〔農化 第 41 巻, 第 2 号, p.77~78, 1967〕

塩類添加による L-アスコルビン酸の酸化防止

松下雪郎, 岩見舒子, 新田ゆき*

(京都大学食糧科学研究所, *海星女子学院短期大学)

昭和 41 年 9 月 8 日受理

Antioxidative Effects of Salts on the Oxidation of L-Ascorbic Acid (Note)

By Setsuro MATSUSHITA, Nobuko IWAMI and Yuki NITTA*

Research Institute for Food Science, Kyoto University, Kyoto ;

**Kaisei Women's College, Kobe*

Antioxidative effects of salts on the oxidation of L-ascorbic acid were tested. All salts which were effective contained halogen or rhodan ions. No relation can be observed between antioxidative effects and cations. Effective anions, halogen and rhodan ions, are situated at the end of the Hofmeister's series which are considered to show electron-donor properties according to Szent-Györgyi. When ascorbic acid is oxidized, monodehydroascorbic acid having a free radical is formed by one-electron release. Chain oxidation reactions occur by the radicals. Electrons should be added to the radicals in order to protect the chain oxidation reactions. Therefore, it is deduced that the antioxidative effects which were shown by halogen and rhodan ions may be caused by the electron-donor properties of the ions.

(Received September 8, 1966)

L-アスコルビン酸は、空気中の酸素によって脱水素される。そのさい 2 原子の水素が失われ、デヒドロアスコルビン酸と過酸化水素とが生ずる。デヒドロアスコルビン酸はさらに加水分解をうけて、2,3-L-ジケトグルン酸を経て低分子物質へと分解される⁽¹⁾。まず第 1 段階デヒドロアスコルビン酸の生成は、可逆的であり、第 2 段階ジケトグルン酸の生成は、不可逆的である⁽²⁾。なお、酸化の過程には、1 電子移動によってラジカルであるモノデヒドロアスコルビン酸が生成する^(3,4)。このラジカルは、第 1 段階の反応で生じた過酸化水素とともに、連鎖反応の要因となる。それで、アスコルビン酸の酸化を防止するには、生じたラジカルに電子を与え、酸化の連鎖反応を止めなければならない。

アスコルビン酸の酸化防止については、すでに数多くの報告⁽⁵⁻¹⁴⁾があり、リン酸塩、食塩、アミノ酸、糖類、酸類、チオ尿素、グリセリンなどの他、デンプン、ゼラ

チン、アラビヤゴム、ペクチンなどのコロイド物質が抗酸化剤として知られている。われわれもまた、塩類の示す抗酸化作用に興味をもち、種々の塩類の効果を検討した。

実験結果は第 1 表に示されるごとくで、抗酸化的に働いた塩類はロダンかカリウムと塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲンを含む塩類である。すなわち、有効なものは陰イオンであった。これらのイオンは、Hofmeister 系列, $\text{citrate} > \text{tartrate} > \text{SO}_4 > \text{acetate} > \text{ClO}_3 > \text{NO}_3 > \text{Br} > \text{I} > \text{SCN}$ においては右のほうに位置する。この系列はコロイド活性の順序に従って並べられた、いわゆる lyotropic series であるが、Szent-Györgyi⁽¹⁵⁾によると、この系列はまた、イオンのもつ電子供与性の順序を示すものである。 $(\text{SCN})^-$ および I^- は系列の端のほうに位置しているから、相対的にすぐれた電子供与体ということがわかる。 Br^- および $(\text{NO}_3)^-$ などのもいくぶん活

第 1 表 アスコルビン酸の酸化に対する塩類添加の影響

塩	類	酸素吸収 (比較値)	塩	類	酸素吸収 (比較値)
LiCl		45	Calcium gluconate		150
Lithium acetate		135	Calcium pantothenate		100
NaF		135	MnCl ₂		30
NaCl		75	MnSO ₄		>150
NaBr		75	FeCl ₂		>150
MgCl ₂		30	FeSO ₄		>150
MgSO ₄		115	CoCl ₂		50
Magnesium acetate		>150	CoSO ₄		>150
KF		125	CoI ₂		30
KCl		70	NiCl ₂		10
KI		5	NiSO ₄		150
KSCN		5	NiI ₂		15
KClO ₃		110	CuCl ₂		>150
KNO ₃		115	CuSO ₄		>150
Potassium acetate		>150	ZnBr ₂		30
CaF ₂		135	BaCl ₂		5
CaCl ₂		30	BaI ₂		5
CaCO ₃		115	Barium acetate		120
Ca(NO ₃) ₂		135	NH ₄ Cl		90
Calcium acetate		130	Ammonium acetate		130

アスコルビン酸の酸化は、ワールブルグ検圧計を用い、空气中 37°における酸素の吸収でもって測定した。反応フラスコには、10⁻²M アスコルビン酸、10⁻²M 塩類、10⁻¹M 酢酸緩衝液、pH 5.5 よりなる反応混液 2 ml を入れ、副室には 0.2ml の 20% KOH を置いた。数値は 3 時間反応後の酸素吸収値を塩類無添加の場合の酸素吸収 (160~180μl) に対する百分比として示したものである。

性は落ちるが、(ClO₃)⁻ でさえ相当な電子供与体であることが知られている^(15,16)。これに対し、陽イオンはそれほど目立たないが、電子受容体として作用することが期待される。しかし、金属による差はあまりない。いずれにしろ、塩類の作用をみる場合に現われた効果は、陰イオンの電子供与性のみではなく、陽イオンの電子受容性のみでもなく、同時に作用する両者の性質によるものと考えらるべきである。ただ上述の実験結果には、陰イオンの効果が比較的はっきり現われたのであるが、それでも塩化鉄、塩化銅の場合には陽イオンの効果のほうが大きく現われている。それは、鉄、銅などの遷移金属が酸化を非常に促進するからであろう。

アスコルビン酸の酸化過程には、ラジカルが生成し、これが連鎖反応をおこすために酸化が急速に進む。その

ラジカルに電子を与えてラジカルを消去し、連鎖反応を止めるのが抗酸化の反応である。したがって、上述の実験結果によると、ハロゲンイオン、ロダニオンなどが抗酸化能、いいかえれば、電子供与性を示したことになる。ちなみに、ハロゲンの酸化電位⁽¹⁵⁾は、F₂(-2.85), Cl₂(-1.36), Br₂(-1.066), I₂(-0.536) であって、ヨウ素、臭素、塩素などは高いほうである。(NO₃)⁻, (ClO₃)⁻, (SO₄)²⁻などは、アスコルビン酸に対しては全く効果がなかった。

食塩やその他の塩類がアスコルビン酸の酸化防止に効果のあることについては、すでに報告^(5,8,10,12,13)があるが、その理由については説明されていない。しかしながら、有効であったイオンと Hofmeister 系列とを見比べると、アスコルビン酸の酸化に対する抗酸化作用は、それらイオンの電子供与性に基づくものと理解しうるのではないだろうか。

- (1) 神谷真太郎, 中林敏郎, ビタミン: **13**, 246, 250 (1957).
- (2) オイラー, 野村男次, 足立 達, 山藤一雄, 共著: レダクトン化学の基礎とビタミンCの生化学的成果, 内田老鶴園, 1960, p.191.
- (3) R. R. Grinstead: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3464 (1960).
- (4) S. Ikeda: *Mem. Res. Inst. Foo Sci.*, Kyoto Univ. **20**, 31 (1960).
- (5) 一瀬義文: 栄養と食糧, **7**, 221 (1950).
- (6) Y. Imanaga: *J. Biochem.*, **42**, 657 (1955).
- (7) 稲垣長典, 福場博保, 向井道子, 豊里節子: 本誌, **29**, 416 (1955).
- (8) 宮本貞一: 共立薬大報, **4**, 7 (1958).
- (9) 小川政禧, 小川安子: 栄養と食糧, **13**, 90 (1960).
- (10) 山名月中, 太田次作: 薬剤学, **21**, 32 (1961).
- (11) 野村男次, 小田侑宏: 醸酵工学, **40**, 309 (1962).
- (12) 住木諭介, 林 広: 本誌, **23**, 1 (1949).
- (13) 丹羽壮一: 食品工業, **6**, 64 (1963).
- (14) 川崎近太郎, 岡田幸蔵: 栄養学ハンドブック, 技報堂, 1958, p.189.
- (15) A. Szent-Györgyi: "Introduction to a Sub-molecular Biology", Acad. Press, New York, 1960, p.95; 平野康一訳: 分子生物学入門, 広川書店, 1964, p.77.
- (16) R. S. Mulliken: *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).