タチウオ魚鱗箔に関する研究—Ⅱ. 生箔中の尿酸の存在について

太 田 冬 雄

(鹿児島大学水産学部)

Chemical Studies on Lustrous Particles in Epidermis of Hair-tail, *Trichiurus haumela*—Ⅱ.

On the Presence of Uric Acid in its Raw Particles

Fuyuo OTA

The investigation on the nitrogenous compounds of lustrous particles was performed, with the following results.

1) The nitrogenous matter in the raw particles proved positive in both murexide reaction and reaction with uric acid reagent. The former reaction appeared to be due to the presence of guanine which was generally noticed as a chief constituent of the lustrous particles, but the latter was observed to be due rather to the presence of uric acid than that of guanine.

2) From the particle, uric acid and guanine were each isolated first with 1% borax solution and next with 4% sodium hydroxide solution, and identified by paper chromatographic and other analysis.

It was, consequently, confirmed that uric acid of about 30% per guanine content was contained in the particles.

先に筆者は人造真珠製造に利用されるタチウオ魚鱗箔を精製する場合の基礎資料の一部として、その成分上の一般的な特徴について報告した¹⁾。

その中で生箔の主体成分をなす窒素成分のすべてを従来精箔についていわれているグアニンのみとすることに疑問のあることを推察した。

即ち精製魚鱗箔の本体をグアニンとすることは最近小幡等²⁾も確認していることであるが、生箔中のそれは勿論グアニンのみとは考えられぬし、事実生箔中の窒素をグアニンとして換算した場合の組成上の数値には著しい不一致が見られる。又その酸、アルカリに対する溶解性を見るための窒素分布の状態からも単一でないことが推察された。

従つて生箔中にはグアニン以外の含窒素物を含むことは明らかであるが、之が主として如何なる性質のものであるか、又どの程度含有されているか、又更に之がグアニンと如何なる関係にあるかは、箔精製の上から当然考慮に入れられるべきものと思われる。

即ち本実験はこの様な観点から主として窒素化合物の内容を知る目的で実施をしたが、その結果の一部として生箔中には、グアニン以外にかなり多量の尿酸の含有されていることを認めたので、その概要を報告する。

実 験

I. 生箔の定性試験

前報に於て、生箔の酸、アルカリ溶解液を中和するときに生ずる白色沈澱物が生箔中窒素化合物の主体即ちグアニンであろうことを推察したので、先ずこの部分についての定性反応を観察した。

即ち従来よりグアニンの呈色反応として知られている最も代表的な Murexide 反応及び Phenol 試薬³⁾による反応は明らかに陽性、更に濾紙クロマトグラフィーによる検出結果もグアニンのそれに一致し、グアニンであることを認めたが、別に Phenol 試薬とはほぼ同様な尿酸試薬⁴⁾を用いた場合にはグアニンのみの反応というよりもむしろ尿酸の反応とすべき現象を認め、尿酸の混在が推察された。

そこでこの反応を確認するために生箔の場合について見ると、一層明瞭に認めることができた。即ちグアニンのみの場合には殆ど直ちに白濁し青色度も甚だ低いに対し、生箔の場合には殆ど透明、且つ深青色を呈し、尿酸のみの反応に近かった。

尤も尿酸が混在するとすれば、Murexide 反応の呈色も亦当然変化すべきであるが、グアニンによる反応に打消された為ではなからうかと推察された。

尙又濾紙クロマトグラフィーでは検出されなかつたのも疑問であるが之については後述する。

II. グアニン及び尿酸の分離

前項の推察から、更にこれの確認と同時に含有量を知る必要を生じたが、その定量法として従来用いられている比色法⁵⁾では性状の類似するグアニンとの分離定量に難点がある様に思われたので、両者の弱酸のアルカリ塩溶液に対する溶解性を異にする性質を利用して、分別を試みた。

分 別 処 理:

先ずアルコールエーテルにて脱脂せる生箔(水分 12.9%) 50 g を約 10 倍容の 1% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を以て加温抽出、吸引濾過すること 5 回、残渣を水洗、抽出液及び洗液を合して、之を全容の半量になるまで減圧で濃縮した(尿酸反応強陽性)。之を一昼夜放冷すると少量の結晶性沈澱物を生じたので硝子濾過器で分離、後 50% アルコールで洗滌後減圧干燥した(U_1)。又残液に約 1N-HCl を加え、pH 1.2~1.4 にすると白濁したが難沈降性なので之を二昼夜放置して沈降せしめ、後遠心分離し再沈澱の後前同様洗滌後減圧干燥した。 (U_2) 次に細砂処理の残渣は 1N-NaOH に加温溶解し吸引濾過、濾液に約 6N-HCl で中和(pH 4.2~4.4) 生ずる沈澱物を遠心分離し後 U_2 の場合と同様処理した(G)。

以上の処理によって得られた各沈澱物の収量は Table 1 の通りであつた。

尙別に採取時期或は貯蔵条件を異にする二試料についても実施したがその中の一試料に於て U_1 区分を認めなかつた以外は殆ど同様に収得され、又収率も大差なかつた。

Table 1. Yield of nitrogenous compounds isolated from raw lustrous particles

Isolated substances		Yield per moist. and fat free matter (%)
U_1	Substance separated from borax-extract in crystal	1.4
U_2	Ppt. obtained by neutralization of borax-extract	16.8
G	Ppt. obtained from sodium hydroxide extract of borax-insoluble residue	50.1

定 性 試 験:

分別物の各々について Murexide 反応及び尿酸試薬による反応を検した結果は Table 2 の通りで夫々独特の呈色が見られ、 U_1 、 U_2 が共に尿酸、G がグアニンであることは殆ど確実である。

Table 2. Qualitative analysis of nitrogenous compounds isolated from raw particles

Isolated substances	Murexide reaction			Uric aci reaction (Folin's method)
	treatment with nitric acid	addition of sodium hydroxide	heating on boiling water bath	
U ₁	crimson	purplish red	light orange	transparent, deep blue
U ₂	"	"	pale yellowish brown	"
G	bright yellow	reddish orange	deep red	turbid, pale blue
Standard	guanine	yellow	"	"
	uric acid	crimson	purplish red	transparent, deep blue

濾紙クロマトグラフィー:

分別物を更に確認する為に之らの濾紙クロマトグラフィーを実施した。

即ち U₁, U₂ 及び G を, N/20 NaOH 及び N/10 HCl に共に約 1.0% の濃度に溶解して試料液とし, 別に標準のグアニン (Schuchardt 製) 及び尿酸 (Merk 製) を以て標準液を調製し, 展開剤には水飽和ブタノールを用い, 又検出には VISCER 等⁴⁾ の方法, 即ち之ら塩基物質を醋酸第二水銀, 或は硝酸第二水銀を以て夫々水銀塩として固定し, 後之らを硫化水銀の黒点とする方法及び直接灰度ガスを以て褐色の斑点とする方法を用い常法の如く操作した。

検出の結果は Table 3 の通りで U₁, U₂ は何れの検出方法に依つても, 標準の尿酸に殆ど全く一致しグアニンは検出されず共に尿酸であることが確認される。且つ又 G も尿酸は検出されずグアニンであることは明らかである。尤も厳密には検出濃度の限界もあるから完全に純粋とはいえないが, 殆どそれと認めてよいと思われる。

試料液に同一試料の酸及びアルカリ溶解液の両者を用いたのは, 予備試験に於て之ら両者の検出が尿酸ではアルカリ, グアニンでは酸を溶解液とした場合に明瞭であるが, 反対の場合には殆ど不明で, 混入物の検出が困難であつたからである。

Table 3. Paper chromatographic analysis of nitrogenous compounds isolated from raw particles

Reagents	Rf value				
	U ₁	U ₂	standard uric acid	G	standard guanine
Mercuric nitrite, nitric acid, ammonium sulphide	0.026	0.025	0.026	0.168	0.171
Mercuric acetate, sodium ace- tate, ammonium sulphide	0.024	0.025	0.026	0.170	0.172
Iodine vapour	0.024	0.026	0.025	—	—

前述の実験 I における定性試験において, グアニン中に尿酸を混在したにも拘らず検出されなかつたのはこの為であつたと思われる。

考 察

以上の結果から生魚鱗屑の窒素化合物の主体がグアニンであることは従来いわれている如く生鱗の場合にも一致することであるが, 外にグアニン量の約三分の一にも相当する多量の尿酸を含むことが結論される。

この事は勿論パールエツセンスの為の魚鱗屑成分として考える場合重要な事であるが, 一方水産動物の化学成分としても従来殆ど考慮されなかつた尿酸が, 然もかくも多量蓄積されている事実は, その意味に於て特記されてよいと思われる。

そして又すでに明らかにされている爬虫類等の体表面の銀鱗物質が主としてグアニン及び尿酸より成っているという事実と考え合せ興味深いことでもある。

所で問題は、この尿酸が、箔の光彩に対して関与するものであるかどうかであるが、この点は従来示われている如くグアニンを箔光彩の本体とする限り当然不純物と考えられ、恐らく生体では之らグアニン結晶の相互の密着に役立っているものと思われる。とすれば当然精製上の対象となることは明らかで、事実箔中のグアニンの大部分は集合体として存在するといわれるから⁸⁾、之の除去は精製上、光彩、歩留に於て向上されるものと考えられるのである。

従つて例えば、精製の前処理としてアムモニアを用いるのは、脂質に対する作用等の点ではともかく尿酸除去の爲には却つて不適当と思われ、他の方法が考えられねばならない様に思う。なお尿酸の箔光彩に対する関与については、更に今後実際のパールエッセンスについて、その品質との関係に於て明らかにしたいと思つている。

総 括

人造真珠製造に利用されるタチウオ魚鱗箔を精製する場合の基礎資料を得る為に、前報に引続き生魚箔中の窒素化合物について検索した。即ち

1) 生魚鱗箔中の窒素化合物は、Murexide 反応及び尿酸試薬による反応共に陽性で、前者の反応は明らかにグアニンによる反応と認められたが、後者は寧ろ尿酸に依る反応の様に観察された。

2) 脱脂生箔から 1% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ にて尿酸を、又その残物から 4% NaOH にてグアニンを夫々抽出分離各分別物を濾紙クロマトグラフィー及び他の定性試験にて殆ど確認し、生魚鱗箔中にはグアニンの外にそれの約三分の一量に相当する尿酸の存在することを認めた。

上の結果から生箔中の尿酸は、魚鱗箔精製上の主要な対象の一つであることを推論した。

終りに、本実験に用いた試料に関し、特別の御援助を賜つた、日魯漁業下関支社の小笠原支社長、津野・販売課長及び吉松英一の諸氏に感謝の意を表する。

附記、本文の概要は、日本水産学会九州支部大会（於福岡，昭・26・11）にて講演した。

文 献

- 1) 太田冬雄：日水誌，**20**，(1954).
- 2) 小幡彌太郎，五十嵐久尙，石田昌男：日水誌，**16**，141—144 (1950).
- 3) O. FOLIN and V. CLOALTEU: J. Biol. Chem., **73**, 627—650 (1927).
- 4) O. Folin and H. Wu: J. Biol. Chem., **38**, 459—469 (1919).
- 5) S. R. BENEDICT and T. A. BERRY: J. Biol. Chem., **92**, 161—169 (1931).
- 6) O. FOLIN: J. Biol. Chem., **54**, 153—170 (1922).
- 7) E. VISCHER and E. CHARGFF: J. Biol. Chem., **165**, 781—782 (1947).
- 8) 貴志純治，加藤慎作：大阪府総合科学技術委員会報告 (1950).