アユのカロテノイド色素成分

松野隆男・永田誠一・岩崎修久・勝山政明

(1973 年 9 月 11 日受理)

Carotenoid Pigments in Sweet Fish

Takao MATSUNO*, Seiichi NAGATA*, Nobuhisa IWASAKI*,
and Masaaki KATSUYAMA*

Carotenoid pigments from the skin and fin of sweet fish were investigated. The main pigment in this fish has been reported to be lutein, but in the present investigation, zeaxanthin was in fact found to be the main pigment (41-93%).

In addition to zeaxanthin (41.3, 68, 93, 88.3%), β -carotene (2.5, 2, 0, 0%), cryptoxanthin (28.4, 0, 1, 1.8%), lutein (5.1, 20, 1, 4.4%), cynthiaxanthin (17.5, 10, 3.5, 5.5%), astacene (5.2, 0, trace, 0%) and an unknown pigment (0, 0, 1.5, 0%) were found in natural young, cultured mature, natural mature (lake origin) and natural mature (marine origin) sweet fish respectively.

A considerable amount of cryptoxanthin was observed in natural young sweet fish and an unknown pigment ($\lambda_{\max}$ 381, 398, 420 nm. in petr. ether) was recognized only in natural mature sweet fish (lake origin).

魚類のカロテノイド色素成分は一般に魚皮、ヒレおよび卵に主として分布しているが、まれにサケ、マスのごとく皮部よりも筋肉に多量に存在する例外もある。魚類の皮およびヒレに存在するカロテノイド¹⁾の代表的なものは一般にごく限られていて、マグロ、ブリ、サンマなどの海産魚類に広く分布する *tunaxanthin*、タイ類、メスケ、ホウボウなどの赤魚の主成分である *astaxanthin*、コイ、ウグイ、フナなどの淡水魚に普遍的に分布する *lutein*、マアジ、クサフグ、シロザケ、ベニザケなどに存在する *carangoxanthin*、カタクチイワシ、ババガレイ、カサザメ、ガンギエイ、シビレエイなどにみいだされている *zeaxanthin* (= *anchovy-xanthin*) の 5 種が代表的なものとされている。このほかに肝臓や卵巣にはよく β -carotene が含まれていることが多い。

さて、従来 *tunaxanthin* は海産魚類に、これに対して *letein* は淡水魚に特有のカロテノイドと考えられてきた。そこで著者ら²⁾ は河口などの淡水と海水のまじりあうところ、いわゆる汽水域にすんでいるハゼ亜目(マハゼ、チチブ、アゴハゼ、アシシロハゼ、カワアナゴさらに淡水産のカワヨシノボリの 6 種)に着目し、それらのカロテノイドについて検討の結果、淡水魚に特有とされている *lutein* は *zeaxanthin* と共存し、ある種のものは *lutein* がまた別のものは *zeaxanthin* の方がより多く含まれていることを汽水域にすむハゼ亜目魚類についてみとめた。さらに淡水産のカワヨシノボリについても *lutein* と *zeaxanthin* は同量ずつ含まれていたことからしても淡水魚類の代表的カロテノイドは *lutein* 以外に *zeaxanthin* をも追加しなければならないように思われる。

今回著者らは淡水魚の代表とも考えられる一科一属一種のアユに着目して、琵琶湖産天然コアユ、琵琶湖産養殖成熟アユ、琵琶湖産天然成熟アユ(京都府、桂川)、海産天然成熟アユ(高知県、野根川河口)のカロテノイド色素パターンに興味をもつて比較生化学的見地から検討してみた。

* 京都薬科大学 (Kyoto College of Pharmacy, Yamashina, Higashiyamaku, Kyoto, Japan).

実験および結果

試料 天然コアユは 1973 年 3 月, 琵琶湖で捕獲したもので体長平均 5 cm, 養殖成熟アユは 1972 年 10 月滋賀県南郷水産センターより入手した体長平均 25 cm 位のもの, 天然成熟アユは 1973 年 6 月京都府桂川上流で捕獲した体長平均 20 cm のもの, 海産天然成熟アユは 1973 年 8 月上旬高知県野根川河口で捕獲した体長平均 20 cm のものを皮とヒレの部分をあつめて, コアユでは 47 g, 養殖アユ 189 g, 天然アユ 108 g, 海産アユ 80 g を試料として実験に供した。

Fig. 1. Extraction of the pigments from sweet fish

色素の抽出および分離 アユの皮およびヒレの部分のみをあつめ Fig. 1 にしたがって抽出した。各試料の色素についてケン化前とケン化後をそれぞれ thin-layer-chromatography (TLC) (Fig. 2) で比較した結果, 色素はエステル型として存在していることがわかったので, 常法通りケン化し得られた不ケン化物について吸着 chromatography により分画した。

色素の column chromatography 吸着剤として MgO-celite (1:1) を用いた。展開は石油エーテル中のアセトンの含量を増すことにより Fraction 1-4 を, メタノール含有アセトンで Fraction 5, 6 を, 5% 酢酸-メタノールで Fraction 7 を得た。

Fr. 1: 石油エーテル溶出部 β -carotene

Carr-Price 反応陽性, 濃硫酸反応陽性であり, TLC および可視部吸収スペクトルの結果 β -carotene が予想されたので, 標品の β -carotene と Co-chromatography (TLC) をおこない one-spot を与えたので Fr. 1 は β -carotene と同定した。

Fr. 2: アセトン-石油エーテル (20:80) 溶出部 cryptoxanthin

TLC の Rf 値の結果 mono-ol と推定され, また allylic-OH 活性テストの結果は陰性であった。可視部

Fig. 2. Thin-layer chromatogram of the pigments on silicagel G

Solvent: benzene-petroleum-ether-acetone (10:2.5:2)

1: Fr. 1 2: Fr. 2 3: Fr. 3 4: Fr. 4

5: Fr. 5 6: Fr. 6 7: Fr. 7

Fig. 3. The absorption spectra of each fraction in petroleum ether

吸収スペクトルは Fig. 3 に示すごとくその吸収極大、形状より cryptoxanthin と予想されたのでミカンから cryptoxanthin の標品を得て Co-chromatography (TLC), 吸収スペクトルの比較より同一物と認めた。

Fr. 3: アセトン-石油エーテル (30 : 70) 溶出部 lutein

TLC の結果は Fig. 2 に示したごとく zeaxanthin より少し高い R_f 値をもつ diol と思われる。allylic-OH 活性テストの結果は陽性であった。また可視部吸収スペクトル測定の結果 $\lambda_{\max}$ 419, 440, 470 nm (in petr. ether) であり、その形状からも lutein と思われたので卵黄より lutein の標品を得て co-chromatography (TLC), co-column chromatography をおこなった結果 one-spot, one-band を与えたので lutein と同定した。

Fr. 4: アセトン-石油エーテル (50 : 50) 溶出部 zeaxanthin

Fig. 2 の TLC および Fig. 3 の可視部吸収スペクトル, column chromatography 上の挙動, allylic-OH 活性テスト陰性から zeaxanthin と予想されたので卵黄より得た zeaxanthin の標品と co-chromatography (TLC), co-column-chromatography をおこない、それぞれ one spot, one band を与えたので zeaxanthin と同定した。

Fr. 5: メタノール-アセトン (10 : 90) 溶出部 cynthiaxanthin

TLC の結果は Fig. 2 に示すごとく zeaxanthin より少し低い R_f 値をもち、acetyl 化の挙動からも diol に相当する色素である。allylic-OH 活性テストは陰性、Fig. 3 に示すように可視部吸収スペクトルは $\lambda_{\max}$ 450, 478 nm (in petr. ether) であり、その吸収極大、形状ともに cynthiaxanthin のそれに似ているのでイセエビ²⁾より得た cynthiaxanthin の標品と co-chromatography (TLC), co-column chromatography をおこないそれぞれ one spot, one band を得た。さらに異性化反応をおこなった結果 11 nm 短波長側へ shift を認めた。このことは cynthiaxanthin の性状と一致する³⁾。以上のことより Fr. 5 は cynthiaxanthin と同定した。

Fr. 6: メタノール-アセトン (15 : 85) 溶出部 unknown pigment

TLC の結果は Fig. 2 に示すごとく zeaxanthin より少し低い R_f 値をもつ diol と思われる黄色の色素である。種々の溶媒における可視部吸収スペクトルの $\lambda_{\max}$ は Table 1 に示すように非常に短波長に認められ、呈色反応の結果からエポキシカロテノイドの可能性は否定された。吸収スペクトルのデータより共役二重結合は7つと考えられる。今のところこれに該当する既知のカロテノイドは文献上見あたらず新カロテノイドと考えられるが得られた試料が微量のためこれ以上の精査はできなかった。

Fr. 7: 酢酸-メタノール (5 : 95) 溶出部 astacene

Column 上では淡紅色を呈し、5% 酢酸-メタノールで溶出することにより astacene と予想された。可視部吸収スペクトルでは Fig. 3 に示すごとく $\lambda_{\max}$ 471 nm (in petr. ether) で共役 keto-carotenoid 特有の

Table 1. Absorption maxima of Fr. 6.

Solvent	$\lambda_{\max}$ (nm.)		
petroleum ether	(381)	398	420
methanol	(380)	398	419
benzene	(386)	408	431
chloroform	(387)	407	428

Table 2. Percentage of individual carotenoids in the skin and fin of sweet fish.

pigments	fish	natural young sweet fish	cultured mature sweet fish	natural mature sweet fish	
				lake origin	marine origin
β -carotene		2.5	2.0	—	—
cryptoxanthin		28.4	—	1.0	1.8
lutein		5.1	20.0	1.0	4.4
zeaxanthin		41.3	68.0	93.0	88.3
cynthiaxanthin		17.5	10.0	3.5	5.5
unknown		—	—	1.5	—
astacene		5.2	—	trace	—

single band を与え、さらに試料を 95% エタノール中 NaBH_4 で還元して得られた反応成績体の可視部吸収スペクトル、ならびに TLC の R_f 値より β -carotene type の tetraol に相当することをみとめた。以上のことより Fr. 7 は astacene と同定した。

コアユ、養殖アユ、天然アユ、海産アユのそれぞれについて皮およびヒレに存在するカロテノイド色素、ならびにそれらの含有量を百分率で示したのが Table 2 である。

考 察

アユは生れた時は 3 mm 位で河水に流されて海に降り、動物性プランクトンを食べて越冬する。3-4 月頃河口の水温が 15°C 位になると全長 6-7 cm に成長した稚アユは群をなして川をのぼり、あごや舌の先にはえていた歯がおちて藻類を食べるのに適した櫛状の歯にかわり、川底の石に付着する珪藻、藍藻などを歯でかきとつて食べるようになる。5-6 月には全長 10 cm 位になり、若アユと呼ばれて山間の清流に遊ぶようになる。またこれとは別に体長が 10 cm 位にしか生長しない琵琶湖などのコアユ（陸封型）が知られている。このコアユは川に放流すると普通のアユとなるので今日では同一種と考えられている。著者らの試料としたものは天然、養殖いずれも琵琶湖産のコアユにもとづくものと天然海産アユとである。

ところでアユの皮部およびヒレに存在するカロテノイドの主色素成分はすでに平尾らにより lutein と報告されていたが、今回著者らのおこなった実験では Table 2 のごとき結果を得た。すなわち湖産天然コアユ、湖産養殖成熟アユ、湖産天然成熟アユ、海産天然成熟アユのいずれにおいても lutein と zeaxanthin は共存し、しかも zeaxanthin の方がはるかに量的にまさっており全カロテノイド色素中の主成分（コアユ 41.3%、養殖アユ 68%、天然アユ 93%、海産アユ 88.3%）をなすことが認められた。従来より lutein は淡水魚に特有のカロテノイド色素であるとして報告されていたが、アユの場合には予期に反して少量の lutein と共存する zeaxanthin が主色素成分であることが明らかになったことは比較生化学的に興味のあるところである。

これと同様のことが著者ら²⁾によつてハゼ亜目 6 種についてもみとめられた。すなわちこれらのカロテノイド成分を検討の結果、lutein と zeaxanthin の共存をみとめ、ある種のものは lutein が、また他のものは zeaxanthin の方が多く含まれていることをみとめている。今回著者らが実験に供したアユの結果からも淡水魚の代表的カロテノイドは lutein 以外に zeaxanthin をも追加しなければならないように思われる。

またハゼ亜目のうちで汽水域にすむものは海産魚に特有とされている tunaxanthin が lutein または zeaxanthin と共に主成分としてみとめられ、一方淡水産のカワヨシノボリには lutein, zeaxanthin の主成分に加えてこの tunaxanthin がごく少量見出されたが、アユの場合には汽水域にすむ海産のものといえども tunaxanthin は検出されなかつた。

今回 cryptoxanthin が天然コアユに約 30% も含まれ主成分の zeaxanthin の 43% について多く存在し、しかも天然および養殖の成熟魚にはほとんどみとめられなかつたことはカロテノイドの metabolic pathway から考えて、zeaxanthin にいたる中間成績体の cryptoxanthin が天然コアユにのみ多くみとめられたことは興味深いことである。

また著者らが unknown pigment として報告した Fr. 6 は湖産天然成熟アユのみにみとめられたものでその可視部吸収スペクトルより共役二重結合は7個と推定されるが微量のためその化学構造については十分な検討を加えることができなかったものであらためて報告する予定である。

文 献

- 1) 平尾秀一: 本誌, **33**, 866-870 (1967).
- 2) 松野隆男・東 栄吾・秋田俊子: 同誌, **39**, 159-163 (1973).
- 3) 松野隆男・楠本貴久・渡辺哲夫・石原靖郎: 同誌, **39**, 43-50 (1973).
- 4) D. J. CHAPMAN: *Phytochemistry*, **5**, 1331-1333 (1966).