

Vitamin B₁ の 調 理 化 学 的 研 究

土 井 頌 子*

緒 論

Vitamin B₁ の研究は、Eijkman の白米飼育実験に始まり Funk, 鈴木梅太郎博士によつて米糠から抽出されてから、かれこれ50年になる。

Vitamin B₁ は米糠、酵母に多く含有せられ、1927年 Jansen, Donath によつて始めて単離され、次いで大嶽氏, Peters その他多くの研究者によつても分離された。¹⁾

B₁ は普通塩酸塩の形で結晶し無色長板状をなし融点は252度で水及び Alcohol に可溶である。80%以上の Alcohol には難溶又空気中では安定で含水度が5%を越えると分解する。²⁾

加熱に依る Vitamin B₁ の破壊に影響する因子として——温度、時間、水素イオン濃度、電解質、非電解質、B₁ の形態や濃度等があげられ、³⁾ B₁ の破壊を促進或いは抑制する因子に関する研究も古くからなされて来た。調理をする時に Vitamin B₁ がどれだけ破壊されるかと言う事は、B₁ 研究の最初からの問題であり、稲垣氏⁴⁾ は水素イオン濃度と加熱時間温度の関係、B₁ 濃度と加熱による破壊、又同一pHでも酸の種類により B₁ の破壊率が異なる事等を、又渡辺氏⁵⁾ によるB₁ の水溶液に於ける安定度に関する数多くの報告があり、pH、加熱温度、時間がB₁ 破壊の重要因子をなす事がわかる。

最近、殊に食品強化の問題がとり上げられ実施されている事から調理上の B₁ 破壊、変化を知るのは重要な事である。これに関してはすでに小麦粉や醬油に添加したB₁ の失効及びそれに影響する因子⁶⁾ についての研究がなされている。

私は Vitamin B₁ の調理に於ける変化の研究を企て純粋な B₁ 結晶を用い種々の条件に於ける変化を桜井氏⁷⁾ の p-Aminoacetophenone 法により最初に検量曲線を作成してこれを基として中挿法で定量した。

B₁ 水溶液の安定度とpHの関係を実験しpHがアルカリに傾く程不安定となり pH2.8~5 では比較的安定なる事がわかつた。

又加熱した場合には B₁ の純粋稀釈液は pH 4.6 (本

実験に使用せる B₁ 濃度は全て10mg/100cc), 100度で1時間加熱してもB₁ の失効は認められず120度で40分加熱せる時よりB₁ の失効は著しく1%のNaClを加え加熱した場合は加えない時のそれとは余り差がなくNaClは破壊、保護のいずれにもほとんど影響しないと云う説にだいたい一致せる結果である。又 Amino acid (アスパラギン酸を使用)を加えた場合には B₁ の破壊はわずかに抑制される傾向にある。同様5%の砂糖を加えた場合も他の場合と著しい差はないが加熱温度が高まるに従つて分解が促進される事を確めた。

実 験

[1] 研究材料

Vitamin B₁ 塩酸塩の結晶を使用。

[2] Vitamin B₁ の定量

p-Aminoacetophenone 法による Vitamin B₁ の測定。

(A) B₁ の標準液を用いて検量曲線の作成。(a) B₁ の標準液

最初100mgのB₁ 塩酸塩結晶を秤取し100ccのメスフラスコに入れ水に充してこれを基として次の様な割合の稀釈液を作り検量曲線作成の測定に使用した1cc中に25γ, 50γ, 75γ, 100γ, 125γ, 150γを含有す。

(b) B₁ 定量操作

これは p-Aminoacetophenone を Diazo 化して Vitamin B₁ と結合すると水に難溶にして有機溶媒に易溶の赤紫色々素が生ずる。この呈色は暗所に於ては長時間変化せず、同反応は B₁ に特異的である。(定量実施)

●試 薬

(イ) p-Aminoacetophenone 0.6 を濃 HCl 9ml に溶かし水を加えて100mlにする。これを褐色瓶に入れ電気冷蔵庫に保存する。

(ロ) NaNO₂ 22g を水に溶かし100mlに充す。

これも褐色瓶に入れ電気冷蔵庫中に保持する。

(ハ) NaOH 20g と NaHCO₃ 28gを蒸溜水に溶かし350mlとする。

(ニ) Phenol 1g を95%の alcohol に溶かし 200

* 32年度本学卒業生、平教授指導

ml とする。

(h) キシロール

●操 作

(i)液 0.2 ml, (ii)液 0.2 ml をメスピペットにて試験管にとり蒸留水 12 ml を加え混合する。之に (h) 液を 7 ml 出来るだけ短時間に強く加え攪拌しないで直ちに試験液に注入する。

試験液は別の共栓試験管に Vitamin B₁ 標準液を 1 ml とし蒸留水を加え全容を 5 ml とし (7/5cc) 更に (i) 液を 5 ml 加え混合しておいたものである。

両者混合後攪拌し暗所に一時間放置し反応させる。反応後キシレン 5 ml を加えよく振盪し B₁ をキシレン層に移行せしめる。この時上層部に赤紫色の透明な液層が分離する。尚濃度 (B₁ の) が減ずるに従い淡い色を呈する。

下層部の橙色の混濁せる液層を駒込ピペットにて吸取り赤紫色の液を光電比色計にて測定した。

(濾光板は S₅₃ (フィルター 10) を用いた。)

測定結果は第 1 表に示す通りである。

第 1 表 各種 B₁ 濃度に於ける吸光係数

B ₁ 濃度 /5cc	25γ	50γ	75γ	100γ	125γ	150γ
—log	0.225	0.425	0.645	0.85	1.06	1.30

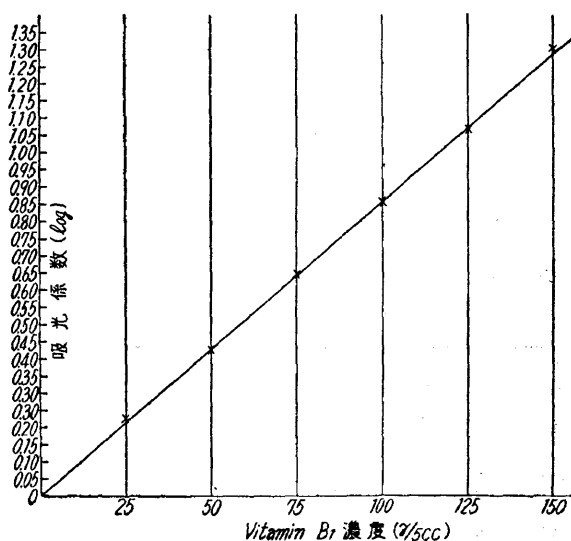
25γ 以下の比色定量はピペット差による誤差が甚しく、又 200γ 以上は研究室の光電比色計にて測定不可能の為 25γ ~ 150γ で測定した。

尚検量曲線は第 1 図に示す通りである。

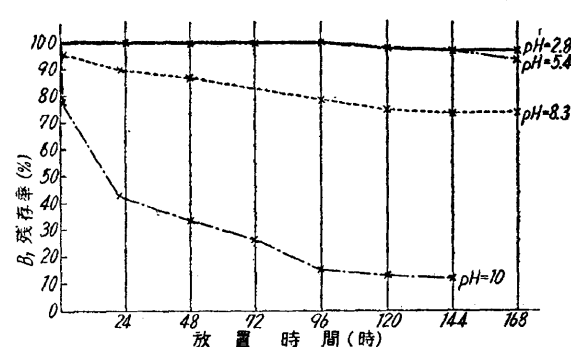
[B] B₁ の安定度と pH との関係

A) 水素 Ion 濃度測定⁷⁾

ガラス電極 pH メーター使用。



第 1 図 Vitamin B₁ の検量曲線



第 2 図 B₁ の安定度と pH の関係

B) 1mg/cc の B₁ 稀釈液 20cc をメスフラスコにとり先に作った各種 pH の液で充し全容 100cc とし (B₁ 濃度は 10mg/100cc) 測定に使用。

時間的経過に依る B₁ の残存率は第 2 表の通りである。

これをグラフに表せば第 2 図の通りである。

第 2 表

B₁ の安定度と pH の関係 (室温 26°C ~ 28°C)

pH B ₁ 残存率 経過時間	2.8	4.4	5.4	5.7	6.6	7.7	8.3	9.0	10.0
0.5時	100%	100%	100%	100	100%	100%	96%	86%	78%
22	100	100	100	100	100	96	90	59	43
48	100	100	100	100	100	92	87	51	34
72	100	100	100	96.5	96	90	—	46.5	27
96	100	100	100	96	96	85.5	79	—	15.5
120	98	98	98	96	94	85	75	—	13.0
144	97	—	—	95	94	84.5	74	—	12
168	97	97	94	92.5	91	85	74	—	—

[C] B1 の加熱による破壊

(a) B1 塩酸塩結晶を蒸留水にて 20mg/200cc に稀釈しこれを 20cc ガラスボンベにとり管の口を塞ぎガス燃焼炉にて加熱し各種の温度と時間に於て B1 がどれだけ破壊されるかを測定した。

その結果は第3表に示す通りである。

第3表 加熱温度と時間の関係
[pH=4.6]

加熱温度	加熱時間	B1 残存率	加熱温度	加熱時間	B1 残存率
100°C	30min. 60	100% 100	120°C	40min. 60	78% 78
110°C	30 60	100 94	130	30 60	96 78
120°C	20	98	140	30	71
			150	30	70

(b) NaCl の影響

1%に相当する NaCl を 100γ/cc の B1 稀釈液に混じ前同様の方法に加熱後の B1 残存率を調べた。その測定結果は第4表の通りである。

第4表 B1 に対する NaCl の影響
[pH=5.1]

加熱温度	加熱時間	B1 残存率	加熱温度	加熱時間	B1 残存率
100°C	30min. 60	100% 100	120°C	60min.	78%
110°C	30 60	100 100	130°C	30 60	95 75
120°C	20 40	96 85	140°C	30	79
			150°C	30	70

(c) Amino acid の影響

使用 amino acid は L-Aspartic acid

0.1%に相当する量を秤取し前同様の方法にて加熱後 B1 の失効を測定した。加熱後の B1 残存率は第5表に示す通りである。

第5表 B1 に対する Amino acid の影響
[pH=3.9]

加熱温度	加熱時間	B1 残存率	加熱温度	加熱時間	B1 残存率
100°C	30min. 60	100% 100	120°C	60min.	86%
110°C	30 60	100 92	130°C	30 60	98 —
120°C	20 40	100 88	140°C	30	75
			150°C	30	69

(d) 砂糖の影響

砂糖の濃度は 5%。

稀釈方法、加熱測定法は全て前同様。

B1 の加熱後の失効は第6表の通りである。

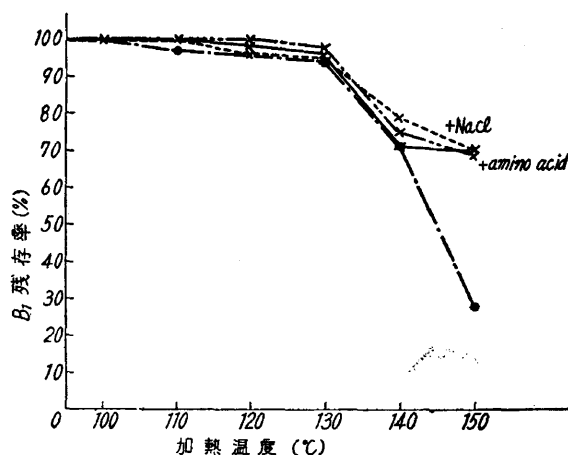
第6表 B1 に対する砂糖の影響
[pH=5.0]

加熱温度	加熱時間	B1 残存率	加熱温度	加熱時間	B1 残存率
100°C	30min. 60	100% 90	120°C	60min.	75%
110°C	30 60	97 95	130°C	30 60	95 65
120°C	20 40	98 86	140°C	30	71
			150°C	30	28

第3表～第6表の 100°C～150°C 30分加熱後の B1 残存率をグラフに表わせ第3図の通りである。

総 括

- 1) 検量曲線は同じ実験操作を8回行い原点と比較的誤差の少ない吸光係数とを結び作成した。
- 2) Vitamin B1 は中性よりアルカリに傾く程不安定となり pH2.8～5.4 では常温にて四日間は安定なる事がわかった。



第3図 加熱に於ける B1 の破壊,
(加熱時間は30分)

pH 10 の液に於ては30分後にすでに20%余りの B1 破壊が認められ時間が経過するに従い著しい B1 分解を起すことを知つた。

- 3) 純粋 Vitamin B1 塩 20mg を 200cc に稀釈せる液の pH は 4.6 でこれを加熱した場合 100°C 1 時間では B1 の破壊は認められず 130°C より B1 破壊が著しく進む結果を得た。
- 4) 1% の NaCl を加え加熱した場合、加えない場合との著しい差はなく破壊抑制いづれにも NaCl は影響しないと云う説にはほぼ一致する結果を得た。

- 5) 0.1%の Amino acid を加え加熱した時, 多少 B1 分解抑制作用を有つものと思われたが甚しい開きは150°C 30 分迄ではなかつた。
- 6) 5 %の砂糖を加えた場合 130°C 30分ではNaCl, Amnio acid を加え加熱した場合と B1 破壊は余り変らぬが 140°C になつてからは破壊は著しく, 150°Cでは B1 の残存率25%に減じている事より砂糖は B1 分解を促進する作用を有つ事を認めた。

尚加熱に際して B1 は130°C, 30 分辺りより NaCl, Amino acid, 砂糖を加えた場合共に B1 破壊が著しく進む事を知つた。

本実験に際し終始御指導, 激励を賜つた平教授はじめ研究室諸姉に心から感謝致します。

文 献

- 1) 桜井芳人 栄養化学
- 2) 佐橋佳一編 ビタミン学 255~258, 318~319 (1956)
- 3) E. M. Mrak, G. F. Stewart Advances in food research, vol. 6 257~264 (1955)
- 4) 糧食研究 211号
- 5) ビタミン 5 152, 226, 244, 402, (1952)
 ビタミン 6 163, (1953)
- 6) ビタミン 7 1,092 (1954)
 ビタミン 10 130, 347~348 (1957)
- 7) 水谷通治 水素イオン濃度測定法
- 8) 高木和男, 児玉定子 調理学 (上)
 85~ 89 (1956)
 174~175
- 9) 川崎近太郎, 小川俊太郎 ビタミンの化学と定量。