魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究—VIII

シシャモおよびキュウリウオのカロテノイド成分

松野隆男・勝山政明・柏崎美和子

(1975 年 12 月 11 日受理)

Comparative Biochemical Studies of Carotenoids in Fishes—VIII

Carotenoids of Large-mouth Smelt and Japanese Smelt

Takao MATSUNO*, Masaaki KATSUYAMA*, and Miwako KASHIZAKI*

Carotenoid pigments from the skin and fin of large-mouth smelt and Japanese smelt were investigated.

The main pigment in these fishes was zeaxanthin.

In addition to zeaxanthin, β -carotene, cryptoxanthin, lutein, diatoxanthin, cynthi-
axanthin, triol, tetraol (β -carotene type) and astacene were found in small amounts.

著者らはすでにニシン魚群、ニシン目に属するカタクチイワシ科のカタクチイワシ,¹⁾ アユ科のアユ,²⁾ キ
ュウリウオ科のワカサギ³⁾ およびチカ,⁴⁾ さらにシラウオ科のシラウオ,⁴⁾ の皮およびヒレの部分のカロテ
ノイド成分を研究し主成分は5種ともすべて zeaxanthin (41~93%) であることをみとめている。今回著者ら
は上記ワカサギ、チカなどと同じくキュウリウオ科に属するキュウリウオ属キュウリウオ *Osmerus dentex*
およびシシャモ属シシャモ *Spirinchus lanceolatus* に着目しカロテノイド成分について比較生化学的観点か
ら研究した結果を報告する。

実験および結果

試料 試料のシシャモは 1975 年 11 月北海道釧路沖で、キュウリウオは同年 5 月同じく雄武沖で捕
獲したものをいずれも皮とヒレの部分を集めて実験に供した。シシャモは平均体長 17 cm のもの 32 匹、
総重量 1 Kg、皮とヒレの部分の重量 120 g、キュウリウオは平均体長 22 cm のもの 25 匹、総重量 1,350 g、
皮とヒレの部分の重量は 110 g であった。

色素の抽出および分離 試料の皮およびヒレをアセトンで抽出し、以後の操作は前報⁴⁾ (第VII報) のシ
ラウオおよびチカの場合と全く同様に抽出、分離をおこなった。ケン化前後の薄層クロマトグラフィーの比
較からこれら魚種のカロテノイド成分はすべてエステル型で存在していることがわかった。

カロテノイド成分の column chromatography 吸着剤は MgO : Celite (1 : 1) を用いて Fr. 1~8
をえた。えられた各 Fraction の同定は次のごとくである。

Fr. 1: 石油エーテル溶出部 β -carotene

市販 β -carotene (メルク社) と直接比較同定した。

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

温州ミカン⁵⁾ よりえた標品の cryptoxanthin と直接比較同定した。

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

卵黄⁶⁾ よりえた標品の lutein と直接比較同定した。

* 京都薬科大学 (Kyoto College of Pharmacy, Yamashina, Higashiyama-ku, Kyoto, Japan)

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

ソテツの実⁷⁾よりえた標品の zeaxanthin と直接比較同定した。

Fr. 5: メタノール—アセトン (2:98) 溶出部 diatoxanthin

ボラ⁸⁾よりえた標品の diatoxanthin と直接比較同定した。

Fr. 6: メタノール—アセトン (10:90) 溶出部 cynthiaxanthin

マボヤ⁹⁾よりえた標品の cynthiaxanthin と直接比較同定した。

Fr. 7: メタノール—アセトン (50:50) 溶出部 unknown [triol, tetraol (β -carotene type)]

Table 1. Percentage of individual carotenoids in the skin and fin of large-mouth smelt and Japanese smelt

Pigments	Fish	'Shishamo' <i>Spirinchus lanceolatus</i>	'Kyūriuo' <i>Osmerus dentex</i>
β -carotene		trace	0.4
Cryptoxanthin		6.6	1.1
Lutein		1.2	4.3
Zeaxanthin		82.2	82.8
Diatoxanthin		4.1	6.9
Cynthiaxanthin		0.9	2.5
Unknown (triol, tetraol)		3.5	2.0
Astacene		1.5	trace

Table 2. Percentage of individual carotenoids in the skin and fin of common ice-fish, sea smelt, pond smelt and sweet fish

Pigments	Fish	'Ayu' <i>Plecoglossus altivelis</i>					
		'Shirauo' <i>Salangichthys microdon</i>	'Chika' <i>Hypomesus japonicus</i>	'Wakasagi' <i>Hypomesus olidus</i>	Natural young	Cultured mature	Natural mature Lake origin Marine origin
β -carotene		1.0	trace	7.6	2.5	2.0	—
Cryptoxanthin		1.0	9.3	21.2	28.4	—	1.0
Lutein		2.4	4.8	7.7	5.1	20.0	1.0
Zeaxanthin		91.6	79.4	49.2	41.3	68.0	93.0
Diatoxanthin		—	2.7	5.1	—	—	—
Cynthiaxanthin		4.0	3.3	9.2	17.5	10.0	3.5
Unknown		—	—	—	—	—	1.5
Astacene		trace	0.5	—	5.2	—	trace

TLC の結果より α -doradecin, β -doradecin および astacene のそれぞれの還元部とほぼ同じ R_f 値をもつ triol と tetraol の混合物であることが推定された。また可視部吸収スペクトルの λ_{max} , 形状が β -carotene および zeaxanthin のそれらと非常によく似ていることより, このものは一応 triol と tetraol (β -carotene type) の混合物と推定したが少量のためこれ以上の検討はおこなっていない。

Fr. 8: 酢酸—メタノール (5:95) 溶出部 astacene

イセエビ¹⁰⁾よりえた標品の astacene と直接比較同定した。

今回の実験のシシャモおよびキュウリウオさらにわれわれがすでに報告しているシラウオ, チカ, ワカサギ, アユの皮, ヒレに存在するカロテノイド成分, およびそれらの組成を百分率で示したものがそれぞれ Table 1, Table 2 である。

考 察

シシャモはニシン目, キュウリウオ科に属し, 北海道東北部, 東南部の海岸に分布し, 産卵期に川へのぼる。沿岸水域に群生しており, 成熟したオスの体長は 12~16 cm, めすの体長は 11~15 cm である。シシャモのカロテノイドに関する実験結果は Table 1 に示したごとくである。

一方、キュウリウオもシシャモと同様ニシン目、キュウリウオ科に属し北海道の沿岸に分布し、とくに東南岸に多く、産卵期に川へのはる。沿岸部に生息して4月上旬には群れをつくつて海岸近くへ来る。2年で15 cm 程度になり成熟する。キュウリウオのカロテノイドに関する実験結果は Table 1 に示したごとくである。

Table 1 に示されたごとくシシャモおよびキュウリウオのカロテノイドパターンは全く同じで Table 2 に示したごとくすでに著者らの発表したシラウオ科のシラウオ、アユ科のアユ、キュウリウオ科のワカサギ、チカのそれらと、とくに同じキュウリウオ科に属するワカサギおよびチカとは非常によく似ていることがわかる。そして主成分はいずれも zeaxanthin であり、シシャモには 82.2%, キュウリウオの場合には 82.8 % におよんでいることは魚類に関するカロテノイドの観点から興味深いものと思われる。zeaxanthin が主成分として存在する例はすでに報告したチカ⁴⁾ およびワカサギ³⁾ と今回のキュウリウオ、シシャモの属するキュウリウオ科以外にすでにシラウオ科 (シラウオ),⁴⁾ アユ科 (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, 海産天然成熟アユ),²⁾ カタクチイワシ科 (カタクチイワシ)¹⁾ などの魚類において著者らがみとめているところである。

要するに魚類カロテノイドの観点から tunaxanthin を欠き zeaxanthin が主成分として存在するグループ (カタクチイワシ科, アユ科, キュウリウオ科, シラウオ科) がニシン魚群, ニシン目中にあることを実験結果はしめしていることになり, これらの事実はスズキ魚群に属する魚類カロテノイド中には常に tunaxanthin がみられ, しかもほとんどが主成分としてふくまれていること* と対比して比較生化学的に非常に興味あるものと思われる。

要 約

シシャモ (*Spirinchus lanceolatus*) およびキュウリウオ (*Osmerus dentex*) のカロテノイド成分として, ケン化後に β -carotene, cryptoxanthin, lutein, zeaxanthin, diatoxanthin, cynthiaxanthin, unknown (β -carotene type の triol, tetraol), astacene の存在をみとめた。主成分はいずれも zeaxanthin (82.2~82.8%) であり tunaxanthin の存在はみとめられなかった。

文 献

- 1) 松野隆男・秋田俊子・原 道子: 本誌, 39, 51-54 (1973).
- 2) 松野隆男・永田誠一・岩崎修久・勝山政明: 本誌, 40, 73-77 (1974).
- 3) 松野隆男・勝山政明・岩崎修久・石原ゆき子: 同誌, 40, 409-412 (1974).
- 4) 松野隆男・勝山政明・植村雅明: 同誌, 41, 681-684 (1975).
- 5) 梅田圭司・川嶋浩二: 食品工誌, 18, 13-20 (1971).
- 6) R. KUHN, A. WINTERSTEIN, and E. LEDERER: *Z. Physiol. Chem.*, 197, 141-160 (1931).
- 7) 山口 勝: 九大理 (化学), 2, 31-34 (1954).
- 8) 松野隆男・永田誠一・千葉健二: 本誌, 41, 459-464 (1975).
- 9) Y. TSUCHIYA and Y. SUZUKI: *Tohoku J. Agric. Res.*, 10, 397-405 (1973).
- 10) 松野隆男・楠本貴久・辺哲渡夫・石原靖郎: 本誌, 39, 43-50 (1973).

* 昭和 50 年度日本水産学会秋季大会 (長崎) にて発表