



| | |
|------------------|---|
| Title | 海藻の特殊成分の研究：第4報 カレキグサのホマリンおよびトリゴネリン |
| Author(s) | 矢部, 和夫; YABE, Kazuo; 辻野, 勇 他 |
| Citation | 北海道大學水産學部研究彙報, 16(4), 273-277 |
| Issue Date | 1966-03 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/23268 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 16(4)_P273-277.pdf |



海藻の特殊成分の研究

第4報 カレキグサのホマリンおよびトリゴネリン

矢部和夫*・辻野勇**・斎藤恒行**

Studies on the Compounds Specific for Each Group of Marine Algae

IV. Occurrence of homarine and trigonelline in red algae, *Tichocarpus crinitus*.

Kazuo YABE*, Isami TSUJINO** and Tsuneyuki SAITO**

Abstract

During the examination of the specific compounds of marine algae, it was shown that in red algae there are three compounds, A, X and Y, which show an absorption maximum of 260, 320 and 330 m μ respectively. Among them A was identified as uridine and the others, X and Y, are not strictly identified.

Furthermore, in experiments of the water extract of red algae, *Tichocarpus crinitus*, two kinds of crystals, other than A, X and Y, were isolated by ionexchange chromatography. One of them showed an absorption maximum of 270 m μ , and the other that of 265, 268-272 m μ respectively. By using the absorption spectrum, paper chromatogram, infra-red spectrum, melting point, and analytical values, the two kinds of crystals were identified as homarine and trigonelline on which scarcely any previous reports have been found concerning marine algae.

結 言

すでに筆者らは紅藻のみに共通して存在する成分として化合物 A・X・Y の3種を認め^{1,2)}, そのうち A についてはウリジンであることを確認し³⁾, X と Y については目下その本体を追求中である。一方紅藻の1種であるカレキグサについて既述した方法に従って抽出液を得て, イオン交換樹脂によるクロマトグラフィーを行なった結果, 前述の3種の化合物のほか, それぞれ 270 m μ , 265 m μ と 268~272 m μ に吸収の極大を持つ2種類の結晶を分離した。このものについてペーパークロマトグラフィー, 融点測定, 紫外部吸収スペクトル, 赤外部吸収スペクトル, 元素分析などの測定を行ない, 1つはホマリンであり, 他はトリゴネリンであることを確認した。海藻中からこれらの物質の分離に関する知見はきわめて少ない⁴⁾のでここに報告する。

実 験 方 法

試料: 釧路市興津海岸で採集した新鮮なカレキグサ (*Tichocarpus crinitus*) を使用した。

抽出法: 試料の新鮮なものに水を加えた後よくホモゲナイズし, 圧搾濾過した後に上清を前報の場合と同様に酢酸鉛処理, 活性炭処理を行なった。

* 北海道学芸大学釧路分校化学教室

** 北海道大学水産学部水産化学教室

イオン交換クロマトグラフィー： アニオン交換樹脂としては Dowex-1×10 (Dow Chemical Co.) を、カチオン交換樹脂としては Dowex-50 (Dow Chemical Co.) を用い、それぞれ塩酸および水酸化ナトリウムで充分洗った後に使用した。

ペーパークロマトグラフィー： 東洋濾紙 No. 50 を使用した。展開剤としては次の 4 種を用い、ペーパー上のスポットの位置は紫外線ランプ (東芝製 UV-D 25 フィルター併用) およびドラージェンドルフのスプレー試薬を用いて確認した。

- 展開剤： (1) 95% エタノール—28% アンモニア (95:5)
 (2) n-ブタノール—酢酸—水 (4:1:5)
 (3) イソプロピルアルコール—塩酸—水 (1300:330:370)
 (4) 飽和硫酸アンモニウム—イソプロピルアルコール—水 (79:2:19)

赤外線吸収スペクトル： 日本分光製 DS-301 型を使用し、KBr disk により測定した。

実験結果および考察

イオン交換クロマトグラフィーによる分別： 活性炭からの溶出液を減圧 40°C 以下で濃縮乾固してから一定量の水に溶解し、不溶部を除いてから塩酸を添加して弱酸性とする。Dowex-50 (H⁺型) を用いてクロマトグラフィーを行なう。溶離状態の判定は 220~360 mμ の範囲の吸光度の測定によった。溶出の状態の 1 例を Fig. 1 に示す。その結果によればまず水を流すことによって 260 mμ 附近に吸収の極大を持つ化合物 A があらわれ、続いて 330 mμ 附近に吸収の極大を持つ化合物 Y が溶離してくる。さらにこれと同時にまたは多少遅れて 270 mμ 附近に吸収の極大を持つ化合物が溶離されてくる。次に溶離剤をアンモニア水として流すと、320 mμ 附近に吸収の極大を持つ化合物 X と、265 mμ 附近に吸収の極大を持ち 268~272 mμ に肩を持つ化合物とが同時に溶出された。カレキグサの場合は X 物質と Y 物質との含量比は X:Y=4:90 で X 物質の含有量が非常に少ない。

多量の試料を処理し A 物質を含まない水溶出フラクションを集め、さらに精製する目的で Dowex-1

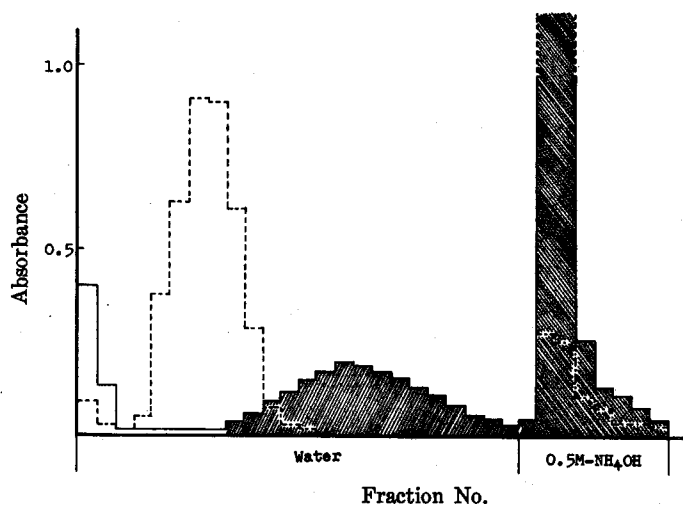


Fig. 1. Elution pattern of ultraviolet absorbing materials of *Ticocarpus crinitus* on a Dowex-50 (H⁺) column.

- 265 mμ 320 mμ
 270 mμ 330 mμ

(Cl⁻型)を用いてクロマトグラフィーを行ない, Fig. 2. に示すように Y 物質と 270 m μ に吸収極大を持つ物質とを分別することが出来た。

この 270 m μ に吸収極大を持つフラクションを再度 Dowex-50 および Dowex-1 にかけて再クロマトグラフィーを行ない, その後減圧 40°C 以下で濃縮乾固したところ吸湿性の強い結晶が得られた。本物質は Fig. 3. に示すような吸収を示す。

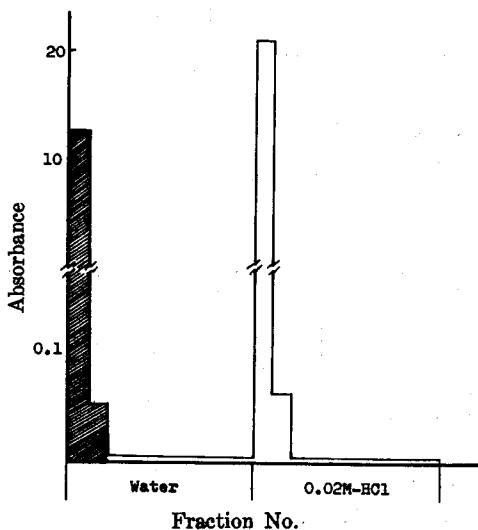


Fig. 2. Separation of homarine on a Dowex-1 (Cl⁻) column.

▨ 270 m μ □ 330 m μ

によく似ていたので, 標準品(東京化成製)と比較した処 Fig. 4. に示す通り全く一致した。またこの結晶は酸性, アルカリ性溶液でも吸収の移動は認められなかった。

なおホマリンおよびトリゴネリンのイオン交換樹脂に対する態度を検討するため, 両者の標準品を

すなわち水溶液では 272 m μ に, 1 N の塩酸酸性溶液で 270 m μ , 1 N の水酸化ナトリウム溶液で 272 m μ にそれぞれ吸収の極大が認められた。また臭素添加によっても吸収の消失または移動は認められなかった。イオン交換樹脂に対する態度, 吸収スペクトルなどから判断して, この物質は筆者ら⁵⁾がすでに無脊椎海産動物筋肉で経験したホマリンとよく似た性質と考えられる。

また Fig. 1. で示した 0.5 M アンモニア水で溶出してくる区分については, 幸に 320 m μ 附近に吸収極大を有する X 物質の含有量が非常にわずかなので, これを再度 Dowex-50 (H⁺型)で精製後減圧で濃縮し, 最後にデシケーター中で濃縮した処, シラップの中から結晶が析出した。この結晶を集めメタノールから再結晶を繰り返して精製後紫外部の吸収スペクトルを測定した。水溶液では 265 m μ に吸収の極大があり 268~272 m μ に肩を有していてトリゴネリンの吸収曲線に非常

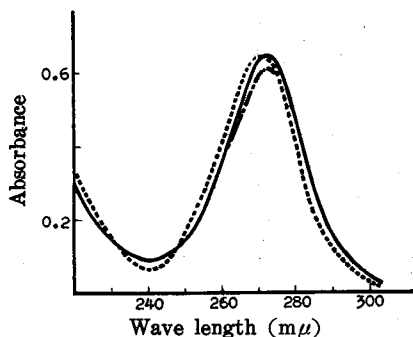


Fig. 3. Ultraviolet absorption curves on homarine solutions at various pH values.

— in water
- - - in 1 N-HCl
- · - · in 1 N-NaOH

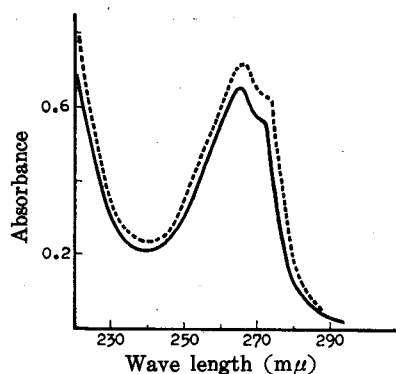


Fig. 4. Ultraviolet absorption curves on trigoneline solution.

— isolated from *Ticocarpus crinitus*
- - - authentic

混合し Dowex-50 (H⁺ 型) を用いてクロマトグラフィーを行なってみた。その結果ホマリンは水で溶出され (回収率 102%), トリゴネリンは 0.5 M アンモニア水で溶出 (回収率 104%) されることが認められ, Fig. 1. に示した溶出状況とよく一致した。

ペーパークロマトグラフィーによる確認: カレキグサの抽出液から上述の方法で得た 2 種類の結晶について, これと対比する意味でホマリンおよびトリゴネリンの標準品を用いて前述の 4 種類の展開剤によるペーパークロマトグラフィーを上昇法によって行なった。その結果は Table 1. に示す通りで 270 m μ に吸収の極大を有する結晶はその Rf 値がホマリンのそれと全く一致し, 265 m μ に吸収の極大を有する結晶はトリゴネリンと全く一致することを知った。

Table 1. Rf. values of homarine and trigonelline

| Sample | Solvent System | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | 1 ^(a) | 2 ^(b) | 3 ^(c) | 4 ^(d) |
| Crystal λ_{\max} at 270 m μ | | | | |
| Homarine authentic | 0.23 | 0.23 | 0.54 | 0.70 |
| Trigonelline authentic | 0.23 | 0.23 | 0.54 | 0.70 |
| Crystal λ_{\max} at 265 m μ | | | | |
| Trigonelline authentic | 0.12 | 0.12 | 0.45 | 0.67 |
| Homarine authentic | 0.12 | 0.12 | 0.45 | 0.67 |

- (a) 95% Ethanol-28% ammonium hydroxide (95:5)
 (b) n-butanol-acetic acid-water (4:1:5)
 (c) Isopropyl alcohol-hydrochloric acid-water (1300:330:370)
 (d) Isopropyl alcohol-saturated ammonium sulfate-water (2:79:19)

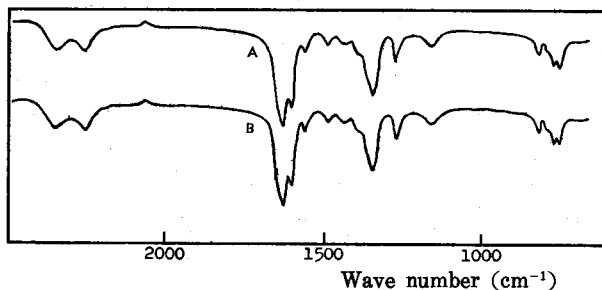


Fig. 5. Infrared absorption spectra of homarine.
 A authentic
 B isolated from *Ticocarpus crinitus*

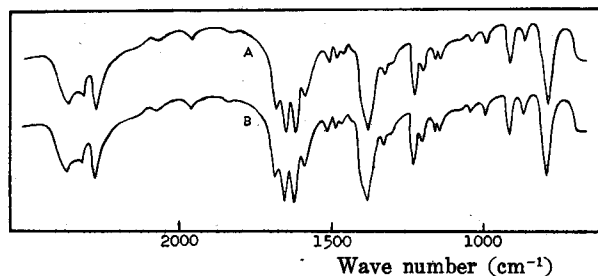


Fig. 6. Infrared absorption spectra of trigonelline.
 A authentic
 B isolated from *Ticocarpus crinitus*

赤外線吸収スペクトルによる確認： カレキグサの抽出液から得た 2 種類の結晶と標準のホマリンおよびトリゴネリンとの赤外線吸収スペクトルの比較検討を行なった。Fig. 5. は標準ホマリンとの比較、Fig. 6. は標準トリゴネリンとの比較を行なったものであるが、両者はそれぞれ標準品と全く一致することが認められた。

融点および分析結果： カレキグサから分離したホマリン様の結晶は吸湿性のためこれからピクラートをつくり、同様にして標準品から得たピクラートとその融点を比較した処、両者とも 150~152°C を示し全く一致した（文献値⁹⁾ 158~160°C）。

またトリゴネリン様の結晶についても同様にピクラートをつくり融点を測定した結果、標準品よりのものも共に 196~199°C を示し全く一致した結果が得られた（文献値⁹⁾ 198~200°C）。またこのトリゴネリン様の結晶は五酸化リン上で加熱真空乾燥し元素分析を行なった結果、実測値 C 61.35%, H 5.44%, N 9.80% を示し、 $C_7H_7O_2N$ としての理論値 C 61.31%, H 5.15%, N 10.21% とかなりよく一致している。

以上カレキグサの抽出液から得られた 2 種類の結晶はそれぞれ標準ホマリンおよびトリゴネリンと比較した結果、ペーパークロマトグラム、紫外部吸収スペクトル、赤外部吸収スペクトル、ピクラートの融点、元素分析の結果などの諸点について全く一致していることを確認した。従って本結晶はそれぞれホマリンおよびトリゴネリンである。

総 括

紅藻の 1 種であるカレキグサの水抽出部分から既述の A, X, Y 成分のほかに未知の 2 種の結晶を分離した。これらは次のような理由からそれぞれホマリンとトリゴネリンであることを確認した。

- 1) 吸収極大は 1 つは水溶液で 272 m μ 、他は 265 m μ に極大を 268~272 m μ に特異的な肩を示し、共に標準ホマリンおよびトリゴネリンと全く一致した紫外部の吸収曲線を示す。
- 2) 4 種の展開剤を用いてペーパークロマトグラフィーを行なった結果、両者とも標準のホマリンおよびトリゴネリンと全く一致する R_f を示した。
- 3) 赤外線吸収スペクトルによる比較検討を行なった結果両者とも標準のホマリンおよびトリゴネリンと全く一致した。
- 4) 本研究によって得た 2 種の結晶のピクリン酸塩をつくり、標準のホマリンおよびトリゴネリンのピクリン酸塩とその融点を比較した処、前者は 150~152°C、後者は 196~199°C と全く一致した。
- 5) 本研究によって得たトリゴネリンの結晶について元素分析の結果、実測値は C 61.35%, H 5.44%, N 9.80% であるのに対して理論値は C 61.31%, H 5.15%, N 10.21% と可成よく一致している。

元素分析をして頂いたエザイ株式会社研究所の各位に感謝いたします。

文 献

- 1) 辻野 勇・斎藤恒行 (1961). 北大水産集報 **12** (1), 49-58
- 2) ——— (1961). 同誌 **12** (1), 59-65
- 3) 矢部和夫・辻野 勇・斎藤恒行 (1964). 同誌 **15** (3), 181-184
- 4) 荻野珍吉 (1943). 日水誌 **12**, 48
- 5) 西田清義・新井健一・斎藤恒行 (1965). 北大水産集報 **16** (2), 114-119
- 6) Guggenheim, M. (1940). *Die biogenen Amine*. Dritte Auflage p. 204 Basel; S. Karger