

## ホタテガイ卵巣のカロテノイド

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	松野, 隆男 平岡, 勝行 眞岡, 孝至
巻/号	47巻3号
掲載ページ	p. 385-390
発行年月	1981年3月

ホタテガイ卵巣のカロテノイド\*1

松野隆男・平岡勝行・眞岡孝至

(1980年11月10日受理)

Carotenoids in the Gonad of Scallops

Takao MATSUNO\*2, Katsuyuki HIRAOKA\*2,  
and Takashi MAOKA\*2

The presence of carotenoids from the gonad of scallops, *Patinopecten yessoensis* was investigated.

The following five carotenoids were identified as free form: pectenolone (73.0%), pectenoxanthin (13.0%), diatoxanthin (9.0%), a new carotenoid, 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro-β-carotene (3.5%), and astaxanthin (1.0%).

This is the first example of reporting the isolation of pectenolone in free form.

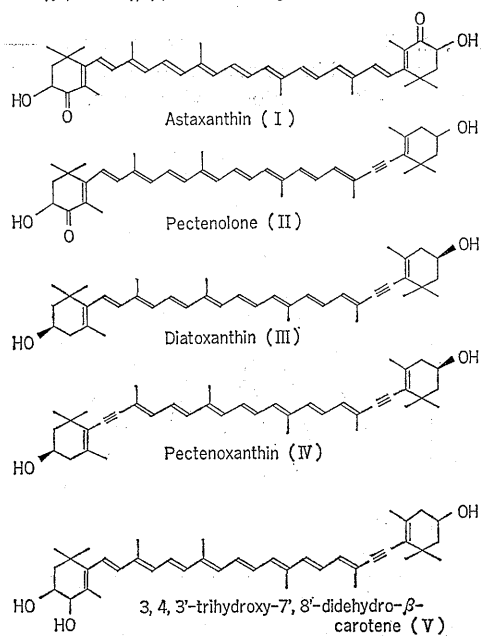
ホタテガイおよび近縁二枚貝の卵巣カロテノイド成分としてヨーロッパ産の Giant scallop *Pecten maximus* より pectenolone, pectenoxanthin および astaxanthin が報告<sup>1)</sup>されている。日本産ホタテガイ *Patinopecten yessoensis* 卵巣からは pectenolone が主成分として、そのほかに 4-ketolutein, lutein (または monadoxanthin) などの存在<sup>2)</sup>が報告されている。

今回著者らは日本産ホタテガイの橙赤色卵巣より astaxanthin (I), pectenolone (II), diatoxanthin (III), pectenoxanthin (IV) および新カロテノイド 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro-β-carotene (V) を分離、同定したのでこれらについて報告する。(V)はイガイ筋肉部より始めて単離、構造決定<sup>3,4,5)</sup>されたものである。

実験方法および結果

**試料** 試料に用いたホタテガイの卵巣 (750 g) は京都市内の市場で購入した冷凍ホタテガイの可食部 3 kg よりえた。

**カロテノイドの抽出および分離** ホタテガイの卵巣 750 g を室温で 3 回 acetone 抽出した。全抽出液を合併、これに多量の水と ether, petroleum ether (p.e.) を加えて分液操作をおこないカロテノイドを上層に転溶した。常法にしたがい 40°C 以下、遮光下に N<sub>2</sub> 気流中減圧濃縮後、silica gel G, acetone: p.e. (1:9) の preparative thin-layer chromatography をおこない展開した。さらに benzene: ethyl acetate (1:1) で展開して Fig. 1 にしめすごとく 4 つの Band をえた。すなわち Band 1 は Rf 0.86 のピンク色の部分で総カロテノイド中 1%, Band 2 は主成分であり Rf 0.79 のオレンジ色の部分で 73%, Band 3 は Rf 0.71 の黄色の部分で 22%, Band 4 は Rf 0.40 の黄色の部分で 3.5% であった。Band 3 よりえられたカロテノイドは MgO:



\*1 貝類のカロテノイド—II (Carotenoids of Shellfishes—II).

\*2 京都薬科大学 (Kyoto College of Pharmacy, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto 607, Japan).

\*3 山口勝巳・福家眞也・鴻巣章二: 昭和 54 年度日本水産学会春期大会講演要旨集, p. 171.

\*4 Takao MATSUNO, Takashi MAOKA, and Katsuyuki HIRAOKA: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 47, 143 (1981).

\*5 松野隆男・眞岡孝至: 日水誌, 47, 377-384 (1981).

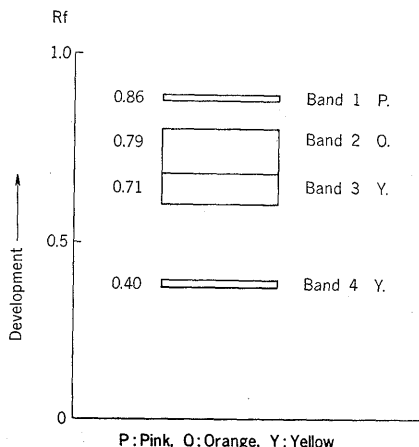


Fig. 1. Preparative thin-layer chromatogram of carotenoids in the gonad of *Patinopecten yessoensis* on silica gel G, solvent, first development, acetone: p.e. (1 : 9), second development, benzene: ethylacetate (1 : 1).

celite 545 (1 : 1) の column chromatography により acetone で溶離される橙黄色の Band 3-1 と MeOH: acetone (1 : 9) で溶離される黄橙色の Band 3-2 に分画した。Band 3-1 と Band 3-2 の量比は 2 : 3 であった。

**各カロテノイドの同定** 各バンドよりえられたカロテノイドの同定は前報\*と同様におこなった。可視部吸収スペクトルは特記するもの以外は p.e. 溶液中で、IR スペクトルは KBr 錠剤法で、PMR スペクトルは TMS を内部標準として  $\text{CDCl}_3$  溶液中で測定した。

**Band 1 astaxanthin (I)** ピンク色の Band 1 よりえられたカロテノイドの可視部吸収スペクトル測定の結果は Fig. 2 にしめたごとく  $\lambda_{\text{max}}$  471 nm の single band の吸収がみとめられた。NaBH<sub>4</sub> による還元により  $\lambda_{\text{max}}$  423, 449, 477 nm の典型的な  $\beta$ -carotene タイプの吸収をしめし acetyl 化反応で tetra acetate をあたえ、allylic OH 活性テストにより 2 個の OH 基が allyl 位に存在することを確認した。還元成績体の I<sub>2</sub> による異性化反応をおこなった結果は可視部吸収スペクトルが 3 nm blue shift したのみでありこのことから三重結合は存在しない<sup>2)</sup> 事が推定された。よつて本カロテノイドを astaxanthin と推定し、別途イセエビ *Panulirus japonicus* の殻<sup>3)</sup>より astaxanthin (I) の標品をえて silica gel G, acetone: p.e. (3 : 7); silica gel G, benzene: ethylacetate (1 : 1); Kieselguhr paper, acetone: p.e. (1 : 1) の co-chromatography により one spot をえたので Band 1 よりえられたカロテノイ

ドを astaxanthin (I) と同定した。

**Band 2 pectenolone (II)** オレンジ色の Band 2 よりえられたカロテノイドを ether 含有 p.e. より再結晶をおこない m.p. 162~163°C の暗赤色針状晶  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_8$  ( $M^+$  580) 2.4 mg をえた。このものの可視部吸収スペクトル測定の結果は Fig. 3 にしめたごとく  $\lambda_{\text{max}}$  459~462 nm のほとんど single band に近い形状の吸収がみとめられた。NaBH<sub>4</sub> で還元すると  $\lambda_{\text{max}}$  (425), 451, 479 nm と約 9 nm blue shift した。さらに還元成績体の I<sub>2</sub> による異性化反応をおこなうと  $\lambda_{\text{max}}$  (417), 443, 471

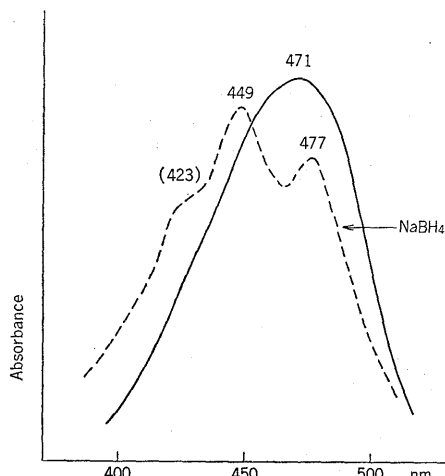


Fig. 2. The visible absorption spectra of — astaxanthin (carotenoid from Band 1) and --- its reduction product (in p.e.).

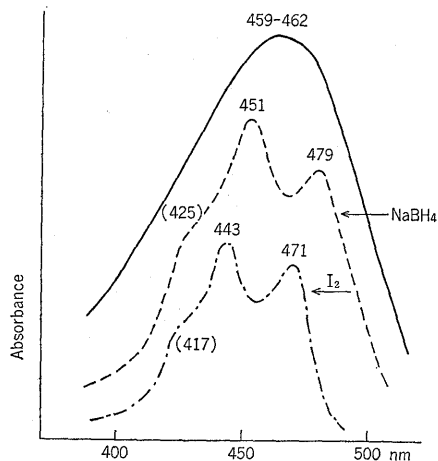


Fig. 3. The visible absorption spectra of — pectenolone (carotenoid from Band 2), --- its reduction product, - · - I<sub>2</sub> isomerization product of reduction product (in p.e.).

\* 松野隆男・眞岡孝至: 日水誌, 47, 377-384 (1981).

nm をしめし約 8nm blue shift した (Fig. 3)。acetyl 化反応によつて diacetate をあたえ、塩酸によるエポキシテストの結果は陰性であつた。マススペクトル測定の結果  $C_{40}H_{62}O_8$  ( $M^+$  580, 100%),  $m/e$  562 (32%, M-18), 544 (0.3% M-18-18), 488 (22%, M-92), 474 (15%, M-106) のフラグメントイオンピークがみとめられた。IR スペクトル測定の結果 Fig. 4 にしめすごとく  $\nu_{max}$  3,300  $cm^{-1}$  ( $-OH$ ), 2,165  $cm^{-1}$  ( $-C\equiv C-$ ), 1,660  $cm^{-1}$  (conj.  $>C=O$ ), 960  $cm^{-1}$  (all trans  $>C=C<$ ) でありこれらの結果より二重結合に共役する環内 carbonyl 基

1個をもち、かつ polyene 部に共役して三重結合1個をもつ diol であることがわかつた。

PMR スペクトル (80 MHz) 測定の結果 Fig. 5 にしめたごとく  $\delta$  1.14 ppm (C-1',  $CH_3$ , 3H), 1.20 (C-1, C-1' methyls, 6H), 1.32 (C-1,  $CH_3$ , 3H), 1.94 (C-5, C-5', C-13, C-13' methyls, 12H), 1.99 (C-9, C-9' methyls, 6H) の methyl 基プロトンの signal がみとめられた。Table 1 にしめたごとく  $\delta$  1.20, 1.32, 1.94 ppm の methyl 基のプロトンの signal は astaxanthin (I) の end group の methyl のプロトンの chemical

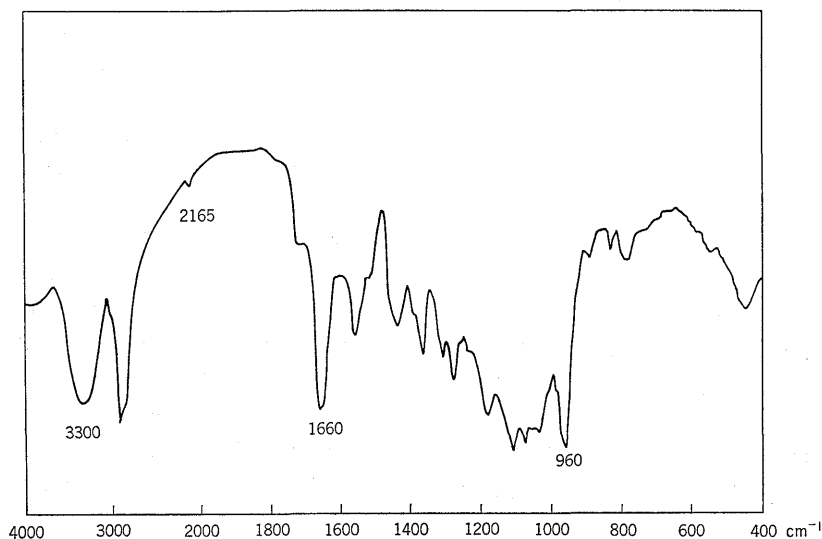


Fig. 4. Infrared absorption spectrum of pectenolone (carotenoid from Band 2) in KBr.

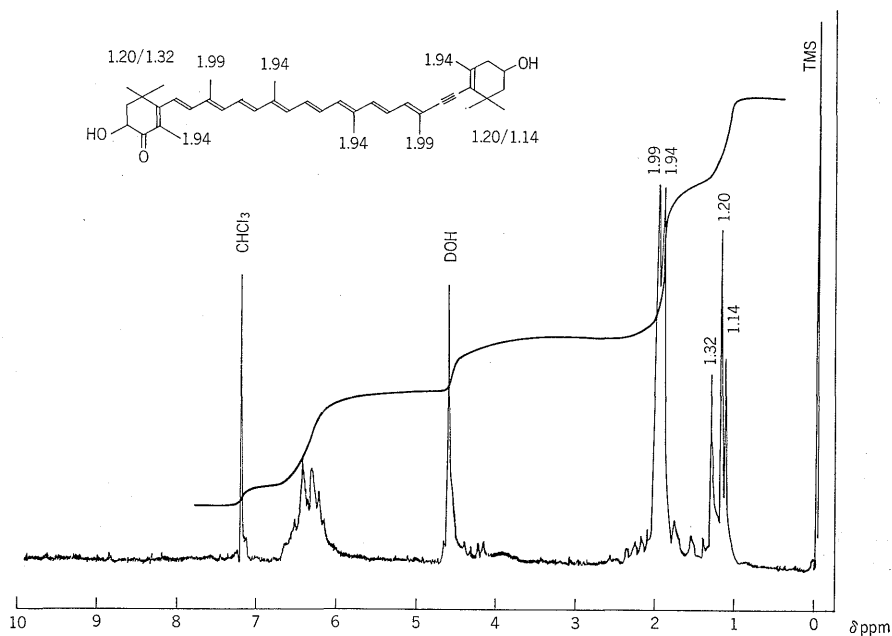


Fig. 5. PMR spectrum of pectenolone (carotenoid from Band 2).

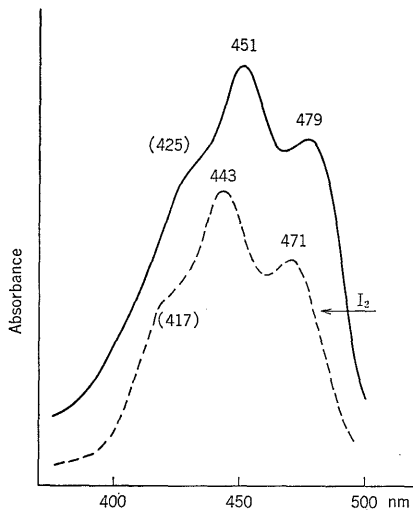
**Table 1.** Chemical shifts of methyl groups of astaxanthin, pectenolone (carotenoid from Band 2), and pectenoxanthin (carotenoid from Band 3-2)

Carotenoids	Methyl groups							
	C-1	C-5	C-9	C-13	C-13'	C-9'	C-5'	C-1'
Astaxanthin (I) <sup>d)</sup>	{ 1.20 1.31	1.94	1.98	1.98	1.98	1.98	1.94	{ 1.20 1.31
Pectenolone (II)	{ 1.20 1.32	1.94	1.99	1.94	1.94	1.99	1.94	{ 1.14 1.20
Pectenoxanthin (IV)	{ 1.14 1.20	1.92	2.00	1.95	1.95	2.00	1.92	{ 1.14 1.20

shift<sup>d)</sup> と一致し、また  $\delta$  1.14, 1.20, 1.94, 1.99 ppm の methyl 基のプロトンの chemical shift は pectenoxanthin (IV) の methyl 基のプロトンの chemical shift と一致した。

以上の物理学的諸性質、および CAMPBELL<sup>ら</sup>が日本産ホタテガイに近縁のヨーロッパ産ホタテガイ *Pecten maximus* より、また山口<sup>ら</sup>\*がすでに日本産ホタテガイ卵巣より pectenolone の存在を報告していることも考えあわせ本カロテノイドを pectenolone (II) と同定した。

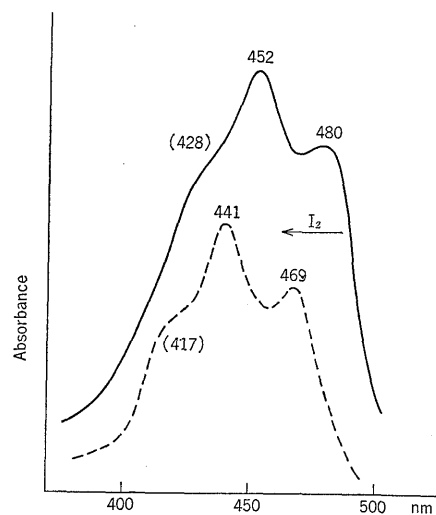
Band 3-1 diatoxanthin (III) MgO: celite 545 (1:1) の column chromatography で橙黄色の Band 3-1 よりえられたカロテノイドを ether 含有 p.e. より再結晶して m.p. 200~201°C の赤橙色針状晶  $C_{40}H_{54}O_2$  ( $M^+$  566) 0.5 mg をえた。可視部吸収スペクトル測定の結果は Fig. 6 にしめたごとく  $\lambda_{max}$  (425), 451, 479 nm で  $I_2$  による異性化反応では 8 nm blue shift した。



**Fig. 6.** The visible absorption spectra of — diatoxanthin (carotenoid from Band 3-1) and ---- its  $I_2$  isomerization product (in p.e.).

acetyl 化により diacetate をあたえた。マススペクトル測定の結果  $C_{40}H_{54}O_2$  ( $M^+$  566, 100%),  $m/e$  548 (20%, M-18), 530 (13%, M-18-18), 472 (6%, M-92) であつた。これらの結果より本物質は diatoxanthin (III) と予想されたので別に珪藻より分離した標品の diatoxanthin (III) と silica gel G, acetone: p.e. (3:7); silica gel G, benzene: ethylacetate: MeOH (15:4:1); silica gel G: MgO (1:1), acetone: p.e. (3.5:6.5) の系で co-TLC の結果 one spot をあたえたので本カロテノイドを diatoxanthin (III) と同定した。

Band 3-2 pectenoxanthin (IV) (=alloxanthin=cynthiaxanthin) MgO: celite 545 の column chromatography で橙黄色の Band 3-2 よりえられたカロテノイドを ether 含有 p.e. より再結晶して m.p. 186~188°C の赤橙色針状晶  $C_{40}H_{52}O_2$  ( $M^+$  564) 0.7 mg をえた。可視部吸収スペクトル測定の結果は Fig. 7 にしめたごとく  $\lambda_{max}$  (428), 452, 480 nm で  $I_2$  による異性化反



**Fig. 7.** The visible absorption spectra of — pectenoxanthin (carotenoid from Band 3-2) and ---- its  $I_2$  isomerization product (in p.e.).

\* 山口勝巳・福家眞也・鴻巣章二: 昭和 54 年度日本水産学会春期大会講演要旨集, p. 171.

応では 11 nm blue shift し  $\lambda_{max}$  (417), 441, 469 nm をあたえた。acetyl 化反応で diacetate をあたえた。マススペクトル測定の結果は  $C_{40}H_{52}O_2$  ( $M^+$  564, 100%),  $m/e$  546 (6%, M-18), 528 (3%, M-18-18), 472 (6%, M-92) のフラグメントイオンピークがみとめられた。また IR スペクトル測定の結果は  $\nu_{max}$  3,300  $cm^{-1}$  (—OH), 2,165  $cm^{-1}$  (—C≡C—), 960  $cm^{-1}$  (all trans >C=C<) であつた。PMR スペクトル測定の結果, Table 1 にしめしたごとく  $\delta$  1.14 ppm (C-1, C-1', methyls, 6H), 1.20 (C-1, C-1', methyls, 6H), 1.92 (C-5, C-5', methyls, 6H), 1.95 (C-13, C-13', methyls, 6H), 2.00 (C-9, C-9', methyls, 6H) をあたえた。以上の結果より本カロテノイドは pectenoxanthin と推定されたのでマボヤ<sup>2)</sup> *Cynthia roretzi* より標品の pectenoxanthin (m.p. 186~188°C) (IV) を分離し, 上記 diatoxanthin の場合に使用したものと全く同じ系を用いて co-TLC をおこない one spot をあたえた。さらに混融試験の結果も融点の降下をしめさなかつたので本カロテノイドを pectenoxanthin (IV) と同定した。

Band 4 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene (V) 黄色の Band 4 よりえられたカロテノイドは可視部吸収スペクトル測定の結果は Fig. 8 にしめしたごとく  $\lambda_{max}$  (425), 451, 479 nm で  $I_2$  による異性化反応の結果  $\lambda_{max}$  (417), 443, 471 nm と 8 nm blue shift したことより三重結合 1 個の存在<sup>2)</sup> が予想された。acetyl 化によつて triacetate をあたえた。allylic OH 活性テ

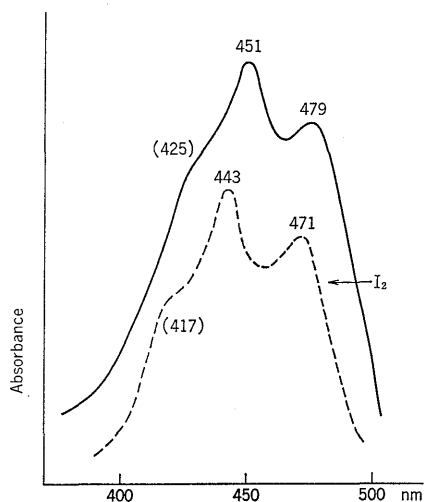


Fig. 8. The visible absorption spectra of — 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene (carotenoid from Band 4) and ---- its  $I_2$  isomerization product (in p.e.).

Table 2. Amount and percentage composition of individual carotenoids in the gonad of *Patinopecten yessoensis*

Total carotenoids	2.3 mg/100 g gonad
Astaxanthin	1.0%
Pectenolone	73.0
Diatoxanthin	9.0
Pectenoxanthin	13.0
3,4,3'-Trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene	3.5
Unidentified carotenoids	0.5

ストの結果 allyl 位に 1 個の OH 基の存在をみとめた。前報<sup>1)</sup>と同様にこのものの acetone 溶液に無水  $CuSO_4$  を加え 50°C で 1 時間反応させたところ acetonide をえた。以上の結果より本物質は著者らがイガイより始めてえた新カロテノイド, 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene (V) の可能性が強いのでイガイよりえた (V) と silica gel G, acetone: p.e. (3:7); silica gel G, benzene: ethylacetate: MeOH (15:4:1); silica gel G: MgO (1:1), acetone: p.e. (3.5:6.5) の系で co-TLC の結果 one spot をあたえたので本カロテノイドを 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene (V) と同定した。

カロテノイド含量および各カロテノイドの百分率組成  
ホタテガイ卵巣よりえられたカロテノイドの含量, 各カロテノイドおよびそれらの百分率組成を Table 2 にしめた。

### 考 察

ホタテガイ卵巣のカロテノイドとして従来 astaxanthin, pectenoxanthin, pectenolone など<sup>1)2)</sup>が知られていたが今回著者らは新たに diatoxanthin および 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene の存在を追加, 確認した。

pectenolone に関しては共存する pectenoxanthin および diatoxanthin などとの分離が困難なために acetyl 化後, acetate として始めて単離, 証明<sup>1)</sup>されていた。そこで著者らは本実験において pectenolone を free の形で始めて単離し, pectenolone に関しても記載されていなかった物理化学的諸性質および各種スペクトルデータを追加した。

Pectenolone (II), diatoxanthin (III) および 3,4,3'-trihydroxy-7',8'-didehydro- $\beta$ -carotene (V) などの一連の三重結合 1 個をもつ xanthophyll がホタテガイ卵巣中にみとめられたことは生合成的観点より興味深い。

\*1 松野隆男・眞岡孝至: 日水誌, 47, 377-384 (1981).

\*2 山口勝巳・福家眞也・鴻巣章二: 昭和 54 年度日本水産学会春期大会講演要旨集, p. 171.

## 文 献

- 1) S. A. CAMPBELL, A. K. MALLAMS, E. S. WAIGHT, B. C. L. WEEDON, M. BARBIER, E. LEDERER, and A. SALAQUE: *Chem. Comm.*, **1967**, 941-942 (1967).
- 2) D. J. CHAPMAN: *Phytochemistry*, **5**, 1331-1333 (1966).
- 3) 松野隆男・楠本貴久・渡辺哲夫・石原靖郎: 日本水誌, **39**, 43-50 (1973).
- 4) R. D. G. GOOPER, J. B. DAVIS, A. P. LAFTWICK, C. PRICE, and B. C. L. WEEDON: *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1975**, 2195-2204 (1975).
- 5) Y. TSUCHIYA and Y. SUZUKI: *Tohoku J. Agric. Res.*, **10**, 397-405 (1959).