過塩素酸抽出液を利用した魚肉練り製品中のカルシウム測定法の検討

江崎　好美[1]・村井　勇一[1]・中西　和道[1]・藤本　喬[1]

Studies on extraction method of calcium in Fish paste Products by perchloric acid

Yoshimi ESAKI, Yuichi MURAI, Kazumichi NAKANISHI and Takashi FUJIMOTO

福岡市内に流通する魚肉練り製品を対象試料として，過塩素酸抽出液を利用したカルシウム測定法を検討した．

試料に過塩素酸溶液を加え超音波処理を施した場合，蒲鉾では，直接分解値に近い値となったが，てんぷらやちくわでは，一部抽出率の低いものがみられた．そこで，抽出率を上げるべく，超音波処理に代わり加熱抽出を試みたところ，抽出率の低い試料においても良好な結果を得た．また，添加回収実験では，過熱抽出を行った場合，95％以上の回収があった．この方法は，検体のバラツキを少なくできる上，分析時間の短縮にもつながり，効率的な測定法といえる．

Key Words：カルシウム　calcium，魚肉練り製品　fish paste products，
抽出法　extraction method，過塩素酸　perchloric acid，
原子吸光光度法　atomic absorption spectrophotometry

Ｉ　は　じ　め　に

厚生省が行っている国民栄養調査によると，カルシウム（以下Caとする）は所要量に届かず，不足の状態にある[1]．そのため，添加物としてCaを加えた食品や，小魚などCa含有量の多い食物を混合した食品等，Ca強化をうたった製品が販売されている．これらの加工食品のCa量を，試料内のばらつきを少なく迅速に測定することは，添加物の指導及び調査の上で，意義あるものと思われる．現在行っている測定法[2]は，固体そのものを直接湿式分解するため，操作に熟練を要する上，時間もかかり，効率的な測定法とはいいにくい．

そこで，豆腐の凝固剤の検査で行う過塩素酸抽出[3]に準じて，魚肉練り製品を過塩素酸抽出し，湿式分解を行ったところ，若干の知見を得たので以下報告する．

Ⅱ　実　験　方　法

1．試　　料

福岡市内流通の魚肉練り製品，計37件（蒲鉾16件，てんぷら16件，ちくわ5件）を用いた．

1　福岡市衛生試験所　理化学課

2．試　　薬

・硝酸，塩酸は，和光純薬工業㈱の有害金属測定用を，過塩素酸（60％）は，和光純薬工業㈱精密分析用を用いた．

・塩化ランタン溶液（La：10±0.3 W/V％）は，和光純薬工業㈱原子吸光分析用を適宜1N HClで希釈して用いた．

・カルシウム標準液1000 ppm（CaCl_2 in 1N HCl）は，林純薬工業㈱原子吸光分析用を適宜 1N HClで希釈して用いた．

・ｎ－ヘキサン300：和光純薬工業㈱残留農薬試験用

・りん酸一水素カルシウム：和光純薬工業㈱食品添加物

3．機器及び測定条件

・原子吸光光度計：Japan Jarrell Ash AA 781
　(air 12 ml／min，1.0 kg／cm^2
　C_2H_2　2 ml／min，0.5 kg／cm^2)

・高速ホモジナイザー・ポリトロン：スイス・キネマチカ社　ポリトロン

・遠心分離機：KUBOTA　KR／702

・スピードカッター：National　MK－K50

・超音波洗浄器：YAMATO Bransonic 72

4．試験溶液の調製

試料200～300gをスピードカッターで細切した後，約10gを秤量し，次に示す方法で試験溶液を調製した．

1）直接分解法

試料を，硝酸－過塩素酸湿式分解し，1N塩酸溶液で溶解し50mlとした．

2）抽出液分解法：抽出法ⅠおよびⅡでの抽出液を硝酸－過塩素酸で湿式分解し，1N塩酸溶液で50mlとした．

① 抽出法Ⅰ：試料に，水を加えてホモジナイズし，過塩素酸（60％）を1ml加え，超音波処理（30min）後，遠心分離（3,000rpm，10min）した．得られた上澄液と洗液を合わせ，必要に応じてヘキサンで脱脂し，抽出液とした．

② 抽出法Ⅱ：試料に，水を加えてホモジナイズし，過塩素酸（60％）を1ml加え，沸騰水浴中30分間加温抽出した．なお，遠心分離以下は，抽出法Ⅰと同様に行った．

5．測　　定

各々の試験溶液をランタンが0.1％になるように添加し，原子吸光光度法によりCa濃度を測定した．

6．添加回収実験

Ca濃度として0.47g／kgとなるよう，すり身にリン酸一水素カルシウムを添加し，蒲鉾を作った後，直接分解及び抽出液分解を行い，Ca濃度を測定した．

Ⅲ　結果および考察

1．試料の処理方法の違いによる測定値の比較

市販の魚肉練り製品について，直接分解と抽出液分解を行いCa濃度を比較した．結果を表1に示す．

直接分解値を100とした時の抽出法Ⅰによる蒲鉾の値は96.4±4.6と，直接分解値に近い値となったが，てんぷらやちくわにおいては，一部抽出率の低いものがみられ，89.2±8.4であった．

そこで，抽出率を上げるべく，試料を加熱抽出する抽出法Ⅱを試みたところ，96.1±4.8と良好な結果を得た．この方法は，蒲鉾においても抽出率の向上がみられ，98.6±1.7であった．

2．添加回収実験

添加したCaは，抽出法Ⅰで90％以上，抽出法Ⅱで95％以上の回収があった．抽出法Ⅰでは，添加したCaや原料由来のCaに関わらず，比較的溶出しやすいCaだけが抽出されてくるようで，総Ca量を把握するには抽出法Ⅱで行うことが必要であった．

以上，抽出液を利用して，魚肉練り製品中のCaを測定する場合，加熱抽出する抽出法Ⅱで行うことが必要であった．

現在行っている直接分解法は，分解に用いる試料の量に限界がある．その点，抽出液を分解する場合，多量の試料を用いて抽出できるため，試料のバラツキの少ない安定な値が得られるばかりでなく，分析時間の短縮にもつながり効率的な測定法として活用することが可能と思われる．

表1　直接分解法と抽出液分解法でのCa濃度の比較

試　　料	直接分解法 Ca濃度（g／kg）	抽出液分解法（直接分解値を100としたときの値） 抽出法Ⅰ	抽出法Ⅱ
蒲　　鉾（n＝16）	0.23±0.14	96.4±4.6	98.6±1.7（n＝5）
〈てんぷら・ちくわ〉		total 89.2±8.4（n＝21）	
ちぎり天（n＝2）	0.24，0.10	100.0，100.0	
サツマアゲ（n＝3）	0.28±0.11	89.7± 2.6	
角天、丸天等（n＝6）	0.27±0.04	83.0± 4.2	96.1± 4.8（n＝12）
ゴボー天（n＝3）	0.24±0.03	90.0± 0.8	
鰯　　天（n＝2）	0.20，1.00	100.0，70.0	
ち く わ（n＝4）	0.53±0.45	92.2± 9.3	
貝Ca含ちくわ（n＝1）	0.41	98	

＊n≧3ではM±SDを、n＜3では具体的な数値を記載した。

今回は，対象として魚肉練り製品を使用したが，今後その他の食品への応用も考えていきたい．また，他の金属も抽出分解法で測定できるよう，よりよい抽出法を検討していきたい．

文　　献

1）食品化学新聞社：食品化学新聞　1994．3．31

2）厚生省生活衛生局食品化学課編：食品中の食品添加物分析法　1983，419－423

3）厚生省生活衛生局食品化学課編：食品中の食品添加物分析法　1983，246－250