

# 野菜並びに果実中のビタミンC含有 量に及ぼす共存するアスコルビン酸 オキシダーゼの影響

荻原和夫 箱山年子

## Effect of Coexisting Ascorbic Acid Oxidase on the Vitamin C Contents in Vegetables and Fruits.

Kazuo OGIWARA and Toshiko HAKOYAMA

*Nagano-Ken Junior College, 49-7, Miwa 8-chome, Nagano, 380, Japan*

**ABSTRACT** It is well known that vegetables and fruits contains a large quantities of vitamin C and ascorbic acid oxidase (AAO).

Vitamin C (L-AsA) contents and activities of AAO in those vegetables and fruits were determined. And changes of L-AsA contents during storage under the various conditions and after heat treatment were observed.

The following results were obtained.

- (1) The values of L-AsA contents in the vegetables and fruits which used this experiments were similar to data of standard tables of food composition in Japan (4th revision) except for perilla and spinach.
- (2) The AAO activities in pumpkin, cucumber, cabbage, spinach and potato were very strong i. e. about 40-70 unit, and those in garden pea, perilla, banana, kiwifruit and carrot were fairly strong, while those in parsley, lettuce and apple.
- (3) Residual rates of L-AsA contents in vegetables and fruits after grinding were decreased to about 10-20% expect for pumpkin and kiwifruit. When preserved at room temperature and at 5°C, L-AsA contents in those were decreased more than immediately contents after grinded.
- (4) The loss of L-AsA in the vegetables and fruits were fairly inhibited when the storage after boiled.

*[Journal of Nagano-ken Junior College, No. 38, pp.1~5-(1983)]*

### 緒言

各種の野菜並びに果実はビタミンCを多く含みそのよき給源として利用されている。しかし同時にそれらの多くはアスコルビン酸オキシダーゼ（以下AAOと略記する）をもっているため<sup>1)~4)</sup>扱い方によってはビタミンCを破壊して損失させる要因ともなっていることは衆知のところである。

食品成分表などに示されているビタミンCの含有量というのは、その定量時に試料に共存するAAOによってビタミンCが分解されないように配慮してインドフェノール法、並びにヒドラジン法共にメタリン酸溶液の中で試料の処理を行って測定されたものであるため、各試料の持っているビタミンC量の絶対量が示されていると思われる。

しかし定量操作中に全く損失しないともいいきれないと思えるし、野菜や果実を実際に食べる折にはAAOを失活させる処理を十分行うことはむしろ少なく、料理やジュースなどに加工・調理する過程で、また切ったりつぶしたりするだけでそのまま食べたばあいでも共存しているAAOの影響を受けて、ビタミンCは成分表などで示されている測定値より実際には少ない量しか摂取出来ない状態になってしまっていることは、もみじおろしの例などをあげるまでもなく十分考えられるところである。

そこで今回各種野菜、果実の中からAAOの活性度の高いことが知られているもの<sup>3),4)</sup>などを中心に幾つか選んで、それらのビタミンC含有量並びにAAO活性度などを測定し、実際のビタミンC供給量にどう影響するかを検討した。またAAOをうまく失活させて試料中のビタミンC量を出せるだけ多く残し有効に利用するにはどうしたらよいかなどについても併せて二〜三検討し、若干の知見を得たので報告する。

実験試料並びに方法

(1) 実験材料

野菜としてはさやえんどう、かぼちゃ、キャベツ、きゅうり、青じその葉、にんじん、パセリ、ほうれんそう、レタス、ジャがいもなどをとりあげた。

果実としてキウイフルーツ、バナナ、りんごをとりあげた。

にんじん及び青じその一部とほうれんそうは生産者より直接入手したものをを用いたが、それ以外の試料は市販品を用いた。

すでに知られていることではあるが、同一種類の試料でも品種によって、また同一品種でも個体によってビタミンCの含有量などが必ずしも同じ値にならないことが多いことがこの実験途上でも知れたので、実験処理の影響などをみる数値の比較検討は可能なかぎり同一個体で行うよう配慮した。

(2) ビタミンCの定量

インドフェノール法により還元型ビタミンC (以下L-AsAと略記する)量を測定した。即ち試料1g当り5%メタリン酸溶液4mlを加え、乳鉢中でよくすりつぶす。それに純水を加えて2%メタリン酸試料液としてろ過して濾液を得る。この液でインドフェノール液を滴定しその滴定値よりL-AsA量を算出した。

AAOの活性度を検討するにはL-AsAが酸化型ビタミンC (以下D-AsAと略記する)に変化する量(比率)を指標とするのでL-AsA量を主に測定すればよいのでビタミンCの定量はインドフェノール法によった。

(3) AAOの活性度の測定

AAOの活性度の表示方法には

① 40°C一分間で0.25mgのL-AsAを酸化する酵素力を1unit(1単位)とする<sup>5)6)</sup>

② 一分間に1μmolD-AsAを生成させる酵素量を1unit(1単位)とする<sup>7)</sup>

などが一般に用いられているようであるが、ここでは①の方法を用いた。

まず、酵素液の作成であるが、試料をすりつぶし、更にしばってしぼり汁をとり、それを遠心分離(3000rpm 7分間)して得た上澄液を酵素液とした。

次にAAOの活性度の測定であるが、40°Cに保った酢酸緩衝液(pH5.6)1ml、ビタミンC液(L-AsA 0.5mg/ml 2%メタリン酸液)1ml、水2mlを混合し、これに適当に希釈した酵素液1mlを加え正確に40°Cに1分間保った後2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>液0.5mlを加えて酵素反応を止め、酸化されずに残ったL-AsA量をインドフェノール法により測定した。

(4) ビタミンCの残存量を多くする条件の検討

① 試料の加熱処理条件(温度並びに加熱時間)の違いによるAAOの失活状態を検討した。

② 酵素液作成後の保存(放置)条件の違いによる活性度の変化を検討した。

実験結果及び考察

まず、今回の実験にとり上げた各試料中のL-AsA含

TABLE 1. L-ascorbic acid contents in vegetables and fruits.

Sample	L-AsA content (mg%)		Note※ (mg%)
	Group 1	Group 2	
Garden pea	58.8	44.3	55
Pumpkin	39.9	41.3	39
Cabbage	34.2	37.1	44
Cucumber	11.4	9.5	13
Perilla(Green)	7.3	11.8	55
Carrot	6.6	2.0	6
Parsley	134.7	185.4	200
Spinach	21.9	35.8	65
Lettuce	1.5	—	6
Potato	27.3	27.0	23
Kiwifruit	111.0	89.2	80
Banana	7.0	5.3	10
Apple (Fuji)	2.1	1.8	3

※ Data of Standard Tables of Food Composition in Japan (4th revision)

野菜並びに果実中のビタミンC含有量に及ぼす共存するアスコルビン酸オキシダーゼの影響

有量を測定した結果を第一表 (TABLE 1) に示した。

みられるように個体により、また入手時期により幾分違いはあるが、全体的にみて総ビタミンCの値をかかかてある四訂食品成分表<sup>8)</sup>の値と大体同様の含有傾向の結果が得られている。但しほうれんそうと青じそについては含有量が大幅低く出ている。そこで使用した試料について詳しく調査したところ、ハウス栽培のものであることがわかり、更にほうれんそうは成長促進剤を使って促成栽培されたものであるという。

そのことは別として新鮮な野菜並びに果実中のビタミンCは大部分L-AsAであるといえそうである。

次に各試料中のAAOの活性度の測定結果を第二表 (TABLE 2) に示した。

TABLE 2. Ascorbic acid oxidase activities in vegetables and fruits.

Sample	AAO activity (unit/g)
Garden pea	29.2
Pumpkin	68.4
Cabbage	46.4
Cucumber	50.0
Perilla	26.8
Carrot	32.4
Parsley	10.8
Spinach	40.8
Lettuce	5.7
Potato	38.0
Kiwifruit	20.0
Banana	25.8
Apple	5.5

AAO: Ascorbic acid oxidase

1 unit of AAO activity is the quantity of AAO which oxidize 0.25 L-AsA per 1 min. at 40°C, pH 5.6

活性度は前述したように試料1g中のAAOが0.25mgのL-AsAを酸化する酵素力を1単位 (unit) として表わしてある。

この値は大体の傾向が比較出来る程度で必ずしも絶対的ではないようであるが、今回の測定結果では、かぼちゃ、キャベツ、きゅうり、にんじん、ほうれんそう、じゃがいもなどが約40~70unitと高く、ついでさやえんどう、青じそ、バナナなどもかなり高い値、即ち約20~30 unitとなっている。

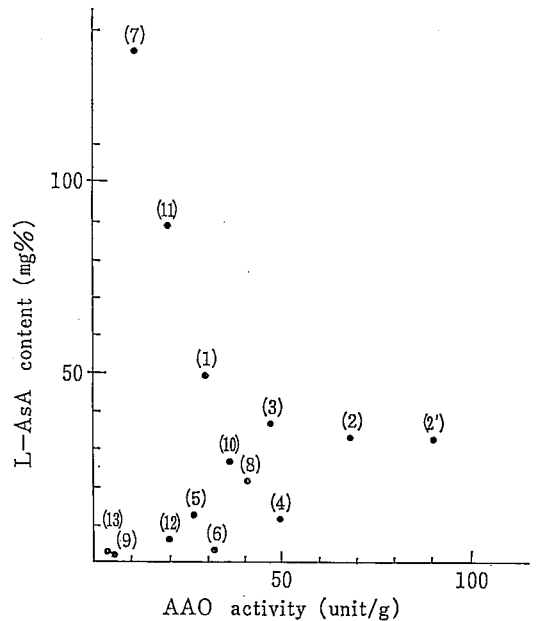
現在は前述のほうれんそうなどの例をみるまでもなく、野菜などは温室など人工的に環境を調節した施設を

用いて季節を問わず作られているが、L-AsA含有量などは種類や栽培方法の違いなどによって、即ち得られる季節によって大分違いのあることはよく知られている<sup>9)10)</sup>。

今回はそこまで観察しなかったが、AAO活性度についてもそのようなことがあるかも知れないのでこの測定値はあくまで今回用いた試料についてのものである。

L-AsA含量とAAO活性度との相関性についてみたのが第一図 (Fig. 1) である。

Fig. 1 Correlation between AAO activities and L-AsA contents in vegetables and fruits.



- (1) Garden pea    (2) Pumpkin    (3) Cabbage
- (4) Cucumber    (5) Perilla    (6) Carrot
- (7) Parsley    (8) Spinach    (9) Lettuce
- (10) Potato    (11) Kiwifruit    (12) Banana
- (13) Apple

馬場氏<sup>7)</sup>が別なAAO活性度の表示法によりビタミンCはヒドラジン法によってD-AsAをも含めた総C量との相関々係をみて、異なる種類間では相関性がみられなかったと報告しているが、著者らの結果でもL-AsA含有量とAAO活性度との間には特定の傾向はみられなかった。結果の概略をまとめると次のようである。

L-AsA含有量多く、AAO活性度も高いもの→かぼちゃ、キャベツ、じゃがいも、ほうれんそう、しそ、さやえんどう。

L-AsA含有量少なく、AAOの活性度高いもの→き

ゆうり, バナナ, にんじん。

L-AsA 含有量高く, AAO 活性度低いもの→キウイ  
フルーツ, パセリ。

L-AsA 含有量低く, AAO 活性度も低いもの→レタ

ス, りんご。

すりつぶした試料液中の L-AsA が保存 (放置) 条件  
の違いによってどう変化するかを測定した結果が第三表  
(TABLE 3) である。

TABLE 3. Effect of storage conditions and times on the L-AsA contents  
and AAO activities in juice of vegetables and fruits.

	Initial L-AsA content	Storage at room temperature				Storage at 5°C			Storage after boiled for 1min.			
		0 min.	10min.	20min.	30min.	10min.	20min.	30min.	0 min.	10min.	20min.	30min.
	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%	mg%
Garden pea	44.3	6.9	7.5	6.4	4.5	6.7	5.0	2.0	7.1	7.2	6.8	6.1
Pumpkin	41.3	29.9	35.6	34.3	32.9	39.9	34.1	23.9	35.6	34.4	30.9	26.3
Cabbage	37.1	8.7	8.2	7.4	6.4	7.2	4.0	4.6	18.6	18.5	18.3	17.4
Cucumber	9.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Parsley	121.3	35.3	33.8	26.7	21.5	32.2	28.8	24.4	33.1	34.6	33.4	32.1
Spinach	35.8	5.0	2.3	1.1	0	1.4	0	0	4.3	3.8	3.1	2.7
Potato	27.3	0	2.0	3.1	3.6	1.5	2.5	3.4	0	0	0	0
Kiwifruit	89.2	88.3	92.2	90.3	88.9	95.0	91.5	93.3	91.0	89.8	91.0	91.0

今回検討したものの中ではキウイフルーツを除いて、  
いずれも試料を磨砕すると直ちに L-AsA の分解がすす  
み、かぼちゃは72%ほどの残存率であるがそれ以外は殆  
んどが15~30%の残存率となってしまう結果となっている。  
特にきゅうり及びにんじんはその含有量も少ない上に  
AAO の影響が強いためか殆んど L-AsA はなくなっ  
てしまう。じゃがいももすりつぶすと殆んど L-AsA 量  
は0に近くなってしまいう結果となっている。りんごは  
AAO 活性は低いが L-AsA の含有量も少ないためかや  
はり L-AsA 量は0となってしまう。

更に、10分、20分、30分後の L-AsA 残存量をみると、  
室温 (20~24°C) に放置したばあいにかぼちゃを除いて  
時間の経過とともに L-AsA の残存量が低下し、30分後  
にはほうれんそうはきゅうりと同様に残存量が殆んど0  
となり、他のものは残存率が10~18%にまで下ってしま  
う。

キウイフルーツは AAO の活性度があまり高くないこ  
ともあって L-AsA 量の残存がよいのかも知れぬが、か  
ぼちゃは AAO の活性度が強いにもかかわらず試料を  
破砕した後も L-AsA があまり減らない結果となってい  
る。しかしいろいろ検討してみるに、これはどうも L-  
AsA が残存しているのではないらしい。かぼちゃには  
貯蔵中に硝酸還元酵素活性が増大する<sup>11)</sup>。などのこと  
があることが知られており、L-AsA 量として示されてい  
る値も何か他の還元物質によっているのかも知れず、L-  
AsA の残存率がよいと断定するにはもう少し検討を要  
すると考えられる。

5°C の電気冷蔵庫に保存しておいても室温放置と大体

同様な残存率の変化となっている。磨砕後直ちに沸騰浴  
中で1分間加熱してからの放置では L-AsA の残存率も  
幾分よくなり、また経時による残存率の低下も幾分防止  
出来る傾向がみえる。

試料を加熱処理したばあい L-AsA の分解を促すこと  
への影響が大きいのか、AAO を失活させる効果の方が大  
きいかを検討するため、幾つかの試料について沸騰浴中  
で一分間加熱処理した後、並びに試料を食べ頃になるま  
で柔らかくゆでた後の L-AsA 量を測定してみた。その  
結果が第四表 (TABLE 4) である。

TABLE 4. Effect of heat treatment on the  
L-AsA contents in vegetables and  
fruits.

sample	Initial L-AsA content	Residual content of L-AsA	
		Boiled for 1min.	Boiled to enough soft for eat
		mg%	mg%
Garden pea	30.9	28.3	26.0 (3min.) ※
Pumpkin	28.8	26.8	22.2 (5min.)
Cabbage	42.6	29.8	19.1 (3min.)
Carrot	3.7	2.0	2.2 (10min.)
Spinach	21.4	8.9	4.8 (2min.)
Potato	27.0	21.7	17.1 (5min.)

※ Boiled times

みられるように、にんじんとほうれんそうは L-AsA  
量の低下の方への影響が大きく出ている傾向であるが、  
さやえんどう、キャベツ、じゃがいもなどは加熱処理に

## 野菜並びに果実中のビタミンC含有量に及ぼす共存するアスコルビン酸オキシダーゼの影響

より L-AsA 残存量の低下がかなり防げる結果となっている。これは加熱処理によって試料中の共存 AAO が失活してその影響が少なくなるためと考えられる。但し加熱時間が長くなると L-AsA の熱による分解も進むためか、残存量の低下が進む傾向となっている。

L-AsA の酸化は AAO のみで行われるものでなく種々の酸化剤の存在によってもなされ、また空気中の酸素による自動酸化もある。そしてその酸化速度は L-AsA の濃度や試料液の温度及び pH, 共存物質（特に銅イオン）などによって異なるといわれる<sup>12)18)</sup>。

更にビタミンCはパーオキシダーゼ、チロシナーゼなどの酵素の作用生成物によっても二次的に酸化されるなどのこともある<sup>2)</sup>。

したがって今回検討したビタミンCの損失も AAO だけによって行われたものではないとも思えるが、ほぼ同一条件で比較検討したのもでもあり、AAO の影響について一応の傾向はつかめたものと考ええる。

また、今回は L-AsA が酸化型ビタミンC(=D-AsA)にとどまっているのか、ジケトグルン酸(DKG)にまで変化して完全に無効になるのかまでは検討しなかったが、加熱処理によって消失する L-AsA の大部分は DKG になる<sup>14)</sup>といわれているので、ビタミンCとして有効な L-AsA への回復は殆んど不可能な状態になっているものと推察される。野菜は加熱する際急激に熱する方がビタミンCの破壊が少ない<sup>15)</sup>ことは今回の実験でも確認された。

加熱調理などによる L-AsA の損失について検討した報告も古くから多くあるが<sup>16)17)</sup>、得られている結果がまちまちであり、その一般的傾向について断定的にいうことはなかなかむづかしい。しかし今回の実験結果からみても生の野菜や果実中のビタミンC量は加熱処理は勿論、切る・つぶすなどの簡単な加工調理操作をほどこしただけでもかなりの損失をまねいてしまうとはいえるし、調理操作をしたまま放置すると時間の経過とともに更に低下が進んでしまうことがあるとも考えられるので、実際に食する時点では新鮮な試料を未処理の段階で測定した値である成分表などを参照にしての計算値よりはかなり少ない量しか摂取出来ないでいることになっている点に留意する必要があると思われる。

### 要 旨

AAO の活性度が強いと考えられている野菜並びに果実の中から幾つかをとりあげ、それらの L-AsA 量、

AAO 活性度を測定し、また試料を磨砕して放置したばあいの AsA 量の変化、試料を加熱した後磨砕したばあいの AsA 量の変化などについて観察し次の様な結果を得た。

(1) 本実験に使用した試料中の L-AsA 量はインドフェノール法による定量であったが、個体間に若干の違いはあるもののほうれんそうと青じそを除き四訂日本食品成分表の値とほぼ近い値が得られた。

(2) AAO の活性度はかぼちゃ、きゅうり、キャベツ、ほうれんそう、じゃがいもなどが強く、ついできやえんどう、青じそ、バナナ、キウイフルーツ、にんじん、パセリなどとなっている。そしてレタス、りんごなどはあまり強くない。

(3) 野菜類を生のまますりつぶすと直ちにかぼちゃを除いては L-AsA の含有量が激減する。残存率はよいものでかぼちゃの72%、パセリの29%であり、それ以外は殆んどが10~20%となっている。特にじゃがいも、きゅうり、にんじんなどは全くなってしまいう結果となった。

(4) 試料をあらかじめ一分間加熱してからすりつぶしたものは L-AsA 量の低下が大分防げる結果となった。

### 文 献

- 1) 久野寧外編：ビタミン学（金原出版）681頁（1956）
- 2) 稲垣長典，福場博保：栄養化学（岩崎書店）242頁（1958）
- 3) 緒方邦安：園芸食品の加工と利用（養賢堂）153頁（1963）
- 4) J. N. COUNSELL et al: Vitamin C (APPLIED SCIENCE PUBLISHERS) 128 page (1981)
- 5) 露木英男：食品理化学実験法（医歯薬出版）176頁（1975）
- 6) 小原哲二郎編：食品・栄養化学実験書（建帛社）146頁（1967）
- 7) 馬場敦子：家政学研究 28 1 (1981)
- 8) 科学技術庁資源調査会編：四訂・日本食品標準成分表（大蔵省印刷局）（1982）
- 9) 萩原和夫，箱山年子：長野県短期大学紀要 30 10 (1975)
- 10) 佐伯清子外：栄養と食糧 32 243 (1979)
- 11) 中川弘毅：臨床栄養 63 224 (1983)
- 12) 中川一郎外編：新栄養学（朝倉書店）304頁（1963）
- 13) 日本ビタミン学会編：ビタミン学 [II]（東京化学同人）570頁（1980）
- 14) 長谷川千鶴：家政学誌 1 6 (1951)
- 15) 津田はるみ，門倉芳枝，道喜美代：栄養と食糧 11 90 (1958)
- 16) 芦田 淳：栄養化学概論（養賢堂）312~3頁（1964）
- 17) 下田吉人編：調理と化学（朝倉書店）94頁（1971）