文献紹介

馬鈴薯澱粉中のエステル化したリンが唾液

 α -アミラーゼの作用型式に与える影響

L. J. McBURNEY* and M. D. SMITH*

馬鈴薯澱粉のアミロペクチンは、グルコース-C₆の水酸基にエステル結合のリンを多量に含んでいる。これらを α -あるいは β -アミラーゼで処理すると, phosphorylated limit dextrinとしてphosphomaltohexaoseと phosphomaltotetraose が残り, phosphomaltohexaose は更に α -アミラーゼ分解を行なうと phosphomaltotetraose になることがすでに報告されている。又 Parrish と Whelan は α -アミラーゼ分解で生ずる最も小さい phosphorylated limit dextrin として phosphomaltotetraose を報告している。L. J. McBurney らの今回の報告の第1の目的は、澱粉に対して高濃度の唾液 α -アミラーゼを非常に長時間作用させ、加水分解を十分にいった場合にエステル結合しているリンが α -アミラーゼの作用にどのような影響を与えるかということである。

実験に用いた試料は脱脂馬鈴薯澱粉及び馬鈴薯澱粉アミロペクチンで、これを唾液 α -アミラーゼで加水分解を行っている。このような処理で得た phosphorylated limit dextrins は小牛の粘膜から分離したアルカル性ホスファターゼで処理すると75%程度脱リン酸されるが、25%がホスフォデキストリンとして残る。馬鈴薯の酸性ホスファターゼには作用をうけないことを報告している。

結果と考察

馬鈴薯澱粉の唾液 α -アミラーゼ加水分解物は、第1図に示しているように maltotriose はマルトースとグルコースに加水分解されているため存在していない。このことはこの加水分解反応が second stage に到達していることを示すものであると述べている。

* Cereal Chemistry, 42: 161~167 (1965)

表 I

Phosphodextrin のグルコースとリン含量

Phosphodextrin	α -アミラーゼ 分解時間	リンに対する グルコースの比
アミロペクチンから	100 時 間	4.7 : 1
澱粉から	215 時 間	4.3 : 1
アミロペクチンから	360 時 間	4.0 : 1

加水分解物中のホスフォデキストリン区分の分析結果は表1に示しているように加水分解時間が長くなるに従って、リン酸に対するグルコースのモル比が減少している。この減少速度は260時間で0.7 G.U. にすぎないがホスフォデキストリンがたえず加水分解していることを示すものである。アルカリ性ホスファターゼにより、ホスフォデキストリンの75%が脱リン酸され、残りの25%の有機態リン酸はデキストリンに結合している。このホスフォデキストリンはリン酸基近くに分岐結合があり、このものがホスファターゼに対して立体的障害を起こし、脱リン酸しないというようにのべている。このことは Harris の研究のホスフォデキストリンの酸加水分解物中にイソマルトースが存在しているという結果によってもよく裏付けされる。

ホスフォデキストリンを脱リン酸し、そのオリゴ糖をクロマトグラフィーで調べた結果、第1図に示した通り maltotriose, maltotetraose と maltopentaose の3種の糖が多量に存在し、maltohexaose, maltoheptaose も微量存在していたが同定出来なかった。又グルコース及びマルトースのスポットは認められなかった。

1961年に Parrish 等は phosphorylated limit dextrins

第1図 α -limit dextrins (馬鈴薯澱粉), 及びその脱リン酸デキストリンのペーパークロマトグラム
標準糖は馬鈴薯澱粉のアミロースの酸加水分解物

のうち最小のものは phosphomaltotetraose であり、構造を第2図の(a)のように推定した。末端の位置がアミラーゼに抵抗性を示すとする、抵抗性 α (1 $\rightarrow$ 4) グルコサイド結合が1コ乃至2コ増えたものも考えることが出来る。(第2図, b.c.d.).

第2図 リン酸基が3コの α (1 $\rightarrow$ 4) グルコース結合を保護すると仮定した際に唾液 α -アミラーゼ分解物中に存在可能な α -limit phosphodextrins. P, リン酸基, O, グルコース残基
 ϕ , 還元末端基, $\sim$, 抵抗性 α -(1 $\rightarrow$ 4) 結合

著者らの研究により、磷酸エステル基の存在で、 α -アミラーゼ分解に対する抵抗性が出来る最も小さいホスフォデキストリンは(第1図参照)、3コのグルコサイド結合からなるものでなく、2コのグルコサイド結合をもつ三糖類であるとのべている。そしてこの α -アミラーゼ抵抗性グルコサイド結合2コをもつオリゴ糖を、そのリン酸結合の位置を中心にして2つのシリーズに分類し、第3図に示した。これらは第2図に示した構造から考えられる1分子中に2ケのアミラーゼ抵抗性結合を有するすべてのものである。この2つのシリーズのなかのすべてのグルコサイド結合は、リン酸基のため、あるいは末端の位置のためにこれ以上のアミラーゼ作用を受けないものである。

第3図 想定される2系統の limit phosphodextrin の仮説 (2コの α (1 $\rightarrow$ 4) グルコース結合が α -アミラーゼ分解に抵抗するとした場合)

P, リン酸基, O, グルコース残基,
 ϕ , 還元末端基, $\sim$, 抵抗性 α (1 $\rightarrow$ 4) 結合

シリーズ I はリン酸化グルコースの両側の α -(1 $\rightarrow$ 4) 結合がアミラーゼに対して抵抗性を示し、シリーズ II はリン酸化グルコースの片方の α -(1 $\rightarrow$ 4) 結合が2コ α -アミラーゼに抵抗性を示すものであると説明している。

実験結果及びこれらの構造に対する推定から、この研究で観察した phosphorylated limit dextrin 中のオリゴ糖は maltotriose, maltotetraose と maltopentaose の3種であり、従来の報告と異なり最少のものは3糖類であることを指摘している。

(食糧研究所 小田恒郎)