

ビタミンCの破壊に於ける一考察

徳 田 陸

緒 言

ビタミンCの水溶液は、濃度が小なるほど、又温度が高いほどその破壊は促進される事は既に知られているが、それを最も合理的に論ずるには速度常数Kの比較がなされねばならぬ。このビタミンCの破壊を速度論的に研究されたものにはE. Silverblatt, A. L. Robinson等¹⁾の銅存在下に於ける酸素との反応を扱つたもの、John Miller等²⁾の糖の影響、F. E. Huelin³⁾の嫌氣的な分解に於ける研究があるが、本実験では調理上特に重要な意味をもつPHの差異により、還元型ビタミンCはどの様な変化をするか検討するための基礎実験を行つた。即ち結晶ビタミンCを用い比較的短時間に破壊される10mg%と50mg%溶液で温度とPHの差異による反応速度を比較し、更に水素イオン濃度の差異がアスコルビン酸の酸化反応に触媒的に作用するか否かを検討するために、活性化エネルギーを計算し検討した。

実 験 の 部

1. 使用材料

結晶アスコルビン酸は林製薬株式会社のものを使用、クエン酸リン酸ソーダ緩衝溶液を用い、PH3, 4, 5, 6, 7, 及び蒸溜水の各々について実験を行い、2%及び4%メタリン酸溶液は実験外は冷蔵庫に保存し、一週間ごとに新調した。40°C, 50°Cの実験は恒温槽を用いた。

2. 実験方法

実験の温度は真夏の水温(28°C前後)、初秋の水温(20°C前後)、冬の水温

(10°C前後) 40°C, 50°Cの速度常数の扱えるであろう温度で行った。先ず化学天秤で秤量した 10mg又は 50mgを, 蒸留水又は緩衝液に溶かし 100cc メスフラスコで所要濃度とし, これをサンプルとした。この水溶液10ccを直ちに採取し 4%メタリン酸 10cc 中に加え全体を 2% メタリン酸液とし, 10mg% の場合は直ちに滴定し, 50mg% の場合さらに 2%メタリン酸にて 5 倍に稀釈後を 0分として定量した。残液は直ちに 150cc 三角フラスコに放置し, 原則として 0分, 10分, 30分, 1時間, 3時間, 5時間後に測定した。40°C, 50°Cの測定には ± 1°C の恒温槽を用い, 水溶液が 40°C又は 50°Cになつた時を 0分とした。この場合恒温槽では液温上昇が遅れるので, ウォーターバスを用い 40°C - (1~2°C) 又は 50°C - (1~2°C) の液温にして後恒温槽に放置し各時間ごとに採取した。なお蒸発量は5時間で 0.5% 程度であつたので無視出来ると思われる。定量法は結晶アスコルビン酸故 N/1000 ヨード酸にて直接定量した。

実験結果及び考察

1. 反応次数と反応常数

時間と log 濃度の関係を 図 1 ~ 6 に示した。

この図からわかる様に時間と log (濃度) の関係が直線となり, ビタミン C の還元型の破壊は全般に一次の反応と認める事が出来るが, PH 7 においては 10mg% の場合 27°C, 40°C, 50°C いずれの温度においても一次反応からずれており, 50mg% の場合も 50°C の場合少々ずれていた。又 PH 6 においても 10mg% の 50°C の場合はずれていた。この結果よりビタミン C に於いては破壊速度の急激なものは一次反応からずれると考えられ, L. E. Frieson 等⁴⁾も認めている通りである。

一次反応常数 $K = \frac{2.303}{T} \log \frac{(H_2A)_0}{(H_2A)_t}$ より求め 10mg% の場合を 表 1 に, 50mg% の場合を 表 2 に示した

表 1 PH と 温度 の 影響 10mg% K (min⁻¹)

	10°C 前後	20°C 前後	28°C 前後	40°C	50°C
P H 3	1.06×10 ⁻⁴ (9.5°C)	7.6×10 ⁻⁴ (22.5°C)	1.8×10 ⁻³	6.4×10 ⁻³	1.5×10 ⁻²
P H 4	2.76×10 ⁻⁴ (9.5°C)	6.1×10 ⁻⁴ (20.8°C)	3.4×10 ⁻³ (27°C)	6.4×10 ⁻³	1.3×10 ⁻²
蒸溜水 (PH4.2)	4.96×10 ⁻⁴ (9.5°C)	8.7×10 ⁻⁴ (20.8°C)	4.8×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	2.0×10 ⁻²
P H 5	3.05×10 ⁻⁴ (12.5°C)	7.1×10 ⁻⁴ (20.8°C)	2.1×10 ⁻³	6.3×10 ⁻³	1.2×10 ⁻²
P H 6	2.87×10 ⁻⁴ (12.5°C)	1.1×10 ⁻³ (18.5°C)	2.0×10 ⁻³ (28.5°C)	6.9×10 ⁻³	
P H 7	9.11×10 ⁻⁴ (12.5°C)	43×10 ⁻³ (18.5°C)			

表 2 PH と 温度 の 影響 50mg% K (min⁻¹)

	20°C 前後	28°C 前後	40°C	50°C
P H 3	5.9×10 ⁻⁴ (18.5°C)	6.9×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³
蒸溜水 (PH3.5)	5.4×10 ⁻⁴ (22.5°C)	9.5×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻³	2.2×10 ⁻³
P H 4	6.1×10 ⁻⁴ (22.5°C)	1.1×10 ⁻³	1.6×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³
P H 5	6.8×10 ⁻⁴ (18.5°C)	1.4×10 ⁻³	2.4×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³
P H 6	9.6×10 ⁻⁴ (18.5°C)	1.1×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³
P H 7	1.3×10 ⁻³ (18.5°C)	1.3×10 ⁻²		

常数Kを見ると温度上昇にともない増加しており、温度10°C上るごとに反応速度は大体2~3倍に増加しているものが多い。PHの増加によるKの値は10mg%の場合10°C前後20°C前後のPH6~7に於いて著るしく増加し、ミキサーの場合⁵⁾と同傾向を示した。他の温度ではたいした変化はなかつた。50mg%場合は、ばらつきがあり、系統的には得られなかつたが、クエン酸リン酸ソーダの縮衡液でPHを変化せしめた場合、低温の方がKに対する影響が大なる様に思われた。

水溶液中に銅イオンを含む場合には速度常数は $K = K' \frac{[O_2]^{0.4} [CnSO_4]}{[H_2A]^{0.5} [H^+]^{0.7}}$ なる実験式で表わされる³⁾。今この式を基にして考えると温度の低い場合の方が PH の増加により K が増加しているという事は低温の方が溶液中の $[O_2]$ の量も充分であるので $[H^+]$ の増加によつて K が増加したと考えられ、一方 40°C, 50°C では PH の差異により K の値があまり変わらずこれは $[H^+]$ が減少しても K に効いて来ない。即温度上昇にともない $[O_2]$ の減少でアスコルビン酸の酸化が抑えられると考えられ $[H^+]$ よりも $[O_2]$ 量により大きく影響されると思われる。

2. 活性化エネルギー

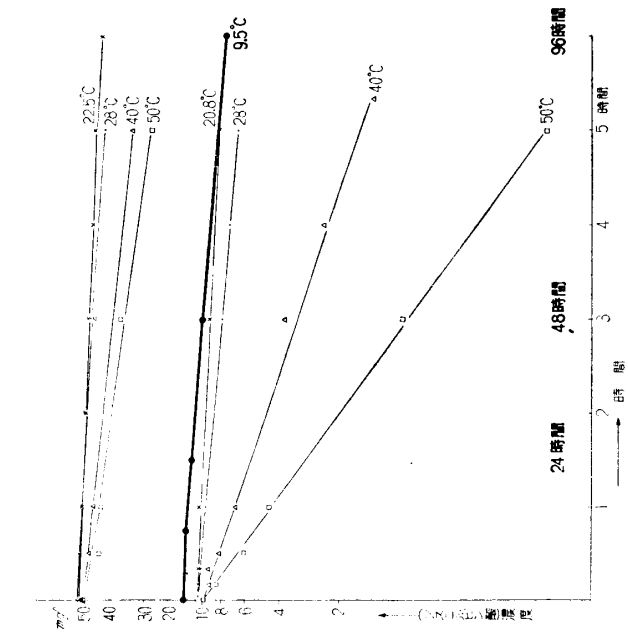
ビタミン C の破壊にはある条件のもとではその液の PH が重要な役割をはたすが、この場合 $[H^+]$ の差異が触媒的に働くかどうか検討した。いま $1/T$ (T = 絶対温度) と $\log K$ を計算して図を描き $\tan \theta$ を読み取つて活性化エネルギーを求めた結果を表 3 に示した。

表 3 活性化エネルギー

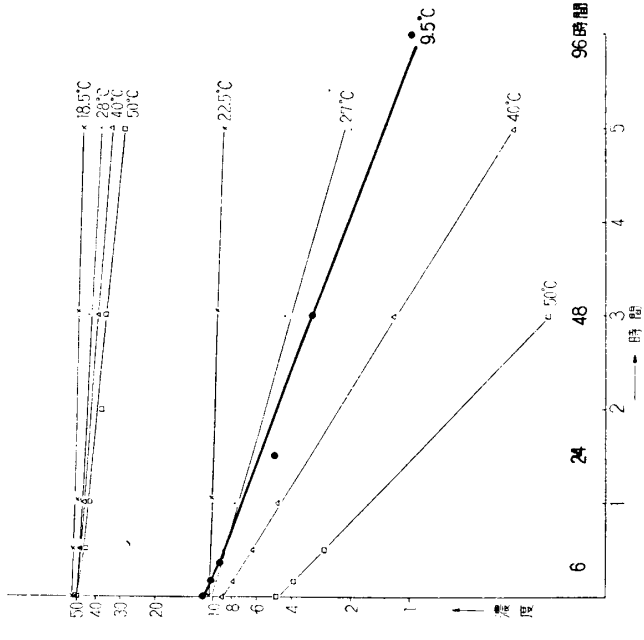
	10 mg % 溶液	50 mg % 溶液
PH 3	1.9×10^4 cal/mol	1.0×10^4 cal/mol
蒸溜水	1.7×10^4	0.7×10^4
PH 4	1.6×10^4	1.1×10^4
PH 5	1.9×10^4	0.8×10^4
PH 6	1.9×10^4	0.6×10^4

上の結果より 10mg% の場合、活性化エネルギーは 1.9×10^4 cal/mol で大体一定であり、50mg% の場合も PH 6 の 0.6 は少々小さいが、他は大きな差がみられなかつた。そこで本実験に使用したクエン酸リン酸ソーダ緩衝液に於いては、その $[H^+]$ の差異がビタミン C の破壊に触媒的に作用しているとは思われない。しかし緩衝液の種類によつても K の値が異なつて来る²⁾ 事よりすべての場合に水素イオンの影響がないと決論する事は危険である。J. M. A. Joslyn

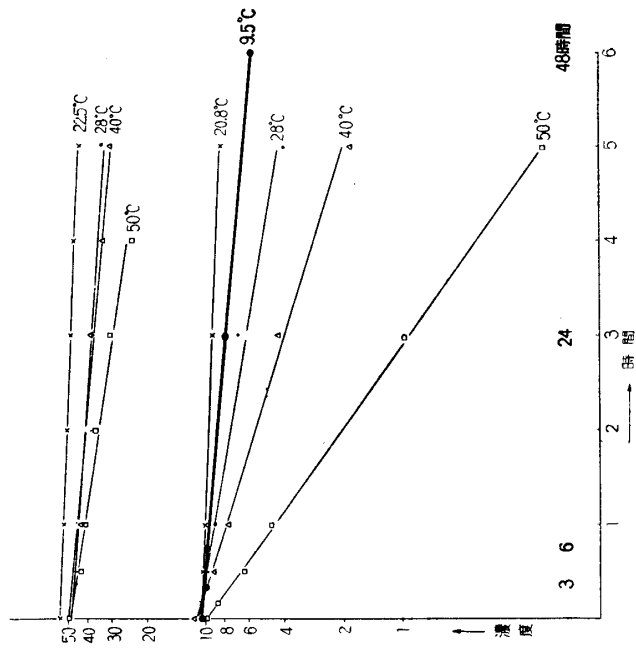
才 1 図
P H 3



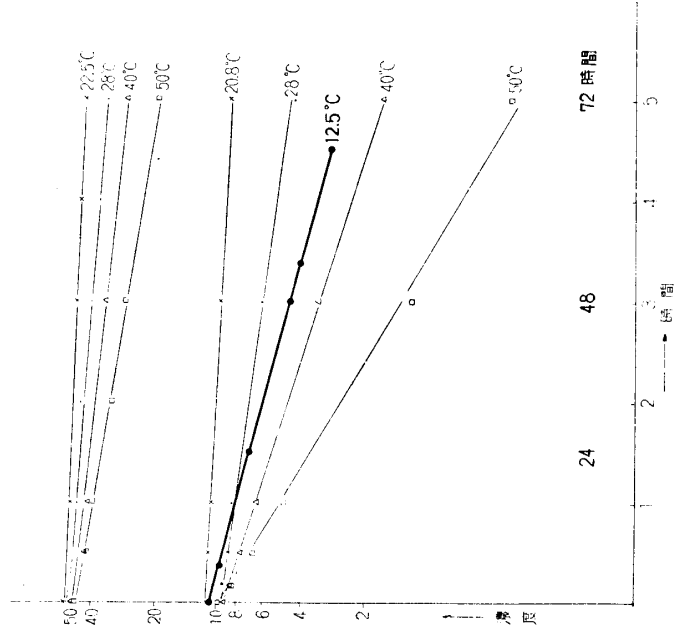
才 2 図
蒸溜水



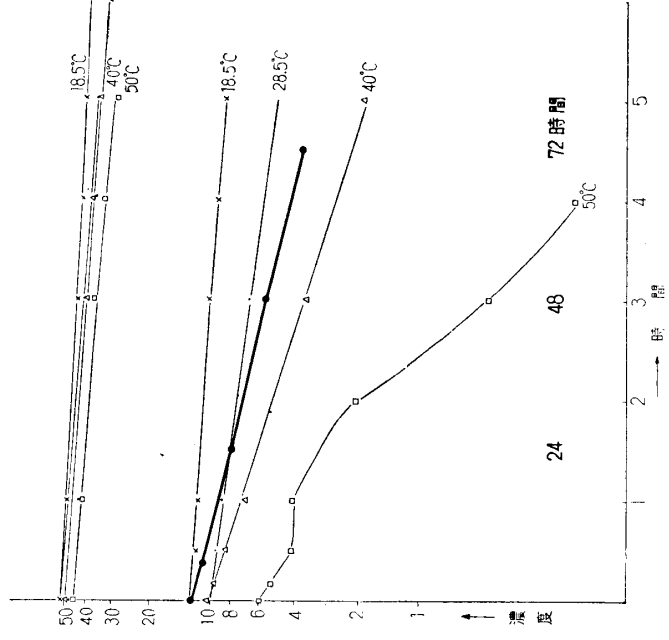
才 3 図
P H 4



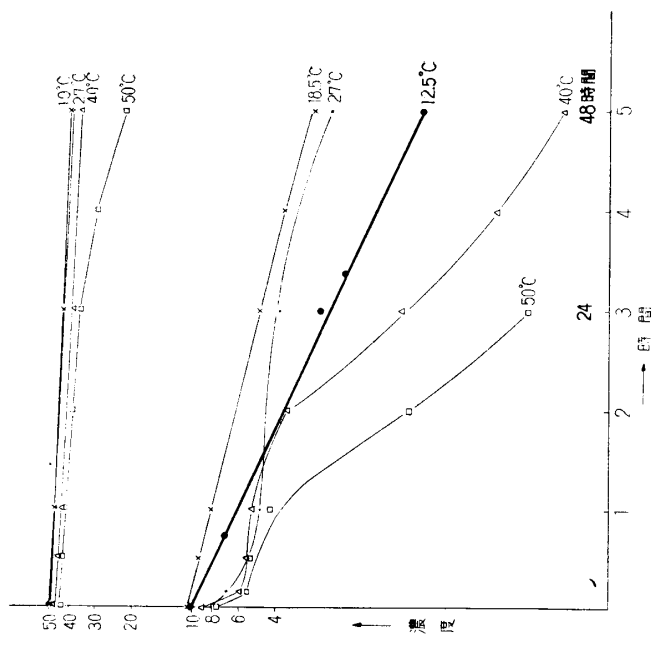
才 4 図
P H 5



才 5 図
P H 6



才 6 図
P H 7



等²⁾の実験では正リン酸塩による 50mg%溶液に於ける平均の活性化エネルギーは 0.85×10^4 cal/mol であり本実験と類似の値を示している。10mg%と50mg%において差を生じたと云う事は、濃度が大なる場合も小なる場合も溶液中の $[O_2]$ 量は同じ故、その $[O_2]$ と反応する分子の数は濃度の異なる時は濃度の異なる時よりもすくなく、温度上昇にともないこの傾向が大きくなり、ここに差異が生じたと考えられここにおいても $[O_2]$ の影響と考えられる。

要 約

1. 結晶ビタミンCに於ける還元型の破壊は全般に一次反応であるが、破壊速度の急激なものは一次反応からずれていた。
2. 速度常数Kは温度の上昇により増加し温度 $10^\circ C$ 上るごとに大体 2~3 倍に増加した。
3. PH の変化による K の変化は著明ではないが、 $40^\circ C$ 、 $50^\circ C$ ではほとんど変化なく $10^\circ C$ 、 $20^\circ C$ に於いて PH 6~7 で大きく変化し酸素の影響と思われる。
4. 活性化エネルギーより、クエン酸リン酸ソーダ緩衝液に於ける水素イオン濃度の差異によるアスコルビン酸酸化反応に於ける触媒的な作用は考えられず、50mg%と10mg%で差がある事より溶液中の酸素濃度の影響が考えられる。

文 献

- 1) E. Silverblatt, A.L. Robinson, C.G.King J.A.C.S. 65 137 (1943)
- 2) M.A. Joslyn, John Miller: Food Res 14 325~63 (1949)
- 3) F.E. Haelin : Food Res 18 633~39 (1953)
- 4) L.E. Erison and Gasparetto : Food Res 18 178~75 (1953)
- 5) ミキサー使用時に於けるビタミンCの損失について (未発表)