

(184)

(田村明雄) 蛋白質の単一分子層

蛋白質の単一分子層

田 村 明 雄

現今単一分子層の研究に用ひられてゐる方法は二つに大別する事が出来る。

(1) は Langmuir 及 Adam の方法 (2) は De Noüy の方法である、然し、Langmuir 及 Adam の方法を蛋白の単一分子層の研究に用ふると變性現象が起つて液の表面特性の眞の像を毀す恐れがあると云ふので多く第二の方法が用ひられてゐる。

De Noüy の方法では蛋白液の濃度を順次に薄めてその各の表面張力を測定するのである。斯く色々な濃度の液の表面張力を測定して見るとある濃度に於て表面張力の最小の存在する事を認めるが此は後で説明する様に分子の空間的狀態に關係するものである。

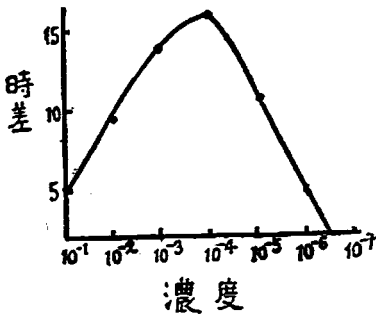
1. 血清の単一分子層

勿論血清は血清アルブミン、血清グロブリン等から成立してゐるものであるから此の場合には純粋な蛋白例ばオバルブミンの場合の様に嚴密な結果は得られないが De Noüy の方法の説明に都合が良いから第一番に述べる事にする。

膠質の表面張力従つて血清の表面張力は時間因子に大なる關係を有するものである事は古くより知られてゐる處である。膠質溶液の新しい表面は已に平衡に達してゐる古い表面よりは遙かに高い表面張力を有してゐる。そして此の二者の値を時差と呼んでゐる。

此の時差は一寸考へると濃度の低下と共に減少する様に思はれるけれども實際

第一圖



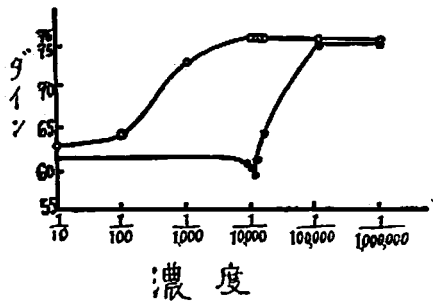
は少くも血清に於ては第一圖に見る様に初めは濃度の低下と共に増加し最高に達した後に再び減少してくる。

此の時差の初めの増加は動的^{*}表面張力が漸次昇高する事に基因するのであつて此の間靜的表面張力は同一高度に止つてゐる、次いで動的表面張力が同一高度(水の表面張力と同じ高度)に止つてゐる間

に靜的表面張力が昇高してきて時差の減少を來すのである(第二圖)。

斯くの如く動的表面張力は時間と共にその値を變ずるから單一分子層の研究はすべて靜的表面張力に因らねばならない。靜的表面張力の異常低下は第二圖に見るが如く液の濃度の變化に基因するものではないからその原因としては(1)機化が起るのか或は(2)浴媒の表面に血清分子が配當するのか此の二つを考へねばならない。

第二圖



然るに機化が起ると考へると此の現象を説明しにくくなるのに反して配當によるものだと考へると都合よく説明がつくのである。

即ち血清の濃度が大である時は血清分子は多層に無秩序に塊り合つて了つて只僅かの表面活性物質のみが表面に突き出してくるに過ぎない(第3圖a)。次に濃度を段々薄めて行くとお互の間に間隙を生じて來るから下層の分子が表面に浮び

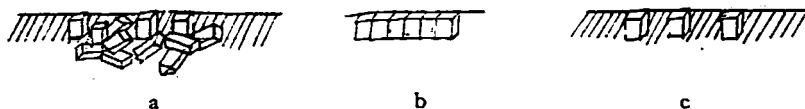
* 液表面が平衡に達した後の表面張力を靜的表面張力と云ひ之に對して平衡に達する迄の表面張力を動的表面張力といふ。液表面が平衡に達するのは普通二時間後である。

(186)

(田村明雄) 蛋白質の単一分子層

出て来て遂に単一分子が皆同じ様に密に表面を充す様になる此の時が最小表面張

第 三 圖



力の出現する時である(第3圖b)。此より更に濃度を薄めると再び分子間に間隙を生じてくるので表面張力は急に増加してくる(第3圖c)。

斯く単一分子層は浴けてゐる總ての分子が液の表面に密に相並んで此を充した場合にのみ成立し得るのであるから最小表面張力を有する濃度の位置は $\frac{\text{表面量}}{\text{量}}$ ($\frac{O}{V}$) なる関係を一定にせねば定められない事になる。例へば血清の濃度が非常に大なる場合でもこれに相當する大きな表面を造つてやればこの擴げられた表面にやはり単一分子層を造り得るけれどもこれに反して小さい表面に単一分子層を造る爲には濃度は遙かに小でなければならない。従つて最小表面張力の位置は係数 $\frac{O}{V}$ で定める事が出来るのである。

De Noüy は直徑 5 cm の時計皿に 2 cc の液體を入れて實驗を行つてゐるが此の實驗では液體の表面が 13.08cm^2 、液と硝子との接觸面が 13.33cm^2 で都合全吸着面は 26.4cm^2 になるから従つて $\frac{O}{V} = \frac{26.4}{2} = 13.2$

家兎の血清には 6.51% の蛋白質が含有されてゐるので、若しこれを単一分子層の生ずる濃度 $\frac{1}{11000}$ に薄めると蛋白質の全濃度は $\frac{1}{168000}$ になる、然るに各時計皿には 2cm^3 の溶液を入れてあるから含有されてゐる全固形物は

$$\frac{2}{168000} = 0.000011\text{ g.}$$

この質量は全表面 26.4cm^2 に擴つてゐるのであるから各 cm^2 には $4.51 \cdot 10^{-7}$ だけ含有されてゐる、又固形蛋白質の比重は 1.275 に等しいから単一分子層の厚さは $3.54 \cdot 10^{-7}$ 即ち $35\text{\AA}$ と云ふ事になる。此の値は無論血清アルブミンと血清グロブリンとの平均の厚さである。

—(紹介)—

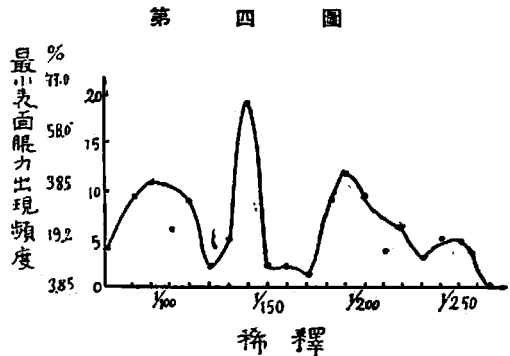
然らば生物の細胞内に於ても斯の如き単一分子層が生じ得るであらうか。もとより生体内に於ける血清の濃度は非常に大で一見単一分子層の成立は起り得ない様に思はれるけれども V が非常に小になると $\frac{O}{V}$ は非常に大になる。例へば 1 cm. の直經の球體では $\frac{O}{V}$ は已に 2500 になる、處が生物細胞の V は更に遙かに小であるから $\frac{O}{V}$ はずつと大きくなり従つて正常の血清の濃度に於ても単一分子層成立の可能性があるわけである。

今赤血球を例にとつて見ると赤血球の表面部の厚さは H. Fick が電氣抵抗法で測定した結果によると $33\text{\AA}$ である。然るに De Noüy が測定した血清の吸着層の厚さは $35\text{\AA}$ であるから両者は眞によく一致してゐる、即ち赤血球の表面には単一分子層が成立してゐる事を想像させる。

II. オバルブミンの単一分子層

オバルブミンの場合は血清の場合と少しく趣を異にして居つて最小表面張力の出現する濃度は一定してゐない

いで $\frac{1}{70000}$ から $\frac{1}{250000}$ の間を移動してゐる、然し今此の表面張力の出現する頻度と液の濃度との關係を求めて見ると第四圖の示す様に大體三つの最小表面張力群が分れてくる。



然し此の三つの山を De Noüy が油酸曹達液でなした様に直ちに分子の三つのデメンションだと考へるのはオバルブミンの様な複雑な構造をもつたものに對しては大膽すぎる。

それで De Noüy 等は次の様な説明を試みた。

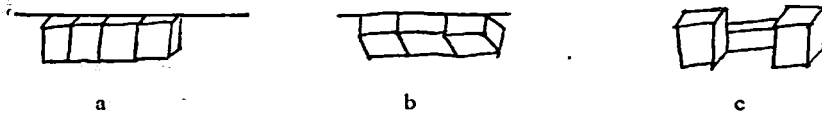
—(紹介)—

(188)

(田村明雄) 蛋白質の単一分子層

オバルブミンでは最小表面張力の出現する濃度は一定はしない、けれども多数の實驗を行つて見ると $\frac{1}{140000}$ 及 $\frac{1}{190000}$ の濃度に於て最も頻度に最小表面張力が出現する此の理由はオバルブミンの分子は長方形であつて $\frac{1}{140000}$ の濃度では分子が長徑を液面に垂直にして並び $\frac{1}{190000}$ の濃度では長徑を水平にして並ぶのであつてその他の場處では分子の一部は垂直他の一部は水平に並んでゐる爲だと云ふのである。

第 五 圖



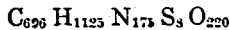
此の假定の元に計算を行つて見るとオバルブミンの長さは $41,7\text{\AA}$ 、厚さは $30,8\text{\AA}$ 、容積は $39,10 \cdot 10^{-21}\text{cm}^3$ 、重さは $51,310 \cdot 10^{-21}\text{g}$

従つて此の重さに Avogadro 恒数を乗ずると分子量 30800 を得る。

今求めた分子量を他の著者の求めた分子量と比較して見ると

De Noüy	20800
Sørensen	34000 (滲透壓測定より)
Cohn	33800 (電觸法より)

オバルブミンの構造式は Osborne の式によると



で分子量は 15703 であるが上の三つの測定値から見るとこの値は二倍せねばならない。従つて分子量は $15703 \times 2 = 31406$

上にあげた三つの値を此の数と比較して見ると De Noüy が単一分子層から求めた値が一番近似してゐるのを見る。

III. 血清アルブミン及ミオプロテインの単一分子層

De Caro 及 Laporta の實驗によれば馬の血清アルブミンは $-\frac{O}{V}=8.87$ の場合に次の如き三つの濃度で臨界最小表面張力を生ずる

$$\frac{1}{180000}, \frac{1}{200000}, \frac{1}{222000}$$

此等の値から分子量を計算すると 66167 になる。此の値は血清アルブミンの分子量の平均値 45000 に比較すると可なり高すぎるが Svedberg 及 Sjögren が超遠心器で測定して得た分子量 67000 ± 2000 と比較して見ると試によく一致してゐる。なほ彼等の實驗で面白いのは水素イオン濃度が最小表面張力の出現に及ぼす影響である。即ち實驗によると此の三つの最小表面張力は等電點(PH 4.7)で最大である、従つて蛋白質は等電點で最もよく配方し最も大きな表面活性を現はすものだと思はれる。

ミオプロテインに於ては de Caro の實驗によると最小表面張力が次の三點に出現する。

$$\frac{1}{37000}, \frac{1}{55000}, \frac{1}{76000}$$

此の第一の最小表面張力ではミオプロテインの 0.000135 g. が總表面 44.35 cm^2 に吸着されてゐるから従つて 1 cm^2 にはその $304 \cdot 10^{-8} \text{ g.}$ が吸着されてゐる、故に無水蛋白の比重を 1.3 とすれば吸着層の厚さは $23.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ である。同様に $\frac{1}{55000}$ の濃度では $14.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$, $\frac{1}{76000}$ の濃度では $11.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ の厚さを吸着層が有してゐる事になる。De Caro は此の各々の厚さはミオプロテイン分子の三つのデメンションに相當するものだと考へて分子容を計算してゐる。即ち $23.3 \cdot 10^{-6} \times 14.9 \cdot 10^{-6} \times 11.8 \cdot 10^{-6} = 4.09 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ 従つて分子質量は $4.09 \cdot 10^{-18} \times 1.3 = 5.31 \cdot 10^{-18} \text{ g.}$ これに Avogadro の恒数を乗すると 3200,000。此の數字は少しく價が高すぎるが de Caro がこの分子容から単一炭素原子容 $\left(\frac{\text{分子容}}{\text{炭素原子数}} \right)$ を計算した値 ($28.8 \text{ \AA}^3$) は他の著者の求めた價とよく一致してゐる。

(190)

(田村明雄) 蛋白質の単一分子層

Langmuir :	パルミチン酸	$31.8\overset{\circ}{\text{\AA}}$
	ステアリン酸	$31.2\overset{\circ}{\text{\AA}}$
	セロチン酸	$29.8\overset{\circ}{\text{\AA}}$
	トリステアリン酸	$28.8\overset{\circ}{\text{\AA}}$
	油 酸	$28.8\overset{\circ}{\text{\AA}}$
	トリオレイン酸	$28.9\overset{\circ}{\text{\AA}}$
De Noüy :	オバルブミン	$31.4\overset{\circ}{\text{\AA}}$
De Caro :	ミオプロテイン	$28.8\overset{\circ}{\text{\AA}}$

文 献

Kolloid. Z. 56 1 (1931)

Arch. di Scienc. biol. 14 Nr. 3 (1930)

" 14 264 (1930)

Jour. Gen. Physiol 6 375 (1924)

Biochem Z. 201 391 (1928)

Equilibres suprficiels des Solutions

Colloïdales (Du Noüy ; Paris 1929)

Koll. Z. 55 36 (1931)

Z. f. Phys. Chem. 147 401 (1930)