水溶液中のビタミン B₁ の安定度に関する研究 (1)

Studies on the Stability of Thiamin in the Water Solution (I)

室温放置又は加熱によるビタミン B₁ の減少* について

The Decrease of Thiamin Content at the Room Temperature or by Heating.

(昭和 28 年 12 月 22 日受理)

立 澤 せ つ 永 澤 信 有 山 恒
(Setsu Tatsusawa) (Sin Nagasawa) (Hisashi Ariyama)

食品の加工調製の際のビタミン B₁ 含有量の變化は數多く報告されているが⁽¹⁾, その含有量減少の程度はまちまちであり, またどの様な變化が生ずるのかも不明である。著者等は B₁ の減少が如何なる因子によつてどの程度起るものであるか, またその安定度を向上させるには如何にすべきかを知るために B₁ 水溶液の加熱による減少の實態を検討した。

1. 實 験

ビタミン B₁ 水溶液を作る水は實用上の意味を考慮して次の 3 種類を用いた。

(1) 蒸留水は通常の化學實驗用蒸留水, (2) 水道

水は仙臺市上水道の水,

(3) 井戸水は仙臺市内北部某所の井戸水で無色無味無臭澄明で飲用に供している水, である。

實驗容器は, SB 24 ガラス製品, テレックスガラス製品, 石英ガラス製品,

鐵製品, 銅製品, アルミナム製品, およびそれと同質のアルミナムを材料としたアルマイト製品, など何れも市販品を用いた。

ビタミン B₁ はビタミン B₁ 鹽酸鹽純結晶を用いて正確な濃度の水溶液を作り, 實驗の直前にその一定量を供試水に添加して稀薄溶液を作る。試験には通常供試溶液 300 ml. を用いた。加熱の際は所要温度まではなるべく急速に加熱し, 一定時間加熱した後は直ちに流水に浸して急速に冷却した。加熱中に水が蒸發するのを防ぐために SB 24 ガラス製冷却管を付けた。

第 1 表 加熱による pH の變化

水 の 種 類	加 熱 前	pH (25°C)					
		3 0 分 沸 騰 後					
		石 英 容 器	テ レ ッ ク ス 容 器	S B 24 容 器	ア ル ミ ナ ム 容 器	鐵 容 器	
蒸 溜 水	5.87	6.04	—	—	7.70	8.87	
水 道 水	7.15	9.20	8.72	8.95	8.95	8.88	
井 戸 水	5.90	8.98	8.70	7.73	8.92	8.63	

(pH はガラス電極法により測定)

第 2 表 加熱による pH の變化と B₁ 減少

水 の 種 類	加 熱 前		3 0 分 沸 騰 後					
	pH	B ₁ 添加量	石 英 容 器		ア ル ミ ナ ム 容 器		鐵 容 器	
			pH	B ₁ 減少率	pH	B ₁ 減少率	pH	B ₁ 減少率
蒸 溜 水	5.45	1 mg/l	6.04	26.4%	7.70	45.1%	8.87	71.5%
水 道 水	6.76	"	8.83	10.0	8.57	100.0	8.14	100.0
井 戸 水	6.18	"	8.74	66.1	8.80	69.4	7.81	67.4

(pH はガラス電極法により測定)

* 化學的定量法にかからなくなることである。これが破壊によるものか, どうか不明なので減少と表現しておく。

第1図 加熱温度と B_1 減少との関係 第2図 加熱時間と B_1 減少との関係 第3図 B_1 初濃度と B_1 減少との関係 (2) 加熱条件と pH および B_1 の変化との関係

前項の実験で B_1 減少が最も著しい水道水について条件を変えてその関係を測定した。以下の実験では実験上の都合で pH はすべて SZK 式比色測定器で測定したから正確度は低い。加熱温度と pH および B_1 の変化との関係は第1図に示す。温度が高い程 pH の変化も

2. 結果とその考察

(1) 加熱による pH と B_1 との變化

一般に天然水を加熱すると CO_2 の逸出のために pH は高まるが、その変化と B_1 減少との関係を知るために供試水を各種の容器で加熱してその pH の変化を測定したところ第1表に示す如くいずれも pH は高くなり天然水はどの容器を使用してもほぼ pH 9 に近くなる。この場合に B_1 の溶存は pH の変化にはほとんど影響がなく、第2表に示すように水道水を用いるとどの容器の場合でも B_1 は 0 になるが、他の2種類の水では pH 値の高いものの方が B_1 の減少率も高いようであるが餘り明確でない。

第3表

容 器 の 種 類	水 の 種 類	pH			B_1 減 少 率 [*]		
		實驗前 ^{**}	放 置	沸 騰	實驗前 ^{**}	放 置	沸 騰
石 英	蒸 溜 水	4.7	4.7	4.7	14.9 ^{0/0}	15.5 ^{0/0}	15.5 ^{0/0}
	水 道 水	6.6	6.6	7.4	18.3	51.6	97.2
	井 戸 水	5.8	6.0	6.8	6.3	8.8	34.2
新 アルミナム	蒸 溜 水	4.7	4.7	4.7	29.6	29.5	33.7
	水 道 水	6.4	6.4	8.2	34.2	46.9	92.0
	井 戸 水	6.0	6.4	7.0	18.0	20.2	73.7
中 古 品 アルミナム	蒸 溜 水	4.6	4.8	6.0	4.1	7.8	27.4
	水 道 水	6.6	6.6	7.0	7.8	42.8	83.4
	井 戸 水	5.8	6.6	7.2	3.1	2.8	51.6
アルマイト	蒸 溜 水	4.6	5.0	6.5	4.1	7.2	24.5
	水 道 水	6.2	7.0	7.4	18.7	59.4	89.0
	井 戸 水	5.8	6.1	6.8	2.5	2.5	62.9
鐵	蒸 溜 水	5.2	6.4	7.2	32.4	34.0	62.2
	水 道 水	6.8	6.6	6.4	32.4	57.8	76.0
	井 戸 水	6.2	6.6	6.6	15.5	21.8	50.3
銅	蒸 溜 水	4.8	5.0	6.0	4.7	12.4	88.6
	水 道 水	6.6	6.4	8.2	12.4	50.0	100.0
	井 戸 水	5.8	6.0	6.8	3.8	10.8	100.0

(*) B_1 添加量: 638 μ g/300 ml. (**) B_1 添加直後を指す)

B₁ の減少も大きい。また沸騰した場合の加熱時間と pH および B₁ の変化との関係は第 2 圖に示すようで、pH は 5 分以上ではほぼ一定しているが、B₁ の減少は 30 分くらいまで漸増する。次に、B₁ の濃度と pH および B₁ の変化との関係は第 3 圖に示すように、B₁ の濃度は pH の変化にはほとんど関係がない。しかし B₁ 減少率は B₁ 初濃度とほぼ直線関係になる。

以上の結果から、天然水を用いた B₁ 稀薄溶液は 1 分以上沸騰すると鹽基性になり B₁ は可成り減少し、また、30 分以上加熱する場合には 50°C を越すと B₁ の減少は著しいことなどが確められた。

(3) 室温放置と加熱との場合の B₁ 減少の比較

以上のような B₁ の減少が加熱による pH の変化に基くものか否かを確めるために、30 分間室温に放置した場合と 30 分間加熱した場合とについて、B₁ 減少を比較した。結果は第 3 表に示す如くである。井戸水は放置すれば CO₂ の逸出のために pH が高くなるが 7 を越すことは無く、水道水は激しく蛇口を出るときに CO₂ が空気中の CO₂ と平衡してしまうので放置によって pH が変化することは無い。従つて B₁ の減少が pH にのみ由来するならば放置することによって B₁ が減少する筈は無く、また、それぞれの水に B₁ 原液を添加した直後 1 分内外に 2 ~ 3 % から 30 % 以上にも及ぶ減少が見られることは溶液の pH との関係だけからは説明し得ない。また、数値が示す如く pH と B₁ 減少率との間には明瞭な相関を示していない。従つて B₁ を減少させる直接的な因子は溶液の pH ではなくて、これとは無関係に作用する他の因子でなければならない。第 3 表の数値から、B₁ 添加直後の減少率を差引くと第 4 表の如く、30 分間の室温放置と加熱との場合の B₁ 減少率を比較することが出来る（これらの数値はいずれも統計學的に検討して 1 % 以下の危険率で有意である）。どの容器を使用しても水道水を用いる場合には 30

第 5 表 沸騰と放置との差（添加量に對する %）

容 器 の 種 類	蒸 溜 水	水 道 水	井 戸 水
	%	%	%
石 英	0.0	45.6	25.4
アルミナ新	4.1	45.1	53.5
アルミナ中古	19.6	40.6	48.2
アルマイト	17.3	29.6	60.4
鐵	28.2	18.2	29.1
銅	76.2	50.0	89.2

分室温放置によつても相當に高い減少率を示している。「沸騰」と「放置」との数値の差は第 5 表の如くで、B₁ 添加直後及び 30 分放置によつても B₁ 減少はあるが沸騰による減少が遙に著しいことが判然とする。また、銅器を使用する場合は沸騰によつて減少率は飛躍的に上昇することが、統計學的に有意な數値によつて明らかになつた。従つて B₁ 減少は水質や容器と関連のある因子によつて惹起され、それは加熱によつて著しく促進されるものと考えられる。

(4) 長時間放置による B₁ 減少

第 6 表 20 時間放置による B₁ 減少率（添加量に對する %）

容 器 の 種 類	蒸 溜 水	水 道 水	井 戸 水
	%	%	%
石 英	5.2	53.0	2.8
アルミナ新	6.3	40.4	8.8
アルミナ中古	11.3	46.7	21.3
アルマイト	7.5	42.5	4.1
鐵	72.1	52.5	40.6
銅	8.5	27.3	20.4

第 4 表 30 分室温放置による B₁ 減少率（B₁ 添加量に對する %）

容 器 の 種 類	蒸 溜 水		水 道 水		井 戸 水	
	放	置	放	置	放	置
	%	%	%	%	%	%
石 英	0.6	0.6	33.3	78.9	2.5	27.9
アルミナ新	0.0	4.1	12.7	57.8	2.2	55.7
アルミナ中古	3.7	23.3	35.0	75.6	0.3	48.5
アルマイト	3.1	20.4	40.7	70.3	0.0	60.4
鐵	1.6	29.8	25.4	43.6	5.7	34.8
銅	7.7	83.9	37.6	87.6	7.0	96.2

室温放置 20 時間後の B₁ 減少率（添加直後の減少率を差引いた値）は第 6 表の如くで、30 分室温放置の値（第 4 表）と比較すると容器や水質と関係なく B₁ 減少が増加した。特に水道水や鐵容器を使用した場合にこの傾向は著しいが、銅容器の場合にはそれ程でないことは前項の結果と對比して注目し得る。

以上の結果を総合すると、 B_1 を水に添加すると室温のままでその直後 1 分内外に 2 ~ 3 % から 30 % 以上に及ぶ減少が起り、さらに 30 分またはそれ以上放置すれば B_1 減少は徐々に進行する。またこれを加熱すると程度の差こそあれ B_1 は減少し、その現象は水道水や銅器を使用した場合に著しい。加熱によつて溶液の pH は上昇するがその傾向は B_1 減少の傾向と必ずしも一致せず、 B_1 減少の主因子とは考え難い。 B_1 減少の主因子については現在研究中であるが、水中の微量成分が接觸的とも見られる著しい作用を及ぼす反応も種々知られており充分検討の必要があらう⁽²⁾。

要 旨

ビタミン B_1 を水に添加して稀薄溶液にすると、容器や水質の如何にかかわらず直ちに B_1 の減少が起り、室温に放置しても減少は確實に進行する。溶液を加熱すれ

ば B_1 減少は極めて著しく、水道水や銅容器を使用した場合は特に甚しい。この原因については加熱による溶液の pH の變化ということが一應推察されたが、それは直接的な原因ではあり得ないと考えられる。

× × ×

本研究の経費の一部はビタミン B 総合研究委員会研究費によつたもので、結果の一部は同委員会および家政學會年會に報告した。ガラス電極法による pH 測定には本學工學部油井敬夫博士の協力を得た。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 例えば日本ビタミン文獻集(ビタミン B 群)参照。
- 2) 渡邊, 丸井: 藥學雜誌 64, 321 (1944); 武田年報 (8) 11 (1949). 渡邊, 多田, 丸井: 武田年報 (8) 5 (1949). その他。(東北大農, 生活科學)

五 炭 糖 の 代 謝 を め ぐ つ て

核酸代謝と關係の深い五炭糖の生成機構の研究には最近著しい進歩が見られる。いわゆる Warburg-Dickens Horecker 型の oxidative pathway (1) は動植物、微生物界に廣く分布し

$G. 6. P \rightarrow 6. P. G \rightarrow Ribulose. 5. P \rightarrow Ribose. 5. P$ (1)

酵素系の精製・反應中間生成物の單離と相俟つて明確な知見が得られている。そして正常組織に於てもその好氣的炭水化物代謝に重要な機能を果たすものと見られる様になった。けれども (1) の酸化系とは別に五炭糖が $C_3 + C_2$ によつて生成する可能性が想定されるが事實 aldolase の作用による次式の説明 (2) は DNA の糖部分がこの系によつて生成するとの暗示を興える。しからば ribose も同じ様

$Triose. phosphate + CH_3CHO \rightarrow Deoxyribose. P.$ (2) に $C_3 + C_2$ の縮合によつて出来ぬであろうか。Glock は liver fraction が glycolaldehyde と triosephosphate* の縮合による ketofeulose phosphate の生成を確めたが、McGeown 等は矢張り liver fraction を酵素液として用い (3) を証明

$Triosephosphate + CH_3OH \cdot CHO \rightarrow$

$Xylulose. 1. P., Ribulose. 1. P., Ribose. 1. P$ (3) した¹⁾。この時基質としては fructose. 1. 6. diphosphate, を、又 triosephosphate の分解を防ぐために JCH₂COOH を添加している。ペーパークロマトグラフィーで調べた結果によれば反應生成物は上に書いた順序で出来るので、pentoseisomerase, woldenase 作用が想定される。ひるがえつて五炭糖から六炭糖が生成する事實が動植物組織で確められたところから上記六炭糖酸化反應が Cyclic なものであらうと考えられる様になったが、これは特に光合成に於ける六炭糖生成機作に關連する重要な

問題である。標識した五炭糖を用いた實驗からいくつかの實驗結果が報告されると共に反應系路に對する假説が提出されているが、⁽²⁾ これによれば

2. $Pentose. phosphate \rightleftharpoons Sedoheptulose phosphate + Triosephosphate \rightleftharpoons Fructose 6. phosphate$ (4) + $Tetrosephosphate$

が主要系路と考えられる。(Sedoheptulose (C_7) は芳香環生成の前驅體であらうと⁽³⁾考えられている。) けれども最近の Horecker 等、又 Racker 等の實驗によれば C^{14} pentose から生成した hexosephosphate の C^{14} の分布の様子から (4) とは別の反應系が考えられねばならぬ事が明かになつて來た。

*triosephosphate: dihydroxyacetonphosphate

- ① Synthesis of Ribose in animal tissues
by, M. G. McGeown, and F. H. Malpress
Nature 173 (1954) 212.
- ② Pentose phosphate metabolism
by B. L. Horecker and P. 2. Smyrniotis
J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 1009
ibid 75 (1953) 2021
- ③ The mechanism of pentose phosphate conversion to hexosemonophosphate
I. With a liver enzyme preparation
by, B. L. Horecker et al
J. Biol. Chem 207 (1954) 393
- ④ Glucose. 6. phosphate oxidation cycle
by, E. Racker et al
Arch. Biochem. Biophys. 48 (1954) 238

(赤 澤)