

野菜中の金属元素に関する化学的研究

2002年 3月

田中 知恵

目 次

第 1 章 序 論	1
第 2 章 金属の存在量	8
第 1 節 常量金属元素の存在量	9
第 2 節 微量金属元素の存在量	16
第 3 章 野菜の色と金属元素	28
第 1 節 赤紫色野菜と緑色野菜の比較	29
第 2 節 アントシアニン色素抽出液と 金属イオンとの反応	38
第 4 章 部位による金属の存在量	48
第 1 節 ホウレンソウの 3 部位 (葉 , 根 , 茎 ,) 中の 金属元素含有量	49
第 2 節 タマネギの部位別金属元素含有量	56
第 5 章 水溶媒による金属の溶出	60
第 1 節 茶葉から溶出される金属元素	61
第 2 節 乾燥シイタケおよび乾燥コンブから 溶出される金属元素	68
第 3 節 アントシアニン色素を含む乾燥野菜から 溶出される金属元素	76
第 6 章 カルシウムの存在形態	89
第 1 節 野菜中のカルシウムの存在状態	90
第 2 節 フダンソウの生育状況とシュウ酸カルシウム	98

第 3 節	タマネギ外皮中のカルシウムの存在形態	102
第 7 章	生育環境と金属元素	108
第 1 節	フダンソウの生育状況と金属元素の関係	108
第 2 節	栽培時期を異にするホウレンソウの 3 部位(葉,根,茎)中の金属元素の挙動	114
第 8 章	本研究のまとめ	126
謝 辞		130

第 1 章

序 論

我々を始め多くの生物は、元素で構成され、生体中には環境中に存在するほとんどすべての元素が見出される。これらの元素には生体を構成する元素や生体に対する様々な生理機能を発現する元素がある。しかし、一方、生物の構成・機能とは無関係に単に環境中から摂取・吸収され、汚染元素として存在するものもある。有害元素の中には微量元素の研究の進歩により、必須栄養素として新たに認識がされるようになった元素もある。その代表的なものが砒素、セレン、クロムである。また最近、カドミウムの必要性も提唱されつつある¹⁾。すなわち、このような微量元素は生体内における濃度が高いときに毒性を示すものがほとんどであるが、微量で存在することにより不可欠な生体機能を発現する。今後も分析技術の高感度化や生物試験法の発展に伴って、微量金属の機能が解明され、必須元素の数が増加する可能性がある。

我々の生命維持に必須な元素は多量元素とよばれる酸素、炭素、水素、窒素、カルシウム、リンと少量元素とよばれている硫黄、カリウム、ナトリウム、塩素、マグネシウム、そして微量元素とよばれる鉄、亜鉛、マンガン、銅、セレン、ヨウ素、モリブデン、クロムがある²⁾。これらの中には金属元素が多く、とくに微量元素は金属元素がほとんどを占めている。

近年、生体と金属、特に微量金属元素に関する研究が注目され、生体系における金属元素の役割は生物無機化学の研究の発展とともにますます重要となっている³⁾。

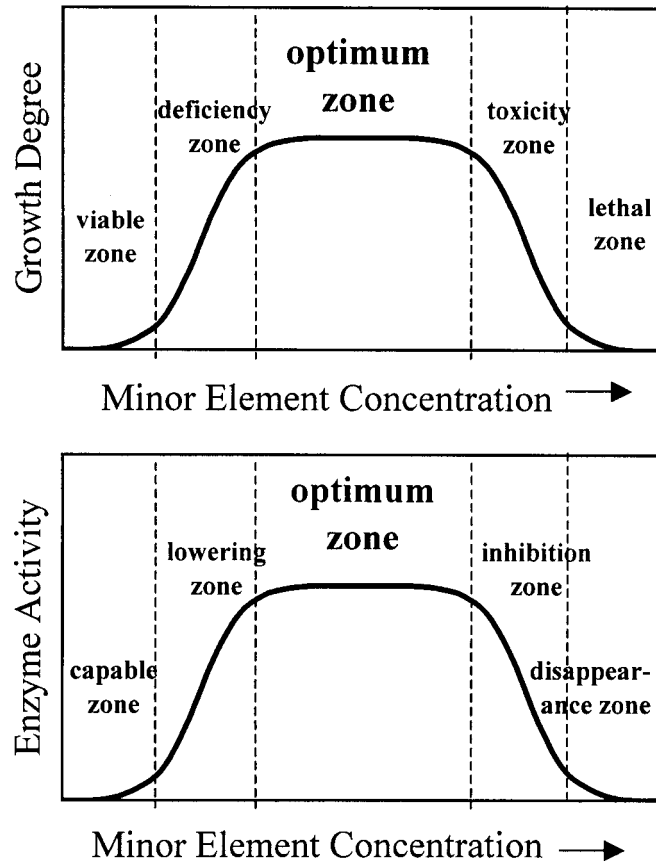


Fig. 1-1. Relationships between the Reactions in plants (Growth Degree and Enzyme Activity) and the Concentration of Minor Metallic Elements¹⁾

微量金属元素は植物の生育にも重要な働きを持ち、その濃度は植物の生育度、酵素活性に影響を与える (Fig. 1-1)。微量金属元素の欠乏した土壌では、植物の生育が充分行なわれなかったり枯れたりする。また、そのような土壌で生育した植物を食べることによって動物にも微量金属元素の欠乏症が起こる。他方、必要以上の微量金属元素が土壌に存在する場合、すなわち土壌汚染の場所で植物が生育すると、植物は過剰症にかかり枯れることが多い。カドミウムや水銀の濃度が異常に高い土壌で生育した農作物は、間接的には植物を常食する家畜の発育、さらに我々の健康に影響を与え問題になる。土壌中の元素量が違っても、植物中に含まれる元素量に変化が見られない場合があるが、これは植物生態の制御機能が

働いているためである。このような制御機能は、生態的恒常性機能と呼ばれている^{4,5)}。しかし、土壌の質は同じでも、植物の種や属によって植物体内へ吸収・蓄積する元素の量が著しく異なることがある。このようにある種の元素をより好んで吸収・蓄積する植物を蓄積植物という⁶⁾。例えば、マメ科の植物は、同じ土壌に育ってもイネ科や穀草類に比べてコバルト、ニッケル、鉄、銅および亜鉛をより多く蓄積する。植物中の金属元素の含有量は植物の属、品種、土壌、成長期間における気候、季節的な条件等の影響を受けるといわれている^{6,7)}。植物は動物及び我々の重要な金属元素の供給源であるため、植物の金属元素含量の把握は、非常に意義がある。

植物中の金属元素は一般にカリウムが最も多く、100 g 中に100～1,000mgの単位で含まれ、次いでリン、マグネシウム、10～100mg、カルシウム、ナトリウムが1～100mg、マンガン、鉄、亜鉛は微量である。

カリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムなどの多量(常量)元素は原子番号が20番以内にある。マンガン、鉄、亜鉛、銅等の微量元素は、荷電状態の変化しやすい元素である。カリウム、ナトリウムはイオン化傾向が大きいため、生体膜でのイオンによる刺激伝達に有利である。微量金属は荷電子による酸化還元反応に有利に働き、エネルギー授受の触媒として有効に働き得る。

最近では、希土類元素と植物の研究もされてきているが、現在のところ、希土類元素の生物に対する必須性や有益性は認められていない⁸⁾。希土類元素は、根の細胞壁に損傷を与えるといわれている^{9,10)}。しかし、植物によっては(エンバク)希土類元素による子葉鞘の生育促進¹¹⁾、ベニシダへのランタンの蓄積性が明らかになった¹²⁾。

金属元素はその化学形態によってもその働きは異なるといわれる。たとえば野菜中のカルシウムはシュウ酸と結合したシュウ酸カルシウムとして結晶形態で存在するものや結晶形態を呈していない場合がある¹³⁾。消化吸收の面からはシュウ酸カルシウムの方が劣るといわれている¹⁴⁾。

また、最近では茶葉中に存在するアルミニウムの形態に関する研究¹⁵⁻²³⁾やアン

トシアニンとマグネシウム等の金属錯体についての研究²⁴⁻²⁸⁾もなされている。

野菜中の金属元素の存在量を把握する一つに食品成分表がある。これは改訂が重ねられ、最も新しいものは「五訂食品成分表」である²⁹⁾。昭和25年に初めての成分表が出され、その後4回の改訂が行われた。金属元素についてみると「4訂食品成分表」ではナトリウム、カリウム、カルシウム、リン、鉄の掲載であったが、これに追加して「フォロー・アップ成分表」が作成され、マグネシウム、亜鉛、銅が記載された。2001年の「五訂食品成分表」には、さらにマンガンが追加された。このように色々な野菜中の金属元素が測定され、食品成分表にそれらの値が収載されたのは原子吸光光度法の分析技術の進歩によるところが大きい。

金属元素の測定にはICP発光分析法、ICP質量分析法もある。ICP発光分析は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、リンの5つの元素は濃度が高いので容易に測定できる。亜鉛、銅は一応測定できるが再現性が悪い。鉄はそのままでは難しい。その他の金属は特別な分離操作や濃縮が必要となる等の特徴がある。原子吸光光度法は安価であり、最も普及している。ICP質量分析法による生体試料の分析が可能になり、生体内での金属元素の働きが次第に判明しつつある。その一方で生体への重要な供給源である野菜中の金属元素の挙動に関する研究はほとんど見当たらない。このことから野菜中の金属元素の存在量を明らかにし、その存在形態や挙動の把握は重要であるといえる。

本研究においては種々の野菜に含有する金属元素の測定を行い、野菜中の金属元素の挙動や化学的性質について検討を行った。野菜中の金属元素の存在量は微量であり、それぞれの野菜中の金属元素についての研究は、同一の測定法、同一条件下において行われるのが理想的である。そこで本研究における金属元素の分析ではできるだけ同一条件になるよう考慮して行った。測定は原子吸光光度法を用いて行い、化学的検討においては主に分光光度法を用いた。

まず、第2章では、種々の野菜類に含有する金属元素の存在量を示し、含有金属の特徴を検討した。

第3章では、野菜には様々な色を呈する野菜があることから、今回はポリフェ

ノールの面から脚光を浴びているアントシアニン色素を持つ紫色の野菜と緑色野菜について同種間で色の違いにより金属元素の含有量に違いがあるか否かについて検討した。

第4章では、野菜は各部位によって、野菜自身の生命維持のため、光合成反応の盛んな葉の部位、栄養分を送る茎の部位、栄養分を抽出吸収する根の部位と野菜の各部位によって働きが異なる。野菜中において働きが異なる各部位で金属元素の存在量がどのように異なるかについて詳しく検討した。

第5章では、野菜類は水と共存させて用いることが多いことより、野菜から水に溶出する金属元素の量について検討した。また、野菜から溶出した化学成分はコロイドとしてタンパク質や糖などとともに比較的高分子の状態が存在するものやイオンとしてフリーの状態が存在するものが考えられる。そこで、野菜から溶出された金属元素の存在形態について透析法を用いて検討した。

第6章では、野菜中に存在するカルシウムは、シュウ酸カルシウムとして結晶化して存在するが多いが、カルシウムの含有量が多くてもシュウ酸カルシウムは全く顕微鏡下での存在が認められない野菜もあることから、野菜中のカルシウムの存在形態に関する検討を行った。

第7章では、野菜は生育環境で金属元素の存在量が異なることから、栽培時期、栽培期間が野菜中の金属元素に及ぼす影響について検討した。

第8章では、以上の結果より、野菜中の金属元素に関する化学的研究の重要性を示して本研究のまとめとした。

文 献

- 1) 木村修一, 左右田健次(編), “微量元素と生体”, 秀潤社, 東京 (1987)
- 2) 和田攻, 鈴木継美(編), “ミネラル・微量元素の栄養学”, 第一出版, 東京 (1994)
- 3) 大倉一郎, 高木誠, 長野哲雄, 矢野重信(編), “微量元素の生体作用 - 金属イオンの生理機能と薬理作用解明をめざして”, 学会出版センター, 東京 (1995)
- 4) 木村修一, 左右田健次(編), “微量元素と生体”, 秀潤社, 東京, pp.38 ~ 56(1987)
- 5) 和田攻, 鈴木継美(編), “ミネラル・微量元素の栄養学”, 第一出版, 東京, pp.37 ~ 55(1994)
- 6) 木村優, “微量元素の世界”, 裳華房, 東京, pp.41 ~ 42(1996)
- 7) E. J. Underwood (ed.), 日本化学会訳(編), “Trace Elements in Human and Animal Nutrition. 3rd Edition, 微量元素 - 栄養と毒性 -”, 丸善, 東京, pp.465 ~ 470 (1975)
- 8) 鈴木弘行, *化学と生物* **39**(10), 668-670 (2001)
- 9) S. Ishikawa, T. Wagatsuma and T. Ikarashi, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42**, 613 (1996)
- 10) E. Diatloff, C. J. Asher and F.W. Smith, *Materials Sci. Forum*, 315-317, **354** (1999)
- 11) K. H. Harmet, *Plant Physiol.*, **64**, 1094 (1979)
- 12) T. Ozaki, S. Enomoto, Y. Minai, S. Ambe, F. Ambe and Y. Makide, *J. Plant Physiol.*, **156**, 330 (2000)
- 13) 増田芳雄, “植物生理学 [改訂版]”, 培風館, 東京, pp.136 ~ 156 (1988)
- 14) Heaney, R. P., *Contemp. Nutr.*, **11**, 8-11(1986)
- 15) T. Nagata, M. Hayatsu, and N. Kosuge, *Phytochemistry*, **31**, 1215 (1992)
- 16) S. N. Mhatre, R. K. Iyer, and P. N. Moorthy, *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 169 (1993)
- 17) 堀江秀樹, 向井俊博, 後藤哲久, 永田忠博, *日食工誌*, **41**, 120 (1994)
- 18) 福島正子, 谷村顕雄, *日食工誌*, **43**, 939 (1996)

- 19) J. J. Powell, S. M. Greenfield, H.G. Parks, J. K. Nicholson, and P. R. H. Thomson, *Fd. Chem. Toxic.*, **31**, 449 (1993)
- 20) K. Odegrad, W. Lund, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 403 (1997)
- 21) 松浦博孝, 保倉明子, 原口紘丞, *分析化学*, **49**, 397 (2000)
- 22) A. K. Flaten and W. Lund, *Sci. Total Environ.*, **207**, 21 (1997)
- 23) S. B. Erdemoglu, K. Pyrzyniska, and S. Gucer, *Anal. Chem. Acta*, **411**, 81 (2000)
- 24) T. Goto, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, **52**, 158 (1987)
- 25) T. Goto, H. Tamura, T. Kawai, T. Hoshino, N. Harada, and T. Kondo, *Anal. New York Acad. Sci.*, **471**, 155 (1986)
- 26) T. Kondo, M. Ueda, and T. Goto, *Tetrahedron*, **46**, 4749 (1990)
- 27) T. Goto, T. Kondo, H. Tamura, and S. Takase, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4963 (1983)
- 28) H. Tamura, T. Kondo, and T. Goto, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1801 (1986)
- 29) 科学技術資源調査会(編), “五訂日本食品標準成分表”, (2000)

第 2 章

金属の存在量

植物中に含有される元素のおよその割合は、炭素45%、酸素41%で最も多く、次いで水素 6%、窒素 3%であり、金属元素は約 5%であるといわれている¹⁾。この 5%の平均的な内訳はFig. 2-1 に示したようにカルシウムが1.8%で最も多く、次いでカリウムの1.4%である。しかし、多種多様の植物の元素組成は一様ではな

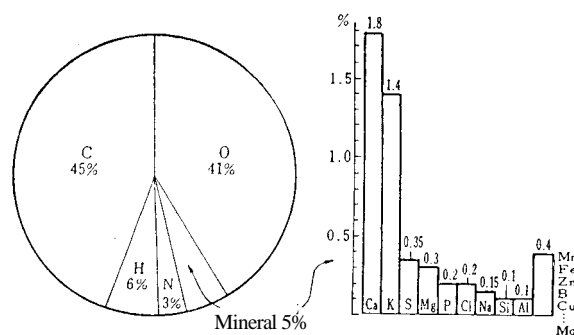


Fig. 2-1. Proportion of the element composing a plant body¹⁾

く、個性的であるといわれている。例えば、ナトリウムやケイ素の含量が10%を超える植物や数%レベルのアルミニウム、マンガンを含む植物があるといわれている。また、イネにはケイ素が多いことが知られている。植物は土壤中に存在する種々の元素と密接な関係がある。土壤中にはケイ素が最も多く、次いでアルミニウム、鉄が多く含まれる。酸性土壤中ではアルミニウムやマンガンの可溶化が起こり、ここで生育した植物にアルミニウム、マンガン濃度が高くなる場合もあるが、全ての植物中にアルミニウム、マンガンが高くなるとは限らない。植物中

の金属元素組成の違いは植物の選択吸収性によるといわれている²⁾。このようなことから野菜においてもそれぞれで金属元素の存在量が異なると考えられるので、野菜中の金属元素存在量について分析を行った。

第 1 節 常量金属元素の存在量

食品中の栄養成分の分析は、1960年代まではビタミン、アミノ酸、糖、脂質、タンパク質と有機化合物が主であった。無機化合物についてはカルシウム、マグネシウム、リン、ナトリウム、カリウム、鉄などの金属元素が分析された。

野菜は金属元素の重要な供給源であり、野菜中の金属元素の存在量を把握する一つに食品成分表がある。これは改定が重ねられ、最近、4訂食品成分表³⁾から5訂食品成分表⁴⁾へと全面改訂がなされた。この際、金属元素についてはナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄に加え、新たに栄養素としての必要性が認められたマグネシウム、亜鉛、銅が収載された。このように次々と生体への金属元素の重要性が明らかにされつつあり、金属元素の存在に関する詳細なデータが必要とされて来た。本章では、野菜中に比較的によく存在することから常量金属元素といわれるナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムを測定し考察した。

2.1.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

各野菜は佐賀県内で栽培されたものを直接入手したものと佐賀市内で購入したものをを用いた。金属元素の標準溶液としては、和光純薬工業(株)製原子吸光用標

準液を使用した。実験に用いたその他の試薬はすべて和光純薬工業(株)製試薬特級を使用した。

2. 試料の調製⁵⁻⁷⁾

各野菜の不可食部を廃棄し、可食部のみについて測定した。試料の調製には各食品群別に均一試料が得られるようにして行った。試料は3～10個体を用い、均一な試料となるように縮分し、1～5gの試料を精秤後、測定用の試料とした。

3. 水分の測定方法

水分の測定は常圧加熱乾燥法^{8,9)}によった。100～135℃の一定温度にした電気定温乾燥器(ADVANTEC FS-420型)で乾燥させ、水分量を求めた。

4. 灰分の測定方法

灰分は550℃に設定した電気マッフル炉(ADVANTEC KM-280型)において約10時間灰化し、灰分量を求めた^{10,11)}。

5. 金属元素の測定方法^{12,13)}

金属元素の定量は原子吸光光度法を用いて以下のようにして行った。上記2で灰化した各野菜の灰分を塩酸(1:1)を用いて溶解後、蒸留水を加え全量を100mlとした。不溶解成分をろ紙(No.5C)でろ過後、試料溶液とし、原子吸光光度計(島津AA-660型)によって各金属元素を測定した。測定した金属元素は野菜中に比較的多量に存在し、常量金属元素と呼ばれるナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムである。燃料ガスはアセチレン(0.5kg/cm²)を助燃ガスには空気(2.5kg/cm²)を用いた。

2.1.2 結果および考察

1. 種々の野菜中の灰分量と金属元素量

25種の野菜中の水分量、灰分量および金属元素含有量を測定した。測定した金属元素は常量金属元素といわれ、野菜中に比較的多く存在する金属元素である。

この結果より，各野菜中の灰分量および金属元素量を乾燥物換算値とし，野菜類，豆類，キノコ類，藻類，茶葉類に分類してTable 2-1 に示した．

Table 2-1. Contents of Ash and Major Metal Elements in Vegetables
(on dry matter)

	Ash g/100g	Na	K	Ca	Mg
		mg/100g			
Leaf vegetables					
Spinach	14.0	104	7694	509	260
Swiss Chard	18.1	529	8034	622	421
Shungiku	25.3	3076	9284	1447	718
Tasai	17.3	1031	6654	1225	281
Parsley	16.1	2624	7149	1914	331
jew's mallow	13.4	1216	3857	1893	357
Cabbage (red)	11.5	12.1	6324	325	183
Cabbage (green)	9.13	7.39	4963	350	182
Perilla (red)	14.2	7.26	6785	813	544
Perilla (green)	12.8	7.91	6735	941	545
Kaiware	6.04	847	2069	107	719
Flower vegetables					
Cauliflower	11.1	1337	5423	60	222
Broccoli	10.5	2189	4593	78	464
Fruit vegetables					
Sweet pepper (red)	7.59	Tr	4630	165	359
Sweet pepper (green)	6.43	18	4071	117	293
Root vegetables					
Onion	3.88	275	1332	42	96.5
Japanese radish	11.1	315	4269	370	463
Bean vegetables					
Hyacinth bean (red)	8.81	Tr	4010	446	430
Hyacinth bean (green)	8.02	Tr	4126	447	462
Fungi					
Enokitake	7.89	18	2982	16	207
Shitake (dry)	4.31	21	2903	19	136
Seaweeds					
Kelp (dry)	24.1	2344	6831	756	813
Tea leaves					
Green tea	5.91	20	2474	26	270
Oolong tea	5.40	14	1976	42	181
Black tea	7.37	15	2880	40	304

Table 2-1 に見られるように乾燥物100g当たりでの含有量で示すと、灰分量はシュンギクが最大値の25.3gとなり、今回示した食品の中でも特に各金属元素が多量に含まれていることが示唆された。

今回測定した金属元素について植物の生育における各元素の役割^{14,15)}を述べ、含有金属元素の特徴を検討した。

(1) ナトリウム

一般に陸棲植物には、カリウムに比べてナトリウムの含有量は著しく低い。このような一般の植物は海水の1/10程度の塩類濃度（塩化ナトリウム濃度として3000ppm程度）になると生育阻害を受ける。しかし、海辺の海水の影響を受ける湿地に自生する植物はナトリウム含量がカリウムの数倍から10数倍と高く、塩生植物といわれる。塩生植物は対塩性が強く、海水に近い濃度（塩化ナトリウム濃度として3%）でも生育可能なものが多い。ナトリウムは植物の必須元素にはなっていないが、特定の植物には生育に有益な作用を及ぼす。

今回、ナトリウムが乾燥物換算値で1000mg以上と多く含まれていたのは、葉菜類のシュンギク、タアサイ、パセリ、モロヘイヤ、カリフラワー、ブロッコリー、コンブ(乾物)であった。最も多く含まれていたのは、灰分値が最大を示したシュンギクであった。

(2) カリウム

カリウムは、すべての動植物体に広く存在し、生命維持に重要な働きをしている。多くの植物中で最も多量に含まれる金属元素である。デンプンやタンパク質など、多くの生体高分子合成酵素を活性化すると考えられている。また、マグネシウムとともに呼吸系の酵素の一つであるピルビン酸キナーゼに結合し、活性を増大させる作用をもつことが知られている。また、カリウムは液胞中に大量に存在し、細胞の浸透圧調節に重要な役割を果たし、カルシウムとともに原形質膜の構造と機能にも関係している。ある一定の濃度範囲内でカルシウムが膜透過性を小さくするのに対し、カリウムは膜透過性を大きくする。カリウムは植物の老化した器官から若い器官へ容易に移動できることから、カリウム欠乏症状は茎の下

部の葉における黄色化など，老化した部分に現れる．カリウムはまた，硝酸塩や同化産物の移動においても重要な働きをする．カリウム欠乏状態では植物は壊死状態になり，根は病原菌に侵されやすい．野菜類に存在する金属元素中で最も多いと考えられる金属元素である．

今回，測定したすべての野菜においてもカリウムが最も多く含有される金属元素であった．カリウムが最も多く含まれていたのは，灰分値が最大を示したシュンギクであった．カリウムの含有量は葉菜類に特に多い傾向を示した．

(3) カルシウム

植物中ではカリウムに次いで多いと考えられる金属元素である．大部分は不溶性のシュウ酸カルシウムとして液胞中に存在しているといわれる．カルシウムの働きは近年，特に注目されている．カルシウムは，細胞壁中層にペクチン酸カルシウムとして存在し，細胞間の接着や，細胞分裂の際，生じた娘細胞間の最初の隔壁形成に役割を果たすと考えられてきた．欠乏すると目の成長の著しい抑制や根端が死に至り，膜の透過性も失われる．またカルシウムは液胞内の過剰の酸類を中和し，pHを調整する．近年，カルシウムがカロース生成などの生化学的反応のほか，屈折反応，特に重力屈折反応にカルシウムが情報伝達，あるいは直接的に上側と下側の偏差成長に関与していると考えられている．またカルシウムは根冠に形成されるCaカルモジュリンの形で存在し，刺激に反応して遊離されるといわれている．Caカルモジュリンは，カルシウム受容タンパク質であり，動植物に広く存在し，その生理作用は多岐にわたっていることが明らかにされてきた¹⁶⁾．

今回測定した食品中のカルシウムは葉菜類のシュンギク，タアサイ，パセリ，モロヘイヤにおいて1000mg以上と非常に多く含まれ，パセリが最大値を示した．それに対してキノコ類のエノキタケとシイタケ(乾物)は20mg以下と非常に少なかった．

(4) マグネシウム

マグネシウムは植物中の葉緑素に含まれ，クロロフィルのピロール環の中心に位置する元素であり，クロロフィル形成に必須である．しかし，その存在状態に

についてはほとんどわかっていない。多くの酵素活性に必須であり、ATPと結合して酵素ATPキナーゼの基質となる。リボソームの構造維持に必要なためタンパク質合成にも必須である。欠乏するとミトコンドリアの内部構造が破壊され、著しい葉の褪色が認められる。

今回測定した食品においては、葉菜類のシュンギク、シソ（紫、緑）、カイワレダイコン、藻類のコンブ（干物）が500mg以上と非常に多く、コンブ（乾物）が813mgと最も多かった。

2. 野菜中の金属元素量と灰分量との関係

Table 2-1の結果より、野菜中の各金属元素量と灰分との相関について検討し、その結果をFig. 2-2に示した。それぞれの金属元素の相関係数(R)は、ナトリウム（ $R=0.69$ ）、カリウム（ $R=0.87$ ）、カルシウム（ $R=0.70$ ）、マグネシウム（ $R=0.59$ ）となり、強い正の相関が認められた。特にカリウムの相関は非常に強かった。野菜中の灰分量はこれら常量金属元素のうち、特にカリウム量に依存した。

葉菜類、花菜類、果菜類、根菜類、豆類、キノコ類、藻類、茶葉類に分類し検討した結果、葉菜類の灰分量は他に比べて多く、葉菜類に常量金属元素の含有量が多い傾向がみられた。地球化学者のV. M. Goldshmidt は金属元素は植物の根を通して溶液として土壤中から抽出吸収し、蒸発の最も盛んな葉の部分で濃縮されると説明している¹⁷⁾。今回の測定結果からも同様な傾向がみられた。また、海水中に生育するコンブ中には、他の陸棲植物と比較し、どの常量金属元素もかなり多量に含有され、生育環境の影響が大きいと考えられた。

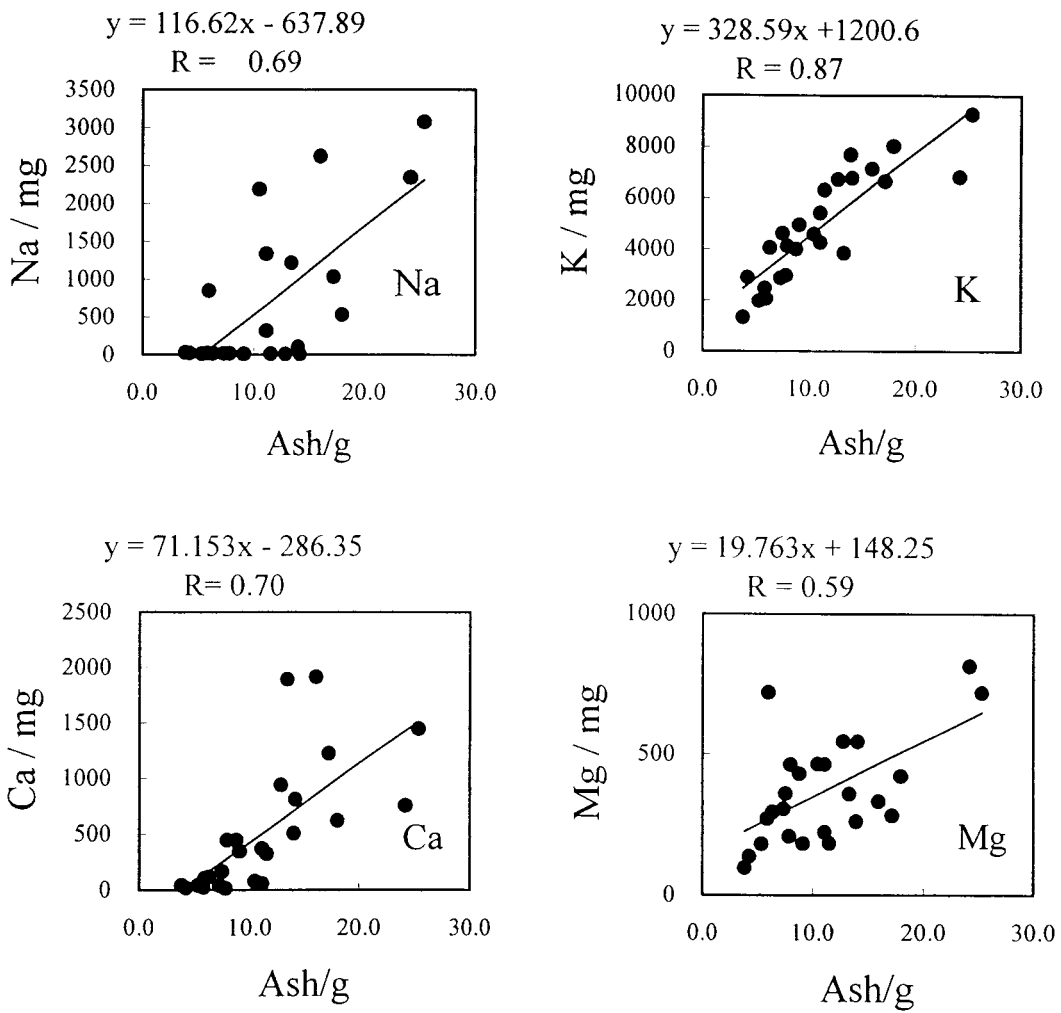


Fig.2-2. Relationships between the Contents of Major Metallic Elements and That of Ash in Vegetables

第 2 節 微量金属元素の存在量

植物の中にはある特定の微量金属元素を好むものがある。リョウブ属の植物にはコバルトが多い。また、ツバキ科の植物はハロゲン元素を蓄積する¹⁸⁾。特に茶葉中に多いハロゲン元素はフッ素であり、1700～1900ppm含有されている。

前節において野菜中の常量金属元素は葉菜類に非常に多く含まれる傾向があることがわかった。また、植物中に微量に存在する金属元素の機能は植物の生育にとって非常に重要である。それぞれの野菜の種類によってその存在量は常量金属元素と異なった挙動を示すことが考えられる。本節ではこの微量金属元素について前節の25種の野菜中での存在量を調べ、野菜への蓄積性について検討した。

2.2.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

前節と同様ものを用いた。即ち、各野菜は佐賀県内で栽培されたものを直接入手したものと佐賀市内で購入したものを用いた。金属元素の標準溶液としては、和光純薬工業(株)製原子吸光用標準液を使用した。実験に用いたその他の試薬はすべて和光純薬工業(株)製試薬特級を使用した。

2. 試料の調製⁵⁻⁷⁾

前節と同様のものを用いた。即ち、各野菜の不可食部を廃棄し、可食部のみについて測定した。試料の調製には各食品群別に均一試料が得られるようにして行った。試料は3～10個体を用い、均一な試料となるように縮分し、1～5gの試料を精秤後、測定用の試料とした。

3. 微量金属元素の測定方法

前節で用いた25種の野菜試料溶液を用い、同様にして微量金属元素である鉄、

亜鉛，銅，マンガン，コバルト，ニッケル，ストロンチウムを原子吸光光度法により測定した^{12,13)}。

2.2.2 結果および考察

1. 野菜中に存在する微量金属元素

25種の野菜中に存在する微量金属元素の存在量をTable 2-2 にまとめた。
この結果をもとに各微量金属元素について特に多かった野菜をTable2-3に示し，
植物の生育における各元素の役割¹⁴⁻¹⁶⁾を述べ，含有金属元素の特徴を検討した。

Table 2-2. Contents of Minor Metal Elements in Vegetables
(on dry matter)

	Fe	Zn	Cu	Mn	Co	Ni	Sr
	mg/100g						
Leaf vegetables							
Spinach	13.7	7.2	0.8	9.7	0	0	0.19
Swiss Chard	28.6	9.3	1.8	27.9	0	0	0.61
Shungiku	69.0	7.8	2.3	7.0	Tr	Tr	0.87
Tasai	25.1	7.1	0.6	3.4	Tr	Tr	0.81
Parsley	31.2	25	2.4	10.1	Tr	Tr	0.80
jew's mallow	19.1	5.0	1.9	12.7	Tr	Tr	2.24
Cabbage (red)	9.23	6.7	0.9	5.7	0	Tr	Tr
Cabbage (green)	8.57	4.9	0.8	3.2	0	0	0.21
Perilla (red)	16.0	6.2	1.4	18.9	0	Tr	Tr
Perilla (green)	3.91	5.1	1.0	11.1	0	Tr	1.50
Kaiware	14.8	8.9	1.1	7.7	Tr	Tr	0.53
Flower vegetables							
Cauliflower	10.7	11.8	0.3	3.8	Tr	Tr	0.78
Broccoli	22.2	12.9	1.1	3.5	Tr	Tr	0.52
Fruit vegetables							
Sweet pepper (red)	9.7	4.9	1.0	2.9	0	Tr	Tr
Sweet pepper (green)	8.7	4.0	0.8	2.3	0	0	0.16
Root vegetables							
Onion	1.9	1.9	0.5	1.5	0	0	0.29
Japanese radish	8.0	55.6	1.0	1.7	0	0	0.50
Bean vegetables							
Hyacinth bean (red)	8.9	5.1	1.1	4.3	0	Tr	Tr
Hyacinth bean (green)	6.7	4.7	0.8	4.2	0	Tr	Tr
Fungi							
Enokitake	8.8	7.5	2.1	0.9	0	Tr	Tr
Shitake (dry)	1.9	5.6	0.6	2.9	0.02	Tr	0.04
Seaweeds							
Kelp (dry)	3.3	2.8	0.2	0.6	0	0	34.4
Tea leaves							
Green tea	20.7	3.2	1.3	22.6	0.02	0.67	0.89
Oolong tea	23.0	2.1	1.3	27.8	0.02	0.29	0.76
Black tea	18.3	3.4	2.3	23.7	0.02	0.52	1.18

Table 2-3. Vegetables that minor metal elements was detected largely
(on dry matter)

Metal		Vegetables	Content (mg/100g)	min ~ max (mg/100g)
Fe	Leaf vegetables	Shungiku	69.0	(1.9 ~ 69.0)
		Parsley	31.2	
		Swiss Chard	28.6	
		Tasai	25.1	
	Flower vegetables	Broccoli	22.2	
	Tea leaves	Oolong tea	23.0	
		Green tea	20.7	
Zn	Leaf vegetables	Parsley	25.0	(1.9 ~ 55.6)
	Root vegetables	Japanese radish	55.6	
	Flower vegetables	Cauliflower	11.8	
		Broccoli	12.9	
Cu	Leaf vegetables	Parsley	2.4	(0.2 ~ 2.4)
		Shungiku	2.3	
	Tea leaves	Black tea	2.3	
	Fungi	Enokitake	2.1	
Mn	Leaf vegetables	Swiss Chard	27.9	(0.6 ~ 27.9)
		Perilla (red)	18.9	
		Tea leaves	Green tea	
	Oolong tea	27.8		
	Black tea	23.7		
Co	Tea leaves	Green tea	0.02	(0 ~ 0.02)
		Oolong tea	0.02	
		Black tea	0.02	
Ni	Tea leaves	Green tea	0.67	(0 ~ 0.67)
		Oolong tea	0.29	
		Black tea	0.52	
Sr	Seaweeds	Kelp (dry)	34.4	(Tr ~ 34.4)

(1) 鉄

植物中では一般に、不溶の酸化第二鉄(酸化鉄())あるいはリン酸第二鉄(リン酸鉄())として存在するので植物体内を移動しにくい。欠乏するとクロロフィルの合成阻害が起こり、葉脈間の葉肉の白色化が起こる。しかし、詳細な作用については明らかにされていない。鉄の強い酸化還元力は呼吸や光合成における電子伝達系を構成するチトクロームやチトクローム酸化酵素、あるいはフェレドキシンの成分でこれら分子の電子伝達において重要な役割を果たす。鉄は、また多くの酵素活性に関与する。

今回測定した食品においては、葉菜類のフダンソウ、シュンギク、タアサイ、パセリ、花菜類のブロッコリー、茶類のウーロン茶、緑茶が20mg以上と多く含まれ、シュンギクが最大値 (69.0mg) を示した。

(6) 亜鉛

欠乏によって葉などの成長阻害や葉の褪色など見られることからクロロフィル合成に関与すると考えられる。葉の葉緑体中に存在するカルボニックアンヒドラーゼを構成する6つのサブユニットにはそれぞれ亜鉛原子が1個ずつ含まれている。また、亜鉛はオーキシンであるインドール酢酸の合成に必要であるといわれている。

今回測定した野菜においては、野菜類のグループによるはっきりとした違いはみられなかった。個体間差でダイコン(根菜類)に55.6mgと非常に多く含まれていた。また、カリフラワー、ブロッコリー(花菜類)に10mg以上、パセリ(葉菜類)に25.0mgと多く含まれていた。一般にアブラナ科の植物は亜鉛集積植物として知られ、葉に高濃度の亜鉛の蓄積を行うことが報告されているが^(20,21)、今回の研究からダイコン(アブラナ科)においては根に多くの亜鉛を含むことがわかった。

(7) 銅

銅は、土壤中に大量に存在し、大部分が第二銅、第一銅イオンとして植物に吸収される。植物体内では一般に 2価の第二銅の形で存在する。銅は、ポリフェノ

ール酸化酵素，アスコルビン酸酸化酵素，チトクローム酸化酵素，プラストシアニン，スーパーオキシドジムスターゼの補欠因子として働く．呼吸系の末端酵素チトクロームオキシダーゼはヘム鉄と同量の銅を含むタンパク質で，酸化還元に関与しているといわれる．欠乏すると，この酵素レベルが著しく低下する．欠乏状態では，植物は水分を十分与えられても凋萎する．特に若い葉に大きく障害が現れる．

今回測定した野菜において銅量が多かったのはパセリ（2.4mg），シュンギク（2.3mg），エノキタケ（2.1mg），紅茶（2.3mg）であった．葉菜類に多い傾向がみられた．

（8） マンガン

マンガンは土壌中で色々な形で存在するが，植物には主として 2価イオンの形で吸収される．欠乏すると葉の褪色が起こる．これらの症状は葉緑体の膜系に障害が生ずることによって起こる．また，脂肪酸合成，核酸合成，呼吸系酵素などを活性化する．光合成においても水から酸素を放出する反応に関与すると考えられる．光化学系 の活性中心1つあたり，4原子のマンガンが含まれているといわれる^{15,22}．

マンガンはピルビン酸カルボキシラーゼ等の構成要素として重要である．また，マグネシウムが関与する様々な酵素反応に作用する．マンガンは植物には多く存在するが，ヒトや動物での存在量はわずかである．

今回測定した野菜において含有量の多かったのは，葉菜類のフダンソウ，パセリ，モロヘイヤ，シソ（赤）と茶葉類であった．最大値を示したのは，フダンソウ（27.9mg）であり，葉菜類にやや多い傾向がみられた．

（9） コバルト

コバルトはビタミン B₁₂（シアノコバラミン）の構成成分であり，その作用のほとんどはビタミン B₁₂としての作用と考えられ，これが欠乏すると悪性貧血となる．

コバルトは植物では微量元素であり，今回測定した野菜においても存在量が非

常に少なく、茶類とシイタケに微量含まれていた。

(10) ニッケル

ニッケルの栄養必要性が支持されだしたのは1975年以後であった²³⁾。ニッケルの1価, 2価, 3価型は生化学的に重要であり, Ni^{2+} は生物学的に興味ある多くの物質と複合, キレートまたは結合できる²³⁾。ヒトにおける生化学的機能についてはまだ解明されていないが, ヒトへの必要性が示唆されている。

コバルト同様, ニッケルも微量元素であり, 今回測定した野菜においても存在量が非常に少なく, ほとんど存在しなかったが, 茶類に含有されていた。

(11) ストロンチウム

ストロンチウムの栄養素としての必須性は明らかにされていない。ヒトの食事からあまり吸収されずに貯留する。Rygh らによるラットやモルモットを使った動物実験において欠乏による生長障害が見出された以外, ほとんどわかっていない²⁴⁾。植物においても同様にその機能についてはほとんどわかっていない。

今回測定した野菜においては, 藻類のコンブ(乾物)に非常に多く含有されていた。海藻はヨウ素を濃縮し, コンブ生鮮重量の0.1~0.2%のヨウ素を含むといわれる²⁵⁾。海藻中のヨウ素の濃度は0.05ppmといわれるが, ストロンチウムは海水中に存在する微量元素としてヨウ素より多く存在することが知られている²⁵⁾。

今回の測定結果から海水中で生育するコンブ中のストロンチウムの含有量は他の陸棲植物と比較し, かなり多量に含有されていることがわかった。これは生育環境中の海水中にストロンチウムが多く含有されているため, この影響があると考えられる。

陸上において生育する植物はその土壌の影響を受ける。この影響は海に育つ植物が海水の影響を受けるのに比べると非常に複雑である。土壌から植物への元素の移行には様々な相関移動が考えられる。鉱物粒子から土壌溶液へ, 土壌溶液から根系へという段階があり, それに物理的, 化学的条件が関与し複雑になる。

海水に生育する海藻にはThompsonらにより濃縮係数表がまとめられている。海藻について微量元素の濃縮係数を次のTable 2-4に示した²⁶⁾。

Table 2-4. Concentration Factor of the Minor Metallic Elements in seaweed²⁶⁾

Element	Concentration Factor
Mn	2×10^4 (5.5×10^3)
Fe	5×10^4 (7.3×10^2)
Co	10^3
Ni	2×10^2
Cu	10^3
Zn	10^3
Sr	1.3×10 (10)
Cd	10^3
Sn	10^2
Hg	10^3
Pb	10^3

今回の測定値では海藻中のストロンチウムの平均濃度は高い値を示しているが、濃縮係数はそれ程高くない。濃縮係数 (K) は、海水中に存在する金属元素をどれくらい濃縮するかによるものである。

$$K = \frac{\text{乾物量当たりの濃度}}{\text{海水中濃度}}$$

で示している。

海水中の微量元素の濃度についてはTable 2-5に示す²⁷⁾。海水からの微量元素の生物への移動は単なる吸着現象としての移行と必須元素としての移動がある。

Table 2-5. Composition of the Minor Metallic Elements in Sea Water (Salt Concentration: 35%)²⁷⁾

Element	ppb= $\mu\text{g} \cdot /$	Reporter
Mn	0.4	SLOWEY (1966)
Fe	3.4	LEWIS and GOLDBERG (1954)
Co	0.39	SCHUTZ and TUREKIAN (1965)
Ni	6.6	SCHUTZ and TUREKIAN (1965)
Cu	0.9	SLOWEY (1966)
Zn	5	SLOWEY (1966)
Sr	8, 100	CHOW and THOMPSON (1955)
Cd	0.11	MULLIN and RILEY (1956)
Sn	0.81	HAMAGUTI et al. (1964)
Hg	0.15	HAMAGUTI, KURODA and HOSOHARA, (1961), HOSOHARA (1961)
Pb	0.03	TATSUMOTO and PATTERSON (1963)

濃縮係数 (Anreicherungs factor) は、1939年にNodackらによって初めて示された。各金属の濃縮係数は海水中の濃度の平衡になったときが 1になる。そのため、濃縮係数と含有量は比例していない。海水中のストロンチウム濃度は他の元素と比べて非常に高い。また、この値は河川水のストロンチウム濃度の約170倍にも及ぶ²⁸⁾。よって海藻中の濃縮係数が 1.3×10 の値を示すことは他の陸棲植物に比較してかなりのストロンチウム含有量を示すことを意味している。また、海藻中においてストロンチウムの濃縮係数は褐藻類が他の海藻より高い。褐藻類はアルギン酸の含有量が多く、これがストロンチウムと親和性が強いといわれている²⁶⁾。このことも今回の結果の一因にあげられる。海藻から魚類までの多数の海産生物におけるカルシウムの濃縮係数とストロンチウムの濃縮係数の比 (Observed Rate = OR) はほぼ一定であるので、カルシウムまたはストロンチウムのどちらかの濃縮

係数の値から一方の濃縮係数の値を推定できるといわれる。日本海産藻類のOR値をTable 2-6 に示した。

Table 2-6. Ratio of Concentration Factor of Sr for that of Ca on Sea Weeds in Japan ²⁹⁾

	CF(Sr) / CF(Ca) (mean values)
Green alga	0.31
Brown alga	3.7
Red alga	0.48

25種の野菜における微量金属元素の存在量から次のことがわかった。(1)微量金属元素は葉菜類に多い傾向がみられた。(2)葉に亜鉛の蓄積性があるといわれるアブラナ科のダイコンにおいて根に多くの亜鉛を含むことがわかった。(3)海水中に生育するコンブ中のストロンチウムの含有量は他の陸性植物と比較し、生育環境の影響が大きく、かなり多量に含有されていた。(4)茶葉類には今回測定した全ての微量金属元素が含まれ、特にマンガンの含有量が多かった。(5)コバルト、ニッケルは野菜中の含有量はわずかであったが、他の野菜にくらべ、茶葉類に多く検出された。

文 献

- 1) 高橋英一, “ケイ酸植物と石灰植物 - 作物の個性を探る -”, 農山漁村文化協会, 東京, p.12 (1987)
- 2) 高橋英一, “ケイ酸植物と石灰植物 - 作物の個性を探る -”, 農山漁村文化協会, 東京, p.165 (1987)
- 3) 科学技術庁資源調査会(編), “四訂日本食品標準成分表”, (1982)
- 4) 科学技術庁資源調査会(編), “五訂日本食品標準成分表”, (2000)
- 5) 飯盛和代, 飯屋園璋, 草野幸子, 松岡麻生, 松本富子, “改定食品学実験ノ - ト”, 建帛社, 東京, pp.3 ~ 4 (1998)
- 6) 荒井綜一(編), “食品学実験”, 樹村房, 東京, pp.21 ~ 23 (1994)
- 7) 日本食品工業学会 新・食品分析法編集委員会(編), “新・食品分析法”, 光琳, 東京, pp.1 ~ 5, pp.121 ~ 127(1996)
- 8) 飯盛和代, 飯屋園璋, 草野幸子, 松岡麻生, 松本富子, “改定食品学実験ノ - ト”, 建帛社, 東京, pp.52 ~ 53 (1998)
- 9) 荒井綜一(編), “食品学実験”, 樹村房, 東京, pp.24-26 (1994)
- 10) 飯盛和代, 飯屋園璋, 草野幸子, 松岡麻生, 松本富子, “改定食品学実験ノ - ト”, 建帛社, 東京, pp.81 ~ 82 (1998)
- 11) 日本食品工業学会 新・食品分析法編集委員会編, “新・食品分析法”, 光琳, 東京, pp.99 ~ 105(1996)
- 12) 飯盛和代, *家政学雑誌*, **18**, 292-295 (1967)
- 13) 日本食品工業学会 新・食品分析法編集委員会編, “新・食品分析法”, 光琳, 東京, pp.119 ~ 286(1996)
- 14) 高橋英一, “ケイ酸植物と石灰植物 - 作物の個性を探る -”, 農山漁村文化協会, 東京, pp.12 ~ 32 (1987)
- 15) 増田芳雄, “植物生理学 [改訂版]”, 培風館, 東京, pp.136 ~ 156 (1988)
- 16) B. W. Poovaiah, *Hort Science*, **23**(2), 267-266 (1988)

- 17) 岩崎岩次, "地球化学概説", 大日本図書, 東京, pp.246 ~ 250 (1953)
- 18) 木村優, "微量元素の世界", 裳華房, p.84 (1990)
- 19) 和田攻, 鈴木継美(編), "ミネラル・微量元素の栄養学", 第一出版, 東京 p.352(1994)
- 20) 吉村悦郎, *ぶんせき*, 2, 80-84 (2002)
- 21) Z. G. Shen, F. J. Zhao, S. P. McGrath, *Plant Cell Environ.*, **20**, 898 (1997)
- 22) 日本化学会(編), "生物無機化学の新展開", 学会出版センター, 東京, pp.134 (1995)
- 23) "最新栄養学第7版", 建帛社, 東京, pp.347 ~ 370 (1998)
- 24) E. J. Underwood (ed.), 日本化学会訳(編), "*Trace Elements in Human and Animal Nutrition. 3rd Edition, 微量元素 - 栄養と毒性 -*", 丸善, 東京, pp.445 ~ 447 (1975)
- 25) 山懸登, "環境の地球科学 微量元素と健康", 大日本図書, 東京, p.92 (1978)
- 26) 山県登編, "生物濃縮 環境科学特論", 産業図書, 東京 pp.21 ~ 40 (1978)
- 27) 山県登編, "微量元素 環境科学特論", 産業図書, 東京 pp.40 ~ 46 (1978)
- 28) 木村優, "微量元素の世界", 裳華房, p.40 (1990)
- 29) Ueda, T., Y. Suzuki, and R. Nakamura, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **39**, 1253-1262 (1973)

第 3 章

野菜の色と金属元素

植物にはそれぞれに特有の色があり，同種類の植物でも異なった色を持つものがある．植物の一般的な色は緑色であり，その色素の本体はポルフィリン骨格にマグネシウムが配位したクロロフィル類である．その他の色に關与する色素としてカロチノイド，アントシアニン類，フラボノイド，ベタイン類などがある．中でもアントシアニン色素の色調は，幅広く，橙黄色から赤色，紫色，青色と多彩な色を示す．花の多彩な色の要因としてアントシアニン色素に關する研究は多く，青紫色の色素をもっている花にはマグネシウムや鉄が含有されていることや，アントシアニンは金属と反応しメタロアントシアニンを形成することなどがわかっている^{1) - 5)}．

アントシアニンの化学的研究はR. Willstätterによるヤグルマギクの色素成分シアニンの構造決定に始まり，現在まで多くの化学者によってなされている¹⁾．花の美しい青色の金属錯体説は紆余曲折を経て，1958年，林孝三らによってツユクサの青色色素コンメリニンの単離・結晶化がなされ，このコンメリニンにマグネシウムが含まれることが証明された⁶⁾．コンメリニンの構造はFig.3-1 に示したように推定されている．最近，この推定構造がほぼ正しいことが確認された¹⁾．

メタロアントシアニンとしてはヤグルマギクの青色色素プロトシアニンもマグネシウムと鉄が含まれているといわれている^{7, 8)}．アントシアニンは主にB環のRの種類によってペラルゴニジン系とシアニジン系，デルフィニジン系の3つの基本的なグループに分けられる．赤シソや赤キャベツなどはシアニジン系アントシアニンである⁹⁾

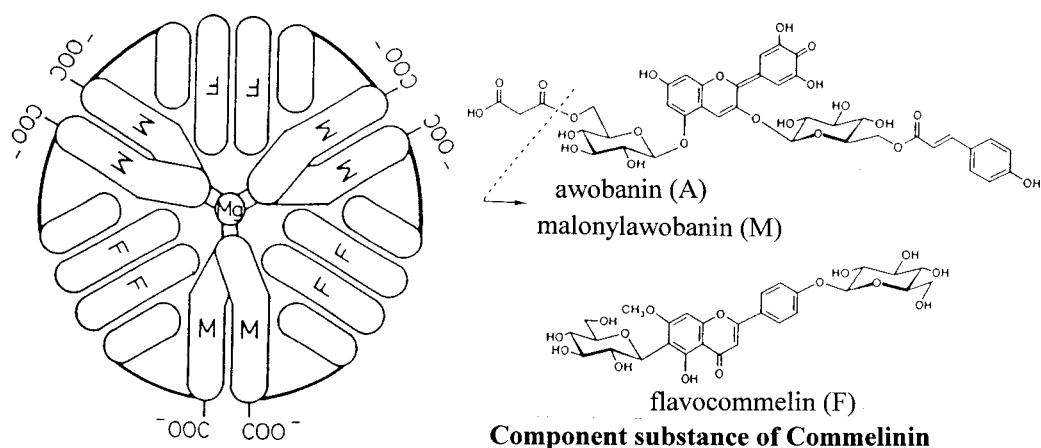


Fig. 3-1. Structure of Commelinin

第 1 節

赤紫色野菜と緑色野菜の比較

野菜の中には種々の赤紫の美しい色した野菜が存在し、赤紫色をした野菜の大部分はアントシアニンが含まれている。最近ではアントシアニンの持つ脂質改善作用や生体過酸化防御機能などの有効性が明らかにされ¹⁰⁻¹²⁾、食品への安全性の問題から合成着色料に替わって新たな着色料としても利用されている。アントシアニンに関する研究は多く、多彩な色の要因の中に花のメタロアントシアニンのような金属錯体の存在や花色素中のマグネシウムや鉄の存在など金属との関係が報告されている¹⁻⁵⁾。しかし、アントシアニンが金属と錯形成しやすい構造を持つにも関わらず、野菜中のアントシアニンと金属の関係についてはこれまで報告されていない。そこで本節では、アントシアニンを含有する赤紫色野菜中の金属元素の含有量が同一品種の緑色野菜に比べてどのような状況にあるかについて検討を

行なった¹³⁾。

3.1.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

キャベツ(*Brassica oleracea*) ,シソ(*Perilla ocymoides*) ,フジマメ(*Lablab purpureus*) は佐賀市内のス - パーマ - ケットからジャンボピ - マン(*Capsicum annuum*)は福岡市内のデパ - トから購入した。各試料の栽培条件や生産地は特定していない。金属元素の標準溶液としては、和光純薬工業(株)製原子吸光用標準液を使用した。実験に用いたその他の試薬はすべて和光純薬工業(株)製試薬特級を使用した。

2. 試料の調製¹⁴⁾

キャベツ10個、シソ葉 1 kg、フジマメ 1 kg、ジャンボピ - マン25個を用いた。キャベツは枯れ葉や主脈を除いた部分を用いた。シソは枯れ葉を除いた葉身部分を用いた。ジャンボピ - マンはへたと種の部分を除いた。フジ豆はキズのないものを選び用いた。キャベツ、シソ、ジャンボピ - マンはセラミック製のナイフで細かく刻んでよく混合し、四分法によって縮分して得られたものを試料とした。その試料を7回に分けてとり、実験を行なった。フジマメはさやごと用い、1回に3個を試料とし、7回の分析を行なった。

3. 水分および灰分の測定方法

キャベツ、シソ、ジャンボピ - マンは約 3 g、フジマメは 3個を精秤後、常圧加熱乾燥法により水分量を測定した^{15,16)}。次に電気マッフル炉 (ADVANTEC KM-280型) に入れ550 で灰化し、灰分量を求めた^{17,18)}。

4. 金属元素の測定方法^{19,20)}

上記のようにして得られた灰分を塩酸 (1 : 1) に溶解後、蒸留水を加え全量を 100mlとした。不溶解成分をろ紙 (ADBANTEC No.5C) でろ過後、試料溶液として原子吸光光度計 (島津 AA-660型) によりカリウム、カルシウム、マグネシウ

△、鉄、亜鉛、マンガン、銅の金属元素を測定した。燃料ガスはアセチレン(0.5kg/cm²)を助燃ガスには空気(2.5kg/cm²)を用いた。

各成分含有量は乾物量当りに換算した数値で示した。

3.1.2 . 実験結果および考察

1. 水分量

アントシアニンを含む赤紫色野菜および緑色野菜の水分量を求め、Table3-1 に示した。

Table 3-1. Comparison of Moisture Contents in Violet Color Vegetable and Green Color Vegetable.

		Moisture
		g/100g
Cabbage	V	93.39
	G	93.23
	(R)	(1.00)
Perilla	V	86.22
	G	87.35
	(R)	(0.99)
Hyacinth bean	V	91.82
	G	92.51
	(R)	(0.99)
Sweet pepper	V	94.60
	G	94.40
	(R)	(1.00)

V ; Violet color vegetables, G ; Green color vegetables, R ; V / G

2. 灰分量と金属元素量

アントシアニンを含む赤紫色野菜および緑色野菜の灰分量および金属元素量を求め、Table3-2 に示した。また、これらの分析値より野菜間の量比の値（赤紫色野菜 / 緑色野菜）をとり、Rで示した（Table3-2）。

Table 3-2. Comparison of Contents of Ash and Metal Elements in Violet Color Vegetable and Green Color Vegetable

		100g on dry matter							
		Ash	Ca	Mg	K	Zn	Fe	Mn	Cu
		g	mg						
Cabbage	V	11.51	325	183	6324	6.72	9.23	5.69	0.86
	G	9.13	350	182	4963	4.89	8.57	3.18	0.81
	(R)	(1.26)	(0.93)	(1.01)	(1.27)	(1.37)	(1.08)	(1.79)	(1.06)
Perilla	V	14.16	813	545	6788	6.21	15.97	18.95	1.36
	G	12.80	940	545	6731	5.08	3.90	11.14	1.01
	(R)	(1.11)	(0.86)	(1.00)	(1.01)	(1.22)	(4.09)	(1.70)	(1.35)
Hyacinth bean	V	8.80	445	430	4002	5.06	8.89	4.32	1.06
	G	8.02	447	462	4125	4.73	6.66	4.18	0.84
	(R)	(1.10)	(1.00)	(0.93)	(0.97)	(1.07)	(1.34)	(1.03)	(1.26)
Sweet pepper	V	7.60	165.0	359	4633	4.91	9.69	2.89	0.98
	G	6.31	115.0	287	3997	3.89	8.50	2.28	0.79
	(R)	(1.20)	(1.44)	(1.25)	(1.16)	(1.26)	(1.14)	(1.27)	(1.24)

V ; Violet color vegetables, G ; Green color vegetables, R ; V / G

2.1 灰分量

灰分は主として無機成分であり，金属元素の総量の目安となる．灰分量はすべて赤紫色野菜が緑色野菜より多かった．キャベツとジャンボピ - マンはRが最も大きく両色間の差が最も大きいことを示した．これらのことは，赤紫色野菜が緑色野菜に比べ金属元素の量が多いことを示唆した．

2.2 金属元素量

(1) 常量金属元素

常量金属元素であるカルシウム，マグネシウム，カリウムについて含有量とその比（赤紫色野菜 / 緑色野菜）の値（R）より，金属元素別に検討した．

カルシウム；ジャンボピ - マンのカルシウムは赤紫色の方が約1.44倍多く，Rは野菜中最も高かった．キャベツとフジマメは色の違いによる差はほとんど見られなかった．シソのカルシウムは緑色の方に多かった．

マグネシウム；ジャンボピ - マンのマグネシウムは赤紫色の方が約1.25倍多く，Rは野菜中最も高かった．キャベツとシソの含量は色の違いによる差はほとんど見られなかった．フジマメは僅かに緑色をした方に多かった．

カリウム；キャベツのカリウムは，赤紫色の方が約1.27倍多かった．またジャンボピ - マンは赤紫色の方が約1.16倍多かった．シソは赤紫色をしたものがわずかに多かった．フジマメは緑色をしたものが多かった．

今回測定した常量金属元素であるカルシウム，マグネシウム，カリウムの組成についてFig. 3-2 に組成図を示し，色の違いによる特徴について調べた．Fig. 3-2 に示すようにキャベツにおいてはカリウムの方向に赤紫色の方が大きな凸を示した．シソは緑色の方がカルシウムの方向にわずかに凸を示した．フジマメは赤紫色と緑色の組成図はほぼ一致した．ジャンボピーマンにおいては組成図の形は，赤紫色と緑色が同じであることから各金属元素の含有量比はほぼ同じであることがわかった．シソの組成図は両色ともに面積が広く，常量金属元素が多いことを示した．

以上のことからカルシウム，カリウム，マグネシウムの常量金属元素量は，各

種野菜の種類により異なっており、野菜の色の違いによる一定の傾向は見られず、アントシアニン色素とこれら金属の関係は見出せなかった。

(2) 微量金属元素

微量金属元素である亜鉛、マンガン、鉄、銅について含有量とその比(赤紫色野菜/緑色野菜)の値(R)より、金属元素別に検討した。

亜鉛；全ての試料において赤紫色野菜に多かった。特にキャベツは、赤紫色の方が約1.37倍多く含まれていた。

マンガン；全ての試料において赤紫色野菜の方が多く含まれていた。特にキャベツとシソは赤紫の方に1.79倍および1.70倍多く含まれていた。

鉄；全ての試料において赤紫色野菜の方に多かった。特にシソは、約4.1倍と高い値を示した。

銅；全ての試料において赤紫色野菜の方に多く含まれていた。特にシソは赤紫色の方が約1.35倍多く含まれていた。

アントシアニン色素含有野菜における微量金属元素組成の特徴について検討するため、Fig. 3-3 に組成図を示した。常量金属元素と異なり、微量金属元素の組成には色の違いによって特徴が見られた(Fig. 3-3)。微量金属元素は全て赤紫色野菜に多く含まれ、特にシソ(赤紫)中には鉄とマンガンが多かった。組成図からキャベツ、ジャンボピ-マン、およびフジマメは赤紫色野菜および緑色野菜とも鉄量が多く、亜鉛とマンガン量がほぼ等しく、銅量は極めて少ないことがわかった。シソにおいては鉄、マンガンの方向に凸をしており、これは赤紫色をしたものではさらに顕著であった。赤紫色をしたシソの組成図の面積はかなり広く、このことから微量金属元素の合計量が多いことがわかった。

同一品種間において赤紫色野菜は微量金属元素の量が緑色野菜より多く、また赤紫色野菜の大部分にはアントシアニンも含有されていることから両成分の供給源として優れていることがわかった。五訂食品成分表のレッドキャベツとグリーンキャベツの金属元素値を比較するとカルシウムを除く金属元素がレッドキャベツに多く、今回の結果と同じ傾向が見られた²¹⁾。また、亜鉛は微量元素による欠

乏症中最も頻度が高い元素であり²²⁾，最近の食生活の乱れから亜鉛の欠乏による味覚異常が問題にされている．赤紫色のキャベツ中には亜鉛，鉄が多く，また赤紫色のキャベツのアントシアニンは生体酸化防御食品素材・成分としても期待されている²³⁾．赤紫色のキャベツは両成分を同時に摂取するのに有効な食品と考えられる．

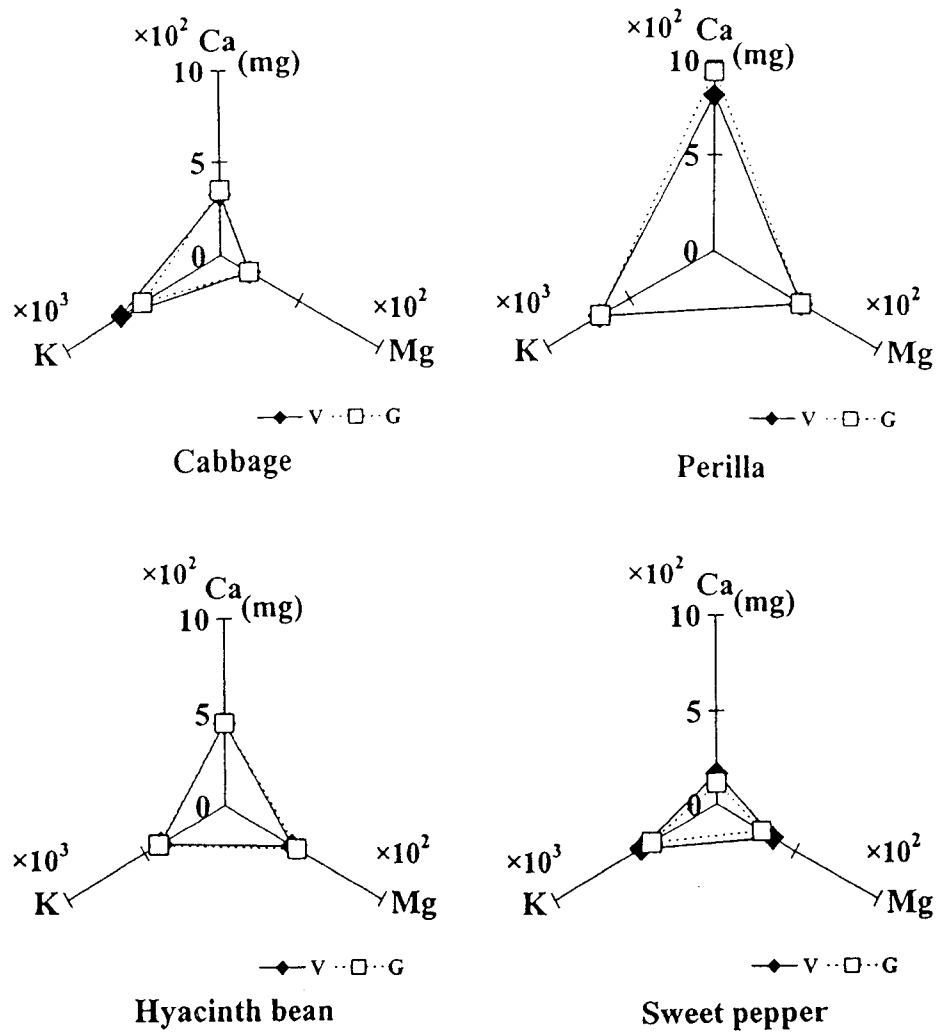


Fig. 3-2. Major Metal Elements Composition
V; Violet color, G; Green color

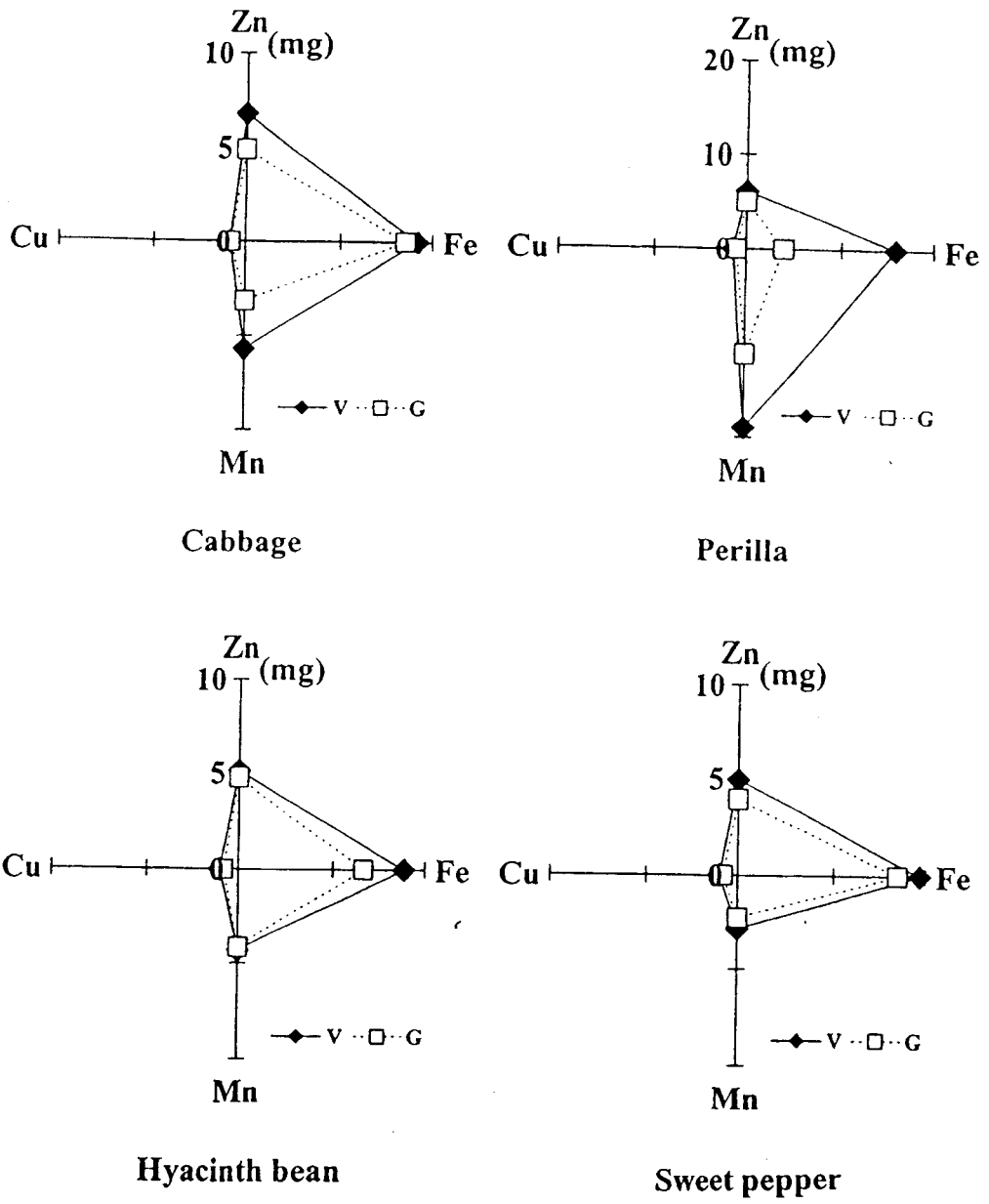


Fig. 3-3. Minor Metal Elements Composition
V; Violet color, G; Green color

同一品種のキャベツ，シソ，フジマメ，ジャンボピ - マンにおいて赤紫色野菜と緑色野菜の灰分量および金属元素量を測定し，比較検討した結果，以下のことが明らかになった．

1) 灰分量は赤紫色野菜が緑色野菜に比べ全ての試料において多く含有されていた．キャベツとジャンボピ - マンは赤紫色の方に特に多くそれぞれ1.26倍と1.20倍であった．

2) カルシウム，マグネシウム，カリウムの常量金属元素は各種野菜の種類により異なっており，一定の傾向は見られなかった．ジャンボピ - マンのカルシウムは赤紫色の方に1.44倍多く，両色間の違いが最大であった．

3) 亜鉛，鉄，マンガン，銅の微量金属元素は全ての試料において赤紫色の方が多かった．

4) 赤紫色野菜と緑色野菜の微量金属元素の含有量に大きな違いが見られたのはシソの鉄とマンガン，およびキャベツの亜鉛とマンガンであった．

第 2 節

アントシアニン色素抽出液と金属イオンとの反応

前節でアントシアニン色素含有野菜の特徴として微量金属が多く存在することが判明し、アントシアニン色素と微量金属の関連が示唆された。

本節では、その関係を明らかにするため、アントシアニン色素を含むシソとキャベツから色素抽出液を得て、その色素抽出液と金属イオンとの反応について検討を行った。シソアントシアニンは、マロニルシソニンとシソニンを主要なアントシアニンとしている。赤キャベツ中に含まれているアントシアニンは12種類²⁴⁾ほどあるが、そのうちの4種類ほどが有機酸によってアシル化されており^{25, 26)}、主にシアニジンをアグリコンとした色素で構成されている。主要な色素はルプロブラシンAと呼ばれるものである²⁷⁻²⁹⁾。以下にシソと赤キャベツの主要アントシアニンの構造式を示す。

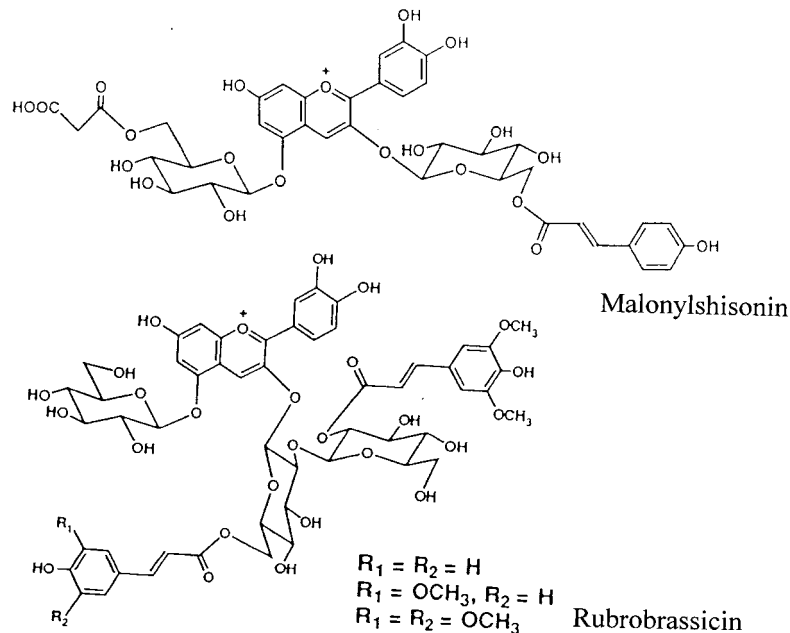


Fig.3-4. Structures of Anthocyanin Pigments in Red Perilla and Red Cabbage

3.2.1 実験方法

1. 実験材料および試薬

実験に用いた赤キャベツおよび赤シソ（ちりめんシソ：*Perilla frutescens* Britton var. *crispa* Dennece）は出来るだけ新鮮なものを佐賀市内の市場より一括購入した。実験に用いた試薬はすべて和光純薬工業(株)製試薬特級を使用した。

2. 色素溶液の調製方法

キャベツ；主脈を除き，千切りにした生葉25gに100mlの蒸留水を加え，10分間水浸した後，5分間煮沸し，ろ紙（ADVANTEC TOYO No.5B）でろ過し，色素溶液として用いた。

シソ；細切りにした生葉7.0gに蒸留水100mlを加え，加熱沸騰させ 3分間煮沸した。これをろ紙（ADVANTEC TOYO No.5B）でろ過し，色素溶液として用いた。

3. 金属イオンの影響

それぞれの色素溶液と金属イオンとの反応を検討するため，0.05Mの金属イオン溶液を調製した。用いた金属イオンは以下の通りである。硝酸塩として銅（），ニッケル（），アルミニウム（），鉛（），カドミウム（），塩酸塩としてスズ（），鉄（）である。これら金属イオン溶液を色素溶液に添加して添加直前と1時間後の色の変化を観察した。また，変化のあった金属のうち，水溶性のものについて吸収スペクトルを測定した(日本分光製 670型 分光光度計)。

3.2.2 実験結果および考察

1. アントシアニン色素溶液と金属イオンとの定性反応

キャベツおよびシソ色素溶液から得られた色素溶液はいずれも鮮やかな赤紫色であった。いずれも550 nmに極大をもつ吸収スペクトルが得られた。これら色素溶液を用いて金属イオンとの呈色反応を観察した。

(1) キャベツ

生葉の色素溶液 5 mlにpH5.6の緩衝溶液5ml, 0.05Mの金属溶液1 mlを加え, 添加直後と1時間後に色素溶液を観察した. その様子をTable 3-3 に示した. pH5.6のとき, 色素溶液はいずれも赤紫であったが, 銅(), アルミニウム()を添加した溶液は紫色に鉄()を添加した溶液は青色に変化した. また鉛()を添加すると青色の沈殿が生じた. この反応は非常に鋭敏であり, 1時間後も同じであった.

(2) シソ

生葉の色素溶液 3mlに0.05Mの金属溶液 3 mlを加え, 添加直後と1時間後に色素溶液を観察した. その様子をTable 3-4 に示した. 金属溶液の代わりに蒸留水3ml加えた色素溶液は薄い紫色を呈していた. ニッケル()を加えた溶液にはほとんど変化がみられなかった. アルミニウム(), 鉛(), 鉄(), スズ(), 銅()を加えた溶液はTable 3-4 に示すように溶液の色は変化した. スズ()が赤色に変化したのは反応液のpHが強酸性のためと考えられる. しかし, 変化を示したその他の金属との反応溶液は酸性色の赤色と異なった暗赤色(アルミニウム)~濃青色(鉛, 鉄, 銅)に変色した. このことから金属と色素溶液中のアントシアニンとのキレート化合物の形成が示唆された.

Table 3-3. Reaction of Metal Ions with The Anthocyanin Pigment Solution (Red Cabbage)

Metal ion	Salts	Color of mixture
		Red Cabbage
Cu (II)	Nitrate	purple
Ni (II)	Nitrate	—
Al (III)	Nitrate	purple
Pb (II)	Nitrate	blue pt. ↓
Cd (II)	Nitrate	—
Sn (II)	Chloride	—
Fe (III)	Chloride	blue

pt. : precipitate

Table 3-4. Reaction of Metal Ions with The Anthocyanin Pigment Solution (Red Perilla)

Metal ion	Salts	Color of mixture
		Red Perilla
Cu (II)	Nitrate	deep blue
Ni (II)	Nitrate	—
Al (III)	Nitrate	deep red
Pb (II)	Nitrate	deep blue pt↓
Cd (II)	Nitrate	—
Sn (II)	Chloride	red
Fe (III)	Chloride	deep blue

pt. : precipitate

2. 金属イオンとの反応溶液の吸収スペクトル

(1) キャベツ

定性反応において水溶性のキレ - ト化合物が生じていると考えられた銅(), アルミニウム(), 鉄()について吸収スペクトルを測定し, Fig. 3-5 に示した. 色素溶液にそれぞれの金属イオンを加えた溶液の吸収スペクトルはFig.中に金属の元素記号を用いて示した. 吸収スペクトルの測定は, 25 mlメスフラスコに金属が銅(), アルミニウム()として0.25 mg, 鉄()として0.025mg, 色素溶液が5 ml含まれる溶液について行った. 色素溶液と金属イオンを混合した溶液の吸収スペクトルは金属イオンが添加されていない色素溶液と異なった. 極大波長は色素溶液のみの場合は550 nmに存在するが, 色素溶液に金属イオンが添加されたものは銅(), アルミニウム()は580 nm鉄()は590 nmであった. シアニジン系の色素は塩化アルミニウムの添加により吸収スペクトルの波長が長波長側にシフトすることが既に報告されている⁹⁾. 今回も銅(), アルミニウム(), 鉄()を加えた色素溶液は, 金属イオンを添加しない色素溶液より長波長側にシフトした.

(2) シソ

定性反応において水溶性のキレ - ト化合物が生じていると考えられたアルミニウム(), 鉛(), 鉄(), スズ(), 銅()について吸収スペクトルを測定し, Fig. 3-7 に示した. 色素溶液にそれぞれの金属イオンを加えた溶液の吸収スペクトルはFig.3-7 中に金属の元素記号を用いて示した. Fig.3-6 中に示されるように金属イオンを含まない色素溶液はほとんど吸収がみられない. しかし, 金属イオンを加えた溶液は吸収極大がみられ, それぞれのスペクトルの吸収極大波長は銅(), 鉄(), 鉛(), アルミニウム(), スズ()についてそれぞれ590nm, 580nm, 575nm, 568nm, 530nmであった. 吸収の極大値が最大値を示したのは鉄()であった. 金属イオンを添加した溶液の吸収極大波長は, 反応液のpHが強酸性を示したスズ()以外は溶液のpHが酸性側であるにも関わらず, 長波長側へシフトした.

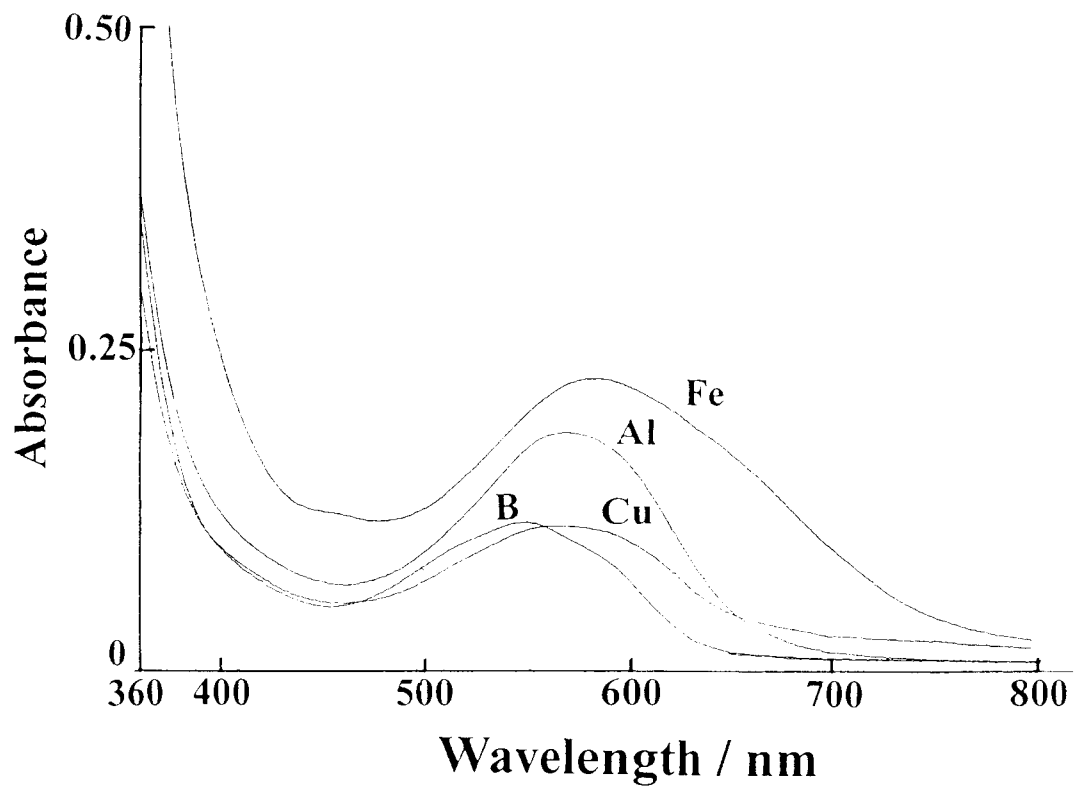


Fig. 3-5. Absorption Spectra of Mixtures of Metal Ions and The Pigment Solution (Red Cabbage)

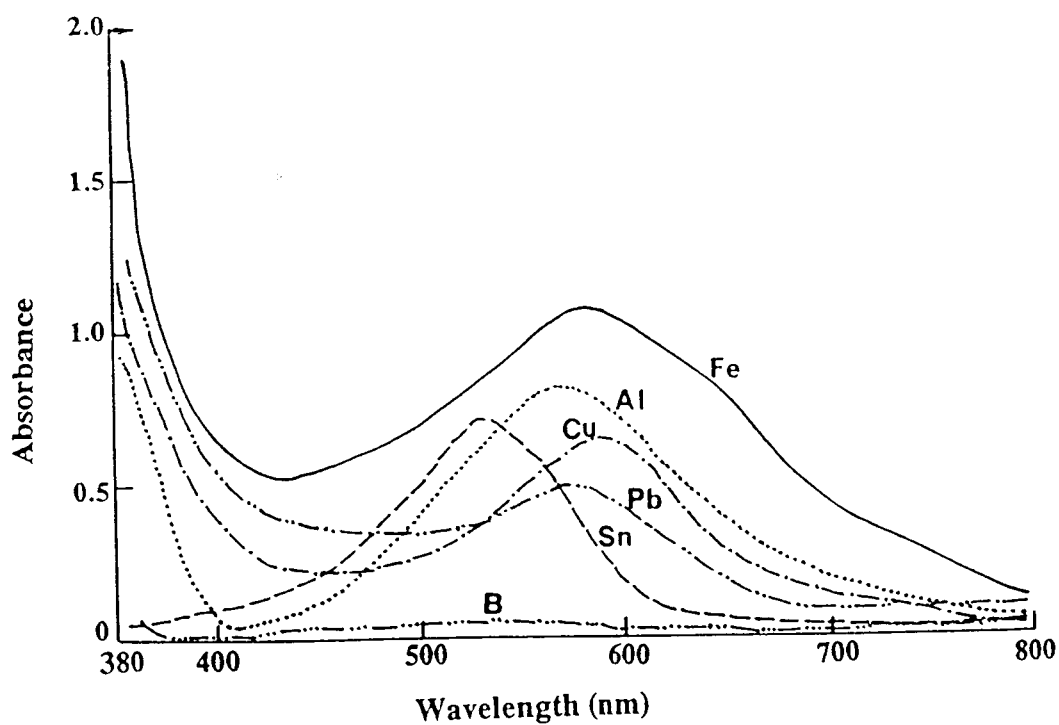


Fig. 3-6. Absorption Spectra of Mixtures of Metal Ions and The Pigment Solution (Red Perilla)

(3) アントシアニン色素と金属イオンの関係

金属イオンとの呈色反応と反応溶液の吸収スペクトルの結果からキャベツ，シソのアントシアニン色素は金属イオンとキレート化合物を生成しやすいことがわかった．アントシアニン色素を含む野菜に微量金属が多く含有されるのも色素と金属が錯体を形成することで金属を濃縮しているのではないかと示唆された．しかし，花のメタロシアニンのような野菜のアントシアニン金属錯体はこれまで発見されておらず，この結合は非常に弱く，金属錯体の結晶として単離することは困難であろうと考えられる．

文 献

- 1) 近藤忠雄, 後藤俊夫, “香料”, 169, 71-88 (1991)
- 2) S. Mitsui, K. Hayashi and S. Hattori, *Proc. Jpn. Acad.* **35**, 169 (1959)
- 3) K. Takeda, S. Mitsui and K. Hayashi, *Bot. Mag. Tokyo*, **79**, 578 (1966)
- 4) K. Takeda, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **53**, 257 (1977)
- 5) K. Takeda and K. Hayashi, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **53**, 1 (1977)
- 6) K. Hayashi, Y. Abe and Mitsui, *Proc. Jpn. Aca.* **34**, 373 (1958)
- 7) T. Goto, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **52**, 158 (1987)
- 8) T. Goto, H. Tamura, T. Kawai, T. Hshino, N. Harada, and T. Kondo, *Anal. New York Acad. Sci.*, **471**, 155 (1986)
- 9) 中林敏郎, 木村進, 加藤博通, “食品の変色とその化学”, 光琳書院, 東京, pp.34 ~ 63 (1967) .
- 10) 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫, “アントシアニン-食品の色と健康 -”, 建帛社, 東京, pp.3 ~ 7(2000)
- 11) Fukumoto, L. R. and Mazza, G., *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 3597-3604 (2000)
- 12) Furuta, S., Suda, I., Nishiba, Y. and Ymamakawa, O., *Food Sci. Technol. Int.*, **4**(1), 33-35 (1998)
- 13) K. Igarashi, S. Abe, and J. Sattoh, *Agric. Bio. Chem.*, **54**, 171-175 (1990)
- 14) 田中知恵, 飯盛和代, *食生活誌*, **12**(3), 262-265 (2001)
- 15) 飯盛和代, 飯屋園璋, 草野幸子, 松岡麻生, 松本富子, “改定食品学実験ノ - ト”, 建帛社, 東京, pp.52 ~ 53 (1998)
- 16) 荒井総一(編), “食品学実験”, 樹村房, 東京, pp.24 ~ 26 (1994)
- 17) 飯盛和代, 飯屋園璋, 草野幸子, 松岡麻生, 松本富子, “改定食品学実験ノ - ト”, 建帛社, 東京, pp.81 ~ 82 (1998)
- 18) 日本食品工業学会 新・食品分析法編集委員会編, “新・食品分析法”, 光琳, 東京, pp.99 ~ 105(1996)

- 19) 飯盛和代, *家政誌*, **18**, 292-295 (1967)
- 20) 日本食品工業学会 新・食品分析法編集委員会編, “*新・食品分析法*”, 光琳, 東京, pp.119 ~ 286 (1996)
- 21) 食品成分研究調査会(編), “*五訂日本食品成分表*”, 医歯薬出版, 東京, p.52 (2001)
- 22) 木村修一, 左右田健次(編), “*微量元素と生体*”, 秀潤社, 東京, p. 83-84(1987)
- 23) 五十嵐喜治, *食品・食品添加物研究誌*, 187, 22 (2000)
- 24) Hayashi, K., Ohara, N. and Tsukui, A., *Food Sci. Technol., Int.*, **2**, 30(1996)
- 25) 岩科司, *食品工業*, **37**, 68 (1994)
- 26) 木村進, 中村敏郎, 加藤博通, “*食品の変色の化学*”, 光琳, 東京, p.20 (1995)
- 27) 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫(編), “*アントシアニン - 食品の色と健康 -*”, 建帛社, 東京, p.80 (1999)
- 28) 近藤忠雄, 後藤俊夫, “*香料*”, 169, 71-88 (1991)
- 29) Goto, T. and Kondo, T., *Anew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 17-33 (1991)

第 4 章

部位による金属の存在量

高等植物の生長には16から17種の元素が必要である．これらのうち炭素や酸素はCO₂やO₂として空気から得られる．他の元素はイオンとして根から吸い上げられる．葉は光合成により炭水化物が合成される．ホウレンソウの葉中では光を吸収した物質が励起状態になり化学反応が引き起こされている．ホウレンソウにおいては光合成色素としてクロロフィルがこの反応に関与する¹⁾．クロロフィルの化学構造式は，Fig. 4-1 に示したようにピロール環4個がマグネシウムを中央にして環状のポルフィリンを形成している．ピロール環の3位の炭素にCH₃基が

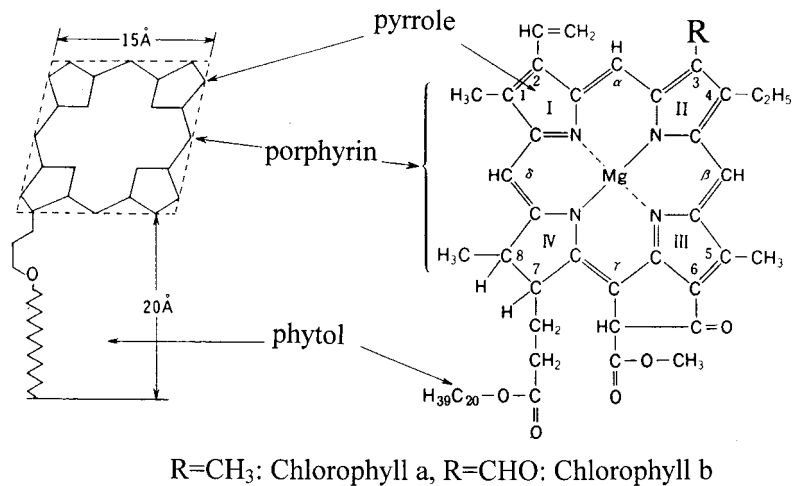


Fig.4-1. Structure of Chlorophyll²⁾

結合したものがクロロフィル a，CHO基が結合したものがbである．ホウレンソウ中にはクロロフィルbが含まれている²⁾．また，葉の部位は根から吸い上げられた元素が集まり濃縮される．これらのことから，ホウレンソウの葉中にはマグ

ネシウムをはじめ、その他の金属が多いことが考えられる。

根は土壌から種々のイオンを吸収する。このイオンが植物に取り込まれる際には、まず、根のセルロースの細胞壁を通過しなければならない。細胞壁の構造は網状に繋がったセルロース間にペクチンやヘミセルロースが存在している。このペクチンがイオンの透過性に重要な働きを持っている。ペクチン分子のガラクトロン酸残基のカルボキシル基が解離し、細胞壁を負に帯電させ、この電荷が細胞壁に陽イオン交換量を付与する³⁾。そのため、陽イオンとなりうる金属が引きつけられる。同一の場所で生育した植物でも植物の種類が異なると金属元素の含有量が異なることから、ここでの陽イオンの吸着は全てに一様ではなく、植物によって異なり、その植物が生命を維持するために必要な金属が選択的に吸着されるのではないかと考えられる。このように植物はそれぞれの部位によって特別な働きがあるため、各部位に含有される金属元素の存在量は異なるものと考えられる。ヒトはこれらの植物を重要な無機質の供給源としている。

第 1 節

ホウレンソウの3部位（葉，根，茎）中の金属元素含有量

ホウレンソウは日常用いられる野菜である。佐賀県は農業が盛んな県であり、家庭においてホウレンソウを栽培している所は多い。市場にあるホウレンソウは根の部位がカットされており、この部位はほとんど食されていない。栽培している家庭では根の部位も食すが、廃棄している家庭も多い。野菜は出来るだけ廃棄率を少なくして用いることが理想的である。環境問題の一つに厨房からのゴミ問題があげられ、野菜の可食部位を出来るだけ多くして廃棄部位を少なくすることは重要である⁴⁾。この点からも根の部位は出来るだけ利用したい部位である。植物においては葉，茎，根とそれぞれの部位において生命を維持していくための働

きが異なるため、各部位における金属元素の量も異なることが考えられる。

上記の様なことからハウレンソウの各部位における金属元素を定量し、各部位間における金属元素についての検討を行った⁵⁾。

4.1.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

ハウレンソウは、佐賀市農協から購入した治郎丸⁶⁾と呼ばれる品種であり、佐賀市内で栽培されたものを用いた。栽培圃場は家庭菜園に準じ、9月3日に播種、11月3日に収穫したものを試料とした。

各金属元素の標準溶液としては、和光純薬工業(株)製原子吸光分析用標準溶液を用いた。実験に用いたその他の試薬はすべて和光純薬工業(株)製試薬特級を使用した。

2. 試料の採取方法

ハウレンソウは10株ずつを採取し、葉(可食部;葉の付いている部位)、茎(可食部;葉のついていない部位)、根、茎の元部位(廃棄部位;茎元から1cmの茎部位)の4部位に分けた。葉、茎、根を試料とし、茎の元部位は廃棄部位とした。これら試料 3各部位から前処理を行ない、均一各試料を得て実験に供した。

3. 水分および灰分の測定方法

前章と同様な方法で行った。水分は、試料約3gを精秤後、常圧加熱乾燥法によって測定した。灰分は、550℃で約10時間灰化して求めた。

4. 金属元素の測定方法

各金属元素の測定は原子吸光法にて行なった。上記3の方法により得られた灰分を塩酸(1:1)に溶解後、蒸留水を加え全量を100mlとした。不溶解成分をろ紙(ADVANTEC No.5C)でろ過後試料溶液とし、原子吸光光度計(島津AA-660型)によって各金属元素を測定した。燃料ガスはアセチレン(0.5kg/cm²)を助

然ガスには空気 (2.5kg / cm²) を用いた .

4.1.2 実験結果および考察

各部位ごとに下記の項目に従って実験結果から検討を加えた .

1. ホウレンソウ 1株中の各部位の割合

葉 , 茎 , 茎元 , 根の各部位の試料について重量および 1 株部全体の重量に対する割合をTable 4-1 に示した . 1 株全体の重量平均は96 gであった . 今回 , 廃棄部位とした茎元は 3 %程であった . これは食品成分表の廃棄率 5 %の約60%程を占めた . この廃棄部の栄養学的価値を付加することによって , 利用率の向上が見込まれる . 廃棄される根の部位が加算されるとホウレンソウの 1株当たりの廃棄率はさらに高くなり , 14%になる⁵⁾ .

Table 4-1. The Weight of Each Portion of Spinach

Each Portion of Spinach	Weight (g)	Ratio of Weight (Each Portion / Total)
Leaf	45 ± 2.0	(0.47)
Stem (edible portion)	43 ± 3.0	(0.45)
Root	11 ± 2.5	(0.11)
Stem (not edible portion)	2.6 ± 0.90	(0.03)
Total	96 ± 11	

Values are mean ± S.D. (n =10)

2. 水分

各部位中の水分含有率の平均値をTable 4-2 に示した .また葉の水分含有率に対する茎および根の含有率をTable 4-2 中に示した .各部位中の水分含有率は葉の水分含有率を 1 とすると茎は1.03で ,根は0.95で何れも水分含有率は茎が最も高く ,根が低い値を示した .

Table 4-2. Moisture Contents in Spinach (Leaves, Stem, and Root)

Each Portion of Spinach	Moisture (g / 100g)	Ratio of Weight
Leaf	83.9 ± 0.06	1.00
Stem	86.6 ± 0.02	1.03
Root	79.5 ± 0.02	0.95

Values are mean ± S.D. (n =10)

3. ホウレンソウの部位別灰分量

各部位100 g 中の灰分含有量をTable 4-3 に示した . 試料採取月別の灰分含有量は葉に多く , 金属元素の総量も多い部位であることを示唆した .

Table 4-3. Ash Contents in Spinach (Leaves, Stem, and Root)

Each Portion of Spinach	Ash (g / 100g)	Ratio of Weight
Leaf	2.07 ± 0.01	1.00
Stem	1.70 ± 0.01	0.82
Root	1.73 ± 0.01	0.83

Values are mean ± S.D. (n =10)

4. ホウレンソウの部位別金属元素量

各部位100 g 中の金属元素の含有量をTable 4-4 に示し ,各部位100 g 中に含有される金属元素の合計量とその中の組成が部位によってどのような差異があるか常量 (主要) 元素と微量元素に分けて示した (Fig. 4-2) .

Table 4-4 Metal Contents in Spinach (Leaf, Stem and Root)

	Metal (mg/100g on dry matter)		
	Leaf	Stem	Root
K	8500 ± 35.6	7350 ± 47.2	6760 ± 26.9
Ca	246 ± 3.21	55.1 ± 2.68	42.4 ± 0.30
Mg	258 ± 0.91	129 ± 0.27	165 ± 0.35
Fe	15.2 ± 0.29	6.84 ± 0.06	17.4 ± 0.04
Mn	9.96 ± 0.14	2.44 ± 0.19	3.64 ± 0.13
Zn	6.94 ± 0.05	2.98 ± 0.04	4.27 ± 0.05
Cu	0.84 ± 0.03	0.39 ± 0.02	0.38 ± 0.02

Values are mean ± S.D. (n=5)

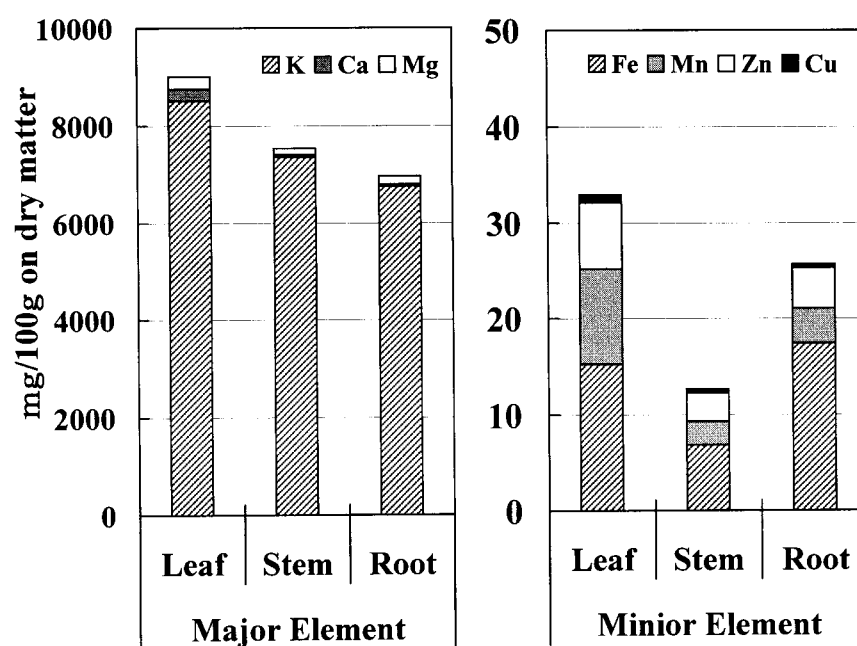


Fig. 4-2. Metal Contents in Spinach (Leaf, Stem and Root)

(1) 常量（主要）元素

各部位100 g 中に含有される常量金属元素（カリウム，カルシウム，マグネシウム）の合計量は葉の部位に多く，葉>根>茎の順であった．また，常量元素の量はカリウムの変動によって左右されるものと思われた．マグネシウムは各部位間の差異はカリウム，カルシウムに比べ少なかった．

(2) 微量元素

各部位100 g 中に含有される微量金属元素（鉄，マンガン，亜鉛，銅）の合計量は，葉の部位に多く，葉>根>茎の順であり，常量元素の結果とは異なった．微量元素の中ではどの部位も鉄が多いのが特徴であり，葉よりも根に多く含有されていた⁵⁾．根の部位は廃棄される場合が多いが，可食部位とすることで栄養学的にも有用性があり，鉄の供給源の一つとして評価するに値すると思われた⁵⁾．また，鉄に次いでマンガンも多く，特に葉に多く含有されていた．

ホウレンソウ各部位(葉, 茎, 根) 100 g 中の金属元素の含有量は, 部位によって異なった。常量元素, 微量元素ともホウレンソウ中の金属元素の含有量は葉に多く, 根から吸い上げた金属の濃縮が起こっていた。このことと第2章での金属元素が葉菜類に多い傾向を示した結果より, 植物は太陽光線を多く受けて光合成が活発である葉の部位に金属を濃縮することがわかった。また, ホウレンソウの微量元素の中ではどの部位も鉄が多いことが特徴であり, 葉よりも根に多く含有されていた⁵⁾。植物が根から金属を吸収する程度は植物の種類, 即ち遺伝的な性質によって決まるといわれている。根における金属の濃縮については, ダイコン(根)への亜鉛の濃縮が第2章で示された。ダイコンは葉に亜鉛の蓄積性があるといわれるアブラナ科植物の一種であり, 亜鉛濃縮に対して遺伝的因子を持つと考えられる。本章では, ホウレンソウの根に赤い色素が含まれることから, 第3章における色素と金属の錯体生成の可能性と同様のことが推察された。即ち, ホウレンソウは根に色素を作り出すことで土壌中から鉄を取り入れているのではないかと考えられた。色素と金属の錯体生成の可能性については今後検討していきたい。以上のようなことから, 金属元素の含有量は野菜固有の遺伝的な形質が関与するものと推察された。

第 2 節

タマネギの部位別金属元素含有量

佐賀県は全国でも有数のタマネギ生産県であり、生鮮品として、また一部はタマネギソテー等に一次加工されて全国各地に出荷されている。調理が簡単なためにこのタマネギソテーの需要は伸びてきている。しかし加工の際に鱗茎外側の黄色の不可食部(外皮)が廃棄物として多量でくるために、この外皮の処分が問題となってきた。この一方でタマネギ外皮は古くから民間療法として用いられ、煎じて飲用されてきた。タマネギ中には多くの有効成分が含まれており、中でもポリフェノール化合物のケルセチンとその配糖体が多く含まれている^{7,8)}。これらは抗酸化性やその他、様々な生理機能を有し、特に外皮中に多く存在するという報告がある^{7,8,13)}。タマネギ外皮は、このように生体にとって有効な機能をもつケルセチンをアグリコンの形で多量に含んでいる。そこで金属元素に関しても何らかの特徴が見られるのではないかと考え、タマネギを 3 部位（外皮、中部位、芯部位）に分けて部位間の違いを検討した。

4.2.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

タマネギは神埼町内のスーパーマーケットで購入したものと、神埼郡内の農家より提供してもらったものを用いた。金属元素標準溶液は和光純薬工業(株)の原子吸光分析用標準液を使用した。リン標準溶液は和光純薬工業(株)の原子吸光分析用標準液を使用した。これら標準液は 1%塩酸で適宜希釈して用いた。その他の試薬はすべて和光純薬工業(株)の特級試薬を用いた。

2. 試料の前処理

タマネギ鱗茎のうち外側の黄色部分を外皮とし、白色の可食部は鱗茎がおよそ8

~9枚からできていたので、2つに分け白色鱗茎の外側から4枚を中部位、残りを芯部位とした。外皮(約0.5g~1g)、中部位(約10g)および芯部位(約10g)の3つの部位に分けそれぞれ正確に秤量した。

外皮はコーヒーマルで細かく粉碎し、中部位と芯部位は細切にした。それぞれを精秤後、70℃で15時間乾燥させた。

3. アルミカップ灰化法による灰化試料の調製法⁹⁾

二重にしたアルミ箔(12.5cm×12.5cm)で作製したアルミ箔カップを電気マッフル炉で600℃、2時間灼熱しデシケーター中で室温まで放冷し保存した。このアルミ箔カップに、外皮(1g)、中部位および芯部位(10g)を入れて550℃で一夜灰化させた。灰化後、アルミ箔カップの底に穴をあけ100mlビーカーに灰を落とし、さらに20%塩酸(10ml)でアルミ箔カップを洗い、灰を完全に回収した。これをホットプレート上(約170℃)で蒸発乾固させた。次に、10%塩酸を10ml加えてホットプレート上で加温溶解(約130℃、10分間)した。冷却後、蒸留水(約20ml×3回)で洗いながら濾過し100mlに定容した。

4. ミネラルの分析

カルシウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウムは原子吸光分析法¹⁰⁾で測定を行なった。リンは、バナドモリブデン酸比色法により測定した¹¹⁾。

4.2.2 実験結果および考察

1. タマネギ部位別のミネラルの存在量

ミネラルの抽出、分析を行ないTable 4-5 に示すような結果を得た。

この結果、タマネギ中のカルシウム、マグネシウム、ナトリウムは外皮中の方が鱗茎内部より多く含まれていた。その中でカルシウムは特に外皮中に含有量が多かった。一方、カリウムはそれらの常量元素と異なり内部の方に多く含まれていた。リンは内部がやや多いがそれ程差は見られなかった。

これらのことより，外皮中には中部位，芯部位に比べ非常にカルシウムが多く含まれることがわかった¹²⁾。

Table 4-5 Mineral Contents in Onion (outer scales, middle scales and inner scales)

	Mineral (mg/100g on dry matter)		
	Outer scales	Middle scales	Inner scales
Ca	1499 ± 601	21.1 ± 18.2	62.3 ± 26.4
P	46.6 ± 12.9	60.1 ± 7.25	51.5 ± 6.44
Mg	227 ± 45.8	96.7 ± 4.71	96.3 ± 5.24
K	683 ± 248	1474 ± 66.8	1189 ± 86.8
Na	61.1 ± 4.99	21.1 ± 2.88	35.6 ± 22.0

Values are mean ± S.D. (n=3~7)

文 献

- 1) 中村 運, “生命科学”, 化学同人, pp85 ~ 86(1999)
- 2) 増田 芳雄, “植物生理学 [改訂版]”, 培風館, 東京, pp.177 ~ 178 (1988)
- 3) D.J.F.ポーリング, 柳沢宗男訳, “植物によるイオン吸収”, 産業図書, pp12 ~ 13 (1980)
- 4) 飯盛和代, 家政誌, **9**, 40-44 (1999)
- 5) 田中知恵, 飯盛和代, 食生活誌, **12**(4) (2002) (印刷中)
- 6) 小学館編集部, “食材図典”, 小学館, 東京, p197(1995)
- 7) 水野雅史, 土田広信, 小机信行, 水野進, 日食工誌, **39** (1), 88-92 (1992)
- 8) 津志田藤二郎, 鈴木雅博, 日食工誌, **42** (2), 100-108 (1995)
- 9) 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, pp.246 ~ 250 (1982)
- 10) 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, p.258 (1982)
- 11) 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, pp.360 ~ 363 (1982)
- 12) 進藤直文, 神戸美智子, 前田恵里, 田中知恵, 永原学園西九州大学・佐賀短期大学紀要, **32**, 25-29(1996)
- 13) *J. Agric. Food Chem.*, **32**(2), 275 (1984)

第 5 章

水溶媒による金属の溶出

多くの液体の中で水は物質を溶解する能力が非常に大きい。我々は、この能力を利用して水溶性成分を溶出させ利用する。水への溶出状況は、浸漬される物質によりそれぞれ異なる。水分を乾燥によって減少させたものを水浸すると本来の含水状態、またはそれに近い状態になる。しかし、それは細胞が生命力を失った状態であり、生の状態とは異なる。

吸水の過程は乾燥により無数に生じた空隙を通しての毛管現象であり、その速度はその壁を構成している表面のぬれやすさと空隙の大きさの影響が考えられる。また、浸漬した水の温度の影響も考えられる。組織中に水が入り込むことにより、水溶性成分は溶解する。同時に組織は軟化する。浸透圧が生じ、外部からの吸水がさらに促進される。水溶液中への金属イオンの移動が起こる。水溶液中に溶出される成分は金属イオンのみではなく、デンプン、ペクチン等も考えられる。この現象は単に水に浸漬する場合に比べ、加熱によりさらに増大する。水はコロイド溶液へと変化する。水と乾燥物が接する系においての金属イオンの挙動についての詳しい研究はほとんどされていない。今回は種々の茶葉、乾燥コンブ、乾燥シイタケ、乾燥キャベツ、乾燥イモを用いて検討を行った。

第 1 節

茶葉から溶出される金属元素

我々が日常飲用している茶には緑茶，ウーロン茶，紅茶などがあり，これら茶の嗜好調査の一例では煎茶を好む人が最も多かったという報告¹⁾がある。

茶の種類は緑茶，ウーロン茶，紅茶と大きく3種に分類でき，それぞれ特徴を持っている¹⁻³⁾。不発酵茶の緑茶は茶を摘んだ後速やかに蒸すか，釜で炒り乾燥させたものである。半発酵茶である中国茶のウーロン茶は茶を摘んだ後，適度に萎調させてから揉捻して発酵させたものである。発酵茶の紅茶は茶葉中に含まれる酵素によって発酵させたものである。

茶葉中の化学成分にはタンパク質，脂質，糖質の他に種々の金属元素やビタミン類がある⁴⁾。また，茶には特有な解毒作用^{2,5)}があり，昔から薬効品として用いられてきた。茶葉に含有される種々の金属元素は，食品中の含有量が微量であっても健康に深く関与するといわれている^{1,2,5-7)}。

茶葉に含有する金属元素には，カルシウム，マグネシウム，ナトリウム，カリウムなどの常量元素と亜鉛，マンガンなどの微量元素がある^{3,5,8,9)}。これら茶中に見出される種々の金属元素は多様な生理作用を持っている。微量元素では，ホルモンとの関係が深く，生殖器に多く含まれている亜鉛について欠乏症として生殖機能障害の可能性が示唆されている^{6,9-12)}。また，ケガの治癒に作用するという報告も多く，血管壁の構成成分のコラーゲン生成に必要であり，傷の修復促進作用の可能性も示唆されている^{8,13)}。さらに亜鉛と味覚異常との関連が注目され，味蕾細胞の新陳代謝に必要な元素であることが明らかにされている^{8,10,14)}。マンガンの主な生理作用には，酵素やタンパク質との結合による触媒作用の調節，類似金属イオンの代用や抑制などの作用があげられる。欠乏症では性機能やビタミンK作用の阻害があげられる。また，最近血糖降下作用も見いだされた^{5,6,8,11,13)}。従来，微量元素はその弊害についての研究が多かったが，最近では生体における機能性の研究が進み，微量元素が市場で販売されるようになった。

本節では、茶葉中の種々の金属元素含有量と浸漬条件による金属元素の溶出状況の変化について検討した。検討した金属元素は、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムの常量元素および亜鉛、マンガンの微量元素について検討した。

5.1.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

緑茶は福岡県久留米市で購入し使用した。紅茶はインド産アッサムティ、ウーロン茶は、中国産観音茶を用いた。試薬は和光純薬株式会社製特級試薬を用いた。

2. 浸漬試料の処理方法

各試料2 gを200mlビーカーに入れ、100 mlの純水を注ぎ溶出した。溶出時間は0.5分間、1分間、3分間、5分間、7分間とした。溶出後、直ちにNo5Aろ紙で傾斜ろ過し、ろ液と茶葉に分けた。このろ液を室温まで冷却し、試料とした。

3. 水分、灰分の測定

水分の測定は常圧加熱乾燥法¹⁵⁾によった。灰分は550℃に設定した電気マッフル炉(ADVANTEC KM-280型)において550℃で約10時間灰化を行なった^{15,16)}。

4. 金属元素の測定

上記の灰分を塩酸(1:1)を用いて溶解後、純水を加え全量を100mlとした。不溶解成分をろ紙(No.5C)でろ過後試料溶液とし、原子吸光光度法(島津AA-660型)によって各金属元素を測定した¹⁷⁾。燃料ガスはアセチレン(0.5kg/cm²)を助燃ガスには空気(2.5kg/cm²)を用いた。

5.1.2 実験結果および考察

1. 茶葉中の水分，灰分および金属元素量

緑茶，ウーロン茶，紅茶の各試料中の水分，灰分および各金属元素量を測定し，結果をTable 5-1，Table 5-2 に示した．Table 5-1 には水分と灰分を，Table 5-2 にはそれぞれの金属元素について示した．

Table 5-1. Contents of Moisture and Ash in Tea Leaves

	Moisture	Ash
	g / 100g	
Green Tea	3.38	5.71
Oolong Tea	3.34	5.22
Black Tea	6.93	6.86

Values are mean \pm S.D. (n =10)

Table 5-2. Metal Contents in Tea Leaves

	Ca	Mg	Na	K	Zn	Mn
	mg / 100g					
Green Tea	25.5	2.61	18.9	2390	3.08	21.8
Oolong Tea	40.5	1.75	13.2	1910	2.06	26.9
Black Tea	37.2	2.83	14.1	2680	3.18	22.1

Values are mean \pm S.D. (n =10)

1.1 水分量と灰分量

Table 5-1 に示したように茶葉は乾燥しているので水分含量は少なかった。3 種の茶葉を比較すると、紅茶の水分はTable 5-1 に示されるように緑茶、ウーロン茶に比べ 2倍近い値を示した。灰分量については緑茶、ウーロン茶では、わずかにウーロン茶の値が低いが、それほど差はなかった。紅茶の灰分値は3 種の中では最も高かった。

1.2 金属元素量

Table 5-2 に示したように測定した金属元素の中で 3種の茶葉ともカリウムが極めて多く約 2 g/ 100g前後含まれ、ついでマグネシウム、カルシウム、マンガン、ナトリウム、亜鉛の順に少なくなった。微量元素と考えられているマンガンは常量元素であるカルシウムとほぼ同じ量含まれており、ナトリウムよりやや多かった。

茶の種類によって各金属元素の量は異なり、紅茶には緑茶に比べてナトリウム以外の金属元素が多く含まれていた。ウーロン茶は緑茶、紅茶に比べてカルシウム、マンガンの含有量が多く、カリウム、マグネシウム、亜鉛は少なかった。

2. 溶出液中の金属元素量

100 溶出において各溶出時間における溶出液中の金属元素量を定量し、この結果より、茶葉中に含まれる各金属元素について溶出時間ごとに溶出率を求め Fig. 5-1 に示し、溶出状況を検討した。

カルシウム: 溶出時間の短い0.5分間では緑茶、紅茶とも約12%の溶出率を示し差がなかった。しかし溶出時間が経過するにつれ緑茶の溶出率が高くなった。7分間の溶出によって緑茶の溶出率は0.5分間の約3.5倍である43.9%を示した。紅茶の溶出率は0.5分間の約2.64倍である32.8%を示した。溶出率が最小となったのはウーロン茶であり、6.57%(0.5分間)、16.2%(7分間)であった。このことより緑茶中のカルシウムが最も溶出しやすいことがわかった。

マグネシウム: 0.5分間では 3種の茶葉とも約3%となり、ほとんど差が見られなかった。1分間では緑茶が18.1%、紅茶が8.94%、ウーロン茶が3.43%の溶出率

を示し茶葉の種類によりかなり差がみられ、緑茶はウーロン茶の約 4 倍の溶出率を示した。緑茶、紅茶の溶出率は 5 分後からほとんど変化せず、7 分後には 38% とほぼ同じ溶出率を示した。

ナトリウム： ナトリウムの溶出率は、緑茶が高く、ウーロン茶、紅茶の約 2 倍の値を示した。0.5 分間と 1 分間ではウーロン茶が紅茶よりわずかに高かった。3 分間では紅茶が 36.6%、ウーロン茶 32.4% となり、紅茶の溶出率がわずかに高かった。3 分間から 7 分間においては紅茶、ウーロン茶の間にはほとんど差はなかった。

カリウム： カリウムの溶出率は 0.5 分間では 3 種の茶葉ともほとんど差が見られなかった。1 分間では緑茶 43.9%、紅茶 28.4%、ウーロン茶 13.0% となり、緑茶が最も高い溶出率を示した。5 分間、7 分間では緑茶、紅茶の溶出率の差はほとんどみられなかった。カリウムについてはウーロン茶の溶出率が最も低く、溶出されにくいことがわかった。

亜鉛： 亜鉛の溶出率は 0.5 分間では 3 種の茶葉ともほとんど差が見られなかった。1 分間では緑茶 35.1%、紅茶 22.6%、ウーロン茶 14.6% となり、緑茶からの溶出率は紅茶の約 1.5 倍、ウーロン茶の約 2 倍を示し、緑茶が最も高い溶出率を示した。3 分間、5 分間、7 分間と溶出時間が長くなるにつれて紅茶の溶出率は高くなり、7 分間では 49.7% となった。7 分間溶出した時の緑茶の溶出率は 46.8% であり、ウーロン茶では 30.6% であった。5 分間と 7 分間における溶出率は緑茶、紅茶ではほぼ同じ値を示し、ウーロン茶はそれより低い値を示した。

マンガン： マンガンの溶出率は 0.5 分間ではわずかに紅茶が高い値を示したが、3 種の茶葉とも溶出率は低かった。1 分間では緑茶 53.2%、紅茶 36.5%、ウーロン茶 17% となり、溶出率に大きな差がみられた。3 分間では紅茶の溶出率が 63.3% と急激に高くなり、緑茶、ウーロン茶より高い値を示した。ウーロン茶の溶出率は溶出時間が長くなっても低く、7 分間経過後も溶出率が最も高かった紅茶の 1/2 以下の値であった。

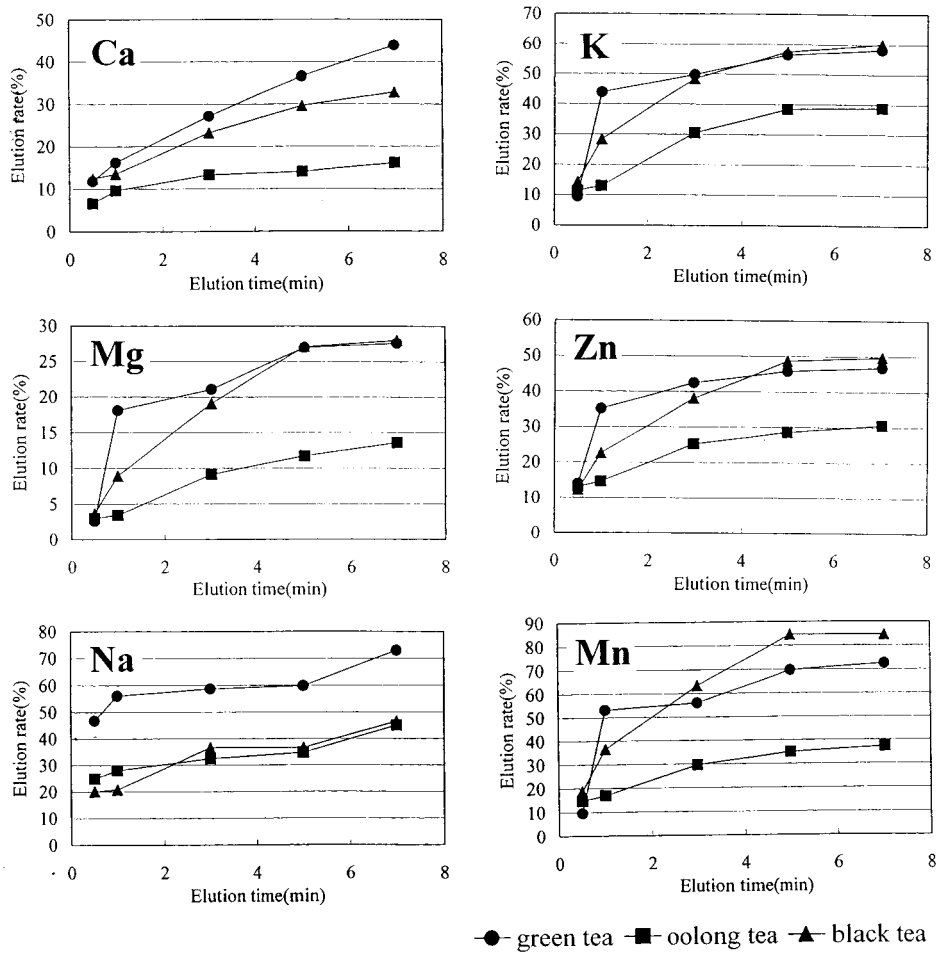


Fig. 5-1. Variation of Elution Rate

緑茶，ウーロン茶，紅茶の 3種の茶葉中に最も多く含まれる金属元素はカリウムであった。また，微量元素であるマンガンが常量元素であるカルシウムとほぼ同じ量含まれていた。

各金属元素の溶出量は溶出時間の経過とともに増大した。3種の茶葉中で緑茶の金属元素の溶出率が最も高く，ウーロン茶は最も低かった¹⁹⁾。

3種の茶葉における各金属元素の溶出状況は，溶出直後の0.5分間では緑茶中のナトリウム，亜鉛，紅茶中のマグネシウム，カリウム，マンガンが溶出しやすかった。1分間経過後の溶出状況はナトリウムが緑茶，ウーロン茶，紅茶の順に溶出しやすく，その他の成分は緑茶，紅茶，ウーロン茶の順であった。溶出時間 3分間経過後は全ての成分で緑茶，紅茶，ウーロン茶の順に溶出しやすく，どの溶出時間においても緑茶中の金属元素が最も溶出しやすいことがわかった¹⁹⁾。しかし，7分間溶出でも金属元素は溶出しきれず茶葉中に残存した。3分間程度の溶出時間では茶葉中にかなり多くの金属元素が残存した。しかし，実際は1回の溶出のみではなく，2～3回の溶出が行なわれる。そのため合計溶出量は多くなり，茶葉中の残存量は減少する。玉露の飲用法の一つとして福岡県八女地方において”しづく茶”と呼ばれるものがある。これは，少量の湯冷まして3回溶出した後，茶葉を酢，醤油で味付けして食す方法であり，溶出後の茶葉まで利用している。紅茶においては，最後の一滴まで飲むベストドロップという飲用法もある。飲用法の工夫によって有効に利用されることが期待できる。

第 2 節

乾燥シイタケおよび乾燥コンブから溶出される金属元素

乾燥シイタケ 乾燥コンブは水が多く、物質を溶解する能力を上手く利用して用いられる。水に溶出した金属元素は我々に金属元素の供給源として重要である。色々の野菜中に存在する金属元素の存在形態は一様ではなく、また生の状態と乾燥の状態でも異なる。金属の存在形態は金属酵素として高分子蛋白質に組み込まれて存在するものや比較的、低分子としてまたは水和イオンとして存在するものなどがある²⁰⁾。そのため溶出金属元素の溶出状況も大きく異なると考えられる。野菜中に含有される金属や、溶出された金属量および存在形態については既に幾つか報告がある²¹⁻²³⁾。

今回は乾燥シイタケ、乾燥コンブを用いて水によって金属元素を溶出させた。乾燥シイタケや乾燥コンブ中には金属元素が多量に含まれているので、溶出後の試料にもかなりの金属元素が残存していることが考えられる。乾燥シイタケや乾燥コンブを有効に利用するためにも、溶出状況の把握は重要である。そこでそれぞれの溶出条件下において残存量や溶出状況について考察した。

5.2.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

実験に用いた試料は佐賀市内のス・パ・マ・ケットから同一のものを一括入手し、全部を混合し、均一にして用いた。シイタケ(乾燥物)は大分県産(どんこ 30g 入り33袋、やまなみKK製)、コンブ(乾燥物)は北海道道南産(だしっこ、50g 入り20袋、ほんぼ製)を用いた。

2. 試料の調製

シイタケ（乾燥物）とコンブ（乾燥物）は、セラミック製ハサミを用いて細かくカットした。各試料は十分に混合し、できるだけ均一にし、それぞれの試料から約2 gずつ計10試料を採取し、水分、灰分および金属元素測定用の試料とした。それぞれの試料からの煮出し汁の取り方は、既に報告されているスープの調製方法²⁴⁻²⁶⁾に従った。スープを調製後、ADVANTEC 5Aのろ紙を用い、固形試料と溶液に分けた。前者を分析用の試料として用いた。その後、ろ紙上の固形試料を灰化した。今回は実際に食するときと同じ条件になることを考慮し、固形試料に付着した溶液中の金属元素はそのまま固形試料の金属元素の残存量に含めた。それぞれの溶出実験は全て5回ずつ行った。各試料ごとの調製は下記に示した。

シイタケ（乾燥物）

シイタケ（乾燥物）を丸ごと（1枚の重さ約2.5g）用い、500 mlの純水（25℃）に試料18 g（7枚）をそれぞれ10分間、30分間、60分間浸漬し、シイタケ（乾燥物）と溶液に分け、その固形物をそれぞれ試料（A）、（B）、（C）とした。また80℃に加温した純水500 mlに上記と同じ試料を入れ、そのまま室温で30分間静置し、固形物を試料（D）とした。

コンブ（乾燥物）

コンブ（乾燥物）を5.0×5.0 cmにカットしたものをを用い、500 mlの純水（25℃）に試料18 gをそれぞれ10分間、30分間、60分間浸漬し、コンブ（乾燥物）と溶液に分け、その固形物をそれぞれ試料（E）、（F）、（G）とした。また80℃に加温した純水500mlに上記と同じ試料を入れて沸騰するまで加熱し、すぐにコンブ（乾燥物）と溶液に分け、固形物を試料（H）とした。

3. 測定方法

測定方法は前節と同様な方法で行った。すなわち、試料を電気マッフル炉（ADVANTEC KM-280）により灰化後、塩酸（1：1）にて溶解後、蒸留水で100mlにした溶液を試料溶液とし、原子吸光光度計（島津AA-660型）を用いて測定した。

5.2.2 結果および考察

試料中に含有される含量金属元素の分析の結果をTable 5-3 に示した。

Table 5-3. Metal Contents in Dried Samples

	Ca	Mg	Na	K	Zn	Mn
	mg / 100g					
Dried shitake	16.9 ± 0.26	122 ± 2.05	18.7 ± 0.30	2610 ± 3.59	5.02 ± 0.10	2.61 ± 0.07
Dried Kelp	681 ± 3.62	732 ± 3.71	2110 ± 2.94	6150 ± 6.26	2.51 ± 0.07	0.57 ± 0.02

Values are mean ± S.D. (n=10)

上記のそれぞれの条件においてスープを調製した後の各試料(A)~(H)について、試料中の金属元素量の平均値と残存した金属元素量の平均値から溶出金属元素量を算出し、シイタケ(乾燥物)、干しコンブ(乾燥物)をそれぞれFig. 5-3, Fig. 5-4 に示し、金属元素ごとの特徴について検討した²⁷⁾。

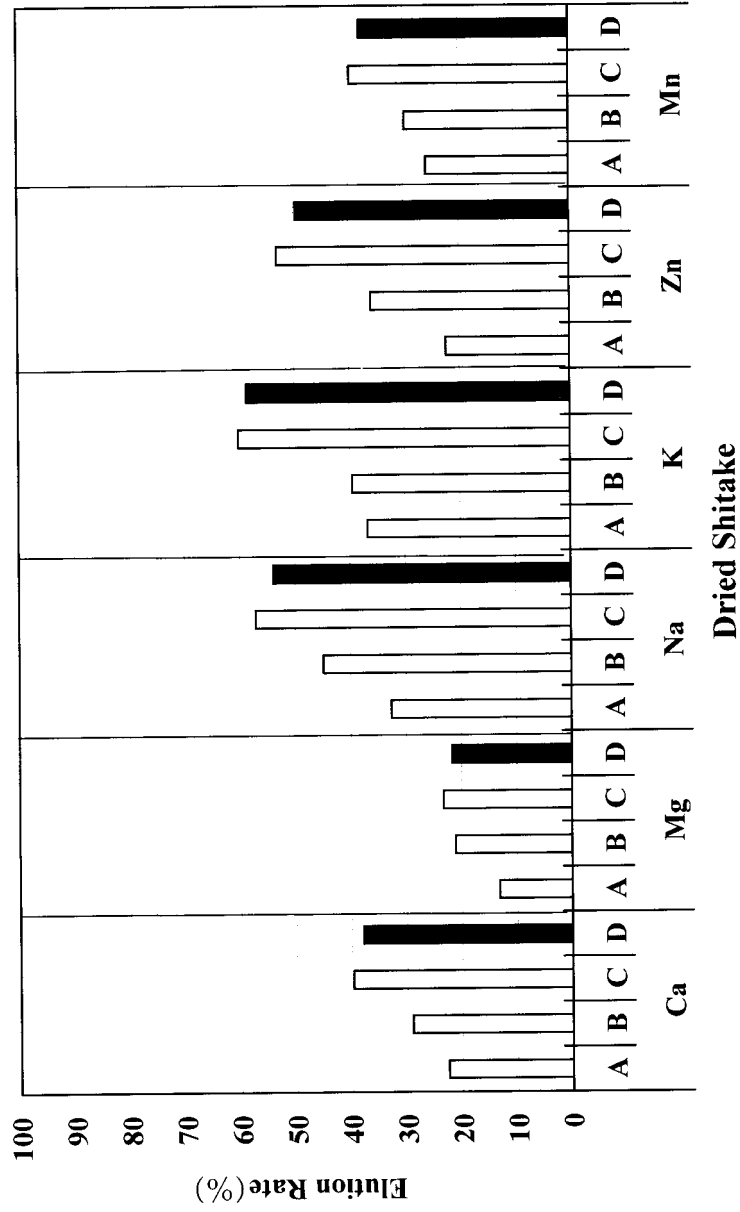


Fig. 5-3 Elution Rates of Metal Elements
 A, B, C; 25°C10min, 30min, 60min. D; 80°C30min

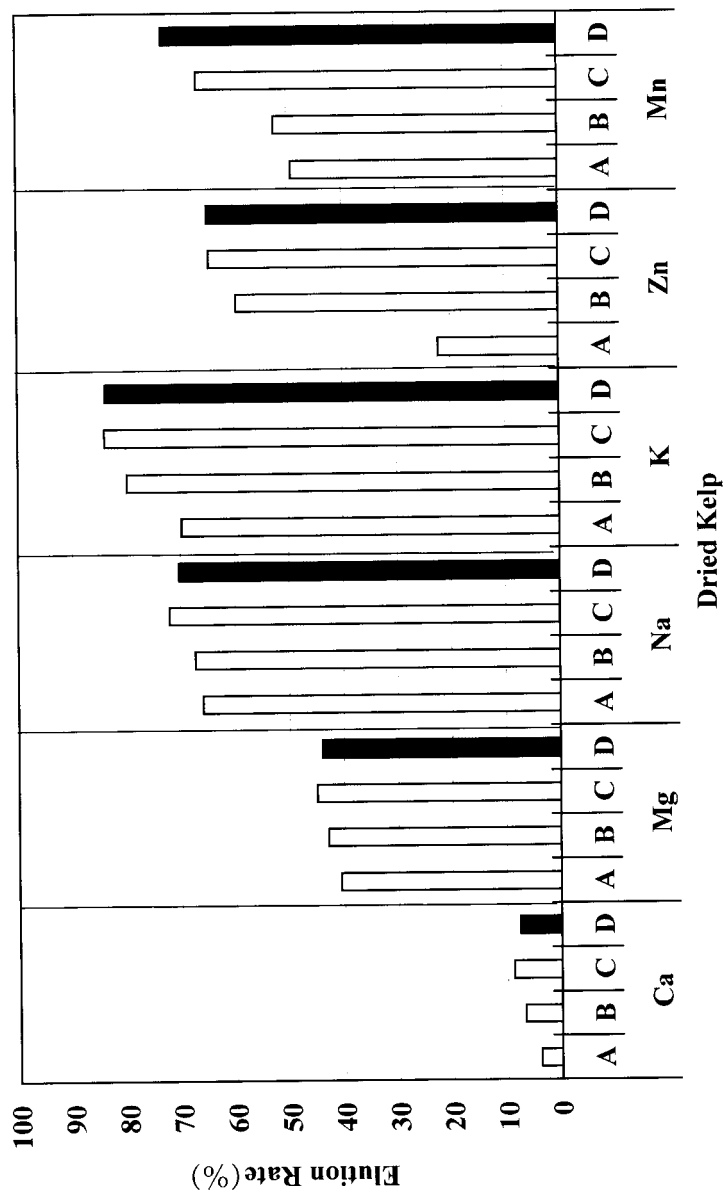


Fig. 5-4 Elution Rates of Metal Elements
 A, B, C; 25°C 10min, 30min, 60min. D; 80°C 30min

(1) カルシウム

シイタケ(乾燥物)ではいずれの条件においても60%以上が残存し、溶出量率が低かった。25℃溶出では時間とともに溶出率は増加し、溶出1時間を経過すると80℃での溶出率を超えた。

コンブ(乾燥物)はどの条件でも溶出率は10%以下であり、溶出し難かった。25℃溶出では時間とともに溶出率は増加し、溶出1時間を経過すると80℃での溶出率を超えた。

(2) マグネシウム

シイタケ(乾燥物)では13%~23%程度の溶出率を示し、今回測定した金属元素の溶出量率の中で最も低い値を示した。25℃溶出では時間とともに溶出率は増加し、溶出1時間を経過すると80℃での溶出率を超え、浸漬時間、浸漬条件によって差が見られた。シイタケ(乾燥物)のマグネシウムは今回測定した他の金属比べ溶出率が低く、組織内に有機物などと結合したマグネシウムとして存在していると考えられ、そのため溶出し難いと思われる。

コンブ(乾燥物)の場合、試料(E)のように水に10分間浸漬するだけで溶出率は40%を超え、溶液中に比較的低温で短時間に溶出することがわかった。その後は溶出時間を長くしても、また水温を高くしても溶出率はほとんど変わらなかった。このことより、コンブ(乾燥物)のマグネシウムは表面吸着した海水の影響が大きく、これは短時間の浸漬により簡単に溶出したものと考えられる。また組織内に有機物などと結合したマグネシウムが存在し、これは溶出し難いのではと考えられる。

(3) ナトリウム

ナトリウムはカリウムと同様、溶出率が高い傾向を示した。

コンブ(乾燥物)に含有される量が多いのは海塩の影響と考えられる。コンブ(乾燥物)は、コンブ(乾燥物)表面に吸着したナトリウム量が多く、短時間の浸漬により簡単に溶出し、シイタケ(乾燥物)よりも高い溶出率を示したと考えられる。このことから浸漬時間、浸漬条件によって溶出率にあまり大きな差が見

られなかったと考えられる。

シイタケ（乾燥物）中のナトリウムは、浸漬時間、浸漬条件によって差が見られ、25 溶出では時間とともに溶出率は増加し、溶出 1 時間を経過すると80 での溶出率を超えた。

（４）カリウム

シイタケ（乾燥物）、コンブ（乾燥物）ともカリウムは、今回検討した金属元素中、溶出率が最大の金属であった。

シイタケ（乾燥物）は、浸漬時間、浸漬条件によって差が見られ、25 溶出では溶出 1 時間で溶出率60%以上となり、80 での溶出率を超えた。

コンブ（乾燥物）は溶出率が非常に高く、25 溶出でもわずか10分間の溶出で溶出率がほぼ70%となり、1時間では80 の溶出率と同じ84%となった。コンブ（乾燥物）はもともとのカリウム量も他の野菜と比べ非常に高いのでコンブ（乾燥物）出しでスープを取るとカリウムの非常に優れた供給源となることがわかった。

（５）亜鉛

シイタケ（乾燥物）中の含量は多く、浸漬時間60分間においては53%の溶出率を示した。浸漬時間、浸漬条件によって差が見られた。

コンブ（乾燥物）は浸漬時間30分間で溶出率59%になり、60分間とすると64%の溶出率を示した。浸漬時間、浸漬条件によって差が見られた。

（６）マンガン

シイタケ（乾燥物）では26%～40%程度の溶出率を示し、溶出率は低い値を示した。25 溶出では時間とともに溶出率は増加し、溶出 1 時間を経過すると80 での溶出率を超え、浸漬時間、浸漬条件によって差が見られた。シイタケ（乾燥物）中のマンガンは溶出し難く、組織中に多くが残存していることがわかった。

コンブ（乾燥物）中のマンガンは溶出時間10分間で溶出率がほぼ50%となり、浸漬時間が60分間では溶出率は67%となることからコンブ（乾燥物）中のマンガンはかなり溶出し易く、浸漬時間、浸漬条件によって差が見られた。

食品中から水および熱水に溶出する金属はアルカリ金属が溶出しやすいと考えられ、実際の調理条件^{24) -26)}に従って調製したスープ中の溶出金属についても同様であり、カリウムやナトリウムの溶出率は高かった²⁷⁾。

第 3 節

アントシアニン色素を含む乾燥野菜から溶出される金属元素

近年、食品中のミネラルやアントシアニンの有効な働きが評価されている。アントシアニンを含む野菜や果物は色素の美しさと機能性から広く利用されている^{28, 29)}。これら野菜のアントシアニン色素の手軽な利用法として乾燥保存したシソやキャベツを用いる方法があり、長期間安定である^{30, 31)}。アントシアニンは水溶性であり、水に溶出し易い。食品を水に浸漬するだけで美しい色素溶液を得ることができる。そのためアントシアニンはジュースなどの食品の色づけにも利用できる^{29, 31)}。しかしながら、これらはアントシアニンと同時に金属やその他の成分も溶出する複雑な溶液である。野菜の溶出液中の金属は透析膜を通過する成分と通過しない成分がある²¹⁻²³⁾。第 3 章においては、アントシアニン色素を含む野菜は同種の緑色野菜より多くの微量金属を含有していることがわかった。

今回はアントシアニンを含む乾燥野菜からの金属の溶出状況及び溶出金属の形態について検討を行った。溶出金属の形態については透析法を用いた。実験では、透析処理前後の溶液について金属元素の定量と吸収スペクトル測定を行い、これらの溶出液の金属元素量および溶出液の色調の変化を調べた。用いた試料は赤キャベツ、紫サツマイモの乾燥物であり、検討した金属元素はカリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄、亜鉛である。

5.3.1 実験方法

1. 試料および試薬

赤キャベツ、紫サツマイモ（山川紫）は乾燥物を用いた。赤キャベツは出来るだけ新鮮なものを佐賀市内の市場より一括購入した。この赤キャベツの主脈を除き、千切りにした。乾燥法は 1 日、日陰干しにし、その後、紙袋に入れ冷蔵庫内

で乾燥し、保存した。紫サツマイモは鹿児島県の工場で製造されたフレイク状のものをを用いた。金属元素の標準溶液は、和光純薬工業(株)製原子吸光用標準溶液を使用した。実験に用いたその他の試薬は、全て和光純薬工業(株)試薬特級を使用した。

2. 溶出溶液の調製

乾燥試料 1gに蒸留水100mlを加え、1時間または24時間溶出を行なった。24時間溶出液を溶液平衡になった状態の試料溶液とした。溶液中に残存した金属元素の測定と吸収スペクトルの測定を行なった。

3. 灰分と水分量の測定

試料 1gを精秤後、常圧加熱乾燥法により水分量を測定した。次に電気マッフル炉 (ADVANTEC, KM-280) により550 で灰化後、灰分量を求めた。

4. 金属元素の測定方法

上記の様にして得られた灰分をHCl (1:1) によって溶解し、蒸留水を加え全量を100mlとした。不溶解成分をろ紙 (ADVANTEC No.5C) でろ過後、試料溶液とした。原子吸光光度計 (SHIMAZU, AA-660) によって金属元素の測定を行なった。原子吸光測定には燃料ガスにアセチレン ($0.5\text{kg}/\text{cm}^2$)、助燃ガスとして空気 ($2.5\text{kg}/\text{cm}^2$) を使用した。

4. 分光光度測定

紫外可視吸収スペクトルは分光光度計 (JUSCO, JAPAN) により室温下で溶液を測定した。

5. 透析法

24時間溶出液30mlを透析チューブ (SIZE 36/32 UNION CARVIDE CORP) に入れ、24時間透析を行なった。残存した金属元素と吸収スペクトルの測定を行なった。

5.3.2 実験結果および考察

1. 試料中の金属量，灰分量および水分量

今回用いた乾燥試料について，水分量と灰分量，および金属量を測定した．水分量の結果をTable 5-5 ，灰分量をTable 5-6 ，金属量をTable 5-7 に示した．灰分は金属元素の総量の目安とするために，水分は試料の状態を知るために測定した．

それぞれの試料中の灰分量は紫サツマイモより赤キャベツの方が多かった．赤キャベツと紫サツマイモ中の金属含有量は $K > Mg > Ca > Fe > Mn > Zn$ であった．

Table 5-5. Moisture Contents in Dried Samples

	Contents (g / 100g)
Red Cabbage	5.34 ± 0.27
Purple Sweet Potato	8.74 ± 0.12

Values are mean \pm S.D. (n=5)

Table 5-6. Ash Contents in Dried Samples

	Contents (g / 100g)
Red Cabbage	6.09 ± 0.08
Purple Sweet Potato	3.11 ± 0.04

Values are mean \pm S.D. (n=5)

Table 5-7. Metal Contents in Dried Samples

	Contents (mg / 100g)	
	Red Cabbage	Purple Sweet Potato
K	4640 ± 89.1	2040 ± 74.2
Ca	34.1 ± 0.92	18.3 ± 0.19
Mg	149 ± 1.68	84.4 ± 0.38
Fe	5.11 ± 0.20	5.04 ± 0.11
Cu	0	0
Zn	1.76 ± 0.08	0.73 ± 0.03
Mn	2.21 ± 0.08	1.21 ± 0.04

Values are mean ± S.D. (n=5)

2. 各溶出液中の金属量/金属の溶出率

赤キャベツ，紫サツマイモ（山川紫）からアントシアニン色素溶出液を調製した．溶出時間は 1時間および24時間（溶出平衡の状態）とした．試料中の金属の溶出率をFig. 5-5 に示した．それぞれの試料における金属の溶出率は異なっていた．溶出率は（溶出量） / （試料中の量） × 100で示した．

最も高い溶出率を示した金属元素はカリウムであった．

赤キャベツの溶出率は浸漬1時間でカルシウム82%，カリウム43%，マグネシウム30%，鉄12%，亜鉛16%，マンガン14%であった．

紫サツマイモの溶出率は浸漬1時間でカルシウムが75%，カリウム，マグネシウムは約60%，鉄35%，マンガン12%であり，亜鉛は溶出されなかった．

24時間のものは1 時間のものに比べ溶出率はさらに高くなった．

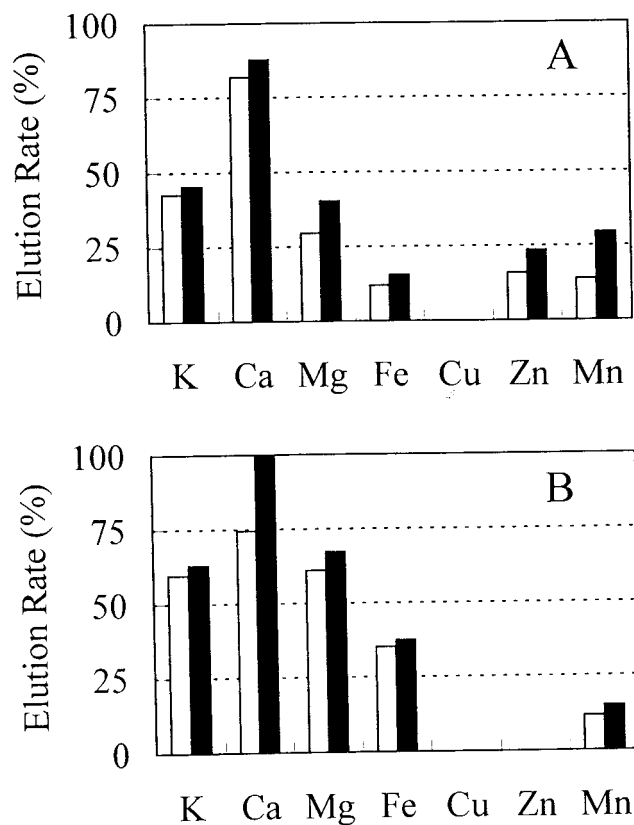


Fig. 5-5. Elution Rate of Metals from Violet Color Vegetables.

The elution times were 1 hour (open column) and 24 hours (closed column). The rates are shown as percentages of metal contents eluted in aqueous solution to metal contents containing in samples: (A) red cabbage, (B) purple sweet potato.

4. 透析法によって分離した溶出金属の形態

透析による溶出溶液中の金属量の変化を検討した。Fig. 5-6 はその結果を示している。

また、これらの処理前後の吸収スペクトルを測定し、それぞれの溶出液中のアントシアニン色素について検討を行なった。これらのスペクトルはFig 5-7 に示した。以下にそれぞれの結果を示した。

(1) 透析による溶出液中の金属元素の変動

野菜を水浸しすると単糖や複合多糖類が溶出し、コロイド溶液となる。その大部分はキレート滴定法から負コロイドとして存在し³³⁾、この負コロイドに金属イオンが吸着すると考えられる。そこで透析により溶出液の分離を行い、透析膜を通過する金属元素と透析膜を通過しない金属元素に分離した。それぞれの溶液中の金属元素を定量し、透析による溶出液中の金属元素の変動について検討した。各試料の溶出液を透析後、透析膜中に残存した金属量を全溶出量に対する割合で求め、Fig.5-6 に示した。透析膜中に残存する割合が最も低かったのはどちら試料においてもカリウムであった。透析膜中のカリウムの残存率は赤キャベツでは約1.5%、紫サツマイモ6.2%であった。このことより、カリウムは透析膜を通過し易いミネラルであることがわかった。溶出液中のカルシウムは透析膜中に残存する割合が高かった。赤キャベツでは52%、紫サツマイモ91%が残存していた。また、マグネシウムは赤キャベツ28%、紫サツマイモ61%が残存していた。溶出液中のマンガンは赤キャベツ26%、紫サツマイモ47%が残存していた。溶出液中の鉄は赤キャベツ33%、紫サツマイモ53%が残存していた。

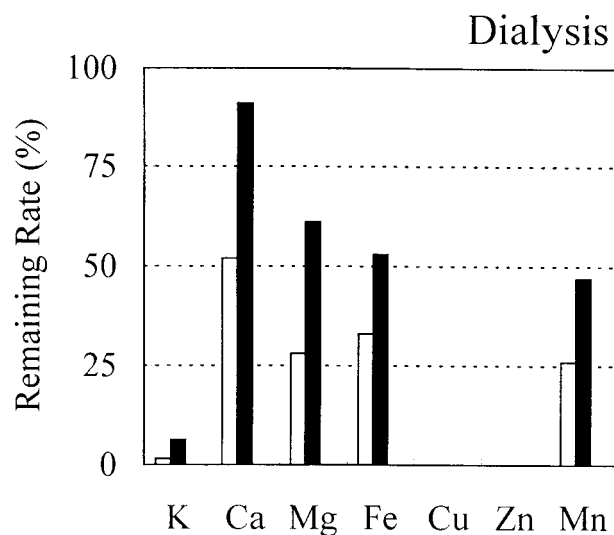


Fig. 5-6. Remaining Rate of Metals in 24 hours Eluate from Violet Color Vegetables after Dialysis.

The metal contents containing in solution eluted from red cabbage (open column) and purple sweet potato (closed column) were measured before and after dialysis. The rates are shown as percentages of metal contents remaining in 24 hours eluate after dialysis.

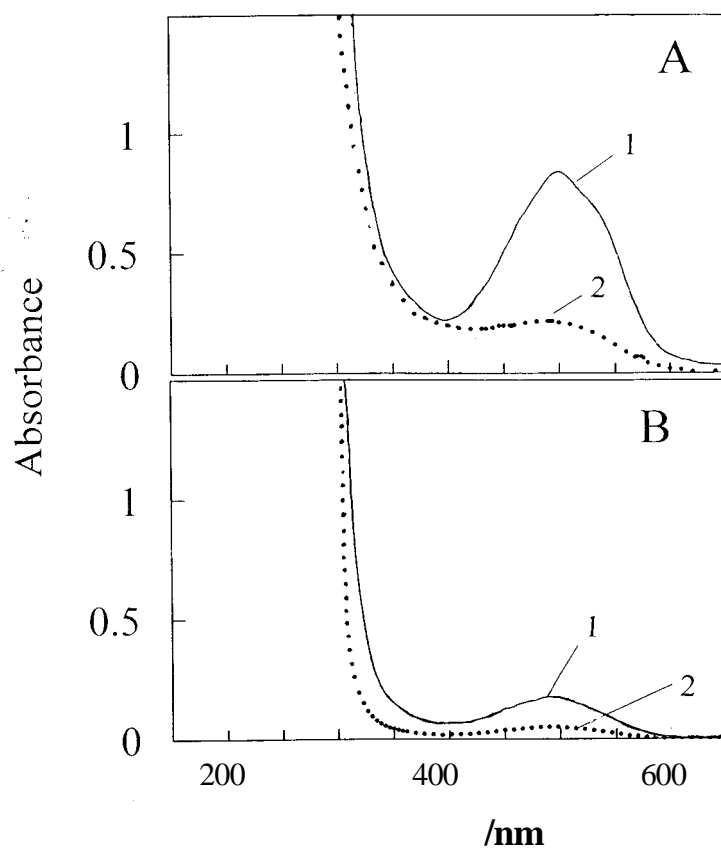


Fig. 5-7. Absorption Spectra of Violet Color Vegetables in 24-hours Eluate.

The spectra were taken before and after dialysis: (1) before dialysis, (2) after dialysis: (A) red cabbage, (B) purple sweet potato.

上記のように各溶出液で透析膜に残存する割合は金属の種類によって異なっていた。紫サツマイモの金属は赤キャベツのミネラルに比べ透析膜を通過し難いことがわかった。紫サツマイモは細かくカットされデンプン質が溶出しやすい状況であった。一般にデンプン質が多い食品は負コロイドが多く存在し、これに吸着する金属イオンが多いと考えられている。そのため、今回の紫サツマイモでも溶液中に溶出したデンプンコロイドへの金属イオンの吸着により透析膜に残存する金属元素の割合が高くなったと考えられた。特にカルシウムイオンはその傾向が高かった。これらの結果より、溶出量の多かった常量金属のカリウム、カルシウム、マグネシウムについて乾燥野菜から溶出した金属を 2つの形態に分けた (Table 5-8) 。

Table5-8. The Chemical Form of Metal in Eluate of Anthocyanin Pigment

	Metal	%	
		Ionic Form	Organic Form
Red Cabbage	K	98.5	1.5
	Ca	48	52
	Mg	72	28
Purple Sweet Potato	K	93.8	6.2
	Ca	9.0	91
	Mg	39	61

(2) 透析による溶出液の吸収スペクトルの変化とアントシアニン色素の関係

それぞれの試料溶液の浸漬1時間と24時間における吸収スペクトルを測定したところ、アントシアニン溶出量は赤キャベツが高かった。浸漬1時間の溶出液は可視部において赤キャベツ550nm、紫サツマイモ540nmに極大波長が見られた。それぞれの溶出液の色調については赤キャベツと紫サツマイモの溶出液は赤紫色であった。溶出24時間では赤キャベツと紫サツマイモ溶出液の吸収スペクトルの極大波長は変化なかったが、溶出液の色は濃くなり、吸光度は増加した。赤キャベツにおいては極大波長550nmにおける吸光度は1時間溶出液の約1.3倍になった。紫サツマイモでは540nmの極大波長における吸光度は1時間溶出液の約1.3倍になった。

野菜中に含有するアントシアニンは1種類ではなく数種のものを含んでおり³³⁾、アントシアニンを含む野菜や果物溶出液の吸収スペクトルについて幾つか報告されている³⁴⁾。これらの主なアントシアニンは赤キャベツではルプロブラシン、紫サツマイモではシアニジンである³⁴⁾といわれ、赤キャベツと紫サツマイモ中に存在するアントシアニンは安定である^{35,36)}と報告されている。今回の試料においても550nm付近に極大波長が存在したことから、溶出液中の色素はどちらもシアニジン系に属する色素であると推定された。

それぞれの24時間溶出液の透析前後における溶出液の色調の変化について検討した。赤キャベツの吸収スペクトルは透析の前後で大きく異なっていた(Table5-8)。透析前には550nmに極大値が見られた。しかし、透析後にはこの波長における極大値は見られず、溶出液はごく僅かに薄い紫色をしており、ほとんど色がなかった。このことから、アントシアニンは透析膜をほとんど通過したと推定される。また透析膜内の溶液はほとんど着色していなかったが、溶液の濁りが大きくなったため、吸光度は見られた。

紫サツマイモにおいては、溶出液の赤紫色は透析前に比べて薄くなった。しかし、透析前後での吸収スペクトルの形は変化せず、540nmにおける極大値が見られ、透析膜中にアントシアニンが残存することがわかった。540nmにおける透析

後の吸光度は透析前の約25%と大きく減少していた。

一般にアントシアニンの溶出液は透析膜を通過すると言われている。今回の赤キャベツ 紫サツマイモ溶出液におけるアントシアニンもまた透析膜を通過した。デンプンの溶出が多いと溶液中のコロイド量も増加し、コロイドへのアントシアニンの吸着が起こる。こうした溶液中でのアントシアニンの存在状態の変化により紫サツマイモ中のアントシアニンは透析膜を通過し難く透析膜中に残存したと考えられた³⁷⁾。

文 献

- 1) 池ヶ谷賢次郎, *食の科学*, 117, 13-58 (1987)
- 2) 山西貞, “ポピュラーサイエンスお茶の科学”, 裳華房, 東京, pp.8 ~ 22 (1992)
- 3) 大石貞男, 畑明美, 林栄一, “手づくり日本食シリーズ健康食お茶”, 農産漁村文化協会 (1987)
- 4) 香川芳子監修, “五訂食品成分表”, 女子栄養大学出版, pp.230-233 (1997)
- 5) 木村優, “微量元素の世界”, 裳華房, 東京, p.78 ~ 143(1990)
- 6) 桜井弘, “金属は人体になぜ必要か”, 講談社, 東京, (1996)
- 7) 吉永淳, 鈴木継美, *食の科学*, 164, 13-22 (1991)
- 8) 神立誠, “新版食品化学概説”, 光生館, p198 (1989)
- 9) 横山正實 “調理の化学”, 三共出版, 東京, p138 (1970)
- 10) 山口賢次, *食の科学*, 164, 23-31 (1991)
- 11) 西牟田守, *食の科学*, 209, 24-27 (1995)
- 12) 竹内重雄, *食品と開発*, 33(4), 15-17 (1998)

- 13) E. J. Underwood (ed.) ,日本化学会訳 (編), “Trace Elements in Human and Animal Nutrition. 3rd Edition” , 微量元素 - 栄養と毒性 - ”, 丸善, 東京 (1975)
- 14) 神尾友和, 食の科学, 209, 28-32 (1995)
- 15) 飯盛和代, 飯屋園璋, 草野幸子, 松岡麻男, 松本富子, ”改定食品学実験ノ - ト”, 建帛社, 東京, p75 (1998)
- 16) 神立誠, ”最新食品分析法”, 同文書院, p58 (1982)
- 17) 阿部光雄, “分析化学実験”, 裳華房, p211 (1986)
- 18) 斉藤信房, “大学実習 分析化学”, 裳華房, 東京, p220 (1990)
- 19) 田中知恵, 永原学園西九州大学・佐賀短期大学紀要, 32, 34-38 (2002)
- 20) 鈴木継美, 和田攻(編), “ミネラル・微量元素の栄養学”, 第一出版, 東京, p84, (1994)
- 21) 飯盛和代, 家政誌, 18, 292-295 (1967)
- 22) 飯盛和代, 家政誌, 21, 412-415 (1970)
- 23) 飯盛和代, 家政誌, 21, 416-419 (1970)
- 24) 野口駿, “調理と水”, 学建書院, 東京, p.34, (1978)
- 25) 磯辺はるみ, 加藤珠美, 川染節江, 竹治栄美, 永井江, 松本和, 山上ユリ子, “調理学および実験”, 建帛社, 東京, p.27, (1982)
- 26) 山崎清子, 島田キミエ, “調理と理論 (第二版)”, 同文書院, 東京, p12 (1989)
- 27) 田中知恵, 飯盛和代, 食生活誌, 12 (1), 68-73(2001)
- 28) 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫(編), “アントシアニン - 食品の色と健康 - ”, 建帛社, 東京, p.39 (1999)
- 29) 山川理, 須田郁夫, 吉元誠, 食品・食品添加物研究誌, 178, 69-77(1998)
- 30) 飯盛和代, 江藤孝英, 家政誌, 49(3), 289-294 (1998)
- 31) 田中知恵, 田端正明, 飯盛和代, (投稿中)
- 32) Senjyu, R.: *Koloidotekiteiho* (in Japanese), Nankoudo, Tokyo, 24 (1969)
- 33) 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫(編), “アントシアニン - 食品の色と健康 - ”, 建帛社, 東京, p.58 (1999)

- 34) 中林敏郎, 木村進, 加藤博通, “食品の変色とその化学”, 光琳書院, 東京,
pp.34 ~ 40 (1967) .
- 35) 近藤忠雄, 後藤俊夫, “香料”, 169, 71-88 (1991)
- 36) 小竹欣之輔, 室井てる予, 食品・食品添加物研究誌, 161, 36-44 (1994)
- 37) T. TANAKA and K. ISAGAI, *Biosci. Biotech. Biochem.*, (投稿中)

第 6 章

カルシウムの存在形態

カルシウムの生理的役割は近年、特に注目され、多くの研究がなされている。カルシウムの作用のメカニズムについては最近、分子レベルで理解されてきており、カルシウムが微量栄養素であるばかりでなく、植物中で主要な代謝や発生の制御を行っていることがわかってきた^{1,2)}

カルシウムは細胞膜と細胞壁の構造維持に必須である^{1,2)}。植物中では、主にアポプラスト中に存在し、細胞同士を粘着させるのに重要な役割を果たすことが知られている^{1,2)}。この接着効果は主にミドルラメラ中のペクチン酸カルシウムによる。カルシウムは特に長期間貯蔵される果物や野菜において細胞壁の構造維持に必須である^{1,3)}。

また、カルシウムは動物の多くの発生過程におけるセカンドメッセンジャーであることが良く知られているが、最近、植物中でも同様に細胞内メッセンジャーとして重要であることが知られるようになってきた¹⁾。細胞質中の遊離カルシウム濃度は非常に低く、光、重力、ホルモンなどの細胞外シグナルによって影響される。Poovaiahらによりカルシウムとカルシウム結合タンパク質であるカルモジュリンが特にタンパク質のリン酸化などの酵素活性を制御し、刺激応答に重要な役割を果たすことが報告されている^{33,34,48)}。

本章では、野菜中に存在するカルシウムは、シュウ酸カルシウムとして結晶化して存在する場合が多いが、カルシウムの含有量が多くてもシュウ酸カルシウムは全く顕微鏡下での存在が認められない野菜もあることから、野菜中のカルシウムの存在形態に関する検討を行った。

第 1 節

野菜中のカルシウムの存在状態

野菜中のカルシウムは葉菜類に多く、野菜汁液中の有機酸、リン酸、硫酸、塩酸等と塩を作って存在しているといわれている。ホウレンソウやツルムラサキにはシュウ酸が極めて多いが、シュウ酸が多いとき、カルシウムは不溶性のシュウ酸カルシウムとなり、利用されにくいといわれる。

今回、種々の葉菜類の葉に含有するカルシウムを原子吸光光度法により定量し、それらの葉中のシュウ酸カルシウム結晶との関係を考察した。

6.1.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

実験に用いた各野菜は佐賀市内で購入したものをを用いた。カルシウム標準溶液、は和光純薬工業（株）の原子吸光分析用標準液を使用した。その他の試薬はすべて和光純薬工業（株）の特級試薬を用いた。

2. 水分と灰分の測定

水分の測定は常圧加熱乾燥法によった。灰分は550℃に設定した電気マッフル炉（ADVANTEC KM-280型）において約10時間灰化を行った。

3. カルシウムの定量

上記 2で灰化した各野菜の灰分を塩酸（1：1）を用いて溶解後、蒸留水を加え全量を100mlとした。不溶解成分をろ紙（No.5C）でろ過後試料溶液とし、原子吸光光度計（島津AA-660型）によってカルシウムを測定した。燃料ガスはアセチレン（0.5kg / cm²）を助燃ガスには空気（2.5kg / cm²）を用いた。

4. シュウ酸カルシウムの簡易判定法

野菜の葉組織中シュウ酸カルシウム結晶の判定は、簡便法として光学顕微鏡による結晶形の観察によった。

4.1. 顕微鏡による観察

葉身における結晶の観察は以下のようにして行った。試料を洗浄した後、セラミック製ハサミで切り、葉身を3分間蒸留水で煮沸した。これをエタノールとアセトンの(3:1)混合溶液で脱色し、乳酸とグリセリン(1:1)の混合溶液で透明化した。蒸留水で軽く洗浄後、プレパラートを作成し、光学顕微鏡によって観察した。

4.2. 定性分析によるシュウ酸カルシウムの検出

シュウ酸カルシウム結晶の定性分析は以下のようにして判定した。

塩酸および酢酸を用いて結晶の溶解性を確認する。結晶がシュウ酸カルシウムであれば、プレパラート上の葉の切片に塩酸(1:1)を注入するとシュウ酸カルシウムは気泡を出さずに溶解する。しかし酢酸を注入しても結晶は溶解しない。確認後、プレパラート上の結晶を塩酸(1:1)によって溶解したものをアンモニウム溶液で中和して結晶を析出させる。この結晶を純粋のシュウ酸カルシウムと比較しその結晶形態から同定する。硫酸(1:9)をプレパラート上の粒顆状の結晶に注入すると結晶は溶解し30分後にはプレパラート上に硫酸カルシウム特有の針状の結晶が得られる。これらのことからシュウ酸カルシウムであると同定した。

6.1.2. 実験結果および考察

1. 水分量

野菜中には約90%程度の非常に多くの水が含有されている．食品の水はタンパク質や糖類などと化学的に結合した状態で存在する結合水と乾燥により除くことの出来る自由水とに大別できる．野菜中の自由水の含有量はカルシウムの存在状態に大きく関与すると考えられる．それぞれの野菜中の水分量はTable 6-1 にまとめた．今回用いたチンゲンサイ，ツルムラサキ，コマツナは約90%の水分を含有し高い値を示した．最も少なかったのはモロヘイヤの76%であった．他は約80%であった．

Table 6-1. Moisture Contents in Vegetables

	Moisture (%)
Spinach	82
Swiss Chard	80
Perilla	80
Jew's mallow (Moroheiya)	76
Qing gin cai (Tingensai)	93
Komatuna	89
Indian spinach (Turumurasaki)	94

2. 灰分量

試料野菜中の灰分量はTable 6-2 にまとめた .灰分量はツルムラサキが最も高い値を示した .シソの灰分量が最も低い値であった .

Table 6-2. Ash Contents in Vegetables

	Ash (g/100g on dry matter)
Spinach	12.2
Swiss Chard	11.6
Perilla	8.25
Jew's mallow (Moroheiya)	11.9
Qing gin cai (Tingensai)	16.8
Komatuna	13.9
Indian spinach (Turumurasaki)	22.0

3. カルシウム量

試料野菜中の灰分量はTable 6-3 にまとめた .カルシウム量はコマツナが最も高い値を示した .ホウレンソウのカルシウム量が最も低い値であり ,コマツナの1/5量であった .

Table 6-3. Ca Contents in Vegetables

	Ca (mg/100g on dry matter)
Spinach	364
Swiss Chard	428
Perilla	1010
Jew's mallow (Moroheiya)	1140
Qing gin cai (Tingensai)	1720
Komatuna	1820
Indian spinach (Turumurasaki)	1270

4. シュウ酸カルシウム結晶の観察

6.2.1の実験方法の 4.に述べた方法により葉を処理して各葉組織中の結晶観察を行い , Fig. 6-1 にその様子を示した . Fig. 6-1 にみられるようにホウレンソウ , ツルムラサキ , フダンソウ , シソの葉組織中に結晶が観測された . しかし , モロヘイヤ , チンゲンサイ , コマツナは結晶が全くみられなかった .

観測された結晶がシュウ酸カルシウムであるか否か6.2.1の実験方法の 5 に述べた方法で確認し , ホウレンソウ葉中の結晶の様子をFig.6-2 に示した . プレパラ

- ト上の葉の切片に塩酸(1:1)を注入すると気泡を出さずに溶解した。しかし酢酸を注入しても結晶は溶解しなかった。プレパラ - ト上の結晶を塩酸(1:1)によって溶解し、その後アンモニウム溶液で中和すると結晶が析出した。この結晶を純粋のシュウ酸カルシウムと比較しその結晶形態から同定した。硫酸(1:9)をプレパラ - ト上の粒顆状の結晶に注入すると結晶は溶解し30分後にはプレパラ - ト上に硫酸カルシウム特有の針状の結晶が得られた。これらのことからFig. 6-1で観察されたハウレンソウ、ツルムラサキ、フダンソウ、シソの葉組織中の結晶はシュウ酸カルシウムであると判定した。

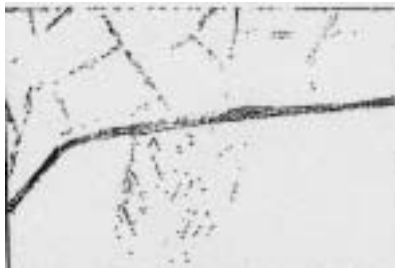
今回の結果からシュウ酸カルシウム結晶の存在は、カルシウムの含有量とは関係がみられなかった。また、水分量が最も多かったツルムラサキには結晶が見られ、水分量が最も少なかったモロヘイヤに結晶が見られたことから水分量との関係もみられなかった。シュウ酸カルシウム結晶の多かったハウレンソウやフダンソウのアカザ科の野菜はシュウ酸を多く含有することが知られており、Horak, Kinzelらによってカルシウムを吸収するが、シュウ酸塩として不溶化し、植物体内でのカチオン栄養の循環系から除外するシュウ酸塩植物に分類されている^{7,8)}。シュウ酸の存在はシュウ酸カルシウムの生成に大きく関わるため、今回シュウ酸カルシウムの結晶が確認された野菜は、葉中に多くのシュウ酸を含有していたのではないかと考えられた。一方、チンゲンサイ、コマツナ、ツルムラサキはアブラナ科に属し、大部分のアブラナ科の植物は高濃度の可溶性のカルシウムを必要とするカルシウム依存植物に分類される^{7,8)}。結晶が観察されなかったモロヘイヤ、チンゲンサイ、コマツナは、カルシウム量も多くその大部分が溶存性のカルシウムとして存在し、葉の生育に多くのカルシウムを必要としているのではないかと示唆された。



Spinach



Swiss Chard



Jew's mallow
(Moroheiya)



Perilla



Qing gin cai
(Tingensai)



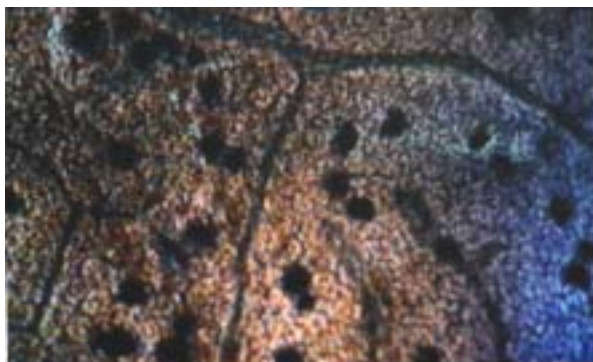
Komatuna



Indian spinach
(Turumurasaki)

(10 × 40)

Fig. 6-1. Micrographs of Calcium Oxalate Crystals in Leaves of Samples



The Condition before HCl addition to Leaf tissue of Spinach
(Crystals were present in the tissue.)



The Condition immediately after HCl addition to Leaf tissue of Spinach
(Crystals in the tissue were dissolved with HCl, and decreased.)



The Condition after HCl addition to Leaf tissue of Spinach
(Crystals in the tissue had been dissolved with HCl completely.)

Fig. 6-2. Micrographs of Calcium Oxalate Crystals in Leaves of Spinach

第 2 節

フダンソウの生育状況とシュウ酸カルシウム

同一株のフダンソウにおける生育過程中的金属元素含有量の変化を検討したところ、フダンソウ葉中において含有量の多い金属はカルシウムであることがわかった（第7章）。植物中のカルシウムはシュウ酸カルシウムとして比較的安定な状態で存在するといわれ、これらシュウ酸カルシウムの結晶水和物の化学的性質や生物学的手法による顕微鏡観察はすでに報告がある²⁻⁸⁾。そこで本節では、株の生育過程における葉中のシュウ酸カルシウム結晶の観察を行い、含有量の多かったカルシウムの成育過程中的形態変化について検討した。

6.2.1 実験方法

5. 実験材料と試薬

フダンソウは佐賀市西与賀町の圃場において栽培したものをを用いた。カルシウム標準溶液、カリウム標準溶液、ナトリウム標準溶液、マグネシウム標準溶液は和光純薬工業（株）の原子吸光分析用標準液を使用した。その他の試薬はすべて和光純薬工業（株）の特級試薬を用いた。

6. 試料の栽培および採取方法

第7章と同様の試料を用いた。

7. 光学顕微鏡による観察

葉身における結晶の観察は葉身を3分間純水で煮沸後、エタノールとアセトンの（3：1）混合溶液で脱色し、乳酸とグリセリン（1：1）の混合溶液で透明化した後、光学顕微鏡によって観察した。

6.2.2 結果および考察

1. フダンソウの葉組織中の結晶

植物中のカルシウムの大部分は不溶性のシュウ酸カルシウムとして液胞中に存在しているといわれている⁶⁾。また、アカザ科の植物中に含有されるカルシウムはシュウ酸カルシウムとして安定な状態で存在するとの報告がある¹³⁾。藤原によると、フダンソウにおいて子葉に存在していないシュウ酸カルシウムが葉の成長に伴って結晶を生成すると報告している¹⁶⁾。本節では、化学成分の測定に用いた同じ試料を用いて、葉表面からの結晶の観察を行なった。光学顕微鏡により観察を行なったところ、粒顆状の結晶が観測された。この結晶を藤原¹⁶⁾や石井¹³⁾によって報告されたアカザやハウレンソウのシュウ酸カルシウムの形と比較した。その結果、結晶形はほぼ同じであり、微細な結晶が集合した球顆状であった。また、この集合体の周りには小さなギザギザ（切れ込み）がみられた。さらにこの結晶がシュウ酸カルシウムであるか否かについて前節と同様の定性分析によって判定した。

定性分析の結果、この粒顆状の結晶はシュウ酸カルシウムであると判定した。葉身を脱色し、透明にしたそれぞれの生育過程にある試料3種について光学顕微鏡を用いて観察した様子をFig. 6-3 に示した。播種20日後の葉（幅 1 cm、縦 2 cm）中には小さな粒子がいくつか集合しつつある様子が観察された。12月の成熟した葉においてはほぼ同じ大きさの球顆状の結晶が数多くみられた。3月の葉においては12月の試料に見られた大きさの球顆状結晶の他にさらに大きな結晶がみられ、シュウ酸カルシウムの結晶は葉の中で熟成され、大きくなったものと考えられた。

観察されたシュウ酸カルシウムの結晶は生育初期にはあまり見られず、株が成熟するにつれ増加したが、カルシウム量としての増加はわずかであった。

以上のことより、成育初期におけるフダンソウ葉中のカルシウムの多くはシュウ酸カルシウムとして存在するより溶存性のカルシウムとして存在すると考えられた。

12月と3月の試料では、カルシウムの量に変化はなかった。しかし、シュウ酸カルシウムの結晶形態が大きく変化していた。このことより、フダンソウ葉中のシュウ酸カルシウムの結晶は、株の成熟と老化に伴い大きく成長し、化学的に安定になると考えられた¹⁷⁾。成長初期の葉は組織も柔らかく、消化され易いがこのことはシュウ酸カルシウムの消化についても結晶化が進んでいないため成熟期のものにくらべると理想的と考えられる¹⁷⁾。これに対し3月に採取した葉中のシュウ酸カルシウム結晶は大型化したものが増加し結晶の熟成が行われていた¹⁷⁾。

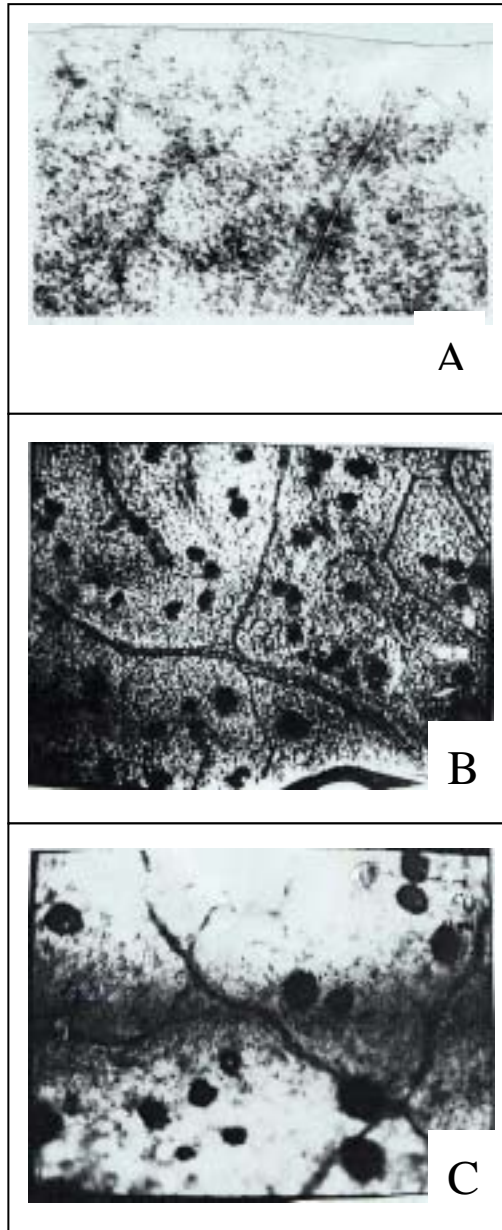


Fig. 6-3. Micrographs of Calcium Oxalate Crystals in Swiss Chard on Growth Process.

Sampling time: (A) September, (B) December, (C) March.

第 3 節

タマネギ外皮中のカルシウムの存在形態

タマネギの加工の際に鱗茎外側の黄色の不可食部(外皮)が廃棄物として多量でくるために、この外皮の処分が問題となっている。第4章中でタマネギ外皮中の金属元素の特徴について検討したところ、カルシウムが多量に含まれていることがわかった。外皮のカルシウムの存在状態についての知見を得るため、本節では、外皮に存在するカルシウムの化学形態について検討を行った。

6.3.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

タマネギは神埼町内のスーパーマーケットで購入したものと、神埼郡内の農家より提供してもらったものを用いた。カルシウム標準溶液、カリウム標準溶液、ナトリウム標準溶液、マグネシウム標準溶液は和光純薬工業(株)の原子吸光分析用標準液を使用した。これら標準液は1%塩酸で適宜希釈して用いた。その他の試薬はすべて和光純薬工業(株)の特級試薬を用いた。

2. 試料の前処理

タマネギ鱗茎のうち外側の黄色部分を外皮とし、白色の可食部は鱗茎がおよそ8~9枚からできていたので、2つに分け白色鱗茎の外側から4枚を中部位、残りを芯部位とした。外皮(約0.5g~1g)、中部位(約10g)および芯部位(約10g)の3つの部位に分けそれぞれ正確に秤量した。

外皮はコーヒーマルで細かく粉碎し、中部位と芯部位は細切した。それぞれを精秤し70℃で15時間乾燥させた。

3. アルミカップ灰化法による灰化試料の調製法¹⁸⁾

二重にしたアルミ箔(12.5cm×12.5cm)で作製したアルミ箔カップを電気マッフ

ル炉で600℃, 2時間灼熱しデシケーター中で室温まで放冷し保存した。このアルミ箔カップに, 外皮(1g), 中部位および芯部位は(10g)を入れて550℃で一夜灰化させた。灰化後, アルミ箔カップの底に穴をあけ100mlビーカーに灰を落とし, さらに20%塩酸(10ml)でアルミ箔カップを洗い, 灰を完全に回収した。これをホットプレート上(約170℃)で蒸発乾固させた。次に, 10%塩酸を10ml加えてホットプレート上で加温溶解(約130℃, 10分間)した。冷却後, 蒸留水(約20ml×3回)で洗いながら濾過し100mlに定容した。

5. 金属元素の分析法

カルシウム, カリウム, ナトリウム, マグネシウムは原子吸光分析法で測定を行なった。

6. カルシウムの化学形態別分画法

カルシウムの化学形態別分画は太田らの方法¹⁹⁾で行った。タマネギ外皮約 1gを正確に秤量し30℃の80%エタノール37.5 mlに浸した。同温度の恒温器内にマグネチックスターラーで攪拌しながら一夜放置し, 抽出液を濾過し, 回収した。引き続き同条件で2時間 2時間 2時間と抽出を繰り返した。通算約24時間, 計4回の抽出液150mlを得た。

以下, 他の抽出剤(蒸留水, 1M塩化ナトリウム, 2%酢酸, 0.6M塩酸も同様の方法で行なった。

次に80%エタノール抽出液, 蒸留水抽出液, 1M塩化ナトリウム抽出液, 2%酢酸抽出液, 0.6M塩酸抽出液の5つの抽出液を蒸留水でそれぞれ200mlに定容した。各液から25mlずつとり100mlのビーカーに入れホットプレート上で蒸発乾固させた(130℃)。これらに1%塩酸をそれぞれ10ml 加え加温溶解(130℃, 10分間)し, 1%塩酸で25ml に定容した。さらにメンブレンフィルター(富士フィルム FM-80, 直径47mm, 厚さ 0.8 mm)を使って濾過し, 原子吸光度を3回ずつ測定した。

以上の方法をFig. 6-5 示した。

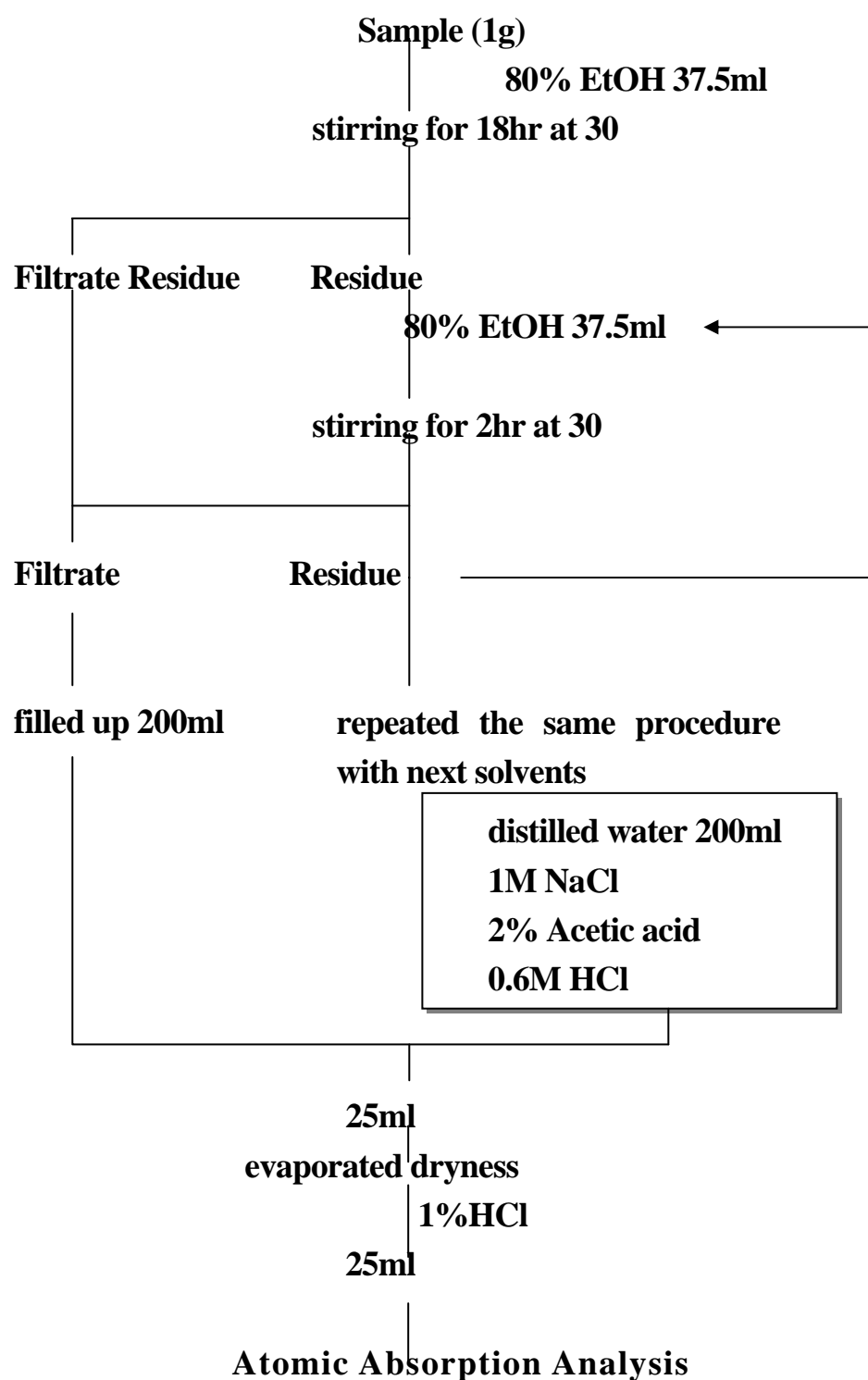


Fig. 6-5. The Fraction Method and Atomic Absorption Analysis of Calcium from Onion Rinds.

6.3.2 実験結果

1. カルシウムの化学形態別分画

大田の方法¹⁹⁾によりカルシウムの化学形態別分画を行なった。その結果を Fig.6-6 に示した。1M塩化ナトリウム抽出画分に多くのカルシウムが抽出された。大田らによる植物体内のCaの予想化学形態(Table 6-4)から、タマネギ外皮中に含まれているカルシウムの大部分はペクチン酸塩、蛋白に結合または吸着態あるいは炭酸カルシウム等の化学形態で存在していると推定された²⁰⁾。

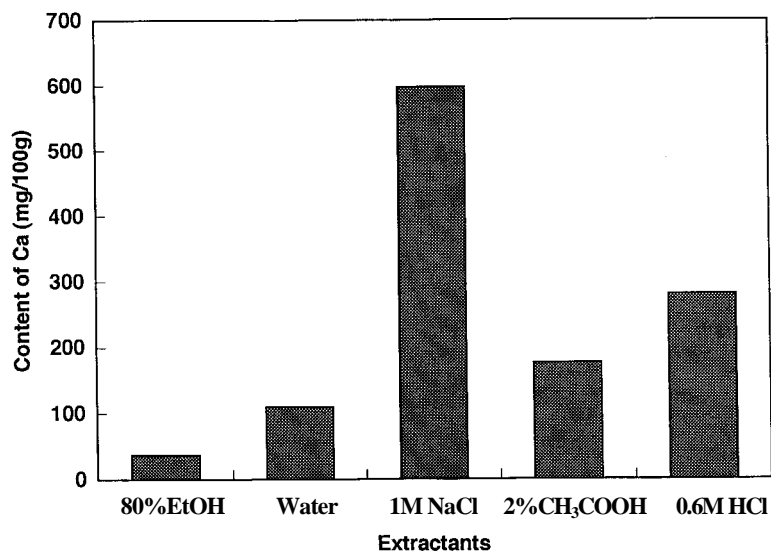


Fig. 6-6. Chemical Forms of Calcium in Onion Rinds.

Onion rinds (1g) were extracted with 5 extractants (80% ethanol, distilled water, 1M NaCl, 2% CH₃COOH and 0.6M HCl) in turn. Calcium of each extracts was analyzed by atomic absorption spectrophotometry.

Table 6-4. Fractionation of Calcium and Estimated Chemical Forms of Calcium in Plants*

Extractants	Estiminated chemical forms of calcium in plant*
1 80%Etanol	inorganic salts (nitrate, chrolide), etc.
2 Water	soluble organic salts, monocalcium phosphate, etc.
3 1M NaCl	pectinate, protein binding form, calcium carbonate, etc.
4 2% Acetic acid	bicalcium phosphate, tricalcium phosphate, etc.
5 0.6M HCl	oxalate, etc.
Residue	insoluble forms

* Y. Ohta, K. Yamamoto and M. Deguchi, *Nippon Dojo Hiryo Gakkaishi*, **41**, 20 (1970)

文 献

- 1) B. W. Poovaiah, *Hort Science*, **23**(2), 267-266 (1988)
- 2) 増田芳雄, “植物生理学 [改訂版]”, 培風館, 東京, pp.136 ~ 156 (1988)
- 3) W. S. Conway, *Plant Disease*, **66**(5), 402-403 (1982)
- 4) B.W.Poovaiah, A.S.N.Reddy and J.J.Mcfadden, *Physiol. Plant.* **69**, 569-573 (1987)
- 5) K. Veluthambi, and B. W. Poovaiah, *Science*, **223**, 167-169 (1984)
- 6) 増田芳雄, “植物生理学 [改訂版]”, 培風館, 東京, p.141 (1988)
- 7) O. Horak, and H. Kinzel, *Oster. Bot.* . **119**, 475-495 (1971)
- 8) A.H.Fitter, R.K.M.Hay(ed.), 太田安定, 森下豊昭, 橘泰憲, 岩橋誠供訳, “*Environmental Physiology of Plant*, 植物の環境と生理”, 学会出版センター, 東京, pp.246 ~ 249(1975)
- 9) 石井裕子, *日化誌*, 4, 316-320 (1991)
- 10) Y. Ishii, K. Takiyama: *J. Electr. Micorosc.*, 38, 423 (1989)
- 11) 石井裕子, 滝山一善, *分析化学*, 39, 145 (1990)
- 12) Y. Ishii: *Chem. Express*, 5, 213 (1990)
- 13) 石井裕子, *日化誌*, 1, 63 -70(1991)
- 14) 石井裕子, *日化誌*, 4, 316-320 (1991)
- 15) 藤原薫, *永原学園西九州大学・佐賀短期大学紀要*, 21, 137-144 (1991)
- 16) 藤原薫, *永原学園西九州大学・佐賀短期大学紀要*, 20, 145-152 (1989)
- 17) 田中知恵, 田端正明, *永原学園西九州大学・佐賀短期大学紀要*, 32, 39-43 (2002)
- 18) 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, p.258 (1982)
- 19) 太田安定, 山本和子, 出口正夫, *日本土壌肥料学雑誌*, **41**, 19(1970)
- 20) 進藤直文, 神戸美智子, 前田恵里, 田中知恵, *永原学園西九州大学・佐賀短期大学紀要*, 26, 25-29 (1996)

第 7 章

生育環境と金属元素

植物が金属を根から吸収する程度は植物の種類，即ち遺伝的な性質によって決まっているといわれている。しかし，他に環境の影響を受けることが考えられる。根からの金属元素の吸収に影響を及ぼす要因に光や温度がある。植物はそれが発芽してから生長し，枯れるまでその環境は一様ではなく，外的要因の影響を受ける。生育環境と金属についての詳細な研究は少ない。カリウムは老化した器官から若い器官に容易に移動し，カリウム欠乏症が茎下部の葉の黄化，老化した部分に現れるといわれる。今回はホウレンソウとフダンソウを用いて生育環境において金属がどのように変化するか詳しく検討を行った。

第 1 節

フダンソウの生育状況と金属元素の関係

フダンソウは1年中栽培可能な野菜であり，4月と 9月に播種が行われており¹⁾，播種後約1ヶ月程で収穫することができる。フダンソウはアカザ科に属し，ホウレンソウと同じ属であるが収穫方法が異なる。ホウレンソウが1株ずつ引き抜いて収穫されるのに対し，フダンソウは必要に応じて葉をかいで用いられ，葉をかぐとまた次々と新葉が出る。そのため9月播種のものは半年近く葉を収穫出来る。本節では，同一株のフダンソウにおいて生育過程中的金属元素の変化を検討した。実験では 9月 5日に播種を行ない，20日後に1回目の試料を採取した。さらに12

月，3月に試料を採取し金属の含有量にどのような差異がみられるかについて金属元素の定量を行なって検討した．9月の試料は株の生育過程初期，12月の試料は株の成熟期，3月は葉の緑色が褪色し，食材として旬を過ぎた株の老化期の葉であった．

7.1.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

フダンソウは佐賀市西与賀町の圃場において栽培したものをを用いた．葉身部分を試料とした．10株を実験用の試料としそれぞれの株から7枚の葉をかいで試料とした．金属元素の標準溶液は和光純薬工業（株）の原子吸光分析用標準液を使用した．その他の試薬はすべて和光純薬工業（株）の特級試薬を用いた．

2. フダンソウの栽培と生育状況

9月5日に播種を行ない9月25日，12月15日，3月15日の3回採取し試料とした．3月の株は他の月に比べ老化しており，試料とした葉も他の月に比べると緑色が褪色し食材としての適期を過ぎている状態であった．

3. 水分および灰分の測定法

水分の測定は常圧加熱乾燥法によった．

灰分は550 に設定した電気マッフル炉において灰化して求めた．

4. 金属元素の分析法

灰分を塩酸（1：1）を用いて溶解後，蒸留水を用いて全量を100mlとした．不溶解成分をろ過（ADVANTEC No.5C）後，試料溶液とした．カルシウム，カリウム，ナトリウム，マグネシウムを原子吸光分析法で測定した．燃料ガスはアセチレン（ $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ ）を助然ガスには空気（ $2.5\text{kg}/\text{cm}^2$ ）を用いた．

7.1.2 実験結果および考察

1. フダンソウ葉中の化学成分量

フダンソウの葉身の化学成分をそれぞれの試料について測定し，結果をTable 7-1，Table 7-2，Table 7-3 に示した．

Table 7-1 には水分，Table 7-2 には灰分，Table 7-3 にはそれぞれの金属について示した．また，これらの結果から採取時期順に各試料の値をA(9月)，B(12月)，C(3月)とし，それぞれの採取時期におけるフダンソウの水分，灰分，金属量の比(A/B, C/B)を求めた．これらの比はTable7-4 に示した．

Table 7-1 Moisture Contents in Swiss Chard

	Contents (g/100g)		
	September	December	March
Moisture	90.37± 0.06	87.01± 0.01	82.33± 0.02

Values are mean ± S.D. (n=10)

Table 7-2 Ash Contents in Swiss Chard

	Contents (g/100g on dry matter)		
	September	December	March
Ash	19.5± 0.22	21.4± 0.04	14.9± 0.04

Values are mean ± S.D. (n=10)

Table 7-3. Metal Contents in Swiss Chard

	Contents (mg/100g on dry matter)		
	September	December	March
K	10200 ± 115	9510 ± 102	5750 ± 24.6
Ca	846 ± 5.57	659 ± 2.95	483 ± 1.25
Mg	546 ± 3.21	462 ± 6.75	323 ± 1.28
Fe	39.4± 0.58	33.1± 0.47	19.5 ± 0.28
Mn	24.2± 0.33	40.8± 0.53	20.5 ± 0.16
Zn	12.8± 0.42	11.1± 0.25	5.92± 0.15
Cu	2.63± 0.03	1.96± 0.02	1.27± 0.02

Values are mean ± S.D. (n=10)

Table 7-4. Ratios of Metal Contents in Swiss Chard Leaves in September or March to the one in December.

	Ratio	
	A / B	C / B
Ash	0.91	0.70
K	1.07	0.60
Ca	1.28	0.73
Mg	1.18	0.70
Fe	1.19	0.59
Mn	0.59	0.50
Zn	1.15	0.53
Cu	1.34	0.65

A; September: B; December: C; March.

1.1. フダンソウ葉中の水分量と灰分量

水分量は9月,12月に採取した試料に比べ 3月のものには少なかった.灰分量は12月に採取した試料に多く,これは 9月に採取したものの約1.5倍であった.3月に採取した試料は12月のものに比べ減少する傾向が見られた.これらのことは金属の含有量が12月に採取したものに多く含有されることを示唆するものであった.

1.2. フダンソウ葉中の金属量

それぞれの金属元素別に検討し,下記に記述した.

カリウム;植物中においてはすべての金属の中でもっとも多い元素であるがフダンソウ中においてもTable 7-3 に示す通り他の元素に比べ非常に多かった.試料の成育段階において差が見られ,成長初期の9月に採取した試料には少なく,12月採取試料の約80%であった.また,3月採取試料は12月採取試料の約82%であった.カリウムは成熟が進行した植物では減少するという報告がある²⁾が今回も同様な傾向が見られた.

カルシウム;カルシウムは12月の試料に最も多かった.各月の比の値はA/B, C/Bともほぼ1 に近く,生育過程におけるカルシウム量の変化はそれ程大きいものではなかった.

マグネシウム;12月に採取した試料に最も多かった.9月採取の試料は12月採取試料の約88%であった.また,3月に採取した試料中のマグネシウムは12月に採取した試料に比べ,わずかな減少は見られたが大きな違いはみられなかった.

鉄;12月に採取した試料に最も多かった.9月採取の試料中の鉄は12月採取の試料の約88%であり,3月に採取した試料では80%であった.鉄は株の老化に伴い減少することがわかった.

マンガン;12月に採取した試料に最も多かった.9月に採取した試料中のマンガンは12月に採取した試料の44%であり,3月に採取した試料の68%であった.マンガンは生育期においてかなり変化がみられ,成熟期と考えられる時期に最も多くなる金属であることがわかった.

亜鉛;12月に採取した試料に最も多かった.9月採取試料中の亜鉛は12月採取試

料の約85%であり，3月に採取した試料は約72%であった．亜鉛は生育期においてかなり変化がみられ株の老化に伴う減少が大きいことがわかった．

銅；12月採取試料と9月採取試料中の銅はほぼ同じ値を示し，3月採取試料中では12月採取試料の約88%になった．銅は株の老化に伴い減少する金属であることがわかった．

上記のことから生育過程においてもっとも大きな変化がみられたのはマンガンであった．マンガンは葉緑体の生成に関係があることが報告されている．今回測定したフダンソウにおいても株の老化，葉の褪色（chlorosis）などによりマンガン量が減少した．カリウム，鉄，亜鉛，銅も株の老化に伴い減少した．

金属元素は 9月の成長段階にあるものに比べ12月の成熟期と考えられる時期のものに増加していることが分かった．これらのことから生育段階において金属の含有量に差がみられることが分かった．細胞内におけるイオンの貯蔵と移動についての機構は，はっきりしないが葉緑体が色々のイオンを汲みあげる働きがあるといわれている³⁾．3月に採取した時期のフダンソウの株には緑色が褪せ，黄色になった葉がみられ，9月，12月に採取したものと比較し葉緑素の減少は明確であった．このことが 3月採取のフダンソウに金属元素の含有量が少ないことと大きく関係していることが考えられた．

第 2 節

栽培時期を異にするハウレンソウの 3部位（葉，根，茎）中の金属元素の挙動

佐賀県においては9月から3月にかけて露地栽培が行われている。播種の時期は各家庭で異なっているが、播種後、約2~3ヶ月で収穫している。

栽培時期を異にするハウレンソウについて今回、各部位における金属元素の含有量について検討を行った。

7.2.1 実験方法

1. 実験材料と試薬

ハウレンソウは、佐賀市農協から購入した治郎丸⁴⁾と呼ばれる品種を用いた。各金属元素の標準溶液としては、和光純薬工業(株)製原子吸光分析用標準溶液を用いた。

2. ハウレンソウの栽培方法

栽培圃場は家庭菜園に準じ、同じ条件のものを3区画用意した。しかし風送塩⁷⁾、雨などの自然環境からの化学成分の影響^{5, 6)}は考慮していない。播種は9月3日、11月3日、1月3日に行ない、収穫はそれぞれ11月3日(11月期)、1月3日(1月期)、3月5日(3月期)に行なった。11月期、1月期はハウレンソウの旬の時期にあたり、3月期は佐賀での露地栽培の限界時期と考えられた。

3. 試料の採取方法

ハウレンソウ10株ずつを採取し、葉(可食部;葉の付いている部位)、茎(可食部;葉のついていない部位)、根、茎の元(廃棄部位;茎元から1cmの茎部位)部位の4部位に分け、葉、茎、根を試料とし、茎の元部位は廃棄部位とした。これら試料3各部位から前節で行なったように処理を行ない、各部位の試料を得て

実験に供した。

4. 水分および灰分の測定方法

試料約 3 g を精秤後，常圧加熱乾燥法により各部位の水分量を測定した。次に電気マッフル炉 (ADVANTEC KM-280型) に入れ，550 で約10時間灰化し，灰分量を求めた。

5. 金属元素の測定方法

各金属元素の測定は原子吸光法¹¹⁾にて次のようにして行なった。

上記の方法により得られた灰分を塩酸 (1 : 1) に溶解後，蒸留水を加え全量を100mlとした。不溶解成分をろ紙 (No.5C) でろ過後試料溶液とし，原子吸光度計 (島津AA-660型) によって各金属元素を測定した。燃料ガスはアセチレン ($0.5\text{kg}/\text{cm}^2$) を助然ガスには空気 ($2.5\text{kg}/\text{cm}^2$) を用いた。

測定した金属元素は，カルシウム，マグネシウム，カリウム，鉄，銅，マンガ
ンであった。

7.2.2 実験結果および考察

各部位ごとに下記の項目に従って実験結果から検討を加えた。栽培時期別の表現は試料の採取月を用いて，11月期，1月期，3月期として表した。

1. ホウレンソウ 1株中の各部位の割合

葉，茎，茎元，根の各部位の試料について重量および1株部全体の重量に対する割合をTable7-5 に示した。栽培時期を問わずに1株全体の重量平均は約100 gであった。各部位の重量は11月期と1月期のものはほとんど同じであった。それに比べて3月期のものは茎が2 %程，根は3 %程，重量の割合が高かった。

2. 水分

各採取期の試料における各部位中の水分含有率の平均値をTable7-6 に示した。また葉の水分含有率に対する茎および根の含有率をTable7-6 中に示した。各部位

中の水分含有率は葉の水分含有率を1とすると茎は1.03~1.05で、根は0.95~0.97で何れも水分含有率は茎が最も高く、根が低い値を示したが、栽培時期の違いにより僅かに異なっていた。

3. ホウレンソウの部位別灰分量

各採取期の試料において各部位100g中の灰分含有量をTable7-7に示した。試料採取月別の灰分含有量は1月期の葉に多く、Table7-7に示したように金属元素の総量も最大であった。他の部位中の含有量は茎が3月期に少なく、根が11月期に多かった。また葉中の灰分に対する茎および根中の含有率は茎が0.62~0.82、根は0.60~0.83と全て1以下の値を示し、何れの栽培期も葉の部位の含有量が高いことがわかった。

Table 7-5. Weight of Each Portion of Spinach and Ratio of Weight

Each Portion	November Term		January Term		March Term	
	g	(R)	g	(R)	g	(R)
Leaf	45± 2.0	(0.47)	45± 2.2	(0.47)	44± 3.0	(0.44)
Stem (edible portion)	43± 3.0	(0.45)	43± 3.5	(0.45)	45± 3.6	(0.45)
Root	11± 2.5	(0.11)	11± 3.2	(0.11)	15± 3.8	(0.15)
Stem (not edible portion)	2.6± 0.90	(0.03)	2.5± 0.95	(0.03)	2.6± 0.98	(0.03)
Total	96± 11		96± 13		100± 15	

Values are mean ± S.D. (n=10), R; weight of each portion / total weight

Table 7-6. Moisture Contents and Ratios

Cultivation Time		Moisture (g)	Ratio
November Term	Leaf	83.9 ± 0.06	1.00
	Stem	86.6 ± 0.02	1.03
	Root	79.5 ± 0.02	0.95
January Term	Leaf	83.5 ± 0.02	1.00
	Stem	86.9 ± 0.03	1.04
	Root	80.3 ± 0.04	0.96
March Term	Leaf	85.4 ± 0.03	1.00
	Stem	89.9 ± 0.02	1.05
	Root	82.7 ± 0.01	0.97

Values are mean ± S.D. (n=10)

Table 7-7. Ash Contents and Ratios

Cultivation Time		Ash (g)	Ratio
November Term	Leaf	2.07 ± 0.01	1.00
	Stem	1.70 ± 0.01	0.82
	Root	1.73 ± 0.01	0.83
January Term	Leaf	2.53 ± 0.01	1.00
	Stem	1.70 ± 0.02	0.67
	Root	1.51 ± 0.01	0.60
March Term	Leaf	1.84 ± 0.01	1.00
	Stem	1.15 ± 0.01	0.62
	Root	1.52 ± 0.02	0.83

Values are mean ± S.D. (n=10)

4. ホウレンソウ3部位の金属元素量

異なる時期に栽培されたホウレンソウ3部位中の金属元素の含有量をTable7-8に、葉中の各金属元素量に対する茎および根の含有率をTable7-9に示した。下記にそれぞれの金属元素別に結果と考察を加えた。

(1) カリウム

各部位100 g中の含有量は栽培時期により異なっていた。葉、茎の部位では11月期および1月期の試料に比べ、3月期の含有量が著しく少なかった。また3月期の試料には花序がみられた。カリウムが少ない理由として植物中のカリウムは成熟に伴い著しく減少するといわれている⁷⁾ので、今回もこれが一因ではないかと考えられた。葉中の含有量に対する茎の含有率は0.72~0.85となり、何れの採取期も葉の部位の含有量が茎より多いことがわかった。葉中の含有量に対する根の含有率では1.01(11月期)、0.55(1月期)、1.06(3月期)となり、1月期試料の含有量は葉と根の部位間の差が大きく、根の含有量は葉のほぼ1/2であった。しかし、11月期、3月期は根の含有量は葉中の含有量とほぼ同じか、または葉より僅かに多く含有された。

(2) カルシウム

各部位100 g中の含有量は栽培時期により異なった。葉のカルシウム含有量は3月期に多く、茎および根中の含有量は1月期、3月期に多かった。葉中の含有量に対する各部位間の含有率はそれぞれ茎が0.12~0.21、根が0.12~0.22で低い値を示し、栽培時期に関らず茎や根中に比べ葉中に多く含有された。特に3月期の葉中に多く、部位によって異なることがわかった。ホウレンソウ中のカルシウムは主にシュウ酸カルシウムとして存在すると報告されている⁸⁻¹⁰⁾。また、この生成はシュウ酸の生成と関係し、光合成に関与する¹⁰⁻¹²⁾ことから生育時期の日照時間にも関係があるのではないかと思われた。

(3) マグネシウム

何れの栽培時期の試料中にも茎や根中に比べ葉に多く含有した。葉の含有量に対する各部位の含有率は茎が0.42~0.59であり、根の含有率は0.81~0.97の値を示

した．根と葉を同量で比較すると根のマグネシウムの含有量は葉の含有量に比べてそれほど少なくなく，栽培時期による大きな違いは見られなかった．3部位を同量で比較すると根のマグネシウムの含有量は茎より多くマグネシウムの供給源の一つとしても有用であると思われた．

(4) 鉄

鉄はどの部位も11月期，1月期試料に比べ3月期試料が少なかった．茎，根は11月期，1月期試料が多く，3月期試料には少なかった．何れの採取期も葉に比べ根に多かった．鉄の各部位の含有量は栽培時期によって異なることがわかった．

根，葉を同量で比較すると根中に含有される量は葉中の約1.4～1.9倍含まれていることがわかった．食品成分表に記載された野菜類の鉄の量はヨモギが最も多く4.3mg / 100 g である¹³⁾．今回測定したハウレンソウの根の含有量はこれに次ぎ多かった．1株中の根(11～15g)から鉄の含有量を換算すると約0.4mgに相当し，鉄の供給源として有用であると思われた．葉中の含有量に対する茎の含有率は3月期に最も小さく，葉と茎中の含有量に大きな違いが見られた．

(5) マンガン

試料 100 g 中の含有量はどの部位も11月期，1月期試料に比べ，3月期試料に少なかった．葉中の含有量に対する各部位中の含有率は茎が0.20～0.26，根が0.44～0.47であり，葉と各部位中の含有量差は栽培時期による大きな違いはみられなかった．3部位を同量で比較すると根中のマンガン含有量は葉よりは少ないが茎より多かった．

(6) 亜鉛

試料 100 g 中の含有量は11月期，1月期のものに比べ3月期のものに少なかった．何れの栽培期のものも茎や根に比べ葉に多く含有された．1月期のものには根，茎の両部位とも他の試料に比べ亜鉛は多かった．葉中の含有量に対する各部位中の含有率は茎が0.25～0.40，根が0.78～0.90を示した．このことから亜鉛の含有量は栽培時期で異なることがわかった．3部位を同量で比較すると根の亜鉛含有量は葉よりは少ないが茎より多かった．

(7) 銅

葉の銅含有量に対する茎 根の含有率はそれぞれ茎が0.28～0.49、根が0.57～1.03であり、含有率が1.03となったのは3月期の根であった。3部位を同量で比較すると根の銅含有量は葉よりは少ないが茎より多かった。3月期の根の銅含有量は葉より多かった。

2. 金属元素の組成

各部位100 g中に含有される金属元素の合計量とその中の組成が部位や栽培時期によってどのような差異があるか検討するため常量（主要）成分¹⁴⁾と微量成分に分け、Fig. 7-1 およびFig. 7-2 に示し、考察した。

(1) 常量（主要）成分

各部位100 g中に含有される常量成分（カリウム、カルシウム、マグネシウム）の合計量は何れの栽培期にも関わらず葉の部位に多く、葉>根>茎の順であった。また常量成分の量はカリウムの変動によって左右されるものと思われた。各部位を同量で比較すると11月期と3月期の根の常量金属元素量は葉とほとんど変わらない。このことから根の部位は廃棄部位とせず可食部位に加えると栄養学的にも良いと思われる。

(2) 微量成分

各部位100 g中に含有される微量成分（鉄、マンガン、亜鉛、銅）の合計量は、何れの栽培期にも関わらず根の部位に多く、根>葉>茎の順であった。

微量成分の中で特に鉄が多く、どの時期のハウレンソウも根に最も多く含有されていることがわかった。根の部位は廃棄される場合が多いが、可食部位とすることで栄養学的にも有用性があり、微量成分の供給源の一つとして評価するに値すると思われた¹⁵⁾。

以上のことから、ハウレンソウ中の金属元素は栽培適期である11月期と1月期のものに多く、それを過ぎ花芽の出現する3月期のものには少なくなることがわかった。

Table 7-8. Metal Contents in Spinach (Leaf, Stem, and Root)

	Term	Leaf	Stem	Root
		mg/100g on dry matter		
K	Nov.	1360 ± 3.19	989 ± 5.00	1390 ± 4.44
	Jan.	1410 ± 3.19	1040 ± 5.00	777 ± 4.44
	Mar.	773 ± 3.05	654 ± 3.83	819 ± 4.62
Ca	Nov.	39.5 ± 0.38	7.41 ± 0.36	8.69 ± 0.06
	Jan.	69.8 ± 0.85	14.6 ± 0.15	12.4 ± 0.04
	Mar.	125 ± 0.51	14.7 ± 0.29	15.3 ± 0.18
Mg	Nov.	41.5 ± 0.03	17.4 ± 0.01	33.9 ± 0.06
	Jan.	37.7 ± 0.07	22.3 ± 0.25	36.5 ± 0.05
	Mar.	40.5 ± 0.41	21.2 ± 0.16	32.7 ± 0.09
Fe	Nov.	2.44 ± 0.05	0.920 ± 0.01	3.58 ± 0.01
	Jan.	2.04 ± 0.02	0.827 ± 0.01	3.79 ± 0.02
	Mar.	1.82 ± 0.03	0.372 ± 0.00	2.64 ± 0.08
Mn	Nov.	1.60 ± 0.02	0.328 ± 0.03	0.750 ± 0.03
	Jan.	1.71 ± 0.03	0.356 ± 0.02	0.750 ± 0.02
	Mar.	1.17 ± 0.07	0.130 ± 0.02	0.538 ± 0.02
Zn	Nov.	1.11 ± 0.01	0.401 ± 0.01	0.875 ± 0.01
	Jan.	1.52 ± 0.01	0.612 ± 0.01	1.38 ± 0.00
	Mar.	0.674 ± 0.01	0.171 ± 0.01	0.542 ± 0.01
Cu	Nov.	0.14 ± 0.00	0.053 ± 0.00	0.077 ± 0.01
	Jan.	0.15 ± 0.00	0.074 ± 0.00	0.12 ± 0.00
	Mar.	0.090 ± 0.00	0.025 ± 0.00	0.093 ± 0.00

Values are mean ± S.D. (n=10)

Table 7-9. Ratios of Metal Contents in Spinach (Leaf, Stem, and Root)

	Term	Leaf	Stem	Root
		mg/100g on dry matter		
K	Nov.	1.00	0.72	1.01
	Jan.	1.00	0.74	0.55
	Mar.	1.00	0.85	1.06
Ca	Nov.	1.00	0.19	0.22
	Jan.	1.00	0.21	0.18
	Mar.	1.00	0.12	0.12
Mg	Nov.	1.00	0.42	0.82
	Jan.	1.00	0.59	0.97
	Mar.	1.00	0.52	0.81
Fe	Nov.	1.00	0.38	1.46
	Jan.	1.00	0.41	1.86
	Mar.	1.00	0.20	1.40
Mn	Nov.	1.00	0.20	0.47
	Jan.	1.00	0.21	0.44
	Mar.	1.00	0.26	0.46
Zn	Nov.	1.00	0.36	0.78
	Jan.	1.00	0.40	0.91
	Mar.	1.00	0.25	0.80
Cu	Nov.	1.00	0.39	0.57
	Jan.	1.00	0.49	0.78
	Mar.	1.00	0.28	1.03

(n=10)

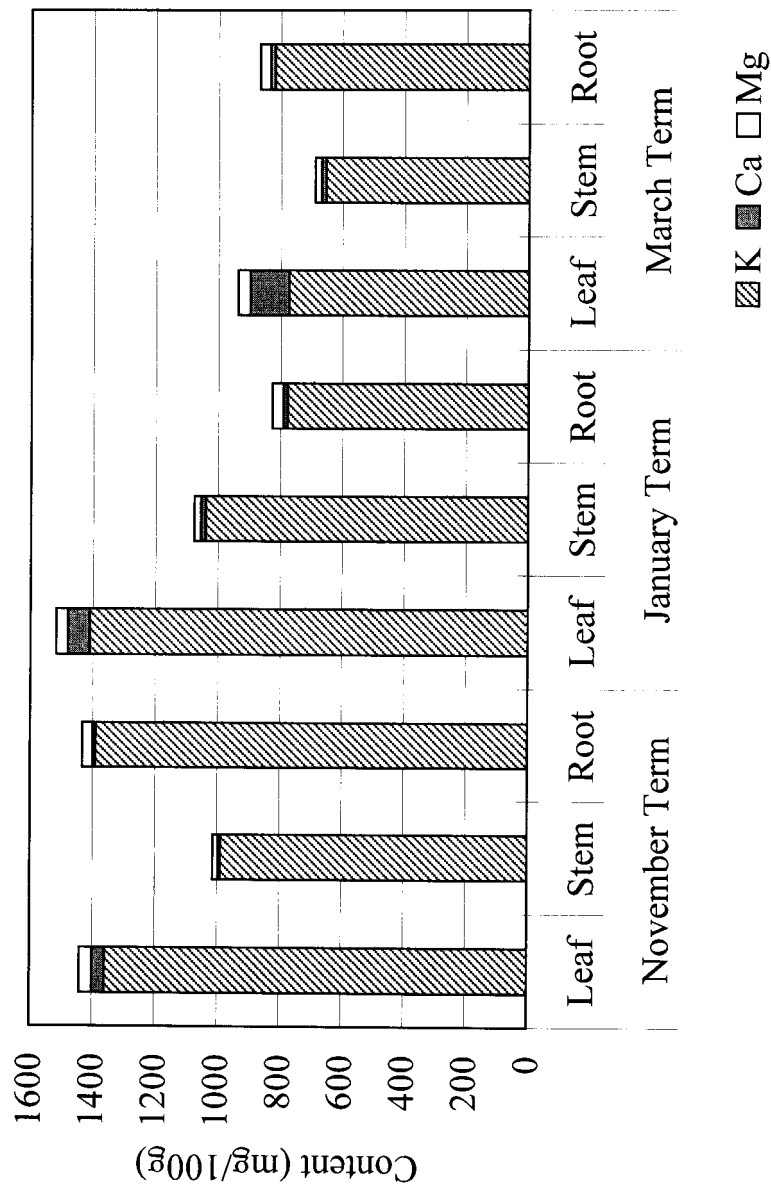


Fig. 7-1. Contents of Major Elements in Spinach (Leaf, Stem, and Root)

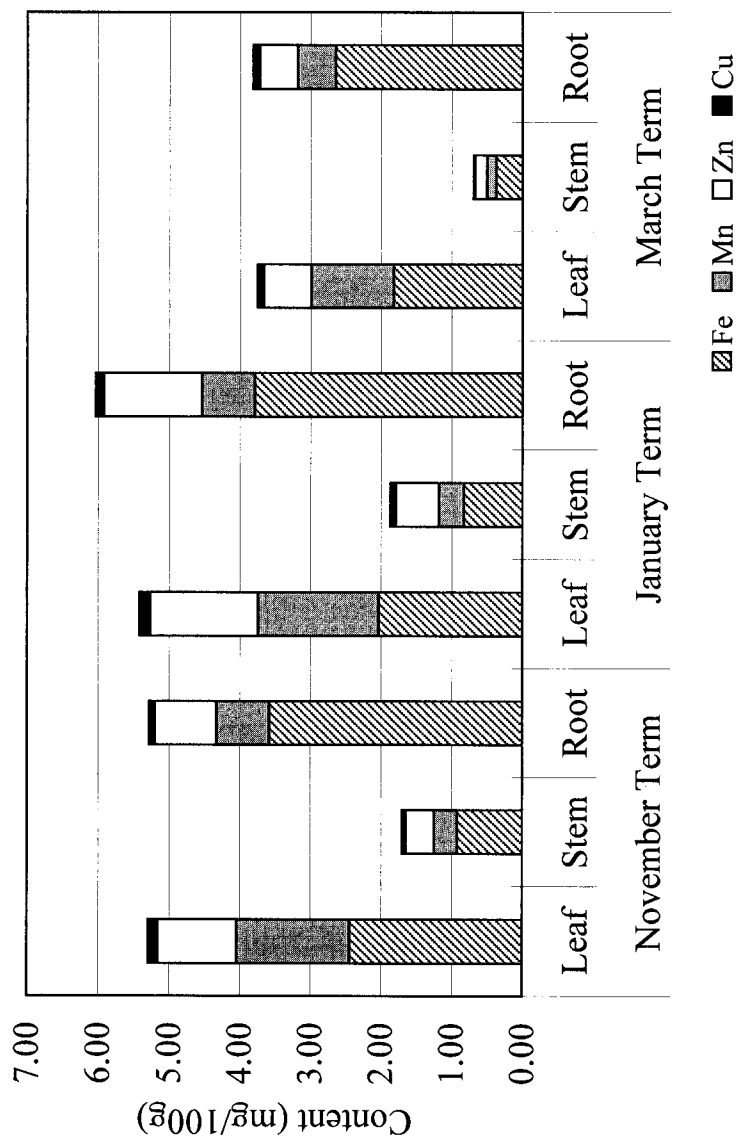


Fig. 7-2. Contents of Minor Elements in Spinach (Leaf, Stem, and Root)

文 献

- 1) 小学館編集部, “食材図典”, 小学館, 東京, p.197(1995)
- 2) 増田芳雄, “植物生理学”, 培風館, 東京, p.1 (1995)
- 3) D.O.Hall, k.k.Rao, 金井龍二訳, “*Photosynthesis, ASAKURA-ARNOLD Biology 2., 光合成*”, 朝倉書店, 東京, (1989)
- 4) 菅原健, 半谷高久, “地球化学入門”, 丸善, 東京, p.160 (1964)
- 5) 飯盛和代, 中添勝代, 秀そのみ, 飯盛喜代春, *日化誌*, 944-950 (1991)
- 6) 飯盛和代, 飯盛喜代春, 中添勝代, *日化誌*, 565-570 (1994)
- 7) E.J.Underwood(ed.), 日本化学会訳編, “*Trace Elements in Human and Animal Nutrition. 3rd Edition, “微量元素 - 栄養と毒性 - ”*”, 丸善, 東京, p.470(1975)
- 8) 石井裕子, *日化誌*, 63-70 (1991)
- 9) 石井裕子, *日化誌*, 316-320 (1991)
- 10) 藤原薫, , 永原学園西九州大学・佐賀短期大学紀要, 20, 145-152 (1990)
- 11) D.O.Hall, k.k.Rao, 金井龍二訳, “*Photosynthesis, ASAKURA-ARNOLD Biology 2., 光合成*”, 朝倉書店, 東京, p.73 (1989)
- 12) D.Voet,J.G.Voet著, 田宮信雄, 松村正実, 八木達彦, 吉田浩 訳, “*ヴォート生化学(上) 第2版*“, 東京化学同人, 東京, p.562 (1996)
- 13) 科学技術庁資源調査会(編), “*5訂食品成分表*”, 女子栄養大学出版部 (2001)
- 14) 阿部文敏, 榎本秀一, “*優しいからだミネラルの知識*”, オーム社 ,p.3(1998)
- 15) 田中知恵, 高田真紀子, 飯盛和代, *食生活誌* 12(4), (2002) (印刷中)

第 8 章

本研究のまとめ

近年、生体と微量金属元素に関する研究が注目され、生体内での働きが次第に判明しつつある。生体における微量金属元素は必要以上に摂取されるとき弊害を生じる。これは植物においても同様であり、欠乏症や過剰症がみられる。金属元素の生体への重要な摂取源の1つには野菜があるが、生体における金属元素の研究に比べ、野菜中の金属元素に関する研究は少ない。本研究では、野菜中の金属元素の分析を行い、金属元素の存在量を化学的に検討してその存在状態や挙動を解明することを目的とした。また、野菜中に含まれる金属元素の量は微量であるため、それぞれの野菜中の金属元素についての研究は、同じ測定法によって同じ条件下で行われるのが理想的である。本研究における金属元素の分析はできるだけ同一条件になるように考慮して行い、考察の比較検討は、広く食品中の金属イオンの研究に対し、信頼性のあるデータを与えた。

第1章は、序論として生体中の金属元素の重要性に触れ、植物における金属元素の生理機能や最近の金属元素に関する研究の動向などから、本研究を行うに至った経緯と意義を述べた。

第2章では、25種の野菜の分析結果からそれぞれの野菜における金属元素の存在量について明らかにした。野菜は葉菜類、花菜類、果菜類、根菜類、豆類、キノコ類、海藻類、茶類のグループに分け検討した。その結果、各グループによる特徴が明らかとなった。

金属元素の存在量は野菜の種類によって異なり、葉菜類の春菊、藻類の昆布中に多く含有されていた。この傾向は灰分の測定値と同様であり、野菜中の灰分量とカリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムの間には強い正の相関がみ

られた。灰分量は常量金属元素の量により左右され、特にカリウムの影響が大きいことがわかった。葉菜類に金属元素が多いという傾向より、植物は根を通して、溶液として土壌中から金属元素を抽出吸収し、蒸散作用の最も盛んな部位に濃縮すると考えられた。海藻類の昆布中にはストロンチウムが多く含有され、陸上に育った野菜中に比べ非常に高い値を示した。この原因を海水からの濃縮から考察した。海水中に含有されるストロンチウムは、他の微量金属に比べて非常に多い。また通常は、河川水の値より高く、これは約170倍にも及ぶ。さらに藻類の中で昆布が属する褐藻類の濃縮係数は最大であり、これは褐藻類中に多く含有されるアルギン酸のストロンチウムに対する親和性によると考えられている。以上のように陸とは異なる海水中という特別な生育環境が昆布におけるストロンチウムの濃縮の大きな原因となっていると推察した。

第3章では、野菜には様々な色を呈する野菜がある。そこでポリフェノールの面から脚光を浴びているアントシアニン色素に注目し、アントシアニン色素含有野菜とそうでない一般的なクロロフィル色素含有野菜について同種間で色素の違いによる金属元素の含有量の差異を検討した。キャベツ、シソ、フジ豆、ジャンボピマンについて検討した結果、亜鉛、鉄、マンガン、銅が全ての試料において赤紫色野菜の方に緑色野菜より多く含有されていることがわかった。この理由を金属錯体の立場から考察した。赤シソには鉄とマンガンが、赤キャベツには亜鉛とマンガンが多く含有され、アントシアニン色素と錯体を形成しやすい金属元素であった。これまでに花についてはコンメリニンといったアントシアニン金属錯体の存在が確認されているが、野菜中のアントシアニンと金属元素の錯体についての報告はない。しかし、本研究中で明らかに赤紫色野菜は緑色野菜より錯体を形成し易い微量金属元素を多く含有するという結果が得られた。このことから野菜中においてアントシアニン金属錯体を生成して存在している可能性を推察した。野菜中のアントシアニンは生体に与える機能性が大きいといわれており、微量金属元素の生体における機能性も重要である。アントシアニン含有赤紫色野菜は両者の機能性も併せ持つ有能な野菜であることがわかった。

第4章では、野菜は各部位によって、野菜自身の生命維持のため、光合成反応の盛んな葉の部位、栄養分を送る茎の部位、栄養分を抽出吸収する根の部位と働きが異なる。そこで各部位で金属元素の存在量がどのように異なるかについて詳しく検討した。葉菜類では太陽光線を多く受ける葉の部位に金属を濃縮することがわかった。また、ホウレンソウではどの部位も鉄が多いことが特徴であり、葉よりも根に多く含有されていた。植物が根から金属を吸収する程度は植物の種類、即ち遺伝的な性質によって決まるといわれている。ホウレンソウの根に赤い色素が含まれることから、第3章と同様に色素と金属の錯体生成の可能性が推察された。これについては今後検討していきたい。また、アブラナ科の植物は葉に亜鉛の蓄積があるといわれているが、今回の研究から大根においては根に多くの亜鉛を含むことがわかった。以上のことから、金属元素の含量は野菜固有の遺伝的な形質と関係があるものと推察された。

第5章では、野菜類は水と共存させて用いる場合が多いことより、野菜から水に溶出する金属元素の量について検討した。野菜から溶出した金属元素はコロイドとしてタンパク質や糖などとともに比較的高分子の状態が存在するものやイオンとしてフリーの状態が存在するものがあることが確認された。

第6章、第7章では、野菜中のカルシウムの存在形態に関する検討や生育環境による金属元素の存在量について考察した。

野菜はそれぞれの生育環境で金属元素の含有量や葉中に含有されるシュウ酸カルシウムの形態に変化がみられた。フダンソウ葉中のシュウ酸カルシウムは成長初期には結晶がみられない。しかし、長期間栽培すると大きく成長した結晶の集合体が見られるようになり、葉中で結晶の熟成が起っていた。また、葉中には多量のカルシウムが測定されるが顕微鏡下においては結晶がみられない野菜があった。このことから葉の中に含有されるカルシウムの形態が溶解性のものと結晶形態をしたものがあることがわかった。前者にはモロヘイヤや小松菜が、後者にはフダンソウ、ホウレンソウがあることがわかった。

栽培時期、栽培期間といった生育環境は野菜中の金属元素量に影響を及ぼし、

栽培適期のものに多く，この時期を過ぎたものには減少することが明らかになった．

以上のように野菜中の金属元素についての研究は金属元素の含有量や存在形態など化学的に興味深い事柄が多くみられた．同時にそれが生育する環境の影響を大きく受けることがわかった．植物中の微量金属元素の研究はその植物自身の含有量のみならず，植物を通しての環境中での循環など地球化学の分野の研究と密接な関係にある．今回は野菜における金属元素についての化学的研究であったが，植物の種類は非常に多く，塩生植物，ケイ酸植物，石灰植物など特有の植物もあり，それぞれ異なった性質がみられる．最近では，植物中の微量金属元素の研究が遺伝子レベルで行われるようになってきている．本研究で行われた野菜中の金属元素の存在量や形態などに関する研究はこの遺伝子レベルの研究と融合し，今まで現象論的にしかわかっていなかった多くの事象の詳細な解明に貢献することが期待される．

謝 辞

本研究の遂行にあたり，ご指導やご助言を頂いた佐賀大学工学部機能物質化学科 田端正明教授に深く感謝いたします．

また，本研究に対してご指導，ご助言を頂いた佐賀短期大学 飯盛和代教授に深く感謝いたします．

本研究にあたり研究の機会を与えていただき，深いご理解とご支援をいただきました学校法人永原学園 福元文香理事長ならびに佐賀短期大学 福元裕二学長に厚く感謝いたします．