

魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究XIX

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	松野, 隆男 勝山, 政明 永田, 誠一
巻/号	46巻7号
掲載ページ	p. 879-884
発行年月	1980年7月

魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究—XIX

シロザケ, ギンザケ, ビワマス, サツキマス,
サクラマス, ヒメマスのカロテノイド

松野隆男・勝山政明・永田誠一

(1980年2月27日受理)

Comparative Biochemical Studies of Carotenoids in Fishes—XIX

Carotenoids of Chum Salmon, Coho Salmon, Biwa Trout,
Red-spotted Masu Salmon, Masu Salmon, and Kokanee

Takao MATSUNO*, Masaaki KATSUYAMA*,
and Seiichi NAGATA*

The carotenoids from the integuments of chum salmon, coho salmon, Biwa trout, red-spotted masu salmon, masu salmon, and kokanee were investigated. They have closely similar carotenoid patterns, consisting of β -carotene, echinenone, cryptoxanthin, canthaxanthin, tunaxanthin (mixture of tunaxanthin A, B, C), violaxanthin, lutein, 3'-epilutein, antheraxanthin, zeaxanthin, salmoxanthin, diadinoxanthin, diatoxanthin, cynthiixanthin, doradexanthin (α and β), astaxanthin, triol and tetrol (β -carotene type).

A new epoxy carotenoid, salmoxanthin was found in all species and was predominant (16~30%) in five out of the six species mentioned above.

From the results of the present investigation, the authors proposed the assumption that salmoxanthin might be a chemical indicator in the family salmonidae.

サケ目に属する魚類の表皮カロテノイドに関してはすでにキュウリウオ科, シラウオ科に属するアユ¹⁾, ワカサギ²⁾, シンチャモ, キュウリウオ³⁾, チカ, シラウオ⁴⁾などの6魚種について検討の結果, 40~90%におよぶzeaxanthinを主成分としてみとめた。この他に少量のcryptoxanthin, lutein, diatoxanthin, cynthiixanthinが存在していた。tunaxanthin画分はみとめられなかつた。また同じサケ目でもサケ科の養殖イワナ, ヤマメ, アマゴ, ニジマス, レークトラウト, ブラウントラウト, カワマスなどの表皮カロテノイド成分⁵⁾は研究の結果, zeaxanthin (30~70%) または 3'-epilutein (30%) が主成分であつた。そして飼育中に canthaxanthin が添加されていたニジマス, アマゴの場合にのみ canthaxanthin が主成分で, それぞれ 22%, 65% にもおよんでいた。また tunaxanthin 画分は上記7魚種すべてにみとめられなかつた。上述のごとくサケ科, キュウリウオ科, シラウオ科に属する計13魚種の表皮カロテノイドは zeaxanthin が, また場合によつては 3'-epilutein が主成分であることはそれらのカロテノイドパターンの特徴である。養殖のアマゴ, ニジマスの場合にはこれら

主成分のほか配合飼料中に添加されていた canthaxanthin が主成分であつた。

一方, 秦らは養殖ニジマス⁶⁾のカロテノイド主成分は lutein と zeaxanthin であり, 色揚げ効果を期待してイサザアミをあたえて飼育した場合にはこれら2種のカロテノイド以外に主成分として飼料に起因するカロテノイド, すなわち astaxanthin の存在を報告している。一方 CZECZUGA⁷⁾ はポーランド産ニジマス, ブラウントラウトの天然, および養殖のものカロテノイドさらにその含有量を比較研究し, カロテノイド含量は養殖のものより天然のものがはるかに多いことを報告している。また太平洋産のサケ類(6魚種)⁸⁾ およびスコットランド産サケ(1魚種)⁹⁾の筋肉より astaxanthin が, ポーランド水域で捕獲されたサケ¹⁰⁾の筋肉からは lutein, zeaxanthin, canthaxanthin, astaxanthin などの存在が, またブラウントラウト, ニジマス, カワマス, イトウ¹⁰⁾の卵巣および精巢からは β -carotene, lutein, taraxanthin, isozeaxanthin, zeaxanthin, astaxanthin, canthaxanthin, 4-keto-4'-hydroxy- β -carotene, tunaxanthin などの存在が報告されている。またアムール河

* 京都薬科大学 (Kyoto College of Pharmacy, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto 607, Japan).

で捕獲されたサケの卵¹¹⁾からは astaxanthin ester, tunaxanthin, 4-hydroxy-4'-keto- β -carotene, lutein epoxide, canthaxanthin, asterinic acid などの存在が報告されている。

今回、著者らは日本産サケ科に属するシロザケ *Oncorhynchus keta* WALBAUM, ギンザケ *Oncorhynchus kisutch* WALBAUM, ビワマス *Oncorhynchus rhodurus* JORDAN et MCGREGOR, サツキマス *Oncorhynchus rhodurus* JORDAN et MCGREGOR, サクラマス *Oncorhynchus masou* BREVOORT, ヒメマス *Oncorhynchus nerka* WALBAUM の 6 魚種 (ギンザケのみ養殖, 他はすべて天然) についてそれらのカロテノイド成分を比較生化学的観点より検討をこころみたとこ、これらすべての魚種に新エポキシカロテノイド, salmoxanthin の存在がみとめられたほかに 2~3 の興味ある知見がえられたのでこれらについて報告する。

実験方法および結果

試料 シロザケは 1975 年 12 月に新潟県立川にて捕獲したもの 2 尾 (♂ 55 cm, 1.75 kg, ♀ 63 cm, 2.98 kg, 表皮 2 尾合併 448 g), および 1978 年 10 月新潟県姫川にて捕獲したもの 2 尾 (♂ 60.8 cm, 2.68 kg, 表皮 242 g, ♀ 59.5 cm, 2.55 kg, 表皮 190 g, 卵 460 g), ギンザケは 1977 年 5 月 12 日香川県坂出養魚会社にて海中飼育 (青森より体長 15 cm 位のものを仕入れて養殖, 約 1 年で 35 cm) のもの 3 尾 (35 cm, 700 g, 39 cm, 920 g, 35 cm, 700 g, 表皮 3 尾合併 128 g), ビワマスは 1979 年 7 月琵琶湖にて捕獲したもの 3 尾 (表皮 95 g), サツキマスは 1979 年 5 月長良川にて捕獲したもの 2 尾 (♂ 37 cm, 680 g, ♀ 35 cm, 500 g, 表皮 90 g, 卵 5 g), サクラマスは 1979 年 6 月富山県神通川にて採捕したもの 1 尾 (♀ 58 cm, 2.3 kg, 表皮 120 g, 卵 40 g, 筋肉 110 g, 筋肉は美しいピンク色をしていた), ヒメマスは 1977 年 10 月 5 日青森県十和田湖水産試験場にて捕獲したもの 3 尾 (25 cm, 300 g, 2 尾, 30 cm, 500 g いずれも ♂, 表皮 110 g) であつた。

カロテノイドの抽出および分離 各魚種は生きたものをそのまま断頭後, 表皮, 筋肉, 卵の部分を集めアセトンで抽出し, 本誌上に前報までに報告してきた方法と全く同様¹²⁾に常法通りケン化し, MgO : celite 545 (1 : 1) を吸着剤として展開溶媒を p.e.→acetone→MeOH と順次極性を増すことにより xanthophyll 区分の分画をおこなつた。MeOH で分離されないケトカロテノイド区分は酢酸-MeOH (5 : 95) で分離させ, さらに silicic acid : celite 545 (2 : 1) を吸着剤とするカラムクロマトグラフィーにより p.e-ether 溶媒系で分画をおこなつ

た。

カロテノイドの同定 各カロテノイドの同定は各標品カロテノイドとの直接比較 (可視部吸収スペクトル, co-TLC) およびアセチル化反応, allylic-OH 活性テスト, HCl によるエポキシ呈色反応, I₂ による異性化反応などによつた。ケトカロテノイドの場合は NaBH₄ により対応するアルコールにみちびき, えられた還元成績体について上記定性反応を応用, 同定した。tunaxanthin 画分については既に本誌上に報告¹³⁾したごとく tunaxanthin A, B, C に分離して同定した。lutein 画分についても本誌上に報告¹⁴⁾したごとく分画して lutein と 3'-epilutein (calthaxanthin) に分離, 同定した。また著者らがすでに本誌上に発表した多数の魚類についてのカロテノイド中には存在しなかつたエポキシカロテノイドが今回のサケ属 6 魚種中に検出された。すなわち violaxanthin, antheraxanthin, salmoxanthin, diadinoxanthin の 4 種がみとめられたのでこれらの同定について記述する。このうち salmoxanthin は新カロテノイドであるのでサケ属の名に因んでこのように命名した。

Violaxanthin (zeaxanthin-5, 6, 5', 6'-diepoxide) Fig. 1 にしめしたごとく MgO : celite 545 (1 : 1) のカラムで 15~20% acetone/p.e で溶離する画分をさらに Mg₂(OH)₂CO₃ カラムで 15~20% ether/p.e で lutein を溶出後, 25~30% ether/p.e で溶離する画分をえた。このものは allylic-OH 活性テストは陰性で HCl-ether によるエポキシテストは陽性であつた。石油エーテル中で可視部吸収スペクトルは λ_{max} 416, 439, 468 nm をしめし, HCl を加えると 38 nm 短波長側に shift したので 5, 6, 5', 6'-diepoxide が予想される。このような性質を有する既知のエポキシサイドとしては

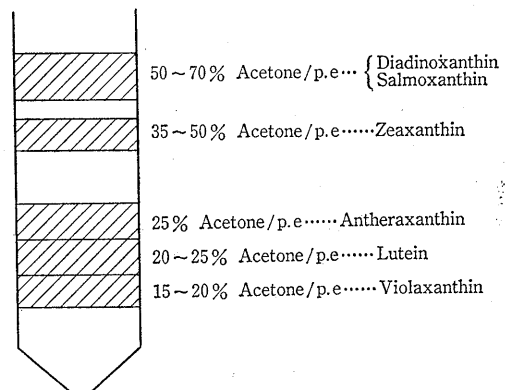


Fig. 1. Column chromatography of violaxanthin, antheraxanthin, salmoxanthin and diadinoxanthin on MgO:celite 545(1:1).

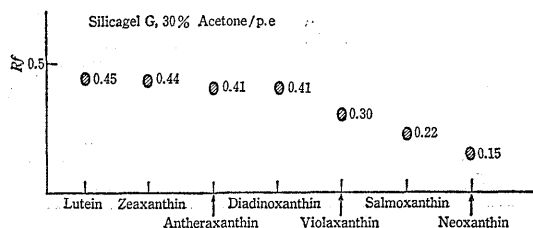


Fig. 2. Thin-layer chromatograms of viloxanthin, antheraxanthin, salmoxanthin, diadinoxanthin and neoxanthin.

violaxanthin が推定されたので別に、三色スミレの花弁¹⁵⁾より violaxanthin を単離して直接 TLC によつて比較同定した。

Antheraxanthin (5,6-epoxyzeaxanthin) Fig. 1 にしめしたごとく MgO : celite 545 (1 : 1) のカラムで 25% acetone/p.e で溶離される部分をさらに silicagel G のプレートでベンゼン-酢エチ-エタノール (16 : 4 : 0.5) を展開溶媒として preparative TLC で展開し, R_f 値 0.29 (lutein) と R_f 値 0.19 (antheraxanthin) に分け, R_f 値 0.19 に相当する部分をかきとつて溶媒抽出した。このものは HCl-ether によるエポキシテストは陽性であつた。可視部吸収スペクトルは石油エーテル中では λ_{max} 422, 445.5, 473 nm をしめした。HCl を加えることにより 19.5 nm 短波長側に shift したので 5,6-monoepoxide が予想される。ギンザケよりえられたこの画分は結晶化に成功したので MS スペクトル測定の結果, $M^+ 584$, $M^+ -16(568)$, $M^+ -18(566)$, $M^+ -80(504)$, $M^+ -92(492)$, $M^+ -106(478)$ にフラグメントピークをあたえ, 文献記載¹⁶⁾の zeaxanthin-5,6-monoepoxide すなわち antheraxanthin のそれと全く一致したので antheraxanthin と同定した。

Salmoxanthin Fig. 1 にしめしたごとく MgO : celite 545 (1 : 1) のカラムで 50~70% acetone/p.e で溶出する区分を同じ条件で再カラムをおこない混在する zeaxanthin と分離した。このものは HCl-ether でのエポキシ反応は陽性であつた。石油エーテル中での可視部吸収スペクトルは λ_{max} 416, 440.5, 470 nm をしめし, HCl を加えると 20 nm 短波長側に shift したので 5,6-monoepoxide である。ホウレン草よりえた neoxanthin¹⁷⁾, 三色スミレより分離した violaxanthin などの既知のエポキシカロテノイドと TLC での挙動を比較したのが Fig. 2 である。 R_f 値は violaxanthin と neoxanthin の中間にある。このものの R_f 値から triol の一種と考えられるが, 既社のエポキシカロテノイド中にはかかる性質のものは存在しないので新エポキシカロテノイドと考え, サケ属の名に因んで salmoxan-

thin と命名した。

Diadinoxanthin (3, 3'-dihydroxy-7, 8-dehydro- β -carotene-5',6'-epoxide) ヒメマスのみよりえられた。他のサケ属魚種には存在しない。Fig. 1 にしめしたごとく MgO : celite 545 (1 : 1) で 50~70% acetone/p.e で溶出される区分である。Mg₂(OH)₂CO₃ のカラムでは zeaxanthin は 10~15% ether/p.e で溶出されるが, このものは 20~25% ether/p.e で溶出される。HCl-ether によるエポキシ反応は陽性である。石油エーテル中での可視部吸収スペクトルは λ_{max} 444.5, 473 nm をしめし, HCl を加えると 17.5 nm 短波長側に shift したので 5,6-monoepoxide と考えられた。allylic-OH テストは陰性であつた。I₂ による異性化反応の結果, 7.5 nm 短波長側に shift することなどから考えあわせて diadinoxanthin と推定した。

サケ属 6 魚種について実験の結果, 得られたカロテノイド含量およびそれらの百分率組成を Table 1 にしめした。

考 察

サケ科に属するシロザケ, ギンザケ, ビワマス, サツキマス, サクラマス, ヒメマスの表皮 (場合によつては筋肉, 卵についても研究) のカロテノイド成分について研究したが, これまでに著者らが研究してきた他の魚種の場合にくらべて, これらサケ科魚類の場合には一般にカロテノイドの種類が多くパターンが複雑であつた。tunaxanthin 画分はシロザケ, ヒメマスの場合にはみとめられなかつたが, ギンザケ (4.7%), ビワマス (2.0~3.4%), サツキマス (14.5%), サクラマス (3.8%) の場合にはみとめられた。いままで一般に魚類のエポキシカロテノイドの代表的なものとしては taraxanthin (lutein-5,6-monoepoxide と同定¹⁸⁾) が報告されているにすぎない。しかるにサケ科魚類のカロテノイド成分を研究の結果, 魚類からその存在報告例がほとんどなかつたエポキシカロテノイドとして今回, violaxanthin, antheraxanthin, salmoxanthin, diadinoxanthin などの存在があきらかになつた。すなわち violaxanthin はヒメマス (0.5%) に, antheraxanthin はシロザケ (9.3~14.4%), ギンザケ (13.8%), ビワマス (3.5~4.3%), サツキマス (6.5%), サクラマス (10.9%), ヒメマス (4.4%) に, diadinoxanthin はヒメマス (3.4%) に, また本実験に用いたサケ科サケ属 6 魚種すべてに, すなわちシロザケ (29~32%), ギンザケ (16%), ビワマス (14~16%), サツキマス (18%), サクラマス (22%), ヒメマス (5.6%) より未知の新エポキシカロテノイドが分離された。本物質は salmon に因んで salmoxanthin と命名した。この salmoxanthin はいままでのと

Table 1. Percentage composition of individual carotenoids of chum salmon,

	"Sake" chum salmon						"Ginzake" coho salmon
	Nature						Cultured
	Dec. '75	Oct. '78				May '77	
	Integuments	Integuments		Eggs	Muscle		Integuments
	♂ + ♀	♂	♀	♀	♂	♀	♂ + ♀
Absolute amounts of carotenoids (mg/100 g)	0.90	0.87	0.88	0.87	0.048	0.027	0.41
β -Carotene	0.5	0.3	0.3	—	—	—	2.7
Echinenone	0.6	—	0.2	—	—	—	1.8
Cryptoxanthin	0.7	1.2	0.5	—	—	—	0.7
Canthaxanthin	0.4	—	0.2	1.4	—	—	—
Tunaxanthin A	—	—	—	—	—	—	} 4.7
Tunaxanthin B	—	—	—	—	—	—	
Tunaxanthin C	—	—	—	—	—	—	
Violaxanthin	—	—	—	—	—	—	—
Lutein	} trace	} trace	} trace	—	—	—	} 1.1
3'-Epilutein				—	—	—	
Antheraxanthin	9.3	13.1	14.4	—	—	—	13.8
Zeaxanthin	6.1	9.6	7.4	3.0	10.3	8.6	24.6
Salmoxanthin	28.9	31.2	32.4	—	—	—	15.7
Diadinoxanthin	—	—	—	1.6	—	—	—
Diatoxanthin	—	—	—	—	15.4	17.2	—
Cynthiixanthin	—	3.1	trace	0.6	15.4	17.2	—
Unidentified	16.6	16.1	21.0	—	—	—	3.6
Triol (β)	} 3.0	5.0	5.4	—	—	—	} 8.1
Tetrol (β)		1.0	1.5	—	—	—	
Doradexanthin ($\alpha + \beta$)	6.5	6.8	8.2	3.6	9.0	10.0	10.1
Astaxanthin	15.6	14.2	4.8	90.0	50.0	47.0	11.5
Unidentified keto carotenoid	1.3	1.4	0.5	—	—	—	1.9

ころ著者らの実験結果⁵⁾からサケ科魚類のうちイワナ属のイワナ(養殖), レークトラウト(養殖), カワマス(養殖), サケ属のヤマメ(養殖), アマゴ(養殖), ニジマス属のブラウントラウト(養殖), ニジマス(養殖)にはみつかつていないが, 今回これ以外のシロザケ(天然), ギンザケ(養殖), ビワマス(天然), サツキマス(天然), サクラマス(天然), ヒメマス(天然)などサケ属6魚種より全カロテノイド中, 約5~30%の組成比でみとめられた。これは他の魚種からはまだみとめられていないものである。salmoxanthinの化学構造に関してはあらためて報告の予定である。ケトカロテノイドに属するechinenone, canthaxanthin, astaxanthinなどは従来の研究者らの報告⁷⁻¹¹⁾と同様の結果がみとめられた。astaxanthinに関しては特にシロザケ(5~16%), ギンザケ(12%), ヒメマス(39%)に多く含まれてい

た。luteinやtunaxanthin画分は少なく, zeaxanthinはシロザケ(6~10%), ヒメマス(5%)以外はギンザケ(25%), ビワマス(14~21%), サツキマス, サクラマス(25%)に主成分としてみとめられた。cynthiixanthinはビワマス(17~23%)以外にはほとんどみとめられず, 存在していても極く少量であった。すでに報告のごとく同じサケ目に属するキュウリウオ科, シラウオ科¹⁻⁴⁾の魚類カロテノイドの主成分はzeaxanthin(40~90%)であるが, この点に関してはサケ科の魚類の場合にも同様の傾向がみとめられた。しかし新カロテノイドsalmoxanthinをはじめとし, 既知のviolaxanthin, antheraxanthin, diadinoxanthinなどのエポキシカロテノイドの存在はキュウリウオ科, シラウオ科にはみとめられずサケ科のみに特徴的なものである。echinenone, canthaxanthin, astaxanthin, doradexanthin(α

coho salmon, Biwa trout, red-spotted masu salmon, masu salmon and kokanee

"Biwamasu" Biwa trout				"Satsukimasu" red-spotted masu salmon			"Sakuramasu" masu salmon			"Himemasu" kokanee
Nature				Nature			Nature			Nature
Apr. '75		July '79		May '79			June '79			Oct. '77
Integuments		Integuments	Muscle	Integuments	Muscle	Eggs	Integuments	Muscle	Eggs	Integuments
♂	♀	♂+♀	♂+♀	♂+♀	♂+♀	♀		♀		♂
0.50	0.45	0.64	0.25	0.52	0.26	0.10	0.41	0.44	0.84	1.7
2.0	1.0	2.0	—	2.0	trace	—	1.0	—	—	0.7
0.7	0.9	2.1	—	0.8	—	—	trace	—	—	0.5
3.4	2.4	3.2	—	1.1	0.1	20.0	1.3	trace	—	2.3
3.4	2.9	5.7	15.4	2.8	0.6	—	0.6	—	—	9.2
} 3.4	} trace	0.8	—	7.3	2.5	—	1.1	0.3	—	—
		0.8	—	7.2	1.3	—	2.2	0.3	—	—
		0.4	—	trace	trace	—	0.5	trace	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
} 10.5	} 10.8	2.5	} 2.5	2.0	5.7	65.0	0.5	0.4	2.8	} 4.9
		10.4		8.0	1.4	—	4.6	0.5	—	
3.5	4.0	4.3	—	6.5	—	—	10.9	—	—	4.4
18.9	14.0	20.6	5.1	25.2	11.2	15.0	25.2	13.5	11.0	4.5
13.7	16.0	16.0	—	18.0	—	—	22.4	—	—	5.6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.4
1.2	3.2	1.7	trace	1.7	1.1	—	1.2	2.7	—	2.9
16.6	20.2	22.7	11.9	3.2	4.5	—	0.6	2.0	—	5.5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.7
—	—	2.1	trace	9.1	trace	—	9.8	1.2	—	0.4
—	—	1.5	—	1.7	—	—	5.3	—	—	—
} 23.0	} 23.6	} 3.2	6.8	2.8	3.0	—	5.7	2.2	6.0	10.2
			58.3	trace	68.5	—	7.1	76.9	80.2	39.0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8

+β) などのケトカロテノイドの存在もキュウリウオ科、シラウオ科¹⁻⁴⁾にはみとめられない点である。なお echinenone, canthaxanthin, astaxanthin, doradexanthin などのケトカロテノイド中 doradexanthin の存在は今回あらたに追加同定されたものである。サケ目サケ科の魚類では tunaxanthin 画分は存在しないか、または存在していても極く少量にとどまることは興味深い点である。salmoaxanthin が養殖アマゴおよびヤマメには存在せず⁵⁾、天然のサツキマス、ビワマス、およびサクラマスにはすべて主成分 (14~22%) としてみとめられたことは非常に面白い点で、このことは同一魚種でも生息環境要因、とくに餌料の相違によつて含有カロテノイドパターンに顕著な差違がみとめられたことになり化学生態学的観点から興味深いものである。

要 約

1. シロザケ、ギンザケ、ビワマス、サツキマス、サクラマス、ヒメマスのサケ属6魚種の表皮カロテノイド成分を研究し、β-carotene, echinenone, cryptoxanthin, canthaxanthin, tunaxanthin A, B, C, violaxanthin, lutein, 3'-epilutein, antheraxanthin, zeaxanthin, salmoaxanthin, diadinoxanthin, diatoxanthin, cynthiaxanthin, doradexanthin (α+β), astaxanthin, β-carotene type の triol, tetrol などの存在をみとめた。魚類カロテノイドのパターンとしては非常に複雑なことが特徴である。

2. 共通の主成分は zeaxanthin と salmoaxanthin であつた。ヒメマスの場合のみ astaxanthin が主成分であつた。salmoaxanthin はサケ属に共通の新エポキシ

カロテノイドである。

3. いままで魚類カロテノイドとしてその存在が珍しい violaxanthin, antheraxanthin, salmoxanthin, diadinoxanthin などのエポキシカロテノイドの存在をみとめた。

4. 同一魚種でも養殖と天然の場合とではそのカロテノイドのパターンに顕著な相違がみとめられたことは化学生態学的に興味深い。

本研究にあたり試料のシロザケの入手に際し協力していただいた新潟県内水面水産試験場技師、岩橋正雄、小池利通の両氏、ビワマス採捕の労をとられた滋賀県湖北町尾上漁業協同組合の松岡正一氏、サツキマス採捕については長良川下流漁業協同組合長の大橋定夫氏、またサクラマスに関しては富山大学助教授田中晋博士、またヒメマス採捕の際に御協力いただいた青森県水産試験場十和田湖孵化場主任研究員、佐藤直三氏に深謝します。

文 献

- 1) 松野隆男・永田誠一・岩崎修久・勝山政明：日水誌，**40**，73-77 (1974).
- 2) 松野隆男・勝山政明・岩崎修久・石原ゆき子：日水誌，**40**，409-412 (1974).
- 3) 松野隆男・勝山政明・柏崎美和子：日水誌，**42**，465-467 (1976).
- 4) 松野隆男・勝山政明・植村雅明：日水誌，**41**，681-684 (1975).
- 5) 松野隆男・永田誠一・勝山政明・松高寿子・眞岡孝至・秋田俊子：日水誌，**46**，473-478 (1980).
- 6) M. HATA and M. HATA: *Tohoku J. Agr. Res.*, **26**, 35-40 (1975).
- 7) B. CZECZUGA: *Hydrobiologia*, **64**, 251-259 (1979).
- 8) 金光庸俊・青江 弘：日水誌，**24**，209-215 (1958).
- 9) A. KHARE, G.P. MOSS, B.C.L. WEEDON, and A.D. MATTHEWS: *Comp. Biochem. Physiol.*, **45**, 971-973 (1973).
- 10) B. CZECZUGA: *Hydrobiologia*, **46**, 223-239 (1975).
- 11) B. CZECZUGA: *Hydrobiologia*, **63**, 45-47 (1979).
- 12) 松野隆男・勝山政明・岩崎修久：日水誌，**41**，351-355 (1975).
- 13) T. MATSUNO, H. MATSUTAKA, M. KATSUYAMA, and S. NAGATA: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **45**, 1197 (1979).
- 14) T. MATSUNO, H. MATSUTAKA, M. KATSUYAMA, and S. NAGATA: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **46**, 113 (1980).
- 15) R. KUHN and A. WINTERSTEIN: *Ber.*, **64**, 326-332 (1931).
- 16) H. BUDZIKIEWICZ, H. BRZENINKA, and B. JOHANNES: *Monatshfte für Chemie*, **101**, 579-609 (1970).
- 17) 月田 潔・横田ミヤ・島本久世・趙 淑珍：ビタミン，**38**，388-395 (1968).
- 18) K. EGGER: *Planta*, **80**, 65-76 (1968).