

# 鮎ノ膽汁ニ就キテ

岡山醫科大學醫化學教室（主任清水教授）

小林 藤 治

【内容抄録】 著者ハ鮎ノ膽汁ヨリ膽汁酸ヲ製出シテ、其ノ性状ヲ究メ、分析ノ結果之ガ主成分ハ「ヒヨール」酸ニシテ約4%ノ含有量ヲ有スルコトヲ知り、猶ホ又「タウリン」ノ存在ヲ證明シテ、鮎ノ膽汁酸ハ「タウロヒヨール」酸ナリト結論セリ。

## 目 次

第1章 緒 論	第3節 「タウリン」ノ製出
第2章 膽囊竝ニ膽汁ノ性状及ビ採集方法	第4章 實驗第1節ヨリ得タル物質ノ性状及ビ分析
第3章 實驗方法	結 論
第1節 膽汁酸ノ製出	文 獻
第2節 結晶セシメ得ザル物質	歐文抄録

## 第 1 章 緒 論

動物体内ニ於ケル「コレステリン」ト膽汁中ノ膽汁酸ガ、化學的構造上密接ナル關係ヲ有スルモノナルコトハ、下記ノ文獻ニヨリテ明カナリ。

1912年 H. Wieland<sup>1)</sup> 氏ハ牛ノ膽汁又ハ人類ノ膽汁成分タル「ヒヨール」酸ヲ真空蒸餾シテ、3箇ノ不飽和炭素鎖ヲ有シ光學的左旋性ニ變化セル「ヒヨラトリエン」炭酸ヲ得、水素添加ヲ行ヒテ「ヒヨラン」炭酸ナル膽汁酸ノ基本酸ヲ得タリ。次デ1919年ニ至リテ A. Windaus<sup>2)</sup> 氏ハ、「コレステリン」ト膽汁酸トノ關係ヲ究メント欲シ、「コレステリン」ノ誘導體タル「ブソイドコレタン」 $C_{27}H_{48}$ ヲ「クロム」酸ヲ以テ酸化シタルニ、其ノ酸化物質中ニ先ニ Wieland 氏ガ製出シタル「ヒヨラン」炭酸ト全ク同一性質ヲ有シ、且同一化學的構造ヲ有スルモノ即チ「ヒヨラン」炭酸ヲ發見シ、之ニヨリテ膽汁酸ト「コレステリン」トハ基本的ニ化學構造ヲ同ジフスル物質ナルコトヲ明カニセリ。

斯ノ如ク「コレステリン」ト密接ナル關係ヲ有スル膽汁酸ハ、膽汁中ニ種々ノ形態ヲ以テ現レ、人類ノ膽汁中ニハ「ヒヨール」酸・「デゾオキシヒヨール」酸・「アントロポデゾオキシヒヨール」酸及ビ「リトヒヨール」酸ノ四種ノ膽汁酸ガ存在スルニモ係ラズ、獨リ「コレステリン」ニアリテハ只一種存在スルノミナリ。之ニヨリテ膽汁酸ハ「コレステリン」ヨリ動物体内ニ於テ成生セルルモノナルベシト考按ノ下ニ、幾多ノ學者ニヨリテ行ハレタル「コレステリン」ガ膽汁中ノ膽汁酸ノ排泄ニ及ボス影響ヲ觀察セル動物試験ハ學ゲテ數フ可ラズ。

1907年 Edward H. Goodmann<sup>3)</sup> 氏ハ膽囊瘻管ヲ有スル犬ニ、「コレステリン」ヲ豊富ニ含有スル食物タル卵又ハ小牛ノ腦ヲ與ヘテ、膽汁中ノ膽汁酸ヲ重量的ニ定量シテ増加セリト言フモ、其ノ關係ヲ究ムル能ハズ。

1919年 M. G. Foster, C. W. Hooper 及び G. H. Whipple 氏等ハ「コレステリン」ト膽汁酸トノ成生ノ關係ヲ研究シ、膽囊嚢管ヲ有スル犬ニ「コレステリン」又ハ之ト共ニ「タウリン」ヲ食物ニ加ヘテ與ヘ、膽汁中ノ膽汁酸ヲ定量シテ何等影響ナキコトヲ見、「コレステリン」ト膽汁酸トノ間ニハ生理的ノ關係ナキコトヲ立證セリ。然ラバ膽汁酸ト「コレステリン」トガ密接ナル化學的ノ關係アルモノトシテ、膽汁中ニ「コレステリン」ヨリ膽汁酸ニ移行シタリト思ハルル中間物質ノ存在如何ニト言フニ、O. Hammersten<sup>9)</sup> 及び及川氏<sup>10)</sup> ハ鮫魚ノ膽汁ヲ研究シテ α「ジモノール」 $C_{27}H_{48}O_5$  ナル一種ノ「アルコール」ヲ發見シ、「コレステリン」ト其組成ガ同ジ炭素數ヲ有スルニヨリテ「コレステリン」ヨリ膽汁酸ヘノ移行物質ナラント報告セリ。

既ニ述ベタル如ク膽汁中ノ膽汁酸ハ動物ニヨリテ其ノ種類ヲ異ニシ、草食動物タル牛・羊・山羊ノ膽汁中ノ膽汁酸ハ「ヒヨール」酸及ビ「デゾオキシヒヨール」酸ヲ主成分トシテ、人類膽汁中ノ主成分ト同一種類ナルコトハ M. Schenk<sup>7)</sup> 氏及ビ Langheld<sup>8)</sup> 氏ノ研究ニヨリテ闡明セラレタリ。其ノ他豚ノ膽汁酸ハ A. Windaus<sup>9)</sup> <sup>10)</sup> 氏ニヨリテ「ヒオデゾオキシヒヨール」酸ガ主成分ナルコトガ知ラレ、又鷺鳥ノ膽汁酸ハ「ヘノデゾオキシヒヨール」酸ガ其ノ大部分ヲ占ムルコトヲ同氏ニヨリテ發見セラレ、近クハ又米村氏<sup>11)</sup> ニヨリテ鶏ノ膽汁酸主成分ハ「ガロデゾオキシヒヨール」酸ナルコトヲ知ルニ至レリ。

斯ル事實ニヨリテ見ルモ膽汁酸ガ肝臟ニ於ケル新陳代謝物質トセバ、肝臟ニ於ケル膽汁酸ノ成生ト食物トノ間ニ一定ノ密接ナル關係ガアリ得ベキコトハ思考シ得ラルルナリ。殊ニ最近米村<sup>12)</sup> 氏ノ研究ニヨレバ植物界ニ存在スル「ステリーネ」ノ一種ナル「ビタミン」A ト膽汁酸成生トノ間ニハ密接ナル關係アル事ヲ知ルニ至リ、動物ガ攝取スル植物性「ステリーネ」ハ種々アレドモ、「ビタミン」A ガ「ストリーネ」ノ一種ナリトセバ食物ガ膽汁酸ノ成生ニ關係アルコトハ更ニ首肯シ得ベキコトナリトス。之ニヨリテ動物ハ食物ノ種類ヲ異ニスルヲ以テ食物ノ成分ヨリ膽汁酸ガ成生セラルトセバ、動物ノ種類ニヨリテ膽汁中ノ膽汁酸ノ種類ヲ異ニスルコトモ亦考ヘラルベキコトナリ。從ツテ種々ナル動物ニ就キテ其ノ膽汁中ノ膽汁酸ヲ研究スルハ意義ナキニ非ズ。余ハ魚類殊ニ鮎ノ「うるか」ト稱シテ廣ク嗜好品トシテ珍重セラルルノミナラズ、又民間治療藥トシテ古來賞用セラルル物ノ重要成分ヲナス鮎膽汁中ノ膽汁酸ヲ研究シテ、此處ニ其ノ成績ヲ發表スル所以ナリ。

魚類膽汁中ノ膽汁酸ニ就キテハ古クハ A. Bensch<sup>13)</sup> 氏及ビ A. Strecker<sup>14)</sup> 氏等ガ鯉・「ダツ」白魚等ノ膽汁ヲ研究シ、硫黃含有量多キガ故ニ「タウロヒヨール」酸ナラント推定セリ。近クハ生馬<sup>15)</sup>、正田<sup>16)</sup>、細川<sup>17)</sup> 氏等ニヨリテ海鰻・真鯛・鰯・「サワラ」ノ膽汁ヲ研究シテ、其主成分タル膽汁酸ハ「ヒヨール」酸ナルコトヲ確定セリ。

## 第 2 章 膽囊竝ニ膽汁ノ性状及ビ採集方法

鮎ノ膽囊ハ通常豆粒大ニシテ極メテ小サク、膽囊1箇中ノ膽汁量ハ平均0.5 cc. ニシテ黃綠色ノ粘稠ナル液體ヲ含有ス。多數ノ鮎ニ於ケル余ノ經驗ニヨレバ鵜ニテ捕ヘシ鮎ノ膽囊ハ殆ド皆

萎縮シテ形態ヲ止メズ、釣漁セル鮎モ餌ヲ飽食セルモノハ膽囊萎縮シテ膽汁ヲ採集シ得ズ。然レドモ鮎ヲ池巢ニ放チテ食餌ニ乏シキ清水中ニ空腹状態ニ置ク時ハ、綠藍色ノ膽汁ヲ滿タシテ大豆大ニ膨大スルヲ認ム。

余ハカカル膽汁ヲ採集スルニ膽囊ヲ傷ケザルヨウ注意シテ鮎ノ胸部ヲ開キ、肝臓ノ側ニアル豆粒大ノ膽囊ヲ注射針ニテ穿刺シテ膽汁ヲ吸ヒ上ゲ之ヲ一定量ノ純「アルコール」中ニ保存シ、或ハ破壊セシメザルヤウ注意シテ膽囊ヲ摘出シテ一定量ノ純「アルコール」ニ貯ヘ、後ニ至リテ之ヲ「アルコール」中ニテ破壊シ浸出セシム。余ハ以上ノ方法ニヨリ約一萬五千箇ノ膽囊ヨリ780 cc.ノ膽汁ヲ採集スルヲ得タリ。

### 第3章 實驗方法

#### 第1節 膽汁酸ノ製出

純「アルコール」ニ混合保存セル膽汁780 cc.ノ全部ヲ「アルコール」ニヨリテ沈澱セル粘液物質ヲ濾過シ、其ノ濾液中ノ「アルコール」ヲ除去スル目的ヲ以テ之ヲ重湯煎上ニテ蒸發濃縮セシメ、殆ド「アルコール」ガ蒸發シ盡スニ至リテ重湯煎上ヨリ下シ、之ニ水テ加ヘテ原液量780 cc.トナス。次デ此ノ液ヲ2 L.ノ圓底「コルベン」又ハ鍋ノ中ニ入レ20 g.ノ苛性曹達ヲ加ヘテ溶解シ、可逆冷却装置ノ下ニ又ハ蒸發散失スル水分ヲ補ヒツツ約36時間煮沸ス。次ニ之ヲ温マレル中ニ濾過シテ濾液ヲ冷却シ、稀鹽酸ヲ「コンゴ」赤色紙ガ青藍色ヲ呈スルマデ加フル時ハ薄褐色ノ沈澱ヲ生ジ、此ノ沈澱ハ忽チ合シテ手拳大ノ鉛狀ノ塊トナル。此際析出シタル沈澱物ヲ濾過シ、其ノ鉛狀ノ塊及ビ沈澱物ヲ共ニ捏ネテ一塊トナシ、氷片ヲ浮ベタル水中ニテ更ニ良く捏ネテ之ニ附着セル鹽酸及ビ鹽類ヲ洗ヒ去ル。斯ノ如クシテ得タル比較の粉末ニナリ易キ沈澱物ヲ可成少量ノ純「アルコール」ニ温テ加ヘテ溶解シ、後之ヲ水室ニ一夜放置スル時ハ針狀ニ結晶セル沈澱物ヲ得ベシ。之ヲ吸引濾過シテ一度純「アルコール」ニテ洗ヒ、硫酸乾燥器ニ入レテ乾カシ、全量39.5 g.ヲ得タリ。次ニ之ヲ250 cc.ノ稀薄「アンモニア」液ニ溶解シテ濾過シ、濾液ヲ分液漏斗ニ入レテ同量ノ「エーテル」ヲ加ヘ、冷却シナガラ強ク振盪シツツ次第ニ醋酸ヲ加ヘテ酸性トナス。然ル時ハ析出セル沈澱物ハ結晶ス。此ノ結晶物ヲ吸引濾過シ之ヲ乾燥シテ秤量シタルニ31.2 g.ヲ得タリ。

次デ此ノ結晶物全部ヲ150 cc.ノ純「アルコール」ニ溶解シテ圓底「コルベン」ニ入レ、之ニ3 g.ノ「ナトリウム」ヲ50 cc.ノ純「アルコール」ニ溶解シタルモノ即チ「ナトリウムアルコラート」ヲ加ヘテ、液ガ「フェノールフタレイン」紙ニテ赤色ニナルマデ加ヘ、重湯煎上ニテ可逆冷却装置ノ下ニ加熱スル時ハ大ナル針狀ノ結晶粥ヲ得ベシ。之ヲ温ニ乗ジテ吸引濾過シ、得タル結晶ヲ暖キ「アルコール」ニテ1回洗ヒ、其ノ少シク褐色ヲ帶ビタル結晶ヲ水ニ溶カシテ、Pregel及ビBuchta<sup>18)</sup>ノ方法ニヨリテ醋酸ヲ加ヘテ酸性トナス時ハ再ビ無色ノ粉末ヲ得ベシ。之ニヨリ

テ膽汁酸ト脂肪酸トヲ分ツコトヲ得。

次ニ此ノ粉末ヲ「アルコール」ニ溶カシ重湯煎上ニテ温メ、濁濁セザル程度ニ水ヲ加ヘ之ニ骨炭末ヲ加ヘテ加温脱色セシメ、温ニ乗ジテ濾過スル時ハ濾液ヨリ八面體又ハ針狀ノ美シキ結晶ヲ析出ス。更ニ之ヲ再ビ「アルコール」ヨリ再結晶セシムル時ハ純粹ナル物質ヲ得。斯ル物質ヲ 110°Cニ於テ真空乾燥シタルモノノ定性及ビ定量的分析ノ結果ハ第4章ニ於テ述ブベシ。

## 第2節 結晶セシメ得ザル物質

先ニ飴狀ノ物質ヲ析出セシメタル濾液ヲ重湯煎上ニ濃縮シテ析出シタル同ジク飴狀又ハ油狀ノ物質ヲバ、純「アルコール」ニ溶解シテ氷室ニ放置シタルモ毫モ結晶物ヲ得ザルニヨリ、更ニ此ノ「アルコール」溶液ヲ重湯煎上ニテ蒸發セシメテ得タル残渣ヲバ、前ノ方法ニテ「アンモニア」溶液ニトカシ分液漏斗ニ入レテ「エーテル」ヲ加ヘ、醋酸ヲ添加シツツ振盪シテ脂肪酸ヲ除去シ、「ナトリウムアルコラート」ヲ以テ曹達鹽トシタルモ、此際曹達鹽ハ容易ニ「アルコール」ニ溶解シテ結晶析出セズ。此ノ曹達鹽ヲ水ニ溶解シテ分液漏斗ニ入レ「エーテル」ヲ加ヘ、更ニ稀鹽酸ヲ加ヘツツ強ク振盪シテ再ビ脂肪酸ヲ除去シ、析出セシメタル沈澱物ハ油狀ヲ呈シテ粉末トナラズ。仍テ之ヲ更ニ「アルコール」溶液トシテ水ヲ加ヘ骨炭末ニテ脱色シテ得タル液中ヨリモ、唯白色ニ濁濁スルノミニシテ結晶ヲ得ルコト能ハザリキ。

## 第3節 「タウリン」ノ製出

第1節ニ述ベタル膽汁酸ヲ除キタル濾液ヲ苛性曹達ヲ加ヘテ中和シ、重湯煎上ニ於テ蒸發濃縮スル時ハ食鹽ハ結晶トナリテ夥多ニ析出ス。之ヲ濾過シテ其ノ濾液ヲ再ビ蒸發濃縮シテ析出スル食鹽ノ結晶ヲ除キ、斯クスルコト數回ニシテ可成食鹽及ビ其ノ他ノ鹽類ヲ除去シテ、得タル少量ノ液ニ約3倍量ノ「アルコール」ヲ加ヘ、之ヲ混和シテ室内ニ放置スル時ハ稜柱針狀ノ大結晶ヲ析出ス。更ニ之ヲ濾過シテ得タル結晶ヲ水ニ溶カシテ硫酸乾燥器中ニ置ク時ハ同様ノ結晶ヲ得ベシ。之ヲ濾過シテ乾燥セルモノ 0.4 g.ヲ得タリ。

此ノ物質ハ水ニ溶解シ易ク「アルコール」ニ溶解シ難シ。窒素並ニ硫黃ヲ含有シ其ノ溶融點ハ 290°C以上ナリ。之ニヨリテ膽汁酸ヲ沈澱シテ得タル濾液ヨリ析出シタル稜柱狀ノ結晶物ハ「タウリン」ナリトス。

## 第4章 實驗第1節ヨリ得タル物質ノ性状及ビ分析

「アルコール」ヨリ八面體又ハ針狀ニ結晶シタル物質ハ、「アルコール」・氷醋酸・「アセトン」ニ溶ケ易ク、水・「ベンゾール」・「クロロフォルム」ニ溶解セズ。苦味ヲ有シテリーベルマン氏反應ヲ呈ス。乾燥物質 0.4939 g.ヲ 25 cc.ノ「コルベン」ニ入レテ「アルコール」ヲ加ヘテ溶カシ 25 cc.トナシ、之ヲ 10 cm.ノ長サノ觀察管ニ入レテ其ノ比旋光度ヲ検査シタルニ次ノ結果ヲ得タリ。



*Kurze Inhaltsangabe.***Über die Kenntnis der Fischgalle (*Plecoglossus altivelis*).**

Von

Todi Kobayasi.

*Aus dem physiologisch chemischen Institut zu Okayama, Japan.**(Direktor: Prof. Dr. T. Shimizu)*

Eingegangen am 14. März 1927.

Der Verfasser hat die Galle des Ayufisches untersucht und gefunden dass die Gallensäuren hauptsächlich aus Cholsäure und weniger unbekanntem Gallensäure bestehen und zwar die Cholsäure ungefähr 4% in der Galle enthalten ist.

Aus der durch Hydrolyse von den Gallensäuren befreiten Gallenflüssigkeit hat der Verfasser auch das Taurin isoliert und erklärt dass die Galle des Ayufisches Taurocholsäure enthält. (*Autoreferat.*)

