還元気化-原子吸光法による食品中アンチモンの定量^{*1}

(昭和 58 年 4 月 30 日受理)

池 辺 克 彦^{*2} 田 中 涼 一^{*2} 池 田 昌 彦^{*3}

Determination of Antimony in Food by Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrophotometry

(Studies on the Behavior of Several Elements in Food. II)

Katsuhiko IKEBE^{*2}, Ryoichi TANAKA^{*2} and Masahiko IKEDA^{*3}

(*²Osaka Prefectural Institute of Public Health: 3-69, Nakamichi 1-chome, Higashinari-ku, Osaka, Japan: *³Nippon Jarrell-ash Co., Ltd.: 28, Joshungamae-cho, Shimotoba, Fushimi-ku, Kyoto, Japan)

The determination of antimony in food by hydride generation-atomic absorption spectrophotometry with an electrically heated quartz cell atomizer and using sodium borohydride solution as the reductant was investigated.

The calibration curve was linear in the range from 0.01 ppm to 0.1 ppm of antimony. Good recoveries of 94-100% were obtained for antimony added to canned peach samples, and the limit of detection was 0.002 ppm.

This analytical method was used for the determination of antimony in various foods. Analytical results for hen clam, mussel, top-shell (viscera), grapefruit (peel) and persimmon leaf tea were 0.013 ppm, 0.019 ppm, 0.022 ppm, 0.019 ppm and 0.033 ppm antimony, respectively. The concentrations of antimony in cereals and beverages were below the detection limit of 0.002 ppm of this method.

(Received April 30, 1983)

Key words: 水素化物生成 hydride generation; 原子吸光分析 atomic absorption spectrophotometry; アンチモン antimony; スチビン stibine; 水素化ホウ素ナトリウム sodium borohydride

緒 言

アンチモンは毒性の強い元素の一つで、経口摂取したとき嘔吐、腹痛下痢などの症状の呈することが知られている。このようなことから、各種食品中のアンチモンの実態把握が必要となってきた。

食品中のアンチモンの定量法としては、従来ローダミンを用いる吸光度法¹⁾が一般的に用いられていたが、この方法は安定した発色を得ることがむずかしく、ばらつきも比較的大きい欠点がある。またフレームを用いる

原子吸光法²⁾においては感度が低い。一方、炭素炉を用いる原子吸光法^{3),4)}あるいは ICP⁵⁾を用いた報告では感度が高いものの、湿式分解に用いた酸の影響が大きいなどの問題点がある。最近、水素化物を用いた還元気化-原子吸光法による報告もあるが、これらは水中のアンチモンの分析^{6),7)}や、基礎的条件の検討⁸⁾などである。

そこで今回、感度もよく再現性にすぐれた還元気化-原子吸光法による各種食品中のアンチモンの定量を試みたので報告する。

実験方法

1. 装 置

水素化物発生装置: 日本ジャーレル・アッシュ社製
HYD-1

*¹ 食品中各種元素の動態に関する研究 (第 2 報)

*² 大阪府立公衆衛生研究所: 大阪市東成区中道 1-3-69

*³ 日本ジャーレル・アッシュ株式会社: 京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町 28

水素化物加熱原子化装置: 日本ジャーレル・アッシュ社製 HYD-2

原子吸光分析装置: 日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-855

2. 試 薬

アンチモン標準溶液: 酒石酸アンチモニルカリウム 2.743 g を水に溶かし全量を 1,000 ml とした。(Sb として 1,000 ppm) 使用時に必要な濃度に希釈した。

20% ヨウ化カリウム溶液: ヨウ化カリウム 20 g を水に溶かして 100 ml とする。

5% 水素化ナトリウム溶液: 水素化ホウ素ナトリウム 50 g を適当の水にとかし、保存性を高めるために 0.5% 水酸化ナトリウム溶液とし全量を 1,000 ml とした。この溶液は、室温で約10日間安定である。

リン標準溶液: リン酸一カリウム 4.39 g を精秤し、0.5 N 硝酸を加えて 1,000 ml とした。(P として 1,000 ppm)

カリウム, ナトリウム, マグネシウム, カルシウム, 鉄, 銅, カドミウム, 鉛, マンガン, 亜鉛, ヒ素, スズ, ニッケルの標準溶液: 和光純薬工業(株)製原子吸光分析用 1,000 ppm 標準溶液を適宜希釈して使用した。

3. 試 料

魚介類, 缶ビール, 果物は大阪府内のスーパーマーケットで, 健康食品は薬局及び専門店で購入し, 玄米は食糧事務所より入手したものを試料とした。

4. 分析方法

試料 20 g をケルダールフラスコに秤取し, 硫酸 10 ml, 硝酸約 20 ml を用いて湿式灰化を行う。シュウ酸アンモニウムを加え, 白煙がでるまで加熱して硝酸を完全に除いた後, 水で 50 ml に定容しこれを試験溶液とする。試験溶液 25 ml を 50 ml のメスフラスコに秤取し, 20% ヨウ化カリウム溶液 10 ml を加えた後水で一定量にする。このヨウ化カリウムを添加した試験溶液と, 6 N 塩酸, 5% 水素化ホウ素ナトリウム溶液をベリスタルティックポンプを用いて混合し, 発生したスチビンを原子吸光分析装置で測定する。分析法の概略は Scheme 1 に, 測定条件は Table 1 に示す。

結果及び考察

1. 酸 の 影 響

湿式分解に硫酸, 硝酸を使用するのでこれらの酸についての影響を検討した。硫酸濃度は試験溶液中約 3.5 N となるが, Fig. 1 に示したように酸濃度は感度あまり影響しなかった。硝酸についてみると試験溶液中に 0.02 N 存在するだけで感度が約半分減少する。このため湿式分解終了時にシュウ酸アンモニウムを加え, 十分に硝酸を除去することが必要である。

2. ヨウ化カリウムのアンチモンの定量感度に及ぼす影響

予備還元剤として用いるヨウ化カリウムの濃度を変化

Scheme 1. Atomic absorption spectrophotometric analytical procedure for antimony in food samples

Table 1. Experimental Optimum Conditions

Atomic absorption spectrometer
Nippon Jarrell Ash AA-855
Analytical wave-length antimony 217.6 nm
Lamp current 15 mA
Response 0.1 sec.
Hydride generator HYD-1
Sodium borohydride solution 5% NaBH ₄ (0.5% NaOH)
Feed rate 10 ml/min
Hydrochloric acid solution (6 N-HCl)
Feed rate 10 ml/min
Sample solution
Feed rate 10 ml/min
Ar flow 1.5 L/min
Hydride atomizer HYD-2
Temperature 1000°C

Fig. 1. Effect of sulfuric acid and nitric acid on the absorption of antimony (0.08 ppm)
△—△ sulfuric acid, ○—○ nitric acid

Fig. 2. Effect of potassium iodide on the absorption of antimony (0.08 ppm)

Fig. 3. Interference of various ions on the analysis of antimony in food

○—○ K, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Cd, P, Zn, Pb
△—△ As, □—□ Sn, ×—× Ni

させ、アンチモンの感度に及ぼす影響について検討した。この実験に用いた検液は、アンチモン 0.08 ppm、硫酸 3.5 N 及び 2~16% ヨウ化カリウム溶液である。結果を Fig. 2 に示す。2% ヨウ化カリウムを添加すると感度が約 30% ほど上昇し、以後あまり変化はなかった。実験条件として、最終溶液に 4% 濃度を選んだ。従って、測定溶液には最終濃度が 4% になるようにヨウ化カリウムを加えた。

3. 共存元素の影響

アンチモンに対する共存元素の影響を検討した結果を Fig. 3 に示す。

まず人参の水煮缶詰を試料に、硫酸、硝酸により湿式分解を行い、これを試験溶液として、試薬の項に示したリンからニッケルまでの14元素の標準溶液を添加した。標準溶液が塩酸塩又は水の場合はそのまま、硝酸塩の場合は添加後加熱して硝酸除去を行った。カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、リンなど食品

Table 2. Recoveries of Antimony added to Canned Peach

Sample	Added (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)
Peach 1	0	0	
Peach 2	0.50	0.49	98
Peach 3	0.50	0.49	98
Peach 4	0.50	0.49	98
Peach 5	0.50	0.48	96
Peach 6	0.50	0.50	100
Peach 7	0.50	0.49	98
Peach 8	0.50	0.48	96
Peach 9	0.50	0.47	94
Peach 10	0.50	0.47	94
Peach 11	0.50	0.48	96

$\bar{X}$, average, 96.8%; $\sigma(n-1)$, standard deviation, 1.93; C.V. (%); coefficient of variation, 1.99

中に多量に存在していると思われる元素、並びに銅、カドミウム、鉛、マンガン、亜鉛など重金属類は、アンチモン 0.05 ppm に対し 1,000 倍量共存しても影響は認められなかった。しかしヒ素、スズ、ニッケルについては 1,000 倍量の共存により 40~60% 感度が低下した。この減感干渉は、水素化物生成反応における干渉と言われており、Smith⁹⁾ の報告とほぼ似た結果を得た。

4. 検量線、感度及び精度

Table 1 に示す条件での検量線は 0.01~0.1 ppm の範囲で良好な直線性を得た。検出限界は 0.002 ppm で定量限界は 0.005 ppm であった。定量限界の 10 倍濃度での10回繰り返し測定時における再現性（相対標準偏差）は 0.55% であった。

5. 添加回収実験

桃の缶詰を試料にアンチモンを添加して、回収実験を行った結果を Table 2 に示す。

桃 10 g にアンチモン 5 μ g を添加し、硫酸、硝酸による湿式分解を行った後、分析法に従って測定を行った。10回測定を行ったところ、Table 2 に示したように回収率は 94~100% の範囲で、平均回収率は 96.8% であった。

6. 信頼性の確認

NBS (SRM 1571) の orchard leaves を用いて本法の信頼性の確認を行った。Scheme 1 の分析法に従って5回の繰り返し分析を行った結果を Table 3 に示す。

5回の測定範囲は 2.78~2.93 ppm、平均値が 2.86 ppm であり、これは保証値の 2.9 ppm とよく一致しており、この分析法はアンチモンの定量法として十分実用に供しうる。

7. 各種食品の分析

各種食品 28 検体の分析を行い、結果を Table 4 に示す。以前アメリカにおいて、かんきつ類の殺虫剤に酒石

Table 3. Analysis of NBS Standard Reference Material

Orchard leaves (SRM 1571)	Sb content (ppm)	$\bar{X} \pm \sigma(n-1)$ (ppm)	Certified value (ppm)
1	2.90		
2	2.78		
3	2.93	2.86 ± 0.06	2.9 ± 0.3
4	2.85		
5	2.85		

Table 4. Contents of Antimony in Various Food

Shellfishes and fish	Catching or landing area	(ppm)
Hen clam	Kyushu	0.013
Oyster	Hiroshima	ND
Clam	Unknown	ND
Short-neck clam	Kumamoto	ND
Mussel	Ehime	0.019
Cord shell	Hiroshima	ND
Scallop	Hokkaido	ND
Scallop (Viscera)	Hokkaido	ND
Arkshell	Mie	ND
Top-shell	Mie	ND
Top-shell (Viscera)	Mie	0.022
Jack mackerel	Saga	ND
Sea cucumber	Ehime	ND
Fruits	Harvest area or country	
Orange	U.S.A.	
Flesh		ND
Peel		ND
Grape fruit	U.S.A.	
Flesh		ND
Peel		0.019
Japanese orange (<i>Citrus iyo</i>)	Ehime	
Flesh		ND
Peel		ND
Cereals	Place of production	
Brown rice	Akita	ND
Brown rice	Niigata	ND
Brown rice	Gunma	ND
Beverages	Manufacturing company	
Canned beer	A	ND
Canned draught beer	B	ND
Canned draught beer	C	ND
Others	Manufacturing company	
Persimmon leaf tea	D	0.033
Gromwell-reed tea	E	ND
Rice germ	F	ND

ND: below 0.002 ppm

酸アンチモニルカリウムを使用していたことから、アメリカ産のオレンジ、グレープフルーツ、対照として日本産の伊予柑の果肉、皮の測定を行った。グレープフルーツの皮より 0.019 ppm のアンチモンが検出された。しかし、このアンチモンの由来は殺虫剤かどうか確認していない。また常食する食品として魚介類、穀類、アルコール飲料、最近話題の健康食品についても分析を行った。魚介類についてはハマグリ、ムラサキイガイ及びサザエの内臓から 0.013~0.022 ppm が検出された。魚介類でのアンチモンの報告例は少ないが、Lunde¹⁰⁾ らのサバ 0.015~0.047 ppm, ニシン 0.012~0.040 ppm の値とはほぼ同程度であった。穀類、アルコール飲料からは検出されなかった。しかし柿の葉茶からは 0.013 ppm 検出された。アンチモンはヒ素と同程度の毒性を有するところからも、さらに多数の分析を行いバックグラウンド値を把握することが重要であると考えられる。

要 約

1. アンチモンの前処理に用いた硫酸、硝酸による湿式灰化法では、硝酸の残存は感度の低下をきたすので十分除去しておく必要がある。

2. 試験溶液は直接還元気化-原子吸光法で測定するよりも、予備還元剤としてヨウ化カリウムを添加することにより、再現性ならびに感度の向上が認められた。

3. 桃の缶詰を試料にした添加回収実験は、10回の平均値が 96.8% と良好な結果を得た。

4. 検量線は、0.01~0.1 ppm の範囲で良好な直線関係が得られた。

5. NBS (SRM 1571) 標準試料を用いて分析を行ったところ保証値と良く一致した値を得た。

6. 各種食品として28検体を分析したところ5検体からアンチモンが検出された。これは Lunde¹⁰⁾ らの報告値と似た値であった。

本報告の要旨は、日本食品衛生学会第43回学術講演会(1982年5月、東京)において発表した。

文 献

- 1) JIS K 0102 (1981) 工場排水試験方法。
- 2) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解” p. 424~425 (1980) 金原出版。
- 3) 安田誠二, 垣山仁夫: 分析化学 **23**, 620~625 (1974)。
- 4) 鎌田俊彦, 熊丸尚宏, 山本勇麗: 同上, **24**, 89~94 (1975)。
- 5) Wayne, B. R., Joseph, A. C., Fred, L. F.: Analyst, **104**, 35~40 (1979)。
- 6) 久保田敏夫, 植田俊夫: 分析化学 **27**, 629~696 (1978)。
- 7) Yamamoto, M., Urata, K., Murashige, K., Yamamoto, Y.: Spectrochimica Acta, **36B**, 671~677 (1981)。
- 8) 池田昌彦, 西部次郎, 中原武利: 分析化学 **30**, 545~548 (1981)。
- 9) Smith, A. E.: Analyst. **100**, 300~306 (1975)。
- 10) Lunde, G.: J. Sci. Fd. Agric. **19**, 432~434 (1968)。