酸素ボンブーフッ素イオン選択性電極による 玄米中の微量フッ素の定量

(昭和 49 年 7 月 15 日受理)

高木 靖弘* 田中 博義* 増永 信六*

Determination of Trace Amount of Fluorine in Unpolished Rice by Means of Oxygen Bomb—Fluoride Ion-selective Electrode

Yasuhiro TAKAGI, Hiroyoshi TANAKA, and Shinroku MASUNAGA

(Fukui Prefectural Institute of Public Health: 39-4, Harame, Fukui)

A simple method has been developed for the determination of fluoride ion in unpolished rice by fluoride ion-selective electrode after pretreatment of the sample using oxygen bomb combustion.

A trace amount of fluoride ion can be determined as follows; The sample was burned in an oxygen bomb (25 kg/cm²) conventionally using 10 ml of water as a absorber. The ionic strength was adjusted with 10 ml of 1,2-cyclohexanediamine-tetraacetic acid buffer solution and the solution was filled up 25 ml with water. The fluoride activity was measured by fluoride ion-selective electrode 20 min after start of measurement. Effect of diverse ions on determination of fluoride ion was preliminarily examined, and the upper limits of concentration of them were found.

Reproducibility of this method was satisfactory. Coefficient of variation was 0.9% and recovery was 92~103%. The trace amount of fluoride ion in unpolished rice in Fukui prefecture ranged from 1.4 to 2.0 ppm.

(Received July 15, 1974)

緒 言

我々が日常摂取している食品、飲料水などの中には種々の金属元素が含まれているが、その中には食品衛生法上、食品の成分規格ならびに残留農薬暫定基準などによって規制されている、カドミウム、鉛、ヒ素、水銀、スズなどがある。またそれ以外にも種々の微量元素が含まれていることから、著者らは日本人の主食である米中の微量元素の定量について、これまでにカドミウム^{1),2)}鉛、亜鉛、銅、マンガン³⁾、ヒ素⁴⁾などについて福井県内産米を対象に検討してきた。

一方、今回は主としてアルミニウム精錬工場、ガラス製造所などより排出されると考えられるフッ素についての環境のバックグラウンド値の指標の一つとして玄米中のフッ素の量を知るため、その定量法について二、三の検討を試みた。

従来植物中のフッ素分析法に関しては、Remmert ら⁵⁾

角田ら⁶⁾によって研究されてきたが、操作がはん雑で熟練を要するなどの問題があったことから、著者らは玄米の前処理として酸素ボンブ法を新たに採用し、得られた試験溶液をフッ素イオン選択性電極⁷⁾を用いて微量フッ素を定量する新しい方法を確立した。

本法では実験に要する時間も少なく、個人差も比較的になく、かつ精度なども良い結果が得られたので報告する。

実験方法

1. 試薬および装置

フッ素標準原液：標準試薬フッ化ナトリウム (NaF, 白金ルツボに入れ 500~550° で50分間乾燥させ、硫酸デシケータ中に放冷したもの) 2.21 g を精秤し、水に溶かして 1 L とし、プラスチック容器に貯える。(この液は F⁻, 1.0 mg/ml を含む)

フッ素標準溶液：原液を用時適宜希釈して用いる。

CyDTA 緩衝液：水 500 ml に氷酢酸 5.7 ml, 塩化ナ

* 福井県衛生研究所：福井市原目町 39-4

Table 1. Effect of Matterial of the Vessel

Vessle	Contents of fluorine ($\mu\text{g/g}$)			Recovery (%)
	Present ^{a)}	Added ^{b)}	Found	
Stainless steel	1.1	2.0	2.2	55
Platinum	1.8	2.0	3.9	105

a) Unpolished rice (1 g) only
b) Unpolished rice (1 g) + Fluorine (2 μg)

Table 2. Effect of Oxygen Pressure

Oxygen pressure (kg/cm^2)	Recovery ^{a)} (%)
10	60 ^{b)}
15	89.4
20	102.6
25	102.0

a) Recovery is the average of 3 samples
b) Incomplete combustion

Fig. 1. Effect of three buffer solutions at pH 5.3 on the electrode potential
A, CyDTA buffer solution (I); B, Sodium citrate buffer solution (II); C, (I)+(II) buffer.

Table 3. Effect of Amounts of Diverse Ions

Element	Tolerable amount (ppm)
Al ³⁺ a)	5
Zn ²⁺ a)	200
Cd ²⁺ a)	40
Cr ⁶⁺ b)	80
Fe ³⁺ a)	150
Mn ²⁺ a)	200
Ni ²⁺ a)	200
Ca ²⁺ a)	200
Mg ²⁺ a)	25
SO ₄ ²⁻ c)	400

a) Chloride, b) Potassium dichromate, c) Sodium sulfate
All samples contain 10 μg of fluorine.

Fig. 2. Time tracks of the electrode potentials at different concentrations of NaF solutions

Table 4. Accuracy of Analysis

Sample	Potential (mV)	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
Unpolished rice (1.00 g)+fluorine (2 μ g)	145	1.40	0.9
	145	"	"
	145	"	"
	146	"	"
	142	"	"

Table 5. Results of Analysis of Fluorine in Unpolished Rice

Sample no.	Contents of fluorine (μ g/g)
1 Fukui-shi	2.00
2 "	1.45
3 Ohno-shi	1.80
4 "	1.45
5 Tsuruga-shi	1.70
6 "	1.45
7 Obama-shi	1.85
8 Katsuyama-shi	1.70
9 Kanazu-cho	1.50
10 Takefu-shi	1.80

トリウム 5.8 g, 1,2-cyclohexanediamine-tetra acetic acid (CyDTA) 1 g を加え, 0.5 M 水酸化ナトリウム溶液で pH 5.3 に調整し, 水で希釈して 1 L に調製した。

クエン酸緩衝液: 水 500 ml にクエン酸ナトリウム 29.4 g を加え, 塩酸 (1+9) で pH 6 に調整し, 水で希釈して 1 L とした。

各種金属標準溶液: 和光純薬製原子吸光用標準溶液を水で適宜希釈して使用した。

その他の試薬はすべて和光純薬製特級を使用した。

酸素ポンプ: 離合社製微量水銀測定用燃焼装置を使用した。

pH メータ: 電気化学計器社製 デジタル pH メータ HG2 型を使用した。

フッ素イオン選択性電極: オリオン社製, 4-09型を使用した。

2. 定量操作

粉碎した玄米 1~2 g を精秤し, これをあらかじめ, 捕集液として純水 10 ml を入れた白金で内張りのしてある酸素ポンプに入れる。内部を酸素置換した後, 酸素圧 25 kg/cm² で密閉し, 試料を燃焼する。燃焼後激しく振り混ぜ, 酸素ポンプを冷却水中で冷却する。冷却後徐々に酸素を排出し, 捕集液を 25 ml メスフラスコに移

し, 酸素ポンプ内を CyDTA 緩衝液 10 ml で洗い, これを上記のメスフラスコに移し, さらに水で酸素ポンプ内を洗い上記のメスフラスコに合わせて全量が 25 ml になるよう調製する。これを試験溶液としてフッ素イオン選択性電極を用いて20分後に起電力を測定し, 同様に操作して得た検量線からフッ素の量を求めた。

実験結果と考察

1. 容器材質の検討

酸素ポンプの代わりに燃焼フラスコを使用したフラスコ燃焼法⁸⁾は数多く発表されている。しかし玄米を試料として 1~2 g を完全に燃焼させるためには燃焼フラスコでは困難であり, 酸素を多量に充てんでき, しかも試料燃焼後の圧力にも耐えることから考えても酸素ポンプが便利である。著者らはこの点から酸素ポンプ内の容器材質として, ステンレス鋼と白金の両者のフッ素定量値に対する影響を調べるために, 玄米 1~2 g を精秤したものとともにフッ素を 2 μ g 添加したものについて, 前述の定量操作に従って比較検討した結果を Table 1 に示した。

Table 1 の結果は3回の平均値を示したものであり, また試料量が 2 g の場合もほぼ同様の結果が得られたことより, 酸素ポンプの内部容器材質は全面が白金内張りされたものを使用した。

2. 酸素圧の検討

試料燃焼条件として酸素圧の検討を行った。すなわち玄米 1~2 g を精秤したものと, これにフッ素 2 μ g 添加したものについて, 前述の定量操作に従って酸素圧を 10~25 kg/cm² まで変化させ, そのときのフッ素の添加回収率を比較検討し, その結果を Table 2 に示した。

Table 2 より 20~25 kg/cm² の酸素圧でほぼ満足すべき回収率を得たことから, 燃焼条件としては 20~25 kg/cm² の酸素圧が適当と思われる。

3. 緩衝液の比較および pH の検討

一般的に総括イオン強度が大きいかほどフッ素イオン濃度の変動による活量係数の変化は小さくなるが塩類濃度をあまり高くすることはフッ素イオン活量を不必要に下げて測定することになり, 測定液の総括イオン強度は約 0.2 M 程度が適当といわれている⁹⁾。

そこで緩衝液として CyDTA 緩衝液, クエン酸緩衝液各々のイオン強度は 0.1, 0.8 M とその両者を 1:1 の割合で加えたものについて同一フッ素イオン濃度における電位を比較した結果を Fig. 1 に示した. これより電位は A—B—C の順序に低下した. また CyDTA およびクエン酸ナトリウムは 1 μ g 以下まで直線性を示すが両者混合液では 10 μ g 以下でわん曲した. 一方, pH 領域としては, すでに明らかなように, フッ素 1~100 ppm で pH 4~7 で一定電位を示す^{7),9),10)}といわれているが, この場合も pH 5~6 が最適であった.

これより CyDTA 緩衝液での玄米の添加回収率は 95~103% であった.

4. 共存イオンの影響

共存イオンの影響を調べた結果を Table 3 に示す.

Table 3 に取り上げた多くの元素は影響しないことが分かった. またアルミニウムについては上限濃度がかなり低い値を示しているが玄米中のアルミニウムはそれよりはるかに少ないことより影響はないものと思われる.

5. 電極電位の応答速度

フッ素イオン濃度と起電力の計測精度との関係を知るために各種濃度のフッ素イオン溶液を調製し, 1 時間電極を浸しき混ぜないで起電力の時間的経過を比較した結果を Fig. 2 に示した.

Fig. 2 より 10 ppm のフッ素イオン濃度では約 5 分間で一定となり, 1 ppm のそれは 15~20 分間であり, 0.1 ppm になると安定に要する時間は 30 分以上となる. 以上の結果より測定時間は便宜上 20 分間とした.

6. 繰り返し精度

玄米 1 g にフッ素 2 μ g を添加し実験操作に従い定量した. その結果を Table 4 に示す.

Table 4 より標準偏差 1.40, 変動係数 0.9% であり, 定量法としては満足すべきものと考えられる.

7. 玄米の分析結果

本法に従って昭和 48 年度福井県産玄米中のフッ素を定量し, その結果を Table 5 に示した.

Table 5 より玄米中のフッ素の含有量は 1.4~2.0 ppm であり, そのときの平均値は 1.6 ppm であり, フッ素汚染を受けている地域の玄米中のフッ素値 5~18 ppm に比べてかなり低いことより, これらの値はバックグラウンド値と考えられる^{11),12)}.

なお本研究の要旨は日本食品衛生学会第 27 回学術講演会 (1974 年 5 月, 東京) において発表した.

文 献

- 1) 高木靖弘, 清谷寿雄, 佐竹正忠: 日化会誌, **1972**, 1983.
- 2) 高木靖弘, 佐竹正忠: 同上, **1972**, 2207.
- 3) 高木靖弘, 近野誠二: 福井衛研調査研究報告, **7**, 108 (1973).
- 4) 高木靖弘, 田中喜美恵, 落井 勲: 同上, 印刷中
- 5) Remmert, L. F., Lawrence, A. M.: Anal. Chem., **25**, 450 (1953).
- 6) 角田文雄: 公害と対策, **6**, 503 (1970).
- 7) 白石直典, 村田行生, 中川元吉, 小玉数信: 分析化学, **23**, 176 (1974).
- 8) 穂積啓一郎, 秋元直茂: 同上, **20**, 467 (1971).
- 9) 大島喜美子, 柴田則夫: 同上, **20**, 392 (1974).
- 10) Bock, R., Strecker, S.: Z. Anal. Chem., **235**, 322 (1968).
- 11) 昭 44 年乾田化に伴う調査: 富山県農業試験所提出.
- 12) 福島県弗素等研究専門委員会 (第 5, 6 回委員会提出資料): 角田文雄.