電子レンジによる加熱とビタミンB_1の分解

The Thermal Destruction of Thiamine by Electronic Range

橋谷義人* 大東秀子* 鹿内健彦*
Yoshito Hashitani Hideko Ôhigashi Takehiko Shikanai

緒　言

近時、短時間内に所期の加熱を行ない得るところから食品の加熱に高周波利用の電子レンジが用いられるようになった。また、稲垣らのビタミン類や脂肪の加熱に関しての研究[1]によって、本調理器具を用いた方が電気オーブンによるよりも栄養学的に損失を僅少にとどめることが証明されている。そこで本報では従来報告されている普通の加熱によるビタミンの分解[2)3)]以外に高周波(2450Mc/sec)によって分解が起こり得るか否かをB_1塩酸塩を用いて検討した。また、B_1の溶液についても種々実験条件を変化させて行い、併せて数種の食品について電子レンジによる加熱調理実験を行なって、ビタミンの分解の点から見た得失について改めて検討した。

実　験

I　ビタミンB_1の高周波処理

(1) 結晶状ビタミンB_1——高周波がもし影響するならば結晶状においても分解が起こるものと推定し実験した。

方　法

ビタミンB_1(以下B_1と記す)塩酸塩の結晶(10^{-3}または10^{-4}moles)を20ml容三角フラスコに分取し、可及的に表面積を大とするためフラスコの底に広げた。次いで出力1KW能の電子レンジ内の皿上中央に置いて各所定時間加熱処理後、直ちに氷冷1NHCl溶液で100mlとした。

B_1の定量は常法のBrCNを用いる方法[4)]で行ない、上記100mlとしたものをさらに定量用HCl—KCl脱着液で1ml当たり3μg以下になるよう希釈し、直接酸化して残存量を求めた。

なお本報の実験は、すべて900Wでレンジ処理(2450Mc/sec)を行ない、常に100ml容ビーカーに50mlの水を入れたものを四隅に配置した。またB_1の測定も天然物を扱った場合以外は、すべてパームチット塔を用いずに本実験の方法に従った。

結　果

第1表に示すごとく、10^{-3}および10^{-4}molesのB_1の残存率は、処理時間に関係なく、測定誤差範囲内で100%の回収率を示した。このことは高周波(2450Mc/sec)に対しB_1の結晶が安定であることを示唆している。

第1表　結晶B_1塩酸塩の高周波による影響

高周波処理時間(分)	B_1の残存率(%)	
	10^{-3}moles	10^{-4}moles
0.0	99.9	100.0
2.5	100.1	100.0
7.5	100.0	100.1
10.0	99.9	100.0

(2) ビタミンB_1の溶液——高周波加熱処理におけるB_1の挙動が、普通加熱処理の場合[2)3)]に類似するか否か検討した。

方　法

緩衝液は、0.1MのHCl、CH_3COONa、KH_2PO_4、Na_2HPO_4および0.05Mの$Na_2B_4O_7$の各液を用い、pH3および5はHCl—CH_3COONa、pH7は両リン酸塩、pH9はKH_2PO_4—$Na_2B_4O_7$の組み合わせで調製した。

B_1は実験開始直前にその水溶液を新しく調製し、その1mlを緩衝液に加えれば所定の初濃度になるようにした。

電子レンジによる加熱は、100ml容メスコルベンに緩衝液24mlを入れ、加熱直前にB_1を加えてレンジ内中央で行なった。

B_1の定量は、加熱処理後直ちに氷冷1NHCl溶液で100mlとし、適宜HCl—KCl溶液で希釈して測定した。

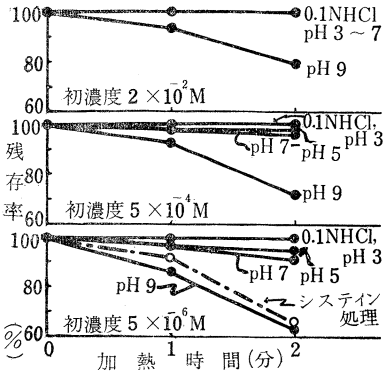
結　果

B_1の残存率は第1図に示すごとく反応液のpH値が高くなる程、BrCNによるチオクロム生成量が低くなり、とくにB_1の濃度が低い程、また加熱時間が長い程残存率は低くなった。さらにpH9で2分加熱の系においては鉛糖紙を黒変し、pH9の反応液(1NHClで100mlとしたもの)の一部をシステインで還元してB_1を測定したところ、1分加熱で残存率86%のものが92%に増加し、2分のものでは2%高く出た。このことは、TDS**が分

*大阪成蹊女子短期大学

**サイアミンダイサルファイド

第1図 各pH値における電子レンジ加熱とB_1の分解



解途中で生成し、さらにTDSは加熱時間の延長により分解して行くことを示している。また0～2分間処理の残存率に直線関係がないことは、25mlの溶液の沸騰には平均1分間を要することと密に関係し、温度の上昇以外に空気中の酸素の影響が2分間処理の測定値に反映している。以上の結果は従来の報告[2)3)]と類似の結果であり、アルカリ性でのB_1の分解過程[5)6)]と同一の現象とみなされる。

(3)反応液の分光学的検討―― 第1図の結果から高周波誘電加熱によりB_1の分解途上TDSを生成することがわかったので分光学的にこれを追究した。

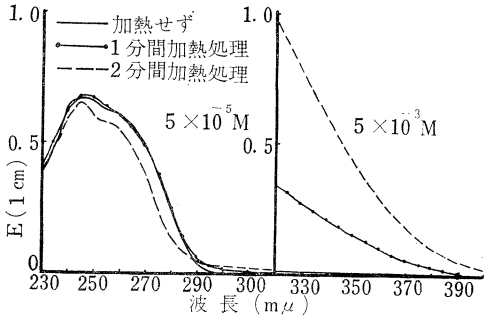
方 法

先の実験Ⅰ(2)で用いたpH 9、2×10^{-2}Mの反応停止溶液(HCl酸性)中のB_1をダブルカチオン型に戻す意味において、念のためその一部を一昼夜氷室に放置したのち、1N HCl溶液でさらに所定量に希釈して、可視部と紫外部の吸収曲線を測定した。

結 果

B_1として5×10^{-5}Mに希釈し、その紫外部の吸収曲線を示すと第2図のごとく、pH 9で加熱0分の曲線はB_1の酸性溶液のスペクトル[7)]に一致し、加熱時間が長くなるにつれてピリミジンの特異吸収極大である245mμから長波長側の曲線に大きなずれがみられた。とくに長波長側を5×10^{-3}Mの濃度で拡大測定すると、加熱時間に応じて吸収が増大しS－S結合を持った化合物の増加が目立つ。この事実は先のシステイン還元によってTDSの生成が認められたことと一致するが、化学的に求めたTDSの量と吸収曲線から計算されるTDSの量には大きな差があり、2分加熱で生成した物質はB_1に不可逆な形のS－S結合をもつ化合物であろうと推定される。

第2図 電子レンジ加熱処理後のB_1溶液の吸収スペクトル



(4) 普通加熱と電子レンジ加熱の比較――先の実験でB_1はpH 9において分解が明確なことから、このpH値において両加熱方法を比較した。

方 法

調理の条件に近づけるため、被加熱体は500ml容の三角フラスコに300mlの溶液(pH 9)を入れて加熱した。レンジ加熱の場合は上記の実験と同様に行ない、普通加熱はブンゼンバーナーの炎を一定にし、アスベスト金網上で加熱した。加熱時間は両者共、液温(23°C)から沸騰30秒後迄加熱し、直ちに反応を停止してB_1を測定した。ただし、被験溶液の沸点到達の判定は、実験時の気圧下における水の沸点と同一温度、同一沸騰状態を示したときをその溶液の沸点とみなし、温度測定はすべて熱電対温度計によった。

結 果

沸点迄の時間は、第2表に示すごとく、バーナーによる加熱が平均11分であるのに対し、レンジではその約⅓の時間で沸点に達した。ことことはB_1の残存率にも反映し、同濃度で比較すると、レンジ加熱の方がB_1の残存率が高く、とくに低濃度でその差が著しい。また同一加熱方法では低濃度程残存率が低く、第1図の結果が再現された。

第2表 普通加熱と電子レンジ加熱によるB_1の分解比較 (pH 9)

加熱方法	B_1初濃度 (mg%)	残存率(%)		沸点までの時間
		加熱せず	加熱処理	
バーナー	0.5	100.0	53.3	11分6秒
	0.05	100.0	42.7	11分9秒
	0.005	99.9	29.3	11分3秒
電子レンジ	0.5	99.5	72.0	3分30秒
	0.05	100.1	60.0	3分44秒
	0.005	100.0	54.0	3分48秒

以上のことからこの条件内で、単に被加熱体の温度を高める手段としてばかりでなくB_1の分解からも高周波の利用の方が優れている。この結果は、また稲垣らの結果[1]を支持するものである。

II　電子レンジによるモデル調理実験

天然物を用いて高周波加熱処理と普通加熱処理を行ない、主にB_1の分解率から加熱方法を比較検討した。

(1)溶液状試料——試料としてはB_1の定量で問題となるフラボノイド系色素[8]やタンニン[9]を含む茶の抽出液と、スープのモデルとして肉汁を選んだ。

方　法

煎茶の抽出条件は満田ら[10]の方法に従い3％の抽出溶液（pH5.2）を用いた。肉汁は市販培養基用肉エキス（10％NaCl含有）を用いて2％の肉汁（pH6.2)を調製した。

B_1を添加する場合は結晶を1ml当たり6μgになるよう、加熱直前に加えた。

加熱方法は第2表の実験と同様に行なったが、被加熱体は1L容ビーカーに500mlを分取して行なった。但し茶の抽出液の場合は液温15°Cから、肉汁の場合は25°Cから加熱を開始した。

加熱処理後、試料の一部を氷冷0.1Mの酢酸緩衝液(pH4.5）で緩衝化し、タカジアスターゼ処理を行なった後、パームチット塔でB_1を吸脱着させ総B_1量を求めた。また、被験溶液の沸点到達の判定は、前記実験I(4)の方法に従った。

結　果

第3表から、沸点に到達する迄の時間を比較すると、電子レンジの方がバーナーで要した時間の⅓～¼である。一方、同一被加熱体中のB_1の残存率を比較すると両加熱方法によって大差を示さなかった。従って液状食品の再加熱には高周波を利用した方が、時間的に有利である。しかしながらB_1を肉汁に添加した場合、煎茶の場合よりも残存率が低くでたことは溶液自体の示すpH値が高かったばかりでないと考えられ、天然物では、純粋のB_1溶液の挙動とは異なることを明白に示している。

(2)固形状試料——植物性食品としては比較的B_1含量の高いダイズを、動物性食品としてはブタ肉を選んで試料とし、加熱方法による比較を行なった。

方　法

500gの乾燥ダイズを一昼夜水に浸漬した後、1.5気圧で5分加熱した。次いで個体差を少なくする目的でペースト状(水分64.3％)に砕き実験に供した。ブタ肉は同じ目的から、脂肪の少ないところをミンチ(水分60.2％)にした。また、これらを加熱するに先だち、径9cm、高さ2cmのペトリー皿に、ダイズの場合は125g、肉の場合は110gずつ入れて、さらに加熱中に出る汁液の散逸を防止するためにこのペトリー皿を1L容ビーカーの中に入れた。

レンジによる加熱は、このようにしたビーカーをレンジ中央において行ない、普通加熱の場合は調理用蒸し器を用いて内部に水蒸気が飽和されてから同じくビーカーに入れたものを加熱した。加熱開始時の肉温は15°Cで、ダイズは20°Cであった加熱処理後、直ちに試料を含めてpH4.5の氷冷塩酸水溶液で400mlとし、調理用ミキサーで1分間懸濁させたものを水浴上（80°C）、時々攪拌し、塩酸でpH4.5を保持しながら20分間B_1を加温抽出した。次いで総量500mlとしたものを遠心分離し、その上清について総B_1を定量した。

結　果

第4表には肉では内部の蛋白質が熱変性色を示したもの、ダイズでは最高温度約95°Cを示した試料について表示した。これによると、加熱方法の違いや、加熱の有無に関係なくB_1含量に有意差を認めることができなかった。しかし、レンジの使用により、2cm厚の試料内部が蒸気加熱の約$\frac{1}{7}$の時間で90°C以上に加熱された。

第3表　液状モデル食品の加熱方法の比較

試　料	B_1の添加(500ml当たり)	加熱方法	沸点迄の時間	残存率(％)
煎茶抽出液(B_1含量5.8μg/500ml)	—	電子レンジ	5分57秒	82.2
	3mg		5分36秒	91.4
	—	バーナー	22分59秒	84.0
	3mg		23分59秒	92.5
肉　汁(B_1含量なし)	3mg	電子レンジ	7分20秒	75.9
	3mg	バーナー	25分3秒	79.4

第4表　固型状モデル食品の加熱方法の比較

試　料	加熱方法	加熱時間(分)	試料内部温度 注1 (°C)	注2 残存率(％)
ダイズペースト(B_1含量288.7μg/125g)	電子レンジ	3	96	98.7
	蒸し器	22	95	97.9
ブタ肉ミンチ(B_1含量1132.5μg/110g)	電子レンジ	3	93	99.9
	蒸し器	22	94	100.2

注1　サーミスタ温度計による測定値
注2　試料加熱前のB_1含量を100％とした

III 生シイタケの電子レンジによる加熱処理

食品の調理で加熱処理を必要とし、またチアミナーゼを含有すること[11]から、生シイタケを試料として選び電子レンジによって加熱処理し、調理度を検討した。

方 法

シイタケの菌柄を除去した菌傘1個当たり約12g前後になるよう選別し、菌褶を上にペトリー皿1枚につき1個ずつ置き、加熱した。

同一所定時間の加熱には、このようにしたペトリー皿4枚を1組とし、1枚をレンジ内皿上中心に、ドアー側を底辺として、他の3枚を正三角型状に配置した。

被検体の温度は、所定加熱時間終了後、熱電対温度計によって傘中心部を測定し、4枚の平均値を求めた。

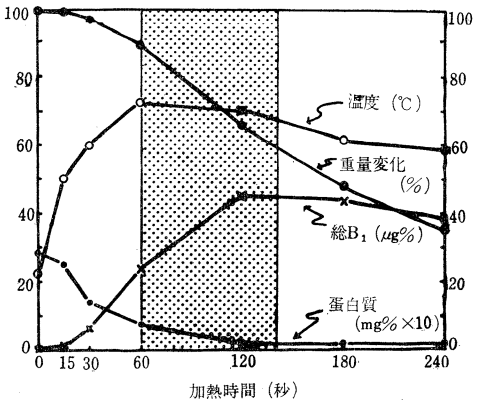
加熱による物体の重量変化も温度測定と同時に計測し、生の場合を100%としてその平均値を図示した。

またシイタケ組織内部の調理度を知る目的のために、各試料の新鮮時重量の2倍量の水と共にミキサーで1分間粉砕し、ガーゼ3枚を通して出る沪液の一部につき終濃度5%のトリクロル酢酸で沈澱する蛋白質量をケルダール法で測定した。さらに沪液の一部につき総B_1量を測定した。第3図のB_1含量は沪液100ml中のμg数で表示し、蛋白はmg%×10で表現した。

結 果

加熱処理中の外見上の変化は次のごとくであった。すなわち30秒迄は全く生の状態であり、60秒頃から組織汁が外部に出だした。その後、次第に流出した水分も蒸発し、140秒〜180秒頃では菌傘外周が乾燥し、240秒では乾燥シイタケに類似してくる。この外見上の変化は第3図の重量変化曲線とよく一致した。また温度変化は水分の蒸発量と密に関係し、乾燥するに従って組織内の温度が下降を示した。他方組織中の蛋白質は温度の上昇と共に熱変性を起こし、水に易溶で、ガーゼを通過しうる量が減少し、とくに生シイタケの場合に300mg%も水に溶出してきた蛋白が、120秒ではほとんど20mg%に減少し、その沪液は透明であった。さらに、沪液中のB_1は温度の上昇と蛋白質量の減少に応じて増加し、チアミナーゼの失活が推定された。

第3図 生シイタケの電子レンジによる加熱



以上の結果から、シイタケの外見上の変化は組織中の化学変化とよく一致し、生シイタケの"調理上における食べ頃"(第3図の点描部分)はB_1の分解から見ても加熱処理120秒前後が妥当であることがわかった。

考 察

ビタミンB_1分解因子の一つであるチアミナーゼを含有する例として生シイタケを選び、電子レンジによる加熱について実験した(実験Ⅲ)。この生シイタケ中のチアミナーゼは、藤田ら[11]によると、至適pH6.5、至適温度20°Cであり、植物性チアミナーゼとしては珍しくその失活温度が低い(45°C、5分)ことである。このことから本報で生に近い状態で組織を破壊すればする程、その沪液中にB_1の存在を認めることができなかったことは当然の結果であろう。したがって、かかる食品の調理に高周波を利用することはB_1の摂取からも、調理上からも利点が大きいと思われる。また、耐熱性分解因子を含み、B_1が不安定なpH値を示す食品を、調理上加熱せねばならない場合は、実験Ⅱの結果から類推して、短時間で所期の温度に高め得る高周波を応用した方が有利であろう。同様に一般の食品に分布する結合型B_1の分解速度定数[12]は遊離型とほとんど同一視されるからコカルボキシラーゼの分解も、上述の考えをあてはめることができよう。また、純粋のB_1を用いての実験結果(実験Ⅰ)と天然物についての実験結果(実験Ⅰ、(2))との間に、その分解量を類似pH値において比較すると、かなりの隔りが見られるが、Farrerの報告[3]の如く、同一pH値であっても緩衝液の種類によってB_1の分解量が左右されることから当然の結果と考えられる。

一方、今回の実験により、結晶状B_1が市販電子レンジによる高周波処理(900W)に対して非常に安定であることを確め得たが、B_1の溶液については、不活性ガス中での実験を行なわなかったためその影響を知ることはできなかった。しかし実験Ⅰ、(2)〜(4)の結果から、高周波加熱処理中のB_1分解過程も、空気中酸素の関与による場合[2)3)5)7)]と同一視できるものと考える。従って、同一の試料を同一温度で同一時間処理するような場合

には、電子レンジあるいはバーナーのどちらを用いてもB_1の分解量に大差を生じないはずである。

要　約

食品の加熱手段として電子レンジ（900W）とブンゼンバーナーを用い、B_1の分解から両者を比較検討した。すなわち被加熱試料として3％煎茶抽出液、2.5％肉汁、蒸ダイズ磨砕物およびブタ肉ミンチを選び、加熱によるB_1の分解率を測定したが、両加熱方法の間に大差を生じなかった。しかし同一調理温度を得るためには高周波処理による方が時間的にはるかに優れていることを明らかにした。また生シイタケは高周波処理によって短時間で栄養学的にも合理的に加熱調理されることを知った。

他方、B_1塩酸塩の結晶およびその溶液につき高周波（2450Mc/sec）誘電加熱による分解を実験検討したが、結晶状では安定で分解を起こさず、pH値の高い緩衝液に溶解する程著しく分解した。しかしB_1の分解時の挙動は、従来報告されている普通の加熱法による場合と同一経路を経るものと考えられ、溶液が沸点に達する迄に起こるB_1の分解は電子レンジを用いた方が軽減されることを知った。

終りに、本実験を行なうにあたり、種々なる御支援、御協力を賜わった本学調理学研究室新津花枝教授、ならびに宮原幸子助教授に深く感謝申し上げます。

（昭和41年11月7日受理）

参　考　文　献

1）稲垣長典、西尾正子、服部マリ子：日本食品工業誌 **12**、282（1965）
2）稲垣長典、鈴木佐知子：糧食研究、**211**、1（1944）
3）K.T.H.Farrer : *Biochem. J.*,**39**, 129（1945）
4）M. Fujiwara, K. Matsui : *Anal. Chem.*, **25**, 810（1953）
5）万木庄次郎：薬誌、**77**、19、22、26、259（1957）
6）H.T.Clarke, S. Gurin : *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1876（1935）
7）H.Mitsuda, Y.Hashitani, F.Kawai : *J. Vitaminol.*, **7**, 256（1961）
8）長谷川栄一：ビタミン、**8**、415、421（1955）
9）和田せつ、鈴木久子：栄養と食糧、**12**、283(1959)
10）満田久輝、河合文雄、鹿内健彦、橋谷義人：ビタミン、**19**、508（1960）
11）藤田秋治、小野忠義、川崎正弘：ビタミン、**34**、450（1966）
12）K. T. H. Farrer : *Biochem. J.*, **39**, 261(1945)