

1995年 第68回日本生化学会大会

Flavobacterium 属細菌由来の新規 endo-fucoidan-lyase の反応生成物の構造、反応機構、および fucoidan の側鎖構造の解明

【目的】 前報記載の新規 endo-fucoidan-lyase の反応生成物の構造および反応機構の解明を目的とした。【方法】 反応生成物の構造は、イオンスプレー質量分析計による MS、MS/MS 分析、さらに NMR 分析で解析を行った。また、反応生成物の一部を 2-アミノピリジンで蛍光標識し HPLC による分析を行った。【結果】 反応生成物は、 $F(3-S) \alpha 1-3(\Delta_{4,5}GA \beta 1-2)M$ 、 $F(2,4-diS) \alpha 1-3(\Delta_{4,5}GA \beta 1-2)M(6-S)$ および $F(3-S) \alpha 1-3(\Delta_{4,5}GA \beta 1-2)M \alpha 1-4GA \beta 1-2(F(3-S) \alpha 1-3)M$ などの構造が解明された。(D-GlcA、D-Man、L-Fuc、O-sulfate はそれぞれ GA、M、F、S と略し記載した。) この構造から fucoidan 中には、ウロン酸とマンノースからなる直鎖にフコース硫酸あるいはジ硫酸の側鎖がついた繰り返し構造があることが考えられた。そこで、fucoidan を 0.3M のシュウ酸で 100°C、3 時間処理後ゲルろ過し、高分子画分を葉め糖組成分析および NMR 分析を行い、その構造が $(-4GA \beta 1-2M \alpha 1-)$ の繰り返し直鎖であることを解明した。【結論】 Fucoidan には主に $-4GA \beta 1-2(F(2,4-diS) \alpha 1-3)M(6-S) \alpha 1-$ および $-4GA \beta 1-2(F(3-S) \alpha 1-3)M \alpha 1-$ が約 40 単位結合した側鎖構造があり、新規 endo-fucoidan-lyase はこの側鎖中のマンノシル結合を脱離的に切断する酵素であることが判明した。