

国内の食材に含まれる微量元素の多元素分析 および消化吸収可能な濃度の評価

福島 美智子¹

Multi-element Analysis of Selected Japanese Food Samples and Estimation of Bio-available Levels of Elements

Michiko FUKUSHIMA¹

¹ *Departments of Food and Environmental Sciences, Faculty of Science and Engineering,
Ishinomaki Senshu University, Miyagi 986-8580, Japan*

Abstract

Major and trace elements in selected Japanese food samples were analyzed by neutron activation analysis. Levels of Ag, Al, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sc, Se, and Zn were obtained in fishes, vegetables, sprouts, tofu, mushrooms, wild plants, and spices mainly from Ishinomaki, Miyagi. Bioavailable levels of elements were also estimated by in vitro enzymolysis for several samples.

1. 序

日本人の食生活は、季節によって実に多くの種類の野菜類や魚介類を摂取するのが特徴の一つだといえる。石巻市も宮城県も水産物のみならず農作物も多種にわたって生産しており、日本の食生活を支える役割は大きいと思われる。健康を維持するための食生活は、タンパク質、炭水化物、脂質をはじめ、ビタミン類、無機質などをバランスよく摂取することで支えられる。これらの栄養成分のうち、無機質は日本食品標準成分表 2015 年版において 2294 種類の食品に対して、Na, K, Ca, Mg, P, Fe, Zn, Cu, Mn, I, Se, Cr, そして Mo の 13 元素濃度が報じられている。これら元素濃度は元素によって異なるが、元素ごとのある濃度範囲に関しては人体に必須であるとされ、摂取した後の体内での役割は明らかになっている。一方、物質は全て元素から構成されているのであり、食品に含まれる元素濃度という見方をした場合、上記の 13 元素濃度だけでは情報は不十分である。そこで、多元素同時分析が可能な中性子放射化分析法を用いて、Ag, Al, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sc, Se, Zn の 17 元素を分析した。分析対象の試料として、石巻市を中心に宮城県で生産するキノコ類、根菜類、スプラウト、葉

物野菜、サヤをもつ果菜類、大豆加工品、魚介類を準備した。また、宮城県産ではないが市販のスパイス類も選択した。乾燥粉末にした試料の一定量を京都大学原子炉実験所で中性子放射化し、生成した放射能を計測して、含まれる元素濃度を分析した。さらに、魚介類のうち 9 試料について、ヒトの消化酵素と同様の働きをする酵素による分解を行い、「消化吸収可能な濃度」も見積もった。

2. 実験

2.1 分析試料

用いた試料を表 1 に示す。スパイス類を除いて、試料はできるかぎり石巻地域で生産されているものを入手した。マガキに関しては、石巻および近隣地域から南三陸、女川、東名、磯崎の 4 箇所、そして比較のための地域として北海道仙鳳趾、岩手県山田、岩手県赤崎、三重県鳥羽、福井県小浜の 5 箇所で養殖されている試料を入手した。山菜は、石巻および近隣地域のほか、山形県、宮城県岩出山、岩手県釜石、島根県雲南市に生息する試料を入手した。試料の分析前の処理として、例えばモロッコインゲンのように、茹でて食するものは水道水で食するのに適する硬さまで茹で、エダマメのように、塩茹でて食するものは水道水

¹ 石巻専修大学理工学部食環境学科

国内の食材に含まれる微量元素の多元素分析および消化吸収可能な濃度の評価

で塩茹でをし、可食部のみを凍結乾燥した。乾燥後にミルで粉末にした。サクラエビやニボシのように、乾燥状態で販売されているものは、ミルで粉末にした。粉末状態のスパイス類はそのまま試料にし、クチナシの実やハッカクのように実がそのまま乾燥されているものはミルで粉末にした。

2.2 分析操作

2.2.1 消化吸収可能な濃度の見積もり

消化吸収可能だと思われる濃度の見積もりを行うため、図1に示すスキームに従って実験をした。すなわち、500 mL トールビーカーに乾燥粉末1 gを精秤し、pH6.0、95℃の条件で α -アミラーゼを15分間作用させ、pH7.5、60℃でプロテアーゼを30分間作用させ、次にpH4.0-4.6、60℃でアミログルコシダーゼを30分間作用させた。水溶液の4倍容積のエタノールを加えて、未分解物と水溶性食物繊維を沈殿させた。得られた沈殿物を凍結乾燥して中性子放射化分析の試料とした。得られる元素濃度が「消化吸収不可能な濃度」と考えることができる。一方、酵素分解を行っていない試料に含まれる元素濃度が「全濃度」と考えることができ、「全濃度」から「消化吸収不可能な濃度」を差し引くと、「消化吸収可能な濃度」となる。

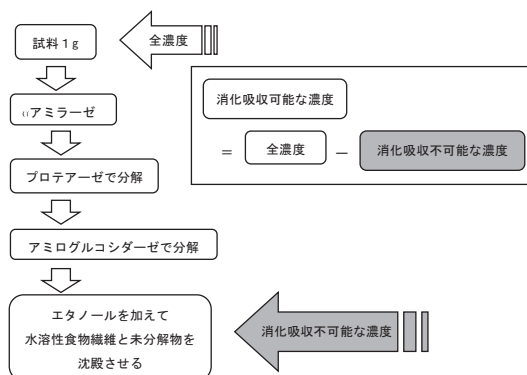


図1 消化吸収可能な濃度を見積もるための酵素分解スキーム

2.2.2 中性子放射化分析

精秤した0.5 gの乾燥粉末試料と比較標準物質を京都大学複合原子力科学研究所で中性子放射化した。2回の異なる照射条件を用い、1回目は短時間の照射によって、Al, Br, Ca, Cl, K, Mg, Mn, Naの8元素、長時間照射によって、Ag, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sc, Se, Znの9元素の分析を行った。生成した放射能をゲルマニウム検出器で計測して、元素濃度を算出した。

表1 分析試料

キノコ	エノキダケ、バナシメジ、ブラウンマッシュルーム、ホワイトマッシュルーム、マイタケ、キクラゲ、ブナハリタケ
根菜	ハツカダイコン、セイヨウワサビ、ショウガ、アカカブ
新芽野菜	モヤシ、カイワレダイコン、レッドキャベツスプラウト、ブロッコリースプラウト、タラノメ、トウモロコシ
ナス類	丸ナス
葉菜類	セリ、紅菜、クレソン、青シソ、菜花
未成熟豆類	サヤエンドウ、ソラマメ、インゲン、モロッコインゲン、オクラ、エダマメ、ピーマン
豆類加工品	生ゆば、木綿豆腐、絹ごし豆腐
ハーブ類	ショウガ、ミョウガ、セイヨウワサビ
スパイス類	クチナシの実、サンショウ、ハッカク、シナモン、カルダモン、タラゴン、クローブ、ターメリック、クミンシード、ホワイトペッパー、ブラックペッパー
魚介類	ムシダコ、ホンマグロ（赤身、中トロ、大トロ）、カツオ（血合い無し、血合い）、サーモン、マアジ、マダイ、釜揚げしらす、アミ、チリメンジャコ、サクラエビ、ニボシ、水ダコ、ミンククジラ、ヒラメ、ヤリイカ、スズキ、タチウオ、カナガシラ、ケガニ、キチジ、イシガキダイ、マアナゴ、クロソイ、ノドグロ、ドンコ、カンパチ、マガキ
山菜	シドケ、コゴミ、ギョウジャニンニク、青コゴミ、ウコギ、タラノメ、ウド、フキ、ワラビ、ミズ、ウルイ、ボンナ、セリ

3. 結果

3.1 食品群ごとの元素濃度の特徴

食品群に見られた特徴として、相対的に高濃度で検出された元素を示す。すなわち、キノコ類：K, Zn, Rb, Cs, Al, 新芽野菜：Mg, Ca, Zn, Rb, Al, Sc, 葉菜類：Fe, Zn, Co, Rb, 大豆加工品：Mn, Co, スライス類：Fe, Co, Rb, Cs, Sc, 魚類筋肉：Se, 乾燥小魚：Ca, Zn, Se, Al, Br, Sc, Agであった。これらのことから種子にはCo、魚類の筋肉や臓器にはSeが検出されやすいという結果が得られた。

3.2 石巻で水揚げされた魚介類に検出された元素濃度

表1に示した分析試料のうち、石巻で水揚げされた魚介類に検出された元素濃度の一部を表2に示す。空欄になっているところは検出感度以下の濃度であり、試料によって検出感度が異なるので、具体的な値は示さないでおく。Agが検出されたのは毛ガニ（筋）とイシガキダイ、Coが検出されたのは毛ガニ、Feが検出されたのは毛ガニ（ミソ）のみであり、甲殻類の臓器には重金属類が比較的高濃度で含まれていることがわかる。Asが高濃度であったのはミスダコ、ケガニ（筋）、イシガキ

ダイであり、それらにヒラメ、キチジ、ノドグロが続いた。Asは毒性元素として知られているが、海洋生物は陸生生物に比べてAs濃度は高めであると言える。しかし、だからといってこれら魚の筋肉が有毒であるというわけではなく、おそらくアルセノシュガーやアルセノベタインといった有機ヒ素化合物（無毒）として存在していると思われる。これまでの研究結果より、伊勢海老や甘エビのような甘みの強い筋肉には高濃度のヒ素が検出されたことより、今回の結果も甘みの強い筋肉にその傾向が強いことはこれまでの結果と一致する。今後、ヒ素化学種を明らかにするために、このような魚の筋肉に含まれるヒ素の化学種分析を行う予定である。

3.3 マガキ軟体部の元素濃度

石巻市及びその近隣の養殖場として、女川、東名、磯崎の3箇所、比較のために、北海道厚岸、岩手県赤崎、宮城県南三陸、三重県鳥羽、福井県小浜の5箇所を選択して入手したマガキ軟体部の分析結果を平均値とともに表3に示す。空欄になっているところは検出感度以下の濃度であり、試料によって検出感度が異なるので、具体的な値は示さないでおく。Cs, Mnについては、一部の試料

表2 石巻で水揚げされた魚介類に検出された元素濃度 (mg/kg 乾燥重量)

試料	Ag	As	Br	Cl	Co	Cr	Cs	Fe	Mg	Na	Rb	Se	Zn
ミスダコ		70.8	120.2	25800		0.55			3280	13900	4.21	1.67	99.2
ヒラメ		21.4	21.8	4130					1990	3180	2.94	1.51	12.6
ヤリイカ		17.0	62.2	11300		0.67			2640	6420	6.98	2.27	54.5
スズキ		7.1	17.1	2260		0.41			1680	1560	4.72	1.84	18.3
タチウオ		11.6		12600			0.082		1090	8110		1.60	19.4
カナガシラ		10.5		5110		0.77	0.108		837	4070	5.00	2.70	19.2
ケガニ（筋肉）	0.51	46.3		31500	0.16					19600	4.01	3.40	153.8
ケガニ（ミソ）		7.6	133.0	32300	0.85	0.92	0.044	149	591	20800		2.11	9.0
キチジ		20.3	24.4	5440		0.86			1070	3680	4.34	0.92	16.7
イシガキダイ	1.52	62.6		8390						6410		4.74	196.9
マアナゴ		6.9	1.2	5430			0.026			3590	1.57	1.42	37.3
クロソイ		4.0		15400			0.077		16.8	11100		2.18	12.8
ノドグロ		26.3		4980		1.11	0.062			3820	3.09	2.63	17.5
ドンコ		13.3		4890			0.046			4500	2.62	4.33	21.1
カンパチ		7.4	1.9	2510		1.29	0.075				3.94	1.26	19.1

国内の食材に含まれる微量元素の多元素分析および消化吸収可能な濃度の評価

に対して濃度が得られた。平均値より高い濃度にはグレーの色がけをしている。女川と小浜のマガキは、他の地域からのものに比べて非常に見入りが悪い状態であったため、結果として濃度が高く算出されたのではないかとと思われる。石巻市およびその近隣の養殖場からのマガキの元素濃度（女川を除く）を、他の養殖場からのマガキ元素濃度（小浜を除く）と比較した場合、Feの濃度が高いことが特徴として挙げられる。理由としては、これら地域の地質学的な特徴を反映しているのではないかと考える。

3.4 消化吸収可能な濃度の見積もり

得られた結果のうち、石巻で水揚げされた魚の筋肉 Se について以下に示す。Se の全濃度および全濃度に対する消化吸収可能な割合を比で表すと、ムシダコ：0.88(0.34)，ホンマグロ赤身：2.61(0.45)，ホンマグロ中トロ：2.03(0.39)，カツオ血合い無し：2.02(0.51)，カツオ血合い：11.6(0.56)，マアジ：1.24(0.46)，マダイ：1.35(0.43)，および釜揚げしらす：1.65(0.45)となった。これより Se については全濃度のおよそ半分が消化吸収可能な濃度であると思われる結果になった。

3.5 山菜

日本の食生活の特徴の一つに山菜の摂取が挙げられるので、このたびの研究で山菜に含まれる元素濃度を分析した。新芽野菜、葉菜類、未成熟豆類などの緑黄色野菜類と比較して、目立った特徴

は Rb と Mn 濃度の高さであった。生物種によってある種の元素を特異的に濃縮する特徴が見られ、濃度が高いからと言って汚染されているとは限らない。これまでに分析した試料の中で、京都で栽培されている緑茶は他の地域の緑茶と比べて特異的に Mn を高濃度で濃縮していた。このように、地域によってその生育環境の一つである土壌の違いを反映していることがある。その例として、図 2 に異なる 3 箇所から採取されたシドケ、図 3 にウドの分析結果の一部を示す。図 2 については釜石で採取されたシドケの Fe 濃度は山形のその 2 倍、河北のシドケの Zn 濃度は山形および釜石の 4 倍ほどの高さである。また、図 3 のウドの元素濃度に関しては、雲南省のウドの Mn 濃度は検出下限以下であった。元素濃度を示す縦軸が対数目盛になっているが、岩出山の Mn 濃度は南境のその 7 倍ほどの高さであった。これらは、その生育土壌の元素を生物種が特異的に濃縮した結果だと考えられる。

4. 謝辞

この研究を行うにあたり、中性子放射化分析の照射、および測定をさせて下さった京都大学複合原子力科学研究所スタッフの方々に感謝いたします。

また、分析試料の入手にあたり、ご協力頂いた石巻専修大学理工学部松谷武成教授、石巻専修大学今野久男氏および神山恵美氏に深く感謝いたします。

表 3 マガキ軟体部に含まれる元素濃度 (mg/kg 乾燥重量)

	Ag	Al	Br	Co	Cs	Fe	Mg	Mn	Rb	Sc	Zn	Cr	Se
仙鳳趾	1.12	12	146	0.16		85.7	1800		4.16	0.0008	402	0.59	3.04
山田	2.66		154	0.19		109.8	1340	42.6	4.59	0.0016	1608	0.49	1.97
赤崎	1.19		164	0.18		95.5		66.6	4.70	0.0023	1134	0.87	2.14
南三陸	1.86	10.4	63	0.16	0.011	136.9			4.64	0.0014	556		2.52
女川	9.70	12.5	121	0.21		206.0	1100		3.58	0.0058	2230	0.86	2.86
東名	8.67	8.4	135			178.9	1300		5.47	0.0074	3214		2.88
磯崎	2.26	7.3	90	0.13		100.3	1020		3.69	0.0016	633	0.66	2.38
鳥羽	1.69	7.3	70	0.15		106.7	782	17.0	4.45	0.0017	716		2.47
小浜	5.96	14.7		0.62	0.183	629.8	1540		7.01	0.0190	1266	1.39	3.00
平均値	3.90	10.4	118	0.23	0.097	183.3	1269	42.1	4.70	0.0047	1306	0.81	2.59

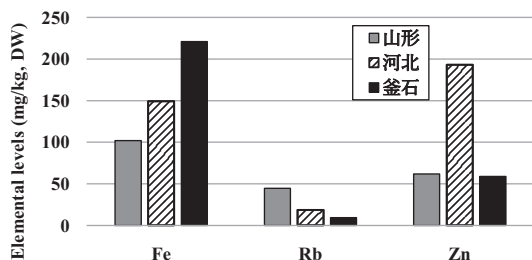


図2 シドケの元素濃度 (mg/kg 乾燥重量)

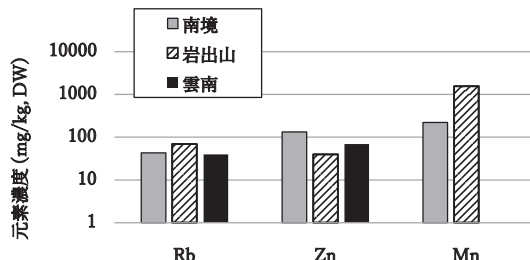


図3 ウドの元素濃度 (mg/kg 乾燥重量)

本研究は、平成30年度石巻専修大学研究助成「国内の食材に含まれる微量元素の多元素分析」、平成30年度石巻専修大学IS奨学研究費「石巻地域の養殖マガキに含まれる元素濃度の養殖海域及

び栄養価に関する評価」、および平成31年度共創研究センタープロジェクト事業「石巻地域で水揚げされる魚類の元素分析と栄養評価」によって行われた。