

褐藻ツルアラメのポリフェノール化合物によるエゾアワビ に対する摂食阻害作用

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者名	谷口,和也 蔵多,一哉 鈴木,稔
発行元	日本水産學會
巻/号	57巻11号
巻号補足	
掲載ページ	p. 2065-2071
発行年月	1991年11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



褐藻ツルアラメのポリフェノール化合物による エゾアワビに対する摂食阻害作用

谷口和也, 蔵多一哉, 鈴木 稔

(1991 年 6 月 24 日受付)

Feeding-Deterrent Effect of Phlorotannins from the Brown Alga
Ecklonia stolonifera against the Abalone
Haliotis discus hannai

Kazuya Taniguchi,*¹ Kazuya Kurata,*² and Minoru Suzuki*³

For the purpose of clarifying the reason why the laminariaceous brown alga *Ecklonia stolonifera* are not grazed by marine herbivorous animals, such as abalones and sea urchins, feeding-deterrent effect of the methanol extract from this alga was tested on the abalone *Haliotis discus hannai* by the bioassay with cellulose plate method. Concurrently, another two laminariaceous algae *Eisenia bicyclis* and *Eckloniopsis radicata* were examined. A large amount of the water-soluble fraction was obtained from the methanol extract of *Eck. stolonifera* showed potent feeding-deterrent activity when compared with those from the other two species. The active compounds that were isolated from the water-soluble fraction by a combination of column (Sephadex LH-20) and thin-layer (silica gel) chromatography, were characterized as phloroglucinol oligomers and polymers, phlorotannins, on the basis of spectroscopic analysis. The feeding-deterrent activity of phlorotannins depends upon the degree of polymerization of phloroglucinol (the polarity of the polyphenol). We concluded that the algal phlorotannins play an important role in the chemical defense against marine herbivores.

コンブ科褐藻ツルアラメ *Ecklonia stolonifera* Okamura は、北海道渡島小島から九州北岸にかけての日本海沿岸に特産し、仮根部を伸長させてその先端または中途より新しい個体を形成させるという栄養繁殖様式をもっているため錯綜した極めて濃密な優占群落を形成する。¹⁾多くのコンブ科褐藻は、アワビ、ウニ等産業的に重要な植食動物の成長に対する餌料価値試験や摂食選択性試験によって最も良好な餌料海藻と認められている²⁻⁷⁾が、ツルアラメは、長さ 10~20 cm 程度の比較的短い細い茎状部に長さ 30~100 cm 程度の葉状部をもつというカジメ属植物としては小型の食われ易そうな形態をしているにも拘らず、例外的にそれら植食動物に殆んど摂食されない上、成長にも寄与しないことが明らかにされている。⁸⁾このため、日本海沿岸では他に有効な餌料となる海藻が少ないことから、アワビの種苗生産の上からもまた、その漁業生産の増大を図る上からも餌料面で問題となっている。

著者らは、ツルアラメがアワビに食われ難い理由が特有の二次代謝産物を生成することによって摂食に対し化学的に防御している結果であると考え、メタノール抽出物を得てエゾアワビ *Haliotis discus hannai* Ino 稚貝に対する摂食選択性試験を行ない、得られた摂食阻害作用の結果に基づき活性物質の分離精製を行った。

材料および方法

1988 年 6 月に山形県飛島にて採集したツルアラメと、ツルアラメのアワビに対する摂食阻害作用の程度を比較するために同年 7 月に福島県いわき市にて採集したアラメ *Eisenia bicyclis* (KJELLMAN) SETCHELL および同年 6 月に徳島県阿部町にて採集したアントクメ *Eckloniopsis radicata* (KJELLMAN) OKAMURA を風乾後、メタノール浸漬抽出、抽出液をエーテルと水で分配して脂溶性部と水溶性部の粗画分を得た。第 1 次画分の調製は次のように行った。脂溶性部を 5% 苛性カリ水溶液で抽出、1 M

*¹ 東北区水産研究所 (Tohoku National Fisheries Research Institute, Shiogama, Miyagi 985, Japan).

*² 函館工業高等専門学校 (Department of Industrial Chemistry, Hakodate Technical College, Hakodate, Hokkaido 042, Japan).

*³ 北海道大学理学部 (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido 060, Japan).

塩酸で酸性にした後、エーテル抽出して酸性部 (A) を得た。また、脂溶性部から酸性部を抽出した残りのものは、塩基成分が残っていないため、これを中性部 (N) とした。水溶性部は活性炭カラムに吸着後、メタノールおよびメタノール/アンモニア/水 (8:1:1) で逐次溶出し、水溶性メタノール溶出部 (WM)、水溶性メタノール/アンモニア溶出部 (WMA) とした。

生物試験には Kurata *et al.*⁹⁻¹¹⁾ および白石ほか¹²⁾が、植食動物の摂食刺激物質の検定に用いられているアビセル板法¹⁸⁾を改変してアミグサ科褐藻フクリンアミジ *Dilophus okamurae* DAWSON から摂食阻害作用をもつ数種のジテルペンを分離精製する際に採用した試験法を用いた。まず、直径 20 cm のセルロースアルミシート (DC-Alufolien Cellulose, Merck 社) の周縁部に直径 2 cm の円を等間隔に 16 区画描き、これらサンプルゾーンに植食性巻貝の摂食刺激物質として知られるフォスファチジルコリン (PC, 和光純薬製)¹⁴⁾ 7.5 μ g をエタノールで溶解して吸着させた対照区と抽出画分 75 μ g と PC 7.5 μ g を混合して同様に吸着させた試験区を交互に配した。このような試験板を用いるのは、対照区と試験区に対するエゾアワビの摂食の機会を等しくさせるためである。この試験板を水温 20°C に調整した濾過海水を満たした水槽に沈めた後、水温 20°C で 2 日間絶食させた平均殻長 2.5 cm のエゾアワビを 5 個体収容し、暗期 15 時間で対照区と試験区に対する摂食選択性を試験した。画分当り 12 回の繰り返し試験により試験板上の対照区と試験区に残された食み跡数を測定し、次式の摂食選択性指数⁹⁻¹²⁾を求めるとともに、*t* 検定により有意差の検定を行った。

$$\text{摂食選択性指数 } Ei = \frac{Pi - pi}{Pi + pi}$$

ここで、*Pi* は対照区の食み跡数、*pi* は試験区の食み跡数を示す。*Ei* = +1 の場合、試験区を全く摂食せず、*Ei* = -1 の場合、対照区を全く摂食しないことを表わす。

ツルアラメにおいて摂食阻害作用が認められた水溶性部の WM 部、WMA 部を水に溶解し、酢酸エチル、1-ブタノールを用いて順次溶媒抽出を行ない、酢酸エチル可溶部 (それぞれ WMAc 部と WMAAc 部)、1-ブタノール可溶部 (WMBu 部と WMABu 部)、水可溶部 (WMH 部と WMAH 部) に分画して第 2 次画分とした。得られた画分は 75, 15, 7.5 μ g の吸着量で試験を行なうとともに、極めて少量であった WMAAc 部を除く各画分を Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィー (2.5×90 cm, 溶媒: WMAc, WMBu, WMABu 部はメタノール; WMH, WMAH 部は水) により分画して第 3 次画分とした。第 3 次画分の生物試験はすべて 75 μ g 吸着量で行なった。比較的極性の低い WMAc 部から得

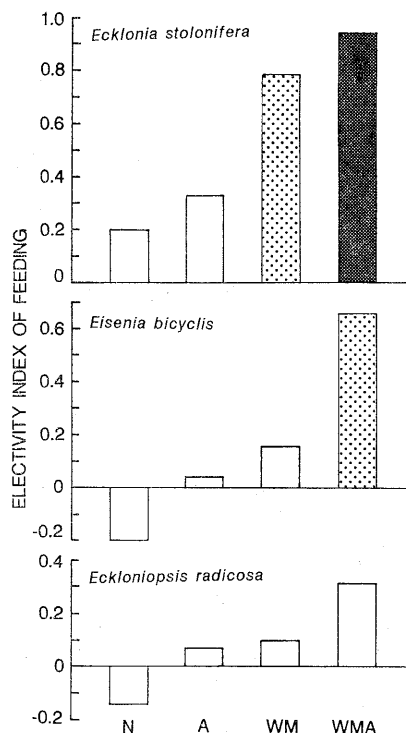


Fig. 1. Feeding-deterrent activity of fractions obtained from the methanol extracts of *Ecklonia stolonifera* (top), *Eisenia bicyclis* (middle) and *Eckloniopsis radicata* (bottom) against the abalone *Haliotis discus hannai*. N: neutral, A: acidic, WM: fraction eluted with methanol from the activated charcoal column applied the water soluble part, and WMA: fraction eluted with methanol/ammonia from the activated charcoal column. The shaded and dotted bars indicate the fractions having a significant effect of *P* < 0.01 and *P* < 0.05 on the feeding-deterrent by *t*-test.

Table 1. Yields (g/kg dry weight) of the fractions obtained from the methanol extracts of *Ecklonia stolonifera* (Ecs), *Eisenia bicyclis* (Eib) and *Eckloniopsis radicata* (Ecr)

	Ecs	Eib	Ecr
N	4.88	2.81	1.73
A	2.49	4.33	4.19
WM	10.08	1.18	0.86
WMA	6.05	1.57	0.67

N: neutral, A: acidic, WM: fraction eluted with methanol from the activated charcoal column applied the water soluble part, and WMA: fraction eluted with methanol/ammonia from the activated charcoal column.

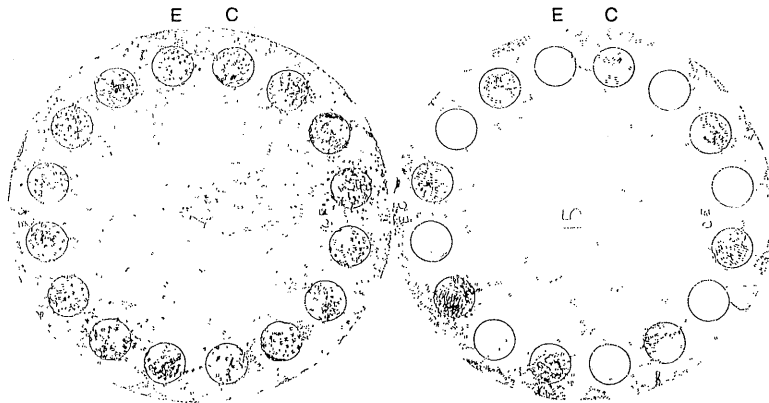


Fig. 2. Typical bioassay results of the fractions, N (left) and WMA (right) from the methanol extract of *Ecklonia stolonifera*.

E, 75 μ g of the fractionated sample + 7.5 μ g of PC; C, control (7.5 μ g of PC).

られたいくつかの画分については、薄層クロマトグラフイー (TLC, Merck 社 Silica gel F₂₅₄S, 溶媒: ベンゼン/メタノール/酢酸 4:1:1) により精製して単一物質を得た。これらの物質は無水酢酸/ピリジンで常法によりアセテートに誘導し、それぞれスペクトル分析 (¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, MS) からその化学構造の推定を試みた。より極性の高い WMBu, WMABu, WMH, WMAH部からの画分は ¹H-NMR の測定のみを行なった。

結果および考察

ツルアラメ、アラメ、アントクメの乾燥藻体 1 kg 当りの粗画分収量を比較すると (Table 1), 中性部と酸性部の脂溶性画分はそれぞれ 7.37, 7.14, 5.92 g と 3 種ともほぼ等しかったが、水溶性画分はそれぞれ 16.13, 2.75, 1.53 g で、ツルアラメが特異的に多かった。

ツルアラメ、アラメ、アントクメから得られた第 1 次画分のエゾアワビに対する摂食選択性の試験結果を Fig. 1 に示した。ツルアラメの場合、すべての画分で試験区での摂食が阻害される傾向がみられたが、*t* 検定の結果、明らかに摂食阻害作用が認められたのは Fig. 2 に試験結果の 1 例を示したように WMA 部 ($P < 0.01$) と WM 部 ($P < 0.05$) であった。アラメの場合、N 部では

Table 2. Yields (mg) of ethyl acetate (EtOAc; WMAc and WMAAc), 1-butanol (*n*-BuOH; WMBu and WMABu), and water soluble fractions (H₂O; WMH and WMAH) extract-ed from 1 g of WM and WMA fractions

	WM	WMA
EtOAc	193	8
<i>n</i> -BuOH	252	124
H ₂ O	54	862

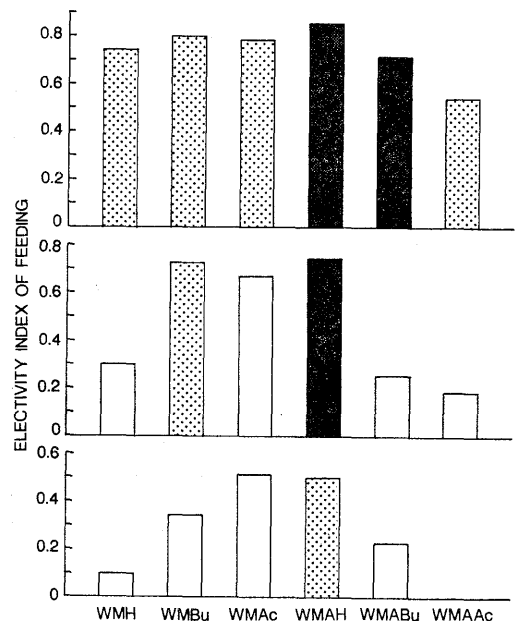


Fig. 3. Feeding-deterrent activity of fractions obtained from water-soluble portion of the methanol extract of *Ecklonia stolonifera* in application of 75 (top), 15 (middle) and 7.5 μ g (bottom) each per sample zone against the abalone *Haliotis discus hannai*. WMAc and WMAAc, WMBu and WMABu, and WMH and WMAH represent ethyl acetate, 1-butanol and water soluble fractions obtained from WM and WMA fraction, respectively. The shaded and dotted bars indicate the fractions having a significant effect of $P < 0.01$ and $P < 0.05$ on the feeding-deterrent by *t*-test.

やや試験区を摂食する傾向がみられた他, いずれも阻害的な作用が認められ, WMA 部 ($P<0.05$) が有意な結果を示した。また, アントクメもアラメと類似の傾向を示したが, t 検定により明らかな摂食阻害作用を示した画分は認められなかった。

本試験の結果, ツルアラメはアラメ, アントクメに比べて水溶性画分の収量が非常に多い上に, そのすべての画分で明らかな摂食阻害作用をもっていることが明らかになった。すなわち, ツルアラメがアワビに食われ難く, 餌料価値が低いという事実は,⁸⁾ ツルアラメが量的にも質的にも極めて強い摂食阻害物質を二次代謝産物として生成していることを示している。

ツルアラメの摂食阻害物質を明らかにするために, 強い活性を示した WM 部と WMA 部について水, 1-ブタノール, 酢酸エチルの各可溶部に分画して, 第2次画分を得た (Table 2)。TLC のクロマトグラム上の挙動から

Table 3. Yield (mg) of each part fractionated by Sephadex LH-20 column chromatography of each 100 mg of WMAc, WMBu, WMABu, WMH, and WMAH fractions

Fr. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
WMAc	9	6	8	8	4	10	5	5	7	23
WMBu	11	5	13	8	5	19	8	20	5	5
WMH	51	6	7	8	5	7	8			
WMABu	8	33	22	27						
WMAH	8	19	20	9	6	18				

各画分の極性は低いものからおおよそ WMAc, WMAc-Ac, WMBu, WMABu, WMH, WMAH 部の順であった。これらを, サンプルゾーンに 75 μ g, 15 μ g, 7.5 μ g 吸着させて試験した結果が Fig. 3 である。75 μ g 吸着区では, すべての画分で明らかな摂食阻害作用が認められ特に WMA 部の水 (WMAH 部) および 1-ブタノール

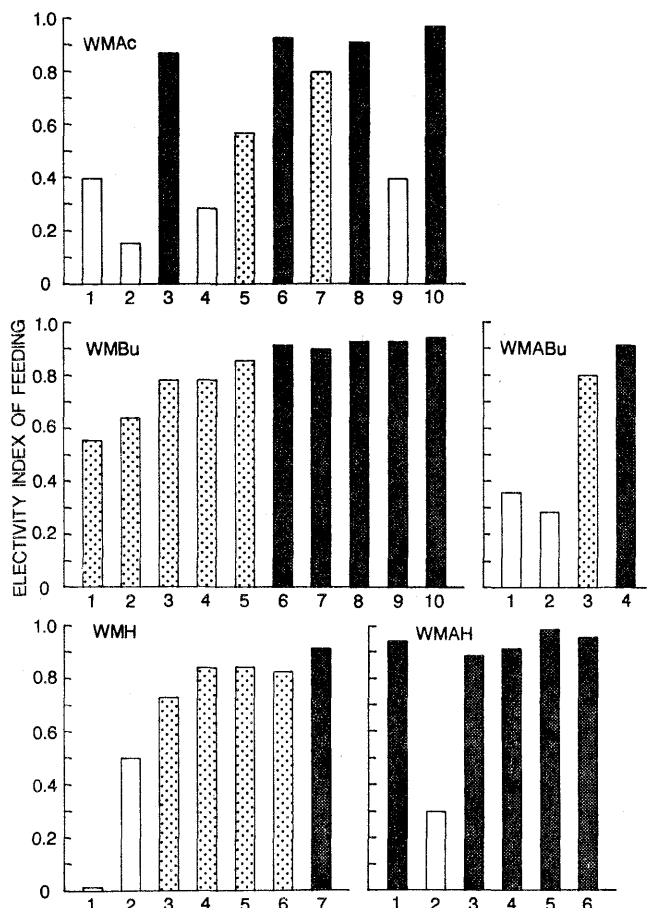


Fig. 4. Feeding-deterrent activity of fractions obtained by Sephadex LH-20 column chromatography from five fractions (WMAc, WMBu, WMABu, WMH, and WMAH) of *Ecklonia stolonifera* on the abalone *Haliotis discus hannai*. The shaded and dotted bars indicate the fractions having a significant effect of $P<0.01$ and $P<0.05$ on the feeding-deterrent by t -test.

可溶部 (WMABu 部) での作用 ($P < 0.01$) が強かった。 $15 \mu\text{g}$ 吸着区では, WM 部の 1-ブタノール可溶部 (WM-Bu 部, $P < 0.05$) と WMAH 部 ($P < 0.01$) になお明らかな摂食阻害作用が認められ, $7.5 \mu\text{g}$ 吸着区では, $15 \mu\text{g}$ 吸着区段階まで $P < 0.01$ の有意差を示した WMAH 部 ($P < 0.05$) になお明らかな摂食阻害作用が認められた。なお, 水溶性メタノール/アンモニア 溶出部酢酸 エチル可溶部 (WMAAc 部) の $7.5 \mu\text{g}$ 濃度についてはサンプルの不足のため試験を行わなかった。

この試験により, 水溶性部から分画されたいずれの画分においても $75 \mu\text{g}$ 吸着区では明らかな摂食阻害作用が認められたので, 活性物質を特定するため, WMAAc 部を除く画分を Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィーによって分画して第3次画分を得 (Table 3), 生物試験を行った (Fig. 4)。

WMAc 部から分画された 1~10 の画分のうち 3, 6, 8, 10 ($P < 0.01$) が極めて強い阻害作用を示し, 5, 7 ($P < 0.05$) がそれに次ぐ作用を示したが, 他はあまり顕著ではなかった。WMAc 部は水溶性部の中では最も極性の低い物質を含んでおり, 他の画分に較べて比較的分離精製が容易である。得られた 1~10 画分のうち 2, 4, 7, 9 画分を TLC (溶媒: ベンゼン/メタノール/酢酸 4:1:1) で分離精製して, それぞれの画分より化合物 I (Rf=0.46), III (Rf=0.17), II (Rf=0.14) および IV (Rf=0.25) を結晶状あるいは粉末状で得た。

化合物 I は, そのスペクトルデータ ($^1\text{H-NMR}$, IR, EIMS) が標品の フロログルシンのデータと完全に一致したことによりフロログルシンと同定した。

比較的活性の強い化合物 II ($P < 0.05$) は, 常法により無水酢酸とビリジンでアセチル化すると, オクタアセテートを与える。II の IR スペクトルは, クロメ *Ecklonia kurome* OKAMURA より得られた 2-phloroeckol¹⁵⁾ のデータと酷似していた。さらに $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ のデータを比較することによって II は 2-phloroeckol と同定した。

化合物 III は II の異性体である。III には II 同様に 1,2,3,5-4 置換ベンゼンおよび 1,3,5-3 置換ベンゼンが存在するとともに, さらにアロマティックプロトンが等価に観測される 1,2,3,5-4 置換ベンゼンの存在も明らかとなった。アルコール体およびオクタアセテート体のスペクトルデータを比較することにより, 化合物 III は 4-phloroeckol と推定した。

また, 化合物 IV はアセチル化によりヘプタアセテートを与える。 $^1\text{H-NMR}$ のデータより 1,3,5-3 置換ベンゼンおよび 2 個の 1,2,3,5-4 置換ベンゼンの存在が明らかとなった。さらに, 生合成を考慮することによって, 化合物 IV は, eckol の前駆体である IV 式をもつことが強く示唆された。Triphloroethol-B (IV) は, 以前に *Laminaria ochroleuca*¹⁶⁾ とクロメ¹⁵⁾ から分離されている化合物である。

5 (Rf=0.21) 画分および 8 (Rf=0.16) 画分より得られた化合物は強い活性 ($P < 0.05$ と $P < 0.01$) を示し, それぞれフロログルシンの 4 量体と 6 量体である。その構造決定について現在進行中である。

II, III, IV のスペクトルデータを以下に示す。また, Fig. 5 に I, II, III, IV の構造式を示した。

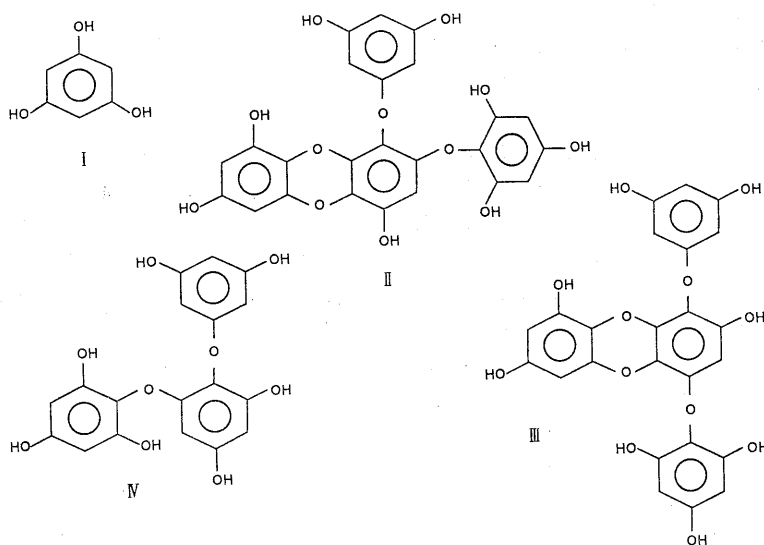


Fig. 5. Structures of phloroglucinol (I), 2-phloroeckol (II), 4-phloroeckol (III) and triphloroethol-B (IV) obtained from *Ecklonia stolonifera*.

II. IR $\nu_{\max}$ (KBr) cm^{-1} 3410, 1616, 1480, 1200, 1151, 1013, 820; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ 5.91 (2H, s), 5.96 (1H, d, $J=2.44$), 5.97 (1H, s), 5.97 (1H, d, $J=2.44$), 5.98 (1H, t, $J=1.95$), 6.08 (2H, d, $J=1.95$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) CH: δ 95.6 (x2), 95.8, 96.2 (x2), 98.0, 98.1, 100.0 C: δ 124.5 (x2), 124.7, 138.6, 143.1, 144.0, 147.0, 148.6, 152.1 (x2), 154.6, 156.4, 160.4 (x2), 160.0.

II octaacetate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.95 (3H, s), 2.06 (6H, s), 2.24 (3H, s), 2.25 (6H, s), 2.27 (3H, s), 2.29 (3H, s), 6.28 (1H, s), 6.50 (1H, d, $J=2.44$), 6.59 (2H, d, $J=1.95$), 6.62 (1H, d, $J=2.44$), 6.71 (1H, t, $J=1.95$), 6.91 (2H, s); HRFABMS m/z 833.1588, Calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{88}\text{O}_{20}$ 833.1565 (M^++1).

III. IR $\nu_{\max}$ (KBr) cm^{-1} 3416, 1615, 1480, 1186, 1163, 1119, 1019, 819; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ 5.94 (5H, s), 6.04 (1H, d, $J=2.93$), 6.05 (1H, d, $J=2.93$), 6.14 (1H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) CH: δ 95.4 (x2), 95.8, 96.3 (x2), 97.7, 99.5, 99.7, C: δ 124.5, 124.8, 125.6, 126.1, 138.4, 143.3, 144.1, 146.8, 147.3, 152.3 (x2), 153.1, 156.3, 160.1 (x2), 161.8.

III octaacetate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.95 (3H, s), 2.12 (6H, s), 2.13 (3H, s), 2.26 (6H, s), 2.29 (3H, s), 2.35 (3H, s), 6.28 (1H, d, $J=2.93$), 6.37 (1H, d, $J=2.93$), 6.57 (2H, d, $J=1.95$), 6.63 (1H, s), 6.71 (1H, t, $J=1.95$), 6.94 (2H, s); HRFABMS m/z 833.1548, Calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{88}\text{O}_{20}$ 833.1565 (M^++1).

IV. IR $\nu_{\max}$ (KBr) cm^{-1} 3400, 1621, 1486, 1206, 1155, 1123, 1046, 1009, 827; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ 5.76 (1H, d, $J=2.44$), 5.77 (2H, s), 5.94 (1H, t, $J=1.95$), 6.01 (2H, d, $J=1.95$), 6.06 (1H, d, $J=2.44$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) CH: δ 95.0, 95.3 (x2), 96.1 (x2), 97.5, 98.0, C: δ 124.6, 125.6, 152.0 (x2), 152.5, 153.6, 156.1, 156.3, 160.2 (x2), 162.3.

IV heptaacetate. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 2.03 (6H, s), 2.15 (3H, s), 2.24 (3H, s), 2.25 (6H, s), 2.27 (3H, s), 6.53 (1H, d, $J=2.44$), 6.56 (2H, d, $J=1.95$), 6.67 (1H, t, $J=1.95$), 6.92 (2H, s); HREIMS m/z 668.1379, Calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ 668.1377 (M^+).

15 μg 吸着区まで摂食阻害作用が認められた WMBu 部から分別された 1~10 の画分ではすべてに明らかな作用が認められ, 特に 6~10 ($P<0.01$) の作用が著しく強く, 1~5 ($P<0.05$) がそれらに次いだ。また, WMABu 部から分別された 4 種の画分では 4 ($P<0.01$) と 3 ($P<0.05$) に明らかな作用が認められた。WMH 部から分別された 1~7 の画分においては 7 ($P<0.01$) が最も強い作用を示し, 3~6 ($P<0.05$) も明らかに作用が認められ

た。7.5 μg 吸着区までと第 2 次画分段階までに最も強い作用があると考えられた WMAH 部から分別された 1~6 の画分では, 2 のみに作用が認められなかっただけで, 1, 3~6 ($P<0.01$) の 5 画分は極めて強い作用を示した。

以上のように第 3 次画分中の分離した各画分の極性が高くなるにつれて活性が強くなる傾向が認められた。

Sephadex LH-20 で分別した WMAc 部を除く各画分の $^1\text{H-NMR}$ を測定した。活性の認められたすべての画分は δ 5.7~6.6 にかけての芳香族プロトンの領域の吸収が圧倒的に優位を占め, 高磁場における吸収は殆ど存在しなかった。これらの事実は活性物質が WMAc 部におけるのと同様, フロログルシンの重合体であることを示唆するものであり, かつ, 重合度の高いものほど強い摂食阻害活性をもつものと考えられる。

従来, ポリフェノール化合物は, *Fucus vesiculosus* や *Ascophyllum nodosum* などのヒバマタ目褐藻に多量に含有されており, *Littorina littorea* や *Tegula funebris* などの植食性巻貝の摂食を阻害する主成分であることが明らかにされている。^{17,18)} また, コンブ科褐藻の中でも, アイスワカメの一種 *Alaria marginata* の孢子葉には栄養葉よりはるかに高いポリフェノール化合物の含有が認められ, 植食動物の摂食に対する成熟部位の化学的防御と推定されている。¹⁹⁾ したがって, ツルアラメも, コンブ科褐藻の中では例外的に多数のポリフェノール化合物, フロロタンニンを二次代謝産物として多量に生成, 蓄積することによってヒバマタ目褐藻やアイスワカメの一種と同様に植食動物の摂食に対して化学的に防御していると結論できる。

謝 辞

生物試験の実施に当たり, 試験材料を提供していただいた山形県水産試験場 本間仁一主任研究員, 徳島県水産試験場 小島 博増殖科長および福島県栽培漁業協会 志賀 操常務理事始め職員各位に深く感謝する。また, 2-phloroeckol や他のフロログルシンのオリゴマーのスペクトルデータを送っていただいた徳島文理大学薬学部 福山愛保博士に深謝する。本研究は農林水産省の大型別枠研究「バイオコスモス計画」の一環として行われた。記して関係各位に感謝の意を表す。

文 献

- 岡村金太郎: 日本海藻誌, 内田老鶴圃, 東京, p. 1-964 (1936).
- 酒井誠一: 日本誌, 28, 766-779 (1962).
- 菊地省吾, 桜井保雄, 佐々木 実, 伊藤富夫: 東北水研研報, 27, 93-100 (1967).
- 高橋稔彦: 石川県増殖創立記念研究報告, 1-6

- (1970).
- 5) 富田恭司: 北水試月報, **29**, 17-21 (1972).
 - 6) 浮 永久: 東北水研研報, **42**, 19-29 (1981).
 - 7) N. Uki, M. Sugiura, and T. Watanabe: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **52**, 257-266 (1986).
 - 8) 吉田昭喜知, 土屋文人, 金山笙子: 新潟水試村上支場研究報告, **2**, 1-9 (1969).
 - 9) K. Kurata, K. Shiraishi, T. Takato, K. Taniguchi, and M. Suzuki: *Chem. Lett.*, 1629-1632 (1988).
 - 10) K. Kurata, K. Taniguchi, K. Shiraishi, and M. Suzuki: *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1567-1570 (1989).
 - 11) K. Kurata, K. Taniguchi, K. Shiraishi, and M. Suzuki: *Phytochemistry*, **29**, 3453-3455 (1990).
 - 12) 白石一成, 谷口和也, 蔵多一哉, 鈴木 稔: 日水誌, **57**, 1591-1595 (1991).
 - 13) K. Sakata, T. Itoh, and K. Ina: *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 425-429 (1985).
 - 14) K. Sakata and K. Ina: *Nippon Suisan Gakkaishi*, **51**, 659-665 (1985).
 - 15) Y. Fukuyama, I. Miura, Z. Kinzyo, H. Mori, M. Kido, Y. Nakayama, M. Takahashi, and M. Ochi: *Chem. Lett.*, 739-742 (1985).
 - 16) K. W. Glombitza, M. Koch, and G. Eckhardt: *Phytochemistry*, **15**, 1082-1085 (1976).
 - 17) J. A. Geiselman and O. J. McConnell: *J. Chem. Ecol.*, **7**, 1115-1133 (1981).
 - 18) P. D. Steinberg: *Ecol. Monogr.*, **55**, 333-349 (1985).
 - 19) P. D. Steinberg: *Science*, **222**, 405-407 (1984).