食品のビタミンに及ぼす各種金属イオンの影響

Influence of some Metallic Ions upon Vitamins in the Food

(第2報) 大根のビタミンCに及ぼす各種金属イオンの影響

II Effect of metallic ions on the content of Vitamin C in the radish

(昭和 29 年 5 月 4 日受理)

後 藤 た へ 有 井 昌 子
(Tae Goto) (Masako Arii)

先に著者の1人は調理の際に調理器具より比較的多量の金属が調理水に溶出することをみとめて既にこれを本誌に報告した¹⁾。このことからそれ等の溶出金属が調理の実際に於て食品のビタミンに如何に影響するかの問題が当然考えられて来る。今回は大根のビタミンCに及ぼす影響を検討したのでその結果をここに報告する。

実 験 の 部

1. 実験方法

(1) 試料の調製 試料は成熟したねりま大根を用いその根部を清洗し縦に4等分し、その4分の1を可及的短時間にいちよう切り(縦1/8割とし、2耗の厚さに切る)としよく混ぜその10gを採取した。

(2) 試料の処理法 試料は生を対照として水加熱、金属イオン添加水加熱及び金属イオン添加浸漬の3処理について、各々の総ビタミンC、還元型ビタミンC、デヒドロアスコルビン酸並びにジケドグロン酸を定量し、それらの結果を比較して金属イオンの影響をみた。加熱及び浸漬には容器は硬質ビーカーを用い蒸溜水100ccを使用した。

金属イオンの給源としては、硫酸第二鉄アンモニウム、加里明礬、硫酸銅、塩化亜鉛、塩化コバルト、硫酸マンガン等の金属塩類溶液を用いてその濃度は調理水中の溶出金属イオンの濃度¹⁾とほぼ一致するよう100cc中の金属イオンとしてそれぞれ1mgを含有するように調製した。加熱処理は煮沸5分とし又イオン添加浸漬も5分間とした。

(3) ビタミンCの定量法 ビタミンCの定量法は、4-デニトロフェニルヒドラジンをを用いるRoe氏法^{2),3),4),5)}により総ビタミンCと還元型及び酸化型を測定し酸化型はデヒドロアスコルビン酸とジケドグロン酸に分けて測定した。

実験結果はブルフリッヒ光度計によるE値で分散分析を行い処理結果の有意義な場合の時のみ実数で表示した。

2. 実験結果

(1) 大根のビタミンC含有量 試料の大根は収穫直後のもの、貯蔵(地下埋没)2ヵ月、4ヵ月及び5ヵ月のものを使用した。第1表に見るように総ビタミンCは新鮮なもの程多く、貯蔵期間に応じて順次減少の傾向

第1表 大根 10g 中のビタミンC含有量

	総ビタミンC		還 元 型 V.C.		酸 化 型 V.C.		デヒドロアスコルビン酸		ジケドグロン酸		備 考
	含有量 (γ)		含有量	%	含有量	%	含有量	%	含有量	%	
A	2780±14		2516±30	90.5	263±4	9.5	182±11	6.6	80±10	2.9	3月収穫同月分析
B	2334±13		2110±22	90.4	226±8	9.6	71±7	3.0	155±4	6.6	10月収穫12月分析
C	1441±8		1262±16	87.6	179±5	12.4	130±4	9.0	49±4	3.4	10月収穫翌年2月分析
D	1844±10		1615±20	87.6	229±7	12.4	98±12	5.3	131±8	7.1	10月収穫翌年2月分析
E	1232±10		1010±18	81.9	222±4	18.1	150±5	12.3	72±5	5.8	10月収穫翌年3月分析
F	1505±7		1172±12	77.9	332±5	22.1	216±2	14.3	118±8	7.8	10月収穫翌年3月分析

(%)は総ビタミンCに対する100分率とする)

を示し5ヵ月貯蔵では約50%の低下を示した。その減少は専ら還元型の減少に基き酸化型は含有量と貯蔵期間の間に一定の傾向を認め得なかつた。

(2) 金属イオンのビタミンCに及ぼす影響 金属はコバルト、マンガン、アルミニウム、亜鉛鉄及び銅を試験したが、Co, Mn, 及び Al の場合は第2～4表に示す通り単なる水加熱、イオン添加水加熱、イオン添加水浸漬とも総ビタミンC、還元型及び酸化型Cが生より減少している。この減少は大根中のV.Cの分解及び水中移行と考えられる。イオン添加水浸漬の場合は加熱した場合に比べてV.Cの損失は総ビタミンC還元型共に1/4

～1/5に止つた。

次にイオン添加水加熱と単なる水加熱のV.Cの減量はほぼ同一であることからV.Cの損失に対するこれ等金属イオンの影響は殆んどないものと考えられる。

なお酸化型のデヒドロアスコルビン酸デクトグロン酸共に加熱の場合は或る程度減少するがイオン水浸漬の場合はデクトグロン酸は減少しなかつた。

Zn及びFeもV.Cの損失に対しては特に影響を認めなかつたが、ただFeでは加熱、浸漬何れの場合もデヒドロアスコルビン酸に変化を認めなかつた。(第5、6表参照)

第2表 Co イオンの影響とみるための各処理における大根のV.C含有量差

各処理後の 含有量差(γ)	生大根の含有量 (10g中のγ)	生一水 煮 沸 (5分)	生一イオン添加 水煮沸 (5分)	水煮沸(5分)一 イオン添加水煮 沸 (5分)	生一イオン添加 水煮沸 (5分)
V.Cの種類					
デクトグロン酸	56 ± 4	32 ± 6	28 ± 6	—	—
デヒドロアスコルビン酸	130 ± 4	70 ± 6	72 ± 6	—	25 ± 6
酸化型 V.C	179 ± 5	102 ± 7	100 ± 7	—	26 ± 7
還元型 V.C	1262 ± 16	713 ± 22	737 ± 22	—	181 ± 22
総 V.C	1441 ± 8	9815 ± 11	836 ± 11	—	208 ± 11

(試料は第1表の大根Cを使用した)。

第3表 Mr イオンの影響をみるための各処理における大根のV.Cの含有量差

各処理後の 含有量差(γ)	生大根の含有量 (10g中のγ)	生一水 煮 沸 (5分)	生一イオン添加 水煮沸 (5分)	水煮沸(5分)一 イオン添加水煮 沸 (5分)	生一イオン添加 水煮沸 (5分)
V.Cの種類					
デクトグロン酸	118 ± 8	58 ± 12	61 ± 12	—	—
デヒドロアスコルビン酸	216 ± 2	133 ± 2	127 ± 2	-6* ± 2	13 ± 2
酸化型 V.C	332 ± 5	190 ± 7	188 ± 7	—	26 ± 7
還元型 V.C	1172 ± 12	767 ± 16	786 ± 16	—	136 ± 16
総 V.C	1505 ± 7	960 ± 10	984 ± 10	—	163 ± 10

(試料は第1表の大根Fを使用した。表中*印は増量を示す。以下同じ)

第4表 Al イオンの影響をみる為の各処理に於ける大根のV.C含有量差

各処理後の 含有量差(γ)	生大根の含有量 (10g中のγ)	生一水 煮 沸 (5分)	生一イオン添加 水煮沸 (5分)	水煮沸(5分)一 イオン添加水煮 沸 (5分)	生一イオン添加 水浸漬 (5分)
V.Cの種類					
デクトグロン酸	80 ± 10	-35* ± 13	—	—	—
デヒドロアスコルビン酸	182 ± 11	157 ± 15	145 ± 15	—	—
酸化型 V.C	263 ± 4	122 ± 5	122 ± 5	—	12 ± 5
還元型 V.C	2516 ± 30	1517 ± 41	1531 ± 41	—	251 ± 41
総 V.C	2780 ± 14	1642 ± 20	1655 ± 20	—	264 ± 20

(試料は第1表の大根Aを使用した)

栄養と食糧

第5表 Zn イオンの影響をみるための各処理における大根の V.C 含有量差

各処理後の 含有量差(γ)	生大根の含有量 (10g 中の γ)	生一水 煮 沸 (5分)	生一イオン添加 水煮沸 (5分)	水煮沸(5分)一 イオン添加水煮 沸(5分)
V.C の種類				
ヂ ケ ト グ ロ ン 酸	72 ± 5	44 ± 7	46 ± 7	—
デヒドロアスコルビン酸	150 ± 5	82 ± 8	88 ± 8	—
酸 化 型 V.C	222 ± 4	126 ± 5	134 ± 5	—
還 元 型 V.C	1010 ± 18	714 ± 23	703 ± 23	—
総 V.C	1232 ± 10	841 ± 14	841 ± 14	—

(試料は第1表の大根Eを使用した)

第6表 Fe イオンの影響をみるための各処理における大根の V.C 含有量差

各処理後の 含有量差(γ)	生大根の含有量 (10g 中の γ)	生一水 煮 沸 (5分)	生一イオン添加 水煮沸 (5分)	水煮沸(5分)一 イオン添加水煮 沸(5分)	生一イオン添加 水浸漬 (5分)
V.C の種類					
ヂ ケ ト グ ロ ン 酸	155 ± 4	85 ± 5	72 ± 5	—	35 ± 5
デヒドロアスコルビン酸	71 ± 7	—	—	—	—
酸 化 型 V.C	226 ± 8	106 ± 11	94 ± 11	—	—
還 元 型 V.C	2110 ± 22	1330 ± 30	1339 ± 30	—	275 ± 30
総 V.C	2334 ± 13	1430 ± 18	1430 ± 80	—	293 ± 18

(試料は第1表の大根Bを使用した)

第7表 Cu イオンの影響をみるための各処理における大根の V.C 含有量差

各処理後の 含有量差(γ)	生大根の含有量 (10g 中の γ)	生一水 煮 沸 (5分)	生一イオン添加 水煮沸 (5分)	水煮沸(5分)一 イオン添加水煮 沸(5分)	生一イオン添加 水浸漬 (5分)
V.C の種類					
ヂ ケ ト グ ロ ン 酸	131 ± 8	79 ± 11	36 ± 11	-43* ± 11	—
デヒドロアスコルビン酸	98 ± 12	49 ± 16	58 ± 16	—	-56* ± 16
酸 化 型 V.C	229 ± 20	128 ± 9	95 ± 9	-32* ± 9	-32* ± 9
還 元 型 V.C	1615 ± 20	973 ± 28	1085 ± 28	112 ± 28	135 ± 28
総 V.C	1844 ± 10	1099 ± 14	1176 ± 14	77 ± 14	149 ± 14

(試料は第1表の大根Dを使用した)

第8表 煮沸(5分)による V.C 損失率(%)

V.C の種類	総 V.C	還元型 V.C	酸化型 V.C	デヒドロアスコ ルビン酸	ヂケトグルン酸
大根の種類					
A	59.1	60.3	46.6	86.3	-43.8*
B	61.3	55.6	57.0	28.2	54.8
C	56.3	60.3	55.9	53.9	57.2
D	59.6	70.7	56.7	50.0	60.3
E	68.2	65.5	27.2	54.7	61.1
F	63.8	60.3	46.6	61.6	49.1
平 均	61.4	62.6	53.4	—	—

Cu イオンの態度はやや特異的で第7表に見るようにイオン添加水加熱は単なる水加熱に比較して総ビタミンC及び還元型Cの減少が大で明かにCu イオンの影響を認めた。

然し酸化型は僅かではあるが却つて増加した。またイオン添加水浸漬に於ては生と比べて総ビタミンC、還元型Cが減り酸化型が増量した。この酸化型の増量は他の何れのイオンに就ても見られなかつた現象でこの点でもCu イオンの特異性が認められる。(第7表参照)

(3) 大根の水煮沸によるV.C. 損失率 以上の成績より水煮沸によるV.C. の損失の数値を抽出して表示すれば第8表の如くなる。即ち総ビタミンC及び還元型、酸化型の損失の割合は何れの試料に就ても大体近似した数値を示し総ビタミンCは平均61.4%、還元型は62.6%、酸化型は53.4%の損失率であつた。

酸化型のデヒドロアスコルビン酸とデクトグロン酸は

やや区々の損失率を示し特にデクトグロン酸は試料によつては煮沸によつて却つて増量した。

最後に御懇篤なる御指導をいただいた有山恒教授に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 後藤：栄養と食糧，6巻2～4号，p.18-p.41 (1953)
- 2) Paul Gyorgy：Vitamin methods (Ⅱ) p.671-p.677 (1951)
- 3) Roe J. H. and Kuether C. A.：J. Biol. chem. 399, p. 147 (1943)
- 4) Roe J. H. and Oesterling M. J.：J. Biol. chem. 511, p.152 (1944)
- 5) Roe J. H. Mills M. B., Oesterling M. J., Damron C. M.：J. Biol. chem. 201, p. 174 (1948)

(東北大農・生活科学科食糧科学研究室)

ヒスチチン脱炭酸酵素の Cofactor (ピリドキサル磷酸と金属イオン)

従来ヒスチチン脱炭酸酵素は他のアミノ酸の脱炭酸酵素と異りアポ酵素と補酵素とに分割出来なかつた。而もこの酵素製剤中にピリドキサル磷酸の存在が検出出来ず、第一鉄イオン或はカルボニル試薬が妨害されない。又一般に乳酸菌の有する脱炭酸酵素は培地中のビタミンB₆量に比例するものであるが、この酵素はB₆量が減少してもそれに伴つてその活性度を減少しない。以上のことからこの酵素はピリドキサル磷酸を必要としないものの如くに思われる。然し *Lactobacillus* 30a は D-アラニン含有する培地でもその生育にB₆を必要としB₆量の最低量での該酵素の活性はB₆の最適濃度のときの4%位しかないことから考えてやはりB₆は必要であるが、他の脱炭酸酵素の場合よりも遙かに少量で足りるらしい。

完全培地に生育せしめた *Lactobacillus* 30a の菌体を攪り45%硫酸にとけ、55%硫酸にとけない部分を分離しその活性を検した結果、このものはその蛋白質含量

から換算して菌体そのものの数倍もの活性を有す。0.2Mの醋酸緩衝液(pH 3.8)で24時間透析すると、その酵素力は殆ど完全に失われるが、沸騰処理した菌体の懸濁液を添加すると60～100%回復する。ピリドキサル磷酸を多量に添加しても殆ど効果がないこともありその効果ははつきりしない。ピリドキサル磷酸とFe (Ⅲ価)イオンを一緒に添加すると極めて良好な結果を与える。Al (Ⅲ価)イオンはFeイオンと同等の効果を有し、Co、Ni (何れもⅡ価)はやや効果あり、Ⅱ価のFe、Zn、Cu、Mn等は効果がないか或は逆に有害である。このことは著者がさきに非酵素系の反応で認めた事実とよく似ている。

Pyridoxal phosphate and metal ion as cofactors for histidine decarboxylase.

B. M. Guirard and E. E. Snell. J. Am. Chem. soc. 76, 4745 (1954).

(白 石)