

# フロギストン

## 圧力摂動熱量測定法 pressure perturbation calorimetry, PPC

PPC は、一定温度のもとで、溶液や溶媒に圧力摂動（数気圧程度の加圧あるいは減圧）を加えた時の熱応答を測定することにより、比容の温度依存性  $(\partial V/\partial T)_p$  を評価し、さらには溶質の部分体積の温度依存性を評価する手法である。ここでは、微小な圧力変化に対する系の応答が可逆的であれば、圧力に対する熱応答からエントロピーの圧力依存性が評価でき、これが（Maxwell の関係式から）体積の温度依存性に相当することを用いている。様々な温度で測定することで、体積の温度依存性を温度の関数として評価することが可能である。ただ、PPC では、比容や部分体積の絶対値は決められないので、密度測定などによって、ある温度での比容や部分体積を測定し、PPC の結果と合わせて幅広い温度範囲で比容や部分体積を温度の関数として求めることができる。タンパク質の熱転移に伴う部分体積変化を測定すると、熱転移に伴う部分体積変化  $\Delta V$  を直接精度よく評価できる。これが正であれば、より高圧では転移前の状態（N 状態）が安定になり、負であれば不安定化することがわかる。 $\Delta V$  が負を示すタンパク質は多いが、これは、N 状態では、タンパク質内部に溶媒が入れない隙間（cavity）が多く存在することに原因があると考えられている。シトクロム *c* は常圧で  $\Delta V$  は正であり、熱変性による cavity の減少よりも、変性状態で疎水水和が増加することによる部分体積の増加の効果が大きいことを示している。熱膨張係数も水和の影響を強く受けることが報告されており、PPC はこれらの熱力学量を直接かつ精度高く測定できる手法として有用である。

（長岡技術科学大学 生物系 城所 俊一）

率を評価する場合もある。シトクロム *c* の低塩濃度、弱酸性条件での熱転移は、2 状態転移と報告されていたが、DSC の測定精度を高めた結果、平衡論的に安定な中間状態のモル分率が最大 0.4 にまで達することがわかった。多くのタンパク質では、過渡的な中間状態が観測されることが実験的に報告されており、溶媒条件を選択し測定精度を高めることで、これらの過渡的な中間状態を平衡論的に安定な中間状態として観測できる可能性もある。平衡論的に安定な中間状態が無視できない場合に、2 状態転移を仮定して解析をしてしまうと、モル分率や平衡定数などの熱力学量を正しく求められないので注意が必要である。

（長岡技術科学大学 生物系 城所 俊一）

## 計量法トレーサビリティ制度（JCSS） Japan Calibration Service System

計量法に基づき運営される、国家計量標準（特定標準器または特定標準物質）にトレーサブルな標準を登録事業者が供給する制度であり、計量標準供給制度と校正事業者登録制度の二つの制度からなる。計量標準供給制度は、独立行政法人産業技術総合研究所、日本電気検定所または経済産業大臣が指定した指定校正機関が国家計量標準を用いて登録事業者に対して計量標準を供給する制度である。この国家計量標準は、計量法に従い経済産業大臣が指定している。校正事業者登録制度は、国際標準化機構および国際電気標準会議が定めた校正機関に関する基準（ISO/IEC 17025）の要求事項に適合していることが確認された校正事業者を登録する制度である。登録された校正事業者は JCSS の標準の入った校正証明書を発行できる。この標準は、日本の国家計量標準へのトレーサビリティが確保されている校正値であることや校正事業者としての技術能力があることの証となる。

（産業技術総合研究所 清水 由隆）

## タンパク質の中間状態 intermediate state of protein

タンパク質の立体構造が変化する途中で、始状態や終状態とは異なる状態が平衡論的に安定にあるいは過渡的に観測される場合がある。これらは中間状態と呼ばれ、タンパク質の安定性や構造形成過程を記述する上で重要である。タンパク質が立体構造を形成している状態（N 状態）の安定性は、温度・圧力・pH などの溶媒条件によって大きく影響を受け、例えば高温・高圧・酸性条件などで立体構造は壊れて変性状態（D 状態）に変化する。この立体構造変化が可逆的であれば、溶媒条件を十分ゆっくりと変化させることで、N 状態と D 状態の濃度は N-D の平衡定数で決まる値に変化していく。この際に、N 状態と D 状態のモル分率の和が常に実験誤差内で 1 になる場合は、平衡論的な中間状態は無視できるので、この構造転移は N、D の 2 状態転移といえる。また、中間状態の存在を無視して（2 状態転移であると仮定して）測定データを解析してモル分

## DSC 校正用標準物質 reference material for DSC calibration

DSC で測定することのできる温度や熱量、熱容量の校正に使用される標準物質であり、校正に用いられる熱力学量が既知の純物質が DSC 校正用標準物質として使用される。純度の低下は融点の低下をはじめとした標準物質自身の熱力学量の変化を引き起こすため、DSC 校正用標準物質は高純度である必要があり、プラスチックに関する JIS では 99.99% 以上の純度が要求される。温度および熱量の校正には融点および融解エンタルピーが既知のインジウムなどの純物質が、熱容量の場合にはサファイアなど熱容量既知の純物質が利用されることが多い。この熱容量既知の純物質は熱量の校正にも使用することができる。NIST（米）、LGC（英）、PTB（独）、NMIJ/AIST（日）などが DSC 校正用の認証標準物質を供給している。

（産業技術総合研究所 清水 由隆）