食品中のプリン塩基量およびそれに対する調理方法の影響

篠田 隆子, 青柳 康夫, 菅原 龍幸

女子栄養大学食品化学研究室

Purine Base Contents in Foods and Effects of Cooking Methods

Takako SHINODA, Yasuo AOYAGI, Tatsuyuki SUGAHARA

Kagawa Nutrition College, Toshima-ku, Tokyo

Four purine bases, xanthine, hypoxanthine, adenine and guanine in various food were quantitatively analyzed using the liquid chromatographic technique. A study was also conducted on the effects of cooking methods on their contents in some selected foods.

Total purine contents were as follows; cereals: 0.11-0.54, beans: 0.54-1.21, eggs: trace, milk: 0, vegetables: 0.38-0.40 and mushrooms: 0.19-1.01 mmole/100 g wet basis respectively.

To know the effect of sauteing, broiling and boiling on the purines retentive, the cooked foods was submitted to purine analysis. Sauteing and broiling retained most of all purine bases, but boiling exhibited different effects. Almost of purine bases of vegetables were retained after boiling. In the cases of meats, significant amounts of purine bases, especially xanthine and hypoxanthine, were into the drain juice. However, when the water was boiled down to small volume, the eluted bases might be readsorbed in the solid.

(Received September 28, 1981)

近年痛風治療に際し、食餌療法に依存する考え方は従来ほど強くはない。しかし、現在もお痛風に伴う心臓、腎臓および血管等の組織障害防止という点から、食餌療法も無視できないこととされている¹⁾⁻⁴⁾。

Weir⁵⁾、横澤⁶⁾の報告によれば、食餌性プリン塩基の血清および尿中尿酸値におよぼす影響は、単にプリン塩基量のみならずその種類によっても影響の程度が大きく異なるものと報告している。

このような観点から Clifford⁷⁾らは食品中の4種のプリン塩基を分別定量し報告している。しかしながらこのほかには著者らが先に肉および肉製品⁸⁾、魚および魚製品⁹⁾中のプリン塩基を液体クロマトグラフィー法で分別定量した報告以外にないようである。

今回は引き続きこれら以外の主要な食品とプリン塩基含量の多いと考えられる¹⁰⁾食品につきプリン塩基の分別定量を行なった。また調理によりプリン塩基量がどのように変化するのかについても検討を行ない、若干の知見を得たのであわせて報告する。

実験方法

1. 試料

穀類(玄米、精白米、胚芽米、大麦、ソバ粉、薄力粉、中力粉、強力粉)、豆類および豆製品(乾燥大豆、乾燥大豆納言小豆、絹ごし豆腐、納豆)、卵類(鶏卵、うずら卵)、乳類(市乳、プロセスチーズ)、野菜類(ホウレン草、カリフラワー、グリーンピース缶詰)およびキノコ類(干しシイタケ、ナメコ、エノキダケ、マッシュルーム、ヒラタケ)の合計25点について分析した。

試料は、東京都区内の一般市場より1回の分析当たりそれぞれ穀類1~2kg、豆類および豆製品300~500g、卵類20~40個、市乳800ml、プロセスチーズ1kg、野菜類1kg(除グリーンピース200g)およびキノコ類1kgを入手した。穀類および豆類はウィリー型粉砕器で粉砕、卵類およびキノコ類は凍結乾燥後ミキサーで粉砕し分析に供した。

2. 抽出および加水分解

試料の抽出および加水分解は、前報⁸⁾と同様に行なった。キノコ類については、5%過塩素酸で抽出後6,000rpmで5分間遠心したものを濾過し、抽出液とした。

なお、穀類の場合、加水分解を行なう際、前報と同様な濃度(60%)の過塩素酸で行なうと、強い褐変反応が

起こり回収率が低下するため、抽出および加水分解は Clifford ら⁷⁾の方法に準じて行なった。すなわち、粉末にして均一化した試料 5 g に約 10 倍量の 1 N 過塩素酸を加え沸騰浴中で 30 分間加熱し、抽出および加水分解を行なった。これを氷冷後濾過し、残渣は冷 1 N 過塩素酸で洗い抽出液を得た。ついでこの抽出液を 33% (w/v) 水酸化カリウムで中和し、氷冷後沈殿を濾別して 200 ml に定容し試料液とした。

3. 液体クロマトグラフィー

液体クロマトグラフィーの装置および分離条件は、前報⁸⁾と同様に行なった。なお、穀類の場合は前報と同じカラム温度 (53.5°C) で分離を行なうとアデニンピークに妨害ピークが重なるため、カラム温度を 50°C に変え分析を行なった。

4. その他の分析方法

水分：穀類は 135°C で 3 時間乾燥して測定した。豆類、卵類および乳類は 100°C、野菜類は 70°C でそれぞれ恒量に達するまで乾燥して測定した。キノコ類は 105°C で 3 時間乾燥して測定した。

全窒素：Kjeldahl 法によった。

5. プリン塩基量に及ぼす調理の影響

1) 魚 焼魚 マイワシ、ブリの切身およびタラコを調理し、調理前後のプリン塩基量について検討した。

マイワシ (4 匹) は頭と内臓を取り、ブリ (4 切れ) は切身のまま金網上で約 10 分間焦目のつくまで焼いた。ついで骨を取り除きミキサーで均一にした後分析に供した。

タラコ (100 g) はアルミホイル上で試料が飛び散らないように注意しながら、少し焦目がつくまで焼いた後均一に混ぜ分析に供した。

煮魚 焼魚の場合と同様に、マイワシ (4 匹)、ブリの切身 (4 切れ) について検討した。

バイレックス製鍋を用い、材料重量の 30% の水を加え調理した。この場合調味料はプリン塩基に影響を及ぼすと考えられるので使用していない。

調理操作は、最初強火で加熱し沸騰させた。沸騰後弱火にし 10 分間加熱を続け煮つめた。この試料につき煮汁と固型物に分け、それぞれのプリン塩基量を測定した。

なお、魚を調理する場合皮付きの試料を用いて行なった。

2) 肉 炒め物 牛肉ロース (300 g)、牛肉モモ (300 g) について検討した。十分に熱したフライパンにサラダ油 15 ml を入れ、強火で肉を炒めた。ついでミンチし均一にした後分析に供した。

煮込 炒め物の場合と同様に、牛肉ロース (300 g)、牛肉モモ (300 g) について検討した。

沸騰水 500 ml 中に肉を入れ、弱火で 10 分間煮込ん

Fig.1. Typical chromatograms of hydrolyzate of foods.

Sample was applied on Yanaco SCX-1001 column 0.8×50 cm; elution buffer 0.05 M ammonium phosphate, dibasic containing 5% ethanol; flow rate 1.5 ml/min; sample size 0.5 ml. Abbreviations are as follows; X: xanthine, Hx: hypoxanthine, A: adenine and G: guanine.

(A) Soybean: sample 0.75 mg, range 0.16, column temperature 53.5°C, (B) Shiitake: sample 0.75 mg, range 0.16, column temperature 53.5°C, (C) Spinach: sample 6 mg, range 0.64, column temperature 53.5°C, (D) White rice: sample 12.5 mg, range 0.08, column temperature 50.0°C.

Table 1. Contents and compositions of purine bases in cereals.

Sample	Xanthine (mmoles/ 100 g)	Hypo- xanthine (mmoles/ 100 g)	Adenine (mmoles/ 100 g)	Guanine (mmoles/ 100 g)	Total* purine bases (mmoles/ 100 g)	Purine N (mg/100 g)	Moisture (g/100 g)	Total N (g/100 g)	Total purine bases (mmoles/ Dry matter 100 g)	Purine N (mg/Total N 1 g)
Brown rice	—	—	0.12	0.14	0.26	18	13.0	1.06	0.30	17.1
White rice	—	—	0.08	0.10	0.18	13	14.6	0.90	0.21	13.9
Rice with germs	—	—	0.11	0.13	0.24	17	15.2	1.10	0.28	15.4
Barley	—	—	0.16	0.15	0.31	22	13.4	1.39	0.37	15.9
Buckwheat flour	—	—	0.26	0.27	0.53	38	13.3	2.08	0.62	18.1
Wheat flour (Soft flour)	—	—	0.06	0.05	0.11	9	13.6	1.57	0.13	5.0
(Medium flour)	—	—	0.09	0.09	0.18	12	14.2	1.91	0.20	6.1
(Hard flour)	—	—	0.09	0.09	0.18	13	13.7	2.12	0.20	5.9

* Xanthine + Hypoxanthine + Adenine + Guanine.

Table 2. Contents and compositions of purine bases in eggs, milk and cheese.

Sample	Xanthine (mmoles/ 100 g)	Hypo- xanthine (mmoles/ 100 g)	Adenine (mmoles/ 100 g)	Guanine (mmoles/ 100 g)	Total* purine bases (mmoles/ 100 g)	Purine N (mg/100 g)	Moisture (g/100 g)	Total N (g/100 g)	Total purine bases (mmoles/ Dry matter 100 g)	Purine N (mg/Total N 1 g)
Chicken egg	—	—	—	±	±	±	75.9	1.94	±	±
Japanese quails egg	±	±	—	±	±	±	73.5	2.02	±	±
Milk	—	—	—	—	—	—	87.9	0.50	—	—
Process cheese	—	—	0.02	0.02	0.04	3	43.9	3.61	0.07	0.7

* Xanthine + Hypoxanthine + Adenine + Guanine.

だ。ついで煮汁と固型物に分け、固型物はミンチし均一にした後分析に供した。

3) 野菜 カリフラワー、ホウレン草について検討を加えた。

カリフラワーは約 500 g の試料を 5 cm 角に分割し、沸騰水の中で約 5 分間茹でた。ホウレン草 (500 g) は株のまま沸騰水の中で約 2 分間茹でた。ついでこの試料を細切りにし均一にした後分析に供した。この場合煮汁の測定は行なわなかった。

実験結果

穀類、豆類、卵類、乳類、野菜類およびキノコ類について、4 種のプリン塩基の分離を行なった。穀類については、加水分解を 1 N 過塩素酸で行なったため、前報⁹⁾と同様なカラム温度ではアデニンの溶出位置に妨害ピークが検出された。このためカラム温度を 50°C に設定し分離を試みたところ、試料および標品の 4 塩基の分離が確認された。

玄米を試料として、この条件で回収率を求めたところ、キサンチン 100%, ヒポキサンチン 107%, アデニン 97%, グアニン 100% ($n=3$) であった。

また前報⁹⁾の条件で、干しシイタケを試料として回収率を求めたところ、キサンチン $109 \pm 4.1\%$ 、ヒポキサンチン $90 \pm 3.0\%$ 、アデニン $100 \pm 3.2\%$ 、グアニン $102 \pm 2.0\%$ ($n=4$) であった。

穀類、豆類、野菜類およびキノコ類のクロマトグラムの例を Fig. 1 に示した。

いずれのクロマトグラムもキサンチンとヒポキサンチンは非常に小さなピークであった。これに対し、アデニンとグアニンは同程度の大きなピークであった。

Table 1~4 に穀類、豆類、卵類、乳類、野菜類およびキノコ類の測定値を示した。

穀類の総プリン塩基量は 0.11~0.54 mmole/100 g、豆類は 0.54~1.21 mmole/100 g、卵類は微量、乳類は 0~0.04 mmole/100 g、野菜類は 0.13~0.40 mmole/100 g およびキノコ類は 0.19~1.01 mmole/100 g (干しシイタケは 2.59~2.61 mmole/100 g) であった。

Table 5~7 に調理後のプリン塩基量の回収率を示した。表から明らかなように、牛肉は煮込むことによりキサンチンとヒポキサンチンは約 70%、アデニンは約 30% の減少が見られた。魚については、焼いた場合、煮た場合、ともに減少は見られなかった。野菜についても、茹でた場合ほとんど変化は見られなかった。

考 察

穀類のような糖質の多い食品の場合、加水分解を 60% 過塩素酸で行なうと強い褐変反応が起こり、極度に回収

率が低下する傾向にあった。そのため玄米を試料として、加水分解を 1 N 過塩素酸で行ない回収率を調べた。その結果回収率はほぼ 100% であり良好な結果であった。

しかし、このように処理した試料液の場合、前報で確立した 53.5°C のカラム温度ではアデニンのピークに妨害ピークが重なり、ピーク面積の算出が困難であった。そこで種々検討した結果、この処理法による試料液では、カラム温度を 50.0°C にすると良好な分離ができることが確認された。

今回測定した食品は、穀類、豆類、卵類、乳類、野菜類およびキノコ類であるが、卵類、乳類にはほとんどプリン塩基は含まれていなかったのに対し、豆類、キノコ類は比較的多く含まれていた。そのうちとくに大豆は 1.21 mmole/100 g、シイタケは 1.01 mmole/100 g であり、食肉類および魚類と比較すると、食肉類の中でも最もプリン塩基量が多い鶏肉の 1.00 mmole/100 g と匹敵する量であり、魚類と比較しても多い部類には入っていた。

以上の分析値について野崎ら¹⁰⁾の報告によるプリン含量 (mg/100 g) と比較すると、文献値では米 0、ホウレン草 9.5、エノキタケ 7.8 であるのに対し、著者らの測定値は精白米 12.5、ホウレン草 26.5、エノキタケ 25.0 であった。また豆について Clifford ら⁷⁾の報告と比較すると、文献値ではかなりのキサンチンとヒポキサンチンが存在していた。それに対し、著者らの測定ではいずれも測定不可能であった。

このように著者らの測定値と文献値では比較的一致する食品もあったが、かなり異なる食品も数種見られた。この原因として、食品の採取時期、場所等が考えられるが、とくに測定法の違いによるところが大きいものと推察される。

最後に、代表的な調理法として、魚については“煮る”、“焼く”、食肉については“炒める”、“煮込む”および野菜については“茹でる”方法で調理した場合、プリン塩基組成、あるいは含量に対してどのような影響があるかについて検討した結果、奥田¹¹⁾の報告と同様に、焼いた場合、炒めた場合においては、ほとんど影響は認められなかった。

しかし、肉を煮込んだ場合においては、キサンチン、ヒポキサンチンおよびアデニンは相当煮汁に溶出することが明らかにされた。一方、グアニンはほとんど溶出されず肉中に残存していた。このような傾向は、煮魚の場合にも起こりうると考えられるが、今回の実験では煮汁がほとんどなくなるまで煮つめたため観察されていない。野菜を茹でた場合はほとんど溶出されなかった。

これらのことは、上記塩基の食品中における存在形態

Table 3. Contents and compositions of purine bases in beans and vegetables.

Sample	Xanthine (mmoles/ 100 g)	Hypo- xanthine (mmoles/ 100 g)	Adenine (mmoles/ 100 g)	Guanine (mmoles/ 100 g)	Total* purine bases (mmoles/ 100 g)	Purine N (mg/100 g)	Moisture (g/100 g)	Total N (g/100 g)	Total purine bases (mmoles/ Dry matter/ 100 g)	Purine N (mg/Total N 1 g)
Soybeans	—	—	0.55	0.65	1.20	84	12.5	5.71	1.38	14.7
“Azuki” beans	—	—	0.25	0.29	0.54	38	15.6	3.09	0.64	12.3
Soybean curd	—	—	0.06	0.08	0.14	10	89.8	0.74	1.35	13.1
“Natto”	0.10	0.05	0.30	0.34	0.79	53	57.6	2.88	1.85	18.4
Spinach	—	±	0.18	0.20	0.38	27	89.6	0.58	3.63	45.7
Cauliflower	—	±	0.20	0.20	0.40	28	88.5	0.41	3.46	78.0
Canned green peas	±	—	0.05	0.08	0.13	9	77.2	0.83	0.57	11.0

* Xanthine + Hypoxanthine + Adenine + Guanine.

Table 4. Contents and compositions of purine bases in mushrooms.

Sample	Xanthine (mmoles/ 100 g)	Hypo- xanthine (mmoles/ 100 g)	Adenine (mmoles/ 100 g)	Guanine (mmoles/ 100 g)	Total* purine bases (mmoles/ 100 g)	Purine N (mg/100 g)	Moisture (g/100 g)	Total N (g/100 g)	Total purine bases (mmoles/ Dry matter/ 100 g)	Purine N (mg/Total N 1 g)
“Nameko” <i>Pholiota nameko</i>	—	±	0.11	0.09	0.19	14	94.2	0.22	3.28	61.4
“Enokitake” <i>Flammulina velutipes</i>	—	—	0.22	0.13	0.35	25	88.7	0.44	3.19	56.8
“Tsukuritake” <i>Agaricus bisporus</i>	—	—	0.21	0.14	0.35	25	91.5	0.59	4.12	42.0
“Hiratake” <i>Pleurotus ostreatus</i>	—	—	0.55	0.45	1.00	71	86.6	0.94	7.54	75.3
“Dried shiitake mushroom (Kōshine)”	±	—	1.49	1.10	2.59	181	7.1	3.70	2.81	48.9
“Dried shiitake mushroom (Donko)”	0.06	—	1.50	1.11	2.61	183	7.1	3.61	2.81	49.3

* Xanthine + Hypoxanthine + Adenine + Guanine.

Table 5. Recovery of purine bases in meat after cooking.

Material		Recovery (%)				
		Xanthine	Hypoxanthine	Adenine	Guanine	T.P.B.
Beef (round)	Raw	0.08*(100)	0.44*(100)	0.13*(100)	0.08*(100)	0.73*(100)
	Sauté	(94)	(96)	(98)	(113)	(98)
	Boiled S.	(33)	(35)	(72)	(119)	(50)
	W.P.	(55)	(56)	(22)	(0)	(44)
Beef (roast)	Raw	0.07*(100)	0.33*(100)	0.11*(100)	0.06*(100)	0.57*(100)
	Sauté	(87)	(104)	(95)	(103)	(100)
	Boiled S.	(29)	(32)	(72)	(110)	(47)
	W.P.	(77)	(82)	(35)	(0)	(63)

T.P.B. : total purine bases, S. : solid, W.P. : water phase. * mmoles/100 g
Method of cooking : See text.

Table 6. Recovery of purine bases in fishes and roe after cooking.

Material		Recovery (%)				
		Xanthine	Hypoxanthine	Adenine	Guanine	T.P.B.
Yellowtail	Raw	—	0.69*(100)	0.13*(100)	0.24*(100)	1.06*(100)
	Broiled	—	(105)	(98)	(128)	(109)
	Boiled S.	—	(89)	(98)	(140)	(101)
	W.P.	—	(15)	(7)	(5)	(13)
Sardine	Raw	—	0.72*(100)	0.11*(100)	0.63*(100)	1.46*(100)
	Broiled	—	(102)	(121)	(108)	(106)
	Boiled S.	—	(99)	(123)	(102)	(102)
	W.P.	—	(8)	(6)	(4)	(6)
Cod roe	Raw	0.02*(100)	0.12*(100)	0.29*(100)	0.51*(100)	0.94*(100)
	Broiled	(100)	(106)	(100)	(97)	(99)

T.P.B. : total purine bases, S. : solid, W.P. : water phase. * mmoles/100 g
Method of cooking : See text.

を反映しているものと推察される。すなわち、核酸の構成物質であるグアニンは、高分子の形で存在するため細胞から流出しにくく、核酸関連化合物の代謝産物であるヒポキサンチンやキサンチンは、低分子の形で存在するため流出しやすいものと考えられる。

Table 6 で示したように、とくにブリにおいて調理後のグアニン含量が増加している。この理由として考えられることは、著者ら⁹⁾、藤井ら¹²⁾が報告しているように、魚の皮の部分は肉質部の数倍ものグアニンが含まれており、また腹部と背部を比較してもかなり含有量に差が見

られる。このようなことから、今回は皮付きの切身を試料としたため、サンプルの均一性に問題があると思われるが、さらに検討が必要であろう。

最近、横澤ら⁶⁾はラットを用いた実験で、各種のプリン化合物の尿中および血中の尿酸量におよぼす影響を検討し報告しているが、それによると各化合物間でかなり異なる作用を示すようである。また Weir ら⁵⁾の報告もあり、今回著者らは各種食品の4塩基の分別定量を報告したが、さらに個別的なプリン含有化合物の測定についても今後検討を加えるつもりである。

Table 7. Recovery of purine bases in vegetables after cooking.

Material		Recovery (%)				
		Xanthine	Hypoxanthine	Adenine	Guanine	T.P.B.
Spinach	Raw	—	±	0.12*(100)	0.14*(100)	0.26*(100)
	Boiled	—	—	(106)	(112)	(110)
Cauliflower	Raw	—	±	0.20*(100)	0.20*(100)	0.40*(100)
	Boiled	—	—	(86)	(90)	(87)

T.P.B. : total purine bases, S. : solis, W.P. : water phase. * mmoles/100 g
Method of cooking : See text.

痛風の食餌療法を検討する際、調理法によりヒポキサンチン等がかなり肉質部より煮汁に流出されるので、食品の選択と同時に調理法についてもさらに詳細な検討が必要であると思われる。

要 約

液体クロマトグラフィーにより、穀類、豆類、卵類、乳類、野菜類およびキノコ類のプリン塩基、すなわち、アデニン、グアニン、ヒポキサンチンおよびキサンチンを分別定量した。

測定値を Table 1~4 に示した。卵類および乳類の総プリン塩基量は極微量であったのに対し、大豆およびヒラタケは約 1 mmole/100 g 含有し、相当多い量であった。

調理に関しては、“焼く”、“煮る”、“炒める”、“茹でる” 4 方法のうち、牛肉の煮込む調理法により、キサンチンおよびヒポキサンチンは約 70%、アデニンは約 30% の減少が見られた。その他の調理法では、ほとんど影響は見られなかった。

最後に本研究に際し、ご協力くださいました本研究室の小山尚子氏に深謝いたします。

文 献

- 1) Gutman, A.B. and Yü, T.F. : *Am. J. Med.*, **45**, 756 (1968)
- 2) Zöllner, N. and Griebch, A. : *Adv. Exp. Med. Biol.*, **41B**, 435 (1974)
- 3) 吉村 隆 : 成人病診療講座 10, 代謝内分泌疾患, 232 (1974), 金原出版 (東京)
- 4) Coe, F.L., Moran, E. and Kavalich, A.G. : *J. Chron. Dis.*, **29**, 793 (1976)
- 5) Weir, W.C. and Clifford, A.J. : Xth International Congress of Nutrition, 269, Abstracts (1975)
- 6) 横澤隆子, 大浦彦吉, 中川 眸, 竹本佳世子 : 栄養と食糧, **34**, 35 (1981)
- 7) Clifford, A.J. and Story, D.L. : *J. Nutr.*, **106**, 435 (1976)
- 8) 松本美和子, 青柳康夫, 菅原龍幸 : 栄養と食糧, **30**, 155 (1977)
- 9) 篠田隆子, 青柳康夫, 菅原龍幸 : 栄養と食糧, **34**, 153 (1981)
- 10) 野崎幸久, 松村陽子 : 日本女子大学紀要, **18**, 13 (1971)
- 11) 奥田淳子 : 慶応医学, **18**, 753 (1938)
- 12) 藤井 豊, 山田充阿弥, 大西登史良 : 日本水産学会誌, **37**, 55 (1971)

(昭和 56 年 9 月 28 日受理)