

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—I

マグネシウムの定量について

長 田 博 光 ・ 後 藤 郁 子

THE DETERMINATION OF METALS IN FOODS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY— I

ON THE DETERMINATION OF MAGNESIUM

Hiromitu Osada and Ikuko Goto

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

(1) Absorbance at $285.2\text{m}\mu$ was measured for magnesium.

(2) A liner relationship between absorbance and concentration was found at 0-1.0 ppm for magnesium.

(3) Sample was laid in ashes in an electric muffle furnace at 550°C , and after the ashes were dissolved in 4 ml. of 6 N hydrochloric acid and made up to 100 ml. with water, the solution was submitted to analysis of magnesium.

Silicon and aluminum interfered with the determination of magnesium remarkably and other metals interfered with the determination of it slightly, but the interferences were eliminated by adding excess amount of strontium chloride.

Recoveries of magnesium added were satisfactory, and the values obtained by atomic absorption spectrophotometry agreed with those obtained by EDTA titration method.

(4) Reproducibility of analytical values was satisfactory, that is, coefficient of variation was 3.3% for magnesium.

(5) Contents of magnesium in marine products were about 30-60 mg%.

Since the determination of magnesium by atomic absorption spectrophotometry is convenient and rapid, and the interferences of coexistent elements can be controlled by mere addition of strontium, it is considered that this method is best for the determination of magnesium in foods.

結 言

マグネシウムは魚介類の鮮度¹⁾と密接な関係があり、またマグロ、カニ缶詰にしばしば析出するストラバイト²⁾の構成因子でもある。

マグネシウムの定量は、主としてキレート滴定法^{3,4)}、炎光分析法⁵⁾が用いられているが、いずれの方法もケイ素、アルミニウム、その他の共存元素が妨害し、誤差の原因となっている。また

操作が煩雑である。

原子吸光分光分析は、共存元素の影響をうけることが少なく、装置が比較的簡単であること等で注目され、近年各方面で応用研究が行なわれている。マグネシウムの定量に関しても、かなり多くの報告がある。Willis^{6,7)}は血清および尿、David⁸⁾は土壌、Dawson⁹⁾は生物体、増村¹⁰⁾らは配合飼料、鈴木¹¹⁾らは鑄鉄中のマグネシウムの定量に応用している。

本研究は食品中の金属の定量を迅速に行なう目的で、原子吸光分光分析法の応用について検討を行なったものであり、まずマグネシウムの定量について検討した結果を以下に報告する。

実験方法および結果

1. 装置および試薬

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

1・2 試薬：マグネシウム標準溶液は金属マグネシウム（純度99.9%）を少量の塩酸に溶解し、蒸発乾固したのち蒸留水に溶解して、マグネシウム濃度1000ppmの原液を調製し、これを希釈して使用した。ストロンチウム溶液は特級塩化ストロンチウムを蒸留水に溶解し、1ml=50mg Sr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ランプの電流値、スリット幅、アセチレン圧、および空気圧等が分析感度および精度に大きな影響を与えるため、これらの測定条件の検討を行なったが、その結果次の条件で測定することに定めた。

波長285.2m μ 、電圧200V、ランプ電流15mA、スリット幅0.2mm、アセチレン圧0.35kg/cm²、1.5L/min、空気圧1.3kg/cm²、7L/min。

3. 塩酸の影響

食品は乾式灰化処理を行ない、その灰分を塩酸で溶解し、塩酸溶液の状態では測定するためマグネシウムの吸光度におよぼす塩酸濃度の影響を調べた。

マグネシウムの吸光度におよぼす塩酸の影響は図1に示した如く6N塩酸3mlまでは吸光度は増加するが、それ以上では吸光度の変化がなかったため、本実験では6N塩酸5mlを用いることに定めた。

4. 共存元素の影響

原子吸光分光分析法は一般に共存元素の影響は少ないといわれているが、共存元素が目的元素と揮発しにくい化合物を生成する時や、試料液の噴霧効率を変化させる時には、目的元素の定量に

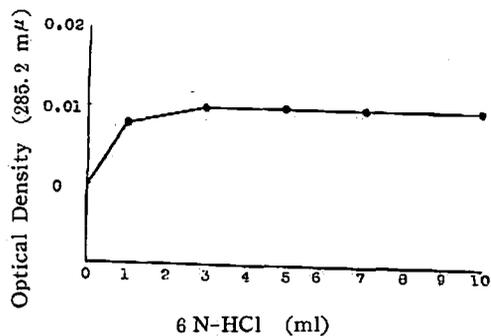


Fig. 1 Influence of hydrochloric acid on magnesium absorption

影響することが認められている¹²⁾。そこで缶詰食品を含めた食品中にかなり多く共存すると考えられる主な元素について、マグネシウムの吸光度におよぼす影響を検討した。

またその影響を抑制するために過剰のE.D.T.A. (ethylenediamine tetra acetic acid)⁶⁾の添加、カルシウム¹¹⁾の添加、あるいはストロンチウム^{8,10,13)}を添加する方法が報告されているが、本実験ではストロンチウムの添加による干渉抑制の方法を検討するとともに、あわせて添加するストロンチウムの量がマグネシウムの吸光度におよぼす影響を調べた。

マグネシウムの吸光度におよぼすストロンチウムの濃度の影響は図2に示した如く、2500 ppmまでほとんど影響は認められなかったため、本実験では2500ppmを添加することに定めた。なお

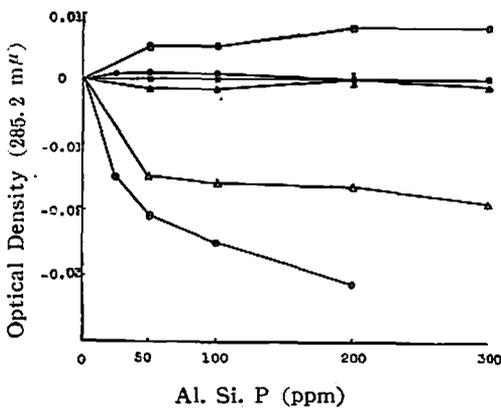


Fig. 3 Influences of aluminum, silicon and phosphate, and effect of the addition of strontium chloride on magnesium absorption

- Mg + Al
- Mg + Al + 2500 ppm Sr
- △—△ Mg + Si
- ▲—▲ Mg + Si + 2500 ppm Sr
- Mg + P
- Mg + P + 2500 ppm Sr

ストロンチウムを添加することにより、ノイズが非常に大きくなる。この原因はストロンチウムによってバーナーが汚染されたためと考える。そこでこの問題を解決するために種々検討した結果、アルコール 20ml を添加するとノイズが全くなくなることを認めたので、本実験では全てアルコール 20ml 添加することに定めた。

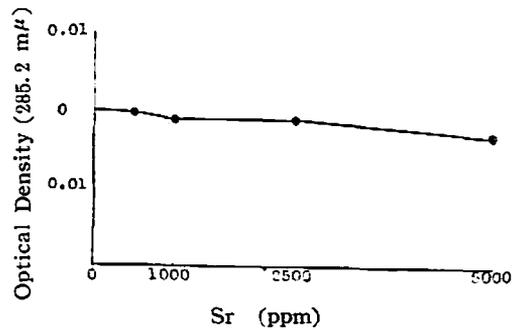


Fig. 2 Influence of strontium chloride on magnesium absorption

4・1 アルミニウム、ケイ素、リンの影響
マグネシウムの吸光度におよぼすアルミニウム、ケイ素、リンの影響は図3に示した如く、アルミニウム、ケイ素は吸光度を減少させ、リンは増加させることを認めた。しかしストロンチウム 2500ppm を添加することにより、いずれもその干渉を完全に抑制できることを認めた。

4・1 アルミニウム、ケイ素、リンの影響

4・2 その他の共存元素の影響
主として缶詰食品に多く含まれると考えられるクローム、鉄、錫、鉛、亜鉛のマグネシウムの吸光度におよぼす影響について調べた。その結果は図4-1, 2 に示した如く、いずれもわずかに吸光度を増加させることを認めた。しかしストロンチウム 2500ppm 添加することにより、それらの干渉は完全に抑制できることを認めた。

4・2 その他の共存元素の影響

主として缶詰食品に多く含まれると考えられる

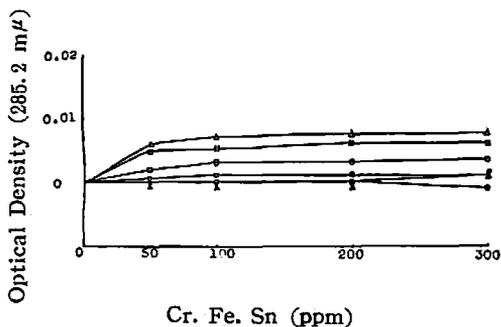


Fig. 4-1 Influences of chromium, iron and tin, and effect of the addition of strontium chloride on magnesium absorption

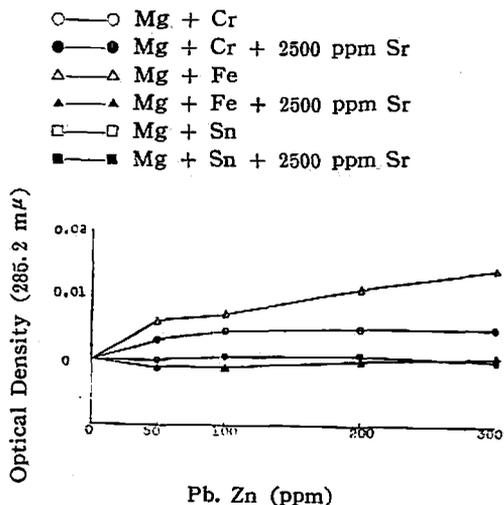


Fig. 4-2 Influences of lead and zinc, and effect of the addition of strontium chloride on magnesium absorption

5. 検量線

マグネシウムの各濃度の標準溶液に 6 N 塩酸 5 ml, 塩化ストロンチウム溶液 5 ml (ストロンチウム濃度 2500ppm となるように添加) エチルアルコール 20ml 添加し, 蒸留水で全量を 100ml にして (2) に示した条件で検量線を作製した。

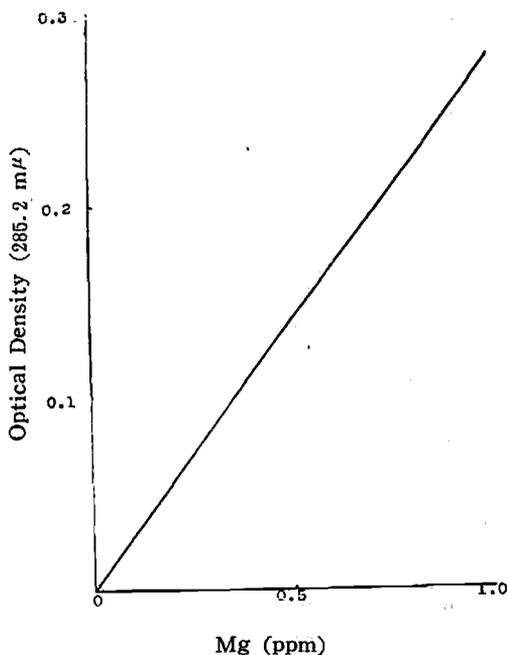


Fig. 5 Calibration curve for the determination of magnesium by atomic absorption spectrophotometry.

The standard solutions contained 2500ppm of strontium, as SrCl_2 , 5 ml. of 6N hydrochloric acid and 20 ml. of ethylalcohol

マグネシウムの検量線は図 5 に示した如く, 0.1~1.0ppm の範囲で検量線は直線性を示した。

6. 食品中のマグネシウムの定量法

試料 10g 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 4 ml に溶解し, 100ml の定容フラスコに移し, 蒸留水で標線に合せて検液とする。この検液 1 ml をピペットでとり, 100ml の定容フラスコに移し, 6 N 塩酸 5 ml, 塩化ストロンチウム溶液 5 ml, エチルアルコール 20ml 添加し, 蒸留水で標線に合せる。この溶液を (2) に示した測定条件により測定し, 検量線からマグネシウムの量を求める。

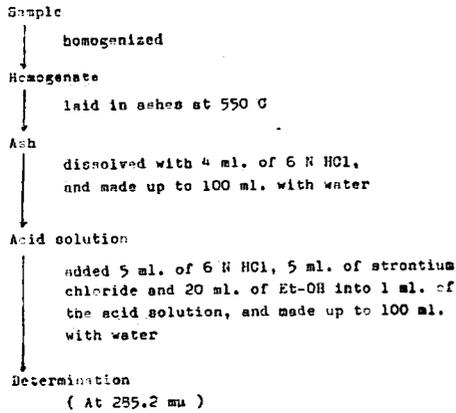


Fig. 6 Procedure for the determination of magnesium in foods by atomic absorption spectrophotometry

7. 回収試験

食品中に既知量のマグネシウムを添加して、その回収率を求めた。表1-1はマグロ肉にマグネシウム10、20、30、40mg 添加して、それぞれの回収率を求めた結果を示した。表1-2は生及び缶詰食品にマグネシウム10mg 添加して、その回収率を求めた結果を示した。

食品に添加したマグネシウムの回収率は、表1-1、2に示した如く、マグネシウムの添加量が多くても十分回収できた。しかし缶詰食品に添加した場合、やや高い回収率を得たが、ほぼ満足できると考える。

Table I-1 Results of recovery experiments of the added magnesium in tuna meat

Content of Mg in tuna meat (mg)	Added Mg (mg)	Total Mg (mg)	Recovered Mg (mg)	Recovery (%)
30.0	10.0	40.0	43.5	105.0
30.0	20.0	50.0	52.7	102.5
30.0	30.0	60.0	62.7	101.7
30.0	40.0	70.0	73.3	102.7

Table I-2 Results of recovery experiments of the added magnesium in various foods

Marine products	Content of Mg in samples (mg)	Added Mg (mg)	Total Mg (mg)	Recovered Mg (mg)	Recovery (mg)
Sardine*	41.5	20.0	61.5	61.0	97.5
Sardine**	46.2	20.0	66.2	67.5	106.5
Mackerel*	27.0	20.0	47.0	47.0	100.0
Mackerel**	28.3	20.0	48.3	49.0	103.5
Whale*	37.5	20.0	57.5	56.0	92.5
Whale**	28.3	20.0	48.3	47.7	97.0
Mackerel pike*	33.0	20.0	53.0	52.0	95.0
Mackerel pike**	41.1	20.0	61.1	61.3	101.1
Cuttlefish*	61.2	20.0	81.2	82.2	105.0
Horse Mackerel*	32.6	20.0	52.6	52.5	99.6
Salmon**	41.8	20.0	61.8	63.5	108.5
Crab**	50.0	20.0	70.0	71.0	105.0
Baby clam*	65.5	20.0	85.5	85.0	97.5
Baby clam**	38.0	20.0	58.0	58.5	102.5
Bloody clam*	53.0	20.0	73.0	72.5	97.5
Bloody clam**	62.5	20.0	82.5	82.8	101.5

* Raw ** Canned food

Table II Comparison of atomic absorption spectrophotometry and EDTA titration method for the determination of magnesium in foods

Marine products	Atomic absorption spectrophotometry Mg (mg%)	EDTA titration method Mg (mg%)
Salmon*	41.8	41.3
Mackerel*	28.3	29.6
Crab*	50.0	49.3
Bloody clam**	62.5	63.6

* canned food

** raw

9. 種々の食品中のマグネシウムの定量

(6)に示した定量法により、種々の水産食品のマグネシウム含量を測定した。その結果は表3に示した如くであった。生の水産食品は、一般に魚類のマグネシウム含量に比べて、貝類のそれはやや高いことを認めた。缶詰食品のマグネシウム含量は、アサリ以外のものは生とあまり変わらないが、アサリ缶詰は著しく減少していた。このようにアサリの場合、生に比べて缶

詰のマグネシウム含量が少ない原因は、製造工程において100°C 8分間煮熟するが、その間に溶出したものと考える。

なおこれらの含量は採集時期によっても、また大きさによっても異なるものと考える。

10. 再現精度

原子吸光分光分析法の精度を知るために、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。その結果表4に示した如く、変動係数は3.3%であった。この再現精度は、原子吸光分光分析法によるマグネシウ

8. 食品中のマグネシウムの定量における原子吸光分光分析法とE.D.T.A滴定法との比較

食品中のマグネシウムの定量法として、従来主として使用されているE.D.T.A滴定法と、本法との比較を行なった。その結果は表2に示した如く、ほぼ同値を得た。

Table III-1 Contents of magnesium in raw marine products

Marine products	Mg (mg%)	Moisture (%)
Mackerel	27.0	68.4
Mackerel pike	33.0	67.8
Tuna (Yellow fin)	31.2	76.6
Horse mackerel	32.6	73.8
Titefish	37.5	82.4
Wrasse	36.0	81.0
Sillago	37.5	82.4
Flatfish	42.3	79.0
Cuttlefish	61.2	83.0
Prawn	31.2	80.0
Baby clam	65.5	82.4
Clam	45.3	87.4
Bloody clam	53.0	78.6
Earshell	53.1	81.2

Table III-2 Contents of magnesium in canned marine products

Canned Marine products	Mg (mg%)
Salmon	41.8
Mackerel	28.3
Tuna	30.0
Sardine	46.2
Crab	50.0
Whale	28.3
Mackerel pike	41.1
Baby clam	38.0
Bloody clam	62.5

Table IV Reproducibility of analytical value

Number of measurement	Quantitative value of magnesium (mg%) (Tuna meat)
1	35.5
2	34.0
3	33.0
4	36.0
5	36.0
6	35.0
Average value	34.75
Standard deviation	1.145
Coefficient of variation	3.3 %

ムの定量法として、十分満足できるものと考え
る。

考 察

食品中のマグネシウムの定量は、従来主としてE.D.T.A滴定法、炎光分析法により行なわれているが、これらの方法は操作が非常に煩雑で分析所要時間が長くかかる。またE.D.T.A滴定法はしばしば終点が不明瞭となり、正確な値を得ることが困難である。炎光分析法は比較的共

存元素の影響が多く、共存元素を除くために沈澱分離等の前処理が必要であり、多くの試料を迅速に定量することが困難である。これらに反して原子吸光分光分析法は、共存元素の影響が少なく、一部の共存元素の影響もストロンチウムを添加することにより完全に抑制でき、灰化試料を塩酸に溶解しただけで直接定量できるので、非常に簡単に迅速な定量法である。それゆえ多くの食品中のマグネシウムを定量するのに最も適していると考えられる。

原子吸光分光分析法の難点は、共存元素の干渉を抑制するためにストロンチウムを用いるが、そのストロンチウムが、バーナーに付着してバーナーが汚染され、ノイズの原因となり、しばしば測定不可能となる。この問題については測定液にエチルアルコールを加え、さらにバーナーヘッドを測定前に1%のフィチン酸液に約10分間浸漬した後、水洗することにより完全にノイズを抑制することができる。また検量線の勾配が測定の都度若干変動するが、これは光源ランプのドリフトの影響や、バーナーに送られるアセチレン量、空気量等の測定条件を厳密に再現することが困難なためであると考えられる。それ故測定の都度検量線を補正して測定すればよい。

要 約

食品中のマグネシウムを迅速に、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結果、十分応用できることを認めた。

1. 原子吸光分光分析法によるマグネシウム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。
2. 共存元素の影響について調べた結果、アルミニウム、ケイ素がかなりの干渉作用を示したが、いずれも測定液中に塩化ストロンチウム溶液（測定液中のストロンチウム濃度が2500ppmとなるよう添加）を添加することにより、これらの干渉を抑制することができた。
3. 塩化ストロンチウムの添加によりノイズが大きくなり、測定が困難になるが、測定液中にエチルアルコール20ml（測定液100mlに対して）添加し、測定前にバーナーヘッドを1%フィチン酸液に約10分間浸漬し、水洗することにより完全にノイズを抑制することができた。

4. 添加回収試験を行なったが、ほぼ満足な結果を得た。
5. 原子吸光分光分析法とE.D.T.A 滴定法との定量値の比較を行なったが、ほぼ同一の値を得た。
6. 本法による定量値の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 3.3% であった。
7. 水産食品中のマグネシウム含量は 30~60mg% であり、一般に魚類より貝類に多く含まれていた。

本研究に当り助言、助力をたまわった当短大大塚滋博士ならびに 東洋食品研究所森大蔵氏に感謝致します。

文 献

- 1) Patashnik M.: Commercial Fisheries Review, 28, 1 (1966)
- 2) 天野慶之: 水産研究誌, 40, 11 (1950)
- 3) Steagall E.F.: A.O.A.C., 48, 723 (1965)
- 4) 上野景平: キレート滴定法, 南江堂, 274 (1960)
- 5) 長沢善雄, 田中寛: 缶詰時報, 45, 29 (1966)
- 6) Willis J.B.: Spectrochim. Acta., 16, 273 (1960)
- 7) Willis J.B.: Anal. Chem., 33, 556 (1961)
- 8) David D.J.: Analyst, 85, 495 (1960)
- 9) Dawson. J.B. and. F.W. Heaton.: Biochem. J., 80, 99 (1961)
- 10) 増村忠宏, 菅原道熙, 有吉修二郎: 農化, 39, 402 (1965)
- 11) 鈴木正巳, 武内次夫: 工化, 66, 168 (1963)
- 12) 武内次夫, 鈴木正巳, 保田和雄: 工化, 65, 1025 (1962)
- 13) Bray H.M.: Anal. Chim. Acta., 26, 322 (1962)