

ビタミンCについて

はじめに

「ビタミン」と聞くとビタミンCを思い浮かべる方も多いのではないのでしょうか？そんなメジャーな栄養素であるビタミンCはアスコルビン酸 (L-ascorbic acid) の常用名で知られる水溶性の物質で、強い抗酸化作用を持つことから食品、飼料、医薬品など幅広い分野で利用されています。また、生体内において様々な役割を担っていることが知られていますが、ヒトをはじめとする霊長類などは生合成に必要なL-グルノラクトン酸化酵素が欠損しているため、他の動物と異なり体内でビタミンCを合成することができません。

今回は私たちの必須栄養素であるビタミンCについてご紹介します。

構造・性状

アスコルビン酸はエンジオール基を含む平面的なラクトン環構造を持っています。エンジオール基は容易に酸化され、デヒドロアスコルビン酸（酸化型）に変わり、還元作用によって可逆的にアスコルビン酸（還元型）に戻ります。デヒドロアスコルビン酸は加水分解されるとラクトン環の開裂が起こり、2,3-ジケトグルロン酸に変化しますが、そこからは再びデヒドロアスコルビン酸に戻ることはありません（図-1）。中性、アルカリ性条件下ではこの加水分解が容易に起こるため、アスコルビン酸は分解されやすい不安定な物質と言われています。しかし、ヒトの体内では酵素によってデヒドロアスコルビン酸がアスコルビン酸に還元されるため、細胞や血液中のアスコルビン酸は95%以上が還元型で存在しており、体内での半減期は16日と長いことが知られています¹⁾。

常温における性状は白色の結晶または結晶性の粉末で、においはなく酸味を呈します。

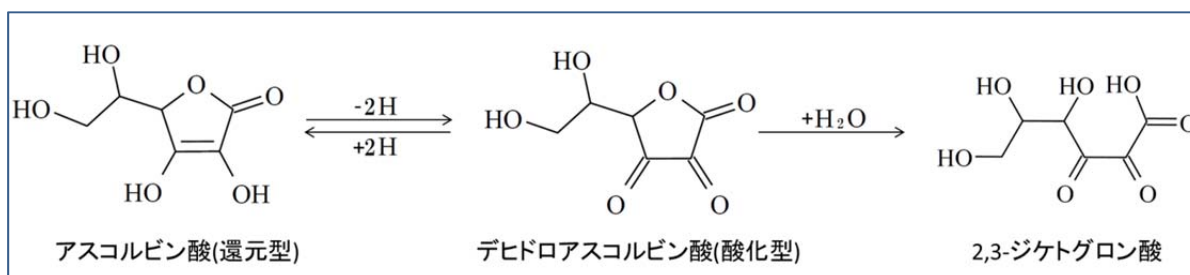


図-1 アスコルビン酸からデヒドロアスコルビン酸、2,3-ジケトグルロン酸の生成

生理作用

アスコルビン酸という常用名は抗壊血病効果を有する酸 (anti scorbutic acid) が由来となっているように、元来18世紀から始まった壊血病研究において発見された抗壊血病因子でした。その後20世紀に急速に研究が進み、現在では多くの知見が得られています。

アスコルビン酸の生理作用は、補酵素としての作用と抗酸化作用の2つが挙げられます。具体的にはコラーゲンの生成・保持、骨の分化、ホルモン代謝、発ガン物質であるニトロソアミンの生成抑制、血中コレステロール濃度低下、生体異物の解毒、鉄の腸管吸収の促進、心臓血管疾患や糖尿病の予防などがあります。また、近年では抗疲労効果があるという報告もあります²⁾。これらの多様な作用により生活習慣病や風邪、その他の疾病の予防が期待されています。

供給源

アスコルビン酸を多く含む食品として新鮮な緑黄野菜や果実が挙げられ、特にピーマン、ほうれん草、ブロッコリー、レモン、みかん、アセロラ、柿、いちごなどに多く存在します。加熱による分解や水にさらすことによる流出で含量は低下し、ほうれん草やブロッコリーでは茹でることでアスコルビン酸がほぼ半減してしまいます³⁾。また他の水溶性ビタミンとは異なり、食品中では他の物質と結合せず、遊離型で存在しています。

過剰症

ヒトは主に小腸からアスコルビン酸を吸収します。吸収率は200 mg/日程度までは約90%、1 g/日以上になると50%以下となり、吸収されなかった分は尿中に排出されます¹⁾。そのため通常の食品の過剰摂取による健康障害が発生したという報告はありません。しかし、1日に数gといった大量のアスコルビン酸を摂取することで吐き気、下痢、腹痛などの消化器官の異常が報告されていることから、サプリメントによる過剰摂取には注意が必要です。

欠乏症

前述のとおり欠乏症は壊血病です。初期段階の症状は、脱力感、貧血、皮膚の乾燥、うつ状態、点状出血などであり、進行すると歯肉、皮下、粘膜からの出血が発生し、最終的に消化管や尿管から出血して死に至ります。アスコルビン酸の発見まで、長年に渡り人類を悩ませていた病気でしたが、発症するにはアスコルビン酸を全く含まない食事を60～90日も続ける必要があるため、現在の日本での発症例はほんのわずかとなっています。しかしながら、近年の糖尿病、腎疾患患者の増加により、食事コントロールを受けている患者が知らず知らずのうちに欠乏症になる可能性が考えられます¹⁾。

摂取量

成人では、アスコルビン酸を1日あたり6～12 mg 摂取していれば壊血病は発症しないという報告があります⁴⁾。しかし日本人の食事摂取基準（2015年版）では、アスコルビン酸の推奨量を壊血病の予防ではなく心臓血管系の疾病予防効果および抗酸化作用効果から算定しています。83.4 mg/日の摂取量を成人の推定平均必要量とし、推奨量算定係数1.2を乗じた値を推奨量とし、小児は各年代の平均体重と成長因子から年代別に計算しています(表-1)。また、妊婦、授乳婦には付加量を、乳児には目安量をそれぞれ設定していますが、男女差は考慮されていません。

日本人の成人における食品からのアスコルビン酸の平均摂取量は、個人差と季節（野菜，果物の旬）による変動がありますが，加熱調理損失分等を加味して総合的に考えると，およそ60 mg/日と推測されており，推奨量の100 mg/日に対して大幅に不足していると考えられています¹⁾。

表-1 ビタミンCの食事摂取基準（mg/日）

年齢等		推定平均必要量	推奨量	目安量
0～5	(月)	-	-	40
6～11	(月)	-	-	40
1～2	(歳)	30	35	-
3～5	(歳)	35	40	-
6～7	(歳)	45	55	-
8～9	(歳)	50	60	-
10～11	(歳)	60	75	-
12～14	(歳)	80	95	-
15～17	(歳)	85	100	-
18～29	(歳)	85	100	-
30～49	(歳)	85	100	-
50～69	(歳)	85	100	-
70以上	(歳)	85	100	-
妊婦	(付加量)	+10	+10	-
授乳婦	(付加量)	+40	+45	-

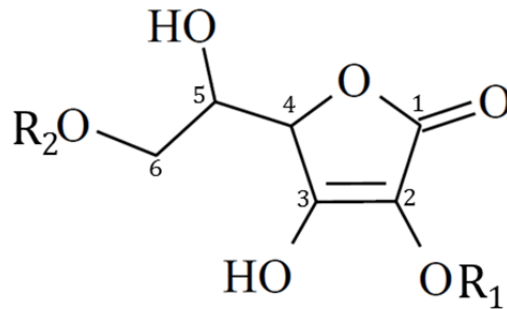
厚生労働省策定 日本人の食事摂取基準（2015年版）⁴⁾より抜粋

誘導體

アスコルビン酸には，その作用を効率よく発現させることを目的に多くの誘導體が開発されています。アスコルビン酸誘導體は水溶性安定型誘導體と脂溶性誘導體の2つが中心となっています²⁾。

水溶性安定型誘導體は，アスコルビン酸の不安定で壊れやすい性質を解消するために開発され，実用化されています。主なものとしてアスコルビン酸 2-リン酸とアスコルビン酸 2-グルコシドが挙げられます（図-2）。この2つの誘導體はアスコルビン酸の炭素2位にそれぞれリン酸基又は α -グルコースが結合した物質で，酸化されにくいいため安定性が向上しています。体内で加水分解酵素によって結合が切断されて，初めてアスコルビン酸としての効力が発揮されるようになります。現在，アスコルビン酸 2-リン酸はアスコルビン酸 2-リン酸エステルナトリウムカルシウムやアスコルビン酸 2-リン酸エステルマグネシウムという形で飼料や化粧品に利用されており，アスコルビン酸 2-グルコシドは食品や化粧品に利用されています。

脂溶性誘導体は、水溶性であるアスコルビン酸を油脂等に添加する目的で、また化粧品における体内貯留性、吸収性の向上を目的に開発され、主なものとしてアスコルビン酸ステアリン酸エステルとアスコルビン酸パルミチン酸エステルが挙げられます（図-2）。これらの誘導体はアスコルビン酸の炭素 6 位に脂肪酸が結合したもので、前述の水溶性安定型誘導体と異なり還元作用を有します。そのため、食品添加物として油脂、バター、アイスクリームなどの酸化防止の目的に主に利用されています。



誘導体名	R ₁	R ₂
アスコルビン酸 2-リン酸	H ₂ PO ₃	H
アスコルビン酸 2-グルコシド	C ₆ H ₁₁ O ₅ (α-グルコース)	H
アスコルビン酸パルミチン酸エステル	H	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO
アスコルビン酸ステアリン酸エステル	H	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO

図-2 アスコルビン酸の基本構造と主な誘導体

おわりに

アスコルビン酸は酸性で比較的安定であり、定量操作を行う際にはメタリン酸溶液を用いて抽出します。定量法には、アスコルビン酸の還元作用を利用した滴定法やヒドラジンをを用いた比色法などがありますが、現在では分析の感度、選択性、簡便性から高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いる方法が一般的になっています。

弊財団での食品・飼料中のアスコルビン酸の定量は、アスコルビン酸をインドフェノールで酸化型とし、ヒドラジンを加えて生成したカルボニル誘導体（オサゾン）を HPLC で分析する方法を用いています（分析項目名：総アスコルビン酸）。飲料等では酸化型、還元型の分別定量も可能です。また、図-2 に示した誘導体の分析も行っています。

参考資料

- 1) 日本ビタミン学会：ビタミン総合辞典，朝倉書店（2010）
- 2) 糸川嘉則：ビタミンの科学と最新応用技術，シーエムシー出版（2011）
- 3) 文部科学省：日本食品標準成分表 2010
http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/houkoku/1298713.htm
- 4) 厚生労働省：日本人の食事摂取基準（2015年版）
<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/0000041824.html>