魚類の Tunaxanthin 画分より立体異性体 Tunaxanthin A, Tunaxanthin B および Tunaxanthin C の分離^{*1}

松 野 隆 男・松 高 寿 子
勝 山 政 明・永 田 誠 一

(1979 年 10 月 5 日受理)

Isolation of Three Stereoisomers, Tunaxanthin A, Tunaxanthin B and Tunaxanthin C from Tunaxanthin Fraction in the Integuments of Fishes^{*1}

Takao MATSUNO^{*2}, Hisako MATSUTAKA^{*2}, Masaaki KATSUYAMA^{*2},
and Seiichi NAGATA^{*2}

Three stereoisomers of ϵ, ϵ -carotene-3, 3'-diol were isolated from tunaxanthin fraction, which has hitherto been identified as a single carotenoid.

Tunaxanthin fraction from the integuments of 27 species of fishes was a mixture of three stereoisomeric tunaxanthins, namely tunaxanthin A, tunaxanthin B and tunaxanthin C.

In correlation with the experimental results of Californian fishes by BINGHAM *et al.*, it has been deduced that tunaxanthin B is identical to oxyxanthin-51 and that tunaxanthin A and tunaxanthin C will be identical to anyone of the three stereoisomers, oxyxanthin-45, oxyxanthin-58 and chiriquixanthin B respectively although no direct comparison has yet been made.

平尾ら^{1,2)}により魚類から tunaxanthin が結晶として単離され、後に CROZIER ら³⁾により平面構造 ϵ, ϵ -carotene-3, 3'-diol が提出されて以来数多くの魚種における tunaxanthin の存在が報告されてきた。 ϵ, ϵ -carotene-3, 3'-diol には理論上 10 個の立体異性体が存在しすでに BINGHAM ら^{4,5)}はコスタリカ産カエル *Ateropus chiriquiensis* より二つの立体異性体 chiriquixanthin A および chiriquixanthin B を報告している (Fig. 1)。

今回著者らは海産、汽水産、淡水産の魚類 27 種よりえられた tunaxanthin 画分について特に立体異性体の存在に着目して研究の結果えられた知見について報告する。一部はすでに本誌⁶⁾上に報告済みである。

実験方法

Tunaxanthin 画分の分離 今までに報告してきた方法⁷⁾と全く同様に魚類の皮およびヒレの部分より tunaxanthin 画分を抽出、分離した。えられた画分はすでに報告⁷⁾しているように silica gel G, (30% acetone/p.e.) の TLC で単一スポット (R_f 値 0.45) を示すものである。

Tunaxanthin A, tunaxanthin B および tunaxanthin C の組成比 OZUMOR densitometer, 82- 型 (Yamato-Asuka) により測定した。

結果および考察

従来単一物として同定されていた魚類よりの tunaxanthin 画分は塩基性炭酸マグネシウム (10% acetone/p.e.) の TLC をおこなったところ Fig. 2 に示したように三つの成分 1, 2, 3 に分かれた。ところで BINGHAM ら^{4,5)}はコスタリカ産カエル *Ateropus chiriquiensis* より tunaxanthin と同じ平面構造を持つ二つの立体異性体、すなわち chiriquixanthin A および chiriquixanthin B を報告しているが、彼らが二つの立体異性体を識別するために用いた TLC, (silica gel G, 35% ethylacetate/benzene) でも検討したところ塩基性炭酸マグネシウムを用いた場合に比べて tunaxanthin 画分の分離は良くなかったが同様に三つの成分に分かれた (Fig. 2)。

魚類の tunaxanthin 画分より分離した 3 成分の可視部吸収スペクトルの形状および λ_{max} . (417, 437, 468

^{*1} 魚類のカロテノイドに関する比較生化学的研究—XVI (Comparative Biochemical Studies of Carotenoids in Fishes—XVI).

^{*2} 京都薬科大学 (Kyoto College of Pharmacy, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto 607, Japan).

Fig. 2. Thin-layer chromatograms of tunaxanthin fraction from the integuments of fishes on $Mg_2(OH)_2CO_3$ (I) with 10% acetone in pet. ether and on silica gel G (II) with 35% ethylacetate in benzene.

Table 1. Ratio of three stereoisomers, tunaxanthin A, tunaxanthin B and tunaxanthin C from tunaxanthin fraction from the integuments of 27 species of fishes

Species of fishes	Tunaxanthin				
	A	:	B	:	C
White-spotted char, <i>Salvelinus leucomaenis</i>	1.0	:	2.0	:	1.0
Masu salmon, <i>Oncorhynchus masou masou</i>	2.0	:	4.0	:	1.0
Red-spotted masu salmon, <i>O. masou macrostomus</i>	1.0	:	1.0	:	t.
Rosyface dace, <i>Leuciscus ezoe</i>	1.0	:	8.0	:	1.0
Carp, <i>Cyprinus carpio</i> (wild type)	1.0	:	8.0	:	1.0
" " " (cultured)	0.5	:	9.0	:	1.0
Chinese snakehead, <i>Channa argus</i>	0.1	:	6.7	:	3.2
Bluegill, <i>Lepomis macrochirus</i>	0.7	:	7.2	:	2.1
Tilapia, <i>Tilapia nilotica</i>	1.0	:	0.0	:	0.0
Flamingo cichlid, <i>Cichlosoma citrinellum</i>	t.	:	9.0	:	1.0
Red devil, <i>C. elisium</i>	t.	:	9.0	:	1.0
Common freshwater goby, <i>Rhinogobius brunneus</i>	5.0	:	4.0	:	3.0
Marbled eel, <i>Anguilla marmorata</i>	1.0	:	8.0	:	1.0
Striped pigfish, <i>Parapristipoma trilineatum</i>	4.0	:	5.0	:	t.
Striped mullet, <i>Mugil cephalus</i>	1.0	:	1.0	:	t.
Mackerel, <i>Pneumatophorus japonicus</i>	1.0	:	8.0	:	1.0
Horse mackerel, <i>Trachurus japonicus</i>	0.5	:	4.0	:	6.0
Yellowtail, <i>Seriola quinqueradiata</i>	t.	:	4.5	:	5.5
Bluefin tuna, <i>Thunnus thynnus</i>	1.0	:	4.5	:	5.0
Filefish, <i>Amanes (Navodon) modestus</i>	1.0	:	8.0	:	2.0
Red big-eye, <i>Doederleinia berycoides</i>	2.0	:	8.0	:	t.
Red sea bream, <i>Chrysophrys major</i>	5.5	:	4.5	:	0.5
Red tilefish, <i>Branchiostegus japonicus japonicus</i>	0.5	:	3.5	:	6.0
Wrasse, <i>Halichoeres tenuispinis</i>	8.3	:	1.7	:	t.
Japanese stingfish, <i>Sebastes inermis</i>	0.5	:	5.0	:	5.0
Flatfish, <i>Limanda yokohamae</i>	t.	:	4.5	:	5.5
Maray eel, <i>Gymnothorax kidako</i>	1.0	:	7.0	:	2.0
Greenling, <i>Hexagrammos otakii</i>	0.5	:	4.0	:	5.5

- 16, 53-58 (1957).
- 3) G.F. CROZIER and D.W. WILKIE: *Comp. Biochem. Physiol.*, **18**, 801-804 (1966).
- 4) A. BINGHAM, H.S. MOSHER, and A.G. ANDREWS: *Chem. Commun.*, 96-97 (1977).
- 5) A. BINGHAM, and H.S. MOSHER: *Tetrahedron*, in press.
- 6) T. MATSUNO, H. MATSUTAKA, M. KATSUYAMA, and S. NAGATA: *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, **45**, 1197 (1979).
- 7) 松野隆男・勝山政明・岩崎修久: 日水誌, **41**, 351-355 (1975).
- 8) H. RØNNEBERG, G. BORCH, S. LIAAEN-JENSEN, H. MATSUTAKA, and T. MATSUNO: *Acta Chem. Scand.*, **B32**, 621-623 (1978).
- 9) A. BINGHAM: *Diss. Abstr. Int.*, **38B** (12, part 1), 5943 (1978).
- 10) A. BINGHAM, D.W. WILKIE, and H.S. MOSHER: *Comp. Biochem. Physiol.*, **62B**, 489-495 (1979).