

Title	牛乳カルシウムの分布に就いて
Sub Title	Distribution of calcium in milk.
Author	宮本, 貞一 (Miyamoto, Sadaichi) 土屋, 俊子 (Tsuchiya, Toshiko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1955
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.1 (1955.) ,p.17- 20
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000001-0017

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

牛乳カルシウムの分布に就いて*

宮本貞一, 土屋俊子

Sadaichi MIYAMOTO and Toshiko TSUCHIYA :
Distribution of Calcium in Milk.

牛乳中の無機塩の主なるものはカルシウム, カリウム, ナトリウムの塩化物及び燐酸塩であるが牛乳は特にカルシウムの給源として最もすぐれた食品である. 牛乳のカルシウムは他のカルシウム剤よりも生体に高い吸収利用度を有する事から牛乳の消費量が国民の体位の向上に比例するといわれている. 牛乳中のカルシウムは主として燐酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ といわれているが多くの異論がある.¹⁻⁵⁾ またカルシウムの一部は蛋白カルシウムとしても存在する. 牛乳の pH はおよそ7であるから蛋白カルシウムの一部は当然イオン化している.⁶⁾ 従つて牛乳中のカルシウムは主として燐酸カルシウム, 蛋白カルシウム及びカルシウムイオンの形で存在するものと考へられている.⁷⁾ しかしそれらの分布状態については何ら知るところがない. 依つて私共はこれらカルシウムの分布関係を限外滲過の実験から得たのでその結果を報告する.

実験及び考察

実験は Greenberg 及び Larson⁸⁾ の血液カルシウムの分布に於ける限外滲過の実験に従つて行い透析性及び非透析性のカルシウム及び燐を測定した. 牛乳は一般家庭配達用の明治全乳を

Table I 牛乳単味についての実験成績

pH	Ca m mols/l				Inorg. P m mols/l				Colloidal Ca $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ m mols/l	Ca-Prote- inate m mols/l	
	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %			
6.5	24.0	7.5	16.5	31.2	16.1	8.5	7.6	52.7	3.8	5.1	
6.4	26.0	9.0	17.0	34.6	20.5	10.6	9.9	50.4	5.0	2.0	
6.6	26.0	9.0	17.0	34.6	19.9	11.5	8.4	57.8	4.2	4.4	
6.6	26.4	8.5	17.9	32.1	18.2	9.9	8.3	54.5	4.2	5.3	
6.6	26.5	9.4	17.1	35.3	19.6	11.3	8.3	57.3	4.2	4.5	
6.6	26.9	9.0	17.9	33.4	20.8	13.4	7.4	64.5	3.7	6.8	
6.6	27.3	9.25	18.05	34.0	19.0	11.5	7.5	60.3	3.8	6.6	
6.5	28.0	9.5	18.5	33.9	19.7	10.7	9.0	54.3	4.5	5.0	
6.4	29.0	9.75	19.25	33.7	21.0	12.1	8.9	58.0	4.5	5.75	
					Average						
6.6	26.72	8.99	17.73	33.7	19.42	11.02	8.4	56.8	4.2	5.13	

* 第5回日本薬学会総会で発表した.

- 1) G. T. Pyne: Biochem. J. **28**, 940(1934).
- 2) E. O. Whittier: J. Biol. Chem. **102**, 733(1933).
- 3) L. L. Van Slyke, A. W. Bosworth: J. Biol. Chem. **20**, 135(1915).
- 4) W. F. Hoffman, R. A. Gortner: J. Phys. Chem. **29**, 769(1923).
- 5) A. B. Hostings et al.: J. Biol. Chem. **71**, 723(1927).
- 6) 宮本貞一: 日化 **60**, 647(1939).
- 7) I. G. Macy, et al.: Nat. Research Council, Bull. No. 119(1950).
- 8) D. M. Greenberg, C. E. Larson: J. Phys. Chem. **43**, 1139(1939).

用いた。牛乳単味のカルシウム分布の実験結果は Table I に示した。カルシウム及び無機性燐の量は配達日により多少の相異が認められるが平均して次の値を得た。即ち総カルシウム 26.72 m mol/l, そのうち透析性カルシウムは 8.99 m mol/l で総カルシウム量に対し 33.7% であつた。総無機性燐は 19.42 m mol/l でそのうち透析性燐は 11.02 m mol/l で総無機性燐に対し 56.8% であつた。非透析性の無機性燐は非透析性カルシウムと結合して膠状燐酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として牛乳中に存在するものとして計算すれば 4.2 m mol/l となる。またこの膠状燐酸カルシウム以外のカルシウムは蛋白質と結合して蛋白カルシウムとして存在するものでその量は 5.13 m mol/l となる。次にこれ等透析性、非透析性カルシウム及び燐、膠状燐酸カルシウム及び蛋白カルシウム等の分布が pH の変化によりまたカルシウム或いは燐の量によつて如何に影響されるかを検するに Table II ~ V. に示す結果を得た。先ず pH の影響は pH の低下するに従つて透析性のカルシウム及び燐は共に増加し、pH 4.6 に至れば全部のカルシウム及び無機性燐は透析性となる。この点は丁度カゼインの等電点に当る。即ち膠状燐酸カルシウムも蛋白カルシウムも酸によつてより可溶性の塩に移行し、等電点に至れば完全に分解される。しかしてその分解は始め膠性燐酸カルシウムが主として作用し、蛋白カルシウムは等電点附近に至るまで殆んど分解されない結果を示している。次に牛乳に塩化カルシウム或いはグルコン酸石灰の水溶液を加えてカルシウム量を増加せしめるに非透析性のカルシウムも燐も共に増加するがカルシウムの増加率が大である。従つて膠状燐酸カルシウムの増加率よりも蛋白カルシウムの増加率の方が大である。また塩化カルシウムとグルコン酸石灰とでは塩化カルシウムの方が膠状燐酸カルシウム及び蛋白カルシウムの生成量が大である。

また牛乳中のカルシウム分布状態に著しい変動を与えないでカルシウムを増加し得る量は約 30 m mol/l 以下である事が知られた。また燐酸ソーダの水溶液を加えて燐酸の量を増加するとカルシウムの量を増加した場合と同様に非透析性のカルシウム及び燐が増加する。しかしこの場合は主として膠状燐酸カルシウムの生成にあづかる。

Table II 牛乳の pH を変じた場合の実験成績

pH	Ca m mols/l				Inorg. P m mols/l				Colloidal Ca $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ m mols/l	Ca-Protein m mols/l
	Total	diffusi-ble	non-diff.	diff. %	Total	diffusi-ble	non-diff.	diff. %		
4.2	26.4	26.4	0	100.0	20.5	20.5	0	100.0	0	0
4.6	26.4	26.4	0	100.0	20.5	20.5	0	100.0	0	0
5.0	26.2	24.0	2.2	91.6	19.2	18.5	0.7	96.5	0.4	1.0
5.4	26.2	21.5	4.7	82.0	19.2	17.5	1.7	91.0	0.9	2.0
5.7	26.9	15.2	11.7	59.0	20.7	16.7	4.0	80.6	2.0	5.7
5.8	26.4	14.3	12.1	54.1	18.2	13.7	4.5	75.2	2.8	3.7
6.0	26.4	11.4	15.0	45.0	18.2	12.7	5.5	70.0	2.8	6.6
6.2	26.9	10.5	16.4	39.0	20.7	13.6	7.1	65.8	3.6	5.6
6.6	26.4	8.5	17.9	32.1	18.2	9.9	8.3	54.5	4.2	5.3
7.0	26.4	5.7	20.7	21.5	19.6	11.5	8.1	58.8	4.1	8.4
7.2	26.9	6.1	20.8	22.7	20.8	10.75	10.0	51.5	5.0	5.8
7.6	26.4	3.8	22.6	14.2	20.0	9.8	10.2	49.1	5.1	7.3

Table III 牛乳に塩化カルシウムを添加した場合の実験成績

pH	Ca m mols/l				Inorg. P m mols/l				Colloidal Ca Ca ₃ (PO ₄) ₂ m mols/l	Ca-prote- inate m mols/l
	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %		
6.2	29.1	11.0	18.1	37.9	20.8	11.1	9.7	53.3	4.9	3.6
6.3	30.7	11.25	19.45	36.5	18.9	9.5	9.4	50.2	4.7	4.8
6.4	31.0	11.75	19.25	37.9	14.8	6.6	8.2	44.6	4.1	6.95
6.4	31.2	11.0	20.2	35.3	17.9	9.2	8.7	51.3	4.4	7.1
6.3	34.0	13.0	21.0	38.2	14.8	5.8	9.0	39.1	4.5	7.5
6.3	34.0	13.0	21.0	38.2	18.2	9.0	9.2	50.0	4.6	7.2
6.1	38.6	16.0	22.6	41.5	20.9	10.1	10.8	48.2	5.4	6.4
6.0	45.3	21.5	23.8	47.5	20.3	7.6	12.7	37.4	6.3	4.9
5.8	65.8	41.3	24.5	62.0	19.7	6.75	12.95	34.4	6.5	5.0
5.8	66.0	40.5	25.5	61.5	20.7	7.35	13.35	35.5	6.7	5.4
5.8	77.0	52.0	25.0	67.5	19.7	7.3	12.4	37.1	6.2	6.4
5.8	85.3	60.0	25.3	70.0	19.65	7.6	12.05	38.5	6.0	7.3
5.6	101.0	73.5	27.5	72.5	19.2	5.7	13.5	29.5	6.8	7.1
5.6	110.0	78.5	31.5	71.1	19.0	6.25	12.75	32.9	6.4	12.3
5.6	114.5	86.0	28.5	75.0	19.3	6.45	12.85	33.4	6.4	9.3
5.6	124.0	95.0	29.0	76.8	19.7	6.7	13.0	34.0	6.5	9.5
5.7	142.5	110.0	32.5	78.0	16.9	5.9	11.0	34.9	5.5	16.0
5.5	156.5	127.5	29.0	81.2	19.3	6.5	12.8	33.7	6.4	9.8
5.6	165.0	136.0	29.0	82.5	17.4	4.2	13.2	24.1	6.6	9.2
5.6	210.0	181.0	29.0	86.3	16.9	4.5	12.4	26.6	6.2	10.4

Table IV 牛乳に塩化カルシウムを添加し pH を原牛乳のそれに調節した場合の実験成績

pH	Ca m mols/l				Inorg. P m mols/l				Colloidal Ca Ca ₃ (PO ₄) ₂ m mols/l	Ca-Prote- inate m mols/l
	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %		
6.6	46.2	15.0	31.2	32.5	22.0	5.0	17.0	22.7	8.5	5.7
6.6	66.0	29.0	37.0	44.1	20.7	2.3	18.4	11.2	9.2	9.4
6.6	83.5	42.0	41.5	50.3	19.65	1.5	18.15	7.6	9.1	14.2
6.6	118.1	73.7	44.4	62.3	19.65	1.3	18.35	6.6	9.2	16.8

Table V 牛乳にグルコン酸石灰を添加した場合の実験成績

pH	Ca m mols/l				Inorg. P m mols/l				Colloidal Ca Ca ₃ (PO ₄) ₂ m mols/l	Ca-Prote- inate m mols/l
	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %		
6.5	30.8	11.0	19.8	35.7	22.9	12.2	10.7	53.3	5.35	3.75
6.5	35.9	15.0	20.9	41.8	16.1	7.55	8.55	46.8	4.3	8.1
6.4	39.6	18.0	21.6	45.4	22.9	11.5	11.4	50.3	5.7	4.50
6.4	43.4	19.8	23.6	45.5	16.1	7.35	8.75	45.6	4.4	10.5
6.5	46.2	29.7	16.5	64.0	16.1	7.0	9.0	43.3	4.5	3.0
6.4	48.4	27.5	20.9	56.8	19.9	10.35	9.55	52.3	4.8	6.6
6.2	55.0	34.0	21.0	62.0	16.1	6.45	9.65	39.7	4.85	6.5
6.2	57.2	34.0	23.2	59.5	19.5	9.55	9.95	49.0	5.0	8.2

Table VI 牛乳に磷酸ソーダを添加した場合の実験成績

pH	Ca m mols/l				Inorg. P m mols/l				Colloidal Ca $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ m mols/l	Ca-prote- inate m mols/l
	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %	Total	diffusi- ble	non- diff.	diff. %		
6.6	25.8	7.5	18.3	29.1	34.3	24.1	10.2	70.3	5.1	3.0
6.6	26.4	6.5	19.9	24.6	38.4	28.7	9.7	80.0	4.9	5.2
6.6	25.8	5.0	20.8	19.3	61.8	50.2	11.6	82.3	5.8	3.4
7.0	26.4	3.5	22.9	13.25	71.0	57.6	13.4	81.0	6.7	1.8
6.6	26.5	3.75	22.75	14.2	77.0	64.5	12.5	84.0	6.25	4.5
6.6	26.5	3.0	23.5	11.3	94.0	81.5	12.5	87.0	6.25	4.75
7.2	23.5	1.8	21.7	7.45	142.0	127.3	14.7	87.2	7.4	—

本実験に使用したコロザウムは Mallinckrodt parlodion でカリホルニア大学薬学部長 T. C. Daniels 教授の御恵贈によるもので茲に謝意を表す。

Summary

1) Of the calcium and phosphorus present in milk, 66.3% of calcium and 43.2% of inorganic phosphorus are non-diffusible. They are present as colloidal calcium phosphate in 4.2 mM/l. and as calcium proteinate in 5.13 mM/l.

2) Non-diffusible calcium and phosphorus become diffusible as the pH of milk approaches the isoelectric point of casein.

3) Addition of calcium and phosphorus to milk increases the amount of non-diffusible calcium and phosphorus and the range of addition that will not give marked variation to the distribution of calcium in milk is less than about 30 mM/l.