

Title	I-アスコルビン酸の安定性に及ぼす塩類の影響
Sub Title	The effects of various salts on the stability of l-ascorbic acid
Author	宮本, 貞一(Miyamoto, Sadaichi) 壹貫田, 善子(Ichikanda, Yoshiko) 三島, 和子(Mishima, Kazuko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1958
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.4 (1958.) ,p.7- 11
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000004-0007

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.

Summary

Aluminium acetylsalicylate has a good stability that the change of weight or chemical change can not be seen even in the condition of midsummer season (room temperature; 35°C, humidity; 80%). However, when magnesium oxide is added to aluminium acetylsalicylate, a change can be observed in the quantity of acetylsalicylic acid and salicylic acid. Therefore, the combination of aluminium acetylsalicylate and magnesium oxide may be not preferable.

The change of aluminium acetylsalicylate in artificial gastric juice and intestinal juice and quantitative determination of salicylic acid excreted in the urine etc. will be reported later.

The authors are grateful to Dr. F.Kubo for his direction and to Mr. Kanakubo of Kanto Teishin Hospital for his Co-operation.

l-アスコルビン酸の安定性に及ぼす塩類の影響

宮本貞一, 老貫田善子, 三島和子

Sadaichi MIYAMOTO, Yoshiko ICHIKANDA, Kazuko MISHIMA: The effects of various salts on the stability of *l*-ascorbic acid

近時アスコルビン酸の製剤や強化食品の普及が国民の保健上に寄与しているところは極めて大であるが、その安定性に関しては幾多の問題が残されている。アスコルビン酸の水溶液は特に不安定で空気中の酸素によつて酸化分解され、特に Cu イオンが存在すると烈しい。¹⁻⁴⁾ またアルカリ溶液では更に烈しく、アスコルビン酸は完全に分解してしまう。⁵⁾ 銅塩以外の塩類による影響については FeSO₄⁶⁾, Fe₂(SO₄)₃⁷⁾, MgSO₄⁸⁾, NiSO₄⁸⁾ 等は分解促進作用を有し、KCl⁸⁾ は殆んど影響なく、NaCl^{9,10)} は安定作用があること等が報告されているに過ぎない。著者等はアスコルビン酸の安定化に関する研究の一部として製剤や強化食品その他にしばしば併用されるような塩類についてアスコルビン酸の安定性に及ぼす影響を検したのでその結果を報告する。

実験及び考察

アスコルビン酸は第一化学薬品の試薬 *l*-アスコルビン酸を用いた。塩類としては重炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、乳酸カルシウム、燐酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、炭酸マグ

- 1) 富村太郎: 生化学 **24**, 29(1952).
- 2) 一文字浅治: 阪大医 **7**, 389(1955).
- 3) H. Nord: Achem. chem. scand. **9**, 442(1955).
- 4) 下坂国雄: 阪大医 **9**, 37(1957).
- 5) 高杉直幹, 他: 酵素化学シンポジウム **8**, 23(1953).
- 6) J. M. Chaves & L. R. Guimaraes: Rev. quim. ind. **13**, 19(1944).
- 7) 奥田寿: 成医 **58**, 515(1939).
- 8) R. Strohecker & E. Buchholz: Z. Untersuch. Lebeusm. **83**, 122(1942).
- 9) 一瀬義文: 栄養と食糧 **7**, 259(1955).
- 10) 中村敏郎, 他: 栄養と食糧 **8**, 116(1955).

ネシウム，珪酸アルミニウム等の日本薬局方品を，塩化カルシウム，塩化マグネシウム，硫酸ナトリウム，第二リン酸ナトリウム，塩化ナトリウム，水酸化アルミニウム等の試薬特級品をそれぞれ用いた。

アスコルビン酸の安定度は酸素との接触面積や振盪頻度によつて影響を受ける¹¹⁾とされているので，本実験ではすべて検液 30 cc を 100 cc の共栓三角フラスコに入れ密栓して室温（平均 15°C）及び 37°C 恒温槽内に静置し，可及的同一条件にして比較した。アスコルビン酸の定量は検液 1 cc を採り 1% 澱粉液を指示薬として N/1000 KIO₃ で滴定し還元型アスコルビン酸を定量した。

アスコルビン酸の濃度はすべて 50 mg% 水溶液を用い，塩類の濃度は 0.2% とし，塩類を加えない 50 mg% アスコルビン酸水溶液（以下 C 単味と略称する）を対照として同様な測定を行つた。カルシウム塩については特に 0.5% 添加についても実験した。検液の pH は東亜電波工業製 pH メーター HM-5 型を使用して測定した。実験結果はすべて 5 回の試験成績の平均値である。

Table I 塩類 0.2% 添加溶液の室温及び 37°C におけるアスコルビン酸の残存率

添 加 塩 類	pH	温 度	放 置 時 間 (時)											
			1	2	3	4	5	6	7	24	48	72	96	
C 単 味	3.6	室 温 37°C	98	95	95	92	87	82	90	74	60	56	35	
重 炭 酸ナトリウム	7.2	室 温 37°C	85	71	80	49	44	38	59	14	0			
炭 酸カルシウム	7.3	室 温 37°C	94	89	91	84	78	77	89	79	41	14	0	
乳 酸カルシウム	5.0	室 温 37°C	83	68	81	42	29	18	59	12	0			
磷 酸カルシウム	5.2	室 温 37°C	78	67	70	48	41	33	48	7	0			
塩 化カルシウム	3.5	室 温 37°C	98	98	98	97	96	96	95	89	80	68	48	
グルコン酸カルシウム	4.2	室 温 37°C	84	66	86	45	36	25	57	18	0			
炭 酸マグネシウム	9.3	室 温 37°C	82	74	82	56	45	36	64	23	3	0		
塩 化マグネシウム	3.7	室 温 37°C	100	98	98	98	96	93	96	84	63	52	36	
水酸化アルミニウム	3.9	室 温 37°C	96	85	95	59	53	42	80	21	4	0		
珪 酸アルミニウム	4.8	室 温 37°C	98	96	95	95	93	92	86	68	23	5	0	
硫 酸ナトリウム	3.8	室 温 37°C	100	96	98	87	82	76	93	80	55	43	30	
第二リン酸ナトリウム	7.2	室 温 37°C	90	78	80	61	51	40	59	11	0			
塩 化ナトリウム	3.5	室 温 37°C	100	100	100	99	98	98	100	91	84	68	56	
									97	87	68	45	20	

11) E. Géro: Bull. Soc. chim. biol. **33**, 1335(1954).

まず 0.2% 塩類添加について常温と 37°C におけるアスコルビン酸の残存率を検し Table I の如き結果を得た。

Table I に示すように炭酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム及び硫酸ナトリウムの分解速度は C 単味のものと殆んど同程度でこれら塩類はアスコルビン酸の分解に何ら影響しないか或は僅かながら安定化作用が認められる。塩化ナトリウムはアスコルビン酸の分解を抑制し、他の研究者の実験成績^{9,10)} と一致する。その他の塩類はすべてアスコルビン酸の分解を促進する。室温と 37°C との温度による影響については珪酸アルミニウムは比較的溫度に対する抵抗性があるが、その他の塩類は 37°C において室温よりもより早く分解しその速度は C 単味の場合と殆んど同程度である。概してアスコルビン酸分解に影響を与えないか或いは抑制作用をもつような塩類はその pH が C 単味のものと同程度であるのに対して、分解促進性の塩類はその pH がアルカリ性側であるものが多い。そこでアスコルビン酸の安定性に及ぼす pH の影響を検しその結果を Table II に示した。pH の調整は塩類の影響を最少限に止めるために緩衝液を用いなくて 1 N H₂SO₄ 及び 0.2 N NaOH を滴加することによつて目的の pH を得た。

Table II 室温及び 37°C におけるアスコルビン酸の残存率

pH	温 度	放 置 時 間 (時)											
		1	2	3	4	5	6	7	24	48	72	96	120
1	室 温		98					82	35	6	0		
	37°C	96	93	85	74	59	36	22	0				
2	室 温		97					90	83	38	11	0	
	37°C	98	98	95	93	89	84	73	17	0			
3	室 温		96					95	90	79	57	12	0
	37°C	98	95	95	93	90	84	81	43	4	0		
4	室 温		96					90	71	48	36	9	0
	37°C	95	89	86	86	84	80	77	40	6	0		
5	室 温		95					90	62	33	14	0	
	37°C	92	83	77	66	62	58	49	39	2	0		
6	室 温		92					86	53	20	8	0	
	37°C	88	79	69	62	60	56	54	29	2	0		
7	室 温		90					78	39	11	2	0	
	37°C	88	80	72	65	51	47	32	10	0			
8	室 温		90					77	37	8	0		
	37°C	85	78	70	61	57	45	30	2	0			
9	室 温		88					73	35	6	0		
	37°C	86	79	67	60	54	44	20	0				
10	室 温		85					71	33	2	0		
	37°C	85	75	65	58	52	42	11	0				

アスコルビン酸はアルカリ性になるに従つて安定度が減退する。これは他の研究者の実験結果¹¹⁾ と一致する。一般にアスコルビン酸は酸性にすることにより分解が抑制される¹²⁾ とされているが、本実験では pH 3 或いは 4 附近が最も安定で pH が 3 より酸性側に傾いても再び不安定化する結果を得た。Strohecker 等¹³⁾ はアスコルビン酸の安定度は酸素及び pH による影響が温度よりも大で、クエン酸が酒石酸より安定化作用の大であるのは前者がより酸性であるか

12) 小坂四郎：日医大 15, 2293(1956).

13) R. Strohecker, A. Busse & A. Weinreich: Z. Untersuch. Lebensm. 81, 126(1941).

らによると説明している。また小坂¹²⁾ はアスコルビン酸分解の抑制作用は蓚酸が最も顕著で塩酸がこれに次ぐことを報告しているがそれらの機序については触れていない。しかるに著者等の実験結果即ちアスコルビン酸は pH 3 或は 4 附近で最も安定でそれより酸性側に傾いても或はアルカリ性側に傾いても何れも安定性を減少することから、これら酸による安定性への影響を解析すれば、アスコルビン酸溶液を酸性にするということだけでなくその pH を 3 或は 4 附近に保つ上にクエン酸が酒石酸より、また蓚酸が塩酸よりも適当であるからによるといえる。

Table I のアスコルビン酸の安定性に及ぼす塩類の影響を Table II の pH による影響と比較するに、一応 pH の影響が塩類による影響よりも大であることを示すが、pH 以外に塩の種類による影響のあることも見逃がせない。例えばグルコン酸カルシウムや水酸化アルミニウムは C 単味の pH 附近であるのに明らかに分解促進作用がある。また炭酸カルシウムと重炭酸カルシウムと重炭酸ナトリウムとは殆んど同程度のアルカリ性であるにもかかわらず前者は殆んど分解促進作用を示さない。また特に硫酸銅によるアスコルビン酸の酸化促進作用を検するに Table III に示す如くその pH は C 単味と殆んど同一であるにもかかわらず僅か 5% の存在で既に酸化促

Table III CuSO₄ 添加溶液の室温及び 37°C におけるアスコルビン酸の残存率

CuSO ₄ 添加量 (%)	pH	温 度	放 置 時 間 (時)							
			1	2	3	4	5	9	24	48
0	3.6	37°C	98	95	93	92	87	82	33	0
5	3.6	37°C	88	79	68	50	43	29	5	0
25	3.6	77°C	69	57	42	29	26	5	0	
50	3.6	室 温 37°C	83	70	60	51	36	25	19	0
			67	43	21	9	5	0		
100	3.6	37°C	45	38	24	8	0			
250	3.6	37°C	58	25	14	5	0			
500	3.6	37°C	41	22	9	0				
2500	3.6	37°C	17	6	0					
5000	3.5	37°C	11	3	0					

進作用は著しくあらわれ、2.5 mg% 以上では 3 時間内に完全に酸化されてしまう。Csuros¹⁴⁾ は Brönsted 塩基 (陰イオン) がアスコルビン酸分解を触媒するとしているが本実験における範囲では金属イオン及び陰イオンに分けてそれぞれの影響を解析することは出来なかつた。

アスコルビン酸の安定性に塩類の及ぼす影響がその濃度によつて如何に変化するかを検する目的で特にしばしばアスコルビン酸と同時に強化或いは配合されるカルシウム塩について、その 0.5% を添加した場合を検し Table IV に示す如き結果を得た。

塩化カルシウムは 0.2% でも 0.5% でも同程度にアスコルビン酸の安定化に役立つ。炭酸カルシウムは 0.2% 添加の場合よりも 0.5% 添加の場合がアスコルビン酸の安定化により効果的である。その他のカルシウム塩についての濃度差による影響は殆んど見られない。故にカルシウムとアスコルビン酸とを同時に強化或は配合する場合には、アスコルビン酸の安定性の上のみから見れば塩化カルシウムが最適で、次は炭酸カルシウムであり、その他はアスコルビン酸を不安定化するもので、むしろ混用を避けることが望ましい。

14) Z. Csuros & J. Petro: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 7, 199(1955).

Table IV カルシウム塩 0.5% 添加溶液の室温及び 37°C における
アスコルビン酸の残存率

添 加 塩 類	pH	温 度	放 置 時 間 (時)											
			1	2	3	4	5	6	7	24	48	72	96	
C 単 味	3.6	室 温 37°C	98	95	95	92	87	82	90	74	60	56	35	
炭 酸カルシウム	7.7	室 温 37°C	95	91	93	86	84	81	89	79	73	66	47	
乳 酸カルシウム	5.0	室 温 37°C	71	59	71	30	18	11	41	0				
磷 酸カルシウム	5.7	室 港 37°C	74	65	70	48	43	36	40	8	0			
グルコン酸カルシウム	4.4	室 港 37°C	75	55	71	28	22	14	39	0				
塩 化カルシウム	3.5	室 港 37°C	98	98	100	97	96	96	100	92	87	77	68	
									96	83	64	58	25	

本研究に当り実験に協力された水知美子及び山口良枝嬢に感謝申し上げる。

Summary

1. Observation was made on the effects of Sod. bicarbonate, Cal. carbonate, Cal. lactate, Cal. phosphate, Cal. chloride, Cal. gluconate, Mag. carbonate, Mag. chloride, Alum. hydroxide, Sod. sulfate, Sod. diphosphate, Sod. chloride etc. on the stability of ascorbic acid at the room temperature (average 15°C) and at 37°C.
2. In this study it was found that Sod. chloride has an effect on the stabilization of ascorbic acid. Cal. carbonate, Cal. chloride, Mag. chlorride and Sod. sulfate showed almost no effect or only slight effect on the stabilization and the rest conversely increased the decomposition of ascorbic acid.
3. Sod. silicate does not affect the stability of ascorbic acid under the influence of temperature but in the rest of salts an increasing decompositive action was observed at high temperature. The rate of decomposition was nearly same as that seen when ascorbic acid was used alone.
4. It can be concluded that the change of effect of salts on the stability of ascorbic acid is attributed to two factors the pH and variety.
5. In case a calcium salt and ascorbic acid are compounded or enriched, Cal. chloride may be better and Cal. carbonate will be the next.