

41.

612.615.21 612.019.7

「おひょう魚」(*Hippoglossus stenolepis*) 及 「こまい魚」(*Eleginus navaya*) ノ膽汁

岡山醫科大學生化學教室(主任清水教授)

醫學士 岡崎 遜也

[昭和17年1月16日受稿]

各種動物膽汁ノ炭素數 C_{24} ヲ有スル膽汁酸ガ食物成分特ニ Sterin 體ト深イ關係ヲ有シ、種々異ナル化學的構造ヲ有スル中間物質ガ發見セラレ遂ニ其ノ生成機構ガ略ボ闡明セラルルニ至レリ。

特ニ魚類ノ膽汁酸ニ就テハ1927年以來淡水及ビ海水魚中、硬骨魚類、軟骨魚類數十種ニ就テ研究セラレ硬骨魚ノ膽汁ハ主トシテ「Chol-酸」ヲ含ミ、此外ニ少量ノ「Chenodesoxychol-酸」ヲ含有シ、軟骨魚¹⁾ニハママ特殊ノ中間物質ヲ含有スルコトヲ明ニセリ。

斯シテ最近膽汁中ノ C_{24} -膽汁酸ハ幾多ノ中間物質ヲ經テ7-Dehydrocholesterin 又ハ Ergosterin ヲリ生成セラルル事ヲ略知ルコトヲ得タリ。余ハ更ニカカル知見ヲ證明セント欲シ寒帶地方、オホーツク海地方ノ大海ニ棲息スル硬骨魚：「おひょう魚」及ビ「こまい魚」ノ膽汁ヲ大量採集シ井坂(1940)ノ改良分離法ヲ用ヒテ之等魚類膽汁成分ヲ調査シ、次表ニ示ス如キ割合ニテ Chol-酸 及ビ Chenodesoxychol-酸ヲ分離シ得タリ。

魚 種 類	膽汁量 cc	Chol-酸		Cheno- desoxychol-酸	
		g	%	g	%
「おひょう」	1400	62	0.44	0.4	0.0029
「こまい」	1200	55	0.46	0.3	0.0025

之ニヨリテ硬骨魚膽汁主成分タル膽汁酸ハ其ノ棲息スル寒熱帶地方別ニヨリテ異ナルモノニ非ラ

ザルコトヲ知ル。

實 驗

1. 「おひょう魚」膽汁ヨリ Chol-酸 及ビ

Chenodesoxychol-酸ノ分離。

オホーツク海ニ産シ體長100cmヲ越ユル「おひょう魚」ノ膽嚢ハ大キサ拇指頭大ヨリ鶏卵大ニシテ「ラクトムス」試験紙ニテ中性反應ヲ示ス暗綠色ノ膽汁ヲ含ム。

此魚170匹ヨリ膽汁1400ccヲ集メ、Alkoholヲ加ヘテ「蛋白ムチン」ヲ除キ、之ヲ「石油エーテル」デ振盪シテ脂肪類ヲ除キタル液ヲ重湯煎上ニテ加温シテ殘存セル Alkohol 及ビ「石油エーテル」ヲ完全ニ蒸發セシメ、此液ヲ更ニ約400ccニ濃縮シテ之ニ160gノ苛性加里結晶ヲ溶解シテ液ガ40%ノ苛性加里ヲ含ム様ニシ1時間重湯煎上ニ温メ2日間室温ニ放置シタルモ、海豚膽汁處理ノ場合ニ見ラレシ如キ膽汁酸K-鹽ノ寒天狀物質ハ出現セザリキ。依テ此液ニ水ヲ加ヘテ10%ノ苛性加里ヲ含ムヤウニ稀釋シ砂皿上ニテ60時間煮沸加水分解セリ。斯ク加水分解シ得タル暗褐色ノ液ヲ水ヲ加ヘテ3倍ニ稀釋シ、10%稀鹽酸ニテ酸性トナシ此處ニ生ズル黃色沈澱ヲ濾過スル。其ノ沈澱ヲ2%「アムモニア水」ニ溶解シ10%「鹽化-Ba」溶液ヲ加ヘテ「Ba鹽」ヲ沈澱セシメ、之ヲ一夜室温ニ放置シタル後生ジタル Ba-鹽ヲ濾別

スル。

Chol-酸：

其ノ濾液ヲ稀鹽酸デ酸性トナシテ生ズル沈澱ヲ「醋酸エーテル」ヲ加ヘテ振盪シ、此「醋酸エーテル」ヲ濃縮シ數時間放置スレバ束狀ノ針狀結晶生ズ、之ヲ吸引濾過シ、此濾液ヲ更ニ濃縮シテ生ズル結晶ヲ再三濾過シテ 65 g ノ結晶ヲ得タリ、此結晶ヲ Alcohol カラ再結晶スルト熔融點 198°C ノ八面體結晶ヲ得、純粹ナル Chol-酸 ト混融試驗スルニ融點降下ナク、Hammarsten 及ビ Mylius 反應共ニ陽性ナリ。微量分析ノ結果ハ次ノ如シ。

4.085mg 物質； 10.570mg CO₂, 3.555mg H₂O.

C₂₄H₄₀O₅ 計算値 C 70.53% H 9.87%

實驗値 " 70.51 " 9.67

Chenodesoxychol-酸：

鹽化-Ba ヲ加ヘテ生ジタル Ba-鹽沈澱ヲ 5% 炭酸曹達溶液ニ加ヘテ重湯煎上ニテ加温分解シテ可溶性 Na-鹽 トシ不溶性炭酸 Ba-鹽 ト濾別シ、此濾液ヲ稀鹽酸デ酸性トナシ生ズル淡黃色沈澱ヲ吸引濾過ス。收得量 0.4 g. 此物ハ Chenodesoxychol-酸ニ於ケル如ク特有ナル紫紅色ノ Liebermann 色彩反應ヲ呈ス。此沈澱ヲ 2% 「アムモニア水」ニ溶カシ 50—60°C ニ温メ之ニ 5% 鹽化-Ba 溶液ヲ沈澱、生ゼザルニ至ルマデ極メテ徐々ニ滴下シ、此處ニ生ズル針狀 Ba-鹽結晶ヲ吸引濾過ス。之ヲ數回再結晶シタル後更ニ此 Ba-鹽ヲ 60—70% Alcohol カラ再結晶スレバ純粹ナル結晶ヲ得。此 Ba-鹽ヲ分解遊離セシメタル膽汁酸ハ熔融點 110—114°C ニシテ、Liebermann 反應ニ於テハ紫紅色ノ色彩ヲ呈ス。此結晶 0.1 g ヲ 80% 蟻酸溶液 10cc ニ溶カシ 90—95°C ノ温度ニ 5 時間加温シタル反應液ヲ直チニ冷水ニ注ギ、生ジタル白色沈澱ヲ濾過シテ Alcohol カラ再結晶スレバ融點 182°C ノ結晶ヲ得、收得量 0.07 g. 純粹ナル Di-formylchenodesoxychol-酸 ト混融試驗スルニ融點降下ナシ、微量分析ノ結果ハ次ノ如シ。

3.555mg 物質； 9.090mg CO₂, 2.830mg H₂O.

C₂₆H₄₀O₆ 計算値 C 69.64% H 8.93%

實驗値 " 69.74 " 8.91

2. 「こまい魚」膽汁ヨリ Chol-酸 及ビ

Chenodesoxychol-酸ノ分離。

オホーツク海ニ産シ體長 30—50 cm ヲ有スル「こまい魚」ノ膽囊ハ指示尖頭大ヨリ拇指頭大ニシテ、Lakmus 試験紙デ中性反應ヲ呈スル綠青色ノ膽汁ヲ含ム。

此魚 450 匹ヨリ得タル膽汁 1200 cc = Alcohol ヲ加ヘテ Mucin ヲ更ニ「石油エーテル」ヲ加ヘテ振盪シテ脂肪類ヲ除キタル膽汁ヲ重湯煎上ニ加温シテ殘存セル Alcohol, 「石油エーテル」ヲ蒸發除去シ、更ニ之ヲ約 300 cc ニ濃縮シ之ニ 120 g ノ苛性加里結晶ヲ溶解シテ液ガ 40% 苛性加里ヲ含有スル様ニシタル後、1 時間重湯煎上ニ加温シ 2 日間室温ニ放置セシモ依然トシテ寒天狀ヲ呈スル K-鹽ハ析出セズ、依テ水ヲ加ヘテ液ガ 10% 苛性加里ヲ含ム様ニ稀釋シテ 60 時間煮沸加水分解ス。此褐色ナル加水分解液ニ冷水 3 倍量加ヘテ稀釋シ之ニ稀鹽酸ヲ加ヘテ酸性トナシ生ズル黃色沈澱ヲ吸引濾過ス。此沈澱ヲ 2% 「アムモニア水」ニ溶カシ 10% 鹽化-Ba 溶液ヲ加ヘテ一夜放置シタル後生ジタル Ba-鹽沈澱ヲ濾別スル。

Chol-酸：

此濾液ヲ稀鹽酸デ酸性トナシ生ジタル淡黃色沈澱ヲ「醋酸エーテル」ニテ振盪溶解シ、此「醋酸エーテル」ヲ濃縮シテ生ズル群生針狀結晶ヲ濾過シ、濾液ヲ更ニ再三濃縮シテ生ズル結晶ヲ集メ粗針狀結晶 55 g ヲ得タリ。此結晶ヲ Alcohol カラ再結晶シ熔融點 198°C ノ八面體結晶ヲ得。純粹ナル Chol-酸 ト混融試驗スルニ融點降下ナシ、Hammarsten 及ビ Mylius 反應共ニ陽性ニシテ其ノ分析結果ハ次ノ如シ。

3.130mg 物質； 5.105mg CO₂, 2.805mg H₂O.

C₂₄H₄₀O₅ 計算値 C 70.53% H 9.87%

實驗値 " 70.63 " 9.95

Chenodesoxychol-酸:

鹽化-Ba 溶液ヲ加ヘテ生ジタル Ba-鹽ヲ 5% 炭酸曹達溶液ニ加ヘテ重湯煎上ニ加温シテ可溶性 Na-鹽トナシ不溶性炭酸 Ba-鹽ト濾別ス。此濾液ヲ稀鹽酸デ酸性トナシ生ズル淡黃色ノ沈澱ヲ吸引濾過ス、收得量 0.3 g. 此沈澱ヲ 2%「アムモニア水」ニ溶カシ 50—60°Cノ温度ニ保チナガラ 5% 鹽化-Ba 溶液ヲ沈澱ノ生ゼザルニ至ルマデ徐々ニ滴下シテ數時間放置シタル後ニ生ジタル沈澱ヲ濾過ス、此 Ba-鹽ヲ數回同様ノ操作ヲ反復シテ美シキ針狀ノ Ba-鹽結晶ヲ得。之ヲ更ニ 60—70% Alkohol 溶液カラ再結晶シテ得タル美シキ針狀結晶ヲ分解遊離セシメタル膽汁酸ハ熔融點 110—114°Cニシテ、Liebermann 反應ハ紫紅色ヲ呈ス。此膽汁酸 0.1 g ヲ 80% 蟻酸溶液 10 ccニ溶カシ

重湯煎上ニテ 90—95°Cニ保チ 5 時間加温シタル後之ヲ冷水ニ注ギ生ジタル沈澱ヲ濾別スル。此沈澱ヲ Alkohol カラ再結晶スレバ熔融點 182°Cヲ有スル美麗ナル針狀結晶ヲ得。純粹ナル Diformylchenodesoxychol-酸ト混融スルニ融點降下ナシ、分析ノ結果ハ Chenodesoxycho-酸-diformylatニ一致ス。

3.640mg 物質; 9.335mg CO₂, 2.840mg H₂O.

C₂₆H₄₄O₆ 計算値 C 69.64% H 8.93%

實驗値 " 69.93 " 8.73

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ス。

又實驗中御助力ヲ賜リシ數野教授ニ深謝ス。

文 獻

1) Hammarsten, O., Z. Physiol. Chem. 24, 322, 1898. 2) Asikari, H., J. of Bioch. 29, 319, 1939. 3) Ohta, K., Z. Physiol. Chem. 259, 53,

1939. 4) Isaka, H. u. Azato, M., J. of Bioch. 32, 241, 1940. 5) Mabuti, H., J. of Bioch. 33, 143, 1941.

Aus dem Biochemischen Institut der Medizinischen Fakultät Okayama.

(Vorstand: Prof. Dr. T. Shimizu).

Über die Gallensäuren von „Ohyo“- und „Komai“-Fischgalle (*Hyppoglossus Stenolepis*) (*Eleginus navaya*).

Von

Yasuya Okasaki.

Eingegangen am 16. Januar 1941.

Der Verfasser hat mit der Untersuchung der Galle der Knochenfische; „Ohyo“-Fisch und „Komai“-Fisch beschäftigt, die in Ohotukukai-See leben. In den beiden Fischgallen wurden dabei, wie bei den meisten bisher untersuchten Fischgallen, Cholsäure und Chenodesoxycholsäure vorgefunden, deren Ausbeute in folgender Tabelle zusammengestellt ist:

	Gallenmenge	Cholsäure	Chenodesoxycholsäure
„Ohyo“-Fisch	1400 cc	62 g	0.4 g
„Komai“-Fisch	1200 cc	55 g	0.3 g

(Autoreferat)