

[Agric. Biol. Chem., 48, 1795 (1984)]

**The First and Second Dissociation Constants of Subtilisin BPN'-  
Plasminostreptin Complex Determined by a Polarographic Method,  
and the Effects of pH on Them**

KENJI KANO, TOMONORI KONSE, MOTOKO OKADA,  
TANEKAZU KUBOTA, SACHIKO IBE\*, TOKUJI IKEDA\*,  
MITSUGI SENDA\*

ズブチリシン BPN'- プラスミノストレプトチン複合体の第1および第2解  
離定数のポーラログラフ法による決定, およびそれらの pH 効果

加納健司, 紺世智徳, 岡田素子, 窪田種一, 井部幸子\*  
池田篤治\*, 千田 貢\*

Brdička 電流 (コバルト塩共存下で蛋白質が与える接触水素発生電流) を利用したポーラログラフ法によって,  $10^{-8}$  M オーダーのズブチリシン BPN' (S. BPN') をプラスミノストレプトチン (PS) で直接滴定し, その滴定曲線を, 2段階解離平衡の理論式でカーブフィッティングし, ミクロな第1, 第2解離定数を決定した。その結果, 二量体 PS への S. BPN' の第1段目の結合の自由エネルギー変化は, 第2段目の結合のそれより大きいことがわかった。また, ミクロ解離定数の pH 依存性の解析により, この複合体形成には, 見かけの pKa が8.0と9.4の解離基が関与していることが示された。これらの結果より, 高 pH 側では, 全体として負に帯電した S. BPN' と PS 間の分子間反発が複合体形成に影響することが示唆された。

\* 京都大学農学部

[Chem. Pharm. Bull., 32, 778 (1984)]

**Study on the Prevention of Racemization of Amygdalin**

YUZI TAKAYAMA\*, SATOSHI KAWAI

アミグダリンのラセミ化防止に関する研究

高山雄二\*, 河合 聡

アミグダリンの抗ガン作用は近年論議の対象となっているが, そのジアステレオマーであるネオアミグダリンは全く無効であるといわれている。ところが市販アミグダリン注射液はアミグダリンとネオアミグダリンの混液であることが明らかとなり, アミグダリンよりネオアミグダリンへの異性化の過程がキャピラリーガスクロマトグラフィー (soda-glass capillary column, 10m × 0.28mm, i. d., OV-1, 280°C, isothermal, FID, split-type) で追及された。

その結果, 異性化は熱 (注射液の滅菌操作) によって急速に進行するが, 水素イオン濃度の高い条件ではきわめて安定化することが明らかとなった。92°C, 120分の加熱操作によっても, pH 5.2 (市販注射液の pH) のときに比べ異性化率は pH 2.82で約10%に, pH 2.49で約5%に抑えられた。その理由は, アミグダリンは解離定数  $K=2.88 \times 10^{-9}$  の弱酸であり, 酸性条件下ではそのイオン解離が著しく抑制されるためであると考察された。注射液の酸性化剤としては, アスコルビン酸がビタミンCとしての薬効をも兼ねて有効であることが提言され, さらに加熱操作に対してアスコルビン酸自体はきわめて安定であることも示された。

\* 豊橋技術科学大学