

紅葉卸におけるビタミンC含有量の変化

田 島 真 理 子
(1980年10月15日 受理)

Change of Ascorbic Acid Content in "Momiji Oroshi"

Mriko TAJIMA

1. 緒 言

今日ビタミンCの含有量の多い果実・野菜類が豊富に出回り、又その生理作用に関する認識の高まりに伴ない、ビタミンC欠乏による障害は減少している。しかしビタミンCは一般に不安定で熱・アルカリ等により分解されやすく、特に加熱調理を伴うことの多い野菜類においては、調理法の如何によってはその損失が大きいものと考えられる。したがって野菜類の調理に際しては、十分な配慮が必要となり、そのためビタミンCの調理による変化に関してはこれまで多くの研究がなされている^{1), 2), 3), 4)}。

本実験においては、家庭調理において頻繁に用いられる大根をとりあげ、特に大根卸に人参卸を添加した場合(以下紅葉卸と称する)のビタミンCの変化について検討を行なった。人参は、ビタミンC酸化酵素を含有する食品であるため、紅葉卸においてはその酸化は大根卸のみの場合に比べ激しくなるものと推定される。大根卸・紅葉卸についてはすでに若干の報告がみられるが^{5), 6)}、それらはいずれもビタミンCの測定法にインドフェノール法を用いている。著者はより詳細な条件下でのビタミンCの変化について、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン法を用いて検討した。併せて酸化型ビタミンCが更に酸化をうけて生じるジケトグロン酸についても定量を行なった。

2. 実 験 方 法

1) 試 料

大根・人参ともに市販のものを用い、毎回できるだけ新鮮なものを使用した。大根については、その部位によってビタミンC含有量の異なることが報告されているため、大根・人参ともに全体をプラスチック製卸器を用いて卸し、それぞれ均一化するため手早く混合し、これより試料を採取した。各試料は5gとし、大根・人参の重量比が9:1, 8:2, 7:3となるようそれぞれビーカー中に精秤し、各々接触しないようにした。両者を混合後室温に放置し、ビタミンCの時間による変化を測定した。対照として大根卸のみ10:0についても測定した。

2) 測 定 法

ビタミンCは2,4-ジニトロフェニルヒドラジン法⁷⁾により測定した。なおジケトグロン酸は、

メタリン酸による浸出後、硫化水素を通じチオ尿素を加えて濾過した後、前述の方法に従った。一般にヒドラジン法において総ビタミンCを定量する場合ジケトグロン酸が含まれた値となるが、本実験においてはジケトグロン酸量を定量することにより総ビタミンCはジケトグロン酸量を差し引いて求めた。

3) 人参の加熱条件

電子レンジ加熱は、三菱電子レンジ RR-603 型を用い、人参約 30 g (縦 4 等分にしたもの) をラップに包み加熱し、加熱後流水中にて冷却したものを試料とした。

茹で加熱は、沸騰水中にて同じく人参 30 g を加熱し、流水中にて冷却したものを使用した。

3. 実験結果および考察

1) 調理後の時間に伴うビタミンCの変化

大根卸・人参卸混和後の時間に伴うビタミンC含有量の変化を Table 1 に、又各時間における還元型ビタミンC (RAA) の総ビタミンC (TAA) にしめる割合を Fig. 1 に示した。大根卸に対

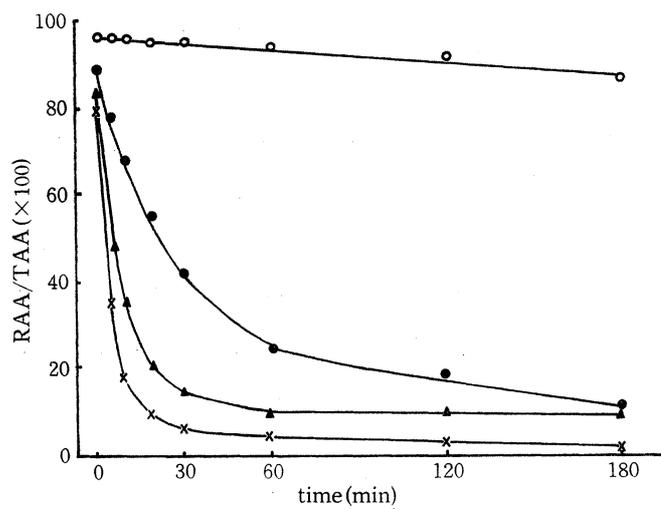


Fig. 1. Changes of RAA content in 'Momiji oroshi'.

—○— 10:0, —●— 9:1,
—▲— 8:2, —×— 7:3

する人参卸の重量比は 9:1, 8:2, 7:3 とし、対照として大根卸のみ (10:0) についても測定した。大根卸のみにおいては、RAA から酸化型ビタミンC (DAA) への変化はゆるやかで混和後 3 時間においても RAA の TAA にしめる割合は 86.9% と高い値を示した。この対照に比べ人参卸を混和した紅葉卸においては、その混和の割合の増加に伴ない急激な酸化が認められ、明らかに人参中のアスコルビン酸酸化酵素の作用が認められた。特に混和後初期の 1 時間までは急速に DAA への変化が見られ、混和後 30 分では 9:1 で約 60%, 8:2 で約 85%, 人参

卸の割合の最も高い 7:3 のものにおいては約 90% が酸化した。長時間放置した場合、3 時間後では 9:1, 8:2 とともに約 90% が酸化し、7:3 においては 97% となった。

DAA が更に酸化して生じるジケトグロン酸も時間の経過に伴ない増加した。混和後 3 時間におけるジケトグロン酸量は、混和していない 0 時間の値に対してそれぞれ 9:1 で 3.8 倍, 8:2 で 6.3 倍, 7:3 で 4 倍となり、対照 10:0 の 1.8 倍に比べかなり高い値を示した。これらの結果は、対照に比べてアスコルビン酸酸化酵素の作用により人参卸を含む試料では RAA から DAA への酸化が激しく、そのために DAA からジケトグロン酸への酸化の進んだことを示していると考えられる。

Table 1. Changes of ascorbic acid and diketogulonic acid contents in "Momiji oroshi".

ratio*	time (min)	Ascorbic acid** (mg%)				Diketogulonic acid (mg%)
		TAA	RAA	DAA	RAA/TAA($\times 100$)	
10:0	0	11.1	10.7	0.4	96.4	0.6
	5	10.9	10.5	0.4	96.3	0.7
	10	10.7	10.5	0.4	96.3	0.8
	20	10.5	10.0	0.5	95.2	0.8
	30	10.4	9.9	0.5	95.2	0.8
	60	10.2	9.6	0.6	94.1	0.9
	120	10.1	9.3	0.8	92.1	0.9
	180	9.9	8.6	1.3	86.9	1.1
9:1	0	14.5	12.8	1.7	88.3	0.5
	5	14.1	10.9	3.2	77.3	0.7
	10	13.8	9.4	4.4	68.1	0.9
	20	13.6	7.5	6.1	55.1	0.9
	30	13.4	5.7	7.7	42.5	1.0
	60	13.2	3.3	9.9	25.0	1.0
	120	12.3	2.3	10.0	18.7	1.5
	180	11.5	1.3	10.2	11.3	1.9
8:2	0	10.8	8.9	1.9	82.4	0.3
	5	10.6	5.1	5.5	48.1	0.5
	10	10.5	3.7	6.8	35.2	0.6
	20	10.4	2.1	8.3	20.2	0.6
	30	10.1	1.5	8.6	14.9	0.8
	60	9.7	0.9	8.8	9.3	0.9
	120	9.2	0.9	8.3	9.8	1.3
	180	8.4	0.8	7.6	9.5	1.9
7:3	0	10.3	8.2	2.1	79.6	0.4
	5	10.2	3.6	6.6	35.3	0.4
	10	10.0	1.8	8.2	18.0	0.5
	20	9.8	0.9	8.9	9.2	0.6
	30	9.5	0.6	8.9	6.3	0.7
	60	8.8	0.4	8.4	4.5	1.0
	120	8.1	0.2	7.9	2.5	1.4
	180	7.8	0.2	7.6	2.6	1.6

* ratio; radish: carrot

** TAA; Total ascorbic acid, RAA; Reduced ascorbic acid, DAA; Dehydro ascorbic acid

以上の結果から、人参の混和の割合が増加する程ビタミン C の酸化が進むこと、又混和後早期に酸化が進むことより家庭における調理においては、供卓直前に混和することが望ましいと言える。

2) 紅葉卸におけるビタミン C 酸化に及ぼす温度の影響

紅葉卸における大根卸と人参卸の重量比を実際の調理において最もよく用いられる 8:2 とし、混和後 1°C, 15°C, 35°C において放置した時のビタミン C の変化を Table 2 に示した。時間経過

Table 2. Effect of temperature on ascorbic acid and diketogulonic acid contents in "Momiji oroshi".

temperature (°C)	time (min)	Ascorbic acid (mg%)				Diketogulonic acid (mg%)
		TAA	RAA	DAA	RAA/TAA(×100)	
1	0	11.0	8.9	2.1	80.9	0.4
	5	10.9	4.3	6.6	39.4	0.4
	10	10.7	3.6	7.1	33.6	0.5
	20	10.6	3.0	7.6	28.3	0.6
	30	10.3	2.5	7.8	24.3	0.8
	60	10.1	1.8	8.3	17.8	1.0
	120	9.9	1.5	8.4	15.2	1.1
	180	9.8	1.1	8.7	11.7	1.2
15	0	11.0	8.9	2.1	80.9	0.4
	5	10.8	4.0	6.8	37.0	0.5
	10	10.6	3.1	7.5	29.2	0.6
	20	10.3	2.6	7.7	25.2	0.8
	30	9.9	1.7	8.2	17.2	0.9
	60	9.4	1.4	8.0	14.9	1.2
	120	9.0	1.1	7.9	12.2	1.3
	180	8.5	0.7	7.8	8.2	1.5
35	0	11.0	8.9	2.1	80.9	0.4
	5	10.5	3.5	7.0	33.3	0.7
	10	10.2	2.4	7.8	23.5	0.8
	20	9.9	1.8	8.1	18.2	0.9
	30	9.4	1.5	7.9	15.6	1.0
	60	8.5	1.2	7.3	14.1	1.3
	120	8.1	1.1	7.0	13.6	1.5
	180	7.4	0.7	6.7	9.5	1.9

に伴う TAA 含有量の変化は温度により明らかな違いを示し、1°C, 15°C, 35°C での3時間後の残存量は0時間のそれぞれ89%, 77%, 67%であった。しかし、この TAA にしめる RAA の割合には温度による違いはあまり見られず、いずれも混和後5分で RAA の割合が30~40%となり、3時間後では、10%前後となった。ジケトグロン酸量は混和後徐々に増加し、1°C, 15°C, 35°C とも3時間後にはそれぞれ0時間の3倍、3.8倍、4.8倍となり、TAA の減少と相応していた。これらの結果は RAA から DAA へ、DAA からジケトグロン酸への変化が実験を行なった範囲では温度の上昇につれて増加することを示しており、ビタミンCの保存の為に低温に置くことが望ましいといえる。

3) 紅葉卸におけるビタミンC酸化に及ぼすpHの影響

アスコルビン酸酸化酵素の最適 pH はクエン酸-リン酸緩衝液では約5.6である⁸⁾。したがって、紅葉卸においてこの付近の pH を避けることはビタミンCの酸化を抑制する上で有効であると推測される。そこで実際の調理において用いられる食酢の添加及び30%酢酸・緩衝液の添加による4

段階の pH についてビタミン C の変化を検討した。試料（重量比 8:2）に対して、添加量は食酢については、実際の調理において用いられる10%とし、他はそれぞれ25%とした。添加後の紅葉卸の pH は Table 3 の通りである。又これらの pH におけるビタミン C 含有量の経時的変化を Table 4 に、各時間における RAA の TAA にしめる割合を Fig. 2

Table 3. Changes of pH of "Momiji oroshi".

	pH
Momiji oroshi	6.8
Momiji oroshi+200 mM Acetate buffer	6.2
Momiji oroshi+Binegar	4.3
Momiji oroshi+200 mM Citrate buffer	3.8
Momiji oroshi+30% Acetic acid	3.1
Momiji oroshi+Lemon juice*	3.8

* Ascorbic acid content was not measured.

Table 4. Effect of pH on ascorbic acid content in "Momiji oroshi".

pH	time (min)	TAA	Ascorbic acid (mg%)		
			RAA	DAA	RAA/TAA($\times 100$)
6.2	0	13.3	11.1	2.5	83.5
	5	13.0	6.4	6.6	49.2
	10	12.7	4.0	8.7	35.4
	20	12.5	2.2	10.3	17.6
	30	12.4	1.6	10.8	12.9
	60	12.1	0.8	11.3	6.6
	120	11.9	0.5	11.4	4.2
	180	11.7	0.3	11.4	2.6
4.3	0	11.4	9.5	1.9	83.3
	5	11.3	7.9	3.4	69.9
	10	11.2	5.6	5.6	50.0
	20	11.2	3.7	7.5	33.0
	30	11.1	2.9	8.2	26.1
	60	11.0	1.2	9.8	10.9
	120	10.9	0.9	10.0	8.3
	180	10.8	0.8	10.0	7.4
3.8	0	11.9	9.7	2.2	81.5
	5	11.9	9.3	2.6	78.2
	10	11.9	8.8	3.1	73.9
	20	11.9	7.8	4.1	65.5
	30	11.8	6.8	5.0	57.6
	60	11.7	5.8	5.9	49.6
	120	11.7	4.2	7.5	35.9
	180	11.6	2.8	8.8	24.1
3.1	0	12.3	9.6	2.7	78.0
	5	12.2	9.1	3.1	74.6
	10	12.2	9.0	3.2	73.8
	20	12.2	8.9	3.3	73.0
	30	12.2	8.7	3.5	71.3
	60	12.0	7.9	4.1	65.8
	120	12.0	7.1	4.9	59.2
	180	11.9	6.2	5.7	52.1

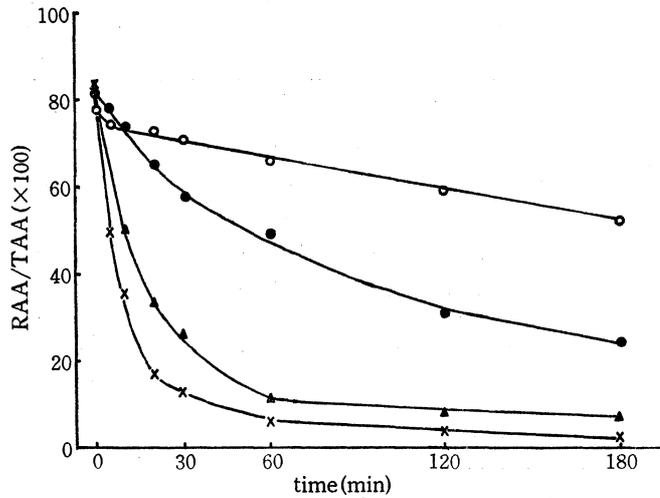


Fig. 2. Effect of pH on RAA content in "Momiji oroshi".

—○— pH 6.2, —●— pH 4.3,
—▲— pH 3.8, —×— pH 3.1

に示した。添加後の紅葉卸の pH がアスコルビン酸酸化酵素の最適 pH 域に近い酢酸緩衝液添加試料においては、急速な酸化が見られ混和後30分で約90%が酸化した。食酢の添加においては、添加後の pH は4.3であったが、この場合混和後10分で50%、30分で74%が酸化し無添加のもの (Table 1) に比べて初期においては若干の効果がみられた。一方クエン酸緩衝液・酢酸の添加においては、添加後の pH がそれぞれ 3.8, 3.1 で Fig. 2 に見られるようにならかなり酸化抑制が認められた。特に酢酸においては3時間後

でも RAA の残存率が約50%で、30分までは酸化はかなり少ないものと推定される。又レモン汁を添加した場合、pH は3.8となり、ビタミン C 含有量の測定は行なわなかったが上記の結果より実際の調理においてビタミン C の保存に役立つものと推測される。

4) 人参の加熱処理効果

人参中のアスコルビン酸酸化酵素は加熱処理により不活性になるため、加熱処理した人参を用いて紅葉卸を作ることにより、ビタミン C の酸化は抑制されると考えられる。そこで人参を沸騰水中で茹で加熱する場合と、電子レンジを用いて加熱する場合の2法についてビタミン C 含有量の変化を測定した (重量比 8 : 2)。Table 5 にそれぞれのビタミン C 含有量の経時的变化を示した。茹で加熱1分においては、混和後30分で RAA は TAA の約37%をしめるが、これは未処理の場合 (Table 1) の約10分に相当し、若干の効果が認められた。加熱2分では同様に混和後30秒で55%を RAA がしめるが、これは未処理の5分よりも高い値であった。加熱3分では人参の加熱処理の効果が顕著にみられ、混和後3時間でも約77%の RAA の残存が認められた。又、これら加熱処理のいずれかの場合においても TAA の減少はごくわずかであった。

一方電子レンジ加熱では、わずか15秒の照射で混和後1時間においても約53%の RAA が残存し、やはり未処理の5分より高い値を示した。30秒、45秒の照射ではともに著しい効果がみられ、混和後3時間でも RAA の割合がそれぞれ71%、84%と高い値を示した。TAA の含有量の減少はどれもごくわずかであった。茹で加熱・電子レンジ加熱とも、人参の軟化の状態はそれぞれ2分、30秒のものでいく分軟化した程度、3分、45秒のもので全体的に軟化してはいるが煮えた状態ではなかった。したがって、茹で加熱では3分、電子レンジ加熱では30秒で人参のアスコルビン酸酸化酵素の不活性化に効果のあることが認められた。

Table 5. Effect of heat of carrot on ascorbic acid content in "Momiji oroshi".

treatment	treatment time	time (min)	Ascorbic acid (mg%)			
			TAA	RAA	DAA	RAA/TAA($\times 100$)
boil	1 min	0	12.3	10.4	1.9	84.6
		15	12.1	6.2	5.9	51.2
		30	12.0	4.4	7.6	36.7
		60	11.7	3.4	8.3	29.1
		120	11.6	1.4	10.2	12.1
		180	11.3	1.1	10.2	9.7
	2 min	0	12.2	10.4	1.8	85.2
		15	12.1	8.0	4.1	66.1
		30	12.0	6.6	5.4	55.0
		60	11.8	5.2	6.6	44.1
		120	11.6	3.7	7.9	31.9
		180	11.5	3.2	8.3	27.8
	3 min	0	12.2	10.7	1.5	87.7
		15	12.1	10.5	1.6	86.8
		30	12.0	10.3	1.7	85.8
		60	11.8	9.6	2.2	81.4
		120	11.7	9.3	2.4	79.5
		180	11.6	8.9	2.7	76.7
electric oven	15 sec	0	10.9	8.9	2.0	81.7
		15	10.9	7.5	3.4	68.8
		30	10.7	6.6	4.1	61.7
		60	10.6	5.6	5.0	52.8
		120	10.5	4.9	5.6	46.7
		180	10.4	3.6	6.8	34.6
	30 sec	0	10.9	9.2	1.7	84.4
		15	10.9	8.6	2.3	78.9
		30	10.8	8.4	2.4	77.8
		60	10.7	8.2	2.5	76.6
		120	10.6	7.9	2.7	74.5
		180	10.5	7.5	3.0	71.4
	45 sec	0	10.9	9.6	1.3	88.1
		15	10.9	9.5	1.4	87.2
		30	10.8	9.4	1.4	87.0
		60	10.8	9.3	1.5	86.1
		120	10.7	9.1	1.6	85.0
		180	10.6	8.9	1.7	84.0

4. 要 約

紅葉卸におけるビタミンC含有量の変化について検討した。

- 1) 大根卸・人参卸の重量比を9:1, 8:2, 7:3としてビタミンCの経時的变化を調べた結果、人参卸の割合の増加に伴ないTAAの減少, RAAからDAAへの急速な変化, ジケトグルン酸の増加が認められ, 特にDAAへの酸化は大根卸のみのものに比べ高い値を示した。
- 2) ビタミンCの酸化に及ぼす温度の影響については, 低温保存において若干の効果が認められた。
- 3) 紅葉卸のみのpHは約6.8で, これをpH4以下にすることによりRAAの酸化は抑制された。食酢の添加ではpHは4.3で, レモン汁では3.8であり, レモン汁添加による効果が推定された。
- 4) 人参を茹で加熱では3分, 電子レンジ加熱では30秒間加熱することにより, ビタミンCの酸化が抑制された。

終わりに, 本研究において実験に御協力いただいた坂口菜穂子嬢に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 松沢九二雄, 森本喜代, 村川治子; 栄養学雑誌 14, 123 (1956)
- 2) 松沢九二雄, 森本喜代, 村川治子; 栄養学雑誌 16, 31 (1958)
- 3) 森本喜代; 栄養学雑誌 20, 16 (1962)
- 4) 森本喜代; 栄養学雑誌 20, 57 (1962)
- 5) 山田 晃, 東矢 直; 栄養学雑誌 10, 47 (1952)
- 6) 大宝 明, 青盛禧子, 市村信子, 中村道子, 原口幸子; 栄養と食糧 9, 303 (1957)
- 7) 稲垣長典; 栄養学実験. 産業図書 125 (1972)
- 8) 稲垣長典; ビタミン. 光生館 166 (1973)

Summary

The content of ascorbic acid in "Momiji oroshi" having ascorbic acid oxidase at various pH, temperature and time was studied according to 2, 4-dinitrophenylhydrazine method.

It was observed that the content of ascorbic acid in 'Momiji oroshi' decreased according as the proportion of carrot to radish increased. The effect of temperature on the oxidation of ascorbic acid was slightly observed at 1°C. At the pH values below 4, the degradation of ascorbic acid decreased considerably. When the carrot was boiled for 3 min. or cooked by electric oven for 30 sec., approximately 70-90% of reduced ascorbic acid was retained in "Momiji oroshi".