

N° d'ordre :



Laboratoire de Chimie Biologique
UMR 8576 du CNRS
Université des Sciences et Technologies de Lille
59655 Villeneuve d'Ascq



Mémoire de **THÈSE**

présenté par

Alexandra COPPIN

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ de Lille 1

Sciences de la Vie et de la Santé

Spécialité : Biochimie

**SPÉCIFICITÉ D'ESPÈCE ASSOCIÉE AUX CHAÎNES
GLYCANNIQUES DES MUCINES OVIDUCALES D'AMPHIBIENS.**

Analyse structurale par Résonance Magnétique Nucléaire et Spectrométrie
de Masse des oligosaccharide-alditols libérés par β -élimination.

Soutenue le 20 Octobre 2000 devant la commission d'examen

Président : Professeur P. DELANNOY
Rapporteurs : Professeur M. MONSIGNY
Docteur B. PERLY
Examineurs : Docteur R. ORIOL
Docteur J.-P. ZANETTA
Directeur de Thèse : Docteur G. STRECKER

Les gangues oviduciales d'amphibiens sont en majorité constituées de glycoprotéines de type mucine dont les chaînes glycaniques présentent une remarquable hétérogénéité structurale. Notre travail a consisté en l'étude de ces chaînes glycaniques chez 5 amphibiens : *Rana temporaria*, *Rana arvalis*, *Bufo viridis*, *Bombina bombina* et *Bombina variegata*.

Pour chacune de ces espèces, les oligosaccharides ont été libérés par β -élimination en milieu réducteur, purifiés par les techniques chromatographiques conventionnelles (tamisage moléculaire, échange d'ions, HPLC...) et leur structure primaire a été établie par Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone et par spectrométrie de masse utilisée en différents modes (MALDI-TOF, GC-MS, ESI-MS/MS).

Ainsi, à partir des 60 oligosaccharide-alditols libérés et identifiés, nous avons précisé la « carte d'identité structurale » de chacune de ces mucines. Selon l'espèce, l'acidité est portée par des groupements sulfates, de l'acide glucuronique ou bien par un acide sialique (NeuAc ou Kdn). La séquence GlcNAc(β 1-3)[Fuc(α 1-4)]GlcNAc(β 1-6)GalNAc-ol est majoritairement présente chez *B. viridis* et *B. bombina* mais son élongation est caractéristique de cette dernière espèce. De plus, certains oligosaccharides sont porteurs des déterminants antigéniques Cad, Le^X et Le^Y. Nous avons également identifié pour la première fois, chez *R. arvalis*, un nouveau type de sulfatation (galactose-4-sulfate). Nos résultats démontrent ainsi la haute spécificité d'espèce portée par les chaînes glycaniques qui constituent des marqueurs phénotypiques stricts.

S'il existe une glycosylation relativement bien conservée en ce qui concerne la *N*-glycosylation, la *O*-glycosylation, quant à elle, apparaît spécifique de chaque espèce. Compte tenu du rôle des mucines en tant que première barrière de protection et de niche écologique vis à vis d'organismes pathogènes ou de symbiotes, la diversité et la spécificité d'espèce des structures *O*-glycaniques peut aujourd'hui résulter des processus de pression de sélection du génome des glycosyltransférases.

The amphibian egg jelly coats are mainly constituted by mucin-type glycoproteins whose the glycanic chains present an outstanding structural heterogeneity. Our work has consisted to these glycanic chains studies for 5 amphibians: *Rana temporaria*, *Rana arvalis*, *Bufo viridis*, *Bombina bombina* and *Bombina variegata*.

For each of them, the oligosaccharides have been released by reductive β -elimination, purified by conventional chromatographic techniques (gel filtration, ions exchanges, HPLC...) and their primary structure has been established by Nuclear Magnetic Resonance of proton and carbone and by masse spectrometry used in different modes (MALDI-TOF, GC-MS, ESI-MS/MS).

Thus, we have specified the « structural identity card » of each of these mucins. According to the species, the acidity can be carried by sulfate groups, glucuronic acid or sialic acid (NeuAc, Kdn). The GlcNAc(β 1-3)[Fuc(α 1-4)]GlcNAc(β 1-6)GalNAc-ol sequence is present in a large majority in *B. viridis* and *B. bombina* but its elongation is characteristic of this last species. Moreover, some oligosaccharides exhibit specific antigens (Cad, Le^X et Le^Y). We have also identified for the first time a new type of sulfation (galactose-4-sulfate). Our results demonstrate the high species-specificity of the glycanic chains which constitute strict phenotypic markers.

Whereas the *N*-glycosylation is well conserved, the *O*-glycosylation appeared, through known examples, to be species-specific. With regard to mucin functions as first protective barrier and ecological niche for pathogens organisms or symbiotes, the glycan diversity observed today must have arisen from the selection pressure processes of glycosyltransferases genome.

Mots-clés : Amphibiens / Mucines / Oligosaccharides / Résonance Magnétique Nucléaire

RESULTATS

<i>CHAPITRE IV</i>	<i>Rana temporaria</i>	123
<i>CHAPITRE V</i>	<i>Rana arvalis</i>	136
<i>CHAPITRE VI</i>	<i>Bufo viridis</i>	151
<i>CHAPITRE VII</i>	<i>Bombina bombina</i> et <i>Bombina variegata</i>	184

DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE

Les Amphibiens forment une classe d'animaux particulièrement diversifiée qui constitue un modèle de choix pour l'étude de l'hétérogénéité structurale des chaînes glycaniques. En effet, les gangues oviduciales qui entourent les ovocytes sont constituées essentiellement de glycoprotéines de type mucine, particulièrement abondantes et facilement accessibles.

De nombreux travaux ont montré l'importance des molécules glycaniques des mucines oviduciales au cours du processus de fécondation, en particulier lors de l'induction de la réaction acrosomienne, tandis que les glycannes de l'enveloppe vitelline de l'ovocyte seraient plutôt impliqués dans la reconnaissance spécifique du spermatozoïde.

Des travaux réalisés depuis 1991 dans le groupe du Docteur Gérard Strecker intitulé « Diversité des chaînes glycaniques » de l'UMR 8576 du CNRS, ont montré que les structures glycaniques de ces mucines étaient spécifiques de l'espèce considérée. D'autres études menées sur les œufs de poisson et d'oursin, ainsi que sur les ovocytes de quelques mammifères ont mis en évidence un polymorphisme glycanique intrinsèque à l'espèce. Soulignons qu'en plus d'être spécifique d'espèce, cette diversité de glycosylation serait spécifique du tissu. Des changements de glycosylation peuvent en effet avoir lieu au cours du développement, de la différenciation cellulaire, de la cancérisation ou bien encore lors du processus d'inflammation.

Depuis peu est née l'hypothèse selon laquelle cette diversité structurale, si elle se confirmait, serait le résultat d'une pression de sélection due à des mutations affectant le génome des glycosyltransférases et étroitement associée aux interactions hôte-parasites. Les parasites sont déjà reconnus comme acteurs de l'Evolution et les chaînes glycaniques seraient donc étroitement associées aux mécanismes de sélection naturelle qui résulte du parasitisme.

Après avoir rappelé l'essentiel des connaissances inhérentes à la fécondation chez les Amphibiens, aux mucines et à la O-glycosylation, nous présenterons les résultats des analyses structurales réalisées sur 5 espèces d'Amphibiens : *Rana temporaria*, *Rana arvalis*, *Bufo viridis*, *Bombina bombina* et *Bombina variegata*. Le travail a consisté principalement à isoler les oligosaccharides majeurs présents dans les gangues oviduciales de l'Amphibien et d'en établir leur structure primaire par Résonance Magnétique Nucléaire et/ou par Spectrométrie de Masse. Ces travaux ont fait l'objet de 2 publications et deux autres ont été soumises à référer. Par

conséquent, ces résultats seront présentés essentiellement sous forme d'articles. En outre, chaque article sera précédé d'un résumé en français qui reprend l'essentiel des résultats. C'est pourquoi nous développerons une partie « Matériel et Méthodes », dans laquelle nous rappellerons les notions fondamentales de Résonance Magnétique Nucléaire et de Spectrométrie de masse afin d'aborder dans un deuxième temps et à l'aide d'exemples tirés de nos travaux, la manière d'appréhender l'analyse structurale de molécules glycaniques complexes. Enfin, dans un dernier chapitre, nous discuterons l'ensemble de ces résultats. Valident-ils notre hypothèse sur la spécificité d'espèce ? Deux espèces phylogénétiquement proches présentent-elles un polymorphisme glycanique marqué ? Peut-on corrélérer cette biodiversité glycanique avec les mécanismes d'interactions hôte-parasites ? Cette hétérogénéité structurale peut-elle être due à des mutations affectant le génome des glycosyltransférases au cours de l'Evolution ?

Enfin, juste avant la bibliographie, le lecteur trouvera une annexe présentant les mécanismes de β -élimination et de "peeling". Ensuite, l'annexe fait état de toutes les structures oligosaccharidiques majeures mises en évidence chez 17 espèces d'Amphibiens y compris celles étudiées durant nos travaux de thèse.

Au laboratoire, les glycanes des gangues oviduales de plusieurs Amphibiens ont été étudiés dans le but initial de préparer en grande quantité des oligosaccharides renfermant des épitopes intéressants comme par exemple ceux de type Lewis X et Lewis Y caractérisés chez *Pleurodeles waltl* [Strecker *et al.* 1992a]. Dès les premières études, nous nous sommes aperçus d'un fait particulièrement intéressant puisqu'il apparaissait que chaque espèce pouvait être caractérisée par un panel de structures glycaniques bien spécifiques. Nous avons donc émis l'hypothèse selon laquelle les chaînes glycaniques isolées des mucines oviduales d'Amphibiens étaient strictement spécifiques de l'espèce considérée. Parallèlement à cette idée, se développe un nouveau concept qui tend à démontrer que cette hétérogénéité structurale serait le résultat d'une pression de sélection due à des mutations affectant le génome des glycosyltransférases et étroitement associée aux interactions hôte-parasites impliquant les chaînes glycaniques.

A ce jour, une vingtaine d'espèces d'Amphibiens urodèles et anoures ont été étudiées en terme de biodiversité structurale des chaînes glycaniques, ce qui a permis la détermination de la structure primaire de plus de 350 oligosaccharides. Tous ces composés ont été libérés par β -élimination en milieu réducteur, purifiés par une série de techniques chromatographiques conventionnelles et leur analyse structurale a été réalisée principalement par Résonance Magnétique Nucléaire homo et hétéronucléaire ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) et par Spectrométrie de Masse (MALD-TOF, GC-MS et ESI-MS/MS). Ces travaux ont conduit aux observations suivantes :

La plus flagrante de ces observations est sans contestation l'extrême diversité structurale affectant les chaînes O-glycaniques. Ceci est en accord avec les résultats publiés par Laine (1994) qui a calculé que 10^{12} combinaisons oligosaccharidiques sont envisageables à partir de six monosaccharides et 10^{17} à partir de huit. En dépit des restrictions que nous pouvons formuler sur ce calcul qui tient compte de toutes les combinaisons, même de celles qui incluent des oses exclusivement furaniques, ou la présence d'acide sialique interne, il n'en demeure pas moins que le nombre possible de structures glycaniques, observables dans la nature, est immense. Cette extrême hétérogénéité est due à l'anométrie et à la position des liaisons glycosidiques, au nombre de monosaccharides impliqués et il faudrait, en outre, tenir compte de l'ajout éventuel de substituants particuliers comme des groupements sulfates ou phosphates mais aussi d'autres substituants tels que

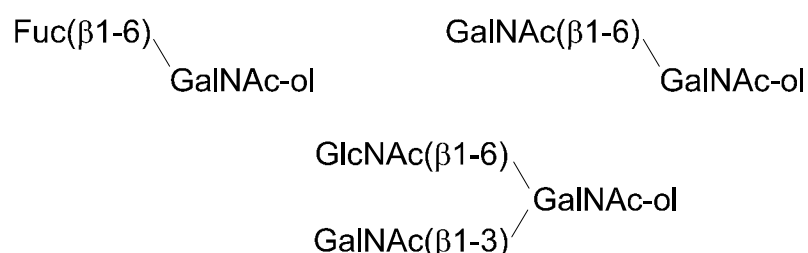
les groupements pyruvyl, méthyl, succinyl, phosphoéthanolamine, phosphocholine...etc...

D'autre part, plusieurs déterminants de groupes sanguins peuvent être observés. Ainsi, le déterminant antigénique H, $\text{Fuc}(\alpha 1-2)\text{Gal}\beta$, est présent chez tous les Amphibiens étudiés à l'exception d'*Ambystoma maculatum*. L'épitope de groupe sanguin A, $\text{GalNAc}(\alpha 1-3)[\text{Fuc}(\alpha 1-2)]\text{Gal}(\beta 1-3/4)\text{GlcNAc}\beta$, est observé chez quelques espèces comme *B. bufo*, *B. arenarum*, *R. utricularia*, *A. tigrinum*, *P. waltl* et *X. laevis*. En revanche, seule l'espèce *R. ridibunda* renferme l'épitope de groupe sanguin B, $\text{Gal}(\alpha 1-3)[\text{Fuc}(\alpha 1-2)]\text{Gal}(\beta 1-3/4)\text{GlcNAc}\beta$. Il est cependant intéressant de constater que ces déterminants A ou B peuvent être complétés par la présence de motifs glucidiques terminaux tels que $\text{Gal}(\alpha 1-3)$ chez *Pleurodeles poireti* et *Bufo bufo*, $\text{GlcNAc}(\alpha 1-3)$ ou $\text{Fuc}(\alpha 1-3)\text{GlcNAc}(\alpha 1-3)$ chez *Xenopus laevis* et $\text{Gal}(\beta 1-2)$ chez *Rana ridibunda*. Les déterminants de type Lewis X et Lewis Y ont été identifiés chez *P. waltl*, *A. tigrinum* et *B. viridis*. *A. maculatum* présente le déterminant Lewis X mais pas Lewis Y. Par ailleurs, nous avons pu caractériser des épitopes plus rares comme le déterminant du groupe Cad $\text{GalNAc}(\beta 1-4)[\text{NeuAc}(\alpha 2-3)]\text{Gal}\beta$ (*R. palustris* et *B. viridis*) ou « pseudo-Cad » $\text{GalNAc}(\beta 1-4)[\text{NeuGc}(\alpha 2-3)]\text{Gal}\beta$ (*R. ridibunda*), que nous distinguons du premier à cause de la présence d'acide N-glycolyl-neuraminique. La partie terminale non-réductrice de l'épitope HNK-1 (Human Natural Killer 1) $\text{HSO}_3(3)\text{GlcA}(\beta 1-3)\text{Gal}\beta$ a été identifiée chez l'espèce *R. temporaria* et participe pleinement à l'originalité du « profil » structural de cette espèce.

Cette hétérogénéité structurale affectant les chaînes glycaniques est aussi la conséquence de l'existence de structures qui réutilisent de nombreux motifs glycaniques communs, mais dont les combinaisons conduisent à des structures nouvelles. La présence de ces structures s'explique évidemment par l'existence d'un nombre tout aussi important de nouvelles activités glycosyltransférasiques. Rappelons qu'une activité enzymatique est liée à la nature du monosaccharide transféré, de son anomérie et des substrats donneurs et accepteurs. Le tableau 8 regroupe toutes les activités enzymatiques observées d'après l'existence des structures glycaniques caractérisées chez les différentes espèces d'Amphibiens. Il est intéressant par exemple de remarquer qu'au contraire de ce qui existe chez l'Homme, à savoir que les épitopes de groupes sanguins (A, B, Lewis X et Lewis Y) sont des structures périphériques, ces séquences peuvent être, chez les

Amphibiens, substituées par un ou plusieurs monosaccharides. Encore plus originales, les activités de certaines fucosyltransférases observées chez certains Amphibiens. Chez les vertébrés, les fucosyltransférases sont classées en trois groupes : α -2, α -3/4 et α -6 fucosyltransférases en fonction des liaisons du fucose sur des accepteurs qui peuvent être respectivement du galactose terminal, la GlcNAc d'un motif N-acétyllactosaminyle terminal ou la GlcNAc du chitobiose liée à l'asparagine [Oriol *et al.* 1999]. Cependant, d'après les structures glycaniques caractérisées chez certains Amphibiens, il semble que de nouvelles activités fucosyltransférasiques existent. Ainsi, la présence du motif Fuc(α 1-4)Kdn α chez *A. mexicanum*, *A. maculatum* et *A. tigrinum* suggère la présence d'une GDP-Fuc : Kdn α α 1,4-fucosyltransférase chez ces trois espèces. De même, *A. mexicanum* présente des dimères de fucose suggérant l'existence d'une fucosyltransférase capable de greffer un résidu de fucose en α 1,3 sur un autre résidu de fucose. *A. maculatum* présente des résidus de fucose disubstitués en C-2 et C-3 par d'autres unités de fucose, ce qui laisse présager qu'une GDP-Fuc : Fuc α α 1,2 fucosyltransférase serait présente chez cette espèce mais non chez la précédente. Beaucoup plus « exotique », la liaison α 1,5 entre un résidu de fucose et un résidu de Kdn chez *A. tigrinum* implique l'existence d'un quatrième groupe de fucosyltransférases : les Kdn α 5-FucTs.

Il est certes trop tôt pour affirmer que les chaînes glycaniques sont strictement spécifiques de chaque espèce animale. Cela tient au fait qu'un nombre assez restreint de travaux ont été réalisés dans ce sens. Il est toutefois remarquable de constater que les études réalisées chez quelques espèces de poissons, de vers (nématodes et trématodes) et de gastéropodes ont conduit à de semblables observations, c'est à dire que chaque famille de glycannes présentaient des structures spécifiques de chaque nouvelle espèce étudiée. Les travaux concernant les mucines de mammifères supérieurs vont dans le même sens. En particulier, une étude récente portant sur les mucines sous-maxillaires bovines [Mårtensson *et al.* 1998] a permis de décrire trois nouveaux types de noyaux :



Chez les Amphibiens et malgré cette remarquable diversité structurale, il existe bel et bien une stricte spécificité d'espèce associée aux chaînes glycaniques. Plusieurs observations tendent à le prouver. La charge anionique des chaînes glycaniques acides peut être portée par des monosaccharides tels que NeuAc, NeuGc, Kdn, GlcA ou par des groupements sulfates. Néanmoins, ces constituants sont répartis d'une façon assez précise en fonction de l'espèce. Ainsi, à l'exception de traces chez *R. temporaria*, le Kdn n'était jusqu'à présent retrouvé que chez les urodèles. Ce Kdn peut être mono ou disubstitué en 4 et 5 par des résidus fucosyles chez *A. mexicanum* alors que chez *A. maculatum*, ce Kdn est monosubstitué en 4 par un dimère $\text{Fuc}(\alpha 1,3)\text{Fuc}\alpha$ ou un trimère $\text{Fuc}(\alpha 1,3)[\text{Fuc}(\alpha 1,2)]\text{Fuc}\alpha$. Cependant, nos derniers résultats obtenus d'après l'étude de l'espèce *B. bombina* montrent que le Kdn est l'unique responsable du caractère acide des oligosaccharides chez cet Amphibien anoure. Plus remarquable encore, l'espèce très voisine *Bombina variegata*, qui peut en outre donner des hybrides avec *Bombina bombina*, possède normalement un acide neuraminique, le Neu5Gc. Les autres constituants porteurs de charges sont présents chez les anoures mais là aussi d'une manière assez spécifique. L'acide glucuronique est présent chez les ranidae mais jamais chez les bufonidae, ni chez les bombinidae. La présence de NeuAc chez les bufonidés semble être systématique. A l'exception de *R. ridibunda*, le NeuGc semble être caractéristique des bufonidés. La sulfatation en revanche semble être observée indépendamment du genre de l'animal, bien qu'elle n'ait pas encore été observée chez les bombinidés (deux espèces seulement ont été étudiées). La sulfatation d'un acide glucuronique n'a été observée que chez un seul anoure : *R. temporaria*. L'activité d'une O4-sulfotransférase n'a également été observée que chez une seule espèce (*R. arvalis*).

De même, la présence d'un résidu galactosyl trisubstitué n'est observée que chez quelques anoures : *B. bufo*, *B. viridis*, *R. arvalis*, *R. ridibunda* et *R. temporaria*. Les substituants sont le fucose (en $\alpha 1,2$), le galactose (en $\beta 1,3$) et la N-acétylglucosamine (en $\beta 1,6$) pour les trois premières espèces citées et le fucose (en $\alpha 1,2$), le galactose (en $\beta 1,3$ et $\beta 1,4$) pour les deux autres. Il convient donc de souligner que la présence d'un résidu de galactose trisubstitué n'est pas en elle-même caractéristique d'une espèce considérée mais c'est la nature des monosaccharides périphériques liés à ce galactose trisubstitué ainsi que les types de

liaisons engendrées qui vont strictement différencier les espèces. Certaines mucines oviducales d'Amphibiens ont la particularité de renfermer des chaînes glycaniques dont les antennes ont systématiquement toujours la même périphérie. Ainsi, l'espèce *R. clamitans* présente des structures glycaniques dont la périphérie est constituée par un tétrasaccharide $\text{Fuc}(\alpha 1,2)\text{Gal}(\alpha 1,3)\text{Gal}(\alpha 1,4)\text{Gal}\beta$ tandis que *B. bombina* a une périphérie systématiquement constituée par le dimère $\text{GlcNAc}(\alpha 1,4)\text{Gal}\beta$, le galactose pouvant ou non être fucosylé. La position de ce dimère diffère entre les espèces *B. bombina* et *B. variegata*, phylogénétiquement proches. En effet, chez la première espèce, l'osamine terminale de la branche supérieure $\text{GlcNAc}(\beta 1,3)[\text{Fuc}(\alpha 1,4)]\text{GlcNAc}(\beta 1,6)\text{GalNAc-ol}$ peut être substituée par ce dimère mais ne l'est pas chez *B. variegata* où cette osamine reste terminale dans tous les oligosaccharides isolés. Ceci laisse supposer que l'enzyme capable de greffer le galactose en $\beta 1,4$ sur une βGlcNAc n'existe pas chez cette dernière espèce. Cependant, l'UDP-GlcNAc:Gal β $\alpha 1,4$ N-acétylglucosaminyltransférase peut être extrêmement active et de la même façon chez les deux anoures. D'autres espèces se caractérisent, en outre, par la polymérisation d'une séquence oligosaccharidique. C'est le cas de *R. palustris* qui présente des structures constituées de la polymérisation linéaire (jusqu'à 4 fois) en $\alpha 1,4$ du dimère $\text{Gal}(\beta 1,3)\text{GalNAc}$. Enfin, certaines activités enzymatiques semblent être strictement spécifiques d'une espèce. C'est le cas notamment de l'activité $\beta\text{GlcA-3O-sulfotransférase}$ mise en évidence uniquement chez *R. temporaria*, ou bien encore de l'activité $\beta\text{Gal-4O-sulfotransférase}$ observée chez *R. arvalis*. D'autres activités enzymatiques se joignent à cette liste comme le montre le tableau 8.

Tout ceci montre bien qu'il est possible de dresser une « carte d'identité structurale » pour chaque Amphibien puisque les chaînes glycaniques sont strictement spécifiques de l'espèce considérée. Comme nous avons déjà eu l'occasion de le préciser, cette spécificité repose avant tout sur un agencement tout à fait original de motifs structuraux bien déterminés et communs à plusieurs espèces.

Par ailleurs, cette biodiversité semble beaucoup moins perceptible (bien qu'existante) lorsque l'on compare des espèces phylogénétiquement proches. Ainsi, l'hybride résultant du croisement entre *P. poireti* (mâle) et *P. waltl* (femelle) affiche un panel de structures glycaniques parfaitement identique à celui de son géniteur mâle. Quatre activités enzymatiques supplémentaires sont observées chez le mâle (*poireti*) et l'hybride par rapport à la femelle (*waltl*) comme le montre le tableau 8. D'autre part, l'étude structurale réalisée sur six spécimens de *X. laevis* [Guérardel *et al.*, 2000] permettent sur la base des chaînes glycaniques de les classer en 4 sous-espèces : une renfermant des glycannes avec des unités de galactose substituées en $\alpha 1,4$ sur un autre résidu galactosyle mais ne renfermant pas de Fuc($\alpha 1,3$) ; une deuxième sous-espèce renferme des résidus de fucose liés en $\alpha 1,3$ sur une GlcNAc mais ne renferme pas de Gal($\alpha 1,4$) ; une troisième sous-espèce présente tous les glycannes décrits dans les deux premières sous-espèces avec des substituants Gal($\alpha 1,4$) et Fuc($\alpha 1,3$) et un glycanne qui renferme simultanément les deux substituants et enfin une quatrième sous-espèce ne renfermant aucun de ces deux substituants. Ce polymorphisme de glycosylation est le résultat de l'expression ou non des activités $\alpha 1,4$ -galactosyltransférase et $\alpha 1,3$ -fucosyltransférase pour donner les 4 phénotypes décrits. Un dernier exemple d'espèces phylogénétiquement proches, celles que nous avons étudiées, *B. bombina* et *B. variegata*. Ces deux espèces présentent le même profil glycanique à deux différences près : l'osamine terminale de la branche supérieure des structures n'est jamais substituée chez *B. variegata* alors qu'elle l'est quasiment toujours chez *B. bombina* ; la deuxième différence est que chez *B. bombina*, le caractère acide est porté par du Kdn($\alpha 2,3$) alors que chez *B. variegata*, ce Kdn n'existe pas et est systématiquement remplacé par du NeuGc ou du NeuAc. Ces trois exemples démontrent qu'un polymorphisme glycanique existe également au sein d'espèces phylogénétiquement proches.

Notre concept de spécificité glycanique liée à l'espèce, chez les Amphibiens, semble donc se confirmer au vu du nombre d'études réalisées sur ces animaux. Le nombre important de nouvelles activités glycosyltransférales que nous avons pu mettre en évidence doit nécessairement correspondre à une diversité génétique tout aussi étendue. Il convient de préciser qu'un nombre élevé de nouvelles activités glycosyltransférales peut être créé par de simples mutations

qui affectent les mécanismes de reconnaissance enzyme-substrat, et qui sont aussi responsables de la diversité des structures glycaniques. A titre d'exemple, citons en premier lieu les travaux d'Hakomori et de ses collaborateurs (1987) réalisés chez l'Homme et qui ont démontré que deux mutations ponctuelles du gène de l' α -galactosyltransférase, responsable de la synthèse des déterminants de groupe sanguin B, ont conduit à la synthèse d'une nouvelle activité enzymatique portée par l' α -N-acétylgalactosaminyltransférase, responsable de la synthèse de l'épitope de groupe sanguin A.

Exprimant l'hypothèse que les structures glycaniques constituent un élément fondamental de la biodiversité, nous nous devons donc d'argumenter à propos de la signification biologique de ce concept. Les oligosaccharides peuvent avoir des rôles relativement triviaux comme celui de participer à la stabilité ou à l'immunogénicité des glycoprotéines porteuses, mais ils peuvent également être impliqués dans de grands mécanismes biologiques tels que l'adhésion cellulaire, la différenciation cellulaire, le développement et l'oncogenèse. A titre d'exemple, le mécanisme de différenciation dorso-ventrale chez la *Drosophile* implique une modification de glycosylation du récepteur membranaire *Notch*, via une N-acétylglucosaminyl : Fuc(β 1,3) transférase (FRINGE) exprimée spécifiquement dans certaines cellules. Cette modification augmente l'affinité du récepteur pour le ligand *Delta* orientant ainsi la différenciation des cellules considérées vers des cellules dorsales [Fortini 2000; Brückner *et al.* 2000; Moloney *et al.* 2000]. Les oligosaccharides sont également impliqués dans la reconnaissance entre gamètes et plus généralement lors du processus de fécondation. L'équipe de Mouraõ en effet, a montré l'existence, au sein des gangues d'Oursin, de polysaccharides sulfatés spécifiques de l'espèce et capables d'induire *in-vitro* la réaction acrosomienne uniquement chez l'espèce dont ils ont été isolés [Alves *et al.* 1997; Vilela-Silva 1999]. Par ailleurs, il est de plus en plus manifeste que les glycannes participent aux interactions hôte-parasites. Karlsson (2000) met en évidence, par exemple, l'apparition de modifications structurales des sialyloligosaccharides des mucines intestinales de souris, induites par le parasite *Nippostrongylus brasiliensis*.

D'autre part, la co-évolution hôte-parasite a occupé une place centrale chez les spécialistes de parasitologie, dans l'interprétation des phénomènes de spécificité d'hôte, d'adaptation parasitaire, de phylogénie, de défense immune de

l'hôte et de contre défense du parasite. Les mucines, qui constituent à la fois une barrière de protection et une niche écologique, pourraient témoigner de cette co-évolution. Ainsi, parallèlement au polymorphisme glycanique spécifique de l'espèce que nous observons, Tinsley et Jackson (1998) démontrent chez le Xénope, un parasitisme également strictement spécifique de l'espèce. Bien que nous ignorions le nombre d'espèces vivantes et encore plus celui de parasites, il existe vraisemblablement autant d'espèces parasites que d'espèces dans le monde vivant. Si les mécanismes intervenant dans les interactions hôte-parasites restent encore inconnus, nous suggérons néanmoins que la diversification structurale des glycoconjugués a pu jouer un rôle non négligeable, mais pas forcément essentiel, lors de la sélection naturelle, déviant les processus de reconnaissance cellulaire impliqués non seulement dans la reconnaissance spécifique des gamètes, mais aussi lors de la colonisation de l'hôte par les parasites.

Finalement, nos travaux présentés dans ce mémoire et portant sur 5 espèces d'Amphibiens, *R. temporaria*, *R. arvalis*, *B. viridis*, *B. bombina* et *B. variegata*, ont participé à démontrer l'existence de cette hétérogénéité des structures glycaniques, spécifique des espèces même phylogénétiquement proches. Cette biodiversité pourrait être le résultat d'une sélection naturelle fondée sur l'extrême diversité des activités glycosyltransférasiques, diversité elle-même liée à des processus de mutations ponctuelles et variées qui auraient progressivement modulé ces activités enzymatiques.

D'un point de vue plus pratique, il faut rappeler le fait que tous les oligossacharide-alditols préparés ont été analysés principalement par une méthode non destructive (la RMN) et en grande quantité (les activités glycosyltransférasiques étant particulièrement intenses au sein du tissu oviducal d'Amphibien). Ainsi, ces glycannes peuvent éventuellement être utilisés pour l'obtention d'anticorps ou comme substrats de réactions enzymatiques. Ils seront donc particulièrement utiles lors d'études de caractérisation d'enzymes particulières au sein de ces tissus. Pour terminer, soulignons que ces analyses permettent d'enrichir considérablement les banques de données de déplacements chimiques des chaînes O-glycaniques.

— — — — A — — — —

Agrawal B., Gendler S.J. and Longenecker B.M. (1998) The biological role of mucins in cellular interactions and immune regulation: prospects for cancer immunotherapy. *Molec. Med. Today*, 397-403 [p. 35]

Albone E.F., Hagen F.K., van Wuyckhuysse B.C. and Tabak L.A. (1994) Molecular cloning of a rat submandibular gland apomucin. *J. Biol. Chem.*, **269**(24), 16845-16852 [p. 28]

Allen A. (1983) Mucus – a protective secretion of complexity. *TIBS*, 169-173 [p. 32, 35]

Alves A-P., Mulloy B., Diniz J.A. and Mourao P.A.S. (1997) Sulfated polysaccharides from the egg jelly layer are species-specific inducers of acrosomal reaction in sperms of sea urchins. *J. Biol. Chem.*, **272**(11), 6965-6971 [p. 13, 238]

Amado M., Almeida R., Schwientek T. and Clausen H. (1999) Identification and characterization of large galactosyltransferase gene families: galactosyltransferases for all functions. *Biochim. Biophys. Acta*, **1473**, 35-53 [p. 41]

Arnold J.F. and Shaver A.F. (1962) Interfemale transfer of eggs and ovaries in the frog. *Exp. Cell. Res.*, **27**, 150-153 [p. 10]

Asker N., Axelsson M.A.B., Olofsson S-O. and Hansson G.C. (1998) Dimerization of the human MUC2 mucin in the endoplasmic reticulum is followed by a N-glycosylation-dependent transfer of the mono- and dimers to a golgi apparatus. *J. Biol. Chem.*, **273**(30), 18857-18863 [p. 33, 35]

Austin C.R. (1952) The “capacitation” of the mammalian sperm. *Nature*, **170**, 326 [p. 12]

Aviles M., Jaber L., Castells M.T., Kan F.K.W. and Ballesta J. (1996) Modifications of the lectin binding pattern in the rat zona pellucida after *in vivo* fertilization. *Mol. Reprod. and Develop.*, **44**, 370-381 [p. 14]

Axelsson M.A.B., Asker N. and Hansson G.C. (1998) O-glycosylated MUC2 monomer and dimer from LS 174T cells are water-soluble, whereas larger MUC2 species formed early during biosynthesis are insoluble and contain non reducible intermolecular bonds. *J. Biol. Chem.*, **273**(30), 18864-18870 [p. 32]

— — — — B — — — —

Barber M., Bordoli R.S., Sedwig R.D. and Tyler J. (1981) Fast atom bombardment of solids (FAB): a new ion source for mass spectrometry. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **7**, 325-327 [p. 105]

Barbieri F.D. and Oterino J.M. (1972) A study of the diffusible factor released by the jelly of the egg of the toad, *Bufo arenarum*. *Develop. Growth Different.*, **14**, 107-111 [p. 13, 20]

Bataillon E. (1919) Analyse de l'activation par la technique des œufs nus et la polyspermie expérimentale chez les batraciens. *Ann. Sci. Nat. Zool. Biol.*, **10**, 1-38 [p. 16, 20]

Bauskin A.R., Franken D.R., Eberspaecher U. and Donner P. (1999) Characterization of human

zona pellucida glycoproteins. *Mol. Hum. Reprod.*, **5**(6), 534-540 [p. 14]

Bedford J.M. and Chang M.C. (1962) Removal of decapacitation factor from seminal plasma by high speed centrifugation. *Am. J. Physiol.*, **202**, 179-181 [p. 13]

Beebe S.J., Leyton L., Burks D. Ishikawa M., Fuerst T., Dean J. and Saling P. (1992) Recombinant mouse ZP3 inhibits sperm binding and induces the acrosome reaction. *Dev. Biol.*, **151**, 48-54 [p. 17]

Beetschen J.C. (1979) Recherches expérimentales sur la symétrisation de l'oocyte et de l'œuf d'*Axolott*. Facteurs conditionnant l'apparition précoce du croissant gris à la suite d'un choc thermique. *C.R. Acad. Sci., Paris, Série D*, **228**, 643-646 [p. 22]

Benn R. and Günther H. (1983) Modern pulse methods in High-resolution NMR spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 350-380 [p. 63]

Bennett E.P., Hassan H. and Clausen H. (1996) cDNA cloning and expression of a novel human UDP-N-acetyl-D-galactosamine:polypeptide N-acetylgalactosaminyltransferase, GalNAc-T3. *J. Biol. Chem.*, **271**, 17006-17012 [p. 48]

Bennett E.P., Hassan H., Geurts van Kessel A. and Clausen H. (1997) Identification of a glycosyltransferase gene family controlling the initiation of O-glycosylation : cloning, expression and genomic organization of 5UDP-GalNAc :polypeptide N-acetylgalactosaminyltransferase isoforms. *Workshop on « Mucin O-glycosylation : Sites and processing »*, Copenhagen [p. 48]

Benoff S. (1993) Preliminaries to fertilization. The role of cholesterol during capacitation of human spermatozoa. *Hum. Reprod.*, **8**, 2001-2008 [p. 18]

Benoff S., Cooper G.W., Hurley I.R. and Hershlag A. (1995) Calcium-ion channel blockers and sperm fertilization. *Assist. Reprod. Rev.*, **5**, 2-13 [p. 17]

Benoff S. (1997) Carbohydrates and fertilization: an overview. *Molec. Hum. Reprod.*, **3**(7), 599-637 [p. 14, 16, 53]

Bergh M.I.E., Hooghwinkel G.J.M. and van den Eijnden D.K. (1983) Biosynthesis of the O-glycosidically linked oligosaccharide chains of fetuin. Indication for α 2,6-sialyltransferase with a narrow acceptor specificity in fetal calf liver. *J. Biol. Chem.*, **258**, 4730-4736 [p. 50]

Birch M.C. (1974) Aphrodisiac pheromones in insects. In M.C. Birch, (ed.), *Pheromones*, pp. 115-134, North Holland, Amsterdam [p. 12]

Blanchard D., Carton J., Fournet B., Montreuil J., van Halbeek H. and Vliegenthart J.F.G. (1983) Primary structure of the oligosaccharide determinant of blood group Cad specificity. *J. Biol. Chem.*, **258**, 7691-7695 [p. 46]

Bleil J.D. and Wassarman P.M. (1988) Galactose of the non-reducing terminus of O-linked oligosaccharides of mouse zona pellucida glycoprotein ZP3 is essential for the glycoprotein's sperm receptor activity. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **85**, 6778-6782 [p. 17]

Boisseau C. et Joly J. (1972) Données sur l'histologie de l'oviducte de *Pleurodeles waltlii michah* (Amphibien, Urodèle, Salamandridé). *C.R. Soc. Biol.*, **166**, 1770-1773 [p. 9]

Boisseau C., Jégo P., Joly J. et Picheral B. (1974) Organisation et caractérisation histochimique

des gangues ovulaires sécrétées par l'oviducte de *Pleurodeles waltlii michah* (Amphibien, Urodèle, Salamandridé). *C.R. Soc. Biol.*, Rennes, **8-9**, 1102-1107 [p. 19]

Boldt J., Howe A.M., Parkerson J.B., Gunter L.E. and Kuehn E. (1989) Carbohydrate involvement in sperm-egg fusion in mice. *Biol. Reprod.*, **40**, 887-896 [p. 14]

Boppre M. (1984) Chemically mediated interactions between butterflies. *Symp. R. Entomol. Soc.*, London, **11**, 259-275 [p. 12]

Brandley B.K., Kiso M., Abbas S., Nikrad P., Srivastava O., Foxall C., Oda Y. and Hasegawa A. (1993) Structure-function studies on selectin carbohydrate ligands. Modifications to fucose, sialic acid and sulphate as a sialic acid replacement. *Glycobiology*, **3**, 633-639 [p. 52]

Breton C., Bettler E., Joziassse D.H., Geremia R.A. and Imberty A. (1998) Sequence-function relationships of prokaryotic and eukaryotic galactosyltransferases. *J. Biochem.*, **123**, 1000-1009 [p. 39]

Breton C. and Imberty A. (1999) Structure and function studies of glycosyltransferases. *Curr. Opinion Struc. Biol.*, **9**, 563-571 [p. 38, 39, 41, 42]

Brockhausen I. and Schachter H. (1983) Mucin synthesis. The action of pig gastric mucosal UDP-GlcNAc: Gal(β 1-3)[GlcNAc(β 1-6)]GalNAc-R (GlcNAc to Gal) β 3-N-acetylglucosaminyltransferase on high molecular weight substrates. *Can. J. Biochem. Cell. Biol.*, **62**, 1081-1090 [p. 50]

Brockhausen I., Matta K.L., Orr J. and Schachter H. (1985) Mucin synthesis. UDP-GlcNAc:GalNAc-R β 3-N-acetylglucosaminyltransferase and UDP-GlcNAc:GlcNAc β 1-3GalNAc-R (GlcNAc to GalNAc) β 6-N-acetylglucosaminyltransferase from pig and rat colon mucosa. *Biochem.*, **24**, 1866-1874 [p. 48, 49, 50]

Brockhausen I., Kuhns W., Schachter H., Matta K.L., Sutherland D.R. and Baker M.A. (1991a) Biosynthesis of O-glycans in leukocytes from normal donors and from patients with leukomia: Increase in O-glycan core 2 UDP-GlcNAc:Gal β 3GalNAc α -R (GlcNAc to GalNAc) β (1-6)-N-acetylglucosaminyltransferase in leukemic cells. *Cancer Res.*, **51**, 1257-1263 [p. 48]

Brockhausen I., Romero P.A. and Herscovics A. (1991b) Glycosyltransferase changes upon differentiation of CaCo-2 human colonic adenocarcinoma cells. *Cancer Res.*, **51**, 3136-3142 [p. 48]

Brockhausen I., Möller G., Pollex-Krüger A., Rutz V., Paulsen H. and Matta K.L. (1992) Control of O-glycan synthesis: specificity and inhibition of O-glycan core 1 UDP-galactose:N-acetylgalactosamine- α -R β 3-galactosyltransferase from rat liver. *Biochem. Cell Biol.*, **70**, 99-108 [p. 48]

Brockhausen I. (1995) Biosynthesis: 3. Biosynthesis of O-glycans of the N-acetylgalactosamine- α -Ser/Thr linkage type. In *Glycoproteins* (J. Montreuil, H. Schachter and J.F.G. Vliegenthart Eds.), Elsevier, Amsterdam, vol 29a, 201-259 [p. 33, 47, 50]

Brockhausen I. (1999) Pathways of O-glycan biosynthesis in cancer cells. *Biochim. Biophys. Acta*, **1473**, 67-95 [p. 48, 52]

Brückner K., Perez L., Clausen H. and Cohen S. (2000) Glycosyltransferase activity of Fringe modulates Notch-Delta interactions. *Nature*, **406**, 411-415 [p. 238]

Brun R.B. (1974) Studies on fertilization in *Xenopus laevis*. *Biol. Reprod.*, **11**, 513-518 [p. 20]

Brun et Kobel (1977) Observations on the fertilization block between *Xenopus borealis* and *Xenopus laevis*. *J. Exp. Zool.*, **201**, 135-138 [p. 22]

Bütler T. and Elling L. (1999) Enzymatic synthesis of nucleotide sugars. *Glycoconj. J.*, **16**(2), 147-159 [p. 38]

Burlingame A.L., Boyd R.K. and Gaskell S.J. (1998) Mass Spectrometry. *Anal. Biochem.*, **70**, 647R-716R [p. 99]

— — — — C — — — —

Capon C., Wieruszkeski J-M., Lemoine J., Byrd J.C., Leffler H. and Kim Y.S. (1997) Sulfated Lewis X determinants as a major structural motif in glycans from LS174T-HM7 human colon carcinoma mucin. *J. Biol. Chem.*, **272**(51), 31957-31968 [p. 30]

Carlson D.M. (1968) Structures and immunochemical properties of oligosaccharides isolated from pig submaxillary mucins. *J. Biol. Chem.*, **243**, 616-626 [p. 29, 45]

Carlstedt I., Lindgren H., Sheehan J.K., Ulmsten U. and Wingerup L. (1983) Isolation and characterization of human cervical-mucus glycoproteins. *Biochem. J.*, **211**, 13 [p. 26]

Carlstedt I., Sheehan J.K., Corfield A.P. and Gallagher J.T. (1985) Mucus glycoproteins: a gel of a problem. *Essays in Biochem.*, **20**, 40-76 [p. 26, 27, 32]

Carne L.R. and Watkins W.M. (1977) Human blood group B gene-specified α -3-galactosyltransferase: purification of the enzyme in serum by biospecific adsorption onto blood group O erythrocyte membranes. *Bioch. Biophys. Res. Comm.*, **77**(2), 700-707 [p. 51]

Chai W., Hounsell E.F., Cashmore G.C., Rosankiewicz J.R., Bauer C.J., Feeney J., Feizi T. and Lawson A.M. (1992) Neutral oligosaccharides of bovine submaxillary mucin. A combined mass spectroscopy and $^1\text{H-NMR}$ study. *Eur. J. Biochem.*, **203**, 257-268 [p. 45]

Charbonneau M., Moreau M., Picheral B., Vilain J.P. and Guerrier P. (1983) Fertilization of amphibian eggs: A comparison of electrical responses between anurans and urodeles. *Dev. Biol.*, **98**, 304-318 [p. 15]

Chesnel A., Lerivray H. and Jégo P. (1986) Lectin-induced agglutination of microorganisms in urodelan amphibia egg jelly. In "Marker proteins in inflammation", **3**, Bienvenu, Grimaud, Laurent, édit., Walter de Gruyter and Co., Berlin, New York [p. 22]

Colley K.J., Lee E.U., Adler B., Browne J.K. and Paulson J.C. (1989) Conversion of a golgi apparatus sialyltransferase to a secretory protein by replacement of the NH₂-terminal signal anchor with a signal peptide. *J. Biol. Chem.*, **264**(30), 17619-17622 [p. 39]

Corfield T. (1992) Mucus glycoproteins, super glycoforms: how to solve a sticky problem? *Glycoconj. J.*, **9**, 217-221 [p. 32, 33]

Creeth J.M. and Denborough M.A. (1970) The use of equilibrium-density-gradient methods for the preparation and characterization of blood-group-specific glycoproteins. *Biochem. J.*, **117**, 879-891 [p. 26]

Creeth J.M. and Cooper B. (1984) Studies on the molecular weight distributions of two mucins. *Bioch. Soc. Trans.*, 607th Meeting, London, **12**, 618-621 [p. 25]

Cummings R.D. and Mattox S.A. (1988) Retinoic acid-induced differentiation of the mouse teratocarcinoma cell line F9 is accompanied by an increase in the activity of UDP-galactose: beta-D-galactosyl α 1,3-galactosyltransferase. *J. Biol. Chem.*, **263**(1), 511-519 [p. 42]

— — — — D — — — —

Danrowski J. (1989) Two-dimensional proton magnetic resonance spectroscopy. In *Meth. in Enzymol., Complex carbohydrates*, vol 179 part F [p. 60]

Dan J.C. (1956) The acrosome reaction. *Int. Rev. Cyt.*, **5**, 365-393 [p. 14]

Dan J.C. (1967) Acrosome reaction and lysins. In "Fertilization", vol 1 (Eds. C.B. Metz and A. Monroy). Academic Press, New York, pp 237-293 [p. 13]

de Nadai C., Chiri S. et Ciapa B. (1999) Les mécanismes de l'activation ovocytaire. *Méd. Sci.*, **15**, 1227-1235 [p. 13]

DeAngelis P.L. and Glabe C.G. (1987) Polysaccharide structural features that are critical for the binding of sulfated fucans to bindin, the adhesive protein from sea urchin sperm. *J. Biol. Chem.*, **262**, 13936-13942 [p. 17]

Degand P., Roussel P., Lamblin G. et Havez R. (1973) Purification et étude des mucines de kystes bronchogéniques. *Biochim. Biophys. Acta*, **320**, 318-330 [p. 26, 27]

Dekker J., Aelmans P.H. and Strous G.J. (1991) The oligomeric structure of rat and human gastric mucins. *Biochem. J.*, **277**, 423-427 [p. 33]

Dell A. (1990) Preparation and desorption mass spectrometry of permethyl and peracetyl derivatives of oligosaccharides. *Methods in Enzymology*, **193**, 647-660 [p. 111]

Dell A., Khoo K-H., Panico M., Mc Dowell R.A., Etienne A.T., Reason A.J. and Morris H.R. (1993) FAB-MS and ES-MS of glycoproteins. *Glycobiology A Practical Approach* (Fukuda M. and Kobata A., eds.), IRL Press, pp 187-222 [p. 108]

Dell A., Morris H.R., Panico M., Haslam S., Easton R. and Khoo K-H. (1997) Trends in mass spectrometry of carbohydrates and glycoconjugates. *Carbohydr. in Europe*, **17**, 10-16 [p. 105, 106, 108]

Dell A., Morris H.R., Easton R.L., Patankar M. and Clark G.F. (1999) The glycobiology of gametes and fertilization. *Biochim. Biophys. Acta*, **1473**, 196-205 [p. 17]

Domon B. and Costello C.E. (1988) A systematic nomenclature for carbohydrate fragmentations in FAB-MS/MS spectra of glycoconjugates. *Glycoconj. J.*, **5**, 397-409 [p. 111, 119, 121, 122]

Drickamer K. (1993) A conserved disulphide bond in sialyltransferase. *Glycobiology*, **3**, 2-3 [p. 40]

Drisdell R.C., Mack S.R., Anderson R.A. and Zaneveld L.J.D. (1995) Purification and partial characterization of acrosome reaction inhibiting glycoprotein from human seminal plasma. *Biol. Reprod.*, **53**, 201-208 [p. 18]

Dupuy F., Petit J.M., Mollicone R., Oriol R., Julien R. and Maftah A. (1999) A single amino acid in the hypervariable stem domain of vertebrate α 1,3-1,4-fucosyltransferase determines the type 1/ type 2 transfer: characterization of acceptor substrate specificity of the Lewis enzyme by site-directed mutagenesis. *J. Biol. Chem.*, **274**, 12257-12262 [p. 42]

— — — — E — — — —

Eckhardt A.E., Timpl C.S., Abernethy J.L., Zhao Y. and Hill R.L. (1991) Porcine submaxillary mucin contains a cysteine-rich carboxyl-terminal domain in addition to a highly repetitive glycosylated domain. *J. Biol. Chem.*, **266**(15), 9678-9686 [p. 28]

Elhammer A.P., Kezdy F.J. and Kurosaka A. (1999) The acceptor specificity of UDP-GalNAc:polypeptide N-acetylgalactosaminyltransferases. *Glycoconjugate. J.*, **16**, 171-180 [p. 40, 47, 48]

Elinson R.P. (1974) A block to cross-fertilization located in the egg jelly of the frog *Rana clamitans*. *J. Embryol. Exp. Morph.*, **32**(2), 325-335 [p. 20, 22]

Elinson R.P. (1986) Fertilization in amphibians: The ancestry of the block to polyspermy. *Intern. Rev. Cytol.*, **101**, 59-99 [p. 16, 19, 22]

Emery N., Lo-Guidice J-M., Lafitte J-J., Lhermitte M. and Roussel P. (1997) The fucosylation and secretion of mucins synthesized in human bronchial cells vary according to growth conditions. *Glycobiology*, **7**(1), 95-101 [p. 27]

Emmett M.R. and Caprioli R.D. (1994) Micro-electrospray mass spectrometry: ultra-high-sensitivity analysis of peptides and proteins. *Am. Soc. Mass Spectrom.*, **5**, 605-613 [p. 107]

Ernst B., Oehrlein R. (1999) Substrate and donor specificity of glycosyltransferases. *Glycoconj. J.*, **16**, 161-170 [p. 39]

Espinosa F., de la Vega-Beltran J.L., Lopez-Gonzalez I., Delgado R., Labarca P. and Darszon A. (1998) Mouse sperm patch-clamp recordings reveal single Cl⁻ channels sensitive to niflumic acid, a blocker of the sperm acrosome reaction. *FEBS Lett.*, **426**, 47-51 [p. 15]

— — — — F — — — —

Feizi T. (1985) Demonstration by monoclonal antibodies that carbohydrate structures of glycoproteins and glycolipids are onco-developmental antigens. *Nature*, **314**, 53-57 [p. 31, 52]

Fenn J.B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F. and Whitehouse C.M. (1989) Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science*, **246**, 64-71 [p. 106]

Finne J. (1975) Structure of the O-glycosidically linked carbohydrate units of rat brain glycoproteins. *Biochim. Biophys. Acta*, **412**, 317-325 [p. 44, 45]

Fishman P.H., Bradley R.M. and Henneberry R.C. (1976) Butyrate-induced glycolipid biosynthesis in HeLa cells: properties of the induced sialyltransferase. *Arch. Biochem. Biophys.*, **172**(2), 618-626 [p. 42]

Florea D., Maës E. and Strecker G. (1997) Primary structure of seven sulfated oligosaccharide-alditols released by reductive β -elimination from oviducal mucins of *Rana temporaria*. *Carbohydr. Res.*, **302**, 179-189 [p. 22, 29, 46]

Florman H.M. and Wassarman P.M. (1985) O-linked oligosaccharides of mouse egg ZP3 account for its sperm receptor activity. *Cell*, **41**, 313-324 [p. 17]

Fogg F.J.J., Hutton D.A., Jumel K., Pearson J.P., Harding S.E. and Allen A. (1996) Characterization of pig colonic mucins. *Biochem. J.*, **316**, 937-942 [p. 26, 32]

Fonovich De Schroeder T.M., Gauna L. and Pechén De D'Angelo A.M. (1993) Is buffering capacity the principal role of the jelly coat in *Bufo arenarum* fertilization? *Comp. Biochem. Physiol.*, **105A**(3), 533-537 [p. 22]

Fontaine M-D., Wieruszkeski J-M., Plancke Y., Delplace F. and Strecker G. (1995) Structure of six 3-deoxy-D-glycero-D-galacto-nonulosonic acid (Kdn)-containing oligosaccharide-alditols released from oviduct secretions of *Ambystoma maculatum*. *Eur. J. Biochem.*, **231**, 424-433 [p. 22, 29]

Forsdike R.A. and Fraser L.R. (1996) Relative importance of Ca^{2+} and HCO_3^- for capacitation and acrosomal exocytosis in mouse spermatozoon. *J. Reprod. Fertil. Abstr. Ser.*, **17**, 4 [p. 13]

Forstner J.F., Jabbal I., Qureshi R., Kells D.I.C. and Forstner G.G. (1979) Role of disulphide bonds in human intestinal mucin. *Biochem. J.*, **181**, 725-732 [p. 32]

Fortini M.E. (2000) Fringe benefits to carbohydrates. *Nature*, **406**, 357-358 [p. 238]

Fournet B., Strecker G., Leroy Y. and Montreuil J. (1981) Gas-liquid chromatography and mass spectrometry of methylated and acetylated methylglycosides. Application to the structural analysis of glycoprotein glycans. *Anal. Biochem.*, **116**, 489-502 [p. 105, 112, 116, 117]

Francavilla S., Gabriele A., Properzi G., Cordeschi G., de Stefano C. and Giammatteo M. (1997) Carbohydrate binding site in human sperm heads during capacitation, acrosome reaction and zona pellucida interaction. *Microsc. Reprod. And Develop.: A dynamic approach*, 23-28 [p. 13]

Fraser L.R. (1990) Adenosine and its analogues, possibly acting at A2 receptors, stimulate mouse sperm fertilizing ability during early stages of capacitation. *J. Reprod. Fertil.*, **36**, 368-379 [p. 13]

Fraser L.R. (1998) Sperm capacitation and the acrosome reaction. *Hum. Reprod.*, **13**(1), 9-19 [p. 13]

— — — — G — — — —

Gabriele A., Andrea G.D., Cordeschi G., Properzi G., Giammatteo M., de Stefano C., Romano R., Francavilla F. and Francavilla S. (1998) Carbohydrate binding activity in human spermatozoa: localization, specificity, and involvement in sperm-egg fusion. *Molec. Hum. Reprod.*, **4**(6), 543-553 [p. 13]

Gale D.C. and Smith R.D. (1993) Small volume and low-rate electrospray ionization mass

spectrometry of aqueous samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **7**, 1017-1021 [p. 107]

Galton V.A. (1992) Thyroid hormone receptors and iodothyronine deiodinases in the developing Mexican axolotl, *Ambystoma mexicanum*. *Gen. Comp. Endocrinol.*, **85**(1), 62-70 [p. 6]

Garbers D.L. (1989) Molecular basis of fertilization. *Ann. Rev. Biochem.*, **58**, 719-742 [p. 16]

Garcia M.A. and Meizel S. (1999) Regulation of intracellular pH in capacitated human spermatozoa by a Na⁺/H⁺ exchanger. *Mol. Reprod. Dev.*, **52**, 189-195 [p. 15]

Gendler S.J. and Spicer A.P. (1995) Epithelial mucin genes. *Annu. Rev. Physiol.*, **57**, 607-634 [p. 28]

Gerton G.L. (1985) Biochemical studies of the envelope transformations in *Xenopus laevis* eggs. In Hedrick J.L. (ed.), *The molecular and Cellular Biology of fertilization*. Plenumpress, New York, pp. 133-150 [p. 17]

Geyer H and Geyer R. (1998) Strategies for glycoconjugate analysis. *Acta Anat.*, **161**, 18-35 [p. 16]

Granovsky M., Bielfeldt T., Peters S., Paulsen H., Meldal M., Brockhausen J. and Brockhausen I. (1994) UDP-galactose:glycoprotein-N-acetyl-D-galactosamine 3-β-D-galactosyltransferase activity synthesizing O-glycan core 1 is controlled by the amino acid sequence and glycosylation of glycopeptide substrates. *Eur. J. Biochem.*, **221**, 1039-1046 [p. 48]

Granovsky M., Fode C., Warren C.E., Campbell R.M., Marth J.D., Pierce M., Fregien N. and Dennis J.W. (1995) GlcNAc transferase V and core 2 GlcNAc transferase expression in developing mouse embryo. *Glycobiology*, **5**, 797-806 [p. 48]

Grant A.J., O'Connell R.J. and Eisner T. (1989) Pheromone-mediated sexual selection in the moth *Utetheisa ornatrix*: Olfactory receptor neurons responsive to a male-produced pheromone. *J. Insect Behav.*, **2**, 371-385 [p. 12]

Green C.M., Cockle S.M., Fraser L.R. and Watson P.F. (1996a) The effect of FPP on the motile characteristics of mouse spermatozoa. *J. Reprod. Fertil. Abstr. Ser.*, **17**, 31 [p. 13]

Green C.M., Cockle S.M., Watson P.F. and Fraser L.R. (1996b) Fertilization promoting peptide, a TRH-like peptide, stimulates capacitation and fertilizing ability of human spermatozoa *in vitro*. *Hum. Reprod.*, **11**, 830-836 [p. 13]

Green C.M., Cockle S.M., Watson P.F. and Fraser L.R. (1994) Stimulating effect of pyroglutamylpyrolineamide, a prostatic, TRH-related tripeptide, on mouse sperm capacitation and fertilizing ability *in vitro*. *Mol. Reprod. Dev.*, **38**, 215-221 [p. 13]

Greenwell P. (1997) Blood group antigens: Molecules seeking a function? *Glycoconj. J.*, **18**, 783-789 [p. 46]

Greve L.C. and Hedrick J.L. (1978) An immunocytochemical localization of the cortical granule lectin in fertilized and unfertilized eggs of *Xenopus laevis*. *Gamete Res.*, **1**, 13-18 [p. 15]

Grey R.D., Working P.K. and Hedrick J.L. (1977) Alteration of structure and penetrability of the vitelline envelope after passage of eggs from coelom to oviduct in *Xenopus laevis*. *J. Exp. Zool.*, **201**(1),

73-84 [p. 10]

Grey R.D., Bastiani M.J., Webb D.J. and Schertel E.R. (1982) An electrical block is required to prevent polyspermy in eggs fertilized by natural mating of *Xenopus laevis*. *Dev. Biol.*, **89**, 475-484 [p. 10]

Guerardel Y., O. Kol, E. Maes, T. Lefebvre, B. Boilly, M. Davril and G. Strecker (2000) O-glycan variability of egg-jelly mucins from *Xenopus laevis*. Characterization of four phenotypes. *Biochem. J.*, sous presse [p. 237]

Guerrero A., Garcia L., Zapata O., Rodriguez E. and Darszon A. (1998) Acrosome reaction inactivation in sea urchin sperm. *Biochim. Biophys. Acta.*, **1401**, 329-338 [p. 15]

Gum J.R., Byrd J.C., Hicks J.W., Toribara N.W., Lamport D.T.A. and Kim Y.S. (1989) Molecular cloning of human intestinal mucin cDNAs. Sequence analysis and evidence for genetic polymorphism. *J. Biol. Chem.*, **264**, 6480 [p. 27]

Gum J.R. (1995) Human mucin glycoproteins: varied structures predict diverse properties and specific functions. *In: Mucins : Their Structure and Biology*. 655th Meeting held at the University of Manchester, 18-21 July 1995, 795-799 [p. 27]

Guyétant R. (1975) Etudes des interactions intraspécifiques chez les têtards de quelques amphibiens anoures. Conséquences physiologiques. Thèse Doct. ès. Sci. Nat., Besançon [p. 22]

— — — — H — — — —

Hagen F.K., van Wuyckhuysse B. and Tabak L.A. (1993) Purification, cloning and expression of a bovine UDP-GalNAc : polypeptide N-acetylgalactosaminyltransferase. *J. Biol. Chem.*, **268**, 18960-18965 [p. 48]

Hagen F.K. and Nehrke K. (1997) *C. elegans*: a model organism for studying mucin-type O-glycosylation. *Workshop on « Mucin O-glycosylation : Sites and processing »*, Copenhagen [p. 48]

Hagen F.K., Ten Hagen K.G., Beres T.M., Balys M.M., van Wuyckhuysse B.C. and Tabak L.A. (1997) cDNA cloning and expression of a novel UDP-N-acetyl-D-galactosamine : polypeptide N-acetylgalactosaminyltransferase. *J. Biol. Chem.*, **272**, 13843-13848 [p. 48]

Hagopian A. and Eylar E.H. (1968) Glycoprotein biosynthesis: Studies on the receptor specificity of the polypeptidyl: N-acetylgalactosaminyltransferase from bovine submaxillary glands. *Arch. Biochem. Biophys.*, **128**, 422-437 [p. 34]

Hakomori S.I., Clausen H. and Lavery S.B. (1987) A new serie of blood group A and H antigens expressed in human erythrocytes and the incompatible A antigens expressed in tumours of blood group O and B individuals. *Biochem. Soc. Trans.*, **15**(4), 593-596 [p. 238]

Hakomori S.I. (1989) Aberrant glycosylation in tumors and tumor-associated carbohydrate antigens. *Adv. Cancer. Res.*, **52**, 257-331 [p. 31]

Hakomori S.I. (1999) Antigen structure and genetic basis of histo-blood groups A, B and O : their changes associated with human cancer. *Biochim. Biophys. Acta*, **1473**, 247-266 [p. 41]

Harduin-Leppers A., Recchi M.A. and Delannoy P. (1995) 1994, the year of sialyltransferase. *Glycobiology*, **8**, 741-758 [p. 41]

Hayes D.F., Silberstein D.S., Rodrique S.W. and Kufe D.W. (1990) DF3 antigen, a human epithelial cell mucin inhibits adhesion of eosinophils to antibody-coated targets. *J. Immunol.*, **145**, 962-970 [p. 35]

Hedrick J.L., Smith A.J., Yurewicz E.C., Oliphant G. and Wolf D.P. (1974) The incorporation and fate of [³⁵S]-sulfate in the jelly coat of *Xenopus laevis* eggs. *Biol. Reprod.*, **11**, 534-542 [p. 22]

Hedrick J.L. and Nishihara T. (1991) Structure and function of the extracellular matrix of anuran eggs. *J. Electron Microsc. Tech.*, **17**, 319-335 [p. 10, 11, 20]

Hill H.D., Schwyzer M., Steinman H.M. and Hill R.L. (1977) Ovine submaxillary mucin. *J. Biol. Chem.*, **252**(11), 3799-3804 [p. 28]

Hoffman W. and Hauser F. (1993) Biosynthesis of frog skin mucins: Cysteine-rich shuffled modules, polydispersities and genetic polymorphism. *Comp. Biochem. Physiol.*, **105B**(3), 465-472 [p. 28]

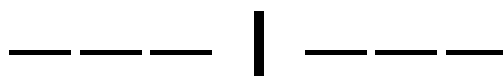
Homa F.L., Hollander T., Lehman D.J., Thomsen D.R. and Elhammer A.P. (1993) Isolation and expression of a cDNA clone encoding a bovine UDP-GalNAc : polypeptide N-acetylgalactosaminyltransferase. *J. Biol. Chem.*, **268**, 12609-12616 [p. 48]

Houck L.D. (1998) Integrative studies of amphibians: from molecules to mating. *Amer. Zool.*, **38**, 108-117 [p. 12]

Hounsell E.F., Lawson A.M., Feeney J., Gooi H.C., Pickering N.J., Stoll M.S., Lui S.C. and Feizi T. (1985) Structural analysis of the O-glycosidically linked core-region oligosaccharides of human meconium glycoproteins which express oncofoetal antigens. *Eur. J. Biochem.*, **148**, 367-377 [p. 44, 45]

Humphries A.A.Jr (1961) Experiments on the normal block in the ovum of *Triturus viridescens*. *Biol. Bull.*, **120**, 29-37 [p. 22]

Humphries A.A.Jr. (1966) Observations of the deposition, structure, and cytochemistry of the jelly envelopes of the egg of the newt, *Triturus viridescens*. *Dev. Biol.*, **13**, 214-230 [p. 8, 19]



Ikegami S., Koboyashi H., Myotoishi Y., Ohta S. and Kato K.H. (1994) Selective inhibition of exoplasmic membrane fusion in echinoderm gametes with jaspisin, a novel antihatching substance isolated from a marine sponge. *J. Biol. Chem.*, **269**(37), 23262-23267 [p. 15]

Imai Y., Lasky L.A. and Rosen S.D. (1992) Sulfation requirements for GlyCAM-1, an endothelial ligand for L-selectin. *Nature*, **361**, 555-557 [p. 52]

Iwao Y. and Katagiri C. (1982) Properties of the vitelline coat lysin from toad sperm. *Dev. Biol.*, **111**, 26-34 [p. 15]

— — — J — — —

Jaiswal B.S., Cohen-Dayag A., Tur-Kaspa I. and Eisenbach M. (1998) Sperm capacitation is, after all, a prerequisite for both partial and complete acrosome reaction. *FEBS Lett.*, **427**, 309-313 [p. 13]

Jégo P. (1974) Composition en glucides des différents segments de l'oviducte et des gangues ovulaires chez *Pleurodeles waltlii michah* (Amphibien, Urodèle). *Comp. Biochem. Physiol.*, **48(B)**, 435-446 [p. 21]

Jégo P. (1976) Analyse des protides des gangues ovulaires de *Pleurodeles waltlii michah* (Amphibien, Urodèle). *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, **16(1)**, 13-24 [p. 20, 21]

Jégo P., Abalain J-H. et Wroblewski H. (1976) Biologie de la reproduction. Réactions de précipitation de type "antigène-anticorps" entre produits de sécrétion de différentes régions de l'oviducte de *Pleurodeles waltlii michah*. *C.R. Acad. Sc.*, Paris, t. **282**, Série D, 767-770 [p. 19]

Jégo P., Joly J. et Boisseau C. (1980) Les gangues ovulaires des amphibiens (protéines sécrétées par l'oviducte) et leurs rôles dans la fécondation. *Reprod. Nutr. Develop.*, **20(2)**, 557-567 [p. 10, 19]

Joba W. and Hoffmann W. (1997) Similarities of integumentary mucin B.1 from *Xenopus laevis* and prepro-von willebrand factor at their amino-terminal regions. *J. Biol. Chem.*, **272(3)**, 1805-1810 [p. 28]

Johnson W.V. and Heath E.C. (1986) Evidence for posttranslational O-glycosylation of fetuin. *Biochem.*, **25**, 5518 [p. 34]

Jones K.T., Soeller C. and Cannell M.B. (1998) The passage of Ca²⁺ and fluorescent markers between the sperm and egg after fusion in the mouse. *Develop.*, **125**, 4627-4635 [p. 15]

Joziassse D.H., Shaper J.H., van den Eijnden D.H., van Tunen A.J. and Shaper N.L. (1989) Bovine alpha 1,3-galactosyltransferase: Isolation and characterization of a cDNA clone. Identification of homologous sequences in human genomic DNA. *J. Biol. Chem.*, **264(24)**, 14290-14297 [p. 41]

— — — K — — —

Kamerling J.P. and Vliegthart J.F.G. (1992) High-resolution ¹H-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of oligosaccharide-alditols released from mucin-type O-glycoproteins. (Berliner L.J. and Reben J. eds) *Biol. Magn. Reson.*, **10**, 1-194 [p. 76, 85]

Kapitonov D. and Yu R.K. (1999) Conserved domains of glycosyltransferases. *Glycobiology*, **9(10)**, 961-978 [p. 39]

Kaplan H.A., Woloski B.M.R.N.J., Hellman M. and Jamieson J.C. (1983) Studies on the effects of inflammation on rat liver and serum sialyltransferase. *J. Biol. Chem.*, **258**, 11505-11509 [p. 40]

Karlsson N.G., Olson F.J., Jovall P.-A., Andersch Y., Enerback L. and Hansson G.C. (2000) Identification of transient glycosylation alterations of sialylated mucin oligosaccharides during infection by the rat intestinal parasite *Nippostrongylus brasiliensis*. *Biochem. J.*, **350**, 805-814 [p. 238]

Katagiri C. (1961) On fertilization of the frog egg. *Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser., VI, Zool.*, **14**, 607-613 [p. 19]

Katagiri C. (1962) On the fertilizability of the frog egg. II. Changes of the jelly envelopes in water. *Japenese J. Zool.*, **8**, 365-374 [p. 22]

Katagiri C. (1965) The fertilizability of coelomic and oviducal eggs of the toad, *Bufo bufo formosus*. *Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser., VI, Zool.*, **15**, 633-643 [p. 20]

Katagiri C. (1966) Fertilization of dejellied uterine toad eggs in various experimental conditions. *Embryol.*, **9**(3), 159-169 [p. 20, 22]

Katagiri C. (1973) Chemical analysis of toad egg-jelly in relation to its 'sperm-capacitating' activity. *Dev. Growth Differ.*, **15**(2), 81-92 [p. 13, 20, 22]

Katagiri C. (1987) Role of oviducal secretions in mediating gamete fusion in anuran amphibians. *Zool. Sci.*, **4**, 1-14 [p. 9]

Kimura M., Hama Y., Sumi T., Asakawa M., Rao N.B.N., Horne A.P., Li S-C., Li Y-T. and Nakagawa H. (1994) Characterization of a deaminated neuraminic acid-containing glycoprotein from skin mucus of the loach, *Misgurnus anguillicaudatus*. *J. Biol. Chem.*, **269**(51), 32138-32143 [p. 29]

Koerner T.A.W., Prestegard J.H. and Yu R.K. (1987) Oligosaccharide structure by two-dimensional proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Methods in Enzymology*, **138**, 38-59 [p. 69]

Kornfeld R. and Kornfeld S. (1985) Assembly of asparagin-linked oligosaccharides. *Annu. Rev. Biochem.*, **54**, 631 [p. 34]

Kuhns W., Jain R.K., Matta K.L., Paulsen H., Baker M.A., Geyer R. and Brockhausen I. (1995) Characterization of a novel mucin sulfotransferase activity synthesizing sulphated O-glycan core 1, 3-sulphate-Gal β 1-3GalNAc α -R. *Glycobiology*, **5**(7), 689-697 [p. 41]

Kurosaka A., Nakjima H., Funakoshi I., Matsuyama M., Nagayo T. and Yamashina I. (1983) Structures of the major oligosaccharides from a human rectal adenocarcinome glycoprotein. *J. Biol. Chem.*, **258**, 11594-11598 [p. 44, 45]



Laine R.A. (1994) A calculation of all possible oligosaccharide isomers both branched and linear yields 1.05×10^{12} structures for a reducing hexasaccharide. The isomer barrier to development of single-method saccharide sequencing or synthesis systems. *Glycobiology*, **4**(6), 759-767 [p. 231]

Lambert H. (1984) Role of sperm-surface glycoproteins in gamete recognition in two mouse species. *J. Reprod. Fert.*, **70**, 281-284 [p. 13]

Lamblin G., Lhermitte M., Degand P., Roussel P. and Slayter H. (1979) Chemical and physical properties of human bronchial mucus glycoproteins. *Biochimie*, **61**, 23-43 [p. 32]

Lamblin G., Lhermitte M., Klein A., Houdret N., Scharfman A., Ramphal R. and Roussel P. (1991) The carbohydrate diversity of human respiratory mucins: a protection of underlying mucosa? *Am. Rev.*

Respir. Dis., **144**, S19-S24 [p. 45]

Lamblin G. and Roussel P. (1993) Airway mucins and their role in defence against micro-organisms. *Respir. Med.*, **87**, 421-426 [p. 36]

Lammers G. and Jamieson J.C. (1988) The role of a cathepsin D-like activity in the release of a Gal beta 1-4 GlcNAc alpha 2,6-sialyltransferase from rat liver golgi membranes during the acute-phase response. *J. Biol. Chem.*, **256**(2), 623-631 [p. 40]

Lammers G. and Jamieson J.C. (1989) Studies on the effect of lysosomotropic agents on the release of Gal beta 1-4 GlcNAc alpha 2,6-sialyltransferase from rat liver slices during the acute-phase response. *Biochem. J.*, **261**(2), 389-393 [p. 39]

Lapensee L., Paquette Y. and Bleau G. (1997) Allelic polymorphism and chromosomal localization of the human oviductin gene (MUC9). *Fertil. Steril.*, **68**, 702-708 [p. 28]

Larabell C.A. and Chandler D.E. (1989) The coelomic envelope of *Xenopus laevis* eggs: A quick-freeze, deep-etch analysis. *Dev. Biol.*, **131**, 126-135 [p. 10, 20]

Larsen R.D., Rajan V.P., Ruff M.M., Kukowska-lattelo J., Cummings R.D. and Lowe J.B. (1989) Isolation of a cDNA encoding a murine UDP-galactose: beta-D-galactosyl-1,4-N-acetyl-D-glucosaminide alpha-1,3-galactosyltransferase: expression cloning by gene transfer. [p. 42]

Lasky L.A., Singer M.S., Dowbenko D., Imai Y., Henzel W., Fennie C., Watson S. and Rosen S.D. (1992) Glycosylation-dependent cell adhesion molecule 1: a novel mucin-like adhesion ligand for L-selectine. *Cold. Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, **57**, 259-269 [p. 35]

Lee E.U., Roth J. and Paulson J.C. (1989) Alteration of terminal glycosylation sequences on N-linked oligosaccharides of Chinese Hamster Ovary cells by expression of beta-galactoside alpha 2,6-sialyltransferase. *J. Biol. Chem.*, **264**(23), 13848-13855 [p. 42]

Lee M.A. and Storey B.T. (1986) Bicarbonate is essential for fertilization of mouse eggs: mouse sperm require it to undergo the acrosome reaction. *Biol. Reprod.*, **34**, 349-356 [p. 42]

Lee S.L. and Shen S.S. (1998) The calcium transient in sea urchin eggs during fertilization requires the production of inositol 1,4,5-triphosphate. *Dev. Biol.*, **193**, 195-208 [p. 15]

Leloir L.F. (1971) Two decades of research on the biosynthesis of saccharides. *Science*, **172**, 1299-1303 [p. 38]

Leppanen A., Korvuo A., Puro K. and Renkonen O. (1986) Glycoproteins of human teratocarcinoma cells (PA1) carry both anomers of O-glycosyl-linked D-galactopyranosyl-(1-3)-2-acetamido-2-deoxy- α -D-galactopyranosyl group. *Carbohydr. Res.*, **153**, 87-95 [p. 44, 45]

Lesuffleur T., Zweibaum A. and Real F.X. (1994) Mucins in normal and neoplastic human gastrointestinal tissues. *Crit. Rev. Onco. Hematol.*, **17**, 153-180 [p. 26, 28]

Leyton L. and Saling P. (1989) Evidence that aggregation of mouse sperm receptor by ZP3 triggers the acrosome reaction. *J. Cell Biol.*, **108**, 2163-2168 [p. 17]

Lindsay L.L. and Hedrick J.L. (1998) Treatment of *Xenopus laevis* coelomic eggs with trypsin mimics *pars recta* oviductal transit by selectively hydrolysing envelope glycoprotein gp43, increasing sperm

binding to the envelope, and rendering eggs fertilizable. *J. Exp. Zool.*, **281**, 132-138 [p. 11]

Litscher E.S., Qi H. and Wassarman P.M. (1999) Mouse zona pellucida glycoproteins mZP2 and mZP3 undergo carboxy-terminal proteolytic processing in growing oocytes. *Biochem.*, **38**, 12280-12287 [p. 14]

Livingston B.D. and Paulson J.C. (1993) Polymerase chain reaction cloning of a developmentally regulated member of the sialyltransferase gene family. *J. Biol. Chem.*, **268**, 11504-11507 [p. 40]

Lo-Guidice J.-M., Herz H., Lamblin G., Plancke Y., Roussel P. and Lhermitte M. (1997) Structures of sulfated oligosaccharides isolated from the respiratory mucins of a non-secretor (O, Le^{a+b-}) patient suffering from chronic bronchitis. *Glycoconj. J.*, **14**, 113-125 [p. 47]

Lopez A., Miraglia S.J. and Glabe C.G. (1993) Structure/function analysis of the sea urchin sperm adhesive protein binbin. *Dev. Biol.*, **156**(1), 24-33 [p. 14]

— — — — M — — — —

Mac Laughlin E.W. and Humphries A.A.Jr (1978) The jelly envelopes and fertilization of eggs of the newt *Notophthalmus viridescens*. *J. Morphol.*, **158**, 73-90 [p. 19]

Maës E., Plancke Y., Delplace F. and Strecker G. (1995a) Primary structure of acidic oligosaccharide-alditols derived from the jelly coat of *Ambystoma tigrinum*. *Eur. J. Biochem.*, **230**, 146-156 [p. 22, 29, 40, 76, 81]

Maës E., Wieruszkeski J.-M., Plancke Y. and Strecker G. (1995b) Structure of three Kdn-containing oligosaccharide-alditols released from oviducal secretions of *Ambystoma tigrinum*: Characterization of the carbohydrate sequence Fuc(α 1-5)[Fuc(α 1-4)]Kdn(α 2-3/6). *FEBS Lett.*, **358**, 205-210 [p. 22, 29, 40, 81]

Maës E. (1997) Biodiversité des chaînes glycaniques des mucines oviducalées d'amphibiens. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire de la structure primaire des oligosaccharide-alditols libérés par β -élimination. 300 pages. Th: Sci. de la vie et de la santé - Biochimie: Lille1 - Villeneuve d'Ascq (France) : 1997; 2137 [p. 60]

Maës E., Florea D., Delplace F., Lemoine J., Plancke Y. and Strecker G. (1997) Structural analysis of the oligosaccharide-alditols released by reductive β -elimination from oviducal mucins of *Rana temporaria*. *Glycoconj. J.*, **14**, 127-146 [p. 22, 29, 44, 45, 46, 81, 90]

Maës E., Florea D., Coppin A. and Strecker G. (1999) Structural analysis of 20 oligosaccharide-alditols released from the jelly coat of *Rana palustris* eggs by reductive β -elimination. *Eur. J. Biochem.*, **264**, 301-313 [p. 21, 46, 76]

Maës E., Florea D. and Strecker G. (2000) Conversion of a 3-sulfo-D-glucuronyl unit into a 4-deoxy-D-alluronyl unit (4-dAlIA) during β -elimination of a mucin. *Carbohydr. Letters*, **3**(6), 431-436 [p. 22, 29]

Malissard M., Zeng S. and Berger E.G. (1999) The yeast expression system for recombinant glycosyltransferases. *Glycoconj. J.*, **16**, 125-139 [p. 42]

Mårtensson S., Lavery S.B., Fang T.T. and Bendiak B. (1998) Neutral core oligosaccharides of

bovine submaxillary mucin. Use of lead tetraacetate in the cold for establishing branch positions. *Eur. J. Biochem.*, **258**, 603-622 [p. 40, 45, 233]

McGuire E.J. and Roseman S. (1967) Enzymatic synthesis of the protein-hexosamine linkage in sheep submaxillary mucin. *J. Biol. Chem.*, **242**, 3745-3747 [p. 50]

Metz C.B. (1967) Gamete surface components and their role in fertilization. In "Fertilization" (ed.) B. Metz and A. Monroy Academic Press, **1**, 163-236 [p. 14, 22]

Miles D.G. (1993) Molecular mechanisms of sperm-egg membrane binding and fusion in mammals. *Dev. Biol.*, **158**, 35-45 [p. 18]

Miller D.J., Macek M.B. and Shur B.D. (1992) Complementarity between sperm surface β -1,4-galactosyltransferase and egg-coat ZP3 mediates sperm-egg binding. *Nature*, **357**, 589-593 [p. 17]

Miller D.J., Gong X. and Shur B.D. (1993) Sperm require β -N-acetylglucosaminidase to penetrate through the egg zona pellucida. *Develop.*, **118**, 1279-1289 [p. 14, 17]

Mizote A., Okamoto S. and Iwao Y. (1999) Activation of *Xenopus laevis* eggs by proteases: possible involvement of a sperm protease in fertilization. *Dev. Biol.*, **208**, 79-92 [p. 15]

Mohri T., Miyazaki S., Shirakawa H. and Ikegami S. (1998) Sperm-induced local $[Ca^{2+}]_i$ rise separated from the Ca^{2+} wave in sea urchin eggs in the presence of a gamete fusion inhibitor, jaspisin. *Develop.*, **125**, 293-300 [p. 15]

Moloney D.J., Panin V.M., Johnson S.H. *et al.* (2000) Fringe is a glycosyltransferase that modifies Notch. *Nature*, **406**, 369-375 [P. 238]

Monsks N.J., Stein D.M. and Fraser L.R. (1986) Adenylate cyclase activity of mouse sperm during capacitation *in vitro*. Effect of calcium and a GTP analogue. *Int. J. Androl.*, **9**, 67-76 [p. 13]

Montreuil J. (1996) Structure and biosynthesis of glycoproteins. in Polysaccharides in medical applications (S. Dumitriu eds.), Dekker, 273-327 [p. 31]

Montreuil J., Vliegenthart J.F.G. and Schachter H., *Glycoproteins*, New Comprehensive Biochemistry (A. Neuberger et L.L.M. van Deenen, eds.), Elsevier, Amsterdam, Vol 29a (1995), 29b (1997), 29c (1996). [p. 25]

Morelle W. and Strecker G. (1997a) Structural analysis of oligosaccharide-alditols released by reductive β -elimination from oviducal mucins of *Bufo bufo*. *Glycobiology*, **7**, 777-790 [p. 21, 76, 87]

Morelle W. and Strecker G. (1997b) Structural analysis of hexa to dodecaoligosaccharide-alditols released by reductive β -elimination from oviducal mucins of *Bufo bufo*. *Glycobiology*, **7**(8), 1129-1151 [p. 21, 76, 87]

Morelle W. and Strecker G. (1997c) Structural analysis of the oligosaccharide-alditols released by reductive β -elimination from the jelly coat of *Rana utricularia* eggs. *Biochem. J.*, **321**, 879-887 [p. 22, 44, 45, 76, 82, 85]

Morelle W., Cabada M.O. and Strecker G. (1998a) Structural analysis of oligosaccharide-alditols released by reductive β -elimination from the jelly coats of the anuran *Bufo arenarum*. *Eur. J. Biochem.*, **252**, 253-260 [p. 21, 75, 87]

Morelle W. and Strecker G. (1998b) Structural analysis of a new series of oligosaccharide-alditols released by reductive β -elimination from oviducal mucins of *Rana utricularia*. *Biochem. J.*, **330**, 469-478 [p. 76, 82]

Morelle W., Guyétant R. and Strecker G. (1998c) Structural analysis of oligosaccharide-alditols released by reductive β -elimination from oviducal mucins of *Rana dalmatina*. *Carbohydr. Res.*, **306**, 435-443 [p. 75, 76, 87]

Mortimer D. and Fraser L. (1996) Consensus workshop on advances diagnostic andrology techniques. *Hum. Reprod.*, **11**(7), 1463-1479 [p. 15]

N

Nagdas S.K., Araki Y., Chayko C.A. *et al.* (1994) O-linked trisaccharide and N-linked polyacetyllactosaminyl glycans are present on mouse ZP2 and ZP3. *Biol. Reprod.*, **51**, 262-272 [p. 17]

Nakano Y., Shirakawa H., Mitsuhashi N., Kuwabara Y. and Miyazaki S. (1997) Spatiotemporal dynamics of intracellular calcium in the mouse egg injected with a spermatozoon. *Mol. Hum. Reprod.*, **3**(12), 1087-1093 [p. 15]

Neff A.W., Malacinski C.M., Wakahara M. and Jurand A. (1983) Pattern formation in amphibian embryos prevented from undergoing the classical "rotation response" to egg activation. *Dev. Biol.*, **97**, 103-112 [p. 16]

Noguchi S., Hatanaka Y., Tobita T. and Nakano M. (1992) Structural analysis of N-linked carbohydrate chains of the 55 KDa glycoprotein family (PZP3) from porcine zona pellucida. *Eur. J. Biochem.*, **204**, 1089-1100 [p. 17]

O

O'Connel B.C., Hagen F.K. and Tabak L.A. (1992) The influence of flanking sequence on the O-glycosylation of threonine *in vitro*. *J. Biol. Chem.*, **267**(35), 25010-25018 [p. 47]

Okamura N., Tajima Y., Soejima A., Masuda H. and Sugita Y. (1985) Sodium bicarbonate in seminal plasma stimulates the motility of mammalian spermatozoa through direct activation of adenylate cyclase. *J. Biol. Chem.*, **260**(17), 9699-9705 [p. 13]

Oliphant G. and Hedrick J.L. (1971) Isolation and physicochemical characterization of a sperm capacitation factor from the jelly coat of *Xenopus laevis* eggs. *Fed. Proc.*, **30**, 1280 [p. 13, 20]

Oliphant G., Reynolds A.B. and Thomas T.S. (1985) Sperm surface components involved in the control of the acrosome reaction. *Am. J. Anat.*, **174**, 269-283 [p. 12]

Omata S. (1993) Relative roles of jelly layers in successful fertilization of *Bufo japonicus*. *J. Exp. Zool.*, **265**, 329-335 [p. 20]

Oriol R., Danilovs J. and Hawkins B.R. (1981) A new genetic model proposing that the Se gene is a structural gene closely linked to the H gene. *Am. J. Hum. Genet.*, **33**, 421-431 [p. 46, 50]

Oriol R., Mollicone R., Cailleau A., Balanzino L. and Breton C. (1999) Divergent evolution of fucosyltransferase genes from vertebrates, invertebrates, and bacteria. *Glycobiology*, **9**(4), 323-334 [p. 233]

— — — P — — —

Parrington J., Swann K., Shevchenko V.I., Sesay A.K. and Lai F.A. (1996) Calcium oscillations in mammalian eggs triggered by a soluble sperm protein. *Nature*, **379**, 364-368 [p. 15]

Paulson J.C., Beranek W.E. and Hill R.L. (1977) Purification of a sialyltransferase from bovine colostrum by affinity chromatography on CDP-agarose. *J. Biol. Chem.*, **252**(7), 2356-2362 [p. 40]

Paulson J.C. and Colley K.J. (1989) Glycosyltransferases: Structure, localization and control of cell type-specific glycosylation. *J. Biol. Chem.*, **264**(30), 17615-17618 [p. 39]

Penn A. and Gledhill B.L. (1972a) Acrosomal proteolytic activity of amphibian sperm. A direct demonstration. *Exp. Cell. Res.*, **74**(1), 285-288 [p. 15]

Penn A., Gledhill B.L. and Darzynkiewicz (1972b) Modification of the gelatin substrate procedure for demonstration of acrosomal proteolytic activity. *J. Histochem. Cytochem.*, **20**(7), 499-506 [p. 15]

Perez-Vilar J., Hidalgo J. and Velasco A. (1991) Presence of terminal N-acetylgalactosamine residues in subregions of the endoplasmic reticulum is influenced by cell differentiation in culture. *J. Biol. Chem.*, **266**, 23967-23976 [p. 48]

Perez-Vilar J., Eckhardt A.E. and Hill R.L. (1996) Porcine submaxillary mucin forms disulfide-bonded dimers between its carboxyl-terminal domains. *J. Biol. Chem.*, **271**(16), 9845-9850 [p. 32]

Perez-Vilar J., Eckhardt A.E., DeLuca A. and Hill R.L. (1998) Porcine submaxillary mucin forms disulfide-linked multimers through its amino-terminal D-domains. *J. Biol. Chem.*, **273**(23), 14442-14449 [p. 32]

Perez-Vilar J. and Hill R.L. (1999) The structure and assembly of secreted mucins. *J. Biol. Chem.*, **274**(45), 31751-31754 [p. 33]

Picard A., Giraud F., Le Bouffant F., Sladeczek F., Le Peuch C. and Dorée M. (1985) Inositol-1,4,5-triphosphate microinjection triggers activation, but not meiotic maturation in amphibian and starfish oocytes. *FEBS Lett.*, **182**(2), 446-450 [p. 16]

Picheral B. (1977) La fécondation chez le triton Pleurodèle. I. La traversée des enveloppes de l'œuf par les spermatozoïdes. *J. Ultrastr. Res.*, **60**, 106-120 [p. 13, 19, 20]

Picheral B. (1979) Structural, comparative and functional aspects of spermatozoa in Urodeles. In "The spermatozoon", (L.W. Fawcett and J.M. Bedford, eds.), pp. 267-287, Urban and Schwarzenberg, Baltimore, MD., 1979 [p. 19]

Pigman W., Moschera J., Weis M. and Tettamanti G. (1973) The occurrence of repetitive glycopeptide sequences in bovine submaxillary glycoproteins. *Eur. J. Biochem.*, **32**, 148 [p. 27]

Piller F., Cartron J.P., Maranduba A., Veyrières A., Leroy Y. and Fournay B. (1984) Biosynthesis of

blood group I antigens. Identification of a UDP-GlcNAc: GlcNAc(β 1,3)Gal(-R) β 1,6-(GlcNAc to Gal) N-acetylglucosaminyltransferase in hog gastric mucosa. *J. Biol. Chem.*, **259**, 13385-13390 [p. 50]

Piller V., Piller F., Klier F.G. and Fukuda M. (1989) O-glycosylation of leukosialin in K562-cells, evidence for initiation and elongation in early golgi compartments. *Eur. J. Biochem.*, **183**, 123 [p. 34]

Plancke Y., Wieruzeski J.-M., Alonso C., Boilly B. and Strecker G. (1995) Structure of four acidic oligosaccharides from the jelly coat surrounding the eggs of *Xenopus laevis*. *Eur. J. Biochem.*, **231**(2), 434-439 [p. 21]

Porchet N., Pigny P., Buisine M.-P., Debailleul V., Degand P., Laine A. and Aubert J.-P. (1995) Human mucin genes: genomic organization and expression of MUC4, MUC5AC and MUC5B. *In: Mucins : Their Structure and Biology*. 655th Meeting held at the University of Manchester, 18-21 July 1995, 800-805 [p. 28]

Prieels J., Monom D., Dolmans M., Beyer T.A. and Hill R.L. (1981) Copurification of the Lewis blood group N-acetylglucosaminide α 1,4-fucosyltransferase and an N-acetylglucosaminide α 1,3-fucosyltransferase from human milk. *J. Biol. Chem.*, **256**, 10456-10463 [p. 50]

Probst J.C., Gertzen E.-M. and Hoffmann W. (1990) An integumentary mucin (FIM-B1) from *Xenopus laevis* homologous with von Willebrand factor. *Biochem.*, **29**, 6240-6244 [p. 27, 28]

Prody G.A., Greve L.C. Hedrick J.L. (1985) Purification and characterization of an N-acetyl- β -D-glucosaminidase from cortical granules of *Xenopus laevis* eggs. *J. Exp. Zool.*, **235**, 335-340 [p. 16]

— — — R — — —

Raisman J.S. and Pisano A. (1970) Fertilization of jelly-less *Bufo arenarum* oocytes in the presence of high sperm concentrations. *Acta Embryol. Exp.*, 3-11 [p. 20]

Raisman J.S. and Cabada M.O. (1977) Acrosomic reaction and proteolytic activity in the spermatozoa of an anuran amphibian, *Leptodactylus chaquensis*. *Develop., Growth and Differ.*, **19**(3), 227-232 [p. 15]

Roe J.L., Farach H.A., Strittmatter W.J. and Lennarz W.J. (1988) Evidence for involvement of metalloendoproteases in a step in sea urchin gamete fusion. *J. Cell Biol.*, **107**, 539-544 [p. 14]

Rosenkilde P. and Ussing A.P. (1996) What mechanisms control neoteny and regulate induced metamorphosis in urodeles ? *Int. J. Dev. Biol.*, **40**(4), 665-673 [p. 6]

Roth J., Taatjes D.J., Weinstein J., Paulson J.C., Greenwell P. and Watkins W.M. (1986) Differential subcompartmentation of terminal glycosylation in the Golgi apparatus of intestinal absorptive and goblet cells. *J. Biol. Chem.*, **261**, 14307-14312 [p. 48]

Roussel P., Lamblin G., Houdret N., Lhermitte M. and Slayter H.S. (1984) Conformation of human mucus glycoproteins observed by electron microscopy. *Bioch. Soc. Trans.*, 607th Meeting, London, **12**, 617-618 [p. 32]

Roussel P., Lamblin G., Lhermitte M., Houdret N., Lafitte J.-J., Perini J.-M., Klein A. and Scharfman A. (1988) The complexity of mucins. *Biochimie*, **70**, 1471-1482 [p. 26, 32]

Roussel P. and Lamblin G. (1996) Human mucosal mucins in diseases. In *Glycoproteins and disease*. (J. Montreuil, J.F.G. Vliegthart and H. Schachter Eds.), Elsevier, Amsterdam, Vol 29c, 351-393 [p. 36]

Rught R. (1935) Ovulation in the frog. I. Pituitary relations in induced ovulation, II. Follicular rupture in fertilization. *J. Exp. Zool.*, **71**, 163-193 [p. 10]

— — — S — — —

Salder J.E., Rearick J.I., Paulson J.C. and Hill R. (1979) Purification to homogeneity of a β -galactoside α 2,3-sialyltransferase and partial purification of an α -N-acetylgalactosaminide α 2,6-sialyltransferase from porcine submaxillary glands. *J. Biol. Chem.*, **254**, 4434-4443 [p. 50]

Safi R., Begue A., Hanni C., Stehelin D., Tata J.R. and Laudet V. (1997) Thyroid hormone receptor genes of neotenic amphibians. *J. Mol. Evol.*, **44**(6), 595-604 [p. 6]

Salthe S.N. (1963) The egg capsules in the Amphibia. *J. Morphol.*, **113**, 161-171 [p. 22, 23]

Sanders J.K.M. and Hunter B.K. (1994) Modern NMR spectroscopy. A guide for chemists. Oxford Univ. Press Inc., New York, 2nd Eds [p. 63]

Sardet C., Roegiers F., Dumollard R., Rouviere C. and McDougall A. (1998) Calcium wave and oscillations in eggs. *Biophys. Chem.*, **72**, 131-140 [p. 15]

Schachter H., McGuire E.J. and Roseman S. (1971) Sialic acids. 13. a uridine diphosphate D-galactose : mucin galactosyltransferase from porcine submaxillary glands. *J. Biol. Chem.*, **246**, 5321-5328 [p. 50]

Schachter H. and Brockhausen I. (1989) The biosynthesis of branched O-glycans. *Symp. Soc. Exp. Biol.*, **43**, 1-26 [p. 51]

Schachter H. and Brockhausen I. (1992) The biosynthesis of serine(threonine)-N-acetylgalactosamine-linked carbohydrate moieties. In *Glycoconjugate: Composition, structure and function* (Allen H.J. and Kisialus E.C. Eds.) Marcel Dekker Inc., New York, 263-332 [p. 45, 50]

Schachter H. (1995) Biosynthesis 2c. Glycosyltransferases involved in the synthesis of N-glycan antennae. In *Glycoproteins*. (J. Montreuil, H. Schachter and J.F.G. Vliegthart Eds.), Elsevier, Amsterdam, Vol. 29a, 153-199 [p. 39]

Scharfman A., Lamblin G. and Roussel P. (1995) Interaction between human respiratory mucins and pathogens. In: *Mucins : Their Structure and Biology*. 655th Meeting held at the University of Manchester, 18-21 July 1995, 836-839 [p. 29]

Schmell E.D., Gulyas B.J. and Hedrick J.L. (1983) In "Mechanism and control of animal fertilization" (J.F. Hartmann, ed.), pp 365-413, Academic press, New York [p. 11]

Segall G.K. and Lennartz W.J. (1979) Chemical characterization of the component of the jelly coat from sea urchin eggs responsible for induction of the acrosome reaction. *Dev. Biol.*, **71**, 33-48 [p. 13]

Seto N.O.L., Compston C.A., Evans S.V., Bundle D.R., Narang S.A. and Palcic M.M. (1999) Donor

substrate specificity of recombinant human blood group A, B and hybrid A/B glycosyltransferases expressed in *Escherichia coli*. *Eur. J. Biochem.*, **259**, 770-775 [p. 41]

Shalgi R., Maymon R., Bar-Shira B. *et al.* (1991) Distribution of lectin receptor sites in the zona pellucida of follicular and ovulated rat oocytes. *Mol. Reprod. Dev.*, **29**, 365-372 [p. 17]

Shankar V., Pichan P., Eddy J.R., Tonk V., Nowak N., Sait S.N.J. *et al.* (1997) Localization of a human mucin gene (MUC8) and the cloning of the cDNA corresponding to the carboxy-terminus. *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.*, **16**, 232-241 [p. 28]

Shaper N.L., Wright W.W. and Shaper J.H. (1990) Murine β 1,4-galactosyltransferase : both the amounts and structure of the mRNA are regulated during spermatogenesis. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **87**, 791-795 [p. 50]

Shaver J.R. and Barch S.M. (1960) Experimental studies on the role of jelly coat material in fertilization in the frog. *Acta Embryol. Morphol. Expl.*, **3**, 180-189 [p. 20]

Shen S.S. (1995) Mechanisms of calcium regulation in sea urchin eggs and their activities during fertilization. *Curr. Top. Dev. Biol.*, **30**, 63-101 [p. 15]

Shimizu S., Tsuji M. and Dean J. (1983) *In vitro* biosynthesis of three sulfated glycoproteins of murine zonae pellucidae by oocytes grown in follicle culture. *J. Biol. Chem.*, **258**, 5858-5863 [p. 17]

Shivers C.A. (1962) Localization of the inhibitory effect of antijelly serum on fertilization in frog eggs by fluorescein-tagged antibodies. *American Zool.*, **2**, 448 [p. 14, 22]

Shivers C.A. and James J.M. (1969) Morphology and histochemistry of the oviducte and egg-jelly layers in the frog, *Rana pipiens*. *Anat. Rec.*, **166**, 541-556 [p. 8, 19]

Shivers C.A. and James J.M. (1970) Capacitation of frog sperm. *Nature*, **227**, 183-184 [p. 13, 20]

Shur B.D. (1989) Expression and function of cell surface galactosyltransferase. *Bioch. et Biophys. Acta*, **988**, 389-409 [p. 14]

Shur B.D. (1998) Is sperm galactosyltransferase a signaling subunit of a multimeric gamete receptor? *Biochem. And Biophys. Research communic.*, **250**, 537-543 [p. 14]

Slyater H.S., Lamblin G., Le Treut A., Galabert C., Houdret N., Degand P. and Roussel P. (1984) Complex structure of human bronchial mucus glycoprotein. *Eur. J. Biochem.*, **142**, 209-218 [p. 26, 27]

Snary D., Allan A. and Pain R.H. (1970) Structural studies on gastric mucoproteins: lowering of molecular weight after reduction with 2-mercaptoethanol. *Biochem. J.*, **40**, 844 [p. 32]

Sørensen T., White T., Wandall H.H., Kristensen A.K., Roepstorff P. and Henrik C. (1995) UDP-N-acetyl- α -D-galactosamine : polypeptide N-acetylgalactosaminyltransferase, identification and separation of two distinct transferase activities. *J. Biol. Chem.*, **270**, 24166-24173 [p. 48]

Steinhardt R.A., Epel D., Caroll E.J.Jr and Yanagimachi R. (1974) Is calcium ionophore a universal activator for unfertilised eggs? *Nature*, **252**, 41-43 [p. 16]

Steinke J.H. and Benson D.G. (1970) The structure and polysaccharide cytochemistry of the jelly envelopes of the egg of the frog, *Rana pipiens*. *J. Morph.*, **130**, 57-66 [p. 8]

Stewart-Savage J. and Grey R.D. (1984) Fertilization of investment-free *Xenopus* eggs. *Exp. Cell Res.*, **154**, 639-642 [p. 20]

Strecker G., Wieruszeski J.-M., Martel C. and Montreuil J. (1987) Determination of the structure of sulfated tetra- and pentasaccharides obtained by alkaline borohydride degradation of hen ovomucin. A fast atom bombardment-mass spectrometric and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopic study. *Glycoconj. J.*, **4**, 329-337 [p. 47]

Strecker G., Wieruszeski J.M., Michalski J.C., Alonso C., Boilly B. and Montreuil J. (1992a) Characterization of Le^x , Le^y and ALe^y antigen determinants in Kdn-containing O-linked glycan chains from *Pleurodeles waltl* jelly coat eggs. *FEBS Lett.*, **298**(1), 39-43 [p. 21, 29, 76, 80, 231]

Strecker G., Wieruszeski J.-M., Michalski J.-C., Alonso C., Leroy Y., Boilly B. and Montreuil J. (1992b) Primary structure of neutral and acidic oligosaccharide-alditols derived from the jelly coat of the Mexican axolotl. *Eur. J. Biochem.*, **207**, 995-1002 [p. 29, 76]

Strecker G., Wieruszeski J.M., Fontaine M.D. and Plancke Y. (1994) Structure of the major neutral oligosaccharide-alditols released from the egg jelly coats of *Axolotl maculatum*. *Glycobiology*, **4**, 605-609 [p. 76]

Strecker G., Wieruszeski J.M., Plancke Y. and Boilly B. (1995) Primary structure of 12 neutral oligosaccharide-alditols released from the jelly coats of the anuran *Xenopus laevis* by reductive β -elimination. *Glycobiology*, **5**, 137-146 [p. 75, 87]

Stricker S.A. (1999) Comparative biology of calcium signaling during fertilization and egg activation in animals. *Dev. Biol.*, **211**, 157-176 [p. 15]

Strouss G.J. and Dekker J. (1992) Mucin-type glycoproteins. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **27**(1), 57-92 [p. 26, 31, 32]



Takamune K., Yoshizaki N. and Katagiri C. (1986) Oviducal *pars recta*-induced degradation of vitelline coat proteins in relation to acquisition of fertilizability of toad eggs. *Gamete Res.*, **14**, 215-224 [p. 11]

Takasaki S., Mori E. and Mori T. (1999) Structures of sugar chains included in mammalian zona pellucida glycoproteins and their potential roles in sperm-egg interactions. *Biochim. Biophys. Acta*, **1473**, 206-215 [p. 17]

Talevi R., Gualtieri R., Tartaglione G. and Fortunato A. (1997) Heterogeneity of the zona pellucida carbohydrate distribution in human oocytes failing to fertilize *in vitro*. *Hum. Reprod.*, **12**(12), 2773-2780 [p. 14]

Tettamanti G. and Pigman W. (1968) Purification and characterization of bovine and ovine submaxillary mucins. *Arch. Biochem. Biophys.*, **124**(1), 41-50 [p. 28]

Timpte C.S., Eckhardt A.E., Abernethy J.L. and Hill R.L. (1988) Porcine submaxillary gland apomucin contains tandemly repeated, identical sequences of 81 residues. *J. Biol. Chem.*, **263**, 1081 [p. 27]

Tinsley R.C. and Jackson J.A. (1998) Correlation of parasite speciation and specificity with host evolutionary relationship. *Int. J. parasitol.*, **28**, 1573-1582 [P. 239]

Tulsiani D.R.P., Nagdas S.K., Cornwall G.A. and Orgebin-Crist M-C. (1992) Evidence for the presence of high mannose/hybrid oligosaccharide chain(s) on the mouse ZP2 and ZP3. *Biol. Reprod.*, **46**, 93-100 [p. 17]



Ulrich A.S., Otter M., Glabe C.G. and Hoekstra D. (1998) Membrane fusion is induced by a distinct peptide sequence of the sea urchin fertilization protein bindin. *J. Biol. Chem.*, **273**(27), 16748-16755 [p. 14]



Vacquier V.D. (1981) Dynamic changes of the egg cortex. *Dev. Biol.*, **84**(1), 1-16 [p. 16]

van den Steen P., Rudd P.M., Dwek R.A. and Opdenakker G. (1998) Concepts and principles of O-linked glycosylation. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **33**(3), 151-208 [p. 51]

van Halbeek H. (1994) ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy of carbohydrate chains of glycoproteins. *Methods in Enzymology*, **230**, 132-168 [p. 63, 68]

van Halbeek H., Strang A-M, Lhermitte M., Rahmoune H., Lamblin G. and Roussel P. (1994) Structures of monosialyl oligosaccharides isolated from the respiratory mucins of a non-secretor (O, Le^{a+b-}) patient suffering from chronic bronchitis. Characterization of a novel type of mucin carbohydrate core structure. *Glycobiology*, **4**(2), 203-219 [p. 45]

van Klinken B.J-W., Tytgat K.M.A.J., Büller H.A., Einerhand A.W.C. and Dekker J. (1995) Biosynthesis of intestinal mucins: MUC1, MUC2, MUC3 and more. *In: Mucins : Their Structure and Biology.* 655th Meeting held at the University of Manchester, 18-21 July 1995, 814-818 [p. 28]

van Nieuw Amerongen A., Oderkerk C.H., Roukema P.A., Wolf J.H., Lisman J.J.W. and Vliegthart J.F.G. (1987) Primary structure of O- and N-glycosyl carbohydrate chains derived from murine submandibular mucin. *Carbohydr. Res.*, **164**, 43 [p. 35]

van Nieuw Amerongen A., Bolscher J.G.M. and Veerman E.C.I. (1995) Salivary mucins: protective functions in relation to their diversity. *Glycobiol.*, **5**(8), 733-740 [p. 29]

van Nieuw Amerongen A., Bolscher J.G.M., Bloemena E. and Veerman E.C.I. (1998) Sulfomucins in the human body. *Biol. Chem.*, **379**, 1-18 [p. 28, 30]

Vavasseur F., Yang J-M., Dole K., Paulsen H. and Brockhausen I. (1995) Synthesis of O-glycan core 3: characterization of UDP-GlcNAc:GalNAc-R β3-N-acetyl-glucosaminyltransferase activity from colonic mucosal tissues and lack of the activity in human cancer cell lines. *Glycobiology*, **5**(3), 351-357 [p. 48]

Verbert A. (1995) Biosynthesis 2b. From Glc₃Man₉GlcNAc₂-protein to Man₅GlcNAc₂-protein:

transfer 'en bloc' and processing. In *Glycoproteins*. (J. Montreuil, H. Schachter and J.F.G. Vliegthart Eds.), Elsevier, Amsterdam, Vol. **29a**, 145-152 [p. 33, 34]

Verma M. and Davidson E.A. (1993) Molecular cloning and sequencing of a canine tracheobronchial mucin cDNA. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **90**(15), 7144-7148 [p. 28]

Verma M. and Davidson E.A. (1994) Mucin genes: structure, expression and regulation. *Glycoconj. J.*, **11**, 172-179 [p. 26, 27]

Vilela-Silva AC.E.S., Alves AP., Valente AP, Vacquier V.D. and Mourao P.A.S. (1999) Structure of the sulfated α -L-fucan from the egg jelly coat of the sea urchin *Strongylocentrus franciscanus* : patterns of preferential 2-O- and 4-O-sulfation determine sperm cell recognition. *Glycobiology*, **9**(9), 927-933 [p. 13, 238]

Vliegthart J.F.G., Dorland L. and van Halbeek H. (1983) High-resolution, ^1H -nuclear magnetic resonance spectroscopy as a tool in the structural analysis of carbohydrates related glycoproteins. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **41**, 209-374 [p. 59]

Vliegthart J.F.G. and Montreuil J. (1995) Primary structure of glycoprotein glycans, in J. Montreuil, J.F.G. Vliegthart and H. Schachter, *Glycoproteins*, New Comprehensive Biochemistry, Vol. 29a, Elsevier, Amsterdam, 13-28 [p. 13, 28, 29]

Vo L., Lee S., Marcinko M.C., Holmes E.H. and Macher B.A. (1998) Human α 1,3/4-fucosyltransferases. II. A single amino acid at the COOH terminus of FucT III and V alters their kinetic properties. *J. Biol. Chem.*, **273**, 25250-25255 [p. 42]

Vos H.L., de Vries Y. and Hilkens J. (1991) The mouse episialin (MUC1) gene and its promoter: rapid evolution of the repetitive domain in the protein. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **181**, 121-130 [p. 28]

— — — W — — —

Wabnitz P.A., Bowie J.H., Tyler M.J., Wallace J.C. and Smith B.P. (2000) Differences in the skin peptides of the male and female Australian tree frog *Litoria splendida*. The discovery of the aquatic male sex pheromone splendipherin, together with phe8 caerulein and a new antibiotic peptide caerin1.10. *Eur. J. Biochem.*, **267**(1), 269-275 [p. 12]

Wake M.H. and Dickie R. (1998) Oviducte structure and function and reproductive modes in amphibians. *J. Exp. Zool.*, **282**, 477-506 [p. 8]

Walz G., Aruffo A., Kolanus W., Bevilacqua M. and Seed B. (1990) Recognition by ELAM-1 of the sialyl-Le^x determinant on myeloid and tumor cells. *Science*, **250**, 1132-1135 [p. 35]

Wang Y., Abernethy J.L., Eckhardt A.E. and Hill R.L. (1992) Purification and characterization of a UDP-GalNAc:polypeptide N-acetylgalactosaminyltransferase specific for glycosylation of threonine residues. *J. Biol. Chem.*, **267**(18), 12709-12716 [p. 47]

Wang Y., Agrwal N., Eckhardt A.E., Stevens R.D. and Hill R.L. (1993) The acceptor substrate specificity of porcine submaxillary UDP-GalNAc:polypeptide N-acetylgalctosaminyltransferase is dependent on the amino acid sequences adjacent to serine and threonine residues. *J. Biol. Chem.*, **268**(31), 22979-

22983 [p. 40, 48]

Ward C.R. and Kopf G.S. (1993) Molecular events mediating sperm activation. *Dev. Biol.*, **158**, 9-34 [p. 17, 18]

Wassarman P.M. (1988) Zona pellucida glycoproteins. *Ann. Rev. Biochem.*, **57**, 415-442 [p. 17]

Wassarman P.M. (1989) Role of carbohydrates in receptor-mediated fertilization in mammals. *CIBA Foundation Symp.*, **145**, 135-149 [p. 17]

Wassarman P.M. (1990) Profile of a mammalian sperm receptor. *Development*, **108**, 1-17 [p. 17]

Wassarman P.M. (1999) Mammalian fertilization: molecular aspects of gamete adhesion, exocytosis, and fusion. *Cell*, **96**, 175-183 [p. 13]

Watkins W.M. (1995) Biosynthesis 5. Molecular basis of antigenic specificity in the ABO, H and Lewis blood-group systems. In *Glycoproteins*. (J. Montreuil, H. Schachter and J.F.G. Vliegthart Eds.), Elsevier, Amsterdam, Vol. **29a**, 313-390 [p. 51]

White T., Bennett E.P., Takio K., Sorensen T., Bonding N. and Clausen H. (1995) Purification and cDNA cloning of a human UDP-N-acetyl- α -D-galactosamine : polypeptide N-acetylgalactosaminyltransferase. *J. Biol. Chem.*, **270**, 24156-24165 [p. 48]

Whitehead J.S., Bella A.Jr. and Kim Y.S. (1974) An N-acetylgalactosaminyltransferase from human blood group A plasma. *J. Biol. Chem.*, **249**(11), 3442-3447 [p. 51]

Wieruszeski J-M., Michalski J-C, Montreuil J., Strecker G., Peter-Katalinic J., Egge H., van Halbeek H., Mustaers J.H.G.M. and Vliegthart J.F.G. (1987) Structure of the monosialyl oligosaccharides derived from salivary gland mucins glycoproteins of the chinese swiftlet (*Genus collocalia*). *J. Biol. Chem.*, **262**, 6650-6657 [p. 44, 45]

Wilm M.S. and Mann M. (1994) *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, **136**, 167-180 [p. 107]

Wolf D.F. and Hedrick J.L. (1971) A molecular approach to fertilization. III. Development of a bioassay for sperm capacitation. *Dev. Biol.*, **25**, 360-376 [p. 20]

Wyrick R.E., Nishihara T. and Hedrick J.L. (1974) Agglutination of the jelly coat and cortical granule components and the block to polyspermy in the amphibian *Xenopus laevis*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**, 2067-2071 [p. 16, 22]



Yamashita Y., Chung Y.S., Horie R., Kannagi R. and Sowa M. (1995) Alterations in gastric mucin with malignant transformation : novel pathway for mucin synthesis. *J. Natl. Cancer Inst.*, **87**, 441-446 [p. 48]

Yonezawa N., Aoki H., Hatanaka Y. and Nakano M. (1995) Involvement of N-linked carbohydrate chains of pig *zona pellucida* in sperm-egg binding. *Eur. J. Biochem.*, **233**, 35-41 [p. 14]

Yoshizaki N. and Katagiri C. (1984) Necessity of oviducal *pars recta* secretions for the formation of the fertilization layer in *Xenopus laevis*. *Zool. Sci.*, **1**, 255-264 [p. 11]

Young J.D., Tsuchiya D., sandlin D.E. and Holroyde M.J. (1979) Enzymatic O-glycosylation of synthetic peptides from sequences in basic myelin protein. *Biochemistry*, **18**, 4444-4448 [p. 47]

Yurewicz E., Oliphant G. and Hedrick J.L. (1975) The macromolecular composition of *Xenopus laevis* egg jelly coat. *Biochem.*, **14**(14), 3101-3107 [p. 20, 21]

Yurewicz E.C., Pack B.A. and Sacco A.G. (1991) Isolation, composition, and biological activity of sugar chains of porcine oocytes *zona pellucida* 55K glycoproteins. *Mol. Reprod. Dev.*, **30**, 126-134 [p. 17]