

資料

## 密閉式湿式灰化法 — 原子吸光法による市販ホウレンソウ中の ミネラル含量測定

竜口 和恵

### <要旨>

1997年秋から1998年春にかけて北九州市内で市販されていたホウレンソウ中のカリウム (K)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、マンガン (Mn) などのミネラル含量を、密閉式の湿式灰化後、原子吸光法により測定した。灰化には、通常、乾式灰化法が用いられるが、密閉式湿式灰化法は乾式灰化法と比べて、実験結果には差がなく、所要時間は短く、汚染が起こらないなどの点で有用であった。実験の結果、試料によるミネラル含有量の差異はあるものの、平均値を五訂日本食品標準成分表と比較すると K, Fe, Cu の含有量は低く、Zn, Mn の含有量は高く、Ca, Mg の含有量は同程度であった。しかし、産地間、季節による差異、各試中のミネラル総量とシュウ酸・硝酸含量との相関関係は認められなかった。すべてのミネラルは葉柄部よりも葉部に多く含まれていた。ホウレンソウを2.5分間、ゆでた後のミネラルの残存率は、Ca, Cu, Mn では70~100%以上と、ゆで操作によっても損失しにくいミネラルであり、一方、K, Mg, Fe, Zn は残存率が45~75%で、比較的損失が大きいミネラルであった。

キーワード：ホウレンソウ、ミネラル含量、密閉式湿式灰化法、原子吸光法、ミネラル残存率

### 緒言

前報<sup>1)</sup>においてホウレンソウ中のシュウ酸、硝酸含量をそれぞれ酵素法により測定した。その結果、シュウ酸含量は平均で100g中430mgとなり、従来、報告されている600~1000mg値<sup>2)~4)</sup>より低かった。一方、硝酸含量は平均100g中340mgであったが、中には800mgを超えるものもあり、健康上、憂慮すべき値となった。これら酸含量、とくにシュウ酸含量とミネラル含量との間には正の相関関係があることが報告されている<sup>5),6)</sup>。一方、ミネラル含量は土壌成分や肥料、水などの影響を受け、産地によって変動することも知られており<sup>7),8),9)</sup>、食品成分表における数値とは大きく異なることも考えられる。そこで、実際の市販ホウレンソウ中のミネラル含量を知ることにも意味があると考え、ミネラル含量を測定することとした。ミネラル含量を測定するには試料を灰化する必要があるが、灰化には通常、550℃での乾式灰化が用いられている。この方法は簡便ではあるが、550℃での高温加熱により一部のミネラルは揮散して失われたり、空気中の二酸化炭素を吸い込んで重

くなることもある。また、電気炉内での汚染という事態も起こりうる。そこで、これらの要因を除く密閉式湿式灰化法による灰化を行ない、原子吸光法によるミネラルの測定を行なうこととした。

### 実験方法

#### 1. 試料

試料のホウレンソウは、1997年夏から1998年秋に北九州市内のスーパーマーケットで購入したものをを用いた。購入後、ホウレンソウは各80g前後を直ちに洗浄し、水きり後、「生」と「ゆで」試料について、それぞれ細刻し、70℃で8時間乾燥を行なって乾燥試料とし、保存した。「ゆで」試料としては試料採取量の5倍の蒸留水で2.5分間ゆで、ステンレス製のザル上で放冷したものを「生」試料と同様に乾燥して保存した。また、「生」試料の一部は葉部と葉柄部<sup>1)</sup>とに分けた後の測定も行なった。

#### 2. 灰化

各乾燥試料をコーヒーミルで粉碎後、1試料につき

ハウレンソウのミネラル含量

0.5g ずつ 3 サンプルを採取し、灰化をおこなった。灰化はパーキン・エルマー社製の Microwave Oven MCS-950 を使い、濃硝酸 10ml を添加後、密閉して湿式分解を行なった。灰化後の試料は完全な溶液となっているので、水で希釈して 100ml 定容とし、原子吸光分光光度法の試料とした。この湿式灰化と比較するために電気炉での乾式灰化も行なった。乾式灰化も湿式灰化と同様に 0.5g ずつ 3 サンプルを磁製るつばに採取し、550℃ で灰化を行なった。灰化後、試料は 1 N 塩酸で溶解後、100ml 定容とし、原子吸光分光光度法の試料とした。

3. 原子吸光法によるミネラル含量の測定

原子吸光分光光度計は日立製作所製、偏光ゼーマン Z-6100 型を用い、カリウム (K) は炎光分析により、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn)、銅 (Cu)、マンガン (Mn) は原子吸光法による測定を行なった。燃焼炎は空気-アセチレンフレームを用い、ガス流量はカリウムについては空気

15ℓ/min、アセチレン 2.6ℓ/min で、それ以外の元素は空気 15ℓ/min、アセチレン 2ℓ/min であった。バーナーヘッドの高さは 7.5mm とした。その他の測定条件については表 1 にまとめた。

結果

1. 湿式灰化法と乾式灰化法との比較

マイクロウェーブオープンによる湿式灰化と電気炉での分解による乾式灰化とのミネラル含量の比較を行なった。表 2 に示すように、乾式灰化の方がカリウム、カルシウムで少し低めの値となっているが、有為差はなく、乾式灰化と同様に湿式灰化も使用できることが分かった。

2. 市販ハウレンソウ中のミネラル含量

カリウムは、試料中のカリウム含量が測定濃度範囲を超えて高いため、また、マグネシウムは原子吸光法による測定感度が非常に高いため、上記定容試料をそ

表 1 原子吸光分光光度計における測定条件

Table 1 Conditions of Measurement on Atomic Absorption Spectro-photometer

測定条件 \ 元素名	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn
ランプ電流 (mA)	-	7.5	7.5	15	5	7.5	7.5
測定波長 (nm)	404.7	422.7	285.2	248.3	213.9	422.7	279.6
スリット幅 (nm)	1.3	1.3	1.3	0.2	1.3	1.3	0.4

表 2 湿式灰化と乾式灰化によるミネラル量の相違

Table 2 Differences of Contents of Minerals by Wet-Ashing and Dry-Ashing

試料	灰化法	ミネラル含量 (mg/100g)						
		K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn
A	湿式灰化	480	30	43	1.33	1.53	0.07	0.49
	乾式灰化	470	30	40	1.37	1.53	0.07	0.44
B	湿式灰化	330	28	24	0.87	0.89	0.05	0.33
	乾式灰化	310	25	25	0.94	0.89	0.06	0.33
C	湿式灰化	440	41	51	2.72	1.71	0.04	3.73
	乾式灰化	420	36	52	2.84	1.68	0.05	3.71
D	湿式灰化	760	51	103	1.31	1.56	0.09	0.37
	乾式灰化	740	37	104	1.68	1.21	0.09	0.37

表3 ホウレンソウの産地別ミネラル含量

Tabel 3 Contents of Minerals in Commercially Available Spinaches

試料		ミネラル含量 (mg/100g)						
産地	購入季節	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn
北九州市	97夏	500±9.8	35±1.5	38±1.2	1.12±0.07	1.11±0.01	-	0.41±0.04
	97秋	440±7.1	41±0.9	51±0.7	2.72±0.04	1.71±0.02	0.04±0.003	0.73±0.05
	98春	480±4.3	30±0.3	43±4.2	1.33±0.03	1.53±0.01	0.07±0.001	0.51±0.07
下関市	98秋	330±1.6	53±2.1	59±3.1	1.55±0.09	0.92±0.05	0.07±0.01	0.51±0.03
熊本県小国町	97夏	1000±29	44±1.6	100±1.1	1.26±0.01	1.63±0.03	-	1.44±0.04
	97秋	530±10	35±0.2	72±0.7	0.91±0.02	1.08±0.06	0.09±0.001	0.25±0.003
	98春	760±13	51±0.3	100±0.7	1.31±0.03	1.56±0.07	0.02±0.003	0.37±0.004
ホウレンソウ平均値		580	41	66	1.46	1.36	0.06	1.03
食品成分表 ホウレンソウ		690	49	69	2	0.7	0.11	0.32

それぞれ40倍希釈して測定した。結果は表3にまとめた。

各試料間ではミネラル含量に違いがあったが、マンガンを除いて数倍の差の範囲にあった。マンガンは試料による含量の差が大きく、多いものは少ないものの10倍以上の数値となった。平均値を出して食品成分表の数値と比較すると、カリウムと鉄、銅が有意に低く、亜鉛とマンガンは有意に高かった。カルシウムとマグネシウムは同程度であった。しかし、産地や季節による違いは、試料数が少ない事もあり見出せなかった。

ホウレンソウ中のミネラル含量とシュウ酸含量との間には正の相関関係があることが報告されており<sup>5),6)</sup>、シュウ酸の大部分はカリウム塩として存在しているという報告<sup>10)</sup>もあるので、カリウム含量と前報に示した同試料中のシュウ酸含量との相関関係、および測定したミネラル含量の総量と、同試料中のシュウ酸、硝酸含量の合計量との相関関係を調べてみたが、相関関係は認められなかった(図1)。シュウ酸とカリウム塩との相関関係も同様であったので、図は示していない。

### 3. ホウレンソウの部位別ミネラル含量とゆで操作による含量の変化

ホウレンソウを葉と葉柄とに分けてミネラル含量を測定したところ、ほとんどのミネラルは葉柄より葉部に多く存在していた(表4)。

また、ホウレンソウを5倍量の水で2.5分間、ゆでた後のミネラルの平均残存量はカリウムが約60%、カルシウム 約95%、マグネシウム 約65%、鉄 約65%、亜鉛 約70%、銅 約80%、マンガン 約80%となった。

### 考察

食品成分表のミネラル分析では550°Cでの乾式灰化後、塩酸にて灰分を可溶化して定容とし、原子吸光法で分

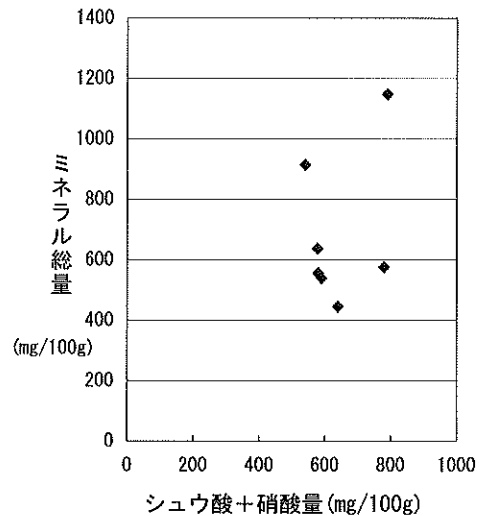


図1 ミネラル総量とシュウ酸・硝酸含量との相関

Fig.1 Relationship of Total Contents of Minerals and Contents of Oxalate Plus Nitrate

析する方法<sup>11)</sup>が取られているが、灰化に要する時間は7~8時間、試料によっては10時間以上を要する。一方、密閉式湿式灰化法では大出力の電子レンジを用いた急速加熱により、硝酸を加えた試料が入った容器内部が加圧されて分解するため、所要時間は1時間程度で済む。しかも密閉しているため、揮散によるミネラルの損失や汚染によるミネラルの増加などはないという優れた特徴を持っている。この両者の灰化法を比較した所、ほとんど差は認められなかった(表2)。しかし、表には示さなかったが、乾式灰化の一試料で湿式灰化の10倍にもなる異常な高値の銅含量を認めたことがあった。再試験したところ、湿式灰化と同程度の銅含量となったので、灰化中に電気炉内で汚染があったことが推察された。したがって乾式灰化の場合には電

ホウレンソウのミネラル含量

表4 ホウレンソウの部位別ミネラル含量

Table 4 Contents of Minerals in Blade or Stalk Portion of Spinaches

試料(産地・購入季節)	部位	ミネラル含量 ( mg / 100g )						
		K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn
北九州市・97夏	葉	590	59	55	1.43	1.32	-	0.62
	葉柄	510	12	21	0.78	0.53	-	0.71
北九州市・97秋	葉	500	70	82	3.27	2.18	0.06	4.56
	葉柄	400	10	29	1.71	0.83	0.02	0.69
下関市・98秋	葉	480	50	90	1.19	1.35	0.08	1.25
	葉柄	400	15	30	0.54	0.61	0.03	0.11
熊本県小国・97夏	葉	900	63	93	1.26	1.65	-	2.06
	葉柄	900	13	52	1.01	0.74	-	0.34
熊本県小国・97秋	葉	600	43	95	1.19	1.19	0.09	0.41
	葉柄	470	6	36	0.69	0.99	0.06	0.09

表5 ゆで操作によるミネラル残存率

Table 5 The Residual Amount Rate of Minerals after 2.5min-Boiling

試料		ミネラル残存率 ( % )						
産地	季節	K	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn
北九州市	夏	64	83	68	72	56	-	78
	秋	77	126	78	51	99	100	108
下関市	秋	64	96	69	94	80	71	94
熊本県小国町	夏	46	70	45	69	46	-	58
	秋	58	105	67	42	72	78	72

気炉内部の清浄化に留意する必要があると思われる。

今回はこのように優れた特徴をもつ湿式灰化法によって分解した試料についてミネラル含量を測定したところ、試料とミネラルの種類によって若干の差異は認められたが、乾式灰化と有意差はなかった(表2)。

この密閉式湿式灰化法によって試料を可溶化した後、産地別ホウレンソウのミネラル含量を調べると、いくつかの差異はあったが、試料が少ないこともあり、産地や季節による特徴は見出せなかった(表3)。ミネラル含量の中では、少ない試料と多い試料との間で10倍以上の開きがあったマンガン含量の違いが目立った。マンガンは土壌中ではありふれた元素であり、数年前迄、ミネラルとしての認識も薄く、研究もほとんど見当たらない。したがって、その差の原因は土壌であるのかもしれないが、現在の所、不明である。

ホウレンソウ中の酸含量、とくにシュウ酸含量とミネラル含量との間には正の相関関係があるという報告<sup>5),6)</sup>、シュウ酸の大部分はカリウム塩として存在しているという報告<sup>10)</sup>などを参考に、カリウム含量とシュウ酸含量、あるいはミネラル含量とシュウ酸含量との間に相関関係があるのではないかと思い、相関図を作成してみたが、何の相関関係も見出せなかった(図1)。野菜中の酸としてはシュウ酸、硝酸の他、アスコルビン酸が上げられる。食品成分表によると、ホウレンソウのアスコルビン酸含量は100g中35mgとシュウ酸や硝酸の1/10程度しか含まれないが、アスコルビン酸含量も含めて検討すれば、もう少し違った結果が得られたかも知れない。

ホウレンソウを葉部と葉柄部とに分けてミネラル含量を測定すると、ほとんどのミネラルが葉柄部より葉

部に多かった(表4)。葉柄部は養分や水分の通路であり、光合成反応の主体である葉緑素は葉部に多く、他の生合成反応も葉部で活発と思われるので、種々の酵素反応に必要なミネラル含量も葉柄部より葉部に多いことは矛盾しない結果であると考えられた。

また、ホウレンソウを5倍量の水で2.5分間ゆでた後のミネラルの残存量を調べたところ(表5)、前報に示したシュウ酸や硝酸の残存率<sup>1)</sup>より全体として多かった。さらに、「ゆで」試料中の含量が生試料中の濃度を上回っているもの(カルシウム、マンガン)、等量のもの(銅)やほとんど差異がないもの(亜鉛)などがあつた。これらの測定結果はそれぞれ「生」試料、「ゆで」試料100g中の濃度として算出したものであり、「ゆで」による試料の重量変化を「生」試料へ換算しなかつたために起こつたものである。しかし、五訂日本食品標準成分表を見てもホウレンソウのカルシウムは「生」では可食部100g中49mgに対して「ゆで」では69mg、マンガンは「生」では0.32mgに対して「ゆで」では0.33mgと「ゆで」試料の方が多く、亜鉛は100g中0.7mg、銅は0.11mgと同量となっている<sup>12)</sup>。以上の実験結果と資料から考えると、ミネラルの中でもカルシウム、マンガン、亜鉛、銅はゆで操作によつても損失しにくいミネラルであり、一方、カリウム、マグネシウム、鉄は比較的損失が大きいミネラルであると言える。

参考文献

- 1) 竜口和恵：市販ホウレンソウ中のシュウ酸、硝酸含量の酵素法による測定. 西南女学院大学紀要. 9 :104~111, 2005
- 2) 刀祢茂弘, 内山義雄：栽培条件がホウレンソウの蓚酸含量に及ぼす影響(第1報)品種, ジベレリン処理, 栽培密度, 生育日数, 土壤水分の影響. 山口県農試研. 41 : 32-39, 1989
- 3) 刀祢茂弘, 内山義雄：栽培条件がホウレンソウの蓚酸含量に及ぼす影響(第2報) 土壤および施肥の影響山口県農試研報. 41 : 40-45, 1989
- 4) 吉田企世子：野菜の栽培方法と成分. 日本食生活誌. 17 : 15-22, 1996
- 5) Kikunaga, S., Ishii, H., Imada, S. and Takahashi, M. : Correlation between the Bioavailability of Magnesium, Other Minerals and Oxalic Acid in Spinach. 日本家政学会誌. 46 : 3~9, 1995
- 6) 和泉眞喜子：ホウレンソウ中のシュウ酸およびカリウム含量の季節変動と調理による変化. 日本調理科学会誌. 37 : 268~272, 2004
- 7) 今西三好, 五島皓：培地栄養素の組成がホウレンソウの生育と品質関連成分の含量に及ぼす影響. 中国農研報. 7 : 1~16, 1990
- 8) 辻村卓：野菜のビタミン・ミネラルの季節変動. pp45~54, 野菜のビタミンとミネラル. 女子栄養大学出版部, 2003
- 9) 青木和彦：なにが野菜のビタミン・ミネラルの含有量に影響しているか. pp55~72, 野菜のビタミンとミネラル. 女子栄養大学出版部, 2003
- 10) 和泉眞喜子：食塩添加ゆでホウレンソウのえぐ味の感じ方とシュウ酸および無機成分含量との関連. 日本家政学会誌. 56 : 15~21, 2005
- 11) 財団法人日本食品分析センター編：無機質. pp90~122, 五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説. 中央法規出版, 2001
- 12) 科学技術庁資源調査会編：五訂日本食品標準成分表. pp 110~111, 大蔵省印刷局, 2000

## Measurement of the Contents of Minerals in Commercially Available Spinaches by the Atomic Absorption Method after the Sealed Wet-Ashing

Kazue Tatsuguchi

### < Abstract >

The contents of several minerals were measured in spinach sold in the Kitakyushu area from autumn in 1997 to spring in 1998. Potassium (K), calcium (Ca), magnesium (Mg), iron (Fe), copper (Cu), zinc (Zn) and manganese (Mn) were measured by atomic absorption method after sealed wet-ashing. In ordinary mineral-analysis, dry-ashing is used, but sealed wet-ashing was more excellent than dry-ashing on the several points. The former method saved the ashing-time, and was not contaminated by the circumstance during ashing. Although the contents of minerals are variable in the samples, the average contents of K, Fe and Cu are lower than the values in the 5th edition of the Japanese Food Standard Table. Those of Zn and Mn are higher than the values, and those of Ca and Mg are similar to the values. Differences among the sources and the relationship of oxalic acid plus nitric acid and minerals were not found. All measured minerals were contained in the leaf portion more than the stalk portion of spinaches. When the spinaches were 2.5min-boiling, the residual contents of Ca, Cu and Mn were 70~100% over, while those of K, Mg, Fe and Zn were 45~75%.

Keywords: spinach, contents of minerals, sealed wet-ashing, atomic absorption method, residual contents of minerals