

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—II

カルシウムの定量について

森 大 蔵・後 藤 郁 子・長 田 博 光

THE DETERMINATION OF METALS IN FOODS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY—II ON THE DETERMINATION OF CALCIUM

Daizo Mori, Ikuko Goto and Hiromitsu Osada

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

(1) Absorption at $422.7\text{m}\mu$ was employed for the determination of calcium.

(2) A linear relationship between the absorbance and the concentration was found in the range of 0-50 ppm calcium (Fig. 5).

(3) Samples were ashed in an electric muffle 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 subjected to the analysis of calcium (Fig. 6).

Tin, potassium, chromium and aluminum interfered with the calcium determination remarkably, whereas zinc and iron interfered with it only slightly.

The interferences were eliminated by adding a solution containing 6000 ppm magnesium, 200 ppm sodium and 1500 ppm potassium. However, when 50 ppm of aluminum was contained, the interference was not eliminated (Fig. 2, 3, 4).

Recoveries of calcium added were satisfactory, and the values obtained by atomic absorption spectrophotometry agreed with those obtained by the EDTA-titration method (Table I, II).

(4) The reproducibility of the analytical values was satisfactory, that is, the coefficients of variation for calcium were 2.6% for the apple and to 1.6% for the pear (Table V).

(5) The amounts of calcium in agricultural products were: 20-30mg% in raw vegetables, 3-10mg% in raw fruits, about 35mg% in canned pineapple and 3-15mg% in other canned fruit, respectively.

Amounts of calcium in marine products were: 25-70mg% in shell-fishes and 10-20 mg% in fishes, respectively. (Table III, IV)

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

結 言

食品中のカルシウムの栄養的効果は衆知の事実であるが、また農産食品の加工においても歯切れ、あるいは舌ざわりなどの品質にも関係するといわれている。たとえば、ピース、ビーンの缶詰では、処理中に水または食塩に含まれているカルシウムが食品に結着して舌ざわりを好ましくしたり、漬物またはプレザーブ用のチェリー、その他果実の貯蔵用にカルシウムはかなりの効果を示している。

しかし従来、食品中のカルシウムの定量法としてはEDTA滴定法、炎光分析法などがあるが、両者ともに操作が非常に煩雑である。また、EDTA滴定法ではマグネシウム、鉄、リンなどの共存元素が妨害し、誤差の原因となっている。

原子吸光分光分析法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り、また操作が非常に簡単で迅速に定量できるなどの点で注目され、近年、各方面で応用研究が行なわれている。原子吸光分光分析法によるカルシウムの定量に関しては、かなり多くの報告がある。Willis は血清¹⁾および尿²⁾、Newbrum は唾液³⁾、増村等は配合飼料⁴⁾、武内等はポリプロピレン⁵⁾中のカルシウムの定量について報告し、また武内⁶⁾、あるいはDavid⁷⁾はカルシウム定量の際の共存元素の影響と、その除去について報告している。

本報は食品中のカルシウム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ので、以下にその結果を報告する。

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。

2・2 試薬：カルシウム標準溶液は特級塩化カルシウムを少量の塩酸に溶解し、水で希釈してカルシウム濃度1000ppmの原液を調製し、これを希釈して使用した。

マグネシウム溶液は金属マグネシウム15gを塩酸に溶解後、特級塩化ナトリウム1.3g、特級塩化カリウム7.2gを加え、水で500mlに希釈して用いた。この溶液中にはマグネシウム6000ppm、ナトリウム200ppm、カリウム1500ppmを含んでいる。

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、波長、アセチレン圧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422.7m μ 、電圧200V、電流20mA、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、塩酸溶液の状態にて測定する。また、マグネシウム溶液にも金属マグネシウムを溶解する際、かなりの塩酸を使用するため、カルシウムの吸光度におよぼす塩酸濃度の影響を調べた。カルシウムの吸光度におよぼす塩酸濃度の影響は Fig. 1 に示したごとく塩酸濃度の増加に伴い吸光度は減少する。それゆえ、灰分を溶解する際の塩酸濃度を一定にするため、本実験では 4ml. の 6N 塩酸を使用することに定めた。

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、試料液の噴霧効率を変化させる時や、炎中で難解離性の化合物を生成する時には目的元素の定量に影響することが認められている⁶⁾。

また、その影響を除去するために EDTA、ストロンチウム^{1,4,5)}、マグネシウム溶液⁷⁾を添加する方法が報告されているが、本実験ではマグネシウム溶液の添加による影響除去の方法を検討するとともに、合わせて添加するマグネシウム溶液の濃度がカルシウムの吸光度におよぼす影響を調べた。

カルシウムの吸光度におよぼすマグネシウム溶液の濃度の影響は Fig. 2 に示したごとく濃度が高くなるに従い吸光度は減少した。これは金属マグネシウムを溶解するとき多量の塩酸を必要とするので、Fig. 1 に示したごとく塩酸の影響によるものと思われるので、マグネシウム溶液を作るとき塩酸の量を一定にする必要があると考え、本実験では 200ml. の塩酸で金属マグネシウムを溶解することに定めた。

4・1 錫および鉄の影響

カルシウムの吸光度におよぼす錫および鉄の影響は Fig. 3 に示したごとく、錫は濃度の増加とともに吸光度を減少させ、鉄は 250ppm までほとんど影響はないが、500ppm で少し吸光度を減少させた。しかし、マグネシウム溶液 5 ml. を添加することにより、いずれもその影響は除去できた。

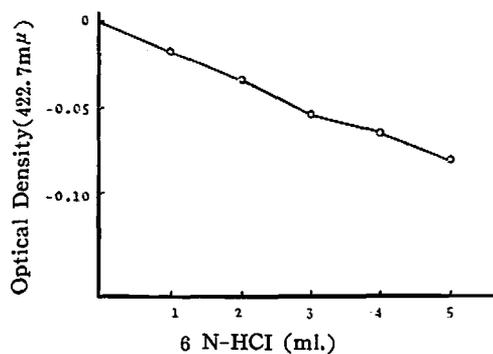


Fig. 1 Influence of hydrochloric acid on calcium absorption.

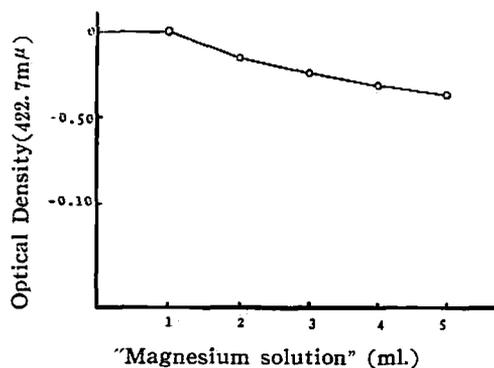


Fig. 2 Influence of "magnesium solution" on calcium absorption.

Components of "magnesium solution."
Mg: 6000 ppm
Na: 200 ppm
K: 1500 ppm
(HCl: 4.8N)

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リン、クローム、アルミニウム、亜鉛のカル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 Fig. 4-1, 2, 3 に示したごとくである。リンおよびクロームは少量でも著しく吸光度を減少させたが、マグネシウム溶液の添加により影響はほとんど除去できた。

アルミニウムは濃度の増加とともに著しく吸光度が減少した。また、マグネシウム溶液を添加すると25ppmまではほぼ除去できたが50ppmではかなりの影響が残った。

亜鉛はカルシウムの吸光度を減少させたが

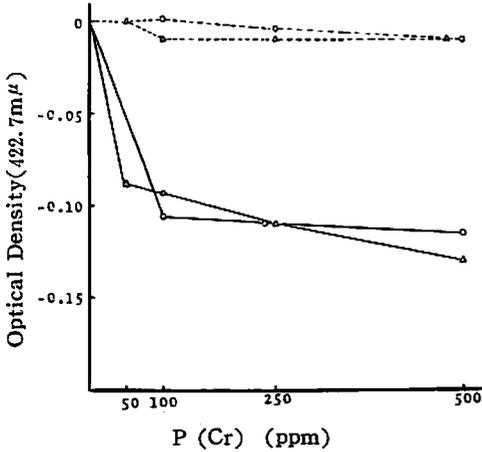


Fig. 4-1 Influences of potassium and chromium on calcium absorption.

- P + 50ppm Ca
-○ P + 50ppm Ca + "magnesium solution"
- △—△ Cr + 50ppm Ca
- △.....△ Cr + 50ppm Ca + "magnesium solution"

マグネシウム溶液を添加することにより完全にその影響は除去できた。

5. カルシウムの検量線

カルシウム各濃度の標準液 20ml. にマグネシウム溶液 5 ml. を添加し、(2) に示した条件で検量線を作製した。

カルシウムの検量線は Fig. 5 に示したごとく、0~50ppm の範囲で検量線は直線性を示した。

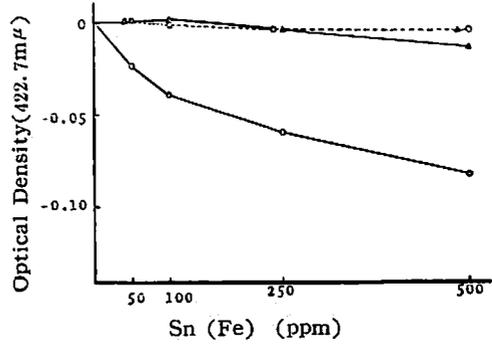


Fig. 3 Influences of tin and iron on calcium absorption.

- Sn + 50ppm Ca
-○ Sn + 50ppm Ca + "magnesium solution"
- △—△ Fe + 50ppm Ca
- △.....△ Fe + 50ppm Ca + "magnesium solution"

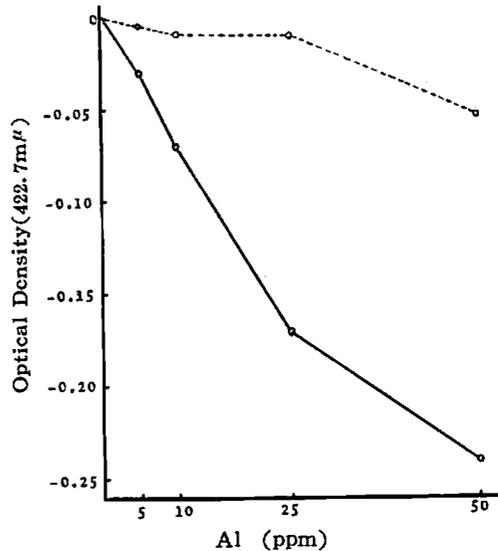


Fig. 4-2 Influence of aluminum on calcium absorption.

- Al + 50ppm Ca
-○ Al + 50ppm Ca + "magnesium solution"

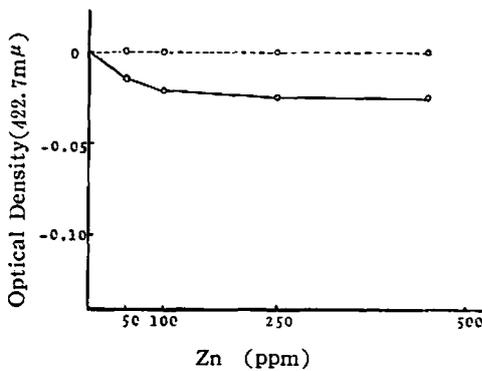


Fig. 4-3 Influence of zinc on calcium absorption.

○—○ Zn+50ppm Ca
○-----○ Zn+50ppm Ca+'magnesium solution'

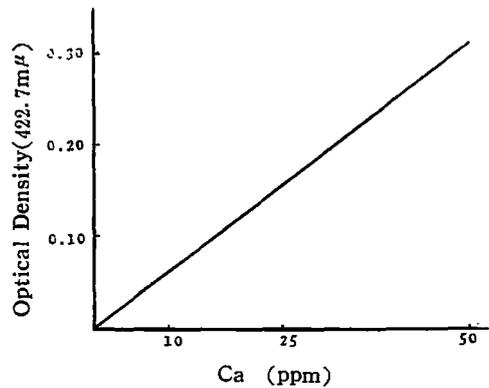


Fig. 5 Calibration curve for the determination of calcium by atomic absorption spectrophotometry. The standard solution contained 5ml. of the "magnesium solution."

6. 食品中のカルシウムの定量法

試料 20 g をルツボに秤取りし、550°C の電気炉にて完全に灰化し、その灰分を 6N の塩酸 4ml. に溶解し、100ml. の定容フラスコに移し、蒸留水で標線に合わせて検液とする。この検液 20ml. にマグネシウム溶液 5 ml. を加えて、(2) に示した測定条件で測定し、検量線からカルシウムの量を求めた。

7. 回収試験

生と缶詰食品にカルシウム 5, 10, 20ppm 添加してそれぞれの回収率を求めた結果を Table I に示した。

食品に添加したカルシウムの回収率は Table I に示したごとく、いずれも十分な回収率を示した。

8. 食品中のカルシウムの定量における原子吸光分光分析法と EDTA 滴定法との比較

食品中のカルシウムの定量法として従来主として用いられている EDTA 滴定法と本法との比較を行なった。その結果は Table II に示したごとくほぼ同値を得た。

9. 種々の食品中のカルシウムの定量

(6) に示した定量法により種々の農産食品および水産食品のカルシウム含量を測定した。その結果は Table III. IV に示したごとくであった。農産食品の生ではグリーンピース、ニンジンなどの野菜類に多く、果実類ではミカンにやや多い程度であった。缶詰ではパイナップルが多かった。

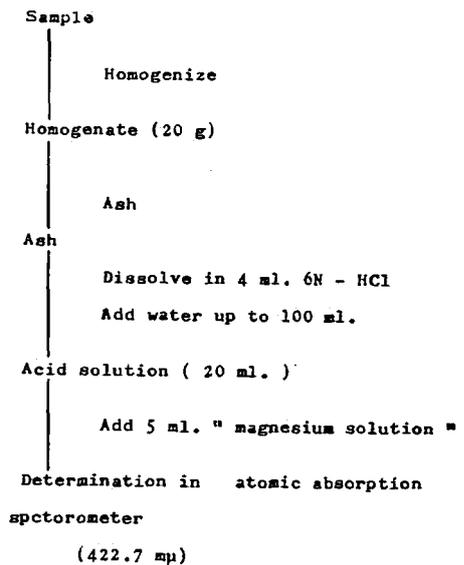


Fig. 6 Procedure for the determination of calcium in food by atomic absorption spectrophotometry.

水産食品ではアサリ、ハマグリ、アカガイなどの二枚貝に多く、キハダマグロに少なかった。

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られる。

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。その結果はTable V に示したごとく、変動係数はリンゴが2.6%、ナシが1.6%であった。この再現精度は原子吸光分光分析法によるカルシウムの定量法として十分満足できるもの

Table II
Determination of calcium in canned foods by atomic absorption spectrophotometry and EDTA titration method.

Canned foods	Atomic absorption spectrophotometry	EDTA titration method
Apple	3.38 mg%	3.48 mg%
Pear	5.75	5.90
Grapes	4.38	4.31
Peach	3.40	3.40
Orange	10.5	11.0
Bloody clam	38.7	40.4

Table I-1 Recovery of calcium added in raw and canned oranges.

Ca in samples	Ca added	Total Ca	Ca recovered	Recovery
(Raw)				
37.5 ppm	5 ppm	42.5 ppm	42.3 ppm	96 %
37.5	10	47.5	47.5	100
37.5	20	57.5	56.0	92.5
(Canned)				
19.0	5	24.0	24.5	110
19.0	10	29.0	29.0	100
19.0	20	39.0	39.0	100

Table I-2 Recovery of calcium added in raw and canned apples.

Ca in samples	Ca added	Total Ca	Ca recovered	Recovery
(Raw)				
5.7 ppm	5 ppm	10.7 ppm	10.9 ppm	104 %
5.7	10	15.7	15.7	100
5.7	20	25.7	25.0	96.5
(Canned)				
5.3	5	10.3	10.3	100
5.3	10	15.3	15.7	104
5.3	20	25.3	25.8	102

Table III Amounts of calcium in raw and canned agricultural products.

Agricultural products	Ca	Moisture
(raw)		
Green beans	32.5 mg%	94.0%
Carrot	22.3	90.0
Tomato	5.2	93.4
Pear	3.3	88.5
Apple	4.1	87.0
Orange	9.8	91.5
Grapes (Delaware)	7.0	80.0
Grapes (Neo-Muscat)	3.4	84.8
(Canned)		
Pineapple	35.4	77.0
Peach	5.0	78.0
Pear	3.4	80.0
Orange	13.0	82.0
Apple	4.2	78.5
Loquat	16.7	77.0

と考える。

考 察

食品中のカルシウムの定量は従来主として EDTA 滴定法、炎光分析法などによって行なわれているが、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なる。また、EDTA 滴定法は、しばしば滴定の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など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マグネシウム溶液を添加することにより除去でき、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カル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灰化試料、あるいは金属マグネシウムを溶解するとき塩酸を用いるため吸光度が減少するが、この塩酸の量を一定にすることにより解決された。

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、空気量など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。それゆえ測定の都度検量線を補正して測定すればよい。

要 約

食品中のカルシウムを迅速に、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カル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、錫、リン、クローム、アルミニウムがかなり吸光度

Table IV Amounts of calcium in raw marine products.

Marine products	Ca	Moisture
Baby clam	31.3 mg%	82.4%
Clam	67.3	87.4
Bloody clam	24.0	78.6
Ear shell	12.8	82.2
Prawn	10.3	80.0
Cuttle fish	14.8	83.0
Yellowfin tuna	2.0	76.6
Mackerel	11.0	68.4
Mackerel pike	10.0	67.8
Horse mackrel	18.8	73.8
Blanquillo	17.5	82.4
Wrasse	19.5	81.0
Sillago	16.0	82.4
Flat fish	20.5	79.0

Table V Reproducibility of analytical value.

Number of experiments	Quantitative value of calcium	
	Apple (mg%)	Pear (mg%)
1	3.38	5.75
2	3.25	5.65
3	3.38	5.87
4	3.25	5.63
5	3.25	5.80
6	3.13	5.65
Average value	3.27	5.72
Standard deviation	0.0866	0.0920
Coefficient of variation	2.6 %	1.6 %

を減少させたが、マグネシウム溶液（マグネシウム 6000 ppm、ナトリウム 200 ppm、カリウム 1500ppm 含まれた液）を添加することにより、これらの影響を除去できたが、アルミニウムが 50ppm 以上存在すると影響が残った。

3) 添加回収試験を行なったが、ほぼ満足な結果を得た。

4) 原子吸光分光分析法と EDTA 滴定法との定量値の比較試験を行なったが、ほぼ同値を得た。

5) 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、リンゴが 2.6%、ナシが 1.6% であったので十分満足できると考えられる。

6) 農産食品中のカルシウム含量は生の野菜類が 20~30mg%、果実類が 3~10mg%、缶詰ではパインナップルが 35mg%、他は 3~15mg% であった。水産食品では二枚貝が 25~70mg% と多く、魚類は 10~20mg% であった。

文 献

- 1) Willis J. B.: Nature, 16, 249 (1960)
- 2) Willis J. B.: Anal. Chem., 33, 559 (1961)
- 3) Newbrum E.: Nature, 192, 1182 (1961)
- 4) 増村忠宏, 菅原道熙, 有吉修二郎: 農化, 39, 402 (1965)
- 5) 鈴木正巳, 武内次夫: 工化, 66, 690 (1963)
- 6) 武内次夫, 鈴木正巳, 保田和雄: 工化, 65, 1025 (1962)
- 7) David D. J.: Analyst, 84, 536 (1959)