

ビタミンCの酸化に及ぼす重金属塩類 および塩化ソーダの影響

一 瀬 義 文*

Effects of Heavy Metals and Sodium Chloride on the Oxidation of Vitamin C

Yoshifumi ICHISE

緒 言

筆者はさきに、蔬菜（以下そさい）を水煮する際に塩化ソーダ（食塩）を用うれば、或程度そさい中のビタミンC（以下C）の損失を防止することができる事を報告し、¹⁾ その理由の一として、そさい中に共存する重金属塩類（以下HM）、特に銅、鉄などのC酸化促進作用に対する塩化ソーダの関係を重視していた。

試みに、筆者がさきに供試したそさい中の銅、鉄の含量を成書²⁾によって $r\%$ に換算して挙げてみると、（前の数字は銅含量、後の数字は鉄の含量を示す。）キャベツ50~80, 400~900, にんじん葉60, 5,000, しゅんぎく100, 3,200, ねぎ200, 1,900, 大根葉200~400, 1,400, はくさい400~600, 1,300~2,00および、ほうれんそう100~200, 3,000~8,000などとなっている。

そさいを塩水煮する際にそさいの中のCに対してこれ等のHMおよび添加した塩化ソーダなどがどのようにして作用し合うかは明らかでないが、そさいの細胞内、或は細胞外、或は煮汁に溶出して、何等かの機会においてこれ等の各成分が接触し、作用し合うことは一応考えられる所である。

一方Cの酸化とHM、特に銅および鉄イオンとの関係については Euler 等³⁾、神谷、中林等⁴⁾をはじめ多数の人⁵⁾⁻¹⁰⁾の研究報告がある。また、稲垣の詳細な研究¹¹⁾があるが、主として $40^{\circ}\text{C} \pm 1$ の場合を取扱っておる。また、中村、逸見等¹²⁾はさらに塩化ソーダとの関係に論及しているが、これも 40°C 以下の温度であって、煮沸の際のCとHMとの関係、さらにこの際これ等に及ぼす塩化ソーダとの関係を研究したものは他にないようである。

筆者は合成L-アスコルビン酸（以下LAA）水溶液、銅イオンとして硫酸銅（以下 CuSO_4 ）鉄イオンとして硫酸第二鉄（以下 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）を用い、銅（Cu）、鉄（Fe）の濃度は前記そさい中のCu含量（最高600, 最低50, 平均214 $r\%$ ）を参考として、600, 200, 100および

* 長崎大学学芸学部食品・栄養化学教室

50 γ /dl とし、これ等を LAA 水溶液に加え、一定時間煮沸の際にこれ等 HM が LAA の酸化および分解に及ぼす影響を検討し、次に pH を供試そさいの水浸液および煮汁の平均 pH である 6.4 にし、さらにこれ等に各濃度の塩化ソーダ (NaCl) を加えて煮沸した場合の NaCl の影響、また、Cu については LAA の濃度別、NaCl の濃度別の影響も検討したのでそれ等の結果をここに記述する次第である。

実 験 方 法

1) 実験試料： 合成 L-アスコルビン酸、2,6-ジクロール、フェノール、インドフェノールは和光純薬 KK のものを用い、その他のビタミン C 定量に必要な試薬、および硫酸銅、硫酸第二鉄など特殊なもの以外は同社の試薬特級品を使用した。

2) ビタミン C の定量法： インドフェノール色素法¹³⁾によった。なお、別に CuSO₄水溶液、Fe₂(SO₄)₃水溶液、およびこれ等に NaCl を加えたもの、さらにこれ等を 10 分間煮沸したもの等はどれもインドフェノール色素液による C 定量の際に妨害にならないことを実験によってたしかめた。

3) 実験方法： LAA, CuSO₄, Fe₂(SO₄)₃, NaCl, 蒸溜水または pH 6.4 のバッファー液 (McIlvaine の磷酸ソーダ、クエン酸液) などを用いて、次のように実験した。

(i) LAA は結局 10mg/dl になるよう、Cu, Fe はどれも 50, 100, 200, および 600 γ /dl になるよう、即ち LAA は 1 m.l. (2 mg), Cu, Fe はそれぞれ 10, 20, 40, および 120 γ を 0.2 m.l. 中に溶解したもの等を用い、全容積は蒸溜水を加えて 20 m.l. となるようにし、煮沸時間は 5, 7, および 10 分間とした。

(ii) LAA の濃度などは (i) の場合と同様、Cu, Fe はそれぞれ 40 γ (200 γ /dl) および 120 γ (600 γ /dl), NaCl はそれぞれ 0.2 (1 g/dl), 2.0 (10 g/dl) および 4.0 g (20 g/dl) とし、pH 6.4 の前記バッファー液で予め NaCl を溶解しておき、全容積は同じバッファー液で 20 m.l. になるようにし、煮沸時間は 7 分間とした。

(iii) バッファー液を用いずに、また HM としては Cu のみとし、その濃度は結局 200 γ /dl (前記そさい中の Cu 含量の平均 214 γ % に近づけた) になるよう、LAA の濃度は 10, 25, 50 および 100 mg/dl になるように、それぞれ予め相当する濃厚溶液をつくっておいたものを用い、NaCl は前記のようにして、1, 10, および 20 g/dl になるようにし、蒸溜水で予め溶解しておき全容積は前記同様に 20 m.l. となるようにし、煮沸時間は 7 分間とした。

上記のようにして調製処理した試験液について前記の方法で還元型 C を測定し、処理前の C 量に対する百分率を求め、これを残在率 (R) として表わした。

実 験 結 果 及 び 考 察

結果は表 1, 2, 3 に示した。

表 1 LAA の酸化に及ぼす Cu および Fe イオンの影響

		煮沸時間(分)		
番号	試料	5	7	10
1	対照(10mg/dlLAA)	87.0	86.0	76.0
2	(1)+Cu(50 γ /dl)	65.0	57.0	50.0
3	〃+Cu(100 γ /dl)	60.0	50.5	40.0
4	〃+Cu(200 γ /dl)	57.0	45.0	36.5
5	〃+Cu(600 γ /dl)	51.0	40.5	33.0
6	(1)+Fe(50 γ /dl)	84.0	80.0	65.0
7	〃+Fe(100 γ /dl)	83.0	79.0	64.0
8	〃+Fe(200 γ /dl)	82.5	78.0	62.5
9	〃+Fe(600 γ /dl)	80.0	75.0	59.0

表 2 pH 6.4 における LAA の酸化に及ぼす Cu, Fe および NaCl の影響
(残存率を示す)

		NaCl濃度g/dl			
番号	試料	0	1	10	20
1	対照(10mg/dlLAA)	65.5	70.0	78.0	84.0
2	(1)+Cu(200 γ /dl)	43.0	47.5	69.5	82.5
3	〃+Cu(600 γ /dl)	35.5	45.0	66.0	71.5
4	(1)+Fe(200 γ /dl)	64.7	70.0	77.5	83.3
5	〃+Fe(600 γ /dl)	64.0	69.0	76.0	82.0

表 3 各濃度の LAA に及ぼす Cu および NaCl の影響

(残存率を示す)

		LAA濃度(mg/dl)			
番号	NaCl濃度(g/dl)	10	25	50	100
1	0 (対照)	86.0	91.0	92.0	99.0
2	(1)+Cu(200 γ /dl)	45.0	75.0	85.0	97.5
3	(2)+1.0	75.0	82.0	87.5	98.0
4	〃+10.0	85.0	88.0	92.0	100.0
5	〃+20.0	90.0	92.0	94.0	100.0

(i) については、Cu, Fe 何れのイオンも LAA の酸化を促進し、煮沸時間の長い程、また、Cu, Fe それぞれの濃度の高い程、よく酸化した。Cu と Fe とを比べると、その作用は Cu の方が Fe より著しく強かった。

(ii) pH 6.4 にした場合は、Cu, Fe ともに C の酸化を促進する作用は (i) の場合 (pH は

何れも約4.0)に比べてさらに著しく強く、また、この場合にはNaClはその濃度の高い程、上述のようなCu, Feなどの作用をよく抑制し、Cu, Fe何れも濃度200 γ /dlおよび600 γ /dlにおいて、CuはNaCl 10g/dlで、Feは1g/dlで既に完全にそれ等の酸化促進作用を抑制し、また、pH6.4で、Cu, Feなどを含まないLAAにNaClを加えた際のRに接近した。

(iii)については、LAAの濃度の低い程、Cuイオンによっての酸化が強くなり、また、NaClによって、より多く抑制された。

以上の結果から煮沸の際のCuおよびFeによるLAAの酸化はNaClによってよく抑制されることがわかった。特に(ii)のようにpH6.4でのNaClの酸化抑制作用が著しく強力であることから、そさい水煮の際にNaClが或程度Cの損失を防止した理由の主なものの一として、これを挙げるができることと考察した。

要 約

(1) 筆者は蔬菜(そさい)の塩水煮によるビタミンC(C)の損失防止の一理由としてそさい中に含まれる重金属塩類特にCu, Fe,などとNaClとの関係を重視していた。

(2) 成書によれば筆者がさき供試したそさい中にはCu, Feなどがそれぞれ50~600 γ %および400~8000 γ %含まれている。

(3) 筆者はCuイオンとしては硫酸銅を、Feイオンとしては硫酸第二鉄を用い、それ等の濃度は前記そさい中の含量を考慮に入れてそれぞれ50~600 γ /dlとし、これを合成L-アスコルビン酸(LAA)水溶液に加え、一定時間煮沸して、LAAの酸化に及ぼすCu, FeさらにNaClの影響を、また、供試そさいの水浸液、煮汁などの平均pHである6.4にした場合のそれ等の影響を、また、CuについてはLAAの濃度別、NaClの濃度別影響などをそれぞれ検討した。

(4) その結果は次の通りであった。

(i) Cu, Fe何れのイオンも煮沸時間の長い程、またそれ等の濃度の高い程、Cの酸化を促進する作用が強かった。

(ii) Cuの方がFeよりその作用が著しく強かった。

(iii) pH6.4においてはCu, Feともにその作用は(i)の場合よりもさらに著しく、また、NaClはその濃度の高い程、Cu, Feなどの作用をよく抑制し、CuはNaCl 10g/dlで、Feは1g/dlで完全にそれ等の酸化促進作用を抑制した。

(iv) LAAの濃度は低い程、Cuイオンによっての酸化が強くなり、また、NaClによってより多く抑制された。

(5) 以上の結果特に(iii)からそさい水煮の際にNaClがCの損失を防止した理由の主なものの一としてCu, FeなどのC酸化促進作用に対するNaClの強力な抑制作用を挙げるができることと考察した。

終りに臨み、本実験に際し誠意協力された山下弘子助手に深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) 一瀬義文：長崎大学学芸学部 自然科学研究報告 **2**, 37 (1952)；**3**, 1, 13 (1953)
- 2) 岩田久敬：総合食品化学（下巻），養賢堂，東京（昭和24年）pp. 311—320
- 3) Hans von Euler, 野村男次, 足達進, 山藤一雄：レダクトン化学の基礎とビタミンCの生化学的成果, 内田老鶴圃, 東京（昭和35年）P.191, 222, 223
- 4) 神谷真太郎, 中林敏郎：ビタミン **13**, 246, 250, 384, 387 (1957)
- 5) 篠原亀之輔：日化 **61**, 733, 803, 871 (1940)
- 6) 富村太郎：生化学 **24**, 29, 33, 112 (1952)
- 7) V. S. Butt. & Mary, Hallaway : Arch. Biochem. and Biophysics, **52**, 24 (1961)
- 8) R. Zito & D. Kertesz : Bioch. et Bioph. ACTA **53**, 197 (1961)
- 9) 下坂国雄：阪大医誌 **9**, 37 (1957)
- 10) 高橋栄治, 伊藤信夫, 山西貞：農化 **20**, 495 (1944)
- 11) 稍垣長典：天然物のビタミンC, 産業図書 K.K., 東京（昭和23年）pp. 4—10
- 12) 中村進, 逸見敬一：農化 **19**, 603 (1943)
- 13) ビタミン集談会編：ビタミン標準定量法, 大雅堂, 京都（昭和23年）pp.80—87

Summary

The effects of NaCl and heavy metals on the oxidation of vitamin C when boiled were studied and the results obtained were as follows :

- 1) Cu and Fe both accelerated the oxidation of L-Ascorbic Acid (LAA), and the denser their solutions, the more remarkable were their actions.
- 2) Cu was more active than Fe.
- 3) At pH 6.4, the promotive action of Cu and Fe was more remarkable than the case of no buffer (pH 4.0)
- 4) The higher the concentration of NaCl, the more effective was the preventive action of NaCl on the oxidation of LAA caused by Cu and Fe.
- 5) 10g/dl NaCl thoroughly restrained the promotive action of Cu (200—600 γ /dl), and 1 g/dl NaCl also did that of Fe. (200—600 γ /dl)
- 6) The more dilute the concentration of LAA, the more effective was the promotive action of Cu.

From the results above described, the preventive action of NaCl on the oxidation of LAA caused by Cu and Fe was considered as very significant in relation to the restraint of the loss of vitamin C in the cooking of vegetables.