フノランのアルカリ処理による構造変化*

藤 木 寛 之

(長崎県立女子短期大学)

昭和 46 年 6 月 21 日 受 理

Changes in the Structure of Funoran by Alkaline Treatment (The Mucilage of *Gloiopeltis tenax*, Japanese Mafunori)

By Hiroyuki FUJIKI

Nagasaki Prefectural Women's Junior College

After treatment of funoran with alkaline borohydride, the sulfate content decreased to 13.1% (originally 16.4% as SO_3) and the anhydrogalactose content increased to 24.6% (originally 19.2%). The alkali treated funoran (AF) could be fractionated into two fractions, P and S. P was precipitated from a 0.25% aqueous solution with addition of 5% potassium chloride. The ratio of P to potassium chloride-soluble fraction (S) was 87 : 13. There was a considerable difference of infrared spectrum and anhydrogalactose content between P and S. The infrared spectrum of funoran indicating absorption bands at *ca.* 1240 and 820 cm^{-1} both before and after alkaline treatment was characteristic of ester sulfates. It was suggested from the existence of a fairly sharp band 820 cm^{-1} in the infrared spectrum of P that the major ester sulfate to be stable to alkaline treatment was attached to C-6 hydroxyl groups. And the alkali-stable ester sulfate could be situated on the C-6 of 1,3-linked D-galactose residue of funoran by the fact that D-galactose 6-sulfate and a good yield of agarobiose dimethyl acetal were isolated after partial hydrolysis and methanolysis of P, respectively.

(Received June 21, 1971)

緒 言

紅藻類粘質多糖類の化学構造については、共通的な基本構造が認められている^(1,2)。すなわち、1,3-位で結合する β -D-ガラクトース残基と、1,4-位で結合する α -ガラクトース残基が、交互に反復して鎖状構造を形成し、後者は紅藻の種類によって D または L 系列に属し、そのすべてが 3,6-アンヒドロ化されているか、あるいは部分的にアンヒドロ化されている。フノリの粘質多糖類フノランは、化学構造的には硫酸基含量の多い点においてカラゲナンに、またアガロピオースを主反復単位とする点⁽³⁾では寒天に類似していることが指摘されている。しかし、その水溶液は高粘性を示すが、ゲル形成能に欠けることが、前記 2 種の多糖類とは性状を異にし、硫酸基の結合位置についても明らかではない。著者は、フノランの化学構造に関する知見を得るために、前報⁽⁴⁾では第

4 級アンモニウム塩を用いて 3 画分に分別し、フノランが不均一な多糖類であることを示したが、本報告では水素化ホウ素ナトリウム存在下にフノランのアルカリ処理を行ない（以下アルカリ処理と略記）、その影響を硫酸基およびアンヒドロ糖含量の変動、IR スペクトル、酸加水分解生成物のペーパークロマトグラフィーなどから検討した。その結果、アルカリ処理によりフノランが塩化カリウムで性状の異なる 2 成分に分別されることがわかり、さらにその画分の部分加水分解生成物から、D-ガラクトース 6-硫酸を単離し、アルカリに安定な硫酸基の結合位置を推定した。また過ヨウ素酸化を試み、アルカリ処理によりアンヒドロ糖を生じるような糖残基の存在の可能性についても考察したので報告する。

実験方法

1. 試料 長崎県上五島小値賀町で採取したマフノリ (*Gloiopeltis tenax*) 原藻を直ちに持ち帰り、原藻に

* フノリに関する研究 (第 4 報)。

付着している土砂その他の不純物を除き、手早く水洗後、すのこ上にひろげて日乾、漂白したものを試料とした。

2. 粘質多糖類の調製 試料に 10 倍量の水を加えて 1 夜放置後、沸騰水浴上に 3 時間加熱し、セライト層を通して濾過した透明な濾液を 40°C 以下で減圧濃縮し、1N ヨウ化ナトリウムおよびメタノールを用いて多糖類を沈殿させる。これをテトロン布で濾過し、さらに 1N ヨウ化ナトリウム溶液に溶解、メタノールによる沈殿生成の操作を反復、その間 2~3 回活性炭で脱色し、最後にメタノールおよびエーテルで洗浄し、デシケーター中で真空乾燥して、白色粉末状の Na 塩を得た。原藻 100 g から、34.3 g の粘質多糖類 Na 塩 (NF) が得られた。

$[\alpha]_D = -17.8^\circ$ ($c=0.58$, H_2O)

3. NF のアルカリ処理および塩化カリウムによる分別 Rees⁽⁶⁾ の方法に準じて、NF についてアルカリ処理を行ない、アルカリ処理フノラン (AF) を塩化カリウムにより分別した。第 1 図に、その方法を示す。

第 1 図 フノランのアルカリ処理および塩化カリウムによる分別

4. 定量法 硫酸基は、重量法によった。すなわち、3% 塩酸による加水分解で生じた SO_4^{2-} を硫酸バリウムとして分析した。3,6-アンヒドロ-L-ガラクトース (Agal) は、Yaphe⁽⁶⁾ のレゾルシノール法により、またガラクトース (Gal) は試料を 1N 硫酸で加水分解後、ペーパークロマトグラフィーにより分離し、Wilson 法⁽⁷⁾ で定量した。展開剤は *n*-ブタノール：ピリジン：水 (6:4:3)、濾紙は東洋濾紙 No. 51, 40×40 cm を用いた。定量の際、試料は五酸化リンを用いて、減圧下 60°C に 30 時間以上保って充分乾燥した。また Agal および Gal の標品としては、次のものを用いた。

Agal：荒木ら⁽⁸⁾ の方法により、市販寒天末 (和光純薬) のメルカプトリシスにより得られた 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースジエチルメルカプタール (mp 110~111°C) を Yaphe⁽⁹⁾ の方法で、脱メルカプタンを行なって用いた。

Gal：D-ガラクトースの特級品 (和光純薬) を用いた。

過ヨウ素酸の定量は、Fleury-Lange 法⁽¹⁰⁾ によった。

5. ペーパークロマトグラフィー 東洋濾紙 No. 51 を用い、上昇法で行なった。展開剤は *n*-ブタノール：酢酸：水 (50:12:25) および *n*-ブタノール：エタノール：水 (3:1:1、これは 3% のセチルピリジニウムクロリド [CPC] を含む)⁽¹¹⁾ を用い、発色剤としては *p*-アニンジン塩酸塩のブタノール溶液⁽¹²⁾ を用いた。

6. 過ヨウ素酸酸化 NF をメタ過ヨウ素酸ナトリウム溶液中、室温、暗所で酸化して酸化フノランを調製し、NF のアルカリ処理法に準じて、酸化フノランのアルカリ処理生成物を得て、それぞれについて Agal の定量を行なった。

7. D-ガラクトース 6-硫酸の標品 そのブルシン塩 (生化学工業) から、第 2 図に示す方法で Na 塩として用いた。

第 2 図 D-ガラクトース 6-硫酸・ナトリウム塩の調製

8. 重合度 Peat ら⁽¹³⁾の方法によって測定した.

9. IR スペクトル 各試料を KBr 錠剤法により, 日本分光製赤外分光光度計 (DS-301) で測定した.

実験結果および考察

1. NF のアルカリ処理

NF を水素化ホウ素ナトリウムで還元し, さらに過剰の水素化ホウ素ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを加えて, 1N の濃度に調整し, 80°C においてアルカリ処理を行なうと, 漸次 Agal が増加して 6~7 時間で一定値に達するので, 第 1 図に示すように処理時間を 8 時間とした. 処理後反応液の 1 部をとり, 24 時間透析した外液について Agal を検したが, その存在は認められなかった. NF 2g から, 1.46g の AF が得られた.

2. AF の塩化カリウムによる分別

第 1 図に示すように, 0.25% AF 溶液に塩化カリウムを 5% 濃度になるようにかくはんしながら加え, 室温に 1 時間放置後遠心分離 (3500rpm) すると, ゲル状の沈殿部と上澄に分別される. 上澄は, 透析後 Na 塩として回収し (画分 S), 沈殿部は 10% 塩化ナトリウム溶液に溶解, 透析, 塩化カリウムによる沈殿生成の操作を 3 回反復して, Na 塩として精製した (画分 P). 画分 P と S の比率は, 87:13 であった. また AF の分別効果を, 上記と同条件で数種の塩類を用いて検索した結果, Rb⁺ も K⁺ と同様の挙動を示すが, Li⁺, Na⁺, Cs⁺, NH₄⁺ などは無効であった. さらに画分 P について, その 0.25% 溶液に塩化カリウムを 3% 濃度になるように加え, 室温で 1 夜放置後遠心分離すると, ゲル状の沈殿部と上澄に分別されるので, 常法により精製して, 画分 PP (沈殿部) と PS (上澄) を得た. 画分 PP と PS の比率は, 92:8 であった. このような塩類による分別を NF についても種々試みたが, 効果は認められなかった.

AF のカチオンに対する挙動は, カラゲナン⁽¹⁴⁾ と類似点が認められて興味深い. しかし, κ -カラゲナンでは Cs⁺, NH₄⁺ などでもゲル形成に有効であること⁽¹⁵⁾, AF では比較的高濃度の塩類を必要とすることなどの点が異なり, NF のアルカリ処理により分別効果が現われる点では, むしろ λ -カラゲナンと μ -カラゲナンの関係⁽¹⁶⁾ に類似している.

Painter⁽¹⁷⁾ は, 単糖硫酸エステル種々の金属塩についてペーパークロマトグラフィーを行ない, その R_f 値に差異が認められることから, それら塩類の溶解度はカ

チオンの hydration number と相関関係があり, 同様のことが各種カチオンの存在下における硫酸多糖類の溶解度の差異の要因の一つとして考え得ることを指摘しているが, AF のゲル形成におけるカチオンの選択性については, Cs⁺, NH₄⁺ などが無効であることなどから, hydration number との関係は明らかではないので, これについてはさらに検討を進めたい. また画分 P が, PP と PS の 2 画分に分別されたことは, 画分 P が種々の濃度の K⁺ により, さらにいくつかの画分に分別される可能性を示唆するものと考えられるが, 画分 S が均一かどうかの問題とも合わせて検討中であり, 本報告では画分 PP および PS については, Agal の定量値のみを示した.

しかし, AF が K⁺ により主画分として, 性状の異なる画分 P と S の 2 成分に分別されることから, NF が少なくともアルカリ処理により, P と S を生じるような構造の 2 成分からなる不均一な多糖類であることが推察される. また NF と AF との K⁺ に対する性状の差異が, アルカリ処理に起因することは明らかである.

3. Agal, Gal, 硫酸基の定量

NF, AF および AF の各画分について得られた分析結果を, 第 1 表に示す.

第 1 表 各画分の分析値 (対無水物 %)

画 分	Agal	Gal	SO ₃	モル比*
NF	19.2	41.7	16.4	1.93
AF	24.6	36.8	13.1	1.33
P	28.8	36.4	12.7	1.12
S	18.2	40.8	14.6	1.99
PP▲	29.3	—	—	—
PS▲	24.4	—	—	—

* Gal/Agal, ▲ Agal のみ定量.

i) Agal: NF のアルカリ処理により, Agal は約 28% 増加した. また AF の各画分について比較すると, P>S, PP>PS で, いずれも Agal が K⁺ によるゲル状の沈殿部に集積される傾向が認められ, 特に画分 P と S との間には, その含量にかなりの差異が認められた.

ii) Gal, 硫酸基およびモル比 (Gal/Agal): Agal がアルカリ処理により増加するのに対して, Gal および硫酸基は減少した. また Gal と Agal とのモル比は, AF<NF で, アルカリ処理による Agal の増加に伴い減少するが, 画分 S は P に比較して著しく高い値を示し, 硫酸基含量では, P, S 両画分到大差は認められな

った。

アルカリ溶液中における単糖硫酸エステルの硫酸基の脱離については, Percival⁽¹⁸⁾ により明らかにされている。すなわち, 糖環において硫酸基に隣接したトランス配置の水酸基があるか, あるいは C-6 位に硫酸基が結合していて, 遊離の水酸基が C-3 位に存在する場合には, その硫酸基はアルカリに不安定で, このような硫酸基をもつ糖残基からは, 加水分解によりアンヒドロ糖を生じる。この原理はその後, アルカリに対するエステル硫酸基の安定性を検討することにより, 硫酸多糖類の硫酸基の結合位置を推定する実験方法として, 広く試みられている。たとえば Rees⁽⁵⁾ は, ポルフィラン分子中の 1, 4- 位で結合する L-ガラクトース 6-硫酸残基が, アルカリ処理により定量的に 3, 6-アンヒドロ-L-ガラクトースを生じることから, その分析に応用している。このような処理を NF に適用したのであるが, アルカリによる多糖類の分解は, 還元性末端から起こると考えられるので⁽¹⁹⁾, 分解に伴う硫酸基の脱離を可及的に避けるために, あらかじめ水素化ホウ素ナトリウムで NF を還元し, さらに過剰の水素化ホウ素ナトリウムの存在下にアルカリ処理を行なった。

分析結果からは, 増減した Agal と硫酸基とのモル関係に定量的な一致は認められなかったが, NF では全硫酸基の 80% 近くまでがアルカリに安定な位置に結合し, さらにその分子中にはアルカリに不安定な糖硫酸エステル残基が存在し, この残基から Percival⁽¹⁸⁾ の原理に従って Agal が生成したものと推察される。また画分 P と S は, K^+ によるゲル形成能において性状を異にしているが, 両画分の硫酸基含量には著しい差異が認められないことから, Agal 含量および Gal と Agal とのモル比の大小などが, ゲル形成能に影響をおよぼす要因と考えられる。

4. IR スペクトル

i) **NF および AF** : 第 3 図に NF, AF の IR スペクトルを示した。硫酸多糖類の IR スペクトルにおいては, そのエステル硫酸基は 1240 cm^{-1} 近辺に $S=O$ 伸縮振動にもとづく吸収を示し, さらに硫酸基の結合位置によって, 特異的な吸収が 1000 cm^{-1} 以下の領域に現われる^(20,21)。硫酸基が糖の第 1 級 OH に結合する場合は 820 cm^{-1} , 第 2 級 OH に結合する場合は equatorial 配向が 830 cm^{-1} に, axial 配向が 850 cm^{-1} にそれぞれ現われる。また 3, 6-アンヒドロ-ガラクトース 2-硫酸にもとづ

第 3 図 NF, AF の IR スペクトル (KBr)
1: NF, 2: AF.

く吸収が 805 cm^{-1} 近辺に認められるという⁽²²⁾。NF および AF は, ともに 1240 cm^{-1} 近辺に硫酸基の吸収を示し, NF にみられる 820 cm^{-1} 近辺の吸収が, アルカリ処理によっても消失しないことがわかった。これは, エステル硫酸基の大半は, アルカリに安定であることを示唆するものと考えられ, 前述の硫酸基の分析結果からの推論とも一致した。

ii) **画分 P および S** : 第 4 図に示したように, 画分 P と S では, $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ および $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ の領域に多少の差異が認められた。両者とも, 1240 cm^{-1} 近辺に吸収を示す点は同一であるが, 画分 P では 820 cm^{-1} に比較的鋭敏な吸収がみられるのに対して, 画分 S では 820 cm^{-1} 近辺にやや幅広い吸収が認められた。これは, 画分 P と S の糖硫酸エステル残基の差異に起因するもので, ともに第 1 級 OH に結合する硫酸基をもつが, 特に画分 S には, 他の型の硫酸基が混在することを示唆するものではないかと考えられる。また第 3 図および 4 図の IR スペクトルにおいて, NF は画分 P に類似し, AF は画分 S に類似していることが認められた。先に, NF はアルカリ処理により画分 P を生じるような構

第 4 図 画分 P, S の IR スペクトル (KBr)
1: P, 2: S.

造のもの(P')と、画分Sを生じるような構造のもの(S')との2成分からなるものと推定したが、PとSの比率(87:13)からみて、NF構成の主成分はP'と考えられる。NFとPのIRスペクトルが類似しているのは、P', P, S'はいずれも構造上大差がないことを示すものであり、AFとSが類似しているのは、S'のアルカリ処理により生じたSの構造上の特徴が、AFのIRスペクトルに影響をおよぼしたためと推察される。なお画分Pの分別により得られたPPおよびPSのIRスペクトルは、Pとほとんど一致し区別ができなかった。

5. ペーパークロマトグラフィー

画分PおよびSを1N硫酸で22時間加水分解後、炭酸バリウムで中和し、生じた硫酸バリウムの沈殿を濾過し、濾液をイオン交換樹脂処理(Amberlite IR-120およびIR-45)により中性糖区分を得た。これを40°C以下で減圧濃縮して、ペーパークロマトグラフィーで検索した結果を第5図に示す。両画分ともに構成糖の種類はNFと同一であるが、スポット3に相当する単糖の含量にかなり差異があるものと考えられる。クロマトグラム

第5図 画分P, Sの酸加水分解生成物(中性区分)のペーパークロマトグラフィー

3*: フコース(?), 4*: 5-オキシメチルフルクトール.
展開剤 n-ブタノール:酢酸:水=50:12:25.
発色剤 p-アニシジン塩酸塩ブタノール溶液.

村⁽²⁸⁾はフコースと同定している。

6. 画分Pの部分加水分解およびメタノリシス

画分P 3gに、0.3N硫酸150mlを加えて沸騰水浴上で5時間加水分解し、炭酸バリウムで中和、生じた硫酸バリウムの沈殿を濾過し、濾液をAmberlite IR-120(H型), IRA-400(CH₃COO型)に通し、酸性成分を吸着したIRA-400カラムを0.5N硫酸1lで溶出した。これを炭酸バリウムで中和、硫酸バリウムの沈殿を濾過し、濾液を濃縮して再びIR-120(H型)に通し、水を加えて留出液が中性になるまで蒸留を反復する。ついで、これをIR-120(Na型)を用いてNa塩とし、活性炭カラム(2.5×14cm)に注ぎ水で溶出した。溶出液2.3lを減圧下40°Cで濃縮した液についてペーパークロマトグラフィーを行なうと、Rgal(ガラクトースに対する相対移動率)が0.48および0.08の2個のスポットが認められた。Rgal 0.08のスポットは少糖類、0.48のスポットは単糖と考えられるので、さらにペーパークロマトグラフィー(40×40cmの厚手濾紙を使用)により、Rgal 0.48に相当する部分を切り取り水で溶出、アルコールによる沈殿、洗浄ののちエーテルで洗浄乾燥して、精製単離した(Pgal)。画分P 3gから、Pgalが28mg得られた。Pgalについて検索した2,3の性状は、次のとおりである。

i) Pgalの酸加水分解生成物をペーパークロマトグラフィーで検すると、ガラクトースの単一スポットが認められる。また $[\alpha]_D^{20} = +46.6^\circ$ ($c=0.16$, H₂O), および重合度⁽¹³⁾は1であることから、PgalはD-ガラクトースの誘導体と考えられる。

ii) Pgalのペーパークロマトグラフィーの結果は、第6図から明らかなように、標品のD-ガラクトース6-硫酸と一致した。そのRf値は、展開剤(I)ではガラクトースよりも小さく、CPCを含む(II)においては大きな値を示し、ガラクトース硫酸エステルに共通的に認められるクロマトグラフ的挙動^(11,17)を示す。

iii) IRスペクトルは第7図に示すように、硫酸基の吸収が1220~1260 cm⁻¹に認められ、さらに820 cm⁻¹には第1級OHに結合する硫酸基にもとづくと考えられる特異的な吸収がみられることなど、PgalはD-ガラクトース6-硫酸とよく一致した。

これらの性状から、画分Pの部分加水分解により得られた酸性単糖は、D-ガラクトース6-硫酸と同定した。このことは、画分PのIRスペクトルで、820 cm⁻¹の

第 6 図 Pgal のペーパークロマトグラフィー

A: D-ガラクトース 6-硫酸+ガラクトース, B: Pgal.

*: ガラクトース.

展開剤 (I) n-ブタノール: 酢酸: 水=50: 12: 25.

(II) n-ブタノール: エタノール: 水=3: 1: 1

(3% CPC を含む).

発色剤 p-アニジジン塩酸塩ブタノール溶液.

第 7 図 Pgal の IR スペクトル (KBr)

1: D-ガラクトース 6-硫酸(標品), 2: Pgal.

吸収が D-ガラクトース 6-硫酸における第 1 級 OH に結合する硫酸基に由来するものであると考えられ、画分 P の主要な糖硫酸エステル残基が、D-ガラクトース 6-硫酸であることを示唆するものであろう。従って、これが AF の構成成分としても存在し、AF は NF のアルカリ処理により得られたのであるから、D-ガラクトース 6-硫酸は、本来アルカリに安定な糖硫酸エステル残基として、NF 分子中に存在するものと推定した。

また平瀬⁽⁹⁾の方法により、画分 P 3g を部分メタノリシスしてイオン交換樹脂処理を行ない、メタノリゼート中性区分が 1.87g 得られた。この中性区分について活性炭クロマトグラフィーを行ない、水および段階的に高濃度のエタノール溶液で展開し、ペーパークロマトグラフィーで検すると、主画分としてアガロビオースジメ

チルアセタールの単一スポットを示す区分 (5% エタノール溶液溶出分) が、1.08g 得られた。これは、中性区分の 57.7% に相当する。アガロビオースジメチルアセタールは、これを 0.02N 硫酸で沸騰水浴上 2 時間加水分解して得られるアガロビオースを、フェニルオサゾン (mp 220°C) として確認した。部分メタノリシスの結果は、画分 P の主反復単位がアガロビオースであることを示すものであり、部分加水分解の結果などを考慮すると、前述した NF 分子中のアルカリに安定なエステル硫酸基は、第 8 図の (a)、あるいは (b) に示されるように、1, 3-位で結合する D-ガラクトース残基の C-6 位に結合しているものと推察される。これは、Rees⁽¹⁶⁾ が提出したアガロビオース残基の C-6 位に結合しているであろうとの推論とも一致した。このような構造は Percival⁽¹⁸⁾ の原理からも、アルカリに対して安定であることがわかる。なお本実験では、多糖類の部分加水分解により糖硫酸エステルを単離同定したのであるが、加水分解の過程でその硫酸基が転移するかどうかの検討は行っていない。しかし、Clancy ら⁽²⁴⁾ によれば、そのような転移反応は認められないという。

第 8 図 アルカリに安定な糖硫酸エステル残基の構造

7. NF の過ヨウ素酸酸化

NF 600mg を 50ml の水に溶解し、これに 0.1M メタ過ヨウ素酸ナトリウム溶液 50ml を加えて 100ml とし、室温、暗所で酸化を行ない、経時的に過ヨウ素酸の消費量⁽¹⁰⁾を測定した。第 2 表 (a) に示すように、40 時間後ヘキソース残基当り 0.18M の過ヨウ素酸が消費されて酸化が完了するので、NF 1g を同条件で酸化したのち、過剰の過ヨウ素酸をエチレングリコールを加えて分解し、透析によりヨウ素酸を除いた。この酸化 NF 溶液を、第 1 図の方法で水素化ホウ素ナトリウムにより還元し、その 1 部を分取し、透析後常法により Na 塩として回収した (OF)。他の 1 部は、さらにアルカリ処理を行ない、OF と同様に Na 塩として精製した (OAF)。OF および OAF についての Agal 定量結果を第 2 表 (b) に示す。

第 2 表 (a) に示すように、ヘキソース残基当りの過

第 2 表 フノランの過ヨウ素酸酸化
(a) 過ヨウ素酸消費量

反 応 時 間 (hr)	12	22	35	40	48	63
ヘキソース残基 当りの消費モル数	0.13	0.15	0.17	0.18	0.18	0.18

(b) Agal 含量 (対無水物 %)

酸化フノラン (OF)	18.4
酸化フノランのアルカリ 処理生成物 (OAF)	20.8

ヨウ素酸消費量が 0.18M にすぎないのは, 1,3-位で結合する Gal 残基および 1,4-位で結合する Agal 残基が, NF の主要な構成糖であることに起因するものと考えられる. また, NF に存在すると思われるアルカリ処理により Agal を生じるような残基が, すべて過ヨウ素酸により酸化を受けるものとすれば, OF のアルカリ処理による Agal の増加は認められないはずであるが, 第 2 表 (b) から明らかなように, OAF では Agal 含量に約 13% (対 OF) の増加がみられた. しかし, その増加率は NF のアルカリ処理による Agal の増加率にはおよばない. また OAF について, AF の場合と同条件で塩化カリウムによる分別を試みたが, AF にみられるようなゲル状の沈殿が生成しないことなどから考えて, 上記の残基には, 過ヨウ素酸により酸化を受けるものと, 抵抗性を示すものとの 2 種類が存在するものと推察される. このような残基としては, 1,2-あるいは 1,4-位で結合する L-ガラクトースの硫酸エステルが考えられ, 画分 P の部分メタノリシスにより, アガロビオースジメチルアセタールが好収量で得られたことなどから, 1,4-位の結合様式の可能性が強く, それがアルカリ処理により 1,4-位で結合する Agal へ変化するものと考えられる. 第 9 図に, その推定構造を示した. 第 9 図の a, b, c は, いずれもアルカリ処理により Agal あるいはその誘導体

a : $R_1 \cdot R_2 = H, R_3 = SO_3^-$,
b : $R_1 \cdot R_3 = H, R_2 = SO_3^-$,
c : $R_1 \cdot R_3 = SO_3^-, R_2 = H$.

第 9 図 アルカリ処理により 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースを生じる糖残基の構造

が, a および c の第 1 級 OH に結合する硫酸基の吸収は, D-ガラクトース 6-硫酸の硫酸基の吸収と重複し, アルカリ処理により消失すると考えられるので, a のような残基が NF に存在するとしても, IR スペクトルからは明らかにできないので, 他の方法によらなければならない. 従って, このことから画分 P の 820 cm^{-1} の吸収は, D-ガラクトース 6-硫酸の硫酸基にもとづくという推論が支持されよう. しかし, b, c における第 2 級 OH に結合する硫酸基の吸収は認められず, またアルカリ処理により脱離した硫酸基と, 生成した Agal との間のモル関係, さらに NF の構成糖として Gal, Agal 以外に第 5 図の 3 に相当する単糖やウロン酸が存在することなど, 解明すべき点も多いので, これらに関して今後さらに検討する必要がある.

要 約

マフノリ (*Gloiopeltis tenax*) 原藻から熱水抽出により調製した粘質多糖類フノラン (NF) について, アルカリ処理による影響を検討して次の結果を得た.

(1) アルカリ処理をしたフノラン (AF) は, 塩化カリウムによりゲル状の沈殿部 (画分 P) と上澄 (画分 S) の 2 成分に分別される. また 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトース含量, 構成糖のペーパークロマトグラフィー, IR スペクトルなどの比較から, 画分 P と S は性状を異にし, フノランが少なくともアルカリ処理により, P と S を生じるような構造の 2 成分からなる不均一な多糖類であろうと推察した.

(2) アルカリ処理により硫酸基は減少し, 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースが増加するが, フノラン分子中の全硫酸基の 80% 近くまではアルカリに安定であり, 画分 P の部分加水分解生成物から, D-ガラクトース 6-硫酸の単離および部分メタノリシスにより, アガロビオースジメチルアセタールが好収量で得られたこと, さらに IR スペクトルの結果などから, フノラン分子中のアルカリに安定な主要な硫酸基は, 1,3-位で結合する D-ガラクトース残基の C-6 位に結合しているものと推定した. また, フノランを過ヨウ素酸により酸化して得られた酸化フノラン (OF) と, 酸化フノランのアルカリ処理生成物 (OAF) とのアンヒドロ糖含量の比較から, アルカリに不安定で 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースを与えるような糖硫酸エステル残基の存在の可能性を認めたので, これらについて考察を加えた.

を生じるが, 過ヨウ素酸によって酸化を受けるものは a であり, b および c はともに抵抗性を示す. これらの残基は IR スペクトルにおいて, それぞれ硫酸基の結合位置の種類に対応した特異的な吸収を示すべきである

終りに、本研究に終始御指導、御鞭撻をいただいた阿久根了先生、九州大学農学部渡辺忠雄教授、豊水正道教授、種々の有益な御助言をいただいた水産大学校田川昭治助教授に厚く御礼申し上げます。また IR 測定に御便宜をはかっていただいた長崎大学薬学部菊谷元資教授、徳安清親助教授ならびに分析室の方々に深謝致します。

本報告の概要は昭和46年4月1日、日本農芸化学会大会において発表した。

- (1) N. S. Anderson, T. C. S. Dolan and D. A. Rees : *Nature*, **205**, 1060 (1965).
- (2) 平瀬 進 : 日本水産学会海藻の生化学シンポジウム講演要旨集, 日本大学農獣医学部, p. 15 (1968年4月).
- (3) S. Hirase, C. Araki and T. Ito : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 428 (1958).
- (4) 藤木寛之 : 長崎県立女子短期大学研究紀要, **16**, 51 (1969).
- (5) D. A. Rees : *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5168.
- (6) W. Yaphe : *Anal. Chem.*, **32**, 1327 (1960).
- (7) C. M. Wilson : *ibid.*, **31**, 1199 (1959).
- (8) C. Araki and S. Hirase : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 463 (1953).
- (9) W. Yaphe : *Nature*, **183**, 44 (1959).
- (10) P. F. Fleury and J. Lange : *J. Pharm. Chim.*, **17**, 107, 196 (1933).
- (11) D. A. Rees : *Nature*, **185**, 309 (1960).
- (12) L. Hough, J. K. N. Jones and W. H. Wadman : *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1702.
- (13) S. Peat, W. J. Whelan and J. G. Roberts : *ibid.*, **1956**, 2258.
- (14) D. B. Smith and W. H. Cook : *Arch. Biochem. Biophys.*, **45**, 232 (1953).
- (15) D. A. Rees : *Advan. Carbohydrate Chem.*, **24**, 267 (1969).
- (16) N. S. Anderson, T. C. S. Dolan, C. J. Lawson, A. Penman and D. A. Rees : *Carbohydr. Res.*, **7**, 468 (1968).
- (17) T. J. Painter : "Proceedings of the 5th International Seaweed Symposium," ed. by E. G. Young and T. L. McLachlan, Pergamon Press, 1966, p. 305.
- (18) E. G. V. Percival : *Quart. Rev.*, **3**, 369 (1949).
- (19) R. L. Whistler and J. N. BeMiller : *Advan. Carbohydrate Chem.*, **13**, 289 (1958).
- (20) A. G. Lloyd, K. S. Dodgson, R. G. Price and F. A. Rose : *Biochim. Biophys. Acta*, **46**, 108 (1961).
- (21) A. G. Lloyd and K. S. Dodgson : *ibid.*, **46**, 116 (1961).
- (22) N. S. Anderson, T. C. S. Dolan, A. Penman and D. A. Rees : *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 602.
- (23) 中村武彦 : 日水誌, **23**, 647 (1958).
- (24) M. J. Clancy and J. R. Turvey : *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2953.