

ゴマ種子中のカルシウムの分布

Distribution of Calcium in Sesame Seeds

石井 裕子

(Yuuko Ishii)

滝山 一善

(Kazuyoshi Takiyama)

Three kinds of sesame seed samples (washed and dried seeds, roasted seeds and dehulled seeds) were pulverized by a cooking mixer. The free oxalic acid in each sample was extracted into boiling water, and the total oxalic acid was extracted into 0.5M hydrochloric acid. The concentration of oxalic acid in the extract was determined by ion chromatography. The amounts of total and free oxalic acid in 100g of dried sesame seeds were found to be 1,750mg and 350mg, respectively, and 100mg and 50mg, respectively, in 100g of dehulled sesame seeds. The difference between the total and free oxalic acid gave the content of calcium oxalate in the sesame seeds. The calcium oxalate contents per 100g of dried and dehulled sesame seeds were respectively 2,323mg and 83mg as the monohydrate, this corresponding to 636mg and 23mg of calcium. Almost all of the calcium oxalate was contained in the hulls of the dried sesame seeds. The total calcium per 100g of dried sesame seeds was determined as 1,210mg, with 636mg of calcium fixed as the oxalate. The remaining 574mg of calcium are considered to be available for easy digestion. The calcium oxalate crystals in the hulls of the sesame seeds were aggregated particles composed of longish hexagonal plate crystals and were estimated as the monohydrate.

キーワード：ゴマ種子 sesame seeds; 遊離シュウ酸 free oxalic acid; 全シュウ酸 total oxalic acid; 全カルシウム total calcium; シュウ酸カルシウム calcium oxalate

種実類に属するゴマ種子は 100g 中に 1,200mg のカルシウムを含有し¹⁾, カルシウム補給源として注目されている。しかし含有する全てのカルシウムが栄養上有効とは限らない。カルシウムの一定部分はシュウ酸カルシウムとして種皮中に固定されている²⁾。一般にシュウ酸カルシウムとして存在しているカルシウムは栄養的にあまり有用ではないと認められている³⁾⁴⁾。そこでゴマ種子の全カルシウムを測定し、さらにシュウ酸を沸騰水および 0.5M 塩酸中に抽出して、遊離および全シュウ酸を測定して、シュウ酸カルシウムとして固定されているカルシウムの割合を求め、さらに栄養上有効なカルシウムの割合を計算してゴマ種子中のカルシウムの存在状態を明らかにした。またシュウ酸カルシウムは主としてゴマ種子の種皮に存在することを化学分析および顕微鏡観察によって推定しようとした。一方胃液は約 pH2 であり、シュウ酸カルシウムの溶解度は $0.002\text{M}^{5)6)}$ と計算されるので、胃液中にはシ

ュウ酸カルシウムは容易には溶解されないものと考えられる。求めたカルシウムの存在状態からゴマ種子中のカルシウムの分布を推定した。

試料および実験方法

1. 試料および試薬

1) ゴマ種子

3種類のゴマ種子を用いた。

洗いゴマ種子、いりゴマ種子はカタギ食品(株)(大阪府寝屋川市), むきゴマ種子は(株)大阪屋(大阪市東住吉区)を用いた。

2) 試薬

標準溶液としてシュウ酸, 過マンガン酸カリウムはナカライテックスの特級試薬を, カルシウムは同社の原子吸光分析用標準液を用いた。またその他の一般試薬はナカライテックスの特級試薬を用いた。

3) 実験機器

原子吸光分析装置: ゴマ種子中の全カルシウムの測定に日本ジャレルアッシュ製原子吸光/炎光共用分光

* 武庫川女子大学
(Mukogawa Women's University)

ゴマ種子中のカルシウムの分布

分析装置 AA-1 MARK II型を使用した⁷⁾。

イオンクロマトグラフ：シュウ酸溶液の濃度測定にダイオネックス社製イオンクロマトグラフ 2000 i/SP を使用し、使用条件は指定通りとした⁸⁾。

走査電子顕微鏡：洗いゴマ種子の断面およびシュウ酸カルシウム結晶を観察するために日立一明石走査電子顕微鏡 MSM-101 を使用した。

メンブランフィルター：ポアサイズ 0.45 μm 、アドバンテクトーヨー

モルカット-L：分子量 3,000 以上のたんぱく質をろ過除去可能、日本ミリポア

2. 試料の前処理および実験方法

1) 試料の前処理

3 種類のゴマ種子を使用し、調理用ミキサーで粉碎した後ゴマ種子粉碎試料として実験に供した。

2) 実験方法

ゴマ種子中の全カルシウムの測定：ゴマ種子粉碎試料の 1.000 g を磁製のつばに採り電気炉で加熱灰化した。冷後少量の塩酸に加熱溶解し、水で希釈して一定体積の希塩酸溶液とした。a) 過マンガン酸カリウム滴定：希塩酸溶液を一定体積にすることなく約 200 ml とした後常法によりシュウ酸カルシウム沈殿を生成し、ろ過洗浄後硫酸に溶解して 0.02 M 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定した⁹⁾¹¹⁾。b) 原子吸光分析：洗いゴマ種子について過マンガン酸カリウム滴定法と原子吸光分析法によって測定したところゴマ種子 100 g 中の全カルシウムが $\pm 15 \text{ mg}$ 以内で一致したので、他の試料については灰化した溶液を一定割合に希釈して原子吸光分析法で測定した⁷⁾¹⁰⁾。

遊離シュウ酸の測定：ゴマ種子粉碎試料 1.00 g をガーゼで包み、還流冷却器及び温度計を連結した 500 ml 3 口フラスコに蒸留水 400 ml を入れ、あらかじめ沸騰させた水中に投入した。約 100 分沸騰した後溶液の一部を氷水中に浸した試験管中に採り急冷した。溶液はメンブランフィルターでろ過して夾雑物を除去し、次にモルカット-L で強制ろ過してたんぱく質を除き、沸騰水で抽出した遊離シュウ酸溶液として、イオンクロマトグラフ法 (IC) で測定した。シュウ酸は元

の試料 100 g 中の mg 数で示した。

全シュウ酸の測定：ゴマ種子粉碎試料 1.00 g を 0.5 M 塩酸 400 ml 中に採り、ときどきふりまぜながら 1 夜放置した後溶液の一部を採り上記と同様にろ過して、塩酸で抽出した全シュウ酸溶液として IC で測定した。試料 100 g 中の mg 数で示した。

3) シュウ酸カルシウム結晶の観察

洗いゴマ種子の薄片を作り鋭敏色偏光フィルターを装着した光学顕微鏡で観察した。結晶は緑黄色に輝いて見えた。

別に洗いゴマ種子の切断面を走査電子顕微鏡で観察した。

洗いゴマ種子を水とともにミキサーで粉碎し、さらに水で希釈した後静置し、デカンテーション法により沈降した結晶を注意深く洗浄分離し、その粒子を走査電子顕微鏡で観察した。粒子および凝集体の構成結晶の形態からシュウ酸カルシウム結晶の組成を推定した。

結果および考察

1. 全カルシウム

3 種類のゴマ種子粉碎試料について 100 g あたりの全カルシウムを mg 数で示した。洗いゴマ種子については過マンガン酸カリウム滴定法と原子吸光分析法で各 4 回測定し、いりゴマ種子およびむきゴマ種子粉碎試料については原子吸光分析法でそれぞれ 5 回測定して平均値と標準偏差を表 1 に示した。

2. 遊離シュウ酸

洗いゴマ種子粉碎試料を沸騰水中に 2~240 分間浸漬して抽出されたシュウ酸の濃度変化を図 1 に示した。抽出液中のシュウ酸の濃度は浸漬時間の経過に伴って増大するが、約 90 分から約 180 分の間は一定となり約 240 分後わずかに増加した。

抽出量が 90 分から 180 分の間一定になることは遊離状態で存在していたシュウ酸はこの間にすべて抽出されたものと推定できる⁸⁾。このときのシュウ酸の抽出量を遊離シュウ酸とした。各ゴマ種子粉碎試料の遊離シュウ酸の測定には試料を約 100 分沸騰水中に浸漬

表 1. ゴマ種子中のカルシウムの分布 (各測定は 5 回の平均値で、それぞれ標準偏差, σ , を示す)
(mg/100g)

ゴマ種子	遊離 C_2O_4	σ	全 C_2O_4	σ	$\text{CaOX}^{\text{a)}$	CaOX 中の Ca	全 Ca	σ	有効 Ca
洗いゴマ種子	350	4.5	1,750	4.6	2,323	636	1,210	8.2	574
いりゴマ種子	530	2.5	1,800	7.1	2,107	577	1,220	11.2	643
むきゴマ種子	50	1.8	100	2.1	83	23	62	5.0	39

^{a)}: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

して抽出されたシュウ酸を測定した。結果は5回の平均値と標準偏差を表1に示した。同時に抽出されるカルシウムは遊離カルシウムと称することができるが、沸騰水中にはたんぱく質などと結合しているカルシウムは完全には抽出されず、ほとんどはイオン状態で存在していたものが抽出されるものと推定され、今回の結果には直接関係ないので省略した。

なおゴマ試料を沸騰水中に240分以上浸漬した場合にシュウ酸の抽出量がわずかに増加したのは、野菜の場合にも認められたように¹²⁾、シュウ酸カルシウム結晶がわずかに溶解したためと思われる。

3. 全シュウ酸

洗いゴマ粉碎試料を0.5M塩酸中に1~8時間浸漬して抽出されたシュウ酸の濃度変化を図2に示した。抽出液中のシュウ酸の濃度は浸漬時間の経過に伴って増大したが、約4時間後は一定になった。この間に遊

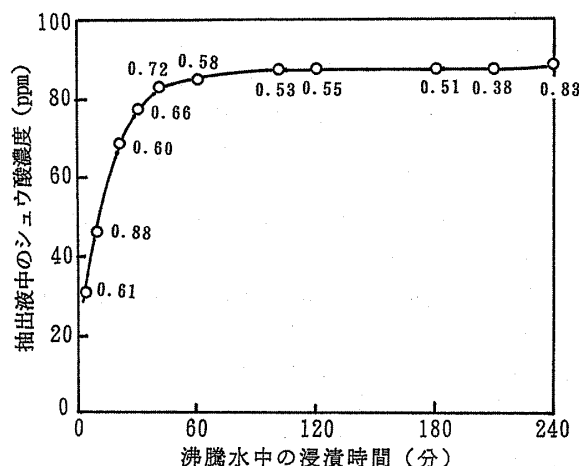


図1. 洗いゴマ種子粉碎試料からシュウ酸の沸騰水中への抽出速度 (各測定値は5回の平均, 図中の数値は標準偏差を示す)

離シュウ酸およびシュウ酸カルシウムとなって固定されているシュウ酸はすべて抽出されると推定できた。このときのシュウ酸の抽出量を全シュウ酸とした。各ゴマ種子粉碎試料の全シュウ酸の測定には試料を1夜浸漬して抽出されたシュウ酸を測定した。結果は5回の平均値と標準偏差を表1に示した。

4. シュウ酸カルシウムおよび有効カルシウムの割合

植物中のシュウ酸は代謝の産物として生成すると考えられている^{13~14)}が、その一部はカルシウムと結合してシュウ酸カルシウムとなって、一般に成長速度が大きいと考えられる細胞中に固定されている。ゴマ種子の場合には成長速度が大きいと考えられる種皮に大部分のシュウ酸カルシウムが固定されている。残りのシュウ酸は遊離状態で種子中に存在しているものと推定される。

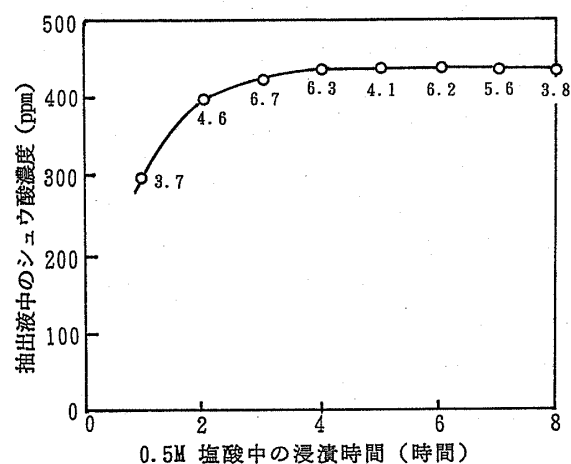


図2. 洗いゴマ種子粉碎試料からシュウ酸の0.5M塩酸中への抽出速度 (各測定値は5回の平均, 図中の数値は標準偏差を示す)

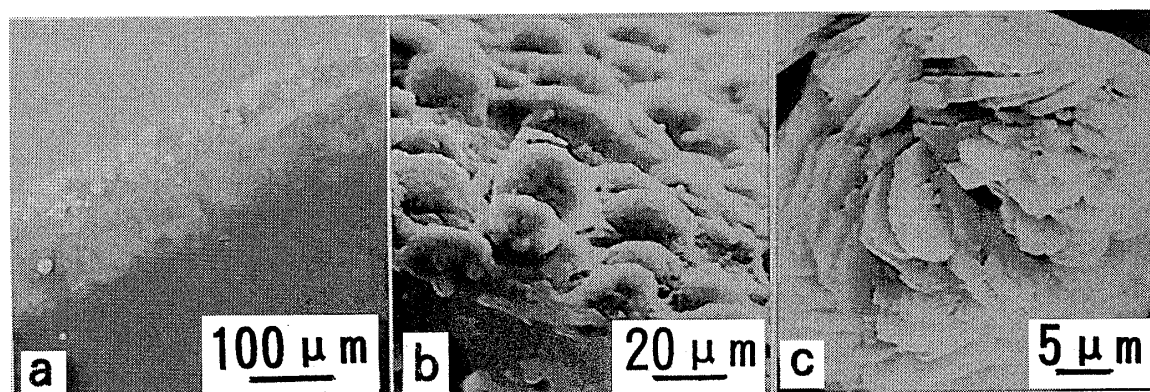


図3. 洗いゴマ種子のシュウ酸カルシウム結晶

- ゴマ種子の薄片の光学顕微鏡写真
- ゴマ種子の断面を斜めに見た走査電子顕微鏡写真
- ゴマ種子から分離抽出したシュウ酸カルシウム結晶

ゴマ種子中のカルシウムの分布

全シュウ酸および遊離シュウ酸を試料 100g 当たりとして求め、全シュウ酸から遊離シュウ酸を差し引いた量はシュウ酸カルシウムとして結合していたシュウ酸の量となるので、シュウ酸カルシウムの量を求めることができる。なおシュウ酸は植物体中ではカルシウム以外とは結合していないものと認められている^{16~18)}。

シュウ酸カルシウムは結晶であるからその組成を後述するように $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とすれば、結晶中のカルシウムの量が求められ、このカルシウムはゴマ種子を摂取した場合に消化吸収されにくいと考えられる³⁾。したがって測定された全カルシウムからシュウ酸カルシウム中のカルシウムを差し引いたカルシウムを消化されやすい有効なカルシウムと推定できる。これらの結果から 3 種類のゴマ種子中のカルシウムの分布を表 1 のように表すことができた。表中のむきゴマ種子は種皮が除去されており、全カルシウムおよびシュウ酸カルシウム含有量が少ない。このことからゴマ種子中のシュウ酸カルシウムのほとんどは種皮中に存在すると推定できる。

5. シュウ酸カルシウム結晶

洗いゴマ種子の薄片を光学顕微鏡で観察すると図 3 a のように表面に球形の突起部分があり、緑黄色に輝いて結晶が存在することがわかった。図ではほぼ透明な球状に示されている。洗いゴマ種子を切断し、断面と表面を同時に走査電子顕微鏡で観察すると、図 3 b のように表面に多数の球形突起が観察された。むきゴマ種子ではこのような突起は観察されない。洗いゴマ種子からシュウ酸カルシウム結晶を分離し、走査電子顕微鏡で観察した粒子の 1 例を図 3 c に示した。粒子はほぼ球形の凝集体であり、その構成単位粒子の形態が六角形板状結晶であることから結晶はシュウ酸カルシウム一水和物であると推定できた¹⁹⁾。なお分離した結晶は X 線回折分析及び化学分析によってもシュウ酸カルシウム一水和物であると同定できた。

洗いゴマ種子、いりゴマ種子およびむきゴマ種子の化学分析および走査電子顕微鏡観察により全カルシウムのうちかなりの割合がシュウ酸カルシウム一水和物結晶となって洗いゴマ種子、いりゴマ種子の種皮に突起状態として存在することが判明した。

要 約

洗いゴマ種子、いりゴマ種子およびむきゴマ種子の各粉碎試料を灰化、溶解後全カルシウムを測定した。各ゴマ粉碎試料を沸騰水および 0.5M 塩酸で抽出し

て遊離シュウ酸および全シュウ酸の割合を求めた。全シュウ酸と遊離シュウ酸の差からゴマ種子中に固定されているシュウ酸カルシウムの割合を計算してその中のカルシウムの割合を求めた。洗いゴマ種子およびいりゴマ種子中のそのカルシウムはシュウ酸カルシウム結晶となって種皮中に存在している。シュウ酸カルシウム中のカルシウムは栄養上あまり有用ではないと考えて全カルシウムから差し引いて消化吸收しやすい有効カルシウムの割合を求めた。洗いゴマ種子、いりゴマ種子中のカルシウムは種実内にイオン状態、たんばく質や糖類などと結合した状態で、また種皮にシュウ酸カルシウム結晶として分布していると推定した。

文 献

- 1) 科学技術庁資源調査会編 (1982) 四訂日本食品標準成分表, 大蔵省印刷局 p. 92
- 2) 並木満夫, 小林貞作編 (1989) ゴマの科学, 朝倉書店 p. 106
- 3) 高宮和彦編 (1993) 野菜の科学, 朝倉書店 p. 92
- 4) 鈴木継美, 和田 攻 (1994) ミネラル・微量元素の栄養学, 第一出版 p. 41
- 5) K. Takiyama and T. Kozen (1975) Unusual Growth of Calcium Oxalate Crystals in Water Medium, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **53**, 90-95
- 6) K. Takiyama and T. Kozen (1976) An Abnormal Growth of Calcium Oxalate Crystals in Aqueous Solution, *J. Electr. Microsc.*, **25**, 25-29
- 7) J. Hyodoh, K. Yokofujita, Y. Ishii and K. Takiyama (1985) Effect of Surfactants on Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Calcium in the Presence of Phosphate, *Anal. Sci.*, **1**, 151-156
- 8) Y. Ishii (1991) Extraction and Ionchromatographic Determination of Free and Combined Oxalic Acids in Vegetables, *Anal. Sci.*, **7**, 263-266
- 9) 科学技術庁資源調査会編 (1982) 四訂日本食品標準成分表, 大蔵省印刷局 p. 29
- 10) 安井明美, 小泉英夫, 堤 忠一 (1981) 干渉除去剤添加原子吸光法によるカルシウム定量法の食品試料への適用, 分化, **30** T 65-71
- 11) 石橋雅義 (1958) 定量分析実験法, 富山房 p. 185, 402
- 12) 石井裕子 (1991) 植物細胞中の 3 種類のシュウ酸カルシウム水和物の動態, 日化, 63-70
- 13) 猪野俊平 (1923) 植物組織学, 内田老鶴圃 p. 90
- 14) M. Molisch (1923) *Mikrochemie der Planze*, Verlag von Gustav Fischer, Jena p. 48
- 15) S. L. Ramson (1963) *Biosynthetic Pathways in Higher Plants*, Academic Press, London p. 179
- 16) K. Esau (1965) *Plant Anatomy*, John Wiley & Son's Inc., New York p. 29
- 17) T. E Weiser, C. R. Stocking, M. G. Barbour and T.

- L. Rost (1982) Botany, An Introduction to Plant Biology, John Wiley & Son's Inc., New York p. 56
- 18) 不破敬一郎編 (1981) 生態と重金属, 講談社 p. 21
- 19) 石井裕子, 滝山一善 (1990) 植物中のシュウ酸カルシウム結晶の形態と結晶水, 分化, **39**, 145-149
- (1999年8月3日受理)