

報告番号

※ 甲 第 1755 号

主論文の要旨

題名 海洋における溶存炭水化物の
化学的特性とその分布及び
成因に関する研究

氏名 佐久川 弘

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

佐久川 弘

海水に溶存する有機物の総量は、陸上および海洋のバイオマスを合計した量に匹敵する程多く存在し、地球表面上における有機炭素の大きな貯蔵源の一つである。また、溶存有機物は海洋微生物のエネルギー代謝の基質あるいは調整にかかわる化合物を含み、海洋の生態系において基礎的な役割を果たしており、さらに無機粒子への吸着、金属との錯体形成などの作用を通して、海洋における化学物質の循環に大きく関与している。しかし、従来海水の溶存有機物の化学組成およびその生成、分解、除去などの過程に関する情報は極めてわずかにしか得られていない。このため、上記の過程を定量的に把握することが困難であった。

本研究では、溶存有機物のなかで特に炭水化物成分を研究の対象にした。その理由は、(1)炭水化物は溶存有機物の10~20%を占め、既知化合物として最大であること、また(2)海洋生物の生化学物質として(3)酸タンパク質、脂質とならんで特に重要であることである。

従来、溶存有機物の化学的研究の最大の障害は、大量の無機塩(35g/l)が存在する海水から微量

に存在する有機物(約1mgC/l)のみを濃縮することが極めて困難であることにあった。そこで本研究では、溶解する炭水化物の効果的な濃縮・分離の方法を確立することを第一の目的にした。得られた糖類の化学構造を決定すること、同定した糖類の沿岸および外洋における分布を明らかにすることも第二の目的に、^{その}生成過程を解明することも第三の目的にした。溶解炭水化物の分析に用いた海水試料は渦鞭毛藻の *Prorocentrum minimum* の赤潮が発生していた際に採集した三河湾の表面水およびその底層水、ならびに珪藻および鞭毛藻が優先するベーリング海および北部北太平洋の表面水およびそれらの深層水であった。本研究で得られた結果は次の通りである。

1. 活性炭カラムおよび透析法を溶解炭水化物の濃縮・分離法として検討した。標準試料の糖類を用いて回収率を調べた結果、単糖類の9~74%、少糖類の61~89%を活性炭カラムにより、また分子量4,000以上の99糖類の80%以上を透析により回収することができた。実際の海水試料の分析は、両者の方法を組み合わせて行った。その結果、三河湾海水の溶解炭水化物の60~70%を濃縮し、しかも単糖、少糖、^{および}99糖の3つの画分に分離することができた。故に、この方法は溶解炭水化物の濃縮・分離法として有効であることが確認された。

3. 上記の方法で得た各糖類画分の化学組成を調べた。分析は、微量の糖類試料(数10ng~数10

mg) をカラムクロマトグラフィにより精製した後, ガスクロマトグラフィ, ガスクロマトグラフィーマススペクトロメトリーによりおこなった。一部の糖類は単離した後, $^1\text{H-NMR}$, IR, メチル化分析等により測定し, これを種々の植物試料から抽出した糖類および化学合成で得た糖類の標準試料のそれと比較することにより化学構造を決定した。

4. その結果, 三河湾の海水からグルコースのほか数種の単糖, ショ糖, β -1,3 結合をもつ少糖類, ラフィース, α -D- α -D-グルコシルグリセロール, 1-O- β -D-ガラクトシルグリセロール (ガラクトシルグリセロール), 6-O- α -D-ガラクトシル-1-O- β -D-ガラクトシルグリセロール (シガラクトシルグリセロール) などのグリコシルグリセロール, クリソラミナラン様グルカン (β -1,3 および 1,6 グルカン)^{および}高分子量 ($10^4 \sim 5 \times 10^6$) のヘテロ多糖類を単離し, 化学構造を明らかにすることができた。

5. 北部北太平洋およびベーリング海の海水試料を分析した結果, グルコースのほか数種の単糖, ガラクトシルグリセロール, ショ糖, トレハロース, メリビオース, 高分子量 ($> 1 \times 10^5$) のグルカンおよびヘテロ多糖類が存在することがわかった。

6. これらの糖類の海水中の濃度をガスクロマトグラフィにより測定した。定量した糖類の総量は各海域において $27 \sim 425 \mu\text{g/l}$ の範囲であり, これは全溶解有機物の $1.0 \sim 8.6\%$ を占めた。三河湾の場合,

グルコース, ガラクトシルグリセロール, ジガラクトシルグリセロール, β -1,3 結合を持つ少糖類, グルカソ^{および}ヘテロ糖類が表面水において 15~67 $\mu\text{g/l}$ と非常に多く存在した。しかし, 底層水においてはこれらの糖類の濃度は 0.5~26 $\mu\text{g/l}$ に減少した。外洋水においては, グルコースが表面および深層水において 2.9~69 $\mu\text{g/l}$ と多く存在するのを除けば, 少糖類が数 100 ng/l 以下^{以下}, 糖類が数 $\mu\text{g/l}$ 以下の低い濃度であった。これらの糖類は表面および深層水において顕著な濃度の違いは見られなかった。しかし, 高分子量のグルカソおよびヘテロ糖類は表面水にのみ存在した。

7. 従来, 溶存炭水化物の化学組成, その沿岸および外洋における分布についてはほとんど明らかではなかった。わすかに, 単糖類画分についての研究が 2~3 の研究者によって行われただけである。本研究により, 初めて海水の溶存炭水化物の全化学組成を解明することができた。

8. 同定・定量した糖類の生成起源を調べた。これらの糖類の成因として, 海洋における有機物の第 1 次生産者である植物プランクトンからの排出が考えられる。そこで, 培養した藻類の細胞内炭水化物, ならびに三河湾海水から同時に採集した懸濁物——主に植物プランクトン体で構成する——試料の分析を行い, 溶存態の炭水化物と比較検討をした。その

結果、海水中に存在した種々のグリコシルグリセロール、 β -1,3結合を持つ少糖類が珪藻、鞭毛藻に広く分布することがわかった。また、三河湾水から得られた懸濁態炭水化物の糖類組成は溶存態のそれと非常によく類似していた。これらの結果は、海水の溶存炭水化物が現場に棲息する植物プランクトンから何らかの過程を通して排出されたものであることを強く示唆した。

9. 本研究で検出した種々の糖類は生化学的に不安定な化合物であり、海洋微生物のエネルギー代謝の基質として重要であると判断される。特に、外洋の深層水にもこれらの糖類は存在し、深海の微生物の生態を考える上でも興味ある結果が得られた。また、ガラクトシルグリセロールは海洋においては藻類に特有な化合物であり、藻類の指標物質としての役割が、一方ヘテロ多糖類は藻類の細胞外キレート物質としての役割がそれぞれ期待される。