

市販中国野菜の硝酸、亜硝酸の保存および加熱調理による変化

Changes of Nitrate and Nitrite Contents in Chinese Vegetables by Storage and Various Cooking

酒向史代* 森 悦子** 渡部博之***
(Fumiyo Sako) (Etsuko Mori) (Hiroyuki Watabe)

The levels of nitrite and nitrate in both leaves and stalks of three raw Chinese vegetables (Taasai, Chingentsuai and stalk of garlic) were determined. The level of nitrate in stored Taasai and in cooked Taasai and Chingentsuai was also examined.

The level of nitrate in three raw samples was higher than that of nitrite, with the content of nitrate of 764.1mg% for the stalk of Taasai. The nitrate contents in the stalks of Taasai and Chingentsuai were 2.3 and 15.5 times greater than those in the leaves, respectively.

No significant difference was found in the contents of nitrate in Taasai stored at 25°C. However, the content of nitrate in Taasai stored at 8°C was variable according to the parts, and that in stalk increased slightly on the 5-7 days. Nitrite was not detected.

The residual rates of nitrate in the stalks of Taasai and Chingentsuai after cooking were 69.4~97.8 and 62.7~107.6% of raw samples, respectively. The level of elution for nitrate in the leaf of cooked Taasai varied according to cooking methods, with the minimum residual rate of 35.7% of raw samples for boiling. The rate constant of boiling was 0.429.

キーワード: 中国野菜 Chinese Vegetable; 亜硝酸 nitrite; 調理 cooking; 硝酸 nitrate; 保存 storage; 高速液体クロマトグラフィー high performance liquid chromatography

これまでに著者らは中国野菜のタアサイ、チンゲンサイ、クキニンニクについて、無機成分(酒向史代ら, 1994), ビタミンCおよびクロロフィル(酒向史代ら, 1996)の含有量の加熱調理による変化を検討した。この中で、無機成分はこれまでに報告されている野菜のデータと比較して損失が少ないこと、ビタミンCおよびクロロフィルは、ほうれん草と比較してそれぞれ同程度およびやや損失が大きいことを明らかにした。

一方、これらの中国野菜には、好ましくない成分として硝酸量が比較的多いことが報告(有田俊幸ら, 1983; 高早苗ら, 1992; 辻澄子ら, 1993)されており、その含有量は季節によっても異なっていてタアサイが402~605mg%, チンゲンサイが262~461mg%である。硝酸は発ガン性を有するニトロソアミンを生成する可能性があり、問題のある成分である。加熱調理に

よって硝酸量がどのように変化するかが興味のあるところであるが、この点についての報告はない。

そこで本研究では、上述した3種の中国野菜の硝酸、亜硝酸量を測定した後、その含有量の多い試料について保存による硝酸、亜硝酸量の変化および加熱調理後の硝酸量を測定した。

実験方法

1. 試料

本実験で試料としたタアサイ、チンゲンサイ、クキニンニクは前報(酒向史代ら, 1994; 酒向史代ら, 1996)と同様に用いた。本実験では、一般消費者の入手時以降の挙動を検討することを考え、当日札幌中央卸売市場から入荷したものを市内の小売店から購入し、翌日実験に用いた。購入時期は9月から翌年1月である。また、加熱調理後の硝酸量を測定する実験の場合は、個体差の影響をなくするために、1回の実験毎に必ず生の試料を一緒に行った。

* 北海道教育大学札幌校

** 久留米信愛女学院短期大学

*** 北海道医療大学

市販中国野菜の硝酸、亜硝酸の保存および加熱調理による変化

2. 試 薬

亜硝酸および硝酸標準溶液は関東化学販売(株)から購入し、他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

3. 保存方法

試料 100 g をポリエチレン袋 (大きさ 250×350 mm, 厚さ 0.01 mm) に入れて密封し, 8°C, 湿度 54% の冷蔵庫中で 7 日間および 25°C, 湿度 47~63% のインキュベーター中で 3 日間保存をした。

4. 加熱調理法

各試料の調理方法は, Table 1 に示したように前報 (酒向史代ら, 1994) と同様に行った。炒めでは, フライパンの表面温度を測定しながら調理した。いずれの試料も, 調理後は手早くざるに広げて水気を切り, 30 分間風乾して冷ました。なお, 炒め操作による試料からの浸出液は, 他の操作条件とそろえるため, 本実験では測定に用いなかった。タアサイ, チンゲンサイは葉身, 葉柄に分けて分析した。また測定回数について, 加熱調理を 3~5 回行い, 各々から 1~2 試料を測定に用いた。

5. 測定用試料溶液の調製

加香ら (1988) の方法を一部変更して以下のように行った。試料を硝酸含有量に応じて正確に秤量し, 蒸留水とともに 3 分間ホモジナイズ (10,000 rpm) した。ホモジネートを蒸留水で共栓付三角フラスコに定量的に移し, 80°C で 20 分間加熱抽出した。その後, ただちに氷冷水で冷却し, 蒸留水で希釈した。これをろ紙 (No. 5 C) でろ過をし, フィルターユニット (アドバンテック東洋, DISMIC-13 cp, 0.45 μm) に通した。ろ液 1 ml をトヨパック IC-SP-M カートリッジ (東洋曹達) に通し, 陽イオンを除去した。これを蒸留水で希釈して 10 ml とし, 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により分析した。

6. 測定装置

HPLC は Jackson ら (1984) の方法に準拠して行った。装置は島津製作所製 LC-6 A 型送液ユニット, SPD-6 AV 型紫外-可視分光光度計検出器, CR-6 A 型クロマトパック, 東洋曹達 TSK ゲルカラム IC-Anion-PW (4.6×50 mm), TSK ゲルガードカラム IC-A を用いた。測定条件は溶離液が 15 mM 塩化ナトリウム溶液, 流速 1.2 ml/分, 測定波長 210 nm (0.002~0.04 AUFS), 注入量 20 μl, 温度は室温 (25°C) で行った。

この測定条件で亜硝酸, 硝酸はそれぞれ 5.3 分, 8.7 分で溶出された。また, 亜硝酸は 10~50 ng, 硝酸は 20~100 ng の範囲で直線性を示し, (r はそれぞれ 0.999, 0.994), 検出限界はそれぞれ 0.15 ppm, 0.45 ppm であった。なお, 回収実験で亜硝酸, 硝酸の添加量によって回収率がやや変化したため, 測定試料の含有量が圧倒的に多い硝酸で, 回収率が 100% 近くになる 2.5~5.0 ppm になるよう抽出液を調製し, 測定を行った。試料溶液を注入して亜硝酸, 硝酸のピーク面積を測定し, あらかじめそれぞれの標準溶液で作成した検量線より含有量を求めた。

なお, 測定値の検定については, Student's t -test によって行った。

実験結果および考察

1. 生の試料の含有量

生のタアサイ, チンゲンサイのそれぞれの葉身, 葉柄およびクキニンニクの硝酸および亜硝酸の含有量を Table 2 に示した。タアサイ, チンゲンサイでは硝酸量が顕著に多く, また, 部位差も著しく, タアサイは葉柄が葉身の 2.3 倍, チンゲンサイは葉柄が葉身の 15.5 倍であった。タアサイ, チンゲンサイの亜硝酸およびクキニンニクの亜硝酸, 硝酸は微量であった。な

Table 1. Cooking Methods of Some Chinese Vegetables

Cooking methods	Volume of water	Condiments	Cooking time	
			Taasai Chingentsuai	
Boiling	5 times of sample weight	—	2.5 min	
Boiling with salt	5 times of sample weight	salt (1% of water weight)	2.5 min	
Pan-frying	—	oil (1% of sample weight)	180±2°C, 3 min	
Microwave heating	—	—	100 sec	90 sec

Each sample used one time was 100 g.

Table 2. Nitrite and Nitrate Contents in Raw Chinese Vegetables

Samples		Nitrite	Nitrate
Taasai	leaf	1.2±0.5	325.6±47.5
	stalk	2.1±0.6	764.1±50.3
Chingentsuai	leaf	less than 0.4	30.1± 9.9
	stalk	1.5±0.5	468.0±44.2
Stalk of garlic		less than 8.0*	1.8

Each value is mean±S.D. (mg%, n=3~4).

* µg%

お、タアサイ、チンゲンサイのデータから、葉身と葉柄の重量比を用いて1個体当りの含有量を算出すると、それぞれ632.6mg%, 424.2mg%であり、これまでの報告(有田俊幸ら, 1983; 高早苗ら, 1992; 辻澄子ら, 1993)と比較すると、タアサイは27.6mg%多くなったが、チンゲンサイは範囲内であった。

野菜の硝酸量は葉菜類(特に緑色野菜)>根菜類>果菜類の順に多く含まれ、2.3~567.0mg%の範囲にある(辻澄子ら, 1993)。本実験で用いた中国野菜でも同様の傾向がみられ、タアサイ、チンゲンサイの含有量は多い方であるといえる。窒素肥料の過剰使用で硝酸含量が増加することはよく知られたことであり、その他アミノ酸含量も多くなり、還元糖は逆に少ない傾向になる(有田俊幸ら, 1983)。適正な環境条件での栽培方法の検討が望まれる。

部位差が顕著であったことに関しては、ほうれん草、コマツナなどでも葉柄の方が葉身より含有量が多いことが報告(畑明美ら, 1969; 畑明美, 1979; 宮沢文雄ら, 1987)されている。また、キャベツでは内葉より外葉に、大根では上部より下部に硝酸量が多い(畑明美, 1979; 宮沢文雄ら, 1987)ことを考えあわせると、硝酸は土壌の影響をうけて蓄積しやすいものと思われる。

2. タアサイの硝酸量の保存による変化

硝酸量が多かったタアサイの保存による変化をFig. 1に示した。亜硝酸については検出されなかった。葉身の含有量については、いずれの保存温度でも有意な変化はなかった。葉柄の含有量については、25°C保存では有意な変化は認められなかったが、8°C保存では、1日目と比較して5日目と7日目では有意($P<0.05$, 0.01)に増加した。

野菜の保存中の硝酸量の変化について、ほうれん草などの葉菜類(畑明美, 1979; 王子善清ら, 1984; 畑明美ら, 1979)はほとんど変化を示さず、果菜類(畑

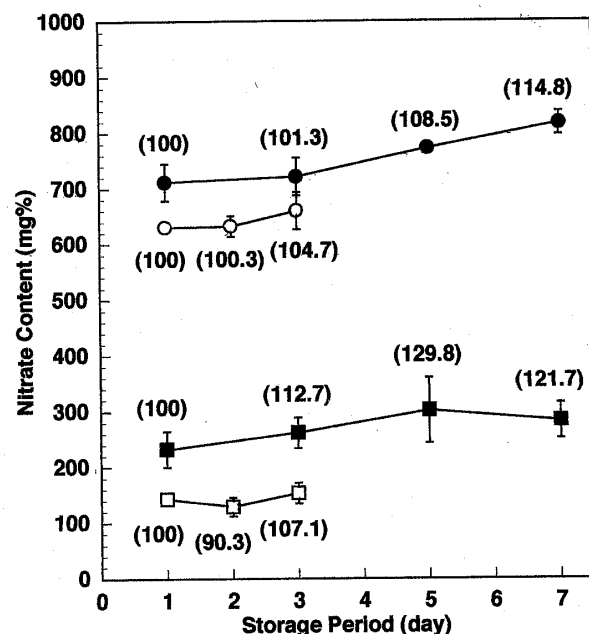


Fig. 1 Changes in nitrate content of Taasai during storage

□ 25°C (leaf) ■ 8°C (leaf) ○ 25°C (stalk) ● 8°C (stalk)

明美, 1979; 畑明美ら, 1979)はとくにカボチャで減少が著しく、硝酸還元酵素の活性と密接に関連することが明らかにされている。一方、5°C保存をしたレタスの硝酸量が、保存後1~2日で12.0~15.7%の増加を示し、試料の重量との相関がないという報告(Jermine et al., 1993)がある。タアサイでも葉柄のみが8°C保存で硝酸量が増加したことについて、微量含まれていた亜硝酸が酸化した、あるいは窒素有機化合物の分解で生じたアンモニア態窒素が酸化して硝酸になった可能性が考えられる。

3. 硝酸量の調理後の変化

硝酸量が多かったタアサイ、チンゲンサイ(葉柄のみ)の各種調理後の残存率をTable 3に示した。タアサイは電子レンジ加熱をのぞき、葉身よりも硝酸含量の多い葉柄のほうが高い値となり、葉柄は硝酸が溶出されにくいことがわかった。調理法別にみると、葉柄は水ゆでと比較して炒めで有意($P<0.02$)に高くなり、電子レンジ加熱では有意差はなかった。葉身は調理法による差が大きかったが、水ゆでと塩ゆでで残存率が低くなり、ゆで水へ硝酸が溶出したと思われる。しかし、この両者の間には有意差はなかった。チンゲンサイの葉柄は、水ゆでと比較して炒めと電子レンジ加熱で有意($P<0.05$, 0.02)に高くなった。また、食塩はいずれの試料でも硝酸の溶出に効果はなかった。

これらのデータを他の野菜(畑明美, 1979)と比較

市販中国野菜の硝酸、亜硝酸の保存および加熱調理による変化

Table 3. Changes in Nitrate Contents of Taasai and Stalk of Chingentsuai by Various Cooking Methods

Samples	Cooking methods	Boiling	Boiling with salt	Pan-frying	Microwave heating
Taasai	Leaf	127.1± 21.9 (35.7)	158.4±13.2 (44.5)	254.9± 37.0 (71.6)	500.2± 52.3 (140.5)
	Stalk	500.8±117.6 (69.4)	544.1±75.8 (75.4)	705.7±100.3 (97.8)	628.5±106.8 (87.1)
Chingentsuai	Stalk	290.6± 15.1 (62.7)	369.9±59.8 (79.8)	428.7± 57.9 (92.5)	498.7± 79.7 (107.6)

Each value is mean±S.D. (mg/100 g, n=3~7).

Each value in parentheses is residual rate (%).

すると、ほうれん草、ハクサイ、キャベツの硝酸量の水ゆで3分間の残存率がそれぞれ19.2%, 45%, 37%で、ほうれん草は本実験のタアサイ、チンゲンサイより低い値である。野菜の組織の違いによる溶出の難易があるが、ほうれん草では加熱時間が30秒長いことその他に、調理操作に水さらしを10分間なされており、これによる溶出も考えられる。タアサイ、チンゲンサイのいずれも電子レンジ加熱の残存率が高い傾向を示したことから、水さらしは硝酸除去に有効であることを示唆する。

また、炒めの残存率はハクサイ、キャベツでは100%であり、実験条件が少し異なるが、本実験のタアサイ、チンゲンサイの方が低かった。タアサイの葉身、葉柄およびチンゲンサイの重量減少率はそれぞれ44.8, 20.0, 30.8%であり、炒め操作による試料からの浸出液に溶出したと考えられる。

タアサイの葉身の電子レンジ加熱で、硝酸の残存率が顕著に高くなったことについて、電子レンジ加熱による同様な結果が、じゃがいもの亜硝酸(126~267%) (畑明美ら, 1971) やエンドウのカロテン(86~150%) (Eheart et al., 1964) 残存率で報告されている。高周波処理によって組織から溶出され易くなったためと考えられるが、タアサイの葉身中の硝酸の存在様式を検討する必要がある。また前報(酒向史代ら, 1996)で、タアサイの葉身を電子レンジ加熱した場合、総クロロフィル、クロロフィルaの反応定数から最も色素分解反応が速いことを明らかにしたが、この原因として、本実験で得られた硝酸の残存率の高さが考えられる。この関連性については、今後さらに検討したい。

残存率が最も低かったタアサイの葉身の水ゆで加熱について、経時的に硝酸量を測定した結果をFig. 2に示した。50秒後には残存率が57.7%となり、その後の減少の速度は小さくなった。 $\log P = -k \cdot t + \log P_0$ (k:

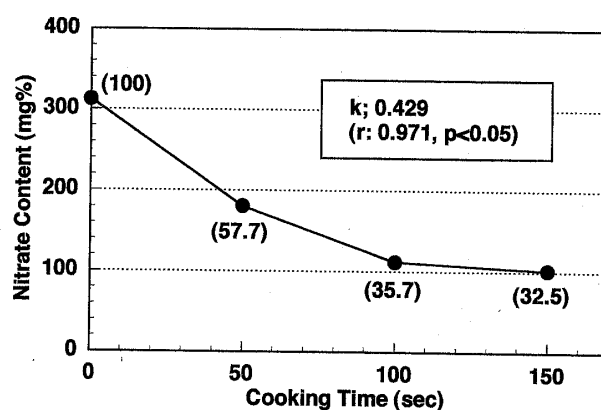


Fig. 2 Changes in nitrate content of Taasai (leaf) during boiling
k; rate constant ($10^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

反応定数, t: 調理時間, P_0 : 生の硝酸量, P: 調理後の硝酸量)の直線近似で得られた反応定数は0.429であり、総クロロフィルの反応定数(0.118)より大きくなった。そこで水ゆで調理は、タアサイの緑色の損失を小さくして硝酸を除く加熱時間を設定することが可能であることがわかった。

笠原ら(1996)は、貯蔵したチンゲンサイを加熱調理すると、外観が保持されている試料でも、新鮮なものより味およびテクスチャーの嗜好性の低下が認められたと報告している。硝酸含量についても、保存と加熱調理後の残存率の関連性について検討したい。

本研究の結果から、タアサイを8°C保存した場合、葉柄の硝酸量は他の葉菜類と異なって5日目以降はわずかに増加したので、購入後はできる限り早く消費することが望ましいことがわかった。なお、硝酸、亜硝酸量の変動には α -トコフェロールなどの抗酸化成分の影響が考えられるので、この点について今後検討したい。また、硝酸量の多いタアサイ、チンゲンサイ(葉柄のみ)の加熱調理後の変化は、他の野菜類と比較して、炒めでは残存率がやや低い、ゆで操作ではやや

高いといえる。そこで、特に硝酸含有量の多い葉柄のみを、電子レンジ加熱の場合も水さらしすることが有効であると考ええる。

要 約

中国野菜のタアサイ、チンゲンサイ、クキニンニクの亜硝酸、硝酸含有量およびタアサイ、チンゲンサイの硝酸量の保存、各種調理後の変化を検討した。

1) 生の3試料の含有量は、いずれも亜硝酸より硝酸の方が多く、タアサイの葉柄は764.1mg%であった。また、タアサイ、チンゲンサイの葉柄の硝酸量は、それぞれ葉身の2.3, 15.5倍であった。

2) タアサイを保存した場合の硝酸量は、25℃保存では有意差がある変化はなく、8℃保存では、葉身は有意差のある変化はなかったが、葉柄が5～7日目ですぐに増加した。亜硝酸は検出されなかった。

3) 調理後の硝酸の残存率は、タアサイ、チンゲンサイの葉柄はそれぞれ69.4～97.8%, 62.7～107.6%であった。また、タアサイの葉身は調理法による差が大きく、水ゆでが最も低く35.7%で、反応定数は0.429であった。

本研究の遂行にあたり、実験に尽力下さった江田さおりさん、八手俊江さんに感謝致します。

文 献

- 1) 有田俊幸, 伊達 昇, 米山徳造 (1983) 葉菜類の硝酸塩含量に関する試験, 東京農試研報, **16**, 161-174
- 2) M. S. Eheart & C. Gott (1964) Conventional and Microwave Cooking of Vegetables, *J. Am. Diet. Assoc.*, **44**, 116-119
- 3) 畑 明美, 緒方邦安 (1969) ほうれん草の硝酸・亜硝酸塩の含有量ならびに貯蔵・加工による変化, 栄養と食糧, **22**, 644-648
- 4) 畑 明美, 緒方邦安 (1971) ジャガイモの貯蔵および

調理に伴う硝酸・亜硝酸塩の含有量の変化, 栄養と食糧, **24**, 345-349

- 5) 畑 明美 (1979) 園芸食品の硝酸・亜硝酸塩に関する研究, 日食工誌, **26**, 403-415
- 6) 畑 明美, 茶珍和雄, 緒方邦安 (1979) 野菜の貯蔵中の硝酸塩含量の消長と生体内の代謝活性との関係, 日食工誌, **26**, 180-188
- 7) P. E. Jackson, P. R. Haddad & S. Dilli (1984) Determination of Nitrite and Nitrate in Cured Meats Using High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr.*, **295**, 471-478
- 8) M. Jermini & G. Jelmini (1993) Evolution of Nitrate Content in Lettuce during Cold Store Conservation, *Mitt.-Gebiete Lebensm. Hyg.*, **84**, 677-686
- 9) 加香芳孝, 白井達夫, 青木孝良 (1988) 高速イオンクロマト法による肉製品残留亜硝酸, 硝酸塩の迅速, 同時定量法, 日本畜産学会第80回大会講演要旨集, p. 96
- 10) 笠原光子, 畑江敬子, 島田淳子 (1996) チンゲンサイの品質に及ぼす冷蔵温度および湿度の影響, 家政誌, **47**, 671-678
- 11) 高 早苗, 鳴田義弘, 吉田企世子 (1992) 市販中国野菜のビタミンC, β -カロチン, 無機塩類及び硝酸含有量, 第46回日本栄養・食糧学会総会講演要旨集, p. 123
- 12) 宮沢文雄, 金井美恵子, 尾作加代子 (1987) 野菜中の硝酸塩量について, 実践女子大学紀要, **24**, 63-67
- 13) 王子善清, 高 祖明, 脇内成昭, 岡本三郎, 河本正彦 (1984) 野菜中での硝酸塩及び亜硝酸塩の集積と亜硝酸塩の毒性, 神大農研報, **16**, 291-296
- 14) 酒向史代, 森 悦子, 渡部博之 (1994) 市販中国野菜の無機成分の加熱調理による変化, 調理科学, **27**, 191-196
- 15) 酒向史代, 森 悦子, 勝田啓子 (1996) 市販中国野菜のビタミンCおよびクロロフィルの加熱調理による変化, 日調科誌, **29**, 39-44
- 16) 辻 澄子, 高坂雅子, 森田幸博, 柴田 正, 兼田 登, 若林和子, 内堀(長谷)幸子, 井出重明, 藤原一也, 鈴木 宏, 伊藤誉志男 (1993) 生鮮食品及び加工食品中の天然由来の硝酸根及び亜硝酸根の含有量, 食衛誌, **34**, 294-302

(平成9年7月15日受理)