



イオンクロマトグラフィーによるワカメ抽出水中の 臭化物，硝酸，リン酸，硫酸イオンの定量

飯山，貴史
福土，恵一

(Citation)

分析化学, 61(10):869-875

(Issue Date)

2012

(Resource Type)

journal article

(Version)

Version of Record

(Rights)

©2012The Japan Society for Analytical Chemistry

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90002790>



アナリティカルレポート

イオンクロマトグラフィーによるワカメ抽出水中の 臭化物、硝酸、リン酸、硫酸イオンの定量

飯山 貴史¹, 福士 恵一^{®1}

1 緒 言

近年、様々な食品に関して産地偽装問題が報告されている。すなわち、日本産食品は外国産と比べ高価なため、日本産と偽って外国産食品が販売されることがある。これは消費者に対し不信感を与えると共に、日本産食品に対する印象を悪化させる。したがって、食品の偽装問題に対する迅速な対応が必要である。一般に、産地の違いは味覚や視覚等により判別できないため、産地特定には科学的判別法が必要となる。食品の産地判別技術¹⁾²⁾としては、食品中無機元素組成^{3)~20)}、安定同位体比^{21)~24)}、DNA分析²⁵⁾²⁶⁾によるものがある。

ワカメ (*Undaria pinnatifida*) についても、市販の鳴門産乾ワカメに中国産や韓国産ワカメを混入する産地偽装が行われたことがある。乾ワカメ (二次加工品) は、まず、原料用原藻生ワカメに加工塩を加えて塩ゆでし、原料用湯通し塩蔵ワカメ (一次加工品) とし、洗浄・加塩等の工程を経て製造されている²⁷⁾。ワカメは、すでに日本産と同一種が中国に持ち持ち込まれているため、DNA分析では判別が困難である⁹⁾。そのため、誘導結合プラズマ発光分光分析法や誘導結合プラズマ質量分析法により無機元素組成を調べ、原料用湯通し塩蔵ワカメの日本産、中国産、韓国産の産地判別可能性が示された^{9)~12)}。しかし、これらの方法は前処理が煩雑であり、高価な分析装置を必要とする。

ワカメなどの藻類の場合、藻体への栄養塩の吸収に対して生育環境の海水組成が影響すると言われている²⁸⁾。例えば、藻体の窒素・リン含量は海水中の溶存態無機態窒素、溶存態無機リン濃度と相関する場合が多い。そこで著者らは、ワカメ中に含まれる無機陰イオンを定量することにより、簡便な産地判別スクリーニングができないかと考えた。現在までに、ネギやニンニクの産地判別法として、無機元素やアミノ酸及び有機酸が検討されたことがあるが⁴⁾²⁹⁾、著者らの知る限り、食品の産地判別に対し無機陰イオン分析が検討された例はない。

本研究では、まず、二次加工品である乾ワカメについては、産地判別に不可欠な原産地の明確な試料入手が困難であるため、原産地が明確な原料用湯通し塩蔵ワカメを入手し、乾燥試料を調製した。次いで、イオン分析法として一般に広く普及しているイオンクロマトグラフィー (IC) を用い、調製した乾燥試料中に含まれる Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} を定量した。これら成分定量結果をもとに日本産 (三陸産及び鳴門産) と中国産との判別関数を構築した。さらに、判別関数を市販乾ワカメ定量結果に適用し、産地判別スクリーニングの可能性について検討した。

2 実 験

2.1 装 置

装置は、ダイオネクス製イオンクロマトグラフ DX-AQ1211V、プレカラム及び分離カラムは AG4A-SC、AS4A-SC、サプレッサーは ASRS300 を使用した。検出器は電気伝導度検出器である。湯通し塩蔵ワカメの乾燥にはヤマト科学製 DX601 定温乾燥機を使用した。ワカメ粉碎にはテスコム製ミル&ミキサー TML160 を用いた。試料から成分を抽出するために、シャープ製超音波洗浄機 UT-105 を使用した。抽出液の固液分離には日立製卓上遠心機 SCT5BA、溶液ろ過にはアドバンテック製 0.45 μm メンブランフィルター (セルロース混合エステル製) を用いた。

2.2 試 薬

試薬はすべて特級品を使用した。炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウムはナカライテスクから、また、臭化カリウム、硝酸カリウム、リン酸二水素カリウムは和光純薬工業から購入した。これらを用いてそれぞれ 100 mg L^{-1} の標準原液を調製し、適宜希釈して使用した。試薬及び試料調製には、ヤマト科学製 WG220 型純水製造装置及びメルクミリポア製 Simpli Lab 超純水製造装置により得られた純水を使用した。

2.3 試料及び試料調製法

原産地の明確な湯通し塩蔵ワカメとして、2008~2009年に採取された三陸産 (野田村など) 18 検体、鳴門産 (大

[®] E-mail: fukushi@maritime.kobe-u.ac.jp

¹ 神戸大学大学院海事科学研究科海事科学専攻: 658-0022 兵庫
県神戸市東灘区深江南町 5-1-1

Table 1 Precision, detection limits, and regression equations of bromide, nitrate, phosphate, and sulfate using IC^{a)}

Analyte	RSD ^{b)} /%			LOD (S/N = 3)/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Regression equation ^{c)} (correlation coefficient)	
	Area	Height	Time		Area	Height
Br^-	1.4	0.67	0.14	12	$y = 1.26 \times 10^4 x - 57.4$ (0.9999)	$y = 1.65 \times 10^3 x - 6.12$ (0.9999)
$\text{NO}_3^- \text{-N}$	2.3	0.43	0.12	2.4	$y = 6.77 \times 10^4 x + 67.7$ (0.9999)	$y = 7.66 \times 10^3 x + 0.381$ (0.9999)
$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$	1.0	0.45	0.070	18	$y = 1.72 \times 10^4 x - 2.81 \times 10^2$ (0.9999)	$y = 1.57 \times 10^3 x - 19.4$ (0.9999)
$\text{SO}_4^{2-} \text{-S}$	0.51	0.23	0.16	16	$y = 2.03 \times 10^4 x - 1.64 \times 10^3$ (0.9999)	$y = 9.28 \times 10^2 x - 1.10 \times 10^2$ (0.9959)

a) Ion-chromatographic conditions: pre column, Dionex AG4A-SC; separator column, Dionex AS4A-SC; suppressor, Dionex ASRS300; mobile phase, $1.8 \text{ mmol L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1.7 \text{ mmol L}^{-1} \text{NaHCO}_3$; flow-rate, 1.5 mL min^{-1} ; detection, conductivity.

b) Sample: standard solution containing $0.6 \text{ mg L}^{-1} \text{Br}^-$, $0.06 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_3^- \text{-N}$, $1.0 \text{ mg L}^{-1} \text{PO}_4^{3-} \text{-P}$, and $4.0 \text{ mg L}^{-1} \text{SO}_4^{2-} \text{-S}$; injection volume, $25 \mu\text{L}$; six determinations. c) In the regression equation, the x value is the concentration of analytes (Br^- , $0 \sim 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{NO}_3^- \text{-N}$, $0 \sim 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$, $0 \sim 2.5 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{SO}_4^{2-} \text{-S}$, $0 \sim 10 \text{ mg L}^{-1}$) and the y value is the peak area or peak height

毛島周辺) 13 検体, 中国産 (大連) 15 検体を使用した。また 2009 年 4 月～2010 年 12 月に, 市販の三陸産 (16 検体), 鳴門産 (16 検体), 中国産乾ワカメ (14 検体) を購入した。IC 分析用試料は以下のように調製した。湯通し塩蔵ワカメの葉体半分をセラミック製はさみを用いて横方向に 8 等分し, 偶数部 4 個をビーカーにとり, 重量比で 10 倍量の純水を加えて 5 分間静置した。プラスチックざるに移して脱水後, 60°C で約 48 時間乾燥し乾燥試料とした¹²⁾。乾燥試料約 6 g をミルで 1 分粉碎して得られた粉末 0.1 g に純水 20 mL を加え, 15 分超音波抽出した。抽出物を純水 5 mL で 2 回洗浄しながら遠心沈殿管に移した。これを $1630 \times \text{g}$ で 5 分遠心分離し, 上澄み液^{かくはん}を採取した。残った沈殿物に純水 10 mL を加えて攪拌し, 更に遠心分離後, 上澄み液を前記上澄み液と合わせ, $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルターで濾過し, 50 mL に定容した³⁰⁾。なお, 市販乾ワカメについても同様に処理し, IC 分析用試料とした。

加工使用塩の除去法として, 純水¹²⁾あるいは塩化ナトリウム水溶液¹⁰⁾を用いる方法が提案されているが, 本研究では, IC 分析時, 高濃度塩化物イオンによる妨害が予想されたため, 純水を用いた。また, 野菜中の硝酸イオン³⁰⁾や金属成分³¹⁾を定量する際の簡便な成分抽出法として, 純水を用いた超音波抽出法がある。本研究では, 簡便な産地判別スクリーニング法を目指しており, この方法を採用することにした。

2・4 定量操作法

IC 分析条件は以下の通りである。溶離液: 1.8 mmol L^{-1} 炭酸ナトリウム及び 1.7 mmol L^{-1} 炭酸水素ナトリウム混合溶液, 流量: 1.5 mL min^{-1} , 試料導入口: $25 \mu\text{L}$, 検出器: 電気伝導度検出器。 Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} のピークをより明瞭に検出するため, 検出器の出力範囲を測定開始 9.5

分まで (PO_4^{3-} ピーク検出まで) は $3 \mu\text{S}$ とし, 次いで $10 \mu\text{S}$ に切り替えた。一検体につき 3 回ずつ抽出実験を行い, ピーク面積を用いて検量線法により各陰イオン濃度を求めた。

3 結果と考察

3・1 検量線

Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 標準溶液を用いて検量線を作成したところ, 直線性の良いものが得られた。検量線の回帰式, ピーク面積, ピーク高さ, 保持時間の相対標準偏差 (RSD, %), 検出限界 (LOD, $S/N = 3$) を Table 1 に示す。

3・2 定量結果

湯通し塩蔵ワカメ中の Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 定量結果を Table 2 に示す。また, 本法により三陸産ワカメを処理した場合のイオンクロマトグラムを Fig. 1 に示す。各産地の湯通し塩蔵ワカメ中 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 濃度平均値は, 三陸産 0.604 mg g^{-1} (乾重量) ($n = 18$), 鳴門産 0.417 mg g^{-1} ($n = 13$), 中国産 0.921 mg g^{-1} ($n = 15$) であった。また, $\text{SO}_4^{2-} \text{-S}$ 濃度については, 三陸産 0.440 mg g^{-1} , 鳴門産 0.405 mg g^{-1} , 中国産 1.58 mg g^{-1} であった。なお, Br^- , $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 濃度は, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$, $\text{SO}_4^{2-} \text{-S}$ 濃度と比較して一桁以上低かった。門脇らの誘導結合プラズマ発光分光分析法によれば, 各産地の湯通し塩蔵ワカメ中リン濃度は, 三陸産 $0.40 \pm 0.04 \text{ mg g}^{-1}$ ($n = 9$), 鳴門産 $0.45 \pm 0.08 \text{ mg g}^{-1}$ ($n = 12$), 中国産 $0.57 \pm 0.12 \text{ mg g}^{-1}$ ($n = 10$) であり¹⁰⁾, 本法の結果は, 門脇らの結果とほぼ同様の傾向を示した。さらに, 加工使用塩中にはリンは含まれていないことが示されており, 本法により得られた PO_4^{3-} 定量値はワカメ由来であると考えられる。次いで, 抽出後の試料に Br^- ,

Table 2 Analytical results for boiled and salted wakame (*Undaria pinnatifida*)^{a)}

Production area	Sample No.	Concentration (dry weight)			
		Br ⁻ /μg g ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N/μg g ⁻¹	PO ₄ ³⁻ -P/mg g ⁻¹	SO ₄ ²⁻ -S/mg g ⁻¹
Sanriku	1	24.6 ± 0.6	23.4 ± 2.3	0.354 ± 0.004	0.373 ± 0.015
	2	14.2 ± 0.5	21.5 ± 4.5	0.393 ± 0.014	0.347 ± 0.020
	3	18.5 ± 1.0	16.9 ± 3.3	0.294 ± 0.016	0.345 ± 0.018
	4	13.0 ± 0.4	15.5 ± 2.8	0.517 ± 0.023	0.314 ± 0.024
	5	13.2 ± 4.8	14.2 ± 0.7	0.284 ± 0.039	0.282 ± 0.009
	6	7.83 ± 1.59	19.0 ± 1.4	0.546 ± 0.020	0.346 ± 0.008
	7	35.9 ± 3.4	9.73 ± 0.34	0.394 ± 0.032	0.288 ± 0.016
	8	52.6 ± 2.1	15.2 ± 2.4	0.386 ± 0.019	0.352 ± 0.018
	9	52.1 ± 8.9	15.2 ± 1.6	0.251 ± 0.024	0.360 ± 0.040
	10	63.0 ± 2.9	20.7 ± 1.4	0.561 ± 0.029	1.80 ± 0.06
	11	99.9 ± 4.1	26.8 ± 1.4	1.11 ± 0.02	0.422 ± 0.010
	12	46.5 ± 0.7	19.3 ± 0.2	0.802 ± 0.007	0.380 ± 0.013
	13	42.6 ± 4.3	23.1 ± 0.9	1.20 ± 0.06	0.314 ± 0.007
	14	10.8 ± 2.4	10.6 ± 1.2	0.788 ± 0.037	0.328 ± 0.013
	15	93.6 ± 1.7	17.5 ± 3.0	0.596 ± 0.021	0.457 ± 0.009
	16	19.6 ± 2.7	14.9 ± 1.4	1.19 ± 0.53	0.413 ± 0.013
	17	17.0 ± 0.6	16.0 ± 0.3	0.886 ± 0.008	0.323 ± 0.006
	18	56.0 ± 0.2	17.4 ± 2.6	0.319 ± 0.011	0.481 ± 0.019
	Average	37.8	17.6	0.604	0.440
Naruto	1	32.9 ± 2.1	6.21 ± 1.89	0.613 ± 0.014	0.332 ± 0.012
	2	30.1 ± 1.2	7.43 ± 1.04	0.264 ± 0.006	0.467 ± 0.008
	3	99.3 ± 4.2	10.2 ± 0.9	0.362 ± 0.020	0.395 ± 0.002
	4	46.3 ± 0.2	12.5 ± 0.52	0.888 ± 0.011	0.457 ± 0.007
	5	59.6 ± 6.6	8.17 ± 0.69	0.540 ± 0.013	0.459 ± 0.016
	6	63.1 ± 4.0	9.71 ± 0.95	0.576 ± 0.013	0.479 ± 0.020
	7	8.40 ± 2.10	12.4 ± 1.3	0.216 ± 0.013	0.368 ± 0.018
	8	52.8 ± 1.3	10.5 ± 1.0	0.570 ± 0.022	0.377 ± 0.010
	9	49.0 ± 3.0	11.8 ± 0.9	0.288 ± 0.008	0.363 ± 0.018
	10	37.3 ± 2.0	7.34 ± 0.42	0.159 ± 0.001	0.378 ± 0.002
	11	49.7 ± 2.4	12.2 ± 2.1	0.385 ± 0.031	0.530 ± 0.018
	12	31.7 ± 0.9	6.37 ± 0.5	0.232 ± 0.002	0.212 ± 0.003
	13	54.6 ± 3.0	5.28 ± 0.22	0.333 ± 0.008	0.446 ± 0.009
	Average	47.3	9.24	0.417	0.405
China	1	35.6 ± 4.9	48.7 ± 36.2	1.71 ± 0.05	1.75 ± 0.38
	2	71.8 ± 2.3	21.8 ± 2.2	0.521 ± 0.002	1.33 ± 0.08
	3	53.5 ± 1.0	60.6 ± 1.2	0.609 ± 0.007	1.64 ± 0.03
	4	76.2 ± 1.8	45.0 ± 1.9	0.609 ± 0.014	1.42 ± 0.04
	5	56.6 ± 2.1	49.7 ± 2.5	1.19 ± 0.09	0.679 ± 0.029
	6	76.0 ± 9.9	38.5 ± 2.5	1.11 ± 0.04	0.729 ± 0.077
	7	33.8 ± 1.7	18.7 ± 0.8	1.05 ± 0.04	1.69 ± 0.04
	8	18.7 ± 2.2	21.5 ± 1.2	0.349 ± 0.014	1.46 ± 0.02
	9	82.8 ± 2.8	15.7 ± 1.0	1.15 ± 0.02	0.971 ± 0.020
	10	18.5 ± 2.3	10.4 ± 0.9	1.01 ± 0.05	0.597 ± 0.043
	11	28.4 ± 8.5	4.55 ± 0.73	0.665 ± 0.092	2.70 ± 0.05
	12	15.6 ± 1.0	4.37 ± 0.18	0.689 ± 0.027	2.71 ± 0.05
	13	122 ± 3	7.85 ± 0.85	0.615 ± 0.015	3.04 ± 0.02
	14	76.1 ± 2.1	14.5 ± 0.8	0.751 ± 0.020	1.43 ± 0.004
	15	23.3 ± 1.0	21.9 ± 0.3	1.79 ± 0.06	1.49 ± 0.04
	Average	52.6	25.6	0.921	1.58

a) Ion-chromatographic conditions as in Table 1 ; three determinations

NO₃⁻-N, PO₄³⁻-P, SO₄²⁻-S を 0.060 ~ 2.0 mg L⁻¹ 添加し, 回収率を求めた. その結果, それぞれの回収率は 93.0 ~ 108 % であった. Table 3 に市販乾ワカメ中の分析目的成分定量結果を示す. 3 産地全体について, 湯通し塩蔵ワカメ中 PO₄³⁻-P 濃度平均値 [0.647 mg g⁻¹ (乾重量)]/市販乾ワカメ中 PO₄³⁻-P 濃度平均値 (0.777 mg g⁻¹) の値は約 0.833 であり, 両試料について PO₄³⁻-P 濃度には大きな差は

見られなかった. 一方, 湯通し塩蔵ワカメ中 SO₄²⁻-S 濃度平均値 (0.808 mg g⁻¹)/市販乾ワカメ中 SO₄²⁻-S 濃度平均値 (2.38 mg g⁻¹) の値は約 0.340 であり, SO₄²⁻-S 濃度は, 市販乾ワカメ中の方が湯通し塩蔵ワカメ中より高かった. 市販乾ワカメは, 湯通し塩蔵ワカメを食塩水で洗浄後, 機械乾燥し, 適当な大きさにカットして袋に密封し, 市販されている³²⁾. 湯通し塩蔵ワカメの処理工程が影響している

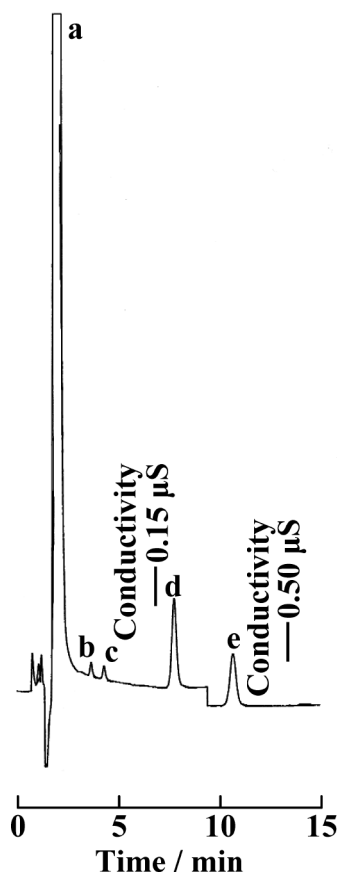


Fig. 1 Ion chromatogram of the extract from boiled and salted wakame (*Undaria pinnatifida*) produced in the Sanriku area

Identification of peaks: a, Cl^- ; b, Br^- ; c, NO_3^- ; d, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$; e, $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$. Ion-chromatographic conditions as in Table 1; the output range was changed from 3 μS (the bar length corresponds to 0.15 μS of conductivity) to 10 μS (the bar length corresponds to 0.50 μS of conductivity) at 9.5 min.

可能性が考えられた。

3・3 産地判別

本法による定量結果から、主成分分析を行った後⁽³³⁾⁽³⁴⁾、判別関数を求めたところ⁽³⁵⁾、三陸産と中国産ワカメとの判別では、 $Z_1 = 3.67x_1 + 4.13x_2 - 6.96$ (x_1 : $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, x_2 : $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$) が得られた (Fig. 2 の実線)。この場合、 $Z_1 < 0$ の場合は三陸産、 $Z_1 \geq 0$ では中国産であると判別する。また、鳴門産と中国産との判別では、 $Z_2 = 6.45x_1 + 4.96x_2 - 9.23$ が得られた (Fig. 2 の破線)。この場合、 $Z_2 < 0$ では鳴門産、 $Z_2 \geq 0$ では中国産と判別する。これらの判別関数により、判別関数作成に使用した 46 試料を判別した。その結果、三陸産と中国産ワカメとの判別において、三陸産を誤って中国産と判別する誤判別率は 5.56 %、中国産を三陸産と判別する誤判別率は 6.67 %、鳴門産と中国産ワカメとの判別において鳴門産 0 %、中国産 0 % であった。本法は産地判別

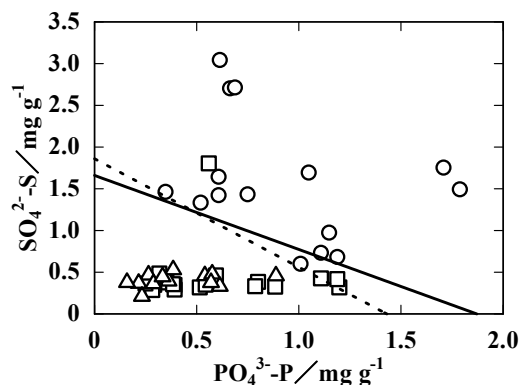


Fig. 2 Distribution of phosphate and sulfate concentrations mg g^{-1} (dry weight) in boiled and salted wakame (*Undaria pinnatifida*)

□, Sanriku; △, Naruto; ○, China. —, A linear discriminant function to distinguish between boiled and salted wakame produced in the Sanriku area and those in China; ---, a linear discriminant function to distinguish between boiled and salted wakame produced in the Naruto area and those in China. Ion-chromatographic conditions as in Table 1.

スクリーニング法として有用であると考えられる。

3・4 市販乾ワカメの判別

湯通し塩蔵ワカメの定量結果を用いて構築した判別関数を市販乾ワカメ定量結果に適用し、産地判別を試みた。その結果、三陸産と中国産ワカメとの判別において、三陸産を誤って中国産と判別する誤判別率は 47.6 %、中国産 0 %、鳴門産と中国産ワカメとの判別において、鳴門産 100 %、中国産 0 % であった。これは、3・2 で示したように、市販乾ワカメ中 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 濃度が塩蔵ワカメ中の $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 濃度より高く、日本産の多くが中国産と誤判別されたためである。そこで、市販乾ワカメ中 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 定量結果に 3・2 で求めた 0.340 (湯通し塩蔵ワカメ中 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 濃度平均値/市販乾ワカメ中 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 濃度平均値) を乗じて補正し (Table 3)、判別関数を適用した。その結果、三陸産と中国産との判別において、三陸産を中国産と誤って判別する誤判別率は 25.0 %、中国産 35.7 %、鳴門産と中国産との判別において、鳴門産 12.5 %、中国産 35.7 % であった。湯通し塩蔵ワカメの場合と比較し、誤判別率が高い原因の一つとして、市販乾ワカメの検体数が鳴門産を除き、湯通し塩蔵ワカメの検体数より少ないことが考えられる⁽³⁶⁾。これらを考慮すると、ある程度の誤判別は免れないが、疑わしいと思われる試料を見つけ出すスクリーニング法としては利用できるのではないかと考える⁽¹¹⁾。

4 結 言

原産地の明確な湯通し塩蔵ワカメから乾燥ワカメ試料を

Table 3 Analytical results for dried wakame (*Undaria pinnatifida*) purchased in the market ^{a)}

Production area	Sample No.	Concentration (dry weight)				
		Br ⁻ /μg g ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N/μg g ⁻¹	PO ₄ ³⁻ -P/mg g ⁻¹	SO ₄ ²⁻ -S/mg g ⁻¹	Corrected SO ₄ ²⁻ -S ^{b)} /mg g ⁻¹
Sanriku	1	69.4 ± 2.2	11.9 ± 2.0	0.482 ± 0.057	0.284 ± 0.013	0.0966
	2	140 ± 3	18.0 ± 1.4	1.28 ± 0.01	1.19 ± 0.02	0.405
	3	57.3 ± 3.0	10.3 ± 0.7	0.973 ± 0.057	0.357 ± 0.021	0.121
	4	37.0 ± 5.0	8.32 ± 0.72	0.150 ± 0.029	0.544 ± 0.004	0.185
	5	205 ± 1	12.8 ± 1.3	0.119 ± 0.005	1.85 ± 0.02	0.629
	6	113 ± 1	18.2 ± 1.0	0.657 ± 0.042	1.03 ± 0.01	0.350
	7	118 ± 3	15.1 ± 0.6	0.429 ± 0.023	1.05 ± 0.01	0.357
	8	81.5 ± 2.5	19.4 ± 1.0	1.41 ± 0.15	1.00 ± 0.04	0.340
	9	230 ± 1	17.0 ± 0.5	1.10 ± 0.09	2.27 ± 0.07	0.772
	10	110 ± 11	12.2 ± 0.7	0.936 ± 0.082	1.09 ± 0.11	0.371
	11	85.5 ± 3.9	20.2 ± 1.3	1.47 ± 0.28	1.13 ± 0.05	0.384
	12	220 ± 6	6.82 ± 0.13	1.12 ± 0.12	3.18 ± 0.04	1.08
	13	85.2 ± 0.8	21.3 ± 1.2	1.37 ± 0.05	1.04 ± 0.04	0.354
	14	111 ± 5	7.90 ± 1.65	0.432 ± 0.154	0.383 ± 0.010	0.130
	15	114 ± 72	8.97 ± 0.74	0.726 ± 0.136	0.662 ± 0.034	0.225
	16	92.2 ± 1.6	18.6 ± 0.9	2.96 ± 0.24	0.992 ± 0.006	0.337
Average		117	14.2	0.976	1.13	—
Naruto	1	226 ± 1	7.07 ± 1.84	0.324 ± 0.007	2.62 ± 0.01	0.891
	2	206 ± 2	2.45 ± 2.76	0.634 ± 0.026	2.76 ± 0.05	0.938
	3	90.1 ± 2.6	12.3 ± 2.6	0.141 ± 0.029	1.34 ± 0.01	0.456
	4	229 ± 5	4.37 ± 0.57	0.198 ± 0.016	3.35 ± 0.004	1.14
	5	224 ± 9	ND ^{c)}	0.387 ± 0.282	5.12 ± 2.97	1.74
	6	97.8 ± 1.4	10.5 ± 1.4	0.283 ± 0.004	0.444 ± 0.004	0.151
	7	108 ± 3	18.4 ± 1.4	0.158 ± 0.009	0.902 ± 0.022	0.307
	8	212 ± 9	21.9 ± 1.2	0.675 ± 0.102	2.56 ± 0.13	0.870
	9	67.1 ± 2.4	7.30 ± 1.08	0.532 ± 0.036	0.417 ± 0.048	0.142
	10	268 ± 7	8.55 ± 0.28	0.572 ± 0.080	3.41 ± 0.10	1.16
	11	268 ± 21	7.39 ± 0.27	0.246 ± 0.046	3.67 ± 0.09	1.25
	12	111 ± 3	16.1 ± 7.3	0.353 ± 0.070	0.966 ± 0.055	0.328
	13	77.2 ± 3.0	15.1 ± 1.0	0.467 ± 0.073	0.497 ± 0.041	0.169
	14	268 ± 2	7.39 ± 0.27	0.246 ± 0.046	3.67 ± 0.09	1.25
	15	79.6 ± 4.9	5.35 ± 2.0	0.104 ± 0.103	2.24 ± 0.16	0.762
	16	113 ± 3	9.75 ± 0.94	0.375 ± 0.044	1.01 ± 0.01	0.343
Average		165	9.62	0.356	2.19	—
China	1	233 ± 2	18.5 ± 0.4	2.48 ± 0.35	7.61 ± 0.03	2.59
	2	254 ± 2	8.89 ± 0.41	1.49 ± 0.09	7.72 ± 0.03	2.62
	3	156 ± 3	9.19 ± 0.09	0.958 ± 0.072	2.13 ± 0.01	0.724
	4	295 ± 2	4.19 ± 1.14	0.234 ± 0.052	3.91 ± 0.04	1.33
	5	246 ± 3	10.7 ± 0.7	1.31 ± 0.04	3.08 ± 0.03	1.05
	6	264 ± 1	2.33 ± 0.38	0.782 ± 0.042	3.49 ± 0.07	1.19
	7	246 ± 5	8.86 ± 1.34	0.439 ± 0.040	3.28 ± 0.09	1.12
	8	264 ± 3	6.73 ± 0.96	0.623 ± 0.117	3.50 ± 0.07	1.19
	9	210 ± 1	6.75 ± 2.50	ND ^{c)}	2.74 ± 0.04	0.932
	10	229 ± 5	8.81 ± 1.40	0.789 ± 0.169	3.23 ± 0.04	1.10
	11	111 ± 5	32.2 ± 0.2	0.661 ± 0.113	0.723 ± 0.016	0.246
	12	311 ± 2	5.15 ± 2.05	1.38 ± 0.53	3.92 ± 0.11	1.33
	13	318 ± 4	1.54 ± 0.74	2.60 ± 0.30	4.08 ± 0.02	1.39
	14	350 ± 4	2.59 ± 1.35	0.317 ± 0.006	4.16 ± 0.03	1.41
Average		249	9.03	1.00	3.83	—

a) Ion-chromatographic conditions as in Table 1 ; three determinations ; b) 0.340 times of the analytical results ; c) not detected

調製し, 試料中の Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻を IC により定量した. また, 定量結果を用いて, 日本産と中国産との判別関数を構築した. さらに, 市販乾ワカメ中の無機陰イオン定量結果を補正し, 構築した判別関数を適用したところ, 本法は乾ワカメの中国産と国内産との産地判別に関して簡易なスクリーニング法と成りうる事が示唆された.

すなわち, 高精度分析が可能であるが, 高価な大型無機分析装置を使用する前に, 試料を選別する目的で本法を利用できると考える¹⁹⁾.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり, カラム及びサプレッサーを

お貸し下さいました日本ダイオネクス(株)テクニカルサポートセンターの古田紀久子氏, 判別関数等に関してご指導下さいました本学高橋倫也教授, 実験に協力頂いた本学の学生津井一哉氏, 稲垣 実氏に感謝の意を表します。

(2011年9月, 日本分析化学会)
第60年会において一部発表

文 献

- 1) 安井明美: ぶんせき (*Bunseki*), **2009**, 144.
- 2) 中野明正, 矢野 博: 化学と教育, **58**, 64 (2010).
- 3) 田口陽嗣: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **26**, 1 (2002).
- 4) 有山 薫, 堀田 博, 安井明美: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 969 (2003).
- 5) 法邑雄司: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **27**, 37 (2003).
- 6) 臼井裕一, 塚田政範, 藤原 守, 津村明宏, 諸橋保, 時本景亮: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **27**, 45 (2003).
- 7) 塚田政範, 藤原 守, 山崎行宏, 宮武 信, 小林孝: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **28**, 10 (2004).
- 8) 宮下昌則, 龍口久子, 佐藤 恵, 堀江尚生, 寺田昌市, 森田正晶, 中西正和: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **28**, 17 (2004).
- 9) 門脇昌美, 龍口久子: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **29**, 24 (2005).
- 10) 門脇昌美, 本部康宏, 内野三禎, 松尾信吾, 板澤勉, 有山 薫, 門倉雅史: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **29**, 35 (2005).
- 11) 名塚英一, 門倉雅史, 神谷光行, 有山 薫: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **30**, 1 (2006).
- 12) 諸橋 保, 青山恵助, 浪越充司, 木村康晴, 服部賢志: 日本水産学会誌, **77**, 243 (2011).
- 13) 門倉雅史, 臼井裕一, 有山 薫: 日本食品科学工学会誌, **53**, 489 (2006).
- 14) 築田陽子, 保倉明子, 松田賢士, 水平 学, 中井泉: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 1053 (2007).
- 15) 森 良種, 門倉雅史, 坂部 寛, 深井隆行, 的場吉毅, 田村浩一: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **32**, 12 (2008).
- 16) 森 良種, 門倉雅史, 坂部 寛, 深井隆行, 的場吉毅, 田村浩一: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **32**, 18 (2008).
- 17) 有山 薫: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **32**, 24 (2008).
- 18) 大高亜生子, 築田陽子, 保倉明子, 松田賢士, 中井泉: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 1011 (2009).
- 19) 国村伸祐, 河合 潤: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 1041 (2009).
- 20) 赤峰生朗, 大高亜生子, 保倉明子, 伊藤勇二, 中井泉: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 863 (2010).
- 21) 中下留美子, 鈴木彌生子, 伊永隆史, 渡辺伸枝, 田中公一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 1023 (2009).
- 22) 鈴木彌生子, 中下留美子, 赤松史一, 伊永隆史: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 1053 (2009).
- 23) 中下留美子, 鈴木彌生子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 1059 (2009).
- 24) 鈴木彌生子, 中下留美子, 伊永隆史: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 1067 (2009).
- 25) 黒柳 悟, 水上優子, 大矢俊夫: 愛知県農業総合試験場研究報告, **38**, 19 (2006).
- 26) 松古浩樹, 中村澄子, 大坪研一: 岐阜県農業技術研究所研究報告, **6**, 7 (2006).
- 27) 西澤一俊: “新わかめ入門”, p. 57 (2010), (日本食糧新聞社).
- 28) 吉田吾郎, 新村陽子, 樽谷賢治, 浜口昌巳: 水産総合研究センター研究報告, **34**, 1 (2011).
- 29) 浅野正博, 木下恵子, 小塚大生, 木谷裕亮, 安井義徳, 田窪 健, 斉藤春絵, 森田正晶: 農林水産消費技術センター調査研究報告, **22**, 77 (1998).
- 30) 小野里雅貴, 川田邦明, 杉崎千恵, 浅田隆史 及川紀久雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 979 (2005).
- 31) C. C. Nascientes, M. Korn, M. A. Z. Arruda: *Microchem. J.*, **69**, 37 (2001).
- 32) “日本食品標準成分表2010について第3章の9”: available from <http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/attach/1299195.htm>, (accessed 2012-4-19).
- 33) 縄田和満: “Excel 統計解析ボックスによるデータ解析”, p. 115 (2001), (朝倉書店).
- 34) 村上征勝, 田村義保: “パソコンによるデータ解析”, p. 61 (1990), (朝倉書店).
- 35) 永田 靖, 棟近雅彦: “多変量解析法入門”, p. 99 (2006), (サイエンス社).
- 36) 岩崎美穂, 今井晶子, 中村 哲, 鈴木忠直, 中井泉: 日本分析化学会第72回分析化学討論会講演要旨集, p. 136 (2012).

Determination of Bromide, Nitrate, Phosphate, and Sulfate in Water Extract of Wakame (*Undaria pinnatifida*) Using Ion Chromatography

Takashi IYAMA¹ and Keiichi FUKUSHI^{®1}

[®] E-mail : fukushi@maritime.kobe-u.ac.jp

¹ Kobe University Graduate School of Maritime Sciences, 5-1-1, Fukaeminami-machi, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-0022

(Received February 17, 2012 ; Accepted June 26, 2012)

Inorganic anions, such as bromide, nitrate, phosphate, and sulfate in wakame (*Undaria pinnatifida*), were determined using ion chromatography (IC). Dried wakame samples were prepared by drying and powdering boiled and salted wakame, whose production districts were clear. The above inorganic anions in the samples were extracted into pure water using ultrasonic extraction prior to IC analysis. Linear discriminant functions were obtained using the $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ results. The misclassification rates of identification were 5.56 and 6.67 % for the boiled and salted wakame produced in the Sanriku area and those in China, respectively ; the misclassification rates were 0 and 0 % for the wakame produced in the Naruto area and those in China, respectively. Inorganic anions in dried wakame available in the market were similarly determined. The discriminant functions were applied to the analytical results after the $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ results were corrected using the average concentration ratio for $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ between the boiled and salted wakame and dried wakame purchased in the market. The misclassification rates of identification were 25.0 and 35.7 % for the purchased wakame produced in the Sanriku area and those in China, respectively ; the misclassification rates were 12.5 and 35.7 % for the purchased wakame produced in the Naruto area and those in China, respectively. The proposed procedure could be useful as a simple screening method to identify wakame production districts.

Keywords : boiled wakame ; dried wakame ; ion chromatography ; phosphate ; production districts ; sulfate.