フ ィ チ ン 酸 に つ い て

木 村 午 朗*

Review on the Phytic Acid.

Gorō KIMURA*

I. 緒 言

フィチン酸はミオーイノシトールのヘキサリン酸エステル¹⁾のことで、植物界に多く存在する有機リン酸化化合物である。フィチン酸は古くから知られている物質であるが、性状、化学構造、生合成経路などは明白に証明されていない。Anderson の式²⁾ $C_6H_{18}O_{24}P_6$ が最も多く用いられているが、Neuberg の式³⁾ $C_6H_{24}O_{27}P_6$ を支持する研究者も多い。

著者は米ヌカがわが国およびアジアの特産資源であることに注目し、この米ヌカを原料とした合理的な総合利用の化学工業を独自の新しい形態として確立させたい念願の下に、多年研究を継続してきた。この構想の全ボウが企業化される時期も近年中に可能でなかろうかと考えている。第一着眼として米ヌカ油の研究と同時に、独自の分析法を確立してフィチンおよびフィチン酸の含量を本邦各地の約 200 点の米ヌカについて検討した結果、フィチン含量は 9.5~14.5% であることを確認した。この量はほぼ灰分量に匹敵し、フィチン中のイノシトール含量は 20% であり、米ヌカはフィチン、フィチン酸、ミオーイノシトールの最適原料であることが判明した。また米ヌカ中の全リンの 80~90%、全 (マグネシウム + カルシウム) の 75~90% がフィチン体として結合していることを認めた。著者の方法¹⁾ による米ヌカを原料とするミオーイノシトールの製造は 1961 年より開始せられ現在 8t/M 生産し、約半量が欧米に輸出されている。総合ビタミン剤、肝臓強化剤、抹梢血管拡張剤としての

イノシトールヘキサニコチネート、飼料および養魚餌料添加剤として使用されている。フィチン酸はトウモロコシを原料としてアメリカの Staley 社、Michigan Chemical 社で一時生産されていたが、現在は中断している。著者らは米ヌカよりのフィチン酸の独自の製法^{2,3)} を確立し、従来からフィチン酸の性状および開発研究を実施してきた。著者らの実測値および文献値によれば、フィチン酸は EDTA 以上の金属キレート化作用を有し、金属防蝕作用、除金属作用、抗酸化作用、罐詰のストライト生成防止作用など興味のある性状を有することが見出されている。フィチン酸の生化学的意味、製法、化学構造、性状および用途などについて解説する。

II. フィチン酸の分布

1. 植物界における分布 フィチン酸は遊離状態で存在することはほとんどなく、カルシウム、マグネシウムときとしてカリウムの混合結合塩 (フィチン Phytin) として植物界に広く分布している。フィチンは植物界ではでん粉、脂肪と同様に広く分布し、特に種子、穀類に多く含有されている。種子のフィチン含量と、その種子がでん粉あるいは脂肪を多く含有するか否かとは直接関係がないようである。種子の中心部には少量しか存在しない。穀類では糊粉粒をもつ細胞と子葉盤とに多く存在し、穀粉の精製度を増加するにしたがって穀粉中のフィチン含量も比例的に増加する。玄米ではフィチンはヌカ層に多く存在する。一般に植物の球根部には相当量存在するが、葉、茎、花粉には存在しないか、存在しても微量である。穀類、種子中のフィチン含量を表 1 に示す。著者が北海道から九州までの本邦産の米ヌカ約 200 点について実測した米ヌカ中のフィチン含量は 9.5~14.5% で、これはほぼ灰分量に匹敵する量で、本邦産の米ヌカ

* 東洋高圧工業株式会社中央研究所 (横浜市戸塚区金田町)

* Central Research Laboratory, Toyo Koatsu Industries Inc., (Kuden-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Japan)

はフィチン酸、ミオイノシトールの最適原料であることが確認された。東南アジア地区の米ヌカ中のフィチン含量は約3~6%である。穀類、種子フィチン中のリン、カルシウム、マグネシウムの含有率についての代表例を表2に示した。リンは18~20%でほぼ一定であるが、カルシウム、マグネシウムの結合割合は同一種でも品種産地、調製法によりかなり異なっているのが実態である。

穀類、種子中のフィチン体は比較的酵素に抵抗力を有し、イノシトールを核としてリン、金属原子の貯蔵物質であり、またリン酸エステル結合を有しているから一つのエネルギー源となっているもので、発芽時および初期成育時にフィチン酸が次第に消失し、遊離したリン酸が核蛋白の合成に使用されるなど、エネルギー代謝の重要な役割をなすと考えられている。植物界ではミオイノシトールはフィチン酸以外にモノあるいはジリン酸のリン脂質として存在している。植物には pinitol, viburnitol, quercitol, quebrachitol などの多くの環状多価アルコールが存在しているが、フィチン酸のように、これら多価アルコールの多リン酸エステルは植物界に発見されていない。細胞内ではミオイノシトールは比較的簡単にリン酸化されているにもかかわらず、他の環状多価アルコールではリン酸化されないのはなぜか簡単には説明できないが、中間代謝の問題として非常に興味ある事実と考える。著者らの経験ではミオイノシトールの化学的合成法による各種リン酸エステル化はむづかしく収

率よく合成することは困難であった。高等植物体内におけるフィチン酸の合成はミオイノシトールが直接リン酸化されて生成するものではなく、グルコースなど鎖状物質にリン酸が結合し、この先駆物質が閉鎖してフィチン酸が生成すると考え、実験的に一部証明されつつあるが、植物体内におけるフィチン酸の生合成経路はまだ明白になっていないようである。

表2 穀類フィチン中の各原子の含有率 (wt%)⁷⁾

穀 粒 の 種 類	P	Ca	Mg
米 ヌ カ	19.5	2.20	11.22
落 花 生	14.6	6.93	6.27
大 豆	18.0	9.53	6.15
ナ タ ネ	17.6	9.61	6.72
ゴ	18.1	2.83	9.78
カ カ オ	18.6	8.62	7.53
ヒ マ ワ リ	18.0	7.78	7.11
トウモロコシ	20.0	2.33	9.70

2. 動物界における分布 フィチン酸の動物界における存在の証明は例外的にしか認められていない。Rapoport⁸⁾ はヒナの赤血球中にフィチン酸の存在を認め、その後、同氏⁹⁾ は12種の鳥類の赤血球 100cc 当りフィチン酸Pは 49~87mg 含有していることを示した。大島ら¹⁰⁾ はヒナの赤血球 100cc 中のフィチン酸P濃度はふか期で 24.6mg、ふか後の三週間に急速に上昇し 70.5 mg を示し、その後の 10~15 週間は僅少の増加率で、成熟期には 76.1mg に達し、この急速な増加はフィチン酸含量の低い胎児型の赤血球とフィチン酸含量の高い成熟期の赤血球と置換されるためで、成熟期の赤血球は骨髓中で生成し、胎児型赤血球はフィチン酸含量の少い卵黄囊中で生成するためと考えている。ヒナ3週間目の血漿中の遊離イノシトールの平均濃度 5mg/100cc は人間血漿中の遊離濃度¹¹⁾の少なくとも5倍と報告している。鳥類赤血球中におけるフィチン酸の生理機能は不明である。フィチン酸はヒナ以外にウミガメの血液中⁹⁾ にも僅少発見されているが、魚類、両棲類、哺乳動物、爬虫類の血液中には存在しないといわれる。

III. フィチンの製法

穀類などの植物に含有するフィチンの抽出は一般に溶剤として無機、有機酸の希薄水溶液を用いる。これはフィチンがアルコール、エーテル、アセトン、ベンゼンなどの有機溶剤に不溶で、酸に常温で容易に溶解する性質による。抽出したフィチンの沈殿分別法には有機溶剤の添加法、塩化鉄、硫酸マンガンなどの水溶性重金属塩の添加法、水溶性アルカリ土類金属塩およびアルカリの添

表1 穀類、種子中のフィチン含量

種 類 名	フィチン含量 wt%	測 定 者
玄 米	1.03~1.17	Sarma ²⁾
胚 芽 米	0.9 ~1.0	"
小 麦	0.6 ~0.7	Courtois ら ³⁾
大 麦	1.3 ~1.6	"
カ ラ ス 麦	1.04~1.3	"
トウモロコシ	1.31~1.5	"
ヒ マ シ	1.98~2.5	"
硬 小 麦	0.9	"
軟 小 麦	0.8	"
大 根 種 子	0.3 ~0.5	"
白 カ ラ シ	1.8 ~2.2	"
落 花 生	3.2	Bolly ら ⁴⁾
大 豆	3.6	"
ヒ マ シ	5.9	"
ア マ 種 子	5.9 ~6.4	"
タ バ コ 種 子	3~4	Shmuk ら ⁵⁾
コ コ ア	2.23	Arbeng ら ⁶⁾
小 麦 ヌ カ	2~5	"
米 ヌ カ	9.5 ~14.5	木 村 ¹⁾

加法に大別することができる。抽出工程においては酸性液に塩基性蛋白、糖類その他の組織成分が溶解し、沈殿フィチン中に不純物として混入しやすい。一般にフィチンはコロイド状の沈降物であるから不純物が混入しやすいゆえ、原料の種類により溶剤の選択、最適抽出条件、最適沈殿法などの決定が必要である。米ヌカ、小麦ヌカ、トウモロコシを原料とした場合の製法について例記する。

i. アルコール添加沈殿法 鈴木法¹²⁾によると新鮮な米ヌカをエーテルで脱脂し、95%エタノールで煮沸処理2回後、風乾物を10倍量の0.2%塩酸水溶液で抽出し、この抽出液に同量の95%エタノールを加えて沈殿を生成させ、再結1回、アルコール、エーテルで洗浄してフィチン収量7~8wt%，成分はP, 23.5%；Mg, 17.5%；Ca, 5.2%；K および Na, 微量、同様な操作により小麦ヌカを処理しフィチン収量は約2wt%である。

ii. 重金属塩としての分別法 Schopmeyer ら¹³⁾の方法は Corn steep liquor (トウモロコシの0.1~0.25%亜硫酸浸出液)にカセイソーダ、塩化カルシウムあるいは水酸化カルシウムを使用し pH 6~6.5 にて得られた沈殿をロ別し、再び希酸に溶解しこれをアルカリにて pH 2.2~3.3 に保持後、塩化鉄、硫酸鉄の水溶液を添加することによりフィチン酸鉄の沈殿を得た。同様に Otolski¹⁴⁾はフィチン酸ナトリウムを経由してフィチン酸ビスマス、銅、マンガン塩を調製した。

iii. アルカリ土類金属塩としての分別法 Contardi¹⁵⁾の方法は新鮮な米ヌカを0.2~0.3%塩酸水溶液にて圧搾抽出した液を煮沸し、これに酸化マグネシウムを添加中和して沈殿を得る。これを塩酸水溶液で処理し、溶解部と不溶部に分離する。このロ液にさらに酸化マグネシウムを添加してフィチン酸マグネシウム (P 14.4%，水分 16.9%，灰分 71.7%，収量約9%)を得た。小幡¹⁶⁾は同様にエーテル脱脂米ヌカを10倍量の0.2%塩酸水溶液で抽出し、直接消石灰で中和、さらに塩化カルシウムを添加して沈殿(水分 11.4%，無水物に対し P 12.5%収量 9.7%)を得た。奥村¹⁷⁾は Corn steep liquor をカセイソーダで中和し、これに塩化カルシウムを添加してフィチン酸カルシウムを得た。Jørgensen¹⁸⁾はフィチン酸の水溶液にカセイソーダと塩化カルシウムを添加し、炭酸ガスを除去した空気を吹き込みながらはげしくかきまぜ、pH 2.75~8.31 に保持しフィチン酸カルシウム ($C_6H_8O_{24}P_6Ca_3$) を得た。また彼は¹⁸⁾フィチン酸ナトリウムの pH 1 の水溶液からフィチン酸バリウム [$C_6H_{12}O_{24}P_6Ba_3$ (Ba 38.6%)] を調製した。pH 2 以上から調製した場合、また pH 2 以上で再結晶するとバリウム

含量は増加するという。Vincent¹⁹⁾は弱酸のカルシウム塩たとえば酢酸カルシウムを使用することによりフィチン酸カルシウム塩を調製した。

iv. アルカリを添加する方法 黒野²⁰⁾は米ヌカを希硫酸水溶液で抽出し、この抽出液を炭酸カリウムで中和しフィチンのコロイド状沈殿を陰極に集合させ綿布上にて水洗、圧搾、乾燥した。また松本²¹⁾は米ヌカの希酸抽出液をカセイカリにて pH 6.5 に保持して沈殿させ、再沈1回後、アルコール、エーテルで洗浄した。Bellon²²⁾は脱脂ヒマワリ種子粕の希酸抽出液アルカリで pH 6.6~6.7 に中和してフィチン酸カルシウム、マグネシウム塩を得た。著者²³⁾は脱脂米ヌカを原料とし、フィチンを好収率で得るため溶剤の種類、倍率、抽出温度および沈殿剤の種類、濃度などの影響について詳細に検討した。すなわちフィチンの分析法を改良し、本邦各地の約200点の米ヌカフィチンの組成について詳細に検

図1 米ヌカフィチンの構造と抽出分別の原理

(注) HA は無機酸、有機酸、HCl or H_2SO_4 の場合 KA は KCl or K_2SO_4 となる。BOH はアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物あるいは水酸化アンモニウムで、陽イオン1価の場合はBは2個、2価の場合は1個結合する。

討した結果、フィチン含量 9.5~14.5%で、この量は従来から発表されている米ヌカ中の灰分量に匹敵し、米ヌカ中の全リンの 80~90%、全(マグネシウム+カルシウム)の 75~90% がフィチン体としていることを認めた。この結果、米ヌカフィチンは図 1 に示す構造のものも多く、このフィチンの陽イオンの一部すなわちカリウムのみを部分的に解離させて溶媒中に移行させ、つぎに沈殿剤の陽イオンを置換結合させることにより不溶性のコロイド状沈殿となって分別することができる。再沈を繰返すと容易に純品を得ることができる。この方法により米ヌカ中の含有フィチンの 93~98% を沈殿分別することに成功した。沈殿剤にカセイソーダを使用した場合にはナトリウム、アンモニア水を使用した場合はアンモニアが一部置換する。成分は $C_6H_2O_{14}P_6Mg_4Ca_1Na_2 \cdot 5H_2O$, $C_6H_2O_{14}P_6Mg_4Ca_1(NH_4)_2 \cdot 5H_2O$ である。Artz²⁴⁾ は Corn steep liquor に pH 5.2, 6.5 となるように水酸化カルシウムあるいは水酸化マグネシウムを添加して得たフィチン酸カルシウム、あるいはマグネシウムに濃カセイソーダ水溶液を加えて 90~100°C に加熱後、ろ過し、ろ液にエタノールを添加してフィチン酸ナトリウムを得た。フィチン酸鉄塩からも同様の方法により調製することができる。

IV. フィチン酸の製法

Cowan²⁵⁾ はフィチンを 2% 塩酸水溶液と 1 hr 加熱し、ろ過、減圧濃縮し IR-110 のような陽イオン交換樹脂筒を通過させたのち、蒸発濃縮してフィチン酸を得た。同様に、図 2²⁶⁾ に示すように Corn steep liquor から得たフィチン酸カルシウムに溶剤として希薄フィチン酸を循環使用し、イオン交換樹脂筒で陽イオンを除去し

たのち蒸発濃縮して 70% フィチン酸を製造する。フィチン酸の製法、精製特許²⁷⁾については多数提出されているが、著者ら²⁸⁾は米ヌカを原料とし独自の製法に成功している。

V. フィチン酸の化学構造

鈴木ら¹²⁾はフィチンおよびフィチン酸は米ヌカに存在する酵素ホスファターゼにより加水分解し、イノシトールと無機リン酸に分解することを初めてあきらかにした。その Winterstein²⁹⁾ がフィチン酸をアルカリの存在下で加水分解し、イノシトールを得ている。フィチン酸はミオーイノシトールのヘキサリン酸エステルであることは、古くから知られているが、ミオーイノシトールと無機リン酸の結合様式、すなわちフィチン酸の化学構造は 50~60 年来、多くの報文が発表されているが、残念ながらいまだ決定的でないように考えられる。

1. Starkenstein の構造式 Starkenstein (1910 年)³⁰⁾ はイノシトールとピロリン酸 3 分子がオキシ基をかいして結合していることを示した。この Starkenstein の構造式(図 3)は、VII 章に示すようにフィチン酸が酸性で、100°C 以上の温度で加圧下でなければ加水分解さ

図 3 Starkenstein の構造式 ($C_6H_{12}O_{21}P_6$)

れない事実から、この構造を認めることができない。その理由は簡単で、一般にピロリン酸は酸に弱いからである。

2. Heubner の構造式

Heubner (1914 年)³¹⁾ はフィチン酸ナトリウムを得、これが $(Na_2O_4P)_2POC_6H_{10}O_{12}PO(PO_4Na_2)_2$ の式に相当するものとして、フィチン酸の構造はイノシトール 1 分子とトリリン酸 2 分子が結合しているものとした。しかしフィチン酸には過ヨウ素酸によって容易に酸化される α -グリコール基を有していないこと、またトリリン酸エステルであれば酸に弱いはずであるが、こ

図 2 フィチン酸の製造工程

のような基が含有されていないことなどから Heubner の構造式 (図 4) は認められていない。

図 4 Heubner の構造式 ($C_6H_{18}O_{24}P_6$)

3. Anderson の構造式 現在、フィチン酸の構造式として多く使用されているのはミオインノシトールヘキサオルソホスフェートの構造式で、これが一番妥当なものと多くの研究者達に認められている。これは Anderson (1912 年)³²⁾ の構造式 (図 5) であるが、彼は小麦、カラス麦、綿実などから抽出したフィチン酸から銀塩、 $C_6H_6O_{24}P_6Ag_{12}$ 、酸性バリウム塩 $C_6H_{12}O_{24}P_6Ba_3$ などの塩を調製し、フィチン酸の百分率が $C_6H_{18}O_{24}P_6$ なるイノシトールヘキサリン酸エステルとした。

図 5 Anderson の構造式 ($C_6H_{18}O_{24}P_6$)

Anderson の構造式は Otolski³³⁾ によりフィチン酸のビスマス塩 $C_6H_6O_{24}P_6Bi_4$ 、銅塩 $C_6H_{10}O_{24}P_6Cu_4$ 、銅塩とエチレンジアミンの複塩 $C_6H_{10}O_{24}P_6Cu_4 \cdot 6NH_2(CH_2)_2NH_2 \cdot H_2O$ 、マンガン塩 $C_6H_{10}O_{24}P_6Mn_6$ 、また Jørgensen¹⁸⁾ が酸性バリウム塩 $C_6H_{12}O_{24}P_6Ba_3$ 、カルシウム塩 $C_6H_6O_{24}P_6Ca_3$ を調製し、Anderson の式を支持した。この式を支持する研究者には Baurdillon³⁴⁾、Earley³⁵⁾、Seligson³⁶⁾ があり、Desjobert ら³⁷⁾ はフィチン酸の化学的加水分解の研究から、フィチン酸は Anderson の式のように挙動するが、ある異常に注目した。

4. Newberg の構造式 前記以外の塩類誘導体の場合には Anderson の構造式に一致した組成を示さないことが多い。たとえば Posternak³⁸⁾ のフィチン酸のカルシウムおよびナトリウム塩 $C_6H_{12}O_{27}P_6Ca_2Na_8$ 、またナトリウム塩は $C_6H_{12}O_{27}P_6Na_{12} \cdot 35H_2O$ ³⁸⁾、 $44H_2O$ ³⁹⁾ あるいは $38H_2O$ ¹⁸⁾ の水和物であるが、これを $120^\circ C$ に加熱乾燥すると結晶水を放出し $C_6H_{12}O_{27}P_6Na_{12}$ の組成の物質となる。また Beck の得たスカンジウム塩³⁹⁾ $C_6H_6O_{27}P_6Sc_6 \cdot 36H_2O$ 、チタニウム塩⁴⁰⁾、ジルコニウム塩⁴⁰⁾

がある。これらは後述の Neuberg 型のフィチン酸誘導体なのか、また Anderson の構造式の正リン酸誘導体の塩基性塩と考えられる。これらの事実を説明するのに好都合なのは Neuberg (1909 年)⁴¹⁾ によって提案された構造式 (図 6) が便利である。この構造式はイノシトールとオキシリン酸 3 分子がエステル結合したものである。オキシリン酸は図 6 中に示すように正リン酸 2 分子と水 1 分子の水和結合物 (オクタオキシジリン酸) と考えられる。

Anderson の式ではフィチン酸に酸性基が 12 個、Neuberg の構造式では 18 個有するということになる。この Neuberg の式を支持する研究者には Fischlor ら⁴²⁾、Otolski⁴³⁾、Posternak⁴⁴⁾、Wrenshall⁴⁵⁾ があり、Courtois, Mason ら⁴⁶⁾ はフィチン酸とフィチン酸金属塩の加水分解曲線の比較から Neuberg の式を支持した。最近 Kovac⁴⁷⁾ もフィチン酸の水加水分解研究から、フィチン酸はオクタオキシジリン酸 [$HOP(OH)_3OP(OH)_3OH$] とイノシトールが結合したものであり、加水分解の初段階で、安定度の小さい P-O-P 間の橋かけ酸素原子がプロトンと反応し、オルソリン酸が遊離すると説明し、Neuberg の構造を支持している。Brown ら⁴⁸⁾ はフィチン酸の水溶液、非水溶液における酸と塩基との滴定、各種金属イオンとの滴定、フィチン酸金属塩の分析結果からフィチン酸は $C_6H_{24}O_{27}P_6$ で酸基 18 個を有する Neuberg の式を支持している。彼ら⁴⁸⁾ はフィチン酸ナトリウム $C_6H_6O_{27}P_6Na_{18}$ を調製後、この希薄水溶液を塩酸で滴定し、遊離フィチン酸を水酸化カリウムで逆滴定すると Anderson の式に相当するように酸基は 12 個であった。しかし、このフィチン酸ナトリウムを酢酸中で過塩素酸で滴定すると酸基 18 個が示され、また Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zr^{4+} 溶液によるフィチン酸ナトリウムの滴定でも酸性基 18 個有することを認めている。すなわち希薄水溶液における滴定では酸基 12 個を支持し、酸基 6 個は水溶液では滴定できないが、塩基性溶媒中で滴定できると報告している。一般にフィチン酸の酸強度は $(Metal^2)_4H_{10}phytate$ 、 $(M^2)_6H_6phytate$ 、 $(M^3)_4H_6phytate$ に相当する塩類を支持し、 $(M^2)_6phytate$ あるいは $(M^3)_6phytate$ の形成は困難であり、Brown ら⁴⁸⁾ は以下の方法により各種のフィチン酸塩類を調製している。フィチン酸をアンモニア水で pH 6 に調整後、エーテル抽出し、 $C_6H_{10}O_{27}P_6(NH_4)_8$ を調製した。またフィチン酸銀を塩酸で滴定して得たフィチン酸にメタノールを添加し、アンモニアガスを吹き込むことにより $(NH_4)_8H_{10}phytate$ を得た。フィチン酸ナトリウムを pH 5.6 以上で硝酸鉛で滴定することにより $Pb_9phytate$ を得、またフィチン

酸ナトリウムを塩化第二鉄で滴定して Fe_6 phytate を得た。

図 6 Neuberger の構造式 ($\text{C}_6\text{H}_{24}\text{O}_{27}\text{P}_6$)

5. Barré, Coutois らの構造式 Barré, Courtois ら⁴⁹⁾はフィチン酸の滴定曲線の解析, 電気透導率測定から Anderson の式に相当するフィチン酸の構造を推定している。(1) フィチン酸ナトリウムに塩酸を滴下する方法, (2) フィチン酸バリウムに硫酸を添加する方法, (3) 純フィチン酸水溶液にカセイカリを滴下する方法などで得た滴定曲線を解析してフィチン酸は3段階解離基を有することを認めた。

すなわち pK 1.84 近辺の強酸基が6個(すなわちリン酸の第1解離基で, 一番強い酸基である), pK 6.3 近辺の中程度酸基が2個(すなわちリン酸の第2解離基), pK 9.7 近辺の最弱酸基が4個, 計12個有することを認めた。アルカリで滴定する場合, フィチン酸の pK 1.84 近辺の第1解離基の強酸基は pH 4.5~5.0, pK 6.3 の第2解離基の中酸基は pH 7.5~8.0 付近, pK 9.7 の第3解離基は pH 10~11 で完全に塩となっている。Barré, Courtois の結果はフィチン酸の酸基が合計12個で, Neuberger の式による酸性基18個を否定し, また Anderson の構造式は強酸基6個と正リン酸の第2解離基に相当の酸基6個を想定しているが, これも認めがたいとしている。

一般に立体化学の進歩とともにミオイノシトールの立体配置はイス型の構造をとり, このミオイノシトールの水酸基をリン酸で置換すると2位と6位の炭素, 3位と5位の炭素原子の対になっているリン酸基の空間における対照的配置および近距離から考え, 一つのリン酸基の不飽和の酸素原子が, これに隣接するリン酸基中の最弱の酸性基に引力をおよぼすか, また反発の影響があるものと見られる。この引力のためリン酸基の反応性は酸としての力が弱くなり, $\text{P}-\text{O}-\text{H}-\text{O}-\text{P}$ 間の結合は水素結合のような性質を有してくる。このためフィチン酸の

構造は強酸性基6個, 中酸性基2個, 最弱酸性基4個を有する構造(図7)になると報告している。

図 7 Barré, Courtois, Wormser の構造式 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$)

VI. フィチン酸の性状

i. 形状 淡黄色または淡カッ色のシラップ状の液体である。

ii. 溶解度 水, 95% エタノール, アセトンによく溶解し, 水を含むアルコール-エーテル混合液にも溶解する。無水エタノール, メタノールにわずかに溶解するが, 無水エーテル, ベンゼン, ヘキサン, クロロホルムにほとんど溶解しない。

iii. 水溶液の pH 酸として作用し, フィチン酸水溶液の濃度と pH の関係⁵⁰⁾は表3に示す。

表 3 フィチン酸水溶液の濃度と pH の関係⁵⁰⁾

濃度	モル/l	1/5	1/10	1/20	1/50	1/100	1/500	1/1000	1/5000	1/10 ⁴	1/10 ⁵
度	g/l	132	66	33	13.3	6.6	1.33	0.66	0.13	0.07	0.007
	pH	0.40	0.90	1.30	1.45	1.70	2.26	2.68	3.20	3.61	4.50

フィチン酸は Anderson の構造式 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$) にしたがうならば酸性基12個, Neuberger の構造式 ($\text{C}_6\text{H}_{24}\text{O}_{27}\text{P}_6$) にしたがうならば18個の酸性基があり, また Brown ら⁴⁸⁾によるならば水溶液からは酸性基12個, 塩基性溶媒からは酸性基18個に相当する各種の金属塩を調製することができる。

iv. 熱安定性(加水分解率)⁵⁰⁾ フィチン酸水溶液は

表 4 フィチン酸水溶液の熱安定性 (加水分解率%)*

温度°C	100~110				120				140			
時間hr	1	2	4	10	1	2	4	10	1	2	4	10
濃度%												
0.1	2.8	6.5	13.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1.6	6.8	14.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	3.0	5.5	11.2	20.0	20.9	23.7	52.3	91.1	67.6	90.3	98.7	100
22	2.1	4.7	8.5	20.5	19.6	29.1	47.8	80.9	63.3	81.8	94.6	99.6
44	2.7	5.0	11.0	25.2	17.9	26.8	44.7	77.4	57.9	74.9	92.3	97.8

* 封管で実験

表 4 に示すように、加熱で分解するが、濃度の高いほどまた 120°C 以下の短時間内では大体安定である。

VII. フィターゼおよび加熱によるフィチン酸の加水分解

1. フィターゼとその作用 フィチン酸を加水分解するホスファターゼをフィターゼと称している。フィターゼは 1907 年に鈴木梅太郎博士¹²⁾らによって初めて米ヌカより発見されたが、広く分布していない酵素の一つである。フィターゼ活性は同一種属の植物間でもかなりの変化がある。大粟、小粟、エン麦、トウモロコシにはほとんどフィターゼを含有しない。大麦は中間で、小麦と裸麦には最強力の植物フィターゼが存在する。硬麦は軟麦に比べフィターゼ含量が多い。しかし種子のフィターゼ活性度とフィチン酸含量との間には一定の関係はない。フィターゼは主に種子に存在し、穀類では糊粉粒と胚芽中に存在する。種子の発芽に際してフィチン酸が次第に消失していく。植物の他の器官、たとえば根、葉、果汁中にはフィターゼは存在しない。植物界に非常に不規則にフィターゼは分布していることになる。

フィターゼは動物界には例外にしか発見されていない。多くの高等動物の消化液中には存在していないが、ネズミの小腸にのみフィターゼを有している。豚の腎臓、ウサギの肝、骨、筋肉中に pH 4~5 で作用するフィターゼが存在する。しかし動物組織のフィターゼ活性は非常に低い⁵¹⁾といわれている。Courtois⁵¹⁾らは犬の腎、肝、腸およびモルモットの骨、人の血漿より得たフィターゼは pH 8.4 で、イノシトールヘキサ、ペンタ、テトラリン酸エステルには全く作用しないが、トリリン酸エステルには緩慢に作用し、モノリン酸エステルには相当はやく加水分解すると報告している。また Schormüller, Bressau ら⁵²⁾が得た動物のアルカリ腸ホスファターゼはイノシトールモノとジリン酸エステルしか加水分解しないという。一般に哺乳類の臓器に存在するフィターゼはグリセロリン酸基質を完全に分解する条件でも、フィチン酸の加水分解率は 1% 内外といわれている。動物体内のフィターゼは pH 8 近辺に最適 pH を有し、2 価の陽イオンすなわち Mg^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} などで賦活され、特に Mg^{++} が最も一定した賦活作用をなす。フィチン酸を加水分解できないのはホスファターゼの助酵素がフィチン酸のリン酸エステル結合を分解できないためではなく、フィチン酸が酵素作用に必要な 2 価の陽イオンを結合してしまうために、酵素作用を失活すると考えられている。換言すれば、フィチン酸はホスファターゼの阻害剤ということになる。植物に存在するフィ

ターゼ II は最適 pH 5.2~5.6 近辺、アスパラガスやタカジスターゼ中に見出されるフィターゼ III は最適 pH 4.0 近辺、下等背椎動物の血漿および赤血球中にあるフィターゼ IV は最適 pH 6~7 近辺、大腸菌などに存在するフィターゼ V は最適 pH 2.2 付近といわれる。

フィチン酸の加水分解に用いるフィターゼは一般に植物フィターゼである。Joseph, Masson ら⁴⁶⁾は小麦と裸麦のフィターゼを用い、フィチン酸の加水分解過程の中間産物であるイノシトールモノ、ジ、トリ、テトラリン酸エステルを分離した。このトリおよびテトラリン酸エステルは重ソウ溶液中でブロム、また重クロム酸カリウムの硝酸溶液で酸化されにくく、かつ過ヨウ素酸にもあまり酸化をうけないから、遊離の相隣るアルコール基 (α -グリコール基) をもたないと考え、フィターゼの初期加水分解機構は図 8 に示すような段階でおこなわれ、

図 8 フィチン酸の初期加水分解機構

酸による加水分解も同様の過程でおこなわれるが、フィターゼより選択性は少ないと報告している。

2. 加水分解生成物の分離 植物フィターゼによる加水分解の研究は酵素の精製法、特異性、分解生成物の立体配置の解明などから最近特に盛んになってきた。Schormüller, Würdig ら⁵³⁾はモリブデン酸アンモニウム 25, N 塩酸 10, 60% 過塩素酸 5, 水 60ml の酸性溶液を用い、円形ペーパークロマトグラフィーによりフィチン酸の加水分解生成物であるイノシトールモノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサの各リン酸エステルの pK を表示した。Desjobert, Flourent ら⁵⁴⁾は小麦フィターゼによりフィチン酸ナトリウムの加水分解率を 75%

に停止し、イノシトールモノリン酸エステル 6g とグリシン酸エステル 11g を分離し、赤外線およびX線回折⁵⁵⁾によりイノシトールモノリン酸エステルに2種類の異性体の生成を認めた。また Schormüller, Bressau⁵²⁾ らは小麦ヌカフィターゼでフィチン酸ナトリウムを加水分解し、分解生成物をアセテート型の陽イオン交換樹脂 Dowex-2 に吸収させ、水洗し、溶媒希塩酸の濃度を順次高めて溶出した。各溶出液からバリウム塩として分別して得たイノシトールペンタリン酸エステルに2種の異性体があることを論じた。また小麦ヌカフィターゼはイノシトールに結合するリン酸基の数の増加するほど、加水分解速度は減少し、小麦胚芽、ポテトのホスファターゼの加水分解反応も逐次反応であることを認めた。Schormüller, Vierkoetter ら⁵⁶⁾ は小麦ヌカフィターゼで加水分解率 66% にとどめ、イノシトールトリリン酸エステルを分離した。上原, 米谷⁵⁷⁾ は市販フィチンをアニオン交換樹脂クロマトグラフィー法で精製し、純フィチン酸ナトリウムを得、塩酸による部分加水分解物より各種のイノシトールリン酸エステルをクロマトグラフィー法で分離し、甘シホスファターゼの性質を検討した。さらに同氏ら⁵⁸⁾ は小麦ヌカ、米ヌカ、タマネギ、甘シホなどの数種の植物組織から調製したフィターゼによるフィチン酸の加水分解率、方式およびイノシトール収率が酵素原料によって異なることを認め、永井, 舟橋⁵⁹⁾ は小麦フスマフィターゼの精製法と性質を研究した。Cosgrove⁶⁰⁾ は小麦フィターゼで 35°C, また pH 4, 110°C で 100min 部分加水分解し、アニオン交換樹脂 Dowex-AG/(Cl 型) から希塩酸濃度上昇法で溶出し、酵素の場合にはイノシトールペンタリン酸エステルに1種、酸加水分解の場合は2種の異性体を得た。イノシトールの2位置の結合リン酸基は加水分解に最も抵抗を有するものと考え、また Tomlinson⁶¹⁾ らがフィチン酸の酵素加水分解は最初4位置で生起することを示したが、もしこのようであれば、フィターゼの場合はミオーイノシトール-1, 2, 3, 5, 6-ペンタリン酸エステルを得たことになり、また酸の部分加水分解では2位置以外のリン酸の脱離機会は同等と見て、DL-ミオーイノシトール-1, 2, 3, 5, 6-ペンタリン酸エステル, DL-ミオーイノシトール 1, 2, 4, 5, 6-あるいは1, 2, 3, 4, 6-ペンタリン酸エステルの2種以上の混合物の可能性があると報告している。Schormüller, Bressau⁶²⁾ もフィチン酸ナトリウムを pH 3 にて 480hr, pH 7.6~9.2 で 320 hr, 各種の加圧下で加水分解し、アニオン交換樹脂クロマトグラフィー法により各種のリン酸エステルを分離調製した。

VIII. フィチンおよびフィチン酸の用途

1. フィチンの用途

i. 医薬および栄養剤 最大の用途はミオーイノシトールの製造原料である。フィチン酸カルシウム⁶³⁾ $[\text{Ca}_5\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_4\text{P}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ Ca 12%, Mg 1.5%, P 22% は Ciba 社からフィチン、本邦でも有機リンの商品名で発育不全、神経安定、リンおよびカルシウム欠乏症用の薬用 (1g/day) および栄養剤、強壮剤として供されている。最近、毒血症妊婦の有力な治療剤⁶⁴⁾ としての使用、また多カルシウム尿患者⁶⁵⁾ にフィチン酸ナトリウムを与えると尿中のカルシウムが減少し、腎臓、ボウコウ結石の危険がなくなるとの報告がある。

ii. 発酵助成剤 フィチンは仕込み水に加えられ、発酵を助成促進し、醸造の健全⁶⁶⁾ を期する物質の一つとなっているが、黒野, 藤田⁶⁷⁾, 山森⁶⁸⁾ は酸性リン酸カリウムの代わりに氈(清酒酵母培養)試験にフィチンを用いた結果、酵母を増殖し、エタノール分が多くなり、味も一層芳醇になることを認め、杉山, 藤田⁶⁹⁾ はフィチンが清酒醸造用水の除金属清澄加工剤として優秀な結果を示したと報告している。山田⁷⁰⁾ はフィチンと酸性リン酸カリウム 1:1 の混合物を酒母に 0.14% 添加すると、無添加のものに比較し酒酵母の失活率がいちぢるしく減少し、エタノール分多く、芳醇になると述べている。また清酒の簡易化速醸モト法による場合、ワキツキ時、硫化水素様異臭をだすことが多いが、この際、仕込み時にフィチンをクミ水 100l 当り 25g 程度添加すると硫香の発生が防止できるという⁷¹⁾。Nieto⁷²⁾ はフィチン酸カルシウムはブドウ酒の除鉄作用として有効であるばかりか、発酵期と発泡期の発酵助成に効果があると報告している。

iii. 除金属作用 フィチン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩は欧米においてブランデー、ブドウ酒、食酢、桜桃酒⁷³⁾ などからカルシウム、鉄、銅その他の重金属の除金属剤として実用され、効果については次の報告が提出されている。

Cordonnier⁷²⁾ はフィチン酸ナトリウムがブランデー中の銅の高含量、低い pH, アルコールの低濃度のときでも銅は完全に沈殿として除去でき、ブランデー中にカルシウムが溶存するときにはフィチン酸カルシウム、銅の沈殿を形成する。フィチン酸カルシウムもブランデーの pH 3 以上、アルコール濃度高いとき、銅含量 5~6 mg/l より低濃度のときフィチン酸カルシウム・銅として効果的に除去できるという。その他、ブランデーの除鉄、除銅剤としてフィチン酸のアルカリおよびアルカリ

土類金属塩の使用については Henning⁷³⁾, Prillinger⁷⁴⁾, Engel⁷⁵⁾ らの報告がある。

Léglise, Michel ら⁷⁶⁾ はフィチン酸カルシウムが白、赤ブドウ酒の鉄、銅の除去剤⁷⁷⁾ として優秀と述べている。とくに Nieto⁷⁸⁾ によればジレツ型のブドウ酒から除鉄にはフェロシアン化カリウムよりフィチン酸カルシウムが好ましく、シェリー型の白ブドウ酒ではフィチン酸カルシウムとベントナイトを添加し、8日後に鉄塩を沈殿させて清澄にしている。しかし Capt⁷⁹⁾ はブドウ酒からの除鉄にフィチン酸カルシウムの使用は好ましくないとし、フィチン酸カルシウムの過剰使用はフィチン酸鉄の生成により混濁の原因となり、また不十分な使用は鉄を十分に除去できないと報告している。フィチン酸カルシウムとナトリウムのたんなる混合塩の使用では除鉄剤として十分ではないという。この点、著者⁸³⁾ が調製したフィチン酸のカルシウム、マグネシウム、ナトリウム塩 ($C_6H_6O_4 \cdot P_6Ca_2Mg_3Na_2 \cdot 5H_2O$) はブランデー、ブドウ酒、食酢、ウィスキー、清酒などからカルシウム、マグネシウム、鉄、銅などの重金属塩の除金属剤として優秀な成績が得られている。フィチン酸カルシウムに限らずイノシトールテトラリン酸カルシウムもブドウ酒類の除金属剤として使用できるという⁷³⁻⁷⁵⁾。

2. フィチン酸の用途

i. 薬用および発酵助成剤 フィチン酸は発酵法リボフラビン生産⁸⁰⁾の際にペプトンとともに有効成分である。菊野⁸¹⁾は培地にフィチン酸またはその塩類を添加すると乳酸菌は速進培養されることを認めた。Buckwalter ら⁸²⁾はフィチン酸の40%水溶液をカセイソーダで pH 8 に調製し、これにストレプトマイシンの硫酸塩を添加し、得たストレプトマイシンのフィチン酸塩をロ別後、水洗、アセトンで洗浄後、32°C で乾燥すると白色無定形生成物が得られ、640 単位/mg であり、ストレプトマイシンフィチン酸塩の注射液も調製した。内山⁸³⁾は消化管より侵入した放射性ストロンチウム⁹⁰Sr の防禦の目的で、腸管よりの⁹⁰Sr の吸収抑制について実験をおこなった。Mac Donald ら⁸⁴⁾は比較的大量の非放射性ストロンチウム ($SrCl_2$) の吸収抑制には硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムが最も有効であると報告したが、内山は全く効果のないことを示し、ロジズン酸ナトリウム、フィチン酸ナトリウム (ただし pH 7 にカセイソーダで中和) は有効で、特にフィチン酸ナトリウムは試験管内でほとんど100%の抑制を示すが、生体内ではそれほど完全ではなかったと報告している。

ii. 缶詰におけるストラバイトの生成防止 サケ、マス、カニ、エビ、タラ、マグロなどの各種の水産缶詰に硝

子様結晶のストラバイト ($Struvite\ MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) が生成し、缶詰の商品価値の低下となるばかりか、輸出市場の苦情が相当数にのぼり、その対策が業界より切望されている。ストラバイトの生成事実は1917年にアメリカにおいてマグロ缶詰の中に認められた⁸⁵⁾。ストラバイトには前記リン酸マグネシウムアンモニウム以外に、一水素リン酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、一水素リン酸マグネシウムなどが混在すると谷川⁸⁶⁾が発表している。ストラバイトの生成因子とその防止法については多くの研究報告および解説⁸⁷⁾が発表になっている。従来のストラバイトの防止法にはクエン酸0.7%、重合リン酸塩や酸性ピロリン酸ナトリウムが0.5%以上の添加が必要とされていたが⁸⁸⁾、これでは缶詰肉質を変化させるといわれる⁸⁹⁾。マグロ、エビ、カニなどの水産缶詰のストラバイトの析出防止にはフィチン酸が最もすぐれたものであることはアメリカの缶詰協会から1960年に簡単に発表⁹⁰⁾されたが、最近、田中ら⁹¹⁾は詳細な研究を実施し、マグロ缶詰のストラバイト生成防止についてクエン酸、酒石酸、フィチン酸、カルボン、アデカリンなどの重合リン酸塩など各種薬品を0.1~0.5g/罐(200g)添加し、1年間の長期試験を実施した結果、缶詰内容物の品質および容器⁹¹⁾に何らの影響を与えない程度の少量の薬品、すなわち0.1~0.25g/罐(0.05~0.13%)の添加により、ストラバイトの析出を完全に防止できるものはフィチン酸のみであると報告している。

iii. 缶詰における黒変防止 アサリなどのカイ類の水煮缶詰の黒変は缶詰の殺菌加熱中に生じた硫化水素、あるいは缶詰を貯蔵している間に繁殖した耐熱性細菌によって生じた硫化水素と、アサリ肉中に含有されている鉄、スズあるいは銅と反応して生成した硫化物によるものであるといわれている。この黒変防止には2~3%⁹²⁻⁹⁴⁾の提案がなされたが、いずれの方法も一長一短があり、工業的に手軽に使用できないか、あるいは内容物の赤カッ色変化、栄養価の減少などの欠点があるといわれる。最近、長田、岡屋、岩本ら⁹⁵⁾はアサリ水煮缶詰の黒変防止にはフィチン酸またはヘキサメタリン酸ナトリウムを0.3~0.5%添加すれば、十分効果があり、EDTAは0.1%添加でも十分効果があるが、内容物を赤カッ色に変化させるので好ましくない。フィチン酸は毒性がなく添加剤として最も有効であると報告している。

iv. 酸化防止作用 Linow⁹⁶⁾はフィチン酸ナトリウムは金属の存在しない溶液中では抗酸化剤効果はなかったが、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} の酸化作用を阻害した。これは金属イオンが除去されたため効果を発揮したと説明してい

る。

Evans ら⁹⁷⁾はフィチン酸の各種植物油に対する金属不活性剤としての作用を調べた結果 表 5 に示すように効果を認めている。この場合、フィチン酸は直接添加しただけでは無効で、脱臭操作をおこなって初めて効果が現われる。この点はクエン酸とはまったく対照的であり、添加されたフィチン酸はほとんど油脂に溶解せず、したがって油脂の着色現象も認められない。大豆油以外の植物油に対するフィチン酸の効果も同時に調べ、表 6 に示すようにトウモロコシ油、綿実油、落花生油およびサフラワー油に対し 0.01% 添加できわめて有効という。

表 5 大豆油の酸化に対するフィチン酸の効果

添 加 量	Fe 添加量 (ppm)	Cu 添加量 (ppm)	POV*
なし	—	—	64
フィチン酸 0.1%	—	—	7
" 0.01	—	—	13
" 0.001	—	—	58
クエン酸 0.01	—	—	47
なし	—	—	40
フィチン酸 0.1%	—	0.1	6
" 0.01	—	0.1	3
" 0.001	—	0.01	3
なし	—	—	81
フィチン酸 0.001	0.1	0.03	61
" 0.005	0.1	0.03	26
" 0.025	0.1	0.03	10

表 6 各種食用植物油の酸化に対するフィチン酸の効果

植物油の種類	添 加 量	POV*
トウモロコシ油	なし	26
トウモロコシ油	0.01% フィチン酸	3.5
綿 実 油	なし	40
綿 実 油	0.01% フィチン酸	14
落 花 生 油	なし	270
落 花 生 油	0.01% フィチン酸	6.8
サフラワー油	なし	150
サフラワー油	0.01% フィチン酸	51

* 表 5, 6 とともに, 100°C, 8hr 後の過酸化価値 (A.O.M)

Morway⁹⁸⁾は潤滑油に用いる重油あるいはグリースにフィチン酸カルシウムと酢酸カルシウム混合塩の添加は高温下にて酸化防止, 保色に効果があるばかりか硬化と固結防止にも役立つとして特許を得た。

Dunlop, Meeker ら⁹⁹⁾はフィチン酸が過酸化水素の分解防止剤, 貯蔵安定剤として優秀であることを認めている。過酸化水素の安定剤として, 従来から広く使用されているピロリン酸ナトリウムは温度上昇, 過酸化水素の希薄水溶液中で無効果のオルソリン酸ナトリウムに変化

し, また過酸化水素の貯蔵にしばしば使用されるアルミニウムコンテナを腐蝕するにもかかわらず, よい安定剤がないため使用されてきた。濃度 35% の過酸化水素 (銅 0.02 ppm と鉄 0.1 ppm の不純物を含む) にフィチン酸を 10~500 ppm 加え, 100°C に加熱して酸素発生量を測定し, 従来から使用されているピロリン酸ナトリウムと比較した。この結果は 表 7 に示すようにフィチン酸の添加はピロリン酸ナトリウムよりも分解率が少なく, かつ安定性のライフの長いことを認めた。フィチン

表 7 過酸化水素*に対するフィチン酸とピロリン酸ナトリウムの効果

安 定 剤	H ₂ O ₂ の分解速度 (%/hr) 100°C	安定剤のライフ (hr) 100°C
無 添 加	42	—
ピロリン酸ナトリウム	1.1	2
フィチン酸	0.9	5

* 35% H₂O₂ 水 (Cu 0.02 ppm と Fe 0.1 ppm 含む)

酸は過酸化水素以外に過酢酸の安定剤となり, 単独で用いてもよく, またスズ酸ナトリウムのような無機性の安定剤あるいは EDTA, 1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-テトラ酢酸, ピコリン酸のような安定剤と併用すれば効果はさらに改良される。

v. 水の軟化剤 Artzt¹⁰⁰⁾はフィチン酸ナトリウムが硬水の軟化剤として有効なことを見出している。硬水に 10~250 ppm のフィチン酸ナトリウムを添加するとスケールの生成, 腐蝕が防止でき, またせっけんを添加しても不溶性せっけんの凝集が防止できるという。たとえばイリノイ州アルゴの市水を開放容器で約 30 min 煮沸するとくもり初め, 1 hr 後には容器にスケールが固着する。この硬水にフィチン酸ナトリウムを 10~250ppm 添加し, 40hr 煮沸すると綿毛のような沈殿が少量懸濁生成するが, スケールは固着することなく, かつ沈殿をロ別すると清澄水になる。

vi. 金属の防蝕作用 フィチン酸あるいはフィチン酸ナトリウムを微量添加した水は鉄の腐蝕が非常に減少できるという。Artzt は市水に鉄クギをつけると 1hr で一定の腐蝕が生成するが, この市水にフィチン酸ナトリウムを 25~200 ppm 添加後, 24 hr クギをつけても鉄サビは全く生成しない。特にフィチン酸ナトリウム 200 ppm 添加水は 1 週間後もクギは腐蝕しなかったが, 25~100 ppm の低濃度の添加では鉄サビを生成し, 低濃度ほど腐蝕の度も大きい。無処理の市水の場合には, 1 週間後クギは完全に腐蝕し形状がくずれる。長沢, 田中ら¹⁰¹⁾はフィチン酸の 0.1g/罐 (200g) 以上の添加により, 内容品質に影響なくストラバイトの生成が防止されることを明らかにしたが, 各種薬品添加の罐詰容器に与える

影響を 38°C で 6 ヶ月調べた。クエン酸、酒石酸ならびにカルボン、アデカリンなどの重合リン酸塩添加では罐内面の腐蝕形態はピッティングタイプのもので、添加濃度の高いほど水素の発生量が多い。これに対しフィチン酸添加の場合には、薬品添加の対照区よりも水素ガスの発生量が少なく、逆に防蝕効果があったことを認めている。Raehs, Hölscher ら¹⁰²⁾はタンニン酸、フィチン酸およびこれらのアルカリまたはアルカリ土類金属塩が罐の金属と複雑な化合物を形成し防蝕被膜剤となり、特にフィチン酸が最適なことを認めた。

vii. 金属被膜 (メッキ) の生成 Schimkus¹⁰³⁾ は毒性について何等注意を要せずに簡単に処理できる無毒性物質で、かつ卑金属上に良好な外観を有する付着性ある均一な金属被膜を生成させる電解浴用組成物としてフィチン酸およびアルカリ金属塩の使用について特許を得た。すなわち銅、亜鉛、スズ、ニッケル、コバルト、カドミウム、タングステン、マンガン、鉛などからなる被覆性物質の可溶性陽イオンを含む第 1 の化合物とフィチン酸およびアルカリまたはアルカリ土類金属塩の第 2 の化合物からなるもので、フィチン酸ならびにその塩類の量は電解浴中に存在する被覆性金属陽イオンの実質的量と錯化合物を形成する量を使用するのが最良と説明している。

viii. 塗料添加剤 Tidridge ら¹⁰⁴⁾によればフィチン酸バリウム、シアヌール酸バリウム、スルホステアリン酸バリウム、ベンゼンスルホン酸バリウムなどは乾性油、ポリ酢酸ビニル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂などの各種の塗料に 1% 添加すると塗料被膜が改良され、硬度、柔軟性、接着性、腐蝕抵抗性が向上する。

ix. 希土類元素の濃縮 鉄、銅、マンガン、コバルトなど重金属および希土類元素、貴金属などはフィチン酸と強い親和力を有し、強酸性液から定量的に沈殿体を形成する。この性質を利用し、Lakhtin ら¹⁰⁵⁾はスカンジウムを 0.047% 含有する鉍滓を濃塩酸と加熱処理し、塩酸に溶出のスカンジウムをフィチン酸スカンジウム塩として沈殿させ、回収率 98%、濃度 2% のスカンジウム塩に濃縮することに成功した。

x. 高分子の溶剤 Cox¹⁰⁶⁾ は濃度 50~95% のフィチン酸およびそのアルカリ、アルカリ土類金属塩の水溶液が、線型ポリアミド¹⁰⁶⁾、ポリウレタン¹⁰⁶⁾、ポリピロリドン¹⁰⁷⁾を 90~120°C で安定状態で溶解する良溶剤であることを見出した。この高分子溶液をアルカリ水溶液中で処理すると凝固し、湿式冷紡糸、フィルム、ペイント、ゴムなどの調製が容易であり、コントロールも簡単で、溶融乾式紡糸法より経済的にも有利であるという。

xi. ガソリン、ケロシン、ターボジェット燃料油など

の爆発防止剤 Mc Dermott¹⁰⁸⁾によれば、フィチン酸の第 4 級アンモニウム塩は bp 25~400°C の燃料油の電気伝導度を増加し、これら電荷の増加により爆発の可能性が減少するという。この目的物としてトリ-(ジメチルジオレイルアンモニウム) フィテートとモノ-(ジメチルジソヤアンモニウム) フィテートを 0.001~0.05% 添加が有効である。
(昭和 41 年 9 月 29 日受理)

文 献

- 1) 木村, 油化学 **12** 69 (1963)
- 2) M.L. Sarma, *J. India Chem. Soc.* **19** 308 (1942)
- 3) J. Courtois, Ch. Pérez, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **30** 195 (1948); *Ann. Nutrition et Aliment* **2** 393 (1948)
- 4) D.S. Bolly et al., *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **29** 470 (1952)
- 5) A. Shmuk, *C.A.* **26** 6065 (1932)
- 6) E. Arbenz, *Mitt. Lebensm. Hyg.* **13** 45 (1922); *C.A.* **16** 2738 (1922)
- 7) D. Marotta et al., *Ann. Chim. Appli. Cata.* **22** 763 (1932)
- 8) S. Rapoport, *J. Biol. Chem.* **135** 403 (1940)
- 9) S. Rapoport, G.M. Guest, *J. Biol. Chem.* **138** 269 (1941)
- 10) 大島, T.G. Taylor, A. William, *Biochem. J.* **92** 42 (1964)
- 11) P. Malangeau, *Bull. Soc. Chim. Biol. Paris* **38** 1003 (1956); R. Perles, M.C. Calas, *C.R. Soc. Biol. Paris* **153** 395 (1959)
- 12) 鈴木, 吉村, 高石, 東京化学会誌 **27** 1330 (1906); 東大農科大学報告 **7** 495 (1906~1908)
- 13) H.H. Schopmeyer et al., *USP* **2**, 313, 276 (1943)
- 14) S. Otolski, *Arch. Chem. Farm.* **2** 61 (1934); **3** 231, 255, 258 (1937)
- 15) A. Contardi, *Atti. Acad. Lincei.* **18** 1, 64; *C. A.* **4** 1619
- 16) 小幡, 坂村, 農化 **26** 205 (1952)
- 17) 奥村, 早川, 白石, 食糧研 **11** 63 (1956)
- 18) E.H. Jørgensen, *Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Math.-fys. Medd.* **21** (7) 27 (1944); *C.A.* **40** 4809 (1946)
- 19) R. Vincent, *FP* 834, 647 (1938)
- 20) 黒野, 松下, 醸協 **19** (12) 23; 日特 65,681
- 21) 松本, 窪田, 醸造試 **95** 145 (1927)
- 22) R. Bellon, *FP* 992, 216 (1951)
- 23) 木村, 日特 254,069 (1959); 307,449 (1963)
- 24) N.E. Artz, *USP* **2**, 497,062; 2,497,063 (1950)
- 25) J.C. Cowan et al., *USP* **2**, 750,400 (1956)
- 26) A.E. Staley, M.f.g Co., *Chem. Eng.* (Jan 27), 61 (1958)
- 27) *USP* **2**, 691,035 (1954); 2,718,523 (1955); 2,750,400 (1956); 2,815,360 (1957); 3,016,398 (1962); *BP* 908,771 (1962)

- 28) 木村, 野田, 未発表
29) E. Winterstein, *Z. Physiol. Chem.* **58** 118 (1910)
30) E. Starkeinstein, *Biochem. Z.* **30** 56 (1910)
31) W. Heubner, *Biochem. Z.* **64** 409, 411, 422 (1914)
32) R.J. Anderson, *J. Biol. Chem.* **17** 141, 165 (1914)
33) S. Otolski, *Arch. Chem. Farm.* **3** 231, 255, 258 (1937)
34) J. Bourdillon, N.Y. State, *Dept. Health. Ann. Rept. Divt. Labs & Research* **23** (1953)
35) E.B. Earley, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16** 389 (1944)
36) N. Seligson, *Arch. Pharm.* **268** 108 (1930)
37) A. Desjobert, P. Fleurent, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **36** 475 (1954)
38) S. Posternak, *Comp. Rend.* **169** 37 (1919); **147** 337 (1908)
39) G. Beck, *Anal. Chim. Acta.* **4** 21 (1950)
40) G. Beck, *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta.* **34** 62 (1948)
41) C. Neuberg, *Biochem. Z.* **9** 557 (1909)
42) F. Fischler, F. Kurten, *Biochem. Z.* **254** 138 (1932)
43) S. Otolski, *J. Pharm. Chim.* **21** 170 (1935)
44) S. Posternak, *Helv. Chim. Acta* **12** 1165 (1929)
45) C. Wrenshall, W. Dyer, *Soil. Sci.* **51** 235 (1941)
46) J. Courtois, M. Mason, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **32** 314, 326 (1950)
47) J. Kovac, *Sb. Prac. Chem. Fak. SVST (Sloven. Vysokej. Skoly. Tech)* **1961** 25; *C.A.* **58** (1964)
48) E.C. Brown, M.L. Heit, D.E. Ryan, *Can. J. Chem.* **39** 1290 (1961)
49) R. Barré, J. Courtois, G. Wormser, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **36** 455 (1954)
50) 木村, 野田, 未発表
51) J. Courtois, G. Joseph, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **29** 951 (1947); **30** 37 (1948)
52) J. Schormüller, G. Bressau, *Z. Lebensm-Untersuch. U-Forsch.* **113** 387, 492 (1960)
53) J. Schormüller, G. Würdig, *Z. Lebensm-Untersuch. U-Forsch* **105** 397 (1957)
54) A. Desjobert, P. Flourent, *Congr. Intern. Biochim. Résumés Communs, Congr. Brussels* **19** 55 33; *C.A.* **51** 7475 (1957)
55) P.F. Fleury, A. Desjobert, J. Lecocq, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **42** 159 (1960)
56) J. Schormüller, S. Vierkoetter, *Z. Lebensm-Untersuch. U-Forsch.* **116** 420 (1962)
57) 上原, 菅野, 米谷, 山本, *生化学* **33** 769 (1961)
58) 上原, 米谷ら, *生化学* **34** 351 (1962)
59) 永井, 舟橋, 酵素化学シンポジウム講演要旨集 p. 73 (1962)
60) D.J. Cosgrove, *Biochem. J.* **89** 172 (1963)
61) R.V. Tomlinson, C.E. Ballou, *Biochemistry* **1** 166 (1962)
62) J. Schormüller, G. Bressau, *Z. Lebensm-Untersuch. U-Forsch.* **113** 484 (1960)
63) *The Merck Index* **7** p. 815 (1960)
64) S. Samuel, *Minerva Ginecol.* **13** 1274 (1961); *C.A.* **56** 14,365 (1962)
65) H.P. Drosdowa et al., *Semain HOP. Paris* **36** 2686 (1960); *C.A.* **57** 14,354 (1963)
66) 酒造技術 p. 105 (1966) 日本醸造協会発行
67) 黒野, 藤田, 醸協 **19** (9) 8 (1924)
68) 山森, 醸協 **23** 43 (1928); **24** (11) 41 (1929)
69) 杉山, 藤田, 醸協 **22** 40, 52 (1927); **23** 54 (1928); 醸造試 **103** 56 (1929)
70) 山田正一, 東京農大醸造学科学内研究口頭発表
71) 酒造技術 p. 45 (1966) 日本醸造協会発行
72) R. Cordonnier, *Ann. Inst. Natl. Recherche Argon. Ser. E.* **3** 179 (1954); *Chim & Ind (Paris)* **73** 117 (1955)
73) K. Henning, *Z. Lebensm-Untersuch. U-Forsch.* **97** 114 (1953); *USP* 2,945,747 (1956)
74) F. Prillinger, *Mitt. Klosterneuberg. Ser. A. Rebe. U. Wein.* **4A** 30 (1954); *C.A.* **48** 5432 (1954)
75) F. Engel, *Mitt. Versuchssta. Gärungsgewerbe* **7** 157 (1953); *C.A.* **48** 2317
76) M. Leglise, A. Michel, *Ann. Inst. Natl. Recherche Agron. Ser. E,* **7** 433 (1958)
77) E. Nègre et al., *Progr. Agr. et Vit.* **138** 35 (1952); *C.A.* **47** 267 (1953); A. Marveroff et al, *C.A.* **50** 5233 (1956)
78) E.F. Nieto, *Bol. nac. Invest. Agron. Madrid.* **14** 395 (1954); *J. Sci. Food. Agr.* **6** 361 (1955)
79) E. Capt, *Mitt. Gebiete Lebensm, U. Hyg.* **47** 431 (1956); *C.A.* **51** 7645 (1957); *Landwirtschaft. Jahrb. Schweiz [N.S.]* **5** 561 (1956); *C.A.* **51** 4642 (1957)
80) 今井, 農化 **29** 445 (1955)
81) 菊野, 日特公 昭 40-27306
82) F.H. Buckwalter, F.S. Granatek, *USP* 2,824,869 (1958); *Ger. P* 1,071,697 (1959); *BP* 792,978 (1958)
83) 内山, 薬学雑誌 **78** 254 (1958)
84) N.S. Mac Donald et al., *J. Pharm. Exptl. Therap.* **104** 348 (1952)
85) C.S. Purcell, C.H. Hickey, *Analyst* **47** 16 (1922); E.D. Clark, R.W. Clough, *National Canners Assoc. Pamphlet* (1934)
86) 谷川, 日本水産学会, 罐詰内ストラバイト口頭発表 1965年10月(清水市)
87) 小坂部, 日本水産学会, 罐詰内ストラバイト p. 1 (1965年10月)
88) C.N. Keng et al., *N.C.A. Research Laboreatory's Report* D-1020 Aug (1961), D-1152 Jan

- D-1225 Aug(1963)
- 89) 静岡産協技術部研究班, 産誌時報 **44** (1) 69 (1965)
- 90) *National Canner Association Research Information* No. 38 p. 4 Feb (1960)
- 91) 長沢, 田中, 産誌時報 **45** (2) 77 (1966); **45** (3) 19 (1966)
- 92) 谷川, 日本食品工業学会第12回大会シンポジウム講演集 p. 27 (1965)
- 93) 富山, 日本水産学会昭和 39 年年会講演集
- 94) 田中, 産誌時報 **41** (2) (1962)
- 95) 長田, 岩本, 岡屋, 産誌時報 **45** (3) 29, 31 (1966)
- 96) F. Linow, *Ernährungsforschung* **2** 772 (1957); *C.A.* **52** 9632 (1958)
- 97) C.D. Evans et al., *J. Am. Oil Chemist's Soc.* **30** 143 (1953)
- 98) A.J. Morway, *USP* 3,143,505 (1964)
- 99) A.K. Dunlop, R.E. Meeker, *USP* 3,053,633 (1962)
- 100) N.E. Artz, *USP* 2,626,238 (1953)
- 101) 長沢, 田中, 産誌時報 **45** 108 (1966)
- 102) W. Raehs, H. Hölscher, *GerP* 1,065,306 (1959)
- 103) K.E. Schimkus, *USP* 3,007,818 (1961); 日特公昭 38-1964
- 104) W.A. Tidridge, R.A. Creed, *Am. Paint J.* **46** (5) 88 (1961); L.A. Bryan, W.A. Tidridge, *USP* 3,154,510 (1964); 3,137,583 (1964)
- 105) G.A. Lakhtin, N.I. Reshetnikov et al., *Byul. Nauchn.-Tekhn. Inform. Tsentr. Nauchn.-Issled, Inst. Olova. Suřmy i Rtuti* **1962** (1) 33; *C.A.* **60** (1966)
- 106) P.R. Cox, *USP* 3,003,983 (1961)
- 107) P.R. Cox, *USP* 2,980,641 (1961); *BP* 908,771 (1962)
- 108) J.P. Mc Dermott, *Belg. P* 621,345 (1962); *BP* 876,537 (1961); 日特公昭 37-15781

書評

原子の構造と化学結合

(現代物理化学講座 第2巻)

森野米三, 藍原有敬著, 197 ページ 750 円

1966年7月 東京化学同人

本書は現代物理化学講座の第2巻として, 続く第3巻“分子の構造”とともに, 化学の理解にとってもっとも基礎的な問題の一つと考えられる分子構造論の概要をまとめられたものである。

本書の特色は, 著者自身が目標とされた次の二点

- 1) 原子の構造および原子から分子が形成される過程を, できるだけ統一的に説明すること
- 2) 厳密さを失わない限度で, できるだけやさしく記述すること

がかなりの程度実現したことによって, 発揮されている。内容は, 1. 水素原子の電子構造 2. 量子力学による原子構造の理論 3. 一般の原子の電子構造 4. 原子間に働く力——分子の形成 5. 二原子分子における結合 6. 多原子分子における結合——方向原子価 7. 共役化合物, 芳香族化合物における結合——非局在分子軌道の各章よりなるが, 章を追って読み進めば, 理解は容易であり, 著者自身の言葉によって進められる説明によって読者の知識は十分豊富に, かつ整理されたものとなる。この点から本書は, 初学者ばかりでなく, 広く化学を専攻する研究者にとって有益なものであり, 長倉三郎教授の近著とともに, 広く化学者に一読をすすめたい。さらに進んだ, より詳細な議論をという読者の希望も相当にあると思われるが, そのためには本書の内容を十分に吟味し, 理解することが何よりも重要なのであろう。

(妹尾 学)