

114544



维生素与 抗维生素

[苏] A. B. 特魯法納夫著



3
423

食品工业出版社



維生素与抗維生素

[苏] A. B. 特魯法納夫著

王 云 發 譯

食品工業出版社

一九五七·北 京

ВИТАМИНЫ И АНТИВИТАМИНЫ
ПИЩЕПРОМИСЛ. МОСКВА, 1950
本書根据苏联国立食品工業出版社一九五〇年版譯出

維生素与抗維生素

[苏] A.B.特魯法納夫著

王云發譯

*

食品工業出版社出版

北京西單皮庫胡同52号

北京市書刊出版業營業許可証出字第062号

北京市印刷二厂印刷

新华書店發行

*

787×1092公厘 $\frac{1}{32}$ •印張4 $\frac{3}{4}$ •95,000字

一九五七年三月北京第一版

一九五七年三月北京第一次印刷

印数：1—6050 定价：(10)0.71元

統一書号：15065•133•(118)

27
✓
K.

內 容 介 紹

本書有系統地敘述了脂溶性維生素和水溶性維生素的類型、性質、結構、在自然界的分布情況及需要量，特別是对水溶性維生素講得比較詳細，引証了很多新穎的資料。最后抗維生素一章，著者从生物化学的观点來說明它們的作用机制，在涉及临床时，著者也以生物化学机制来加以說明，並指出了向前發展的方向。

本書适合于研究生物化学和营养学的同志参考，也可以作为一般人想了解关于維生素与抗維生素的科学常識書讀。

目 录

序言	4
第一章 脂溶性維生素	6
維生素 A · 維生素 D · 維生素 E · 維生素 K ·	
第二章 水溶性維生素	9
B 組維生素概述	9
1. 維生素 B ₁ (硫胺素)	9
物理化学性質及結構。生理性質。需要量及自然界中的分布。	
2. 維生素 B ₂ (核黃素)	12
物理化学性質及結構。生理性質。需要量及自然界中的分布。	
3. 尼克酸(維生素 P-P 或烟酸)	16
生物化学变化。生理性質。需要量及自然界中的分布。	
4. 維生素 B ₆	18
物理化学性質及結構。吡醇素的化学变化。吡醇素、吡醛素、吡胺素与外界因素的关系。吡醇素及其衍生物对于各种机体的生物学活性。	
5. 泛酸或維生素 G	29
物理化学性質及結構。泛酸的衍生物。生物合成。生理性質。自然界中的分布及需要量。	
6. 生物素或維生素 H	33
生物素的化学結構及其衍生物。生物素的生理作用。自然界的分布及需要量。	
7. 胆鹼及肌醇	41
甲、食物因素——胆鹼。自然界的分布。生理性質。	
乙、食物因素——肌醇。結構及物理化学性質。肌醇在自然界的分布。	
丙、胆鹼及肌醇的抗脂肪肝作用。	
8. 对氨基苯甲酸	46
生物合成。生物学性質。对氨基苯甲酸的衍生物。	

9. 維生素 C(抗坏血酸).....	49
性質及結構。衍生物。自然界中的分布及需要量。	
10 維生素 P	51
物理化学性質及結構。自然界中的分布及需要量。	
第三章 某些研究很少的維生素	53
1. 叶酸(維生素 Bc).....	59
甲、叶酸的組成及自然界中的分布。乙、叶酸的形 成及分解。丙、叶酸的物理化学性質及化学結構。丁、 叶酸的生理作用及需要量。戊、叶酸在医疗上的应 用及作用机制。	
2. 小鷄的抗貧血因素	81
3. 極易为酸破坏的小鷄抗貧血因素	83
4. 对热不稳定的猴子抗貧血因素——粪鏈球菌 R 的刺 激生長因素	84
5. 維生素 S 或鏈球菌保長肽	85
6. 維生素 B ₁₂	86
第四章 B 組維生素的生物催化功能	88
1. 硫胺素。2. 核黄素。3. 尼克酸。4. 吡醇素。5. 泛酸。 6. 生物素。7. B 組維生素的其他成分。	
第五章 內生性的維生素缺乏症	110
1. 由於維生素遭受破坏或結合而引起的維生素缺乏症。 2. 由於食物成分改变而引起的維生素缺乏症。3. 食 物中因加入特殊毒物而引起的維生素缺乏症。	
第六章 抗維生素	114
1. 对氨基苯甲酸及尼克酸的抗維生素。2. 抗泛酸的化 合物。3. 抗硫胺素。4. 抗核黄素。5. 抗吡醇素。6. 抗生物素。7. 抗叶酸。8. 蝶呤的对抗物。9. 抗維生 素 C。10. 抗維生素 K。11. 抗維生素 K 及 E。	
結束語	136
参考文献	139

序 言

維生素的學說（或維生素學）在生物化學和營養學中已另成一章。現在所謂維生素缺乏病，前人已有觀察，但對發病的原因一直到上世紀末還知道得很少。到十九世紀末和二十世紀初，由於一些卓越科學家的研究，才知道發病的原因是食物中缺乏維生素。最近三十五年來，我們在維生素這方面的知識發展得很快，因而不得不把維生素學分出來單獨成為一門專門的科學。

目前關於人類合理營養的學說，以及與畜牧業的發展和改進有關的牲畜合理飼育問題，如不利用維生素生物化學方面的研究成果是不能解決的。

在蘇聯的實際條件下，理論與實踐的連系，它們的相互依賴和統一，以及在此基礎上的科學與勞動間的統一，是蘇聯科學思想發展的主要特徵之一。蘇聯政府及黨對科學問題極其重視，並對科學成就在實踐中的應用予以極大的支持。為了以最大的速度使營養充分的食物日益豐富起來，以保證滿足勞動人民的需要，蘇聯已建立很多維生素的科學研究實驗室，同時專門化的維生素工業也很快地在發展着。

維生素學發展的必要性在上世紀初已表現出來。幾十年來在許多資本主義國家里，由於缺少有充分營養價值的食品，居民中發生着大眾病（如腳氣病、壞血病等），而這些疾病首先是威脅着殖民地 and 工業中心城市的居民，也就是說，主要是那些受着殘酷剝削終於免不了因貧困飢餓而死亡的居民。

在資本主義國家里，維生素科學的成就一直到现在還很

少被利用。因而由於营养不良所引起的疾病仍然普遍地存在着。

远在馮克的研究工作以前，我們的同胞路宁在1881年就得出如下的結論：在牛奶及其他食物中，除蛋白質、脂肪、醣及無機鹽外，还含有为动物生活所必需的补充食物因素。如食物中缺乏了这些因素，便会引起动物的死亡。

路宁在尤里也夫大学所作的博士論文“食物中無機成分的意义”中曾指出：如以洗淨的酪蛋白、糖、植物油和無機鹽配成与奶的成分相同的食物喂小鼠，則小鼠在实验的30天內都死去。这使路宁推測到奶中含有补充的食物因素。其后於1912年馮克將这些因素命名为維生素。但沙皇統治的俄国政府並不关心祖国科学的昌盛，把路宁天才的發明竟置之腦后，並未給路宁以进一步研究的条件。

目前我們对十六种維生素的性質都已經了解，四种脂溶性的維生素为A、D、E、K，而其余的均为水溶性的維生素：C、P、B₁、B₂、PP、B₆、G、B_c、胆鹼、肌醇、生物素及对氨基苯甲酸。

在本書中作者將叙述一些有关維生素学的發展史以及關於目前大家还不熟悉的維生素与抗維生素知識的現狀，並就生物化学的观点来叙述其作用机制。

为使苏联讀者，特别是科学工作者于必要时能对这一問題的原始研究了解得更詳細起見，在書末附有文献索引。

由於篇幅所限，作者不能將每种維生素的制备和定量分析法一一詳述，只能列出含有維生素食物的簡表。

脂溶性維生素由於过去研究得比較詳細，故叙述从簡。

第一章 脂溶性維生素

維生素A 每种脂溶性維生素都是由一組化学上相类似的化合物組成的。这类化合物都具有不同程度的相同生物学作用。因此我們不應該專就个别維生素（例如維生素A），而應該就具有維生素A活性的一組相类似的化合物来討論。在这类化合物中还包括維生素A元或胡蘿卜素 α 、 β 、 γ 、新- β 、新- α 和 γ -原。它們都是 α -胡蘿卜素的立体異構物，在动物身上都具有維生素A的生物学活性。若以数字100代表 β -胡蘿卜素的活性，則上述胡蘿卜素的活性依次各为53:100:28:53:16:44。

α -、 β -、 γ -胡蘿卜素是反式構型，而新- β 、新- α 、和 γ -原胡蘿卜素則是順式構型。順式構型的活性比反式構型的活性小60%，但例外的順式 γ -原胡蘿卜素却比反式的活性高。目前从已知不同的魚肝油中提出与胡蘿卜素类似並具有生物学活性的三种維生素A： A_1 、 A_2 及A。它們各有不同的物理化学性質及生物学活性（ A_1 的活性每克为35,000国际單位， A_2 ——47,000国际單位，而A約为15,000国际單位）。这些維生素都互为立体異構物。

除胡蘿卜素以外的其他个别物質（如玉米黃素等）亦具有維生素A的活性。这是因为在它們的分子中含有具有这种活性的 β -白芷酮环的緣故。

維生素D 对維生素D而言，也有数种具有生物学活性的同分異構体。但是在此必須区别維生素D對於大鼠、其他哺乳动物及鳥类所表現的不同生物学活性。所有的維生素D都

具有相同的多氫菲环，只是側鏈不同。相应的固醇經光化学作用后即可形成上述相同的多氫菲环，同时在固醇的多氫菲环中有一环被打开。麦角固醇与7-脫氫胆固醇在照射后即可变成 D_2 与 D_3 ，二者對於大鼠都表现出相同的活性（依据不同研究者的数据，每毫克含有 40,000 国际單位）。但是對於小鷄的活性却不同。對於小鷄， D_3 的活性要比 D_2 大到 60 倍。22-二氫麦角固醇、7-脫氫谷固醇及 7-脫氫菽豆固醇在照射后可生成相应的維生素 D_4 、 D_5 及 D_6 ，它們對於大鼠具有不同的活性， D_4 的活性比 D_2 的活性要小一半， D_5 的活性只有 D_2 的 $1/40$ ， D_6 則仅有極微弱的活性。1938 年在魚油中發現有六種具有不同抗佝僂病活性的維生素 D。每克魚油抗佝僂病的总活性約为 50~500 个国际單位。如在魚油中加入人工合成的維生素 D_3 ，則可使魚油原来抗佝僂病的总活性提高。这种現象是由于 D_3 對於魚油 [34] 中所含的某种維生素 D 有补偿作用。这些維生素 D 若無 D_3 存在，不会显出其活性。

維生素 E 維生素 E 也由在化学上相类似的一組化合物所組成。这組化合物包括有 α -、 β -及 γ -生育醇^①，其中以 α -生育醇的生物学活性为最大， β -次之， γ -更次之。 α -生育醇的抗不生育剂量平均为 0.75 毫克， β -为 1.9 毫克，而 γ -为 9 毫克。天然生育醇的活性比人工合成的相应消旋化合物高，其比例为：天然的 α -生育醇高 50%， β -生育醇高 100%，而 γ -生育醇則高 100~1000%。应当指出，天然生育醇与人工合成的这种差别是由于下述的兩种原因：(1) 在天然的制剂中有补充协同作用的非生育醇杂质掺入，(2) 天然的 d -式

^① α -生育醇(5, 7, 8-母生育醇)与其同分异构物 β -生育醇(相当于 5, 8-二甲基=及 7, 8=二甲基生育醇)不同， α -生育醇有多余的甲基。

生育醇比人工合成的消旋化合物具有更大的活性。

維生素 K 已經証实，許多与天然維生素 K(2-甲基-3-叶醇基-1, 4-萘醌)类似的化合物，如2-甲基-1, 4-萘醌等都具有維生素 K 的抗出血活性。不久之前，更指出某种非萘醌性的物質在机体内轉变成萘醌后，也具有活性。謝麦金及其同事[3]曾对維生素 K 及其类似物生物学作用的机制提出了自己的理論：凡在机体中可轉变成磷苯二甲酸的化合物都具有抗出血的活性。因此他們認為属于萘族的天然維生素 K_1 K_2 及其类似物是維生素元，而它們的生物化学的轉变产物，磷苯二甲酸才是生物学活性的真正体现者。

这是由謝麦金(1944)的下列实验所肯定的：

(甲) 維生素 K 及其一切具有醌式結構的类似物(它們的抗出血活性即为此結構所决定)，一經与水加热即很容易轉变成磷苯二甲酸。

(乙) 在水中难溶解的磷苯二甲酸的衍生物如二氨基及二乙基磷苯二甲酸鹽具有較强而持久的抗出血活性，显然这是由于它們自机体中排出的速度較該酸本身为慢的緣故。

(丙) 在血液中迅速發生变化的維生素 K 型的醌类反在相当長的时期以后才出現其作用。

(丁) 將2-甲基-1, 4-萘醌的亞硫酸鹽衍生物的水溶液大量地注射在狗的皮下，在狗尿中即可發現大量的磷苯二甲酸，但人类的食物中若不含有維生素 K，則將常量的2-甲基-1, 4-萘醌注入人体后，在尿中未能發現有磷苯二甲酸。

第二章 水溶性維生素

在研究脂溶性維生素的過程中，常常發現具有程度不等的同樣生物學活性的新衍生物，但在水溶性維生素的研究過程中所發現的新東西却具有完全不同的化學結構，它們在食物中一旦供給不足，就會發生不同的症狀。近年來還未曾發現過像維生素B組這樣的多样化，也就是說，這組維生素包括完全不同的個別維生素，它們為動物及微生物所必需。現在對於大家所熟悉的維生素B、C及P只作一簡短的敘述，關於B組中個別而較新的各種維生素將留待後面作詳細的討論。

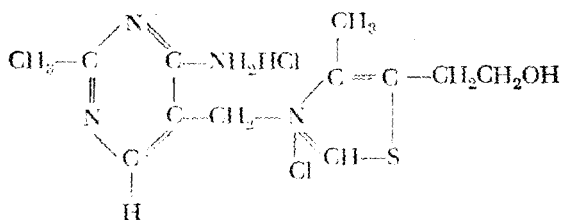
B組維生素概述

馮克〔1〕曾設想維生素B是複合體，至少含有兩種維生素，即抗多發性神經炎維生素 B_1 及另一種生長維生素B。目前我們已經知道維生素B複合體為十種個別維生素所組成，並且每一種維生素的化學結構式都已確定無疑。這十種維生素就是：硫胺素（維生素 B_1 ）、核黃素、尼克酸、維生素 B_6 組、泛酸、生物素、胆鹼、肌醇、對氨基苯甲酸及維生素 B_9 或叶酸。此外還有與其他有顯著不同的維生素也包括在B組中，如維生素 B_{12} 等，它們的化學結構還沒有確定。

1. 維生素 B_1 (硫胺素)

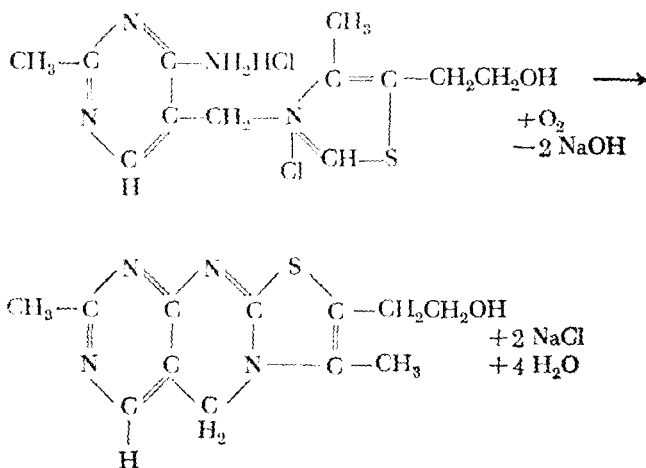
物理化學性質及結構 雖然抗多發性神經炎或抗腳氣病維生素 B_1 是第一個以具有活性的濃縮物被提出來的（馮克

1911), 但其化学本質及結構在 1936 年才被确定, 並用人工合成法加以証实。由于維生素 B₁ 分子中含有硫及胺基, 所以叫做硫胺素。其結構如下:



鹽酸硫胺素为單斜晶系的無色結晶, 熔点为 249~250°。

硫胺素在鹼性环境中氧化即轉变成脫氫硫胺素—具有淺藍色螢光的黃色物質。此化合物在 1935 年由酵母中提出。硫胺素氧化为脫氫硫胺素的过程如下:



此反应可以应用在硫胺素的定量測定上, 因为在上述情

况下硫胺素是以定量的关系轉变为脫氫硫胺素的。

生理性質 在动物(大鼠)体内硫胺素如供給不足,除生長停滯外,正如叶夫列莫夫教授實驗室中所看到的一样,还会引起很激烈的抽搐症狀,同时脊柱和尾部僵硬,並發生后爪癱攣現象。在母鷄及鸽子身上,硫胺素如有类似的过度缺乏,也会引起角弓反張現象(头后轉)。硫胺素不足的生化標誌是血液及尿液中的丙酮酸增高以及血中結合硫胺素含量的降低。但当維生素B₁不足时,急性多發性神經炎的臨床症狀並不一定會經常出現。正如齐荷米罗娃亞^①(在叶夫列莫夫教授的實驗室中做出的)的数据所示,在低温下硫胺素的需要量大增,当供給不足时,动物便会在急性症狀出現之前死去。在上述情况下,硫胺素不足的生化標誌是有决定性的意义的。慢性硫胺素不足,除生化標誌外,不会發現上述症狀,但在狗或其他动物身上可看到有心臟病的發生。

对于人类硫胺素不足的情况,苏联的医院也曾进行过研究,並指出硫胺素在不同的疾病上(心臟病、中樞神經系統病、脊髓伤害、腸胃病等)确有其重大的意义。患缺补偿性心臟病的病人,常常有硫胺素不足的表现(血液中丙酮酸含量升高),在这种情况下,若給病人注入硫胺素,就会發生疗效。在患消化道营养不良的病人身上可看到血中丙酮酸含量的增高及結合硫胺素含量的減低;注入硫胺素,在很多情况下有疗效。

需要量及自然界中的分布 根据工作强度和性質,成年人一晝夜的需要量为2~3毫克[27],在一公斤食物中,小鷄

^①齐荷米罗娃亞的論文是在苏联医学科学院营养研究所中的叶夫列莫夫教授的實驗室中完成的,並在1947年3月19日莫斯科維生素檢查站与营养研究所的維生素小組會議上由她宣讀过。

的需要量为 1 毫克，大鼠的需要量为 0.36 毫克。

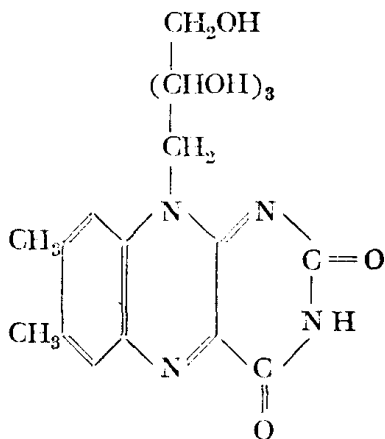
然而硫胺素以及其他維生素的每晝夜需要量是有条件的，亦即为下列因素所决定：（甲）周圍环境的温度——低温（ $10\sim 12^{\circ}\text{C}$ 或再低）及高温（ 33°C 或再高）都需要提高硫胺素的需要量。（乙）食物成分——醣需要硫胺素多，脂肪則少。（丙）体力劳动、怀孕及哺乳都需要將硫胺素的需要量提高。

硫胺素在自然界中分布很广 [27]；啤酒酵母（5毫克/100克）及麵包酵母（2毫克/100克）的含量最丰富，其次为禾本科植物的种子：全裸麦种子（0.44毫克/100克），全小麦种子（0.4毫克/100克）及全米（0.44~1.0毫克/100克）。禾本科植物中全部硫胺素集中在种子的外圍部，因此在高級白麵（30%）及去皮的白米中硫胺素很缺乏。反之在米糠、麦麸及胚芽中却極丰富（高达2毫克/100克）。每100克裸麦麵包含0.15毫克，全麦麵包含0.3毫克，但用30%麵粉做成的白麵包仅含0.03毫克。动物性食物中以牛羊猪的肝腎（0.4毫克/100克）、牛心（0.6毫克）、火腿（0.7毫克）的含量最丰富；其他食物的含量則較少。蔬菜及水菓的含量更少（达0.1毫克/100克）[27]。在牛奶中每100克仅含有0.05毫克。

2. 維生素B₂(核黃素)

物理化学性質及結構 維生素B的第二个成分在1933年自乳清中提出，並命名为乳黄素。最初的推測認為：缺乏这种維生素会引起类似过去叙述过的癩皮病，但很快地就証实了缺乏乳黄素並沒有引起癩皮病，而是引起脫毛症——非对称性面秃症及生長停滯[4]。最后在1934年用人工合成法

才把乳黃素的結構式証實。由於它的分子中含有核糖的衍生物，才廢除了乳黃素舊名改稱核黃素，借以區別其同系列的其他黃素。核黃素的結構如下：



核黃素為黃色針狀的結晶，熔點為 282°C ，味苦，難溶于水，易溶于酒精中。核黃素有旋光性，在鹼性溶液中為左旋；0.3%核黃素的0.1*N*氫氧化鈉溶液的比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 為 $110 \pm 5^{\circ}$ 。

核黃素的中性水溶液及酒精溶液為黃色，並具有很強的黃綠色螢光。這種螢光在強酸及強鹼溶液中均消失，在 pH 3~9 之間螢光最強。

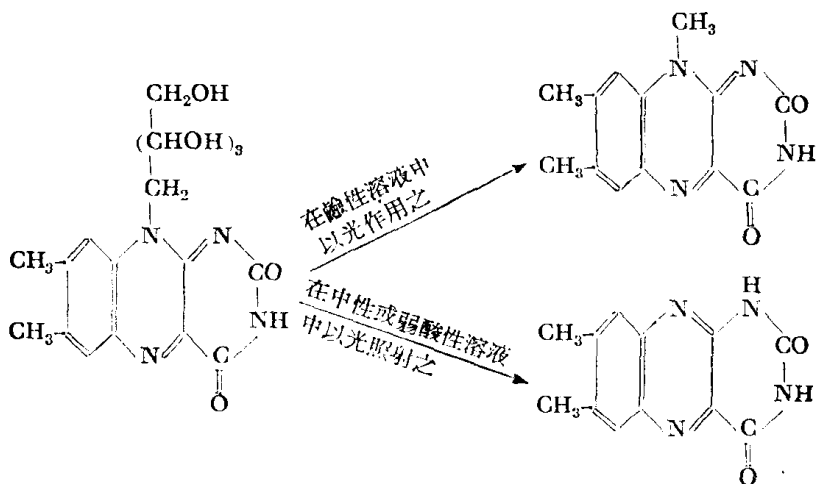
在鹼性溶液中核黃素經照射後即失去含羥基的側鏈而變成鹼性光黃素。它與核黃素具有同樣的顏色和螢光。

在中性或弱酸性的溶液中，核黃素經照射後，其全部側鏈即失去，變成無黃綠色螢光的黃色物質——酸性光黃素。

核黃素有黃綠色的螢光，可轉變成溶于氯仿中的鹼性光黃素，並可還原成二氫的形式。這一性質就是測定核黃素的許多化學方法的基础。

鹼性光黃素或酸性光黃素都能溶于氯仿中，這一點與核黃素完全不同。

所有的變化過程可用下式說明之：



核黃素很容易還原（被亞硫酸鹽還原或加接觸劑被氫還原）為無螢光的無色二氫化合物。在空氣中搖盪仍可氧化為核黃素，並恢復其特有的顏色及螢光。

生理性質 同硫胺素一樣，核黃素也是一切動物所必需的。食物中若缺少了它，首先是使小動物生長停滯。核黃素缺乏病亦如其他維生素的缺乏一樣：如在食物中長期不能保證供給動物的最小需要量，便會發展為慢性缺乏病；如食物中完全缺乏，即發生急性缺乏病。

動物核黃素缺乏病的典型症狀如下：

最先為皮脂漏性皮炎及面禿症。人的症狀為口角糜爛，以及口唇粘膜炎周圍有鮮紅色的邊緣。

以後發生眼病的症狀：角膜混濁，有時發生血管翳，有時發生角膜炎。這些症狀常伴有結合膜炎。