

# 葉菜類の蓚酸及びカルシウムの定量

谷 由美子 ・ 宮川 幸子

## Determination of Oxalic acid and Calcium in the Green Vegetables

by

Yumiko TANI and Yukiko MIYAGAWA

日本人における成人1日当りのカルシウム (Ca) 所要量は0.6gであるが、現在平均摂取量は0.4gであり<sup>1)</sup>、とくに老人期、妊娠期、授乳期の摂取量は不足しがちである。日常摂取する食品のうちCa含量の多いものは牛乳、小魚、蔬菜類であるが、蔬菜類のCa利用率の劣ることは共存する蓚酸のためであり、ほうれん草のように蓚酸含量の多いものを多量摂取すると化骨阻害現象をまねくという報告もある<sup>2) 3)</sup>。生体に利用され得るCaを摂取するため蔬菜中の蓚酸およびCaの含有量を測定することは栄養学的見地からも意義あることである。特にコンフリーは多年生で栽培も容易であるため最近広く普及しているが、その有効性Caに関する報告はない。著者らはこれらの蓚酸およびCa含量を測定しその有効性Caを算出してほうれん草やつるなのそれと比較するとともに、Ca定量に際し、過マンガン酸カリ滴定法、ポーラログラフ法、炎光分析法を採用しその定量結果を比較検討した。

### 実験方法

#### 1. 試料の調整

試料として葉菜類4種(コンフリー、ツルナ、ハウレンソウ、レタス)を使用した。まずよく水洗し水切りしたものを60°Cの電気定温器中で乾燥し粉末として実験に供した。

#### 2. 蓚酸の定量

蓚酸の定量は東大の農芸化学実験書の方法<sup>4)</sup>を参考にし若干修正を加えて下記のとおり行なった。

試料(風乾物)1g前後を正確に秤りとり、1N-酢酸25mlを加えて5分間沸騰させ抽出する。これを吸引濾過し残渣は結合型蓚酸の定量に供する。濾液の方は洗液と合せて沸騰させ50%塩化カルシウムを攪拌しながら蓚酸カルシウムの沈澱が出来なくなるまで添加していく。この沈澱を濾別し塩化カルシウムが残っていないように熱水でよく洗浄する。これを20%硫酸に溶解し濃硫酸2~3滴加えて60~80°Cに加温し $\frac{N}{10}$ 過マンガン酸カリで微紅色になるまで滴定する。これを遊離型蓚酸とする。

一方酢酸で抽出した際の残渣には20%硫酸25mlと海砂を加えて磨砕後1時間放置して吸引濾過し、濾液と洗液を合せて濃硫酸2~3滴添加する。これを60~80°Cに加温して $\frac{N}{10}$ 過マンガン酸カリで滴定しこれを結合型蓚酸とする。 $\frac{N}{10}$ 過マンガン酸カリ1mlは蓚酸4.5mgに相

当するから滴定値より蓚酸量を計算した。

### 3. カルシウムの定量

#### 1) ポーラログラフ法

測定条件，測定液の組成，測定方法は前報<sup>5)</sup> のとおりである。

#### 2) 過マンガン酸カリ滴定法

試料（風乾物）1～3g を正確に秤り，電気炉を用いて 500°C 前後の温度で乾式灰化し，塩酸（1：1）10ml に溶解して湯浴上で完全に蒸発させ，これに塩酸（1：3）5ml と水を 5ml 加えて湯浴中で加熱溶解する。これを汙過し汙液を 50ml とする。これより 5～10ml（カルシウム 1～5mg に相当する量）をとり，小原氏の方法<sup>6)</sup> で定量した。

#### 3) 炎光分析法

試料（風乾物）1g 前後を正確に秤りこれに濃硝酸（特級）15ml を加えて1夜放置後 120～130°C の砂皿上で分解し赤褐色の煙が出なくなり液が淡黄色～無色になれば冷却してから過塩素酸（特級）5ml を加えて140～150°Cの砂皿上で分解する。液が無色になったら液量を 2ml くらいまで蒸発させ，アルカリ金属，リン酸，ケイ酸，アルミニウムなどの干渉を抑制<sup>7)</sup> するために1%塩化ランタンで 50ml にする。さらにこれを4～25倍稀釈し測定液中 Ca とし 1～10ppm 含有するように調整した。これを日立の 208 型原子吸光分光光度計で次のような測定条件により炎光分析で測定し検量線より Ca 量を算出した。

測定条件

wave length (Å)	4229
slit (en-ex)	1-1
acetylene flow (l/min)	3
acetylene pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	0.5
air flow (l/min)	14
air pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	1.8
burner vertical	3
burner horizontal	0
sensibility	7

## 実験結果および考察

### 1. 蓚酸の含有量

遊離型および結合型蓚酸含量を表1に示す。草間氏<sup>8)</sup> らは一般に広く用いられている小原氏の方法<sup>9)</sup> でほうれん草中の蓚酸を求めているが，その測定値は新鮮物中 910～1100mg%で風乾物中に換算すると8.2～9.9%となり著者らの結果より少し低い値であるが，著者らも小原氏の

表1 葉菜類の蓚酸含有量（風乾物中 %）

試料名	遊離型蓚酸	結合型蓚酸	総蓚酸	遊離型：結合型
コンフリー葉	0.21	5.07	5.28	1：24.1
ツルナ葉	4.84	13.24	18.08	1：2.7
ハウレンソウ葉	4.23	8.62	12.85	1：2.0
レタス	0.11	4.37	4.48	1：39.7

方法で測定した結果は新鮮物中ほうれん草葉に990mg%と草間氏らとほぼ同じ値を得た。コンフリー葉、つるな葉についても小原氏の方法による測定値は表1の値より低く求められたが、その原因については今後研究する必要があると考えられる。

以上の実験結果よりほうれん草に比べてコンフリーは蓚酸含量が少く、又その存在形態も結合型の蓚酸が多く、遊離型蓚酸が少ないことからCa利用に対する阻害度ははるかに低いものと考えられる。

## 2. カルシウムの含有量

表2にポーラログラフ法、過マンガン酸カリ滴定法および炎光分析法によるCa含有量を示す。これによるとポーラログラフ法と過マンガン酸カリ滴定法はほうれん草葉以外はほぼ近い値を示している。これに対して炎光分析法による値は全体に低いが、これは灰化法を炎光分析のみ湿式で行なったことも原因の1つに考えられる。コンフリー葉の乾式灰化したものを調整して炎光分析したところCa含有量は風乾物中1903mg%となり、湿式灰化したものより31%多くなっている。又アルカリ金属等の干渉抑制のため1%塩化ランタンを加えたが、そのためにCa量が低く出ることはないか考察の必要があると考えられる。

表2 葉菜類のCa含有量(風乾物中 mg%)

試料名	ポーラログラフ法	過マンガン酸カリ 滴定法	炎光分析法
コンフリー葉	2447	2294	1454
ツルナ葉	1384	1366	1129
ハウレンソウ葉	424	287	233
レタス	686	—	583

各試料についてCa量の文献値をみると、コンフリーについての定量例はみあたらなかったが、つるなについては田代氏ら<sup>10)</sup>が過マンガン酸カリ滴定法で定量しており、新鮮物中69~105mg%と出している。これは風乾物中に換算すると621~945mg%となり著者の結果より低くなっている。ほうれん草については水野氏<sup>11)</sup>や飯盛<sup>12)</sup>氏らがCaの定量をしているが、その結果は300~1000mg%(風乾物中)の広範囲に分布している。レタスについては食品の無機質含有表を参考にするとCa量は風乾物中189mg%となっている。これは著者らの結果の方が大分多い。結局同じ品種の葉でも、採取時期、成熟度、供試部分などによりCa量に差のあることも推察される。

## 3. 有効性カルシウムの算出

佐藤、水野氏<sup>11)</sup>らは蔬菜に含有される蓚酸は、これと当量のCa<sup>++</sup>と結合して蓚酸カルシウムを形成しているためCaの利用率が低くなっていると推論し、次のような有効性Caを想定した。

蔬菜のCa - 蔬菜内に含有される蓚酸に当量のCa = 有効性Ca

これに基づいて有効性Caを算出した結果を表3に示す。Caの定量値はポーラログラフ法の値を採用した。この結果より有効性Caはコンフリー葉以外はすべて負となり、特につるな葉、ほうれん草葉はきわめてマイナス度が大きい。これによりコンフリーのCaは大いに栄養的価値があると認められたわけである。但しほうれん草の場合、湯ゆで、油いためなどの調整を行うことにより37~51%の蓚酸が除去されるとの報告<sup>8) 12)</sup>もあるため、コンフリーの場合もこのような処理を行なった場合はどのようになるか興味のあることである。

表3 葉菜類の有効性 Ca (風乾物 100g 中)

試料名	蓚酸 (定量値) g	蓚酸と結合する Ca (計算値) g	Ca(定量値) g	有効性Ca g
コンフリー葉	5.28	2.35	2.45	0.10
ツルナ葉	18.08	8.04	1.38	-6.66
ほうれんそう葉	12.85	5.71	0.42	-5.29
レタス	4.48	1.99	0.69	-1.30

### 要 約

1. 葉菜類の蓚酸含有量は風乾物100g中コンフリー葉に5.28g, つるな葉に18.08g, ほうれん草葉に12.85g, レタスに4.48gでコンフリーに最も少くしかも遊離型蓚酸が少い。
2. 葉菜類の Ca 定量をポーラログラフ法, 過マンガン酸カリ滴定法, 炎光分析法の三方法で行ないその結果を比較したところ, 炎光分析法による Ca 量が他の二方法より低い値となったが, いずれにしてもコンフリー葉の方がほうれん草葉よりはるかに Ca 量が多い。
3. 葉菜類の蓚酸および Ca の測定値より有効性 Ca を算出したところ, コンフリー葉のみ正で他は有効性 Ca が負となった。特につるな葉, ほうれん草葉は有効性 Ca の負の値が大きかった。

最後に本研究に際し御指導頂いた青木みか教授に深謝します。

### 参 考 文 献

- 12) 飯盛キヨ, 1965, 家政学雑誌 16, No. 5, p. 259
- 1) 石崎有信, 1966, 栄雑 23, No. 6, p. 180
- 2) 岩尾裕之, 1955, 栄雑 11, p. 117
- 6) 小原哲二郎, 食品栄養化学実験書 p. 92 建帛社
- 9) 小原哲二郎, 食品化学実験 p. 31 建帛社
- 8) 草間正夫他, 1963, 栄雑 21, No. 2 p. 41-45
- 3) 小柳達男他, 1959, 栄養と食糧, 12, p. 107
- 11) 佐藤, 水野他, 1943, 熱帯農学会誌 15, No. 4, p. 124
- 7) 下村滋他, 原子吸光分析基礎と応用 p. 167 広川書店
- 10) 田代豊雄他, 1964, 栄養と食糧 17, No. 2, p. 102-105
- 4) 東大農芸化学教室編, 1960, 実験農芸化学(下) p. 513 朝倉書店
- 5) 松島由美子, 1970, 名古屋女子大学紀要 No. 16, p. 65