

榮養學全書

市原 硬

小幡彌太郎 下田吉人

高田亮平 中川一郎

編集

有機及無機養素

中川一郎編

榮養學全書

有機及無機養素

¥ 500.00

昭和 24 年 5 月 10 日 印刷

昭和 24 年 5 月 15 日 發行

編 集 者

中 川 一 郎

厚生省公衆衛生院

發 行 者

南 條 安 昭

東京都千代田區神田神保町2 / 2

印 刷 者

石 井 完 一

東京都新宿區山吹町305

發 行 所 南 條 書 店

東京都千代田區神田神保町2 / 2

電 話 九 段 (33) 3 2 2 5 番

印刷 帝都第一印刷株式會社

執筆 者

農林省食糧研究所 櫻井芳人
農學博士

北海道大學教授 小幡彌太郎
農學博士

北海道大學教授 安田守雄
醫學博士

厚生省公衆衛生院 中川一郎
醫學博士

序

巷間口にされる栄養と我々が今日學び、研究して居る營養學とは全く別物の感がする。學問の大衆化勿論望ましい事ではあるが、基礎的知識なく學問の單なる受賣り乃至模倣は却つて害惡をなすものである。一方世に營養に関する書籍は多い。しかし十年一日の如き内容に進歩のない所謂教科書的な本も多い。蓋し營養學の分野は極めて廣い、従つて一方面での權威必しも他の分野の權威とはいへない。同一人の著者が廣い分野に互つて述べる事も、一貫性があり、重複を避け得る利點があつて棄てられない味もある。しかし營養學の如く研究分野の廣いものに對してでは一人の能力には際限がある。専門家がそれぞれの研究分野に就て敘述する。茲に本全書の特徴がある。

第2巻に載せるもの蛋白質、糖質、脂質、無機質の四部、營養科學の基礎的部分をなす。後篇のビタミンと異つてその研究の歴史は古いが、絶えず新しい研究分野を展開し、營養探究者に對し常に大きな魅力を與へて居る、例へば蛋白質の構造、アミノ酸とビタミンとの關係、脂肪の吸収機序、含水炭素の中間代謝等々である。これが分擔執筆者は何れも此の方面の權威であり、今日研究第一線に活躍する人々である。従つてその説く所は各營養素に関する基礎的事實を解明し、更に進んで此の方面研究の現況乃至新知見を紹介しあます所がない。恐らく今日に於るこの方面知識の結集である。

安田、櫻井、小幡の諸氏は何れも編者の先輩である。若輩である編者が而も専門外である無機質の項を分擔する。せつかくの立派な論著集を汚すことがなければ幸いである。

昭和 24 年 5 月

公衆衛生院營養研究室

編 集 者

目 次

蛋 白 質 (櫻 井 芳 人)

第1章 蛋白質の栄養に関する歴史的考察	1
第2章 蛋白質栄養価測定法	6
第1節 各種アミノ酸の測定による方法	6
第2節 動物の成長による方法	55
第3節 窒素平衡法	60
第3章 体内に於ける蛋白質の變化	66
第4章 蛋白質所要量	89

糖 質 (小 幡 彌 太 郎)

第1章 炭水化物の定義	92
第2章 炭水化物の分類	93
第1節 單 糖 類	93
第2節 寡 糖 類	95
第3節 多 糖 類	95
第3章 單糖類の構造決定	96
第1節、グルコースの構造式決定	96
第2節 グルコースの立體構造	97
第3節 單糖類の環狀構造	102
第4章 炭水化物各論	108
第1節 單糖類及び寡糖類	108
第2節 多 糖 類	133
第3節 配 糖 體	147

第5章 糖類の化學的性質	151
第1節 酸 化	151
第2節 還 元	154
第3節 カルボニールの諸性質	155
第4節 單糖類の異性化	157
第6章 糖 類 の 定 性	158
第1節 糖類の共通性	158
第2節 還元糖の反應	160
第3節 アルドースとケトースの區別	161
第4節 ペントースの定性反應	163
第5節 メチルペントースの定性反應	164
第6節 ヘキソースの定性反應	165
第7節 フェニルオサゾン法による各種の檢出	167
第7章 糖 類 の 定 量	170
第1節 サモヘキソースの定量	170
第2節 全還元糖の定量	170
第3節 澱 粉 の 定 量	181
第4節 セルロースの定量	182
第8章 炭水化物の消化吸收	183
第9章 炭水化物の代謝	185
第1節 グリコーゲンの生成	185
第2節 炭水化物の酸化	186
第3節 乳酸と勞作代謝	193
第4節 炭水化物代謝に對する諸影響	194
第5節 炭水化物より脂肪の生成	197
第10章 炭水化物の營養價	199
第11章 炭水化物を主成分とする食品	202
第1節 米	202

第2節 麥 類	204
第3節 雜 穀 類	206
第4節 豆 類	210
第5節 根菜類及び果菜類	211
第6節 海 藻 類	214

脂 質 (安 田 守 雄)

第1章 脂質の名稱並に分類	217
第2章 脂 肪 酸	220
第1節 飽 和 脂 肪 酸	221
第2節 不飽和脂肪酸	222
第3節 水酸化脂肪酸	227
第4節 環 狀 脂 肪 酸	228
第5節 奇數炭素數の脂肪酸	228
第3章 脂 肪 及 び 油	229
第1節 脂肪及び油の構造及び命名	229
第2節 物 理 的 性 質	231
第3節 化 學 的 性 質 及 び 反 應	233
第4章 蠟	240
第5章 燐 脂 質	241
第1節 Lecithin 及び Kephalin	241
第2節 Sphingomyelin	245
第3節 Plasmalogen (Acetal-磷脂質)	246
第4節 その他の磷脂質	248
第6章 糖 脂 質	248
第7章 Sterol 類	250
第1節 Sterol の構造	251
第2節 Cholesterol に由來する生機的重要物質	253

第3節 植物性 Sterol	255
第4節 分析方法	256
第8章 脂質の消化及び吸収	259
第1節 脂肪の消化	259
第2節 脂肪の吸収	261
第3節 Cholesterol の吸収	266
第9章 生体内の脂質	267
第1節 貯藏脂肪	267
第2節 血液脂肪	268
第3節 肝臓の脂肪	269
第4節 組織内の脂質	270
第5節 乳汁脂質	271
第10章 肝臓内に於ける脂肪の蓄積と Cholin の作用	272
第11章 脂肪の中間代謝	277
第1節 脂肪の生機的合成	277
第2節 脂肪の酸化	281
第3節 脂肪の異常代謝——Keto-原性, 抗 Keto-原性	288
第4節 酸中毒	291
第12章 磷脂質及び Cholesterol の中間代謝	292
第1節 磷脂質の代謝	292
第2節 Sterol 特に Cholesterol の代謝	293
第13章 脂質の排出	297
第14章 脂質と栄養	299
第1節 食品中の脂肪	299
第2節 脂肪による Vitamin の運搬	300
第3節 栄養上欠くべからざる脂肪酸に就て	300
第4節 脂肪の Vitamin-B ₁ 節約作用	302
第5節 脂肪の食物滞留時間並に胃液の分泌に及ぼす影響	304

第6節 所謂 肝油又は魚油の毒性に就て	305
第7節 脂肪摂取の基準	307
第8節 激しい運動又は労働と脂肪	308
引 用 文 献	311

無 機 質 (中 川 一 郎)

第1章 總 論	315
第1節 無機質(代謝)研究の發展	315
第2節 無機質の定義	316
第3節 無機質の機能	317
第4節 無機質の所在(体内に於ける分布)	323
第5節 無機質の所要量	331
第6節 酸塩基平衡及び食品の酸, アルカリ價	339
第2章 各 論	347
第1節 ナ ト リ ウ ム	347
第2節 カ リ ウ ム	349
第3節 塩素及び塩化物	351
第4節 カ ル シ ウ ム	354
第5節 磷	363
第6節 マ グ ネ シ ウ ム	368
第7節 硫 黄	371
第8節 鐵	372
第9節 銅	380
第10節 沃 素	382
第11節 微量無機元素	386
第12節 水 分 代 謝	393
文 献	399
索 引	403

蛋白質

サクラ イ ヨシ ンド
櫻 井 芳 人

第 1 章 蛋白質の栄養に関する歴史的考察

蛋白質を含まない飼料或は極めて乏しい飼料で幼白鼠を飼ふと成長せず、數週間にして斃死する。これによつて蛋白質は生命維持に絶対に必要なことが知られる。これが栄養上蛋白質が炭水化物及び脂肪と非常に相違するところである。蛋白質缺乏の飼料に蛋白質を加へると一應生命は保たれるに至るが、幼白鼠の成長度は蛋白質の種類によりかなり差異がある。この差異は蛋白質構造の相異に由來すべきことは以前から想像されてゐたが、蛋白質構造は未詳の點が多かつたためにはつきりその原因をつきとめることが出來ずにあつた。

蛋白質を酸、アルカリ又は酸素によつて加水分解すれば多種のアミノ酸混合物が得られるが、かかる混合物より單一のアミノ酸を分離する技術は 1900 年以降 Kossel, Kutscher のデアミノ酸分離法、Fischer のエステル法等により漸次確立し、これに従つて蛋白質を構成するアミノ酸の種類及び量は蛋白質の種類によつて著しく異ることがわかり、攝取蛋白質の消化分解機構の解明と相俟つて、蛋白質の栄養價は組成アミノ酸の如何によつて左右されるものであらうといふことが大體明かになつてきた。また、アミノ酸の中には生理現象を営み栄養を保つのに不可欠のものとしからざるものがあるであらうことも推定されるやうになつたのである。

これが決定を行ふために先づ二つの方法が採られた。一つは一種乃至數種のアミノ酸を缺くか或は非常に乏しいことが明かとなつてゐる所謂不完全蛋白質を唯一の窒素源とする飼育試験であり、もう一つは蛋白質の加水分解物中

より諸種の方法によつて特定のアミノ酸のみを除き去り、これを窒素源として行ふ飼育試験である。

Osborne, Mendel は主として第一の方法によつて数多くの実験を行つた。グリアヂンを唯一の窒素源とするときは幼動物は成長しないが、これにリジンを添加すれば正常に育つことよりしてグリアヂンにはリジンが缺乏すること、リジンは不可欠のアミノ酸なることを知つた。又ツェインを唯一の蛋白源とする飼育ではリジンを加へても成長を促進せず、この上にトリプトファンを加へることにより初めて成長することを実験し、さらにリジン、トリプトファンを含むことの判つてゐる他の蛋白質を加へても同様の結果となることを明かにして、トリプトファンも亦不可欠なることを證明した。或は又カゼイン 18% を含む飼料では動物はよく成育するが、これを 9% に下げると成長しない。しかしもしシスチンを補ふならばカゼイン 9% でも成育は著しく改善される。かゝることからカゼインはシスチンに乏しいこと、シスチンは不可欠なること等を明かにしたのである。さらに又グリシンに就ては動物に安息香酸を與へるとこれが馬尿酸となつて排泄される事實を應用し、安息香酸を多量に給與したと云ひ尿中に出てくるグリシンと体内で蛋白質の分解で生ずべきグリシン量とを比較して前者は後者より多いことよりグリシンの必要性を推定した。

しかして上述したやうな方法では試験すべきアミノ酸が限定されることが多く、自由にどのアミノ酸にてもその不可欠なるや否やを検討決定することは困難である。それで純粹に單離したアミノ酸の混合物をつくり、これより一つ一つのアミノ酸を除いてその必要なるや否やを試験することが出来れば便利である。かゝる試みはアミノ酸化學の進展に伴つてアメリカに於ては Rose により、又日本に於ては前田により 1930 年以降略々同時に施行された。その経過は大同小異であり、その結果も殆んど全く一致してゐる。次にその概略を述べる。

先づ當時わかつてゐたアミノ酸 19 種類を純粋に單離した後これらを混合し、これを窒素源として幼白鼠を飼つたところ、豫想に反してその成長を促すことは出来ず、却つて急激に體重降下を示した。當時わかつてゐたアミノ酸は 21 種あつたが飼育に使つた 19 種以外のものを加へても効果はなかつた。一方、ビュレット反應を喪失した蛋白質の酸分解物に分解時に變化するトリプトファンを加へたものを窒素源とするときは成長を行はしめ得るゝこと、或はこのアミノ酸混合物に蛋白質自身或はその酸分解物を添加すれば成育を促し得ることが實驗され、この事實より未知の營養上不可欠なアミノ酸が有在することが豫想され、これの追及が初まつたのである。

このために成長促進に最も有效なカゼインを加水分解し、加水分解物を水に難溶液の部分、二鹽基性酸の部分、ジアミノ酸の部分、プロリンを含むアルコール可溶液の部分及びモノアミノ酸の五つに分ち、各々に就て効果を試験したところ、モノアミノ酸の部分が最も效力の強いことを知つた。それですらにこの部分の檢索を行つた結果有効のものは α アミノ・ β オキシ酪酸に外ならないことが判つた。この化合物は 2 個の不齊炭素原子を有し四つのイソマーがあるが、それらの中有効なのは一つだけであることも判り、これを *d*(-)-Threonine と命名したのである。

この發見によつて純粹アミノ酸混合物を以て動物を成長せしめることが可能となり、アミノ酸混合物によつて蛋白質を代行せしめ得られること、換言すれば蛋白質の營養價は組成アミノ酸の種類及び量によつて左右され、各アミノ酸の結合状態には關係のないこと*が明かにされる一方、各種アミノ酸の不可欠なりやしからざるやをはつきり決定することが出来るやうになつたわけである。

かかる方法によりフェニルアラニン是不可缺であるがチロシンはしからざること、ロイシンイソロイシンは共に不可缺であるがノルロイシンはしから

* 勿論消化酵素で分解されない蛋白質はそのまま攝取した時は營養にはならない。

ざること、メチオニンは不可欠であるがシスチンはしからざること等が明かになり、不完全蛋白質を用ふるやうな実験では定めかねることをも定めることが出来たのみならず、以前にかゝる方法で行はれた結果にはシスチンの可欠性の如く訂正さるべきものがあることも判つたのである。

Rose が示すところは次の如くである。

不可欠アミノ酸	しからざるもの
リジン	グリシン
トリプトファン	アラニン
ヒスチジン	セリン
フェニルアラニン	ノルロイシン
ロイシン	アスパラギン酸
イソロイシン	グルタミン酸
スレオニン	ヒドロキシグルタミン酸
メチオニン	プロリン
バリン	ヒドロキシプロリン
アルギニン*	チトルリン
	チロシン
	シスチン

吾々はかゝる不可欠アミノ酸をどの位攝つたらよいかについてアメリカに於て數氏の發表したところは次の如くである。

不可欠アミノ酸一日一人需要量 (g)

	Rose の値	Block の値	Merlin の値		Rose の値	Block の値	Merlin の値
リジン	6.0	5.2	1.4	イソロイシン	3.0	3.3	1.3
トリプトファン	1.2	6.1	0.4	スレオニン	3.6	3.5	1.2
ヒスチジン	2.4	2.0	0.5	メチオニン	3.6	3.8	1.4
フェニル アラニン	4.2	4.4	1.4	バリン	4.2	3.8	1.3
ロイシン	5.4	9.1	3.6	アルギニン	1.2	3.5	1.8

Rose の値は白鼠が正常な發育を遂げるのに要する量より算出したもの。

Block の値はアメリカ人が數年間に亘り日常攝取した食品中に含まれる量から定めたもの。

Merlin の値は成人が窒素平衡を保つには卵蛋白 28 g を要するといふ結果から、この中に含まれる各アミノ酸量を示したものである。

* 動物は體內でアルギニンを作ることは出来るが、その速度はおそく成長を促すに充分な量は出来ない。

注意すべきことは不可缺でないアミノ酸を攝つた場合は栄養上何等貢献がないといふ考へ方は誤りであるといふことである。かゝるアミノ酸はたとへて攝取しなくとも栄養上差支へはないが、人體を構成する蛋白質はかゝるアミノ酸をも含む以上、これを攝らない場合は當然他のアミノ酸、恐らくは不可缺のアミノ酸から體內で生成されねばならぬものである。もし初めからそのアミノ酸を攝取したならこれは當然そのまゝで人體の蛋白質を構成するのに役立つ筈であり、従つて栄養に關與することになるわけである。

また、上記の表で記されてゐる不可缺アミノ酸をその數字だけ攝れば他のアミノ酸は攝らなくともそれで栄養完全になるかといふと左様にも行かぬよう考へられる。それは前述の如く他のアミノ酸も身體構成上必要であり、これがないときは不可缺アミノ酸より變化し、これに従つて不可缺アミノ酸の量が減る結果を生ずるためである。

蛋白質の栄養を論ずる際は不可缺アミノ酸の存否及び量を考へる一方、その他のアミノ酸の量についても充分の考慮を拂はねばならないものである。

なほ、天然のアミノ酸は光學的に活性でありすべてL系に屬するものであるが、その光學的異性體は栄養上有效なりや否やは問題である。試験動物を用ひ不可缺アミノ酸について行はれた試験の結果を總括すれば下の如くであり、アミノ酸の種類により相違するものなることが知られる。

天然のもの、み有效なもの

バリン
ロイシン
イソロイシン
リジン
スレオニン

どちらも有效なもの

トリプトファン
ヒスチジン
フェニルアラニン
メチオニン

d ヒスチジンはL ヒスチジンよりも幾分は効果が劣る。
アルギニンについては未詳

しかしながら Albanese 等が人間について主として尿中排泄物の檢索により試験したところによるとトリプトファンもフェニルアラニンも、アルギニンも d 系のものは効果がないといふ結果になつてゐる。

第2章 蛋白質栄養価測定法

諸種蛋白質の栄養的価値を知るには動物を用ひる方法以外に、消化されることを前提としてその組成アミノ酸の種類と量とを知ることによつても可能である。依つて蛋白質の栄養価測定法としては次の三法を擧げることが出来る。

- A) 各種アミノ酸の測定による方法。
- B) 動物の成長による方法。
- C) 動物体内の窒素の平衡による方法。

第1節 各種アミノ酸の測定による方法

A. 各種アミノ酸の分離法

1. 蛋白質の加水分解

蛋白質が如何なるアミノ酸より構成されてゐるかを知るためには蛋白質を加水分解して各単一のアミノ酸を分離定量することが必要である。加水分解剤としては酸、アルカリ及び蛋白分解酵素が用ひられる。一般には鹽酸又は硫酸が用ひられる。特殊の目的のためにはバリタ、苛性ソーダ或は苛性カリが用ひられるがアルカリで加水分解した場合にはアミノ酸はラセミ化を起す。またアルギニン、シスチン等は分解され、またあるアミノ酸では脱アミノが起る。酸による加水分解ではトリプトファンは分解され、他のアミノ酸は多少ラセミ化される。

蛋白質を酸またはアルカリで分解する場合アンモニアを生成するが、これはグルタミン、アスパラギン等のアミノ・ヂカルボン酸アミドの加水分解によるものである。蛋白分解酵素で加水分解を行ふ場合は速度が非常に遅く完全にアミノ酸迄分解されない場合がある。

しかしペプシン、トリプシン及びエレプシンを混合使用して長時作用せし

むれば殆んど完全に加水分解される。酵素による加水分解は酸、アルカリに比して緩やかな条件下で行ひ得るからトリプトファン、メチオニン等酸に鋭敏なアミノ酸の分離には有効である。

加水分解する際用ひられる酸は鹽酸及び硫酸である。鹽酸は比重 1.19 (36%) の濃鹽酸を蛋白質の 3~5 倍量加へて最初湯浴上で温めて試料を溶解し次に逆流冷却器を附し砂皿または安全浴上で 6~24 時間煮沸して分解する。20% 鹽酸の場合には蛋白質の 10~20 倍量加へて同様に 48 時間煮沸して分解する。硫酸の場合には 25~35% 硫酸を蛋白質の 5 倍量加へて同様にして 12~30 時間分解を行ふ。加熱時間は蛋白質の種類によつて異なる。

硫酸を用ひた場合には加水分解後硫酸を水酸化バリウムで除く必要がある。この際アミノ酸(主としてチロジン、ヂカルボン酸)の相當量は硫酸バリウムに吸着せられるから熱水又は稀酸で充分に洗滌する必要がある。

鹽酸で加水分解する際亞鹽化錫¹⁾又は鹽化チタン²⁾の存在下で行へばフミン質の生成はなく分解液は透明である。

加水分解に鹽酸を使用する場合は蛋白質中のトリプトファンは分解される、トリプトファンを分離するためには蛋白分解酵素³⁾で加水分解するかまたは水酸化バリウムの熱飽和溶液を 5~6 倍加へて 40~60 時間加水分解する。但し水酸化バリウムで分解した場合にはトリプトファンはラセミ化を起して、得られるものは光學的に不活性の *dl*-トリプトファンである。

一般に蛋白質を酸で加水分解するフミン (Humine) またはメラニン (Melanine) と稱する暗褐色無定形沈澱を生ずる。このフミン質により蛋白質窒素中の 1~2% は不溶性フミン質に含まれまた可溶性フミン質にも含まれてゐる。このフミン質の生成に關しては種々研究されてゐるがはつきりしたことはわからない。ただトリプトファンがフミンの生成に關係してゐるらしく

1) H. Hlasiwetz, J. Habermann: Ann., 159 (1871), 303; 169 (1873), 150.

2) M. X. Sullivan, W. C. Hess: J. Biol. Chem. 117 (1937), 423.

3) Abderhalden, Kempe: Z. physiol. Chem. 52 (1907), 207.

トリプトファンを含まないツェイン (Zein) は殆んどフミンを生成しない。また植物性蛋白質は相当量のペントザンと共存してゐるため多量のフミンを生成する。このように蛋白質を加水分解して各アミノ酸を損失なく分離することは困難である。

加水分解が完全に行はれたか否かを見るためには加水分解物の一部に就て次の試験を行ふ。

- 1) ビュレット反應を與へなくなつたならば分解は完全と見て良い。
- 2) 分解液の一定量を採りフォルモル滴定法で定量する。
- 3) van Slyke 法でアミノ態窒素を定量してその値が一定となれば分解は完全である。蛋白質の酸による加水分解は着色が甚しいから van Slyke 法による方が正確である。

2. アミノ酸分離方法

蛋白質より各單一のアミノ酸を分離する方法は種々考案せられてゐるが、何れも各アミノ酸を純粹に且つ定量的に分離することは困難である。これはアミノ酸の性質が互に類似してゐることに原因するのであつて特にモノアミノ・モノカルボン酸に屬するアミノ酸は性質が類似して居り單一で純粹なモノアミノ・モノカルボン酸を定量的に分離することは困難である。

蛋白質加水分解物中より發見せられるアミノ酸を分類して見ると次の如くなる。

1. モノアミノ・モノカルボン酸
2. モノアミノ・ジカルボン酸
3. ディアミノ酸
4. 非アミノ態窒素含有アミノ酸

蛋白質加水分解物中より系統的にアミノ酸を分離する方法は種々あるがその中重要な方法は E. Fischer のエステル法, Dakin のブチールアルコール抽出法, Brazier の銅鹽法等である。エステル法はモノアミノ酸を分離す