

ホスホリラーゼを利用した 有用糖質の合成

岡田正通

ホスホリラーゼは加リン酸分解を触媒する酵素であり、非還元末端のグルコシド結合に作用し、グルコース1-リン酸(Glc-1-P)を生成する。この反応は可逆反応であり、基質濃度を上昇させることによって、グルコース(Glc)残基を受容体基質の非還元末端に導入することが可能である。

酵素を利用して糖質を合成することは、分解と比較すると一般的に容易ではない。加水分解酵素の糖転移反応や縮合反応を利用して、糖質を合成することもできるが、不要な糖質が副生成物として得られることが多い。一方、ホスホリラーゼの逆反応を利用して糖質合成の場合、結合位置特異性が比較的高く、目的とする結合様式の糖質を選択的に得ることが可能である。糖質はその結合様式の違いによって、異なる生理機能を有することが知られており、特定の結合の機能性糖質を高純度で合成することで、より高機能・高付加価値な食品素材の開発が可能となる。近年、これまで効率的な合成法のなかった糖質を種々のホスホリラーゼを利用して合成する方法が報告されており、今回はそれらについて紹介する。

Kitaokaらは可溶性難消化性糖質であり、腸管出血性大腸菌O157検出用培地成分として注目されているセロビオースを、安価なスクロースを原料として無機リン酸の存在下、スクロースホスホリラーゼ(1)、キシロースイソメラーゼ(2)およびセロビオースホスホリラーゼ(3)を同時に作用させることにより合成した(下記反応式)。この酵素反応により、反応液中に対スクロース73%の収率でセロビオースが生成した。¹⁾



同様に、セロビオースホスホリラーゼの代わりにラミナリビオースホスホリラーゼを用いた反応系では、ラミナリビオースが対スクロース55%の収率で得られた。²⁾

次に、受容体基質特異性の広いホスホリラーゼを用いた希少糖の合成に関して紹介する。コージビオースホスホリラーゼはコージビオースを無機リン酸存在下で加リ

天野エンザイム㈱マーケティング本部食品事業部(研究員)
〒509-0108 岐阜県各務原市須衛町四丁目179番35
Tel: 0583-79-1222 Fax: 0583-79-1227
E-mail: mokada@amano-enzyme.ne.jp
http://www.amano-enzyme.co.jp
1995年 静岡大学大学院農学研究科修士課程修了
現在の興味: 微生物由来の酵素を利用した有用糖質の生産

ン酸分解して、可逆的にGlc-1-PとGlcを生成する酵素である。西本らは、Glc-1-P(供与体基質)と種々糖質(受容体基質)を用い、コージビオースホスホリラーゼの逆反応を利用して受容体にGlc残基を転移させ、種々の α -1,2グルコシル希少糖を合成した。すなわち受容体基質として、Glc、トレハロース、マルトース、スクロースを用いて反応を行い、反応生成物としてコージビオース、セラギノース、 $\text{Glc}\alpha 1\text{-}2\text{Glc}\alpha 1\text{-}4\text{Glc}$ 、 $\text{Glc}\alpha 1\text{-}2\text{Glc}\alpha 1\text{-}2\beta\text{Fru}$ が、それぞれ得られた。^{3,4)}今後、ホスホリラーゼを利用して希少糖あるいは新規な糖質の合成と共に、得られた糖質の構造と機能に関する研究が発展し、機能性食品素材として利用されることが期待されている。

一方、上記のようなオリゴ糖の合成ではないものの、ホスホリラーゼの合成反応を利用して興味深い報告があるので紹介したい。ポリテトラヒドロフラン(polyTHF)の存在下、マルトヘプタオースとGlc-1-Pを基質としてホスホリラーゼによるアミロース重合を行ったところ、polyTHFに巻き付きながら重合が進行し、高分子-高分子包接錯体が得られることを見いたした。金子らはこの重合を、つる(vine)が巻き付く(twine)ように成長していくことから、“Vines-Twining Polymerization”と名付けている(図1)。⁵⁾アミロースはらせん構造を有し、さまざまな有機分子を包接するホスト分子として知られているが、高分子を包接した例は今までほとんどなかった。今後、生理機能を有する不溶性高分子の可溶化など、食品分野への応用も期待される。

- 1) Kitaoka, M. et al.: *Denpun Kagaku*, **39**, 281 (1992).
- 2) Kitaoka, M. et al.: *Denpun Kagaku*, **40**, 311 (1993).
- 3) 西本ら: 応用糖質科学会大会講演要旨集, p. 75 (2000).
- 4) Chaen, H. et al.: *J. Appl. Glycosci.*, **46**, 423 (1999).
- 5) 金子ら: 高分子学会予稿集, **48**, 760 (1999).

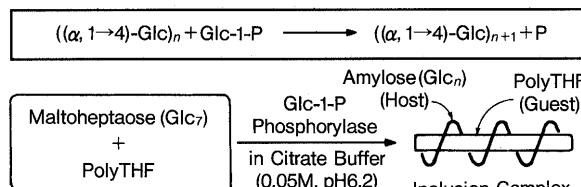


図1. アミロース-polyTHF包接錯体の合成