

醸造學に關係深い酵素の化學力學に就て(第二報)

北海道帝國大學農學部 農學士 中 島 顯 三
生 物 化 學 研 究 室

實驗結果に對する數式の適用

既に記した様に酵素作用の結果に數式の適用を試みたものは甚だ多い。著者も亦上記實驗は何等かの數式を以て反應速度を表し得るかと思つて先づ從來の各種の數式の應用を試みたが何れも不満足であつた。それで更に満足な反應式を得ようとして吟味を繼續した。

(i) 中村氏反應式の適用

Trypsin による casein の分解に於て二次反應式 $\frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = K$ の適合が可良であるとしたのは Rona 及 Kleinmann⁽¹⁾ 氏で次に中村氏は上記二次式と從來適合性大であるとして廣く認められてゐる Schütz 氏 法則 $\frac{1}{\sqrt{t}} = K$ とから $\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ なる新反應式をつくり pepsin 及 trypsin による各種の大麥蛋白質の分解結果に應用してよく適合するとしそれによつて種類を異にする大麥蛋白質の差異を論じた。同氏の結果は上式によく適合するけれどもその適用範圍は狭く概ね20%以内の分解結果であつて蛋白質の分解に一般に廣く適合するかどうか或は又一層適合度の高い數式が存するかどうかは更に吟味を必要とする。私は上記の結果に中村氏式の適用吟味を試みてみた。

この式の適用に當つて先づK及 K' を算出するためには最小自乘法を用ひる。即ちこの式より先づ

$$\log K + K' \log t = \log x - \log a - \log (a-x) \dots \dots \dots (1)$$

を得る。 x を%で示すときは $a=100$ である。右邊は既知數であつてこれを c とすれば t の各項に對して $\log K + K' \log t = c$ を得る。實驗項數を n とすれば

$$n \log K + [\log t] K' = [c]$$

$$[\log t] \log K + [(\log t)^2] K' = [\log t \times c]$$

なる normal equation を得る。この聯立方程式から K' , $\log K$ を算出することが出来る。上の如くして得た $\log K$, K' 及 t, a を(1)式に挿入すると夫々の t に對する x の計算値を算出することが出来る。かやうにして得た K 及 K' の値及それによつて求めた「計算値と實驗値との差」などを次の各表に示すことにする。

(1) Biochem. Zeit., 140, 17 (1923).

表 X

$$\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$$

Pepsin $\frac{1}{200}$ 液				Pancreatin $\frac{1}{200}$ 液			
分解範圍	K	K'		分解範圍	K	K'	
Glycinin	9.82-69.26	$7.035 \cdot 10^{-5}$	0.99974	50.08-95.24	$4.726 \cdot 10^{-4}$		1.04126
變性glycinin	—	—	—	51.80-96.27	$2.831 \cdot 10^{-4}$		1.27443

Pancreatin $\frac{1}{800}$ 液			Papain $\frac{1}{10}$ 液			Papain $\frac{1}{20}$ 液		
分解範圍	K	K'	分解範圍	K	K'	分解範圍	K	K'
13.26-57.76	$1.0772 \cdot 10^{-4}$	0.292365	39.54-73.74	$1.599066 \cdot 10^{-3}$	0.47712	36.87-65.89	$2.2353 \cdot 10^{-3}$	0.36031
13.42-86.23	$4.4891 \cdot 10^{-5}$	1.18015	68.41-85.50	$8.3226 \cdot 10^{-3}$	0.34238	57.53-85.98	$3.3529 \cdot 10^{-3}$	0.48560

Papain $\frac{1}{100}$ 液			Papain $\frac{1}{200}$ 液		
分解範圍	K	K'	分解範圍	K	K'
—	—	—	—	—	—
31.87-73.54	$8.9972 \cdot 10^{-4}$	0.58531	20.06-63.59	$4.4188 \cdot 10^{-4}$	0.63361

以上の恒數を以て計算値等を算出すれば次の如くである。

表 XI

Pepsin $\frac{1}{200}$ 液. glycinin								
時間(分)	15	30	60	90	120	180	240	300
實驗値	9.82	18.50	29.29	35.57	45.41	55.30	63.43	69.29
計算値	9.54	17.08	29.66	38.74	45.74	55.84	62.77	67.82

差 Δ	+0.28	+1.42	-0.37	-3.17	-0.34	-0.54	+0.66	+1.47	+3.83-4.41 = -0.58
Δ^2	0.0784	2.0164	0.1369	10.0489	0.1089	0.2916	0.4356	2.1609	15.2776

表 XII

Pancreatin $\frac{1}{200}$ 液								
時間(分)	15	30	45	60	90	120	180	240
實驗値	50.08	61.85	69.07	73.80	81.25	86.88	90.70	95.24
計算値	43.63	62.00	71.33	77.05	83.66	87.36	91.33	93.43

Glycinin	差 Δ	+6.45	0.15	-2.26	-3.25	-2.41	-0.48	-0.63	+1.81	+8.26-9.18 = -0.92
	Δ^2	41.6025	0.0225	5.1076	10.5625	5.8081	0.2304	0.3969	3.2761	67.0066

變性 glycinin	實驗値	51.80	66.57	72.22	83.20	90.08	94.64	95.85	96.27	
	計算値	47.19	68.37	78.37	83.95	89.76	92.67	95.39	96.84	
	差 Δ	-4.61	-1.80	-6.15	-0.75	+0.32	+1.97	+0.46	-0.67	+7.36-9.37 = -2.01
	Δ^2	1.2521	3.2400	37.8225	0.5625	0.1024	3.8009	0.2116	0.4489	67.4409

表 XIII

Pancreatin $\frac{1}{800}$ 液

Glycinin	時間(分)	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	計
	實驗値	13.26	19.81	26.00	30.10	39.64	44.88	54.97	62.72	66.96	75.76	
	計算値	11.59	19.92	26.56	32.05	40.69	47.28	56.60	62.98	67.64	71.22	
	差 Δ	+1.67	-0.11	-0.56	-1.95	-1.05	-2.40	-1.63	-0.26	-0.68	-4.54	+1.67-13.18 = -11.51
變性 glycinin	Δ^2	2.7889	0.0121	0.3136	3.8025	1.1025	5.7600	2.6569	0.0676	0.4624	20.6115	37.5781
	實驗値	13.42	20.09	24.92	32.47	43.00	53.16	64.79	76.42	81.98	86.23	
	計算値	9.88	19.91	28.63	36.03	47.61	56.07	67.31	74.30	79.00	82.35	
	差 Δ	-3.54	+0.18	-3.71	-3.56	-4.61	-2.91	-2.52	+2.13	+2.98	+3.88	+9.17-20.85 = -11.68
變性 gly cinin	Δ^2	12.5316	0.3240	13.7641	12.6736	21.2521	8.4681	6.3504	4.5369	8.8804	15.0544	103.8356

表 XIV

Papain $\frac{1}{10}$

Glycinin	時間(分)	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	計
	實驗値	39.54	42.52	50.19	51.83	54.78	61.60	63.67	69.59	71.37	73.74	
	計算値	36.67	44.63	49.45	52.87	57.60	60.96	65.46	68.49	70.74	72.52	
	差 Δ	+2.87	-2.11	+0.74	-1.04	-2.82	+0.64	-1.79	+1.10	+0.63	+1.22	+7.20-7.66 = -0.56
變性 gly cinin	Δ^2	8.2369	4.4521	0.5476	1.0816	7.9524	0.4096	3.2041	1.2100	0.3969	1.4884	28.9796
	實驗値	68.41	71.68	76.19	77.12	79.29	80.85	82.41	85.20	85.50	—	
	計算値	67.77	72.73	75.39	77.17	79.52	81.08	83.12	84.46	85.44	—	
	差 Δ	+0.64	-1.05	+0.80	-0.05	-0.23	-0.23	-0.71	+0.74	+0.06	—	+2.24-2.27 = -0.30
變性 gly cinin	Δ^2	0.4096	1.1025	+0.6400	0.0025	0.0529	0.0529	0.5041	0.5476	0.0036		3.3157

表 XV

Papain $\frac{1}{20}$

Glycinin	時間(分)	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	計
	實驗値	36.87	43.24	46.64	51.09	53.75	54.34	58.78	59.79	64.41	65.89	
	計算値	37.23	43.22	46.84	49.43	53.07	55.65	59.22	61.69	63.54	65.08	
	差 Δ	-0.36	+0.02	-0.20	+1.66	+0.68	-1.31	-0.43	-1.90	+0.84	-0.81	+4.01-4.20 = -0.18
變性 gly cinin	Δ^2	0.1296	0.0004	0.0400	2.7556	0.4624	1.7161	0.1849	3.6100	0.7056	0.6561	10.2602

變性 glycinin	實驗値	57.53	62.97	66.24	70.43	74.75	78.05	81.32	81.63	84.43	85.98	
	計算値	55.53	63.62	68.04	71.00	74.88	77.42	80.52	82.76	84.25	85.30	
	差 Δ	+2.00	-0.65	-1.80	-0.57	-0.13	+0.63	+0.80	-1.13	+0.18	+0.59	+4.20-4.28 =-0.08
	Δ^2	4.00	0.4225	3.2400	0.3249	0.0169	0.3969	0.6400	1.2769	0.0324	0.3481	10.6986

表 XVI

Papain $\frac{1}{100}$

	時間(分)	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	計
變性 glycinin	實驗値	31.87	39.65	43.54	52.09	53.04	56.38	66.08	70.75	72.46	73.54	
	計算値	30.51	39.66	45.51	49.71	55.61	59.72	65.28	68.97	71.71	73.83	
	差 Δ	+1.36	-0.01	-1.97	+2.38	-1.97	-3.34	-0.80	+1.76	+0.75	-0.29	+7.05-7.58 =-0.53
	Δ^2	1.8494	0.0001	3.8809	5.6644	3.8809	11.1556	0.6400	3.0976	0.5625	0.0841	30.8155

Papain $\frac{1}{200}$

變性 glycinin	實驗値	20.06	27.64	32.65	36.38	44.00	45.09	57.06	60.48	61.57	63.59	
	計算値	19.72	27.60	33.02	37.17	43.34	47.85	54.26	58.74	62.12	64.80	
	差 Δ	+0.34	+0.08	-0.37	-0.79	+0.66	-2.76	+2.80	+1.74	-0.55	-1.21	+5.62-5.68 =-0.06
	Δ^2	0.1156	0.0064	0.1369	0.6241	0.4356	7.6176	7.8400	3.0276	0.3025	1.4641	21.5704

上の各表より $\pm 0.6745 \times \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-2}}$ によつて probable error を算出し尙 $\Sigma \Delta$ と共に併記すれば次の如くである。probable error を P. E. にて示すこととする。

表 XVII

	Pepsin $\frac{1}{200}$		Pancreatin $\frac{1}{200}$		同 $\frac{1}{800}$	
	$\Sigma \Delta$	P. E.	$\Sigma \Delta$	P. E.	$\Sigma \Delta$	P. E.
Glycinin	+3.80-3.93 = -0.13	± 1.08	+8.26-9.18 = -0.92	± 2.23	+1.67-13.18 = -11.51	± 1.46
變性glycinin	—	—	+7.36-9.37 = -2.01	± 2.26	-9.17-20.85 = -11.68	± 2.43
	Papain $\frac{1}{100}$		Papain $\frac{1}{20}$		Papain $\frac{1}{100}$	
	$\Sigma \Delta$	P. E.	$\Sigma \Delta$	P. E.	$\Sigma \Delta$	P. E.
Glycinin	+7.20-7.76 = -0.56	± 1.05	+4.01-4.20 = -0.18	± 0.76	—	—
變性glycinin	+2.24-2.27 = -0.03	± 0.46	+4.20-4.28 = -0.08	± 0.78	+7.05-7.58 = -0.53	± 1.32
	Papain $\frac{1}{200}$					
	$\Sigma \Delta$	P. E.				
Glycinin	—	—				
變性glycinin	+5.62-5.68 = -0.06	± 1.11				

上表 glycine 及變性 glycine の各種酵素による分解結果に中村氏式 $\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ を適用した結果について吟味してみたい。Pepsin 及 papain による分解結果は何れも正負の差の計は 1 以下にして probable error も亦満足な値を示してゐる。即ち pepsin 及 papain による glycine 及變性 glycine の分解は $\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式に従ふことを認めて可い。然し pancreatin による分解結果は上記の如く probable error は pepsin 及 papain の結果に於けるものよりは格段に大きく又差の計は可なり甚しく負の一方に偏してゐて完全な適合とは認め難い。私はこゝに於て pancreatin による glycine 及變性 glycine の分解はこの式の外に一層適合度の高い數式があるかも知れぬと考ふるに至つた。

(ii) 適合實驗式の探索吟味

Pancreatin による分解結果は pepsin 及 papain とは異り何故に $\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式の適合をみなかつたであらうか、この詮索は暫く措き茲にはいかなる數式によつて pancreatin による分解速度を表示し得るかを探索してみよう。

$\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式で $K'=1$ とするときは $\frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = K$ となる故に既に前者を吟味した以上後者を吟味する必要はない。その他の數式について吟味しよう。Arrhenius 氏の $\frac{x}{t} = K$ 式 松山中村兩氏の $\frac{1}{t^{\frac{1}{n}}} = K$ 式については Schütz 氏法則の類似反應式として同法則と共に否定したから茲には吟味の必要はない。一次反應式たる $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = K$ を適用してみた處その K の値は可なり不一致であつた。然しこの式に基いて次のやうな各種の假想式を以て計算した處割合よく一致する K の値を得た。この他にも私は少くとも pancreatin の結果に一般的に適合する數式を發見しようとして色々の數式を適用してみたが結局 $\frac{1}{t} \log \log \frac{a}{a-x} = K$, $\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{a}{a-x} = K$, $\frac{1}{\sqrt{t \log t}} \log \frac{a}{a-x} = K$ の三式がその中で最もよい結果を示した。その結果は次の如くである。

表 XVIII

Pancreatin $\frac{1}{200}$		Glycine			變性 glycine			
$t(a-x)$		$\frac{1}{t} \log \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{\sqrt{t \log t}} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \log \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{\sqrt{t \log t}} \log \frac{a}{a-x}$	
15	50.08	0.02366	0.07791	0.06624	51.80	0.02486	0.08183	0.06958

(1) Journ. of Faculty, Agr. Hokkaido Imp. Univ., Vol. XXVIII. Part. 2(1930).

30	59.62	0.02061	0.07641	0.05173	66.57	0.02342	0.08688	0.05882
45	69.07	0.01872	0.07606	0.04601	77.20	0.02044	0.08293	0.05016
60	72.52	0.01724	0.07510	0.04223	73.20	0.02296	0.10001	0.05624
90	81.25	0.01579	0.07663	0.03921	90.08	0.02179	0.10578	0.05413
120	86.88	0.01528	0.08052	0.03873	94.64	0.02202	0.11601	0.05580
180	90.70	0.01292	0.07688	0.03409	95.85	0.01731	0.10300	0.04567
240	95.24	0.01311	0.08536	0.03586	96.27	0.01417	0.09220	0.03874
	—	—	—	—	96.83	0.01238	0.08654	0.03494
平均 0.07811				平均 0.09502				

表 XIX

Pancreatin $\frac{1}{800}$								
glycinin								
$t(\frac{a}{a-x})$	$\frac{1}{t} \log t \cdot \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{\sqrt{t \cdot \log t}} \log \frac{a}{a-x}$	x	$\frac{1}{t} \log t \cdot \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{\sqrt{t \cdot \log t}} \log \frac{a}{a-x}$	
15	13.26	0.04844	0.01595	0.01356	13.42	0.04907	0.01616	0.01374
30	19.81	0.04721	0.01751	0.01185	20.09	0.04796	0.01778	0.01204
45	26.00	0.04804	0.01949	0.01179	24.92	0.04573	0.01856	0.01123
60	30.10	0.04609	0.02008	0.01130	32.47	0.05053	0.02201	0.01238
90	39.64	0.04761	0.02311	0.01183	43.00	0.05301	0.02573	0.01317
120	44.88	0.04482	0.02361	0.01136	53.16	0.05707	0.03007	0.01446
180	54.97	0.04341	0.02853	0.01145	64.79	0.05680	0.03379	0.01498
240	62.72	0.04250	0.02766	0.01162	76.42	0.06223	0.04050	0.01702
300	66.96	0.03971	0.02777	0.01121	81.98	0.06145	0.04297	0.01735
360	77.76	0.04367	0.03241	0.01268	86.23	0.06114	0.04538	0.01775
平均 0.01187				平均 0.01441				

上表に於て三式のうち最も一致度の高いもの丈その平均値を記載した。Glycinin 及變性 glycinin の pancreatin $\frac{1}{200}$ による分解結果では $\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{a}{a-x}$ の値は可成りよく一致してゐるけれども pancreatin $\frac{1}{800}$ 液による分解結果は $\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{a}{a-x}$ の値は寧ろ一致しないで $\frac{1}{\sqrt{t \cdot \log t}} \log \frac{a}{a-x}$ は15分に於けるものゝ外よく一致してゐる。「數式の適合度は何によつて判定すべきか」(3)に述べた事を吟味するためこれ等Kの平均値を夫々の式のKに入れてKの計算値を算出してこれを實驗値と比較して三式の適合度を考へてみよう。

表 XX

Pancreatin $\frac{1}{200}$

時間(分)		15	30	45	60	90	120	180	240	300	平均差
Glycinin	實驗値	50.08	61.85	69.07	73.80	81.25	86.88	90.70	95.24		
	$\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{a}{a-x} = 0.07811$ による計算値	50.17	62.66	70.07	75.17	81.85	86.16	91.05	93.84		
	差	-0.09	+0.81	-1.00	-1.37	-0.60	+0.72	-0.35	+1.40		± 0.81
變性 glycinin	實驗値	51.80	66.57	72.22	83.20	90.08	94.64	95.85	96.27	96.83	
	$\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{a}{a-x} = 0.09502$ による計算値	57.15	69.83	76.95	81.64	87.45	90.90	94.69	96.63	97.74	
	差	-5.35	-3.26	-4.73	+1.56	+2.63	+3.74	+1.16	+0.36	-0.91	± 2.67

表 XXI

Pancreatin $\frac{1}{800}$												
時間(分)		15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	平均差
Glycinin	實驗値	13.26	19.81	26.00	30.10	39.64	44.88	54.97	62.72	66.96	75.76	
	$\frac{1}{\sqrt{t \cdot \log t}} \log \frac{a}{a-x} = 0.01187$ による計算値	11.71	19.84	26.14	31.37	39.75	44.61	56.27	63.50	69.05	73.44	
	差	+1.55	-0.03	-0.14	-1.27	-0.11	+0.27	-1.30	-0.78	-2.09	+2.32	
變性 glycinin	實驗値	13.42	20.09	24.92	32.47	43.00	53.16	64.79	76.42	81.98	86.23	
	$\frac{1}{\sqrt{t \cdot \log t}} \log \frac{a}{a-x} = 0.01441$ による計算値	14.03	23.54	30.78	36.68	45.95	53.03	63.36	70.58	75.91	80.00	
	差	-0.61	-3.45	-5.86	-4.21	-2.95	+0.13	+1.43	+5.84	+6.07	+6.23	± 3.66

上表に示した平均差と $\frac{1}{t^{K/2}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式適用結果の probable error とを併記して比較すれば次の如くである。上記二表の實驗式を(I)とし $\frac{1}{t^{K/2}} \frac{x}{a(x-x)} = K$ 式を(II)とす。

表 XXII

	Pancreatin $\frac{1}{200}$		Pancreatin $\frac{1}{800}$	
	(I)	(II)	(I)	(II)
Glycinin	± 0.81	± 2.23	± 1.00	± 1.46
變性 glycinin	± 2.67	± 2.26	± 3.68	± 2.43

この表でみると上の實驗式は中村氏式よりも glycinin の分解結果ではよく適合するも變性 glycinin の結果では却つて適合が悪い。

(iii) 新反應式の適用吟味

上に記した如く私は pancreatin による glycinin 及變性 glycinin の分解結果に可なりよく適合する反應式を探索し得たけれども pancreatin の濃度を異にするときは適合する實驗反

應式も亦異なる。かやうな反應式はある特定の結果にいかによく適合するとしても殆ど何等の價値を認むることが出来ない。私は少くとも pancreatin の分解に一般的に適合する反應式を發見しやうとして更に次の如く詮索した。私の吟味した式の中で、何れも一次反應式たる $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = K$ の形に甚だよく似たもののみが比較的よく適合した。故に pancreatin の分解結果に一般的によく適合する反應式があると假定すればその式は必ずや理論的反應式たる $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = K$ 式と何等かの關聯があらうと考へた。一方中村氏式 $\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式に於て $K'=1$ とするときは二次反應式 $\frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = K$ を得るから私は同氏の式を以て二次の一般式と解釋した。

こゝに於て私は pancreatin の適合式として上のやうな考察の結果一次の一般反應式として $\frac{1}{t^{K'}} \log \frac{a}{a-x} = K$ 式を想定してその適合度を吟味してみた。この式を適用するには先づこの式の對數をとり

$$\log K + K' \log t = \log \left(\log \frac{a}{a-x} \right)$$

とする。t は分解時間、x は分解量、a は全量で x を % で示せば a は 100 である。この式から $\log K$ 及 K' を算出する方法は中村氏式の場合と同様に最小二乗法の計算による。そうして $\log K$ 及 K' を算出し得たならば、この値と $a=100$ と t の數とを上式に入れると夫々の t に對して x の計算値を算出することが出来る。かやうにして得た結果は次の如くである。

表 XXIII

	Pancreatin $\frac{1}{200}$			Pancreatin $\frac{1}{800}$		
	分解範圍	K	K'	分解範圍	K	K'
Glycinin	50.08-95.24	0.091598	0.46364	13.26-75.76	0.0087704	0.70963
變性glycinin	51.80-96.27	0.066604	0.58398	13.42-86.23	0.0054136	0.85531

こゝに得た K 及 K' の値を以て算出した x の計算値等は次の如くである。

表 XXIV

Pancreatin $\frac{1}{200}$									
時間(分)	15	30	45	60	90	120	180	240	計
Glycinin	實驗値	50.08	61.85	69.07	73.80	81.25	86.88	90.70	95.24
	計算値	52.30	63.97	70.83	75.53	81.71	85.65	90.39	93.17
	差 Δ	-2.22	-2.12	-1.76	-1.73	-0.46	+1.23	+0.31	+2.07
	Δ^2	4.9284	4.4944	3.0976	2.9929	0.2116	1.5129	0.0961	4.2849
									+3.61-8.29 = -4.68
									21.6188

變性 glycinin	實驗値	51.80	66.57	72.22	83.20	90.08	94.64	95.85	96.27	
	計算値	52.56	67.22	75.74	81.89	88.03	91.88	95.85	97.68	
	差 Δ	-0.76	-0.65	-3.52	+1.31	+2.05	+2.76	0	-1.41	+6.12-6.34=-0.22
	Δ^2	0.5776	0.4225	12.3904	1.7161	4.2025	7.6176	0	1.9881	28.9148

表 XXV

Pancreatin $\frac{1}{800}$											
時間(分)	15	30	45	60	90	120	180	240	300	360	計
Glycinin	實驗値	13.26	19.81	26.00	30.10	39.64	44.88	54.97	62.72	66.96	75.76
	計算値	12.86	20.15	25.93	30.80	38.84	45.25	55.20	62.64	68.45	73.18
	差 Δ	+0.40	-0.34	+0.07	-0.70	+0.84	-0.37	-0.23	+0.08	-1.49	+2.58
	Δ^2	0.1600	0.1156	0.0049	0.4900	0.7056	0.1369	0.0529	0.0064	2.2201	6.6564
變性 glycinin											
變性 glycinin	實驗値	13.42	20.09	24.92	32.47	43.00	53.16	64.79	76.42	81.98	86.23
	計算値	11.87	20.43	27.63	33.87	44.29	52.68	65.30	74.17	80.57	87.16
	差 Δ	+1.55	-0.34	-2.71	-1.40	-1.29	+0.48	-0.51	+2.25	+1.41	-0.93
	Δ^2	2.4025	0.1156	1.3441	1.9600	1.6641	0.2304	0.2601	5.0625	1.9881	0.8649

上記の結果から $\pm 0.6745 \times \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-2}}$ によつて probable error を算出して $\frac{1}{t^{K/}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ のそれと比較しやう。 $\frac{1}{t^{K/}} \log \frac{a}{a-x} = K$ 式を I とし $\frac{1}{t^{K/}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式を II とし probable error の符號を省略した。

表 XXVI

Pancreatin $\frac{1}{200}$			Pancreatin $\frac{1}{800}$		
Glycinin	I	1.28		I	0.78
	II	2.23		II	1.46
變性 glycinin	I	1.49		I	1.12
	II	2.26		II	2.43

上記の比較によつて何れの場合に於ても $\frac{1}{t^{K/}} \log \frac{a}{a-x} = K$ 式は $\frac{1}{t^{K/}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式よりもよく適合してゐる。その probable error の小なること及正負の差の occurrence 等をみれば pancreatin による glycinin 及變性 glycinin の分解は新反應式たる $\frac{1}{t^{K/}} \log \frac{a}{a-x} = K$ 式に従つて行はるゝことを認めて可いと考えらる。私は他の著者の例でも同様の結果を認めた。

以上のやうにして私は pancreatin の分解結果に一般的に適合する反應式を發見することが出来たと思ふ。

上記の吟味により時間を變數とする pepsin 及 papain による分解は glycinin 及變性

glycininとも中村氏 $\frac{1}{t^{1/K}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式に従ひpancreatinによる分解は兩蛋白質とも新反應式たる $\frac{1}{t^{1/K}} \log \frac{a}{a-x} = K$ 式に従ふことを知り得た。

脂肪分解酵素の化學力學に關する研究

上記の如く私は蛋白分解酵素による大豆蛋白質の分解結果に數式を適用して夫々の分解結果に對する適合式を定めた。茲には脂肪分解酵素による大豆油の分解結果に數式を適用吟味した結果を記さう。

實 驗

試料として用ひた大豆油は豐年製油株式會社清水工場產精製品で1cc.の分解に對して $\frac{1}{2}N$ NaOH 平均 5.6813 なる數字を得た。⁽¹⁾ 1g の分解に對する KOH のmg數は平均190.8を得たが酵素による分解試験には便宜上ピペットで採取したので、爾後分解の程度算出に當つては1cc.に對し常に 5.6813なる數字を用ひた。酵素としては papain 及蓖麻子 lipase の二種を用ひた。前者は蛋白分解酵素として用ひたものと同じもので後者は千葉縣產蓖麻子を用ひて製した。その製法はこゝには省略する。

(i) Papain

Papain lipase が $CaCl_2$ によつて作用の促進せることは Sandberg 及 Brand 氏によつて明にせられた。⁽²⁾ 依つて大豆油の papain lipase による分解試験に當り先づ加ふべき $CaCl_2$ の最適量を定めた。(1cc. の大豆油 + 3cc. Ph. 6.2の緩衝液 + 0.1g papain) の40°に於ける分解では 0.03g の $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ を加へたものが最もよく分解せられたからこの割合で $CaCl_2$ を加ふることとした。Lipaseによる油脂の分解では酵素と油脂とよく混和して emulsion の状態を保つことは最も必要である。酵素そのものの分解力が強くても emulsion の状態を保たぬものは分解量も僅少たるを免れぬ。而して又 emulsion の状態を保つものでも時間が経つと漸次油脂は分離する傾向ある故攪拌混和の操作は酵素による油脂の分解に當りては最も必要な操作である。大豆油に papain を作用せしめるに當つてはこの理由により先づ緩衝液に $CaCl_2$ 及酵素を加へ白金線をよく混和して後大豆油を加へ一分間手でよく振盪し尙30

(1) 木村氏譯獨逸油脂標準試験法 = ヨル

(2) Journ. of Biol. Chem., 64. 59 (1925)

分毎に一分間振盪して混和した。分解後の滴定に當つては85%アルコール 8cc. で數回によく混和洗滌しながら別器にとり phenolphthalein を indicator として滴定した。實驗方法を略記すると次の如くである。

3cc. 緩衝液 Ph. 6.2 + 1cc. 3% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.15g papain + 1cc.大豆油; 40°
而して各時開とも大豆油を添加せぬ blanktest をなし差引計算した。結果を表記しやう。

表 XXVII

時間(分)	30	60	90	120	180	240	390	1800	2880
1/2NaOH	0.33	0.47	0.62	0.75	0.87	0.92	1.11	1.52	1.77
分解%	5.83	8.36	10.94	13.24	15.36	16.24	19.59	26.83	31.24

(ii) 蓖麻子 lipase

實驗方法を略記せば

1cc. 緩衝液 Ph. 6.2 + 2cc. 大豆油 + 0.2—0.5g 酵素粉 ;40° この場合には papain
とは異り大豆油と酵素粉との混和は良好である。30分毎に手でよく振盪した。

表 XXVIII

0.2g 酵素粉		0.3g 酵素粉		0.5g 酵素粉	
分解時間(分)	分解%	分解時間(分)	分解%	分解時間(分)	分解%
30	17.60	30	24.82	30	42.24
60	22.36	60	33.26	60	54.21
120	26.58	90	40.80	90	63.80
160	30.80	120	46.48	120	70.93
200	33.62	180	55.00	180	77.00
240	37.49	240	61.02	240	80.52
		300	64.68	300	85.45
		350	66.62	330	86.94

實驗結果に對する數式の適用

私は時間を變數とした蛋白質の分解結果に數式の適用を試み $\frac{1}{t^k} \log \frac{a}{a-x} = K$ (I) 又は $\frac{1}{t^k} \frac{x}{a(a-x)} = K$ (II) 式の何れかの極めてよく適合することを知り得たので上記大豆油の papain 及蓖麻子 lipase による分解結果に對してこれ等の式の適用を試みた。

(i) Papain

表 XXIX

時間(分)		30	60	90	120	180	240	390	1800	2800	計
I K=0.008878 K'=0.37754	實驗値	5.83	8.30	10.94	13.24	15.36	16.24	19.59	26.83	31.24	
	計算値	7.15	9.14	10.58	11.72	13.52	14.94	23.34	29.27	33.88	
	差 Δ	-1.32	-0.84	+0.36	+1.52	+1.84	+1.30	-3.76	-2.44	-2.66	+5.02-11.00=-5.98
	Δ^2	1.7424	0.7056	0.1296	2.3104	3.3856	1.6900	14.1376	5.9536	6.9696	37.0244
II K=-3 K'=0.18534 K'=0.41283	計算値	7.01	9.49	10.62	11.81	13.65	15.12	17.87	29.03	33.19	
	差 Δ	-1.18	-1.19	+0.32	+1.43	+1.71	+1.12	+1.72	-2.20	-1.95	+6.30-6.52=-0.22
	Δ^2	1.3924	1.4161	0.1024	2.0449	2.9241	1.2544	2.9584	4.8400	3.8025	20.7352

兩式の適用結果から $\pm 0.6745 \times \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-2}}$ によつて probable error を算出して比較すれば次の如くである。

I	II
± 1.55	± 1.16

これによるに II の方が I よりも適合良好である。私は Sandberg 氏の olive 油の papain による分解結果に上の兩式を適用してみたが矢張 II 式の方がよく適合した。然し何れの場合にも正負の差の occurrence は at random でなくて一定の傾向を認めた事を考へると完全な適合とは稱し得ぬが、これ恐らくは分解の當初と末期に於ける溶液の粘脹度を異にするがために酵素の dispersity の甚しく異なるに基くものと思はれる。何れにもせよ「差 Δ 」の大きいことより分解の基本反應式として I よりは寧ろ II の方を認めて可いと思ふ。

(ii) 蓖麻子 lipase

上記三例に於ける I 及 II 式の適合を吟味しやう。

表 XXX

0.2g 酵素粉		時間(分)							計
		30	60	120	160	200	240		
I K=0.020496 K'=0.40828	實驗値	17.60	22.36	26.58	30.80	33.62	37.49		
	計算値	17.23	22.15	28.32	31.23	33.64	35.72		
	差 Δ	+0.37	+0.21	-1.74	-0.43	-0.02	+1.77	+2.35-2.19=	+0.16
	Δ^2	0.1369	0.0441	3.0276	0.1849	0.0004	3.1329	6.5268	
II K=5.2000 $\cdot 10^{-4}$ K'=0.41471	計算値	17.05	22.19	28.35	31.19	33.49	35.44		
	差 Δ	+0.55	+0.17	-1.77	-0.39	-0.13	+2.05	+2.77-2.29=	+0.48
	Δ^2	0.2025	0.0289	3.1329	0.1521	0.0169	4.2025	6.8358	

0.3g. 酵素粉

時間(分)	30	60	90	120	180	240	300	350	計
I K=0.01775 K'=0.56772	實驗値	24.82	33.26	40.80	46.48	55.00	61.02	64.68	66.62
	計算値	24.56	34.15	40.89	46.16	54.13	60.06	64.71	67.92
	差 Δ	+0.26	-0.89	-0.09	+0.32	+0.87	+0.96	-0.03	-1.30
	Δ^2	0.0676	0.7921	0.0081	0.1024	0.7569	0.9216	0.0009	1.6900
		+2.41-2.31 = +0.10							
II K=2.2848 $\cdot 10^{-4}$ K'=0.76463	計算値	22.54	34.35	41.63	47.05	54.79	60.15	64.16	66.85
	差 Δ	+1.26	-1.09	-0.83	-0.57	+0.21	+0.87	+0.52	-0.23
	Δ^2	1.6384	1.1881	0.6889	0.3249	0.0441	0.7569	0.2704	0.0529
		+2.88-2.72 = +0.16							
		4.9646							

0.5g 酵素粉

時間(分)	30	60	90	120	180	240	300	330	計
I K=0.038774 K'=0.53788	實驗値	42.24	54.21	63.80	70.93	77.00	80.52	85.45	86.94
	計算値	43.39	55.40	63.36	69.02	76.72	81.76	85.32	86.73
	差 Δ	-1.15	-1.19	+0.44	+1.91	+0.28	-1.24	+0.13	+0.21
	Δ^2	1.3225	1.4161	0.1936	3.6481	0.0784	1.5376	0.0169	0.0441
		+2.97-3.58 = -0.61							
II K=2.9663 $\cdot 10^{-4}$ K'=0.91754	計算値	40.18	55.94	64.82	71.52	77.68	80.33	84.48	85.85
	差 Δ	+2.06	-1.73	-1.02	-0.59	-0.68	+0.19	+0.97	+1.09
	Δ^2	4.2436	2.9929	1.0404	0.3481	0.4624	0.0361	0.9409	1.1881
		+4.31-4.02 = +0.29							
		11.2525							

上記の結果から probable error を算出して比較すれば次の如くなる。

	表	XXX1	
酵素粉	0.2g	0.3g	0.5g
I	± 0.86	± 0.57	± 0.79
II	± 0.88	± 0.61	± 0.92

これによつてみると大豆油の蓖麻子 lipase による分解結果は $\frac{1}{t^{K'}} \log \frac{a}{a-x} = K$ 式の適合を認める。尙 Willstätter 氏等の蓖麻子 lipase による分解結果に於ても I は II よりもよく適合することを認めた。これ等の吟味結果からみて蓖麻子 lipase による分解は $\frac{1}{t^{K'}} \log \frac{a}{a-x} = K$ 式に従ふものと思はれる。これは papain lipase の $\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式に従ふと對比して興味あることと思ふ。

以上の如く私は各種の酵素を用ひて行つた蛋白質及油脂の分解結果に適合する數式を吟味し中村氏式 $\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式か又は新反應式たる $\frac{1}{t^{K'}} \log \frac{a}{a-x} = K$ 式の何れかがよく適合することを知り得たので私は酵素の化學力學に關して多大の興味を感ずるに至つた。

(1) Zeit. physiol. chem., 134, 161 (1924)

適合數式の詮索に就て

酵素化學に於て從來の多くの研究者の數式に關する研究の態度は大凡二つに區別せらざる一つは酵素作用に與る諸種の條件を考慮して理論的に數式を誘導してそれを更に實驗結果に適用しその結果より當初の理論の正否を吟味しやうといふ行き方で、他の一つは理論は兎に角として多くの實驗結果より所謂實驗式を誘導してこれを更に他の實驗結果に適用してその數式の適合性の程度を知らんとするもの或は既に先人によつて提唱せられたる數式を自己の實驗結果に適用してその數式の適合性を確めやうとする行き方である。

何れにもせよ實驗結果に完全に適合する數式を決定することが最肝要である。茲に數式適合の意味について聊考へてみ度い。完全に且眞正に(見懸でなく)適合する數式は化學變化に於ける軌道を意味する。反應に與る物質の根本の化學性又は反應機構はかくの如き數式によつて示されてゐるものとみるべきである。故に完全に普遍的に適合する數式ありとせばそれによつて反應に與る物質の化學機構を察知することが出来る筈である。それ故にかくの如き完全な數式は不明なる化學性又は反應機構を明にする一の重要な關鍵であるとも稱し得る。酵素作用に於て完全に適合する數式を發見せんとして多くの研究者のこれに邁進するのは誠にこの故に外ならない。上の研究態度の何れよりするも要するに完全に適合する數式を發見することが最大切であつていかに理論の最善を盡したと認めらるものでも實際の實驗結果とよく一致せぬものは少くともその理論に不備不完全のあることを認めなければならない。又理論上の檢索はないにしろ常に完全に適合する如き數式ありとせばその數式を尊重し更にそれについて考ふべきである。例へば E. Schütz 氏式 $\frac{x}{\sqrt{E}} = K$ を J. Schütz 氏は更に吟味して稀薄 pepsin 溶液に於てのみよく適合することを認めたので「Pepsin は稀薄液にて二つの complex molecule に解離するものであらう。稀薄溶液に於ける一般の解離は恒温恒壓に於て濃度の平方根に比例するものであるから $\frac{x}{\sqrt{E}} = K$ 式は一つの解離式に相當してゐる」として理論的説明を試みてゐる如きである。J. Schütz 氏の説については別項に於て私は考究してみ度いがとにかく普遍的に適合する數式についてはかくの如く更に研究を續くべきであると思ふ。

かく考ふるときは從來の研究結果は單に完全なる數式に到達してゐないからといふ理由からでなくて數式適合の意義から考へてその研究態度の物足らぬものが甚だ多いのである。これ一つには既に述べた數式の適合度は何によつて判定すべきかについて從來教へる所が殆んど無かつたから數式適用結果を誤認又は過信して宛も完全なる數式に到達したかの如くに考

へそれ以上に攻究を進めなかつたにも因ることが多いと考へられる。

以上の如く考ふる時は特殊の實驗結果にのみ適合する如き數式はいかによく適合してゐてもその價值甚だ少いものといはなければならない。又數式の適合は以上の如き重要な意義を有してゐるから一度適合を誤認又は過信すると往々にしてそれから謬た學説を誘導することとなる。その例は別項に於て述べてみ度い。故に數式の適合を吟味するには極めて慎重の態度を必要とするものと思ふ。

酵素による加水分解作用に於て一般反應式の存在し得るものなりや否や

「酵素の化學力學に關する研究の概觀」に於て述べた如く從來多數の研究中例へば只一種類の酵素についても普遍的に適合する數式を發見證明せられたものは皆無といつて可い程である。一見完全な適合を示したかにみえる式でも他の研究者によつて否定せられてゐる例は甚多い。又否定の説がないものでも私の述べた數式適合の判定法によると完全と思はれる證明は殆んどみることが出来ない、かく考へてみると各種の酵素に共通する反應式の如きは到底思ひも及ばぬ所であると思はれる。翻て一方酵素による分解に與る各種の條件を考へてみると比較的簡単な chemism によつてと思はれる蔗糖の分解に於てすら Michaelis 氏等⁽¹⁾によると可なり複雑な取扱ひを要する。Michaelis 氏等の考へ方は同氏の誘導した式が尙事實によく一致しないので更に複雑な取扱を要するとされてゐる。とすると尙更反應速度を示す數式には到達し得る望が少い。これから考へても多種多様の分解產物を生ずる蛋白質や澱粉の如きものは尙更分解速度を表示するやうな反應式のあり得るものでないといふやうにも一部の酵素化學の研究者は考へてゐる。然し一方に於て酵素による分解は多くの場合結局加水分解に歸するが故に chemism から考へると割合に簡単な事になり、たとへ分解の途中に於て各種の分解產物が出來ても我々の定量する分解產物例へば澱粉に於ける葡萄糖の如きものが全反應期間を通じて大體一定の規則の早さで分解してゆくといふ風にも考へられないことはない。この考へが至當ならば普遍的に適合する反應式は存在し得ることとなる。

中村氏反應式及新反應式の普遍性に就て

既に述べた如く私は私の實驗結果によく適合する數式を發見するため從來の主なる反應式を適用吟味して何れも不結果に終たが只中村氏式のみは pepsin 及 papain による glycinin 及變性 glycinin の分解結果によく適合した。Pancreatin による分解結果では同氏の式も不

(1) Michaelis, L. u. Menten, M. L.; -Biochem. Zeit., 49, 333 (1913)

満足であつたので更に詮索の結果遂に新反應式 $\frac{1}{t^{K'}} \log \frac{a}{a-x} = K$ に到達し、この式によつて満足せらるることを知た。中村氏は酵素による分解結果では Schütz 氏式 $\frac{x}{\sqrt{t}} = K$ に従ふとせるもの及二分子反應式 $\frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = K$ に従ふとせるものが可なり多いが故にこの兩式から hint を得て $\frac{1}{t^{K'}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ を得た。 $t=1$ とすると從來の二分子反應式となり、 $t=0.5$ とすると $\frac{1}{\sqrt{t}} \frac{x}{a(a-x)} = K$ となつて同氏の式はこの二式を組合したかに考へられた。然し私は Schütz 氏式 $\frac{1}{\sqrt{t}} = K$ が全々無意味のものであることを知た。且中村氏式と私の到達した新反應式 $\frac{1}{t^{K'}} \log \frac{a}{a-x} = K$ とは $K'=1$ とすれば夫々從來の二次及一次反應式となるので中村氏式及新反應式を二次及一次反應式の一般式であると考えた。かく考へてみると私はこれ等の式に非常に興味を感じ試みに既に發表せられたる各種の酵素の實驗結果に適用してみた處、上の兩式の何れかによつて満足な適合を示し不満足なる場合は極めて稀であつた。且酵素の種類と substrate の種類一定なる時には適合する數式も上のうちの一に限ることを明にした。例へば pepsin による蛋白質の分解は常に中村氏式に従ひ pancreatin による蛋白質の分解は常に新反應式に従ふのである。かやうな事が明になつてみると酵素作用に於ける一般反應式は實際上存し得るものでないといふ考へは棄てなければならず上記二式の完全な適合をみない場合は寧ろ例外であつてその場合は二式の適合を妨げる何か特別の作用が干與してゐるとみるを至當とすると考へるに至た。

一次二次の反應式の場合と同様三次以上の反應式の一般形

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(a-x)x^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right\}$$

に於ても t の代りに $t^{K'}$ とせる反應式を考へ得る。私は三次の一般形をも酵素の分解結果に可なり多く適用してみたが未この式に従ふ結果には接しない。一般化學反應に於ても三次以上に従ふものは甚だ稀であるのと相對應してゐる。私はある種の二成分系溶液の粘度の變化に於てこの式がよく當嵌ることを證明し得た。

中村氏式と私の新反應式は只に時間を變數とする酵素の分解作用に於てのみならず比較酵素量や substrate の量を變數とする分解結果にもよく當嵌ることを知り可なり應用の途が廣いらしいのでこれ等の式を一々呼稱又は記載する煩雜を避けるためと尙これ等の式は從來の一次乃至多次反應式の一般形と見做さるる故夫々相對應する反應式を示す便宜上より私は假に次の如く命名した。

$$\frac{1}{t'} \log \frac{a}{a-x} = K \quad \text{T. N. N. I.}$$

$$\frac{1}{t' a (a^K - x^K)} = K \quad \text{T. N. N. II.}$$

$$\frac{1}{t'^K} - \frac{1}{2} \frac{2ax - x^2}{a^2(a-x)^2} \quad \text{T. N. N. III.}$$

茲にT.は私の恩師田所哲太郎先生 N. は $\frac{1}{t'^K} \frac{x}{a(a-x)} = K$ 式の創定者中村氏、最後のN.は私の夫々頭文字をとつたものである。

この研究は豊年製油株式會社々長杉山金太郎氏の不斷の御鞭撻と恩師田所哲太郎先生の御指導の賜であつて茲に謹で謝意を表する。

(於北海道帝國大學農學部生物化學(田所)研究室)

酵 母 の 利 用 法

酵母の利用法としては、從來は此多量の蛋白質に着目し、それより肉エキス類似品の製造を志した人多く、即ち Peeters, Goodfellow, Wahl u. Henius, Johnson, O. Sullivan 氏等が獨特の方法を考案して特許を得て居り、Lebbin 氏は“Ovas”なる酵母エキスを作り、其効果を試験して居る。従つて其製品も即ち前記“Ovas”の外 Sitogen, Siris, Wuck, Bios, Pana 等多數に賣出されて居り、其の榮養價に就ては Beythien, Wolff, Micko 等の諸氏が研究して何れも Liebig の肉エキスに勝ると云ふ結果を報告し、且つ推奨して居る。

歐洲大戰に於ける各國の榮養品の缺乏は、新食料品の研究調査の目を此酵母に向ける様になつた。就中、獨逸、露國等に於て詳細な研究が行はれ、酵母は今や立派に食料品化されて居る。殊に面白い事は酵母が盛んに乾燥粉末として使用されるに至つた事であるが、最近 Nadson 氏は露國酵母利用の現況に就て詳しく報告して居る。

之に依れば露國に於ては大戰に依る食料の危機を救済する爲めに酵母利用の委員會を設け、1917年—1918年にかけて國內の療養所、學校、病院、個人等の協力に依つて研究をなし、非常に良好な結果を擧げて居る。

即ち其報告の2,3 を引用するならば、乾燥酵母毎日30瓦の攝取は全然無害なるのみならず、非常に榮養的效果があると云ひ 用法はコーヒー、牛乳等の飲料、粥、スープ或は馬鈴薯、肉類のカツレツ等に混ぜて用ふると甚だ食し易いと言つて居る。患者に對しても胃腸の障碍や尿の異常を起すことなく、立派な榮養品、滋養品としての効果を示し、又乳幼兒に用ひても、何等の嫌惡其他の惡影響なく、實に酵母は動物蛋白の代用をなすといふ事を病院の報告として記載されて居る。

吾國に於ても最近所々の醫家、病院で酵母の價值が臨床的に盛んに實現されて來た。最近鈴木博士はバトロージェンなるものの榮養試験を行ふに際し、酵母の添加に依る優秀なる効果を報告して居る。