魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究-XII

ニシン目に属する 9 魚種について

松野 隆男・勝山 政明

(1976 年 2 月 6 日受理)

Comparative Biochemical Studies of Carotenoids in Fishes-XII
On the Nine Species of Fishes in the Order Clupeida.

Takao MATSUNO* and Masaaki KATSUYAMA*

The carotenoid pigments from the fin and skin of nine species of fishes in the order clupeida were investigated. They have similar carotenoid patterns, consisting of β -carotene, α -cryptoxanthin, tunaxanthin, lutein, zeaxanthin, diatoxanthin, cynthiaxanthin, astaxanthin, doradexanthin, and triol (β -carotene type).

These nine species of fishes in the order clupeida are divided into two groups, that which contains tunaxanthin and that which does not.

魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究の一環として、すでにスズキ型魚類に属する魚類で著者らの研究の対象となつた範囲内では目下のところカロテノイド成分としてすべて例外なく tunaxanthin をふくみ、しかもほとんどの場合において主成分としてふくまれていることが多いことをみとめ、さらにこの研究にひきついてトゲウオ目、トゲウオ科のトミヨ、ハリヨ、トウゴロイワシ目、サンマ科のサンマ、トビウオ科のトビウオ、イダテナトビウオ、メダカ科のヒメダカなど¹⁾についても検討をこころみ、やはりスズキ型魚類同様上記魚種においてもすべて tunaxanthin の存在をみとめ、tunaxanthin はスズキ型魚類ならびに上記魚種に関する chemical indicator とみなしてもさしつかえないという結論がえられてきた。

ところで本研究はさらに研究対象をニシン目、コイ目、ウナギ目まで拡大してこの中のニシン目に属する魚類のカロテノイドについて検討をこころみ、主として tunaxanthin の存在とその含有率に着目してニシン目中のコノシロ科のコノシロ *Clupanodon punctatus*, ウルメイワシ科のウルメイワシ *Etrumeus micropus*, キビナゴ *Stolephorus japonicus*, イワシ科のマイワシ *Sardinops melanosticta*, ニシン *Clupea pallasii*, サッパ *Harengula tunasi*, ヒラ *Ilisha elongata*, カタクチイワシ科のカタクチイワシ *Engaulis japonica*, エツ *Coilia mystus* の 9 魚種について研究の結果、えられた知見をのべる。

ちなみに本研究に関連して、すでにニシン目に属するアユ科のアユ²⁾, キュウリウオ科のキュウリウオ³⁾, ワカサギ⁴⁾, チカ⁵⁾, シンジャモ⁶⁾, シラウオ科のシラウオ⁷⁾ の計 6 魚種について、著者らは実験の結果、これらのカロテノイドパターンは非常によく似ており β -carotene, cryptoxanthin, lutein, zeaxanthin, diatoxanthin, cynthiaxanthin などよりなり zeaxanthin が主成分 (40~93%) で tunaxanthin は全くみとめられなかつたという実験結果をえている。

実験および結果

試料 試料はいずれも 1974~75 年にかけて入手したもので、コノシロは浜名湖にて、マイワシ、カタクチイワシは島根県浜田沖、ウルメイワシ、キビナゴは和歌山県串本沖、ヒラは有明海、エツは筑後川河口、サッパは岡山県下津井沖、ニシンは北海道沙留沖で捕獲したものをい、それらの皮とヒレの部分を集めて

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

Table 1. Percentage of individual carotenoids in the skin and fin of nine species of fishes in the order clupeida

	β -carotene	α -crypto-xanthin	Tunaxanthin	Lutein	Zeaxanthin	Diatoxanthin	Cynthiaxanthin	Triol β -carotene type	astacene + doradecin	unidentified
'Etsu' <i>Coilia mystus</i>	1.0	5.0*	—	3.6	79.3	trace	7.4	3.7	trace	—
'Katakuchiiwashi' <i>Engraulis japonica</i>	1.4	1.7*	—	1.6	83.7	4.2	3.1	1.9	1.3	—
'Sappa' <i>Harengula tunasi</i>	—	1.3	56.4	25.5	14.2	1.5	trace	1.1	trace	—
'Maiwashi' <i>Sardinops melanosticta</i>	—	0.5	56.6	26.9	11.1	trace	trace	0.4	trace	3.9
'Hira' <i>Ilisha elongata</i>	—	2.4	69.4	10.0	9.8	1.4	5.8	1.2		—
'Nishin', <i>Clupea pallasii</i>	—	2.0	78.7	8.8	7.9	0.7	0.4	1.5	trace	—
'Kibinago' <i>Stolephorus japonicus</i>	trace	4.0	57.4	21.4	11.8	trace	1.4	—	—	4.0
'Urumeiwashi' <i>Etrumeus micropus</i>	trace	2.4	90.5	3.1	1.2	trace	trace	—	—	2.8
'Konoshiro' <i>Clupanodon punctatus</i>	0.3	0.7	14.7	28.9	13.6	15.7	7.9	1.0	0.3	16.9

* mixture with cryptoxanthin

本実験に供した。

カロテノイドの抽出および分離 各魚種は生きたものをそのまま断頭後、皮とヒレの部分を集めアセトンで抽出し、本誌上に前報までに報告してきた方法と全く同様に常法通りケン化し、えられた不ケン化物について column chromatography により分画した。

カロテノイド成分の column chromatography 吸着剤は MgO : Celite 545 (1 : 1) を用いた。展開溶媒として石油エーテル中のアセトンの含量を増すことにより各フラクションにわけ、さらに 2%, 10%, 40%, 60% MeOH 含有アセトン、つづいて 5% 酢酸含有 MeOH を用いて展開分離した。

色素の同定 えられた各色素の同定は標品カロテノイドとの可視部吸収スペクトルの比較および co-TLC, co-column chromatography, また HCl 添加による吸収極大値の変化, allylic-OH 活性テスト, I_2 による異性化反応, acetyl 化反応, keto carotenoid の場合には $NaBH_4$ による還元などによりおこなった。

各魚種について皮およびヒレに存在するカロテノイド成分、ならびにそれらの組成を百分率で示したのが Table 1 である。

考 察

ニシン目に属するカタクチイワシ科のエツ, カタクチイワシ, イワシ科のサッパ, マイワシ, ヒラ, ニシン, ウルメイワシ科のキビナゴ, ウルメイワシ, コノシロ科のコノシロよりなる 9 魚種についてカロテノイド成分をしらべた結果、それらのカロテノイド組成はケン化後において β -carotene, α -cryptoxanthin, tunaxanthin, lutein, zeaxanthin, diatoxanthin, cynthiaxanthin, β -carotene type の triol, astacene と doradecin などよりなることをみとめた。Table 1 にしめしたごとくイワシ科のサッパ, マイワシ, ヒラ, ニシンとウルメイワシ科のキビナゴ, ウルメイワシはカロテノイドパターンも非常によく似ており tunaxanthin が主成分で 56~90% にまでおよんでいる。ついで lutein と zeaxanthin の含有率が高い。

コノシロ科のコノシロは主成分は lutein (28.9%) で tunaxanthin (14.7%), zeaxanthin (13.6%), diatoxanthin (15.7%) の 3 者がほぼ似かよった含有率でみとめられた。

カタクチイワシ科のエツ, カタクチイワシでは上記イワシ科, ウルメイワシ科, コノシロ科の場合とはカロテノイド組成がことなり tunaxanthin の存在は全くみとめられず、しかも 80% に及ぶ zeaxanthin が圧倒的主成分としてみとめられたことは大きな相違点であり、カタクチイワシ科の特徴的パターンと考えられる。

前報までに報告してきたごとく、スズキ型魚類およびトゲウオ目、トウゴロイワシ目ではすべて例外なく研究対象となつた限りでは tunaxanthin を含みしかもほとんどの場合において主成分であり、これらの魚群に属する魚類カロテノイド中 tunaxanthin をこれらの chemical indicator とみなしうることの可能性を提案したわけである。

一方、コイ目に関してはコイ科, カマツカ亜科 6 魚種⁶⁾ およびナマズ科のマナマズ⁷⁾, ビワコオオナマズ, イワトコナマズ* には tunaxanthin はみとめられずしかもナマズ科上記 3 魚種には他の魚類中には全くみとめられない新カロテノイドを含むことなどの知見をえているわけで、コイ目についてはスズキ型魚類等の場合と全くことなつた様相を示している。

今回の実験の対象となつたニシン目においては tunaxanthin をふくむグループと全く含まないグループとに 2 大別されることがわかつたわけである。すでに報告しているごとく tunaxanthin を全くふくまず zeaxanthin を主成分 (40~93%) とするアユ科, キュウリウオ科, シラウオ科の場合と同様の結果が今回の研究対象となつたニシン目, カタクチイワシ科のエツ, カタクチイワシの場合にもみとめられ、ニシン目中には tunaxanthin をふくまないで zeaxanthin を主成分とするかなり広範囲にわたる魚類のグループが存在することが一連の研究結果よりわかつてきたのである。ニシン目に属する魚類に関してさらにきめ細か

* 未発表

く chemical indicator としての tunaxanthin の有無に主眼をおいて系統分類の問題とも関連させながら今後多くの実験例をつみあげてみたいと考えている。

要 約

1. ニシン目に属するカタクチイワシ科のエツ, カタクチイワシ, イワシ科のサッパ, マイワシ, ヒラ, ニシン, ウルメイワシ科のキビナゴ, ウルメイワシ, コノシロ科のコノシロの計9魚種のカロテノイド成分を検討しケン化後, β -carotene, α -cryptoxanthin, tunaxanthin, lutein, zeaxanthin, diatoxanthin, cynthiaxanthin, β -carotene type の triol, astacene, doradecin の存在をみとめた。
2. イワシ科, ウルメイワシ科, コノシロ科はいずれもよく似たパターンを示したが特にイワシ科とウルメイワシ科はよく似ていた。カタクチイワシ科では全く上記3つの科とは趣をことにしていた。
3. ニシン目の中には tunaxanthin を含むグループ (大部分は主成分) (イワシ科, ウルメイワシ科, コノシロ科) と tunaxanthin を全くふくまず zeaxanthin を主成分とするグループ (カタクチイワシ科) の存在することがみとめられた。

文 献

- 1) 松野隆男・勝山政明: **42**, 761-763 (1976).
- 2) 松野隆男・永田誠一・岩崎修久・勝山政明: 同誌, **40**, 73-77 (1974).
- 3) 松野隆男・勝山政明・柏崎美和子: **42**, 465-467 (1976).
- 4) 松野隆男・勝山政明・岩崎修久・石原ゆき子: 本誌, **40**, 409-412 (1974).
- 5) 松野隆男・勝山政明・植村雅明: 同誌, **41**, 681-684 (1975).
- 6) 松野隆男・勝山政明・岩崎修久: 同誌, **41**, 351-355 (1975).
- 7) 松野隆男・永田誠一・植村雅明: 同誌, **41**, 343-349 (1975).