

# 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 -

高橋 采椰、齋藤 幸司

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、これまで農産物やその加工品を対象として開発してきた分析技術の水産物に応用し、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た。

今年度は、モズクとナマコを対象に、マイクロウェーブ分解法の条件を検討し、硝酸と過酸化水素を組み合わせて、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ビーカー法（開放系湿式分解法）の最大 4 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、ビーカー法ではナマコのセレンについて日本食品標準成分表の値に比べて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ビーカー法と同等の分析値を示した。

表 1 モズクおよびナマコの元素分析結果（ICP 発光分光分析法）

元素	モズク (mg/100g)		ナマコ (mg/100g)	
	MW法※	ビーカー法	MW法※	ビーカー法
Na	49	46	460	460
K	34	44	26	28
Ca	68	65	37	34
Mg	120	110	79	71
Cu	0.01	0.04	<0.1	<0.1
Fe	<1	1.3	0.2	0.1
Mn	2.5	2.5	0.01	0.01
Zn	0.4	0.3	0.1	0.1
P	5.3	4.6	8.3	8.9
Cr	<0.003	0.005	<0.1	<0.1

表 2 モズクおよびナマコの元素分析結果（ICP 質量分析法）

元素	モズク (μg/100g)		ナマコ (μg/100g)	
	MW法※	ビーカー法	MW法※	ビーカー法
Se	<0.2	<0.2	23	3.5
Mo	1.8	1.8	2.2	2.1

※ 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農産物やその加工品を対象として開発してきた分析技術の水産物へ応用し、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。

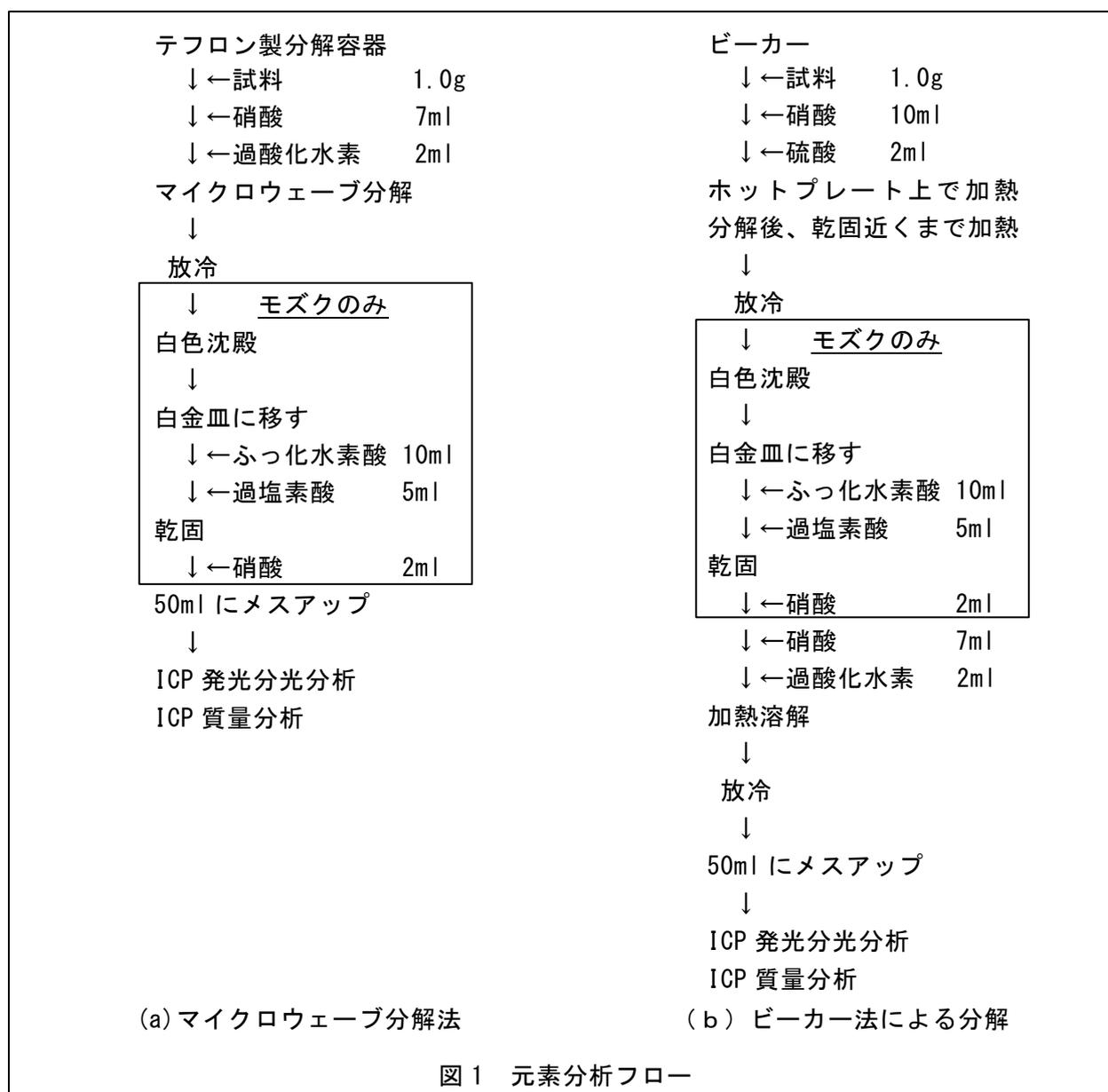
今年度は、モズクとナマコを対象として、ビーカー法とマイクロウェーブ分解方法の比較検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料の調製

試料のモズクとナマコは包丁で細かく粉砕後、テフロン製薬さじで分取した。

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、最大 1400W)を用いて、図 1 (a) に従って酸分解を行った。対照のビーカー法は、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、クロムの定量については 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、モリブデンの定量については ICP 質量分析装置を使用し、セレンは質量数 128 のテルルを、モリブデンは質量数 89 のイットリウムを用いた内標準法で定量した。

## 3. 結果

### 3. 1 マイクロウェーブ分解法の検討

ナマコについては、ビーカー法では分解操作が完了するまで 600 分以上を要したが、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 3 に示すプログラムにより 150 分で分解が完了した。

モズクについてもナマコと同様の方法で分解したが、ビーカー法、マイクロウェーブ分解法ともに完全分解できなかった。そこで、両者ともに白金皿に移し、

ふっ化水素酸と過塩素酸を添加し、300℃で 120 分、追加の分解を行った。このとき、マイクロウェーブ分解法では分解が終了したが、ビーカー法では分解が終了しなかったことから、さらに硝酸と過酸化水素を添加し加熱を 60 分続けたところ、分解が終了した（図 2）。

モズクについては追加の分解を行ったものの、ナマコ、モズクともにマイクロウェーブ分解法では分解に要する時間と使用する酸を大幅に削減することができた（図 2、3）。

表 3 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

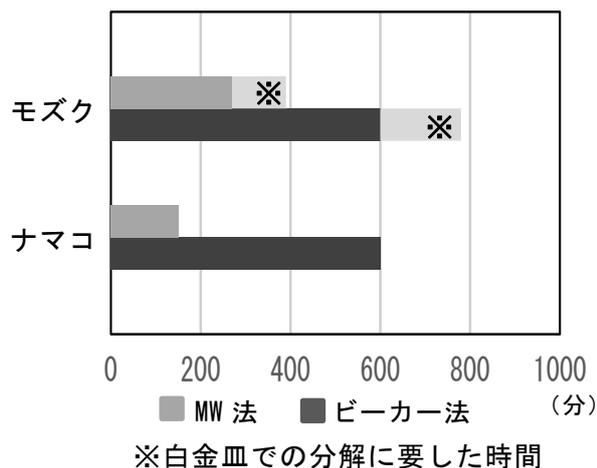


図 2 各前処理方法の分解時間

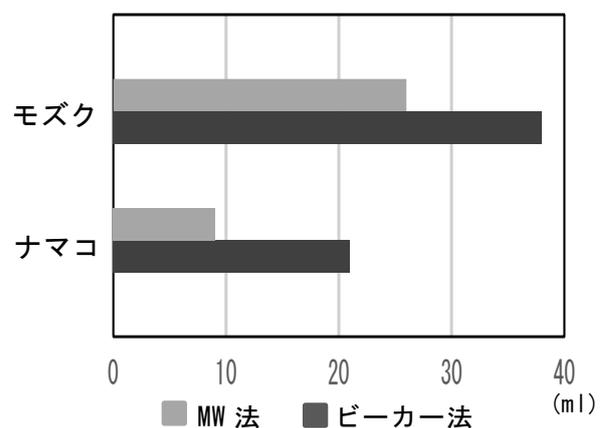


図 3 各前処理方法の試薬使用量

### 3. 2 モズクの分析結果

モズクの元素分析結果を表 4-1 及び表 4-2 に示す。カリウム、銅、鉄、クロムについては分析値がやや異なっていたが、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とで同等の分析値が得られた。

表 4-1 ICP 発光分光分析装置によるモズクの元素分析結果

元素	定量下限値 (mg/100g)	含有量 (mg/100g)	
		MW法	ビーカー法
Na	2	49	46
K	20	34	44
Ca	2	68	65
Mg	0.2	120	110
Cu	0.005	0.01	0.04
Fe	1	<1	1.3
Mn	0.003	2.5	2.5
Zn	0.002	0.4	0.3
P	0.3	5.3	4.6
Cr	0.003	<0.003	0.005

表 4-2 ICP 質量分析装置によるモズクの元素分析結果

元素	質量数	定量下限値 ( $\mu$ g/100g)	含有量 ( $\mu$ g/100g)	
			MW法	ビーカー法
Se	82	0.2	<0.2	<0.2
Mo	98	0.01	1.8	1.8

### 3. 3 ナマコの分析結果

ナマコの元素分析結果を表 5-1 及び表 5-2 に示す。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同等の分析値が得られたが、セレンのみビーカー法で低値を示した。

表 5-1 ICP 発光分光分析装置によるナマコの元素分析結果

元素	定量下限値 (mg/100g)	含有量 (mg/100g)	
		MW法	ビーカー法
Na	69	460	460
K	25	26	28
Ca	1	37	34
Mg	0.05	79	71
Cu	0.1	<0.1	<0.1
Fe	0.1	0.2	0.1
Mn	0.002	0.01	0.01
Zn	0.03	0.1	0.1
P	1	8.3	8.9
Cr	0.1	<0.1	<0.1

表 5-2 ICP 質量分析装置によるナマコの元素分析結果

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	23	3.5
Mo	98	0.1	2.2	2.1

#### 4. 考察

今回の測定対象としたほとんどの元素において、ビーカー法での酸分解とマイクロウェーブ分解法とで同等の結果が得られることを確認した。ビーカー法では硝酸と硫酸、過酸化水素を組み合わせた2段階の分解工程を必要とするのに対し、マイクロウェーブ分解法では高温高圧環境によって硝酸のみの1段階で分解できるため、短時間での分解が可能となったと考えられる。また、ビーカー法における試料の分解に関与しないまま蒸散している酸のロス、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。

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。このことから、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。よって、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

モズク、ナマコを対象としてマイクロウェーブ分解装置やICP分析を用いた多元素分析法を検討した結果、モズクは追加の分解を要したが、ナマコは完全に分解することができた。マイクロウェーブ分解法による水産物の一連の研究は、シジミやモズクを除くほとんどの水産物で完全に分解できることがわかった<sup>1) 2) 3)</sup>。マイクロウェーブ分解法はビーカー法と同等の分析値を示し、分解時間や使用する酸の量も削減できたため、ビーカー法よりもさらに効率的な前処理と迅速な分析が可能となる。

#### 6. 引用文献

- 1) 令和元年度版 地方独立行政法人青森県産業技術センター 工業部門事業報告書
- 2) 令和2年度版 地方独立行政法人青森県産業技術センター 工業部門事業報告書
- 3) 令和3年度版 地方独立行政法人青森県産業技術センター 工業部門事業報告書