

長島秀行*：海産紅藻における低分子炭水化物の分布

Hideyuki NAGASHIMA*: Distribution of low molecular weight carbohydrates in marine red algae

緑藻植物、褐藻植物および紅藻植物などの各藻門は、それぞれ特異的な貯蔵性の低分子炭水化物をもつことが知られる。すなわち緑藻植物ではショ糖、ブドウ糖、果糖、褐藻植物ではマニトール、紅藻植物ではフロリドシドがそれらの代表的な物質である¹⁾。このことから、これらの貯蔵性炭水化物は門の階級の分類基準に用いられる傾向にある。しかし、この方面の研究は必ずしも広く行われているとはいえず、ここに扱う紅藻植物についても幾つかの分類群において、部分的な研究が行われているのに過ぎない。次に過去の研究を概観してみる。フロリドシド (2-O-glycerol- α -D-galactoside) はすべての目にわたって分布しているが、イギス目には存在しない種もあるといわれている²⁾⁻⁵⁾。イソフロリドシド (1-O-glycerol- α -D-galactoside) はウシケノリ目、カクレイト目、スギノリ目に分布しており^{4), 6)}、また非還元二糖類トレハロース (1-O- α -D-glucosyl- α -D-glucoside) は淡水産ウミゾウメン目^{1), 7)}、およびサンゴモ科^{4), 8)} にその存在が知られている。そのほか、紅藻の幾つかにはラミニトール (C-methyl Inositol)、マニトールなどの糖アルコールや特殊な糖類が含まれているものも知られる⁵⁾。

著者は、先にオオシコロ (*Serraticardia maxima*) よりフロリドシド、トレハロース、ラミニトールを結晶状にとり出し、これらを同定したことを報告した⁸⁾。本研究においては、海産紅藻15科36種についてフロリドシド、イソフロリドシド、トレハロース、ラミニトールの分布をペーパークロマトグラフィーにより調べ、それらの存在と分類群との関連性について検討した。

材料と実験方法

材料は、次の2種を除いて、静岡県下田湾内で6月に採集した。アマノリ属の2種は山本海苔研究所(東京)より提供された。物質の抽出に先立ち、藻体をよく選別し、水洗した。抽出方法、分離分画方法、およびペーパークロマトグラフィーの方法などは前報⁸⁾に従った。すなわち、藻体10g~20gを80%エタノール100mlで15分間ずつ5回煮沸し、得られた抽出液を合わせ、40°C以下で減圧濃縮した後に、エチルエーテ

* 東京理科大学理学部生物学研究室 (162 東京都新宿区神楽坂 1-3)。

Department of Biology, Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka Shinjuku-ku, Tokyo, 162 Japan.

ル可溶性色素や脂質を除き、残部を水に溶かしてからイオン交換樹脂で脱塩し、濃縮後にペーパークロマトグラフィーによって糖および糖アルコール成分を分離同定した。発色に際しては、硝酸銀試薬⁹⁾、過塩素酸ベンチジン試薬¹⁰⁾、アニリン-フタル酸試薬¹¹⁾、レゾルシン試薬¹²⁾などを選択的に用いた。

特にフロリドシド、トレハロースは、ペーパークロマトグラムからそれらに相当する部分を切りとり、水で溶出後、酸で加水分解し、その生成物をさらにペーパークロマトグラフィーにより同定した。この研究に使用した標準試薬のフロリドシド、イソフロリドシドおよびラミニトールは、スウェーデンの B. LINDBERG 教授より贈られたものである。なおトレハロースは市販のものを用いた。

結 果

各種紅藻より抽出分離された糖画分にはフロリドシド、イソフロリドシド、トレハロース、ラミニトールのほか、未同定の糖アルコールと思われる物質の存在が確認され

Table 1. R_G Values of Sugars and a sugar alcohol on Paper Chromatogram

Compound	R _G Value ^{a)} of	
	solvent A ^{b)}	solvent B ^{c)}
Glucose	1.00	1.00
Floridoside	0.96	0.67
iso-Floridoside	0.89	0.48
Trehalose	0.62	0.19
Laminitol	0.51	0.32
NR ^{d)}	0.69	0.13

a) Relative moving distance of each compound comparing with that of glucose.

b) Butanol : Pyridine : Water = 6 : 4 : 3. Ascending, 2 days, at room temperature. Glucose = 112 cm.

c) Ethylacetate : Pyridine : Water = 8 : 2 : 1. Descending, 2 days, at room temperature. Glucose = 121 cm.

d) This compound found only in *Gigartina* is not yet identified (See Text).

た。これらの糖の R_G 値は Table 1 の通りである。各物質とも硝酸銀試薬、過塩素酸ベンチジン試薬により発色したが、アニリン・フタル酸、レゾルシン試薬で発色する還元糖やショ糖などは認められなかった。

Table 2. Distribution of alcohol soluble sugars and a sugar alcohol in various marine red algae.

Species	Flo	iso-F	Tre	Lam
ウシケノリ目 Bangiales				
ウシケノリ科 Bangiaceae				
アサクサノリ <i>Porphyra tenera</i>	+	卅	-	+
スサビノリ <i>Porphyra yezoensis</i>	+	卅	-	
ウミゾウメン目 Nemaliales				
ガラガラ科 Chaetangiaceae				
ヒラガラガラ <i>Galaxaura falcata</i>	++	++	-	+
テングサ目 Gelidiales				
テングサ科 Gelidiaceae				
マクサ <i>Gelidium amansii</i>	卅	+	-	
オニクサ <i>Gelidium japonicum</i>	卅	+	-	+
オバクサ <i>Pterocladia capillacea</i>	卅	+	-	+
カクレイト目 Cryptonemiales				
サンゴモ科 Corallinaceae				
ウスカワカニノテ <i>Amphiroa zonata</i>	卅	+	++	+
ヒライボ <i>Lithophyllum okamurai</i>	卅	+	+	+
オオシコロ <i>Serraticardia maxima</i>	卅	+	++	+
カクレイト科 Cryptonemiaceae				
タンバノリ <i>Pachymeniopsis elliptica</i>	卅	+	-	+
フダラク <i>Pachymeniopsis lanceolata</i>	卅	++	-	+
キントキ <i>Carpopeltis angusta</i>	卅	+	-	+
マツノリ <i>Carpopeltis affinis</i>	卅	+	-	-
コメノリ <i>Carpopeltis flabellata</i>	卅	+	-	+
ヒトツマツ <i>Carpopeltis divaricata</i>	卅	+	-	
トサカマツ <i>Carpopeltis crispata</i>	卅	+	-	+
フノリ科 Endocliadiaceae				
フクロフノリ <i>Gloiopeltis furcata</i>	卅	+	-	-
スギノリ目 Gigartinales				
ユカリ科 Plocamiaceae				
ユカリ <i>Plocamium telfairiae</i>	卅	+	-	+

Species	Flo	iso-F	Tre	Lam
アツバノリ科 Sarcodiaceae				
アツバノリ <i>Sarcodia ceylanica</i>	卅	+	-	
オゴノリ科 Gracilariaceae				
カバノリ <i>Gracilaria textorii</i>	卅	+	-	-
オゴノリ <i>Gracilaria verrucosa</i>	卅	+	-	+
スギノリ科 Gigartinaceae				
カイノリ <i>Gigartina intermedia</i>	++	++	-	+
スギノリ <i>Gigartina tenella</i>	卅	+	-	+
イカノアシ <i>Gigartina mamillosa</i>	卅	+	-	+
イボツノマタ <i>Chondrus verrucosus</i>	卅	+	-	-
ダルス目 Rhodymeniales				
ダルス科 Rhodymeniaceae				
フクロツナギ <i>Coelarthron muelleri</i>	卅	-	-	-
ワツナギソウ科 Champiaceae				
フツツナギ <i>Lomentaria catenata</i>	卅	-	-	
ワツナギソウ <i>Champia parvula</i>	卅	-	-	-
イギス目 Ceramiales				
イギス科 Ceramiaceae				
キヌイトカザングサ <i>Griffithsia subcylindrica</i>	++	-	-	
ベニヒバ <i>Psilothallia dentata</i>	+		-	
トゲイギス <i>Centroceras clavulatum</i>	+		-	
コノハノリ科 Delesseriaceae				
アヤニシキ <i>Martensia denticulata</i>	+	-	-	+
フジマツモ科 Rhodomelaceae				
クロイトグサ <i>Polysiphonia fragilis</i>	+	-	-	+
クロソゾ <i>Laurencia intermedia</i>	++	-	-	+
ミツデソゾ <i>Laurencia okamurai</i>	++	-	-	+
コブソゾ <i>Laurencia undulata</i>	++		-	+

Flo; floridoside, iso-F; iso-floridoside, Tre; trehalose, Lam; laminitol (卅); a large amount, (++) a moderate amount, (+); a small amount, (-); not detectable, empty columns; a questionable data.

フロリドシドとイソフロリドシドの酸による加水分解では、ともに、ガラクトースとグリセロールが得られた。トレハロースは加水分解によりブドウ糖のみを生じた。得られた結果のうち、フロリドシド、イソフロリドシド、トレハロース、ラミニトールの紅藻における分布を Table 2 に示した。なお分類体系は千原¹⁸⁾ によった。この結果によると、フロリドシドは含量に変動はあるが、調べたすべての種に存在することがわかる。またイソフロリドシドの分布も広く、ダルス目、イギス目を除くすべての種に存在、とくにアマノリ属に多いことが確認された。ところが興味あることに、トレハロースは調べられたサンゴモ科の3種すべてに存在したが、海産ウミゾウメン目(4種)、イギス目(8種)には認められなかった。さらにラミニトールはダルス目のほかは、大部分の種に分布していることがわかった。このほかスギノリ属(3種)には非還元性の未同定物質(NR)がかなり多く存在していた。

考 察

紅藻植物の低分子の貯蔵性糖類として最も広く、しかも量的に多く分布することの知られた物質はフロリドシドであるが、今回の結果から、イソフロリドシドもまた一般に、量的には少量であるが、広く分布することがわかった。一方、トレハロースは限られた科に局在しており、紅藻一般に広く分布する物質であるとする KLEIN ら¹⁴⁾ の研究結果とは一致しなかった。

また、BIDWELL¹⁵⁾、QUILLET¹⁶⁾、MOYSE¹⁷⁾ らは紅藻数種に少量のショ糖、またはブドウ糖や果糖の存在を報告しているが、今回の実験によると、調べられたすべての種にブドウ糖などの還元糖やショ糖などは認められなかった。なお、CRAIGIE⁵⁾ は、ショ糖の存在に関し、それが量的に微量であることから、真の貯蔵物質とはいえないとしている。この問題についてはさらに吟味が必要であるが、いずれにせよ、緑藻植物とちがって、褐藻植物^{8),18)} と同様に、還元糖やショ糖が紅藻植物の主な貯蔵性の遊離糖とはいえないという事実は、紅藻植物の系統類縁を考察する上で興味が深い。

紅藻植物の分類と貯蔵性糖類との関連性については、さきに、フロリドシドとマンノグリセ酸の分布の観点から検討した AUGIER²⁾、LINDBERG⁹⁾ らの報文があるが、彼らによると、紅藻の分類とこれらの物質の分布の間には特に関連性は認められなかったという。しかし、これまでの研究および今回の結果から判断すると、下記の考察は可能と思われる。1) フロリドシドはわずかな例外はあるが紅藻植物に特有な物質であり、しかも、従来調べられた種のすべてに存在が知られているので、その存在は紅藻植物門の門の階級の分類基準に採用してよいであろう。2) イソフロリドシドが生殖様式の観点から高等な分類群とされるダルス目とイギス目に欠如することは、この物質が、下等な分類群とされるウシケノリ目やウミゾウメン目に量的に多く存在する事実と相俟って系統学的に極めて興味ある問題である。3) トレハロースの存在と、分類群との関連は

より明瞭で、イギス目の2種⁵⁾を例外として、その存在はサンゴモ科および淡水産ウミゾウメン目に局限される。4)スギノリ属には非還元糖(NR)が多く存在する。5)最近、KREMER¹⁰⁾は紅藻への¹⁴CO₂のとりこみ実験の結果から、イギス目はフロリドンドを含まない点で他の目とは異なるとしているが、今回の結果はイギス目の8種にフロリドンドが含まれており、従って、上記のKREMERの見解は正しいといえない。

本研究に終始ご指導下さった西澤一俊教授(現在日本大学農獣医学部水産学科)と故中村佐兵衛博士に、種の同定および分類群との関連性に関して有益なる助言をいただいた千原光雄教授(現在筑波大学生物科学系)に、また実験にご援助いただいた島田(旧姓国枝)美穂子氏に感謝の意を表する。

Summary

Distribution of neutral low molecular weight carbohydrates was investigated in 36 species selected from 15 families of marine red algae. Algal fronds were extracted by 80% hot ethanol. The extract was concentrated in vacuo, then lipids and salts were removed from it with ether and ion exchange resins, respectively. A solution thus obtained was subjected to paper chromatography. Results indicated that floridoside, iso-floridoside, trehalose and laminitol are present, but glucose, galactose and sucrose are unrecognizable by the present methods. Floridoside was found in all the order of the algae. Iso-floridoside was present in large quantities in the Bangiales, a little in the Nemaliales, Gelidiales, Cryptonemiales and Gigartinales and was nothing in the Rhodymeniales and Ceramiales. Trehalose was not found in marine Nemaliales and Ceramiales, but only in the Corallinaceae of the Cryptonemiales. Laminitol was present, though in a small quantity, in almost all species tested. The compound seeming to be a non-reducing sugar was found in a fairly large amount only in the species of *Gigartina* of the Gigartinales, but it was not identified in this work. These results were discussed from a taxonomic viewpoint.

引用文献

- 1) MEEUSE, B. J. D. (1962) Storage products, In *Physiology and Biochemistry of Algae* (R. A. LEWIN ed.). Acad. Press, New York: 289-313.
- 2) AUGIER, J. and MÉRAC, M. L. (1954) Les sucres solubles des Rhodophycées. *Compt. rend. acad. sci.*, **238**: 387-389.
- 3) LINDBERG, B. (1956) Low-molecular weight carbohydrates in brown and red algae, In *Second Intern. Seaweed Symp.* (T. BRAARUD and N. A.

- SØRENSEN ed.). Pergamon Press, London: 33-38.
- 4) CRAIGIE, J. S., McLACHLAN, J. and TOCHER, R. D. (1968) Some neutral constituents of the Rhodophyceae with special reference to the occurrence of the floridosides. *Canad. J. Bot.*, **46**: 605-611.
 - 5) CRAIGIE, J. S. (1974) Storage products, In *Algal Physiology and Biochemistry* (W. D. P. STEWART ed.). Blackwell Scientific Publications, London: 206-235.
 - 6) LINDBERG, B. (1955) Low-molecular carbohydrates in algae. XI. Investigation of *Porphyra umbilicalis*. *Acta Chem. Scand.* **9**: 1097-1099.
 - 7) COLIN, H. and AUGIER, J. (1933) Floridoside, tréhalose et glycogène chez les algues rouges d'eau douce (*Lemanea, Sacheria*). *Compt. rend. acad. sci.* **197**: 423-425.
 - 8) NAGASHIMA, H., NAKAMURA, S. and NISHIZAWA, K. (1969). Isolation and identification of low molecular weight carbohydrates from a red alga, *Serraticardia maxima*. *Bot. Mag. (Tokyo)*, **82**: 379-386.
 - 9) TREVELYAN, W. E., PROCTER, D. P. and HARRISON, J. S. (1950). Detection of sugars on paper chromatograms. *Nature*, **166**: 444-445.
 - 10) GORDON, H. T., THORNBURG, W. and WERUM, L. N. (1956) Rapid paper chromatography of carbohydrates and related compounds. *Anal. Chem.*, **28**: 849-855.
 - 11) PARTRIDGE, S. M. (1949) Aniline hydrogen phthalate as a spraying reagent for chromatography of sugars. *Nature*, **164**: 443.
 - 12) BRYSON, J. L. and MITCHELL, T. J. (1951) Improved spraying reagents for the detection of sugars on paper chromatograms. *Nature*, **167**: 864.
 - 13) 千原光雄 (1970) 海藻・海浜植物。(標準原色図鑑全集15)。保育社，大阪：1-173。
 - 14) KLEIN, R. M. and CRONQUIST, A. (1967) A consideration of the evolutionary and taxonomic significance of some biochemical, micromorphological, and physiological characters in the thallophytes. *The Quarterly Rev. Biology*, **42**: 105-296.
 - 15) BIDWELL, R. G. S. (1952) Paper chromatography of sugars in plants. *Canad. J. Botany*, **30**: 291-305.
 - 16) QUILLET, M. (1956) Sur le saccharose produit par les Rhodophycées. *Compt. rend. acad. sci.*, **260**: 6192-6194.
 - 17) MOYSE, A. (1960) Les substances photosynthétisées par *Rhodorus marinus* Geitler. Influence des quantités d'énergie converties, quelles que soient les

longueurs d'onde des radiations offertes. Colloques internationaux du centre national de la recherche scientifique, Dinard, N°103: 69-82.

- 18) YAMAGUCHI, T., IKAWA, T. and NISHIZAWA, K. (1966) Incorporation of radioactive carbon from $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ into sugar components by a brown alga, *Eisenia bicyclis*, during photosynthesis and its fate in the dark. *Plant & Cell Physiol.* 7: 217-229.
- 19) KREMER, B. P. and VOGL, R. (1975) Zur Chemotaxonomischen Bedeutung des [^{14}C]-markierungsmusters bei Rhodophyceen. *Phytochemistry* 14: 1309-1314.

□ E. Steemann Nielsen: Marine photosynthesis with special emphasis on the ecological aspects. i-ix+141 pp. 1975. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York (邦貨にして約8,320円).

海産植物の光合成を生態学的側面から論じたものである。本書をよりよく理解させるために第2章で光合成について基本的な説明を行なっているが、さらにそれに先だつ第1章では海における生命の起源と光合成生物の出現について分り易く記している。このような導入部から著者の本書に対すとりくみ方が分るが、本書は海洋生態学を志す者ばかりでなく、一般の生物学者にとっても興味ある書物と言えよう。

全体は15章から成るが、第3章から第6章までは「海中の光条件と光合成生物」とまとめることができ、ここでは光の質やその測定法が重視されている。第7章は CO_2 と HCO_3^- の吸収、第8章は暗呼吸、光呼吸および光合成による細胞外生成物と続き、第9および10章では光合成—光曲線および光に対する生理的適応、第11章では温度に対する生理的適応について述べている。第12章では植物プランクトンの生産の測定法についてかなり詳しくしかも分り易く記述しているが、一方海藻の光合成や生産の測定法については極めて簡単に触れているだけである。第13章で再び海中光が登場するが、生産と結びつけた形で述べられており、第14章の各海洋における基礎生産のデータと共にこの方面の研究を志す者にとって大いに参考になる部分であろう。最後の第15章では食糧問題を論じているが、ヒトの食物網上の位置の陸と海とでの違いを納得させられたりして、本書の中でも最も面白い部分である。また日本の「海苔」が登場し、その知名度を認識させられる。

引用文献はなるべく少くしかも充分にと、非常に苦心して選んだらしい。200篇ほど載っているが、海産光合成生物の研究者にとって非常に貴重な文献集であると言える。

(筑波大学下田臨海実験センター 横浜康継)