オホーツク海のホタテガイ赤橙色貝柱における一般成分および赤色色素の同定と抗酸化作用について

成田 正直,^{1*} 眞岡 孝至,² 蛭谷 幸司,³ 西野 輔翼⁴

(2012 年 6 月 29 日受付, 2012 年 8 月 28 日受理)

¹地方独立行政法人北海道立総合研究機構網走水産試験場, ²財団法人生産開発科学研究所,

³地方独立行政法人北海道立総合研究機構中央水産試験場, ⁴立命館大学総合理工学研究機構

Characteristics of chemical constituents and red pigment of orange adductor muscle of scallop *Mizuhopecten yessoensis* in the Okhotsk Sea and anti-oxidative activity of the pigment

MASANAO NARITA,^{1*} TAKASHI MAOKA,² KOHJI EBITANI³ AND HOYOKU NISHINO⁴

¹Hokkaido Research Organization Abashiri Fisheries Research Institute, Monbetsu, Hokkaido 094-0011,

²Research Institute for Production Development Sakyo, Kyoto 606-0805, ³Hokkaido Research Organization Central Fisheries Research Institute, Yoichi, Hokkaido 046-8555, ⁴Ritsumeikan University Research Organization of Science and Engineering, Kusatu, Shiga 525-8755, Japan

Ordinary, adductor muscle of scallop is white or light yellow, but orange adductor muscle, which is a color variant, rarely occurs. This paper describes the chemical components of orange adductor muscle and the anti-oxidative activity of the pigment contained in orange adductor muscle in the Okhotsk Sea. With regard to chemical components, moisture, crude protein, crude ash, glycogen and free amino acid, there were no significant differences between orange adductor muscle and ordinary adductor muscle. The main pigment of orange adductor muscle was identified by UV-visible, MS, ¹H and ¹³CNMR spectral data as pectenolone, which is a carotenoid widely distributed in marine shellfish. Pectenolone showed anti-oxidative activity. This activity was slightly weaker than that of astaxanthin but stronger than that of β -carotene. Thus, we concluded that pectenolone contained in orange adductor muscle is an effective pigment of carotenoid.

キーワード：貝柱, カロテノイド, 抗酸化作用, ペクテノロン, ホタテガイ

ホタテガイ *Mizuhopecten yessoensis* の貝柱は通常、白色または薄い黄色であるが、オホーツク海のホタテガイには稀に赤橙色の貝柱が認められる。加工・流通業者からは「赤玉」と呼ばれるこの貝柱は、鮮やかな色調が目立つためか、網走水産試験場にも毎年数件、問い合わせがある。問い合わせ元は水産加工業者や流通業者だけでなく、学校給食関係者や新聞社等、多分野に渡っている。問い合わせ内容の多くは、赤橙色の原因や通常の貝柱との成分の違い、喫食上の安全性、機能性成分の有無についてである。

赤橙色貝柱の存在は以前から知られており、過去に色調の測定や発生頻度の調査が行われた例がある。^{1,2)} また、赤橙色貝柱の発生は日本だけでなく、中国でも報告されている。³⁾ 著者らは、知見の少ない赤橙色貝柱の化

学的性状を明らかにするために、北海道オホーツク海域で水揚げされたホタテガイの冷凍貝柱製品（玉冷）を試料として、赤橙色貝柱の成分調査および色素の同定を行った。また、色素の抗酸化作用について評価し、いくつかの知見を得たので報告する。

試料および方法

ホタテガイ冷凍貝柱製品 試験試料は、猿払村漁業協同組合が2009年の春季（4、5月）および夏季（8月）に水揚げしたホタテガイを原料として製造した冷凍貝柱製品を用いた（Fig. 1）。分析に際しては、加工工程で冷凍貝柱の表面に付着したグレーズ（氷の膜）を、温湯中で除去して用いた。グレーズ除去後の重量は、春季の赤橙色貝柱 21.9 ± 0.4 g、通常貝柱 20.5 ± 0.2 g、夏季の

Fig. 1 Appearance of orange adductor muscle (a), appearance of normal adductor muscle (b). Cross-section of orange adductor muscle (c), cross-section of normal adductor muscle (d). Bar: 1 cm.

赤橙色貝柱 25.6 ± 1.4 g, 通常貝柱 25.5 ± 0.8 g であった (平均値 $\pm$ 標準偏差, $n=5$)。

ホタテガイ貝柱の成分分析 赤橙色貝柱および通常貝柱を包丁で細切し, 成分分析に供した。水分は 105°C 常圧乾燥法, 粗タンパク質はミクロケルダール法, 粗灰分は 550°C 直接灰化法で行った。グリコーゲンの分析は次のように行った。貝柱組織 2 g に 30% 水酸化カリウム 4 mL を加え電熱器上でタンパク質を加熱溶解した後, 66% エタノール下でグリコーゲンの沈殿を得た。遠心分離後, 沈殿を水で溶解して 100 mL に定容し適宜希釈後, アンスロン硫酸法による比色定量法で求めた。⁴⁾ 遊離アミノ酸は 80% エタノールで抽出後, HPLC によるニンヒドリン法にて分析した。a* 値は色彩色差計 (ミノルタ CR-300) で測定した。アセトン抽出物は, 細切したホタテ貝柱 8 g を 40% アセトンでホモジナイズして脱水した後, 99.5% アセトンにて色素を 3 回抽出し 25 mL に定容した。この抽出液の最大吸収波長である 480 nm における吸光値を測定した。

色素の分離と同定 赤橙色貝柱の色素はカロテノイドの可能性が考えられたため, 貝柱 3 kg から色素をアセ

トンで抽出, 抽出液をヘキサン-エーテル (1:1) 溶液と水で分配した。ヘキサン-エーテル層を減圧下で濃縮, 乾固した。赤色残渣をシリカゲルクロマトグラフィーによってそれぞれの色素成分に分画した。アセトン-ヘキサン (3:7) で溶出した赤色フラクションを濃縮して主色素ペクテノロン (1) を得た。続いてアセトン-ヘキサン (8:2) で溶出した分画を HPLC (Cosmosil 5SL-II, アセトン-ヘキサン (3:7), 検出波長 450 nm) さらに分画してジアトキサンチン (2) とアロキサンチン (3) を得た。

カロテノイドの同定は UV-Vis, FAB-MS, NMR スペクトルによった。^{5,6)} UV-Vis は U-2001 (日立) を用いエーテル (Et_2O) 溶液で, FAB-MS は *m*-ニトロベンジルアルコールをマトリックスとして JMS-HX 110A (JEOL) で, ^1H NMR (500 MHz) および ^{13}C NMR (125 MHz) は UNITY INOVA 500 (Varian) を用いてテトラメチルシラン (TMS) を内部標準として重クロロホルム (CDCl_3) 溶液で測定した。

カロテノイド色素の定量は吸光度法によった。総カロテノイド含量の定量には分子吸光係数として $E_{\text{cm}}^{1\%} = 2,100$ を用いた。ペクテノロン (1) の定量には分子吸光係数として $E_{\text{cm}}^{1\%} = 2,100$ を, ジアトキサンチン (2) とアロキサンチン (3) の定量には $E_{\text{cm}}^{1\%} = 2,400$ を, それぞれ用いた。⁷⁾

色素の抗酸化作用 抗酸化作用の測定は寺尾らの方法^{8,9)}に従い, 脂質過酸化抑制作用の測定によって検討した。すなわち, 0.1 M リノール酸メチルの *n*-ヘキサン-2-プロパノール (1:1) 溶液 1 mL にカロテノイドの 2 mM メタノール溶液 0.1 mL を加え, 37°C で 5 分間インキュベートした後, 0.1 mL の 100 mM 2,2'-アゾビス 2,4-ジメチルバレノニトリル (AMVN) の *n*-ヘキサン溶液を加え, 37°C でインキュベートした。コントロール区にはカロテノイドの代わりに 0.1 mL メタノールを加えた。一定の間隔で生成したリノール酸メチル過氧化物 (LOOH) の量を HPLC で測定した。LOOH 含量は HPLC にて固定相シリカゲル, 移動相 2-プロパノール-*n*-ヘキサン (1:99), 流速 1.0 mL/min, 検出 235 nm で測定した。なお, 本研究では赤橙色貝柱から抽出したペクテノロンと共にポジティブコントロールとして主色素の他にアスタキサンチンと β -カロチンを用いて, 抗酸化作用の強さを比較した。アスタキサンチンおよび β -カロチンはディー・エス・エムジャパン株式会社 (DSM) から供与された標品を用いた。

結 果

赤橙色貝柱の発生率 オホーツク海沿岸に位置する 3 漁業協同組合で調査を行ったところ, 冷凍貝柱製品における赤橙色貝柱の発生率は A 漁業協同組合 0.12% (調

査総数は冷凍貝柱製品で 10,455 トン), B 漁業協同組合 0.16% (同 7,523 トン), C 漁業協同組合 0.49% (同 887 トン) で, これら 3 漁業協同組合延べ 21 年間の平均は 0.15% であった (Table 1)。

Table 1 Percentage of orange adductor muscle

	Factory of Fishery Cooperative			Total
	A	B	C	
Investigation year	1996–2007	2005–2007	2005–2010	1996–2010
Total weight of adductor muscle (tone)	10,455	7,523	887	18,865
Percentage of orange adductor muscle (%) [*]	0.12	0.16	0.49	0.15

^{*} Percentage of orange adductor muscle means the weight of orange adductor muscle in the total weight of adductor muscle produced at a frozen scallop adductor muscle factory of the Fishery Cooperative.

赤橙色貝柱の成分分析 春季の赤橙色貝柱の水分は $77.5 \pm 0.8\%$, 粗タンパク質は $16.7 \pm 0.5\%$, 粗灰分は $1.3 \pm 0.1\%$, グリコーゲンは $3.9 \pm 0.7\%$ であった。これらの値は通常貝柱の値と比較して有意な差がみられなかった (*t*-test, $p < 0.05$)。夏季の赤橙色貝柱の水分は $76.9 \pm 0.8\%$, 粗タンパク質は $17.9 \pm 0.2\%$, 粗灰分は $1.3 \pm 0.0\%$, グリコーゲンは $3.1 \pm 0.9\%$ であった。夏季も春季と同様に, 赤橙色貝柱と通常貝柱の間に有意な差はみられなかった (Table 2)。

春季における赤橙色貝柱の遊離アミノ酸総量は 2,925 mg/100 g であった。主なアミノ酸はグリシン, タウリン, アラニン, アルギニン, グルタミン酸で, これら 5 種のアミノ酸で全体の約 95% を占めた。通常貝柱の遊離アミノ酸も, ほぼ同様の総量と組成を示し, 有意な差はみられなかった。夏季における赤橙色貝柱の遊離アミノ酸総量は 2,400 mg/100 g と春季に比べやや低かったが, 赤橙色貝柱と通常貝柱の間に, 総量, 組成ともに有意な差はみられなかった (Fig. 2)。

Table 2 The proximate composition of orange adductor muscle and normal adductor muscle

Season	Adductor muscle	Moisture (%)	Crude protein (%)	Crude ash (%)	Glycogen (%)
Spring ^{*1}	Orange	77.5 ± 0.8	16.7 ± 0.5	1.3 ± 0.1	3.9 ± 0.7
	Normal	77.1 ± 0.6	16.9 ± 0.4	1.3 ± 0.0	4.4 ± 0.5
Summer ^{*2}	Orange	76.9 ± 0.8	17.9 ± 0.2	1.3 ± 0.0	3.1 ± 0.9
	Normal	76.4 ± 0.4	17.9 ± 0.5	1.3 ± 0.0	3.8 ± 0.7

^{*1} Frozen scallop adductor muscle produced in April or May 2009.

^{*2} Frozen scallop adductor muscle produced in August 2009.

Values are given as mean $\pm$ standard deviation ($n = 5$).

Fig. 2 Free amino acid of orange adductor muscle and normal adductor muscle. O: orange adductor muscle, N: normal adductor muscle. ^{*1}Frozen scallop adductor muscle produced in April or May 2009. ^{*2}Frozen scallop adductor muscle produced in August 2009. Error bars represent $\pm$ standard deviation ($n = 5$).

色彩色差計による赤橙色貝柱の a^* 値は、4.5～9.1で、通常貝柱の-1.7～-0.3に比べて著しく高かった。赤橙色貝柱のアセトン抽出液の480 nmにおける吸光値と a^* 値の間には正の相関がみられた（相関係数 0.915, Fig. 3）。

Fig. 3 Relationship between a^* value and absorption of acetone extract of adductor muscle. ●, Orange adductor muscle; ○, normal adductor muscle. R represents correlation coefficient.

色素の同定 赤色ホタテガイ貝柱のアセトン抽出物をシリカゲルクロマトグラフィーにより分画し、アセトン- n -ヘキサン（3：7）で溶出した赤色フラクションを濃縮して赤色色素 18 mg を得た。本物質の UV-VIS 吸収極大、FAB-MS における分子イオンピークおよび $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ から主色素（79.5%）をペクテノロン（1）と同定した（Table 3）。¹⁰⁻¹² 他にジアトキサンチン（2）3.4% およびアロキサンチン（3）17.1% を微量成分として UV-VIS と FAB MS スペクトルデータから同定した（Table 4, Fig. 4）。このときのスペクトルデータを以下に示した。ジアトキサンチン（2）：UV-Vis (in Et_2O) 425, 450, 479 nm, FAB MS m/z 566 $[\text{M}^+]$ 。アロキサンチン（3）：UV-Vis (in Et_2O) 426, 451, 480 nm, FAB MS m/z 564 $[\text{M}^+]$ 。

色素の抗酸化作用 色素の抗酸化作用を AMVN ラジカルによる脂質過酸化作用に対する抑制効果を指標にして評価したところ、ペクテノロン（1）の存在により、リノール酸メチル過酸化物（LOOH）の生成は対照の 15.0% に抑制されていた。また、この抑制効果は β -カロチン（25.5%）より強く、アスタキサンチン（13.5%）とほぼ同等の効果を示した（Table 5）。¹³

考 察

赤橙色貝柱の発生率 オホーツク海に位置する 3 漁

Table 3 ^1H (500 MHz) and ^{13}C NMR (125 MHz) data of pectenolone in CDCl_3

Position	d ^{13}C	d ^1H	mult. J (Hz)	Position	d ^{13}C	d ^1H	mult. J (Hz)
1	36.8			1'	36.6		
2	45.3	a 2.15	dd(13, 6)	2'	46.6	a 1.84	ddd(12, 4, 1.5)
		b 1.82	t(13, 13)			b 1.45	dd(12, 11)
3	69.2	4.32	ddd(13, 6, 2)	3'	64.8	3.99	m
4	200.4			4'	41.2	a 2.43	ddd(18, 6, 1.5)
						b 2.07	dd(18, 10)
5	126.7			5'	137.9		
6	162.3			6'	124.4		
7	123.2	6.22	d(16)	7'	89.1		
8	142.4	6.43	d(16)	8'	98.6		
9	134.4			9'	119.2		
10	135.3	6.30	d(11)	10'	135.1	6.45	d(11)
11	124.4	6.65	dd(15, 11)	11'	124.1	6.53	dd(15, 11)
12	139.8	6.45	d(15)	12'	137.9	6.36	d(15)
13	136.8			13'	136.4		
14	133.9	6.30	d(11)	14'	133.3	6.28	d(11)
15	130.8	6.63	m	15'	130.2	6.63	m
16	26.1	1.32	s	16'	28.8	1.15	s
17	30.7	1.21	s	17'	30.5	1.2	s
18	14.1	1.95	s	18'	22.5	1.92	s
19	12.8	2.01	s	19'	18.1	2.00	s
20	12.8	2.00	s	20'	12.6	1.96	s

d: doublet, m: multiplet

Table 4 Carotenoid content and composition in the red adductor muscle of scallop

Compound	Composition (%)
Pectenolone (1)	79.5
Diatoxanthin (2)	3.4
Alloxanthin (3)	17.1

Carotenoid content: 0.58 mg/100 g muscle.

Carotenoid was extracted from 3 kg of red adductor muscle.

Fig. 4 Structure of the pigment isolated from the orange adductor muscle of the scallop.

業協同組合の冷凍貝柱工場における赤橙色貝柱の発生率は、0.15%であった (Table 1)。中国遼寧省、山東省での発生率は約 0.2% と報告されており、³⁾ これに近い値であった。また、季節による変化では、過去にオホーツク海域で月別に貝柱の色調を調査した例があり、赤色度は 3、4 月から 6 月にかけて高くなり、それ以降は低くなったことが報告されている。また、この調査では赤橙色貝柱は雌雄いずれにも等しく発生していることが報告されている。²⁾

赤橙色貝柱の化学成分 冷凍貝柱製品は、ホタテガイの貝殻から貝柱を分離し、洗浄後、急速冷凍した加工品で、貝柱の化学成分は、ほぼ原貝を反映していると考えられる。赤橙色貝柱の水分、粗タンパク質、粗灰分、グリコーゲン、は、春季、夏季とも通常貝柱と変わらなかったことから (Table 2)、冷凍貝柱に加工する原料のホタテガイにおいても、これらの成分に明らかな差はないと考えられる。この傾向は、遊離アミノ酸の総量および組成についても同様であった (Fig. 2)。遊離アミノ酸の中でホタテガイ貝柱の呈味に強く関係しているのは、甘み系のグリシン、アラニン、旨み系のグルタミン酸など¹⁴⁾であるが、これらは春季、夏季ともに赤橙色貝柱と通常貝柱の間に有意な差がみられなかったことから、遊離アミノ酸による呈味の差は小さいと考えられる。

赤橙色貝柱のアセトン抽出液はオレンジ色に着色し、

480 nm 付近に最大吸収波長を示した。また、色彩色差計による a^* 値と 480 nm の吸光値は正の相関がみられたことから (Fig. 3)、赤橙色貝柱の色素はカロテノイドと推定された。

カロテノイドは微生物、植物、動物界に広く分布する赤や橙、黄色を呈するテトラテルペン色素の総称で、2004 年までに 750 種以上が報告されている。¹⁵⁾ MS および NMR 分析の結果から、赤橙色貝柱の主な色素はペクテノロン (1) であることが明らかとなった (Fig. 4)。ペクテノロンはアカガイ、サルボウなどの二枚貝に広く分布するカロテノイドである。また、ホタテガイの卵巣の主色素であり、ホタテガイが餌料とする珪藻より取りこんだジアトキサンチン (2) の酸化代謝産物であることが報告されている。^{16,17)} 微生物と植物はカロテノイドを酢酸やメバロン酸などから生合成することができる一方で、動物は体内でカロテノイドを生合成することはできない。このため動物の体内に存在するカロテノイドはすべて食物から摂取されたものに由来している。ホタテガイは餌料とする珪藻からジアトキサンチンなどのカロテノイドを取り込み酸化的に代謝変換して卵巣や外套膜に蓄積している。¹⁸⁾ カロテノイドは抗酸化作用や脂質の安定化によって、貝類のリプロダクションに寄与していると考えられる。¹⁹⁾ 通常ホタテガイの貝柱には 0.02~0.05 mg/100 g 程度のカロテノイドが含まれている。¹⁸⁾ 一方、赤色貝柱には通常の貝柱に比べて 15~20 倍のカロテノイドが蓄積していた。ホタテガイが大量に取り込んだカロテノイドを貝柱に蓄積しているものと考えられる。なお、ホタテガイが貝柱にカロテノイドを蓄積する機構は現在までのところ不明である。ホタテガイの赤橙色貝柱は中国でも発生が確認されており、その主色素は本研究と同じくペクテノロンであるとの報告がある。³⁾ この報告では赤橙色貝柱の発生は遺伝的で、将来、増産による経済的効果が期待されとの記述がある。ホタテガイの加工品は、我が国にとって中国への重要な輸出品目となっていることもあり、今後、赤橙色貝柱の発生機構について遺伝子レベルでの解明が望まれる。

ペクテノロンの生理機能 ペクテノロン (1) の抗酸化作用を AMVN ラジカルによる脂質過酸化作用に対する抑制効果を指標にして評価したところ、ペクテノロンの脂質過酸化抑制効果は β -カロチンより強くアスタキサンチンとはほぼ同等であることがわかった (Table 5)。生体膜の構成成分のひとつである不飽和脂肪酸は活性酸素やフリーラジカルによりプロトンを引き抜かれると脂質ラジカルになり、さらに脂質ラジカルが酸素を取り込むと脂質ペルオキシラジカルを生じる。脂質ラジカルや脂質ペルオキシラジカルは連鎖的に脂質過酸化反応を進行する。カロテノイドはこの脂質過酸化反応に対して顕著な抑制効果を示す。²⁰⁾ カロテノイドの抗酸化作用は共

Table 5 Formation of methyl linolate hydroperoxide (LOOH) by AMVN induced peroxidation for 60 min in the presence of carotenoids (2 mM)

Compound	LOOH formation (%)*
Pectenolone (1)	15.0
Astaxanthin	13.5
β -Carotene	25.5

* Values represent relative percentage of the control value (100%).

役二重結合の数、カルボニル基や水酸基の数に関係することが知られている。²¹⁻²³⁾ ペクテノロンはアスタキサンチンと同様に共役カルボニル基や水酸基をもっており、これらの置換基がアスタキサンチンとはほぼ同様の抗酸化作用の発現に寄与していると考えられる。

また、抗酸化作用の他に、著者らはこれまでエプスタイン-バールウイルス活性化抑制作用 Epstein-Barr virus early antigen (EBV-EA) を用いて食品中に含まれる 50 種あまりのカロテノイドについて抗発癌プロモーション活性測定を行った。²⁴⁾ その結果、ペクテノロンはアスタキサンチンや β -カロチンに比べればやや弱い、検討したカロテノイドの中では強い抗発癌プロモーション活性を示すことを報告している。データは示さないが、本研究においても赤橙色貝柱から抽出したペクテノロン (1) は、これまでの報告と同様に抗発癌プロモーション活性を示すことを確認している。このことから、赤橙色貝柱に含まれるペクテノロンは、アスタキサンチンや β -カロチンなどと同様に、抗酸化作用とともに発癌予防効果が期待される有用な色素と考えられる。今後、動物実験などによってさらに発癌予防効果を検討したい。

赤橙色貝柱の有用性 現在、冷凍貝柱製品における赤橙色貝柱の扱いは、漁業協同組合や加工業者によって対応が異なっている。赤橙色貝柱を分別販売している事業所と、通常貝柱と混合販売している事業所の 2 通りがある。最近、赤橙色貝柱を希少価値として扱う事例もみられるが、分別した赤橙色貝柱の価格は通常貝柱と同程度かあるいは 2~3 割程度、低い価格で流通されている場合が多い。これは、赤橙色貝柱の化学成分や色素の生理機能に関する知見が十分でなく、その有用性が認識されていないことに起因する。

本研究において、著者らは赤橙色貝柱の主色素をカロテノイドのひとつであるペクテノロンと同定し、その抗酸化作用を明らかにした。ペクテノロンはサケ、マスの筋肉や卵巣に蓄積されるアスタキサンチンと類似構造を持つカロテノイドである。今後、本研究が端緒となり、ペクテノロンを含む赤橙色貝柱の有用性が関係業界や消費者に認知されることを期待する。

謝 辞

本研究を行うにあたり、情報提供ならびに試験試料入手にご協力下さった猿払村漁業協同組合、藤井文雄氏ならびに大信水産株式会社、今泉榮治氏に深謝いたします。また、聞き取り調査にご協力いただいたオホーツク沿岸の漁業協同組合の方々に、深謝いたします。

文 献

- 1) 武田忠明, 野俣 洋, 太田智樹, 金子博美, 橋本健司. ホタテ貝柱の色調およびカロチノイドの海域・月別変化. 平成 2 年度網走水産試験場事業報告書 1990; 327-329.
- 2) 武田忠明, 野俣 洋, 太田智樹, 金子博美, 橋本健司. ホタテ貝柱の色調の海域・月別変化. 平成 3 年度網走水産試験場事業報告書 1991; 324-327.
- 3) Li N, Hu J, Wang S, Cheng J, Hu X, Lu Z, Lin Z, Zhu W, Bao Z. Isolation and identification of the main carotenoid pigment from the rare orange muscle of the Yesso scallop. *Food Chem.* 2010; **118**: 616-619.
- 4) 福井作蔵. 生物化学実験法 1. 還元糖の定量. 学会出版センター, 東京. 1982; 47-50.
- 5) Maoka T, Akimoto N, Yam M, Hosokawa M, Miyashita K. A new C₃₇-skeletal carotenoid from the clam, *Paphia amabilis*. *J. Agric. Food Chem.* 2008; **56**: 12069-12072.
- 6) Maoka T. Recent progress in structural studies of carotenoids in animals and plants. *Arch. Biochem. Biophys.* 2009; **483**: 191-195.
- 7) Schiedt K, Liaaen-Jensen S. Isolation and analyses in Carotenoids. (Britton G, Liaaen-Jensen S, Pfander H. Eds.) Vol. 1A, Birkhäuser, Basel. 1995; 81-108.
- 8) Terao J. Antioxidant activity of β -carotene-related carotenoids in solution. *Lipids* 1989; **24**: 659-661.
- 9) Maoka T, Goto Y, Isobe K, Fujiwara Y, Hashimoto K, Mochida K. Antioxidative activity of capsorubin and related compounds from paprika (*Capsicum annuum*). *J. Oleo Sci.* 2001; **50**: 663-665.
- 10) Campbell SA, Mallams AK, Waight ES, Weedon BCL. Pectenoxanthin, cynthiaxanthin and a new acetylenic carotenoid, pectenolone. *Chem. Commun.* 1967; **18**: 941-942.
- 11) 松野隆男, 平岡勝行, 眞岡孝至. ホタテガイ卵巣のカロテノイド. 日水誌 1981; **47**: 385-390.
- 12) Hiraoka K, Matsuno T, Ito M, Tsukida K, Schichida Y, Yoshizawa T. Absolute configuration of pectenolone. *Nippon Suisan Gakkaishi* 1982; **48**: 215-217.
- 13) Miki W. Biological functions and activities of animal carotenoids. *Pure & Appl. Chem.* 1991; **63**: 141-146.
- 14) 鴻巣章二, 渡辺勝子, 郡山 剛, 白井隆明, 山口勝巳. ホタテガイのエキス成分とオミッショントストによる呈味有効成分の同定. 日食工誌 1988; **35**: 252-258.
- 15) 眞岡孝至. 「水産学シリーズ 171 アンチエイジングをめざした水産物の利用」(平田 孝・菅原達也編) 恒星社厚生閣, 東京. 2011; 97-111.
- 16) Liaaen-Jensen S. Carotenoids in Chemosystematics in Carotenoids. (Britton G, Liaaen-Jensen S, Pfander H. Eds.) Vol. 3, Birkhauser, Basel. 1998; 217-247.
- 17) Matsuno T. Aquatic animal carotenoids. *Fish. Sci.* 2001; **67**: 771-789.
- 18) 松野隆男. 「水産学シリーズ 57 水産動物の筋肉脂質」

- (鹿山 光編) 恒星社厚生閣, 東京. 1985; 38-52.
- 19) Vershinin A. Carotenoids in mollusca: approaching the functions. *Comp. Biochem. Physiol.* 1996; **113B**: 63-71.
- 20) 眞岡孝至. カロテノイドの多様な生理作用. 食品・臨床栄養 2007; **2**: 3-14.
- 21) Lim BP, Nagao A, Terao J, Tanaka K, Suzuki T, Takama K. Antioxidant activity of xanthophylls on peroxy radical-mediated phospholipid peroxidation. *Biochem. Biophys. Acta*, 1992; **1126**: 178-184.
- 22) Hirayama O, Nakamura K, Hamada S, Kobayashi Y. Singlet oxygen quenching ability of naturally occurring carotenoids. *Lipids* 1994; **29**: 149-150.
- 23) Shimizu N, Goto M, Miki W. Carotenoids as singlet oxygen quenchers in marine organisms. *Fish. Sci.* 1996; **62**: 134-137.
- 24) Tsushima M, Maoka T, Katsuyama M, Kozuka M, Matsuno T, Tokuda H, Nishino H, Iwashima A. Inhibitory effect of natural carotenoids on Epstein-Barr virus activation activity of a tumor promoter in Raji cells. A screening study for antitumor promoters. *Biol. Pharm. Bull.* 1995; **18**: 227-233.