

市販冷凍ほうれん草の解凍方法の違いによる シュウ酸含有量の比較

樋口 誉誌子 山田 正子

Spinach is normally prepared by boiling and then immersion in cold water. Commercial frozen spinach, however, is labeled “use as-is.” If commercial frozen spinach has a high oxalic acid content, then there is a risk of greater intake of oxalic acid if it is eaten as-is. The aim of this study was to ascertain the amount of oxalic acid in commercial frozen spinach. Frozen spinach were purchased from three companies (A, B and C) . These samples were allowed to natural thawing or thawing in running water. The amount of oxalic acid per 1g of a sample (dry weight) was determined. The amount of oxalic acid when natural thawing in Sample A, B and C were 28.7mg/gDW, 32.6mg/gDW, 48.2mg/gDW, respectively. The amount of oxalic acid when thawed in running water in Sample A, B and C were 17.3mg/gDW , 24.6mg/gDW, 38.6mg/gDW, respectively. All three samples contained more oxalic acid when natural thawing than when thawed in running water, and Sample A and B contained significantly more oxalic acid when natural thawing than when thawed in running water ($p<0.01$) . In this study, it was confirmed that amount of oxalic acid can be reduced by thawing frozen spinach in running water.

キーワード : frozen spinach, oxalic acid, thawed in running water

冷凍ほうれん草 シュウ酸 流水解

1. はじめに

日本における上部尿路結石の年間罹患率は2005年には1965年に比べて3倍に増加しており¹⁾、近年も増加していることが推測される。食事から摂取されるシュウ酸は尿路結石症のリスクファクターであるため、特に再発防止にはシュウ酸の摂取に注意しなければならない²⁾。Taylorら³⁾は、医療従事者 (n = 45,985人の40～75歳の男性)、看護師 (n = 92,872人の30～55歳の女性およびn = 101,824人の25～42歳女性)の食物摂取頻度調査を4年ごとに合計44年間行い、シュウ酸塩の摂取量と腎結石発症との関連性について、食

事性シュウ酸の約40%がほうれん草由来であったと報告している。また、食事性シュウ酸が腎結石の主な危険因子として関与していないとしつつも、ほうれん草を月に8回以上食べる人とあまり食べない人とは、前者の方が男性では1.3倍、高齢女性では1.34倍腎結石が発症していたと報告している。この研究からもシュウ酸の摂取源はほうれん草が多いと言える。

通常、ほうれん草は下処理として茹でた後、水にさらし、搾った後に料理に用いる。この一連の操作により水溶性のシュウ酸は24～55%減少する⁴⁾。しかし、市販冷凍ほうれん草(以下、冷凍ほうれん草)は、ブランチングしか行われていないため、残存しているシュウ酸は通常調理のほう

れん草より多い⁵⁾ ことに加え、冷凍ほうれん草の包装容器には「そのまま使用」と記載されている製品も多く、冷凍ほうれん草そのままの使用は、通常調理より多くシュウ酸を摂取することにつながると推測される。また、手軽に利用できる食材として使用量が増えれば、尿路結石や腎結石発症のリスクが高まることが危惧される。

ほうれん草を茹でることでシュウ酸が減るといふ報告⁴⁾ はあるが、市販冷凍ほうれん草およびその解凍方法の違いによるシュウ酸量に関する報告はない。近年、冷凍ほうれん草は多く販売されており、一般家庭や給食施設、外食産業など幅広く使用されていると考えられることから、本研究では、冷凍ほうれん草のシュウ酸含有量を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

2-1 冷凍野菜使用に関するアンケート調査

冷凍ほうれん草を含めた冷凍野菜の使用状況を把握するため、本学食物学科の学生 68 名に対して無記名自記式質問紙調査法のアンケート調査を行った。単一回答を求める質問項目は「居住状況」「冷凍野菜の使用頻度」とした。複数回答を求める質問項目は「使用する冷凍野菜の種類」「冷凍野菜の使用方法」で、「冷凍野菜の使用頻度」の質問項目において「よく使う」と「時々使う」を選択した者に対して「使用する冷凍野菜の種類」の回答を求め、その項目で「ほうれん草」を選択した者に対して「冷凍野菜の使用方法」の回答を求めた。

2-2 試料および試料調製

試料は、販売会社の異なる冷凍ほうれん草 3 製品 (A、B、C) をインターネットで購入した (Table 1)。今回使用した製品の販売会社はいずれも国内の会社であったが、原材料は、試料 A は中国産、試料 B は九州産、試料 C は日本産であった。また使用方法は、試料 A は「解凍後そのまま使用。または解凍後、塩茹でしてから使用」と記載されており、試料 B および試料 C には使用方法の記載はなかった。冷凍方法は 3 試料とも、BQF (block quick freezing) であった。

試料の解凍は、自然解凍と流水解凍の 2 つの方法で行った。自然解凍は室温で行い、解凍後溶解したグレーズ (以下、溶解水) も含めてペースト状にした。流水解凍は、自然解凍したほうれん草を流水で 2 分間さらした後、手絞りしたものをペースト状にした。

Table 1 Sample list of commercial frozen spinach : origin and ways of using

Sample	Origin	Ways of using
A	China	Thaw and eat, or Boil in salted water after thawing
B	Kyusyu, Japan	Not mentioned
C	Japan	Not mentioned

2-3 シュウ酸測定

シュウ酸の測定には、E-キット・シュウ酸測定用試料精製キット (E2250) (以下、精製キット) および E-キット・シュウ酸 (E2100) (以下、シュウ酸キット) (いずれも J.K.International 社製) を用いた。試料中のシュウ酸量は、試料の乾燥重量 (DW) 1g 当たりの含有量として求めた。また、本キットの原理は以下の通りである。シュウ酸はシュウ酸オキシダーゼにより二酸化炭素と過酸化水素に酸化分解される。パーオキシターゼを用いた比色法で過酸化水素を定量し、その値よりシュウ酸量を求める。精製キットは、シュウ酸オキシダーゼの働きを妨げる還元物質を除去するために使用した。正確性は CV < 5%、検出限界は、試料 100 μ l での測定で 1.5mg/l である。

キットを用いた測定方法は以下の通りである。前処理として、冷凍ほうれん草をキットの測定範囲 (6.7 ~ 9.0mg/l) に収まるよう採取した。蒸留水で 30ml に定容した後混合し、この混合液が pH3 になるよう 1M-HCl を加えた。沸騰水浴中で 20 分間加温し、メンブレンフィルター (孔径 1 μ m) でろ過後、ろ液を 15ml チューブに 5ml 採取した。精製キットの試薬 2 (試料希釈液) 2.5ml および蒸留水 2.5ml を加え混合し、pH5 ~ 7 になるように 1M-HCl を加えた。この溶液 4ml を精製キットの試薬 1 (活性炭が入ったチューブ) に入れ、5 分間混合した後、メンブレンフィルター (孔径

0.45 μ m) でろ過した。このろ液を 2ml とり pH3 になるように 1M-HCl を加え、これを試料溶液とし、吸光度測定に用いた。吸光度の測定には UV-1800 (島津製作所) を用い、波長は 590nm とした。試料溶液 100 μ l とシュウ酸キットの試薬 1 (バッファー) 2ml を混合し、37 $^{\circ}$ C で 5 分間保温した後、吸光度を測定した。さらに試薬 2 (シュウ酸オキシダーゼ) 200 μ l を加え、37 $^{\circ}$ C で 15 分間保温した後、吸光度を測定した。ブランクとして蒸留水のとシュウ酸キット付属のシュウ酸標準液の吸光度も同様に測定した。各試料の吸光度 A は下記 (1) 式で求め、試料中のシュウ酸濃度は下記 (2) 式で求めた。

$$A = (A_2 - df \times A_1) - (BA_2 - df \times BA_1) \dots (1)$$

試料中のシュウ酸濃度

$$[\text{mg}/\ell] = (A / SA) \times 45 \dots (2)$$

A : 試料の吸光度

A₁ : 試薬 2 添加前の試料の吸光度

A₂ : 試薬 2 添加前の試料の吸光度

BA₁ : 試薬 2 添加前のブランクの吸光度

BA₂ : 試薬 2 添加後のブランクの吸光度

df : 希釈率

SA : 標準液の吸光度

2-4 水分測定

試料中の水分は常圧加熱乾燥法 (乾燥助剤添加法) で求めた。乾燥助剤として石英砂 (富士フィルム和光純薬株式会社) を使用した。

2-5 統計処理

統計処理は、SPSS Statistics21 (IBM) を用いた。各試料の解凍方法の違いによるシュウ酸含有量の有意差の検定は t 検定を行い、試料間のシュウ酸含有量の有意差の検定は一元配置分散分析の Tukey による多重比較法で行った。検定の結果は、危険率 1% 未満を有意と判定した。

3. 結果

3-1 冷凍野菜使用に関するアンケート調査

調査票の回収率は 99.0% であった。アンケート調査の結果を Table 2 に示した。居住状況は「家族と同居」が最も多く 82.1% であった。冷凍野菜

の使用頻度は、「よく使う」が 16.4%、「時々使う」が 25.4%、「あまり使わない」が 22.4%、「全く使わない」が 35.8% であった。使用する冷凍野菜の種類は、「ほうれん草」と「枝豆」が最も多く、それぞれ 22.2% であった。冷凍ほうれん草の使用方法は「そのまま使う」が最も多く 27.3% であった。

Table 2 Answers to the questionnaire: Answerers' household and ways of using of frozen vegetables

Question	Choices	Number of respondents	%
Household (Single choice question) (n = 67)	Living with family	55	82.1
	Living alone	8	11.9
	Living with relatives	2	3.0
	Others	2	3.0
Frequency of using (Single choice question) (n = 67)	Use often	11	16.4
	Use sometimes	17	25.4
	Use rarely	15	22.4
	Never use	24	35.8
Kinds of used vegetables (Multiple choice question) (n = 28)	Spinach	16	22.2
	Broccoli	11	15.3
	Green beans	4	5.6
	Okura	1	1.4
	Leek	2	2.8
	Mix vegetables	9	12.5
	Corn	11	15.3
	Edamame	16	22.2
Other	2	2.8	
Ways of using (Multiple choice question) (n = 16)	Boil	3	13.6
	Boil and put into running water	4	18.2
	Put into microwave	4	18.2
	Put into microwave, then put into running water	1	4.5
	Use as it is	6	27.3
	Depends on the kinds of dishes	4	18.2

3-2 シュウ酸測定

試料のシュウ酸含有量を Table 3 に示した。試料 A のシュウ酸含有量は、自然解凍で 28.7mg/gDW、流水解凍で 17.3mg/gDW、試料 B は自然解凍で 32.6 mg/gDW、流水解凍で 24.6 mg/gDW、試料 C は自然解凍で 48.2 mg/gDW、流水解凍で 38.6 mg/gDW であった。自然解凍および流水解凍とも、試料 C、試料 B、試料 A の順番でシュウ酸含有量が高かった。自然解凍では、試料 C が試料 A および試料 B より有意に高値であった ($p < 0.01$)。流水解凍でも、試料 C は試料 A および試料 B より有意に高値であり、試料 B は試料 C より有意に高値であった ($p < 0.01$)。

また、解凍方法の違いでは、試料 A と試料 B は流水解凍よりも自然解凍のものが有意に高値であった ($p < 0.01$)。試料 C は解凍方法の違いによる差はなかったが、自然解凍の方が高値であった。

Table 3 Oxalic acid content of commercial frozen spinach

Sample	Oxalic acid content (mg/gDW)		Reduction rate (%)
	Thawing at room temperature	Thawing in running water	
A	28.7±2.43 ^a	17.3±0.42 ^{a*}	60.6
B	32.6±2.74 ^a	24.6±0.82 ^{b*}	75.9
C	48.2±1.11 ^b	38.6±1.41 ^c	78.4

Each mean±S.D(n = 3)

* : $p < 0.01$ versus room temperature thawing.

a,b,c : Different letters in the vertical column indicate significant difference at $p < 0.01$.

4. 考察

冷凍野菜使用に関するアンケート調査結果では、使用頻度は「よく使う」「時々使う」を合わせて41.8%であり、「あまり使わない」「全く使わない」を合わせた回答の58.2%より少なかった。これは対象者の多くが家族と同居の実家暮らしであり、自身は料理をしていないためと推測される。しかし、約40%の家庭で冷凍野菜が使用されていることから、冷凍野菜は重要な食材となると考えられる。また、使用する冷凍野菜の種類として「ほうれん草」と「枝豆」の回答が多かった。冷凍野菜を使用する理由として利便性が挙げられており⁶⁾、ほうれん草や枝豆は下処理に手間がかかることから、これら冷凍野菜の使用率が高くなったと考えられる。このことから、使用方法については、最も手のかからない「そのまま使う」の回答率が高くなったと推測する。また、冷凍ほうれん草をそのまま使う人が多いことから、冷凍ほうれん草に含まれるシュウ酸量を明らかにすることが必要といえる。

冷凍ほうれん草のシュウ酸含有量は、自然解凍と流水解凍いずれも、国産のほうれん草を使用している試料Bおよび試料Cに比べ、中国産のほうれん草を使用している試料Aが低い傾向だった。石井ら⁷⁾は、不溶性シュウ酸の多い品種ではシュウ酸の残存率が高くなると報告しており、本研究の結果も使用されているほうれん草の品種の違いが、シュウ酸量が異なる要因の1つとであるかもしれない。和泉ら⁷⁾は、秋期のほうれん草の茹で後の残存シュウ酸量は品種や生育期間によつてばらつきがあるが、生育期間が収穫適期のもの

で180～330mg%と報告している。このmg%という単位は、mg/100gFW (FW:生重量)と想定される。本研究の結果を、この単位で示すと、試料Aのシュウ酸含有量は自然解凍で244.4mg/100gFW、流水解凍で160.4 mg/100gFW、試料Bは自然解凍で258.4 mg/100gFW、流水解凍で234.9 mg/100gFW、試料Cは自然解凍で335.0 mg/100gFW、流水解凍で322.6 mg/100gFWとなり、概ね和泉ら⁸⁾の報告している茹でほうれん草の残存シュウ酸量と近い値が得られた。冷凍ほうれん草として使用されるほうれん草は、小売店等で販売している青果用とは別の加工用ほうれん草である。加工用ほうれん草の出荷時の草丈は青果用(22～30cm)よりも大きく30～45cm、生育日数も青果用(25～40日)より長い45～60日である⁹⁾。中国の規格¹⁰⁾も同様であった。和泉ら⁷⁾は生育期間が長いほどシュウ酸含有量は減少傾向にあると報告しており、このことから加工用ほうれん草は青果用に比べてシュウ酸含有量が低いと考えられるが、本研究の結果が青果用ほうれん草の茹で後⁸⁾と同程度のシュウ酸含有量だったことから、冷凍ほうれん草の製造工程のブランチングでは、通常の茹で調理に比べてシュウ酸の残存率が高くなるのかもしれない。

解凍方法の違いによる冷凍ほうれん草のシュウ酸含有量は、自然解凍よりも流水解凍したものが低かった。これは自然解凍中に、溶解水にシュウ酸が溶出し、さらに流水によっても溶出したためと推測される。冷凍ほうれん草の冷凍方法にはBQF(block quick freezing)およびIQF(individual quick frozen)がある。BQFは貯蔵中の乾燥や酸化などの品質の変化を防ぐためにグレーズ(氷衣)をつけて塊のまま凍結する方法であり、IQFは食材をバラバラに凍結する方法である。本研究で用いた試料の冷凍方法は3製品ともBQFであり、パッケージに記載されている内容量1kg中には、平均すると約200gの溶解水があった。冷凍ほうれん草は水冷回数が多くなるにつれシュウ酸の残存率が低くなるとの報告⁶⁾があり、解凍中の溶解水に水冷と同様の効果があったのではないかと考えられる。

これらのことから、自然解凍より流水解凍した

方がシュウ酸量が減少することが明らかとなり、製品に記載されている「そのまま使用」という使用方法よりも、流水解凍を行った後、調理に使用することにより、シュウ酸摂取量も減少すると考えられる。

ほうれん草がシュウ酸の摂取源となっている一方で、ビタミン A、ビタミン C、食物繊維の摂取源でもある。なかでも、冷凍ほうれん草の国内生産量は平成 20 年から 29 年の 10 年間は、概ね 9000 t で推移しており¹¹⁾、今後も手軽に使用できる冷凍ほうれん草の利用が益々増加していくと推測されるため、冷凍ほうれん草のシュウ酸含有量を明らかにすることが重要といえる。今後、IQF タイプの試料も含め、試料数を増やすとともに、本研究では行わなかった溶解水中のシュウ酸量も踏まえて検討していく予定である。

5. まとめ

本研究では、冷凍野菜の使用に関するアンケート調査および冷凍ほうれん草のシュウ酸含有量を測定した。

冷凍野菜使用に関するアンケート結果より、冷凍ほうれん草の使用率が高く、また冷凍ほうれん草を使用する場合、「そのまま使用」することが多いと分かった。シュウ酸測定の結果より、冷凍ほうれん草のシュウ酸含有量は、全ての試料で自然解凍よりも流水解凍を行ったものが低い傾向にあった。

したがって、冷凍ほうれん草を使用する際は、そのまま使用せず、流水解凍を行ってから調理に使用することで、摂取するシュウ酸量を減らせることが明らかとなった。

6. 謝辞

本研究は、令和元年度東京家政学院大学若手研究者研究助成を受け遂行した。遂行にあたりご協力いただいた食物学科の先生方および、教育・研究推進グループ、総務グループの方々に感謝申し上げます。

7. 参考文献

- 1) 日本尿路結石症学会第 27 回学術集会 尿路結石の

実態全国調査

<https://medicaltribune.co.jp/news/2017/0912510685/?m=00128000005wKxIAAU&fl=1> (最終閲覧日 2020 年 2 月 7 日)

- 2) 日本泌尿器科学会・日本泌尿器内視鏡学会・日本尿路結石症学会, 尿路結石症診療ガイドライン(第 2 版) 2013 年版, 金原出版株式会社, 東京, P98, 2013
- 3) Taylor EN, Curhan GC. Oxalate intake and the risk for nephrolithiasis. *J Am Soc Nephrol.*, 18 (7), 2198-2204 (2007)
- 4) 和泉真喜子, 高屋むつ子, 長澤孝志: ゆで水量の違いがホウレンソウの食味やシュウ酸ならびにカリウム含量に及ぼす影響. *日本調理科学会誌* 38 (4): 343-349 (2005)
- 5) 西川和孝, 川本実穂, 田中章江: ほうれんそうのゆで調理におけるシュウ酸含量の変化と中学校家庭科教材への活用. *日本家政学会誌* 65 (7) 339-345 (2014)
- 6) 壁谷沢万里子, 長沢由喜子: 家事サービスの利用要因に関する構造的分析(第 1 報): 基本的属性を視点として. *日本家政学会誌* 39 (11): 1141-1153 (1988)
- 7) 石井明子, 福山明子, 寺崎三季, 柚木崎千鶴子: 冷凍ホウレンソウの加工条件に伴う成分変化の確認. 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告 57:69-71 (2014)
- 8) 和泉真喜子, 高屋むつ子, 堀江秀樹, 木矢博之: 秋期ホウレンソウの品種・栽培条件, 生育期間の偉いによる有機酸や糖含量等の変動および茹で調理による変化, 食味との関連. *日本調理科学会誌* 41 (2): 126-133 (2008)
- 9) 北海道立農業試験場 加工用ほうれんそうの露地栽培技術 <https://www.hro.or.jp/list/agricultural/center/kenkyuseika/panf/20/21.pdf> (最終閲覧日 2020 年 2 月 25 日)
- 10) 晓波: 速凍菠菜の加工. *云南农业* 第 4 期, 21-22(2007) <https://wenku.baidu.com/view/f88f4c2f87c24028915fc325.html?from=search> (最終閲覧日 2020 年 2 月 25 日)
- 11) 一般社団法人日本冷凍食品協会 統計資料データ <https://www.reishokukyo.or.jp/statistic/pdf-data/> (最終閲覧日 2020 年 2 月 7 日)

(受付 2020.3.19 受理 2020.7.7)