

播を防ぐに有効である。

(10) 植物の衛生 (Plant hygiene) 農耕者が煙草の苗を植付け或は摘心するとき其手指はウイルスに汚れて傳染の媒介をなし、又農耕者の用ひる刻煙草の中に病毒を含んで居るやうな場合にも、不知不識の間に手によつて媒介されるものであるから、罹病の虞ある作物を取扱ふ際には必ず手を洗ひ清めてから着手するを要する。

又、病害の發生した圃場では、收穫物の全部を收納するに努め、雜草をも悉く除去し、病毒を含めるまま越冬させるやうな事があつてはならない。掘り残しの馬鈴薯が往々にして病毒傳染の原因となることがある。此點から見て輪作法は病害豫防上頗る價値あるものと云へよう。以上

最近に於ける蛋白質化學の概要

(講演要旨)

金子英雄

1. 緒言

多くの蛋白質構造中に普遍的基礎的なものゝ存在を考へ オランダ人 Mulder は之に Protein なる名稱を興へた。然し蛋白質と一口で云つても其の種類多くその構造も複雑性を有し且つその状態すら極めて變り易いものであるから之等を決定的に論じ難いわけであるがその大勢を通して有する特性の一端を簡単に述べて見ようと思ふ。最近の蛋白質化學の研究對稱物は主として入手しやすきゼラチン、カゼイン、卵アルブミン及び血清蛋白質等であり研究の方向は主として蛋白質構造に關するもの、蛋白質の錯合性並びに分子量の測定に關するもの及び蛋白質の一般コロイド性に關するもの等である。

2. 蛋白質の構造に關する研究

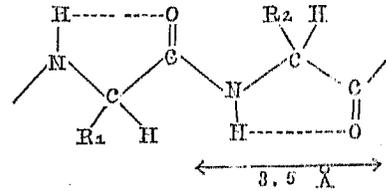
近年に至るまで蛋白質の化學的構造に關してはたとへ 1920 年頃 Ssadikow や柴田桂太郎氏等の提唱せる Diketopiperazine 環狀体聚合説あれど大勢は E. Fischer の考への外には殆んど出でておらぬ即ち氏は多くの蛋白質の構成は限られた數のアミノ酸より作り上げられ而して其等は規則正しい仕方では結合してゐると考へた。



即ちアミノ酸より水分子が離れて特有基 CO.NH の結合によつて Polypeptide の連鎖を作りその聚合によつて蛋白質が組み立てられてゐると考へたのである。この特有結合基 CO.NH は稀酸や Trypsin, Erepsin の如き Peptidase の作用によつて分解され水分子の添加 (上式の逆反應により成分アミノ酸を遊離するに至る。然しこの特有基は Pepsin によつては全く作用を受けない。従つて蛋白質中では何所も彼所も一樣な結合の強さを有つておらない事が推定される他面 Staudinger のセルローズの如き高分子化合物の研究の影響を受けて Meyer 及び Mark 氏等は蛋白質は主原子價によつて結合せる高分子化合物が殘餘親和力によつて更らに高次な錯合物に聚合して一つの構成単位を作り、この単位同志が多少弱き結合力をもつて聚合し

て蛋白質を構成してゐるものと考へた。而してある蛋白質中の分子中には比較的容易に解離しうべき成分系よりなること又水の存在せぬ有機物中に於てすら解離しうることが推定せられてから蛋白質中には CO.NH 結合以外の仕方である部分は化學的に結合してゐることが推定せらるゝに至つた。例へば Casein をグリセリン中で低級聚合体まで分解せしめるとその分解物中には $\{C_{41}H_{67}N_9O_{12}\}$, $\{C_{41}H_{69}N_9O_{12}\}_2$, $\frac{1}{2}\{C_{41}H_{69}N_9O_{12}\}$ 等が得られ孰れも遊離状の二つの $C=O_2H$ と一つの NH_2 を含んでゐた。而して此等は皆 Polypeptide 連鎖によつて會合し $-C(OH)-N-$ なるエノル型の存在も確かめられた。

D. J. Lyloyl は主として Collagen の構造研究を基礎として蛋白質構成単位は長軸連鎖と側鎖結合体 R とに分ち連鎖は同一基よりなり其の長さ及び殘基は變り且つ R の種類の異なるによつて總ての蛋白質を表はしうるものと考へた。生化學的に活性の大なる蛋白質例へばプロタミン、ヒストーンやサルミン等は R の大なるもの(例へばリヂン、アルギンよりなる)を含有する)例へばサルミン中にはアルギンを 87% も含んでゐる。



之れに反して結締組織よりえられるエラスチンはその重量の 25% はグリシンより成るを以て R の四分の一は少くとも水素原子よりなることが推定せられる又絹繊維は其の重量の 40% 位はグリシン、25% 位はアラニンを含有するから R の約四分の三は水素又は CH_3 基よりなり R の小さいものである。この R の長さ及び容積が大きくなれば同一種類の他の主軸連鎖同志が密に近づき難く且つ R が有極性の場合には R の周囲に多くの水分子を引きつけて主軸結合はゆるむと同時にその包水力を増大するわけである。従つて斯様な蛋白質は水中に於て容易に膨潤を起し遂ひに分散溶解しやすい。之れに反し R が小さければ主軸連鎖同志の結合は丈夫となり従つて膨潤を起しても分散溶解しがたくなる。

コラーゲンミセルの主軸連鎖は互に平行に排列し副價によつて互に結合し其の間隔は約 5Å であつて濕れば約三倍に増加する。Küntzel はコラーゲンの水中に於ける膨潤は主として水の吸収に基づいてミセル内膨潤を起すことを X 線分析より推定し、祖父江寛氏は絹絲の空氣中の濕氣による濕絲の膨潤はミセル内及びミセル間双方に起ることを觀察した。

蛋白質の水中に於ける水和は OH , CO_2H , NH_2 , $CONH_2$, NH 及び CO 基と水との配位によるものと考へられ可溶性蛋白質の側鎖結合体 (R) 中には多く此等の基を含有してゐる。酸、アルカリ及び中性塩中に於ける蛋白質の水和はイオンの大きさ、その原子價等によつて増し蛋白質主軸連鎖の接近度は已に述べたる如く側鎖結合体 (R) の性質に關係し引いては蛋白質の溶解性並びにその水和に影響を及ぼすわけである。蛋白質のミセルの排列の不規則になる程その水への溶解性を増すことはセリシンに就いても見ることが出来るし化學處理をなした繊維に對しても見る事が出来よう。

蛋白質の如き和水性コロイドの組織的研究は工業上のみならず生物學上に於ても重要な問題である。即ち動植物の物理化學は錯合状態にあり且つ大いに水和されてゐるコロイド云ひかへれば原形質の物理化學上にその一端を置いてゐるからである。申すまでもなく動植物はその重量の 60-80% の水を含有してゐるが通常の液状状態として存するものは比較的少なく大部分は組織中のコロイド錯合体中に水和水(組織構造的水)として結合せられてゐる。而して分散相と分散媒間に存する關係を知る一つの方法は水和による結合せる水量の測定である。水和水の測定には種々の方法があるが蛋白質の如く多分散系を作りそのコロイド性を時間と共に變じ且つ溫度が高く系の PH 値の大なるに従ひ性質の變化を増大し又バクテリアの作用を受け易

年Müllerによりて見出され動物の發育に必要なものでシスチンの代用として又利用される事が分つた。カゼイン中の硫黄の84.2-90.2%はメチオニン態をなしてゐる。最近Barnsteinの測定せるMethionine含量は次の如し。

(蛋白質)	(メチオニン)	(蛋白質)	(メチオニン)	生物の成長に必要な Tryptophane
カゼイン	3.50 %	フィブリシ	2.59%	は絹セリシン中に微量含有せられ又蠶兒の haemolymph 中
卵アルブミン	5.105.24	ラクトアルブミン	2.62	
エデスチン	2.39			

には平均 0.152% 存在す。従つて Mamoli はかく蠶兒の haemolymph 中にトリプトファンが存在することは蛋白質の消化が蠶兒の体内に於てアミノ酸の遊離まで進むことを暗示する。

4. 蛋白質の錯合性及び聚合性に関する研究

蛋白質特にアルブミノイドは互に密接に關聯し然かも類似な一定の化合物の特殊状混合物として存在する即ち大なる錯合性を有することが知られてゐる。例へば次の如し。

- (a) ケラチン：羊毛のケラチンは二つ或はそれ以上の蛋白質又は metaprotein よりなると考へられその一つは比較的酸の作用に抵抗し、他はアルカリの作用に抵抗するものである。
- (b) フィブロイン：X線分析、沈澱性又は hypobromite の作用等により二種以上の蛋白質が存在するものと考へらる。
- (c) セリシン：Shelton, 著者及び Mosher によりてセリシンには少くとも二種 (A及びB) の存在を明かにした。
- (d) ゼラチン：これはコラーゲンの加水分解的作用を受けて生じたもので研究者によりその材料を異にするを以て種々の名稱がある。例へば第 1 型と第 11 型或は A, B 及び C 型、又熱により凝固する成分も見出されてゐる。
- (e) カゼイン：K₃ 及 K₆ 型或は K₁ 及び K₂ 型がありチロシン含量を異にしアルコールへの溶解性を異にする。
- (f) ヘモクロビン：人の血清中には二種のヘモクロビン存在しアルカリ抵抗性成分たるヘモクロビンは幼兒にありては 80%、成人は 20% 以下に減ず。
- (g) 血清蛋白質：血清アルブミンには C 及び D 型があり血清グロブリンにはアソイドグロブリン及びオイグロブリンが存在することは已に知られて居る所である。

蛋白質の聚合性はその平均分子量の測定より推定せらるゝ所にして溶媒の差又は測定方法(滲透壓、擴散係數、電媒恒數、界面張力、沈降平衡恒數、又は化學結合量)によりて常に一定の値は得られぬが次に掲ぐる最近の結果から蛋白質は小さな基本的單位を有し、通常は此等のものがより高次に格子状に排列聚合して大分子となつてゐるものと考へられてゐる。

蛋白質	水中に於ける平均分子量			
卵アルブミン	34400,	35000,	34000,	3600 ※
血清アルブミン	72000,	67500,	74600,	59000
血清グロブリン	103800,	138000,	130000	
ゼラチン	39100,	34500,	44700	
カゼイン	98000,	33600 ※		
ヘモクロビン	68000,	67200,	67000,	34300 ※
インシュリン	20000,	35100		

(但し ※ は有機溶媒中の値なり)

蛋白質粒子は溶液中に於ては殆んど種々の大きに分散してゐる即ち多分散性を有するを以て上記の値はその平均値を示すものである。次に最近測定せられた蛋白質の等電点をあげれば次の如くである。

蛋白質	等電點
卵アルブミン	4.75, 4.95
血清アルブミン	4.70
血清グロブリン	5.4, 7.33
ゼラチン	4.9, 5.05, 5.18, 5.2, 5.26, 4.6~6.0
ヘモクロビン	6.8, 7.6
細フィブロイン	2.1, 2.5, 4.60, 5.1
カゼイン	4.7, 4.8
インシュリン	5.3~5.35, 5.40
セリシン	2.3, 4.8, 6.2
フィブリン	5.6, 6.4
羊毛	3.4, 3.2~3.6, 4.9

上表の例に見る如く多くの蛋白質は二種又はそれ以上の等電點を有する事は蛋白質の錯合性を有し自然の複雑性を示してゐる好例である。尙動物の呼吸蛋白の等電點は多く 4.3~5.1 位である。

酸素 Catalase は分子量 68900、等電點 5.58 を有しヘモクロビン類似の高分子化合物であらうと分光分

析の研究より推定されてゐる。更らに Catalase は熱によつて不安定化すること、大なる H 或は OH イオン濃度に對し感じ易きこと、兩性電解質性を有すること及び透析され難きこと等の性質は蛋白性を示してゐる。

6. 血清蛋白質に關する研究

(a) アルカリの作用、蛋白質溶液へのアルカリの作用により生ずる粘度の時間的變化より血清アルブミンは 0.5% アルカリ濃度ではグロブリンよりも粒子の分割され方が遅く従つてグロブリンより一般に粒子大きく且つグロブリンはアルブミンより水和量が大いことが推定された。

(b) 銅に對する電氣化學的親和性、蛋白質の溶液に硫酸銅の溶液を滴下し溶液のポテンシャルの變化を測定せるにグロブリンはアルブミンに比し銅を多く結合す即ち銅に對する電氣化學的親和性大である。之れグロブリンの方が分子量大なる爲めと推定され従つて兩蛋白質は組み立上に相違性を有することになる。

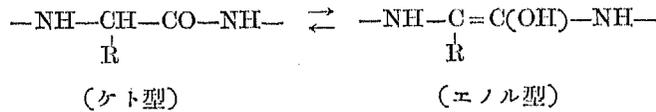
(c) 兩蛋白質系の分散性、Schmitz は蛋白質溶液に一定量の種々の濃度の $(NH_4)_2SO_4$ 液を加へ 30 分放置しその混濁度を綠色フィルター付のネフェロメーターで測定し如何なる硫酸の濃度で蛋白質の鹽析が完全に行はれうるやを検した。比較混濁度と硫酸の濃度との關係曲線が若し尖つてゐる場合は完全に鹽析されうる蛋白質にして平たい嶺を有する曲線の時はたゞ不完全に鹽析されうるものである。従つてこの關係から血清アルブミンは完全鹽析性を有し單分散性であり血清グロブリンは不完全鹽析性を示し多分散性であることを見た。

(d) 溶液の吸光係數、馬の血清アルブミン及び血清グロブリンの吸光係數は波長 279—251 m.μ の波長に對し夫々 4.47 及 8.50 である即ちグロブリンの吸光係數はアルブミンのその約二倍である。血清蛋白質溶液にアルカリを添加すれば已に述べた如く粘度の變化を起す外にその光の最大吸収量をも變化せしめる。次表は N. NaOH 液に溶かした血清アルブミン溶液及び 0.1N. NaOH 液に溶かせる血清グロブリン溶液との最大吸収における吸光係數の時間に對する變化を示せるものである。

	(血清アルブミン)	(血清グロブリン)
アルカリ添加直後	11.4	13.6
3 時 後	13.0	15.1
24 同	12.9	16.5
72 同	—	16.4

即ち時間の經つにつれ吸光係數は増加して最高に達す。而して血清グロブリンはアルブミンよりアルカリの作用に感じやすき點は粘度變化と一致する。かく蛋白質の最大吸収がアルカリの作

用によつて増加するのは Peptide 結合のエノル化即ち新らしき二重結合換言すれば新發色基の生成によるものと考へらる。作用時間が長くなれば加水分解によつてエノル状ペプチド結合が減じ従つて吸光係数を減退するものである。



(e) 兩蛋白質の沈澱性、血清蛋白質を溶液から沈澱せしむるには NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ 或は(NH₄)₂SO₄ の種々の濃度の液を用ひ或は等電點で加熱せしむ。但し Sandor 氏等は(NH₄)₂SO₄ の濃度を増せば血清蛋白質の分子は小さくなつて沈澱しがたいことに注意した。尙蛋白質の沈澱はアセトンやメチルアルコールによりても起り分別沈澱に利用せらる。即ち血清蛋白質溶液に 2.5 倍のアセトンを加へると殆んど食塩を含有せぬ沈澱をえ且つアセトン沈澱によつては少しも變性せぬことが分つた。所が Liu の如きはアセトンでも變性を起すのでメチルアルコールを用ひて分別沈澱せしめた。その一例をあげれば次の如くである。

CH₃OH 割合

- 約 10% Englobulin 沈澱す
- 30% Pseudoglobulin 同
- 70% Serum-albumin 同

更らに血清蛋白質の分別法には PH の變化によるもの及び電場内の移動の相違等を利用せるものがある。Reiner 氏等の馬の血清についての結果によると、

x c. c.	上液の N 量	沈澱の N 量
16	1152mg	124mg
38	1077	211
42	945	260
50	1236	60

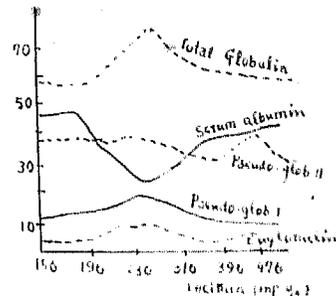
(但 x は 100c.c. の血清に加へたる 0.1 NHCl 量 N 含量は血清 100c.c 中についてである)
 之れより血清グロブリンは異なる蛋白質成分より作りあげられ血清中では互に相結合して錯合物として存在しづれの成分の性質をも表はして居らぬものと考へた。

又ナフトール黄で血清アルブミンを染め、ナイト青で血清グロブリンを染めた血清を兩蛋白質の等電點の中間たる PH 5.0 で電流を通ずれば色の變化よりアルブミンは陽極へグロブリンは陰極へ行くことが分り之れによつて兩者を分離することが出来る。

(f) 血清蛋白質の安定域: Svedberg によれば血清アルブミン及びグロブリンの沈澱し難い安定域は夫々 PH 4.0—6.0 及び 4.0—8.0 と考へられてゐる。レンチンを水に加へるとコロイド状乳狀液を生ずるが血清の水溶液にレンチンを加へた場合は全く透明な液となつてしまふ。之れは血清蛋白質とレンチンとがコロイド状錯合物を作る爲めと考へられる。而して水へレンチン乳狀液と血清との混合物に於てレンチンの分量によつて血清蛋白質に次の如き分量の變化が起きる。之れより Pseudoglobulin II と Serumalbumin, Englobulin と Pseudoglobulin I とは互に相反して増減する。

(g) 血清蛋白質の吸着性、0.2~1.1% 位の低濃度の血清溶液に於ては血清アルブミン、プソイドグロブリン及びオイグロブリンは全く Al(OH)₃ に吸着される而して吸着の程度を比較すれば次の如くである。

血清アルブミン < プソイドグロブリン < オイグロブリン
 (h) 血清蛋白質液の電氣傳導性、血清蛋白質は 55°C 以上で



は水の固着を引き起すために塩類の濃度は増加し爲めに電気傳導性を増す。一般に蛋白質の傳導度はその濃度によつて變化するものにして血清アルブミンの 2.41% 溶液の電気比傳導度は 6.5×10^{-6} mho で濃度ますにつれ少しづつ増す。

6. 結 び

以上は最近に於ける蛋白質化等の概況の一部にして尙光學性の研究、コイド性の研究等あれど時間の都合上講演しなかつたので略することとする。將來の蛋白質の研究に對して参考となれば幸甚の至りである。(以上)

(本稿は昭和九年十二月二日上田蠶絲専門學校内に開かれたる蠶學談話會に於ける講演要旨である。)