

## 蔬菜の水煮におけるビタミンCの損失防止に関する研究\*

一 瀬 義 文\*\*

(昭和38年4月25日受理)

### Studies on the Prevention of the Loss of Vitamin C in the Cooking of Vegetables

Yoshifumi ICHISE

#### 序 論

蔬菜(そさい)類は我国に於ける重要なビタミンC(以下Cと略す)給源の一つであって、昭和37年を目標とした日本人の食糧構成表<sup>1)</sup>から次の様な推算によって全国民が一年間に720万9千トン(Cとしては2,256.129トン)を摂取する事になる。

表1 日本人の年間そさい類の摂取量およびビタミンC

そさいの種類	1人1日当		1人1年当		全国民1年当	
	数量(g)	ビタミンC(mg)	数量(Kg)	ビタミンC(g)	数量(1000t)	ビタミンC(t)
緑黄色野菜	80*	38* (47.5mg%)	29.0	13,775	2,610	1,239.750
その他の野菜	140*	31* (22.1mg%)	51.1	11,293	4,599	1,016.379
計	220	69	80.1	25,068	7,209	2,256.129

備考(1) 表中\*印の数字だけが食糧構成表中のもので他の数値は著者が計算したものである。

(2) 全人口9,000万として計算した。

(3) 1956~58年の平均生産量<sup>2)</sup>は野菜としては7,988(1000t)(798.8万t)となっている。

しかし、我国では生食する事は少く加熱調理就中煮る場合が最も多い様である<sup>3)4)</sup>。調理によるC量の変化については多数の研究報告<sup>5)-9)</sup>があり、いずれもCが極めて不安定で加熱調理により減少し易い事を認めている。

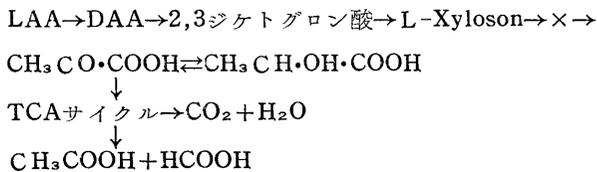
そさいを煮る場合でも年間を通じて全国で水煮による場合が摂取そさいの何%を占めるかは

\* 九州大学に学位論文として提出したものである。

\*\* 長崎大学学芸学部食品・栄養化学教室

明確でないが、仮りに煮る場合を60%水煮による場合を20%とすると表1から摂取そさい中、水煮によるものが、1,441,800 t、Cとしては約451 tとなる。次に水煮によるそさいのCの全国、年間の損失率は明確でないが、仮りに森本の実験結果<sup>39)</sup>を引用すれば、約70%である。即ち水煮によるそさい中のC損失量は全国年間約316 tとなる。この損失を防止する事は、我国C資源節約の意味で極めて重要なこととなる。一方Cの酸化分解及びその抑制に関する従来の研究業績を概説すると次の通りである。

**I 酸化分解について** ; Euler 等<sup>39)</sup>はL-アスコルビン酸(LAA)の脱水素による酸化型L-アスコルビン酸(DAA)更に進んで、2,3-L-ジケトグロン酸の生成を説き、LAAの水溶液は触媒的な作用をもつ痕跡の金属を注意深く除去してもなお空気中の酸素によって脱水素(酸化)されるとしており、神谷、中林<sup>40)</sup>はアルカリ性H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による分解によってLAA→DAA→2,3ジケトグロン酸→蔞酸+スレオン酸→グリセリン酸+グリコール酸→ギ酸→CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Oなる経路を想定、検討し、又Cu<sup>++</sup>、Fe<sup>++</sup>の存在下でLAA溶液に通気酸化を行って、金属イオンによるLAAの分解様式を推定している。又、同氏等<sup>41)</sup>は天然界にLAA分解能の強い細菌のあることを認め、これを用いて、LAAの分解機構を次の様に推定している。



又、DAAを酸分解すると新しいレダクトンが生ずることもEuler等<sup>42)43)44)</sup>によって報告されている。その他LAAの酸化分解に関しては、多数の研究報告<sup>45)-65)</sup>があり、LAAの空気酸化、銅イオン、鉄イオンの接触作用、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による酸化などが報告されている。なお主としてビタミンCの酵素による酸化分解に関しては前記、神谷等<sup>41)</sup>の外多数の研究報告<sup>66)-74)</sup>がある。

**II 酸化抑制について** ; Euler等<sup>75)</sup>はCu<sup>++</sup>による酸化は少量の青酸加里、ジフェニル類などによって著しく阻害されること、およびケルセチン、ルチン、ミリセチンなどのフラボン類はCの酸化に対し阻害作用をおよぼし、SH化合物も酸化防止の効があることなどを述べている。

その他の主な研究結果を見ると、Cの酸化分解に対して抑制作用のある物質として曲田等<sup>76)</sup>はグリシン、システイン、GSHを、中村等<sup>77)</sup>は50%蔗糖、20%食塩を、二国等<sup>78)</sup>はタンニン、住木等<sup>79)</sup>はレダクチン酸、チオ尿素、チオグルコール酸を、稲垣等<sup>80)</sup>はメタリン酸、多塩基酸、糖類、ヘスペリジン、ナリンジン、ペクチン、βカロチン、ビタミンB<sub>1</sub>、B<sub>6</sub>、チオ尿素を、江口等<sup>81)</sup>はニコチン酸(NA)、ビタミンB<sub>12</sub>を、白石等<sup>82)</sup>はMg-クロロフィリンを小川等<sup>83)</sup>はL-システイン、L-グルタミン酸、L-アスパラギン酸、L-メチオニン、DL-トリプトファンおよびL-ケトグルタル酸、オキザロ酢酸、焦性ブドウ酸のようなL

ーケト酸を、又稲垣等<sup>84)</sup>は蛋白質を、高橋等<sup>85)</sup>は揮発性硫黄化合物を、それぞれ挙げている。その他にも類似した多くの研究報告がある<sup>86)-111)</sup>。

次に、そさいの加熱調理就中煮る、特に「水煮におけるCの損失防止」は要するに前述の「Cの酸化抑制」の応用であるが、上記の抑制物質の中で家庭調理にも簡単に応用のできるものは、食塩である。前記「調理によるC量の変化」に関する報文中で特に食塩によるCの損失防止については、断片的には、これにふれたものもある<sup>18)26)29)31)</sup>。又、最近の森本<sup>112)</sup>の2% (材料の) 食塩を用いた、主として調理学的な研究もある。しかし、何れも研究の構想、実験条件、実験方法などは、著者のそれとは全く異っている。

著者は特にそさいのCの損失の多いと考えられる水煮の際に家庭でも手軽にできる様な簡単な方法で少しでもCの損失を防止することができれば、前述の様に我国に於けるC資源の損失防止の観点から非常に有益であろうと考え、昭和27年この研究に着手し、食塩を2—3g/dl 塩水になる様に加えれば、ほぼこの目的を達する事ができることを知り、更に、その機構を検討したので、その結果をここに記述する次第である。

本研究に当たり、ご懇篤なご指導を賜った九州大学教授船津勝先生および前九大教授岩田久敬先生に深甚なる謝意を表す。

また実験に当って、誠意協力された前助手馬場輝子、山下弘子および助手土居君子の各氏に深甚なる謝意を表す。

また供試蔬菜を提供して下さった本学部 (長崎大学学芸学部) 附属農場関係の二宮栄一教授、佐藤辰雄および山崎一郎両助教授の各氏に深甚なる謝意を表す。

## 第I編 加熱によるそさいビタミンCの破壊 (分解) と食塩添加による防止

そさい類のCは加熱特に水煮によってかなり多量に破壊されることは、序論でも述べたように多くの研究者<sup>5)-37)</sup>の認める所であるが、本編ではそさい類の中でも特に水煮される機会が多いと思われるかんらん(キャベツ)、ふだんそう、わけぎ、にんじん葉、しゅんぎく、ねぎ、大根葉、白菜、ほうれんそう等につき水煮によるC破壊の実態を確認し、このCの損失をできるだけ簡易な処置で防止する方法として食塩添加をとりあげ、その防止効果を実験的にたしかめ、なお、未精製食塩中に含まれる各成分についてのCの破壊防止効果及び水煮したそさいを放置した時のそさい中のCの損失と食塩添加による防止効果についても検討した。

### 第1章 そさい中のビタミンCの水煮 (加熱) による分解<sup>175)</sup>

従来の研究報告<sup>5)-37)</sup>をみると用水としては殆んど蒸留水を用いており、水道水を用いた場合との比較検討をしたものは殆んどない。そこで著者はまず次の事項につき、実験条件を検討した。

#### (1) 煮沸時間

各種濃度のL-アスコルビン酸(LAA)の水溶液を調製し、煮沸時間の経過によるLAAの残存率をみた。これに関しては既に稲垣<sup>13)</sup>の研究があるが、10分以下の短時間の場合には取扱っていない。著者は本研究の性格上短時間の場合も必要であったので、3種のそさいについて5—60分迄の煮沸時間別のCの残存率を求めた。又これに関しては柴田<sup>15)</sup>の詳細な研究があるが用水は蒸溜水を用いており、其他の実験条件も異っているのでこの実験を行った。

## (2) 用 水

LAAを蒸溜水及び水道水で溶解した場合の煮沸によるそれぞれの残存率を求め両者を比較。

## (3) そさいの生葉と用水量との比

この実験の結果から水煮の際のそさい中のCの破壊の実態を知るための実験条件は、(1)加熱時間：3, 5, 7分(2)水としては水道水(3)そさいと用水量の比率は1:20とし、前記各そさいについて実験し、まず還元型Cについて検討し、更に7分間煮沸のものについては総Cを測定した。なお煮た葉を搾って「煮葉」の試料を調製する際には同一そさいにあっては生葉と煮品との重量比が一定になるようにしたが、なおこのための誤差を軽減するために後記の方法により水分量を測定し、乾物量について検討した。

又煮汁のpHはCの安定度と密接な関係があると思われるので、生葉の水浸液、及び煮汁について後記の方法でpHを測定した。

## 【 実 験 方 法 】

1. 実験試料；2,6ジクロールフェノールインドフェノール, L-アスコルビン酸, メタリン酸, ロダンカリ, I, KI, 醋酸第2水銀, 醋酸ソーダ, 醋酸鉛等は何れも和光純薬K.K.(以下和光と略)のものを、蒸溜水は再蒸溜したものを用いた。供試そさいは、すべて実験当日の朝、付属農場から採取した新鮮なものを直ちに実験に供した。

## 2. 実験方法

(1) ビタミンCの定量法；そさいを水煮する場合のそさいと用水量との比率は1:20(そさいの生葉5g:水100ml)とし、まず、共栓付三角フラスコに水100mlを入れて水浴中で煮沸し、これに生葉5gを投入して共栓をゆるくし、蒸気が共栓を噴き上げて逃れるにまかせ、更に続けてそれぞれ所定時間煮沸し、次に直ちに流水中で冷却し、蒸発水分は予め記した指標(100ml)まではじめと同じ用水で補い、供試品は所謂おひたし程度に搾り、この煮品と煮汁(搾汁を含む)及び生葉についてインドフェノール色素法<sup>14)</sup>によって還元型ビタミンC(又は総ビタミンC)を定量し、破壊されずに存在しているCを生葉のC量に対する%で示しこれを残存率とした。測定結果はすべて3回行ったものの平均値を以て残存率を求めた。なおLAA水溶液についてのCの定量も全くこれに準じて行った。即ち所定濃度のLAA水溶液を所定時間煮沸し、流水中で速やかに冷却し、その一定容積を搾って還元型C(又は総C)を定

量し、破壊されずに残っているC量の最初のC量に対する%を残存率とした。次に7分間煮沸のものについては前記の方法により、硫化水素処理を行って総Cを定量した。

(2) 水分の定量法；生葉及び煮葉を乾燥法<sup>115)</sup>に従って水分の定量をした際に得られた乾物量をそれぞれの%で示した。

(3) pHの測定法；生葉5gを水(蒸留水又は水道水)100mlに浸した液及び生葉を所定時間煮沸後、流水で冷却し、蒸発水分を最初に用いた水で最初の量(100ml)まで補った液について、硝子電極pHメーターを用いてpHを測定した。LAA, その他の水溶液のpHの測定もこれに準じて行った。

## II 実験条件の検討

### 1. 煮沸時間

(1) LAAについて；10~100mg/dl LAA水溶液(再溜水)を作り、その10mlを試験管にとり、軽くコルク栓をし、これを水浴中で所定時間煮沸し、以下前記の方法によって還元型C(以下還Cと略す)を定量し残存率を求め、結果は表2に示した。

表2 各濃度のLAA水溶液の煮沸時間別残存率(%)

LAAの濃度(mg/dl)	煮沸時間(分)			
	5	10	30	60
10	87.0	76.0	60.5	49.7
25	92.0	90.0	88.0	80.0
50	94.0	90.5	88.5	84.0
75	97.0	92.0	90.0	85.0
100	100.0	97.0	96.0	86.5

(2) そさいについて；キャベツ, ほうれんそう, はくさいなどを用い、用水は水道水, 生葉と用水との比は5g:100ml, 煮沸時間は5, 10, 20, 30, 60分とし前記の方法で煮葉及び煮汁中の還Cの残存率を求め、結果は表3に示した。

表3 そさいのCの煮沸時間別残存率(%) (水道水)

試料	生葉(RL) 煮葉(L) 煮汁(J)	煮 沸 時 間 (分)				
		5	10	20	30	60
キ	RL(C含量) 34mg%	100	100	100	100	100
ヤ	L	28.8	17.0	12.5	10.0	8.0
ベ	J	46.0	57.8	52.5	52.0	40.0
ツ	L+J	74.8	74.8	65.0	62.0	48.0

ほうれんそう	RL (C含量)	100	100	100	100	100
	L	13.3	11.0	8.0	6.0	4.0
	J	58.7	61.0	49.2	49.2	38.0
	L + J	72.0	72.0	57.2	55.2	42.0
はくさい	RL (C含量)	100	100	100	100	100
	L	16.0	10.5	8.5	5.5	3.0
	J	55.0	59.5	52.0	51.0	33.5
	L + J	71.0	70.0	60.5	56.5	36.5

以上の結果からみればそさい水煮の際の煮沸の時間はなるべく短い方がよい事が解るが、調理の実際からみれば約5分間、最も長くても7分間位と考えられるので、この実験では煮沸時間を3, 5, 7分間として実験を進めた。

## 2. 用 水

(1) LAAについて；蒸溜水及び水道水でそれぞれ10, 50, 100 mg/dl LAA水溶液を調製し、前記同様にして3, 5, 7分間煮沸し、残存率(還C)を求め結果は表4に示した。

表4 用水別LAA水溶液の残存率(%)

煮 沸 時 間 (分)	用 水	3		5		7	
		蒸 溜 水	水 道 水	蒸 溜 水	水 道 水	蒸 溜 水	水 道 水
100	LAAの濃度(mg/dl)	100	100	100	98.3	99.0	96.2
50		96.0	94.6	94.0	92.4	92.0	84.0
10		88.0	50.8	87.0	47.2	86.0	41.7

(2) そさいについて；キャベツ、ほうれんそう、はくさいなどを用い用水は水道水と蒸溜水、生葉と用水との比は5g : 100ml煮沸時間は7分間として前記の方法で煮葉及び煮汁中のCの残存率を求め、結果は表5に示した。

表5 用水別による煮葉及び煮汁中のCの残存率(%) (7分間水煮)

試 料	生 葉 (RL) 煮 葉 (L) 煮 汁 (J)	水 道 水			蒸 溜 水		
		pH	Cの濃度(mg%)	残 存 率 (%)	pH	Cの濃度(mg%)	残 存 率 (%)
キ	RL	6.4	34.0	100	6.4	34.0	100
ャ	L	—	6.0	17.8	—	8.8	26.0
ベ	J	6.6	19.4	57.0	6.4	18.0	54.0
ツ	L + J	—	25.4	74.8	—	26.8	80.0

ほうれんそう	RL	6.6	110.0	100	6.6	110.0	100.0
	L	—	13.9	12.6	—	29.0	26.5
	J	6.8	65.3	59.4	6.6	57.2	52.0
	L+J	—	79.2	72.0	—	86.2	78.5
はくさい	RL	6.4	30.0	100.0	6.4	30.0	100.0
	L	—	3.4	11.3	—	6.0	20.0
	J	6.5	17.6	58.7	6.4	17.4	58.0
	L+J	—	21.0	70.0	—	23.4	78.0

煮葉，煮汁中のCの残存率及びその合計は蒸溜水の方が水道水の場合より5.2~8.0多かった。しかし調理の実際においては水道水を使用するのであるから本章の実験に於ては水道水を用いることにした。

3. そさいの生葉と用水量の比；大根葉を用い，生葉と用水（水道水）量との比を（a）5：20（生葉5g：水20ml）（b）5：100（生葉5g：水100ml）とし，煮沸時間は7分間として前同様に煮葉及び煮汁のCの残存率を求め，結果は表6に示した。

表6 生葉と用水量の比と残存率（%）

	5：20の場合		5：100の場合	
	C濃度 (mg%)	残存率 (%)	C濃度 (mg%)	残存率 (%)
生葉	96.0	100.0	96.0	100.0
煮葉	53.8	56.0	11.0	11.5
煮汁	17.3	18.0	56.2	58.5

調理の実際に於ては水煮の際には5：100位を用いているので，本実験では生葉5gに対し水100mlを用いた。

## II 実験結果及び考察

前記の方法でキャベツ，ふだんそう，わけぎ，にんじん葉，しゅんぎく，ねぎ，大根葉，はくさい，ほうれんそう等を水煮した際の還元型Cを測定し残存率を求めた結果は，表7（i）に示した。

また前実験のうち，7分間水煮の際の総ビタミンCについての残存率，乾物中の総Cとしての残存率，及び生葉の水浸液，煮汁等のpHについて，それぞれ前記の方法で求めた結果は表7（ii）に示した。

表 7 水煮したそさいのビタミンCの残存率 (%)

(i) 還元型Cの場合

試料	煮沸時間 (分) 生葉中の Cの濃度 (mg%)	3		5		7	
		煮葉	煮汁	煮葉	煮汁	煮葉	煮汁
キャベツ	34.0	44.1	31.0	28.8	46.0	17.8	57.0
ふだんそう	20.1	37.5	35.5	25.0	46.0	23.1	46.9
わけぎ	36.0	48.0	32.0	46.0	32.0	43.0	33.0
にんじん葉	40.0	16.4	58.6	15.3	59.7	12.7	62.0
しゅんぎく	36.0	12.0	64.0	11.5	64.5	10.3	64.7
ねぎ	30.0	22.0	56.0	21.0	56.0	19.4	56.6
大根葉	96.0	26.0	47.0	12.7	53.3	11.5	58.5
はくさい	30.0	20.0	52.0	16.0	55.0	11.3	58.7
ほうれんそう	110.0	15.2	57.8	13.3	58.7	12.6	59.4
平均		26.8	48.2	21.1	52.4	18.0	55.2
煮葉, 煮汁の合計		75.0		73.5		73.2	

表 7 水煮したそさいのビタミンCの残存率 (%)

(ii) 7分間水煮における総Cの残存率, pH, 乾物量

試料	生葉 (RL) 煮葉 (L) 煮汁 (J)	pH	残 存 率 (%)			選C/総C	乾物量 (%)
			還元型C	総 C	乾物中の 総 C		
キャベツ	RL	6.4	100 (34mg%)	100 (38.6mg%)	100 (643mg%)	88	6.0
	L	—	17.8	19.4	14.6	80	8.0
	J	6.6	57.0	55.7	—	90	—
ふだんそう	RL	6.7	100 (20mg%)	100 (22.4mg%)	100 (320mg%)	89	7.0
	L	—	23.1	25.4	22.0	80	8.0
	J	7.0	46.9	49.6	—	85	—
わけぎ	RL	6.4	100 (36mg%)	100 (41.3mg%)	100 (516mg%)	87	8.0
	L	—	43.0	46.9	34.1	80	11.0
	J	6.6	33.0	32.0	—	90	—
にんじん葉	RL	6.4	100 (40mg%)	100 (47.1mg%)	100 (428.2mg%)	85	11.0
	L	—	12.7	12.7	9.3	85	15.0
	J	6.6	62.0	62.0	—	85	—

しゅんぎく	RL	6.4	100 (36mg%)	100 (45mg%)	100 (643mg%)	80	7.0
	L	—	10.3	10.2	7.3	80	9.8
	J	6.6	64.7	57.6	—	90	—
ねぎ	RL	6.3	100 (30mg%)	100 (37.5mg%)	100 (625mg%)	80	6.0
	L	—	19.4	19.4	13.0	80	9.0
	J	6.6	56.6	50.4	—	90	—
大根葉	RL	6.4	100 (96mg%)	100 (104.3mg%)	100 (1159mg%)	92	9.0
	L	—	11.5	13.2	12.2	80	9.8
	J	6.7	58.5	63.4	—	85	—
はくさい	RL	6.3	100 (30mg%)	100 (31.5mg%)	100 (630mg%)	95	5.0
	L	—	11.3	13.6	8.6	80	8.0
	J	6.5	58.7	65.7	—	85	—
ほうれんそう	RL	6.6	100 (110mg%)	100 (112mg%)	100 (1867mg%)	98	6.0
	L	—	12.6	14.5	10.8	86	8.0
	J	6.8	59.4	67.1	—	87	—
平均	RL	6.4	L 18.0	L 19.5	L 14.7	L 81	
	J	6.6	J 55.2	J 55.8	J —	J 86	
L + J			73.2	75.3			

総Cに対する還元型Cの比は平均（9種）煮葉81，煮汁86であった。これは煮汁中の酸化型Cが割合に少いことを示すが，恐らく煮汁中では2,3ジケトグルン酸に速やかに変化するためであろうと考えられる。

水煮の際の煮汁は捨てる場合が多いのであるから煮葉だけを考えた場合は還元Cの残存率は3分間水煮で平均約27%，5分間で21%，7分間で18%（総Cとしては約20%）となり水煮の際そさい中のCが著しく損失されることが明らかになった。

## 第2章 蔬菜中のビタミンCの水煮による分解に及ぼす食塩の影響<sup>176)</sup>

前章でそさい中のCの水煮による分解，特に食用部分である煮葉中のCの損失が著しいことを知った。

一方，LAAの酸化，分解を抑制する方法としては序論でも述べた様に多数の研究報告<sup>75)-111)</sup>があるが，家庭でもできる簡単な処置によって水煮の際のCの分解を抑制するにはNaClが最もよいと考えた。食塩によって水煮の際のCの分解を抑制しようとする研究は，前

述の様に断片的にはこれに触れたものもある<sup>18)26)29)31)</sup>。又最近の森本の2% (材料の) 食塩を用いた研究<sup>112)</sup>もある。

しかし、何れも研究の構想、実験条件、実験方法などは、著者のそれとは全く異っている。

著者はまずLAA水溶液について実験条件を検討し、この結果をそさい水煮の場合に応用した。煮沸時間については、前章で定めた通り3, 5, 7分間とした。NaClの濃度其他については中村、逸見<sup>77)</sup>及び住木、林<sup>79)</sup>等の研究があるがLAA濃度は前者91~96mg%, 後者50mg%, 食塩濃度は前者10~20%, 後者1~3%, 作用温度は前者5~40°C, 後者40°Cとなっており、100°Cを取扱ったものは、他に見当たらないので、著者はLAA濃度を10, 25, 50, 75, 100mg/dlとし、又NaCl濃度は1, 10, 20g/dlとし、さらにこれをそさいについても実験した。なお、NaClを加えた各種濃度のLAA水溶液の煮沸前後のpHの測定を行った。

これ等の実験結果から、そさいを水煮する場合は、水道水、普通塩1, 2, 3, 4g/dl, 煮沸時間は3, 5, 7分間として実験を進めた。更に7分間煮沸のものについては前章で述べた理由により水分、pH、食塩水で煮沸した葉の真の乾物量を知る為に食塩の量を夫々測定検討した。

## I 実験方法

1. 実験試料；食塩は日本薬局方のものを、 $\text{KMnO}_4$ 、葡萄糖、鉄明礬等は和光純薬K.K.のものを用い、其他は前記の通り。

2. 実験方法

(1) ビタミンCの定量法；所定濃度の食塩（普通塩又は塩化ソーダ）水溶液（蒸溜水又は水道水）を調製し、LAAの場合は試験管に所定容量を、そさいの場合は共栓付三角フラスコに100mlを入れて、水浴中で煮沸し、LAAの場合は、所定濃度になるように予め調製したLAA濃厚溶液を所定容量、速やかに注加し、軽くコルク栓をほどこし、一定時間加熱し、以後の方法は前章I.2の通り。

また別に20g/dl塩化ソーダ水溶液そのもの、及びこれを10分間煮沸したものなどについて実験した結果、何れもインドフェノール色素液を還元しないことをたしかめた。

(2) 水分の定量、(3) pHの定量は何れも前章の通り。

(4) 食塩の定量；Rusznayakの法<sup>116)</sup>によって煮葉の中の塩素の量を測定し、塩化ソーダに換算した。

(5) 真の乾物量；(2)によって求めた乾物量は添加した塩分も含んでいるので(4)によって食塩の量を求め、これを差引いて真の乾物量を求めた。

## II 実験条件の検討

1. LAA及び食塩の濃度、並びにpHについて；蒸溜水及び塩化ソーダを用いて1, 10およ

び20 g/dl（最終濃度として）の食塩水をつくり，これを9 ml 宛試験管にとり水浴中で煮沸し，これにLAA濃度が10～100 mg/dlになるように夫々相当する濃度の濃厚溶液をつくっておいたものを1 ml 宛注加し，コルク栓をして夫々3，5，7分間煮沸し，以下前同様にしてLAAの残存率を求め，また煮沸前及び7分間煮沸後のpHを求め，結果は表8に示した。

2. そさい水煮の際の食塩濃度について；蒸溜水，NaCl（濃度は1と同様），キャベツ，ほうれんそう，はくさい等を用い，煮沸時間は7分間として前記の方法でCの残存率を求め，結果は表9に示した。

表8 LAA濃度別，食塩濃度別，及び煮沸時間別残存率

LAA濃度 (mg/dl)	NaCl濃度 (g/dl)	煮沸時間 (分)			pH	
		3	5	7	煮沸前	7分間 煮沸後
100	0	100	100	99	3.0	3.2
	1	100	100	99.5	3.0	3.2
	10	100	100	100	2.9	3.0
	20	100	100	100	2.8	2.9
75	0	98	97	95	3.4	3.6
	1	99	98	96	3.3	3.5
	10	100	100	99	3.2	3.4
	20	100	100	100	3.1	3.3
50	0	96	94	92	3.5	3.7
	1	97	96	94	3.4	3.6
	10	99	98	97	3.3	3.5
	20	100	100	100	3.2	3.4
25	0	94	92	91	3.7	3.8
	1	95	93	92	3.6	3.7
	10	98	97	96	3.5	3.6
	20	100	99	98	3.2	3.4
10	0	88	87	86	3.9	4.0
	1	90	89	88	3.8	3.9
	10	98	97	96	3.5	3.6
	20	99	98	97	3.4	3.6

表 9 食塩 (NaCl) を加えて水煮 (蒸溜水) したそさいのビタミンCの残存率(7分間煮沸)

試 料	食塩濃度 (g/dl)	残 存 率 (%)			
		0	1	10	20
キ ャ ベ ツ	生葉(R) 煮葉(L) 煮汁(J)				
	R (34mg%)	—	—	—	—
	L	26.0	29.0	46.5	51.6
	J	54.0	51.0	36.0	35.0
	L + J	80.0	80.0	82.5	86.6
ほうれんそう	R (110mg%)	—	—	—	—
	L	26.5	28.5	46.0	51.5
	J	52.0	51.0	35.0	33.0
	L + J	78.5	79.5	81.0	84.0
は く さ い	R (30mg%)	—	—	—	—
	L	20.0	23.5	30.0	37.0
	J	58.0	56.0	51.5	47.3
	L + J	78.0	79.5	81.5	84.3

この結果から、そさい水煮の際には食塩濃度が高い程煮葉のCの残存率は多くなるわけであるが、実際調理の際には1～3 g/dl位の食塩(普通塩)を用いるのが普通であるので、本研究では、食塩の濃度は、1, 2, 3, 4 g/dlとして実験を進めた。

表 10 食塩を加えて水煮したそさいのビタミンCの残存率(%)  
(i) 還元型Cの場合

試 料	煮沸時間(分)		3		5		7	
	食塩濃度 (g/dl)	生葉中 C濃度 (mg%)	煮 葉	煮 汁	煮 葉	煮 汁	煮 葉	煮 汁
キ ャ ベ ツ	0	34.0	44.1	31.0	28.8	46.0	17.8	57.0
	1	—	46.0	30.0	31.3	44.7	27.8	47.5
	2	—	50.0	27.5	33.6	43.6	31.7	45.0
	3	—	55.6	24.4	46.2	33.8	40.3	39.3
	4	—	64.3	17.3	50.0	31.0	44.4	36.4
ふ だ ん そ う	0	20.1	37.5	35.5	25.0	46.0	23.1	46.9
	1	—	41.0	33.0	34.9	37.1	32.6	40.0
	2	—	45.0	31.0	43.0	32.0	37.5	36.5
	3	—	60.0	20.0	56.5	20.0	54.2	21.8
	4	—	61.0	19.0	59.0	19.0	57.0	20.0

わ け ぎ	0	36.0	43.0	32.0	46.0	32.0	43.0	33.0
	1	—	60.2	20.0	58.3	21.0	55.4	22.6
	2	—	63.0	19.0	61.0	19.0	53.6	20.4
	3	—	66.0	18.0	63.0	19.0	60.0	20.0
	4	—	67.0	18.0	64.0	19.0	61.0	20.0
に ん じ ん 葉	0	40.0	16.4	53.6	15.3	59.7	12.7	62.0
	1	—	26.7	49.0	25.6	49.4	23.8	51.2
	2	—	37.3	39.0	35.2	40.8	30.5	45.5
	3	—	41.1	38.9	38.6	41.4	35.7	43.3
	4	—	50.0	31.0	44.5	35.5	42.8	37.2
し ゅ ん ぎ く	0	36.0	12.0	64.0	11.5	64.5	10.3	64.7
	1	—	13.0	64.0	12.2	64.0	11.1	64.5
	2	—	22.3	54.7	21.8	55.2	20.1	56.9
	3	—	38.0	41.0	35.3	42.7	21.1	56.4
	4	—	44.0	37.0	40.2	39.8	32.1	47.9
ね ぎ	0	30.0	22.0	56.0	21.0	56.0	19.4	56.6
	1	—	29.0	50.0	26.5	52.5	21.8	55.2
	2	—	32.0	47.0	27.2	50.8	22.4	55.1
	3	—	44.6	36.4	42.8	37.2	40.3	39.7
	4	—	49.4	12.4	44.5	36.5	42.0	39.0
大 根 葉	0	96.0	26.0	47.0	12.7	53.3	11.5	58.5
	1	—	30.0	43.0	20.0	52.0	12.8	53.2
	2	—	34.5	39.5	21.8	51.2	16.0	57.0
	3	—	45.5	30.5	24.0	51.2	17.0	57.0
	4	—	50.2	26.8	42.8	33.2	21.0	54.0
は く さい	0	30.0	20.0	52.0	16.0	55.0	11.3	58.7
	1	—	25.0	48.0	20.0	52.0	14.3	57.7
	2	—	35.6	39.4	32.8	42.2	15.5	57.5
	3	—	40.0	36.0	35.6	40.4	18.4	56.6
	4	—	44.5	33.5	36.8	40.2	23.3	52.7

ほうれんそう	0	110.0	15.2	57.8	13.3	58.7	12.6	59.4
	1	—	28.0	46.5	27.5	47.0	26.6	47.9
	2	—	30.0	46.0	29.0	47.0	28.8	47.6
	3	—	45.0	32.0	38.5	37.5	37.4	38.6
	4	—	60.0	20.0	42.9	35.1	42.7	35.3

表 10 食塩を加えて水煮したそさいのビタミンCの残存率  
(ii) 7分間煮沸の際の総ビタミンCの場合

試料	食塩濃度 (g/dl)	生葉(RL) 煮葉(L) 煮汁(J)	pH	残 存 率 (%)			還元型C 総C	乾物量 % ( )内は 塩分%
				還元型C	総 C	乾 物 中 総 C		
キ ャ ベ ツ	0	{ RL	6.4	100 (34mg%)	100 (38.6mg%)	100 (643mg%)	88	6.00
		{ L	—	17.8	19.4	14.6	80	8.00
	{ J	6.6	57.0	55.7	—	90	—	
	1	{ L	—	27.8	28.0	22.4	86	7.50 (0.80)
		{ J	6.3	47.5	48.1	—	86	—
	2	{ L	—	31.7	33.3	24.7	85	8.00 (0.84)
		{ J	6.3	45.0	46.6	—	85	—
	3	{ L	—	40.3	42.2	32.1	84	7.90 (1.05)
		{ J	6.3	39.3	41.0	—	85	—
	4	{ L	—	44.4	50.0	34.8	85	7.90 (1.10)
		{ J	6.2	36.4	33.9	—	95	—
	ふ だ ん そ う	0	{ RL	6.7	100 (20mg%)	100 (22.4mg%)	100 (320mg%)	89
{ L			—	23.1	25.4	22.0	80	8.00
{ J		7.0	46.9	49.6	—	85	—	
1		{ L	—	32.6	34.5	28.8	80	8.80 (0.72)
		{ J	6.4	40.0	43.8	—	82	—
2		{ L	—	37.5	40.0	33.1	83	8.50 (0.80)
		{ J	6.4	36.5	38.4	—	85	—
3		{ L	—	54.2	57.6	44.8	84	9.00 (0.95)
		{ J	6.3	21.8	21.9	—	90	—
4		{ L	—	57.0	62.1	51.7	82	8.40 (1.05)
		{ J	6.3	20.0	19.6	—	90	—

わ け ぎ	0	{ RL L J	6.4	100 (36mg%)	100 (41.3mg%)	100 (516mg%)	87	8.00
			—	43.0	46.9	34.1	80	11.00
			6.6	33.0	32.0	—	90	—
	1	{ L J	—	55.4	56.7	42.1	85	10.80 (0.85)
			6.3	22.6	23.0	—	85	—
	2	{ L J	—	58.6	60.0	44.5	85	10.80 (0.81)
			6.3	20.4	21.8	—	81	—
	3	{ L J	—	60.0	61.5	44.8	85	11.00 (1.00)
			6.3	20.0	21.8	—	80	—
	4	{ L J	—	61.0	62.6	45.6	85	11.00 (1.20)
			6.3	20.0	20.8	—	84	—
	に ん じ ん 葉	0	{ RL L J	6.4	100 (40mg%)	100 (47.1mg%)	100 (428.2mg%)	85
—				12.7	12.7	9.3	85	15.00
6.6				62.0	62.0	—	85	—
1		{ L J	—	23.8	23.8	17.4	85	15.00 (0.85)
			6.1	51.2	52.4	—	85	—
2		{ L J	—	30.5	30.2	22.4	86	14.80 (0.85)
			6.1	45.5	47.8	—	80	—
3		{ L J	—	35.7	35.2	26.0	86	14.90 (0.95)
			6.0	43.3	45.9	—	80	—
4		{ L J	—	42.8	42.7	31.7	85	14.80 (1.00)
			5.9	37.2	39.5	—	80	—
し ゆ ん ぎ く		0	{ RL L J	6.4	100 (36mg%)	100 (45mg%)	100 (643mg%)	80
	—			10.3	10.2	7.3	80	9.80
	6.6			64.7	57.6	—	90	—
	1	{ L J	—	11.1	11.1	7.8	80	10.00 (0.80)
			6.2	64.5	57.3	—	90	—
	2	{ L J	—	20.1	19.1	13.5	85	9.90 (0.85)
			6.2	56.9	50.6	—	90	—
	3	{ L J	—	21.1	19.8	14.3	85	9.70 (0.95)
			6.2	56.4	50.2	—	90	—
	4	{ L J	—	32.1	30.2	21.6	85	9.80 (1.20)
			6.1	47.9	42.0	—	90	—

ね	0	{ RL	6.3	100 (30.0mg%)	100 (37.5mg%)	100 (625mg%)	80	6.00	
		{ L J	— 6.6	19.4 56.6	19.4 50.4	13.0 —	80 90	9.00 —	
	1	{ L J	— 6.3	21.8 55.2	21.6 50.2	13.2 —	80 88	9.8 (0.85) —	
		{ L J	— 6.3	22.4 55.1	22.4 50.0	14.9 —	80 88	9.00 (0.81) —	
	3	{ L J	— 6.3	40.3 39.7	37.8 38.1	26.4 —	85 83	8.60 (0.90) —	
		{ L J	— 6.2	42.0 39.0	43.0 34.7	30.0 —	78 90	8.60 (1.10) —	
大 根 葉	0	{ RL	6.4	100 (96mg%)	100 (104.3mg%)	100 (1159mg%)	92	9.00	
		{ L J	— 6.7	11.5 58.5	13.2 63.4	12.2 —	80 85	9.80 —	
	1	{ L J	— 6.4	12.8 58.2	15.7 63.3	14.5 —	75 85	9.60 (0.79) —	
		{ L J	— 6.2	16.0 57.0	19.6 60.3	18.2 —	75 87	9.70 (0.83) —	
	3	{ L J	— 6.2	17.0 57.0	20.0 60.3	18.9 —	78 87	9.50 (0.90) —	
		{ L J	— 6.2	21.0 54.0	24.5 57.0	23.6 —	79 87	9.60 (1.10) —	
	は く さ い	0	{ RL	6.3	100 (30mg%)	100 (31.5mg%)	100 (630mg%)	95	5.00
			{ L J	— 6.5	11.3 58.7	13.6 65.7	8.6 —	80 85	8.00 —
		1	{ L J	— 6.3	14.3 57.7	17.1 63.2	11.4 —	80 87	7.50 (0.70) —
			{ L J	— 6.3	15.5 57.7	19.0 63.2	12.4 —	78 87	7.70 (0.72) —
		3	{ L J	— 6.2	18.4 56.6	21.9 61.0	14.4 —	80 88	7.50 (1.00) —
			{ L J	— 6.1	23.3 52.7	27.3 57.1	17.9 —	81 88	7.60 (1.00) —

ほう れん そう	0	RL	6.6	100 (110mg%)	100 (112mg%)	100 (1867mg%)	98	6.00	
			L	—	12.6	14.5	10.8	86	8.00
	1	J	6.8	59.4	67.1	—	87	—	
			L	—	26.6	30.8	23.6	85	7.80 (0.75)
	2	J	6.6	47.9	54.1	—	87	—	
			L	—	28.8	32.5	25.3	87	7.70 (0.80)
	3	J	6.5	47.6	53.1	—	88	—	
			L	—	37.4	41.5	32.8	88	7.60 (0.98)
	4	J	6.5	38.6	44.6	—	85	—	
			L	—	42.7	47.6	37.6	88	7.60 (1.00)
				6.4	35.3	40.7	—	85	—

■ 実験結果及び考察

キャベツ、ふだんそう、わけぎ、にんじん葉、しゅんぎく、ねぎ、大根葉、はくさい、ほうれんそう等9種類のそさいについて用水は水道水、煮沸時間3、5、7分間、添加食塩（普通塩）は1、2、3、4 g/dlとして、前記の方法により還Cを測定、残存率を求めた結果は表10(i)に示した。又、7分間煮沸のものについては総Cを測定し残存率を求め、又乾物量、食塩、pH等を測定し、結果は表10(ii)に示した。食塩を加えて7分間煮沸した煮葉及び煮汁の総Cの残存率は還Cの場合と同様の傾向であった。

即ち次表の通りであった。なお、塩水煮（4 g/dl）した煮汁の平均pHは6.2であった。

表 11 食塩を加えて水煮したそさいの総Cの平均残存率(%)

食塩濃度 (g/dl)	0	1	2	3	4
実と汁					
1) 煮 葉	19.5	26.6 (+7.1)	30.7 (+11.2)	37.5 (+18.0)	43.3 (+23.8)
2) 煮 汁	55.8	50.7	47.9	42.8	38.4
1) + 2)	75.3	77.3 (+2.0)	78.6 (+3.3)	80.3 (+5.0)	81.7 (+6.4)
乾 物 中 総Cとして	14.7	20.1 (+5.4)	23.2 (+8.5)	28.3 (+13.6)	32.7 (+18.0)

以上の結果から7分間煮沸の際を例にとり、供試9種のそさいの平均についてみると、Lに於ては、乾物中総Cにつき単なる水煮のC残存率14.7%に対して、1、2、3及び4 g/dl塩水煮のものは、夫々約5.4、8.5、13.6及び18%増加している。又L+Jをみると水煮の場合に比べて、夫々約2、3、5及び6%増加している。この場合、L+Jの増加は2~6%で割合に少いように思われるが、Lでは、5.4~18%の増加となっている。

即ち、食用部分であるLの残存率が、この程度増加した、換言すれば、これだけ塩水煮によって損失が防止されたことになるわけで、本研究の目的は一応達せられたわけである。塩水煮によって煮葉及び煮汁のCの夫々の残存率が単なる水煮のそれよりも前述の様に多くなった機構については、主として次のことが考えられた。

- (1) 食塩添加による液中溶存 $O_2$ の減少の為、 $O_2$ によるCの酸化がそれだけ減少した。
- (2) 食塩添加のため、前記の様に、pHが平均約0.4(6.6~6.2)だけ減少した。
- (3) 葉の中に共存する、又用水中に存在する酸化促進物質の作用を抑制した。
- (4) 葉の中に共存してCの酸化を抑制する物質の作用に対して食塩が正、或いは負に作用した結果、前者の方が多かった。

以上の中で、(1)については勿論ありうることと考えられるが、この場合の理由としては少くとも、主たるものとは思われない。(2)については、LAAの場合は表8に示した様にその濃度が低い程NaCl添加にもとづくpHの減少に伴って残存率が多くなっている。即ち、この場合には、pHの減少はLAAの濃度とNaClの濃度とによっては可成り残存率の増加に関係があると思われる。しかし、そさい水煮の際には、前記のように煮汁の平均pHは、6.6、4g/dl塩水煮の場合の煮汁の平均pHは6.2であったので、別にpHの影響を最も受けやすいと思われる10mg/dl、LAA水溶液(蒸溜水)をつくり、McIlvaineのBuffer Solutionを用いて、pHは6.5及び6.0とし、7分間煮沸で前記の方法により還Cを測定し、残存率を求めたところによれば、pH6.5とpH6.0の残存率の差は2.5%(68.0—65.5)であった。

この様なことから(2)も又、この場合には少くとも主な理由とは考えられない。

そこで(3)及び(4)が主な理由であろうと推察したが、この点に関しては、第II編において検討したい。

### 第3章 水煮(加熱)野菜を放置したときの野菜中のビタミンCの損失と 食塩添加による防止効果<sup>178)</sup>

本章では塩水煮した煮葉を放置した場合の食塩添加の効果を検討するため、実験を試みた。この様な実験については、長谷川<sup>91)</sup>、森本<sup>112)</sup>等の研究報告があるが、何れも断片的にふれただけで放置の際の温度条件なども明記していない。その他にも系統的にこの種の研究をした報告はあまり見ないようである。著者はキャベツを材料として、4g/dl塩水(蒸溜水、NaCl)、7分間煮沸したものを2°C(±1°C)、12°Cおよび40°Cにそれぞれ所定時間放置したものについて、総Cの残存率を測定し、単なる水煮の煮葉の場合と比較した。

- I 実験方法；既報<sup>178)</sup>の通り。
- II 実験結果及び考察；結果は表12(i) — (iii)に示した。

表 12 (i) 煮葉を 2°C (± 1°) に放置した場合の残存率

経過時間 処理別		煮沸直後	1	2	4	6	30	55
		対 照 { (水煮) {	残存率(%)	20.0	19.0	18.0	18.0	18.0
	直後を標準 とした場合	100.0	95.0	90.0	90.0	90.0	62.5	15.0
4 % { 塩水煮 {	残存率(%)	41.0	39.8	39.2	39.2	39.2	35.5	7.1
	直後を標準 とした場合	100.0	97.0	95.6	95.6	95.6	86.6	17.3

表 12 (ii) 煮葉を 12°C に放置した場合の残存率

経過時間 処理別		煮沸直後	1	2	3	4	6	24	48
		対 照 { (水煮) {	残存率(%)	20.0	17.0	16.2	14.4	11.3	9.1
	直後を標準 とした場合	100.0	85.0	81.0	72.0	56.5	45.5	40.5	0.0
4 % { 塩水煮 {	残存率(%)	41.0	39.0	38.9	38.0	32.0	30.6	17.2	10.0
	直後を標準 とした場合	100.0	95.0	94.9	92.7	78.0	74.6	42.0	24.4

表 12 (iii) 煮葉を 40°C に放置した場合の残存率

経過時間 処理別		煮沸直後	1	2	3	4	5.5	6.5	24	28
		対 照 { (水煮) {	残存率(%)	20.0	16.2	15.8	13.6	10.8	8.0	7.0
	直後を標準 とした場合	100.0	81.0	79.0	68.0	54.0	40.0	35.0	0.0	0.0
4 % { 塩水煮 {	残存率(%)	41.0	37.3	37.0	34.0	30.0	27.5	25.0	5.0	0.0
	直後を標準 とした場合	100.0	91.0	90.0	82.9	73.2	67.0	61.0	12.0	0.0

以上の結果から水煮したせいを放置する場合でも単なる水煮よりも塩水煮した方がCの損失が少ないことが判った。

この理由については次のことが考えられた。

(1) 仮りに表10 (ii) のキャベツに関するデータを引用すれば、4 g/dl 塩水で7分間煮沸した場合の煮品の水分は92%、その中に含まれた塩分は約1.1%であるから結局約1.2%の塩水に煮品が浸った特別の場合と考えられる。

(2) 従ってこの場合の NaCl によるCの酸化抑制の理由も第2章 ■ で述べたことと殆んど同じであると思われる。

#### 第4章 未精製食塩中に含まれる各成分のビタミンC破壊防止効果<sup>176)</sup>

前章で用いた食塩は普通塩（2等塩）であったので塩化ソーダがせさいのCに及ぼした影響のみならず同時に存在した夾雑物の影響についても検討する必要がある。そこで夾雑物としては普通考えられている塩化カリ、塩化マグネシウム、塩化石灰、硫酸マグネシウム及び硫酸石灰等を用い、更にこれ等夾雑物の個々のものと塩化ソーダとを混合した場合の影響についても検討した。まずLAA水溶液の場合、次にせさいの場合について実験を行った。前者については住木、林<sup>79)</sup>は塩化マグネシウムについての研究報告をしているが、40°Cの場合だけでありその他にも、また後者に関しても、この種の報告はあまりみない。

##### I 実験方法；既報<sup>176)</sup>の通り。

II 実験結果及び考察；結果の中で塩化カリに関するものは表13 (i) (ii) に、塩化マグネシウムに関するものは表14 (i) (ii) にそれぞれ示した。他のものに関しては次の通り。

(1)  $\text{CaCl}_2$  の場合；LAAの場合には各濃度の  $\text{CaCl}_2$  を加えたもの、および  $\text{NaCl}$  との混合物を加えたものなどは何れも残存率、pHともに対照に較べ大差がなかった。キャベツの場合には  $\text{CaCl}_2$  だけを加えたものは対照に比べ大差がなかったが、4 g/dl  $\text{NaCl}$  との混合物の場合には対照の残存率煮葉20%（汁との計75%）に対し、4 g/dl  $\text{NaCl}$ 、0.02 g/dl  $\text{CaCl}_2$  は煮葉36%（汁との計79.5%）、4 g/dl  $\text{NaCl}$ 、0.1 g/dl  $\text{CaCl}_2$  は煮葉24%（汁との計76.0%）、4 g/dl  $\text{NaCl}$ 、1 g/dl  $\text{CaCl}_2$  は煮葉22%（汁との計75.0%）となった。

pHは対照（水煮液）6.4に対し、 $\text{CaCl}_2$ および $\text{NaCl}$ との混合物を加えたものは何れも6.2

(2)  $\text{MgSO}_4$  の場合；LAAの場合には各濃度の  $\text{MgSO}_4$  及び4 g/dl  $\text{NaCl}$  との混合物を加えたものの残存率は何れも対照以下であった。キャベツの場合には  $\text{MgSO}_4$  単独添加の際にはLAAの場合と同様、4 g/dl  $\text{NaCl}$  との混合物の場合には残存率は対照20%（汁との計75%）に対し4 g/dl  $\text{NaCl}$  にそれぞれ0.02、0.5、3.0 g/dlの  $\text{MgSO}_4$  を加えたものはそれぞれ22%（汁との計76%）、21%（汁との計75%）、19%（汁との計74%）となった。

(3)  $\text{CaSO}_4$  の場合；LAA、キャベツ、何れの場合にも  $\text{CaSO}_4$  を単独に加えたものの残存率は対照以下であった。しかし4 g/dl  $\text{NaCl}$ 、0.005及び0.02 g/dl  $\text{CaSO}_4$  の場合にはLAAにおいては対照以下であったが、キャベツにおいては対照の残存率煮葉20%（汁との計75%）に対して何れの場合も煮葉の残存率30%（汁との計77%）となった。

以上の結果から次の事が考えられた。

(1) 塩化カリ、塩化マグネシウムは何れもCの損失防止に対して多少の効果があったが、塩化ソーダとの併用によって、その効果はさらに高くなった。この場合pHの減少は僅かであって、少くとも損失防止の主な理由ではあり得ない。

(2) 硫酸マグネシウム、硫酸石灰などは単独添加をした場合には却ってCの酸化分解を促

進したが塩化ソーダとの混用によって多少これを抑制することができた。

(3) 塩化石灰は単独添加の場合には対照と大差なかったが、塩化ソーダとの混用によりCの損失防止に多少有効になった。

(4) 塩化ソーダは第2章でも述べたような単独でのCの酸化抑制作用の外、未精製食塩中に含まれる各成分の中でCの酸化を抑制する作用のあるものに対してはこれを助長し、Cの酸化を促進する作用のあるものに対してはその作用を抑制する効果もあることがわかった。

表 13 (i) L-アスコルビン酸に及ぼす KCl 及び KCl-NaCl 混合物の影響

L A A, KCl, NaCl+KCl の濃度		L A A 10mg/dl	KCl (g/dl)				4 g/dl NaCl に加えた KCl (g/dl)	
			0.01	0.05	0.5	1.0 2.0 3.0	0.02	0.05 0.10
7分間煮沸後の L A A の残存率 (%)		86	86	93	90	〃	97	90
pH	煮沸前	3.9	〃	〃	〃	〃	3.7	〃
	〃 後	4.0	〃	〃	〃	〃	3.8	〃

表 13 (ii) キャベツのビタミンCに及ぼす KCl および KCl+NaCl 混合物の影響

生葉のC濃度および KCl および KCl+NaCl の濃度 (g/dl)		生 葉 (50mg%)	KCl (g/dl)			4 g/dl NaCl に加えた KCl (g/dl)		
			0.02	0.05	0.5	0.02	0.05	0.10
7分間煮沸後のビタミンCの残存率 (%)	煮 葉	20.0	17	18	12	46	58	41
	煮 汁	55.0	57	56	58	35	24	40
	合 計	75.0	74	74	70	81	82	81
煮沸後の煮汁の pH		6.4	〃	〃	6.2	5.7	5.8	5.8

表 14 (i) L-アスコルビン酸に及ぼす MgCl<sub>2</sub> および MgCl<sub>2</sub>-NaCl 混合物の影響

L A A, MgCl <sub>2</sub> および NaCl+MgCl <sub>2</sub> の濃度		L A A 10mg/dl	MgCl <sub>2</sub> (g/dl)					4 g/dl NaCl に加えた MgCl <sub>2</sub> (g/dl)			
			0.01	0.1	0.5	1.0 2.0	3.0	4.0	0.04	0.12	0.16
7分間煮沸後の L A A の残存率 (%)		86	86	88	90	92	93	90	96	98	100
pH	煮沸前	3.9	〃	〃	〃	3.8	〃	〃	3.6	〃	〃
	〃 後	4.0	〃	〃	〃	3.9	〃	3.8	3.7	〃	〃

表 14 (ii) キャベツのビタミンCに及ぼす  $MgCl_2$  および  $MgCl_2 + NaCl$  混合物の影響

生葉のC濃度および $MgCl_2$ , および $MgCl_2 + NaCl$ の濃度	生 葉 (50mg%)	$MgCl_2$ (g /dl)				4 g /dl NaCl に加えた $MgCl_2$ (g /dl)				
		0.1	1.0 2.0	3.0	4.0	0.04	0.08	0.12	0.16	
7分間煮沸後のビタミンCの残存率 (%)	煮葉	20.0	15	36	37	33	25	30	36	41
	煮汁	55.0	58	41	41	42	50	46	42	39
	合計	75.0	73	77	78	75	75	76	78	80
煮沸後の煮汁のpH		6.4	6.2	5.9	〃	5.8	5.7	〃	〃	〃

## 第II編 そさい加熱時に於けるビタミンCの酸化及び分解に及ぼす諸因子の影響と食塩添加の関係

第I編でそさいを水煮する際に1~4 g/dlの食塩を用いると或程度ビタミンCの損失を防止することができることを述べ、またその機構として前記のように(1)~(4)の4項目を挙げたが前編でも述べたように(1)および(2)はこの場合の理由としては、まず主たるものでなく、(3)及び(4)が主な理由であろうと考察した。

(3)の中で更に考えられる主なものは次の通りである。

(a) 酸化酵素。

(b) 重金属塩類特に Cu, Fe など。

(4)に関連のある物質として知られたものは前編でも述べたように極めて多数に上るが、特に本研究に関連の深いものを要約して挙げると蛋白質<sup>84)</sup>、アミノ酸<sup>76)83)</sup>、糖類<sup>77)80)</sup>、含硫物質<sup>85)</sup>、ビタミン類<sup>80)81)</sup>、クロロフィル<sup>82)</sup>および其他<sup>78)-80)83)86)-111)</sup>となる。

本編ではまず、(3)に属する酸化酵素および重金属塩類、特に Cu, Fe などのCに対する作用に及ぼす NaCl の影響などを検討した。

次に(4)については、(4)の範囲内では総合の結果として、既に (+) として現れているのであるから、これに属する個々の物質の作用、およびこれに及ぼす NaCl の影響はこの範囲内に於てのことである。

しかし、これに属するすべての物質について(未知のものも含めて)煮沸の際にCに及ぼす影響、および更に NaCl 添加の影響を検討することは勿論必要であるが、これは極めて広汎な研究になる。それで一応前述のように本研究に関係の深いと思われるものを要約したのであったが、この中で糖類特に蔗糖がCの分解に対して保護作用のあることは中村、逸見等<sup>77)</sup>および福田<sup>29)</sup>などが報告している。また福田は「蔗糖のC保護作用は NaCl に比して弱く、これに少量の NaCl を混ざると蔗糖単独の場合の2倍程度に増強した。」と報告している。これ等は作用温度は何れも40°C以下で煮沸の場合は取扱っていないので更に検討を要するが、一応 NaCl は蔗糖のC保護作用を増強するらしいことは疑いのないところである。

次に蛋白質がCの分解に対して保護作用のあることは序論でも述べたように稲垣等<sup>84)</sup>、藤村等<sup>157)</sup>の研究報告があるがNaCl添加の影響についての報告は未だ見ない。著者が予備的に卵白アルブミン溶液を用いて実験した結果によれば、このもののCの分解に対する保護作用は殆んど認められず、またNaCl添加の影響も殆んどみられなかった。しかし蛋白質の種類によっても、その作用等は当然異なると思われるので、他の蛋白質についても広く検討する必要がある。

またアミノ酸のCに対する保護作用に関しては序論でも述べたような研究<sup>76)83)</sup>があるが煮沸の際のNaCl添加の影響などについてはふれていないし、他にもそのような報告をみない。これまた蛋白質の場合と同様に他のアミノ酸についても広く検討する必要がある。

クロロフィルについては白石等<sup>82)</sup>および藤村<sup>157)</sup>の研究があるが煮沸およびNaClとの関係についてはふれていない。著者が予備的に90%アルコール浸出液から得た葉緑素について実験したところによれば煮沸の際のCの分解に対する保護作用も、NaCl添加の効果も認められなかった。しかし、これについては更に検討を要する。

要するにCの分解に対して保護作用を有するものは極めて多く、また未知の物質もあり得る。此等の物質のCに対する保護作用、及び更にこれ等に及ぼすNaClの影響を検討することは極めて広汎な研究になる。それで本編では一応本研究に最も関係の深いと思われた含硫物質とビタミン類中のB類、特にB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>6</sub>、ニコチン酸およびB<sub>1</sub>とそれぞれB<sub>2</sub>、B<sub>6</sub>、ニコチン酸との影響、並びに更にNaCl添加の影響などを検討して、他は後日の研究にゆずることにした。

なお酸化型ビタミンC(DAA)は本研究に於て深い関係があるのでその煮沸の際の分解、および上記のように一般にCの酸化保護に有効と考えられている物質の中から卵白溶液、蔗糖、シスチン、チオ尿素、ビタミンB<sub>1</sub>およびB<sub>6</sub>、NaCl、ZnCl<sub>2</sub>などを選んで、此等がそれぞれ煮沸の際のDAAおよびキャベツのDAAに及ぼす影響なども検討した。

## 第1章 ビタミンCの酸化と酸化酵素との関係及びこれに及ぼすNaClの影響<sup>177)179)180)</sup>

ビタミンC(以下C)の酸化と酸化酵素との関係についての文献は極めて多い<sup>62)66)-74)77)117)-136)139)140)</sup>。

この中で中村、逸見等<sup>77)</sup>はアスコルビン酸酸化酵素(以下As-dase)と食塩との関係にふれているが、本研究とは、実験条件も異っている。その他にはNaClとの関係を取扱ったものは見ない様である。

著者はまずJohnson & Zilva, Hopkins & Morgan等<sup>137)</sup>の方法に従い、なお藤井の著者<sup>138)</sup>を参考としてキャベツからAs-daseを調製し、その作用に及ぼすNaClの影響を検討し次に藤井の著書<sup>141)</sup>によって馬鈴薯から過酸化酵素を、またKubowitz<sup>142)</sup>の方法に従い、硫

安分別沈澱法によって馬鈴薯からチロシナーゼを調製し、これ等の酸化酵素（以下 O-dase）の作用に及ぼす NaCl の影響を検討した。なお O-dase の実験には  $H_2O_2$  を使用するので先づ  $H_2O_2$  による LAA 酸化の際の NaCl の影響を吟味した。 $H_2O_2$  による LAA の分解に関しては特に Robert R<sup>53)</sup>、神谷、中林等<sup>40)</sup>の研究報告があるが NaCl との関係についてはふれていない。

### I アスコルビン酸酸化酵素

1. 実験方法；既法<sup>177)</sup>の通り、試験液の組成は表 15 (i) に示した。

表 15 (i) 試 験 液 組 成

試料番号	LAA (ml)	As-dase (ml)	対 照 (ml)	緩 衝 液 (ml)	NaCl (g)
I (1)	0.1 (1 mg)	—	7.9	2.0 (IVは $H_2O$ )	—
II (2)	〃	7.9	—	〃	—
III (3)	〃	〃	—	〃	0.4

備考 (1) 全容積は 10 ml になるようにした。

(2) 緩衝液の pH はそれぞれ I 5.6, II 6.4, III 6.8, IV 4.4

(3) 5 分間煮沸後冷却した As-dase を対照とし 2 分間作用させた。

2. 実験結果及び考察；結果は表 15 (ii) に示した。

表 15 (ii) アスコルビン酸酸化酵素の作用に及ぼす NaCl の影響

試 料	20°C ± 1	30°C ± 1	40°C ± 1	60°C ± 1	
	酸化率	酸化率	酸化率	酸化率	
I pH (5.6)	(1) 対 照	(5)	(5)	(10)	(15)
	(2) 酵 素	35	40	30	20
	(3) + NaCl	35	40	20	15
II pH (6.4)	(1) 対 照	(5)	(15)	(20)	(20)
	(2) 酵 素	20	20	10	5
	(3) + NaCl	20	20	10	5
III pH (6.8)	(1) 対 照	(15)	(20)	(25)	(25)
	(2) 酵 素	10	10	5	5
	(3) + NaCl	10	10	5	5

IV pH (4.4)	(1) 対 照	(0)	(0)	(0)	(10)
	(2) 酵 素	20	20	15	0
	(3)+NaCl	10	10	5	0

備考：試料の保温前後のC量差と対照のそれとの差の保温前C量に対する百分率を酸化率とす。

以上の結果から既に70°Cで As-dase はその作用力を失うものと考えられるし、又、実際供試そさいの煮液の示す pH 6.4 ~ 6.8 においては、本酵素の作用力も弱く、又、これ等の場合には NaCl の影響も殆んど認められなかったのであるから、本研究の場合としては As-dase の作用はたとえあったとしても極めて微弱であり、又 NaCl の影響も殆んどなかったものと考えられた。

## II 過酸化水素による L-アスコルビン酸の酸化の際の塩化ソーダの影響

1. 実験方法；既報<sup>179)</sup>の通り。
2. 実験結果及び考察；試験液の組成および結果は表 16 (i) - (viii) に示した。

表 16 (i) 試験液組成及び酸化率

試料番号	対 照	I	II	III	IV	V	VI	VII
L-アスコルビン酸 (LAA) (ml)	0.1 (1.0mg)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 水溶液 (ml)	—	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
全 容 積	10mlになる迄蒸溜水を加えた。作用時間は5分(20°C)。							
酸 化 率	0	12	〃	18	〃	12	〃	〃

表16 (i) の結果から H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 ~ 2 ml 即ち0.3~0.6%程度になるように H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いた場合が酸化力が強いことを知ったので、以後の実験には H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度は0.3%とした。

表 16 (ii) 試験液組成

試料番号	対 照	I	II	III	IV	V	VI	VII
L-アスコルビン酸 (LAA) (ml)	0.1 (1.0mg)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 水溶液 (ml)	—	1.0	〃	〃	〃	〃	〃	〃
NaCl (g)	—	—	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00	3.00
全 容 積	10mlになるまで蒸溜水を加えた							

表 16 (iii) pH 3.6 (バッファーなし) における酸化率  
 (1) 20°C における H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と NaCl とによる酸化率及び NaCl の影響

[カッコ内の数字 (I との差) は NaCl の影響を示す。以下の各表においても同様。]

試料番号 \ 時間(分)	5	15	25	35	45	55	65
I	18	50	58	65	70	75	80
II	35 (17)	75 (25)	90 (32)	92 (27)	95 (25)	99 (24)	100 (20)
III	45 (27)	80 (30)	93 (35)	100 (35)	—	—	—
IV	65 (47)	98 (48)	100 (42)	—	—	—	—
V	90 (72)	100 (50)	—	—	—	—	—
VI VII	96 (78)	100 (50)	—	—	—	—	—

(2) 30°C, 40°C, 60°C の場合

試料番号 \ 温度 時間(分)	30°C						40°C				60°C	
	5	15	25	35	45	55	5	15	25	35	5	15
I	38	53	65	70	80	85	50	75	83	90	90	100
II	60 (22)	90 (37)	95 (30)	100 (30)	100 (20)	100 (15)	80 (30)	91 (16)	96 (13)	100 (10)	90 (0)	100 (0)
III	80 (42)	95 (42)	100 (35)	—	—	—	82 (32)	100 (25)	—	—	92 (2)	100 (0)
IV	85 (47)	98 (45)	100 (35)	—	—	—	95 (45)	100 (25)	—	—	95 (5)	100 (0)
V VI VII	100 (62)	—	—	—	—	—	100 (50)	—	—	—	100 (10)	—

表 16 (iv) pH 4.0 における酸化率

試料番号 \ 温度 時間(分)	20°C				30°C				40°C				60°C	
	5	15	25	35	5	15	25	35	5	15	25	35	5	15
I	45	55	60	68	47	55	65	70	60	85	86	95	90	100
II	50 (5)	86 (31)	90 (30)	100 (32)	65 (18)	91 (36)	95 (30)	100 (30)	84 (24)	99 (14)	100 (14)	100 (5)	92 (2)	100 (0)
III	55 (10)	90 (35)	100 (40)	—	80 (33)	95 (40)	100 (35)	—	84 (24)	100 (25)	—	—	92 (2)	100 (0)
IV	75 (30)	98 (43)	100 (40)	—	85 (38)	98 (43)	100 (35)	—	95 (35)	100 (25)	—	—	98 (8)	100 (0)
V	96 (51)	100 (45)	—	—	100 (53)	—	100 (35)	—	100 (40)	—	—	—	100 (10)	—
VI VII	100 (55)	—	—	—	100 (53)	—	—	—	100 (40)	—	—	—	100 (10)	—

表 16 (v) pH 5.0 における 酸化率

試料番号	20°C				30°C				40°C				60°C	
	5	15	25	35	5	15	25	35	5	15	25	35	5	15
I	46	55	60	70	50	58	70	75	65	85	88	98	92	100
II	60 (14)	82 (27)	98 (38)	100 (30)	68 (18)	92 (34)	98 (28)	100 (25)	85 (20)	100 (15)	—	—	100 (8)	100 (0)
III	60 (14)	94 (39)	100 (40)	—	80 (30)	95 (37)	100 (30)	—	86 (21)	100 (15)	—	—	100 (8)	—
IV	80 (34)	98 (43)	100 (40)	—	88 (38)	98 (40)	100 (30)	—	95 (30)	100 (15)	—	—	100 (8)	—
V VI VII	100 (54)	—	—	—	100 (50)	—	—	—	100 (35)	—	—	—	100 (8)	—

表 16 (vi) pH 6.0 における 酸化率

試料番号	20°C				30°C				40°C				60°C	
	5	15	25	35	5	15	25	35	5	15	25	35	5	15
I	50	55	60	72	55	60	70	78	70	88	90	100	92	100
II	70 (20)	83 (28)	98 (38)	100 (28)	75 (20)	92 (32)	98 (28)	100 (22)	85 (15)	100 (12)	—	—	100 (8)	—
III	75 (25)	95 (40)	100 (40)	—	80 (25)	96 (36)	100 (30)	—	88 (18)	100 (12)	—	—	100 (8)	—
IV	85 (35)	98 (43)	100 (40)	—	90 (35)	100 (40)	—	—	98 (28)	100 (12)	—	—	100 (8)	—
V VI VII	100 (50)	—	—	—	100 (45)	—	—	—	100 (30)	—	—	—	100 (8)	—

表 16 (vii) pH 7.0 における 酸化率

試料番号	20°C				30°C			40°C		60°C	
	5	15	25	5	15	25	5	15	5	15	
I	60	90	100	62	94	100	75	100	95	100	
II	75 (15)	100 (10)	—	80 (18)	100 (6)	100 (0)	90 (15)	100 (0)	100 (5)	100 (0)	
III	80 (20)	100 (10)	—	85 (23)	100 (6)	100 (0)	90 (15)	100 (0)	100 (5)	100 (0)	
IV	88 (28)	100 (10)	—	90 (28)	100 (6)	100 (0)	98 (23)	100 (0)	100 (5)	100 (0)	
V VI VII	100 (40)	—	—	100 (38)	—	—	100 (25)	—	100 (5)	—	

表 16 (viii) pH8.0 における酸化率

試料番号	20°C		30°C		40°C	
	5	15	5	15	5	15
I	65	92	70	95	94	100
II	76 (11)	100 (8)	78 (8)	100 (5)	98 (4)	100 (0)
III	80 (15)	100 (8)	82 (12)	100 (5)	100 (6)	—
IV	90 (25)	100 (8)	92 (22)	—	100 (6)	—
V VI VII	100 (35)	—	100 (30)	—	100 (6)	—

■ 馬鈴薯浸出液、過酸化酵素およびチロシナーゼによる L-アスコルビン酸の酸化の際の塩化ソーダの影響

1. 実験方法；既報<sup>180)</sup>の通り。
2. 実験結果及び考察；試験液組成及び結果は表17に示した。

表 17 (i) 試験液組成

試料番号	対照	I	II	III	IV	V	VI
L-アスコルビン酸 (ml)	0.1 (1.0mg)	〃	〃	〃	〃	〃	〃
煮沸後冷却したポテト液 (ml)	3.0	—	—	—	—	—	—
ポテト浸出液 (ml)	—	3.0					
NaCl (g)	—	—	0.1 (1g/dl)	0.2 (2g/dl)	0.4 (4g/dl)	0.8 (8g/dl)	1.0 (10g/dl)
全容積	10mlになるように蒸留水を加えた，酵素の作用時間は5分。						

表 17 (ii) ポテト浸出液と NaCl とによる LAA の酸化率および NaCl の影響  
【カッコ内の数字 (I との差)】

試料番号	20°C	30°C	40°C	60°C
I	6	10	30	10
II	6 (0)	24 (14)	34 (4)	10 (0)
III	8 (2)	26 (16)	38 (8)	10 (0)
IV	13 (7)	28 (18)	46 (16)	10 (0)
V	4 (-2)	4 (-6)	30 (0)	0 (-10)
VI	0 (-6)	4 (-6)	28 (-2)	0 (-10)

表 17 (iii) 試 験 液 組 成

試料番号	アスコルビン酸 (ml)	煮沸冷却した過酸化酵素液 (ml)	過酸化酵素液 (ml)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 液 (ml)	緩衝液 (ml)	NaCl (g)	全 容 量
対 照	0.1 (1.0mg)	3.0	—	—	2.0	—	10 ml になる様に蒸溜水を加えた。酵素の作用時間 5 分。
I	〃	—	3.0	0.1	〃	—	
II	〃	—	〃	〃	〃	0.1	

表 17 (iv) 過酸化酵素による LAA の酸化に及ぼす NaCl の影響

【カッコ内の数字 (I との差)】

L A A の 酸 化 率					L A A の 酸 化 率				
pH	試料番号	20°C	30°C	40°C	pH	試料番号	20°C	30°C	40°C
3.6	I	12	13	13	5.0	I	20	20	20
〃	II	25 (13)	30 (17)	32 (19)	〃	II	45 (25)	45 (25)	48 (28)
4.0	I	14	14	18	6.0	I	22	23	25
〃	II	40 (26)	42 (28)	46 (28)	〃	II	45 (23)	46 (23)	52 (27)
					7.0	I	10	10	12
					〃	II	26 (16)	28 (18)	33 (21)

表 17 (V) 試 験 液 組 成

試料番号	アスコルビン酸 (ml)	煮沸冷却したチロシナーゼ液 (ml)	チロシナーゼ液 (ml)	緩 衝 液 (ml)	NaCl (g)	ピロカテキン液 (ml)
対 照	0.1 (1.0mg)	3.0	—	1.0	—	0.2
I — VI	〃	—	3.0	〃	0—1.5	〃

- 備考 (1) 全容が 10 ml になるように蒸溜水を加えた。  
 (2) NaCl は II — VI にそれぞれ 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 及び 1.5 g (1—15 g/dl) 加えた。  
 (3) 酵素の作用時間は 5 分間。

表 17 (vi) チロシナーゼと NaCl による酸化率及び NaCl の影響  
【カッコ内の数字 (I との差)】

試料 番号	20°C	30°C	40°C
I	30	30	33
II	34 (4)	36 (6)	36 (3)
III	35 (5)	40 (10)	40 (7)
IV	35 (5)	38 (8)	38 (5)
V	20 (-10)	28 (-2)	26 (-7)
VI	0 (-30)	0 (-30)	0 (-33)

以上の結果から、チロシナーゼに於いて、NaCl 10 g /dl 以上で酵素作用を抑制した外はいずれの酵素作用も NaCl によって却って促進された。

## 第 2 章 ビタミン C の酸化と重金属イオンとの関係及びこれに及ぼす NaCl の影響<sup>189)</sup>

ビタミン C の酸化と重金属イオン、特に Cu 及び Fe イオンとの関係についての研究は本研究の序論でも述べたように Euler<sup>39)</sup>、神谷、中林<sup>40)</sup>等のものをはじめ多数<sup>48)51)55)56)62)65)</sup>ある。また、稲垣の詳細な研究<sup>143)</sup>があるが主として 40°C ± 1 の場合である。又、中村、逸見等<sup>77)</sup>はさらに NaCl との関係に論及しているが、これも 40°C 以下の場合であって煮沸の際のビタミン C (C) と重金属イオンとの関係、更にこの際、これ等に及ぼす NaCl との関係を研究したものは他にない様である。

著者は前に述べた様に、そさいを塩水煮すれば或程度ビタミン C の損失を防止することのできる理由の一つとして、葉の中に共存する重金属塩類、特に Cu、Fe などの C 酸化促進作用に対する NaCl の関係を重視していた。試みに岩田の著書<sup>144)</sup>から本研究に関係のあるそさい中の Cu、Fe の量 (r% に換算して) を挙げると、キャベツ Cu 50~30、Fe 400~900、にんじん葉 Cu 60、Fe 5000、しゅんぎく Cu 100、Fe 3200、ねぎ Cu 200、Fe 1900、大根葉 Cu 200~400、Fe 1400、はくさい Cu 400~600、Fe 1300~2000、及びほうれん草 Cu 100~200、Fe 3000~8000 等となっている。そさいを塩水煮する際に葉中の C に対して、これらの重金属及び添加した NaCl などがどの様にして作用し合うかは明らかでないが、葉の細胞内、或は細胞外、或は煮汁に溶出して、何等かの機会に於て、これ等の各成分が接触し、作用し合うことは一応考えられる。

そこで著者は、LAA 水溶液、Cu イオンとして CuSO<sub>4</sub>、Fe イオンとして Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を用

い、Cu 及び Fe の濃度は前記そさい中の Cu の含量（最高 600，最低 50，平均 214  $\gamma$ ）を参考として、600，200，100及び50  $\gamma$ /dl とし、これ等を L A A 水溶液に加え、一定時間煮沸の際にこれ等重金属が L A A の酸化分解に及ぼす影響を検討し、次に pH を供試そさいの水浸液および煮汁の平均の pH 6.4 にし、さらにこれ等に各濃度の NaCl を加えて煮沸した場合の NaCl の影響、また Cu については L A A の濃度別、NaCl の濃度別の影響も検討した。

- I 実験方法；既報<sup>189)</sup>の通り。
- II 実験結果および考察；結果は、表 18 に示した。

表 18 (i) L A A の酸化に及ぼす Cu, 及び Fe イオンの影響 (残存率%)

番号	試料	煮沸時間 (分)		
		5	7	10
1	対照 (10mg/dl LAA)	87.0	86.0	76.0
2	(1)+Cu (50 $\gamma$ /dl)	65.0	57.0	50.0
3	〃 +Cu (100 $\gamma$ /dl)	60.0	50.5	40.0
4	〃 +Cu (200 $\gamma$ /dl)	57.0	45.0	36.5
5	〃 +Cu (600 $\gamma$ /dl)	51.0	40.5	33.0
6	〃 +Fe (50 $\gamma$ /dl)	84.0	80.0	65.0
7	〃 +Fe (100 $\gamma$ /dl)	83.0	79.0	64.0
8	〃 +Fe (200 $\gamma$ /dl)	82.5	78.0	62.5
9	〃 +Fe (600 $\gamma$ /dl)	80.0	75.0	59.0

表 18 (ii) pH 6.4 における L A A の酸化に及ぼす Cu, Fe イオンおよび NaCl の影響  
(7 分間煮沸の際の残存率)

番号	試料	NaCl 濃度 (g/dl)			
		0	1	10	20
1	対照 (10mg/dl LAA)	65.5	70.0	78.0	84.0
2	(1)+Cu (200 $\gamma$ /dl)	43.0	47.5	69.5	82.5
3	〃 +Cu (600 $\gamma$ /dl)	35.5	45.0	66.0	71.5
4	〃 +Fe (200 $\gamma$ /dl)	64.7	70.0	77.5	83.3
5	〃 +Fe (600 $\gamma$ /dl)	64.0	69.0	76.0	82.0

表 18 (iii) 各濃度のLAAに及ぼすCuイオンおよびNaClの影響

(7分間煮沸の際の残存率)

番号	LAA濃度 (mg/dl)		10	25	50	100
	NaCl濃度 (g/dl)					
1	0 (対照)		86.0	91.0	92.0	99.0
2	(1)+Cu (200 $\gamma$ /dl)		45.0	75.0	85.0	97.5
3	(2)+ 1		75.0	82.0	87.5	98.0
4	(2)+10		85.0	88.0	92.0	100.0
5	(2)+20		90.0	92.0	94.0	100.0

以上の結果から、煮沸の際のCu及びFeイオンによるLAAの酸化分解はNaClによって良く抑制されることがわかった。それで、そさい水煮の際にNaClが或程度Cの酸化分解を抑制した理由の主なものの一つとしてこれを挙げる可以考虑。

### 第3章 蔬菜葉中の水蒸気蒸溜物のビタミンC酸化防止作用とこれに及ぼすNaClの影響<sup>177)</sup>

蔬菜にはその種類によって程度の差はあるが、ビタミンCの酸化防止に有効な何等かの物質が含まれていることは、従来若干の研究者<sup>145)-148)</sup>等の報告した所である。又、そさいの水蒸気蒸溜物中にビタミンCの酸化防止に有効な成分が含まれていることも、すでに、Branthoover<sup>149)</sup>や高橋等<sup>95)</sup>が報告している。しかし、何れも、これ等の成分にNaClを加えた場合の影響については述べていない。又、他にもこの様な研究に関する報告はみない。著者は第I編で述べた様な9種の供試そさいについて、水蒸気蒸溜物を取り、これをLAA水溶液に加え、さらにこれ等にNaClを添加して、LAAの煮沸の際の酸化分解に及ぼす蒸溜物及びNaClの影響を検討し、なお参考のため、蒸溜液及びその他の試験液の煮沸前後のpHを測定し、又Schuphan法<sup>149)</sup>によって揮発性硫黄化合物を定量し、又蒸溜液5mlからのSのモル数を求めた。

I 実験方法；既報<sup>177)</sup>の通り。

II 実験結果および考察；実験結果は表19に示した。なおpHについては既報<sup>177)</sup>の通り。

表 19 煮沸の際のLAAの酸化分解に及ぼすそさい葉中の水蒸気蒸溜物およびNaClの影響(7分間煮沸の際の残存率)並びに蒸溜物中のSのモル数

試料	I	II	III	IV	V	蒸溜物のSのモル数
	対照 (10mg/dl) LAA	I+蒸溜物 5ml	II+NaCl (4g/dl)	I+蒸溜物 10ml	IV+NaCl (4g/dl)	
対照	86	—	—	—	—	
キャベツ	—	96	97	96	96	$1.25 \times 10^{-6}$
ふだんそう	—	95	96	93	95	$8.3 \times 10^{-7}$
わけぎ	—	96	100	96	100	$2.08 \times 10^{-6}$
にんじん葉	—	96	99	95	96	$1.66 \times 10^{-6}$
しゅんぎく	—	95	96	96	99	$8.3 \times 10^{-7}$
ねぎ	—	95	98	95	99	$2.0 \times 10^{-6}$
大根葉	—	92	99	92	99	$1.66 \times 10^{-6}$
はくさい	—	92	96	96	98	$1.5 \times 10^{-6}$
ほうれんそう	—	92	95	92	95	$8.3 \times 10^{-7}$

各そさいの水蒸気蒸溜液は程度の差はあるが、何れも多少ビタミンCの損失防止効果を有し、且、これにNaClを加えたものは一般にその効果を増加し、又何れも多少の揮発性硫化物を含んでいた。しかし、Sのモル数とCの損失防止の効果の程度との間には一定の関係を見出すことはできなかった。

#### 第4章 ビタミンCの酸化に及ぼすビタミンB群の影響とNaCl添加による防止作用<sup>161)-167)</sup>

ビタミンC(C)の酸化および分解に及ぼすビタミン類特にB群の影響については、多くの研究<sup>150)-159)</sup>があるが、何れも主として約40°C以下の場合を取扱ったものが多く、煮沸の際の影響、特にNaCl添加の影響に関しての研究報告はみない。著者は本編のはじめに述べたように、そさいを塩水煮する際のNaClのCの損失防止効果に対する理由の一つとして、そさいの葉の中に共存するCの酸化抑制物質に及ぼすNaClの関係を挙げたが本章ではその一つとしてビタミンB群中のB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>6</sub>およびニコチン酸等を選びL-アスコルビン酸および天然物のビタミンCとしてキャベツを用い、これ等を水煮する際に上記各ビタミンがCの酸化分解に及ぼす影響さらにこれ等各ビタミンにB<sub>1</sub>を添加した場合、および各ビタミン並びにB<sub>1</sub>との混合物にそれぞれNaClを加えた場合の影響などを検討した。

##### I ビタミンB<sub>1</sub>の影響

1. 実験方法；既報<sup>161)</sup>の通り。なおB<sub>1</sub>の定量法はチオクローム法<sup>160)</sup>により、また水煮に供するような多くのそさいの中のCとB<sub>1</sub>との比は文献<sup>161)</sup>によればほぼ1:0.001~0.002

となっているのでこれによって混合比を定めた。

2. 実験結果および考察；結果は表 20 (i-iv) に示した。

表 20 (i) 合成 B<sub>1</sub> を加えて煮沸した際の LAA の残存率 (%)

LAA : B <sub>1</sub>	煮沸時間 (分)			
	5	10	30	60
対照 (1 : 0.000)	87.0	76.0	60.5	49.7
1 : 0.001	87.0	77.0	63.7	52.0
1 : 0.010	87.0	79.3	68.5	56.3
1 : 0.050	87.0	80.0	70.3	61.0
1 : 0.250	90.0	87.7	80.0	75.2
1 : 0.500	97.0	90.0	83.4	80.2
1 : 1.000	100.0	92.3	87.0	84.0
1 : { 1.500 2.000 2.500	100.0	92.3	87.7	84.0

表 20 (ii) 合成 B<sub>1</sub> および NaCl を加えて煮沸した際の LAA の残存率 (R) (%)

(10分間煮沸)

LAA : B <sub>1</sub> R 及び pH NaCl (g/dl)	対照 (1 : 0)		1 : 0.001		1 : 0.01		1 : 0.05		1 : 0.25		1 : 0.5		1 : 1	
	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH
	0.0	76	4.0	77	4.1	79.3	4.1	80.0	4.1	87.7	4.1	90.0	4.1	92.3
0.5	80	3.9	80	3.9	80.0	3.9	80.5	3.9	88.5	3.9	90.0	3.9	92.3	3.9
1.0	80	3.9	80	3.8	80.0	3.8	80.5	3.9	88.5	3.9	90.0	3.9	92.3	3.9
3.0	84	3.8	80	3.8	80.0	3.8	78.5	3.8	81.0	3.8	82.5	3.8	83.0	3.8
5.0	84	3.6	80	3.7	80.0	3.7	78.5	3.7	81.0	3.7	82.5	3.7	83.0	3.7
10.0	92	3.5	80	3.5	80.0	3.5	78.5	3.5	81.0	3.5	82.5	3.5	83.0	3.5

表 20 (iii) キャベツに合成 B<sub>1</sub> を加えて煮沸した際の総ビタミン C の残存率 (%)

(7分間煮沸)

試料	C : B <sub>1</sub>						
	対 照	1 : 0.005	1 : 0.01	1 : 0.1	1 : 0.5	1 : 1.0	1 : 2.5
(1) 煮 葉	23.0	25.2	26.4	28.6	35.0	36.5	36.5
(2) 煮 汁	55.0	52.8	52.1	50.4	45.0	44.5	46.5
(3) (1)+(2)	78.0	78.0	78.5	79.0	80.0	81.0	83.0
煮汁の pH	6.4	6.3	6.3	6.3	6.2	6.1	6.1

表 20 (iv) 合成 B<sub>1</sub> および NaCl を加えて煮沸した際のキャベツの総ビタミンCの残存率 (%) (7分間煮沸)

C : B <sub>1</sub>	NaCl (g/dl)	残 存 率			煮汁のpH
		煮 葉	煮 汁	合 計	
対 照	0	23.0	55.0	78.0	6.4
1 : 0.005	0	25.2	52.8	78.0	6.3
〃	1	27.0	52.0	79.0	5.9
〃	3	26.0	52.0	78.0	5.7
〃	5	24.0	54.0	78.0	5.6
1 : 0.050	0	27.9	50.8	78.7	6.3
〃	1	27.0	51.7	78.7	5.9
〃	3	25.5	52.5	78.0	5.8
〃	5	23.4	54.6	78.0	5.6
1 : 0.500	0	35.0	45.0	80.0	6.2
〃	1	31.5	47.5	79.0	5.9
〃	3	28.0	50.0	78.0	5.7
〃	5	23.0	53.0	76.0	5.6

要するに L A A, キャベツの何れの場合に於ても, B<sub>1</sub>の添加によってCの酸化分解は抑制され, これに NaCl を加えた際にはその抑制作用は却って阻害された。この場合 NaCl の濃度は 1 g/dl 程度なら, 殆んど阻害作用は認められなかったが, 3 g/dl 以上では明らかにこれが認められ, B<sub>1</sub>濃度は高くなる程 NaCl の阻害作用は多くなるように思われた。これをそさい水煮の実際と照合して考えてみると, そさい中の C : B<sub>1</sub> は前記のように, 1 : 0.001~0.002 程度であるから, 2 g/dl 前後の NaCl を使用すれば NaCl による B<sub>1</sub> への阻害は殆んど無視できると思われる。B<sub>1</sub> が C の酸化分解を抑制した理由について考えてみると, まず pH に関しては B<sub>1</sub> だけの添加の際には殆んど C の残存率と関係のないことは, 前述のように残存率増大の一因であるにも拘らず, 実際は L A A : B<sub>1</sub> が 1 : 0.01 迄は残存率は僅かに増大し, 1 : 0.05 以上では却って低下していることでわかる。これは明らかに前述のような B<sub>1</sub> に対する NaCl の阻害作用の結果であると思われる。また, キャベツの場合の pH については B<sub>1</sub> だけを加えた場合は対照よりも 0.3 小さくなり, さらに NaCl を加えた際には 0.8 小さくなっている。このことについては, 第 I 編第 2 章でも検討した通りで, この程度の pH の低下は少くとも C の残存率が増大した重要原因ではない。また B<sub>1</sub> だけを加えたものよりも pH は減少しているにも拘らず, 煮葉に於ては C の残存率が却って低下していることは, これまた NaCl の B<sub>1</sub> に対する阻害作用の現れと考えられる。それで pH の低下はこの際には C の酸化分解の抑制には殆んど影響がなかったようである。一方 S 化合物, 特に S H 基をもった化合物が C の酸

化, 分解を保護することは既に周知の通りであるが, B<sub>1</sub>はS化合物であり, 特に山内<sup>163)</sup>によつては, B<sub>1</sub>溶液中のSH型B<sub>1</sub>が報告されているのであって, Cの酸化保護は主として, これ等S化合物によるのではないかと考えられた。

## II ビタミンB<sub>2</sub>の影響

1. 実験方法; 既報<sup>162)</sup>の通り。
2. 実験結果及び考察; 結果は表21 (i ~iv) に示した。

表 21 (i) 煮沸の際のL A Aに及ぼすB<sub>2</sub>の影響 (残存率%)

L A A : B <sub>2</sub>	煮沸時間 (分)			
	5	10	30	60
対 照 (1:0.000)	87.0	76.0	60.5	49.7
1:0.001	〃	〃	40.0	20.3
1:0.005	〃	75.0	〃	19.5
1:0.010	〃	63.5	31.5	0
1:0.050	80.0	60.0	0	
1:0.100	70.0	20.3	0	
1: { 0.500 1.000	〃	0		

表 21 (ii) 煮沸の際のL A Aに及ぼすB<sub>2</sub>およびNaClの影響

L A A : B <sub>2</sub>	NaCl (g/dl)	残 存 率 (%)		pH	
		10分間煮沸	30分間煮沸	煮 沸 前	30分間煮沸後
対 照 (1:0.000)	0	76.0	60.5	3.9	4.0
1:0.001	0	〃	40.0	〃	〃
〃	1	〃	35.8	3.7	3.7
〃	3	〃	37.0	〃	3.6
〃	5	〃	〃	3.6	3.5
〃	10	〃	39.0	3.4	3.4
1:0.050	0	60.0	0	4.0	4.1
〃	1	40.0	0	3.7	3.7
〃	3	〃	0	〃	〃
〃	5	44.0	0	〃	〃
〃	10	〃	0	3.6	3.5

表 21 (iii) 煮沸の際のキャベツのCに及ぼすB<sub>2</sub>の影響 (7分間煮沸)

L A A : B <sub>2</sub>	残 存 率 (%)			煮汁の pH
	煮 葉	煮 汁	合 計	
対 照 (1 : 0.008)	23.0	55.0	78.0	6.4
1 : 0.009	15.8	35.0	50.8	〃
1 : 0.010	15.0	33.0	48.0	〃
1 : 0.020	2.0	4.0	6.0	〃
1 : { 0.050 0.100	0	0	0	〃

表 21 (iv) 煮沸の際のキャベツのCに及ぼすB<sub>2</sub>及びNaClの影響 (7分間煮沸)

C : B <sub>2</sub>	NaCl (g/dl)	残 存 率 (%)			煮汁の pH
		煮 葉	煮 汁	合 計	
対 照 (1 : 0.008)	0	23.0	55.0	78.0	6.4
1 : 0.01	0	15.0	33.0	48.0	〃
〃	1	8.5	17.0	25.5	6.0
〃	3	5.3	5.0	10.3	〃
〃	5	3.3	1.0	4.3	5.9
1 : 0.02	0	2.0	4.0	6.0	6.4
〃	1	0	0	0	〃
〃	3	0	0	0	5.8
〃	5	0	0	0	5.6

要するに L A A, キャベツ何れの場合に於ても B<sub>2</sub>を加えると C の酸化は却って促進され、また NaCl の添加によって、更に促進され、この際煮沸時間の長い程 B<sub>2</sub> および NaCl 量の多い程よく酸化される傾向がみえた。

B<sub>2</sub> は周知のとおり、その 1 および 10 位の N が還元剤、または発生期の H<sub>2</sub> によって還元されロイコフラビン (Leukoflavin) に変る事が知られているが、この反応により C の Endiol の H がとられ、C は脱水素即ち酸化される可能性がある。

NaCl の添加は pH を僅かに低下させている。周知のように B<sub>2</sub> は酸に対して極めて安定であるので、NaCl はこの意味に於て、B<sub>2</sub> の C 酸化作用促進に役立ったものと考えられる。結局そさい水煮の際には B<sub>2</sub> および B<sub>2</sub> と NaCl とはそさいのビタミン C の損失防止には殆んど無効であろうと考えられた。

## Ⅰ ビタミンB<sub>1</sub>とB<sub>2</sub>との共転作用

1. 実験方法；既報<sup>183)</sup>の通り。
2. 実験結果および考察；結果は表 22 (i ~iv) に示した。

表 22 (i) 煮沸の際に LAA 水溶液に合成 B<sub>2</sub> 及び B<sub>1</sub> を加えた場合の LAA の残存率 (%)

LAA:B <sub>2</sub> :B <sub>1</sub>	煮沸時間(分)				加熱前の pH	10分間煮沸後の pH	
	5	10	30	60			
対照 (1:0:0)	87.0	76.0	60.5	49.7	3.9	4.0	
1:0.001:	0.001	〃	53.7	40.2	4.0	〃	
	0.010	〃	77.0	58.6	4.2	4.1	
	0.100	〃	80.0	59.0	〃	4.2	
	1.000	99.2	81.0	59.5	43.7	4.1	4.0
1:0.050:	0.001	81.5	62.7	50.2	35.7	3.9	3.9
	0.010	86.0	63.0	54.5	36.0	4.2	4.1
	0.100	86.2	63.5	55.8	37.2	4.1	〃
	1.000	87.0	64.7	56.0	39.5	3.9	4.0
1:0.100:	0.001	70.4	58.2	25.4	22.0	4.2	4.0
	0.010	77.5	59.1	25.7	22.3	〃	4.1
	0.100	78.0	60.0	26.5	23.0	〃	〃
	1.000	78.2	60.7	27.2	24.5	4.1	4.0

表 22 (ii) LAA, B<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> 及び NaCl 混合液に於ける LAA の残存率 (%)

LAA : B <sub>2</sub> : B <sub>1</sub>	NaCl (g/dl)	10分間煮沸	30分間煮沸	加熱前 pH	煮沸後 pH	
対照 (1:0:0)	0	76.0	60.5	3.9	4.0	
1:0.001:	0.001	0	76.0	53.7	4.0	4.0
		1	〃	53.0	3.8	3.8
		3	〃	50.2	3.7	3.7
		5	〃	50.0	3.6	3.6
		10	〃	48.5	3.4	3.4
	0.010	0	77.0	58.6	4.2	4.1
		1	〃	58.0	3.8	3.7
		3	〃	〃	3.7	〃
		5	〃	55.0	3.6	3.6
		10	〃	54.8	3.6	〃
	0.100	0	80.0	59.0	4.2	4.2
		1	78.0	58.5	3.8	3.7
3		77.0	56.5	3.7	〃	
5		〃	55.2	3.6	3.6	
10		76.0	54.6	3.5	3.5	
0.001	0	63.8	52.0	3.9	3.9	
	1	60.2	40.5	3.8	3.8	
	3	58.2	40.0	3.6	3.6	
	5	58.0	39.2	〃	〃	
	10	57.0	38.2	〃	〃	
1:0.010:	0.010	0	64.2	55.0	4.2	4.1
		1	61.7	45.5	3.7	3.6
		3	61.0	43.7	3.6	3.5
		5	〃	42.3	3.5	〃
		10	60.0	41.6	〃	〃

1 : 0.050 :	0.100	0	65.6	56.5	4.2	4.1
		1	61.5	45.0	3.7	3.6
		3	55.7	40.6	3.6	3.5
		5	50.3	37.2	3.5	〃
		10	45.6	34.7	〃	〃
	0.001	0	62.7	50.2	3.9	3.9
		1	42.2	0	3.7	3.6
		3	35.7	0	3.6	〃
		5	34.2	0	〃	3.5
		10	33.6	0	〃	〃
	0.010	0	63.0	54.5	4.2	4.1
		1	43.5	0	3.7	3.6
		3	37.7	0	〃	〃
		5	36.2	0	3.6	3.5
		10	35.7	0	〃	〃
	0.100	0	63.5	55.8	4.2	4.1
		1	36.0	0	3.8	3.7
		3	35.2	0	3.6	3.6
		5	28.7	0	〃	3.5
		10	20.6	0	〃	〃

表 22 (iii) キャベツに B<sub>2</sub> 及び B<sub>1</sub> を加えて水煮した際の総 C の残存率 (7 分間煮沸)

C : B <sub>2</sub> : B <sub>1</sub>	残 存 率 (%)			煮汁の pH
	煮 葉	煮 汁	合 計	
対照(1 : 0.008 : 0.0015)	23.0	55.0	78.0	6.4
1 : 0.009 : 0.003	23.8	55.0	78.8	〃
1 : 0.010 : 0.005	20.0	55.0	75.0	〃
1 : 0.050 : 0.010	18.5	40.0	58.5	〃
1 : 0.050 : 0.050	20.5	45.0	65.5	〃
1 : 0.050 : 0.100	22.8	53.0	75.8	〃

表 22 (iv) B<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> 及び NaCl を加えてキャベツを水煮した際の総 C の残存率 (7 分間煮沸)

C : B <sub>2</sub> : B <sub>1</sub>	NaCl (g/dl)	残 存 率 (%)			煮汁の pH
		煮 葉	煮 汁	合 計	
対照(1 : 0.008 : 0.0015)	0	23.0	55.0	78.0	6.4
1 : 0.009 : 0.003	0	23.8	55.0	78.8	〃
〃	1	23.5	55.0	78.5	6.0
〃	3	23.0	55.0	78.0	5.8
〃	5	22.0	50.0	72.0	5.5
1 : 0.010 : 0.005	0	20.0	55.0	75.0	6.4
〃	1	20.5	40.0	60.5	6.0
〃	3	19.8	40.0	59.8	5.6
〃	5	19.0	40.0	59.0	5.4

要するに L A A に B<sub>2</sub> 及び B<sub>1</sub> を加えて水煮した際には、L A A に対する B<sub>2</sub> の量が少く B<sub>1</sub> の量は多く、煮沸時間が短い程、L A A の残存率は対照よりも大きかった。即ち L A A の分解を抑制する効果があった。

更に此等に NaCl を加えた場合には、L A A に対する B<sub>2</sub> 及び B<sub>1</sub> の量が少く煮沸時間が短い時は残存率は対照と殆んど同じであったが、B<sub>2</sub> の量が多くなると対照より小さくなった。この事はキャベツの水煮の場合も殆んど同じ傾向であった。L A A の場合もキャベツの場合も NaCl の添加によって、pH は何れも少しづつ低下している。この pH の低下それ自体はビタミン C の酸化抑制に多少の効果はあったと思われるが、B<sub>2</sub> 及び B<sub>1</sub> との綜合作用の結果からみれば、この影響はさほど大きくなかったと考えられる。

前にそさい水煮の際には B<sub>2</sub> 及び B<sub>2</sub> と NaCl とはそさいのビタミン C の損失防止には殆んど無効であろうと述べたが、B<sub>1</sub> は煮沸時間が短く (10 分間以内) B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> 及び NaCl の量が少い時には、此等の無効作用を僅かでも有効に変える作用があるように考えられた。

#### IV ビタミン B<sub>6</sub> の影響

1. 実験方法；既報<sup>164)</sup>の通り。なお、ビタミン B<sub>6</sub> の定量は Bina<sup>164)</sup>等の方法によった。
2. 実験結果および考察；結果は表 23 (i—iii) に示した。

表 23 (i) B<sub>6</sub> を加えて煮沸した際の L A A の残存率 (%)

L A A : B <sub>6</sub>	煮沸時間(分)			
	5	10	30	60
対照(1 : 0.000)	87.0	76.0	60.5	49.7
1 : { 0.001 0.005	〃	〃	〃	52.7
1 : 0.050	89.0	〃	〃	〃
1 : 0.500	90.0	78.0	〃	56.0
1 : { 1.000 2.000 2.500	100.0	81.0	64.0	〃

表 23 (ii) 合成 B<sub>6</sub> 及び NaCl を加えた場合の L A A の残存率 (表中では R と略記(%)) (10 分間煮沸)

NaCl (g / dl)	L A A : B <sub>6</sub>		対 照 (1 : 0.000)															
	R 及 pH		1 : 0.001		1 : 0.005		1 : 0.050		1 : 0.500		1 : 1.000		1 : 2.000					
	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH				
0	76.0	4.0	76.0	4.0	76.0	4.0	76.0	4.0	78.0	4.0	81.0	4.0	81.0	4.0				
1	80.0	3.9	80.0	3.9	80.0	3.9	80.0	3.9	82.0	3.9	82.0	3.9	84.0	3.9				
3	84.0	3.8	80.0	3.8	82.0	3.8	82.0	3.8	〃	3.8	85.0	3.8	86.0	3.8				
5	〃	3.6	〃	3.7	〃	3.7	〃	3.7	〃	3.7	〃	3.7	〃	3.7				
10	92.0	3.5	82.0	3.6	82.0	3.6	〃	3.6	〃	3.6	〃	3.6	〃	3.6				

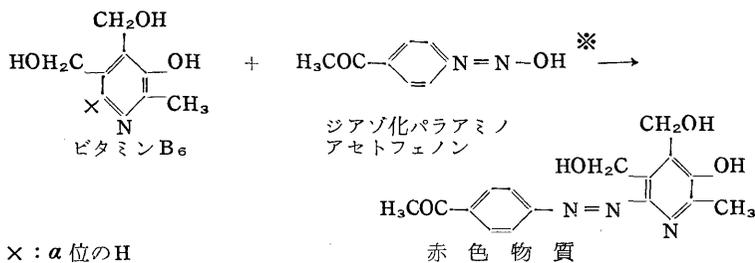
表 23 (iii) B<sub>6</sub>及び NaCl を加えて水煮した際のキャベツの総ビタミンCの残存率 (7分間煮沸)

C : B <sub>6</sub>	NaCl (g/dl)	残 存 率 (%)			煮汁の pH
		煮 葉	煮 汁	合 計	
対 照	0	23.0	55.0	78.0	6.5
1 : 0.1	0	〃	〃	〃	〃
〃	1	25.5	53.5	79.0	5.8
〃	3	26.5	54.0	80.5	〃
〃	5	30.0	51.0	81.0	5.7
1 : 1.0	0	24.5	54.0	78.5	6.5
〃	1	25.0	〃	79.0	5.8
〃	3	28.0	52.0	80.0	〃
〃	5	34.0	47.5	81.5	5.6
1 : 2.0	0	26.8	53.2	80.0	6.4
〃	1	27.5	52.5	〃	5.7
〃	3	33.0	48.0	81.0	5.6
〃	5	36.0	46.0	82.0	5.5

煮汁の pH は、B<sub>6</sub>だけの添加では殆んど変わらず、B<sub>6</sub>及び NaCl の添加によって、6.5から最少5.5まで低下した。この事に関しては第【編第2章】でも記述した様に、この程度の pH の低下は勿論、残存率増大の一因ではあるが、少なくとも重要な原因とは思われない。

次に、20 mg/dl B<sub>6</sub> 水溶液に 20 mg/dl L A A 水溶液を同容積加えた混合水溶液及び、これを30分間煮沸したものについて、B<sub>6</sub>を前記の方法で定量してみた結果、B<sub>6</sub>水溶液だけの場合に比べ、上記混合液の場合の B<sub>6</sub>が特に減少しているとは認められなかった。

この B<sub>6</sub>の定量法に於ては、周知の如く B<sub>6</sub> 構造式中の α 位の H とジアゾ化パラアミノアセトフェノン成分中の Cl とが化合し残基が結合して、赤色物質を生成すると考えられている。然し煮沸液中の B<sub>6</sub>が加熱の前後同じ呈色度を示したことは加熱処理中、少くも、B<sub>6</sub>の α 位の H はビタミンCの酸化防止には利用されなかったことを示唆するものである。



X : α 位の H

※ : 定量の際は濃塩酸処理によって Cl となる

一方、小川、塚本<sup>165)</sup>等も報告している様に、ビタミンCもチアゾ試薬と結合するのであるが、前記Bina等の方法に於てはB<sub>6</sub>による呈色は、試薬添加後3~5分が適当であり、Cによる呈色は15~20分後であったから、Cの共存はB<sub>6</sub>の定量を妨害しなかったわけである。

要するに、B<sub>6</sub>がCの酸化を抑制した理由については、更に研究を要する。この場合にNaClがさらにCの酸化抑制に有効であったのは、前記の様にLAAの際はpHの低下が重なる原因と考えられたが、キャベツの際はpHの低下は少くとも重要な原因とは考えられなかった。

結局、LAAに於ても、キャベツに於ても、B<sub>6</sub>を添加すれば煮沸の際のCの分解は或程度抑制され、この場合B<sub>6</sub>の多い程、よく抑制され、又、此等にB<sub>6</sub>と共にNaClを加えた際にもこの添加により、B<sub>6</sub>の抑制作用は促進されこの場合もNaClの量の多い程よく抑制された。従って、そさい塩水煮の際にはB<sub>6</sub>及びB<sub>1</sub>とNaClとはビタミンCの損失防止には有効であったと思われた。

#### V ビタミンB<sub>1</sub>とB<sub>6</sub>との共軛作用

1. 実験方法；既報<sup>165)</sup>の通り。なお、ビタミンB<sub>1</sub>の定量はパラアミノアセトフェノンを用いる比色法(桜井法)<sup>166)</sup>によった。

2. 実験結果および考察；結果は表24(i-iii)に示した。

表 24 (i) B<sub>6</sub>及びB<sub>1</sub>を加えて煮沸した際のLAAの残存率 (%)

煮沸時間(分)		5	10	30	60
		LAA : B <sub>6</sub> : B <sub>1</sub>			
対照 (1 : 0 : 0)		87.0	76.0	60.5	49.7
1 : 0.001 :	0.000	〃	〃	〃	52.7
	0.001	〃	77.0	〃	〃
	0.010	〃	78.5	〃	54.5
	0.100	〃	80.0	65.5	59.5
	1.000	99.0	83.0	70.0	65.0
1 : 0.050 :	0.000	89.0	76.0	60.5	52.7
	0.001	〃	77.0	〃	〃
	0.010	〃	〃	65.0	55.4
	0.100	〃	81.5	70.5	57.0
	1.000	100.0	84.0	73.5	60.0
1 : 0.500 :	0.000	90.0	78.0	60.5	56.0
	0.001	〃	〃	62.0	57.0
	0.010	〃	〃	〃	60.1
	0.100	〃	81.5	72.0	65.5
	1.000	100.0	85.0	80.0	71.0
1 : 1.000 :	0.000	100.0	81.0	64.0	56.0
	0.001	〃	〃	〃	60.0
	0.010	〃	〃	68.0	62.5
	0.100	〃	82.0	75.0	67.5
	1.000	〃	88.5	82.0	75.0

表 24 (ii) LAA, B<sub>3</sub>, B<sub>1</sub>及びNaCl混合液に於けるLAAの残存率(表中Rと略記)  
(10分間煮沸)

LAA : B <sub>3</sub> : B <sub>1</sub>		NaCl (g/dl)		0 (対照)		1		3		5		10	
		R及びpH		R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH
1 : 0 : 0				76.0	4.0	80.0	3.9	84.0	3.8	84.0	3.6	92.0	3.5
1 :	0.001 :	0.001		77.0	〃	〃	3.8	82.0	3.7	82.0	〃	〃	〃
		0.010		78.5	3.9	〃	〃	82.5	〃	82.5	〃	82.5	〃
		0.100		80.0	〃	82.0	〃	83.0	〃	83.6	〃	83.6	〃
		1.000		83.0	〃	83.0	3.7	82.0	3.6	82.0	〃	81.0	〃
	0.010 :	0.001		77.0	4.0	80.0	3.8	83.0	3.7	83.0	〃	83.0	〃
		0.010		79.0	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	83.5	〃
		0.100		81.5	〃	82.0	〃	〃	〃	85.5	〃	〃	〃
		1.000		84.0	3.9	83.0	3.7	82.5	〃	82.0	〃	82.0	〃
	0.100 :	0.001		79.0	4.0	80.0	3.8	83.0	〃	83.0	〃	83.5	〃
		0.010		81.5	〃	83.0	〃	〃	〃	84.0	〃	84.0	〃
		0.100		85.0	3.9	〃	3.7	〃	3.6	83.0	〃	82.5	〃
		1.000		81.0	3.8	84.0	3.8	85.0	3.7	86.0	〃	86.0	〃
	1.000 :	0.001		〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	86.5	〃
		0.010		82.0	〃	〃	〃	86.0	〃	87.0	〃	87.0	〃
		0.100		88.5	〃	87.5	3.7	87.5	3.6	87.5	〃	〃	〃
		1.000											

表 24 (iii) キャベツにB<sub>3</sub>, B<sub>1</sub>及びNaClを加えて煮沸した際の総ビタミンCの残存率  
(7分間煮沸)

C : B <sub>3</sub> : B <sub>1</sub>	NaCl (g/dl)	残 存 率 (%)			煮汁の pH	
		煮 葉	煮 汁	合 計		
対照 (キャベツ)	0	22.5	54.0	76.5	6.5	
1 : 0.10 :	0.01 {	0	23.0	53.5	〃	〃
		1	27.0	50.0	77.0	5.9
		3	28.5	49.5	78.0	5.7
		5	29.5	〃	79.0	5.6
	0.10 {	0	24.0	52.5	76.5	6.5
		1	27.0	50.0	77.0	5.8
		3	28.0	49.0	〃	〃
		5	29.5	50.0	79.5	5.6
	1.00 {	0	25.5	51.5	77.0	6.5
		1	27.5	50.0	77.5	5.8
		3	30.0	50.5	80.5	5.7
		5	〃	〃	〃	5.6
1 : 1.00 :	0.01 {	0	25.5	51.5	77.0	6.5
		1	29.0	50.0	79.0	5.8
		3	32.0	49.0	81.0	5.6
		5	〃	〃	〃	〃
	0.10 {	0	26.5	50.5	77.0	6.5
		1	30.0	50.0	80.0	5.7
		3	33.0	48.5	81.5	5.6
		5	34.0	48.0	82.0	5.5
	1.00 {	0	27.2	49.8	77.0	6.5
		1	35.0	48.0	83.0	5.7
		3	36.0	47.5	83.5	〃
		5	〃	〃	〃	5.5

pHは LAA : B<sub>6</sub> : B<sub>1</sub>が何れの混合比の際にも4.0±0.1, 加熱前後の差は何れも0.1以下であったが, 更に NaCl を加えた場合には4.0から最少3.5まで低下した。後者の場合には, これが残存率増大の重要な原因となり得る事は, 対照を見れば明らかな所である。

ただ B<sub>1</sub> を LAA : B<sub>1</sub> が 1 : 1 になる様に加えたものだけは pH が同じ程度に減少しているにもかかわらず, 残存率は次第に低下しているのは, 前にも述べた様に B<sub>1</sub> に対する NaCl の阻害作用と関係があるものと考えられた。

煮汁の pH は B<sub>6</sub>, B<sub>1</sub> の添加によっては変化なかったが, 更に NaCl を加えると 6.5 から最少 5.5 まで低下した。この程度の低下については, 前にも述べた様に, この場合残存率が増加した重要な原因とは考えられなかった。要するに LAA, キャベツ何れの際にも B<sub>1</sub> と B<sub>6</sub> とを加えれば, ビタミン C の分解を抑制し, この場合には, B<sub>1</sub> と B<sub>6</sub> の量の多い程, それ等の抑制作用は強かった。又これらに更に NaCl を加えた際には, LAA : B<sub>1</sub> が 1 : 1 以下の場合ならば NaCl の量の多い程, それ等の抑制作用は強くなる傾向が見えた。それでそさい水煮の際には B<sub>1</sub> と B<sub>6</sub> 及びこれ等に更に NaCl を加えたものは, そさいの C の損失防止に効果があったものと考えられる。なお, B<sub>1</sub> に及ぼす B<sub>6</sub> の影響については B<sub>1</sub> が B<sub>6</sub> との共存により減少したとは認めることができなかった。

#### IV ニコチン酸の影響

1. 実験方法; 既報<sup>(18)</sup>の通り。
2. 実験結果および考察; 結果は表 25 (i ~ iii) に示した。

表 25 (i) ニコチン酸 (NA) を加えて煮沸した際の LAA の残存率 (%)

LAA : NA	煮沸時間(分)			
	5	10	30	60
1 : 0.000(対照)	87.0	76.0	60.5	49.7
1 : { 0.001 0.010	〃	〃	〃	〃
1 : 0.100	86.0	71.5	58.0	46.0
1 : 0.500	72.0	68.5	56.0	43.0
1 : { 1.000 2.000	63.0	58.0	50.5	40.0

表 25 (ii) NA 及び NaCl を加えて煮沸した際の LAA の残存率 (表中 R と略記)  
(10 分間煮沸)

NaCl (g/dl)	LAA : NA R 及び pH	対 照 (1 : 0.000)		1 : 0.001		1 : 0.010		1 : 0.100		1 : 1.000		1 : 2.000	
		R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH
0		76.0	4.0	76.0	4.0	76.0	4.0	71.5	4.0	58.0	4.0	58.0	4.0
1		80.0	3.9	〃	3.9	〃	3.9	〃	3.9	〃	3.9	〃	3.9
3		84.0	3.8	〃	3.8	〃	3.8	75.0	3.8	62.5	3.8	60.0	3.8
5		〃	3.6	〃	〃	〃	〃	76.0	〃	67.1	〃	71.5	〃
10		92.0	3.5	〃	〃	〃	〃	〃	3.7	76.0	3.7	76.0	3.7

表 25 (iii) NA 及び NaCl を加えて煮沸した際のキャベツの総Cの残存率 (7 分間煮沸)

C : NA	NaCl (g/dl)	残 存 率 (%)			煮汁の pH
		煮 葉	煮 汁	合 計	
対 照	0	23.0	55.0	78.0	6.4
1 : 0.01	0	〃	〃	〃	〃
〃	1	26.3	54.0	80.3	6.0
〃	3	〃	〃	〃	5.9
〃	5	29.5	〃	83.5	〃
1 : 0.10	0	20.5	55.5	76.0	6.3
〃	1	24.5	54.5	79.0	6.0
〃	3	27.0	54.0	81.0	5.9
〃	5	28.0	〃	82.0	〃
1 : 1.00	0	20.0	55.0	75.0	6.2
〃	1	24.0	54.0	78.0	6.1
〃	3	25.5	53.5	79.0	6.0
〃	5	27.5	54.0	81.5	5.9
1 : 2.00	0	20.0	55.0	75.0	6.2
〃	1	24.0	54.0	78.0	6.1
〃	3	25.0	〃	79.0	6.0
〃	5	25.5	〃	79.5	5.9

LAA に NA を加えた場合には前記のように、LAA と NA の混合比および煮沸前後による pH の変化は殆んど認められなかったのであるから、この場合の残存率の低下と pH との間には何等の関連もないと考えられた。

LAA に NA と NaCl とを加えた際には、NaCl の添加によって、pH は 0.1—0.3 低下した

が、これは対照の場合をみれば、よく判るように残存率の増大した重要な原因と考えられた。

煮汁の pH は NA の添加によって、0.1—0.2, NaCl の添加によって、0.3—0.5 低下したがこの程度の pH の低下は前編第 2 章 ■ でも述べたように、この場合の残存率の増大した一因ではあるが、少くとも重要な原因とは考えられなかった。

次に、NA が C の酸化を促進した理由について考えてみると自然物中の NA は Co-dehydrase I (Diphospho-pyridine-nucleotide) のように、結合状態で存するものが多いとされている<sup>167)</sup>。

このものは周知の通り、他から水素をとって還元型 Co-dehydrase I (Dihydro-diphospho-pyridine-nucleotide) に変化するのであるから、C の Endiol 群の H も、また同様に脱水素される可能性が考えられるところであるが、これ等については更に検討を要する。

要するに、LAA, キャベツ、何れの場合に於ても、NA を加えると概して残存率は低下し、更に NaCl を加えると増大している。また、キャベツに於ては NA の量の少い程、NaCl の添加による煮葉の残存率および煮葉と煮汁の合計残存率共に増大する割合が大きかった。従ってそさい水煮の際に微量に含まれた NA がもし C の分解を促進しようとしたとしても NaCl の添加は、これを十分に抑制することができたと考えられる。

## Ⅶ ビタミン B<sub>1</sub> とニコチン酸の共働作用

1. 実験方法；既報<sup>167)</sup>の通り。
2. 実験結果および考察；結果は表 26 (i—iii) に示した

表 26 (i) NA および B<sub>1</sub> を加えて煮沸した際の LAA の残存率 (%)

煮沸時間(分)		LAA : NA : B <sub>1</sub>			
		5	10	30	60
対照 (1 : 0 : 0)		87.0	76.0	60.5	49.7
1 : 0.001	0.000	〃	〃	〃	〃
	0.010	88.0	87.0	68.3	60.0
	0.100	90.0	〃	〃	〃
	1.000	100.0	89.0	75.0	61.0
1 : 0.010	0.000	87.0	76.0	60.5	49.7
	0.010	88.0	〃	〃	〃
	0.100	90.0	〃	〃	〃
	1.000	100.0	〃	〃	〃
1 : 0.100	0.000	86.0	71.5	58.0	46.0
	0.010	90.0	73.0	〃	49.0
	0.100	95.0	75.0	59.0	〃
	1.000	97.0	76.0	60.5	50.0
1 : 1.000	0.000	63.0	58.0	50.5	40.0
	0.010	80.5	71.0	55.0	46.0
	0.100	90.0	72.0	58.0	49.0
	1.000	97.0	76.0	60.5	50.0

表 26 (ii) LAA, NA, B<sub>1</sub> 及び NaCl 混合液を煮沸した際の LAA の残存率  
(表中Rと略記) (10分間煮沸)

LAA : NA : B <sub>1</sub>		NaCl(g/dl)		0 (対照)		1		3		5		10	
		R 及び pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	R	pH	
1 : 0 : 0			76.0	4.0	80.0	3.9	84.0	3.8	84.0	3.6	92.0	3.5	
1 :	0.01 :	{ 0.01	76.0	4.0	76.0	3.9	75.0	3.8	75.0	3.8	75.0	3.8	
		{ 0.10	76.0	4.0	72.2	3.9	70.0	3.8	70.0	3.8	70.0	3.8	
		{ 1.00	76.0	4.0	76.0	3.9	69.0	3.8	69.0	3.8	68.0	3.8	
	0.10 :	{ 0.01	73.0	4.0	76.0	3.9	74.0	3.8	73.0	3.8	72.0	3.8	
		{ 0.10	75.0	4.0	70.0	3.9	70.0	3.8	70.0	3.8	69.0	3.8	
		{ 1.00	76.0	4.0	76.0	3.9	76.0	3.8	76.0	3.8	68.0	3.8	
	1.00 :	{ 0.01	71.0	4.0	75.0	3.9	75.0	3.8	74.0	3.8	70.0	3.8	
		{ 0.10	72.0	4.0	69.0	3.9	68.0	3.8	68.0	3.8	68.0	3.8	
		{ 1.00	76.0	4.0	68.0	3.9	68.0	3.8	67.0	3.8	66.0	3.8	

表 26 (iii) NA, B<sub>1</sub> 及び NaCl を加えて煮沸した際のキャベツの総ビタミンCの残存率  
(7分間煮沸)

C : NA : B <sub>1</sub>	NaCl (g/dl)	残 存 率 (%)			煮汁の pH	
		葉 煮	煮 汁	合 計		
対照 (キャベツ)	0	23.0	55.0	78.0	6.4	
1 : 0.01 :	0.00	0	76.0	76.0	76.0	
	0.01	0	24.0	54.5	78.5	6.3
	1	1	25.0	53.5	78.5	5.9
	3	3	24.0	54.0	78.0	6.3
	5	5	23.0	55.0	78.0	5.9
	0.10	0	26.0	52.5	78.5	6.3
	1	1	27.0	51.5	78.5	5.9
	3	3	26.0	52.5	78.0	6.3
	5	5	23.0	55.0	78.0	5.9
	1.00	0	28.0	51.0	79.0	6.3
	1	1	27.0	51.5	78.5	5.9
	3	3	26.0	52.5	78.0	6.3
5	5	22.0	55.0	77.0	5.9	
1 : 0.10 :	0.00	0	20.5	55.5	76.0	6.3
	0.01	0	23.0	55.0	78.0	6.3
	1	1	24.0	54.5	78.5	5.8
	3	3	23.0	55.0	78.0	6.3
	5	5	22.0	55.0	77.0	5.7
	0.10	0	25.0	53.5	78.5	6.3
	1	1	26.0	52.5	78.5	5.8
	3	3	24.0	54.5	78.0	6.3
	5	5	23.0	55.0	78.0	5.7
	1.00	0	27.0	51.5	78.5	6.3
	1	1	26.0	52.5	78.0	5.8
	3	3	26.0	52.5	78.0	6.3
5	5	23.0	55.0	78.0	5.7	

1 : 1.00 :	0.00	0	20.0	〃	75.0	6.2
	0.01	0	23.0	〃	78.0	6.2
	〃	1	24.0	54.0	〃	5.7
	〃	3	23.0	55.0	〃	5.6
	〃	5	22.0	〃	77.0	〃
	0.10	0	24.0	54.5	78.5	6.2
	〃	1	〃	〃	〃	5.7
	〃	3	23.5	55.0	〃	〃
	〃	5	22.0	〃	77.0	5.6
	1.00	0	26.0	52.5	78.5	6.1
	〃	1	25.0	53.5	〃	5.7
	〃	3	23.0	55.0	78.0	5.6
	〃	5	22.0	〃	77.0	〃

要するに、L A A に於てもキャベツ（煮葉）に於ても N A を C の重量 1 に対して約 0.1 以上の比に加えた場合には、C の酸化は却って促進され、この場合に B<sub>1</sub> 及び NaCl をそれぞれ別々に加えた場合は、その酸化作用を抑制したように思われたが、B<sub>1</sub> と NaCl とを同時に加えた場合は C : B<sub>1</sub> が 1 : 0.01, NaCl 1 g/dl 以下の場合の外は N A による酸化促進作用を抑制することができなかった。

これは I で述べたような NaCl による B<sub>1</sub> の作用阻害が主な原因ではなからうかと思われた。

pH は NaCl の添加によって L A A の際には 4.0 から 3.8 迄、約 0.2 減少したが、これは対照の場合をみれば判るように (pH 4.0—3.5 の低下で残存率は 76—92% の増大) 当然残存率の増大の重要な原因となり得るにも拘らず、実際は残存率は却って低下しているのは、矢張り上述の NaCl による B<sub>1</sub> の作用阻害に関係があるものと思われた。

また、pH はキャベツの際には上述のように約 0.8 低下したが、この程度の pH の低下は、I でも述べたように残存率増大の重要な原因ではあり得ないが、一因ではあり得るのに実際煮葉の残存率をみると、そうでなく上述の通りであることも矢張り NaCl と B<sub>1</sub> との関係のためと思われた。

以上述べたようなことからそさいを水煮する際に微量に含まれた N A がもし、C の分解を促進しようとしたとしても、微量に含まれた B<sub>1</sub> によって、更にまた NaCl の量が多くなければ NaCl によっても、十分に抑制され得るものと考えられる。

### 第 5 章 酸化型ビタミン C の煮沸による分解に及ぼす諸種因子の影響<sup>169)</sup>

ビタミン C (C) は酸化されても酸化型ビタミン C (D A A) までの段階ならば、可逆的に還元されて再び L A A となり得る事は周知の通りである。

従って本研究に於ても煮沸の際の D A A の変化及びこれに対する NaCl の影響を明らかにする必要があった。

一方、D A A の分解に関しては、小川<sup>169)</sup>、Herbert<sup>169)</sup>、Guild<sup>170)</sup>、Zilva<sup>171)</sup>、Kenyon、Munro<sup>172)</sup> 等の研究があるが、これ等は温度は何れも 40°C 以下を取扱っており、その他にも

煮沸の場合を詳細に研究したものは殆んどない様である。それで著者は煮沸の際のDAAの安定度及びこれに及ぼすNaClの影響、その他本編序論でも述べたように一般にCの酸化防止に有効とされている多数のものの中から、本研究に関係の深いと思われる蛋白質、蔗糖、システイン、チオ尿素、ビタミンB<sub>1</sub>、B<sub>6</sub>およびNaCl以外の塩化物としてZnCl<sub>2</sub>を選び、此等のものの影響を検討した。又上記諸物質中DAAの分解防止に有効であったものの、キャベツのDAAに及ぼす影響も検討した。

I 実験方法；既報<sup>168)</sup>の通り。なお、従来行われていたDAAの定量法を大別すると、DAAを一旦H<sub>2</sub>Sで還元してLAAとして測定するか、又はDAAより生ずる2,3 Diketo-gulonic acid (DGA)として定量するかの間接法とDAAを直接測定する方法<sup>169)</sup>とあるが、著者は照内その他<sup>173)</sup>及びPijanowski<sup>174)</sup>等の方法を参考として前者によった。

II 実験結果及び考察；結果は表27(i-iii)に示した。

表 27 (i) LAA の濃度及び臭素酸化によって生じたDAAのpH (12°C)

LAA濃度(mg/dl)	0 (水)	1	5	10	20	40	60	80	100
DAA の pH	3.9	3.6	3.5	3.2	3.2	3.2	2.9	2.6	2.6

表 27 (ii) 各 pH に於ける各煮沸時間後のDAAの残存率 (%)

煮沸時間(分)	5	10	30	60	80
pH 1.0	72.9	59.0	24.0	10.0	0
2.0	72.5	58.5	〃	10.4	0
3.2	〃	58.0	24.3	10.8	0
4.0	61.5	44.0	14.0	0	
6.4	8.5	0			
7.2	1.3	0			
8.2	0.8	0			

表 27 (iii) 他物質を加えて煮沸した場合のDAAの残存率 (5分間煮沸)

添加物質	その濃度	残存率 (%)	
		pH 1-3.2	pH 6.4
対 照	10mg/dl DAA水溶液	72.5	8.5
卵 白 溶 液	0.025g/dl	50.0	6.0
〃	0.250 〃	48.0	6.5
蔗 糖	1.000 〃	72.0	8.0
〃	10.000 〃	73.0	8.5

システイン	0.050 ヌ	68.0	7.0
〃	0.100 ヌ	65.5	7.0
チオ尿素	0.500 ヌ	79.0	8.0
〃	1.000 ヌ	79.0	8.0
ビタミンB <sub>1</sub>	20 mg/dl	77.0	7.8
〃	40 ヌ	77.0	8.0
ビタミンB <sub>6</sub>	20 ヌ	72.0	6.5
〃	40 ヌ	72.0	7.0
NaCl	1.0 g/dl	78.0	8.0
〃	4.0 ヌ	78.5	8.0
ZnCl <sub>2</sub>	0.1 ヌ	59.5	5.0
〃	1.0 ヌ	58.0	3.2

要するに、DAAの煮沸の際の分解はpHが同じならDAAの濃度には殆んど無関係、pH 1.0—3.2の範囲のものは何れも分解度はほぼ等しく、6.4—8.2では著しく分解された。又、チオ尿素、NaCl、B<sub>1</sub>などは、pH 1.0—3.2では5—7%程度の防止効果があったが、pH 6.4では無効、その他のものは何れのpHでも無効、又は却って分解を促進した。キャベツのDAAでは、添加物質の効果は殆んど認められなかった。

以上述べたことから、そさい水煮の際にはNaClはDAAの分解防止には殆んど無効であつたろうと考えられた。

## 第6章 考 察

### 1) 用 水

A) LAAの場合；蒸溜水(DW)及び水道水(W)で夫々10, 50及び100mg/dl LAA水溶液を調製し、3, 5及び7分間煮沸した後、残存率を求め比較した所によれば、どの濃度に於てもWの残存率が少く、特にLAAの濃度が低く、煮沸時間が長い程両者の差は大きくなる傾向がみえた。

(例 10 mg/dl LAA 7分間煮沸でのLAAの残存率は、DW : W = 86.0% : 41.7%)

これは、水道水中の微量成分、特に重金属塩類によるCの酸化促進の為と思われた。

B) そさいの場合；キャベツ、ほうれん草、はくさい等について蒸溜水(DW)と水道水(W)を用いて7分間煮沸の際のCの残存率をみると煮葉(L)に於ては、DWがWよりも平均10%多く、煮汁(J)に於ては、逆に水道水の方が平均3.7%多く、L+Jでは蒸溜水の方が平均6.6%多かった。

即ち、食用部分であるL、及びL+Jの合計は何れも蒸溜水の方が多かった。

本実験では、調理の実際を考えて水道水を用いたので、残存率の数値が、蒸溜水を用いた場

合の数値よりも低く出ている。

## 2) NaCl の濃度

A) L A A の場合；蒸溜水を用いて，L A A濃度は10, 25, 50, 75及び100 mg/dl, NaCl濃度は1, 10及び20 g/dl 煮沸時間は3, 5, 7分間として実験したところによれば，(表8) NaCl濃度は高くなる程，残存率は多くなり，L A Aの濃度の低いもの程，NaClの添加によって残存率の増加する比率は多くなる傾向がみられた。

B) そさいの場合；キャベツ，ほうれん草，はくさいなどについて，NaClを用いその濃度はA)と同様に1, 10及び20 g/dl, 煮沸時間7分間として実験したところによれば(表9) LのC量もL+JのC量もNaCl濃度の増加と共に増加する傾向を認めた。

本実験では調理の実際を考えて，NaCl濃度は1, 2, 3及び4 g/dlとして実験した。

## 3) pH の変化

A) L A Aの場合；前記2)のA)の実験によれば，L A A水溶液は何れの濃度に於てもNaClの添加によってpHは低下し，煮沸により僅かに上昇し，結果的には低下した。(表8)

この場合，pHの低下に伴い，残存率は著しく多くなり，特にL A Aの濃度の低い場合にはこの傾向が強く，例えば10 mg/dl L A Aに於ては対照の86%に対し(pH4.0)，10 g/dl NaClの場合には96%(pH3.6)であった。

即ち，L A Aの場合には，NaCl添加に基くpHの低下と残存率の間には重要な関係があると思われた。

この場合には，NaCl添加による溶存O<sub>2</sub>の減少が残存率増大の有力な一因と考えられた。

B) そさいの場合；供試そさい9種を7分間煮沸した際の結果(平均)をみると，pHは生菜の水浸液，6.4，煮汁，6.6，塩水煮(4 g/dl)のもの6.2となつて，結局pH0.2の低下である。別に実験した所によれば(第I編第2章) pH6.5とpH6.0の残存率の差は2.5%程度であるから，そさい塩水煮の際のpHの低下はC残存率の増加の一因ではあろうが，少くとも重要な原因ではなからうと考えられた。

## 4) そさいの水煮と塩水煮

7分間煮沸の際を例にとり，供試9種のそさいの平均についてみると，Lに於ては，乾物中総Cにつき単なる水煮のC残存率14.7%に対して1, 2, 3及び4 g/dl塩水煮のものは，夫々5.4, 8.5, 13.6及び18%増加している。又L+Jをみると水煮の場合に比べて夫々2, 3, 5及び6%増加している。この場合L+Jの増加は2~6%で割合に少いように思われるが，Lでは5.4~18%の増加となっている。

即ち，食用部分であるLの残存率がこの程度増加した。換言すれば，これだけ塩水煮によって損失が防止されたことになるわけで，本研究の目的は一応達せられたわけである。

## 5) 機構の検討

塩水煮によって，そさいのCの損失が或程度防止された機構を一応次の様に大別して検討し

た。

I) 食塩添加による液中溶存 $O_2$ の減少。

II) 食塩添加による pH の低下。

III) 葉の中に共存し、又用水中に存在したCの分解促進物質の作用を NaCl が抑制した。

IV) 葉の中に共存してCの分解を抑制する物質の作用に対して、NaClが(+)、或は(-)に作用した結果(+)の方が多かった。

以上の中で I) については上述(本章3A)したLAAの場合の様なこともあり得るが、そさい塩水煮の際には前述(本章3B)のように重要な原因とは考えられない。

以下II及びIVについて論述する。

III) に属するものは(A)酸化酵素類(B)重金属塩類などである。

A) 酸化酵素類；アスコルビン酸酸化酵素は、そさい水煮の際には、その酵素作用は極めて微弱であり、又これに対する NaCl の影響も殆んどなかったものと思われた。その他の酸化酵素の作用は NaCl によって却って促進された。

B) 重金属塩類(特に Cu, Fe)；これ等によりCは分解され、特に Cu による分解は著しかった。又、供試そさいの水浸液及び煮汁などの平均 pH 6.4 に於ては、更に分解が著しかったが、NaCl の添加によって、よくこれが抑制され、NaCl の濃度は高い程、Cu, Fe の作用をよく抑制し、Cu (600  $\gamma$ /dl) は NaCl 10 g/dl で、Fe (600  $\gamma$ /dl) は NaCl 1 g/dl で既に完全にそのC分解促進作用が抑制された。

又、この場合、LAAの濃度は低い程、Cu, Fe イオンによる分解が著しく、又 NaCl によって抑制されることも強かった。

以上のことから、そさい水煮の際に NaCl がCの分解を抑制した理由の主なものの一つとして、これを挙げる事ができると考えられた。

IV) に関連のある物質は極めて多く、又未知の物質もあり得る。したがって、これ等物質のCに対する保護作用及び NaCl の影響を検討することは、極めて広汎な研究になるので、本編では、主として含硫物質とB群ビタミン中の B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub> 及びニコチン酸(NA)などについて検討した。

A) 含硫物質；供試各そさいの水蒸気蒸溜物は、何れも多少の揮発性硫化物を含み、程度の差はあるが、何れもCの損失防止の効を有し、且これ等に NaCl を加えると、一般にその効果を増大した。

B) ビタミン B<sub>1</sub> 単用の場合；Cの分解を抑制する効果があった。これは恐らく、B<sub>1</sub>成分中の S, 特に SH に関係があると思われた。

C) B<sub>6</sub> 単用の場合；Cの分解抑制作用があった。B<sub>6</sub>の $\alpha$ 位のHが役立ったとは思われなかった。

D) B<sub>2</sub> 単用の場合；Cの分解を促進した。B<sub>2</sub>によるCの脱水素反応の可能性はあるが、詳

細は不明である。

E) NA単用の場合；NAはCの分解を促進した。NAによるCの脱水素反応の可能性が考察された。

F) B<sub>1</sub>と併用の場合；B<sub>6</sub>はB<sub>1</sub>によってそのC分解抑制作用が増強され、B<sub>2</sub>、NAはそのC分解促進作用が抑制された。

G) 各ビタミンにB<sub>1</sub>を加え、更に夫々にNaClを加えた場合；B<sub>6</sub>の際にはC：B<sub>1</sub>が1：1以下の時にはNaClの多い程、B<sub>6</sub>の効果が増加された。そさい水煮の際には、C：B<sub>1</sub>は1：1以下であるからB<sub>6</sub>+B<sub>1</sub>+NaClはCの分解防止に有効と考えられた。又B<sub>2</sub>+B<sub>1</sub>+NaClの場合は煮沸時間が短く(10分間以内)B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>及びNaClの量が少い時はB<sub>2</sub>+NaClのCの分解作用を多少抑制すると思われた。

そさい水煮の際には、B<sub>1</sub>がB<sub>2</sub>+NaClの有害作用をいく分緩和し、僅かでも有効の方に近づけたと考えられた。NAの場合は、C：B<sub>1</sub>が1：0.01、NaCl 1 g/dl以下の場合は外は、NAによるC分解作用を抑制することができなかったが、そさい水煮の実際に於いてNaCl量が多くなければNA+B<sub>1</sub>+NaClもCの損失防止に有効であったろうと考えられた。

以上の場合にNaClは3g/dl以上ではB<sub>1</sub>の作用を阻害する傾向があるので、B<sub>1</sub>との併用の際にはNaCl 1g/dl程度が望ましいことがわかった。

## 6) 結 論

塩水煮によって、そさいのCの損失が或程度防止された機構を便宜上、一応(I) — (IV)に分けて論じたが、これ等の各項に属する原因が個々に作用する場合も勿論あるが、単独で決定的な原因となり得ることは少く、相互の作用が交錯し合うものと思われる。

例えば、福田<sup>29)</sup>は「蛋白質のC安定能はCu<sup>++</sup>との複合体形成能を主とし……」、下坂<sup>62)</sup>は「Cu<sup>++</sup>のC酸化能はCu<sup>++</sup>と複合体を形成するL-Histidine, GSH, EDTAなどで阻害される。」と述べ、何れもCu<sup>++</sup>と蛋白質或はL-Histidineその他との複合体の形成を説いている。

仮りに、これを是認すれば複合体は当然分子が大きいから、溶存O<sub>2</sub>の減少にも役立つ結果になる。

又、福田<sup>29)</sup>は「蔗糖もCの酸化を保護する作用があるが、NaClを加えると2倍の効果を現わす」と述べている。又著者の実験によっても、前記の様にB<sub>1</sub>はB<sub>6</sub>のC分解抑制作用を増強し、B<sub>2</sub>、NAなどのC酸化促進作用を抑制し、又NaClはその濃度によって、これ等各ビタミンに対する作用を異にし、その濃度が3 g/dl以下ならば大体に於てCの分解抑制に有効に作用している。

要するに、単独な場合としてはCu、Fe等の比較的強いC分解作用に対するNaClの強力な抑制作用が一応挙げられるが、前述のように(I) — (IV)に属する各作用が相互に(+)或は(-)に交錯して作用し合って、その全体の共働作用の総合した結果として、「Cの分解

防止に有効」という結果になったものと考えられる。

## 第7章 要 旨

1) そさいを水煮する際には、大部分のビタミンC (C) が煮汁 (J) に移行し、煮葉 (L) との合計 (L + J) の総Cについての残存率 (R) を供試蔬菜 (そさい) 7 分間煮沸の際の平均値でみると L は 19.5, J は 55.8, L + J は 75.3 となっている。調理の際には、煮汁は殆んど捨てるから、食用部である L 中の C だけが残る結果になる。日本全国での C としての損失は年間を通じて、概算 316 t となる。この損失を防止することは、わが国 C 資源節約の意味で極めて重要なことである。

2) 著者は家庭でもできるような簡単な方法で少しでも C の損失を防止することができれば、前述のようにわが国に於ける C 資源の損失防止の観点から非常に有益であろうと思って、この研究に着手し (昭和 27 年第 1 報発表) 食塩を 2 ~ 3 g/dl 塩水になるように加えればほぼこの目的を達することができることを知り、更にその機構について検討した。

3) L A A および蔬菜について煮沸時間、用水、蔬菜の生葉と用水量の比、食塩濃度などに関し、詳細に実験条件を検討した結果本実験では機構の検討以外の場合は調理の実際を考慮して煮沸時間 3, 5, 7 分間、用水は水道水、蔬菜と用水量の比 5 g : 100 ml, 食塩濃度 1, 2, 3, 4 g/dl として実験をすすめた。

4) 実験そさい 9 種の 7 分間煮沸に於ける平均残存率は総 C として L 19.5%, 乾物中では 14.7%, J は 55.8%, L + J は 75.3%, 即ち大部分の C が煮汁中に移行した。

5) 食塩を加えて水煮 (7 分間) したそさいの総 C の平均残存率 (%) は、次の通りであった。

食塩濃度 (g/dl)	0	1	2	3	4
煮 葉 (L)	19.5	26.6	30.7	37.5	43.3
煮 汁 (J)	55.8	50.7	47.9	42.8	38.4
L + J	75.3	77.3	78.6	80.3	81.7

6) 5) の場合を乾物中の総 C についてみると、水煮 14.7%, 1 - 4 g/dl 塩水煮の場合はそれぞれ 20.1, 23.2, 28.3 および 32.7% であって、水煮の場合に比べると、それぞれ 5.4, 8.5, 13.6 および 18% 増加していた。

7) 塩水煮した L と単なる水煮のそれとを各温度 (2, 12, 40°C) で、各時間 (1 ~ 55 時間) 放置した場合を検討した結果、塩水煮したものが、各温度、各時間に於て損失が少かった。

8) 未精製食塩中の NaCl 以外の主な成分の中で、KCl, MgCl<sub>2</sub> などは、何れも単用で C の損失防止の効があったが、NaCl との併用により、更にその効果が増強された。又 MgSO<sub>4</sub>,

CaSO<sub>4</sub>などは単用の際には却ってCの分解を促進したが、NaClとの併用により、これが多少抑制された。CaCl<sub>2</sub>は単用すれば殆んど影響がなかったが、NaClとの併用により、Cの分解防止に僅かに有効になった。

9) キャベツから調製したアスコルビン酸酸化酵素の活性は、pH 5.6, 30°C に於て最も強かった。供試そさいの水浸液の平均 pH である6.4及び特別なそさいのそれである6.8では、2分間作用させた場合、何れの温度(20°, 30°, 40° および 60°C) に於ても、又 pH 4.4, 60°C 及び pH 5.6, 20°C 並びに 30°C に於ても、NaCl 添加の影響を全く認めなかった。また 70°C 2分間、90°C 1分間で何れの pH (4.4, 5.6, 6.4, 6.8) に於ても酵素作用及び NaCl 添加の影響を認めなかった。

10) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> によるCの酸化は NaCl によって促進され、その促進作用は pH 3.6~6.0, 温度は 20°~30°C に於て NaCl の濃度の高い程強かった。

11) 馬鈴薯浸出液によるCの酸化は NaCl によって促進され、その濃度は 4 g/dl, 温度は 30°C に於て最も強かった。

12) 馬鈴薯浸出液から調製した過酸化酵素液によるCの酸化は NaCl によって促進され、pH 4.0~6.0 に於て強く、pH 3.6 および 7.0 では弱かった。また 20°~40°C では温度の上昇と共にその作用は強くなる傾向を示した。

13) 馬鈴薯から調製したチロシナーゼによるCの酸化は NaCl によって促進され、30°C (実験温度 20°, 30°, 40°C) NaCl 濃度 3~5 g/dl でその作用が最も強かった。また 10 g/dl 以上の NaCl を加えた場合はCの酸化は抑制された。

14) Cu, Fe, 何れのイオンも煮沸時間の長い程、又それ等の濃度の高い程、Cの酸化促進作用が強かった。また Cu と Fe とを比べると、Cu の方が著しくその作用が強かった。pH 6.4 にした場合には、pH 4.0 (バッファーなし) に比べて Cu, Fe 共に更にその作用が強かったが、NaCl はその濃度の高い程 Cu, Fe の作用をよく抑制し、Cu (600 γ/dl) は NaCl 10 g/dl で、Fe (600 γ/dl) は、NaCl 1 g/dl ですでに完全にそれ等のC分解促進作用が抑制された。

15) そさいの水蒸気蒸溜物は何れも多少の揮発性硫化物を含み、程度の差はあるが、何れもCの損失防止の効を有し、且、これ等に NaCl を加えると、概してその効果を増加した。

16) ビタミン B<sub>1</sub> (B<sub>1</sub>) および B<sub>6</sub> (B<sub>6</sub>) は何れも単用によって、Cの酸化を抑制し、ビタミン B<sub>2</sub> (B<sub>2</sub>), ニコチン酸 (NA) は単用で却ってCの分解を促進し、また B<sub>1</sub> との併用によって B<sub>6</sub> はその作用を増強され、B<sub>2</sub>, NA は何れもその促進作用を抑制され、更に NaCl の添加によって B<sub>6</sub> は NaCl 量の多い程、B<sub>2</sub>, NA はその量の少い程、Cの分解防止に有効であった。B<sub>1</sub> は NaCl の濃度が 3 g/dl 以上になると、そのC分解抑制作用が阻害されるようであった。

17) 酸化型ビタミンC (DAA) の煮沸の際の分解は pH が同じなら DAA の濃度には殆んど無関係、pH 1.0~3.2 では煮沸時間に反比例して残存率が低下した。pH 6.4~8.2 では、10分

間で完全に分解された。なおこれに NaCl, その他, 従来 L A A の分解保護に有効とされたチオ尿素, 卵白溶液, ビタミン B<sub>1</sub> 及び B<sub>6</sub>, 蔗糖, システイン, ZnCl<sub>2</sub> などを添加した結果, pH 1.0 ~ 3.2 に於て NaCl, チオ尿素, ビタミン B<sub>1</sub> などが 5 ~ 7 % 程度の防止効果を示した外は無効, 或は却って D A A の分解を促進した。また供試各そさいの水浸液, 煮汁などの平均 pH である 6.4 に於ては, 前記物質中, 分解防止の効果のあるものは全くなかった。従って, そさい水煮の際 NaCl は D A A の分解を抑制しないものと推定した。

18) そさい水煮の際に NaCl が C の損失を或る程度防止した機構としては, 一応「(i) 食塩添加による液中溶存 O<sub>2</sub> の減少。(ii) 食塩添加による pH の減少。(iii) 葉の中に共存し, また用水中に存在した C の分解促進物質の作用を NaCl が抑制した。(iv) 葉の中に共存して, C の分解を抑制する物質の作用に対して, NaCl が (+), 或は (-) に作用した結果, (+) の方が多かった。」の 4 項目に分けて検討した。これ等の各項に属する原因が個々に作用する場合もあるが, 単独で決定的な原因となり得ることは少く, 相互の作用が交錯し合うものと思われる。

単独な場合としては, Cu, Fe などの比較的強い C 分解作用に対する NaCl の強力な抑制作用があるが, 寧ろ各要因の共働作用によると考える方が妥当である事を推論した。

## 文 献

1. 厚生省公衆衛生局栄養課編：国民栄養の現状，第一出版社，東京（昭和35年）p.159
2. 科学技術庁資源調査会：日本の食糧，第一出版社，東京（昭和37年）p. 5
3. 杉山直儀：蔬菜のビタミン，産業図書K.K.，東京（昭和23年）p.79
4. 菅原友太：農園芸作物のビタミンCに関する研究，養賢堂，東京（昭和32年）p.59
5. Givens, M. H., McClugage, H.B. : J. Biol. Chem. **37**, 253 (1919) ; **42**, 491 (1920)
6. Sherman, H.C., La Mei, V.K., Campbell, H.L. : Proc. Natl. Acad. Sci. **7**, 279 (1921)
7. Delf, E.M. : Biochem. J. **12**, 416, 448, (1918) ; **14**, 211 (1920) ; **18**, 674 (1924)
8. Fellers, C.R., and Stepat, W. : Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **33**, 627, 1937 (1936)
9. Fenton, F. and Tressler, D.K. : Food Res. **3**, 409, 416 (1938)
10. 三浦政太郎：理研彙報 **8**, 506 (1929)
11. 中川一郎, 大口ちか子：医学生物 **5**, 421 (1944)
12. 入江俊栄：阪生研報 **17**, (2) 1, (1946)
13. 小田静枝：北方医学 **1**, 42 (1947)
14. 郷千枝子：阪生研報 **18**, 44 (1950)
15. 柴田義衛：栄養食糧 **4**, 195 (1952)
16. 新井養老, 酒井椒, 嗟峨一郎：東京都衛, 研年報 (6) 79 (1954)

17. 石川京子, 斉藤千代子, 田村和子: 食 **2** (3) 10 (1954)
18. 後藤たへ, 有井昌子: 栄養食糧 **7**, 208 (1955) ; **8**, 219 (1956) ; *Tohoku J. Agr. Res.* **6**, 387 (1955)
19. 西郷光孝, 矢野淑子, 中川葵: 食 **4** (4) 41 (1956)
20. 郷千枝子: 食 **3** (3) 1 (1955)
21. 田坂重元, 小林節子: 栄養食糧 **9**, 194 (1956)
22. 松沢九二雄, 森本喜代, 村川治子: 栄養学誌 **14**, 123 (1956) ; **16**, 31 (1958)
23. 森本喜代, 萩野和子, 松室秀夫: 栄研報告 昭32, 60, 61 (1957)
24. 森本喜代, 松室秀夫, 清水正子, 松本幸恵: 栄研報告 昭33, 86 (1958)
25. 斉藤好枝: 栄養食糧 **10**, 209 (1958)
26. 津田はるみ, 門倉芳枝, 道喜美代: 栄養食糧 **4**, 90 (1952)
27. 宮川久邇子, 奥村喜子, 村田希久: 栄養食糧 **12**, 261 (1959)
28. 直栄城卯子, 山田克恵: 家政研究 **7**, 61 (1960)
29. 福田照夫: 山口医学 **9**, 1236, 1246, 1251, 1257, 1262, 1270 (1960)
30. 中野和子: 栄養食糧 **9**, 313 (1957)
31. 長谷川千鶴: 家政学誌 **1**, 6 (1951)
32. 近末貢: 家政研究 **3**, 110 (1956)
33. 児玉二郎, 野田実: 日衛化誌 **12**, 249 (1940)
34. 児玉二郎, 中川豊: 日衛化誌 **13**, 282 (1941)
35. Joan Gordon, Isabel Noble: *J. Amer. Dietetic Ass.* **35**, 578 (1959)
36. M. C. Malakar and S. N. Banerjee: *Food Res.* **24**, 749 (1959)
37. Anne M. Kylen, Virginia R. Charles, Barbrah: *J. Am. Dietetic Ass.* **39**, 321 (1961)
38. 森本喜代: 栄養学雑誌 **20**, (1) 46 (1962)
39. Hans von Euler, 野村男次, 足立進, 山藤一雄: レダクトン化学の基礎とビタミンCの生化学的成果, 内田老鶴圃, 東京 (昭和35年) p.191, 222, 223
40. 神谷真太郎, 中林敏郎: ビタミン **13**, 246, 250, 384, 387 (1957)
41. S. Kamiya, H. Yamamoto, u. T. Nakabayashi: *J. Vitaminology* **13**, 499 (1957) ; **14**, 533 (1958) ; **16**, 12 (1959)
42. H. von Euler, u. H. Hasselquist: *Arkivkemi* **5**, 49 (1953)
43. 野村男次, 上羽場督立: 醸酵工学 **36**, 290 (1958)
44. 神谷真太郎: 農化 **33**, 398, 402 (1959)
45. 篠原亀之輔: 武田年報 **3**, 230 (1938)
46. 藤村吉之助: ビタミン研究 (6), 103 (1943)
47. 野村男次: 化学領域 **12**, 432 (1958)
48. 篠原亀之輔: 日化 **61**, 733, 803, 871 (1940)
49. 篠原亀之輔, 稲葉安養子: 日化, **61**, 881 (1940) ; **62**, 123 (1941) ; 武田年報 **6**, 86 (1942)
50. 細井敬三: 農化 **26**, 605 (1952)

51. 富村太郎：生化学 **24**, 29, 33, 112 (1952)
52. C. A. Bunton, H. Dahn and Lotte Loewe : *Nature*, **183**, 163 (1959)
53. Robert R. Grimstead : *J. Am. Ch. Soc.* **82**, 3464 (1960)
54. Flesch, C. : *Internat. Zeitsch. Vitaminforsch.* **31**, 10 (1960)
55. V. S. Butt and Mary Hallaway : *Arch. Biochem. and Biophysics* **52**, 24 (1961)
56. R. Zito and D. Kertesz : *Bioch. et Bioph. ACTA* **53**, 197 (1961)
57. 木村進, 柴田富雄：農産技誌 **1**, 95 (1954)
58. 加藤好夫, 松浦衛：岐阜薬大紀 (6) 59, 62 (1956)
59. 加藤好夫, 松浦衛, 山田舖義：岐阜薬大紀 (8) 37 (1958)
60. 久志本常孝, 石浦敬夫, 江口茂, 檜垣豪：慈恵医誌 **72**, 2267 (1957)
61. 今井寛, 酒井宏美, 藤谷健, 大西隆三：農化 **31**, 161, 165 (1957)
62. 下坂国雄：阪大医誌 **9**, 37 (1957)
63. 徳田睦：大阪女子学園短大紀 **2**, 25 (1958)
64. 稲垣長典, 久富歌子, 福場博保：家政学誌 **10**, 8 (1959)
65. 石丸国雄：食品工業 **1** (8) 22 (1958)
66. 伊藤信夫：農化 **14**, 140 (1938)
67. 内藤敬, 石丸国雄：理研彙報 **17**, 797 (1938) ; **18**, 1048 (1939) ; **19**, 996, 1290 (1940) ; **20**, 225 (1941)
68. 満田久輝：化研報告 **9**, 75 (1939) ; 農化 **14**, 1485 (1938)
69. 稲垣長典, 福場博保：お茶の水大自然科学報 **4**, 235 (1953)
70. 稲垣長典, 福場博保, 松下アヤ子：お茶の水大自然科学報 **5**, 92 (1954)
71. 稲垣長典, 福場博保, 榎本利子：栄養食糧 **6**, 222, 268 (1954)
72. C. Inagaki, H. Fukuba, A. Matsushita : お茶の水大自然科学報 **5**, 313 (1955)
73. C. Inagaki, H. Fukuba, A. Matsushita : お茶の水大自然科学報 **5**, 323 (1955)
74. 門倉芳枝, 寺田和子, 道喜美代：日本女子大紀 **5**, 6 (1958)
75. Hans von Euler, 野村男次, 足立進, 山藤一雄：レダクトン化学の基礎とビタミンCの生化学的成果, 内田老鶴圃, 東京 (昭和35年) p.191, 223, 225, 237
76. 曲田中：慶応医学 **17**, 1273 (1937)
77. 中村進 逸見敬一：農化 **19**, 603 (1943)
78. 二国二郎, 辰己ちえ：農化 **20**, 616 (1944)
79. 住木諭介, 林広：農化 **23**, 1 (1949)
80. 稲垣長典：農化 **19**, 163, 451 (1943) ; **20**, 363 (1944) ; **22**, 22 (1948)
81. 江口茂：慈恵医誌 **72**, 2227, 2241 (1957)
82. 白石信尚, 赤尾昭, 白石慶子：日新医学 **46**, 105 (1959)
83. 小川政禧, 小川安子：栄養食糧 **13**, 90 (1960)
84. 稲垣長典, 畑井朝子, 福場博保：ビタミン **23**, 173 (1961)
85. 高橋栄治, 伊藤信夫, 山西貞：農化 **20**, 495 (1944)

86. 遠藤博：成医会誌 **58**, 1051, 1583 (1939) ; **59**, 480 (1940) ; **60**, 1074 (1941)
87. 入江英明, 西村義夫：大阪医大誌 **7**, 427 (1940)
88. 児玉二郎, 中川豊：日衛化誌 **13**, 275 (1941)
89. 鈴木一郎：成医会誌 **60**, 1203, 1224 (1941)
90. 大岡増二郎, 須山進：日衛化誌 **15**, 93 (1945)
91. 住木諭介, 山中茂, 岡啓次郎, 武石淳：農化 **26**, 89 (1952)
92. 住木諭介, 山本勘二, 佐竹憲二：農化 **25**, 178 (1951)
93. 住木諭介, 光永新二：農化 **25**, 198 (1951)
94. 永山武美：化学の領域 **4**, 517 (1950)
95. 広部りう：栄養食糧 **9**, 191, 246, 250 (1956)
96. 片山ツギ子, 湯浅正子, 富江ハス子：家政研究 **4**, 68 (1957)
97. 宮本貞一, 梶貫田善子, 三島和子：共立薬大年報 (4), 7 (1958)
98. 山本隆一, 藤沢正計：塩野研年報 (8), 147 (1958)
99. McGregor Hard : Science **114**, 296 (1951)
100. Niadas, E., Robert, L. : Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 2 (1958)
101. M. V. L. Rao, L. V. I. Sastry, M. Srinivasan and V. Subrahmanyam : J. Sci. Food and Agr. **10**, 436 (1959)
102. Krishnamurthy, P. V. : J. Indian Chem. Soc. **18** (4) 201 (1941)
103. Haitink, A. W. : Acta Brevia Neerland Physiol. Pharmacol., Microbiol. **13**, 11 (1943)
104. Sabalitschka, T. : Ernährung **8** (4) 93 (1943)
105. Bach, E. : Z. Vitaminforsch. **15**, 297 (1945)
106. 細井敬三：農化 **20**, 9 (1944)
107. Somogyi, J. C. : Helv. Physiol. et Pharmacol. Acta **3**, 15 (1945)
108. 藤村吉之助：農化 **18**, 106, 209 (1942)
109. 藤村吉之助：農化 **18**, 325, 419 (1942)
110. 藤村吉之助：農化 **19**, 783, 823 (1943)
111. Barac, G. : Compt. rend. Soc. Biol. **145**, 1900 (1951)
112. 森本喜代：栄養学誌, **20** (1) 16~46 (1962)
113. 稻垣長典：天然物のビタミンC, 産業図書K.K., 東京(昭和23年) pp.11~12
114. ビタミン集談会編：ビタミン標準定量法, 大雅堂, 京都(昭和23年) pp.80~87
115. 永原太郎：食糧分析, 雄山閣, 東京(昭和24年) p.73
116. 藤井暢三：生化学実験法(定量篇), 南山堂, 東京(昭和22年) p.187
117. 田所哲太郎, 高杉直幹, 伊藤慶蔵：日化 **59**, 1168 (1938)
118. 田所哲太郎, 高杉直幹：日化 **60**, 61, 188, 325, 437 (1939)
119. 田所哲太郎：日化 **60**, 565 (1939)
120. 田所哲太郎, 高杉直幹：日化 **60**, 845, 929, 1112, 1255 (1939)
121. 田所哲太郎, 齊藤恒行, 高杉直幹：日化 **61**, 234 (1940)

122. 田所哲太郎, 高杉直幹: 日化 **61**, 356, 495, 703 (1940)
123. 田所, 高杉, 斉藤: 日化 **62**, 119 (1941)
124. 田所, 斉藤: 日化 **62**, 271 (1941)
125. 田所: 日化 **62**, 419 (1941)
126. 田所, 高杉: 日化 **62**, 757 (1941)
127. 田所, 高杉, 斉藤: 日化 **62**, 852 (1941)
128. 田所, 高杉: 日化 **62**, 1018 (1941)
129. 田所: 日化 **62**, 1251 (1941)
130. 田所, 斉藤: 日化 **63**, 260 (1942)
131. Tsutomu Ebihara: *J. Biochem.* **28**, 415 (1938); **29**, 199, 217 (1939); **32**, 257, 265 (1940)
132. 高杉直幹, 山崎勇夫, 小西和彦, 高橋宏: 酸化シンポ (8) 23 (1953)
133. C. L. McCombs: *Food Res.* **22**, 448 (1957)
134. 門倉芳枝, 道喜美代: 食 **8** (10), 12 (1960)
135. K. Tokuyama and C. R. Dawson: *Arch. Bioch. and Bioph.* **56**, 427 (1962)
136. Stark, George R. and Charles R. Dawson: *J. Bioch. Microbiol. Tech. & Engineering* **3**, 712 (1961)
137. F. G. Hopkins and E. J. Morgan: *Biochem. J.* **30**, 1446 (1936)
138. 藤井暢三: 生化学実験法 (定性篇) 南山堂, 東京 (昭和22年) pp.100—107
139. F. Okolov: *Biokhimiya* **16**, 108 (1951)
140. Gilberte Legrand and Casimir Bogdanski: *Compt. rend.* **230**, 2039 (1950)
141. 藤井暢三: 生化学実験法 (定性篇) 南山堂, 東京 (昭和22年) p.100
142. F. Kubowitz: *Biochem. Z.* **292**, 225 (1937); **299**, 37 (1938)
143. 稲垣長典: 天然物のビタミンC, 産業図書K.K., 東京 (昭和23年) pp.4—10
144. 岩田久敬: 総合食品化学 (下巻), 養賢堂, 東京 (昭和24年) pp.311—320
145. Bach, E. Z.: *Vitaminforsch.* **15**, 297 (1945)
146. E. M. Crook: *Biochem. J.* **35**, 226 (1941)
147. Reder, R.: *Science* **103**, 201 (1946)
148. B. J. Branthoover, M. M. Hard: *Science* **114**, 2960 (1951)
149. W. Schuphan: *Forschungs dienst* **4**, 127 (1937)
150. 谷口喬: 日新治療 (220), 41 (1936)
151. 中村文平: 治療処方 **18**, 134 (1937)
152. 西沢義人: アレルギー **4**, 193 (1918)
153. 西沢義人, 平尾重男, 前田義夫: 大阪医誌 **38**, 1691 (1936)
154. 高本和男: 糧友 **15**, 43 (1940)
155. 島藺順雄: 日薬剤師誌 **7**, 2 (1955)
156. 藤村吉之助: 農化 **14**, 1016 (1938); **16**, 479, 649 (1940); **17**, 1085 (1941); **18**, 108, 209, 325, 419 (1942); **19**, 783, 823 (1943); 化研報告 **12**, 137 (1941)

157. 藤村吉之助：食科研報 (1) 35, 47, 51, 55 (1949) ; (2) 1, 4 (1950)
158. 森文雄：大阪医誌 39, 830 (1940)
159. 稻垣長典：天然物のビタミンC, 産業図書K.K., 東京(昭和23年) p.49
160. ビタミン集談会編：ビタミン標準定量法, 大雅堂, 京都(昭和23年) p.45
161. 国民食糧及栄養対策審議会：日本食品標準成分表, 第一出版K.K., 東京(昭和27年) p.50
162. 渡辺厚, 多田美都子, 丸井多恵子：ビタミン 2, 7 (1948)
163. 山内逸郎：ビタミン 1, 199 (1948) ; 7, 251, 257, 261, 269, 274 (1954)
164. E. B. Brown, A. F. Bina, J. M. Thomas : J. Biol. Chem. 158, 455 (1945)
165. 小川俊太郎, 塚本秀子：ビタミン 3, 265 (1951)
166. ビタミン集談会編：ビタミン標準定量法, 大雅堂, 京都(昭和23年) p.51
167. 桜井芳人：栄養化学, 朝倉書店, 東京(昭和17年) p.334
168. 小川俊太郎：薬学雑誌 73, 308 (1953)
169. R. W. Herbert : J. Chem. Soc. (1933) 1270
170. L. P. Guild : Science 197, 226 (1948)
171. J. R. Penney, S. S. Zilva : Bioch. J. 37, 403 (1943)
172. J. Kenyon, N. Munro : J. Chem. Soc. (1948) 158
173. 照内淳也, 島田よね子, 中村恵美子：ビタミン 7, 508 (1954)
174. Pijanowski, E. : Bull. Acad. Polon. Sci. I (2) 73 (1953) ; Anal. Abstr. 1, 2830 (1954)
175. 一瀬義文：長崎大学学芸学部自然科学研究報告 2, 37 (1952)
176. 一瀬義文：長崎大学学芸学部自然科学研究報告 3, 1 (1953)
177. 一瀬義文：長崎大学学芸学部自然科学研究報告 3, 13 (1953)
178. 一瀬義文, 馬場輝子：長崎大学学芸学部自然科学研究報告 5, 17 (1956)
179. 一瀬義文：長崎大学学芸学部自然科学研究報告 3, 19 (1953)
180. 一瀬義文：長崎大学学芸学部自然科学研究報告 3, 26 (1953)
181. 一瀬義文：栄養と食糧 6, 218 (1954)
182. 一瀬義文：栄養と食糧 6, 265 (1954)
183. 一瀬義文：栄養と食糧 7, 76 (1954)
184. 一瀬義文：栄養と食糧 7, 221 (1955)
185. 一瀬義文：栄養と食糧 7, 259 (1955)
186. 一瀬義文, 馬場輝子：長崎大学学芸学部自然科学研究報告 7, 37 (1958)
187. 一瀬義文, 馬場輝子：長崎大学学芸学部自然科学研究報告 7, 43 (1958)
188. 一瀬義文, 馬場輝子：栄養と食糧 11, 75 (1958)
189. 一瀬義文：長崎大学学芸学部自然科学研究報告 14, 55 (1963)

### Summary

In our country, vegetables are vital sources from which vitamin C is supplied, but since vitamin C is easily affected by heating or oxidation in cooking, the loss of vitamin C in the vegetables is not so little. Therefore, it is very important to prevent the loss of vitamin C from the view-point of the national nutrition and of the security of vitamin C materials in our country.

The author undertook this study with the view of preventing the loss of vitamin C above mentioned by as simple method as possible, and could nearly attain this object by using 2—3 g/dl common salt when boiled. And further, the author studied in detail the mechanism of the preventive action of sodium chloride against destruction of vitamin C, and cleared the relation between the inactivation and the decomposition of vitamin C and B groups, oxidase and the other principal constituents than sodium chloride contained in crude salt. It may be summarized as follows:

(1) The average ratios of the residual total vitamin C content (%) (the ratio of the total vitamin C content of the cooked vegetable leaves to that of the raw vegetable leaves) (in dry matter) of nine sorts of vegetables when boiled with salt (1, 2, 3 and 4 g/dl respectively) for seven minute, were 5.4, 8.5, 13.6 and 18% higher respectively than the control (boiled without salt).

So, the loss of vitamin C in the cooked (boiled) vegetable leaves being edible parts was restrained to some degree.

(2) The loss of vitamin C was prevented by the single application of potassium chloride and magnesium chloride, and was more effectively prevented by the mixture of sodium chloride and each of them. The destruction of vitamin C was promoted by the single application of magnesium sulfate and calcium sulfate, but was more or less prevented by the mixture of sodium chloride and each of them. Calcium chloride could not prevent the decomposition of vitamin C, but the mixture of sodium chloride and calcium chloride somewhat restrained the loss of vitamin C.

(3) The activity of ascorbinase prepared from cabbages was most remarkable at pH 5.6, and at 30°C. The effect of sodium chloride on the action of ascorbinase (for two minute) at pH 6.4 (average pH of vegetables studied) could not be seen at each temperature (20, 30, 40 and 60°C).

(4) Vitamin B<sub>1</sub> and B<sub>6</sub> respectively prevented the oxidation of the vitamin C but vitamin B<sub>2</sub> and niacin respectively accelerated the oxidation of the vitamin C. The preventive action of B<sub>6</sub> was promoted and the accelerative actions of B<sub>2</sub> and niacin were respectively restrained when they were used with B<sub>1</sub>. Vitamin B<sub>6</sub> and B<sub>2</sub> and niacin respectively prevented the loss of vitamin C more effectively when they were used with B<sub>1</sub> and sodium chloride.

(5) Studies on the following points were conducted in order to find the reason for the prevention of the loss of vitamin C by adding sodium chloride in the cooking of vegetable.

(i) The decrease of soluble oxygen in the solution by adding sodium chloride.

(ii) The decrease of pH by adding sodium chloride.

(iii) Sodium chloride prevented the action of substances which existed in the vegetables or in the water used and accelerated the decomposition of vitamin C.

(iv) Sodium chloride worked positively or negatively on the action of substances which existed in the vegetables and prevented the loss of vitamin C, and the result was positive after all.

Every factor in each point above mentioned is capable of being the cause, but one factor only is rarely capable of being the decisive cause.

The combination of every factor is considered to be main cause.

Copper and iron respectively accelerated the decomposition of vitamin C remarkably, and sodium chloride also effectively prevented the promoting action of copper and iron, but it seems to be proper to consider that the decisive cause is the conjugation of all factors rather than one factor only.