

水溶液中におけるビタミン B₁ 塩類並に誘導体の 加熱に対する安定性について*

綾野雄幸・高井 宏

(農産製造学研究室)

Yūkō AYANO & Hiroshi TAKAI : Stabilities of Thiamine Salts
and Derivative in Aqueous Solution during Heat Processing

緒 言

ビタミン B₁ 溶液の熱に対する安定性については、従来より内外において数多くの研究がなされている。わが国では大嶽等¹⁾ のオリザニン効力に及ぼす加熱の影響、稲垣等²⁾ の B₁ 塩酸塩の **buffer solution** 中における加熱と分解度との関係、川崎等³⁾ の B₁ 塩酸塩溶液の pH 及び共存する塩の加熱に対する影響、渡辺等^{4,5,6)} の B₁ 水溶液に対する一連の理化学的研究、立沢等⁷⁾、和田等⁸⁾ による B₁ 塩酸塩溶液の加熱時における各種金属イオンの影響についての報告等がある。一方外国においてもこの種に関する研究は非常に多く、1955 年までの業績については Farrer⁹⁾ が “The Thermal Destruction of Vitamin B₁ in Food” の標題で綜説にまとめている。以上の報告を総合すると B₁ は熱に最も影響されやすいもので、その破壊は pH、温度及び時間の 3 因子が大いに関係し、その破壊速度は一次反応として示されている。その他の加熱による破壊に影響される因子としては電解質系、重金属、電解質の濃度、非電解質（澱粉、ゴム質）、ビタミンの型、Coccarboxylase、B₁ の濃度、酸素、水分等が関与するという。最近では食品に対する B₁ の強化が相当広く実施されており、B₁ の塩類や誘導体で 10 種類のものが食品添加物として許可になっている。著者等は育児食缶詰の B₁ 強化を行なうに当り、その基礎的研究として B₁ 塩の種類とそれら B₁ 溶液の加熱による損失の実態を知ることがを目的として本実験を行なった。以下その結果を報告する。

実 験 方 法

実験に用いたビタミン B₁ は水に対する溶解度の高い形態のものとして、B₁ 塩酸塩 (Thiamine hydrochloride)、B₁ 硝酸塩 (Thiamine mononitrate) 及び DBT 塩酸塩 (Dibenzoyl thiamine hydrochloride) の 3 種を選んだ。実験の基本的方法は試験すべき pH を示す **buffer solution** に一定濃度の各 B₁ 液（何れも 100r/ml 濃度に調製）の一定量を実験直前に添加し、1 缶当たり充填する量を正確に 50ml にしてベビーフード 3 号缶（内面塗料缶、内容量 60g 入り）に詰め、脱気（85℃、5 分間）を行なった後密封し、所定温度で一定時間加熱した。加熱後は直ちに流水中に浸して急冷し、直ちに残存 B₁ 量の分析に供した。B₁ の定量は P-aminoacetophenon 法を用い最初の添加量に対する % をもって残存率とした。なお DBT 塩酸塩の定量は鎌田等¹⁰⁾ の方法によるアルカリ分解法でエステル結合を切り、遊離の B₁ にしたのち P-aminoacetophenon 法で測定した。

* 本報文は「育児食缶詰に関する研究 第 3 報」とする。

実験結果及び考察

(1) B₁ 溶液の加熱時における pH の影響

B₁塩酸塩、B₁硝酸塩及び DBT 塩酸塩をそれぞれ1mg% の割合で各種 pH の McIlvaine buffer solution 及び Acetate buffer solution に溶解して缶詰にし、110℃ で 30 分間加熱した場合の pH に対する影響について調べた。なお加熱は高圧釜で行ない、所定温度までの到達時間に約 5 分間要した。実験結果は第 1 表、第 2 表の通りである。

第 1 表 B₁ の安定度に及ぼす各種 pH の影響

(McIlvaine buffer solution, B₁ 塩及び DBT 塩酸塩含量 500 γ /缶(加熱前), 110℃, 30 分処理)

pH	B ₁ 塩 酸 塩		B ₁ 硝 酸 塩		DBT 塩 酸 塩			
	加 熱 後 含 量 γ /缶	残 存 率 %	加 熱 後 含 量 γ /缶	残 存 率 %	加 熱 後 含 量 γ /缶	残 存 率 %	加熱中に生成 する遊離 B ₁	
							γ /缶*	生 成 率 %
2.2	477	95.4	490	98.0	468	93.6	42	14.4
3.0	462	92.4	487	97.4	464	92.8	41	14.1
4.0	440	88.0	448	89.6	465	93.0	45	15.5
5.0	425	85.0	435	87.0	464	92.8	45	15.5
6.0	392	78.4	396	79.2	412	82.4	48	16.5
7.0	82	16.4	90	18.0	203	40.6	31	10.6
8.0	0	0	0	0	95	19.0	4	1.4

* B₁ 塩酸塩として

第 2 表 B₁ の安定度に及ぼす各種 pH の影響

(Acetate buffer solution, B₁ 塩及び DBT 塩酸塩含量 500 γ /缶(加熱前), 110℃, 30 分処理)

pH	B ₁ 塩 酸 塩		B ₁ 硝 酸 塩		DBT 塩 酸 塩			
	加 熱 後 含 量 γ /缶	残 存 率 %	加 熱 後 含 量 γ /缶	残 存 率 %	加 熱 後 含 量 γ /缶	残 存 率 %	加熱中に生成 する遊離 B ₁	
							γ /缶*	生 成 率 %
3.2	472	94.4	495	99.0	466	93.2	50	17.2
4.0	457	91.4	465	93.0	465	93.0	51	17.5
5.0	430	86.0	440	88.0	450	90.0	52	17.9
6.0	347	69.4	352	70.4	429	85.8	50	17.2

* B₁ 塩酸塩として

Acetate buffer solution は McIlvaine buffer solution よりも B₁ に対して安定性がある。これは McIlvaine buffer solution 中の Na₂HPO₄ の方が Acetate buffer solution 中の CH₃COONa よりも B₁ の分解を促進するためであると考えられる。渡辺等⁶⁾は B₁ 水溶液に弱酸塩を添加した場合、B₁ の分解を著しく促進する作用があり、特に Na₂HPO₄ は分解促進が顕著であることを報告している。B₁ は pH 2～3 の酸性液中では安定で、アルカリ側になるにつれて不安定になることは周知の事実であるが、3 者の B₁ を比較した場合、B₁ 塩酸塩と B₁ 硝酸塩は同様な傾向を示し、B₁ 硝酸塩の方が僅かに優れている。DBT 塩酸塩は他の 2 者と多少異った傾向を示し、両 buffer solution とともに pH 5.0 までは 90% 以上の残存率を示している。また pH 7.0 における残存率を比較した場合 B₁ 塩酸塩は 16.4%、B₁ 硝酸塩は 18.0% であるの

に対し、DBT 塩酸塩は 40.6% と高くなっている。この事実は DBT 塩酸塩はアルカリ域において他の 2 者より安定性のあることを示している。また DBT 塩酸塩は加熱中に一部エステル結合が切れ遊離の B_1 を生成する。その生成量は McIlvaine buffer solution では 14~15%, Acetate buffer solution では 17% 強であった。pH7 及び pH8 において遊離 B_1 の生成量が低いのは、加熱中にエステルが切れて遊離 B_1 となったものが、更に分解したものと考えられる。

また DBT 塩酸塩の定量の際のアルカリ分解中に、加熱中に生成した遊離 B_1 がアルカリのために分解して、DBT 塩酸塩の残存率を幾らか低くする傾向があるのではないかと考え、DBT 塩酸塩溶液に B_1 塩酸塩溶液を種々の割合で添加した試験液を作り、これについて B_1 をアルカリ加水分解法で測定し、アルカリ分解中における B_1 の破壊率を調べた。その結果は第 3 表の通りである。

第 3 表 アルカリ加水分解中における遊離 B_1 の破壊率

試 験 液 組 成		総 B_1 量 (B_1 塩酸塩とし ての計算値 γ)	総 B_1 量 (B_1 塩酸塩とし ての測定値 γ)	アルカリ分解中 における B_1 の破壊 率 %
DBT 塩酸塩 1mg% 液 (ml)	B_1 塩酸塩 0.5mg% 液 (ml)			
5 (50 γ)*	1 (5 γ)**	34.02	33.5	1.6
5 (50 γ)	2 (10 γ)	39.02	37.8	3.2
5 (50 γ)	3 (15 γ)	44.02	42.6	3.3
5 (50 γ)	4 (20 γ)	49.02	47.8	2.5
5 (50 γ)	—	29.02	30.0	—

* DBT 塩酸塩としての γ 量

** B_1 塩酸塩としての γ 量

第 3 表よりアルカリ分解中における B_1 の破壊は約 2~3% であることがわかった。

(2) B_1 溶液の加熱時における温度の影響

B_1 塩酸塩、 B_1 硝酸塩及び DBT 塩酸塩をそれぞれ 1mg% の割合で pH3.0 の McIlvaine buffer solution に溶解して缶詰にし、加熱温度に対する影響について調べた。加熱温度は 75℃, 100℃, 110℃, 120℃ の 4 段階について行ない、加熱時間は何れも 30 分間とした。110℃, 120℃ の両者は高圧釜を使用したため所定温度に到達するまでの加熱時間が積算されることになる。実験結果は第 4 表の通りである。

第 4 表 B_1 の安定度に及ぼす加熱温度の影響

(pH3.0 McIlvaine buffer solution, B_1 塩及び DBT 塩酸塩含量 500 γ /缶(加熱前),
各加熱温度にて 30 分処理)

加熱温度 ℃	B_1 塩酸塩		B_1 硝酸塩		DBT 塩酸塩		加熱中に生成 する遊離 B_1	
	加熱後 含 γ /缶	残存率 %	加熱後 含 γ /缶	残存率 %	加熱後 含 γ /缶	残存率 %	γ /缶*	生成率 %
75	497	99.4	495	99.0	479	95.8	45	15.5
100	480	96.0	496	99.2	469	93.8	46	15.8
110	462	92.4	483	96.6	464	92.8	43	14.8
120	405	81.0	432	86.4	455	91.0	42	14.4

* B_1 塩酸塩として

加熱温度が高くなるにつれて 3 者とも残存率が幾らかずつ低くなる傾向を示している。 B_1 塩酸塩と B_1 硝

酸塩を比べた場合、 B_1 硝酸塩は各加熱温度とも僅かに残存率が高くなっている。DBT 塩酸塩は各加熱温度とも 90% 以上の残存率を示し、他の 2 者に比し熱に割合安定であることを示している。

(3) B_1 溶液の加熱時における加熱時間の影響

B_1 塩酸塩、 B_1 硝酸塩及び DBT 塩酸塩をそれぞれ 1mg% の割合で pH3.0 の McIlvaine buffer solution に溶解して缶詰にし、加熱時間に対する影響について調べた。加熱温度は 110℃ として加熱時間は 10 分、20 分、30 分、60 分の 4 段階について行なった。実験結果は第 5 表の通りである。

第 5 表 B_1 の安定度に及ぼす加熱時間の影響

(pH3.0 McIlvaine buffer solution, B_1 塩及び DBT 塩酸塩含量 500 γ /缶(加熱前), 110℃にて処理)

加熱時間 分	B_1 塩 酸 塩		B_1 硝 酸 塩		DBT 塩 酸 塩		加熱中に生成 する遊離 B_1	
	加熱後 量 γ /缶	残 存 率 %	加熱後 量 γ /缶	残 存 率 %	加熱後 量 γ /缶	残 存 率 %	γ /缶*	生 成 率 %
10	492	98.4	497	99.4	486	97.2	40	13.7
20	490	98.0	495	99.0	480	96.0	44	15.1
30	472	94.4	477	95.4	471	94.2	42	14.4
60	437	87.4	460	92.0	461	92.2	39	13.4

* B_1 塩酸塩として

加熱時間が長くなると一般に残存率は低くなる。 B_1 塩酸塩と B_1 硝酸塩では加熱時間 10 分と 60 分とでは両者の差は 10% 程度であるが、DBT 塩酸塩の場合は両者の差は 5% 程度で、加熱時間が長くなっても分解される率が少ない。このことは DBT 塩酸塩が熱に割合安定であることを示している。

(4) B_1 溶液の加熱時における B_1 濃度の影響

B_1 塩酸塩、 B_1 硝酸塩及び DBT 塩酸塩を 1,500 γ %, 1,000 γ %, 750 γ %, 500 γ % と濃度を変えて pH3.0 の McIlvaine buffer solution に溶解して濃度差の異なった B_1 溶液を作り、これを缶詰にして 110℃ で 30 分間加熱し、加熱による影響がその濃度差によって差異を生ずるか否かについて調べた。実験結果は第 6 表の通りである。

第 6 表 加熱時における B_1 濃度の影響

(pH3.0 McIlvaine buffer solution, 110℃, 30分処理)

濃 度 γ %	B_1 塩 酸 塩		B_1 硝 酸 塩		DBT 塩 酸 塩		加熱中に生成 する遊離 B_1	
	加熱後 量 γ /缶	残 存 率 %	加熱後 量 γ /缶	残 存 率 %	加熱後 量 γ /缶	残 存 率 %	γ /缶**	生 成 率 %
1500(750)*	685	91.3	725	96.6	704	93.8	62	14.2
1000(500)	462	92.4	482	96.4	468	93.6	43	14.8
750(375)	342	91.2	345	92.0	352	93.8	31	14.2
500(250)	227	90.8	231	92.4	225	90.0	21	14.4

* 加熱前 1 缶中の B_1 塩及び DBT 塩酸塩含量

** B_1 塩酸塩として

濃度差によって残存率は僅かながら異なっているが、その差は余り大きくなく 500 γ % から 1,500 γ % の濃

度範囲では差がないといってよい程度である。

(5) B_1 溶液（澱粉コロイド）の加熱時における添加カルシウム塩の影響

育児食缶詰に B_1 強化と同時にカルシウム強化を行なった場合、如何なる形態の B_1 が安定であるかを知る目的で本実験を行なった。試験液の調製は次のように行なった。先ず馬鈴薯澱粉の 1% 溶液を作り、これに食品強化用として許可になっているカルシウム塩（炭酸カルシウム、乳酸カルシウム、燐酸 2 カルシウム）を 1 缶（50ml 充填）中にそれぞれカルシウムとして 0.1g 及び 0.2g 含まれる割合で添加し、更にこれに B_1 塩酸塩及び B_1 硝酸塩は 1mg%，DBT 塩酸塩は 2mg% の割合で添加して調製した。このものは充分懸濁させたのち直ちに缶に詰め、110℃で 30 分間加熱し、 B_1 の加熱時におけるカルシウム添加の影響を調べた。なお B_1 の定量は加熱冷却後、直ちに試料の一部を採り微酸性にしてジャスターゼを添加し、一夜 37℃で incubate したのち P-aminoacetophenon 法で測定した。DBT 塩酸塩も同様に処理し、アルカリ分解法で遊離の B_1 にしたのち P-aminoacetophenon 法で測定した。実験結果は第 7 表の通りである。

第 7 表 B_1 の安定度及ばず添加カルシウム塩の影響
(B_1 塩含量 500 γ /缶, DBT 塩酸塩含量 1,000 γ /缶, 110℃, 30 分処理)

カルシウム塩		B_1 塩 酸 塩			B_1 硝 酸 塩			DBT 塩 酸 塩		
種 類	添加量 (カルシウムとして %)	pH	加熱後 B_1 量 γ /缶	残存率 %	pH	加熱後 B_1 量 γ /缶	残存率 %	pH	加熱後 B_1 量* γ /缶	残存率 %
炭 酸 カルシウム	0.2	8.40	trace	>0	8.42	trace	>0	8.40	46	8.2
	0.4	8.45	trace	>0	8.45	trace	>0	8.45	74	12.6
乳 酸 カルシウム	0.2	6.80	215	43.0	6.80	210	42.0	6.75	392	67.5
	0.4	6.80	195	39.0	6.80	183	36.6	6.80	391	67.3
燐 酸 2 カルシウム	0.2	5.17	427	85.4	5.18	467	93.4	5.10	508	87.5
	0.4	5.17	425	85.0	5.18	470	94.0	5.15	499	85.9
無 添 加	—	6.70	375	75.0	6.85	390	78.0	6.70	479	82.5

* B_1 塩酸塩として

3 種のカルシウム塩のうち炭酸カルシウムは B_1 の分解を顕著に促進し、 B_1 塩酸塩及び B_1 硝酸塩は殆んど trace の状態で、P-aminoacetophenon 法では定量不可能であった。したがって残存率は 0 に近いと見なされる。DBT 塩酸塩も 10% 前後の低い残存率を示し、他の 2 者に比し僅かによいという程度である。乳酸カルシウムは炭酸カルシウムにくらべ分解促進作用は緩かで B_1 塩酸塩及び B_1 硝酸塩では 40% 前後の残存率を示し、DBT 塩酸塩では約 67% の残存率を示した。乳酸カルシウム添加のものはカルシウム無添加のものとはほぼ同じ pH を示すにもかかわらず残存率が非常に低下していることは、このものが B_1 の分解を促進したものと考えられる。燐酸 2 カルシウムは最もよく、特に B_1 硝酸塩は 90% 以上の残存率を示した。3 種類のカルシウム塩の B_1 分解促進作用力は炭酸カルシウム>乳酸カルシウム>燐酸 2 カルシウムの順序で、なかでも炭酸カルシウムは B_1 の分解を顕著に促進するため、食品の強化に当り B_1 塩と共存させて加熱することは避けなければならない。また B_1 塩の種類とカルシウム塩に対する安定性では全般的に見た場合、DBT 塩酸塩がよく、燐酸 2 カルシウムに対しては B_1 硝酸塩が優れ、 B_1 塩酸塩は最も不安定である。

以上(1)~(5)の実験結果から DBT 塩酸塩は加熱時における pH, 温度, 時間の各影響に対して他の 2 者より優れ、カルシウム塩に対してもある程度安定性のあることが認められた。またこのものは B_1 の分解によって生ずる γ -aceto- γ -mercaptoprophyalcohol (一種の糠臭) を生じないので、強化用 B_1 として適して

いるものと考えられる。

要 約

ビタミン B_1 塩酸塩、ビタミン B_1 硝酸塩及びディベンゾイルチアミン塩酸塩 (DBT 塩酸塩) の3者につき緩衝液中及びカルシウム塩を添加した馬鈴薯澱粉溶液中における熱に対する態度を比較した。

(イ) pH2.2 から 8.0 の間において、pH が上昇するに伴い何れの B_1 も少しずつ残存率は低下した。DBT 塩酸塩はアルカリ側で他のものより高い残存率を示した。

(ロ) pH と加熱時間を一定にした場合、 B_1 の残存率は温度の上昇に伴い低下した。DBT 塩酸塩は他の2者より安定であった。

(ハ) pH と温度を一定にした場合、 B_1 の残存率は加熱時間の増加に伴い低下した。DBT 塩酸塩は他の2者より安定であった。

(ニ) 溶液中の B_1 の濃度に関しては何れも B_1 の残存率に差がなかった。

(ホ) カルシウム塩を含む馬鈴薯澱粉溶液において、炭酸カルシウムと共存する B_1 は非常に容易に分解し、その残存率は殆んど 0 であった。乳酸カルシウムと共存するものは約半分が分解した。同じ条件で燐酸 2 カルシウムと共存するものは僅かの分解であった。カルシウム塩を共存させて加熱した場合、3 種類の B_1 の安定度は次のようであった。

DBT 塩酸塩 $> B_1$ 硝酸塩 $> B_1$ 塩酸塩

但し燐酸 2 カルシウムの場合は B_1 硝酸塩が優れていた。

結論として DBT 塩酸塩は他の B_1 塩よりも加熱に対して安定で、食品の B_1 強化用として効果的であることが認められた。

終りに本実験のために試料を提供下さった武田薬品工業株式会社に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) 大嶽, 山岸: 日農化誌 11,1051 (1935)
- 2) 稲垣, 鈴木: 糧食研究 (211) 1 (1944)
- 3) 川崎, 林: 栄養と食糧 2,125 (1949)
- 4) 渡辺, 丸井: 薬学雑誌 64,321,322,323 (1944)
- 5) 渡辺, 丸井, 多田: 武田研究所年報 8,5 (1949)
- 6) 渡辺, 丸井: 武田研究所年報 8,11 (1949)
- 7) 立沢, 永沢, 有山: 栄養と食糧 7,72 (1954)
- 8) 和田, 鈴木: 栄養と食糧 14,24 (1962)
- 9) K. T. H. Farrer: Advances in Food Research 6,257 (1955)
- 10) 鎌田, 堀: 武田研究所年報 14,19 (1955)

Summary

The authors compared the thermal behaviors of thiamine hydrochloride, thiamine mononitrate and dibenzoyl thiamine hydrochloride in buffered solutions and in potato starch solutions containing calcium salts.

The results are as follows :

(1) Increase in pH from 2.2 to 8.0 caused progressive decrease in thiamine retention, but dibenzoyl thiamine hydrochloride retention was higher than others in the alkaline zone.

(2) In the fixed pH and heating time, thiamine retention decreased with increasing temperature, but dibenzoyl thiamine hydrochloride was more stable than others.

(3) In the fixed pH and temperature, thiamine retention decreased with increasing heating time, but dibenzoyl thiamine hydrochloride was more stable than others.

(4) As regards the concentration of thiamine in solution, the thiamine retention made no difference.

(5) In potato starch solution containing calcium salt, thiamine coexisting with calcium carbonate decomposed very easily, and the thiamine retention was almost zero, thiamine with calcium lactate decomposed by half under same conditions, and dicalcium phosphate decomposed less. Stabilities of thiamine salts and derivative heated with calcium salts were in the following order :

dibenzoyl thiamine hydrochloride > thiamine mononitrate > thiamine hydrochloride

However, in the case of thiamine containing dicalcium phosphate, thiamine mononitrate was more stable than others.

In conclusion, dibenzoyl thiamine hydrochloride was more stable than others, and proved to be effective for thiamine enrichment of foods.