

海藻多糖ウルバンの自己触媒反応による単糖生成

(高知大 理工) ○^{くにさだ}國定 ^{けん}健人・^{しみず}清水 ^{ゆうか}優花・^{いまむら}今村 ^{かずや}和也・^{おんだ}恩田 ^{あゆむ}歩武

1. 緒言

海藻は、陸上植物と比べて成長速度が速い、リグニンを含まないために化学変換しやすい、淡水資源や食料資源と競合しにくいという利点から、将来の資源として注目されている。海藻は多糖が乾燥重量の大半を占め、主生成物は海藻固有の粘質多糖で30-50%を占める¹⁾。本研究では、全植物の中で成長速度がトップクラスであるアオサ属ミナミアオノリに注目した。アオサ属海藻はウルバンと呼ばれる固有多糖を有する。ウルバンは、硫酸化ラムノースとグルクロン酸が主な構成単糖であるが、キシロースやグルコースも含むヘテロ多糖である。一般に、多糖加水分解の方法は、酵素法、均一系酸触媒法があるが、酵素のコストや廃液の処理に課題がある。不均一系触媒法でも選択的な加水分解が進むが触媒の活性劣化に課題がある²⁾。固体酸触媒を用いた場合、活性サイトのプロトンとウルバンの酸性サイトの対カチオンのイオン交換が生じる。そこで、ウルバンを予めプロトン化することで、自己触媒的な酸触媒作用により加水分解が起こると着想した。本研究では、プロトン化ウルバンを調製し、その水熱反応における自己触媒的な加水分解挙動の解明と単糖の選択的生成を目的とした。

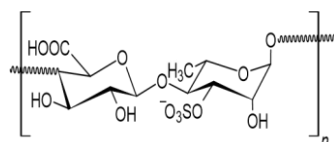


Figure 1
ウルバンの化学構造
n=約 2000

2. 実験

ウルバンは高知大学で培養した DNA 既知のミナミアオノリからエタノール沈殿法で抽出したものをを用いた。ウルバンのプロトン化は、イオン交換樹脂を用いて段階的に行った。500 mg のウルバンを 100 mL の蒸留水に溶解し、OH 型陰イオン交換樹脂、Na 型陽イオン交換樹脂、続いて H 型陽イオン交換樹脂で処理した。その処理において H 型陽イオン交換樹脂の使用量および回数によってプロトン化度を制御した。プロトン化ウルバンの自己触媒反応は、ガラス製閉鎖式反応容器を用いて行った。反応後、TOC、GC-FID、HPLC により生成物分析を行った。

3. 結果と考察

使用したウルバンの分子量は 70-80 万であり、総カチオンサイト濃度は約 2.5 mmol g⁻¹ であった。Table 1 にウルバンのプロトン化率と金属イオン組成の関係を示す。H 型陽イオン交換樹脂量の使用量

Table 1 プロトン化ウルバンの金属イオン組成

ウルバンの プロトン化率 (%)	mmol / g			
	K	Ca	Na	Mg
0	0.09	0.2	0.04	1.0
24	0.02	0.1	0.4	0.7
94	0.00	0.001	0.00	0.007

を変えることで、プロトン化率 24%および 94%のウルバンを得た。Figure 2 には、各プロトン化ウルバンの水熱反応後の SEC クロマトグラムの結果を示す。プロトン化していない元のウルバンは、この水熱処理では低分子化がほとんど起こらなかった。一方、プロトン化率 24%のウルバンは、自己触媒的な低分子化が進み、単糖はほとんど生じず硫酸化オリゴ糖が選択的に生成した。プロトン化率 94%のウルバンでは、硫酸イオンが脱離したラムノースなどの単糖が選択的に得られた。この結果より、プロトン化率により反応を制御できることが示された。また、プロトン化により溶解性も増加し、そのことも反応が速く進んだ要因と考えられる。また、94%プロトン化ウルバンに対して反応時間を 4 h に延ばしたところ、ラムノース 32 C-%、キシロース 12 C-%、グルクロン酸 6 C-%、グルコース 6 C-%の収率でそれぞれの単糖が得られた。この収率は、グルクロン酸を除いて、ウルバン中の構成単糖とほぼ一致した。

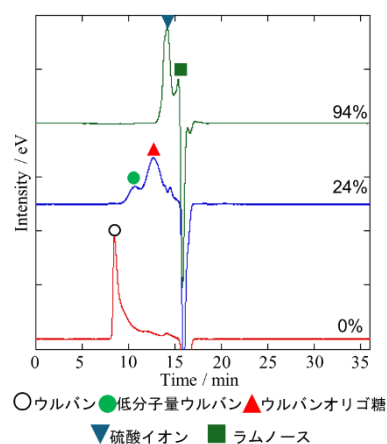


Figure 2 プロトン化ウルバンの自己触媒変換
反応条件: プロトン化ウルバン 15 mg, 蒸留水 3 mL,
攪拌, 140°C, 30 min

- 1) Lahaye, M., *J. Appl. Phycol.*, **5**, 195 (1993).
- 2) Onda, A., Onda, S., Koike, M., Yanagisawa, K., Tsubaki, S., Hiraoka, M., *ChemCatChem*, **9**, 2638 (2017).