

# 海藻の生理化学的研究

## II 浅草海苔, ふくろふのり, ほんだわら, 青海苔の低分子量炭水化物について\*

敦賀花人・新田忠雄

### BIOCHEMICAL INVESTIGATIONS OF THE MARINE ALGAE

#### II Low-molecular Carbohydrates in *Porphyra tenera*, *Gloiopeltis furcata*, *Sargassum enerve* and *Enteromorpha intestinalis* Hanato TSURUGA, Tadao NITTA

*Porphyra tenera*, *Gloiopeltis furcata*, *Sargassum enerve* and *Enteromorpha intestinalis*, collected in Hiroshima Bay from Jan. to Mar. 1956, were analyzed chemically, and in 80% ethanolic extracts of these algae, we found a polyhydric alcohol; an oligosaccharide; glucose and mannitol; glucose, fructose, sucrose; respectively.

さきに著者等は浅草海苔, 青海苔及びアヲサについて温度変化及び干出がそれ等の営む同化作用及び呼吸作用に著しい影響を与えることを明らかにしたが、今後更に有用藻類の生理についての研究を進めて行く上には代謝作用に直接的関係があると考えられる成分を一応検討して置く必要があると考えた。海藻中に含有される各種の成分については既に大谷<sup>27)</sup>, 富士川<sup>32)</sup>, 高橋<sup>31)</sup>, Blinks<sup>7)</sup>, Fogg氏等の著書に数多の記載があり、又最近では Black<sup>2)</sup>氏の綜説もあるが、著者等の実験の意図する処、又その対象とする浅草海苔について云々する為には、試料及びその分析方法、項目等そのまま引用するには些さか不十分である。それで、現在著者等がその対象としている浅草海苔、そしてこれとの比較対照としてふくろふのり、ほんだわら、青海苔(何れも1956年1~3月、広島湾内で採集したものである)の一般成分及びカルシウム、磷、硫、全還元糖、有機酸の定量及び80%酒精抽出物について還元力の定量及び低分子量炭水化物の検索を行った。有機酸の定量は海藻におけるTCAサイクルの模様を予想せんとしたものであり、低分子量炭水化物の検索は藻類において緑色植物の glucose, fructose, sucrose に相当するものの検索を意図したものである。

藻類の低分子量炭水化物についての研究は高分子量炭水化物についてのそれに較べると数少いではあるが、既往の報告を概観すれば、緑藻類ではその含量が非常に少ないだけで陸上緑色植物に酷似して居り、特異なものとしては *Enteromorpha compressa* (アヲノリ) 中に mannitol, meso-inositol, *Chlorella* 中に maltose, maltotriose の存在が報告されている。褐藻類の mannitol に関しては言うまでもないが、ただこれが褐藻の呼吸基質として利用され得る事が著者等の興味を惹く点であり、その他には *Ascophyllum*, *Laminaria*, *Pylaiella* 等に微量の還元糖, *Fucus vesiculosus* (ヒバマタ) に mannitol acetate, mannitol glucoside, *Pelvetia canaliculata* (エゾイシゲ) に volemitol 及びその glucoside, *Laminaria cloustoni* (コンブ) に mannitol-KCl, laminaro-biose, -triose, methyl inositol 等の存在が報告されている。紅藻類にはやはり微量の遊離還元糖—*Pelvetia canaliculata* 中—の他に *Chondrus* (ツノマタ) *Rhodymenia* (ダルス), *Cystoclonium* (トサカノリ), *Furcellaria* (ヒカゲノイト) 等に floridoside, *Ceramiales* (イギス), *Gigartinales* (スギノリ), *Cryptonemiales* 等, *Ligenea simplex* (海人草), 及び *Polysiphonia fastigiata* (イトグサ) 中に mannoglycerate, *Furcellaria fastigiata* (ヒカゲノイト) に floridoside mannoside, *Porphylla umbilicalis* (アマノリ) に scyllitol, laminitol, mannitol, volemitol, floridoside, isofloridoside, 又 *Pelvetia canaliculata*,

\*昭和31年8月25日 日本水産学会中国四国支部例会で発表  
内海区水産研究所業績第60号

10) 11)  
*Bostrychia scorpioides* に dulcitol, sorbitol の存在が報告されている。

これ等の生理的意義については全く類推の域を出ないのであるが、ここではただ上述の4種<sup>10)</sup>の海藻の80%酒精抽出物中の炭水化物を検討した結果についてのみ報告する。

Table. 1 Chemical constituents of the algae. (% of dry matter)

	crude fibre	crude ash	total nitrogen	total phosphorous	total sulphur	calcium	total reducing sugar	organic acid m. eq. /gr.
Bōaonori <i>E. intestinalis</i>	4.52	18.03	1.89	0.20	2.12	0.80	34.06	0.22
Hondawara <i>S. enerve</i>	8.90	17.86	2.53	0.19	1.27	2.12	13.91	0.18
Asakusanori <i>P. tenera</i>	5.48	12.45	6.74	0.68	2.04	0.24	23.56	0.36
Hukurohonori <i>G. furcata</i>	2.47	15.69	2.91	0.21	5.71	0.45	40.03	0.29

Table. 2 Sugar-contents of 80% ethanolic extracts of the algae.

	<i>E. intestinalis</i>	<i>S. enerve</i>	<i>P. tenera</i>	<i>G. furcata</i>
free reducing-sugar as glucose, %	0.45	0.28	0.33	0.38
2% HCl hydrolysable-sugar as glucose, %	0.46	0.02	0.02	0.23

Table. 3 Qualitative analysis of 80% ethanolic extracts of the algae.

	<i>E. intestinalis</i>	<i>S. enerve</i>	<i>P. tenera</i>	<i>G. furcata</i>
$\alpha$ -Naphthol · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	+	+	+
Fehlings' sol.	+	+	-	-
Seliwanoff-reagent	+	-	-	-
Ninhydrin-reagent	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> OH · AgNO <sub>3</sub>	† distinct brown	† distinct brown	† distinct brown	† distinct brown
Resorcin · HCl	+ distinct red	-	-	-
Anilin · oxalic acid	+ distinct light brown	+ distinct light brown	-	± light brown

供試海藻はすべて採取、水洗後直ちに赤外線ランプの照射下に送風しつつ乾燥、細粉(60メッシュ)としたものであって、その組成は第1表に示す。水分、粗繊維、灰分は常法により、全窒素はマイクロケルダール法、Ca は蓆酸カルシウムとして容量法、全磷は Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 添加灰化後 Fiske-Subbarow 法<sup>11)</sup>で650m $\mu$ の吸光度(日立製光電光度計を使用)から算出、全硫黄は Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> により分解後 BaSO<sub>4</sub> として重量法により定量した。全還元糖は2.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で3時間逆流冷却下に煮沸分解後 Bertrand 法により、有機酸はイオン交換樹脂(Dowex 1. X10, formate として使用)による吸着法<sup>12)</sup>で定量した。

又上記の試料50gr 前後を秤取、ソックスレー抽出器で80%酒精で約50時間、抽出液に色がつかなくなるまで抽出後(抽出物の長時間にわたる加熱を避ける為に随時抽出液を取り換えた)抽出液を減圧濃縮、鉛糖で不純物を除去、蓆酸ソーダで脱鉛後、その還元力を Schaffer-Somogyi で定量した。その詳細はすべて植

物栄養生理実験書に従ったが、その結果を第2表に示す。

次に還元力定量に供した残りを Dowex 50, Dowex 2 のカラムを順次通して脱塩精製し、適当に濃縮した無色乃至微黄色のシラップについて定性的な検索を試みた。浅草海苔、ふのりではこの処理だけではなお不十分(ペーパークロマトの展開の察明顕なスポットを与えない)であったので、更に無水酒精を適量加え、氷室内に放置して析出せしめた柱状結晶の水溶液を用いた。その結果は第3表に示す。

以上の結果から浅草海苔、ふのりより抽出したものは非還元性寡糖及び多価アルコールかと想像し、更に下記の試験を試みた。即ち硼砂溶液に試料を加えた場合の性的変化及び稀塩酸で水解後の還元力の出現如何を検討したがその結果は下記に示す。

	P. tenera	G. furcata
硼砂溶液に加えた際の性的変化	酸性に変化	変化なし
N・HClで水解後のFehling反応	反応無し	著しく出現した

以上の試験で大体の検討がついたので各試料をペーパークロマトで検討した結果各試料に次のものの存在を認めた。クロマトは東洋冷紙 No. 50 (8×40cm), ブタノール・醋酸・水(4:1:2)を用い上昇法及び下降法で20°Cで展開した。下降法の際は約40時間連続, 上昇法の際は2乃至3回展開をくり返したが、何れの場合にも既知試料を被検試料の両側に展開させて比較した。呈色試薬は硝酸銀-アンモニア, アニリン・蔞酸, レゾルシン塩酸, ベンチジン酢酸等を用いた。

- E. intestinalis ; glucose, fructose, sucrose
- S. enerve ; glucose, mannitol
- P. tenera ; 柱状結晶炭水化物 Rf : 0.12
- G. furcata ; " Rf : 0.13

なお、ふのり、浅草海苔の試料を展開したもののアンモニア・硝酸銀による呈色は海苔のそれは黒褐色(mannitol に類似), ふのりのそれはレンガ様赤褐色(sucrose に類似)であった。

試料が僅少であったのでこれ以上の試験は実施出来なかった。

### 結果の考察

供試海苔の一般組成については従来報告されているものと大差はなかったがただ全窒素及び全磷が海苔のみに特異的に多かった。田所氏等は<sup>33)</sup> 貝灰分量に差があってもその磷含量は略一定する傾向がある事を4種(コブ, ワカメ, アヲノリ, ギンナン草)について認めているが著者等も海苔以外では略等値を得ている。岩崎氏等が<sup>15)</sup> 松川清養殖海苔について得た分析値は大部分が窒素4%以下, 磷はそれと併行して0.2~0.4%であって、山川氏の言う如く、窒素含量が季節、産地によって異なるのは勿論の事としても有機酸が海苔に比較的多かった事と共に、浅草海苔の代謝生理上、興味ある事と考える。

海苔を試料とする場合にその還元力をヨードを使用する Schaffer-Somogyi 法で定量することは、<sup>30)</sup> 醱酵鉛による前処理が糖以外の還元性物質の除去に完全に有効ではないと言う事と共に、<sup>25)</sup> 森氏が認められた粘質物加水分解物中のヨード還元物質の存在等から考えて必ずしも適当とはいえず難かったが、微量であったので止むを得ず一応の目安を立てる為にこの方法によったのであったが、果して第2表と第3表の如き矛盾した結果を示した。日比野氏は<sup>14)</sup> 浅草海苔を70%酒精で抽出して0.68%の還元糖を得ているが、これもその抽出溶媒の差異或いは定量法(Lehmann-Maquenne 法)によるものではあるまいか。それにしても、従来からも報告されていたように遊離糖は極めて微量であって、その種類によっても著しい特異性があることを知った。ただ試料が少量であったので海苔、ふのりについては単に予想に止って完全な同定が出来なかったがそれらの解明は今後引続いて行方所存である。

### 要 約

1956年1~3月広島湾で採取した浅草海苔、ふくろふのり、ほんだわら、青海苔について、一般成分及び窒素, Ca, 磷酸, 硫酸, 全還元糖, 有機酸を定量すると共に、その80%酒精抽出物中にそれぞれ、多価アル

コール：寡糖；glucose, mannitol；glucose, fructose, sucrose を検出した。

## 文 献

- 1) Augier, J ; C. A. 42, 3028 (1948)
- 2) Black, W. A. P. ; Ann. Rept. Chem. Soc. 50, 322 (1953)
- 3) Bouveng, H., Lindberg, B., Wickberg, R. ; Acta Chem. Scand. 9, 807—9 (1955)
- 4) Colin, H., Augier, J. ; C. A. 33, 6251 (1939)
- 5) Colin, H., Gúeguen, E. ; C. A. 28, 5096 (1934)
- 6) 江上編；標準生化学実験 p. 133 (1953)
- 7) Fogg, G. E. ; The Metabolism of Algae (1953)
- 8) Haas, P., Hill, T. G. ; Biochem. J. 23, 1, 000—4 (1929)
- 9) Haas, p., Hill, T. G. ; Ibid. 25, 1, 470—1 (1931)
- 10) Haas, P., Hill, T. G. ; Ibid. 26, 987—90 (1932)
- 11) Haas, P., Hill, T. G. ; C. A. 27, 4269 (1933)
- 12) Hassid, W. Z. ; Plant Physiol. 8, 480—2 (1933)
- 13) Hassid, W. Z. ; Ibid. 11, 461—3 (1936)
- 14) 日比野 ; 日化誌 62, 745—50 (1941)
- 15) 岩崎・松平 ; 日水誌 20, 112—9 (1954)
- 16) 川口・山田・梁山 ; Ibid. 19, 481—6 (1953)
- 17) Lindberg, B. ; Acta Chem. Scand. 7, 1119—22 (1953)
- 18) Lindberg, B., Paju, J. ; Ibid. 8, 817—20 (1954)
- 19) Lindberg, B. ; Ibid. 8, 869 (1954)
- 20) Lindberg, B., Mcpherson, J. ; Ibid. 8, 1547—50 (1954)
- 21) Lindberg, B., Mcpherson, J. ; Ibid. 8, 1875—6 (1954)
- 22) Lindberg, B. ; Ibid. 9, 169 (1955)
- 23) Lindberg, B. ; Ibid. 9, 1093—6 (1955)
- 24) Lindberg, B. ; Ibid. 9, 1097—9 (1955)
- 25) 森 ; 日農化 14, 609, 616 (1938)
- 26) 中山・広瀬・佐藤・森田・安藤 ; 北水試 8, 9—11 (1951)
- 27) 大谷・富士川 ; 海藻の化学 (1935)
- 28) 奥田編；植物栄養生理実験書 (1953)
- 29) Palmer, J. K. ; Connecticut Agri. Exp. Sta. Bull. No. 589 (1955)
- 30) Peach, K., Tracey, M. V. ; Moderne Methoden der Pflanzenanalyse II. (1955)
- 31) Smith, G. M. ; Manual of Phycology (1951)
- 32) 高橋；海藻工業 (1951)
- 33) 田所・安倍・柳瀬；日農化 10, 715 (1934)
- 34) 敦賀・新田；内水研報告 No. 10, 37—41 (1957)
- 35) Watanabe, A. ; Acta Phytochimica 9, 235—54 (1937)
- 36) 山川；日水誌 18, 478—82 (1953)