

日本食品標準成分表の改訂に伴う野菜中の ビタミンC収載値の変動に対する分析法の影響

小島 彩子¹⁾, 佐藤 陽子¹⁾, 橋本 洋子²⁾
中西 朋子¹⁾, 梅垣 敬三¹⁾

¹⁾ (独) 国立健康・栄養研究所 情報センター

²⁾ 秋草学園短期大学

Influence of Analytical Method on the Fluctuation of Vitamin C Value for Vegetables Listed in the Revised Standard Table of Food Composition in Japan

Ayako Kojima¹, Yoko Sato¹, Yoko Hashimoto², Tomoko Nakanishi¹ and Keizo Umegaki¹

¹National Institute of Health and Nutrition

²Akikusa Gakuen Junior College

There is information that indicates a lower nutritional value of recent vegetables. The information is based on a simple comparison with vitamin C (VC) contents quoted from different edition of Standard Table of Food Composition in Japan (STFCJ), but is neglected the changes in the analytical method used in each revision of STFCJ. To substantiate the contribution of analytical method to the information focused on VC, VC in 9 kinds of raw vegetables was analyzed by three analytical methods used in STFCJ, namely titrimetry (I), colorimetry (II), and HPLC method (III). The analyzed values in spinach, komatsuna and carrot roots were apparently decreased in chronological order as I > II > III. Similar to the fluctuation in the value of STFCJ, the analyzed value in wax gourd fruit was higher in method II than in the other methods. In some vegetables, VC fluctuation in STFCJ was unexplained only by the analytical methods, but overall, the fluctuation of the analyzed value was well corresponded to that of the value listed in STFCJ. These results suggest that difference in analytical methods partly influenced on fluctuation of vitamin C value listed in the past STFCJ.

Jpn. J. Nutr. Diet., 68 (2) 141~145 (2010)

Key words: vegetable, vitamin C, Standard Table of Food Composition in Japan, analytical method

緒 言

野菜は、ビタミンやミネラル、食物繊維などの栄養成分の重要な給源であり、同時に食卓に季節感と彩りを与える不可欠の食材である。健康を増進し、健全な食生活を維持する上での野菜の摂取の重要性は、一般にも広く周知されている。にもかかわらず日本人の野菜摂取量は減少傾向が続いているため¹⁾、食生活指針²⁾、健康日本21³⁾などにおいて、摂取量の増加が強く推奨されている。そのような状況において、「野菜の栄養価は昔に比べて減少している」という情報が流れ、ビタミンやミネラルを濃縮したサプリメントの利用を推奨する雰囲気が生まれ、食生活を営む上での大きな不安要素の一つとなっ

ている。

野菜の栄養価の低下を報じた新聞報道等による情報では、新旧の日本食品標準成分表（以後 食品成分表）に記載されているビタミンC（以後 VC）標準成分値を単純に並べて比較している。そして野菜の栄養素が失われた理由として、野菜の品種の差異や土壌の劣化、栽培方法の変化があげられている。一方で、情報の根拠となっている食品成分表において、改訂ごとに収載値を算出している分析法が見直されていることは、全く考慮されていない。すなわち、食品成分表では初版より今日に至るまで、改訂ごとに分析法や収載成分が見直されているのである。例えば、VCの分析法の変遷（表1）についてみる

キーワード: 野菜, ビタミンC, 日本標準食品成分表, 分析法

(連絡先: 小島彩子 〒162-8636 東京都新宿区戸山1-23-1 (独)国立健康・栄養研究所情報センター健康食品情報プロジェクト
電話 03-3203-5721 (代) FAX 03-3202-3278 E-mail kojimaya@nih.go.jp)

表1 日本標準食品成分表の改訂に伴うビタミン C 収載値と分析方法の変遷

版名および出版年		収 載 値	分 析 方 法
初版	(1951)	AsA	(1) 滴定法
新版 (二訂)	(1954)	AsA	(1) 滴定法
三訂版	(1963)	AsA	(1) 滴定法と (2) 比色法が混在
三訂補版	(1980)	AsA + DAsA	(2) 比色法
四訂版	(1982)	AsA + DAsA	(2) 比色法
五訂版	(2000)	AsA + DAsA	(3) HPLC 法
五訂増補版	(2005)	AsA + DAsA	(3) HPLC 法

AsA : アスコルビン酸, DAsA : デヒドロアスコルビン酸

と、初版と新版 (二訂) ではインドフェノール滴定法 (以後 滴定法)⁴⁾ が用いられていたが、三訂版ではヒドラジン比色法 (以後 比色法)⁵⁾ と滴定法の 2 種類の分析値が混在し、三訂補版と四訂版ではすべての食品の分析に比色法が用いられ、五訂版ではヒドラジン HPLC 法 (以後 HPLC 法)⁶⁾ が採用されている。食品成分表では分析法と同様に、収載内容も変更されている。食品中の VC にはアスコルビン酸 (AsA) とデヒドロアスコルビン酸 (DAsA) の二つがあるが、初版から三訂までは AsA のみが記載されていた。この根拠は、当時 DAsA の生物学的効力は AsA の 2 分の 1 であり、DAsA の 2 分の 1 量を AsA に加えて VC 量を算出するのが妥当ではあるものの、天然物中の DAsA の量は AsA に比べて微量で、更に効力がその半分ならば食品中の成分値の変動幅から推定して無視しうる量と考えられたことによる⁷⁾。その後 DAsA の生物学的効力は AsA と同等と見なされたことから、三訂補版以降現在の五訂増補版まで AsA と DAsA の合計値、すなわち総 VC 値が示されている。

前述の野菜の栄養価の低下に関する情報に関して、成分の分析法の影響を明らかにすることは重要と考えられる。そのような検討は、各改訂の食品成分表で利用された分析法により同一試料を分析することにより検証が可能と考えられた。そこで、本研究では野菜に含まれる成分として特に VC に焦点を当て、食品成分表において現時点までに使用された 3 つの VC 定量法、すなわち滴定法⁴⁾、比色法⁵⁾、HPLC 法⁶⁾ で野菜中の VC を用いて定量し、その実測値と成分表に収載されている値の変動を比較することとした。

方 法

1. 試料と試薬

実験試料には野菜 9 種を用いた。選んだ野菜は二訂から五訂までの食品成分表に VC 量が収載されているもので、五訂の収載値が四訂以前に比較して低下を示しているもの 7 種 (ホウレンソウ (葉)、コマツナ (葉)、ニンジン (根)、ハクサイ (結球葉)、ダイコン (根)、カボチャ (果実)、ピーマン (果実))、増加を示しているもの

2 種 (トウガン (果実)、ジャガイモ (塊茎)) とした。試料は 2005 年 8 月に首都圏のスーパーマーケットで分析の前日に購入し、実験の直前まで低温室 (5℃) で保管した。ビタミン C 標品は財団法人日本公定書協会日本薬局方アスコルビン酸標準品、その他の試薬は和光純薬製の HPLC 用あるいは特級品を使用した。

2. 実験方法

試料は水洗後充分に水気を切り、包丁を用いて可食部を約 0.5 cm 大に細切して均一試料とし、一定量を秤量した。これに 5 % (w/w) メタリン酸を少量添加して磁製乳鉢で粉碎した後、5 % メタリン酸で定容して試料溶液を調製した。この試料溶液を、滴定法⁴⁾、比色法⁵⁾、HPLC 法⁶⁾ による VC の定量にそれぞれ供した。なお、滴定法では還元型の AsA、比色法と HPLC 法では酸化型の DAsA と総 VC の双方を測定した。比色法と HPLC 法における AsA 値は総 VC の測定値から DAsA を減算して求めた。

ちなみに各分析法の原理と特性は下記のとおりである。滴定法は AsA による酸性下における 2,6-ジクロロフェノール-インドフェノールの還元反応を利用して、紅色から無色への色調変化を終点とする測定法で、操作が簡単で特殊な機器を必要としない利点はあるが、終点の判定が着色試料や滴定速度により影響を受け、試料中の AsA 以外の還元性物質の影響を受けやすく、DAsA の測定はできないという難点がある⁸⁾。比色法は DAsA が硫酸酸性下で 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応して安定な赤色の誘導体すなわちオサゾン形成することに基づく測定法で、滴定法よりも精度が高く、VC 含有量の低い場合にも正確に測定できる利点はあるが、VC として生物学的効力のない 2,3-ジケト-L-グルコン酸が定量値に含まれること⁴⁾、また試料中の糖類やエリソルビン酸などの還元性物質が反応に影響すること⁴⁾、タンニン酸が見かけの VC 値を増加させる可能性がある⁹⁾ という欠点がある。HPLC 法⁶⁾ の原理は比色法と同じで、形成したオサゾンを HPLC により夾雑物質と分離することで特異性を高めた方法である。操作が煩雑であり、処理段階が多いことから実験操作による誤差が生じやすいという欠点もある

が、改良された新しい方法で現時点では最も信頼できる方法といえる。今回実施した各測定法の変動係数（%）の平均値および95%信頼区間は、滴定法が3.1%（1.5～4.6%）、比色法が17.1%（8.6～25.7%）、HPLC法が3.8%（1.9～5.7%）であった。

結 果

図1（A）には本研究において野菜試料中のVCをそれぞれ滴定法、比色法、HPLC法により分析した実測値を、（B）には野菜中のVCの食品成分表（二訂～五訂版^{10～14}）における収載値を示した。（A）に示したよう

に同一試料であっても分析法により実測値は異なり、野菜により異なるパターンを示したが、HPLC法による値が最も低くなる傾向が認められた。食品成分表においてVC収載値が過去に比べて低下していた野菜のうち、ホウレンソウ、コマツナ、ニンジンでは、滴定法>比色法>HPLC法と分析法が新しくなるに従い明確に実測値が低くなった。この値の低下は食品成分表の改訂に伴う収載値の低下とよく対応していた。ハクサイ、ダイコンについては実測値で比色法が高めに評価される特徴がみられ、カボチャ、ピーマンは分析法の相違による変動が少なかったが、いずれも食品成分表の収載値の変動とは一致

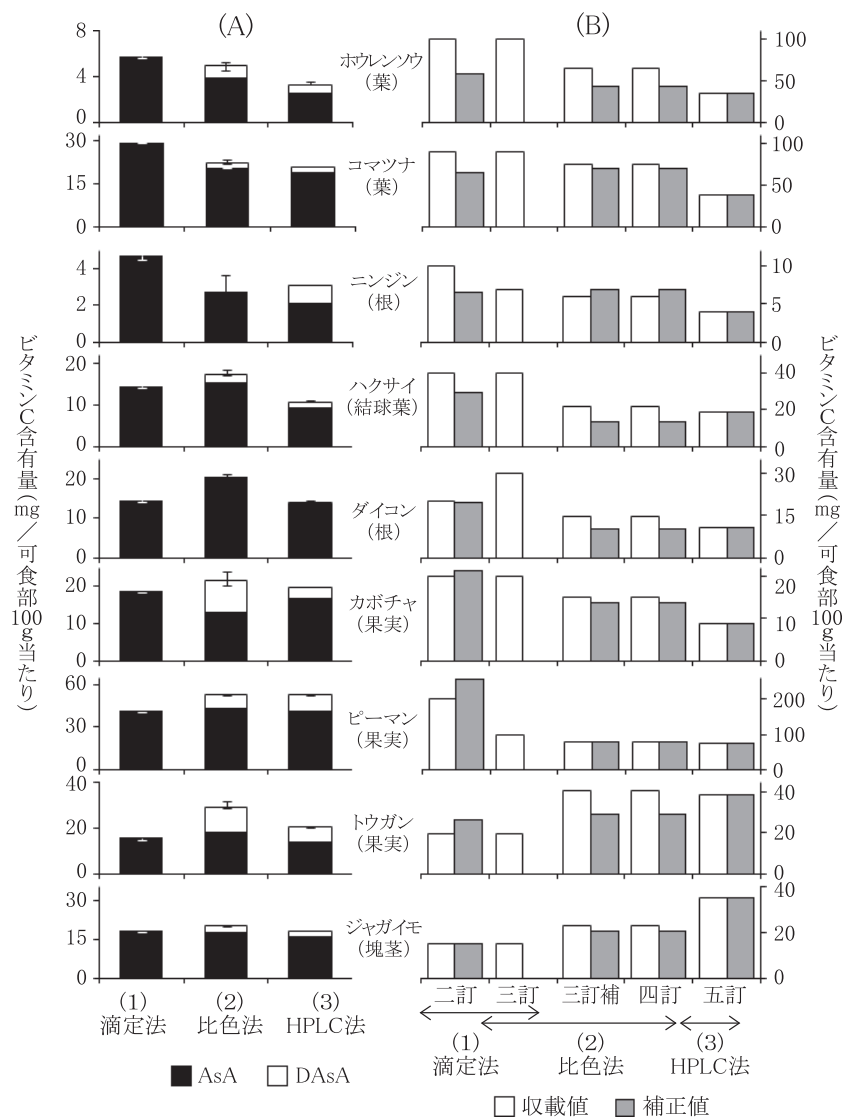


図1 野菜中ビタミンC含有量の実測値および成分表収載値との比較

(A) 本研究でのビタミンC実測値。データは2～4回の分析の平均±標準誤差で示した。AsA：アスコルビン酸，DAsA：デヒドロアスコルビン酸。

(B) 日本食品標準成分表におけるビタミンC収載値と、実測値より測定法による変動を除外した補正值。(1)～(3)は各版で使用された分析法を示した。

補正值は、下式に従い、各野菜の試料ごとに、実測値より滴定法および比色法のHPLC法に対する比率を算出し、この比率で同じ測定法が使われた成分表収載値を除算して求めた。三訂では滴定法と比色法の値が混在しているため補正の対象外とした。

二訂補正值＝[二訂収載値]÷[滴定法実測値]×[HPLC法実測値]

三訂補(四訂)補正值＝[三訂補(四訂)収載値]÷[比色法実測値]×[HPLC法実測値]

しなかった。食品成分表において VC 収載値が過去に比べ増加していた野菜のうち、トウガンでは比色法が高値であり、この特徴は食品成分表で比色法を使用した収載値が高値であることと一致していた。ジャガイモでは実測値の分析法の相違による変動が少なく、食品成分表の収載値の変動とは一致しなかった。

本研究での実測値より得た HPLC 法と他の方法の分析値の変動から、成分表の収載値を補正して図 1 (B) に示した。補正值は、各野菜の試料ごとに、実測値より滴定法および比色法の HPLC 法に対する比率を算出し、この比率で同じ分析法が使われた成分表収載値を除算して求めた。その結果、滴定法で分析された二訂の補正值は収載値に比較してハウレンソウ、コマツナ、ニンジン、ハクサイで大きく低下した。比色法で分析された三訂補および四訂の補正值は、収載値に比較して多くの野菜で低下した。これらのことから、成分表の VC 収載値から測定法による変動の影響を除外すると、その変動の幅は収載値における変動よりも小さいものであることがわかった。

考 察

健康意識の高まりに伴い、さまざまな健康関連の情報が流されている。それらの中には、科学的根拠の乏しいものも見受けられる。本研究では、「食品成分表の収載値を比較し、昔に比べて最近の野菜の栄養価が低下している」とする情報について、成分分析法の関与を VC に着目して検討した。すなわち、数種類の野菜の VC 含有量を五訂増補までの食品成分表で使用された定量法を用いて実際に測定し、分析法の違いと実測値、ならびに成分表の収載値の関係を比較した。その結果、同一試料であっても、分析法が異なればその分析値は異なり、例外はあるものの HPLC 法による実測値が最も低くなる傾向を認めた。大羽らも、市販生鮮野菜の VC を 2 つの方法（比色法と水素化ホウ素ナトリウムとの反応を利用した HPLC ポストカラム法）で比較し、比色法による値が高めに評価されることを示している^{15, 16)}。今回用いた野菜の試料数は限られ、また VC についてのみ検討したことから、野菜の栄養価の減少に関する情報の真偽を議論するには更に多くのデータが必要と考えられる。しかし、異なる分析法から導き出された新旧の食品標準成分表の収載値をそのまま並べて、野菜中の各栄養成分の多寡を議論することが不適切なことは、今回の実験結果からいえるであろう。

本研究では、食品成分表における VC 収載値の変動が、分析法の違いによっても起こりうることを示した。しかし、一方で収載値の変動が分析法の違いだけでは説明できないことも明らかとなった。例えば、成分表の収載値

は改訂に伴いカボチャやピーマンでは低下し、ジャガイモでは増加しているが、本実験の実測値は分析法による違いがあまり認められなかった。同じ分析法による値、たとえば食品成分表の五訂の VC 収載値と、今回の HPLC 法での実測値を比較すると、もっとも低いものではハウレンソウでは実測値は成分表の約 1 割、高いものではカボチャの 2 倍以上と非常に大きな差異がみられた。栄養成分の値は、野菜の品種、収穫時期、産地、保存状態によっても影響を受けるため、使用した野菜に関連するこうした要因が成分表の収載値の変動と本実験結果の違いに影響した可能性がある。実際、ジャガイモ、キャベツ、シュンギク、トマト、ハウレンソウ、サヤインゲン、ブロッコリー、ニラは VC の季節変動が存在し、カボチャ、パセリ、ピーマン、ニンジンは季節変動が少ないという報告がある^{17~20)}。ハウレンソウの VC については、その季節変動が特に大きいことから、五訂増補食品成分表においても備考欄に夏採りと冬採りの VC 成分値が示されている²¹⁾。品種や栽培方法が野菜の VC に及ぼす影響について、品種により若干の差異がみられるものの²²⁾、有機栽培と化学肥料を使用した慣行栽培の比較^{22, 23)}、または露地栽培と水耕および温室栽培の比較²⁴⁾では、栽培法による VC 含量の違いはなかったとされており、五訂増補食品成分表²¹⁾においても、キュウリ、トマト、ナス、ハウレンソウなどについて、露地栽培ものと施設栽培ものの成分の差異は常に一定の傾向を示さず、分別して収載するほど明確なものと判断されなかったと記載されている。1958年から2008年の間に発表された学術論文を対象とした系統的レビューの結果、有機栽培（オーガニック）食品と通常の方法で栽培された食品との間には栄養成分の重要な違いはないとした報告もある²⁵⁾。

食品成分表に収載されている標準成分値は、年間を通じて普通に摂取する場合の全国的な平均値を表すという概念に基づき、1 食品 1 標準成分値を原則として収載されている²¹⁾。標準成分値は、成分の変動幅を考慮して分析値や文献値等を基に定められている。食品成分表の収載値を直接あるいは間接的に利用している人の数は非常に多いが、その中には、食品成分表の標準成分値はどんなケースにおいても普遍的に適合していると思込む人も多いと想定される。しかしながら、成分表の収載値を利用するには、標準成分値が、ある食品のどの時期・品種においても正確に含量を反映するものでないことに留意する必要がある。

結論として、VC に焦点を当てて新旧の食品成分表の収載値に対する成分分析法の影響を検討した本実験結果は、一部の野菜については成分分析法の違いが収載値の低下に影響していることを示唆した。成分表の収載値から測定法による変動を除外すると、野菜の VC の変動幅はこ

れまで考えられてきたよりも小さいものであると推定された。一方、成分分析法のみの違いでは説明できない収載値の変動も関与していることが示唆された。このような事実から、成分表に収載されている値のみを用いて出された「野菜の栄養価が昔に比べて減少している」とする情報の理解には、慎重な対応が求められるであろう。

ま と め

野菜中の栄養成分の日本食品標準成分表の改訂に伴う収載値の変動に対して、利用された成分分析法の違いが如何に影響しているかについて、野菜中のビタミンC (VC) に焦点を当てて検討した。VC の分析法は古い順に滴定法、比色法、HPLC 法であり、この3方法で同じ野菜試料のVCを分析し、実測値と成分表の収載値の関連を比較した。実測した野菜は、HPLC 法による成分表の収載値が低下している7種類、増加している2種類とした。その結果、野菜により異なるパターンを示したものの、ハウレンソウ、コマツナ、ニンジンでは、滴定法>比色法>HPLC 法と分析法が新しくなるに従い明確なVCの実測値の低下が認められ、この変動は成分表の収載値の低下とよく対応していた。また、トウガンについては、食品成分表の収載値の変動と同様に比色法で実測値が高めに評価されるという特徴が認められた。野菜全体ではHPLC 法による実測値が他法に比べて低く評価される傾向が認められたが、食品成分表の収載値の変動には分析法のほかに、季節変動など野菜に起因する要因の関与も考えられた。以上の結果より、新旧の食品成分表の野菜のVCの収載値の変動に対して分析法の違いがある程度は関与することが示唆された。また野菜のVCの変動幅は分析法による影響を除外するとこれまで考えられてきたよりも小さいと推定された。このような事実から、成分表に収載されている値のみを用いて出された「野菜の栄養価が昔に比べて減少している」とする情報の解釈には慎重な対応が求められるといえる。

文 献

- 1) 農林水産省大臣官房食料安全保障課：平成19年度食料需給表, p. 148 (2009), 東京
- 2) 財団法人食生活情報サービスセンター：食生活指針の推進について (平成12年3月24日閣議決定), http://www.e-shokuiku.com/guide/4_2_2.html (2009年6月2日)
- 3) 財団法人健康・体力づくり事業財団：健康日本21 (平成12年3月31日厚生省発健医第115号), http://www.kenkounippon21.gr.jp/kenkounippon21/about/intro/index_menu1.html (2009年6月2日)
- 4) 永原太郎, 岩尾裕之, 久保彰治：全訂食品分析法, pp. 232-239 (1999) 柴田書店, 東京
- 5) 日本食品工業学会・食品分析法編集委員会編纂：食品

- 分析法, pp. 233-246 (1982) 株式会社光琳, 東京
- 6) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針理化学編2005, pp. 85-93 (2005) 社団法人日本食品衛生協会, 東京
- 7) 科学技術庁資源調査会編集：三訂補日本食品標準成分表, p. 21 (1980) 大蔵省印刷局, 東京
- 8) 藤田秋治：ビタミン学, p. 672 (1956) 金原出版, 東京
- 9) 林ミキ子, 佐藤雅子：ヒドラジン法によるビタミンC定量におよぼすタンニンの影響, 鹿児島大学教育学部研究紀要, **23**, 20-29 (1972)
- 10) 有本邦太郎編：新版食品成分表, pp. 24-27 (1955) 株式会社光生館, 東京
- 11) 科学技術庁資源調査会編集：三訂日本食品標準成分表, pp. 66-77 (1963) 大蔵省印刷局, 東京
- 12) 科学技術庁資源調査会編集：三訂補日本食品標準成分表, pp. 108-141 (1980) 大蔵省印刷局, 東京
- 13) 科学技術庁資源調査会編集：四訂日本食品標準成分表 (二版), pp. 190-231 (1982) 大蔵省印刷局, 東京
- 14) 科学技術庁資源調査会編集：五訂日本食品標準成分表, pp. 74-121 (2000) 大蔵省印刷局, 東京
- 15) 大羽和子, 山本淳子, 藤江歩巳, 森山三千江：市販新鮮野菜および惣菜のビタミンC量—HPLC ポストカラム誘導体法による定量値—, 日本家政学会誌, **53**, 57-60 (2002)
- 16) 大羽和子, 山本淳子, 河合あずさ, 坂田あゆみ, 山崎真保代, 丹羽麻美：ヒドラジン比色法およびHPLC法で測定した市販の新鮮野菜および加調理済野菜のビタミンC量, ビタミン, **74**, 435-440 (2000)
- 17) 辻村 卓, 日笠志津：全国6地域のスーパーマーケットで販売される野菜の産地とビタミン・ミネラル含有量の通年成分変化 [1], ビタミン, **79**, 453-457 (2005)
- 18) 辻村 卓, 小松原晴美, 荒井京子, 福田知子：出回り期が長い食用植物のビタミンおよびミネラル含有量の通年成分変化 [1], ビタミン, **71**, 67-74 (1997)
- 19) 辻村 卓, 日笠志津, 荒井京子：出回り期が長い食用植物のビタミンおよびミネラル含有量の通年成分変化 [2], ビタミン, **72**, 613-617 (1998)
- 20) 藤島利夫：市販野菜のビタミン含量の季節変動 (第4報), 駒澤大学苫小牧短期大学紀要, **34**, 1-10 (2002)
- 21) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会：五訂増補日本食品標準成分表, pp. 280-311 (2005) 独立行政法人国立印刷局, 東京
- 22) 辻村 卓, 日笠志津, 根岸由紀子, 奥崎政美, 竹内周, 成田国寛：栽培条件 (有機栽培と慣行栽培) の違いによる野菜栄養成分の比較 [1], ビタミン, **79**, 497-502 (2005)
- 23) 青山文雄, 野村久雄, 石黒 実：野菜のビタミンC含有量に及ぼす栽培条件の影響, 栄養と食糧, **31**, 355-359 (1978)
- 24) 鯨 幸夫：有機栽培野菜と普通栽培野菜のビタミンCおよび糖質含量について, 日本栄養・食糧学会誌, **47**, 148-151 (1994)
- 25) Dangour, A.D., Dodhia, S.K., Hayter, A., Allen, E., Lock, K. and Uauy, R.: Nutritional quality of organic foods: a systematic review, *Am. J. Clin. Nutr.*, **90**, 680-5 (2009)

(受付：平成21年6月7日, 受理：平成22年1月14日)