2. 魚 類 の 胆 汁 色 素

野 村 正*

魚類の胆汁色素の研究の歴史は古いが、最近になつて漸く基本的なことがわかりかけてきた状態である。古くは *Odax sp.* の鱗や鰭の青緑色素は porphyrin とみなされたり³²⁾、魚が青くみえるのは構造色と考えられていたが、青い胆汁色素の存在も明らかになつた。哺乳類における胆汁色素の研究が胆汁の bilirubin を中心にして発展したとみられるのに対して、魚類では皮膚の美麗な青い色や血清の異状な青色に着目し、biliverdin を中心に研究が進んできたとみることができる。以下にこれらの研究の概要を述べ、今後の研究の問題点にふれたい。

1. 胆汁色素の分布

この色素の魚類における分布は Table 1 のように要約される。定性反応や吸収スペクトルのみによつて胆汁色素と判定することがしばしば行なわれるが、これは危険であり^{28, 29)}、カロチノイドのグメラリン反応色やキサントプロテイン反応色との判別に注意が肝要である。糞尿の色素 urobilin 体の研究は魚類では行なわれていない。多くの研究が tetrapyrrole 系色素について行なわれているのに対し、マゴロ類のいわゆる青肉の色素が pentdyopent 反応陽性であることから dipyrrole 説、すなわち異状胆汁色素代謝に青肉の原因を求めた研究が報告されている¹⁰⁾。

2. 胆汁色素の存在形態

以上の胆汁色素が生体内でどのような形で存在するかについては現在次のように考えられる。皮膚や血清または血漿では脂質などとの複合色素蛋白質として、鰭や鱗、骨など灰分の比較的多い部分では Ca などと結合し組織に沈着しているものと思われる。哺乳類では細胞内顆粒³⁰⁾または細胞外組織液中³¹⁾に見出されている。また、黄疸の組織ではエラスチン、血中では遊離あるいはアルブミンまたはグロブリンとの結合が知られている¹⁶⁾。哺乳類正常胆汁ではグロビン、レシチン・胆汁酸コンプレックス、ムコ蛋白やリポ蛋白などと色素の結合が考えられている³³⁾。血液、胆のう、消化管中では哺乳類での結果より判断して魚類でも uronide などの存在が予想される²⁶⁾。以上のような結合様式について魚類では確実な実験的証明がなく、ウナギ血清の青緑色素蛋白以外は推定の域を出ない。ウナギの biliverdin 蛋白質は若干の糖および脂質を構成成分とし⁵⁶⁾、そのアミノ酸構成はヒト血清の β -リポ蛋白のそれに類似する。さらにその各脂質画分の含量は顕著な季節的変動があり、アセトン可溶性脂質にはコレステリンおよびそのエステル、中性脂肪、遊離脂肪酸、遊離アルコールが検出され、青緑色素物質の結合様式は極めて複雑なものである⁵⁷⁾。

3. 色素補欠分子

ÇAĞLAR^{7) 8)} は *Belone belone* の骨と皮膚より biliverdin を含む緑色物質を得たが結晶とするに至らなかった。土屋ら^{13, 34) ~ 37)} はサンマ鱗から青緑色素をジメチルエステルとして単離し、ichthyoverdin と仮称したが後にこれを biliverdin IX_a と同定した³⁷⁾。かくして魚類では始めて胆汁色素を単離証明したが、皮膚から biliverdin IX_a を結晶状に分離同定したのは脊椎動物では最初である。biliverdin は遊離型では結晶化困難で、かつその性状に関する記載は不明確であり、また bilirubin を始め市販胆汁色素はいずれも不純である。そして過去の bilatriene 系色素の紫外可視部吸収極大は意外な程一致していない^{34, 49)}。そこで筆者らは LEMBERG^{40, 41)} および TIXIER³⁹⁾ の方法で biliverdin IX_a dimethylester を合成しサンマ鱗の色素と比較した。これらはグメラリン反応、bilatriene 反応⁷⁸⁾、陽性で熱濃硫酸で変色を示した⁷⁸⁾。蛍光性を呈せず、多色性、直消光の板状結晶で融点 206~7°C³⁷⁾、溶解性¹³⁾、紫外可視部吸収極大および分子吸光係数³⁷⁾、元素分析値³⁷⁾、ペーパーおよびカラムクロマト^{35, 36)}、TLC^{19, 37)} における挙動はそれぞれよく一致した^{23, 29)}。

* 東北大学農学部

Table 1. Occurrence of bile pigments in fishes.

Species	Source of pigment	Identified or presumptive pigment	Author	Reference
<i>Crenilabrus pavo</i>	fin	phycocchromoproteid?	ZEYNECK (1901; 2)	1, 2)
River fish	bile	bilirubin	MAKINO (1924)	3)
<i>Labrus bergylta</i>	serum	ichthyocyanin	FONTAINE (1934; 41)	4, 5)
<i>Cyclopterus lumpus</i>	serum	ichthyocerythrin	"	4, 5)
<i>Belone belon</i>	bone	bile pigment	WILLSTAEDT (1941)	6)
<i>Zoarcas viviparus</i>	bone	"	"	"
<i>Cottus scorpius</i>	bone; fin; tegument	biliprotein	"	"
<i>Belone belone</i>	scale	biliverdin	ÇAĞLAR (1945; 50)	7, 8)
<i>Katsuwonus pelamis</i>	vertebra; skull	biliverdin-like	FOX <i>et al.</i> (1950)	9)
Albacore	blue meat	dipyrrole	SHIMODA <i>et al.</i> (1952)	10)
Tuna; sword-fish	bile	{bilirubin biliverdin	SUZUKI <i>et al.</i> (1952)	11)
Yellowtail and 14 spp.	bile	{ "	YAMADA (1953)	12)
<i>Cololabis saira</i>	scale	ichthyoverdin	TSUCHIYA <i>et al.</i> (1955)	13)
{Mackerel; sardine herring	fin	"	"	"
<i>Anguilla anguilla</i> and 2 spp.	blood plasma	green chromoprotein	AUGUSTINSSON (1959)	14)
<i>Protopterus sp.</i>	bone	biliverdin-like	cited by FOX (1960)	15)
Pike	tissue; blood ?	biliverdin	cited by FOX (1960)	15)
<i>Parathunnus sibi</i>	bone	ichthyoverdin	TSUCHIYA (1960)	17)
<i>Labrus mixtus</i> and 4 spp.	blood plasma	biliverdin-protein	ABOLINŠ (1961)	18)
<i>Belone belone</i>	scale; bone	biliverdin	NOMURA <i>et al.</i> (1962)	19)
<i>Scomber scomberus</i>	skull	"	"	"
<i>Anguilla japonica</i>	blood plasma	biliverdin-like	KOCHIYAMA <i>et al.</i> (1963)	20)
<i>Scomber japonicus</i>	red corpuscle	" "	MIYAJIMA <i>et al.</i> (1964)	21)
<i>Cololabis saira</i>	scale	biliverdin	NOMURA <i>et al.</i> (1966)	37)
<i>Anguilla japonica</i>	serum	biliverdin-protein	KOCHIYAMA <i>et al.</i> (1966)	22)
" "	"	biliverdin	YAMAGUCHI <i>et al.</i> (1966)	23)
" "	"	"	OIDE <i>et al.</i> (1966)	24)
<i>Crenilabrus pavo</i>	fin	"	ABOLINŠ (1966)	25)
Rainbow trout and 2 spp.	bile	{biliverdin conjugated bilirubin	TSUCHIYA <i>et al.</i> (1966)	26)

さらにサンマ鱈の色素のヒドロサルファイトによる還元により bilirubin を証明した³⁷⁾。なお念のため他の bilatriene 系および類縁化合物例えば, mesobiliverdin IX_α dimethylester^{42~45)}, 8'-monomethoxy-biliverdin IX_α dimethylester⁴⁶⁾, 1'-monomethoxybiliverdin IX_α dimethylester⁴⁶⁾, 2-ethylbiliverdin IX_α dimethylester, 8-ethylbiliverdin IX_α dimethylester⁴⁷⁾, pterobilin dimethylester (biliverdin IX_γ)⁴⁸⁾, haliotiviolin^{29, 62)}, turboglaucobilin tetramethylester^{29, 63)}, などの諸資料と比較検討しサンマ鱈の色素を biliverdin IX_α と同定した。またその化学構造は従来認められていたような lactim 型ではなく, 安定な dilactam 型をとることを IR^{37) 38)} および NMR スペクトル³⁸⁾ の結果より証明した。この結論は GRAY ら⁴⁹⁾ の分光滴定結果, DOBENECK ら⁵⁰⁾ による bilirubin の IR の結果, および PLIENINGER ら⁵¹⁾ による hy-

droxypyrrole の諸研究結果と一致した。かくして従来の biliverdin 化学構造式は成書においてもあらためられつつある^{52,53)} (Fig. 1)。

山口ら²³⁾はウナギ血清中の青緑色素蛋白の色素部分をメチルエステルとして結晶状に単離し biliverdin と同定した。血清より biliverdin を単離同定したのは動物界最初とする。他方カツオの頭蓋骨と脊椎骨の青緑色素は biliverdin 様色素⁹⁾、メバチの骨の色素は ichthyoverdin 類似とされている¹⁷⁾。

4. 胆汁色素蛋白質

ベラの類の鰭の青い色素は古く phycocromoproteid 類似蛋白^{1,2)}、あるいは phycocyanin⁵⁴⁾ とみなされ、FONTAINE^{4,5)} は *Labrus bergylta* および *Cyclopterus lumpus* の血清色素の吸収極大および蛍光スペクトルが海藻 phycobilin のそれに近いことから、前者の青い血清色素を ichthyocyanin、後者の赤い色素を ichthyoerythrin と称し、ベラの皮膚の色素も同様のものと考えた。*Belone sp.* と *Zoarces sp.* の骨の緑色色素はベンチデン・パーオキサイド反応陽性で、*Cottus sp.* の鱗の緑色色素は水溶性蛋白でグメリン反応陽性という⁶⁾。魚類血漿の電気泳動像によれば、*Cottus sp.*、*Labrus sp.*、*Anguilla sp.* に緑色蛋白を認め、*Gadus sp.*、*Esox sp.*、*Lophius sp.*、*Scomber sp.* はこれを欠くことが知られている¹⁴⁾。他方宮嶋ら²¹⁾によればサバの赤血球には色素部分を biliverdin とする蛋白の存在が認められている。ABOLINŠ²⁵⁾ はベラの鰭の青緑色素蛋白の色素部分は biliverdin であつて FONTAINE^{4,5)} のような phycocyanin 類似のものではないとした。しかしこの場合は色素をアルカリで抽出しており、アルカリではベラ類の青い色素の赤色蛍光は消失すること⁵⁾、かつ、蛍光の有無から *Belone sp.* の骨の青緑色素とベラ血清および皮膚の色素とは異なるものとする知見もあり⁷⁾、なお吟味が必要と思われる。

河内山ら²²⁾はウナギ血清中の青緑色素蛋白質の物理化学恒数を測定、胆汁色素蛋白としての性状を初めて明確にした。この分子量は 89,100 で *Crenilabrus pavo* の鰭の色素蛋白の分子量 37,000 ± 2,400、phycocyanin の 270,000 前後⁵⁵⁾ と異なり、可視部、紫外部吸収極大も若干異なっている点を考慮すると、天然における胆汁色素蛋白質の多様性がうかがえる。

5. 胆汁色素代謝

哺乳類における色素生成機構はほとんど明らかにされたが^{58~60,64)}、魚類でのそれは全く明らかでない。筆者らは胆汁色素生成の初期段階と考えられるヘムの開裂機構の一端を主としてサンマの肝を材料として、中島ら^{65,66)}の酵素的手法を用いて検討した。その結果魚類も哺乳類と同様に pyridine ferrihemochrome* より verdohemochrome を生成し⁶⁷⁾、肝が他組織に比して最も生成能が強いことを明らかにした⁶⁸⁾。しかしこの反応は通常酵素を不活性化させるような条件、例えば高温 (95°C, 15 分)、ピリジン高濃度 (75%, 38°C) の下でも進行したので、哺乳類において見出され、80°C, 5 分で 100% 失活するという heme α -methenyl oxygenase^{65,91)} によつてヘムの開裂が行なわれるとは、サンマ肝を主とした実験条件下では考えにくいとの結論に達した⁶⁹⁾。

Fig. 1. Chemical structure of biliverdin IX α

* IUPAC の I. U. B. 酵素委員会は⁹⁾hemochromogen, hemichromogen (hemichrome) の使用を避け、それぞれ hemochrome, ferrihemochrome を使用することを勧告している⁷¹⁾。

6. 胆汁色素と魚類の生理生態

哺乳類では bilirubin と biliverdin がリノール酸やビタミンAに対して抗酸化剤として働く⁷⁰⁾。また肝機能の乱れによつて起る緑色胆汁はグルコースを注射することにより回復し、胆汁の色と肝機能が密接な関係有する⁷²⁾。肝のグリコーゲン欠乏によつて bilirubin から biliverdin への転換がみられる^{73,74)}。これに対して魚類では魚病の診断に胆のうの色調が一つの指標となつている⁷⁵⁾。すなわち一般に正常なニジマスの胆のうは暗緑色で、原因が不完全餌料の過食とか、変質餌料によると考えられる病魚では色調が淡れ、重症魚はピンク色となる。山田¹²⁾によれば胆のう胆汁色素量は他脊椎動物より少なく、魚種、季節により変動があり、例えばブリでは冬に最高、秋に最低である。一般に草食哺乳類、鳥類、蛇、両棲類では胆のうが青く、biliverdin が bilirubin より多いが、肉食哺乳類やカメではこの逆である。しかし魚類では一概にいない。biliverdin が bilirubin より多い魚種は、タイ、ハモ、コチ、オコゼ、カレイ、アイゴ、サワラ、クロダイ、カレイ、ボラ、カワハギで、bilirubin が biliverdin より多いものはスズキ、ニベ、アナゴ、ブリである。そして哺乳類に認められるような「biliverdin 増加時には間接型 biliverdin も比較的増加し、bilirubin 増加は直接型 bilirubin の増加を意味する」との通則は適用されないと述べている。

サンマの骨が青味を帯びるのは体長約 4 cm、鱗の色素出現は体長約 6.5 cm に達した時期でこれは鰓耙に棘状突起が生ずる時期（体長 5.5~7.0 cm）にあたり、代謝的変換を推測させる²⁷⁾。マイワシ、サバ、アジの沿岸水域産のものは遠洋産に比し青味が淡く黄緑色であるという⁷⁶⁾。*Belone sp.* の肉は青いので昔有害ではないかと考えられた時期があつたという⁷⁷⁾、サンマの稚魚はある時期に普通肉が青く、骨の青味は尾部に強い傾向がある。blue meat が冬マダロの同じく尾部に多いという知見¹⁰⁾もあり、これら正常の青い魚肉の研究がのぞまれる。カツオ、メバチのある個体群では病理的原因または死後変化により異状に骨が青くなり、魚市場でその魚肉の食用の可否が問題となつたりする。他方ヒトでは幼児が黄疸にかかるのと歯が青くなることが知られ、鳥類、哺乳類では黄疸が長期にわたると皮膚の黄色が緑色または暗色に変化する³⁰⁾。またある種の病気では血清が青いこと、さらにガマの血清に biliverdin の存在が知られている³⁰⁾。魚類では黄疸は知られていないが、pike* については green jaundice（緑疸、試訳）の記載がみられる¹⁵⁾。以上のような生理面を総合して考察すると、正常魚類における胆汁色素代謝が哺乳類では病理的すなわち胆汁色素代謝の乱れとか、代謝の変換期、または代謝系の未発達期に、そしてまた生体内の代謝機能の若干活発でない組織にみられる傾向があることが考えられる。

ウナギ血清毒は古くより黄色血清に比して青緑血清が毒性強しとされ、その毒性の季節的変動が知られていた⁷⁹⁾。しかし血清毒性と biliverdin 量は比例しないことが明らかにされている²²⁾。大出ら²⁴⁾はウナギの下りの時期、銀ウナギの変態がみられるようになると biliverdin が血清より姿を消すと述べている。ベラ類の体色は季節的変動があり²⁾、また雄ベラのみが青いものがある。カロチノイドでは雌雄による色素蓄積機構の違いが推定されているが⁸⁰⁾、体色のみならず血漿の胆汁色素のホルモンによる統御の可能性と性的二形¹⁸⁾の研究は青緑色観賞魚の育種学的見地からも興味ある問題である。栽培漁業における消化生理的研究面では糞尿の分析が行なわれているが、餌料と魚の健康度に関連し、肝機能と糖および脂質代謝の研究の必要性から、胆汁、糞尿における胆汁色素を指標とする研究も望まれ、魚類の胆汁色素の研究は今後にまところ大である。

文 献

- 1) R. von ZEYNECK: *Z. physiol. Chem.*, **34**, 148~152 (1901).
- 2) R. von ZEYNECK: *ibid.*, **36**, 569~574 (1902).
- 3) J. MAKINO: *Beitr. path. Anat. all. Path.*, **72**, 808~859 (1924).
- 4) M. FONTAINE: *Compt. rend. Soc. biol.*, **117**, 420~442 (1934).

* ダツの一種 *Belone belone* は通称 green bone または gar fish と呼ばれているが⁶⁾、sea-pike ともいう⁸²⁾。単に pike という場合は *Esox sp.*

- 5) M. FONTAINE: *Bull. Inst. Océanog.*, **38**, No. 792 (1941).
- 6) H. WILLSTAEDT: *Enzymologia*, **9**, 260~264 (1941).
- 7) M. ÇAGLAR: *Nature*, **155**, 670 (1945).
- 8) M. ÇAGLAR: *Commus. Faculté Sci. Univ. Ankara*, **3**, 265~280 (1950).
- 9) D. L. FOX and N. MILLOT: *Experientia*, **X/4**, 185~190 (1954).
- 10) 下田雄二郎・中島善次・天野慶之・富谷章子・木下良夫・藤巻正生・小田切敏: 罐頭詰時報, **31**, 27~45 (1952).
- 11) 鈴木秋果・森尾忠夫: 南海水研業績, No. 40, 61~69 (1952).
- 12) 山田弥一郎: 医学研究, **23**, 438~447 (1953).
- 13) Y. TSUCHIYA and T. NOMURA: *Tohoku J. Agr. Res.*, **IV**, 75~83 (1955).
- 14) K. B. AUGUSTINSSON: *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1097~1105 (1959).
- 15) H. M. FOX and G. VEVERS: *The Nature of Animal Colors*, 1st ed. 246 pp., Sidgwick & Jackson, Ltd., London (1960).
- 16) T. K. WITH: *Biologie der Gallenfarbstoffe*, 1st ed., 377 pp., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1960).
- 17) 土屋靖彦: 日本水産学会年会講演要旨, p. 64 (1960).
- 18) L. ABOLINŠ: *Arkiv. Zool.*, **13**, 541~544 (1961).
- 19) T. NOMURA and Y. TSUCHIYA: *Tohoku J. Agr. Res.*, **13**, 49~53 (1962).
- 20) 河内山義夫・山口勝巳・橋本周久・松浦文雄: 日本水産学会年会講演要旨, p. 87 (1963).
- 21) 宮嶋良温・山口勝巳・橋本周久・松浦文雄: 同要旨, p. 63 (1964).
- 22) 河内山義夫・山口勝巳・橋本周久・松浦文雄: 本誌, **32**, 867~872 (1966).
- 23) 山口勝巳・河内山義夫・橋本周久・松浦文雄: 本誌, **32**, 873~880 (1966).
- 24) 大出 浩・内田清一郎: 日仏生物学会 11 月例会発表 (1966).
- 25) L. ABOLINS and W. RÜDIGER: *Experientia*, **XXII/5**, 298~299 (1966).
- 26) 土屋靖彦・野村 正: 未発表.
- 27) 土屋靖彦・野村 正: 日本水産学会東北支部会報投稿中.
- 28) D. L. FOX: 私信.
- 29) R. TIXIER: *Memoires Muséum Nat. Hist. Nat.*, **5**, 41~132 (1952).
- 30) T. K. WITH: *Biology of Bile Pigments*, 1st ed., 523 pp., Arne Frost-Hansen Publ., Copenhagen (1954).
- 31) L. リゾン著, 今泉正訳: “組織化学および細胞化学, 理論と方法”, 585 pp., 白水社 (1962).
- 32) D. L. FOX: “*Animal Biochromes and Structural Colours*”, 1st ed., 379 pp., Cambridge Univ. Press., Cambridge (1953).
- 33) T. KATSUKI, H. SHIMURA and C. G. JOHNSTON: *Acta Med. Univ. Kagoshima*, **5**, 119~129 (1963).
- 34) Y. TSUCHIYA and T. NOMURA: *Tohoku J. Agr. Res.*, **IX**, 81~92 (1958).
- 35) Y. TSUCHIYA and T. NOMURA: *Compt. rend. Soc. biol.*, **CLIII**, 873~876 (1959).
- 36) Y. TSUCHIYA and T. NOMURA: *ibid.*, **CLV**, 34~36 (1961).
- 37) T. NOMURA and Y. TSUCHIYA: *Tohoku J. Agr. Res.*, **16**, 213~224 (1966).
- 38) T. NOMURA, A. GAUDEMER, M. BARBIER and Y. TSUCHIYA: *Bull. Soc. Chim. France*, No. 6, 2111~2112 (1966).
- 39) R. TIXIER: *Ann. Inst. Océanog.*, **22**, 343~397 (1945).
- 40) R. LEMBERG: *Ann.*, **499**, 25~40 (1932).
- 41) R. LEMBERG and J. W. LEGGE: *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, **18**, 94~98 (1940).
- 42) R. LEMBERG: *Biochem. J.*, **29**, 1322~1335 (1935).
- 43) W. SIEDEL: *Z. physiol. Chem.*, **237**, 8~34 (1935).
- 44) H. FISCHER, H. BAUMGARTNER and R. HESS: *ibid.*, **206**, 201~210 (1932).
- 45) R. LEMBERG: *Biochem. J.*, **28**, 978~987 (1934).
- 46) H. FISCHER, H. PLIENINGER and O. WEISSBARTH: *Z. physiol. Chem.*, **268**, 197~226 (1941).
- 47) H. FISCHER and H. REINECKE: *ibid.*, **258**, 9~15 (1939).
- 48) H. WIELAND and A. TARTTER: *Ann.*, **545**, 197~208 (1940).
- 49) C. H. GRAY, A. L. KULCZYCKA, D. C. NICHOLSON and Z. PETRYKA: *J. Chem. Soc.*, **440**, 2264~2268; 2268~2275; 2276~2285 (1961).
- 50) H. v. DOBENECK and E. BRUNNER: *Z. physiol. Chem.*, **341**, 157~166 (1965).

- 51) H. PLIENINGER and M. DECKER: *Ann.*, **598**, 198~207 (1956).
- 52) C. H. GRAY: in "Comprehensive Biochemistry", **9**, 98 (ed. by M. FLORKIN and E. H. STOTZ), Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1963).
- 53) C. ÔHEOCHA: in "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments", 1st ed., 175~196 (ed. by T. W. GOODWIN), Acad. Press, N. Y. (1965).
- 54) R. LEMBERG: *Ann.*, **477**, 195~245 (1930).
- 55) C. ÔHEOCHA: *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **16**, 415~434 (1965).
- 56) 山口勝巳・橋本周久・松浦文雄: 日本水産学会年会講演要旨, p. 84 (1967).
- 57) 山口勝巳・橋本周久・松浦文雄: 同要旨, p. 85 (1967).
- 58) C. H. GRAY, A. NEUBERGER and P. H. A. SNEATH: *Biochem. J.*, **47**, 87~92 (1950).
- 59) I. M. LONDON, D. SHEMIN, R. WEST and D. RITTENBERG: *J. Biol. Chem.*, **179**, 463~484 (1949).
- 60) I. M. LONDON: *ibid.*, **184**, 373~376 (1950).
- 61) C. H. GRAY: *Proc. 9th. Congr. europ. Soc. Haemat.*, Lisbon, p. 885~890 (1963).
- 62) R. TIXIER and E. LEDERER: *Compt. rend. Acad. Sci.*, **228**, 1669~1671 (1949).
- 63) R. TIXIER: *ibid.*, **225**, 508~510 (1947).
- 64) C. H. GRAY: *Revue Méd. Liège*, **XVIII**, 674~684 (1963).
- 65) H. NAKAJIMA: *Proc. Jap. Acad.*, **34**, 712~717 (1958).
- 66) H. NAKAJIMA, T. TAKEMURA, O. NAKAJIMA and K. YAMAOKA: *J. Biol. Chem.*, **238**, 3784~3796 (1963).
- 67) T. NOMURA and Y. TSUCHIYA: *Tohoku J. Agr. Res.*, **16**, 235~240 (1967).
- 68) 野村 正・土屋靖彦: 日本水産学会年会講演要旨, p. 63 (1964).
- 69) 野村 正・土屋靖彦: 同要旨, p. 68 (1965).
- 70) K. BERNHARD, G. RITZEL and K. U. STEINER: *Helv. Chim. Acta*, **37**, 306~313 (1954).
- 71) M. FLORKIN and E. H. STOTZ: "Comprehensive Biochemistry", **13**, (2), 19, Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1965).
- 72) K. KANASAKI: *Jap. J. Gastroenterol.*, **5**, 91~100 (1933).
- 73) R. LEMBERG and R. A. WYNDHAM: *Biochem. J.*, **30**, 1147~1170 (1936).
- 74) V. B. WIGGELESWORTH: *Proc. Roy. Soc. London*, **131 B**, 313~339 (1943).
- 75) 竹内昌昭: 私信.
- 76) 木村喜之助: 潮乃台文庫, 第1号, p. 31 (1963).
- 77) M. FONTAINE: *Bull. Inst. Océanog.*, **38**, No. 793 (1941).
- 78) R. LEMBERG and J. W. LEGGE: *Hematin Compounds and Bile Pigments*, 1st ed., 748 pp., Intersci. Publ. Inc., N. Y. (1949).
- 79) 瀬戸 糾: 日本眼科学会誌, **21**, 36~67 (1917).
- 80) M. FONTAINE and M. OLIVEREAU: *Nutrition et Sexualité chez les Poissons*, 1st ed., p. 125~153, C. N. R. S., Paris (1963).
- 81) 中島 熙: 生体の科学, **13**, 31~41 (1962).

討 論

佐々木 功 サンマの生長過程で肉が青みを帯びる段階があるとのことだが, biliverdin によるか。

野村 魚体が小さく, 同定できなかつた。何ともいえない。

佐々木 biliverdin には抗酸化作用があるという報告があるが, 魚の皮や鱗でも同様の作用があると考えてよい。

野村 生体内でビタミンAなどの抗酸化作用をしているのではないかと記載はあるが, 鱗の場合, 第一場所が違うし何ともいえない。

橋本周久 熱抵抗性の違いから山岡氏らの heme α -methenyl oxygenase はサンマでは考え難いと伺ったが, 動物種の相違で熱安定性の強い酵素もあり得るのではない。

野村 ヘムの開裂が酵素作用によらないとはいっていない。山岡氏らの酵素は 85°C, 5分加熱で失活するが, サンマのは遙かに安定で少なくとも山岡氏らとは違うと考えている。