医薬品および食品添加物用縮合リン酸塩の分析とその性質

津波古充朝,*^a 末吉千代子,^a 成相裕之,^b 本岡 達^b

神戸女子薬科大学,^a 神戸大学教養部^b

Analysis and Properties of Condensed Phosphates for Medicinal and Food Additives

MITSUTOMO TSUHAKE,*^a CHIYOKO SUEYOSHI,^a HIROYUKI NARIAI,^b
and ITARU MOTOOKA^b

*Kobe Women's College of Pharmacy,^a Motoyamakitamachi, Higashinada-ku,
Kobe and Department of Chemistry, Faculty of General Education,
Kobe University,^b Tsurukabuto, Nada-ku, Kobe*

(Received January 12, 1984)

Eight articles (made by 6 makers) of poly-, meta-, and ultraphosphate, being available commercially as condensed phosphates for medicinal and food additives, were submitted to the following tests: determination of phosphorus, pH of 1% solution, solubility, hygroscopic test, hydrolysis, and determination of phosphates with various chain lengths in condensed phosphates by means of anion-exchange chromatography.

1) P_2O_5 contents of poly- and metaphosphate, though somewhat variations were detected one another according to their makers, lay in the range of 66–69%, while those of ultraphosphate in the range of 71–77%. 2) Even the same metaphosphate or ultraphosphate, their solubility largely differed one another according to their makers. In some cases, the same articles of the same maker largely differed in their solubility rates, from one lot to another. It was found that the solubilities of poly-, meta-, and ultraphosphate depend strongly on the content of long-chain polyphosphates in them. 3) In the hygroscopic test, poly- and metaphosphates absorbed moisture little. However, ultraphosphate showed a strong hygroscopic property. The higher the P_2O_5 content of the condensed phosphates, the stronger was the hygroscopic property. 4) It was found from the results of anion-exchange chromatography that commercially available poly-, meta-, and ultraphosphates were mixtures of phosphates with various chain lengths. It was also ascertained that poly- and metaphosphates containing larger amounts of long-chain phosphates above undecaphosphate (P_{11}) were lower in their solubility rates as well as in their hydrolysis rates.

Keywords—polyphosphate; metaphosphate; ultraphosphate; anion-exchange chromatography; hydrolysis

現在医薬品の安定剤および食品の変色防止剤, 金属イオン封鎖剤, pH 調整剤, 品質改良剤や分散剤などとして種々の縮合リン酸塩が使用されている.¹⁻⁴⁾ これらの縮合リン酸塩は, 医薬品および食品業界においては通常ポリリン酸塩, メタリン酸塩, ヘキサメタリン酸塩, グラハム塩, ガラス状リン酸塩, 酸性ヘキサメタリン酸塩およびウルトラリン酸塩などの名称で市販されている. これら縮合リン酸塩の規格基準においては原料成分である P_2O_5 含量のみが規定されており, 含有するリン酸塩の種類については全く規格がない.⁵⁾ ところが実際に市販されているポリリン酸塩, メタリン酸塩, ヘキサメタリン酸塩, 酸性ヘキサメタリン酸塩やウルトラリン酸塩などはいろいろな鎖長のリン酸塩の混合物である. そのために医薬品および食品への使用に際しては, 添加効果, 吸湿性, 溶解性, 溶液の pH の変化など多くの問題点がある. 事実このような縮合リン酸塩の中には短期間の保存でも凝集し固化するものがあったり, またメーカーやロットの違いにより溶解性や溶液の pH がかなり異なることがある. その理由については, 現在いろいろ論ぜられているが, はっきりしたことはわかっていない. またこれまで, 医薬品および食品添加物用ポリ, メタ, ヘキサメタ, 酸性ヘキサメタリン酸塩やウルトラリン酸塩中の種

々の重合度のリン酸塩含量および加水分解, それらの吸湿性や溶解性についての報告もほとんどない。⁵⁾ 製造メーカー自身ですら, 自社の製品中の各種リン酸塩, すなわちオルト (P_1), ピロ (P_2), トリ (P_3), テトラ (P_4), ペンタ (P_5), ヘキサリン酸塩 (P_6)……などの種々の重合度のリン酸塩の分析を行っていないのが実情である。そこで本研究においては, 医薬品および食品添加物として市販されているポリ, メタおよびウルトラリン酸塩について, リンの濃度 (P_2O_5), 1% 溶液の pH, 溶解試験, 吸湿試験, 加水分解およびこれら縮合リン酸塩中の種々の重合度のリン酸塩の分析を行い, 縮合リン酸塩中の種々の重合度のリン酸塩の含有率およびリン濃度と pH, 溶解性, 吸湿性および加水分解との関係について検討した。

一方メタ, ヘキサメタ, 酸性ヘキサメタリン酸塩あるいはウルトラリン酸塩と称して市販されているものは, 主として鎖状のポリリン酸塩であるが, わずかながら環状リン酸塩を含んでいることもある。学術的には鎖状リン酸塩がポリリン酸で, またメタリン酸塩は $Na/P=1$ であるため環状リン酸塩となる。ところが医薬品, 食品および工業界においては慣用的に種々の鎖状および環状リン酸塩の混合物をメタあるいはヘキサメタリン酸塩と称しているが, 学術的には正しい表現とは言えない。⁶⁾ ただ製造時に $Na/P=1$ から作った縮合リン酸塩を一般にメタリン酸塩と呼んでいる。そこで本論文においては, 広く一般に使用されているメタおよびウルトラリン酸塩という慣用名をそのまま使用することにする。

なお参考までにポリリン酸塩とは $2 \leq Na/P > 1$, メタリン酸塩とは $Na/P=1$, ウルトラリン酸塩とは $Na/P < 1$ なる領域の縮合リン酸塩⁶⁾ のことである。したがってここでは市販の縮合リン酸塩をポリ, メタ (ヘキサメタリン酸塩を含む) およびウルトラリン酸塩 (酸性ヘキサメタリン酸塩を含む) に分類することにした。

実 験 の 部

リンの定量 ポリ, メタおよびウルトラリン酸塩の約 0.4 g を正確に秤取し, 蒸留水に溶解した後, 全量を 1000 ml とする。その 1 ml を 100 ml のメスフラスコに取り, 既報⁷⁾ に従いモリブデン酸アンモニウム試液 8 ml を加え, さらに蒸留水を加えて約 80 ml とし, 95°C の水浴中で 1 時間加熱する。冷却後, 蒸留水で 100 ml とし, 830 nm におけるリンモリブデンプールによる吸光度を測定し, リンの濃度を求めた。

溶解試験 溶解試験は溶解時間を測定することにより調べた。溶解時間の測定方法としては, 室温 (25°C) で試料 5.0 g を蒸留水 100 ml に入れ, スターラーを用いて一定速度で攪拌し完全に溶解するまでの時間を測定した。そこで溶解時間が 5 分以内のものを (卅), 5—15 分で溶けるものを (廿), 15—30 分で溶けるものを (+), 30 分以上でも残渣が残るものを (一) とした。

吸湿試験 乾燥した秤量びんに試料約 2.0 g を秤取し, この試料を空気中および飽和塩化カルシウム溶液ならびに五酸化二リンを入れたデシケーター中に放置し, 経日的にその重量変化を測定し, 吸湿率を求めた。

陰イオン交換クロマトグラフィーによるポリ, メタおよびウルトラリン酸塩の分析 ポリ, メタおよびウルトラリン酸塩中の種々の重合度のリン酸塩含有率を既報⁷⁾ に従い陰イオン交換クロマトグラフィーにより求めた。なおイオン交換クロマトカラムとしては 64×1.5 cm を使用し, 陰イオン交換樹脂としては Bio-Rad AG1-X8 (塩素型), 100—200 メッシュのものをを用いた。本研究においては長鎖状リン酸塩の溶離時間を短縮する目的で濃度勾配溶離法 (グラジエント法) によるイオン交換クロマトグラフィーを行った。

縮合リン酸塩の加水分解 試料約 1—2 g を秤取し, 蒸留水に溶かして 50 ml とする。その試料溶液について, 室温 (25°C) および 70°C での縮合リン酸塩の加水分解を陰イオン交換クロマトグラフィーで調べた。

結 果 と 考 察

1) 医薬品および食品添加物用ポリ, メタおよびウルトラリン酸塩中のリンの定量

医薬品および食品添加物として市販されている 5 社 8 種類のポリ, メタおよびウルトラリン酸塩について, リンの定量を行った結果を Table I に P_2O_5 濃度 (%) で示す。なお定量値は 3 回の平均値を示す。

ポリ (試料 No. 1) およびメタリン酸ナトリウム (No. 2—4) については, すべて P_2O_5 含有量が 66.9—69.0% であり, ポリリン酸ナトリウムの食品添加物規格⁸⁾ の 53—80% の範囲内にあり問題はないものと考えられる。因みにトリリン酸ナトリウム (P_3) の P_2O_5 含有率は 57.9%, テトラリン酸ナトリウム (P_4) は 60.4%, ペンタリン酸ナトリウム (P_5) は 62.1% およびヘキサリン酸ナトリウム (P_6) は 63.2% である。このことから市販のポリおよびメタリン酸塩中には P_6 以上の長鎖状の縮合リン酸塩および含水素リン酸塩がかなり多量含まれていることがわかる。

TABLE I. Properties of Commercial Poly-, Meta- and Ultraphosphate

Phosphate	Company	No.	Shape	P ₂ O ₅ (%)	pH (1% soln)	Solubility ^{a)}	Hygroscopic ^{b)}
Polyphosphate	A	1	Powder	67.0	6.48	—	—
Metaphosphate	B	2	Powder	66.9	6.63	++	—
	C	3	Powder	69.0	6.67	—	—
		4	Powder	69.0	6.58	—	—
Ultraphosphate	D	5	Flake	71.8	1.90	+++	+
		6	Flake	73.3	1.96	+	++
		7	Powder	73.5	1.93	++	++
	E	8	Powder	76.0	1.81	++	+++

a) Solubility: good (+++)↔bad (—).

b) Hygroscopic: very strong (+++)↔very weak (—).

一方ウルトラリン酸ナトリウムと称して市販されている縮合リン酸塩 (No. 5—8) 中の P₂O₅ 含有率は 71.8—76.0% で、メタリン酸ナトリウムの食品添加物規格⁵⁾ の 65—83% の範囲内にあった。

Table I から明らかなように、ポリおよびメタリン酸塩中の P₂O₅ 含量とウルトラリン酸塩のそれとの間には大きな差があることがわかる。この P₂O₅ 含量の差違がこれらの縮合リン酸塩を医薬品および食品添加物として実際に使用する場合に、添加効果、溶解性、吸湿性または溶液の pH などに大きく影響するものと考えられる。

2) ポリ、メタおよびウルトラリン酸塩の pH

ポリ、メタおよびウルトラリン酸塩の 1% 溶液の pH の測定結果を Table I に示す。Table から明らかなように、ポリおよびメタリン酸塩の pH は約 6.5—6.7 の領域にあるのに対して、ウルトラリン酸塩の pH は約 1.8—2.0 である。この pH の差違は主として縮合リン酸塩中の P₂O₅ 含有率によって支配されている。すなわち P₂O₅ 含有率が高いもの程、pH は低くなる。このことがこれらの縮合リン酸塩を医薬品および食品に使用する場合、変色、味覚および品質の変化に大きく影響する。

3) 溶解試験

蒸留水に対する市販のポリ、メタおよびウルトラリン酸塩の溶解試験を行ったところ、ウルトラリン酸塩の中では試料 No. 5 が攪拌後 5 分以内に完全に溶解した。またウルトラリン酸塩の No. 7, 8 およびメタリン酸塩の No. 2 は、溶解するものの、完全に溶解するまでに約 10—15 分を要した。No. 6 は溶けにくく、蒸留水 100 ml に 5.0 g 溶解するのに約 30 分もかかった。一方 A 社のポリリン酸塩 (No. 1) および C 社のメタリン酸塩 (No. 3 および 4) は約 30—40 分間攪拌溶解しても完全に溶解せず、不溶物が残った。なおこれらの結果を Table I に示す。このような溶解試験においては、粉末の粒子径が大きく影響するが、ここでは一応市販されているものをそのまま使用した。したがって製品の粒子径の差による影響も考えられるが、試料 No. 3 および 4 は 1 時間攪拌しても溶解しにくいことから、これらの試料中にはもともと難溶性の長鎖状縮合リン酸塩が含まれていることがわかる。このように同じメタリン酸塩あるいは同じウルトラリン酸塩でも、水に対する溶解の速さは大きな差があることがわかった。また同じメーカーの製品 (D 社のウルトラリン酸塩 No. 5—7) でもロットの違いにより溶解の速さが大きく違うことがわかる。なおこのような溶解の速さの差違の原因については 5) において詳細に述べる。

4) 吸湿試験

空気中および水蒸気圧を一定に保つ目的で飽和塩化カルシウム溶液の入ったデシケータ (水蒸気圧は 7.4 mm Hg) 中での吸湿試験を行った。その結果を Fig. 1 および 2 に示す。

空気中および飽和塩化カルシウム溶液の入ったデシケータ中のいずれの雰囲気下においても、ウルトラリン酸塩の方がポリおよびメタリン酸塩よりも強い吸湿性を示した。このことは P₂O₅ 含量の多いもの程、吸湿性が強いという従来の考え方⁷⁾ を強く支持している。特に P₂O₅ 含量の大きい試料 No. 8 (P₂O₅ として約 76%) は強い吸湿性があった。またポリおよびメタリン酸塩は空気中および飽和塩化カルシウム溶液の入ったデシケータ中に

放置してもあまり吸湿性はなかった。なおここには示さないが、五酸化二リンの入ったデシケート (乾燥状態) 中では、すべての試料とも吸湿性はなく、むしろわずかながら重量が減少して行く傾向があった。すなわち試料に付着した水分がデシケート中の五酸化二リンにより脱水されることがわかった。以上の吸湿試験の結果をまとめたものを Table I に示す。

5) 陰イオン交換クロマトグラフィー

3)–4) において述べたように、同じポリ、メタあるいはウルトラリン酸塩であっても、水に対する溶解性や吸湿性に大きな差がある。また同じメカの製品でも製造時のロットの違いにより、それらの性質が異なった。この原因を調べる目的で、ポリ、メタおよびウルトラリン酸塩中の種々の重合度のリン酸塩含有率を陰イオン交換クロマトグラフィーにより求めた。一例として B 社のメタリン酸ナトリウム (No. 3) の陰イオン交換クロマトグラフィーの結果を Fig. 3 に示す。なおウンデカリン酸塩 (P_{11}) 以上の鎖状リン酸塩については、1.5 mol/l の塩化ナトリウム溶液を用いて、まとめて $P_{n \geq 11}$ として溶出した。図から明らかなように、B 社のヘキサメタリン酸塩はオルト (P_1)、ピロ (P_2)、トリ (P_3)、テトラ (P_4)、ペンタ (P_5)、ヘキサリン酸塩 (P_6)……の種々の重合度の縮合リン酸塩の混合物であることがわかる。他社の試料も、これとほとんど同じように種々の重合度のリン酸塩の混合物であった。そこで A 社から E 社までのポリ、メタおよびウルトラリン酸塩について、陰イオン交換クロマトグラフィーにより求めた種々の重合度のリン酸塩の含有率を Table II に示す。

このようにポリ、メタあるいはウルトラリン酸塩と称して市販されている縮合リン酸塩は、実際はいろいろな鎖長のリン酸塩の混合物であることがわかる。また同じメタあるいは同じウルトラリン酸塩でも、それらに含まれる種々の鎖長のリン酸塩の含有

Fig. 1. Hygroscopicity of Poly-, Meta- and Ultraphosphate in Air

Fig. 2. Hygroscopicity of Poly-, Meta- and Ultraphosphate in Desiccator with Saturated Calcium Chloride Solution

Fig. 3. Elution Pattern for Commercial Metaphosphate (Sample No. 3)

TABLE II. Anion-exchange Chromatography of Commercial Poly-, Meta- and Ultraphosphate

Phosphate	Company	No.	Phosphate (% as P_2O_5)										
			P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	P_8	P_9	P_{10}	$P_{n \geq 11}$
Poly-phosphate	A	1	0.3	1.3	2.1	3.0	3.6	4.0	4.0	4.2	7.3	7.4	62.8
Meta-phosphate	B	2	1.1	2.5	3.4	4.3	4.9	5.2	5.9	6.0	5.2	10.3	51.2
	C	3	0.3	1.2	2.0	2.7	3.2	3.4	3.5	4.0	8.4	9.6	61.7
		4	0.4	1.0	1.4	1.7	2.0	2.3	2.3	2.8	11.1	11.3	63.7
Ultra-phosphate	D	5	6.4	11.8	8.9	9.2	9.4	8.7	7.8	6.9	6.7	6.0	18.2
		6	3.6	3.1	2.9	4.0	4.4	4.4	4.7	4.6	7.3	7.0	54.0
		7	3.1	4.2	3.7	4.5	5.4	5.1	5.3	5.2	9.3	9.0	45.0
	E	8	6.5	4.8	3.1	4.2	4.8	4.8	5.4	5.8	8.9	8.5	43.2

率はメーカーにより、また同じメーカーでもロットの違いによって、かなり異なった。これは恐らく製造時の加熱温度、加熱時間、加熱雰囲気（水蒸気圧）および冷却の仕方（急冷または徐冷）などがメーカーやロットにより種々異なるためであろうと考えられる。

前述の溶解試験の結果との比較から、この $P_{n \geq 11}$ の含有率の差違がポリ、メタおよびウルトラリン酸塩の溶解の速さに大きく影響していることがわかった。ポリ、メタおよびウルトラリン酸塩のいずれにおいても、 $P_{n \geq 11}$ の縮合リン酸塩含有率が約 55% 以上のものは溶解性が悪かった。特に $P_{n \geq 11}$ の縮合リン酸塩含有率が 60% 以上のものは 45 分間攪拌しても溶解せず、残渣が残り、溶解性が著しく悪かった。一方 $P_{n \geq 11}$ の含有率が 20% 以下のものはかなり溶解性が良かった。

6) 縮合リン酸塩の加水分解

ポリ、メタおよびウルトラリン酸塩の水溶液を調製後直ちに使用した場合と調製後 2—3 ヶ月放置後に使用した場合とでは、食品添加物としての使用効果、すなわち変色防止、タンパク質の解膠作用および分散作用などかなりの違いがあるということをししばしば耳にする。その理由についてはいろいろな事が考えられるが、その中で最も注意を払わなければならないことは、溶液状態で長期間保存した場合の縮合リン酸塩の加水分解であろう。一般に縮合リン酸塩は溶液状態においては、高 pH または低 pH 領域で、かつ 50°C 以上の高い温度で保存した場合には容易に加水分解して、長鎖状の縮合リン酸塩が短鎖状の P_1 , P_2 および P_8 になることが知られている。⁶⁾

そこで本研究においては、市販のポリ、メタおよびウルトラリン酸塩の 1—2 g を蒸留水 50 ml に溶解し、特に溶液の pH を調整せずに室温 (25°C) および 70°C での加水分解を経時的に調べた。その結果を Table III および IV に示す。

Table から明らかなように、一般に長鎖状リン酸塩は時間とともに徐々に加水分解して短鎖状リン酸塩になることがわかる。ところが試料 No. 1 および 3 のような溶解性の悪いもの、すなわち $P_{n \geq 11}$ 以上の長鎖状リン酸塩含有率の大きいポリおよびメタリン酸塩は 21 日後でも $P_{n \geq 11}$ の長鎖状リン酸塩が約 60% も残っており、ウルトラリン酸塩 (No. 6, 8) と比較して、加水分解されにくいことがわかる。この理由としては、溶液の pH が大きく影響しているものと考えられる。すなわちポリ (No. 1) およびメタリン酸塩 (No. 3) の pH は Table I の結果から明らかなように、6.5—6.7 であるのに対して、ウルトラリン酸塩 (No. 6, 8) の pH は 1.8—2.0 であることから、ウルトラリン酸塩の加水分解は速く進行するものと考えられる。

また室温と 70°C の場合とを比較すると、70°C での加水分解は非常に速く、3 日目ではほとんどの試料が P_1 および P_2 になっている。ところが No. 1 および 4 の試料は 70°C で 3 日目でも $P_{n \geq 11}$ 以上の長鎖状リン酸塩の含有率が 37% 以上ある。このように $P_{n \geq 11}$ 以上の長鎖状リン酸塩含有率の大きいポリおよびメタリン酸塩は室温の場合と同様に 70°C においても、加水分解が遅いことがわかる。70°C のような高温でも、このように多量の長鎖状リン酸塩が加水分解されずに存在する理由については現在のところ不明であるが、長鎖状リン酸塩がからまり合って糸まり状の高分子状リン酸塩 (coiled chain phosphate)⁸⁾ を形成し、これが時間とともにほぐれて長鎖

TABLE III. Hydrolysis of Poly-, Meta- and Ultraphosphate

Time (d)	No.	Phosphate (% as P ₂ O ₅)										
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	P ₈	P ₉	P ₁₀	P _{n≥11}
0	1	0.3	1.3	2.1	3.0	3.6	4.0	4.0	4.2	7.3	7.4	62.8
	3	0.3	1.2	2.0	2.7	3.2	3.4	3.5	4.0	8.4	9.6	61.7
	6	3.6	3.1	2.9	4.0	4.4	4.4	4.7	4.6	7.3	7.0	54.0
	8	6.5	4.8	3.1	4.2	4.8	4.8	5.4	5.8	8.9	8.5	43.2
7	1	1.8	1.6	3.0	3.9	4.4	4.3	4.0	3.2	7.8	4.7	61.3
	3	1.6	1.4	2.3	3.2	3.6	4.4	4.4	4.5	5.0	9.9	60.7
	6	18.6	14.1	20.8	12.7	6.6	3.6	1.7	1.1	2.4	2.0	16.4
	8	38.0	6.1	9.7	8.3	6.5	4.5	3.1	2.7	6.1	3.1	11.9
21	1	3.8	2.1	2.8	4.7	4.8	3.9	2.7	2.8	7.0	4.2	61.2
	3	2.0	1.2	2.2	3.0	4.0	3.7	3.7	3.7	4.2	13.3	59.0
	6	40.7	35.1	15.8	2.9	0	0	0	0	0	0	5.5
	8	33.7	25.2	22.5	8.9	2.5	0.6	0	0	0	0	6.6

TABLE IV. Hydrolysis of Poly-, Meta- and Ultraphosphate at 70°C

Time (d)	No.	Phosphate (% as P ₂ O ₅)										
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	P ₈	P ₉	P ₁₀	P _{n≥11}
0	1	0.7	1.6	3.7	3.6	4.1	4.4	4.7	4.8	5.3	14.0	53.1
	4	0.5	1.2	1.6	2.0	2.6	3.0	4.2	5.5	5.8	12.0	61.7
	6	3.9	10.0	3.8	4.8	5.5	5.5	5.9	5.8	5.7	7.5	41.6
	8	8.0	4.5	3.6	4.0	4.7	4.8	5.4	5.6	5.2	9.0	45.2
3	1	34.8	4.9	4.9	3.0	0	0	0	0	0	0	52.4
	4	56.3	1.1	0.5	0.1	0	0	0	0	0	0	37.2
	6	96.0	3.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
	8	100.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

状の分子になるためであろうと考えられる。一方 70°C での溶解直後の結果と室温での溶解直後の結果とを比較すると、当然のことながら、70°C で溶解した時の方が加水分解が速く進んでいることがわかる。

このように溶解時の温度や溶解後の放置時間によって、縮合リン酸塩の加水分解の割合は大きく異なる。したがって実際にポリ、メタおよびウルトラリン酸塩を溶液状態で医薬品や食品に使用する場合には、リン酸塩による金属イオン封鎖作用、変色防止、解膠作用および分散作用などの特性がリン酸塩の加水分解により減少もしくは失われるため、大いに注意を払う必要があると考える。

引用文献

- 1) R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds," Vol. 2, ed. by R. Van Wazer, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, pp. 1601—1653.
- 2) 植田四郎, "無機化学全書, リン," 丸善, 東京, 1965, pp. 357—359, 366—367.
- 3) 小林悦郎, "リン酸塩の化学と利用," 化学工業社, 東京, 1969, pp. 195—215.
- 4) 平田 行, "New Food Industry," Vol. 15, 食品資材研究会, 東京, 1973, pp. 34—46.
- 5) "食品添加物公定書解説書," 第4版, 広川書店, 東京, 1979, pp. 894—901, 922—927.
- 6) 小林正光, "New Food Industry," vol. 15, 食品資材研究会, 東京, 1973, pp. 4—33.
- 7) 津波古充朝, 小山ちぬよ, 松尾恒雄, 本岡 達, 小林正光, 薬誌, **98**, 1349 (1978).
- 8) R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds," Vol. 1, ed. by R. Van Wazer, Interscience Publishers, Inc., New York, 1966, p. 464.