

15 酵素法による食品中のL-グルタミン酸 モノナトリウムの含有量調査について

Distribution on Monosodium L-glutamate Contents with Enzyme Method in Foods

白石由美子 山口 敏幸 岸 信夫
青木 襄

Yumiko Shiroishi, Toshiyuki Yamaguchi,
Nobuo Kishi and Minoru Aoki

要 旨

L-グルタミン酸脱水素酵素を用いたキットによって、みそ、しょうゆ、かまぼこ、魚肉ソーセージ・ハム、味付のりおよびインスタントラーメン粉末スープ、計39検体中のMGS含有量調査を行った。インスタントラーメン粉末スープが特に多く10%前後のMGSが検出され、次いで味付のりが平均値4.4%であった。

1 緒 言

L-グルタミン酸モノナトリウム(以下MGS)は食品添加物として許可されており、使用量の規制はない。MGSは手軽に使用出来る調味料である為、ややもすると過剰に使われる傾向がある。

昭和46年には東京都においてMGS多量摂取による一過性の中毒があい次ぎ、MGSをまぶした味付昆布又は中華料理喫食後、30分以内に顔面圧迫、熱灼感、倦怠感、手足のしびれ等の症状を呈し、1~2時間後に消失するという症例報告が13件にもおよんだ¹⁾。

札幌市においても、数年前同じような症例発生があり、また、本症は外国においては10年以上前よりChinese Restaurant Syndrome(以下CRS)と名付けられ、中華料理を食べた後、15

~20分で同じような症状の起ることが報告され²⁾、更に人体実験が行われ、MGSによる発症が確認されている。^{3)~6)}また、MGSの摂り過ぎはナトリウム摂取の関係で高血圧症との関連も出てくる。

グルタミン酸の定量法は、微生物検査法、アミノ酸自動分析法等が一般的であるが、我々はグルタミン酸脱水素酵素を用いた定量法⁷⁾が、簡単な比色法であり、調製試薬がセットで容易に入手できる事に注目した。

この原理を用いた血清その他のグルタミン酸脱水素酵素の定量法はいくつか報告^{8)~11)}されているが、この試験法はL-グルタミン酸の定量にも応用されており、今回それを用いていくつかの食品についてMGS含有量の調査を行ったので、その結果を報告する。

2 実験方法

2-1 試 薬

2-1-1 L-グルタミン酸標準溶液

L-グルタミン酸(特級)100mgを約25mlの水で溶解し、2M水酸化カリウム溶液でPH7.0に調整し、水で100mlとする。この溶液の10mlをとり、水で25mlとしたものを標準溶液とした(40 μ g L-グルタミン酸/ml)。

2-1-2 L-グルタミン酸定量試薬

ベーリンガー・マンハイムL-グルタミン酸キット⁷⁾

2-2 検液の調製

2-2-1 しょう油

試料 1 g を秤量し、水を加えて 100 ml とし、これを 2 倍溶液とした。

2-2-2 みそ、インスタントラーメン粉末スープ

試料 1 g を秤量し、水で 100 ml とし、よく振りまぜてろ過し、これをみそでは 2 倍溶液に、粉末スープでは 20 倍溶液とした。

2-2-3 味付のり

試料 2 g を秤量し、水を加えホモジナイズして 200 ml とし、ろ過して、これを 5 倍から 10 倍溶液とした。

2-2-4 かまぼこ

細切した試料 5 g をとり、水を加えてホモジナイズして 200 ml とし、ろ過して、これを 5 倍溶液とした。

2-2-5 魚肉ソーセージ・ハム

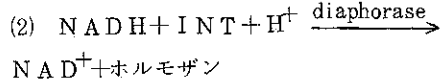
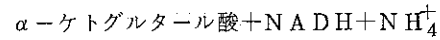
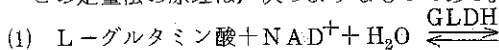
細切した試料 5 g をとり、1 N 過塩素酸溶液を加えてホモジナイズし、1 N 過塩素酸溶液で 100 ml とし、ろ過した。この溶液 5 ml をとり、2 N 水酸化カリウム溶液で PH10.0 に調整し、水で 25 ml とし、沈殿した塩化カリウムをろ過して、ろ液を検液とした。

2-3 測定法

ベーリンガー・マンハイム (F-キット) 使用説明⁷⁾ に準じ、日立 124 型自記分光光度計で測定した。検量線は、1 キュベットあたり L-グルタミン酸標準溶液 0.10 ml, 0.20 ml, 0.30 ml をとり、それぞれ水 1.90 ml, 1.80 ml, 1.70 ml を加え試料と同様に測定した。

2-4 測定原理

この定量法の原理は、次のようなものである。



(1) の反応で、L-グルタミン酸は GLDH (グルタミン酸脱水素酵素) によって、 α -ケトグルタル酸に酸化され、 NAD^+ (ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド) は NADH に還元される。この NADH は (2) の反応で、diaphorase の触媒のもとに INT (ヨードニトロテトラゾリウムクロライド) をホルモザンに変える。これらの反応は当量比で行われるので、ホルモザン量から間接的に L-グルタミン酸の定量が行われる。

3 実験結果

3-1 ホルモザンの吸収曲線

ホルモザンの赤色溶液の吸収曲線をとったところ、490 nm から 500 nm に最大吸収があった (図 1)。

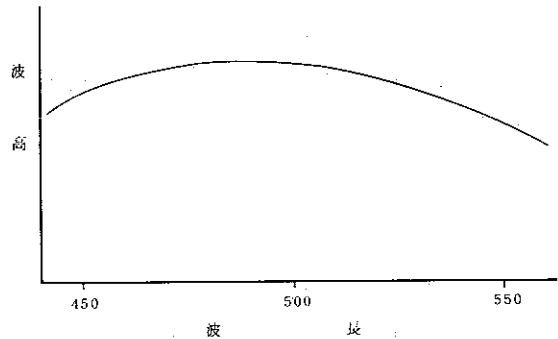


図 1 ホルモザン吸収曲線

3-2 L-グルタミン酸の反応曲線

8 μg /キュベットの L-グルタミン酸の反応曲線は、図 2 の通りであり、7~8 分後には反応が終了するが、高濃度になるにつれ反応時間が遅くなり、12 μg /キュベットのものでは反応終了に 12~13 分を要した (図 3)。

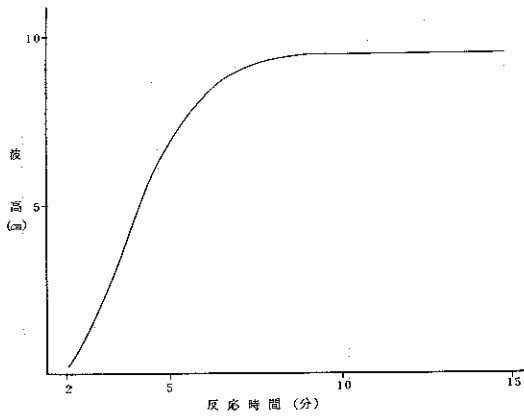


図2 L-グルタミン酸(8 μ g)反応曲線

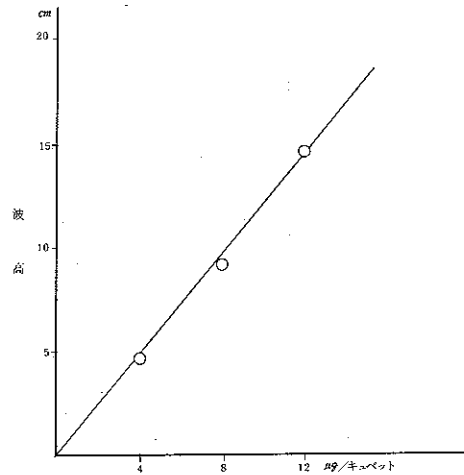


図4 L-グルタミン酸検量線

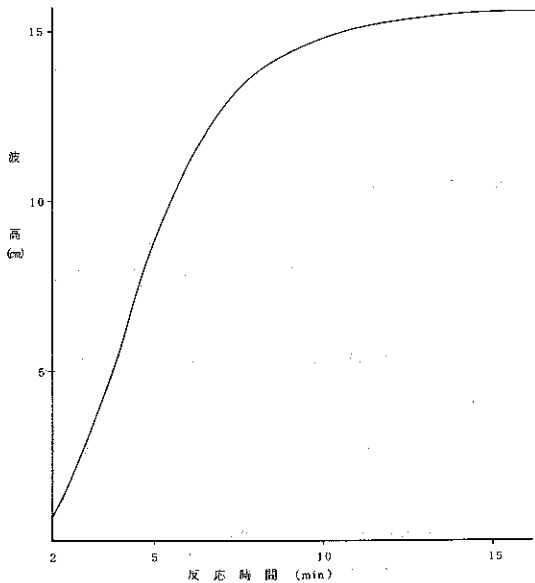


図3 L-グルタミン酸(12 μ g)反応曲線

3-3 検量線

1キュベットあたり、0~12 μ gの範囲で、L-グルタミン酸検量線は良好な直線性を示した(図4)。

3-4 添加回収試験

各品目ともそれぞれ1検体について標準溶液を添加し、試験法通りの測定値から、無添加の測定値を差引いて回収率を求めた(表1)。

3-5 食品中のMGS含有量

市販食品中比較的MGS含有量の多いと思われるみそ、しょう油、かまぼこ、魚肉ソーセージ・ハム、インスタントラーメン粉末スープおよび味付のりについて計39検体を調査した。結果は表1の通りである。

みそについては5検体の平均値が0.65%、測定値は0.57%~0.76%であり、しょう油については、10検体の平均値が1.3%、測定値は1.0%~1.6%の範囲にあった。また、かまぼこ、魚肉ソーセージ・ハムとも5検体の平均値は0.7%前後であるが、測定範囲は比較的広い。

一方、インスタントラーメン粉末スープの含有量はかなり多く、平均値で10.4%、測定値は7.2%~13.2%の範囲にあった。また、味付のりも5検体のうち、多いものは7.7%も検出されたが、過去に白色同結晶の苦情があった。

4 考察

この定量法は、試薬を長期保存できないことが難点であるが、非常に簡便で再現性もある。また、反応終了時間は濃度が増すにつれ遅くなるが、検量線範囲においては、15分で十分であった。

表 1 食品中の MGS 含有量

品名	検体数	測定値%	平均値%	添加回収率%	日本食品アミノ酸組成表値%
みそ	5	0.57 ~ 0.76 (0.45 ~ 0.60)	0.65 (0.51)	90.0	あまみそ (2.16) からみそ (2.40) 豆みそ (3.53)
しょう油	10	1.0 ~ 1.6 (0.80 ~ 1.30)	1.3 (1.0)	103.5	(1.45)
かまぼこ	5	0.43 ~ 1.1 (0.34 ~ 0.84)	0.70 (0.55)	103.2	かまぼこ (2.50) ちくわ (2.52)
魚肉ソーセージ ハム	5	0.30 ~ 1.2 (0.24 ~ 0.94)	0.65 (0.51)	98.9	(2.64)
インスタントラ ーメン粉末スープ	9	7.2 ~ 13.2 (5.7 ~ 10.4)	10.4 (8.2)	104.3	
味付のり	5	2.4 ~ 7.7 (1.9 ~ 6.1)	4.4 (3.5)	96.8	あさくさのり (3.17)

() 内はグルタミン酸含量である。

調査した各品目について 1966 年発行の日本食品アミノ酸組成表¹²⁾と比較すると、みそ、かまぼこ、魚肉ソーセージ・ハムについては、かなりの差が出ている。これは本報の検液調製法が、添加 MGS の溶出を目的としているので遊離 L-グルタミン酸は検出されるが、結合グルタミン酸は測定されず、それ故に食品中の多量の未分解蛋白質がアミノ酸組成表値との差となるものと思われる。インスタントラーメン粉末スープについては、かなり多量の MGS が含まれ、一袋（一食分）の内容量が 10g 前後であることから、多いものでは 13g ものそれが含まれていたことになる。

FAO/WHO 専門委員会はその ADI を 120 mg/kg¹⁴⁾以下としているが、これは 50kg の体重換算で 6g 相当となり、またこれ以下の 3 ~ 5g でも CRS をひき起すという報告¹⁾から考えると、粉末スープからの MGS 摂取量はかなり多いことになる。

5 結 語

酵素を用いたキットにより、食品 6 品目の MGS 含有量調査を行った。インスタントラーメン粉末スープは、平均 10% の含有量で特に多かった。今後、他のインスタント食品（種々のスープ類、

みそ汁、その他）について調査を行いたいと考えている。

6 文 献

- 1) 西垣進, 田村行弘, 山田洋, 鳥羽啓子, 嶋村保洋, 木村康夫: 東京都衛生研究所年報 23, 205(1971)
- 2) Kwork, R. H. M.: New Eng. J. Med., Apr. 4, 796(1968)
- 3) Schaumburg, H.: ibid, Jul, 11, 105(1968)
- 4) Rosenblum, I., Bradley, J. D. and Conlston, F.: Toxicol Applied pharm., 18, 367(1971)
- 5) Current, J.: New Eng. J. Med., May, 16, 1122(1968)
- 6) Caghren, J. J.: ibid, May, 16, 1123 (1968)
- 7) ベーリンガー・マンハイム食品分析酵素法試薬使用説明書 P13
- 8) A. M. Siegelman, A. S. Carlson, and T. Robertson: Am. J. Clin. Pathol., 38, 256(1962)
- 9) J. King: "Methods of Enzymatic Analysis", Second edition, ed. by H. U.

- Bergmeyer, Academic Press, New York, P. 650 (1970)
- 10) Y. Ohkura, H. Hamada, and T. Momose : Chem. pharm. Bull. (Tokyo), 20, 56(1972)
- 11) Y. Ohkura, K. Kohashi, and H. Hamada : Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 25, 57 (1977)
- 12) 科学技術庁資源調査会編：日本食品アミノ酸組成表, (1966)
- 13) F A O / W H O 合同食品規格計画 (食品添加物リスト)