

漬物中のビタミンCに関する研究—Ⅲ.

ヒドラジン比色法によるビタミンC定量に及ぼす甘味料以外の食品添加物の影響

若本ゆかり・藤澤浩明

Studies on Vitamin C in Tsukemono(Salted Vegetables) —Ⅲ.

The Influence of Added Food Additives except Sweetenings on the Determination of Ascorbic Acid by the 2,4-Dinitrophenylhydrazine Method

Yukari Wakamoto and Hiroaki Fujisawa

In order to determine the content of vitamin C in tsukemono by the 2,4-Dinitrophenylhydrazine method, the influence of added additives except sweetenings on the determination of ascorbic acid was examined. The highest concentration in mg/100ml which does not effect on the determination of ascorbic acid by the hydrazine method were as follows. Seasonings : 1,000 for monosodium glutamate, complex seasonings and soy sauce ; acidulants : 10,000 for vinegar, lactic acid, citric acid and malic acid ; coloring agents : 1,000 for yellow No.4, 7 for yellow No.5, 800 for red No.102, 80 for red No.106, 200 for gardenia yellow ; thickening agents : 500 for sodium carboxymethyl cellulose, 1,000 for soluble starch ; preservatives : 500 for sorbic acid and potassium sorbate.

1. 緒言

漬物は日本の伝統食品の一つであるが、近年著しく工業化が進み、製法や品質の改良によって多種多様な製品が市販されている^{1,2)}。

現在の市販漬物には、低塩志向やグルメ志向に対応して市場性を確保するため、甘味料、調味料、着色料、糊料、保存料、酸化防止剤など、多種類の食品添加物が使用されている。とくに酸化防止剤として、ビタミンCの多量使用が一般化している³⁾。したがって、市販漬物中のビタミンC含量は、それが素材のみに由来していた以前よりかなり多いことが予想されるが、その実態は不明である。そこで著者らは、市販漬物中のビタミンC含量を明確にする目的で一連の研究を始め、まずビタミンCの適確な測定法について検討することとした。

前報⁴⁾では、ビタミンCの一般的定量法であるヒドラジン比色法^{5,6)}を用いた場合、8種類

の甘味料が、それぞれ定量値にどのような影響を及ぼすかについて調べた。その結果、アスコルビン酸 (AsA) の定量値に影響を及ぼさない各甘味料の濃度を明らかにし (限界濃度)、試験材料を限界濃度まで希釈することによって、漬物中のビタミンCの正確な定量が期待できることを述べた。同様な結果は他の添加物においても予想されることから、本報では、調味料、酸味料、着色料、糊料及び保存料の合計16種について、前回と同様に、AsAの定量値に及ぼす影響を調べた。さらに、AsAの定量値に影響を及ぼさない限界濃度をそれぞれについて明らかにした。

2. 実験方法

2-1 供試材料

AsA：特級試薬 (片山化学) を用いた。

供試食品添加物は漬物工場で使用されている市販品あるいは調整品の15種であって、その他、可溶性澱粉を参考のため糊料の代替品として用いた。供試品16種の内訳は、次の通りである。

調味料：グルタミン酸ナトリウム (MSG)、複合調味料 (MSGを主成分とし、ある漬物工場で調整、使用されているもの) 及び醤油 (同漬物工場で使用されているもの) の3種。

酸味料：食酢 (酸度は酢酸として24%)、乳酸 (71.5%)、クエン酸 (100%) 及びリンコ酸 (100%) の4種。

着色料：黄色4号、黄色5号、赤色102号、赤色106号及びクチナシ黄色素の5種。

糊料：カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) 及び可溶性澱粉 (化学用) の2種。

保存料：ソルビン酸及びソルビン酸カリウムの2種。

2-2 ビタミンCの定量法

食品添加物の試料液の調製法及び各試料液とAsAメタリン酸溶液との混合比、並びにAsAの定量法は、いずれも前報³⁾と同一である。すなわち、2 mg/100mlのAsAメタリン酸溶液5 mlに各濃度の食品添加物試料液5 mlを加え、均一にした混合液2 mlについて、ヒドラジン比色法によりAsA量 (mg/100ml) を測定する。得られたそれぞれのAsAの定量値と添加物を加えない対照実験の測定値とを比較し、添加物のAsAの定量に及ぼす影響の有無を判定した。

ただし、CMCは5%メタリン酸溶液に難溶であったので、予め1 gを100mlの再留水に溶解したものを原液として、順次5%メタリン酸溶液で必要濃度に希釈して試料液を調整した。また可溶性澱粉については、予め10gを100mlの5%メタリン酸溶液に加え、加熱溶解した後放冷したものを原液として、順次希釈して用いた。さらに、ソルビン酸及びソルビン酸カリウム

は5%メタリン酸溶液に不溶であるから、予めそれぞれ2gを100mlのエタノールに溶解したものを原液として、5%メタリン酸溶液で順次希釈して用いた。

3. 実験結果及び考察

3-1 ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす調味料の影響

MSG、複合調味料及び醤油について得られた結果を、それぞれ表1、表2及び表3に示した。

表1. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼすMSGの影響

MSGの濃度 (mg/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
100	1.03
200	1.04
300	1.01
400	1.02
500	1.01
600	1.01
700	1.04
800	1.02
900	1.03
1000	1.00

表2. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす複合調味料の影響

複合調味料の濃度 (mg/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
100	1.08
200	1.11
300	0.99
400	0.99
500	1.00
600	1.01
700	0.99
800	1.00
900	1.04
1000	1.01

表3. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす醤油の影響

醤油の濃度 (mg/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
100	1.06
200	1.09
300	1.00
400	1.06
500	1.02
600	1.06
700	1.04
800	1.03
900	1.09
1000	1.03

表1, 表2及び表3から, MSG, 複合調味料及び醤油のいずれについても, 1g/100mlの濃度まで, AsAの定量値に影響を及ぼさないことがわかった。したがって, これらの調味料は通常の使用範囲内において, 影響がないものと考えられる。

3.2 ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす酸味料の影響

食酢, 乳酸, クエン酸及びリンゴ酸について得られた結果を, それぞれ表4, 表5, 表6及び表7に示した。

表4. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす食酢の影響

食酢の濃度 (g/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
1	1.03
2	0.98
3	0.99
4	0.98
5	0.94
6	0.96
7	1.00
8	0.98
9	0.95
10	1.01

表5. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす乳酸の影響

乳酸の濃度 (g/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
1	1.00
2	1.00
3	1.00
4	1.00
5	0.91
6	1.00
7	1.03
8	1.02
9	0.92
10	0.96

表6. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼすクエン酸の影響

クエン酸の濃度 (g/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
1	0.98
2	0.96
3	1.01
4	0.95
5	0.94
6	1.06
7	0.96
8	1.01
9	0.95
10	0.94

表7. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼすリンゴ酸の影響

リンゴ酸の濃度 (g/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
1	1.03
2	0.97
3	0.90
4	0.92
5	0.91
6	1.03
7	0.98
8	0.99
9	1.11
10	0.91

これらの表から、いずれの酸味料についても、濃度10g/100mlまで、AsAの定量値に影響を及ぼさないことがわかった。それ以上の濃度については検討しなかったが、市販製品においては、使用濃度から考えて、酸味料の存在はAsAの定量に影響しないものと考えられる。

3.3 ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす着色料の影響

黄色4号、黄色5号、赤色102号、赤色106号及びクチナシについて得られた結果を、それぞれ表8、表9、表10、表11及び表12に示した。

表8. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす黄色4号の影響

黄色4号の濃度 (mg/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
100	1.00
200	1.00
300	1.00
400	1.00
500	1.01
600	1.01
700	1.05
800	1.05
900	1.01
1000	1.00

表9. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす黄色5号の影響

黄色5号の濃度 (mg/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
1	1.03
2	1.01
3	1.01
4	1.01
5	1.04
6	1.03
7	1.00
8	1.13
9	1.14
10	1.18
15	1.25
20	1.40

表10. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす赤色102号の影響

赤色102号の濃度 (mg/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
100	1.02
200	1.03
300	1.00
400	1.04
500	1.06
600	1.03
700	1.05
800	1.08
900	1.25
1000	2.04

表11. ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす赤色106号の影響

赤色106号の濃度 (mg/100ml)	AsA量 (mg/100ml)
0	1.00
10	1.01
20	1.01
30	1.02
40	1.00
50	0.99
60	1.02
70	1.00
80	1.00
90	0.51
100	0.45

表12. ヒドラジン比色法による AsA の定量に及ぼすクチナシの影響

クチナシの濃度 (mg/100ml)	AsA 量 (mg/100ml)
0	1.00
50	1.00
100	1.00
150	1.00
200	1.01
250	0.89
300	0.90
350	0.87
400	0.86
450	0.85
500	0.75

表 8 から、黄色 4 号については、濃度1,000mg/100ml まで、AsA の定量値に影響を及ぼさないことがわかった。

表 9 から、黄色 5 号については、7 mg/100ml の濃度まで影響しないが、8 mg/100ml 以上では影響を及ぼすことがわかった。なお、黄色 5 号の試料液は、8 mg/100ml 以上の濃度では、濃い橙色の呈色を示した。本法では520nm の波長で比色しているの、この著しい橙色の呈色は、明らかに測定値に影響を及ぼしたものと考えられる。

表10から赤色102号については、濃度800mg/100ml まで、表11から赤色106号については、80mg/100ml まで、また表12からクチナシについては、200mg/100ml まで、いずれも影響しないことがわかった。なお、赤色106号については、濃度90mg/100ml 以上で、反応液及び対照液の赤橙色の呈色が著しく、またクチナシについては、濃度250mg/100ml 以上で、同じように両液の呈色（褐色～黒褐色）が著しかった。これらの呈色が、明らかに影響を及ぼし、対照実験の AsA 量よりも低い測定値を示した。

これらの結果から、着色料としては、市販製品における使用濃度から考えて、AsA の定量値に影響を及ぼす可能性のあるものは黄色 5 号のみである。

3・4 ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす糊料の影響

CMC 及び可溶性澱粉について得られた結果を、それぞれ表13及び表14に示した。

表13から CMC については、おおむね500mg/100ml の濃度まで、影響を及ぼさないことがわかった。

表14から可溶性澱粉については、1 g/100ml の濃度まで影響が見られなかった。この値は、異なる実験方法によって得られた高橋らの結果²⁾とおおむね一致している。

表13. ヒドラジン比色法による AsA の定量に及ぼす CMC の影響

CMC の濃度 (mg/100ml)	AsA 量 (mg/100ml)
0	1.00
50	1.02
100	1.02
150	1.03
200	1.03
250	1.08
300	1.00
350	1.12
400	1.00
450	1.08
500	1.05

表14. ヒドラジン比色法による AsA の定量に及ぼす可溶性澱粉の影響

可溶性澱粉の濃度 (mg/100ml)	AsA 量 (mg/100ml)
0	1.00
500	1.01
1000	1.06
1500	1.16
2000	1.18
2500	1.25
3000	1.29
3500	1.47
4000	1.30
4500	1.41
5000	1.46

これらの結果から、CMC については、實際上測定には影響がなく、また可溶性澱粉を糊料として使用したとしても、影響しないものと考えられる。

3.5 ヒドラジン比色法によるAsAの定量に及ぼす保存料の影響

ソルビン酸及びソルビン酸カリウムについて得られた結果を、それぞれ表15及び表16に示した。

表15. ヒドラジン比色法による AsA の定量に及ぼすソルビン酸の影響

ソルビン酸の濃度 (mg/100ml)	AsA 量 (mg/100ml)
0	1.00
100	1.04
200	1.01
300	1.01
400	0.97
500	0.97
600	1.52
700	—
800	—
900	—
1000	—

表16. ヒドラジン比色法による AsA の定量に及ぼすソルビン酸カリウムの影響

ソルビン酸カリウムの濃度 (mg/100ml)	AsA 量 (mg/100ml)
0	1.00
100	1.01
200	0.91
300	0.93
400	0.93
500	0.92
600	1.28
700	1.39
800	1.21
900	1.34
1000	1.22

—：正確な定量値が得られなかった。

表15及び表16から、ソルビン酸及びソルビン酸カリウムについては、いずれも500mg/100mlの濃度まで影響が見られなかった。したがって、これらの保存料については、實際上測定には影響しないものと考えられる。

以上得られた結果から考えると、ヒドラジン比色法による AsA の定量値に影響を及ぼす甘味料以外の供試した食品添加物では、通常の使用濃度から見て黄色 5 号のみである。したがって、たくあんなどにこの色素が使用されている場合には、甘味料と共に漬物中のビタミン C の定量条件を考慮する必要がある。その条件の一つとして、これら食品添加物の影響しない濃度まで、漬物試料液を希釈することが考えられるが、このことについては、次報で明らかにしたい。

4. 要約

ヒドラジン比色法による市販漬物中のビタミン C 定量法の測定条件を確立する目的で、甘味料以外の食品添加物、調味料 3 種、酸味料 4 種、色素 5 種、糊料 2 種及び保存料 2 種合計 16 種について、本法による AsA の定量にどのような影響を及ぼすかについて検討した。すなわち、AsA と食品添加物を混合した場合における AsA の定量値に影響を及ぼさない限界濃度を求め、次に要約する結果を得た。

1. 調味料では、MSG、複合調味料及び醤油のいずれについても、濃度 1 g/100ml までは影響がみられなかった。

2. 酸味料では、食酢、乳酸、クエン酸及びリンゴ酸のいずれについても、10g/100ml までは影響がなかった。

3. 着色料については、黄色 4 号が濃度 1 g/100ml まで影響がみられず、その他の色素の限界濃度 (mg/100ml) はそれぞれ、黄色 5 号が 7、赤色 102 号が 800、赤色 106 号が 80、クチナシが 200 であった。

4. 糊料については、それぞれ CMC が 500mg/100ml、可溶性澱粉が 1 g/100ml の濃度まで影響しなかった。

5. 保存料については、ソルビン酸及びソルビン酸カリウムが、いずれも 500mg/100ml まで影響がみられなかった。

6. 以上得られた結果から考えると、ヒドラジン比色法による AsA の定量値に影響を及ぼす甘味料以外の供試した食品添加物は、通常の使用濃度から見て、黄色 5 号のみである。したがって、たくあんなどにこの色素が使用されている場合には、ビタミン C の定量においては希釈度などの測定条件を考慮する必要がある。

終わりに、多種類の漬物用食品添加物を提供され、懇切な御教示を頂いた株式会社オニマル製造部長福原耕一氏に対し、心から御礼申し上げます。また、本報のとりまとめに当たり、有益な御教示を頂いた本学中野蕙二教授及び上山正教授に、さらに本研究の遂行上種々御高配を頂いた本学一柳和正教授並びに高井徹学長に深く感謝致します。

文 献

- 1) 前田安彦：日本栄養・食糧学会誌, 47, 257~266 (1994)
- 2) 大谷俊彦：食品と科学, 37, 108~113 (1995)
- 3) 末木和夫・矢部恵理子：月刊フードケミカル, No.11, 116~119 (1990)
- 4) 若本ゆかり・藤澤浩明：下関女子短期大学紀要, 13, 43~54 (1995)
- 5) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編：食品分析法, 光琳, 1992, pp. 466~476.
- 6) J. H. Roe, M. B. Mills, M. J. Oesterling, and C. M. Damron : *J. Biol. Chem.*, 174, 201~208 (1948)
- 7) 高橋徹三・河野一江：ビタミン, 7, 1017~1023 (1954)