メタホウ酸リチウム溶融-高周波誘導結合プラズマ (ICP)

発光分析法による澱粉中の無機成分の定量†

相川りゑ子*¹, 後藤逸男*², 永島伸浩*³, 川端晶子*⁴蜷木 翠*², 中村道徳*⁵

Determination of Minerals in Some Starches by Lithium Metaborate Fusion-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

Rieko AIKAWA,*¹ Itsuo GOTO,*² Nobuhiro NAGASHIMA*³,
Akiko KAWABATA,*⁴ Midori NINAKI*² and Michinori NAKAMURA*⁵*¹ Department of Domestic Science, Otsuma Women's Junior College
(12, Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102, Japan)*² Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture,
Tokyo University of Agriculture

(1-1-1, Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156, Japan)

*³ Health Science Course, Musashigaoka College

(111-1, Minamiyoshimi, Yoshimi-cho, Hiki-gun, Saitama 355-01, Japan)

*⁴ Department of Nutrition, Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture*⁵ Nodai Research Institute, Tokyo University of Agriculture(*⁴,*⁵ 1-1-1, Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156, Japan)

The present study was conducted to evaluate the method of lithium metaborate fusion (LMF)-inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICPAES) against the conventional methods of wet ashing, dry ashing, and 1% HCL extraction for the determination of minerals in starches.

The results indicate that the Ca, Mg, Fe, and Mn values in potato starches could be obtained more rapidly by the LMF-ICPAES method than by the conventional methods.

The result from the LMF-ICPAES method when tested for a starch mineral determination produced measured values almost the same as the reference values.

The guaranteed values for the standard sample (NIST) and the mean of the quantitative analysis values agreed precisely.

Among the nine minerals contained in nine starch samples, the highest contents of Si, P and K were obtained for sago, katakuri and edible canna starch, potato starch, and cassava starch.

The total amount of the nine elements and ash content were measured to be about the same. Therefore, it was concluded that the mineral content in a starch can be separated and determined to sufficient accuracy by the LMF-ICPAES method.

† カタクリ澱粉の理化学的性質に関する研究 (第2報)

*¹ 大妻女子大学短期大学部家政科 (102 東京都千代田区三番町 12)*² 東京農業大学農学部農芸化学科 (156 東京都世田谷区桜丘 1-1-1)*³ 武蔵丘短期大学健康生活科 (355-01 埼玉県比企郡吉見町大字南吉見 111-1)*⁴ 東京農業大学農学部栄養学科 (156 東京都世田谷区桜丘 1-1-1)*⁵ 東京農業大学総合研究所 (156 東京都世田谷区桜丘 1-1-1)

澱粉には微量の無機成分が含まれており、そのおよその含量は一般に 550℃ 前後で灰化秤量し、全灰分量として測定されている。また、澱粉中の無機成分中の各元素の定量法は十分に検討されておらず、全灰分量と特定の無機成分の分別定量値が報告されているのがふつうであった。そこで、精度が高く迅速な定量法を検討することを目的として本研究を行った。従来から試料を湿式ないしは乾式灰化して、原子吸光分析法・蛍光分析法あるいは比色分析法に供する、あるいは試料を 1% 塩酸で処理し、抽出された成分を上記分析法に供する方法が一般的である¹⁾。試料の灰化・抽出法に関して、湿式灰化法では試料の採取量が 1~2g 程度であるため、無機成分量の少ない澱粉には不向きである。その点乾式灰化法では湿式灰化法より多量の試料を処理できるが、試料を完全に灰化するには長時間を要し、灰化試料から無機成分を塩酸や硝酸で完全に溶出させることは困難である。

一方、各無機成分の分析方法に関して、従来の分析法では一般的に各成分ごとに定量が必要である。また、上記の分析はいずれも検量線の直線域が狭いので、成分ごとに試料溶液を希釈する必要がある。さらに、分析法の中心をなす原子吸光法では試料溶液中に共存するリンなどの化学的干渉を受けやすいため、たとえばカルシウムを定量する場合には干渉除去剤としてストロンチウムやランタンを共存させる必要がある。

後藤ら²⁾は従来、岩石や土壌の主成分分析に用いられてきたメタホウ酸リチウム溶融法³⁻⁶⁾を作物中の無機成分分析試料の調製法に応用し、高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy; 以後、ICP 発光分析法と略する) によりケイ素を含めた多元素を迅速に定量する方法を確立し、その分析の正確さは 3 種類の NIST (National Institute of Standards and Technology) 植物標準試料の分析^{7,8)}により確認している。ICP 発光分析は、鉄鋼や半導体業界ではすでに日常分析手段として広く用いられているが、食品分析に応用した報告例はそう多くはない。Miller-Ihli ら⁹⁾は、食品標準試料中の 17 元素のキャラクタリゼーションに、放射化学分析、同位体希釈・質量分析などととも ICP 発光分析も取り入れ、標準試料の相互検定を行い、また、Sims ら¹⁰⁾は硝酸・過塩素酸に温浸した後、ICP 発光分析法で 9 元素を測定し、白石ら^{11,12)}は食事中的無機成分の定量に ICP 発光分析法を応用し、その有効性を認めている。著者らは先にカタクリ澱粉の性質を報告¹³⁾した際、その無機成分として大量のケイ素を含んでいることを知った。ケイ素は従来

簡単に定量する方法がなかったためか、澱粉の無機成分としてはふつう定量の対象にされていない。しかし、カタクリ澱粉に大量のケイ素が含まれていることを知ったので、他の澱粉にもケイ素が含まれているかどうかは興味ある問題である。そこで、本研究では澱粉中の無機成分を正確かつ迅速に定量する目的でメタホウ酸リチウム溶融-ICP 発光分析法 (以後、本法) を小麦粉の NIST 標準試料に適用し、とくに前処理法の正当性の確認を行った後、ジャガイモ澱粉中の無機成分の定量を行って従来法による定量値と比較し、さらに、本法の応用として数種類の澱粉についても無機成分を定量した。

実験方法

1. 試料

試料としては、ジャガイモ澱粉 (北海道ホクレン中斜里工場製) を用いた。応用分析のための試料は上記の他、食用カンナ澱粉 (台湾南投県竹山中和製粉工場製)、カタクリ澱粉 (長野県で採取した鱗茎を東京農業大学調理科学研究室で常法¹⁴⁾により調製)、キャッサバ澱粉 (タイ国産キャッサバ根茎より、タイ味の素¹⁵⁾で調製)、サツマイモおよびクズ澱粉 (鹿児島県広八堂¹⁶⁾で調製)、サゴ澱粉 (マレーシアサラワク産のものを松谷化学¹⁷⁾より入手) を用い、純水で数回洗浄後、ナイロンクロス 150 メッシュで濾過し、風乾後乾燥試料とした。コーンおよびワキシコーン澱粉 (米国産コーンおよびワキシコーンより日本食品化工¹⁸⁾で調製) は脱脂を行った後、上記同様、純水で洗浄し乾燥試料とした。その他、本法の正確さと再現性を調べる目的で小麦粉 (SRM 1567a) の NIST 標準試料を用いた。

2. 分析方法

1) 分析試薬

① メタホウ酸リチウム: メルク社製メタホウ酸リチウム (スペクトロメルト A20) を用いた。

② 硝酸・塩酸・過塩素酸: いずれも和光純薬製、精密分析用試薬を用いた。

③ 標準溶液作成用試薬および調製法: ICP 発光分析用標準溶液の種類と濃度を表 1 に示したが、各溶液は以下のように調製した。マグネシウム・鉄・マンガン・アルミニウムは純度 99.99% 以上の金属を塩酸あるいは硝酸に溶解した。カルシウムは特級炭酸カルシウムを塩酸に、カリウム・ナトリウム・リンは各々特級塩化カリウム・塩化ナトリウム・リン酸二水素アンモニウムを水に溶解した。ケイ素は SiO_2 99.99% の石英ガラス粉末をメタホウ酸リチウム溶融法で溶融した。

表 1. ICP 発光分析用混合標準溶液の種類と濃度 ($\mu\text{g/ml}$)

	混合標準溶液					
	0	1	2	3	4	5
P	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
K	0	100	200	300	400	500
Ca	0	40.0	80.0	120	160	200
Mg	0	10.0	20.1	30.1	42.1	50.2
Na	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
Fe	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
Mn	0	2.01	4.01	6.02	8.02	10.0
Al	0	1.67	3.34	5.01	6.68	8.35
Si	0	—	—	—	—	46.7

④ 内標準分析用イットリウム：和光純薬製酸化イットリウム 1.270 g に 6 M 塩酸 20 ml を加え加熱溶解後、水で 1 l としイットリウム 1000 ppm 溶液としたものを、ICP 発光分析用の内標準分析用試薬として用いた。

2) 試料溶液の調製法

① メタホウ酸リチウム溶融法^{2,5)}

試料 5 g を容量 150 cc の白金皿に秤取し、電気炉に入れて 300°C で 15 分間、続いて 500°C で 2 時間灰化させた。この段階では試料は完全に灰化しなかったが、白金皿から容易に剝離したので、放冷後灰化物を先端を細くしたガラス棒で容量 20 cc の白金ルツボに移した。本操作により灰化物はほぼ定量的に移動できたが、万全を期するため別に用意したメタホウ酸リチウム 0.25 g の一部（約 0.05 g）を白金皿に入れ、ガラス棒を用いて皿の内部を洗浄し、これを白金ルツボに移した。さらに約 0.05 g ずつを加えて同様な操作を 3 回繰り返した後、白金ルツボ内の灰化物とメタホウ酸リチウムをガラス棒を用いてよく攪拌した。ガラス棒の先端を残し約 0.1 g のメタホウ酸リチウムにこすり付けて洗浄し、白金ルツボ内の混合試料表面に均一に振りかけた。あらかじめ 900°C に昇温させておいた電気炉中に白金ルツボを入れ、10 分間溶融し、放冷後白金ルツボを容量 30 cc のトールビーカーに入れ、テフロン被覆の回転子と 1 M 硝酸 20 ml を加えた。ビーカーを時計皿で覆い、あらかじめ 60°C としたスターラー付き湯せん中に入れ、回転子回しながら 10 分間溶融物を溶解した。室温まで放冷後、溶解液を 50 ml メスフラスコに洗い込み、水で定容した。混合標準溶液中にも試料溶液と同濃度のメタホウ酸リチウムと硝酸を共存させ、検量線法による ICP 発光分析

に供した。試料採取量を検討する目的で、ジャガイモ澱粉 1, 5, 10 g について上記の方法で分析を行った。

② 湿式分解法

試料 3 g を容量 200 ml のケルダールフラスコに秤取し、硝酸 20 ml と過塩素酸 4 ml を加えて加熱分解した。分解途中で硝酸を追加し分解液が無色透明になった時点を分解完了とした。放冷後、熱水を用いて分解液を 100 ml メスフラスコに洗い込んだ。本法では分解操作により硝酸と過塩素酸の一部が消費あるいは揮散し、分解終了後の残存量が一定しない。したがって、内標準法による ICP 発光分析を行う必要がある。そこで、内標準元素として 1000 ppm イットリウム溶液 5 ml をメスフラスコに加えて、水で定容した。

③ 乾式灰化法

宮本¹⁵⁾の方法に従い試料を分解した。すなわち、試料 10 g を白金皿に秤取し、300°C で炭化後、500°C で 17 時間灰化した。放冷後、10% 塩酸 5 ml を加えて湯せん上で蒸発乾固させた。1% 塩酸で可溶物を溶解し、東洋濾紙 No. 5 A を用いて濾過した。濾液は容量 100 ml メスフラスコに受け、濾紙上の残渣を 1% 塩酸で洗浄するとともに同塩酸で定容した。混合標準溶液は 1% 塩酸をマトリックスとして調製し、検量線法による ICP 発光分析に供した。

なお、本操作の他に灰化時間をメタホウ酸リチウム溶融法と同じ 2 時間とした分解をも実施した。

④ 1% 塩酸抽出法¹⁾

試料 5 g を容量 100 ml のポリエチレン製広口ビンに秤取し、1% 塩酸 50 ml を加えた。振盪器を用いて 15 分間振盪抽出し、東洋濾紙 No. 5 A により濾過した。濾液をそのまま ICP 発光分析に供した。混合標準溶液のマトリックスを 1% 塩酸とし、検量線法により定量した。

3) ICP 発光分析装置および測定条件

本報で用いた ICP 発光分析装置は島津製作所製 ICPS-1000II²⁾ で、真空分光器を備えた逐次分析型装置である。測定対象元素はリン、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、鉄、マンガン、ケイ素、アルミニウムであり、測定条件および各元素の分析線は表 2 のとおりである。

結果および考察

1. NIST 標準試料の分析

小麦粉の NIST 標準試料の保証値と本法（メタホウ酸リチウム溶融-ICP 発光分析法）により分析した結果を比較し表 3 に示した。小麦粉 NIST 試料の保証値と

表 2. ICP 発光分析条件

装置：島津 ICPS-1000H (シーケンシャルマルチ型)		
高周波出力：1.2 kW (27.12 MHz)		
観測位置：コイル上 15 mm		
クーラントガス：Ar 11.0 l/ml		
プラズマガス：Ar 1.2 l/ml		
キャリアガス：Ar 1.0 l/ml		
ページガス：Ar 3.5 l/ml		
積分時間：5 sec (2回)		
[分析対象元素および分析線 (nm)]		
P : 178.3(I)*	K : 766.5(II)	Ca : 317.9(II)
Mg : 280.3(II)	Na : 589.0(I)	Fe : 238.2(II)
Mn : 257.6(II)	Al : 167.1(I)*	Si : 251.6(I)

I, 原子線; II, イオン線; * 真空紫外線.

本法による分析値とその平均を比較するとカルシウム、マグネシウム、鉄、マンガンはほぼ一致し、リン、カリウムはわずかに、アルミニウムは若干本法による値が高かった。小麦粉 NIST 試料にはナトリウムおよびケイ素は保証値が設定されていないが、本法による分析ではナトリウム 1.5 $\mu\text{g/g}$ 、ケイ素 7.43 $\mu\text{g/g}$ が定量され、

とくにケイ素はマンガンやアルミニウムに匹敵する含量が認められた。

2. 試料採取量の検討

ジャガイモ澱粉 1, 5, 10 g を用いてメタホウ酸リチウム溶融-ICP 発光分析法により試料採取量による違いを検討し、その結果を表 4 に示した。採取試料 5, 10 g ではないずれの無機成分においても有意の差は認められないが、1 g ではマンガンが検出限界以下となり、リン、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素はそれぞれ 5, 10 g に比べて、リンは約 78%, カルシウムは 67%, マグネシウムは 70%, アルミニウムは 30%, ケイ素は 65% の定量値しか得られなかった。そこで、試料採取量を 5 g と決定した。

3. 澱粉の前処理法の検討

試料採取量の検討結果からジャガイモ澱粉 5 g を用い、メタホウ酸リチウム溶融法および従来法として、湿式分解法、17 時間乾式灰化法、2 時間乾式灰化法、1% 塩酸抽出法を用いて前処理を行い、ICP 発光分析法による定量値を表 5 に示した。本法および乾式灰化分解法では、合成混合標準溶液中のマトリックスを試料溶液と同一にして検量線法により、試料分解液中の過塩素酸残存量が

表 3. NIST 試料 (Wheat Flour SRM 1567a) の分析値の比較

		P*	K*	Ca*	Mg*	Na	Fe	Mn	Al	Si
保証値		0.134	0.133	0.0191	0.040		14.1	9.4	5.7	
	<i>t</i> 分布推定	±0.006	±0.003	±0.0004	±0.002		±0.5	±0.9	±1.3	
本法** による 分析値	①	0.143	0.151	0.020	0.040	1.5	15.3	9.6	8.5	7.80
	②	0.142	0.150	0.020	0.040	1.4	13.9	9.6	9.5	8.16
	③	0.142	0.153	0.020	0.040	1.5	14.8	8.5	6.8	6.98
	④	0.144	0.150	0.020	0.040	1.5	14.6	9.0	7.9	6.79
	平 均	0.143	0.151	0.020	0.040	1.5	14.7	9.2	8.2	7.43
	標準偏差	0.0008	0.0012	0	0	0.043	0.502	0.46	0.978	0.566
	<i>t</i> 分布推定	±0.009	±0.001	±0	±0	±0.051	±0.596	±0.521	±1.106	±0.641

単位: $\mu\text{g/g}$. * 重量パーセント; ** 本法: メタホウ酸リチウム溶融-ICP 発光分析法.

表 4. メタホウ酸リチウム溶融法-ICP 発光分析におけるジャガイモ澱粉試料の重量検計 (mg/100 g D. M.)

澱粉試料	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Al	Si
1 g	53.8	50.0	9.55	5.80	6.30	0.44	*	0.20	5.00
5 g	69.3	54.1	14.2	8.19	6.53	0.37	0.05	0.67	7.68
10 g	68.5	54.1	14.4	8.20	6.40	0.35	0.06	0.68	7.76

* 検出限界以下.

表 5. メタホウ酸リチウム溶融法と従来法の比較 (ジャガイモ澱粉) (mg/100 g D. M.)

前処理法	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Al	Si
メタホウ酸リチウム溶融法	69.3	54.1	14.2	8.19	6.53	0.37	0.05	0.67	7.68
従来法									
湿式灰化法	70.1	50.6	14.3	8.31	5.93	0.37	0.06	0.31	*
17 hr 灰化法	68.5	50.0	14.4	8.20	5.30	0.29	0.06	0.23	*
2 hr 灰化法	52.8	45.0	12.9	7.30	4.66	0.10	0.05	0.13	*
1%塩酸抽出法	2.64	40.3	11.9	6.56	4.28	0.08	0.05	0.07	*

* 検出限界以下 (ICP で測定).

一定しない湿式灰化分解法ではイットリウム内標準元素とする内標準法により ICP 発光分析を行った. 表 5 から明らかなようにリン, カリウム, カルシウム, マグネシウム, ナトリウム, 鉄, マンガンはメタホウ酸リチウム溶融法, 湿式灰化法, 17 時間乾式灰化法ではほぼ一致した値が得られた. アルミニウムはメタホウ酸リチウム溶融法がもっとも高く, 湿式分解法ではその 46%, 17 時間乾式灰化法では 34% 程度しか定量できなかった. 植物の無機成分分析において, 湿式あるいは乾式灰化法では, ケイ素が溶解しないため, ケイ素含有率の高い試料ほどアルミニウム, 鉄の含有率が低下することが知られている^{16,17)}. 本分析でもそれらと同様にアルミニウムがケイ素に吸蔵され, 従来法による定量値が, 低下したものと考えられる. 本法と 2 時間乾式灰化法による値を比較した結果, リン, カリウム, マグネシウム, ナトリウムは 2 時間乾式灰化法がやや低い値であったが, 鉄, アルミニウムは本法の 20~30% の値で著しく低かった. また, 従来の 1% 塩酸抽出法では澱粉中の無機成分を完全に抽出できず, とくに, リンの定量値は他の前処理法の数% しか定量できなかった. 本法では試料をガラスに溶融して試料を完全に分解するが, 1% 塩酸抽出法では試料中の無機成分を 1% 塩酸に抽出し, 抽出液を濾過して濾液のみを使用するので, リンは澱粉分子にエステルとして結合していて濾液中に出てこないためであると思われる. ケイ素はメタホウ酸リチウム溶融法の場合のみ定量が可能であった.

4. 各種澱粉中の無機成分の組成

各種澱粉中のメタホウ酸リチウム溶融-ICP 発光分析法によって定量した 9 種類の無機成分の組成を表 6 に示した.

表中の酸化物として無機成分の合計量と, 常法すなわち 550°C で灰化して測定した灰分量を比較すると, はば値が一致している. このことは, メタホウ酸リチウム溶

融-ICP 発光分析法を採用することによって, すべての無機成分を分別定量することが可能であることを示している. 従来, 澱粉中の無機成分の定量は数種^{15,18-20)}に限定することが多かったが, 灰分定量値との間にかかなりの誤差^{10-12,14,15,18-20)}が認められていた. 先に述べたように, カタクリ澱粉の無機成分定量において, 灰分量といくつかの主要な無機成分の定量値の合計の差が著しいことから, 前処理法と分析法の検討を行ったところ, 表 6 に示すように灰分量に相当する各種無機成分の完全分別定量を行うことが可能であることがわかった. 従来の前処理法ではケイ素の分析は不可能であったが, メタホウ酸リチウム溶融法を採用することにより, 澱粉中にケイ素が存在していることがわかった. 表 6 に示すように, 各種澱粉では 9 元素中ケイ素含量のもっとも高いものはサゴで 141.42 mg, カタクリは 78.90 mg, 食用カンナ澱粉は 59.86 mg/100 g であり, それぞれ無機成分全含量の 75.7, 73.8 および 37.9% に相当する. 植物原料の種類に由来するものか, 土壌等の栽培条件によるものか, 澱粉製造時に用いた水から混入したものかは明らかではないが興味深いことである. リン含量はジャガイモ 43.0%, 食用カンナ 29.7%, サツマイモ 25.6%, クズ 28.7%, コーン澱粉 32.0%, カリウム含量はジャガイモ 33.6%, キャッサバ澱粉 39.9% が高かった. 一般にジャガイモ澱粉はリンやカリウムの含量の高いことが報告されている^{15,18)}が宮本ら¹⁵⁾の 17 時間灰化-原子吸光法によるジャガイモ澱粉のリン含量は 60~94 mg/100 g, カリウム含量は 56~112 mg/100 g で, 本試料の含量はこの範囲にあった. コーン澱粉のリン含量について, Koch ら²¹⁾は 15 mg/100 g であることを報告しているが, 本試料の含量 14.64 mg とほぼ近似した値であった. 従来, リンについてジャガイモ澱粉²²⁾やコーン澱粉²³⁾などの測定が行われているが, 溶出は容易ではない. また, 硬水で処理した食用カンナ澱粉¹⁹⁾やキャッサバ澱粉²⁰⁾の

表 6. メタホウ酸リチウム溶融-ICP 発光分析による澱粉の無機成分定量値 (mg/100 g D. M.)

試料	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Al	Si	合計量*	灰分**
ジャガイモ	69.33±0.83 (43.0)	54.08±0.03 (33.6)	14.24±0.06 (8.8)	8.19±0.01 (5.1)	6.53±0.15 (4.1)	0.37±0.03 (0.2)	0.06±0.01 (0)	0.67±0.02 (0.4)	7.68±0.09 (4.8)	285	282
食用カンナ	46.84±0.82 (29.7)	3.21±0.51 (2.0)	31.59±0.48 (20.0)	8.75±0.17 (5.6)	2.75±0.10 (1.8)	0.76±0.06 (0.4)	0.69±0 (0.4)	3.48±0.94 (2.2)	59.86±0.92 (37.9)	310	312
カタクリ	3.77±0.03 (3.6)	2.35±0.13 (2.2)	2.54±0.04 (2.4)	1.20±0.01 (1.1)	4.73±0.18 (4.4)	4.19±0.06 (3.9)	0.08±0 (0)	9.22±0 (8.6)	78.90±0.25 (73.8)	216	199
キャッサバ	8.19±0.18 (6.6)	49.00±1.14 (39.9)	48.32±0.83 (39.2)	5.14±0.01 (4.2)	1.67±0.06 (1.4)	0.18±0.03 (0.2)	0.07±0 (0)	1.56±0.06 (1.3)	8.83±0.34 (7.2)	178	178
サツマイモ	20.98±0.34 (25.6)	4.92±0.45 (6.0)	31.48±0.83 (38.4)	2.68±0.07 (3.2)	2.91±0.09 (3.6)	1.78±0.11 (2.2)	0.01±0 (0)	2.46±0.14 (3.0)	14.71±1.02 (18.0)	145	142
クズ	13.98±0.16 (28.7)	3.70±0.38 (7.6)	19.22±0.23 (39.4)	2.07±0.03 (4.2)	3.04±0.05 (6.2)	1.22±0.04 (2.5)	0±0 (0)	1.34±0.02 (2.7)	4.22±0.11 (8.7)	84	83
サゴ	13.58±4.58 (7.3)	5.74±0.36 (3.1)	6.03±0.09 (3.2)	2.02±0.04 (1.1)	1.60±0.05 (0.9)	4.69±0.09 (2.4)	0.30±0 (0.2)	11.54±0.07 (6.1)	141.42±4.01 (75.7)	383	390
コーン	14.64±0.28 (32.0)	7.68±0.30 (16.8)	1.30±0.05 (2.9)	3.49±0.05 (7.6)	9.55±0.14 (20.9)	0.31±0.05 (0.7)	0±0 (0)	0.59±0.03 (1.2)	8.16±1.17 (17.9)	83	80
ワキシコーン	3.43±0.16 (8.6)	8.37±0.38 (21.1)	1.55±0.05 (3.9)	4.21±0.09 (10.6)	11.10±0.14 (28.0)	0.23±0.03 (0.6)	0±0 (0)	0.46±0.02 (1.2)	10.31±0.89 (26.0)	65	62

(), %. * 酸化物としての合計量; ** 灰分量.

表 7. 澱粉中の無機成分間の相関係数

	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Al
K	0.552							
Ca	0.374	0.064						
Mg	0.769**	0.617*	0.503					
Na	0.069	0.078	-0.092	0.133				
Fe	-0.109	-0.404	0.181	-0.406	-0.168			
Mn	0.144	-0.203	0.025	0.234	-0.515	0.229		
Al	-0.257	-0.319	-0.206	-0.524	-0.312	0.858**	0.403	
Si	-0.214	-0.270	-0.272	-0.376	-0.408	0.641*	0.639*	0.919**

* 危険率 5% で有意; ** 危険率 1% で有意.

カルシウム含量は 25.0 mg と 29.0 mg/100 g と報告されているが, 本実験に用いた食用カンナおよびキャッサバ澱粉は, 31.59 mg と 48.32 mg/100 g とさらに高い含量であった. 澱粉中の無機成分相互間の相関関係を検討した結果, 表 7 に示すとおり試料中のアルミニウムとケイ素が 1% の危険率で, アルミニウムと鉄, ケイ素とマンガンが 5% の危険率で有意な相関が認められた. これら 4 成分はいずれも土壌の主成分であり, ケイ素含有量の比較的高い食用カンナ, カタクリ澱粉は根茎澱粉であることから, 土壌からの直接的吸収に由来するものと推定されるが, もっとも含有量の高いサゴ澱粉は幹に含まれる澱粉であり, 根から幹へ吸収したのか, または特異的な澱粉であるとも考えられる.

要 約

澱粉中の無機成分の定量にメタホウ酸リチウム溶融-誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法 (本法) を適用し, ジャガイモ澱粉を用いて試料の前処理法である湿式分解法, 乾式灰化法および 1% 塩酸抽出法と比較した. その結果, カルシウム, マグネシウム, 鉄, マンガンは湿式および乾式灰化法によく一致したが, リン, カリウムはわずかに, アルミニウムは若干本法による定量値が高かった. 1% 塩酸抽出法による定量値は本法に比べ, 全般に著しく低い値であった. 本法はケイ素の測定が可能であるばかりでなく, 従来法に比べ精度が高く迅速な定量法であることが認められた. NIST 標準試料を用いて本法の検討を行った結果, 保証値と定量値の平均は一致し, 本法の正確さが確認できた. 9 種類の試料澱粉の無機成分は, サゴ, カタクリ, 食用カンナ澱粉ではケイ素, ジャガイモ, 食用カンナ澱粉ではリン, キャッサバ澱粉でカリウムとカルシウム, サツマイモ, クズ澱粉ではカルシウム含量が高かった. 9 種類の無機成分合計量と灰

分量はほぼ一致し, メタホウ酸リチウム溶融-誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法によって, 澱粉中の無機成分を完全に分別定量することを可能とした.

文 献

- 1) 山本和夫:「澱粉・関連糖質実験法」中村道徳, 貝沼圭二編, 学会出版センター, 東京, p. 26 (1986).
- 2) 村本稔司, 後藤逸男, 蛭木 翠: 土肥誌, **58**, 358-361 (1987).
- 3) 後藤逸男, 村本稔司, 蛭木 翠: 土肥誌, **62**, 521-527 (1991).
- 4) 後藤逸男, 村本稔司, 蛭木 翠: 土肥誌, **62**, 542-544 (1991).
- 5) 内田哲男, 飯田忠三, 山崎一雄, 金岡繁人, 大森良久, 舩田哲也: 分化, **33**, 242-247 (1984).
- 6) C. O. INGAMIELLS: *Anal. Chim. Acta*, **52**, 323-334 (1970).
- 7) 後藤逸男, 蛭木 翠: 土肥誌, **62**, 628-632 (1991).
- 8) R. D. SATZGER: *Anal. Chem.*, **60**, 2500-2504 (1988).
- 9) N. J. MILLER-IHLI and W. R. WOLF: *Anal. Chem.*, **58**, 3225-3230 (1986).
- 10) R. L. SIMS, L. M. MULLEN and D. B. MILNE: *J. Food Compos. Anal.*, **3**, 27-37 (1990).
- 11) 白石久二雄, 河村日佐男, 大内昌子, 田中義一郎: 栄食誌, **39**, 209-215 (1986).
- 12) K. SHIRAISHI, Y. YAMAGAMI, K. KAMEOKA and H. KAWAMURA: *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **34**, 55-65 (1988).
- 13) 相川りゑ子, 永島伸浩, 川端晶子, 中村道徳: 日本澱粉学会平成元年度大会要旨集, p. 228 (1989).
- 14) 福場博保:「澱粉科学ハンドブック」, 二國二郎, 中村道徳, 鈴木繁男編, 朝倉書店, 東京, p. 165 (1977).
- 15) 宮本成彦, 堤 忠一, 貝沼圭二: 澱粉科学, **23**, 91-95 (1976).
- 16) 村本稔司, 後藤逸男, 蛭木 翠: 土肥要旨集, **35**, p. 294 (1989).
- 17) R. A. BOWMAN: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **20**, 539-553 (1989).

-
- 18) 山本和夫, 菅井裕子, 小野垣俊雄 : 澱粉科学, **30**, 348-350 (1983).
- 19) O. INATSU, I. MAEDA, N. JIMI, K. TAKAHASHI, H. TANIGUCHI, A. KAWABATA and M. NAKAMURA : *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **30**, 38-47 (1983).
- 20) A. KAWABATA, S. SAWAYAMA, N. NAGASHIMA, R. R. ROSARIO and M. NAKAMURA : *J. Jpn Soc. Starch Sci.*, **31**, 224-232 (1984).
- 21) H. KOCH, H. D. BOMMER and J. KOPPERS : *Stärke*, **34**, 16-21 (1982).
- 22) S. HIZUKURI, S. TABATA and Z. NIKUNI : *Stärke*, **22**, 338-343 (1970).
- 23) S. TABATA, K. NAGATA and S. HIZUKURI : *Stärke*, **27**, 333-335 (1975).

(平成4年10月2日受付, 平成4年12月14日受理)