

野菜中の硝酸塩、亜硝酸塩についての基礎的実験

黒田 弘之・毛利 孝明・西岡 千鶴・安田 千里・高樹 正浩
* 菊地 茂・* 多田 御幸

I 緒 言

近年野菜類は多量の硝酸塩が存在し、これらが亜硝酸塩に変化し、第二級アミンと結合しニトロソアミンの強い発ガン性物質が生じることが明らかになった。一方著者らは昭和46年より外国(ドイツ)において高濃度硝酸含有のハウレンソウを食べてチアノーゼを伴ったメトヘモグロビン血症を起こす事件が報告されて以来、野菜等の硝酸、亜硝酸含量について調査検討を行っている。

今回、野菜等中の硝酸、亜硝酸含量の実態及び亜硝酸塩への変化について検討したところ若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1 試 料

野菜、果実等は昭和46, 51, 53, 54年度に市場より買上げ試料とした。

2 試験方法

1) 野菜等よりの硝酸、亜硝酸分析法

細砕した試料10gを採り水50mlを加えホモジナイズする。ついで30%硫酸亜鉛2ml, 15%フェロシアン化カリウム溶液2mlを加え全量を100mlとし濾過したものを試料とする。

(1) 亜硝酸塩 ナフチルエチレンジアミン法

(2) 硝酸塩¹⁾ ジフェニールアミン法

2) ハウレンソウによる硝酸、亜硝酸塩の基礎実験

(1) ハウレンソウを根、茎、葉等の部位別に分け、硝酸、亜硝酸塩を定量した。

(2) ハウレンソウの保存実験

ハウレンソウを破損したもの、食塩水に浸したものと及び未処理のもの各々を冷蔵庫(5℃以下)、フリーザーに保存し、1, 5, 8, 12日後の亜硝酸、硝酸の経時変化を求めた。

(3) ハウレンソウ(亜硝酸陰性)10gをすりつぶし、蒸留水で抽出後、濾過し全量を100mlとする。この抽出液5mlに各々蒸留水5ml, 1%ホルマリン溶液5ml, 1

* 香川県業務食品課

%塩化第二水銀溶液5ml, 蒸留水5ml(希釈後40℃5分加熱)を加え、一昼夜放置後の亜硝酸塩を測定する。

(4) ハウレンソウ100gを水600mlの煮沸水中に入れ5, 10, 15分後の水溶液中の硝酸塩を定量する。

III 実験結果及び考察

1 野菜等中の硝酸、亜硝酸含有量³⁾

表1に昭和46年, 51, 53, 54年度における野菜を葉菜、根菜、果実、その他に分類して硝酸塩、亜硝酸塩を分析した結果を示した。

葉菜類が硝酸の含有量が高く、1,000ppm前後のものが大多数であり低いものでも300ppm以上であった。葉菜類のレタス、ハクサイ、ハウレンソウ、カブ菜、マナ、ダイコン等が高く、中でもハウレンソウで最高4,400ppmを検出した。又、キャベツでは30, 50, 80, 1,100ppmと個体差が大きくこれらは栽培条件による違いであり、特に窒素肥料との関係が深いことはすでに知られているところである。

根菜類ではダイコン、カブ等が比較的硝酸塩が高いがダイコンは50, 630, 1,100ppmと個体差が大きく、イモ類ではジャガイモから230ppm検出した程度であった。

その他の野菜ではネギから190~600ppm検出され、他はほとんど検出されなかった。又果実類では硝酸塩はほとんど検出しなかったが、ミカンでは100ppm, イチゴで320~410ppm程度検出された。測定年度による硝酸塩の含有量の変化は認められなかった。

又、亜硝酸根はハウレンソウ0~20.5ppm, ハクサイ2ppm程度検出したのみで他の野菜からは検出しなかった。

2 ハウレンソウによる亜硝酸、硝酸塩による基礎的実験

1) ハウレンソウ各部位の硝酸、亜硝酸濃度

試験法の1)に従ってハウレンソウの部位別硝酸、亜硝酸濃度を表2に示した。ハウレンソウの硝酸根の濃度は根茎が最も多く最高16,400ppmであった。次いで、茎部9,900ppm, 葉部2,475ppmの順になっていた。

表1 野菜中の硝酸・亜硝酸含量

(ppm)

番号	分類	検体	昭和46年		昭和51年		昭和53年		昭和54年	
			NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂
1	葉類	レタス	670	ND	960	ND	1,070~1,370	ND	1,350~1,500	ND
2		キャベツ	80~120	"	100		50	"		
3		シュンギク	530	"					110~380	ND
4		ハクサイ	1,400	2			1,500	ND	1,200	"
5		ハウレンソウ	1,400~4,400	0~20.5			4,400	"		
6		カブ(葉)					4,200	"	4,160	ND
7		マナナ	1,900	ND						
8		ダイコン	1,400	"						
9		チサ	500	"						
10	根類	カブ							420	ND
11		ダイコン	50	ND			1,100	ND	630	"
12		タマネギ	ND	"						
13		レンコン	"	"						
14		ゴボウ	100	"						
15		ジャガイモ	230	"						
16		サトイモ	80	"						
17		カボチャ								
18		ニンジン	80	ND			50	ND	520	ND
19	その他	トマト	ND	ND	ND	ND				
20		ピーマン	"	"	"	"				
21		ナス	10	"	170	"				
22		キュウリ	90	"						
23		ウリ	180	"						
24		ネギ(青)								
25		太ネギ(白)							600	ND
26		エダマメ	ND	ND					190	"
27		米	"	"						
28	果実類	ミカン							100	ND
29		カキ	ND	ND						
30		イチゴ	410	"					320	ND
31		ブドウ	ND	"						
32		モモ	"	"						
33		イチジク	"	"						
34		ナシ(20世紀)	"	"						

表2 ホウレンソウの部位別NO₃、NO₂含量

(ppm)

部位	NO ₃	NO ₂
ホウレンソウ根莖部	3,650~16,400	30.3
莖部	4,950~9,000	18.9
葉部	2,475	8.9
全体	3,200~4,000	0~20.5

又、亜硝酸根でも根部には 30.3 ppm と多量に検出され

た。これらよりホウレンソウの根莖部は子供への多量摂取はさけるべきであろう。ホウレンソウ全体では亜硝酸が0~20.5 ppm の範囲で検出された。これらは後で述べる輸送、保存の方法で影響を受けるものと思われる。

2) ホウレンソウの保存実験

試験方法2)に従って硝酸根含有 2,400ppm のホウレンソウを保存した結果を表3に示した。

この表より冷凍保存では亜硝酸根の増加は認められないが室内放置では徐々に増加の傾向を示した。又あらか

表3 ホウレンソウの保存別 NO₃、NO₂ 経時変化

(ppm)

保 存 状 況	1 日 目		2 日 目		5 日 目		8 日 目		11 日 目	
	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂
室 内 放 置	2,400	1.0	1,600	9.7	2,500	10.0				
室内放置 (破損)	—	1.2	2,000	10.0	2,600	20.0	検体腐敗して測定不可能			
冷蔵庫保存 (未処理)	—	—	1,700	3.3	1,200	0.35	720		560	
冷凍庫保存	—	—	400	1.0	340	0.30	600		280	
冷蔵庫保存(NaCl処理)	—	—	1,400	1.0	1,050	0.10	1,200		1,180	

じめホウレンソウの組織を破壊したものは早い速度で亜硝酸根が増加した。2日目で100ppm 5日目で200ppmと急速でありそれ以降は腐敗が著しく測定不可能であった。このことは細菌により亜硝酸への変化が行われているものと推定される。冷凍、冷蔵保存では硝酸塩の含量が徐々に減少傾向を示した。これは何に由来するのか不明であり今後検討の余地がある。それから食塩処理をしたホウレンソウでは未処理のものに比べて差異は見出されなかった。これらをまとめるとホウレンソウ等の保存は組織をいためずに冷凍、冷蔵庫保存の方が亜硝酸塩の増加が少ないことが判明した。

3) ホウレンソウ抽出液の亜硝酸生成の検討
試験方法3)に従って処理した結果を表4に示した。

表4 ホウレンソウ抽出液の各種試薬処理による NO₂ 生成量 (12時間後)

希釈及び保存方法	NO ₂ (ppm)
蒸 留 水	61.6
1 % ホルマリン液	37.2
1 % 塩化第二水銀溶液	3.2
蒸留水 (希釈後40°5分加熱)	37.2

この表より蒸留水希釈のものよりホルマリンや昇汞の消毒剤添加のものが、亜硝酸塩の生成量が少ない。このことは細菌が、亜硝酸塩の転換に関与しているものと思われる。しかし、この問題は細菌だけでは説明しきれないのでホウレンソウに含まれる修酸やビタミンCといった化学物質も相互に関係していると推定される。

4) 試験方法4)に従って3,500ppm 硝酸含有ホウレンソウを処理した煮汁について硝酸根を測定した結果を表5に示した。

表5 ホウレンソウの煮沸実験

時間	煮汁中のNO ₃ (ppm)	備 考
0分	0	試料100g・蒸留水600ml加える
5分	214	まだ煮えていない
10分	321	完全に煮え終る
15分	410	終了

このことより100gのホウレンソウが煮え終った10分後に浸出した硝酸量を計算すると、 $321 \text{ ppm} \times \frac{600}{1,000} = 193 \text{ mg}$ の硝酸根が煮汁に浸出したことになる。100gのホウレンソウ中の硝酸量は350mgであるので $\frac{193}{350} \times 100 = 55.1\%$ 、約半分の硝酸塩が煮汁中へ浸出したことになる。

IV 結 論

1) 香川県内の野菜34種類について硝酸、亜硝酸の含有量を明らかにした。硝酸塩は葉菜類に多く次いで根菜・果実の順であり、特にホウレンソウからは最高4,400ppm最低1,400ppmを検出した。

2) ホウレンソウは特に根茎(3,650~16,400ppm)に多く次いで茎部、葉部の順に硝酸根は多く含まれていた。又、亜硝酸根も同様の傾向が認められ根茎からは30.3ppm 茎部18.9ppm、葉部8.9ppm検出した。

3) ホウレンソウ中に検出される亜硝酸は肥料にも起因するが保存、輸送方法により著しく亜硝酸生成が増大する。この原因は細菌が関与していることは明らかであったが、これ以外の化学物質(アスコルビン酸、修酸)の関与に関係あるものと推定された。

4) ホウレンソウを煮ることにより約半分の硝酸根が煮汁中へ移行するので実際ホウレンソウからの硝酸塩摂取量は著しく少ない。

V 文 献

- 1) C. Simon, H. Kay, G. Mrowetz : Deut. Lebensm, Rundschau, 61/H-3, 75~78 (1965)
- 2) W. Schuphan, H. Schlottaman : Z. Lebensm, Untersuch, μ -Forsch, 128/H-2 71~79 (1965)
- 3) 日向やよい, 堺敬一: 食品中のニトロソアミンに関する研究, 宮城県衛生研究所年報, 78~90, (1974)
- 4) 小林孜, 堺敬一: 各種野菜中に含まれる硝酸量及び栽培条件による硝酸量の変化について, 宮城県衛生研究所年報, 91~93, (1977)
- 5) 金井美恵子: 野菜中硝酸塩生長にともなう消長, 日本食品衛生学会第 一回学術講演会要旨, 54 (1977)
- 6) 天野慶之: 有機ならびに化学肥料施用による野菜中の硝酸塩などの含量比較, 日本食品衛生学会第32回学術講演会要旨, 11(1976)