- (12) R. W. Kerr: Chemistry and Industry of Starch, 2nd ed. 679 (1950)
- (13) M. A. Swanson: *J. Biol. Chem.*, 172, 825 (1948).
- (14) D. L. Mould, R. L. M. Synge: *Biochem. J.*, 58, 585 (1954).
- (15) R. W. Kerr, F. C. Cleveland: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4036 (1952).
- (16) R. W. Kerr, G. M. Severson: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 193 (1943).
- (17) 小林恒夫, 門脇信: 本誌, 27, 599 (1953).
- (18) E. J. Bourne, W. N. Haworth, A. Macey, S. Peat: *J. Chem. Soc.*, 1948, 924.
- (19) R. M. McCready, W. Z. Hassid: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1154 (1943).
- (20) E. J. Bourne, S. Peat: *J. Chem. Soc.*, 1949, 5.
- (21) D. L. Mould, R. L. M. Synge: *Biochem. J.*, 58, 571 (1954).

澱粉の鎖長について*

大 橋 一 二 (岐阜大学農学部農芸化学科)

昭和 33 年 12 月 15 日 受 理

先に馬鈴薯澱粉は玉蜀黍澱粉よりヨード親和力は小であるが、遊離ヨード濃度が増加すると玉蜀黍澱粉より多量のヨードを吸収することを報告⁽¹⁾した。本研究はこの現象を説明するために行なわれた。

澱粉のヨード反応は α -1,4 結合で結合したグルコースの数即ちグルコースの直鎖の長さによって決るもので、本実験の結果が示すように重合度 DP 60 程度以上のアミロースのヨード反応は青色で、 $2.5 \times 10^{-6} N$ のような低い遊離ヨード濃度においてもヨードを吸収する。これを長鎖長部とする。重合度 DP 28~41 程度のアミロデキストリンは $2.5 \times 10^{-6} N$ のような低い遊離ヨード濃度ではヨードを吸収せず、 $20 \times 10^{-6} N$ のような遊離ヨード濃度になるとヨードを吸収して赤紫、紫、青紫色になる。DP 16~21 程度のアミロデキストリンは遊離ヨード $20 \times 10^{-6} N$ の濃度においてはヨード吸収量は極めて小である。このヨード反応の色は淡赤黄—赤色で、これを短鎖長部とする。このように澱粉の鎖長を長-, 中間-, 短鎖長部の三つに分けてヨード滴定の結果から澱粉中の鎖長を計算によって求めた。その結果、馬鈴薯、長芋澱粉のアミロース (長鎖長部) は玉蜀黍、小麦澱粉のそれより少ないが、DP 28~41 程度の中間鎖長部は比較的多く含まれていると推定される。

この計算法の原理はアミロース、アミロデキストリンのヨード吸収量は溶液中の遊離ヨード濃度と平衡関係にあって鎖長の短いアミロデキストリンは、遊離ヨードがある濃度に達しないとヨードを吸収しない事、並びにある遊離ヨード濃度におけるヨード吸収量はそれぞれ異った鎖長のアミロース、アミロデキストリンのその遊離ヨード濃度におけるヨード吸収量の和であると言う実験結果に基礎を置いている。(ヨード親和力とヨード吸収量については前報⁽²⁾の註参照)。

実 験 お よ び 結 果

1. アミロース、アミロデキストリンの重合度とヨード親和力、ヨード吸収量との関係 前報⁽²⁾において分離したアミロース、アミロデキストリンを使用した。ヨード親和力、ヨード吸収量の測定には電圧滴定法^(3,4,5,6)と電流滴定法⁽⁷⁾があるが、本実験にはポテンショメーターを使用する Bates 等⁽³⁾の改法である Lansky 等⁽⁴⁾の方法に準じて行った。測定温度は 20° (恒温水槽中) である。滴定溶液中の遊離ヨード量は原報では mg 数で表してあるが、N で表示した方がより妥当であると推定されるから遊離ヨード量は N で表して計算に使用した。アミロース、アミロデキストリンのヨード滴定曲線は第 1 図のようで遊離ヨード濃度と吸収されたヨード量との関係は第 2 図のようである。第 2 図からヨード親和力及び遊離ヨード 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 及び $50 \times 10^{-6} N$ におけるヨード吸収量 (アミロース、アミロデキストリン 100 mg によって吸収されたヨードの mg 数) を示めせば第 1 表のようである。

アミロデキストリンのヨード滴定については Dvornich 等⁽⁸⁾, Mould⁽⁹⁾の報告がある。Dvornich 等⁽⁸⁾はその結果から DP 50 以下のアミロデキストリンはヨード複合体の形成と表面吸収との区別をすることが出来ないと報告

* On the Chain Length of Starches.

By Kazuji OHASHI (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Gifu).

したが本実験の結果も同様である。

ヨード電圧滴定の滴定電位差はアミロースの重合度が小になれば高くなる。したがってヨード吸収量は重合度と共に減少する。DP28~41のアミロデキストリンは普通のアミロースが示すような滴定電位の曲線即ちヨード吸収曲線を示さない。しかしアミロペクチンよりも多量のヨードを吸収する。DP16~21のアミロデキストリンはアミロペクチンに似たヨード吸収曲線である。吸収されるヨード量は溶液中の遊離ヨードの濃度と平衡関係にある。即ち遊離ヨード

濃度が大きなる程ヨード吸収量も大である。遊離ヨード濃度が $2.5 \times 10^{-6} N$ では DP41 以下, $5.0 \times 10^{-6} N$ では 34 以下, $10.0 \times 10^{-6} N$ では 28 以下, $20 \times 10^{-6} N$ では 21 以下のアミロデキストリンはヨードを吸収しないか, 吸収しても極めて少量である。

2. アミロース混合物の分析法

(a) 重合度の異ったアミロース混合物のヨード吸収量は各アミロースのヨード吸収量の和: 平均重合度 DP 330, 41, 34, 28, 21 のアミロース, アミロデキストリンをそれぞれ 10, 20, 30, 30, 10 の割合に混合した試料についてヨード電圧滴定を行ってヨード吸収量を求めた。その結果は第2表のようである。但し計算値は第1表から計算によって求めた。第2表からわかるようにアミロース混合物のヨード吸収量は各々のアミロース, アミロデキストリンのヨード吸収量の和である。

(b) ヨード吸収量からアミロース分布の計算法:
重合度 330, 41, 34, 28 のアミロース, アミロデキストリンをそれぞれ 25:25:25:25 の割合に混合した試料についてヨード吸収量を測定したその結果100mgの混合アミロースは遊離ヨード $2.5 \times 10^{-6} N$: 4.50 mg, 5.0×10^{-6} : 7.05 mg, 10.0×10^{-6} : 11.20 mg, 20.0×10^{-6} :

第1図 重合度の異ったアミロースのヨード電圧滴定曲線
アミロースの重合度と番号との関係は第1表に示してある。0は対照曲線

第2図 重合度の異ったアミロースのヨード吸収曲線
アミロースの重合度と番号との関係は第1表に示してある

第1表 アミロース, アミロデキストリンの重合度とヨード吸収量

番号	区分	平均重合度	ヨード親和力	ヨード吸収量* (下記遊離ヨード濃度における)				
		DP	%	2.5	5.0	10.0	20	$50 \times 10^{-6} N^{**}$
1	長鎖長部	330	19.4	18.3	18.9	19.3	19.7	20.1
2		120	19.2	17.6	18.5	19.0	19.5	19.9
3		61	18.8	14.5	16.9	18.4	19.2	19.8
4	中間鎖長部	41	—	0	9.9	15.5	18.1	19.3
5		34	—	0	0	9.8	14.3	18.3
6		28	—	0	0	1.1	6.2	13.9
7	短鎖長部	21	0	0	0	0	0.2	2.1
8		16	0	0	0	0	0	0.9

* 100 mg のアミロース, アミロデキストリンによって吸収されたヨードの mg 数

** 測定溶液中の遊離ヨード濃度 (N)

第2表 ヨード吸収量の測

定値と計算値の比較

遊離ヨード	測定値*	計算値**
$\times 10^{-6}N$	mg	mg
2.5	1.85	1.83
5.0	3.80	3.87
10.0	8.25	8.30
20.0	11.70	11.76

* ヨード吸収量は試料 100mg によって吸収されたヨードの mg 数

** 第1表から計算によって求めた。

14.30mg のヨードを吸収した。重合度 330 のアミロースを a , 41 のアミロデキストリンを b , 34 を c , 28 を d とすれば第1表の結果から次の連立方程式が成立する。

$$18.3a = 4.50$$

$$18.9a + 9.9b = 7.05$$

$$19.3a + 15.5b + 9.8c + 1.1d = 11.20$$

$$19.7a + 18.1b + 14.3c + 6.2d = 14.30$$

この連立方程式をとけば $a=0.246$, $b=0.242$, $c=0.248$, $d=0.247$

となるから DP 330 のアミロースは 24.6%, 41 アミロデキストリン

は 24.2%, 34 アミロデキストリンは 24.8%, 28 のアミロデキストリンは 24.7% となり略混合比と一致する。遊離ヨード $50 \times 10^{-6}N$ におけるヨード吸収量の測定実験誤差は 0.1~0.2% にも及ぶことがある上に重合度 21, 16 のアミロデキストリンのヨード吸収量も小であるから、これらのアミロデキストリンを計算によって求めればかなりの誤差を生ずる恐れがあるから、これらのアミロデキストリンの計算法については取り止めた。

3. 澱粉の鎖長分布について Anderson 等⁽⁴⁾は 20 種の澱粉のヨード親和力を測定してアミロース量を計算によって求め、更にアミロペクチンの末端直鎖部の長さには差異があるであろうと推定しているが、本実験の結果も同じような結果が得られた。実験に使用した澱粉は当研究室保存のものでいずれも 0.2% NaOH で蛋白を除き、水洗後 85% メタノールで脱脂した。そのヨード吸収量は前記と同様に測定した。二三の澱粉についてヨード吸収曲線を第3図に示した。その他の澱粉のヨード吸収量は第3表に示した。この第3図及び第3表から澱粉によってヨード吸収量に大差のあることが判明した。澱粉中のアミロースは重合度 DP 100~1000 程度の直鎖からなっていると推定されて居り、このヨード親和力⁽⁴⁾は原料澱粉の種類によって異っているが、ここでは一応玉蜀黍温水可溶性のアミロースのヨード親和力 19.4% と同じヨード親和力を有し、同一のヨード吸収曲線であると、ヨード反応青紫、紫、赤紫の鎖長部の長さも一応重合度 DP 41, 34, 28 と等しいヨード吸収量(第1表)を有し、赤の鎖長部は遊離ヨード $20 \times 10^{-6}N$ ではヨードを吸収しないと仮定して、第3表の結果から各種澱粉の α -1,4 結合で結合したグルコースの長さ(鎖長)の分布を計算によって求めた。その計算結果は第4表のようである。第4表の長鎖長部はアミロース量に相当するものであるが、アミロースのヨード親和力⁽⁴⁾は澱粉の種類によって多少の差異があるから、澱粉のアミロース含量は第4表の値より多少異っているのではないかと推定される。第4表の結果は里芋、玉蜀黍、小麦、“うるち米”等の澱粉には中間鎖長部が比較的少く、豆類の澱粉はその中間で甘藷、長芋、馬鈴薯の澱粉は中間鎖長部を比較的多く含んでいることを示している。これらはヨード吸収量の結果から推定したが、逆に馬鈴薯、長芋等の澱粉はこのような中間鎖長部を比較的多く含んでいるからアミロース含量が少くても遊離ヨード濃度が高くなると多量のヨードを

第3図 澱粉のヨード吸収曲線

1: うるち米, 2: 馬鈴薯, 3: 玉蜀黍
4: えんどう

吸収するようになるものであると推定される。この中間鎖長部は澱粉の成分中アミロペクチン区分に存在すると考えられるが、これについては後に報告する。この長鎖長部と中間鎖長部の和を 100 から差引いた値はヨード反応赤—赤黄—無色の短鎖長部(直鎖は DP 約 20 以下)であると考えられる。玉蜀黍、馬鈴薯の澱粉は研究室で調製した澱粉(a)と市販品(b)について測定したが、長鎖長部、中間鎖長部共に若干の差を生じた。したがって同種類の澱粉でも品種、栽培条件その他によって若干の差が生ずるものであると推定される。

要 約

澱粉の α -1,4 結合で結合したグルコースの長さ(鎖長)をヨード反応にしたがって青、青紫、紫、赤紫及び短鎖長部に分類して短鎖長部以外の含量をヨード吸収量の測定結果から計算によって求める方法を考案した。この方法を利用して澱粉の各鎖長を計算によって求めた結果、玉蜀黍、小麦の澱粉に比して、馬鈴薯、長芋、甘藷等の

第3表 各種澱粉のヨード吸収量

澱粉の種類	ヨード吸収量*			
	2.5	5.0	10.0	$20 \times 10^{-6} \text{ N}^{**}$
	mg	mg	mg	mg
里 芋	3.15	3.27	3.47	3.88
タピオカ	3.30	3.40	3.68	4.38
甘 藷	3.60	3.90	4.37	5.30
馬 鈴 薯 a	4.05	4.45	5.45	6.75
馬 鈴 薯 b	3.94	4.25	5.05	6.20
長 芋	4.50	5.00	6.05	7.30
南 瓜	2.95	3.25	3.75	4.80
うるち米	3.10	3.25	3.50	3.87
うるち高粱	4.32	4.52	4.90	5.50
玉 蜀 黍 a	4.90	5.15	5.43	5.88
玉 蜀 黍 b	4.43	4.68	4.98	5.38
小 麦	4.80	4.99	5.25	5.68
小 豆	4.74	4.98	5.50	6.22
さ さ げ	4.43	4.78	5.23	5.93
そらまめ	5.15	5.45	5.82	6.48
えんどう	5.95	6.23	6.68	7.40
うずらまめ	5.75	6.12	6.54	7.24

* 100 mg の澱粉が吸収したヨードの mg 数

** 遊離ヨード濃度

第4表 各種澱粉の鎖長分布

澱粉の種類	長鎖長部 ヨード 反応青	中間鎖長部 ヨード反応			中間 鎖長の 合計
		青紫の 鎖長 (DP 41)	紫の 鎖長 (DP 34)	赤紫の 鎖長 (DP 28)	
	%	%	%	%	%
里 芋	17.2	0	0.9	5.9	6.8
タピオカ	18.0	0	0.8	11.4	12.2
甘 藷	19.6	2.1	0.8	15.3	18.2
馬 鈴 薯 a	22.1	2.7	5.9	17.1	25.7
馬 鈴 薯 b	21.5	1.9	4.5	15.7	22.1
長 芋	24.6	3.5	6.0	15.5	25.0
南 瓜	16.1	2.1	0.8	18.3	21.2
うるち米	16.9	0.6	1.0	4.6	6.2
うるち高粱	23.6	0.6	1.6	8.2	10.4
玉 蜀 黍 a	26.8	0.9	0.6	5.8	7.3
玉 蜀 黍 b	24.2	1.1	0.9	4.5	6.5
小 麦	26.2	0.4	0.7	5.7	6.8
小 豆	25.9	0.8	2.8	9.6	13.2
えらまめ	28.1	1.4	0.8	9.3	11.5
えんどう	32.5	0.9	1.7	9.5	12.1
さ さ げ	24.2	2.1	1.2	9.7	13.0
うずらまめ	31.4	1.9	0.9	9.4	12.2

澱粉にはヨード反応紫 (DP 34), 赤紫 (DP 28) の中間鎖長部が多く含まれていると推定される。

終りに本実験を実施するに当り始終御指導と御援助を頂いた岐阜大学教授高橋悌蔵先生に厚くお礼申し上げます。

- (1) 大橋一二: 岐大農報, 6, 107 (1956).
- (2) 大橋一二: 本誌, 33, 576 (1959).
- (3) F. L. Bates, D. French, R. E. Rundle: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 142 (1943).
- (4) S. Lansky, M. Kooi, T. J. Schoch: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 4066 (1949).
- (5) E. F. Paschall, F. Foster: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1177 (1953).
- (6) G. A. Gilbert, J. V. R. Marriott: *Trans.*

- Faraday Soc.*, 44, 84 (1948).
- (7) B. L. Larson, K. A. Gilles, R. Jenness: *Anal. Chem.*, 25, 802 (1953).
- (8) W. Dvornch, H. J. Yearian, R. L. Whistler: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1748 (1950).
- (9) D. L. Mould: *Biochem. J.*, 58, 593 (1954).
- (10) D. M. W. Anderson, C. T. Greenwood: *J. Chem. Soc.*, 1955, 3016.

アミロース沈澱剤とアミロデキストリンの沈澱性について*

大 橋 一 二 (岐阜大学農学部農芸化学科)

昭和 33 年 12 月 15 日 受 理

澱粉の水溶液からアミロースを沈澱させる分別方法としてはブタノール法⁽¹⁾, Pentasol⁽²⁾, ニトロパラフィン⁽³⁾, チモール⁽⁴⁾, 脂肪酸^(5,6), 脂肪酸-酵素⁽⁷⁾, チモール-ブタノール⁽⁸⁾, その他⁽⁹⁾がある。又アミロペクチンを沈澱させる水酸化アルミニウム⁽¹⁰⁾がある。Dvornch 等⁽¹¹⁾はアミロースの加水分解物にブタノール, 2-ニトロプロパン, ニトロベンゼン等数種のアミロース沈澱剤を加えて沈澱性を比較した結果ブタノールでは重合度 20 程度のアミロースは沈澱すると報告した。この報告では沈澱した低分子アミロースの重合度は Swanson⁽¹²⁾の合成デキストリンの重合度とヨード呈色の吸光頂点の関係から求めている。既に報告⁽¹³⁾したように Swanson の結果

* Behavior of Amylodextrin with Amylose Complexing Agents.

By Kazuji OHASHI (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Gifu)