

0.72

Т. Б. ОСБОРН

РАСТИТЕЛЬНЫЕ БЕЛКИ



БИОМЕДГИЗ
1935

59
C-42

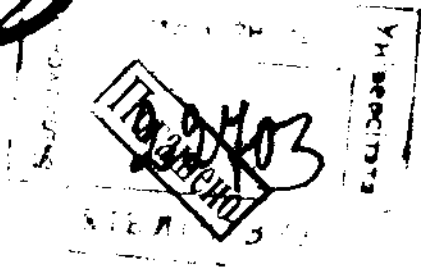
Депозитарий
✓

Т. Б. ОСБОРН

РАСТИТЕЛЬНЫЕ БЕЛКИ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
В. Л. КРЕТОВИЧА и М. П. ЗНАМЕНСКОЙ
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
ПРОФ. А. Р. КИЗЕЛЬ

71409365



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
БИОЛОГИЧЕСКОЙ И МЕДИЦИНСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД
1935

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

THE VEGETABLE PROTEINS

BY

T. B. OSBORNE

Монография Осборна представляет собой одну из ценнейших классических работ по растительным белкам. Книга содержит богатый фактический материал, освещающий способы получения препаратов растительных белков различных видов, свойства этих веществ, вопросы классификации их. Должное внимание уделено и питательной ценности растительных белков. Книга снабжена обширной библиографией. То новое, что было сделано в области исследования растительных белков после выхода в свет последнего английского издания, — дополнено в примечаниях профессором А. Р. Кизель и в списке новейшей литературы по растительным белкам, составленном В. Л. Кретоновичем. Книга предназначена для биохимиков, но представляет значительный интерес и для физиологов.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

38 лет научной работы в одной области уже достаточно, чтобы создать человеку определенный облик. Если эти долгие годы кроме того проведены успешно и плодотворно и работа была направлена по верному пути, то человек, сделавший эту работу, создаст себе мировое незабываемое имя.

Такое имя создал себе умерший несколько лет назад Томас Осборн, приступивший в 1889 г. к исследованию азотистых веществ в растительных семенах, под влиянием С. В. Джонсона, с молодых лет близко и дружественно связанного с Г. Риттхаузенем. Если Риттхаузен начал систематическое изучение белковых веществ в «злаках, бобовых и масличных растениях», то Осборн продолжил, пополнил и поставил на должную современную высоту это изучение. Осборном создана была большая плодотворная школа, продолжателем которой является в настоящее время Г. Б. Викери, заступивший должность Осборна на Коннектикутской сельскохозяйственной опытной станции, директором которой Осборн после Джонсона состоял в течение долгих лет.

Осборн начал свою работу с получения растительных белков и изыскания методов для этого, с установления однородности получаемых препаратов и изучения их разнообразия. После этого он перешел к характеристике и к определению продуктов их распада, затрагивая и отдельные вопросы, касающиеся строения белка.

Третий период его большой деятельности был направлен на изучение влияния «little things»¹ в питании животных, на изучение роли и значения наряду с белками, углеводами, жировыми веществами и витаминов. Вполне естественным в связи с этим был переход на изучение листьев, в частности их белков,—работа, развиваемая

¹ Точный перевод—«мелкие вещи».

и продолжаемая в настоящее время одним из его учеников в Англии—А. Ч. Чибнедем.

Предлагаемая в русском переводе книга Т. Осборна «Растительные белки»—книга, давно признанная классической. Помимо того, что в ней использована большая литература, в ней отражены все работы Осборна в области растительных белков. Если принять во внимание небольшой сравнительно объем книги, то совершенно непонятно, почему до сих пор не существовало ее перевода на русский язык.

Думается, что это могло произойти только от того, что биохимия, одну из глав которой составляет книга Осборна, как самостоятельная наука—наука еще очень новая, молодая, которая только теперь заняла подобающее ей место в ряду других дисциплин.

Книгу Осборна можно горячо рекомендовать всякому работающему в области биохимии и физиологии, будь то уже вполне сложившийся научный работник или только начинающий студент.

Настоящий перевод сделан сотрудниками лаборатории по изучению белка Академии наук СССР М. П. Знаменской и В. Л. Кретовичем, из которых первая перевела главы I—VII, а второй—главы VIII—XII. Список новейшей литературы по растительным белкам, помещенный в конце книги, составлен В. Л. Кретовичем.

Проф. А. К и з е л ь

*Посвящается
САМУЭЛЮ В. ДЖОНСОНУ,
под руководством которого
автор впервые предпринял свои
исследования в области расти-
тельных белков.*

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Хотя белки растений давно привлекли к себе внимание многих химиков, наши современные знания о них находятся лишь в начальной стадии серьезного научного исследования. Выделение и очистка растительных белков представляет так много трудностей, что применявшиеся методы долгое время были слишком примитивны для того, чтобы предпринятая работа могла привести к успешному результату. Развитие методов, употребляемых химиками-«физиологами» при исследовании животных тканей, мощное развитие органической химии и не менее важное ознакомление с употреблением антисептиков и с действием ферментов только недавно сделали возможным продолжение изучения растительных белков с достаточными надеждами на успех.

Познание растительных белков во многих отношениях имеет большое значение для физиологии животных, но эта последняя область науки за истекшие несколько лет разрослась в столь разнообразных направлениях, что ее представители не могли уделять много внимания литературе по растительным белкам. Автор однако считает более целесообразным посвятить настоящую небольшую монографию рассмотрению общих физических и химических свойств растительных белков, нежели перечислению и описанию отдельных известных в настоящее время белков. Он надеется, что при таком методе изложения скорее будут выявлены те преимущества, которыми обладают растительные белки перед животными, при более точном изучении свойств белковых веществ вообще

и что в будущем изучение растительных и животных белков будет более тесно увязано, чем прежде.

Познание химии углеводов было основано главным образом на исследованиях, произведенных с углеводами растительного происхождения, и весьма возможно, что дальнейшее изучение растительных белков значительно продвинет наши знания в области химии белков как животных, так и растительных.

Т. В. О с б о р и

ПРЕДИСЛОВИЕ КО 2-МУ ИЗДАНИЮ

Предсказание, заключавшееся в последних строках предисловия к 1-му изданию, сбылось настолько полно и с момента опубликования первого издания протекло столько времени, что автор вынужден был пересмотреть текст и расширить объем этой монографии.

В течение 13 лет, протекших со времени появления первого издания, развитие биохимии привело к тому, что некоторые главы 1-го издания стали менее важны, значение же других, наоборот, сильно возросло; вследствие этого одни из них пришлось сократить, а другие переработать. Необходимо было также ввести несколько новых глав, касающихся вопросов, приобретших большое значение со времени выхода первого издания.

В результате подобных изменений необходимо было наново написать значительную часть этой монографии.

Кислотные и основные свойства белков, рассматривавшиеся в первом издании, изучались с тех пор многими исследователями, среди которых особенно выделяется проф. Л. И. Гендерсон (L. I. Henderson). Так как эта область в настоящее время далеко вышла за пределы экспериментальных работ самого автора, то проф. Гендерсон любезно согласился написать главу «Отношение белков к кислотам и щелочам». Автор считает долгом отметить значение такого ценного вклада в науку и наряду с этим выражает признательность и благодарность проф. Гендерсону за его участие в изложении современного состояния наших знаний об отношении растительных белков к кислотам и щелочам.

Автор также считает долгом выразить признательность за весьма ценные соображения и за содействие, оказанное ему Х. Б. Виккеру (H. B. Vickery) и А. К. Чибнеллом (A. C. Chibnall) при подготовке главы о скорости гидролиза белков и главы о белках зеленых частей растений.

С особенным удовольствием автор пользуется случаем выразить благодарность Е. Н. Дженкинсу (E. N. Jenkins), директору Коннектикутской сельскохозяйственной опытной станции, за проявленный им интерес и поддержку во всех исследованиях автора, производившихся им в течение последних 35 лет.

Все тем, что автору удалось путем своих исследований сделать для развития этой области знаний, он в значительной мере обязан финансовой помощи Института Карнеджи в Вашингтоне, а также неослабному интересу и поощрению в течение ряда лет как со стороны проф. Р. С. Вудворда (R. S. Woodward), прежнего директора этого Института, так и со стороны его преемника, проф. И. К. Мерриам (I. C. Merriam).

Т. Б. О с б о р н

Г л а в а I

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

В 1745 году Бенкари (Bessari) опубликовал в Трудах Болонской академии отчет о своих опытах с пшеничной мукой, где он описывает разделение ее на две части, одна из которых, по его словам, была подобна «продуктам, извлекаемым из растительных веществ», другая же «напоминала продукт, который, казалось, возможно было извлечь только из веществ животного происхождения». Он говорит, что об этом факте он докладывал Академии еще в 1728 году, однако это сообщение, повидимому, никогда не было опубликовано. Подробно изложив метод, применявшийся им для получения этого особого вещества, известного нам теперь под названием пшеничной клейковины, он описывает в заключение опыты, в которых он сравнивал свойства этого продукта с продуктами животного происхождения и устанавливал различие между поведением этого продукта и других известных веществ растительного происхождения. Для подобных сравнений он применял метод сухой перегонки, причем обнаружил, что продукты перегонки растительных веществ имели кислый характер, тогда как продукты перегонки пшеничной клейковины, подобно дистиллятам из веществ животного происхождения, были щелочные. Далее он производил сравнение продуктов гниения клейковины с продуктами гниения веществ как животного, так и растительного происхождения при одинаковых условиях опыта.

Следующим исследователем, обратившим внимание на клейковину, был Кессель-Майер (Kessel-Meyer) (1759), давший краткое описание способа ее приготовления, а также опытов, иллюстрирующих действие на нее различных растворителей.

Руэлль (Rouelle) (1773, 1) сообщил, что клейкое вещество, содержащееся по данным того времени только лишь в зернах пшеницы, имеется также и в других частях различных растений. Таким же, по его мнению, являлось питательное вещество, из которого образуется творожистая часть молока. Руэлль установил, что оно не растворяется в воде, дает такие же продукты, как и пшеничная клейковина, и может превратиться в вещество, имеющее тот же запах сыра, какой был обнаружен Кессель-Мейером в случае пшеничной клейковины.

Позднее Руэлль (1773, 2) выделил это клейкое вещество из сока болиголова при нагревании его до умеренной температуры и отфильтровывании коагулята, окрашенного в яркозеленый цвет. Путем частичной коагуляции ему удалось получить фракцию, содержащую почти все окрашенные вещества, при более же высокой температуре он получил фракцию, почти свободную от окрашенных веществ. Красящее вещество могло быть извлечено также при экстрагировании коагулята спиртом. Белковая природа этого вещества была доказана на основании исследования продуктов сухой перегонки. Таким образом Руэлль первый показал широкое распространение белковых веществ в различных частях растений.

В том же году появилось обширное исследование Пармантье (Parmentier) (1773, 1), посвященное изучению различных растительных веществ, употребляемых в пищу, причем среди других объектов он обратил внимание на пшеничную клейковину. Он обнаружил, что это вещество, нерастворимое в минеральных кислотах, растворялось в винном уксусе и выпадало в осадок при нейтрализации этого раствора содой, повидимому не изменяя своих свойств. При выпаривании досуха раствора этого вещества в винном уксусе оставался роговидный, желтый остаток, не обладавший гигроскопическими свойствами. При обработке клейковины винным спиртом некоторая часть ее растворялась, причем желтый раствор при выпаривании оставлял прозрачный остаток, издававший при сгорании такой же запах, какой получается при сгорании веществ животного происхождения. Тем не менее Пармантье считал этот остаток камедью. При кипячении с водой клейковина теряла свою растяжимость и связность, подвергаясь повидимому определенным физическим изменениям.

Если клейковину оставить в сухом воздухе при низкой температуре, она даст остаток, который, будучи обработан водой, снова достигает своего первоначального сырого веса; на основании этого он заключил, что в зерне клейковина содержится в безводном состоянии, что при соприкосновении с водой она переходит в гидратированную форму, и что поэтому именно приходится месить тесто.

В другой работе (1773, 2) Пармантье сообщает, что при сушке клейковина теряет $\frac{2}{3}$ своего веса и что получающийся при этом сухой продукт при растирании с водой приобретает снова свою первоначальную клейкость и эластичность.

Затем в 1776 г. Пармантье указывает, что пшеничная мука не дает клейковины только при условии очень сильного измельчения ее, и что клейковина вполне исчезает лишь при проращении зерна.

Приблизительно в это же время Бертолле (Berthollet) опубликовал сообщение о том, что при обработке клейковины азотной кислотой она выделяет азот и становится желтой.

В 1789 г. Фуркруза (Fourcroy) дал обширную сводку о распространении коагулируемых белков в соках различных частей многих растений и описал методику получения препаратов вещества, являющегося по его предположению чистым растительным альбумином. По его мнению растительный альбумин обладает всеми свойствами животного альбумина; далее он приводит ряд сравнений этих двух объектов. Фуркруза был первым исследователем, обнаружившим присутствие двух видов белкового вещества в растениях.

С 1799 по 1805 г. альбумин был обнаружен различными исследователями в соке многих растений и в пасоке деревьев; однако эти исследования добавили лишь весьма немного к опубликованной Фуркруза сводке [см. Дейер (Deyeur) и Вокелэн (Vauquelin) (1797); Вокелэн и Броньяр (Brongniart) (1798), Иордан (Jordan) (1801), Вокелэн (1801/1802, 1802/1803, 1803/1804), Кадэ (Cadet) (1803/1804), Пру (Proust) (1802, 1, 2.), Фуркруза (1802)].

Эйнгоф (Einhof) в 1805 г. обнаружил, что часть пшеничной клейковины растворима в спирту, и описал существование подобных спирторастворимых белковых веществ

во ржи (1805, 2) и в ячмене (1806, 1). Между прочим он предполагал, что вся пшеничная клейковина растворима в спирту, причем он рассматривал это явление как характерную особенность всех растительных белков за исключением альбумина, находящегося в соке растений в растворимом состоянии. Он произвел также обширное исследование составных частей картофеля (1805, 1), ячменя (1806, 1), гороха, бобов (1806, 2) и чечевицы и обнаружил, что семена бобовых содержат такой вид белка, который не растворим ни в спирту ни в воде. Он предполагал, что этот белок принадлежит кособой группе веществ, в то же время он признавал близкое отношение его к клейковине, найденной в зернах злаков. Его исследованиями было таким образом показано существование двух новых форм белка в растениях, и это обстоятельство послужило основанием для дальнейшего изучения этих веществ.

Грэн (Gren) (1809) в своих «Основах химии», при обзоре литературы по растительным белкам, говорит, что клейковина содержит углерод, водород, азот, фосфор и кальций, так как при перегонке она дает продукты, содержащие эти элементы. Далее, ссылаясь на анализы Фуркруа и более позднюю работу Иордана (1801), он устанавливает, что растительный альбумин содержит водород, азот, углерод, серу, кислород и, вероятно, фосфат кальция. Однако он не упоминает о характере доказательств, приводимых этими авторами, на основании которых ими был выведен состав растительного альбумина. Так как он не ссылается на оригинальные статьи ни одного из этих авторов, не было возможности проверить обоснованность его утверждений, являющихся первым сообщением относительно элементарного состава растительных белков.

В продолжение следующих десяти лет число семян, в которых были найдены белковые вещества, мало увеличилось [Браконно (1813), Джон (John) (1814), Сергэн (Seguin) (1814), Вокелэн (1814, 1817), Линк (Link) (1815), Буллэй (Boullay) (1817), Пру (Proust) (1817), Фогель (Vogel) (1818)].

В 1819 г. Таддей (Taddei) разделил пшеничную клейковину на две хорошо характеризуемые фракции, одну из которых, растворимую в спирту, он называет глиадином, другую же—в нем нерастворимую—анимомом. Со-

гласно его наблюдениям в пшеничной муке содержатся три различных белковых вещества.

В 1821 г. Горхэм (Gorham) описывает растворимый в спирту белок, полученный им из семян кукурузы и названный им зеином. Год спустя Бицио (Bizio) (1822, 1, 2) доказал, что зеин является смесью глиадина и зимома, найденного Тэддей в пшеничной клейковине вместе с жиром, причем он рассматривает эту смесь, как подобную пшеничной клейковине.

В 1827 г. Браконно описал белки, входящие в состав семян некоторых бобовых. Полученный из них белок он назвал легумином и показал, что последний образует солеобразные соединения с кислотами.

В продолжение следующих нескольких лет в области изучения растительных белков появилось мало нового [Марсэ (Marcet) (1827), Берцелиус (Berzelius) (1828, 1, 2), Ценнек (Zenneck) (1828), Браконно (1829, 1830, 1831), Гермбштедт (Hermbstädt) (1831), Гей-Люссак (Gay-Lussac) (1833)].

Итак, до этого времени исследование растительных белков ограничивалось лишь изучением распространения их в растениях и более или менее поверхностным описанием их физических свойств и растворимости.

В 1836 г. Буссанго (Boussingault) опубликовал элементарные анализы некоторых растительных белков, чем была начата новая эра в истории их изучения, так как эти анализы вскоре были продолжены Мульдером (Mulder) (1839), Либихом и его учениками [Либиг (Liebig) (1841, 1844), Варрентрап (Varrentrap) и Уилль (Will) (1841), Шэрер (Scherer) (1844), Бэнс-Джонс (Bence-Jones) (1841), Гельдт (Heldt) (1843), Рохлэдер (Rochleder) (1843, 1844)]. Основываясь, вероятно, на результатах этих анализов, очень сходных с данными анализа белков животного происхождения, в 1841 г. Либих выступил с утверждением, что различные виды растительных белков (известных в то время) идентичны с белками животного происхождения того же названия. Он различал 4 белковых вещества, а именно: растительный альбумин, растительную желатину, легумин или казеин и растительный фибрин.

В течение всей предыдущей истории развития знаний о растительных белках вплоть до Либиха идея об идентичности растительных белков с белками животного про-

исхождения, повидимому, являлась повсеместно господствующей, и все усилия исследователей в этой области, очевидно, были направлены в сторону выявления сходства между белками этих двух различных источников. Однако в следующем году Дюма (Dumas) и Каур (Cahours) (1842) опубликовали результаты обширного исследования по элементарному составу большого числа растительных и животных белков. Эти исследования послужили основой дальнейшего расширения знаний о белковых веществах вообще и особенно содействовали новым исследованиям в области изучения растительных белков. Благодаря опубликованному ими тогда новому методу определения азота они имели возможность установить с достаточной ясностью различия в элементарном составе многих белков и показать, что отличия особенно значительны в случае некоторых растительных белков. Предполагавшаяся Либихом (1841) идентичность белков растительного и животного происхождения была таким образом опровергнута, и стало необходимым дальнейшее тщательное изучение растительных белков.

В продолжение следующих десяти лет немного было сделано в смысле расширения знаний о растительных белках, пока Хартиг (Hartig) (1855, 1856) не опубликовал результатов своих обширных исследований над семенами, где он показал, что значительная часть запасного белка присутствует в клетках в форме кристаллов и зерен более или менее определенной структуры. Три года спустя после этого открытия появилось новое исследование Машке (Maschke) (1858, 1859); ему удалось искусственным путем получить кристаллический белок из бразильского ореха (Пара)¹, в котором по описанию Гартига этот белок имеется в форме ромбоэдрических кристаллов.

В 1859 г. Дэни (Denis) показал, что многие белковые вещества как растительного, так и животного происхождения растворяются в нейтральных растворах солей. Это обстоятельство дало возможность химикам выработать совершенно новые способы изолирования и очистки белков. Хотя открытие Дэни и является весьма существенным для современного учения о белковых веществах, особенно

¹Пара—портовый город в Бразилии. У нас этот орех принято называть американским (*Bertholletia excelsa*).—Р е д.

белков из семян, тем не менее значение его в продолжение многих лет не было достаточно оценено.

В 1860 г. Риттхаузен (1862, 1) впервые начал серьезное изучение растительных белков, посвятив многие годы своей деятельности получению препаратов возможно большей степени чистоты и тщательному определению их состава. Результаты его исследований очень расширили познания, имевшиеся в этой области, и стало ясно, что растительные белки встречаются в различных семенах в очень разнообразной форме. Исследования Риттхаузена явились капитальной работой в деле изучения растительных белков, и заслуга, оказанная им развитию этой области знаний, достойна гораздо большего признания, чем это было при его жизни.

В 1876/1877 г. Вейль (Weyl) применил к семенам предложенный Дэни в 1858 г. метод экстракции белка растворами нейтральных солей и показал, что значительное число семян содержит белок, растворяющийся в солевых растворах, причем этот белок обладает свойствами, подобными свойствам глобулинов животного происхождения. Такие растительные глобулины он разделял на две группы—миозины и вителлины, в зависимости от их нерастворимости или растворимости в насыщенных растворах поваренной соли. Выдвигавшаяся им точка зрения на свойства белковых веществ семян получила немедленное широкое признание со стороны физиологов и всех тех лиц, которые имели дело с белками животного происхождения. Так как Вейль заявил, что препараты белков, полученные Риттхаузенем при помощи слабых щелочных растворов, явились уже продуктами видоизменения первоначальных белковых веществ семян, то работы Риттхаузена скоро были дискредитированы, как не дающие возможности судить о белках, действительно входящих в состав изучавшихся им семян.

Хотя Риттхаузен и показал вскоре (1880, 1881, 1, 2, 3; 1882, 3, 5; 1884, 2), что многие из его препаратов в значительной степени или даже полностью растворялись в растворах солей и очевидно тем самым в большинстве случаев сохраняли в неизменном виде свою первоначальную растворимость, и хотя продукты, получаемые путем непосредственной экстракции семян нейтральными солевыми растворами, во многих случаях были вполне сход-

ны с теми препаратами, которые он описывал ранее, — физиологи продолжали относиться пренебрежительно и недоверчиво к его утверждениям.

Прекратившиеся исследования Риттхаузена в этой области были продолжены автором этой книги и велись им в продолжение последующих двадцати лет. В течение этого времени немногие другие исследователи — и то случайно — занимались специальными вопросами, связанными с химией растительных белков, но ни одним из них не было произведено сколько-нибудь полного и обширного исследования этих веществ. Так как работы Риттхаузена являлись далеко не исчерпывающими и оставляли вопрос настолько неясным, что не было возможности сделать каких-либо определенных заключений в отношении многих из произведенных им исследований, автор обратился вновь к исследованию веществ, с которыми имел дело Риттхаузен, надеясь таким путем разрешить некоторые неясности, имевшиеся в работах последнего.

Усилия Риттхаузена были направлены главным образом в сторону установления тождества белков, получаемых из различных семян; повидимому основанием к тому служила мысль, что в природе встречается сравнительно небольшое число растительных белков. Автор этой книги, убедившись, что идентичность столь сложных химических соединений, какими являются белки, не могла быть установлена ни одним из применявшихся в то время методов, старался, наоборот, установить постоянные различия между белками, выделяемыми из различных растений. Идя по этому пути, он скоро доказал, что почти все белки семян различных видов, которые Риттхаузенем рассматривались как подобные, — на самом деле были неодинаковы, и дальнейшее исследование показало, что нет таких двух видов семян, за исключением систематически близких друг к другу, которые содержали бы одинаковые белки. Даже семена этих родственных форм дают препараты, в полном сходстве которых можно сомневаться. Так например, очень близкие друг другу семена ржи и пшеницы содержат растворимые в спирту белки, отличающиеся, насколько это было установлено, только по своему удельному вращению; однако это различие повидимому уже является постоянным и характерным для белка.

71409365

Опыты по анафизаксии, произведенные проф. Х. Г. Уэллсом (Wells) (Уэллс и Осборн, 1911), с препаратами, полученными автором, дали возможность установить почти бесконечное разнообразие растительных белков и существование тождества между ними, повидимому, лишь в случае получения их из семян очень близких видов. В этом отношении животные и растения похожи друг на друга. После того как Коссель (Kossel) и Фишер (E. Fischer) разработали методы определения аминокислот, образующихся при полном гидролизе белков, растительные белки приобрели особый интерес. Автором и его сотрудниками, а также Абдергальденом (Abderhalden) и другими были произведены подобные анализы многих из них. Результаты этих анализов подтвердили существование больших различий между белками семян, что намечалось еще ранее при применении более простой и менее точной методики.

Таким образом было дано химическое обоснование для дифференциации белков, и с тех пор эти вещества, долгое время неизвестные химикам-органикам, стали привлекать к себе внимание. Так как многие из растительных белков, находящихся в семенах и употребляемых в пищу как человеком, так и животными, сильно отличаются по аминокислотному составу не только друг от друга, но и от белков из пищевых веществ животного происхождения, Осборном и Менделем (Mendel) в 1910 г. были начаты обширные исследования по определению их относительной питательной ценности. В 1915 г. Департаментом земледелия Соединенных Штатов под руководством С. О. Джонса (C. O. Johns) было предпринято исследование растительных протеинов, причем были получены многие ценные данные как им, так и его сотрудниками.

Пожалено

Глава II

РАСПРОСТРАНЕНИЕ БЕЛКОВ В РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТЯХ РАСТЕНИЙ И ИХ ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Белки найдены в живых частях всех растений. В растворенном состоянии они встречаются в циркулирующих соках и в растворах клеточных вакуолей, т. е. в клеточном соку. В полурасстворенном состоянии они находятся в протоплазме, в твердом же виде они накапливаются в качестве запасного белка в клетках семян, клубней, луковиц, почек и корней.

Во многих клетках твердый белок находится в виде хорошо образованных кристаллов различной формы; в других случаях он встречается в виде неправильных, полукристаллических образований с гранями и углами на некоторых участках поверхности, а также в виде правильных или несколько искривленных сферитов; все эти разнообразные формы были найдены в алевроновых зернах; наконец твердые белки встречаются в аморфном мелкозернистом состоянии, обычно называемом алевроном. В семенах запасный белок находится обычно вместе с заполняющими клетки безазотистыми запасными питательными веществами, крахмалом, жиром и т. п., образуя тонкий слой сухой протоплазмы между ними и клеточной стенкой.

У большинства однодольных растений клетки эндосперма и зародыша занимают разные части семени. При полном созревании таких семян ткани эндосперма состоят из клеток, почти целиком занятых запасными питательными веществами, вследствие чего тонкий слой протоплазмы, прилежащий к клеточной стенке, образует лишь очень незначительную часть клеточного содержимого. Ткани зародыша содержат белок в соединении с более разнообразными веществами, нежели это наблюдается в

клетках эндосперма; богаты им и ядерные клетки, в которых значительная часть белка, находясь в особой форме связи с нуклеиновой кислотой, представлена повилиному хроматиновым веществом ядра. В этой части семени химические процессы более сложны, нежели в клетках эндосперма, так как процессы обмена зародыша требуют, очевидно, большего разнообразия веществ, чем в клетках эндосперма созревшего семени, главная функция которого состоит в доставлении питания развивающемуся впоследствии зародышу.

У большинства семян двудольных растений клетки, содержащие запасной белок, распределены между клетками зародышевой ткани (семядоли.—Ред.). В корнях, луковицах и клубнях твердый запасный белок находится внутри клеточного сока часто в форме кристаллов.

Относительно химических свойств каких бы то ни было растительных белков, за исключением белков семян, известно мало. Белки, находящиеся в физиологически активных клетках и соках растений, почти не изучены благодаря сравнительно незначительным количествам, в которых они встречаются, а также вследствие трудности отделения их друг от друга.

Весь белок содержится в различных частях семени: в клетках эндосперма в качестве запасного белка, в протоплазме этих клеток, а также в цитоплазме и ядре клеток, образующих ткани зародыша. Так как в большинстве случаев механическим путем невозможно отделить различные части семени в количестве, достаточном для исследования их белков, то естественно, что вытяжки из целого семени содержат смесь белков из разных его частей.

Опыт показывает, что это действительно так, так как тщательным исследованием вытяжек из всех до сих пор изученных семян в них установлено присутствие нескольких различных видов белка. Следовательно не весь белок, содержащийся в семени, является запасным белком. Вытяжки из семян, кроме относительно значительного количества одного или двух типов белка, являющихся явно запасными белками семени, постоянно содержат еще некоторые количества белка с явно отличными свойствами. Вероятно, большая часть этого последнего получается как из клеток зародыша, так и из протоплазмы клеток эндосперма. Для большинства семян это не было доказано

с полной очевидностью; в случае же пшеницы зародыши были отделены в сравнительно чистом состоянии при обычном техническом помоле, и изучение этого продукта показало, что белки, получаемые из целого семени лишь в незначительном количестве, в муке зародыша присутствуют в довольно больших количествах. Белки зародыша как по физическим, так и по химическим свойствам отличаются от белков эндосперма и в большей степени сходны с физиологически активными белками животных тканей. Эти белки зародыша находятся в соединении с большим количеством нуклеиновой кислоты, вследствие чего из муки зародыша были выделены продукты, сходные с нуклеопротеидами и нуклеинами.

Осборн и Фурхис (Vooghees) (1893) [см. также Франкфурт (Frankfurt) (1896) и О'Брин (O'Brien) (1895)] нашли, что мука из целых зерен яровой и озимой пшеницы содержит количества белков, приводимые в нижеследующей таблице:

	Яровая пшеница %	Озимая пшеница %
Глютенин	4,68	4,17
Глиадин	3,96	3,90
Глобулин	0,62	0,63
Альбумин	0,39	0,36
«Протеоза»	0,21	0,43

Из муки зародыша пшеницы Осборн и Кэмпбелл (Campbell) (1900) не получили ни глиадина, ни глютеина; альбумина же они получили 10%, глобулина 5% и около 3% «протеозы». Мука зародыша содержит довольно много ядерных клеток¹, а следовательно и большое количество нуклеиновой кислоты, которая извлекается в соединении с белками, хотя много ее остается в остатке муки в виде нерастворимого соединения с белком. При рассмотрении этих фактов очевидно, что часть глобулина, альбумина и протеозы, получаемых из целого зерна, первоначально находилась в тканях зародыша; некоторая часть упомянутых белков могла получиться и из клеток эндосперма, возможно из тех незначительных количеств протоплазмы, которую они содержат. Подобные соотно-

¹ Автор имеет в виду несомненное преобладание ядерной массы в зародыше сравнительно с эндоспермом.—Р е д.

шения должны существовать и в случае других семян, так что белки, находящиеся в вытяжках в незначительном количестве, могут рассматриваться скорее как происходящие из зародыша и протоплазмы, нежели из запасного белка семени. Так, семена конопля, белок которых в значительной степени представлен кристаллическим эдестинном, содержат, кроме того, очень небольшое количество примеси одного или двух белков, коагулирующих при нагревании вытяжек около 80°, а также незначительное количество белка, который растворяется в кипящей воде.

Белки семян были объектом обширных исследований, и теперь мы довольно много знаем относительно химических и физических свойств белков различных видов растений. Большая часть их принадлежит несомненно к запасным белкам семян и может рассматриваться как продукт обмена растения, который в вполне созревшем семени не принимает более участия в физиологических процессах. Таким образом запасные белки в некотором смысле аналогичны продуктам выделения, про которые Пфеффер (Pfeffer) сказал¹: «все протоплазматические образования, выделяющиеся наружу и теряющиеся для растения или не принимающие более участия в процессах обмена растения, могут рассматриваться как экскреторные вещества».

Запасные белки семян в некотором смысле находятся в такой же связи с физиологически активными тканями материнского растения, как альбуминоиды или склеропротеиды животного с его физиологически активными тканями; запасный белок созревшего семени имеет даже меньше отношения к живым создавшим его тканям растения, чем это имеет место в случае альбуминоидов волос, рогов и копыт по отношению к живым тканям у животного.

Эта физиологическая аналогия с некоторыми ограничениями простирается и на химические особенности этих веществ. Подобно животным альбуминоидам, запасные белки семян более устойчивы по отношению к химическим и физическим агентам, чем белки, принимающие участие в построении живой протоплазмы животного; да-

¹ Pfeffer W., The physiology of Plants, p. 131, Second Edition, 632 pp., Translated by Alfred J. Ewart, Oxford, 1900.

лее, подобно большинству альбуминоидов, они отличаются более значительными колебаниями содержания какой-либо одной или нескольких аминокислот, образующихся при их гидролизе, чем это наблюдается в случае физиологически более активных белков как растительного, так и животного происхождения, за исключением протаминов. Так, гリアдин пшеницы и гордеин ячменя дают более 40% глютаминовой кислоты, в то время как фиброин шелка дает 56% гликокола и 21% аланина. Растворимые в спирту белки дают основных аминокислот так же мало, как и некоторые из альбуминоидов, например эластин и кератин. Такого большого различия не найдено между отдельными физиологически активными белками растений или животных, и в этом отношении многие белки семян и альбуминоиды имеют резкие структурные отличия от белков тканей.

В то же время белки семян имеют большое преимущество для химического изучения перед альбуминоидами, так как в противоположность большинству последних они могут быть получены в растворимой форме и очень часто в кристаллическом состоянии, что позволяет легче осуществить их очистку, нежели это имеет место в случае нерастворимых альбуминоидов.

Вследствие относительной стойкости большинство запасных белков семян может быть подвергнуто в широкой мере фракционированному осаждению, причем могут быть сравнены физические и химические свойства последовательных фракций. Благодаря этому растительные белки дают возможность иметь дело с более определенными и лучше характеризуемыми препаратами, чем большинство известных белков животного происхождения. Изучение их дало гораздо больше в смысле пополнения наших знаний в химии белковых веществ, чем изучение белков, полученных из каких-либо других источников, за исключением казеина из коровьего молока.

Еще самыми ранними наблюдениями над растительными белками было установлено, что свежее отжатый сок растений при нагревании дает коагулат, состоящий главным образом из белка. Если не считать многочисленных наблюдений гистологов над поведением белка в растительных клетках, то нам известно очень немного относительно природы белкового вещества в листьях и стеблях

растений. Осборн, Уакмен (Wakeman) и Ливенуорт (Leavenworth) (1921), а также Чибнелл и Шрайвер (Shryver) (1921) выделяли такие белки: первые—из листьев шпината и зеленого растения альфальфы, а последние—из листьев капусты, бобов и также шпината.

Благодаря этим исследованиям выяснилось, что лишь незначительная часть белка листьев находится в прозрачном отжатом соке в растворенном состоянии. Большая часть этого белка коагулирует при прибавлении спирта или при нагревании. Значительная же часть белка листьев нерастворима в тех растворителях, какие применяются обычно для извлечения белков.

Большая часть изученных до сих пор семян белков растворима в нейтральных солевых растворах, из которых они могут быть осаждены при разбавлении или путем диализа. Насколько известно, в тех случаях, когда белок встречается в клетках семян в форме кристаллов или сферитов или же в виде частично кристаллической массы, значительное количество белка, осаждающееся при диализе, может быть получено в форме подобной или даже идентичной той, в которой белок существовал в семени. Семена алаков, белок которых находится в тонкозернистом состоянии и не имеет определенной структуры, дают сравнительно небольшие количества белка, растворимого в солевых растворах. Белки, извлекаемые из многих семян, при получении, повидимому, не изменяют своих свойств. Кристаллические и сфероидальные образования, в виде которых эти белки существуют внутри клеток, могут быть получены искусственным путем при диализе их солевых растворов.

В клетках эндосперма, где белок чаще всего находится в форме кристаллов или небольших сферитов, можно обычно наблюдать шаровидное образование, в значительной мере состоящее из нерастворимых минеральных веществ, обыкновенно называемое глобoidом.

Такой глобoid образуется из растворимых минеральных солей, содержащихся в клеточном соку, и возможно, что в случае, когда благодаря образованию какого-либо нерастворимого соединения компоненты клеточного сока удаляются из раствора, и тем самым концентрация солей в клеточном соке соответственно понижается—белок на-

чинает осаждаться подобным же образом, как это происходит при удалении солей во время диализа.

Как уже было установлено, белки, извлекаемые из семян, получают в различном виде, представляя явно неодинаковые белковые вещества. Растворимость белковых веществ различных семян варьирует в очень широких пределах, но в общем установлено, что часть из них растворима в воде, часть растворима в нейтральных солевых растворах, часть же нерастворима ни в одном из этих растворителей, но растворяется в разбавленных растворах кислот или щелочей; в случае семян злаков часть белков растворима также в спирту при концентрации его от 70 до 90%. Белки, извлекаемые из семян этими различными растворителями, будут рассмотрены более подробно в дальнейшем.

Глава III

ХИМИЧЕСКАЯ ИНДИВИДУАЛЬНОСТЬ БЕЛКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Так как белки не обладают всеми теми физическими и химическими константами, которыми химики обычно пользуются с целью установления индивидуальных отличий какого-либо органического химического продукта, получение их в виде надежных химически чистых препаратов представляет необычайные трудности; другими словами, белки не обладают ни одним физическим свойством, на основании которого можно было бы составить какое-либо суждение относительно их определенной химической индивидуальности. Лучшее, что можно сделать в настоящее время,—это установить постоянство элементарного состава в последовательно осаждаемых фракциях изучаемого белка и возможно более тщательно показать постоянство физических свойств и продуктов гидролиза этих фракций. В том случае, если наблюдается различие в составе или в свойствах между последовательными фракциями какого-нибудь белкового препарата, не может быть сомнения в том, что исследуемое вещество является смесью. Поэтому в настоящее время мы можем считать лишь те белки индивидуальными телами, повторное тщательное фракционирование которых не показало нам, что мы имеем дело со смесью; мы должны ждать разработки новых методов исследования прежде, чем какой-либо из белков окончательно признать химически однородным телом¹. Как бы то ни было, многие из известных нам в настоящее время белков обнаруживают такое постоянство в составе и свойствах, что по крайней мере те-

¹ Путем фракционирования удалось показать неоднородность таких белков, относительно индивидуальности которых до того не было сомнений.—Р е д.

перь мы можем с достаточным основанием считать их за индивидуальные вещества.

В течение последнего времени изучение реакций анафилаксии показало, что можно установить химическое тождество белков посредством биологической реакции, и Уэллс (Уэллс и Осборн, 1911) произвел обширное сравнительное исследование многих белковых препаратов, приготовленных в лаборатории автора этой книги. Некоторые белки, полученные из различных растительных видов, несмотря на их почти полную идентичность в химическом и физическом отношении, не давали друг с другом реакции анафилаксии, в то время как другие белки из систематически близких видов и, вероятно, химически тождественные друг с другом реагируют так же сильно, как это наблюдается в случае препаратов одного и того же вида. Эти опыты показали, что каждый сорт семян содержит несколько химически различных белков и нет двух видов семян, за исключением семян растений, очень близких в систематическом отношении, которые содержали бы химически тождественные белки. В настоящее время реакция анафилаксии является, повидимому, лучшим способом для установления возможного химического тождества препаратов белка из различных источников.

Таким образом можно вывести заключение, что в растениях существует почти бесконечное количество химически различающихся между собой белковых веществ. Изучение в отдельности каждого из всех существующих растительных белков потребовало бы безнадежно долгой работы. В то же время важно иметь несколько хорошо охарактеризованных представителей различных типов белков, которые послужили бы материалом для изучения физического и химического характера этой важной группы веществ. В течение истекших 30 лет автор и его сотрудники сконцентрировали свое внимание на приготовлении нескольких белков различных групп семян, которые по своим физическим свойствам и по химическому строению казались особенно удобными объектами для дальнейших исследований.

В связи с этим необходимо остановиться на современных данных, указывающих на возможность отделения этих белков как друг от друга, так и от сопутствующих им веществ, так как вообще принято было думать, что

надежда на успех в этом отношении мала, поскольку очень велики трудности, встречающиеся при таком разделении. Большинство известных теперь белков семян растворимо в растворах солей, из которых они могут быть осаждены при диализе в виде кристаллов или сферитов, довольно крупных по сравнению с мелкими частичками аморфного осадка¹. Осаждение из раствора происходит очень медленно в форме плотного осадка, адсорбирующего сопутствующие вещества в гораздо меньшей степени, чем это наблюдается в случае аморфных объемистых осадков большинства протеинов животного происхождения.

Хорошим примером этого факта является то, что главный белок семян клещевины², как это было установлено Осборном, Менделем и Гаррисом (Harris), может быть совершенно освобожден при одном только переосаждении путем диализа от малейших следов каких-либо ядовитых веществ несмотря на то, что раствор, из которого выделяется белок при первом диализе, содержит значительные количества чрезвычайно ядовитого рицина. Если рицин и не является белком, то он все же настолько тесно связан с воднорастворимым белком, что почти количественно осаждается вместе с ним. Отсюда можно сделать вывод, что отделение глобулина клещевины от водно-растворимого белка достигается полностью уже при однократном переосаждении путем диализа. Этот факт является хорошим примером возможности отделения белков друг от друга в подобных условиях.

Дальнейшим примером указанного поведения растительных белков является реакция анафилаксии. Как хорошо известно, чрезвычайно ничтожного количества белка достаточно для того, чтобы сделать морскую свинку очень чувствительной к последующим дозам того же самого белка. Во многих случаях Уэллс и Осборн (1915) обнаружили, что препараты растительных белков, полученные путем повторного переосаждения при диализе или при разбавлении, были настолько освобождены от воднорастворимого белка тех же семян, что чувствительности к ядовитым дозам последнего не наблюдалось. Это происходило даже в том случае, если для сенсibilизации

¹ Удачная кристаллизация происходит лишь при получении белка из свежих семян.—Р е д.

² Глобулин.—Р е д.

были употреблены довольно значительные количества белков, полученных диализом или разбавлением. Таким образом оказывается возможным весьма совершенным образом отделять один от другого два различных белка в случае их совместного присутствия в одном и том же растворе.

Тот факт, что большинство растительных белков настолько полно может быть освобождено от примеси углеводов, что их препараты не дают ни малейших следов реакции Молиша, показывает с полной очевидностью, что белки могут быть совсем очищены от подобных небелковых примесей.

Глава IV

КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

Химическая классификация должна была бы основываться на определенных химических свойствах индивидуализированных веществ, но такого рода классификация белков в настоящее время очевидно невозможна. Тем не менее желательно все же иметь некоторую схему, которая определенным образом охватывала бы все белки. Попытки классификации основывались до сих пор главным образом на растворимости белков при различных условиях. Этот метод классификации во многих отношениях оказался неудовлетворительным и недостаточным, но, повидимому, в настоящее время он является наиболее приемлемым. Были сделаны попытки установить большее единообразие в международной классификации белков с целью придать более определенное и общепринятое значение различным терминам, употребляемым при описании и классификации белков.

С этой целью английским¹ и американским² обществами были организованы комиссии для выработки единой схемы классификации белков. Схемы, предложенные этими комиссиями, не имеют серьезных различий. Так как классификация, предложенная американской комиссией, более детализована и включает также и растительные белки, то она и принята в этой монографии.

Эта схема включает следующие группы:

¹ Proteid Nomenclature. Report of Committee, J. Physiol., 35, XVII—XX, 1907.

² Recommendations of the Committee on Protein Nomenclature, Amer. J. Physiol., 1908, 21, XXVII—XXX, а также Proceedings of the American Society of Biological Chemists, I, 142—145, 1908.

I. Простые белки:

- а) Альбумины
- б) Глобулины
- в) Глютелины
- г) Проламины (спирто-растворимые белки)
- д) Альбуминоиды
- е) Гистоны
- ж) Протамины

II. Сложные белки:

- а) Нуклеопротеиды
- б) Глюкопротеиды
- в) Фосфопротеиды
- г) Гемоглобины
- д) Лецитопротеиды

III. Производные белков:

- 1. Первичные производные белков
 - а) Протеины
 - б) Метапротеины
 - в) Коагулированные белки
- 2. Вторичные производные белков
 - а) Протеозы
 - б) Пептоны
 - в) Пептиды.

Растительные белки принадлежат к тем группам, которые были установлены впервые в связи с изучением животных белков; однако определения, даваемые этим группам и обычно приводимые в руководствах по белкам, должны быть до некоторой степени изменены в соответствии с тем, что сюда следует включить те растительные белки, которые в своих существенных признаках сходны с животными белками, относимыми к той или иной группе.

Все тщательно изученные белки семян относятся к группе простых белков; что же касается тех из них, которые предположительно относились к сложным белкам, то никаких доказательств о принадлежности их к этой группе получено не было, хотя весьма возможно, что представи-

тели этой группы свойственны растениям и могут в изобилии существовать в их живых клетках. Так, большая часть белка шпината или листьев альфальфы может быть извлечена разбавленной щелочью только после предварительного нагревания в ней в течение некоторого времени, что заставляет предполагать, что половина белка становится растворимой в разбавленных щелочах или кислотах только после гидролиза. Факты, подобные этому, означают, что белок может быть соединен с флавоно-подобными комплексами. Если бы это было так, это значило бы, что в данном случае имеется до сих пор неизвестный сложный белок. Окончательных доказательств, подтверждающих эту точку зрения, до сих пор получено не было.

Присутствие нуклеопротеидов часто описывается в растительных клетках и, возможно, что они действительно встречаются в них, но если под названием нуклеопротеидов понимать какую-то другую форму соединения белка с нуклеиновой кислотой, нежели в простой соли или нуклеате, то надо согласиться с тем, что явных доказательств существования нуклеопротеидов получено не было. Соединения нуклеиновой кислоты с белком были изолированы из зародышей пшеницы, но исследование выделенных продуктов показало, что они не являются чем-то другим, чем нуклеатами белка. Фосфопротеиды, подобно казеину или вителлинам яичного желтка, никогда из семян получены не были, хотя нередко и можно встретить утверждения, что большая часть белков семян принадлежит к этой группе белков. Лецитопротеиды, а также глюкопротеиды до сих пор в растениях не обнаружены, хотя возможно, что они существуют в физиологически активных тканях, которые до настоящего времени мало изучены с химической точки зрения.

Простых белков, похожих на альбуминоиды или протамины, в растениях не было найдено. Некоторые из глобулинов семян похожи на гистоны по высокому содержанию азота и диаминокислот, но все же нет никаких оснований предполагать, что между ними существует какая-либо связь.

Большинство глобулинов семян, в противоположность глобулинам животного происхождения, неполностью коагулирует при нагревании их слабо кислых растворов, в не-

которых же случаях глобулин не коагулирует вовсе. Их отношение к насыщенным солевым растворам также различно: так, многие из них не осаждаются при насыщении их растворов сульфатом магния или при полунасыщении сульфатом аммония. Тем не менее, все они осаждаются из солевых вытяжек семян при разбавлении или диализе и на основании этой особенности, характерной для глобулинов, должны быть отнесены именно к этой группе белков. Термин «глобулины» вначале был применен к тем белкам, которые не растворяются в воде, но легко растворяются в разбавленных солевых растворах, откуда они могут быть осаждены при разбавлении или диализе. Почти всюду применяющийся теперь биохимиками метод отделения глобулинов от альбуминов, основанный на полунасыщении их растворов сульфатом аммония, не может быть применен к растительным белкам, так как многие из них, будучи согласно вышеприведенному определению в полном смысле слова глобулинами, тем не менее осаждаются лишь в случае насыщения их растворов более чем наполовину. Вместе с тем, различие между глобулинами и др. видами белков, основывающееся на растворимости глобулинов в разбавленных солевых растворах, является одним из наиболее удобных способов классификации большей части известных белков, получаемых из семян. Таким образом, к сожалению, метод, введенный для различения глобулинов, не может быть применен к одной из наиболее полно охарактеризованных и наиболее полно представленных групп растительных белков. Автор полагает, что методика полунасыщения должна быть оставлена, дабы устранить существующую в этом вопросе путаницу.

На основании некоторого сходства с протеозами, особенно с гетеропротеозами, было высказано предположение, что многие глобулины семян принадлежат к этой группе. Опыты с эрепсиноподобным ферментом из *Penicillium camemberti* [Докс (Dox) 1909] показали, что в то время, как этот фермент быстро гидролизует казеин, он не оказывает никакого действия ни на один из испытанных белков различных семян, включая сюда и типичные глобулины. Весьма вероятно поэтому, что глобулины семян построены подобно истинным или простым белкам животных тканей и жидкостей, на которые эрепсин не действует.

Немногие из белков семян обладают свойствами альбуминов, т. е. растворяются в воде и коагулируют при нагревании. Тем не менее, от животных альбуминов они отличаются по своему отношению к насыщенным солевым растворам; так, некоторые из них осаждаются при насыщении их растворов поваренной солью или сульфатом магния, некоторые же—при меньшем чем в половину насыщении сульфатом аммония.

В семенах найдены две группы белков, не имеющие представителей среди животных белков, а именно проламины и глютелины. Первые из них являются одной из наиболее точно охарактеризованных групп белков, так как различные ее представители легко растворимы в 70—80% этиловом спирту, некоторые же из них прекрасно растворимы даже в 90—92% спирту. Они растворимы также во многих других спиртах. Проламины резко отличаются от других белков по составу, так как все те из них, которые были до сих пор гидролизованы, дают относительно большое количество амиака, глютаминовой кислоты и пролина, очень незначительное количество аргинина и гистидина и очень мало или даже совсем не дают лизина.

К группе глютелинов относят те белки, которые не извлекаются из семян нейтральными растворителями, но легко извлекаются очень разбавленными щелочами.

Известен только один наиболее полно изученный представитель этой группы—это глютелин из пшеничной муки, но оказывается, что и во многих других семенах существуют белки, обладающие подобной же растворимостью.

1. ПРОСТЫЕ БЕЛКИ

а) А л ь б у м и н ы

Вскоре после того, как Беккарп обнаружил существование белкового вещества в пшеничной муке, было доказано также присутствие коагулирующих протенинов в соках разных частей многих растений. На основании сходства этих веществ с альбумином куриного яйца долгое время их называли альбуминами. В результате дальнейших работ в области изучения белков термин «альбумин» стали применять лишь к тем белкам, которые растворяются в чистой воде и коагулируют при нагревании. Животные альбумины не осаждаются при насыщении их

нейтральных растворов поваренной солью или сульфатом магния. Растительные альбумины, наоборот, в большинстве случаев осаждаются при насыщении их растворов той или другой солью и включаются в группу альбуминов на основании их растворимости в воде при нейтральной или слабокислой реакции и их коагуляции при нагревании. Не всегда легко бывает решить, принадлежит ли растительный белок действительно к альбуминам, так как во многих случаях очень трудно установить, растворяется ли испытуемое белковое вещество в воде само по себе или же его растворимость обуславливается присутствием незначительных примесей солей, оснований или кислот.

Так, некоторые семена бобовых содержат леугмелин, растворяющийся, повидимому, в чистой воде; однако, при продолжительном диализе он частично осаждается. Подобные осадки, однако, нерастворимы в солевых растворах и, вероятно, они получаются лишь в результате денатурации белка. Трудно установить, наступает ли в этих случаях денатурация перед осаждением, или же осаждение происходит вследствие полного удаления солей, и денатурация следует потом; во всяком случае относительно растворимости подобных белков в воде существуют большие сомнения. Благодаря незначительным количествам, в которых альбумины до сих пор получались из семян, и вследствие трудностей, возникающих при желании полностью отделить их от сопутствующих им глобулинов, окончательного доказательства, подтверждающего для многих белков их природу настоящих альбуминов, — до сих пор получено не было. В настоящее время эти белки должны рассматриваться как альбумины, поскольку их свойства ближе всего подходят к характерным особенностям этой группы белков. Лейкозин из пшеницы является наиболее хорошо изученным растительным альбумином в отношении его растворимости в воде; было найдено, что он полностью растворяется в растворах, содержащих действительно лишь следы минеральных веществ. Большинство семян и по всей вероятности большая часть растительных соков дают белки, которые в такой же степени могут быть отнесены к группе альбуминов, как и любые из подобных белков животного происхождения. Наиболее полно охарактеризованными растительными альбуминами являются:

Лейкозин, найденный в семенах	{	Пшеницы— <i>Triticum vulgare</i> (Осборн, Фурхис, 1893; Осборн и Кэмпбелл, 1900)
		Ржи— <i>Secale cereale</i> (Осборн, 1895, 1)
		Ячменя— <i>Hordeum vulgare</i> (Осборн, 1895, 2)
Легумелин (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 5), найденный в семенах	{	Гороха— <i>Pisum sativum</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 1)
		Конских бобов— <i>Vicia faba</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 3)
		Вики— <i>Vicia sativa</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 4)
		Сои— <i>Glycine hispida</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 6)
		Чечевицы— <i>Ervum lens</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 2)
		Бобов, «adzuki»— <i>Phaseolus radiatus</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1897, 5)
Фааселин, найденный в семенах	{	Коровий горох— <i>Vigna sinensis</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1897, 4)
		Фасоли— <i>Phaseolus vulgaris</i> (Осборн, 1894, Уотерман (Waterman), Джонс (Johns) и Джонс (Jones), 1923)
Рицин, найденный в семенах	{	Клещевины— <i>Ricinus communis</i> (Осборн, Мэндаль и Гаррис, 1905)

В небольшом количестве альбумины найдены в большинстве других семян; однако они далеко еще не изучены и не получили определенных названий.

б) Г л о б у л и н ы

Присутствие в семенах белковых веществ, растворимых в нейтральных солевых растворах, впервые было обнаружено Дэни (1859) и позднее подтверждено Гоппе-Зейлером (Hoppe-Seyler) (1866—1871, 1). Дэни нашел, что подобные вещества могут быть извлечены из растительных тканей с помощью растворов поваренной соли. При исследовании большого числа семян Вейль (1876, 1877) обнаружил, что все они содержат белок, растворимый в растворах поваренной соли. Он подразделял извлекаемые таким путем глобулины на две группы—вителины, растворимые в насыщенных растворах поваренной соли, и миоанины, в них нерастворимые. Вайнс (Vines; 1879, 1880, 2), который вслед за тем изучал действие солевых растворов на алейроновые зерна многих семян, предложил в результате собственных наблюдений свою классификацию. Кри-

тическое отношение Вейля к результатам, полученным Риттгаузенom при экстрагировании семян разбавленными щелочами, побудило этого последнего применить к некоторым видам семян, ранее им изученных, солевую экстракцию, причем он показал, что большая часть белков семян является глобулинами. Опыты всех работавших до сих пор с белками семян вполне подтвердили такое заключение.

Глобулинами по принятому определению считают протейны, нерастворимые в воде, но растворимые в солевых растворах. В эту группу целесообразно включить большое количество растительных белков, которые не вполне подходят под это определение. Осборн (1901, 2) показал, что препараты эдестина, выкристаллизованные из растворов поваренной соли, содержат в соединении некоторое количество соляной кислоты, препараты же, полученные из растворов сульфата натрия, содержат некоторое количество связанной серной кислоты. Это было обнаружено при получении взвеси препарата в воде и прибавлении к ней раствора едкого кали до нейтральной реакции. Во время титрования эдестин не растворяется, но отдает связанную с ним кислоту щелочи. При отфильтровывании эдестина в фильтрате было найдено некоторое количество хлорида или сульфата калия, точно соответствовавшее прибавленной щелочи. Далее было найдено, что в случае, когда количество хлорида калия соответствовало $0,7 \text{ см}^3 \text{ н}/_{10}$ едкого кали на 1 г эдестина, такой препарат совершенно не растворялся в воде; при большем же количестве хлорида эдестин растворялся пропорционально избытку связанной соляной кислоты. В том случае, если этот избыток равнялся $0,7 \text{ см}^3 \text{ н}/_{10}$ на 1 г, соответственно общему количеству кислоты в $1,4 \text{ см}^3 \text{ н}/_{10}$ на 1 г, — весь эдестин растворялся в воде. Свободный эдестин, а также и гидрохлорид эдестина с меньшим содержанием соляной кислоты не растворяется в воде, но легко растворяется в растворе поваренной соли, т. е. ведет себя как типичный глобулин. С другой стороны, гидрохлорид, содержащий большее количество кислоты, наоборот, осаждается из водного раствора при прибавлении небольшого количества поваренной соли и снова растворяется при дальнейшем ее прибавлении. Очевидно, что растворимость этого глобулина зависит как от количества связанной с ним

кислоты, так и от концентрации солевого раствора, применяемого в качестве растворителя. Есть и другого рода белки, как легумины из гороха или вики, которые ведут себя подобно глобулинам при осаждении их диализом из раствора в поваренной соли или разбавлением; в то же время, когда имеется их взвесь в воде, они растворяются полностью от прибавления разбавленной щелочи до нейтральной реакции на фенол-фталейн. Образуют ли такие протейны соли с сильными кислотами, подобно тому, как это было найдено для эдестина, — не вполне еще выяснено; во всяком случае такие белки в условиях, которые обычно применяются во время их получения, ведут себя как глобулины. Повидимому, более правильным будет отнести такие белки к группе глобулинов, но не к группе альбуминов, так как для последних характерна растворимость в воде или в солевых растворах независимо от присутствия кислот.

Насыщение поваренной солью сначала было положено в основу для подразделения глобулинов на две группы — миозинов и вителлинов. Опыт показал, что такое подразделение не особенно удачно, так как многие из белков, известные под названием миозинов, на самом деле являются альбуминами, а некоторые из тех, которые обозначаются как вителлины, не растворяются в насыщенных растворах поваренной соли. Так называемый миозин из алаков целиком состоит из альбумина лейкозина, а глобулин из бобов клещевины, частично осаждаемый при насыщении его раствора поваренной солью, состоит, как это было найдено, не из двух белков, один из которых растворим в насыщенном растворе поваренной соли, а другой не растворим, но из одного только белка, лучше растворимого в более разбавленном растворе поваренной соли, нежели в насыщенном (Осборн и Кэмпбелл; 1897, 2).

В то время как животные глобулины осаждаются при насыщении их растворов сульфатом магния, многие из растительных глобулинов не могут быть осаждены при его помощи: при насыщении же сульфатом натрия при 33° по имеющимся данным все они могут быть осаждены. Растительные глобулины осаждаются при очень различных степенях насыщения их растворов сульфатом аммония. Хотя многие из них осаждаются от прибавления к их раствору равного объема насыщенного раствора сульфата амо-

ния, но есть и такие глобулины, которые осаждаются лишь при почти полном насыщении их растворов этой солью.

Животные глобулины все коагулируют при нагревании их растворов до различных температур. Большинство же глобулинов семян свертывается далеко не полно даже при нагревании их растворов до кипения; некоторые из них могут быть подвергнуты нагреванию в течение продолжительного времени, не испытывая никакого видимого изменения.

Ряд растительных глобулинов легко может быть получен в форме кристаллов; другие кристаллизуются с трудом, но почти все из них, даже неспособные к кристаллизации, могут быть получены в форме очень мелких сферитов. Кристаллизация может быть проведена различным образом. Легко кристаллизующиеся глобулины осаждаются обычно при диализе в форме хорошо образованных кристаллов. Таковы эдестин из конопли, эксцельсин из бразильского ореха и глобулины из семян тыквы, льна, овса и клецвины. Глобулин из семян клецвины обычно получается путем диализа в форме сферитов; очень часто однако получаются смеси из сферитов и кристаллов, а иногда глобулин бывает целиком кристаллическим. Фазеолин из *Phaseolus vulgaris* часто осаждается при диализе в форме мелких сферитов, смешанных с небольшим количеством октаэдрических кристаллов, которые иногда достигают необыкновенной величины и прекрасной формы, но до сих пор полной кристаллизации препаратов этого глобулина получено не было. Легко кристаллизующиеся глобулины обычно могут быть получены в форме кристаллов при разбавлении их растворов в поваренной соли водой, нагретой до 50 или до 60°, до появления легкой муты. После нагревания такого разбавленного раствора до исчезновения муты при условии медленного охлаждения белок выделяется в виде хорошо образованных кристаллов.

Шмидеберг (1877), получивший глобулин бразильского ореха в кристаллах при обработке раствора белка окисью магния и при последующем медленном испарении раствора, рассматривал эти кристаллы как магниевую соль белка. Такая точка зрения на кристаллы этого глобулина была вначале принята и часто встречается даже в совре-

меньшей литературе, касающейся этого белка, хотя Осборн (1892, 3) и показал, что гораздо лучше образованные кристаллические препараты этого глобулина, по сравнению с описанными Шмидебергом, могут быть получены при простом диализе слабокислых солевых растворов белка в проточной воде. Эти кристаллы несомненно являются солями глобулина с кислотой из вытяжки, но никак не соединениями с магнием или каким-либо другим основанием.

Ниже приводится перечень важнейших глобулинов:

Легумин (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 5), найденный в семенах:	{	Гороха, <i>Pisum sativum</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 1);
		Конских бобов, <i>Vicia faba</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 3);
		Вики, <i>Vicia sativa</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 4);
		Чечевицы, <i>Ervum lens</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 2).
Вигнии, найденный в семенах:	{	<i>Vigna sinensis</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1897, 4).
Глицинин, найденный в семенах:	{	Сои, <i>Glycine hispida</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 6).
Фазеолин кристаллический, найденный в семенах:	{	Фасоли, <i>Phaseolus vulgaris</i> (Осборн, 1894; Финкс (Finks) и Джонс (Johns), 1920).
Конфазеолин, найденный в семенах:	{	Фасоли, <i>Phaseolus vulgaris</i> [Уотерман, Джонс (Johns) и Джонс (Jones) 1923].
Конглютин, найденный в семенах:	{	Лупина, <i>Lupinus</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1897, 1; Осборн и Гаррис, 1905, 2).
Вицилин, найденный в семенах:	{	Гороха, <i>Pisum sativum</i> (Осборн и Кэмпбелл);
		Конских бобов, <i>Vicia faba</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 3);
		Чечевицы, <i>Ervum lens</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1898, 2);
Стизолобин, найденный в семенах:	{	Китайских бархатных бобов, <i>Stizolobium niveum</i> (Джонс, Финкс, 1918), «Jack»-bean (Джонс и Джонс, 1919).
Канавалин, найденный в семенах:	{	Канавалин, <i>Canavalia ensiformis</i> (Джонс, и Джонс, 1916).
Конканавалин, найденный в семенах:		
Арахин, найденный в семенах:	{	Земляного ореха, <i>Arachis hypogaea</i> (Риттхаузен, 1880; Джонс и Джонс, 1916, 1917, 1).
Конарахин, найденный в семенах:		

Ацерин, найденный в семенах:	в { Сахарного клена, <i>Acer saccharinum</i> [Андерсон (Anderson), 1921]
Корилин, найденный в семенах:	в { Лесного ореха, <i>Corylus avellana</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1896, 5);
Амандин, найденный в семенах:	в { Миндаля, <i>Prunus amygdalus</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1896, 5); Персика, <i>Prunus persica</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1896, 5); Сливы, <i>Prunus domestica</i> (Дюма и Каур, 1842); Абрикоса, <i>Prunus armenica</i> (Дюма и Каур, 1842).
Юглантин, найденный в семенах:	в { Европейского грецкого ореха, <i>Juglans regia</i> (Осборн и Кэмпбелл, 1896, 5); Американского черного грецкого ореха, <i>Juglans nigra</i> (Осборн и Гаррис, 1903, 5); Американского мускатного ореха, <i>Juglans cinerea</i> (Осборн и Гаррис, 1903, 5).
Экцельзин кристаллический, найденный в семенах:	{ Бразильского ореха, <i>Bertholletia excelsa</i> (Осборн, 1892, 3; Вейль, 1877).
Одестин кристаллический, найденный в семенах:	{ Конопли, <i>Cannabis sativa</i> (Ритхаузен, 1881, 1; Осборн, 1892, 3).
Авеналин кристаллический, найденный в семенах:	{ Овса, <i>Avena sativa</i> (Осборн, 1892, 1; Осборн и Кэмпбелл, 1896, 5).
Кастанин, найденный в семенах:	{ Европейского каштана, <i>Castanea vulgaris</i> [Барлоу (Barlow), 1905].
Маизин, найденный в семенах:	в { Манса, <i>Zea mays</i> (Осборн, 1897, 2).
Туберин, найденный в семенах:	в { Картофеля, <i>Solanum tuberosum</i> [Цёллер (Zöller) 1880; Осборн и Кэмпбелл, 1896, 3].
Кукурбитин кристаллический, найденный в семенах:	{ Тыква, <i>Cucurbita maxima</i> [Грюблер (Grübler), 1881; Осборн, 1892, 3].

В значительном количестве глобулины были изолированы также из следующих семян и, хотя они являлись объектом более или менее полного изучения, тем не менее определенных названий они не получили:

Глобулин кристаллический, из семян:

- Льна, *Linum usitatissimum* (Осборн, 1892, 2);
 Кленцевины, *Ricinus communis* (Риттхаузен, 1881, 1; Осборн, 1892, 3);
 Кокосового ореха, *Cocos nucifera* [Риттхаузен, 1880; Кирквуд (Kirkwood), Гейсе (Gies), 1902; Джонс (Jones) и Джонс (Johns) 1920];
 Кукуруза, *Sesamum indicum* (Риттхаузен, 1881, 1);
 Хлопка, *Gossypium herbaceum* (Осборн и Фурхис, 1894, 2);
 Подсолнечника, *Helianthus annuus* (Риттхаузен, 1880; Осборн и Кэмпбелл, 1897, 3);
 Сандального ореха, *Aleurites triloba* (Риттхаузен, 1881, 3);
 Редьки, *Raphanus sativus* (Риттхаузен, 1881, 3);
 Репа, *Brassica campestris* (Вейль, 1877);
 Горчица, *Brassica alba* (Вейль, 1877);
 Мунго, *Phaseolus aureus* [Роксбер (Roxburgh), Джонс (Johns) и Уотермен, 1920, 2];
 Греихи, *Egoryrum fagopyrum* [Джонс (Johns) и Чернов (Chernoff), 1918];
 Аппалеа собуна [Джонс (Johns) и Герсдорф (Gersdorff), 1920];
 Помидора, *Solanum esculentum*, [Джонс (Johns) и Герсдорф, 1922].
 «Adzuki», *Phaseolus angularis* [Джонс (Jones), Финке и Герсдорф, 1922];
 «Лима», *Phaseolus lunatus* [Джонс (Jones), Герсдорф, Джонс (Johns) и Финке, 1922];
 Бархатных бобов (Georgia), *Stizolobium deeringianum* [Джонс (Johns) и Уотермен, 1920, 1].

Глобулины, до сих пор не получившие названия, были выделены в небольшом количестве также и из семян пшеницы, *Triticum vulgare* (Осборн и Фурхис, 1893; Дани, 1839), ржи, *Secale cereale* (Осборн, 1895, 1); ячменя, *Hordeum vulgare* (Осборн, 1895, 2) риса, *Oryza sativa* [Розенгейм (Rosenheim) и Каджиура (Kajiura, 1908)]; кукурузы, *Zea mays* [Читтенден (Chittenden) и Осборн, 1891—92; Осборн, 1897, 2; Вейль, 1877] и в большом количестве из овса, *Avena sativa* (Осборн, 1891, 1892, 1; 1893; Вейль, 1877). В зернах пшеницы глобулин в большей своей части, если не весь, сосредоточен в зародыше (О'Брин, 1895;

Осборн и Кэмпбелл, 1900) и по аналогии, весьма вероятно, и у других злаков большая часть глобулина находится именно в этой части семени; исключением являются зерна овса, в которых глобулина по сравнению с другими злаками так много, что некоторое количество глобулина, надо думать, должно составлять часть запасного белка.

в) Г л ю т е л и н ы

К этой группе относятся все те белки, которые не растворяются ни в нейтральных водных растворах, ни в солевых растворах, ни в спирту. Из полученных до сего времени глютелинов глютелин пшеницы является единственным хорошо изученным представителем этой группы. Несомненно, что и семена других злаков содержат белки с подобными свойствами, но вследствие трудностей, возникающих при их извлечении, до сих пор не было получено достаточно охарактеризованных препаратов. Пшеница, рожь и ячмень дают одинаковое количество альбуминов и глобулинов и почти одинаковое количество белка, растворимого в спирту. Глютелин может быть извлечен из ржаной и ячменной муки при обработке разбавленным раствором щелочи остатка, из которого были извлечены все остальные белки; полученные препараты однако явно представляют собой нечистые белки. Вследствие трудности фильтрации щелочных вытяжек эти препараты были получены лишь в очень незначительных количествах. В экстрагируемом остатке еще много азота и можно с полной уверенностью предполагать, что значительная часть этого азота принадлежит белковым веществам, как это и наблюдается в случае пшеницы. Из побочного продукта, получаемого при производстве маисового крахмала и известного под названием «клеяковины», после полного извлечения растворимого в спирту зеина может быть извлечено раствором щелочи значительное количество белка. Этот белок, называемый глютелином маиса, по своим продуктам гидролиза отличается и количественно и качественно от зеина, и те препараты, которые были до сих пор получены, являются, вероятно нечистыми препаратами глютелина из этих зерен. Подобного же рода белок из риса был описан Розенгеймом и Каджура (1908) под названием оризеина; этот белок, как ими было установлено, составляет значительную часть всего белка рисового зерна.

После экстракции нейтральными растворителями остатки семян у большинства растительных видов обычно содержат небольшое количество азота, который может быть белкового или небелкового характера. Щелочи обычно извлекают из таких остатков небольшое количество нечистого белка, который может быть либо белком со свойствами глютелина, либо представлять некоторую часть белков, не извлеченных нейтральными растворителями. Неполнота извлечения может быть следствием того, что остаточный белок или содержится в нескрытых клетках, лишь потом разрушающихся под влиянием щелочного раствора, или же того, что он остается в муке в соединении с другими веществами, например нуклеиновой кислотой или танином, которые делают его нерастворимым в нейтральных растворах. Хотя и возможно, что белки со свойствами глютелинов широко распространены в различных семенах, тем не менее исчерпывающих доказательств этому еще не получено.

Из хорошо изученных глютелинов можно назвать следующие:

Глютеин, найденный в семенах пшеницы, *Triticum vulgare* (Осборн и Фурхис, 1893).

Оризенин, найденный в семенах риса, *Oryza sativa* (Розенгейм и Кайюра, 1908).

Глютелин манса, найденный в семенах манса, *Zea mays* [Осборн и Кляйн (Clapp), 1908].

г) Прол амины

Группа белков, растворимых в относительно крепком спирту, заслуживает особого названия, так как она является одной из наиболее хорошо охарактеризованных групп из числа найденных до сих пор в растениях и в животных. Было предложено называть все эти белки «глиадинами», но так как под этим названием известен определенный белок, получаемый из пшеницы, то лучше было бы для этой группы ввести какой-либо более общий термин. Автор настоящей книги предложил называть представителей этой группы белков (Осборн, 1908, 2) «проламинами», так как все до сих пор гидролизированные представители этой группы белков дают относительно большое количество как пролина, так и амидного азота. Для проламинов характерна растворимость в спирту при кон-

центраций его от 70 до 90%. Они очень мало, а иногда и совсем не растворяются в воде, но их соли с кислотами или щелочами растворимы в ней довольно хорошо. При гидролизе они дают много глютаминовой кислоты, пролина и амиака, небольшое количество аргинина и гистидина и мало или даже совсем не дают лизина.

Растворимые в спирту белки были одними из первых белков, обнаруженных в семенах; они были описаны еще в 1805 г. Эйнгхофом в зернах ржи (1805, 2) и ячменя (1806 1). Тэддей (1819, 1) нашел, что часть клейковины пшеницы растворяется в спирту. Горхэм (Gorham) в 1821 г. описал подобный спирторастворимый белок, выделенный им из зерен маиса и названный им зеином. В 1869 г. Крейслер (Kreusler) нашел в зернах овса белок, растворимый в спирту, а Джонс (Johns) и Брюстер (Brewster) в 1916 г. показали, что и семена сорго (*Andropogon sorghum*) содержат значительное количество подобного же белка. Розентгейм и Кайюра (1908) показали, что в зернах риса нет белка, растворимого в спирту.

Таким образом проламины были найдены в зернах всех до сих пор изученных злаков, за исключением риса; что касается семян каких-либо других растительных семейств, то проламины в них никогда обнаружены не были.

Проламин из пшеницы, *Triticum vulgare*, был назван (1819, 1) глиадином. Риттхаузен (1872, 2) пришел к заключению, что растворимый в спирту белок пшеницы состоит из трех различных белков: глиадина, муцедина и глютен-фибрина; однако, последующие исследования этого не подтвердили [Осборн, 1907; Гро (Groh) и Фридель (Friedel), 1914]. Проламин ржи, *Secale cereale*, также известен под названием глиадина, так как существенного различия, за исключением возможно величины удельного вращения, между ним и глиадином пшеницы установлено не было (Осборн, 1895, 1; Осборн и Кляпп, 1908, 3). Проламин из кукурузы Горхемом был назван зеином и Риттхаузенем—маисовым фибрином. Зеин особенно изучался Читтенденем и Осборном (1891—1892), Осборном (1897, 2) и Осборном и Кляппом (1908, 2). Гордеин, проламин из ячменя, по растворимости сходен с глиадином (Осборн, 1895, 2), но существенно отличается от последнего по количеству аминокислот, получаемых при его гидролизе

[Осборн и Кляпп, 1907, 5; Клейншмитт (Kleinschmitt), 1907, 1, 2; Джонс (Johns) и Финкс, 1919].

Главнейшие из известных в настоящее время проламинов следующие:

Глиадин, найденный в семенах пшеницы, *Triticum vulgare* (Осборн и Фурхис, 1893); ржи, *Secale cereale* (Осборн, 1895, 1).
Гордеин, найденный в семенах ячменя, *Hordeum vulgare* (Осборн, 1895, 2).

Зеин, найденный в семенах маиса, *Zea mays* (Читтенден и Осборн, 1891—92; 1897, 2).

Кафирин, найденный в семенах сорго, *Andropogon sorghum* [Джонс (Johns) и Джонс (Jones), 1918].

д) А л б у м и н о и д ы

В растениях до сих пор не было обнаружено представителей остальных упомянутых выше групп простых белков, а именно—альбуминоидов, гистонов и протаминов. Многие из запасных белков семян, как было уже сказано, имеют некоторое сходство с альбуминоидами, однако различия в отношении их растворимости настолько велики, что ни один из запасных белков семян не может быть отнесен к группе альбуминоидов¹.

е) Г и с т о н ы

Многие белки семян образуют при гидролизе большое количество основных аминокислот, что, как мы знаем, считается характерным признаком гистонов. Далее, реакции эдестана (см. стр. 91) напоминают реакции гистонов. Имеется ли действительная связь между гистонами и теми белками семян, которые дают большой процент основных аминокислот, может быть установлено лишь при дальнейшем изучении этого вопроса. Возможно, что белки, относимые обычно к группе гистонов, на самом деле не так уж сильно отличаются от других простых белков, как это обычно принято думать.

ж) П р о т а м и н ы

В растениях никогда еще не было найдено ни одного белка, сходного с протаминами, и нет никаких оснований

¹ Альбуминоид обнаружен в составе так называемого пластина миксомицетов, являющегося скелетным образованием (А. Кизель, *Planta*, 2 Bd., S. 44, 1926; Журн. эксп. биол. и мед., № 15, стр. 279, 1927).—Р е д.

надеяться найти их среди запасных белков семян. Возможно, что такие вещества встречаются в пыльце, но ни более ранние исследования Фуркруа (1802), Джона (John; 1814), Браконно (1809), ни более поздние исследования Планта (1885) над пылью лесного ореха, ни Камманна (Kammann; 1921) над пылью ржи, ни Хейли (Hewl; 1919) над пылью крестовника, ни исследования Андерсона и Кульпа (Kulp; 1922) над пылью злаков не дали каких-либо доказательств их существования. Однако эти исследователи не прилагали особых усилий для обнаружения протаминов в пыльце, и во всяком случае их работы никоим образом не исключают возможности присутствия в ней этих белков¹.

2. СЛОЖНЫЕ БЕЛКИ

а) Нуклеопротенды

Нуклеопротенды заслуживают особого внимания, так как они могут рассматриваться как одна из наиболее важных составных частей клеток растений и животных. Впервые их существование в растительных клетках было описано Гоппе-Зейлером (1879), получившим из дрожжей препарат, весьма сходный с продуктом, который был извлечен Мишером (Miescher) из животных объектов. Впоследствии Коссель (1879, 1880) исследовал это вещество и нашел, что содержание фосфора резко меняется в различных препаратах и что большинство из них содержит около 3,5% фосфора. Многократное нахождение такого содержания фосфора он считал доказательством существования какого-то более устойчивого тела.

Альтманн² (Altman; 1889) обнаружил, что нуклеины являются соединениями, содержащими одновременно как нуклеиновую кислоту, так и белок. Трудно сказать, ка-

¹ Специальное исследование, предпринятое с пылью сосны, также не обнаружило в ней признаков протамин (А. Кизель, *Zschr. f. physiol. Chem.*, Bd. 120, S. 85, 1922). Безуспешными были и попытки обнаружить протамин или гистон в спорах папоротника (А. Кизель, там же, Bd. 149, S. 231, 1925) и в нуклеопротендах семенных ростков гороха (А. Кизель и А. Беловский, там же, Bd. 229, S. 160, 1934).—Ред.

² Altman B., Über Nucleinsäuren, *Arch. f. Anat. u. Physiol.*, S. 524—536, 1889.

кого взгляда в настоящее время придерживаются относительно соединения нуклеиновой кислоты с белком; во всяком случае из литературных данных, появляющихся по этому поводу, в настоящее время видно, что многие авторы склонны рассматривать нуклеины не как нуклеаты белка, а как нечто другое. Убедительных доказательств относительно природы этой связи очень мало, и фактически все, что известно по этому поводу, касается лишь образования нуклеатов белка. Возможно, что существуют и другие формы связи между белком и нуклеиновой кислотой, однако условия, при которых были получены нуклеопротеиды и нуклеины, не допускают или даже совсем исключают возможность доказать существование какого-либо органического соединения между нуклеиновой кислотой и белком. Применявшиеся до сих пор методы изолирования этих веществ связаны с процессами, при которых нуклеиновая кислота и белок, самостоятельно существовавшие в растворе, должны образовать солеобразное соединение. Никакого гидролитического расщепления извлекаемого таким путем нуклеина для получения его компонентов в свободном виде повидимому не нужно, поскольку этот гидролиз протекает необычайно легко и быстро. Далее, опыты Мильруа (Milroy)¹ и Лобисх (Lobisch)² показывают, что искусственные смеси из не содержащего фосфор белка и свободной нуклеиновой кислоты дают продукты со свойствами, считающимися характерными для нуклеинов, причем по условиям их получения эти искусственные соединения не могут быть ни чем иным, как нуклеатами белка.

Подобные препараты нуклеопротеидов, полученные из растительных источников, по мнению автора могут рассматриваться только как нуклеаты белка; они никоим образом не представляют действительно существующих составных частей растительных клеток, хотя, возможно, что в клетках подобные продукты и имеются.

¹ Milroy T. H., Ueber die Eiweissverbindungen der Nucleinsäure und Thyminsäure und ihre Beziehung zu den Nucleinen und Paranucleinen, Zschr. f. physiol. Chem., 22, 307—326, 1896.

² L ö b i s c h W i l h e l m, Ueber Nukleinsäure—Eiweissverbindungen unter besonderer Berücksichtigung der Nukleinsäure der Milchdrüse und ihrer angeblichen Beziehung zur Kaseinbildung, Beitr. chem. Physiol. Path., 8, 191—203, 1906.

Единственным обширным исследованием характера «нуклеопротеидов», получаемых из растений с тех пор, как стали известны истинная природа нуклеиновой кислоты и основные свойства белка, является работа Осборна и Кэмпбелла (1900), которые получили из зародышей пшеницы большое количество веществ, состоящих из белка, связанного во всевозможных отношениях с нуклеиновой кислотой. Водная вытяжка пшеничного зародыша содержит значительное количество нуклеиновой кислоты, которая впервые была изолирована Осборном и Гаррисом¹.

Свежеприготовленная водная вытяжка из муки зародышей нейтральна на лакмус, щелочна по отношению к лакмону и явственно кисла на фенолфталеин. При нагревании на водяной бане до 98° коагуляции не происходит до тех пор, пока не будет прибавлено предварительно небольшое количество кислоты. Если оставить стоять при комнатной температуре в течение нескольких часов предохраненный тимолом экстракт, то он вскоре становится заметно кислым, и тогда при дальнейшем нагревании этого раствора при температуре 50—55° происходит обильная коагуляция.

Вследствие такого постепенного образования кислоты в вытяжках условия, определяющие количества, в которых основания и кислоты могут соединяться, также постепенно меняются, и так как белки являются многоатомными основаниями, а нуклеиновые кислоты многоосновными кислотами, то при изменяющихся условиях возможны случаи образования многих весьма разнообразных солей. Поэтому можно ожидать, что соединения белка и нуклеиновой кислоты, выделяемые из вытяжек муки зародышей при различных условиях, будут содержать различные количества обоих веществ; действительно именно такие варьирующие по составу продукты и были получены Осборном и Кэмпбеллом (1900); относительно подробностей, касающихся получения этих веществ, следует обратиться к оригинальной статье.

Из вытяжек пшеничного зародыша нуклеиновая кислота выделяется в соединении с двумя явно различными белками. В каждом отдельном случае белок является

¹ Osborne T. B. и Harris J. F., Нуклеиновая кислота пшеничного зародыша, *Zschr. f. physiol. Chem.*, 36, 85—133, 1902.

главным фактором, определяющим общие свойства полученного соединения; так, препараты, содержащие альбумин лейкозин, проявляют главным образом свойства альбумина, в то время как содержащие глобулин обладают свойствами этой группы простых белков. В этом отношении нуклеаты белка ведут себя подобно гидрохлоридам или другим солям простых белков.

Насколько об этом позволяют заключить автору его собственные наблюдения, нет никаких данных, говорящих за то, что какие бы то ни было препараты так называемых нуклеопротеидов из растений являлись чем-то иным, а не нуклеатами белка, образующимися во время процесса экстракции и осаждения.

Ясно, что окончательные выводы, основанные на изучении изолированных продуктов, не имеют значения при решении вопроса о действительном существовании нуклеопротеидов в растениях.

[Взгляды Осборна на сущность нуклеопротеидов вполне согласуются и с более новыми данными о нуклеопротеидах растительного происхождения, где, правда, преимущественное внимание было обращено, с одной стороны, на входящую в состав этих сложных белков нуклеиновую кислоту, с другой стороны—на ее белковый компонент. Что касается нуклеиновой кислоты, то становится все более и более ясным, что в состав нуклеопротеидов ядра растительных клеток входит не так называемая «растительная» нуклеиновая кислота, найденная Косселем и Альтманном в дрожжах, а потом Осборном и Кэмпбеллом в пшеничных зародышах, а нуклеиновая кислота, близкая или даже тождественная с так называемой «животной» или тимонуклеиновой кислотой. Этим устанавливается общность состава ядра растительной и животной клетки в отношении кислого компонента нуклеопротеидов (R. Feulgen u. H. Rossenbeck, *Mikrochemisches Nachweis einer Nukleinsäure vom Typus der Thymonukleinsäure und die darauf beruhende elektive Färbung von Zellkernen in mikroskopischen Präparaten*, *Zschr. f. physiol. Chem.*, Bd. 135, S. 203, 1924.—F. Voas und O. Bieschke, *Über die Feulgensche Nuklealreaktion bei Pflanzen*, *Bioch. Zschr.*, Bd. 254, S. 467, 1932.—Е. Рохлина, Ядро дрожжевой клетки и реакция по Фейльгену, Доклады Акад. наук СССР, № 6, стр. 855, 1933.—Petter, *Comp. rend. d. l'Acad. d. Sc.*, Paris, v. 197, p. 88, 1933.—K. Voit, *Zschr. f. exp. Med.*, Bd. 479, S. 183, 1925; Bd. 55, S. 564, 1927.—W. Lepeschkin, *Über die chemische Zusammensetzung der lebenden Materie*, *Bioch. Zschr.*, Bd. 171, S. 126, 1926.—A. Kiesel, *Über die Eiweißstoffe des Plasmodiums von Fuligo varians*, *Zschr. f. physiol. Chem.*, Bd. 167, S. 141, 1927.—Chemie des Protoplasmas, 1930, IV Bd. d. Protoplasma-Monografien.—A. Kiesel u. G. Schipitzina, *Zschr. f. physiol. Chem.*, Bd. 229, S. 159, 1934.—A. Kiesel u. A. Belosersky, *Ebenda*, S. 160).

Вместе с тем теряет вероятность предположение, что «растительная» нуклеиновая кислота, легко извлекаемая из клеток в свободном виде, входит в состав нуклеопротеидов, заменяя собой в них тимонуклеиновую кислоту. Скорее нужно предположить, что в клетке «растительная» нуклеиновая кислота имеется в свободном виде и никакого отношения к нуклеопротеидам не имеет. В таком же положении находится и вопрос о нуклеиновой кислоте, найденной в туберкулезных бактериях, так называемой туберкулиновой кислоте (T. Johnson a. Brown, J. of Biol. Chem., v. 54, p. 731, 1922; v. 57, p. 199, 1923; T. Johnson a. R. Coghill, J. Amer. Chem., v. 47, p. 2838, 1925), занимающей может быть промежуточное положение между обеими вышеуказанными нуклеиновыми кислотами; содержа в своем составе тиминовую и цитовиную, а также в малом количестве и метилцитозиную группировку, туберкулиновая кислота приближается к составу тимонуклеиновой кислоты. Вместе с тем, будучи найдена в безядерных бактериальных клетках, эта нуклеиновая кислота может быть и физиологически и по своему отношению к белкам плазмы играть роль, свойственную «растительной» нуклеиновой кислоте.

В отношении белковых компонентов растительных нуклеопротеидов после выхода книги Осборна стало только известным, и то для небольшого количества случаев, что эти компоненты не относятся к числу богатых щелочными группировками протаминов и гистонов (A. Kiesel, Zschr. f. physiol. Chem., Bd. 120, p. 85, 1922; Bd. 149, p. 231, 1925; Bd. 167, p. 141, 1927; Chemie d. Protoplasmas, 1930; A. Kiesel u. A. Belosersky, Zschr. f. physiol. Chem., Bd. 229, p. 160, 1934).—Ред.]

Что касается очевидности существования подобных соединений, вытекающей из микроскопических исследований окрашенных тканей, то здесь ничего нельзя сказать, так как это выходит как за пределы настоящей монографии, так и за пределы личного опыта автора.

Из всего, что мы знаем в настоящее время, очевидно только, что в целом зерне существует лишь незначительное количество нуклеопротеида и что, если оно действительно присутствует, то главным образом оно находится в тканях зародыша, где ядра имеются в значительно большем количестве, чем в тканях эндосперма. Нуклеопротеиды описаны в качестве составных частей тела грибов и бактерий, но до сих пор серьезного изучения таких белков произведено не было [см. Нагели (Nageli) и Лев (Loew), 1878; Гоппе-Зейлер, 1879; Коссель, 1879, 1880, 1881; Клинкаенберг (Klinkenberg), 1882; Штутцер (Stutzer), 1882; Ванделвельде (Wandavelde), 1884; Либерман, 1890; Готштейн (Gottstein), 1893; Мальфати (Malfati), 1891—92; Ляше (Lasche), 1895; Галеотти (Galeotti), 1898; Врублевский (Wróblewski), 1898; Руппель (Ruppel), 1898; Асколи

(Ascoli), 1899; Иванов (Iwanoff), 1902; Тиберти (Tiberti), 1902].

б) Г л ю к о п р о т е и д ы

Относительно распространения глюкопротеидов в растениях можно привести очень немного достоверных данных. Несомненно, что большинство исследованных белков семян не может быть отнесено к этой группе, так как они не дают реакции Молиша и, следовательно, не содержат углеводов. Кравков (1897) получил озазон из «альбумина гороха», но так как он не приводит определенных доказательств, говорящих за отсутствие примесей углеводов в этом препарате, то этот факт едва ли заслуживает особого внимания. Ишии (Ischii, 1894) описал вещество, полученное из клубней ямса, которое по своим физическим свойствам и по общему составу походило на муцины животного происхождения. Так как указанный автор не приводит никаких доказательств в пользу наличия углеводов в полученном им препарате, то связь этого препарата с истинными муцинами нуждается еще в доказательствах. Врублевский (1898) указывает, что муцин является одной из составных частей дрожжей, но экспериментальных доказательств этому он не приводит.

Далее были произведены некоторые наблюдения, говорившие за то, что многие бактерии образуют муциноподобные вещества в культурной среде, где они выращиваются, но подобные продукты едва ли могут рассматриваться как растительные белки.

в) Ф о с ф о п р о т е и д ы

Повидимому, многие авторы трудов по растительным протеинам думают, что значительное количество семян содержит фосфор и, следовательно, может быть отнесено к группе фосфопротеидов [см. Виман (Wiman), 1896—1897]. Тот факт, что запасный питательный белок яичного желтка в значительной степени состоит из глобулиноподобного белка, содержащего фосфор, и что белок молока представлен главным образом фосфоросодержащим казеином, благодаря чему оба белка принадлежат к группе фосфопротеидов, очевидно по аналогии заставил многих предположить, что и значительная часть запасного белка семян

состоит из подобных веществ [см. Чапек (Czapek), 1905, стр. 59].

Гоппе-Зейлер (1866—1871,1) высказал предположение, что в орехах *Bertholletia* и в семенах гороха (*Pisum sativum*) можно встретить белки, подобные вителлину желтка куриного яйца; однако его предположение основывается лишь на том, что ему удалось извлечь лецитиноподобное вещество из неочищенных препаратов белка, полученных из этих семян. Он ничего не говорит о присутствии фосфора в белке, который остается после извлечения теплым спиртом, и не дает никаких доказательств, которые говорили бы за то, что эти белки подобны вителлину.

При рассмотрении отношения эдестина к кислотам в первом издании этой монографии было указано, что препараты сырого эдестина, получаемые при однократном осаждении белка из вытяжки семян, содержат небольшое количество фосфора, который однако при переосаждении путем диализа или при разбавлении исчезает полностью. Неочищенные препараты большинства белков семян, подобных эдестину, содержат следы фосфора; при очищении путем повторного осаждения они могут быть получены совершенно без фосфора. Вителлин из желтка куриного яйца или казеин из коровьего молока в этих условиях целиком удерживают свой фосфор и в этом отношении они в значительной степени отличаются от всех известных растительных белков.

Таким образом, достаточно веских доказательств, говорящих о существовании фосфопротеидов в растениях, до сих пор получено не было: если фосфорсодержащие белки и встречаются в них, то лишь в очень небольшом количестве.

г) Г е м о г л о б и н ы

Килин (Kylin; 1910) высказал предположение, что должна существовать тесная связь между кристаллическим окрашенным белком фикоэритрином и гемоглобином; никаких химических обоснований этого взгляда однако он не приводит. Поскольку он установил, что окрашенный компонент фикоэритрина освобождается при кислотном гидролизе и затем может быть извлечен из раствора посредством амилового спирта, не исключена возможность, что названный сложный белок содержит какое-то произ-

водное флавоноид и в этом отношении напоминает тип сложных белков, которые согласно исследованиям Осборна, Уакмен'а и Ливенуора'а (1921) могут встречаться в значительном количестве в растении альфальфа. Такое предположение не должно казаться невероятным, так как фикоэритрин был получен из тканей целого морского растения *Sargassum vulgatum* и по аналогии надо ожидать, что его белки будут более сходны с белками зеленых частей наземных растений, чем с белками из каких-либо других растительных источников.

д) Лецитопротеиды

Лецитопротеиды не были изолированы из растений и достаточных доказательств их существования до сих пор еще не было получено. Шульце (Schulze) и Ликиерник (Likiernik) (1891) и Шульце и Винтерштейн (1903) предполагают присутствие лецитозопротеинов в семенах, основываясь на том факте, что во время экстракции измельченных семян эфиром часть лецитина всегда остается нерастворенной.

Гоппе-Зейлер (1866—1871,1), как это было указано на стр. 52, получил лецитиноподобное вещество из сырых препаратов белка бразильского ореха и гороха; однако его краткого сообщения все же недостаточно для того, чтобы можно было утверждать, что этот лецитин не был простым загрязнением исследованных им препаратов.

3. ПРОИЗВОДНЫЕ БЕЛКОВ.

Первичные производные белков

Все различные группы производных белков представлены соответствующими продуктами, полученными из растительных белков.

Вторичные производные белков

а) Протеозы

Первое наблюдение, указывающее на присутствие протеоз в семенах, было произведено Вайнсом (1879, 1880,1), который из семян люпина получил протеозоподобное вещество, названное им «гемияльбумозой». Он указал также

на присутствие подобного вещества в семенах вики, конопля и льна. Вслед за тем Шульце и Барбьери (Barbieri) (1881,2) подвергли исследованию различные части многих растений и на основании полученных ими результатов пришли к заключению, что растительные соки и вытяжки содержат часто в небольшом количестве «пептон» (протеозу?). Даже во время прорастания они нашли только небольшое количество «пептона» и установили, что накопления этого вещества не происходит. Они подтвердили более раннее наблюдение Керна (Kern, 1880), произведенное им над сеном из люцерны и вики, о том, что в растениях содержатся ферменты, гидролизующие белок во время экстракции.

Продукты, по растворимости близкие к протеозам, часто находили в вытяжках семян, после того как из этих вытяжек другие белки были удалены. Вопрос о том, имелись ли уже эти протеозы в самих семенах или же они получились в результате воздействия протеолитических ферментов на белки, остается до сих пор открытым, так как необычайно трудно произвести экстракцию семян и выделение белков таким образом, чтобы одновременно совершенно исключить возможность образования протеоз. Что в вытяжках семян действительно происходят подобные изменения, показано было во многих случаях. Так, Осборн (1892,2) обнаружил, что вытяжка из семян льна дает довольно постоянное количество диффундирующего небелкового азота в течение нескольких дней диализа.

Тот факт, что количество азота, диффундирующего в течение первого периода диализа, приблизительно соответствует лишь половине всего количества, диффундирующего в течение последующего равного отрезка времени, доказывает, что этот азот не существовал как таковой в семенах, но что он образовался из какого-то другого вещества, вероятно, из белка. Осборн нашел также, что количество небелкового азота в диализате вытяжек из семян *Phaseolus* в случае, если вытяжки эти получались при 20°, больше, чем в том случае, когда они производились с растворителем, нагретым до 70°.

Что белки во многих вытяжках претерпевают определенные изменения во время своей очистки, доказывается часто наблюдающимся фактом постоянной потери мате-

риала. С колоссальным значением этого обстоятельства пришлось столкнуться Осборну и Гаррису (1905,2), когда они производили фракционированное разделение 600 г сырого конглютина из желтого lupina посредством сульфата аммония и в заключение выделяли путем диализа отдельные фракции. Хотя механические потери при такой обработке были очень незначительны, все же было получено только 314 г конглютина. Согласно Маку (Mask; 1903, 1904) семена желтого lupina содержат энзим, который действует на белок при нейтральной или кислой реакции, и возможно, что значительная потеря конглютина обуславливается именно влиянием этого фермента.

Так как образование протеоз постоянно сопровождается образованием диффундирующих продуктов, не дающих белковых реакций, протеозы, находимые в вытяжках, не могут рассматриваться, очевидно, как первоначальные компоненты семян до тех пор, пока не будут получены более убедительные факты, чем до сих пор.

С другой стороны, препараты протеоз из семян, полученные Уэллсом и Осборном (1915), оказались в высокой степени анафилактическими в противоположность протеозам, получаемым при ферментативном гидролизе. Это обстоятельство трудно примирить с той точкой зрения, что протеозы, находимые в вытяжках семян, являются продуктами воздействия ферментов на другие белковые компоненты семени.

б) Пептоны

Факты, вызывающие неуверенность относительно предсуществования в семенах протеоз, лишают нас этой уверенности и по отношению предсуществованию в семенах пептонов. Наиболее обширное исследование по этому вопросу было произведено Маком (1904), получившим пептон из семян lupina в условиях, при которых, как он полагал, совершенно исключалась возможность его образования при участии ферментов. Он работал с очень большим количеством семян и применял метод Зигфрида для выделения и очистки пептонов посредством желсоамиачных квасцов. Различные полученные им продукты имели почти постоянный состав и при гидролизе соляной кислотой давали лизин, аргинин и глютаминовую кислоту.

При искусственной обработке растительных белков

пепсином или трипсином протеозы и пептоны уда
получить Читтендену (1894), Читтендену и Гартуэллю
(1890, 1891), Читтендену и Мэнделю (1894), Читтендену
и Смиту (1890) и многим другим исследователям.

в) Пептиды

До сих пор из белков семян были получены лишь два
хорошо охарактеризованных пептида. Первый из них
оказался дипептидом пролина и фенилаланина; он был
изолирован Осборном и Кляппом (1907,2) из смеси про-
дуктов разложения глиаина при гидролизе его 25% сер-
ной кислотой в течение нескольких часов. Этот пептид
был получен в виде прекрасных перламутровых кристал-
лов определенной формы; он давал медную соль, кристаллы
которой были настолько хорошо образованы и крупны,
что измерение величины их углов послужило для полной
характеристики этого вещества. При гидролизе в запаян-
ной трубке с концентрированной соляной кислотой пеп-
тид давал пролин и фенилаланин в молекулярном соотно-
шении. Идентичность этого пептида с синтетическим l-про-
лил-l-фенилаланином была доказана Фишером и Люнья-
ком (Luniak)¹.

Фишер и Абдергальден (1907) получили l-лейцил-d-
глутаминовую кислоту при частичном гидролизе глиа-
ина 70% серной кислотой в течение 16 часов сначала при
комнатной температуре, а потом в течение 3 дней в термо-
стате. Этот пептид по своим свойствам был вполне сходен
с синтетическим продуктом.

¹ Fischer E. u. A. Luniak, Синтезы полипептидов,
XXXII. Производные l-пролина и фенилаланина. Ber., 42, 4752—
4759, 1909.

Глава V

ОТНОШЕНИЕ БЕЛКОВ К КИСЛОТАМ И ОСНОВАНИЯМ

Л. И. Гендерсон, Ph. D. Sc. D.

По отношению к кислотам и основаниям белки ведут себя как вещества, содержащие в своей молекуле значительное число кислотных радикалов различной силы и значительное число подобных же основных радикалов. В достаточно кислых растворах эти основные радикалы должны быть полностью связаны с кислотой, кислотные же радикалы должны быть совершенно свободны. Наоборот, в достаточно щелочных растворах кислые радикалы должны быть полностью связаны с основаниями, основные же радикалы совершенно свободны.

Соответственно с этим очевидно должна существовать такая реакция или такая зона между состоянием полной связанности с кислотой и состоянием полной связанности с щелочью, в которой совершенно не происходит соединения ни с тем, ни с другим компонентом, а если и происходит, то лишь в минимальной степени. В частности должна быть такая точка, при которой ионизация белка как кислоты и ионизация белка как основания равны между собой. Как первое приближение к этому можно рассматривать изoeлектрическую точку, так как при этих условиях белок не движется ни к катоду ни к аноду.

В этой точке или вблизи нее растворимость по всей вероятности минимальна, так как белок (Кон—Kohn, 1922) в недиссоциированном состоянии, повидимому, менее растворим, чем белок в виде ионов.

Изоэлектрическая точка или зона может лежать как в кислой, так и в нейтральной или щелочной среде в зависимости от числа и силы кислых и основных групп в молекуле. Так, в случае, если кислых групп много и они

сильны, а основные группы представлены меньшим числом и они слабы, очевидно изоэлектрическое состояние должно наступить при кислой реакции. В случае же, если и кислые и основные группы одинаково слабы, должен существовать широкий интервал реакции, в пределах которого белок в очень незначительной степени связывается как с кислотой, так и с основанием; в первом приближении белок в этом интервале может рассматриваться как совершенно свободный от соединения с ними. В истинной изоэлектрической точке это предположение должно очень близко соответствовать действительности. С другой стороны, если кислые и основные радикалы довольно сильны, зона, в пределах которой лишь в ничтожной степени или же совсем не происходит связывания с кислотой или основанием, должна стать очень узкой или же совершенно исчезнуть, так что даже в изоэлектрической точке белок одновременно до некоторой степени является как солью кислоты, так и солью основания. При подобных условиях изоэлектрическая точка могла бы характеризоваться одновременным присутствием и свободного белка и солей белка с кислотами и с основаниями, только эти соли должны быть ионизированы в равной степени.

Вполне очевидно, что отношение белков к кислотам и основаниям может рассматриваться с точки зрения вышеприведенной гипотезы. Обратимся теперь к количественным соотношениям. Теоретически это приводит к вопросу о кислотно-щелочном равновесии в условиях наличия большого числа кислых и основных радикалов; практически это приводит к исследованию кривых титрования.

В случае раствора слабой одноосновной кислоты, которая частично нейтрализована основанием, по закону действия масс имеем уравнение:

$$[H]^+ = K \cdot \frac{\text{Концентрация свободной кислоты}}{\text{Концентрация соли}},$$

где K — кажущаяся константа ионизации — немного больше, чем истинная константа ионизации кислоты. Это является приближением, которое, согласно данным опыта, обладает большой долей вероятности¹. Теперь допустим, что C

¹ Henderson L. J., Равновесие между основаниями и кислотами в животном организме, *Erg. Physiol.*, 8, 254—325, 1909.

представляет общую концентрацию свободной и связанной кислоты, а x является концентрацией связанной кислоты, т. е., вернее говоря, соли:

$$\text{тогда} \quad [\text{H}] = K \frac{c-x}{x}$$

$$\text{или} \quad x = \frac{c}{1 + \frac{[\text{H}]}{K}}$$

Этот закон приложим также во многих случаях для любой кислоты в растворах, содержащих несколько кислот. Допустим, что общая концентрация для каждой из них будет одна и та же (как это и должно быть, если эти кислоты являются радикалами белковой молекулы); обозначим эту концентрацию буквой C ; допустим x_1, x_2, x_3 представляют концентрации оснований, связанного с кислотами, а K_1, K_2, K_3 —соответствующие кажущиеся константы ионизации¹.

Тогда получим соотношение:

$$x_1 = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}]}{K_1}}; \quad x_2 = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}]}{K_2}}; \quad x_3 = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}]}{K_3}} \text{ и т. д.}$$

Очевидно общая концентрация основания, связанного со всеми кислотами, будет выражаться суммой всех x ков.

$$\Sigma x = x_1 + x_2 + x_3 + \dots$$

или

$$\Sigma = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}]}{K_1}} + \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}]}{K_2}} + \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}]}{K_3}} + \dots$$

Допустим, что $C = 1$ и предположим, что мы имеем дело с тремя кислотными радикалами и что

$$K_1 = 1 \times 10^{-8}, \quad K_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ и } K_3 = 1 \times 10^{-10}.$$

Тогда приблизительное вычисление дает следующие значения, приведенные в табл. 1.

¹ Для более подробного рассмотрения подобных соотношений см. также H e n d e r s o n, *Erg. Physiologie*, 8, 254—325, 1909; S ö r e n s e n, *ibi.*, 12, 495, 1912 и M i c h a e l i s, Концентрация водородных ионов, 2-е издание, Berlin, 1922.

Таблица 1

Способность связывать основания, согласно теории

	$10^{-1} N$	$10^{-2} N$	$10^{-3} N$	$10^{-4} N$	$10^{-5} N$	$10^{-6} N$	$10^{-7} N$	$10^{-8} N$	$10^{-9} N$	$10^{-10} N$	$10^{-11} N$	$10^{-12} N$	$10^{-13} N$	$10^{-14} N$
$[H]^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
x_1	—	0,001	0,01	0,09	0,50	0,91	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
x_2	—	—	0,001	0,01	0,09	0,50	0,91	0,99	0,99	0,99	0,99	0,999	1,00	1,00
x_3	—	—	—	0,001	0,01	0,09	0,50	0,91	0,99	0,99	0,99	0,99	0,999	1,00
Σx	0	0	0,01	0,10	0,60	1,50	2,40	2,90	2,99	2,99	2,99	3,00	3,00	3,00

Таблица 2

Способность связывать кистоты, согласно теории

	$10^{-3} N$	$10^{-4} N$	$10^{-5} N$	$10^{-6} N$	$10^{-7} N$	$10^{-8} N$	$10^{-9} N$	$10^{-10} N$	$10^{-11} N$	$10^{-12} N$	$10^{-13} N$	$10^{-14} N$
$[H]^+$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[OH]^-$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
y_1	—	0,001	0,01	0,09	0,50	0,91	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00
y_2	—	—	0,001	0,01	0,09	0,50	0,91	0,99	0,99	0,99	0,999	1,00
y_3	—	—	0,001	0,01	0,09	0,50	0,91	0,99	0,99	0,99	0,999	1,00
Σy	0	0	0,01	0,11	0,68	1,91	2,81	2,98	2,98	2,98	3,00	3,00

Случай со слабыми основаниями может рассматриваться подобным же образом. Пусть $y_1, y_2, y_3 \dots$ представляют кислоту, связанную с различными слабыми основаниями в форме солей; пусть $K'_1, K'_2, K'_3 \dots$ являются соответствующими константами ионизации оснований.

Тогда:

$$y_1 = \frac{C}{1 + \frac{[\text{OH}]}{K'_1}}; \quad y_2 = \frac{C}{1 + \frac{[\text{OH}]}{K'_2}}; \quad y_3 = \frac{C}{1 + \frac{[\text{OH}]}{K'_3}}.$$

$$\sum y = y_1 + y_2 + y_3 + \dots$$

или

$$\sum y = \frac{C}{1 + \frac{[\text{OH}]}{K'_1}} + \frac{C}{1 + \frac{[\text{OH}]}{K'_2}} + \frac{C}{1 + \frac{[\text{OH}]}{K'_3}} + \dots$$

Как и ранее, допустим, что $C=1$. Допустим, что у нас имеются следующие значения:

$$K'_1 = 1 \times 10^{-9}; \quad K'_2 = 1 \times 10^{-10} = K'_3.$$

Тогда, принимая во внимание, что приблизительно

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{OH}]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{[\text{OH}]},$$

при подсчете получим табл. 2.

Теперь сопоставим эти 2 таблицы вместе для рассмотрения значений $\sum x$ и $\sum y$, общей концентрации основания и кислоты, нейтрализованных при различной концентрации водородных ионов посредством соответствующих кислых и основных радикалов (табл. 3).

Очевидно $\sum x - \sum y$ представляет истинное количество основания (положительные значения $\sum x - \sum y$) или кислоты (отрицательные значения $\sum x - \sum y$) в соединении при указанной выше концентрации водородных ионов.

Эти результаты позволяют подойти к построению теоретической кривой титрования (рис. 1).

На этой кривой пунктирными линиями заканчиваются значения двух различных кривых $\sum x$ и $\sum y$.

Можно видеть, что точка, в которой связывание белка с кислотой вместе со связыванием его с основанием ($\sum x + \sum y$) достигает минимальной величины, очень

близко соответствует точке, в которой количество образующейся соли $\sum x - \sum y$ равно 0. Этот момент должен быть по крайней мере очень близок к так называемой изоэлектрической точке, так как соли должны тогда диссоциировать приблизительно в одинаковой степени. Таким

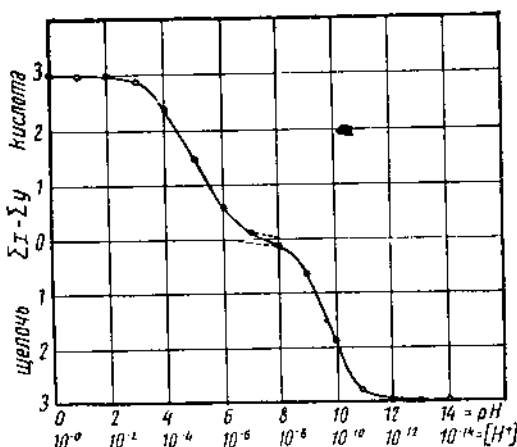


Рис. 1.

образом сумма положительных и отрицательных зарядов в молекуле при прочих равных условиях должна быть равной.

В обе стороны от такой точки простирается зона, например от $[H^+] = 1 \times 10^{-7} N$ до $[H^+] = 1 \times 10^{-6} N$, в пределах которой количество образовавшейся соли (соли кислых радикалов + соль основных радикалов, или $\sum x + \sum y$) достигает того же значения, что и при изоэлектрической точке.

Положение изоэлектрической точки в этом гипотетическом случае очевидно зависит от возможного присутствия кислого радикала, более сильного, чем какой-либо из предполагаемых основных радикалов. Очевидно также, что в этом случае наиболее сильный кислый радикал и наиболее сильный основной радикал одни определяют положение изоэлектрической точки. Так, в слу-

Таблица 3.

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$[H]^+$	$10^0 N$	$10^{-1} N$	$10^{-2} N$	$10^{-3} N$	$10^{-4} N$	$10^{-5} N$	$10^{-6} N$	$10^{-7} N$	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$\Sigma_{\text{из}}$	—	—	—	—	—	0,00	0,01	0,10	0,60	1,50	2,40	2,90	2,99	3,00	3,00
$\Sigma_{\text{из}}$	3,00	3,00	2,98	2,81	1,91	0,68	0,11	0,01	0,00	—	—	—	—	—	—
$\Sigma_{\text{из}} - \Sigma_{\text{из}}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Sigma_{\text{из}} - \Sigma_{\text{из}}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Sigma_{\text{из}} + \Sigma_{\text{из}}$	3,00	3,00	2,98	2,81	1,91	0,68	0,12	0,11	0,60	1,50	2,40	2,90	2,99	3,00	3,00

Таблица 4

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$[H]^+$	$10^0 N$	$10^{-1} N$	$10^{-2} N$	$10^{-3} N$	$10^{-4} N$	$10^{-5} N$	$10^{-6} N$	$10^{-7} N$	$10^{-8} N$	$10^{-9} N$	$10^{-10} N$	$10^{-11} N$	$10^{-12} N$	$10^{-13} N$	$10^{-14} N$
$\Sigma_{\text{из}}$	—	—	—	—	0,00	0,01	0,10	0,60	1,51	2,49	3,40	3,90	3,99	4,00	4,00
$\Sigma_{\text{из}}$	4,00	4,00	3,98	3,80	2,90	1,59	0,61	0,10	0,01	0,00	—	—	—	—	—
$\Sigma_{\text{из}} - \Sigma_{\text{из}}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Sigma_{\text{из}} - \Sigma_{\text{из}}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Sigma_{\text{из}} + \Sigma_{\text{из}}$	4,00	4,00	3,98	3,80	2,90	1,60	0,71	0,70	1,52	2,49	3,40	3,90	3,99	4,00	4,00

час простого амфотерного вещества, для которого $K_A = 1 \times 10^{-8} N$ и $K_B = 1 \times 10^{-9} N$, мы находим из формулы¹:

$$I = \sqrt{\frac{K_A}{K_B} \cdot K_w} = \sqrt{\frac{10^{-8}}{10^{-9}} \cdot 10^{-14}} = \sqrt{10^{-13}},$$

или другими словами значение рН для изоэлектрической точки равно 6,5.

Дальнейшее изучение таблиц показывает, что количество образовавшейся соли в изоэлектрической точке при других обстоятельствах может быть совершенно иным. Так, если в вышеозначенном случае исключить наиболее сильный кислотный радикал и наиболее сильный основной радикал, то положение изоэлектрической точки мало изменится, но в этой точке образования соли почти совсем не будет, и зона, в пределах которой происходит очень слабое солеобразование, будет гораздо шире.

С другой стороны, прибавление какого-либо другого кислого радикала с кажущейся константой ионизации $K = 1 \times 10^{-7}$ и какого-либо другого основного радикала с кажущейся константой ионизации $K' = 1 \times 10^{-8}$ также почти не повлияло бы на положение изоэлектрической точки, но привело бы к условиям, при которых даже в изоэлектрической точке образовалось бы значительное количество соли. Таблица 4 и рис. 2 иллюстрируют это.

При подобных условиях кислотные и основные радикалы белка несомненно будут в значительной степени реагировать друг с другом. Нет сомнения и в том, что здесь имеется предельное значение для силы кислых и основных радикалов, могущих одновременно присутствовать в одной и той же молекуле. Однако в оксигемоглобине мы имеем дело с веществом², изоэлектрическая точка которого очень близка к точке нейтральности, и которое содержит по крайней мере один кислотный радикал такой силы, что степень его ионизации недалеко от значения 1×10^{-7} . Следовательно, это вещество должно содержать по крайней мере один умеренно сильный основной радикал.

Полезно сравнить кривые титрования на рис. 1 и 2, не забывая однако, что вторая кривая длиннее вследствие

¹ Michaelis L., Die Wasserstoffionen-Konzentration, 2-е издание, Berlin, стр. 57, Springer, 1922.

² Henderson L. J., Равновесие между кислородом и углекислотой в крови, J. Biol. Chem., 41, 401—430, 1920.

того, что она включает большее количество кислых и основных радикалов. Помимо этого различия, которое является только количественным, можно видеть, что вторая кривая более плавная. Это различие объясняется с точки зрения теории буферов.

Вообще надо заметить, что наличие кислотного или основного радикала с определенной константой иониза-

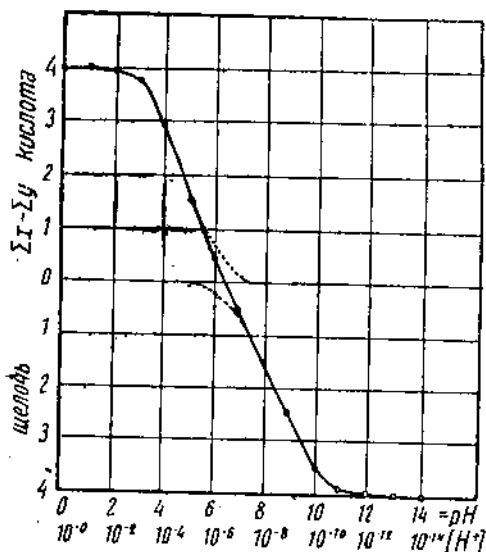


Рис. 2.

ции обнаруживается сама собой по крутизне кривой в тот момент, когда концентрация H^+ или OH^- понов по числовому значению соответствует константе. Таким образом изгибы кривой титрования прямо указывают на величину константы ионизации титруемого радикала, плавное же течение кривой является показателем равномерного распределения значения этих констант в продолжение всей реакции. Излишне говорить о том, что можно построить чисто теоретически кривые титрования, которые в известных пределах могут быть почти любой желательной формы, но даже те из них, которые были определены опытным путем, варьируют в очень широких пределах. Самыми существенными особенностями для каждой из них является

точка, где $\sum x - \sum y = 0$; далее наклон кривой по соседству с ней и наконец наклон кривой в других ее частях. Надо заметить, что здесь нельзя ожидать симметрии, хотя она вообще возможна.

Теперь возникают два существенно важные вопроса. В какой мере поведение белков, особенно при титровании кислотами и щелочами, соответствует вышеприведенным соображениям теоретического характера? Насколько мы правы, допуская, что соответствие, наблюдающееся между теорией и практикой является показателем правильности теории? Надо сознаться, что это весьма сложные вопросы.

Еще задолго до развития современной теории ионизации¹ были получены заслуживающие доверия факты, подтверждающие, что белки химически соединяются как с кислотами, так и с основаниями. К этому следует добавить, что исследования Фишера над строением белковой молекулы в полной мере согласовались с теорией о возможности существования в тех или иных местах молекулы свободных кислотных и основных радикалов. В течение последних лет накопилось много фактов, подтверждающих способность белков образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями. В первую очередь следует упомянуть сообщение Осборна об его наблюдениях над эдестином (1901, 2; 1902, 2).

Чистый эдестин из конопли, свободный от кислот и щелочей, совершенно не растворяется в воде; в присутствии же очень небольшого количества кислоты и при полном отсутствии солей он быстро растворяется, образуя прозрачный раствор. Из такого раствора эдестин быстро осаждается при прибавлении небольшого количества нейтральной соли, например хлористого натрия, и поведение такого осадка с полной очевидностью доказывает, что белок осаждается в соединении с кислотой. После тщательного промывания этого осадка разбавленным спиртом до полного удаления поваренной соли и после вторичного растворения белка в воде требуется добавить определенное количество гидрата окиси калия, чтобы довести раствор

¹ Sjöqvist J., Физиолого-химические наблюдения над угольной кислотой, Arch. Physiol., 5, 277—376, 1895.
(Хорошая библиография старой литературы.)

до нейтральной реакции по фенолфталеину. При такой нейтрализации эдестин целиком осаждается и может быть отделен от раствора фильтрованием. При выпаривании досуха полученный фильтрат дает осадок хлористого калия, содержащий почти все то количество щелочи, которое потребовалось для нейтрализации.

Дальнейшие точные анализы показали, что при определенных условиях количество связываемой эдестином кислоты было всегда почти постоянно. Кроме того количество кислоты, требующееся для растворения чистого нейтрального эдестина, приблизительно соответствует количеству соляной кислоты, связанной с растворимым эдестином в обычных его препаратах. Это количество кислоты как раз вдвое больше того количества, которое связано с нерастворимой частью белка в этих же препаратах. На основании таких наблюдений Осборна естественно прийти к выводу, что кислота нейтрализуется белком согласно обычным химическим законам, и повидимому нет оснований сомневаться в том, что при этом образуется определенное солеобразное соединение, содержащее кислоту и белок в правильном стехиометрическом соотношении. Подобные же убедительные доказательства солеобразования можно найти и в литературе, касающейся животных белков. Среди многих других исследований особого интереса заслуживают исследования А. Л. Ван-Слайка (Van-Slyke) и Босуорфа (Bosworth)¹; они исследовали поведение казеина. Неопубликованное исследование Е. И. Кона над туберином делает заключение о солеобразовании белков еще более убедительным. В опытах этого автора чистые суспензии туберина обрабатывались небольшими, но очень различными количествами раствора едкого натра. После установившегося равновесия растворы были профильтрованы и в них было определено содержание азота.

Полученные цифры, колеблющиеся вследствие трудности установления момента равновесия, приводятся в нижеследующей таблице, а также на диаграмме (рис. 3).

¹ Van-Slyke L. L. a. A. W. Bosworth, Preparation and Properties of unsaturated or acid caseinates and paracaseinates, J. Biol. Chem., 14, 211—225, 1913.

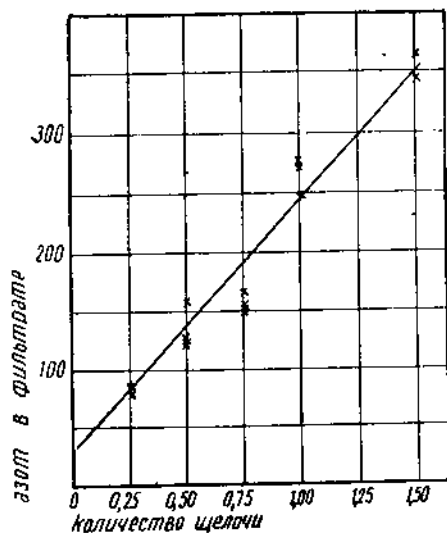


Рис. 3.

Таблица 5

Растворимость туберина

мг. N	см ³ $\frac{n}{10}$ Na OH	
В 10 см ³ фильтрата	Прибавлен. на 10 см ³ раствора	
0,80	0,05	}
0,78		
0,80		
1,28	0,10	}
1,30		
1,59		
1,65	0,15	}
1,55		
1,54		
2,73	0,20	}
2,46		
2,70		
3,47	0,30	}
3,60		

Из цифр ясно видно, что независимо от количества основания (белок везде имелся в избытке) и следовательно в пределах определенной зоны независимо от истинной реакции раствора соотношение между количеством растворенного белка и основания остается довольно постоянным. Следует допустить переход в раствор небольшого количества свободного туберина. Это может быть истолковано, по крайней мере, насколько я в этом отношении имею опыт, как процесс солеобразования в самом полном смысле этого слова. Необходимо заметить, что тем же автором были получены совершенно аналогичные, весьма точные результаты и для казеина.

Тем не менее можно сомневаться в возможности получения препаратов «идеальных» белковых солей, так как можно думать, что успех их получения зависит как от тщательного приготовления двухфазной системы, так и от других благоприятствующих условий. Из рассмотрения табл. 1 и 2 этой главы читатель может убедиться в том, что во многих случаях, — а может быть почти всегда, — нейтрализация какого-либо кислотного или основного радикала

белковой молекулы едва ли будет закончена прежде, чем начнется нейтрализация другого.

Возможные затруднения могут быть рассмотрены на примере нейтрализации фосфорной кислоты. В этом случае мы имеем тесный ряд реакций, при которых первый ион водорода полностью еще не нейтрализован, хотя уже начинается нейтрализация второго иона H. Другими словами, значительное количество NaH_2PO_4 существует одновременно с небольшими количествами H_3PO_4 и Na_2HPO_4 . Далее в этом случае имеется и другой ряд реакций, в пределах которого большое количество Na_2HPO_4 существует одновременно с небольшим количеством NaH_2PO_4 и Na_3PO_4 . Процесс протекал бы иначе, если бы все 3 константы ионизации фосфорной кислоты были более близки друг к другу по величине. Тогда все 4 вещества— H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 —вместе с их продуктами ионизации могли бы существовать в растворе одновременно.

Одновременное присутствие большого количества радикалов и захождение одной реакции за другую создали бы условия, при которых возникли бы почти неразрешимые затруднения.

При таком положении вещей только умелое применение всевозможных манипуляций может, и то случайно, привести к выделению «идеальной» соли, т. е. такого соединения, в котором каждый кислотный и каждый основной радикал были бы полностью нейтрализованы или же, наоборот, совсем свободны. С такой несколько пессимистической точкой зрения едва ли можно согласиться.

Кроме того, как это будет показано, накапливается большое число фактов, показывающих, что многие растительные белки почти совсем не образуют солей вблизи их изoeлектрической точки. Следовательно, в такой момент они могут быть получены в виде чистых веществ.

Дальнейшее подтверждение гипотезы о том, что взаимодействие белков с кислотами и основаниями действительно химического характера, может быть найдено в обширных исследованиях Зеренсена (Sørensen) и его сотрудников¹.

¹ Sørensen S. P. L., Studies on Proteins, C. r. des travaux Lab. de Carlsberg, 12, 1—372, 1915—1917.

Таким образом мы можем прийти к выводу, что кривые титрования действительно имеют то значение, которое приписывалось им в начале главы. Тем не менее все же напрашивается одно замечание. Весьма вероятно, что в некоторых случаях кислотные и основные радикалы белковой молекулы могут претерпевать некоторые таутомерные превращения, что зависит от реакции раствора. Необходимо также помнить и о том, что белковая молекула склонна к необратимым изменениям в сильно щелочных или сильно кислых растворах.

Главная трудность при оперировании с кривыми титрования белков в некоторых отношениях зависит от величины молекулы и от соответственно большого числа различных кислотных и щелочных радикалов. Здесь мы имеем большое совпадение с тем, что мы получаем во время элементарного анализа тех же самых сравниваемых между собой веществ; в обоих случаях присутствие большого числа сходных между собой радикалов приводит как бы к статистическому единству, которое может затемнить индивидуальные различия.

Тем не менее, как это показал Е. И. Кон (1922), необходимо отличать белки, кривые титрования которых являются крутыми, от белков, кривые титрования которых имеют более пологое направление, в момент, когда соединение с кислотой эквивалентно соединению с основанием, так как это различие соответствует, по крайней мере, для многих случаев различию между альбуминами и глобулинами или между глобулинами и другими менее растворимыми веществами. Возможное объяснение этого факта приводилось выше. Плавное течение кривой в этом отрезке является доказательством того, что соединение белка либо с кислотой либо с основанием происходит в очень слабой степени в пределах довольно значительного интервала и почти совсем не наблюдается в изоэлектрической точке. В этот момент белок в значительной мере существует в виде недиссоциированных молекул. Весьма возможно, что в этом случае мы имеем дело скорее с нерастворимыми веществами.

Гипотетический белок, данные для которого представлены в табл. 3 и на рис. 1, возможно соответствует альбумину; до сих пор изученные растительные белки в свободном состоянии представляют, однако, нерастворимые ве-

щества, которые лучше всего можно представить, правда в чрезвычайно упрощенном виде, согласно второму разобранному случаю, когда наиболее кислые и наиболее основные группы были исключены. Рассмотрение этого случая было отложено до сих пор, чтобы провести более близ-

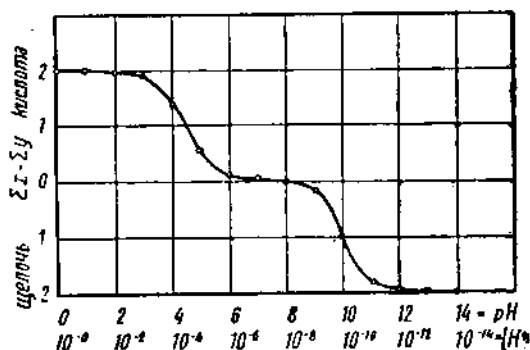


Рис. 4.

кое сравнение с существующими экспериментальными данными. Расчет, подобный вышеприведенным, для такого простого случая представлен на табл. 6 и на кривой рис. 4.

Таблица 6

	0	1	2	3	4	5	6	7
$[H^+]$	$10^0 N$	$10^{-1} N$	$10^{-2} N$	$10^{-3} N$	$10^{-4} N$	$10^{-5} N$	$10^{-6} N$	$10^{-7} N$
Σ_x	—	—	—	—	—	0,000	0,001	0,01
Σ_y	2,00	2,00	1,98	1,82	1,00	0,18	0,02	0,002
$\Sigma_x - \Sigma_y$	-2,00	-2,00	-1,93	-1,82	-1,00	-0,18	-0,02	0,01
$\Sigma_x + \Sigma_y$	2,00	2,00	1,98	1,82	1,00	0,18	0,02	0,01

	8	9	10	11	12	13	14
$[H^+]$	$10^{-8} N$	$10^{-9} N$	$10^{-10} N$	$10^{-11} N$	$10^{-12} N$	$10^{-13} N$	$10^{-14} N$
Σ_x	0,10	0,59	1,41	1,90	1,99	2,00	2,00
Σ_y	0,000	—	—	—	—	—	—
$\Sigma_x - \Sigma_y$	0,10	0,59	1,41	1,90	1,99	2,00	2,00
$\Sigma_x + \Sigma_y$	0,10	0,59	1,41	1,90	1,99	2,00	2,00

Более или менее полные кривые титрования имеются для следующих растительных белков: глютеина (Гендерсон и Кон, 1918), туберина¹ и эдестина [Гитчкок (Hitchcock; 1922)]. Кривые титрования клейковины изучены также Гендерсоном, Коном, Каткартом (Cathcart), Вахманом (Wachmann) и Фенном (Fenn) (1919). Эти кривые приведены на рис 5.

Надо заметить, что экспериментальные данные показывают количество кислоты или щелочи, требующейся для

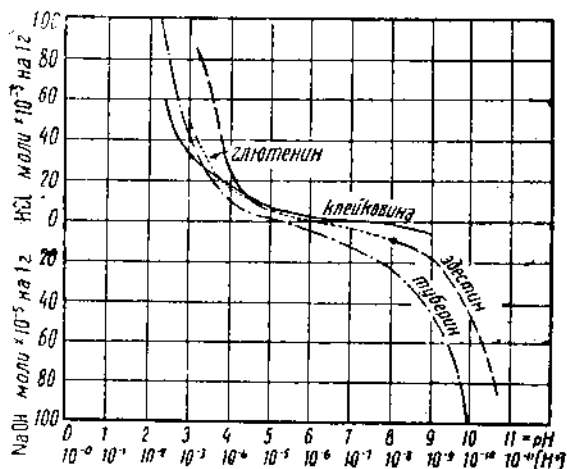


Рис. 5.

того, чтобы раствор белка (или суспензию) довести до определенной концентрации ионов водорода. Таким образом во всех случаях, когда кислотность или щелочность велики и когда речь идет о действительном соединении между белком и кислотой или щелочью, необходимо вводить поправку на имеющееся количество свободной кислоты или щелочи. Это легко можно проделать при повторном опыте в отсутствии белка. На рис. 5 такая поправка не введена, так как подобные соображения не были приняты во внимание в рассматриваемой работе². Вследствие

¹ G o h n. E. J., Data to be published in J. Gen. Physiol.

² Для выяснения этого вопроса см. E. L. T a g u e, A study of the Determination of aminoacids by means of the hydrogen Electrode. J. Amer. Soc., 42, 173—184, 1920; D. J. L l o y d, On the

этого приведенные кривые и не принимают горизонтального направления на концах.

На кривой титрования эдестина, полученной Гитчкоком, указана точка, которая могла быть вычислена на основании прежних наблюдений Осборна, где был применен фенолфталеин (1901, 2; 1902, 2). Совпадение вполне удовлетворительно.

При настоящем положении наших знаний анализ значения кривых титрования едва ли может быть использован дальше. Что касается более кислых и щелочных зон, то для объяснения полученных наблюдений до сих пор было сделано мало попыток, выходящих за пределы самых общих выводов, и все, что было сказано по этому поводу, соответствует, вероятно, лишь средним отрезкам кривых титрования возле изоэлектрической точки.

Все, как будто бы, указывает, что солеобразование в точном смысле этого слова способно объяснить наблюдавшиеся факты взаимоотношений белков с кислотами и щелочами. В частности для средних отрезков кривых это достаточно хорошо установлено, и нет ничего, что указывало бы на иные соотношения в крайних отрезках кривой. Как это было выше сказано, возможно, что в этих интервалах белковая молекула может подвергнуться таутомерному или обратимому превращению и, несомненно, что при достаточно сильно щелочной или сильно кислой реакции могут произойти уже необратимые изменения.

Даже в случае простейших электролитов в законах, регулирующих равновесие между кислотами и основаниями, имеются до сих пор не превзойденные теоретические трудности. Вероятно, что в некотором смысле количественные соотношения легче понять в случае белков, чем в случае таких простых веществ. Во всяком случае, данный вопрос не является неразрешимым по своей трудности. Однако, значительный объем белковой молекулы и очень сложные условия, существующие в соках и клетках живых организмов, приводят к положениям и проблемам, очень сильно отличающимся от простых химических вопросов, которые были рассмотрены в этой главе. Обсуждение подобных вопросов выходит за пределы этой главы.

swelling of gelatin in hydrochloric acid and caustic Soda Biochem. J., 14, 147—170, 1920; в случае эдестина, см. Hitchcock.

Для ознакомления с подобного рода явлениями читатель может обратиться к работе Леба «Белки и теория коллоидального состояния»¹.

Итак, теория о том, что нормальное солеобразование представляет первичное явление во всех случаях, когда белок находится в присутствии кислот или щелочей, может служить в качестве достаточно обоснованной рабочей гипотезы.

¹ Loe b, Y, Proteins and the Fheory of Colloidal Behaviour, pp. Xii и 292. New-York, Mc graw—Hill, 1922.

Глава VI

РАСТВОРИМОСТЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

А. Растворимость в воде

Водные вытяжки изученных до сих пор семян содержат различного типа белковые вещества, описываемые обычно под названием глобулинов, альбуминов и протеоз. С точки зрения общепризнанной теперь способности белков к солеобразованию с кислотами, причем соли белков могут быть растворимы в воде, в то время как сам белок в своей изоэлектрической точке может быть нерастворим, стало невозможным надлежащим образом классифицировать белки, имеющиеся в слабокислых водных вытяжках семян. Выяснилась необходимость изучения каждого белка при его изоэлектрической точке.

Так как подобное изучение было произведено лишь на очень малом количестве белков, то общих заключений о природе водорастворимых белков, получаемых из семян, не может быть сделано.

Вообще принято думать, и это кажется весьма вероятным, что большинство семян содержит лишь незначительное количество альбуминов; однако, известно все же несколько видов семян, в которых альбуминов содержится довольно много. В большинстве случаев встречается сложная смесь белков, часть которых, подобно глобулину, может быть осаждена при диализе в то время, как часть остается в растворе и может быть, подобно альбумину, коагулирована при нагревании; наконец, часть, остающаяся при этом в растворе, по своей растворимости и некоторым другим особенностям сходна с протеозами, которые получают обычно при гидролизе естественных белков как животного, так и растительного происхождения.

Б. Растворимость в растворах солей

Белки, обладающие свойствами глобулинов, могут быть извлечены при помощи растворов солей из всех до сих пор изученных семян; в большинстве семян эти белки составляют главную часть запасного белка.

Концентрация нейтрального солевого раствора, необходимого для извлечения глобулинов, меняется в очень широких пределах не только в зависимости от природы соли, но и от природы белка. Некоторые из глобулинов семян растворяются, правда, в незначительной степени при комнатной температуре в растворах поваренной соли при концентрации ее, меньшей, чем 2%, тогда как другие легко растворимы в растворах, содержащих лишь несколько десятых процента соли.

Растворимость для большинства глобулинов семян сильно зависит от температуры раствора и быстро возрастает к 30°.

На основании этого были произведены попытки получения некоторых глобулинов из семян в кристаллической форме, а именно из конопли (Риттхаузен, 1881, 1), тыквы (Грюблер, 1881) и семян овса (Осборн, 1892, 1).

Часто трудно бывает решить, являются ли некоторые растительные белки действительно глобулинами или же нет, так как их растворимость сильно зависит от кислот и солей, обычно сопутствующих им в тканях растения. Так как для белков, которые ведут себя одинаково в условиях, обычно применяемых при их извлечении из растительных клеток, удобно употреблять одно общее наименование, то белки, которые могут быть осаждены при диализе или при разбавлении их вытяжек, в этой монографии называются глобулинами.

При насыщении сульфатом аммония водной вытяжки из большинства, если не из всех семян, после растворения в воде осадка, содержащего белок, полученный раствор при диализе дает осадок, в большей или меньшей степени растворимый в разбавленных солевых растворах, но нерастворимый в воде. Некоторые семена содержат относительно много белка, не осаждающегося при диализе до тех пор, пока не будет прибавлено небольшое количество кислоты, в силу чего образуются соли белка, нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных соле-

вых растворах. Более значительное количество кислоты приводит к образованию солей белка, которые могут растворяться в воде, но не растворяться в солевых растворах.

После отделения глобулина, осаждающегося при диализе, остается небольшое количество белка, которое может быть коагулировано при нагревании раствора при слабокислой реакции. Такой белок обычно рассматривается как альбумин, т. е. белок, растворимый в воде и коагулируемый при нагревании.

Некоторые, если не все глобулины семян являются солями белка, аннион которых зависит, главным образом, от природы соли, употреблявшейся для экстракции. В случае эдестина из семян конопли его соли с различными анионами так же, как и свободный эдестин, легко растворимы в солевых растворах и лишь немного, а то и совсем не растворяются в воде. Растворимость в солевых растворах в значительной степени зависит от количества присутствующей кислоты; вообще, чем больше количество кислоты, тем крепче должен быть раствор соли, требующейся для растворения глобулина.

Глобулины в значительно большем количестве имеются в семенах маслянистых, чем в крахмалистых. Большая часть запасного белка многих ранее упомянутых семян легко растворима в 10% растворе поваренной соли.

Ни один из растительных глобулинов не был так всесторонне изучен со стороны его растворимости в различных солевых растворах, как эдестин из семян конопли. Исследование было произведено Осборном и Гаррисом (1905,3).

Так как эдестин совершенно нерастворим в воде, то растворимость его при прибавлении разных количеств тех или иных солей определялась следующим образом: 2-граммовые навески чистого кристаллического эдестина суспендировались в достаточном объеме воды с таким расчетом, чтобы конечный объем вместе с различным количеством молярных растворов прибавляемых потом солей равнялся 20 см³, причем эдестин всегда брался в избытке для образования насыщенного раствора. После вбалтывания в течение некоторого времени растворы были профильтрованы, в 10 см³ каждого фильтрата был определен азот, и количество растворившегося эдестина было

вычислено по азоту всего раствора. Таким образом было найдено, что растворимость эдестина находится в тесной зависимости от концентрации раствора соли. В эквимольных растворах хлоридов калия, натрия или цезия растворимость была приблизительно одинакова. В растворах хлоридов магния, кальция, стронция и бария в два раза больше, чем в эквимолекулярных растворах хлоридов одновалентных оснований, за исключением хлористого лития, в соответствующих растворах которого белок не растворяется в такой степени, как в растворах хлоридов других одновалентных оснований. Разбавленные растворы сульфата калия, натрия, лития и магния имеют такое же растворяющее действие, как соответствующие растворы хлоридов двувалентных оснований.

Бромиды и иодиды ведут себя не так, как хлориды; так, иодиды натрия и калия оказывают растворяющее действие, вдвое более сильное, чем соответствующие хлориды, напоминая в этом отношении хлориды двувалентных оснований.

Бромиды как растворители белка менее энергичны, чем иодиды, но более активны, чем хлориды. Бромиды бария и кальция равноценны по растворяющему действию, которое все же меньше, чем у иодида натрия и калия, и больше, чем у бромида натрия или калия, причем две последние соли немного уступают по растворяющему действию соответствующим хлоридам. Бромистый литий—гораздо лучший растворитель, чем хлористый литий, но уступает по силе бромистым калию и натрию.

Соли сильных оснований со слабыми кислотами, диссоциирующие в водных растворах с образованием щелочной реакции, оказывают на белок растворяющее действие, приблизительно соответствующее степени их гидролитической диссоциации. Сульфит натрия и тиосульфат натрия равноценны по растворяющему действию, и обе соли являются лучшими растворителями, чем сульфаты. Хромат калия растворяет эдестин в гораздо большей степени, чем сульфит или тиосульфат, и лишь немного уступает по силе растворяющему действию соды.

Соли слабых оснований и сильных кислот, которые гидролитически распадаются с образованием кислой реакции, оказывают меньшее растворяющее действие, чем соли сильных оснований и сильных кислот, причем рас-

творяющее действие их пропорционально степени их гидролитической диссоциации. Так, хлористый марганец, сернистый марганец и сернистое железо растворяют эдестин в такой же степени, как и хлористый натрий, причем сила их растворяющего действия равняется примерно половине растворяющей силы сильных двухвалентных оснований с сильными двухвалентными кислотами; обе марганцовые соли являются немного лучшими растворителями, чем сульфат железа.

При 20° ацетаты калия, натрия и аммония не оказывают никакого растворяющего действия на эдестин, в то время как ацетаты марганца, бария, стронция, кальция и магния легко его растворяют; легкость растворения в растворах этих уксуснокислых солей возрастает в том же порядке, в котором они перечислены. С другой стороны, при 30° ацетат натрия легко растворяет эдестин. В растворах ацетатов свинца, меди и серебра, которые, как известно, считаются осадителями белков, эдестин при условии полного отсутствия других солей растворяется почти так же хорошо, как и в растворах чистой уксусной кислоты. Все эти ацетаты обладают растворяющим действием равной силы, и очевидно, что ион металла ацетата находится в форме органического соединения с белком. Растворяющее действие ацетатов свинца, меди и серебра явно обуславливается иной реакцией солей с белком, чем та, которая происходит в случае растворения белка в растворах ранее названных солей. Растворы эдестина, полученные с помощью последних, при разбавлении дают осадок; в случае разбавления растворов белка в уксуснокислых солях свинца, меди или серебра этого не происходит, подобно тому как это не наблюдается также и в случае употребления растворов белка в чистой кислоте.

Результаты, полученные с сульфатом натрия, который при достаточной концентрации осаждает эдестин, представляют интерес в том отношении, что растворы этой соли до известной предельной концентрации растворяют эдестин в том же количестве, как это наблюдается и для растворов соответствующих молекулярных концентраций сульфата калия, лития и магния; растворяющее действие более концентрированных растворов уменьшается по мере увеличения концентрации; полученный же в конце концов молярный раствор соли практически совсем не

растворяет эдестина. Кривая, иллюстрирующая растворение эдестина в растворах сульфата калия различной концентрации, такая же, как и в случае соответствующих растворов сульфата натрия до момента насыщения раствора сульфатом калия. Растворимость сульфата калия так мала, что молярный раствор не может быть получен, но, если прибавить сульфат натрия к насыщенному раствору сульфата калия в таком количестве, чтобы раствор содержал столько молекул обоих сульфатов, сколько находилось бы в случае раствора одного только сульфата натрия,—растворимость эдестина в растворе смеси этих двух сульфатов становится такой же, как и в случае раствора одного только сульфата натрия.

Надо надеяться, что подобные исследования будут произведены в дальнейшем и над другими белками и возможно приведут к нахождению других, лучших методов извлечения белков из семян, чем это применяется теперь при использовании, главным образом, поваренной соли.

Сведения относительно буферного действия различных солей на концентрацию водородных ионов в вытяжках, а равным образом о значении положения изоэлектрической точки для отдельных белков, полученные с тех пор, как были произведены вышеупомянутые опыты, дадут возможность дальнейшим исследователям в значительной мере улучшить наши несовершенные методы извлечения белков.

В. Растворимость в кислотах и щелочах

Ранее предполагалось, что многие белки являются по природе сильными кислотами и образуют относительно устойчивые соли с основаниями, как это например принято теперь думать относительно казеина молока. В старой литературе мы находим описание многих белков из семян под названием казеинов, и среди них так называемый легумин из гороха и бобов долгое время рассматривался как белок с довольно сильно кислым характером.

Легумин может быть извлечен из семян различных бобовых посредством нейтрального раствора соли, и растворы препаратов, полученных при диализе, подобно эдестину, имеют ясно кислый характер. Эта кислотность вероятно обуславливается не самим белком, но кислотой, связанной

в виде соли легумина. Такие препараты для нейтрализации их по фенолфталеину обычно требуют около 2 см³ $\frac{n}{10}$ раствора едкого кали на 1 г,—количество, несколько большее, чем это требуется для такого же препарата эдестина, для которого является доказанным, что в этом случае мы имеем дело с кислыми солями белка. Как бы то ни было, невероятно, чтобы легумин был белком с сильно кислым характером и растворялся в воде, только будучи связан с сильным основанием. В связи с этими фактами не приходится сомневаться в том, что легумин в свободном состоянии растворяется в воде, с кислотой же дает соли, имеющие все свойства глобулинов.

Почти все семена, которые были до сих пор тщательно изучены, содержат в большем или меньшем количестве белок, не экстрагируемый нейтральными растворителями. Большая часть этого остаточного белка тем не менее растворима в разбавленных водных растворах щелочей, из которых белок может быть осажден путем осторожного прибавления кислоты. Семена злаков содержат относительно большое количество таких белков, которые пока были отнесены к группе глютелинов. Относительно этих белков известно очень мало определенного, и до тех пор, пока они не будут более тщательно изучены при применении современной методики,—бесполезно говорить на эту тему.

Г. Растворимость в спирту

Семена злаков, за исключением риса, содержат довольно много проламина, растворимого в спирту в концентрации от 70 до 90%. В этом отношении эти белки резко отличаются от всех прочих белков как растительного, так и животного происхождения. Они растворяются в спирту подходящей концентрации во всех отношениях, так что их растворы при известных условиях могут быть сконцентрированы до густого сиропа, из которого при дальнейшем упаривании белок выделяется в форме прозрачных пленок.

Прибавление спирта к концентрированному спиртовому раствору вызывает осаждение этих белков при условии, если концентрация спирта достигает известного предела, который зависит от природы растворенного белка; ни один белок не растворяется в безводном спирту. С другой стороны, эти белки могут быть осаждены на их спиртовых

растворов путем уменьшения концентрации спирта при прибавлении воды.

Предельная концентрация в обоих направлениях до сих пор с точностью еще не установлена, но вообще известно, что растворы, содержащие менее 50% и более 90% спирта, лишь в незначительной степени растворяют эти белки, за исключением зеина из маиса, который во всех отношениях растворяется в спирту в концентрации его от 92 до 93%.

Кроме этилового, другие спирты растворяют глиадин и зеин и возможно также другие спирторастворимые белки, хотя экспериментов подобного рода произведено не было. Зеин легко растворяется в метиловом спирту и в продажном пропиловом. Кьельдаль (1892) установил, что глиадин растворяется в феноле, а Мэтьюсон (Mathewson, 1906) показал, что глиадин растворим также в разбавленном метиловом и пропиловом спирту, в паракрезоле и в бензиловом алкоголе и что из раствора в феноле белок осаждается при прибавлении эфира, ацетона, пиридина, бензола или хлороформа. Мэтьюсон установил также, что метиловый, этиловый, пропиловый и амиловый спирты осаждают белок из раствора его в феноле, причем требуемое количество спирта тем меньше, чем больше молекулярный вес спирта; однако осадка совсем не получается при прибавлении нескольких объемов анилина, фенолгидразина или нитробензола, хотя глиадин сам по себе и не растворяется в этих последних. Фенольный раствор белка может быть нагрет до 140°, причем никакого заметного воздействия на удельное вращение растворенного глиадина это не оказывает.

Глава VII

ОСАЖДЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

А. Осаждение посредством нейтральных солей

Некоторые из белков семян осаждаются при насыщении их растворов поваренной солью или сульфатом магния, и все белки осаждаются при насыщении сульфатом аммония или сульфатом натрия при 33°. Так как образование осадка в определенных пределах концентрации сульфата аммония является характерным признаком отдельных глобулинов и альбуминов, применение этой соли служит одним из лучших методов, применяемых до сих пор для разделения двух или более белков друг от друга в случае их совместного присутствия в вытяжках семян. При постепенном прибавлении сульфата аммония к белковой вытяжке начинается образование осадка, который быстро увеличивается по мере прибавления этой соли. При отфильтровывании этого осадка и при прибавлении к фильтрату некоторого нового количества сульфата выделения осадка обычно больше не наблюдается до тех пор, пока концентрация сульфата аммония значительно не увеличится. Образующийся вторичный осадок является белком, отличным от первого. Эти осадки затем могут быть пересажены в пределах установленных концентраций, и каждый белок может быть получен в относительно чистом виде.

Б. Осаждение посредством разбавления или путем диализа

Осаждение посредством разбавления или путем диализа часто применяется при выделении многих белков из семян.

Из всего вышесказанного очевидно, что количество осаждаемого этим путем белка в значительной мере за-

висит от реакции раствора. Большая часть осадков является солями белка, и они выпадают обычно из раствора лишь при определенной концентрации водородных ионов. Поэтому многие разбавленные белковые растворы образуют осадок только после пропускания через них угольной кислоты, так как уже такого небольшого количества ионов водорода, которое образуется при этом в растворе, достаточно, чтобы вызвать образование нерастворимых солей белков. Что такие соли образуются при действии углекислоты, было показано Осборном (1901,3) в следующем опыте с эдестином, который в свободном состоянии растворяется в очень разбавленных растворах хлористого натрия в большей степени, чем его соли. Такой раствор, разбавленный водой до начинающегося помутнения, при насыщении его затем углекислотой выделяет кристаллический осадок. Этот осадок, отмытый от поваренной соли, требует затем значительного количества децинормального раствора едкого натра для нейтрализации по фенолфталеину. После отделения эдестина фильтрованием, раствор в котором была произведена нейтрализация, содержит более 90% прибавленного едкого кали в форме хлорида, —факт, указывающий, что осадок, вызванный действием углекислоты, является хлоридом эдестина и образуется вследствие слабокислой реакции раствора, обусловленной введением углекислоты. Нейтральные на лакмус растворы легумина так же, как и подобные растворы белков многих других семян, не дают при диализе осадка, однако в слабокислых растворах он выпадает в избытке.

В. Осаждение кислотами

Осаждение кислотами происходит в силу соединения кислоты с основанием, связанным ранее с белком в форме растворимого соединения, или же от образования нерастворимой в воде соли белка. Образование осадка при нейтрализации зависит таким образом от природы белка. Эдестин, будучи растворен в разбавленном едком натре или кали, осаждается при прибавлении такого количества кислоты, которое требуется для связывания всей присутствующей щелочи, так как свободный эдестин в воде нерастворим. Раствор легумина не дает осадка при такой обработке, так как свободный легумин растворим, но при-

бавление несколько большего количества кислоты вызывает образование нерастворимой соли легумина.

Дальнейшее прибавление кислоты в количестве, большем, чем это требуется для образования осадка, растворяет белок; требуемое количество кислоты зависит от количества минеральных солей, содержащихся в растворе, так как растворимые кислые соли большинства белков из семян нерастворимы в присутствии небольшого количества неорганических солей. Так, эдестин, растворенный в возможно малом количестве соляной кислоты, требуемом для его растворения, осаждается при наличии следов большинства минеральных солей, но небольшой избыток кислоты требует прибавления большего количества соли для осаждения. Осаждение семенных белков кислотами в большинстве случаев сильно зависит от присутствия минеральных солей в их растворах. Избыток кислоты действуют повидимому аналогичным образом, хотя для образования осадка требуется большая молекулярная концентрация кислоты, чем нейтральной соли.

Глава VIII

ДЕНАТУРАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

А. Денатурация кислотами

Белки могут претерпевать различные превращения, при которых слегка изменяются их молекулы и растворимость. Наши сведения как о природе этих изменений, так и о различных продуктах, образующихся при воздействии денатурирующих агентов на белки, крайне ограничены.

Общезвестно, что при действии кислот на белки образуется «ацидальбумин», который описывают как нерастворимое в воде вещество, легко растворимое в небольшом избытке какой-либо кислоты или щелочи.

Продукты, обладающие подобной растворимостью, образуются повидимому при действии кислот почти на все виды белков; «ацидальбумин», образующийся при этом, ввиду того, что изменения, происшедшие при его образовании, невелики и не приводят к глубокому разложению молекулы, вероятно напоминает по своему строению первоначальный белок.

Мало внимания было уделено возможности образования промежуточных продуктов между первоначальным белком и его «ацидальбумином», и в литературе до сих пор по вопросу о действии кислот на белки имеется много неясностей. Фальк¹ предполагает, что в присутствии кислот происходят таутомерные изменения в пептидной связи, и указывает на то, что условия, которые, по имеющимся данным, вызывают подобные изменения в соединениях известного строения, являются теми же, которые дей-

¹ K. G. Falk, A chemical study of Enzyme Action, Science, 47, 423—429, 1918.

ствуют на активность ферментов. Весьма вероятно, что подобные изменения могут происходить на первых стадиях денатурации белков, хотя прямых доказательств этому нет.

Опыты, предпринятые Осборном (1902, 1, 1901, 1), показывают, что небольшие количества кислоты вызывают глубокие изменения растворимости эдестина, не влияя на его элементарный состав настолько, чтобы это можно было обнаружить анализом. Так как результаты этих опытов повидимому имеют общее значение и проливают значительный свет на процесс денатурирования белков кислотами, то они должны быть подробно описаны.

Кристаллический эдестин, растворенный в минимальном количестве соляной кислоты, образует раствор, осаждаемый небольшим количеством хлористого натрия. Этот осадок при обработке его крепким раствором хлористого натрия никогда целиком не растворяется. Если растворившуюся часть перекристаллизовать и снова повторить опыт, то часть препарата, первоначально растворявшаяся в нейтральном солевом растворе, снова оказывается нерастворимой, и это происходит всякий раз при повторной обработке. Это нерастворимое производное, которое никакими средствами нельзя заставить снова растворяться в нейтральных солевых растворах, не является «ацид-альбумином», так как оно нерастворимо в небольшом избытке едкого кали. Подобные продукты образуются почти из всех белков семян, и образование их может считаться общим свойством всех этих веществ. Так как для таких нерастворимых продуктов не было предложено соответствующего названия, то автор предложил назвать их в общей форме протеанами, а продукт, полученный из эдестина,—эдестаном. Подобным производным других белков таким образом должны быть присвоены соответствующие названия.

Препараты почти всех белков, полученные обычными методами, содержат большее или меньшее количество вещества с изменившейся в указанном направлении растворимостью, и без сомнения, как показывает образование этих продуктов из эдестина, их возникновение является результатом воздействия небольших количеств кислоты, имевшихся в растворах, из которых первоначально был получен белок. Следующие опыты, произведенные с эде-

стином, дают подтверждение такому взгляду. К сожалению опыты эти были сделаны в то время, когда не были разработаны современные методы определения концентрации водородных ионов в жидкостях, так что не был точно учтен этот важный фактор. Однако, так как результаты опытов были положительны, я их привожу здесь в надежде, что они побудят к дальнейшему изучению этих изменений в белковой молекуле, являвшихся в прошлом серьезным препятствием для получения и очистки многих растительных белков.

Несколько однограммовых порций нейтрального эдестина, содержавшего 2,16% эдестана, были разболнаны в 10 см³ чистой воды и оставлены при различных температурах на 6 часов при частом встряхивании. Затем был добавлен равный объем 20% раствора хлористого натрия, и раствор нейтрализовался по фенолфталеину. Раствор отфильтровывался, и в тщательно промытом остатке, задержанном фильтром, определялся азот, по которому вычислялось количество эдестана.

Процент эдестана, образовавшегося при соприкосновении с водой

Обработанный сразу 10% NaCl при 20°	Обработанный раствором хлористого натрия через 6 часов			
	Вода + CO ₂ при 20°	Чистая вода при 20°	Чистая вода при 30°	Чистая вода при 50°
2,16	6,75	4,32	7,11	29,00

Приведенные цифры показывают, что даже при 20° количество эдестана, образовавшегося в присутствии одной воды, вдвое больше, чем в первоначальном препарате и что это количество определенно больше в воде, содержащей угольную кислоту. При 50° эдестана образовалось вчетверо больше, чем при 30°, и приблизительно в восемь раз больше, чем при 20°, что указывает на удвоение скорости реакции при повышении температуры на 10°. Имея в виду большее количество эдестана, образовавшегося в воде, содержавшей угольную кислоту, можно думать, что количество этого нерастворимого продукта должно увеличиваться при прибавлении к раствору небольших количеств сильной кислоты.

Это действительно было найдено, и нижеследующие цифры показывают результаты соответствующих опытов.

Процент эдестана, образованного кислотами при 20°

9 см ³ $\frac{n}{100}$ HCl		14 см ³ $\frac{n}{100}$ HCl		18 см ³ $\frac{n}{100}$ HNO ₃	19 см ³ $\frac{n}{100}$ HNO ₃	20 см ³ $\frac{n}{100}$ HNO ₃
3 часа	20 час.	3 часа	20 час.	2½ часа	2½ часа	2½ часа
9,01	12,15	29,80	33,55	68,38	75,20	79,02

Цифры по сравнению с данными предыдущей таблицы показывают здесь, что эдестин образует гораздо больше эдестана при соприкосновении с кислотами, чем при соприкосновении с водой. В опыте, в котором было употреблено 9 см³ $\frac{n}{100}$ соляной кислоты, количество образовавшегося эдестана значительно ниже, чем в опыте, в котором было взято 14 см³ той же кислоты. В первом опыте количество употребленной кислоты было меньше, чем то количество, которое могло бы образовать с эдестином водорастворимое соединение, и раствор его поэтому содержал лишь столько свободной кислоты, сколько могло образоваться при гидролитической диссоциации солей эдестина. В опыте с 14 см³ кислоты имеется небольшой избыток ее сверх количества, требуемого для образования растворимого соединения, и влияние этого большего количества свободной кислоты, образованного благодаря более энергичной в данном случае диссоциации слабokислого соединения эдестина с соляной кислотой, проявилось в большем количестве получившегося эдестана.

Что количество образующегося эдестана зависит от степени ионизации употребляемой кислоты, показывают следующие опыты, в которых отдельные навески нейтрального эдестина по 1 г были разболтаны каждая в 6 см³ воды, к которой было прибавлено по 14 см³ $\frac{n}{100}$ соляной, фосфорной или уксусной кислот. Количество эдестана, образовавшегося при частом встряхивании в течение 2 часов, показано в следующей таблице.

Процент эдестана, образованного эквивалентными количествами различных кислот при одинаковых условиях

$$\begin{array}{ccc}
 14 \text{ см}^3 \frac{\text{HCl}}{100}, & 14 \text{ см}^3 \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{100}, & 14 \text{ см}^3 \frac{\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_6}{100} \\
 19,29 & 16,02 & 5,65
 \end{array}$$

Раствор фосфорной кислоты содержал 0,98 г H_3PO_4 в 1 л и был приготовлен из расчета, что эта кислота по отношению к эдестину является одноосновной кислотой. Меньшее количество эдестана, образованного уксусной кислотой, по сравнению с количеством, образованным соляной кислотой, без сомнения связано с меньшей ионизацией первой из них.

Эдестан, содержащийся в препаратах эдестина, полученного обычными методами, обладает теми же свойствами, как и эдестан, получаемый при действии кислот на неизменный эдестин, так как если препараты эдестина, получаемые обычно употребляемыми методами, обрабатываются водой, и часть, перешедшая в раствор, осаждается прибавлением небольшого количества хлористого натрия, то полученный осадок при обработке большим количеством хлористого натрия дает нерастворимый остаток, который во всех отношениях напоминает осадок, получаемый при действии кислот на неизменный эдестин.

Эдестан является рыхлым, белым порошком, несколько набухающим в воде, и с очень разбавленной соляной кислотой образует бесцветные, прозрачные студни. В сухом состоянии он представляет собой порошок, мало или совсем нерастворимый в крепком амиаке, а студнеобразная масса, образующаяся при обработке его очень разбавленной соляной кислотой, мало растворима в амиаке и образует раствор, дающий осадок с хлористым аммонием. Следовательно, если прибавить соляную кислоту к его амачному раствору, то образуется осадок, даже если значительная часть амиака остается не нейтрализованной. Амачный раствор не осаждается хлористым натрием.

В препаратах хлорида эдестина эдестан существует в соединении с кислотой. Количество кислоты, необходимой для того, чтобы образовать мало растворимое в воде соединение, можно очевидно определить, как это

видно из следующих опытов. Навески эдестана, полученного из препаратов хлорида эдестина, разбалтывались в воде и диализовались до полного отсутствия хлорида в диализате. В диализаторе после этого имелась опалесцирующая жидкость и объемистый осадок. Кислотность вещества в этом растворе была найдена в двух опытах соответствующей 21,5 и 23,4 см³ n/10 раствора на 1 г.

Другие опыты дали подобные же результаты, откуда ясно, что кислотность хлорида эдестана почти точно втрое больше кислотности растворимого хлорида эдестина. Из этих результатов можно вывести заключение, что основные свойства этого измененного продукта более сильны, чем у первоначального белка, и так как это вещество образуется так легко и в таких значительных количествах в присутствии небольшого количества свободной кислоты, то очевидно, что опыты, производимые для определения способности белков связывать кислоты, в которых употребляется ее избыток, не могут дать необходимого представления об этой способности у неизмененного белка.

Реакции эдестана похожи на реакции, являющиеся характерными для группы гистонов, хотя между этим веществом и настоящими гистонами определенной связи нет. Глобин, получаемый из гемоглобина при действии разбавленных кислот, обыкновенно называется гистонном на основании сходства реакций этих двух веществ. Возможно и даже вероятно, что глобин более близок к эдестану, чем настоящие гистоны, и что он является таким же продуктом изменения белкового компонента гемоглобина, образующимся при действии кислот, как и эдестан, образующийся из эдестина. Продукты, подобные эдестану, образуются очевидно из некоторых животных белков с большой легкостью, как например из миозина мускульной ткани, который быстро становится нерастворимым в нейтральных солевых растворах благодаря образованию кислоты, накапливающейся в тканях после смерти.

Получаются ли при действии кислот на белки перед образованием настоящего ацидальбумина какие-либо другие продукты кроме эдестана—не установлено, но весьма вероятно, что это так.

Б. Денатурация щелочами

Давно известно, что при растворении белков в растворах, содержащих небольшое количество едкой щелочи, они претерпевают изменения. Продукты этого изменения, известные под названием «алкалияльбумина» или «алкалияльбумината», по растворимости напоминают «ацидальбумин», образующийся из белков при действии разбавленных кислот. Удовлетворительного исследования этих двух веществ нет, и об их отношении друг к другу известно мало.

Имеются только разрозненные наблюдения, показывающие, что растительные белки труднее изменяются щелочами, чем животные белки. Опыты Риттгаузена, экстрагировавшего белки семян разбавленными растворами едкой щелочи, показывают, что осадки, получаемые при нейтрализации, сохраняют в широких пределах свою растворимость в нейтральных солевых растворах, откуда ясно, что большая часть извлеченного белка не превратилась в «алкалияльбумин».

Читтенден и Осборн (1891—1892) нашли, что зеин особенно устойчив к действию щелочей, так как после 24-часового воздействия 2% раствора едкого кали при 40° он сохранял неизменной свою первоначальную растворимость в спирту и совершенно не обнаружил образования «алкалияльбумина». В этом опыте однако не исключена возможность образования из зеина «алкалияльбумина», растворимого в спирту, и возможно, что зеин претерпел изменения, аналогичные происходящим при образовании «алкалияльбумина», за исключением образования вещества, растворимость которого подобна растворимости «алкалияльбумина», получаемого из других белков.

Опыты показывают, что белки семян труднее изменяются при действии небольших количеств щелочей, чем при действии кислот,—факт, противоречащий обычно принятым представлениям о действии кислот и щелочей на белки вообще.

Так как белки при гидролитическом действии щелочей на амидную группу, содержащуюся по всей вероятности почти во всех белках, легко выделяют амiak, возможно, что так называемая денатурация белков щелочами является результатом гидролиза. Дальнейшее обсуждо-

ние этого вопроса можно найти в главе IX о гидролизе растительных белков.

В. Денатурация спиртом

Спирт оказывает заметное денатурирующее действие на многие животные белки, и легкость, с которой происходят эти изменения, для разных белков различна. Так например яичный альбумин полностью превращается в нерастворимый в воде продукт, а сывороточный альбумин долгое время не претерпевает подобных изменений. Многие из белков семян по всей вероятности слабо изменяются при продолжительном действии спирта, однако доказательства того, что спирт вызывает какие-либо изменения, в настоящее время еще нет. Зеин по отношению к спирту ведет себя совершенно своеобразно; так, при растворении его в крепком спирту первоначальный раствор постепенно становится студенистым и наконец превращается в плотный студень, являющийся соединением зеина со спиртом, подобным тому, которое образует с водой желатина при охлаждении ее горячих растворов. Образование этого соединения зависит от концентрации раствора зеина и вероятно также от других неизвестных условий. Действительно ли происходит при этом денатурация белка, — неизвестно, но повидимому это имеет место, так как ни один из многочисленных способов, которые были употреблены для того, чтобы придать денатурированному зеину его первоначальную растворимость в спирту, не дали результатов. Такие изменения не наблюдались ни с одним из других спирторастворимых белков.

Г. Денатурация солями металлов

Общезвестно, что прибавление солей тяжелых металлов к растворам белка вызывает денатурацию белка. На основании опытов с эдестином весьма вероятно, что эта денатурация в значительной степени, если не полностью, зависит от того, что такие соли гидролитически диссоциируют, обуславливая сильноокислую реакцию в жидкости, и что в присутствии освобождающейся при этом свободной кислоты белок быстро денатурируется. Растворы хлорного железа ведут себя по отношению к

эdestину почти точно таким же образом, как и чистая соляная кислота,—эdestин денатурируется с образованием продукта, растворимого в разбавленной кислоте, но не осаждаемого избытком хлорного железа. Весьма вероятно, что кислота, образующаяся при гидролитической диссоциации солей металлов, является основной причиной затруднений, встречающихся при приготовлении определенных солей белка с металлами.

Д. Денатурация при нагревании

Обычно считают, что все белки, обладающие свойствами глобулинов, полностью коагулируют при нагревании их слабокислых растворов и что это свойство характерно почти для всех других нативных белков. В этом отношении белки семян заметно отличаются от животных белков, так как большинство из них неполностью коагулирует при нагревании, даже при кипячении, их растворов, а многие из них даже не коагулируют совсем при этих условиях. В связи с этим явлением необходимо рассмотреть участие, которое принимают кислоты в образовании коагулята при нагревании, так как хорошо известно, что щелочные растворы белков не коагулируют при нагревании и что нейтральные растворы обычно коагулируют с трудом. Для того чтобы отделить белок от раствора путем нагревания, принято прибавлять очень незначительное количество уксусной кислоты. Из того, что мы говорили в отношении денатурирующего действия кислоты на белок, ясно, что кислота не может быть добавлена к растворам многих белков из растительных семян без того, чтобы она не вызвала изменений в растворимости белка, и в таких случаях чрезвычайно трудно различить денатурирующее действие кислоты от денатурирующего действия нагревания. Однако, обычно при определении влияния нагревания на растительные белки принято нагревать раствор белка, не прибавляя кислоты сверх того количества, которое уже соединилось с белком во время процесса его выделения. Осборн и Кемпбелл¹ показали, что кристаллический яичный альбумин, обладающий подобно препаратам белков из семян кислой реакцией

¹ Osborn T. B. and Campbell G. F., The Protein Constituents of Egg White, J. Am. Chem. Soc., 22, 422—450, 1900.

по фенолфталеину, полностью коагулирует, если его растворы достаточно нагреть. Если однако с самого начала прибавить щелочи в количестве, достаточном для того, чтобы сделать раствор слабощелочным по фенолфталеину, то при нагревании не образуется коагулята, хотя альбумин и претерпевает химическое изменение, о чем ясно свидетельствует осадок, образующийся при охлаждении раствора и прибавлении кислоты в количестве, соответствующем ее первоначальному содержанию в кристаллическом веществе.

Отношение раствора эдестина к нагреванию совершенно сходно с отношением к нему многих других глобулинов из семян, и в этом смысле представляют интерес опыты Читтендена и Менделя (1894), показывающие, что кислоты, соединенной с кристаллическим эдестином, недостаточно для того, чтобы вызвать полную его коагуляцию, так как та часть эдестина, которая не коагулировала, остается неизменной даже после продолжительного нагревания при температуре кипения раствора. Читтенден и Мендель употребляли раствор эдестина в хлористом натрии, полученный путем экстрагирования конопляных семян раствором этой соли при 60°, т. е. методом, дающим препараты, состоящие главным образом из более кислого гидрохлорида этого белка, который при растворении частично гидролизует. При нагревании этого раствора до кипения часть эдестина коагулирует. При удалении коагулята и диализе фильтрата эдестин осаждается в неизменном виде, что явствует из того, что он полностью кристаллизуется. Если к фильтрату от коагулята осторожно прибавлять немного уксусной кислоты и нагреть его до кипения, образуется второй осадок при 95°, т. е. при той же температуре, при которой начал образовываться первый. Коагулирование в этом случае, как и в первом, происходит неполностью и для коагуляции фильтрата от осадка требуется дальнейшее прибавление кислоты и нагревание до кипения. Из этого можно было бы сделать заключение, что в случае полного отсутствия кислоты эдестин действительно не затрагивается при простом нагревании его растворов, если бы однако автором этой книги не было установлено, что эдестин, не содержащий связанной кислоты, ведет себя подобно хлориду эдестина.

Некоторые белки семян, как например лейкозин, получаемый из пшеницы, коагулируют гораздо легче, чем глобулины из семян, но могут ли они быть полностью отделены от раствора путем нагревания на несколько градусов выше температуры, при которой образуется хлопьевидный коагулат,—остается невыясненным. Водная вытяжка из пшеничной муки становится мутной при нагревании ее от 48 до 50° и при 52° образуется хлопьевидный коагулат. Коагулировал ли лейкозин при этом полностью—трудно решить, так как после следующего нагревания раствора в течение некоторого времени при 65° он остается прозрачным, и второй, но меньший осадок начинает выделяться при 73°, причем он постепенно увеличивается по мере того, как температура возрастает до 82°. В дальнейшем осадка не образуется даже при кипячении. Является ли этот второй небольшой осадок, образовавшийся при более высокой температуре, остатком лейкозина, не коагулировавшего при более низкой температуре, или же он является совершенно другим белком, обладающим более высокой температурой коагуляции,—это в настоящее время неизвестно.

Большинство вытяжек из семян ведет себя при нагревании подобным образом, и ввиду неполной коагуляции эдестина и других белков семян возникает вопрос—не образуются ли действительно осадки, получаемые при нескольких различных температурах, в результате присутствия в растворе различных белковых веществ. Температура, при которой выделяется осадок из таких растворов, сильно зависит от быстроты нагревания: если температура возрастает быстро, то первый осадок будет большим, чем в случае медленного возрастания температуры. Наличие хлористого натрия в водных экстрактах из пшеничной муки оказывает небольшое влияние на температуру коагуляции.

По своему отношению к нагреванию лейкозин больше напоминает животные белки, чем глобулины, составляющие большую часть запасного белка большинства семян. Мы уже привели основания, исходя из которых полагаем, что лейкозин содержится главным образом в зародыше семени; весьма вероятно, что физиологически активные белки семян в этом и во многих других отношениях в большей степени напоминают физиологически активные животные белки, чем настоящие запасные белки семян.

Глава IX

ПРОДУКТЫ ГИДРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

А. Гидролиз кислотами

Аминокислоты, получаемые из растительных белков, — те же, какие образуются и из животных белков. Аммиак также является постоянным продуктом их гидролитического разложения. Установлено, что не существует коренного химического различия между растительными и животными белками. Различия, которые были установлены, заключаются главным образом в разных количествах некоторых аминокислот, образуемых многими растительными белками, по сравнению с большей частью белков животного происхождения. В общем растительные белки образуют больше глютаминовой кислоты и аммиака, чем животные белки; многие из них образуют меньше лизина. Пролин получается в относительно значительных количествах из ряда растительных белков; некоторые из них дают больше аргинина, чем большинство животных белков, за исключением протаминов. С другой стороны, растительные белки, растворимые в спирту, образуют незначительные количества вышеуказанных основных аминокислот, причем установлено, что из них лишь зеин (Осборн и Ливенуорз, 1913) не образует лизина.

Давно известно, что многие растительные белки содержат больше азота, чем белки животные, и было показано (Осборн, Ливенуорз и Браутлехт), что эта разница обусловлена главным образом относительно большим количеством аргинина в первых из них. Однако некоторые богатые азотом белки из растительных семян дают мало аргинина. Высокое содержание азота в них обусловлено значительным количеством амидного азота.

Весьма вероятно, что только часть серы в раститель-

ных, а также животных белках принадлежит цистину, так как если их разлагать путем нагревания с крепкой щелочью, то в сульфид превращается меньше серы, чем в том случае, если подобным образом обрабатывать самый цистин. Данных, указывающих на природу этого до сих пор не выделенного, содержащего серу вещества, нет¹. Количество серы, а следовательно вероятно и комплекса, образующего цистин, в растительных белках сильно колеблется. Так например випилин из семян некоторых бобовых содержит только 0,1% серы, в то время как антиарин (Котаке и Кнооп, 1911) из латекса *Antiaris toxicaria* содержит ее больше 7,0%.

Троензегард (1921, 1923). (Troensegaard) высказал взгляд, что молекула белка построена главным образом из гетероциклических колец, легко расщепляющихся кислотами, щелочами или ферментами, и что большая часть кислорода белка присутствует в нем в виде гидроксильных. Мы знаем, что такой гидроксил является причиной легкого расщепления гетероциклических колец, и Троензегард предполагает, что расщепление кольца посредством кислот или щелочей ведет к образованию аминокислот. Так как опыты Троензегарда были проведены главным образом с глиадином,—они должны привлечь здесь наше особое внимание. Однако по мнению автора этой книги нужны еще дальнейшие доказательства в пользу теории Троензегарда, прежде чем она могла бы быть принята в качестве лучшего представления о структуре белковой молекулы, чем представление о существовании в белке пептидной связи аминокислот, основанное на работах Эмиля Фишера.

Опыты Читтендена (1894) и его сотрудников показали, что протеозы и пептоны, образующиеся из растительных белков при действии пепсина и соляной кислоты, подобны пептонам, получаемым из животных белков.

Ундергилл (1903) нашел, что как естественные, так

¹ В 1921 г. J. H. Mueller открыл метионин или 1 (-)-α-амино-γ-метилтиомасляную кислоту (Proc. Soc. Biol. a. Med., 18, 14, 1921; J. of Biol. Chem., LVI, 157, 1923) при ферментативном расщеплении белков. При кислотном гидролизе метионин распадается и дает следующий высший гомолог цистина, названный гомоцистином (L. W. Bulz a. J. du Vigneaud, J. of Biol. Chem., 99, 135, 1932).—Р е д.

и искусственные растительные протеозы при впрыскивании их в кровяное русло животных обладают тем же физиологическим действием, что и протеозы животного происхождения, а именно понижают кровяное давление, делают кровь несвертывающейся, ускоряют лимфоотделение, усиливают наркоз и другие токсические симптомы.

Кнаффль-Ленц (1913) испытал действие пептонов, полученных из тщательно очищенных препаратов некоторых растительных белков, впрыскивая их собакам и кошкам, и нашел, что вызываемое ими действие точно соответствует интенсивности их реакции на триптофан. Так например пептон из зеина даже в значительных количествах не обладает пептонным действием, а также не защищает животного даже в слабой степени против последующих инъекций пептона Витте. Достаточные количества пептона из глиадина вызывают типичные реакции. Меньшие количества не влияют на свертываемость крови, но вызывают ясный пептонный иммунитет. Из других растительных пептонов пептон из кукурбитина, кристаллического глобулина из семян тыквы, дающего очень резкую реакцию на триптофан, дает пептонные реакции с такой же силой, как и пептон Витте. Пептоны из легумина и из эдестина менее активны, точно так же, как и пептон из вицилина.

Фишер и Абдергальден (1903) получили при переваривании эдестина трипсином устойчивый продукт, содержащий по их мнению весь пролин и фенилаланин, а при кислотном гидролизе глиадина — дипептид лейцина и глютаминовой кислоты (1907). Осборн и Клепп (1907, 2) из этого последнего белка после продолжительного гидролиза серной кислотой точно так же выделили дипептид пролина и фенилаланина.

Вопрос о том, гидролизуются ли вообще растительные белки нацело труднее животных белков, — определенно не решен. На то, что в растительных белках существуют трудно гидролизуемые комплексы, указывает наличие вышеупомянутого дипептида пролина и фенилаланина, который нужно нагревать в течение многих часов в запаянной трубке с концентрированной соляной кислотой для того, чтобы полностью его гидролизовать. Автор однажды нашел, что если глиадин кипятить с 25% серной кислотой в течение 12 часов, то образуется значительное количество нерастворимого продукта, напоминающего гу-

мин и дающего при дальнейшем гидролизе кипячением с крепкой соляной кислотой ряд аминокислот, среди которых выделяются глютаминовая кислота и цистин.

Б. Гидролиз щелочами

По сравнению с кислотами щелочи реже употребляются для гидролиза белков, так как некоторые аминокислоты, а именно аргинин, цистин и триптофан¹, ими разрушаются. Осборн, Ливенуорз и Браутлехт (1908) нашли, что при продолжительном кипячении с крепким раствором едкого натра образуются значительные количества амиака, соответствующие сумме амидного азота и половины азота аргинина. За исключением указанных аминокислот продукты щелочного гидролиза, насколько известно, те же, что и образующиеся при кислотном гидролизе. Что касается количества амиака, образующегося при щелочном гидролизе, и форм азота в молекуле некоторых растительных белков, то читатель отсылается к стр. 101

В. Цветные реакции

Из того, что было сказано о продуктах разложения белков, ясно, что цветные реакции растительных белков практически те же, что и реакции животных белков. Однако ни одна из них не заслуживает упоминания за исключением реакции, указывающей на наличие углеводов. В случае растительных белков, весьма тесно связанных с различными углеводами, особый интерес представляет реакция Молиша, указывающая на наличие ничтожнейших количеств представителей группы углеводов. Препараты белка, не дающие этой реакции, могут рассматриваться как совершенно лишенные каких-либо углеводов или каких-либо комплексов, которые могут образовать углеводы или фурфурол, подобно например глюкозидам или нуклеиновой кислоте. Тот факт, что значительное число растительных белков совершенно не дает даже следов окраски при реакции Молиша, указывает на то, что ни один из них не относится к глюкوپротеидам. Явля-

¹ Триптофан гораздо чувствительнее к кислотам, чем к щелочам.—Р е д.

ются ли углеводные группы в белковых препаратах, дающих реакцию Молиша, составными частями молекулы белков или они являются компонентами каких-то групп, органически связанных с белковой молекулой, или же они наконец представляют собой просто примеси,—определенно сказать нельзя. До сих пор из таких белков не удалось изолировать ни глюкозамины ни какой-либо другой углевод, и у нас нет достаточных оснований думать, что некоторые белки из семян действительно содержат углеводные группы, несмотря на утверждения, встречающиеся по этому вопросу в более старой литературе. Тем не менее и до сих пор мы не имеем еще окончательных данных, что некоторые из растительных белков не содержат углеводных групп, так как чрезвычайно трудно изолировать углеводы из смеси продуктов разложения белков, и тот факт, что это выделение до сих пор не удавалось, не является еще окончательным доказательством их отсутствия. Реакцию Молиша не даст большинство тех белков, физические свойства которых способствуют получению их в чистом виде. Можно получить препараты кукурбитина, эдестина, эксцельсина, корилина, амандина, глобулина из льняных семян и легумина из гороха или вики, не дающие даже следов этой реакции. С другой стороны, препараты некоторых белков, особенно из семян бобовых, часто дают очень сильную реакцию. При этом было отмечено, что если испытать ряд различных препаратов того или иного белка при одинаковых условиях, интенсивность их реакции сильно колеблется. В этих случаях весьма возможно, что реакция вызывается небольшим количеством некоторых примесей, которые трудно отделить от белка.

Г. Азот в растительных белках

Распределение азота в белках семян

Различные формы, в которых азот встречается в белках семян, подробно были изучены Осборном и Гаррисом (1903, 1). Следуя несколько измененному методу Гаусманна (Hauemann, 1900), они получили результаты, представленные в таблице на стр. 103 и 104. Для сравнения подобным же образом были проанализированы некоторые типичные белки животного происхождения.

Наиболее характерным в этой таблице являются значительные различия в содержании основного азота, образующегося из различных белков, а именно от $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{30}$ всего азота белка; количество амиака при этом колеблется от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{16}$ общего азота. С другой стороны, неосновной азот более постоянен, подобно общему азоту, и составляет примерно от $\frac{1}{2}$ до $\frac{3}{4}$ последнего.

С р а в н е н и е а з о т а , о с а ж д а е м о г о ф о с -
ф о р н о в о л ь ф р а м о в о й к и с л о т о й , с а з о -
т о м о с н о в н ы х а м и н о к и с л о т

Благодаря точности приведенных данных мы можем составить себе некоторое суждение относительно азота, осаждаемого фосфорновольфрамовой кислотой, так как единственными сильно основными аминокислотами, образуемыми белками, являются аргинин, гистидин и лизин, которые и осаждаются из разбавленных растворов фосфорновольфрамовой кислотой. Осажденный таким образом азот соответственно должен быть равен азоту, содержащемуся в этих трех основных аминокислотах, поскольку среди продуктов разложения белков не имеется других основных веществ. Осаждается отчасти и цистин, но так как эта аминокислота обычно присутствует среди продуктов гидролиза белков в очень незначительных количествах, то роль азота цистина при оценке цифр практически ничтожна. На существование указанного совпадения указывает таблица стр. 105.

Из 25 белков, приведенных в этой таблице, 16 содержат такое количество оснований, что их азот составляет не менее 90% и не более 110% того азота, который осаждается фосфорновольфрамовой кислотой; из остальных три обнаруживают расхождение между азотом оснований и азотом, осаждаемым фосфорновольфрамовой кислотой; это расхождение является относительно большим, хотя абсолютно оно и мало. Так как эти белки содержат очень мало оснований, то расхождение несомненно вызвано неизбежными погрешностями анализа. Дело в том, что фосфорновольфраматы оснований до некоторой степени растворимы, и следовательно если количество оснований невелико, то азота, осаждаемого фосфорновольфрамовой кислотой, получается меньше, чем его имеется в действительности. С другой стороны, объемистый оса-

Формы азота в различных белках

Белок	Источник	В % белка					В % азота			
		N амина-	основ- ной N	неоснов- ной N	N в MgO	Общий азот	N амина-	основ- ной N	неоснов- ной N	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Глобулин	Коносовый орех	1,36	6,08	10,92	0,14	18,48	7,3	32,8	59,0	
»	Семена тыквы	1,28	5,97	11,04	0,22	18,51	7,4	32,3	59,6	
Эдестин	Семена конопли	1,88	5,91	10,78	0,12	18,69	10,1	31,6	57,7	
Экоцельсин	Бразильский орех	1,48	5,76	10,89	0,17	18,30	8,0	31,5	57,8	
Кориллин	Лесной орех	2,20	5,75	10,89	0,16	19,00	11,6	30,3	59,5	
Глобулин	Семена хлопчатника	1,92	5,71	11,01	—	18,64	10,3	30,6	59,1	
»	Семена клеверины	1,96	5,64	11,03	0,12	18,75	10,5	30,1	58,7	
Югясин	Грецкий орех	1,78	5,41	11,50	0,15	18,84	9,4	28,7	61,2	
Конглютин	Дулин ¹	2,12	5,20	10,40	0,18	17,90	11,8	29,1	58,1	
»	»	2,65	5,13	10,29	0,14	18,21	14,0	28,2	56,6	
Легумин	Горох ¹	1,68	5,11	11,10	0,15	18,04	9,3	28,3	61,5	
»	Чечевица	1,69	5,16	11,10	0,11	18,06	9,3	28,5	61,3	
»	Конские бобы	1,62	4,92	11,41	0,11	18,06	9,0	27,2	63,2	
»	Вика	1,75	5,17	10,92	0,18	18,02	9,7	28,7	60,7	
Глобулин	Семена льна	2,00	4,77	11,49	0,22	18,48	10,8	25,8	62,0	
Висцилин	Горох	1,70	4,92	10,22	0,21	17,05	10,0	28,8	60,0	
»	Чечевица	1,75	4,59	10,77	0,13	17,24	10,1	26,6	62,5	
»	Конские бобы	1,93	4,53	10,35	0,23	17,04	11,3	26,6	60,7	
Вителин	Желток яйца ¹	1,29	4,36	10,04	0,59	16,28	7,9	26,7	61,6	

¹ Исправленные данные, основанные на ранее не опубликованных определениях.

Белок	Источник	В % белка				Общий азот	В % азота		
		на амина-	основ-	ной N	неоснов-		на амина-	основ-	ной N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Витин	Vigna sinensis	1,91	4,28	10,81	0,25	17,25	11,1	24,8	62,6
Глобулин	Подсолнечник	2,57	4,27	11,50	0,24	18,58	13,8	23,0	61,9
Кон альбумин	Белок яйца	1,00	3,76	10,93	0,42	16,11	6,2	23,3	67,8
Амарин	Миндаль	3,05	4,15	11,63	0,17	19,00	16,0	21,8	61,2
Фазеолин	Фасоль	1,69	3,62	10,56	0,33	16,20	10,4	22,3	65,2
»	Бобы «Адауки»	1,74	4,18	10,01	0,27	16,20	10,7	25,8	61,7
Глицинин	Соя	2,11	3,95	11,27	0,12	17,45	12,1	22,6	64,6
Легумелин	Чечевица	1,08	3,59	10,97	0,42	16,06	6,7	22,3	68,3
»	Конские бобы	0,97	3,42	11,10	0,44	15,92	6,0	21,4	69,5
»	Бобы «Адауки»	1,03	3,84	10,93	0,30	18,10	6,4	23,9	67,9
»	Соя ¹	1,18	3,08	11,44	0,39	16,09	7,3	19,1	71,1
Лейозин	Пшеница	1,16	3,50	11,84	0,43	16,93	6,8	20,6	69,6
Казеин	Коровье молоко	1,61	3,49	10,31	0,21	15,62	10,3	22,4	66,0
Яичный альбумин	Белок яйца ¹	1,34	3,20	10,68	0,29	15,51	8,6	20,6	69,0
Глютеин	Пшеница	3,30	2,05	11,95	0,19	17,49	18,8	11,7	68,3
Глиадин	»	4,33	1,09	12,17	0,07	17,66	24,5	6,2	68,9
»	Рожь	4,08	0,91	12,56	0,11	17,66	23,1	5,2	70,0
Гордеин	Ячмень	4,01	0,77	12,20	0,23	17,21	23,3	4,5	70,9
Зеин	Маис	2,97	0,49	12,51	0,16	16,13	16,4	3,0	77,5

¹ Исправленные данные, основанные на ранее не опубликованных определениях.

	В % на белок						Азот осно- ваний в % от осаж- ден. азота
	Листи- ды	Арги- нин	Лизин	Азот ос- нований вычис- ленный	Азот ос- нований осяж- денный	Рав- ность	
Глобулин из семян тывы	2,42	14,44	1,99	5,69	5,99	- 0,30	95,00
Экспелсин из орехов «пара»	2,50	14,29	1,64	5,57	5,76	- 0,19	96,70
Эдестин, семена конопли	2,19	14,17	1,65	5,48	5,91	- 0,43	92,70
Глобулин, семена хлопчатника	3,46	13,51	2,06	5,69	5,71	- 0,02	99,65
Глобулин, семена клеверины	2,74	13,19	1,54	5,29	5,64	- 0,35	93,80
Амандин, миндаль	1,87	12,16	0,72	4,56	4,15	+ 0,41	109,90
Легумин, горох	1,69	11,73	4,98	5,20	5,11	+ 0,09	101,50
Легумин, вика	2,94	11,06	3,70	5,07	5,17	- 0,10	98,07
Конглютин, желтый lupini	2,51	10,93	2,74	4,77	5,16	- 0,39	92,50
Визиллин, горох	2,17	8,91	5,60	4,50	4,92	- 0,42	91,46
Глицинин, соя	2,40	7,69	3,39	3,59	3,95	- 0,36	90,90
Вителлин, желток куриного яйца	1,90	7,46	4,81	3,82	4,36	- 0,54	87,62
Виггин. <i>Vigna sinensis</i>	3,08	7,20	4,31	3,98	4,28	- 0,30	92,90
Глютелин, маис	3,00	7,06	2,93	3,63	3,52	+ 0,11	103,10
Яичный альбумин, куриное яйцо	1,71	4,91	3,76	2,76	3,20	- 0,44	86,25
Лейкозин, пшеница	2,83	5,94	2,75	3,25	3,50	- 0,25	92,87
Конгальбумин, куриное яйцо	2,17	5,07	6,43	3,45	4,16	- 0,71	83,00
Легумелин, горох	2,27	5,45	3,03	2,95	3,45	- 0,50	85,50
Легумелин, соя	2,04	5,35	4,91	3,21	3,08	+ 0,13	104,22
Фазеолин, фасоль	2,62	4,87	4,58	3,15	3,62	- 0,47	87,00
Глютеинин, пшеница	1,76	4,72	1,92	2,37	2,05	+ 0,32	115,60
Казеин, молоко коровье	2,46	3,39	5,95	2,99	3,49	- 0,50	85,70
Глиадин, рожь	0,39	2,22	0,00	0,83	0,90	- 0,07	90,20
Гордеин, ячмень	1,28	2,16	0,00	1,05	0,77	+ 0,28	136,40
Зеин, маис	0,82	1,55	0,00	0,72	0,49	+ 0,16	146,90

док фосфорновольфраматов, образующийся в том случае, когда количество оснований значительно, захватывает некоторые моноаминовые кислоты, компенсируя этим ошибку, вызываемую растворимостью. Шесть остальных белков дают такое количество оснований, что в них азота содержится меньше, чем его осаждается фосфорновольфрамовой кислотой; разница составляет здесь несколько больше 10% от последней величины. Два из них, а именно фазеолин и легумелин из гороха, образуют больше оснований при 24-часовом гидролизе, чем при 12-часовом. Получаемая разница следовательно может зависеть здесь от неполного гидролиза, который может иметь место даже после более долгого кипячения.

Из данных, приведенных в таблице, ясно, что в большинстве случаев совпадение между азотом аргинина, гистидина и лизина и азотом, осаждаемым фосфорновольфрамовой кислотой, настолько близко, что метод Гаусманна может быть употребляем для проверки результатов определения оснований по методу Косселя, Кучера и Паттена (1900, 1903); там, где эти два метода дают значительное расхождение в азоте, точность прямого определения оснований должна быть повторно тщательно проверена.

Точность определений отдельных оснований, т. е. полнота, с которой они могут быть отделены друг от друга, а также от других веществ, обнаруживается по явной чистоте продуктов, получаемых во время анализа. Двойная медная соль нитрата аргинина полностью выделяется из ее растворов при медленном выпаривании, не оставляя даже следов каких-либо других веществ в остающейся жидкости. Растворы гистидина легко образуют чистый дихлорид гистидина, а характер кристаллизации пикрата лизина, в виде которого он взвешивается, не оставляет сомнений в его чистоте. Эта чистота кроме того может быть установлена анализом продукта в том самом виде, в котором его взвешивают. Совпадение между двумя параллельными определениями отдельных оснований, сделанными с одним и тем же белком, является дальнейшим доказательством их точности.

В отношении константности определений аммиачного азота нижеприводимые результаты могут иллюстрировать, насколько совпадают цифры, полученные при

повторных определений различными аналитиками с разными препаратами (см. Осборн, Ливенуорз и Браутлехт, 1908).

Азот амиака в процентах на белок

Глиадин	4,40 ² ; 4,44 ² ; 4,35; 4,30; 4,33; 4,33; 4,30 ¹
Гордеин	4,10 ² ; 4,01 ¹
Зеин	2,99 ² ; 2,97 ¹
Эдестин	1,83 ² ; 1,86; 1,88 ¹ ; 1,93 ¹ ; 1,86; 1,81; 1,80; 1,87
Глобулин, семена тыквы	1,35 ² ; 1,26 ¹
Глицинин	2,14 ² ; 2,11 ¹
Вигнин	1,89; 1,86; 1,91 ¹ ; 1,82
Глобулин, сем. хлопчатника	1,94; 1,96; 1,92 ¹
Легумин, горох	1,68; 1,68 ¹
Вицилин, горох	1,64; 1,78; 1,60 ¹
Вителлин, желток курин. яйца	1,24; 1,29; 1,28 ¹ ; 1,24 ¹
Кональбумин, куриное яйцо	1,13; 1,21 ¹

Является ли образующийся при гидролизе амиачный азот азотом амидов

Так как аминокислоты, образующиеся при гидролизе белка, дают при долгом кипячении с крепкой соляной кислотой лишь следы амиака, то практически весь амиак должен получаться из какой-то другой связи азота, имеющейся в молекуле белка. То, что этот азот имеется там в виде амидной связи, кажется вероятным на основании следующих опытов, в которых пять порций глиадина, каждая весом в 1 г, были растворены в 50 см³ 20% соляной кислоты и растворы кипятились в течение времени, указанного в следующей таблице.

Длительность кипячения	Азота NH ₃ в %
30 минут	4,30
1 час	4,35
2 часа	4,33
3 »	4,33
4 »	4,33
6 часов	4,40

¹ Цифры предыдущей таблицы.

² Отгонка в вакууме при 40°.

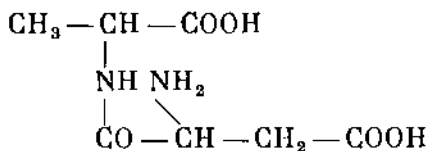
При обработке белка крепкой соляной кислотой при 20° в течение 2 часов было получено аммиачного азота лишь 0,22%, а после 17 часов при той же температуре было найдено 1,67%. При подобных же условиях после 17 часов при 20° аспарагин дает 1,4% азота в виде аммиака и половину своего азота при кипячении в течение 30 минут.

Эти результаты были недавно подтверждены Тирфельдером и Краммом (1919), которые кроме того показали, что синтетические амиды дипептидов образуют аммиак таким же путем, как и глиадин при сходных условиях гидролиза.

Дальнейшее доказательство того, что аммиак образуется при гидролизе амидных групп CO-NH_2 с образованием соответствующего количества карбоксильных групп COOH , было получено Осборном и Ноланом (1920), которые нашли, что кислотность продуктов гидролиза глиадина возрастала пропорционально освобождающемуся количеству аммиака. Таким образом мало имеется оснований сомневаться в том, что аммиачный азот, образуемый белками, действительно содержится в них в виде амидной связи с одной из карбоксильных групп дикарбоновых аминокислот.

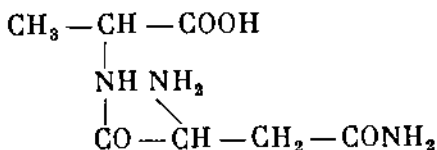
Соотношение между аммиаком и глютаминовой и аспарагиновой кислотами

Работы Эмиля Фишера почти с полной уверенностью показали, что аминокислоты связаны в белковой молекуле пептидной связью, т. е. что NH_2 -группа одной аминокислоты связана с карбоксильной группой другой; так например:



представляет собой пептид аланина и аспарагиновой кислоты. Дикарбоновые кислоты могли бы иметь карбоксильные группы, связанные с азотом в виде амидной связи,

как это показывает следующая формула, представляющая собой амид вышеуказанного пептида:



Следовательно должно существовать соотношение между количеством амидного азота, имеющегося в различных белках, и содержанием в них глютаминовой и аспарагиновой кислот. Осборн и Джильберт (1906) показали, что во многих случаях значительные количества глютаминовой кислоты сопровождаются таким же значительным количеством амидного азота. Осборн, Ливенуора и Браутлехт (1908) показали, что количество амиака, образующегося при кислотном гидролизе, очень близко совпадает с его количеством, рассчитанным для амидных связей суммы аспарагиновой и глютаминовой кислот, установленных в большом количестве белков растительного и животного происхождения; отсюда становится весьма вероятным, что практически весь амиак образуется из таких связей и что одна из карбоксильных групп каждой молекулы дикарбоновых кислот связана с NH_2 -группой. Позднейшие определения глютаминовой кислоты в казеине, сделанные Фреманом¹, показали, что этот белок образует более значительные количества этой аминокислоты, чем ранее было найдено, а открытие Дэкина², установившего, что казеин образует также весьма значительные количества оксиглутаминовой кислоты, сделали мало вероятным ранее предполагавшееся точное количественное соотношение между дикарбоновыми кислотами и амиаком. Тем не менее мы имеем основание предполагать, что, исключая незначительные количества амиака, образующегося при вторичном разложении, он присутствует в молекуле белка в форме амидной группы³. Количество глютаминовой и аспараги-

¹ Foreman F. W., A New Method for Preparing Esters of Amino-Acids. Composition of Caseinogen, Bioch. J., 13, 378—397, 1919.

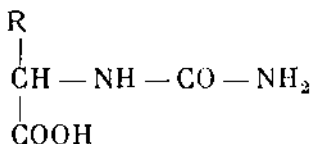
² Dakin H. D., On Amino-Acids, Bioch. J., 12, 290—317, 1918.

³ Прямое доказательство существования в белке группировки, соответствующих амидам дикарбоновых кислот, было дано Дамо-

новой кислот, образуемых всеми исследованными белками, достаточно для того, чтобы обеспечить карбоксильными группами такого рода связи, если даже не принимать во внимание некоторое количество оксиглутаминовой кислоты, которая точно так же может их образовать. Для таких растительных белков, как глиадин и гордеин, которые образуют около 50% глутаминовой и аспарагиновой кислот, трудно себе представить, что относительно значительные количества карбоксильных групп не связаны с азотом в виде амидов.

Бергэль и Фейгль¹ предположили, что дикарбоновые кислоты имеются в виде диамидов типа $R-CO-NH-CO-R$, которые по их опытам являются устойчивыми в кислых растворах, но образуют амiak при кипячении с щелочами. Так как избыток амиака, образующегося при перегонке белков со щелочами, над его количеством, образующимся при кипячении с кислотами, почти равняется половине азота, содержащегося в них аргинина, то мы не имеем основания для предположения, что какой-либо из белков содержит диамидную группировку.

Андерсен и Ред-Мюллер² считали вероятным, что часть азота в белке имеется в виде ураминовой связи:



Основанием для этой теории является наблюдение Липпиха, что белки при щелочном гидролизе образуют больше углекислоты, чем при кислотном; разность была больше, чем это следовало из количества аргинина, содержавшегося в белках. Они указывают на то, что против теории

дораном (Bioch. J., v. 25, p. 2123, 1931; 26, p. 235, 1932), выделившим аспарагин при протеолитическом расщеплении белка.—Р е д.

¹ Bergell P. u. Feigl L., Ueber neue Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak, II Mitt. Zschr. Phys. Chem., 54, 258—287, 1908.

² Andersen u. Roed-Müller, Zur Kenntnis der Eiweisskörper, II Mitt. Über die Bindung des Ammoniaks, Bioch. Zschr., 70, 442—463, 1915.

существования ураминокислотных связей в белке нет возражений, но признают, что единственным удовлетворительным доказательством того, что они действительно в нем существуют, было бы выделение веществ, содержащих такие связи. Это до сих пор не выполнено¹.

Азот, превращающийся в амiak при щелочном гидролизе

Среди известных продуктов разложения белков цистин и аргинин заметно неустойчивы в щелочных растворах. Согласно Онслоу² триптофан сравнительно устойчив в горячих растворах барита в присутствии других продуктов разложения белков, однако легко разлагается в отсутствии примесей. Герцфельд (1913,4) установил, что при кипячении триптофана в 10% растворе едкого натра, к которому добавлено некоторое количество сульфата меди, он в значительной степени разлагается.

Опыты Осборна, Ливенуорза и Браутлехта (1908) показывают, как ведут себя некоторые растительные белки, если их подвергнуть щелочному гидролизу. Один грамм воздушносухого вещества каждого из белков, указанных в нижеприводимой таблице, нагревался с 300 см³ n/10 раствора едкого натра при одновременной отгонке воды; дистилат титровался после перехода в отгон 200 см³. Оставшийся раствор дополнялся опять до 300 см³ n/10 раствором едкого натра и перегонка повторялась вновь. Остаток снова доводился до 300 см³ водой и снова перегонялся, причем этот процесс повторялся до тех пор, пока практически больше не отгонялось амиака.

Полученные результаты представлены в нижеследующей таблице.

¹ Указанный Осборном пробел заполнен открытием M. Wada цитруллина $\text{NH}_2\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, оказавшимся продуктом распада белка, очень чувствительным к кислотам и щелочам и дающим при действии первых пролин, а вторых—орнитин. (Proceed. Jmp. Acad. Tokyo, v. 8, p. 367, 1932; Biochem. Zschr., Bd. 257, S. 1, 1933). Перед обнаружением цитруллина в качестве продукта ферментативного распада белка тот же автор нашел цитруллин в арбузном соку (Bioch. Zschr., Bd. 224, S. 420, 1930).—Р е д.

² O n s l o w H., On the Stability of Tryptophan in Baryte Hydrolysis, Bioch. J., 15, 383—391, 1921.

Перегонка	Глиадин пшеницы 0,9198 г		Легумин гороха 0,8979 г		Вицилин гороха 0,9264 г		Эксцель- син ореха «пара» 0,9024 г	
	Мг	N	Мг	N	Мг	N	Мг	N
1	27,2	—	15,4	17,6	17,8	15,4	11,4	—
2	12,0	—	4,4	5,8	3,6	5,2	4,5	—
3	1,6	—	2,2	2,6	2,2	3,0	3,5	—
4	2,6	—	1,8	1,6	1,6	1,2	2,4	—
5	0,4	—	1,8	1,6	1,2	1,6	1,4	—
6	—	—	1,0	1,0	1,0	0,8	1,8	—
7	—	—	1,3	1,2	1,0	1,0	1,6	—
8	—	—	1,0	0,8	0,8	1,0	1,6	—
9	—	—	0,6	0,8	0,4	0,6	1,6	—
10	—	—	0,8	0,4	0,4	0,4	1,6	—
11	—	—	1,4	1,0	1,2	0,6	1,6	—
12	—	—	0,8	0,6	0,2	0,4	0,8	—
13	—	—	0,6	0,8	—	—	0,4	—
14	—	—	0,2	0,4	—	—	0,9	—
15	—	—	—	—	—	—	0,0	—
Сумма	43,8	—	33,8	36,2	31,4	31,4	35,1	—
В % на сухой без- вольный белок . .	4,76	—	3,71	4,04	3,39	3,39	3,72	—
Амидный азот . . .	4,30	—	1,69	—	1,70	—	1,48	—
1/2 азота аргинина .	0,51	—	1,88	—	1,42	—	2,25	—
Сумма	4,81	—	3,57	—	3,12	—	3,73	—

Глиадин, содержащий много амидного азота и мало азота аргинина, и эксцельсин, который содержит мало амидного и очень много аргининового азота,—оба дали результаты, точно совпадающие с вычислением, в то время как легумин и вицилин образовали немного больше азота при щелочном гидролизе, чем это следовало из расчета.

Большая часть азота выделялась при первых двух перегонках соответственно той легкости, с которой амидный азот превращается едкими щелочами в амиак. Азот, освобождавшийся потом в виде амиака, выделялся медленно, так же как и аргинин, хотя все же немного быстрее. Точное совпадение между полученными и вы-

численными результатами показывает, что оба указанные белка кроме амидного и половины аргининового азота содержат немного азота, который может быть превращен в аммиак.

Д. Скорость гидролиза белков

Единственное исчерпывающее исследование скорости гидролиза растительных белков при помощи ферментов произведено Френкелем (1916), скорость же гидролиза

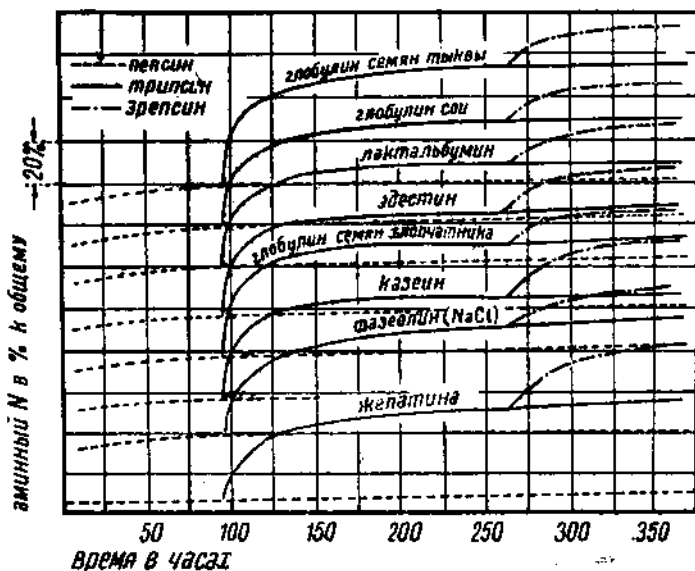


Рис. 6.

глиадина пшеницы кислотами и щелочами изучена Вилкери (Vickery, (1922).

Френкель подверг чистые препараты эдестина, амандина, конглоутина, леугемелина, фазеолина и глобулинов из семян хлопчатника, сои и тыквы последовательному действию пепсина, трипсина и эрепсина. Фазеолин, конглоутин и эдестин обрабатывались непосредственно при щелочной реакции трипсином, а затем эрепсином, а также пепсином в кислой и затем эрепсином в щелочной среде.

Результаты этих исследований показаны на рис. 6 и 7, в которых степень гидролиза выражена в виде отношения количества аминного азота, найденного через последовательные промежутки времени, к его количеству, найденному после гидролиза навески белка 20% соляной кислотой в течение 24 часов. Пепсин за первые 3 часа расщепил от 9 до 11% пептидных связей. Последующая скорость гидролиза значительно меньше и составляет 15—20% за 100 часов; в течение следующего периода в 300 часов достигался максимум, соответствовавший лишь 21—24%.

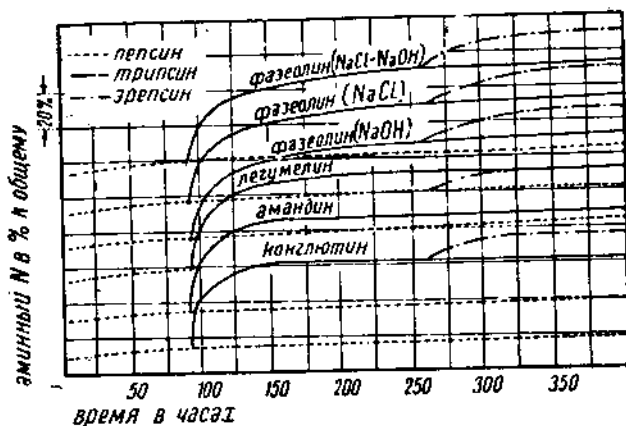


Рис. 7.

Подобным же образом трипсин вызывал очень быстрый гидролиз в течение нескольких первых часов, но как только было разрушено приблизительно 60% связей, скорость гидролиза быстро уменьшилась. Продолжительное переваривание этим ферментом субстрата, обработанного предварительно пепсином, вызывало гидролиз только приблизительно 70% пептидных связей. Трипсин, действуя непосредственно на щелочные растворы неизмененных белков, гидролизует за 12 часов от 30 до 40% пептидных связей (рис. 8, 9) и только, когда к жидкости добавлялся свежий раствор фермента, за наиболее длинные изученные периоды гидролиз достигал 50—60%.

Эрепсин, действуя на субстраты, предварительно обработанные пепсином и трипсином, вызывал гидролиз

от 85 до 90%. Скорость гидролиза при этих условиях относительно мала по сравнению с очень быстрым начальным

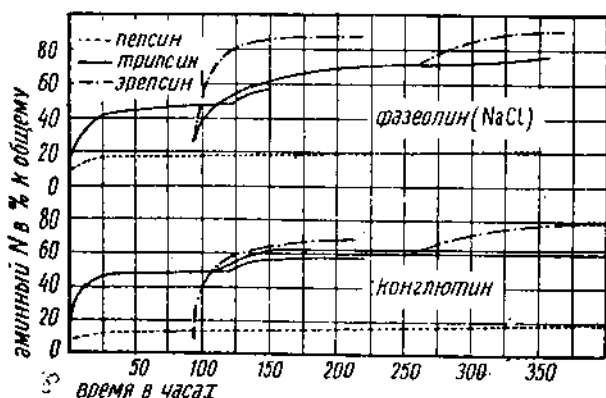


Рис. 8.

гидролизом в том случае, когда действие эрепсина следовало за предварительным действием пепсина, причем

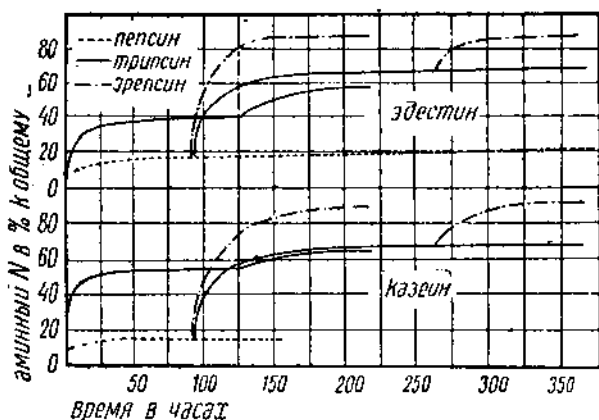


Рис. 9.

общий гидролиз достигал приблизительно той же величины, как и в том случае, когда все три фермента действовали последовательно один за другим (рис. 8 и 9).

Хотя аммиак уже давно известен в качестве продукта гидролиза белков и вероятно образуется главным обра-

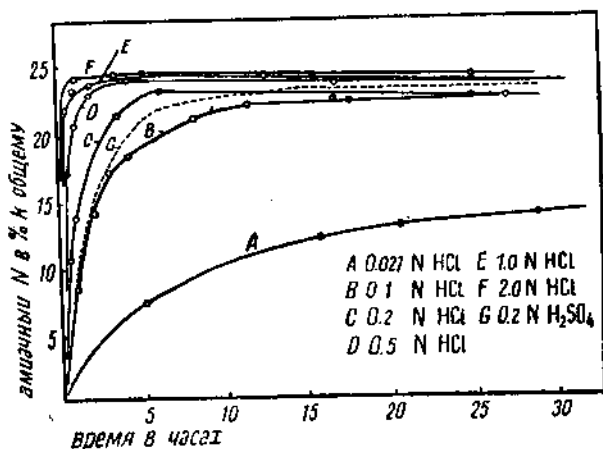


Рис. 10.

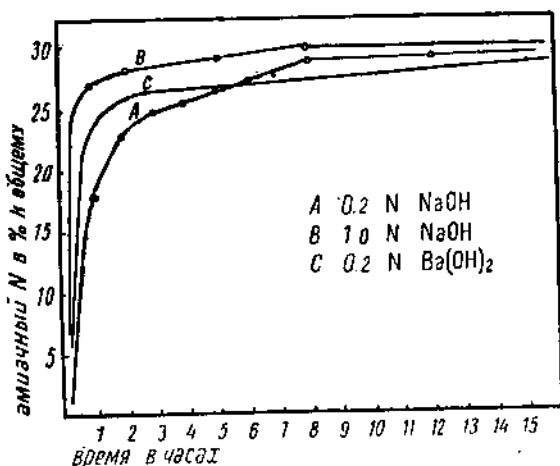


Рис. 11.

зом из кислотноамидных группировок в белковой молекуле, практически не было произведено исследования скорости, с которой аммиак выделяется из белков при дей-

ствии на них ферментов, кислот или щелочей. Виккери исследовал скорость, с которой аммиак выделяется из глиадина, а также скорость разрушения пептидных связей различными концентрациями кислот или щелочей. Он нашел, что даже $\frac{27}{1000}$ N соляная кислота выделяет больше половины всего амидного азота при кипячении в течение 24 часов. Во время гидролиза такой очень разбавленной кислотой концентрация водородных ионов

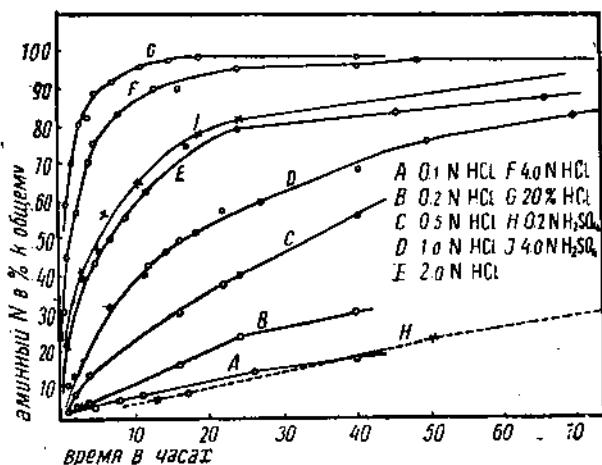


Рис. 12.

уменьшалась в соответствии с тем, как амидный азот превращался в аммиак. Отсюда ясно, что кислотность, обусловленная освобождающимися карбоксильными группами, меньше кислотности, вызываемой эквивалентным количеством соляной кислоты. Более высокие концентрации кислоты выделяют весь аммиак со скоростью, зависящей от ее концентрации. Результаты этой работы ясно представлены на рис. 10. В связи с опытами ван-Слайка (van-Slyke, 1912), а также Гортнера и Хольма¹ кажется весьма вероятным, что незначительные количества аммиака, получающиеся при продолжительном ги-

¹ Gortner R. A. and G. E. Holm, The Effect of Prolonged Acid Hydrolysis upon the Nitrogen Distribution of Fibrin with Especial Reference to the Ammonia Fraction, J. Amer. Chem. Soc., 39, 2737—2745, 1917.

дроллизе белков, образуются благодаря дезаминированию. Виккерс нашел при кипячении глиаина в течение 40 часов с $n/2$ соляной кислотой 25% его азота в виде амиака и 25,6% при кипячении в течение того же времени с 20% соляной кислотой. Это явление вероятно объясняет только что отмеченные несоответствия и тот факт, что все кривые рис. 6 не достигают одного и того же максимума в пределах диаграммы.

Результаты, полученные при кипячении глиаина с $n/5$ NaOH (кривая А, рис. 11), указывают на три различ-

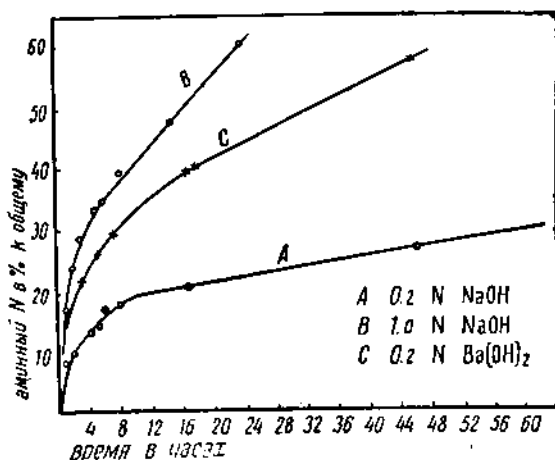


Рис. 13.

ные фазы реакции. Разложение амидных групп наступает очень быстро и практически заканчивается в течение 2 часов. Амиак, выделяемый затем более медленно, но с постоянной и одинаковой скоростью в течение нескольких часов, без сомнения указывает на разложение аргинина. Наконец наступает момент, когда выделяются только следы амиака. Эта фаза вероятно отражает другие вторичные процессы разложения. Эти три реакции идут одновременно с самого начала, но так как их скорость различна, то каждая дает свой ясный перелом на кривой. При этом интересно отметить, что $n/5$ едкий барий производит гидролиз амидного азота более быстро, чем $n/5$

едкий натр, но более медленно вызывает вторичное разложение.

Скорость гидролиза пептидных связей глиаина кислотами тех или иных концентраций заметно отличается от скорости, которую Френкель наблюдал при работе с ферментами. Только с нормальными или с более крепкими кислотами скорость выше, чем найденная Френкелем при действии эрепсина или трипсина на белок, предварительно обработанный пепсином. С более крепкими кислотами начальная скорость гидролиза очень велика, но как только $\frac{3}{4}$ пептидных связей расщеплено, она заметно уменьшается, и для того чтобы вызвать полный гидролиз, необходимо продолжительное кипячение, исключая случаи кипячения с 20% соляной кислотой. Как видно из рис. 12, в случае 20% кислоты гидролиз заканчивается в течение 20—24 часов.

Начальная скорость, с которой пептидные связи глиаина расщепляются щелочами, больше, чем скорость расщепления кислотами эквивалентной концентрации, но в дальнейшем они становятся приблизительно одинаковыми. Неожиданную форму имеют кривые рис. 13, так как едкий барий гидролизует пептидные связи быстрее, чем едкий натр эквивалентной концентрации. В настоящее время еще нет объяснения этого факта.

Е. Неизвестные формы азота при гидролизе белков

Помимо амидного и основного азота остальной азот в белках существует, насколько известно, главным образом в форме пептидов аминокислот. Весьма вероятно, что нам известны не все продукты разложения белков, так как попытки определить количество каждого из известных веществ не дали в сумме ни в одном случае количества, достаточно близко совпадающего с первоначальным количеством белка. Значительная часть недостающего количества без сомнения приходится на долю определяемых известных веществ, благодаря тому, что в процессе их изолирования и выделения неизбежно происходят потери (см. Осборн и Хейль, 1908, 1; Осборн и Джонс, 1910, 2). Эти потери однако повидимому не могут покрыть полностью неизвестный остаток даже при учете наличия оксиглутаминовой кислоты, недавно открытой

Дэкином. Если предположить, что аминокислоты, находящиеся при хорошо проведенных анализах продуктов разложения белков, связаны друг с другом в молекуле с выделением воды и что дикарбоновые кислоты связаны с амидной группой, замещающей гидроксильную, то, вычтя сумму процентного содержания их радикалов из 100, мы приблизительно можем установить процентное количество неизвестного остатка. Если в том же анализе рассчитать недостающий азот в процентах к неизвестному остатку, то мы найдем, что это неизвестная часть содержит в случае глиаина—13,3%, экзельсина—14,0% и легумина—14,3% азота. Среди известных моноаминокислот, образуемых белками, такой процент азота содержит только гликокол, аланин, триптофан и серин, если расчет сделать на радикалы полипептидной связи, т. е. после вычета из их молекулярного веса одной молекулы воды. Сделав этот расчет, мы не учитываем того факта, что количества аминокислот, изолированных в пригодном для взвешивания виде, значительно ниже, чем их количество, образующееся при гидролизе. Вследствие того что эта потеря приходится главным образом на вещества, содержащие менее 13% азота, действительное содержание азота в неизвестном остатке белка должно быть даже выше, чем найденное по предыдущему расчету. Так как мало вероятно, чтобы этот неизвестный остаток целиком состоял из неопределенных количеств четырех вышеуказанных аминокислот, нужно предполагать, что белки содержат значительное количество каких-то до сих пор неизвестных веществ или веществ, относительно богатых азотом (Э. Фишер)¹.

Ж. Сера в растительных белках

Уже было указано, что многие белки при гидролизе образуют цистин, и весьма вероятно, что почти вся или даже вся сера во многих белках принадлежит цистину². Тот факт, что цистин является компонентом белка, указывает на то, что последний должен содержать по крайней мере 2 атома серы в молекуле.

¹ E. Fischer, Sitzb. d. Kön. Preuss. Akad. d. Wissensch., 36—56, 1907.

² См. примечание о метионине на стр. 98—Ред.

За исключением одного или двух неудовлетворительных наблюдений не было описано белка, который бы не содержал совсем серы. Получен только один тщательно изученный растительный белок, содержащий настолько незначительные количества серы, что становится вероятным существование белка без серы. Этим белком является вицилин, получаемый из семян некоторых бобовых, причем некоторые препараты его содержат менее чем 0,1% серы. Содержание серы в различных препаратах вицилина, полученных Осборном и Кемпбеллом (1898, 1, 2, 3, 4) фракционированным осаждением, колеблется между 0,2 и 0,1%.

Правильность данных для этих различных фракций была установлена точным совпадением повторных определений, причем нет сомнений, что действительно существуют различия в содержании серы в разных фракциях. Имея в виду это варьирующее содержание серы и ее очень незначительное общее количество, можно думать, что эти препараты вицилина представляли собой смеси различных количеств белков, содержащих и не содержащих серу. Более убедительного доказательства возможности существования белка, не содержащего серы, до сих пор еще не было дано.

Были сделаны многочисленные попытки установить определенное соотношение между серой, отщепляющейся в виде сульфида при кипячении с щелочами, и общим количеством серы в белке. В каждом случае количество серы, полученной в виде сульфида, было меньше общего количества серы, и долгое время предполагали, что этот факт указывает на наличие в молекуле белка двух различных форм серы. Опыты с цистином показывают однако, что при кипячении со щелочью в сульфид может быть превращено не более двух третей серы, содержащейся в этом веществе, и что если не принимать особых мер предосторожности, то получаемое количество составляет немного больше половины общего количества. Таким образом хотя количество сульфидной серы определено меньше, чем ее количество, образуемое цистином, тот факт, что только часть серы белка может быть превращена в сульфид, не является еще окончательным доказательством наличия двух форм серы в белковой молекуле.

Определения общего количества серы в ряде расти-

Отношение сульфидной серы к ее общему количеству

	Общее количество серы	Сульфидная сера	Сульфидная сера в % от ее общего количества
Сывороточный альбумин	1,930 ¹	1,280	66
Оксигемоглобин собаки	0,568 ²	0,335	59
Сывороточный глобулин лошади	1,110 ³	0,630 ¹	57
Глиадин	1,027	0,619	60
Конглоутин, синий lupini (I)	0,393	0,262	66
» желтый (II)	0,359	0,239	66
Конглоутин, желтый lupini (I)	0,530	0,344	65
» » » (II)	0,954	0,558	58
» » » (III)	1,378	0,889	64
Оксигемоглобин лошади	0,380	0,190 ¹	50
Витинин	0,426	0,214	50
Амандин	0,429	0,217	50
Глобин	0,420 ¹	0,200 ¹	48
Глицинин	0,710	0,320	46
Вицилин	0,200	0,092	46
Легумин	0,385	0,165	41
Эдестин	0,880	0,346	40
Зеин	0,600	0,212	35
Овоцителлин	1,028	0,348	34
Фибрин ¹	1,100 ³	0,380 ⁴	34
Энцелальсин	1,086	0,350	32
Яичный альбумин	1,616	0,491	30
Фазеолин	0,312	0,072	23
Казеин	0,800 ^{6,7}	0,101	13

²/₂

¹/₃

¹/₃

¹/₄

¹/₈

¹ Schulz F. N., Die Bindungsweise des Schwefels im Eiweiss, Zeit. Physiol. Chem., 25, 16—35, 1898.

² Jaquet A., Beiträge zur Kenntniss des Blutfarbstoffes, Zeit. Physiol. Chem., 14, 289—296, 1890.

³ Hammarsten O., Ueber das Fibrinogen, Pfl. Arch., 22, 431—502, 1880.

⁴ Zinoffsky O., Ueber die Grösse des Hemoglobiamoleküls, Zschr. Physiol. Chem., 10, 16—34, 1886.

⁵ Krüger A., Ueber den Schwefel der Eiweisstoffe, Pfl. Arch., 43, 244—264, 1888.

⁶ Chittenden H. u. Painter H. M., Casein and its primary cleavage Products. Studies from the laboratory of physiological Chemistry of Yale University, 2, 156, 1885.

⁷ Hammarsten O., Zur Frage ob das Casein ein einheitliches Stoff sei, Zschr. Physiol. Chem., 7, 227, 1882.

тельных белков дают постоянные результаты, так что нет сомнений, что эти белки содержат определяемые количества серы. Все определения серы в различных белках из семян по методу Шульца путем превращения ее в сульфид при нагревании с едким натром приводят к постоянным результатам, которые сведены в приводимой на стр. 122 таблице. Для сравнения в таблице приведены также данные для животных белков.

Предполагая, что белки, приведенные в ниже следующей таблице содержат цистин и что количество сульфидной серы, получаемой из них по методу Шульца, равно лишь двум третям серы, действительно имеющейся в цистине, мы найдем, что количество общей серы, до сих пор неизвестной, значительно больше количества соответствующего ошибкам анализа; это заставляет сделать вывод, что многие из этих белков содержат серу в каком-то другом комплексе кроме цистина.

	Общее количество серы в % на белок	Сера цистина, вычисленная в % на белок	Разность, вычисленная в %	
			на белок	на общее количество серы
Оксигемоглобин лошади	0,380	0,285	0,100	26
Вигнин	0,426	0,321	0,105	24
Амандин	0,429	0,326	0,103	24
Глобин	0,420	0,300	0,120	29
Глицинин	0,710	0,480	0,230	32
Вицилин	0,200	0,138	0,062	31
Легумин	0,385	0,248	0,137	36
Эдестин	0,880	0,519	0,361	41
Зеин	0,600	0,318	0,282	47
Вителлин, желток куриного яйца	1,028	0,522	0,506	49
Фибрин	1,100	0,570	0,530	48
Экцельсин	1,086	0,525	0,561	51
Яичный альбумин	1,616	0,737	0,879	54
Фазеолин	0,312	0,108	0,204	65
Казеин	0,800	0,150	0,650	81

В связи с серой в растительных белках нужно обратить внимание на своеобразный белок, найденный Котаке и Кнопом (1911) в лятке *Antiaris toxicaria*. Он был

получен в виде кристаллов, дававших все известные цветные реакции белков, и содержал 7,2% серы. После его гидролиза было изолировано 10% чистого цистина на сухое вещество белка, т. е. количество, значительно большее, чем полученное когда-либо из какого-нибудь другого из известных белков.

Глава X

БЕЛКИ ЗЕЛЕННЫХ ЧАСТЕЙ РАСТЕНИЙ

Различные растения доставляют значительные количества белка в пищу домашних животных, но практически о химии этих белков ничего неизвестно, даже не установлено их содержание в растениях. Правда, агрохимики определяют процент белка в зеленых кормах, но эти анализы были произведены при помощи косвенных методов, основанных на предположениях, не подтвержденных достаточными доказательствами. Вследствие этого в наших современных знаниях о химии питания имеется серьезный пробел, делающий невозможным применение к практическим проблемам кормления в сельском хозяйстве данных о питательной ценности белков из семян, а также белковых концентратов.

Незначительный объем наших современных знаний о белковых компонентах живых растений обусловлен главным образом трудностями, встречающимися при отделении содержимого клеток от облегающих это содержимое оболочек. Пытаясь растирать свежие листья и экстрагировать содержимое клеток водой, получают смеси, из которых невозможно получить прозрачный фильтрат и вероятно вследствие этого в настоящее время нет возможности получить белок в состоянии, пригодном для химического исследования. Экстрагируя водой сухие листья, получают растворы, содержащие только лишь часть всего азота, причем более значительная доля его не принадлежит белку. Растворители, обычно употребляемые для экстрагирования белков из животных тканей или из семян, не растворяют большей части остаточного азота.

В связи с этими фактами о природе соединений какого-либо растения, содержащих значительное количество азота, получено немного данных.

Уно (1902) установил процентное содержание белка, полученного путем коагулирования соков, выжатых из листьев, цветов, корней и стеблей некоторых видов растений, но так как он не приводит данных о количестве или природе белка в этом коагуляте, то его работа мало прибавила к нашим познаниям по этому вопросу.

Первая серьезная попытка количественного выделения белка из листьев была сделана одновременно Осборном и Уэкеменом (1920), употребившими для этого листья шпината, а также Чибнеллом и Шрайвером (Chibnall and Schrywer, 1921), работавшими с капустой.

Осборн и Уэкемен нашли, что, растирая в соответствующих мельницах свежие листья и центрифугируя при большом количестве оборотов центрифуги полученную массу, можно получить мутные, зеленые растворы, не содержащие совершенно взвешенных частичек за исключением очень мелких, видимых только при больших увеличениях микроскопа. Прибавляя к этим растворам, заключающим в себе наряду с содержимым вакуолей большую часть протоплазмы из клеток листьев,—около 20% спирта, получают объемистый осадок, состоящий из белка и значительных количеств других веществ, находившихся до этого в коллоидном растворе.

Чибнелл и Шрайвер нашли, что при обработке растертых листьев водой, насыщенной эфиром (эфир взят в качестве цитолитического агента), были получены опалесцирующие коллоидные растворы, в которых при стоянии при 20° наступало образование хлопьев коллоидов, ускорявшееся при нагревании до 40°. Вслед за этим Осборн, Уэкемен и Ливенуора (1921) показали, что, растирая и выжимая свежие молодые растения альфальфы, можно получить значительные количества неразбавленного сока, не содержащего ни хлорофила ни каких-либо взвешенных частиц. Этот сок представлял собой желто-коричневый коллоидальный раствор, прозрачный в проходящем свете в тонких слоях, но мутный и почти черный в отраженном свете. При добавлении около 20% спирта образовывался объемистый осадок, содержащий почти весь белок и другие коллоиды сока. Этот осадок после промывания и высушивания при 107° содержал около 11% азота и 12% зола и был смесью белка, кальциевых солей, фосфорной и органических кислот, а также содержал красящие

вещества, возможно относящиеся к флавонам. При обработке во влажном состоянии 75% спиртом, содержащим 0,1% соляной кислоты, растворилось около четверти осадка, причем это был не белок, а главным образом кальций, фосфорная кислота и небелковые органические вещества. Около $\frac{4}{5}$ растворившихся, почти не содержавших азота веществ были осаждены нейтрализацией, причем около 90% из них были неорганическими веществами.

Разбавленная водная соляная кислота также не растворяла белка несмотря на то, что он при этом превращался в гидрохлорид, содержавший около 3,5% соляной кислоты. Последующее экстрагирование кипящим абсолютным спиртом извлекало значительное количество темного красно-коричневого красящего вещества, очень легко растворимого в абсолютном спирту. Если раствор этого красящего вещества вливался в дистиллированную воду, то образовывался коллоидный раствор, который не оседал за ночь, но сразу осаждался при прибавлении незначительного количества соляной кислоты и хлористого натрия. Остаток после экстрагирования водной соляной кислотой, эфиром и спиртом содержал 0,62% золы и при расчете на беззольное вещество—14,6% азота, из которых 6,6% при гидролизе соляной кислотой превращалось в амиак. В этом остатке содержалось 0,83% фосфора и 0,95% серы. Если этот остаток разбалтывался в воде, то он оседал очень медленно и неполностью, но сейчас же выделялся в виде грубого хлопьевидного осадка при осторожном прибавлении разбавленного раствора едкого натра до изоэлектрической точки. Прозрачный фильтрат от этого осадка содержал хлористый натрий в количестве, эквивалентном прибавленному едкому натру и содержавшимся в первоначальном веществе 3,5 процентам соляной кислоты. Вычитая эту связанную кислоту, мы находим, что остаток содержал 15,1% азота. Следовательно этот остаток состоял главным образом из гидрохлорида белка.

Если его разбалтывали в воде при комнатной температуре, то он совершенно не растворялся, на что указывало отсутствие биуретовой реакции в фильтрате. Однако при температурах, близких к 100°, он превращался в светложелтый студень, переходивший в настоящий раствор только после продолжительного нагревания. После охлаждения прибавление избытка соляной кислоты

или хлористого натрия превращало этот студень в грубый хлопьевидный осадок, напоминавший обычный сгусток белка, получаемый обыкновенно при нагревании. При этом из него выделялось немного красящего вещества, на что указывала яркожелтая окраска, появлявшаяся при подщелочении отфильтрованного раствора. Едкий натр, взятый в избытке по сравнению с количеством, необходимым для нейтрализации связанной кислоты, вызывал образование вязкого, темножелтого коллоидного раствора, который даже при очень большом разбавлении чрезвычайно трудно фильтровался и хотя и казался совершенно прозрачным, тем не менее давал эффект Тиндаля. Осадок, образующийся при подкислении, содержал тот же процент азота, как и вещество, из которого он был получен.

Поведение этого продукта по отношению к кислотам и щелочам так непохоже на поведение большинства неизмененных белков, что заставляет думать, что он является сочетанием белка с каким-то неизвестным комплексом. Этот взгляд подтверждается тем фактом, что подобно соответствующему продукту из листьев шпината при кипячении с 60% спиртом, содержащим 0,3% едкого натра, соединение повидимому гидролизуется, так как после осаждений белка кислотой содержание азота в нем возрастает до 16,3%. Так как этот осадок легко растворим в избытке какой-либо кислоты или щелочи и раствор, из которого он выделяется, содержит заметные количества красящего вещества, возможно, что белок в первоначальном коллоидном осадке связан с окрашенным комплексом. Возможно также, что белковый компонент изменяется при действии горячей щелочи и что часть его амидного азота превращается в амиак. Однако это разложение не так велико, как можно ожидать, так как процент общего азота, превращающегося в амиак при полном кислотном гидролизе, уменьшается при такой обработке лишь с 6,6 до 5,9. Тот факт, что только 10,3% общего азота первоначального продукта найдено в фильтрате от осадка, полученного путем подкисления горячего щелочного спиртового раствора, является дальнейшим доказательством того, что белковый компонент этого продукта лишь в незначительной степени гидролизуется горячей щелочью.

Анализ приготовленного таким образом белка альфа-фальфы дал следующие результаты:

	В % на белок	В % общего азота
Амиачный азот	0,96	5,86
Гуминовый азот	0,60	3,67
Основной азот	3,76	22,98
Неосновной азот	11,04	67,49
Общий азот	16,36	100,00

	В % на белок
Тирозин	3,19
Гистидин	2,56
Аргинин	7,11
Лизин	7,11
Общий азот	3,62

	(содержащ. азота)	0,69
	»	»
	»	»
	»	»
		0,64
		3,62

Результаты этого исследования сока альфа-фальфы показывают, что коллоидный осадок, полученный путем прибавления 20% спирта состоит главным образом из трех групп веществ, каждая из которых обладает ясно выраженными коллоидными свойствами, а именно—из фосфатов кальция, красящих веществ и белка, причем последний вероятно связан с окрашенным комплексом и следовательно принадлежит к группе сложных белков.

Фильтрат от коллоидного осадка содержал много азота, но очень мало белка, вероятно менее чем 1% от сухого вещества растения. Часть этого белка могла быть коагулирована путем нагревания подкисленного раствора, но большая часть его обладала свойствами, характерными для протеоз. Ни одна из этих белковых фракций не была изучена.

После извлечения водорастворимых составных частей альфа-фальфы при экстрагировании крепким спиртом растворилось 6,4% ее сухого вещества и 2% ее азота. Этот экстракт не содержал белка, но содержал весь хлорофил вместе с другими веществами, природа которых не была изучена.

Растительная масса, оставшаяся после вышеописанного экстрагирования водой и спиртом, содержала более половины азота растения.

Около 14% этого остаточного азота могло быть извлечено при комнатной температуре разбавленными водными

растворами едкого натра, но только часть его отделялась при подкислении. Этот осадок содержал главным образом белок и пентозаны. Путем кипячения растительного остатка с 60% спиртом, содержащим 0,3% едкого натра, могла быть извлечена большая часть остаточного азота. При расчете на первоначальное сухое вещество альфальфы осталось 32% сырой клетчатки, содержащей только 5,6% первоначального азота.

При осторожном прибавлении кислоты к щелочному спиртовому экстракту осаждался белок, содержащий 60% всего растворенного азота. Некоторая часть или даже все остальные 40% азота должны были принадлежать тому же белку, который образовал осадок; однако его растворимость должна была быть обусловленной гидролитическими изменениями, вызванными горячей щелочью.

Белок, остающийся в остатке после экстрагирования водой и спиртом, ведет себя очень сходно с тем белком, который был найден в коллоидном осадке, выделенном спиртом из соков растения. Тот факт, что при нагревании оставшейся растительной массы с щелочным спиртом одновременно с белком освобождается довольно значительное количество флавоноподобного пигмента, указывает на то, что последний связан с белком.

Нужно ли рассматривать коллоидный осадок, образовавшийся при прибавлении спирта к выжатому соку растения альфальфы, как составную часть содержимого вакуолей и сока или же просто как часть протоплазмы, взвешенной в жидкости при растирании в мельнице—этого на основании приведенных данных решить нельзя. Что последнее предположение более правильно, было недавно доказано Чибнеллом в лаборатории автора этой книги. Клетки листьев шпината плазмолизировались при помощи эфира и отпрессовывались на гидравлическом прессе. Отжатый остаток затем насыщался водой и снова отжимался. При этой процедуре клетки листа не разрушаются, причем получается коричневый сок, дающий слабый эффект Тиндаля. При прибавлении около 30% спирта выделился белый осадок, содержащий 32% золы и только 2,4% азота, в противоположность более чем 10%, найденным в коллоидных осадках, полученных из листьев шпината или альфальфы по вышеописанному методу. После отгонки спирта при низкой температуре фильтрат при кипячении образо-

вал сгусток, содержащий около 14,5% азота, что равнялось около 1,5% общего азота в листьях. Вероятно это был альбумин или глобулин. После разрушения растиранием с водой клеток оставшейся массы, из которой были извлечены водорастворимые составные части, коллоидные вещества были диспергированы в воде и быстро отделены от твердой массы путем отжимания. Отжатая густозеленая жидкость после пропускания ее через слой бумажной каши стала темнокоричневой и при обработке небольшим количеством уксусной кислоты образовала хлопьевидный осадок. После промывания спиртом и эфиром из него получился почти белый порошок, в сухом состоянии содержащий 14,9% N и только 1,7% воды. Таким образом безазольное вещество содержало 15,2% азота.

Хотя до сих пор не было получено достаточно данных для суждения о соотношении жидкости, полученной таким образом из плазмолизированных клеток, и жидкости, полученной непосредственным растиранием свежего растения, мы вправе вывести заключение, что большая часть осадка, вызванного в последнем случае прибавлением спирта, происходит из протоплазмы клеток и что вещества фильтрата представляют собой в обоих случаях содержащее вакуолей. Поэтому кажется вероятным, что метод Чибнелла дает возможность получить белок протоплазменной части клеток листа в более чистых условиях, чем в том случае, когда клетки перед извлечением водорастворимых компонентов вакуолей разрушаются растиранием и что таким образом для изучения этих двух частей клетки этот метод удобнее, чем ранее употреблявшийся.

Результаты, полученные Чибнеллом и Шрайвером при изучении ими капусты, красных конских бобов и шпината, показывают, что белки листьев этих растений по основным свойствам подобны листовым белкам альфаальфы.

Еще слишком рано делать какие-либо общие выводы относительно белков зеленых частей растений, но на основании выяснившегося за последнее время кажется вероятным, что в соку имеются относительно очень незначительные количества альбуминов, глобулинов и протеоз и что большая часть белка в растении принадлежит к неизвестному до сих пор типу, не похожему вследствие своего отношения к кислотам и щелочам на какой-либо другой из неизменных белков.

Глава XI

ПИТАТЕЛЬНАЯ ЦЕННОСТЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ

В результате того, что были установлены значительные различия в химическом составе различных белков, получаемых из растительных источников, возник вопрос об их относительной ценности в питании, хотя в то время, когда выходило первое издание этой книги, мало было известно по этому вопросу.

Все прежние попытки скормливания изолированных белков в предположительно полноценных искусственных смесях очищенных пищевых веществ были неудачны, так как приготовленного количества белка хватало лишь на очень непродолжительное время опытов кормления. После того как Осборн и Мендель (1911, 1) обнаружили, что, употребляя «безбелковое молоко», можно приготовить пищу, содержащую также тот или иной очищенный белок, и первое время не только поддерживать жизнь взрослых крыс, но и заставить молодых крыс в течение нескольких недель расти с нормальной скоростью, оказалось возможным достаточно удовлетворительным образом сравнивать относительную питательную ценность различных белков.

Эти опыты делятся на две группы; в одних скормливались чистые белки, полученные в лаборатории, в других — смеси белков, имеющиеся в семенах или в тех частях семян, которые употребляются в пищу человеком или животными. Эти группы должны быть рассмотрены отдельно.

Опыты с чистыми белками точно так же разделяются на две группы: а) опыты, которые должны показать, способен ли данный исследуемый белок поддерживать жизнь или рост, и б) опыты, которые должны показать, какое минимальное количество белка необходимо для

того, чтобы поддерживать жизнь животного или чтобы вырастить его с нормальной скоростью.

Опыты первого типа определенно показали, что питательная ценность белка или смеси белков определяется минимальным количеством какой-либо важной аминокислоты, образующимся при переваривании белка; эти опыты однако не дают представления об относительной ценности различных белков, содержащих те или иные количества всех важнейших аминокислот. Таким образом эти результаты должны рассматриваться просто как качественные, а не как количественные.

Вторая группа опытов дает представление о количественных соотношениях белков при питании. Если требуется установить относительную пищевую ценность различных белков, необходимо узнать, какое количество каждого белка нужно, чтобы обеспечить нормальный рост. С этой целью должны быть поставлены опыты совершенно другого типа, чем вышеописанные.

Необходимо сравнивать влияние на скорость роста одинаковых количеств двух или более белков. При проведении таких опытов возникали затруднения, которые часто вводили в заблуждение тех, которые недооценивали ограниченность экспериментов. Что касается убедительных опытов, которые должны были показать, имеет ли та или иная аминокислота решающее значение для поддержания жизни, то таковых не было сделано за исключением опытов с зеином и триптофаном. Такие опыты характеризуют физиологические потребности животного и имеют небольшое значение для вопроса об относительной питательной ценности белков, рассматриваемого в этой главе, а потому при дальнейшем изложении о них не упоминается.

Что касается влияния на рост, то здесь положение иное, так как вполне очевидно, что важнейшие аминокислоты должны присутствовать в заметном количестве для того, чтобы могло быть обнаружено их влияние на рост. Так например в настоящее время мы знаем, что глиадин дает около 1% лизина, однако если молодых животных держать на диете, в других отношениях полноценной, содержащей 18% этого белка и водорастворимый витамин в виде таблеток, заключающих 30 мг дрожжевого препарата (доза, указываемая как достаточная для нормального

роста и содержащая менее 3 мг азота), то они совсем не растут. Лизина, доставляемого глиадином, достаточно лишь для поддержания жизни. Более того, если скармливается пища, содержащая 28% «безбелкового молока», 18% зеина и 0,5% триптофана, то удается вызвать рост, лишь прибавляя лизин; это доказывает, что количество лизина, доставленное «безбелковым молоком», не больше, чем то, которое необходимо для поддержания жизни. Если молодых крыс держать на диете, содержащей 28% безбелкового молока, 13,5% зеина и 4,5% казеина, образующего по меньшей мере 1,5% триптофана, то они почти не растут до тех пор, пока не будет прибавлено большее количество триптофана. После этого они растут быстрее, что указывает на то, что казеин доставляет триптофана немногим больше, чем это необходимо для поддержания жизни животного (1914, 1).

Вышеописанные опыты ясно показывают, что «безбелковое молоко» даже при содержании его в значительных количествах в пище не может дать количества триптофана или лизина, достаточного для того, чтобы повлиять на опыты, которые могли бы рассматриваться как показательные в смысле недостатка в белке этих двух важных аминокислот.

Трудности, возникающие в опытах с безбелковым молоком, давно были подмечены Осборном и Менделем, и на этом основании несколько лет назад было оставлено употребление его в качестве источника водорастворимого витамина, причем стали отдавать предпочтение сухим пивным дрожжам и экстрактам из них, которые могут быть даны в виде маленьких таблеток отдельно от пищи. Этим путем уменьшается количество азота в той части пищи, которая содержит витамин, но надо сказать, что употребление дрожжей подвергается критике того же рода, что и употребление «безбелкового молока», правда, в несколько меньшей степени.

Хотя данные об относительной питательной ценности отдельных белков не могут быть приняты без критики, все же вышеуказанные трудности мало повлияли на результаты некоторых опытов, в то время как результаты других дали лучшую основу для сравнения питательной ценности белков, чем это давали прежние методы, основанные на азотном балансе. Данные, заслуживающие внимания,

будут рассмотрены на следующих страницах с оговоркой, что читатель должен помнить о недостатках методов, при помощи которых они были получены, и не приписывать им того значения, какого они не заслуживают.

Белки, которые обычно скармливаются, могут быть получены из трех групп растений, а именно—алаков, бобовых и некоторых других видов, семена которых содержат много масла.

Около половины всего белка маисового зерна составляет зеин, не содержащий гликокола (Осборн и Клепп, 1908, 2), триптофана (Осборн и Гаррис, 1908, 6), лизина (Осборн и Ливенуора, 1913), оксипролина или изолейцина (Дэкин, неопубликованное сообщение). Осборн и Мендель (1914, 1; 1916, 1) нашли, что крысы всех возрастов быстро чахнут и погибают на диете, содержащей около 15% ее калорий в форме зеина, в том случае, если к пище не будет прибавлен триптофан в количестве, равном 0,5%. Опытные животные немного или совсем не уменьшаются в весе даже в течение 100 дней, но они совсем не растут до тех пор, пока к пище не будет прибавлено такое же количество лизина. Ввиду того что после прибавления указанных аминокислот рост достигал почти нормальной величины, мы можем считать правильным предположение, что качественная неполноценность зеина может быть устранена добавлением триптофана и лизина, ибо диеты отличались только в отношении этих двух аминокислот.

Хотя неизвестные компоненты «безбелкового молока» не доставляют гликокола, оксипролина и изолейцина в достаточном количестве, рост молодых крыс происходит с почти нормальной скоростью; отсюда мы можем заключить, что эти три аминокислоты несущественны для роста. Если будущие опыты с несколько концентрированными препаратами водорастворимого витамина подтвердят этот вывод, то питательную ценность других аминокислот и предположение о том, что все аминокислоты служат при питании «строительными кирпичиками», нужно будет взять под сомнение.

Подобные опыты с глиадином, образующим очень небольшое количество лизина (Осборн и Ливенуора, 1913), и с гордеином из ячменя, точно так же образующим мало лизина (Джонс и Финкс, 1919), указывают, что эти два белка доставляют достаточно триптофана для поддержа-

ния жизни животного, но недостаточное содержание в них лизина задерживает рост. Хоген (Hogan, 1918) показал, что это верно также для кафирина из сорго, причем этот белок кроме того неполноценен и по цистину.

Проламины зерен этих злаков могут быть таким образом дополнены комбинированием их с другими белками, содержащими недостающие аминокислоты, с таким же успехом, как добавлением самих аминокислот. Именно поэтому нормальный рост может быть обеспечен при кормлении достаточным количеством смеси всех белков из этих семян (Осборн и Мендель, 1920, 1), так как наряду с проламинами семена содержат примерно такое же количество белков, принадлежащих к группе глютелинов, причем каждый из них содержит аминокислоты, отсутствующие в соответствующем проламине. Так например Осборн и Мендель (1912, 1) показали, что молодые крысы могут расти нормально, если единственным белком в их пище является глютелин майса или пшеницы, не считая незначительных количеств белка, содержащихся в «безбелковом молоке», являющемся источником водорастворимого витамина.

Наряду с проламинами и глютелинами каждые из семян злаков содержат небольшие количества других белков, относительно питательной ценности которых в неизолированном состоянии ничего неизвестно.

Белки, получаемые из семян бобовых, представляют особый интерес. Между тем как они, насколько известно, не являются неполноценными в отношении каких-либо важных аминокислот, их очищенные препараты неспособны обеспечить нормальный рост, даже если их скармливать в больших количествах.

Первое наблюдение над питательной неполноценностью белков из семян бобовых было сделано Осборном и Менделем (1911, 1; 1912, 1), которые нашли, что если кормить молодых крыс фазеOLIном, составляющим основной белок фасоли—*Phaseolus vulgaris*, вместе с «безбелковым молоком», то крысы убывают в весе, но быстро его восстанавливают, если фазеолин заменить эдестином или казеином. Позднее они нашли, что если фазеолин прокипятить в воде или, растворив в щелочи, снова осадить кислотой, а потом кормить им в течение нескольких недель молодых животных, то последние слабо, но прибы-

вают в весе. Осборн и Мендель (неопубликованные данные) нашли таким образом, что прокипяченный фазеолин используется животными лучше, чем сырой. Позднее Уотермен и Джонс (Waterman and Johns, 1921) приписали повышение питательной ценности после нагревания этого белка с водой более легкому перевариванию, которое они наблюдали *in vitro*. Джонс и Финкс (1920) нашли, что, добавляя 0,36% цистина к пище, содержащей 18% прокипяченного фазеолина, получают диету, достаточную для нормальной скорости роста.

Фазеолин содержит около 0,3% серы, точное содержание которой не установлено (Осборн, 1902, 3). Приблизительно $\frac{1}{4}$ этого количества, равная 0,07%, при нагревании со щелочами превращается в сульфид. Казеин содержит 0,8% серы, причем только $\frac{1}{8}$ ее превращается в сульфид. Поскольку содержание цистина в белке может быть примерно установлено на основании количества сульфидной серы, то из предположения, что количество этой серы равно $\frac{2}{3}$ всей серы цистина следует, что фазеолин и казеин соответственно должны содержать около 0,4 и 0,6% этой аминокислоты. Если неспособность крыс расти на фазеолиновой диете есть, как это кажется, результат ее неполноценности по цистину, то весьма странно, что можно вызвать нормальный рост, если заменить фазеолин равным количеством казеина. Этот факт можно объяснять двояким образом: во-первых, что цистин в фазеолине связан с другой аминокислотой пептидной связью, не гидролизуемой ферментами пищеварительного тракта; во-вторых, что сера казеина, не превращающаяся в сульфид при нагревании со щелочами, так же как и сам цистин, является источником серы. Возможно, что цистин играет не только роль просто аминокислоты, но скорее является источником усвояемой серы.

Хотя белки бобов «адауки», *Phaseolus angularis*, очень напоминают белки фасоли (Осборн и Кемпбелл, 1897, 5; Осборн и Гаррис, 1903, 1); Джонс, Финкс и Герсдорф, (Jones, Finks and Gersdorf) (1922), Джонс и Финкс (1921) нашли, что если кормить крыс смесью «безбелкового молока» и 18% непрокипяченного глобулина, изолированного из этих семян, молодые крысы растут примерно со скоростью, равной $\frac{2}{3}$ нормальной величины, а если к пище прибавить 0,36% цистина, то рост будет нормальным.

Согласно Джонсу и Финксу (Johns and Finks, 1918) основная масса белка китайских бархатных бобов, *Stizolobium niveum*, состоит из глобулина стизолобина, который может быть осажден либо путем диализа либо путем нагревания до кипения его солевых (NaCl) экстрактов. Молодые крысы быстро убывают в весе, если их держать на диете, содержащей 18% препаратов, полученных путем диализа, но растут нормально, если пища содержит препарат этого белка, полученный путем кипячения (Финкс и Джонс, 1921).

Конглоутин из семян желтого лупина, *Lupinus luteus*, содержит около 0,5% серы, $\frac{2}{3}$ которой, как и в цистине, превращается при кипячении со щелочами в сульфид (Осборн, 1902, 3). Тем не менее Осборн и Мендель (1912, 1) нашли, что конглоутин может только поддерживать жизнь, но не может способствовать росту молодых животных. Позднейшие неопубликованные опыты, произведенные с диетами, полными в других отношениях, включающими растворимый в жирах витамин, не дали лучших результатов. Диета, содержащая 9% конглоутина и равное количество фазеолина, нагревавшихся с водой, также неспособна была обеспечить рост.

Эти же авторы нашли (1912, 1), что легумин из обыкновенного гороха, *Pisum sativum*, дает слабый рост, если его содержится в диете 18%, и что животные растут значительно лучше, если сырой белок заменить прокипяченным. Легумин из семян вики, *Vicia sativa*, при тех же условиях питания вызывает немного лучший рост, чем легумин из гороха, причем позднейшие неопубликованные опыты показали, что нагревание с водой не улучшает способности этого белка вызывать рост. Анализы испражнений крыс, питавшихся этим белком, показали, что в них содержится только 10% введенного азота и поэтому вероятно, что легумин хорошо используется в качестве белка средней питательной ценности.

Когда единственным белком в диете был виггин из *Vigna sinensis*, животные в течение нескольких недель росли очень слабо, но в случае, если виггин предварительно был нагрет с водой—рост происходил более быстро.

Легумелин, найденный в небольшом количестве в некоторых семенах бобовых Осборном и Кемпбеллом (1898, 5), по свойствам и составу резко отличается от других сопут-

ствующих ему белков. Эти отличия отражаются и на его питательных свойствах, если мы сможем принять, что очень быстрый рост, вызываемый диетой, содержащей «безбелковое молоко» и 18% препарата легумена из гороха, характерен и для легумена из семян других растений.

К сожалению все опыты с легумином, вигнином и легуменом были сделаны до того, как была выяснена необходимость для питания растворимого в жирах витамина, но так как рост животных был нормальным при условиях, сходных с теми, когда животных кормили такими же количествами других белков, то мало вероятно, что это обстоятельство могло отрицательно повлиять на результаты опытов.

Шюр (Sure, 1920) показал, что крысы, питающиеся малокалорийной пищей, содержащей 18% арахина, основного белка земляного ореха, *Arachis hypogaea*, росли очень плохо в течение нескольких недель, даже если к пище прибавлялся цистин, триптофан, «лейциновая» фракция аминокислот и l-пролин. Не лучше росли крысы, когда их кормили смесью арахина и конарахина в том соотношении, в котором эти оба глобулина экстрагируются соевым раствором из земляного ореха. В этих опытах в качестве источника водорастворимого витамина был использован спиртовая вытяжка из экстрагированных эфиром зародышей пшеницы. Смесью глобулинов, экстрагированная из земляного ореха соевым раствором, так же как и препараты, полученные путем экстрагирования целых семян щелочью и осаждения кислотой, также оказалась недостаточной для роста животных. Это было установлено в лаборатории автора, где они давались в смеси с «безбелковым молоком» и коровьим маслом, являвшимися источниками витаминов. Быстрый рост наступал однако тотчас после того, как стала даваться диета, содержащая равное количество белка, полученного из обезжиренной муки земляного ореха (неопубликованные данные). Результаты этого опыта совпадают с данными Даниэльса и Лоухлина (Daniels and Loughlin, 1918).

Осборн и Мендель (1912, 1) показали, что молодые крысы растут нормально на диете, содержащей «безбелковое молоко» и 18% эдестина, кукурбитина, эксельсина или глобулина из семян хлопчатника. Джонс, Финкс и Пооль

(Johns, Finks and Paul), 1919 нашли, что это верно и для глобулина из кокосового ореха и что такой же хороший результат получается, если вместо 28% безбелкового молока в пищу ввести 2% дрожжей.

То, что уже было сказано относительно неопределенности, имеющей место при попытках сравнить два или более изолированных белка, в еще большей мере применимо к сравнению общего количества белка, содержащегося в различных естественных пищевых средствах. Мы не знаем семян, которые бы не содержали несколько различных белков, и во всех исследованных случаях было найдено, что семена, содержащие белок, неполноценный по одной или более аминокислотам, содержат также другой белок, в котором эти аминокислоты присутствуют. Таким образом на основании того, что значительная часть белка, изолированного из данных семян, не может удовлетворить пищевые потребности растущего животного, мы очевидно не можем сделать заключения о том, что смесь белков из этих целых семян недостаточно питательна. К сожалению невозможно получить из каких-либо семян препарат, точно представляющий все их белки в том соотношении, в котором они действительно в них имеются. Вследствие этого необходимо составлять диеты, содержащие в качестве единственного источника белка испытуемые семена целиком. С такой пищей было проведено много опытов. Однако подобные опыты связаны с введением в организм относительно больших количеств небелковых веществ, различных для каждого сорта растительной пищи. Поэтому результаты этих опытов не могут истолковываться как дающие представление о роли в питании одного лишь белка. Поскольку эти опыты имели целью показать питательную ценность целых семян или других растительных продуктов, они могут привести к ценным результатам, и во многих случаях они дают ориентировочные указания об относительной питательной ценности заключающихся в материале белков. Опыты одновременно выявляют те преимущества, которые получаются при комбинировании двух или большего числа пищевых продуктов, чтобы пополнить недостаток аминокислот в белках одного продукта избытком их в белках другого.

Для того чтобы показать относительную питательную ценность белков, были сделаны многочисленные опыты

кормления различными видами семян как отдельно, так и в смеси друг с другом, а также с различными продуктами животного происхождения. В связи с этим предполагали, что за исключением не имеющей значения доли весь азот пищи принадлежит белку, что однако для большинства употребляемых растительных продуктов оказалось неверным.

Мак Коллум¹ приписывает большое значение данным о размножении животных и связывает отсутствие плодородия и детоубийство, часто встречаемое у самок, с недостатком белка в рационах, которыми питаются животные².

Ввиду важности, приписываемой результатам этих опытов, особенно опытов, произведенных с растительными белками, необходимо отметить, что Осборн и Мендель (1919, 2), как и другие авторы³, показали, что крысы могут нормально расти до совершенно взрослого состояния с нормальной скоростью на искусственных диетах и оставаться вместе с тем бесплодными, на что указывают не только опыты спаривания, сопровождающиеся отсутствием потомства, но также микроскопическое исследование яичников и семенников⁴. Такие результаты были получены с казеином, рассматривавшимся прежде как достаточно полноценный белок для нормального питания во время роста. Поскольку до сих пор еще не получено абсолютно убедительного доказательства того, что бесплодие, наблюдающееся при условиях ограниченного питания, находится в зависимости от белка диеты, более вероятно, что имеется какой-то другой, пока еще неизвестный фактор, обуславливающий это ненормальное развитие⁵.

¹ Mc Collum E. V., *The Newer Knowledge of Nutrition*, New York, Macmillan, pp. 449, 1922.

² В настоящее время это представление оставлено, так как причиной нарушения нормального плодородия на деле является отсутствие особого витамина, названного Эвансом витамином E.—Р е д.

³ Evans E. V. a. Bishop K. S., *On a Existance of a Hitherto unrecognized Dietary Faktor Essential for Reproduction*, Science, 56, 650—651, 1922.

⁴ Отсутствие витамина E в пище вызывает у самцов задержку сперматогенеза и дегенерацию семенников, тогда как у самок происходит замедление развития зародыша, сопровождаемое отмиранием и резорбцией его.—Р е д.

⁵ В этих словах Осборн до некоторой степени предсказывает последующее открытие витамина E.—Р е д.

Так как в протоколах опытов многих исследователей отсутствуют данные, показывающие, какое количество съеденного белка вызвало прирост в весе, то автор не может критически рассмотреть значительную часть литературы, касающейся питательной ценности белков *in situ*¹.

В связи с этим читатель должен обратиться к обсуждению трудностей, с которыми столкнулись Осборн и Мендель (1918), пытавшиеся сравнивать питательную ценность концентратов, содержащих по имеющимся данным все белки ячменя, овса, ржи или пшеницы (1920, 1). Осборн и Мендель скармливали животным семена каждого из этих злаков целиком в качестве единственного источника белка. Результаты последних опытов показали, что белки ячменя и овса при расчете прироста в весе в граммах на 1 г съеденного белка обладают примерно одинаковой способностью вызывать рост, причем эта способность у них была несколько выше, чем у белков ржи и пшеницы; они показали также, что сумма белков каждого сорта этих семян более полноценна, чем это обычно принято думать.

Осборн и Мендель (1919, 1) нашли, что когда целые пшеничные зерна, содержащие около 10% белка ($N \times 5,7$), являются единственным источником белка и даются вместе с коровьим маслом и соответствующей смесью неорганических солей, то 20 мг белка на 1 г веса животного в неделю недостаточно для длительного поддержания жизни большинства взрослых крыс и что в среднем для этого требуется около 23 мг.

Чтобы приготовить полноценную диету из целого зерна, содержащего достаточно белка для нормального роста молодых животных, необходимо смешать с водой 92% измельченных семян, 5% коровьего масла и 3% солевой смеси и испечь из этого теста твердые лепешки. Так как эта пища, содержащая около 9% белка, по своей калорийности ниже, чем богатые жиром смеси, употреблявшиеся в других опытах, то крысы съедали ее по весу приблизительно на 50% больше, чем последней, и таким образом в действительности поглощали столько же белка, как и крысы, питавшиеся богатой жиром пищей, содержавшей 15—17% белка. Это показывает, насколько шатки вы-

¹ *In situ*—на месте. Автор имеет здесь в виду белок в том виде, в каком он присутствует в том или ином материале, а не изолированные белки.—Р е д.

воды, основанные на вычислении процентного содержания белка в пище, когда ничего неизвестно о том, сколько ее съедено.

На этой диете в течение многих месяцев наблюдался энергичный рост и было получено несколько пометов потомства. К сожалению действительное количество белка, съеденного за весь период, не могло быть определено, так как крысы часто разбрасывали сухую пищу. Тем не менее частый учет поглощенной пищи ясно показал, что съеденная часть ее была весьма значительной и следовательно, белок был относительно невысокого качества. Получение более точных данных относительно белка из этого важного источника пищи является задачей будущих исследований.

Осборн и Мендель (1919, 1) попытались сравнить относительную ценность белка из различных частей, на которые обычно распадается пшеничное зерно в процессе помола. Они нашли, что каждую неделю требуется от 23 до 26 мг белка муки «Патент»¹ на грамм живого веса для поддержания жизни взрослых крыс, а при замене одной пятой этого белка белком экстрагированных мышц быка достаточно 16 мг. В этом отношении представляют интерес опыты Шермана (Scherman, 1920), так как они не только показывают, что пшеничная мука удовлетворяет пищевым потребностям человека, подобно тому, как это наблюдается и в опытах с крысами, но также свидетельствуют и о том, что относительно небольшое количество белков молока повышает пищевую ценность белков муки в отношении поддержания жизненного равновесия, точно так же, как и белки мускульной ткани в вышеуказанных опытах.

Так как мука «Патент» содержала слишком мало белка, чтобы из нее можно было составить соответствующую диету с достаточным количеством растворимого в жирах витамина и неорганических солей, то содержание белка было повышено путем добавления сухой и тонко растертой клейковины, полученной из того же образца муки. Когда молодых крыс кормили пищевой смесью, содержащей 14,8% белка, целиком полученного из муки «Патент», смешанного с 9% коровьего масла и 4% соответствующей солевой смеси, — рост был очень слабый, при-

¹ Мука определенного стандарта—П е р е в.

чем скорость его заметно не увеличивалась, если кроме этой пищи давалась еще фракция дрожжей, богатая витамином В.

Зародыши пшеничного зерна содержат повидимому белок значительно лучшего качества, чем эндосперм, если только можно вывести такое заключение на основании опытов, произведенных с продажными препаратами зародышей, в которых приблизительно 77% азота принадлежало зародышам, 14% отрубям и 9% эндосперму. Белок ($N \times 6,25$) такого происхождения долгое время хорошо поддерживал жизнь взрослых крыс при еженедельной дозе от 16 до 20 мг на грамм живого веса.

Молодые крысы развивались с нормальной скоростью и размножались на диете, содержавшей лишь 7% белка из этого продажного продукта, причем обнаруживали средний прирост в весе, равный 1,6 г на грамм съеденного белка.

Отруби содержат так много непереваримых веществ, что только одна крыса съедала эту пищу в количестве, достаточном для хорошего роста. Это животное обнаружило средний прирост в весе, равный 2,05 г живого веса на грамм съеденного «сырого» белка (т. е. $N \times 6,25$) несмотря на то, что более 20% введенного азота выводилось с калом.

С маисом подобных опытов не было сделано, хотя Хоген (1916) показал, что крысы могут хорошо расти на маисовой муке, дополненной соответствующей смесью солей. Хоген не приводит данных о содержании белка в этой диете, но так как маисовая мука обычно содержит менее 10% белка, то ясно, что эта диета была сравнительно бедна белком. Поэтому кажется вероятным, что аминокислотная неполноценность зеина, составляющего около половины всего белка в этих семенах, настолько хорошо восполняется другими белками, что если скормливать достаточное количество муки, то крысы растут вполне нормально. Хоген нашел однако, что поросята на этой пищевой смеси растут неособенно хорошо, но начинают быстро расти при прибавлении к ней казеина. Неясно, было ли причиной этого то, что диета содержала большее процентное количество белка, или же то, что казеин дополняет белки маиса; но тот факт, что соответствующее количество этого последнего белка является достаточным для роста крыс, показывает, что отсутствие роста у свиней было обусловлено

слишком малым количеством съеденного белка. Этот взгляд подтверждается наблюдением, сделанным Мак Коллюмом, Симмондсом и Питчем (1916), которые установили, что свиньи могут хорошо расти, если их кормить смесью из 70% маисовой муки и 30% маисовой «клейковинной пищи», дополненной соответствующей солевой смесью.

Хоген правильно приписывает очевидное расхождение между результатами опытов, сделанных на этой диете с крысами, и опытов со свиньями большой разнице в величине этих животных, вследствие чего крысы съедают на единицу живого веса значительно больше белка; этот факт следует принимать во внимание, сравнивая питательную ценность белков в опытах по кормлению животных, заметно отличающихся по своей величине.

Джонс, Финкс и Поолз (1920) также показали, что белки маисовой муки, если они даются в достаточном, количестве, способны обеспечить нормальный рост крыс. На диете, содержащей:

	В %
Клейковинной муки ¹	53 = 19,4 белка
Цельного измельченного маиса	18 = 1,5 »
Солевой смеси	4
Коровьего масла	18
Свиного сала	7

в которой водорастворимый витамин доставлялся растертыми семенами, животные росли нормально. Ввиду того что Осборн и Мендель (1914, 2), работая с диетой, в которой весь белок в количестве 17% был дан в виде маисовой «клейковинной муки», а водорастворимый витамин—в виде «безбелкового молока», наблюдали лишь очень медленный рост, нужно признать, что очевидное дополняющее действие относительно малого количества цельной маисовой муки, употребленной в вышеописанном опыте, было неожиданно благоприятным.

Маисовая клейковина, белки которой происходят из эндосперма, широко применяемая в сельском хозяйстве в качестве белкового концентрата, способна вызвать рост крыс, если относительно небольшую часть белка в диете

¹ Клейковинная мука является смесью белков из эндосперма семян маиса и получается в качестве побочного продукта при производстве маисового крахмала.

заменить другими белками, богатыми триптофаном и лизином (Осборн и Мендель, 1917,1).

Белки зародышей пшеницы (Осборн и Кемпбелл, 1900) отличаются по химическим свойствам и по структуре от белков эндосперма, причем это вероятно относится и к белкам маисового зерна.

Относительно ценности белков зародыша маисового зерна известно мало. Существуют два продажных образца зародыша—один, получаемый при производстве крахмала, во время которого зерно обрабатывается водой, содержащей серную кислоту, причем зародыш механически отделяется, а затем сушится; другой—когда зародыш отделяется от зерна, не подвергавшегося какой-либо предварительной обработке. Первый продукт всегда во всех опытах, проведенных в лаборатории автора, являлся плохим источником белка; к такому типу вероятно принадлежали и зародыши, употреблявшиеся Мак-Коллюмом, Симмондсом и Питцем (1916). Второй продукт, дополненный коровьим маслом и соответствующей солевой смесью, вызывает нормальный рост, если диета содержит азот в количестве, соответствующем приблизительно 13% белка; данных, на основании которых можно было бы сделать количественное сравнение белков зародыша с белками эндосперма или целого зерна, однако не могло быть получено (не опубликовано).

Хотя экспериментальные условия, при которых должно проводиться сравнение питательной ценности белков из зерен злаков, оставляют желать большей точности,—результаты многочисленных исследований показывают, что эти белки менее ценны по сравнению с белками животного происхождения и что их питательная ценность заметно повышается путем добавления относительно небольших количеств белков, содержащихся в обычно употребляемых в пищу животных продуктах. Хотя это повышение вероятно не целиком связано с белком,—тот факт, что животные белки по сравнению с белками из зерен злаков богаче аминокислотами, являющимися, как это доказано, необходимыми для роста, подтверждает взгляд, что в вышеописанных опытах белки являлись все же главным фактором, определявшим результат.

Богатые белком семена бобовых долгое время рекомендовались в качестве дешевой и желательной замены

более дорогих животных белков. Однако за исключением соевых бобов они мало употребляются в качестве главной составной части диеты.

Как уже указывалось, белки, получаемые из этих семян, содержат все главнейшие аминокислоты и притом за исключением цистина в количествах, повидимому достаточных для того, чтобы удовлетворить пищевые потребности молодых крыс.

Сваренные в воде, измельченные зерна многих видов бобовых растений поедаются крысами и другими животными в более значительных количествах, чем сырые. Напрашивается вывод, правда не окончательный, что кипячение не только разрушает какие-то вредные составные части, но может быть также изменяет строение белка, благодаря чему он лучше усваивается. Семена различных видов неодинаковы в смысле недостатков их питательности. Некоторые из них, подобно семенам гороха, поедаются в значительных количествах в сыром виде; семена сои, *Soja hispida*, поедаются менее охотно, но в количествах, достаточных для того, чтобы животное росло со скоростью, немного уступающей нормальной, в то время как после кипячения белка происходит нормальный рост при совершенно тождественной в других отношениях диете (Осборн и Мендель, 1917, 3). С другой стороны, рационы, содержащие муку из фасоли, *Phaseolus vulgaris*, если они не сварены, почти совсем не поедаются (Джонс и Финкс, 1920).

Благодаря диететической важности семян бобовых были сделаны некоторые попытки определить их питательную ценность. Опубликованные результаты не дают представления об относительной питательной ценности белков из этих семян, так как не приводятся данные, характеризующие количество введенного в организм белка, или не дается доказательства того, что количество съеденного белка не превышало минимума, потребного для нормального роста. Единственными опытами, в которых указанные требования были приблизительно выполнены, были опыты Осборна и Менделя (1917, 1), установивших, что если диета содержала азот в количестве, соответствующем 9% белка, данного в виде соевой муки, предварительно нагретой во время приготовления, то прирост живого веса на единицу съеденного белка больше, чем в случае диет, содержавших другие высококачественные белки.

Мак Коллюм, Симмондс и Парсонс (1921, 1, 2, 3, 4) приводят результаты многочисленных опытов с предположительно полноценными и сравнимыми диетами, содержащими 9% белка из семян некоторых злаков, некоторых животных продуктов и некоторых обычно употребляемых семян бобовых, причем все эти белки скармливались либо отдельно либо в различных комбинациях. Так как о количестве съеденной пищи не приводится никаких данных, то из этих опытов невозможно сделать удовлетворительных выводов ни относительно действительной ценности белков семян бобовых, употреблявшихся для опытов, ни относительно дополнительной их ценности при скармливании белков из зерен злаков.

Что касается относительной питательной ценности белков, содержащихся в зеленой массе растений, или же их дополнительной ценности в прибавлении к белкам семян, то почти ничего определенного в этом отношении неизвестно. Известно из повседневного опыта, что многие виды животных получают значительную часть своей белковой пищи из различных видов зеленых растений. При попытках получить экспериментальные данные об участии белкового фактора в диете, содержащей зеленый корм, были встречены почти непреодолимые затруднения.

Во-первых, неизвестно, каким образом извлекать белок из какого-либо свежего растения в чистом состоянии, и попытки кормления неочищенным белком или коллоидами, осаждаемыми из растения альфа-факта (см. главу X), произведенные в лаборатории автора, были совершенно неудачны по видимому потому, что по какой-то неизвестной причине молодые крысы не хотели есть в достаточном количестве пищу, содержащую такие препараты.

Во-вторых, если кормить животных целыми растениями или массой, предположительно богатой белком, остающейся после извлечения растворимых веществ, то невозможно определить, какое количество белка потреблено животным, так как при этом остается неизвестным содержание небелковых азотистых веществ в указанных материалах. Осборн и Мендель (неопубликованные данные) с заметным успехом скармливали молодым крысам продукт, полученный из листьев шпината и содержащий азот в количестве, соответствующем 39% белка ($N \times 6,25$), хотя азот в диете соответствовал только 10% белка. С другой

стороны, когда скармливался подобный же продукт из сока растений альфальфы в диете, содержащей количество азота, эквивалентное 20% белка,—все молодые крысы погибали через несколько дней вероятно потому, что они не хотели принимать пищу. Этот отказ от пищи не может быть объяснен с точки зрения того факта, что Мак Коллум (1917) наблюдал хороший рост и размножение на рационах, содержавших 40% листьев альфальфы наряду с зернами различных злаков. Опыты этих авторов, указывая на то, что листья альфальфы, взятые в целом, дополняют питательную неполноценность зерен злаков, не дают все же указаний на ту роль, которую играют белки в этой сложной смеси пищевых факторов.

Пока не будет известно больше относительно химического состава зеленых кормовых растений и пока не будет найдено способов извлечения и дальнейшего изучения их белков—не будет твердой основы для правильного выбора нужных комбинаций продуктов, необходимых для питания домашних животных; в настоящее время выбор этот основан на чисто эмпирических опытах с произвольно выбираемыми смесями.

В этом отношении необходимо обратить внимание на работу Фельца¹, показавшего, что овцы заметно росли на диете, в которой около 80% азота доставлялось мочевиной, остальная же часть состояла из ржаной соломы или мякоти, гидролизованной разбавленным едким натром при обыкновенной температуре. Единственное удовлетворительное объяснение этого странного наблюдения может быть в том, что бактерии, содержащиеся в отделе желудка этих жвачных животных, называемом «книжкой» (omasum), превращали мочевины в белок, который затем переваривался в желудке и кишках и таким образом в форме аминокислот удовлетворял пищевые потребности животных. При этих обстоятельствах небелковые азотистые вещества зеленых кормов могут полностью или отчасти служить тем же целям, как и белки в пище жвачных животных.

Благодаря этим опытам становится ясным, что результаты изучения питательной ценности белков на крысах не могут быть применены к жвачным.

С другой стороны, смеси, которые, как показывают опы-

¹ Völitz W., Bioch. Zschr., 102, 151—227, 1920.

ты, являются наилучшими для питания поросят и цыплят, оказываются достаточно питательными также и для крыс. Хотя до сих пор и нет исчерпывающих данных для того, чтобы сделать окончательные выводы, все же на основании произведенных опытов кажется вероятным, что потребности в отношении белка у человека те же, что и у крыс.

Глава XII

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ БЕЛКОВ НА ЖИВОТНЫЙ ОРГАНИЗМ И БИОЛОГИ- ЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ БЕЛКАМИ РАЗЛИЧНЫХ СЕМЯН

А. Токсальбумины

Уорден и Уэддл (Warden and Waddell) (1884) получили из семян *Abrus precatorius* ядовитое вещество, которое они называли абрином и причислили к белкам.

Это было повидимому первым указанием на то, что в семенах существуют ядовитые белки, и оно послужило основанием для введения термина «токсальбумины», применяемого в настоящее время к этой группе белков.

Три года спустя Диксон (1886—1887) при нейтрализации экстракта из семян *Ricinus communis* получил осадок, который был очень ядовитым и состоял главным образом из белка. Штильмарк (Stillmark), (1888), снова исследовавший это вещество, приписал его ядовитые свойства белку, названному по предложению Коберта рицином.

Поуер и Камбье (Power and Cambier) (1880) изолировали из коры *Robinia pseudacacia* подобный токсин, который они считали нуклеопротеидом. Впервые этот токсальбумин был повидимому описан в учебнике Шмидта¹ под названием робина.

Зигель (1893) открыл подобный ядовитый белок в семенах *Jatropha curcas* и дал ему название курцина.

В экстракте из семян *Croton tiglium* Эльфштраанд (1897) нашел ядовитое вещество, оказавшееся белковым телом, и предложил назвать его кротином.

¹ Schmidt, Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, 3. Verl. 1847, 1896.

Денбар, (Dunbar), (1903) приписал действие, оказываемое экстрактами из пыли ржи на больных сенной лихорадкой, токсическому белку, содержащемуся в пыли.

Винаус, (Wienhaus), (1909), следуя Роберту, предложил название фазин для всех неядовитых белков, обладающих подобно вышеупомянутым токсальбуминам способностью агглютинировать красные кровяные тельца животных.

Белковая природа этих веществ подвергалась сомнению, но большинство работавших с ними исследователей придерживается того мнения, что именно сам белок, а не какие-либо примешанные к препарату вещества небелкового характера, является токсическим или агглютинирующим агентом.

Этот вывод основан на том, что основную массу препаратов, получаемых из этих семян, составляет белок; что, чем тщательнее эти препараты очищаются от примесей небелкового характера, тем больше становится их токсичность; что токсин не диффундирует через перепонки и что все процессы, приводящие к денатурированию белка, или процессы, вызывающие его гидролитическое разложение, уменьшают или совсем уничтожают токсичность препаратов.

Отрицающие белковую природу токсина основываются главным образом на предположении, что переваривание трипсином, доведенное до того момента, когда раствор не дает характерных белковых реакций, не разрушает токсина. Противники этого взгляда утверждают, что токсичность токсальбуминов так велика, что растворы их в разбавлении, при котором они не дают уже белковых реакций, все же содержат эти крайне ядовитые белки в количестве, достаточном для того, чтобы обнаружить свое присутствие смертельным действием на животное.

Вопрос о химической природе токсальбуминов подобен вопросу о природе энзимов, с которыми токсальбумины повидимому имеют много общего. Ср. Осборн (1895, 3) и Шермен и Шезлинггер (1911, 1912).

А б р и н

Уорден и Уэддл получили свои препараты абрина, экстрагируя обезжиренный порошок измельченных семян *Abus psecatorius* водой и осаждая затем экстракт спиртом.

Мартэн и Вольфенден (Martin and Wolfenden) (1889) выделили из полученного таким образом осадка глобулин и протеозу, причем и то и другое считали ядовитым. При непродолжительном нагревании они денатурировались: глобулин—при 75—80°, протеоза—при 80—85°, причем одновременно уничтожалась и токсичность. Хеллин (1881) открыл, что абрин обладает свойством агглютинировать красные кровяные тельца, и показал таким образом, что эффект отравления абрином подобен эффекту, вызываемому рицином. Эрлих (1891) нашел, что животные, иммунизированные по отношению к абрину, не иммунны по отношению к рицину, и установил таким образом различие между этими двумя токсинами.

Рэпен, (Repin) (1895), Хейзеваль (Heuseval) (1900) и Коберт (1912) установили, что абрин не теряет своей токсичности при переваривании трипсином. Гаусман (1902) нашел, что токсичность абрина сильно ослабляется при действии смеси пепсина и соляной кислоты. С другой стороны, переваривание трипсином в течение нескольких недель совершенно не изменяет токсичности раствора. Небольшой осадок, образующийся в этом растворе при прибавлении $\frac{9}{10}$ насыщения сульфата аммония, будучи растворен в воде, хотя и не дает биуретовой реакции,—агглютинирует красные кровяные тельца и оказывается токсичным в дозах, соответствующих 3,5 мг на 1 кг живого веса.

Доказательство Гаусманом небелковой природы абрина, основанное на отсутствии биуретовой реакции, не может быть принято ввиду относительно больших доз, которые он употреблял, так как мы знаем теперь, что ядовитость токсальбуминов настолько велика, что весьма разбавленные растворы, не дающие уже этой реакции, все же содержат смертельную дозу.

Зоммерфельд (1913) описал соотношения между токсином и агглютинином из *Abrys* и нашел, что они очень напоминают такие же вещества из рицина.

Р и ц и н

Как уже указывалось, Диксон впервые изолировал из семян *Ricinus* весьма токсичный продукт, состоявший главным образом из белка. Штильмарк по предложению Коберта назвал его рицином. Он получил его препарат,

насыщая сульфатом магния полученные из семян хлористым натрием экстракты, растворяя осадок в воде и диализируя до полного отмывания соли. Он обнаружил при этом замечательный факт, что растворы рицина, прибавленные к суспензиям красных кровяных шариков, агглютинируют их и осаждают, вследствие чего раствор делается прозрачным.

Эрлих в 1891 г. нашел, что животные могут быть иммунизированы против рицина, и это открытие, вызвав многочисленные исследования в области иммунологии, привело вместе с тем к установлению большей близости между токсальбуминами и бактериальными токсинами (см. Шэр (Schaer) (1891), Тихомиров (1895), Верховский (1895), Степанов (1896), Эрлих (1897), Хейзеваль (1900), Коберт (1900), Ремер (1901), Гаусман (1902), Якоби (1902; 1, 2), Краус (1902), Ренс (Rehns) (1902, 1, 2), Браун и Берендт (1903), Бригер (1903), Аррениус (1904), Френкель (1904), Иодльбауэр и Таппейнер (1905), Паскуччи (1905), Воронцов (1907), Сакс (1905), Корневен (Hornevin) (1897).

Кешни (Cushny) (1898) подверг тщательному изучению различные методы выделения рицина и получил препараты, гораздо более токсичные, чем ранее описанные. Все его попытки выделить из растворов небелковое ядовитое вещество были неудачны, и он установил, что препараты были токсичны лишь, когда они содержали белок, но они не были ядовиты, когда белок из них вымыт. Он приписал неудачные попытки своих предшественников открыть белок в очень ядовитых растворах тому факту, что соответствующие растворы его слишком разбавлены для того, чтобы давать белковые реакции. Он нашел, что токсин осаждается при насыщении его растворов сульфатом аммония, коагулирует при нагревании и благодаря этому становится неядовитым и что токсичность его растворов уменьшается по мере того, как из них удаляется белок. Затем он нашел, что при насыщении сульфатом магния из растворов выводится весь рицин и что альбумоза, которая им при этом не осаждается, не обладает токсическими или агглютинирующими свойствами. Ввиду этого Кешни сделал заключение, что рицин сам является белком или что он настолько тесно с ним связан, что не может быть отделен никакими пригодными для этого средствами.

Якоби (1901) считает, что ему удалось показать небел-

ковую природу рицина, так как он нашел, что препараты подвергавшиеся продолжительному перевариванию трипсином и оставшиеся токсическими, не давали биуретовой реакции. Однако метод Якоби для приготовления так называемого рицина должен давать препараты, содержащие значительные количества неядовитого глобулина семян и относительно мало рицина. Поэтому неудивительно, что исследованные очень разбавленные растворы не давали биуретовой реакции, хотя они и содержали достаточно рицина для того, чтобы стать ядовитыми.

Ландштейнер и Ягич (1904) нашли, что после агглютинации кровяных телец рицином токсин может быть извлечен из осадка разбавленной соляной кислотой, что указывает на тождество токсина и агглютинина.

Осборн, Мендель и Гаррис (1905) отделили друг от друга различные белки семян *Ricinus* и показали, что ядовитые свойства связаны только с теми белками, которые растворимы в воде и коагулируют при нагревании. При диализе солевых вытяжек (NaCl) из семян большая часть белка отделяется в виде глобулина, не обладающего ядовитыми свойствами. Водный раствор, из которого выделяется этот глобулин, при фракционированном осаждении сульфатом аммония дает токсин во фракции, осаждаемой при сравнительно низких пределах концентраций этой соли. Токсичность этих фракций точно пропорциональна количеству содержащегося в них коагулируемого альбумина и при дальнейшем фракционировании сульфатом аммония получают препараты, состоящие главным образом из неядовитого альбумина. Фракция, наиболее ядовитая, одновременно была наиболее богата альбумином и состояла из смеси приблизительно 70% альбумина и 30% протеозы. Ядовитость этого продукта превышает токсичность всех прежде описанных препаратов рицина: уже 0,0005 мг на 1 кг живого веса при подкожной инъекции были смертельны для кроликов. Очень разбавленные растворы этого препарата агглютинировали красные кровяные шарики собаки, голубя и кошки. Изучение свойств, элементарного состава, распределения азота и цветных реакций показало, что этот препарат обладает всеми свойствами, характерными для чистых белков, причем не было получено данных, которые бы показывали, что он содержит более чем самые ничтожные количества каких-либо дру-

гих веществ. Отсюда можно было сделать заключение, что ядовитые свойства принадлежат действительно альбумину и что следовательно в семенах имеются настоящие токсальбумины.

Воронцов (1909) позднее сообщил об опытах, на основании которых он вывел заключение, что рицин скорее является глобулином, чем альбумином, как это утверждают Осборн, Мендель и Гаррис. Поскольку наблюдения Воронцова совпадают с наблюдениями последних авторов, то его заключение о том, что рицин не является альбумином, неправильно, так как высаливание при насыщении сульфатом магния характерно для многих растительных альбуминов и не может рассматриваться как доказательство наличия глобулинов. Факт, наблюдавшийся Воронцовым, что водные экстракты извлекают из семян меньше токсина, чем растворы хлористого натрия, не обязательно указывает на то, что рицин не является альбумином, так как он может быть составной частью алейроновых зерен, не растворимых в воде, но очень легко растворяющихся в растворах хлористого натрия. Возможно, что альбумин освобождается из зерен лишь когда эти зерна растворяются.

Что касается действия трипсина на рицин, то все установленные до сих пор данные говорят в пользу взгляда, согласно которому токсальбумины не разрушаются этим энзимом, но изучение подробностей опытов, произведенных в этом направлении, заставляет сомневаться в их результатах. Прежние опыты, которые производились главным образом с неочищенными препаратами рицина и потому указывали на незначительное содержание в них этого токсина, были сделаны в то время, когда еще не была установлена чрезвычайная ядовитость этого вещества.

Однако из всех рассмотренных опытов ясно, что рицин нелегко изменяется под действием протеолитических ферментов. То, что в природе должна существовать форма белков, с трудом гидролизуемых ферментами пищеварительного тракта, не удивительно. Тот факт, что токсальбумины вызывают такой мощный физиологический эффект у животных, указывает на то, что они существенным образом отличаются от других известных белков. Все другие факты, известные относительно токсальбуминов, опреде-

ленно говорят в пользу их белковой природы, и в свете опытов Осборна, Менделя и Гарриса трудно отрицать, что ядовитость является свойством самого белкового вещества.

Ляу (Lau) (1901) показал, что наряду с красными кровяными шариками рицин агглютинирует суспензии многих других клеток животного происхождения, богатых липоидами, и на основании опытов, проведенных с такими клетками, пришел к заключению, что токсин и агглютинин идентичны.

Рейд (1913) промывал клетки мозга собаки физиологическим солевым раствором, агглютинировал их, добавляя раствор рицина, экстрагировал рицин из осадка очень разбавленной соляной кислотой и нашел, что прозрачный экстракт быстро агглютинирует суспензию кровяных телец кошки. Это показывает, что не только токсин, но и агглютинин соединяется с клетками мозга и что следовательно оба они являются одним и тем же веществом. Затем Рейд нашел, что клетки многих других органов тела агглютинируются рицином, и установил, что подразделение рицина на токсин и агглютинин, из которых последний не играет при жизни никакой роли, не подтверждается.

В противоположность выводам Мюллера Рейд нашел, что агглютинирующие свойства рицина не изменяются при переваривании пепсином. Что касается убедительности доказательств, представляемых им в пользу его взглядов, то автор отсылает читателя к данным, приводимым в оригинальной работе Рейда.

К у р ц и н

Штильмарк (1889) получил из экстрактов семян *Jatropha curcas* препараты, обладающие подобно рицину как токсическими, так и агглютинирующими свойствами.

Зигель (1893) не мог удалить белок из препаратов, полученных из вытяжек этих семян, не уничтожая при этом их физиологической активности.

Фельке (1913) подкислял экстракты из семян *Jatropha* разбавленной уксусной кислотой и прибавлял столько насыщенного раствора хлористого натрия, чтобы довести содержание соли до 8%. Осадок, содержащий большую часть белка и почти весь токсин, был полностью растворим

в воде. Когда этот раствор в количестве, соответствующем 20—30 мг осадка, впрыскивался кроликам, наступала смерть. Экстракты из семян, нагретые до 60°, теряли токсичность, причем то же происходило при прибавлении незначительного количества серной кислоты. Токсический эффект курцина подобен эффекту рицина, но его растворы не агглютинируют кровяные тельца многих видов крови и суспензии мозговых клеток человека или кошки. Фельке рассматривал курцин как токсальбумин.

К р о т и н

Токсальбумин, содержащийся в семенах *Croton tiglium*, был объектом сравнительно небольшого числа исследований. Штильмарк (1888) применил методы, употреблявшиеся для приготовления рицина, к семенам *Croton tiglium*, причем получил продукты, которые, будучи впрыснуты кошкам или кроликам, вызывали эффект, подобный эффекту от действия рицина; он нашел, что они также агглютинируют эритроциты в разбавлении 1 на 40 000. Он сделал вывод, что семена *Croton* содержат вещество, сходное, но не тождественное с рицином.

Эльфштранд (1898) произвел подробное исследование этого токсина и получил из обезжиренных семян *Croton* два белка—глобулин и альбумин, которые были ядовиты и точно так же агглютинировали эритроциты. Тот факт, что растворы альбумина теряли свою ядовитость при той же температуре, при которой он коагулировал, привел Эльфштранда к выводу, что ядовитость глобулина обусловлена неполным отделением его от ядовитого альбумина. Исходя из результатов этих опытов, Эльфштранд считает вероятным, что токсальбумин, называемый им кротинном, является ферментом.

Коберт (1913) установил, что смертельная доза кротина для теплокровных животных значительно меньше, чем для рицина, и что действие кротина и рицина на кровь разного происхождения различно. Так например эритроциты морской свинки, человека, лошади, кролика, ежа, змеи, курицы и кошки агглютинируются рицином, но не кротинном, причем пять последних однако им гемолизуются. С другой стороны, эритроциты голубя, быка, овцы и лягушки энергично агглютинируются как кротин-

ном, так и рицином. Что касается белковой природы кротина, то имеется достаточно данных в ее пользу, и на основании исследований Эльфштранда его можно включить в число токсальбуминов.

Р о б и н

Названием робин обозначают белковое вещество, полученное Ляу (1901) по методу Поуэр и Камбье (1890), открывших это ядовитое вещество в экстрактах из коры *Robinia pseudacacia*. Этот токсин вызывает физиологический эффект, очень похожий на эффект, вызываемый абрином, рицином или кротином. Поуэр принимает робин за нуклеопротеид, растворимый в воде, имеющий кислую реакцию и осаждаемый спиртом, кислотами или избытком солей. При нагревании его растворов большая часть его коагулирует между 70 и 80°, причем кипячение полностью уничтожает ядовитость. Препараты робина дают все реакции, характерные для белка. Поуэр устанавливает, что робина в коре содержится 1,1—1,7%, причем он гидролизует некоторые глюкозиды, а также свертывает молоко. Он считает его ферментом.

Эрлих (1897) нашел, что робин при впрыскивании животным вызывает образование антиробинового сывортки.

Согласно Коберту (1913) растворы робина агглютинируют эритроциты многих видов крови даже при большом разбавлении. Робин отличается от рицина тем, что он не агглютинирует эритроцитов крови собаки.

Б. Фазины

Винаус (1909) под влиянием Коберта предложил название «фазин» для веществ, получаемых из экстрактов семян, которые, будучи не ядовитыми, все же агглютинируют суспензии эритроцитов. Это обозначение происходит от *Phaseolus*, из семян которого был получен первый физин. Пока из многих видов семян не были получены неядовитые агглютинины, вопрос о том, является ли агглютинирующий фактор тождественным с токсином, был предметом многочисленных споров. В общем принято считать, что эти два фактора не тождественны.

В связи с этим необходимо обратить внимание на опыты Уайта и Эвери (White and Avery), (1913), которые нашли, что чрезвычайно тщательно очищенные препараты кристаллического эдестина, приготовленные авторами специально для их работы, обладали резко агглютинирующими свойствами. Эти исследователи растворяли эдестин в возможно меньшем количестве $n/_{10}$ раствора едкого натра и разбавляли его до требуемой концентрации $n/_{1000}$ раствором щелочи. При этих условиях эдестин агглютинировал промытые эритроциты крови овцы при разбавлении 1:10 000, в то время как при тех же условиях глиадин не оказывал никакого действия. Эти опыты показывают, что агглютинирующее действие не является свойством, характерным для белков водной вытяжки некоторых семян, и оставляет мало сомнений в белковой природе фазинов.

Фазины найдены в семенах многих видов растений, особенно бобовых. Ландштейнер и Раубичек (1907) впервые описали фазины из Phaseolus, Pisum, Ervum и Vicia.

Подобные же результаты были получены Менделем (1902, 2) и Винхаузом (1909), исследовавшими семена большого количества различных видов растений, во многих из которых они нашли фазины. Эти исследования подтвердили прежние наблюдения, показавшие, что эритроциты разных видов животных неодинаково чувствительны к одному и тому же физиону. Винхауз (1909) и Коберт (1913) проверили работы прежних исследователей и далее изучили действие различных фазинов на кровяные шарики многих животных.

Имея в виду характер препаратов, употребленных в этих исследованиях, нельзя сделать какое-либо удовлетворительное заключение относительно способа их действия или химической природы.

Нейберг и Розенберг (1907) и Нейберг (1908) подняли вопрос о том, не происходит ли агглютинация, вызываемая физином, благодаря липолизу, но данные, полученные Менделем (1909, 2) и Уайтом и Эвери (1913), опровергли это предположение.

Некоторую наиболее важную литературу по этому вопросу можно найти в нижеперечисленных работах: Шер (1891), Тихомиров (1895), Верховский (1895), Степанов (1896), Корневен (1897), Эрлих (1897), Эльфштранд

(1893), Хейзеваль (1900), Коберт (1900, 1913), Якоби (1901, 1902, 1, 2; 1903), Краус (1902), Рэнс (1902, 1, 2), Браун и Берендт (1903), Бригер (1903), Аррениус (1904), Френкель (1904), Иодльбауер и фон Таппайнер (1905), Паскуччи (1905), Либерманн (1905; 1907, 1, 2; 1908), Сакс (1905), Воронцов (1907), Раубичек (1911), фон-Эйслер и фон-Портхайм (1908, 1911, 1912), Миссер и Ревальд (1909), Филд (1910), Ленце (1909), Ассманн (1911), Рейд (1913), Зоммерфельд (1913), Фельке (1913), Агюлон (1914), Форд (1913).

В. Анафилаксия

Уэллс и Осборн (1915) показали, что из экстрактов семян, а также из коровьего молока¹ можно изолировать препараты, представляющие собой различные виды белка, причем каждый из них реагирует специфически, в соответствии с характером употребленного белка, но не в соответствии с видом растения, из которого он получен. Это показывает, что способность белка к реакциям анафилаксии определяется его химической структурой, а не его биологическим происхождением.

В этой реакции в настоящее время мы имеем наилучшее средство для установления химической индивидуальности белков, и так как она показывает, что тождественные белки встречаются только в растениях, рассматриваемых ботаниками как филогенетически очень близкие, — мы имеем в ней новый метод для установления родственных соотношений между различными видами.

Уэллс и Осборн (1911) показали, что тщательно очищенные препараты белков из разных источников вызывают типичные реакции анафилаксии, но что интенсивность симптомов несколько слабее, чем в том случае, когда для опыта берут белки животного происхождения. Минимальная токсическая доза для растительных белков несколько выше, чем для животных. Это последнее обстоятельство в некоторых случаях может быть объясняется растительной пищей, которой кормили подопытных морских свинок, так как найдено, что если этих животных предварительно кормить маисовой мукой, то они не дают с зейном

¹ Wells H. S. a. Osborne T. B., Anaphylaxis Reactions with Purified Proteins from Milk, J. Inf. Dis., 29, 200—216, 1921.

такой реакции, как те животные, которые никогда не питались зерном маиса.

Эти опыты показали близкое сходство если не тождественность легумина из гороха и легумина из вики, а также тождественность глиадинов из пшеницы и ржи. Далее они показали, что морские свинки, сенсibilизированные глиадином пшеницы, давали резкую реакцию с гордеином ячменя, хотя эти два белка химически определенно не тождественны. Полная защита к последующим инъекциям гомологического белка не достигалась реакцией с гетерологичным белком, что указывает на существование двух или большего числа индивидуальных белков в препаратах глиадина и гордеина, причем один из них имеется в них обоих, или же на наличие в глиадине и гордеине характерных, свойственных им обоим специфически реагирующих групп. Химические данные говорят в пользу этого последнего взгляда. Глиадин и глютенин, являющиеся вместе главными составными частями пшеничной клейковины, дают друг с другом реакции анафилаксии. Так как морские свинки, сенсibilизированные глютелином, не реагируют с гордеином, подобно свинкам сенсibilизированным глиадином, то вероятно, что реакция между глиадином и глютелином обусловлена скорее специфической группой, свойственной им обоим; но отсутствующей в гордеине, чем неполным отделением этих белков друг от друга.

Иммунологические реакции эдестина были изучены Уайтом и Эвери, которые нашли, что морские свинки погибают даже при сенсibilизирующей дозе, равной всего 0,0001 мг и повторной (доза разрядки), равной 50 мг. Лэк, Осборн и Уэллс (Lake, Osborne and Wells), (1914) изучили иммунологические реакции гордеина, глиадина и некоторых других растительных белков. Мы отсылаем читателя непосредственно к их работе, так как здесь результаты ее не могут быть изложены.

Уэллс и Осборн (1914) установили, что минимальная токсическая доза для большинства растительных глобулинов при инъекции в брюшную полость равна 1—2 мг, но для того чтобы вызвать серьезное отравление, необходимо 5—10 мг. С другой стороны минимальная токсическая доза для так называемых растительных протеоз, чрезвычайно легко растворимых в воде, значительно меньше; умерен-

ная и сильная реакция получается от 0,05—0,1 мг, а смертельные результаты от 0,5—2 мг. Они также нашли (1915), что эти так называемые протеозы, получаемые из различных семян, не только отличаются друг от друга, но также и от других белков тех семян, из которых они получены (ср. Вудхауз, 1917). В противоположность протеозам, полученным при действии ферментов на естественные белки, эти естественные растительные протеозы дают реакции анафилаксии, причем их активность не разрушается при нагревании до 100° в течение получаса вероятно потому, что они при этом не коагулируют.

Сравнив реакции анафилаксии, даваемые белками, получаемыми из семян различных родов, Осборн и Уэллс (1916) вывели заключение, что специфичность реакций анафилаксии зависит от химической структуры молекулы белка, так как химически одинаковые белки из семян различных родов могут давать друг с другом реакции анафилаксии, в то время как химически различные белки из одних и тех же семян во многих случаях их не дают.

Г. Биологическая связь между белками различных семян

Если сравнивать химические и физические свойства различных белков, получаемых из семян, то нужно отметить, что во многих отношениях они гармонируют с установленными ботаническими соотношениями тех растений, из семян которых они получены. Наиболее выраженным примером этой связи являются белковые компоненты семян злаков. Они содержат относительно большое количество проламинов, которые, как мы уже говорили, характеризуются тем, что при гидролизе не образуют совсем или же в очень малых количествах лизин, дают много пролина, глютаминовой кислоты и амиака, но относительно незначительные количества аргинина и гистидина. Физические свойства и состояние всех этих белков во многом сходны, но они резко отличаются от белков, получаемых из других групп семян. Белки из семян бобовых во многих отношениях походят друг на друга, но заметно отличаются от белков злаков.

Препараты легумина из гороха, конских бобов,

чечевицы или вики так похожи друг на друга, что между ними нельзя установить какое-либо различие. Белки из этих семян, напоминая в основном белки из *Phaseolus*, однако не тождественны с ними, так как между теми и другими установлены небольшие, но ясные различия в свойствах, составе и продуктах гидролиза. Белки *Vigna vinetivis* и сои хотя во многих отношениях очень напоминают белки вышеуказанных бобовых, однако не являются точно теми же самыми. Белки из различных видов *Lupinus* хотя и обладают общими константами, но отличаются от белков из семян других бобовых. Белки *Lupinus* однако более напоминают белки семян других бобовых, чем белки семян небобовых растений. Белки различных видов *Juglans*, поскольку они исследованы, кажутся тождественными, но в том или ином отношении отличаются от белков других растений.

Мы находим тождественные белки только в ботанически родственных семенах, причем нужно полагать, что различия в запасных питательных веществах семян должны оказывать большое влияние на развитие зародыша, для которого они являются первой пищей. Эти питательные вещества, так же, как и ткани самого зародыша, являются конечными продуктами обмена того растения, которое их произвело. Как только зародыш начинает развиваться, он получает совершенно определенную пищу, являющуюся для каждого индивидуума данного вида одной и той же, но различной у разных видов. Каждый представитель данного вида начинает свою жизнь в совершенно одинаковых химических условиях, отличающихся от тех условий, в которых развивается организм других видов. Таким образом весьма вероятно, что, когда растение достигает такой стадии развития, на которой органы ассимиляции способны питать его за счет внешней среды, химические процессы в нем направлены уже по строго определенному пути, по которому это растение должно следовать и в течение всей остальной своей жизни.

БИБЛИОГРАФИЯ

- Abderhalden, E. [1903, 1]. *Hydrolyse des Edestins*. Zeit. physiol. Chem., **37**, 499-505.
- Abderhalden, E. [1903, 2]. *Nachtrag zur Hydrolyse des Edestins*. Zeit. physiol. Chem., **40**, 249-250.
- Abderhalden, E. [1909]. *Partielle Hydrolyse einiger Proteine*. Zeit. physiol. Chem., **58**, 373-389.
- Abderhalden, E., und B. Babkin [1906]. *Die Monoamino-säuren des Legumins*. Zeit. physiol. Chem., **47**, 354-358.
- Abderhalden, E., und O. Berghausen [1906]. *Die Monoamino-säuren von aus Kürbissamen dargestelltem, krystallinischem Eiweiss*. Zeit. physiol. Chem., **49**, 15-20.
- Abderhalden, E., und O. Emmerling [1907]. *Abbau von Gliadin durch den Bacillus mesentericus vulgaris*. Zeit. physiol. Chem., **51**, 394-396.
- Abderhalden, E., und A. Gigon [1907]. *Vergleichende Untersuchungen über den Abbau des Edestins durch Pankreassaft allein und durch Magensaft und Pankreassaft*. Zeit. physiol. Chem., **58**, 119-125.
- Abderhalden, E., und Y. Hämäläinen [1907]. *Die Monoamino-säuren des Avenins*. Zeit. physiol. Chem., **52**, 515-520.
- Abderhalden, E., und J. B. Herrick [1905]. *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Conglutins aus Samen von Lupinus*. Zeit. physiol. Chem., **45**, 479-485.
- Abderhalden, E., und F. Malengreau [1906]. *Die Monoamino-säuren des Glutens*. Zeit. physiol. Chem., **48**, 513-518.
- Abderhalden, E., und B. Reinbold [1905]. *Die Monoamino-säuren des «Edestins» aus Sonnenblumensamen und dessen Verhalten gegen Pankreassaft*. Zeit. physiol. Chem., **44**, 284-293.
- Abderhalden, E., und O. Rostoski [1905]. *Die Monoamino-säuren des «Edestins» aus Baumwollsamensamen und dessen Verhalten gegen Magensaft*. Zeit. physiol. Chem., **44**, 265-275.
- Abderhalden, E., und F. Samuely [1905, 1]. *Die Zusammensetzung des «Gliadins» des Weizenmehles*. Zeit. physiol. Chem., **44**, 276-283.
- Abderhalden, E., und F. Samuely [1905, 2]. *Beitrag zur Frage nach der Assimilation des Nahrungseiweiss im tierischen Organismus*. Zeit. physiol. Chem., **46**, 193-200.
- Abderhalden, E., und Y. Teruuchi [1905]. *Die Zusammensetzung von aus Kiefernssamen dargestelltem Eiweiss*. Zeit. physiol. Chem., **45**, 473-478.
- Abderhalden, E., und D. D. van Slyke [1911]. *Die Bestim-*

mung des Aminostickstoffs in einigen Polypeptiden nach der Methode von van Slyke. Zeit. physiol. Chem., 74, 595-598.

- Agulhon, H. [1914]. *Études sur la ricin. Recherche de la ricine (toxine et agglutinine) dans les différentes espèces et variétés de ricin.* Ann. Inst. Pasteur, 28, 819-822.
- Alexander, A. C. [1896]. *The Rotary Properties of Some Vegetable Proteids.* J. Exp. Med., 1, 304-322.
- Andersen, A. C., und R. Roed-Müller [1916]. *Zur Kenntnis der Eiweisskörper, III. Zur Bestimmung der Monoaminocarbonsäuren.* Biochem. Zeit., 78, 326-339.
- Anderson, R. J. [1921]. *Acerin. The Globulin of the Maple Seed (Acer saccharinum).* J. Biol. Chem., 48, 23-32.
- Anderson, R. J., and W. L. Kulp [1922]. *Analysis and Composition of Corn Pollen.* J. Biol. Chem., 50, 433-453.
- Arrhenius, S. [1904]. *Die Serumtherapie von physikalisch-chemischen Gesichtspunkte.* Zeit. Elektrochem., 10, 661-664, 666-679.
- Ascoli, A. [1899]. *Ueber die Plasminsäure.* Zeit. physiol. Chem., 28, 426-438.
- Assmann, F. [1911]. *Beiträge zur Kenntnis pflanzlicher Agglutinine.* Pflüger's Archiv, 187, 489-510.
- Balland, A. [1883, 1]. *Memoire sur les farines, II.* Compt. rend., 97, 496-497.
- Balland, A. [1883, 2]. *Memoire sur les farines, III. Des causes de l'alteration des farines.* Compt. rend., 97, 651-652.
- Balland, A. [1893]. *Sur la préexistence du gluten dans le blé.* Compt. rend., 116, 202-204.
- Balland, A. [1899]. *Sur le gluten coagulé et les matières azotées des farines.* Compt. rend., 129, 312-314.
- Balland, A. [1902]. *La Chimie Alimentaire dans L'Oeuvre de Parmentier.* Paris, J. B. Baillière et fils.
- Barbieri, J. [1878]. *Ueber die Eiweisssubstanz der Kürbissamen.* J. pr. Chem., 18, 102-116.
- Barlow, W. E. [1905]. *On a Globulin Occurring in the Chestnut.* J. Amer. Chem. Soc., 27, 274-276.
- Baumann, E. [1882]. *Ueber den von O. Loew und Th. Bokorny erbrachten Nachweis von der chemischen Ursache des Lebens.* Pflüger's Archiv, 29, 400-421.
- Beccari [1745]. *De Frumento. De Bononiensi Scientiarum et Artium Instituto atque Academia Commentarii, II., Part I., p. 122.*
- Bence-Jones [1941]. *Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs, des Albumins, des Gehirns und des Eigelbs.* Annalen, 40, 65-69.
- Benedict, F. G., and C. R. Manning [1905]. *The Determination of Water in Foods and Physiological Preparations.* Amer. J. Physiol., 18, 309-329.
- Benedict, F. G., and C. R. Manning [1907]. *The Determination of Water in Proteins.* Amer. J. Physiol., 18, 213-221.
- Benedict, F. G., and T. B. Osborne [1907]. *The Heat of Combustion of Vegetable Proteins.* J. Biol. Chem., 8, 119-133.
- Berg, W. N. [1908]. *A Comparative Study of the Hydrolysis of*

- Different Proteins in Pepsin-Acid Solutions.* J. Biol. Chem., 4. Proceedings, XIV.
- Berg, W. N., and W. J. Gies [1907]. *Studies of the Effects of Ions on Catalysis, with Particular Reference to Peptolysis and Tryptolysis.* J. Biol. Chem., 2, 489-546.
- Bertarelli, E. [1904]. *Die Verwendung der biologischen Methode zur Auffindung und Diagnose der Hülsenfruchtmehle mit besonderer Berücksichtigung der Wicke.* Centr. Bakt. Par., II, 2te Abt., 8-13, 45-51.
- Berthelot et André [1891]. *Chaleur de combustion des principaux composés azotés contenus dans les êtres vivants et son rôle dans la production de la chaleur animale.* Ann. Chim. Phys., (6), 22, 25-52.
- Berthollet. Quoted by Fourcroy on p. 353, vol. III, of *Elements of Chemistry and Natural History*. Translated by R. Heron, London, 1796, 4 vols.
- Berzelius, J. J. [1827]. *Ueber Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss.* Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem., 86, 247-252.
- Berzelius, J. J. [1828, 1]. *Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss.* Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften (Berzelius), 7, 231-235.
- Berzelius, J. J. [1828, 2]. *Sur la gélatine et l'albumine végétales.* Ann. Chim. Phys., (2), 37, 215-219.
- Von Bibra [1860]. *Die Getreidearten und das Brod*, viii., 592 S. Nürnberg, Verlag von Wilhelm Schmid.
- Bizio, B. [1822, 1]. *Analisi del grano turco (zea mays).* Giornale di fisica, chimica, storia naturale, medicina ed arti, Brugnatelli, (2), 5, 127-135.
- Bizio, B. [1822, 2]. *Articolo di lettera del sig. Bizio al sig. Can. Bellani sull' analisi del grano turco.* Giornale di fisica, chimica, storia, naturale, medicina ed arti, Brugnatelli, (2), 5, 180.
- Bizio, B. [1838]. *Biblioteca italiana*, 91, 58. Original not found.
- Bleunard, A. [1880]. *Sur la légumine.* Compt. rend., 90, 1080-1081.
- Bokorny, T. [1887]. *Neue Untersuchungen über den Vorgang der Silberabscheidung durch actives Albumin.* Jahrb. f. wissenschaft. Botanik, 18, 194-217.
- Bokorny, T. [1894]. *Eigenschaften, Verbreitung und Bedeutung des nichtorganisirten activen Proteinstoffes.* Pflüger's Archiv, 55, 127-142.
- Bokorny, T. [1896, 1]. *Ueber das Vorkommen des «Gerbstoffes» in Pflanzenreiche und seine Beziehung zum activen Albumin.* Chem. Zeit., 20, 1022-1023.
- Bokorny, T. [1896, 2]. *Vergleichende Studien über die Giftwirkung verschiedener chemischer Substanzen bei Algen und Infusorien. Giftige Eiweissstoffe.* Pflüger's Archiv, 64, 305-306.
- Bokorny, T. [1900, 1]. *Einiges über die Proteinstoffe der Samen.* Bot. Centr., 82, 289-306.
- Bokorny, T. [1900, 2]. *Ueber das Vorkommen von Albumin, Albumose und Pepton in den vegetativen Pflanzentheilen.* Pflüger's Archiv, 80, 48-68.
- Bokorny, T. [1900, 3]. *Chemisch-physiologisches über die Hefe.* Pharmac. Centralhalle, 41, 737-739.

- Bokorny, T. [1902]. *Enthalten die keimenden Samen peptonisierende oder andere proteolytische Enzyme?* Pflüger's Archiv, **90**, 94-112.
- Bouchardat, T. [1842]. *Sur la composition immédiate de la fibrine; sur le gluten, l'albumin, le caseum.* Compt. rend., **14**, 962-967.
- Boullay, P. F. G. [1817]. *Analyse des Amandes douces.* Journal de Pharmacie et des sciences accessoires (2), **3**, 333-353.
- Boussingault, J. B. [1836]. *Recherches sur la quantité d'Azote contenue dans les Fourrages, es sur leurs Equivalens.* Ann. Chim. Phys. (2), **63**, 225-244.
- Boussingault, J. B. [1837]. *Mémoire sur la quantité de gluten contenu dans les farines le plusieurs espèces de fromens cultivés dans le même sol.* Ann. Chim. Phys. (2), **65**, 301-320.
- Braconnot, H. [1813]. *Nouvelles recherches analytiques sur les champignons.* Ann. Chim. (1), **87**, 237-270.
- Braconnot, H. [1827]. *Mémoire sur un principe particulier aux graines de la famille des légumineuses, et analyse des pois et des haricots.* Ann. Chim. Phys. (2), **84**, 68-85.
- Braconnot, H. [1829]. *Recherches chimique sur le pollen du typha latifolia, Lin. famille d. typhacees.* Ann. Chim. Phys. (2) **42**, 91-105.
- Braconnot, H. [1830]. *Mémoire sur le caséum et sur le lait; nouvelles ressources qu'ils peuvent offrir à la société.* Ann. Chim. Phys. (2), **43**, 337-351.
- Braconnot, H. [1831]. *Examen chimique de la lie de vin.* Ann. Chim. Phys. (2), **47**, 59-69.
- Braun, K., und E. C. Behrendt [1903]. *Beitrag zur fermentativen Spaltung der Fette, Oele und Ester, II. Mitteilung.* Ber., **36**, 1900-1911.
- Brieger, L. [1903]. *Versuche zur Reinigung des Ricins und des Diphtherieantitoxins.* Festschrift zum 60 sten Geburtstage von Robert Koch, Jena, 445-450.
- Brown, H. T. (edited by) [1906]. *Transactions of the Guinness Research Laboratory, I, Part II.* 147-347.
- Bucholz, E. F. [1806]. *Analyse des Hanfsamens.* Neues allgem. J. d. Chem., **6**, 615-630.
- Buslik, C. [1908]. *Zur Kenntnis der Hydrolyse des Edestins*, 100 S. Diss. Leipzig.
- Cadet, C. L. [1801-1802]. *Sur le gluten.* Ann. Chim., An. X. (1), **41**, 315-322.
- Cadet, C. L. [1803-1804]. *Sur le suc de papayer.* Ann. Chim., An. XII. (1), **49**, 250-254.
- Cajori, F. A. [1921]. *Some Nutritive Properties of Nuts. II. The Pecan Nut as a Source of Adequate Protein.* J. Biol. Chem., **49**, 389-397.
- Chamberlain, J. S. [1904]. *Determination of Gliadin and Glutenin in Flour by the Fleurent-Manget Method.* U.S.A. Dept. Agric., Bull. **81**, 118-125.
- Chamberlain, J. S. [1906]. *Investigations on the Properties of Wheat Proteins.* J. Amer. Chem. Soc., **28**, 1657-1667.

- Chevalier, J. [1906]. *Sur l'iodo-maisine*. Bull. génér. de thérapeut., 151, 80-90.
- Chibnall, A. C. [1922]. *Investigations on the Nitrogenous Metabolism of the Higher Plants. II. The Distribution of Nitrogen in the Leaves of the Runner Bean*. Biochem. J., 16, 344-362.
- Chibnall, A. C. [1923]. *A New Method for the Separate Extraction of Vacuole and Protoplasmic Material from Leaf Cells*. J. Biol. Chem., 55, 333-342.
- Chibnall, A. C., and S. B. Schryver [1921]. *Investigations on the Nitrogenous Metabolism of the Higher Plants. I. The Isolation of Proteins from Leaves*. Biochem. J., 15, 60-75.
- Chittenden, R. H. [1893]. *On the Proteolytic Action of Bromelain, the Ferment of Pineapple Juice*. J. Physiol., 15, 249-310.
- Chittenden, R. H. [1894]. *Digestive Proteolysis*. Medical Record, 45, 449-453, 481-487.
- Chittenden, R. H., and J. A. Hartwell [1890]. *Crystalline Globulin and Globuloses, or Vitelloses*. J. Physiol., 11, 435-447.
- Chittenden, R. H., and J. A. Hartwell [1891]. *The Relative Formation of Proteoses and Peptones in Gastric Digestion*. J. Physiol., 12, 12-22.
- Chittenden, R. H., and L. B. Mendel [1894]. *On the Proteolysis of Crystallised Globulin*. J. Physiol., 17, 48-80.
- Chittenden, R. H., and T. B. Osborne [1891-1892]. *A Study of the Proteids of the Corn or Maize Kernel*. Amer. Chem. J., 13, 453-468, 529-552, and 14, 20-44.
- Chittenden, R. H., and E. E. Smith [1890]. *On the Primary Cleavage Products Formed in the Digestion of Gluten-Casein of Wheat by Pepsin Hydrochloric Acid*. J. Physiol., 11, 410-434.
- Cohn, E. J. [1920]. *The Relation between the Isoelectric Point of a Globulin and its Solubility and Acid Combining Capacity in Salt Solution*. Proc. Nat. Acad. Sc., 6, 256-263.
- Cohn, E. J. [1921]. *A Physicochemical Method of Characterizing Proteins, II*. J. Biol. Chem., 46, Proceedings, III-IV.
- Cohn, E. J. [1922]. *A Physicochemical Method of Characterizing Proteins, III*. J. Biol. Chem., 50, Proceedings, IX-XI.
- Cohn, F. [1860]. *Ueber Proteinkrystalle in den Kartoffeln*. J. pr. Chem., 80, 129-151.
- Cohn, F. [1867]. *Beiträge zur Physiologie der Phycochromaceen und Floriden*. Arch. f. mikroskop. Anat., 3, 1-60.
- Cohnheim, O. [1900]. *Chemie der Eiweisskörper*, x., 315 S. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn.
- Cohnheim, O. [1904]. *Chemie der Eiweisskörper*, 2te Aufl., xii, 315 S. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn.
- Commaïlle, A. [1866]. *Recherches sur la constitution chimique des substances albuminoides*. Journal de Pharmacie et de Chimie (4), 4, 108-125.
- Cornevin, C. [1897]. *Procédé de vaccination contre l'empoisonnement par le ricin. Introduction consécutive des graines et des tourteaux de ricin dans la ration des animaux immunisés*. Compt. rend., 124, 835-836.
- Correns, C. [1894]. *Ueber die vegetabilische Zellmembran, II. Enthält die Zellohaut, zum Mindesten so lange sie wächst, leben-*

- des Protoplasma, ist ihr Wachsthum ein actives? Jahrb. f. wissensch. Botanik, **26**, 640-670.
- Cramer, C. [1862]. *Das Rhodospermin. ein krystalloidischer, quellbarer Körper, im Zellinhalt verschiedener Florideen*. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, **7**, 350-365.
- Cushny, A. R. [1898]. *Ueber das Ricinusgift*. Arch. f. exp. Path. u. Pharm., **41**, 439-448.
- Czapek, F. [1905]. *Biochemie der Pflanzen*. Zweiter Band, xii., 1026 S. Jena, Verlag von Gustav Fischer.
- Daikuhara, G. [1894]. *On the Reserve Protein in Plants*. Bull. Coll. Agr., Tokyo, **2**, 79-96.
- Daikuhara, G. [1895, 1]. *On the Reserve Protein in Plants, II*. Bull. Coll. Agr., Tokyo, **2**, 189-195.
- Daikuhara, G. [1895, 2]. *Ueber das Reserve-Protein der Pflanzen*. Flora, **80**, 90-95.
- Dakin, H. D. [1919]. *On Amino-Acids, Part II. Hydroxyglutamic Acid*. Biochem. J., **13**, 398-429.
- Daniels, A. L., and R. Loughlin [1918]. *Feeding Experiments with Peanuts*. J. Biol. Chem., **33**, 295-301.
- Daniels, A. L., and N. B. Nichols [1917]. *The Nutritive Value of the Soy Bean*. J. Biol. Chem., **32**, 91-102.
- Danilewski, B. [1881]. *Ueber die Verbrennungswärme der Eiweisskörper und der Peptone*. Centr. med. Wiss., **19**, 465-467, 486-490.
- Danysz, J. [1902]. *Contribution à l'étude des propriétés et de la nature des mélanges des toxines avec leurs antitoxines*. Ann. Inst. Pasteur, **16**, 331-345.
- Denis, P. S. [1859]. *Memoire sur le sang considéré quand il est fluide, pendant qu'il se coagule et lorsqu'il est coagulé, suivi d'une notice sur l'application de la méthode d'experimentation par les sels à étude des substances albuminoïdes; memoire présenté à l'academie des sciences le 20 décembre, 1858*, viii., 208 pp. Paris, J. B. Baillière et fils.
- Dennstedt, M. [1901]. *Ueber den Abbau von Eiweiss*. Chem. Zeit., **25**, 814-815, 832-836.
- Dennstedt, M., und F. Hassler [1906]. *Ueber den Abbau von Eiweiss*. Zeit. physiol. Chem., **48**, 489-504.
- De Saussure T., see Saussure.
- Deyeur et Vauquelin [1797]. *Observations sur l'état actuel de l'analyse végétale, suivies d'une notice sur l'analyse de plusieurs espèces de seves d'arbres*. Journal de Pharmacie, I., No. 6. Therm 5, Aug., 46-48. Abstract by Scherer in Allgem. J. d. Chem., 1799, **2**, 260-270. Original not found.
- Dixon, T. [1886-87]. *Ricinus communis*. Australasian Medical Gazette, **6**, 155-158.
- Donard, E., et H. Labbé [1902]. *Sur une matière albuminoïde extraite du grain de maïs*. Compt. rend., **135**, 744-746.
- Donard, E., et H. Labbé [1903]. *Les matières albuminoïdes du grain de maïs*. Compt. rend., **137**, 264-266.
- Dowell, C. T., and P. Menaul [1921]. *Nitrogen Distribution of the Proteins Extracted by Dilute Alkali from Pecans, Peanuts, Kafir, and Alfalfa*. J. Biol. Chem., **46**, 437-441.

- Dox, A. W. [1909]. *The Intracellular Enzymes of Lower Fungi, Especially Those of Penicillium camemberti*. J. Biol. Chem., 6, 461-467.
- Drechsel, E. [1879]. *Ueber die Darstellung krystallisirter Eiweissverbindungen*. J. pr. Chem., 19, 331-335.
- Dreyer, G. [1913]. *Beiträge zur Chemie der Hefe. I. Ueber die Natur der Zellmembranen. II. Untersuchungen über das Hefe-eiweiss*. Zeit. f. ges. Brauwesen, 86, 201-206.
- Dufour, J. [1882]. *Études d'anatomie et de physiologie végétales*, 53 pp. Diss. Lausanne, Corbaz & Co.
- Dumas, J. B., et A. Cahours. [1842]. *Sur les matières azotées neutres de l'organisation*. Ann. Chim. Phys. (3), 6, 385-448.
- Dumitriu, V. [1905]. *Ueber die Zusammensetzung des Weizenklebers*. Chem. Zeit., 29, 689.
- Dunbar [1903, 1]. *Zur Frage betreffend die Aetiologie und spezifische Therapie des Heufiebers*. Berlin klin. Wochenschr., 40, 537-539, 569-572, 576-599.
- Dunbar [1903, 2]. *Weiterer Beitrag zur Ursache und spezifischen Heilung des Heufiebers*. Deutsch. med. Wochenschr., 29, 149-152.
- Durham, H. E., [1913]. *Einige Studien über Abrus- und Rizinus-Samen*. Arch. f. Hyg., 81, 273-285.
- Dzierżowski, S. K., et N. O. Sieber-Schoumoff [1901]. *Contribution à l'étude de l'action des ferments digestifs sur l'abrine et de son sort dans le canal gastro-intestinal*. Archives des Sciences biologiques de St. Petersbourg, 8, 461-482.
- Ehrlich, P. [1891]. *Untersuchungen über Immunität; I., Ueber Ricin; II., Ueber Abrin*. Deutsch. med. Wochenschr., 17, 976 and 1218.
- Ehrlich, P. [1897]. *Zur Kenntniss der Antitoxinwirkung*. Fortschr. Med., 15, 41-43.
- Einhof, H. [1805, 1]. *Chemische Untersuchung der Kartoffeln*. Neues allgem. J. d. Chem., 4, 455-508.
- Einhof, H. [1805, 2]. *Chemische Analyse des Roggens (Secale cereale)*. Neues allgem. J. d. Chem., 5, 131-153.
- Einhof, H. [1806, 1]. *Chemische Analyse der kleinem Gerste (Hordeum vulgare)*. Neues allgem. J. d. Chem., 6, 62-98.
- Einhof, H. [1806, 2]. *Chemische Analyse der Erbsen (Pisum sativum) und der reifen Saubohnen (Vicia faba)*. Neues allgem. J. d. Chem., 6, 115-140.
- Einhof, H. [1806, 3]. *Chemische Analyse der Linsen (Ervum lens) und der Schminkbohnen (Phaseolus vulgaris)*. Neues allgem. J. d. Chem., 6, 542-552.
- von Eisler, M., und L. von Porthheim [1908]. *Ueber ein Hämagglutinin im Samen von Datura*. Zeit. f. Immunitätsf. u. exper. Therap., 1, 151-160.
- von Eisler, M., und L. von Porthheim [1911]. *Ueber Haemagglutinine in Pflanzen*. Ber. d. deutsch. Bot. Ges., 29, 419-430.
- von Eisler, M., und L. von Porthheim [1912]. *Ueber ein Hämagglutinin in Euphorbien*. Centr. Bakt. Par., I. Abt., Originale, 66, 309-316.
- Elfstrand, M. [1897]. *Ueber giftige Eiweisse welche Blutkörperchen verkleben*, 192 S. Habilitationsschrift, Upsala.

- Elfstrand, M. [1838]. *Ueber Blutkörperchen agglutinirende Eiweiße*. Görbersdorfer Veröffentlichungen, herausgegeben von R. Kobert, 1, 1-103.
- Embden, G. [1901]. *Ueber den Nachweis von Cystin und Cystein unter den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper*. Zeit. physiol. Chem., 32, 94-103.
- Erb, W. [1901]. *Ueber das Salzsäurebindungsvermögen einiger reiner Eiweißkörper*. Zeit. Biol., 41, 309-330.
- Fasal, H. [1912]. *Ueber eine colorimetrische Methode der quantitativen Tryptophanbestimmung und über den Tryptophangehalt der Horngebilde und anderer Eiweißkörper*. Biochem. Zeit., 44, 392-401.
- Felke, J. [1913]. *Ueber die Giftstoffe der Samen von Jatropha Curcas*. Landw. Versuchs-Stat., 82, 427-463.
- Field, C. W. [1910]. *A Study of an Extremely Pure Preparation of Ricin*. J. Exp. Med. 12, 551-555.
- Finks, A. J., and C. O. Johns [1920]. *Distribution of the Basic Nitrogen in Phaseolin*. J. Biol. Chem., 41, 375-377.
- Finks, A. J., and C. O. Johns [1921]. *Studies in Nutrition. IX. The Nutritive Value of the Proteins from the Chinese and Georgia Velvet Beans*. Amer. J. Physiol., 57, 61-67.
- Finks, A. J., D. B. Jones, and C. O. Johns [1922]. *The Role of Cystine in the Dietary Properties of the Proteins of the Cow-Pea, Vigna sinensis, and of the Field Pea, Pisum sativum*. J. Biol. Chem., 52, 403-410.
- Fischer, E., und E. Abderhalden [1903]. *Ueber die Verdauung einiger Eiweißkörper durch Pankreasfermente*. Zeit. physiol. Chem., 39, 81-94.
- Fischer, E., und E., Abderhalden [1907]. *Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine*. Ber., 40, 3544-3562.
- Fischer, E., und E. S. London [1911]. *Bildung von Prolin bei der Verdauung von Gliadin*. Zeit. physiol. Chem., 78, 398-400.
- Fleurent, E. [1893]. *Recherches sur la constitution des matières albuminoïdes extraites de l'organisme végétal*. Compt. rend., 117, 790-793.
- Fleurent, E. [1895]. *Sur la constitution des matières albuminoïdes végétales*. Compt. rend., 121, 216-219.
- Fleurent, E. [1896, 1]. *Sur la composition immédiate du gluten des céréales*. Compt. rend., 123, 327-330.
- Fleurent, E. [1896, 2]. *Sur une méthode chimique d'appréciation de la valeur boulangère des farines de blé*. Compt. rend., 123, 755-758.
- Fleurent, E. [1898, 1]. *Contribution à l'étude des matières albuminoïdes contenues dans les farines des légumineuses et des céréales*. Comp. rend., 126, 1374-1377.
- Fleurent, E. [1898, 2]. *Sur la répartition du gluten et de ses principes immédiats dans l'amande farineuse du grain de froment*. Compt. rend., 126, 1592-1595.
- Fleurent, E. [1898, 3]. *Composition élémentaire du gluten*. Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale.
- Fleurent, E. [1905]. *Recherches sur l'action exercée par différents*

agents physiques et chimiques sur le gluten des farines de blé; conditions du dosage de cet élément. Bull. Soc. chim., 88, 81-101.

- Flexner, S. [1897]. *The Histological Changes Produced by Ricin and Abrin Intoxications*. J. Exp. Med., 2, 197-216.
- Folin, O., and W. Denis [1912]. *Tyrosine in Proteins as Determined by a New Colorimetric Method*. J. Biol. Chem., 12, 245-251.
- Folin, O., and J. M. Looney [1922]. *Colorimetric Methods for the Separate Determination of Tyrosine, Tryptophane, and Cystine in Proteins*. J. Biol. Chem., 51, 421-434.
- Ford, W. W. [1913]. *Plant Poisons and Their Antibodies*. Centr. Bakt. Par., I. Abt., Ref., 58, 129-162, 193-222.
- Foreman, F. W. [1910]. *Hydrolysis of the Protein of Linseed*. J. Agric. Sc., 3, 358-382.
- Fourcroy, A. F. [1789]. *Sur l'existence de la matière albumineuse dans les végétaux*. Ann. Chim. (1), 3, 252-262.
- Fourcroy, A. F. [1802]. *Recherches chimique sur le pollen, ou la poussière fécondante du Dattier d'Egypte, Phoenix dactylifera*. Annales du muséum national d'histoire naturelle, Paris, 1, 417-438.
- Fraenkel, A. [1904]. *Ueber die Wirkung des Ricins auf Fischblut*. Beitr. chem. Physiol. Path., 4, 224-233.
- Frankel, E. M. [1916]. *A Comparative Study of the Behaviour of Purified Proteins towards Proteolytic Enzymes*. J. Biol. Chem., 26, 31-59.
- Frankfurt, S. [1896]. *Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des ruhenden Keims von Triticum vulgare*. Landw. Versuchs Stat., 47, 449-470.
- Fremy, E. [1855]. *Analyse des tubercules d'Igname de Chine (Dioscorea Batatas Dcne) cultivés au Muséum pendant l'année 1854*. Compt. rend., 40, 128-132.
- Fürth, O., und W. Fleischmann [1922]. *Ueber die Ermittelung des Tyrosingehaltes von Proteinen*. Biochem. Zeit., 127, 137-149.
- Fürth, O., und F. Lieben [1920]. *Colorimetrische Untersuchungen über das Tryptophan. II. Methodische Untersuchungen über die colorimetrische Tryptophanbestimmung auf Grund der Voisenet-schen Reaktion sowie über die Anwendung derselben auf Eiweisskörper und Organe*. Biochem. Zeit., 109, 124-152.
- Fürth, O., und F. Lieben [1921, 1]. *Colorimetrische Untersuchungen über das Tryptophan IV. Ueber die Melanoidinbildung bei der Säurehydrolyse von Proteinen und ihre Abhängigkeit von Tryptophankomplexen*. Biochem. Zeit., 116, 224-231.
- Fürth, O., und F. Lieben [1921, 2]. *Colorimetrische Untersuchungen über das Tryptophan. VI. Ueber den Tryptophangehalt einiger Nahrungsmittel und den Tryptophanbedarf des erwachsenen Menschen*. Biochem. Zeit., 122, 59-85.
- Gabriel, S. [1889, 1]. *Ueber den Nährwerth verschiedener Eiweisskörper*. J. Landw., 87, 175-197.
- Gabriel, S. [1889, 2]. *Quantitative Versuche über die Wirkung von heissem Wasser auf verschiedene Eiweisskörper*. J. Landw., 87, 335-345.

- Galeotti, G. [1898]. *Beitrag zur Kenntniss der bacteriellen Nucleoproteide*. Zeit. physiol. Chem., 25, 48-63.
- Galeotti, G., und G. Giampalmo [1908]. *Ueber die Lösungsverhältnisse des Zeins in verschiedenen Lösungsmitteln*. Zeit. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 8, 118-126.
- Gasis, D. [1908]. *Ueber die Unterscheidung verschiedener Pflanzeneiweissarten mit Hilfe spezifischer Sera*. Berlin. klin. Wochenschr., 45, 358-360.
- Gaspar, J. [1899]. *Adatok a Buzasikér Chemiai Osszetételhez. Matematikai és Termeszettudományi Ertesito*, 17, No. 4, 481-489. Reference Jahresbericht der Thierchemie, 1899, 29, 51.
- Gay-Lussac, L. J. [1833]. *Sur la présence de l'azote dans toutes les semences*. Ann. Chim. Phys. [2], 58, 110-111.
- Glegg, R. A. [1904]. *Hay Fever: Recent Investigations on its Cause, Prevention and Treatment*. J. Hygiene, 4, 369-406.
- Gorham, J. [1821]. *Analysis of Indian Corn*. Quarterly Journal of Science, Literature and the Arts, 11, 206-208.
- Gorup-Besanez, V. [1874]. *Leucin neben Asparagin in dem frischen Saft der Wickenkeime*. Ber., 7, 146-147.
- Gorup-Besanez, V. [1877]. *Glutaminsäure aus dem Saft der Wickenkeimlinge*. Ber., 10, 780-782.
- Gottstein, A. [1893]. *Ueber die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch die Zellen mit Bemerkungen über eine makroskopische Reaction für Bakterien*. Virchow's Archiv f. path. Anat. u. Physiol. u. f. klin. Med., 188, 295-307.
- Greaves, J. E. [1911]. *Some Factors Influencing the Quantitative Determination of Gliadin*. J. Biol. Chem., 9, 271-293.
- Green, J. R. [1886, 1]. *Proteid Substances in Latex*. Proc. Roy. Soc., 40, 28-39.
- Green, J. R. [1886, 2]. *On the Changes in the Proteids in the Seed which Accompany Germination*. Proc. Roy. Soc., 41, 466-469.
- Green, J. R. [1890]. *On the Germination of the Seed of the Castor-oil Plant (Ricinus communis)*. Proc. Roy. Soc., 48, 370-392.
- Gren, F. A. C. [1803]. *Grundriss der Chemie*, Dritte Ausgabe, Erster Theil, xxxii., 601 S., Zweiter Theil, xvi., 790 S. Halle und Berlin, Buchhandlung des Hallischen Waisenhauses, Zweiter Theil, 24-25 and 28-29.
- Griessmayer, V. [1897]. *Die Proteide der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen sowie einiger Steinfrüchte*, xvi., 301 S. Heidelberg, Carl Winter's Universitätsbuchhandlung.
- Gróh, J., und G. Friedl [1914]. *Beiträge zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften der alkohollöslichen Proteine des Weizens und Roggens*. Biochem. Zeit., 68, 154-164.
- Grübler, G. [1881]. *Ueber ein krystallinisches Eiweiss der Kürbissamen*. J. pr. Chem., 23, 97-137.
- Gumbel, T. [1904]. *Ueber die Verteilung des Stickstoffs im Eiweissmolekül*. Beitr. chem. Physiol. Path., 5, 297-312.
- Günzberg, R. [1861]. *Ueber die in Wasser löslichen Bestandtheile des Weizenklebers*. Sitzungsber. K. Akad. Wien Math. Wiss. Kl., 44, II: Abtheilung, 429-444. Reprinted J. pr. Chem., 1862, 85, 213-229.

- Guthrie, F. B. [1836]. *The Absorption of Water by the Gluten of Different Wheats*. *Agricultural Gazette of New South Wales*, 7, 583-589.
- Hammarsten, O. [1918]. *Einige Bemerkungen über das Erbsen-legumin*. *Zeit. physiol. Chem.*, 102, 85-104.
- Hanke, M. T., and K. K. Koessler [1920]. *Studies on Proteinogenous Amines. VII. The Quantitative Colorimetric Estimation of Histidine in Protein and Protein-Containing Matter*. *J. Biol. Chem.*, 43, 527-542.
- Hansen, A. [1893]. *Ueber Stoffbildung bei den Meeresalgen*. *Mitth. zool. Station Neapel*, 11, 255-305.
- Hanson, E. K. [1909, 1]. *Phycocerythrin, the Pigment of the Red Algae*. *Proc. Chem. Soc.*, 25, 117-118.
- Hanson, E. K. [1909, 2]. *Observations on Phycocerythrin, the Red Pigment of the Deep-Water Algae*. *New Phytologist*, 8, 337-344.
- Hart, E. [1901]. *Ueber die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte von Eiweisskörpern*. *Zeit. physiol. Chem.*, 33, 347-362.
- Hartig, T. [1855]. *Ueber das Klebermehl*. *Bot. Zeit.*, 13, 881-882.
- Hartig, T. [1856]. *Weitere Mittheilungen, das Klebermehl (Aleuron) betreffend*. *Bot. Zeit.*, 14, 257-268, 273-281, 297-305, 313-319, 329-335.
- Hausmann, W. [1903]. *Ueber die Verteilung des Stickstoffs in Eiweissmolekül*. *Zeit. physiol. Chem.*, 29, 136-145.
- Hausmann, W. [1902]. *Zur Kenntnis des Abrins*. *Beitr. Chem. Physiol. Path.*, 2, 134-142.
- Hausmann, W., and W. Kolmer [1907]. *Ueber die Einwirkung kolloidaler Gifte auf Paramöcien*. *Biochem. Zeit.*, 8, 503-507.
- Hagashi, H. [1905]. *Ueber die peptischen Spaltungsprodukte des Weizenklebereiweisses Artolin*. *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, 52, 289-314.
- Hedin, S. G. [1835]. *Ueber die Bildung von Arginin aus Proteinkörpern*. *Zeit. Physiol. Chem.*, 21, 155-168.
- Heldt, W. [1843]. *Notiz über den in Alkohol löslichen Bestandteil des Roggenmehls*. *Annalen*, 45, 198-200.
- Hellin, H. [1831]. *Der giftige Eiweisskörper Abrin und seine Wirkung auf das Blut*, 108 S. Diss. Dorpat, Karow.
- Henderson, L. J., and E. J. Cohn [1918]. *On the Swelling of Protein Colloids*. *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 857-861.
- Henderson, L. J., E. J. Cohn, P. H. Cathcart, J. D. Wachmann, and W. O. Fenn [1919]. *A Study of the Action of Acid and Alkali on Gluten*. *J. Gen. Physiol.*, 1, 459-472.
- Henderson, Y. [1906]. *Zur Kenntniss des durch Säuren abspaltbaren Stickstoffes der Eiweisskörper*. *Zeit. Physiol. Chem.*, 29, 47-50.
- Henriques, V., and J. K. Gjaldbak [1911]. *Ueber hydrolytische Spaltungen von Proteinen durch Einwirkung von Pepsin, Trypsin, Säuren und Alkalien*. *Zeit. Physiol. Chem.* 75, 363-409.
- Hermstädt [1831]. *Versuche und Beobachtungen über die chemische Zergliederung vegetabilischorganischer Erzeugnisse überhaupt und der Getreidearten insbesondere; mit Rücksicht des Einflusses der Düngungsmittel auf die Bestandtheile der Letztern*. *J. f. tech. u. ökonom. Chem.*, 12, 1-53.

- Herzfeld, E. [1913, 1]. *Ueber Indolbildung bei der alkalischen Hydrolyse der Eiweisskörper*. Biochem. Zeit., **56**, 82-94.
- Herzfeld, E. [1913, 2]. *Ueber eine quantitative Tryptophanbestimmungsmethode*. Biochem. Zeit., **56**, 258-266.
- Herzig, J., und K. Landsteiner [1814]. *Ueber die Methylierung von Eiweissstoffen*. Biochem. Zeit., **61**, 458-463.
- Herzig, J., und K. Landsteiner [1918]. *Ueber die Methylierung der Eiweisstoffe*. Monatsh., **89**, 269-284.
- Herzig, J., und H. Lieb [1921]. *Ueber die Desaminoproteine*. Zeit. Physiol. Chem., **117**, 1-12.
- Heuseval, M. [1900]. *L'abrine du Jéquirity*. La Cellule, **17**, 141-196.
- Heyl, F. W. [1919]. *The Protein Extract of Ragweed Pollen*. J. Amer. Chem. Soc., **41**, 670-682.
- Heyl, F. W., and H. H. Hopkins [1920]. *The Ragweed Pollen Proteins*. J. Amer. Chem. Soc., **42**, 1738-1743.
- Hitchcock, D. I. [1922]. *The Colloidal Behaviour of Edestin*. J. Gen. Physiol., **4**, 537-615.
- Hlasiwetz, H., und J. Habermann [1871]. *Ueber die Proteinstoffe*. Annalen, **159**, 304-333.
- Hlasiwetz, H., und J. Habermann [1873]. *Ueber die Proteinstoffe*. Annalen, **169**, 150-166.
- Hoagland, R. [1911]. *The Determination of Gliadin or Alcohol-Soluble Protein in Wheat Flour*. J. Industrial and Engineering Chem., **3**, 838-842.
- Hofmann, J. [1901]. *Ueber die chemischen Bestandteile einige Pilze*. Diss. Zürich.
- Hofmeister, F. [1902]. *Ueber Bau und Gruppierung der Eiweisskörper*. Ergeb. d. Physiol., **1**, 759-802.
- Hofmeister, W. [1867]. *Handbuch der physiologischen Botanik*, Bd. I., Abt. I. Leipzig. Engelmann.
- Hogan, A. G. [1916]. *The Nutritive Properties of Corn*. J. Biol. Chem., **27**, 193-208.
- Hogan, A. G. [1917]. *Corn as a Source of Protein and Ash for Growing Animals*. J. Biol. Chem., **29**, 485-493.
- Hogan, A. G. [1918]. *The Nutritive Properties of Kafirin*. J. Biol. Chem., **33**, 151-159.
- von Holle, G. [1858]. *Beiträge zur näheren Kenntniss der Proteinkörner im Samen der Gewächse*. Neues Jahrbuch für Pharmacie, **10**, 1.
- Holzner, G. [1874]. *Zur Geschichte der Krystalloide*. Flora, Regensburg, **82**, 415-416.
- Hoppe-Seyler, F. [1866-71, 1]. *Ueber das Vitellin, Ichthin und ihre Beziehung zu den Eiweissstoffen*. Medicinisch-chemische Untersuchungen, 215-220.
- Hoppe-Seyler, F. [1866-71, 2]. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Eiters*. Medicinisch-chemische Untersuchungen, 486-501.
- Hoppe-Seyler, F. [1879]. *Ueber Lecithin und Nuclein in der Bierhefe*. Zeit. physiol. Chem., **2**, 427-429.
- Huber, P. [1911]. *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Birnen- und Apfelsamen*. Landw. Versuchs-Stat., **75**, 443-461.

- Hubert, H. [1914]. *Ueber das massenhafte Auftreten von Eiweisskristalloiden in Kartoffelblättern*. Österr. Bot. Zeit., **64**, 273-277.
- Hunter, A. [1907]. *Ueber die Verbindungen der Protamine mit anderen Eiweisskörpern*. Zeit. physiol. Chem., **53**, 526-538.
- Ishii, J. [1894]. *On the Occurrence of Mucin in Plants*. Bull. Coll. Agr., Tokyo, **2**, 97-100.
- Iwanoff, K. S. [1902]. *Ueber die Zusammensetzung der Eiweissstoffe und Zellmembranen bei Bakterien und Pilzen*. Beitr. chem. Physiol. Path., **1**, 524-537.
- Jacoby, M. [1901]. *Ueber die chemische Natur des Ricins*. Arch. f. exp. Path. u. Pharm., **46**, 28-40.
- Jacoby, M. [1902, 1]. *Ueber Ricin-Immunität*. Beitr. chem. Physiol. Path., **1**, 51-77.
- Jacoby, M. [1902, 2]. *Ueber Ricin-Immunität, Zweite Mittheilung*. Beitr. chem. Physiol. Path., **2**, 535-544.
- Jacoby, M. [1903]. *Ueber Phytotoxine*. Biochem. Centr., **1**, 289-293.
- Jacoby, M. [1905]. *Ueber die Empfindlichkeit und das Rezeptionsvermögen der Zellen bei normalen und immunisierten Tieren*. Beitr. chem. Physiol. Path., **6**, 113-131.
- Jodlbauer, A., and H. v. Tappeiner [1905]. *Ueber die Wirkung fluoreszierender Stoffe auf Toxine*. Arch. f. klin. Med., **85**, 399-415.
- Johannsen, W. [1888]. *Om Gluten og dets Plads i Hvedekornet*. Meddelsler fra Carlsberg Laboratoriet, **2**, 332-356, with French résumé, 199-208.
- John [1814]. *Ueber den Befruchtungsstaub, nebst einer Analyse des Tulpenpollens*. J. f. Chem. u. Phys. **12**, 244-252.
- Johns, C. O. and J. F. Brewster [1916]. *Kafirin, an Alcohol-Soluble Protein from Kafir, Andropogon sorghum*. J. Biol. Chem., **28**, 59-65.
- Johns, C. O., and L. H. Chernoff [1918]. *The Globulin of Buckwheat, Fagopyrum fagopyrum*. J. Biol. Chem., **34**, 439-445.
- Johns, C. O., and A. J. Finks [1918]. *Stizolobin, the Globulin of the Chinese Velvet Bean, Stizolobium niveum*. J. Biol. Chem., **34**, 429-438.
- Johns, C. O., and A. J. Finks [1919]. *Lysine as a Hydrolytic Product of Hordein*. J. Biol. Chem., **38**, 63-66.
- Johns, C. O., and A. J. Finks [1920]. *Studies in Nutrition: II. The Role of Cystine in Nutrition as Exemplified by Nutrition Experiments with the Proteins of the Navy Bean, Phaseolus vulgaris*. J. Biol. Chem., **41**, 379-389.
- Johns, C. O., and A. J. Finks [1921]. *Studies in Nutrition: VII. The Nutritive Value of the Proteins of the Adzuki Bean, Phaseolus angularis*. Amer. J. Physiol., **56**, 208-212.
- Johns, C. O., A. J. Finks, and C. E. F. Gersdorff [1919]. *Globulin of the Coconut, Cocos nucifera. I. Preparation of Coconut Globulin. Distribution of the Basic Nitrogen in Coconut Globulin*. J. Biol. Chem., **37**, 149-153.
- Johns, C. O., A. J. Finks, and M. S. Paul [1919]. *Studies in Nutrition. I. The Nutritive Value of Coconut Globulin and Coconut Press Cake*. J. Biol. Chem., **37**, 497-502.
- Johns, C. O., A. J. Finks, and M. S. Paul [1920]. *Studies in*

- Nutrition. III. The Nutritive Value of Commercial Corn Gluten Meal.* J. Biol. Chem., **41**, 391-399.
- Johns, C. O., and C. E. F. Gersdorff [1920]. *The Globulin of the Globulin of the Cohune Nut, Attalea cohune.* J. Biol. Chem., **45**, 57-67.
- Johns, C. O., and C. E. F. Gersdorff [1922]. *The Proteins of the Tomato Seed, Solanum esculentum.* J. Biol. Chem., **51**, 439-452.
- Johns, C. O., and D. B. Jones [1916]. *The Proteins of the Peanut Arachis hypogaea. I. The Globulins Arachin and Conarachin.* J. Biol. Chem., **28**, 77-87.
- Johns, C. O., and D. B. Jones [1917, 1]. *The Proteins of the Peanut, Arachis hypogaea. II. The Distribution of the Basic Nitrogen in the Globulins Arachin and Conarachin.* J. Biol. Chem., **30**, 33-38.
- Johns, C. O., and D. B. Jones [1917, 2]. *The Proteins of the Peanut, Arachis hypogaea.* Proc. Nat. Acad. Sc., **3**, 365-369.
- Johns, C. O., and D. B. Jones [1918, 1]. *The Determination of Tyrosine in Proteins.* J. Biol. Chem., **36**, 319-322.
- Johns, C. O., and D. B. Jones [1918, 2]. *The Proteins of the Peanut, Arachis hypogaea. III. The Hydrolysis of Arachin.* J. Biol. Chem., **36**, 491-500.
- Johns, C. O., and D. B. Jones [1920]. *Some Amino-Acids from the Globulin of the Cooanut as Determined by the Butyl Alcohol Extraction Method of Dakin.* J. Biol. Chem., **44**, 280-290.
- Johns, C. O., and H. C. Waterman [1920, 1]. *Some Proteins from the Georgia Velvet Bean, Stizolobium deeringianum.* J. Biol. Chem., **42**, 59-69.
- Johns, C. O., and H. C. Waterman [1920, 2]. *Some Proteins from the Mung Bean, Phaseolus aureus Roxburgh.* J. Biol. Chem., **44**, 303-317.
- Jones, D. B., A. J. Finks, and C. E. F. Gersdorff [1922]. *A Chemical Study of the Proteins of the Adzuki Bean, Phaseolus angularis.* J. Biol. Chem., **51**, 103-114.
- Jones, D. B., A. J. Finks, and H. C. Waterman [1922]. *A Note on the Nutritional Adequacy of the Proteins of the Chinese and Georgia Velvet Beans with Reference to Amino-Acid Composition.* J. Biol. Chem., **52**, 209-210.
- Jones, D. B., C. E. F. Gersdorff, C. O. Johns, and A. J. Finks [1922]. *The Proteins of the Lima Bean, Phaseolus lunatus.* J. Biol. Chem., **58**, 231-240.
- Jones, D. B., and C. O. Johns [1916]. *Some Proteins from the Jack Bean, Canavalia ensiformis.* J. Biol. Chem., **28**, 67-75.
- Jones, D. B., and C. O. Johns [1918]. *The Hydrolysis of Kafirin.* J. Biol. Chem., **36**, 323-334.
- Jones, D. B., and C. O. Johns [1919]. *The Hydrolysis of Stizolobin, the Globulin of the Chinese Velvet Bean, Stizolobium niveum.* J. Biol. Chem., **40**, 435-448.
- Jones, D. B., and C. O. Johns [1920]. *Hydrolysis of the Globulin of the Cooanut, Cocos nucifera.* J. Biol. Chem., **44**, 291-301.
- Jones, D. B., and H. C. Waterman [1921]. *The Basic Amino-Acids of Glycinin, the Globulin of the Soy Bean, Soja hispida, as Determined by Van Slyke's Method.* J. Biol. Chem., **46**, 459-462.

- Jones, D. B., and H. C. Waterman [1922]. *Studies of the Digestibility of Proteins in Vitro. III. On the Chemical Nature of the Nutritional Deficiencies of Arachin.* J. Biol. Chem., **52**, 357-366.
- Jordan, J. L. [1801]. *Zerlegung der Pflanzen Säfte.* Allgem. J. d. Chem., **5**, 331-334.
- Kajiura, J. [1912]. *The Proteins of Rice.* Biochem. J., **6**, 171-181.
- Kammann [1904]. *Zur Kenntnis des Roggen-Pollens und des darin enthaltenen Heufiebergiftes.* Beitr. chem. Physiol. Path., **5**, 346-354.
- Kammann, O. [1912]. *Weitere Studien über das Pollentoxin.* Biochem. Zeit., **46**, 151-169.
- Keller, F. [1849]. *Beiträge zur Identitätslehre der schwefel und stickstoffhaltenden Thier- und Pflanzenstoffe.* Annalen, **72**, 24-38.
- Kellner, O. [1880]. *Ueber die Bestimmung der nicht zu den Eiweisskörpern zählenden Stickstoffverbindungen in den Pflanzen.* Landw. Versuchs-Stat., **24**, 439-453.
- Kern [1880]. Quoted by Kellner. *Ueber die Bestimmung der nicht zu den Eiweisskörpern zählenden Stickstoffverbindungen in den Pflanzen.* Landw. Versuchs-Stat., **24**, 439-453.
- Kessel-Meyer [1759]. *De quorundam vegetabilium principio nutritive.* 31 pp. Argentorati typ., S. Kürsneri.
- Kiesel, A. [1906]. *Ein Beitrag zur Kenntnis der Veränderungen, welche die stickstoffhaltigen Bestandteile grüner Pflanzen infolge von Lichtabschluss erleiden.* Zeit. physiol. Chem., **49**, 72-80.
- Kiesel, A. [1922, 1]. *Beitrag zur Kenntnis des Glutencaseins des Buchweizens.* Zeit. physiol. Chem., **118**, 301-303.
- Kiesel, A. [1922, 2]. *Zur Kenntnis des Hefeeisweisses.* Zeit. physiol. Chem., **118**, 304-306.
- Kiliani, H. [1913, 1]. *Ueber α - und β -Antiarin und über krystallisiertes Eiweiss aus Antiaris-Saft.* Ber., **46**, 667-680.
- Kiliani, H. [1913, 2]. *Neues über den Antiaris-Saft.* Ber., **46**, 2179-2188.
- Kirkwood, J. E., and W. J. Gies [1902]. *Chemical Studies of the Coccanut with Some Notes on the Changes during Germination.* Bull. Torrey Bot. Club, **29**, 321-359.
- Kjeldahl, J. [1852]. *Untersuchungen über das optische Verhalten einiger vegetabilischer Eiweisskörper.* Bid. Centr., 1896, **25**, 197-199. From Forhandlingerne ved de skandinaviske Naturforskeres 14 Møde i., Kjöbenhavn, S. 385-390.
- Klein, J. [1871]. *Ueber die Krystalloide einiger Florideen.* Flora, Regensburg, **28**, 161-169.
- Klein, J. [1882, 1]. *Die Krystalloide der Meeresalgen.* Jahrb. f. wissenschaft. Botanik, **18**, 23-59.
- Klein, J. [1882, 2]. *Die Zellkern-Krystalloide von Pinguicula und Utricularia.* Jahrb. f. wissenschaft. Botanik, **18**, 60-73.
- Kleinschmitt [1907, 1]. *Hydrolyse des Hordeins.* Zeit. physiol. Chem., **54**, 110-118.
- Kleinschmitt [1907, 2]. *Hydrolyse des Hordeins,* 34 S. Inaug. Diss. Heidelberg.
- Klemm, P. [1892, 1]. *Ueber die Aggregationsvorgänge in Crassulaceenzellen.* Ber. d. deutsch. Bot. Ges., **10**, 237-242.

- Klemm, P. [1892, 2]. *Beitrag zur Erforschung der Aggregationsvorgänge in lebenden Pflanzenzellen*. Flora, 75, 395-420.
- Klinkenberg, W. [1882]. *Ueber die Nucleine*. Zeit. physiol. Chem., 6, 566-571.
- Knafl-Lenz, E. [1913]. *Ueber die Bedeutung des Tryptophangehaltes für die Peptonwirkung*. Arch. f. exp. Path. u. Pharm., 78, 292-312.
- Kobert, R. [1900]. *Ueber vegetabilische Blutagglutinine*. Archiv. des Vereins der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenberg, 54, xiii-xxi.
- Kobert, R. [1913]. *Beiträge zur Kenntnis der vegetabilischen Hämagglutinine*. Landw. Versuchs-Stat., 79-80, 97-205.
- König, J., und P. Rintelen [1904]. *Die Proteinstoffe des Weizenklebers*. Zeit. Nahr. Genussm., 8, 401-407.
- Kossel, A. [1879]. *Ueber das Nuclein der Hefe*. Zeit. physiol. Chem., 3, 284-291.
- Kossel, A. [1887]. *Ueber das Nuclein der Hefe*. Zweiter. Theil. Zeit. physiol. Chem., 4, 290-295.
- Kossel, A. [1881]. *Untersuchungen über die Nucleine und ihre Spaltungsprodukte*, 19 S. Strassburg. Karl J. Trübner.
- Kossel, A. [1886]. *Weitere Beiträge zur Chemie des Zellkerns*. Zeit. physiol. Chem., 10, 248-264.
- Kossel, A., und F. Kutscher [1900]. *Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper*. Zeit. physiol. Chem., 31, 165-214.
- Kossel, A., und A. J. Patten [1903]. *Zur Analyse der Hexonbassen*. Zeit. physiol. Chem., 38, 39-45.
- Kotake, Y., und F. Knoop [1911]. *Ueber einen krystallisierten Eiweisskörper aus dem Milchsafte der Antiaris toxicaria*. Zeit. physiol. Chem., 75, 488-498.
- Kowarski, A. [1901]. *Ueber den Nachweis von pflanzlichem Eiweiss auf biologischem Wege*. Deutsch. med. Wochenschr., 27, 442.
- Kraft, W. [1909]. *Ueber Hordein und Bynin*, 34 S. Inaug. Diss. Würzburg.
- Kraft, W. [1910]. *Ueber Hordein und Bynin. Beiträge zur Kenntnis der alkohol löslichen Eiweissstoffe der Gerste und des Malzes*. Zeit. f. ges. Brauwesen, 33, 193-195.
- Krasser, F. [1887]. *Untersuchungen über das Vorkommen von Eiweiss in der pflanzlichen Zellohaut, nebst Bemerkungen über den mikrochemischen Nachweis der Eiweisskörper*. Monatsh., 7, 673-697.
- Kraus, R. [1902]. *Zur Theorie der Agglutination*. Zeit. f. Heilkunde, 23, 369-390.
- Krawkow, N. [1897]. *Ueber die Kohlenhydratgruppe im Eiweissmolekül*. Pflüger's Archiv, 65, 281-298.
- Kreusler, W. [1863]. *Ueber die Proteinstoffe des Hafers*. J. pr. Chem., 107, 17-38.
- Kutscher, F. [1901]. *Chemische Untersuchungen über die Selbstgährung der Hefe*. Zeit. physiol. Chem., 32, 71-78.
- Kutscher, F. [1903]. *Beiträge zur Kenntnis der Eiweisskörper. Zweite Mittheilung*. Zeit. physiol. Chem., 38, 111-134.
- Kylin, H. [1908]. *Undersökningar öfver det röda järgämnet hos*

- Ceramium rubrum*. Svensk Botanisk Tidskrift, Stockholm, 2, Proceedings, 93.
- Kylin, H. [1910]. Ueber Phykoerythrin und Phykocyan bei *Ceramium rubrum* (Huds.) Ag. Zeit. physiol. Chem., 69, 167-239.
- Kylin, H. [1912]. Ueber die roten und blauen Farbstoffe der Algen. Zeit. physiol. Chem., 76, 396-425.
- Lake, G. C., T. B. Osborne, and H. G. Wells [1914]. The Immunological Relationship of Hordein of Barley and Gliadin of Wheat as Shown by the Complement Fixation, Passive Anaphylaxis, and Precipitin. Reaction The Biological Reactions of the Vegetable Proteins, IV. J. Infect. Diseases, 14, 364-376.
- Landsteiner, K., and N. Jagic [1904]. Ueber Reaktionen anorganischer Kolloide und Immunkörperreaktion. München. med. Wochenschr., 51, 1185-1189.
- Landsteiner, K., and H. Raubitschek [1907]. Beobachtungen über Hämolyse und Hämagglutination. Centr. Bakt. Par., 45, 661-667.
- Landsteiner, K., and H. Raubitschek [1909]. Ueber die Adsorption von Immunstoffen, V. Biochem. Zeit., 15, 33-51.
- Longstein, L. [1903]. Hydrolyse des Zeins durch Salzsäure. Zeit. physiol. Chem., 37, 508-512.
- Lasché, A. [1895]. Untersuchungen über das Nuklein der Hefe. Jahresber. u. d. Fortschritte in d. Lehre von d. Gärungsorganismen, 6, 49-53.
- Lau, C. [1901]. Ueber vegetabilische Blutagglutinine, 64 S. Diss. Rostock.
- Leipziger, R. [1899]. Ueber Stoffwechselversuche mit Edestin. Pflüger's Archiv, 78, 402-422.
- Lemport, E. [1897]. Ueber das Pepton der süßen Mandeln. Pharmaceut. Zeit. f. Russland, 36, 528-529.
- Lenze, F. [1903]. Ueber Haemagglutinine der Leguminosen, 23 S. Diss. Giessen.
- Levene, P. A., and L. B. Mendel [1901]. Some Decomposition Products of the Crystallised Vegetable Protein Edestin. Amer. J. Physiol., 6, 48-52.
- Levites, S. J. [1909]. Ueber die Desamidoproteine. Biochem. Zeit., 20, 224-230.
- Liebermann, L. [1890]. Nachweis der Metaphosphorsäure im Nuclein der Hefe. Pflüger's Archiv, 47, 155-160.
- Liebermann, L. [1905]. Sind Toxine Fermente? Deutsch. med. Wochenschr., 31, 1301-1305.
- Liebermann, L. [1907, 1]. Ueber Hämagglutination und Hämolyse. Arch. Hygiene, 62, 277-289.
- Liebermann, L. [1907, 2]. Ueber Hämagglutination und Hämolyse. Biochem. Zeit., 4, 25-39.
- Liebermann, L. [1908]. Hämagglutination und Hämolyse. Centr. Bakt. Par., Originale, 47, 372-378.
- Liebig, J. [1841]. Ueber die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs. Annalen, 39, 129-160.
- Liebig, J. [1844]. Ueber die Entstehung des Albumins in den Pflanzen. Annalen, 51, 286-287.

- Liebig, J. [1846]. Ueber den Schwefelgehalt des stickstoffhaltigen Bestandtheils der Erbsen. *Annalen*, 55, 131-133.
- Lindet, L., et L. Ammann [1907]. Sur le pouvoir rotatoire des proteines extraites de farines de céréales par l'alcool aqueux. *Bull. Soc. chim.*, 1, 968-974.
- Link, H. F. [1815]. Vergleichung des Eiweisses mit dem Kleber. *J. f. Chem. u. Phys.*, 14, 294-301.
- Loew, O. [1882, 1]. Einige weitere Bemerkungen zu vorstehender Mittheilung. *Pflüger's Archiv*, 28, 97-98.
- Loew, O. [1882, 2]. Ueber den chemischen Character des lebenden Protoplasmas. *Bot. Zeit.*, 60, 427-432.
- Loew, O. [1883, 1]. Ueber einige eigenthümliche Verbindungen von Silber mit eiweissartigen Körpern. *Ber.* 16, 2707-2709.
- Loew, O. [1883, 2]. Ein weiterer Beweis, dass das Eiweiss des lebenden Protoplasmas eine andere chemische Constitution besitzt, als das des abgestorbenen. *Pflüger's Archiv*, 80, 348-362.
- Loew, O. [1883, 3]. Zur Kenntniss des activen Albumins. *Pflüger's Archiv*, 82, 111-121.
- Loew, O. [1895]. Ueber das active Reserve-Eiweiss in den Pflanzen. *Flora*, 80, 68-69.
- Loew, O. [1896]. *The Energy of Living Protoplasm*, iv., 115 pp. London, Kegan Paul, Trench, Trübner & Co.
- Loew, O. [1898]. Ueber Protoplasma und actives Eiweiss zur Abwehr. *Bot. Centr.*, 74, 5-13.
- Loew, O. [1900]. Professor W. Pfeffer and the Active Albumin. *Botanical Gazette*, 29, 357.
- Loew, O., und T. Bokorny [1881, 1]. Ueber die Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas. *Ber.*, 14, 2508-2512.
- Loew, O., und T. Bokorny [1881, 2]. Die chemische Ursache des Lebens, theoretisch und experimentell nachgewiesen, 59 S. München, J. A. Finsterlin.
- Loew, O., und T. Bokorny [1882, 1]. Ueber die reducirenden Eigenschaften des lebenden Protoplasmas. *Ber.*, 15, 695-698.
- Loew, O., und T. Bokorny [1882, 2]. Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma. Zweite Auflage der Schrift «Die chemische Ursache des Lebens». München, Finsterlin.
- Loew, O., und T. Bokorny [1882, 3]. Einige Bemerkungen über Protoplasma. *Pflüger's Archiv*, 28, 94-96.
- Loew, O., und T. Bokorny [1887]. Ueber das Vorkommen von activem Albumin im Zellsaft und dessen Ausscheidung in Körnchen durch Basen. *Bot. Zeit.*, 45, 850-858.
- Loew, O., und T. Bokorny [1888]. Die chemische Beschaffenheit des protoplasmatischen Eiweisses nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen. *Biologische Centr.*, 8, 1-8.
- Loew, O., und T. Bokorny [1889, 1]. Ueber das Verhalten von Pflanzenzellen zu stark verdünnter alkalischer Silberlösung. *Bot. Centr.*, 38, 581-484, 612-615.
- Loew, O., und T. Bokorny [1889, 2]. Ueber das Verhalten von Pflanzenzellen zu stark verdünnter alkalischer Silberlösung, II. *Bot. Centr.*, 39, 369-373, und 40, 161-164.
- Loew, O., und T. Bokorny [1891]. Versuche über aktives Eiweiss für Vorlesung und Praktikum. *Biologisches Centr.*, 11, 5-14.

- Loew, O., und T. Bokorny [1892]. *Zur Chemie der Proteosomen*. Flora, **76**, 117-129.
- Loew, O., und T. Bokorny [1893]. *Nachschrift*. Bot. Centr., **58**, 187-189.
- Loewenberg, P. [1849]. *Ueber Legumin*. Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem., **154**, 327-338.
- Luers, H. [1919]. *Ueber die Identität von Hordein und Bynin*. Biochem. Zeit., **96**, 117-132.
- McCollum, E. V. [1917]. *The Supplementary Dietary Relationships among our Natural Foodstuffs*. J. Amer. Med. Assn., **68**, 1379-1386.
- McCollum, E. V., N. Simmonds and H. T. Parsons [1921, 1]. *Supplementary Protein Values in Foods. II. Supplementary Dietary Relations between Animal Tissues and Cereal and Legume Seeds*. J. Biol. Chem., **47**, 139-173.
- McCollum, E. V., N. Simmonds and H. T. Parsons [1921, 2]. *Supplementary Protein Values in Foods. III. The Supplementary Dietary Relations between the Proteins of the Cereal Grains and the Potato*. J. Biol. Chem., **47**, 175-206.
- McCollum, E. V., N. Simmonds and H. T. Parsons [1921, 3]. *Supplementary Protein Values in Foods. IV. The Supplementary Relations of Cereal Grain with Cereal Grain; Legume Seed with Legume Seed; and Cereal Grain with Legume Seed; with Respect to Improvement in the Quality of Their Proteins*. J. Biol. Chem., **47**, 207-234.
- McCollum, E. V., N. Simmonds and H. T. Parsons [1921, 4]. *Supplementary Protein Values in Foods. V. Supplementary Relations of the Proteins of Milk for those of Cereals and of Milk for those of Legume Seeds*. J. Biol. Chem., **47**, 235-247.
- McCollum, E. V., N. Simmonds and W. Pitz [1916]. *Dietary Deficiencies of the Maize Kernel*. J. Biol. Chem., **28**, 153-165.
- Mack, W. R. [1903]. *Ueber das Vorkommen von Pepton in Pflanzensamen*, 32 S. Diss. Leipzig.
- Mack, W. R. [1904]. *Ueber das Vorkommen von Pepton in Pflanzensamen*. Zeit. physiol. Chem., **42**, 253-273.
- Masen, T., et L. Walbum [1904, 1]. *Toxines et antitoxines de taricine et de l'antiricine*. Bull. de l'Acad. Royale des Sciences et Lettres de Danemark, 81-103.
- Madsen, T., et L. Walbum [1904, 2]. *Toxines et antitoxines. L'influence de la temperature sur la vitesse de reaction*. Bull. de l'Acad. Royale des Sciences et des Lettres de Danemark, 425-456.
- Malfati, H. [1891-92]. *Zur Chemie des Zellkerns*. Berichte des naturwissenschaftlich-medicinischen Vereins in Innsbruck, **20**, **21**, Abstract Bot. Centr., 1893, **55**, 152.
- Mann, G. [1906]. *Chemistry of the Proteids*, xviii., 606 pp. London, Macmillan & Co.
- Marcet, F. [1827]. *Note sur l'analyse de quelques substances végétales*. Ann. Chim. (1), **36**, 27-34.
- Marion [1906]. *Dosage optique de la gliadine dans les farines de blés tendres, premières du commerce*. Ann. Chim. anal., **11**, 134-136.
- Martin, S. H. C. [1884]. *Papain-Digestion*. J. Physiol., **5**, 213-231.
- Martin, S. H. C. [1885, 1]. *Report on the Action of Papain*. Brit. Med. J., **2**, 150-152.

- Martin, S. H. C. [1885, 2]. *The Nature of Papain and its Action on Vegetable Proteid*. J. Physiol., 6, 336-360.
- Martin, S. H. C. [1886]. *Report on Gluten and the Proteids of Flour*. Brit. Med. J., 2, 104-105.
- Martin, S. H. C. [1887, 1]. *On Two Classes of Vegetable Globulins*. J. Physiol., 8, viii-ix.
- Martin, S. H. C. [1887, 2]. *The Proteids of the Seeds of «Abrus precatorius» (Jequirity)*. Proc. Roy. Soc., 42, 331-334.
- Martin, S. H. C. [1889, 1]. *Report on Proteid Poisons, with Special Reference to that of the Jequirity («Abrus precatorius»)*. Brit. Med. J., 2, 184-187.
- Martin, S. H. C. [1889, 2]. *The Toxic Action of the Albumose from the Seeds of «Abrus precatorius»*. Proc. Roy. Soc., 46, 100-108.
- Martin, S. H. C., and R. N. Wolfenden [1889]. *Physiological Action of the Active Principle of the Seeds of «Abrus precatorius»*. Proc. Roy. Soc., 46, 94-100.
- Maschke, O. [1858]. *Krystallisirte Caseinverbindung*. J. pr. Chem., 74, 436-437.
- Maschke, O. [1859]. *Ueber den Bau und die Bestandteile der Kleberbläschen in Bertholletia deren Entwicklung in Ricinus nebst einigen Bemerkungen über Amylonbläschen*. Bot. Zeit., 17, 409-413, 417-425, 429-432, 437-447.
- Mathewson, W. E. [1906]. *The Optical Rotation of Gliadin in Certain Organic Solvents*. J. Amer. Chem. Soc., 28, 1482-1485.
- Mathewson, W. E. [1908]. *On the Analytical Estimation of Gliadin*. J. Amer. Chem. Soc., 30, 74-81.
- May, C. E., and E. R. Rose [1922]. *The Tryptophane Content of Some Proteins*. J. Biol. Chem., 54, 213-216.
- Meisenheimer, J. [1919]. *Die stickstoffhaltigen Bestandteile der Hefe*. Zeit. physiol. Chem., 104, 223-283.
- Meisenheimer, J. [1921]. *Die stickstoffhaltigen Bestandteile der Hefe. II. Die Purinbasen und Diaminosäuren*. Zeit. physiol. Chem., 114, 205-249.
- Meissl, E., und F. Böcker [1883]. *Ueber die Bestandteile der Bohnen von «Soja hispida»*. Sitzungsber. K. Akad. Wien Math. Wiss. Kl., 87, 372-391.
- Mendel, L. B. [1909, 1]. *Vegetable Agglutinins*. J. Biol. Chem., 6, Proceedings, xix.
- Mendel, L. B. [1909, 2]. *Observations on Vegetable Hoemagglutinins*. Archivio di Fisiologia, 7, 168-177.
- Mendel, L. B., and E. C. Schneider [1901]. *On the Excretion of Kynurenic Acid*. Amer. J. Physiol., 5, 427-456.
- Merlis, M. [1897]. *Ueber die Zusammensetzung der Samen und der etiolirten Keimpflanzen von «Lupinus angustifolius» L.* Landw. Versuchs-Stat., 48, 449-454.
- Michaelis, L., und K. Steindorff [1906]. *Ueber die Wirkung des Rizins auf Serum und Organzellen in vitro*. Biochem. Zeit., 2, 43-51.
- Miessner und Rewald [1909]. *Die Konglutination der roten Blutkörperchen durch Ricinussamen*. Zeit. f. Immunitätsf. u. exper. Therap., 2, 323-349.

- Miller, H. G. [1921]. *Nitrogen Compounds in Alfalfa Hay*. J. Amer. Chem. Soc., **43**, 2656-2663.
- Model [1774]. Quoted by Parmentier on p. 451, vol. ii., of *Recreations physiques, economiques et chimiques de M. Model*. Paris, Monory. 2 vols., 1128 pp.
- Mörner, C. T. [1886]. *Beiträge zur Kenntniss des Nährwerthes einiger essbaren Pflanze*. Zeit. physiol. Chem., **10**, 533-516.
- Molisch, H. [1894]. *Das Phycoerythrin, seine Krystallisirbarkeit und chemische Natur*. Bot. Zeit., **52**, 177-189.
- Molisch, H. [1895]. *Das Phycocyan, ein krystallisirbarer Eiweisskörper*. Bot. Zeit., **53**, 131-135.
- Molisch, H. [1906]. *Untersuchungen über das Phycocyan*. Sitzungsber. K. Akad. Wien Math. Wiss. Kl., **115**, Abt. 1, 795-816.
- Morishima, K. [1898]. *Ueber den Eiweissstoff des Weizenklebers*. Arch. f. exp. Path. u. Pharm., **41**, 345-354.
- Mulder, G. J. [1838]. *Zusammensetzung von Fibrin, Albumin, Leimzucker, Leucin, usw.* Annalen, **28**, 73-82.
- Mulder, G. J. [1839]. *Ueber die Zusammensetzung einiger tierischen Substanzen*. J. pr. Chem., **16**, 123-152. From Bulletin des sciences physiques et naturelles en Neerlande, p. 104.
- Mulder, G. J. [1844]. *Ueber den Pflanzenleim*. J. pr. Chem., **32**, 176-178. From Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool, II. Deel. S. 154.
- Mulder, G. J. [1848]. *Ueber die Proteinverbindungen des Pflanzenreiches*. J. pr. Chem., **44**, 503-505. From Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool, **4**, 404-420.
- Müller, A. [1852]. *Beiträge zur Kenntniss der Hefe*. J. pr. Chem., **57**, 162-169.
- Müller, F. [1899]. *Beiträge zur Toxikologie des Ricins*. Arch. f. exp. Path. u. Pharm., **42**, 302-322.
- Müller, F. [1900]. *Ueber einige pathologisch-anatomische Befunde bei der Ricinvergiftung*. Beitr. zur path. Anat. und zur allgem. Path., **27**, 331-348.
- Nagel, O. [1903]. *On vegetable Protein*. J. Soc. Chem. Ind., **22**, 1337-1338.
- Nägeli, C. [1862]. *Ueber die crystallähnlichen Proteinkörper und ihre Verschiedenheit von wahren Crystallen*. 1. *Ueber die aus Proteinsubstanzen bestehenden Crystalloide in der Paranuss*. 2. *Farbecrystalloide bei den Pflanzen*. Sitzungsber. K. Akad. München, **2**, 120-154.
- Nägeli, C., und O. Loew [1878]. *Ueber die chemische Zusammensetzung der Hefe*. Annalen, **193**, 322-348.
- Nasmith, G. G. [1902-03]. *The Chemistry of Wheat Gluten*. Trans. Canadian Inst., **7**, 497-515.
- Nencki, M. [1884]. *Ueber das Eiweiss der Milzbrandbacillen*. Ber., **17**, 2605-2603.
- Nencki, M., und F. Schaffer [1879]. *Ueber die chemische Zusammensetzung der Fäulnisbakterien*. J. pr. Chem., **20**, 443-466.
- Neuberg, C. [1908]. *Lipolyse, Agglutination und Hämolyse*. IV. Biochem. Zeit., **11**, 400-403.

- Neuberg, C., und E. Rosenberg [1907]. *Lipolyse, Agglutination und Hämolyse*. Berlin. klin. Wchnschr., **44**, 54-56.
- Neumeister, R. [1894]. *Ueber das Vorkommen und die Bedeutung eines eiweisslösenden Enzyms in jugendlichen Pflanzen*. Zeit. Biol., **80**, 447-463.
- Noad, H. M. [1847]. *On the Composition of Legumine*. Chemical Gazette, **6**, 357-360.
- Northrup, J. H. [1919]. *The Effect of Various Acids on the Digestion of Proteins by Pepsin*. J. Gen. Physiol., **1**, 607-612.
- Norton, F. A. [1906]. *Crude Gluten*. J. Amer. Chem. Soc., **28**, 8-25.
- Norton, J. P. [1848]. *Account of Some Researches on the Protein Bodies of Peas and Almonds and a Body of a Somewhat Similar Nature Existing in Oats*. Amer. J. Science and Arts (2), **5**, 22-33.
- Obermayer, F., und E. P. Pick [1906]. *Ueber die chemischen Grundlagen der Arteigenschaften der Eiweisskörper*. Wiener klin. Wochenschr., **19**, 327-334.
- O'Brien, M. [1895]. *The Proteids of Wheat*. Ann. of Bot., **9**, 171-226, 543-548.
- Oppenheimer, C. [1904]. *Toxine und Antitoxine*, 228 S. Jena, G. Fischer.
- Osborne, T. B. [1891]. *The Proteids or Albuminoids of the Oat-Kernel*. Amer. Chem. J., **18**, 327-347, 385-413.
- Osborne, T. B. [1892, 1]. *Proteids or Albuminoids of the Oat-Kernel, II*. Amer. Chem. J., **14**, 212-224.
- Osborne, T. B. [1892, 2]. *Proteids of the Flax Seed*. Amer. Chem. J., **14**, 629-661.
- Osborne, T. B. [1892, 3]. *Crystallised Vegetable Proteids*. Amer. Chem. J., **14**, 662-689.
- Osborne, T. B. [1893]. *The Proteids or Albuminoids of the Oat-Kernel*. Memoirs of the National Academy of Science, **6**, 51-87.
- Osborne, T. B. [1894]. *The Proteids of the Kidney Bean*. J. Amer. Chem. Soc., **16**, 633-643, 703-712, 757-764.
- Osborne, T. B. [1895, 1]. *The Proteids of the Rye-Kernel*. J. Amer. Chem. Soc., **17**, 429-448.
- Osborne, T. B. [1895, 2]. *The Proteids of Barley*. J. Amer. Chem. Soc., **17**, 539-567.
- Osborne, T. B. [1895, 3]. *The Chemical Nature of Diastase (First Paper)*. J. Amer. Chem. Soc., **17**, 587-603.
- Osborne, T. B. [1897, 1]. *The Proteose of Wheat*. Amer. Chem. J., **19**, 236-237.
- Osborne, T. B. [1897, 2]. *The Amount and Properties of the Proteids of the Maize-Kernel*. J. Amer. Chem. Soc., **19**, 525-532.
- Osborne, T. B. [1898]. *Die chemische Natur der Diastase*. Ber., **81**, 254-259.
- Osborne, T. B. [1899]. *On Some Definite Compounds of Protein Bodies*. J. Amer. Chem. Soc., **21**, 486-493.
- Osborne, T. B. [1901, 1]. *Ein hydrolytisches Derivat des Globulins Edestin und sein Verhältniss zu Weyl's Albuminat und zur Histongruppe*. Zeit. physiol. Chem., **88**, 225-239.
- Osborne, T. B. [1901, 2]. *Der basische Charakter des Protein-*

- moleküls und das Verhalten des Edestins zu bestimmten Mengen von Säure und Alkali. Zeit. physiol. Chem., **88**, 240-292.
- Osborne, T. B. [1901, 3]. *A Type of Reaction by which Sodium Carbonate and Hydrochloric Acid may be formed in the Animal Organism*. Amer. J. Physiol., **5**, 180-181.
- Osborne, T. B. [1902, 1]. *A Hydrolytic Derivative of the Globulin Edestin and its Relation to Weyl's Albuminate and the Histon Group*. J. Amer. Chem. Soc., **24**, 28-39.
- Osborne, T. B. [1902, 2]. *The Basic Character of the Protein Molecule and the Reaction of Edestin with Definite Quantities of Acids and Alkalis*. J. Amer. Chem. Soc., **24**, 33-78.
- Osborne, T. B. [1902, 3]. *Sulphur in Protein Bodies*. J. Amer. Chem. Soc., **24**, 140-167.
- Osborne, T. B. [1907]. *The Proteins of the Wheat-Kernel*, 119 pp. Publication No. 84, Carnegie Institution of Washington, D.C.
- Osborne, T. B. [1908, 1]. *The Biological Relations of Seed Proteins*. Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **5**, 105-107.
- Osborne, T. B. [1908, 2]. *Our Present Knowledge of Plant Proteins*. Science, N. S., **28**, 417-427.
- Osborne, T. B. [1910, 1]. *Die Pflanzenproteine*. Ergb. d. Physiol., **10**, 47-215.
- Osborne, T. B. [1910, 2]. *Die Proteine der Pflanzenwelt*. Contribution to Biochemisches Handlexikon, **4**, 1-50. Julius Springer, Berlin.
- Osborne, T. B. [1910-11]. *The Chemistry of the Proteins*. The Harvey Lectures, 67-89.
- Osborne, T. B. [1913]. *The Nutritive Value of the Proteins of Maize*. Science, **37**, 185-191.
- Osborne, T. B. [1915]. *Proteine der Pflanzenwelt*. Contribution to Biochemisches Handlexikon, **9** (2. Ergänzungsband), 1-11. Julius Springer, Berlin.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1896, 1]. *The Chemical Nature of Diastase (Second Paper)*. J. Amer. Chem. Soc., **18**, 536-542.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1896, 2]. *The Proteids of Malt*. J. Amer. Chem. Soc., **18**, 542-558.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1896, 3]. *The Proteids of the Potato*. J. Amer. Chem. Soc., **18**, 575-582.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1896, 4]. *Legumin and Other Proteids of the Pea and the Vetch*. J. Amer. Chem. Soc., **18**, 583-609.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1896, 5]. *Conglutin and Vitellin*. J. Amer. Chem. Soc., **18**, 603-623.
- Osborne, T. B. and G. F. Campbell [1897, 1]. *The Protein of Lupin Seeds*. J. Amer. Chem. Soc., **19**, 454-482.
- Osborne, T. B. and G. F. Campbell [1897, 2]. *Effect of Minute Quantities of acid on the Solubility of Globulin in salt Solutions*. J. Amer. Chem. Soc., **19**, 482-487.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1897, 3]. *The Proteids of the Sunflower Seed*. J. Amer. Chem. Soc., **19**, 487-494.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1897, 4]. *The Proteids of the Cow Pea*. J. Amer. Chem. Soc., **19**, 494-500.

- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1897, 5]. *Proteid of the White Podded Adzuki Bean*. J. Amer. Chem. Soc., 19, 509-513.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1898, 1]. *Proteids of the Pea*. J. Amer. Chem. Soc., 20, 348-362.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1898, 2]. *Proteids of the Lentil*. J. Amer. Chem. Soc., 20, 362-375.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1898, 3]. *Proteids of the Horse Bean*. J. Amer. Chem. Soc., 20, 373-405.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1898, 4]. *Proteids of the Vetch*. J. Amer. Chem. Soc., 20, 406-410.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1898, 5]. *The Proteids of the Pea, Lentil, Horse Bean, and Vetch*. J. Amer. Chem. Soc., 20, 410-419.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1898, 6]. *Proteids of the Soy Bean*. J. Amer. Chem. Soc., 20, 419-428.
- Osborne, T. B., and G. F. Campbell [1900]. *The Nucleic Acid of the Embryo of Wheat and its Protein Compounds*. J. Amer. Chem. Soc., 22, 379-413.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1906]. *The Chemistry of the Protein Bodies of the Wheat-Kernel, Part. III.; Hydrolysis of the Wheat Protein*. Amer. J. Physiol., 17, 231-265.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1907, 1]. *Hydrolysis of Legumin from the Pea*. J. Biol. Chem., 8, 219-225.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1907, 2]. *A New Decomposition Product of Gliadin*. Amer. J. Physiol., 18, 123-128.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1907, 3]. *Hydrolysis of Phaseolin*. Amer. J. Physiol., 18, 295-308.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1907, 4]. *Hydrolysis of Excelesin*. Amer. J. Physiol., 19, 53-60.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1907, 5]. *Hydrolysis of Hordein*. Amer. J. Physiol., 19, 117-124.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1907, 6]. *Hydrolysis of Glycinin from the Soy Bean*. Amer. J. Physiol., 19, 468-474.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1907, 7]. *Hydrolysis of the Crystalline Globulin of the Squash Seed (Cucurbita maxima)*. Amer. J. Physiol., 19, 475-481.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1908, 1]. *Hydrolysis of Amandin from the Almond*. Amer. J. Physiol., 20, 470-476.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1908, 2]. *Hydrolysis of the Proteins of Maize, "Zea mays"*. Amer. J. Physiol., 20, 477-493.
- Osborne, T. B., and S. H. Clapp [1908, 3]. *The Hydrolysis of Gliadin from Rye*. Amer. J. Physiol., 20, 494-496.
- Osborne, T. B., and R. D. Gilbert [1906]. *The Proportion of Glutaminic Acid yielded by Various Proteins when Decomposed by Boiling with Hydrochloric Acid*. Amer. J. Physiol., 15, 333-356.
- Osborne, T. B., and H. H. Guest [1911]. *Analysis of the Products of Hydrolysis of Wheat Gliadin*. J. Biol. Chem., 9, 425-438.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1903, 1]. *Nitrogen in Protein Bodies*. J. Amer. Chem. Soc., 25, 323-353.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1903, 2]. *The Carbohydrate Group in the Protein Molecule*. J. Amer. Chem. Soc., 25, 474-478.

- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1903,3]. *The Precipitation Limits with Ammonium Sulphate of Some Vegetable Proteins*. J. Amer. Chem. Soc., 25, 837-842.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1903, 4]. *The Specific Rotation of Some Vegetable Proteins*. J. Amer. Chem. Soc., 25, 842-848.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1903,5]. *The Globulin of the English Walnut, the American Black Walnut, and the Butter-nut*. J. Amer. Chem. Soc., 25, 848-853.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1903,6]. *The Tryptophane Reaction of Various Proteins*. J. Amer. Chem. Soc., 25, 853-855.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1905, 1]. *The Chemistry of the Protein Bodies of the Wheat-Kernel, Part I., Protein Soluble in Alcohol and its Glutaminic Acid Content*. Amer. J. Physiol., 18, 35-44.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1905, 2]. *The Precipitation Limits with Ammonium Sulphate of Some Vegetable Proteins (Second Paper)*. Amer. J. Physiol., 18, 436-447.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1905, 3]. *The Solubility of Globulin in Salt Solution*. Amer. J. Physiol., 14, 151-171.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1906]. *The Chemistry of the Protein Bodies of the Wheat-Kernel, Part II., Preparation of the Proteins in Quantity for Hydrolysis*. Amer. J. Physiol., 17, 223-230.
- Osborne, T. B., and I. F. Harris [1907]. *The Proteins of the Pea (*Pisum sativum*)*. J. Biol. Chem., 3, 213-217.
- Osborne, T. B., and F. W. Heyl [1908, 1]. *Hydrolysis of Vignin of the Cow Pea (*Vigna sinensis*)*. Amer. J. Physiol., 22, 362-372.
- Osborne, T. B., and F. W. Heyl [1908, 2]. *Hydrolysis of Vetch Legumin*. Amer. J. Physiol., 22, 423-432.
- Osborne, T. B., and F. W. Heyl [1908, 3]. *Hydrolysis of Vicilin from the Pea (*Pisum sativum*)*. J. Biol. Chem., 5, 187-195.
- Osborne, T. B., and F. W. Heyl [1908, 4]. *Hydrolysis of Legumelin from the Pea (*Pisum sativum*)*. J. Biol. Chem., 5, 197-205.
- Osborne, T. B., and D. B. Jones [1910, 1]. *Some Modifications of the Method in Use for determining the Quantity of Mono-amino-acids Yielded by Proteins when Hydrolysed with Acids*. Amer. J. Physiol., 26, 212-228.
- Osborne, T. B., and D. B. Jones [1910, 2]. *A Consideration of the Sources of Loss in Analysing the Product of Protein Hydrolysis*. Amer. J. Physiol., 26, 305-328.
- Osborne, T. B., and C. S. Leavenworth [1913]. *Do Gliadin and Zein Yield Lysine on Hydrolysis?* J. Biol. Chem., 14, 481-487.
- Osborne, T. B., C. S. Leavenworth and C. A. Brautlecht [1918]. *The Different Forms of Nitrogen in Proteins*. Amer. J. Physiol., 28, 180-200.
- Osborne, T. B., and L. M. Liddle [1910]. *Notes on the Analysis of Edestin and Zein*. Amer. J. Physiol., 26, 295-304.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1911, 1]. *Feeding Experiments with Isolated Food-Substances, Parts I. and II.*, 138 pp. Publication No. 156, Carnegie Institution of Washington, D. C.

- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1911, 2]. *The Role of Different Proteins in Nutrition and Growth*. Science, **34**, 722-732.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1912, 1]. *Beobachtungen über Wachstum bei Fütterungsversuchen mit isolierten Nahrungssubstanzen*. Zeit. physiol. Chem., **80**, 367-370.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1912, 2]. *The Role of Gliadin in Nutrition*. J. Biol. Chem., **12**, 473-510.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1912, 3]. *Maintenance Experiments with Isolated Protein*. J. Biol. Chem., **18**, 233-276.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1914, 1]. *Amino-Acids in Nutrition and Growth*. J. Biol. Chem., **17**, 325-349.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1914, 2]. *Nutritive Properties of Proteins of the Maize Kernel*. J. Biol. Chem., **18**, 1-16.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1915, 1]. *The Comparative Nutritive Value of Certain Proteins in Growth, and the Problem of the Protein Minimum*. J. Biol. Chem., **20**, 351-378.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1915, 2]. *Protein Minima for Maintenance*. J. Biol. Chem., **22**, 241-258.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1916, 1]. *The Amino-Acid Minimum for Maintenance and Growth; as Exemplified by Further Experiments with Lysine and Tryptophane*. J. Biol. Chem., **25**, 1-12.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1916, 2]. *A Quantitative Comparison of Casein, Lactalbumin and Edestin for Growth or Maintenance*. J. Biol. Chem., **26**, 1-23.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1916, 3]. *The Effect of the Amino-Acid Content of the Diet on the Growth of Chickens*. J. Biol. Chem., **26**, 293-300.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1917, 1]. *The Relative Value of Certain Proteins and Protein Concentrates as Supplements to Corn Gluten*. J. Biol. Chem., **29**, 69-92.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1917, 2]. *The Use of Cotton Seed as Food*. J. Biol. Chem., **29**, 289-317.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1917, 3]. *The Use of Soy Bean as Food*. J. Biol. Chem., **32**, 369-387.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1918]. *Nutritive Factors in Plant Tissues. I. The Protein Factor in the Seeds of Cereals*. J. Biol. Chem., **34**, 521-535.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1919, 1]. *The Nutritive Value of the Wheat Kernel and its Milling Products*. J. Biol. Chem., **37**, 557-601.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1919, 2]. *The Nutritive Value of Yeast Protein*. J. Biol. Chem., **38**, 223-227.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1920, 1]. *Nutritive Value of the Proteins of the Barley, Oat, Rye and Wheat Kernels*. J. Biol. Chem., **41**, 275-306.
- Osborne, T. B., and L. B. Mendel [1920, 2]. *Skimmed Milk as a Supplement to Corn in Feeding*. J. Biol. Chem., **44**, 1-4.
- Osborne, T. B., L. B. Mendel and I. F. Harris [1905]. *A Study of the Proteins of the Castor-Bean with Special Reference to the Isolation of Ricin*. Amer. J. Physiol., **14**, 259-286.

- Osborne, T. B., and O. Li Nolan [1920]. *Does Gliadin Contain Amide Nitrogen?* J. Biol. Chem., **43**, 311-316.
- Osborne, T. B., D. D. Van Slyke, C. S. Leavenworth and M. Vinograd [1915]. *Some Products of Hydrolysis of Gliadin, Lactalbumin and the Protein of Rice Kernel.* J. Biol. Chem., **22**, 259-280.
- Osborne, T. B., and C. G. Voorhees [1893]. *The Proteids of the Wheat-Kernel.* Amer. Chem. J., **15**, 392-471.
- Osborne, T. B., and C. G. Voorhees [1894, 1]. *The Proteids of the Wheat-Kernel.* Amer. Chem. J., **16**, 524-535.
- Osborne, T. B., and C. G. Voorhees [1894, 2]. *The Proteids of Cotton Seed.* J. Amer. Chem. Soc., **16**, 778-785.
- Osborne, T. B., and A. J. Wakeman [1920]. *The Proteins of Green Leaves, I. Spinach Leaves.* J. Biol. Chem., **42**, 1-26.
- Osborne, T. B., A. J. Wakeman and C. S. Leavenworth [1921]. *The Proteins of the Alfalfa Plant.* J. Biol. Chem., **49**, 63-91.
- Oshima, K., and T. Tadokoro [1911]. *On the Carbohydrate Group in Yam Mucin.* J. Coll. Agr., Tohoku Imperial Univ., Sapporo, **4**, 243-249.
- Palladin, W. [1895]. *Beiträge zur Kenntniss der pflanzlichen Eiweissstoffe.* Zeit. Biol., **31**, 191-202.
- Paris, G. [1911]. *I vinaccioli.* Staz. spe im. agrar. ital., **44**, 669-727.
- Parmentier, A. A. [1773, 1]. *Examen chimique des pommes de terre, dans lequel on traite des parties constituantes du blé, 252 pp.* Paris, Didot le jeune.
- Parmentier, A. A. [1773, 2]. *Memoire qui a remporté le prix des Arts au jugement de l'Academie des Sciences, belles lettres et arts de Basançon sur cette question «Iniquer les végétaux qui pourraient suppléer en temps de disette a ceux que l'on emploie communément à la nourriture des hommes et quelle en devrait être la preparation?»* 90 pp. Paris, Knapen et Delaguette.
- Parmentier, A. A. [1776]. *Expériences et réflexions relatives à l'analyse du blé et des farines.* 200 pp. Paris, Monory.
- Pascucci, O. [1905]. *Ueber die Wirkung des Ricins auf Lecithin.* Beitr. chem. Physiol. Path., **7**, 457.
- Patten, A. J. [1903]. *Einige Bemerkungen über das Cystin.* Zeit. physiol. Chem., **39**, 350-355.
- Payen et Henry, fils [1826]. *Sur l'albumine et sur la matière caséuse du lait et des amandes émulsives.* J. d. chim. med., de pharm. et de toxicol., **2**, 156-162.
- Peligo, E. [1850]. *Sur la composition du blé.* Ann. chim. phys., (3), **29**, 5-34.
- Petit, P. [1893]. *Sur une nucléine végétale.* Compt. rend., **116**, 995-997.
- Pfaff, C. H. [1808-24]. *System der Materia Medica nach Chem. Prin.*, **6**, 136. Leipzig, F. C. W. Vogel.
- Pfeffer, W. [1872]. *Untersuchungen über die Proteinkörner und die Bedeutung des Asparagins beim Keimen der Samen.* Jahrb. f. wissensch. Botanik, **8**, 429-574.
- Pfeffer, W. [1889]. *Loew und Bokorny's Silberreduction in Pflanzenzellen.* Flora, **72**, 46-54.

- Pick, E. R., und K. Spiro [1900]. *Ueber gerinnungshemmende Agentien im Organismus höherer Wirbeltiere*. Zeit. physiol. Chem., **31**, 235-281.
- V. Planta, A. [1885]. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Blütenstaubes der Haselstaube*. Landw. Versuch-Stat., **81**, 97-114.
- Pouilletier [1796]. Quoted by Fourcroy on p. 364, vol. iii of *Elements of Chemistry and Natural History*. Translated by R. Heron, London, 4, vols.
- Power, F. B. [1901, 1] *The Chemistry of the Bark of «Robinia pseudacacia», Linné*. Pharmaceutical J., London (4), **18**, 258-261, 275-279.
- Power, F. B., [1901, 2]. *The Chemistry of the Bark of «Robinia pseudacacia», I.*, 23 pp. The Wellcome Chemical Research Laboratories, Power, London.
- Power, F. B. and J. Cambier [1890]. *On the Chemical Constituents and Poisonous Principle of the Bark of «Robinia pseudacacia», Linné*. Pharmaceutische Rundschau, New York, **8**, 29-38.
- Prausnitz, C. [1905]. *Zur Natur des Heufiebergiftes und seines spezifischen Gegengiftes*. Berlin klin. Wochenschr., **42**, 227-31.
- Prianischnikow, D. [1904, 1]. *Ueber Riithausen's Klassifikation der pflanzlichen Proteinkörper*. Landw. Versuchs-Stat., **60**, 15-27.
- Prianischnikow, D. [1904, 2]. *Ueber die Einwirkung von 4 prozent. Schwefelsäure auf das Legumin*. Landw. Versuchs-Stat., **60**, 27-40.
- Pringsheim, H. [1913]. *Zur Totalhydrolyse des Hefeeiweisses*. Wochenschr. f. Brauerei, **30**, 399-403.
- Proust [1802, 1]. *Extrait d'une lettre du Professeur Proust à J. C. Delametherie*. J. de phys., de chim., d'histoire naturelle et des arts, **54**, 198-200.
- Proust [1802, 2]. *Essai sur la fécule des plantes vertes*. J. de phys., de chim., d'histoire naturelle et des arts, **56**, 97-113.
- Proust [1817]. *De l'orge avant et après sa germination, et conséquences économiques qui en résultant*. Ann. Chim. Phys. (2), **6**, 337-350.
- Radlkofer, L. [1859]. *Ueber Krystalle proteinartiger Körper pflanzlichen und thierischen Ursprungs*, 154 S. Leipzig, W. Engelmann.
- Raubitschek, E. [1907]. *Erfahrungen über das Erepsin*. Zeit. exp. Path., **4**, 675-680.
- Raubitschek, H. [1911]. *Hämagglutinine pflanzlicher Provenienz und ihre Antikörper*. Kraus, R., und C. Levaditi: Handbuch der Technik und Methodik der Immunitätsforschung, I. Ergänzungsbd., 625-630.
- Reeves, G. [1915]. *A New Method for the Preparation of the Plant Globulins*. Biochem. J., **9**, 518-510.
- Rehns, J. [1902, 1]. *Contribution à l'étude des toxalbumines végétales*. Compt. rend. Soc. Biol., **54**, 83-91.
- Rehns, J. [1902, 2]. *Essais sur les toxalbumines végétales (abrine et ricine)*. Compt. rend. Soc. Biol., **54**, 212-214.
- Reid, G. [1913]. *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Natur und*

des biologischen Verhaltens des Rizins. Landw. Versuchs-Stat., 82, 393-314.

- Reinke, J. und I. Krätzschar [1883]. Studien über das Protoplasma. Untersuchungen aus dem Botanischen Laboratorium der Universität Göttingen, Heft III.
- Reinke, J., und Rodewald [1881]. Studien über das Protoplasma. Untersuchungen aus dem Botanischen Laboratorium der Universität Göttingen, Heft II.
- Relander, L. [1908]. Kann man mit Präzipitinreaction Samen von verschiedenen Pflanzenarten und Abarten von einander unterscheiden. Centr., Bakt. Par., 20, 2-te Abt. 518-522.
- Répin [1895]. Sur l'absorption de l'abrine par les muqueuses. Ann. Inst. Pasteur, 9, 517-523.
- Reuter, C. [1912]. Beiträge zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile der Pilze. Teit. Physiol. Chem., 78, 167-245.
- Ritthausen, H. [1862, 1]. Ueber die Bestandteile des Weizenklebers. J. pr. Chem., 85, 193-212.
- Ritthausen, H. [1862, 2]. Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenleims und das Verhalten desselben zu Wasser. J. pr. Chem., 86, 257-265.
- Ritthausen, H. [1863]. Chemische Notizen: I. Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenleims; II. Reactionen des Pflanzenleims; III. Zur Darstellung des Pflanzenleims. J. pr. Chem., 88, 141-145.
- Ritthausen, H. [1864]. Ueber die Bestandteile des Weizenklebers. J. pr. Chem. 91, 296-316.
- Ritthausen, H. [1866, 1]. Untersuchungen über einige Bestandteile des Roggensamens. J. pr. Chem., 99, 439-454.
- Ritthausen, H. [1866, 2]. Ueber die Glutaminsäure. J. pr. Chem., 99, 454-462.
- Ritthausen, H. [1866, 3]. Ueber die Bestandteile des Weizenklebers. J. pr. Chem., 99, 462-463.
- Ritthausen, H. [1867]. Reaction auf Proteinstoffe. J. pr. Chem., 102, 376-377.
- Ritthausen, H. [1868, 1]. Ueber das Pflanzen-Casein oder Legumin. J. pr. Chem., 108, 65-85, 193-216 and 273-277.
- Ritthausen, H. [1868, 2]. Ueber die Zersetzungsproducte des Legumins und des Proteinkörpers der Lupinen und Mandeln beim Kochen mit Schwefelsäure. J. pr. Chem., 108, 233-238.
- Ritthausen, H. [1869, 1]. Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsproducte des Legumins beim Kochen mit Schwefelsäure. J. pr. Chem., 106, 445-446.
- Ritthausen, H. [1869, 2]. Ueber die Proteinstoffe des Maissamens. J. pr. Chem., 106, 471-489.
- Ritthausen, H. [1869, 3]. Asparaginsäure und Glutaminsäure. Zersetzungsproducte des Legumins und Conglutins beim Kochen mit Schwefelsäure. J. pr. Chem., 107, 218-240.
- Ritthausen, H. [1872, 1]. Verbindungen der Proteinstoffe mit Kupferoxid (Legumins, Conglutins, Glutencaseins). J. pr. Chem., 5, 215-225.
- Ritthausen, H. [1872, 2]. Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen, xi., 252 S. Bonn, Max Cohen u. Sohn.

- Ritthausen, H. [1873]. *Ueber Bestimmung des Stickstoffs der Eiweisskörper mittelst Natronkalk*. J. pr. Chem., 8, 10-21.
- Ritthausen, H. [1877]. *Die Eiweisskörper der Pflanzensamen*. Pflüger's Archiv, 15, 269-288.
- Ritthausen, H. [1878, 1]. *Ueber die Zusammensetzung der Proteinsubstanz der Bertholletia (Para)-Nüsse*. Pflüger's Archiv, 16, 301-305.
- Ritthausen, H. [1878, 2]. *Ueber den Stickstoffgehalt der Pflanzen-Eiweisskörper nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp*. Pflüger's Archiv, 18, 236-246.
- Ritthausen, H. [1879]. *Ueber die Eiweisskörper der Ricinussamen, der Proteinkörner, sowie der Krystalloide dieser Samen*. Pflüger's Archiv, 19, 15-53.
- Ritthausen, H. [1880]. *Ueber die Eiweisskörper verschiedener Oelsamen*. Pflüger's Archiv, 21, 81-104.
- Ritthausen, H. [1881, 1]. *Krystallinische Eiweisskörper aus verschiedenen Oelsamen*. J. pr. Chem., 23, 481-486.
- Ritthausen, H. [1881, 2]. *Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf Conglutin und Legumin*. J. pr. Chem., 24, 221-225.
- Ritthausen, H. [1881, 3]. *Ueber die Eiweisskörper der Oelsamen*. J. pr. Chem., 24, 257-273.
- Ritthausen, H. [1882, 1]. *Zusammensetzung der Eiweisskörper der Hanfsamen und des krystallisirten Eiweiss aus Hanf und Ricinussamen*. J. pr. Chem., 25, 135-137.
- Ritthausen, H. [1882, 2]. *Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Eiweiss aus Kürbissamen*. J. pr. Chem., 25, 137-141.
- Ritthausen, H. [1882, 3]. *Ueber das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen*. J. pr. Chem., 26, 422-440.
- Ritthausen, H. [1882, 4]. *Ueber die Eiweisskörper der Pfirsichkerne und der Pressrückstände von Sesamsamen*. J. pr. Chem., 26, 440-444.
- Ritthausen, H. [1882, 5]. *Ueber das Verhalten des Legumins zu Salzlösungen*. J. pr. Chem., 26, 504-512.
- Ritthausen, H. [1884, 1]. *Ueber die Löslichkeit von Pflanzenproteinkörpern in Salzsäurehaltigem Wasser*. J. pr. Chem., 29, 360-365.
- Ritthausen, H. [1884, 2]. *Ueber die Zusammensetzung der mittelst Salzlösung dargestellten Eiweisskörper der Saubohnen. («Vicia faba») und weissen Bohnen («Phaseolus»)*. J. pr. Chem., 29, 448-456.
- Ritthausen, H. [1896]. *Ueber Leucinimid, ein Spaltungsproduct der Eiweisskörper beim Kochen mit Säuren*. Ber. 29, 2109-2110.
- Ritthausen, H. [1899, 1]. *Ueber die Eiweisskörper des Weizenklebers oder Glutens*. J. pr. Chem., 59, 474-478.
- Ritthausen, H. [1899, 2]. *Löslichkeit von Eiweisskörpern in Glycerin*. J. pr. Chem., 59, 479-483.
- Ritthausen, H., und U. Kreusler [1871, 1]. *Leucin aus Pflanzenproteinstoffen*. J. pr. Chem., 8, 307, 313.
- Ritthausen, H., und U. Kreusler [1871, 2]. *Ueber die Verbreitung der Asparaginsäure und Glutaminsäure unter den Zersetzungsproducten der Proteinstoffe*. J. pr. Chem., 8, 314-317.

- Ritthausen, H., und R. Pott [1873]. *Untersuchungen über Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd*. J. pr. Chem., 7, 361-373.
- Robertson, T. B., and J. E. Greaves [1911]. *On the Refractive Indices of Solutions of Certain Proteins. V. Gliadin*. J. Biol. Chem., 9, 181-184.
- Rochat, G. F. [1902]. *Bijdrage tot de kennis van het werksame gestanddel der ricine*. Diss. Utrecht. also Nederl. Tijdschr. V. Genesk., 2, 215.
- Rochleder, F. [1843]. *Ueber das Legumin*. Annalen, 46, 155-164.
- Rochleder, F. [1844]. *Untersuchung der Kaffeebohnen*. Annalen, 50, 224-234.
- Roemer, P. [1901]. *Experimentelle Untersuchungen über Abrin (Jequiritol) Immunität als Grundlagen einer rationellen Jequirity-Therapie*. Graefe's Arch. f. Ophthalmologie, 52, 72-142.
- Rohde, E. [1905]. *Die Farbenreaktionen der Eiweisskörper mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und anderen aromatischen Aldehyden*. Zeit. physiol. Chem., 44, 161-170.
- Rona, P., und L. Michaelis [1910]. *Beiträge zur allgemeinen Eiweisschemie. II. Ueber die Fällung der Globuline im isoelektrischen Punkt*. Biochem. Zeit., 28, 193-199.
- Rongger, N. [1899]. *Ueber die Bestandtheile der Samen von «Picea excelsa» und über die Spaltungsprodukte der aus diesen Samen darstellbaren Proteinstoffe*. Landw. Versuchs-Stat., 51, 89-116.
- Rosenau, M. J., and J. F. Anderson [1908]. *Further Studies upon Anaphylaxis*. Bulletins of the Hygienic Laboratory, Public Health and Marine Hospital Service of the United States, No. 45, 1-61.
- Rosenheim, O., and S. Kajiura [1908]. *The Proteins of Rice*. J. Physiol., 36, liv-lv.
- Rouelle [1773, 1]. *Expériences*. Journal de médecine, chirurgie, pharmacie, etc., 89, 250-266.
- Rouelle [1773, 2]. *Observations sur les fécules ou parties vertes des plantes et sur la matière glutineuse ou végeto-animale*. Journal de médecine, chirurgie, pharmacie, etc., 40, 53-67.
- Rüling, E. [1846]. *Bestimmung des Schwefels in den Schwefel- und Stickstoffhaltigen Bestandteilen des Pflanzen- und Tierorganismus*. Annalen, 58, 301-315.
- Ruppel, W. G. [1878]. *Zur Chemie der Tuberkelbacillen*. Zeit. physiol. Chem., 26, 218-232.
- Sachs, H. [1905]. *Ueber die Bedeutung des Danysz-Dungernschen Kriteriums, nebst Bemerkungen über Prototoxoida*. Centr. Bakt. Par., 87, 251-261.
- Sachsse, R. [1876, 1]. *Ueber die Proteinkrystalloide von Bertholletia excelsa*. Sitzungsber. Naturf. Gesell., Leipzig, 8, 23-26.
- Sachsse, R. [1876, 2]. *Ueber den Zusammenhang von Asparagin und Proteinsubstanz*. Sitzungsber. Naturf. Gesell., Leipzig, 8, 26-28.
- Santesson, C. G., und E. Cederlöw [1901]. *Enthält das Secale cornutum Eiweiss?* Skandin. Archiv f. Physiol., 11, 342-353.

- De Saussure, T. [1833]. *De la formation du sucre dans la germination du froment*. Bibliothèque Universelle des sciences et arts, 58, 263-276.
- Schäfer [1891]. *Festschrift für Nägeli und Kölliker*. Quoted by Jacoby, Biochem. Centr., 1903, 1, 293.
- Schaffer, F. [1881]. *Zur Kenntniss des Mykoproteins*. J. pr. Chem., 28, 332-304.
- Scherer, J. [1842]. *Chemisch-physiologische Untersuchungen*. Annalen, 40, 1-64.
- Schimper, A. F. W. [1878]. *Untersuchungen über die Proteinkrystalloide der Pflanzen*, 67 S. Diss. Strassburg, Trübner.
- Schimper, A. F. W. [1880]. *Ueber die Krystallisation der eiweissartigen Substanzen*. Zeit. Kryst. Min., 5, 131-168.
- Schjærning, H. [1906]. *On the Protein Substances of Barley, in the Grain itself and during the Brewing Processes*. Compt. rend. des travaux du Laboratoire de Carlsberg, 6, 229-307.
- Schjærning, H. [1910]. *On the Proteid Substances of Barley, in the Grain itself and during the Brewing Processes. Second Section*. Compt. rend. des travaux du Laboratoire de Carlsberg, 8, 163-395.
- Schjærning, H. [1913]. *On the Proteid Substances of Barley, in the Grain itself and during the Brewing Processes. Third Section*. Compt. rend. des travaux du Laboratoire de Carlsberg, 9, 227-395.
- Schjærning, H. [1914]. *On the Proteid Substances of Barley, in the Grain itself and during the Brewing Processes*. Compt. rend. des travaux du Laboratoire de Carlsberg, 11, 45-105.
- Schjærning, H., and J. Hempel [1917]. *On the Proteid Substances of Barley, in the Grain itself and during the Brewing Processes. Section Four. Investigations as to Malting Power of Various Sorts of Barley*. Compt. rend. des travaux du Laboratoire de Carlsberg, 11, 333-378.
- Schlossberger, J. [1844]. *Ueber die Natur der Hefe, mit Rücksicht auf die Gärungserscheinungen*. Annalen, 51, 193-212.
- Schmidt, A. [1871]. *Ueber Emulsin und Legumin*. 20 S. Diss. Tübingen, H. Laupp.
- Schmidt, C. L. A. [1915]. *The Refractive Indices of Solutions of Certain Proteins, IX. Edestin*. J. Biol. Chem., 28, 487-493.
- Schmiedeberg, O. [1877]. *Ueber die Darstellung der Para-Nuss-Krystalle*. Zeit. physiol. Chem., 1, 205-208.
- Schrader, J. C. C. [1821]. *Untersuchung der Morchel*. J. f. Chem. u. Phys., 38, 389-413.
- Schröder, B. [1902]. *Zur Kenntnis der Proteinsubstanzen der Hefe*. Beitr. chem. Physiol. Path., 2, 383-403.
- Schryver, S. B. [1906]. *Chemistry of the Albumens*, 192 pp. Philadelphia, P. Blakiston's Son & Co.
- Schütt, F. [1888, 1]. *Ueber das Phycoerythrin*. Ber. d. deutsch. bot. Ges., 6, 36-51.
- Schütt, F. [1888, 2]. *Weitere Beiträge zur Kenntniss des Phycoerythrins*. Ber. d. deutsch. bot. Ges., 6, 305-323.
- Schütze, A. [1902]. *Ueber weitere Anwendungen der Präzipitine*. Deutsch. med. Wochenschr., 28, 804-806.
- Schulz, F. N. [1901]. *Die Krystallisation von Eiweissstoffen und*

- ihre Bedeutung für die Eiweisschemie, 43 S. Jena, Verlag von Gustav Fischer.
- Schulze, F. N. [1903]. *Die Grösse des Eiweissmoleküls*, viii., 166 S. Jena, Verlag von Gustav Fischer.
- Schulze, E. [1878]. *Ueber Zusammensetzung und Neubildung von Eiweissstoffen in den Lupinenkeimlingen*. Landw. Jahrb., 7, 441-444.
- Schulze, E. [1880]. *Ueber den Eiweissumsatz im Pflanzenorganismus*, I. Landw. Jahrb., 9, 689-748.
- Schulze, E. [1883]. *Ueber den Eiweissumsatz im Pflanzenorganismus*, II. Landw. Jahrb., 12, 909-920.
- Schulze, E. [1885, 1]. *Ueber den Eiweissumsatz im Pflanzenorganismus*, III. Landw. Jahrb., 14, 713-729.
- Schulze, E. [1885, 2]. *Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kürbiskeimlinge*. J. pr. Chem., 32, 433-460.
- Schulze, E. [1885, 3]. *Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen*. Zeit. physiol. Chem., 9, 63-126.
- Schulze, E. [1885, 4]. *Ein Nachtrag zu den Untersuchungen über die Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Salzsäure und durch Barytwasser entstehen*. Zeit. physiol. Chem., 9, 253-259.
- Schulze, E. [1888]. *Ueber einige stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von «Soja hispida»*. Zeit. physiol. Chem., 12, 405-415.
- Schulze, E. [1891]. *Ueber die Bildung stickstoffhaltiger, organischer Basen beim Eiweisszerfall im Pflanzenorganismus*. Ber., 24, 1098-1101.
- Schulze, E. [1892]. *Ueber den Eiweissumsatz im Pflanzenorganismus*. Landw. Jahrb., 21, 105-130.
- Schulze, E. [1893]. *Ueber einige stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von «Vicia sativa»*. Zeit. physiol. Chem., 17, 193-216.
- Schulze, E. [1894]. *In wie weit stimmen der Pflanzenkörper und der Tierkörper in ihrer chemischen Zusammensetzung überein und in wie fern gleicht der pflanzliche Stoffwechsel dem tierischen?* Vierteljahrsschrift d. Naturf. Ges. in Zürich, 39, 243-274.
- Schulze, E. [1898, 1]. *Ueber den Umsatz der Eiweissstoffe in der lebenden Pflanze*. Zeit. physiol. Chem., 24, 18-114.
- Schulze, E. [1898, 2]. *Ueber die Spaltungsprodukte der aus Coniferensamen darstellbaren Proteinstoffe*. Zeit. physiol. Chem., 24, 276-284.
- Schulze, E. [1898, 3]. *Ueber die Spaltungsprodukte der aus Coniferensamen darstellbaren Proteinstoffe, Zweite Mitteilung*. Zeit. physiol. Chem., 25, 360-362.
- Schulze, E. [1899]. *Ueber das Vorkommen von Histidin und Lysin in Keimpflanzen*. Zeit. physiol. Chem., 28, 465-470.
- Schulze, E. [1904]. *Ueber die Arginin-Bildung in den Keimpflanzen von «Lupinus luteus»*. Ber. d. deutsch. Bot. Ges., 22, 381-384.
- Schulze, E. [1906]. *Neue Beiträge zur Kenntniss der Zusammen-*

- setzung und des Stoffwechsels der Keimpflanzen. Zeit. Physiol. Chem., 47, 507-563.
- Schulze, E. [1907]. Zur Frage der Bildungsweise des Asparagins und des Glutamins in den Keimpflanzen. Ber. d. deutsch. Bot. Ges., 25., 213-216.
- Schulze, E., und J. Barbieri [1879]. Ueber die Eiweisszersetzung in Kürbiskeimlingen. J. pr. Chem., 20, 385-418.
- Schulze, E., und J. Barbieri [1881, 1]. Ueber das Vorkommen von Phenylamidopropionsäure unter den Zersetzungsprodukten der Eiweissstoffe. Ber., 14, 1785-1791.
- Schulze, E., und J. Barbieri [1881, 2]. Ueber das Vorkommen von Peptonen in den Pflanzen. J. Landw., 29, 285-311.
- Schulze, E., und J. Barbieri [1881, 3]. Bestimmung der Eiweissstoffe und der nichteiweissartigen Stickstoffverbindungen in den Pflanzen. Landw. Versuchs-Stat., 26, 213-283.
- Schulze, E., und J. Barbieri [1882]. Ueber das Vorkommen von Allantoin und Asparagin in jungen Baumblättern. J. pr. Chem., 25, 145-158.
- Schulze, E., und J. Barbieri [1883]. Ueber Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere stickstoffhaltige Bestandteile der Keimlinge von «Lupinus luteus». J. pr. Chem., 27, 337-362.
- Schulze, E., und E. Bosshard [1883]. Ueber das Glutamin. Landw. Versuchs-Stat., 29, 295-307.
- Schulze, E., und E. Bosshard [1885]. Zur Kenntniss des Vorkommens von Allantoin, Asparagin, Hypoxanthin und Guanin in den Pflanzen. Zeit. physiol. Chem., 9, 420-444.
- Schulze, E., und N. Castoro [1903]. Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung und des Stoffwechsels der Keimpflanzen. Zeit. physiol. Chem., 38, 199-258.
- Schulze, E., und N. Castoro [1904]. Beiträge zur Kenntnis der in ungekeimten Pflanzensamen enthaltenen Stickstoffverbindungen. Zeit. physiol. Chem., 41, 455-473.
- Schulze, E., und N. Castoro [1906, 1]. Ueber den Tyrosingehalt der Keimpflanzen von «Lupinus albus». Zeit. physiol. Chem., 48, 387-395.
- Schulze, E., und N. Castoro [1906, 2]. Bildet sich Homogentisinsäure beim Abbau des Tyrosins in den Keimpflanzen? Zeit. physiol. Chem., 48, 396-411.
- Schulze, E., und E. Eugster [1882]. Neue Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandteile der Kartoffelknollen. Landw. Versuchs-Stat., 27, 357-373.
- Schulze, E., und A. Likiernik [1891]. Ueber das Lecithin der Pflanzensamen. Zeit. physiol. Chem., 15, 405-414.
- Schulze, E., und E. Nageli [1887]. Zur Kenntniss der beim Eiweisszerfall entstehenden Phenylamidopropionsäure. Zeit. physiol. Chem., 11, 201-206.
- Schulze, E., und N. Rongger [1899]. Ueber die Bestandteile der Samen von «Pinus cembra» (Zirbelkiefer oder Arve). Landw. Versuchs-Stat., 51, 189-204.
- Schulze, E., und E. Steiger [1887]. Ueber das Arginin. Zeit. physiol. Chem., 11, 43-65.

- Schulze, E., E. Steigger, und W. Maxwell [1891]. *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung einiger Leguminosensamen*. Landw. Versuchs-Stat., **89**, 263-326.
- Schulze, E., und E. Winterstein [1899]. *Nachweis von Histidin und Lysin unter den Spaltungsprodukten der aus Coniferensamen dargestellten Proteinsubstanzen*. Zeit. physiol. Chem., **28**, 453-464.
- Schulze, E. und E. Winterstein, [1901]. *Ueber die Ausbeute an Hexonbasen, die aus einigen pflanzlichen Eiweissstoffen zu erhalten ist*. Zeit. physiol. Chem., **83**, 547-573.
- Schulze, E., und E. Winterstein [1902, 1]. *Ueber die bei der Spaltung der Eiweisssubstanzen entstehenden basischen Produkte*. Ergeb. d. Physiol., **1**, 32-62.
- Schulze, E., und E. Winterstein [1902, 2]. *Ueber die Trennung des Phenylalanins von anderen Aminosäuren*. Zeit. physiol. Chem., **85**, 210-220.
- Schulze, E., und E. Winterstein [1902, 3]. *Beiträge zur Kenntnis einiger aus Pflanzen dargestellten Aminosäuren*. Zeit. physiol. Chem., **85**, 299-314.
- Schulze, E., und E. Winterstein [1903]. *Beiträge zur Kenntnis der aus Pflanzen darstellbaren Lecithine*. Zeit. physiol. Chem., **40**, 101-119.
- Schulze, E., und E. Winterstein [1905, 1]. *Ueber die aus den Keimpflanzen von «Vicia sativa» und «Lupinus albus» darstellbaren Monoaminosäuren*. Zeit. physiol. Chem., **45**, 38-60.
- Schulze, E., und E. Winterstein [1905, 2]. *Ueber das spezifische Drehungsvermögen einiger aus Pflanzen dargestellten Tyrosinpräparate*. Zeit. physiol. Chem., **45**, 79-83.
- Schwarz, F. [1887]. *Die morphologische und chemische Zusammensetzung des Protoplasmas*. Cohn's Beiträge z. Biologie der Pflanzen, **5**, viii., 244 S. Breslau, J. U. Kerns Verlag.
- Schwarz, L. [1900]. *Ueber Verbindungen der Eiweisskörper mit Aldehyden*. Zeit. physiol. Chem., **81**, 463-478.
- Seguin, A. [1814]. *Mémoire sur le café*. Ann. Chim. (1). **92**, 5-24.
- Sert z, H. [1903]. *Ueber die Veränderungen des sogenannten bleischwärenden Schwefels im Verhältnis zum Gesamtschwefel bei der Keimung von Lupinen («Lupinus angusti folius»)*. Zeit. physiol. Chem., **88**, 323-335.
- Settegast, H. [1878], mitgeteilt von H. Ritthausen. *Ueber den Stickstoffgehalt der Pflanzeneiweisskörper nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp*. Pflüger's Archiv, **16**, 293-304.
- Shaw, G. W. [1907]. *A Trial of the Polariscopic Method for the Determination of Gliadin*. J. Amer. Chem. Soc., **29**, 1747-1750.
- Sherman, H. C. [1920]. *Protein Requirement of Maintenance in Man and the Nutritive Efficiency of Bread Protein*. J. Biol. Chem., **41**, 97-109.
- Sherman, H. C., and Schlesinger, M. D. [1911]. *Studies on Amylases. III. Experiments upon the Preparation and Properties of Pancreatic Amylase*. J. Amer. Chem. Soc., **33**, 1195-1204.
- Sherman, H. C., and Schlesinger, M. D. [1912]. *Studies on Amylases. IV. A Further Investigation of the Properties of Pancreatic Amylase*. J. Amer. Chem. Soc., **34**, 1104-1111.

- Showalter, M. F., and R. H. Carr [1922]. *Characteristic Proteins in High- and Low-Protein Corn*. J. Amer. Chem. Soc., **44**, 2019-2023.
- Sieber, N. [1901]. *Ueber die Entgiftung der Toxine durch die Superoxyde, sowie thierische und pflanzliche Oxydasen*. Zeit. physiol. Chem., **32**, 573-591.
- Sieber, N., und C. Schumoff-Simonowski [1902]. *Die Wirkung des Erepsins und des Darmsaftes auf Toxine und Abrin*. Zeit. physiol. Chem., **36**, 244-256.
- Siegel, A. [1893]. *Ueber die Giftstoffe zweier Euphorbiaceen*, 56 S. Diss. Dorpat, Karow.
- Siegel, O. [1870]. *Beiträge zur Kenntniss essbaren Pilze*, 38 S. Diss. Göttingen, E. A. Huth.
- Sjollema, B., und I. J. Rinkes [1912]. *Die Hydrolyse des Kartoffeleiweisses*. Zeit. physiol. Chem., **76**, 368-384.
- Skraup, Z. H. [1908]. *Ueber Desaminoproteine*. Biochem. Zeit., **10**, 245-248.
- Skraup, Z. H., und A. Wöber [1909]. *Ueber die partielle Hydrolyse von Edestin*. Monatsh., **80**, 289-309.
- Snyder, H. [1899]. *The Proteids of Wheat Flour*. Bulletin Minnesota Agr. Exp. Sta., No. 63, 519-533.
- Snyder, H. [1904]. *The Determination of Gliadin in Wheat Flour by Means of the Polariscope*. J. Amer. Chem. Soc., **26**, 263-266.
- Soave, M. [1907, 1]. *L'azoto della Zeina in relazione all'azoto totale e all'azoto delle altre sostanze proteiche nel Mais*. Staz. sperim. agrar. ital., **40**, 193-207.
- Soave, M. [1907, 2]. *Sulla funzione biochimica della Zeina*. Staz. sperim. agrar. ital., **40**, 244-247.
- Sommerfeld, A. [1913]. *Ein kurzer Beitrag zur Kenntnis der Wirkungen des Abrins*. Landw. Versuchs-Stat., **82**, 415-426.
- Soubeiran, E. [1826]. *Pour servir à l'histoire des semences émulsives*. Journal de Pharmacie et des sciences accessoires (2), **12**, 52-55.
- Stepanoff, A. [1896]. *Etudes sur la ricine et l'antiricine*. Ann. Inst. Pasteur, **10**, 663-668.
- Stepf, J. [1859]. *Untersuchung des Mais*. J. pr. Chem., **76**, 88-96.
- Stillmark, H. [1888]. *Ueber Ricin; ein giftiges Ferment aus den Samen von Ricinus communis L. und einigen anderen Euphorbiaceen*, 123 S. Inaug. Diss. Dorpat, E. J. Karow.
- Stillmark, H. [1889]. *Ueber Ricin*. Arbeiten des Pharmakologischen Instituts zu Dorpat, **3**, 59-151.
- Stohmann, F. [1885]. *Calorimetrische Untersuchungen*, J. pr. Chem., **31**, 273-306.
- Stohmann, F., und H. Langbein [1891]. *Ueber den Wärmerwerth der Nahrungsbestandteile und deren Derivative*. J. pr. Chem., **44**, 336-399.
- Stutzer [1882]. *Ueber das Vorkommen von Nuclein in den Schimmelpilzen und in der Hefe*. Zeit. physiol. Chem., **6**, 572-574.
- Sumner, J. B. [1919]. *The Globulins of the Jack Bean, Canavalia ensiformis*. J. Biol. Chem., **37**, 137-142.
- Sure, B. [1920]. *Amino-Acids in Nutrition. I. Studies on Proline:*

- Is Proline a Growth-Limiting Factor in Arachin (Globulin from the Peanut)?* J. Biol. Chem., **48**, 443-456.
- Sure, B. [1921]. *Amino-Acids in Nutrition. III. Is Proline a Growth-Limiting Factor in the proteins of Peas (Vicia sativa)? What Nucleus in Zein is Responsible for Supplementing these Proteins?* J. Biol. Chem., **46**, 443-452.
- Sure, B., and J. W. Read [1921]. *Biological Analysis of the Seed of the Georgia Velvet Bean, Stizolobium deeringianum.* J. Agric. Research, **22**, 5-15.
- Sure, B., and W. E. Tottingham [1916]. *The Relation of Amide Nitrogen to the Nitrogen Metabolism of the Pea Plant.* J. Biol. Chem., **26**, 535-548.
- Suzuki, S. [1907]. *A Study of the Proteolytic Changes Occurring in the Lima Bean during Germination.* J. Biol. Chem., **3**, 265-277.
- Suzuki, U. [1899]. *Ueber eine Proteinverbindung des Arginins.* Chem. Zeit., **23**, 658.
- Suzuki, U. [1900, 1]. *A Contribution to the Knowledge of Arginin.* Bull. Coll. Agr., Tokyo, **4**, 1-23.
- Suzuki, U. [1900, 2]. *On the Formation of Arginine in Coniferous Plants.* Bull. Coll. Agr., Tokyo, **4**, 25-67.
- Suzuki, U. [1900, 3]. *On the Occurrence of Organic Iron Compounds in Plants.* Bull. Coll. Agr. Tokyo, **4**, 260-266.
- Suzuki, U., K. Yoshimura und S. Fuji [1909]. *Ueber die Eiweissstoffe aus Reissamen.* J. Coll. Agr., Tokyo, **1**, 77-88.
- Szumowski, W. [1902]. *Zein als Nährstoff.* Zeit. physiol. Chem., **36**, 198-218.
- Szymanski, F. [1885]. *Zur Kenntniss des Malzpeptons.* Ber., **18**, 492-496.
- Taddei, G. [1819, 1]. *Ricerche sul glutine di frumento.* Giornale di fisica, chimica, e storia naturale, Brugnatelli (2), **2**, 360-361.
- Taddei, G. [1819, 2]. *Sull albumina vegetabile.* Giornale di fisica, chimica, e storia naturale, Brugnatelli (2), **2**, 367-374.
- Takahashi, T., and H. Sato [1913]. *On the Chemical Composition of Polished Rice, with Special Reference to the Nutritive Value of its Protein Matters for Saké Yeast and Aspergillus Oryzae.* J. Coll. Agr., Tokyo, **5**, 135-152.
- Teller, G. E. [1896]. *The Quantitative Separation of Wheat Proteids.* Bulletin Arkansas Agr. Exp. Sta., No. 42, part 2, 81-104.
- Teller, G. E. [1897]. *Concerning Properties Belonging to the Alcohol-Soluble Proteid of Wheat and of Certain Other Cereal Grains.* Am. Chem. J., **19**, 59-69.
- Teller, G. E. [1898]. *A Report of Progress in the Investigation in the Chemistry of Wheat.* Bulletin Arkansas Agr. Exp. Sta., No. 58, 53-80.
- Theile, R. [1867]. *Ueber die Entwicklung von Ammoniak bei der Einwirkung von Alkalien auf Eiweiss.* Zeit. f. deut. Landwirthe, **17**, 302, Reprinted Chem. Centr., **1**, 385-395.
- Theile, R. [1868]. *Ueber Legumin.* Jenaische Zeit. f. Medizin und Naturwissenschaft, **4**, 264-280.
- Thierfelder, H. und E. von Cramm [1919]. *Ueber glutaminhaltige Polypeptide und zur Frage ihres Vorkommens im Eiweiss.* Zeit. physiol. Chem., **106**, 58-82.

- Thomas, P. [1913]. *Sur les substances protéiques de la levure*. Compt. rend., 156, 2024-2027.
- Thomas, P., et S. Kolodziejska [1913]. *Les substances protéiques de la levure et leurs produits d'hydrolyse*. Compt. rend., 157, 243-246.
- Tiberti, N. [1902]. *Sul potere immunizzante del nucleoproteide estratto dal bacillo del carbonchio ematico*. Il Policlinico, Firenze, 12. Abstract Biochem. Centr., 1903, 1, 361.
- Tichomiroff, M. [1895]. *Ueber die Fällung von Toxalbuminen durch Nucleinsäure*. Zeit. physiol. Chem., 21, 90-96.
- Traxl, W. [1908]. *Ueber Desamidoedestin*. Monatsh., 29, 59-68.
- Troensegaard, N. [1921]. *Nachweis von Pyrrolkörpern in den Proteinstoffen*. Zeit. physiol. Chem., 112, 86-103.
- Troensegaard, N. [1923]. *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Proteinstoffe, II*. Zeit. physiol. Chem., 127, 137-185.
- Tschirch, A., und H. Kritzler [1906]. *Mikrochemische Untersuchungen über die Aleuronkörner*. Ber. d. deutsch. pharmaceut. Ges., 10, 214-222.
- Tsavett [1899]. *Sur la liquéfaction réversible des albuminoides*. Compt. rend., 129, 551-552.
- Underhill, F. P. [1903]. *New Experiments on the Physiological Action of the Proteoses*. Amer. J. Physiol., 9, 345-373.
- Underhill, F. P., and B. M. Hendrix [1915]. *Studies on the Physiological Action of Some Protein Derivatives. II. The Relation of Recemisation to the Physiological Action of Proteins and Proteoses*. J. Biol. Chem., 22, 453-464.
- Uno, H. [1902]. *On the Amount of Soluble Albumin in Different Parts of Plants*. Bull. Coll. Agr., Tokyo, 4, 331-333.
- Vandevelde, G. [1884]. *Studien zur Chemie des Bacillus subtilis*. Zeit. physiol. Chem., 8, 367-390.
- Van Slyke, D. D. [1911, 1]. *The Analysis of Proteins by Determination of the Chemical Groups Characteristic of the Different Amino-Acids*. J. Biol. Chem., 10, 15-55.
- Van Slyke, D. D. [1911, 2]. *Nachtrag zu meiner Mitteilung über die Bestimmung von Aminogruppen in Aminoverbindungen und im Harn, sowie über eine Methode zur Analyse von Proteinen*. Ber., 44, 1684-1692.
- Van Slyke, D. D. [1912]. *The Conditions for Complete Hydrolysis of Proteins*. J. Biol. Chem., 12, 295-299.
- Van Slyke, D. D., and F. J. Birchard [1914]. *The Nature of the Free Amino Groups in Proteins*. J. Biol. Chem., 16, 539-547.
- Van Tieghem, P. [1875]. *Nouvelles recherches sur les mucorinées*. Ann. des sciences nat. (6), 1, 5-175.
- Varrentrapp, F., und H. Will [1841]. *Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen*. Annalen, 39, 257-296.
- Vaudin [1906]. *Sur l'iodo-maisine*. Bull. génér. de thérapeut., 151, 232-233.
- Vaudin, Donard et Labbé [1906]. *Sur les matières albuminoides iodées et en particulier sur l'iodo-maisine (nom déposé)*. Bull. génér. de thérapeut., 151, 22-25.

- Vaughan, V. G. [1916]. *Poisonous Proteins. Part II. Vegetable Proteins*. J. Lab. and Clin. Med., 1, 851-861.
- Vauquelin, L. N. [1801-02]. *Sur les eaux sures (acides) des amidoniers*. Ann. Chim. (1), 88, 248-264.
- Vauquelin, L. N. [1802-03]. *Examen chimique du suc de papayer*. Ann. Chim. (1), 48, 267-275.
- Vauquelin, L. N. [1803-04]. *Analyse de suc papayer*. Ann. Chim., An. XII. (1), 49, 295-305.
- Vauquelin, L. N. [1814]. *Expériences sur les champignons*. Ann. Chim. (1), 85, 5-25.
- Vauquelin, L. N. [1817]. *Analyse du riz*. Journal de Pharmacie et des sciences accessoires (2), 84, 315-320.
- Vauquelin, et Brongniart [1798]. *Rapports généraux des travaux de la Société philomatique de Paris*, 21, 51.
- Verdeil, F. [1846]. *Schwefelbestimmung einiger organischer Körper*. Annalen, 58, 317-322.
- Vickery, H. B. [1922]. *The Rate of Hydrolysis of Wheat Gliadin*. J. Biol. Chem., 58, 435-511.
- Vines, S. H. [1879]. *On the Chemical Composition of Aleurone Grains*. Proc. Roy. Soc., 28, 218-221.
- Vines, S. H. [1880, 1]. *On the Proteid Substances Contained in the Seeds of Plants*. J. Physiol., 8, 93-114.
- Vines, S. H. [1880, 2]. *On the Chemical Composition of Aleurone Grains*. Proc. Roy. Soc., 30, 387-393.
- Vines, S. H., and J. R. Green [1892]. *The Reserve Proteid of the Asparagus Root*. Proc. Roy. Soc., 52, 130-132.
- Vogel, A. [1818]. *Versuche über die bittern Mandeln*. J. f. Chem. u. Phys., 20, 59-74.
- Von Bibra, see Bibra.
- Von Eisler, see Eisler.
- Von Holle, see Holle.
- Von Planta, see Planta.
- Wakulenko, I. L. [1913]. *Weitere Beiträge zur Kenntnis der vegetabilischen Hämagglutinine*. Landw. Versuchs-Stat., 82, 313-391.
- Warden, C. J. H., and L. A. Waddell [1884]. *The Non-Bacillar Nature of Abrus Poison with Observations on its Chemical and Physiological Properties*, 76 pp. Calcutta, Bengal Secretarial Press.
- Waterman, H. C., and C. O. Johns [1921]. *Studies on the Digestibility of Proteins in Vitro. I. The Effect of Cooking on the Digestibility of Phaseolin*. J. Biol. Chem., 46, 9-17.
- Waterman, H. C., C. O. Johns and D. B. Jones [1923]. *Conphaseolin. A New Globulin from the Navy Bean, Phaseolus vulgaris*. J. Biol. Chem., 55, 93-104.
- Waterman, H. C., and D. B. Jones [1921]. *Studies on the Digestibility of Proteins in Vitro. II. The Relative Digestibility of Various Preparations of the Proteins from the Chinese and Georgia Velvet Beans*. J. Biol. Chem., 47, 285-295.
- Wells, H. G. [1908]. *Studies on the Chemistry of Anaphylaxis*. J. Infect. Diseases, 5, 449-483.
- Wells, H. G., and T. B. Osborne [1911]. *The Biological Rea-*

- ctions of the Vegetable Proteins. I. Anaphylaxis. J. Infect. Diseases, 8, 66-124.
- Wells, H. G., and T. B. Osborne [1913]. *Is the Specificity of the Anaphylaxis Reaction Dependent on the Chemical Constitution of the Proteins or on their Biological Relations? The Biological Reactions of the Vegetable Proteins, II.* J. Infect. Diseases, 12, 341-358.
- Wells, H. G., and T. B. Osborne [1914]. *The Anaphylactogenic Activity of Some Vegetable Proteins. The Biological Reactions of the Vegetable Proteins, V.* J. Infect. Diseases, 14, 377-384.
- Wells, H. G., and T. B. Osborne [1915]. *The Anaphylactic Reaction with so-called Proteoses of Various Seeds. The Biological Reactions of the Vegetable Proteins, VI.* J. Infect. Diseases, 17, 259-275.
- Wells, H. G., and T. B. Osborne [1916]. *Anaphylaxis Reactions between Proteins from Seeds of Different Genera of Plants. The Biological Reactions of the Vegetable Proteins, VII.* J. Infect. Diseases, 19, 183-193.
- Werhovsky, B. [1895]. *Beiträge zur pathologischen Anatomie der Abrinvergiftung.* Beitr. zur path. Anat. und zur allgem. Path., 18, 115-124.
- Weyl, T. [1876]. *Beiträge zur Kenntnis tierischer und pflanzlicher Eiweisskörper.* Pflüger's Archiv, 12, 635-638.
- Weyl, T. [1877]. *Beiträge zur Kenntnis tierischer und pflanzlicher Eiweisskörper.* Zeit. physiol. Chem., 1, 72-100.
- Weyl, T., and Bischoff [1880]. *Ueber den Kleber.* Ber., 18, 367-369.
- White, B., and O. T. Avery [1913]. *Some Immunity Reactions of Edestin. The Biological Reactions of the Vegetable Proteins, III.* J. Infect. Diseases, 18, 103-123.
- Wienhaus, O. [1909]. *Zur Biochemie des Phasnis.* Biochem. Zeit., 18, 228-260.
- Wilenko, M. [1910]. *Ueber das Präzipitationsvermögen pflanzlicher Eiweissstoffe.* Zeit. f. Immunitätsf. u. exper. Therap., 5, 91-104.
- Wilcock, E. G., and F. G. Hopkins [1906]. *The Importance of Individual Amino-Acids in Metabolism.* J. Physiol., 85, 88-102.
- Williams, G. [1917]. *Hydrolysis of the Soluble Protein of Swede Turnips.* J. Agr. Science, 8, 182-215.
- Wiman, A. [1896-97]. *Studier öfver Legumin.* Upsala Läkareförenings förhandlingar, N. F., 2, No. 9, 553-561. Abstract in Jahresbericht der Tierchemie, 27, 21.
- Winterstein, E. [1898]. *Ueber die stickstoffhaltigen Stoffe der Pilze.* Zeit. physiol. Chem., 26, 438-441.
- Winterstein, E. [1905]. *Zur Kenntniss der aus Ricinussamen darstellbaren Eiweisssubstanz.* Zeit. physiol. Chem., 45, 69-76.
- Winterstein, E. und J. Hofmann [1902]. *Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile einiger Pilze.* Beitr. chem. Physiol. Path., 2, 404-410.
- Winterstein, E., und E. Pantanelli [1905]. *Ueber die bei*

- der Hydrolyse der Eiweisssubstanz der Lupinensamen entstehenden Monoaminosäuren. Zeit. physiol. Chem., 45, 61-68.
- Wodehouse R. P. [1917]. *Immunochemical Studies of the Plant Proteins: Proteins of the Wheat Seed and Other Cereals*, IX. Amer. J. Bot., 4, 417-423.
- Wood, T. B. [1907, 1]. *The Chemistry of the Strength of Wheat Flour*. J. Agric. Science, 2, 139-160.
- Wood, T. B. [1907, 2]. *The Chemistry of the Strength of Flour*. J. Agric. Science, 2, 267-277.
- Woronzow, W. N. [1907]. *On the Production of Ricin from Old and Fresh Ricinus Seeds*. Proceedings, Naturalists' Society of the University of Jurjew, 16, 145-208. (In Russian.) Accompanied by an author's abstract in German.
- Woronzow, W. N. [1909]. *Zur Frage über die chemische Natur des Ricins*. Proceedings, Naturalists' Society of the University of Jurjew, 49-208. (In Russian.) Accompanied by an author's abstract in German.
- Wróblewski, A. [1897]. *Ueber die chemische Beschaffenheit der Diastase und über die Bestimmung ihrer Wirksamkeit unter Benutzung von löslicher Stärke, sowie über ein in den Diastasepräparaten vorhandenes Araban*. Zeit. physiol. Chem., 24, 173-223.
- Wróblewski, A. [1898]. *Gährung ohne Hefezellen*. Centr. Physiologie, 12, 697-701.
- Wunschendorff, H. E. [1919]. *Les matières protéiques de la graine de Fenugrec*. J. Pharm. Chim. (vii), 20, 86-88.
- Yoshimura, K. [1910]. *Ueber das Eiweiss aus Samen von Pinus Koraiensis Sieb. et Zucc.* Zeit. Nahr. Genussm., 19, 257-260.
- Zadik, H. [1899]. *Stoffwechselversuche mit phosphorhaltigen und phosphorfreien Eiweisskörpern*. Pflüger's Archiv, 77, 1-21.
- Zenneck, L. H. [1828]. *Ueber Kleber und verwandte vegetabilische Bildungssteile*. Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre, Nürnberg, 15, 81-96. Abstract Mag. für Pharm., 1829, 26, 328.
- Zimmerman, A. [1893]. *Chemische Zusammensetzung des Propylacten*. Bot. Centr. Beihette, 8, 321-328.
- Zöller, P. [1880]. *Globulinsubstanzen in den Kartoffelknollen*. Ber., 18, 1064-1065.

НОВЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО РАСТИТЕЛЬНЫМ БЕЛКАМ

К главе II

Bungenberg de Jong H. L. Gluten Formation. Journal of the Society of Chemical Industry, 52, 391, 1933.

Fodor A. a. Reifenberg A., Studies on the nature of the process of Germination. A new method for the determination of proteins by means of absorption applied to the decomposition of proteins in germinating pea seeds, Biochem. Journ., 19, 188, 1925.

Jones D. B., New factor for converting the percentage of nitrogen in wheat into that of protein, Cereal chemistry, 3, 194, 1926.

Кретович В. и Рязанцева Е., К вопросу о соотношении глиадина и глютеина в зерне пшеницы. Труды лабор. по изучению белка Академии наук, вып. 8, 1935.

К главе III

Blish M. I., The individuality of glutenin, Cereal Chemistry, 2, 127, 1925.

Florence S., Enselme I. et Pozzi M. Contribution à l'étude des protéides végétales. I. De la preparation d'une édestine purifiée, Bull. Soc. Chimie Biolog., 15, 135, 1933.

Jones D. B. a. Csonca F. A., Precipitation of proteins of Soja-beans to various concentration fo Sulphate of Ammonia, Journ. biol. Chem., 97, No I, 1932.

Sörensen S.P.L., Die Konstitution der löslichen Protein-stoffe als reversibel dissoziabile Komponentensysteme, Kolloid-Zschr., 53, 102, 170, 306, 1930.

Sörensen M. u. Haugaard G., Über die Anwendbarkeit der Orzinreaktion zur Bestimmung der Art und Menge von Kohlenhydratgruppen in Eiweissstoffen, Biochem. Zschr., 260, 247, 1933.

Wiles H. O. a. Gorther R. A., Physico-Chemical Studies on proteins. VIII. The rotatory dispersion of three Gliadin-preparations peptised by different solutions, Cereal Chemistry, II, 36, 1934.

К главе IV

Blish M. I., Gluten and non-Gluten Proteins, Cereal Chemistry, 7, 421, 1930.

Blish H. I., Abbot R. C. a. Platenius H., The quantitative estimation of glutenin in wheat flour, Cereal Chemistry, 4, 129, 1927.

Blish H. I. a. Sandstedt R. M., Glutenin, a simple method for its preparation and direct quantitative determination, Cereal Chemistry, 2, 57, 1925.

Blish M. I. a. Sandstedt, A improved method for the preparation of wheat gliadin, Cereal Chemistry, 3, 144, 1926.

Blish H. I. a. Sandstedt R. M., Concerning the nature of the protein extracted from wheat flour by hot alcohol, Cereal Chemistry, 6, 494, 1929.

Csonca F. A., Studies on glutelins. III. The glutelin of oats (*Avena sativa*), Journ. biol. Chem., 75, 189.

Csonca F. A., Glutelins VII. Cystine, tryptophane and tyrosine contents of glutelins, Journ. biol. Chem., 97, 281, 1932.

Csonca F. A., Horn M. I. a. Jones D. B., Studies on glutelins. VI. The optical rotation of the glutelins of wheat, rye, barley, maize and rice, Journ. biol. Chem., 89, 267.

Csonca F. A. a. Jones D. B., Studies on Glutelins. I. The α - and β -glutelins of wheat (*Triticum vulgare*), Journ. biol. Chem., 73, 321, 1927.

Csonca F. A. a. Jones D. B., Studies on glutelins V. The glutelins of rye (*Secale cereale*) and of barley (*Hordeum vulgare*), Journ. biol. Chem., 82, 17, 1929.

Далматов В., К вопросу о тождестве белков, Труды лаборатории по изучению белка ВАСХНИЛ, вып. 4, 1933.

Dill D. B. a. Alsberg C. L., Preparation, solubility and specific rotation of wheat gliadin, Journ. biol. Chem., 65, 279.

Eto Itsuo, Beiträge zur Kenntniss des Gliadins, Journ. of Biochemistry (на японск. яз.), 3, 373, 1929.

Hoffmann, An alcohol-soluble protein isolated from polished rice, Journ. biol. Chem., 66, 501, 1925.

Ильян Г. С., Белки семян табака. Труды Всесоюзного института табачной промышленности, № 109, 1934.

Jones D. B. a. Csonca F. A., Proteins of the Cotton seed, Journ. biol. Chem., 64, 673, 1925.

Jones D. B. a. Csonca F. A., Studies on glutelins, II. The glutelin of rice (*Oryza sativa*), Journ. biol. Chem., 74, 415, 1927.

Jones D. B. a. Csonca F. A., Studies on glutelins, IV. The glutelins of corn (*Zea Mays*), Journ. biol. Chem., 78, 289, 1928.

Jones D. B. a. Csonca F. A., The prolamins of dwarf yellow milo and feterita, two horticultural varieties of *Holcus sorghum*, Journ. biol. Chem., 88, 305, 1930.

Jones D. B., Finks A. I. a. Gersdorff C. E. F., A chemical Study of the Proteins of the Adzuki Bean (*Phaseolus angularis*), Journ. biol. Chem., 51, 103, 1922.

Jones D. B. a. Gersdorff C. E. F., Proteins of the Cantaloupe seed. *Cucumis melo*. Isolation of a crystalline globulin and a comparative study of this globulin with the crystalline globulin of the squash seed *cucurbita maxima*, Journ. biol. Chem., 56, 79, 1923.

Jones D. B. a. Gersdorff C. E. F., Proteins of wheat bran I, Journ. biol. Chem., 58, 117, 1923—1924.

Jones D. B. a. Gersdorff C. E. F., Proteins of wheat bran. II, Journ. biol. Chem., 64, 241, 1925.

Jones D. B. a. Gersdorff C. E. F., The globulins of rice (*Oryza sativa*), Journ. biol. Chem., 74, 415, 1927.

Jones D. B. a. Gersdorff C. E. F., Proteins of sesame seed (*Sesamum Indicum*), Journ. Biol. Chem., 75, 213, 1927.

Jones D. B. a. Gersdorff C. E. F., Proteins of the Avocado (*Persea mericana*, Mill), Journ. Biol. Chem. 81, 533.

Jones D. B. a. Gersdorff C. E. F., Ipomein, a globulin from sweet potatoes (*Ipomoea batatas*). Isolation of a secondary protein derived from ipomein by enzymic action, Journ. biol. Chem., 93, 119, 1931.

Jones D. B., Gersdorff a. Moeller O., Proteins of the bark of the common Locust tree (*Robinia Pseudacacia*), Journ. biol. Chem., 64, 655, 1925.

Larmour R. K., Comparative study of the glutelins of the cereal grains, Journ. of agricult. Res., 35, 1091, 1927.

Lüers H. u. Siegert N., Zur Kenntnis der Proteine des Hafers, Biochem Zschr., 144, 467, 1924.

D. Narayanamurti a. Ramaswami, The Proteins of Dolichos Lab.-Lab., Bioch. Journ., 24, 1652, 1930.

Narayanamurti O. a. Ramaswami C. V., Typhordin an alcohol-soluble protein of *Pennisetum typhordeum*, Journ. Ind. chem. Soc., 7, 945, 1930.

Перов С., К вопросу строения белковых фаз растительных субстратов. Труды лаборатории по изучению белка ВАСХНИЛ, вып. 3, 1932.

Перов С., Дьяченко П. и Шелпакова К., Соевая белковая кислота, Труды лаборатории по изучению белка ВАСХНИЛ, вып. VII, 1935.

Sumner I. B. a. Graham V. A., The Globulins of the Jack Bean (*Canavalia ensiformis*). II. Journ. biol. Chem., 64, 257, 1925.

Takahaschi E. a. Itagaki T., On the proteins of Adzuki-bean, Journ. of Biochemistry (Tokyo), 5, 311, 1925.

Teller G. L. a. Teller W. K., Study of proteins of wheat bran, Cereal Chemistry, 9, 261, 1932.

Watermann H. C., Johns C. O. a. Jones D. B., Conphaseolin. A new Globulin from the navy bean (*Phaseolus vulgaris*), Journ. Biol. Chem., 55, 93, 1923.

К главе V

Hitchcock D. I., The combination of edestin with hydrochloric acid, Journ. of Gener. Physiology, 14, 99, 1931.

Hoffmann W. F. a. Gortner R. A., Physicochemical Studies on Proteins. I. The prolamines, their chemical composition in relation to acid and alkali binding, Colloid Symposium Monograph., 1925.

Neuberger A., Electrometric titration of zein and iodozein, Biochemical Journ., 28, 1928, 1934.

Pauli W. u. Valko E., Kolloidchemie der Eiweisskörper, 1933.

Pearsall W. H. a. Ewing J. The isoelectric points of some plant proteins, Biochem. Journ., 18, 329, 1924.

Sandstrom W. M., Physico-chemical study of proteins. IV. The Journal of physical Chemistry, 34, 1071, 1930.

Simms H. S., The arginine and prearginine groups in edestin, Journ. of General Physiol., 14, 87, 1931.

Tague E. L., The gluten quality of flour and its isoelectric point, Cereal Chemistry, 2, 202, 1925.

Tague E. L., The isoelectric points of gliadin and glutenin, Journ. of Amer. chem. Society, 47, 418, 1925.

К главе VI

Dill D. B., The behaviour of the prolamins in mixed solvents, II. Journ. of biol. Chem., 72, 239, 1927.

Gortner R. A., Hoffmann W. F. a. Sinclair W. B., Peptisation of wheat flour proteins by inorganic salt solution, Cereal Chemistry, 6, 1, 1929.

Hoffman W. F. a. Gortner R. A., The preparation and analysis of the various proteins of wheat flour with special reference to the globulin, albumin and proteose fractions, Cereal Chemistry, 4, 221, 1927.

Jong Bungenberg H. L. a. Klaar W. I. Contribution to the knowledge of colloid-chemistry of gluten, Cereal Chemistry, 6, 373; 7, 222; 587; 8, 439, 1929, 1030, 1931.

Tague E. L., The solubility of gliadin, Cereal Chemistry, 2, 117, 1927.

Sharp G. F. a. Herrington B. L., Note of the extraction of proteins from wheat flour, Cereal Chemistry, 4, 249, 1927.

К главе VII

Florence G., Enselme I. et Pozzi M. Contribution a l'étude des protéines végétaux. Sur quelques propriétés de l'édестине et de l'édестане purifiées, II, Bull. Soc. Chim. Biologique, 15, 1113, 1933.

Лисицын М. А. и Александровская Н. С., Химия денатурирования протеинов. Труды лаборатории по изучению белка ВАСХНИЛ, вып. 6, 1934.

Tadokoro T. a. Joschimura K., The chemical studies on the denaturation of proteins, Journ. Fac., Tokio, 25, 117, 1933, 1928.

К главе VIII

Dakin N. D., Die Aminosäuren des Zeins, Zschr. f. physiol. Chemie. 130, 159, 1923.

Csonca F. A. a. Jones D. B., Cystine, Tryptophane and Tyrosine in Soy-Beans, Journ. of Agricult. Res., 49, 279, 1934.

Dakin N. D., A note on the presence of valine in zein, Journ. of biol. Chem., 61, 137, 1924.

Damodaran M., Aminoacids of glutenin, Biochem. Journ., 26, 190, 1931.

D a m o d a r a n M., The isolation of asparagine from an enzymic digest of edestin, *Biochem. Journ.*, 26, 235, 1932.

D a m o d a r a n M., J a a b a c k G. a. C h i b n a l l A. Ch., The isolation of glutamine from an enzymic digest of gliadin, *Biochem. Journ.* 26, 1704, 1932.

F ü r t h O. u. M i n n i b e c k H., Studien über den prolin und oxyprolinegehalt einiger Proteine, *Biochem. Zschr.*, 250, 18, 1932.

К главе IX

G a v r i l o w N. J. u n d B o t w i n n i k M., Über einen Anhydridkomplex aus Edestin der die Hexonbasen enthält, *Biochem. Zschr.*, 214, 119, 1929.

J o n e s D. B. a. W i l s o n R., The dicarboxylic aminoacid fraction in gliadin, *Cereal Chemistry*, 5, 473, 1928.

J o n e s D. B., G e r s d o r f f C. E. F. a. N o e l l e r O., The tryptophane and cystine content of various proteins, *Journ. of biolog. Chem.*, 62, 183, 1924.

J o n e s D. B. a. M o e l l e r O., Some recent determinations of aspartic and glutamic acids in various proteins, *Journ. of biolog. Chem.*, 79, 429, 1928.

N a k a s c h i m a R., Über ein Tetrapeptid aus Gliadin, *Journ. of Biochemistry (Tokyo)* 7, 441, 1927.

O s b o r n e T. B., L e a w e n w o r t h C. S. a. N o l a n L. S., A note on Dakin's method as applied to edestin, *Journ. of biolog. Chem.*, 61, 309, 1924.

S c h r y w e r S. B., B u s t o n N. W. a n d M u k h e r j e e D. H., The Isolation of a product of hydrolysis of the proteins hitherto underscribed, *Proceedings of the Royal Society of London. Ser. B.*, vol. 98, p. 58. 1925.

S c h r y w e r S. B., B u s t o n N. W., The isolation of some hitherto undescribed Products of hydrolysis of proteins Part II. *Proceedings of the Royal Society of London, Ser. B.*, vol. 99, 476, 1926.

S p ö r e r H. u. K a p f h a m m e r I., Prolin und Oxyprolin in pflanzenlichen Eiweissstoffen, *Zschr. f. physiol. Chemie*, 187, 84, 1930.

S u m n e r I. B. a. G r a h a m V. A., The globulins of the Jack-bean (*Canavalia ensiformis*). II. The content of cystine, tyrosine and tryptophane, *Journ. of biolog. Chem.*, 64, 257.

U k a i T. u. M o r i k a w a S., Hydrolyse des Eiweissstoffes von Buchweizen, *Journ. of Pharmac. Soc. Japan*, No 516, 14; C. c. (1925) II, S. 192.

V i c k e r y H. B., A product of mild acid hydrolysis of wheat gliadin, *Journ. of biolog. Chem.*, 56, 415, 1923.

К главе X

C h i b n a l l A., Ch., Spinacin, a new protein from spinach leaves, *Journ. biol. Chem.*, 61, 303, 1924.

C h i b n a l l A. Ch., Investigations on the nitrogenous metabolism of the higher plants, *Biochem. Journ.*, 18, 387, 405, 1924.

C h i b n a l l A. Ch. a. N o l a n L. S., A protein from the leaves of Zea Mays, *Journ. biol. Chem.*, 62, 179, 1924.

Chibnall A. Ch. a. Nolan L. S., A protein from the leaves of the Alfa-Alfa plant, Journ. biol. Chem., 62, 173, 1924—1925.

Chibnall A. Ch., Leaf Cytoplasmic proteins, Journ. Amer. chem. Soc., 48, 728, 1926.

Chibnall A. C. a. Grover E. E., A chemical study of leaf cell cytoplasm, I. The soluble proteins, Biochem. Journ., 20, 108, 1926.

Chibnall C. Ch., Miller E. I., Hall D. H. a. Westall R. G., The Proteins of Grasses. II. A new method of preparation, Biochem. Journ., 27, 1879, 1933.

Кизель А. и Агагов П. Характеристика белков вегетативных органов свеклы. Труды лаборатории по изучению белка. ВАСХНИЛ, вып. 7, 1935.

Kiesel A., Belozersky A., Agatow P., Bivschich N. u. Pawlowa M., Vergleichende Untersuchungen über Organeisweiss von Pflanzen, H. 5, Zschr. f. physiol. Chem., 226, 73, 1934.

Miller E. I. a. Chibnall A. Ch., The Proteins of grasses. I. Preliminary communication, Biochem. Journ., 26, 392, 1932.

Pallard a. Chibnall A. Ch., The cystine content of certain grasses and other pasture plant proteins, Biochem. Journ., 28, 326, 1934.

Tottingham W. E., Schulz E. R. a. Lepkowsky S., The extraction of nitrogenous constituents from plant cells, Journ. Amer. chem. Soc., 46, 203, 1924..

Vickery H. B., Some aspects of the chemistry of green leaf cells, The Scientific Monthly, 21, 408, 1930.

К главе XI

Beadles I. R., Braman W. W. a. Mitchell N. N., The cystine deficiency of the proteins of garden peas and of potatoes, Journ. of biol. Chem., 88, 615, 1930.

Hartwell G. A., The dietetic value of oatmeal proteins, Biochem. Journ., 20, 751, 1926.

Hartwell G. A., The dietary value of potato protein, Biochem. Journ., 21, 282, 1927.

Hindhede M., The biological value of bread-protein, Bioch. Journ., 20, 330, 1926.

Jones D. B. a. Murphy I. C., Cystine deficiency and vitamin content of the lentil, Lens esculenta Moench., Journ. biolog. Chem., 59, 243, 1924.

Jones D. B. a. Nelson E. M., Nutritive value of potato protein and of gelatin, Journ. of biolog. Chem., 91, 705, 1931.

Kon S. K., The nutritional value of tuberin, the globulin of potato, Biochem. Journ., 22, 261, 1928.

Kon S. K. a. Markuse Z., The biologic value of proteins of bread, Biochem. Journ., 25, 1476, 1931.

Леонтьев И., Эффект кормления белых крыс «гороховой кислотой», Труды лаборатории по изучению белка. ВАСХНИЛ, вып. 1, 1931.

Леонтьев И., Эффект кормления лисят протокислотой

из гороха, Труды лабораторий по изучению белка. ВАСХНИЛ, вып. 7, 1935.

Мак Коллум и Саймондс, Новое в учении о питании и кормлении, 1930.

Mitchell H. H. a. Carman G. G., The biological value for maintenance and growth of the proteins of whole wheat, eggs and porc. Journ. of biolog. Chem., 60, 613, 1924.

Mitchell H. H. a. Carman G. C., The biological value of the nitrogen of mixtures of patent white flour and animal food, Journ. of biol. Chem., 68, 183, 1926.

Mitchell H. H. a. Smuts D. B., The amino-acids deficiencies of beef, wheat, corn, oats and soy-beans for growth in the white rat, Journ. of biol. Chem., 95, 263, 1932.

Morgan A. F., The effect of heat upon the biological value of cereal proteins and casein, Journ. of biolog. Chem., 90, 771, 1931.

Murphy I. C. a. Jones D. B. Proteins of wheat bran. III. The nutritive properties of the proteins of wheat bran, Journ. of biolog. Chem. 69, 85, 1926.

К главе XII

Blish M. I. and Pinkney A. I., The identity of gluten-proteins from various wheat flours, Cereal Chemistry, 1, 309, 1924.

Hirohata Ryozo, Über die Globuline einiger Cucurbitaceensamen, Zschr. f. physiolog. Chemie, 212, 1, 1932.

Кисель А., Беловерский А. и Свирцов, Опыт химической характеристики белков чистых линий, Труды агрохимической лаборатории Политехнического музея, вып. 1, стр. 3, 1927.

Kiesel u. Kastrubin M., Über Variationen in der Zusammensetzung der Eiweisskörper reifender Weizenkörner, Zschr. f. physiolog. Chemie, 230, 216, 1934.

Кисель А., Новиков В. и Сухоруков К., К характеристике запасных белков чистых линий овимых пшениц, Труды лабораторий по изучению белка ВАСХНИЛ, вып. 1, 1931.

Леонтьев И. Ф., Биологическая идентификация протеинов, Труды лабораторий по изучению белка ВАСХНИЛ, вып. 1-5, 7, 1931, 1932, 1933, 1935.

Leontjew, Über die Identität der Globuline aus den Samen einiger Cucurbitaceen, Biochem. Zschr., 274, 163, 1934.

Леонтьев И. и Маркова К., Тождество кривых рацемизации некоторых протокислот, Труды лабораторий по изучению белка ВАСХНИЛ, вып. 7, 1935.

Lewis I. N., Wells H. S., Hoffman W. a. Gortner R. A., An immunological and chemical study of the alcohol-soluble proteins of cereals, Proc. Soc. exper. Biology. a. Medicine, 22, 185, 1924.

Lewis I. H. a. Wells H. S., The biological reaction of the vegetable proteins. IX. The immunological properties of alcohol-soluble vegetable proteins., Journ. of biolog. Chem., 66, 37, 1925.

Tadokoro T., Nakamura I. a. Watanabe S., Difference of physico-chemical properties of the protein Oryzanin as

found in glutinous and in common rice. Journ. coll. Agric. Hokkaido. Imp. Univ. 14, 129, 1925.

Tadocoro T., Nakamura I. a. Watanabe S., Physicochemical studies on the specificity of proteins of different rice varieties and subvarieties, Journ. coll. Agricult. Hokkaido Imp. Univ., 16, 73, 1926.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абрин 151, 152 и сл.
- Abrus precatorius* 151
- Avena sativa* 40
- Авеналин 40
- Азот белков 97, 101 и сл.
- — амиачный 106, 107, 108
- — амидный 102, 119.
- — неизвестные формы его 119
- — осаждаемый фосфорно-вольфрамовой кислотой 102
- — основной 102, 103, 104, 119
- — формы его 101, 102, 103
- Алейрон 18
- Алейроновые зерна 18
- Алкалиальбуминаты 92
- Алкалиальбумины 92
- Aleurites trilobe* 41
- Альбуминоиды 21, 30, 45
- Альбумины 30, 33 и сл.
- отделение от глобулинов 32, 83
- сера их 122
- Альфальфа 53, 126, 129
- Амандин 40
- азот его 104
- аминокислотный состав 105
- гидролиз его 113, 114
- сера его 122, 123
- Амиак белков 106, 107, 108, 116
- Амиды, наличие в белках 109, 110
- Аминокислоты растительных белков 97
- — влияние на рост 133
- 1- α -амино- γ -метилглутаминовая кислота 98
- Анафилаксия 17
- использование для устано-

вления хим. тождества белков 26, 27, 161 и сл.

- Andropogon sorghum* 44, 45
- Антиарин 98
- Antiaris toxicaria* 98, 123
- Арахин 39
- питательная ценность 139
- Arachis hypogaea* 39
- Аргинин 97
- содержание в различных белках 105
- Аспарагиновая кислота, соотношение с амиаком 108, 109
- Atthalea cohune* 41
- Acer saccharinum* 40
- Ацерин 40
- Ацетаты, растворяющее белки действие 79
- Ацидальбумин 86

Б

- Безбелковое молоко 132, 134
- Белки альфа-льфы 126 и сл., 129 и сл.
- бобовых растений 135, 136 и сл.
- — — питательная ценность 147
- вторичные производные 53 и сл.
- зеленых частей растений 125 и сл.
- — — — питательная ценность 148
- первичные производные 30, 53
- простые 30, 33 и сл.
- растительные, азот их, см. Азот белков
- — аминокислоты их, см. Аминокислоты белков
- — анализ их 13

Белки растительные, влияние на рост 133 и сл.

- — гидролиз 97 и сл.
- — — кислотами 97 и сл.
- — — —, скорость его 113 и сл.
- — — ферментами 113 и сл. 119
- — — щелочами 100, 111
- — денатурация 86 и сл.
- — — кислотами 86 и сл.
- — — нагреванием 94
- — — солями 93 и сл.
- — — спиртом 93
- — — щелочами 92 и сл.
- — — — запасы 18, 19, 21
- — — сравнение с альбуминоидами 21, 22
- — — зародыша 19, 20
- — — питат. ценность 146
- — — зеленых частей, см. Белки зеленых частей растений
- — — исторический обзор исследования их 9 и сл.
- — — классификация 29 и сл.
- — — коагуляция 94
- — — кривые титрования их 62, 64, 65, 70
- — — кристаллизация 27
- — — кристаллические формы 18
- — — общая характеристика 18 и сл.
- — — осаждение 83 и сл.
- — — — диализом 83 и сл.
- — — — кислотами 84 и сл.
- — — — разбавлением 83 и сл.
- — — — солями 83 и сл.
- — — — отношение к кислотам и основаниям 57 и сл.
- — — питательная ценность 132 и сл.
- — — получение чистых препаратов 25 и сл.
- — — производные их 30, 53 и сл.
- — — разнообразие видов 16, 17, 26
- — — распространенность в различных частях растений 18 и сл.
- — — растворимость 23, 24, 75 и сл.
- — — — в воде 75 и сл.
- — — — — кислотах и щелочах 80 и сл.

Белки растительные, растворимость в солевых растворах 78

- — — — спирту 81
- — — сера, см. Сера белков
- — — соединение с кислотами и основаниями 66 и сл.
- — — солеобразование 67 и сл.
- — — физиологическое воздействие на животных 151.
- — — химическая индивидуальность препаратов 25 и сл.
- — — цветные реакции 100 и сл.
- — — экстракция солевыми растворами 15
- — — — спиртом 10, 12
- — — — семян 21 и сл.
- — — сравнение 163 и сл.
- — — — сложные 30, 46 и сл.
- — — строение 98
- — — эндосперма 19, 20
- Bertholletia excelsa 14, 40
- Бобы «adzuki» 35, 137
- Brassica alba 41
- — campestris 41
- Бромиды, растворяющее белки, действие 78

В

Vigna sinensis 35, 39

Вигния 39

- азот его 104, 107
- аминокислотный состав 105
- влияние на рост 138
- сера его 122, 123
- Витамин Е, действие 141
- Вителины 15, 35
- азот их 103, 107
- аминокислотный состав 105
- Vicia sativa 35, 39
- faba 35, 39
- Вицилин 39
- азот его 103, 107
- аминокислотный состав 105
- сера его 122, 123

Г

Helianthus annuus 41

Гемоглобины 30, 52 и сл.

Гистидин, содержание в различных белках 105

Гистоны 30, 45, 91

Глиадин 12, 44, 45
 Глиадин, азот его 104, 107
 — аминокислоты его 105
 — гидролиза 99, 113
 — питательная ценность 135
 — растворимость 82
 — сера его 122
 — содержание глютаминовой кислоты 22

«Глиадины» 43

Glucine hispida 35, 37

Глицинин 39

— азот его 104, 107
 — аминокислоты его 105
 — сера его 122, 123

Глобин, сера его 122, 123

Глобид 23

Глобилин бразильского ореха 39

Глобулины 39, 35 и сл.

— азот их 103, 104, 107
 — аминокислотный состав 105
 — коагуляция 94
 — отделение от альбуминов 32, 83
 — токсическая доза 163

Глюкопротеиды 30, 51

Глутаминовая кислота, соотношение с амином 108, 109

Глутелин маиса 43

Глутелины 30, 33, 42 и сл.
 — аминокислотный состав 105

Глутенин 43

— азот его 104
 — аминокислоты его 105
 — кривая титрования 72

Глютен-фибрин 44

Гомоцистин 98

Гордеин 44, 45

— азот его 104, 107
 — аминокислоты его 105
 — содержание глютаминовой кислоты 22

Hordeum vulgare 35, 45

Gossypium herbaceum 41

Д

Денатурация белков, см. Белки растительные, денатурация

Диализ белков 27, 83

Ж, З

Желатина растительная 13

Зеин 13, 44, 45

Зеин азот его 104, 107

— аминокислоты его 105

— действие щелочей на него 92

— отношение к спирту 82, 93

— питательная ценность 135

— сера его 122, 123

Зимом 12

И

Изоэлектрическая точка 57, 58

Иодиды, растворяющее белки действие 78

К

Казеин, азот его 104

— аминокислоты его 105

— сера его 122, 123, 137

Canavalia ensiformis 39

Канавалин 39

Cannabis sativa 40

Кастанин 40

Кафирин 45

— питательная ценность 136

Клейковина 42

— кривая титрования 72

— пшеничная 9

— фракции ее 12

Клейковинная мука, питательная ценность 145

Коагулированные белки 30

Cocos nucifera 41

Кональбумин—азот его 104, 107

— аминокислоты его 105

Конарахин 39

Конглутин 39

— азот его 103

— аминокислотный состав 105

— гидролиз 113, 114, 115

— питательная ценность 138

— сера его 122

Конканавалин 39

Конфазеолин 39

Корилин 40

— азот его 103

Corylus avellana 40

Кротин 151, 158 и сл.

Croton tiglium 151, 158

Cucurbita maxima 40

Кукурбитин 40

Курции 151, 157 и сл.

Л

- Легумелин 35
 — азот его 104
 — аминокислоты его 105
 — гидролиз 113, 114
 — питательная ценность 138, 139
 Легумин 13, 37, 39
 — азот его 103, 107
 — аминокислотный состав 105
 — кислотность его 80 81
 — питательная ценность его 138
 — сера его 122, 123
 Лейкозин 34, 35
 — азот его 101
 — аминокислотность его 105
 — действие нагревания 96
 l-лейцил-d-глутаминовая кислота 56
 Лецитоальбумины 53
 Лецитопротеиды 30, 53
 Лицин, содержание в различных белках 105
Linum usitatissimum 41
Lupinus 39

М

- Маизин 40
 Метапротеины 30
 Метионин 98
 Миозины 15, 35
 Мука, белковый состав 20
 —, питательная ценность 143
 Муцедин 44
 Муцин 51

Н

- Нуклеиновая кислота 46
 — — «животная» 49
 — — «растительная» 49, 50
 Нуклеины 46
 Нуклеопротеиды 30, 46 и сл.

О

- Ововителлин 122, 123
 Оксигемоглобин 122
Oryza sativa 41, 43
 Оризенин 42, 43
 Оструби, питательная ценность, 144

П

- Penicillium camemberti* 32
 Пептидная связь 108
 Пептиды 30, 56
 Пептон Витте 99
 Пептоны 30, 55 и сл.
Pisum sativum 35, 39
 Питательная ценность растительных белков см. Белки растительные, питательная ценность
 Питательная ценность семян и муки 142, 143, 144
 Проламины 30, 33, 45, и сл.
 — питательная ценность 136
 l-пролил-l-фенилаланин 56
 Пролин 97
 Протамины 30, 45 и сл.
 Протеаны 87
 Протеозы 20, 30, 53 и сл.
 — токсическая доза 163
 — физиологическое действие 99
Prunus amygdalus 40
 — *armeniaca* 40
 — *domestica* 40
 — *persica* 40
 Пшеница, белковый состав 20

Р

- Растворимость белков, см. Белки растительные, растворимость
Raphanus sativus 41
 Реакция Молиша 51, 100, 101
 Рицин 35, 151, 153 и сл.
 — действие на него трипсина 156
 — диализ его 27
Ricinus communis 35
 Робин 151, 159
Robinia pseudacacia 151, 159

С

- Satropa curcas* 151
Secale cereale 35, 45
 Семена, питательная ценность 142
 Сера белков 97, 98, 120 и сл.
 — — сульфидная 121, 122
Sesamum indicum 41
 Склеропротеиды 21

Solanum esculentum 41
— *tuberosum* 40
Солевые растворы как растворители белков 78, 79
Стизолобин 39
Stizolobium niveum 39

Т

Тимонуклеиновая кислота 49
Тонсальбумины 151
Triticum vulgare 35, 41, 43, 45
Туберин 40
— кривая титрования 72
— растворимость его 68
Туберкулиновая кислота 50

У

Ураминовая связь 110

Ф

Fagopyrum 41
Фазеолин 35, 38, 39
— азот его 104
— аминокислоты его 105
— гидролиз 113, 114, 115
— питательная ценность 136, 137
— сера его 122, 123
Phaseolus angularis 41
— *aureus* 41
— *lunatus* 41
— *radiatus* 35
— *vulgaris* 35, 38, 39
Фазин 152, 159 и сл.
Фибрин маисовый 44
— растительный 13
— сера его 122, 123
Фиброин 22
Фикоэритрин 52, 53

Флавоны 53, 122
Фосфопротеиды 30, 51 и сл.

Х

Хлориды, растворяющее белки действие 78

Ц

Zea mays 40, 43, 45
Ceramium rubrum 53
Цистин 98, 120 и сл.
Цитруллин 111

Э

Эдестан 87, 88, 89
—, свойства его 90
— сходство с гистонами 91
Эдистин 36, 38, 40
— азот его 103, 107
— аминокислотный состав 105
— гидрохлорид его 36
— действие нагревания на него 95
— — соляной кислоты 87
— иммунологические реакции 162
— кривая титрования 72
— растворимость 77
— сера его 122, 123
— соединение с кислотой 66
Эксельсин 33, 40
— азот его 103
— аминокислотный состав 105
Eryum lens 35, 39

Ю

Juglans nigra 40
— *regia* 40
— *cinerea* 40
Югланзин 40
— азот его 103

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	3
Предисловие к первому изданию	5
Предисловие ко 2-му изданию	7
Глава I. Исторический обзор	9
Глава II. Распространение белков в различных частях растений и их общая характеристика	18
Глава III. Химическая индивидуальность белковых препаратов	25
Глава IV. Классификация растительных белков	29
1. Простые белки	33
а) Альбумины	—
б) Глобулины	35
в) Глютелины	42
г) Проламинны	43
д) Альбуминоиды	45
е) Гистоны	—
ж) Протамины	—
2. Сложные белки	46
а) Нуклеопротеиды	—
б) Глюкопротеиды	51
в) Фосфопротеиды	—
г) Гемоглобины	52
д) Лецитопротеиды	53
3. Производные белков	—
Первичные производные белков	—
Вторичные производные белков	—
а) Протеозы	—
б) Пептоны	55
в) Пептиды	56
Глава V. Отношение белков к кислотам и основаниям	57
Глава VI. Растворимость растительных белков	75
А. Растворимость в воде	—
Б. Растворимость в растворах солей	76
В. Растворимость в кислотах и щелочах	80
Г. Растворимость в спирту	81

Глава VII. Осаждение растительных белков. . .	82
А. Осаждение посредством нейтральных солей. . .	—
Б. Осаждение посредством разбавления или путем диализа	—
В. Осаждение кислотами	84
Глава VIII. Денатурация растительных белков	86
А. Денатурация кислотами	—
Б. Денатурация щелочами	92
В. Денатурация спиртами	93
Г. Денатурация солями металлов	—
Д. Денатурация при нагревании	94
Глава IX. Продукты гидролиза растительных белков	97
А. Гидролиз кислотами	—
Б. Гидролиз щелочами	100
В. Цветные реакции	—
Г. Азот в растительных белках	101
Д. Скорость гидролиза белков	113
Е. Неизвестные формы азота при гидролизе белков	119
Ж. Сера в растительных белках	120
Глава X. Белки зеленых частей растения	125
Глава XI. Питательная ценность растительных белков	132
Глава XII. Некоторые физиологические воздействия белков на животный организм и биологическая связь между белками различных семян	151
А. Токсальбумины	—
Б. Фавины	159
В. Анафилаксия	161
Г. Биологическая связь между белками различных семян	163
Библиография	165
Предметный указатель	214

Редактор Е. Степаненко. Техред А. Демкина. Зав. графич. ч. Е. Смаков.
Завед. коррект. Л. Голицына. Ответ. за вып. в типогр. П. Маркелов.

Уполномоченный Главлита Б-10629. Биомедгиз 105. МД 416. Тираж 5 200.
Формат 82×109 $\frac{1}{4}$. Печ. л. 13 $\frac{3}{4}$. Знан. в печ. л. 38304. Авт. л. 13,45.
Сдано в тип. 16/IV—1935 г. Подп. и печ. 14/VII—14/VIII—1935 г. Заказ 543.
Цена 3 руб. Переплет 1 руб.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
39	11 стр.	1898,3	
41	8 »	1839)	1898,2
46	4 св.	(1809)	1859)
46	6 »	1921	(1829)
56	1 »	уда	1912
68	3 »	уда	удалось
71	11 стр.	см ³ п/10 NaOH	п/100 NaOH
91	7 св.	10 ₀ N	10°N
104	11 стр.	см ³ п/10	см ³ п/100
104	2 »	18,10	16,10
112	2 »	16,4	18,4
129	15 св.	и аргинин	и из аргинина
		лизин . . . 7,11	лизин . . . 3,34

ЦЕНА 4 РУБ.

мд 41 6

-409365-

PLST



0000000581089

1935