

GLYCOESSAY (TIGG-09/02/90-GE-2)

Glycolipids in Water Animals

Akira HAYASHI

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Kinki University, Kowakae, Higashi-Osaka, Osaka 577, Japan, FAX: 81-60721-2353

Saccharides are of considerable interest from the following reasons: Two saccharide molecules can be linked together by diverse linkages to give rise to several different structures. Both α and β configurations are present for linkage to the C1 carbon located at a non-reducing terminus and consequently, as many as 20 different number of structures for two aldohexoses are possible. This is not the case with nucleic acids and proteins where only one type of linkage is present between two molecular residues. Attention should be directed only to the sequence of individual residues in these macromolecules. Saccharide chains may thus be regarded as structures containing considerable information.

Ordinary glycolipids possess as many as ten saccharides residues though macroglycolipids in red blood cells have 25 residues. N-linked and O-linked oligosaccharides of glycoproteins contain usually about ten saccharides, indicating oligosaccharides to consist of about ten saccharides to function adequately. Information may possibly be stored effectively by such structures.

Glycolipids, particularly gangliosides abundantly present in nervous tissue, are thus of interest and have been studied extensively. Our studies conducted so far on glycolipids of water animals have provided considerable important data on these unique molecules. For instance, the constituent saccharides are of a wide variety, such as glucose, galactose, mannose,

xylose, fucose, glucosamine, galactosamine, and O-methylated saccharides. Thus far, 3-O-methylated forms of xylose, fucose, galactose, and galactosamine and 4-O-methylated derivatives of galactose, glucosamine, and glucuronic acid have been identified. All these but 3-O-methylxylose are located at non-reducing termini of sugar chains. No O-methylated sugars have been detected in gangliosides. Their presence in water animal glycolipids may thus be a unique feature. O-methylated saccharide is less polar than that which is unsubstituted, resulting in the feature of hydrophobicity in the molecule. A methyl group occupies more space than a hydrogen group. It should be pointed out that these features ought to be elucidated in relation to physiological functions of molecules.

Besides glucuronic acid, pyruvate and phosphorylethanolamine are present in the glycolipids, causing them to be acidic. Since there are no sialic acids in the glycolipids in water animals, acidic glycolipids may possibly function as gangliosides in vertebrates.

Too, unique structures are found in glycolipids. Glycolipids belonging to the neogala series (e.g. Gal β 1-6Gal β 1-6Gal β 1-1Cer), as previously described by the author, the mollu series, and the isogala series, are present only in water animals.

The presence of phosphoglycolipids is a feature of water animals. To the hydroxyl group at the C6

グライコエッセイ (TIGG-09/02/90-GE-2)

水棲動物の糖脂質

林 陽

糖鎖というものは生体内物質のなかでは魅力のある構造である。その理由として糖一分子と糖一分子の間という僅か二分子間でも結合様式がいろいろ存在しえることである。異なるヘキソース間では α 配位、 β 配位が存在するので実に20通りも存在する。これは同じく生体内高分子構造である核酸やタンパク質には見られないことで、これらのものにおいては、結合様式は一定で、ただ配列のみが問題となる。このことは糖鎖においては情報が実に効率的にたくわえられていることを示す。糖脂質にはマクログリコリピドという構成糖の数が25個前後のものがあるが、一般には約十個までである。糖ペプチドや糖タンパクにおいても、ほぼこれに近い。糖鎖構造としては、これで十分機能を果していることと考えられる。これは糖鎖構造における情報蓄積の効率の良さと無関係ではないだろう。このように糖脂質は生体内情報担当物質として大変効率的な物質と考えられ、ガングリオシドについての研究がさかんであるが、我々の研究している水棲動物の糖脂質もガングリオシドに負けず劣らず興味深い点が多々ある。

その第一は、水棲動物の糖脂質では構成糖の種類が多彩なことである。すなわちグルコース、ガラクトース、マンノース、キシロー

ス、フコースの中性糖、グルコサミン、ガラクトサミンのアミノ糖に加え、O-メチル糖を含むことが多い。今までにキシロース、フコース、ガラクトース、ガラクトサミンの3-O-メチル体、ガラクトース、グルコサミン、グルクロン酸の4-O-メチル体が見いだされている。3-O-メチルキシロースを除き、いずれも糖鎖の末端に位置している。またO-メチル糖はガングリオシドには見いだされていず、水棲動物糖脂質の特徴と考えられる。O-メチル糖は遊離のものに比べ極性が小さく疎水性で、また水素よりメチル基は大きな空間をしめている。これらが糖鎖構造の性質にどのような影響を及ぼし、又、どのような生理的意義を水棲動物の糖脂質にもたらしているのかは、今後、解明されるべき問題点の一つといえよう。

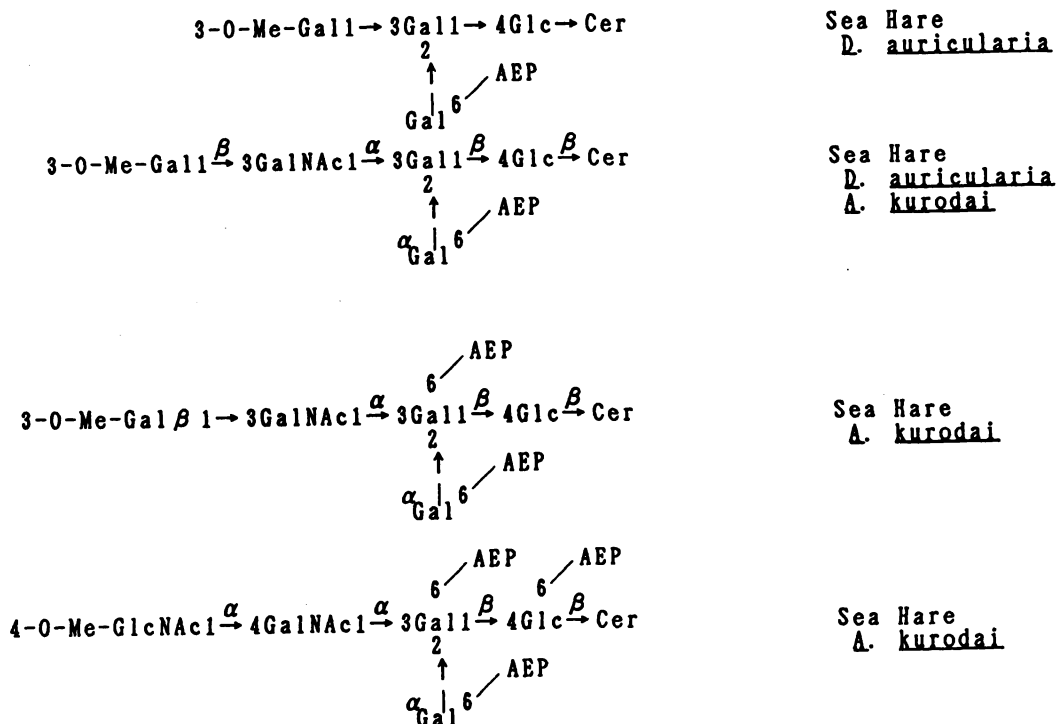
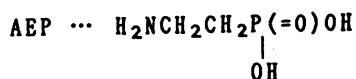
この他、水棲動物の中にはウロン酸やピルビン酸を含むものや、ホスホリルエタノールアミンを糖に結合したのも見いだされており、酸性糖脂質としてガングリオシドに代わり重要な役割を果していると思われる。

第二に糖鎖配列においてユニークな構造が見いだされている。例えば我々はサザエから Neogala 系列 ($\text{Gal}\beta 1\rightarrow 6\text{Gal}\beta 1\rightarrow 6\text{Gal}\beta 1\rightarrow 1\text{Cer}$) なる珍しい系列を見いだしているが、

position of galactose in glycolipids, 2-aminoethylphosphonic acid or its N-methylated derivative, N-methyl-2-aminoethylphosphonic acid, is bound via an ester bond. It should be noted that phosphonic acid contains a C-P linkage by which carbon and phosphorous atoms are linked directly together. Compounds having this linkage are frequently encountered in the animal kingdom. Apart from lipids, aminoalkylphosphonic acid is contained in some glycoproteins and as an integral constituent of ciliatocholic acid. Besides phosphoglycolipids, it can also

be found in lipids as sphingophosphonolipids (SPnL) in which it is bound to ceramide and as glycerophosphonolipids (GPnL) to whose diacylglycerol it is attached. The former is found in Mollusca and Cnidaria, and the latter, in Tetrahymena, a protozoa. The distribution of phosphoglycolipids is rather limited compared to that of SPnL, the former being found only in Gastropoda.

The following phosphoglycolipids contain 2-aminoethylphosphonic acid (AEP).



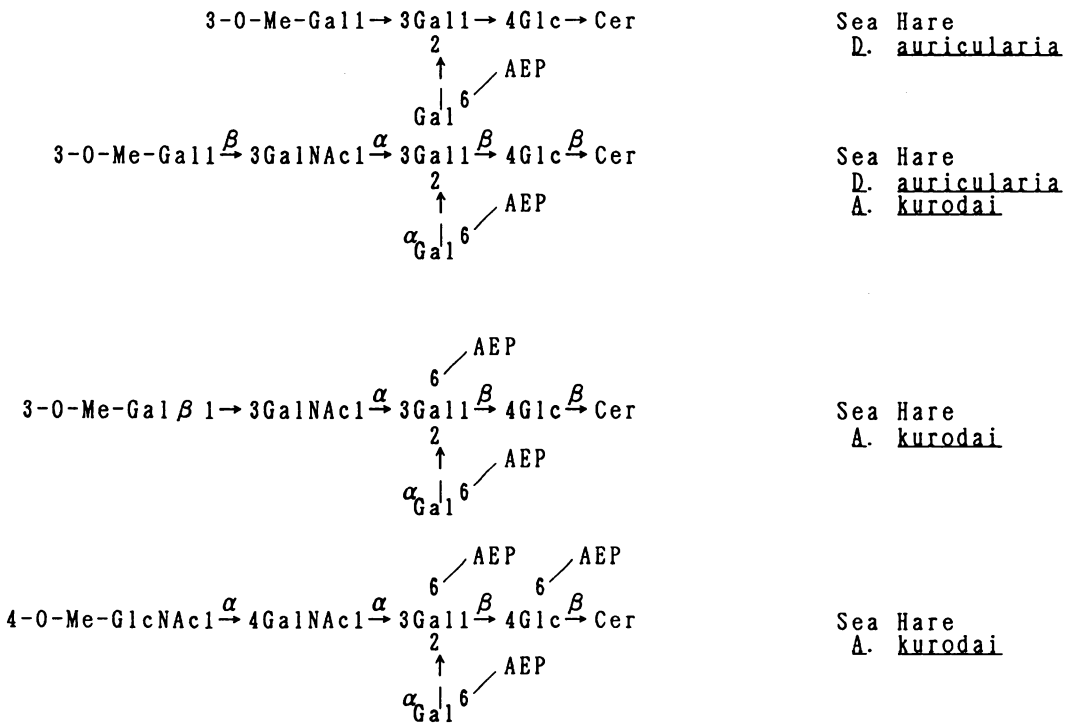
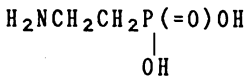
この他、Mollu 系列や Isogala 系列がいずれも水棲動物に見いだされており、水棲動物に特有である。

第三に水棲動物の糖脂質には、他には見られぬ特異的な糖脂質としてホスホノ糖脂質が存在する。これは糖脂質の糖鎖中のガラクトースの6位の水酸基にアミノアルキルホスホン酸である2-アミノエチルホスホン酸又はそのN-メチル誘導体であるN-メチル-2-アミノエチルホスホン酸がエステル結合したものである。ホスホン酸においては炭素とリンが直接結合しているC-P結合が存在する。この結合を含む化合物は広く生物界に存在するようであるが、アミノアルキルホスホン酸の形では、脂質以外ではグリコプロテ

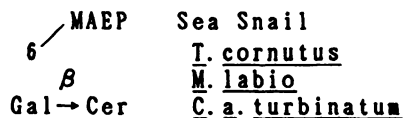
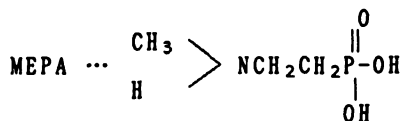
ンやシリアトコール酸に存在する。脂質ではホスホノ糖脂質に含まれる以外に、セラミドに結合しスフィンゴホスホノ脂質 (SPnL) として存在し、また、ジアシルグリセロールと結合しグリセロホスホノ脂質 (GPnL) として存在する。前者は水棲動物では旧口動物 (軟体、腔腸の各動物門) に見いだされているが、後者は原生動物のテトラヒメナなどに多く含まれている。ホスホノ糖脂質の分布は、現在の所、SPnL より狭く、軟体動物の腹足網に限られている。

2-アミノエチルホスホン酸 (AEP) を含むホスホノ糖脂質としては以下の構造が報告されており、

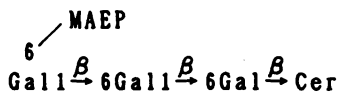
AEP-containing phosphoglycosphingolipid (P_nGSLs):



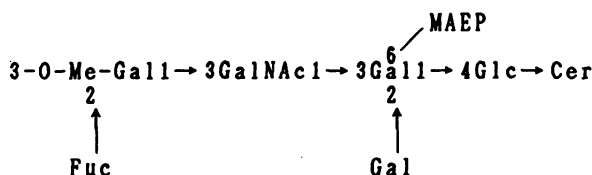
Those containing 2-N-methylaminoethylphosphonic acid (MAEP) are:



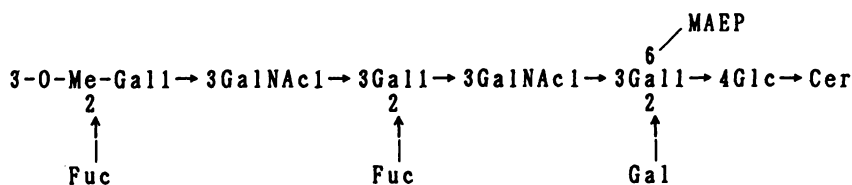
Sea Snail
T. cornutus
M. labio
C. a. turbinatum



Sea Snail
T. cornutus



Sea Snail
C. a. turbinatum



Sea Snail
C. argyrostoma
turbinatum

The formulas clearly show aminoalkylphosphonic acids to be linked to C6 of the galactose residue. They have recently been shown to also be bound to glucose linked to ceramide. Aminoalkylphosphonic acid containing sphingolipids include a wide variety of glycolipids, from cerebroside to complex glycolipids consisting of 9 sugars. These are the only acidic glycolipids in Gastropoda in which phosphoglycolipids are present and no gangliosides can be found and thus may possibly function as receptors in these animals as suggested for gangliosides in vertebrates. Confirmation of this will require further study.

Finally, studies on glycolipids of ova and sperm obtained from Turbo

show sperm to contain larger amounts of glycolipids than ova and in greater number of species. Several glycolipids were found only in sperm and perhaps may be involved in fertilization. The author is presently conducting the characterization of these sperm specific glycolipids.

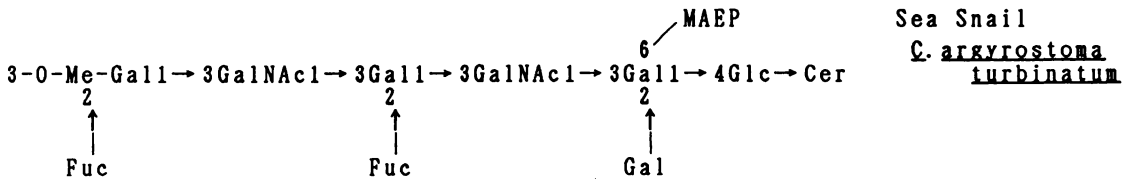
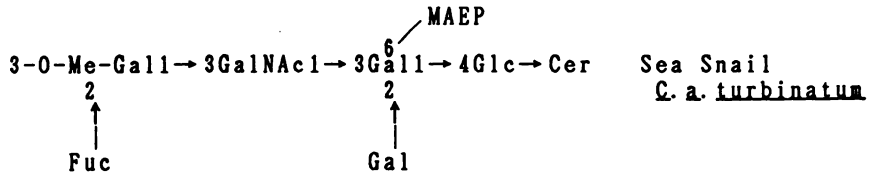
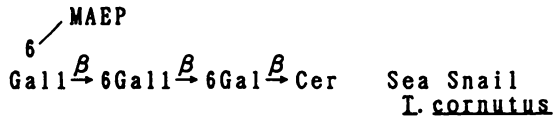
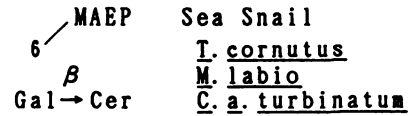
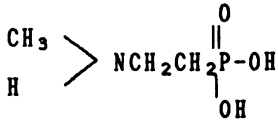
Research on water animal glycolipids is little. But all findings encountered by the author are new in the field of science and this has been the driving force for his work over the past 30 years.

(Translated by Tatsuya YAMAGATA)

2-N-メチルアミノエチルホスホン酸
(MAEP)を含む構造のものとしては次のもの

が報告されている。

MAEP containing P_nGSLs:



これらの図からわかるように、アミノアルキルホスホン酸はガラクトースの6位に結合しているものが大部分であるが、最近、セラミドに結合するグルコースに結合されたものも見いだされた。糖脂質骨格としては最も簡単なセレブロシドから複雑な9糖のものまで見いだされている。これらのホスホ糖脂質を含む軟体動物腹足綱においては、これ以外にガングリオシドのような酸性糖脂質は見いだされないで、これらの動物においてはホスホ糖脂質がレセプターなどとして働き、重要な役割を果たしていると考えられるが、こ

の点については今後の研究の進展に待ちたい。

第四にサザエの卵と精子に含まれる糖脂質を研究した所、精子には卵より多種かつ多量の糖脂質が見いだされ、その中には卵にみられない構造の糖脂質がかなりあることをみいだしており、受精現象において、精子の糖脂質が何らかの役割を果たしていることが期待される。目下、これらの精子特有の糖脂質の構造の解明を行っている。

水棲動物の糖脂質については、研究する人がすくないが、結構、面白いことが出てくるので、楽しみながら研究をすすめている。