魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究 IV

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者名	松野,隆男 勝山,政明 岩崎,修久
発行元	日本水産學會
巻/号	41巻3号
掲載ページ	p. 351-355
発行年月	1975年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries 41(3) 351-355 (1975)

魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究—IV

カマツカ亜科6魚種のカロテノイド成分[*1]

松野隆男・勝山政明・岩崎修久

(1974 年 12 月 5 日受理)

Comparative Biochemical Studies of Carotenoids in Fishes—IV
Carotenoids in Six Species of Gobioninaeous Fishes

Takao MATSUNO[*2], Masaaki KATSUYAMA[*2], and Nobuhisa IWASAKI[*2]

Carotenoid pigments from the fin and skin of willow shiner, slender-head shiner, deep-head shiner, Japanese barbel, gudgeon and oily shiner were investigated. Cynthiaxanthin was most predominant (34~60%) in all six species followed by zeaxanthin (10~31%) which was found in all with the exception of gudgeon. Lutein (4~19%), known to be characteristic of freshwater fishes, was present in relatively moderate amounts.

In addition to these three major pigments, cryptoxantnin, tunaxanthin, diatoxanthin, triol and tetraol (β-carotene type), astacene and β-doradecin were found present only in small amounts.

魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究の一環としてコイ目，コイ科，カマツカ亜科に属するホンモロコ (*Gnathopogon caerulescens*)，スゴモロコ (*Gnathopogon biwae*)，デメモロコ (*Gnathopogon japonicus*)，ニゴイ (*Hemibarbus barbus*)，カマツカ (*Pseudogobio esocinus*)，ヒガイ (*Sarcocheilichthys variegatus*) の6種の皮およびヒレにふくまれるカロテノイド成分をしらべた結果2，3の知見がえられたので報告する。

実験および結果

試料　試料のホンモロコは 1973 年 11 月，ヒガイは同年 12 月，スゴモロコ，デメモロコ，ニゴイ，カマツカは 1974 年 2 月いずれも琵琶湖で捕獲したものを用いた。上記各魚種（おのおの約 1 kg）の皮とヒレの部分を集めて本実験に供した。

色素の抽出および分離　カムルチーの場合[1]と同様 Fig. 1 に従つて抽出した。試料の色素についてケン化前とケン化後各々 thin-layer chromatography (TLC) (Fig. 2) で比較した結果，色素はすべてエステル型として存在していることがわかつた。そこで常法通りケン化してえられた不ケン化物について，吸着 column chromatography により分画した。

色素の column chromatography　吸着剤は MgO-Celite (1 : 1) を用いて Fr. 1~Fr. 9 をえた。Fr. 9 の酢酸—メタノール (5 : 95) 溶出部はケイ酸—Celite (2 : 1) のカラムを用いて再カラムを行なつて Fr. 9-1, Fr. 9-2 をえた。えられた各 Fraction の同定は次の如くである。

Fr. 1:　アセトン—石油エーテル (20 : 80) 溶出部 cryptoxanthin

温州ミカン[2]よりえた標品の cryptoxanthin と直接比較同定した。

[*1] 昭和 49 年度日本水産学会秋季大会（京都）にて発表

[*2] 京都薬科大学 (Kyoto College of Pharmacy, Yamashina, Higashiyamaku, Kyoto, Japan)

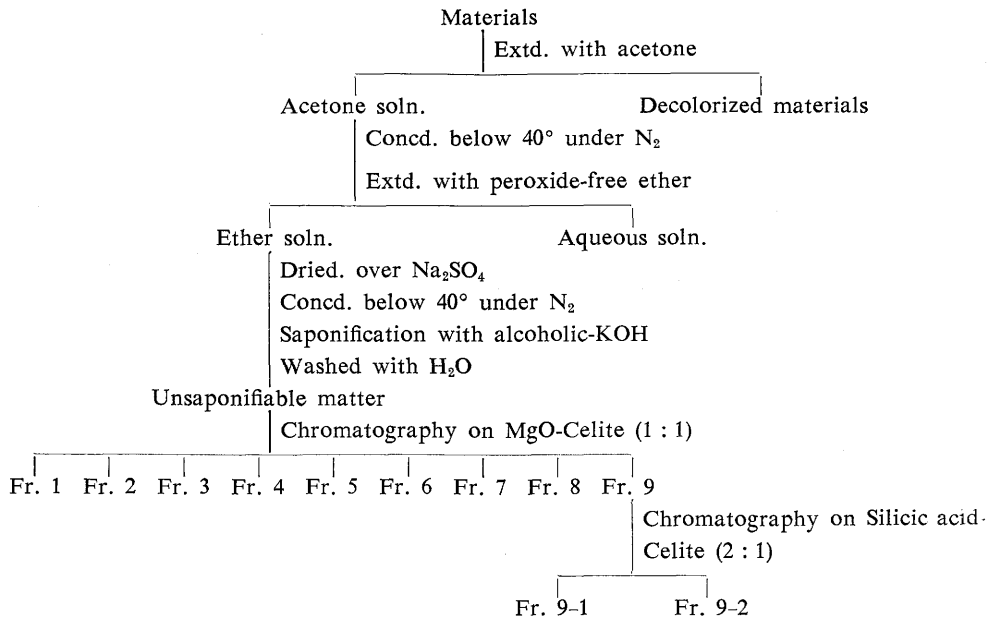

Fig. 1. Extraction of the pigments from Gobioninae.

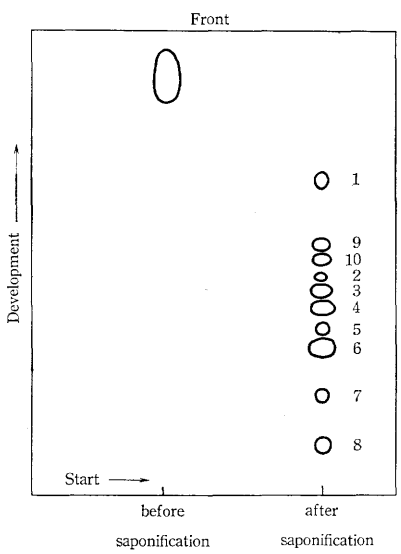

Fig. 2. Thin-layer chromatograms of the pigments on silicagel G.
Solvent: petro-leum ether-acetone (70 : 30)
1: Fr. 1 2: Fr. 2 3: Fr. 3 4: Fr. 4
5: Fr. 5 6: Fr. 6 7: Fr. 7 8: Fr. 8
9: Fr. 9-1 10: Fr. 9-2

Fr. 2: アセトン—石油エーテル (25 : 75) 溶出部 tunaxanthin

TCL の Rf 値は Fig. 2 に示すごとくで, lutein より少し高い Rf 値をもつ diol であり, 可視部吸収スペクトル測定の結果は Fig. 3 に示すごとく λ_{max} 414, 437, 467 nm で典型的な ε-carotene type であり, tunaxanthin が予想されたのでブリ[3] よりえた標品の tunaxanthin と直接比較同定した。

Fr. 3: アセトン—石油エーテル (30 : 70) 溶出部 lutein

卵黄[4] よりえた標品の lutein と直接比較同定した。

Fr. 4: アセトン—石油エーテル (50 : 50) 溶出部 zeaxanthin

ソテツの実[5] よりえた標品の zeaxanthin と直接比較同定した。

Fr. 5: メタノール—アセトン (2 : 98) 溶出部 diatoxanthin

TLC の Rf 値は, zeaxanthin より少し低く cynthiaxanthin より少し高い値を示す diol である。allylic-OH 活性テストは陰性で, 可視部吸収スペクトルの λ_{max} は 450, 478 nm.

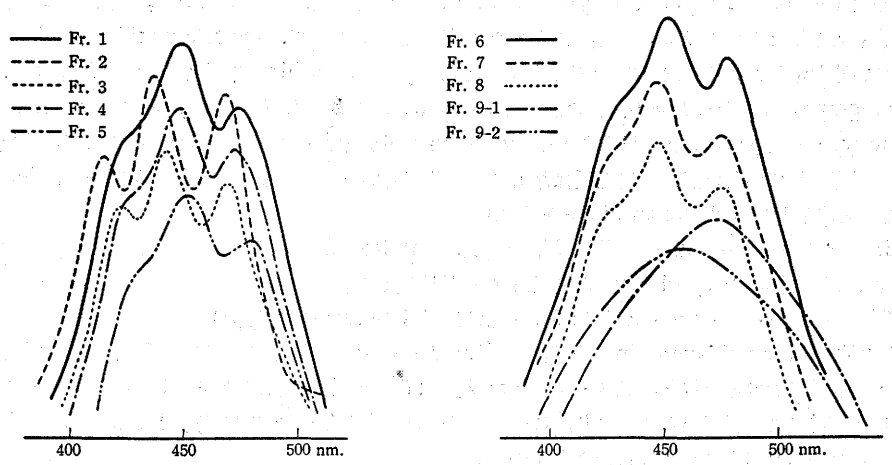

Fig. 3. Absorption spectra of each fraction in petroleum ether.

Table 1. Absorption maxima of Fr. 7 and Fr. 8

	Absorption maxima (nm.)					
	Solvent					
	in p. e.		in CS_2		in $CHCl_3$	
β-carotene	449	476	479	508	461	448
Zeaxanthin	448	474	479	508	461	487
Fr. 7	449	476	477	508	459	488
Fr. 8	448	474	478	508	461	488

Table 2. Percentage of individual carotenoids in the skin and fin of six species of Gobioninaeous fishes

fish / pigments	Willow shiner	Deep-head shiner	Slender-head shiner	Japanese barbel	Gudgeon	Oily shiner
Cryptoxanthin	2.2	—	—	—	1.2	1.5
Tunaxanthin	—	1.3	—	—	—	0.6
Lutein	3.8	11.7	10.0	19.3	16.7	18.6
Zeaxanthin	25.4	15.5	10.4	25.5	5.3	31.4
Diatoxanthin	—	2.6	3.0	5.5	1.4	7.2
Cynthiaxanthin	60.8	53.9	60.1	41.4	34.3	38.2
Triol (β-carotene type)	6.0	8.5	8.3	4.0	20.7	2.5
Tetraol (β-carotene type)		trace	1.9	0.6	5.8	
astacene	1.9	6.5	6.3	3.7	trace	trace
β-doradecin					14.6	

でその形状 (β-carotene type) より cynthiaxanthin のそれと非常によく似ている。ヨウ素による異性化反応の結果えられたものの λ_{max} の短波長側への shift 幅は 8 nm で，cynthiaxanthin の場合の 12 nm より小さい値を示した。そこで別にマボヤ[6] よりえた cynthiaxanthin の標品と co-TLC, co-column chromatography を行なつた結果，おのおの two spots, two bands を示した。次に示す Fr. 6 が，β-carotene type で三重結合 2 ケの構造をもつ cynthiaxanthin であることがわかつているので，直接標品をえて比較同定はしていないが，構造上近縁なものとの共存という観点より Fraction 5 は一応，β-carotene type で三重結合 1 ケの diatoxanthin と考えたい。

Fr. 6: メタノール—アセトン (10 : 90) 溶出部 cynthiaxanthin

マボヤよりえた標品の cynthiaxanthin と直接比較同定した。

Fr. 7: メタノール—アセトン (40 : 60) 溶出部 triol (β-carotene type)

TLC の結果は，cynthiaxanthin より低く α-doradecin の還元物とほぼ同じ Rf 値をもつ triol である。また種々の溶媒における可視部吸収スペクトルの λ_{max} (Table 1)，形状は β-carotene および zeaxanthin のそれらと非常によく似ていることより，このものは一応 triol (β-carotene type) と推定した。しかし試料が少量のためこれ以上の検索は行なえなかつた。

Fr. 8: メタノール—アセトン (60 : 40) 溶出部 tetraol (β-carotene type)

TLC の結果は astacene の還元物とほぼ同じ Rf 値をもつ tetraol である。また種々の溶媒における可視部吸収スペクトルの λ_{max} (Table 1)，形状は β-carotene および zeaxanthin のそれらと非常によく似ていることより，このものは一応 tetraol (β-carotene type) と推定したが少量のためこれ以上の検索は行なえなかつた。

Fr. 9-1, Fr. 9-2 は酢酸—メタノール (5 : 95) 溶出部をケイ酸—セライト (2 : 1) のカラムを用いて再カラムを行なつてえた Fraction である。

Fr. 9-1: エーテル—石油エーテル (10 : 90) 溶出部 astacene

イセエビ[7] より得た標品の astacene と直接比較同定した。

Fr. 9-2: エーテル—石油エーテル (20 : 80) 溶出部 β-doradecin

TLC の結果 α-doradecin と同じ Rf 値を示したので，金魚[8] より α-doradecin の標品をえて直接比較の結果，可視部吸収スペクトルは標品の α-doradecin (452～468 nm) よりやや長波長の 460～472 nm に吸収極大をもち，$NaBH_4$ による還元によつてえられた対応する triol は α-carotene type ではなくて β-carotene type (λ_{max} 448, 477 nm) であつた。このことより β-doradecin ではないかと考えられるが少量のためこれ以上の検索は行なえなかつた。また，この Fr. 9-2 に関しては，還元前，還元後それぞれについて allylic-OH 活性テストをおこなつた結果，β-doradecin 以外に少量ではあるが α-doradecin の存在をしめす反応結果をみとめている。

カマツカ亜科 6 種の皮およびヒレに存在するカロテノイド色素，およびそれらの含有量を百分率で示したのが Table 2 である。

コイ目，コイ科，カマツカ亜科に属する 6 魚種すなわち，ヒガイ属のヒガイ，カマツカ属のカマツカ，ニゴイ属のニゴイ，モロコ属の 3 種，すなわちホンモロコ，スズモロコおよびデメモロコについてカロテノイド成分を検索した結果 Table 2 に示したごとく，ほとんどカロテノイドの構成パターンはいずれもよく似ていて cryptoxanthin, tunaxanthin, lutein, zeaxanthin, diatoxanthin, cynthiaxanthin, triol および tetraol (β-carotene type), astacene および β-doradecin などよりなつていた。そしてこれらのカロテノイド中の主成分は，従来より淡水魚の代表的カロテノイドとされていた lutein (3.8～19.3%) ではなく，予期に反して cynthiaxanthin (34.3～60.8%) と zeaxanthin (5.3～31.4%) であつたことは意外である。コイ目，コイ科，カマツカ亜科に属する淡水魚 6 種については主成分が 6 魚種とも cynthiaxanthin および zeaxanthin であつたことは比較生化学的にも非常に興味あるものと思われる。

また今回の実験において 6 魚種すべてに β-carotene type の triol と tetraol が認められたことも注意

をひく点である。

以上の結果から，アユ[9]，ワカサギ[10]の場合をも考えあわせて，実験例は充分とはいえないが淡水魚のカロテノイドの特徴的な主成分として，従来いわれてきた lutein 以外にさらに本研究により明らかになつた cynthiaxanthin および zeaxanthin をも追加しなければならないように思われる。

要　　約

コイ目，コイ科，カマツカ亜科に属するホンモロコ，スゴモロコ，デメモロコ，ニゴイ，ヒガイ，カマツカの6魚種の皮およびヒレのカロテノイド成分を検討した結果，cynthiaxanthin (34～60%) が主成分で zeaxanthin (10～31%) がこれにつぎ，淡水魚の代表的カロテノイドとされている lutein はわずかに 4～19% であつた。このほかに少量ながら，cryptoxanthin, tunaxanthin, diatoxanthin, triol および tetraol (β-carotene type), astacene, β-doradecin などの存在をみとめた。

文　　献

1) 松野隆男・永田誠一・植村雅明：本誌，**40**, 489-492 (1974).
2) 梅田圭司・川嶋浩二：食品工誌，**18**, 13-20 (1971).
3) 平尾秀一：本誌，**33**, 866-870 (1967).
4) R. KUHN, A. WINTERSTEIN and E. LEDERER: *Z. Physiol. Chem.*, **197**, 141-160 (1931).
5) 山口　勝：九大理（化学），**2**, 31-34 (1954).
6) Y. TSUCHIYA and Y. SUZUKI: *Tohoku J. Agric. Res.*, **10**, 397-405 (1959).
7) 松野隆男・楠本貴久・渡辺哲夫・石原靖郎：本誌，**39**, 43-50 (1973).
8) T. KATAYAMA, H. YOKOYAMA and C. O. CHICHESTER: *Int. J. Biochem.*, **1**, 438-444 (1970).
9) 松野隆男・永田誠一・岩崎修久・勝山政明：本誌，**40**, 73-78 (1974).
10) 松野隆男・勝山政明・岩崎修久・石原ゆき子：本誌，**40**, 409-412 (1974).