

新鮮野菜, 冷凍野菜および市販惣菜のビタミンC量

—DNP比色法とHPLC法による定量値の比較—

大羽 和子, 山本 淳子, 森山三千江*

Amount of Vitamin C of Fresh, Frozen and Cooked Vegetables

—Comparison of the Values Determined by DNP Colorimetric Method and HPLC—

Kazuko ÔBA, Atsuko YAMAMOTO, Michie MORIYAMA*

Abstract

Two different methods were used to clarify whether total measured vitamin C (ascorbic acid plus dehydroascorbic acid) content of fresh, frozen and cooked vegetables from commercial sources depends on the method used. Total vitamin C content in frozen and cooked vegetables measured by HPLC was only 47.5% of that measured by the colorimetric method. Such an overestimation of vitamin C of prepared vegetables by the colorimetric method was due to the color development from other compounds such as 2,3-diketogulonic acid, seasonings, sugar and starch. Total vitamin C content in cooked vegetables from commercial sources measured by HPLC should be one third to one fifth of that in fresh vegetables.

緒 言

近年, 食の簡便化を求める人々が増え, 食の外部化が進み, 惣菜, デリカテッセンの利用が拡大してきた^{1,2)}. また, 野菜の下処理の手間が省ける冷凍野菜の需要も年々増加している²⁾. 冷凍技術, 鮮度保持や輸送技術の発達などを背景として, 冷凍野菜は輸入品が主となっている³⁾. しかし, 冷凍野菜や市販惣菜などの栄養価については詳しく調べられていない. そこで, 野菜の重要な栄養素であり, 最も損失の顕著なビタミンC(VC)に着目した. 四訂食品成分表⁴⁾に示されているVC量は, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNP)比色法で測定されているが, この方法はVC効力のない2,3-ジケトグルン酸を酸化型VCとして計上する. そこで本研究では, 市販生鮮野菜, 冷凍野菜および惣菜の真のVC量を知るために, DNP比色法とHPLC法を用いて, アスコルビン酸(AsA), デヒドロアスコルビン酸(DHA)量を測定した. 両方法で得られた結果を比較検討し, DNP比色法によるVC量の過大評価の原因を追求した.

実験材料および方法

1. 材 料

新鮮野菜(10種類)は, 名古屋市内の市場から当日朝入荷したものを購入した. すべて国内産であった. 冷凍野菜(19種類)は食材卸会社およびスーパーマーケットから購入した. ホウレン

*愛知学泉短期大学

ソウ, カボチャ, ニンジンの3種以外はすべて外国産であった。惣菜(17種類)は市内の惣菜店, デパート, スーパーマーケット, ファミリーレストランから購入した。冷凍野菜は購入後凍結したまま -30°C に保存し, 2ヶ月以内に分析した。惣菜は購入日に分析に供した。

2. ビタミンCの定量

試料の片寄りをなくすため, 数個の試料から5~10gを採取して冷却し, 冷5%メタリン酸溶液15~50mlとともに, ホモブレンダー(佐久間製作所, 18,000rpm)で, 30~60秒間磨砕し, 遠心分離(4°C , 12,000rpm)後, 上清をVC定量用試料とした。

DNP比色法^{5,6)}では, 総VC, DHA量を測定し, AsA量は総VC量からDHA量を差し引いて求め, 組織100g当たりのmgで示した。HPLC法を用いてVC量を測定した場合は, 試料磨砕上清液をWaters Associates SEP-PAK C18に通した後, 0.22 μm のフィルターを通して, HPLC分析用試料液とした。AsAのみを定量する場合は, HPLC法 I⁷⁾(カラム: TSK-GEL ODS-80TM 4.6 mm \times 25mm, 溶媒: トリブチルアミンを含む10mMリン酸1カリウム溶液, 流速: 0.7ml/min, 検出波長: 265nm)を用いた。本カラムではAsA, DHA, 2,3-ジケトグルン酸が分離できるが, 265nmで検出するため, DHAは検出定量ができなかった。AsAとDHAを同時に分別定量する場合には, 安居らの方法⁸⁾を若干変更したHPLC法 II(カラム: Shim-pack SCR-102H 8 mm \times 300mm, 温度: 40°C , 溶離液: 2 mM過塩素酸, 流速: 1.0ml/min, 反応液: 50mM水素化ホウ素ナトリウムを含む100mM水酸化ナトリウム溶液, 流速: 0.5ml/min, 検出波長300nm)を用いた。この方法は, カラムで分離されたAsAとDHAの両者がアルカリ条件下で水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤が共存すると, 300nmに極大吸収波長を持つ構造に変化する, 特にDHAの著しい吸収増大がおこる, ことを利用して両者を一斉に検出するものである。AsA(和光純薬工業製), DHA(Aldrich社製)の標準液(0.5mg/100ml)を用いて, 各々のピーク面積からこれらの量を算出した。AsA量はHPLC法 Iで測定しても, HPLC法 IIで測定しても等しい値が得られた(Table 1)。

Table 1 Ascorbic acid content of cooked vegetables measured by HPLC methods

Samples	HPLC method I	HPLC method II
	AsA	AsA
	mg/100g fr wt	mg/100g fr wt
Onion (fresh)	6.20 \pm 0.4	6.4 \pm 0.7
Potato (fresh)	26.5 \pm 0.6	26.9 \pm 0.5
Snow peas (frozen)	30.0 \pm 2.9	31.0 \pm 0.4
Carrot root (frozen)	2.98 \pm 0.01	2.95 \pm 0.14
Cooked green beans pods	2.54 \pm 0.17	2.39 \pm 0.07
Lotus root in Tosani	0	0
Baked sweet potatoes (Daigakuimo)	15.0 \pm 0.6	15.6 \pm 1.2
Cooked taro	0	0
Potato in Nikujaga	7.5 \pm 0.8	8.4 \pm 0.3

結果および考察

1. 生鮮野菜のビタミンC量

市販生鮮野菜10品のVC量をDNP比色法とHPLC法Ⅱで測定し, 結果をTable 2に示した. ホウレンソウ, ブロッコリー, サヤエンドウ, レンコンの総VC量は100g当たり50mg以上と多いが, サヤインゲン, タマネギ, ニンジンでは7mg以下と少なかった.

DNP比色法で測定するとAsA量の総VCに占める割合の平均は90.3%となり, DHAの占める割合の平均は9.7%であった. HPLC法で測定するとAsA量の総VC中に占める割合の平均は96.7%となり, DHAの割合は3.3%であった. 新鮮野菜ではいずれの方法で測定しても総VC量に占めるAsA量の割合が90%以上と多かった.

Table 2 Vitamin C contents of fresh vegetables

Samples	Standard Tables	DNP method			HPLC method II		
	Total VC (Fresh)	Total VC	AsA	DHA	Total VC	AsA	DHA
	mg/100g fr wt	mg/100g fr.wt			mg/100g fr.wt.		
Spinach leaves	65 (100.0)	69.5± 6.6 (107.0)	67.6± 6.3 (104.0)	1.9±0.3	54.8±4.1 (82.0)	52.0±3.9 (80.0)	2.8±0.2
Broccoli buds	160 (100.0)	143.3±11.0 (90.0)	136.4±10.8 (85.3)	6.9±0.2	96.4±9.0 (60.0)	93.6±8.8 (58.5)	2.8±0.3
Snow pea pods	55 (100.0)	79.1± 5.7 (144.0)	75.4± 5.2 (137.1)	3.7±0.5	63.7±3.5 (116.0)	60.6±3.3 (110.2)	3.1±0.2
Green bean pods	9 (100.0)	6.5± 1.6 (72.0)	5.6± 1.6 (62.2)	0.9±0.1	6.1±0.7 (68.0)	5.4±0.6 (60.0)	0.7±0.1
Pumpkin fruits	39 (100.0)	31.8± 0.6 (81.5)	27.8± 0.5 (71.3)	4.0±0.4	28.8±0.3 (73.8)	25.4±0.2 (65.1)	3.4±0.5
Onion bulbs	7 (100.0)	6.7± 1.1 (91.0)	6.4± 0.7 (91.4)	0.3±0.4	7.1±0.4 (101.0)	6.4±0.4 (91.4)	0.7±0.04
Potato tubers	23 (100.0)	29.7± 1.05 (129.0)	27.8± 1.0 (120.9)	1.9±0.08	29.4±5.5 (125.0)	26.9±5.1 (117.0)	2.5±0.5
Sweet potato roots	30 (100.0)	25.5± 0.9 (85.0)	24.0± 0.7 (80.0)	1.5±0.2	17.2±0.9 (57.0)	15.6±0.8 (52.0)	1.6±0.1
Lotus roots	55 (100.0)	55.9± 9.5 (91.0)	53.8± 8.9 (97.8)	2.1±0.6	51.0±2.4 (83.0)	43.8±2.1 (79.6)	7.2±0.3
Carrot roots	6 (100.0)	4.5± 0.2 (75.0)	3.2± 0 (53.3)	1.3±0.2	3.9±0.1 (65.0)	3.2±0.1 (53.3)	0.7±0.02
(mean)	(100.0)	(96.6)	(90.3)		(83.1)	(76.7)	

Each data value is the mean ±SD (n=4)

Each data value in parentheses is relative % to the value shown in the Standard Tables of Food Composition in Japan (4th revised edition) as 100.

2. 冷凍野菜のビタミンC量

冷凍野菜19品中のVC量をTable 3に示した. DNP比色法で測定した総VC量が食品成分表値の90%以上のものは10品, 50~90%のものは6品であり, ミックスベジタブル中のコーン

Table 3 Vitamin C contents of frozen vegetables

Samples	Standard Tables	DNP method			HPLC method I
	Total VC(Fresh) mg/100g fr wt	Total VC	AsA mg/100g fr.wt.	DHA	AsA mg/100g fr wt.
Spinach leaves	65 (100.0)	36.5 ± 2.8 (56.0)	33.0 ± 2.5 (50.7)	3.54±0.36	25.9 ±4.9 (39.9)
Broccoli buds	160 (100.0)	84.9 ± 4.7 (53.0)	75.6 ± 4.5 (47.2)	9.38±0.29	53.9 ±0.8 (33.7)
Snow pea pods	55 (100.0)	49.4 ± 4.1 (90.0)	44.0 ± 3.5 (80.1)	5.40±0.57	33.8 ±2.3 (61.5)
Green bean pods	9 (100.0)	5.45± 0.60 (61.0)	4.71± 0.47 (52.3)	0.76±0.11	3.42±0.06 (38.0)
Broad bean	15 (100.0)	17.8 ± 1.5 (119.0)	15.03± 0 (100.2)	2.81±0.05	14.9 ±0.3 (99.6)
Green soybeans with pods	30 (100.0)	27.7 ± 0.3 (92.0)	25.3 ± 0.3 (84.2)	2.47±0.51	18.4 ±1.2 (61.5)
Green soybeans	30 (100.0)	10.7 ± 1.1 (36.0)	9.03± 0.91 (30.1)	1.71±0.20	6.25±0.48 (20.8)
*Green peas	24 (100.0)	25.1 ± 1.1 (105.0)	23.6 ± 1.0 (98.3)	1.56±0.15	16.9 ±0 (70.4)
Green peas	24 (100.0)	33.5 ± 7.9 (139.0)	31.3 ± 7.7 (130.2)	2.22±0.24	30.5 ±3.9 (127.1)
*Corn	10 (100.0)	4.07± 0.44 (41.0)	2.90± 0.32 (29.0)	1.17±0.17	2.64±0.21 (26.4)
Corn	10 (100.0)	5.70± 0.41 (57.0)	4.14± 0.27 (41.4)	1.57±0.21	2.64±0.21 (26.4)
Pumpkin fruits	39 (100.0)	26.3 ± 1.8 (68.0)	15.4 ± 0.9 (39.6)	10.9±0.8	11.7 ±0.6 (30.1)
Fried potato	23 (100.0)	12.7 ± 0.1 (55.0)	12.2 ± 0.1 (53.0)	0.51±0.15	8.31±0.27 (36.1)
Baked sweet potato	30 (100.0)	41.4 ± 0.8 (138.0)	37.6 ± 0.6 (125.3)	3.78±0.17	30.2 ±1.9 (100.6)
Cut taro	5 (100.0)	4.55± 0.82 (91.0)	3.27± 0.76 (65.5)	1.29±0.07	2.41±0 (48.2)
Cut lotus root	55 (100.0)	63.3 ±11.0 (115.0)	55.5 ±10.5 (100.8)	7.79±0.56	23.4±1.6 (42.6)
*Carrot roots	6 (100.0)	5.64± 0.21 (94.0)	3.37± 0.13 (56.2)	2.27±0.32	2.98±0.31 (49.7)
Carrot roots	6 (100.0)	6.26± 0.19 (104.0)	4.12± 0.12 (68.7)	1.99±0.14	2.98±0.01 (49.7)
Cut burdock	4 (100.0)	0.40± 0.09 (10.0)	0.40± 0.09 (10.1)	0	0.29±0.05 (7.3)
(mean)	(100.0)	(80.2)	(66.5)		(51.0)

Each data value is the mean±SD(n=4)

Each data value in parentheses is relative % to the value shown in the Standard Tables of Food Composition in Japan(4th revised edition)as 100.

*Vegetables in Mixvegetables

Table 4 Vitamin C contents of cooked vegetables

Samples	DNP method			HPLC method I
	Total VC	AsA	DHA	AsA
		mg/100g fr.wt.		mg/100g fr.wt.
Sauteed spinach leaves	19.4 ±5.1 (30.0)	8.63±3.54 (13.3)	10.8 ±1.6	9.1 ±1.5 (14.0)
Boiled spinach leaves	15.6 ±0.7 (24.0)	11.0 ±0.58 (16.9)	4.7 ±0.1	7.4 ±0.4 (11.3)
Cooked green bean pods	7.77±0.28 (86.0)	4.18±0.19 (46.4)	3.60±0.11	2.54±0.17 (28.2)
Boiled green bean pods	13.6 ±0.4 (151.0)	4.13±0.16 (45.8)	9.47±0.37	3.46±0.14 (38.4)
Salty boiled snow peas	0	0	0	0
Cooked pumpkin fruits	27.3 ±3.8 (70.0)	19.0±3.6 (48.7)	8.35±0.45	16.5 ±5.3 (42.3)
Onion in Nikujaga B	11.0 ±0.2 (157.0)	1.21±0 (24.4)	9.82±0.20	0.40±0.01 (5.7)
Potato in Nikujaga A	10.2 ±0.5 (44.0)	2.10±0.14 (9.1)	8.14±0.43	1.26±0.14 (5.5)
Potato in Nikujaga B	18.4 ±2.8 (80.0)	8.1 ±3.3 (35.2)	10.3 ±0.6	7.5 ±0.8 (32.6)
Fried potatoes	5.41±0.16 (24.0)	2.00±0.09 (8.7)	3.41±0.14	1.58±0.16 (6.9)
Baked sweet potatoes (Daigakuimo)	26.6 ±0.9 (89.0)	17.9 ±0.5 (59.7)	8.67±0.75	15.0±0.6 (52.0)
Cooked taro A	6.03±0.68 (120.0)	0.60±0.34 (12.0)	5.43±0.35	0.25±0.05 (5.0)
Cooked taro B	3.30±0.38 (66.0)	0.24±0.22 (4.8)	3.09±0.61	0
Lotus root in Tosani	2.80±0.19 (5.1)	0.57±0.08 (1.0)	2.23±0.11	0.04±0.02 (0.1)
Kinpira lotus roots	5.48±0.57 (10.0)	0.66±0.18 (1.2)	4.81±0.41	0.10±0.01 (0.2)
Sauteed carrot roots	7.74±0.49 (129.0)	3.28±0.38 (54.7)	4.64±0.45	2.60±0.22 (43.3)
Kinpira burdocks	5.74±0.38 (143.0)	0.18±0.31 (5.4)	5.58±0.67	0.35±0.03 (8.8)
(mean)	(76.7)	(23.3)		(17.4)

Each data value is the mean±SD (n=4)

Each data value in parentheses is relative % to the value shown in the Standard Tables of Food Composition in Japan (4th revised edition) as 100

A and B: Cooked vegetables were purchased from stores A and B, respectively

(41%), むきエダマメ(36%), ゴボウ(10%)の3品で50%以下と少なかった。ゴボウは細かい線切りになっており、むきエダマメはさやがないためVCの酸化、分解が進んだものと考えられる。DNP比色法で測定した総VC量の食品成分表値に対する割合の平均値は80%であり、AsAの平均値は66.5%であった。HPLC法Iで測定したAsA量の食品成分表値に対する割合の平均

値は51%であり、DNP比色法で測定したAsA量よりすべての製品で低かった。ソラマメ、グリーンピース、コーンのAsA量はHPLC法ⅠでもDNP比色法でも変わらなかったが、レンコンのようにHPLC法Ⅰで測定したAsA量がDNP比色法で得られた値の42%と低いものもあり、平均するとHPLC法Ⅰで得られたAsA量は、DNP比色法で得られた値の77%に留まった。

3. 惣菜のビタミンC量

市販惣菜16品のVC量をTable 4に示した。DNP比色法で測定した総VC量は、カボチャの煮物や、大学芋で20mg/100g以上あるが、塩エンドウ、フライドポテト、里芋煮物、レンコン土佐煮、レンコン金平、金平ゴボウでは6mg/100g以下と低かった。また、総VC量が、食品成分表値より高くてもたものは5品、30%以下のものは4品あった。DNP比色法で得られた個々の総VC量の食品成分表値に対する割合の平均は76.7%であったが、AsA量の食品成分表値に対する割合の平均は23.3%と低かった。DNP比色法で得られた総VC中に占めるAsAの割合の平均値は30.7%で、DHAが占める割合の平均値は69.3%と高かった。HPLC法Ⅰで得られたAsA量の食品成分表値に対する割合の平均値は、わずか17.4%であった。t検定で差の検定を行った結果、惣菜のAsA量と食品成分表値との間に有意差($P < 0.01$)が認められた(Fig 1)。

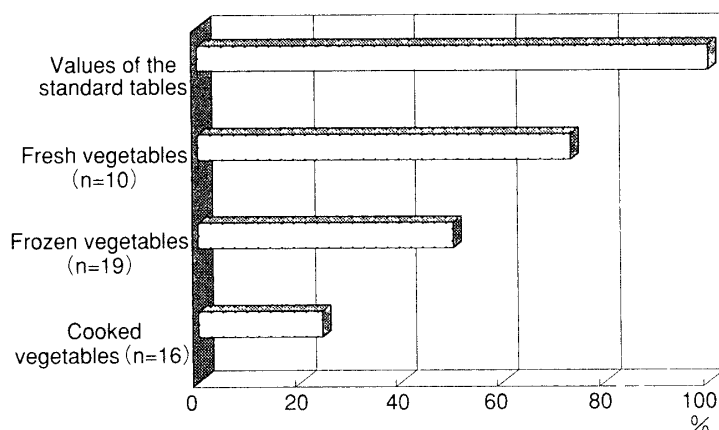


Fig.1 Summary of the mean value of % of AsA in fresh, frozen and cooked vegetables to the VC values shown in the standard tables of Food Composition in Japan(4th revised edition) as 100. n: sample numbers

4. DNP比色法とHPLC法で測定されたビタミンC量の比較

Table 2に示されるように、新鮮野菜のうちタマネギ、ジャガイモの総VC量はどちらの方法で測定しても変わらなかった。それ以外の野菜では、HPLC法Ⅱで測定した総VC量がDNP比色法で測定した値より低くなった。DNP比色法で測定した総VC量の四訂日本食品成分表値に対する割合の平均値は97%であった。一方、HPLC法で測定した総VC量の四訂日本食品成分表値に対する割合の平均値は83%であった。

HPLC法Ⅱで測定した加工調理済野菜(冷凍野菜2品、惣菜12品)の総VC(AsA+DHA)量をTable 5に示した。HPLC法Ⅱで定量した総VC量のDNP比色法で測定した総VC量に対する割合の平均値は47.5%となり、大学芋A、Bを除くと40.9%となった(Table 5)。また、HPLC法Ⅱで得られた加工調理済野菜のAsA量とDHA量のDNP比色法で得られた各々の値に対する割合の平均値は70.1%と29.9%であった。VC含量が低い加工調理済野菜のVC量をDNP比色法で測定すると、総VC量に占めるDHAの割合が高くなった。例えば里芋煮物ではDHAが93.6%を占め、レンコン土佐煮では79.6%を占めた。したがって、VC含量が低い惣菜等のVC量をDNP比色法

で測定すると, DHAとして定量される値の割合が著しく高く, DHA以外のものの発色によっていることが推察された.

また, HPLC法 I で測定したAsA量のDNP比色法で測定した総VC量に対する割合の平均が冷凍野菜(19品)で63.0%, 惣菜(17品)で22.7%と著しく低かった(Table 6). DNP比色法で総VCとして測定された値のうち, 総VC(AsA+DHA)以外のものの占める割合の平均は, Table 6の値から換算すると, 生鮮野菜で9.6(100-78.8-11.6)%, 冷凍野菜で36.0%, 惣菜で60.5%となる. 調理済野菜ではDNP法で測定される総VC量のうち, 真のVC以外の物質の割合が50%を越えることになる. そこで, 惣菜のVC量をDNP比色法で測定する場合に, 主にDHAとして定量される原因物質を明らかにするために, 惣菜をつくる際に用いられる調味料, でんぷんやポ

Table 5 Vitamin C contents of frozen and cooked vegetables

Samples	DNP method			HPLC method II		
	Total VC	AsA	DHA	Total VC	AsA	DHA
	mg/100g fr.wt.			mg/100g fr.wt.		
Snow peas pods(frozen)	49.4±4.1 (100.0)	44.0±3.5	5.4 ±0.6 (10.9)	31.9±0.4 (64.5)	31.0±0.4	0.9±0.1 (1.9)
Carrot roots(frozen)	6.3±0.2 (100.0)	4.1±0.1	2.0 ±0.1 (31.8)	3.0±0.1 (47.1)	3.0±0.1	0
Boiled green bean pods (Goma ae)A	7.8±0.3 (100.0)	4.2±0.2	3.6 ±0.1 (46.3)	3.0±0.1 (38.6)	2.4±0.1	0.6±0.1 (7.9)
Boiled green bean pods (Goma ae)B	5.9±0.5 (100.0)	0.8±0.5	5.1 ±0.3 (86.4)	0.8±0.1 (13.6)	0.1±0.0	0.7±0.1 (11.9)
Fried green bean pods (Tenpura)A	10.2±1.7 (100.0)	2.0±0.7	8.2 ±1.0 (80.4)	2.5±1.0 (24.5)	0.9±0.4	1.6±0.7 (15.7)
Fried green bean pods (Tenpura)B	7.3±0.3 (100.0)	2.2±0.5	5.1 ±0.5 (69.9)	2.7±0.2 (37.0)	1.0±0.1	1.7±0.1 (23.3)
Lotus root in Tosani	2.8±0.2 (100.0)	0.6±0.1	2.2 ±0.1 (79.6)	0	0	0
Baked sweet potatoes (Daigakuimo)A	26.6±0.9 (100.0)	17.9±0.5	8.7 ±0.8 (32.6)	20.6±2.1 (86.4)	15.6±1.2	5.1±0.9 (19.0)
Baked sweet potatoes (Daigakuimo)B	21.9±0.3 (100.0)	6.4±1.0	15.5 ±0.8 (70.8)	19.1±0.3 (87.2)	2.0±0.4	17.1±0.3 (78.1)
Fried sweet potatoes (Tenpura)	36.6±1.0 (100.0)	27.3±0.5	9.4 ±0.9 (25.7)	22.0±0.6 (60.1)	19.7±0.3	2.3±0.4 (6.3)
Cooked taro	3.3±0.4 (100.0)	0.2±0.2	3.09±0.61 (93.6)	0.16±0 (4.8)	0	0.2±0 (4.8)
Potato in Nikujaga(B)	18.4±2.8 (100.0)	8.1±3.3	10.3 ±0.6 (60.0)	13.2±1.2 (71.7)	8.4±0.9	4.8±0.3 (26.1)
Boiled spinach leaves (Goma ae)	16.3±4.3 (100.0)	8.5±1.4	7.8 ±0.2 (47.9)	9.3±1.4 (57.1)	6.3±1.4	3.0±0.1 (18.4)
Cooked pumpkin	26.3±0.4 (100.0)	12.8±5.6	13.3 ±1.5 (50.6)	18.9±0.9 (71.9)	13.1±0.7	5.8±0.2 (22.1)
(mean)	(100.0)		(56.2)	(47.5)		(16.8)

Each data value is the mean±SD (n=4)

Each data value in parentheses is relative % to the value of total VC obtained by DNP method as 100

A and B: The same as described in Table 4

リフェノールなどの野菜中の成分がDNP比色値に及ぼす影響を調べた。

5. DNP比色法で測定されるVC値に及ぼす調味料，デンプンおよびポリフェノールの影響

よく用いられている調味料を単独及び混合溶液としてDNP比色法で測定し，DHAやAsA相当量に換算した(Fig.2)．5%みりん溶液では，総VC量に換算して100ml当たり0.23mgとなり，3%砂糖溶液では0.30mg，10%しょうゆ溶液では1.99mgとなり，これらを混合した調味料(5%みりん+3%砂糖+10%しょうゆ溶液)では4.32mg相当になった．また，ポリフェノール類として0.5%DOPA，5%DOPAを添加しても，比色値に影響はみられなかった．試料にしょうゆが含まれるものでは，総VC換算量が多くなった．総VC換算量のうち，DHAとして換算される割合が平均で85%と高かった．

DNP比色法で，VCとして算出される値に及ぼすデンプンとスクロースの影響をFig.3に示した．1%可溶性デンプン糊溶液の総VC換算量が100ml当たり0.39mg，2%溶液で0.74mg，5%溶液で1.93mgに相当した．スクロース溶液1%，2%，5%では，総VC換算量0.18mg，0.35mg，0.56mgに相当したので，これらの物質は濃度に依存して，発色することが示された．

Table 6 Mean values of percentage of AsA and DHA obtained by HPLC method I or II on the basis of total VC content obtained by DNP method as 100.

	AsA*	DHA**
Fresh vegetables	78.8	11.6
Frozen vegetables	63.0	1.0
Cooked vegetables	22.7	16.8

Each value is the mean of % of AsA in 10 fresh vegetables shown in Table 2, in 19 frozen vegetables shown in Table 3 and in 17 cooked vegetables shown in Table 4.

**Each value is the mean of % of DHA in 10 fresh vegetables shown in Table 1, and in 2 frozen and 12 cooked vegetables shown in Table 5

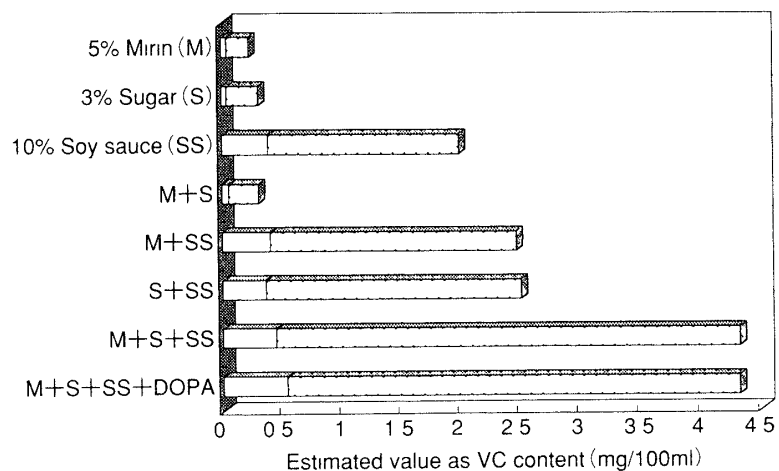


Fig.2 Effect of seasonings on the values estimated as AsA and DHA contents by the DNP method.

□ : AsA, □ : DHA

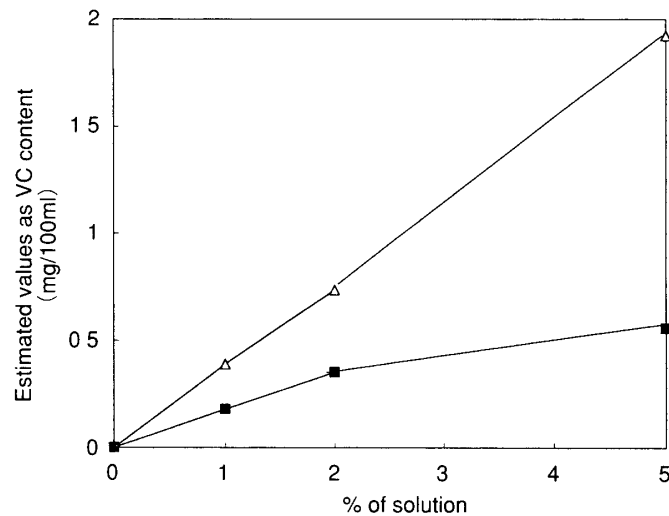


Fig.3 Effect of starch and sucrose solution on the values estimated as total vitamin C content by the DNP method.

△ : starch, ■ : sucrose

以上の結果より, DNP比色法で測定されたVC値は, 調味料やデンプン, スクロース溶液の発色の影響を受け, それらの比色値がVC量に上乘せされることが判明した. DNP比色法では, 2,3-ジケトグルン酸や糖のオサゾンなどAsAとDHA以外の物質も発色し, 加算されるためであると考えられる. またDNP比色法では, AsAの酸化分解物である2,3-ジケトグルン酸を定量しているのので, 惣菜などの調理済野菜の総VC(AsA+DHA)量は正確に測定されないと考えられる.

これまでも野菜のAsAとDHAの定量にはヒドラジン法^{6,9,11,12)}ヒドラジン-TLC法¹⁰⁾を用いた報告や, HPLC法を用いた報告^{7,13,14,15)}がある. 本研究で採用したHPLC法ⅡはAsAとDHAを直接カラムで分別し, 各々を定量することができるので, 2,3-ジケトグルン酸や調味料などを比較的多く含有する惣菜などのVC定量に好適な方法といえる.

要 約

食の外部化がすすみ, 半調理済野菜や惣菜などが多くなっているのので, それらの真のVC量を測定するために, 新鮮野菜(10種類), 冷凍野菜(19品)および惣菜(17品)のVC量をDNP比色法とHPLC法で測定し, 両測定法で得られた値を比較した.

1. 新鮮野菜の総VC量は, DNP比色法でもHPLC法Ⅱで測定しても大差なく, 四訂日本食品成分表値とも差が少なかった.
2. 加工調理済野菜(冷凍野菜2品, 惣菜12品)の総VC量は, HPLC法Ⅱで得られた値がDNP比色法で得られた値の半分以下(47.5%)となった. また, HPLC法Ⅰで得られた冷凍野菜(19品)と惣菜(17品)のAsA値の食品成分表値に対する割合の平均は51.0%と17.4%と少なかった. したがって, 加工調理済野菜のVC量を定量する場合はDNP比色法では過大に定量されるので, AsAとDHA量を分別定量できるHPLC法Ⅱを用いて定量することが望ましい.
3. 野菜を調理する際に用いる調味料や野菜に含まれる糖やデンプンなどがDNP比色法に影響を及ぼし, VC換算値を高くした.

本研究の一部は名古屋女子大学平成11年度特別研究助成費によって行われた。

文 献

- 1) 梅沢昌太郎：惣菜の市場動向と製品開発，食品工業，**38**，40-47(1995)
- 2) 農林水産省食品流通局消費生活課：野菜加工品の利用実態，食品と開発，**33**，4(1998)
- 3) 真崎正二郎：ぜひ知っておきたい日本人の輸入食品，126-147 幸書房(1999)
- 4) 科学技術庁資源調査会編：四訂日本食品成分表，医歯薬出版(1997)
- 5) 日本食品科学工学会 新・食品分析法編集委員会編：新・食品分析法，444-447 光琳(1996)
- 6) 大羽和子：貯蔵，切断および加熱調理に伴うジャガイモのビタミンC含量の変化，家政誌，**39**，1051-1057(1988)
- 7) J. W. Finley and E. Duang : Resolution of ascorbic, dehydroascorbic and diketo-gulonic acids by paired-ion reversed-phase chromatography. *J. Chromat.*, **207**, 449-453(1981)
- 8) Yasui, Y. and M. Hayashi : Simultaneous determination of ascorbic acid and dehydroascorbic acid by high performance liquid chromatography *Anal. Sci.*, **7**, 125-128(1991)
- 9) 大羽和子：野菜の切断・放置，生食調理に伴うビタミンC量およびアスコルビン酸オキシダーゼ活性の変化，家政誌，**41**，715-721(1990)
- 10) 藤田秋治，広瀬福子，内山由子：ヒドラジン法によるビタミンC定量法の検討とクマトグラフィーによる真値の定量，ビタミン，**40**，17-26(1969)
- 11) 桐渕壽子：冷凍食品中のアスコルビン酸について，家政誌，**39**，335-338(1988)
- 12) 桐渕壽子，川嶋かほる：調理時におけるアスコルビン酸の変化，家政誌，**38**，877-887(1987)
- 13) 辻村卓，日笠志津，笠井孝正：2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを内部標準として用いる高速液体クロマトグラフィーによる食品中ビタミンCの定量，ビタミン，**70**，241-248(1996)
- 14) Kishida, E., Nishimoto, Y. and Kojo, S. : Specific determination of ascorbic acid with chemical derivation and high-performance liquid chromatography *Anal. Chem.*, **64**, 1505-1507(1992)
- 15) 山口智子，芳賀しのぶ，永井敬子，高村仁知，的場輝佳：市販の生鮮野菜および調理加工済み野菜におけるビタミンC含量の実態調査，家政誌，**49**，1241-1244(1998)