

## -グルカンについて

はじめに

最近、「 $\alpha$ -グルカン」という成分名を目にする機会が増えています。「 $\alpha$ -グルカン」という名称は、多糖類の一群を指すもので、その中には化学構造の異なる種々の多糖類が含まれるのですが、ともするとこの名称がある特定の多糖類を指すかのように使われる傾向も見受けられます。

ここでは、「 $\alpha$ -グルカン」という名称の真の意味を理解していただくための一助として、その概要を紹介します。

### $\alpha$ -グルカンとは

グルコース (glucose) 同士が化学的に結合して長く連なった多糖 (所々に枝分かれのあるものもあります。), すなわちグルコースのポリマー (高分子重合体) をグルカン (glucan) と称します。グルコース同士の結合様式には  $\alpha$  型と  $\beta$  型の 2 種類があって、前者のタイプを  $\alpha$ -グルカン、後者のタイプを  $\beta$ -グルカンと称します。 $\alpha$ -グルカンの代表的なものにデンプンやグルコーゲンがあり、われわれの消化系の酵素 (唾液アミラーゼ、膵液アミラーゼなど) は  $\alpha$ -グルカンを最終的にグルコース (ぶどう糖) やマルトース (麦芽糖) などに分解できます。他方、われわれの消化系の酵素は  $\beta$ -グルカンを分解することができません。そのため、われわれは  $\beta$ -グルカンをグルコースの供給源としては利用できないのです。 $\alpha$ -グルカンの代表格はセルロースです。

### グルコースの 2 種のタイプと $\alpha$ -グルカン

グルコースは、通常、図 1 に示されるような環状構造をしています。 $C_1$  位の炭素原子 (アノメリックカーボン) は、同じ原子にヒドロキシル基 (-OH) とエーテル結合 (-O-) をもつヘミアセタール構造をしており、非常に反応性に富んでいます。また、 $C_2$  位のヒドロキシル基の位置によってグルコースは 2 種類の化学構造をとることが可能で、ヒドロキシル基が環状面に対して  $C_5$  位の炭素原子とは反対側にある場合を  $\alpha$ -グルコース、同じ側にある場合を  $\beta$ -グルコースとして区別します。

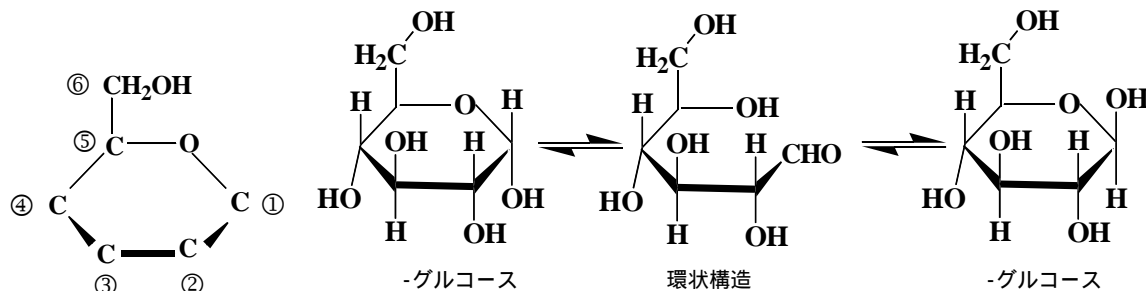


図 1 グルコースの環状構造

図 2 鎖状構造を介した  $\alpha$ -グルコースと  $\beta$ -グルコースの平衡

図 3, 4 に  $\alpha$ -グルカンと  $\beta$ -グルカンの代表格であるアミロース (でんぷん) とセルロースの化学構造を示しています。それぞれの図から分かるように、 $\alpha$ -グルカンは  $\alpha$ -グルコース同士が結合したポリマーであり、 $\beta$ -グルカンは  $\beta$ -グルコース同士の結合からなるポリマーなのです。

### $\alpha$ -グルカンの種類

グルコースの  $C_1$  位の炭素原子 (アノメリックカーボン) は、他のグルコースの  $C_4$  位の位置にある炭素を除く 5 種の炭素 ( $C_2$  位,  $C_3$  位,  $C_4$  位及び  $C_6$  位の位置の炭素) のどれとでも結合が可能です。たとえばグルコースの  $C_1$  位の炭素原子が他のグルコースの  $C_4$  位の炭素と結合している場合を

1-4で表します。グルコース同士の場合の結合位置の組み合わせとしては(1-1),(1-2),(1-3),(1-4),(1-6)の5種類考えられますが、自然界のグルカンに多いのは(1-3),(1-4)および(1-6)の3種の組み合わせです。

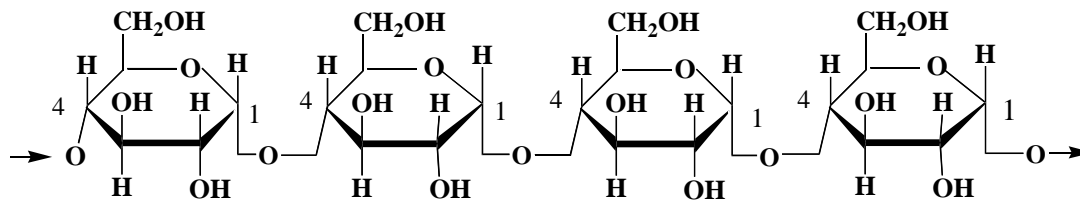


図3 アミロース(α-グルカンの1つ)の化学構造

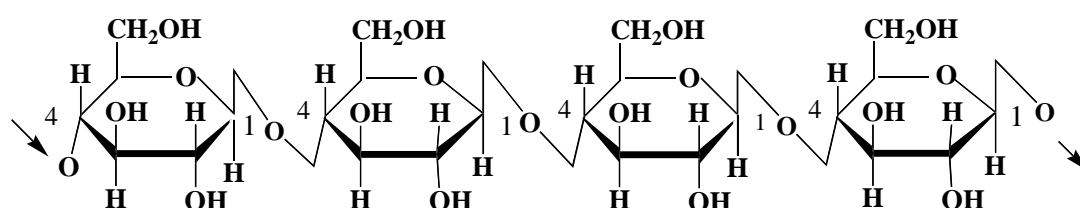


図4 セルロース(β-グルカンの1つ)の化学構造

### セルロース

セルロース (cellulose) は高等植物の細胞壁の主成分をなす β-グルカンであって、構造多糖として植物体の 1/3 ~ 1/2 を占めるとされています。セルロースの構造は、グルコースが図4のように β-(1-4) 結合で連なって長い直鎖状の高分子を形成しているものと考えられています。セルロースは銅アンモニア溶液 (Schweitzer 試薬) などほんの一部の溶媒にしか溶けません。また、高等動物はセルロースを加水分解する酵素をもっていません。ただし、反すう動物では、胃内に寄生する微生物がセルロースを分解できるため、反すう動物はセルロースを利用 (資化) できます。

### ラミナラン

ラミナラン (laminaran) は褐藻、特にコンブ属 (*Laminaria*) に多く含まれる貯蔵多糖で、構成単位のひとつ全てがグルコースです。8 ~ 10 月にはコンブ類のラミナラン含量が固形分の 42 ~ 49% にも達するとされています。ラミナランの構造は、グルコースのうちの大部分が β-(1-3) 結合を形成していると推測されており、これを主構造とする β-グルカンと考えられています。部分的には β-(1-6) 結合が存在する可能性も示唆されているようです。また、ラミナラン分子のあるものはその還元末端にマンニトールを結合していることも明らかにされています。ラミナランには冷水に可溶のものと不溶のものがあり、枝分かれが多いものほど溶け易くなるようです。

### リケナン

リケナン (lichenan) はアイスランド苔などの地衣類 (lichen) に多く含まれている構造多糖です。構成単位はグルコースで、β-(1-4) 結合と β-(1-3) 結合が約 5 : 2 の割合で組み合わせられて長い直鎖状の β-グルカンを形成しているものと考えられています。リケナンは熱水には可溶ですが、冷水には不溶です。

### 穀類の β-グルカン

大麦、カラス麦などイネ科植物の種子の細胞壁には水溶性の β-グルカンが含まれています。構造的にはリケナンに近く、β-(1-4) 結合と β-(1-3) 結合の組み合わせで長い直鎖状の β-

グルカンを形成していると考えられています。

### カロース

カロース (callose) は高等植物の篩管や花粉に存在する  $\beta$ -グルカンで、主構造は  $\beta$ -(1-3)結合であるとされています。

### 酵母細胞壁の $\beta$ -グルカン

パン酵母の細胞壁には不溶性の  $\beta$ -グルカンが存在します。構造的には、図5に示すように  $\beta$ -(1-3)結合と少量の  $\beta$ -(1-6)結合の組み合わせで長い直鎖状の  $\beta$ -グルカンを形成しているものと考えられています。

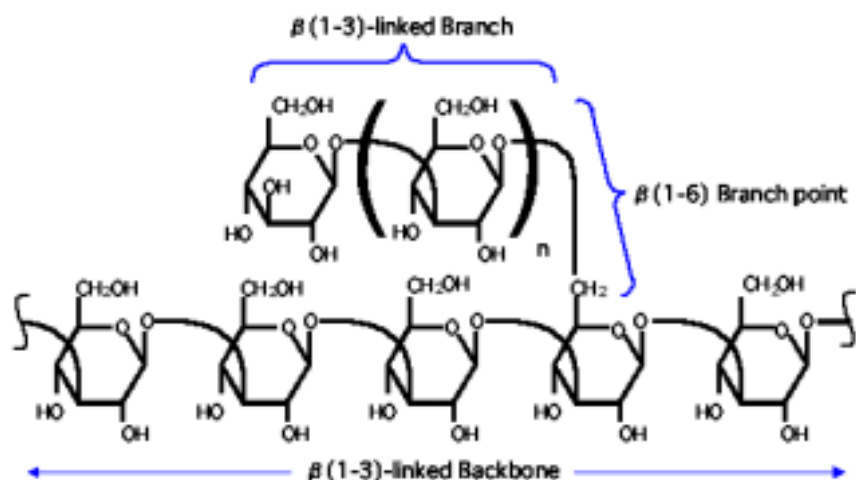


図5 酵母細胞壁  $\beta$ -グルカンの化学構造 (免疫情報研究会 ImmuNet から引用)

日本では  $\beta$ -グルカンというと、キノコのものが注目されていますが、欧米ではもともと  $\beta$ -グルカンはパン酵母から抽出され、研究されてきた経緯があります。研究の端緒は古く、1900年代のドイツとされています。

ヨーロッパでの研究を背景に、1940年初頭に米国でパン酵母を化学処理して特長成分を抽出することに成功し、この物質をザイモザン (Zymosan) と名付けました。ザイモザンはタンパク質や脂質なども含む複雑な物質ですが、1960年代にその主要成分は  $\beta$ -(1-3)(1-6)グルカンである確認されました。その頃から、日本ではキノコ由来の  $\beta$ -グルカンの研究が進むようになりました。

### キノコの $\beta$ -グルカン

種々のキノコ類で  $\beta$ -グルカンの存在が確認されています。構造的には、直鎖状の  $\beta$ -(1-3)結合を基本構造とするものが多く、 $\beta$ -(1-6)結合、 $\beta$ -(1-4)結合などで枝分かれしているものもあるようです。現在、健康食品 (栄養補助食品) で話題となっているものの大部分がキノコの  $\beta$ -グルカンです。

カワラタケの培養菌体から得られたクレスチン (PSK) やシイタケの子実体から得られたレンチナン (LNT)、スエヒロタケ由来のジゾフィラン (SPG) など医薬品 (免疫療法剤) として利用されているものもあります。

表1 キノコ由来の -グルカンの構造的特徴

-グルカンの種類	構造上の特徴
クレスチン (PSK) 【カワラタケ】	主鎖は $-(1\ 4)$ 結合, $-(1\ 6)$ の分岐が 5 : 1 の割合, $-(1\ 3)$ の分岐は僅か。
レンチナン (LNT) 【シイタケ】	主鎖は $-(1\ 3)$ 結合, $-(1\ 6)$ の分岐が 5 : 2 の割合, 水に難溶, アルカリに可溶。
ジゾフィラン (SPG) 【スエヒロタケ】	主鎖は $-(1\ 3)$ 結合, $-(1\ 6)$ の分岐が 3 : 1 の割合。
マンネンタケの -グルカン	主鎖は $-(1\ 3)$ 結合, $-(1\ 6)$ の分岐, 詳細は不明。
グリフォラン (GRN) 【マイタケ】	主鎖は $-(1\ 3)$ 結合, $-(1\ 6)$ の分岐, 詳細は不明。
アガリクスの -グルカン	メインの -グルカンの主鎖は $-(1\ 6)$ 結合との説が有力, 詳細は不明。
ハナピラタケの -グルカン	主鎖は $-(1\ 3)$ 結合, $-(1\ 6)$ の分岐, 詳細は不明。
ヤマブシタケの -グルカン	主鎖は $-(1\ 3)$ 結合, $-(1\ 6)$ の分岐, 詳細は不明。
カバノアナタケの -グルカン	主鎖は $-(1\ 3)$ 結合, $-(1\ 6)$ の分岐, 詳細は不明。
カワリハラタケの -グルカン	主鎖は $-(1\ 6)$ 結合との説, 詳細は不明。
メシマコブの -グルカン	詳細は不明。
パキマン (pachyman) 【ブクリョウ ( <i>Poriacocus</i> )】	ほとんど $-(1\ 3)$ 結合のみ, ラミナランの構造に類似。

## カードラン

カードラン (curdlan) は土壌細菌 (*Alcaligenes faecalis*) の変異株が細胞外につくる -グルカンです。ほとんど  $-(1\ 3)$  結合のみからなる直鎖状の -グルカンと考えられています。懸濁液を加熱すると熱不可逆性のゲルを作るなど寒天に似た特異的な性質も有しています。

## -グルカンの分析

私どもでは -グルカンの定量分析を受託しております。ただし, 私どもが採用している分析方法で得られた結果は, 先に述べたような種々の -グルカン類の総合計量です。

セルロース, ラミナリンあるいはリケナン等々の個々の -グルカンの個別定量分析に関して言えば, 現在, A O A C INTERNATIONAL の定める公定法 (A O A C Official Method 995.16) として大麦等の穀類の -グルカン, すなわち,  $-(1, 3)(1, 4)$  グルカンに係る個別定量法が存在しているのみです。他の -グルカン類に係る個別定量法については, 私どもの知る限り, 未だ確立されていないのが現状です。