

県産素材由来食品・芳香性商品開発支援に向けた新規分析法に関する研究

－水産物の多元素分析法の開発－

Development of novel analytical methods for foods and aromatic products by utilizing the natural resources of Aomori prefecture
- Study of Multi-Element Analysis for Aquatic Products -

一戸 聡子

平成 27 年 4 月 1 日より施行された食品表示法では、食品表示基準に規定された元素が増えたことから、弘前工業研究所では、これまで県産農産物や加工品を対象として開発してきた分析技術を県産の水産物に応用したマイクロウェーブ分解装置や ICP 分析を用いた迅速な多元素分析法の開発を行っている。

今年度は、脂質の多い魚類であるマサバ（身）、ハタハタ（骨ごと）を対象に、マイクロウェーブ分解法の条件を検討し、試薬である硝酸と過酸化水素を組み合わせ、230℃まで三段階の昇温工程とすることで前処理時間を従来の開放系湿式分解法の 5 分の 1 に短縮した。

分解溶液の元素分析は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、鉄、マンガン、亜鉛、リン、セレン、クロム、モリブデンについて行った。その結果、開放系湿式分解法ではセレンについて日本食品標準成分表の値に比べて有意に低値を示したのに対し、マイクロウェーブ分解法では測定した全ての元素で同等の分析値を示した。

表 1 マサバおよびハタハタの元素分析結果（ICP 発光分光分析法）

元素	マサバ (mg/100g)		ハタハタ (mg/100g)	
	MW法※	開放系	MW法※	開放系
Na	230	230	110	110
K	340	340	280	270
Ca	9.5	9.2	230	230
Mg	33	33	27	26
Cu	0.2	0.2	0.05	0.06
Fe	1.7	1.6	0.4	0.5
Mn	0.01	0.01	0.07	0.07
Zn	1.6	1.5	0.8	0.7
P	230	220	300	310

表 2 マサバおよびハタハタの元素分析結果（ICP 質量分析法）

元素	マサバ (μg/100g)		ハタハタ (μg/100g)	
	MW法※	開放系	MW法※	開放系
Se	45	12	29	2.1
Cr	2.6	2.8	<2	2.2
Mo	<0.1	<0.1	<0.1	0.1

※ MW法：マイクロウェーブ分解法

1. はじめに

平成 27 年 4 月 1 日から食品表示法が施行され、食品表示基準に規定された元素が増えており、これに対応することが必要であるため、弘前工業研究所ではこれまでに県産農産物や加工品を対象として開発してきた分析技術を県産の水産物へ応用し、マイクロウェーブ装置や ICP 分析を用いた多元素分析法の開発を行ってきた。

今年度は、脂質の多い魚類であるマサバ（身）およびハタハタ（骨ごと）を対象として、従来の開放系湿式分解法とマイクロウェーブ分解方法の比較検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試料の調製

試料のマサバ（身）およびハタハタ（骨ごと）は包丁およびフードプロセッサで細かく粉砕・混合後、葉さじで分取した。

試料の分解には、マイクロウェーブ試料分解装置（アナリティクイエナ製 TOPwave）を用いて、図 1（a）に従って酸分解を行った。対照の開放系湿式分解は、図 1（b）に示すフローで酸分解を行った。

2. 2 元素の定量

分解溶液中の元素の定量には、ICP 発光分光分析装置（島津製作所製 ICPE-9820）および ICP 質量分析装置（パーキンエルマー製 NexION300D）を用いた。

ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、鉄、マンガン、亜鉛、リンの定量については ICP 発光分光分析装置を用い、イットリウムの 360.073nm を用いた内標準法で定量した。セレン、クロム、モリブデンの定量については ICP 質量分析装置を使用し、質量数 89 のイットリウムを内標準に用いて定量した。

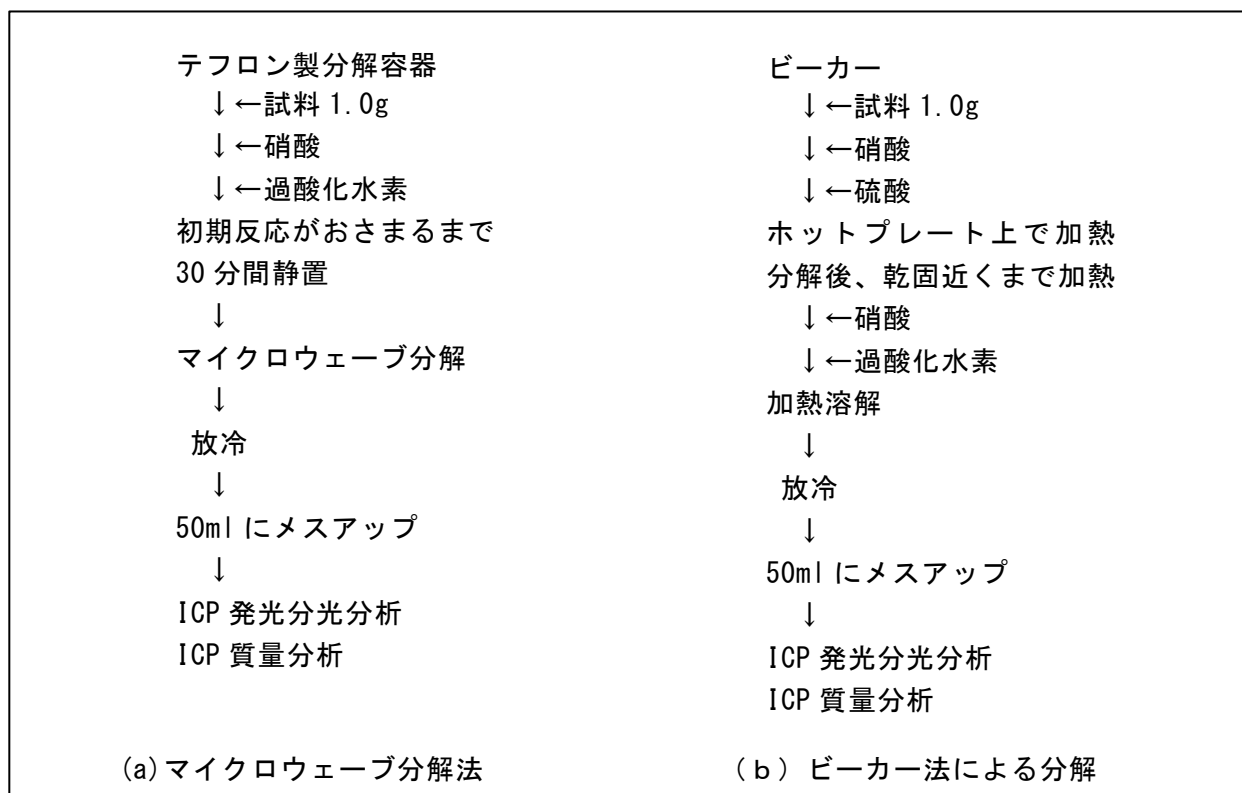


図 1 元素分析フロー

3. 結果

3. 1 マイクロウェーブ分解法の検討

脂肪分の多いマサバやハタハタの酸分解については、ビーカー法では分解操作が完了するまで 12 時間以上を要していた。マイクロウェーブ分解法では硝酸・過酸化水素を用いて表 1 に示すプログラムにより、分解完了まで 150 分と、従来法の 5 分の 1 に短縮することができた。併せて分解に使用する酸も大幅に減らすことができた。

表 1. マイクロウェーブ試料分解装置の昇温プログラム

ステップ	温度 (°C)	昇温 (分)	保持 (分)	累積 (分)
酸添加			30	30
1	150	10	5	45
2	190	10	5	60
3	230	10	20	90
放冷			60	150

3. 2 マサバの分析結果

マサバ（身）の元素分析結果を表 2-1 及び表 2-2 に示す。ほとんどの元素でマイクロウェーブ分解法と開放系湿式分解（ビーカー法）で分析値の差が見られなかったが、セレンのみビーカー法で有意に低値を示した。

表 2-1 ICP 発光分光分析装置によるマサバ（身）の元素分析結果

元素	測定波長 (nm)	定量下限値 (mg/100g)	含有量 (mg/100g)	
			MW法	ビーカー法
Na	589.592	1	230	230
K	766.490	1	340	340
Ca	393.366	0.001	9.5	9.2
Mg	279.553	0.001	33	33
Cu	224.700	0.01	0.2	0.2
Fe	259.940	0.05	1.7	1.6
Mn	257.610	0.005	0.01	0.01
Zn	213.856	0.01	1.6	1.5
P	213.618	0.1	230	220

表 2-2 ICP 質量分析装置によるマサバ（身）の元素分析結果

元素	質量数	定量下限値 (μg/100g)	含有量 (μg/100g)	
			MW法	ビーカー法
Se	82	2	45	12
Cr	52	2	2.6	2.8
Mo	98	0.1	<0.1	<0.1

3. 3 ハタハタの分析結果

ハタハタの元素分析結果を表 3-1 及び表 3-2 に示す。マサバの時と同様に、ほとんどの元素でマイクロウェーブ分解法とビーカー法で分析値の差が見られなかったが、セレンのみビーカー法で有意に低値を示した。

表 3-1 ICP 発光分光分析装置によるハタハタの元素分析結果

元素	測定波長 (nm)	定量下限値 (mg/100g)	含有量 (mg/100g)	
			MW法	ビーカー法
Na	589.592	1	110	110
K	766.490	1	280	270
Ca	393.366	0.001	230	230
Mg	279.553	0.001	27	26
Cu	224.700	0.01	0.05	0.06
Fe	259.940	0.05	0.4	0.5
Mn	257.610	0.005	0.07	0.07
Zn	213.856	0.01	0.8	0.7
P	213.618	0.1	300	310

表 3-2 ICP 質量分析装置によるハタハタの元素分析結果

元素	質量数	定量下限値 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	含有量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	
			MW法	ビーカー法
Se	82	2	29	2.1
Cr	52	2	<2	2.2
Mo	98	0.1	<0.1	<0.1

4. 考察

今回の測定対象とした、ほとんどの元素において、従来の開放系での酸分解とマイクロウェーブ分解法とでは分析値に差がなく、従来法で高沸点の硫酸を加熱除去するために必要な時間と、試料の分解に関与しないまま蒸散している酸のロスがマイクロウェーブ分解法との分解時間と使用する酸の量の違いとして現れたと考えられる。

分析値に有意な差が見られたセレンについては、明らかに開放系と閉鎖系の違いが分析値に影響したと考えられる。日本食品標準成分表（2020年版8訂）によれば、セレンはマサバ（生）で $70\mu\text{g}/100\text{g}$ 、ハタハタ（生）で $37\mu\text{g}/100\text{g}$ 含まれているとされており、マイクロウェーブ法の分析値の方が日本食品標準成分表と近い分析値となっている。

セレンについては、開放系での硝酸・硫酸分解処理において、硫酸の濃縮乾固を進めすぎると回収率が落ちることが経験的に知られていることから、開放系での濃縮乾固操作時に一部が揮散したと考えられる。このことから、低濃度の揮発性のある元素を含む試料の前処理には閉鎖系のマイクロウェーブ分解が有効であるといえる。

5. まとめ

本研究では、脂質の多い魚類であるマサバ（身）、ハタハタ（骨ごと）を対象として多元素分析方法を検討した結果、前処理方法にマイクロウェーブ分解を用い、硝酸と過酸化水素を組み合わせ使用し、装置の最高分解温度を 230℃に設定することにより水産物は完全に分解できることがわかった。マイクロウェーブ分解に要する時間は 90 分、冷却時間を含めても 150 分となり、従来の開放系湿式分解に比較して、有機物の分解が短時間で可能である。