魚類のカロテノイドとその代謝

松 野 隆 男*

1. はじめに

私は植物を研究対象とする天然有機化合物を研究していたが、1958年頃から棘皮動物、ナマコ類のサポニンに関する研究をやりだし、その過程で毒ナマコ、ニセクロナマコのピンク色の卵巣色素がカロテノイドの一種アスタキサンチン(3)**であることを認めた¹⁾。周知のごとくアスタキサンチンとはエビやカニの赤い色素である。平尾秀一博士(東海区水産研究所)による雑誌“自然”の“魚の色”(1960)²⁾は植物一辺倒の当時の天然物化学をやっていた者にとっては魅力的な報告であった。特に魚からえられたツナキサンチン(6)をはじめとする数種の新カロテノイドの美しい結晶写真は迫力があり動物成分研究への意欲をかりたててに十分であった。魚類によっても違うが、結晶1mg得るには約数10kgの魚体が必要である。植物成分と違って動物成分は微量の点でも研究上制約をうける。

すでに1937年、スイスのKarrerはビタミンA、B、Cやカロテノイドに関する研究でノーベル賞をとり、40数年前の私たちの大学での有機化学はKarrerの教科書が主流をなしていた。しかし、戦後においては十分研究しつくされていた単なる色素であるカロテノイドを今更、研究して何か特別に面白いことでもあるのかというような状況ではあった。

一方、九州大学理学部、山口勝博士により1957-1960年にかけて、カロテノイド分子の両端にあるイオン環のかわりにベンゼン環をもった新カロテノイド、レニエラテン、イソレニエラテンが海綿の一種、ダイダイイソカイメンより世界に先駆けて単離、構造決定された^{3), 4)}。

これは天然物有機化学の分野に動物成分として、またカロテノイドの研究分野に大きなインパクトを与えた。キンギョ、ニシキゴイ、タイ、ハマチなど

の体色鮮明化、サケ、マス類の筋肉の色揚げの問題としてカロテノイドを飼料に添加する試みが行われてきた。

現在約600種のカロテノイドが知られているがその1/10がいわゆるビタミンAの前駆体である。大部分を占めるその他のものは単なる色素であるとみなされていた。最もカロテノイドの生理機能⁵⁾に関しては保護色、婚姻色としての働きのほかに、その代謝産物が外敵に対する防御作用を発現するものもある。しかし、最も大きな役割はプロビタミンAとしての働きである。

しかし、最近になって今までどちらかというあまり省みられなかったカロテノイドの領域において、魅力的な生物活性に関する研究結果が次々と発表されてきた⁵⁾。

その一つが抗酸化作用である。アスタキサンチンはビタミンEの約1000倍の抗酸化作用がある。カロテノイドは生体内で発生する有害な活性酸素を消去し、生体防御の一端を担っている。今一つは抗腫瘍活性(治療および予防効果)が認められてきたことである。特に疫学的な方法で検討の結果、腫瘍に対する免疫活性を高める作用のあることが認められ⁵⁾、いよいよカロテノイドが脚光をあびてきた。

また動物におけるカロテノイド代謝には酸化的代謝⁶⁾のみが知られていたが、最近、私たちおよび東大、スイスの研究グループがそれぞれ独立して還元的代謝の存在することを認めた⁷⁾⁻⁹⁾。このことにより今まで単なる色素として認められていたカロテノイド中のキサントフィル類の一部がプロビタミンAになりうることがわかってきた。すなわちプロビタミンAの拡大解釈である。これは従来の栄養学説をくつつがえすものである。

因みに地球上に現存するカロテノイド総量は約1

*Takao MATSUNO, 京都薬科大学天然物化学教室(〒607 京都市山科区御陵中内町5)

** () の数字は図3の化合物番号

億トンである。また海洋では植物プランクトンは1年間に約400億トンの有機化合物を生産する。その0.1%に相当する4000万トンがカロテノイドである。その代表的なカロテノイドは褐藻類が主成分として含んでいるフコキサンチン、赤潮の赤色の本体であるペリジニンなどである。

一方、陸上においては緑葉植物に含まれるビオラキサンチン、ネオキサンチン、ルテイン(2)が代表的なカロテノイドであり、これらに次いで β -カロテン(1)、ゼアキサンチン(7)などがある。

一般に進化レベルの低い生物(海綿、腔腸動物)には構造上ユニークなものが多数存在し興味深い。本稿においては水産動物、特に魚類に限定してそのカロテノイドの分布と代謝について私たちの研究を中心に述べる。

2. カロテノイドの分類と構造

胆汁色素、プテリジン類、メラニン、ヘム色素などとともにカロテノイドは動物、植物、菌類に広く分布している生体色素である。

一般にカロテノイドはテトラテルペンに所属し炭素数が40である。また炭素数40以上のものを高級カロテノイド、40より少ないものにアポカロテノイド、ノルカロテノイドなどがある。炭素数20になるとビタミンAなどのいわゆるレチノイドである。炭素の数で分類する場合と組成元素で分類する場合がある。いわゆるC、Hのみからなる炭化水素はカロテン(carotene)と呼ばれる。今一つはC、H以外にOを含んでいるものをキサントフィル(xanthophyll)と呼ぶ。図1に示したごとくカロテノイドは構造上共役二重結合が9個のポリエン鎖が中央にありその両端に β 、 ϵ 、 γ 、 κ 、 ψ 、 ϕ 、 χ などの基本的な末端グループが結合して種々の炭化水素ができる。 β -エンドグループが両方にあるものは β 、 β -カロテンと呼ばれる。慣用名は β -カロテンである。カロテノイドの大部分が自然界から分離されているので動、植、微生物の学名にちなんだ化合物名が多い。

3. 魚類のカロテノイド

現在、地球上の魚の種類は約12000種といわれている。日本の魚の種類は約2000種である。魚類の系統分類に関しては、ニシン魚群→中性魚群→スズキ魚群の如く、進化レベルの低いものから高いものへと一本の線で結ぶ考え方もあったが、現在では図2

に示したようなGreenwoodらの推定系統樹¹⁰⁾が専ら用いられている。魚類のカロテノイドに関してはGoodwin¹¹⁾、MatsunoおよびHirao¹²⁾の著書を参照されたい。魚類カロテノイドは一般に体表皮および卵に存在するがサケ科魚類では筋肉に存在する。私が魚のカロテノイド研究をやりだした1975年頃は一般に魚類のカロテノイド^{13), 14)}としては β -カロテン、ルテイン、アスタキサンチン、 α -および β -ドラデキサンチン(4)(5)、ツナキサンチンなどがその代表的なものであった。ツナキサンチンは平尾らによりマグロから初めて分離、命名された¹⁵⁾。 α -ドラデキサンチンは片山らによりキンギョから分離、構造決定された¹⁶⁾。これに関しては独立して秦ら¹⁷⁾によっても研究されていた。赤魚の赤色の本体はアスタキサンチン、黄色魚ではルテイン、また淡水魚に特徴的なカロテノイドはルテイン、海産魚の特徴的なカロテノイドはツナキサンチンであると平尾らにより報告されていた¹⁵⁾。魚類のカロテノイドは海綿や節足動物などとともに最もよく研究されているものである。また魚類のカロテノイド研究に関しては日本の研究者に負うところが大きい。海産魚に特徴的なカロテノイドはツナキサンチン、淡水魚に特徴的なカロテノイドはルテインであるなら、淡水と海水のまじわる汽水域の魚類ではどうかということに私は興味をいだき、ハゼ科(マハゼ、チチブ、アゴハゼ、アシシロハゼ、カワアナゴ、ボウズハゼ、チチブモドキなど)に着目し、研究の結果、主成分としてツナキサンチン、ルテインおよびゼアキサンチンを認めた。すなわち汽水域に生息するハゼ科魚類には海産型カロテノイドとされていたツナキサンチンと淡水型カロテノイドの代表であるルテインとその他にゼアキサンチンを主成分として認めた¹⁸⁾。

一方、同じハゼ科に属する淡水魚のヨシノボリ¹⁸⁾ではルテインとゼアキサンチンが等量(42%)存在していたので淡水魚の代表的カロテノイドはルテイン以外にゼアキサンチンも追加しなければならないと考えた。また淡水魚のヨシノボリには海産型カロテノイドのツナキサンチンが少量認められたことは興味深い。

また棘鱗上目、タイワンドジョウ目に属する淡水魚カムルチー¹⁸⁾は海産型カロテノイドとされているツナキサンチンを主成分(35%)として含んでいたことにヒントを得て、私たちはツナキサンチンは海産、淡水産、汽水産などの環境要因によるよりはむしろ遺伝的要因すなわち系統分類の方が優先するの

図1 カロテノイドの構造

図2 真骨魚類の推定系統樹

図3 魚類の代表的カロテノイド

ではないかと考えるに至った。そこで、棘鰭上目に属する魚類中、淡水魚12魚種(トミヨ、ハリヨ、カダヤシ、ヒメダカ、カジカ、ウツセミカジカ、フラミンゴ、ブルーギル、テラピア、オヤニラミ、イサザ、ドンコ)に着目し研究の結果^{(18), (19)}、海産型カロテノイドとされていたツナキササンチンがこれら淡水魚にすべて主成分として含まれていた。したがって、海産、汽水産、淡水産とは関係なくツナキササンチンは棘鰭上目に共通の代表的カロテノイドであると推定するに至った。棘鰭上目に属する淡水魚ではツナ

キササンチン、ルテイン、ゼアキササンチンが主成分でそれらについてディアトキササンチン(8)、アロキササンチン(9)などが認められた。またテラピアより主成分として珍しいレトロタイプのカロテノイド、ロドキササンチン(12)を魚類より初めて分離した⁽¹⁹⁾。

ツナキササンチンは理論上10種の立体異性体(ツナキササンチンA, B, C, D, E, F, G, H, I, J)が存在するが、従来はこれら異性体の混合物のままツナキササンチンとして扱われていた。私たちは光学異性体分離用カラムを用いる高速液体クロマト

グラフィーによって最近ようやく各異性体の分離に成功している²⁰⁾。本稿ではその中の代表的なツナキサンチンA, B, Cの3種を図3に示した。

またルテインにも理論上8種の立体異性体が存在するが現在ではその中の5種(ルテインA, B, D, F, G)までが分離証明されているのみである^{21), 22)}。

アスタキサンチンおよびゼアキサンチンにもそれぞれ理論的には3種の立体異性体が存在する。魚類よりえられたアスタキサンチンおよびゼアキサンチン画分より光学異性体分離用カラムを用いる高速液体クロマトグラフィーによってそれぞれの異性体の分離に成功している^{23), 24)}。

以下、真骨魚類の推定系統樹にしたがって代表的魚類のカロテノイドについて要約する。

1) 骨鰓上目

コイ目、コイ科 代表的淡水魚であるコイ科27魚種の主成分はルテイン、ゼアキサンチン、アロキサンチン、 α -および β -ドラデキサンチン、アスタキサンチンなどである¹⁸⁾。その中でも17魚種までに20-87%に及ぶアロキサンチンの存在はコイ科魚類の特徴と考えられる。故に骨鰓上目、コイ目、コイ科に属する淡水魚においては、同じ淡水魚でもツナキサンチンを主成分として含む棘鱗上目に属するものとは全く趣を異にし比較生化学的に興味深い。

ナマズ目、ナマズ科 マナマズ、ビワコオオナマズ、イワトコナマズより私たちは一連の新カロテノイドを分離、構造決定した^{25), 26)}。主成分は学名にちなんでパラシロキサンチン(11)と命名した。ポリエン鎖の7, 8位の二重結合が飽和されているユニークな構造をもつものである。

2) 原棘鱗上目

サケ目、キュウリウオ科、シラウオ科 主成分はゼアキサンチンで41~93%に及ぶ。ツナキサンチンは存在しない¹⁸⁾。

最近キュウリウオ科のアユより私たちはアポカロテノイド、ガロキサンチン(13)の存在を認めた²⁷⁾。後で述べるブラックバスよりえられたアポカロテノイド、ミクロプテロキサンチンI, II(14)(15)²⁸⁾ともに魚類よりえられたアポカロテノイドの最初の例である。

サケ目、サケ科 サケ科、イワナ属のイワナ、サケ属のヤマメ、アマゴ、ニジマスでは主成分はルテインとゼアキサンチンでツナキサンチンは認められない¹⁸⁾。

イワナ、オシヨロコマ、ヤマメなどより β -カロ

テン-2-オール(16)の存在を認めた²⁹⁾。好んで水生昆虫を捕食するこれらの魚種より今まで魚類中に認められていなかった β -カロテン-2-オールの存在を認めたことは化学生態学的観点から興味あるものである。

上述の淡水魚に比べてサケ科の場合には一般的にカロテノイドの種類が多くパターンが複雑である。ツナキサンチンを含むものと含まぬものとがある。特にシロサケからは主カロテノイド(29%)として新エポキシカロテノイドが分離され、私たちによってサルモキサンチン(17)と命名、構造決定された³⁰⁾。サルモキサンチンはその他ギンザケ(15.7%), ビワマス(20.0%), ヒメマス(5.6%)からも単離されている。

3) 棘鱗上目

私たちはスズキ型魚類においては海産、汽水産、淡水産の如何をとわず、すべてツナキサンチンがこのグループを代表する chemical indicator になるという仮説をたてた。これを実証するためにスズキ型魚類、棘鱗上目のスズキ目、カサゴ目、フグ目、ワニギス目、トウゴロイワシ目に属する24魚種(海産魚21種、淡水魚3種)について検討の結果、これらは殆ど同じカロテノイドパターンを示した^{18), 31)}。すなわち β -カロテン、ツナキサンチン、ルテイン、ゼアキサンチン、ディアトキサンチン、アロキサンチン、アスタキサンチン、 α -ドラデキサンチンよりなることを認めた。またすべての魚種に主成分としてツナキサンチンの存在を認めた。よってスズキ型魚類に含まれるカロテノイドに関してはツナキサンチンがこのグループを代表する chemical indicator である。

4) 側棘鱗上目

タラ目 スケトウダラも棘鱗上目の魚種と同様のカロテノイドパターンを示し、ツナキサンチンが主成分(60%)である。

5) ニシン上目

ニシン目 ニシン目魚類のカロテノイドに関しては主成分としてツナキサンチンを含むものと、ツナキサンチンを含まず主成分がゼアキサンチンであるものとに二大別できる¹⁸⁾。

6) 骨咽上目

オステオグロッサ目 アロワナはゼアキサンチン(33%)が主成分である。これに次いでツナキサンチン(24%)およびルテイン(21%)が認められる¹⁸⁾。

7) カライワシ上目

ウナギ目 ニホンウナギの主成分はゼアキサンチ

図5(上) テラピアにおける
(3R, 3'R)-セアキサンチンお
よびルテインAの代謝

図6(左) テラピアにおけるア
スタキサンチンのキラルの変換

図7(左) マナマズにおけるカロテノイド
の還元的代謝

図8(上) サケ, ニジマスにおけるカロテ
ノイドの還元的代謝

図9 プリ、トビウオ、シイラなどの海産魚卵における還元的カロテノイド代謝

インAが魚体内で代謝されてルテインBになることを認めている。一般に魚類のルテイン画分においてはルテインAよりルテインBが多い。

2) レトロ化を伴う酸化的代謝 テラピアの飼育実験でゼアキサンチン(7-A)を投与飼育すると、酸化的に代謝されてロドキシサンチンになることを認めている³³⁾。

3) β-エンドグループからε-エンドグループへの変換 図5に示した如く淡水魚テラピアにおいてゼアキサンチンよりツナキサンチンAへ、ルテインAよりルテインD、ツナキサンチンAおよびツナキ

サンチンFへの代謝が認められた³⁴⁾。これらの代謝には、β-エンドグループからε-エンドグループへの変換が認められる。ゼアキサンチンからルテインDおよびルテインFへの環の変換を伴う代謝は後に述べる海産魚プリ、トビウオ、シイラにおいても認められている⁷⁾。

4) キラルの変換 テラピアにおけるアスタキサンチンのキラルの変換を図6に示した。アスタキサンチンの3種の立体異性体が中間体として唯一種の(3S, 3'S)-アスタキサンチンに収斂してから、さらに還元されて(3R, 3'R)-ゼアキサンチンに至る代

図11 ブラックバスにキサントフィルを投与飼育後の肝臓中のレチノイド量とその組成

証明に乏しい状況である。しかし、これを支持する研究結果も最近でてきている^{27), 28)}。

9) キサントフィル類よりレチノイドへの代謝³⁵⁾
β-エンドグループを持たないキサントフィル類は今まで、全く役に立たない単なる色素として軽視されてきた。自然界に最も広くしかも多量に存在している代表的なキサントフィルであるアスタキサンチン、ルテイン、ゼアキサンチン、ツナキサンチン、カンタキサンチンなどを魚類に投与する飼育実験の結果より、これらのキサントフィル類がレチノイドに代謝されることが最近私たちの研究の結果明らかになった³⁵⁾。構造上β-エンドグループを持たないある種のキサントフィル類でもレチノイド前駆体になるという拡大解釈ができるようになった。これにはβ-エンドグループの4位のケト基のメチレン基への還元的代謝が近年明らかになったことも大いに寄与している。

淡水魚3種、すなわちブラックバス、テラピア、アユおよび海産魚ブリを用いた飼育実験の結果より明らかになったキサントフィル類のレチノイドへの代謝について説明する。

図12 テラピアにβ-カロテンおよびキサントフィルを投与飼育後の肝臓中のレチノイド量とその組成

①ブラックバス： カロテノイドおよびレチノイドを含まない配合飼料だけで飼育するコントロール区とカロテノイドとレチノイドを配合飼料から除いたものにβ-カロテンおよびキサントフィル類すなわちカンタキサンチン、アスタキサンチン、ゼアキサンチン、ルテインを加えた各試験区の投与飼育実験をおこない一定期間飼育の後に取り上げて肝臓中のレチノイドをチェックする。試験区とコントロール区とのレチノイド含量を比較したものが図11である。カンタキサンチン区をみた場合カンタキサンチンはC4, C4'にケト基が2個存在する簡単なβ-カロテン誘導体でこれはブラックバスの生体中で>C=Oがメチレン基にまで還元的代謝をうけてβ-カロテンになる。そのβ-カロテンは当然レチノールにまで代謝される。ところが生成したレチノールはブラックバスの場合にはさらに酸化されてほとんど大部分が3-デヒドロレチノールになることがわかった。またアスタキサンチン、ゼアキサンチン、ルテイン投与区もすべて図11に示す如くレチノイド画分の大部分が3-デヒドロレチノールに代謝されている。各試験区ともコントロール区と比較して有意の

図13(左) アユにβ-カロテンおよびキサントフィルを投与飼育後の肝臓中のレチノイド量とその組成

図14(上) 魚類におけるキサントフィル類よりレチノイドへの代謝

差でレチノイドに代謝されていた。

ブラックバスにアスタキサンチンを与えると還元的代謝をうけてツナキサンチンになる。これが3-デヒドロレチノールにまで代謝されるが、その中間代謝産物と考えられる新アポカロテノイド(ミクロプテロキサンチンIおよびII)がえられていることはカロテノイドのレチノイドへの代謝におけるeccentric cleavage説をサポートするもので非常に興味深い点である。

②淡水魚：テラピア； テラピアの場合も上述のブラックバスと同様に飼育実験を行なった(図12)。β-カロテンとカンタキサンチンは同様にレチノイドに代謝されるが、β-カロテンの方が吸収及び転換率も良好である。カンタキサンチンは還元的代謝をうけてβ-カロテンへてレチノールに代謝される。生成したレチノールがβ-カロテン区と同様に一部は酸化されて3-デヒドロレチノールになる。アスタキサンチン、ゼアキサンチン、ルテイン、ツナキサンチンなどのキサントフィル類はすべてまず3-デヒドロレチノールに代謝され、その一部がさらにレチノールにまで還元されると考えられる。レチノイド画分の組成をみると3-デヒドロレチノールの

方がレチノールより多い。淡水魚の肝臓には3-デヒドロレチノールが一般に多く含まれている。しかし、これは魚種特異性によるもので、上述したブラックバスではレチノイド画分はどのキサントフィル投与区もほとんど3-デヒドロレチノールで占められレチノールは微量であった²⁸⁾。

③アユ： 図13に示したごとく、レチノイド画分はどの試験区においても肝臓中のレチノールが激増する。β-カロテン投与区は当然好収率でレチノールに代謝される。そして少量の3-デヒドロレチノールが認められる。これは生成したレチノールから3-デヒドロレチノールへの酸化的代謝の結果である。カンタキサンチン区では還元的に代謝されてβ-カロテンになるからβ-カロテン区の場合と同様に解釈できる。β-クリプトキサンチン、アスタキサンチン、ゼアキサンチン、ルテインなどのキサントフィル類投与区では図13に示した如く、まず3-デヒドロレチノールに代謝され、その大部分がさらに還元されてレチノールになると考えられる。従来レチノールから3-デヒドロレチノールへの酸化的代謝は知られていたが、3-デヒドロレチノールからレチノールへの今まで見つかっていなかった逆の還元的代謝

図15 プリ卵における餌料中アスタキササンチンの受精、発生およびふ化時の動態

が、テラピアの場合と同様にアユの場合にも存在していることがわかった。テラピアおよびアユ、特にアユのレチノイド画分ではレチナールが組成の点で3-デヒドロレチナールをはるかに上回って海産魚のタイプを示すことは比較生化学的に面白い。

以上を要約したのが図14である。

④海産魚プリ： プリの場合には卵におけるカロテノイドの代謝をみた。プリにオキアミを与えて飼育する。オキアミを与えることはカロテノイド的にはアスタキササンチンを与えることに等しい。この餌料で飼育してから次にゴナトロピンを注射して排卵を促進させる。未成熟卵と成熟卵に分ける。成熟卵に精子をかけて受精させた受精卵、受精後1日の卵、2日後の卵（発眼卵）、最終的には稚魚、以上6つの試験区についてカロテノイドおよびレチノイドの検索を行なった結果は図15に示したごとくである。

各試験区は2つの棒グラフに分かれていて左がカロテノイド含量および組成である。右はレチノイド含量と組成を示した。未成熟卵から成熟卵の段階でカロテノイドは増加する。それと呼応してレチノイドも激増する。カロテノイド組成をみると、アスタキササンチンを主成分とするオキアミを与えればアス

タキササンチンが卵に検出されていはいはずだが、いわゆる還元的代謝の結果β-カロテン-3, 4, 3'-トリオールおよびゼアキササンチンなどの中間代謝産物が主成分として認められる。アスタキササンチンは少量認められるのみである。ツナキササンチンが少量認められているのは投与したアスタキササンチンの還元的代謝による。卵は化学物質の出入りのない閉鎖系であるので代謝系をみるのに好適の材料である。受精卵の段階になるとドラマチックにレチノイドもカロテノイドも激減する。そして受精から発生への過程とともにいづれも減少していく。各ステージにおけるレチノイド画分をみると3-デヒドロレチナール（卵の場合には肝臓の場合とは異なりアルデハイドの形で存在）が多量に含まれている。成熟卵の受精から発生の進行とともに3-デヒドロレチナールが減少し、レチナールが逆に増加する。これは3-デヒドロレチナールよりレチナールへの還元的代謝でありプリ卵で初めて証明された。以上のプリ卵における研究結果は、キサントフィル類の一種、アスタキササンチンが還元的に代謝され、受精、発生の過程に重要な役割を演じていることを強く示唆している。

5. おわりに

魚類はカロテノイドを *de novo* 合成できない。したがって、魚類カロテノイドはすべて餌由来のものである。魚類カロテノイドの中でも主成分として広く一般に存在する代表的なものはアスタキサンチン、 α -ドラデキサンチン、ルテイン、ゼアキサンチン、アロキサンチン、ツナキサンチンなどである。またサルモキサンチンはサケ科に、パラシロキサンチンはナマズ科に、ロドキサンチンはテラピアにのみ特有の主カロテノイドである。

スズキ型魚類においては海産、淡水産、汽水産の如何をとわず主成分としてツナキサンチンが存在しスズキ型魚類の chemical indicator になる。

魚類におけるカロテノイド代謝には従来酸化代謝のみが知られていたが最近になって還元的代謝系の存在することが認められた。そして今まで唯単なる色素とみなされていた多数のキサントフィル類の中で、自然界において広範囲にわたり、しかも多量に存在しているルテイン、ツナキサンチン、アスタキサンチン、ゼアキサンチンなどが魚類においてレチノイドに代謝されることが私たちの研究結果より認められた。このことは従来の栄養学説をくつがえすものである。また3-デヒドロレチノール(3-デヒドロレチナール)よりレチノール(レチナール)への還元的代謝も最近わかってきた。

ブラックバスおよびアユにおいてカロテノイドよりレチノイドに至る中間代謝産物と考えられるアポカロテノイド、ミクロプテロキサンチンI、IIおよびガロキサンチンが分離された。これはカロテノイドのレチノイドへの代謝において *eccentric cleavage* により生成するアポカロテノイドがレチノイドの前駆体になることを示唆するものである。従って魚類におけるアポカロテノイドが今後注目されるものと思われる。

文 献

- 1) Matsuno, T., Ishida, T., Ito, T. & Sakushima, A.: *Experientia*, 25, 1253 (1969)
- 2) 平尾秀一: *自然*, 5, 74-76 (1960)
- 3) Yamaguchi, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 978-983 (1957)
- 4) Yamaguchi, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 51-55 (1958)
- 5) 松野隆男, 幹渉: *化学と生物*, 28, 219-227 (1990)
- 6) 松野隆男: *栄養学雑誌*, 47, 219-232 (1989)
- 7) Matsuno, T., Katsuyama, M., Maoka, T., Hirono, T. & Komori, T.: *Comp. Biochem. Physiol.*, 80B, 779-789 (1985)
- 8) Miki, W., Yamaguchi, K., Kounosu, S., Takane, T., Satake, M., Fujita, T., Kuwabara, H., Shimeno, S. & Takada, M.: *Comp. Biochem. Physiol.*, 80B, 195-201 (1985)
- 9) Schiedt, K., Leuenberger, F. J., Vecchi, M. & Glinz, M.: *Pure Appl. Chem.*, 57, 685-692 (1985)
- 10) 岩井 保: *科学*, 43, 495-500 (1973)
- 11) Goodwin, T. W.: *The Biochemistry of Carotenoids Vol. II/ Animals*, 2nd ed. Chapman and Hall (1984)
- 12) Matsuno, T. & Hirao, S.: *Marine Carotenoids*. In *Marine Biogenic Lipids, Fats, and Oils*, Vol. I (Ackman, R. G., ed.) CRC Press, pp. 251-388 (1989)
- 13) 平尾秀一: *日水誌*, 33, 886-871 (1967)
- 14) Florkin, M. & Scheer, B. T.: *Chemical Zoology*, VIII, Academic Press, pp. 514-521 (1974)
- 15) 平尾秀一, 山田充阿弥, 菊池 嶺: *東海水研報*, 16, 53-58 (1957)
- 16) Katayama, T., Yokoyama, H. & Chichester, C. O.: *Int. J. Biochem.*, 1, 438-444 (1979)
- 17) Hata, M. & Hata, M.: *Int. J. Biochem.*, 2, 11-19 (1971)
- 18) 松野隆男: *水産動物のカロテノイド*, 淡水魚, 23-40 (1978)
- 19) 松野隆男, 勝山政明: *日水誌*, 45, 1533-1538 (1979)
- 20) Ikuno, Y., Maoka, T., Shimizu, M., Komori, T. & Matsuno, T.: *J. Chromatogr.*, 328, 387-391 (1985)
- 21) Matsuno, T.: *Pure Appl. Chem.*, 57, 659-666 (1985)
- 22) Matsuno, T., Maoka, T., Katsuyama, M., Hirono, T., Ikuno, Y., Shimizu, M. & Komori, T.: *Comp. Biochem. Physiol.*, 85B, 77-80 (1986)
- 23) Matsuno, T., Maoka, T., Katsuyama, M., Ookubo, M., Katagiri, K. & Jimura, H.: *Bull.*

- Jap. Soc. Sci. Fish., 50, 1589-1592 (1984)
- 24) Maoka,T., Arai,A., Shimizu,M. & Matsuno, T.: Comp. Biochem. Physiol., 83B, 121-124 (1986)
 - 25) Matsuno,T., Nagata,S. & Kitamura,K.: Tetrahedron Letters, 4601-4604 (1976)
 - 26) Matsuno,T.: Animal carotenoids. In CAROTENOIDS: Chemistry and Biology (Kriszsky,N., Mathews-Roth,M.M. & Taylor,R.F., ed.) Plenum pp59-74 (1990)
 - 27) 松野隆男 : 未発表データ
 - 28) Matsuno,T., & Yamashita,E.: 9th Int. Symp. on Carotenoids (1990)
 - 29) 松野隆男, 真岡孝至, 坂口茂樹 : 日水誌, 46, 1527-1531 (1980)
 - 30) Katsuyama,M., Maoka,T. & Matsuno,T.: 9th Int. Symp. on Carotenoids (1990)
 - 31) 松野隆男, 勝山政明 : 日水誌, 42, 645-649 (1976)
 - 32) Czezugha,B.: Acta Hydrobiol., 17, 311-317 (1975)
 - 33) 松野隆男, 勝山政明 : 日水誌, 48, 1491-1493 (1982)
 - 34) Katsuyama,M. & Matsuno,T.: Comp. Biochem. Physiol., 90B, 131-139 (1988)
 - 35) Matsuno,T.: Pure Appl. Chem., 63, 81-88 (1991)
 - 36) Olson,J.A.: J. Nutr., 119, 105-108 (1989)