いわゆるマルターゼについて

辻 阪 好 夫*

So-called Maltase

Yoshio TSUJISAKA

*Osaka Municipal Technical Research Institute
(2-1-1, Ogimachi, Kita-ku, Osaka, Japan)*

Conventionally named "Maltase" which hydrolyze maltose can be roughly classified into two main groups being represented by α -glucosidase and glucoamylase from a view point of their action patterns. The former can be further divided into three groups as follows. The first group includes the enzymes which hydrolyze not only maltose but also some heterosaccharides such as sucrose or arylglucosides. The second group includes the enzymes which hydrolyze preferentially maltooligosaccharides rather than the higher molecular glucan. The enzymes which belong to the third group hydrolyze either oligosaccharide or α -glucan such as starch or glycogen. Although α -glucosidase belonging to this group may be regarded as glucoamylase, this enzyme may be distinguished from glucoamylase by means of comparing its reaction velocities on maltose and glucan, that is, reaction velocity of α -glucosidase on maltose is generally higher than that on α -glucan while the activity of glucoamylase on maltose is much less than that on glucan.

マルトースに特異的に作用し、これを2分子のグルコースに加水分解する作用のみを触媒する“いわゆるマルターゼ”の存在が以前には信じられていた。しかし、酵素の精製技術の進歩に伴い、マルトースに作用する酵素も多くの起源から精製され、その基質特異性や作用型式についての詳細な研究が行われてきた。それらの結果を比較検討すると、マルトースを加水分解する酵素は α -グルコシダーゼとグルコアミラーゼのいずれかに属し、マルターゼ作用はそれらの酵素の特異性の一部であると結論せざるをえない。

本シンポジウムにおいて、 α -グルコシダーゼの作用については千葉氏が、またグルコアミラーゼの作用については岡田氏が詳しく論じられることになっているので、著者は主としてマルターゼ作用の観点から、これら2種の酵素についての著者の研究結果とともに、最近の研究について概説する。

1. α -グルコシダーゼのマルターゼ作用について

Table 1 は、種々の起源から単離された α -グルコシダーゼの基質特異性を比較したものである。表の数字は、それぞれの研究者によって発表されたデータを著者がマルトースに対する反応速度を100として（一部例外があるが）他の基質に対する反応速度を相対的に示すようにしたものである。なお、各研究者によって実験条件が相違しており、例えば基質の濃度をすべて同じモル濃度に揃えて行ったものもあるし、一方すべての基質を一定の%に揃えて行ったものもある。このような実験条件の相違が結果に及ぼす影響は、表中の米の α -グルコシダーゼの場合に顕著に示されている。すなわち、() の中に示されたものはモル濃度を揃えて行われた実験の結果であり、() の外に示されたものは%濃度を一定にして行われた結果である¹⁰⁾。この際、特にマルトオリゴ糖に対するデータが実験条件の相違によりかなり異なることがわかる。また、可溶性澱粉に対する数値の相違は特に著しいが、これは、基質濃度の影響のほか、使用した澱粉の相違にもよるものと原著者は述べている。し

* 大阪市立工業研究所 (530 大阪市北区扇町 2-1-1)

Table 1. Comparison of initial reaction velocity of some α -glucosidases on various substrates

Substrate	Yeast			Bacteria			Mould	Plant		Animal		Glucosylase				
	<i>Sacch. ital-icus</i> ¹⁾	<i>Sacch. cerevisiae</i> ²⁾		<i>Bac. cereus</i> ⁴⁾	<i>Bac. subtilis</i> ⁵⁾	<i>Pseudo-monas</i> ⁶⁾		<i>Pen. purpuro-genum</i> ⁷⁾	<i>Mucor. javanicus</i> ⁸⁾	<i>Asp. niger</i> ⁹⁾	Rice ¹⁰⁾		Flint corn ¹¹⁾	Bovine spleen ¹²⁾	Pig serum ¹³⁾	<i>Rhizopus</i> ¹⁴⁾
		I	II													
Maltose	100	100	90	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Isomaltose	20.8	0	0	92	Trace	31	5.7	0	13	2.6(7)	10	1.5	1.1	Trace	—	
Nigerose	31.2			61	62.5			95		83.3	84.9(94)	105	89	—	—	
Kojibiose	27.5			57	0			25	5	4.4	15.3(14)	17	33	—	—	
Panose					0	4		0	37	+	3			75		
Maltotriose	117				26.5	16		43	83	93.3	45.8(113)	97	74	200		
Maltotetraose	94					81			37	90.0	41.1(113)	100	80			
Maltopentaose	50								10		(113)	90		480		
Sucrose	139	60	48			0	<1	0	0	+	+	0				
Me.- α -glucoside	4	0	66		Trace	0	<1		0	—		1.2		0		
Ph.- α -glucoside	5.5	175			Trace	0		Trace	0	—	(3.6)	14	0.04	0		
<i>p</i> -nitro-ph.- α -glucoside	104	100	100			0	28									
Ph.- α -maltoside	110								80		(89)	110	93	140		
Soluble starch					0	4	22	36.3	48	0	10.3	5.5(103)	6	1,250		
Amylose					0		24	57.5		0			110	337		
Amylopectin					0			15.5		0		6		1,312		
Glycogen					0		5	19.2			13		85	5.2	1,200	
Products from maltose by transfer action					MT	IM	MT	MT	MT	IM, IMT, P, MT, N, K						

MT, maltotriose; IM, isomaltose; IMT, isomaltotriose; P, panose; N, nigerose; K, kojibiose.

たがって、Table 1 の結果は、各酵素の大ざっぱな特異性を示すものと理解されたい。

しかしながら、本表は α -グルコシダーゼの特異性についていくつかの示唆に富んだ事実を示しているものと考えられる。まず、特異性の上から眺めた場合、 α -グルコシダーゼは次の 3 つに分類できるものと思われる。

まず第 1 のグループは、多くの酵母の α -グルコシダーゼにみられるように、フェニル α -グルコサイドのようなアリルグルコサイドやシュクロースに対する作用の強いものである。また、このグループの酵素は、一般に澱粉やアミロペクチンのような高分子のグルカンに対する作用は低いものである。

第 2 のグループは、*Bac. cereus*⁴⁾ や *Asp. niger*⁹⁾ の酵素にみられるように、グルコオリゴサッカライドに特異的に作用する酵素で、アリルグルコサイドやシュクロースのようなヘテログルコサイドには作用しない。また、グルコオリゴサッカライドの中でもイソマルトース、コージビオース、ニゲロースなどに対する作用は比較的低く、マルトトリオース、マルトテトラオースのようなマルトオリゴサッカライドによく作用することから、 α -1,4 グルコサイド結合に高い特異性をもつものと考えられる。さらにこのグループの酵素の大きな特徴は、マルトオリゴサッカライドでもグルコースの重合度が高くなるにつれて、それに対する作用性が低下し、澱粉やアミロースのようなグルカンには全く作用が認められない点である。例えば、著者の単離した *Asp. niger* の α -グルコシダーゼはマルトペンタオースには作用するが、マルトヘプタオースにはほとんど作用が認められなかった⁹⁾。

第 3 のグループに属する酵素は、動植物起源¹⁰⁻¹³⁾ の

ものや、*Pen. purpurogenum*⁷⁾、*Mucor javanicus*⁸⁾ などの α -グルコシダーゼであって、第 2 のグループとは対照的に、基質のグルコース重合度にはほとんど影響されず、マルトトリオース、マルトテトラオースなどに対してはマルトースと同等ないしはそれ以上の高い活性を示し、さらに澱粉やグリコーゲンなどにも高い作用力を示す。

以上のような α -グルコシダーゼの分類法は、すでに千葉¹⁾ らによっても行われており、彼らは第 1 のグループを真の α -グルコシダーゼ (true α -glucosidase)、第 2 のグループをいわゆるマルターゼ (so-called maltase) と呼び、第 3 のグループを本来、第 2 グループに入れるべきものであるが、高分子基質に作用する点でいわゆるマルターゼとは区別することを提唱している。

さて、この表の中で *Sacch. cerevisiae* と米は 2 種類の α -グルコシダーゼをもつことが示されている。そのうち米の α -グルコシダーゼは両者の間で物理化学的性質に若干の相違が認められるが、基質特異性の上ではほとんど差異がなく、原著者も両酵素はアイソザイムであろうと述べている¹⁰⁾。これに対し *Sacch. cerevisiae* の 2 つの α -グルコシダーゼは特異性の点から全く異なり、一方はイソマルトースに作用するがマルトースには作用せず、他方はマルトースに作用するがイソマルトースには全く作用しないものである³⁾。原著者は前者をイソマルターゼ、後者をマルターゼと呼称している。これと同じような α -グルコシダーゼの多型性が千葉ら¹⁵⁾ によってビール酵母について発表されている。すなわち、ビール酵母は少なくとも 3 種の α -グルコシダーゼ (I, II, III) を生成するが、このうち α -グルコシダーゼ I は前述のイソマルターゼに相当するものでマルターゼ作用が

Table 2. Substrate specificities of various glucoamylase

Substrate	<i>Rhizopus</i>	<i>Asp. niger</i>	<i>Endomycopsis</i>
Soluble starch	100	100	100
Amylopectin	105	126	85
Glycogen	111	120	70
Amylose	27	30	114
Maltopentaose	38	40	17
Maltotriose	16	19	3
Maltose	8	15	0.1
Dextran	0	0	0
Isomaltotriose	0	0	0
Isomaltose	Trace	Trace	Trace
Panose	6	9	Trace

Fig. 1. The action of three different amylases on maltose, soluble starch and glycogen.

—○— maltose, —●— soluble starch, ···○··· glycogen.

A: Human liver glucose-forming amylase¹⁷⁾

B: *Candida* transglucosyl amylase¹⁸⁾

C: *Rhizopus* glucoamylase¹⁴⁾

全く認められず、ⅡおよびⅢはマルトースに作用するが、イソマルトースには全く作用しないものである。

このように、同一給源による α -グルコシダーゼの多型性の事実が明らかにされてきたが、いま例示したイソマルターゼのように、全くマルターゼ作用のない α -グルコシダーゼも存在することが明らかにされてきた。

2. α -グルコシダーゼとグルコアミラーゼの相違について

第3のグループに属する酵素は澱粉やグリコーゲンのような α -グルカンに作用してグルコースを生成する。この点からみれば、このタイプの酵素はグルコアミラーゼとみなすこともできる。そこで、この α -グルコシダーゼとグルコアミラーゼの異同について、基質特異性の面から考察してみる。

Table 1 の右端に、*Rhizopus delemar*¹⁴⁾ のグルコアミラーゼの特異性を示してある。グルコアミラーゼと α -グルコシダーゼの間の著しい相違は、グルコアミラーゼでは澱粉やグリコーゲンに対する活性がマルトースに対する活性の10倍以上であるのに対し、 α -グルコシダーゼでは、 α -グルカンに対する活性がマルトースに対する活性より低いか、せいぜい同等である点にある。

Table 2 は、著者が3つの異なる起源から得た結晶グルコアミラーゼの各種基質に対する初期反応速度を比較したものである。3つの酵素の澱粉とマルトースに対する反応速度の割合は起源によってかなり違うことが認められるものの、常に澱粉に対する速度の方がマルトース

に対するそれよりはるかに高いことが明らかである。このような事実は *Mucor* のグルコアミラーゼ¹⁶⁾をはじめ、その他の起源のグルコアミラーゼにおいても認められている。

したがって著者は、現時点では、マルトースに対する速度が澱粉に対するそれにくらべて著しく低いものをグルコアミラーゼとし、マルトースに対する速度が澱粉に対する速度より大きいまたは同等のものを α -グルコシダーゼとして区別すべきものと考えている。このような観点に立つと、現在アミラーゼとして発表されている酵素でも、むしろ α -グルコシダーゼと考えられるべきものがあると思われる。例えば Fig. 1 は、人の肝臓の glucose-forming amylase¹⁷⁾ と *Candida* 酵母の transglucosyl-amylase¹⁸⁾ および *Rhizopus delemar* のグルコアミラーゼをマルトース、グリコーゲンおよび可溶性澱粉に作用させたときの分解曲線を示したものであるが、前2つのアミラーゼではマルトースの分解が澱粉やグリコーゲンよりはるかに速やかに進行することが認められる。これに対し、*Rhizopus* のグルコアミラーゼは高分子基質をマルトースよりもはるかに早く分解する。そこで著者は、肝臓の酵素も *Candida* の酵素も原著者はアミラーゼと名付けているが、 α -グルコシダーゼと称するのが妥当と考える。

さらに α -グルコシダーゼとグルコアミラーゼの特異性における相違点として、 α -グルコシダーゼは一般にイソマルトース、ニゲロース、コージビオースのようなグルコ2糖類にもかなりよく作用するのに対し、グルコ

アミラーゼはこれらの基質にほとんど作用しないか、全く作用しない点を挙げるができる。

文 献

- 1) S. CHIBA, T. SAEKI and T. SHIMOMURA: *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 1831(1973).
- 2) H. HALVORSON and L. ELLIAS: *Biochim. Biophys. Acta*, **30**, 28(1958).
- 3) N. A. KHAN and N. R. EATON: *Biochim. Biophys. Acta*, **146**, 173(1967).
- 4) Y. YAMAZAKI and Y. SUZUKI: *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 443(1974).
- 5) L. H. WANG and P. A. AARTMAN: *Appl. Environ. Microbiol.*, **31**, 108(1976).
- 6) A. AMEMURA, T. SUGIMOTO and T. HARADA: *J. Ferment. Tech.*, **52**, 778(1974).
- 7) Y. YAMASAKI, Y. SUZUKI and J. OZAWA: *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 669(1976).
- 8) Y. YAMAZAKI, T. MIYAKE and Y. SUZUKI: *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 251(1973).
- 9) 辻阪好夫, 福本寿一郎: 農化, **37**, 747(1963).
- 10) N. TAKAHASHI, T. SHIMOMURA and S. CHIBA: *Agric. Biol. Chem.*, **35**, 2015(1971).
- 11) S. CHIBA and T. SHIMOMURA: *Agric. Biol. Chem.*, **39**, 1041(1975).
- 12) K. FUJIMORI, T. FUKUI and Z. NIKUNI: *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 483(1972).
- 13) S. CHIBA, N. HIBI and T. SHIMOMURA: *Agric. Biol. Chem.*, **40**, 1813(1976).
- 14) Y. TSUJISAKA, J. FUKUMOTO and T. YAMAMOTO: *Nature*, **181**, 770(1958).
- 15) K. MATSUSAKI, S. CHIBA and T. SHIMOMURA: *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 1917(1977).
- 16) 鈴木幸雄, 山崎良樹, 坪井 章, 内田 綱: アミラーゼシンポジウム, **8**, 59(1973).
- 17) K. TSUJINO, M. YOSHIMURA, K. UMEKI, N. MINAMIURA and T. YAMAMOTO: *Biochem. J.*, **76**, 1235(1975).
- 18) T. SAWAI: *J. Biochem.*, **45**, 49 (1958), *Bull. Aichi Gakugei Univ.*, **8**, 25(1964).

【質問】

阪大産研 雨村

α -グルコシダーゼとグルコアミラーゼの相違を論じ

るのに、マルトースとより高分子のマルトオリゴサッカライドとの分解速度比を調べるのが重要ですが、マルトースの場合、グルコースが2モル生じますが、Tableにある値はそれが考慮されて示されているとお考えですか。それから質問ではありませんが、オリゴ糖とポリサッカライドの速度を比較する場合、基質濃度に対する考慮(モル濃度、重量濃度)がなされているでしょうか。

【答】

ここに示した表1は、それぞれの文献に示されてある値を私がマルトースに対する速度を100として相対的に示したものです。研究者によって基質濃度をモル濃度で揃えているものもありますが、大部分は同一%にした基質で実験されております。最近の研究では速度論的な配慮がなされたものもありますが、表全体についていえば厳密な初速度の比較とは申しかねます。しかし、 α -グルコシダーゼの特異性の傾向はわかるものと思います。

【質問】

東京農工大 小林

以前、Pazur, 安藤が報告した *Asp. niger* のグルコアミラーゼはイソマルトースをかなりよく分解しているが、辻阪さんの結晶化したグルコアミラーゼはイソマルトースの分解力はほとんどない。この相違はどのように考えられますか。

【答】

私が結晶化した *Asp. niger* のグルコアミラーゼの澱粉分解限度は、80%でありました。一方、Pazur, 安藤らの酵素は100%近く分解すると報告されております。その後、Pazur は *Asp. niger* に2種のグルコアミラーゼが存在することを指摘し、他の研究者らは、この2種のグルコアミラーゼの高分子基質と低分子基質に対する作用が相違することを認めております(アミラーゼシンポジウム, **10**, 61(1975) 参照)。

私が結晶化したものと、Pazur らが精製したものが、2種類のグルコアミラーゼのそれぞれ別のものであったとも考えられますし、また、*Asp. niger* といえども菌株の相違によって酵素が異なったとも考えられます。