

# スケトウダラ卵巣の栄養成分と色素\*

北 原 直

## Nutrient and Carotenoid Pigments in the Ovary of Walleye Pollock (*Theragra chalcogramma*)

Tadashi KITAHARA

Nutrient and carotenoid pigments which were stored in the ovary of fish were the principal components that formed the basis of next generation of fish.

In the present paper, the author has discussed his research on qualitative and quantitative biochemical changes of the nutrient and carotenoid pigments in the ovary of walleye pollock connected with their living sea area and their course of maturation.

At the same time, the author investigated carotenoid pigments in the stomach contents and pyloric caeca that were closely related to the ovary carotenoid pigments. The author has discussed on unknown yellow pigment (provisionally named "Y-pigment") that was found in the course of the study.

---

\* 本研究の一部は農林水産技術会議「ベーリング海およびカムチャッカ半島周辺海域のスケトウダラ資源の系統群の解明に関する研究」の中間報告書に発表した。

原稿受領日：1987年12月23日

スケトウダラ資源の次期世代の基となる卵の栄養成分とカロテノイド色素について、生化学的な質および量の変化を、棲息海域別・卵の成熟度別に検討した。また、卵の色素と密接な関係がある胃内容物および幽門垂中の色素についても、あわせて検討した。更に、本研究過程で発見された未知の黄色色素についても考察を加えた。

## 試料および方法

ベーリング海東部、カムチャッカ半島東西岸、および北海道周辺各海域から、下記の方法で試料を集めた。

ベーリング海東部……北海道大学水産学部を通じ、冷凍試料を入手

カムチャッカ半島東西岸……北海道区水産研究所を通じ、生鮮試料を入手

北海道日本海岸雄冬岬沖……北海道中央水産試験場を通じ、生鮮試料を入手

北海道太平洋室蘭沖……北海道函館水産試験場を通じ、生鮮試料を入手

北海道オホーツク海岸紋別沖……北海道網走水産試験場紋別支場を通じ、生鮮試料を入手

これら試料について、水分は重量法で、タンパク質は Biuret 法<sup>1)2)</sup>で、脂質はソックスレー抽出法で、ステロールは Kilianski 反応による Zak の抽出法<sup>3)</sup>で求めた。ステロール/エステル比は

$$\frac{\text{コレステロールエステル(mg/dl)}}{\text{総コレステロール(mg/dl)}} \times 100$$

の式により、計算で求めた。また、比重は硫酸銅による簡易測定法<sup>4)</sup>で求めた。

カロテノイドは、常法どおりアセトン抽出後、抽出液を濃縮し、少量の石油エーテル (b. p. 40 ~ 60°C) に転溶し、さらに水洗またはケン化によって油脂

1) 大城善太郎 (1958). 鹿児島大学水産学部紀要. 6, 119

2) (1958). 同上. 6, 125

3) Am. J. Clin. Path. (1954). 24, 1307

4) 吉川春寿 (1946). 医学のあゆみ. 1, 1

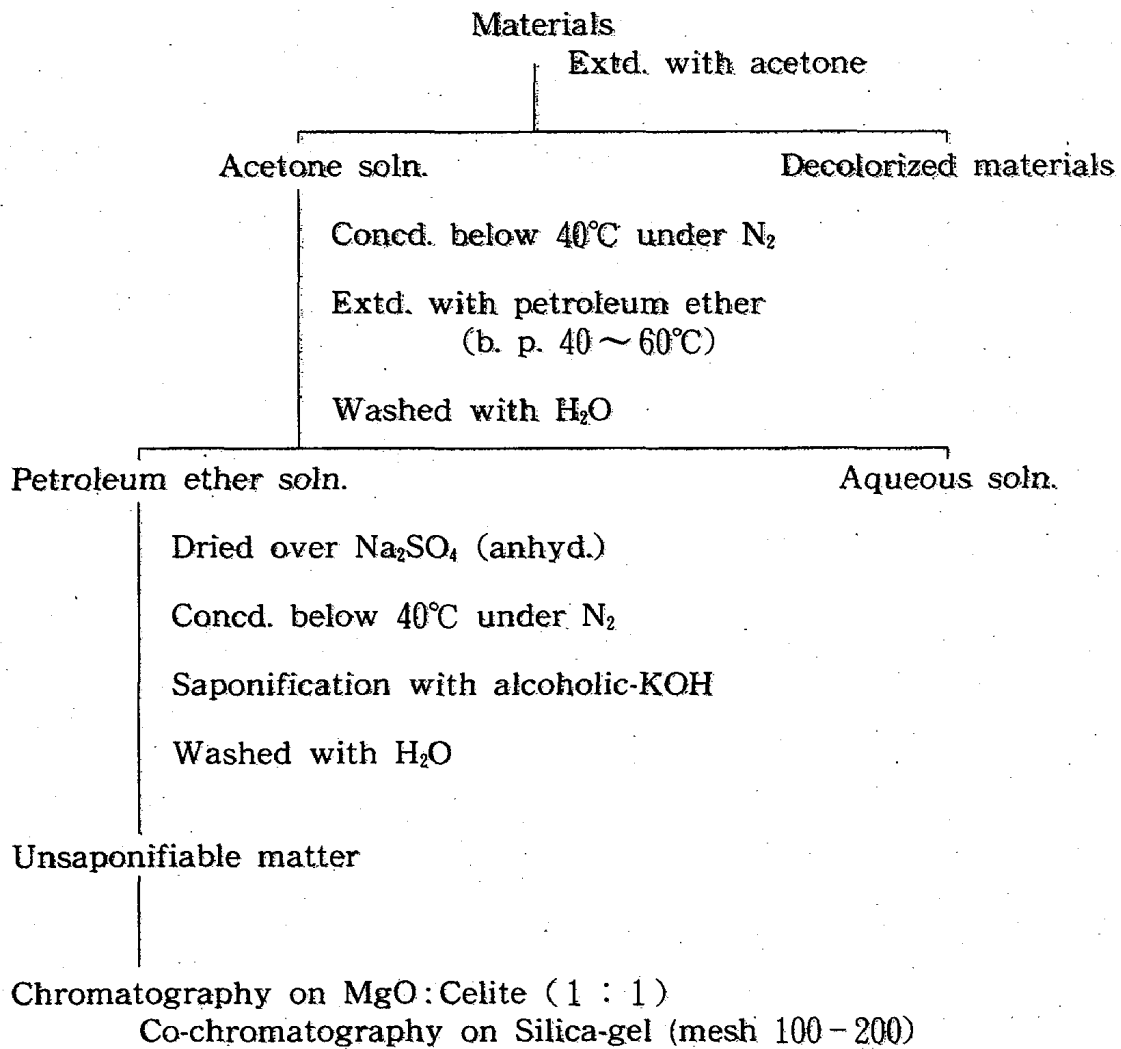


Fig. 1. Procedures for the extraction of the carotenoid pigment from the ovary of walleye pollock.

を除き、カラムクロマトグラフィによって色素成分の分離を行った (Fig. 1 参照)。カラムクロマトグラフィは MgO (Merck) : celite 545 (Johns-Man-svil) 1:1 を吸着剤として、展開溶媒を石油エーテル→アセトン→メタノールと順次極性を増して行く展開法で行った。メタノールで溶出されない区分は、さらに 5% 酢酸/メタノール (5% AcOH-MeOH) で溶離させ、この区分はさらにシリカゲル (ワコウゲル C-200, mesh 100-200) を吸着剤とし、石油エーテル/アセトン (Acetone-PE) の溶媒系による再クロマトグラフィを行って分画した。

カロテノイドの同定は、カラムクロマトグラフィの吸着性と溶出性、吸収ス

ペクトルの形状, 各種溶媒における $\lambda_{\max}$ , 分配率, エポキシ基およびアリリックOH基の検出, アセチル化, ヨウ素による異性化,  $\text{NaBH}_4$ による還元, さらに各種標準カロテノイドとの直接比較 ( $\lambda_{\max}$ , 吸収スペクトル, co-TLC) 等の方法で行った。

カロテノイドの定量は, アセトン抽出液量と $\lambda_{\max}$  475nmの吸光度から分子吸光係数を $E_{1\%}^{1\text{cm}}=2,200^5$ として, カロテノイドをAstaxanthinとして算出した。

$$\text{mg}/100\text{g} = \frac{d \times \text{抽出液量}(\text{ml}) \times c}{\text{試料重量}(\text{g})}$$

$$d = \text{吸光度}, \quad c = \frac{1,000}{\text{分子吸光係数}}$$

## 結果および考察

### 1) 体系別, 海域別の卵巣栄養成分と色素

西カムチャッカから得た試料を, 体重500g以上と以下の2グループに分けて, 各種の栄養成分量を求めたのが, Table 1である。水分量は, 大型魚が73.17, 小型魚が79.03%と大型魚が少なく, 一方タンパク質, 脂質およびカロテノイド量は大型魚の方が多い。しかし, 大型魚と小型魚グループの間には, 成熟度に差があったので, 次に成熟度別の検討を行うこととした。成熟度の基準は次によった<sup>6)</sup>。

Table 1. The amounts of nutriment and carotenoid in the ovary.

Body weight (g)	Sample number	Water content (%)	Protein (%)	Lipid (%)	Sterol (%)	Sterol / Ester (%)	Carotenoid (mg/100g)
Above 501	16	73.17	23.00	1.17	0.27	63.8	0.042
Under 500	12	79.03	16.76	0.85	0.11	50.4	0.015

5) 金光康俊・青江 弘 (1954). 日水誌. 24, 555

6) 北水研資源部 (1971). 生物測定資料の機械集計について

2-2: 卵巣が肥大し, 外部から容易に卵粒が認められる (卵黄形成期~胚胞移動期)

3-0: 卵巣は最大に達し, 不透明な卵黄形成期の卵粒の中に透明な卵が混入する。

4-0: 卵巣は3-0より小さくなるが, 一見すべて透明卵で満たされている。

北海道雄冬岬沖で入手した試料を, 前記成熟度別に水分量, 栄養諸成分量および色素量を調べた結果が Table 2 である。成熟度2-2の卵は, 肉眼的観察からも推定がつくが, 3-0, 4-0の卵にくらべて水分が少なく, 栄養成分と色素が多い。成熟度4-0の卵は, 2-2にくらべて, 水分が増えて, タンパク質と脂質は約1/2に, ステロールは約1/3に, そしてカロテノイドは約1/5に減少する。成熟度3-0の卵巣は, いわば成熟度2-2の卵と4-0の卵が混合したもの

Table 2. The amounts of nutriment and carotenoid in the ovary

Maturity	Sample number	Water content (%)	Protein (%)	Lipid (%)	Sterol (%)	Sterol / Ester (%)	Carotenoid (mg/ 100 g)
2-2	15	69.16	27.61	0.94	0.22	58.8	0.277
3-0	13	74.29	21.92	0.62	0.11	41.1	0.115
4-0	29	85.58	11.22	0.46	0.08	32.8	0.056

Table 3. The amounts of water content in th ovary (Ofuyu Promontory offshore)

Maturity	Water content (%)
2-2	67 ~ 70
3-0	71 ~ 79
4-0	80 ~ 90

で, Table 2 の諸値も両者の中間にある。卵の成熟度別の水分の範囲は, Table 3 のように, 成熟の進行とともに増加している。

次に, 前記諸水域で得られた試料で卵の成熟度別に特性値を求め比較したのが, Table 4 である。成熟度の進行につれて, 水分が増加し, 栄養諸成分

Table 4. The amounts of nutriment and carotenoid in the ovary at different living sea area

Living sea area	Maturity	Water content (%)	Protein (%)	Lipid (%)	Sterol (%)	Sterol / Ester (%)	Carotenoid (mg / 100 g)
East of Bering sea	2-2	70.76	26.23	1.00	0.21	47.01	0.248
	3-0	79.05	18.69	0.65	0.12	42.93	0.102
	4-0	86.12	8.54	0.53	0.10	36.13	0.073
East Kamchatka	2-2	69.73	26.60	1.55	0.25	51.66	0.365
	3-0	77.17	19.72	1.27	0.19	47.47	0.168
	4-0	—	—	—	—	—	—
West Kamchatka	2-2	70.04	25.30	1.25	0.24	53.62	0.315
	3-0	78.32	18.53	1.03	0.18	48.71	0.134
	4-0	—	—	—	—	—	—
Ofuyu Promontory offshore	2-2	68.88	26.44	1.25	0.27	57.36	0.398
	3-0	74.24	20.41	0.95	0.21	50.10	0.154
	4-0	83.04	9.63	0.58	0.10	47.29	0.067
Muroran offshore	2-2	67.13	30.50	1.47	0.29	64.18	0.488
	3-0	77.58	21.97	0.95	0.21	58.07	0.276
	4-0	82.32	9.66	0.55	0.12	52.69	0.181
Monbetsu offshore	2-2	68.46	29.61	1.87	0.29	61.42	0.475
	3-0	72.12	26.65	1.51	0.25	54.83	0.245
	4-0	84.40	10.51	0.65	0.13	45.16	0.103

と色素（単位重量当り）が減少することは、各水域とも共通しているが、増加や減少の割合に海域別による差が認められた。すなわち、水分はベーリング海東部のものが最も多く、成熟度2-2で71.01%、3-0で79.85%を示し、ついで西カムチャッカ、東カムチャッカ、北海道周辺の順となっている。栄養成分と色素の順は、これと逆になるが、タンパク質についてみると、室蘭沖のものが最も多く、成熟度2-2で31.4%、3-0で24.4%となり、紋別沖のものがこれに次いでいる。脂質、ステロールおよびカロテノイドについても、ほぼタンパク

質の場合と同じ水域的傾向が得られた。

このような順位構造の中で、東カムチャッカ～西カムチャッカ～ベーリング海東部、および北海道太平洋～北海道オホーツク海岸は近似した値をもっと考えることができ、北海道日本海岸はそれらの中間の値を示している。得られた試料の範囲では、北海道太平洋とオホーツク海岸のものが多量に餌を摂っていたのに対して、北海道日本海岸とカムチャッカ半島東西岸のものが空胃であったが、産卵期中の食性とも関連があると推定される。

また、カムチャッカ半島東西岸の卵粒は北海道周辺にくらべて大粒であるので、単位重量当りでなく単位卵数当りで示すと、この差が縮まると想定される。北水研の資料<sup>7)</sup>から、卵巣の単位重量当り卵数を雄冬沖と東カムチャッカで比較すると、Table 5 のようになる。成熟度2-2についてみると、雄冬沖 3,020 粒/g に対して東カムチャッカ 2,205 粒/g と、26% の差がある。重量当り卵数は他の水域では求められていないが、今後、卵の成分の分析に当っては、成熟度、水分とともに卵粒数、卵径にも注意を払う必要があるだろう。

## 2) 産卵期における卵巣の肉眼的色調と成分との関係

スケトウダラの卵巣には、同一海域の同一成熟度のものでも色調に差のあるものがあり、肉眼で見て赤っぽい卵巣と白っぽい卵巣がある。北海道雄冬岬沖

Table 5. The amounts of egg per one gram

Maturity	East	Ofuyu Promontory
	Kamchatka	offshore
2-2	2,205	3,020
3-0	1,529	1,695
4-0	716	803

7) 北野 裕 (1972). ベーリング海およびカムチャッカ半島周辺海域のスケトウダラ資源の系統群の解明に関する研究. 48

の卵巢で、この色調と栄養成分および色素との関係を見たのが、Table 6 およ

Table 6. The amounts of nutriment and carotenoid in different ovary color

Color	Maturity	Water content (%)	Protein (%)	Lipid (%)	Sterol (%)	Sterol Ester (%)	Carotenoid (mg/100 g)
Red	2-2	69.17	27.53	1.03	0.23	55.81	0.611
White	2-2	69.56	26.28	0.98	0.23	50.20	0.158
White	3-0	74.29	21.92	0.62	0.21	49.34	0.111

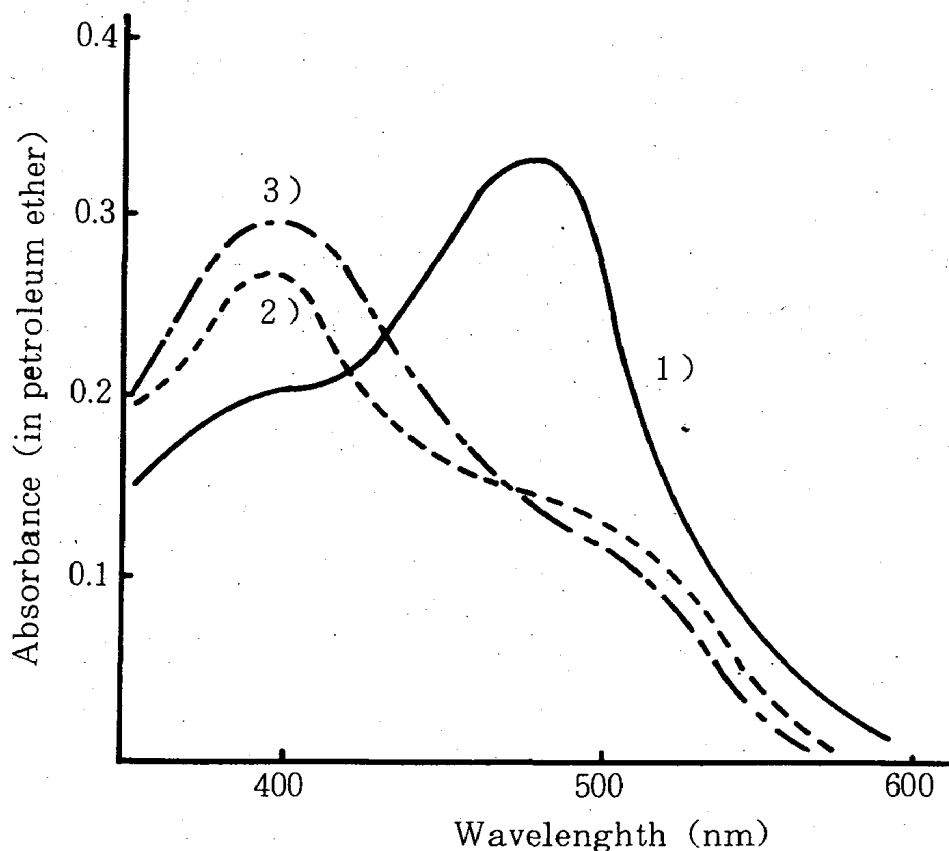


Fig. 2. Absorption spectra of the extract from red and white ovary.

1) maturity : 2-2 (red), 2) maturity : 2-2 (white), 3) maturity : 3-0 (red)



び Fig. 2 である。Table 6 のように、カロテノイドは、赤い卵と白い卵の間に顕著な差がある。すなわち、赤い卵 0.61 mg/100 g に対し、白い卵 0.18 mg/100 g と約 1/4 になる。色調の差は、カロテノイドの差に基づくと思われ、水分と栄養成分ではほとんど差がなかった。

赤と白のそれぞれの卵巣からとった卵の、石油エーテル抽出後の吸収曲線が、Fig. 2 である。成熟度 2-2 の赤い卵では、485 nm に  $\lambda_{\max}$  が現れるが、成熟度 2-2 の白および成熟度 3-0 の卵は 400 nm に  $\lambda_{\max}$  が生ずる。この両  $\lambda_{\max}$  の内容は、次に更に分析する。

赤い卵巣と白い卵巣の繁殖活動における機能的な差は、明らかでない。

### 3) 卵の比重と水分およびタンパク質の関係

Table 2, 3, 4 から明らかのように、卵の主成分は水分とタンパク質であるから、最近の血液学の分野で明らかにされているように、2成分が比重と密接な関係をもつことが想定される。そこで、卵の比重を硫酸銅を利用した簡易測定法<sup>9)</sup>で求め、G とし、次式により X, Y を求めた。式中の 1.007 は補正係数である。

$$\text{タンパク質量 (\%)} = X \times (G - 1.007)$$

$$\text{水分量 (\%)} = Y \times (G - 1.007)$$

その結果

$$X = 724 \text{ (700 ~ 740)}$$

$$Y = 1820 \text{ (1800 ~ 1850)}$$

が得られた。この値を用いると、たとえば水分量は、次式で与えられる。

$$\text{水分量 (\%)} = 1820 (G - 1.007)$$

この式を用いると、たとえば船上などで細かい分析ができない場合、試料の比重を硫酸銅法で求めることによって、水分量とタンパク質量を推定することができる。

#### 4) 色素の吸収スペクトルの成熟度による変化

卵の成熟度別の単位重量あたりカロテノイドは Table 2 のように、2-2で 0.277, 3-0で 0.115, 4-0で 0.056 mg/100 g と、成熟が進むにつれて減少する。同時に、水分が増えタンパク質と脂質が減少することも、すでに述べた。各成熟度の卵の色素抽出液を濃縮し、石油エーテルに転溶後の吸収スペクトルを示したのが Fig. 3 である。成熟度2-2のスペクトルは、400 nm と 485 nm に  $\lambda_{\max}$  があり、吸光度の比率はほぼ 1 : 1 である。成熟度が3-0になると、485 nm の  $\lambda_{\max}$  が減少し、4-0ではほとんど認められなくなる。一方、400 nm の  $\lambda_{\max}$  はそのまま残る。この両  $\lambda_{\max}$  の相対値から、逆に卵の成熟度を推定することが可能と考えられる。

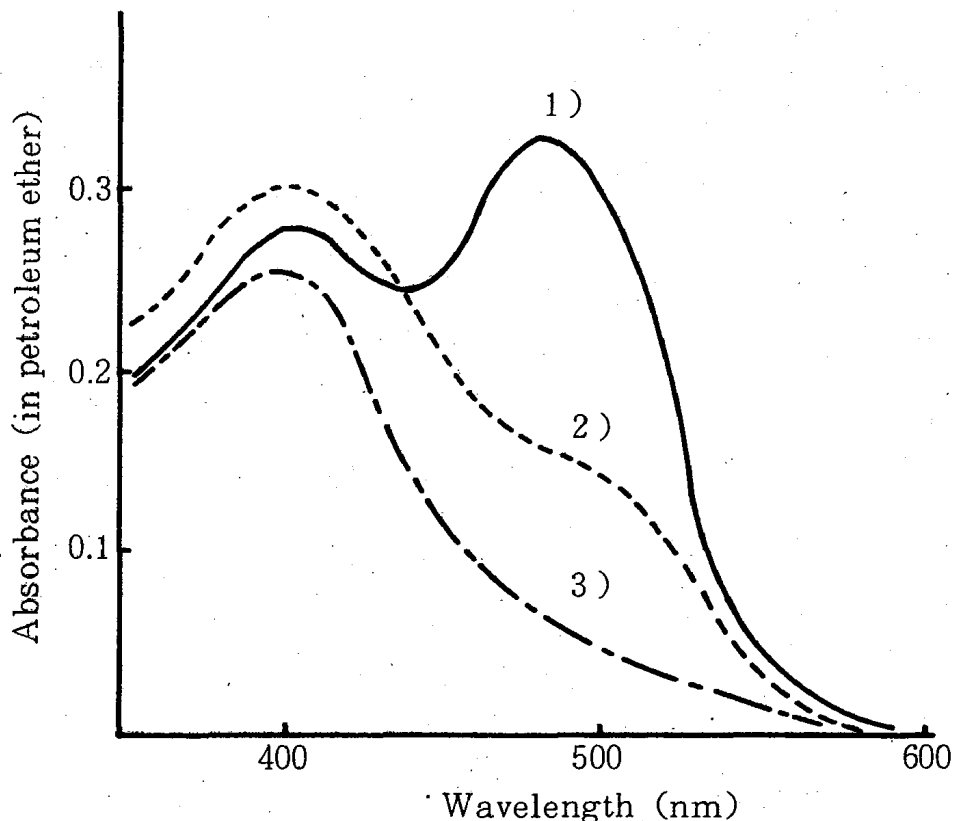


Fig. 3. Changes in the absorption spectra of the ovary in their course of maturation.

1) maturity: 2-2, 2) maturity: 3-0

3) maturity: 4-0

## 5) 胃内容物と幽門垂の色素

スケトウダラでは、胃内容物と幽門垂中にかなりの量のカロテノイドが含まれているが、筋肉中にはカロテノイドは含まれていない。表皮からは、多くの海産魚と同様に<sup>8)</sup>、Tunaxanthin が検出される。卵成分の分析と並行して、胃内容物と幽門垂中の色素も分析したが、それを海域別・成熟度別に示したのが Table 7 である。胃内容物では、カムチャッカ東西岸と北海道雄冬岬沖の試料は空胃であったが、室蘭沖、紋別沖およびベーリング海東部の試料は、オキアミ、コペポーダなどのプランクトンと若干の小魚やホッコクアカエビを含んでいた。上記3海域の胃内容物中には多量のカロテノイドが含有されており、特に室蘭沖の胃内容物中からは、12.046 mg/100 g (2-2) という多量のカロテノイドが検出された。

幽門垂では、ベーリング海東部のものが桁外れた大きい値を示している。こ

Table 7. The carotenoid contents of the preys contained in the stomachs and pyloric caeca (mg/100 g)

	Stomach contents			Pyloric caeca		
	2-2	3-0	4-0	2-2	3-0	4-0
Ofuyu Promontory offshore	no contents			0.084	0.056	0.036
Muroran offshore	12.046	9.087	3.141	0.414	0.264	0.141
Monbetsu offshore	7.293	6.124	2.076	0.391	0.254	0.165
East Kamchatka	no contents			0.249	0.140	—
West Kamchatka	no contents			0.241	0.106	—
East of Bering sea	7.579	6.910	2.428	1.434	1.324	1.016

8) 片山輝久 (1979). 海洋天然物化学. 139, 化学総説 No. 25, 日本化学会編

の試料のみが凍結されたということもあるが、卵の栄養成分と色素および胃内容物中の色素には他海域のものと特に差が認められないので、凍結の影響でなく水域の実体を反映していると考えられる。ベーリング海について、室蘭沖と紋別沖の値が大きいですが、これらの試料は空胃ではない。カムチャッカ半島東西岸がそれにつき、北海道雄冬岬沖は最も少ない。

一方、産卵期における卵の成熟とは異なる状況下の索餌期の卵巣、幽門垂および胃内容物中のカロテノイドを、北海道雄冬岬沖と東カムチャッカの試料で比較したのが Table 8 である。産卵期にくらべ、両海域の試料とも、卵巣、幽門垂に多量のカロテノイドを含んでいた。また、胃内容物中からもそれぞれ 3.596 と 6.171 mg/100 g もの多量のカロテノイドが検出された。

Table 8. The carotenoid contents in the ovary, pyloric caeca and stomach contents during their feeding migration period (mg/100 g)

	Ofuyu Promontory offshore	East Kamchatka
Ovary	0.499	0.150
Pyloric caeca	0.371	1.892
Stomach contents	3.596	6.171

胃内容物および幽門垂中のカロテノイド量は、どの海域でも、成熟度が進むにつれて減少している。胃内容物の方は外的な変化であるが、幽門垂の方は、成熟にともなう一種の変化を反映しているものと思われる。動物の体内では、カロテノイドは相互に変化し合うことはあっても、新たに他の物質から生合成することはできない<sup>8)9)</sup>。スケトウダラの体内に存在するカロテノイドは、必ず餌生物中のカロテノイドに由来している。餌生物からとりこまれたカロテノイドは、一旦幽門垂に蓄積された上で、卵巣に移行するものと推定される。

## 6) 卵巣カロテノイドの分別および組成

スケトウダラの卵には、全油状の吸収スペクトルで、485 nm 以外に 400 nm 附近にも  $\lambda_{\max}$  が認められたので (Fig. 2, Fig. 3), 雄冬岬沖の試料 (成熟度2-2) につきアセトンで抽出した卵巣カロテノイドを、油脂を除くためにケン化し、不ケン化物についてカラムクロマトグラフィによる分別を行った。その結果を示したのが Fig. 4 と Table 9 である。fr.2-1 と fr.2-2 は既知のカロテノイドである Astaxanthin と  $\beta$ -Doradexanthin である。卵巣カロテノイドの特異的な成分である fr.2-1 は Astacene であるが、このカロテノイドは本来生体内では Astaxanthin ( $C_{40}H_{52}O_4$ ) として存在していたが、実験中の操作によって酸化されて本来自然界には存在しない、人工的なカロテノイドである Astacene ( $C_{40}H_{48}O_4$ ) に変化したものである<sup>10</sup>。そこで、本論文では Astacene を Astaxanthin として扱うことにする。Astaxanthin と Astacene の吸収スペクトル、ケン化後の変化ならびに  $NaBH_4$  による還元生成物の吸収スペクトル

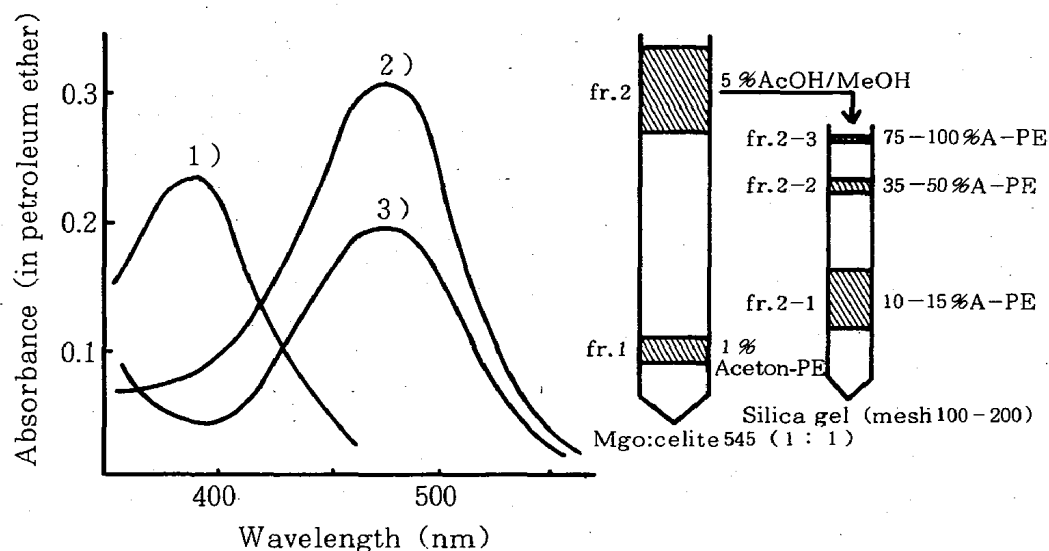


Fig. 4. Chromatographic separation and its absorption spectra of the ovary carotenoids.

1) fr.1, 2) fr.2-1, 3) fr.2-2

9) Goodwin T.W. (1971). Carotenoids, 577, O. Isler ed., Birkhauser Verlag Basel, (Switzerland)

10) 松野隆男 (1974). 日水誌. 40, 767

Table 9. The carotenoid composition in the ovary

Composition (%)	
Y-pigment	9
Astaxanthin	83
$\beta$ -Doradexanthin	8
Unidentified	trace

ルを示したのが Fig. 5 である。また、fr.2-2のケン化前後ならびに還元生成物の吸収スペクトルを示したのが Fig. 6 である。

一方、400 nm 附近に  $\lambda_{max}$  のある黄色区分 (fr.1) について、福見・中村<sup>11)</sup>は血液に由来する色素と報告している。著者は、これと血液系色素を比

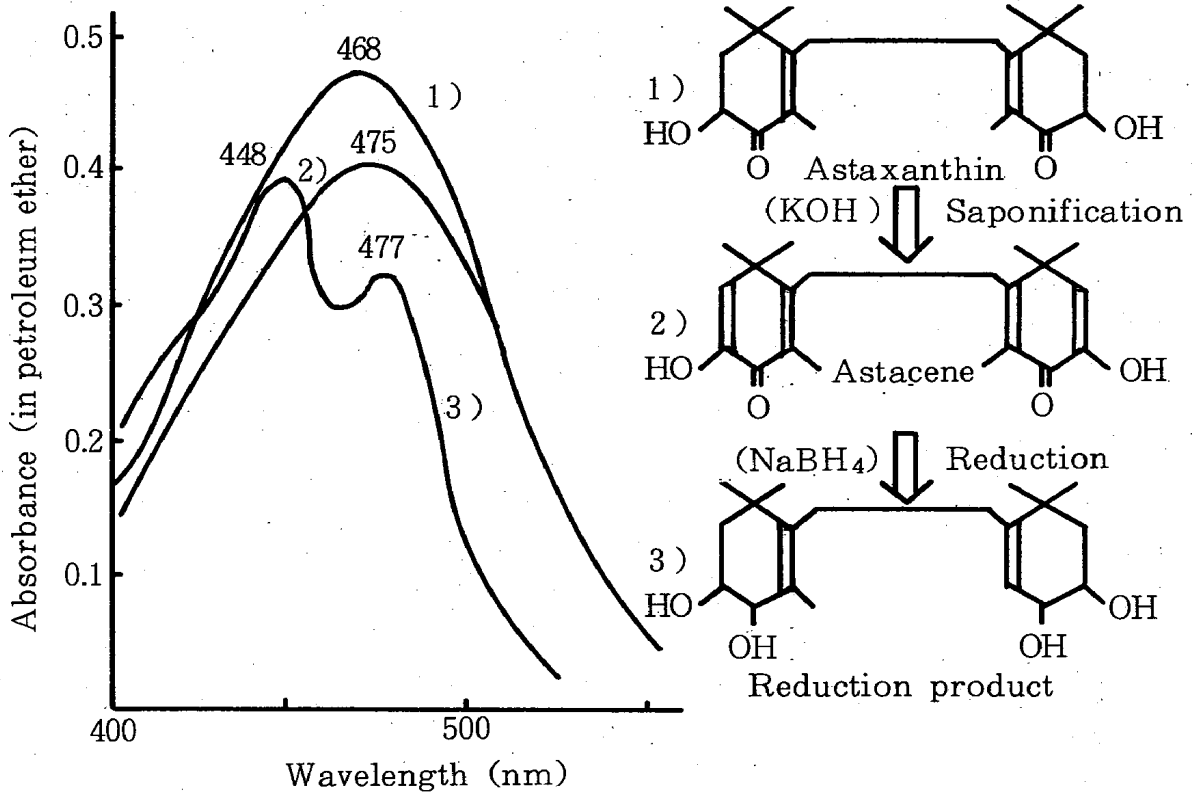


Fig. 5. Absorption spectra of Astaxanthin, Astacene and reduction product.

較するため、スケトウダラの心臓から塩酸-アセトン混合液で血液抽出液を抽

11) 福見 徹・中村全良 (1968). 北水試月報. 25, 4

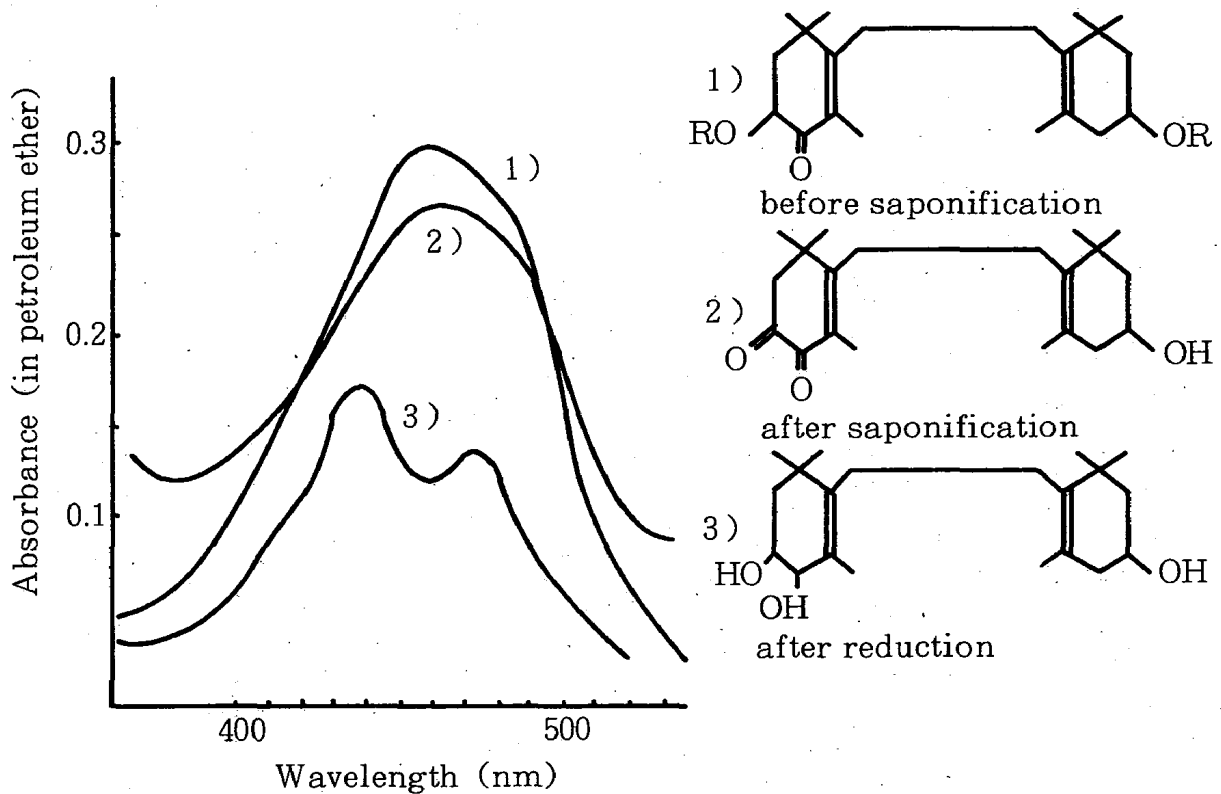


Fig. 6. Absorption spectra of 4-keto-zeaxanthin ( $\beta$ -Dorade-xanthin) diester isolated in the ovary.

出した。両者は、400 nm 附近に  $\lambda_{max}$  があることでは一致するが、血液抽出液は赤褐色を呈し色調が違い、黄色区分にはない、500 nm と 625 nm に  $\lambda_{max}$  がある。血液抽出液の 400 nm  $\lambda_{max}$  は、メト化した血液系色素特有のソレー帯 (400 nm) である。

分離精製した黄色区分のアセトン溶液に、亜硝酸 ( $\text{NO}_2$ , 500 ppm) を直接添加すると、溶液は赤色にならず黄色のまま不安定となり、ソレー帯の吸収がくずれてくる。一方、卵を亜硝酸処理をすると赤く発色することが知られており、近年問題になるまで“もみじ子”加工業者に使われもしていた。この発色には、血液系色素が関与すると言われているので<sup>11)</sup>、著者も常法どおり 500 ppm の亜硝酸と卵重量の 10% の食塩の混合水に 1 晩ひたし、赤く発色した卵と無処理の卵をアセトンで抽出した。この両抽出液の吸収スペクトルを示したのが、Fig. 7 である。赤色を増した卵は、無処理のものにくらべ、400 nm の  $\lambda_{max}$  が

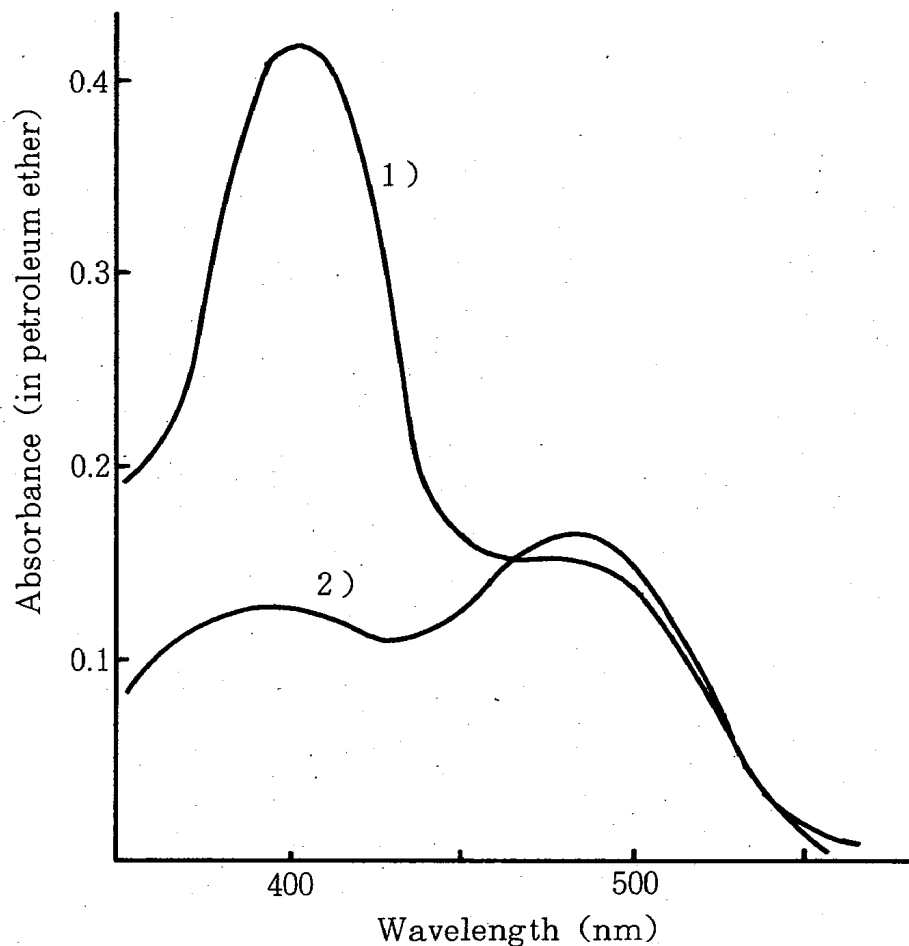


Fig. 7. Absorption spectra of the extract from the ovary.  
1) by treatment with nitrite, 2) standard

著しく増加している。更に、この両抽出液を全油状で、活性化シリカゲル（ワコゲルC-200）を吸着剤とするカラムクロマトグラフィを行った。その結果を示したのが Fig. 8 である。fr.A-1は未知の黄色色素、fr.A-2、A-3は Astaxanthin と  $\beta$ -Doradexanthin である。fr.A-4は 400 nm に特異的な  $\lambda_{\max}$  があり、それ以外にも 504、540 および 630 nm にも  $\lambda_{\max}$  があり、メト化した血液系色素の性状とよく一致する。比較対照の無処理卵には、fr.A-4に相当する区分は認められなかった。なお、亜硝酸や食塩水処理によって、黄色色素の  $\lambda_{\max}$  が 20 nm ほど短波長側にずれたが、この原因は今の所不明である。

発色した卵からの赤褐色の fr.A-4と先の心臓から抽出した血液系色素の吸



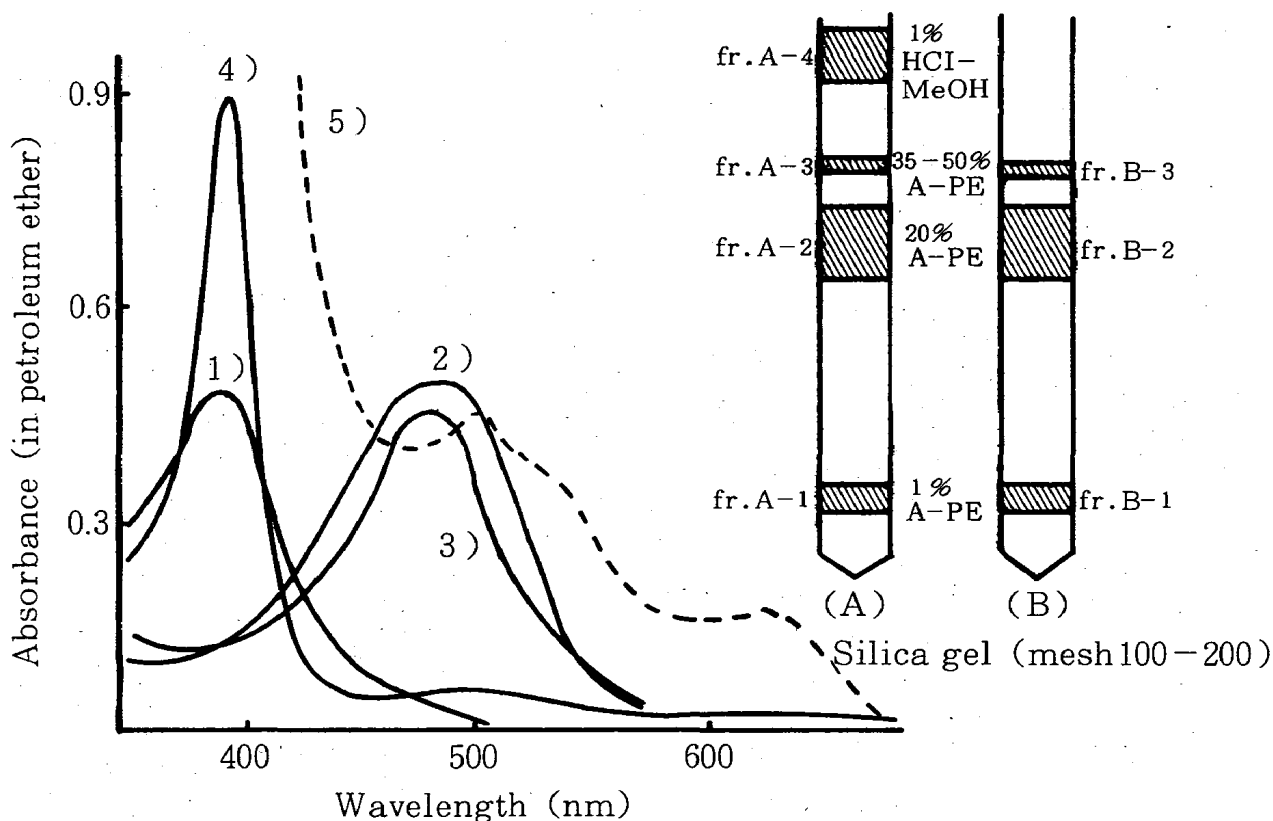


Fig. 8. Chromatographic separation and its absorption spectra of the obary carotenoids by treatment with nitrite.  
 1) fr.A-1;fr.B-1, 2) fr.A-2;fr.B-2, 3) fr.A-3;fr.B-3, 4) fr.A-4, 5) mgnified fr.A-4

収スペクトルを比較したのが、Fig. 9である。両者とも色調は赤褐色で、血液系色素特有の400 nmのソレー帯を有し、小さい $\lambda_{max}$ の504, 540および630 nmの位置もよく一致している。これらの点から、発色卵のfr.A-4は、従来報告されているように、亜硝酸で発色した血液系色素であると結論し得る。

黄色色素(fr.A-1)と血液系色素(fr.A-4)の諸性質をまとめて比較したのが、Table 10である。色調、カラムクロマト上の吸着部位、吸収スペクトルに差があるばかりでなく、Carr-Price反応および分配率(石油エーテル:メタノール)にも差がある。したがって、黄色色素(fr.A-1)は、血液系色素ではなく、アセトンで抽出される脂溶性の色素である。

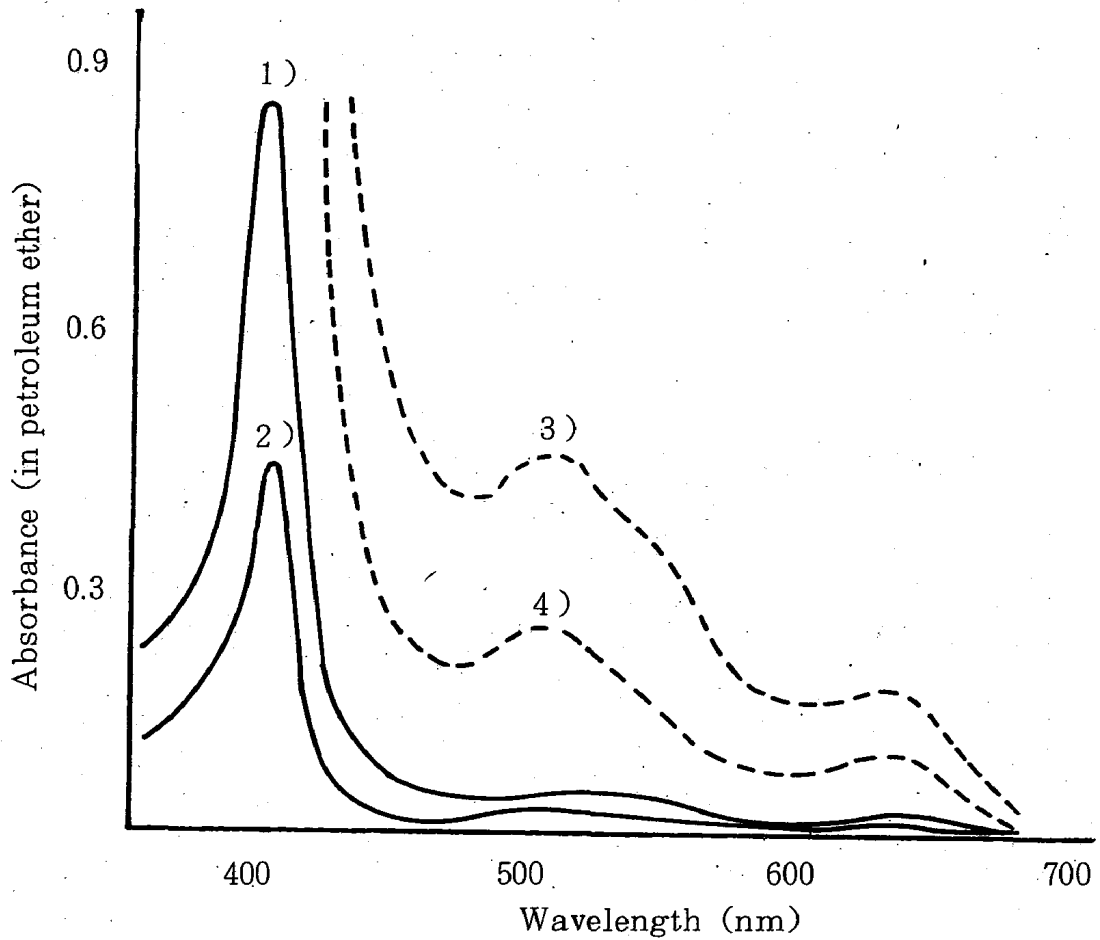


Fig. 9. Absorption spectra of the fr.A-4 and blood pigment.  
 1) fr.A-4, 2) blood pigment, 3) magnified fr.A-4  
 4) magnified blood pigment

Table 10. Characteristics of Y-pigment (fr.A-1) and blood pigment (fr.A-4)

	Color	Carr-Price* <sup>1</sup> reaction	Partition* <sup>2</sup> rate	$\lambda_{\max}$ (nm)	Behavior on* <sup>3</sup> silica gel column
fr.A-1	yellow	+	e	400	-
fr.A-4	red brown	-	h	400 503 630	+

\*1  $\text{SbCl}_3/\text{CHCl}_3$

\*2 PE: 90% MeOH (e; Epiphasic, h; Hypophasic)

\*3 +; Hard adsorbed, -; Weakly adsorbed

黄色色素 (fr.A-1) の Carr-Price 反応は、純度のよいものでグリーンを、若干不純物が混じるとブルーを呈した。石油エーテル：90% メタノールとの分配率では、89% が上層で、Hexane：95% メタノールでは、72% が上層であった。また、fr.A-1の各種溶剤による  $\lambda_{\max}$  を示したのが Table 11 で、ここに示した各溶剤によく溶解し、いずれの場合も黄色を呈したことから、黄色色素が脂溶性色素であることは明らかであろう。Carr-Price 反応の呈色結果はポリエー色素と類似しており、 $\beta$ -イオン構造を有する可能性があり、したがってカロテノイド系色素群に属する可能性が考えられる。あるいは、カロテノイドがリポタンパク質の脂質に溶解した状態で存在する、カロテノイド含有リポタンパク質<sup>12)</sup>の可能性も考えられる。いずれにしてもその  $\lambda_{\max}$  から、一種のケト型色素と考えられ、また、カロテノイド色素群の報告されているもの<sup>13)</sup>よりはるかに短波長側にあることから、共役2重結合が少ない色素とも考えられる。

Table 11. Absorption maxima of Y-pigment

Solvent	$\lambda_{\max}$ (nm)
Benzene	391
Petroleum ether (40 - 60°C)	381
n-Hexane	380
Ethanol	394
Choloroform	404
Carbon-disulfide	414
Pyridine	403

今後、この黄色色素の純化した標品を大量に集め、同定操作を進め吟味する

12) 中川平介 (1978). 水産動物のカロテノイド. 90, 日本水産学会編, 恒星社厚生閣

13) 松野隆男 (1985). 水産動物の筋肉脂質. 38, 日本水産学会編, 恒星社厚生閣

必要がある。また、この色素の質や量の、成熟度や水域による特徴も調べる必要があるだろう。

## 要 約

ベーリング海東部、カムチャッカ半島東西、北海道日本海（雄冬岬沖）、太平洋（室蘭沖）、オホーツク海（紋別沖）の各海域別に、卵の各成熟段階の水分、栄養成分および色素の分析、更に色素のカラムクロマトグラフィによる分別を行って、次の結果を得た。

- 1) 水分は、ベーリング海東部の卵に最も多く、西カム・東カムがこれにつき、北海道周辺は少ない。栄養成分と色素は、水分と逆で、北海道周辺に多く、西カム・東カムがこれにつき、ベーリング海東部は少ない。
- 2) 魚体の体型別には、大型魚の方が小型魚よりも、卵の水分が少なく栄養成分と色素の量が多い。成熟度別には、2-2のものが最も水分が少なく栄養成分と色素量が多い。3-0, 4-0になるにつれ、水分が増えて栄養成分と色素量が減少する。
- 3) 同一海域の同一成熟度の卵巣にも、肉眼的に赤いものと白いものがあるが、これらの間には、水分および栄養成分の量では差が認められず、色素（Astaxanthin）の量に差がある。
- 4) 卵の主要な2成分である水分およびタンパク質の量と比重との相関性から、次の関係式を導き出した。Gは比重、1.007は補正係数である。  

$$\text{タンパク質 (\%)} = X (G - 1.007)$$

$$\text{水分 (\%)} = Y (G - 1.007)$$

$$X = 724 (700 \sim 740)$$

$$Y = 1820 (1800 \sim 1850)$$
- 5) 胃内容物および幽門垂の色素を海域別および成熟度別に分析し、餌生物中のカロテノイドが消化吸収の過程で一旦幽門垂に貯えられてから、卵に移行蓄積されると推定される。
- 6) 卵の成熟度と吸収スペクトルの関係を明らかにし、後者すなわち 485

nm (Astaxanthin) と 400 nm の  $\lambda_{\max}$  の相対値から卵の成熟度を求める可能性を検討した。

- 7) 卵に存在する, 400 nm に  $\lambda_{\max}$  のある黄色色素を吟味した。亜硝酸で発色した卵をカラムクロマトグラフィで, 黄色色素と血液系色素に分別し, 両色素の諸性質を比較検討した。黄色色素は血液系色素とは異なる, 脂溶性の色素であることを明らかにした。この色素はまだ同定できないが, カロテノイドとの強い関連性が示唆された。

終わりに本研究を行うに当り, ご助言とご教示をいただいた小樽商科大学名誉教授齊藤要先生に深謝いたします。また本研究遂行に当り, 実験材料を提供していただいた関係各機関に厚く感謝いたします。