

野菜類の乾燥における褐変現象とアスコルビン酸量 の関係について

箱山年子 ・ 荻原和夫

The Relationship between Browning and Ascorbic Acid Contents in Vegetables during Drying

Toshiko HAKOYAMA and Kazuo OGIWARA

Abstract

The relationship between browning phenomena and ascorbic acid contents in vegetables during drying under sunshine was examined. The results obtained were as follows.

- (1) The degree of browning level of radish roots increased and its ascorbic acid content decreased with an increase in the amount of weight loss during drying under sunshine.
- (2) When dried after blanching (heat treatment), the color changes of radish roots were small. But the ascorbic acid content were decreased more than dried of no blanching treatment radish roots.
- (3) The increased of ascorbic acid contents in treated radish roots may be caused by soaking into the artificial ascorbic acid solution. But that was decreased as days go by drying.
- (4) In the case of dried spinach, change of color was observed hardly none. But ascorbic acid content were decreased to about 30-10%.

It is concluded as a result for experiments that a little correlation was observed between browning and changes of ascorbic acid contents in vegetables during drying.

緒言

野菜や果実の多くは栄養的役割の1つとして、ビタミンC（アスコルビン酸；以下AsAと略す）の供給源としての役割が期待されているものであることは周知のところであるが、一方それらは加工調理、貯蔵などのために様々な処理がなされたときに色調の変化、主として褐変をまねくこ

とも¹⁻³⁾これまたよく知られたところであり、その原因物質や機序についても従来よりすでに多くの報告がある²⁻⁵⁾。

即ち、野菜や果実の褐変の原因については主な事項としてもアミノカルボニル反応（メイラード反応）により褐変物質が出来る、ポリフェノール類がポリフェノールオキシダーゼの作用によって酸化されることにより褐変物質となる、アスコルビン酸がジカルボニル化合物に変化するなど種々の要因が知られている。

しかし、1つの試料にあっても種々の要因がか

かわって褐変は成り立っており、まだ解明されていないことも多い。

野菜の乾燥に伴う AsA 量の消長についても著者らをはじめ^{6,7)}すでに多くの検討例もあるが、これも試料によって、また乾燥条件などによって一律の結果とならない面をもつ。

食品における褐変物質の生成は食品の品質の低下をもたらすこと、変異原性を示すものがあることなどマイナス面のある点が問題になることが多かったが、一方従来から着色のためや風味をつけるために積極的に利用されて来ている面もあった。最近では褐変物質の有用な生理機能についても研究がすすみ、褐変の原因になり易い植物中のポリフェノール類やそれらから生成された褐変物質の中には、抗酸化作用、血小板凝集抑制作用や抗変異原性作用があるとの報告⁸⁻¹¹⁾も見られる。また活性酸素の毒性を消失させる働き (SOD 様作用) をもつものもあると期待されている。

著者は、AsA 含有量の少ない果実、皮をむいた時や切断など組織に損傷を与えたとき褐変し易い傾向にあるようにすることに着目し、予備実験を重ねて来ているところであるが、今回野菜を乾燥したときに起る褐変現象と AsA とのかかわりについて検討し、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 実験材料 (供試試料) 並びに処理

供試試料としてきゅうり、大根、にんじん、キャベツ、もも、ほうれんそう、じゃがいもなどを候補にあげ、ポリフェノールオキシダーゼの活性度、色調の変化が褐変であるかどうか、などについて予備実験をしたところ大根がもっとも適当な試料との判断になったので、今回は先ず大根 (Radish Roots) を試料の代表例としてとりあげ、それを乾燥したばあい (切り干し大根の作成) についてみることにした。また緑黄色野菜の例とし

てほうれんそうについても検討した。

なお、切り干し大根は野菜の乾燥品としてはもっとも生産量の多いものであるとのことであり、その検討は実用面からも有用なことと考える。

(1)市販の青首 (宮重系) 大根を長さ 4~5 cm に切断したものを組織と平行に巾 2~3 mm に細切りし、そのままスダレ上に広げ、必要期間 (数日) 天日にて自然乾燥した。なお、そうれんほうは入手品の束をほどいてそのまま広げて乾燥した。

(2)上記と同様の試料大根を同様に切断したものをブランチング処理 (蒸気にて 1 分間加熱、並びに 90~100℃ の湯浴中にて 1 分間加熱) した後、(1)と同様に乾燥させた。

(3)同じく切断したものを 200mg% の AsA 溶液にて 1 分間浸漬後、浸漬液をふるい落して水気を切ってから同様に乾燥した。

2. 測定事項と測定方法

(1)乾燥による試料重量の変化の測定を経日的に行った。

(2)AsA 量の測定

ヒトラジン法¹²⁾によって総アスコルビン酸 (以下 T-AsA と記す) 量、還元型アスコルビン酸 (以下 L-AsA と記す) 量、並びに酸化型アスコルビン酸 (デヒドロアスコルビン酸; 以下 D-AsA と記す) 量を測定した。また、L-AsA については参考のためインドフェノール法¹³⁾にて測定してみた。

(3)色調 (褐変度) の測定

試料の生鮮大根を細切りした後、直ちに 50g を摂取し純水 50ml を加えて 30 分間浸漬し、No. 6 の濾紙で濾過 (2 回) した濾液について、純水を対照にして分光光度計で波長 410nm の吸光度を測定した。

乾燥途中のものについては生大根として 50g に相当する量を秤取し、秤取量分を差し引いた純水を加えて 100g とし、浸漬、濾過して生鮮試料の

ばあいと同様に吸光度を測定した。

実験結果並びに考察

1. 切り干し乾燥による大根の重量, AsA 量, 色調 (褐変度) の経日変化

(1)切り干し乾燥による大根の重量の経日変化を Fig. 1. に示した。みられるように重量変化 (乾燥の進行) は季節や乾燥環境の条件によって若干異なるものの, 全般的に非常に早く進み, 春期 (平均気温 5℃) でも 1 日当り 50% 程度減量し,

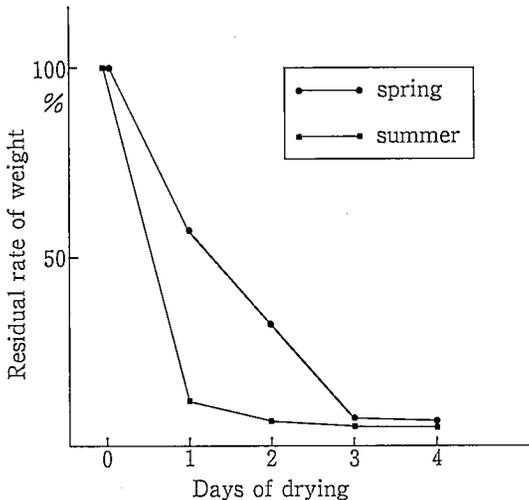


Fig. 1. Changes of weight of radish roots during drying.

3 ~ 4 日で恒量 (10% 以下) に達する。

夏期条件 (平均気温 25℃) では 1 日で, 遅くも 2 日間で乾燥が大体終了する結果となっている。むしろ乾燥に手間どり, 時間がかかるとカビの発生などが起ってしまい, 望ましくない。

実際の切り干し大根の製造も, 種類や地域によって違いもあるが, 千切りのばあいは 1 ~ 2 日で仕上げられているようである¹⁴⁾。

(2)大根の乾燥にともなう AsA 量の経日変化

試料大根を生のまま切り干し乾燥したばあいの大根中の AsA 量を T-AsA, L-AsA, D-AsA 別

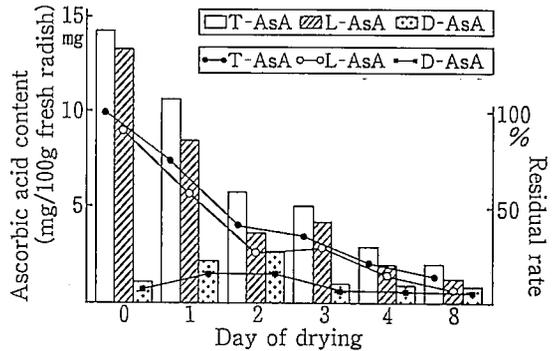


Fig. 2. Changes of ascorbic acid contents in radish roots and its residual rate during drying.

に経日的に測定し, 生鮮試料に存在した量と比較し, その変化の結果を示したのが Fig. 2. である。

T-AsA とその中の大部分を占める L-AsA は乾燥が進むにつれて急激に減少してゆく。即ち, T-AsA は 1 日目で 25%, 2 日目で 60% の消失が見られ, 1 週間後には残存率が 15% になってしまう。L-AsA もほぼ同様の傾向にある。D-AsA はもともと存在量が T-AsA 中の 10% 以下と少ないので量的に問題になるほどではないが, 乾燥開始直後には絶対量, T-AsA 中の比率とも幾分増加する傾向がみられる。これは AsA が消失してゆく過程の途中で, L-AsA が酸化されて D-AsA が生成するためであろう。即ち, L-AsA の消失は酸化されることにより D-AsA を経て更にシケトグロン酸, 蔞酸になる過程¹⁵⁾と, L-AsA が酸化分解するとフルフラールやレダクトン類を生じ¹⁾これが後述するようにアミノ酸などと反応して褐変物質を生ずる過程とが知られているが, 今回の実験結果からみると乾燥による大根中の AsA の変化は前者の過程による方が強いようである。

乾燥日数が更に進むと D-AsA も次の段階へ変化してゆき, D-AsA 自体の存在量も低下するようになって来る。

なお, 乾燥物中の AsA 量の絶対値は, 乾燥仕上り直後の測定では生鮮物中の数値と比較すると

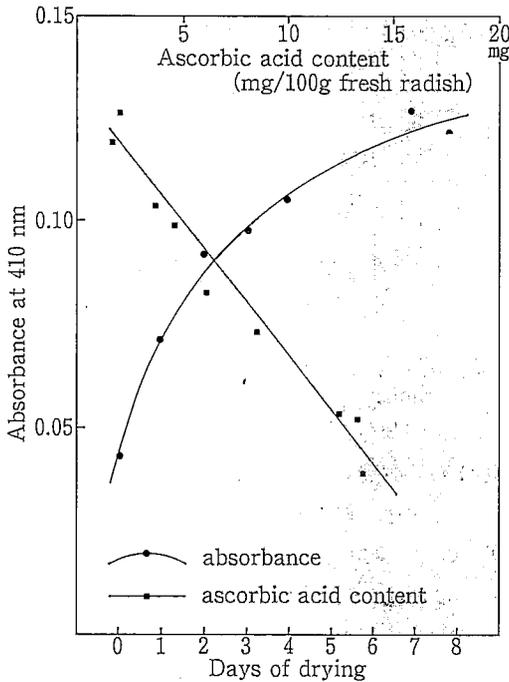


Fig. 3. Changes of browning level of radish roots, and relation between browning and ascorbic acid contents in radish roots during drying.

6~10倍の値を示し非常に高い値となっていた。それは生鮮物中のAsAの大部分がそのまま残存して濃縮された状態にあるためと思われるが、日を経るにつれてその値も低下して来ており、この結果からみると乾燥による大根中のAsA量の消失は乾燥されることにより大根の組織状態がAsAを安定に保てなくなったために分解し易くなって起るのであり、AsAの消失に少し時間的なずれを生ずるものと推察される。

(3)色調(褐変度)の変化

切り干し乾燥による大根の色調変化(褐変度)を経日的に測定した結果がFig. 3である。褐変度を数値的に示す方法については幾つかの報告がみられるが¹⁶⁻¹⁸⁾いずれもある条件設定の下での測定値ということで相対値を示しているに過ぎない。今回はそれらの報告を参考にして、前述の測定法

を独自に設定しそれによって測定した。

色調度やその変化は試料の個体差や測定時の環境条件の違いなどに左右されてバラツキが大きく絶対的なものは得られにくかったが、今回得られた測定値を用いて相対的な変化の傾向としてFig. 3のようにまとめてみた。これらの結果からみて生のままの切り干し乾燥による大根の褐変は放物線を描いて漸増する傾向がみられる。そして褐変度とAsA量は逆比例の関係になる結果となっており、この結果からみる限りでは褐変とAsA量は逆相関しているといえることになるが、実態は後述するようにAsA量の低下は褐変に関係なく乾燥の進行や経日にもなって起るものようである。

2. 細切り後ブランチング処理をして乾燥したばあいの大根の重量, AsA量, 並びに色調(褐変度)の経日変化

野菜の加工や貯蔵中の変質の原因となる酵素を不活性化させて変質を防ぐ方法の一つにブランチング処理(熱処理)がある¹⁹⁾ので、それを行ったばあいについて検討した。ブランチングは蒸気で1分間蒸すのと熱湯中に1分間浸漬する2方法について行った。

(1)重量の変化は実験時期が夏期条件であったため乾燥1日ではほぼ恒量(もとの重量の5~6%)に達した。

(2)大根を切断後ブランチング処理をして乾燥させたばあいの大根中のAsA量の経日変化を、上記のブランチング処理しないで乾燥させたばあいと同様に測定してまとめた結果がFig. 4並びにFig. 5である。また色調変化についての例をFig. 6に示した。みられるようにまずブランチング処理により、蒸気による加熱のばあいは20%前後のAsAの消失がみられ、また熱湯浸漬処理のばあいは溶出による損失も加わるためか50%前後のAsAの消失がみられる結果となっている。即

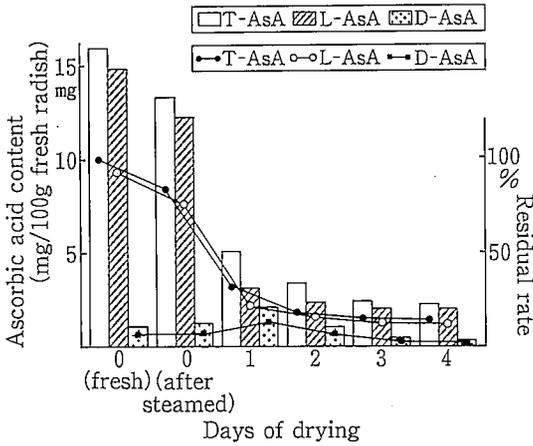


Fig. 4. Changes of ascorbic acid contents in radish roots during drying after steamed.

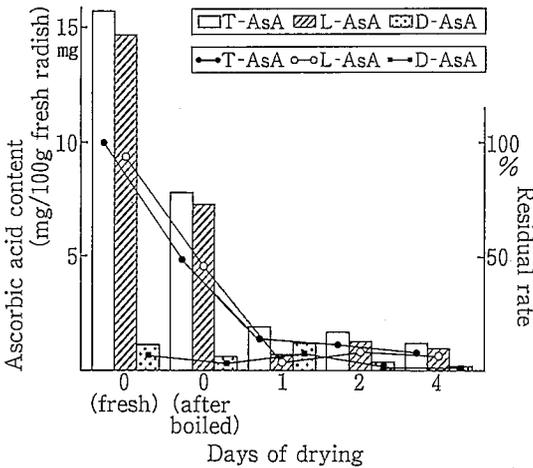


Fig. 5. Changes of ascorbic acid contents in radish roots during drying after boiled.

ちブランチング処理によってAsA量の消失が起り、更に乾燥による影響が加わり、ブランチング処理をしないばあいにはAsA量の消失率は大きくなる傾向となっている。したがって切り干し大根にAsAの供給を期待したばあいには、ブランチング処理することはマイナスの面が大きいといえる。

(3)ブランチング処理した後、乾燥したばあい褐変は抑えられる傾向にあり、蒸気加熱ではそれ程でもないが熱湯浸漬処理したものでは殆んど褐変

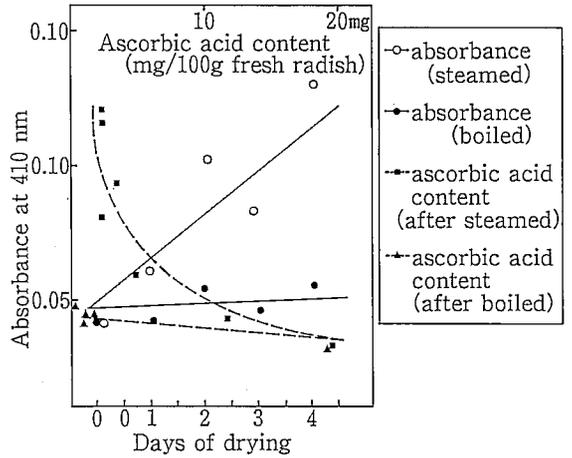


Fig. 6. Changes of browning level of radish roots, and relation between browning and ascorbic acid contents in radish roots during drying after blanching (steamed and boiled).

がみられない結果となっている。これらのことからみて切り干し大根における褐変には酵素の作用が関与していることが推察される。

一方褐変はみられないのにAsA量は経日的に減少してしまう結果となっていることから、大根の褐変にはAsAはあまり関与していないとみられ、切り干し大根の褐変は大量に存在する糖¹⁹⁾とアミノ酸によるメイラード反応や、酵素によるポリフェノール類の褐変など、他の原因が主体であると思われる。

なお、長崎県ではゆで干し大根が名物とのことで市販されてもいるが、見ると褐色度は生干しより濃い感じのものである。

3. AsA液に浸漬処理して乾燥したばあいの大根中のAsA量、並びに色調への影響について、無処理のばあいと比較検討した結果がFig. 7である。

AsAはその還元力で褐変にかかわる酸化酵素の作用の抑制や、酸化生成物を還元することにより褐変を防止する^{1,19,20)}といわれ、種々の野菜などの褐変防止に使用されているので、切り干し大

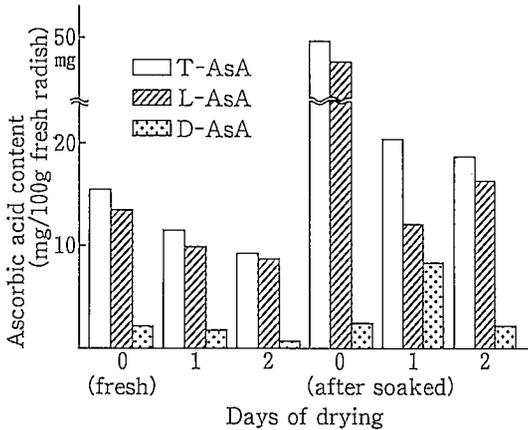


Fig. 7. Changes of ascorbic acid contents in radish roots during drying after soaked in artificial ascorbic acid solution.

根においてもその効果を示すかどうか、そして褐変と AsA 量との関係について確認するため実験してみたのであるが、今回の実験結果からみる限りでは切り干し大根作成においてはその効力は示さないようであり、褐変も防げない上に、かえってピンク系の発色（着色）がみられた。

ただ、AsA 量を増やすという面では結果的に乾燥直後では AsA 含有量が数値をあげている。但し、放置日数が増えれば分解がすすみ、無処理と大差なくなるのではないかと予想される傾向にあるので実用性は期待出来ないと思われる。

最近野菜なども変色の少ないものが商品価値が高いように思われるためか、市販品は切り干し大根も褐変が少なく仕上がっていることを売りものにしていく傾向にあるが、適度の褐色は食品的にはもとより、商品的にも問題にしないでよいのではないかと考える。

4. ほうれんそうの乾燥による AsA 量の変化

ほうれんそうについて大根とほぼ同様な乾燥実験をして Fig. 8 のような結果を得た。ほうれんそうの乾燥については、ブランチングすることによって AsA の消失を抑えることが出来たとの報

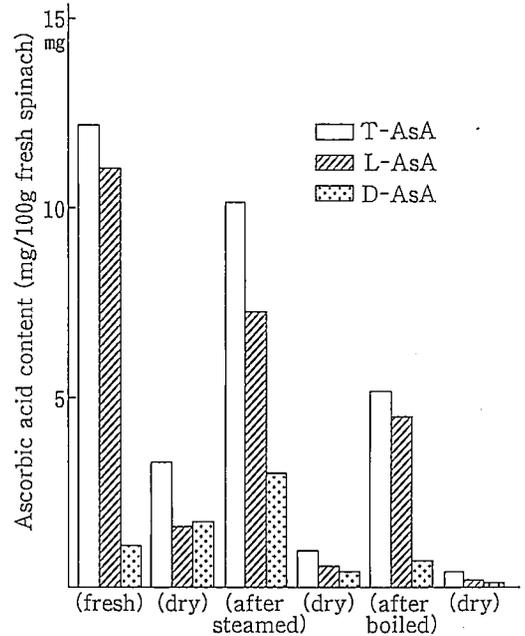


Fig. 8. Changes of ascorbic acid contents in spinach by drying.

告^{5,21)}もあるが、今回の我々の実験結果だけでは検討数が少ないので断定は出来ないが、やはりブランチング処理は大根のばあいと同様 AsA 量の消失を高める原因となっている。

色調については生のまま乾燥したものは緑色が少し褪色した感じの変化であった。最近では緑黄色野菜類においても凍結真空乾燥法などで色調をはじめ、品質を変化させない方法で作られた市販品が多く出廻っているが、今回の実験の天日乾燥によるほうれんそうの色調変化はそれと同程度のものであった。

一方ブランチング処理して乾燥したものは、緑色が濃縮されたように黒緑色（濃い緑色）となった。ほうれんそうの色調は大根とちがってクロロフィルやカロチノイドがかかわっており²²⁾クロロフィルが加熱により不安定になる²³⁾といわれているが、今回は加熱も1分間と短かく、また乾燥も1日と短時間ですんだせいか、大きく変色するほどの影響はみられなかった。しかし組織的にはつ

ぶれて密着した状態になり、AsA量の消失も大きく、大根のばあいと同様、乾燥による組織の変化がAsAの酸化分解を促していることがほうれんそうでも確認された。

摘 要

野菜を乾燥したときに見られる褐変現象とAsA量の関係について検討し、以下のような結果を得た。

(1) 切り干し乾燥した大根は、乾燥条件によって多少違いはあるが、多くは2～3日で乾燥が終了する。そして乾燥がすすむにつれて褐変度が増し、反面AsA量は大きく低下していった。さらに乾燥後の経過日数が多くなるにつれてそれらの度合いは一層大きくなる傾向がみられた。

(2) 細切り後、ブランチング処理をして乾燥したばあいには、褐変は抑えられる傾向にあるが、AsA量の低下は生のまま乾燥したばあいより、一層大きくなる傾向がみられた。

(3) AsAの還元力による褐変防止作用の有無を確認のため、細切りした大根をAsA溶液に浸漬してから乾燥してみたが、褐変防止効果はなかった。

(4) ほうれんそうについて乾燥による色調の変化とAsA量の関係をみたところ、生のままの乾燥では緑色が幾分褪色した感じにはなったが、褐変はあまり見られなかった。但し、AsA量は大きく低下してしまった。ブランチング処理後乾燥したものは、黒緑色となり、またAsA量は生のまま乾燥したばあいより、さらに大きく低下した。

以上の結果から、大根やほうれんそうの褐変や色調変化とAsA量の消長との間の相関性は弱く、野菜の乾燥による褐変の原因の多くはAsAが変化して起すのではないこと、反面AsAの存在による褐変防止作用もあまり期待出来ないことなどが知れた。

文 献

- 1) 緒方邦安：園芸食品の加工と利用（養賢堂），87～95頁（1963）。
- 2) 羽田正義：生活と酵素（家政教育社），178～183頁（1977）。
- 3) 並木満夫他：現代の食品化学（三共出版），96頁（1985）。
- 4) 藤巻正生他：食品化学（朝倉書店），102～108頁（1977）。
- 5) 下田吉人他：調理と化学（朝倉書店），146～163頁（1971）。
- 6) 荻原和夫・箱山年子：長野県短期大学紀要，45号，15～20（1990）。
- 7) 荻原和夫・箱山年子：長野県短期大学紀要，40号，17～20（1985）。
- 8) 原征彦他：栄食誌，42，39～45（1989）。
- 9) 並木和子他：日食工誌，38，189～195（1991）。
- 10) 松崎妙子他：日本農化誌，59，129～134（1985）。
- 11) 篠原和毅：漬物の科学と建康（漫画社），127～131頁（1989）。
- 12) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会：食品分析法（光琳），466～471頁（1982）。
- 13) 永原太郎他：全訂食品分析法（柴田書店），233～239頁（1976）。
- 14) 桜井芳人編：食品事典（同文書院），245頁（1974）。
- 15) 石井謙二：栄養学雑誌，48，149～156（1990）。
- 16) 中林敏郎：日食工誌，10，211（1963）。
- 17) 李忠富他：日食工誌，36，127～131（1989）。
- 18) 小宮山美弘他：日食工誌，38，177～183（1991）。
- 19) A. E.ベンダー（内藤博他訳）：栄養からみた食品加工（講談社），110頁（1979）。
- 20) 木村進他：乾燥食品事典（越倉書房），249頁（1984）。
- 21) 杉田浩一他：日食工誌，39，429～431（1992）。
- 22) 緒方邦安：園芸食品の加工と利用（養賢堂），342頁（1963）。
- 23) 近雅代他：家政誌，41，289～293（1990）。
- 24) 並木満夫他：現代の食品化学（三共出版），99頁（1985）。