

# 植物中のシュウ酸カルシウム結晶

滝山 一 善

## 1. 緒言

植物の葉の中にシュウ酸カルシウム結晶が存在することは不思議に思われていた。しかしいろいろとしらべているうちにシュウ酸カルシウム結晶を含まない植物があるほうが希なことであることがわかってきた。昔1985年頃ほうれんそうの中に変な結晶があるという話を聞いてほうれんそうの葉の薄切片を作って光学顕微鏡で丹念に調べて丸い粒子や四角い粒子を見いだしたときには快哉を叫んだものであった。植物の先生もやってきていたく興味を覚えたようであった。この結晶がシュウ酸カルシウムであることはかなり古くからわかっていたようであり植物の本に粒子のスケッチが見いだされた。ここで我々はこれらの結晶を走査電子顕微鏡を用いて検討しようと考えたのである。

シュウ酸カルシウムが植物の葉の中に生成することについては次のように考えられている。植物は一般に光合成の過程でシュウ酸を副成するが、シュウ酸の毒作用を軽減するために根から吸収するカルシウムを結合してシュウ酸カルシウム結晶として細胞中に固定している。シュウ酸カルシウムは溶解度が極めて小さくかつ植物には直接関係ないことであるが熱水中でも溶解しない。pH2程度以上の強い酸でないと溶解しない。

植物中にどれくらいのシュウ酸カルシウムが存在するかは簡単な分析法で測定することができる。植物の主として葉を対象とした。植物の葉にはシュウ酸カルシウム結晶の他に結合していない遊離のイオン状態のカルシウム、たんぱく質や糖類と結合して溶液状態となっているカルシウム、結合していない溶液中の遊離シュウ酸などが存在している。

全カルシウムは食品成分表に示されているが、十分に細切した試料を0.5M塩酸に1夜浸漬してろ

過後イオンクロマトグラフ法で全カルシウムおよび全シュウ酸を測定した。また同じ試料について沸騰水で抽出してイオンクロマトグラム法で遊離シュウ酸を測定した。全シュウ酸から遊離シュウ酸を減じるとシュウ酸カルシウムとなっているシュウ酸が求められ、その相手になっているカルシウムが求められる。全カルシウムからこのシュウ酸カルシウム中のカルシウムを差し引くと食用として有効なカルシウムが求められる。いずれも試料100g中のmg数で結果を求めた。このような分析法でかなり多くの野菜中の有効なカルシウムおよびシュウ酸カルシウムの量を求めることができた。

野菜や一般植物中のシュウ酸カルシウム結晶を観察するには試料の薄切片を直接光学顕微鏡で観察したが、鋭敏色偏光板を装着した光学顕微鏡で観察すれば結晶は緑黄色に輝いて見えることがわかったので多数の試料中のシュウ酸カルシウム結晶の存在を簡単に観察することができた。また顕微鏡で観察しながら木綿針の先で結晶をつつき出して取り出して観察した。この方法はかなり大変なので次のように簡便に試料中の結晶を多量に取り出す方法を考え出した。

## 2. シュウ酸カルシウム結晶の分離抽出

(石井滝山法)

試料を細切し水と一緒にミキサーで磨砕し、ビーカー中に移してしばらく放置する。

混合物をガーゼでろ過し、シュウ酸カルシウム結晶と微細な繊維状物質をろ液に移す。ガーゼ上の残留物に水を強く吹きかけて含まれているシュウ酸カルシウム結晶をろ液中に落とす。ろ液はしばらく放置して結晶を沈降させ、上部の液を静かに流し出し、ビーカーの側面、底部に洗浄ビンから

注意ぶかく水をかけて結晶以外の微細繊維状物質を流し去り、シュウ酸カルシウム結晶のみをあとに残した。結晶は自然乾燥後保存する。

### 3. 走査電子顕微鏡 (SEM) によるシュウ酸カルシウム結晶の観察

#### 3. 1. 植物中のシュウ酸カルシウム結晶の直接観察

植物の葉や茎中の存在するシュウ酸カルシウム結晶をそのままの細胞とともに観察しようとする。試料の小片をグルタルアルデヒドで脱水置換したのち臨界点乾燥する。乾燥試料を切断し、または別に枯れて乾燥した試料の小片を切断して断面を作り、SEMで丹念に観察すれば細胞中にシュウ酸カルシウム結晶の凝集体を見いだすことができる。

#### 3. 2. 試料から分離抽出したシュウ酸カルシウム結晶の観察

上記2に示したようにして試料から分離抽出したシュウ酸カルシウム結晶を試料台に取り定法により走査電子顕微鏡で観察する。この結晶はSEMで観察する他にX線回折分析して結晶解析した。

### 4. 各種試料の顕微鏡像

#### 4. 1. ほうれんそう

ほうれんそうは食用にするときにあらかじめ茹でてえぐみを除くが、シュウ酸カルシウム結晶は煮沸しても溶解しないことをほうれんそうのおひたし中に存在するシュウ酸カルシウム結晶の光学顕微鏡写真で示す。(図1)

ほうれんそうから分離抽出したシュウ酸カルシウム結晶は、一水和物と二水和物の両方を含んでおり、さらに単結晶と凝集体結晶がある。単結晶は八面体、八面体の一方に長く成長したような形態またはピロー状であり、これらは二水和物である。(図2) 一水和物結晶は長い六角形板状であるがほうれんそう中には単結晶としてはほとんど見

られない。凝集体粒子はほとんど球形であるが構成している単結晶の端を観察すると一水和物あるいは二水和物結晶の特徴ある形態をしており、凝集体がどちらの水和物であるかを判別することができる。

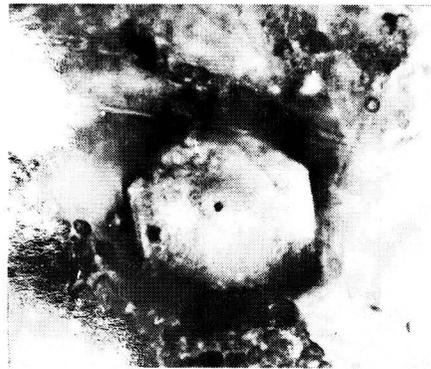


図1. ほうれんそうのおひたし中のシュウ酸カルシウム結晶 (光顕)



図2. ほうれんそうから分離抽出したシュウ酸カルシウム結晶の単結晶と凝集体粒子

#### 4. 2. ベゴニア

ベゴニアのシュウ酸カルシウム結晶は八面体もしくは中間が伸びたようなピロー状を基本として互いに貫入したような形の単結晶または凝集体である。この場合SEMによる形態のみならずX線回折分析によっても二水和物のシュウ酸カルシウム結晶のみであり一水和物は混在しないことがわかった。(図3)

#### 4. 3. あかざ

あかざの葉のなかにあるシュウ酸カルシウム結

晶は球状に凝集してSEMの一視野の中に数個も見られるほど多数存在する。(図4) 分離抽出した結晶は一水和物に特徴のある形態を呈し、あかざのシュウ酸カルシウム結晶は形態的にもX線回折的にも一水和物のみであることを確認した。

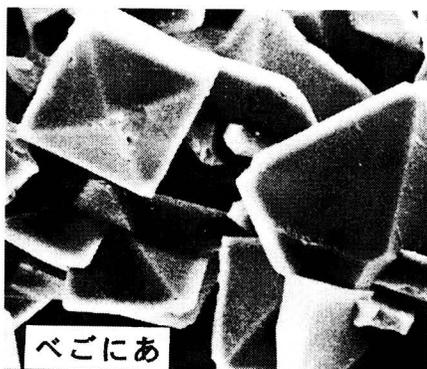


図3. ベゴニアから分離抽出したシュウ酸カルシウム結晶

#### 4. 4. すいば

すいばから分離抽出したシュウ酸カルシウム結晶は先端が尖った長い六角形の形をした粒子の凝集体であり、一水和物と推定される。なおすいば中の粒子はすべてシュウ酸カルシウム一水和物であることがX線回折分析で確かめられた。

なおあかざ、すいばに限らず著者が観測した限りほうれんそうとベゴニア以外の植物中のシュウ酸カルシウムは一水和物であった。



図4. あかざ中のシュウ酸カルシウム結晶の凝集体

#### 4. 5. 植物中のシュウ酸カルシウム結晶の二種類

植物中のシュウ酸カルシウム結晶には一水和物と二水和物の2種類がある。ほうれんそうには両者が共存するが、ベゴニアには二水和物のみが存在し、あかざその他のものは一水和物のみを含んでいる。実験的にシュウ酸カルシウム沈殿を生成すると、一般的には一水和物を生成するが、クエン酸イオンまたはリンゴ酸イオンを共存させると二水和物を生成する。植物中ではどうかということ調べるために細胞液を分析した。

あかざ中のシュウ酸カルシウム結晶は一水和物である。その細胞液はpH6.5であり、Cit, Malともに少ないこと、またシュウ酸が多いこと、別の測定によれば一水和物の溶解度が小さいこと等が

表1 ほうれんそう、ベゴニア、あかざ、すいば中に遊離して存在するイオン mg in 100 g

イオン	ほうれんそう		ベゴニア	あかざ	すいば
	オーライ	サラダ			
Ca	8	8	2	8	13
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	280	520	708	1000	490
Cit	110	81	25	68	760
Mal	75	220	15	61	580
Suc	280	21	16	14	640
pH	6.1	6.8	1.7	6.5	2.4

Cit: クエン酸, Mal: リンゴ酸, Suc: コハク酸

一水和物結晶を生成したものである。すいばの細胞液は pH2.4 で Cit, Mal とともに多く含むが Suc を多量に含み一水和物ができたものと思われる。合成シュウ酸カルシウム沈殿を生成するとき Suc を加えると一水和物を生成することを確認している。ペゴニア中のシュウ酸カルシウム結晶はすべて二水和物であるが、細胞液は pH1.7 程度であること、カルシウムに対して Cit の割合が多いこと、また強い酸性では二水和物の沈殿ができやすいことなどから二水和物が生成したものである。ほうれんそうは細胞液が pH6.6 あたりでありかつ Mal を多く含み、また Suc をかなり多く含んでいることなどから結晶は主として二水和物でこれに一水和物が混ざったものと考えられる。

#### 4. 6. アロエとリュウゼツラン

アロエとリュウゼツラン中のシュウ酸カルシウム結晶は針状である。さきが尖った針状結晶がアロエの軸中に存在する。(図5)リュウゼツランの葉から分離抽出した結晶を同様で先のとがった針状結晶である。(図6)いずれもシュウ酸カルシウム結晶一水和物である。

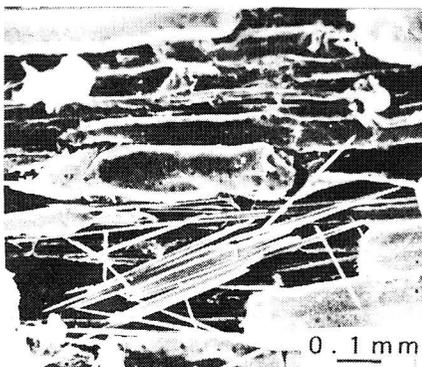


図5. アロエ中のシュウ酸カルシウム結晶

#### 4. 7. 木の幹

もみ、ひまらやすぎ、桜、うめなどの樹木の表皮にシュウ酸カルシウム結晶が存在する。いずれも直方体様で一水和物である。

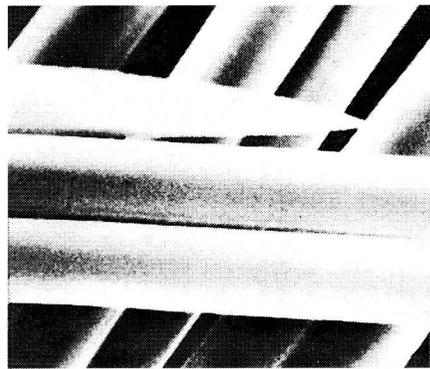


図6. リュウゼツランから分離抽出したシュウ酸カルシウム結晶

#### 4. 8. お茶

お茶の葉にもかなりの量のシュウ酸カルシウム結晶が含まれており飲用にするように加工されたお茶にも変化することなく結晶が含まれている。(図7)抹茶の場合は臼で挽いて粉にしてあるのではっきりとした結晶は見られない。

#### 4. 9. ごま

ごまはその粒の表面種皮中にシュウ酸カルシウム結晶が粒子状になって一面に並んでいる。(図8)ごま種子の上に見える一つ一つの粒子がそれぞれシュウ酸カルシウム結晶の凝集体である。いずれも一水和物である。むぎごまは表皮が除かれているのでシュウ酸カルシウム結晶はほとんど存在しなくなっている。

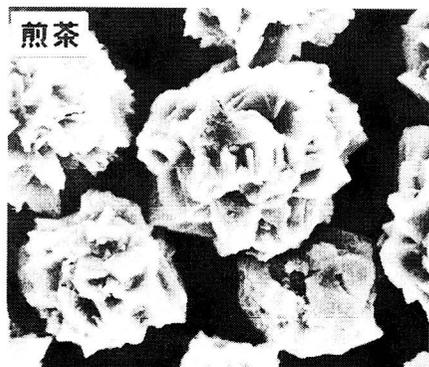


図7. 煎茶から分離抽出したシュウ酸カルシウム結晶



図8. ごま種子の表面に並んだシュウ酸カルシウム粒子

#### 4. 10. 植物中のシュウ酸カルシウム結晶の形態による分類

植物中のシュウ酸カルシウム結晶を形態的に分類すると次の表のようになる。

表2

結晶の種類	植物例
長い六角形板状結晶	あかざ, すいば, ぎしぎし, とうがらし, ぴーまんの葉, しそ, つるむらさき, ごま, 茶
正八面体およびピロー状結晶	ベゴニア
上二者の混合物	ほうれんそう
直方体結晶	モロヘイヤ, もみ, ひまらやすぎ
針状結晶	アロエ, リュウゼツラン, あじさい