原子吸光分光分析法による食品中の金属の定量に関する研究 (第5報)

The Determination of Metals in Foods by Atomic Absorption Spectrophotometry (Part 5)

亜鉛の定量について On the Determination of Zinc

(昭和44年7月18日受理)

長田 博光*
(Hiromitsu Osada)

Atomic absorption spectrophotometry was applied to the determination of zinc in foods.

(1) Absorbancy at $213.9\text{ m}\mu$ was measured to determine zinc.

(2) A linear relationship between an absorbancy and a concentration was found within the range of 0~5 p.p.m. zinc.

(3) Samples were burnt to ashes in an electric muffle furnace at 550°C , the ashes were dissolved with 5 ml of 6 N hydrochloric acid and made up to 100 ml with water. One ml of the acid solution was pipetted and added 5 ml of 6 N hydrochloric acid, 5 ml of calcium chloride (2500 p.p.m. Ca) and 20 ml of ethylalcohol, and then made up to 100 ml with water. This solution was submitted to the analysis of zinc.

(4) Silicon, tin, copper, chromium, magnesium and potassium interfered with the determination of zinc considerably, but the interferences were eliminated by adding 2500 p.p.m. of calcium.

(5) Recoveries of zinc added to the sample solution were found to be satisfactory.

(6) The reproducibility of analytical values was also satisfactory, that is, the coefficient of variation for zinc was 4.83% for oyster.

(7) Contents of zinc in marine products examined were about 0.5~3 mg% with the exception of oyster and crab, contents of it were 50~70 mg% for the former and 16 mg% for the latter, respectively.

亜鉛は人体に0.5mg%位含まれている。また穀類その他の食品には1 mg%位含まれている¹⁾。亜鉛が欠乏すると動物は成長が悪くなったり、毛が生えにくくなったりする。膵臓ホルモンのインシュリンは亜鉛を含んでいる。また炭酸脱水素酵素は亜鉛蛋白である。亜鉛はこのように生理学的に重要であるばかりではなく工業的にも重要な金属である。すなわち各種の合金、メッキの主成分として、あるいは塗料、ゴム、合成触媒および医薬材料として利用されている。更にまた亜鉛は食品衛生上重要な金属でもある。この亜鉛の微量定量にはポーラログラフ²⁾のほかジチゾン³⁾、ジシコン⁴⁾などを用いた吸光度法が使用されている。

原子吸光分光分析法による亜鉛の定量はDavid(1958)⁵⁾が植物体中の亜鉛の定量に、Allan (1961)⁶⁾が農産物中

の亜鉛の定量に、またGidley (1961)⁷⁾が合金中の亜鉛の定量に应用している。

本報では食品中の亜鉛を迅速にしかも正確に定量する目的でその定量法について検討したので以下にその結果を報告する。

実験方法と結果

1. 装置と試薬

(1)装置：日立パーキンエルマ139分光光度計および139-0420原子吸光附属装置を用いた。本装置のバーナーは火口長9 cmの魚尾状のもので空気、アセチレン炎を用いた。

(2)試薬：亜鉛標準液は特級塩化亜鉛を水に溶かし、亜鉛濃度1000 p.p.m.の原液を調製し、この溶液を希釈して使用した。カルシウム溶液は特級塩化カルシウムを水

* 東洋食品工業短期大学

に溶かし、1 ml/50mg Ca の溶液を調製して使用した。

2. 測定条件の検討

原子吸光分光分析法は光源のランプの電流値、スリット幅、アセチレンおよび空気圧などが分析感度および精度に大きな影響を与えるのでこれらの測定条件を検討した。その結果次の条件にて測定することに定めた。波長 213.9nm, 電圧 200V, ランプ電流 10mA, スリット幅 0.2mm, アセチレン圧 0.4kg/cm², 1.5l/min, 空気圧 1.4kg/cm², 7 l/min。

3. 塩酸の影響

試料は乾式灰化処理を行ない、その灰分を塩酸で溶解し、塩酸溶液の状態で測定するため、亜鉛の吸光度におよぼす塩酸の影響を調べた。

Fig. 1. Influence of hydrochloric acid on zinc absorption

亜鉛の吸光度におよぼす塩酸の影響は、図 1 に示したごとく全く影響がなかったので本実験では測定液中に 6N 塩酸 5 ml 添加することに定めた。

Fig. 2-1. Influence of silicon and effect of suppression agents on zinc absorption

- Zn+Ca
- △—△ Zn+EDTA
- Zn+Sr

4. 共存元素の影響並びにその抑制について

食品中に主として含まれているケイ素の亜鉛の吸光度

におよぼす影響を調べた結果図 2-1 に示したごとくかなり影響することが認められた。このケイ素の干渉を抑制するために、2, 3 の抑制剤について検討した結果図 2-1 に示したごとくストロンチウムおよびカルシウムが効果的であることを認めた。しかしこのうちストロンチウム

Fig. 2-2. Standard curve for zinc determination

の添加では図 2-2 に示した如く検量線が直線性を欠くので本実験ではカルシウムを測定液中に添加することに定めた。なおカルシウムを添加するとノイズが大きくなり測定誤差を生じる。このノイズの抑制にエチルアルコールを用いたが、このエチルアルコールの量の亜鉛の吸光

Fig. 3. Influence of ethylalcohol on zinc absorption

度におよぼす影響を調べた結果図 3 に示した如く測定液中に 15ml 以上の添加でほぼ一定の値になるので本実験では測定液中に 20ml 添加することに定めた。

他の共存元素の影響並びにその抑制について検討した結果図 4-1, 2, 3 に示したごとくクローム、スズ、銅、マグネシウムおよびカリウムが影響をおよぼしたが、いずれもカルシウム 2500p. p. m. の添加によりほぼ完全にそれらの影響を抑制することができた。なお、鉄、リン、アルミニウム等の共存元素は全く影響をおよぼさなかった。

Fig. 4-1. Influences of silicon and tin, and effect of the addition of calcium on zinc absorption

Fig. 4-3. Influences of magnesium and potassium, and effect of the addition of calcium on zinc absorption

5. 検量線

亜鉛の各濃度の標準液に 6 N 塩酸 5 ml, 塩化カルシウム溶液 5 ml (カルシウム 2500 p. p. m.) およびエチルアルコール 20 ml 添加し, 蒸留水で 100 ml にし, 2. に示した測定条件の下に検量線を作製した。

亜鉛の検量線は図 5 に示した如く 0~5 p. p. m. の範囲で直線性を示した。

6. 食品中の亜鉛の定量

食品中の亜鉛の定量は図 6 に示したごとく試料 10 g をルツボに秤取し, 550°C の電気炉にて完全に灰化し, その灰分を 6 N 塩酸 5 ml に溶解し, 100 ml の定容フラスコに移して蒸留水で 100 ml にする。この溶液 1 ml に 6 N 塩酸 5 ml, 塩化カルシウム溶液 5 ml およびエチル

Fig. 4-2. Influences of copper and chromium, and effect of the addition of calcium on zinc absorption

Fig. 5. Calibration curve for the determination of zinc by atomic absorption spectrophotometry

Fig. 6. Procedure for the determination of zinc in foods by atomic absorption spectrophotometry

Sample	homogenize
Homogenate	burn at 550°C using an electric oven
Ash	dissolve with 5 ml of 6 N HCl
Acid solution	pipette 1 ml of the acid solution and add 5 ml of 6 N HCl, 5 ml of calcium chloride (2500 p.p.m.) and 20 ml of ethylalcohol, and make up to 100 ml with water
Determination	(At 213.9 mμ)

アルコール20ml を添加し、蒸留水で100ml にし、2. に示した条件の下に測定し、検量線から亜鉛の量を求める。

7. 回収試験

食品中に既知量の亜鉛を添加し、その回収率を求めた。その結果は表1に示したごとくほぼ満足の回収率を得た。

Table 1. Recovery of zinc added in oyster

Content of Zn in oyster (p.p.m.)	Added Zn (p.p.m.)	Recovered Zn (p.p.m.)	Recovery (%)
0.78	1	1.82	104.0
0.78	2	2.86	104.0
0.78	3	3.96	106.0

8. 再現精度

原子吸光分光分析法による亜鉛の定量値の再現性を調べるために食品の同一試料を測定日を変えて6回測定し、測定値の変動係数を求めた。その結果は表2に示したごとく変動係数4.83%であった。この再現精度は原子吸光分光分析法による亜鉛の定量法として十分満足できるものとする。

Table 2. Reproducibility of analytical value

Number of measurement	Quantitative value of zinc in oyster (mg%)
1	32
2	35
3	35
4	37
5	33
6	35
Average value	34.5
Standard deviation	1.607
Coefficient of variation (%)	4.83

9. 生および缶詰食品中の亜鉛の含有量

数種の生および缶詰食品中の亜鉛の含有量を測定した結果表3に示したごとくカキ、カニに非常に多いほか他の生および缶詰食品ではほぼ0.5~3 mg であった。

考 察

食品中の亜鉛を迅速にしかも正確に定量する目的で原

Table 3. Contents of zinc in raw and canned foods (mg%)

Raw food		Canned food	
	Zn		Zn
Skipjak	0.86	Crab*	16.00
Salmon	0.46	Salmon*	1.06
Mackerel	0.50	Tuna*	0.80
Horse mackerel	0.70	Mackerel**	1.70
Flat fish	0.90	Skipjak**	1.70
Flying-fish	0.50	Mackerel pike**	1.32
Octopus	2.50	Cuttlefish**	2.01
Cuttlefish	1.20	Octopus**	3.36
Oyster	72.00	Bloody clam**	2.76
		Baby clam**	2.84
		Wreath shell**	1.56
		Oyster*	51.00

* boiled

** seasoned

子吸光分光分析法について検討したが、共存元素としてはクローム、銅、ケイ素等が亜鉛の吸光度に影響をおよぼしたが、これらの影響はいずれもカルシウム2500 p.p.m. の添加によりほぼ完全に抑制できた。またカルシウムの添加にともなうノイズの増大はエチルアルコールの添加により抑制でき、回収率、再現精度ともに良く迅速に定量できるので多くの食品中の亜鉛の定量に十分適用できると考える。

要 約

1. 食品中の亜鉛を迅速にしかも正確に定量する目的で原子吸光分光分析法を検討した。

2. 原子吸光分光分析法による亜鉛の定量について基礎的な検討を行ない、その測定条件を定めた。すなわち波長213.9nm, 電圧200V, ランプ電流10mA, スリット幅0.2mm, アセチレン圧0.4kg/cm², 1.5l/min, 空気圧1.4kg/cm², 7l/min とした。

3. 共存元素の影響について調べた結果ケイ素、スズ、銅、クローム、マグネシウムおよびカリウムが亜鉛の吸光度に影響をおよぼしたが、これらの影響はいずれも測定液中にカルシウム 2500p.p.m. 添加することに抑制できた。

4. 共存元素の抑制剤としてカルシウムを添加するとノイズが大きくなり測定誤差を生じるが、測定液中にエ

チルアルコール 20ml 添加することにより、このノイズを抑制することができた。

5. 添加回収試験を行なったがほぼ満足な結果を得た。

6. 原子吸光分光分析法による再現精度は同一試料液について6回測定した結果変動係数は4.83%であり十分満足な再現性度であった。

7. 水産生および缶詰食品中の亜鉛の含有量はカキ(50~70mg%) およびカニ(16mg%) に非常に多く含まれている以外、他の魚介類はほぼ0.5~3mg%の含有量であった。

文 献

- 1) 岩田久敬：食品化学，p.86 (1961) 養賢堂
- 2) 斎藤実彦：分析化学，7, 259 (1958)；9, 1062 (1960)
- 3) Sandell E. B. : "Colorimetric Determination of Traces of Metals" p. 946~954, 3rd. Ed., Interscience Publishers Inc. N. Y. (1959)
- 4) Rush, R. M. & Yoe, J. H. : *Anal. Chem.*, 26, 1345 (1954)
- 5) David, D. J. : *Analyst*, 83, 655 (1958)
- 6) Allan, J. E. : *Aalyst*, 86, 530 (1961)
- 7) Gidley, J. A. F. & Jones, J. T. : *Analyst*, 86, 271 (1961)

血中アスコルビン酸濃度の男女による差

アスコルビン酸(C)の摂取量と血中C濃度との間に、男女によって異なった関係式が成り立つ。これまで報告された文献値をもとに、男子30グループ 2,130人、女子45グループ 2,865人を3つの年齢層に分けて回帰方程式を計算し、次のような式を得た。

男子4~12歳 $E=0.0026x+0.7746$, 女子4~12歳 $E=-0.0010x+1.1020$, 男子13~20歳 $E=0.0020x+0.5140$, 女子13~20歳 $E=0.0075x+0.2571$, 男子20歳以上 $E=0.0080x-0.0080$, 女子20歳以上 $E=0.0037x+0.6476$. Eは血漿100ml中のCのmg数. xは1日当り

のCの摂取mg数。これによると、4~12歳では男子がC摂取量の増すにつれて血中C量も漸次増すのに反し、女子では逆にわずかながら減少する傾向にある。また、13~20歳ではCの摂取量が増すにつれて血液中のC濃度の増す割合は男子より女子の方が高い。

Sex as a Factor in Blood Levels of Ascorbic Acid

by Dodds, M. L. : *J. Am. Diet. Assoc.* 54, (1), 32~33 (1969)

(堀井)