

ほうれん草の萎凋による成分の変化

古 米 幸 子*

緒 言

ほうれん草 (*Spinacia Oleracea* L.) は、良質の蛋白質を含み、各種ビタミンに富み、ことにビタミン A および C を豊富に含有し、鉄、銅、および燐などの各種無機物を含み、その粗繊維は比較的消化が容易であり、また煎汁エキス中には胃および脾臓の消化分泌を促し、或いは腸の運動を刺激する物質の存在することが報告されており、栄養的にすぐれた野菜である。しかも香気と甘味を有し美味であるうえに、四季を通じて入手できるから、調理上の利用がきわめて広く、補助食品として注目されている¹⁾。したがって、ほうれん草の成分についての研究は、これまでかなり多くおこなわれてきたのであるが、萎凋によるその成分の変化についての研究は、いまだ寡聞にしてこれを知らない。しかし我々の家庭では食品管理がゆきとどかないために、ともすると蔬菜をしなびさせることがしばしばあるので、萎凋によつてその成分が如何に変化するか、ということをも明にすることは興味のある問題である。そこで私は、ほうれん草の萎凋による成分の変化を研究した。

まず成分を一般分析し、ついでその成分中ビタミン C、アミノ酸、糖類、および有機酸について、萎凋による消長を研究した。

すなわち、ビタミン C については、室温放置、冷蔵庫貯蔵、ふ卵器保存という異なる三つの条件のもとに、萎凋にともなうビタミン C の変化を定量し、いずれの条件のもとにおいても萎凋48時間内に著しくビタミン C 量が失われるがゆえに、新鮮なうちに調理するのが経済的であること、しかし室温またはそれ以下の温度のもとで萎凋させる場合に、その重量単位当りのビタ

ミン C 量は著しい安定性を示し、室温放置で17日まで、冷蔵庫貯蔵で11日まで、同一重量の新鮮なほうれん草中のビタミン C 量とほとんど変わらないことを見出した。

つぎにアミノ酸、糖類、有機酸についてそれぞれ室温萎凋0日(新鮮時)、7日、12日の三時点で変化を定性分析し、アミノ酸は萎凋による変化を定性的にみとめず、糖類は萎凋7日以後はすべて消失し、また有機酸はその種類により持続性を異にし、総じてアミノ酸が有機酸および糖類にくらべて大なる持続性をもつことを推定した。

実 験

(1) 試料について

実験に使用した試料は、京都市松ヶ崎産で、1956年5月上旬より11月下旬にかけて採取した草丈7吋~15吋までの西洋種ほうれん草の可食部である。ただしビタミン C 量は、葉片に最も多く含まれ、葉柄がこれにつぎ、葉根が最も少いことがこれまでの研究で報告されているので、試料の均一性と反応の明確を期するためにビタミン C の定量に関するかぎり葉片のみを用いた。

(2) 化学成分分析

通風およびデシケーターにより試料を乾燥して粉碎し、水分を加熱乾燥法⁵⁾、灰分を灰化法⁵⁾、粗脂肪をエーテル抽出法⁵⁾、粗蛋白を Kjeldahl 氏法⁵⁾、粗繊維を米国公定繊維定量法⁶⁾、可溶性無窒素物を常法、還元糖を Bertrand 氏法によりそれぞれ定量して第1表の結果を得た。

第1表 一般成分分析(%)

水分	灰分	粗脂肪	粗蛋白	粗繊維	可溶性無窒素物	還元糖
5.00	20.10	3.26	28.12	10.26	33.26	10.96

* 昭和31年度本学卒業生(平教授指導)

(3) 萎凋によるビタミンC量の変化の定量^{7)8) 12)}

萎凋によるビタミンC量の変化を冷蔵庫貯蔵(平均温度 3.5°C, 平均湿度84%), 室温放置(平均温度 7.2°C, 平均湿度 68%), ふ卵器保存(温度 30°C, 平均

湿度 31%), という三つの異なる萎凋条件のもとに, インドフェノール法により, 還元型ビタミンC量の変化を測定して, 第2表の結果を得た。

第2表 萎凋による試料中のビタミンC量の変化(単位=mg%)

萎凋条件 \ 萎凋期間(日数)	0	1	2	3	4	5	7	9	11	14	17
冷蔵庫貯蔵	136.45	119.50	97.99	94.99	91.25	85.23	76.70	68.01	66.18	55.26	37.67
室温放置		106.12	89.08	81.66	79.05	75.21	66.92	63.16	57.36	49.11	32.64
ふ卵器保存		73.04	32.66	24.55	20.48	16.73	6.52	0	—	—	—

さらに萎凋による試料の重量変化と, ビタミンC量の変動との関係を見るため, 試料の重量単位当りのビ

タミンC量を, 萎凋の各時点につき算出して, 第3表を得た。

第3表 萎凋した試料の重量単位当りビタミンC量の変動(単位=mg%)

萎凋条件 \ 萎凋期間(日数)	0	1	2	3	4	5	7	9	11	14	17
冷蔵庫貯蔵	136.45	125.80	108.90	105.54	117.70	110.69	114.48	104.63	110.30	92.10	64.90
室温放置		127.90	123.70	123.40	143.70	136.74	140.88	170.70	145.72	158.40	133.20
ふ卵器保存		100.00	92.00	223.20	186.20	167.30	68.63	0	—	—	—

そして第2表および第3表を図示すれば第1図となる。

上に示した諸数値より次の考察を導きうる。

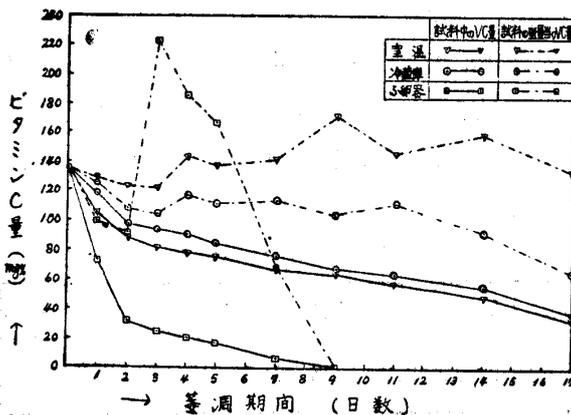
1) 萎凋による試料中のビタミンC量の変化についての考察

(イ) 試料中のビタミンC量を萎凋条件別にみると, 萎凋の全期間を通じて冷蔵庫貯蔵のものが最大, ふ卵器保存のものが最小を示し, 室温放置の場合がその中間に位する。しかし, 冷蔵庫貯蔵と室温

放置とのビタミンC量の差が小であるのに対し, ふ卵器保存のものは, それらとかなり著しい差を示している。

(ロ) 試料中のビタミンC量の変化を萎凋の条件および萎凋期間別にみると, 萎凋2日間でビタミンC量が冷蔵庫貯蔵28.1%, 室温放置34.7%, ふ卵器保存76.1%, それぞれ減少を示し, 特にふ卵器保存の場合には著減する。これに対し, 萎凋2日より9日までの一週間にビタミンC量は冷蔵庫貯蔵21.9%, 室温放置19%, ふ卵器保存23.9%それぞれ減少し, また引続く萎凋9日より17日までの8日間に冷蔵庫貯蔵は22.2%, 室温放置は22.3%, それぞれ減少し, 最初の萎凋2日間に比してその後の萎凋期間におけるビタミンC量は緩やかな通減傾向をもち, しかも萎凋条件の別によりこの傾向に大きな差のないことを示している。その結果, 萎凋期間全体を通じて, ビタミンC量の変動は, 冷蔵庫貯蔵と室温放置とは小数をもつて相伴うのに反し, ふ卵器保存の場合は萎凋の最初の2日間

第1図 萎凋によるビタミンC量の変動



で著しい較差を生ずるため、その較差を殆んどそのままその後の萎凋期間に持続することとなるのである。

2) 萎凋した試料の重量単位当りビタミンC量の変化の考察

(イ) 試料の重量単位当りビタミンC量の変化を萎凋条件別にみると、萎凋の全期間を通じて、室温放置が冷蔵庫貯蔵を上まわり、両者の関係は、萎凋による試料中のビタミンC量の変化についてのそれとは反対の関係を示す。これは室温放置では冷蔵庫貯蔵よりも試料の重量の減少割合が大であるに比して、ビタミンC量の失われる割合が比較的小であることを示すものである。しかし冷蔵庫貯蔵および室温放置の場合のいずれも試料の重量当りビタミンC量は、予想外の安定性を示し、前者の場合には同一重量の新鮮な試料のビタミンC量をやや下まわる水準において、また後者の場合には同じくやや上まわる水準においてそれぞれ推移する。これに反して、ふ卵器保存の場合には、萎凋による試料の重量単位当りのビタミンC量は、著しく不安定であることが明らかに観察される。

(ロ) 萎凋した試料の重量単位当りビタミンC量の変化を、萎凋条件ならびに萎凋期間別にみると、萎凋の最初の2日間については、ビタミンC量は室温放置の場合に最大であり、冷蔵庫貯蔵の場合がこれにつき、ふ卵器保存が最小を示す。しかし、いずれの場合にも、萎凋した試料の重量単位当りビタミンC量は同一重量の新鮮な試料の各萎凋時点におけるビタミンC量よりも大である。つぎに萎凋第3日以後の試料の重量単位当りビタミンC量については、室温放置の場合は萎凋第17日まで冷蔵庫貯蔵の場合には萎凋第11日まで、それぞれ多少の変動を含みつつもおおむね同一水準を推移するに反し、ふ卵器保存の場合においては、萎凋第3日に突如として急激に著増し、それ以後第9日までの期間にわたって、急激な下降傾向が観取される。これは萎凋第2日以後の試料中のビタミンC量が、ふ卵器保存の場合は緩慢な減少傾向を

もつのに対し、一方その重量の変化が、第2日から第3日の間に急激に減少し、それ以後は減少割合が殆んど停止するからである。

(4) 萎凋によるアミノ酸の変化の定性分析⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾

試料調製：一定量の試料を萎凋0日(新鮮時)、室温放置の萎凋7日および12日について、それぞれの試料を細切して90%アルコール溶液に24時間浸出したものを濾過し、濾液より減圧下でアルコールを除去し、一定量に濃縮して Koch 釜で殺菌した。

展開剤：第一次元 75% Phenol 水溶液

第二次元 n-Butanol + Acetic acid + H₂O
(4 : 1 : 5)

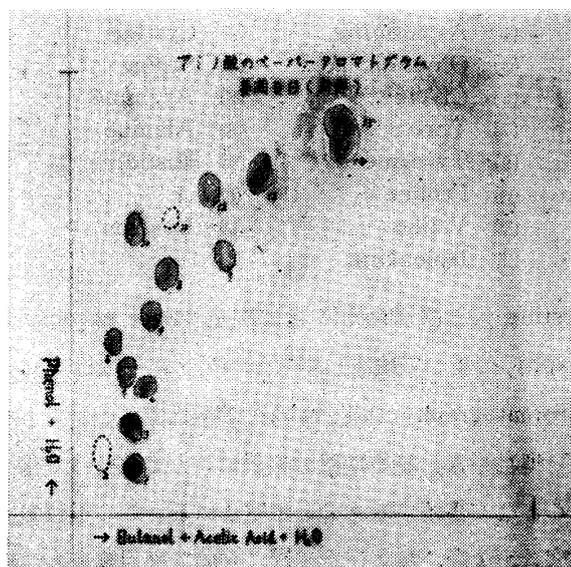
発色剤：0.2% Ninhydrin, n-Butanol 溶液

濾紙：東洋濾紙 No. 50, 40 cm × 40 cm

二次元 Paper chromatography により第2図、第3図、および第4図を得た。

その結果は、萎凋0日、7日、12日のいずれについても、asparagine, glutamic acid, serine, glycine, arginine, threonine, alanine, tyrosine, histidine, valine, leucine, isoleucine 及び名称を確定し得ないもの一種が検出され、萎凋期間の相異によるアミノ酸の定性的変化を認めない。しかし、萎凋期間の増大にともない、Chromatogram 上の Spots は一般に縮小し、色調も稀薄になる傾向が明らかに見られる。なお

第 2 図



第 3 図



第 4 図



- | | |
|-------------------|----------------|
| (1) Asparagine | (2) Cystine |
| (3) Glutamic acid | (4) Serine |
| (5) Glycine | (6) Arginine |
| (7) Threonine | (8) Alanine |
| (9) Tyrosine | (10) Histidine |
| (11) Proline | (12) ? |
| (13) Valine | (14) Leucine |
| (15) Isoleucine | |

Cystine および Proline は二次元 Paper chromatography によつて検出し得なかつたが、一次元 Paper chromatography ではいずれの萎凋期間についても検出し得たから、萎凋期限の相異により定性的に変化することなく存続するものと推定される。この推定を第 2 図、第 3 図、および第 4 図においては点線をもつて

示した。

(5) 萎凋による糖類の変化の定性分析^{10) 11)}

試料調製：アミノ酸の定性分析に用いた試料と同じ。

展開剤：Butanol+Pyridine+H₂O(6:4:3)

発色剤：Benzidine+Trichlor acetic acid (Benzidine 0.5 g, 40% Trichloroacetic acid 10 cc, 純アルコール 80 cc)

濾紙：東洋濾紙 No. 50, 40 cm×2 cm

一次元 Paper chromatography により第 4 表を得た。

第 4 表 糖類の Paper chromatogram

糖 類	試 料 (Rf)			対 照 (Rf)
	新 鮮	7 日	12 日	
Glucose	0.37	—	—	0.38
Sucrose	0.30	—	—	0.29

その結果、萎凋 0 日(新鮮時)についてのみ glucose, sucrose を検出したが、萎凋 7 日および 12 日については糖類をまったく検出し得なかつた。これは萎凋により糖類が失われ易いことを示すものと考えられる。

(6) 萎凋による有機酸の変化の定性分析^{9) 11)}

試料調製：アミノ酸の定性分析に用いた試料と同じ。

展開剤：Butanol+Formic acid+H₂O(4:1:5)

発色剤：0.1% Bromphenol, n-Butanol 液

濾紙：東洋濾紙 No. 50, 40 cm×2 cm

一次元 Paper chromatography により、第 5 表を得た。

第 5 表 有機酸の Paper chromatogram

有 機 酸	試 料 (Rf)			対 照 (Rf)
	新 鮮	7 日	12 日	
Oxalic	0.10	0.09	0.09	0.09
Malic	0.47	0.49	—	0.46
Citric	0.42	—	—	0.39

その結果は萎凋 0 日(新鮮時)について oxalic acid, citric acid, malic acid を、萎凋 7 日については、

oxalic acid, malic acid を, 萎凋12日については, oxalic acid をそれぞれ検出し, 萎凋期間の経過につれて, まず citric acid, ついで malic acid が失われ, oxalic acid は最も長く持続性を有することが知られる。

総 括

以上の研究結果を要約すると次の如くなる。

(1) ほうれん草を 30°C 以下で萎凋させるとビタミンC量は, 最初の2日間に著しく減少し, それ以後は緩慢な減少傾向を示すがゆえに, 新鮮時に調理するのが望ましいことを見出した。

(2) 萎凋したほうれん草の重量単位当りビタミンC量は, 室温またはそれ以下の温度で萎凋させる場合に著しい安定性を示し, 室温放置については17日まで, 冷蔵庫貯蔵については11日まで, の各時点におけるビタミンC量は, 同一重量の新鮮なほうれん草中のビタミンC量と殆んど変らない。いいかえると消化吸収の効率および食品経済を一応度外視するとすれば, 一定量のビタミンCを得るには室温放置で17日, 冷蔵庫貯蔵で11日までの各時点においては, ほぼ同一重量のほうれん草をもつてすればよい。これに反し, 30°Cの萎凋条件の下では, 重量単位当りビタミンC量は著しく不安定であることが明らかになった。

(3) ほうれん草の萎凋による成分変化を定性分析を通じてみると, この実験が対象とした成分に関する

限り, 有機酸および糖類に比して, アミノ酸は大なる持続性をもつことが推定された。

この実験を終始ねんごろに御指導たまわつた平友恒教授, ならびに温い協力と友愛を示された研究室の諸姉に, 心から感謝申しあげる。

文 献

- 1) 柴田桂太(編): 資源植物事典
- 2) 岩田久敬: 食品化学
- 3) 有本邦太郎: 「ほうれん草」, 大百科事典, 第23巻
- 4) 徳弘桂子: ほうれん草の成分研究 (京都女子大学卒業論文)
- 5) 永原太郎, 岩尾裕之: 食品分析法
- 6) 仁田勇: 一般化学実験
- 7) 佐橋佳一, 島菌順雄, 桜井芳人, 中川一郎, 舟橋三郎, 桂英輔, 小川俊太郎: ビタミン学
- 8) Kemble, A.R. & Macpherson, H.T.: Liberation of Amino Acids in Perennial Rye Grass During Wilting.: Biochem. J. 58: 48 (1954)
- 9) 佐竹一夫: クロマトグラフィー
- 10) 中川一郎: 栄養学実験書
- 11) Block, Durrum, & Zweig.: A Manual of Paper chromatography and Paper Electrophoreses 1955.
- 12) 広部りう, 高木和男, 増田富江, 望月英男, 小山みえ子: 「貯蔵による野菜のビタミン含有量の変化について」, 栄養と食糧, 第9巻, 第4号 (1956).