魚体表面の粘性物質に関する研究—III.

各種魚類体表面粘性物質の構成アミノ酸

榎本 則行・長尾 忠明・富安 行雄

(1960 年 8 月 31 日受理)

STUDIES ON THE EXTERNAL MUCOUS SUBSTANCE OF FISHES—III.

IDENTIFICATION OF AMINO ACIDS IN THE MUCOUS PROTEIN
FROM SOME FISHES BY PAPER CHROMATOGRAPHY

Noriyuki ENOMOTO, Tadaaki NAGAO and Yukio TOMIYASU*

Amino acid pattern in acid hydrolyzate of the protein from the external mucous substance of 11 kinds of fishes (2 fresh water and 9 sea water fishes) was examined by paper chromatography. All the samples tested gave 16 spots of amino acids and 1 spot of unknown substance with ninhydrin (Fig. 1). As shown in Table 1, in which relative amounts of amino acids estimated roughly from the area and the color intensity of the spots are given, the mucous protein of these fishes seemed to be quite similar in amino acid composition except *Dasyatis akajei*, the protein of which differed considerably from that of the others, being poorer in leucine, alanine, phenylalanine and arginine, and richer in threonine. *Raja hollandi* was different from *Dasyatis akajei* in the amino acid composition, the former being rather similar to teleosts although they are both Elasmobranch fishes.

魚類の体表面粘性物質（以下粘質物と略称する）はその粘度、かたさ、魚体表面への附着の仕方などが魚種によって必ずしも一様ではなく、外観上かなりの差異が認められるが、これらの現象は粘質物の構成アミノ酸、構成糖その他の成分と関連性を有するのではないかと推察される。著者等^{1,2)}は先にドジョウ、マアナゴの粘質物の化学的性質について比較検討した。この両者は構成糖において明らかな差異を認めたが、構成アミノ酸の種類は全く同じであつた。しかし僅か2種の魚についての結果のみで粘質物の全般について考察することは甚だ危険である。そこで今回は海産魚9種、淡水魚2種から粘質物を集め、まづその構成アミノ酸を paper chromatography によつて調べたので、その結果について報告する。

実験方法

1. 魚種

実験に供した魚類は下記の淡水産硬骨魚2種、海産硬骨魚7種、海産軟骨魚2種の計11種である。

ウナギ (eel) *Anguilla japonica* TEMMINCK et SCHLEGEL

カムルチー (snake-head fish) *Channa argus* (CANTOR)

アカアマダイ (blanquillos) *Branchiostegus japonicus japonicus* (HOUTTUYN)

ミシマオコゼ (star-gazer) *Uranoscopus japonicus* HOUTTUYN

サバフグ (puffer) *Lagocephalus lunaris* (BLOCH et SCHNEIDER)

ホウボウ (gurnard) *Chelidonichthys kumu* (LESSON et GARNOT)

ガンゾービラメ (flat-fish) *Pseudorhombus cinnamomeus* (TEMMINCK et SCHLEGEL)

* 九州大学農学部水産化学教室 (Lab. Fish. Chem. Fac. Agr., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan).

マコガレイ (flat-fish) *Limanda yokohamae* (GÜNTHER)

ババガレイ (flat-fish) *Microstomus achne* (JORDAN et STARKS)

イサゴガンギエイ (ray) *Raja hollandi* JORDAN et RICHARDSON

アカエイ (ray) *Dasyatis akajei* (MÜLLER et HENLE)

この内、ウナギ、カムルチー、サバフグは活魚を用い、その他のものは福岡魚市場で入手した死魚である。

2. 体表面粘質物の採取法

前報¹⁾に準じて行なつたが、エイ、ヒラメ類のような大型魚は alcohol 浸漬を行なわないで体表面からかきとつた。alcohol, acetone, ether で順次脱水して粗粉末を得、これを前報¹⁾にしたがつて 0.1% NaOH, 稀 HCl で処理後、再び脱水して精製粉末とした。

3. Paper chromatography

精製粉末に 50 倍量の 8N-HCl を加えて 10 時間加水分解後、減圧濃縮をくり返してできるだけ HCl を除き試料とした。使用汙紙は東洋汙紙 No. 51 (40×40 cm), 展開溶媒は一次元 (phenol : 水 = 8 : 2), 二次元 (*n*-Bu(OH) : Ac(OH) : 水 = 4 : 1 : 2) を用い、ninhydrin で呈色せしめた。

実験結果

供試魚 11 種の粘質物の展開結果から同定し得たアミノ酸の種類は, cystine, lysine, histidine, glutamic acid, serine, aspartic acid, arginine, glycine, threonine, alanine, tyrosine, valine, methionine, phenylalanine, leucine, proline の 16 種で、他に不明の ninhydrin による呈色物質が一つ存在した。魚種によつては histidine の存在がやや不明確なものがあつた。これらの同定し得たアミノ酸の種類は、既報^{1,2)}の 2 種の魚と同一で魚種別による差異はないものと考えられる。展開例としてホウボウ、アカエイの結果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1. Two-dimensional paper chromatogram showing the amino acid pattern of the external mucous substance, exemplified by gurnard, *Chelidonichthys kumu*, and ray, *Dasyatis akajei*.

A	Cystine	J	Alanine
B	Lysine	K	?
C	Histidine	L	Proline
D	Glycine	M	Tyrosine
E	Arginine	N	Valine
F	Aspartic acid	P	Methionine
G	Serine	Q	Phenylalanine
H	Glutamic acid	R	Leucine
I	Threonine		

同定し得たアミノ酸の種類には差がなかつたが、汙紙上の spot の大きさ、呈色度には差が認められたので、これによつて量的関係を推定したのが Table 1 である。この量的な差は厳密な定量法にはよらず官能

Table 1. Relative amino acid composition of the external mucous substance.

	eel ウナギ	snake-head fish カムルチー	puffer サバフグ	gurnard ボウボウ	flat-fish [§] ガンゾー ヒラメ	flat-fish ^{§§} マコガレイ	flat-fish ^{§§§} ババガレイ	ray* イサゴガン ギエイ	ray** アカエイ	blanquillo アカアマダイ	star-gazer ミンマオコゼ	loach ⁽¹⁾ ドジョウ	conger ⁽²⁾ マアナゴ
glycine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
alanine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
valine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
leucine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
serine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
threonine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
cystine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
aspartic acid	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
glutamic acid	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
tyrosine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
phenyl- alanine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
proline	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
arginine	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+	+	+	+	+
histidine	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	(+)	+	(+)	(+)	+	+	+
lysine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
methionine	+	+	+	+	+	+	(+)	+	(+)	+	+	+	+
?	+	(+)	(+)	+	+	+	+	+	+	(+)	+	+	+

§ *Pseudorhombus cinnamomeus*, §§ *Limanda yokohamae*, §§§ *Microstomus achne*.

* *Raja hollandi*, ** *Dasyatis akajei*.

++: very strong color intensity, +: strong color intensity, #: medium color intensity, +: weak color intensity, (+): very weak color intensity.

的なものであるから絶対的なものではないが一応の目安にはなると考えられる。参考までに既報^{1,2)}のドジョウ、マアナゴの結果も併記した。この比較は個々の魚の粘質物のアミノ酸組成にのみ適用し得るものであつて、異つた魚種間のアミノ酸組成の比較はできない。アカエイのみが特異な量的関係を示しているが、その他の魚は共通点が多いようである。

考 察

体表面粘質物が多い魚は運動性が比較的不活発なものが多いが、本実験に用いた魚種もまたこの例に洩れない。供試各魚は棲息環境が淡水、海水に大別され、分類学的には軟骨魚類、硬骨魚類の両方を含んでいる。硬骨魚類には多くの分類群があるが、それらの代表的なものもほぼ含まれている。体表面の鱗をくらべてみると、全く存在しないもの（マアナゴ）、ほとんど退化したもの（ウナギ、ドジョウ、サバフグ、エイ類）、小型ないし中型の鱗をもつもの（ボウボウ、カレイ、ヒラメ類）、完全な鱗をもつもの（アカアマダイ、カムルチー）などがあり、種々の観点から多種多様の魚を集めたが、これらの粘質物の 0.1% NaOH 可溶部について調べた結果では、その構成アミノ酸の種類には差がなかった。WESSLER 等³⁾も 7 種の魚の粘質物についてアミノ酸組成を paper chromatography によつて調べ、ray を除いて差がなかったと述べ ray の粘質物は tyrosine を欠くと報告している。その ray は *Raja sp.* と記述しているからイサゴガンギエイに近縁のものと思われるが、著者等の結果ではアカエイ、イサゴガンギエイにそれぞれ tyrosine を認めた。WESSLER 等³⁾の報告は粘質物の調製法が不明確なので、著者等の結果と比較するのは当を得ないかもしれないが、エイを除けば著者等と WESSLER 等³⁾の結果とはよく一致する。

構成アミノ酸の量的関係を Table 1 から推定すると、glutamic acid, aspartic acid の酸性アミノ酸お

よび leucine が各魚種を通じて多く, valine, arginine, threonine, alanine, phenylalanine, serine, lysine が中等度の含量を示している。少ないものは cystine, tyrosine, histidine, proline で methionine は魚種による差はげしいようである。

アカエイには threonine が多く leucine, alanine, phenylalanine, arginine が少い点で, 特異的なアミノ酸組成をもつものと推定される。エイ類は軟骨魚類で分類上でも硬骨魚類とはつきり区別され, その筋肉も尿素が多いことが知られているので, 上述のアミノ酸組成の差異も一応うなづけるが, 同じエイ類でもイサゴガンギエイはアカエイとの類似点がほとんどなく, むしろ硬骨魚のアミノ酸組成とよく似ているのは興味あるところである。

以上の結果から, 魚類粘質物の構成アミノ酸の種類は, 環境条件, 魚種別, 外観などに関係なく同一であると考え。粘質物のアミノ酸組成の詳細については後報にゆづりたい。

摘 要

淡水魚 2 種, 海産魚 9 種の体表面粘性物質を集め, その構成アミノ酸を paper chromatography によって比較検討した。その結果, 構成アミノ酸の種類は各魚種とも同一で 17 種 (内未同定 1) からなることを明らかにした。沱紙上の spot の大きさ, 呈色度から量的関係を推定し, アカエイは他の供試魚と異なるアミノ酸組成をもつと考えたが, イサゴガンギエイはアカエイとの近似性は少く, むしろ硬骨魚とよく似ていることを指摘した。

本研究は文部省科学研究費によつた。試料採取に便宜を与えられた本学水産学第一教室の諸氏および実験に協力された田中宏, 三浦武の両氏に感謝する。

文 献

- 1) 榎本則行・富安行雄: 本誌, **26**, 739 (1960).
- 2) 榎本則行・長尾忠明・富安行雄: 本誌, **26**, 745 (1960).
- 3) WESSLER, E. and WERNER, I.: *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1240 (1957).