キダチアロエ, アロエベラおよびアロエアフリカーナの マイトジェン活性物質の化学構造解析

安田 和 男*・堂ヶ崎知格**・西 島 基 弘*

Structural studies of mitogenic activity components of *Aloe arborescens* Miller,
Aloe barbadensis Miller and *Aloe africana* Miller

YASUDA Kazuo*, DOGASAKI Chikaku** and NISHIJIMA Motohiro*

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073

** Azabu University,
1-17-71, Fuchinobe, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229-8501

Previously, we reported that KS-F2 (non-dialyzable fraction of hot water extracts from skin of *Aloe arborescens* Miller) and AS-F2 (non-dialyzable fraction of hot water extracts from skin of *Aloe africana* Miller) with de-protein showed a high mitogenic activity towards cells of mice (♂) (C3HeN/C3HeJ). The water-soluble polysaccharides obtained were fractionated and purified by ion-exchange chromatography on a DEAE-Toyoparl 650M column. The chemical structures of K-1, the mitogenic activity component of KS-F2 and A-1, those of AS-F2, were analyzed. Arabinose and galactose were contained in both K-1 and A-1. The molar ratio of arabinose to galactose was 1:1 in K-1, and 1:2 in A-1 before reduction and 1:3 in K-1, and 1:3 in A-1 after reduction. The ratio of galactose increased both K-1 and A-1. Consequently, uronic acid seemed to be galacturonic acid. The ratio of neutral sugar to uronic acid contents in K-1 and A-1 was about 1:1 and 5.6:1, respectively. K-1 and A-1 were found as gel-filtration fractions with a high molecular weight of approximately 1,700,000 and 1,750,000, respectively. The main components in K-1 were found to be arabinose and galactose based on their $[\alpha]_D$ value of +127 (H₂O) and a peak of 890 in IR ν max cm⁻¹. A-1 also showed arabinose and galactose based on their $[\alpha]_D$ value of -33 (H₂O) and a peak of 830 in IR ν max cm⁻¹. Therefore, K-1 seemed to be a β -glucosidic bond, and A-1 was close to a β -glucosidic bond. After the controlled hydrolysis of K-1 and A-1, an investigation of the bond form was performed using thin layered chromatography. It was suggested that arabinose and uronic acid were located on the outside and that arabinose and galactose constituted the core of the K-1 and A-1 structures. Using GC/MS, the methylation analysis gave 1, 4-di-O-acetyl-2, 3, 5-tri-O-methyl arabitol, 1, 5-di-O-acetyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl galactitol, 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4-di-O-methyl arabitol, 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, 6-tri-O-methyl galactitol, 1, 5, 6-tri-O-acetyl-2, 3, 4-tri-O-methyl galactitol and 1, 2, 5, 6-tetra-O-acetyl-3, 4-di-O-methyl galactitol in the molar ratios of 4.3:3.

* 東京都立衛生研究所 (〒169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1)

** 麻布大学 (〒229-8501 神奈川県相模原市淵延1-17-71)

4:1.0:3.1:1.9:6.0 from the K-1 core, and 2.4:2.5:1.0:3.8:1.1:2.8 from the A-1 core, respectively.

(Received Feb. 15, 2000; Accepted Mar (7, 2000))

筆者らは前報¹⁾で、キダチアロエ (*Aloe arborescens* Miller), アロエベラ (*Aloe barbadensis* Miller) およびアロエアフリカーナ (*Aloe africana* Miller) の葉皮および葉肉の熱水およびアルカリ抽出画分についてマイトジェン活性試験を行い、熱水抽出画分および0.1 M NaOH 抽出画分の計6画分に活性が認められることを報告した。このうちアロエベラの葉肉の熱水抽出透析性画分などの4画分では、除タンパク後の活性が減少する傾向が見られた。そこで、除タンパク後も強い活性がみられたキダチアロエおよびアロエアフリカーナの葉皮の熱水抽出非透析性画分について精製して、マイトジェン活性を示すピーク画分の糖組成を調べた。その結果、活性本体はキダチアロエおよびアロエアフリカーナのいずれの場合も中性糖および酸性糖を含む画分にあることを明らかにした²⁾。そこで、本報では活性本体である多糖について化学構造の解析を行った。

実験方法

1. 試料

キダチアロエ (K), アロエベラ (B) およびアロエアフリカーナ (A) の、熱水抽出透析性画分 (F1), 熱水抽出非透析性画分 (F2), 0.1M NaOH 抽出非透析性画分 (F3) および0.5M NaOH 抽出非透析性画分 (F4) のうち、前報¹⁾のリンパ球幼若化能試験 (マイトジェン活性試験) で強い活性が認められたキダチアロエ葉皮の熱水抽出非透析性画分 (KS-F2) およびアロエアフリカーナ葉皮の熱水抽出非透析性画分 (AS-F2) を用いた。これら2画分は Sevag 法³⁾により除タンパクした後、イオン交換樹脂カラムにより分画して各ピークのマイトジェン活性を調べ、活性ピーク画分について化学構造解析を行った。

2. 試薬

①イオン交換樹脂: TSK gel DEAE-Toyopearl 650M 東ソー(株), Amberlite IR-120 オルガノ(株)

②ゲルろ過樹脂: TSK gel Toyopearl HW-65F 東ソー(株)

③糖標準品: アラビノース (Ara), ガラクトース (Gal), グルコース (Glc), ラムノース, フコース, キシロースおよびマンノース いずれも Merck 社製

④1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC): アルドリッチ社製

⑤その他の試薬はいずれも市販特級品を用いた。

3. 酸性糖の還元

Taylor らの方法⁴⁾により還元した。多糖10mgを10mlの水に溶かし、EDC50mgを加え、0.1M 塩酸で pH を 4.75 に保ちながら2時間反応させた。次いで、2 M 水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を徐々に加えながら、4 M 塩酸で pH を 7.0 に保ち約60分反応させた後、透析して還元多糖を得た。同時にグルクロン酸を対照とし、同様の操作を行い Glc に変換されていることを確認した。

4. メチル化分析

1) カルバニオンの調製 NaH 1.5g に n-ヘキサン 30ml を加えスターラーで攪拌後、ヘキサン層を除去した。残渣にヘキサン 30ml を加え同様の操作を3回繰り返した。減圧濃縮後 DMSO を 15ml 加え 50°C, 45分間窒素通気下で攪拌し暗緑色のカルバニオンを得た。

2) メチル化 箱守法^{5),6)}に準じた。還元多糖10mg を DMSO 2.5ml に窒素通気下 60°C で加温して溶解し、室温に冷却後カルバニオン 0.5ml を加え5時間攪拌した。さらにヨウ化メチル 0.2ml を加えて8時間室温で攪拌した後、24時間流水透析、次いで蒸留水透析した。非透析性画分は減圧濃縮し、さらに減圧デシケーター中で乾燥した。乾燥物に DMSO 2.5ml を加え、同様の操作を3回繰り返した、メチル化物を得た。

3) メチル化物の加水分解およびアセチル化 メチル化物を 1 M トリフルオロ酢酸 (TFA) 1ml に溶解して、沸騰水浴中で6時間加水分解した。次いで減圧下で TFA を完全に除去し、濃縮乾固した。残留物を水 3ml に溶解した後、 NaBH_4 を 100mg 加えて8時間還元した。これを Amberlite IR-120 イオン交換カラム (H 型) に通して脱塩した。さらにメタノールを加えて減圧濃縮することによりホウ酸の白色結晶を除去した。減圧デシケーター中で乾燥した残留物に無水酢酸・ピリジン (1:1) 混液 3ml を加え、60°C で1時間加温して methyl alditol acetate を得た。

5. 部分分解

操作の概要を Fig. 1 に示した。多糖20mg に 0.1M TFA 1ml を加えて 37°C, 72時間加水分解した後、透析用セルロースチューブ (分画分子量: 12,000~14,000, Viskase sales 社製) に入れ蒸留水で透析した。透析を3回繰り返した後、透析性画分は合わせて減圧濃縮し、

Fig. 1 Diagram of controlled hydrolysis procedure of K-1 and A-1

透析性画分 O-1 および非透析性画分 I-1 を得た。O-1 はさらに 1M TFA を用いて 100°C、1 時間加水分解し O-1' を得た。I-1 は 0.1M TFA を用いて 100°C、1 時間加水分解後透析し透析性画分 O-2 および非透析性画分 I-2 を得た。同様の操作を順次繰り返し、透析性画分 (O-3, O-4)、非透析性画分 (I-3, I-4) および透析性画分の 1M TFA による加水分解画分 (O-2', O-3', O-4') を得た。

6. 薄層クロマトグラフィー (TLC) による構成糖の分析

部分水解により得られた各透析性画分をそれぞれ濃縮乾固後、水 0.5 ml に溶解し、TLC を行った。TLC 分析は Avicel SF (10×10cm) を用い、展開溶媒：酢酸エチル・ピリジン・酢酸・水 (5:5:1:3) により展開後、*p*-アニシジン-HCl 試薬⁷⁾を用いて発色した。

7. Methyl alditol acetate のガスクロマトグラフィー (GC)⁸⁾ および GC-MS⁹⁾

ガスクロマトグラフは島津製作所製 GC-17A, カラムに 3% ECNSS-M (Chromosorb W (AW-DMCS), 80/100 mesh, 3.0mm i.d.×3m) を用い、カラム温度 175°C, 窒素流量 50 ml/min で測定した。

キャピラリーガスクロマトグラフは GC-17A, カラムには DB-5MS (膜厚 0.25 μm, 0.25mm i.d.×30

m, J & W Scientific 社製) を用い、試料の注入は split injection (スプリット比 10:1), ヘリウム流量は 1.8 ml/min, カラム温度は 150°C (1min) → 250°C (5°C/min) → 250°C (4min) の昇温分析を行った。

ガスクロマトグラフ-質量分析計は、GC-17A を装着した島津製作所製 GCMS-QP5000 型質量分析計を用いた。なお、GC の分析条件は上記のキャピラリー GC の条件に従った。質量分析計の分析条件はトランスファーライン温度 250°C, イオンソース温度 200°C, イオン化電圧 70eV で測定した。

実験結果

マイトジェン活性を示した KS-F2 および AS-F2 を、DEAE-Toyopearl 650M により分画・精製し、活性を示したピークを K-1 および A-1 とし、その化学構造の解析を行った。

1. 酸性糖部分の還元および糖組成の GC

K-1 および A-1 ともに酸性糖を含有している²⁾ため、Taylor 法⁴⁾により還元し、還元多糖を得た。これを NaBH₄ により還元後、アセチル化し GC により構成糖を調べ、各糖のモル比を求め Table 1 に示した。K-1 および A-1 いずれも主に Ara および Gal を含有し、Ara:Gal のモル比は還元前では、K-1 は 1:1, A-1 は

Table 1 Component sugars of K-1 before and after reduction

Sample		Molar ratio of sugars	
		Ara	Gal
K-1	Before reduction	1	1
	After reduction	1	3
A-1	Before reduction	1	2
	After reduction	1	3

K-1 and A-1 were purified using DEAE Toyopearl 650M from KS-F2 and AS-F2.

Reduction was carried out by the Taylor and Conrad method.

1:2であり、還元後ではK-1は1:3、A-1は1:3となり、いずれも還元前に比べGalの比が増加した。この時のK-1におけるGCクロマトグラムをFig.2に示した。

2. Toyopearl HW-65F カラムによる精製

K-1およびA-1について Toyopearl HW-65F カラムを用いてゲルろ過分析したところ、Fig. 3に示すような溶出曲線が得られ単一のピークが認められた。同時に dextran T系を標準物質としてゲルろ過分子量を測

Fig. 2 Gas-liquid chromatograms on ECNSS-M of alditol acetates derived from K-1 before (a) and after (b) reduction 1: Ara 2: Gal

Fig. 3 Chromatograms of K-1 and A-1 by gel-filtration

Ten mg of each sample, A-1 and K-1, dissolved in water was applied on a Toyopearl HW 65F column (2.6×90.0cm) and then was eluted with water. The elute was collected in 5 ml/tube.

Each fraction was monitored by the phenol-H₂SO₄ (—○—, O. D. 488nm) and the carbazole-H₂SO₄ (—●—, O. D. 530nm) methods.

Table 2 Detection of controlled hydrolysates from K-1 and A-1

Sugar	Dialyzable fraction						Non dialyzable fraction					
	O-1	O-1'	O-2	O-2'	O-3	O-3'	O-4	O-4	I-1	I-2	I-3	I-4
K-1												
Galactose	-	-	-	-	+	+	+	+	++	++	++	++
Arabinose	+	++	++	++	++	++	-	-	++	++	++	++
Uronic acid		++		++		++		-	+++	++	+	-
A-1												
Galactose	-	-	-	-	+	+	+	+	++	++	++	++
Arabinose	+	++	++	++	++	++	-	-	++	++	++	++
Uronic acid		++		+++		++		-	+++	+++	++	-

Uronic acid in each fraction was detected by the carbazole -H₂SO₄ method.

定したところ、K-1は約170万、A-1は約175万であることがわかった。糖の検出は中性糖はフェノール硫酸法^{10),11)}、酸性糖(ウロン酸)はカルバゾール硫酸法¹²⁾により行った。また、旋光度はK-1: $[\alpha]^{28}_D + 127$ (C=0.19, 水)、A-1: $[\alpha]^{28}_D - 33$ (C=0.19, 水)であった。IR スペクトルはK-1およびA-1のいずれも1420cm⁻¹の吸収が見られ、またK-1では830cm⁻¹の吸収が、A-1では890cm⁻¹の吸収が観察された。

3. 構造解析

1) 部分分解

(1) TLC による分析: K-1およびA-1の各加水分解成分を濃縮してTLCを行ったところ、Table 2に示すように透析性画分はO-1およびO-2ではAraのみが検

出された。非透析性画分は0.1M TFAで100℃、1時間加水分解し透析後、それぞれの外液をTLCで分析したところ、O-3'ではAraおよびGalが検出された。この時のTLCクロマトグラムをFig.4に示した。Rf値0.4付近でp-アニシジン-HCl試薬の発色により白色のスポットが出現したため、その部分をかき取り少量の水を加え上清をカルバゾール硫酸法¹³⁾で呈色した。同様のスポットはO-3までは出現したが、K-1およびA-1ともに加水分解が進むに従ってウロン酸の反応が減衰しO-4ではみられなくなった。非透析性画分でも同様の傾向があり、I-4ではカルバゾール硫酸法による発色は認められなかった。

2) メチル化分析 結合様式を解析するためメチル化分析を行った。

① GC による分析: K-1およびA-1の部分分解におけるI-4のメチル化単糖のalditol acetateをGCにより分析したところ、Fig.5および6に示すクロマトグラムが得られた。主ピークについて標準品及びBjorndalら⁸⁾の報告と比較したところ、K-1およびA-1においてピーク1は1,4-di-O-acetyl-2,3,5-tri-O-methyl arabitol, ピーク2は1,5-di-O-acetyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl galactitol, ピーク3は1,3,5-tri-O-acetyl-2,4-di-O-methyl arabitol, ピーク4は1,3,5-tri-O-acetyl-2,4,6-tri-O-methyl galactitol, ピーク5は1,5,6-tri-O-acetyl-2,3,4-tri-O-methyl galactitol, ピーク6は1,2,5,6-tetra-O-acetyl-3,4-di-O-methyl galactitolであることが推定された。それらのモル比はTable 3に示すとおり、K-1では4.3:3.4:1.0:3.1:1.9:6.0であり、A-1では2.4:2.5:1.0:3.8:1.1:2.8であった。

② GC-MS による分析: メチル化単糖のalditol acetateはさらにキャピラリーガスクロマトグラフを用いて昇温分析したところ、Fig.7および8に示すような

Fig. 4 Thin Layer chromatogram of controlled hydrolysates, O-3' fraction, from K-1 and A-1

TLC was performed on Avicel SF plate with a solvent system consisting of ethylacetate-pyridine-acetic acid-water (5:5:1:3). Spots were detected by spraying with p-anisidine-HCl reagent.

Fig. 5 Gas-liquid chromatogram on ECNSS-M of alditol acetates derived from methylated K-1

- 1 : 1, 4-di-O-acetyl-2, 3, 5-tri-O-methyl arabitol
 2 : 1, 5-di-O-acetyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl galactitol
 3 : 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4-di-O-methyl arabitol
 4 : 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, 6-tri-O-methyl galactitol
 5 : 1, 5, 6-tri-O-acetyl-2, 3, 4-tri-O-methyl galactitol
 6 : 1, 2, 5, 6-tetra-O-acetyl-3, 4-di-O-methyl galactitol

クロマトグラムが得られた。各ピークについてMSにより糖の同定を行った。その結果、K-1およびA-1のいずれからでもピーク1から m/z 43, 45, 71, 87, 101, 117, 129, 161, ピーク2から m/z 43, 71, 87, 101, 117, 129, 145, 161, 205, ピーク3から m/z 43, 117, ピーク4から m/z 43, 45, 87, 101, 117, 129, 161, ピーク5から m/z 43, 87, 99, 101, 117, 129, 161, 189, ピーク6から m/z 43, 87, 99, 129, 189が得られた。このうちピーク6のMSスペクトラムをFig. 9に示した。Bjorndalら⁹⁾の報告からピーク1は1, 4-di-

Fig. 6 Gas-liquid chromatogram on ECNSS-M of alditol acetates derived from methylated A-1

- 1 : 1, 4-di-O-acetyl-2, 3, 5-tri-O-methyl arabitol
 2 : 1, 5-di-O-acetyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl galactitol
 3 : 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4-di-O-methyl arabitol
 4 : 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, 6-tri-O-methyl galactitol
 5 : 1, 5, 6-tri-O-acetyl-2, 3, 4-tri-O-methyl galactitol
 6 : 1, 2, 5, 6-tetra-O-acetyl-3, 4-di-O-methyl galactitol

O-acetyl-2, 3, 5-tri-O-methyl arabitol, ピーク2は1, 5-di-O-acetyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl galactitol, ピーク3は1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4-di-O-methyl arabitol, ピーク4は1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, 6-tri-O-methyl galactitol, ピーク5は1, 5, 6-tri-O-acetyl-2, 3, 4-tri-O-methyl galactitol, ピーク6は1, 2, 5, 6-tetra-O-acetyl-3, 4-di-O-methyl galactitolであることが確認できた。

Table 3 Relative molar ratios of alditol acetates derived from methylated K-1 and A-1

Component	Molar ratio	
	K-1	A-1
1, 4-di-O-acetyl-2, 3, 5-tri-O-methyl arabitol	4.3	2.4
1, 5-di-O-acetyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl galactitol	3.4	2.5
1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4-di-O-methyl arabitol	1.0	1.0
1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, 6-tri-O-methyl galactitol	3.1	3.8
1, 5, 6-tri-O-acetyl-2, 3, 4-tri-O-methyl galactitol	1.9	1.1
1, 2, 5, 6-tetra-O-acetyl-3, 4-di-O-methyl galactitol	6.0	2.8

Fig. 7 Gas-liquid chromatogram on DB-5 of alditol acetates derived from methylated K-1

- 1 : 1, 4-di-O-acetyl-2, 3, 5-O-methyl arabitol
 2 : 1, 5-di-acetyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl galactitol
 3 : 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, -di-methyl arabitol
 4 : 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, 6-tri-O-methyl galactitol
 5 : 1, 5, 6-tri-O-acetyl-2, 3, 4-tri-O-methyl galactitol
 6 : 1, 2, 5, 6-tetra-O-acetyl-3, 4-di-O-methyl galactitol

Fig. 9 MS spectrum of peak 6 in Fig. 7 and Fig. 8

考 察

K-1は分子量約170万であった。旋光度は $[\alpha]^{28}_D + 127$ ($C=0.19$, 水) であること、また IR スペクトルで 830cm^{-1} に吸収を持つことから β 結合であることが示唆された。さらに、IR スペクトルでカルボキシル基の存在に基づく 1420cm^{-1} の吸収を示すこと、またカル

Fig. 8 Gas-liquid chromatogram on DB-5 of alditol acetates derived from methylated A-1

- 1 : 1, 4-di-O-acetyl-2, 3, 5-O-methyl arabitol
 2 : 1, 5-di-acetyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl galactitol
 3 : 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, -di-methyl arabitol
 4 : 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, 6-tri-O-methyl galactitol
 5 : 1, 5, 6-tri-O-acetyl-2, 3, 4-tri-O-methyl galactitol
 6 : 1, 2, 5, 6-tetra-O-acetyl-3, 4-di-O-methyl galactitol

バザール硫酸で発色することからウロン酸が存在することがわかった。中性糖はGlcを標準物質としてフェノール硫酸法で定量し、ウロン酸はグルクロン酸を標準物質としてカルバザール硫酸法で定量したところ、両者の比は約1:1であることがわかった。

A-1は分子量約175万であった。旋光度は $[\alpha]^{28}_D - 33$ ($C=0.19$, 水) であること、また IR スペクトルで 890cm^{-1} に吸収を持つことから β 優位であることが示唆された。さらに、IR スペクトルでカルボキシル基の存在に基づく 1420cm^{-1} の吸収を示すこと、またカルバザール硫酸で発色することからウロン酸が存在することがわかった。中性糖とウロン酸の比は約5.6:1であった。

そこでK-1およびA-1をTaylor法によりカルボキシル基をアルコール基に変換したところ、両者共に還元前に比べGalの比が増加した。このことから、K-1およびA-1のウロン酸はガラクトツロン酸であることが推察された。

さらに、K-1およびA-1を0.1M TFAで部分分解したのち透析した透析外液のO-1にAraのみを検出すること、O-1をさらに加水分解したO-1'にAraおよびウロン酸を検出することから、Ara-Araの結合様式が存在すること、Araおよびウロン酸は構造の比較的外側に存在することが示唆された。O-2もほぼ同様のことが

Fig. 10 Probable structure of the core of K-1 (a) and A-1 (b)

示された。O-3およびO-4でGalが検出されたことは、構造の比較的Core（中心）に近い部分は主にGalにより構成されていることを示唆している。また、Core部分を加水分解したものは、AraとGalから構成されていることがわかった。メチル化分析の結果、K-1のCore部分はFig. 10(a)、A-1のCore部分はFig. 10(b)の構造が推察される。

GC-MSによりK-1およびA-1のCore部分のいずれから1, 4-di-O-acetyl-2, 3, 5-tri-O-methyl arabitol, 1, 5-di-O-acetyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl galactitol, 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4-di-O-methyl arabitol, 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, 6-tri-O-methyl galactitol, 1, 5, 6-tri-O-acetyl-2, 3, 4-tri-O-methyl galactitol, 1, 2, 5, 6-tetra-O-acetyl-3, 4-di-O-methyl galactitolを同定した。

要 約

KS-F2およびAS-F2は除タンパク後もマイトジェン活性が強く認められたため、イオン交換樹脂カラムにより多糖の分画・精製を行い、それぞれの活性本体K-1およびA-1の化学構造を解析した。

1. ゲルろ過分析によりK-1およびA-1の分子量はそれぞれ約170万および約175万であることがわかった。旋光度およびIRスペクトルからK-1は β 結合、A-1は β 優位の結合であることが示唆された。また、IRスペクトルおよびカルバゾール硫酸による発色から、ウロン酸が存在することがわかった。

2. K-1およびA-1いずれもAraおよびGalを含有し、Ara:Galのモル比は還元によりGalの比率が増加し

たことから、ウロン酸はガラクトuron酸であることがわかった。

3. 部分加水分解後のTLC分析から、K-1およびA-1ともにAra-Araの結合様式が存在すること、Araおよびウロン酸は構造の比較的外側に存在することが示唆された。また、構造の比較的Core（中心）に近い部分は主にGalにより構成されていることが示唆された。Core部分は、AraとGalから構成されていることがわかった。

4. GC-MSによりK-1およびA-1のいずれのCoreの部分からも1, 4-di-O-acetyl-2, 3, 5-tri-O-methyl arabitol, 1, 5-di-O-acetyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-methyl galactitol, 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4-di-O-methyl arabitol, 1, 3, 5-tri-O-acetyl-2, 4, 6-tri-O-methyl galactitol, 1, 5, 6-tri-O-acetyl-2, 3, 4-tri-O-methyl galactitolおよび1, 2, 5, 6-tetra-O-acetyl-3, 4-di-O-methyl galactitolを同定した。

文 献

- 1) 安田和男・堂ヶ崎知格・西島基弘：日食保蔵誌，**25**，201（1999）
- 2) 安田和男・堂ヶ崎知格・西島基弘：日食保蔵誌，**25**，277（1999）
- 3) SEVAG, M. G.: *Biochem. Z.*, **273**, 419 (1934)
- 4) TAYLOR, R. L. and CONRAD, H. E.: *Biochemistry*, **11**, 1383 (1972)
- 5) HAKOMORI, S.: *J. Biochem.*, **55**, 205 (1964)
- 6) KUNDU, S. R., LEDEEN R. W. and GORIN, P. A. J.: *Carbohydr. Res.*, **39**, 177 (1975)
- 7) HOUGH, L. JONES, J. K. N. and WADMAN, W. H.: *J. Chem. Soc.*, 1702 (1950)
- 8) BJORNDALE, H., LINDBERG, B. and SVENSSON, S.: *Acta. Chem. Scand.*, **21**, 1801 (1967)
- 9) BJORNDALE, H., LINDBERG, B. and SVENSSON, S.: *Carbohydr. Res.*, **5**, 433 (1967)
- 10) DUBOIS, M., GILLES, K. A., HAMILTON, J. K., REBERS, P. A. and SMITH, F.: *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956)
- 11) HODGE, J. E. and HOFREITER, B. T.: *Methods Carbohydr. Chem.*, **1**, 388 (1962)
- 12) BITTER, T. and MUIR, H.: *Anal. Biochem.*, **4**, 330 (1962)

（平成12年2月15日受付 平成12年3月7日受理）