HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	紅藻に存在する358nm付近の吸収物質(Z成分)について
Author(s)	辻野, 勇; 矢部, 和夫; 櫻井, 正俊
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 30(1), 100-108
Issue Date	1979-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/23677
Type	bulletin (article)
File Information	30(1)_P100-108.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北大水産彙報
30(1), 100-108. 1979.

紅藻に存在する 358 nm 付近の吸収物質 (Z 成分) について*

辻野　勇**・矢部　和夫***・櫻井　正俊**

Presence of the Near 358 nm UV-Absorbing Substances in Red Algae

Isami TSUJINO**, Kazuo YABE*** and Masatoshi SAKURAI**

Abstract

Our interest in preparing the characteristic UV-absorbing substances from red algae led us to reinvestigate the condition of extraction. The extracts with perchloric acid and with aquous ethanol or water, although all of them exhibited characteristic absorption maximum between 320 to 340 nm, absorption maxima of the former extract was slightly shifted to the shorter wave length region compared with those of the latter two extracts. In addition, in some red algae the ethanolic or aqueous extracts exhibited a shoulder near 360 nm, but this shoulder caused to disappear when extracted with perchloric acid.

Besides X and Y compounds which had been reported previously, new two components Z_1 (λ_{max} 358 nm) and Z_2 (λ_{max} 355–357 nm) were detected on paper chromatograms of aquous ethanolic extracts. Z_1 was converted to X_1 (λ_{max} 320 nm) with the treatment of diluted hydrochloric acid.

海藻の塩素酸抽出液の吸収スペクトルを測定すると，紅藻類の抽出液には近紫外部 320～330 nm に特異な吸収極大が認められる[1]。これらの吸収極大を示す物質はイオン交換樹脂に対する態度により2成分 (X, Y) にわけれる[2]。このように紅藻に特有な紫外吸収物質が存在することについては，著者らと前後して ÓhEocha ら[3,4] も認めており，その後 Yoshida ら[5]，岩本ら[6]，Sivalingam ら[7-11] もそれぞれ注目し，研究を進めている。しかしながら，これらの紫外吸収物質のなかで化学構造の明らかとなったものは，ÓhEocha がソゾから分離した compound C (λ_{max} 328 nm)[4] および著者らがエゾツノマタより単離結晶化した X_1 成分 (λ_{max} 318～320 nm)[12,13,14] のみであるが，両者の構造はまったく別種のものである。

著者らはこれらの紫外吸収物質と紅藻の分類との関係を明らかにするため，合計78種の紅藻の抽出液について検索し，6種**** をのぞいてすべてに上記の吸収極大を認めた。しかしながら，その後抽出に用いた各種溶剤の吸収スペクトルにおよぼす影響を再検討し，さらに吸収物質を直接クロマトグラム上で検出する方法を確立して検索した結果，紅藻の近紫外部吸収物質は上記 320～330 nm 吸収物質以外に，過塩素酸処理によって消失する不安定な吸収物質，Z 成分 (λ_{max} 358 nm 付近) が2種存在することを見いだした。以下これらについて報告する。

---

* 海藻の特殊成分の研究 V

** 北海道大学水産高分子化学講座
(*Laboratory of Biopolymer Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)
*** 北海道教育大学釧路分校化学教室
(*Chemical Laboratory, Kushiro College, Hokkaido University of Education*)

**** フタツガサネ，エゾトサカ，カタワベニヒバ，コノハノリ，スズシロノリ，ヒメトサカモドキ

Table 1. *Taxonomic position of tested algae*

Order Family Genus	Species		
Bangiales			
Bangiaceae			
Bangia	*B. fusco-purpurea*	ウシケノリ	(1)
Nemaliales			
Helminthocladiaceae			
Nemalion	*N. vermiculare*	ウミゾウメン	(2)
Gelidiales			
Gelidiaceae			
Gelidium	*G. amansii*	マクサ	(3)
Pterocladia	*P. tenuis*	オバクサ	(4)
Cryptonemiales			
Dumontiaceae			
Neodilsea	*N. yendoana*	アカバ	(5)
Corallinaceae			
Corallina	*C. pilulifera*	ピリヒバ	(6)
Grateloupiaceae			
Grateloupia	*G. filicina*	ムカデノリ	(7)
	G. livida	ヒラムカデ	(8)
	G. turuturu	ツルツル	(9)
Pachymeniopsis	*P. yendoi*	アカハダ	(10)
Carpopertis	*C. affinis*	マツノリ	(11)
Endocladiaceae			
Gloiopeltis	*G. furucata*	フクロフノリ	(12)
Tichocarpaceae			
Tichocarpus	*T. crinitus*	カレキグサ	(13)
Gigartinales			
Nemastomaceae			
Schizymenia	*S. dubyi*	ベニスナゴ	(14)
Gigartinaceae			
Gigartina	*G. pacifica*	イボノリ	(15)
Rhodoglossum	*R. japonicum*	アカバギンナンソウ	(16)
Chondrus	*C. yendoi*	エゾツノマタ	(17)
	C. sp.	ツノマタ属の1種	(18)
Rhodymeniales			
Rhodymeniaceae			
Rhodymenia	*R. palmata*	ダルス	(19)
Champiaceae			
Lomentaria	*L. catenata*	フシツナギ	(20)
	L. hakodatensis	コスジフシツナギ	(21)
Ceramiales			
Ceramiaceae			
Ptilota	*P. pectinata*	クシベニヒバ	(22)
	P. pectinata f. litoralis	コバノクシベニヒバ	(23)
Ceramium	*C. kondoi*	イギス	(24)
	C. boydenii	アミクサ	(25)
Rhodomelaceae			
Polysiphonia	*P. japonica*	キブリイトグサ	(26)
Chondria	*C. crassicaulis*	ユナ	(27)
Laurencia	*L.* sp.	ソゾ属の1種	(28)
Symphocladia	*S. latiuscula*	イソムラサキ	(29)
Rhodomela	*R. larix*	フジマツモ	(30)
	R. subfusca	イトフジマツ	(31)
Odonthalia	*O. corymbifera*	ハケサキノコギリヒバ	(32)

実 験 方 法

試料: 函館近郊で採集した紅藻 32 種を用いた (Table 1)。

抽出方法: 採集直後の紅藻を軽く水洗し，海藻を同重量のエタノール（またはメタノール）を加え必要に応じてエタノール-水 (1:1) またはメタノール-水 (1:1) を加え，氷冷下にホモゲナイズした。水または 10% 過塩素酸で抽出する場合は，試料の 10～20 倍の抽出剤を用いて同様にホモゲナイズした。各抽出液はガーゼ濾過後遠心分離 (4°C, 12,000 rpm, 20分) し，上清について紫外吸収スペクトルを測定した。

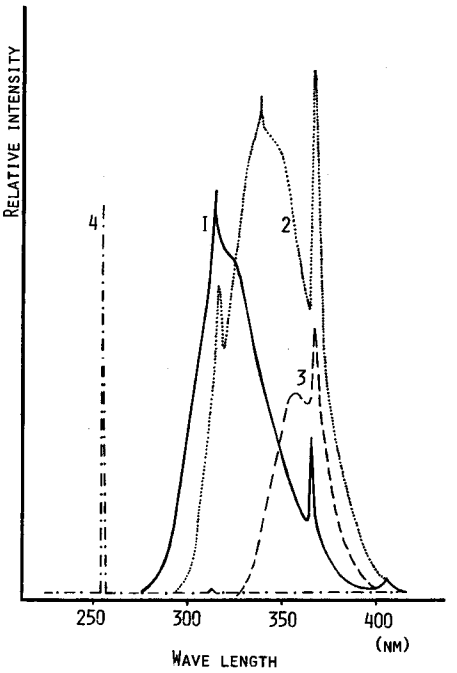


Fig. 1. Optical properties of light sources used for the detection of the UV-absorbing compounds on paper chromatograms.
1. —— FL-20E+UV D-25
2. ---- FL-15 BLB-330+UV D-25
3. — — FL-10 BLB-360+UV D-25
4. —·—· GL-15+UV D-25

ペーパークロマトグラフィー: 遠心分離後の上清を減圧 40°C 以下で濃縮，シラップとしメタノールを加えて生成した不溶部を除き，可溶部を濃縮後メタノール処理をくりかえした。メタノール可溶部のシラップを水に溶解し，浮上した黒青色のタール状物を除き，水層を濃縮してペーパークロマトグラフィーの試料とした。

展開剤は主としてイソプロパノール-水 (8:2, V/V) を用い，東洋濾紙 No. 50 による上昇法多重展開を行なった。Z 成分の塩酸処理物のクロマトグラフィーの酸性展開剤としては，ブタノール-酢酸-水 (5:2:3, V/V) を用いた。

クロマトグラム上における紅藻近紫外吸収物質の検出には下記の光源を使用した。

1. 市販 FL-20E ランプ + UVD-25 フィルター
2. 市販 FL-15 BLB-330 ランプ + UVD-25 フィルター
3. 市販 FL-10 BLB-360 ランプ + UVD-25 フィルター，または市販螢光探査灯（長波長用）

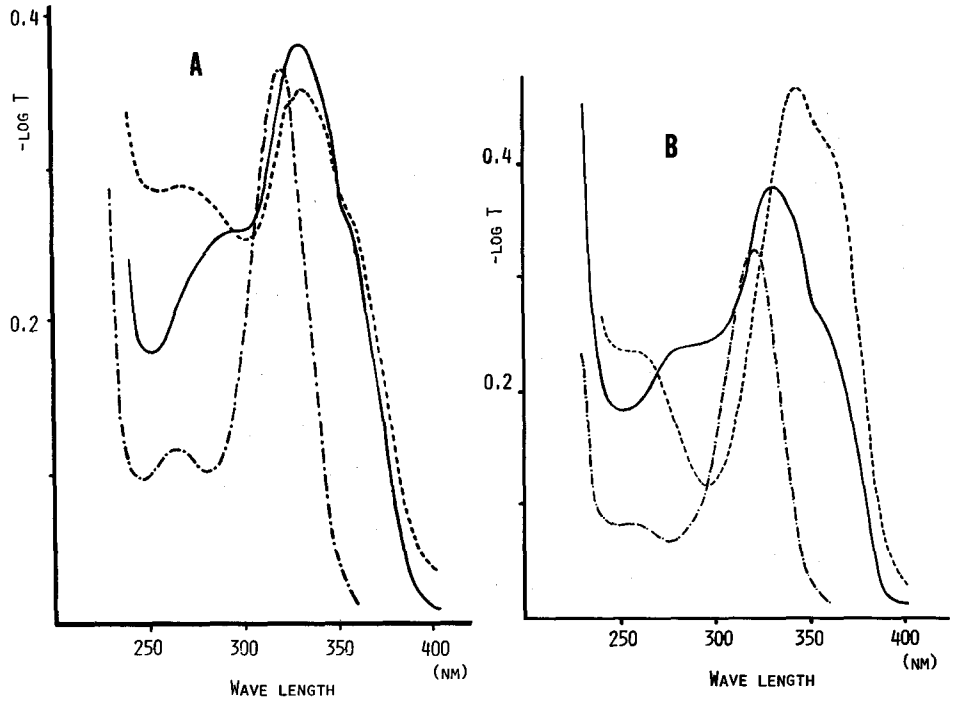
1, 2 の光源は主として X, Y 成分の検出に，また 3 は Z, Y 成分の検出に使用した。

これらの光源のエネルギー特性を Fig. 1 に示した。

展開したクロマトグラムは暗室中で上記光源により直接肉眼で確認，または感光紙に焼きつけて記録した。

結 果 と 考 察

Table 1 に示した各種紅藻の過塩素酸抽出液はいずれも以前に報告したような 320～330 nm に特徴のある吸収を示すが，エタノールまたは水で抽出すると紅藻の種類により異なるが，この吸収は一般に若干長波長にシフトする。さらにある種の紅藻（アカバ，アカバギンナンソウ，エゾツノマタ，ダ



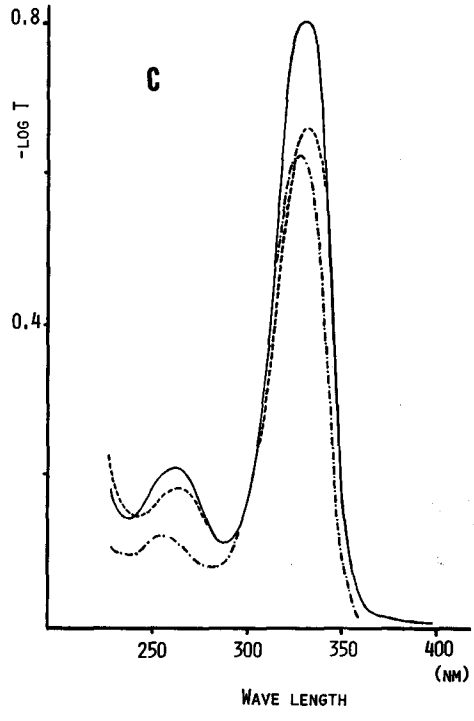


Fig. 2. UV-absorption spectra of
A: *Rhodoglossum japonicum*,
B: *Rhodymenia palmata* and
C: *Nemalion vermiculare*.
—— in 1:1 ethanol
---- in water
—·—· in perchloric acid

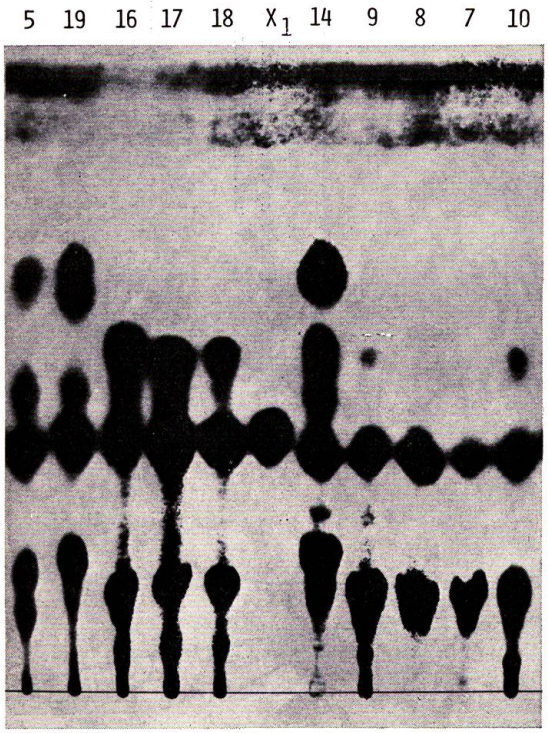


Fig. 3. Paper chromatogram of red algae.
Solvent; isopropanol-water (8:2, V/V)
Development; ascending, multiple
Detected under light source 1
Numerals refer to Table 1

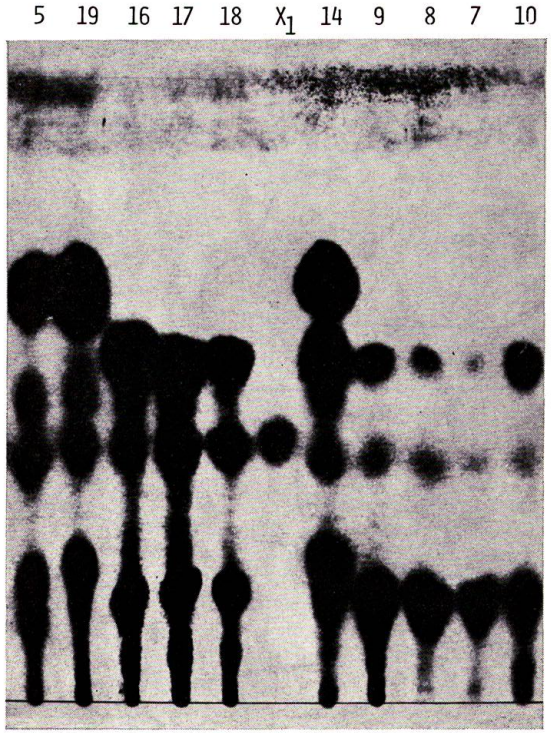


Fig. 4. Paper chromatogram of red algae.
Conditions are same as Fig. 3
Detected under light source 3
Numerals refer to Table 1

ルス，フジマツモなど）ではエタノールまたは水で抽出すると，上記の吸収の他に 360 nm 付近に明瞭な吸収の肩を示すが，この吸収の肩は過塩素酸抽出では完全に消失し認めることはできない (Fig. 2A, Fig. 2B)。したがって 360 nm 付近に吸収を示す物質は酸にきわめて不安定な化合物と推測される。ウミゾウメン，ツルツル，アカハダなどでは，最初からほとんどこの 360 nm 付近の吸収の肩は認められない (Fig. 2C)。

1:1 エタノール抽出液 (Table 1 の 5, 7, 8, 9, 10, 14, 16, 17, 18, 19 の 10 種) のペーパークロマトグラフィーの結果を Fig. 3 (光源 1 で検出) および Fig. 4 (光源 3 で検出) に示した。標準としては著者らがエゾツノマタから分離した λ_{max} 320 nm 物質 (X_1)[12] を用いた。

アカバ，ベニスナゴ，ダルスのクロマトグラムでもっとも R_f の大きいスポットを Z_1，アカバギンナンソウ，エゾツノマタ，アカハダなどでもっとも R_f の大きいスポットを Z_2 と仮称する。

クロマトグラムより水で溶出してスペクトルを測定すると，Z_1 は λ_{max} 358 nm，Z_2 は λ_{max} 355～357 nm を示すので，いづれも紅藻抽出液の 360 nm 付近に吸収の肩を示す物質の本体であろう。スペクトル的に Z_1 と Z_2 の識別はむづかしいが，クロマトグラフィーによれば明瞭に区別することが出来る。

ツルツル，アカハダ，ムカデノリなどはスペクトル的に 360 nm 付近の吸収の肩はほとんど認められないが (Fig. 2C)，ペーパークロマトグラフィーによれば Z_2 の存在は微量であるが明らかである。また Fig. 3, Fig. 4 より知られるようにベニスナゴのみは Z_1 と Z_2 の両成分を含んでいるが，その他の紅藻は Z_1 か Z_2 のいづれか一方を含むのみである。

前記したように紅藻の 360 nm 付近に肩を示す Z 成分は過塩素酸に対する態度から，きわめて不安定な物質と思われたので，乾燥放置した時の変化を検討した。

ダルスの 1:1 エタノール抽出液を濾紙に吸着して室温に放置し，経時的に濾紙より水で溶出しスペクトルの変化を測定した。360 nm と 335 nm の吸光値の比を測定すると，0 日：0.78，7 日：0.11，11 日：0.09 と減少し，360 nm 付近に見られた吸収の肩が完全に消失し，かつ吸収極大の位置は短波長にシフトし，λ_{max} 322 nm を示すように変化した。さらにこの変化をペーパークロマトグラフィーで観察すると，Z_1 成分が消失したことが認められた。

このように Z_1 成分は比較的不安定な物質であることが明らかとなったので，次にダルスの 1:1 エタノール抽出液をクロマトグラフィーにかけ，Z_1 を含む部分を水で抽出した試料を調製し次の実験を行なった。

ダルスの Z_1 を濾紙につけ放置すると Fig. 5 に示したように，日時の経過と共に Z_1 の吸収が減少し，新たに 320 nm 付近にピークが出現する。さらに各日時における試料をペーパークロマトグラフィーで展開すると，新たに X_1 と同じ R_f を示す位置に λ_{max} 320 nm 物質が生成したことが認められる。クロマトグラムより溶出定量すると，Z_1 は 7 日間で 49～51% 減少した。

このように Z_1 は放置しておくだけで X_1 に変化することが判明したが，過塩素酸処理からも推測されるように，この反応は酸により促進される。ダルスの Z_1 を 1N 塩酸溶液とし 40°C に放置すると，反応後 90 分でスペクトルの変化はほとんど完了し，Z_1 の λ_{max} 358 nm の吸収は完全に消失し，新たに 320 nm にのみ吸収極大を示すようになる (Fig. 6)。この吸収スペクトルはエゾツノマタより得た結晶 X_1 のスペクトルと一致し，また酸性溶媒によるペーパークロマトグラフィー的にも X_1 と一致した。さらにクロマトグラムから溶出した Z_1 の塩酸処理物は水酸化ナトリムの添加により λ_{max} 297 nm[12,14] に変化する。これらの実験の結果 Z_1 の酸処理生成物が X_1 であることは確実である。

アカバギンナンソウ，エゾツノマタなどに存在する Z_2 成分は，吸収スペクトル的に Z_1 と近似し λ_{max} 355～357 nm を示すが，クロマトグラム上の位置は Z_1 より低いので区別ができる。

この Z_2 成分も酸に対してはきわめて不安定である。Z_1 と同様に処理しペーパクロマトグラフィーから溶出した Z_2 は，1N 塩酸中室温では溶解と同時に吸収極大がほとんど消失し，10 分後には 320

nm の吸収極大を示すのみになる。酸濃度をうすくし 0.05N としてもアカバギンナンソウの Z_2 は 30 分，40°C の反応でスペクトルの変化は完了する。これらの Z_2 の酸処理物はアルカリ性にすると，X_1 と同様に吸収極大は短波長にシフトし，λ_{max} 295～297 nm を示す。

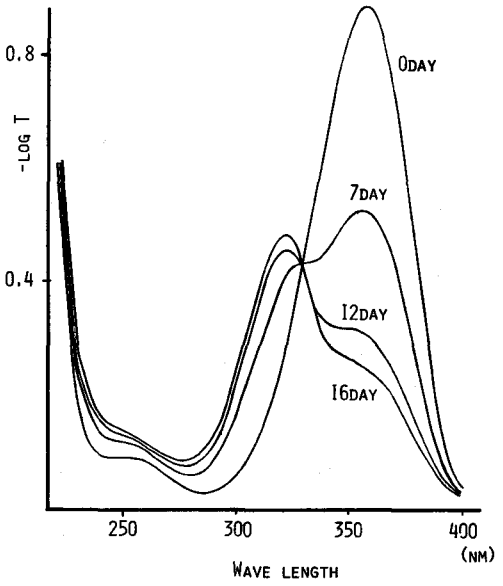


Fig. 5. Changes in UV-absorption of Z_1 fraction during the course of storage in room temperature.

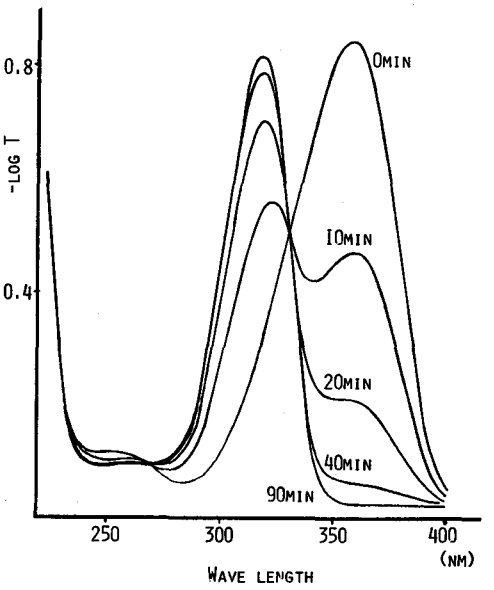


Fig. 6. Changes in UV-absorption of Z1 fraction in 1N-hydrochloric acid.

Z_2 のこれらの反応は Z_1 の反応ときわめて酷似しているので，Z_1 と Z_2 は近縁の構造の化合物であると考えられる。

以上の種々の実験の結果，紅藻の近紫外部吸収物質としては新たに不安定な Z 成分（λ_{max} 358 nm 付近）2種の存在が明らかとなった。ÓhEocha[4] がダルス，ソゾから得た compound B（λ_{max} 358 nm）はおそらく著者らの Z_1 と同一または同系統の化合物であろう。

Z_1 は容易に X_1 に変換し，さらに Z_2 も類似の変化をすることが今回明らかとなった。また著者ら[15] はエゾツノマタの Y 成分（λ_{max} 333～334 nm）の構造が，X_1 のイミノ基の代りにセリンの結合したものと考えられることを明らかにしたが，さらに平田ら[16] はアサクサノリの λ_{max} 334 nm 物質に対し，palythine[17]（X_1 と同一構造）のイミノ基の代りにスレオニンの結合した構造式をごく最近提出している。これらのことから考えると，紅藻の近紫外部吸収物質群は相互に一連の関係があるように思われる。また Fig. 3, Fig. 4 のクロマトグラムにみられるように X, Y 両成分もさらに複数の成分にわかれることが予想されるので，紅藻の近紫外部吸収物質はかなり複雑な様相を示すことになるようである。

X_1 はシクロヘキセン環を持つ化合物であり，類似の構造の化合物として菌類より mycosporine 1[18] および 2[19]（λ_{max} 310 nm）が，腔腸動物より mycosporine-Gly[20]（λ_{max} 310 nm），palythine[17]（X_1 と同一構造，λ_{max} 320 nm）および palythene[16]（λ_{max} 360 nm）が分離されている。palythene は 2N 塩酸処理により palythine に変ると報告されているので，Z_1 および Z_2 はあるいは palythene と類似の構造であるかもしれない。

いづれにせよ紅藻，腔腸動物，菌類にこれら同一物質もしくは類似の成分が存在することは，生合成の機構および生理作用の解明とも関連しはなはだ興味の持たれるところである。

要　　約

1. 紅藻 32 種につき紫外吸収スペクトルを測定した。水またはエタノール抽出液にくらべ過塩素酸抽出液の吸収極大は若干短波長にシフトし，320～330 nm に特異な吸収極大を示す。

2. ある種の紅藻の水またはエタノール抽出液は 360 nm 付近に吸収の肩を示すが，この肩は過塩素酸抽出液では消失し認められない。

3. 360 nm 付近に吸収の肩を示す成分 (Z) は，ペーパークロマトグラフィーによると Z_1 (λ_{max} 358 nm) と Z_2 (λ_{max} 355～357 nm) の 2 成分が存在し，抽出液のスペクトルに 360 nm の肩が認められない紅藻にも Z 成分は存在する。

4. Z 成分はともに不定定な化合物で，酸の存在下で容易に λ_{max} 320 nm 付近の物質に変化する。Z_1 については酸処理により X_1 を生成することを確認した。

海藻の同定をお願いした北大水産学部水産植物学講座の各位，実験に協力された影浦義勝，長谷川寛治，淵建二の諸氏に感謝します。

文　　献

1) 辻野　勇・斉藤恒行 (1961). 海藻の特殊成分の研究. I. 紅藻に特有な紫外吸収物質の存在について. 北大水産彙報 **12**, 49–58.
2) 辻野　勇 (1961). 同上. II. 紅藻特有成分の抽出及び分離. 同誌 **12**, 59–65.
3) ÓhEocha, C., Chonaire, E.N. and ÓHare, P. (1958). Some fluorescent substance of red algae. *Intern. Seaweed Symp.*, 3rd, Galway 68–69.
4) ÓhEocha, C. (1960). Spectrophotometric studies of some red algal constituents. *Chemie et Physico-Chemie des Principes Immediats Tires des Algues. Colloques Internationaux de Centre National de la Recherche Scientifique.* No. **103**, 121–134.
5) Yoshida, T. and Sivalingam, P (1970). Isolation and characterization of the 337 nm UV-absorbing substance in red alga, *Porphyva yezoensis* Ueda. *Plant & Cell Physiol.* **11**, 427–434.
6) 岩本康三・有賀祐勝 (1973). 藻類における紫外部吸収物質の分布とカワノリの特異性. 東水大研究報告 **60**, 43–54.
7) Sivalingam, P.M., Ikawa, T., Yokohama, Y. and Nisizawa, K. (1974). Distribution of a 334 UV-absorbing substance in algae, with special regard of its possible roles. *Botanica Marina* **17**, 23–29.
8) Sivalingam, P.M., Ikawa, T. and Nisizawa, K. (1974). Possible physiological roles of a substance showing characteristic UV-absorbing patterns in some marine algae. *Plant & Cell Physiol.* **15**, 583–586.
9) Sivalingam, P.M., Ikawa, T. and Nisizawa, K. (1976). Isolation and physico-chemical properties of UV-absorbing substance 334 from the red alga, *Porphyra yezoensis* Ueda. *Botanica Marina* **19**, 1–7.
10) Sivalingam, P.M., Ikawa, T. and Nisizawa, K. (1976). Physiological roles of a substance 334 in aglae. *Ibid.* **19**. 9–21.
11) Sivalingam, P.M., de Silva, M.W.R.N., Rajogopalan, K. an Nisizawa, K. (1976). Comparative studies on the content of UV-absorbing substance 334 of marine algae from the tropical zone (Malaysian waters). 藻類 **24**, 8–13.
12) Tsujino, I., Yabe, K., Sekikawa, I. and Hatanaka, N. (1978). Isolation and structure of a mycosporine from the red alga *Chondrus yendoi*. *Tetrahedron Letters* 1401–1402.

13) 矢部和夫・関川 勲・辻野 勇 (1976), 紅藻紫外吸収物質の構造研究. I. X_1 の分解により得た p–208 の構造. 日本水産学会春季大会講演要旨集 182.
14) 矢部和夫・関川 勲・辻野 勇 (1976). 同上. II. X_1 の分解により得た p–297 の構造. 同誌 182.
15) 辻野 勇・矢部和夫・関川 勲 (1978). 海藻の特殊成分の研究. XVII. エゾツノマタより Y 成分の単離・結晶化. 日本水産学会秋季大会講演要旨集 119.
16) 上江田捷博・上村大輔・平田義正・高野 敏 (1978). 腔腸動物イワスナギンチャクの有害物質パリトキシンおよびその他の成分について. 第21回天然有機化合物討論会講演要旨集 245–251.
17) Takano, S., Uemura, D. Hirata, Y. (1978). Isolation and structure of a new amino acid, palythine, from the zoanthid *Palythoa tuberculosa*. *Tetrahedron Letters* 2299–2300.
18) Favre-Bonvin, J., Arpin, N. et Brevard, C. (1976). Structure de la mycosporine (p 310). *Can. J. Chem.* **54**, 1105–1113.
19) Arpin, N. Favre-Bonvin, J. et Thivend, S. (1977). Structure de la myocsporine 2, nouvelle molecule, isolee de *Botrytis cinerea*. *Tetrahedron Letters* 819–820.
20) Ito, S. and Hirata, Y. (1977). Isolation and structure of a mycosporine from the zoanthid *Palythoa tuberculosa*. *Ibid.* 2429–2430.