

短 報

にがり中のマグネシウム，ナトリウム，カリウムイオンの キャピラリー電気泳動法による同時測定

河辺聡子^{*1} 角田佳代^{*2} 藤井俊子^{*3}

はじめに

にがりは、製塩工程において採塩後に残る高塩分濃度の溶液¹⁾で、既存食品添加物の「にがり(粗製海水塩化マグネシウム)」として食品衛生法に指定されている。粗製海水塩化マグネシウムは、「海水より、塩化ナトリウムを析出分離し、その母液を冷却して析出する塩化カリウム等を分離した残りのものである。主成分は塩化マグネシウム。」と定められている²⁾。通常、にがりは豆腐製造等に用いられているが、主成分のマグネシウムは生体の必須ミネラルであり、乳製品、スポーツドリンク、小瓶ドリンク剤にも添加されている³⁾。

近年、にがりはラットの実験においてアレルギー性皮膚炎の病的状態の改善⁴⁾、腓リパーゼ作用を阻害して脂肪の腸管吸収を低下することによる肥満の予防および治療に役立つ⁵⁾などの栄養学的な効用が注目されるようになった。これらの知見から、主としてダイエット用に市販にがりを飲料水、米飯、惣菜等に数滴入れ、摂取することがブームとなっている。

日本人の食事摂取基準⁶⁾によると、1日あたりのマグネシウム推定平均必要量は18~29歳の場合、男性が290 mg、女性は230 mgとなっている。男女ともに通常の食品からのマグネシウムの過剰摂取による健康影響が発生したとする報告は見当たらないが、医薬品など食品以外からのマグネシウム摂取を考慮して、通常の食品以外からの摂取量の上限量は、成人の場合1日あたり350 mgとなっている。しかし、市販にがりを多量に摂取する場合には、マグネシウム摂取量が上限量を超えるおそれがあると考えられる。

一般に食品中のマグネシウムの測定は、試料を硝酸と過塩素酸で湿式分解した後、原子吸光法により定量する方法⁷⁾がある。しかし、原子吸光法では試料中

のマグネシウムイオンの測定濃度が極めて低く、測定範囲も狭いため、にがりのような高濃度の試料については、測定が難しい。著者らは、キャピラリー電気泳動法(HPCE)によるカリウムイオン(K^+)、ナトリウムイオン(Na^+)、マグネシウムイオン(Mg^{2+})、カルシウムイオン(Ca^{2+})の同時分析を実施し、良好な分析バリデーションの成績を報告した⁸⁾。この方法を参考にして、本研究では市販にがりのマグネシウム濃度をHPCEで測定し、1日あたりのマグネシウム摂取量の推定を行う目的で、市販にがり10品目の K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 濃度を測定した。

方 法

1. 分析装置および分析条件

分析装置：キャピラリー電気泳動装置フォトダイオードアレイ検出器付(CAPI-3300, 大塚電子(株)製)、キャピラリー：溶融シリカ製(75 μ L.D. \times 725 mm L., 有効長；600 mm)を用いた。

分析条件：印加電圧；25 kV、測定温度；25℃、測定波長；215 nm (Indirect UV)で行った。注入量は、落差方式(25 nm \times 30 sec)で約10 nlであった。

2. 試薬

陽イオン標準溶液調製用は、カリウムイオン標準液(イオンクロマトグラフ用)、ナトリウムイオン標準液(イオンクロマトグラフ用)、マグネシウムイオン標準液(イオンクロマトグラフ用)、蒸留水は、和光純薬工業(株)製を用いた。

泳動溶液調製用は、Imidazole, 2-Hydroxy-isobutyric Acid, 18-Crown-6は大塚電子(株)製を、0.1 mol/l水酸化ナトリウム溶液(NaOH = 40.00)はナカライテスク(株)製を用いた。

3. 試料

分析試料の概要を表1に示す。商品名、原材料名、原産地、販売者、栄養成分等の表示があるが、このうち商品名および原産地を示した。

*1 川崎医療短期大学 介護福祉科 *2 川崎医療福祉大学大学院 医療技術学研究所 臨床栄養学専攻

*3 川崎医療福祉大学 医療技術学部 臨床栄養学科

(連絡先)河辺聡子 〒701-0194 岡山県倉敷市松島316 川崎医療短期大学

E-Mail: satoko@mw.kawasaki-m.ac.jp

表1 試料の概要

No.	商品名	原産地
1.	天然にがり	オーストラリア
2.	濃厚にがり液 海の調べ	表示なし
3.	海のリネラル 天然にがり	高知県
4.	SUPER GOLD 天然にがり	インドネシア
5.	しんにがり	岡山県
6.	海の恵み 天然にがり	長崎県
7.	美ら海のにがり	沖縄県
8.	南シナ海の濃縮天然にがり	ベトナム
9.	瀬戸内海の海水にがり	岡山県
10.	とうふ屋さんのにがり	表示なし

4. 標準溶液の調製方法

K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 標準溶液 ($1,000 \text{ mg l}^{-1}$) からそれぞれ 1 ml ずつ採取し, 蒸留水で 10 ml に定容後, 濾過し超音波洗浄器〔シャープ(株)製〕で脱気した (100 mg l^{-1}). 希釈法により 100 mg l^{-1} 標準溶液から順次希釈し, $0.5, 1, 2, 5$ および 10 mg l^{-1} の各標準溶液を調製し, 濾過, 脱気した.

5. 検量線の作成

混合標準溶液 $0.5, 1, 2, 5$ および 10 mg l^{-1} のピーク面積により検量線と相関係数を求めた.

6. 試料中陽イオンの定量

分析用試料を 1 ml 採取し, 蒸留水で 10 ml に定容し濾過, 脱気を行った. この溶液を $20 \mu\text{l}$ 採取し, 蒸留水で 20 ml に定容し (最終的に $10,000$ 倍希釈溶液), 濾過, 脱気を行った. HPCE 分析後, ピークの移行時間から陽イオンを同定し, ピーク面積を用いて回帰直線より陽イオン濃度を算出した.

7. 表示値と実測値との関係

にがり中の K^+ , Na^+ , Mg^{2+} の実測濃度と表示濃度について, それぞれの平均値を用いて対応のある平均値の差の検定を行った⁹⁾.

結 果

1. キャピラリーエレクトロフェログラム

分析試料のうち, No. 2 のキャピラリーエレクトロフェログラムを図1に示す. 移行時間は, K^+ が 3.74 分, Ca^{2+} が 4.48 分, Na^+ が 4.64 分, Mg^{2+} が 4.85 分であり, 1 分析は 5 分以内に終了した. 原子吸光法では, 結果を得るまでに約 $5 \sim 6$ 時間かかる¹⁰⁾ といわれており, 本法では, 短時間に測定を終了することができる利点が認められた. また, Ca^{2+} のピークは, すべての試料できわめて小さいため, 以後の分析では, Ca^{2+} を除く 3 つの陽イオンについて測定した.

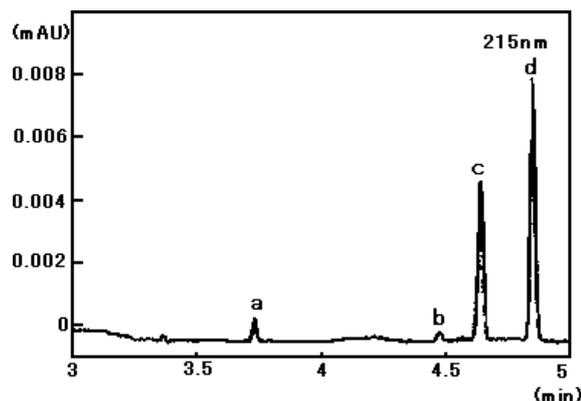


図1 市販にがりのエレクトロフェログラム
ピーク : a, カリウムイオン (K^+)
b, カルシウムイオン (Ca^{2+})
c, ナトリウムイオン (Na^+)
d, マグネシウムイオン (Mg^{2+})

2. 検量線

回帰直線と相関係数を表2に示す. 回帰直線は各陽イオンのいずれも良好な直線性を示し, 相関係数はいずれのイオンもきわめて高かった. にがり試料中の陽イオンは, これらの回帰直線を用いて定量した.

表2 標準溶液の回帰直線と相関係数

	回帰直線	相関係数
K^+	$y = 0.638x + 0.134$	0.9987
Na^+	$y = 1.432x + 0.789$	0.9963
Mg^{2+}	$y = 2.664x + 0.796$	0.9954

Concentration range: $0.5 \text{ mg l}^{-1} - 10 \text{ mg l}^{-1}$

3. 市販にがり中の陽イオンの定量

市販にがり 100 ml 中の実測濃度と表示濃度を表3に示す. 実測濃度と表示濃度の平均値について対応のある平均値の差の検定を行った結果, 3 つのイオンのすべては, 実測濃度と表示濃度の平均値に差は認められなかった ($p > 0.05$). したがって, HPCE による実測濃度は, 3 つのイオンのすべてで表示濃度とほぼ一致することが認められた.

表3 にがり中陽イオンの濃度 (mg l⁻¹)

No.	K ⁺		Na ⁺		Mg ²⁺	
	A	B	A	B	A	B
1.	6,200	8,057	4,600	6,628	99,700	96,174
2.	12,800	12,000	31,900	47,000	44,600	40,000
3.	11,000	16,600	34,500	30,400	48,000	62,600
4.	26,700	18,199	38,000	45,036	66,800	72,992
5.	13,400	11,662	23,000	34,128	62,000	57,453
6.	19,300	27,900	10,300	14,000	59,200	61,764
7.	14,300	12,300	42,200	64,400	47,400	38,200
8.	23,900	11,306	13,900	6,929	73,000	76,588
9.	14,100	11,691	25,300	34,211	61,500	57,592
10.	6,500	6,403	8,800	5,986	11,000	21,342

A : 実測濃度 B : 表示濃度

文 献

- 1) 芳賀麻衣子, 新野靖, 西村ひとみ, 関洋子: 市販にがりの品質. 日本調理科学会誌, **38**(3), 281-285, 2005.
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課 編: 食品衛生法改正に伴う既存添加物名簿関係法令通知集, 改訂版, 社会保険出版社, 東京, 43, 1996.
- 3) 谷村顕雄, 藤井正美, 義平邦利, 伊藤誉志男, 城昭雄 監修: 食品中の食品添加物分析法解説書. 講談社, 東京, 829, 1993.
- 4) 緒方香織, 韓立坤, 高久武司, 奥田拓道: IgE 抗体誘発皮膚炎モデル動物および淡白アルブミン経口投与後の血中 IgE 濃度に及ぼすにがりの作用. 栄養学雑誌, **62**(4), 211-215, 2004.
- 5) 北川孝江, 韓立坤, 奥田拓道: ラットにおける脂質エマルジョンの腸管吸収に及ぼすにがりの影響. 栄養学雑誌, **62**(2), 91-94, 2004.
- 6) 第一出版編集部 編: 日本人の食事摂取基準. 初版, 第一出版, 東京, 131-132, 2005.
- 7) 谷村顕雄, 藤井正美, 義平邦利, 伊藤誉志男, 城昭雄 監修: 食品中の食品添加物分析法解説書. 講談社, 東京, 828, 1993.
- 8) 楊井理恵, 河辺聡子, 藤井俊子: 飲用水中カリウム, ナトリウム, カルシウム, マグネシウムイオンのキャピラリー電気泳動法による同時分析. 川崎医療福祉学会誌, **13**(1), 103-109, 2003.
- 9) 内田治: すぐわかる EXCEL による統計解析, 第2版, 東京図書, 東京, 56-60, 2004.
- 10) 谷村顕雄, 藤井正美, 義平邦利, 伊藤誉志男, 城昭雄 監修: 食品中の食品添加物分析法解説書. 講談社, 東京, 828, 1993.

(平成18年4月28日受理)

Simultaneous Determination of Magnesium, Sodium and Potassium Ions in Bittern Water Samples by Capillary Electrophoresis

Satoko KAWABE, Kayo SUMIDA and Toshiko FUJII

(Accepted Apr. 28, 2006)

Key words : high-performance capillary electrophoresis (HPCE), magnesium ion, sodium ion, potassium ion, bittern water

Correspondence to : Satoko KAWABE

Department of Care Work

Kawasaki College of Allied Health Professions

Kurashiki, 701-0194, Japan

E-Mail: satoko@mw.kawasaki-m.ac.jp

(Kawasaki Medical Welfare Journal Vol.16, No.1, 2006 151-154)