

「シスチン」に関する二三の研究

小川, 政禧
九州帝國大學農學部

<https://doi.org/10.15017/20835>

出版情報：九州帝國大學農學部學藝雜誌. 5 (1), pp.90-102, 1932-05. 九州帝國大學農學部
バージョン：
権利関係：

「シスチン」に関する二三の研究

小 川 政 禱

(昭和七年三月二十八日受理)

I. 炭水化物、油脂、及び無機物の存在が奥田氏沃素⁽⁶⁾ 法による「シスチン」の定量に及ぶ影響

蛋白質の「シスチン」は沃素法によりて殆んど正確に定量する事を得るも、炭水化物、油脂、又は多量の鹽類が共存する場合には、此等が此の方法に如何なる影響を呈するかを實驗した。

其の目的は、自然の物質に直接此の方法を利用し得るや否やを明かにせんがためであつた。

實驗法 一定量の「シスチン」に夫れ夫れ「ゼラチン」、澱粉、蔗糖、濾紙、寒天、肝油（動物油として）、椿油（植物油として）、「レシチン」及混合無機物（OSBORNE, MENDEL 兩氏の Salt mixture）を種々の量に添加し、各混合供試品に、25% 鹽酸 100 cc. を加へ、1 L 圓底「フラスコ」中に、逆流冷却装置の下に、砂浴上に 10 時間、加水分解をなし、分解後放冷し濾過し熱水で充分洗滌した。猶ほ濾紙上の不溶解物質中には「シスチン」の含有せられる虞れがあるから、更らに濾紙と共に約 5-10% の鹽酸中に入れ熱水を加へ乳鉢中で攪拌磨碎した後、「ビーカー」に移し數分間煮沸し、更に濾過し、斯の如き操作を二回反覆して充分に「シスチン」を浸出し、濾液は全部合一して濃縮し「シラップ」状となし鹽酸の大部分を飛散させ、熱水を以つて 100 cc. 定容「フラスコ」に移した。冷却後 25 cc. を「ビーカー」に移し、骨炭を用ひ脱色し、次に Zn 末を以つて還元し、沃素法によつて「シスチン」を定量した。而して分解後に於ける「シスチン」の全量を知り、分解の前後に於ける「シスチン」量の變化を比較し、次表の様な結果を得た。

No.	供 試 品 (何れもシスチン) 0.1215gを含む)				分解後定量し たるシスチン (g)	理論數に 對する (%)	シスチン 損 失 量 (%)
	添 加 物						
1	()		Gelatin	10g	0.121	99.26	0.74
2	Saccharose	1g	"	9	0.107	87.06	12.94
3	"	2	"	8	0.102	84.30	15.70
4	"	5	"	5	0.092	76.03	23.97
5	"	10	"	0	0.091	74.75	25.25
6	Starch	1g	"	9	0.104	85.95	15.05
7	"	2	"	8	0.099	81.54	18.46
8	"	5	"	5	0.095	77.81	22.19
9	"	10	"	0	0.086	70.53	29.47
10	Agar	1g	"	9	0.105	86.45	13.55
11	"	2	"	8	0.102	83.97	16.03
12	"	5	"	5	0.095	77.87	22.13
13	"	10	"	0	0.085	70.37	29.63
14	Cellulose	1g	"	9	0.107	87.72	12.28
15	"	2	"	8	0.101	82.88	17.12
16	"	5	"	5	0.093	76.51	23.49
17	"	10	"	0	0.086	70.53	29.47
18	Lecithin	1g	"	9	0.112	92.50	7.50
19	"	2	"	8	0.108	88.64	11.36
20	"	5	"	5	0.102	83.98	17.02
21	"	10	"	0	0.093	77.08	22.92
22	Oleum-Tsubaki	1g	"	9	0.113	93.38	6.62
23	"	2	"	8	0.109	90.03	9.97
24	"	5	"	5	0.107	87.72	12.28
25	"	10	"	0	0.102	84.07	15.93
26	Cod-Liver Oil	1g	"	9	0.112	92.50	7.50
27	"	2	"	8	0.111	91.38	8.62
28	"	5	"	5	0.104	85.95	14.05
29	"	10	"	0	0.102	83.14	16.85
30	Salt-Mixture	0.2	"	10	0.115	94.87	5.13
31	"	0.2	"	10	0.113	93.20	6.80
32	"	0.5	"	10	0.111	91.38	8.62

以上の結果より觀るに「シスチン」に「ゼラチン」のみを添加した場合には殆んど理論數

に近い結果を得られるが、他の物質を添加した場合には添加物質の量の増加するに従つて分解後に於ける「シスチン」の損失は増加する。此等は種々の原因に依るものならんも、主に添加物質の分解に依つて生じた物質の爲「シスチン」の吸着せられる事、又は其等物質が觸媒として「シスチン」の分解に關與するによるものと思考される。

而して「シスチン」の損失の最も多きは、炭水化物を添加した場合で 13.2—28.4% の損失であり、次に「レシチン」の 7.5—22.9% 並びに油脂類の 7.6—16.4%、最も影響少きは無機物質の 5.1—8.6% である。

夫れ故に沃素法によりて自然物の「シスチン」を定量するには、自然物質より先づ蛋白質を分取して之を行ふを必要とする。

II 蛋白質中の「シスチン」を沃素法にて定量 するに際し「スルホザリチル」酸の影響

前記の如く自然物中の「シスチン」を定量するには先づ其の蛋白質を分取する事を必要とする。然るに蛋白質を自然物より定量的に分取する事は實際困難なる問題である。故に「スルホザリチル」酸を使用して、自然物より蛋白質を定量的に沈澱せしめ、直ちに之を分解して「シスチン」を定量する事の可能なるや否やを確むる爲に實驗を行つた。蓋し奥田片井⁽⁸⁾兩氏の研究により、此酸の存在は沃素法に影響なき事を推察し得るからである。

實驗 I. (1) 毛髪 20 g を採り、25% 鹽酸 200 cc. を加へて湯煎上及び砂浴上に於いて、逆流冷却器を附して加熱し溶解したる後放冷し、「ピペット」を以つて各々 50 cc. 宛を採り、(a) は 4 g の「スルホザリチル」酸を添加し、(b) は添加しない。

(2) 卵蛋白 8.4 g を秤量し 25% 鹽酸 80 cc. を加へ(1)と同様に加熱溶解したる後放冷し、沈澱は除去して 100 cc. 定容「フラスコ」に滿し「ピペット」にて各々 40 cc. 宛を採り (c) は 3 g の「スルホザリチル」酸を添加し (d) は添加しない。

此等は何れも、100 cc. の圓底「フラスコ」中に於いて逆流冷却器を附し前後 9 時間加水分解したる後放冷し、各々濾過し、沈澱は濾紙と共に熱水にて乳鉢中に流し込み、鹽酸を加へて 5% 位をなし磨碎して、充分浸出し濾過し、各々濾液は合一して 200 cc. 定容「フラスコ」中に移し一定量を採りて沃素法により「シスチン」を定量した。毛髪及び卵蛋白(前者は 50 cc. 中、後者は 40 cc. 中)の「シスチン」含量は次表の通りである。

	シ ス チ ン 含 量 (g)			
		スルホザリチル酸を添加し 加水分解したるもの		スルホザリチル酸を添加せず 其のまま加水分解したるもの
(1) 毛 髪	(a)	0.646	(b)	0.646
(2) 卵 蛋 白	(c)	0.062	(d)	0.062

即ち、「スルホザリチル」酸を添加して加水分解したるものと、添加する事なくして其のまま加水分解したるものとは何れも夫れ夫れ同一の値を示すを以つて、「スルホザリチル」酸の存在は沃素法による蛋白質中の「シスチン」の定量には何等影響を及ぼさない事が知られる。

実験 II. 筋肉中の「シスチン」を定量するに當り「スルホザリチル」酸にて肉蛋白を沈澱させ鹽酸によつて加水分解し沃素法にて定量した際の「シスチン」の量と直接に牛肉のまま同様に加水分解して定量した時の「シスチン」の量との間に如何なる差異があるかを知らんが爲め次の実験を行つた。

(1) 新鮮なる鯛肉を肉曳きにて磨碎し直ちに〔A〕,〔B〕二箇の秤量管に採つて秤量し,〔A〕には 10% 「スルホザリチル」酸溶液を過剰に加へ充分攪拌し肉蛋白を沈澱させて後、吸引濾過し「スルホザリチル」酸の稀薄なる溶液で洗滌し沈澱は 25% の鹽酸 10 倍量を加へ砂浴上に 10 時間加水分解した。〔B〕は直ちに 10 倍量の 25% 鹽酸を加へ〔A〕と同様に砂浴上に於て加水分解した。何れも分解後は吸引濾過し沈澱は 10% 鹽酸と共に乳鉢中に流し込み濾紙と共に充分攪拌磨碎して浸出させ、再び「ビーカー」に移し煮沸し數分間後再び濾過し斯の如き操作は前後二回反覆して充分「シスチン」を浸出する。濾液は凡て合一して、濃縮して 100 cc とし、沃素法によつて「シスチン」を定量した。

(2) 鯉肉を用ひ鯛肉に於けると同様の実験を行つた。即ち、肉曳にて磨碎し〔C〕,〔D〕の秤量管に採り,〔C〕は 10% 「スルホザリチル」酸にて肉蛋白を沈澱せしめ、10 倍量の 25% 鹽酸を加へ砂浴上に 10 時間加水分解し,〔D〕は直ちに 25% 鹽酸で同様に加水分解した。各々に就いて「シスチン」を定量せしに下の如くである。

	生 肉 量 (g)	シ ス チ ン 含 量 (g) (%)	粗 脂 肪 (%)	水 分 (%)
鯛 肉	{ A	44.9347	0.085 0.189	3.025 74.35
	{ B	43.8445	0.087 0.198	3.025 74.35
鯉 肉	{ C	48.2765	0.113 0.234	1.908 70.32
	{ D	42.1365	0.099 0.237	1.908 70.32

即ち、鯛肉に於いては〔B〕は〔A〕より、鯉肉に於いては〔D〕は〔C〕よりも「シスチン」含量は稍多きを見る。是れは、奥田、片井⁽⁷⁾氏等の實驗したるが如く「スルホザリチル」酸によりて、沈澱せられざりし「エキス」部分にも少量の「シスチン」又は「システイン」誘導體の存在するによる。

實驗 III. 猶ほ脂肪の存在が此際「シスチン」の定量上に及ぼす影響を知らんが爲、鯉肉に就いて次の實驗〔E〕をした。〔E〕「スルホザリチル」酸 10 % 溶液により、〔C〕と同様に肉蛋白を沈澱せしめ後「エーテル」を以つて分別漏斗内に於いて振盪して脂肪を除きて、後加水分解して同様に「シスチン」を定量したるに次の結果を得た。

	生肉量 (g)	シスチン含量 (g) (%)	粗脂肪 (%)	水分 (%)
E	46.7082	0.111 0.235	1.908	70.32

即ち、(C)と(E)とは殆ど同一の結果なるを以つて少量の液状油脂の存在は「シスチン」の定量に殆ど影響なきものと考へる事が出来る。然し固體脂肪存在する時には、之れが蛋白質の沈澱に混入するを以て前章の實驗に示す如く差支へがある事が推論出来る。

以上の結果より見れば筋肉中の「シスチン」を定量するには、先づ其の蛋白質を「スルホザリチル」酸にて沈澱せしめ此沈澱を「エーテル」にて處理したる後、之を行ふ事を得る。

III. 硫酸溶液に於ける「シスチン」の定量

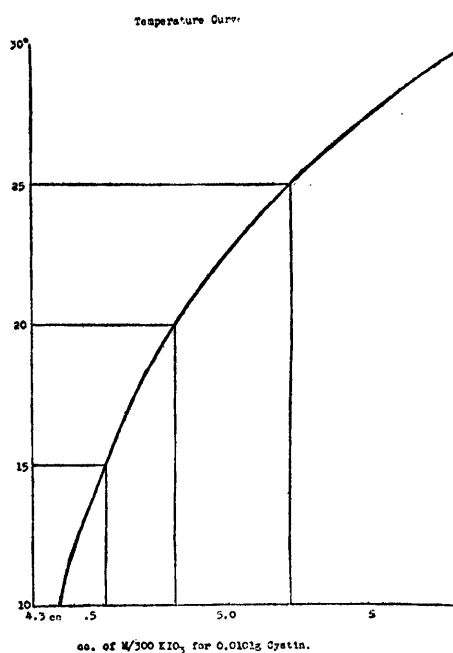
沃素法による「シスチン」の定量は奥⁽⁶⁾田氏によつて鹽酸溶液を使用して行はれたが、尙ほ硫酸溶液を使用しても行はれる理である。此に於いて鹽酸の代りに之れに相當する硫酸を以つて代へ、他は凡て鹽酸溶液によると同様にして次の實驗を爲した。

定量に際して必要な試薬は次のものである。

- 1.) 約 5 % KI 溶液,
- 2.) 5.3 % 及び、2.65 % 硫酸溶液,
- 3.) M/300 KIO₃, (純沃素酸加甲 2.14 g を 3 立の 2.65 % 硫酸溶液に溶解したのもの)。

先づ溫度曲線を作るには、「シスチン」1.01 g を採り、約 5 % 硫酸 50 cc. を加へて溶解させて後、少量の亞鉛末を以つて時々攪拌しつつ約 30 分間還元する。後濾過しよく洗滌して 100 cc. とする。直ちに「ピペット」を以つて、1 cc. を採り「エルレンマイエル、フラ

スコ」に注ぎ 19 cc. の 2.65 % 硫酸溶液を加へ、次に 5 cc. の KI 溶液、及び 5 cc. の 5.3 % 硫酸溶液を順次に加へ、最後に KIO_3 の 2.65 % 硫酸溶液を以つて 1 分間黄色の消失せぬ様になる迄滴定し、直ちに寒暖計で滴定の終點に於ける温度を測定する。此の際に要した KIO_3 の量は實驗の際の溶液の温度によつて變化するものである。夫れ故に上記 100 cc. の濾液を各々 1. cc. 宛數個の「エルレンマイエルフラスコ」に採り置き、各々異つた温度に於いて實驗を行ふ時は温度と KIO_3 の量との關係を知る事が出来る。これを表に示す時は次の様な曲線を呈する。



以上の曲線は硫酸溶液を使用した際に得られたものであるが、鹽酸溶液の際に於けるものと殆ど同一狀の曲線であつて、又此際に於ける各温度に對する KIO_3 の量も鹽酸による場合と殆ど同一である。

鹽酸法（原法）及硫酸法を比較する爲に兩方法にて夫れ夫れ毛髮中の「シスチン」を定量したる一例次の如くである。

毛髮一定量を採り、各々逆流冷却器を附して硫酸又は鹽酸により湯煎上及砂浴上に前後 9 時間、加水分解した

後、夫れ夫れ、沃素加里の硫酸溶液及鹽酸溶液を用ひて「シスチン」を定量し兩法を比較した。毛髮は豫め充分水洗した後稀鹽酸、水、稀苛性「ソーダ」、水、稀鹽酸にて順次に洗滌した後、水及び「アルコール」「エーテル」を以つて洗ひ、蒸氣乾燥器及硫酸「デシケーター」中に於いて充分乾燥せしめて實驗に供した。

	使用したる 毛髮の量	使用せる酸の 濃 度 及 量	定量された全 シスチン量	毛 髮 對 百分率
	g	% cc.	g	%
硫酸にて加水分解せるもの	4.8315	30 50	0.7127	14.75
鹽酸にて加水分解せるもの	5.3605	25 50	0.7901	14.74

上記の表に示す様に兩法による毛髮中の「シスチン」量の百分率は殆ど一致する。故に蛋白質を硫酸によつて加水分解したる時にも、鹽酸の場合の如く沃素法を適用する事が出来る。

IV. 活性「シスチン」と不活性「シスチン」 に就いての二三の實驗

活生「シスチン」を鹽酸によつて長時間煮沸する時は大部分光學的不活性體に變ずる事は既に HOFFMAN, (4) GORTNER, 氏等によつて實驗せられた所であるが余は次の方法により不活性「シスチン」を製した。

不活性「シスチン」の製法。

活性「シスチン」10gを圓底「フラスコ」中に採り逆流冷却器を附して、10倍量の20—25%（重量%）の硫酸を加へ30—35時間煮沸したる後少量の水を加へ純良なる骨炭（骨炭は豫め硫酸溶液を以つて煮沸した後濾過洗滌したるものを用ふる）を以つて加熱脱色し、直ちに濾過し多量の熱水を以つて洗滌し、豫め再結した水酸化「バリウム」飽和液を以つて正確に硫酸を沈澱せしめ、之を湯煎上に於いて加熱し直ちに吸引濾過し熱水にて洗滌し、沈澱には再び多量の熱水を加へて煮沸し凡ての「シスチン」を溶解せしめ濾過し、濾液は凡て合一し濃縮すれば不活性體の針狀結晶が得られる。各部分を採り顯微鏡にて檢すも上述の方法にては活性體の六角板狀結晶を混じない。結晶は吸引濾過し「アルコール」及「エーテル」にて洗滌し濾紙と共に乾燥し、次に1000倍乃至2000倍の水と共に煮沸して溶解せしめ必要あれば純良なる骨炭（豫め水と共に煮沸後濾過洗滌したるもの）にて脱色し濾過後濃縮して再結せしめる。

以上の如くして得られたる針狀結晶の不活性體と、普通の六角板狀の活性體とに就きて二三の性質⁽⁴⁾を比較した。

(A) 溶解度

1) 冷水の場合 HOFFMAN, (4) GORTNER 兩氏は、不活性「シスチン」を水と共に硝子器内に入れ振盪器にて7時間振盪し濾過し、濾液の一定量を採りて蒸發、乾燥、秤量して溶解した量を知り、溶解度を測定した。これによれば不活性體は活性體よりも2.6倍だけ水に溶解しやすい。

余も亦 HOFFMAN, GORTNER 氏等と同様に活性體及不活性體の一定量を秤量し水を加へ腐

敗を防ぐため數滴の「クロロホルム」を添加し震盪器にて 2 日間時々震盪した後、一晝夜貯藏庫中に靜置し、次に濾過し、沈澱及濾液に就いて沃素法により「シスチン」を定量し其れ等の溶解度を測定せるに活性體⁽²⁾ 1 : 8713, 不活性體 1 : 3665, にして後者は前者よりも 2.4 倍丈け溶解しやすく前記 HOFFMAN, GORTNER 氏等のものさ略々類似の結果を得た。

2) 温水の場合 蒸溜水 (150 cc.) を二個の「ビーカー」に採り、夫れ夫れ活性體 (0.4260 g.) 不活性體 (0.3673 g.) を加へたる後加熱し最早や溶解せざるまで煮沸し、結晶の尙殘留せる飽和溶液を冷藏庫 (2°C) に約 3 日間靜置後濾過し、濾液 (液温 13°C) を「ビーカー」に移し、「ピペット」にて一定量を採り、沃素法にて「シスチン」を定量した。これによれば、活性體の溶解度は 1 : 8684, 不活性體は 1 : 743, 即ち後者は前者よりも、11.7 倍丈け溶解しやすい。

更らに、上記の實驗を確めるため、重量法によつて溶解度を測定した。即ち前記の濾液の一定量を硝子蒸發皿に採り、蒸發、乾涸、秤量したるに活性體の溶解度 1 : 8474, 不活性體 1 : 724, 即ち後者は前者よりも 11.8 倍丈け溶解しやすく、沃素法による結果さ略々一致した。以上の實驗によれば、不活性「シスチン」は活性「シスチン」に比し冷水には 2 倍餘溶解し、熱飽和溶液よりの析出は約 12 倍困難である。

(B) 等 電 點

1) 活性「シスチン」の等電點に就いては、奥田⁽⁹⁾、小林兩氏の實驗によれば PH 4.7 前後である。不活性「シスチン」に關しては未だ實驗なきを以てこれを知らんが爲、次の如き方法によつて、兩者の等電點を比較した。活性「シスチン」0.16 g を採り 100 cc. の苛性「ソーダ」稀薄溶液に溶解し、「ピペット」にて各々 10 cc. 宛を試験管 10 本に採り、氷醋酸を加へ各々 PH を 6.9 乃至 4.1 に保たしめ室温 (23—25°C) に約 44 時間靜置したる後、生じたる結晶を濾過し其濾液の一部分を以つて PH を測定し、殘液に就き常法により「シスチン」を定量した。

2) 不活性「シスチン」0.1793 g を採り、水 120 cc. を加へ煮沸したる後、少量の醋酸「ソーダ」を加へ放冷し、濾過し、濾液 10 cc. 宛を 10 本の試験管に採り醋酸又は苛性「ソーダ」を以つて PH を夫れ夫れ 5.6 乃至 4.6 に保たしめ室温 (23—25°C) に約 44 時間靜置したる後生じたる結晶を濾過し、濾液の一部分を以つて PH を測定し殘液にて常法によりて「シスチン」を定量した。1) 及 2) に於いて最初に存在した「シスチン」全量より、濾液中に於いて定量せられたる量を減じて、沈澱した「シスチン」の量を見做し

た。

次に各々 PH に於いて沈澱せられた各「シスチン」の量の百分率を示す。

活 性 シ ス チ ン		不 活 性 シ ス チ ン	
PH	%	PH	%
6.9	0.	5.6	17.00
6.8	41.46	5.5	22.91
5.2	80.48	5.4	22.91
4.9	82.90	5.3	22.91
4.8	82.90	5.2	32.29
4.7	89.02	5.1	29.17
4.6	85.36	4.6	25.00
4.5	85.36		
4.1	79.51		

即ち活性「シスチン」に於いては等電點は PH 4.7 附近、又不活性「シスチン」に於いては PH 5.2 附近である。

(C) 銅鹽及「カドミウム」鹽

活性「シスチン」は種々の金屬と共に容易に鹽⁽¹⁾を作る。

NEUBERG・MAYER⁽³⁾ 氏等は活性「シスチン」を稀薄なる苛性「ソーダ」溶液に溶解し、金屬の硫酸鹽を加へて活性「シスチン」の金屬鹽を得た。

余は、次の如き方法により、活性「シスチン」の銅鹽及「カドミウム」鹽を得、又不活性「シスチン」に於いても同様の鹽の得られる事を實驗した。

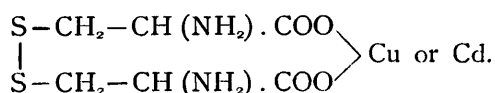
1) 銅鹽、活性體及不活性體の一定量を各々「ビーカー」に採り極く少量の稀硫酸に溶解し、硫酸銅飽和溶液を加へ、冷却しつつ徐々に苛性「ソーダ」濃厚液を以つて、水酸化銅の沈澱せざるまで中和した後、一晝夜冷蔵庫に靜置し、生じたる沈澱は吸引濾過し、水「アルコール」及「エーテル」にて洗滌し後充分乾燥する。かくして得たる銅鹽は何れも無定形にして、活性體銅鹽は青碧色、不活性體銅鹽は淡青碧色を呈する。再結により何れも針狀の結晶となる。

2) 「カドミウム」鹽、活性體及不活性體の「カドミウム」鹽は何れも銅鹽に於けると同様にして得られる。但しこの場合には硫酸銅の代りに硫酸「カドミウム」を用ひる。「カドミウム」鹽は何れも無定形、白色を呈する。

以上の如くして得られたる各鹽に就いて、銅鹽に於いては Cu を「カドミウム」鹽に於いては S を定量し其等の百分率を理論數と比較すれば次の如くなる。(Cu は CuO とし、S は DENIS 氏法により硫酸「バリウム」を以て定量した)。

%	活性シスチン	不活性シスチン	理 論 數
銅鹽に於ける Cu	21.15	21.21	21.06
カドミウム鹽に於ける S	18.34	18.37	18.29

即ち此の際得られたる各鹽は何れも次の如き結合をなせる事を知る。



V. 毛 髪 より 最 多 量 の 「シ ス チ ン」 を 分 取 す る 方 法 に 就 い て

毛髪より「シスチン」を分取する場合良法と認めらるる奥田⁽⁹⁾小林氏等の方法によるも其收量は定量値の約 72 % にして、濾液中には猶多量の「シスチン」が残存してゐる。「シスチン」は容易に熱水に難容なる銅鹽⁽⁹⁾を作るを以つて、濾液中に残存する「シスチン」を銅鹽となし、然る後銅を除去して、従來の方法によるよりも多量の收量を得られる事を豫想して此實驗を行つた。

實驗. 毛髪 100 g. を採り、300 cc. の鹽酸(濃鹽酸 6 : 水 4) で、湯煎上に於て 1 時間、砂浴上に 9 時間、逆流冷却器を附して加水分解し、後純良なる骨炭を用ひて充分に脱色し、溶液は定容となし、其の一部分を用ひ沃素法によりて「シスチン」含量を定量し、其の 500 cc. (10.94 g 「シスチン」) を濃縮し「シラップ」状となし、鹽酸の大部分を飛散せしめ、苛性「ソーダ」濃厚液にて中和し、PH 4.7 附近とし一晝夜冷蔵したる後濾過し、鹽酸に溶解し、骨炭にて脱色し、醋酸「アンモン」を加へ再結した。此の第一回の「シスチン」結晶は水、「アルコール」「エーテル」にて洗滌し乾燥秤量した。其の收量は 7.78 g であつて其の純度は 99.87 % であつた。即ち純度 100 % のものの 7.77 g に相當する。全量即ち 10.94 g に對する百分率は 71.05 % である。

次に濾液は濃縮して稍「シラップ」状となし、稍過剩の硫酸銅熱飽和液を加へ、次に鹽酸

及苛性「ソーダ」液を以て比色により PH 5.9 附近にすれば、銅鹽は直ちに沈澱して来る。(「シスチン」銅鹽の最も多く沈澱する酸度は PH 5.9 附近である事は別に實驗した)。銅鹽の沈澱は冷蔵後濾過し熱水にて充分洗滌したる後、稀鹽酸に溶解し硫化水素を通じて硫化銅を沈澱せしめ、之を充分洗滌し、洗液と濾液とを併せて濃縮し醋酸「アンモン」にて鹽酸を中和し尙ほ過剰の醋酸を加へ 10 晝夜冷蔵し生じたる「シスチン」の結晶を吸引濾過し水にて洗滌し、次に再び稀鹽酸に溶解して骨炭を以て脱色し再び濃縮して約 50 cc. までし醋酸「アンモン」にて中和し過剰の醋酸を加へて數日間冷蔵後吸引濾過し、水、「アルコール」「エーテル」にて洗滌後乾燥秤量した。此の第二回目の収量は 1.29 g, 其純度は 98.31 % であつて純度 100 % のものの 1.24 g に相當した。其の量は即ち全量 10.94 g に對し 11.31 % に當る。第一回、第二回 各収量の合計は純度 100 % のものの 9.01 g に相當し全「シスチン」量の 82.36 % に當る。

以上の方法によれば理論數の 82 % 以上を結晶として得られる。即ち此の方法によりて従來の最良方法によるよりも約 10 % を増加せしめる事が出来る。

總 括

1). 蛋白質 (Gelatin), 炭水化物 (Saccharose, Starch, Cellulose, Agar), 脂油 (椿油, 鰵肝油), 「レシチン」, 又は無機物 (OSBORNE, MENDEL 氏 Salt mixture) を「シスチン」に添加し、加水分解を行ひ奥田氏の沃素法によりて「シスチン」を定量した。其の結果蛋白質のみの存在に於いては、殆ど理論數に一致する數値を得たるも、他の物質の存在に於ては何れも理論數より小なる値を得た。特に炭水化物の存在は最大の影響を與へる。夫れ故に自然物に於ける「シスチン」を定量するには蛋白質を他物と分離したる後に行ふ事を必要とする。

2). 「スルホザリチル」酸の存在は「シスチン」の定量上影響なき事を實驗した。夫れ故に自然物の「シスチン」を定量するには先づ此の酸にて蛋白質を他の物質と分離したる後加水分解を行ひ沃素法によりてこれを定量し得る事を認めた。此方法は特に筋肉中の「シスチン」を定量するに便利である。

3). 沃素法は硫酸溶液に於いても、鹽酸溶液に於るに等しく精密に行はるる事を實驗し、蛋白質を硫酸にて加水分解したる場合にも、鹽酸にて加水分解したる場合と等しく此方法の利用さるべき事を證した。

4). 光學的に活性なる六角板狀の「シスチン」を不活性なる針狀の「シスチン」を製し、兩者の溶解度、等電點及誘導體の性狀を比較した。

5). 「シスチン」を毛髪より最多量に分取する方法を以て、等電點に於て之を結晶せしめたる濾液より更に銅鹽を以て之を分取する方法を記載した。

本實驗研究をなすに當つて、恩師奥田先生の御懇篤なる御指導を賜つたことを謹謝する。

參 考 文 獻

- 1) ABDERHALDEN: Biochemisches Handlexikon 4, 695.
 - 2) ABDERHALDEN: Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden Abt. I, Teil 7, 33, 176.
 - 3) C. NEUBERG u. P. MAYER: Hoppe-Syer 44, 498, 1905.
 - 4) HOFFMAN and GORTHER: J. Amer. Chem. Soc. 44, 341, 1922.
 - 5) 西崎弘太郎: 蛋白質化學, 192.
 - 6) OKUDA: J. Dep. Agr. Imp. Univ. Kyushu. I, IV, 1925.
 - 7) OKUDA and KATAI: J. Agr. Chem. Soc. Japan. 3, 1097, 1927.
 - 8) OKUDA and KATAI: J. Agr. Chem. Soc. Japan. 5, 549, 1929.
 - 9) OKUDA and KOBAYASHI: J. Agr. Chem. Soc. Japan. 5, 927, 1929.
-

VERSUCHE ÜBER DAS CYSTIN

(Resumee)

Masayoshi OGAWA

In folgendem fasse ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen kurz zusammen.

1) Ich habe zum Cystin Proteinstoff (Gelatin), Kohlenhydrate (Saccharose, Stärke, Cellulose, Agar), Fett und Oel ("Tsubaki"-Oel, Lebertran), Lecithin sowie anorganische Substanzen (Mendel-Osborne'sche Salzmischung) hinzugefügt und hydrolysiert. Mit diesem Material habe ich die quantitative Cystinbestimmung nach Okuda'scher Jodmethode versucht. Das Resultat zeigt, dass der Zahlwert des Cystins beim Vorhandensein des Proteinstoffes mit der theoretischen Zahl beinahe übereinstimmt, aber bei den anderen Fällen der Zahlwert vielmehr kleiner ist. Insbesondere haben darauf die Kohlenhydrate größten Einfluss. Also, wenn man Cystinmenge in natürlichen Substanzen genau bestimmen will, ist es notwendig, dass man zuerst Proteinstoffe von den anderen trennt.

2) Das Vorhandensein der Sulfosalicylsäure übt gar keinen Einfluss auf die Cystinbestimmung (Jodmethode). Ich konnte daher nachweisen, dass man bei der Cystinbestimmung der natürlichen Substanz zuerst Proteinstoffe von den anderen mittelst dieser Säure trennen und hydrolysieren, dann Jodmethode anwenden muss. Dieses Verfahren ist besonders zweckmässig bei der Cystinbestimmung der Muskelsubstanz.

3) Auch in H_2SO_4 -Lösung wie in HCl -Lösung ergibt die Jodmethode zur Cystinbestimmung ebenso exaktes Resultat.

4) Ich habe die 2 Arten Cystine (aktiv und inaktiv) dargestellt, damit konnte ich die Löslichkeit, den isoelektrischen Punkt und Eigenschaften der Derivate miteinander vergleichen.

5) Eine neue Methode ist angegeben, welche möglichst reichliche Cystingewinnung aus Haarmaterial erzielt, d. h. Benutzung der Filtratflüssigkeit nach der Crystallisierung des Cystins in isoelektrischem Punkt.