魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究—XIII

ウグイ亜科6魚種のカロテノイド成分

松野隆男・勝山政明

(1976年2月14日受理)

Comparative Biochemical Studies of Carotenoids in Fishes—XIII

Carotenoids in Six Species of Leuciscinaeous Fishes

Takao MATSUNO* and Masaaki KATSUYAMA*

Carotenoid pigments from the fin and skin of herbivorous chub, common fat-minnow, piscivorous chub, dace, pale chub, and dark chub were investigated. Cynthiaxanthin, lutein, zeaxanthin, astaxanthin, and α -doradexanthin were predominant and β -carotene, cryptoxanthin, triol and tetraol (β -carotene type) were present in small amounts.

It was found that nuptial coloration of male fishes of pale chub and dark chub was due to the presence of α -doradexanthin and astaxanthin. Tunaxanthin was not found in any of the six species of Leuciscinaeous fishes.

魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究の一部として、すでに前報までにスズキ目、トウゴロウイワシ目、トゲウオ目、ニシン目、コイ目について、とくにコイ目では、カマツカ亜科6魚種¹⁾およびナマズ目、ナマズ科、マナマズ²⁾について報告し、マナマズには従来他の魚種に全くみとめられていなかった新カロテノイドの存在をみとめ、またカマツカ亜科では主成分として cynthiaxanthin (34~60%) をみとめこれに zeaxanthin (5~31%), lutein (4~19%) がつづき、少量成分として cryptoxanthin, diatoxanthin, triol と tetraol (β -carotene type), astaxanthin, α -doradexanthin などがみとめられた。

本報告ではコイ目、ウグイ亜科に属するワタカ *Ischikauia steenackeri*, アブラハヤ *Moroco steindachneri*, ハス *Opsariichthys uncirostris*, ウグイ *Tribolodon hakonensis*, オイカワ *Zacco platypus*, カワムツ *Zacco temmincki* の6魚種についてそれらのカロテノイド成分を研究した結果えられた知見を報告する。また婚姻色を有するウグイ、オイカワ、カワムツなどに関しては雌雄の比較検討をおこなった結果をもあわせ報告する。

実験および結果

試料 試料のワタカは1974年7月琵琶湖で捕獲したものをを用いた。産卵期であつたため卵の有無により雌と雄にわけた。婚姻色はみとめられなかつた。アブラハヤは同年数度にわたり京都市北区の溪流で、ハスは同じく2月に琵琶湖で、婚姻色のいちじるしいウグイの雄は1973年11月諏訪湖で、雌の方は1975年7月琵琶湖で、婚姻色のでているオイカワの雄は同年京都市山科地区の疎水で、雌は同じく6月に琵琶湖で、カワムツは雌雄ともに琵琶湖で1974年10月に捕獲したものをを用いた。5~8月の産卵期をすぎているため婚姻色は顕著でなかつた。いずれも皮とヒレの部分を集めて本実験に供した。

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

* 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 six species of Leuciscinae fishes after saponification

		β -carotene	Cryptoxanthin	Lutein	Zeaxanthin	Diatoxanthin
'Wataka'	♂	—	trace	34.0	10.5	6.9
<i>Ischikauia steenackeri</i>	♀	—	trace	34.1	16.6	6.0
'Aburahaya'		1.5	2.8*	23.9	26.9	11.0
<i>Moroco steindachneri</i>						
'Hasu'		—	trace	23.1	23.4	5.3
<i>Opsariichthys uncirostris</i>						
'Ugui'	♂	—	2.6	8.4	14.8	—
<i>Tribolodon hakonensis</i>		—	—	3.8	11.5	4.9
'Oikawa'	♂	—	trace	9.8	2.0	2.2
<i>Zacco platypus</i>	♀	—	1.0	32.9	14.8	10.8
'Kawamutsu'	♂	—	—	44.8	9.1	6.0
<i>Zacco temmincki</i>	♀	—	—	56.2	5.0	3.8

		Cynthi- axanthin	Triol β -carotene type	Tetraol β -carotene type	Astacene	α -doradecin	Unidentified
'Wataka'	♂	38.2		1.8	—	3.9	4.7
<i>Ischikauia steenackeri</i>	♀	28.5		3.9	—	2.0	8.9
'Aburahaya'		1.3	2.4	2.9	—	23.2	—
<i>Moroco steindachneri</i>							
'Hasu'		32.2	3.1	4.3	2.9	5.7	—
<i>Opsariichthys uncirostris</i>							
'Ugui'	♂	17.9		7.3	21.9	27.1	—
<i>Tribolodon hakonensis</i>	♀	59.5	12.2	2.6	5.5		—
'Oikawa'	♂	5.9	1.1	1.4	14.6	63.0	—
<i>Zacco platypus</i>	♀	8.5	10.9	4.0	trace	17.1	—
'Kawamutsu'	♂	6.1	5.2	3.0	trace	21.9	4.0
<i>Zacco temmincki</i>	♀	10.9	2.0	2.0	trace	15.0	5.1

* mixture with isocryptoxanthin

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

すでにコイ目、コイ科、カマツカ亜科に属する6魚種¹⁾、すなわちヒガイ属のヒガイ、カマツカ属のカマツカ、ニゴイ属のニゴイ、モロコ属の3種、すなわちホンモロコ、スゴモロコおよびデメモロコのカロテノイドパターンはいずれもよく似ていて、これらのカロテノイド中の主成分は従来より淡水魚の代表的カロテノイドとされていた lutein (3.8~19.3%) ではなく、予期に反して *cynthiaxanthin* (34.3~60.8%) と *zeaxanthin* (5.3~31.4%) であり、その他 β -carotene type の triol と tetraol がかなりの比率で含まれていた。

またコイ目、ナマズ科のマナマズ²⁾には lutein, *zeaxanthin* 以外に β -zeacarotene を基本物質とする一連のカロテノイドが存在し、しかも新カロテノイド β -zeacarotene-3,17'-diol が主成分として存在していたことはいまでも他の魚種に全くみとめられていなかったことだけにコイ目、ナマズ亜目、ナマズ科にのみ見出される特殊成分として興味をひくところである。

コイ目に関してはすでに著者らのえた研究結果を要約したが、これに加えて今回著者らがおこなったコイ目、ウグイ亜科中のワタカ、アブラハヤ、ハス、ウグイ、オイカワ、カワムツの6魚種に関する研究結果を Table 1 に示した。各魚種の主成分に関してはワタカ属のワタカでは lutein と *cynthiaxanthin*、アブラハヤ属のアブラハヤでは lutein と *zeaxanthin*、ハス属のハスでは *cynthiaxanthin* と *zeaxanthin*、ウグイ属のウグイでは *cynthiaxanthin* (♀)、 α -*doradexanthin* (♂) と *astaxanthin* (♂)、オイカワ属のオイカワでは α -*doradexanthin* (♂) と lutein (♀)、同じくオイカワ属のカワムツでは lutein (♂, ♀) と α -*doradexanthin* (♂, ♀) であった。各魚種ともすべて構成カロテノイドパターンはみなよく似ており主成分としては lutein, *cynthiaxanthin*, *zeaxanthin*, *astaxanthin* および α -*doradexanthin* などがみとめられた。主として婚姻色にもとづく *astaxanthin* と α -*doradexanthin* の場合を別に考慮すればこれらのカロテノイドパターンならびに主成分に関してはすでに第4報で報告したカマツカ亜科の場合と全く同様であった。ただ婚姻色のでいたウグイ、オイカワ、カワムツの雄の場合には *astaxanthin* と α -*doradexanthin* が主成分としてみとめられた。オイカワでは α -*doradexanthin* が 63% にもおよびこれに *astaxanthin* の 14.6% を加えればほとんどカロテノイド成分の大部分をしめていることがわかる。ウグイの場合には *astaxanthin* と α -*doradexanthin* がほぼ等比率で存在していた。また著者らと独立してすでにウグイの婚姻色に関しては奏*によつて同様の知見が研究報告されている。カワムツの場合には採捕の時季(10月)において婚姻色は顕著でなかったために雄の場合でも主成分は雌と同様 lutein でこれについて α -*doradexanthin* と微量の *astaxanthin* がみとめられた。かくの如く婚姻色をあらわす魚種の場合、その発色原因物質は α -*doradexanthin* と *astaxanthin* によることがわかったが、時季的な問題もさることながら魚種によつてもこれらの比率に相違のあることがみとめられ、また常に α -*doradexanthin* の方が *astaxanthin* より含有率が高かったことは興味深い点である。婚姻色をあらわさない魚種、ワタカ、ハス、アブラハヤの3種の中でアブラハヤのみが前2者(2.0~5.7%)に比べて α -*doradexanthin* の含有率(23.2%)の非常に高いことは注目値する。このことはアブラハヤの体表の特徴的な黄金色を呈している部分のカロテノイド成分として α -*doradexanthin* (黄金鯉の色素成分)を考えると説明がつくように思われる。

tunaxanthin がスズキ目、トウゴロウイワシ目、トゲウオ目の chemical indicator と考えうる可能性の大きいこと、またニシン目では *tunaxanthin* をふくむグループと含まぬグループとに分けられることを報告してきたがコイ目、ウグイ亜科6魚種では全く *tunaxanthin* の存在はみとめられなかった。また *tunaxanthin* はマナマズにおいても、さらにまたカマツカ亜科6魚種中4魚種にもみとめられず、ただ2種(ヒガイ、デメモロコ)において0.6%, 1.3%のごく少量みとめられているのみで、これらのことから総合するとコイ目には *tunaxanthin* の存在はほとんど否定されると考えた方が妥当ではないかと思われる。*tunaxanthin* の存在の有無によつてスズキ目、トウゴロウイワシ目、トゲウオ目、ニシン目、コイ目、ウナギ目

* 奏 正弘, 奏 満夫: 昭和47年日本水産学会秋季大会(高知)にて口頭発表

などよりなる硬骨魚綱真骨上目の系統分類を考察するにあたり tunaxanthin は key compound としての重要な意義をもつものである。

要 約

1. コイ目, コイ科, ウグイ亜科に属するワタカ, アブラハヤ, ハス, ウグイ, オイカワ, カワムツの6魚種の皮およびヒレのカロテノイド成分を検討した結果, 各魚種ともすべてよく似たカロテノイドパターンを示した。主成分としては lutein, cynthiaxanthin, zeaxanthin, astaxanthin および α -doradexanthin などがみとめられ, このほかに少量成分として β -carotene, cryptoxanthin, diatoxanthin, triol および tetraol (β -carotene type) などの存在がみとめられた。

2. 婚姻色の顕著であつたウグイ, オイカワの雄の場合には対応する雌よりも astaxanthin および α -doradexanthin の含有率が著しく高く, 婚姻色はこれらに起因することがみとめられた。そしてつねに α -doradexanthin 含有率は astaxanthin のそれより高かつた。

3. スズキ目, ニシン目の一部, およびトウゴロウイワシ目, トゲウオ目にみとめられた tunaxanthin は上記6魚種とも全くみとめられなかつた。

本研究にあたり試料カワムツ採捕の労をとられた滋賀県立琵琶湖文化館の松田尚一氏, また実験の一部を担当された本学助手永田誠一, 松高寿子, 本学卒業実験学生渡辺哲夫, 秋田俊子, 石原ゆき子, 谷口恵子, 太田 博の諸氏に感謝します。

文 献

- 1) 松野隆男・勝山政明・岩崎修久: 本誌, 41, 351-355 (1975).
- 2) 松野隆男・永田誠一・植村雅明: 同誌, 41, 343-349 (1975).