Dextran に関する研究 (第 2 報) 酸加水分解の速度に就て*

小林恒夫, 塚野 豊 (東京大学農学部農藝化学教室)

昭和 26 年 5 月 12 日 受理

Studies on Dextran. Part 2. On the Velocity of Acid Hydrolysis.

By Tsuneo KOBAYASHI and Yutaka TSUKANO (Department of Agricultural Chemistry, University of Tokyo)

澱粉系多糖類の分枝成分中には α -1,4-glucoside 結合の他に少数の α -1,6-glucoside が含まれて分枝点を形成している。その爲に α -1,4 結合のみの非分枝成分とは多くの點に於て異つた性質を有している。著者等はこの兩結合の性質の差異を検討せんとし主として α -1,6-glucoside 結合より成る dextran を調製した⁽¹⁾が、先づ之を用いて兩結合の酸加水分解に於ける安定性を比較した。この點に就いての從來の説は一致しておらず、 α -1,6 結合の方が 1,4 結合に比して分解されやすいとする者⁽²⁾, 分解されにくいとする者^(3,4,5), 及び兩者同一速度で分解されるとする⁽⁶⁾ 3 種の説があるが、この兩結合についての精密な實驗は未だ行われていない。Dextran については HEHRE⁽⁷⁾ は澱粉に比してはるかに分解速度が小さいとし、SWANSON, CORI⁽⁸⁾ も少くとも酸の濃度が高く低温の場合にはそうであることを報告しているが、他の條件に於ける結果を與えていない。

本實驗に於ては α -1,4 結合を有するものとして馬鈴薯 amylose, α -1,6 結合を含むものとして dextran を用い、10 N H_2SO_4 中に於て 40°, 50°, 及び 60° で加水分解の経過を測定し、dextran の方が澱粉類に比してはるかに安定であることを認めた。又速度恒數の温度變化から分解の活性化エネルギーを算出し、dextran に對してかなり大きな値を得た。

實 驗 の 部

供試多糖類: Dextran は前報⁽¹⁾の方法によつて調製したものを水溶液として用いた。Amylose は馬鈴薯澱粉から SCHÖCH の butanol 法⁽⁹⁾によつて分別精製したものを 1 N NaOH に溶かし、HCl で中和し、水で稀釋した溶液を用いた。この他馬鈴薯 amylopectin (SCHÖCH 法), 可溶性澱粉 (武田製, 化学用) を水溶液として比較の爲に用いた。

實驗條件: 加水分解は $\pm 0.1^\circ$ の精度の恒温槽中 40°, 50°, 60° に於て行つた。多糖類溶液及び酸液を豫め實驗温度に保つた後、共栓容器中に混合する。作用濃度は多糖類濃度 0.2%, 酸の濃度は 10 N H_2SO_4 の條件で行つた。適當な間隔をおいて反應液から 5 cc づつを取り、直ちに NaOH で中和した後一定容に稀釋し、この中和液について HANES 法によつて還元力を測定し、glucose としての量を算出する。別に多糖類溶液の一定容を 1 N

Fig. 1. Velocity of Acid Hydrolysis of Amylose and Dextran at Various Temperatures.

- 1: Amylose at 60°C
- 2: " at 50°C
- 3: " at 40°C
- 4: Dextran at 60°C
- 5: " at 50°C
- 6: " at 40°C

Table 1. Velocity constants and Activation energies in the Acid Hydrolysis of Amylose and Dextran.

	Temperature	$k(\text{min}^{-1})$	A (cal/mol.)
Amylose	60°	0.0102	27000
	50°	0.00272	
	40°	0.000752	
Dextran	60°	0.00183	32300
	50°	0.000413	
	40°	0.000077	

H_2SO_4 中に於て、dextran の場合は 120~130° の油浴中、他の場合は沸騰湯浴中で完全加水分解を行い、その中和液について還元力を測定し、完全加水分解時に於ける glucose の量を得る。完全加水分解時に於ける glucose 量を以て各測定時に於ける値を除し、加水分解度を算出して圖示すれば Fig. 1 の如く、何れの場合に於ても dextran の方がはるかに分解速度は小である。尙これらの曲線は同一實驗條件にて 4, 5 回實驗を行つた値の平均である。

分解速度恒數の算出: 完全に分解した時の値を ∞ , 各測定時に於ける値

を α とし、式に従つて一次反応としての速度定数 k を算出した：

$$k = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{c}{c-\alpha} \quad (\text{但し } t \text{ は分であらわした時間})$$

k は反応の初期にはかなり一定の値を示すが、分解が終りに近づくに従つて偏倚する傾向を示した。よつて k の大體一定なる範圍のものを平均して速度定数の値とした。

結 果 及 び 考 察

速度定数として得られた値は Table 1. の如く、dextran に對する値は amylose のものよりはるかに小さく、40° に於ては約 1/10, 60° に於ては約 1/6 程度であつた。これらの k の値の對數をとり、絶對温度の逆數、 $1/T$ に對してグラフに盛るとよく直線となり、ARRHENIUS の式に従うことが見られる。この直線の傾斜から常法によ

Fig. 2. The Velocity Constant of the Acid Hydrolysis of Amylose and Dextran vs. Absolute Temperature.
1: Amylose 2: Dextran

つて反応の見掛けの活性化エネルギーを求めると amylose について 27000 cal/mol., dextran について 32300 cal/mol. の値を得、かなり相違した値となつた。同時に amylopectin, 及び可溶性澱粉については amylose より僅に大なる活性化エネルギーを得、可溶性澱粉について 28000 cal/mol. となつた。古く FREUDENBERG⁽⁹⁾等が澱粉について得た値は 29000 cal/mol. であつて、何れにしても澱粉では amylose よりやや大きく、dextran より小さいものと考えられる。

これ等の測定に用いた還元力の測定は、生成物の重合度と還元力が厳密に比例関係にはないから、この結果から分解反応の精密な解析を行うことは困難であらう。又ここに用いた dextran の試料についての化學構造的な検討は未だ行つていないので、その中の α -1,6 結合と α -1,4 結合の割合は不明であるけれども、1,4 結合の量は微量であると考えられるから、ここに得た dextran に對する値を以て α -1,6 結合分解に對する値と見なし、て差支えないと思われる。かくして α -1,6-glucoside 結合は加水分解に際して α -1,4 結合に比してかなり分解しがたく、又多量の活性化エネルギー

を要することを結論し得る。最近 WOLFROM 等⁽¹⁰⁾は glycogen を加水分解して得た isomaltose (6- α -D-glucopyranosyl-D-glucose) の加水分解速度を maltose と比較し、0.05 N H_2SO_4 中、99.5° に於て maltose について 4.06 倍大なる速度定数を得ている。この結果は著者等の見解を裏付けるものである。

又 α -1,4 結合に少量の α -1,6 結合を混じている amylopectin, 可溶性澱粉については amylose よりも僅に速度定数が小で活性化エネルギーが大であつた事から α -1,6 結合は dextran 中に於ても、又澱粉系多糖類に於ても同様に切れ難いと考えてよいと思う。久志本氏⁽¹¹⁾は最近澱粉の酸加水分解に際して異常結合の方が先に切れるという説を提出したが、これは上述の結果から見て否定されねばならない。

尙 α -1,6 結合が分解され難い理由としては、 β -1,4 結合と β -1,6 結合を含む二糖類、cellobiose と gentiobiose についても後者の方が分解され難い⁽¹²⁾ことから考えて、一般に單糖類の 6 位の結合、又は一般に第 1 級アールコール基の關與する結合に何等かの特殊性のあることが豫想される。

終りに本研究に於て御指導を賜つた佐橋佳一教授、丸尾文治助教授に感謝の意を表する。

- (1) 小林, 塚野 : 農化, 25, 假丁 21 (1952)
- (2) R. W. KERR : *Paper Trade J.*, 115, 30 (1942).
- (3) R. W. KERR, N. F. SCHINK : *Ind. Eng. Chem.*, 33, 1418 (1941).
- (4) K. MYRBÄCK : *Svensk. Kem. Tid.*, 53, 624 (1941).
- (5) M. A. SWANSON, C. F. CORI : *J. Biol. Chem.*, 172, 797 (1948).
- (6) M. LEVINE, J. F. FOSTER, R. M. HIXON : *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2331 (1942).
- (7) E. J. HEHRE : *J. Biol. Chem.*, 166, 777 (1946).
- (8) T. J. SCHOCH : *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2957 (1942).
- (9) K. FREUDENBERG, W. KUHN, W. DURR, F. BOLZ, G. STEINBRUNN : *Ber.*, 63, 1510 (1930).
- (10) M. L. WOLFROM, E. N. LASSELLRE, A. N. O'NEILL : *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 595 (1951).
- (11) 久志本常孝 : 生化學, 22, 62 (1950).
- (12) E. A. MOELWYN-HUGHS : *Trans. Faraday Soc.*, 25, 503 (1929).

Summary

The velocities of hydrolysis of starch-type polysaccharides and dextran were compared in 10 N H_2SO_4 at 40°, 50°, and 60°C. The velocity constant of hydrolysis, calculated as a unimolecular reaction, was about 10 times as large for amylose as for dextran at 40°C, and about 6 times at 60°C. The activation energy of hydrolysis was calculated to be 27000 cal/mol. for amylose, and 32300 cal/mol. for dextran. It was concluded that α -1,6-glucosidic linkages were considerably more stable than α -1,4-glucosidic linkages.

蕎麥の油脂に就て*

小原哲二郎, 北村光雄 (東京教育大學農學部)

昭和26年5月23日

On the Fat of Buck Wheat

By Tetsujiro OBARA and Mitsuo KITAMURA (Dept. of Agr. Chem., Tokyo Education Univ.)

緒言

蕎麥 (Buck Wheat) の蛋白質, アミノ酸及び栄養價については内外多數の研究報告があるが, 脂肪に関する研究は極めて少く, しかも蕎麥粉に関するものである。茲に於て吾々は蕎麥種實の可食部を供試材料として蕎麥子實の脂肪について研究し, 蕎麥の脂肪の性状並に構成する脂肪酸の種類及び組成を明にしたので報告する。

實驗の部

I. 試料 本實驗に於て使用した蕎麥實は埼玉縣昭和21年度産の秋蕎麥である。この蕎麥實について成分分析せる結果は次の如くで, 風乾物中 3.08% の脂肪を含有している。

II. 油脂の抽出 蕎麥實を精選し, 石臼にて剥皮して黒皮の部分を除き, ハンドミルにて粗碎して調製したもの 5kg をとり, エーテルにて自働抽出器を用い 40 時間抽出した。この抽出液を脱水し, 脱色したる後減壓の下に 50° 以下で CO_2 を通じながら溶媒を去り, 淡緑色の油脂 146.8g (供試料に對し 2.94%) を得た。

III. 油脂の性状 上記の如くにして得た蕎麥實油脂の性状を常法により測定したる結果は次の通りで, 不乾性油に近い半乾性油である。

Table 2. Properties of the Fat of Buck Wheat.

Specific gravity ($d_4^{15^\circ}$)	0.9227	Iodine Value**	102.08
Specific Viscosity*	79.019	Hehner Value	95.14
Refractive Index ($n_D^{15^\circ}$)	1.4571	Reichert-Meissl Value	1.05
Acid Value	22.39	Polenske Value	0.71
Saponification Value	189.50	Acetyl Value	13.53

* OSTWALD's method ($15^\circ \pm 1^\circ C$).

** WIJ's method

IV. 油脂の鹼化 油脂 90g をとり WILKIE 氏法により鹼化し, 鹼化物 84g (供試油脂の 93.3%), 不鹼化物 5g (5.5%) を得た。混合脂肪酸の性状は次の通りである。

Table 3. Properties of the Mixed Fatty Acids.

Melting Points ($^\circ C$)	36~37°
Iodine Value	102.74
Neutralization Value	191.02
Mean molecular Weight	293.74

V. 固體酸及び液體酸の分離 混合脂肪酸 61g をとり TWITHELL 氏鉛鹽酒精法により 15° ($\pm 1^\circ$) に於て分離した固體酸及び液體酸の收量並に性状は次の如くである。

* 本研究は昭和25年4月10日農學大會農藝化學會講演會に於て報告したものである。