褐藻類細胞膜質トシテノ多糖體硫酸 エステルニ就イテ

三 輪 知 雄

TOMOO MIWA: On Sulphates of Polysaccharide, as derived from
the Cell Wall Constituent of Brown Algae.

Received March 30, 1937.

生物界ニ於ケル主要ナ硫酸化合物トシテ二群ノ物質ガ知ラレテキル。其ノ一ハ人間其ノ他ノ高等動物ノ尿中ニ排出セラレル所謂**エーテル硫酸デ尿 インディカン**ノ如キモノデアル。其ノ二ハ高等動物軟骨組織ノ構成材料トナル**コンドロイティン硫酸** (Chondroitin sulphuric acid) 及ビ粘液ノ成分ヲナス**ムコイティン硫酸** (Mucosin sulphuric acid) デ、コレ等ハ何レモ**ヘキソサミン**及**ビグルクロン酸**カラ成ル複雑ナ多糖體ノ硫酸**エステル**デアル。此ノ各ハ夫々蛋白質ト結合シテ糖蛋白體ヲナスモノデアル。

是等ハ何レモ動物界ニ見ラレルモノデアルガ近年海藻中ニ有機性硫酸化合物ノ存在スルコトガ注意サレルヤウニナツタ。

海藻ハ一般陸上植物ニ比シテ硫黄含有量が大デアル¹⁾。海水中ニ於テ SO_4 ハ Cl ニ次イデ多量ニ存在スル陰イオンデ、土壤ニ於ケル其ノ含有量ニ比シ遙ニ大デアル。海藻中ノ硫酸化合物ノ一部ハ無機硫酸鹽トシテ細胞液ニ溶ケ或ハ細胞膜ニ吸着サレテ存在スルモノノ如クデアルガ大部分ハ多糖體ノ**エステル**トシテ細胞膜ノ構成成分或ハ其ノ變成物質トナツテキルヤウデアル。後ニ述ベルヤウニ淡水産ノ藻デハ有機性硫酸ノ含有量ガ少イカ又ハ殆ドコレヲ缺ク點カラ見テ、此ノ物質ガ海水中ノ生活ニ對シテ何等カノ役割ヲナシテキルカ否カノ想像モナシ得ルノデアル。

海藻體中ニ有機性、シカモ含水炭素ト結合シタ硫酸化合物ノ存在スルコトハ初メ D. R. HOAGLAND and L. L. LIEB²⁾ ニヨリ褐藻 *Macrocystis pyrifera* ニ就イテ注意サレタガ、其ノ後褐藻デハ同ジク *Macrocystis* ニ就キ W. L. NELSON and L. H. CRETCHER³⁾ ニヨリ、又こんぶノ一種ニ就イテ G. M. BIRD and P. HAAS⁴⁾ ニヨツテ研究サレタ。何レモ糖硫酸**エステル**ノ重合體ト考ヘラレ、其ノ糖トシテ Fucose ガ分離證明サレ、こんぶデハ更ニ**ウロン酸**モ其ノ構成分ヲナシテキルモノトノ結果ガ得ラレタ。NELSON and CRETCHER ハ *Macrocystis* ニ存スルモノガ Fucose monosulphate ノ重合體デアルト述ベテキル。

1) PETERSON, W. H.: J. Am. Chem. Soc. **36** (1914), 1290.

2) J. Biol. Chem. **23** (1915), 287.

3) Ibid. **94** (1931), 147.

4) Biochem. J. **25** (1931), 403.

以下主トシテ褐藻ニ就イテ筆者ノ得タ實驗結果ヲ簡單ニ報告スル。

H. KYLIN¹⁾ ハ褐藻特ニ *Fucus*, *Laminaria* 等ニ多量ニ存在スル細胞膜性粘液ヲ Fucoidin ト命名シ、コレガ粘液道中ニ存在シ、酸ノ性質ヲ有スルコトヲ述べ、其ノ酸ニヨル加水分解生成物トシテ Fucose ヲ Phenylhydrazone トシテ證明シタガ、酸ノ性質ガ如何ニシテ現ハレルカニ就イテハ明カニシナカツタ。前述ノ BIRD and HAAS ハ多糖體硫酸化合物ガ Fucoidin ニ相當スル粘液質ノ構成成分ヲナスモノデアルト報ジテキルガ、コノ Fucoidin ナル物質ガ種々ナ褐藻ヲ通ジテ同一デアルカ否カ又如何ナル組成ヲ有スルカヲ決定スルコトガ必要デアル。筆者ハ先ヅひばまた *Fucus evanescens*, あらめ *Eisenia bicyclis* 及ビながこんぶ *Laminaria angustata* ニ就イテ此ノ物質ノ研究ヲ行ツタ。

ひばまた 風乾材料²⁾ ニ水ヲ加ヘ 3-4 時間放置軟化後細切シ、多量ノ水ヲ加ヘトルエンデ防腐、常溫デ Fucoidin ヲ抽出シタ。4 日後濾過、濾液ヲ減壓下ニ濃縮シタ後少量ノ鹽酸ヲ加ヘテ放置スルトアルギン酸ガ粉末狀ニ沈澱スル。コレヲ濾別シ、獸炭デ脱色、アムモニアデ中和シテ後、動物膜ニ入レテ透析シタモノヲ酒精デ沈澱セシメ、更ニアセトン及ビエーテルト處理シテ乾燥セシメタ。褐灰白色ノ物質デ水ニ溶ケテコロイド溶液トナルガ完全ニ透明ニハナラナカツタ。

定性反應 (+ ハ陽性, - ハ陰性)

游離硫酸基	-
還元性 (FEHLING)	-
Ketose 反應 (SELIWANOFF 及ビ PINOFF)	-
Pentose 反應 (Phloroglucinol 及ビ Orcinol)	?
Methylpentose 反應 (ROSENTHALER)	++
ウロン酸反應 (Naphthoresorcinol)	?
鹽酸ト加熱後 硫酸基	++
同還元性	++

此ノ物質ヲ硫酸ヲ用キテ加水分解シ l-Fucose phenylhydrazone (m. p. 167-8°) ヲ得、更ニコレカラ Fucose ヲ結晶狀ニ分離シタ (m. p. 143°, $[\alpha]_D^{25} = -74.2^\circ$)。又コレカラソノ α -Methylphenylhydrazone (m. p. 179°) 及ビ p-Bromophenylhydrazone (m. p. 177°) ヲ製シテ確認シタ。

定量

Methylpentose (Fucose トシテ)	44.7 %
ウロン酸	1.65 %
鹽酸ニテ加水分解後	
全還元糖 (Fucose トシテ)	46.4 %
硫酸 (SO ₄ トシテ)	28.5 %
灰分	23.7 %
内 SO ₄	12.6 %
Ca	4.72 %

1) Z. f. physiol. Chem. 83 (1913), 171; 94 (1915), 337.

2) 材料ヲ供與サレタ北海道帝大山田教授並ニ神田千代一氏ニ深謝スル。

此ノ結果カラ見テ、ひばまた粘液質ノ含水炭素成分ノ殆ド全部ハ Fucose デアラウト思ハレル。Fucose ト鹽酸加水分解ニヨツテ生ズル硫酸トノ分子比ヲ求メルト

$$\begin{array}{l} \text{Fucose : SO}_4 \\ \frac{44.7}{164} : \frac{28.5}{96} = 1 : 1.09 \end{array}$$

トナリ、大體 1:1 ニ近イ。

灰分中ノ Ca ト SO₄ トノ分子比ヲ同様ニ計算スレバ 1:0.9 トナル。又灰分中ノ SO₄ ノ量ハ加水分解ニヨツテ生ズルモノノ半量以下デアル。コレハ硫酸ノ酸基ノ一方ガエステル結合ヲナシ、他方ガ金屬ト鹽ヲナス爲ニ、灰化ニ際シテ半量ガ揮發シ去ルモノト考ヘラレル。

以上カラ此ノ粘液質ハ大體次ノヤウナ Fucose monosulphate ノ Ca 鹽ガ重合體ヲナシテキルモノカト推測サレル。

あらめ 生ノ材料¹⁾ヲ水洗後細切、0.5% 鹽酸ヲ加ヘ時々攪拌シツツ常溫ニ放置シテ粘液質ヲ抽出シタ。濾過脱色、透析後鹽酸ヲ含ム酒精デ物質ヲ沈澱セシメ、酒精、アセトン、エーテルデ洗ヒ脱水乾燥セシメタ。褐灰白色ノ粉末デ弱イ酸性ヲ呈シ(1% 液ハ pH=3.8)、定性試験ノ結果ハひばまたノ粘液質ト全ク同様デアツタ。

然ルニ定量試験デハ次ノ様ナ著シイ相違ガ見ラレタ。

Methylpentose	10.3 %
鹽酸ニテ加水分解後	
全還元糖 (Glucose トシテ)	88.2 %
硫酸 (SO ₄ トシテ)	6.63 %
灰分	3.72 %

加水分解ニヨツテ生ズル糖ノ檢出ヲ試ミタ結果、多量ノ Glucose phenylosazone (m. p. 207°) ヲ得タ。Ketose 反應ガ何レモ陰性デアル點ト Mannose ガ檢出シ得ラレナカツタ點トカラ見テ、コレハ Glucose カラ生ジタモノト考ヘラレル。尙其ノ外少量ノ Fucose ヲ *p*-Bromophenylhydrazone (m. p. 176-7°) トシテ證明シタ。

以上ノ結果カラあらめ粘液質ハひばまたノト異ナリ、其ノ含水炭素成分トシテ多量ノ Glucose ト比較の少量ノ Fucose トヲ含ムコトヲ知ル。

然ルニ多クノ褐藻ハ貯藏物質ト考ヘラレル Laminarin ナル水溶液性多糖體ヲ含ミ、コレハ加水分解ニヨツテ Glucose ヲ生ズルノデ、此處ニ檢出サレタ葡萄糖ガ Laminarin ニ由來スルモノカ否カヲ決定スル必要ガアル。H. KYLIN ニヨレバ Laminarin ハ麥芽中ニ存スル酵素ニヨリ加水分解ヲ受ケルノデアルガ、此處ニ得ラレタあらめノ粘液質ハ麥芽浸出液ヲ作用セシムルモ全然加水分解ヲ受ケナカツタ故ニ Laminarin ハ混在セヌモノト考ヘラレル。從ツテ Glucose ハ粘液自身ノ構成分

1) 材料ノ抽出ニ盡力サレタ東京文理大下田臨海實驗所助手遠藤庄三氏ニ感謝スル。

フナスモノデアラウ。エステル態硫酸含有量モひばまたノニ比ベテ著シク少イ。此ノ場合硫酸ガ Fucose 又ハ Glucose, 或ハ他ノ何等カノ糖ノ何レニ結合スルカハ明カデナイガ, 前同様ニシテ Fucose ト SO_4 トノ分子比ヲ求メルト 1:1.1 トナリ, ひばまた及ビ *Macrocystis* ノ結果ヲ考慮スレバ, 此ノ場合ニモヤハリ Fusose ト結合シテキルノデハナイカト想像サレル。

ながこんぶ 風乾材料ヲ用キ, あらめノ場合ト略同様ナ操作ヲ經テ粘液質ヲ得タ。弱酸性デ (飽和液ノ $\text{pH}=3$), 游離ノ酸ハ水ニ難溶, **アルカリ**鹽ハ易溶, 還元性無ク, 游離硫酸基ヲ含マズ, Pentose 及ビ Methylpentose 反應ハ陽性, Ketose 及ビ **ウロン**酸反應ハ陰性, 鹽酸ト熱スレバ還元糖ヲ生ジ硫酸基ヲ遊離スル。

定量

Pentose	25.7 %
Methylpentose (Fucose トシテ)	8.2 %
硫酸 (加水分解後, SO_4 トシテ)	6.72 %
全還元糖 (加水分解後, Glucose トシテ)	26.5 %

以上カラ此ノ物質中ニモ多糖體硫酸**エステル**ガ構成分トシテ存在スルモノト考ヘラレルガ, ひばまた及ビあらめノ Fucoidin ト異ナリ, 酸ニヨツテ甚ダ分解サレ難ク, 3 % ノ硫酸ト湯浴上ニ熱スルモ僅カニ 26.5 % ノ糖ヲ生ズルノミデ多量ノ膠狀物質ヲ殘ス。加水分解シテ生ズル糖ノ種類ヲ決定スルタメ, Phenylhydrazine, *p*-Bromophenylhydrazine, α -Methylphenylhydrazine, α -Benzylphenylhydrazine ヲ夫々常溫並ビニ熱時作用センメタ結果少量ノ m. p. 175–6° ノ Phenyllosazone 及ビ m. p. 157° ノ *p*-Bromophenyllosazone ガ得ラレタ。前者ハ Fucose-phenyllosazone (m. p. 176°) ト融點ガ一致シテキルガ, 若シモ Fucose ガ存在スレバ此處ニ用キタ他ノ 3 種ノ Phenylhydrazine ト難溶性ノ Hydrazone ヲ生ズベキ筈デアリ, 又 Fucose ノ Osazone ハ容易ニ生ジ難イカラ, コノ Phenyllosazone ハ Fucose ノ化合物デハナイト思ハレル。又融點 157° ノ *p*-Bromophenyllosazone ハ從來知ラレタ何レノ糖トモ一致シナイ。コノヤウデながこんぶ粘液質ヲ構成スル含水炭素成分ハ未ダ明カデナイ。

以上ノ結果カラ見テ Fucoidin ト呼バレル褐藻ノ粘液質ハ其ノ構成分トシテ糖硫酸**エステル**ノ重合體ヲ含ンデキルコトガ考ヘラレル。筆者¹⁾ハ既ニ褐藻ノ細胞膜質トシテ Cellulose 及ビ**アルギン**酸ガ共通ノ成分ナルコトヲ指摘シタガ, 細胞膜性粘液質ハ褐藻ヲ通ジテ必ズシモ一定シクモノデナク, 其ノ種類如何ニヨツテ化學的ニ多少異ナツテキルモノト考ヘラレル。高等植物ニ於テ細胞膜ヲ形成スル Cellulose 及ビ Pectin ハ共通デアルガ, 細胞膜性粘液ニ於テハ**アラビアゴム**, **トラカントゴム** 其他多クノ場合ニ見ルヤウニ**ウロン**酸化合物ガ共通ニ存在スルニ拘ハラズ, 他ノ成分ハ多少異ナツテキル事實ト良ク類似シタ現象デアルト思ハレル。

綠藻及ビ紅藻ニ於テモ同様ニ多糖體硫酸**エステル**ガ存在スル。是等ニ於テ此ノ物質ハ細胞膜間ヲ填充スル状態ヲナシテ出現シ, 多クハ溫湯ニヨツテ溶出スルコトガ

1) 本誌 46 (1932), 339.

出來ル。眞正紅藻類デハ粘液狀（つのまた、ふのり）又ハ寒天狀（てんぐさ、すぎのり）ヲナシ、Bangiales（あさくさのり）及ビ綠藻（あをのり）デハ粘度ノ低イ粘液狀ノ物質トシテ得ラレル。硫酸基ト結合スル糖ハ褐藻ト異ナリ、恐ラク眞正紅藻デハ *d*-Galactose, あさくさのりデハ *d, l*-Galactose デアルガ、あをのりデハ未ダ明カデナイ。

注意ニ値スルト思ハレルノハあをのりニ於テ海産ノモノト淡水産（日光）ノモノト有機硫酸ノ含有量ガ次ノ如ク著シク異リ、淡水産ノガ小デアルコト、及ビかはのりノ如キ純淡水藻ニハ全クコレヲ缺クコトデアル。

あをのりノ有機硫酸含有量¹⁾（乾燥物質ニ對スル %）

海産 6.04

淡水産 3.66

是等綠藻及ビ紅藻ノ物質ニ就イテハ別ニ報告スル豫定デアル。

終始懇篤ナル指導ヲ賜ツタ恩師柴田桂太教授ニ深謝シ、又研究費ノ補助ヲ與ヘラレタ日本學術振興會ニ厚ク感謝スル次第デアル。

東京文理科大學植物學教室

Résumé.

1. From 3 species of brown algae, *Fucus evanescens*, *Eisenia bicyclis* and *Laminaria angustata*, a mucilaginous substance forming the content of the mucilage-passage, was prepared and its chemical properties were examined.

2. On the basis of findings that the mucilage of *Fucus* is acid in nature and that both of its components, fucose and sulphate, exist approximately in an equimolecular ratio, the substance is considered as a polymer of the acid fucose monosulphate.

The mucilage of *Eisenia* seems to be more complex in nature. Upon hydrolysis it yielded in addition to free sulphate and fucose a considerable amount of glucose. Although scarcely decisive, the analytical data, that the molecular ratio of fucose to organic sulphate is nearly 1:1, makes the supposition probable, that the sulphuric acid is bound to fucose as an acid monosulphate.

The mucilage of *Laminaria*, which differs from those of *Fucus* and *Eisenia* in being highly resistant to acid hydrolysis, gives rise to free sulphate and sugars on hydrolysis, whereby, however, neither fucose nor glucose could be as yet detected.

3. As far as the above observations go, it may be concluded with certainty, that the mucilaginous substances obtainable from different species of brown algae are not of the same chemical nature. The

1) 金子睦夫氏定量。

bearing of these substances on the mucilage of higher plants is discussed.

Crepis capillaris WALLR. ニ於ケル核分裂ノ週期性^{1) 2)}

小 野 記 彦

3 挿 圖 附

HUMIHIKO ONO: Periodicity of the Nuclear Divisions in
Crepis capillaris WALLR.

Received March 31, 1937.

核分裂及ビ細胞分裂ノ週期性ニ關スル問題ハ極メテ古クカラ多クノ研究者ニヨリ種々ノ植物ニ就イテ研究サレテキル。高等植物ノミニ關シテモ KARSTEN (1915, 1918) ノ生長點ニ於ケル研究, LEWIS (1901), KERICOTT (1904), KARSTEN (1915), FRIESNER (1920), STALFELT (1922), ABELE (1926), KOJIMA (1928) 等ノ根端細胞ニ於ケル研究ガアル。是等ノ人達ニヨツテ研究サレタ材料ニ於テハ大體1日ノ間ニ2回又ハ3回ノ極大値ト極小値トヲ有スル週期性ヲ示スコトニ於テ一致シテキルガ、其ノ他ノ詳細ノ點ニ關シテハ未ダ十分ナ一致ヲ示スニハ至ツテキナイ。

本著者ハたんぽぽ類ニ於ケル細胞遺傳學ノ研究中、根端ニ於ケル分裂像ノ多少及ビ花粉母細胞ニ於ケル分裂ノ時期ガ、ソノ材料ヲ固定シタ時期ニヨツテ著シク異ナルコトニ注意シタ。最近必要ナル分裂像ヲ多數ニ得ルタメニソノ分裂ノ週期性ヲ知ル必要ヲ生ジタノデ、根端ニ於ケル分裂像ニ就イテ、ソノ週期性ノ調査ヲ行ツタ結果、極メテ明瞭ナ週期性ガ觀察サレタ。ソノ結果ヲココニ報告スル。花粉母細胞ノ分裂週期性ニツイテモ詳細ナ調査ヲ行ヘバ興味アル結果ヲ得ルコトガ豫想サレルガ、コレニ就イテハ將來ノ研究ニ讓ルコトニスル。

材料及ビ研究方法

材料トシテ選ンダ植物ハ當教室遺傳學研究室保管ノ *Crepis capillaris* WALLR. (ベルリン・ダーレム植物園ヨリ木原氏ガ初メテ持歸ツタモノ) ノ小石川植物園遺傳畑ニ逸出シタノヲ1936年秋5寸鉢ニ移植シタモノデアツテ、是等ヲ1936-37年ノ冬期、霜除ケノ下デ越冬セシメタ。實際根端ヲトツタ植物ハソノ内ノ5株デアル。1937年3月7日ノ午前9時30分ヨリ始メテ、ソノ後1時間毎ニ根端ヲ NAVASHIN 液デ固定シタ。コノ時材料ハ日中ハ戶外ニ置キ、夜ハ室内ニ持ち込ンダ。固定ニ用

1) Cytological Studies in Cichorieae, I.

2) Contributions from the Divisions of Plant-Morphology and of Genetics, Botanical Institute, Faculty of Science, Tokyo Imperial University, No. 190.