

1999年 第72回日本生化学会大会

イオンスプレー質量分析計によるフコイダンオリゴ糖の構造解析

【目的】コンブ科褐藻のフコイダンは高度に硫酸化されており、硫酸残基数の決定はオリゴ糖レベルでも困難であった。我々は、フコイダンをエンド型に切断する酵素 *Fucoidanase*¹⁾を用いてオリゴ糖を調製し、質量分析計を用いてそのオリゴ糖中の硫酸残基数を決定する方法を見出した。

【方法】酵素反応により得られたオリゴ糖は、各種カラムクロマトグラフィーで精製した。質量分析計はイオンスプレー質量分析計 API-300(PE-Sciex 社製)を用い、測定はネガティブモードで行った。硫酸残基数の解析は、硫酸基のカウンターイオンを K⁺型及び Na⁺型とした 2 種類のオリゴ糖を調製し、各々の分子量を比較することにより行った。すなわち、得られた分子量の差(K⁺型オリゴ糖-Na⁺型オリゴ糖)を K と Na の分子量の差(39-23=16)で割り、硫酸残基数を算出した。

【結果】K⁺型及び Na⁺型のオリゴ糖の分子量を求めたところ、各々2,456、2,264であった。上記の計算方法にしたがい硫酸残基数を求めたところ $(2,456-2,264)/16=12$ が算出された。糖組成及び NMR 分析等により、本オリゴ糖は、硫酸 12 残基を持つフコースヘプタマーであることが証明された。

また、観察された多価イオンには、価数(z)と観察されたイオンが持つ K 又は Na 数(i)、及び、オリゴ糖の硫酸残基数(S)に $(S)=(i)+(z)$ の関係が成立していた。

【結論】カウンターイオンの交換と MS 分析により、12 残基の硫酸残基数を正確に決定することができた。本方法は様々な硫酸化多糖及びオリゴ糖の構造解析に応用可能である。

1)酒井 武、他、第 20 回糖質シンポジウム要旨集, p82 (1998)