

612.615.21

「くさうを」(Cyclogaster tanakae) 及 ビ 「ぐち」(石首魚)(Nibea schlegeli) ノ 膽 汁

岡山醫科大學生化學教室(主任清水教授)

岩 城 寛 治
金 光 邁

[昭和 17 年 9 月 8 日受稿]

各種動物膽汁ノ成分タル膽汁酸ノ母體ハ恐ラク食物成分タル Sterin 體ニシテ、其ノ中間代謝産物ト考ヘラルル高級膽汁酸乃至 Steroide ガ發見セラレ、遂ニ一般膽汁酸ノ生成機構ガ略ボ闡明セララルニ至ツタ。

特ニ魚類ノ膽汁酸ニ就テハ1927年以來淡水及ビ海水魚、就中硬骨魚及ビ軟骨魚數十種ノ膽汁¹⁾ニ就テ研究セラレタ結果(清水1939)硬骨魚類ノ膽汁酸ハChol-酸ガ主ニシテ、此外Chenodesoxychol-酸ノ少量カラナル。シカシ極メテ稀デアルガChenodesoxychol-酸ガ主成分デ之ニ少量ノChol-酸ガ含有サレテキルモノモアル。然ルニ或種ノ硬骨魚²⁾及ビ軟骨魚³⁾ノ膽汁中ニハ Sterin ノ中間代謝産物ト見做シウベキ特種ノ Steroide ガ含まレタル事ガ明カニナツタ。

余等モ亦、膽汁酸生成機構ヲ更ニ闡明セント欲シ、硬骨魚「くさうを」及ビ「ぐち」(石首魚)ノ膽汁ヲ採集シ、其ノ膽汁酸ヲ調査シ次表ニ示スヨウニChol-酸及ビChenodesoxychol-酸ヲ得タ。

魚 種 類	膽汁量	Chol-酸		Chenodesoxychol-酸	
	cc	g	%	g	%
「くさうを」	400	5.5	1.375	0.06	0.015
「ぐち」	300	1.0	0.333	0.05	0.0166

實 驗

I. 「くさうを」膽汁ヨリ Chol-酸及ビ Chenodesoxychol-酸ノ分離

オホーツク海ニ産シ身長 30—50 cm ヲ有スル「くさうを」ノ膽囊ハ蠶豆大乃至小指頭大ニシテLakmus 試験紙ニテ中性反應ヲ呈スル淡綠ノ膽汁ヲ含ム。

コノ膽汁 400 cc ニ同量ノ Alcohol ヲ加ヘテ、蛋白、Mucin ヲ除キタル後、重湯煎上ニテ加溫シテ Alcohol ヲ完全ニ蒸發シ更ニ水ヲ加ヘテ 500 cc トナシ、之ニ苛性加里 50 g 溶解シ、砂皿上ニテ約 50 時間煮沸加水分解シタル後、之ヲ半量ニ濃縮シテ 3 日間室温ニ放置シタルニ黃綠色ノ沈澱ガ析出ス。之ヲ吸引濾過シテ濾液ト沈澱トニ分ツ。

A. 沈澱

此黃綠色ノ沈澱ヲ少量ノ水ヲ加ヘテ溶カシ稀鹽酸ニテ酸性トスレバ再び黃褐色ノ沈澱ヲ生ス。之ヲ濾過後乾燥シ「石油エーテル」ニテ數回浸出シテ脂肪ヲ除キタルモノヲ更ニ完全ニ乾燥後、2% Ammonia-溶液ニ溶解シ 5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ Ba 鹽ヲ沈澱セシメテ其ノ儘一夜室温ニ放置シタル後濾過シ、其ノ沈澱ニ 5% 炭酸 Soda 溶液ヲ加ヘ 3 時間加溫後生ジタル炭酸 Ba 鹽ノ沈澱ヲ濾過シ其ノ濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシ生ズル沈澱ヲ

トヲテ完全ニ乾燥シ Soxhlet 装置ヲ用ヒ Aether ニテ 24 時間抽出シ、其ノ Aether 溶液ヲ蒸發シテ得タル殘渣ヲ石油 Aether ニテ浸出シテ脂肪ヲ除キ、之ヲ乾燥後、無水 Aether ニテ再ビ抽出シ、其ノ Aether 溶液ヲ蒸發乾燥シ、殘レル黃白色ノ殘渣ヲベアラニル溶媒ヲ用ヒテ結晶セシメント試ミタルモ成功シナカッタ。

B. 濾液

(1) Chol-酸:

沈澱ト分チタル濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性トナシテ生ズル黃褐色ノ鉛狀樣沈澱ヲ Aether ニ溶解シ、此 Aether 溶液ヲ水洗脱水後、濃縮シタルニ結晶析出セリ。其ノ收得量 5.5 g ニシテ之ヲ Alcohol カラ再結晶シタルニ融點 198°C ノ晶體結晶ヲ得、純粹ナル Chol 酸ト混融試驗スルモ融點降下ヲ認メズ、Mylius 氏反應及ビ Hammarsten-山崎氏反應共ニ陽性ニシテ微量分析ノ結果ハ次ノ如シ。

3.830 mg 物質; 9.900 mg CO_2 , 3.240 mg H_2O ,
 $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$ 計算値 C 70.53% H 9.87%

實驗値 C 70.50% H 9.47%

(2) Chenodesoxychol-酸:

Chol 酸ヲ除去シタル濾液ヲ悉ク一緒ニシテ蒸發乾燥後、2% Ammonia 溶液ニ溶解シ 5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ズル Ba 鹽沈澱ヲ濾過シ之ヲ 5% 炭酸 Soda 溶液ニ溶カシ 3 時間加熱シ沈澱シタル炭酸 Ba 鹽ヲ濾別シ、此濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性トナシ生ズル沈澱ヲ Aether ニ溶解シ其ノ Aether 溶液ヲ水洗脱水後、Aether ヲ蒸發乾燥シ之ヲ石油 Aether ニテ數回浸出シテ脂肪ヲ除キ更ニ之ヲ乾燥シ得タル黃褐色ノ殘渣ヲ 2% Ammonia 溶液ニ溶解シ 5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ジタル鉛狀ノ沈澱ヲ 5% 炭酸 Soda 溶液ニトカシテ 3 時間加熱後濾過シ、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 15% 及ビ 25% 鹽酸溶液ニテ振盪分割セリ。

(a) 25% 鹽酸溶液:

25% 鹽酸溶液ヲ水中ニ投ジ析出スル沈澱ヲ再

ビ Aether ニ溶解シ其ノ Aether 溶液ヲ 2% Ammonia 溶液ニテ振盪シタル後、殘留セル Aether ヲ蒸發シ之ニ 5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ズル Ba 鹽沈澱ヲ濾過シ此沈澱ヲ 5% 炭酸 Soda 溶液ニトカシ 3 時間加熱後、不溶性炭酸 Ba ヲ濾過シ此濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシテ生ズル黃白色ノ沈澱ヲ再ビ 2% Ammonia 溶液ニ溶カシ 5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ズル Ba 鹽沈澱ヲ濾過シ此沈澱ヲ 5% 炭酸 Soda 溶液ニトカシ 3 時間加熱シ生ズル炭酸 Ba ノ沈澱ヲ濾過シ其ノ濾液ニ稀鹽酸ヲ加ヘ酸性トナシテ黃白色沈澱ヲ得、收量 0.06 g, 此操作ヲ 2 回反復シテ得タル黃白色沈澱ヲ 2% Ammonia 溶液ニ溶カシ之ヲ 5% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ生ズル Ba 鹽沈澱ヲ濾過乾燥後、80% Alcohol 溶液ニテ抽出シ、其ノ Alcohol 溶液ヲ適度ニ蒸發シテ放置ヘルト針狀結晶ヲ生ズ。此結晶ヲ 5% 炭酸 Soda 溶液ニ溶カシ重湯煎上ニ 3 時間加熱後炭酸 Ba 沈澱ヲ濾過シ、其ノ濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシテ生ズル白色沈澱ヲバ濾過乾燥ス。コノ物ハ Chenodesoxychol-酸ノ如ク特有ナル紫紅色ノ Liebermann 反應ヲ呈シ、Chenodesoxychol-酸ト混融試驗シタルモ融點降下ヲ認メザリキ。

Diformylchenodesoxychol-酸:

上記物質ヲ 8 cc ノ 80% 蟻酸溶液ニ溶解シ重湯煎上ニ 6 時間加熱シタル後、此反應液ヲ直チニ多量ノ水中ニ投入シ此際析出スル沈澱ヲ濾過乾燥シテ Alcohol ヨリ再結晶シ融點 $180-183^{\circ}\text{C}$ ノ針狀結晶ヲ得タ。此結晶物質ハ純粹ナル Diformylchenodesoxychol-酸ト混融試驗シタルニ融點降下ヲ認メズ。微量分析ノ結果ハ次ノ如シ。

3.455 mg 物質; 8.875 mg CO_2 , 2.720 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_6$ 計算値 C 69.64% H 8.93%

實驗値 C 70.06% H 8.81%

(b) 15% 鹽酸溶液:

此溶液及ビ此母液ヲ同様ニ處置シタルモ何等結晶性物質ヲ得ザリキ。

II. 「ぐち」(石首魚) 膽汁ヨリ Chol-酸 及ビ

Chenodesoxychol-酸ノ分離

黃海ノ朝鮮中部沿岸ニ産シ身長 30—40 cm, 「ぐち」(石首魚) 膽嚢ハ大豆大ヨリ蠶豆大ニシテ黃褐色ノ膽汁ヲ含有ス。其ノ膽汁約 300 cc = Alcohol ヲ加ヘテ Mucin ヲ濾過除去シ、其ノ濾液ヲ重湯煎上デ加温シテ、Alcohol ヲ蒸發除去シタル後、之ニ苛性加里ヲ加ヘ溶カシテ 10% 苛性加里溶液トナシテ約 30 時間加水分解ヲ行ヒ、其ノ反應液ヲ稀鹽酸ニテ酸性トナシ生ズル沈澱ヲ Aether = 溶解シテ Aether 溶液 (A) ト水溶液 (B) トニ分ツ。

A. Aether 浸出液

此 Aether 浸出液ヲ水洗脱水後、Aether ヲ蒸發シ殘液ヲ乾燥後石油 Aether ニテ處置シテ脂肪ヲ除去シ更ニ乾燥後 2% Ammonia 溶液ニ溶解シ重湯煎上ニテ加温シナガラ 10% 鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ析出シタル Ba 鹽ヲ濾過シ、之ヲ 10% 炭酸 Soda 溶液ニトカシ重湯煎上ニテ約 2 時間加熱後生ジタル炭酸 Ba 沈澱ヲ濾過シ、其ノ濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性トナシテ析出スル白色沈澱ヲ吸引濾過シ、此沈澱物ヲ再ビ 2% Ammonia 溶液ニトカシテ鹽化 Ba 溶液ヲ加ヘテ Ba 鹽ヲ析出セシム。

(1) Chenodesoxychol-酸:

此 Ba 鹽ヲ稀 Alcohol カラ再結晶ヲ繰返スト美麗ナル針狀結晶ヲ得。之ヲ 10% 炭酸 Soda 溶液ニ溶カシ重湯煎上ニ 2 時間加熱シ、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析出スル白色沈澱ヲ吸引濾過シテ乾燥ス。收得量 0.05 g, 其ノ融點 112—118°C ニシテ此物ハ Liebermann 反應ガ橙紅色カラ紫紅色ヲ呈シ、純粹ナル Chenodesoxychol-酸ト汎融試驗シタルニ毫モ融點降下ヲ認メズ。

Diformylchenodesoxychol-酸:

此物質 0.05 g ヲ 80% 磷酸溶液 2 cc ニ溶解シ重

湯煎上ニテ約 5 時間加熱シタル後、之ヲ多量ノ水中ニ投入シテ析出スル白色沈澱ヲ吸引濾過シ此沈澱ヲ水洗、ヨク乾燥シテ稀 Alcohol カラ再結晶ヲ繰返セバ融點 182—183°C ノ針狀結晶ヲ得。

4.050 mg 物質; 10.232 mg CO₂, 3.204 mg H₂O、

C₂₆H₄₀O₆ 計算値 C 69.64% H 8.93%

實驗値 C 69.47% H 8.93%

(2) Chol-酸:

前記實驗ニ於ケル其ノ Ammonia 溶液ノ濾液ヲ稀鹽酸ニテ酸性ニシテ生ズル白色沈澱ヲ吸引濾過シ、其ノ沈澱ヲ水洗後ヨク乾燥シテ先ヅ、醋酸 Aether カラ、次イデ Alcohol カラ再結晶ヲ繰返セバ融點 198°C ノ 8 面體結晶約 1.0 g ヲ得。此物質ハ Mylius 氏反應及ビ Hammarsten 氏反應共ニ陽性ニシテ純粹ナル Chol-酸ト混融試驗ヲスルニ全ク融點降下ヲ認メズ。

5.600 mg 物質; 14.458 mg CO₂, 5.004 mg H₂O

C₂₄H₄₄O₅ 計算値 C 70.53% H 9.87%

實驗値 C 70.41% H 10.00%

B. 水溶液

此水溶液ニ結晶炭酸 Soda ヲ加ヘテ弱 Alkali 性ニシテ、之ヲ濾過シ重湯煎上デ熱シテ、之ヲ濃縮シナガラ析出スル Na 鹽ヲ吸引濾過シ、其ノ濾液ヲ更ニ濃縮シテ析出スル Na 鹽結晶ヲ同様ニ吸引濾過ス。カカル處置ヲ約 5 回繰返シテ得タル結晶 Na 鹽ヲ 2% 鹽酸溶液ニ溶解シテモ析出スル物質無ク、又此酸性溶液ヲ Aether ニテ浸出スルモ何等ノ物質存在ヲ認メナカツタ。

稿ヲ終ルニ臨ミ終始御懇篤ナル御指導ト御校閲ヲ賜リシ恩師清水教授ニ深甚ナル謝意ヲ表シ、又實驗中多大ノ御助力ヲ賜リシ數野專門部教授ニ深謝ス。

文 献

- 1) 清水, 日本學術協會報告, 16頁, 1938. 2) 4) *Asikari, H.*, J. of Bioch. 29, 319, 1939. 5)
Ohta, K., Z. Physiol. Chem. 259, 53, 1939. 3) *Isaka, H.*, u. *Azato, M.*, J. of Bioch. 32, 241, 1940.
Hammarsten, O., Z. Physiol. Chem. 24, 322, 1898. 6) *Mabuti, H.*, J. of Bioch. 33, 143, 1941.

Aus dem Biochemischen Institut der Medizinischen Fakultät Okayama
 (Vorstand: Prof. Dr. T. Shimizu).

Über die Galle des „Kasauwo“-Fisches (*Cyclogaster tanakae*)
 und des „Guji“-Fisches (*Nibea schlegeli*).

Von

Kanzi Iwaki und Tutomu Kanemitsu.

Eingegangen am 8. September 1942.

Die Verfasser haben die Galle des „Kusauwo“-Fisches (*Cyclogaster tanakae*) und Guji-Fisches (*Nibea schlegeli*) untersucht und aus beiden Gallen Cholsäure und Chenodesoxycholsäure in folgendem Verhältnis gewonnen:

	Gallenmenge cc	Cholsäure		Chenodesoxycholsäure	
		g	%	g	%
„Kusauwo“-Fisch✓	400	5.5	1.375	0.06	0.015
„Guji“-Fisch	300	1.0	0.333	0.05	0.0166

(Autoreferat)