藥 學 雜 誌

第五百十六號 大正十四年二月發行

〔 原 報 〕

乳脂球皮膜に就て

Kenzo Hattori: Ueber die Hüllensubstanz der Milchfettkügelchen.

藥學博士 服 部 健 三

目 次

第一章 乳脂球皮膜研究歴史概要	II 乳化説
第二章 從來の研究に對する著者の論評	第五章 補遺
第三章 實驗の部	結論
第四章 論説	文獻
I 乳脂球構造論	

第一章 乳脂球皮膜研究歴史概要

乳脂球の發見者は又彼の微生物發見者たる A. v. Leewenhoek¹⁾にして氏が之を公にしたるは微生物の發見(1687年)に後るゝこそ實に14年なりき。當時氏は只單鏡を用ひて乳汁を觀察せしまゝを記述せしに止まり其構造に至つては何等論及する處なかりき。

然れども1838年に至り Raspail²⁾は已に乳脂球が其表面に皮膜を有するものなるを想像せり。

降つて1840年 Ascherson³⁾はオレーフ油をアルカリ性卵白溶液と共に振盪し爰に生成せし箇々の油滴は蛋白より成る皮膜を以て

包圍せらるゝここを觀察し此皮膜を Haptogenmembran と命名せり。動植物界の組織或は乳汁中に於ける油滴が常に球狀を呈せるは蓋し此 Haptogenmembran の存在に原因するものにして蛋白質の如きは此皮膜狀態に在りて強き彈力性を保有すべきものと信ぜり。Henle⁴⁾ は乳脂球の皮膜は不溶解性カゼインより形成せるものと思ふ。又彼の有機化學の開祖たる Woehler の如きも當時同様の所信を抱き居たりき。

Alex. Müller⁵⁾ も亦同一論者の一人にして其所説の根底とするところは概ね次の3要點に在るものゝ如し。

1. 新鮮なる乳汁中の脂肪は單にエーテルと共に振盪することによりて抽出し得ず。醋酸又は苛性アルカリの添加に由りて始めてエーテル中に移行するの事實は之れ則ち皮膜の存在を意味するものに外ならず。蓋し皮膜は脂肪をしてエーテルに接觸を許さざればなり。
2. 乾燥せる乳脂球はエーテルによりて脱脂せられ皮膜質を残留す。
3. 皮膜の存在を認むるにあらざれば乳脂球は互に癒合(zusammenfliessen)し微細なる滴狀を保有する能はず。又乳皮(Rahm)を酪化(Butterung)せしむる際比較的多量の仕事を要するは之れ皮膜を機械的に破壊するに費さるゝものにして爰に始めて脂肪球は全く融合するものなり。

之れより先き Bouchardat 及び Quevenne⁶⁾ は上記を全く反對の説を唱へ乳脂球は只カゼインの溶液にて包圍せらるゝものにして特に皮膜を稱すべきものは存在せず。何となれば如何なる場合に於ても該皮膜の破片を見たることなければなりき。其後 Soxhlet⁷⁾ も亦 Quevenne と同様の説を發表せり。

Quincke⁸⁾ に至りては乳化體の形成に就き全く物理的説明を試みたり。曰く互に溶解せざる粘稠なる液體間の境界面に於ては表面張力の作用著しきものあり。此力がやがて Emulsion の形成に缺くべからざるものなり。アルコール又は鹽類の如き水と自由に

溶和し得るものは決して水中に於て滴状とならず。之れ 2 物質間の表面張力が零に等しければなり。然れども今油をゴム溶液中に混攪するときは油とゴム溶液との間に働く分子引力によりゴム溶液の薄層は油滴の表面に固定せられ以て乳化體を形成するに至るなり。此の觀念に基き同氏は乳脂球も亦蛋白溶液にて包圍せらるゝものなりと結論せり。尙追加して曰く、乳汁が少量の苛性アルカリ・凝乳素(Lab)若くば醋酸の添加に由りて脂肪をエーテル中に移行せしむるは、之れ蛋白溶液(皮膜を形成せる)の物理的性質を變じ、爲に脂肪とエーテルとの接觸を可能ならしむるに由る。

上記の如く乳脂球には蛋白性皮膜の存在説稍有力となりしを以て、A. Danilewski 及び P. Radenhausen⁷⁾は乳汁中より此蛋白質を純粹に遊離せしめんことを企つるに至れり。此目的に對し先づ乳汁に稀薄なるアムモニア溶液を加へ、更に防腐の目的を以て少許のアルコールを添加し、此混和物を寒冷の下に濾過せり。兩氏は此方法によりて乳脂球は濾紙上に殘留すべきものとし、此殘渣を更にアムモニア水にて洗滌したる後、アルコールと共に研磨し、最後に温エーテルにて脱脂せり。斯くして得たる乳脂球の蛋白質は白色の粉末なりき。更に之を稀鹽酸(1%)及弱アムモニアアルカリ性の稀アルコール(10%)にて處理し、濾過し、殘渣は再び強アルコールにて洗滌したる後、エーテルを以て乾燥せり。斯の如く精製せられたる物質は次の性質を具有せり。

1. 稀アムモニアに不溶。 2. 稀苛性アルカリに難溶。 3. 鐵・カルチウム・磷酸を含有せる鹽基性灰分 3.4% を含有せり。 4. 2% のナトロン鹼液と共に煮沸すれば硫化金屬を生ず。硫黃の含量 1.31% なり。 5. Millon 並にビウレット反應を呈す。

兩氏の考察に據れば、酪化操作に際して壓搾分離せらるゝ蛋白質は之れ乳脂球を包圍せるものなれども、本來は乳脂球の基質(Gerüstsubstanz)と見るを至當とし、従つて乳脂球は泡囊様構造(Bläschen-artige Gebilde)を有せず、且又酪化操作(Butterungsprozess)とは乳脂球より

脂肪の壓出せらるゝの謂にもあらずと結論せり。

前記 Danilewski 及び Radenhausen の方法は如何なる程度迄乳脂球と他の物質とを分離し得たるやは不明なるのみならず始めよりアムモニアを使用したるは求むる皮膜質をして變性せしむるの虞なしとせず。されば V. Storch¹⁰⁾は上記二氏と全く異なる方法にて乳脂球の分離を企てたり。最初氏は乳脂球を水にて淘汰し採集する方法を行ひしも遂に不成功に終りしを以て次に乳汁に蔗糖を33%の割合に加へて放置し乳皮(Rahm)を形成せしめ此乳皮を分離採集し之に多量の水を混攪し遠心機にて數回分離を行ひ以て乳脂球を洗滌し然る後醋酸少許を加へ且エーテルにて脱脂せり。斯くして得たるものは灰白色の粉末にして強き引濕性を有し強酸及強アルカリに溶解し其酸性溶液に在つてはフェーリング氏液を還元す。窒素の含量14.79-14.74%にして灰分は6-8%に及ぶ。是等の結果を總合して Storch は乳脂球の皮膜物質は難溶性の Muzin 族の物質なりとし且同氏は乳脂球皮膜は二層より成り、直接脂肪に接觸せるものは強き粘性を有するものならざるべからずと信ぜり。

斯の如く諸説區々にして更に一定する處なきを以て W. Völtz¹¹⁾は更に確定的研究に着手せり。氏が採用せし乳脂球分離法は元來 C. Lehmann の創案に係り同研究は又其指導の下に行はれたるものなり。其方法極めて簡單にして高さ約1mの水柱の下に乳汁若干を導きて二層を作らしめ之れを靜置し乳脂球をして自然に水面に浮ばしめ此處に集まれる乳脂球即ち一種の乳皮を採集するに在り。次に此乳皮より皮膜質を分離するには之に同量の酒精を研和し濾過し濾紙上の殘渣は50-60°の温にて乾燥し此處に熔融分離せる脂肪分を除き其殘渣をソクシレット氏浸出器中に入れエーテルにて脱脂せり。斯くして得たるものは白色乃至黄白色の凝固物(Koagula)又は葉片形物質(Blättchen)にして鏡下には尙球狀(Kugelform)を呈せり。

爰に注意すべきは Völtz が乳脂球に加へたるアルコールは濾過

を速かならしむるこ且は防腐の目的なりと稱するに在り。然れどもアルコールには他に乳化状態を破壊するてふ重大なる意義を有するこ後段處説の如し。尙同氏の皮膜物質は Koagula 又は Blättchen にして而も鏡下に Kugelform を呈せりこは余の研究結果より觀れば頗る奇異なる現象にして同物質が未だ皮膜質と稱すべきものならざるやを思はしむるものなり。Völtz は乳汁 1L より該物質 0.53-0.78 g を收得せり。其結論に曰く、

1. 乳脂球は固形の皮膜によりて包まる。

2. 皮膜質は次の組成を有す。

a. 有機化合物 { 含窒素物
無窒素物 } b. 無機化合物 : CaO , P_2O_5 , Mg , S .

3. 上の各成分含量は動物の種類によりては勿論同種のものにても箇體に由り著しく相異す。

4. 初期に浮ぶ乳脂球と末期に浮ぶ乳脂球とは其皮膜質の組成を著しく異にす。蓋し乳脂球が水柱を浮上する際皮膜質中の成分は周囲の液體に觸れて變化を受くるならんこ。

5. 皮膜は油滴と其周囲の液體との接界面に作用する分子力 (Molekular Kräfte) が皮膜質をして其處に沈澱せしむるに由つて生ずること恰も通常の沈澱反應に於て沈澱が先づ器壁或は硝子棒に沿ふて生成するこ同一なり。

6. 従つて乳脂球を包圍する周囲の液體の變化は直に皮膜物質の組成に影響を來す。されば乳汁生成(腺内にて)の際に於ける本來の皮膜質と吾人の取扱ふ既成乳汁のそれとは已に其組成幾分異なるものこ想像すべく況んや乳汁を種々なる試薬と共に處理するに於てをや。

7. 本研究により皮膜の化學的組成は甚だ不定なるを知るこ共に又不安定にして容易に其組成を變ずるものこ思考すべし之より先き英の H. Droop Richmond¹²⁾ は Storch の Mucoidmembran の説に反對して曰く乳汁を高壓にて微細なる間隙を通過せしめたる彼の均等乳(Homogenisierte Milch)に在つては脂肪球は著しく微細に分裂せるものなり。若し脂肪球に皮膜の存在せるものこすれば上

の處理に由り皮膜は破壊せらるゝに至るべし 従つてかゝる乳汁は頗る容易に酪化し得られざるべからず。然るに事實は全く之に反し、均等乳の酪化は殆ど不可能なり。之れ乳脂球皮膜の存在を否定するものならずやと論ぜり。

以上の如く現在の文獻に徴し皮膜質の存否は未だ何れとも確定せしものにあらず。今兩説の提唱者を類別すれば次の如し。

存在説	否定説
1840年 Ascherson	1857年 Bouchardat 及 Quevenne
1838 „ Raspail	1876 „ Soxhlet (Fehrer, Fraas)
1839 „ Henle	1897 „ D. Richmond
1839 „ Wöhler	1904 „ A. Bonnema
1867 „ Müller	1901-2 „ J. Lloyd
1879 „ Quincke	
1880 „ Danilewski 及 Radenhausen	
1897 „ V. Storch	
1904 „ W. Völtz	
1909 „ E. Bödtker	
1903 „ Winkler	
1889-96 „ Béchamp	

第二章 從來の研究に對する著者の論評

第一章に於て記載せし從來の研究を通覽するに皮膜の存否に就ては已に古くより稍多數の學者により論究せられたるものあり。茲實際其物質(或は皮膜質と思考すべきもの)を遊離するの研究をおめしは A. Danilewski 及 P. Radenhausen(1880年)の二氏を以て嚆矢とす。従つて本章に於て吾人の論評に値するものは該研究以降に在りとす。

1. Danilewski・Radenhausen の方法に在りては、先づ乳汁にアムモニア水を加へたり。其目的恐らくはカゼインを溶解するに在るが如し。雖之と同時に皮膜質には何等の影響を來さざるや。兩氏はここに計し何等の説明を與へず。故に其後 V. Storch も此危険を避くるが爲單に水を以て脂肪球を分離せんことを試みたり。

後述の研究に於て明なるが如く皮膜質は稀薄アムモニア水

によりて何等の影響を受けず。故に D. 及 R. 兩氏がアムモニアを使用したるが爲皮膜質に化學的影響を來したりとは思考し得ず。

然れどもアムモニアを加ふるが爲該乳汁はアルカリ性となり従つて乳清(Milchserum)中に溶存せる磷酸鹽を沈澱せしむるは明なり。従つて兩氏がかゝる乳汁を濾過し脂肪球を濾紙上に集めたると同時に磷酸鹽をも收得したることもなるは遺憾なり。

尙余の實驗に徴せば乳汁を濾過(濾紙にて)すれば乳脂球の一部は濾液中に移行す。而も濾過頗る困難にして到底此方法を以て脂肪球を分離する能はざるは事實なり。従つて D. 及 R. 兩氏の得たる脂肪球延いては皮膜質が果して如何なる程度迄純粹なりしや殆んど不明なりと稱するも過言にあらず。之を要するに其方法未だ完全ならざるを以て收得したる物質が確實に皮膜質なりとの斷定は下し難し。

2. V. Storch の方法に就て。

氏は D. 及 R. 二氏が採用せるアムモニア添加法が皮膜質を變質(Denaturieren)すべきを怖れ乳汁に蔗糖を加へて脂肪球を分離せしむるの方法を案出せしも蔗糖がアムモニアの如く反應性のものならざるの故を以て直に此方法を完全なるものと稱し難し。抑も乳汁に他物を加ふるはコロイド化學の見地より之れ乳汁成分の溶解状態を變化するの虞れあるものなり。蓋し皮膜質と云ひカゼインと云ひ皆乳汁中に於てコロイド状態にあるものなればなり。即ち乳汁内部の構造は他物の添加によりて時に著しく變化すべし。従つて該方法は皮膜質の分離法としては已に此間の缺點を有するものなり。殊に Völz 所信の如く皮膜質は油滴と周囲の液體との間に作用する分子力によりて形成せらるゝものなるを思はゞ尙更のことも稱すべし。

次に Storch は蔗糖を加ふることによりて得たる乳皮(Rahm)を多量の水と共に遠心分離法に據り脂肪球を洗滌せり。之によりて乳汁中に存在する糖分又は鹽類の如きは殆ど全く洗滌し去ることを得べしと雖又強き遠心力を應用するが爲コロイド物質に對

して却つて悪影響を及ぼすこゝなきやを疑はざるべからず。例へば鹽類の除去せらるゝに従ひ、カゼインの如きは却つて脂肪球の表面に沈澱する等のこゝなきを保し難し。之に就ては後段余の實驗によりて明なるが如く、乳脂球若くは皮膜質は生乳より得たるこゝ生乳を遠心せる乳皮より得たるこゝに由り大に其性質を異にす。故に遠心法の利用も亦猥りに行ふべからざるものこゝす。

更に Storch 法の缺點こゝする處は、洗滌したる乳皮を脱脂するに當り、醋酸を加へたるこゝなり。蓋し乳皮の洗滌宜しきを得ず、尙カゼイン(カルチウム化合物こゝして)の幾分を混有するものなりこゝせば、醋酸を加ふるこゝによりて沈澱し脂肪球こゝ共に凝固すべし。若し比較的多量の醋酸を加へてカゼインを溶解したりこゝするも亦之こゝ同時に皮膜質に變化を來さざるやの疑は先きに Storch が Danilewski 及 Radenhausen 兩氏のアムモニア法を懸念せしこゝ殆んど同程度にあらざるか。

又 Storch は醋酸を加へたる後エーテルを以て脱脂せりこゝ云ふも余の經驗に徴すれば之れ頗る疑問なり。思ふに氏の得たる乳皮は通常の乳皮こゝ大差なく、所謂脂肪球の集合體に外ならず。換言すれば此時に於ては畢竟脂肪は尙完全なる乳化狀態に在りて生乳に於けるこゝ何等異なるこゝころなかりしものなり。生乳が醋酸々性にせられたる後こゝ雖尙脂肪はエーテルにて抽出し難き如く又同氏の乳皮がかゝる方法にて脱脂の目的を完全に達し得られたりこゝ信すべからず。勿論乳脂球が生乳中に在るこゝ乳皮の狀態にあるこゝは只其安定度を異にし、後者に在つては比較的輕き衝動こゝ雖球狀態を破壊するものなるは酪化法(Butterungsprozess)に鑑みるも明なり。されば若し如上の方法にて脂肪をエーテルにて抽出し得たりこゝすれば夫れは全部にあらずして、只機械的に破壊せられたる部分に過ぎざるは想像に餘りあり。のみならず余は此方法を實際に試み、エーテルにて脱脂したる残渣は主こゝして尙脂肪球より成れるを鏡見せり。

然れども氏が收得したる皮膜物質が全く脂肪を含有せざる

ころより見れば上の如くエーテルにて取扱ひし残渣より如何にして之を分離せしか不明なれども、思ふに之に酒精を加へて脱水且沈澱せしめたるは殆んど明なり。或はエーテルにて脱脂したるものを乾燥して得たる物質が尚脂肪を含有せしたため再びエーテルにて取扱ひ、此處に始めて完全に脱脂せられたる物質を得たるなるべし。

後段實驗の部に明かなるが如く、脂肪球は酒精には甚だ弱く60%の濃度に於ては已に完全に破壊せらるゝものなり。エーテルのみにては決して破壊せらるゝものにあらず。但し脂肪球が乾燥せられ水分を失ひたる後はエーテルにて直に脱脂せらるゝは言を俟たず。蓋し脂肪球の乾燥は之れ脂肪球の破壊に外ならざればなり。換言すれば脂肪球を形成する一重要成分は水たるなり。

Storch の得たる皮膜物質は Mucin 族の蛋白質なりと云ふ。即ち酸にて取扱ふここに由り還元性糖を生成す。然れども此糖分は果して皮膜質本來の成分なりしや否や甚疑はし。何となれば氏は皮膜質遊離の途中に於て多量の蔗糖を使用したればなり。勿論氏は特別の方法によりて此糖分を完全に除去せりと斷言すれども、其如何なる方法なるや更に之を記載せざるを以て不明なり。従つて此蔗糖が最後まで残留せしにはあらずやこの疑なき能はず。何となれば其後彼の Völtz が分離したる皮膜質及余の得たるものは何れも含水炭素族を含有せざればなり。

3. W. Völtz の方法に就て。

Völtz は又 Storch 法の不完全を指摘し、自己獨特の方法を用ひて皮膜質を遊離したるこそ前記第一章の如し。余も又此實驗を試み正に脂肪球が水柱を通じて浮上するを認めたり。然れども其速度決して大ならず。之に反し該水柱が乳汁により汚染せらるゝこそ比較的速なるを以て多量の乳汁を處理するには巨大なる水柱を用ふるか又は多數の水柱を使用せざるべからざるの缺點あり。又長時間を要する爲防腐劑の添加を必要とす。防腐劑の添

加は Danilewski 及 Radenhausen 兩氏の アムモニア 若しくは Storch の 蔗糖 と同様に乳汁を汚染し或は所要の皮膜質を不純ならしむるの嫌あるを免れず。

Völtz の言に従へば此方法により脂肪球は水柱を浮上する途中に於て之れに附着せし皮膜質以外の物質は悉く洗滌せらるゝ。然れども之に由つて該水柱は時間と共に汚染せらるゝは明なり。故に初めに上昇するものと後に上昇するものは洗滌せらるゝの程度を異にす。

扱 Völtz は斯の如くして水面に集まれる一種の乳皮を採酌し、之れより皮膜質を分離するに先づ同容量の酒精を加へて濾過せり。此の説によれば酒精を加へざれば濾過に非常なる長時間を要す。即ち酒精の混和は之れ以外に何等の意義あるを認めざるものゝ如し。前段にも述べし如く此際酒精の添加は實は重大なる意義を有するものにして脂肪球破壊に缺くべからざるものなり(理由は後章に論ず)。Völtz (其他の諸氏も)が酒精を使用せしは、偶然此目的に合致せしものと云ふべし。されば同氏の如きは此目的の意義を知悉せざりし爲、只僅に同容量の酒精を使用せしに過ぎず。當時の酒精がたゞ無水酒精とするも混じられたる結果は畢竟強く稀釋せらる。脂肪球の完全なる破壊が此酒精濃度に於て達せられしや否や甚疑問なり。思ふに Völtz が最後に得たる皮膜物質は鏡下に球狀を呈せしは寧ろ當然の事に屬す。之れ脂肪球の一部分は尙其まゝに最後まで残留せしに外ならず。換言すればたゞ Soxhlet 浸出器中にてエーテルを以て脂肪を抽出したりと雖破壊せられざる脂肪球中の脂肪は決して溶解し去らるゝものにあらず。Völtz が記載せる如く得たる皮膜質が白色乃至黄白色の凝固物或は葉片狀物なりしは之れ破壊せられざりし脂肪球の混在せしは殆んど明瞭なり(殊に葉片狀物に至りてはエーテルには溶性の脂肪が結晶したるものにあらざるか)。

以上の値するは Völtz の皮膜質分析表なりとす。同氏が分析したる多数の結果を見るに窒素の含量は約 3-14% の間を往來せ

り。又其灰分に至りては 12-45% にして著しき増減あるを見る。

Völtz 結論の如く皮膜質は乳牛の種類・乳牛の箇體・搾乳の時期或は初めに浮ぶ脂肪球と後に浮ぶ脂肪球とに由り著しく其組成を異にするものと稱せば事極めて簡單なるも此結論は Völtz の皮膜分離法が完全なりとの確證を経たる後始めて有力なるものとす。

Völtz の言の如く皮膜の存在を確證するに必要にして充分なる要件は『Einwandfreie Isolierungsmethode der Fettkügelchen』及『Mikroskopisch-mikrochemische Nachweis der Hüllen』に在りとするれば、上記論述せるところより同氏の研究も亦決定的のものなりと稱し難し。

4. D. Richmond の説に就きて。

同氏が Storch の結論を駁せし要點は、

- a. Mucoidmembran は脂肪と異なる屈折率を現はさざるべからず。而して該皮膜の厚さが脂肪球半径の $\frac{1}{10}$ なりと假定せば鏡下に之を觀取し得ざるべからず。然れども事實は之に反す。
- b. 該皮膜が半固形體のものならば均等乳の脂肪球に在りては已に其皮膜は破壊し去れる筈なり。従つて其破片を鏡見し得ざるべからず。然るに事實は之に反す。

等なりとす。思ふに Mucoidmembran が存在すると假定するも其厚さが如何程なりや容易に想像すべからず。従つてたとへ其屈折率が内部の脂肪と異なるとするも直に鏡下に觀取し得ることは思考し難し。又假令觀取し得たりとするも之を以て直に皮膜なりと斷定し難きこと尙多くの細胞に於けること同一なるべし。

又均等乳の脂肪球は本來のものが細分せられたるものに相違なしと雖、本來の脂肪球が皮膜を存在せざるが故に細分し得るなりとの論據もなく、又細分せられたるが故に同時に皮膜を失へるものなりとも稱するを得ず。何となれば皮膜は細分に際し更に薄層となり表面張力の關係より更に各細球を被覆し得るは見易き道理なればなり。

例へば水面に浮べる油が其表面に擴布するは表面張力の作用なり。今若し此水を適當の方法によりて細分したりとせんか、油

は更に其細分せられたる水の表面に擴大すべし。此際 Richmond の想像する如く初めの油の破片は決して遊離するものにあらず。

又 Richmond は均等乳(homogenisierte Milch)の乳脂球は已に皮膜を有せざる故酪化(verbuttern)し易き筈なるに、事實は全く之に反するは皮膜の存在を否定する所以なりと稱せり。然れども又一方より之を考ふるときは均等乳が酪化し難きは益々皮膜の存在を暗示するものと解釋せざるべからず。

之を要するに Danilewski 及 Radenhausen・Storch・Völtz・Richmond 等諸氏の行へるところ又論ぜるところ何れも完全無缺と稱すべからず。畢竟今日迄吾人の首肯し得べき研究なきを遺憾とす。

余は曾て赤血球のコロイド化學的研究¹³⁾を爲せし際、偶赤血球がクロ、フォルム・アミールアルコール等の如きものによりて著しく膨大するを發見し、此現象が類脂體若くは油脂類の乳化體(Emulsion)に於て一般に生起するものならんこの想像より、之を乳汁に應用し、遂に乳脂球の研究をして遺憾なく遂行せしむるの道を開けり。

第三章 實驗之部

1. 乳汁(生牛乳を用ふ)の限外顯微鏡的構造

限外顯微鏡は Zeiss'sche Kardiod-Kondensor; Objektiv V 或は X; Kompens-Okular 18; Quarzkammer; Bogenlicht を使用す。

生乳 1 滴を石英小室(Quarzkammer)に取り、限外鏡下に觀察するに、大小不同の脂肪球は其邊緣に於て強く光線を屈曲反射す。陰影(Schatten)は全く光學的均等(optisch homogen)に暗黒なり。其小なるものに在りては微弱なるブラウン氏運動を見る。

此脂肪球を包圍せる液體中には脂肪球に比し極めて小なる無數の粒子あり。何れも活潑なるブラウン運動を爲す。該微粒子は即ち主としてカゼインより成り、カゼイン(カルチウム鹽として)が乳汁中に於ては斯の如きコロイド狀態に溶解せるものなるを知る。其他往々コロストルム(Kolostrum)の發現するところあり、寧ろ特別の場合に屬す。故に乳汁の限外鏡的構造は第一圖の如

きものなり。

次に乳皮(Rahm)の1滴を取り、同様に鏡見するに全部脂肪球の集合體にして、各球は互に壓迫せられ従つて球形は多角形に變じて見ゆ。斯の如く互に壓縮せられたる狀態に在るも、決して融合(zusammenfliessen)することなし。而して脂肪球自體は全然液狀にして、決して固形體若くば半固形體と思はるべき標徴を認めず。例へば壓縮せられて一旦多角形となりしものも、之を稀釋すれば直に元の球形に復歸するが如し。牛酪脂肪が常溫に於て半固形體なるに反し、何故乳汁中の脂肪球が液狀を保有せるかに就ては未だ學者の説明したるものなし。後來の研究を俟つ。

2. 一旦凍結せしめたる牛乳の鏡見。

牛乳若干量を試験管に取り、之を氷と食鹽とにて冷却するに容易に結氷す。此結氷乳を再び常溫に於て液狀とし、之を限外顯微鏡にて觀察するに全體の構造に於て前項の正常乳と異なる處なけれども、只乳球は已に光學的均等の暗影(dunkel Schatten)を示さず。今や其内部に明暗の紋理を表はし、明に不均等となりしを觀取すべし(第二圖)。

乳汁が氷結によりて成分の變位を來すは已に知られたる事實にして、氷結せる中央部と邊緣とは著しく其集成を異にせるものなり。Siegfeld¹⁾の研究によれば、例へば固形物は中央部に於て16%・邊緣に於て7%なるが如し。即ち氷結によりて固形分は中央に濃縮す。斯の如き變化は又單なる

第一圖

第二圖

1) Oppenheimer: Handbuch der Biochemie III, 394 (1910)参照。

脂肪球内に於ても行はるゝものゝす。換言すれば脂肪球内に於ける各種の脂肪酸グリセリッドは最初全く均等に混和せるものが氷結により例へば熔融點高きものより結晶し初むるを以て爰に均等性を失ひ所謂 *Entmischung* を生起す。而して此 *Entmischung* は不可逆性の現象にして再び之を常温に放置し熔融せしむるも元の均等に復せず。血球其他細胞が寒冷に遇ひて溶血作用 (*Hämolyse*) 又は *Zytolyse* (細胞溶解作用なる不可逆性變化を生起するこ同一の現象と見るべし。

3. 牛乳1滴を覆蓋硝子上に擴布し之を風乾したる後エーテル・アセトン・クロ、フォルム等にて取扱ひ脂肪を除去するときは乳脂球は限外鏡下にて第三圖 a の如き紋理を見る。即ち乳脂球の邊緣に相當する部分並に其内部に於ても上の溶解藥に不溶の物質あるを想像するに足る。次に此紋理なる殘留物を水と共に暫時放置するときは、その圓形は漸次變化して其原形を失ひ同圖 b の

如き班點となるを鏡見し得べし。a 圖の物質は脂肪球に附屬せる皮膜質なりや否や未だ俄に判定し難しと雖斯の如き物質を殘留するは少なくとも脂肪球が必ずしも脂肪のみより成れるものと思ひ難き表徴と見るを得べし。而して該殘留物質を水にて取扱へば b の如く變化するは之れ該物質が水に可膨性 (*quellbar*) のものなるが爲斯の如き結果を來したるものと思ひ難きべからず。

今假りに脂肪球が或る皮膜質によりて包圍せらるゝものとし且此皮膜質がエーテル・クロ、フォルム等に溶解せざるものとするれば上の如き處理に依りて必ずや覆蓋硝子上に該部分を残留せざるべからず。果して然りとするれば、凡そ如何なる紋理を生ずるや。元來脂肪球の全表面に存在する皮膜質ならば覆蓋硝子上に於て脱脂の後には第三圖 a2 の如き痕跡を残留せざるべからず。然るに實際に於ては斯の如きものは寧ろ少數にして、同圖 a1 の如き輪狀のもの多きは何故なりや。

余は暫く皮膜の存在を假定して次の如き説明を試みん。先づ覆蓋硝子に置かれたる脂肪球は第四圖の如き形を取るべし。此狀態に於て漸次乾燥するときは皮膜質は水分の蒸散と共に收縮 (entquellen) し従つて皮膜全體としては緊張 (zusammenziehen) するこゝとなる。而も後説に

第 四 圖

明なるが如く、皮膜質は決してセルローゼ膜の如く 1 枚の物質に非ずして、多數の微粒子が集まりて水を吸収したる 1 種のコロイドに外ならず。故にかゝる物質が乾燥するに際しては各微粒子は乾燥の強き部分に向つて漸次移動するは明なり。即ち上圖に於て a の部最も乾燥強く b 及 c の部之に次ぐ。従つて硝子面に接する部分 d に在る皮膜質は乾燥と共に b 及 c に向つて移動し結局乾燥の後には皮膜質は第五圖の如き形を取る。今此覆蓋硝子を火焰により固定すれば、m・n の部分の皮膜質のみ固定せられ、他の部分は溶解薬によりて脂肪と共に洗ひ去らるべし。之れ皮膜質が輪狀に硝子面に残留する所以にして、所謂脂肪球皮膜の存在を指示せるものと見ることを得。偶、第三圖 a2 の如き圖形を生成するは之れ覆蓋硝子上に於て速かに乾燥せられ、且比較的強く固定せらるゝが爲、最初覆蓋硝子面に接せし部分の皮膜質は其位置に於て直に固定せらるるが爲なり。何となれば事實速かに風乾

第 五 圖

第 六 圖

せる覆蓋硝子を強く固定(火焰にて)せしものは脱脂後殆んど全部の紋理がa2の如きものとなるを以てなり(第六圖)。本實驗は牛乳其儘を用ふるよりも後説のクロ、フォルム脂肪球の少許を水洗したるものを以てすれば尙一層明瞭なり。

4. 余の皮膜質分離法

1. 生乳を取り、先づ汚物を除かんが爲フランネルにて濾過し、其一定量をクロ、フォルム飽和水(20°)を以て10倍容量に稀釋す。之を約48-72時間放置するときは少量なる白色の下層と多量なる白濁せる上層との2層に分離す。

今此上層液の1滴を限外鏡下に觀察するに、主として微細なる稍強く輝ける無數の粒子が活發なるブラウン運動をなし、之に極めて少數且小形の脂肪球の浮遊せるを見る。次に下層の液は大形の脂肪球の集合體にして、各脂肪球は互に壓迫して多角形となり一見蜂巢狀を呈す。

以上は乳汁がクロ、フォルム飽和水によりて稀釋せられ爲に脂肪球を沈澱したる現象に外ならず。思ふにクロ、フォルム飽和水中のクロ、フォルムは漸次脂肪球に吸收せられ、從つて其比重を増加し沈澱したるものたるは自明の事に屬す。

今之れを證明せんが爲次の定量的試験を行ふ。乳汁100 ccを取り、之にクロ、フォルム飽和水900 ccを加へて稀釋す。但し此クロ、フォルム飽和水は分析の結果其100 cc中クロ、フォルム0.1399 gを含有せるものとす。之を密栓して放置するに、30時間の後上層液100 ccを分取し、之を蒸留し、其の溜液に就きクロ、フォルム

の含量を定量するに 0.01917 g (2 回平均)を得たり。故に次の關係を得。

$0.1399 \times 9 = 1.259$ g: 使用せしクロ、フォルムの全量。

$0.01917 \times 10 = 0.1917$ g: 稀釋放置後上層液中のクロ、フォルムの全量。

$1.259 - 0.1917 = 1.0673$ g: 脂肪球中に吸収せられたるクロ、フォルムの全量。

然るに本乳汁の脂肪含量は 3.3% なりしを以て稀釋後 30 時間に於けるクロ、フォルムの分配率を計算すれば次の如し。

$$C_w = \frac{0.1917}{1000} = 0.0001917 \quad C_F = \frac{1.0673}{3.3} = 0.3234$$

$$\frac{C_w}{C_F} = \frac{0.0001917}{0.3234} = \frac{1}{1687}$$

但し C_w は上層液中のクロ、フォルムの濃度; C_F は脂肪球中のクロ、フォルムの濃度とす。

又使用せしクロ、フォルム全量の内脂肪に吸収せられたる部分は、

$$\frac{1.259}{1.0673} = \frac{100}{x} \quad x = 84.77\%$$

となり、畢竟全量の約 85% は脂肪球中に吸収せられたることとなる。

斯の如く脂肪球が周圍の液中に溶解せしクロ、フォルムを吸収し而も其量脂肪自體の約 $\frac{1}{3}$ ($1.0673:3.300$)の多きに達するも尙脂肪球は依然として固有の形態を保有し只其大さのみ變化(直徑にて 2-4 倍になる)するに止まるは抑も如何なる現象にや(該脂肪球を更にクロ、フォルム水にて取扱へば愈多量のクロ、フォルムを吸収し、其量脂肪自體よりも却つて多きに達するここを得)。若し諸大家の主張せる如く脂肪球に皮膜を存在せざるものとすれば如上の現象に對し如何なる説明を試むべきや。實際牛乳脂肪に其 $\frac{1}{3}$ 量のクロ、フォルムを混和するときは該脂肪は常温に於て已に稀薄なる液狀を呈するものなるを以て上の實驗に於て若し皮膜の存在を否定すれば沈澱せし脂肪球は直に相融合し全部一團の液體とならざるべからず。然るに事實は全く之に反す。

今脂肪球に何等かの物質より成る皮膜の存在並に該皮膜がク

ロ、フォルムに對し滲透性 (Permeabilität) を具有せるものゝすれば、本問題は容易に解決するを得べきなり。従つて此假定が眞なるや否やは適正なる方法に由り皮膜質を該沈澱脂肪球より遊離するこゝによりて解明せらるゝ處とす。故に余は下記の方法に由り皮膜質が果して分離せらるゝや否やを實驗せり。

II. 前記の如くフランネルにて濾過せる生乳 9L (3升) を取り、クロ、フォルム飽和水を以て10倍に稀釋し充分混攪して48時間靜置し脂肪球をして充分(上層液の一部分を限外鏡下に觀察し脂肪球の殆んど存在せざるに至る)沈澱せしめ、上層液をヘーベルによりて除去し、更に新らしきクロ、フォルム飽和水 90 Lを加へ靜かに攪拌して靜置し、24時間の後上液を除去し斯の如くして脂肪球を洗滌するこゝ4回に及ぶ。爰に生成せる下層の脂肪球を分離採集し之に就き次の實驗を行ふ。

a. 其一部分を取り溶解せるクロ、フォルムを除去せんが爲眞空蒸發器に入れ40°に於て減壓蒸發を行ふ。之によりて水分とクロ、フォルムとは漸次揮散するもクロ、フォルムは時々爆發的に沸騰し全液器内に飛散し蒸發宜しきを得ず。然れども斯くして或程度迄クロ、フォルム及水を蒸發し去る時は該液は漸次黄色・澄明の脂肪部と白色・絮狀の物質とを分離す。更に蒸發して水分及クロ、フォルムの殆んど全く除去せらるゝに至れば蒸發器中の殘渣は全部黄色の脂肪と白色・絮狀物質との2部分より成るに至る。斯の如き程度迄蒸發したるものを取り出し冷却し之に稍多量のエーテルを加へて脂肪を溶解せしむるときは白色の沈澱を分離す。依つて之を濾過し濾紙上の殘渣は數回エーテルを以て洗滌し然る後更に濾紙と共にソクスレット浸出器内に入れエーテルを以て脱脂し尋で除濕器内に吸引・乾燥す。爰に得たる乾燥物質は極めて輕き白色(時に微に灰色を帶ぶ)・非結晶性の粉末なり。

b. 前記の如く蒸發に衝突を伴ふを以て別にクロ、フォルム脂肪球、クロ、フォルムにて沈澱せし脂肪球を指す以下之に準ふ)を取り之に少量宛攪拌しつゝ、酒精を加ふ。酒精が一定の量に達するこ

きは、全液の外観一變し白色は變じて黄色を呈するに至る。之を遠心沈澱機にて振るときは、下層は黄色・澄明の液、上層は無色・殆んど澄明の液となる。此兩層の間に白色の沈澱物を生じ、恰も全體に於て3層に分離す。是に於て此中間層を分取し、酒精にて洗滌し、更にエーテルにて脱脂するときは、前項に得たるに同一の非結晶性粉末を收穫するを得。

爰に酒精を加へて全液の外観一變したるは之れ脂肪球が始めて破壊せられたるときにして、其後遠心法に由り生じたる下層の黄色液は之れ純脂肪ミクロ、フォルムの混液、上層部は水と酒精との混液にして、中層の白色固形物は脂肪球の破壊と共に遊離せし皮膜質に相當するものならざるべからず。

本實驗に於て酒精に代ふるにアセトンを用いても略同様の結果を得。之に反し更に過剰のクロ、フォルム又はエーテルの如き水と混和せざる脂肪溶解薬を用ふるも脂肪球の破壊は毫も生起せず。例へばクロ、フォルムの如きに在りてはクロ、フォルム脂肪球と積層するのみ。此現象に就きては後説“脂肪球構造論”に至りて自ら明なり。

斯の如く以上何れの方法に據るも皮膜質に相當する部分を遊離せしむることを得るも、aの方法は加熱(従つて所要の物質を變質するの虞れあり)するの嫌あるのみならず、蒸發の際強く衝突するを以て實際皮膜質の製造にはbの方法を選ぶを適當とす。

故に余は乳汁9Lより生成せる脂肪球沈澱の大部分を同法に據り取扱ひて皮膜質を分離し、且爾後數十回の製造にも凡て此方法を採用せり。收得量 0.015-0.02% なり(但し乳汁9Lを用ひたる時)。本物質を命名して“Haptein”と稱す (Ascherson の Haptogenmembran に因む)。

同法を用ひ Separator Rahm (クリーム分離機にて製したる乳皮)を原料とし Haptein を製するに、クロロフォルムに由り脂肪球の沈澱すること生乳よりすること全く同様なれども、其量比較的多く、且上層の液は最初より已に略澄明にして、其後の洗滌に於ても脂肪球の

沈澱するこゝ頗る速かにして、上層液は常に澄明となり洗滌の目的を達せざるものゝ加し、此沈澱を取りて前記と同様に操作し、Haptein を採集するに收得量甚多きも、其質不純にして稀薄アルカリ滷液に可溶性分著しく多量なり。之れ Separator Rahm が單なる脂肪球集團にあらずして、遠心力の作用を受け已に何等かの變化をなせしを思はしむるものにして、之れ余が皮膜質分離法に於て猥りに遠心機を使用すべからざるを主張する所以とす。要するに Haptein の製造には生乳を原料と爲さざるべからず。

5. Haptein の性狀

- (1) Haptein は白色乃至微に灰色を帶べる無晶形の極めて輕き微細の粉末にして、引濕性ならず。無味・無臭なり。
- (2) 水には不溶なれども、之と共に振盪するときは微に溷濁して容易に Suspensoid を形成す。
- (3) 稀薄酸類及アルカリに不溶なり。濃鹽酸に不溶なれども、濃厚苛性アルカリには分解して溶解す。蓋し此アルカリ性溶液を酸にて中和するに沈澱を生ずるこゝ原物質よりも著しく少量なればなり。
- (4) 純酒精又は50%の酒精に不溶なり。熱するも亦然り(カゼインは50%の温酒精に溶解す)。又豫め酸にて取扱ひたるものも同様に不溶なり(故にカゼインカルチウムと相違す)。
- (5) 稀薄食鹽水を以てするも水の場合と同様に不溶なり。
- (6) 限外鏡下にて Haptein を水に觸れしむる時は明に膨起 (quellen) するを觀察し得。
- (7) 同様に稀薄アルカリ又は酸を以てするときは尙著しく膨起するを見る。
- (8) Haptein を水と共に振盪し、濾過し、其濾液を硫酸々性となし、之に磷ウルフラム酸溶液を加ふるに白濁を生じ、放置すれば沈澱す。此沈澱は Haptein に夾雜せる微量の不純物に起因するや、又は濾液中に移行せし Haptein の一部分に由りて生じたるものなるや、不明なり。將來の研究に俟つ。

- (9) Haptein を鹽酸 (5%) と共に煮沸し濾過し濾液を中和したるものは Fehling 氏液を還元せず。即ち Storch の Mucin 族蛋白質にあらず。
- (10) Haptein は炭素・水素・酸素の外尙硫黄・窒素及微量の磷を含有す。
- (11) 蛋白質に對する一般呈色反應は次の如し。

ビュレット反應:	微弱(アルカリに難溶性なるに由る)。
キサントプロテイン反應:	陽性。
Millon 反應:	陽性。
Adam-Kiewicz 反應:	陽性。
フルフロール反應:	陰性(トリプトファンを缺く)。
アルファナフトール反應:	極めて微弱。
Liebermann 反應:	陰性(カゼインに對しては陽性)。
Reichl 反應:	陽性。
スルフヒドリール反應:	陽性。

(12) Haptein の分析。

製品	灰分%	窒素%	硫黄%
I	2.000	10.570	2.43
II	2.000	12.253	2.65
III	3.100	12.303	2.48
VI	1.390	12.550	2.78
V	1.281	12.601	
平均	1.954	12.056	2.58

Haptein の水性-Suspensoid をコロヂウム膜にて滲透分析するに、殆んど灰分の減少を來さず。但し鹽酸々性となしたる後之を行ふに上表製品 III の灰分 3.1% は 1.2% に減少せり。故に Haptein は鹽酸によりて遊離する無機質の多少を含有するを知る。灰分は主としてカルチウム及燐酸より成る。

(13) Haptein はカゼインを夾雜せるや否や。

a. Merck 社製 Hammersten-純カゼイン少許を取り、之に4分定規ナトロン一定量を加へて溶解し濾過す。此際極めて容易に濾紙を通過す。其濾液に4分定規鹽酸對應量を加へて中和するに著しく沈澱を生ず。

b. カルチウムカゼイン(自家製造の純品)少許に4分定規ナトロンを加へて振盪し濾過す。濾過容易なり。其濾液に4分定規鹽酸を加へて中和するに、少しく溷濁す。更に鹽酸を加へて酸性となすに白色・絮狀の沈澱を生ず。

c. Separator Rahm より製したる粗 Haptein に先づ4分定規鹽酸(若しカルチウムカゼインを夾雜すれば分解するの目的)を加へて振盪し、尋で4分定規ナトロン對應量を加へて中和するに少しく溷濁す。之に尙過剰のナトロンを加へてアルカリ性となし濾過す。此際濾過極めて困難なり。之れカゼイン又はカルチウムカゼインと異なるところとす。其濾液に更に鹽酸を加へて中和するに沈澱を生ぜず。過剰の鹽酸によりて始めて著しく絮狀沈澱を生ず。且其上液は澄明とならず極めて安定なる溷濁を保持す。

d. 生乳より製したる殆んど純粹と考ふべき Haptein に就き上記 c と同様の試験を行ふに最後に絮狀の沈澱を生ぜず。只微に溷濁を生ずるのみ。

以上の實驗に據り次の結論を得。

- i. Separator Rahm より得たる Haptein は豫期の如くカルチウムカゼイン又はカゼインを比較的多量に夾雜す。
- ii. アルカリ性液の濾過し難きは明にカゼインの溶液と異なるころにして之れ Haptein の粒子が濾過を妨ぐるものと考へざるべからず。従つて余の得たる Haptein はカゼイン等と全然異なるものなるを知る。
- iii. 最も注意して製したる Haptein は豫期の如くカゼインを夾雜せること極めて微量なり。

(14) Haptein は凡そ幾何のカゼイン若くばカルチウムカゼインを夾雜せるや。

下置りにカゼイン又はカルチウムカゼイン 5% を含める牛乳 1000 cc を使ひ Haptein を製したりとす。然る時は最初 10 倍に薄し 1000 cc となせしものより 900 cc を除去したるとする時は。

残りのカゼイン(單にカゼインと稱す、以下之に準ふ)は $5 \times \frac{1}{10} = 0.5$ なり。此残りの 100cc に對し更に同様の方法を 4 回反復すれば残るカゼインの量は $0.5 \times \frac{1}{10^4} = 0.00005$ にして、乳汁の量に對し 0.00005% なり。然るに Haptein の收得量 0.015% なるを以て、

$$\frac{0.015}{0.00005} = \frac{100}{x}, \quad x = 0.33\%$$

に由り、結局余の製せし Haptein はカゼイン約 0.3% を夾雜せることとなる。然れども實際は之れより尙少量なるは想像に難からず。何となれば脂肪球洗滌の際取り去るべき上液の量は全量の $\frac{1}{10}$ 以上なればなり。其他鹽類・糖分の如きも理論上は多少夾雜し來るべきも、實際に於て糖分の如きは痕跡もなし。

Haptein 中カゼインの正確なる定量は後段第五章に詳なり。

(15) Haptein の乳化力。

Haptein 少許を乳鉢に取り、之に少量の水を加へて研磨して糊状となし、然る後之に乳脂の熔融せるもの又はオリーブ油等を少量宛加へ其度毎に充分研磨す。斯くして脂肪の量漸次増加するときは均等に混和すること稍、困難となる。此場合には更に少許の水を追加して研磨すれば再び均等に混和す。斯の如き操作を以てするときは Haptein の量に對し脂肪の量 300-400 倍をして容易に水と混和し白色・泥状とならしむることを得。此泥状物は更に水を以て稀釋すれば乳汁様乳化體を生成す。

通常脂肪の乳劑を製するには乳化藥 (Emulsionsmittel) は脂肪量に對し $\frac{1}{2} - \frac{1}{3}$ の多量を要するものなり。數百倍量の脂肪を容易に乳化せしむる Haptein は其乳化力著大なるを思ふべし。又 Haptein の乳化力強きは次の簡單なる實驗にても充分之を認むるを得。即 Haptein の水性-Suspensoid 少許を時計硝子に取り、之にオリーブ油少量を加へ、硝子棒にて混攪し、之を放置して徐々に水分を蒸發せしめ、畧、乾燥状態に至らしむ。今此殘渣を單鏡を以て觀るときは油は悉く無數の小球となりて散在す。斯の如き現象はカゼイン其他アラビアゴムの如き乳化藥にては容易に生起せず。

(16) Haptein の水性-Suspensoid に就きカタフォーゼ(Kataphorese)を行ふに全く中性なり。

(17) Haptein の金數(Goldzahl).

Haptein の水性-Suspensoid に就き Zsigmondy 法に従ひ金コロイド AuF を用ひて試験するに Goldzahl = 0.25 mg を得たり。即ち金属コロイドに對する保護力(Schützkraft)よりすれば Haptein は Zsigmondy の第二類に屬す。

(18) Haptein の水性-Suspensoid は種々なる電解質に對し甚だ安定にして、食鹽・硫酸マグネシウム等の濃厚溶液を加ふるも容易に沈澱 (ausflocken) せず。

(19) Haptein の消化試験。

次の處方に據り消化試験を行ふ。

Haptein 0.3g, 鹽酸(25%) 1.5 cc, ペプシン 0.15 g, 蒸溜水 120.0 cc.

上の混液を 37° の孵卵器中に 20 時間消化せしむるに全液殆んど澄明となり明かに消化せしを認む。

別に牛乳 10 cc, 鹽酸(25%) 1 cc, ペプシン 0.5 g, 蒸溜水 40 cc なる處方に據り, 37° に於て 20 時間消化せしむるに白色・絮狀の物質を上層に形成し下層は殆んど澄明となる。上層の物質を鏡見するに尙脂肪球多數存在せるを見る。然れども其多數は氷結脂肪球に見る如き紋理を表はし已に光學的均等性(Optische Homogenität)を失へるは甚だ興味ある事實なり。蓋しペプシンの消化に由り脂肪球の表面に何物か他物(不消化性物質若くば消化産物の如き)の吸着せられたるを意味すればなり。次に此消化せられたる液の一部分を遠心沈澱機にて處理するに、彼の白色・絮狀物質は表面に分離せずして却つて全液に混交す。之にエーテルを加へて振盪し且遠心するに澄明なる上層のエーテルと下層の水性液との間に白膜を形成す。此膜は鏡下に絮狀の沈澱より成り、尙少數の脂肪球(紋理ある)を包含せるを認む。但し脂肪は此際殆んど全部エーテル中に移行す。

次にクロロフォルム飽和水に由り乳汁中より沈澱したる所謂

クロロフォルム脂肪球に就き次の處方に據り上と同様の試験を行ふ。

クロロフォルム脂肪球 5cc, ペプシン0.1g, 鹽酸(25%) 1cc, 蒸溜水 45cc.

之を 37° に於て 20 時間消化せしむるに上記と同様に白色・絮狀物質を浮ぶ。而も此れを鏡見するに脂肪球の集團より成る。然れどもエーテルと共に振盪し且遠心するに、脂肪の大部分は容易にエーテル中に移行するを以て、已に本來の脂肪球と異なるを知る。

又比較の爲クロロフォルム脂肪球を鹽酸(7%)と混和し同様の實驗を行ふも脂肪球に何等の變化を認めず。

故に乳汁を鹽酸ペプシンにて處理すれば脂肪をして直にエーテル中に移行し易からしむるは事實なり。而して其理由は皮膜質なる Haptein が消化せらるゝに由るものと思考せざるべからず。

(20) Haptein は水に潤ほさるゝこそ稍、困難なれども、油脂には却つて容易に潤ほさる。

Haptein を水面に散布すれば只其液面に擴がるのみにして、容易に潤ほされず。之れ Haptein は豫め其表面に空氣を吸着せるが爲にして、而も其吸着力は水に對するよりも強き結果に外ならず。然るに Haptein を油脂(例へばオリーブ油又は成るべく低温にて熔融せる乳脂)の表面に散布すれば忽ち之に潤ほされ速に油脂中に沈降、且弱く分散(dispergieren)するを見る。之れ油脂と Haptein との間の吸着力は空氣と Haptein との間のそれよりも強きが爲なり。従つて油脂・Haptein 間の吸着力は水・Haptein 間の吸着力よりも大なるを知る。此現象は油脂の比重が水よりも小なる等の理由に原因するものにあらざるは、該油脂に豫めクロ、フォルムを加へて其比重を水と同一又は夫れ以上になし置くも全く同様の結果を得るに徴するも明なり。又此吸着力の大小は後論の如く脂肪の乳化作用に就き意義あるものとす。

6. Haptein の遊離法に於てクロ、フォルムの幫助に由り沈澱した

る脂肪球中の脂肪は乳汁より常法に従ひ直接得たる脂肪と同一物なりや。

充分混和せる生乳 500 cc を攪拌しつゝ重湯煎上に蒸發し濃稠となし之に精製海砂を混和し更に重湯煎上に加熱して乾固するに至らしめ、尙 100° の乾燥器中に置くこと 2 時間の後、之れをソックスレット浸出器中に移しエーテルを以て浸出し爰に得たる脂肪を更に熔融・乾燥し之を脂肪 A とす。

別に同一の生乳 500 cc に就き前記の方法を行ひ Haptein を採集し同時に得たる脂肪を熔融・乾燥し之を脂肪 B とす。

此 2 種の脂肪に就き鹼化數・沃度數等を測定し次の如く比較す。

	脂肪 A	脂肪 B
鹼化數	226.9	226.1
■ - F 數(Hübl)	34.48	35.59
ライヘルト・マイスル數	32.2	32.39

本成績に據りクロロフォルムを吸収して沈澱する脂肪球中の脂肪は乳汁脂肪の凡てにして而も之に由りて何等の變化を受けざるを知るべし。

7. Haptein の營養試験

南京鼠を用ひ Osborn-Mendel 兩氏の方法に従ひ人工食(Basal Diet)

第 七 圖

に Haptein を混和して行ふ。其成績は第七圖の如く Haptein は人工食の營養力を補足するの性質を有せず。又ビタミンの性質をも具有せざるものなり。

第 四 章 論 說 (Diskussion).

1. 乳脂球構造論

乳脂球の構造に就ては己に本書の最初に論ぜし如く、其說區々にして今尙一定せず。然れども要するに問題の心核は皮膜の存否に在りこす。今日迄の歴史に徴するに皮膜の存在を認むる學者稍多きが如きも未だ完全に之を遊離したるものなきを以て、畢竟吾人の新研究を要求する所以こす。

余は今や新たに Haptein なる物質を乳脂球より分離するを得たり。其性質に基きて爰に脂肪球の構造に就き處信を論述せんこす。

先づ吾人の思考せざるべからざる要點を列記すれば次の如し。

1. 脂肪球の構造を知らんこ欲せば乳汁中より脂肪球を純粹に分離採集し之に就き研究の歩を進めざるべからず。
2. 純粹に分離せられたる脂肪球に就き始めて皮膜質の存否を物理的・化學的若くは光學的に確めざるべからず。
3. 若し脂肪球より何等かの脂肪以外の物質を發見せしこきは同物質の性質を究むるは勿論就中脂肪球形成に於て果して如何なる特異性を具有するやを究究せざるべからず。
4. 乳化說(Emulsionstheorie)を参照するここ等なりこす。

余は前段記載の如く乳汁より新たなる方法を以て純粹に脂肪球を遊離せしむるここを得たり。而して此脂肪球より得たる Haptein は當然皮膜質を考ふるの外なきものこす。

何こなれば此皮膜質を破壊(物理的又は化學的に)せざる間は脂肪球は依然こして其形體を保つ。換言すれば或る適當の方法を以て皮膜質の物理化學的状態(Physiko-chemische Zustand)を變ぜしむるか或は化學的に之を變質せしむるにあらざれば脂肪は常に該皮

膜質と一定の關係を保持すること恰も色素が他物に染着したること同く同様の觀あればなり。従つて皮膜質其物を破壊せずとも兩者間に存在する一定の關係即ち一種の親和力を弱め、又は除去することによりて直に脂肪球は著しく不安定となり又は全然其構造を破壊せらるゝものなり。然らば脂肪と皮膜との間の關係 (Zusammenhang) を妨害し若くは斷絶するに適當の方法とは何ぞや。先づ Haptein の性質に就き考察を要す。

已に説述せし如く Haptein は水に由つて多少膨起 (quellen) し、且 Hydrosol を形成する性質あるものなり。之に反し酒精に對しては全く此性質を缺く。故に今脂肪球(余の方法に據りて乳汁より遊離し、且クロ、フォルムを除去せるもの)の水性振盪液 (Aufschwemmung) 又は乳汁に酒精を加へ或る程度の濃度(例へば 60%)に至らしむるときは脂肪球の表面に存在する Haptein は忽ち其物理化學的又は溶解狀態(皮膜中に於ての)を變じ、爰に沈澱(若くは凝固)を生起すべし。之れ即皮膜の破壊せられたるときにして、従つて此狀態に於て脂肪溶解藥例へばエーテルの之に作用するあらば脂肪は直に溶解し、爰に始めて乳汁より脂肪を抽出することを得るなり。

乳汁中の脂肪はエーテルにて直接抽出し得ざるも、アルコールエーテルにては容易に其目的を達し得るの事實 (Marchand 氏脂肪定量法)は已に古くより知られたることなれども、未だ其説明に至りては全く不明なりし。今や上述の如く Haptein の性質に鑑み這般の現象を容易に解明するを得たるものと云ふべし。彼の Marchand 法に於てアルカリ滷液を添加するは、之れ脂肪球皮膜を破壊し脂肪をして遊離せしめんが爲なりとの説一般に信ぜられ居るものゝ如し、雖之れ全くの謬見にして、若し同法に於て使用する如き少量のアルカリにて皮膜を破壊し得るものならんには乳汁は之に由つて直に脂肪層を分離せざるべからず。然れども事實は全く之に反し毫も脂肪層を分離せざるのみならず、エーテルと共に振盪するも脂肪を抽出し得ず。但しソクスレット法の如くアルカリを比較的多量に加へたる場合にエーテル中に脂肪の移

行するは蓋しアルカリの爲に皮膜質の物理化學的状態を變じ、從つて脂肪球は破壊せられ若くば脂肪球をして極めて不安定の状態に移行せしむるを以てなり。又翻つて考ふるに Marchand 法に於てアルカリ滴液を用ひずとも只アルコール及エーテルにて克く脂肪層を分離せしめ得べし。只此際アルカリを加ふるはアルコール及エーテルに由りて析出せしカゼインを更に溶解せしめ以て脂肪層と下層との境界面を劃然たらしむるの目的を有するに過ぎず。實際アルカリを加へざればカゼインの沈澱はブチロノーターの管壁に附着して脂肪層の讀取をして頗る困難ならしむるものなり。故にアルカリの代りに他にカゼインを溶解又は膠化(peptisieren)せしめ得る物質を使用すれば等しく Marchand 法を完全に遂行し得る理なりとす。余の實驗に據ればアルカリの代りにヒニエツト鹽(飽和溶液數滴)を用ふるも頗る満足なる成績を得。又 Tollens 及 Schmidt が Marchand 法を改良しアルカリ滴液の代りに醋酸を以てしたるも亦カゼイン溶解の爲に外ならず。

Haptein 分離法に於てクロ、フォルム含有の脂肪球沈澱に更に多量のクロ、フォルム又はエーテルを加ふるも脂肪球は依然として其構造を變ぜず。クロ、フォルムならば暫時にして下層に、エーテルならば上層に分離するのみなり。然れども此れ等脂肪溶解藥に代ふるにアルコール(或はアセトン)を以てすれば脂肪球は俄然破壊せられて脂肪はクロ、フォルム溶液となりて下層を形成し、Haptein は殘存せる水分と共に糊狀となりて上層に分離するは之れアルコール(或はアセトン)によりて皮膜の破壊したるものに外ならず。而して此現象は皮膜形成に必要な Haptein と水との間の物理化學的關係を消失したるに由る。換言すれば Haptein の抱有せし膨起水(Quellungswasser)がアルコール(又はアセトン)に由りて奪取せられたるに基因するものなり。膨起水を失ひたる Haptein は已に脂肪球を被包するの性能なきは明なり。更に約言すれば、アルコール・アセトンの如く水と自由に混し得る物質にして Haptein に對し反膨性に(entquellend)作用するものは凡て脂肪球破壊の性能

を有するこゝなる。

今著者の方法に據りて得たるクロ、フォルム-脂肪球又は之れよりクロ、フォルムを除去したるものを限外鏡下に觀察しつゝ載物硝子と覆蓋硝子との間にアルコールを吸入せしむるときは脂肪球は忽ち破壊せられて第八圖の如き大小並に形の異なるものとなるを見るべし。又之れと同時に無數の微粒子(活發なるブラウン運動をなす)が脂肪の内部及び周圍の液質中に出現す。之れ Haptein の析出せしものに外ならず。尙爰に注意すべきはクロ、フォルム脂肪球を使用せる場合に於て此變態脂肪球の外多數の正圓形(但し元のクロ、フォルム脂肪球に比し著しく小形)の脂肪球を認む。此物は一見其皮膜を破壊せられたるものの如く見えざれども實際は已に然るものご思考せざるべからず。何ごなれば該小球は其邊緣に於て光輝を減弱せるのみならず其形の著しく縮小せるを以てなり。而して此縮小の原因は又大に興味あるこゝにして、アルコールが脂肪球を包圍せる液質中に混和せし爲今や兩相間に於けるクロ、フォルムの分配率を變じ從つて脂肪球中のクロ、フォルムの幾分は球外に滲出せしに歸せざるべからず。

是に於て乳汁中の脂肪球の構造を圖示すれば第九圖の如し。

第 八 圖

第 九 圖

即ち脂肪の各小球は Haptein のコロイド溶液若くばガレルト(Gallert)に由りて包圍せられ此形にて乳汁の液體相(Flüssige Phase)中に浮遊せるものごす。而して Haptein のガレルトをして脂肪ご液體相ご

の間に介在せしむるの力は之れ脂肪ミガレルトとの間の吸着力 (Adsorptionskraft) (此吸着力は第 147 頁に云へる如く Haptein ミ脂肪ミの吸着力より來るものと考へ得) に外ならず。此際ガレルトを形成せる水は所謂 Haptein の膨起水(Quellungswasser)にして皮膜形成に必要なものなれば余は假りに此水を皮膜水(Membranowasser)と稱す。偕て此皮膜水は J. R. Katz¹⁵⁾ の Quellungsgesetz に従ひ、其密度他の部分の水よりも大なるべきは明なり(Haptein+水の體積收縮の結果とす)。故に各個の脂肪球なるものは要するに Haptein なる物質の媒介に由り他の部分よりも密度の大なる水層を以て被覆せられ居るものと約説するここを得。従つてかゝる脂肪球が互に近づくも内容たる脂肪ミ脂肪ミは全然接觸する能はず。即ち互に融合せざる所以なり。又エーテルミ共に振盪するも脂肪は直接之れに觸れざる所以なり。

次に周圍の液體相中にクロ、フォルムの如き脂肪ミ混合し易き物質が溶解したりとす。然るときはクロ、フォルム的一部分は皮膜水中にも溶解すべし。此皮膜水中のクロ、フォルムは已に脂肪ミ接觸せるを以て漸次脂肪中に吸収せらる。斯の如くして外圍のクロ、フォルムは順次脂肪球内に侵入し遂に一定の濃度即ち該温度に於ける「脂肪:水間の分配率に達して止む。更にクロ、フォルムを追加するときは脂肪球は益々多量のクロ、フォルムを吸収して漸次不安定となる(實驗上かゝる脂肪球を強く攪拌するか或は遠心すれば脂肪球は破壊せられて脂肪のクロ、フォルム溶液ミHapteinミに分離するは事實なり)。脂肪球はクロ、フォルムの吸収に由り其容積を増加す。此際皮膜即ち Haptein のガレルトは同時に延展す。換言すれば脂肪ミ皮膜ミの吸着性の消失せざる限り該ガレルトは常に脂肪を包圍す。之れ石鹼玉(シャボン玉)を或る程度迄吹き擴げ得るミ全く同一の現像なり。又之れミ反對に適宜の方法を以て 1 箇の脂肪球を數箇に分割するも其各片は直に皮膜の包圍するところとなるは第十圖に由り説明を用ひずして明なり。故に彼の D. Richmond が云ひし如く、均等乳の脂肪球は已に其膜(若

し有りこすれば)の破られたるものなれば酪化し易き筈なるに、事實は之に反し却つて困難なるは皮膜の存在を否定するものなりと論ぜしは甚だ單一なる議論にして皮膜を恰も紙風船の如く伸縮不能と考へたる點に於て誤謬の源を開きたるものと稱せざるべからず。のみならず酪化の難易は皮膜の存否を以て論ずべからず。何となれば酪化操作は脂肪球に歪(Deformation)を與ふることなればなり。此歪に要するエネルギーは各脂肪球の表面エネルギーに反抗するものにして従つて脂肪球の總表面積の大なる程多量ならざるべからず。即ち均等乳の脂肪球は已に皮膜の存否と全く無關係に酪化し難きは自明の事に屬す。

余の實驗に據れば均等乳に就きクロロフォルム沈澱法を行ふに通常の乳汁と全く同様に脂肪球を沈澱し、且之れより Haptein を取得することを得たり。

II. 乳化説(Emulsionstheorie)に對する余の見解

乳汁は自然界に發現する最も代表的の乳化體にして、其構造並に其性質を究むるは乳化現象の諸問題を解決するに有要なるものならざるべからず。

乳化體に就ては已に幾多の研究發表せられ、其生成の原因並に構造に對し亦多數の學説の唱へられしものあれど、多くは特殊の乳化型に就てのみ論究せられ、未だ一般的學説の提唱せられたるを聞かず。

余は本論文に於ける乳脂球の研究より一般乳化體に就き聊か得るところありしを以て茲に其概要を論述せんことを欲す。

現今乳化體を區別して次の2種とす。

1. 2種の互に相混和せざる液體及乳化藥の3要素より成るものにして、多數の乳化體之に屬す。
2. 乳化藥を缺けるものにして、例へば蒸氣機關より出づる凝結水が機械油を乳化狀態に混有せるもの或はレチチン (Lezithin) の如き類脂體が水中に乳化せるもの等之れなり。

3要素より成る乳化體の生成に對し W. D. Bancroft¹⁶⁾ は次の如く論ぜり。液體 A と乳化藥との間の表面張力が液體 B と乳化藥との間の表面張力よりも小なれば、液體 A は分散媒 (Dispersionsmittel) と成り液體 B は分散相 (Disperse Phase) と成る。故に之れを圖示すれば次の如し。

又 F. G. Donnan¹⁾ は石鹼が油の表面に吸着せられて油と水との間の表面張力を減少するの事實を實驗的に證明し、之を以て石鹼が油を容易に水中に乳化せしむる所以なりとせり。

即ち Bancroft 及 Donnan の説は何れも乳化體形成の要件を専ら各相間の表面張力に歸したる點に於て一致す。雖、後者は只油と周圍の液體との間に於ける單に1個の境界面に於ける張力を考へ、前者は油と乳化藥並に水と乳化藥との間の2個の張力を考察せる點に於て相違ありとす。而して其何れが適確なる學說なるやに就ては今少しく吾人の研究を必要とするところならざるべからず。

思ふに Bancroft は兩液の接界面に濃縮せし乳化藥の吸着度を單

¹⁾ Kolloid-Zeitschr. 7, 208 (1910).

獨なる 1 箇の相を思考したるが故に上記の如く 2 箇處の界面張力を比較したるものなれども、斯の如く乳化藥の集まれる部分を 1 相と見ることを得ば此相と分散媒との間の界面張力は如何にして測定せらるゝや元より頗る難事に屬す。のみならず又斯の如く 2 箇の表面張力を思考するの結果は竟に次の如き一大不合理に達着せざるべからず。即ち第十一圖に於て液體 A を水とし、液體 B を油とし、E を石鹼及水より成る吸着層と考ふるときは正しく $\sigma_{A,E} < \sigma_{B,E}$ なる關係を成立すべし。而して今 $\sigma_{A,E}$ が次第に減少するときは Bancroft の説に由り該乳化體は益々安定とならざるべからず。従つて $\sigma_{A,E} = 0$ のとき換言すれば乳化藥を全く缺除したるとき最も安定とならざるべからずこの結論に達すべし。之れ事實に反す。故に Bancroft の説も亦眞なりとするを得ず。

Donnan の説並に實驗は乳化體を解説する上に於て頗る有力なるものに相違なきも惜むらくばナトロン石鹼の如き好水性コロイド (Hydrophile Kolloid) が乳化藥として使用せられたる場合にのみ論述せられたるものにして、カルチウム石鹼の如き嫌水性コロイド (Hydrophobe Kolloid) が 2 液の間に介在する場合に就ての議論を缺くを遺憾とす。

次に Clowes¹⁾ は水と油との接界面にナトロン石鹼が介在するときは Oel-in-Wasser 型の乳化體を、カルチウム石鹼の介在するときは Wasser-in-Oel 型の乳化體を形成し而も兩種の石鹼が共存する場合に於ては其量的比例の如何により一つの型より他の型に移るものなるを實驗せり。即ち石鹼の化學的對應量を基準とし何れか一りが過剰なるときは乳化型は之に相當する型を取る。

今此事實を前記 Bancroft 及 Donnan の表面張力説と照合するにナトロン石鹼は水に可溶性に油に不溶性なり。之に反しカルチウム石鹼は全く其反對なり。故に表面張力説より論ずればナトロン石鹼は油と水との接界面に於て水の側の表面張力を減じ、カルチウム石鹼は油の側の表面張力を減少するものならざるべか

¹⁾ Z. Physik. Chemie, **20**, 407 (1916).

らず。然れども假令ナトロン石鹼が水の表面張力を減少するも、此表面張力が果して油の表面張力よりも小なるや又大なるや直に判定すべからず。同様にカルチウム石鹼が油に溶解したりして必ずしも其表面張力を減少するものと速断すべからず。故に余は次の疑問に就き攻究せん。

互に相混和せざる 2 液 A 及 B の接界面に於て作用する A 側の表面張力と B 側の表面張力との間に存在する如何なる關係が乳化型を定むるものなるや。

今假りに兩側に於ける表面張力の大小が之を定むるものとすれば次の如き事を思考し得べし。

- I. (水の側の表面張力) < (油の側の表面張力) なるとき Oel-in-Wasser とすれば、
- I'. (水の側の表面張力) > (油の側の表面張力) なるとき Wasser-in-Oel ならざるべからず。
- II. (水の側の表面張力) > (油の側の表面張力) なるとき Oel-in-Wasser とすれば、
- II'. (水の側の表面張力) < (油の側の表面張力) なるとき Wasser-in-Oel ならざるべからず。

乳化薬を缺ける水と油との接界面に於ては常に水の側の表面張力が大なること事實なり。而して此場合に於て實驗上 Wasser-in-Oel を形成せざることも又明なり。故に I' の結論は眞ならず。然らば II' の結論は如何。即ち油の側の表面張力が水のそれよりも大なる爲には例へばカルチウム石鹼が溶解して著しく其表面張力を増加せざるべからず。果して然るや否やを検するには Donnan の方法に従ひ、水中に於て油及カルチウム石鹼を溶解せる油を毛細管より流出せしめ、其滴数を比較すれば可なり。而してカルチウム石鹼を溶解せる油の方多數の滴を生成せざるべからず。余は之を實驗すると同時に毛細管を上昇する高さをも比較せり。次の如し。

油は常に同一のオレーフ油及之れより製したるカルチウム石

鹼を用ひたり。

	Donnan 法に據る滴數	毛細管に據る (高さ度目)	温 度
油	89	73	20°
油 + カルチウム石鹼 (0.5 %)	89	73	20°
油	91	30	41°
油 + カルチウム石鹼 (0.5 %)	129	33	41°
蒸溜水		66.5	41°

上表に見るが如く 20° に於てはカルチウム石鹼の存在は何等表面張力に影響なきが如し。思ふにオレーフ油は同温度に於ては可なり粘度 (Viskosität) 大にして之が爲微少なる表面張力の差は上の試験に於て現はれざるやの虞れあり。故に同試験を 41° に於て施行せしに上の如き差を生ぜり。即ちカルチウム石鹼 0.5 % の存在は 41° に於て動的測定 (Dynamische Messung) に於ては滴數 91 より 129 に増加し靜的測定 (Statische Messung) に於ても亦毛細管の高さ 30' 目より 33' 目に増加せり。滴數の増加は水の側に於ける表面張力の降下或は油の側の表面張力の増加を意味するものなれば此場合に於ては油の側の表面張力を増加せしものとす。又毛細管試験に於て同様に表面張力の増加を示せり。故にオレーフ油はカルチウム石鹼の溶解に由り其表面張力を増加すること疑を容れず。之れ前説の豫想と全く一致する所にして従つてカルチウム石鹼が乳化藥として Wasser-in-Oel を形成せしむるは之れ油の表面張力を増加せしむるに基因するものなるを知るべし。然れども前説の豫想 II' に於ては油の側の表面張力が水の側のそれよりも大なるを要する如く考へたり。然るに上表の結果に見る如く 41° に於て蒸溜水に對する毛細管の高さは 66.5' 目なり。故に其表面張力はカルチウム石鹼を含有せるオレーフ油のそれよりも遙に大なりとす。故に II' に於て油の側の表面張力が水の側の表面張力よりも大ならざるべからずとせしは正當ならざることとなる。是に於て吾人は自ら次の結論に達せざるべからず。

III. Oel-in-Wasser 型乳化體を生成するには水の側の表面張力を減少せざるべからず。

III'. Wasser-in-Oel 型乳化體を生成するには油の側の表面張力を増加せざるべからず。

III''. 而して何れの場合に於ても兩相の表面張力の大小は必ずしも相の内外を定むるものにあらす。

以上の 3 事項を更に約言すれば、

IV. 凡そ安定なる乳化體の形成には兩相の表面張力の差が成るべく小なるを要す。

なる一般的原則に歸納するここを得べし。

従つて本結論は現今に至る諸學者の觀念と全く異なるものなり。

何となれば多數の學者は乳化體生成の要件を主として兩相の表面張力の差に歸し、其大小によりて定まるものと信じたるに反し、余は上の結論の如く乳化體の生成は兩相間の表面張力が殆んど相等しき場合に於て最も容易なりと稱すればなり。従つて相位の内外を定むるものも亦元來表面張力の差にあらずして、寧ろ他の條件例へば兩相の量的關係等に在るを提唱すればなり。例へばカルチウム石鹼 0.5 % を溶解せるオレーフ油約 1 分に水約 3 分を加へ強く振盪するときは乳化す。此乳化體は水と容易に混和するも、オレーフ油とは混和せず。之れ該乳化體は Oel-in-Wasser 型なるを示すものにして、畢竟カルチウム石鹼なる乳化藥は必ずしも Wasser-in-Oel 型のみを生成せしむるものにあらすして、油に對し比較的少量の水を存在せる場合に在りては Oel-in-Wasser をも生成し得るものなるを知る。勿論此場合に於て單に水と油とを振盪するよりもカルチウム石鹼の存在は乳化をして著しく容易ならしむ。又全く同様にアルカリ石鹼を溶解せる水は比較的少量の油と共に振盪するここに由り、Wasser-in-Oel 型の乳化體を生ずることも亦實驗の證するところなり。Bancroft が其著 Applied Colloid Chemistry に於て Na と Ca とが生理的に相反する性質を具へたるが如く乳化作用

に於ても亦兩者相反するは興味ある事實なりと言ひ、又 Newman¹⁾ がナトロン石鹼を以てしては Wasser-in-Oel 型の乳化體を生成せしむるこそ絶対に不可能なるが如く論ずれども、之れ畢竟一般議論にして、未だ絶対的の價値を有するものにあらず。

之を要するに前記 IV の結論は即ち乳化體形成の一般法則と見るべきものにして、余は此所論を更に有力ならしめんが爲、乳化現象を純然たる理論的方面より考察し同一の結論に達せんを欲す。

抑も互に相混和せざる 2 種の物質が或る條件の下に乳化體を形成するの現象は畢竟不均等系 (Heterogene System) より均等系 (Homogene System) に移らんとする道程に外ならず。而して凡そ 2 相間の接觸面に於ては其處に存在する種々のエネルギーは互に平均せんとするの傾向を有し、従つて平衡状態まで該エネルギーの移動を生ずるは言を俟たず。故に今水と油とが第十二圖甲の如く 2 液層となりし状態に在りては、其接觸面に於て直にエネルギーの移動を生起す。例へば表面エネルギーが元來水の側に於けるを油の側に

第十二圖

甲

乙

に於けるを異るものが互に平均せんとする爲に水の一部は油に溶解し、油の一部は水に溶解するが如し(或る場合には此の際エネルギーの一部は電氣又は熱のエネルギーとなりて放散す)。而して甲の場合に在りては

其接觸面比較的小なるが故にエネルギーの移動も従つて小なれども、若し該 2 相が突然乙の状態即ち乳化體(分散態)の形を取りしものと假定すれば、2 相の接觸面は甲に比し著しく大となりしを以て、兩相の表面エネルギーも亦著しく増加し、従つて兩相に於ける表面エネルギーの差も亦著しく増加す。約言すれば甲系より乙系に移るに同時に潛性エネルギーは頗る増加せしこととなる。

¹⁾ Journ. Phys. Chem. **17**, 1913.

故に乙系が甲系と同様の安定度を保有せんが爲には増加せし丈のエネルギーは何等かの方法によりて打消されざるべからず。

今與へられたる温度・壓力に於て、水の表面張力を σ_{aq} ・油の表面張力を σ_{oil} ・甲系に於ける兩相の接觸面積を P ・乙系に於ける兩相の接觸面積を Q とすれば、次の如き關係を得。

甲系に於ける表面エネルギー、

水の側に於て $P \cdot \sigma_{aq}$ 、油の側に於て $P \cdot \sigma_{oil}$

従つて其差は $P(\sigma_{aq} - \sigma_{oil})$

乙系に於ける表面エネルギー、

水の側に於て $Q \cdot \sigma_{aq}$ 、油の側に於て $Q \cdot \sigma_{oil}$

従つて其差は $Q(\sigma_{aq} - \sigma_{oil})$

なり。故に甲系より乙系に移りし爲に増加せしエネルギーの量は、

$$(Q - P)(\sigma_{aq} - \sigma_{oil}) \dots \dots \dots I.$$

ならざるべからず。

諸乙系をして甲系と等しき安定度を保有せしめんには少なくとも上記の I 式は零なる値とならざるべからず。或は乙系をして成るべく安定ならしむる爲には I の値をして成るべく小ならしむるを要す。之が爲には $(\sigma_{aq} - \sigma_{oil}) = 0$ ならしむるか又は成るべく小ならしむるの外なし。換言すれば兩相の表面張力の差を小ならしむるここによりて乙系の安定度を増加せしむることを得。是に於て第三の物質(3-tte Komponent)を選び、之を兩相の何れかに溶解し表面張力の大なる方を小ならしむるか或は小なる方を大ならしむることを得ば上の要件は満足せらるゝものとす。爰に第三の物質は實に吾人の乳化藥に外ならず。

之れ余が前説實驗上より得たる結論と全く一致するものにして、アルカリ石鹼の乳化藥たるの機能は水の表面張力を降下せしめ土類又は重金屬石鹼のそれは油の表面張力を増加するに在りとす。

然らば乳化藥としては如何なる物質にても上の要件を満たすことを

得ば可なるや。例へばアルコール若干を水に加へて其表面張力を石鹼液と同一ならしめば油と共に能く乳化體を形成するや。油の種類によりては元より單なる(油+水)よりも稍、容易に乳化するも、石鹼を用ひたるさきの如く安定ならず。之れアルコールはコロイド物質ならざるを以てなり。換言すればコロイド物質は乳化藥として上記の機能を發揮するのみならず、同時に接界面に於て吸着膜を形成し、其形體彈性(Formelastisität)は又分散體の融合を妨害するを以て乳化體は愈、安定となるなり。

更に余の處信によれば上述の理論は獨り乳化體に限り適用せらるゝものにあらずして一般のコロイド系に於ける通則を思考し得るもの、如し。例へば Gas-Flüssigkeit-System に於て空氣は水と自由に混和せず。然れども石鹼を以て水の表面張力を減殺する時は容易に空氣は水中に分散す。又金屬コロイドをして安定ならしめんか爲所謂保護コロイド(Schützkolloid)を加ふるか如き畢竟兩相間の表面エネルギーを小ならしむるに在りて解すべく、必ずしも從來の説明の如く保護コロイドの目的は一般に不安定なる Hydrophobe Kolloid をして安定なる Hydrophile Kolloid に近からしむるもの若くは電荷の中和を防ぐものなりと稱するの要もなかるべし。

偕て Haptein は果して水の表面張力を降下するや。今一定温度の水中に於て Donnan の方法に従ひ毛細管よりオレーフ油を滴出せしめ次の結果を得たり。

41° に於て	オレーフ油
水中の滴數	91
0.5 % Haptein 溶液中の滴數	193
0.1 % カリ石鹼溶液中の滴數	245

即ちオレーフ油の滴數は水中に於けるよりも Haptein 溶液又は石鹼溶液中に於て著しく増加す。之れ Haptein は水の表面張力を減少するの性あること尙石鹼の如きものあるを知るなり。乳汁中乳化藥として作用せる偶然に非ず。

第五章 補遺

Haptein 中夾雜せるカゼインの定量

Haptein 中微量に夾雜せるカゼインは之を分離すること甚だ困

難なり。蓋し Haptein が水中に分散するの性質は少量のカゼインを共存する場合に於て愈、強ければなり。故に純粹なる Haptein を製出せんとするには余の Haptein 製法に於てクロ、フォルムに由り沈澱せる脂肪球を丁寧に洗滌せるを最良の方法とす。

然れども斯の如くして製せられたる Haptein が果して絶対にカゼインを含有せざるものは斷じ難し。即ち適宜の方法に由りカゼインを定量するこの必要は依然として尙存す。是に於て余は種々なる方法を試みたる結果遂に次の方法が本目的を達するに最も適確なるを發見せり。其原理とするところ次の如し。

1. カゼインは醋酸ナトリウム溶液に溶解すれども、Haptein は然らず。
2. カゼインの醋酸ナトリウム溶液に溶解したるものは容易にコロヂウム膜を通過すれども、Haptein 粒子は然らず。
3. カゼインは水素イオン濃度 2.25×10^{-5} に於て最も能く沈澱す。

故に先づ可檢 Haptein を醋酸ナトリウム溶液と共に加温し夾雜せるカゼインを溶解せしめ之をコロヂウム膜にて濾過し、濾液に適當量の醋酸を加へて水素イオンの濃度をして 2.25×10^{-5} ならしむるときはカゼインは析出して溷濁若くは沈澱を生ず。此溷濁を別に純カゼインのみにて同様に操作して得たる標準液と比較するときは従つて Haptein 中のカゼイン夾雜量を知ることを得べし。故に次の實驗を行ふ。

1. Separator-Rahm より製したる Haptein.

(A) カゼインの標準液

Hammersen カゼイン 0.2 g を定規醋酸ナトリウム溶液 5 cc 及蒸溜水少許と共に加温しつゝ溶解し、冷後之に蒸溜水を追加して全量 50 cc とす。然るときは此溶液は恰もカゼイン 0.2 g が 10 分定規醋酸ナトリウム溶液 50 cc に溶解せるものに等し。

今此溶液を更に 10 分定規醋酸ナトリウム液にて稀釋しカゼイン含量を異にする一列の比較液を作ることを次の如し。

	$N/10\text{-CH}_3\text{COONa} + \text{Kasein}$		$N/10\text{-CH}_3\text{COONa}$		
a	$1/20 \text{ cc}$	+	$19/20 \text{ cc}$	=	1 cc
b	$1/10 \text{ ,}$	+	$9/10 \text{ ,}$	=	1 ,
c	$1/5 \text{ ,}$	+	$7/5 \text{ ,}$	=	1 ,
d	$1/5 \text{ ,}$	+	$4/5 \text{ ,}$	=	1 ,

上の稀釋液 1 cc 宛を夫々試験管に取り、其各に蒸溜水 8 cc 宛を加へ充く混和し、然る後更に 10 分定規醋酸 1 cc を加へ、再び強く振盪す。斯の如くせる液即 $N/10\text{-CH}_3\text{COONa}$ 1 cc + $N/10\text{-CH}_3\text{COOH}$ 1 cc + Aq 8 cc は其水素イオン濃度恰も 2.25×10^{-5} なるを以てカゼインは析出して種々なる程度の凝濁を生ず。此凝濁を下記(B)に於て Haptein より調製したる液の凝濁と比較す。

(B) Separator-Rahm より製したる Haptein 0.2g を前記(A)に於ける如く先づ定規醋酸ナトリウム液 5 cc 及蒸溜水少量と共に加温し夾雜せるカゼインを溶解せしめ、更に蒸溜水を加へて 50 cc に稀釋し、之をコロヂウム濾紙を通じて吸引濾過し澄明の濾液を得。其 1 cc を試験管に取り、之に蒸溜水 8 cc を加へて良く混和し、更に 10 分定規醋酸液 1 cc を追加し更に強く振盪す。

(A) 及 (B) に於て何れも 10 分定規醋酸 1 cc を加へて振盪したる後 20 分時間を経て其凝濁を比較するに Haptein よりせるものは恰も (A) に於ける試験管 d と一致せり。然るに d 試験管中のカゼインの量は $0.2/50 = 0.004 \text{ g}$ なるを以て可檢試験管中のカゼインも亦之と等量ならざるべからず。故に可檢 Haptein 0.2 g 中には $0.004 \times 10 = 0.04 \text{ g}$ のカゼインを夾雜せることとなる。故に余が Separator-Rahm より製したる Haptein は $\frac{0.04}{0.2} \times 100 = 20\%$ のカゼインを含有せり。

2. 生乳より分離したる Haptein-Präparat No. 11.

本製品は最も注意して製したるものにして全くカゼイン等を夾雜せずと豫期せらるゝものとす。之に就き前記(1)と全く同様の試験を施行したるに Haptein よりせる液は全然凝濁を生ぜず。即ち余の方法に據り生乳より分離したる Haptein はカゼインを含有せざるを證するものとす。之に反し生乳を豫め遠心分離機に掛け製したる Rahm を原料として製造したる Haptein は已に

第 144 頁に論ぜし如く不純にして比較的多量のカゼインを夾雜せることも確證せられたるものとす。即ち第 130 頁に於て Storch の遠心法は皮膜質分離に適切ならざるを論ぜし所以なり。

Haptein の窒素分析

法の如く Haptein を濃鹽酸にて加水分解し、尋で次表の順序により各種の窒素を定量す。

本分析に於て燐ウールフラマートを濾取するに當り從來の方法は濾紙を袋形に作り、之をブフネル漏斗の内面全部に密着する如く裝置し、以て沈澱の漏出を防ぎたれども、之れにては濾紙と漏斗との間隙より空氣侵出するを以て吸引濾過を行ふに適せず。従つて又沈澱を完全に洗滌し得ざるの嫌あり。依つて余は稍肉厚の硝子圓筒(恰もブフネル漏斗に内接し得る直徑)の一端を漏斗の底部に磨り合せたるものを作り、兩者の間に濾紙を布き、且濾過コルベンの頸部にゴム管を結び付け、之を硝子圓筒の上に跨がらしめ、以てゴム管の彈力により硝子圓筒をして濾紙上に壓着せしめ、

沈澱の漏出を完全に防ぐのみならず、吸引濾過意の如くなるを以て洗滌も充分に行ふこゝを得しめたり。

分析結果次の如し。

比較表

窒素の種類	Haptein	カゼイン	ラクトアルブミン	ラクトグロブリン	フィブリン	ケラチン
アミド	9.987	10.35	7.93	7.57	8.32	10.05
フミン	3.484	2.36	1.82	2.16	3.17	7.42
チスチン	5.336	1.08	2.18	1.90	0.99	6.60
アルギニン	12.738	7.46	7.56	10.79	13.86	15.33
ヒスチン	5.436	5.23	4.44	3.96	4.83	3.48
リジン	6.113	9.08	12.54	8.58	11.51	5.27
モノアミノ	55.131	55.43	59.84	62.97	54.30	47.50
ノンアミノ	1.610	8.32	2.65	1.13	2.70	3.10
合計	99.885	99.32	98.96	99.06	99.58	98.85

上記の成績により Haptein を種々なる蛋白質と比較するに其チスチン窒素の量はケラチンを除きては常に著しく大なり。殊に乳汁中の蛋白カゼイン・ラクトアルブミン・ラクトグロブリンの如きに比し少くとも此點に於て Haptein の全く異れるを見る。其他リジン窒素の含量は却つて Haptein に少なきも注目に値す。何となれば Haptein がチスチンの含量に於てケラチンに近似せると同時にリジンの含量に於ても又然るを認むるを以てなり。

之を要するに窒素分析の結果よりするも亦 Haptein が乳汁中他の蛋白質と異種のものたるを認めざるべからず。

結 論

1. 牛乳中の脂肪球は皮膜を有す。
2. 該皮膜質 Haptein は蛋白性物質にして、窒素約 12 %・硫黄約 2.5 %・灰分約 2 % を含有す。
Völtz の言へる如く乳牛の種類又は個體によりて著明なる差違あるものにあらず。
3. Haptein は Kasein・Laktalbumin・Laktoglobulin・Opalisin 等に比し別種のものなり。

4. Haptein は水中に分散して水の表面張力を降下す。
5. Haptein は水(膨起水)と共に脂肪球の周囲に吸着せられ皮膜を形成す。即此皮膜は Haptein と水とより成る 1 種の Gallert と見るべく、クロ、フォルム・ペンツォール・エーテル等脂肪溶解薬に對して滲透性なり。從來不透性なりと信じられたるは誤謬なり。¹⁾
6. 従つて此 Gallert の Kolloidzustand を物理的又は化學的に破壊するここに由り同時に脂肪の乳化状態は破れ爰に始めて脂肪溶解薬にて容易に振盪・抽出し得るに至る。アルコールは此 Haptein-gallert をして entquellen せしめ且沈澱せしむるを以て 1 種の脂肪球破壊薬なり。Acidbutylometrie に於ける硫酸は Haptein (及カゼイン)を化學的に溶解せしむるものにして要は皮膜を破壊するに在り。
7. Haptein は營養上特異性(ビタミン性)なし。
8. 乳化體の形成に最も重要な要件は兩液相の表面張力が相接近するに在り。換言すれば其各の値の大小には無關係にして、且其差の小なるを必要とす。而して相位の内外は表面張力の大小に由りて決定せらるゝものにあらず。

文 獻

- 1) **A. V. Leeuwenhoek**: Philos. Transact. t. 9, 23.
- 2) **Raspail**: Chimie organique, (1838); Schmidt's Jahrbücher 24.
- 3) **Ascherson**: Ueber den physiologischen Nutzen der Farbstoffe u. über eine auf deren Mitwirkung begründete u. durch wahre neue Tatsachen unterstützte Theorie der Zellenbildung, Arch. f. Anatom. u. Physiol. (1840).
- 4) **Henle**: Ueber die mikroskopischen Bestandteile der Milch. v. Frorieps Notizen (1839).
- 5) **Alex. Müller**: Chemische Untersuchungen aus dem Gebiet der Milchwirtschaft, Die Landwirtschaftlichen Versuchstationen, 9, (1867).

¹⁾ H. Bechhold: Kolloide in Biologie u. Medizin, 2 Aufl. 376.

- 6) **Bouchardat-Quevenne**: Du Lait, t. 2, 4, Paris (1857).
- 7) **Soxhlet**: Die Landwirtschaftlichen Versuchsstationen, **19**, 118(1876).
- 8) **Quincke**: Ueber Emulsionsbildung, Arch. f. d. ges. Physiol. **19**, (1879).
- 9) **A. Danilewski • P. Radenhausen**: Untersuchungen über die Eiweisstoffe d. Milch, Malys Jahresberichte der Tierchemie, **10**, (1880).
- 10) **V. Storch**: Ueber den Bau der Milchkügelchen, Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie, 257 (1897).
- 11) **W. Völtz**: Untersuchungen über die Serumhüllen der Milchkügelchen, Arch. f. d. ges. Physiologie, **102**, 373.
- 12) **H. D. Richmond**: Analyst, **22**, 197 (1897); **29**, 180—189 (1904).
- 13) **Kenzo Hattori**: Kolloidstudien über den Bau der roten Blutkörperchen u. über Hämolyse, Biochem. Zeitschr. **119**, 45 (1921).
- 14) **Siegfeld**: P. Sommerfeld, Handbuch der Milchkunde, 201 (1909).
- 15) **J. R. Katz**: Quellungsgesetz, Kolloidchem. Beihefte, **1**, 9 (1917).
- 16) **W. D. Bancroft**: J. phys. Chem. **17**, 501 (1913).

其他の文獻並書目

- Harris**: Der physikalisch-chemische Zustand des Kaseins in der Milch, Pharm. Journ. 1898(4), No. 1474, 352.
- A. Wroblewski**: Zeitschr. f. physiol. Chem. **26**, 308 (1899).
- F. J. Lloyd**: Eine Notiz über die Fettkügelchen in Milch, Journ. Bath and West & Southern Counties Soc. England, 1901—2 (4), **12**, 125—130.
- Raudnitz**: Die Bestandteile der Milch, Bergman, Wiesbaden, (1903).
- A. A. Bonnema**: Besitzen die Fettkügelchen der Milch eine Eiweishülle? Pharm. Weekbl. **41**, 885—896; Chem. Centralbl. (1904), II, 1243.
- Ejvind Böttker**: Ueber die Hüllen der Fettkügelchen der Milch, Milchwirtsch. Zentralbl. **5**, 74 (1905).
- Abderhalden • Völtz**: Beiträge zur Kenntnisse der Zusammensetzung u. der Natur der Zellen der Milchkügelchen, Zeitschr. physiol. Chem. H. **59**, 1, 13—18 (1909).
- W. Völtz**: Oppenheimer. Handbuch der Biochemie, III, 394, (1910).
- Abderhalden • Völtz**: Oppenheimer, Handbuch der Biochemie, III, 391 (1910).
- E. Hatschek**: Die Existenz u. wahrscheinliche Dicke von Adsorptionshüllen auf Suspensions-Teilchen, Kolloid-Zeitschr. **11**, 280 (1912).
- H. Bechhold**: Die Kolloide in Biologie u. Medizin, 2 Auflage, 375 (1919).
- O. Bahn**: Formation of cream, Chem. Abstr. **16**, 2941 (1922); [Forsch. Geb. Milchwirt. Molkereiwes. **1**, 213—33 (1921)]; [Kolloid-Zeitschr. **30**, 110—4 (1922)].

- O. Rahn**: Process of churning butter, *Forsch. Geb. Milchw. Molkereiwes.* **1**, 309—21 (1921); [*Chem. Abstr.* **16**, 2941 (1922)].
- P. Sommerfeld**: *Handbuch der Milchkunde*, (1909).
- T. B. Robertson**: *The physikal chemistry of the proteins*, (1918).
- O. Hammersten**: *Lehrbuch der physiol. Chemie*, 9 Aufl. (1922).
- R. Höber**: *Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe*, 4 Aufl. (1914).
- Tamman**: *Wied. Annalen*, **63**, 16 (1897); *Zeitschr. physik. Chem.* **27**, 323 (1898).
- F. G. Donnan**: *Zeitschr. physik. Chem.* **31**, 42—49 (1899).
- Pickering**: *J. Chem. Soc.* **91**, 2001 (1907).
- C. Lewis**: Grösse und elektrische Ladung der Oelteilchen in Oel-Wasser Emulsionen, *Kolloid Zeitschr.* **4**, 211 (1909).
- W. Spring**: *Koll. Zeitschr.* **4**, 161—168 (1909); **6**, 11, 109, 164 (1910). Einige Beobachtungen über die Waschwirkung der Seifen.
- F. G. Donnan · H. E. Potts**: Ueber die Emulgierung von Kohlenwasserstoffölen durch wässrige Lösungen fettsaurer Salze, *Kolloid Zeitschr.* **7**, 208 (1910).
- T. B. Robertson**: Notitz über einige Faktoren, welche die Bestandteile von Oel-Wasser Emulsionen bestimmen, *Koll.-Zeitschr.* **7**, 7 (1910).
- Pickering**: Ueber Emulsion, *Koll.-Zeitschr.* **7**, 11 (1910).
- E. Hatschek**: Die Beständigkeit von Oel-Wasser-Emulsionen, *Koll. Zeitschr.* **9**, 159 (1911).
- E. Groschuff**: Ueber die Beständigkeit von Wasseremulsion in Kohlenwasserstoffölen, *Koll.-Zeitschr.* **9**, 257 (1911).
- Ellis**: *Zeitschr. physik. Chem.* **78**, 321 (1912).
- Bancroft**: *Journ. phys. Chem.* **17**, 501 (1913).
- A. Reichler**: Beiträge zur Kenntniss der Seifen, *Koll.-Zeitschr.* **12**, 277—283; **13**, 252—254 (1913).
- W. Reinders**: Die Verteilung eines suspendierten Pulvers oder eines kolloid-gelösten Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, *Koll.-Zeitschr.* **13**, 235 (1913).
- Powis**: *Zeitschr. physik. Chem.* **89**, 179 (1914); **89**, 91 (1914).
- Clowes**: *Journ. physik. Chem.* **20**, 407 (1916).
- M. H. Fischer · M. O. Hooker**: Ueber das Entstehen und Zergehen von Emulsionen, *Koll.-Zeitschr.* **18**, 129 (1916); **18**, 242 (1916).
- A. W. Thomas**: A review of the literature of emulsions, *J. of Ind. & Eng. Chem.* **12**, 177 (1920).
- Emulsion symposium: *Journ. of Ind. Eng. Chem.* **13**, 1008 (1921).
- H. N. Holmes**: Cellulosenitrate as an emulsifying agent, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44**, 66 (1922).

- M. H. Fischer:** Soaps and Proteins, (1921).
- I. Langmuir:** The constitution and fundamental properties of solids and liquids, II Liquids, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1848 (1917).
- W. D. Harkins. C. H. Davies. G. L. Clark:** The orientation of molecules in the surfaces of liquids, the energy relations at surfaces, solubility, adsorption, emulsification, molecular association, and the effect of acids and bases on interfacial tension, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 541 (1917).
- W. D. Harkins. E. C. Humphrey:** Apparatus for the determination of the surface tension at the interface between two liquids, Journ. of Amer. Chem. Soc. **38**, 236 (1916).
- W. D. Harkins. A. Feldman:** Films, The spreading of liquids and the spreading coefficient, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2665 (1922).

唾液の糖化作用に就て

K. Hattori: Ueber die Wirkungsweise des Speichels auf Stärke.

薬學博士 服 部 健 三

唾液の澱粉糖化作用に關しては已に宏汎なる文獻の存するあれども多くは一定の澱粉に對し行はれ而も糖化の程度は概ね沃度反應を基準とせるものにして種々なる澱粉に就き且生成せる糖を測定して酵素作用を觀察したるものは稀なりとす 余は爰に先づ馬鈴薯及粳米の澱粉に就き唾液の糖化作用を糖分定量法により検査し其結果が糖化酵素作用の一般的法則と如何なる關係に在るかを攻究せり。

實 驗

(材料) 試験資料たる澱粉は馬鈴薯及粳米より常法に従ひ自ら注意して製し且0.3%の苛性ナトロン溶液を以て洗滌し精製せるものにして其分析結果次の如し。