D-アラボアスコルビン酸存在下における L-アスコルビン酸の分解について

(第 3 報¹⁾) 開放条件下における検討²⁾

安茂寿夫, 和志武三徳, 林 英文

大正製薬株式会社研究部³⁾Decomposition of L-Ascorbic Acid in the Presence of D-Araboascorbic Acid. III.¹⁾On Decomposition of L-Ascorbic Acid in the Presence of D-Arabo-
ascorbic Acid under Atmospheric Condition²⁾

TOSHIO ANMO, MITSUNORI WASHITAKE and HIDEFUMI HAYASHI

Research Laboratory of Taisho Pharmaceutical Co., Ltd.³⁾

(Received October 14, 1972)

Decomposition of L-ascorbic acid with and without D-araboascorbic acid in the aqueous solution was studied in atmospheric condition. Experiments were carried out using cylindrical glass vessels.

At each pH, the logarithm of the residual percentage of L-ascorbic acid was found to have a rectilinear correlation with time, and the decomposition rate constant of L-ascorbic acid decreased with increase in the concentration of L-ascorbic acid. Even on varying the liquid height of L-ascorbic acid solution in the same diameter vessels, a rectilinear correlation was also observed between both logarithms of the liquid heights and of the rate constants of L-ascorbic acid in the pH range from 2.4 to 6.0. By extrapolation of the regression lines, the pH-rate profile at the liquid height of 1 mm was obtained. From kinetic studies, it was also found that a complex between undissociated form and monohydrogen ascorbate play some role in a series of decomposition processes under the atmospheric condition as well as under the anaerobic condition. In the case of the same initial concentration of L-ascorbic acid and D-araboascorbic acid, a considerable difference was not recognized between the rate constants of the decomposition of L-ascorbic acid and of D-araboascorbic acid, respectively.

Further, it was recognized that the rate constant of L-ascorbic acid (or D-araboascorbic acid) in the mixture of L-ascorbic acid and D-araboascorbic acid is approximately equal to the rate constant of L-ascorbic acid at the same concentration to the total concentration of both acids. Thus, L-ascorbic acid was stabilized in the presence of D-araboascorbic acid. It can be reasonably concluded that observed stability increase of L-ascorbic acid dose not depend on the *anti*-oxidizing effect (the preferably oxidized) by D-araboascorbic acid, but is merely based on the effect by the increase of the total concentration of both acids.

著者らは前報¹⁾で嫌気条件下における L-アスコルビン酸 (L-AsA) の安定性におよぼす pH の影響ならびにこれに対する D-アラボアスコルビン酸 (D-AAsA) を添加した場合の影響について報告した。

今回、保存条件をかえて大気中の酸素が影響をおよぼす条件下での検討を行なった。すなわち液面の高さ (液量) を種々にかえても空気の接触面積が等しい円筒型のガラス容器に試料溶液をいれ栓をしないで静置保存する条件である。以下、本条件を静置、開放条件と呼ぶことにする。

まず L-AsA について液面の高さと分解速度定数の関係について検討した。ついでその際得られた分解速度定数の pH profile について前報の嫌気条件¹⁾の結果と比較した。さらに D-AAsA を添加した場合のそれらに対す

1) 第 2 報: 安茂寿夫, 和志武三徳, 林 英文, 高橋充子, 薬誌, 91, 444 (1971).

2) 日本薬学会 第 92 年会で発表, 大阪, 1972 年 4 月.

3) Location: 3-chome, Takada, Toshima-ku, Tokyo.

る影響について⁴⁾ 検討した。

これらの結果について報告する。

実 験 の 部

試薬 L-AsA, D-AAsA はいずれもヨウ素法により純度 99.8% 以上のものを、他はすべて試薬特級を用いた。

緩衝液および検討 pH 領域 フタル酸緩衝液を用い pH 2.4—6.0 で検討した。

試料調製法 試料を再蒸留水にとかし、一定濃度のフタル酸水素カリ溶液を加え、0.1 N NaOH または 0.1 N HCl で pH を調整し、最終的に試料濃度 1.0%, 緩衝液濃度 0.05 M になるように再蒸留水で定容した。このようにして調製した試料溶液のイオン強度 (μ) は 0.05—0.20 の範囲にある。過去の報告 (酸化分解, 攪拌下)⁵⁾ によれば、これらのイオン強度範囲ではその影響は認められていないこと、および本実験条件下ではむしろ無機塩を添加すると酸素の溶解量に変化が生ずることが予想されたこと、⁶⁾ 以上の点から、本実験においては改めてイオン強度の補正はしなかった。

保存条件 試料溶液をガラス容器に分注し、恒温恒湿器 (40°, 80%) 中に保存した。経時的に容器をとりだし、残存率 80% までの含量変化を観察した。なお定量は蒸発による定量値への影響をなくするためにその全量を用いた。この際の試料溶液の液面の高さの変化をガラス容器全体の重量の変化から測定したところ調製時の液面の高さに対して 2—3% の減少にとどまったので保存中の液面の高さの変化については無視した。

定量法 保存後の試料についての定量にはヒドラジン法、インドフェノール法、ヨウ素法の 3 方法について比較検討した。その結果 3 方法間にはほとんど差を認めなかったので操作の比較的簡便なヨウ素法に従った。すなわち試料溶液の全量を 2% メタリン酸溶液 40 ml で洗い出し、指示薬として 0.5% 澱粉試薬 3 ml を用い 0.1 N または 0.01 N ヨウ素試液で残存する L-AsA または D-AAsA を定量した。一方、D-AAsA との共存系についてはガスクロマトグラフィー (GLC) 法⁷⁾ に従った。この際分解生成体は定量妨害とならないことをあらかじめ確認した。

Fig. 1. Relationship between Logarithm of the Residual Percentage of L-AsA and Storage Time at 40° under the Atmospheric Condition

—•—: 10 ml of L-AsA solution (pH 3.0) was stored in a cylindrical glass vessel of a 23.2 mm diameter.
 - - -•-: 3 ml of L-AsA solution (pH 6.0) was stored in a cylindrical glass vessel of a 17.0 mm diameter.

結 果 と 考 察

1. 反応次数

L-AsA の分解反応次数について検討した。Fig. 1 から pH を変えた場合にも、保存容器の内径を変えた場合にも残存率の対数と保存時間との間には直線関係が成立し一次分解反応の挙動を示した。しかし L-AsA の濃度をかえると Fig. 1 に示すように直線の傾きが変化し、濃度依存性のあることがわかった。この点については後述する。したがって各 pH における L-AsA の安定性の検討は嫌気分解¹⁾ と同様に濃度 1.0% のときの一次分解速度定数について行なった。

2. 空気接触面積の影響

内径が 23.4, 21.0, 19.8, 17.0 mm のガラス容器を用いて、Table I に示すように液面の高さがほぼ一定になるように試料溶液をいれて検討した。pH 3.0, 4.2, 5.5 での分解速度定数を求めたところこれら内径の影響はほとんど認められないことがわかった。したがって以後の実験は内径 17.0 mm のガラス容器を用いて検討した。

3. 液面の高さと分解速度定数の関係

液面の高さが 8.8, 13.2, 17.6, 22.0, 26.4, 35.2, 44.0 mm に

- 4) W.B. Esselen, J.J. Powers, R. Woodward, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 295 (1945); 石井清文, 高木誠司, 楠木真郎, 西森勝彦, 食品衛生学会誌, 7, 399 (1966).
- 5) a) Y. Ogata, Y. Kosugi, T. Morimoto, *Tetrahedron*, 24, 4057 (1968); *idem, ibid.*, 25, 1055 (1969); b) A. Hanaki, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 17, 1839 (1969); c) S.M. Blang, B. Hajratwala, *J. Pharm. Sci.*, 61, 556 (1972).
- 6) 恩田格三郎, 竹内 寛, 小林 猛, 高橋三博, 化学工学, 36, 1143 (1972).
- 7) 安茂寿夫, 和志武三徳, 林 英文, 山口宏子, 宮野明子, 薬誌, 89, 1308 (1969).

TABLE I. Effect of the Diameter of a Cylindrical Glass Vessel on Decomposition of L-AsA

Diameter (mm)	Volume of sample (ml)	Surface area (mm ²)	Liquid height (mm)	Rate constant $k_{\text{obs.}} \times 10^2$ (hr ⁻¹)		
				pH 3.0	pH 4.2	pH 5.5
23.4	10	430	23.2	0.19	0.37	0.43
21.0	8	346	23.1	0.18	0.35	0.41
19.8	7	308	22.7	0.20	0.38	0.39
17.0	5	227	22.0	0.19	0.37	0.40

TABLE II. Rate Constants of L-AsA at Various Liquid Heights in pH Range from 2.4 to 6.0

pH	Liquid height (mm)	Rate constant,		pH	Liquid height (mm)	Rate constant,	
		$k_{\text{obs.}} \times 10^2$, (hr ⁻¹)	$k_{\text{calcd.}} \times 10^2$, (hr ⁻¹)			$k_{\text{obs.}} \times 10^2$, (hr ⁻¹)	$k_{\text{calcd.}} \times 10^2$, (hr ⁻¹)
2.4	8.8	0.25	0.26	4.0	17.6	0.42	0.44
	13.2	0.21	0.20		22.0	0.33	0.35
	17.6	0.18	0.17		26.4	0.28	0.29
	22.0	0.15	0.15		35.2	0.22	0.22
	30.8	0.12	0.12		44.0	0.18	0.17
2.7	8.8	0.32	0.33	4.5	8.8	1.0 ₄	1.0 ₂
	13.2	0.26	0.25		13.2	0.65	0.65
	17.6	0.21	0.21		17.6	0.47	0.48
	22.0	0.18	0.18		22.0	0.37	0.37
	26.4	0.16	0.16		26.4	0.31	0.31
3.0	35.2	0.13	0.13	5.0	35.2	0.22	0.22
	44.0	0.11	0.11		44.0	0.18	0.18
	8.8	0.37	0.39		8.8	1.0 ₈	1.0 ₆
	13.2	0.32	0.30		13.2	0.71	0.71
	17.6	0.25	0.24		17.6	0.52	0.54
3.1	22.0	0.19	0.20	5.5	22.0	0.43	0.43
	30.8	0.17	0.16		26.4	0.36	0.36
	44.0	0.12	0.12		35.2	0.28	0.27
	8.8	0.43	0.44		44.0	0.22	0.22
	13.2	0.33	0.32		8.8	1.0 ₄	1.0 ₁
3.5	17.6	0.26	0.26	6.0	13.2	0.65	0.67
	22.0	0.22	0.22		17.6	0.50	0.50
	26.4	0.19	0.19		22.0	0.40	0.40
	35.2	0.15	0.15		26.4	0.33	0.33
	44.0	0.13	0.13		35.2	0.25	0.25
4.0	8.8	0.56	0.57		44.0	0.20	0.20
	13.2	0.44	0.41		8.8	1.1 ₇	1.1 ₆
	17.6	0.32	0.33		13.2	0.73	0.75
	22.0	0.27	0.28		17.6	0.56	0.58
	26.4	0.24	0.24		22.0	0.46	0.47
	35.2	0.19	0.19		26.4	0.38	0.40
	44.0	0.16	0.16		35.2	0.29	0.30
	8.8	0.86	0.90		44.0	0.27	0.25
	13.2	0.70	0.60				

おける分解速度定数を pH 2.4 から pH 6.0 までについて求め Table II に示した。

Table II からいづれの pH においても液面の高さが増すにつれて分解速度定数は小さくなる。しかしこれらの値は同一 pH および試料濃度の嫌気条件下での結果¹⁾と比較すると著しく大きい。例えば pH 3.0 でもっと

も分解が遅い液面の高さ 44.0mm でも $0.12 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$ であるのに同一 pH の嫌気条件下での値は $0.018 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$ ($4.2 \times 10^{-3} \text{ day}^{-1}$)¹⁾ である。

このように静置、開放条件下では分解速度は液面の高さにより異なることがわかった。これは大気中から溶解する酸素の影響によるものと思われる。

そこで液面の高さ (l) と分解速度定数 ($k_{\text{obs.}}$) との関係について検討した。その結果、分解速度定数の対数と液面の高さの対数とは直線関係を示し、Eq. 1 がよくあてはまることがわかった。

$$\log k_{\text{obs.}} = \log a - n \log l$$

Eq. 1

a : 定数

n : 定数

すなわち、Table II の値を Eq. 1 に代入して最小二乗法により回帰直線を得、この回帰直線から各液面の高さにおける計算値 ($k_{\text{calcd.}}$) を求めたところ Fig. 2, Table II に示すように実測値と計算値はよく一致した。

Fig. 2. Relationship between Logarithm of the Liquid Height and that of Rate Constant of Decomposition of L-AsA

Fig. 2 から各 pH での回帰直線の傾き (n) を求め Table III に示した。この傾き (n) は Eq. 1 から分解速度定数と液面の高さの関係を示すパラメーターであり、この値が Table III に示すように pH が高くなるにつれて大きくなることは L-AsA の分解は pH が高くなるにつれて液面の高さによる影響を強くうけることを示している。

4. 安定性におよぼす pH の影響と動力学的検討

L-AsA の分解に関しては Higuchi,⁸⁾ Martell,⁹⁾ Hana-ki,^{5b)} Rogers,¹⁰⁾ Ogata,^{5a)} Blang^{5c)} らの動力学的な報告がある。この中で Higuchi,⁸⁾ Rogers,¹⁰⁾ Blang^{5c)} らは L-AsA の非解離型 (A) とアニオン型 (A⁻) が A·A⁻ の complex を生成するとして考察を行なっている。著者らは前報の嫌気分解の検討で 96°⁸⁾ で認められる pH 4 付近の分解速度定数の pH profile における極大点が保存温度を低くすると認められなくなる現象¹¹⁾ について

Higuchi⁸⁾ らが示した速度式をもとに検討し、40°, 50° のように保存温度を低くした場合にもやはり A·A⁻ の complex が分解に関与していることを認めた。

そこで今回の静置、開放条件下においても A·A⁻ の complex が分解にどのように関与しているかを検討することにした。まず Fig. 2 の回帰直線を液面の高さ無限小に外挿すると分解速度定数は無限大となり pH の影響は認められなくなる。著者らは pH の安定性におよぼす影響に関しては回帰直線の y 軸切片の値、すなわち液面の高さ 1 mm (液量 0.0048ml) での分解速度定数 (k_0) を用いて検討することにし、各 pH における k_0 を求めた。結果を Table III に示した。

L-AsA の静置、開放条件下での分解は reaction 1—6 で示される¹⁾ 嫌気分解のほか reaction 1'—6' が関与していると考えられる。

8) P. Finholt, P.B. Paulssen, T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **52**, 948 (1963).

9) M.M. Taquikhan, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4176 (1967).

10) A.R. Rogers, T.A. Yacomini, *J. Pharm. Pharmacol.*, **23**, 218 (1971).

11) 大谷省治, 薬剤学, **23**, 138 (1963); 山本隆一, 山本恵津子, 薬剤学, **24**, 309 (1964).

液面の高さ 1 mm では酸素濃度はつねに一定とみなし (すなわち $k'_{1-6} \times [\text{O}_2] = \text{一定とみなす}$), また reaction 1—6 は reaction 1'—6' に比して小さいとして無視すると, pH 2.4—6.0 の検討した領域では嫌気分解の場合とみかけ上同一速度式である Eq. 2 および Eq. 3 で表わすことができる.

すなわち $\text{pH} < \text{p}K_1$ では

$$k_0 = \frac{k_2'[\text{H}^+] + (k_3' + k_5')K_1}{[\text{H}^+] + K_1} + \frac{k_4'K_1[\text{H}^+]A_T}{([\text{H}^+] + K_1)^2} \quad \text{Eq. 2}$$

$\text{pH} > \text{p}K_1$ では

$$k_0 = \frac{(k_2' + k_3')[\text{H}^+] + k_5'K_1}{[\text{H}^+] + K_1} + \frac{k_4'K_1[\text{H}^+]A_T}{([\text{H}^+] + K_1)^2} \quad \text{Eq. 3}$$

ここで A_T は L-AsA の濃度を, K_1 は解離定数 (9.55×10^{-5} , 40°)¹⁾ を示す.

また Eq. 2 は $[\text{H}^+] \gg K_1$ では Eq. 4 で示される.

$$k_0 = k_2' + \frac{(k_3' + k_5')K_1 + k_4'K_1A_T}{[\text{H}^+]} \quad \text{Eq. 4}$$

Eq. 4 から k_0 と $1/[\text{H}^+]$ とは直線関係にあり切片から k_2' を求めることができる. そこで Table III の pH 2.4, 2.7, 3.0, 3.1 の結果を Eq. 4 を用いてプロットすると, Fig. 3, に示すような良好な直線関係が得られた. 切片から $k_2' 0.0070 \text{ hr}^{-1}$ を得た.

つぎに k_2' と pH 3.5—6.0 の k_0 を Eq. 2 Eq. 3 に代入すると k_3', k_4', k_5' を未知数とする 6 個の観測方程式が得られる. これを最小二乗法¹²⁾ により解き k_3', k_4', k_5' を得た. 結果を Table IV に示した. また $k_2', k_3',$

TABLE III. Slopes of the Regression Lines, and Rate Constants at the Liquid Height of 1 mm

pH	Slope $n^a)$	Rate constant, $k_0^b) \times 10^3, (\text{hr}^{-1})$	Rate constant, $k_{0, \text{calcd.}}^c) \times 10^3, (\text{hr}^{-1})$
2.4	0.59	0.94	1.0 ₁
2.7	0.67	1.4 ₃	1.3 ₂
3.0	0.72	1.8 ₇	1.9 ₄
3.1	0.76	2.2 ₉	2.2 ₇
3.5	0.80	3.2 ₃	4.7 ₈
4.0	1.0 ₃	8.4 ₆	8.5 ₂
4.5	1.0 ₉	11.0	9.2 ₃
5.0	0.98	8.8 ₆	9.1 ₃
5.5	1.0 ₁	9.1 ₇	9.0 ₈
6.0	0.93	8.2 ₈	9.0 ₃

a) n : The slope of the regression line obtained by substituting the data in Table II into Eq. 1.

b) k_0 : The calculated rate constant at the liquid height of 1 mm obtained by extrapolation from the regression line of Fig. 2.

c) $k_{0, \text{calcd.}}$: The theoretical rate constant at the liquid height of 1 mm obtained by substituting $k_2', k_3', k_4',$ and k_5' into Eq. 2, 3 and 4.

12) 鮫島実三郎, “物理化学実験法,” 裳華房, 1961, p. 11.

TABLE IV. Comparison of Kinetical Rate Constants under the Atmospheric Condition and under the Anaerobic Condition

Kinetical rate constants under the atmospheric condition (I)		Kinetical rate constants under the anaerobic condition (II)		Ratio of I to II
k'_2	0.0070 (hr ⁻¹)	$k_2^{(a)}$	0.00017 (hr ⁻¹)	41
k'_3	0.048 (hr ⁻¹)	$k_3^{(a)}$	0.000096 (hr ⁻¹)	500
k'_4	1.0 ₃ (hr ⁻¹ M ⁻¹)	$k_4^{(a)}$	0.00088 (hr ⁻¹ M ⁻¹)	1200
k'_5	0.090 (hr ⁻¹)	$k_5^{(a)}$	0.000017 (hr ⁻¹)	5300

^{a)} See reference 1). Fig. 3. Dependence of the Rate Constant (k_0) on the Reciprocal Hydrogen Ion Concentration in the pH Range from 2.4 to 3.1

Fig. 4. pH Rate Profile

—: The line shows the theoretical curve at the liquid height of 1 mm calculated by substituting k'_2 , k'_3 , k'_4 , and k'_5 into Eq. 2, 3 and 4.
 •: The plots show the calculated rate constants at the liquid height of 1 mm obtained by extrapolation from the regression lines of Fig. 2.

k'_4 , k'_5 を Eq. 2, 3, 4 に代入して得た計算値 ($k_{0, \text{calcd.}}$) を Table III に併記した。

以上から静置、開放条件下においても $A \cdot A^-$ の complex が分解に関与し reaction 1'—6' が適用できることがわかった。log k_0 と pH の関係を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 から L-AsA の pH と安定性との関係は pH の上昇につれて不安定となり pH 4 付近でピークとなり、以後 pH 6 まであまり変化はみられない。この結果は pH 4 から pH の上昇につれて著しく安定となる嫌気条件下²⁾での結果と相異なる。この相異点を明らかにするために上記の k'_2 , k'_3 , k'_4 , k'_5 とこれらの値に対応する嫌気条件下での k_2 , k_3 , k_4 , k_5 との比を求めた。結果は Table IV に示すようにその比はイオン種により異なる。したがって分解速度定数の pH profile が嫌気条件の場合と異なるのは各イオン種の反応性が保存条件により異なることにもとづいている。とくに A^- の分解を示す k'_5 と k_5 の比は他に比して著しく大きいことから A^- は酸素の影響を強くうけることが示唆された。

従来、L-AsA の酸化分解における分解速度定数は初濃度により変化し、初濃度が増すにつれて小さくなることが報告されている⁹⁾しかしその理由については十分には明らかにされていない。本実験条件下においても、Table V, Fig. 5 に示すように同様なことが観察された。

この点に関して考察してみると、Fig. 5 より液面の高さと分解速度定数とは初濃度にかかわらずつねに Eq. 1 に示される直線関係が成立し、その際の各初濃度での回帰直線は外挿しても一点に収束する傾向にはなく、むしろ parallel な関係が観察された。そこで各初濃度での回帰直線の傾き (n) を求めて Table V に併記した。上記の関係から、各初濃度での回帰直線を液面の高さ 1 mm に外挿したときの分解速度定数は Table V に示すよう

TABLE V. Rate Constants at Various Concentration of L-AsA at pH 3.1 and 6.0

pH	Concn. (%)	Liquid height (mm)	$k_{\text{obs.}} \times 10^2$ (hr ⁻¹)	n^a	pH	Concn. (%)	Liquid height (mm)	$k_{\text{obs.}} \times 10^2$ (hr ⁻¹)	n^a
3.1	0.5	1.0	3.1 ₃ ^{b)}	0.73	6.0	0.5	1.0	17.6 ₆ ^{b)}	0.99
		13.2	0.44				13.2	1.3 ₆	
		17.6	0.45				26.4	0.69	
		26.4	0.27				35.2	0.52	
		44.0	0.20				44.0	0.41	
	1.0	1.0	2.3 ₀ ^{b)}	0.76		1.0	1.0	8.2 ₈ ^{b)}	0.93
		8.8	0.43				8.8	1.1 ₇	
		13.2	0.33				13.2	0.73	
		17.6	0.26				17.6	0.56	
		22.0	0.22				22.0	0.46	
		26.4	0.19				26.4	0.38	
		35.2	0.15				35.2	0.29	
		44.0	0.13				44.0	0.27	
	2.0	1.0	1.4 ₄ ^{b)}	0.73		2.0	1.0	4.2 ₁ ^{b)}	0.92
		8.8	0.27				8.8	0.57	
		13.2	0.23				13.2	0.39	
		17.6	0.19				17.6	0.30	
		22.0	0.15				22.0	0.25	
		26.4	0.13				26.4	0.20	
		35.2	0.10				35.2	0.16	
		44.0	0.092				44.0	0.13	
	4.0	1.0	0.67 ^{b)}	0.64		4.0	1.0	3.7 ₃ ^{b)}	0.96
		8.8	0.17				8.8	0.47	
		13.2	0.12				13.2	0.32	
		17.6	0.11				17.6	0.23	
			22.0		0.20				

a) n : the slope of the regression lines at each concentration of L-AsA

b) These values show the calculated rate constants at the liquid height of 1 mm which are obtained by extrapolation from the regression lines of Fig. 5.

に初濃度が変化することにより著しく異なることになる。このことは液面の高さ 1 mm でも酸素濃度は L-AsA の濃度に比して十分でないことを示唆している。したがって本実験条件下では、前述のようにみかけ上は一次分解反応挙動を示すが、L-AsA の濃度に比して酸素の溶解が十分でないためにつねに初濃度依存性が生ずるものと考ええる。

5. 共存系での検討

つぎに D-AAAs が存在した場合の L-AsA の分解挙動について検討した。試料濃度は L-AsA 1.0% と D-AAAs 1.0% からなる総濃度 2.0% の共存系と各単独の 1.0%, 2.0% の場合、さらにそれぞれ 10 倍に希釈した場合について検討した。結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 から D-AAAs も残存率の対数と保存時間とは直線関係を示し一次分解挙動を示した。また L-AsA と同様に濃度依存性が認められた。pH 3.0, 6.0 の単独系および共存系での一次分解速度定数を求め Table VI に示した。

Fig. 5. Effect of Varying Concentration of L-AsA at pH 3.1 and 6.0

1: 0.5% L-AsA 2: 1.0% L-AsA 3: 2.0% L-AsA 4: 4.0% L-AsA

Fig. 6. Relationship between Logarithm of the Residual Percentage of L-AsA (or D-AAAs) in the Mixture of L-AsA and D-AAAs and Storage Time, at pH 3.0 and 6.0, at the Liquid Height of 26.4 mm

concentration;

- 1: 2.0% D-AAAs
 2: D-AAAs in the mixture of 1.0% L-AsA and 1.0% D-AAAs
 3: L-AsA in the mixture of 1.0% L-AsA and 1.0% D-AAAs
 4: 2.0% L-AsA
 5: 1.0% D-AAAs
 6: 1.0% L-AsA
 a: 0.2% L-AsA
 b: L-AsA in the mixture of 0.1% L-AsA and 0.1% D-AAAs
 c: D-AAAs in the mixture of 0.1% L-AsA and 0.1% D-AAAs
 d: 0.2% D-AAAs
 e: 0.1% L-AsA
 f: 0.2% D-AAAs

Fig. 7. Gas Chromatogram of Trimethylsilyl Derivatives (TMS deriv.) of L-AsA (or D-AAAs) in the Mixture of 1.0% L-AsA and 1.0% D-AAAs at pH 5.5, at the Liquid Height of 26.4 mm under the Atmospheric Condition

materials;

- 1: β -naphthol TMS deriv. (internal standard)
 2: L-AsA TMS deriv.
 3: D-AAAs TMS deriv.

storage time;

- : 0 hr
 — : 40 hr
 - - - : 88 hr
 - x - : 232 hr

column condition; See reference 1), 10).

TABLE VI. Comparison of Rate Constants of L-AsA (or D-AAAs) in the Mixture of L-AsA and D-AAAs with Those of L-AsA alone (or D-AAAs alone) at pH 3.0 and 6.0, at the Liquid Height of 26.4 mm

Compound	Concentration	Rate constant $k_{obs.} \times 10^3$	
		pH 3.0	pH 6.0
L-AsA	1.0	0.18	0.38
	2.0	0.13	0.20
	Mix. ^{a)}	0.18 ^{b)}	0.22 ^{b)}
D-AAAs	1.0	0.15	0.33
	2.0	0.19	0.23
	Mix. ^{a)}	0.18 ^{c)}	0.22 ^{c)}
L-AsA	0.1	1.3 ₆	2.5 ₄
	0.2	0.75	1.1 ₁
	Mix. ^{a)}	0.76 ^{b)}	10.8 ^{b)}
D-AAAs	0.1	1.4 ₆	2.8 ₆
	0.2	0.76	1.1 ₂
	Mix. ^{a)}	0.75 ^{c)}	1.1 ₀ ^{c)}

a) Mix.: the mixture of 1.0% L-AsA and 1.0% D-AAAs (or 0.1% L-AsA and 0.1% D-AAAs)

b) These values show the rate constants of L-AsA in the mixture.

c) These values show the rate constant of D-AAAs in the mixture.

TABLE VII. Comparison of Rate Constants of L-AsA (or D-AAAs) in the Mixture of L-AsA and D-AAAs with Those of L-AsA alone (or D-AAAs alone) at Various pH Values

pH	Rate constant, $k_{\text{obs.}} \times 10^2 \text{ (hr}^{-1}\text{)}$					
	L-AsA (%)			D-AAAs (%)		
	1.0	2.0	Mix. ^{a)}	1.0	2.0	Mix. ^{a)}
2.5 ^{b)}	0.19	0.13	0.16 ^{c)}	0.21	0.16	0.16 ^{d)}
3.0 ^{b)}	0.25	0.16	0.17 ^{c)}	0.25	0.20	0.18 ^{d)}
3.5 ^{b)}	0.32	0.19	0.20 ^{c)}	0.29	0.23	0.21 ^{d)}
4.0 ^{e)}	0.28	0.22	0.23 ^{c)}	0.28	0.24	0.23 ^{d)}
4.5 ^{e)}	0.31	0.23	0.22 ^{c)}	0.30	0.23	0.22 ^{d)}
5.0 ^{e)}	0.36	0.22	0.21 ^{c)}	0.30	0.20	0.21 ^{d)}
5.5 ^{e)}	0.33	0.22	0.22 ^{c)}	0.28	0.21	0.22 ^{d)}
6.0 ^{e)}	0.38	0.20	0.22 ^{c)}	0.33	0.23	0.22 ^{d)}

a) Mix.: the mixture of 1.0% L-AsA and 1.0% D-AAAs

b) At these pH values, experiments were carried out at the liquid height of 17.6 mm.

c) These values show the rate constant of L-AsA in the mixture.

d) These values show the rate constant of D-AAAs in the mixture.

e) At these pH values, experiments were carried out at the liquid height of 26.4 mm.

Table VI より単独系について L-AsA と D-AAAs の分解速度定数を濃度が同じところで比較すると両者はほとんど差がない。しかし L-AsA 2.0% と D-AAAs 1.0% というように濃度が異なるところで比較すると著しく差があり、つねに濃度の高いほうが安定である。

一方、共存系では分解速度定数は L-AsA と D-AAAs の総濃度に依存した。すなわち総濃度 2.0% の共存系の L-AsA (または D-AAAs) の分解速度定数は単独の L-AsA 2.0% (または D-AAAs 2.0%) にはほぼ等しい。したがって総濃度 2.0% の共存系の L-AsA は単独の 1.0% と比較すれば安定化されているといえる。同様な傾向が L-AsA 0.1% と D-AAAs 0.1% とからなる総濃度 0.2% の共存系の場合にも、また pH をかえた場合にも認められた (Fig. 6, Table VI, Table VII)。

以上から静置、開放条件下で観察される L-AsA に対する D-AAAs の安定化効果は D-AAAs を加えたことによる濃度の増加にもとづく効果にすぎないことがわかった。

なお総濃度 2.0% の共存系を長時間保存した場合の経時的なガスクロマトグラムを Fig. 7 に示した。

また前報で L-AsA が $A \cdot A^-$ の complex を生成する pH 4 付近で L-AsA の分解が D-AAAs により促進される現象を認めた。この現象について著者らは L-AsA と D-AAAs の相互の complex である $A \cdot D^-$ および $D \cdot A^-$ の生成を推定した。(D⁻ は D-AAAs のアニオン型を、D は非解離型を示す)。今回の静置、開放条件においては上述のように L-AsA と D-AAAs の間には分解速度の差はほとんどなく濃度の影響のみが著しく認められるため $A \cdot D^-$ および $D \cdot A^-$ の complex の生成を示唆するような現象は認めることはできなかった。

謝辞 本研究において終始御鞭撻を賜った田中一郎研究部長ならびに実験の一部を担当された加納久美子氏に感謝いたします。