

Physoden の 研究 (その 2)

安 藤 芳 明*

Y. ANDŌ: Studies on Physoden II.

従来 Physoden 中には 1 種のフェノール系化合物の存在が知られているが、その化学的性状については余り研究されていない。CRATO (1893) は呈色反応により、フロログルチン又はその類似物質であるとし、HUNGER (1902) はアミジグサよりフロログルチン配糖体を分離している。又 KYLIN (1913) は Fucosan の化学的研究において、これがタンニン様物質であると述べている。

著者は前報において、Physoden を 3 種の型に分別し、その内 Physoden A および B は、それぞれ細胞化学的性状の全くことなるフェノール系物質 (Fucosan) を含有することを述べた。本報では各種藻体より分別抽出された Fucosan の化学的性状を比較検討し、更にそれらの細胞化学的意義について述べる。

各種藻体より Fucosan の抽出

1. **ワカメ *Undaria pinnatifida* からの抽出** 新鮮な成葉を略同量の 0.5% 酢酸中に 2 昼夜浸漬後濾過し、その浸液を希カセイソーダで中和後、中性酢酸鉛を加えて生ずる沈澱を濾別し、その濾液に塩基性酢酸鉛を加えると、多量の白色沈澱が生ずる。これを分離して数回水洗後、希硫酸中にて分解し、生じた硫酸鉛を濾別した濾液を減圧濃縮して少量の液とする。次にこの液に約 10 倍量の無水アルコールを加えると、マンニット、無機物等が折出する。之らを除いた後、減圧でアルコールを溜去してシラップ状とする。更に不純物を除く為、アルコール処理を 3 回繰返し、得られた黄色シラップ状残渣を硫酸真空デシケーター中に長く放置したが、結晶状とはならなかつた。よつて再び無水アルコールにとかし、約 10 倍量の無水エーテル中に攪拌しつつ注入すると、粉末状沈澱として折出する。これを素早く分離して乾燥すると極めて吸湿性の強い黄褐色粉末が得られる。このものはワニリンと濃塩酸により強く赤色を呈する。著者はこの物質を Fucosan "A" と呼ぶこととする。

2. **トロロコンブ粉末からの抽出** 市販の乾燥粉末を約 5 倍量の 80% アルコール中に室温において 2 昼夜浸漬する。浸液を濾過した後、減圧でア

* 北海道立衛生研究所

ルコールを溜去して少量の液とする。これにエーテルを加え、ふり混ぜて油脂・色素等を抽出除去する。残液に適量の水を加えた後、前述のワカメの場合と全く同様に処理すると、Fucosan A が粉末状に得られる。収量は乾物に対して約2.5%。

3. エゾヤハス *Dictyopteris divaricata* よりの抽出 採取直後の新鮮な葉状体を、略同量の0.5%酢酸中に2昼夜浸漬後濾過する。この浸液を希カセイソーダで中和後、中性酢酸鉛を加えると多量の沈澱が生ずる。これを分離して数回水洗後希硫酸中にて分解する。生じた硫酸鉛を濾別し、その赤褐色濾液を炭酸ガス気流中で減圧濃縮して少量の液とする。この液を水飽和の酢酸エチルで数回にわたり振とう抽出する。全抽出液を合し、芒硝で乾燥後溶媒を減圧溜去して少量の液となし、この液を多量のクロロホルム中に攪拌しつつ注入すると、灰白色沈澱が折出する。之を分離して乾燥すると粉末となる。この物質は空気中では極めて不安定で、抽出操作中でも幾分酸化が起り、初めは灰白色なるも次第に黄褐色乃至赤褐色に変わり、同時に水に難溶性物質を生ずる。ワニリンと塩酸により赤色を呈するが、前記 Fucosan A とはその抽出方法及び後述のように化学的性状が大いに異なるので、これを Fucosan “B” と呼ぶこととする。

Fucosan の化学的性状

1. Fucosan A 本物質は極めて吸湿性の強い黄褐色粉末で、水・アルコールに易溶なるも、アセトン・エーテル・酢酸エチル等には不溶である。その水溶液は中性酢酸鉛によつて沈澱しないが、塩基性酢酸鉛によつて沈澱する。ワニリンと濃塩酸により赤色を呈し、塩化第二鉄液により褐色を呈す。水溶液は2,6=ジクロールフェノールインドフェノール色素を還元褪色しない。また水溶液はフェーリング氏液を還元しないが、硫酸と加熱すると還元性物質を生ずる。

硫酸による加水分解；試料1gを5%硫酸10ccと80~90°Cの湯浴中に1時間加熱する。冷後分解液を水飽和の酢酸エチルと振とう抽出する。抽出液より溶媒を溜去すると、褐色油状物0.2gを残す。このものは水に難溶なるも、希アルカリに易溶である。塩化第二鉄液により赤紫色を呈し、ワニリンと塩酸により血赤色を呈する。松村反応は陽性を示す。この物質は少量の為精査し得なかつたが、その呈色反応よりみてフロログルチンに類するフェノール系物質と考えられる。一方硫酸分解液をバリタで中和後、常法によ

りフェニールヒドラジンと加熱してオサゾンの成否を検すると、黄色針状結晶(融点 208°C) が得られた。このものはグルコースオサゾンに一致した。

以上の事実から、Fucosan A は 1 種のフェノール配糖体と考えられる。

2. Fucosan B 本物質は Fucosan A に比して著しく不安定で、初め灰白色なるも空气中に放置すると、次第に酸化されて赤褐色を呈する。アルコール・アセトン・酢酸エチル等にはよく溶けるが、エーテルには難溶である。水には初めはよく溶けるが、酸化の進むにつれて不溶性物質を生ずる。その水溶液は中性酢酸鉛により沈澱する。ワニリンと塩酸により血赤色を呈する。塩化第二鉄液により赤褐色乃至紫褐色を呈する。松材反応は陽性を示す。その水溶液は Fucosan A と異なり、強い還元性を有する。即ちインドフェノール色素を瞬時に還元褪色し、またフェーリング氏液をも還元する。然し種々のカルボニル試薬と反応しない事、及びアセチル化により還元力の全く無くなる事より、本物質の還元力はタンニン質のように、フェノール性水酸基によるものと考えられる。

タンニンの定性試験； Fucosan B の水溶液は一種の渋味を有し、セラチン液を白濁せしめる。重クロム酸カリ及び石灰水では沈澱しないが、臭素水及びブルチン液で沈澱する。青化カリ及び明ばん鉄により赤褐色を呈する。硫酸と加熱すると還元糖は生成せず、かえつて非還元性の黒褐色不溶性物質に変化する。この物質はタンニンより生成するフロバフェンに極めて類似する。またカリ熔融を行うと、フロログルチンの生成が認められる。

以上の事実より、Fucosan B はフロログルチン骨格を有する縮合型タンニンに属するものと考えられる。然しながら KYLIN も述べている如く、陸上植物のものとはやや性状が異なる。

Physoden と Fucosan との関連性

以上のように、著者はその化学的性状においてまったく相異なる 2 種の Fucosan を分離した。しかもこの両者を前報において著者により分別された Physoden の細胞化学的性状と比較すると、Fucosan A 及び B はそれぞれ Physoden A 及び B の内容物によく一致している。

なお Physoden C は 1 種の精油小胞であり、その内容物の化学的性状については既に著者等(1951, 1953)により報告された。

今これら Physoden 内容物の性状を比較すると次の如くである。

Physoden 型	成分	塩化第二鉄 反応	ワニリンと 塩 酸	オスミウム 反 応	インドフェ ノール色素
A (AY)	{Fucosan A アルギン質	赤褐色	血赤色	黒 変	還元せず
B	Fucosan B	〃	〃	〃	還元する
C	精 油	な し	紅赤色	〃	還元せず

Physoden のメタクロマジー

いろいろな塩基性色素は種々のコロイドイオンの存在で、メタクロマジー (metachromasy) なる現象を起し、その色調が元のものとは全く異なる色に変化する。DANGEARD (1916) は植物細胞の vacuole 中、かかるメタクロマジーを起させるようなコロイド質の存在する事を見出し、これを“metachromatine”と称した。

CHADEFAUD (1935) は Physoden のクレジル青染色において、往々メタクロマジーを起して赤紫色を呈するものを見出している。然しながら KYLIN (1938) によると、メタクロマジーは vacuole においてのみ見られ、これは細胞液のアルカリ性に依る為であるとされた。

著者は前報において、クレジル青によりメタクロマジーを呈する Physoden A の存在を認め、またコンブ科における粘液腔道及び粘液腺の呈するメタクロマジーの相違について述べた。Physoden A のメタクロマジーが酸性域において解消するという事実より、これは元来その内容物としてコロイド状に存在するアルギン酸に由来するもので、アルギン酸塩が酸性域で非解離性を示すという事実と一致する。一方 Fucosan A 及び B、或いはタンニン質は試験管内におけるアルギン酸塩とクレジル青とのメタクロマジーの発現を阻害する事が認められた。従つて通常アルギン質及び Fucosan A を含有する Physoden A ではメタクロマジーは起らず、見掛上青色を呈する。これに反して、Fucosan を含有しない Physoden はアルギン質によるメタクロマジーを起し、赤紫色を呈する。また vacuole や粘液腔道には Fucosan の存在が認められず、そのメタクロマジーが酸性域においても解消しないという事実は、フコイジンのような酸性域でも解離性を示す粘液多糖質の存在を示すものである。

考 察

Physoden A 及び AY はその内容物の細胞化学的性状は全く同一であり共通成分としてアルギン酸を含有し、更にこれに Fucosan A が化学的結合よりむしろコロイド状に結合していると考えられる。従つて両者はその細胞内発生上全く同一の系路を経るものと考えられる。またワカメ属の粘液腺は Physoden AY が原形質中に特に大きく発達した特殊な細胞と考えられる。成長した腺細胞では Physoden AY が体外に放出される現象が往々みられた。

Physoden B は Fucosan B のみを含有する 1 種のタンニン胞であり、その化学的性状より KYLIN の Fucosanblasen と恐らく同一と思われる。Fucosan B は空気中では極めて不安定で、放置すると赤褐色に変化し易いが生体内では無色の色元体として存在する。然しながら固定された古い材料ではしばしば着色している。DOUBT (1928) は *Halidrys dioica* において、Fucosane 粒はフコキサンチンを含む有色体であろうと述べているが、これは Physoden 内容物の酸化による着色の為、色素胞と混同された結果と思われる。

Physoden C はその著しい蛍光性により、上記 Physoden とは明らかに区別される。CHADEFAUD (1935) は *Dictyota dichotoma* の細胞中に 1 種の蛍光体—*globules*《*iridescents*》と呼んでいる——を見出しており、Physoden とは区別しているが、著者の観察ではワニリンと塩酸により紅赤色を呈し、またオスミウム反応を呈するから Physoden の 1 型として加えた。

Summary

This paper deals with the chemical property of the inner substances of physodes in relation to their cytochemical significance.

Two different types of phenolic compounds were isolated from two different species, and they were termed as "Fucosan A" in connection with physode A, and the other as "Fucosan B" in connection with physode B.

Fucosan A was found to be a kind of phenol glycoside which seems to be identical with phloroglycoside.

On the other hand, fucosan B was found to be a kind of tannin-like substance, closely resembling that isolated by Kylin from *Fucus vesiculosus* in respect of its strong reduction of silver salts, Fehling's solution, and indophenol blue.

As to the metachromasy of physode A, it may have resulted from the combining reaction between a basic dye and alginic acid, the presence of which in physode A has already been recognized by the author. However,

the majority of physode A and AY, which contain both alginic acid and fucosan A, are non-metachromatic, since fucosan A has a character of inhibiting the metachromasy caused by alginic acid and cresyl blue.

引用文献

- CRATO, E.: Bot. Zeit., 51, 1893.
 DANGEARD, P.: Bull. soc. bot. Fr. 63, 1916.
 DOUBT, D. G.: Bot. Gaz., 86, 1928.
 高岡・安藤: 日本化学雑誌, 72, 999, 1951.
 安藤: 日本水産学会誌, 19, 713, 717, 1953.
 安藤・山東: 日本化学雑誌, 74, 837, 1953.

Polysiphonia 細胞内における TTC 還元像

中 沢 信 午*

S. NAKAZAWA: TTC reduction patterns in *Polysiphonia* cells

植物細胞を生体染色した場合、細胞内で色素が分離して結晶状の小体を形成することは PFEFFER (1886) によつて発見され、PROWAZEK (1907, 1909), LOW (1916) および PRÁT (1931) によつて研究された。特に PRÁT は *Polysiphonia* をメチレンブルーまたは中性赤で生体染色すると針状、帯状、紡錘状などの形に分離がおこることを見ているが、くわしい記述がなく、また特に、細胞内に最初から存在する小体に単に色素が吸着されて分離像があらわれるのか、あるいは色素粒子が集合する結果分離像を形成するのは未解決のまま残されている。此回筆者は *Polysiphonia* の細胞に TTC を吸収させてこれを細胞内で還元せしめ、特殊な還元像を得たのでこれを報告し、あわせて色素の分離について論議してみる。

材料は 1957 年 4 月に浅虫臨海実験所附近の岩礁から採集した *Polysiphonia urceolata* および *P. fibrata* で、それぞれ枝の先端を約 1 cm 切りとつて McIlbaine 液で調節した pH 5, 6, 7, 8 の海水にこれらを 1 時間保存してから実験に供した。他方において同じく調節した pH 5, 6, 7, 8 の海水に 0.05% の割合に TTC (2, 3, 5-triphenyle tetrazolium chloride) を溶かし、こ

* 山形大学文理学部