Die Matrix der Fische

VIII.

Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen an Fischschuppen¹⁾

Von ULRICH A. CORTI und WILLFRIED EPPRECHT

(Mitteilung aus der Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, und dem Röntgenlaboratorium der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe, Zürich)

Eingegangen am 8. Februar 1950

Zu den Problemen, die sich beim Versuch einer Totalanalyse der am Aufbau des Fischkörpers beteiligten Komponenten stellen, gehört nicht zuletzt auch die Untersuchung der *Schuppensubstanz*. In der 4. Abhandlung [4]²⁾ der vorliegenden Berichtsreihe haben wir den Gesamtstickstoffgehalt und die Ausbeute an Asche der Schuppen diverser Arten von Süßwasserfischen mitgeteilt. Die Ausbeute an Asche variierte bei den geprüften Schuppen (lufttrocken) zwischen 27,6% (Schleie) und 58,9% (Flußbarsch).

Analysen der anorganischen Komponente von Fischschuppen sind schon mehrfach vorgenommen worden. So gibt z. B. W. WUNDER [13] (nach CHEUVREUL) nachstehende Werte an:

Kalziumphosphat	37,80–46,20%
Kalziumkarbonat	geringe Mengen
Magnesiumphosphat	geringe Mengen
Natriumkarbonat	geringe Mengen
Natriumchlorid	Spuren
Eisen	Spuren

¹⁾ 7. Mitteilung siehe diese Zeitschrift, S. 94.

²⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis auf S. 103/104.

H. WEISKE [12] ermittelte in Fischschuppen folgende Daten:

	<i>Cyprinus carpio</i>	<i>Esox lucius</i>
Kalk (CaO).	15,98 %	21,93 %
Magnesium (MgO)	0,48 %	0,51 %
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	13,12 %	18,00 %
Kohlensäure (CO ₂)	1,43 %	2,30 %

Auf Grund dieser Feststellungen resultiert, daß die Mineralsubstanz der Fischschuppen zur Hauptsache aus Kalziumphosphat besteht.

Die an Knochen durchgeführten Untersuchungen [2, 3, 5, 6, 9] legten u. a. die Frage nach der Zuordnung des in den Fischschuppen vorhandenen Kalziumphosphates zu einer bestimmten Kristallart nahe.

Zur Abklärung dieser Frage wurden saubere Schuppen folgender Fischarten röntgenologisch zunächst vermittels Debye-Scherrer-Aufnahmen untersucht:

Perca fluviatilis L., Flußbarsch
Salmo irideus W. Gibb., Regenbogenforelle
Coregonus sp., Blaufelchen (Zürichsee)
Alosa finta Cuv., Agon
Esox lucius L., Hecht
Abramis brama (L.), Brachsen.

Die Röntgenaufnahmen erfolgten in einer Pulver-Kamera (Durchmesser 114 mm) mit Cu-K-Strahlung und auf den Film aufgelegter Al-Folie. Die Belichtungszeit betrug 2½ Stunden. Aus den Schuppen von *Salmo irideus* und *Abramis brama* wurde je ein feines Stäbchen herausgeschnitten und diese Präparate der Röntgenanalyse unterworfen. Es ergaben sich dabei Diagramme, wie eines beispielsweise in Abb. 1 (unbehandelte Brachsen-schuppe) wiedergegeben ist.

Diese Röntgendiagramme lassen eindeutig darauf schließen, daß in den geprüften Schuppen *Apatit*, und zwar vermutlich *Hydroxylapatit*, Ca₅(PO₄)₃(OH), in kristallisierter Form vorhanden ist. Aus der Intensität und Breite der Interferenzlinien läßt sich ableiten, daß die Einzelkristalle sehr geringe lineare Abmessungen haben. Die durchschnittliche Kristallgröße beträgt mutmaßlich kaum 10⁻⁶ cm.

Da die Interferenzlinien, welche am unbehandelten Material gewonnen wurden, sehr breit sind, läßt sich die Röntgenanalyse dieser Schuppen nur schwer durchführen. Es wurden daher ähnliche Verfahren angewandt, wie sie bei Silikoseuntersuchungen üblich sind. Die Schuppen wurden zunächst bei steigenden Temperaturen sorgfältig entgast und dann während einer Stunde bei 600° C geglüht. Bei der Veraschung von Organismenteilen hat

es sich gezeigt, daß diese Operation keine zersetzende Wirkung auf den Apatit ausübt; es tritt nur eine Vergrößerung der Apatitkristalle auf, die für die weitere Analyse gerade wünschenswert ist. Die so veraschten Schuppen wurden nun der Röntgenanalyse unterworfen, und die auf diese Weise erhaltenen Filme entsprechen den Abb. 3 (*Alosa finta*) und 4 (*Salmo irideus*). Man erkennt in ihnen eine Folge von vielen, zum Teil ziemlich scharfen Interferenzlinien, welche sich einwandfrei bekannten Kristallarten zuordnen lassen.

Abb. 2 zeigt zum Vergleich das Diagramm eines aus einer verknöcherten Vene stammenden Hydroxylapatites, und es fällt sofort auf, daß dieses

1. Abb.: unbehandelte Brachsenschuppe.
2. Abb.: verknöcherte menschliche Vene (Hydroxylapatit).
3. Abb.: Agonschuppe bei 600°C gegläht.
4. Abb.: Regenbogenforellenschuppe bei 600°C gegläht.
5. Abb.: $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, künstlich.

Interferenzmuster mit demjenigen des geglühten Agonpräparates übereinstimmt. Andererseits stellt Abb. 5 das an $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ hergestellte Röntgendiagramm dar, das seinerseits weitgehend mit demjenigen der veraschten Schuppe von *Salmo irideus* übereinstimmt.

Durch derartige Vergleiche wurde folgendes festgestellt:

- a) Die Schuppen von Brachsen und Regenbogenforelle enthalten im Originalzustand in röntgenographisch nachweisbarer Menge und Form nur Hydroxylapatit;
- b) nach Glühen bei 600°C weisen die Schuppen von Felchen, Agon, Hecht, Flußbarsch die Kristallart Hydroxylapatit auf, hier nun in etwas grobkörnigerer Form als im Originalzustand. Demgegenüber weisen die Diagramme der veraschten Schuppen des Brachsen und der Regenbogenforelle ein Interferenzsystem auf, das demjenigen von $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ deutlich nähersteht als demjenigen des Hydroxylapatites.

Diese Resultate müssen folgendermaßen gedeutet werden: Die Schuppen von Agon, Felchen, Flußbarsch und Hecht bestehen u. a. eindeutig aus kristallinem Hydroxylapatit, der durch Glühen lediglich eine Kornvergrößerung erfährt.

Die Schuppen des Brachsen und der Regenbogenforelle enthalten im Originalzustand ebenfalls Hydroxylapatit in kristalliner Form; beim Glühen auf 600°C verhalten sie sich jedoch etwas anders als die vorgenannten Schuppen. Das Glühen erzeugt in ihnen kristallines Trikalziumphosphat, das im Originalzustand der Schuppen nicht in kristalliner Form vorlag. Nach TRÖMEL und MÖLLER [11] kann diese Erscheinung folgendermaßen erklärt werden: aus wäßriger Lösung ausgefallter Hydroxylapatit kann mehr oder weniger PO_4 adsorbieren; beim Glühen entsteht im Falle von größeren PO_4 -Adsorptionsmengen durch Reaktion mit Hydroxylapatit Trikalziumphosphat.

Das Röntgendiagramm der geglühten Schuppen von Brachsen und Regenbogenforelle läßt infolge der Ähnlichkeit der Diagramme von Apatit und Trikalziumphosphat nicht mit Sicherheit beurteilen, ob auch im geglühten Präparat noch Apatit vorhanden ist; immerhin scheint dies sehr wahrscheinlich.

Beim reinen Hydroxylapatit ist das Verhältnis P:Ca wie 1:2,15, beim Trikalziumphosphat wie 1:1,94. Aus den weiter oben angegebenen Analysenwerten betreffend die Schuppen des Karpfens und Hechtes errechnet sich das Verhältnis P:Ca mit 1:1,99 (Karpfen) bzw. 1:1,99 (Hecht).

Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die unbehandelten Fischschuppen eine deutliche optische Anisotropie, was vermuten ließ, daß die

vorhandenen kristallisierten Bestandteile in geregelter Art und Weise in die organische Substanz eingelagert sind. Es wurde daher ein kleiner Teil einer Brachsenschuppe, der unter gekreuzten Nicols gleichmäßig auslöscht, mit einem Röntgenstrahl senkrecht bestrahlt und auf einem planen Film die abgebeugten Interferenzen nach dem Laue-Verfahren aufgefangen. Es zeigte sich darnach, daß kontinuierliche Debye-Scherrer-Ringe entstehen, woraus zu schließen ist, daß die Apatitkriställchen im durchstrahlten Bereich keine merkliche Regelung besitzen.

Die Anisotropieeffekte der Schuppen, welche im Polarisationsmikroskop gefunden werden, werden offenbar durch andere Ursachen hervorgerufen. Möglicherweise ist die organische Substanz in gewissem Sinne geregelt struiert. Vergleiche hierzu auch die Ausführungen von W. J. SCHMIDT [10] und VALENTIN (zitiert bei W. WUNDER).

Es ist in diesem Zusammenhang noch darauf hinzuweisen, daß die in unserer früheren Abhandlung [4] mitgeteilten Gesamtstickstoffwerte als relativ sehr hoch zu taxieren sind. So berechnet sich z. B. der Gesamtstickstoffgehalt der lufttrockenen Schuppe des Blaufelchens (Zürichsee), bezogen auf den Glühverlust ($\sim$ «organische Substanz») zu ca. 19,5% und bei der Schuppe des Hechtes zu ca. 17,4%.

SUMMARY

We have found that most of the inorganic components in the scales of different inland fish species consist of crystallized hydroxyl apatit (part of which contains adsorbed $[\text{PO}_4]$), in analogy to the mineral constituents of the bones of other vertebrate animals.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] BETHE, A., *Über die Silbersubstanz in der Haut von Alburnus lucidus*, Z. phys. Chem. 20, 472–477 (1895).
- [2] BRANDENBERGER, E., und SCHINZ, H. R., *Die Natur der organischen Knochensubstanz*, Experientia 4, 59–60 (1948).
- [3] BRANDENBERGER, E., und SCHINZ, H. R., *Zielsetzung und Ergebnisse systematischer Feinstrukturuntersuchungen mittels der Röntgeninterferenzen beim Menschen*, Bull. Schweiz. Akad. Med. Wiss. 3, 262–268 (1948).
- [4] CORTI, U. A., *Über den Gehalt bzw. die Ausbeute verschiedener Fischorgane an Trockensubstanz, Gesamtstickstoff und Asche*, Schweiz. Z. Hydrol. 11, 323–331 (1949).

- [5] DALLEMAGNE, M. J., und BRASSEUR, H., *La nature du sel principal de l'os étudiée par la diffraction des rayons X*, *Experientia* 3, 469 (1947).
- [6] DALLEMAGNE, M. J., *The Theory of primary calcification in Bone*, *Nature* 161, 115 (1948).
- [7] HASE, A., *Über das Schuppenkleid der Teleostier*, *Jenaische Z. Naturwiss.* 42, 607–668 (1907).
- [8] HERZOG, R. O., und GONELL, H. W., *Über Kollagen*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 58, 2228–2230 (1925).
- [9] NIGGLI, P., und BRANDENBERGER, E., *Die Bedeutung röntgenographischer Kristallstrukturuntersuchungen für die Medizin*, *Acta Radiologica* 15, 350–363 (1934).
- [10] SCHMIDT, W. J., *Die Bausteine des Tierkörpers im polarisierten Licht* (Bonn 1924).
- [11] TRÖMEL, G., und MÖLLER, H., *Die Bildung schwer löslicher Calciumphosphate aus wässriger Lösung und die Beziehungen dieser Phosphate zur Apatitgruppe*, *Z. anorg. allg. Chem.* 206, 227–240 (1932).
- [12] WEISKE, H., *Über die Zusammensetzung von Fischeschuppen und Fischknochen*, *Z. phys. Chem.* 7, 466–473 (1882/83).
- [13] WUNDER, W., *Physiologie der Süßwasserfische Mitteleuropas*, in: DEMOLL, R., und MAIER, H. N., *Handbuch der Binnenfischerei Mitteleuropas*, Bd. IIB (Stuttgart 1936).