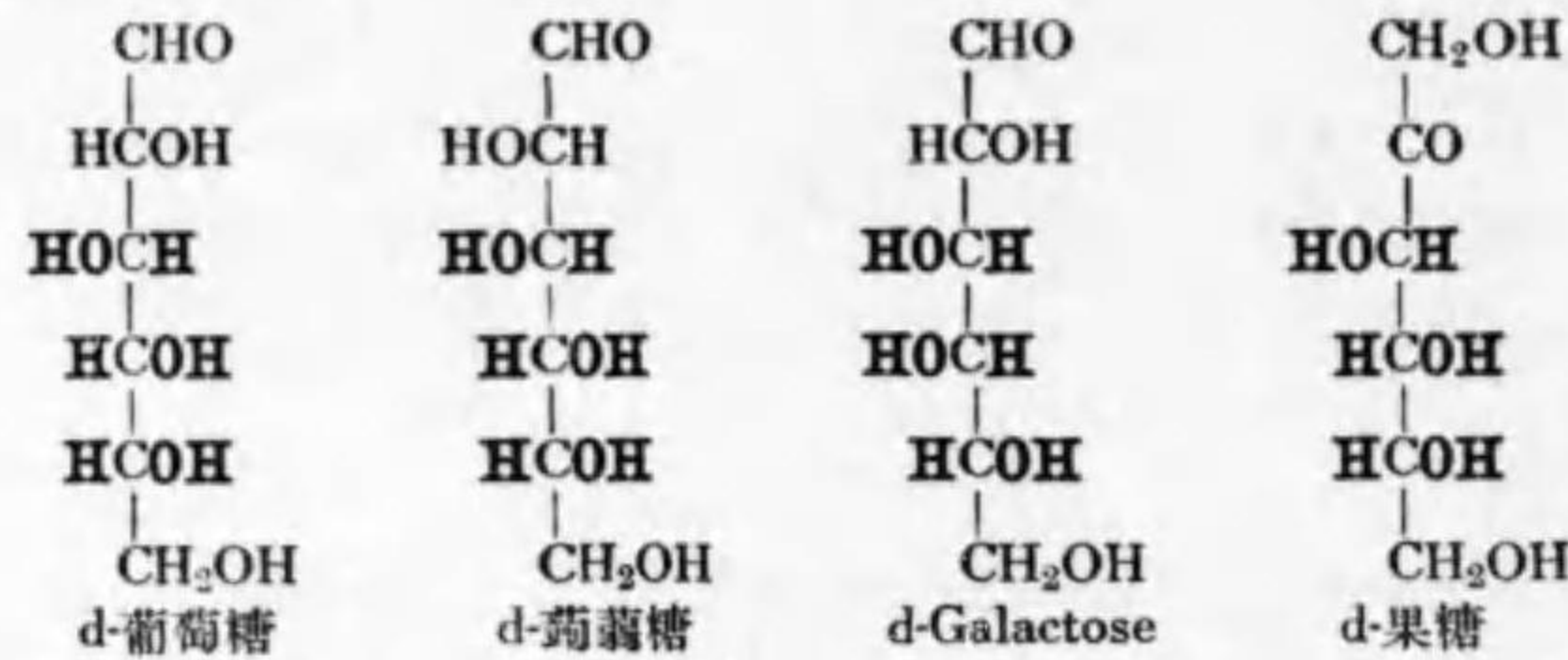
複合糖質も亦一種の配糖體と看做すべきものなり。

一般に配糖體を合成せんと欲せば Acetbrom-葡萄糖と Phenol 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 を Chinolin の存在にて加熱する時は順程の間に配合更新せられ α-及 β-Phenol-配糖體の混合物を得之を CCl₄ 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人工的のものとの間を問はず弱酸による水解の度に難易の差を呈し、又 Emulsin 及 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 は糖を鹼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 麥酒釀母を種々の糖類に作用せしむるに Aldo-六炭糖中には d-葡萄糖, d-菊糖, d-Galactose; Keto-六炭糖中には單に d-果糖のみ酒精醱酵を蒙る。此中 d-葡萄糖, d-菊糖及び d-果糖は殆んど同一の速度を以て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。

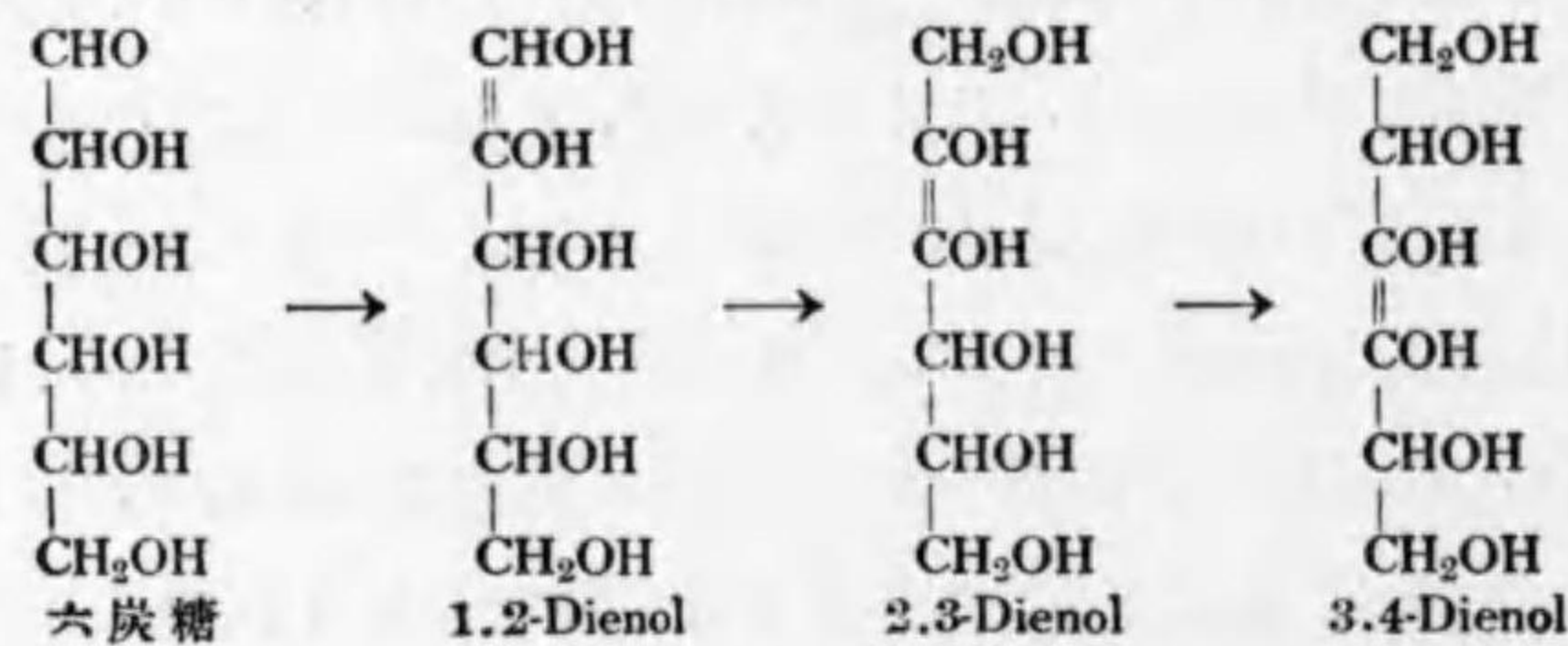
他の一糖類中酵母の作用を受くるは d-Glycerose, Dioxyacetone 及び d-
菊糖九炭糖のみなり。l-型六炭糖類を初め其他の糖は醱酵せず。

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



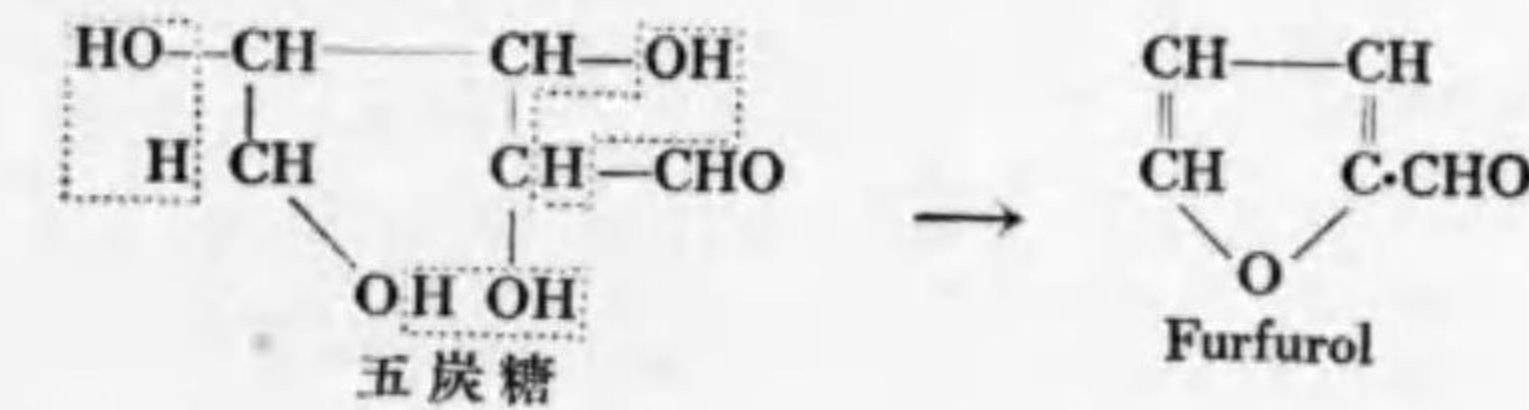
醱酵作用の機序に就ては酵素の條下に詳述すべし。

10. 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 に變化するこ同時に容易に酸化作用を受け各 Dienol は其二重
結合の箇所に於て分解するが故に蟻酸, 乳酸, 4個乃至6個の炭素原子を
有する Oxy-酸等を發生す, 此の内最も多量に發生するは dl-乳酸なり。

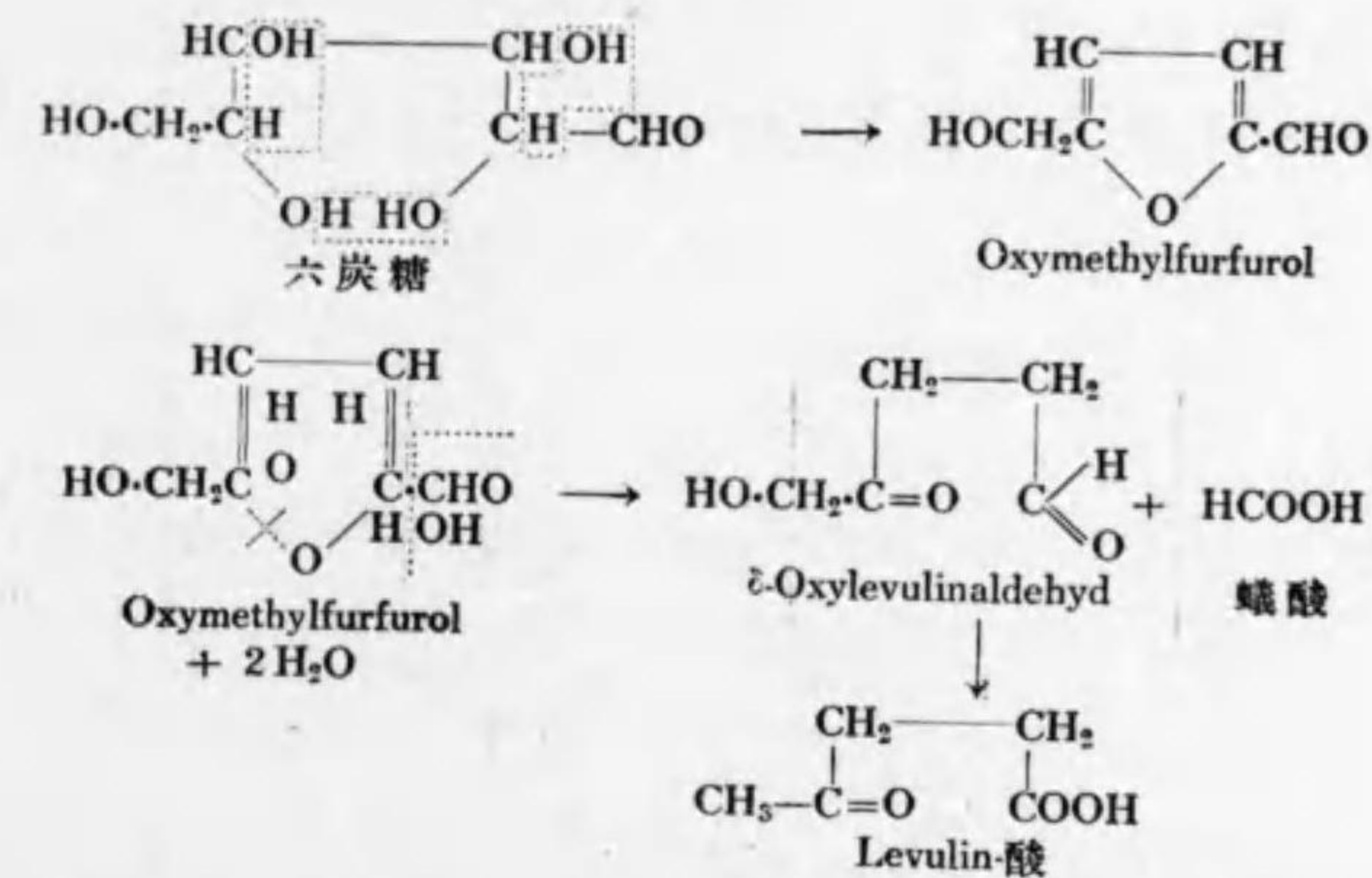


又 Dienol 化合物は多數縮合して樹脂状質を形成し溶液は黄色乃至褐
色に變ず。

11. 酸の作用 稀薄なる酸類は低温に於ては糖に對し殆んど作用を呈せ
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検出に用ゐらる。

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 と稱し膠質の性状を示す。

第三節 低級一糖類

1. Glycolaldehyd $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$

Dioxymalein-酸を加熱する時得らる。熔融點 $95^\circ-97^\circ$ なる板狀晶なり。

2. Glycerinaldehyd $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$

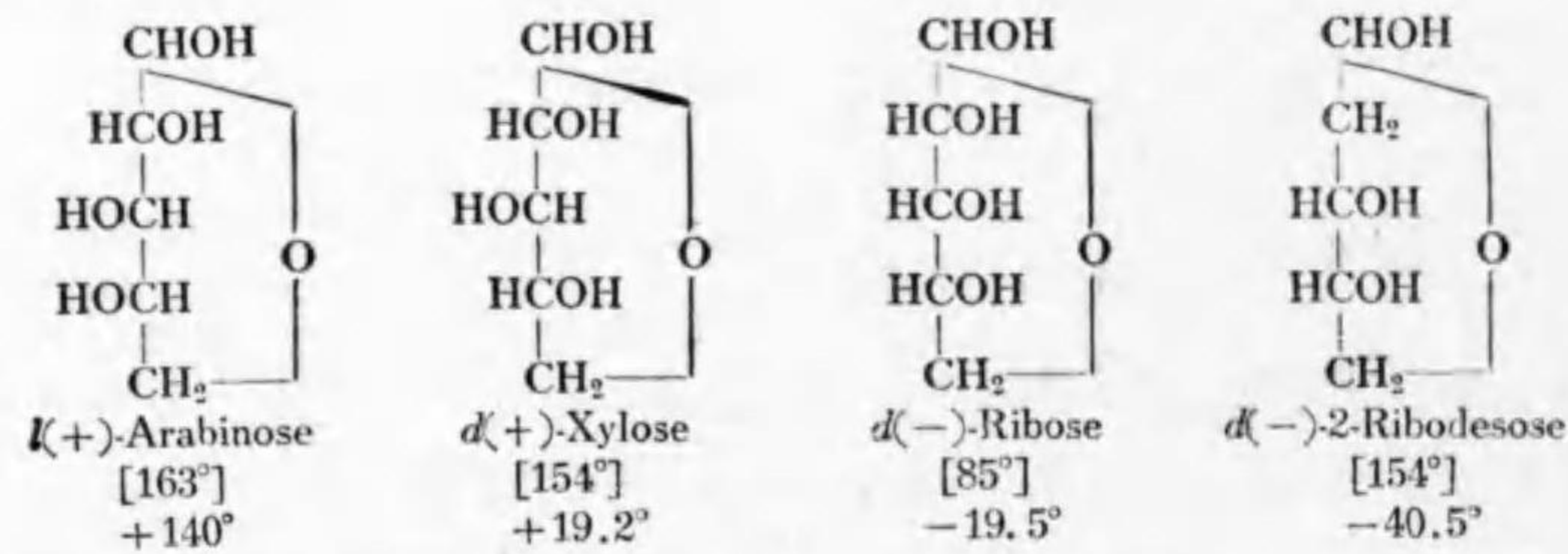
Acroleinacetal を過-Mangan-酸鹽にて酸化して得らる。Glycerinaldehyd-抱水物は安定性大にして變化を受け難し。

3. Dioxyaceton $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$

Glycerin の鉛鹽に臭素を作用せしめて作る。結晶の熔融點は大約 80° なり。體內にて速かに利用せらる。

第四節 五炭糖類

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



L-Arabinose は Arabia-Gom 及び櫻-Gom 中に Araban として存在し **d-Xylose** は 潤葉樹の木質、藁、綿實の殻皮、孟宗竹の鋸屑等中に xylan として存在す。 **d-2-Ribose** は Inosin-酸、Guanyl-酸、醸母核酸中に含有せられ、 **d-2-Ribodesose** は胸腺核酸中に含有せらる。

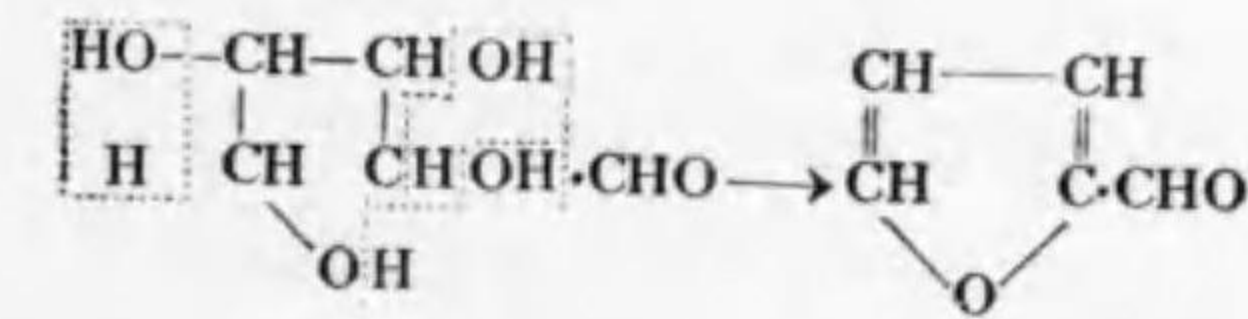
五炭糖の性状 1. 五炭糖は普通 Aldo-糖の反應を呈す。Natriumamalgam にて還元せらるれば五價の Alcohol に變じ、硝酸にて酸化せらるる時

は Tetraoxy-一炭素酸、次で Trioxy-二炭素酸なる。

Fehling の液を還元し、Phenylhydrazin を合して Hydrazon 及び Osazon を發生す。

2. 醸母によりて醱酵せらるるこみなし。

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



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

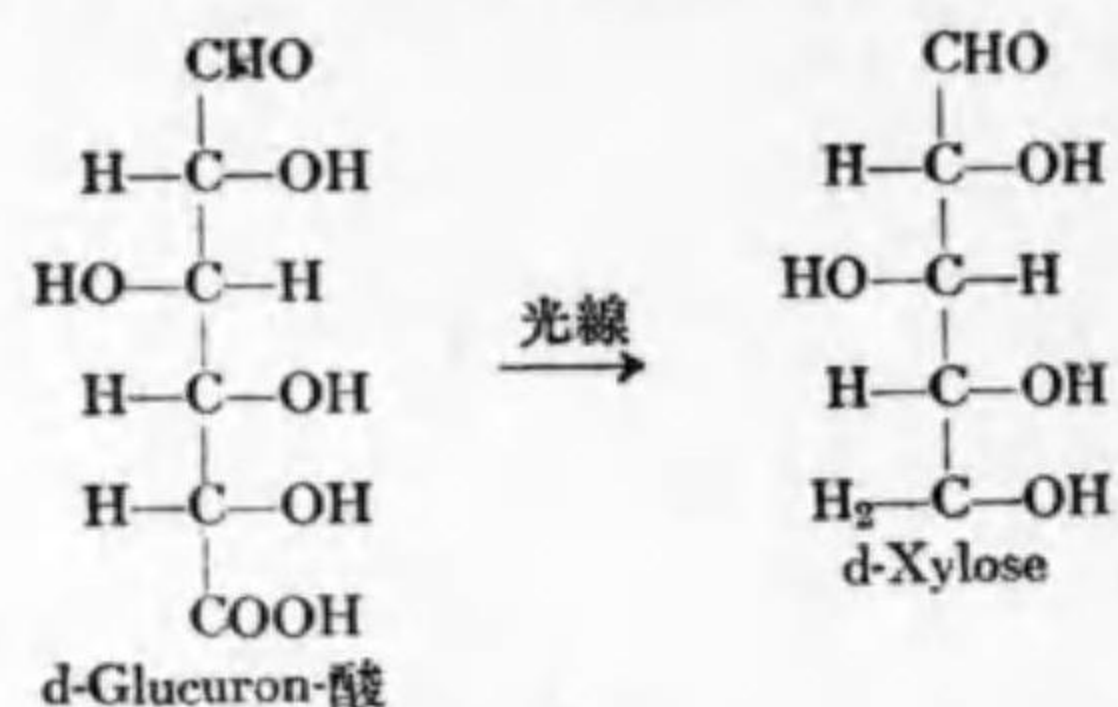
4. 五炭糖類を Orcin 又は Phloroglucin-鹽酸と共に熱する時は青綠色又は赤色の色彩反應を呈し屢五炭糖類の有無を検出する爲めに用らる。又此反應を用ゐて分光度的定量を行ふこころを得 (Scheffer¹⁾。

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

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

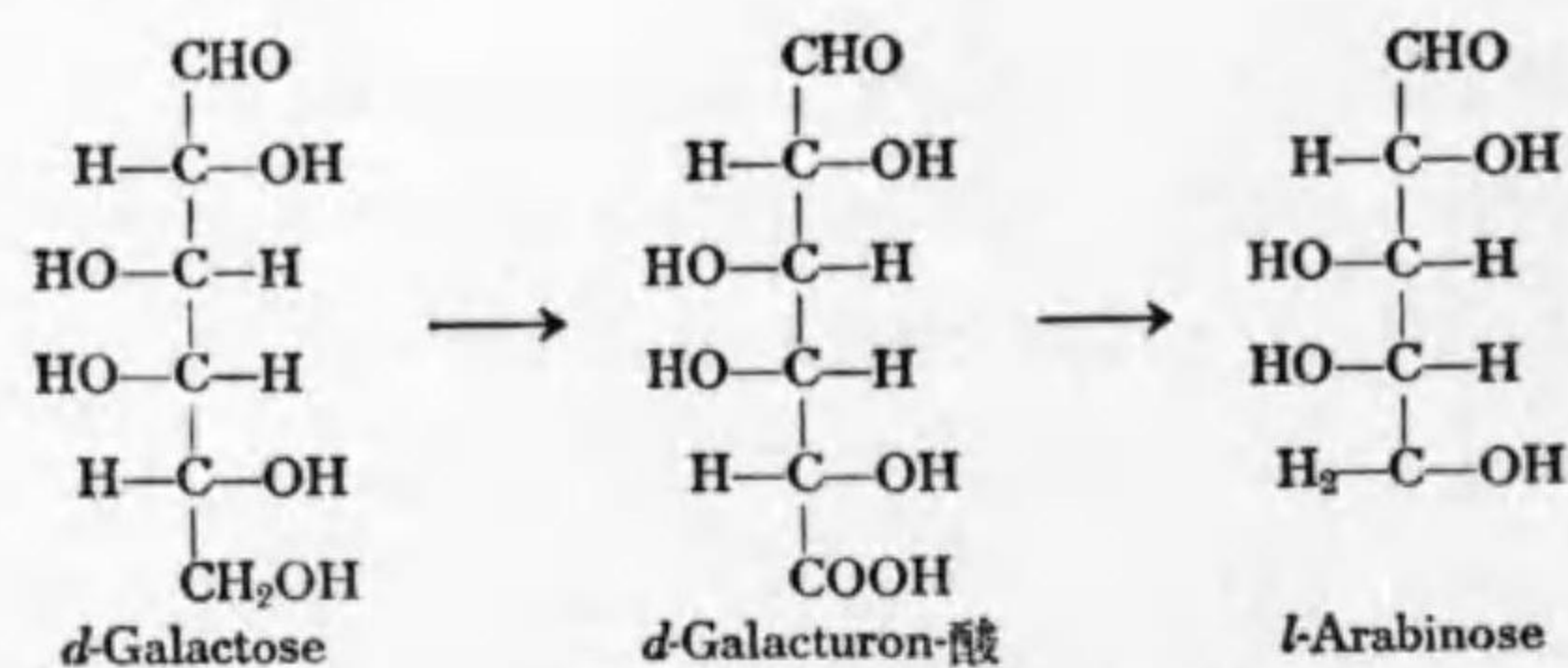
¹ Scheffer: Bioch. Z, 147, 94, (1924)

より二分子の炭酸を失ひて Ethylalcohol に變ず。



若し葡萄糖が Aldehyd の處にて酸化せられたる d-Glucuron-酸より CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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。

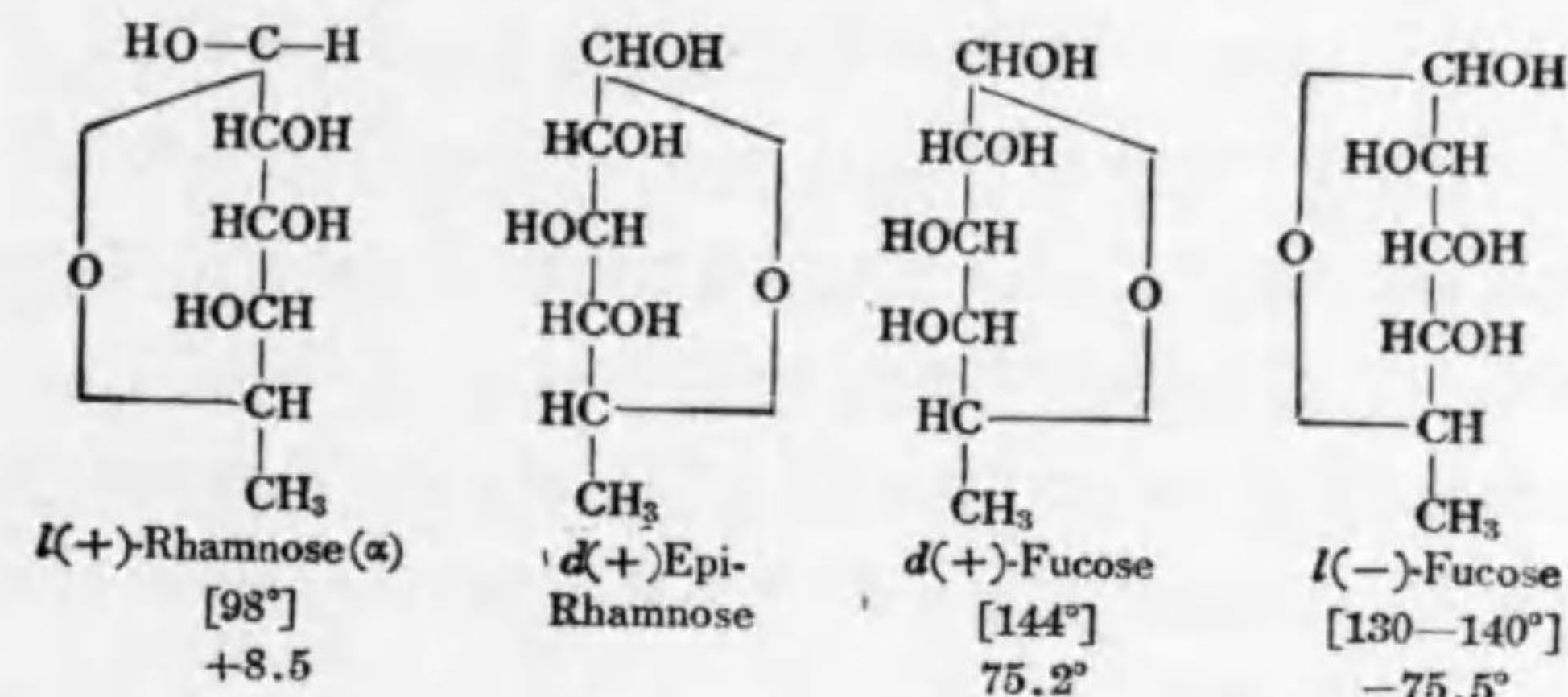
Bacteria 中 d-Glucuron-酸を d-Xylose に變化せしむるものあり。

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 Methylfurool 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 は酸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。

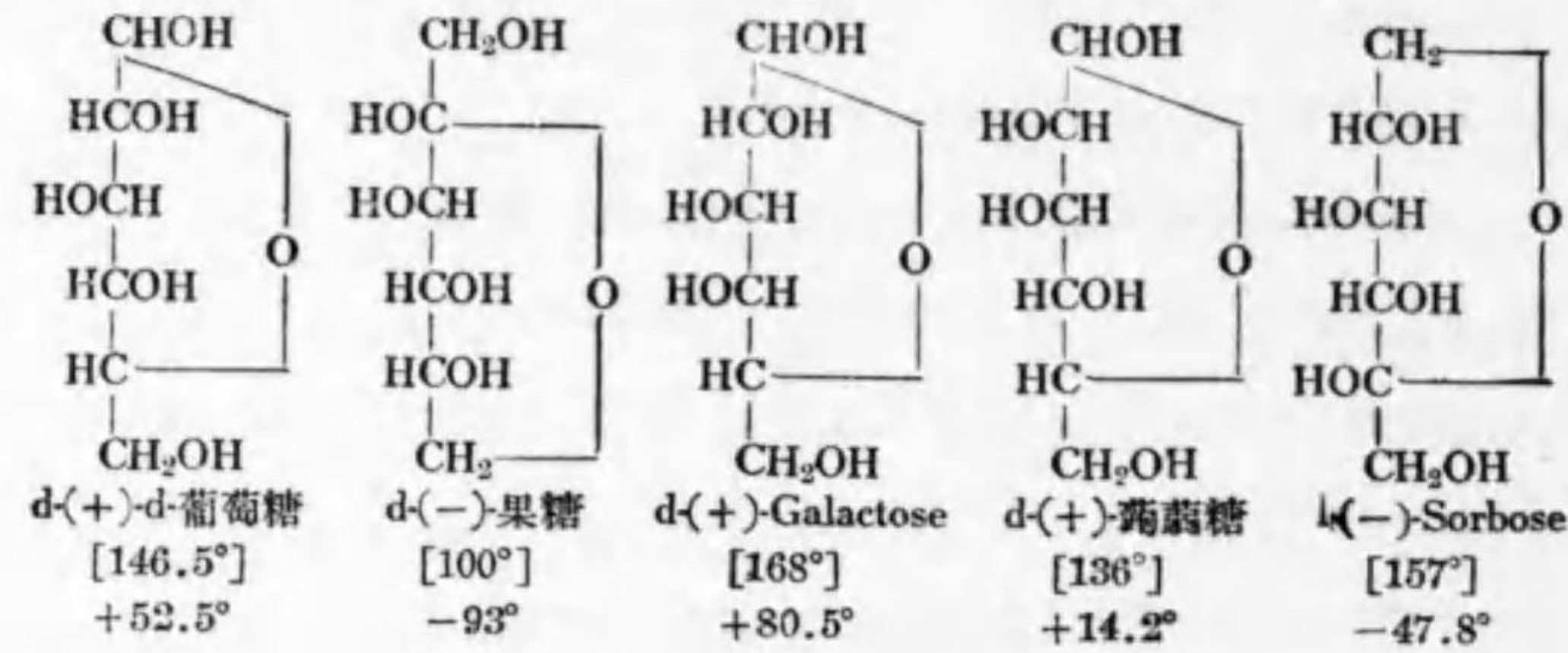


l(+)-Rhamnose は Quercitrin, Hesperidin, Xanthorhamnin, Strophantin 等の配糖體の構成成分として存在し、d-異性 Rhamnose (d-Epirhamnose) は Purgin-酸の構成成分として、d-Fucose は Convolvulin-酸の構成成分として存在し、l-Fucose は多糖類 Fucosan の状態にて多くの海草類に海苔中に含有せらる。

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-葡萄糖は遊離の状態にて苜蓿の汁中に存在し、又複合體 Mannan となりて苜蓿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)。Methylphenylosazon [158°] は果糖に特異なり。

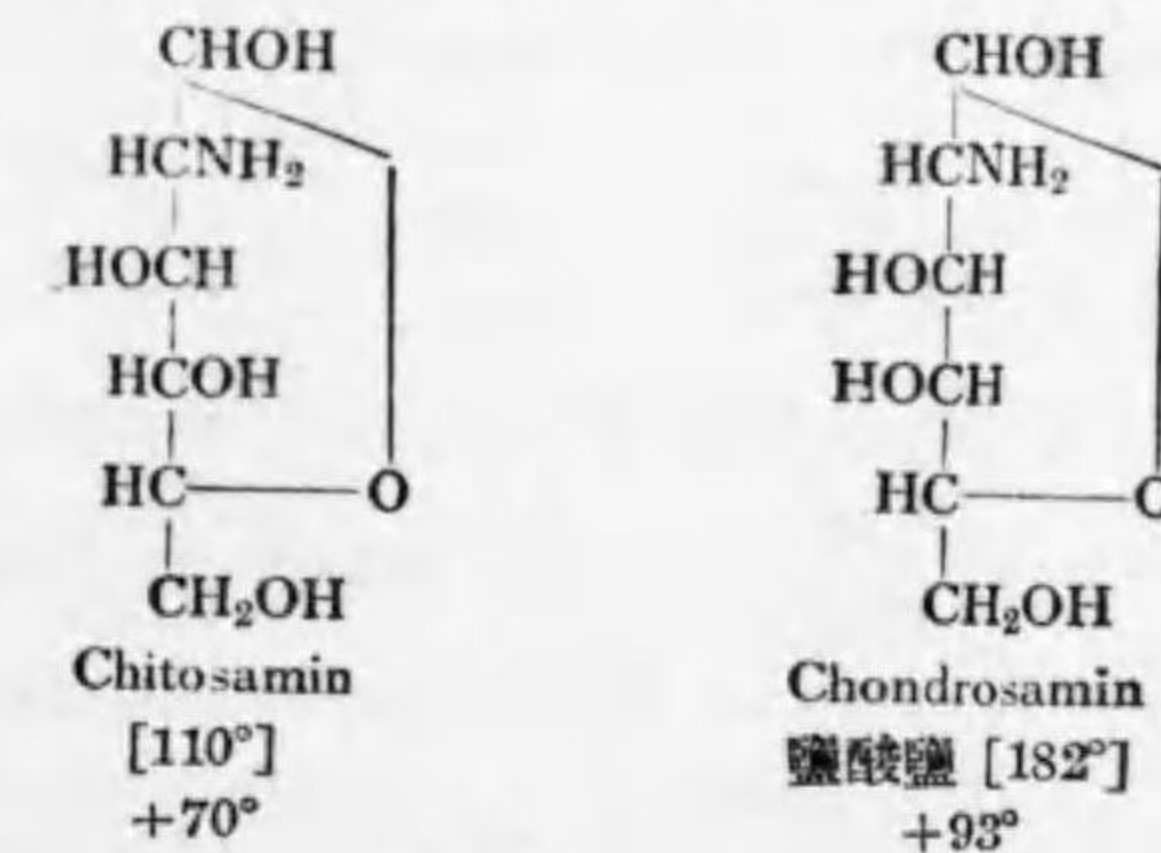
l-Sorbitol は遊離の状態に於て Sorbitol と共に或種の植物汁中に存在し、又 Sorbitol に Sorbose 菌 (Bacterium xylinum) が作用する時發生す。Phenylsazon は 164° の熔融點を有す。

第七節 糖類の誘導體

糖類の誘導體として自然界に存するも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。

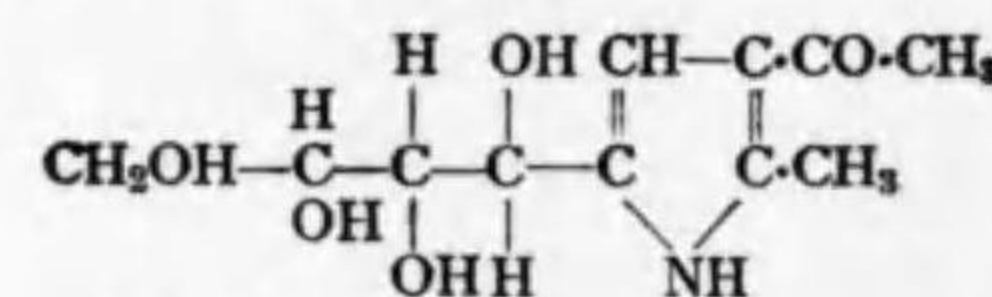
1. 六炭糖-Amin

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、葡萄糖及び葡萄糖等と同一の Osazon を作るも醱母によりて酸酵することなし。臭素を以て酸化せらるる時は d-Chitosamin-酸 COOH-CHNH₂·(CHOH)₃·CH₂OH 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

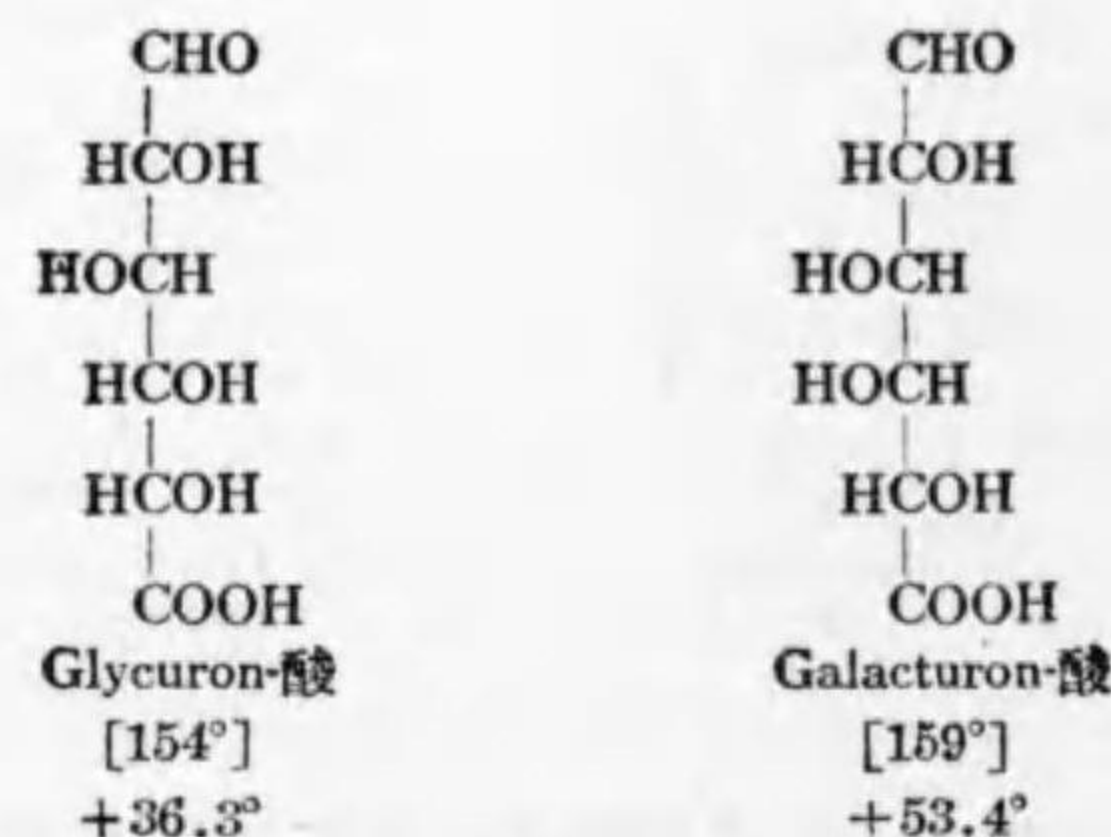


を生じ、之に Ehrlich の p-Dimethylaminobenzaldehyd 試薬(鹽酸性 Alcohol 溶液)を作用せしむれば赤色の色彩を發現す、此法によりて Chitosamin 及 Chondrosamin を檢出し又は定量することを得(Elson 及 Morgan: Bioch. J. 27, 1824, 1933)

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ず。

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-

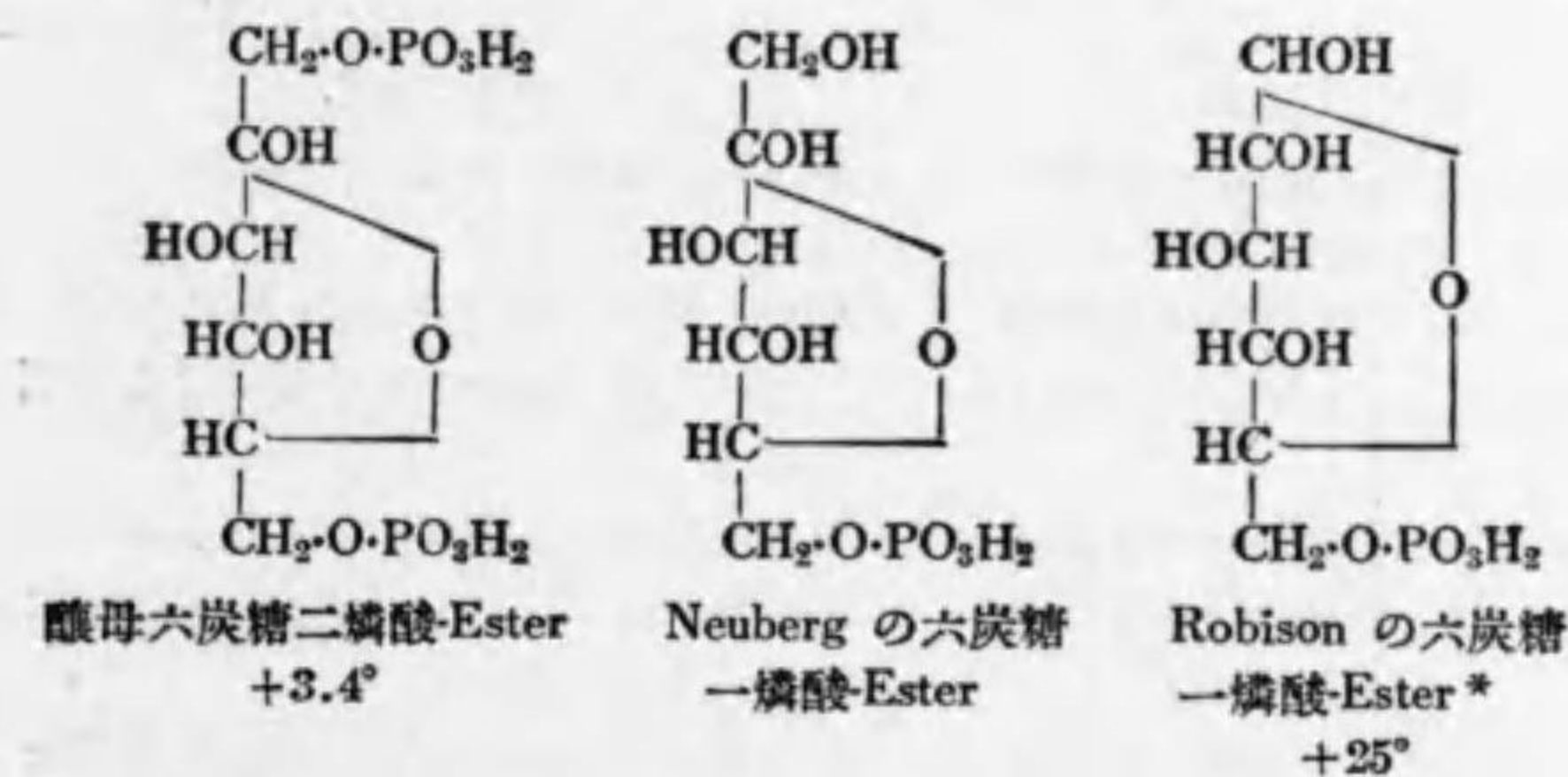
1) Zuckerkandl 等: Bioch. Z. 236, 19. [1931]

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 は釀母酒精酸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 の六炭糖一磷酸-Ester は醸母酒精酸酵液中に存し其 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

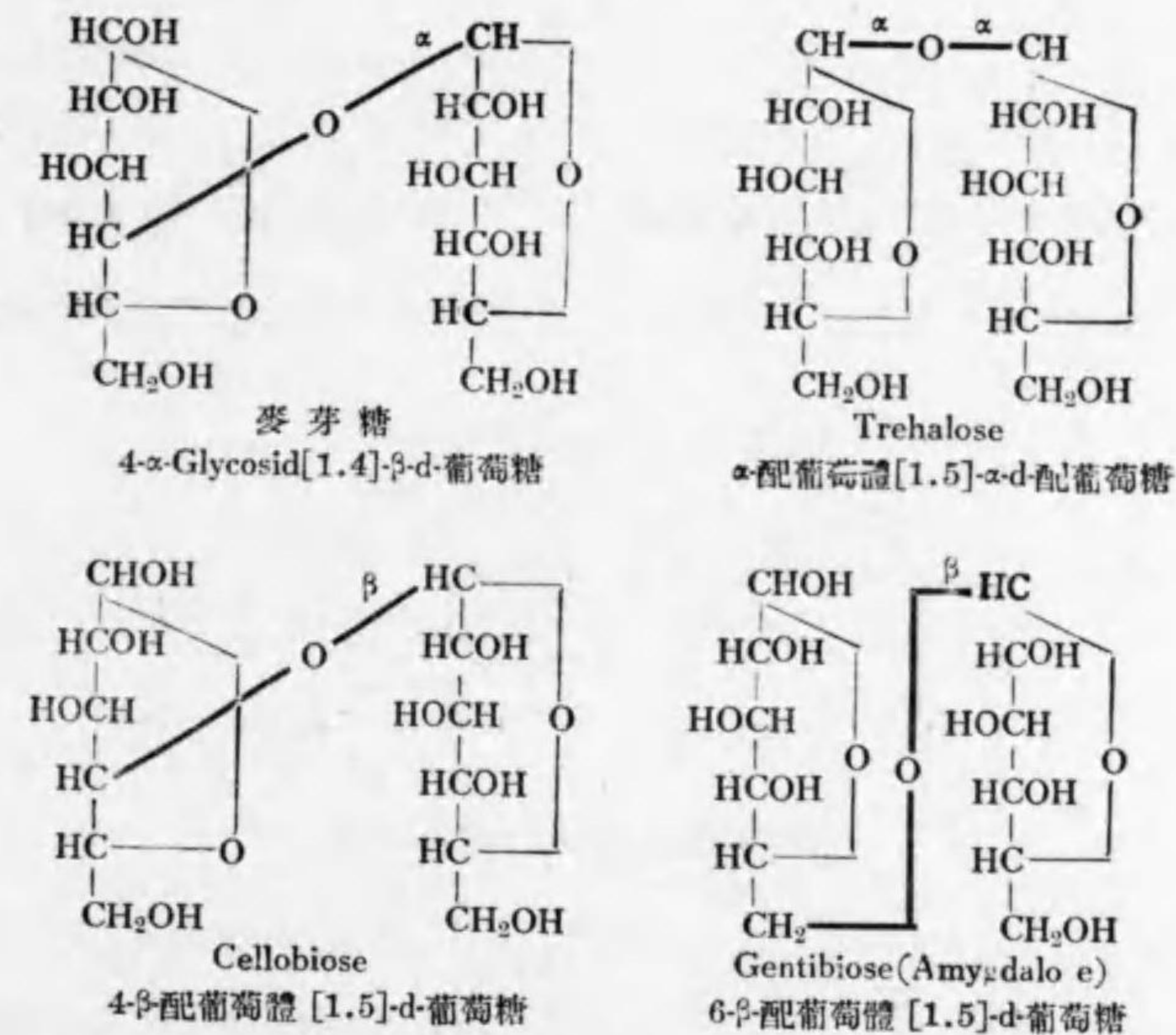
二糖類は之を水解する時二分子の一糖類を生ずる糖質なり、遊離の状態にて自然界に存するものあり又複雑なる糖質を不完全に水解する時得らるるものあり、主なる二糖類の存在及其水解産物を擧ぐれば下の如し。

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	酵母、麥角、蕈、Trehala 等におけ
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	蒟蒻糖+Rhamnose	配糖體 Strophanthin の不完全水解によりて得らる
Turanose	葡萄糖+果糖	三糖類 Melicitose の不完全水解によりて得らる

第一節 二糖類の構造

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

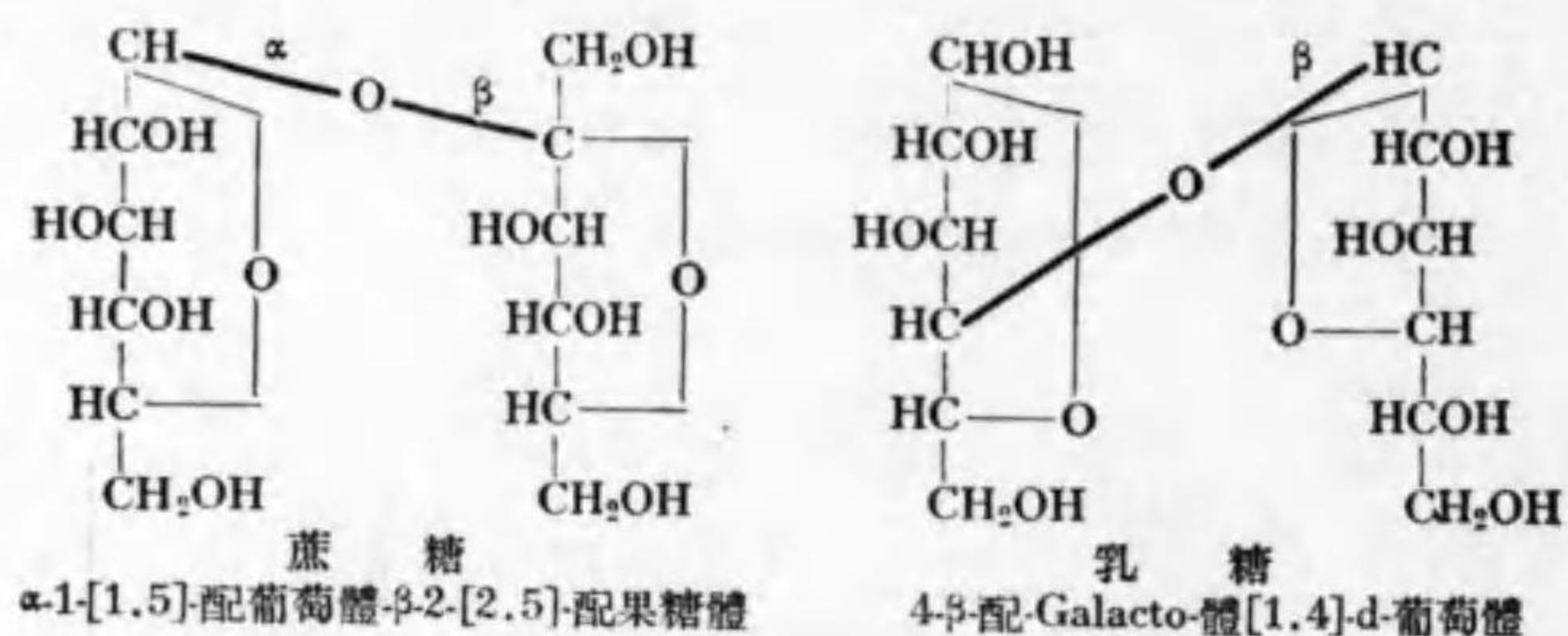
少なくとも一方の糖は其 Aldehyd 又は Keton-基を以て他糖と結合す。而して他糖の其結合に與かる Alcohol-基の位置によりて種々の異なる化合物を生ずるなり、例へば二分子の葡萄糖より構成せらるる二糖類に就て考ふるに麥芽糖、Trehalose、Cellobiose 及 Gentibiose 等は略次の如き構造を有するものを見て可なり。但し是等の構造式に就ては研究者間に意見を異にするを以て未だ決定的のもの云ふことを得ず。



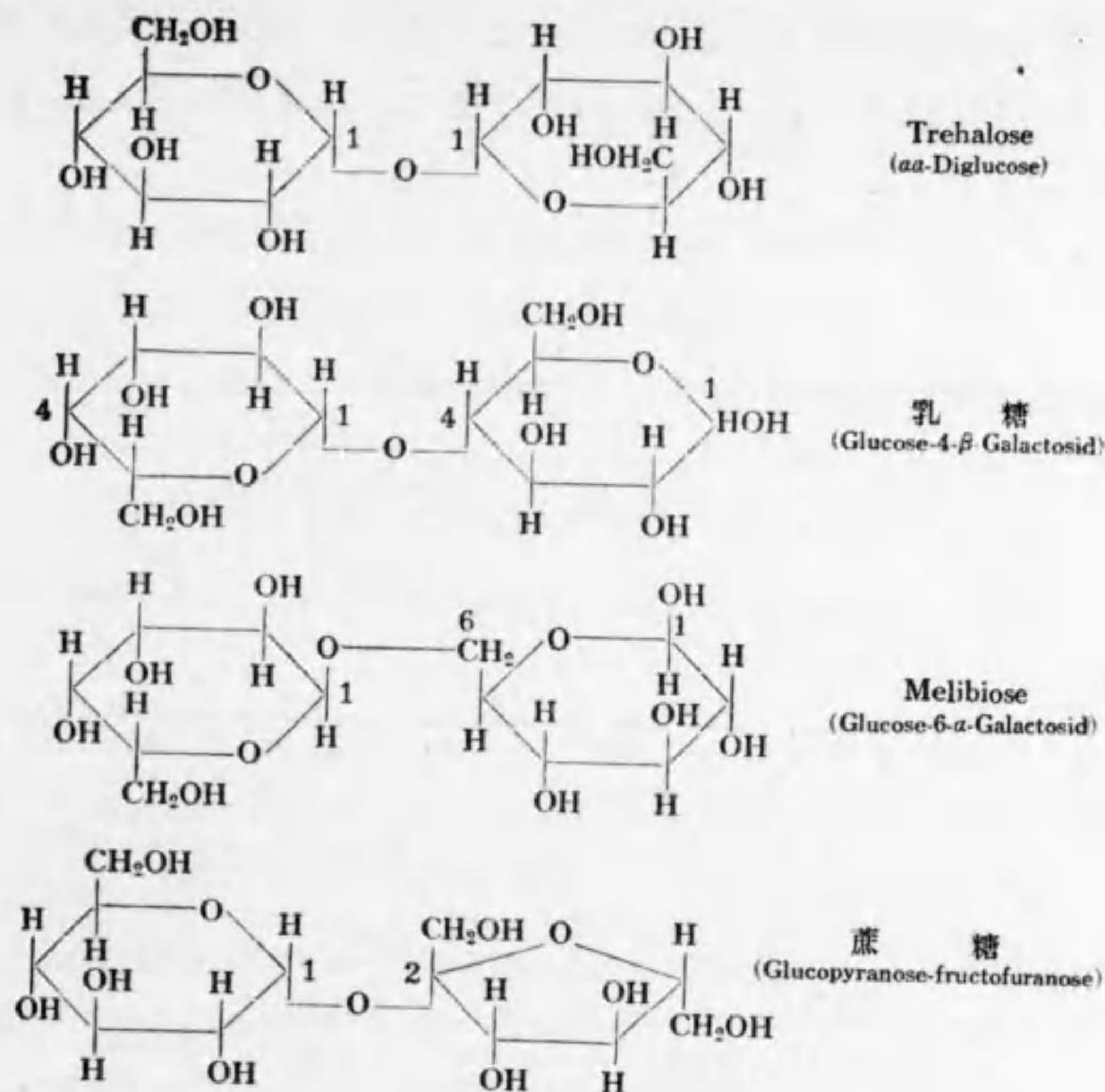
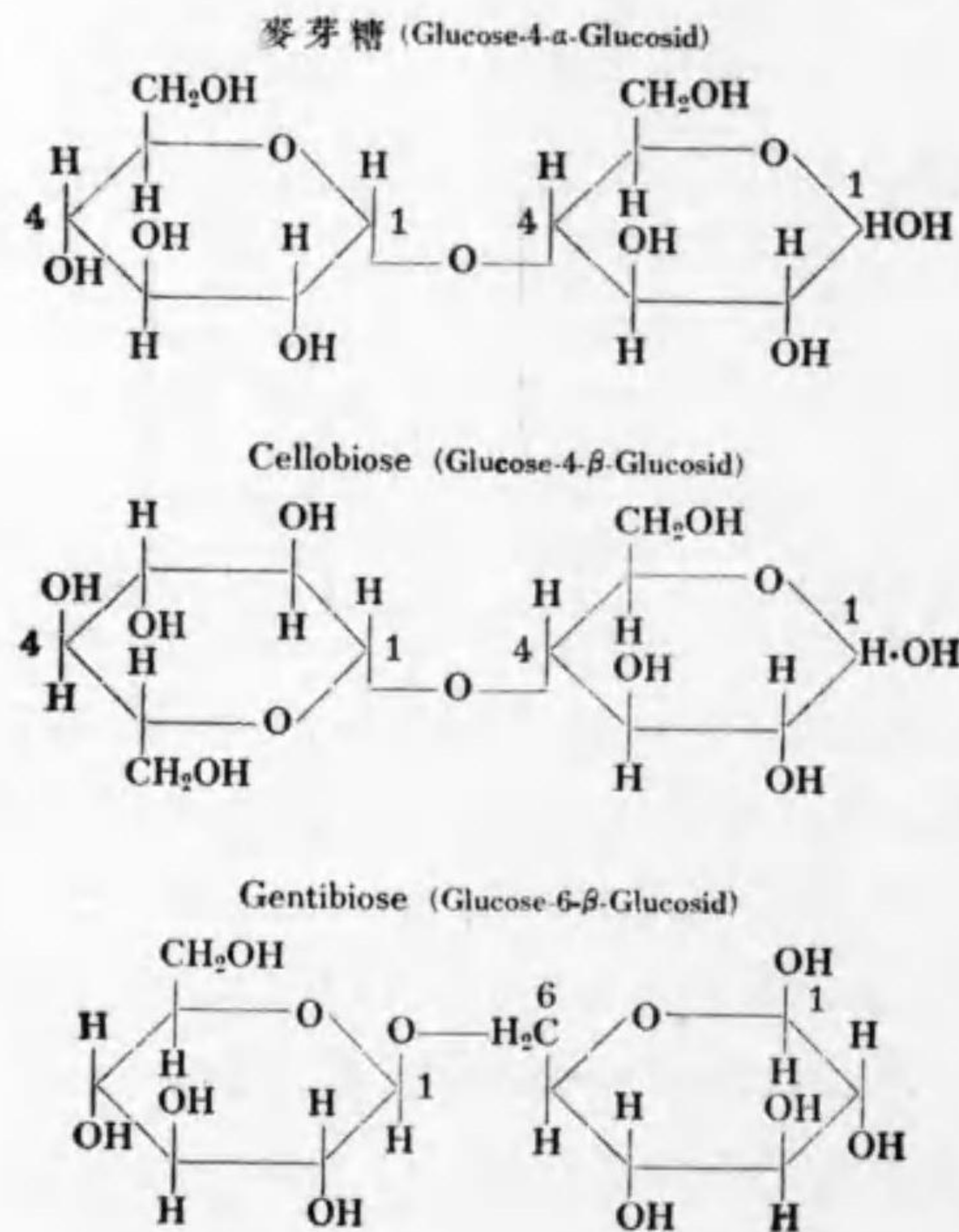
即 Trehalose には持満性 Aldehyd-基なる 1 の位置の Alcohol に於て結合し、麥芽糖及び Cellobiose には 4 の位置の Alcohol にて化合し、Gentibiose には 6 の位置の Alcohol にて結合す。Trehalose には最早分子内に遊離の Aldehyd-基なきにより還元作用を呈せず他の三糖は何れも還元作用を有す。結合に與かる Alcohol-基の位置は二糖類を先づ完全に Methyl-化した後水解して配糖體結合を放ちて得たる Methyl-化葡萄糖の構造を決定して之を推知するを得べし。麥芽糖と Cellobiose との差は

麦芽糖は α -配糖體, Cellobiose は β -配糖體なるこまなり.

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



今 Harworth の方法により数種の二糖類の構造式を擧ぐれば次の如し



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 α -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

滿性の 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 鹽酸液に温むれば容易に水解せらる。他の二糖類の水解は多くの Ester の水解の難易度に比敵す。

第三章 三糖類及び四糖類

三糖類及四糖類は重要なもの少なし。其主なるものを擧ぐれば次の如し。

名稱	分子式	水解産物	還元性	存在
Mannotriose	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	葡萄糖+Galactose(二分子)	還元性	Stachyose の分解
Rhamninose	C ₁₈ H ₃₄ O ₁₄	Galactose + Rhamnose(二分子)	還元性	Xanthorhannin の分解
Levidulose	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	葡萄糖+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を得。即 Mannotriose の時は葡萄糖, Rhamninose の時は Galactose が遊離の Aldehyd-基を有するこゝを知る。

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

性状 三糖類及四糖類は何れも結晶性化合物にして水に溶解し、水

解の容易なるこゝ及び其他の性状に於て二糖類によく類似す。↓

第四章 多糖類

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

第一節 澱粉類

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

澱粉は單に水を以て高壓の下に加熱せらるるか或は常溫にて久しき間稀鹽酸中に放置せらるれば水に溶解する**可溶性澱粉**¹に變ず。澱粉は稀き酸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**²と云ひ、無色なるものを**白色糊精**³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。澱粉に對し澱が作用する時は弱澱にては溶解性澱粉を化成し、強澱にては先づ酸に於けるが如き水解を蒙り、更に破壊作用を受く。酸化劑は澱粉を先づ水解し、更にこれを酸化す。この際生成せらるるものは葡萄糖に於けるものと同じく臭素によりては葡萄糖、硝酸によりては糖酸を發生す。

構造 澱粉の化學的構造に就ては根本的に異なる二つの見解あり、其一は三糖類、四糖類に於けるが如く多數の葡萄糖が互に連結して大なる分子を形成し、是等は水解の際分離せらるるものと考ふ。他の見解にては三個乃至六個の葡萄糖が三個乃至六分子の水を失ひて縮合し之が單位となりて多數相寄り複合體を形成するものと考ふ。共に澱粉が $C_6H_{10}O_5$ なる經

1 Amylum solubile 又は Amidulin 2 Erythroextrin 3 Achroextrin

驗式を有する分子量大なる化合物なるこゝに相當するも其何れが事實に則するかは之を斷言するこゝ難し。Kuhn は澱粉に麥芽澱粉酵素を作用せしむればβ-麥芽糖を生じ、隣澱粉酵素及 Taka-酵素を作用せしむればα-麥芽糖を生ずるこゝを明にしたるより見れば葡萄糖分子が澱粉分子内に互に結合する状態は同一なるざるもの如し。Pringsheim は Amylose を Bacillus macerans にて分解し夫より糊精に似たる還元性を有せず Osazon を作らざる結晶性の單純なる化合物を分離したり。其分子量に従ひて α-Diamylose, α-Tetraamylose 及 α-Hexaamylose と名付けたり。之に反し Amylopektin よりは β-Triamylose 及 β-Hexaamylose 發生す。α-列のものは沃度に遇ひて暗綠色針晶の沃度添加物を作り、β-列のものは沃度に遇ひて褐赤色柱晶の沃度添加物を作る。是等の化合物が Amylose 及 Amylopektin の構造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產物として發生する分子量種々異なる物質の混合物なり。糊精は白色の粉末にして澱粉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產物が沃度に對し青色より紫色、赤色を経て白色となるに相當し赤色糊精及白色糊精等を區別するも赤色糊精は恐らく澱粉と糊精との混合物に外ならざるべしといふ。

3. 糖原

糖原は肝臟、筋肉其他の臟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。濾性溶液にて水酸化銅を溶解するも之を還元せず。濾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し少し。之れ糖原を製出し又組織内糖原の定量に用らるる性狀なり。

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

4. Inulin

Inulin は果糖の多糖類にして菊科植物の地下莖に多量に含蓄せられ殊に秋期に多し。その多くは Dahlia に見るが如く不完全結晶をなせり。冷水には溶解せざれどもこれを熱すれば澱粉と異なり全く溶解して透明となり之を冷却すれば再び沈澱す。溶液は左旋性を有し(比旋 36.6°) Alcohol によりて沈澱す。Inulin は沃度に對し色彩反應を呈せず、酸を以て煮沸すれば d-果糖を發生し、Inulin-酵素にて水解すれば同じく果糖に變ず。Inulin は Baryt と特殊の化合物を作る。C₃₆H₆₂O₃₁·3BaO

5. Lichenin

蘚苔類殊に依蘭苔に在り。沃度によりて黄染し、熱湯に溶解す、酸を用ゐてこれを水解すれば葡萄糖に變ずるも、澱粉酵素の作用を受くるこゝし少し。Cellobiose の珪酸-Ester なるもの如し (Pringsheim 及 Kusenack¹⁾。

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、

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

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

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

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

2. 木質 Lignin od. Lignon

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

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

下等の紙は木質を含有するを以て木質の反應を呈し、又光線に遇ひて黄變す。

3. Tunizin

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

4. 半植物纖維素 Hemicellulose

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

半植物纖維素は蓄積質及び支柱質として汎く植物界に存在す。蓄積質として存するは主として Mannan にして諸種植物の種子及び稀に根莖中に含有せられ、これらは發芽の際酵素(Cytase)の作用により水解せらる。水解産物の主なるものは菊糖にしてその他葡萄糖、果糖若くは Galactose の 1—2 種を含有するこゝあり、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

せらるるこゝ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蔞酸を混す。

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'及び Pectin-質と稱す。

1. Gom

植物こゝ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ゝなし。

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

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

櫻-Gom. 櫻、梅その他の薔薇科植物の樹皮を傷くる時得らる。これを水

第二編 脂質

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

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

第一章 單純脂質

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

第一節 單純脂質を構成する脂酸

單純脂質を構成する脂酸は其種類極めて多し、即ち其主なるものは飽和脂酸にては

酪酸	$C_4H_8O_2$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	熔融點 -7.9°
Capron-酸	$C_6H_{12}O_2$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	-1.5°
Capryl-酸	$C_8H_{16}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$	16.5°
Caprin-酸	$C_{10}H_{20}O_2$	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$	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 ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ ·(CH ₂) ₁₆ ·COOH	69.3°
Arachin-酸	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	CH ₃ ·(CH ₂) ₁₈ ·COOH	77°
Behen-酸	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	CH ₃ ·(CH ₂) ₂₀ ·COOH	84°
Lignocerin-酸	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	CH ₃ ·(CH ₂) ₂₂ ·COOH	85.5°
Cerotin-酸	C ₂₇ H ₅₂ O ₂	CH ₃ ·(CH ₂) ₂₄ ·COOH	78.5°
Melissin-酸	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	CH ₃ ·(CH ₂) ₂₈ ·COOH	90°

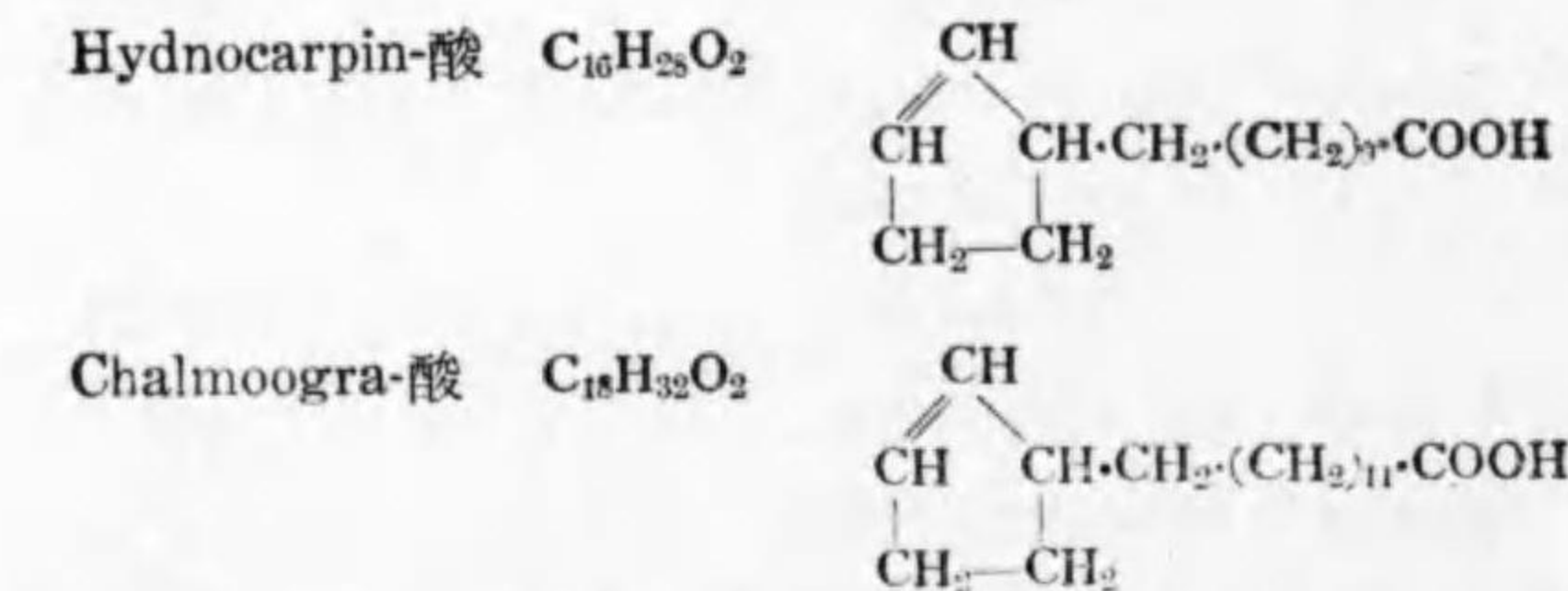
不飽和脂酸にては

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

Oxy-酸にては

Dioxystearin-酸	C ₁₈ H ₃₅ O ₄	CH ₃ ·(CH ₂) ₇ ·CHOH·CHOH·(CH ₂) ₇ ·COOH	熔融點 142°
Phrenosin-酸	C ₂₄ H ₄₆ O ₃	CH ₃ ·(CH ₂) ₂₁ ·CHOH·COOH	101°
Lanocerin-酸	C ₃₀ H ₆₀ O ₄	C ₂₉ H ₅₇ (OH) ₂ ·COOH	105°
Ricinol-酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	CH ₃ ·(CH ₂) ₅ ·CHOH·CH ₂ :CH:CH·(CH ₂) ₇ ·COOH	5°

環狀脂酸にては



等にて何れも分子中に殆んき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とも稱せらる。酪酸以上の揮發性脂酸は不快の臭氣を發す。之に反しCaprin-酸以上の脂酸にては炭素原子数増加するに従ひ熔融點漸次上昇し、高級脂酸は水に溶けず又水蒸氣と共に揮發せず、臭氣を發せず。

2. 高級脂酸の滴鹽は水に溶解して石鹼溶液を作る。土滴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状なり。

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·COR₁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·CONH₂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 RCOOR₁を作る。

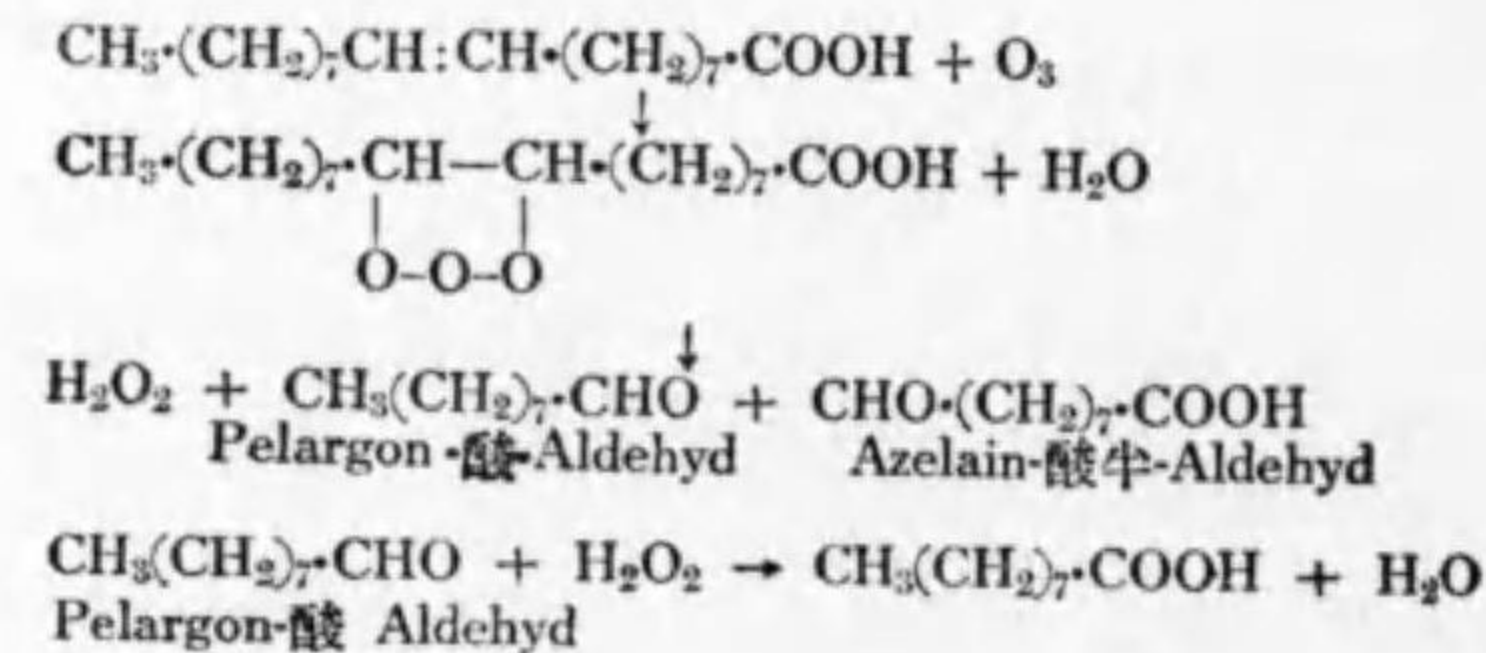
4. 脂酸に日光照射下に赤磷の存在に於て鹽素を作用せしむる時は炭素酸基に隣れるMethylen-基に鹽素を挿入するここを得、更に此鹽素をAmino-基若くは水酸基にて置換するここを得、過酸化水素若くは過硫酸加里にて處理すれば炭素酸基より第二位にある炭素原子に酸化起り先づβ-Oxy-脂酸を生じ次で此のものはKeto-酸に變ず。

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。氷醋酸溶液にてOzonを導入すればOzonは二重結合部に添加す。

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

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

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



第二節 單純脂質を構成する Alcohol

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

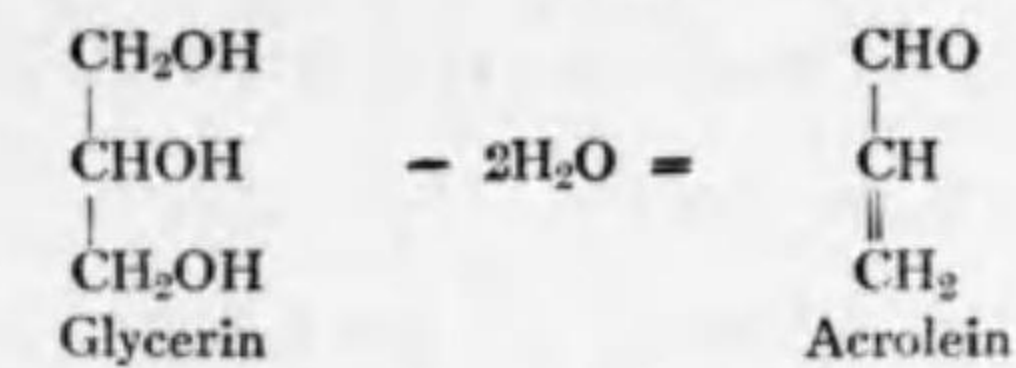
第一項 Glycerin

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

Glycerin は種々の鹽類に對する好溶媒にして其 100 分は 50 分の ZnCl_2 , 40 分の KI, 30 分の CuSO_4 , 20 分の NH_4Cl 又は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 10 分の BaCl_2 又は $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 8 分の Na_2CO_3 , 7.5 分の HgCl_2 , 1 分の Olein-酸-Calcium,

を溶解するこゝを得。

Glycerin を乾燥したる試験管内にて五酸化磷、酸性硫酸加里又は乾燥したる硼砂等と共に加熱する時は脱水作用を蒙り Acrolein を發生す。



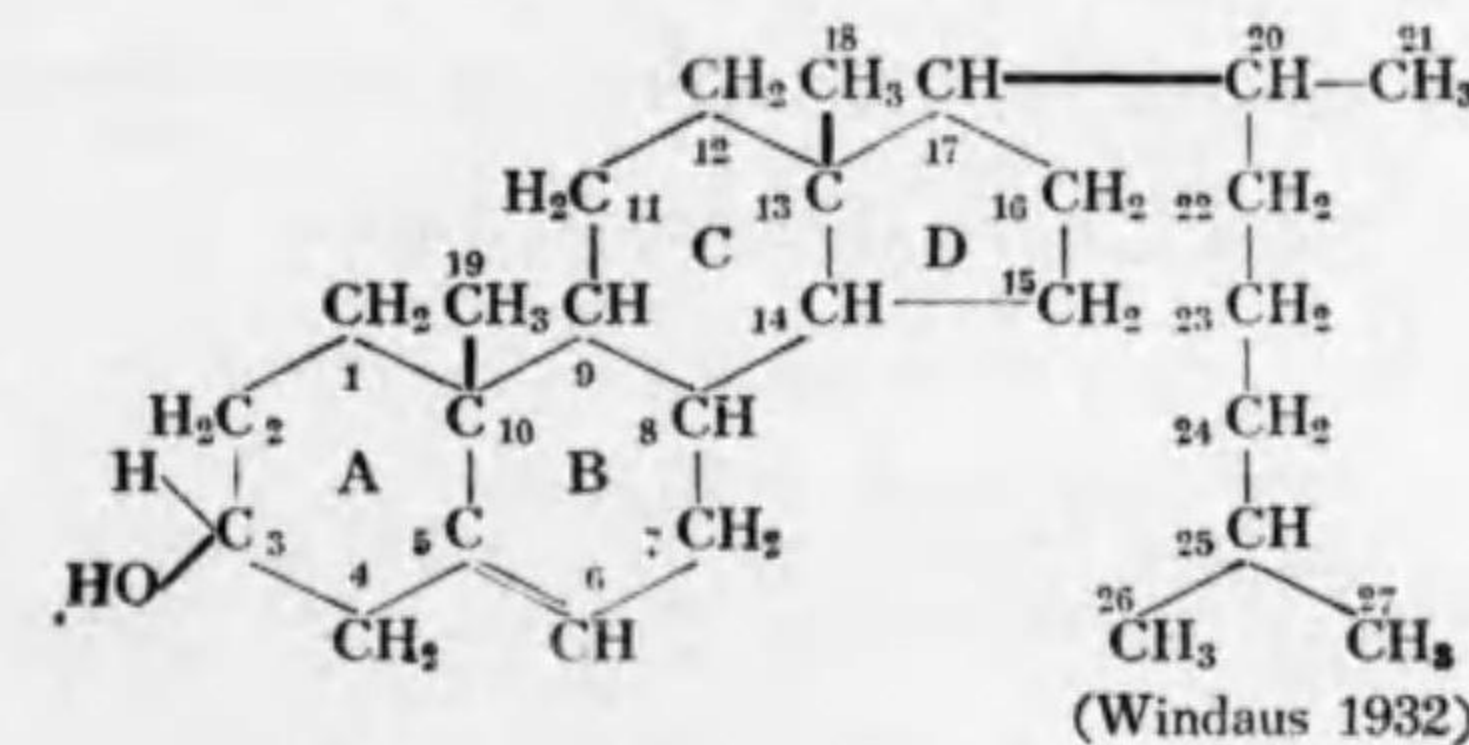
Acrolein は惡臭を放ち粘膜炎を刺戟するを以て之を知り得るのみならず試験管内に安門性銀液にて濕したる紙片を挿入する時は紙片の黒變するを認むべきを以て斯の如き Acrolein 試験によりて Glycerin を含む脂肪を之を含有せざる蠟油、芳香油等より區別するこゝを得べし。

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

第二項 Sterin

Sterin は飽和環を有する複雑なる一價の Alcohol なり。動物及び植物に遊離又は結合の状態にて汎く存在す。其普通のを舉れば次の如し。

1. Cholesterin $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$



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。

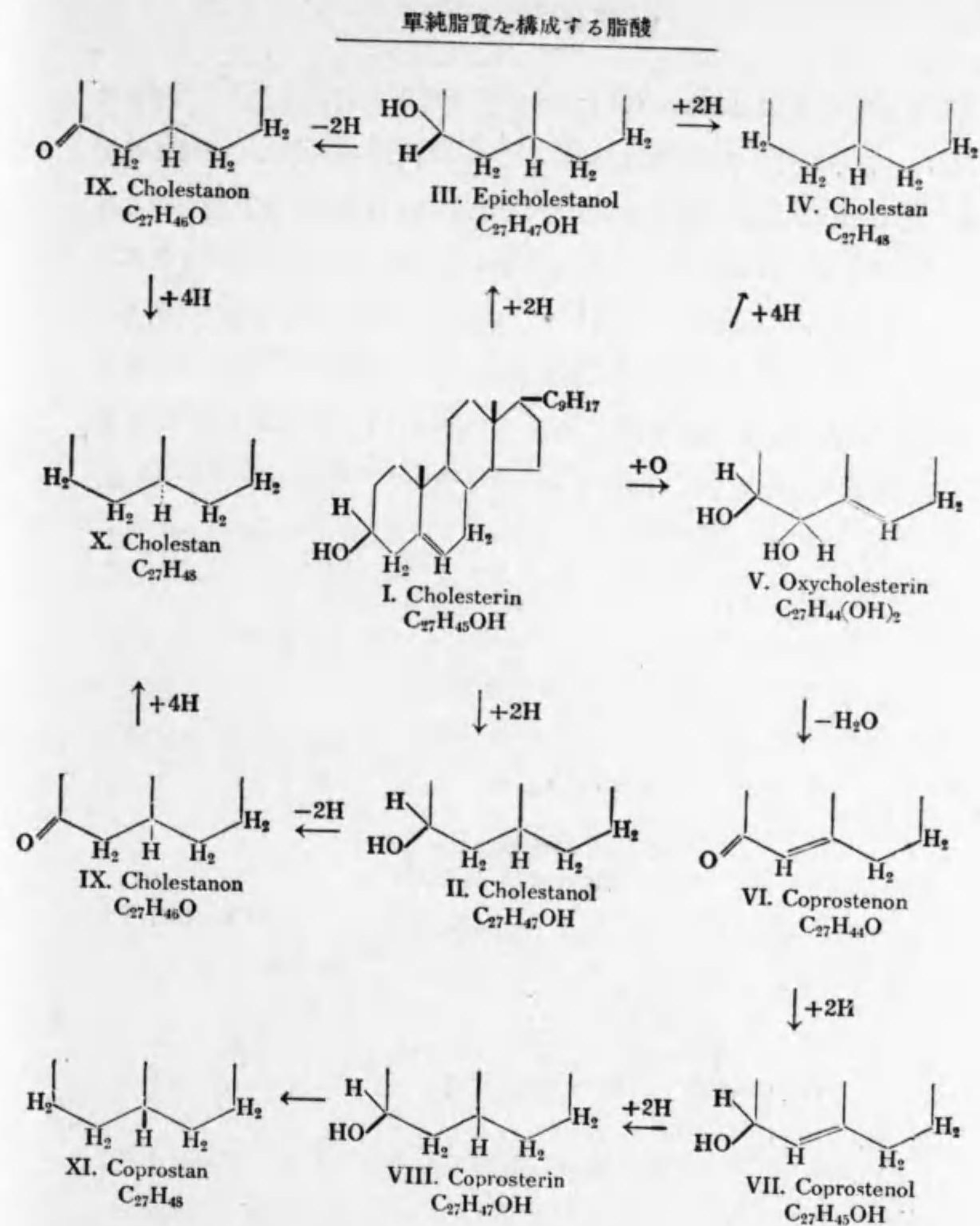
性状 純粹の Cholesterin は單斜系に屬する板晶にして一角屢缺如す。149°にて熔融し，-41°の比旋を有す。各種の色彩反應を呈し殊に Liebermann-Burchard の反應は Cholesterin の比色定量法に用ゐらる。(Cholesterin Chloroform 溶液に數滴の失水醋酸を加へ之に硫酸を滴下すれば液は紅色，紫色，青色を経て暗綠色に變ず) Digitonin と共に Alcohol 不溶性の化合物を作成す。

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能はざるも臭素 Pyridin 法によりて之を測るこを得 (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) なる。

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

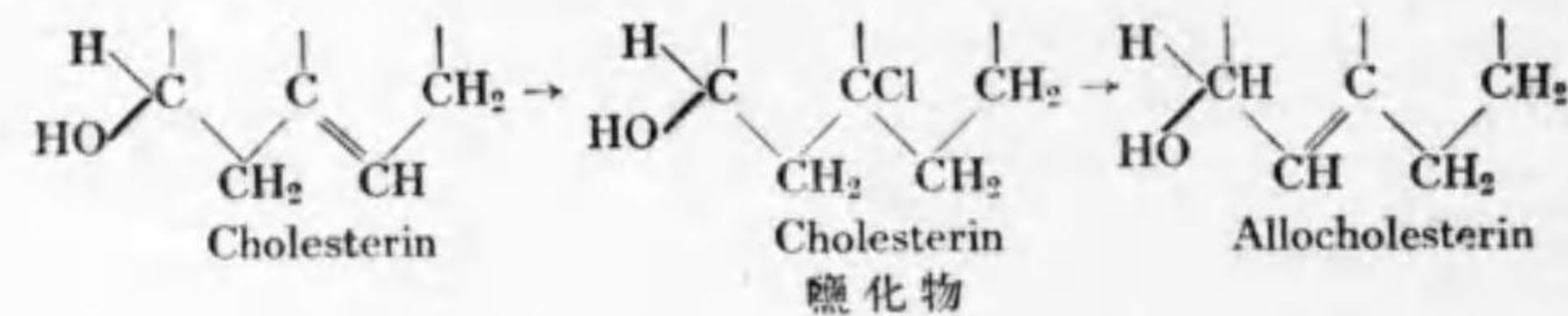
尿中に初めて見出されたる Cholesterin 還元物にして C_5 の構造に於て Cholestanol と異なる。Coprosterin (VIII) を酸化して Coprostanon となし之を還元して得られたる Coprostan 等は Cholan 酸と同一の構造を有す，造



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。

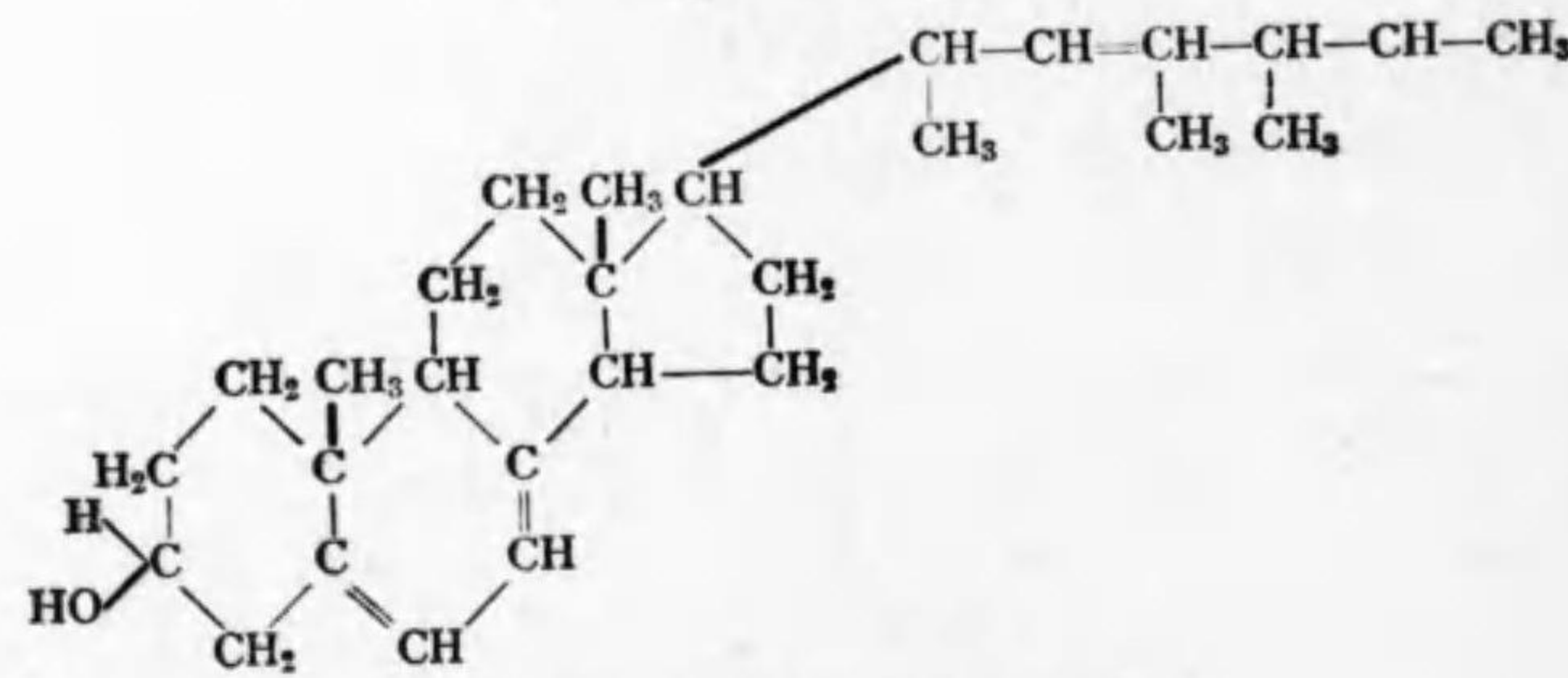
Cholesterin (I) の還元物なる Cholestanol (II) は少量に血液中にありて Cholesterin と共に腸内に排泄せられ少量尿中にあり。Cholesterin が酸化

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體內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 **Coprosterin** となり、一部 **Cholestanol** に變ず。

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



(Windaus, Inhoffen Reichel, 1934)

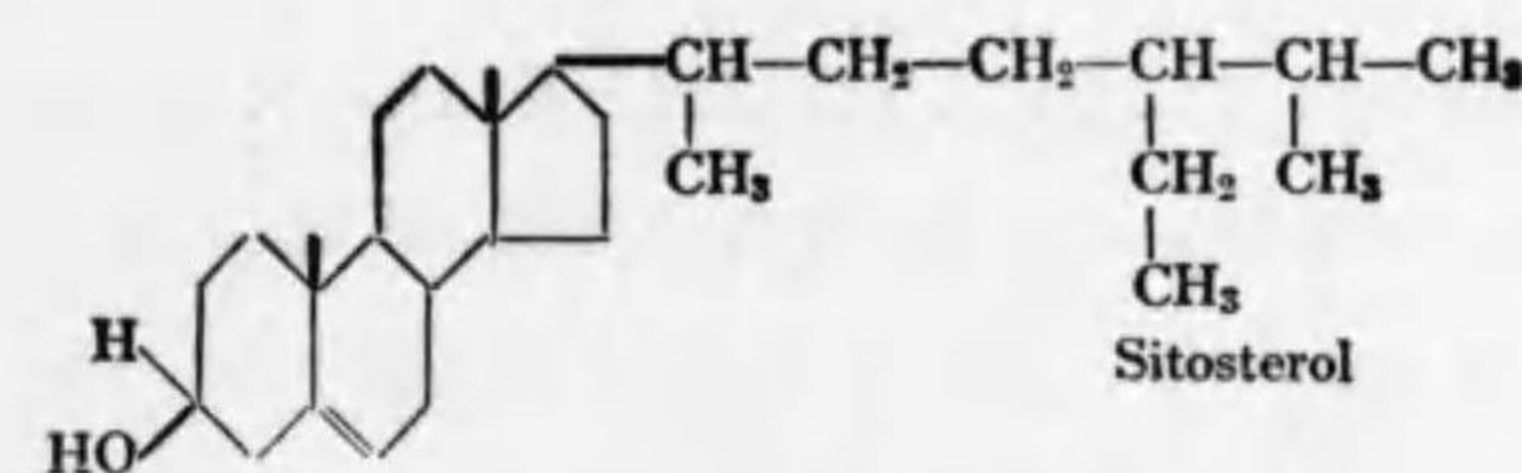
菌及び釀母中にあり。Ergosterin は **Cholesterin** よりも Ether, Chloroform 及 Aceton に溶解するこゝ遙かに少なきを以て之より分離するこゝ得。**Cholesterin** 及び **Sitosterin** と異なり Chloroform にこかし之に濃硫酸を加ふる時

は Chloroform は無色にこごまり硫酸は深赤色に染む。Ergosterin は熔融點 163° , $[\alpha]_{461}^{20} = -132^\circ$, 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 α** 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 $C_{29}H_{49}OH$

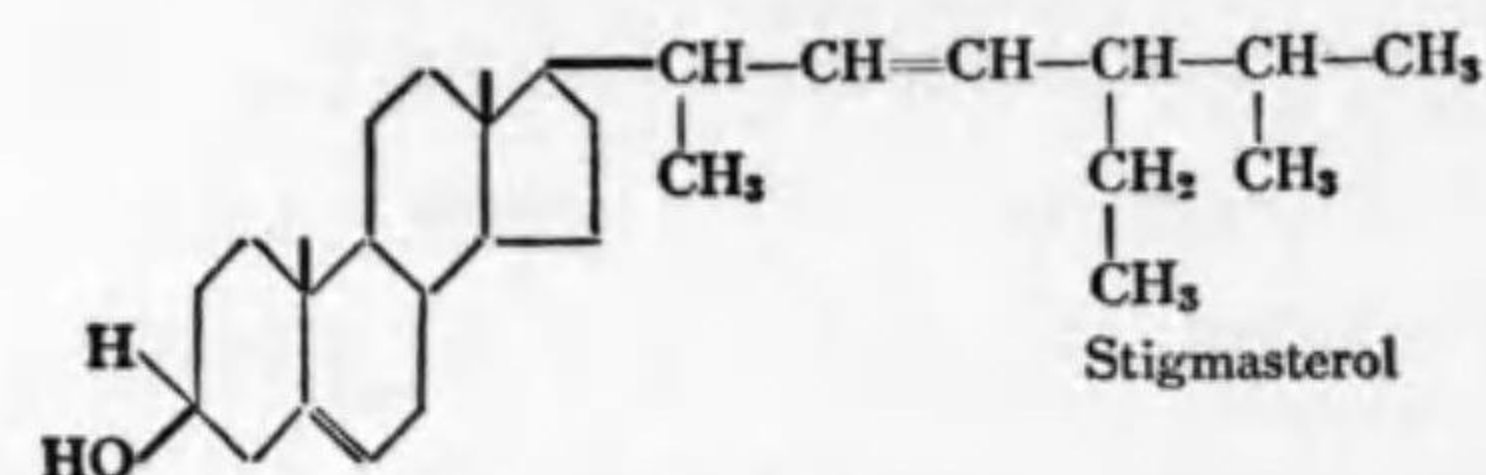


植物中に存し小麥, 玉蜀黍, 裸麥, 亞麻仁等の脂質中に存在す。

Sitosterin の熔融點は $137.5^\circ C$ 左旋性を有し、その比旋は 26.7° (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°) 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。 $[141^\circ]$, $[\alpha]_D^{25} = +58^\circ$

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。 $[162^\circ]$, $[\alpha]_D^{25} = +70.5^\circ$

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, 鯊, 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。
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。

時として二價の高級 Alcohol より形成せらるるものあり。

第三節 脂肪¹

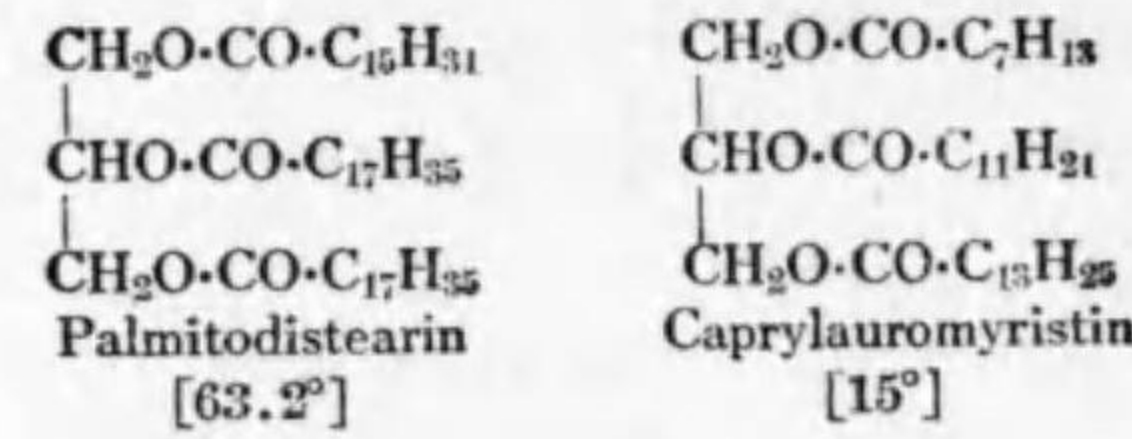
脂肪は炭素, 水素, 酸素の三種元素よりなれる化合物にして動物の體成分並びに養素として必要なる物質なり。動物體にありては組織及び體液等到處に存在するも殊に皮下結締組織, 腹腔の腸間膜, 臟器の外圍, 筋肉内結締組織, 骨髓等に多し, 植物にありては果實, 種子又は稀に根部に堆積す。

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 [71.5°]	Palmitin [65°]	Olein [-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 [55°]	Oleodistearin [44°]	Oleodipalmitin [37°]

I Fett



の如し。

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

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。之を敗油性酸化と稱す。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 μ なるもの其作用最も大なり。酸化行はるる際には單純なる水解時と異なり水解によりて生じたる Glycerin は生ずるに従つて急ち酸化せられ遊離の Glycerin は殆んど存在するこゝなし。敗油性酸化には誘導期及び酸素吸收期の二期を分つを得べし。脂肪の種類により誘導期には長短種々あれども一度酸化惹起せらるる時は酸素吸收の度は殆んど相等しく吸收曲線は自家觸媒反應に相當す。誘導期の長短は一定酸性度に到達する迄の遲速を語るものなるべし。水酸化基を有する化合物は誘導期間を延長す。

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

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

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

Aldehyd-酸を生ずるものならむといふ(Holm, Greenbank 及 Deysher¹⁾。

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(Mattill²⁾。

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

3. 脂肪は水よりも軽く常に水面に浮遊す。その比重は 15°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 2.7×10^{-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ゝなし。

7. 脂肪を純粹なる水と共に強く振盪する時は脂肪は分たれて一時無數微細の小球となる、然れども暫時これを放置すれば脂肪球はその比重の關係上漸々表面に集まり終に合して一塊となる、これに反し若し水に石鹼、胆汁酸鹽、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ゝなく平

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

² Mattill: J. Biol. Chem. 90, 141, [1931]

等に液中に分布して恰も乳状の觀を呈す、これを乳化態¹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-基を發生すると共に乾固す。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こゝな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 Glycerin-ester よりなり Linolen-酸を含有せざるものは乾燥するこゝ甚だ徐々にして之を半乾性植物油と稱し玉蜀黍油、綿實油、胡麻油、種油等之に屬す。

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

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

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

脂肪は之を油と共に加熱して水解する時は Glycerin 及脂酸の油鹽即石鹼を發生す。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-性油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 より分離するこゝを得べし。

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こゝを得べし、今これ等諸性状を列擧すれば大略下の如し。

熔融點 熔融點低きは脂酸の炭素鎖短かき若くは不飽和酸の存在するこゝを暗示す。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こゝを得べし。脂肪 100 g が結合する沃度の g 數を稱して沃度数と云ふ。沃度素を測定するには一定量の脂肪を有機溶媒に溶解し之に過剰の沃度液を加へ昇汞等の觸媒下に沃度を結合せしめ一定時の後結合せずして残留する沃度を Thio-硫酸にて定量す(亞麻仁油, 171—201; 大麻油, 148; Oliv-油, 79—88; 馬脂, 71—86; 家兔脂, 67.6; 人脂, 58.9—73.3; 椰子油, 51.5; 牛脂, 38—46; 牛酪, 26—38; Kokosnuss-油, 8—9.5).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Sitosterin-醋酸鹽試験 植物油中に存在する Sitosterin の醋酸鹽の熔融點(127°)は動物脂肪内に存する Cholesterin の醋酸鹽の熔融點(114.5°)より高きを以て此性状を利用し植物油の存在を検出する試験なり。其法先づ Sterin を 1% Digitonin 酒精液にて沈澱せしめ之に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-脂肪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單に其概略を擧ぐるこゝせむ。

1. 脂肪を鹼化したる後石鹼を乾燥し、無水の Ether にて不鹼化物質を浸出す。残渣(石鹼)より脂酸を遊離せしめ、蒸餾により揮發性及び不揮發性脂酸に分つ。固體なる不揮發性脂酸は之を石油-Ether に溶解し(4)の條下に述ぶるが如き方法により分離を行ふべし。
2. 揮發性及び不揮發性脂酸の一定量を採り、定規滴液を以て定量し是等脂酸混合物の平均分子量を測定すべし。
3. 揮發性脂酸を分離するには苛性曹達を加へて石鹼をなし之を20% H₂SO₄ 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、是等进行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 に溶解せざれども、Oleohydroxamin-酸の Natrium-鹽は之に溶解するにより是等を分つこゝを得。飽和脂酸にて炭素の12以上含有するものの該鹽は Alcohol にまけず、8以下の炭素を含有するものの鹽は之に溶解す。

5. 不飽和脂酸は Brom-誘導體により互に分離せらるるこゝを得。即ち不飽和脂酸を氷醋酸内にて臭化せしめたる後有機溶媒にて分離を行ふ。Olein-酸屬(1個の二重結合を有するもの)の脂酸は Dibrom-化物を生じ此者は石油-Ether に溶解す。Linol-酸屬(2個の二重結合を有するもの)の脂酸は Tetra-臭化物を作り此者は石油-Ether にまけざれども Ether に溶解す。Linolen-酸屬(3個の二重結合を有するもの)の脂酸は六臭化物の作り此者は石油-Ether 及 Ether にまけず、熱 Benzol に溶解す。
6. 不飽和脂酸は又其酸化生成的により區別せらるるこゝを得。即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-酸となり水に溶解せざるも 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。況く動植物界に存在す。

水を多量に吸収する作用あり故に之を水と共に攪拌すれば軟膏様質を生

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

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

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

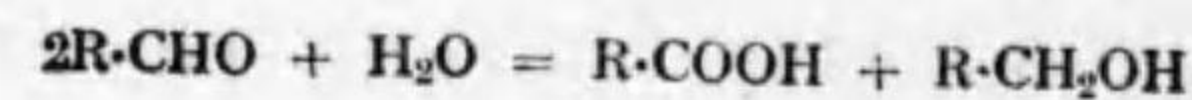
尚ほ植物性脂質は Sterin-脂酸-Ester を含有するこゝ多く。これらは Sitosterin 若くは Stigmasterin が各種脂酸を結合して生じたるものなり。

第五節 蠟

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

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

蠟の主なるものを挙げば

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

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, 罌粟蠟等なり。

第二章 複合脂質

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

第一節 燐脂質

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

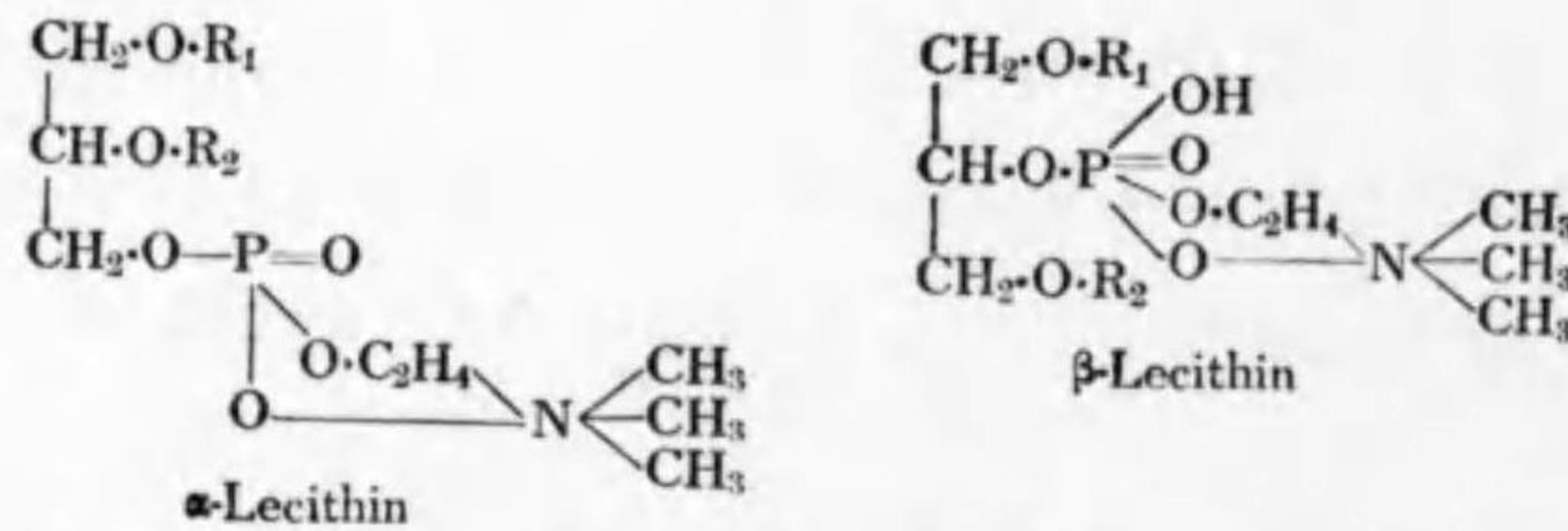
¹ Phospholipin ² Galactolipin

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、卵黄、肝臓等に多し。

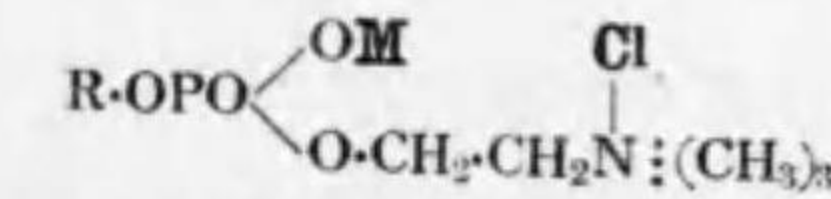
性状 Lecithin は白色粘稠蠟様の物質にして空氣中に放置せらるる時は黄褐色に變ず。Ether, Chloroform, 二硫化炭素, Benzol, 脂肪油等に溶解、Alcohol 殊に温 Alcohol にも亦よく溶解す。これに反し醋酸-Ester 及び Aceton には加熱せざれば溶解せず、故にその Ether-又は Chloroform-溶液に Aceton を加ふれば沈澱す。尤も此際 Aceton によりて沈澱せらるるは約 50% に過ぎず Aceton に豫め少量の飽和鹽化-Magnesium 液を加へたるものを用ゆる時は沈澱完全なる。

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

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

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脾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- β -磷酸は磷酸が Glycerin の中央 Alcohol-基に結合したるものにして非光活性なり。兩者の Barium-鹽の混合溶液に硝酸-Barium を加ふるときは β -Glycerin-磷酸-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、 α -Glycerin-磷酸-Barium は複鹽を作らずして溶存す。

Glycerin- α -磷酸の Barium-鹽は冷水に溶解し、之を熱すれば析出す。之に反し Glycerin- β -磷酸-Barium の溶液は之を加熱するも析出せず。兩種の Glycerin-磷酸共に油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。

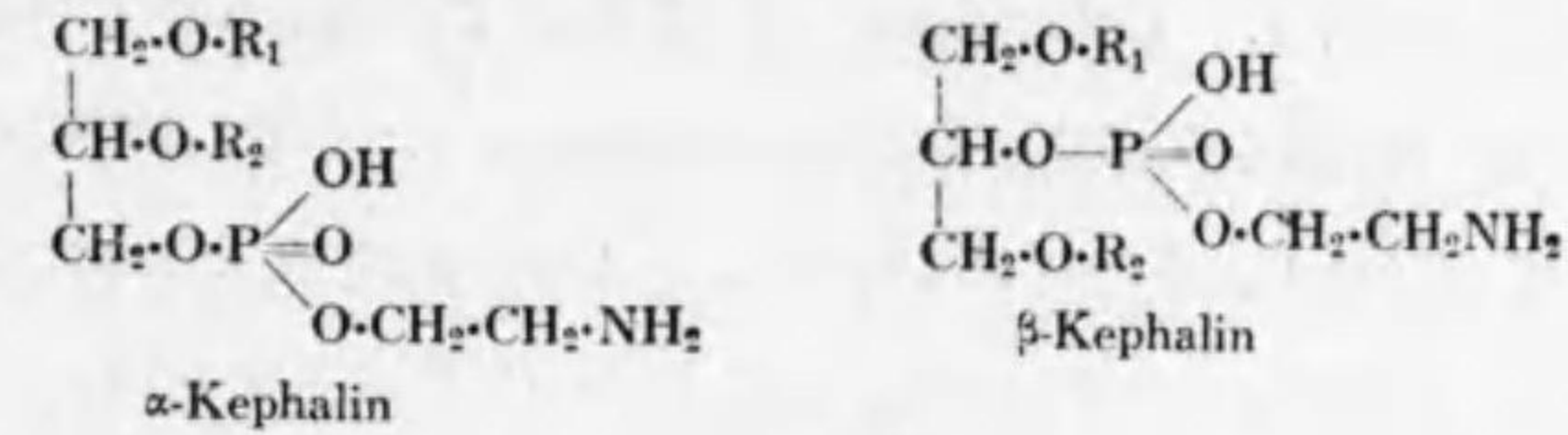
3. Cholin $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ Cholin は強油性を有する鹽基にして水及び Alcohol に溶解し、Ether, Chloroform 等に溶解せず、酸を造る。油と共に熱する時は容易に Trimethylamin に分解す。Cholin の鹽化白金の複鹽は水によく溶解し Alcohol に溶けず。水より橙黄色の六角晶として析出す。Cholin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

還元物 Lecithin の Alcohol 性溶液を膠質性 Palladium の存在にて水素を通して還元する時は Hydrolecithin を生ず、此ものは顯微鏡的結晶をなし潮解性を有せず又分解を蒙るこまなし。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, CS_2 , C_6H_6 に稍々溶け、Chloroform によく溶解す。84°にて半融し、150°以上にて黒變するこ同時に分解す。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磷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-磷酸及び二種の脂酸を發生す。Glycerin-磷酸は α 及び β -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 C_{18} 列不飽和酸にして少量には 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を得べし。

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

3. Lysocithin

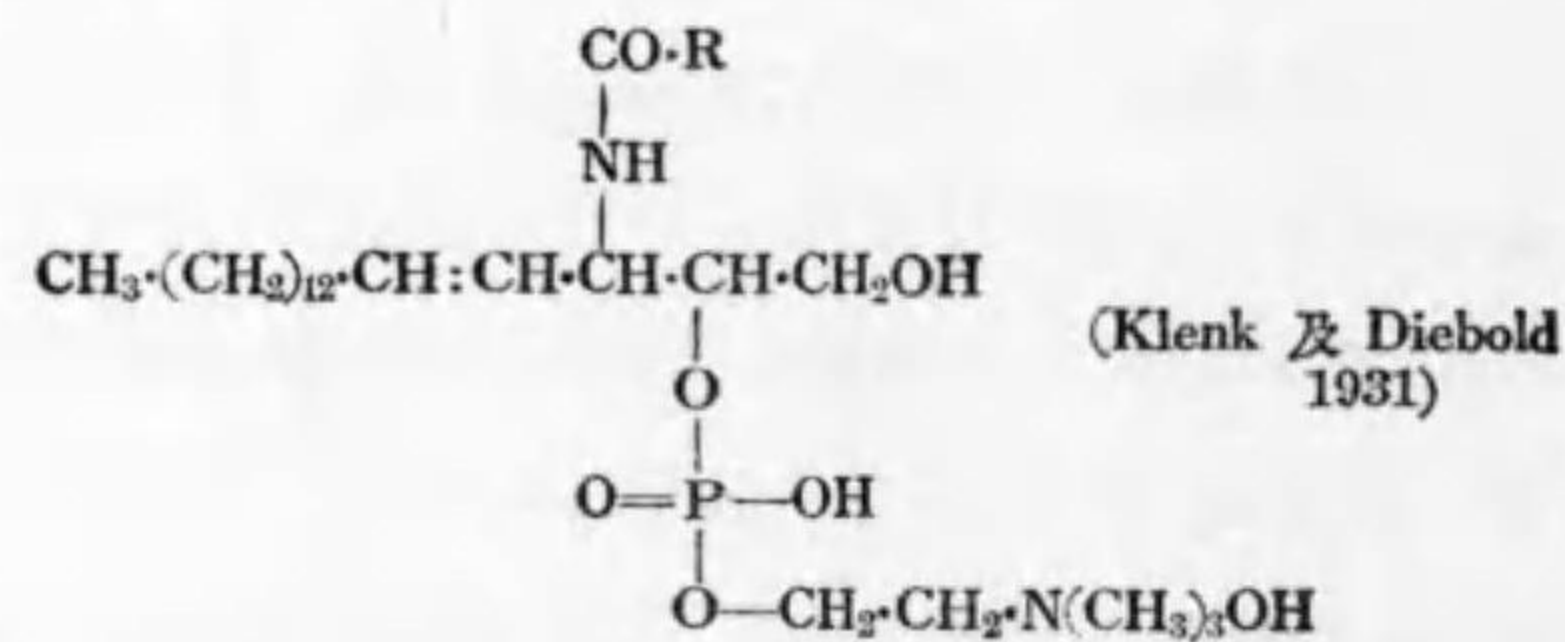
Lecithin 又は Kephalin に Cobra-毒又は他の蛇毒、蜂毒等作用したる時此等磷脂質より不飽和脂酸分離して發生す。Lecithin より生じたるものを Lysolecithin, Kephalin より生じたるものを Lysokephalin と云ふ。

Lysolecithin Monostearyl-Lecithinなり。Lysokephalinよりも溶解し易し。263°の熔融點を有す。Chloroform, 氷醋酸, Pyridin, Methylalcohol, Ethylalcoholに容易く溶解するも Ether 及 Aceton にこけず, 潮解性強く, 水と乳化態を形成し, 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こも Lysolecithin よりも難し。213°の熔融點を有す。解血作用の力少し恐らく 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, 腎臟, 肝臟及びその他の組織中にあり動物に限り存在すといふ。常に糖脂質と共に存在し, 且つその性質も之と相似したる點多きを以て, 完全にこれより分離する事難し。然れども Pyridin にて幾回も再結晶を行ふ時は糖脂質は Pyridin に溶け易く Sphingomyelin は溶け難きを以て分離するこを得。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。

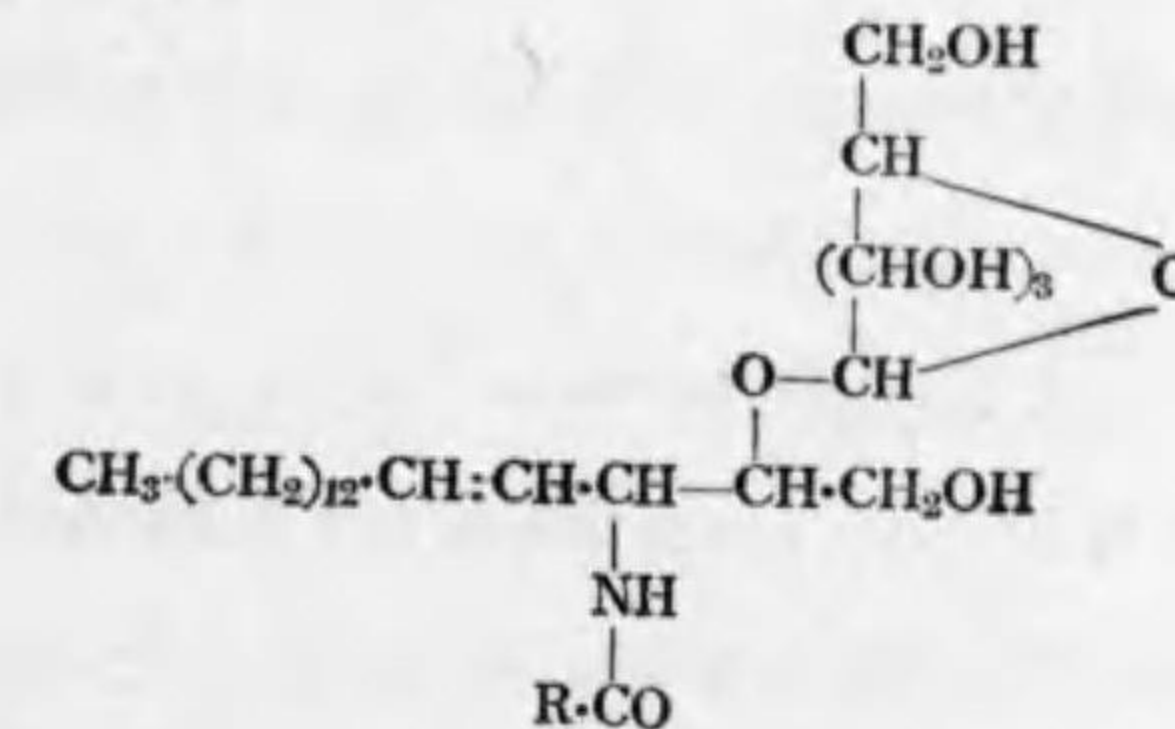
Sphingomyelin は水に遇へば膠性溶液を作成し, 之より Aceton 添加によりて沈澱せらる。Pyridin に溶解したる Sphingomyelin は特異の旋光性を有し高温度にては右旋性, 低温にては左旋性を示す。即 55—45°にては $[\alpha]_D = +0.17^\circ$ なるも温度 40°より以下なる時は漸次左旋性に變じ終に $[\alpha]_D = -7.75^\circ$ なる (Sano¹)。Alcohol 性溶液より鹽化-Cadmium, にて沈澱し此のものは水に遇ひて水解を蒙る鹽化白金, 醋酸鉛と化合物を作る。

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

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

第二節 糖脂質²

糖脂質は一般に

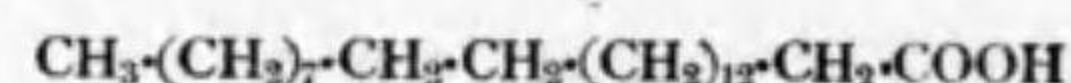


の構造を有し糖を有せざる化合物にして水解に際し Galactose, Sphingosin

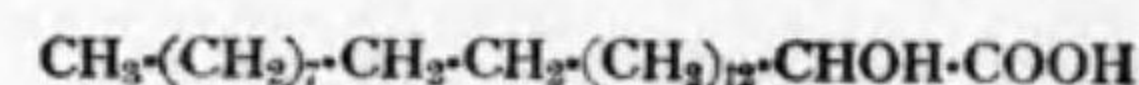
1 Sano: J. of Bioch. 1, 17, 1922. 2 Galactolipin (Cerebroside)

及び一種の脂酸を發生す。水解に際し發生する脂酸は

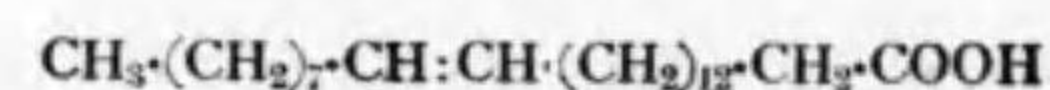
Kerasin にては Lignocerin-酸 $C_{24}H_{48}O_2$



Phrenosin にては α -Oxylignocerin-酸 (Phrenosin-酸) $C_{24}H_{48}O_3$



Nervon にては Nervon-酸 $C_{24}H_{46}O_2$



Oxynervon にては α -Oxynervon-酸 $C_{24}H_{46}O_3$



なり。

糖脂質は主として神經組織、脾、膿、卵中に含有せらる。從來多數の糖脂質の種類列擧せられたり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。

糖脂質は種々の性狀に於て 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 は遙か低溫(約 28°C)にて初めて析出するにより兩者を區分するこゝを得べし。

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

1. Phrenosin $C_{48}H_{92}NO_3$

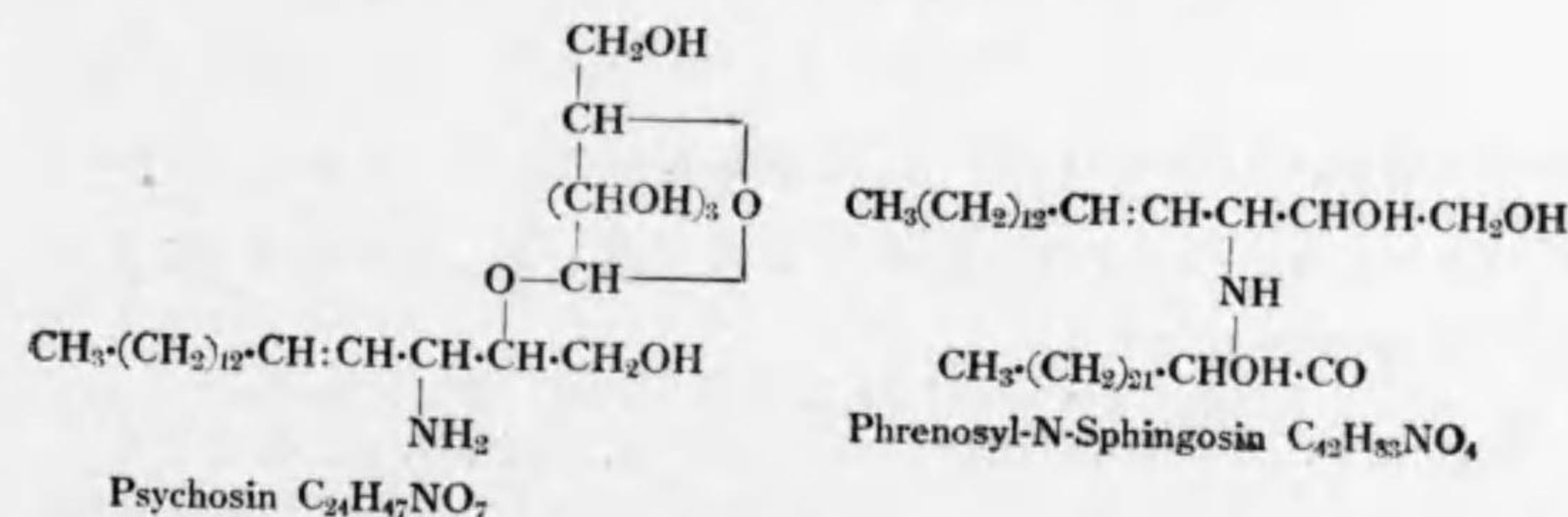
Phrenosin は針狀若くは小板狀の結晶にして約 95° に於て液晶態に變じ初め 130° にて全部液晶態となり 215° にて液化す。

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

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



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 α -水酸基置

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

2. Kerasin $\text{C}_{45}\text{H}_{93}\text{NO}_8$

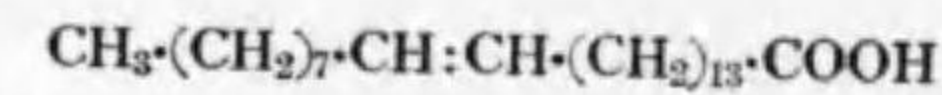
Kerasin は無色針状の結晶として析出せられ、その性状甚だ Phrenosin に似たり。100—180°C の間に於て液晶態を現はす。光活體にして、左旋性を有しその比旋は Phrenosin に於けるが如く濃度、温度、及び溶媒の異なるに従ひて變ず。10% Pyridin 溶液が温度 20°C の際に呈する比旋は $[\alpha]_D^{20} = -2.74^\circ$ なり。二原子の臭素を添加す。

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° 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

1 Prosthetische Gruppe

1. Glycocoll $C_2H_5NO_2$ (Amino-醋酸)
 $CH_2(NH_2) \cdot COOH$ [232—236°]
2. *l*-(+)-Alanin $C_3H_7NO_2$ (α -Aminopropion-酸)
 $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ [297°], $[\alpha]_D = +2.7^\circ$
3. *l*-(+)-Valin $C_5H_{11}NO_2$ (α -Aminoisovalerian-酸)
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \end{array} \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ [315°], $[\alpha]_D = +6.42^\circ$
4. *l*-(+)- α -Aminovalerian-酸
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ [300°], $[\alpha]_D = +23^\circ$
5. *l*-Leucin $C_6H_{13}NO_2$ β -Isopropyl- α -Aminopropion-酸
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH \end{array} \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ [297°], $[\alpha]_D = -10.34^\circ$
6. *l*-(+)-Isoleucin $C_6H_{13}NO_2$ (α -Amino- β -methyl- β -ethyl-propion-酸)
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \\ | \\ CH \end{array} \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ [280°], $[\alpha]_D = +9.74^\circ$
7. *l*-Phenylalanin $C_9H_{11}NO_2$ (β -Phenyl- α -aminopropion-酸)
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ [283°], $[\alpha]_D = -35.1^\circ$
8. *l*-Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$ (β -p-Oxyphenyl- α -aminopropion-酸)
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ [314—318°], $[\alpha]_D = -13.2^\circ$ (4% HCl)
9. 沃度-Gorgor-酸 $C_9H_9I_2NO_3$ (3·5-Dijodtyrosin)
 $\begin{array}{c} COH \\ / \quad \backslash \\ IC \quad \quad CI \\ | \quad \quad | \\ HC \quad \quad CH \\ \backslash \quad / \\ C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$ [198.4°]
10. *l*-Serin $C_3H_7NO_3$ (β -Oxy- α -aminopropion-酸)
 $CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ [228°], $[\alpha]_D = -6.83^\circ$
11. *l*-Methionin (α -Amino- γ -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 $C_4H_7NO_4$ (α -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 $C_5H_9NO_4$ (α -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 $C_5H_9NO_5$ (α -Amino- β -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

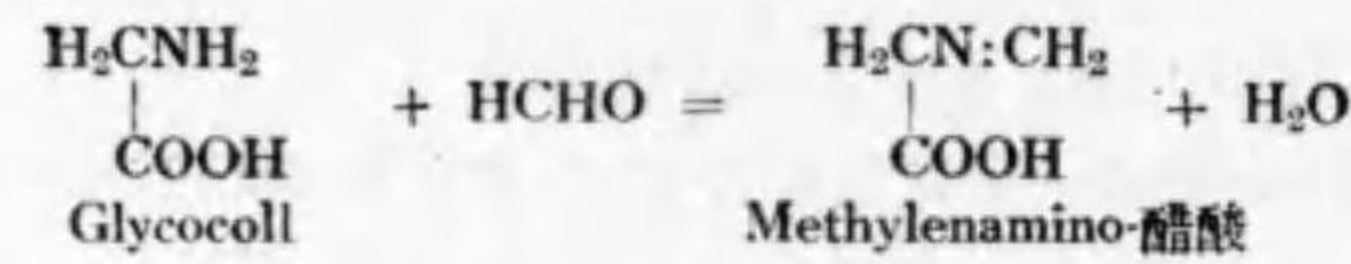
15. *l*-(+)-Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$ (α - ϵ -Diaminocapron-酸)
 $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ [224°], $[\alpha]_D = +14.6^\circ$
16. *l*-(+)-Arginin $C_6H_{11}N_4O_2$ (α -Amino- δ -guanidinvalerian-酸)
 $\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH = C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \end{array}$ [207°], $[\alpha]_D = +21.25^\circ$ (7N HCl)

IV. Diamino-二炭素酸

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

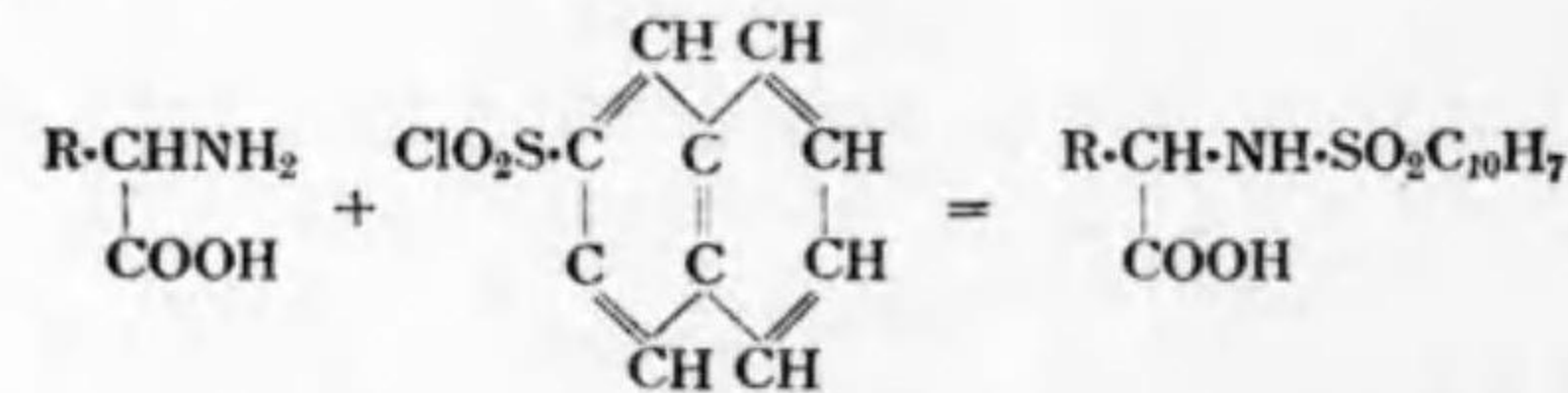
V. 異環性體

18. *l*- α -Prolin $C_5H_9NO_2$ (α -Pyrrolidin-炭素酸)
 $\begin{array}{c} H_2C \quad \quad CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \quad \quad CH \cdot COOH \\ | \quad \quad | \\ \quad \quad \quad NH \end{array}$ [210°], $[\alpha]_D = -84.9^\circ$
19. *l*-Oxyprolin $C_5H_9NO_3$ (γ -Oxy- α -pyrrolidin-炭素酸)
 $\begin{array}{c} HO \cdot CH \quad \quad CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \quad \quad CH \cdot COOH \\ | \quad \quad | \\ \quad \quad \quad NH \end{array}$ [270°], $[\alpha]_D = -80.6^\circ$

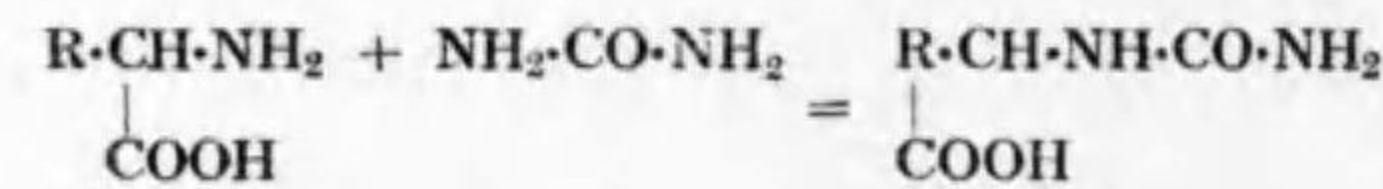


かくの如く Amino-酸は中性化合物なるに反しその Methylen-化合物は酸なるを以て Amino-酸溶液に Formol を加へ Amino-酸をその Methylen-化合物に誘導する時は溶液は酸性に變すべし。故に Phenolphthalein を標指薬として苛性曹達液を以てこれを滴定する時は Amino-酸の量を推知するを得べし、これ Sørensen の法の原理なり。

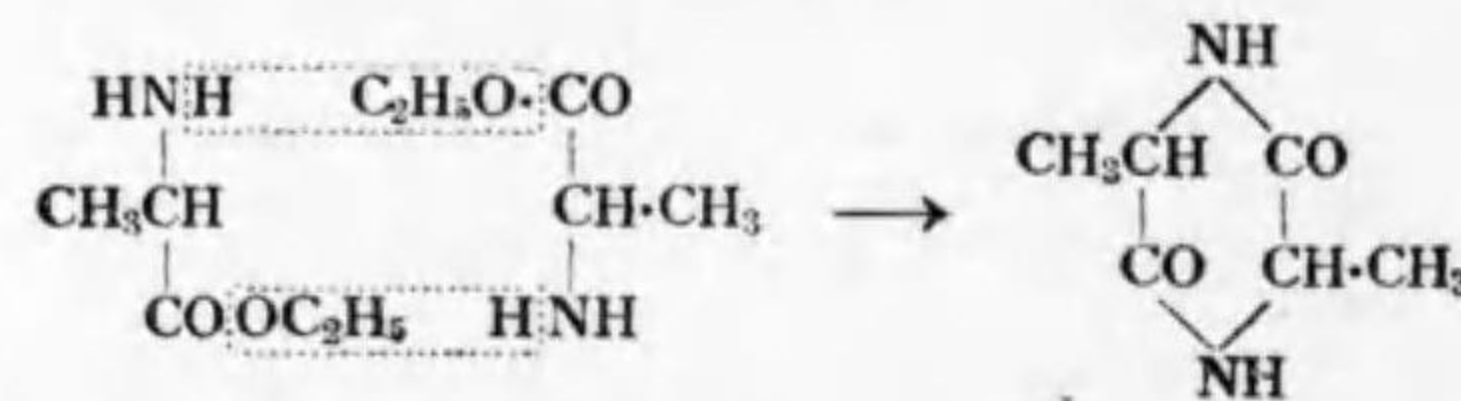
滴性溶液を β -Naphthalinsulfochlorid の Ether 性溶液と共に振盪する時は不溶解性の Naphthalinsulfon を發生し此ものにて各 Amino-酸を鑑別するこゝを得。



Amino-酸の水溶液に尿素を加へ煮沸する時は Uramino-酸に變ず。

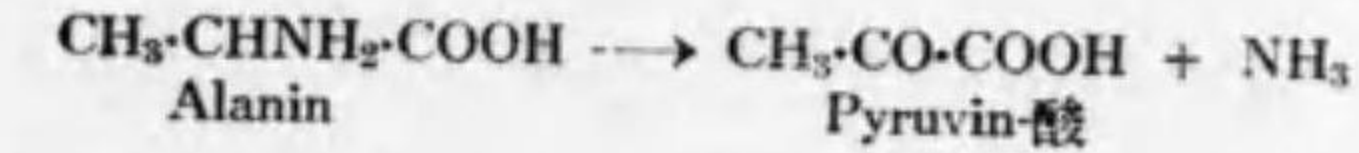


6. 炭素酸基の水素を Alcohol-基にて置換し生じたる Ester は水に溶解せず、酸と結晶性の鹽を形成す鹽酸性 Glycocollethylester $(\text{NH}_2) \text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$ の如し。遊離の Ester は久しく之を放置する時又は加熱に際し容易く Diketopiperazid に變ず。

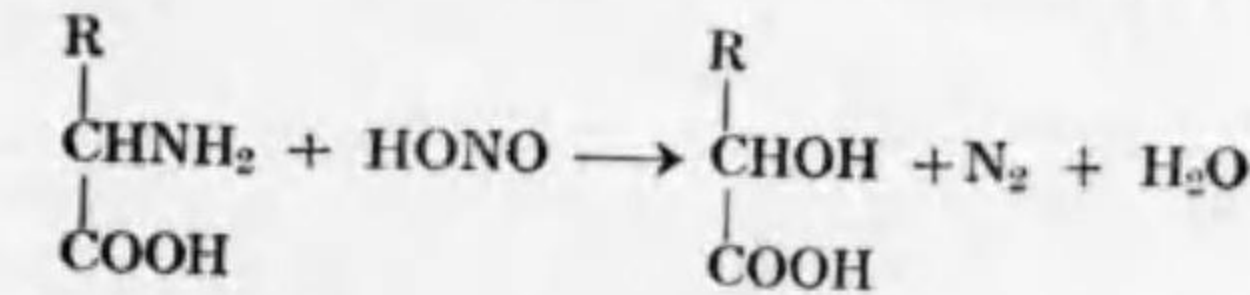


7. Amino-酸に附着する Amino-基は鹽酸と共に加熱せらるる際に毫も分離するこゝなく、又一般に滴に對する抵抗力も亦大なりと雖も酸化剤に

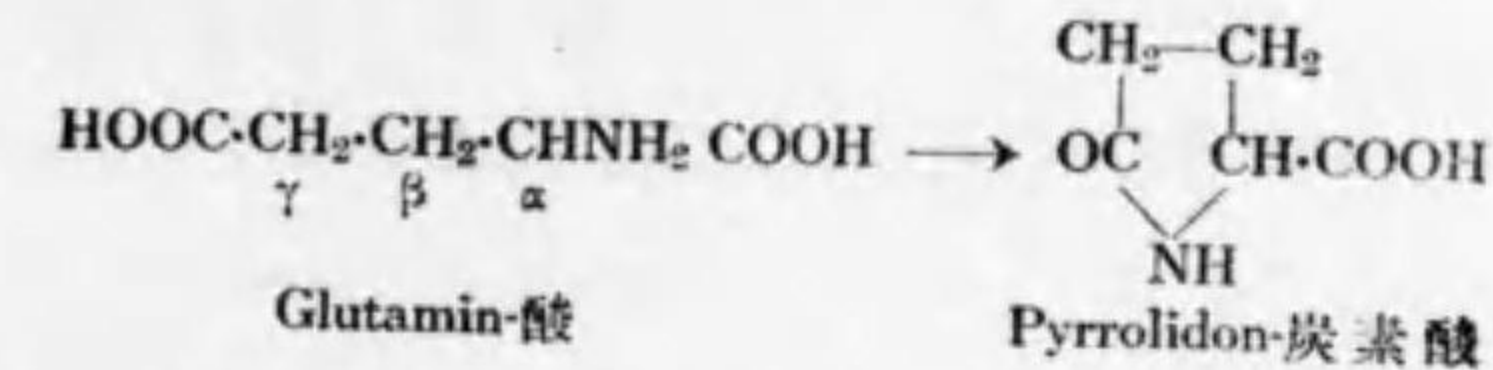
對する抵抗は小にして過酸化水素、過-Mangan-酸加里等の作用により Amino-酸は分解せられてこれに相當する Keto-酸に變ず。



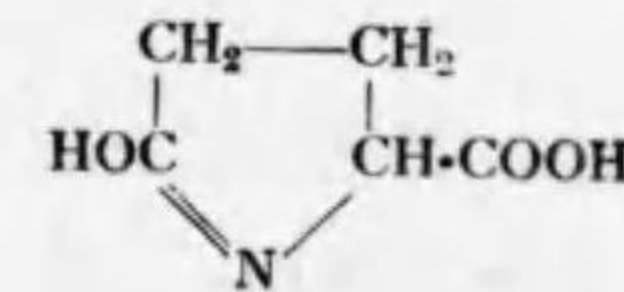
酸化剤として亞硝酸を用ふる時は Amino-基は更に酸化せられて窒素に變ず、これ van Slyke の Amino-窒素定量法の原理なり。



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

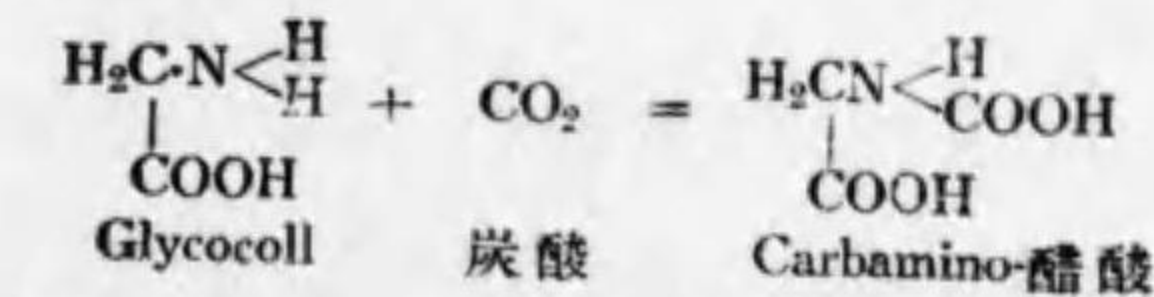


此者は屢々其 Tautomer-型なる Lactim に轉移す。



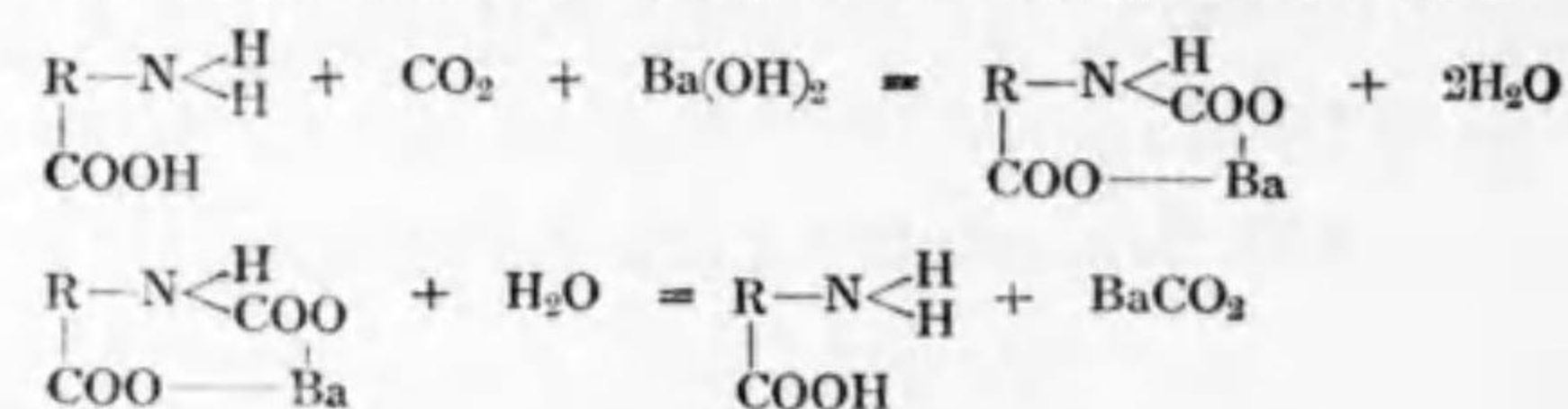
Amino-酸は何等生機的作用若くは毒性作用を有せざるに反しこれより發生する Lactam は一般に Strychnin-様の痙攣を惹起せしむ。

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



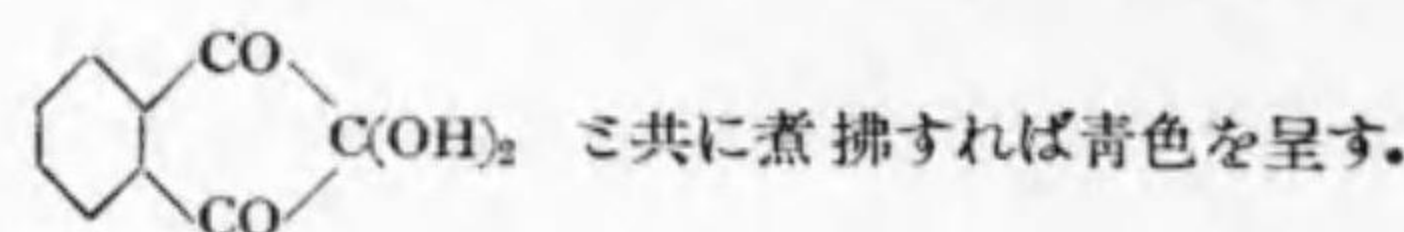
Amino-酸を當量又は二倍當量の Baryt-水に溶解し之に炭酸を通氣せし

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

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

蛋白質を酸若くは Trypsin を用ゐて分解するに際し發生する Amino-酸は光活性を有するに反し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こす。

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

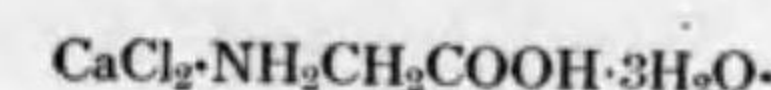
て觀測する時の如きも溶液中に鹽酸を含有する多少に従ひ比旋は著しき差異を呈し、鹽酸の量甚だしく過剰なる時に於て初めて稍不變なるに過ぎず、故に Amino-酸の比旋は 21% の鹽酸溶液に就て測定するこを常こす。勿論時こしては滴性溶液に於て觀測するこあり。

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

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



等を作り、又鹽化-Calcium をは



等を作るが如し。

第二章 Polypeptid

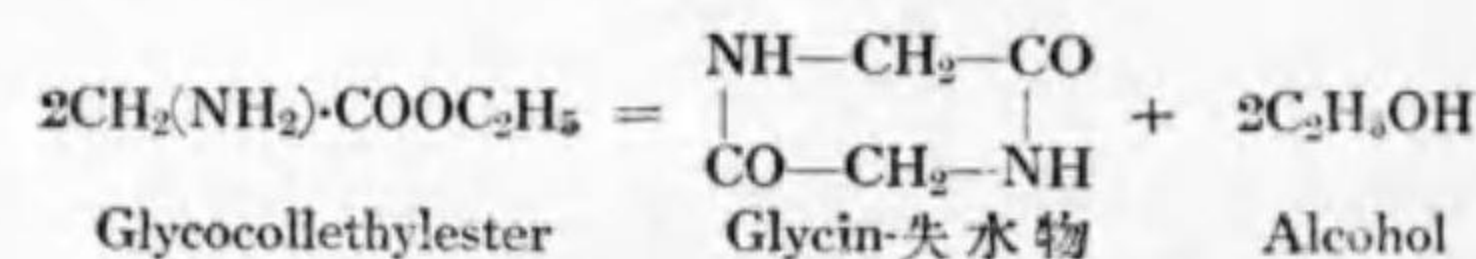
Amino-酸はその分子中に存する Amino-基若くは炭素酸基を以て他の Amino-酸を結合し多數相寄りたる化合物を作成するこを得、これを Polypeptid を稱す。このものは人工的に Amino-酸より合成するこを得べく又蛋白質を酵素若くは酸を用ゐて不完全に分解したる際發生す、後章記述する Proteose 及び Pepton は實にこれら Polypeptid の混合物なりを考へらる。

第一節 Polypeptid の合成

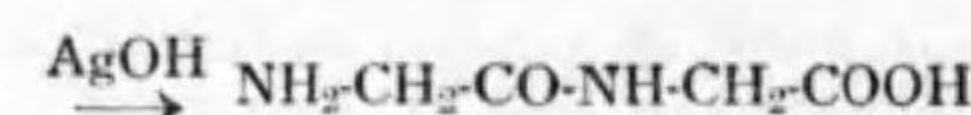
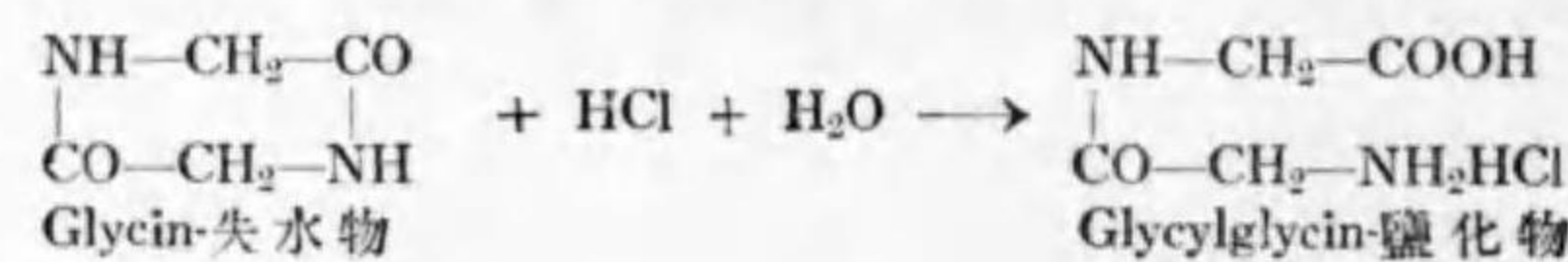
Amino-酸を結合せしめて Polypeptid を合成せしむるに約三種の方法を

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。

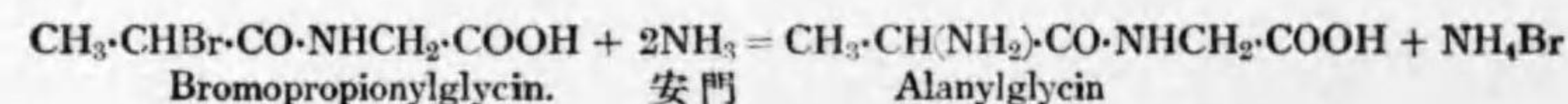
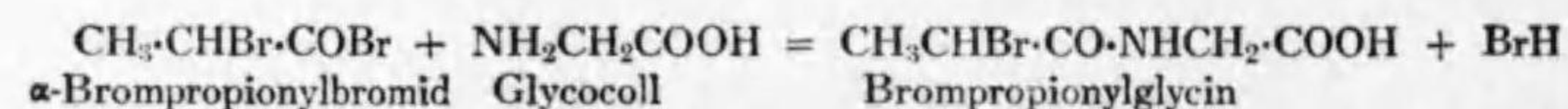


これを濃鹽酸にて煮沸する時は Glycylglycin の鹽酸化合物を得、故に更にこれを等量の酸化銀を以て處理すれば遊離の Glycylglycin を得

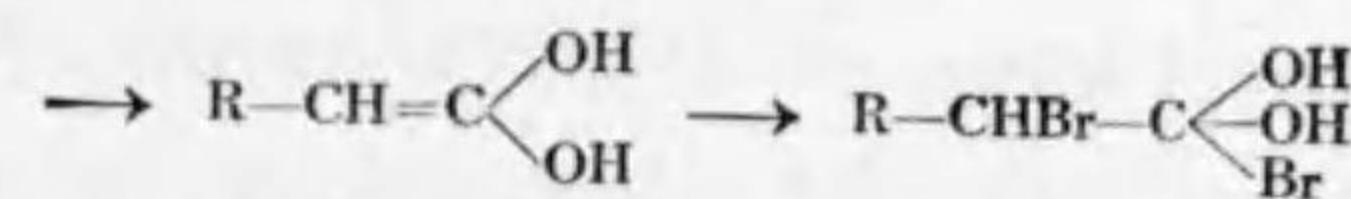
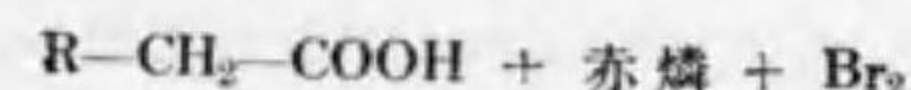


この方法は同種の Amino-酸の二分子を結合する目的に用ふることを得れども一般に異種の Amino-酸二分子を互に結合せしむるに適せず。之れ Diketopiperazin を酸にて部分的に水解せしむる際異なる Dipeptid の混合物を發生するを以てなり。

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 Glycocoll に Alanyl-基を挿入せんとせば α -Bromopropionyl-臭化物を Glycocoll に作用せしめたる後之を安門にて處理すべし。



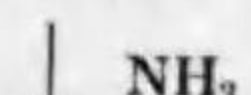
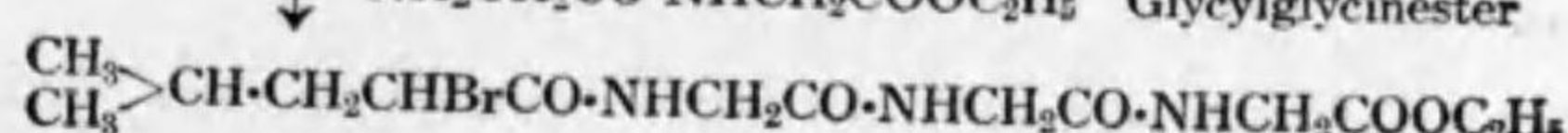
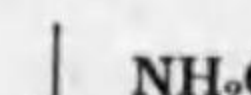
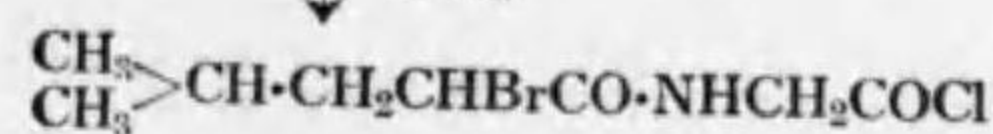
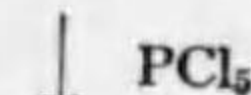
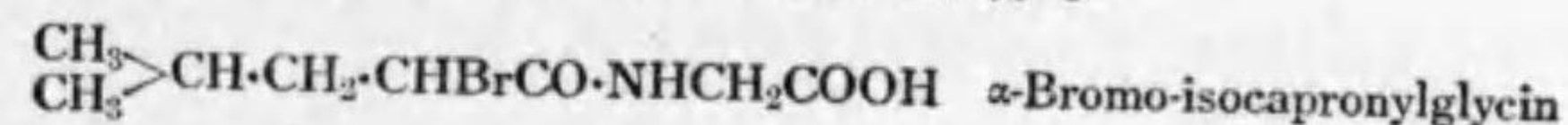
此時用ふる Halogenacyl-造鹽物は α -造鹽素酸を PCl_5 にて處理する時に得らるべく、又 α -造鹽素酸は脂酸を赤燐觸媒の下に臭化するこゝによりて得らる其時の機序は下の如くなるべしといふ (Ward¹⁾。



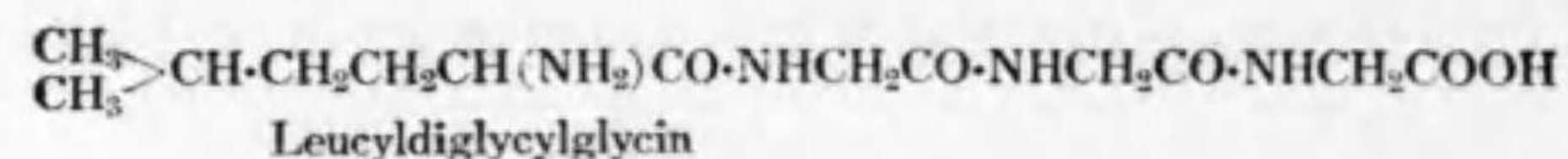
然れどもこの方法による時は新しき屬の結合は常に Amino-酸の Amino-基を有する側の一方向のみに行はれ反對の方向には結合の伸長することなし、又この方法を以て得られたる多數の結合物は光活性を有せず。

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 α -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 [1923]



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. Fodor¹⁾、

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 の苦味を有するこゝ甚だ相似たり。

3. Monoamino-炭素酸は燐-Wolfram-酸によりて沈澱を生ずるこゝなし。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

¹ 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。こゝに 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ゝ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-基等附著するこゝを得。

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

第三節 蛋白質の不完全水解産物

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

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

Polypeptid 混合物の分離 蛋白質不完全水解産物たる Polypeptid 混合物より各種の Polypeptid を分離精製することは困難なる操作に屬す。蓋し此等各種の Polypeptid は互に類似したる性狀を有し且つ好みて混合結晶を作るのみならず、溶解性小なる Polypeptid も他の分解物の存在に於てよく溶存する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ことも甚だ困難なること多し。

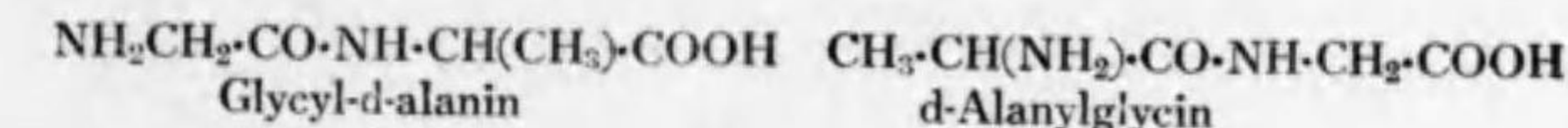
分離に際し先づ採るべき操作は沈澱剤によりて分割するにあり。即ち先づ稀薄溶液より燐-Wolfram-酸によりて沈澱せしめ、又該 Polypeptid の構材に各々特殊なる沈澱剤(Tryptophan 含有の Polypeptid には酸性反應に於て硫酸水銀、Histidin-含有物には昇汞、Glutamin-酸含有物に對しては硫酸銀等)を用ゐて析出せしむ。尙有機溶媒を巧みに利用して分離を行ひ得ることあり例へば Methylalcohol 浸出液を數回の濃縮、Ethylalcohol 加沈澱等によりて分割し單一のものに達することあるが如し。不完全分解産物を分離するに Abderhalden¹ は分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

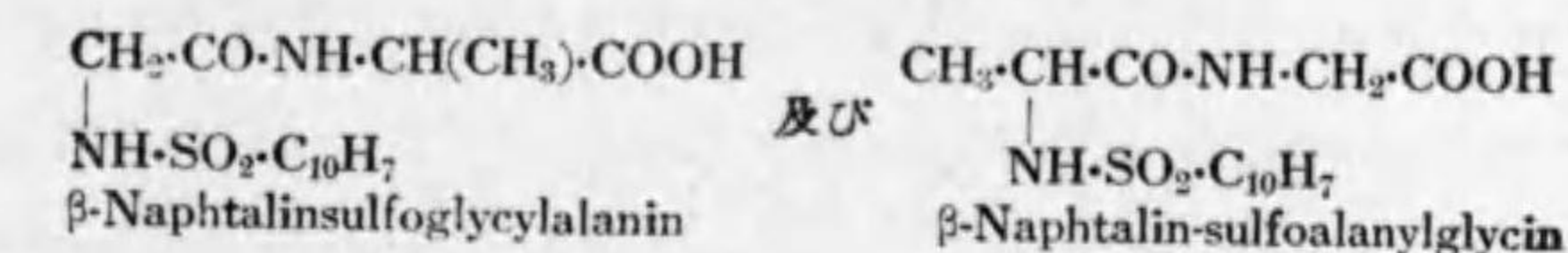
¹ Abderhalden: Z. f. Physiol. Chem, 123, 119 [1923]

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。

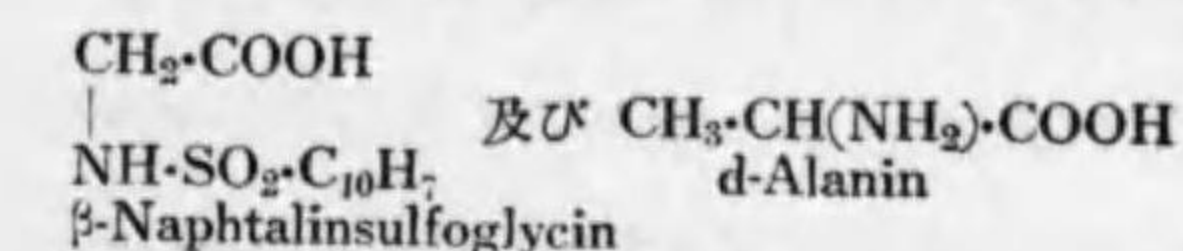
Polypeptid の構造 蛋白質の不完全水解産物中より分離せらるる諸種の Polypeptid の中其簡單なるものは其の構造を決定すること比較的容易なり。例へば絹-Fibroin を三日間常溫に於て 70 % 硫酸を以て處理したる場合に發生する Glycocoll と Alanin とよりなる Dipeptid あり。これを更に水解する時は Glycocoll と d-Alanin とに分離するを以てこれら二種の Amino-酸の結合物なることは明なりと雖も、かくの如き分解物を與ふる化合物には下の二様のものあるべく單なる水解法によりては未だ其何れに屬するやを知ることを得ず。



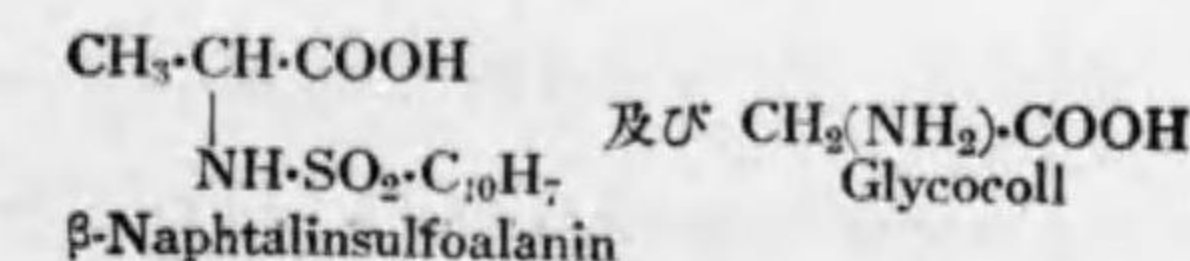
然りと雖も一般に Amino-酸の Amino-基は種々の酸鹽化物と結合する性あるを以て上記の Glycin, Alanin-化合物に β -Naphtalinsulfo-鹽化物を作用せしむるときは此のものは Amino-基の處に結合し



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 の構造を定めんことを今日にては他に Polypeptid の構造を確知すべき良法なきを以て被檢物質を實驗的に製作せられたる構造既知の諸 Peptid と比較して其物理的乃至化學的性狀(溶解點, 光學的性狀, 誘導物, 銅鹽, Amino-窒素測定, Biuret-反應)に於て全然一致するものを得たる時始めて其構造を判定するここを得るに過ぎず。然るに此三種の Amino-酸を包有する Tripeptid には

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

の6種あり。此6種を人工的に製出して之を比較するを要す。尤も問題の異性體の数を一定程度まで減少せしむるここを得るここあり。即ち此等6種の Tripeptid に β -Naphthalinsulfochlorid を作用せしめたる後各構材に分解するに假りに β -Naphthalinsulfo-*d*-alanin と Glycin と *l*-Tyrosin とを發生したりとせば該 Tripeptid は上記6種の中 *d*-Alanyl-屬を以て始まりたる *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となり酸鹽化物の

結合, 階段的分解法の如き手段を探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-酸の数が一定程度を超過したる際には或 Polypeptid の構造をこれに相當する合成的 Polypeptid と比較して明かにするこの不可能なるを知るべし。故に種々の Polypeptid の混合物たる Pepton の化學的構造を悉く闡明にするは既に殆ん不可能の事業なり。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-酸より合成せんことを徒勞の閑事に屬す。然れども種々のAmino-酸を合成せしめて蛋白質の凡ての性狀を具有する化合物を作成し、かくの如き模型を用ゐて蛋白質の性狀及びその變化を考究するの助をなすは必要なり。

第三章 蛋白質の分析, 特徴及び構造

各種の蛋白質は分解せらるるに際し種々のAmino-酸を種々の量に於て發生するを以て、これらAmino-酸の含有量によりて各種蛋白質を一定程度まで鑑別するを得べきなり。この目的に向つてFischer¹⁾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

¹⁾ Z. physiol. Chem., 1901. 33, 151.

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

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

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

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

100°—130° (0.5 mm) = Leucin, Prolin

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

Serin.

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

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

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

Dakin¹ 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

¹ 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 Butylalcohol を以て浸出し分離する方法を唱導せり。Amino-酸は Prolin を除く外は無水正-Butylalcohol には溶解せざれども Monoamino-一炭素酸は含水の Butylalcohol には溶解するを以て Butylalcohol 浸出中にあり。含水 Butylalcohol は無水 Butylalcohol よりも低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こを得。Dakin は此法によりて乾酪素中に 10% の β -Oxyglutamin-酸を発見したり。

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

第二節 Kossel の Diamino-酸分離法

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

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 H₂S 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 H₂S にて分解し Barium の過剰を H₂SO₄ 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 H₂S にて去り, H₂SO₄ 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 CO₂ 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 Hausmann¹ によりて初めて考案せられ van Slyke² によりて完成せられたるものなり。此法を行ふには約 2.5—3 g の蛋白質を以て足る。

その法大略次の如し。

1. 蛋白質を酸を以て完全に分解せしむ, この時酸-Amid の分解によりて發生したる安門は Mg(OH)₂ 又は Ca(OH)₂ の鹼性度に於て真空蒸餾によりて抽出しこれを定量す。尤も 24 時間の酸水解時には酸-Amid 以外に Amino-基の分解に依りて生じたる安門も亦少しく混在す。

2. 残渣を 5% HCl 酸性に於て磷-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

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

薄なる滴に溶解し之に 20% BaCl₂ 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 は尿素と Ornithin とに分解し Arginin-窒素の半量は安門となり分離するが故に此安門量より Arginin の量を窺知するを得。

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 $\frac{1}{2}(D - \frac{1}{2} \text{Arginin-N})$ なり。是等の方法により Arginin-N, Cystin-N, Histidin-N 知るれば Lysin-N 量は容易に之を求むることを得べし。

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

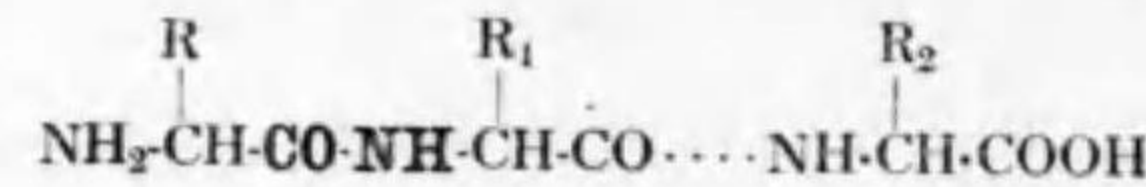
3. Diamino-酸沈澱を去りたる濾液に就て全窒素及び Amino-窒素を各別に測定しその差を求むる時は Prolin, Oxyprolin 及び一部の Tryptophan 中の窒素量を得。

4. 鹽酸を以て蛋白質を水解するに際し少量の著色したる沈澱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

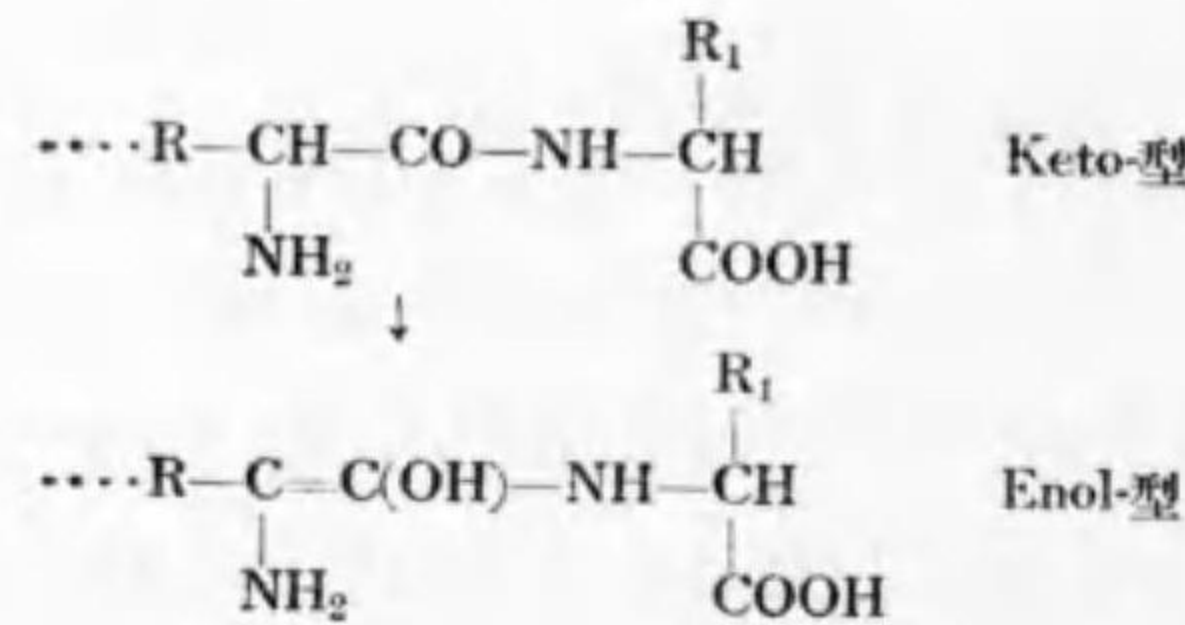
したるものにして若し分解の際充分の Aldehyd が存在する時は Melanin-窒素量より Tryptophan 含有量を定量的に測定するここを得こ云ふ。(Gortner 等¹⁾)

第四節 蛋白質内 Amino-酸結合状態

1. 蛋白質内に於て各種 Amino-酸が Polypeptid の状態



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



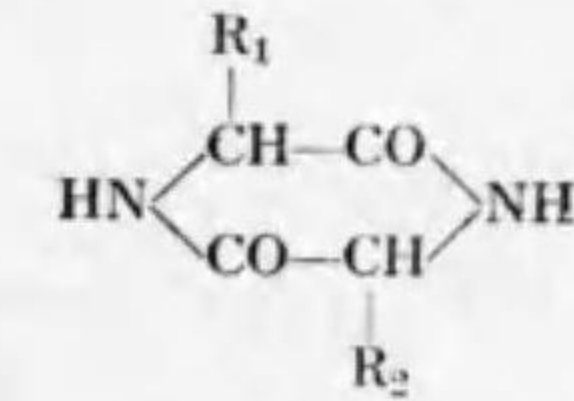
Trypsin を蛋白質に作用せしむる時滷性度大に過ぐれば分解の完結度充分ならず故に Dakin 及 Dudley²⁾ は滷性度を出来得る限り小にするを奨めたり. 之れ蓋し蛋白質が滷性反應の爲めに Racemi-化を蒙むるによるが爲ならむ.

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

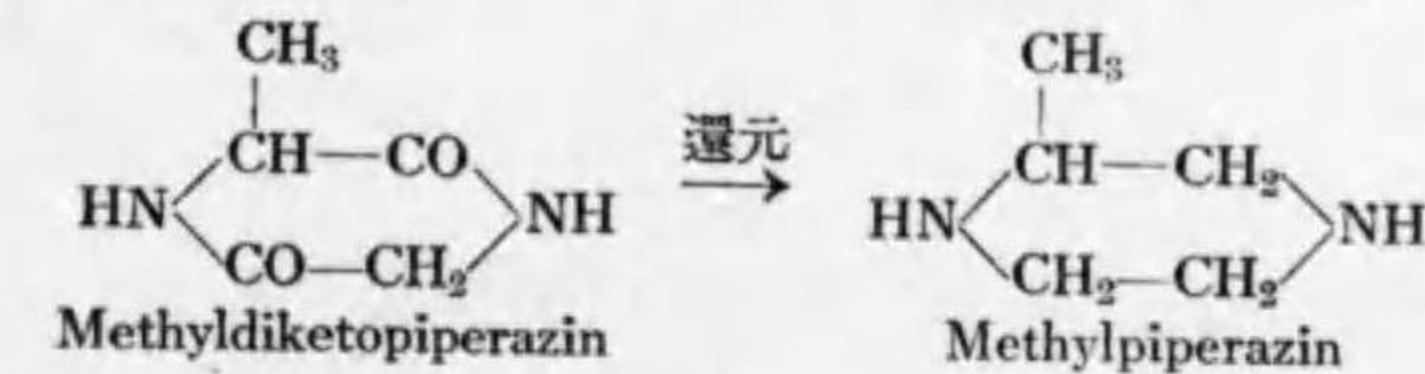
¹ Gortner 等: J. Am. Chem. Soc. 37(1915), 39(1916), 42(1920), 45(1923), 46(1924) ² Dakin 及 Dudley: J. biol. chem. 15, 263, 271, 1913

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

近時蛋白質の水解物中より各種の Diketopiperazid



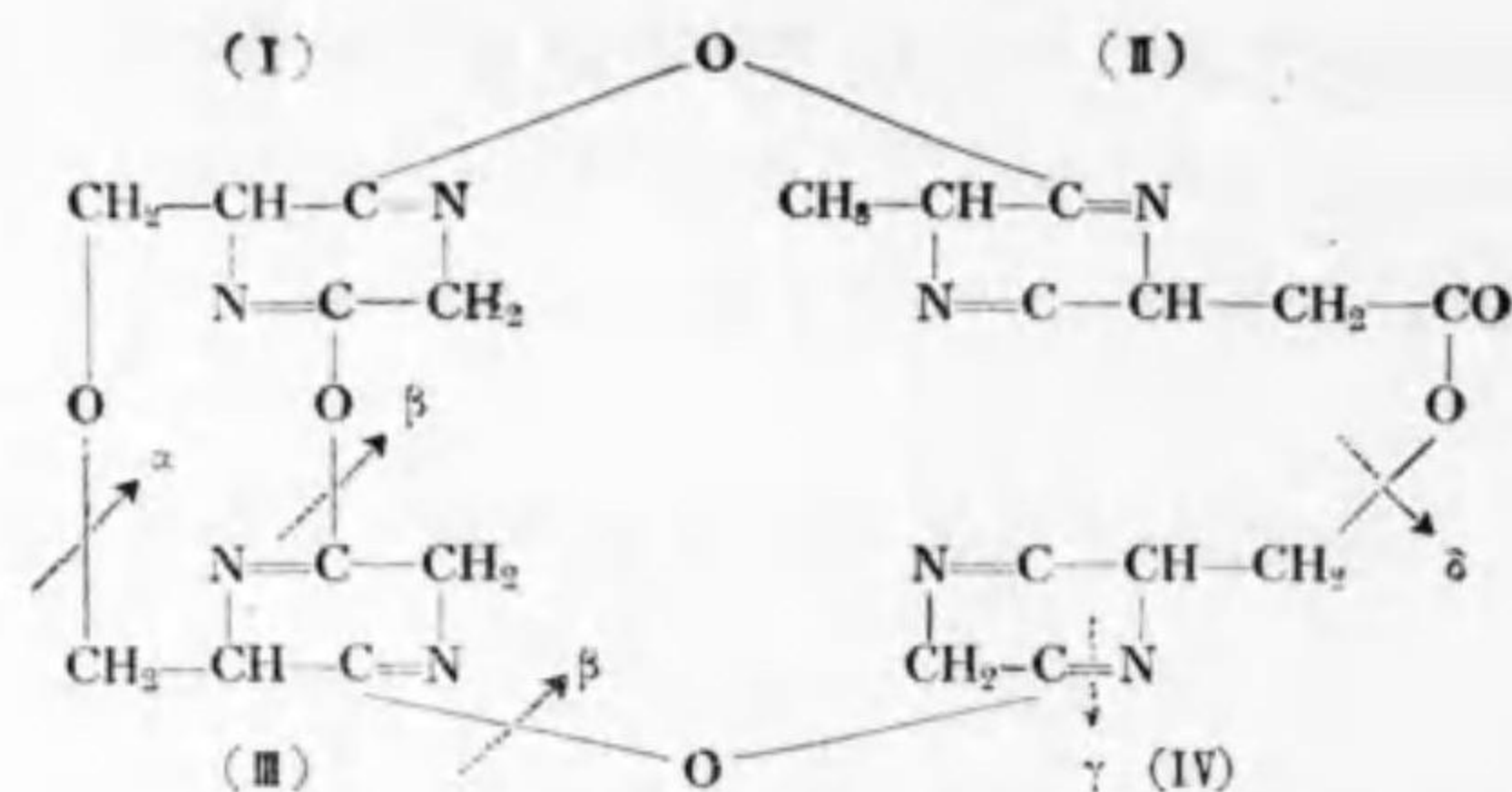
分離せられしより斯の如き環状結合が蛋白質内に既存する説き甚しきに至つては殆んご全部簡單なる Diketopiperazin-化合物の協合によりて發生すこ説きたるものあるも Amino-酸混合物を加熱する時にも斯の如き化合物發生するを以て見れば大部分は操作の間に發生したるものならむ. 唯絹-Fibroin の Röntgen-像が d-Alanin と Glycin との失水物に於けるここ同一なるここ及び Dipeptid は還元により Piperazin を生ぜざるに反し絹-Pepton を還元する時 Methylpiperazin を得るここ等は或種蛋白質内には一部の Diketopiperarin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



3. Peptin-環-假説 Ssadikow は Peptid 結合以外に C と C の間, C と O の間, NH と C の間の結合を想定し蛋白質中に Diketopipeyin-環の結合存在するここを唱へたり. Ssadikow²⁾ によれば各種の蛋白質が酵素に對する態度異なるは其中に存する環機構の差異あるに基くものにして之によりて蛋白質を四種に分ちたり.

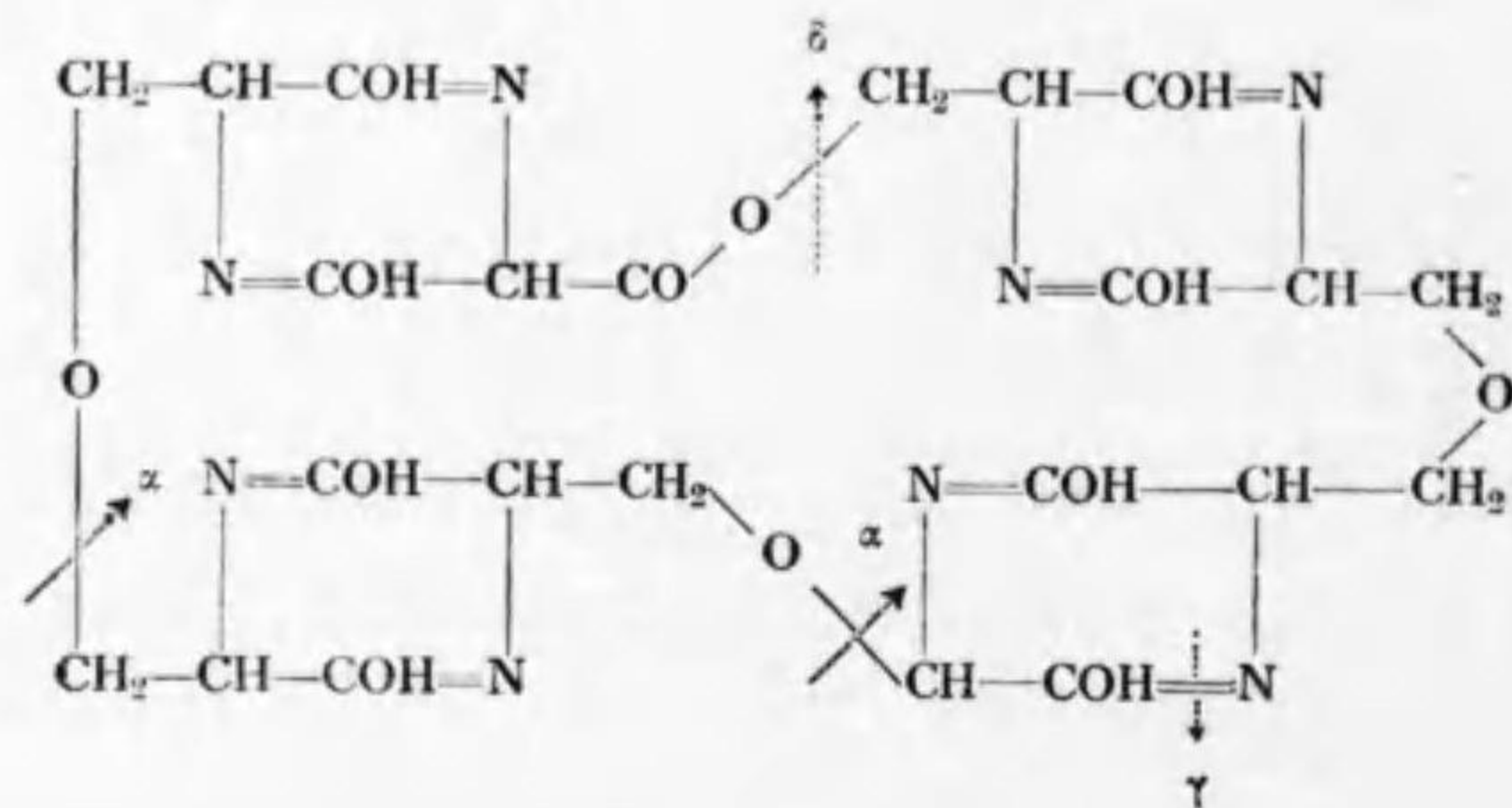
1. 膠原型. Pepsin により容易に消化せられ, Trypsin に對し抵抗大なる蛋白質にして之は 4 個の Peptin-環よりなるここ考へ居れり.

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



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

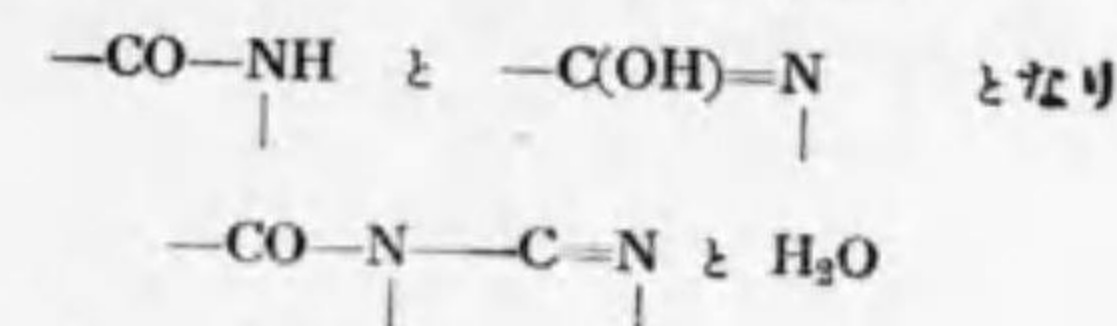
2. 膠型. Pepsin 並びに Trypsin 兩者によりて水解せらるる蛋白質なり. 其中に存する結合は



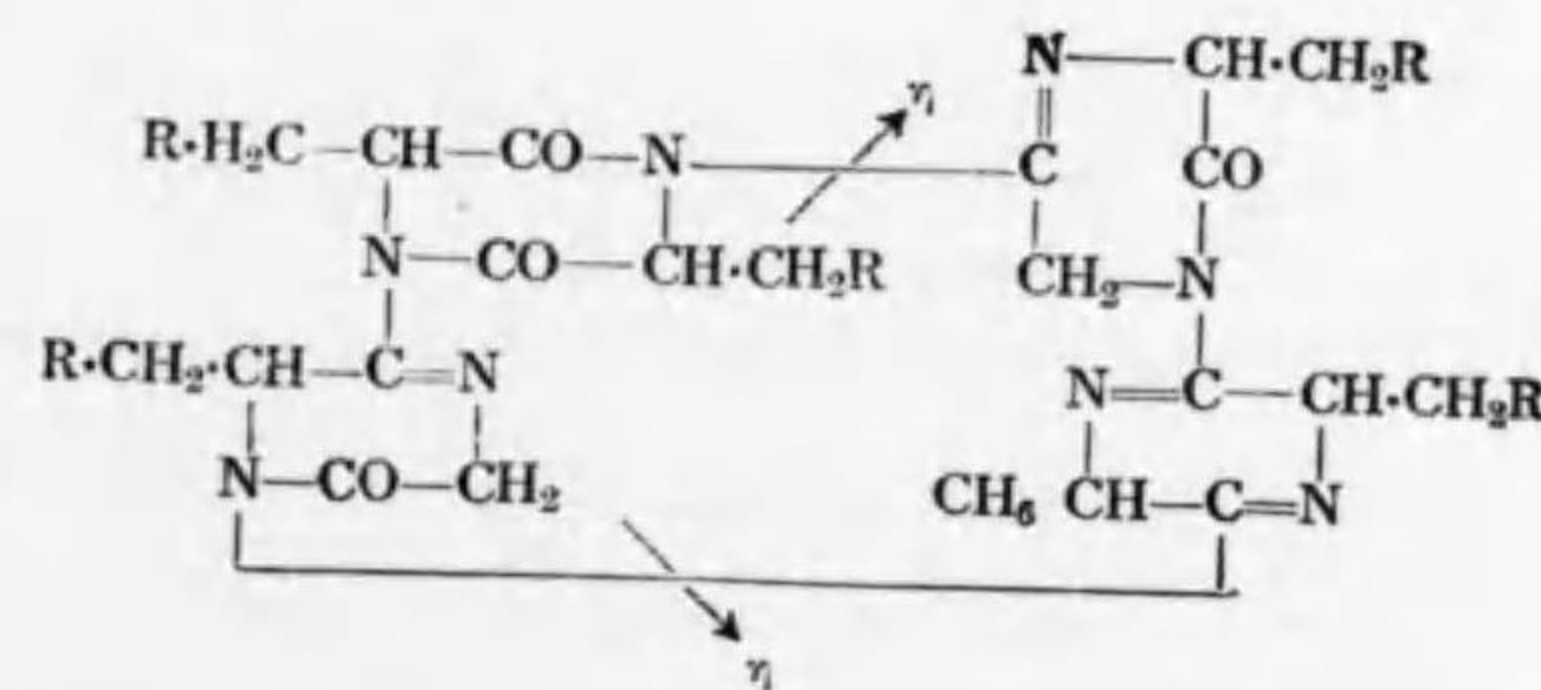
Pepsin は α -及 δ -結合を水解し, Trypsin は γ 結合を水解す, 之れ β 結合なく γ 結合閉塞せられざるが爲なり.

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

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

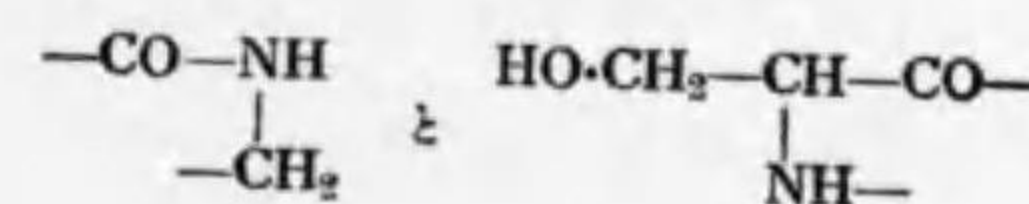


生ずる如くに起るものにして

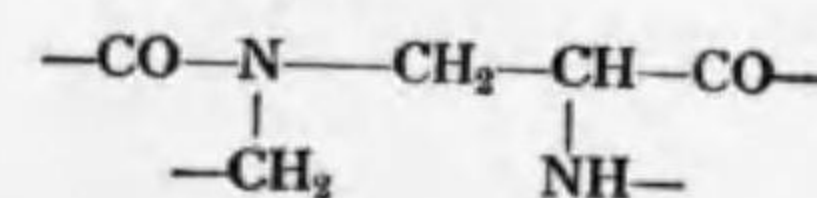


Ssadikow は尚 ν 結合及 μ 結合も亦 Pepsin 及 Trypsin に対し抵抗強きことを述べたり是等は N が側鎖の COOH 又は OH 基に結合したるものなり.

ν 結合は

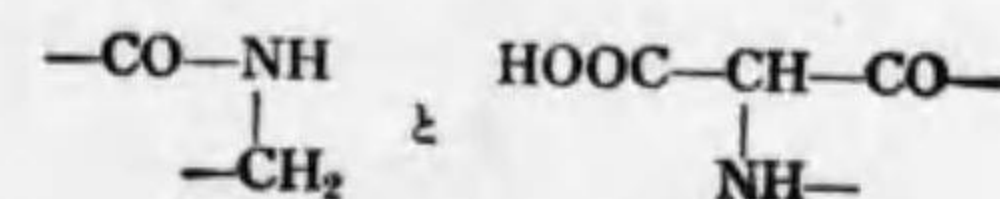


より

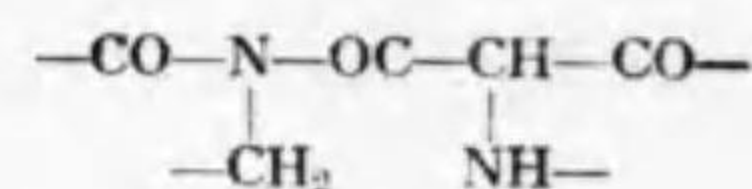


の如くして生じ又

μ 結合は

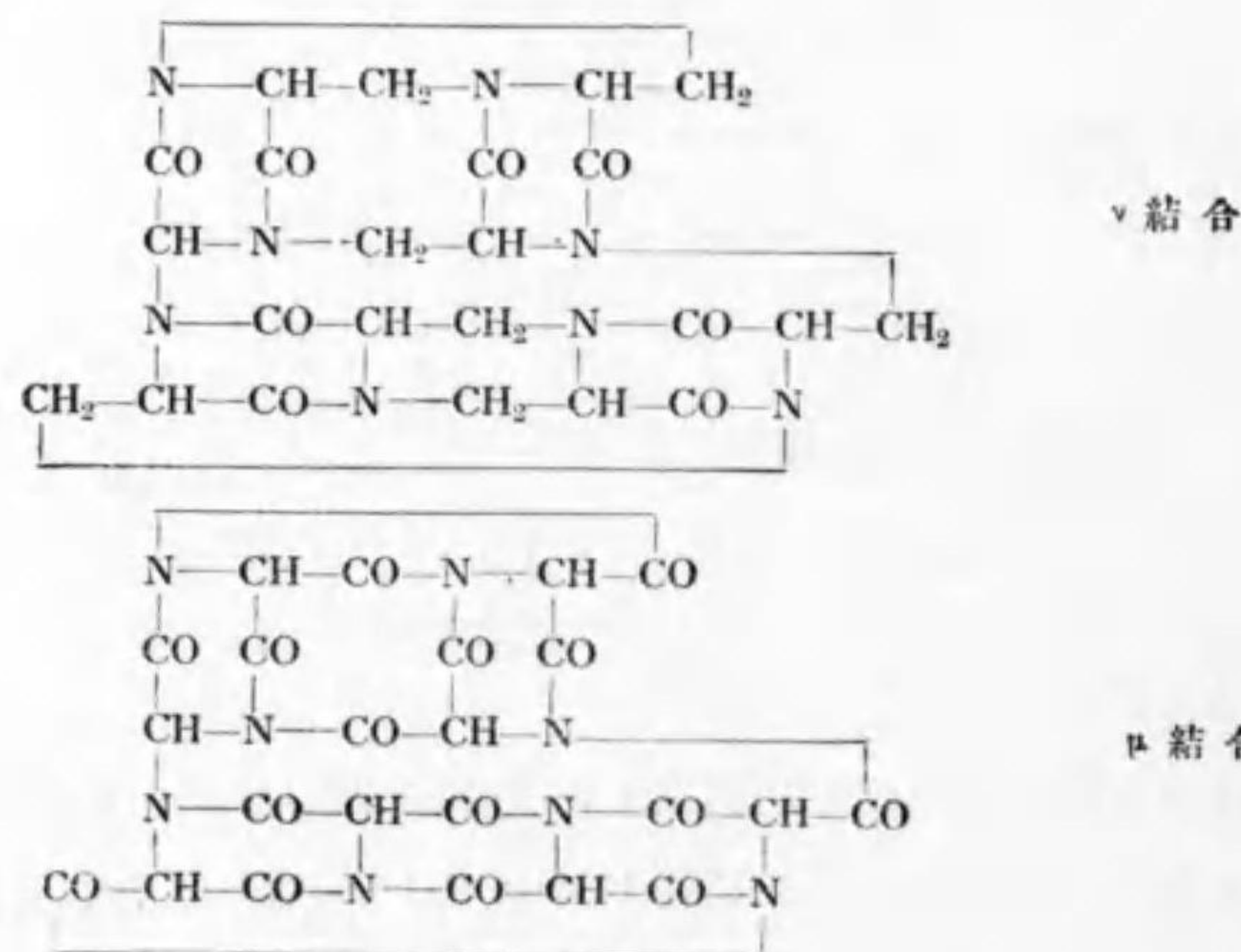


より

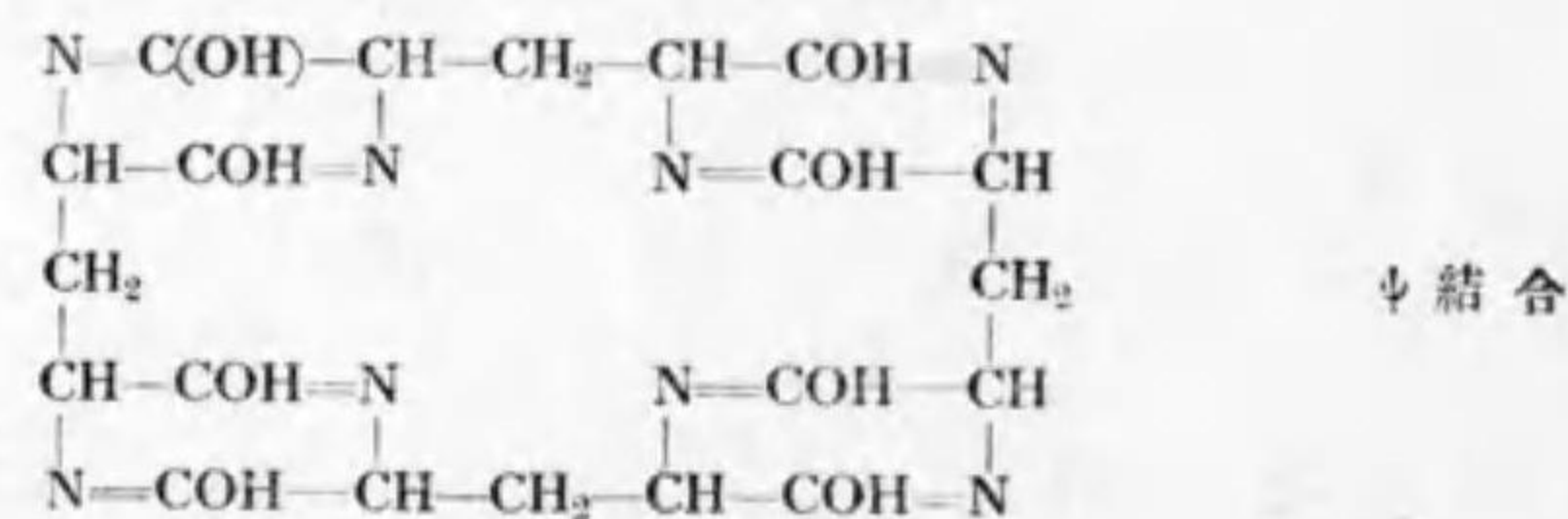


の如くして生ずる考ふるべきを得。

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



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

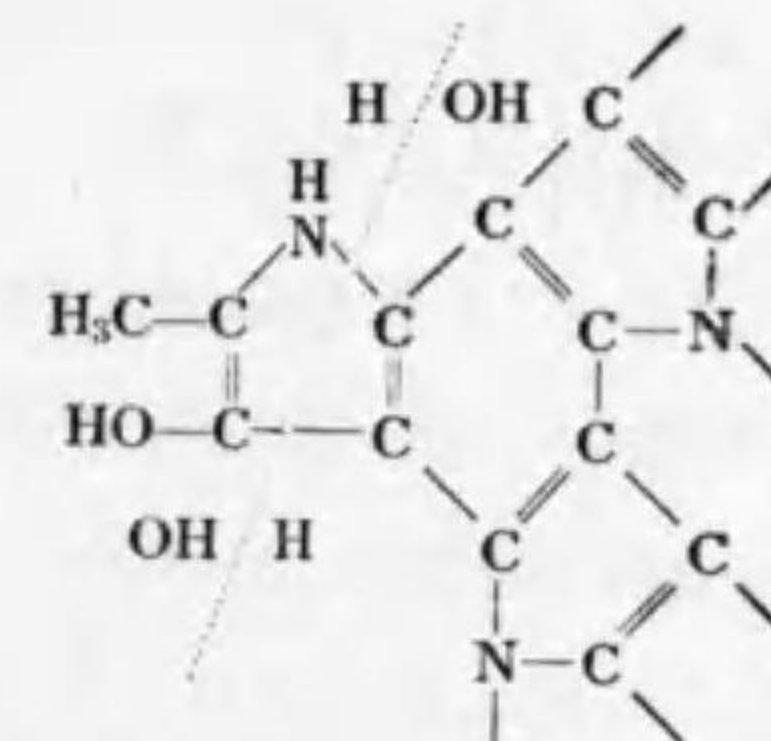


5. 蛋白質中に Prolin, Oxyprolin, Serin 等が存する時には Diketopiperazin 以外の環状體を形成し得る可能性を有す。

6. Troensegaard¹ は醋酸に溶解したる Gliadin を Acetyl-化したる後之

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

を Amyl alcohol の存在にて金属 Natrium にて處理して主として Pyrrol-誘導體よりなる類滴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 發生す可説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

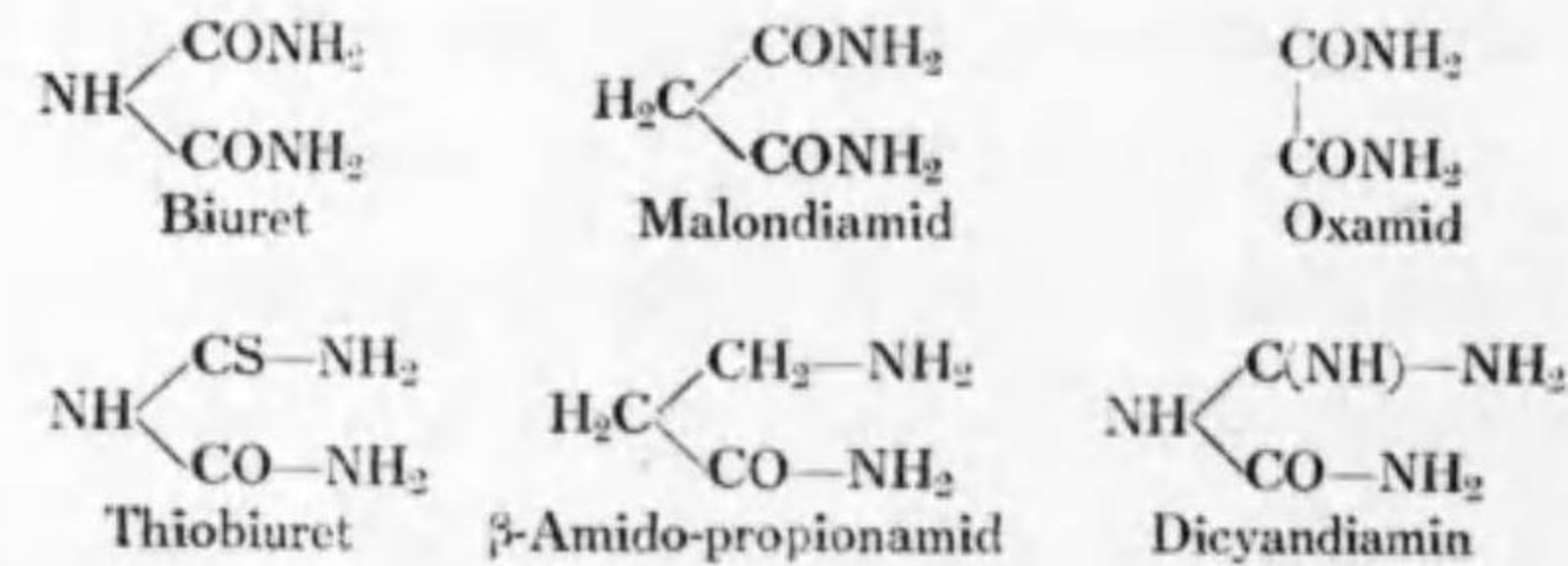
以上記述したる所により既に明かなるが如く蛋白質は種々の Amino-酸が多數結合して發生したる複雑なる化合物にして、その分子量甚だ大なる爲め膠質の性状を有し、從てこれを純粹なる状態に製出するに難し、且つ等しく蛋白質を稱するもその種類甚だ多く從てその性状にも多少の差異あるを免れず、故にこの章に於ては専ら一般蛋白質の通性に就て論じ、各蛋白質特殊の性状に關しては其條下に於て説述すべし。

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

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こを得べし。

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

この反應は凡て $-\text{CONH}_2$ $-\text{CS}-\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{NL})-\text{NH}_2$ 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ここ殆んぞこれなきを以てこの反應の存在する時は稍確實に蛋白質若くは Polypeptid たることを判定するを得べし。

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

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

際溶液も亦多少赤色を帶ぶ、凝固蛋白質も亦同一の反應を呈す、過剰の試薬は之を避くるを要す、但し鹽化物、過酸化水素、Alcohol 等は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ここなし。(又石炭酸, Salicyl-酸等の一水化-Benzol-體も亦この反應を呈す)。

Phenol に Millon の試薬を作用せしむる時は p-Nitrosophenol $\text{HO}-\langle \rangle-\text{NO}$ 生じ水銀化合物は該色素の發生を促進する作用を有す。Phenol の Para の位置が閉塞せられ居る化合物には Ortho の位置に Nitroso を有する化合物を形成するもの如し。(Vaubel に従へば diortho 及 dimeta 置換體は Millon の反應を呈せずといふ)。p-Nitrosophenol は更に他の色素化合物に縮合するここを得。(Gibbs¹)

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

¹ 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% α -Naphthol を加へ之に 0.3 N の割に次亞鹽素酸曹達を加へ 2—4°C に 40 分間放置する時は深赤色を發生するにより水を加へて稀釋し比色す。

11. Molisch の反應 蛋白質溶液に少量の α -Naphthol を加へ之に注意して濃硫酸を添加する時は紫色を發現す。此反應は蛋白質内に含有せらるる Amino-糖が強酸の爲めに分解せられて Furfurol となり之が α -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% KH_2PO_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

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

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

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

類滴體試藥² 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。

¹ Dispersion ² 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と結合する特有の原子簇を配合簇と稱す。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

1 Prosthetisch Gruppe

し、稀薄なる酸、鹼及び中性鹼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るに及んで始めて析出す。硫酸安門にても鹽の濃度大ならざれば沈澱せず、その沈澱域は 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舉ぐれば血清蛋白質 (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、稀薄なる鹼及び中性鹽に溶解す。その溶液に多量の水を添加するか若くは酸を加ふるこゝきは沈澱す、單に炭酸瓦斯を溶液に通じたるのみにても多少沈澱す。酸を添加し又は透析法にて鹽類を除去したる時生じたる沈澱は析出の直後に於ては尙溶解性を保持するも、少しく時を経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。

1 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(隠元中), 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こゝに難く又加熱により凝固せざるものあり。

第三節 Prolamin

植物の種子及び穀類中には蛋白質, 球素, 燐蛋白體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こゝに難く, 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-酸を含有するこゝに少なし。Gliadin(小麥及ライ麥中), Hordein(大麥中), Zein(玉蜀黍中)等これに屬す。

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こゝ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-酸を含むこゝに甚だ少なく, 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 の三こす。

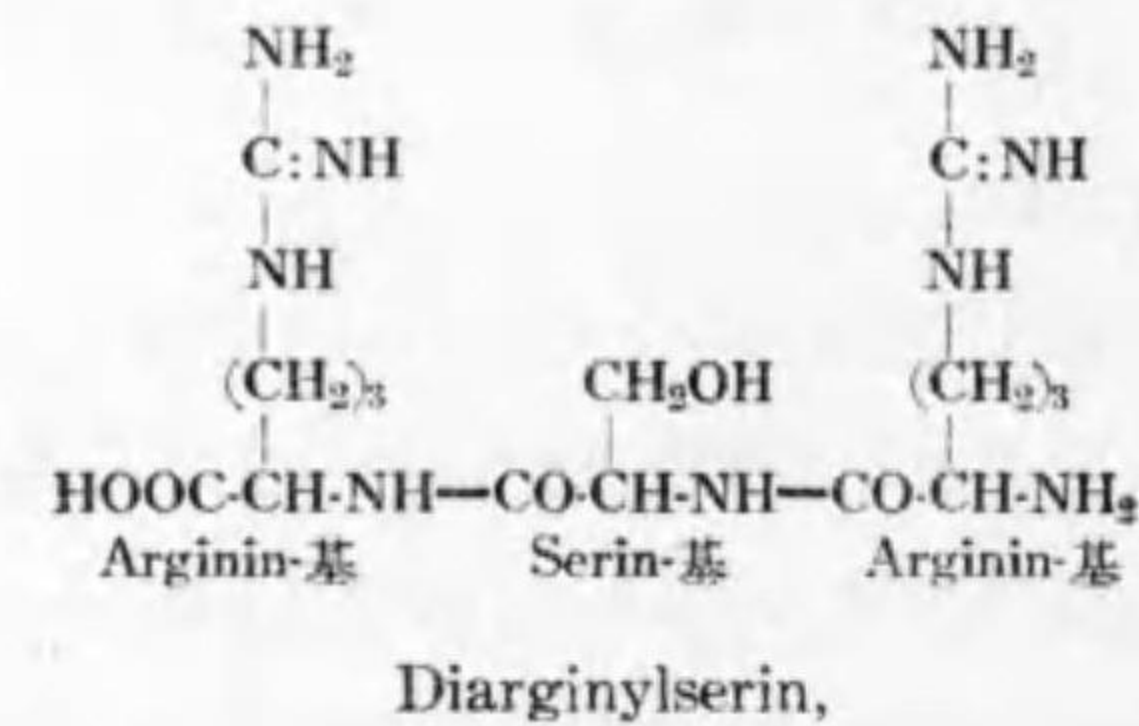
Protamin 中に存する Arginin, Histidin, Lysin を夫々 a, h, l にて表はし Monoamino-酸を m にて示し各種 Potamin の組成を述べば、

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

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

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

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



の如き構造を有す。

第七節 硬蛋白質 Skleroprotein

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

る抵抗力大なり。

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

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

第六章 複合蛋白質を構成する 主なる配合簇

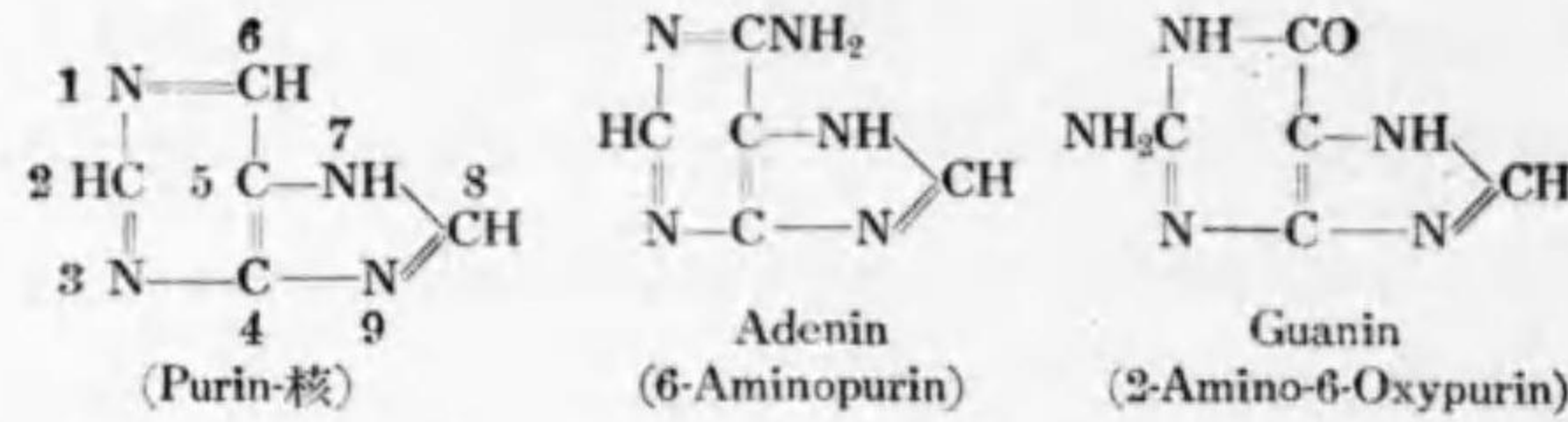
複合蛋白質の配合簇として複雑なる構造を有するものに核酸, Itin-硫酸及 Hem 等あり。

第一節 核酸

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

A Purin-體

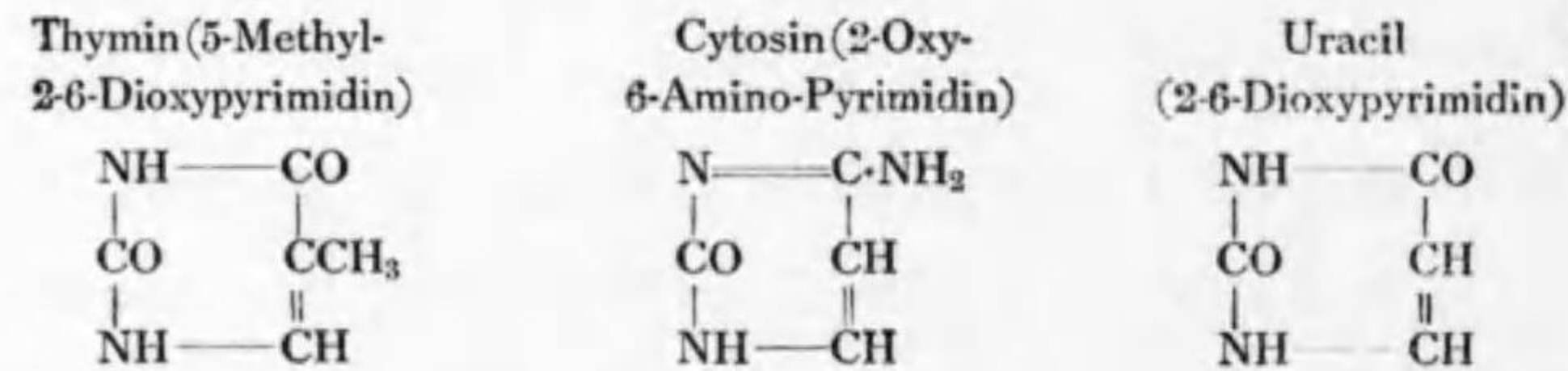
核酸の分解に際し發生する Purin-誘導體は主として Adenin 及 Guanin なり。然れども簡單の核酸なる Inosin-酸は Hypoxanthin を含有す。



性状 Purin-鹽基は水に溶解し難く、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。



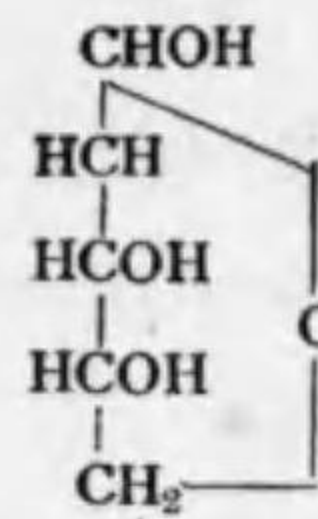
Pyrimidin は冷水には溶解し難く熱湯には容易く溶解す。安門性若くは Baryt 性硝酸銀によりて沈澱す、此際安門の過剰は沈澱を再び溶解せしむるも Baryt の過剰には此作用なし。Uracil は燐-Wolfram-酸にて沈澱せざるも Cytosin 及び Thymin は此試薬によりて沈澱す。

C 糖質族

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

d-2-Ribodesose なり。

d-2-Ribodesose



154°にて熔融し、 $[\alpha]_D = +40.5^\circ$ (Pyridin 溶液)。變旋性を有す。Schiff の試薬に對し紫色を呈し、Kiliani の試薬(強酸性の硫酸鐵溶液)に對し初め緑青色、次に紫色の色彩を現はす。HCl を共に蒸餾すれば Levulin-酸を生ず。Benzylphenylhydrazin を Hydrazon ($[\alpha]_D = -17.5^\circ$)

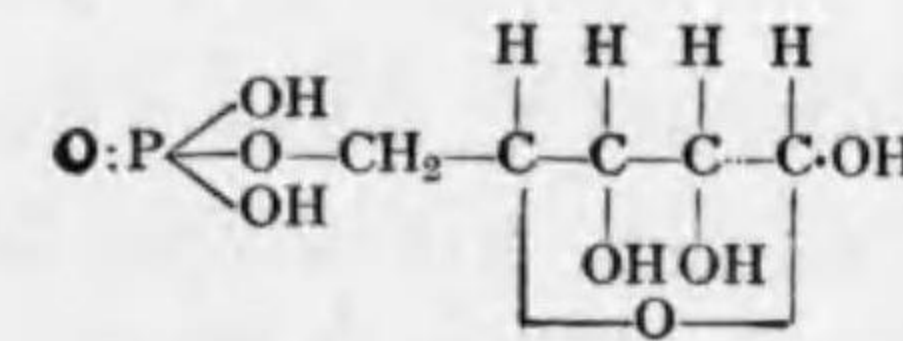
を作る。此ものは Feulgen の核染色の基體なるものの如く顯微鏡的切片を 60° の定規鹽酸にて暫時處理し次に Fuchsin-亞硫酸中に之を浸漬すれば鮮かなる染色を認む。

D 核酸の部分的な水解産物

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。

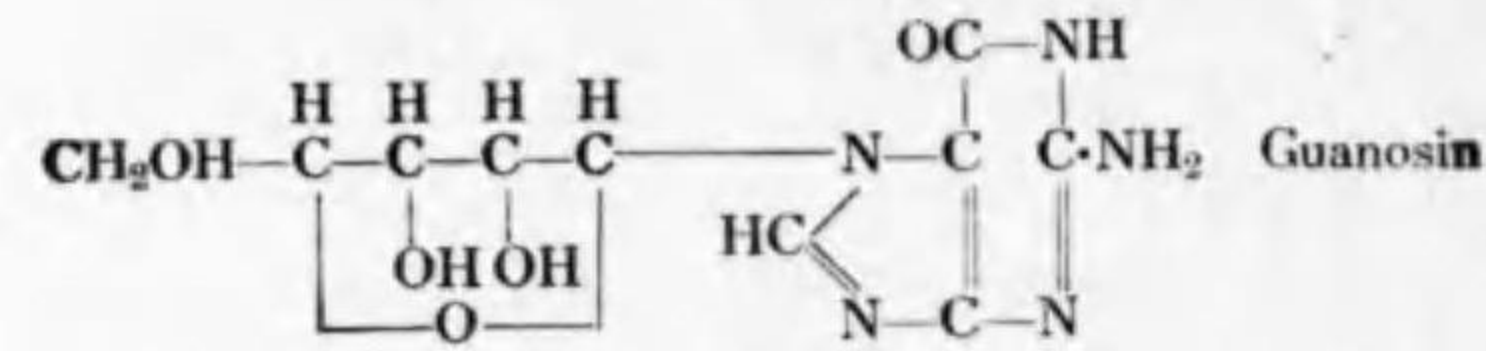
糖磷酸 Ribose を糖質として含有する核酸の分解時に當りて生ずる糖



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 の第三炭素とが結合せるものの如し例へば

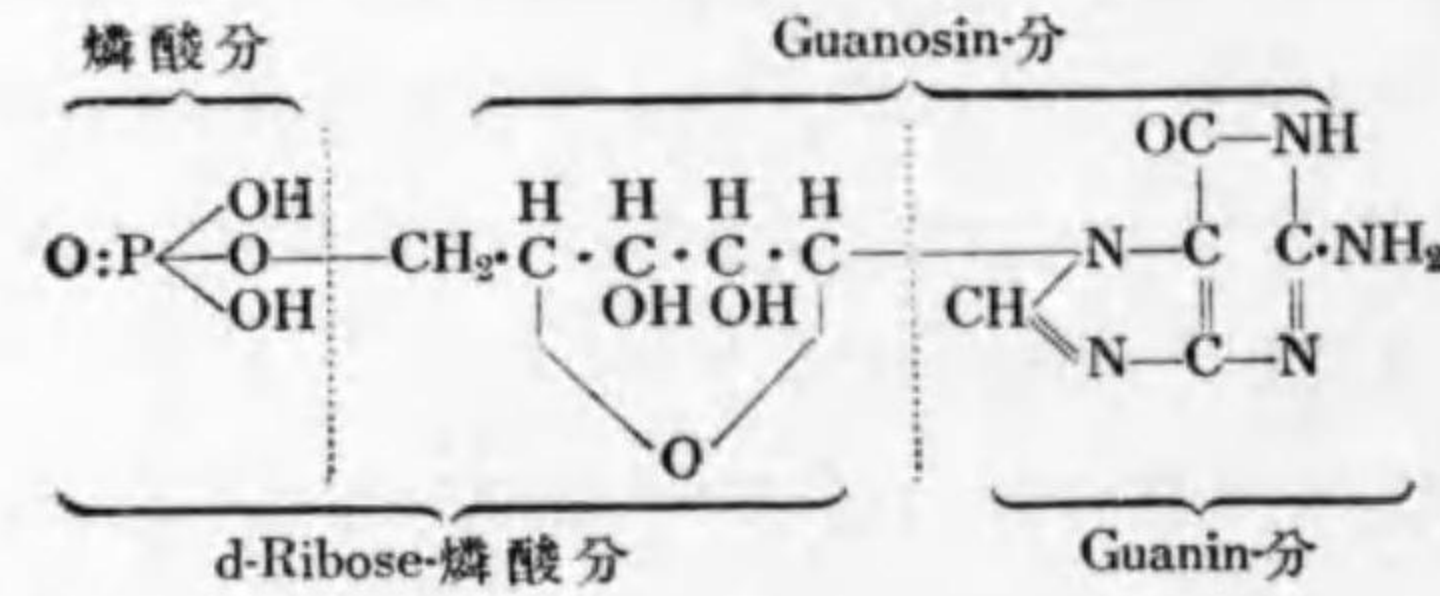


Purinnucleosid は結晶性化合物にして、之を酸にて分解すれば容易に Purin-鹽基と糖とに分解し、亞硝酸鹽と醋酸にて処理せらるれば Guanosin は Xanthosin に、Adenosin は Inosin に變ず。

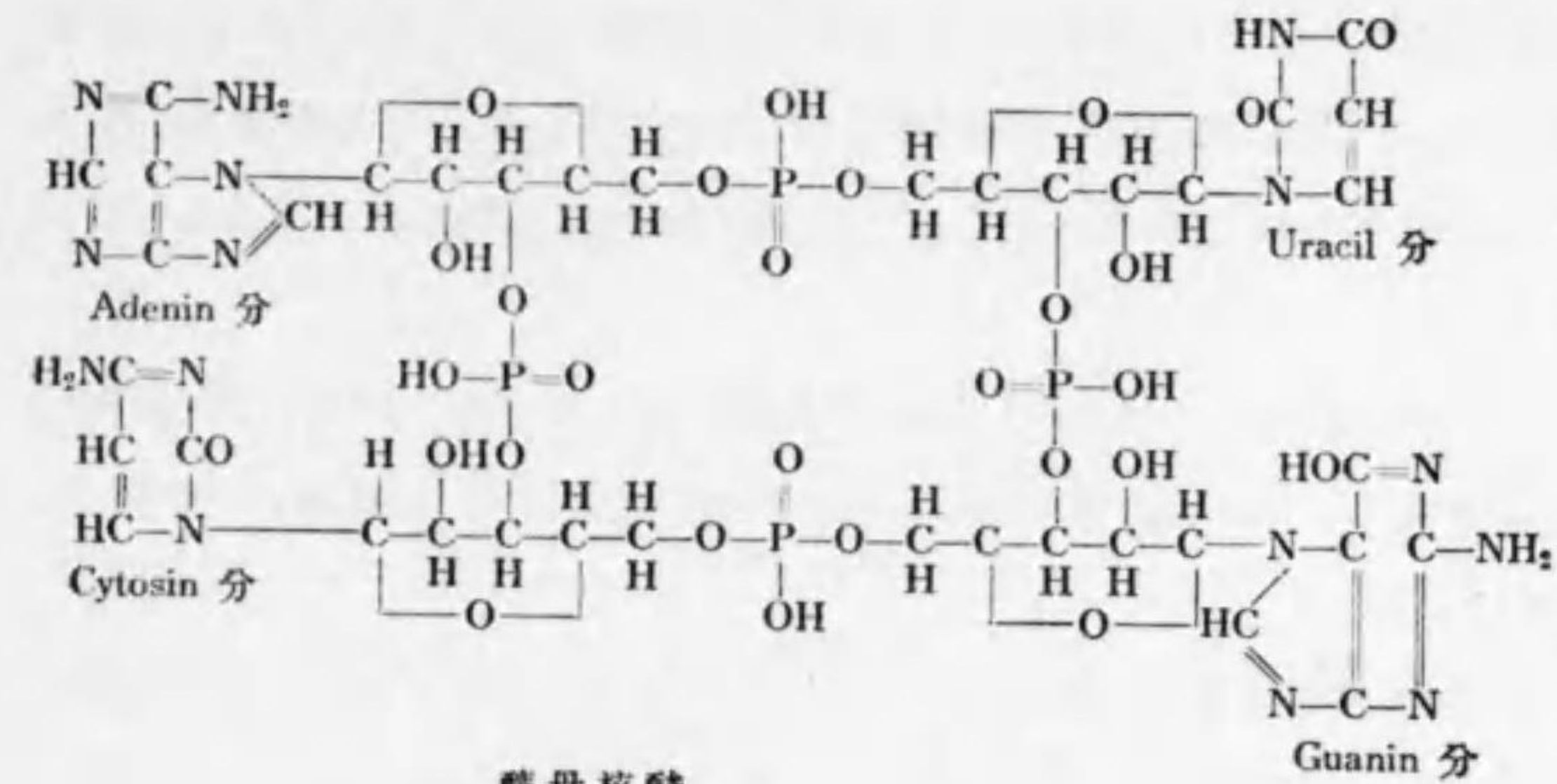
Pyrimidinnucleosid は Purinnucleosid と異なり、鹽酸によりて水解を蒙るこゝ難く、之を鹽酸と共に蒸餾する際にも Furfurol の發生極めて徐々なり。従つて Orcin-反應も極めて微弱なり。

E 核酸の構造

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



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



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

F 核酸の性状

Mononucleotid は結晶の状態に製出し得る二結滴性酸にして其性状著しく磷酸に似たり。各種 Nucleotid の Di-Brucin-鹽は夫々溶解度を異にするが故に之を用ゐて二分子の Brucin と結晶性の鹽を作成するを以て之が分離及び識別に用ゐらる。Purinnucleotid は左旋性 Pyrimidin nucleotid は右旋性を示す。Nucleotid は一般に之を 150° に於て安門と共に加熱する時は磷酸を分離して Nucleosid となる。

Polynucleotid は非晶性白色の粉末をなし、冷水に遇ひて膨脹するも之に溶解せず有機溶媒にも亦不溶解性を示す。滴 (安門を含む) に容易く溶解し右旋性を呈す、其比旋は醸母核酸にては約 35°, 胸腺核酸にては約 54° なり。滴溶液は酸によりて殊に Alcohol の存在に於て再び沈澱す。酸

の性状を有し重金属鹽類にて沈澱す。土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素との沈澱物に外ならざるべし。

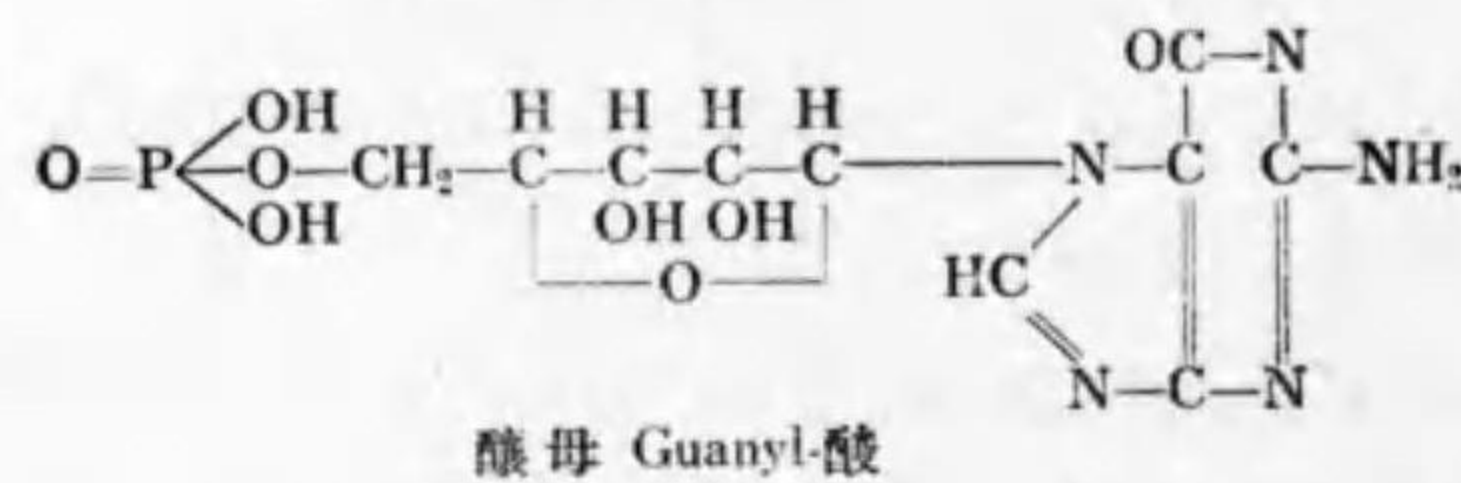
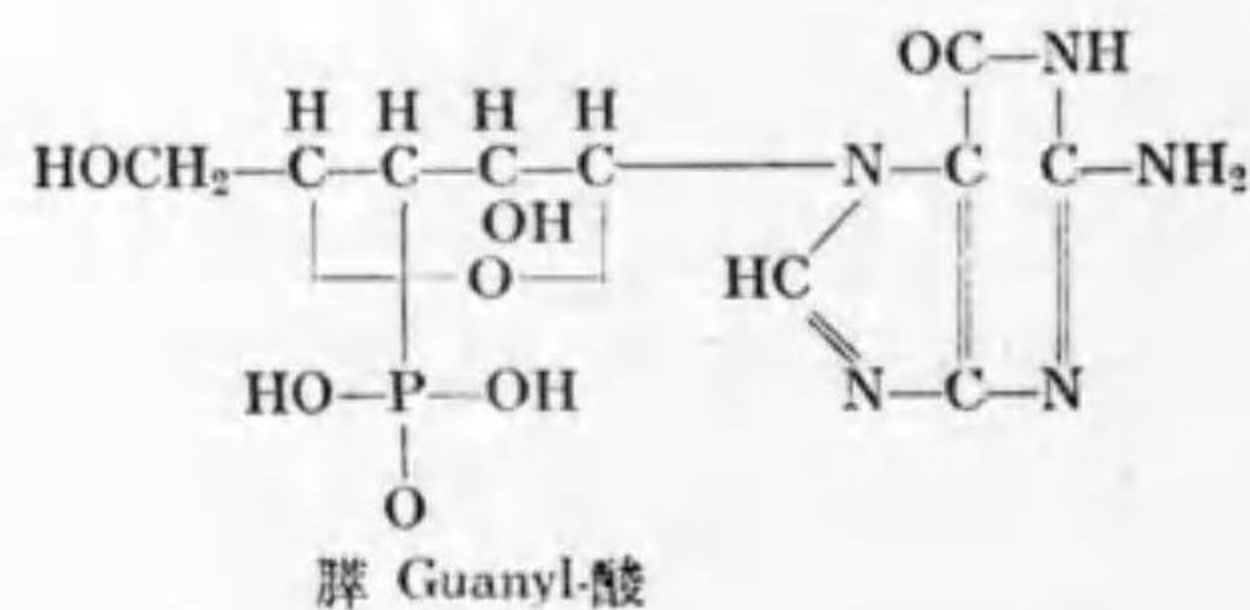
自然界に存在する核素は Guanyl-酸 (睪, 肝, 脾中), Adenyl-酸 (筋肉, 血液等中), Inosin-酸 (筋肉中), 釀母核素 (釀母中), 胸腺核素 (胸腺中) 等なり。

眞正核素の磷含有量は約 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. 單純核素

1. Guanyl-酸

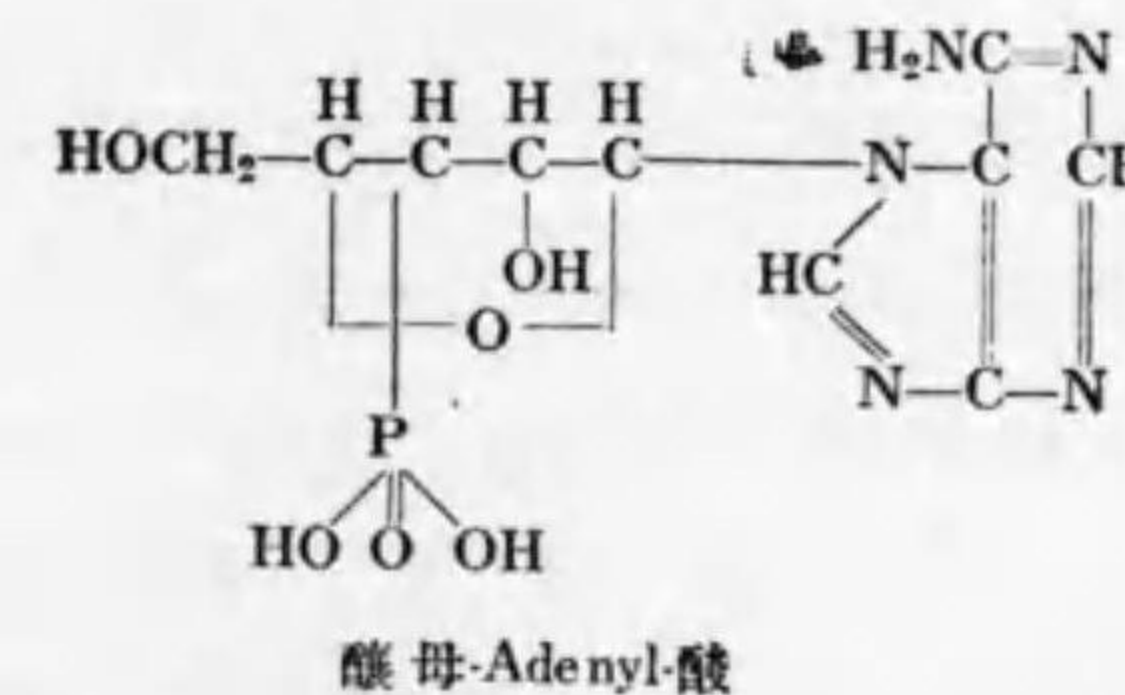
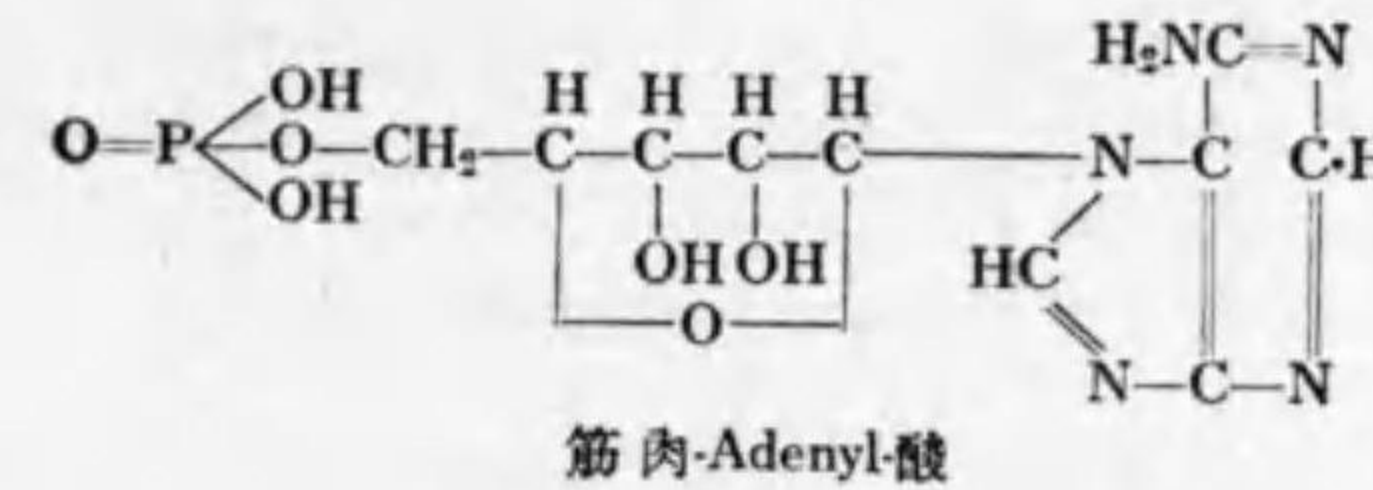
睪臟中に見出さるる Guanyl-酸にては磷は *d*-Ribose の第 3 炭素に結合し, 釀母 Guanyl-酸にては第 5 炭素に結合す。



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。

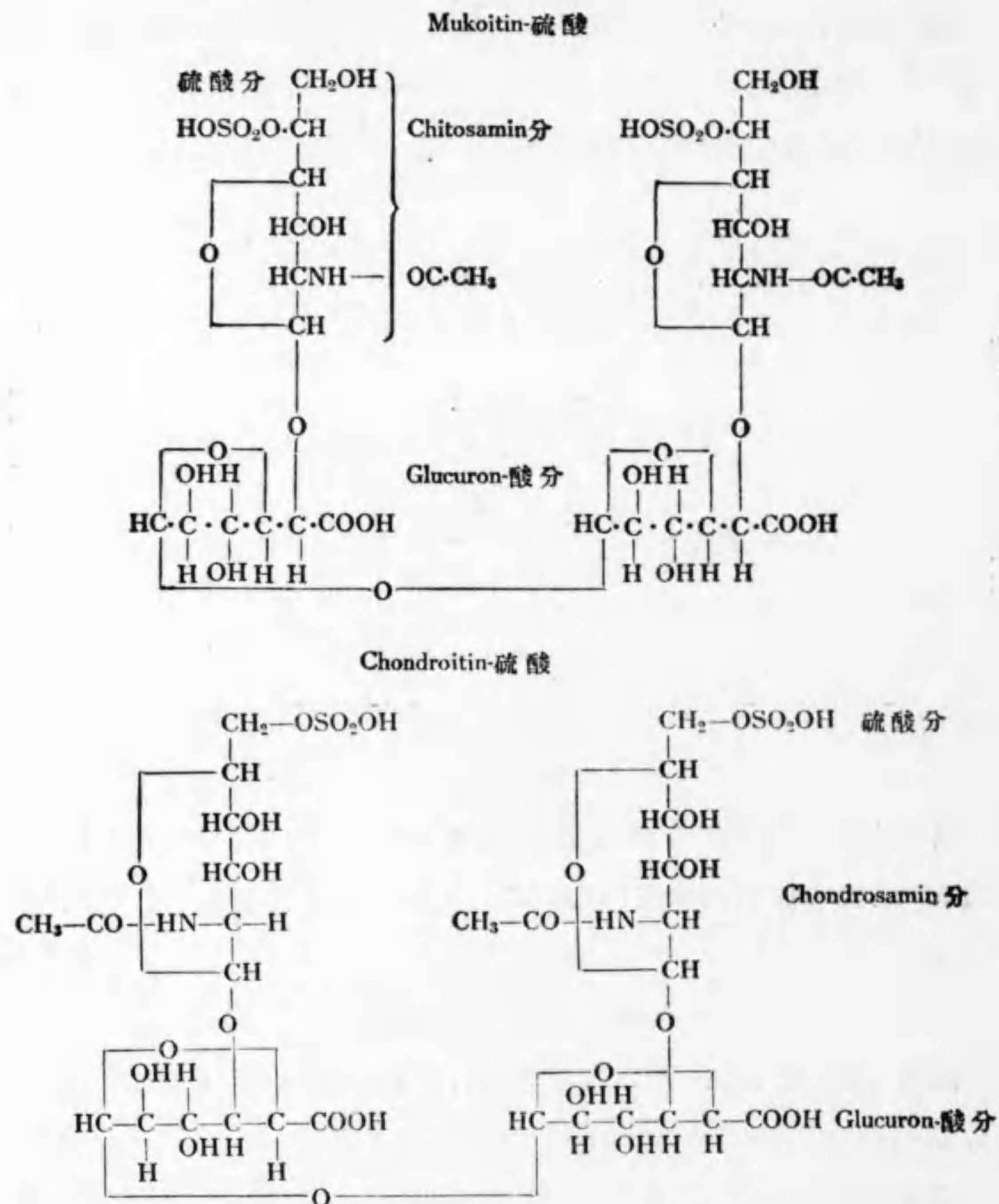


釀母-Adenyl-酸は釀母酵補素の主なる構成成分となりて重要な作用を営み, 筋肉-Adenyl-酸は筋肉内にて Adenosin-焦性葡萄糖としてみても存在す。

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-酸の持満性-Aldehyd-基を以て結合するもの如し。



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

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

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

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

Chondrosin は右旋性を呈し、強き還元性を呈す。

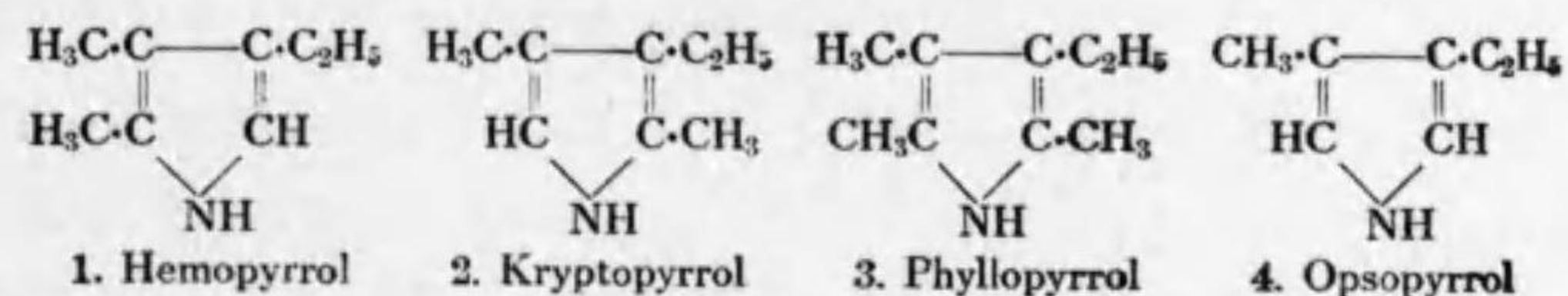
第三節 Hem

Hem は色素蛋白體なる Hemoglobin の配合族として存在する色素にして四箇の Pyrrol-誘導體結合物たる Protoporphyrin の第一鐵化合物なり。此ものの滲性溶液は酸素に遇ひて酸化せられて Hematin となる、Hematin の鹽化物を Hemin と稱す。

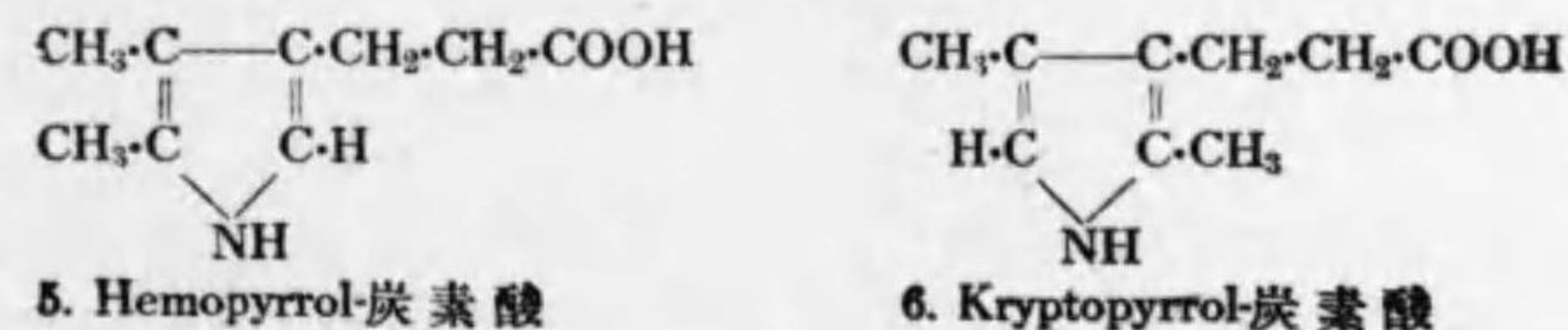
A 分解産物

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

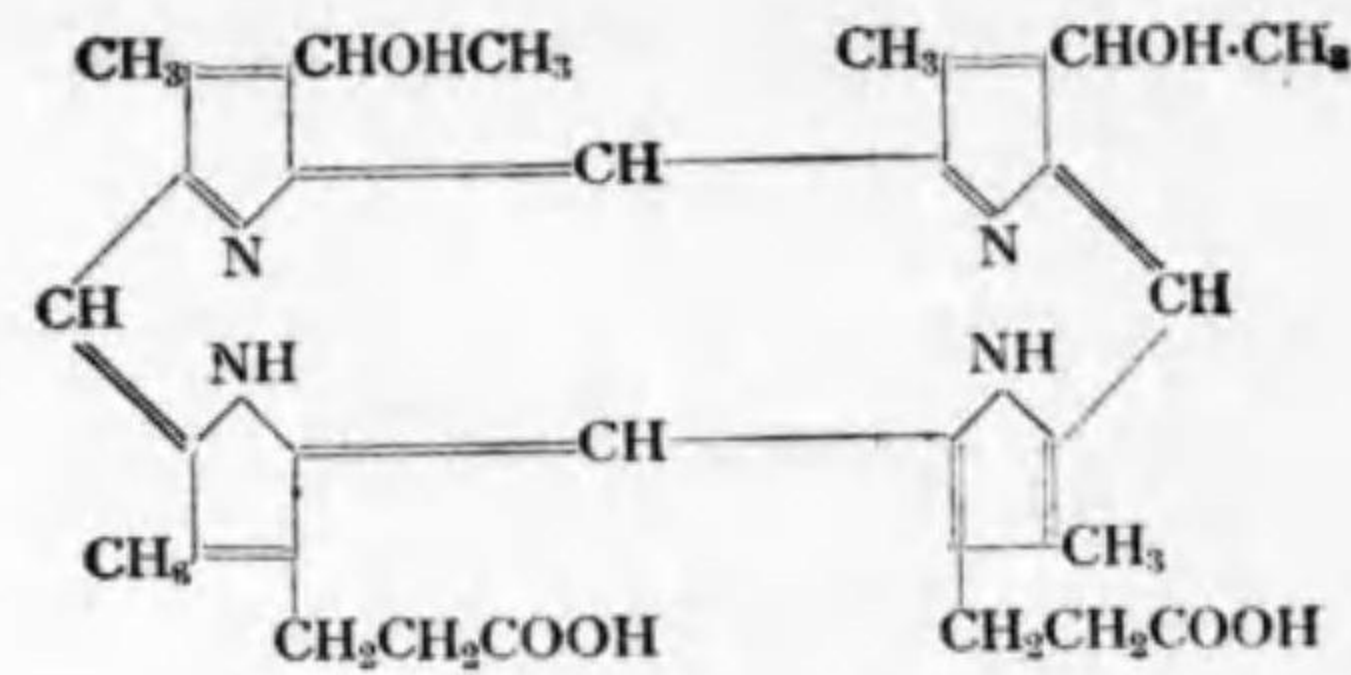
I. Hemopyrrol 鹽基



II. Hemopyrrol-酸

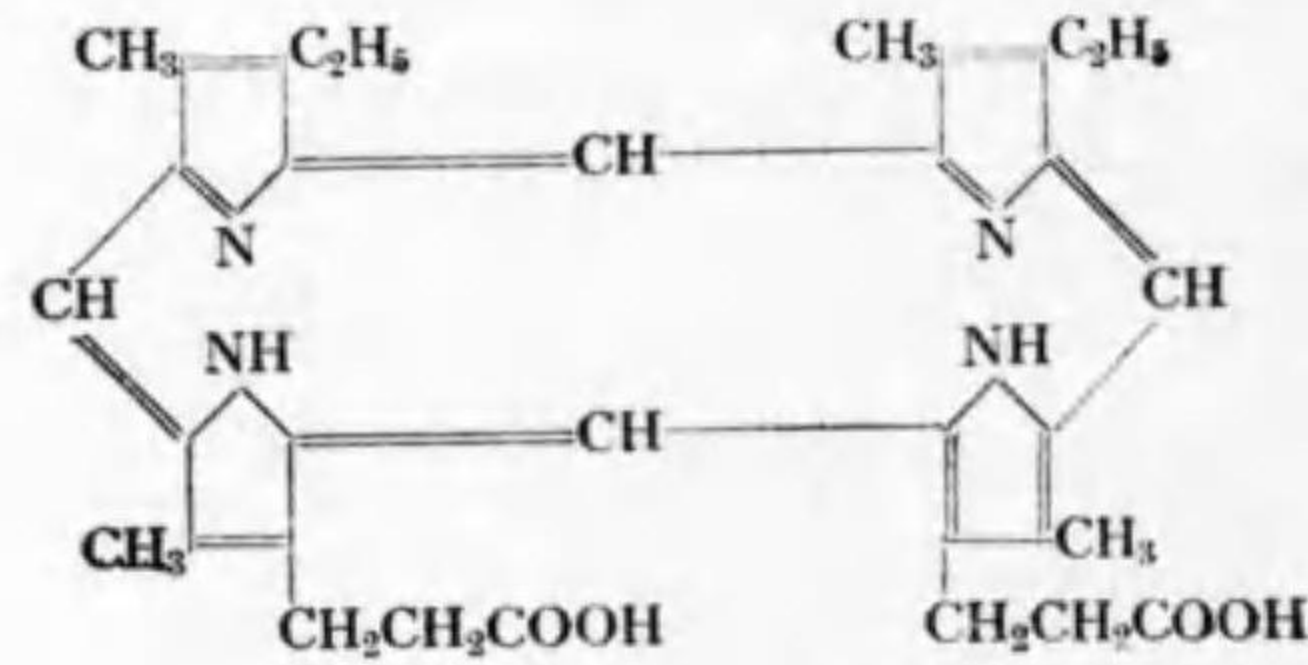


複合蛋白質を構成する主なる配合族

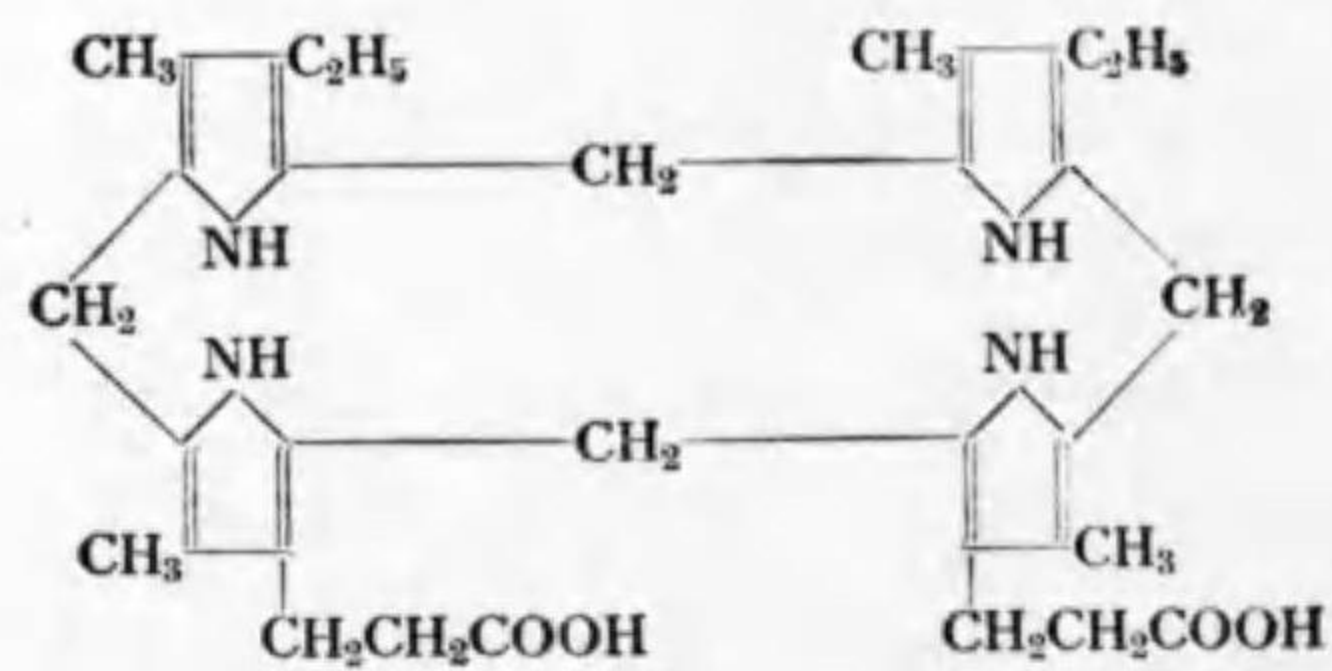


Hematoporphyrin $C_{34}H_{38}N_4O_6$

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。



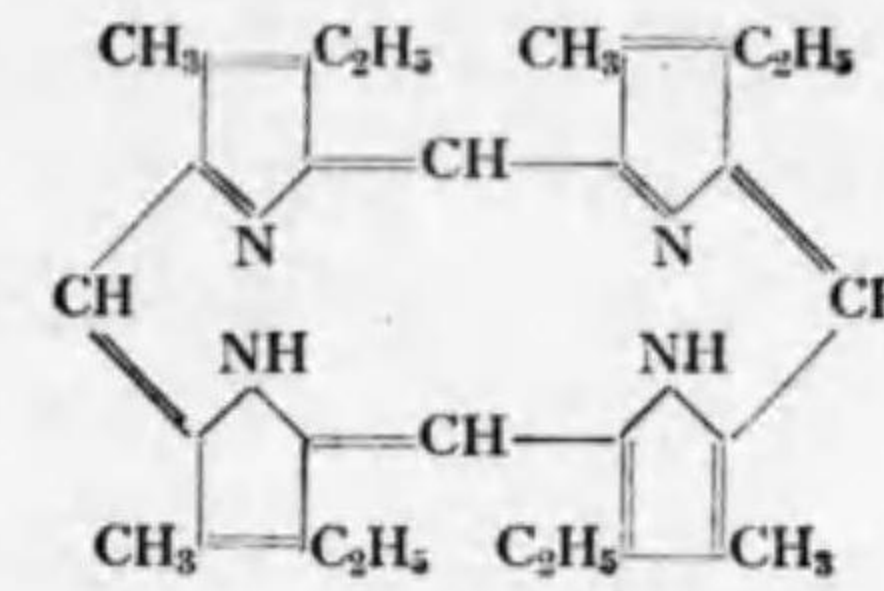
Mesoporphyrin $C_{34}H_{38}N_4O_4$



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

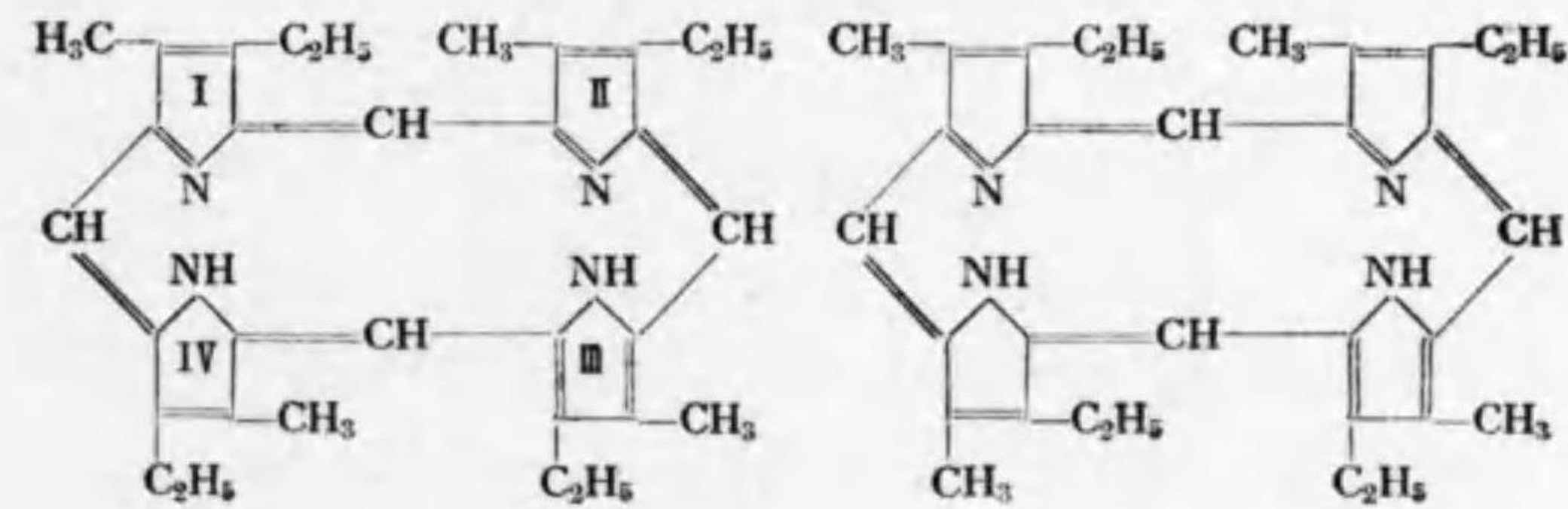
Mesoporphyrin は之を曹達石灰と共に熱すれば炭素酸基を失ひて Aetioporphyrin $C_{32}H_{38}N_4$ に變ず、此ものは Chlorophyllporphyrin を曹達石灰と共に熱する際にも亦發生す。

Hem



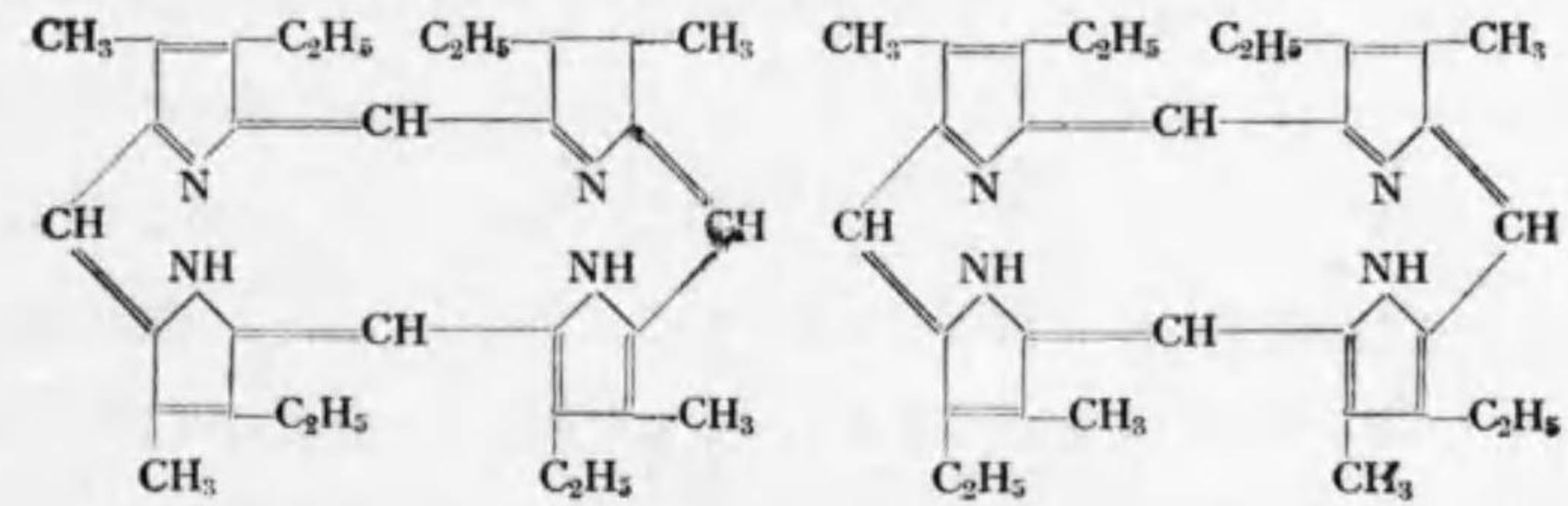
Aetioporphyrin $C_{32}H_{38}N_4$

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

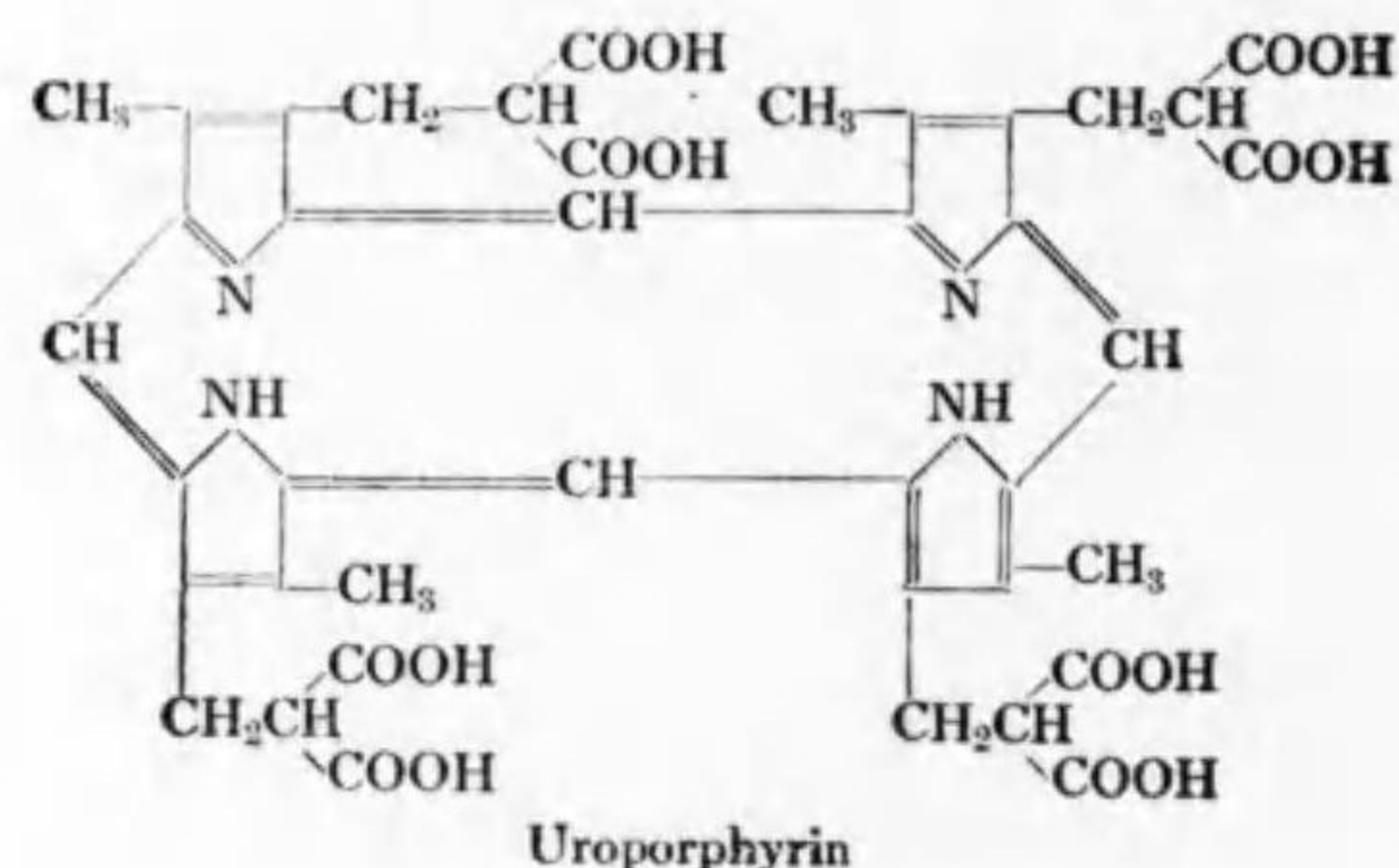
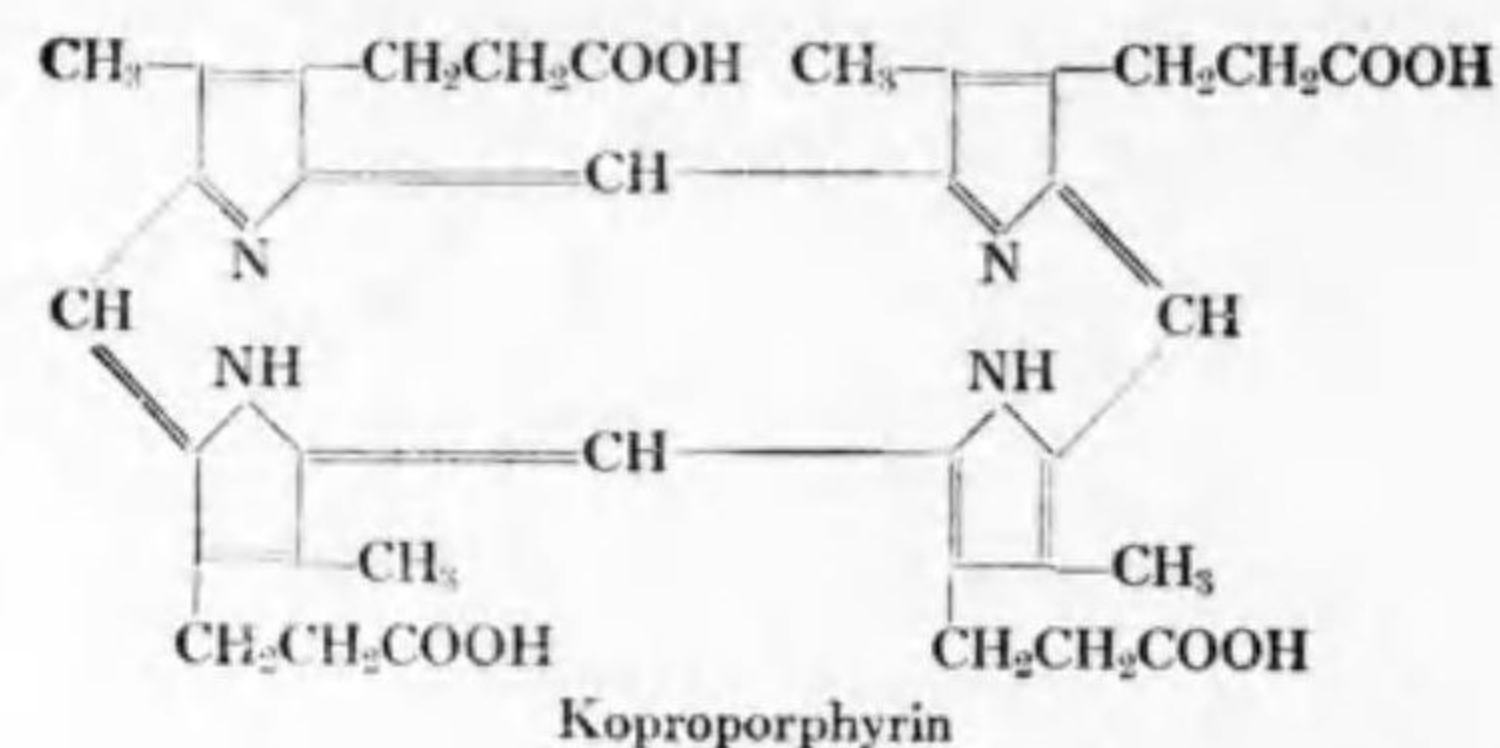
第 III 型



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。核酸と結合せる蛋白質は主として Protamin 又は Histon の如く簡單なるものに屬す。(例へば胸腺の核蛋白質は 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(沈澱は過剰の醋酸に溶解す)、この沈澱を稀薄なる油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油に良

く溶解す、水及び鹽液には溶解するこゝ少し、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剤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澱す。

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

第二節 糖蛋白質

糖蛋白質は Itin-硫酸を配合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縲を牽き、煮沸するも凝固するこゝなく、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醋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¹として存在し、水又は炭酸曹達、石灰水の如き弱鹼にて細胞を浸出すれば粘素に變ずるに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に乏し。

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

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に乏し。

醋酸鉛、昇汞、硝酸銀によりて沈澱するに乏し。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。 $(\lambda=559)$ 。その他紫外光線の部にも特有なる吸收帶あり $(\lambda=429)$ 。これは勿論肉眼にては認むるに乏し。寫眞によりて明かにその存在を證明するに乏し。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に乏しと云ふ。

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體なり。

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に等電點を有す。常溫に於て酸性液は速かに變性を起し水に不溶解性となる。

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 Met-hemoglobin 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 磷蛋白體

磷蛋白體は多量の磷(0.5—1.5%)を含む複合蛋白體にして磷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。磷蛋白體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。

磷蛋白體中に含有せらるる磷は 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磷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 時内に全磷を無機磷酸として分離せしむ、此時磷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。

磷蛋白體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対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対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には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随伴す。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. 滲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¹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

¹ Elektrische Ladung

る外更に第二の Amino-酸が一定の構造を有する事を要す、例へば Glycyl-*d*, *l*-Alanin に Dipeptid-酵素を作用せしむるに Glycyl-*d*-Alanin は之によりて分解せらるるも *l*-Alanin を含有する Glycyl-*l*-Alanin は分解せられざるが如し。故に酵素は又第二-Amino-酸の分子にも亦結合し居る事考へらるるも其炭素酸基を閉塞したる Dipeptid 又は Glycyl-*p*-Nitroanilin にも亦よく作用するを以て見れば炭素酸基に結合するものにあらずして Imino-基に結合するもの如し果して然らば第二の Amino-酸の Imino-基以外の基の化學的性状によりて酵素の作用が如何なる影響を蒙むるかを見るに Imino-基の酸の性質を變化するこ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程度以上に増加する時は反應速度は基質の濃度により影響せらるるこゝ少し、若し基質の濃度著しく大なる時は反應に與かる他の構成分(水分、酸化劑若くは還元劑)の不足により反應速度反つて減少す。

2. 酵素の濃度

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

3. 溫度の影響

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

酵素作用に對する各種條件の影響

酵 素	基 質	溫度域	溫度係數 $\frac{K_{t+10}}{K_t}$
脾脂肪酵素	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	1.23
麥芽澱粉酵素	澱 粉	20—30	1.96
		30—40	1.65
		40—50	1.43
脛-Dipeptid-酵素	Glycyl-tyrosin	25—35	1.67
		35—45	1.60
Pepsin	Edestin	0—10	2.6
		10—20	2.0
		20—30	1.8
		30—40	1.6
		40—50	1.4
Trypsin	乾酪素	30—40	1.46
Kathepsin	膠	30—40	2.6
尿素酵素	尿 素	30—40	3.0
白血球 Katalase	H ₂ O ₂	0—20	1.32
Xanthin-酸化酵素	Hypoxanthin		2.0
根過酸化酵素	Malachit-綠白素	5—15	2.0
		15—25	2.0

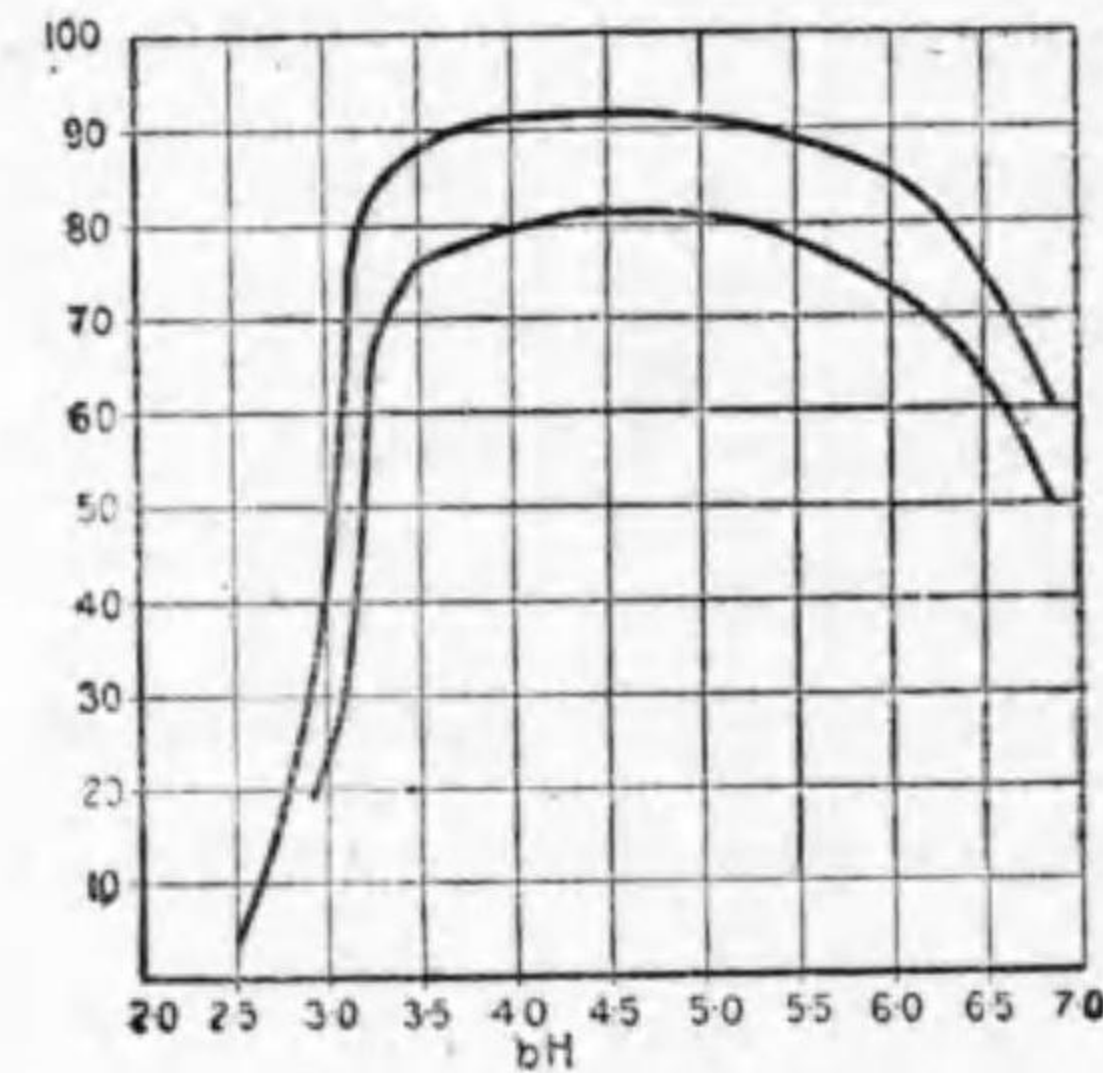
酵素の作用が最も大なる時の溫度を至適溫度と云ふ。多くの酵素は 37—53° の間に最大活性度を有す。然れども至適溫度は介劑の酸性度、酵素の濃度、基質の性状及濃度により影響せらるるこゝ多し。

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き遅し。

4. 介劑反應度の影響

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



第 1 圖

素-Ion濃度に於て最もよく其作用を呈するのみならず其反應速度係數も亦此至適酸度に於てのみ定りたる値を示す、Sørensen¹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と水素-Ionとの關係を曲線にて表はした

る處によれば圖に示すが如く濃度異なる酵素液を用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:

¹ 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)	Tributyryn	6
"	人胃(純化)	Tributyryn	8
"	豚(硼砂緩衝劑)	酪酸-Ethyl	8.5
"	肝	酪酸-Ethyl	8.3
麥芽糖酵素	人腸	麥芽糖	6.1
"	醱母	"	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	蔗 糖	6.2
"	醱母	"	4.6—5.0
澱粉酵素	唾, 腸	澱 粉	6.0—6.1
"	脾, 腸	"	約 7
"	麥芽	"	5.2
"	醱母	"	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	醱 母	Keto-酸	4.8
Katalase	肝, 血液白血球	H ₂ O ₂	7
過酸化酵素	根	H ₂ O ₂ Guajacol	Ca 5

5. 諸種試藥の影響

酵素の作用は種々の化學的物質の存在によりて影響せらる。

重金属 多くの重金属例へば銀、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属は酵素陰-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。

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

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

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

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

青酸, 硫化水素其他重金屬試薬 青酸及硫化水素等重金屬と非解離性化合物を形成するものは各種の酸化酵素の作用を障碍す。之に反し一般に水解酵素は之によりて影響を蒙むるこゝ少なし。其他 1-Amino-8-Naphthol-4-Sulfon-酸及び 5-Nitro-4-Chlor-2-Aminophenol 等鐵及銅と錯化合物を形成するものも亦酸化作用を障碍す。(Krah¹)

第五節 酵素の化學力學

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

¹ Krah: Bioch. Z. 219, 432. [1930]

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

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

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

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

例へば W. Issajew¹ は釀母-Katalase が過酸化水素を分解する時次表の如く一定せる反應速度係數を得たり。

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

然れ共酵素の場合には無機觸媒作用に見るこゝ異なり反應速度係數は基質の濃度によりて變ず。かく反應速度が基質の濃度によりて變ずるは一方には酵素と基質とが結合したる後水解行はるるこゝ、他方には酵素と分解産物との間に結合行はるる爲なるこゝを知られたり。Michaelis 及 Menten² は蔗糖酵素により蔗糖が分解せらるる際常に其初期反應速度を測定し

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

² Michaelis 及 Menten: Bioch. Z. 49, 333, [1913]

て分解産物より起る影響を除去しつつ各種濃度の蔗糖溶液に就て反應速度と蔗糖濃度との關係を検査し圖に示すが如く反應速度は蔗糖濃度と共に増大し、一定濃度にて極大値に達するを認めたり。

此極大値は蔗糖の 0.192 N に當る。之より更に蔗糖の濃度増大する時は水解速度漸次減少す。其原因は Nelson 及 Schubert¹⁾の研究によれば蔗糖濃度増加に伴ふ水の濃度の減少にあり。

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

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

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

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

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

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

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

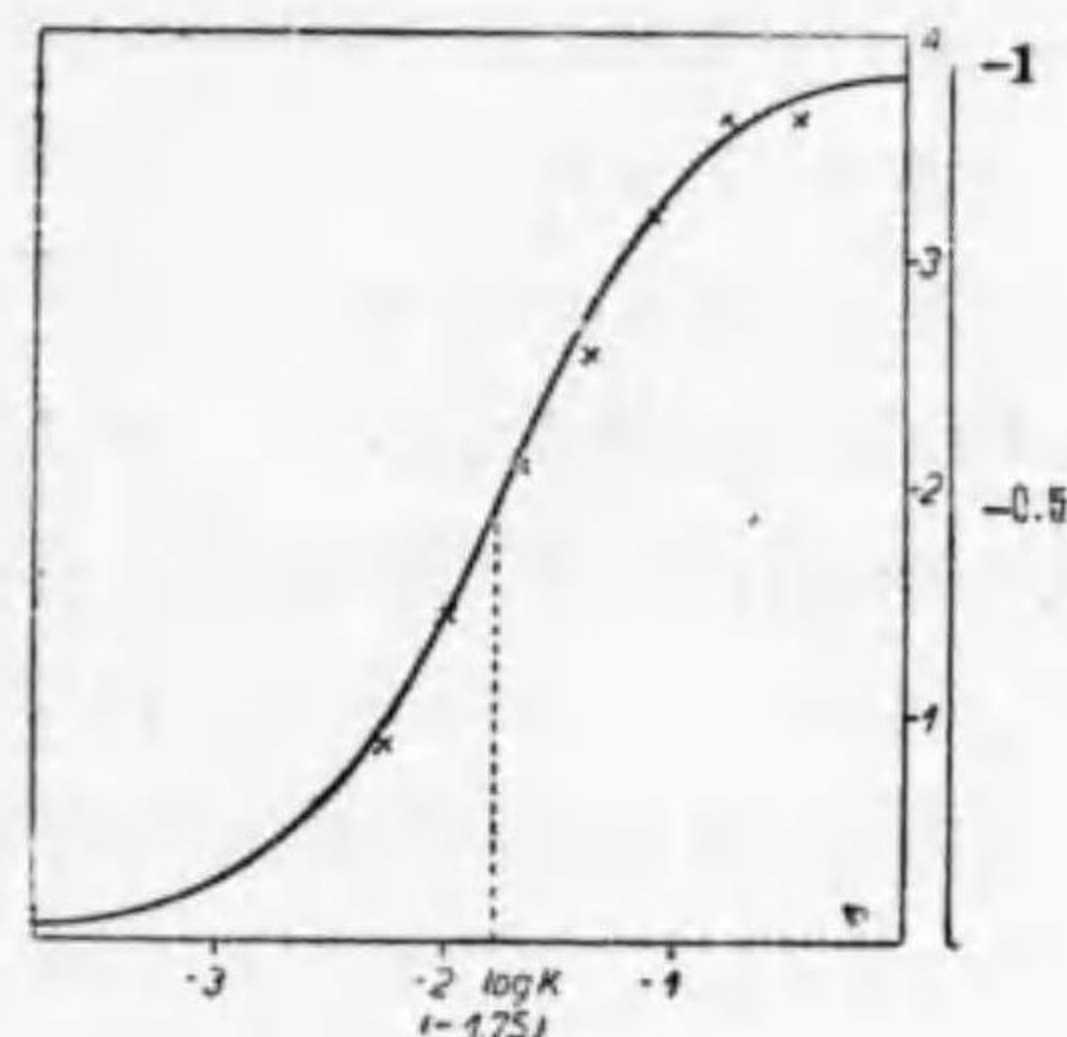
V の表式は全く酸の解離殘餘の表式

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

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

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

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



活性度-pS-曲線
第 2 圖

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

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

酵素基質化合物の生成は他に酵素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と化合物を發生し一定量の酵素を奪取する爲め酵素基質化合物の量に影響を及ぼすものと假定せり。今 v_0 及 φ_0 を蔗糖のみの時、 v 及 φ を蔗糖と分解産物とが存する時の分解速度及酵素基質化合物の濃度とすれば

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

酵素が蔗糖及分解産物例へば果糖とに分配せらるる關係は質量作用の定律により、

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

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

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

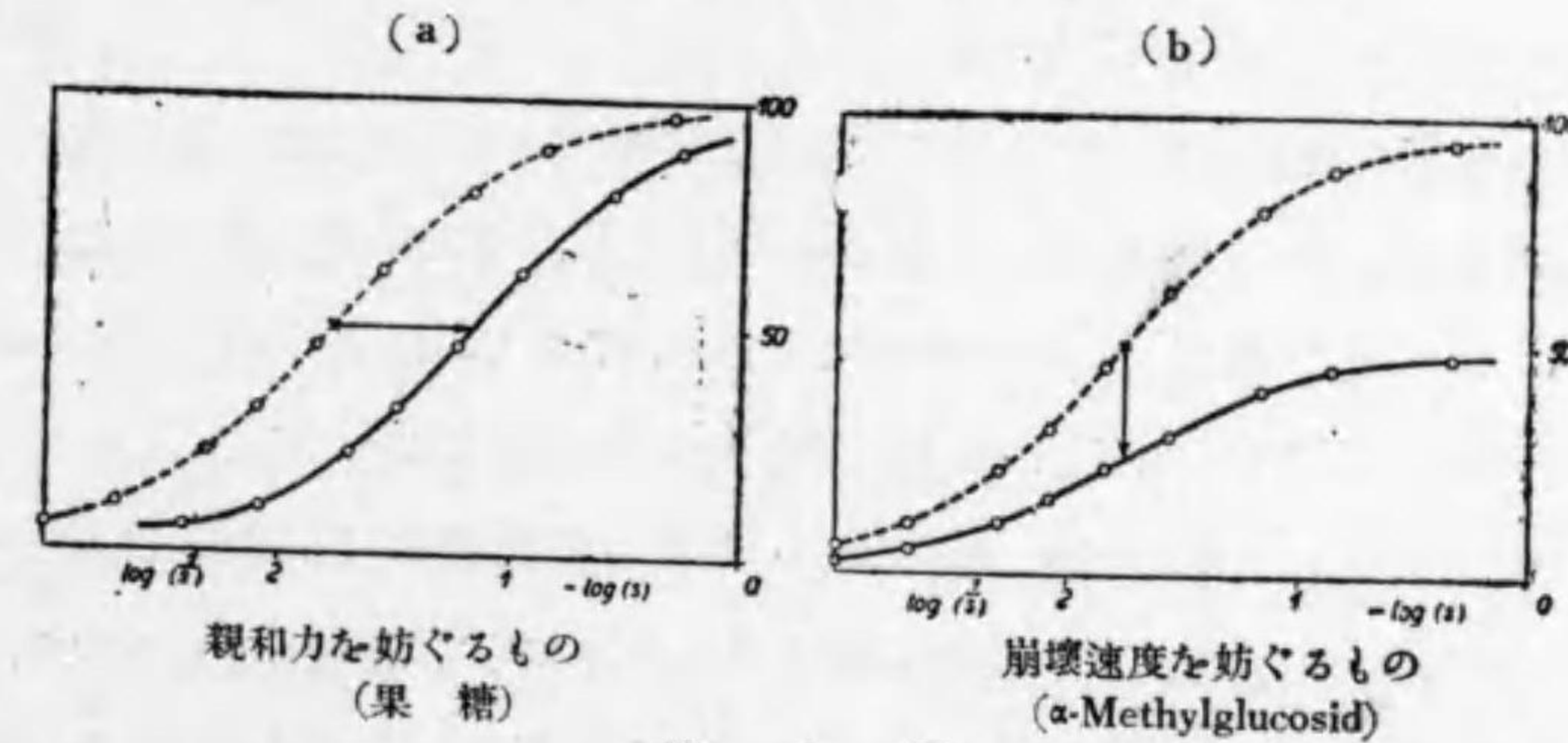
$$K_{M_1} = \frac{[F] \cdot K_M}{([R] + K_M) \left(\frac{v_0}{v} - 1 \right)}$$

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 φ 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 φ の値に變化を起す際には抑制係數 $h = \frac{v-v_1}{v}$ 基質の量によりて變じ後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

Kuhn¹ 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。

¹ Kuhn: Naturw. 11, 731 [1923]

第六節 酵素作用の特殊性

種々の酵素は各自定りたる物質にのみ作用す、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

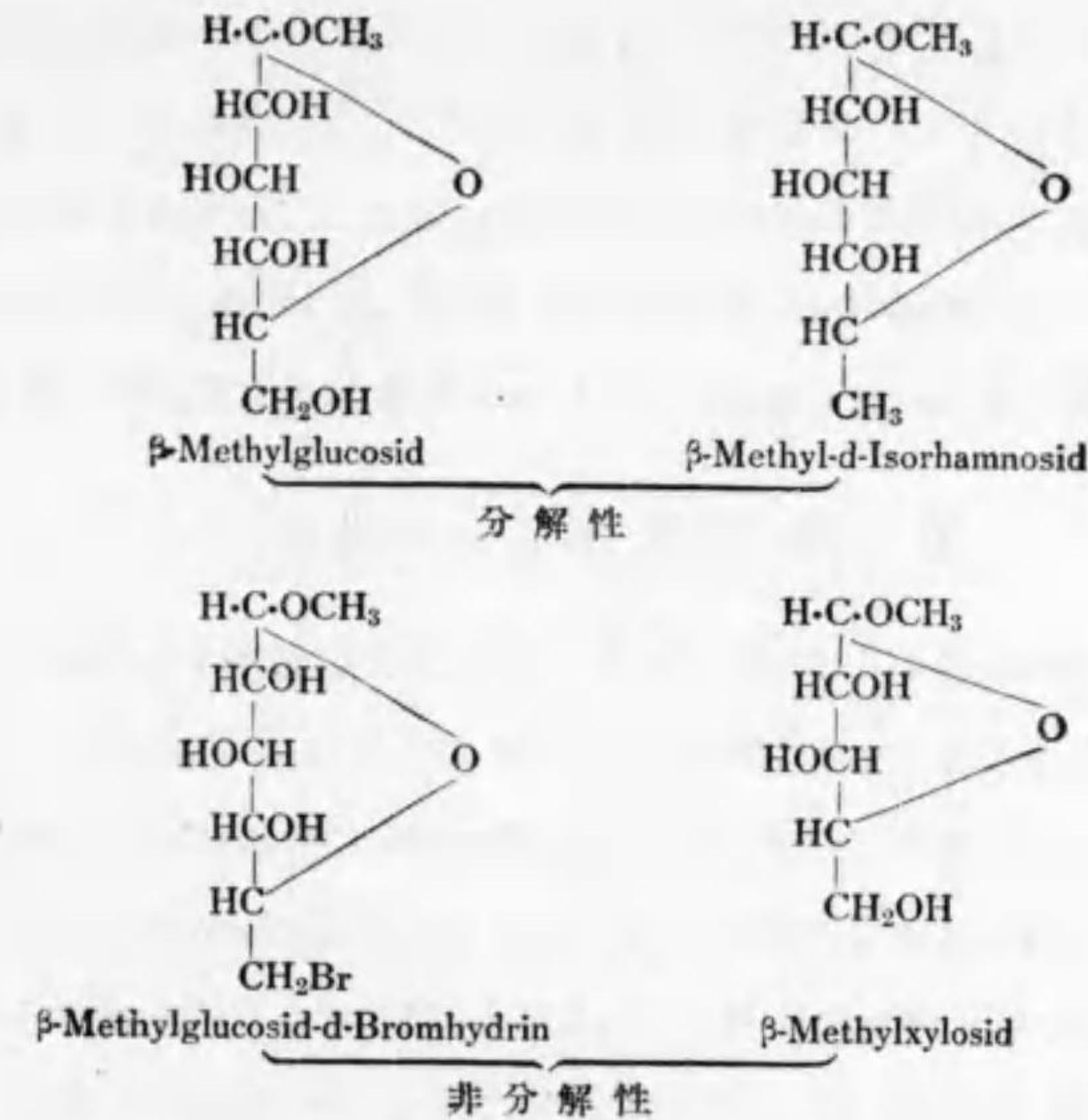
1. 六炭糖中 d-葡萄糖, d-菊糖, d-Galactose 及び d-果糖等互に類似の構造を有する 4 個の d-型六炭糖は醸母の爲めに酸酵せらるれどもその他の六炭糖はこれによりて酸酵作用を蒙るこみなし。

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

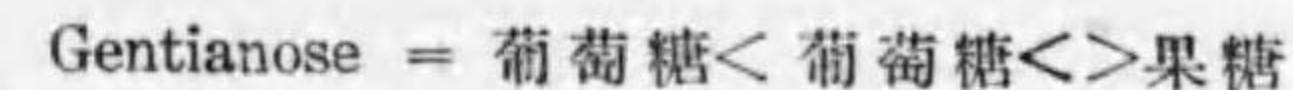
3. 基質の構造と酵素との間には極めて特殊の關係あるは更に次の例を以て之を窺ふを得べし。Fischer¹ は葡萄糖より其内部の構造を變ずることなく Methyl-五炭糖(d-Isorhamnose)を作れり。このものは Xylose の Methyl-誘導體に外ならざるも Xylose の β -Methyl-配糖體は Emulsin により水解せられざるに反し d-Isorhamnose の β -Methyl-配糖體は Emulsin により水解せらる。之れ五炭糖に類似なる點は Emulsin の作用を受くるに效なく、葡萄糖成分としての第六炭素の存在が之に必要なるを示すものなり。然るに β -Methylglucosid の端在の水酸基を Br にて置換せられたるものは最早水解を蒙らず。以て特殊性の微細なるを知るべし。

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

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對的特殊性を有する外に比較的特殊性も亦之を認むるこを得。例へば醸母蔗糖酵素は單に蔗糖に作用するのみならず Raffinose 及 Gentianose 等の β -配果糖體に作用して之より果糖を分離せしめ、又 Emulsin 中に含まるる β -Glucosid-酵素は β -Methylglucosid, Prunasin, Helicin, Salicin, Arbutin 等の何れの β -Glucosid にも作用するが如し。

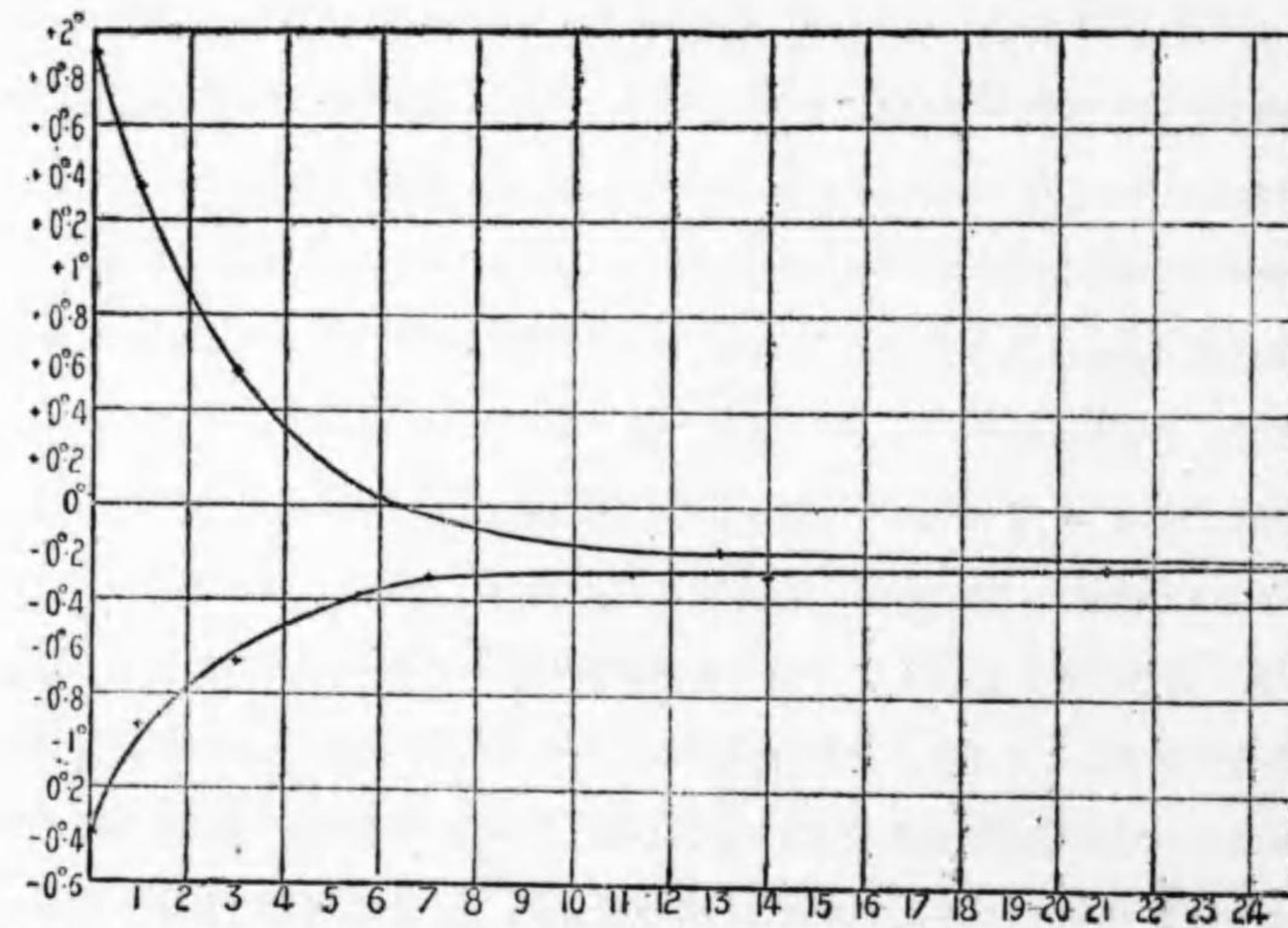


5. 同じ基質を水解して同様の構材に變ぜしむるものに全く異なる二種の酵素の存するこあり。之れ酵素が異なりたる基質の構材分に附着したる後作用するが爲めに起る差異に基くものなるべし。例へば苦扁桃中の乳糖酵素は葡萄糖の存在にて其作用阻止せられ、醸母の乳糖酵素は Galactose の存在にて障碍せらるるこによりて前者を Glucolactase, 後者を

Galactolactase を區別するが如く；又醸母及び Takadiastase の蔗糖酵素は何れも蔗糖を分解して葡萄糖及果糖に變ぜしむるも醸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(Kuhn¹⁾。

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 β -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 β -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]

欠

き酵素量を B.-E. と云ふ、Tributyryn 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 Willstätter¹ 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對しては賦活の作用なし。

膵脂肪酵素は全く水に溶解し Glycerin にも亦よく溶解す。水中に於ては甚だしき虧恒性を有し變化し易しと雖も Glycerin 中には數年に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。

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

欠

2. 肝-Ester-酵素

肝脂肪酵素は普通の中性脂肪に作用するこゝ難く、之に反し低級の Ester にはよく作用す。Ethylester の分解度は脂酸の炭素数漸次増加して酪酸に至るまでは増進し、夫より分子量の増大と共に分解速度減少す。之れ此等 Ester が水に溶解する度と一致する現象なり。酪酸-Methyl は酪酸-Ethyl よりも尚よく分解せらるるこゝも亦溶解度大なる爲なるべし。

其作用は恒 定せる酸度にては零次の反応式に相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応は一次の反応に近し)。

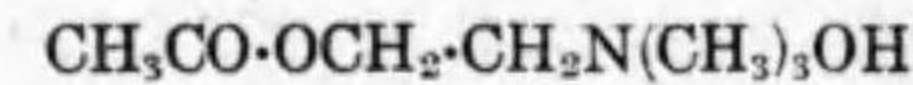
至適酸度は pH 7.8—8.8 の間にあり。

脾脂肪酵素に対する賦活剤なる胆汁酸, 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 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。

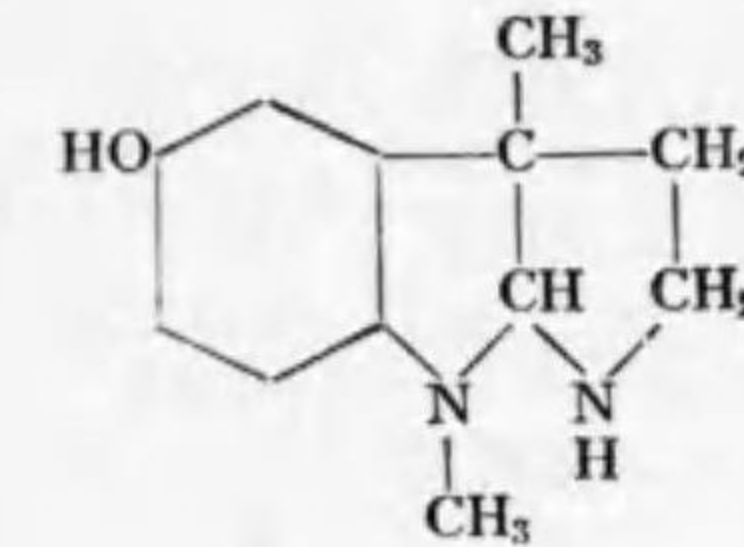
3. Cholinester-酵素

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 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 5.10^{-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° なり。中性にては抵抗力強きも酸性及鹼性溶液にては破壊せらる。磷酸鹽、Cholin、Glycerin の添加は其作用を障碍せざるものの如し(King¹)。

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-型ものを速かに分解す。

Willstätter 及 Memmen (Z. physiol. Chem. 138, 216, 1924) は d-Mandel-酸-Methylester 及 l-Mandel-酸-Methylester に豚肝 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。

¹ 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-型に対する解離恒数の比、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 に対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, 1538, 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対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、之れ酵素 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まなく、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まなし。

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ま小なる故なるべし。

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 に作用するこま弱く又 Butyrin を分解するこま難し。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. を植物脂肪酵素値(Ph. L.-W.)とす。

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

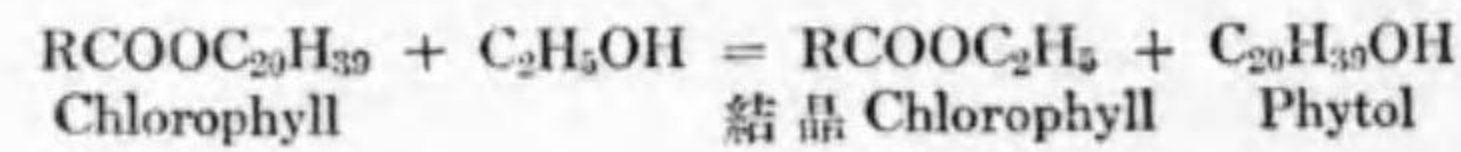
Ester を水解する酵素は上述の如く脂酸-Ester を分解するものの外尙 Tannin, Chlorophyll 及び天然に存する磷酸-Ester 及び硫酸-Ester を水解するものあり。

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 を之が研究に用るるこまを得、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。



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

磷酸酵素

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-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尙ほ癩症、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、米糠等により 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、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

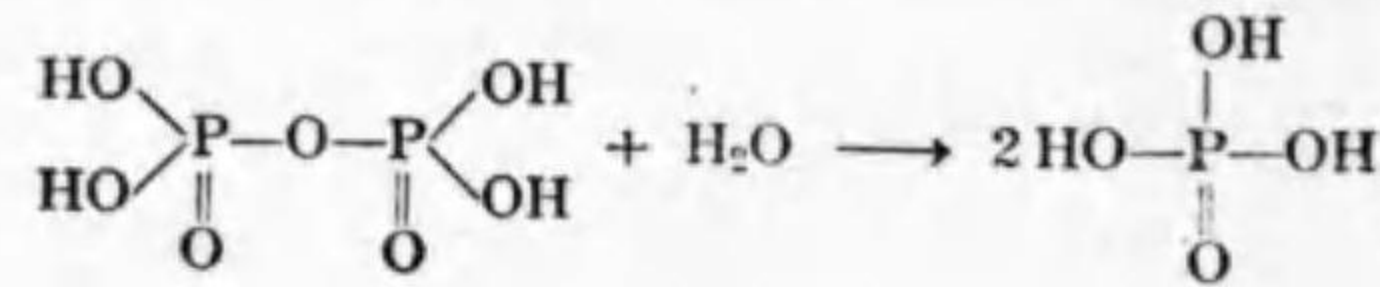
* *o*-磷酸が二重に Ester を形成せるものの一個の結合を分解するものなり。此ものの基質の一として磷脂質を擧ぐべきものならむ。

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 o-磷酸に水解する酵素なり。



IV. 磷 Amid 酵素

R-NH-P(OH)₂ 型の化合物を Amid と磷酸に水解する酵素にして磷-Kreatin, 磷-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, 尚胆汁, 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, 脂酸を磷脂質として, 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如し。

V. Phytin 酵素

植物の蓄積質たる Phytin 即 Inosit-磷酸-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

麹菌, 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ゝなし

第三節 蛋白酵素

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

1. Pepsin 酸によりて賦活せられ強き酸性反應に於て諸種の蛋白質陽-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ゝなき酵素なり。動物胃液中に存す。

2. Trypsin 腸活素によりて賦活せられて弱鹼性反應に於て蛋白質陰-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ゝなし。

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檢查するも意義の正確なる測定法は以下の四種なり。

1. van Slyke の Amino-窒素測定法。亞硝酸を遊離 Amino-基に作用せしめて窒素を發生せしめ其容量を測定す。

2. Sørensen の Formol-滴定法。兩性化合物なる Amino-酸, Peptid 及蛋白質の遊離 Amino-基を Formaldehyd にて被覆し之に相當する炭素酸

基の酸性を發揮せしめ之を滴定す。蛋白質の Peptid 結合が水解せられ同時に Amino-基及炭素酸基が遊離する際其度を此法により測定するこゝを得。但し反應系中に安門鹽存在し、又磷酸緩衝劑等を用ひたる際には此方法を適用するこゝ難し。

3. Willstätter 及 Waldschmidt-Leitz¹⁾ の滴量法。Alcohol を加ふる時は Amino-酸及 Polypeptid の Amino-基の電離は抑制せらるるに反し炭素酸基は 50% の Alcohol 溶液にても電離し居るを利用し炭素酸基分離の度を追究するこゝを得。此方法は安門鹽又は磷酸鹽の存在に於て之を施行するこゝを得。

4. Linderström-Lang の NH₂-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劑は毫も滴定を妨げず。

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

第一項 Pepsinase

Pepsinase は純蛋白質を Proteose 及 Pepton に分解する酵素にして胃液中に存在する Pepsin 之に屬す此種の蛋白酵素の特殊とする處は比較的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。

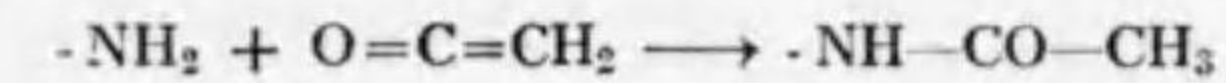
1. Pepsin

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、胃を有する殆んご總ての脊椎動物に存在し、唯少許の魚

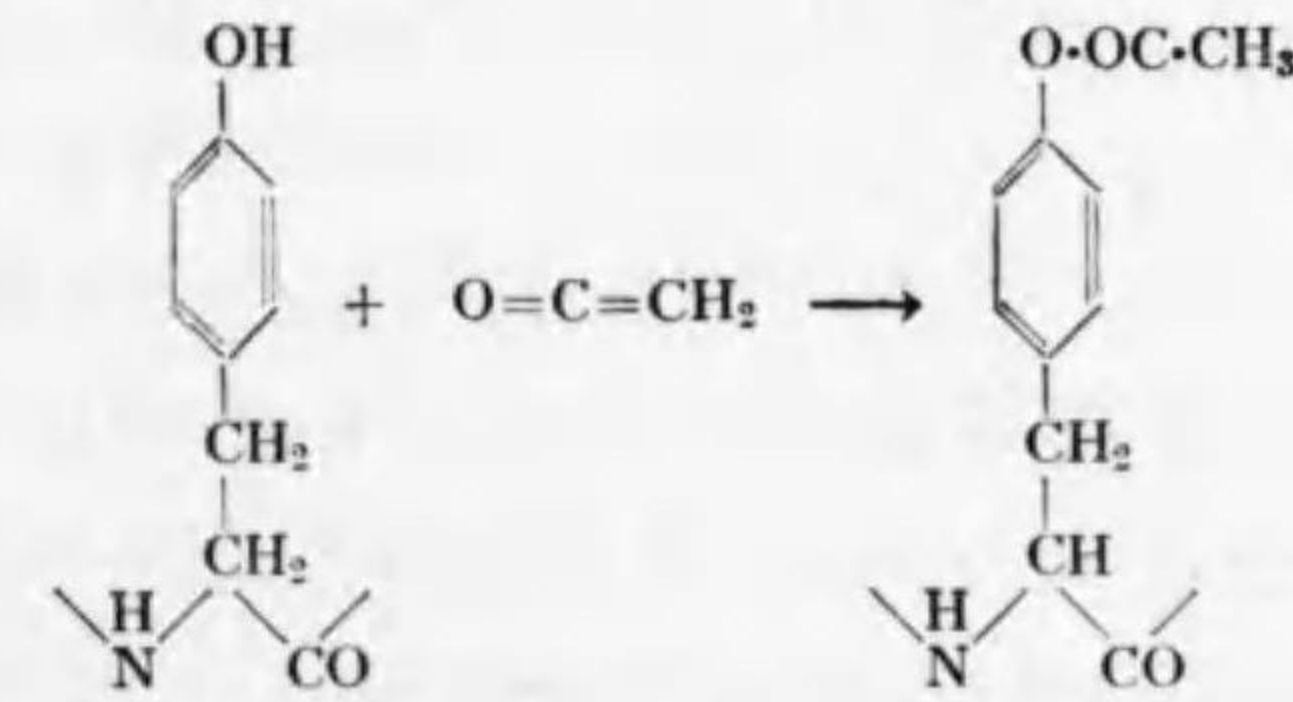
¹⁾ Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: Ber. 54, 2988, 1912.

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 1.7×10^{-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 NH₂-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 の作用は毫も障碍を受けず、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 の作用障碍せられ、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ゝも Tyrosin の芳香部に置換行はるる爲めなるべし。

Pepsin は殆んご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ゝを得、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 と異なり鹼に對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對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_2 -基及び COOH -基を遊離す。Waldschmidt-Leitz 及 Künstner¹ 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 に對しては pH 1.5, 乾酪素に對しては pH 1.8, Hemoglobin 及膠に對しては pH 2.2 なり。且つ其作用は同酸度の溶液にても鹽酸, 硝酸, 磷酸, 乳酸, 醋酸, 硫酸によりて影響せらる處大なるより見れば蛋白質の化學的並びに物理的の性狀も亦重大なる要因なるべし (Northrop²)。

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き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

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

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

れ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 の作用を障礙す。

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

Tryptase 中重要なるものは膵液中の 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, 胰蛋白質酵素

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 を加へて脱水し、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液に遇ふに非ざれば腸活素を含有せず。

Trypsin の至適反應は蛋白質の種類によりて差あり膠に對しては pH 8.2—8.7 なり。酸度稍々強きに失すればその作用阻止せらるるも破壊を蒙るこゝ少なし、之に反し稍々鹼性反應に過ぐれば直ちに破壊せらる。pH=5 の時最も保存に適すこゝいふ、Trypsin は又溫度に對しても頗る鋭敏にしてその至適溫度は 40° なり、それよりも溫度降下するに従ひその作用は減少すれども零度に於ても猶これを認むるこゝを得、而して溫度上りて 75° を超ゆる時は Trypsin 全く破壊せらるるを以てその作用も亦消失す。

Trypsin は Amino-酸又は完全酸及び鹼水解物の存在によりて毫も其作用を減ずるこゝなく、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¹⁾。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と考へらる。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]

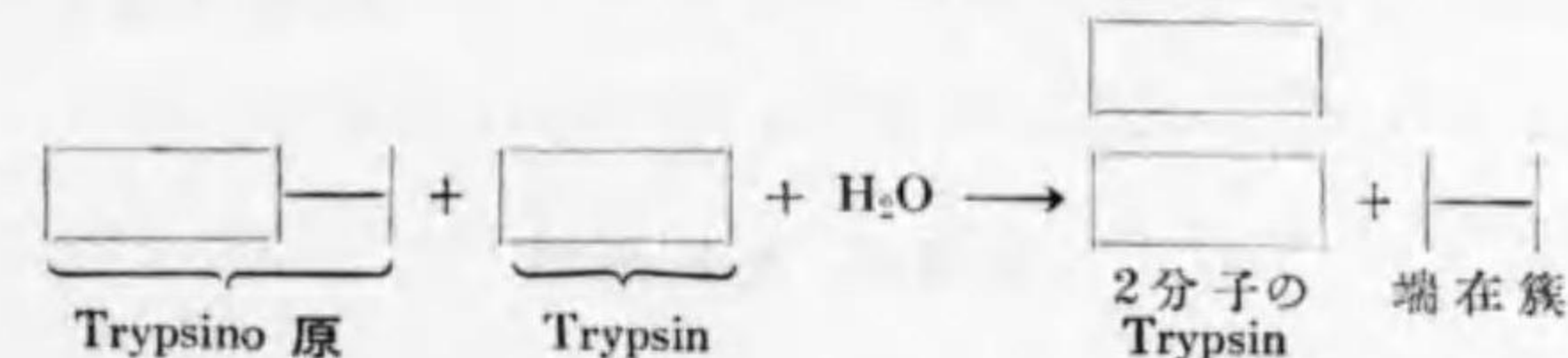
Trypsin-原及 Trypsin-招瘕體結合物

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 に移行するものと考へらる。



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

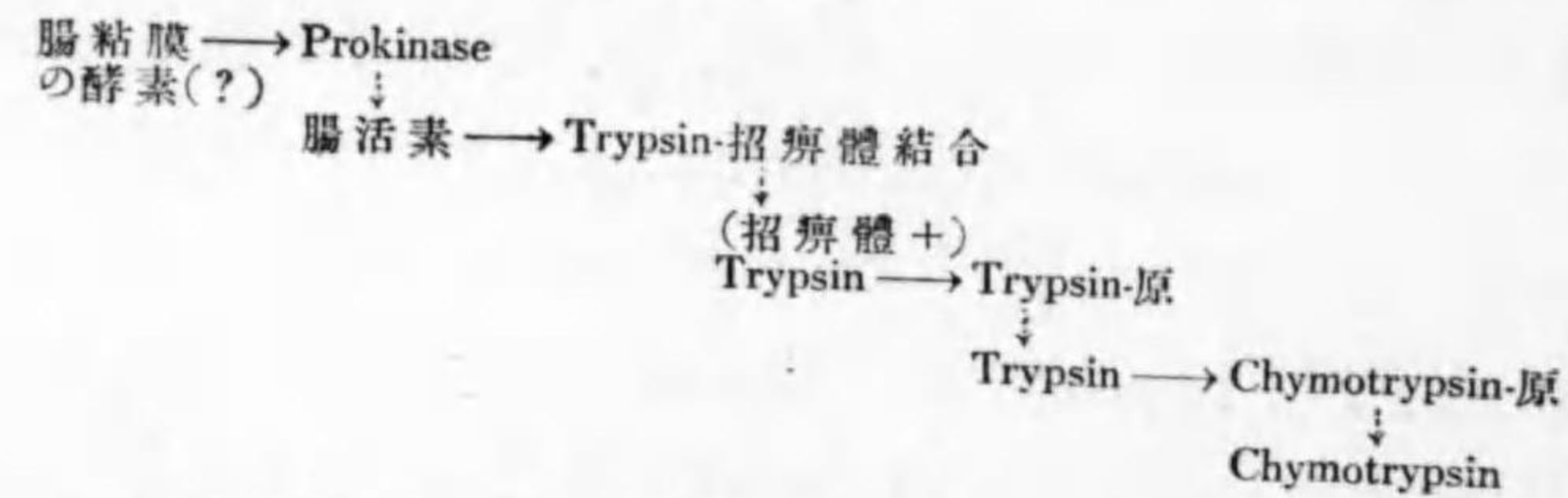
Chymotrypsin は乳汁を凝固する作用を有し過敏症試験により Trypsin と異なるものなるこゝ知られたり。

膵浸出液中に Chymotrypsin-原として存在し Trypsin により 6 箇の NH₂-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。

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、重金屬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

欠

生機的に重要な酸化還元系を其定規電位の順序に列記すれば次の如し。

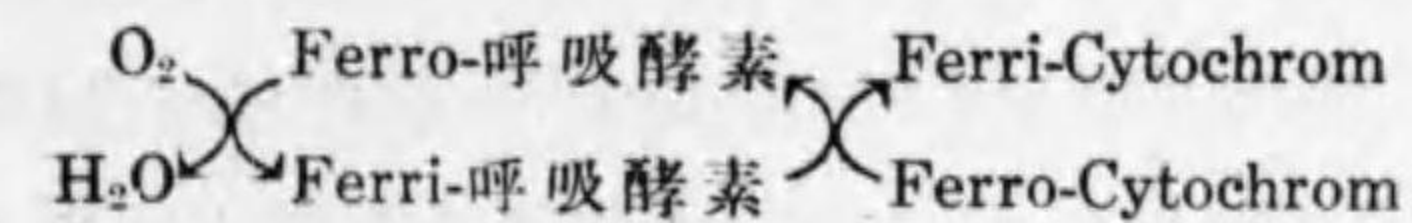
酸化還元型	pH7に於ける定規電位 (Volt)	酸化還元型	pH7に於ける定規電位 (Volt)
酸素電極	+0.8	Dialur-酸/Alloxan	-0.05
呼吸酵素	?	Flavin-酵素	-0.06
Hemocyanin	+0.54	Lawson (2-Oxynaphthochinon)	-0.14
Adrenalin	+0.39	醜酵素/Dihydro-醜酵素	-0.156
Cytochrom c	+0.26	林檎酸/Oxal-醜酸)	-0.16
Papain	+0.26	乳酸/焦性葡萄糖)	-0.16
Hemoglobin/Methemoglobin	+0.15	Lactoflavin	-0.19
Ascorbin酸/脱水素 Ascorbin酸	+0.08	Alcohol/Acetaldehyd	-0.22
Cystin/Cystein	+0.08	Isopropanol/Aceton	-0.24
Glutathion GSH/GSSG	+0.06	Xanthin 水化物/尿酸	-0.28
Juglon (5-Oxynaphthochinon)	+0.03	Monohydro-/Dihydro-醜酵素	-0.35
Glycylcystein/Glycylcystin	+0.03	Hypoxanthin 水化物/Xanthin	-0.40
琥珀酸鹽/Fumar 酸鹽	+0.015	水素離解酵素(B. coli)	-0.43
Pyocyanin	-0.03	水素電極	-0.43

欠

A. 呼吸酵素

分子性の酸素に遇へば之によりて Ferro-型より Ferri-型に變じ、又他のものに遇へば之を酸化して Ferri-型より Ferro-型に移る鐵含有の酵素なり。細胞内に存する斯の如き酵素性鐵の量は極めて少にして約4萬分の一の濃度に含有せらるるに過ぎず。青化水素は Ferri-型の呼吸酵素に作用し、一酸化炭素は Ferro-型の呼吸酵素に作用して之を抑制す。即 HCN は酵素鐵の還元するを阻止し、CO は其酸化せらるるを障碍す。

呼吸酵素は Ferro-Cytochrom を Ferri-Cytochrom に酸化する作用を有す。



B. Cytochrom

凡ての費酸素性組織内に存する含鐵酸化還元酵素にして盛んに呼吸を営む細胞浮游物例へば費酸素性細菌、釀母等を分光器にて検する時

は還元性 Cytochrom a, b 及 c の三者に因する吸収分光像を認むべし。

Cytochrom a の主吸収：604.6 及 532 m μ

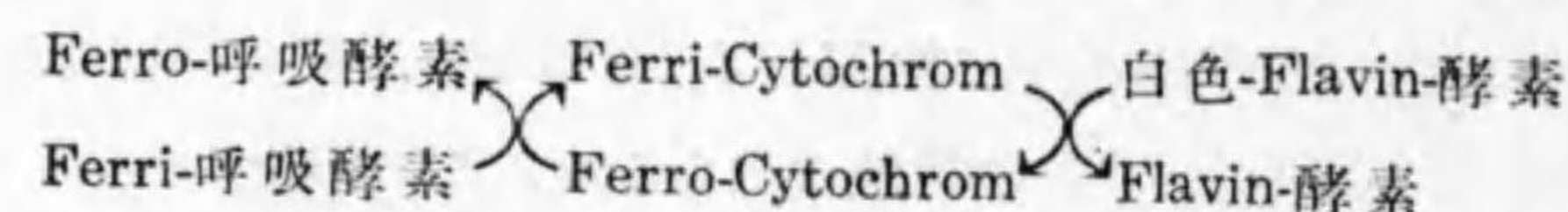
Cytochrom b ,, ,, : 566.5 及 528 m μ

Cytochrom c ,, ,, : 550.2, 520 415 m μ

酸化型-Cytochrom c の分光像は特徴少なく唯 566.5, 528, 7 及 407, 5 m μ に極大値を有する三個の散漫たる吸収帯が存在するに過ぎず。

三種の Cytochrom 構成成分中分離及び究明せられたるは、Cytochrom c のみにして a 及 b は虧恒性大なる爲分離せられず。

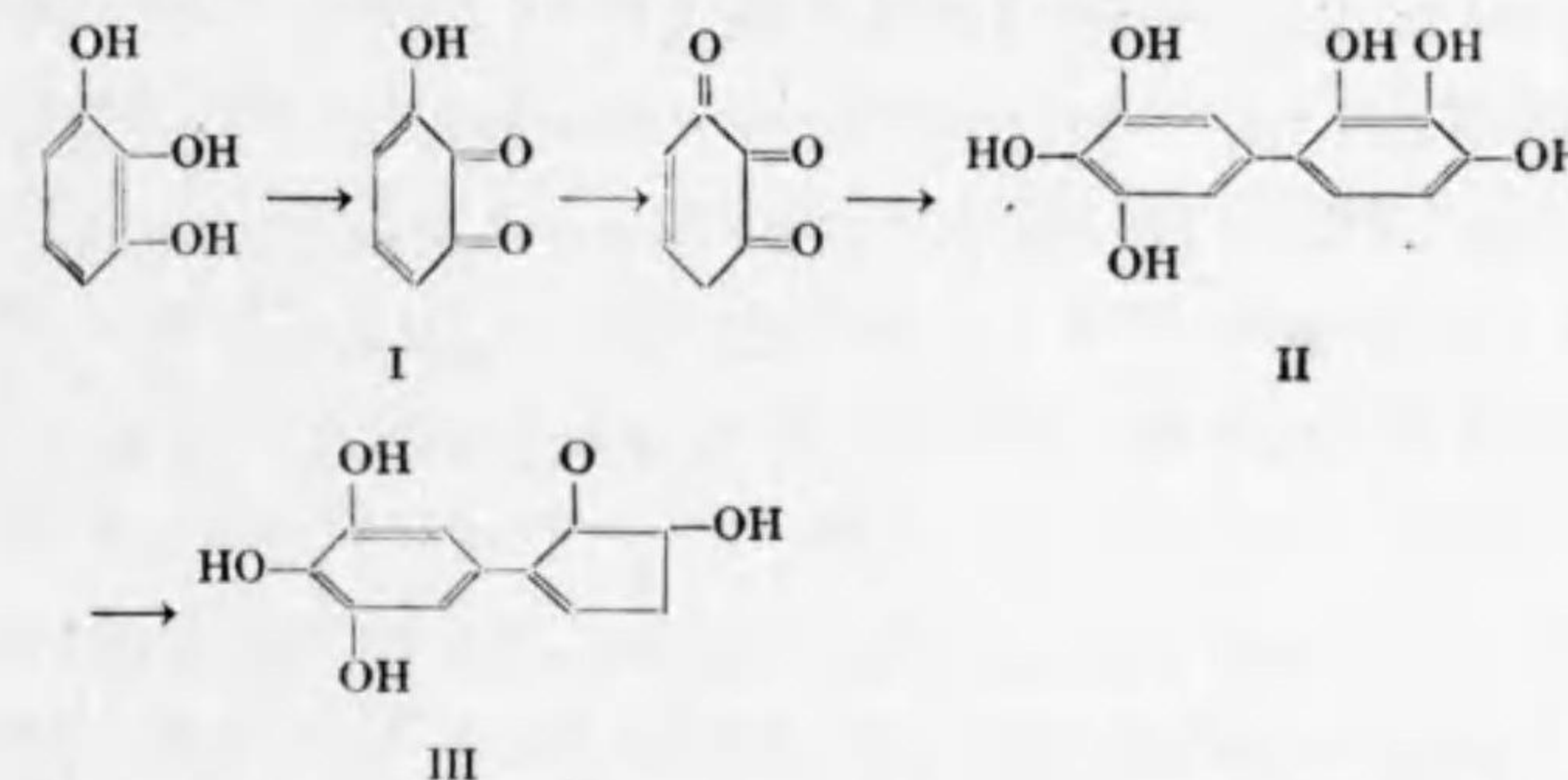
Cytochrom c は牛心臓を 0.1 n 硫酸にして浸出し、硫酸安門にて分割沈澱し、硫酸-Barium 又は Cellophan に吸着せしめて純化せらるるも未だ結晶性の状態には得られず。此ものは Etioporphyrin III より誘導せられたる Porphyrin-體よりなる一種の Hemin-蛋白質にして 14.4% N, 1.18% の S, 0.34% Fe を含有し、水に溶解し pH 9.86 (Glycocoll 緩衝剤) に於て等電點を有す。分子性酸素を結合する性狀を缺如す。酸化型に於ては鐵は三價にして此ものは Cystein により二價の鐵に還元せらる。尙 Leukoflavin-酵素によりても亦還元せらる。之に反し還元型 Cytochrom c は唯 Warburg の呼吸酵素 (Cytochrom-酸化酵素又は Indophenol-酵素) によりてのみ酸化せらる。此呼吸酵素にして初めて分子性酸素により酸化せらるることを得。



C. 過酸化酵素

組織より含鐵酸化還元酵素を製出する時 Cytochrom 及呼吸酵素は概ね破壊せられ、細胞を含まざる浸出液中には強靱性の過酸化酵素遺存す。此ものは過酸化水素、過硫酸鹽、過酸化-Ethyl、過醋酸等を水素受容質とし、Phenol, Ascorbin-酸等を水素寄與質として作用する酵素にして分子性酸素は作用せず。

過酸化酵素は山葵、馬鈴薯、膿球、乳汁中に含有せらる。其検出及定量は過酸化水素の存在にて Pyrogallol を Purpurogallin に酸化する性狀を用ひて之を行ふ。此際は先づ H₂O₂ を過酸化酵素の分子性化合物と Phenol との酸化還元反應により o-Chinon (I) 生じ、茲に遊離せられたる過酸化酵素は再び H₂O₂ に附着す、o-Chinon は Tautomer-化して Triketocyclohexen となりてより過剰の Pyrogallol を結合して 2,3,4,3',4',5'-Hexaoxydiphenyl (II) となり、此ものは更に酸化せらるる同時に環を縮小し、CO₂ を失ひ、溶解度極めて小なる Purpurogallin (III) に變ず、此のものは重量法又は此色法によりて之を定量するこゝを得。



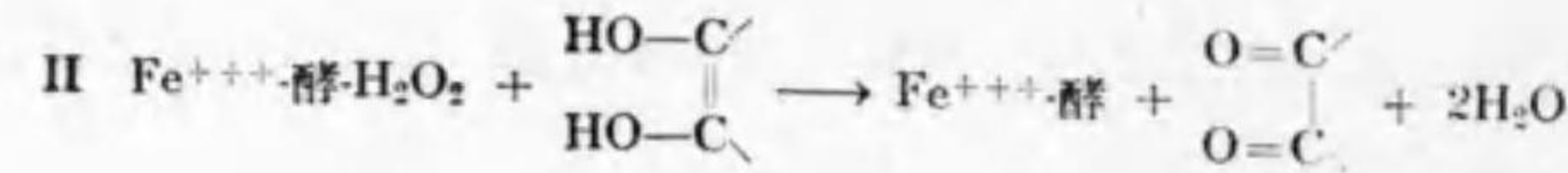
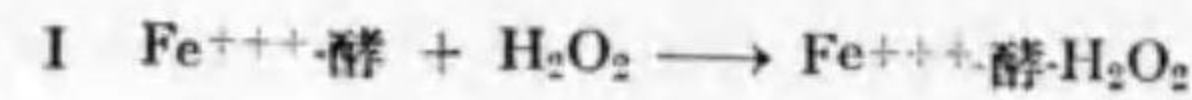
Purpurogallin 數は 1 mg の調材を 5 g Pyrogallol + 50 mg H₂O₂ を 2 l の水に溶解したるものに 20° にて 5 分間作用せしむる時發生する Purpurogallin 量をいふ。

過酸化酵素は Hematin-蛋白質にして三價の鐵を有し 645, 583, 548, 498 m μ に於て 4 條の吸収帯を示す。

還元型の過酸化酵素は CO を可逆性に結合し、酸化型の酵素は NaF, KCN, H₂S, NO 等と可逆的に結合す。

過酸化酵素は 1 分子の H₂O₂ 及 2 分子の H₂O₂ と二様の分子性結合を形成す。此結合物は Hydrochinon, Pyrogallol, Ascorbin-酸等の水素寄

與質の存在に於て容易に分解す。



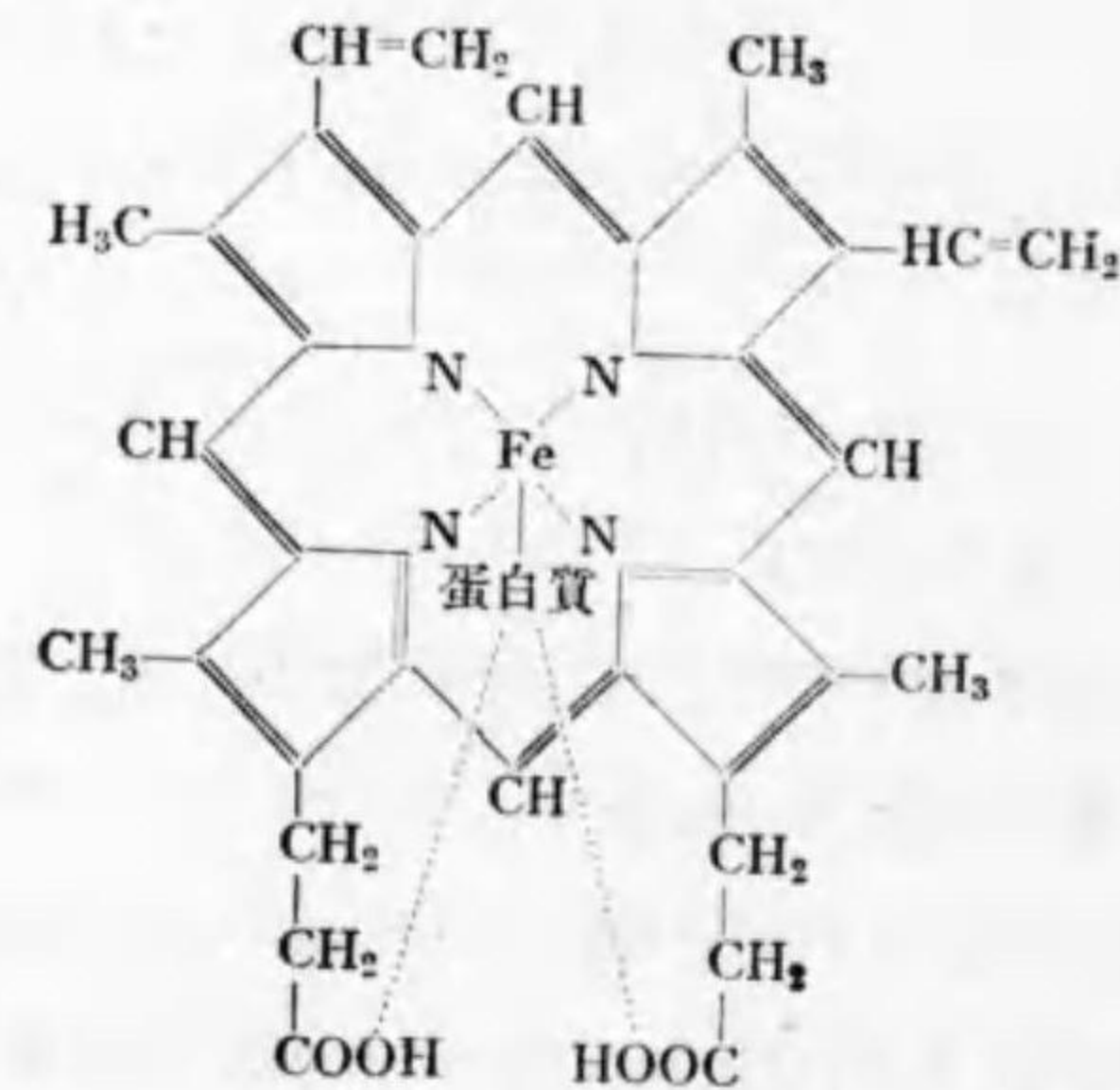
D. Katalase

Katalase も亦一種の Hemin-蛋白體にして廣く動植物組織中に存在し過酸化水素を分解して分子性酸素及水に變ぜしむ、尙 Ethyl-過酸化水素 (C₂H₅OOH) を Aldehyd に分解する作用を有す。

是等の作用は分子内酸化還元反應と見るべきものなり。

鐵は酵素内に於て Ferri 型の状態に存在するも極めて安定にして活性水素、Hydrosulfit 等の還元劑によりて作用を失はず。高温濃厚の過酸化水素によりて破壊せられ、Thiol, 沃度, Hydrazin, Hydroxylamin 等により可逆的に障碍せらる、CO とは結合せず、等電點は pH 5.58。至適酸度は pH 7 なり。

Katalase 中に存する色素構成分は Etioporphyrin III の誘導體にして Katalase は次の如き構造を有すを考へらる。



Katalase は恐らく調節の作用を有するものの如く Flavin-酵素にて酸素が添水素化せられ H₂O₂ を發生する如き細胞にては H₂O₂ を破壊して之による中毒現象の發生を阻止すべく、又 H₂O₂ + 過酸化酵素にて強大なる酸化作用を要する場合には Katalase は除外せられ又は破壊せらる。

E. Flavin-酵素

黄色酵素又は Flavin-酵素は極めて負なる電位を有する酸化還元系として自然的に Dihyronicotin-酸誘導體(三磷及二磷-Pyridinnucleotid-蛋白質、醱酵補素及水素運輸補素等)を酸化し、茲に受容したる水素を各種の水素受容質に種々の速度にて附與す。無酸素的に培養せられたる乳酸菌は Hemin-酵素系を缺き、其 Leucoflavin-酵素は分子性酸素を添水素化して H₂O₂ を發生す、尤も之は異常的の順程にして細胞は之が爲め H₂O₂ 中毒にて壊滅す、Leucoflavin-酵素は尙含鐵 Cytochrom によりて酸化せる、之は正常的の順程にして此順程により黄色酵素が呼吸に關するなり。尙 Leucoflavin-酵素は糖質分解の酵素及他の構成分を添水素化するにより醱酵及び解糖作用にも亦重大の意義を有す。

Flavin-酵素は麥酒釀母を水にて浸出し、鉛醋にて不純物を除去し、鉛を磷酸鉛として去り、溶液を CO₂ にて飽和しつつ Aceton に沈澱せしむ、かくして得られたる油狀質を反復沈澱せしめ最後に水より Methanol にて沈澱せしむ。之を更に純化して結晶の状態に分離するこをを得、純粹のものは 15.9% の N, 0.48% S, 0.043% の P を含有し、一分子内に 1 mol の色素を含む、酸化還元電壓は pH 7, 温度 20° に於て E₀ = -0.06 V. なり。

Flavin-酵素は之を全く乾燥する時は變質を受く、飽和硫酸安門下に貯ふる時は 0° に於て數週の保存に堪ゆべし。

純粹の酵素に 3 倍の Methanol を加ふる時は忽ちに遊離色素分と變質蛋白分とに分解せらる。又鹽類を含まざる酵素液を 0° に於て Alcohol, 六炭

糖二磷酸, Methylglyoxal-Glutathion, 林檎酸, 乳酸, 枸橼酸の脱水素化作用に關かる, 琥珀酸及び Xanthin-酸化酵素系には關與せず.

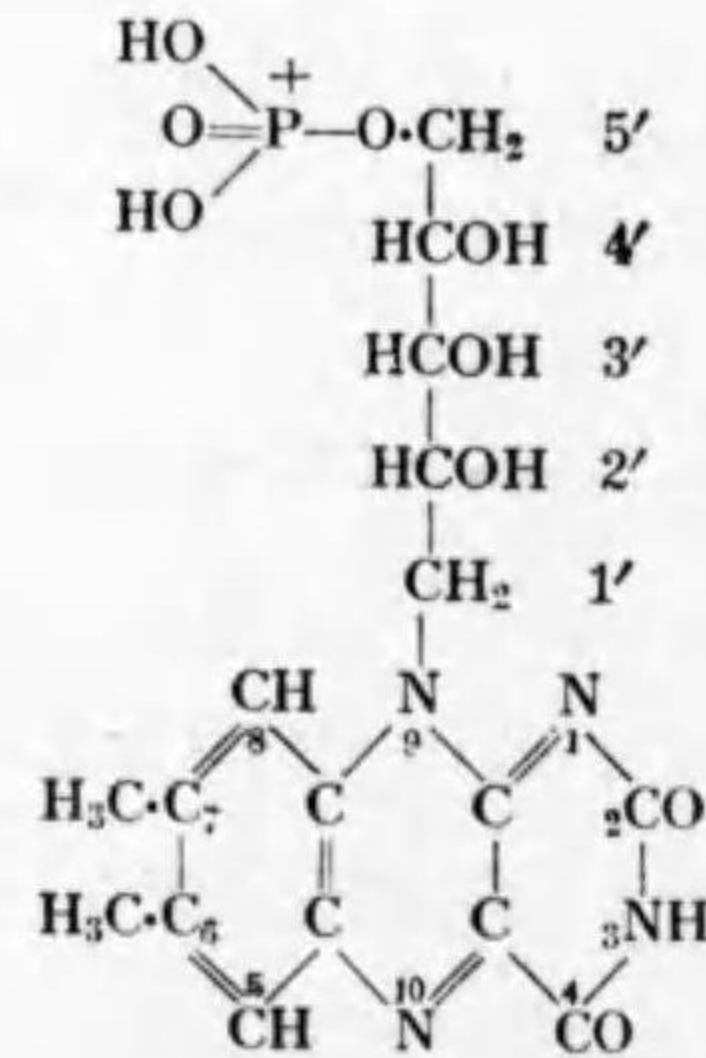
又 Flavin-酵素は Glyoxal-酵素の構成成分として Glutathion の存在に於て Methylglyoxal を乳酸に変化するを得しむ, 即ち Glyoxal-酵素は恐らく此 Flavin-酵素を三磷酸-Pyridin-核蛋白質の二種の酸化還元酵素よりなるものの如く, 此際 Glutathion は先づ Methylglyoxal を結合して $\text{CH}_3\text{-CO-CHOH-SG}$ を形成し此ものは Flavin-酵素(F)により水素二原子を失ひて焦性葡萄糖-Thiolester となる.



此時 Leucoflavin-酵素に結合せる水で 0.02 HCl に對し透折する時は色素分を分離し蛋白質體を純粹に分離するを得べし.

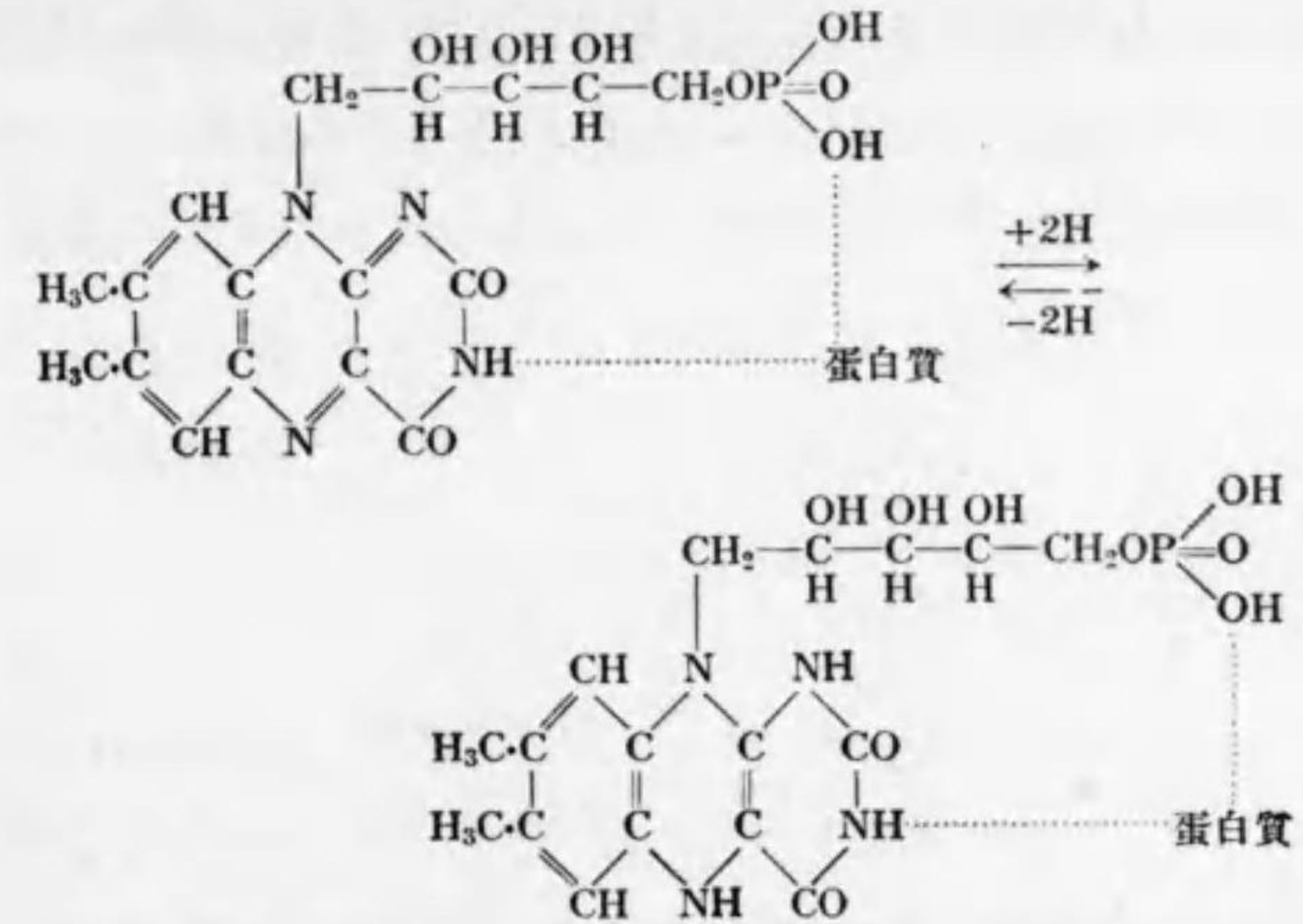
遊離蛋白質分は熱に對し極めて鋭敏なり, 蛋白質の性状を有し, 溶液より 50-100% の硫酸安門飽和にて沈液す, 色素を結合したるものは安定度大なり.

色素分は Lactoflavin-5'-磷酸なり.



1 及 10 の處にある共軛的複鎖の處に 2 個の水素原子を受領するときは Leucolactoflavin-磷酸に變ず. 3 の位置にある NH-基は鹼性反應にて Enol-

化を受け螢光を失ひ此處にて蛋白質を結合するものの如し.

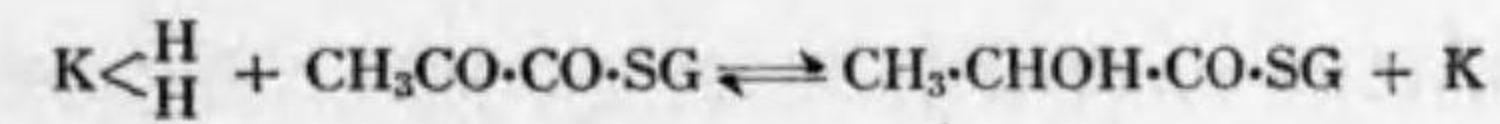


Lactoflavin は腸壁に於て磷酸を結して Lactoflavin-磷酸-Ester となり, 夫より副腎皮質覺醒素の存在に於て動物體內にて黄色酵素に合成せらる.

黄色酵素は酸化還元作用が Pyridin-Dihydropyridin 系にて觸媒せらるる時關與し, Robisonester, Neubergerester, 糖, 素二原子は三磷酸-Pyridin 核蛋白質體(K)に作用して之を還元し



此ものによりて焦性葡萄糖-Thiolester が添水素化作用を受けて乳酸-Thiolester となり.



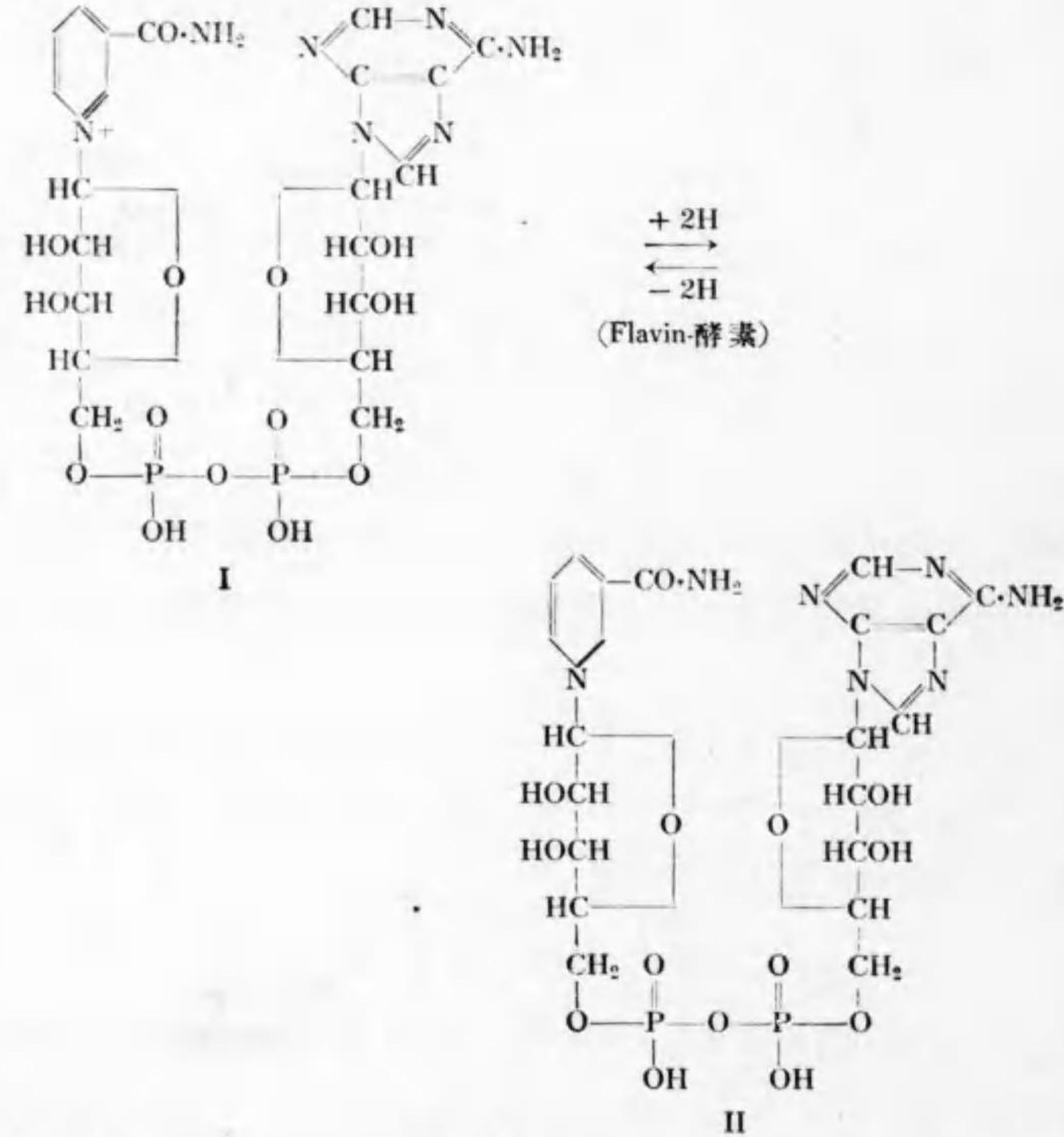
此ものは一般の炭素酸-Thiolester と同じく容易に水解を蒙りて乳酸を還元型-Glutathion GSH に變するなり.



F. Pyridin

酸化還元性觸媒を營む酵素中に又多磷酸-Pyridinnucleotid が其特殊の性状によりて醱酵作用及解糖作用に關與す。其作用簇は Nicotin-酸 Amid にして此處が水素を攝取し又放出する點に存す。

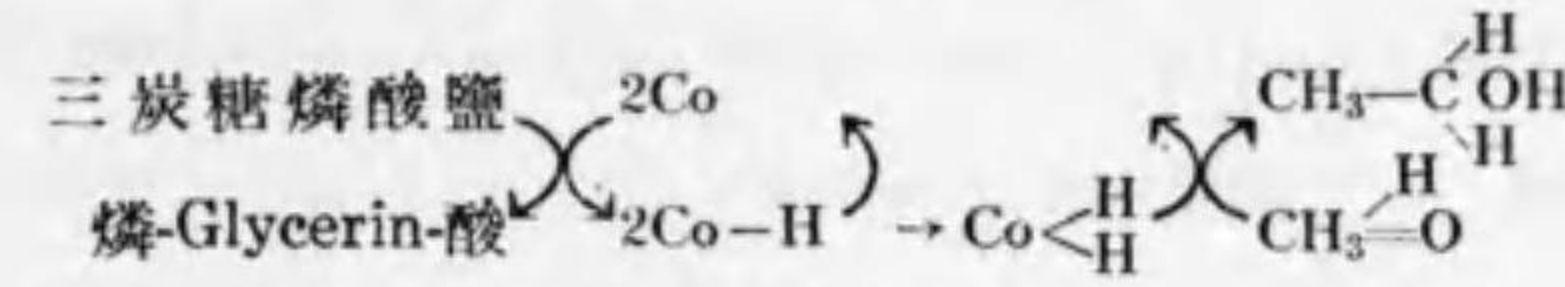
I. 二磷酸-Pyridinnucleotid (醱酵補素)



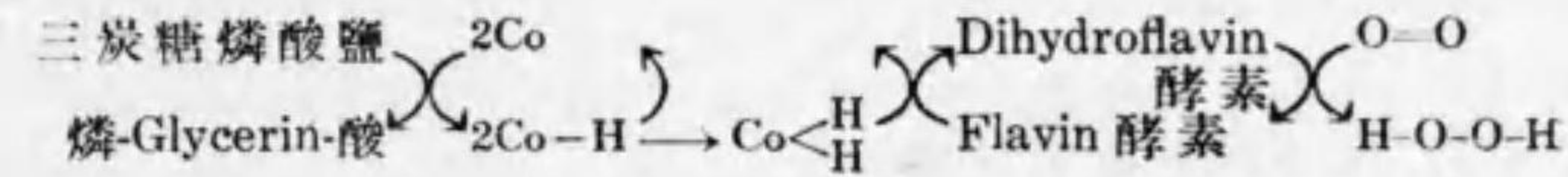
其還元型(II)は 340 m μ の處に特異の吸收帶を示し、白色の螢光を放つ、電位は -0.00 Volt なり、Flavin-酵素によりて酸化型 (I) に脱水素化せらる、酵補素は pH 3.12 に等電點を有し特殊の蛋白質と結合して生じたる酵素は六炭糖磷酸及三炭糖磷酸によりて還元せらる。還元型 (II) に相當する酵素は特殊性狀を以て Acetaldehyd によりて脱水素化せられ酸化

型さなる之と同時に Acetaldehyd は Alcohol となる。

酒精醱酵時に當り酵補素蛋白質體 (Co) は三炭糖磷酸鹽より水素を Acetaldehyd に移讓せしむ。恐らく此際一旦其電位 -0.596 なる基様一水素結合體 (Co-H) 發生するもの如し。



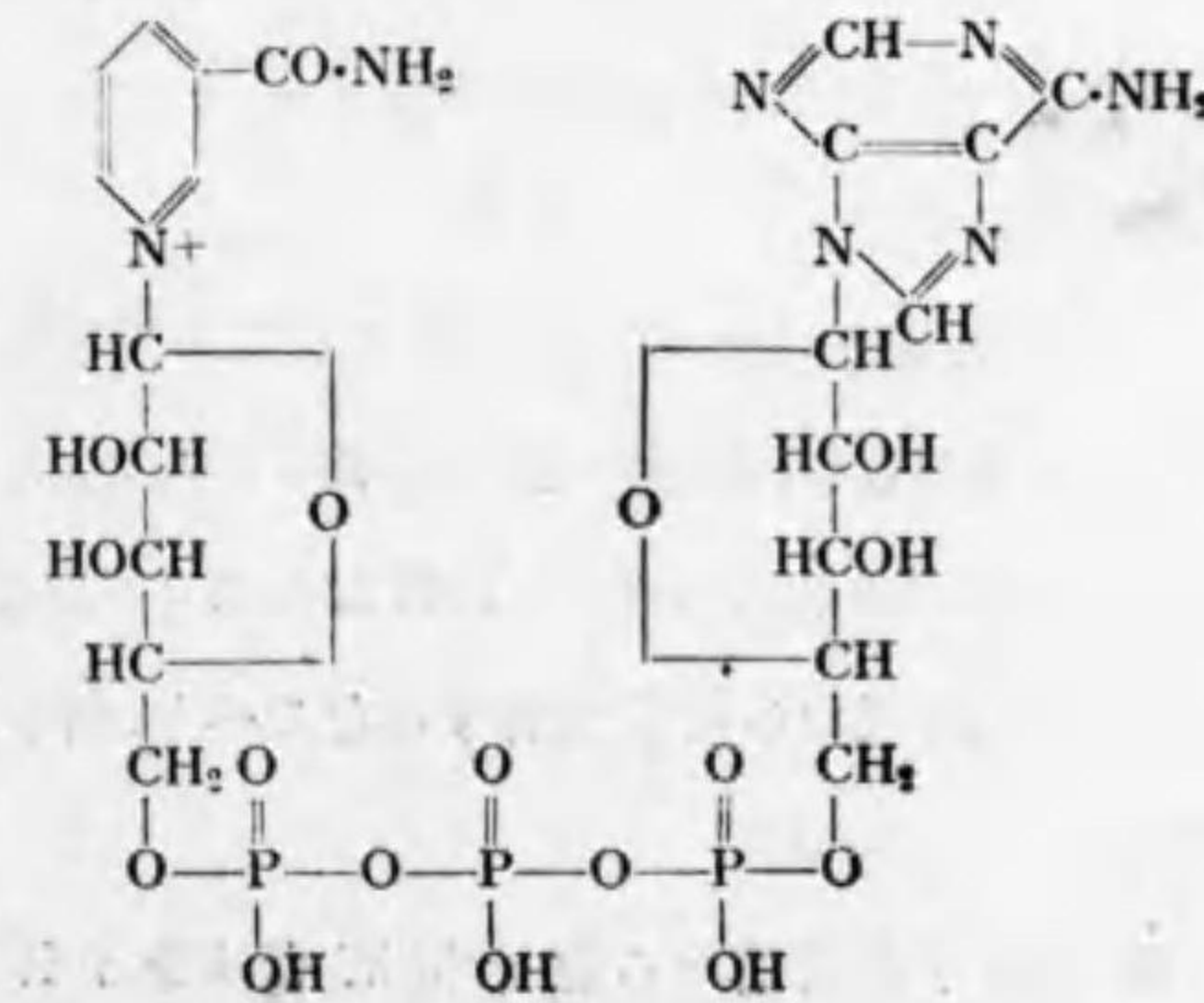
Acetaldehyd の代りに Flavin-酵素及酸素が在存する時は醱酵止み呼吸作用に轉移し。



解糖作用の際筋肉浸出物中にて焦性葡萄糖より乳酸發生する時にも酵補素關與す。此時焦性葡萄糖は還元型-Dihydro-酵補素 (II) の爲め乳酸に還元せられ、其際六炭糖二磷酸鹽が水素寄與質として作用す。

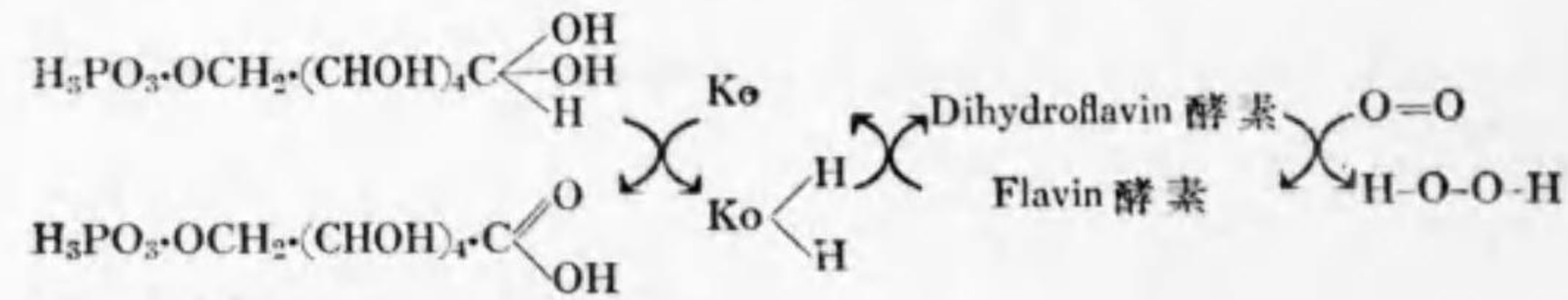
II. 三磷酸-Pyridinnucleotid (水素運輸酵補素)

心筋、醱母、赤血球等到處に存在する酵補素にして2分子の五炭糖、3分子の磷酸、1分子の Adenin、1分子の Nicotin-酸-Amid よりなる化合物なり。



酸化型は弱酸に對し抵抗強きも鹼に對して弱はし、之に反し Dihydro-酵素補素は酸に對し弱はく、鹼性溶液にては安定性を有す。

此酵素補素は特殊の蛋白質體に結合して酵素 (Ko) を作成す。此ものは Robisonester を磷六炭糖酸に酸化す。茲に生じたる Dihydro-酵素は直接 Flavin-酵素によりて酸化せられ、酸素の存在にては Leucoflavin-酵素の Flavin-酵素への復歸と共に過酸化水素を生ず。



G. 琥珀酸脱水素酵素

各種の動物細胞、細菌、下等菌類等に存す、之に反し高等植物にては餘り意義を有せざるものの如し。

有效なる浸出液を作るには脂肪、髓、神經等を除きたる馬又は牛の筋肉を細挫し 0.25% NaCl, 1% 硼酸を加へたるものにて半時間洗ひ、暫時 50° に温めて Fumar-酸酵素を水にて去り、再び冷温にて洗ひ、弱く壓搾し、2-3 容の m/15 二加里磷酸鹽と共に時々振温しつつ 30 分間浸出す。廻漉して得たる蛋白濁液は 5-10° にて Toluol 添加の下に數週間の保存に堪ゆ。

琥珀酸脱水素酵素の化學的性質は不明なるも Flavin, Pyridin 又は Hemin は之に關與し居らず。

酵素は 7.3 に於て pH 至適度を有す、Malon-酸により障礙を受く、之れ酵素の作用簇を閉塞する爲ならむ、酵素の存在に於てのみ可逆性なる琥珀酸/Fumar-酸系の電壓は pH 6.9 にて +0.015 Volt なるより見れば琥珀酸脱水素酵素は恐らく之よりも稍正なる電位を有するなるべし。酵素は弱酸の性質を有するものの如し。

琥珀酸より水素二原子を受容せる還元型酵素は分子性酸素には作用

せず、生機的状態にては其水素を Cytochrom 及呼吸酵素を経て初めて酸素に運輸するここを得、此 Hemin-系が除去せられたる時は他の陽性の水素受容質例へば Methylene-青の如きものに水素を與へ真空にて之を Leucomethylene-青に變ぜしむるに同時に脱水素化作用を行ふここを得。

酸化型の Thiol-系例へば Glutathion, Cystin 等は還元型酵素を酸化型に導くここを得。

H. 水素解離酵素

蟻酸を H₂ 及 CO₂ に分解し、又は等より蟻酸の合成を司る酵素なり。此酵素は細菌のみに存在し、分裂菌、釀母、植物及動物等に缺如す。pH 7.0 に於て最もよく作用し、青酸及び一酸化炭素によりて強く障礙せらる。重金屬の關與せること明かなり。



I. Aldol-酵素

Aldol-縮合を營む酵素にして六炭糖二磷酸を Dioxyaceton-磷酸及び Glycerinaldehyd-磷酸に分解し又は等を六炭糖二磷酸に合成するここを司る酵素なり。此酵素により他の Aldehyd 及 Dioxyaceton-磷酸を合成せしむることも亦可能なり。

昭和 13 年 4 月 25 日 印刷

昭和 13 年 4 月 30 日 發行

不 許 複 製

生化學提要第七版 I.

正 價 金 2 圓 80 錢

著 者 柿 内 三 郎
發 行 者

東京市牛込區市谷加賀町 1 丁目 11 番地

印 刷 者 柴 山 則 常

東京市本郷區駒込林町 172 番地

印 刷 所 合 資 杏 林 會 社 會 社 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 7190・7767・振替東京 27981 番)

特 232

869

終