

49.

612.615.21

登録第423號

あしか
海驢ノ膽汁成分ニツイテ

岡山醫科大學生化學教室(主任清水教授)

壺井進

緒言

各種動物膽汁中ニ含有セラル炭素數 C_{24} ノ有スル膽汁酸ハ Ergosterin, 7 Dehydrocholesterin ノ如キ Sterin 體ガ母體ニシテ之ガ Trioxyb-
foesterocholen-酸(清水, 小田)Pentaoxyb-
fosterocholen-酸(數野), Scymnol(Hammarsten) ノ如キ各種
Stero-膽汁酸或ハ「ステロイド」ノ中間新陳代謝物
ヲ經テ生成セラレル事ガ明カニセラレツツアル
ガ; カカル關係ヲ闡明スルタメニ各種動物ノ膽汁
酸ノ檢索ガ行ヘレ, 寒帯地方ノ動物ノ膽汁ニツイ
テハ既ニ Hammarsten (1909/10) ガ海豹 (Aza-
rasi) ノ膽汁ヲ檢シ, 之ガ α -Phocaechol-酸, β -
Phocaechol-酸ノ如キ特異ナル膽汁酸ヲ有スト稱
シ, 依ツテ森(1938)ハ最近臘豚獸ノ膽汁ヲ檢シ之
ガ Hammarsten 氏ノ發見セシ β -Phocaechol-酸
ト微量ノ chol-酸ヲ含有スルコトヲ確定セリ. 余
ハ偶々寒帯地方ニ棲息スル海驢 (Asika) ノ乾燥セ
ル膽囊ヲ得タルヲ以テ, 其ノ膽汁酸ヲ調査シ次表
ニ示ス如ク β -Phocaechol-酸及ビ微量ノ Chol-酸
ヲ得タリ. 併シ Hammarsten ガ海豹 (Azarasi)
膽汁ノ檢査ニ於テ記載セル α -Phocaechol-酸ヲ發
見セント努力セシモ遺憾ナラ之ヲ分離スルコトヲ
得ザリキ.

	膽囊重量 (g)	β -Phocaechol-酸 (g)	Chol-酸 (g)
「あしか」	310	10.04	0.198

實驗

海驢 (Asika) ノ膽囊ハ牛膽囊大ニシテ此乾燥

セル膽囊 310g ノ 1500cc ノ Alcohol 中ニ溶解シ
テ不溶性ノ蛋白, Mucin ノ徐キタル後, 其ノ溶液
ヲ重湯煎上ニテ加温シテ Alcohol ノ完全ニ蒸發
シ之ニ水ヲ加ヘテ 1 立ニ稀釋シ, 之ヲ Soxhlet 裝
置ヲ用ヒ Aether ニテ浸出シ此浸出液ヲ曹達溶液
ニテ振盪シテ酸性物質ヲ除去シタル後蒸發シ其ノ
殘渣ヲ再ビ Aether ヨリ再結晶シテ析出セル微量
ノ Cholesterin ノ得タルノミナリ. Aether 浸出
ヲ行ヒタル膽汁溶液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシツツ再
ビ Aether 抽出ヲ行ヒ, 此 Aether 浸出液ヲ 5%
曹達溶液ニテ酸性物含有曹達溶液ト曹達液ニトケ
ザル中性物含有 Aether 溶液ノ兩部分ニ分チタル
モ後者カラハ何等ノ結晶物ヲ得ザリキ, 曹達溶液
ヨリ得タ物ヲ 10% 加性加里溶液ニテ 30 時間加水
分解シ, 其ノ加水分解溶液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ
生ジタル沈澱ヲ乾燥シ之ヲ石油 Aether ニテ脂肪
ヲ徐キ再ビ之ヲ完全ニ乾燥後, 2% Ammonia-溶
液ニ溶解シ 10% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ズル Ba
鹽沈澱ヲ 1 夜室温ニ放置シタル後濾過シ, 沈澱
(イ)ト濾液(ロ)ニ分ツ.

(イ) 沈澱 之ニ 5% 曹達溶液ヲ加ヘ 1 時間加
温後生ジタル炭酸 Ba 鹽ノ沈澱ヲ濾過シ其ノ濾液
ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシテ生ズル沈澱ヲ Aether ニ
溶解シ, 此 Aether 溶液ヲ水洗脫水後, 蒸發濃縮
シ油狀物質ヲ得タリ. 之ヲ Aceton ヨリ再結晶シ
融點 225°C ノ小板狀結晶 5mg ノ得タリ. 之ヲ β -
Phocaechol-酸ト混融試驗シタルニ融點降下ナ
シ.

(ロ) 濾液 之モ稀鹽酸ニテ酸性ニシ生ジタル

沈澱ヲ Aether =テ抽出, 此 Aether 溶液ヲ 水洗
脱水後 Aether ヲ 蒸發濃縮シ 結晶物 37.1mg ヲ得
タリ. 之ヲ Alcohol =ヨリ再結晶シタルニ融點 198°
C ノ 8 面體結晶ヲ得, 純粹ナル Chol-酸ト混融試
驗スルモ融點降下ヲ認メズ. Mylius 氏反應及ヒ
Hammarsten-山崎氏反應共ニ陽性ニシテ茲ニ次
ノ分析ニヨリ明カナル如ク遊離ノ膽汁 Chol-酸ヲ
得タリ.

3.505mg 物質 : 9.100mg CO₂, 3.010mg H₂O

C₂₄H₄₀O₅ 計算値 C 70.53% H 9.87%

實驗値 C 70.81% H 9.61%

上記 Aether 抽出ヲ行ヒタル膽汁溶液ニ 5% 過
鹽化鐵溶液ヲ最早沈澱ノ生ゼザルニ至ル迄加ヘ 12
時間放置後濾過シテ濾液(1)ト沈澱(2)トニ分ツ.

濾液(1)之ニ 5% 曹達溶液ヲ加ヘテ鐵ヲ徐キ
全量 3 立トナシ之ニ溶液ガ 30% 食鹽ヲ含有スル
ヤウニ加ヘテ其ノ際鹽析ニヨリ生ズル沈澱ト濾液
ニ分ツ. カカル鹽析ヲ再度行ヒテ其ノ沈澱ト濾液
(3)ニ分チ, 兩者各々合ス.

鹽析物: 此處ニ得タル析出物ヲ Alcoholト Ae-
therニヨリ復再結晶シタルモ遂ニ結晶セズ故ツ
テ此析出物ヲ 10% 苛性加里溶液トナシ 30 時間加
水分解シ之ヲ稀鹽酸ヲ酸性ニシテ生ジタル沈澱ヲ
2% Ammonia 溶液ニ溶カシ之ニ 5% 鹽化 Ba 溶
液ヲ加ヘテ生ズル Ba 鹽沈澱ヲ濾取シ之ヲ曹達溶
液ニテ煮沸シ之ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ生ジタル白
色沈澱ヲ Aether =取リ Aether ヲ蒸發シ Aceton
ニヨリ再結晶シ 3.0g 結晶物ヲ得タリ. 之ヲ β-Pho-
caechol-酸ト混融試驗ヲ行ヒタルニ全然融點降下
ナク得タル結晶物ハ β-Phocaechol-酸タルコトヲ
認メタリ. コノ Ba-鹽ヲ除去シテ Filtratニヨリハ
同様ニシテ更ニ 42mg ノ β-Phocaechol-酸ヲ得タ
リ.

4.260mg 物質 : 10.960mg CO₂, 3.690mg H₂O

C₂₄H₄₀O₅ 計算値 C 70.53% H 9.87%

實驗値 C 70.17% H 9.69%

濾液(3): 之ニ 苛性加里ヲ溶解シテ 10% 溶液

トシ 30 時間加水分解ス. コノ 水解液ヲ 蒸發濃縮
シ析出シタル結晶性沈澱ヲ濾別シコノ沈澱ヲ稀鹽酸
溶液ニ浸漬シテ Aether =溶解シ Aether ヲ蒸發
後 Acetonニヨリ再結晶シ融點 225°C ノ小板狀結晶
5.9g ヲ得タリ. コノ物ハ β-Phocaechol-酸ト混融
試驗ヲ行ヒシモ融點降下ナシ. コノ β-Phocae-
chol-酸 5.9g ヲ除去シテ 濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニ
シ生ジタル沈澱ヲ 2% Ammonia-溶液ニ溶シ之ニ
5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ズル沈澱ヲ濾別シコ
ノ Ba-鹽ニヨリ再度 β-Phocaechol-酸ヲ得タリ. コ
ノ濾液ニヨリ常法ニヨリ Chol-酸 138mg ヲ得タリ.

鹽化鐵沈澱(2): 之ヲ 5% 曹達溶液ニテ處理シ
テ鐵ヲ除キコノ溶液ニ食鹽ヲ加ヘテ飽和シ此處ニ
析出シタルモノヲ濾別シ再度沈澱ト濾液(5)トニ
分ツ. コノ沈澱ヲ水 1 立ニ溶解シ苛性加里ヲ加ヘ
テ 10% 溶液トナシ 30 時間加水分解シタル後稀鹽
酸ニテ酸性ニシ生ジタル沈澱ヲ Aether =テ抽出
シ此 Aether 抽出液ト Aether =不溶性部分ニ分
ツ. Aether =可溶性部分ノ Aether ヲ蒸發濃縮
スル時ハ結晶物析出ス. 此析出物ヲ Acetonニヨ
リ再結晶シ 3mg ノ β-Phocaechol-酸ヲ得タリ. コノ
β-Phocaechol-酸ヲ除去シタル後 Aether ヲ蒸發
シタル殘渣ヲ 2% Ammonia 溶液ニトカシ, 之ニ
5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ズル Ba-鹽沈澱ヲ常
法ニヨリ處理スルモ結晶セザルニヨリコノ Ba-鹽
ハ α-Phocaechol-酸含有部分トシテ後ニ處理シ,
Ba-鹽ヲ除イテ濾液ハ酸性ニシテ生ジタル沈澱ヲ
Aetherニヨリ再結晶シテ 16.1mg ノ Chol-酸ヲ得タ
リ. 前述ノ Aether =不溶性部分ハ之ヲ 2% Am-
monia 溶液ニ溶解シ 10% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ
生ズル沈澱ヲ濾別シ沈澱 Ba-鹽ト其ノ濾液トニ分
チ Ba-鹽ハ之ヲ遊離酸ノ沈澱トシテ再之ヲ 2%
Ammonia =溶解シテ 10% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ
沈澱ニシテ沈澱(6)ト濾液(7)トニ分ツ.

沈澱(6): 之ヲ Aether =溶解シ, コノ Aether
溶液ヲ乾燥後蒸發セシメ石鹼 Aether =テ脂肪ヲ
除キ蒸發シテ乾固シタル殘渣ヲ Acetonニヨリ再結

品シテ β -Phocaechol-酸 0.6g ヲ得タリ。

濾液 (7) : 之ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ析出シタル沈澱ヲ再ビ 2% Ammonia 溶液ニトカシ之ニ 5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ズル Ba-鹽沈澱ヲ濾過シ再ビ沈澱ト濾液ニ分ツ。コノ濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシテ生ジタル沈澱ヲ Aetherニ溶解シ Aether 溶液ヲ乾燥蒸發後石油 Aetherニテ脂肪ヲ除キ先ヅ Aether ヨリ次イデ Alcohol ヨリ再結晶シテ Chol-酸 3.5mg ヲ得タリ。先ニ生ジタル Ba-鹽沈澱ヘ Alcohol ヨリ 2 回再結晶シタルモ結晶セズ依ツテ 5% 普達溶液ニトカシ 3 時間加熱後、生ジタル炭酸 Ba-鹽ヲ濾過シ此濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ生ズル結晶性沈澱ヲ Aetherニ溶解シコノ Aether 溶液ヲ乾燥後 Aether ヲ蒸發セシメ Aceton ヨリ再結晶シテ β -Phocaechol-酸 0.15g ヲ得タリ。

濾液 (5) : 之ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ生ジタル沈澱ヲ 3% 苛性加里溶液ニトカシ適當ニ攪縮シ冷却後生ジタル沈澱ヲ濾別シ再度沈澱ト濾液トニ分ツ。此沈澱ヲ Aetherニ溶解シ乾燥蒸發後 Aether

ヨリ再結晶シ 0.2g ノ β -Phocaechol-酸ヲ得タリ。

濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ生ジタル結晶性沈澱ヲ 2% Ammonia 溶液ニ溶カシ之ニ 5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ズル Ba-鹽沈澱ヲ濾過シ更ニ濾液ト Ba-鹽沈澱トニ分ツ。濾液ハ稀鹽酸ニテ酸性ニシ生ジタル沈澱ヲ Aetherニ溶解シ乾燥蒸發後先ヅ Aether ヨリ次イデ Alcoholニテ再結晶シテ 8 mg ノ Chol-酸ヲ得タリ。上ニ述ベタル Ba 鹽沈澱ヘ α -Phocaechol-酸ヲ含ム部分ナリ。先々ニ得タル α -Phocaechol-酸含有部分ヲ共ニ Alcoholニテ再三再四再結晶セルモ毫モ結晶セズ依ツテ之ヲ 5% 普達溶液ニトカシ 3 時間加熱後炭酸 Ba-鹽ヲ濾過シ其ノ濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ生ズル白色沈澱ヲ Aetherニ溶解シ乾燥蒸發後石油 Aetherニテ脂肪ヲ除キ再ビ乾燥後 Aceton ヨリ再結晶シ融點 220°C ノ酸 182mg ヲ得タリ。 β -Phocaechol-酸ト混融試驗ヲ行ヒタルニ融點降下ナシ。以上海鹽 (Asika) ノ膽汁ヲ詳細ニ調査セルモ α -Phocaechol-酸ノ存在ヲ認知シ得ザリキ。

文

- 1) Hammarsten, O., Z. physiol. Chem. 61, 454, 1909.
- 2) Hammarsten, O., Z. physiol. Chem. 68, 109, 1910.
- 3) Mori, T., J. of Bioch. 28, 161, 1938.
- 4) 岡崎, 岡醫雜, 第54年, 第4號,

獻

- 674頁, 昭和17年.
- 5) 岩城, 金光, 岡醫雜, 第54年, 第12號, 246頁, 昭和17年.

(特掲 昭和18年9月1日受稿)