

海藻食品中のミネラル含有量

松島陽子^{*}, 井口正雄^{*}, 菊谷典久^{*}, 斉藤和夫^{*}

Mineral Contents in Japanese Seaweeds

Yoko MATSUSHIMA^{*}, Masao IGUCHI^{*}, Norihisa KIKUTANI^{*} and Kazuo SAITO^{*}

The contents of 8 minerals (Na, K, Ca, Mg, P, Zn, Fe, Cu) and 6 essential trace elements (Mn, Mo, V, Co, Ni, Cr) in Japanese dried seaweeds for food were analyzed by inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometry. The seaweeds samples, Hijiki, Kombu, Wakame and Green laver, were collected from markets in Tokyo. Analytical results for Fe and Zn in 7 Hijiki samples showed a wide range of variation of 8.0-88.0mg/100g(CV 89.7%), 0.5-3.9mg/100g(CV 106.1%), respectively. The results for minerals were compared with the values described in the Standard Table of Food Composition in Japan, fifth edition (Standard Table). Notable differences between the mean values obtained by analysis and the values described in Standard Table were observed for Ca in Mitsuishi-kombu, Wakame and Green laver, for K, Mg in Green laver and for P in Mitsuishi-kombu and Wakame. In all the samples, the mean values obtained by analysis for Fe were lower than the values described in Standard Table.

Keywords: ミネラル minerals, 生活習慣病 lifestyle-related diseases, 元素 elements, 海藻 seaweeds, ひじき Hijiki, こんぶ Kombu, わかめ Wakame, あおのり Green laver, 誘導結合プラズマ発光分析法 inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, 栄養表示基準 standards for nutrition labeling

緒言

わが国では、高齢社会を迎え、健康の保持、増進を図る上で、生活習慣病の予防が重要課題となっている。ミネラルの摂取については、近年、生活習慣病との関連が明らかにされ、その機能、役割が再認識されている。

食品中のミネラル含有量については「五訂日本食品標準成分表」¹⁾(以下成分表と略す)に記載されており、その値は病院、学校等の栄養管理や栄養指導に活用され、食事作成における栄養計算に不可欠となっている。また、国民栄養調査における栄養摂取状況の把握、教育・研究面でも重要な役割を担っている。

一方、農水産物のような場合、成分表に記載された値(以下成分表記載値と略す)は採取時期や場所などによる変動を考慮し、分析値や文献値を基に定められた代表値であり、その記載値はあくまでも目安として使用することが必要であるが、実際には記載値がそのまま食品の栄養表示などで用いられることが多い。

種々のミネラルを比較的多く含む食品として、わが国では古くから海藻食品を摂取してきた。そこで、海藻食品について、成分表記載値と分析値との間に、どの程度の差異があるか、また、各製品間におけるミネラル含有量の変動

の有無を明らかにするために調査を行った。

実験方法

1. 試料

都内の小売店で購入したひじき(*Hizikia fusiformis* (Harvey) Okamura, 乾燥品) 7 検体, みついしこんぶ(*Laminaria angustata* Kjellman in Kjellman et Petersen, 乾燥品) 5 検体, りしりこんぶ(*Laminaria ochotensis* Miyabe in Okamura, 乾燥品) 3 検体, えながおにこんぶ(*Laminaria diabolita* Miyabe in Okamura, 乾燥品) 1 検体, わかめ(*Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar, 乾燥品) 6 検体, あおのり(*Enteromorpha prolifera* (Mueller) J. Agardh, 乾燥品) 3 検体の計 25 検体を用いた。

2. 測定対象元素 成分表に記載されている、ナトリウム(Na), カリウム(K), カルシウム(Ca), マグネシウム(Mg), リン(P), 鉄(Fe), 亜鉛(Zn), 銅(Cu)の8元素の他, 必須微量元素であるクロム(Cr), コバルト(Co), ニッケル(Ni), マンガン(Mn), パナジウム(V), モリブデン(Mo)の6元素を測定対象元素とした。

* 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

3. 装置

電気炉：アドバンテック東洋(株)製 KM-600

誘導結合プラズマ発光分光分析装置：サーモジャーレリアッシュ(株)製 IRIS Advantage

測定波長は、Na, K, Ca, Mg, P, Fe, Zn, Cu, Mn については栄養表示基準に定める条件²⁾によった。また、Cr, Co, Ni, V, Mo はそれぞれ 205.552 nm, 228.616 nm, 341.476 nm, 309.311 nm, 202.030 nm を用いた。

4. 試薬

塩酸：和光純薬工業(株)製有害金属分析用、標準液：和光純薬工業(製)原子吸光分析用、Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Mn, V, Mo 各標準液(各 1,000 mg/L); 同社製水質検査用 P 標準液(1,000 mg/L)

NIES 標準品：国立公害研究所環境標準試料 NIES No.9 ホンダワラ(SARGASSO)

5. 分析操作

試験溶液の調製は栄養表示基準に定める方法に従った。ひじき、こんぶ、わかめはミキサーで粉碎後、あおのりについては粉末を白金皿に約 1 g を精秤し、電気炉で 550℃、6 時間灰化を行った。得られた灰分を塩酸(1:1)に溶解し、ホットプレート上で蒸発乾固した後、再び塩酸(1:1)に溶解し、30 分間加温し、放冷後、ろ紙(アドバンテック東洋(株)製 No.5A)でろ過し、精製水で 25 mL に定容したものを Fe, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Mn, V, Mo 測定用試験溶液とし、更に精製水で 50 倍に希釈したものを Na, K, Ca, Mg, P 測定用試験溶液とした。

標準液は Fe, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Mn, V, Mo 及び Na, K, Ca, Mg, P に 2 グループ化して、それぞれ 1 % 塩酸で希釈、混合し、前者の各元素の濃度は 0~2 µg/mL、また後者の各元素の濃度は 0~20 µg/mL になるように調製した混合標準液を用いて検量線を作成し、上記の各試験溶液中の元素を誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて定量した。

結果及び考察

1. 標準試料による分析精度の確認

今回実施した分析の精度を確認するために、環境汚染物

質モニタリングにおける元素分析値の精度管理を目的として開発、調製された海藻の標準試料について、元素の分析を行った。標準試料には、ホンダワラ(NIES No.9, *Sargassum felvellum*)を用い、試料と並行して処理し、誘導結合プラズマ(以下 ICP と略す)発光分析法により、同一条件で測定した。その分析結果を Table 1 に示した。12 元素の分析値はすべて標準試料の保証値、参考値³⁾の範囲内にあり、今回の分析精度が妥当であると判断した。

2. 分析結果

Table 2 にひじき、Table 3 にこんぶ、Table 4 にわかめ及びあおのりの ICP 発光分析法による分析結果を示した。また、あわせて成分表記載値を示した。

1) ひじき ひじきは他の海藻食品に比べ、特に Ca, Fe を多く含有するとされており⁴⁾、これら元素の補給を目的として、献立作成の食材として多用されている。Ca の分析値の平均値(以下平均値とする)は、1,200 mg/100g で成分表記載値とほぼ一致していた。変動係数も 14.1 % と他の元素と比較して最もばらつきが小さかった。Fe の平均値は 30.1 mg/100g と成分表記載値の 55 % であり、また変動係数は 89.7% であり、製品によって大きなばらつきがみられ、分析値の低いものは成分表記載値の 15 % 程度であった。P の平均値は 110 mg/100g で成分表記載値とよく一致していたが、変動係数は 25.1 % と比較的大きなばらつきがみられた。Zn の成人の一日摂取量は 9~12 mg/日であり、不足すると味覚障害、生殖能異常をきたすことがある⁵⁾。Zn の平均値は 1.2 mg/100g と成分表記載値の 67 % であり、ばらつきも 106.1 % と非常に大きかった。なお、ひじきについては無機ヒ素が含有されているため、海外でしばしば問題となっているが、わが国の伝統的な食材であり、調理により溶出し、無害化する⁶⁾ことから、ミネラルの補給源として積極的に献立に取り入れてもよいと思われる。しかし、Fe の補給を期待した場合、製品によっては必ずしも十分量の Fe を摂取することが期待できない可能性も考えられる。

2) こんぶ 日本においては多くの種類のこんぶが食用とされている。成分表には 7 種類のこんぶについて掲載されているが、今回は 3 種類を分析対象とした。

みついしこんぶでは、Ca の平均値は成分表記載値の 170

Table 1. Comparison of Analyzed Values with Guarantee Values of Standard Sample*
mg / 100 g

Elements	Na	K	Ca	Mg	P	Mn
Guarantee value	1.70±0.08	6.10±0.20	1.34±0.05	0.65±0.03	0.26**	21.2±1.0
Analyzed value	1.76	6.21	1.35	0.68	0.26	20.5
Elements	Zn	Fe	Cu	V	Co	Cr
Guarantee value	15.6±1.2	187±6	4.9±0.2	1.0±0.1	0.12±0.01	0.2**
Analyzed value	14.4	185	4.7	0.97	0.12	0.2

*Standard sample: NIES No.9 SARGASSO,

** Reference value

n=3

Table 2. Contents of Minerals and Trace Elements in Seaweeds (Hijiki)

mg / 100g edible portion

			Na	K	Ca	Mg	P	Zn	Fe	Cu	Mn	Mo	V	Co	Ni	Cr
Reference value*			1,400	4,400	1,400	620	100	1.8	55.0	0.18						
	Sample	Growing district														
Analyzed value	No.1	Chiba	2,400	8,600	1,100	610	110	0.5	8.0	0.08	0.65	0.02	1.44	0.01	0.02	0.05
	No.2	Nagasaki	1,700	3,200	1,000	610	150	0.9	28.0	0.22	1.77	0.01	ND**	0.02	0.01	0.14
	No.3	Nagasaki	1,500	2,700	1,100	630	100	0.8	23.0	0.18	1.28	ND**	ND**	0.02	0.09	0.09
	No.4	Tokushima	1,500	6,700	1,100	600	110	3.9	88.0	0.19	1.31	ND**	1.11	0.02	ND**	ND**
	No.5	Tokushima	1,400	5,700	1,200	540	100	0.5	24.0	0.08	0.73	0.01	1.08	0.01	0.05	0.05
	No.6	Nagasaki	2,200	2,000	1,500	910	120	1.0	30.0	0.17	1.28	0.01	ND**	0.02	0.08	0.08
	No.7	Nagasaki	870	2,800	1,300	650	60	0.5	9.4	0.15	0.66	0.02	0.94	0.02	0.05	0.05
Mean			1,700	4,500	1,200	650	110	1.2	30.1	0.15	1.10	0.01	0.65	0.02	0.04	0.07
CV(%)			31.1	54.9	14.1	18.4	25.1	106.1	89.7	35.4	38.9	81.6	96.3	28.5	80.5	66.2

*Reference value: the values described in the Standard Table of Food Composition in Japan, fifth revised edition

n=3 **Detection

limit<0.0025mg/100g

%, P の平均値は 200 % であった。Fe の平均値は成分表記載値の 23 % であり,他の種類のこんぶに比べて最も低い値であった。りしりこんぶでは多量に含まれる元素の Na, K, Ca, Mg, P の平均値は,概ね成分表記載値に近い値が得られた。Fe の平均値は成分表記載値の 75 % であった。えながおにこんぶは 1 製品について分析を行ったが,その結果はりしりこんぶと同様に多量に含まれる元素については成分表記載値に近い値であった。

3) わかめ 今回は「カットわかめ」を分析対象とした。カットわかめは生わかめ(湯通し塩蔵わかめ)を水洗いしてカットし,乾燥させたものである。わかめでは,いずれの元素も平均値と成分表記載値との差異が大きい傾向が見られた。Ca の平均値は成分表記載値の 159 % であり,1 検体を除いていずれも成分表記載値より高い値を示した。また,変動係数は 31.6 % と製品によるばらつきが大きかった。P の平均値は成分表記載値の 300 % であった。腎不全や透析患者の食事療法では高リン血症を防止するために P の制限が必要であることから⁷⁾腎疾患患者の献立作成の際には留意する必要がある。Fe の分析値は成分表記載値を超えたものではなく,平均値は成分表記載値の約 50 % 程度であった。

4) あおのり あおのりにおける Na, K の平均値は,成分表記載値のそれぞれ 21 %, 350 % と大きく異なっていた。Ca の平均値は,成分表記載値に比べ 263 % と高い値を示した。また,Fe の平均値は成分表記載値の 58 % であったが,変動係数は 5.2 % でばらつきは比較的小さかった。Zn の平均値は成分表記載値の 46 % であったが,ばらつきは 4.9 % と小さかった。Mg の平均値は成分表記載値の 200 % であり,変動係数は 50.4 % と大きなばらつきがみられた。Mg は近年サプリメントやダイエット食品として注

目されている元素である。Mg は細胞内においてカルシウムポンプを作用させるために必要なエネルギーを ATP から得るために必要なミネラルであり⁸⁾,Ca の代謝に重要な役割を果たしている。あおのりは今回分析した海藻食品の中では最も Mg の含有量が高かった。

5) 必須微量元素 今回成分表には掲載されていないが,必須微量元素として近年注目されている 6 元素について分析を実施した。乾燥わかめには Mo が多く含まれているとされている⁹⁾。しかし,今回の分析では 0.04 mg/100g 検出されたものが 1 検体あったが,2 検体は検出限界以下であった。また,V にはインスリン様作用があり¹⁰⁾,糖尿病の治療との関連で注目されている元素である。今回分析した海藻食品の中では,ひじきが最も高く,平均値は 0.65 mg/100g であった。Co, Ni, Cr についてはこんぶ,わかめでは検出限界以下の製品が多かったが,ひじきでは検出値の平均値が Co 0.02 mg/100g, Ni 0.04 mg/100g, Cr 0.07 mg/100g, あおのりではそれぞれ 0.04 mg/100g, 0.08 mg/100g, 0.04 mg/100g であった。

3. 成分表記載値と栄養表示

我が国では,平成 8 年より栄養表示基準制度¹¹⁾が施行され,消費者は各種食品中の栄養成分に関する情報を得ることができるようになってきた。この制度においては,栄養成分を表示する場合,メーカーの負担を軽減するための措置として,表示値を実際の分析値にかえて,成分表記載値を基に算出された値(以下計算値と略す),あるいは成分表記載値を用いてもよいとされている。食品に栄養表示する場合,その製品のミネラル含有量の表示に対する許容範囲は 80~150 % であることが定められている。今回の分析

Table 3. Contents of Minerals and Trace Elements in Seaweeds (Mitsuishi-kombu, Rishiri-kombu and Enaga-oni-kombu)

		mg / 100g edible portion													
		Na	K	Ca	Mg	P	Zn	Fe	Cu	Mn	Mo	V	Co	Ni	Cr
Reference value(Mitsuishi-kombu)*		3,000	3200	560	670	230	0.8	39	0.13						
	Sample Growing district														
Analyzed value	No.1 Hidaka	3,000	6,000	1,000	760	440	0.2	1.9	0.02	0.08	ND**	0.32	ND**	ND**	ND**
	No.2 Hidaka	3,200	3,500	1,000	770	490	0.2	1.6	0.02	1.50	ND**	0.07	ND**	ND**	ND**
	No.3 Hidaka	3,300	3,500	940	740	560	0.1	0.2	0.02	ND**	ND**	0.04	ND**	ND**	ND**
	No.4 Hidaka	3,300	5,900	1,000	800	530	0.1	0.6	0.01	ND**	ND**	0.07	ND**	ND**	ND**
	No.5 Hidaka	3,200	9,400	900	660	300	0.1	0.4	0.01	ND**	ND**	0.06	ND**	ND**	ND**
Mean		3,200	5,700	970	750	460	0.1	0.9	0.02	0.32	-	0.11	-	-	-
CV(%)		3.8	42.8	4.8	7.1	22.0	39.1	80.9	34.2	210	-	104	-	-	-
Reference value(Rishiri-kombu)*		2,700	5,300	760	540	240	1.0	2.4	0.05						
	Sample Growing district														
Analyzed value	No.1 Rishiri	2,700	5,100	1,100	630	190	0.2	1.9	0.02	ND**	ND**	0.07	ND**	ND**	ND**
	No.2 Rishiri	2,500	5,100	730	510	240	0.1	2.4	0.02	ND**	ND**	0.07	ND**	ND**	ND**
	No.3 Rishiri	2,600	8,900	740	440	420	0.1	1.0	0.02	ND**	ND**	0.08	ND**	ND**	ND**
Mean		2,600	6,400	860	530	280	0.1	1.8	0.02	-	-	0.07	-	-	-
CV(%)		3.8	34.4	24.6	18.2	42.7	43.3	40.1	0	-	-	7.9	-	-	-
Reference value(Enaga-oni-kombu)*		2,400	7,300	650	490	340	0.1	3.9	0.80						
	Sample Growing district														
Analyzed value	No.1 Rausu	2,400	8,500	830	430	350	0.2	1.8	0.02	ND**	ND**	0.13	ND**	ND**	ND**

*Reference value: the values described in the Standard Table of Food Composition in Japan, fifth revised edition n=3 **Detection limit<0.0025mg/100g

結果から海藻食品のような農水産物においては、ミネラルの種類によっては含有量に大きな変動があることが示された。このような食品においては、ミネラルについて、計算値あるいは成分表記載値により栄養表示を行った場合、多くの表示値が、基準の許容範囲を逸脱したものがみられたことから、表示にあたっては分析値を表示することが必要であると考えられる。また、食事制限や治療食のような厳密な献立作成が必要となる場合は、成分表記載値から海藻食品のミネラル摂取量を算出する際、計算値と実際の含有量に大きな差異が生じることがあることにとりわけ留意する必要がある。

ま と め

市販海藻食品中のミネラルについて、成分表記載値と分析値における差異の程度、また、製品ごとの含有量の変動の有無を明らかにするために調査を行ったところ、成分表記載値と分析値の間に大きな差異がみられるものがあった。

また、ほとんどのミネラルにおいて製品ごとに大きなばらつきがみられた。

文 献

- 1) 五訂日本食品標準成分表，科学技術庁資源調査会編，2000，大蔵省印刷局，東京。
- 2) 栄養表示基準における栄養成分等の分析方法等について，新開発食品保健対策室長通知衛新第13号，平成11年4月26日。
- 3) 環境標準試料 NIES No.9「ホンダワラ」について - ホンダワラ標準試料の調製，分析および保証値 - ，71，1988，環境調査センター。
- 4) 新編日本食品辞典，杉田浩一，堤忠一，森雅央編，491，1982，医歯薬出版株式会社，東京。
- 5) 第六次改訂日本人の栄養所要量，健康・栄養情報研究会編，163-165，1999，第一出版，東京。
- 6) 花岡研一：日本水産学会誌，70,284-287,2004.

Table 4. Contents of Minerals and Trace Elements in Seaweeds (Wakame and Green laver)

			mg / 100g edible portion													
			Na	K	Ca	Mg	P	Zn	Fe	Cu	Mn	Mo	V	Co	Ni	Cr
Reference value (Wakame) *			9,500	440	820	410	290	2.8	6.1	0.16						
Sample Growing district																
Analyzed value	No.1	Iwate	4,900	200	750	340	660	1.5	3.9	0.05	0.20	0.01	0.50	ND**	0.03	0.01
	No.2	Sanriku	6,200	310	1,400	640	750	1.4	4.4	0.06	0.20	0.01	0.66	ND**	0.04	0.01
	No.3	Iwate	5,500	220	940	860	690	1.0	3.5	0.04	0.18	0.01	0.83	ND**	0.02	0.02
	No.4	Iwate	6,800	430	1,300	1,500	830	0.7	3.5	0.02	0.11	ND**	0.70	ND**	0.04	ND**
	No.5	Iwate	4,800	260	1,900	1,700	1,200	1.1	1.7	0.07	0.10	0.04	0.32	ND**	0.05	ND**
	No.6	Iwate	7,400	660	1,500	770	1,100	1.1	1.1	0.03	0.50	ND**	0.31	ND**	0.01	0.01
Mean			5,900	350	1,300	970	870	1.1	3.0	0.05	0.22	0.01	0.55	-	0.03	0.01
CV(%)			17.7	50.2	31.6	54.1	25.9	25.4	43.4	41.6	68.1	126	38.4	-	46.5	90.3
Reference value (Green laver) *			3,400	770	720	1,300	380	2.6	7.48	0.80						
Sample Growing district																
Analyzed value	No.1	Unknown	1,400	3,500	1,400	1,800	1,600	1.2	4.33	0.45	8.9	0.02	ND**	0.02	0.13	0.09
	No.2	Unknown	230	2,400	2,000	2,500	960	1.1	41.6	0.15	0.9	0.01	ND**	0.08	0.08	0.04
	No.3	Kouchi	570	2,100	2,300	3,500	560	1.2	46.1	0.12	1.0	ND**	ND**	0.02	0.02	ND**
Mean			730	2,700	1,900	2,600	1,000	1.2	43.7	0.24	3.6	0.01	-	0.04	0.08	0.04
CV(%)			82.1	27.6	24.1	32.9	50.4	4.9	5.2	76.0	12.8	100	-	86.6	71.8	10.4

*Reference value: the values described in the Standard Table of Food Composition in Japan, fifth revised edition n=3

**Detection limit<0.0025mg/100g

- 7) 腎疾患の生活指導・食事療法ガイドライン, 日本腎臓学会編, 71-98, 1998, 東京医学社, 東京.
- 8) Michailova, A and McCulloch, A, *Biophys J*, **81**, 614-629, 2001.
- 9) 五訂食品成分表 2002, 香川芳子監修, 411, 2002, 女子栄養大学出版部, 東京.
- 10) 健康と元素, 千葉百子, 鈴木和夫編, 40, 1996, 南山堂, 東京.
- 11) 栄養表示基準, 厚生労働省告示第 176 号, 平成 15 年 4 月 24 日.