

# 生体内鉄に及ぼす各種要因の研究 (第2報)

—— ビタミンCの安定度と鉄 ——

青 沼 繁  
篠 田 道 子

## I 緒 言

著者らは生体内で重要な役割を演じる各種無機質のうち、まず生体内鉄に影響する各種要因を解明しようとして、すでに本誌にその内的要因の一つであるホルモンと鉄との関係を報告し、さらに精しく生化学(昭和33年12月号)に報告した。そこで今回はその外的要因を考察した。吸収される鉄はすべて2価であること従って鉄の酸化還元に関与するもの、もしくは酸化を防止するものに鉄の吸収が左右されるものと考えた。このような物質としては食物中に種々考えられるが、要因としてビタミンCを選んだ。すなわちビタミンCは逆に鉄によってその吸収、安定性が支配されるとも考えられる相互関係を有するビタミンである。さらにビタミンCは有機酸によって安定し、酸化が防止されることが知られているので、著者らは有機酸鉄とビタミンCの関係をアスコルビン酸結晶を用いた基礎実験で追求した。その結果ある濃度の鉄の存在がビタミンCを安定化する傾向を発見したので、さらにレモン、大根につき検討し、またミカンについて实际的検討を加えてみたところ知見を得たので報告する。

## II 本 論

### 第一節 アスコルビン酸とクエン酸鉄

基礎実験としてL-アスコルビン酸とクエン酸鉄が共存する場合のアスコルビン酸の安定度を、一般食物中に含有されるビタミンC相当濃度として3, 30, 300 mg%の3段階について、クエン酸鉄濃度を鉄含有量として0の場合を対照とし、同様一般食物中に含有される相当濃度 $7.8125 \times 10^{-4}$  mg% から 1.6 mg% までについてそれぞれ検討した。溶媒は蒸留水とメタ磷酸でそれぞれの場合につきすべてメスコルベン中 100ml の溶液とし、光線の影響を一定として常温(20±1°C)及び5分間沸騰後常温放置の二つにわけて直後、1時間後及び

24 時間後に 2・4- ジニトロフェニールヒドラジン法によって比色し、還元型ビタミン C、酸化型ビタミン C 及び総ビタミン C を定量した。定量操作は衛生試験法に準じた。使用した L- アスコルビン酸結晶はヨード法により純度検定し  $100 \pm 1.024\%$  であり、100% と認めて使用した。クエン酸鉄はロダンカリ法で含有鉄量を決定して用いた。この場合表示量の 140% の鉄を含有していた。実験はすべて 3 回繰返し残存率を算出して比較した。ビタミン C 定量に当ってクエン酸鉄自体の盲発色が認められるのですべて対照を取り補正を行った。

(A) 溶媒が蒸留水の場合

すべての場合にアスコルビン酸の分解が進んでいるが、直後において常温及び加熱にかかわらず鉄存在の著しい影響はない。温度、時間が一定であればアスコルビン酸濃度が大なる程すべての場合に安定である。鉄濃度により総ビタミン C は著明な影響はない。温度、時間が一定であればアスコルビン酸濃度が大なる程すべての場合に安定である。鉄濃度により総ビタミン C は著明な影響はないが還元型ビタミン C においては第 1 表に示す如く 1 時間後にはそれぞれ対照の 100% 以上となり鉄がある程度存在するとかえって酸化分解を抑制する傾向が認められるが、24 時間後では鉄の存在ですべて 100% 以下となり酸化分解は促進される。

(B) 溶媒が 5% メタリン酸の場合

溶媒として 5% メタリン酸を用い蒸留水の場合と全く同様に実験を行った。その結果還元型ビタミン C についてクエン酸鉄の存在による影響を例示すると第 2 表の如く、アスコルビン酸 3 mg% では著明な影響は認められないが、30 mg% 及び 300 mg% で微量の鉄の存在で 24 時間後の方において酸化分解の抑制傾向が認められる。直後また加熱の場合は鉄不存の対照との間に変化を認めなかった。

以上の如く蒸留水、メタリン酸いずれの溶媒系においてもある濃度以下のクエン酸鉄の存在でアスコルビン酸の酸化分解が触媒的に促進されずに、かえって

第 1 表 蒸留水溶媒におけるクエン酸鉄添加時のアスコルビン酸残存率

アスコルビン酸濃度 mg%	経過時間		24 時間後	
	1 時間後		24 時間後	
クエン酸鉄濃度 mg%	0.1 mg%	0.2 mg%	0.1 mg%	0.2 mg%
3	117.2	124.1	31.4	0.0
30	390.0	640.0	75.5	77.6
300	135.1	101.8	77.9	84.1

(クエン酸鉄不含の場合を 100 とする)

※ 鉄濃度で示す；常温

抑制的効果を示す事実は全く新しい知見である。

第2表 5%メタ磷酸溶媒におけるクエン酸鉄添加時のアスコルビン酸残存率

クエン酸鉄の鉄濃度 mg%	アスコルビン酸濃度		1時間後		24時間後	
	経過時間		3 mg%		30 mg%	
$1.5625 \times 10^{-3}$			97.3	97.0	90.3	104.7
$6.25 \times 10^{-3}$			99.6	89.7	95.3	101.3
$2.5 \times 10^{-2}$			85.3	92.4	86.6	103.7
$1 \times 10^{-1}$			94.2	88.1	97.5	103.0
$4 \times 10^{-1}$			101.6	82.5	96.0	81.1

（クエン酸鉄不含の場合を100とする）；常温

## 第二節 レモン汁についての実験

第一節に述べた如くクエン酸鉄の微量の存在がアスコルビン酸の安定効果を示したのでレモン汁におけるクエン酸鉄、さらに蓚酸鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄について5%メタ磷酸溶媒中における効果を同様に2,4-ジニトロフェニールヒドラジン法で第一節の如く検体を調整し常温に放置24時間後に追求した。用いたレモン汁は市販レモン汁は市販レモン（1個80乃至95g）を絞り器でしぼり、遠心分離した上澄をさらに濾過したものである。実験はすべてこの濾液2mlについて行った。実験に用いたレモン汁は24時間後にビタミンCを47.2mg%含有しており、2mlについて $1.02 \pm 0.006mg$ の含量である。2mlを5%メタ磷酸で100mlとなし常温で24時間放置したものは $0.85 \pm 0.000mg$ と含量はやゝ低下しているが、蒸留水を溶媒とした場合は $0.68 \pm 0.024mg$ で半分近くに分解されている。使用した蓚酸鉄の鉄含量は表示量の186%で、硫酸第一鉄及び第二鉄は結晶を用いた。第3表に総ビタミンC及び還元型ビタミンCについて、鉄濃度が $4 \times 10^{-1}mg\%$ 以下に各鉄塩が加えられた場合につき、鉄塩の存在しない対照を100として表現し表示した。総ビタミンCは鉄の存在ですべて対照よりは多く、安定傾向を示している。また還元型ビタミンCはクエン酸鉄、蓚酸鉄及び硫酸第二鉄のいずれの場合も酸化分解が同一傾向をもって対照に比し抑制されており、クエン酸鉄に必ずしも特有の性質でないことが認められるが、2価鉄である硫酸第一鉄においてはこ

第3表 レモン汁の5%メタ燐酸溶媒中  
各種鉄塩の存在における含有ビタミンCの安定度

鉄 塩 ビタミンC 試濃度 mg%	クエン酸鉄		蓚 酸 鉄		硫酸第二鉄		硫酸第一鉄		※ 硫酸第二鉄	
	総	還元型	総	還元型	総	還元型	総	還元型	総	還元型
$1.5625 \times 10^{-3}$	126.6	114.2	98.8	98.8	120.8	108.2	—	—	99.9	84.0
$6.25 \times 10^{-3}$	132.0	119.8	117.9	112.7	131.3	114.7	83.7	96.6	113.3	94.0
$2.5 \times 10^{-2}$	124.2	114.2	111.1	104.2	124.7	99.7	72.5	84.7	125.8	44.3
$1.0 \times 10^{-1}$	117.3	96.8	103.3	86.3	140.3	98.8	102.1	97.4	123.1	10.4
$4.0 \times 10^{-1}$	124.7	74.7	101.3	69.2	133.3	53.5	89.9	101.6	126.5	5.6

※ 本例のみ溶媒は蒸留水

常温, 24 時間後の鉄不含の場合を 100 として表現

の傾向が認められない。

なお溶媒を蒸留水として鉄塩に硫酸第二鉄を用いて比較したところ, この効果は全く認められず, 鉄濃度の増加と共に レモン汁の還元型ビタミン C の分解が促進されている。

### 第三節 大根並びにミカンについての実験

第一節及び第二節で認めた鉄とビタミンC安定度の関係につき, さらにビタミン C 含量の高い大根の葉部と根部につき実験した。鉄濃度をすべて  $0.1\text{mg}\%$  とし, 溶媒に 5% メタ燐酸を用いて前節と同様に実験したところ第 4 表に示す結果を得た。葉  $10\text{g}$  に 5% メタ燐酸  $50\text{ml}$  と海砂を加えて乳鉢で摺りつぶし, その濾液  $2\text{ml}$  につきまた根部は  $36\text{g}$  を磁製おろし器でおろした後ガーゼで絞り, さらに濾過後その濾液  $2\text{ml}$  につき検体を調整し, 常温に放置して 24 時間後に検討した。葉部においてクエン酸鉄及び硫酸第二鉄はやゝ含有ビタミン C に対する安定効果を示したが, 蓚酸鉄ではかえって分解が促進されている。根部では各鉄ともに総ビタミンCは安定効果を示しているが, 還元型ビタミン C は葉部の場合とは逆に蓚酸鉄にのみ安定効果が見出される。

また市販ミカンの可食部を 2 分し, そのジュースをミキサー及びガーゼ絞りの両法で作し, その各  $2\text{ml}$  を 5% メタ燐酸で  $100\text{ml}$  となし常温に放置して 24 時間後の含有ビタミン C 量を定量し, その安定度を比較したところ第 5 表の如き結果を得た。

第4表 大根の葉及び根部のビタミンCと鉄塩の関係

鉄塩 ビタミンC mg 大 根	対 照 (鉄不含)		ク エ ン 酸 鉄		砒 酸 鉄		硫 酸 第 二 鉄	
	総	還元型	酸化型	総	還元型	酸化型	総	還元型
根 部	0.276 ±0.000	0.271 ±0.005	0.005 ±0.000	0.318 ±0.006	0.253 ±0.021	0.065 ±0.015	0.327 ±0.003	0.217 ±0.017
葉 部	0.289 ±0.013	0.259 ±0.028	0.030 ±0.015	0.307 ±0.017	0.262 ±0.012	0.045 ±0.005	0.307 ±0.005	0.262 ±0.005

- 1) 鉄濃度はすべて 0.1mg%
- 2) 溶媒は 5 % メタ磷酸
- 3) 常温 24 時間放置
- 4) 数字は検体中の絶対量 (mg) ; 平均値とその標準誤差

第5表 ミキサー及びガーゼ絞りで製したミカン・ジュース中のビタミンC安定度の比較

製 法	24 時 間 後 の ビ タ ミ ン C 含 量 (mg)		
	総	還 元 型	酸 化 型
ミ キ サ ー	0.913 ± 0.0785	0.513 ± 0.0573	0.400 ± 0.1025
ガ ー ゼ 絞 り	0.823 ± 0.0296	0.457 ± 0.0589	0.366 ± 0.0784

5 % メタ磷酸溶媒で常温放置, 数字は平均値とその標準誤差

### III 考 察

著者らはクエン酸鉄とアスコルビン酸が共存する溶液において, ある適当な条件でアスコルビン酸の酸化分解が抑制されることを見出した。この現象はとくにレモン汁において著明に認められた。アスコルビン酸の分解はまず酸化されてデヒドロアスコルビン酸になるものであるが, 基礎実験において認められ

たアスコルビン酸の濃度が高い方がその分解が遅い事実は溶媒中の酸素とアスコルビン酸の比率によるものと考えられる。一般に有機酸がアスコルビン酸の安定効果を有することはよく知られているが、本実験において用いたクエン酸及び蔞酸としての濃度は非常に低いものであり、すでにこの濃度では安定効果を示さないとされている濃度である。また鉄については銅と共に触媒的にアスコルビン酸の酸化を促進することが認められているが、本実験ではいままでに行われた実験に比し著しく低濃度の場合も検討した。一方このような金属イオンの添加での安定効果はアスコルビン酸 25mg% 溶液 50ml 中硫酸亜鉛として亜鉛 10γ 添加において知られており、決して異常な現象ではない。溶媒としてメタ磷酸の使用は一般にビタミン C の定量に行われるものであると共に、鉄吸収機構の上で主要な役割を演じるフェリチンがその分子内に鉄を取り入れる場合に 3 価の水酸化鉄の micell として  $(\text{FeO} \cdot \text{OH})_8 (\text{FeO} \cdot \text{OP O}_8 \text{H}_2)$  の型であることが知られており、磷酸との関係に興味を持たれるところのものである。メタ磷酸のオルト磷酸への分解については、鉍酸の存在はなく、また 24 時間では殆んど分解されていないものと考えられる。またもし分解していれば磷酸鉄として難溶化し、鉄が系外に除かれて本実験に認められる影響は現われてこない筈である。一方メタ磷酸のみの影響とは鉄不含の対照との比較からして考えられず、いずれにしろオキシ酸であるクエン酸、多塩基性酸である蔞酸などに特異なものでなく、硫酸第二鉄においても認められ一般に鉄塩の存在の影響と考えられる。しかし 2 価鉄では認められず、蒸留水溶媒ではこの安定化傾向はメタ磷酸溶媒の場合など明白なものでないところから、メタ磷酸と 3 価鉄イオンさらにアスコルビン酸の複雑な錯塩化の結果とも考えられる。この点さらにその量的関係を追求しなければならないが、蒸留水溶媒においても認められるからメタ磷酸の影響が本質的なものでなく、鉄とアスコルビン酸の関係に由来するものであろう。またメタ磷酸溶媒において、1 時間後より 24 時間後にその影響が現われているのはアスコルビン酸の酸化速度の減少と考えるとその差が 1 時間後より 24 時間後に著しいということで理解される。共存のための定量上の誤差とした場合、ヒドラゾンの定量ゆえ有機酸においてとくに総ビタミン C 測定の場合に注意を要するが、対照で一々補正しており、もしそうであれば鉄濃度つまりクエン酸鉄濃度に関係しなければならないし、また硫酸第二鉄の場合に認められてはならぬところから定量法に由来するという考えは否定出来る。pH の影響についても同様な点、また 5% メタ磷酸溶媒中という点で考えられない。大根についての実験で鉄塩によりデーターがまちまちになったのも含有されるビタミン C 量と鉄濃度との関係の微妙さを予想させる

ものである。ミカンについての実験はミキサー中の金属部分の酸化鉄の影響を考えたものであるが、ガーゼ絞りに対しやゝ安定な事実を鉄の影響と断定するのは実験条件から考えて早計であるが興味ある事実であり、ガーゼ絞りの場合の空気との接触を考慮し、また含有鉄量を考えた厳密な実験でさらに追求したい。なお乳酸鉄、酒石酸鉄などについても検討したが溶解などの点について問題があり明らかなデータを得るに至らなかった。

#### Ⅳ 結 論

鉄塩とともにクエン酸鉄のL-アスコルビン酸溶液及び主としてレモン汁中のビタミンCに対する影響を検討し、ある条件で鉄の存在がアスコルビン酸の酸化分解を抑制して、鉄の存在しない場合に比し安定効果を示すことを見出した。