

ノート

トマト漬魚缶詰中のトマトペーストの定量法

上 仲 隆 美^{*} , 天 野 千 秋^{**}

Determination of Tomato Paste in Canned Fish with Tomato Sauce

Takami UENAKA^{*} and Chiaki AMANO^{**}

^{*}Kobe Customs Laboratory

12-1, Shinko-Cho, Chuo-Ku, Kobe-Shi, 650 Japan

^{**}Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

A method for the determination of tomato paste content in canned fish seasoned with tomato sauce by the calculation using spectrophotometrically measured values of lycopene was investigated.

Fractional extraction of lycopene from tomato sauce was carried out by benzene elution after washing suspended sauce with methyl alcohol through the thin layer of Celite 545, prepared in the glass filter.

The absorbancy of lycopene was measured at 487 nm. The tomato paste content was calculated numerically from the value of lycopene in the sauce.

It was found that this method could be applied for the evaluation of tomato paste content used in canned fish produced at the bonded manufacturing warehouse which are in control of customs.

- Received August 2, 1985 -

1 緒 言

トマトペーストは調味料の原料として、古くから食品加工、調理に使用されており、特に魚缶詰の調味液としての用途が広い。我が国では、トマトペーストを輸入してトマト漬のさば又はいわし缶詰を製造し、中近東をはじめ東南アジア地域に輸出しており、トマトペーストで調味された魚缶詰はこれらの

地域で珍重されている。トマトペーストを輸入した場合、関税率表第 20.02 号に分類され、関税率 20%（1985.4.1 現在）が適用される。しかし、輸出用魚缶詰に使用されるトマトペーストについては、一般的には輸入されることなく保税工場において加工され、輸出（積戻し）されている。このような保税作業においては、原料トマトペーストの関税を留保した形で加工され、輸出（積戻し）されるので、

^{*}神戸税関輸入部分析室 〒650 神戸市中央区新港町 12-1

^{**}大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

課税債権の確保のうえから、使用した原料トマトペーストが輸出される製品にどれだけ移行したかを確認しなければならない。従来、トマト漬魚缶詰中のトマトペーストについては、着色の程度から定性的にその存在の有無を確認していたが、トマトペーストが適正に使用されているかどうかを確認するうえから、定量的な分析が必要とされている。

トマトはその成熟度によって差はあるが、特有の色素リコピン（赤色のカロチノイド）を含有している。魚缶詰に添加されるその他の調味料にはリコピンを含有するものはみられないことから、魚缶詰中のトマトペーストの含有割合を、トマトの特徴成分であるリコピンの含有量から算出することが可能であると考えられる。広田ら¹⁾によるとトマトは品種、育成環境、収穫時期等により、リコピン含有量は著しく異なることを報告しており、トマト中の平均的なリコピン値を示すことは困難である。従って、一般的にはリコピンを定量して、魚缶詰中のトマトペーストの含有量を算出することは極めて困難といえる。しかし、トマト漬魚缶詰の保税作業のように、使用した原料トマトペーストと製品であるトマト漬魚缶詰が容易に特定化できる場合には、両者のリコピンを定量することにより、製品中のトマトペーストの含有量を算出することは可能であると考えられる。

リコピンの定量法については、広田ら¹⁾のカラムクロマトグラフィー・吸光光度法、トマト工業会²⁾の有機溶剤抽出・吸光光度法等が報告されているが、ここでは、簡易性、迅速性、再現性を考慮して、有機溶剤抽出・吸光光度法を用いて、トマト漬魚缶詰中のトマトペーストの含有割合を求める方法について検討した結果、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び試料

メチルアルコール、ベンゼン（試薬特級、和光純薬製）、リコピン（シグマ化学製）、 β -カロチン（和光純薬製）、セライト 545（Johns-Manville 製）

トマトペースト（輸入品）、トマト漬魚缶詰

2.2 装置及び器具

分光光度計：島津ダブルビームスペクトロホトメーター（UV 190）

ガラスフィルター（3G3）

吸引ろ過装置

薄層クロマトグラフィー：展開溶媒 ヘキサン / クロロホルム (8:2v/v)²⁾

2.3 定量方法

(1) 30ml 容ビーカーにセライト 545 約 2g とメチルアルコール 10ml を入れ、かきまぜながらガラスフィルターに移し入れ、吸引して約 2mm の厚さの層をつくる。

(2) 試料の調製

- (a) 原料トマトペースト約 50g を 100ml 容ビーカーに入れ、ガラス棒で均質な試料とする。
- (b) トマト漬魚缶詰を開缶し、傾斜させて魚肉部分と調味液部分に分ける。魚肉に付着している調味液を取り除き調味液部分に合わせる。なお、あらかじめ缶詰の内容物重量、調味液重量を測っておく。調味液部分（ごく少量の肉片を含む）は乳鉢に移し入れ、乳棒で破碎、攪拌し均質な試料とする。

(3) 操作

2.3.(2) (a), 2.3.(2) (b) で調製した試料約 1g を正確に秤量し、2.3.(1) で用意したガラスフィルターにメチルアルコール 5ml を用いて

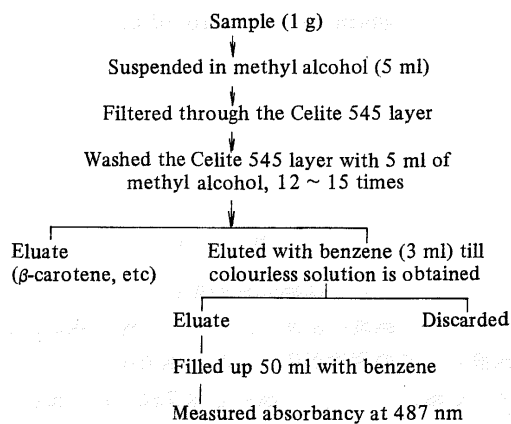


Fig.1 Fractional extraction procedure of lycopene from tomato paste

全量を完全に移し入れる。ガラス棒でよくかきまぜて2~3分間放置後、吸引、ろ過する。再び、メチルアルコール 5ml を加えて同様の操作を行う。なお、この操作は滴下ろ液が無色になるまで繰り返し行う。次に、50ml 容メスフラスコを受器とし、ガラスフィルター上の残滓をベンゼン 3ml を用いて抽出する。残滓がほとんど無色となるまでこの操作を繰り返し、ベンゼンで50mlに定容する。1cm のセルを用いて 487nm の波長で吸光度を測定し、次式によりリコピン量を求める。Fig.1 に分離系統図を示した。

$$L = \frac{A \times S \times 10^4}{E \times S}$$

L: リコピン含有量 (mg%)

A: 試料の吸光度

E: ベンゼン溶液中のリコピンの E 値
($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2220$)⁴⁾

S: 試料採取量 (g) トマト漬魚缶詰の場合には、試料採取量(g)に缶詰内容重量(g) / 調味液重量 (g) を乗じた値。

3 結果及び考察

3.1 溶剤によるリコピンの分別抽出

トマト漬魚缶詰中には香料及び食塩などの調味料が添加されている。また、トマトペーストにはリコピンのほかにカロチン、キサントフィルなどの色素類が含まれているので、定量にあたっては、まずこれらの諸成分とリコピンの分別が十分であるかどうか問題となるので、これについて検討した。

Fig.2 にトマトペーストのクロロホルム抽出物及びトマト漬魚缶詰の調味液を試料として2.3.(3)により得られたベンゼン溶出物の薄層クロマトグラムを示した。トマトペーストのクロロホルム抽出物からはリコピンの顕著な橙赤色のスポットのほか、 β -カロチン及びキサントフィル類と推定される数個のスポットが検出される。トマト漬魚缶詰の調味液を試料とし、メチルアルコール洗浄操作を12回行った後、ベンゼンで溶出したものからは、リコピンに相当する単一のスポットを検出したことから、この操作により試料中のリコピンのみを分別抽出す

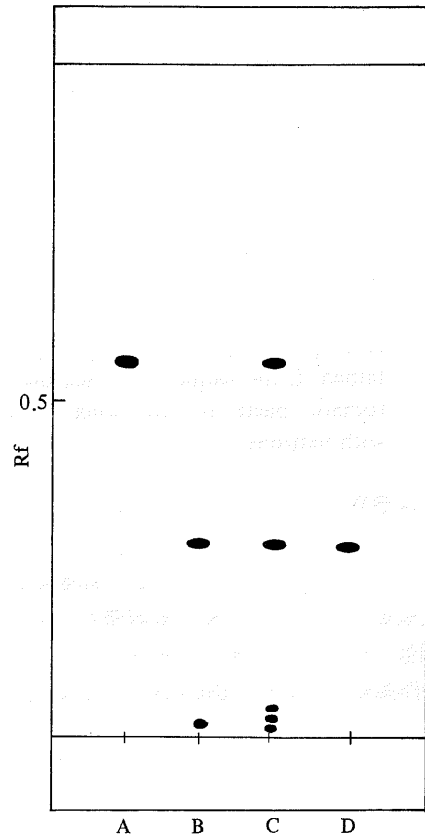


Fig.2 Thin layer chromatograms of vegetable pigments

Solvent system : Hexane/Chloroform (8:2,v/v)

A: β -Carotene

B: Licopene

C: Extracts of tomato paste with chloroform

D: Extracts of tomato paste with methyl alcohol

Rf Value : Licopene 0.27

β -Carotene 0.54

ることが認められた。

このようにして分別抽出したベンゼン溶出物の可視吸収スペクトル (Fig.3) は 454nm, 487nm, 522nm に三つの極大吸収を示し、スペクトルのパ

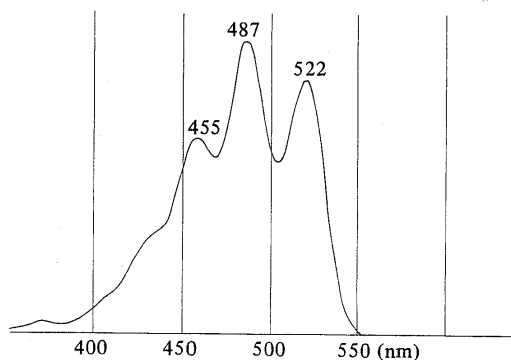


Fig.3 Absorption spectrum of lycopene obtained from canned fish seasoned with tomato paste by fractional extraction with benzene

ターンは標準リコピンのものと一致している。

3.2 メチルアルコールによる妨害成分の除去
可視吸収スペクトルの極大吸収帯がリコピンのものと類似しているカロチン、キサントフィル等は、この操作条件でセライト 545 に対する吸着力が弱く、

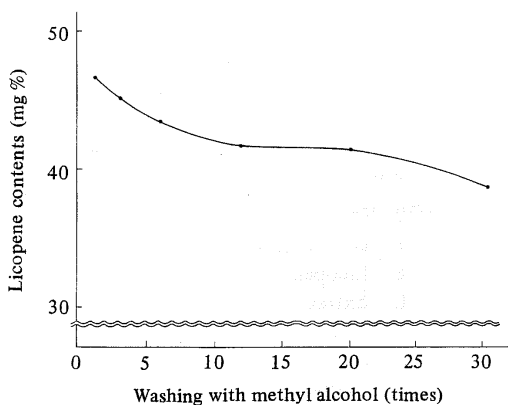


Fig.4 Relation between the washing times and the removal of interfering constituents

The washing under 12 times showed a decrease in interfering constituents but the washing over 20 times showed the loss of lycopene made by dissolving tomato paste was used.

メチルアルコールにより容易に溶出され、リコピンと分別することができるので、トマトペーストを試料として2.3.(3)のメチルアルコール洗浄回数と妨害成分の除去との関係について詳細に検討した。

Fig.4 に示したように、メチルアルコールによる1~6 回までの洗浄では、リコピン値は高く、洗浄回数に応じて減少しており、12 回程度の洗浄でリコピン値はほぼ一定となっている。1~6 回洗浄後のベンゼン溶出液を薄層クロマトグラフィーにより分離すると、リコピンのスポットのほか、カロチン、キサントフィル等のスポットも検出され、12 回洗浄後のベンゼン溶出液からはリコピンのスポットしか検出されなかった。これらのことから、メチルアルコールの洗浄回数は、少なくとも 12 回以上は必要とすることが分かった。また、20~30 回のメチルアルコール洗浄でリコピン値がやや減少しているが、これはメチルアルコール処理によりリコピンがわずかに溶出しているものと考えられる。このことは 30 回洗浄のメチルアルコール液から、薄層クロマトグラフィーによりリコピンに相当する微弱なスポットが検出されたことから明らかである。

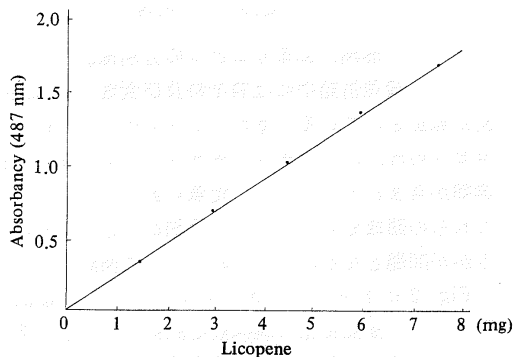


Fig.5 Calibration curve of lycopene

したがって、メチルアルコールによる洗浄回数は 12 ~ 15 回程度が適当である。

3.3 リコピン濃度と吸光度の関係

純度既知のリコピンを用い、各濃度における吸光度を測定し、検量線を作成した結果、リコピン量と吸光度の間には Fig.5 に示したように原点をとる直線関係が認められた。各濃度における吸光度の平均値を用いて求めた回帰式は $Y = 0.2228X + 0.00028$ であり、相関係数は 0.9996 であった。この結果は文献に記載されているリコピンの E 値 $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2220$ に対応するものであり、実際の定量にあたっては、そのつど検量線を作成することなく、文献値が使用できることを示唆している。Table1 に示したように同一トマトペーストを試料とした繰り返し精度は、変動係数として 0.0121 と良好であった。なお、ベンゼン溶液中におけるリコピンの安定性はやや弱く、経時的に吸光度が減少する傾向があるので、測定にあたっては速やかに操作を終える必要がある。

3.4 魚肉中の残存リコピン

トマトペースト中のリコピンが魚肉中にどの程度浸透しているかを知るために 2.3.(2)(b) で分離した魚肉部分についてリコピンを定量した結果、いわし缶詰及びさば缶詰のいずれの魚肉からもリコピンは検出されなかった。したがって、魚缶詰中のトマトペーストの定量にあたっては、調味液部分のリコピンを定量することで十分であるといえる。

3.5 トマト漬魚缶詰中のリコピンの含有量

Table1 Licopene content in tomato paste*

Exp. No.	Licopene (mg %)
1	54.73
2	54.58
3	54.75
4	56.21
5	55.26
Average	55.11
S. D	0.6685
C. V (%)	1.2

*Moisture : 72%

缶詰中に添加されるトマトペーストの割合は、製造報告書から推定して約 10% 程度とみられる。したがって、トマトペースト中の微量成分であるリコピンを定量するには多量の試料を必要とするが、2.3.(2)(b) に示したように、魚肉部分と調味液部分を分離することにより、少量の試料での定量が可能となった。

原料トマトペースト中のリコピン含有量は Table

Table2 Analytical results of tomato paste content of canned fish seasoned with tomato sauce

Samples	Tomato paste content (%)	
	Calculated*	Blended**
Sardine (1)	8.4	6.7
Sardine (2)	5.0	4.6
Sardine (3)	9.0	9.3
Mackerel (1)	7.1	9.3
Mackerel (2)	8.8	12.2

* Licopene content of tomato paste used for preparation was 55.1mg%.

** Tomato paste content calculated numerically from manufacture's daily blended report.

1 から、平均 55.1mg% であった。この原料を用いて製造したトマト漬魚缶詰中のリコピン含有量を定量し、この値から缶詰中のトマトペーストの含有量を求めた結果を Table2 に示した。この結果は、製造日報から計算した値とほぼ一致しており、トマト漬魚缶詰中のトマトペーストの使用量の確認に利用できることを示唆している。

4 要 約

魚、トマトペースト、調味料等から成る魚缶詰中のトマトペーストの割合を知るために、トマトの特徴成分であるリコピン含有量を指標とすることについて検討した。

リコピンの定量は、魚肉たんぱく質、香辛料、食塩等の存在によって影響を受けず、リコピンの吸光係数から精度よく定量することができた。魚缶詰中のトマトペーストの割合は、缶詰製造に用いた原料

トマトペーストと同時に併行してリコピン含有量を定量することにより、容易に求めることができた。

最後に、本実験を行うにあたり示唆、御教示をいただいた神戸税関出来輸出部長に深く感謝します。

文 献

- 1) 広田才之，佐藤寿，露木英男：日本食品工業学会誌，29，477（1982）
- 2) トマト工業会編：トマトのリコピン定量法（1969）
- 3) 日本分析化学会編：食品添加物試験法，39，東京化学同人（1966）
- 4) 日本食品工業会，食品分析法編集委員会編：食品分析法，754，光琳（1982）