

Biochimie comparée des scléroprotéines iodées des Anthozoaires et des Spongiaires

Par JEAN ROCHE¹, Paris

I. Introduction générale

La biochimie de l'iode a depuis plus de cinquante ans été orientée vers l'étude des protéines et de l'hormone du corps thyroïde des Mammifères, en raison de la teneur relativement élevée en iode de cet organe (BAUMANN²). Elle n'a fait l'objet chez les animaux marins que d'un nombre restreint de travaux, dont ceux consacrés aux scléroprotéines des Anthozoaires et des Spongiaires ont posé des problèmes particuliers, qu'il convient de situer dans le cadre général de l'étude des iodoprotéines naturelles.

L'eau de mer renferme de 0,01 à 0,04 mg d'iode par litre³. Chez les Poissons, le corps thyroïde seul est beaucoup plus riche en cet élément que tous les autres tissus en raison de son activité endocrinienne. Les invertébrés étant dépourvus de cet organe, l'accumulation d'iode – et à un degré beaucoup moindre de brome – dans certains de leurs tissus ne saurait relever du même déterminisme. Chez ces animaux «la possibilité d'une synthèse d'hormone thyroïdienne demeure une question sans réponse» (GOLDSMITH⁴). Elle mérite néanmoins d'être envisagée dans des tissus métaboliquement actifs susceptibles de concentrer l'iode, comme le septum stolonique d'Ascidies des genres *Ciona* et *Styela* (GORBMAN⁵), mais non dans le cas d'organes métaboliquement inertes. Or, l'axe corné des Anthozoaires et le squelette corné des Spongiaires renferment des scléroprotéines d'une teneur en iode parfois très élevée, pouvant atteindre environ 10 % I. L'existence de ces scléroprotéines paraît indépendante de tout processus endocrinien, et il est très peu probable que l'on puisse la considérer, avec GUDERNATSCH⁶, comme un indice de la «continuité phylogénétique du complexe thyroïdien à partir des invertébrés». Aussi les résultats de l'étude de ces protéines seront-ils exposés sur un tout autre plan, et nous ne retiendrons de leurs relations éventuelles avec les thyroglobulines, substances mères de la thyroxine, que les faits permettant de dis-

cuter le mécanisme de formation de leurs constituants iodés.

II. Répartition des scléroprotéines halogénées des Anthozoaires et des Spongiaires; nature de leurs acides aminés iodés et bromés

De très anciennes observations ont établi que les Eponges cornées (FYFFE¹) et les Gorgones (BALARD²) renferment de l'iode, les cendres des premières étant utilisées depuis des temps reculés par les médecins chinois comme agents thérapeutiques de certains goitres. Des recherches ultérieures ont montré que l'iode y est souvent associé à de petites quantités de brome et à des traces de chlore dans des scléroprotéines, les gorgonines et les spongines, constituant le résidu d'extraction par l'eau et les solvants organiques du squelette corné décalcifié d'Anthozoaires et de Spongiaires.

A. *Gorgonines*. – Après l'établissement de données d'orientation sur la teneur en iode des gorgonines³, une première étude systématique des scléroprotéines de 39 espèces de Gorgonaires appartenant aux familles des Gorgonidés, des Gorgonellidés, des Isidés, des Muricidés, des Plexauridés et des Primnoïdés a été entreprise par VON MÖRNER⁴.

La teneur en iode des gorgonines présente une extrême variabilité d'un genre – ou même d'une espèce – à l'autre (de 6,9% chez *Eunicella verrucosa* Pallas à 0,03% chez *Lophogorgia palma* Pallas). La plupart d'entre elles renferment de 1,5 à 0,2% d'iode, en sorte que les cas d'*Eunicella verrucosa* Pallas (6,9% I) et de *Gorgonia graminea* Lamarck (5,6% I) apparaissent comme exceptionnels. Un petit nombre d'Antipathaires renferme également de l'iode. Le dosage du brome et du chlore dans 32 gorgonines a, par ailleurs, révélé la présence constante de ces halogènes à des taux variant de 4,2 à 0,2% Br et 0,4 à 0,04% Cl. La teneur

¹ A. FYFFE, Edinbg. Phil. J. 1, 254 (1819).

² J. BALARD, Ann. Chim. Phys. 28, 178 (1825).

³ J. BALARD, Ann. Chim. Phys. 28, 178 (1825) – E. S. SARPHATI, *Commentatio de iodo* (Lugduni Batavorum, 1835), cité d'après CLOSS, l. c. – J. SCHLOSSBERGER, Ann. Chem. 48, 49 (1843). – L. B. MENDEL, Amer. J. Physiol. 14, 243 (1901). – F. COOK, Amer. J. Physiol. 12, 95 (1905).

⁴ C. T. VON MÖRNER, Z. physiol. Chem. 51, 33 (1907); 55, 77 (1908).

¹ Collège de France, Paris.

² E. BAUMANN, Z. physiol. Chem. 21, 481 (1896).

³ K. CLOSS, *Über das Vorkommen des Jods im Meer und in Meeresorganismen*, 1 vol. (M. Johansen, Oslo 1931), 150 p.

⁴ E. GOLDSMITH, Ann. N. Y. Acad. Sci. 50, 283 (1949).

⁵ A. GORBMAN, Science 94, 192 (1941).

⁶ F. GUDERNATSCH, Ann. N. Y. Acad. Sci. 50, 313 (1949).

en brome est en général inférieure à 1,0%, sauf dans deux espèces de Primnoïdés très pauvres en iode (4,2% Br chez *Primnoa lepidifera*) et celle en chlore dépasse rarement 0,2% Cl. Ces données ont été confirmées par l'étude de 30 gorgonines dans mon laboratoire; mais les conclusions d'ordre biologique de VON MÖRNER ont dû être remaniées à partir des résultats de nos recherches.

Pour cet auteur, la teneur en iode des gorgonines serait caractéristique des diverses espèces animales et il se manifesterait, par ailleurs, une relation entre les taux de l'iode et du brome dans ces protéines, dont seules celles très pauvres en l'un renfermeraient l'autre en abondance. La première de ces propositions ne peut pas être retenue et la portée de la seconde paraît limitée aux espèces de Primnoïdés étudiées par l'auteur. En effet, les parties les plus anciennes de l'axe corné renferment toujours de l'iode à un taux beaucoup moindre que les parties néoformées (extrémités des rameaux). Des données déterminées sur les protéines de quatre *Eunicella verrucosa* Pallas d'origines diverses (Banyuls, Marseille, Mauritanie, Tunisie) sont à cet égard caractéristiques (5,14 et 4,0% I; 9,01 et 4,46% I; 9,30 et 4,08% I; 6,78 et 3,29% I). De plus, les gorgonines provenant de divers individus d'une même espèce sont inégalement iodées¹. Par ailleurs, les teneurs en brome les plus élevées enregistrées par nous l'ont été sur des gorgonines renfermant de l'iode à des taux très divers et parfois très riches en celui-ci (2,20% Br et 9,01% I chez *Eunicella verrucosa* Pallas; 2,20% Br et 1,82% I chez *Scirpearia flagellum* (Johnson). L'interprétation des résultats obtenus pose donc des problèmes différents de ceux envisagés par VON MÖRNER. Il existe bien une inégalité dans le degré d'halogénéation des gorgonines de diverses espèces, mais celui-ci présente des écarts sur lesquels la biochimie comparée ne peut pas espérer établir une coordination entre la composition des scléroprotéines des Anthozoaires et la classification de ceux-ci. En revanche, le déterminisme des différences observées a paru mériter d'être étudié en ce qui concerne le mécanisme de l'halogénéation de ces protéines et ses relations avec leur composition en acides aminés. L'étude de celles-ci était en outre susceptible de permettre la caractérisation biochimique des espèces que les recherches antérieures n'avaient pas réalisée.

B. *Spongines*. — La présence d'iode dans le squelette corné des Cératospongiaires a été signalée par de nombreux auteurs², avant que la spongine en ait été préparée par simple décalcification et extraction à l'eau et à des solvants organiques du tissu de soutien des éponges. La protéine d'*Euspongia officinalis* renferme

en général moins de 1% I et de 1% Br¹. Un problème particulier a paru se poser pour celle d'éponges vivant dans les mers chaudes. Pour HUNDESHAGEN², le squelette corné d'espèces récoltées aux Antilles, aux Bermudes (*Luffaria cauliformis* Carter, *Aplysina compressa* Lamarck, *Verungia plicifera*) renfermerait de 8 à 14% I et de 1 à 2% Br et il existerait une relation directe entre le degré d'halogénéation des spongines et la localisation des éponges dans des mers tropicales. Cette notion, reproduite dans de nombreux traités, ne semble pas devoir être retenue, à la suite d'observations faites par ACKERMANN et BURCHARD³, par LOW⁴ et dans mon laboratoire.

Des spongines de nombreuses espèces des mers chaudes, dont douze en provenance des Bermudes et préparées à partir d'animaux fraîchement pêchés, renferment, pour la plupart moins de 1,0% I et Br et certaines moins de 0,1% I. La teneur la plus élevée enregistrée, l'a été sur la protéine d'*Aplysina crassa* Hyatt (2,35% I). Dans les cinquante deux espèces étudiées par Low⁴ et provenant pour la plupart des Bermudes, de Floride, quarante neuf renfermaient moins de 0,5% I et 0,5% Br. L'échantillon le plus riche en halogène contenait 1,21% I et 2,66% Br («éponge balnéaire» commerciale). Les résultats d'HUNDESHAGEN apparaissent donc comme aberrants. L'étude de la composition des spongines de certaines des espèces étudiées (voir tableau VIII) nous a par ailleurs montré que ces protéines ne renferment pas les acides aminés susceptibles de fixer des halogènes à des taux assez élevés pour que l'exactitude des données obtenues par cet auteur soit plausible. Enfin, si l'on trouve dans certaines espèces une spongine plus riche en iode et en brome que dans d'autres, on observe par ailleurs des variations intraspécifiques notables (par exemple de 0,15 à 0,57% I pour la protéine d'*Euspongia officinalis*). De ce fait, il y avait lieu d'étendre aux spongines l'étude envisagée pour les gorgonines et les antipathines, afin de rechercher si l'halogénéation de ces diverses protéines est régie par des facteurs biochimiques et physiologiques identiques.

C. *Nature des constituants iodés et bromés des scléroprotéines d'Anthozoaires et de Spongiaires*. — Tous les constituants iodés et bromés naturels connus de ces protéines sont des acides aminés dérivant de la L-tyrosine (acide *p*-hydroxyphényl- α -aminopropionique). Leurs formules de constitution ont été rassemblées dans le tableau I.

¹ K. CLOSS, *Über das Vorkommen des Jods in Meer und in Meeresorganismen*, 1 vol. (M. Johansen, Oslo 1931), 150 p. — E. HARNACK, *Z. physiol. Chem.* 24, 43 (1896). — M. HENZE, *Z. physiol. Chem.* 38, 60 (1903). — M. T. CAMMERON, *J. biol. Chem.* 2, 335 (1914). — B. BLEYER, *Biochem. Z.* 170, 265 (1926). — T. VON FELLEBERG, *Ergebn. Physiol.* 25, 176 (1926). — V. J. CLANCEY, *Biochem. J.* 20, 1186 (1926). — K. SUGIMOTO, *J. biol. Chem.* 76, 723 (1928).

² F. HUNDESHAGEN, *Z. angew. Chem.* 8, 473 (1895).

³ D. ACKERMANN et C. BURCHARD, *Z. physiol. Chem.* 271, 183 (1941).

⁴ E. MACLOW, *Sears Found. J. Mar. Res.* 8, 97 (1949).

¹ J. ROCHE et M. EYSSERIC-LAFON, recherches non publiées.

² A. FYFFE, *Edinbg. Phil. J.* 1, 254 (1819). — E. S. SARPHATI, *Commentatio de iodo* (Lugdumi Batavorum, 1835), cité d'après CLOSS l.c. — J. H. CROOKWIT, *Ann. Chem.* 48, 43 (1843). — G. STAEDELER, *Ann. Chem.* 3, 12 (1859). — E. HARNACK, *Z. physiol. Chem.* 24, 43 (1896). — M. HENZE, *Z. physiol. Chem.* 38, 60 (1903).

Tableau I
Acides aminés iodés et bromés présents dans diverses scléroprotéines d'Anthozoaires et de Spongiaires

Nom	Formule de constitution	Protéines ¹
Monoiodotyrosine		Antipathines ² Gorgonines ³ Spongines ³
Diiodotyrosine		Antipathines ² Gorgonines ⁴ Spongines ⁵
Thyroxine.		Gorgonines ⁶
Monobromotyrosine		Gorgonines ⁷
Dibromotyrosine		Gorgonines ⁸ Spongines ⁹

Les iodotyrosines ont été caractérisées dans les trois types de scléroprotéines où elles existent à des taux divers souvent avec forte prédominance de la 3,5-diiodotyrosine. Aussi ce dérivé a-t-il été isolé le premier d'une gorgonine, par DRECHSEL¹⁰, ce qui lui a valu pendant longtemps le nom d'acide iodogorgonique. Sa présence a été mise en évidence dans les spongines, après de laborieuses recherches sur sa structure¹¹. La monoiodotyrosine (probablement halogénée en position 3) a été caractérisée par chromatographie sur papier¹²; de même la thyroxine¹³, laquelle n'est présente qu'à l'état de traces et dans les produits les plus riches en

iode. La 3,5-dibromotyrosine, isolée des gorgonines¹, puis des spongines², y est accompagnée de petites quantités de monobromotyrosine (probablement halogénée en position 3).

Pour un certain nombre d'espèces le bilan des acides aminés iodés dérivés de la tyrosine rend, à de faibles écarts près, compte de la totalité de l'iode présent; il est néanmoins possible qu'il n'en soit pas ainsi pour toutes. La présence de traces de monoiodohistidine dans la thyroglobuline suggère l'hypothèse que cet acide aminé doit pouvoir être aussi retrouvé dans les scléroprotéines d'invertébrés très riches en histidine, mais il est certain que l'halogénéation de la tyrosine explique dans sa quasi-totalité la fixation de l'iode et du brome par la plupart de ces protéines.

La présence d'un tel mélange d'acides aminés dans les scléroprotéines halogénées des Anthozoaires et des Spongiaires est une preuve indirecte du fait que la teneur en iode et en brome de celles-ci est liée au mécanisme de leur halogénéation. Il convient d'étudier ce processus dans le cadre général de la biochimie des protéines halogénées.

III. Mécanisme biochimique de l'halogénéation des scléroprotéines des Anthozoaires et des Spongiaires

Les seules protéines renfermant de l'iode dans la nature, en dehors de celles que nous étudions, sont les thyroglobulines et il a par ailleurs été possible d'en halogéner artificiellement d'autres, en particulier la

¹ Les indications figurant dans cette colonne sont celles des scléroprotéines dans lesquelles chacun des acides aminés iodés ou bromés a été identifié; elles n'impliquent pas qu'ils sont absents des autres.
² J. ROCHE et M. EYSSERIC-LAFON, recherches non publiées.
³ C. FROMAGEOT et M. JUSTITZ, M. LAFON et J. ROCHE, C. r. Soc. Biol. 142, 785 (1948). - J. ROCHE, R. MICHEL, S. LISSITZKY et Y. YAGI, Bull. Soc. Chim. biol. 33, 526 (1951).
⁴ E. DRECHSEL, Z. Biol. 33, 85, 90 (1896).
⁵ A. OSWALD, Z. physiol. Chem. 75, 353 (1911). - D. ACKERMANN et E. MÖLLER, Z. physiol. Chem. 269, 148 (1941).
⁶ J. ROCHE et M. LAFON, Bull. Soc. Chim. biol. 31, 147 (1949). - J. ROCHE, R. MICHEL, S. LISSITZKY et Y. YAGI, C. r. Acad. Sci. 23 (1951) et Bull. Soc. Chim. biol. 33, 526 (1951).
⁷ C. FROMAGEOT et M. JUSTITZ, M. LAFON et J. ROCHE, C. r. Soc. Biol. 142, 785 (1948).
⁸ C. T. VON MÖRNER, Z. physiol. Chem. 88, 138 (1913).
⁹ D. ACKERMANN et C. BURCHARD, Z. physiol. Chem. 271, 183 (1941).
¹⁰ E. DRECHSEL, Z. Biol. 33, 85, 90 (1896).
¹¹ E. DRECHSEL, Z. Biol. 33, 85, 90 (1896). - M. HENZE, Z. physiol. Chem. 38, 60 (1903). - H. L. WHEELER et L. B. MENDEL, J. biol. Chem. 7, 1 (1909).
¹² C. FROMAGEOT et M. JUSTITZ, M. LAFON et J. ROCHE, C. r. Soc. Biol. 142, 785 (1948). - J. ROCHE, R. MICHEL, S. LISSITZKY et Y. YAGI, C. r. Acad. Sci. 232, 570 (1951).
¹³ J. ROCHE, R. MICHEL, S. LISSITZKY et Y. YAGI, Bull. Soc. Chim. biol. 33, 526 (1951).

¹ C. T. VON MÖRNER, Z. physiol. Chem. 88, 138 (1913).
² D. ACKERMANN et C. BURCHARD, Z. physiol. Chem. 271, 183 (1941).

caséine, l'insuline, la pepsine, la sérualbumine, la zéine. Les réactions de substitution évoluant au sein d'une molécule protéique traitée par l'iode sont identiques à celles que l'utilisation des isotopes radioactifs de celui-ci ont permis de suivre dans le corps thyroïde. Aussi doit-on se demander dans quelle mesure elles interviennent au niveau du squelette corné des Anthozoaires et des Spongiaires¹.

L'hormone thyroïdienne des vertébrés, la thyroxine, prend naissance dans les cellules épithéliales bordant les vésicules colloïdes de la glande au sein de la thyroglobuline. La synthèse de cette protéine précède alors son halogénéation. Le premier temps du cycle de l'iode dans le corps thyroïde est la concentration des ions I circulant dans le plasma; son mécanisme demeure à éclaircir. Il est suivi de l'oxydation de ces ions, probablement par la cytochromeoxydase, laquelle libère de l'iode, I_2 , par la réaction $2 I = I_2 + 2 e$. A partir de ce stade, un processus identique se déroule dans la thyroglobuline et dans les protéines les plus diverses mises *in vitro*, en présence d'iode. Il évolue nécessairement de même dans les scléroprotéines des Anthozoaires et des Spongiaires, selon les modalités qui lui sont imposées par la composition² et par la structure fibreuse³ de celles-ci.

Les thyroglobulines renferment la quasi-totalité de leur iode à l'état d'iodotyrosine et de thyroxine. Il en est de même des protéines artificiellement iodées à ceci près que l'on y rencontre en outre des quantités notables d'iodohistidines (2-iodo- et 2,5-iodohistidine) lorsqu'elles ont été traitées par un fort excès de réactif. L'ioduration biologique des premières porte à peu près exclusivement sur la tyrosine⁴ et celle des secondes est régie par leur teneur en cet acide aminé. Elle conduit dans les deux cas à la formation successive de monoiodotyrosine, de diiodotyrosine, puis de thyroxine, comme l'ont montré de nombreux travaux, entre autres ceux de KENDALL, d'HARINGTON, de LUDWIG et VON MUTZENBECHER, de CHAIKOFF, TAUROG et MORTON, de ROCHE, MICHEL et LAFON. Ceci étant, il convenait de rechercher si, et dans quelle mesure, la teneur en tyrosine de scléroprotéines des Anthozoaires et des Spongiaires constitue le facteur limitant du taux de leur halogénéation.

Des dosages d'iode et de brome, de tyrosine, de mono- et diiodotyrosine et de thyroxine ont été réalisés

¹ On trouvera un exposé d'ensemble sur les iodoprotéines, naturelles et artificielles, et sur la biosynthèse de la thyroxine dans: J. ROCHE et R. MICHEL, *Adv. in Protein Chem.* 6, 523 (1951); nous nous bornerons ici à résumer les notions nécessaires à l'interprétation des faits observés dans l'étude des scléroprotéines halogénées des invertébrés.

² J. ROCHE et M. EYSSERIC-LAFON, recherches non publiées.

³ H. FRIEDRICH-FRESKA, O. KRATKY et O. SKORA, *Naturwiss.* 32, 78 (1944).

⁴ De récentes recherches permettent de considérer que, dans les thyroglobulines, 2% environ de l'iode total sont compris dans la monoiodohistidine. (J. ROCHE, R. MICHEL et S. LISSITZKY, recherches non publiées.)

Tableau II

Teneurs en iode et en brome total, en tyrosine (non halogénée) et en tyrosine totale (halogénée et non halogénée) de gorgonines de diverses origines

Origine de la protéine	I%	Br%	Tyrosine non halogénée %	Tyrosine totale %
Gorgonellidés				
<i>Ellisella elongata</i> (Pallas)	1,80	2,15	3,20	7,23
<i>Ellisella paraplexauroides</i> Stiasny	1,61	1,85	3,00	8,18
<i>Scirpearia flagellum</i> Johnson	1,82	2,20	2,97	8,34
Gorgonidés				
<i>Gorgonia adamsii</i> (Verrill)	0,54	0,02	3,18	3,49
<i>Leptogorgia Chevallieri</i> Stiasny	0,15	0,02	0,96	0,98
<i>Leptogorgia petechizans</i> (Pallas)	0,60	0,02	2,48	2,74
<i>Rhipidigorgia elegans</i> (Linné)	0,08	0,04	1,71	1,75
<i>Rhipidigorgia flabellum</i> Linné	0,62	0,73	7,96	9,47
Plexauridés				
<i>Eunicella ctenocelloides</i> Verrill	8,90	1,59	4,58	14,66
<i>Eunicella verrucosa</i> Pallas (var. <i>stricta</i>)	6,78	1,70	4,88	13,24
<i>Eunicella verrucosa</i> Pallas (var. <i>typica</i>)	9,30	2,20	5,25	17,14
<i>Euplexaura maghrebiensis</i> (Stiasny)	0,23	0,30	1,10	1,59
<i>Euplexaura pseudo-büttikoferi</i> Stiasny	0,49	0,10	2,73	2,81
<i>Plexaura hükenhali</i> Moser	2,54	0,30	5,50	8,60

dans ce but sur trente gorgonines et quatorze spongines et des exemples caractéristiques des résultats obtenus¹ ont été rassemblés dans les tableaux II et III. Le premier de ceux-ci comprend des teneurs en halogènes, en tyrosine non halogénée et en tyrosine totale de gorgonines d'origines diverses, la dernière de ces données étant calculée à partir de la somme: tyrosine non halogénée + tyrosine présente à l'état de dérivés mono- et diiodé et dibromé + tyrosine transformée en thyroxine. Les résultats de ce calcul ne peuvent pas être très rigoureux en raison de l'imprécision de certains de ses éléments (entre autres du taux de dibromotyrosine calculé à partir de la teneur en brome); l'ordre de grandeur de ses résultats est néanmoins correct. Nous n'avons fait figurer dans le tableau III qu'un nombre restreint de données relatives à des spongines, car toutes celles-ci ne renferment pas des quantités dosables de dérivés halogénés de la thyroxine. Six autres échantillons étudiés provenant d'*Aaphtos* sp., d'*Axinella radis*, de *Cinachysa cavernosa*, de *Lissodendoryx*

¹ J. ROCHE et M. EYSSERIC-LAFON, recherches non publiées. J. ROCHE et M. LAFON, *Bull. Soc. Chim. biol.* 31, 147 (1949); *C. r. Soc. Biol.* 143, 521 (1949).

Tableau III

Teneur en iode et en brome total, en tyrosine, en diiodotyrosine et en tyrosine totale de spongines de diverses origines

Espèce animale	Origine géographique	I %	Br %	Tyrosine non halogénée %	Diiodotyrosine % *	Tyrosine totale %
<i>Aplysina crassa</i> Hyatt	Madagascar	2,35	1,20	2,07	4,22	5,18
<i>Aplysina fistularis</i> Lamarck	Martinique	1,30	1,31	2,89	1,48	5,00
<i>Aplysina holda</i> Lind.	Mer Rouge	0,47	0,09	2,30	indos.	(2,74)
<i>Callyspongia vaginalis</i>	Bermudes	0,39	0,20	1,90	indos.	(2,40)
<i>Euspongia officinalis</i>	Provence	0,51	0,47	0,32	0,77	1,18
<i>Haliclona viridis</i>	Bermudes	0,14	traces	2,92	indos.	(3,07)
<i>Hircinia variabilis</i>	Bermudes	0,57	0,18	1,89	0,80	2,46
<i>Iantella</i> sp.	Bermudes	traces	0,30	4,76	indos.	(5,09)
<i>Luffaria cauliformis</i>	Antilles	0,47	—	2,10	indos.	(2,29)
<i>Spongilla lacustris</i> Esper.	Seine (fl.)	0,20	traces	1,30	indos.	(1,41)
<i>Stebospongia alicifera</i>	Martinique	0,12	—	1,70	indos.	(1,75)
<i>Syphonocalia pruvoti</i> Topsent.	Tunisie	0,20	traces	0,77	indos.	(1,41)
<i>Uruguya coralloides</i>	Orénoque (fl.)	0,50	—	2,89	indos.	(3,24)
<i>Verungia fistularis</i>	Bermudes	0,50	0,12	4,23	indos.	(4,84)

* Le terme «indosable» signifie inférieur à 5%. En raison de la pauvreté en iode des spongines, la monoiodotyrosine n'a pu être dosée en aucun cas et la diiodotyrosine que dans certains. Aussi, nous sommes nous bornés la plupart du temps (valeurs entre parenthèses dans la dernière colonne du tableau) à calculer la teneur en tyrosine totale, en admettant que la totalité du brome et de l'iodure sont présents à l'état de dérivés dihalogénés de cet acide aminé. Les valeurs ainsi calculées sont sans doute entachées d'une légère erreur par défaut, due à la présence de dérivés monohalogénés.

isodictionis, de *Sphēciospongia* sp. et *Tedania ignis*, ne renfermaient que des traces d'iodure, bien que provenant de mers chaudes. L'origine des spongines a été mentionnée sur ce tableau pour des raisons exposées plus haut (voir page 46).

Une brève discussion de ces données permet d'interpréter leur signification. Les gorgonines de diverses origines renferment la tyrosine et ses dérivés à différents taux. La teneur en tyrosine totale de chacune des espèces étudiées présente une valeur particulière avec laquelle leur teneur en iode (et en halogène totaux) paraît être en relation. Seules les protéines très riches en tyrosine le sont aussi en iode et la pauvreté en l'une et en l'autre vont en général de pair. L'ioduration des gorgonines est donc probablement liée à la nature de la protéine sur laquelle elle s'opère. Son degré doit dès lors être limité par deux facteurs: la teneur en tyrosine des gorgonines et l'intensité du mécanisme physiologique qui réalise l'halogénéation (concentration des iodures et processus enzymatiques d'oxydation). Ainsi s'explique que les gorgonines de certaines espèces assez riches en tyrosine, comme *Rhipidigorgia flabellum* Linné, demeurent pauvres en iode et que la relation entre les teneurs en halogènes et en tyrosine totale ne soit pas très rigoureuse d'un genre à l'autre. Cet état de choses empêche de considérer que, comme l'avait admis VON MÖRNER, la teneur en iode et en brome d'une gorgonine puisse permettre de la caractériser. La formation des bromotyrosines dans ces protéines obéit au même déterminisme que celle de leurs homologues iodés.

La thyroxine n'est présente qu'à l'état de traces, même dans les plus riches en iode de ces scléroprotéines, alors qu'elle est beaucoup plus abondante dans les thyroglobulines et dans de nombreuses iodoprotéines

artificielles. Or, l'ioduration de la fibroïne de la soie¹ ne conduit, elle aussi, qu'à un rendement très faible en thyroxine (0,40% dans les produits renfermant 12,7% I), malgré une transformation complète de la tyrosine (12,0%) en dérivé dihalogéné. L'étude du roentgenogramme de cette iodoprotéine² a montré que les restes de diiodotyrosine y sont répartis à des distances trop grandes pour qu'ils puissent réagir entre eux et se condenser en thyroxine. L'analogie de structure de ces deux protéines fibreuses³ permet de penser que la pauvreté en thyroxine des gorgonines riches en iode relève de la même explication. De toute manière, cet acide aminé ne joue probablement dans les protéines des formations de soutien aucun rôle métabolique analogue à celui de l'hormone thyroïdienne des vertébrés. L'halogénéation des gorgonines n'a probablement qu'un rôle statique, la variation du pK de la fonction phénolique de la tyrosine qu'elle provoque pouvant modifier la stabilité de certaines liaisons intramoléculaires.

Les résultats obtenus sur les spongines sont relativement plus homogènes; aucune de ces protéines n'est très riche en halogène ni en tyrosine. Ce fait permet de mettre en doute la validité des résultats et de l'opinion d'HUNDESHAGEN⁴ selon lequel les éponges de mers chaudes (genres *Verungia* et *Aplysina* entre autres) renfermeraient beaucoup plus d'halogènes que celles des mers tempérées. Les spongines les plus riches en tyrosine que nous ayons examinées⁵, celles d'*Aplysina*

¹ R. MICHEL et R. PITT-RIVERS, Biochim. biophys. acta 2, 223 (1948).

² H. FRIEDRICH-FREKSA, O. KRATKY et O. SKORA, Naturwiss. 32, 78 (1944).

³ G. CHAMPETIER et E. FAURÉ-FREMIET, C. r. Acad. Sci. 207, 1153 (1938).

⁴ F. HUNDESHAGEN, Z. angew. Chem. 8, 473 (1895).

⁵ J. ROCHE et M. EYSSERIC-LAFON, recherches non publiées.

Tableau IV

Teneurs en halogènes et en acides aminés de gorgonines provenant de divers genres de Plexauridés (*Eunicella*, *Euplexaura*, *Plexaura*)

Halogène et acide aminé	<i>Eunicella</i> <i>cténocelloides</i> Verrill	<i>Eunicella</i> <i>verrucosa</i> Pallas (var. <i>stricta</i>)	<i>Eunicella</i> <i>verrucosa</i> Pallas (var. <i>typica</i>)	<i>Euplexaura</i> <i>maghrebensis</i> Stiasny	<i>Euplexaura</i> <i>pseudo-</i> <i>bütikoferi</i> Stiasny	<i>Plexaura</i> <i>kükenthali</i> Moser
I%	8,90	6,78	9,30	0,23	0,49	2,45
Br%	1,59	1,70	2,20	0,30	0,10	0,30
Monofodotyrosine	8,79	9,25	7,13	0	traces	2,35
Diiodotyrosine	9,54	5,09	12,65	traces	traces	3,23
Thyroxine	0,18	0,12	0,20	0	0	0
Tyrosine non halogénée	4,58	4,88	5,25	1,10	2,37	5,50
Tyrosine totale	14,66	13,24	17,14	1,59	2,81	8,60
Arginine	8,20	8,85	6,40	7,75	9,05	6,90
Histidine	2,70	2,23	2,80	1,50	2,00	0,86
Lysine	2,60	6,30	4,50	5,85	6,75	7,95
Glycocolle	15,05	18,80	16,70	13,80	15,03	12,57
Cystine	2,10	3,00	2,60	2,80	2,10	2,80
Méthionine	—	0,27	0,25	—	—	—
Sérine	2,90	2,20	1,61	5,60	2,43	3,50

Par ailleurs, les gorgonines des trois *Ellisella* étudiés ne renferment pas de tryptophane; cet acide aminé n'a pas été dosé dans les protéines des autres Plexauridés. La gorgonine d'*Eunicella verrucosa* Pallas (var. *typica*) renferme 0,7% de leucine et 2,10% de valine.

crassa Hyatt, de *Ianthella* sp., d'*Aplysina fistularia* Lamarck, de *Verungia fistularis* renferment respectivement 5,18, 5,09, 5,00 et 4,84% de tyrosine totale et leur saturation par l'iode à l'état de dérivé disubstitué entraînerait la présence de cet halogène aux taux respectifs de 3,04, 2,98, 2,93 et 2,84%. Il convient toutefois de remarquer que les spongines renfermant le plus de tyrosine (5,0% environ) proviennent toutes de mers chaudes, en sorte qu'il n'est pas impossible que certaines espèces tropicales soient à cet égard exceptionnelles. Tel est sans doute le cas de l'échantillon de *Verungia tenuissima* décrit par ACKERMANN et BURCHARD, dont 1,31% I et 6,25% Br pouvaient être fixés à 7,98% de tyrosine. Par ailleurs, il en est des spongines comme des gorgonines, la teneur en tyrosine constitue probablement le facteur limitant leur halogénéation, mais l'intensité de celle-ci est régie par un processus physiologique d'activité variable. Les scléroprotéines de diverses éponges, bien qu'à peu près également riches en tyrosine, peuvent, de ce fait, être très inégalement iodées ou bromées. Aussi la composition des scléroprotéines des Coralliaires et des Spongiaires ne sera-t-elle susceptible de manifester une spécificité d'origine certaine que dans la teneur de ces corps en tyrosine totale et non en celle des produits de substitution iodés ou bromés de cet acide aminé.

L'étude du mécanisme de l'ioduration – et sans doute aussi de la bromuration – des scléroprotéines des Anthozoaires et des Spongiaires pose donc les mêmes problèmes que ceux déjà abordés, et en partie résolus, par la biochimie des thyroglobulines et des protéines artificiellement iodés. Elle conduit, en outre, à envisager l'existence de différences dans la composition de ces scléroprotéines selon leur origine zoologique et a suscité, par là même, des recherches sur la spécificité chimique de celles-ci.

IV. Biochimie comparée des Scléroprotéines iodées et Classification des Anthozoaires et des Spongiaires

L'inégalité de teneur de ces protéines en tyrosine acide aminé fixant l'iode et le brome, est un indice de leur diversité. Or, des écarts du même ordre ont déjà été mis en évidence dans la composition d'autres protéines, en particulier de chromoprotéides respiratoires et ont pu être reliés à la classification zoologique¹. C'est ainsi que la spécificité des pigments hémoglobiques se traduit par des différences importantes de composition entre les hémoglobines des vertébrés supérieurs (hémoglobines vraies) et celles des invertébrés (érythrocrurines), celles des Cyclostomes présentant à cet égard des caractères particuliers². De même les hémocyanines des Mollusques diffèrent de celles des Crustacés et celles-ci du chromoprotéide respiratoire de la Limule³. Or, la classification des Anthozoaires et des Spongiaires n'apparaît pas aux systématiciens comme définitive; il y avait dès lors intérêt à rechercher dans quelle mesure l'étude biochimique des protéines constituant leur squelette corné peut permettre de l'étayer ou d'en suggérer certaines modifications.

Parmi les travaux antérieurs, seuls ceux de BLOCK et BOLLING et de CLANCEY ont apporté des résultats techniquement valables, mais limités aux gorgonines de *Gorgonia flabellum* et de *Plexaurella dichotoma*³ et à la spongine d'*Euspongia officinalis*⁴. Des recherches étendues devaient être entreprises pour opérer les comparaisons envisagées et je m'y suis attaché depuis 1947 avec M. EYSSERIC-LAFON.

¹ J. ROCHE, *Essai sur la Biochimie générale et comparée des pigments respiratoires*, 1er vol. (Masson & Cie., Paris 1936), 176 p.

² J. ROCHE et M. FONTAINE, C. r. Acad. Sci. 206, 626 (1937); Ann. Instit. Océanograph. 20, fasc. 3, 77 (1939).

³ R. J. BLOCK et D. BOLLING, J. biol. Chem. 127, 685 (1939).

⁴ V. J. CLANCEY, Biochem. J. 20, 1186 (1926). – R. J. BLOCK et D. BOLLING, J. biol. Chem. 127, 685 (1939).

Tableau V

Teneurs en halogènes et en acides aminés de gorgonines provenant de divers genres de Gorgonellidés (*Ellisella*, *Scirpearia*) et de Muricéidés (*Muricea* et *Paramuricea*) et d'un Pennatulidé (*Funiculina quadrangularis*)

Halogène et acide aminé	<i>Ellisella elongata</i> Pallas	<i>Ellisella paraplexauroides</i> Stiasny	<i>Scirpearia flabellum</i> Johnson	<i>Muriceides chuni</i> Kükenthal	<i>Paramuricea placomus</i> (Linné)	<i>Funiculina quadrangularis</i> Pallas
I%	1,80	1,61	1,82	1,95	1,98	0,10
Br%	2,15	1,85	2,20	traces	0,34	—
Moniodotyrosine	2,50	2,25	traces	traces	traces	0
Diiodotyrosine	1,20	2,01	1,30	2,02	1,00	traces
Tyrosine non halogénée	3,20	3,00	2,97	2,48	4,70	0,60
Tyrosine totale	7,69	8,18	8,34	3,31 *	5,84	0,64 *
Arginine	8,55	8,35	8,40	9,70	7,60	8,50
Histidine	1,90	3,21	3,30	1,08	1,70	0,90
Lysine	4,30	4,15	3,80	5,25	10,90	3,35
Glycocolle	14,80	12,70	15,00	14,34	15,78	20,00
Tryptophane	1,20	1,80	1,26	0,54	1,08	traces
Cystine	3,35	3,60	3,61	3,05	3,60	1,90
Méthionine	0,38	—	0,40	—	—	0,33
Sérine	3,40	4,00	3,50	5,00	3,90	8,10

* Compte non tenu de la présence éventuelle de bromotyrosines.

A. *Cas des Hexacoralliaires*. — Les principaux résultats obtenus ont été rassemblés dans les tableaux IV, V et VI, où ne figure qu'une partie des données déterminées sur 30 espèces¹.

La composition de ces gorgonines présente des différences qui témoignent de leur spécificité. La signification qu'il convient de leur attacher se dégage clairement du fait que la teneur en acides aminés de multiples échantillons de la protéine d'une même espèce est pratiquement constante: son degré d'halogénéation manifeste une certaine variabilité, mais le taux de la tyrosine totale demeure toujours identique. Dès lors, il y a lieu de discuter dans quelle mesure la composition en acides aminés d'une gorgonine peut permettre de caractériser l'espèce, le genre, la famille et l'ordre d'Octocoralliaires dont elle provient.

La protéine d'un seul Pennatulidé (*Funiculina quadrangularis*) a été analysée en dehors de celles de multiples Gorgonaires; elle se distingue de celles-ci par une extrême pauvreté en tyrosine totale (0,4%) et une teneur très élevée en glycocolle (20,00%), mais l'on ne saurait envisager dès maintenant l'existence de pennatulines distinctes des gorgonines. Par contre, les données recueillies sur celles-ci, entre autres chez les Gorgonidés et les Plexauridés, établissent que les gorgonines des divers genres sont caractérisés par leur composition, dont l'élément le plus représentatif est la teneur en tyrosine. Trois *Eunicella* étudiées renferment des scléroprotéines voisines, très riches en tyrosine (13,23, 14,66 et 17,14%) et dépourvues de

tryptophane. De même celle de deux *Euplexaura* pauvres en tyrosine (1,59 et 2,81%), différentes de celles de *Plexaura kükenthalii* Moser, de teneur intermédiaire en tyrosine (8,60%) et plus pauvre en histidine et en glycocolle. La composition des deux gorgonines d'*Ellisella* est presque identique et il en est par ailleurs de même de celles de deux protéines de *Gorgonia* et de celles provenant de deux *Leptogorgia*. L'analyse chimique des gorgonines paraît donc, à première vue, permettre de caractériser les divers genres de Gorgonaires.

Deux exceptions se sont toutefois manifestées et ont exigé une étude particulière. L'une porte sur la diversité des protéines de deux espèces de *Rhipidigorgia*, l'autre sur la similitude de celles de Gorgonellidés appartenant à des genres différents: *Scirpearia flabellum* Johnson d'une part, *Ellisella paraplexauroides* (Stiasny) et *Ellisella elongata* (Pallas) d'autre part. Or, cette diversité porte sur des espèces dont la position systématique est encore discutée, en sorte que des données chimiques sont susceptibles d'apporter des arguments à son établissement définitif.

Gorgonine de	Tyrosine totale %	Tyrosine non halogénée %	I Total %
<i>Gorgonia adamsii</i> (Verrill)	3,49	3,18	0,54
<i>Gorgonia crevauxi</i> Stiasny	2,74	2,50	0,34
<i>Gorgonia rutila</i> (Verrill)	1,63	1,58	0,08
<i>Gorgonia stenobrochis</i> Val. . . .	1,30	1,18	0,17
<i>Gorgonia ventralina</i> L.	1,59	1,44	0,22
<i>Rhipidigorgia elegans</i> (Linné) . .	1,76	1,70	0,08
<i>Rhipidigorgia flabellum</i> (Linné) .	9,19	7,96	0,69

¹ L'identification des espèces étudiées a été réalisée soit par comparaison avec les échantillons types de la Collection du Laboratoire de Malacologie du Muséum d'Histoire naturelle de Paris, contrôlée par Stiasny, soit dans les cas les plus difficiles, par l'étude microscopique des spicules, faite par M. Ranson et par Mme Tixier-Durivault, auxquels j'exprime ici ma gratitude.

Tableau VI

Teneur en halogènes et en acides aminés de gorgonines provenant de divers genres de Gorgonidés (*Gorgonia*, *Leptogorgia* et *Rhipidigorgia*)

Halogène et acide aminé	<i>Gorgonia adamsi</i> (Verrill)	<i>Gorgonia ventalina</i> (Linné)	<i>Leptogorgia pelechizans</i> (Pallas)	<i>Leptogorgia sarmentosa</i> (Esper.)	<i>Rhipidigorgia flabellum</i> (Linné)	<i>Rhipidigorgia elegans</i> (Linné)
I%	0,54	0,22	0,60	0,16	0,62	0,08
Br%	0,02	—	0,02	—	0,73	—
Monoiodotyrosine	traces	traces	traces	traces	traces	traces
Diiodotyrosine	0,70	traces	traces	0	traces	traces
Tyrosine non halogénée	3,18	1,44	2,48	2,15	7,96	1,71
Tyrosine totale	3,49	1,54 *	2,74	2,11 **	9,19	1,75
Arginine	7,50	6,60	8,75	7,00	6,60	4,50
Histidine	1,08	0	1,50	1,30	0	0,80
Lysine	7,20	6,10	9,90	—	6,90	1,90
Glycocolle.	14,03	14,03	16,30	15,57	14,03	—
Tryptophane	0,92	1,28	indos.	—	—	—
Cystine	2,80	3,63	—	—	—	—
Sérine	3,70	3,00	4,70	4,40	9,27	—

* Leucine = 0,76%, valine 2,10% dans *Gorgonia adamsi* (Verrill). Des données sur *Leptogorgia chevallieri*, voisines de celles déterminées sur les gorgonines de deux autres *Leptogorgia* du même genre, n'ont pas été reproduites dans ce tableau.
** Compte non tenu de la présence éventuelle de bromotyrosine.

La gorgonine de *Rhipidigorgia flabellum* (Linné) se distingue nettement de celles des autres genres de Gorgonidés (*Gorgonia* et *Leptogorgia*) par une teneur beaucoup plus élevée en tyrosine totale (9,19% au lieu de 1,54 à 3,49%) et en sérine (9,27% au lieu de 3,00 à 4,40%), mais celle de *Rhipidigorgia elegans* (Linné) est beaucoup plus pauvre en tyrosine (2,0%). En fait, les résultats de l'analyse des protéines de cinq *Gorgonia* confirment l'exactitude de ce point de vue, comme l'indiquent les données au bas de la page 51.

La protéine de *Rhipidigorgia flabellum* (Linné) se distingue par sa composition, probablement caractéristique du genre auquel appartient cette espèce; celle de *Rhipidigorgia elegans* est à beaucoup d'égards plus proche de celle des *Gorgonia*. La modification de sa position systématique, avec la dénomination *Gorgonia elegans* (Duch. et Mich). paraît légitime à partir de ces résultats et, par ailleurs, de l'examen microscopique de ses spicules, auquel ont bien voulu procéder M. RANSON et Mme TIXIER-DURIVAUT.

Le cas de genres *Ellisella* et *Scirpearia* pose un problème inverse, car l'opportunité de fusionner des espèces de ces deux genres est actuellement en discussion. Il ne nous a été possible de doser un assez grand nombre

d'acides aminés que dans deux espèces du premier [*E. elongata* (Pallas) et *E. elongata paraplexauriodes* (Stiasny)] et dans une du second [*Scirpearia flabellum* (Johnson)] en raison de la rareté des autres espèces. Mais les analogies de composition de ces trois protéines (tabl. IV) se sont montrées aussi étroites que celles existant entre des espèces très voisines d'un même genre. Les teneurs en tyrosine totale et en iode des protéines des *Scirpearia* et *Ellisella* étudiées sont celles indiquées au bas de la colonne à gauche.

Des analogies et des différences se manifestent entre certaines espèces de ces deux genres. Il est probable à la fois que ceux-ci ne doivent pas être fusionnés et que certaines de leurs espèces respectives doivent faire l'objet d'une nouvelle classification. *Scirpearia flabellum* Johnson, *Ellisella elongata* (Pallas), et *Ellisella paraplexauriodes* Stiasny renfermant des gorgonines de composition pratiquement identique et, leurs caractères morphologiques étant voisins, nos résultats sont en faveur de l'opinion tendant à classer la première dans le genre *Ellisella*, sous le nom d'*Ellisella flabellum* (Johnson). Par ailleurs à ne considérer que leur gorgonine, deux *Scirpearia* (*S. erythraca* et *S. ramosa*) sont très proches d'*Ellisella andamanensis*. La spécificité de genre de ces protéines s'étant montrée assez étroite dans d'autres familles de Gorgonaires, il serait souhaitable qu'une large prospection de la teneur en tyrosine des espèces d'*Ellisella* et de *Scirpearia* soit entreprise pour contrôler leur classification.

B. Cas des *Octocoralliaires*. — L'axe corné d'*Hexacoralliaires* (Gérardiidés et Antipathaires) renferme, comme celui de nombreux *Octocoralliaires*, une scléroprotéine halogénée et il y avait lieu d'étendre nos recherches à l'étude de sa composition.

La comparaison du tableau VII et des tableaux V et VI met en évidence la diversité des scléroprotéines

Gorgonine de	Tyrosine totale %	Tyrosine non halogénée %	$\frac{\gamma}{I}$ Total %
<i>Ellisella andamanensis</i> (Simpson)	0,99	0,50	0,70
<i>Ellisella elongata</i> Pallas	7,23	3,20	1,80
<i>Ellisella paraplexauriodes</i> Stiasny	8,18	3,00	1,61
<i>Scirpearia erythraca</i> (Kükenthal)	1,00	0,48	0,60
<i>Scirpearia flabellum</i> Johnson	8,34	2,97	1,82
<i>Scirpearia ramosa</i> Simpson	1,95	1,70	0,36

Tableau VII

Teneurs en halogènes et en acides aminés d'Antipathines d'un Gérardiinidé (*Gerardia savaglia* Bertolini) et de divers Antipathaires des genres *Antipathes* et *Cirripathes*

Halogène et acide aminé	<i>Gerardia savaglia</i> Bertolini	<i>Antipathes myriophylla</i> Pallas	<i>Antipathes subpinnata</i> Ellis et Solander	<i>Cirripathes anguina</i> Dana	<i>Cirripathes spiralis</i> Blainv.
I%	0,80	2,18	1,29	2,90	4,07
Br%	0,08	—	—	—	0,20
Monoiodotyrosine	traces	0,50	0,50	4,40	7,14
Diiodotyrosine	1,40	1,40	0,95	2,10	2,20
Tyrosine non halogénée	7,80	4,45	3,50	5,90	6,73
Tyrosine totale	8,47	5,31 *	4,41 *	9,30 *	12,00
Arginine	4,10	3,05	3,05	3,30	3,25
Histidine	13,10	12,45	15,40	15,35	17,60
Lysine	6,00	12,75	10,95	6,85	6,60
Glycocolle	23,00	14,60	13,90	16,40	12,36
Leucine	0,80	—	—	—	0,14
Valine	0,60	—	—	—	1,68
Tryptophane	1,30	0,80	0,60	1,20	1,60
Cystine	2,22	2,40	2,50	1,50	1,68
Méthionine	indos.	0,30	0,35	0,35	0,90
Sérine	2,50	3,50	4,30	2,50	2,30

* Compte non tenu de la présence éventuelle de bromotyrosines.

des Hexacoralliaires étudiés et des gorgonines d'Octocoralliaires; aussi nous a-t-il paru nécessaire de les dissocier¹ et de désigner les premières sous le nom d'antipathines. Un caractère biochimique exceptionnel est commun à celles-ci: leur teneur en histidine est très élevée (de 12,45 à 17,60%), alors que toutes les autres scléroprotéines connues sont pauvres en cet acide aminé (1,0 à 3,0%) ou en sont même dépourvues. Elles renferment en outre moins d'arginine et plus de lysine que les gorgonines.

La protéine de *Gerardia savaglia* Bertolini est peu différente de celles d'Antipathaires et nous l'avons, de ce fait, réunie à celles-ci. Du point de vue biochimique, la position systématique des Gérardiidés ne saurait être considérée comme très fermement établie. L'ancienne classification considère les Gérardiidés comme une famille d'Antipathaires, tandis que la classification en général admise aujourd'hui en fait une famille de l'ordre des Zoanthaires. Les résultats de notre travail paraissent être en faveur de la première, d'autant que la scléroprotéine de soutien d'un Zoanthaire étudié par nous, *Palythoa mamilliosa* est assez différente de celle de *Gerardia* (I % = 0,27, tyrosine % = 2,08, glycocolle = 10,2, sérine = 5,00, cystine = 1,12). Néanmoins la valeur des arguments morphologiques sur lesquels repose la seconde ne saurait être sous-estimée. Il en découle que les Gérardiidés constituent probablement un groupe de Zoanthaires apparentés aux Antipathaires. Enfin, les protéines de ces derniers présentent, comme les gorgonines, des caractères de genre, se manifestant dans leurs teneurs respectives en tyrosine. L'examen de données éta-

blies sur deux *Antipathes* et deux *Cirripathes* sont à cet égard significatives. Le nombre d'espèces étudiées est néanmoins trop restreint pour qu'il y ait lieu de discuter longuement les résultats obtenus, dont le principal intérêt est de montrer que les scléroprotéines d'axes cornés des Hexacoralliaires et des Octocoralliaires sont fondamentalement différentes et, par ailleurs, caractéristiques de chacun.

C. *Cas des Spongiaires*. — L'étude des spongiaires n'a pas été poursuivie sur une aussi large échelle et leur composition ne se prête pas à une caractérisation aussi directe des genres. L'examen du tableau VIII rend compte des résultats obtenus sur quelques unes d'entre elles.

Les spongines présentent un type général de composition distinct de celui des gorgonines et des antipathines; elles sont relativement pauvres en tyrosine et plus encore en histidine. Parmi les quatorze espèces étudiées, quatre ont des teneurs en tyrosine totale voisines de 5%, mais il semble que celle-ci soit variable dans le genre *Aplysina*. Il est certain qu'une spécificité de composition des spongines se manifeste, comme l'indiquent les résultats rassemblés dans le tableau VIII; mais ceux-ci sont trop limités pour servir de base à une discussion utile. L'étude de nombreuses espèces de genres divers conduirait sans doute à la caractérisation biochimique de ceux-ci comme elle l'a permis chez les Anthozoaires; elle mérite d'être poursuivie.

V. Conclusions générales

La biochimie des scléroprotéines halogénées des Anthozoaires et des Spongiaires s'est développée dans deux domaines: à savoir l'halogénéation de ces protéines et leur biochimie comparée. Aucun problème particulier ne s'est posé jusqu'ici à propos du mécanisme de leur

¹ J. ROCHE et M. EYSSERIC-LAFON, C. r. Acad. Sci. 231, 1582 (1950).

Tableau VIII
Teneurs en halogènes et en acides aminés de spongines de divers genres et espèces de Cératospongiaires

Halogène et acide aminé	<i>Aplysina crassa</i> Hyatt	<i>Aplysina holda</i> Lind	<i>Euspongia officinalis</i>	<i>Siphonocalina pruvoti</i> Topsent.	<i>Verrungia fistularis</i>
I°/°	2,35	0,47	0,51	0,20	0,50
Br°/°	6	0,09	0,41	indos.	0,12
Monoiodotyrosine	traces	traces	traces	0	traces
Diiodotyrosine	4,22	traces	0,77	traces	traces
Tyrosine non halogénée	2,07	2,30	0,32	0,77	4,23
Tyrosine totale	3,82	2,63	1,17	0,85	4,70
Arginine	3,00	—	5,75	4,92	3,30
Histidine	0,74	—	0,28	0	1,12
Lysine	9,65	—	5,15	3,50	8,75
Glycocolle.	9,50	7,68	15,76	12,00	10,40
Cystine	1,80	0,26	1,50	1,04	2,25
Méthionine	0	0,27	0	0,43	—
Sérine	2,97	6,20	8,00	4,70	6,52
Tryptophane	0,36	traces	0,10	traces	2,30
Leucine	—	1,66	0	—	—
Valine	—	1,33	2,20	—	—

ioduration ou de leur bromuration. Ses éléments biologiques (concentration et oxydation des iodures des eaux) sont probablement identiques au niveau du squelette corné des invertébrés et dans le corps thyroïde des vertébrés. Par ailleurs, l'halogénéation préférentielle de la tyrosine dans ces protéines et dans celles iodées *in vitro* est un phénomène général. Son existence est liée à la composition même de ces corps et son rendement à leur structure. La teneur en tyrosine des scléroprotéines d'invertébrés est le facteur limitant de leur halogénéation et sa diversité explique dans la plupart des cas les écarts importants de la teneur en iode observés dans le cadre de différents genres appartenant à une même famille.

La composition de ces protéines présente une spécificité importante à définir pour la biochimie comparée. Plus marquée que celle des autres protéines étudiées antérieurement, son intérêt se manifeste en tant qu'élément d'identification de divers groupes d'Anthozoaires, et même de genres et d'espèces de ceux-ci. Les gorgonines d'Octocoralliaires répondent à un type général de composition nettement différent de ceux des antipathines d'Hexacoralliaires et des spongines. Néanmoins, ni les premières, ni les secondes, ne sont identiques dans le cadre d'une même famille d'Anthozoaires et la scléroprotéine de chaque genre doit être considérée comme particulière à celui-ci. Il en découle que sa composition constitue un caractère biochimique des genres, dont la validité s'est déjà manifestée dans un petit nombre de cas faisant l'objet de discussions entre systématiciens. Nos recherches sont trop peu étendues pour que leurs conclusions puissent être généralisées, mais elles orientent la biochimie comparée des Anthozoaires vers une voie que l'on est en droit d'espérer féconde. On ne saurait, en l'état actuel de nos connaissances, fonder déjà le même espoir sur l'étude des spongines, laquelle mérite néanmoins d'être poursuivie dans le même but que celle des gorgonines.

La caractérisation biochimique des familles, des genres et des espèces, a surtout été tentée jusqu'ici en se basant sur des différences dans des réactions métaboliques et dans la spécificité de systèmes enzymatiques y participant. L'étude des scléroprotéines des Anthozoaires constitue sans doute le premier essai assez large de contrôle biochimique de la classification zoologique au niveau des genres et des espèces basé sur la nature d'un de leurs constituants protéiques.

Summary

- (1) The scleroproteins of the corneous skeleton of various *Anthozoa* (gorgonins) and sponges (spongins) contain iodine in various levels and, usually, much less bromine. Apart from diiodo- and dibromotyrosine, which have been known for a long time, monoiodo- and monobromotyrosine have been characterized with traces of thyroxine in these proteins. The strict analogy between the mechanism of the formation of these derivatives by direct action of the halogens on proteins *in vitro* and their biosynthesis is discussed.
- (2) The tyrosine content is the biochemical limiting factor for the fixation of iodine and bromine in the gorgonins and spongins. As it is frequently very different in various genera, it has been considered as a specific biochemical character of the genus.
- (3) The amino acid composition of numerous gorgonins from *Gorgonaria* is specific for each genus studied. The halogenated scleroproteins of *Antipathidae* and of *Gerardiidae* are of an identical type, very different from the gorgonins of *Gorgonaria*. The name antipathin has been adopted for these proteins, which are particularly rich in histidine (up to 17 %). The spongins are proteins of a different composition; they are not identical in various sponges.
- (4) The comparative biochemistry of the gorgonins and antipathins, based on the studies summarized above, provides an excellent control of the zoological classification of numerous geni. An example of the efficiency of this control is given by the fact that a few species of dubious genus have been identified chemically as well as by new morphological studies.