

# 家蚕のプテリジン代謝に関する酵 素学的並びに遺伝生化学的研究

## I. プテリジン代謝に関与する酵素の検索

坂 口 文 吾\*

Bungo SAKAGUCHI: Biochemical and Genetical Studies on the Pteridine  
Metabolism of the Silkworm, *Bombix mori*, I. Enzymes  
associated with the Pteridine Metabolism.

(1960年9月1日受理)

プテリジンと呼ばれる一群の化合物の研究は古く HOPPKINS (1891)<sup>17)</sup> が蝶の翅から分離したことに始まる。以来この化合物に関する知識は昆虫類, 両棲類, 哺乳類, ある種の植物あるいは微生物などを材料とし, 幾多の研究者によつて, 次第に拡張され現在に至っている。

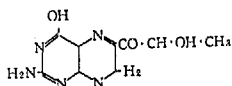
一方, プテリジン化合物が昆虫を材料とした遺伝生化学的立場から注目されるようになったのは最近のことである。すなわちシヨウジヨウウバエとコナマダラメイガを材料として, HADORN(1951, 1953)<sup>10, 11)</sup>はこれらの昆虫の各種突然変異体と種々の螢光物質の消長が関係あることを指摘し, さらにその後, FORREST (1954, 1955)<sup>5, 6)</sup>, HADORN ら(1954, a, b)<sup>12, 13)</sup> NAWA ら(1954)<sup>22)</sup>および VISCONTINI ら(1955)<sup>25)</sup>などはこれらの螢光物質が主として各種プテリジンの誘導体からなることを明らかにした。また GLASSMAN ら (1959 a, b)<sup>8, 9)</sup> および HUBBY ら(1960)<sup>18)</sup>はシヨウジヨウウバエのプテリジン代謝に関与する2種類の異つた突然変異体について詳細な研究をおこない, 幾多の興味ある事実を見出し, この方面の研究を急速に発展させた。

つぎに蚕におけるプテリジンの研究は, 最初波磨ら(1949)<sup>15)</sup>と吉川(1951)<sup>19)</sup>などが幼虫の皮膚組織あるいは卵中に含まれる数種の螢光物質を調べ, これらは何れもプテリジンに属することを推定した。その後 HIRATA ら(1949)<sup>16)</sup>は黄体色突然変異体の幼虫皮膚組織中に含まれる黄色々素を Xanthopterin -B<sup>\*\*</sup> と名づけ, さらに NAWA ら(1954)<sup>22)</sup>は卵中に含まれる紫螢光物質を結晶化し, この化学的同定をおこない, Isoxanthopterin であることを確めた。また有賀ら(1952, 1953, 1954)<sup>1, 2, 3)</sup>は数種プテリジンと他の生化学物質との関連について遺伝生化学的立場から検討を加えている。しかし, 蚕を材料としてこの化合物の代謝について, 酵素学的立場から追跡した例は僅かに有賀ら(1954)<sup>4)</sup>が Xanthopterin-B に作用する酵素の存在を報告しているに過ぎない。

以上述べたように, 蚕においてはこの化合物の発現機構に関し, 未解の分野が多く残されている。著者は遺伝子作用の伝達者である酵素の問題をとりあげ, この面からプテリジンの代謝過程を解明する目的で, この研究を意図した。

\* 国立遺伝学研究所, 現在 Department of Zoology, Yale University

\*\* 最近シヨウジヨウウバエを材料とした研究から次のような構造式が決定された。



シヨウジヨウウバエの研究者はこれを Yellow pterin あるいは sepia-pterin などと呼称している。

## 実験と結果

## 1 各種プテリジン誘導体に及ぼす生体磨砕物の作用

各種プテリジン誘導体に作用する酵素の存在を明らかにする目的で、次のような実験を行った。すなわち正常系統として遺伝研において系統保存の日 124 を用い、この越冬卵、幼虫皮膚組織、中期の蛹（腸管を除去）および成虫（卵巣と腸管など除去）などを材料とした。磨砕物の調製は生体重当り、0.1M 磷酸緩衝液（pH8.0）を 3 倍量加え、氷冷下でガラスホモジナイザーによつて磨砕し、これを 5 分間、5000 rpm で遠心分離した。この上清を各種プテリジン誘導体に対する被検液として用いた。基質には合成品の 6 種のプテリジン（Fig. 1）と蚕の黄

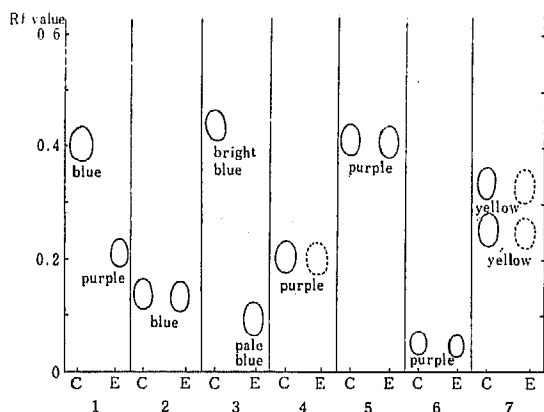


Fig. 1 Paperchromatogram of the effects of the pupal homogenate on the pteridines.

C: Control (Inactivated at 80°C for 10 min.)

E: Experimental

1. 2-amino-4-hydroxypteridine. 2. 2-amino-4-hydroxypteridine-6-carboxylic acid,

3. xanthopterin. 4. isoxanthopterin.

5. 6-ethyl-isoxanthopterin. 6. 6-carboxyl-

isoxanthopterin. 7. xanthopterin-B.

Blue, purple etc. in the Fig. are fluorescence color. Broken line shows reduction of fluorescent intensity. The chromatogram was developed with isoamylalcohol : acetic acid : H<sub>2</sub>O (8 : 3 : 2).

体色素系統の幼虫皮膚組織から抽出（セルローズパウダーのカラムクロマトグラフィ法によつて抽出）した Xanthopterin-B を用い、これらの基質を前述の磨砕物遠沈上清液に加え、この混合液を 30°C で 1 時間保温した後、この液中の各成分をペーパークロマトグラフィ法によつて分離し、加えられた生体磨砕液によつて、基質として用いた 7 種の各プテリジンが変化を受けたか否かについて、紫外線燈下で検索した。なお対照区は前述の上清液を 80°C 10 分間処理した液を用いた。また基質の濃度は 100~200 μg/cc で、ペーパークロマトグラフィの展開は 3% グエン酸ソーダ、5% 尿素、イソアミルアルコール：醋酸：水（8：3：2）その他数種の溶媒でおこなつた。この実験の 1 例として、蛹から得た磨砕液の各種プテリジンに対する作用をペーパークロマトグラフィで示すと Fig. 1 のとおりである。なお中期の蛹体中にはプテリジン系の化合物による蛍光物質が殆んど含まれていないので、それら

による妨害がないため、この種実験には蛹の磨砕液を用いることが有利であつた。

Fig. 1 に示すように、2-amino-4-hydroxypteridine (AHP) を基質とした場合は AHP のもつ Rf 値 0.41 附近のそれ特有の青色蛍光を消失し、新たに Rf 値 0.24 附近に顕著な紫の蛍光を発する物質が現われる。また Xanthopterin を基質とした場合は、それ特有の Rf 値 0.43 附近の輝青色蛍光が消失し、新たに 0.1 附近に淡青色の蛍光物質が現われる。さらに Isoxanthopterin (IXP) および Xanthopterin-B {Fig. 1 中にみられる Rf 値の低いものが Xanthopterin-B I, 高いものが Xanthopterin-B II, 有賀ら (1954)}<sup>4)</sup> の 2 種のプテリジンは

何れもそれらのもつ特有の螢光色を減ずるが、これがどのような物質に変換されたかについては不明であった。なお対照区ではこれらの基質は変化を受けなかつた。

次に基質として用いたプテリジン中、磨砕液によつて変化を受けなかつたものは 2-Amino-4-hydroxypteridine-6-carboxylic acid, 6-Ethyl-iso-Xanthopterin と 6-Carboxyl-isoxanthopterin などであった。

以上を通覧すると、変化を受けたものは AHP, Xanthopterin, IXP および Xanthopterin-B などであり、プテリジン核の 6 位に OH および CO·CH·OH·CH<sub>3</sub> 以外の側鎖が付いた化合物は変化を受けない。これと同様な実験を越冬卵, 幼虫皮膚組織, 蛹, 成虫等を材料として行つた結果をまとめると Table 1 のようである。

Table 1. Effects of homogenates from various stages in the life cycle on the pteridines.

Substrates	Diapause egg	Larva (epidermis)	Pupa	Adult
2-amino-4-hydroxypteridine	+	+	+	+
2-amino-4-hydroxypteridine-6-carboxylic acid	-	-	-	-
isoxanthopterin	-	-	+	-
6-ethyl-isoxanthopterin	-	-	-	-
6-carboxyl-isoxanthopterin	-	-	-	-
xanthopterin		+	+	
xanthopterin-B.		+	+	

+ : effect      - : no effect.

Table 1 に示されるように、AHP を基質とした場合は生活環の各時期を通じて、何れも AHP 特有の Rf 値並に螢光色が消失し、Rf 値 0.24 (イソアミルアルコール：醋酸：H<sub>2</sub>O を溶媒とした場合) をもつ紫螢光物質が顕著に現われる。なお磨砕液を高温度処理した対照区では何れの時期にも基質を変化させなかつた。

つぎに IXP を基質に用いた場合は蛹期のみをそれを消失させる作用があるが、その他の時期にはそのような事は認められなかつた。なお正常系統の幼虫皮膚組織中には多量の IXP が、存在するが熟蚕期に到り次第に減少し、蛹期には殆んど消失する。この現象は前述の結果と何等かの関連を示すものとして興味深い。Xanthopterin と Xanthopterin-B を基質に用いた場合は、幼虫皮膚組織に前述の蛹を材料とした場合に述べたと同じ作用がみられた。またプテリジン核の 6 位に OH および CO·CH·OH·CH<sub>3</sub> 以外の側鎖が付いたプテリジン化合物は生活環の各期を通じて変化を受けなかつた。

以上述べたように、AHP を基質とした場合は他のプテリジンを基質としたときとは異なり、生活環の各期を通じて、その生体磨砕液中には顕著に紫螢光物質を生成する作用のあることがわかつたので、以下この現象を中心に実験を進めた。

## 2 生体磨砕物の作用によつて AHP から生成される紫螢光物質の同定

生活環の各時期を通じて、その生体磨砕物中には AHP を紫螢光物質に変換する作用のあることは前項に述べた結果から明らかであるが、この機構を解明する前にこの紫螢光物質が如何

なる化合物であるかについて同定した。

最初に AHP から変換される紫螢光物質を多量に得る目的で、5 令 5 日目の幼虫脂肪組織 0.1g を集め、0.5ml の磷酸緩衝液 (pH8.0) 中で磨砕し、これを遠心分離 (5000 rpm, 20 分間) し、その後の上清に 0.5ml の AHP (400 $\mu$ g/cc) を添加した。この混液を 60 分間、30°C で保温した後、AHP から脂肪組織磨砕物上清の作用によつて生成された紫螢光物質をペーパークロマトグラフィ法で 2 回反復 (最初ブタノール醋酸を、次にプロパノール・アンモニヤを溶媒とした) して抽出精製した。このようにして得られた紫螢光物質は次に述べるような 2 つの方法、すなわちペーパークロマトグラフィ法による Rf 値と分光光度計による吸収曲線で調べるための被検体物として使用した。なお作用物質として脂肪組織を用いた理由はこの組織中に螢光物質が含まれていないこと、および AHP を紫螢光物質に変換する強い作用があることなどである。

#### a. ペーパークロマトグラフィ法の Rf 値による同定

この実験でおこなつたペーパークロマトグラフィ法は展開液として、3% クエン酸ソーダ外 6 種の溶媒を用い、前述のようにして得た紫螢光物質を検体とし、対照として合成の IXP を用いた。この結果を Table 2 に示す。

Table 2. Comparison of Rf values between purple fluorescent substance derived from 2-amino-4-hydroxypteridine by the action of adipose tissue of the 5th instar larva and synthetic isoxanthopterin.

Solvents	Purple fluorescent substance	Isoxanthopterin
3% Sodium citrate	0.30	0.28
5% Urea	0.42	0.42
Pyridine : H <sub>2</sub> O (4 : 1)	0.67	0.68
Phenol : 0.1%NH <sub>4</sub> OH (85:15)	0.36	0.36
Butanol : Acetic acid : H <sub>2</sub> O (4 : 1 : 1)	0.23	0.23
Propanol : 1%NH <sub>4</sub> OH (2 : 1)	0.25	0.25
Isoamyl alcohol : Acetic acid : H <sub>2</sub> O (8 : 3 : 2)	0.24	0.24

この結果に示されるように、紫螢光物質の各展開溶媒に対する Rf 値は合成の IXP のそれと殆んど一致している。

#### b. 吸収曲線による同定

AHP から変換された紫螢光物質を分光光度計によつて紫外部の吸収曲線を求めた。なおこれと同時に合成の AHP と IXP の吸収曲線を求め、紫螢光物質のそれと対比した。この結果は Fig. 2 の通りである。

Fig. 2 に示されるように、紫螢光物質の吸収曲線は極小値が 272, 296 $m\mu$  の 2 つ、極大値が 228, 284 と 332 $m\mu$  に 3 つあり、合成の IXP のそれと一致している。

なお合成の AHP は極小値が 230 と 295 $m\mu$  に、また極大値が 255 と 355 $m\mu$  にあり、その吸収曲線の状態は IXP のそれとは著しく異なる。

以上 a と b の結果から、AHP が生体磨砕液の作用で生じた紫螢光物質は IXP であることが明らかである。すなわち AHP と IXP の化学構造上からみると、AHP のプテリジン核の 7 位

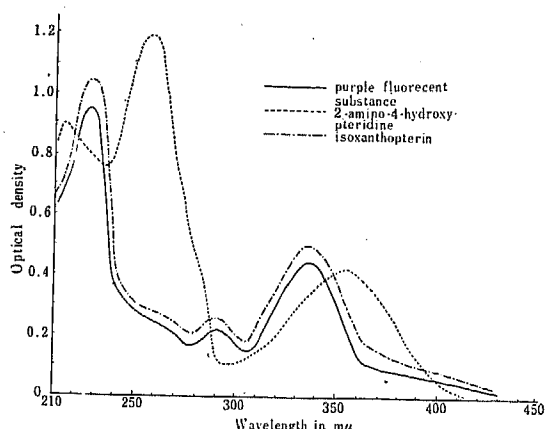


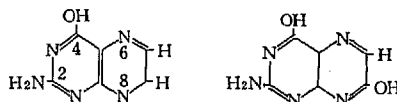
Fig.2 Absorption spectra of purple fluorescent substance from 2-amino-4-hydroxypteridine by the action of adipose tissue, synthetic isoxanthopterin and 2-amino-4-hydroxypteridine.

In 0.1M phosphate buffer, pH 9.0.

が酸化されて IXP に変化したと言える。さらにこれを構造式で示すと Fig. 3 のようになる。

### 3. AHP を酸化する酵素様物質の検討

AHP が生体磨砕物によつて酸化さ



2-amino-4-hydroxy Pteridine Isoxanthopterin

Fig.3 Chemical structure of 2-amino-4-hydroxypteridine and isoxanthopterin

れ、IXP に変換することは前項で明らかにしたが、この酸化の機構が酵素的反応によるか否かについて明らかにするため、次に述べるような種々の角度から検討を加えた。

#### a. 温度に対する安定性

生体磨砕物が AHP を IXP に変換する作用に対し、温度の影響を調べるため、前項で述べた方法に従つて、脂肪組織の磨砕物上清液を得た。この液について、Table 3 に示すような各種温度処理をおこない、その後これらの上清液 0.1ml を用いた。これに基質として、0.05ml の  $10^{-3}$ M AHP 並に 0.1ml の 0.2M 磷酸緩衝液 (pH8.0) などを加えた。対照区は上記組成中の基質の代りに、これと同量の蒸留水を用いた。これらの混合液を  $34^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中で振盪し、60分間反応させた。反応終了後、試験区と対照区の全液量を実験区別にペーパークロマトグラフィ用濾紙 (東洋濾紙 No. 51,  $40 \times 40\text{cm}$ ) の下端から 5 cm の位置に 12cm 巾に 3ヶ所塗

Table 3. Effects of heat treatments on the oxidation of 2-amino-4-hydroxypteridine by homogenate of larval adipose tissue.

Heat treatments	Relative fluorescent value (%) *
Control (no treatment)	30
$40^{\circ}\text{C}$ , 5 min.	24
$50^{\circ}\text{C}$ , "	11
$60^{\circ}\text{C}$ , "	3
$80^{\circ}\text{C}$ , "	0
Keep on room temperature for 24 hours (about $20^{\circ}\text{C}$ )	10
Keep on $4^{\circ}\text{C}$ for 24 hours	21

\* The value shows comparison with 50 per cent shown by fluorescent intensity of  $5\mu\text{g/ml}$  of synthetic isoxanthopterin.

り、*n*-プロパノール：1%アンモニア（2：1）の混合溶媒で上昇法により25°Cで約20時間展開し、風乾後IXPの部分を紫外線燈下で同定した。この部分を切りとり、一定量の0.01N苛性ソーダ溶液で、そのIXPを再溶出し、このIXP量を分光光度計による全螢光量測定装置によつて定量した。試験区から対照区のIXP量の差を求め、この値を触媒の作用力とした。このような方法によつて得られた結果はTable 3の通りである。

このTable 3に示されるように、40°Cで5分間前処理の場合はその作用が約20%減じ、50°Cの場合は約70%減ずる。また60°Cと80°Cの場合は殆んどその作用を失う。さらに24時間室温に保存のときも無処理区に比して約70%減じ、4°Cで24時間保存の場合は70%の活性を保持している。これらのことから明らかのように、AHPをIXPに変える触媒の活性は50°C以上あるいは24時間室温放置などの処理に対して不安定である点から、この物質は酵素的性質を帯びていることが推察される。

#### b. 透析処理の影響

生体磨碎物のAHP酸化の触媒作用に対する透析処理の影響をみるため、前項の実験で用いたと同じ磨碎物上清の10ccを2分し、一方の5ccを10ccの蒸留水に対し、コロジオン膜を用い、2°Cで22時間透析した。他の5ccは透析処理をおこなうことなく、そのまま2°Cで保存した。この透析内液と、透析処理をおこなわなかつた対照区の液をおのおの7ccとして、この両液および透析外液について、それらに含まれる触媒の作用力を、前項で述べたと同様に、分光光度計の全螢光量測定法で、AHPから酸化されて生じたIXP量の多少をもつて測定した。この結果はTable 4に示す通りである。

Table 4. Effects of dialysis on oxidation of 2-amino-4-hydroxypteridine by homogenate of laral adipose.

Treatments	Relative fluorescent value (%) *
Untreated after 22 hours at 2°C.	28
Non-dialysable solution after 22 hours at 2°C.	15
Dialysable solution after 22 hours at 2°C.	0

\* The value shows comparison with 50 per cent shown by fluorescent intensity of 3μg/ml of synthetic isoxanthopterin.

この結果に示されるように、透析内液には対照区の約50%の活性が認められたが、透析外液には活性がみられなかつた。透析による活性低下の原因は後に詳報する予定であるが、この触媒反応の過程にはメチレンブラウあるいはジホスホピリジンヌクレオチド (DPN) のような水素受容体を必要とする。すなわち活性低下の原因は生体内に含まれる低分子の水素受容体が透析処理によつて、外液に放出されるためと考えられる。いずれにしても前述のように触媒作用は透析内液にみられ、外液には認められない。このことからAHP酸化に関与する触媒は相当高分子の物質であることが想像される。

以上実験aとbの結果から、AHPを酸化してIXPに変える触媒は酵素であると見做される。

## 考 察

ショウジョウバエの  $ry^2$  ( $rosy^2$ ) 突然変異体を材料として, HADORN (1956)<sup>14)</sup> あるいは GLASSMAN ら (1959)<sup>8,9)</sup> はこの突然変異体中には AHP を IXP に変換する酵素が欠除しているため, 多量の AHP を生体内に蓄積すると共に IXP の生成がみられないことを明らかにした。また HUBBY ら (1960)<sup>18)</sup> は同じハエの Maroon-like 突然変異体を材料とし,  $C^{14}$  放射性同位元素をラベルした AHP を生体に注射し,  $C^{14}$  ラベルの AHP が IXP に変換することを確認した。一方蚕を材料として有賀ら (1954)<sup>9)</sup> は黄体色の突然変異体から得た Xanthopterin-B と葉酸の光分解の実験から, Xanthopterin-B  $\rightarrow$  AHP  $\rightarrow$  IXP の過程を推論した。

著者は蚕におけるプテリジンの代謝経路を調べる目的で, その最初の段階として, 正常系統の生活環の各時期における生体磨砕物を用い, 各種の合成プテリン化合物に対する影響を調べた。この結果, 生活環の各時期を通じて, その生体磨砕物中には AHP を IXP に変換する酵素の存在することを確認した。このことから蚕の卵あるいは幼虫皮膚組織中に多量に含まれる IXP は AHP から酸化によつて生成されることが推察される。ここで問題となることは, 蚕の卵あるいは幼虫の生体内は AHP が殆んど認められないことである。この理由については次の2つの可能性が考えられる。(1) 蚕の生体内では IXP の生成経路が AHP 以外の化合物を経る。(2) 一度生成された AHP はその酸化にあずかる酵素が生体内に多量に存在するため, AHP として蓄積されることなく, 直に IXP に変換されてしまう。これらのうちで, 著者の結果から, 蚕の生体内には AHP の酸化にあずかる多量の酵素が存在すること, またショウジョウバエの正常系統では IXP と同時に AHP も存在すること, さらに前述のように  $ry^2$  突然変異体では AHP の蓄積と同時に IXP は生成されないことなどの諸点を考え合せると, 蚕の生体内に存在する IXP の生成経路は AHP を経るものと考えられ, 生体内に AHP の認められない内は前掲の(2)の可能性によるものと推察される。

FORREST ら (1956)<sup>2)</sup> はショウジョウバエの生体内に Xanthopterin を Leucopterin に変換する酵素の存在を認めている。著者の結果からも, 蛹あるいは幼虫皮膚組織磨砕物中には Xanthopterin を, これとは異なつた Rf 値をもつ淡青色の螢光を与える他の物質に変換する作用のあることがみられた。この変換された物質について種々の方法で検討を加えた結果からこの物質は Leucopterin かあるいはそれに酷似した化合物と考えている。

有賀ら (1954)<sup>9)</sup> は正常系統の幼虫の生体磨砕物中には Xanthopterin-B を他の化合物に変換する酵素の存在を認めている。著者もまたこの実験において同様な結果を得た。Xanthopterin-B が酵素によつて, どのような物質に変換されるかについては現在確認していないが, 有賀ら (1954)<sup>9)</sup> は黄体色蚕から得た Xanthopterin-B と葉酸の光分解の実験を比較検討し, 酸性の下でこの2種の化合物を光分解すると, 両者共に pteridine-6-Carboxylic acid と AHP と考えられる化合物が生ずることをみている。さらに著者ら (1956)<sup>20)</sup> は黄色致死蚕, 黄体色蚕および正常型蚕を材料として, Xanthopterin-B と IXP との生成量を調べ, この両者の間には互に相反する量的関係, すなわち一方の増加に伴つて, 他方が減少することを明らかにし, この両者の生成には互に密接な関連性があることを指摘した。これと同様なことは有賀ら (1953)<sup>2)</sup> も報告している。これらのことから, 蚕の正常系統の生体内では Xanthopterin-B がこれよりも更に低分子のプテリン化合物の前駆体となり得る可能性があり, さらに IXP の生成とも密接な関係が存在することを暗示している。

前段では主として、Xanthopterin-B に対する正常系統の生体磨砕物の作用について推論したが、黄体色突然変異体の生体内の Xanthopterin-B の消長について、著者は幼虫皮膚組織に多量に含まれるこのプテリンが、熟蚕から化蛹するに従い、皮膚組織中から次第に消失し、一方このプテリンは次第に血液中に遊離し、遂には蛾尿中に移行して排泄されることをみており、KIKKAWA (1953)<sup>21)</sup>もこの現象を報告している。

次に正常系統の幼虫皮膚組織中に多量に含有される IXP の消長については、熟蚕期から化蛹期に亘つて、このプテリンが皮膚組織中から次第に消失する。しかし黄体色蚕における Xanthopterin-B の場合のように血液中の遊離は認められない。一方著者はこの実験において、正常系統の蛹磨砕物が IXP を消失または減少させる現象をみている (Fig. 1)。これらの IXP 消失または減少の機構について、著者が 2~3 の角度から検討した結果、その一つの原因として、チロジンまたはドーパからチロシナーゼの作用によつて誘導されるキノン系の化合物と IXP との間で連結酸化 (Coupled oxidation) をする可能性を見出した (未発表)。このような現象は 3-オキシシスレニンについても、すでに吉川 (1943)<sup>20)</sup>によつて明らかにされている。さらに蛾尿を調べると、蛹または成虫の血液中には認められない IXP が再び現われる。すなわち熟蚕期から化蛹期に亘つて、IXP は前述のキノン系物質との連結酸化の機構によつて血液中に遊離し、ついには成虫の直腸のう中に移行し、排泄されるに至るものと考えられる。

上述のように黄体色蚕における Xanthopterin-B あるいは正常型蚕における IXP は何れもプテリジン代謝の最終生産物として、あたかもプリン代謝における尿酸のように遂には生体外に排泄されるものである。

本稿を終るに当り常に懇篤な指導と実験の便宜を賜つた遺伝研の辻田光雄部長、さらに実験に際し多大の助力と実験に用いた貴重な合成のプテリジンを分与してくれた遺伝研の名和二郎研究室長に対し、感謝の意を表する。

## 摘 要

蚕の生体内におけるプテリジン代謝を解明するための最初の段階として、正常系統の卵、幼虫、蛹および成虫などの全生活環における生体磨砕物が、6種の合成プテリジン誘導體と黄体色突然変異体の幼虫皮膚組織から抽出した Xanthopterin-B などにおよぼす作用について調べたような結果を得た。

卵 (越年卵)、幼虫の皮膚組織あるいは脂肪組織および成虫などの全生活環を通じ、その生体磨砕物中には 2-amino-4-hydroxypteridine を Isoxanthopterin に酸化する作用がある。この酸化作用は酵素的におこなわれる。

Isoxanthopterin は蛹の生体磨砕物によつて、そのもつ紫螢光色を減少または消失する。この機構は生体内におけるキノン系物質との連結酸化による可能性がある。

Xanthopterin は幼虫皮膚組織あるいは蛹の磨砕物によつて、Leucopterin と考えられる物質に変換される。

Xanthopterin-B は幼虫皮膚組織あるいは蛹の磨砕物によつて、それ特有の黄色螢光を減少または消失させる。

蚕の全生活環を通じて、その生体磨砕物は 2-amino-4-hydroxypteridine-6-Carboxylic acid, 6-ethyl-isoxanthopterin, 6-Carboxyl-isoxanthopterin などに変化を与えない。



以上の結果に基づいて蚕の生体内におけるプテリジンの代謝過程に考察を加えた。

### Summary

In order to make clear the metabolism of pteridines in the Silkworm, *Bombyx mori*, the reactivity of various kinds of synthetic pteridines towards homogenates from all stages in the life cycle of the Silkworm, has been studied.

2-amino-4-hydroxypteridine is oxidized and converted into isoxanthopterin by the homogenates from all stages in the life cycle, viz. egg, epidermis or adipose tissue of larva, pupa and adult. It has been found that the oxidation of 2-amino-4-hydroxypteridine to isoxanthopterin is caused by an enzyme present in all homogenates.

The intensity of the purple fluorescence of isoxanthopterin either diminishes or disappears by incubation with homogenate of the pupa. It seems that the mechanism of the effect involves coupled oxidation between isoxanthopterin and quinone, which is derived from tyrosine oxidation by tyrosinase.

Xanthopterin is oxidized and converted into an other pteridine derivative which is a leucopterin-like compound.

The intensity of the yellow fluorescence of xanthopterin-B (sepiapteridine) either diminishes or disappears by incubation with homogenate of the larval epidermis or that of the pupa without the gut.

2-amino-4-hydroxypteridine-6-carboxylic acid, 6-ethyl-isoxanthopterin and 6-carboxyl-isoxanthopterin are not affected by any homogenate.

These results have been discussed from view point of the mechanism of the metabolism of pteridines in the silkworm.

### 文 献

- 1) 有賀久男・吉武成美・江口正治：日蚕雑，21，255—263 (1952)
- 2) ————・———・石原康：日蚕雑，22，11—18 (1953)
- 3) ————・———：日蚕雑，23，27—34 (1954a)
- 4) ————・川瀬茂実：日蚕雑，23，90—107 (1954b)
- 5) FORRST, H. S. : J. Amer. Soc., 76, 5658—5662 (1954)
- 6) ———— : J. Amer. Chem. Soc., 77, 4865—4869 (1955)
- 7) ————, E. H. GLASSMAN and H. K. MITCHELL : Science, 174, 725—726 (1956)
- 8) GLASSMAN, E. H. and H. K. MITCHELL : Genetics, 44, 153—163 (1959a)
- 9) ————・——— : Genetics, 44, 547—555 (1959b)
- 10) HADORN, E. and H. K. MITCHELL : Proc. Nat. Acad. Sci., 37, 650—665 (1951)
- 11) ———— and Kuhn : Z. Naturforsch., 86, 582—589 (1953)
- 12) ———— : Caryologia, 6, 326—337 (1954a)
- 13) ———— : Experimentia, 10, 483—484 (1954b)
- 14) ———— and I. SCHWINCK : Z. Ind. Abst. Vererb., 87, 528—553 (1956)
- 15) 波磨忠雄・牧裕・有賀久雄：動雑，58，291—222 (1949)

- 16) HIRATA, Y.K., NAKANISHI and H. KIKKAWA : Bull. Chem. Soc. Japan, 23, 76-80 (1949)
- 17) HOPPKINS, F.G. : Nature, 45, 197 (1891)
- 18) HUBBY, J. L. and H.S. FORREST : Genetics, 45, 211-224 (1960)
- 19) 吉川秀男 : 日蚕雑 20, 66 (1951)
- 20) ——— : 蚕試報 11, 311-345 (1943)
- 21) KIKKAWA, H. : Advances in Genetics, 5, 107-140 (1953)
- 22) NAWA, S., M. GOTO, S. MATSUURA, H. KAKIZAWA and Y. HIRATA : J. Biochem., 41, 657-660 (1954a)
- 23) ——— and T. TAIRA : Proc. Jap. Acad., 30, 632-636 (1954b)
- 24) 辻田光雄・坂口文吾・遺雑, 30, 83-88 (1955)
- 25) VISCONTINI, M., M. SCHOELLER, E. LOESER, P. KARRER and E. HADORN : Hervet. Chem. Acta, 38, 397-401 (1955)