

## 食品中のカルシウム塩類およびマグネシウム塩類試験法

荻本 真美<sup>a</sup>, 植松 洋子<sup>b</sup>, 鈴木 公美<sup>a</sup>, 小林 千種<sup>a</sup>

マイクロウェーブ, ICP-AES を用いた食品中のカルシウム塩類およびマグネシウム塩類の試験法の検討を行った. 試料 0.5 g 又は 1 g に濃硝酸 4 mL, 水 4 mL を加え, 機器のアプリケーションに従いマイクロウェーブにより酸分解した後, 水を加え 50 mL に定容した. その分解液を ICP-AES により測定した. 種々の食品について添加回収試験を行ったところ, 回収率はカルシウムで 88.7±2.6 %~109.6±9.3%, マグネシウムで 84.5±6.0%~108.4±2.2%と良好であった. 以上の結果から, 本試験法は, カルシウム塩類およびマグネシウム塩類試験法として適用できるものと考えられた.

**キーワード:** 食品添加物, カルシウム塩類, マグネシウム塩類, マイクロウェーブ, ICP-AES

### はじめに

食品中のカルシウム (Ca) 塩類・マグネシウム (Mg) 塩類は, 栄養強化, 食品加工等を目的とする食品添加物として使用されている. これらの分析は, 「第2版食品中の食品添加物分析法 2000」に記載された試験法<sup>1,2)</sup>を用いて行われ, いずれの塩類についても, 検液の調製法として, 試料に硝酸および過塩素酸を加えて湿式灰化する方法が記載されている. この湿式灰化法は, 試料を分解するために多量の硝酸, 強酸化性物質である過塩素酸等の有害試薬を用い, 操作も煩雑である. さらに, 過塩素酸は有機物と直接反応すると爆発する危険性があるため, 有機物がほとんど分解されて液の色が薄くなるまで硝酸を共存させなければならず<sup>3)</sup>, 常時観察を続けなければならない.

一方, 近年普及してきたマイクロウェーブを用いた酸分解法 (以下マイクロウェーブ法) は, 使用する硝酸の量も少量で済み, 過塩素酸も使用しない. さらに, 閉鎖系で行うため処理中の観察は不要であり, その後の処理も, 分解した試料を水で希釈するだけでよいという安全で効率の良い分解法である.

我々は, 上記と同様の湿式灰化法が記載されているミョウバン類の試験法<sup>4)</sup>について, マイクロウェーブ法を開発し報告した<sup>5,6)</sup>. そこで今回, ミョウバン類の試験法で開発したマイクロウェーブ法が Ca 塩類, Mg 塩類にも適用できるかどうかを検討した. また, 測定法は干渉が少なく, 多元素同時測定が可能な ICP 発光分析法を用いた.

### 実験方法

#### 1. 試料

原材料として, 食品添加物である炭酸 Ca, 乳酸 Ca,

貝 Ca, 卵殻 Ca, 塩化 Mg, 硫酸 Mg 等が単独または複数表示されている食品 14 試料, 原材料表示はないが, Ca が栄養成分表示にある食品 1 試料を用いた (Table 1). 内訳はウィンナー, こんにやく, ふき水煮, インスタントスープ, ふりかけ, 浅漬けのもと, 油揚げ, 豆腐, 豆乳, スポーツ飲料, ゼリー状飲料, インスタントココア各 1 試料, ビスケット 3 試料 (幼児用ビスケット, うすやきビスケット, クリームサンドビスケット) である.

#### 2. 試薬・試液

硝酸: 特級 JIS K8541 (含有量 69~70%, 比重 1.42), 和光純薬工業 (株) 製.

Ca 標準液および Mg 標準液: 和光純薬工業 (株) 製原子吸光分析用 (1,000 mg/L).

標準溶液: 上記標準液を硝酸 (8→100) で希釈し, Ca および Mg をそれぞれ 10 µg/mL 含有する混合標準溶液とした.

水: 超純水製造装置により精製したもの (比抵抗値 18.2 MΩ).

#### 3. 器具

シリンジフィルター: MS PTFE Syringe Filter, 0.45 µm, 関東化学 (株) 製.

分析に用いるガラス器具は, すべて使用前に硝酸 (1→20) に一夜浸漬した後, 蒸留水で洗浄し乾燥した.

#### 4. 装置

ICP-AES: Perkin Elmer 社製 Optima 7300DV 型

マイクロウェーブ分解装置: Milestone 社製 ETHOS One

a 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科  
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

b 当時: 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科

Table 1. Labelling for Ca and/or Mg

Product name	Ingredient Labelling	Nutrition Labelling
Sausage	Ca carbonate	Ca 509 mg/ 96 g
Konjac	Ca hydroxide	NL
Boiled butterbur	Ca lactate	NL
Instant soup	NL	Ca 10 mg/ 6.8 g
Sprinkles	Calcinated shell Ca	Ca 64.3 mg/ 2.5 g
Seasoning liquid for pickles	Mg containing food	NL
Fried tofu	Mg chloride	NL
Tofu	Mg chloride	NL
Soymilk	Ca lactate	Ca 52 mg/ 100 mL, Mg 20 mg/ 100mL
Beverage	Ca lactate, Mg chloride	Ca 2 mg/100 mL, Mg 0.6 mg/100 mL
Jelly beverage	Ca lactate, Mg sulfate	Ca 233 mg/180 g, Mg 35 mg/180g
Instant cocoa	Tricalcium phosphate, Ca carbonate, Mg carbonate	Ca 220 mg/15 g
Biscuits for young children	Calcinated eggshell Ca	Ca 345 mg/47.5 g, Mg 62 mg/47.5 g
Thin biscuits	Dolomite (CaMg carbonate)	Ca 133.4 mg/105 g, Mg 46.8 mg/105 g
Biscuits with cream	Ca carbonate, Mg carbonate, Ca pantothenate	Ca 233 mg/28.6 g, Mg 83 mg/28.6 g

NL : No Labelling

超純水製造装置 : Yamato Millipore 製 AutoPure WQ500.

## 5. 測定条件

### 1) マイクロウェーブ分解プログラム

Milestone 社製 ETHOS One のアプリケーションに従い、以下のプログラムで分解した。

50°C (2 min) →off (1 min) →10°C/min →210°C (10 min)

### 2) ICP-AES 測定波長

カルシウム : 396.847 nm

マグネシウム : 280.271 nm

## 6. 試験法

### 1) 試料の採取

第2版食品中の食品添加物分析法 2000 一般試料採取法<sup>7)</sup>を準用した。なお、均一になりづらいクリームチーズ等をサンドしたビスケットは、フードプロセッサーによるホモジナイズ後、乳鉢中でさらに均一にしたものを用いた。

### 2) 試験溶液の調製

試料約 0.5 g (こんにゃく, ふき水煮, 豆腐について

は 1 g) を精密に量り、マイクロウェーブ分解装置用分解容器に入れ、硝酸 4 mL を加えた。硝酸を添加した直後に激しい反応 (発泡, 発煙等) が確認された場合は、反応が落ち着くまでしばらく放置した。次に水 4 mL を加え、マイクロウェーブ分解装置により酸分解を行った。分解液を 50 mL のメスフラスコに洗いこみ、水を加えて正確に 50 mL としたものを 0.45 μm のシリンジフィルターでろ過した。これを検量線の範囲に入るように希釈し試験溶液とした。また、水 0.5 g を用い、試料と同様に操作し空試験溶液とした。

### 3) 検量線

原子吸光用 Ca 標準液 0.2 mL および Mg 標準液 0.2 mL を正確に量り、硝酸 (8→100) を加えて正確に 20 mL とし各 10 μg/mL の混合標準溶液を調整した。硝酸 (8→100) をブランクとした 2 点<sup>8)</sup>で検量線を作成した。

### 4) 添加回収実験

表示は Table 1 に示す通りであるが、食品中には天然の Ca, Mg が含まれているため、表示の有無に関わらず、各々の試料中の Ca および Mg 含有量の 1/2 量から等量の標準液を添加し、回収実験を行った (n=3)。

Table 2. Ca content in foods and Recovery of Ca

Product name	Content (mg/g)	Spiked amount (mg/g)	Recovery (%)
Sausage	5.6±0.1	4.0	88.7±2.6
Konjac	1.0±0.1	0.50	89.4±6.6
Boiled butterbur	0.84±0.03	0.50	101.7±9.7
Instant soup	1.6±0.0	1.0	101.6±1.4
Sprinkles	26±0.1	10	95.9±4.7
Seasoning liquid for pickles	0.15±0.00	0.10	97.5±5.4
Fried tofu	1.1±0.1	0.50	103.1±2.5
Tofu	0.29±0.00	0.10	109.6±9.3
Soymilk	0.58±0.00	0.50	95.2±3.8
Beverage	0.03±0.00	0.02	101.5±4.2
Jelly beverage	1.5±0.0	1.0	106.3±1.6
Instant cocoa	17±0.1	4.0	97.9±2.0
Biscuits for young children	8.7±0.5	4.0	100.1±2.6
Thin biscuits	1.7±0.0	1.0	100±1.0
Biscuits with cream	8.8±0.0	4.0	100.7±1.5

Each value is mean ±SD of 3 trials

Table 3. Mg content in foods and Recovery of Mg

Product name	Content (mg/g)	Spiked amount (mg/g)	Recovery (%)
Sausage	0.17±0.00	0.20	100.6±4.0
Konjac	0.05±0.00	0.05	89.4±5.8
Boiled butterbur	0.05±0.00	0.05	101.8±1.3
Instant soup	0.62±0.00	0.30	84.5±6.0
Sprinkles	0.72±0.00	0.30	107.4±4.8
Seasoning liquid for pickles	0.24±0.00	0.10	97.0±2.9
Fried tofu	1.8±0.0	1.0	106.8±2.7
Tofu	0.59±0.00	0.30	96.3±1.9
Soymilk	0.23±0.00	0.10	99.9±2.0
Beverage	0.01±0.00	0.02	106.8±0.8
Jelly beverage	0.26±0.00	0.10	106.0±1.5
Instant cocoa	2.0±0.0	1.0	102.3±6.8
Biscuits for young children	1.3±0.0	0.50	108.4±2.2
Thin biscuits	0.64±0.00	0.30	107.7±6.0
Biscuits with cream	2.8±0.0	1.0	106.9±4.6

Each value is mean ±SD of 3 trials

## 結果及び考察

### 1. 試料採取量の検討

マイクロウェーブ法での試料採取量は、通常 0.5~1 g であるが、Ca や Mg を含有する食品添加物は、主に強化剤として添加され、含有量が高いため、採取量は 0.5 g とし分解を行った。しかしながら、こんにやく、ふき水煮、豆腐等の含有水分と固形分が分離しやすい試料については、ばらつきが大きかったため、採取量を 1 g とした。

### 2. 試料中の Ca および Mg の測定

Table 2, 3 に示すように試料中の含有量は Ca で  $0.03 \pm 0.00$  mg/g~ $26 \pm 0.1$  mg/g, Mg で  $0.01 \pm 0.00$  mg/g~ $2.8 \pm 0.0$  mg/g とばらつきの小さい良好な結果を得た。

検量線については、ICP-AES では検量線の直線範囲 (ダイナミックレンジ) が広いこと、ブランクと一定濃度の標準溶液のみを用いる一点標準化法<sup>8)</sup>を用いた。なお、事前に、標準溶液 Ca では  $0.01 \sim 10$  µg/mL, Mg では  $0.005 \sim 10$  µg/mL の範囲内の 4 点を測定し、相関係数 0.999 以上の良好な直線性を示すことを確認し、定量下限は Ca 0.01 mg/g, Mg 0.005 mg/g であった。

### 3. 添加回収実験

回収率は、Table 2, 3 に示すように、Ca で  $88.7 \pm$

$2.6\% \sim 109.6 \pm 9.3\%$ , Mg で  $84.5 \pm 6.0\% \sim 108.4 \pm 2.2\%$  と良好であった。

以上の結果から、本試験法は食品中の Ca 塩類・Mg 塩類試験法として適用できると考えられた。

## 文 献

- 1) 第 2 版食品中の食品添加物分析法 2000. 308-311, 2000, 社団法人日本食品衛生協会, 東京.
- 2) 第 2 版食品中の食品添加物分析法 2000. 333-335, 2000, 社団法人日本食品衛生協会, 東京.
- 3) 食品衛生検査指針 食品添加物編. 494, 2003, 社団法人日本食品衛生協会, 東京.
- 4) 第 2 版食品中の食品添加物分析法 2000. 226-228, 2000, 社団法人日本食品衛生協会, 東京.
- 5) 荻本真美, 鈴木公美, 樺島純一郎 他: 食衛誌, **53**(1), 57-62, 2012.
- 6) Ogimoto, M., Suzuki, K., Haneishi, N., *et al*: Food additives and Contaminants : Part B. **9** (3), 185-190 2016.
- 7) 第 2 版食品中の食品添加物分析法 2000. 6-8, 2000, 社団法人日本食品衛生協会, 東京.
- 8) 食品衛生検査指針 理化学編. 375, 2005, 社団法人日本食品衛生協会, 東京.

**Analytical Method for Evaluating Calcium and Magnesium Salts in Foods**Mami OGIMOTO<sup>a</sup>, Yoko UEMATSU<sup>b</sup>, Kumi SUZUKI<sup>a</sup> and Chigusa KOBAYASHI<sup>a</sup>

An analytical method for evaluating levels of calcium and magnesium salts in food using microwave acidolysis and ICP-AES was investigated. A sample of 0.5–1 g was accurately weighed and transferred into a vessel, and 4 mL each of nitric acid and water were added. The resulting mixture was acidolyzed by microwave under the application recommended by manufacturer. Water was added to bring the acidolyzed sample solution to a volume of 50 mL and the sample was analyzed with ICP-AES. Recoveries of calcium in various foods ranged from 88.7% ± 2.6% to 109.6% ± 9.3% and magnesium from 84.5% ± 6.0% to 108.4% ± 2.2%. These results indicated that our analytical method can be used for the analysis of calcium and magnesium salts in foods.

**Keywords:** Food additives, Calcium salt, Magnesium salt, Microwave, ICP-AES

---

<sup>a</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

<sup>b</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, at the time when this work was carried out

