

加熱時における溶液中の L-アスコルビン酸の安定性

Stability of L-Ascorbic Acid in Aqueous Solution During Heating

長南 隆夫 西澤 信*

Takao Chonan and Makoto Nishizawa

還元型ビタミンCであるL-アスコルビン酸(L-AA)は、野菜・果物などに多く含まれるが、野菜は加熱調理したのち摂取されることが多いため、加熱調理の際の安定性を明らかにすることは重要である。

L-AAは酸化分解されやすいため、その酸化的分解については多くの報告¹⁻⁵⁾があるが、これまでの研究は加熱調理時の安定性という観点からすると十分ではない。そこで、我々は、加熱調理時における煮汁のpH、溶存酸素、および共存する銅(II)、鉄(II)イオンの影響を調べるためL-AAを水溶液中で加熱した際の安定性をpH、溶存酸素量、共存金属イオン濃度などをかえて検討したので報告する。実験方法は、次のとおりである。

L-AAの安定性におよぼすpHの影響

通常溶存酸素条件

L-AA 5.0 mg, McIlvaine 緩衝液(pH 3~8, 0.1 M クエン酸-0.2 M リン酸二ナトリウムで調製) 15 ml, 脱イオン水 75 ml をビーカーに採り、時計皿でふたをしてホットプレート上で、それぞれ 15, 30, 60 分間沸とうさせた。各試験液は冷却後、2%メタリン酸溶液で 100 ml にメスアップし、ただちにL-AAを分析した。

低溶存酸素条件

McIlvaine 緩衝液 15 ml, 脱イオン水 75 ml をビーカーに採り、時計皿でふたをしてホットプレート上で 5 分間沸とうさせた後、L-AA 5.0 mg を加え、15, 30, 60 分間沸とうさせた。各試験液は、冷却後、2%メタリン酸溶液で 100 ml にメスアップし、ただちにL-AAを分析した。

L-AAの安定性におよぼす銅(II)イオン、鉄(II)イオンの影響

通常溶存酸素条件

銅(II)イオンを、それぞれ、1, 2, 5, 10 ng/ml (硫

酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 3.930 g を水に溶解して 100 ml とし、これを希釈して調製、以下同じ) および鉄(II)イオンを、それぞれ、1, 10, 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (硫酸第一鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 5.000 g を水に溶解して 100 ml とし、これを希釈して調製、以下同じ) 含む溶液に L-AA 5.0 mg を加え、ホットプレート上で還流しながら、それぞれ 15, 30, 60 分間沸とうさせた。各試験液は、冷却後、2%メタリン酸溶液で 100 ml にメスアップし、ただちにL-AAを分析した。

低溶存酸素条件

銅(II)イオンをそれぞれ、5, 10, 20, 50 ng/ml および鉄(II)イオンを 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 含む溶液 50 ml を、ナス型フラスコに採り、ホットプレート上で還流しながら 5 分間沸とうさせた後、L-AA 5.0 mg を加え、それぞれ 15, 30, 60 分間沸とうさせた。各試験液は、冷却後、2%メタリン酸溶液で 100 ml にメスアップし、ただちにL-AAを分析した。

L-AAの定量

L-AA 100.0 mg を 2%メタリン酸溶液に溶解して 100 ml とし、これを 20, 40, 80 倍に希釈した溶液を用いて検量線を作成し、外部標準法で定量した。

高速液体クロマトグラフィーの条件は、下記のとおりである。

カラム: Nucleosil 5 C_{18} (Nagel 社, 4 mm I.D. \times 250 mm)

移動相: 0.2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH 2.2)

流速: 0.5 ml/min

検出波長: 245 nm, 0.32 AU

機器: 日立 655 型高速液体クロマトグラフ

注入量: 10 μl

総ビタミンCの定量は、試験液にDL-ホモシステインを加える Dennison らの方法⁶⁾に従った。デヒドロアスコルビン酸(酸化型ビタミンC)は、総ビタミンCからL-AAを差し引いて算出した。

*北海道大学薬学部

溶存酸素の定量

ウィンクラー法⁷⁾に従い、L-AAを除いた試験液中の溶存酸素を定量した。

はじめに溶存酸素がL-AAの分解におよぼす影響を調べるため、水および煮沸して溶存酸素量を減少させた水中のL-AAの安定性をpHをかえて検討した。結果をTable 1に示す。

通常溶存酸素条件で加熱したとき、pH 5以下では煮沸

60分後でも70%以上のL-AAが残存したが、pH 8では、残存率が16.6%であった。また、pH 3～7における残存率は、15分以降ほぼ一定であったが、pH 8では減少をつづけた。

一方、低溶存酸素条件で加熱したとき、pH 3～7では、60分間加熱しても90%以上のL-AAが残存し、溶存酸素量の少ない条件ではL-AAは安定であった。pH 8では、L-AAの残存率は、通常の溶存酸素量の場合に比べ高い値を示したが、加熱時間とともに減少した。

Table 1 Effects of pH and Initial Dissolved Oxygen Concentration on Stability of L-Ascorbic Acid in Boiling Water

	Initial dissolved oxygen (mg/l)	L-Ascorbic acid retention (%)		
		15 min	30 min	60 min
pH 3	7.6	86.4	82.6	83.6
4	7.8	77.4	74.2	72.2
5	7.9	76.0	75.2	72.6
6	8.0	72.4	62.4	64.6
7	8.6	66.4	61.4	57.0
8	9.1	33.8	32.0	16.6
pH 3	1.20	97.8	95.8	95.0
4	0.98	96.2	94.2	91.8
5	0.88	90.6	93.6	91.6
6	1.01	95.4	92.6	94.0
7	1.10	96.2	95.2	95.0
8	0.74	84.8	63.0	30.0

Table 2 Effects of Cu(II) Ion and Initial Dissolved Oxygen Concentration on Stability of L-Ascorbic Acid in Boiling Water

Cu(II) ion concentration (ng/ml)	Initial dissolved oxygen (mg/l)	L-Ascorbic Acid retention(%)		
		15 min	30 min	60 min
0	8.8	85.4	83.2	82.8
1	8.7	76.0	76.4	75.0
2	8.5	68.6	62.4	57.2
5	8.5	40.4	38.6	32.8
10	8.8	34.0	30.0	27.4
0	0.88	90.8	90.4	88.6
5	0.72	87.8	84.0	86.8
10	0.69	87.8	80.0	77.6
20	0.84	79.0	78.8	80.4
50	0.89	70.0	63.2	49.9

pH of the solution was 3.8

Table 3 Effects of Fe (II) Ion Concentration on Stability of L-Ascorbic Acid in Boiling Water

	Fe (II) ion concentration ($\mu\text{g/ml}$)	L-Ascorbic acid retention (%)		
		15 min	30 min	60 min
Normal dissolved oxygen concentration	0	85.4	83.2	82.8
	1	78.2	80.0	76.8
	10	74.2	71.8	56.2
	100	53.2	45.8	24.0
Low dissolved oxygen concentration	0	90.8	90.4	88.6
	100	88.0	86.0	86.4

Determination of initial dissolved oxygen in solution was affected by the presence of Fe (II) ion.

pH of the solution was 3.8

つづいて、水および溶存酸素量を減少させた水中での L-AA の安定性を、銅(II)イオン濃度をかえて検討した。結果を、Table 2 に示す。

通常溶存酸素条件で加熱したとき、銅(II)イオンを 1 ng/ml 含む水中での L-AA の残存率は、15 分以降一定であったが、2、5、10 ng/ml 含む場合には、残存率は加熱時間とともに減少し、60 分後の残存率は、それぞれ 57.2、32.8、27.4% であった。

一方、低溶存酸素条件で加熱したときの L-AA の残存率は、通常溶存酸素条件時に比べ高く、60 分後の残存率は、銅(II)イオンが 20 ng/ml で 80.4%、50 ng/ml で 49.4% であった。

つづいて、鉄(II)イオンの L-AA 分解におよぼす影響を調べた。結果を、Table 3 に示す。

通常溶存酸素条件で、鉄(II)イオンを 1、10、100 $\mu\text{g/ml}$ 含む水中で 60 分間加熱したときの L-AA の残存率は、それぞれ 76.8、56.2、24.0% であった。

低溶存酸素条件で加熱したときの L-AA の残存率は、鉄(II)イオンが 100 $\mu\text{g/ml}$ では 60 分間加熱でも 86.4% であった。

なお、鉄(II)イオンを含む水中の溶存酸素の定量は、鉄(II)イオンが妨害するためできなかった。

また、デヒドロアスコルビン酸は、本実験のいずれの試験液にも認められなかった。

本研究の結果から、加熱時の水溶液中における L-AA の分解は、おもに溶存酸素によりおこることがわかり、溶存酸素量が 1 mg/l 以下では L-AA は安定であること、溶存酸素による L-AA の分解は pH に依存し、pH が低いほど抑制されることが認められた。また、銅(II)および鉄(II)イオンは、ともに L-AA の分解を促進したが、この促進効果は、

銅(II)イオンでは特に強く、ppb レベルでも大きな影響が認められた。しかし、この影響は、溶存酸素量が低いとき (1 mg/l 以下) は顕著ではなかった。

以上の結果から、実際の加熱調理において L-AA の分解を抑えるためには、煮汁の加熱は急激に行なうこと、銅および鉄製調理器具とくに銅製器具の使用は避けることが有効と考えられる。

文 献

- 1) Taqui Khan, M. M. et al.: J. Amer. Chem. Soc., 89 4176 (1967)
- 2) Taqui Khan, M. M. et al.: J. Amer. Chem. Soc., 90 3386 (1968)
- 3) Blaug, S. M. et al.: J. Pharm. Sci., 61, 556 (1972)
- 4) Feather, M. S. et al.: Advances in Carbohydrate Chemistry, 28, 161 (1973)
- 5) Trammel, D. J. et al.: J. Food Sci., 51, 1021 (1986)
- 6) Dennison, D. B. et al.: J. Agri. Food Chem., 29 927 (1981)
- 7) 日本分析化学会北海道支部編: 水の分析 (第 3 版), 231, 化学同人, 東京 (1981)