カワ酸の生理的作用

當所藥理室の豫試験によるこきはカワ酸のアルカリ鹽は其濃厚なる溶液にては麻痺作用を呈す。

(大正 13 年 11 月内務省東京衛生試験所製藥部)

蕎麥蛋白質の加水分解

T. Ukai u. S. Morikawa: Hydrolyse des Eiweissstoffes von Buchweizen.

藥學士 鷗 飼 貞 二
森 川 脩 三

蕎麥粉を化學的に研究したる業績は 1,2 にして止まらず。農學博士吉村清尙は有機鹽基の研究を行ひてコリンを分離し、H. Ritthausen は 70% アルコホル・水及び稀薄アルカリを以て蕎麥蛋白質を抽出し其各々を比較したり。

A. Kiessel¹⁾は 0.1% の苛性曹達溶液を以て抽出したる蕎麥蛋白質の加水分解を行ひ、ヂアミノ酸の量を次の如く報告せり。

ヒスチヂン 0.84%, アルギニン 7.55%, リジン 1.66%

ヴァンスライク法によるアミノ窒素の分布に關しては松山芳彦²⁾並に余等の一人鷗飼³⁾の成績あり。

最近農學博士澤村眞氏⁴⁾は蕎麥の水溶性蛋白質に 2 種ある事を報ぜり。其他諸種の報告あれども、ヘキソンバーゼ以外のアミノ酸分離に關する文獻に就ては聞知する所なきを以て余等は此種アミノ酸を探究せんとして蕎麥蛋白質の加水分解を試みたり。

市販の蕎麥粉には小麥粉其他の夾雜物を混在するや否や保し難きを以て蕎麥種子を原料とし脱穀の後臼にて挽きて粉末となせり。蕎麥は之を稀薄なるアルカリによりて處理する時は比較的多量の蛋白質を抽出し得るが故に余等は 0.2% の苛性曹達溶液

1) Ztsch. f. physiol. Chem. (1922) 23.

2) 日本化學會雜誌, 44, 2.

3) 衛生試験所彙報,

4) 農學會報, 258.

を以て浸出し、遠心器によりて濃稠なる蛋白溶液を分離し、稀醋酸を加へて中和し、暗褐色・繊維狀の沈澱を生起せしめ、尙 0.2% の苛性曹達溶液及醋酸にて 2 回處理したり。茲に得たる蛋白質は窒素含量 13.46% (乾燥物質に對して) にして、その窒素分布は次の如し。

全窒素 100.00, 鹽酸可溶性窒素 97.94, フミン窒素 0.44,
アムモニア窒素 8.71, 有機鹽基窒素 27.76, モノアミノ酸
其他窒素 60.48.

此物質に付 Fischer のエステル化法¹⁾に準據して各種アミノ酸の分離を施行し、下記の成績を得たり。

グリチン 0.04%, アラニン 0.91%, ヴァリン 3.70%,
ロイチン 4.42%, フェニールアラニン 2.51%, プロリン 2.38%,
グルタミン酸 7.89%, トリプトファン 1.45%.

終りに臨み本實驗に機會を便宜を與へられし西崎博士及び岡田兵庫縣衛生課長の御好意を謝す。

(大正 13 年 11 月 24 日兵庫縣衛生課に於て認む)。

實 驗 之 部

前掲の蕎麥蛋白質 427 g (水分 21.23%, 乾燥物質 336.3 g) に鹽酸(比重 1.19) 1300 g を加へ振盪しつつ、水浴中に 8 時間温めたる後油浴上に移し 6 時間煮沸して分解せしめ、冷後濾過し、殘渣を水を以て洗滌し、濾液の著色せざるに到りて止め、濾液を水洗滌を集めて 40°C 以下の温度にて減壓下に $\frac{3}{4}$ L に濃縮して乾燥鹽酸瓦斯を通して飽和せしめたり。更に 1 度冷却したる後又鹽酸瓦斯を飽和せしめ氷室に放置するに 2 晝夜の後尙結晶析出せざるを以てグルタミン酸鹽酸鹽の結晶一小片を投じて更に放置するに 24 時間にして多量の結晶を器底に析出せり。之に 0°C に冷却したる無水アルコール 700 cc を加へて稀釋して濾過を容易ならしめ、鹽酸含有の無水アルコールを以て結晶を洗滌せり。同様に處理して濾液より又少量の結晶を析出せしめたり。收得量 33.05 g なり。

¹⁾ Z. physiol. Chem. **33**, 151.

グルタミン酸の證明.

供試量 0.1051g AgCl 0.0841g Cl% 19.79

 $C_5H_9NO_4 \cdot HCl$ として理論數 „ 19.32

グルタミン酸鹽酸鹽を濾別したる濾液及び洗液を合して 50° 以下にて減壓下に濃縮し、無水アルコール 1500 cc を加へ、乾燥鹽酸瓦斯を通じて飽和せしめ、最後に水浴中に温めつゝ約 30 分間鹽酸瓦斯を通じ、然る後 50°C 以下の温度にて蒸溜し、アルコール及びエステル化の際生起したる水分を除去せり。此操作は之を前後 3 回反覆せり。此鹽酸を飽和せるアミノ酸エステルの溶液を濃縮して $\frac{2}{3}$ 容量に到らしめ、氷室中に放冷するに結晶の析出を認めず。

次にエステルの分離を行ふ爲此溶液を濃縮してアルコールを除去したる後、少量の水を以て稀釋して適度の稠度を與へたるものを外部より氷と食鹽とを以て充分冷却し、絶えず容器を振盪しつゝ之に寒冷なる 33% の苛性曹達溶液を滴下して均等に混和せしめ、遊離して存在せる鹽酸を中和し、溶液の反應弱アルカリ性を呈したる時エーテルを加へ、更に無水炭酸加里を投加して激しく振盪し、アミノ酸エステルをエーテル層に移行せしめ、之を速に分取して新しきエーテルを以て換へ、尙炭酸加里を追加して前回と同様の操作を繰り返し、遂にエーテル層の着色せざる迄此方法を反覆したり。毎回分取せるエーテル溶液は約 5 分間無水炭酸加里と共に振盪して濾過し、溶液を無水硫酸曹達により 12 時間放置して脱水せしめたり。此溶液を低温に蒸發しエーテルを除去し、低壓の下に分溜を施行して次の 4 部に分轄したり。

	壓力	分溜温度	得量
I	10mm	60°C 迄	12.59g
II	„	100°C 迄	19.38g
III	1-2mm	100°C 迄	22.88g
IV	„	200°C 迄	40.24g

I. 溜液を 6 倍量の水と共に 8 時間煮沸して鹼化せしに溶液は略、中性反應を呈したるを以て、減壓下に蒸發乾固し、之よりブロンを分つ爲無水アルコールにて數回處理せり。残渣は之を水に、

溶解し、ピクリン酸のアルコール溶液を加へ、 0°C に放置するに約1時間にして微細なるグリチンピクラートの黄色結晶を析出せり。熔融點 195°C 附近、得量 0.6g なり。

グリチンピクラートを濾去したる濾液及洗液に $\text{N}/_{10}$ -硫酸一定量を加へ、エーテルによりピクリン酸を除去し、水溶液層を分取して之をバリット水にて中和し、生成する硫酸バリウムを濾去し、溶液を濃縮して4部に分別結晶せしめ、更に其内一部分を銅鹽に變じて細別し、各區分に就きて味覺試験並びに窒素量を定量し、其結果を基として計算に依り各々アミノ酸量を測定したるに 3.17g のヴァリン及び 1.78g のアラニンを得たり。

ヴァリンの證明.

供試量	0.2927g	N	0.03537g	N%	12.08
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ として理論數				„	11.96
銅鹽	0.1044g	CuO	0.0283g	Cu%	21.66
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ として理論數				„	21.49

アラニンの證明.

銅鹽	0.1260g	CuO	0.0417g	Cu%	26.44
$(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ として理論數				„	26.52

II. 溜液に5倍量の水を加へ、6時間の煮沸を以て鹼化を完結し、放冷するに鱗片狀の結晶の析出を見たり。窒素の定量及銅鹽の分析よりロイチンなる事を證明したり。得量 3.00g なり。

ロイチンの證明.

供試量	0.1082g	N	0.01147g	N%	10.60
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ として理論數				„	10.69
銅鹽	0.1101g	CuO	0.0273g	Cu%	19.81
$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ として理論數				„	19.63

ロイチンを濾去したる溶液を減壓下に蒸發乾涸し、熱無水アルコールにて處理してプロリンを除去したるものよりヴァリン 7.74g 及アラニン 1.26g を收得せり。

III. 溜液に7倍量の水を加へ、II同様に處理して放冷後又ロイチンの結晶 4.00g を析出したり。溶液は減壓下に蒸發乾涸して、更に

6部に分別結晶せしめ、之よりロイチン 7.85g 及 ヴァリン 1.51g を得たり。

I・II 及び III より得たる無水アルコール抽出液を集合して減壓下に蒸溜濃縮せしにプロリンの結晶 8g を収得したり。

プロリンの證明. (銅鹽を 120°C にて乾燥したり)。

銅 鹽 0.0457g CuO 0.0123g Cu% 21.51

(C₅H₉NO₂)₂Cu として理論數 „ 21.79

IV. 溜液に 6 倍量の水を加へ、エーテルを以て茲に析出する油狀物質を抽出せり。此操作を數回反覆して得たるエーテル抽出液を合して水を以て洗滌したる後エーテルを溜去したるにフェニールアラニンエチルエステル 9.86g を収得したり。之を濃鹽酸にて處理して鹽酸フェニールアラニンとなし分析したり。

フェニールアラニンの證明。

供試量 0.288g AgCl 0.2020g Cl% 17.30

C₉H₁₁NO₂HCl として理論數 „ 17.58

エーテルにてフェニールアラニンエステルを抽出し去りし残り
の水溶液をバリット水にて鹼化し、室温に放置せり。更に之よりア
スバラギン酸及びゼリンを探索すべかりしも、實驗中途にして關
東震災に會し材料の消滅を來したるを以て止むを得ず他日を期
する事とせり。

トリプトファンの定量. メイ及ローズの方法¹⁾に従ひパラジメ
チールアミノベンツアルデヒードによりカゼインのトリプトファ
ン含量を 1.5% として之と比色定量を施行し 1.45% を算出したり。

¹⁾ May • Rose : J. Biol. Chem. 54 (1922).