水産動物色素に関する研究—II.

海星類外皮色素成分について*

西 堀 幸 吉

(北海道大学水産学部)

Studies on Marine Animal Pigments—II.

On the Pigment-Components from Skins of Asteroidea

Kokichi NISHIBORI

Pigment-components from skins of Asteroidea (*Asterina pectinifera*, *Aphelasterias japonica*, *Henricia nipponica*, *Solaster borealis*, *Dipsacaster pretiosus* and *Asterias amurensis*) have been examined. From back skins of *Asterina pectinifera*, astacene was isolated and found that the natural pigment-components consisted of astaxanthin-chromoproteid.

緒 言

1934 年, VON EULER¹⁾等はヒトデの一種 *Asterias rubens* の背皮色素に関して興味ある報告を行つてゐる。即ち背皮の青色素は 1) 水溶性で塩化アンモンで塩析され 2) 親水性有機溶媒或は加熱により赤色になり同時にビウレット反応陽性の白色沈澱を生成し 3) その赤色は新ポリエン色素 *asterin acid* (融点 185°, 吸収極大 420m μ , ピリジン) であることを報じた。2年後に KARRER 及び RÜBEL²⁾が同試料につき追試した結果 *astacene* が存在することを認め *asterin acid* は恐らく *astacene* であろうと云つてゐる。

著者は北海道忍路湾附近で採集したヒトデ 6 種 (*Asterina pectinifera*, *Aphelasterias japonica*, *Henricia nipponica*, *Solaster borealis*, *Dipsacaster pretiosus* 及び *Asterias amurensis*) の外皮色素成分を検索し特に採集容易なイトマキヒトデ *Asterina pectinifera* の外皮色素を追求し、背皮から *ta cne* を単離し天然状態で藍青色の背皮色素成分が *astaxanthin* を色素部とした色素蛋白であることを認めた。

実 験 の 部

1) イトマキヒトデ *Asterina pectinifera* ; 背皮は橙色斑点が散在する藍青色, 腹皮は橙色である。

A. 背皮及び腹皮色素成分の一般性質

生鮮個体を解剖し背皮と腹皮に分け夫々迅速に水洗後磨細物につき水浸出液の色調, 塩析, 有機溶媒による変化を観察した結果は第1表の如くである。次に背皮及び腹皮磨細物にアセトンを加え生成した赤橙色を石油エーテルに移行させ水洗, 芒硝乾燥後 400~500 m μ の吸収曲線を測定した結果は第1図の如く両者ともに 450~3 m μ に単一吸収極大を示した。

背皮……E $\frac{1}{1\text{cm}}$ 453m μ =67.8, 腹皮……E $\frac{1}{1\text{cm}}$ 450m μ =23.0 又背皮及び腹皮の水浸出液から硫酸で2回塩析して得た夫々藍黒色及び褐橙色沈澱(沈澱を除去した母液は殆ど無色である)について同様にアセトン添加後生成した赤橙色々素は共に 450m μ (石油エーテル) に吸収極大を示した。以上の結果から背皮, 腹皮

1953 年 8 月 31 日受理

* 本報告の一部は昭和 27 年 9 月日本水産会大会(函館)で発表。

色素成分は共に水溶性且硫酸で塩析され石油エーテルに移らないが、熱、酸、親水性有機溶媒により蛋白部が変性沈澱し石油エーテル可溶の赤色素部（吸収極大 450 mμ）を遊離する色素蛋白の性質を有することが判った。

Table. 1 Properties of pigment-components from skins of *Asterina pectinifera*.

Reagents	Colour etc.,			
	Back skin		Oral skin	
	Water extract	Salting-out ppt. with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Water extract	Salting-out ppt. with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Water	Dark blue, unextracted with P. E.,	Blue black, unextracted with P. E.,	Darkorange, unextracted with P. E.,	Orange brown, unextracted with P. E.,
Heated (above 60°C)	Change to reddish orange, extractable with P. E. and appear white ppt. (Biuret, Xanthoprotein reactions positive).		Orange, extractable with P. E. and appear white ppt. (Biuret, Xanthoprotein reactions positive).	
$\text{CH}_3\text{-COOH}$, $\text{CH}_3\text{-OH}$ or $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Same above		Same above	
Petroleumether	Unchange and unextractable.		Unchange and unextractable.

Fig. 1 Absorption curves of acetone extracts,
A... *Asterina pectinifera* Back skin.
B... " Oral skin.
C... *Aphelasterias japonica* Back skin.
D... *Henricia nipponica* Back skin.
(in Petroleum ether.)

Fig. 2. Astaxanthin from back skins of *Asterina pectinifera*.

Fig. 3. Astacene from back skins of *Asterina pectinifera*.

B. 色素部の検索

a) 背皮色素部

昭和 28 年 7 月忍路湾で採集した生鮮イトマキヒトデ背皮磨細物 1kg. を室温でアセトン浸出し（無色の浸出残滓乾燥重量 480 g.）濃赤色の浸出液を合し水を加えて石油エーテル抽出し水洗後 90% メタノールと異層溶解すれば赤色素はすべて下層に移行し上層は淡黄色を呈する。下層を分取し少量の石油エーテルで覆い静かに水を加えて稀釈し静置すれば両層の界面に金属光沢ある紫赤色板状結晶が析出する。吸濾後石油エーテル、メタノールで洗滌し水性ピリジンから再結すれば融点 211 ~ 3° を示す。（第 2 図）。このものは濃硫酸、Carr-Price 反応陽性でベンゼン-石油エーテル混液から CaCO_3 クロマトグラフ吸着を行いアセトン-石油エーテルで展開すれば単一吸着帯を与へ、石油エーテルと 90% メタノールとの異層溶解により下層性を示す。この結晶を少量のピリジンを含むエタノールに溶解し 2N-エタノール性 NaOH を加え充分攪拌したのち一夜暗所に放置し石油エーテル少量を加えてから静かに水で稀釈し二層を分離させると界面に赤色浮游物が現れ 50% 酢酸で微酸性にすれば黒紫色結晶となる。

吸濾後温水、石油エーテル及びメタノールで洗滌し水性ビリヂンから再結を5回繰返して融点 $227\sim 8^\circ$ の金属光沢ある黒紫色針状結晶を得た。(第3図)。収量約 2.5 mg.。このものは濃硫酸に青色に溶解しクロロフォルム溶液は Carr-Price 試薬により青紫色を呈し、石油エーテルと 90% メタノールとの異層溶解では下層性を示す。その際、下層を水で稀釈すれば再び上層に移行するがアルカリを添加した場合は下層にとどまる。吸収曲線は $400\sim 600m\mu$ 間で $500m\mu$ (ビリヂン) に単一吸収極大を示し、ホッカイエビ甲殻 astacene (融点 $227\sim 8^\circ$, 吸収極大 $500m\mu$, ビリヂン) と混融して融点降下せず。故にこのものは astacene である。従つて前記の融点 $211\sim 3^\circ$ の板状結晶は astaxanthin である。(artacein...astacene dipalmitate...は上層性且融点 121° であるから此の際考慮に入れる必要がない。) 以上の結果はイトマキヒトデ背皮色素成分が astaxanthin を色素部とする色素蛋白³⁾であることを示す。

b) 腹皮色素部

生鮮腹皮磨細物 250g. を用い、前と同様色素部単離を試みた。アセトン浸出赤色素は石油エーテルから $450m\mu$ に単一吸収極大を示し(第1図) 90% メタノールと異層溶解すれば下層に移行する。アルカリ添加後融点 $202\sim 5^\circ$ の黒紫色金属光沢ある針状結晶を分離した。カロチノイドの呈色反応陽性。 $490\sim 7m\mu$ (ビリヂン) にわたり単一吸収極大を有する。

2) エゾヒトデ *Aphelasterias japonica*.

赤褐色の外皮を有する。外皮色素成分は水に溶けブドウ酒赤色を呈する。イトマキヒトデ同様に色素蛋白の諸性質を示した。35個体 (450g.) をアセトン浸出して生成した赤色素は石油エーテルから $450m\mu$ に単一吸収極大 ($E_{1\text{cm}}^{1\%450m\mu}=9.2$) を示し(第1図) 且下層性である。前法の如くにして融点 $217.5\sim 22^\circ$ の黒紫色金属光沢ある針状結晶を得た。カロチノイドの呈色反応陽性。吸収極大 $496m\mu$ (ビリヂン)。

3) テシホヒトデ *Henricia nipponica*.

血紅色(稀に褐色)の外皮を有する。水に赤褐色を呈して溶け色素蛋白の諸性質を示す。100個体 (73g.) をアセトン浸出した赤橙色色素は石油エーテルから $450m\mu$ に吸収極大 ($E_{1\text{cm}}^{1\%450m\mu}=8.4$) を示し(第1図) 且下層性である。アルカリ添加後赤褐色浮游物の出現をみたが遊離色素を分離し得なかつた。

4) アカニチリンヒトデ *Solaster borealis*.

5) ハダカモミチガヒ *Dipsacaster pretiosus*.

6) ヒトデ *Asterias amurensis*.

夫々橙色、レンガ褐色、紫青色の外皮を有する。ヒトデの紫青色外皮色素成分に色素蛋白の性質が認められた。三者何れも試料過少のため色素部の吸収曲線だけを測定した。即ち外皮をアセトン浸出し赤色素を石油エーテルに転溶し水洗後 90% メタノールと異層溶解し下層性赤色素をエーテル抽出し、石油エーテルから $400\sim 500m\mu$ 間の吸収曲線を測定した結果は第4図の如く何れも $460\sim 5m\mu$ に吸収極大を示した。

考 察

色素蛋白の諸性質が認められた4試料の色素部の性質を要約すれば第2表の如くアセトン浸出赤色素が同一吸収極大を示すこと、得られた結晶色素が何れもカロチノイドで類似した性質を有することが判る。イトマキヒトデ腹皮、エゾヒトデ外皮色素成分も astaxanthin-chromoprotein からなる可能性が考へられる。アカニチリンヒトデ、ハダカモミチガヒ、ヒトデの外皮に存在する下層性色素 ($460\sim 5m\mu$) も

Fig. 4 Absorption curves of hypophasic pigments from acetone extracts, A...*Solaster borealis* Back skin. B...*Dipsacaster pretiosus* Back skin. C...*Asterias amurensis* Back skin.

詳細は不明であるが前記の海星類外皮色素成分と関聯性があるものと考えられる。

Table 2. Properties of free pigment-components from some *Asteroidea*.

Samples	Absorp. max. of acetone extract. in P.E.	m.p. of cryst. carotenoid pigment.
<i>Asterina pectinifera</i> Back skin	453 m μ	227~8°
" Oral skin	450	202~5°
<i>Aphelasterias japonica</i> Back skin	450	217.5~22°
<i>Henricia nipponica</i> Back skin	450	—

総 括

北海道忍路湾附近の海星6種の外皮色素成分を検索し、イトマキヒトデ背皮から astacene を単離し、astaxanthin-chromoproteid が背皮天然色素成分であることを認めた。

本研究は農学部中村幸彦教授、水産学部斎藤恒行教授御指導のもとに行われた。両先生の御教導に対し茲に深甚の謝意を表す。御助言を頂いた石原助教授、個体種の同定をお願いした新山助教授ならびに実験に協力された吉沢豊博氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) H.v. EULER, H. HELLSTRÖM. Z. physiol. Chem., **223**. 89~97 (1934).
- 2) KARRER, F. RÜBEL. Dissertation, Zürich (1936).
P. KARRER, E. JUCKER. "Carotenoids" Elsevier Publishing Company Inc., New York (1950). p.p. 339.
- 3) P. KARRER, E. JUCKER. "Carotenoids" (1950). p.p. 240.