

2022年11月25日

カニ殻から農作物の免疫力を引き出すオリゴ糖の効率的合成に成功

1. 発表者：

小林 広和（東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻／附属先進科学研究機構 准教授）

鈴木 悠介（北海道大学 大学院総合化学院 修士課程（研究当時））

佐川 拓矢（東京理科大学 工学部工業化学科 助教）

齋藤 信（昭和電工株式会社 基礎化学品事業部 新事業開発プロジェクトリーダー）

福岡 淳（北海道大学 触媒科学研究所 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆ カニ殻の主成分であるキチンを分解し、植物の免疫力を引き出すオリゴ糖を効率的に合成することに成功しました。
- ◆ 炭素の触媒作用と粉碎装置の機械的な力を組み合わせることで、有効なオリゴ糖以外の物質の生成を大幅に抑制することができました。
- ◆ 農業でこのオリゴ糖を使用して農作物の免疫力を引き出すことにより、低農薬でも病気にかかりにくくなり、収穫量が増えることが期待されます。

3. 発表概要：

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻／附属先進科学研究機構の小林広和准教授、北海道大学触媒科学研究所の福岡淳教授、鈴木悠介大学院生（研究当時）、東京理科大学工学部の佐川拓矢助教、昭和電工株式会社（注1）基礎化学品事業部の齋藤信プロジェクトリーダーの研究グループは、カニ殻から大量に取れるキチン（注2）を分解し、キチンオリゴ糖を効率的に合成することに成功しました。

キチンオリゴ糖は植物の免疫を活性化するため、農作物を低農薬でも病気にかかりにくくする農業資材として注目されていますが、キチンは非常に強固で、難分解性の物質であるため、効率的な合成方法が確立されていません。今回本研究グループは、炭素触媒とキチンを一緒にボールミル処理（注3）することによって、キチンオリゴ糖が高収率で得られることを見出しました（図1）。

本研究成果は、2022年11月23日（中央ヨーロッパ時間）にドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」のオンライン版に掲載されました。

4. 発表内容：

<研究の背景>

血液型が赤血球表面に存在するオリゴ糖鎖で決まるように、オリゴ糖には様々な生物学的な機能があります。カニ殻に含まれるキチンを分解すると、キチンオリゴ糖というオリゴ糖ができますが、これには植物の免疫力を引き出す効果があります。これは、植物がキチンオリゴ糖を菌類の表面に存在するオリゴ糖鎖と誤認するためと考えられています。このことを農業で応用すると、低農薬でもカビなどに感染しにくくなり、さらには収穫量まで増加することが期待できます。

キチンオリゴ糖にはこのように興味深い性質がありますが、原料となるキチンは非常に強固な物質であるため、キチンオリゴ糖へと効率的に変換する方法が確立されていません。例えば、硫酸などを使用する従来法では高温などの厳しい条件が必要となり、様々な反応が起こってしまうため、目的とするキチンオリゴ糖以外の物質も大量に生成してしまう問題がありました。

<研究内容>

近年、有機溶媒などを必要としないクリーンな反応法として、固体の物質を溶媒に溶かさず固体のまま機械的な力を加えて反応させる方法が注目されています。キチンは、水を含めて一般的な溶媒に溶けない物質であるため、反応を起こすことが困難とされていますが、本研究グループは、この機械的な力を固体に加える反応方法をキチン分解に応用できないかと考えました。つまり、機械的な力によってキチン分子を活性化し、その活性化されたキチン分子を触媒に攻撃させれば、固体のキチンを上手く分解できるのではないかと着想しました。キチンは *N*-アセチルグルコサミン (NAG) という糖が多数つながった高分子であり、その糖ユニット間の結合を切断することによって、徐々に小さな分子となり、2~8個 NAG がつながったキチンオリゴ糖が得られる可能性があります。

このような着想の元、キチンの分解反応では、機械的な力を加えるためにボールミルという粉砕機を使用しました。固体触媒、キチン、そしてセラミックボールをセラミックポットに入れて粉砕機にセットし、1分間に500回転の速度で回すことによって反応を行いました。様々な触媒を試験した結果、弱酸性を示す炭素材料が触媒として効率的にキチンを分解し、キチンオリゴ糖を生成することを見出しました。通常このような糖同士の結合を切断する反応には強い酸性を示す鉱物が触媒として使用されますが、弱酸性しか示さない炭素材料がより高い活性と選択性を示したことは重要な発見です。また、本炭素材料は、活性炭を空気酸化することによって得られたものであり、容易に手に入ります。

反応の解析を行ったところ、大きいキチン分子は早く分解されて生成物として望ましい小さいオリゴ糖を生成するのに対し、小さいオリゴ糖がさらに分解されてしまう反応は抑えられていることが分かりました。これによって、高い選択性でキチンオリゴ糖が得られます。炭素は大きいキチン分子を強く吸着する一方で、小さいオリゴ糖は弱くしか吸着しないため、このことも選択性の向上に寄与したのではないかと考えられます。

今後、本研究グループの発見を活用して作られたキチンオリゴ糖が実際の畑で使用され、低農薬かつ高収穫量の農業に貢献できることを望んでいます。

本研究は、科研費「基盤 B (課題番号: JP18H01781、JP21H01973)、若手 (課題番号: JP19K15608)」、新化学技術推進協会「新化学技術研究奨励賞」、北海道大学触媒科学研究所「共同利用・共同研究 (課題番号: #21B1032)」の支援により実施されました。

5. 発表雑誌:

雑誌名: 「Angewandte Chemie International Edition」 (オンライン版: 11月23日)
論文タイトル: Selective Synthesis of Oligosaccharides by Mechanochemical Hydrolysis of Chitin over a Carbon-Based Catalyst
著者: Hirokazu Kobayashi,* Yusuke Suzuki, Takuya Sagawa, Makoto Saito, Atsushi Fukuoka*
DOI 番号: 10.1002/anie.202214229

アブストラクト URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202214229>

6. 問い合わせ先 :

東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻/附属先進科学研究機構

准教授 小林 広和 (こばやし ひろかず)

Tel: 03-5452-6616

Email: kobayashi-hi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

北海道大学 触媒科学研究所

教授 福岡 淳 (ふくおか あつし)

Tel: 011-706-9140

Email: fukuoka@cat.hokudai.ac.jp

東京理科大学 工学部工業化学科

助教 佐川 拓矢 (さがわ たくや)

Tel: 03-5876-1717

Email: t_sagawa@ci.tus.ac.jp

昭和電工株式会社 基礎化学品事業部

Tel: 044-5205-1252

Email: kropico@showadenko.com

7. 用語解説等 :

(注1) 昭和電工株式会社 : 2023年1月より「株式会社レゾナック・ホールディングス」に社名を変更します。

(注2) キチン : カニ殻の主成分であり、*N*-アセチルグルコサミンという糖が多数つながった固体の物質です。

(注3) ボールミル : 試料と多数の硬いボールをポットに入れ、回転させることで試料を粉碎する装置です。

8. 添付資料：

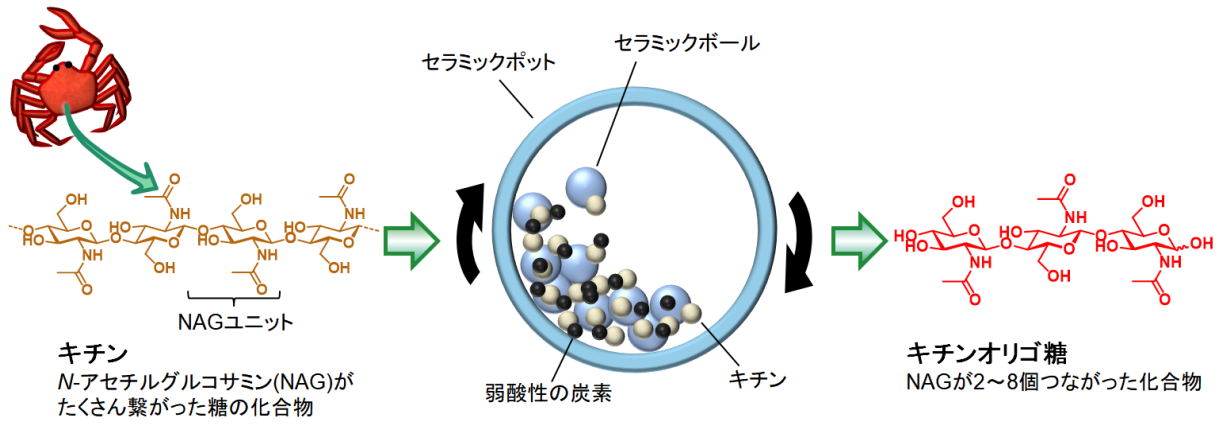


図 1. カニ殻からキチンオリゴ糖を作るスキーム