

研 究 報 文

食品中のビタミンの研究 (第二報)

蔬菜の調理加工及び容器によるビタミンCの破壊について

工 藤 豊*
安 福 英 子**
西 原 良 子***

緒 言

天然に存在するビタミンCはL-アスコルビン酸であるがビタミンCにはアスコルビン酸(還元型)とデヒドロアスコルビン酸(酸化型)とがある。ビタミンCの水溶液を空气中に放置すると酸化されてデヒドロアスコルビン酸に変る。この変化は酸性溶液中では徐々にしかも可逆的に進行するが中性またはアルカリ性溶液の中では速かに進行し、しかもビタミンCは完全に分解する。ビタミンCのこの酸化分解はまた植物体組織内の一種の酵素によつて著しく促進される。これをアスコルビン酸酸化酵素という。この酵素は植物体の組織の中に存在するときはその作用が抑制されているがいつたん野菜等が調理され組織が破壊され空気に触れると酸化作用がおこる。この酸化酵素は熱に対して甚だ不安定で60°Cを越えるとすでに破壊が始まり、100°C以上になると完全に破壊される。作用最適温度は多く30°C~40°Cの間である。それゆえある温度までは温度の上昇と共に酵素の作用が促進され従つてビタミンCの破壊も促進される。そのため短時間高温で熱するときはビタミンCの破壊に先き立つて酵素が破壊されるのでほとんどビタミンCの損失がないこと¹⁾については著者等がほうれん草の加熱によるビタミンCの消長において報告したが、今回は調理過程において調理液によつて蔬菜中のビタミンCがどのように変化し、またどの程度の損失があるかを検討するため最初純粋ビタミンCの破壊度を検査し、而る後組織中のビタミンC損失量を検定した。また蔬菜類を調理加工する際に用いる容器による変化並びに金属イオンのビタミンCに対する影響等を後藤氏等²⁾が報告しているが、調理食品中の微量元素の移行による影響、微量元素が溶出されると予想される金属調理器具からの溶出

量等を検討するため本実験を行なつた。

実 験 の 部

(1) 調理液の加熱による蔬菜中のビタミンCの変化

(A) 調理中の純アスコルビン酸の加熱による破壊量の測定

(1) 実験方法

ビタミンCの定量法は2,6-Dichlorophenol Indophenol 滴定法によつた。

(イ) L-アスコルビン酸標準液の調製

結晶L-アスコルビン酸を300mg秤量して2%メタ磷酸で25mlの定量フラスコの標準線まで充たす。その液5mlを取り100mlの定量フラスコに取り、2%メタ磷酸で標準線まで充たす。その後から10mlを取り定量フラスコの標準線まで2%メタ磷酸を加える。6mg/l

(ロ) L-アスコルビン酸の標準液の濃度検定

調製したL-アスコルビン酸標準液をピペットで50mlの三角フラスコに5ml取り6%ヨードカリ液0.5ml、澱粉液5~10滴を滴下して0.001Nヨード酸カリ液を滴下しつつよく混和して極く僅かに青色の現われた時を終末点とした。正確を期するため盲検として2%メタ磷酸5mlのみを用いて主検と同様に操作してヨード酸カリ液で滴定して主検の滴定量から盲検液の滴定量を差し引いた数値を真の滴定量として記録し計算した。

計算 N/100ヨード酸カリ液1mlはアスコルビン酸0.088mgに相当するからヨード酸カリウム液の滴定量をa mlとした時次式で求めた。

$$a \times 0.088 \text{mg} \times \frac{100}{5} = A \text{mg}, A \times \frac{100}{10} = B \text{mg}\%$$

(ア) Indophenol 液の検定

濃度決定したアスコルビン酸標準液を滴下して毎回よく混和し滴下数が 0.3~1.5cc の範囲にくるように色素液を取るようにcc数を考え、又 2%メタ磷酸で稀釈した。この範囲で濃度と滴定量とは逆比例するためである。それ故に 1ml を取り 2%メタ磷酸 10ml で稀釈した。この Indophenol 液の赤色が消えた点を終末点としアスコルビン酸標準液の滴定量を記録した。

(イ) 調理液としては 1%食塩水、0.1%酢酸水、0.1%重曹水、蒸留水を用いた

操 作

各調理液約 80ml を磁製ビーカーに入れ煮沸させ、検定済みアスコルビン酸標準液を正確に 20ml 注入して 5 分間煮沸した後急冷して 100ml の定量フラスコで一定量となし、その後から正確に 10ml を取り 2%メタ磷酸溶液 90ml を加え、この液を可検液として前記検定済みの色素液に滴下 Indophenol 液の赤色の消えたときを終末点とし、このときの可検液の滴下量を記録した。

計算 a = アスコルビン酸標準液の濃度

m = 色素液に対する標準液の滴下量

n = 可検液の滴下量

濃度と滴定量とは逆比例するから

$$a \times \frac{m}{n} = Amg, A \times \frac{100}{10} = Bmg\%$$

実験結果は次の表の如くである。

操 作	20mg%液	60mg%液
蒸留水で 5 分間煮沸	30.38%	11.6%
1%食塩水で 5 分間煮餾	25.50	10.6
0.1%酢酸水で 5 分間煮沸	45.00	25.0
0.1%重曹水で 5 分間煮沸	50.20	30.4

(注) 5 回実験結果の平均値、還元型ビタミン C のみを示す。

(B) 調理液中の蔬菜の加熱によるビタミン C の損失量の測定

(1) 定量法 2,6-Dichlorphenol Indophenol 法によつた。

(2) 試料の調製及び処理

検体のビタミン C 含有量により稀釈度は異なるので本実験では 5 倍稀釈液、10 倍稀釈液で行なつた。試料 yg を秤取して磁製乳鉢に入れ 5%メタ磷酸 2 yml を加え適量の海砂を添加してよく磨砕した後水を 2 yml 加える。これを遠心沈澱管に移しよく混和した後放置して遠沈する。この遠沈した上澄液の一定量を用いた。

濁りがある場合は更に濾過した。

(3) 供試蔬菜

ホーレン草、キャベツ、春菊、畑菜、三つ葉、いずれも市販品を用いた。

(4) 調理後 1%食塩水、0.1%酢酸水、0.1%重曹水、蒸留水

(5) 調理加工 温度 100°C で 5 分間茹でる。

(6) 操作

各調理液沸とう中に各蔬菜を秤取して入れ 5 分間茹で取り出し、固形物は試料調製と同様の操作を行なつた。調理液中のビタミン C 量は調理液を濾過して一定量となし、その液より一定量を取り可検液とした。この場合、検液の滴定量と Indophenol 液の検定の場合の滴定量とが余り異なる (4 倍以上) と測定値が不正確となる。このような場合には、濃い方の液を 2%メタ磷酸溶液で稀釈して前記の如く Indophenol 液量を加減して滴定量を近づけた (1.5 倍以内)。

計算

色素液量が一定であるとき浸出液中のアスコルビンの量 b mg は次式で求めた。

a = 検定用に使つたアスコルビン酸の濃度

m = 色素液検定に用いたアスコルビン酸の滴定数

n = 色素液に対する浸出液 (可検液) の滴定数とす

$$\text{ると } b = a \times \frac{m}{n} \text{ (mg\%)}$$

試料 100g 中のビタミン C 量 X^{II} (mg%) は試料浸出液の稀釈倍数を V とすると次の様な式が成立つのでこれで算出した $X^{\text{II}} = bVm\%$

その結果は次の表の如くであつた。

蔬 菜 名	調理加工法	茹で時間	生の野菜中のビタミン C 含有量	加工後固形物中に残っている量	汁の中に溶出した量	損失量
ホーレン草	蒸留水で茹でる	5 分	96.95	34.50	48.20	14.25
	1%食塩水で茹でる	5	96.95	39.21	44.75	12.99
	0.1%酢酸水で茹でる	5	96.95	36.36	43.92	16.67
	0.1%重曹水で茹でる	5	96.95	21.04	40.66	35.35
キャベツ	蒸留水で茹でる	5	55.60	27.86	13.60	14.14
	1%食塩水で茹でる	5	55.60	32.20	10.61	12.99
	0.1%酢酸水で茹でる	5	55.60	22.65	13.30	19.65
	0.1%重曹水で茹でる	5	55.60	18.65	6.25	30.70

春	蒸溜水で茹でる	5	33.75	12.25	10.20	11.30
	1%食塩水で茹でる	5	33.75	20.40	0.85	12.50
菊	0.1%酢酸水で茹でる	5	33.75	7.30	8.60	17.85
	0.1%重曹水で茹でる	5	33.75	3.55	0.20	30.00
畑	蒸溜水で茹でる	5	67.95	27.30	27.80	12.85
	1%食塩水で茹でる	5	67.95	32.00	26.60	9.32
菜	0.1%酢酸水で茹でる	5	67.95	25.50	25.90	16.55
	0.1%重曹水で茹でる	5	67.95	21.85	16.00	30.10
三	蒸溜水で茹でる	5	52.70	15.29	23.15	14.26
	1%食塩水で茹でる	5	52.70	25.80	13.90	13.00
つ	0.1%酢酸水で茹でる	5	52.70	14.20	22.55	17.46
	0.1%重曹水で茹でる	5	52.70	6.55	7.25	38.90

(注)還元型ビタミンCのmg%

(7) 結果

以上実験の結果、野菜を茹でる場合その種類によつてある程度の差異はあるが食塩水で茹でる場合9~13mg%のビタミンCの破壊損失があり調理液中の最低を示し、最高はアルカリの混入で30~39mg%の損失を示した。次に酸では17~20mg%の損失を示した。ビタミンCは全部が熱によつて破壊されるのではなく、破壊されずに茹汁中に多量に溶存することを認めた。

(II) 調理器具の調理時における溶出成分の定量

- (1) 供試器具 銅鍋、鉄鍋、アルミニウム鍋。
- (2) 処理 調理溶液は普通調理に使用されると考えられる1%食塩水、0.1%酢酸水、0.1%重曹水と蒸溜水を用い、煮沸時間は1分、5分、10分、20分、30分として蒸発した分量は各調理液で常に補足、各回ごとに鍋はよく洗い(同種類、同濃度でよく洗い)再び蒸溜水で洗滌して前記調理液で煮沸し溶出量を測定した。
- (3) 定量には光電比色計を用いた。

(A) a) 銅の定量

定量法はデエチルデチオカルバミン酸法によつた。銅標準液は1mlに1mg含有の光電比色用銅標準液を使用した。

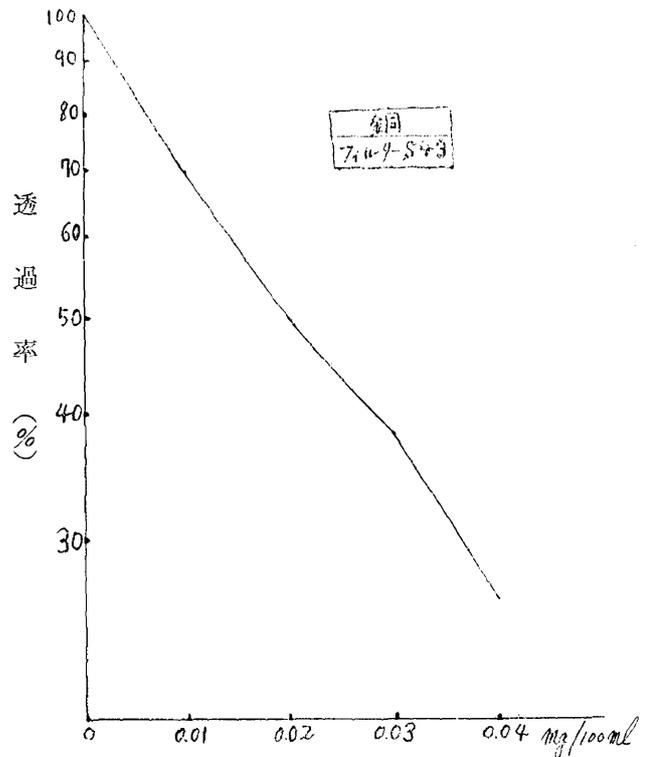
銅の検量曲線の作成

分液漏斗5個に蒸溜水、銅標準液0.01mg、0.02mg、0.03mg、0.04mgを取り、クエン酸アンモニウム液5mlずつを加える(これは指示薬チモールブルーで

pH=9.0~9.2にしておく)。次に水を加えて25mlとしデエチルデチオカルバミン酸ナトリウム液1ml、四塩化炭素5~10mlを加え2分間振盪したのも静置し二層に分離した下層は黄色を呈する。この液をセルに取りフィルターS43で比色定量した。測定結果は次の表の如くであつた。

測定波長440mμ

銅 mg 数	透 過 率
0	100%
0.01	70
0.02	50
0.03	38
0.04	26



b) 各調理液による銅イオンの溶出量測定

操作 銅鍋に各調理液200mlを入れ1分、5分、10分、20分、30分と煮沸し、それぞれ磁製のビーカーに移し濃縮し25mlとなし、各液から5mlずつを取り検量曲線作成時と同様な操作し、光電比色計にかけ透過率を測定し検量曲線から算出した。

実験結果は次の表の如くであつた。

調理時間	蒸溜水	1%食塩水	0.1%重曹水	0.1%酢酸水
1分	0.021mg	0.021mg	0.018mg	0.430mg
5	0.027	0.042	0.122	0.740
10	0.029	0.236	0.138	0.750
20	0.062	0.270	0.195	0.956
30	0.110	0.320	0.218	0.980

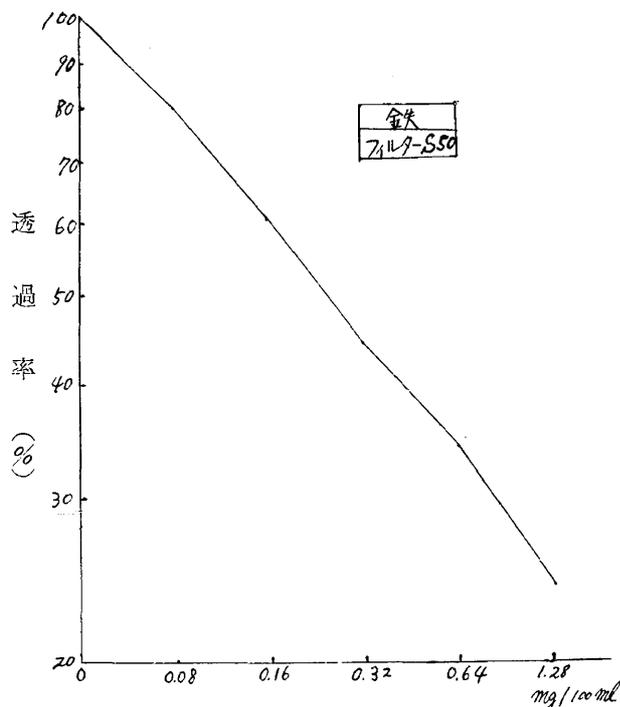
(B) a) 鉄の定量

定量法はチオシアン酸法によつた。

鉄の検量曲線の作成

標準液 (1 ml = 1 mg 含有の比色計標準液) 1 ml を蒸留水で稀釈して正確に100ml となしこれをそれぞれ 0, 0.16, 0.32, 0.64, 1.28mg宛を分液漏斗に取りこれに塩酸 5 ml, 2% 過硫酸アンモニウム 1 ml, 20% チオシアン化カリウム溶液 10ml を加え, n-ブタノール 25ml を加え 2 分間振り二層に分離させ下層の水分を除去し, 無水硫酸ナトリウムで脱水した後, 比色定量した波長 485 μ , S50 フィルターを用いた。定量の結果は次の如くであつた。

鉄 mg 数	透 過 率
0	100%
0.08	80
0.16	60
0.32	44
0.64	34
1.28	24



b) 各調理による鉄イオン溶出量の測定

操作 鉄鍋に各調理液200ml を入れ 1分, 5分, 10分, 20分, 30分煮沸した後, 磁製ビーカーで濃縮しそれぞれ 25ml の定量フラスコで一定量となし検量曲線と同様にして比色定量した。その結果は次表の如くであつた。

調理時間	蒸留水	1% 食塩水	0.1% 重曹水	0.1% 酢酸水
1分	0.260mg	0.756mg	0.672mg	13.240mg
5	0.294	1.000	0.728	13.720
10	0.320	1.040	0.760	14.000
20	0.496	2.200	1.328	16.600
30	0.544	2.300	1.600	16.800

(C) a) アルミニウムの定量

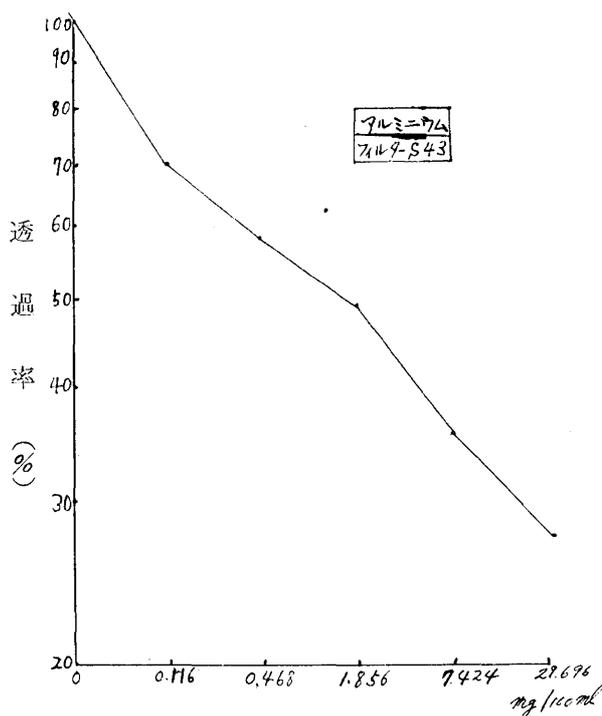
定量法はオキシソ法による。

アルミニウム標準溶液, カリウムミョウバン (KAl [SO₄]₂·12H₂O) 純度 99% アルミニウムの理論百分率 5.686% 2g を秤り, 100ml の定量フラスコで 100ml の溶液となしその液 2 ml を取り水 18ml を加えて稀釈する。この液 1 ml は 0.116mg を含有する。

検量曲線の作成

操作 標準液を三角フラスコにそれぞれ取り酢酸ナトリウム溶液 10ml を入れ 2% 酢酸オキシソ 0.5ml を加え, 0.2mol 酢酸にて pH を 5.2~5.4 となし分液漏斗に移し四塩化炭素 5 ml を加えて 1 分間振盪し, 四塩化炭素をセルに取り S43 フィルターで定量した。測定波長 440 μ , 測定結果は次表の通りであつた。

アルミニウムmg数	透 過 率
0	100%
0.116	70
0.464	58
1.856	49
7.424	35.5
29.696	27



b) 各調理液によるアルミニウムイオンの溶出量の測定

操作 アルミニウム鍋に各調理液100mlを入れ各時間煮沸したのち濃縮し25mlとなし、この液について検量曲線と同様の操作を行なつて定量した。その結果は次表の如くであつた。

調理時間	蒸溜水	1%食塩水	0.1%重曹水	0.1%酢酸水
1分	0.045mg	0.240mg	0.320mg	0.095mg
5	0.060	0.360	0.400	0.100
10	0.065	0.500	1.920	0.353
20	0.155	0.560	1.920	0.360
30	0.175	0.580	2.420	0.460

結 果

以上三実験の結果、三種金属イオンの溶出量は調理液の種類により差異を認める。すなわち鉄イオン、銅イオンは酸の調理液の場合は多量の溶出を認め、アルミニウムはアルカリ性の調理液の場合に多量の溶出を認めた。また水煮沸の場合よりも三種金属は食塩水、酢酸水、重曹水等の調理液の方がその溶出量は大であつた。

つた、煮沸時間の増加に伴つて溶出量も増加した。

(Ⅲ) 調理液中のL-アスコルビン酸に対する金属イオンの影響

定量法は2,6-Dichlorphenol Indophenol法による。

操作(i) 磁製ビーカーに95mlの各調理液を入れ濃度検定済みのアスコルビン酸液5mlを加え、鉄イオン、銅イオン0.9mgを注入して後5分間置き、この溶液から10mlを取り2%メタリン酸で100mlとなしこれを可検液として検定済みのIndophenol液に滴下して、その滴下数を記録した。

(ii) 各調理液80mlを磁製ビーカーに濃度検定済みのアスコルビン酸溶液を加え、鉄イオン、銅イオン各0.9mgを添加後5分間煮沸する、後急冷して100mlの定量フラスコで一定量となし、その溶液から10mlを取り2%メタリン酸で100mlとなし検定済みのIndophenol液に滴下してその量を記録した。

添加金属イオン濃度は調理時中最高に溶出したイオン濃度の近似値として0.9mg、加熱処理は沸騰5分間、イオン添加浸出時間5分間とした。実験の結果は次の表の如くであつた。

操 作	金属イオン種類	蒸溜水 mg/%	1%食塩水 mg/%	0.1%酢酸水 mg/%	0.1%重曹水 mg/%
5分間浸漬	銅	4.90	—	6.00	12.00
イオン添加後5分間加熱	銅	17.70	11.70	33.30	31.70
5分間浸漬	鉄	1.36	—	5.96	5.91
イオン添加後5分間加熱	鉄	7.62	9.94	30.55	27.29

水加熱による破壊、金属イオン添加水加熱による破壊、金属イオン添加水浸漬による破壊をこれらの結果と比較してイオンの影響を検討するに大根汁を用いて実験を行なつた。

(Ⅳ) 大根汁中のビタミンCに対する金属イオンの影響

(1) 試料の調製

市販の大根を陶製おろし器でおろし布で漉し静置してその上澄液を試料とし、本実験では2倍稀釈液を可検液とした。

(2) 定量法は2,6-Dichlorphenol Indophenol法により還元型ビタミンCのみ測定した。

(3) 操作 上澄液20mlに銅イオン0.9mgを添加して各時間後2%メタリン酸溶液を全容40mlになるまで加え、これを可検液として滴下し滴下数を記録した。また加熱処理の方はイオン添加後、各時間磁製ビーカーで加熱処理して同様の操作を行なつた。水加熱処理もイオンを添加せず同様の操作を行つた。煮沸温度は100°Cに一定した。実験の結果は次の表の通りであつた。

操 作	5 分	1 0 分	1 5 分	2 0 分	3 0 分
	残 存 率%				
生のビタミンC含有量	34.60	34.60	34.60	34.00	34.00
水 加 熱	18.30	16.80	15.52	15.26	14.82
銅イオン添加水加熱	16.80	15.52	3.57	3.08	2.13
銅イオン添加浸漬	29.10	27.46	22.86	22.58	21.23
生のビタミンC含有量	27.60	27.60	27.60	27.00	27.00

水 加 熱	13.56	12.92	12.76	11.20	10.76
銅イオン添加水加熱	12.43	11.31	6.83	6.57	4.20
銅イオン添加浸漬	20.66	19.36	19.12	18.58	17.70
生のビタミンC含有量	27.40	27.40	26.50	26.50	26.50
水 加 熱	11.20	10.77	8.34	7.27	5.46
銅イオン添加水加熱	9.23	8.77	—	—	—
銅イオン添加浸漬	25.20	20.79	18.75	18.58	17.59

(4) 結果

前表の如く大根汁液においての銅イオンの影響は単なる水煮沸より溶出銅イオンの存在する水煮沸の方が還元型ビタミンCの破壊は大なる結果を示した。日常の調理過程において0.9mg程度も溶出することは少ないにしても、野菜を調理する際はできるだけ溶出量の少ない調理液で加熱時間の短い程ビタミンCの損失の少ないことを示した。

(V) 結論及び考察

以上実験の結果野菜類の調理加工過程における茹でる操作の場合、ビタミンCの損失は

- (1) 食塩を添加すると水煮沸する場合より損失が小である。
- (2) アルカリの混入はビタミンCの破壊損失は30~39%を示した。
- (3) 茹で時間は時間と共にビタミンCの破壊を増大する。
- (4) 茹汁中に多量のビタミンCが移行するため茹汁の

利用を考慮することが必要である。

- (5) 還元型ビタミンCは単なる水煮沸より溶出成分の存在する方が損失が大であるから、調理に銅鍋、鉄鍋、アルミニウム鍋を使用する場合の三種金属イオンの溶出量は調理液によつてそれぞれ差異があることが認められる。銅鍋、鉄鍋では酸による溶出量が大きいため注意が必要である。直接鍋の中に酸を入れて煮沸することはないにしても、有機酸の溶出の多い野菜の場合は金属イオンの溶出量も大となり、したがつてビタミンCの破壊も大となる。それゆえ野菜を調理する際はビタミンCの損失を防ぐため調理溶液、調理器具についても注意を払うことが必要である。

参 考 文 献

- (1) 工藤, 下村: 食物学会誌, No. 4. P. 8 (1958)
- (2) 後藤たへ: 栄養と食糧, Vol6. No. 2, P54.(1953)