

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—IV

銅の定量について

長田 博光

The Determination of Metals in Foods by Atomic Absorption Spectrophotometry - IV

On the determination of copper

HIROMITSU OSADA

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

(1) Absorbancy at $324.8\text{ m}\mu$ was measured to determine copper.

(2) A linear relationship between an absorbancy and a concentration was found within the range of 0-20 ppm copper.

(3) Samples were burnt to ashes in an electric furnace at 550°C , and after the ashes were dissolved with 5 ml of 6N hydrochloric acid and added 5 ml of calcium chloride (2000 ppm Ca) and made up to 50ml. with water, the solution was submitted to the analysis of copper.

(4) Chromium and tin interfered with the determination of copper fairly, but the interferences were eliminated by adding excess amount of calcium.

(5) Recoveries of copper 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 copper was 3.3% for green peas.

(7) Contents of copper in raw and canned foods were about 0.1-2.0 mg%, and the content of it in oysters was remarkably high in comparison with other fishes.

銅は人体の肝臓や血液に、或はカニ、エビ等の下等動物の血色素ヘモシアニンに、また生体にある酵素、即ちビタミンCオキシダーゼ、フェノールオキシダーゼ等に含まれており生理的に重要な金属である。また食品衛生上重要な金属でもある。

このような微量成分として存在している銅の定量には従来主として吸光光度法¹⁾、或はポーログラフイー²⁾が用いられていたが、これらの方法は共存元素に影響されやすく操作が煩雑である。

原子吸光分光分析法による銅の定量については Allan³⁾ (1961) が肥料、土壌及び植物中の銅の定量に応用したのが始めて、次いで Zeeman⁴⁾ (1962) がブドウ酒中の銅の定量に応用したにすぎない。

本報では食品中の銅を簡単に、しかも迅速に定量する目的で、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

1.1) 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 9cm の魚尾状のもので、空気、アセチレン炎を用いた。

1.2) 試薬：銅標準液は特級硫酸銅を水に溶解し、銅濃度 1000 ppm の原液を調整し、これ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に溶かし、1ml \Rightarrow 20mg Ca の溶液を調整して使用した。

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、これらの測定条件の検討を行なった。その結果次の条件で測定することに定めた。波長 324.8 m μ 、電圧 200 V、ランプ電流 20 mA、スリット幅 0.2 mm、アセチレン圧 0.45 g/cm²、1.4 l/min、空気圧 1.4 kg/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、塩酸溶液の状態での測定するため、銅の吸光度におよぼす塩酸の影響を調べた。

銅の吸光度におよぼす塩酸の影響は Fig. 1 に示した如く 6 N 塩酸 5 ml までは吸光度はやや減少するが、それ以上ではほぼ一定になるので本実験では 6 N 塩酸 5 ml を用いることに定めた。

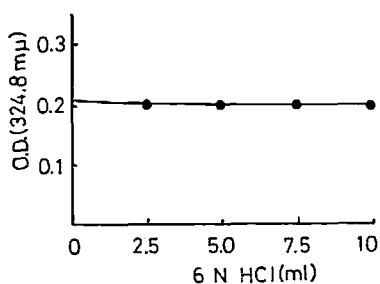


Fig. 1 Influence of hydrochloric acid on copper absorption.

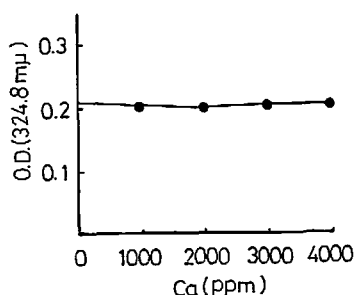


Fig. 2 Influence of calcium on copper absorption.

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元素について銅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抑制剤について検討した。

銅の吸光度におよぼす共存元素の影響は Fig. 3, 4 及び Table 1 に示した如くクローム、錫が

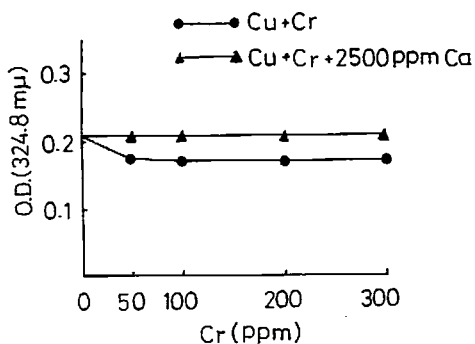


Fig. 3 Influence of chromium, and effect of the addition of calcium on copper absorption.

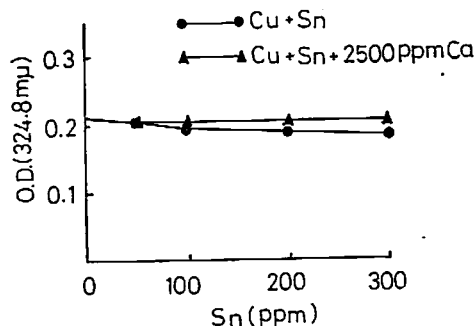


Fig. 4 Influence of tin, and effect of the addition of calcium on copper absorption.

Table 1 Influences of coexistent elements on copper absorption.

Content of Cu (ppm)	Coexistent element (ppm)	Recovered Cu (ppm)	Recovery (%)
10	0	10.00	100.0
10	Sr 300	10.25	102.5
10	Zn 300	10.25	102.5
10	P 300	10.24	102.4
10	K 300	10.31	103.1
10	Fe 300	10.30	103.0
10	Ni 300	10.18	101.8
10	Hg 300	10.30	103.0
10	Pb 300	10.12	101.2
10	Na 300	10.00	100.0
10	Si 300	10.09	100.9
10	Al 300	9.52	95.2
10	Mg 300	9.84	98.4
10	Cd 300	9.88	98.8

影響する以外、他の共存元素は殆んど影響をおよぼさなかった。これらの共存元素の影響を抑制する抑制剤について検討した結果カルシウムが最も効果のあることを認めたが、このカルシウムが銅の吸光度に影響をおよぼすかどうか調べた結果 Fig. 2 に示した如く 4000 ppm の添加でも殆んど影響が認められなかったので本実験ではカルシウム 2000 ppm 添加することに定めた。

5. 検量線

銅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 2000 ppm) を添加し、蒸留水で 50 ml にして 2. に示した

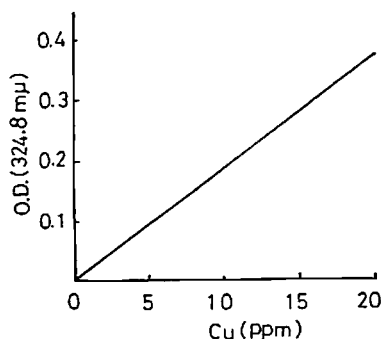


Fig. 5 Calibration curve for the determination of copper by atomic absorption spectrophotometry.

Sample
 | homogenize.
 Homogenate
 | ash at 550°C using an electric oven.
 Ash
 | dissolve with 5 ml. of 6 N HCl.
 Acid solution
 | add 5 ml. of calcium chloride (2000 ppm Ca), and make up to 50 ml. with water.
 Determination
 (At 324.8 mμ)

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

測定条件の下に検量線を作製した。

銅の検量線は Fig. 5 に示した如く 0~20 ppm の範囲で直線性を示した。

6. 食品中の銅の定量法

食品中の銅の定量法は Fig. 6 に示した如く試料 25 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、塩化カルシウム溶液 5 ml を加え、蒸留水にて 50 ml にし、2. に示した測定条件の下に測定し、検量線から銅の量を求める。

7. 回収率

食品中に既知量の銅を添加し、その回収率を求めた。その結果は Table 2 に示した如くほぼ満足な回収率を得た。

Table 2 Recovery of copper added in green peas.

Content of Cu in green Peas (ppm)	Added Cu (ppm)	Recovered Cu (ppm)	Recovery (%)
0.35	2	2.27	96.0
0.35	5	5.16	96.2
0.35	10	9.77	94.2

8. 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 3

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銅の定量法として十分満足できるものとする。

9. 原子吸光分光分析法による食品中の銅の定量値

本法により数種の食品中の銅の含有量を測定した結果 Table 4 に示した如く生ではかきに最も多く、イカ、エビ及びマッシュルームにもやや多く含まれていた。缶詰では生と同様にかきに多く、またたこ、さざえ、いか等にも多く含まれていた。グリーンピースに多いのは銅によって着色しているためである。

考 察

食品中の銅を迅速に、しかも正確に定量する目的で原子吸光分光分析法について検討したが、本法ではクローム、錫が銅の吸光度に影響をおよぼす以外他の共存元素は殆んど影響しなかった。またこれらの影響もカルシウムを添加することによりほぼ完全に抑制でき、回収率、再現精度ともに良く、しかも迅速に定量できるので食品中の銅の定量に最も適していると考えられる。

Table 3 Reproducibility of analytical value.

Number of measurement	Quantitative Value of copper (green peas) (ppm)
1	11.00
2	11.30
3	12.10
4	11.15
5	11.30
6	11.00
Average value	11.31
Standard deviation	0.376
Coefficient of variation	3.3%

Table 4 Contents of copper in raw and canned foods. (mg%)

Raw food		Canned food	
	Cu		Cu
Skipjak	0.150	Crab*	0.124
Salmon	0.120	Salmon*	0.124
Mackerel	0.192	Tuna*	trace
Horse mackerel	0.120	Shrimp*	0.093
Flatfish	0.100	Mackerel**	trace
Fling-fish	0.120	Skipjak**	0.124
Shrimp	0.326	Mackerel pike**	0.124
Octopus	0.220	Cuttlefish**	0.540
Cuttlefish	0.550	Octopus**	1.230
Oyster	2.060	Bloody clam**	0.070
Baby clam	0.140	Baby clam**	0.124
Mushroom	0.493	Wreath shell**	0.500
Pineapple	0.023	Oyster*	2.046
Tomato	0.073	Pineapple	0.020
Spinach	0.289	Mushroom	0.123
		Green peas	2.310

* boiled.

** seasoned.

要 約

1. 食品中の銅を迅速に、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銅の定量法について基礎的な検討を行ない、その測定条件を定めた。即ち波長 324.8 m μ 、電圧 200 V、ランプ電流 20 mA、スリット幅 0.2 mm、アセチレン圧 0.4 kg/cm²、1.4 l/min.、空気圧 1.4 kg/cm²、7 l/min.、とした。
3. 共存元素の影響について調べた結果クロムおよび錫がかなり銅の吸光度に影響をおよぼしたが、他の共存元素は殆んど影響しなかった。またこれらクロム、錫の影響は測定液中にカルシウム 2000 ppm 添加することによりほぼ完全に抑制することができた。
4. 回収率、再現精度ともに良く、満足な結果を得た。
5. 生および缶詰食品中の銅を定量した結果、かき、たこ、いか、さざえ、マッシュルーム等に多く含まれていた。

文 献

- 1) E.B. Sanaell: "Colorimetric determination of traces of metals." 3rd. Ed., p.449(1959). Interscience Publishers Inc. N.Y.
- 2) 小田久三: 東洋缶詰専報 3, 62 (1954).
- 3) J.E. Allan: Spectrochim. Acta, 17, 459 (1961).
- 4) P.B. Zeeman, L.R.P. Butler: Appl. Spectr., 16, 120 (1962).