

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—V

亜鉛の定量について

長田 博光

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

On the determination of zinc

HIROMITSU OSADA

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

(1) Absorbancy at $213.9\text{ m}\mu$ was measured to determine zinc.

(2) A linear relationship between an absorbancy and a concentration was found within the range of 0-5 ppm zinc.

(3) Samples were burnt to ashes in an electric muffle furnace at 550°C , the ashes were dissolved with 5 ml of 6 N hydrochloric acid and made up to 100 ml with water. One ml of the acid solution was pipetted and added 5 ml of 6 N hydrochloric acid, 5 ml of calcium chloride (2500 ppm Ca) and 20 ml of ethyl alcohol, and then made up to 100 ml with water the solution was submitted to the analysis of zinc.

(4) Silicon, tin, copper, chromium, magnesium and potassium interfered with the determination of zinc considerably, but the interferences were eliminated by adding 2500 ppm of calcium.

(5) Recoveries of zinc 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 zinc was 4.83% for oyster.

(7) Contents of zinc in marine products examined were about 0.5-3 mg% with the exception of oyster and crab, contents of it were 50-70 mg% for the former and 16 mg% for the latter, respectively.

亜鉛は人体に 0.5 mg% 位含まれている。また穀類その他の食品には 1 mg% 位含まれている¹⁾。亜鉛が欠乏すると動物は成長が悪くなったり、毛が生えにくくなったりする。膵臓ホルモンのインシュリンは亜鉛を含んでいる。また炭酸脱水素酵素は亜鉛蛋白である。亜鉛はこのように生理学的に重要であるばかりではなく工業的にも重要な金属である。即ち各種の合金、メッキの主成分として、或は塗料、ゴム、合成触媒及び医薬材料として利用されている。更にまた亜鉛は食品衛生上重要な金属でもある。この亜鉛の微量定量にはポーラログラフイー²⁾のほかジチゾン³⁾、ジコン⁴⁾

などを用いた吸光光度法が使用されている。

原子吸光分光分析法による亜鉛の定量は David (1958)⁵⁾ が植物体中の亜鉛の定量に, Allan (1961)⁶⁾ が農産物中の亜鉛の定量に, また Gidley (1961)⁷⁾ が合金中の亜鉛の定量に応用している。

本報では食品中の亜鉛を迅速にしかも正確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 9 cm の魚尾状のもので空気, アセチレン炎を用いた。

1.2) 試薬: 亜鉛標準液は特級塩化亜鉛を水に溶かし, 亜鉛濃度 1000 ppm の原液を調整し, この溶液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, 1 ml=50mg 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, アセチレン及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を検討した。その結果次の条件にて測定することに定めた。波長 213.9 m μ , 電圧 200 V, ランプ電流 10 mA, スリット幅 0.2 mm, アセチレン圧 0.4 kg/cm², 1.5 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にて測定するため, 亜鉛の吸光度におよぼす塩酸の影響を調べた。

亜鉛の吸光度におよぼす塩酸の影響は Fig. 1 に示した如く全く影響がなかったので本実験では測定液中に 6 N HCl 5 ml 添加することに定めた。

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ケイ素の亜鉛の吸光度におよぼす影響を調べた結果 Fig. 2-1 に示したごとくかなり影響することが認められた。このケイ素の干渉を抑制するために二, 三の抑制剤について検討した結果 Fig. 2 に示したごとくストロンチウム及びカルシウムが効果的であることを認めた。しかしこのうちストロンチウムの添加では Fig. 2-2 に示した如く標準曲線の直線性を欠くので本実験ではカルシウ

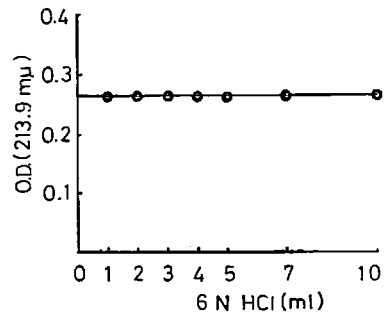


Fig. 1 Influence of hydrochloric acid on zinc absorption.

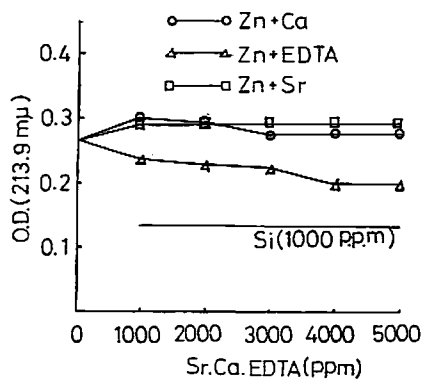


Fig. 2-1 Influence of silicon and effect of suppression agents on zinc absorption.

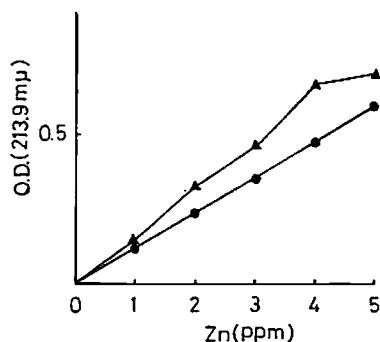


Fig. 2-2 Standard curve for zinc determination.

●—● added 2500 ppm Ca.
▲—▲ added 2500 ppm Sr.

ムを添加することに定めた。なおカルシウムを添加するとノイズが大きくなり測定誤差を生じる。このノイズの抑制にエチルアルコールを用いたが、このアルコールの量の亜鉛の吸光度におよぼす影響を調べた結果 Fig. 3 に示した如く測定液中に 15 ml 以上の添加ではほぼ一定の値になるので本実験では測定液中に 20 ml 添加することに定めた。他の共存元素の影響並びにその抑制について検討した結果 Fig. 4-1, 2, 3 に示した如くクロム, スズ, 銅, マグネシウム及びカリウムが影響をおよぼしたが、いずれもカルシウム 2500 ppm の添加によりほぼ完全にそれらの影響を抑制することができた。なお鉄, リン, アルミニウム等の共存元素は全く影響をおよぼさなかった。

5. 検量線

亜鉛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 2500 ppm) 及びエチルアルコール 20 ml 添加し、蒸留水で 100 ml にし、2. に示した測定条件の下に検量線を作製した。

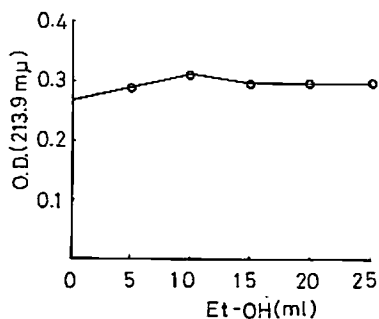


Fig. 3 Influence of ethylalcohol on zinc absorption.

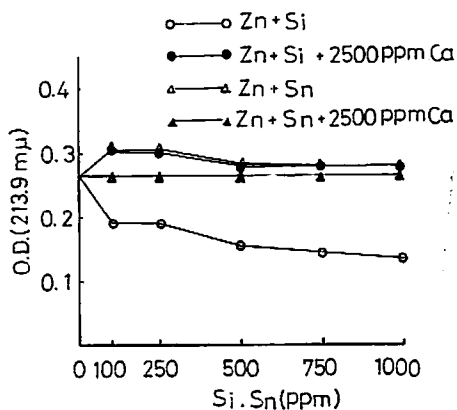


Fig. 4-1 Influences of silicon and tin, and effect of the addition of calcium on zinc absorption.

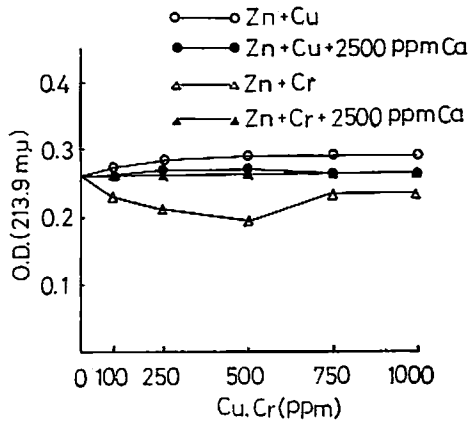


Fig. 4-2 Influences of copper and chromium, and effect of the addition of calcium on zinc absorption.

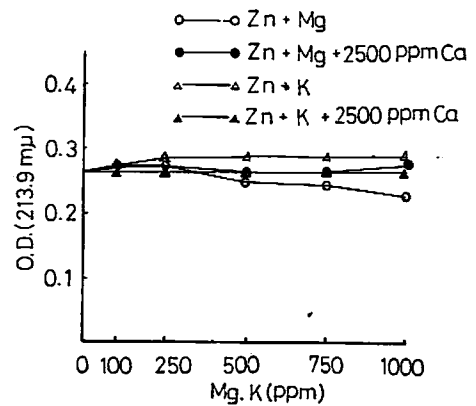


Fig. 4-3 Influences of magnesium and potassium, and effect of the addition of calcium on zinc absorption.

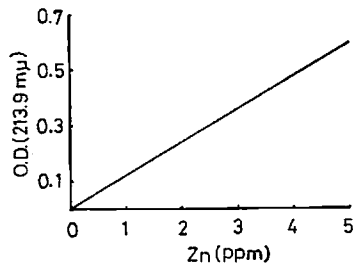


Fig. 5 Calibration curve for the determination of zinc by atomic absorption spectrophotometry.

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

6. 食品中の亜鉛の定量

食品中の亜鉛の定量は Fig. 6 に示した如く試料 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 6N 塩酸 5 ml に溶解し、100 ml の定容フラスコに移して蒸留水で 100 ml にする。この溶液 1 ml に 6 N 塩酸 5 ml、塩化カルシウム溶液 5 ml 及びエチルアルコール 20 ml を添加し、蒸留水で 100 ml にし、2. に示した条件の下に測定し、検量線から亜鉛の量を求める。

7. 回収試験

食品中に既知量の亜鉛を添加し、その回収率を求めた。その結果は Table 1 に示した如くほぼ満足な回収率を得た。

8. 再現精度

原子吸光分光分析法による亜鉛の定量値の再現性を調べるために食品の同一試料を測定日を変え

Sample
 homogenize.
 Homogenate
 ash at 550°C using an electric oven.
 Ash
 dissolve with 5 ml. of 6 N HCl.
 Acid solution
 pipette 1ml. of the acid solution and add 5 ml. of 6 N HCl, 5 ml. of calcium chloride (2500 ppm) and 20 ml. of ethyl alcohol, and make up to 100 ml. with water.
 Determination
 (At 213.9 mμ)

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

Table 3 Contents of zinc in raw and canned foods. (mg%)

Raw food		Canned food	
	Zn		Zn
Skipjak	0.86	Crab*	16.00
Salmon	0.46	Salmon*	1.06
Mackerel	0.50	Tuna*	0.80
Horse mackerel	0.70	Mackerel**	1.70
Flat fish	0.90	Skipjak**	1.70
Flying-fish	0.50	Mackerel Pike**	1.32
Octopus	2.50	Cuttlefish**	2.01
Cuttlefish	1.20	Octopus**	3.36
Oyster	72.00	Bloody clam**	2.76
		Baby clam**	2.84
		Wreath shell**	1.56
		Oyster*	51.00

* boiled.
** seasoned.

Table 2 Reproducibility of analytical value.

Number of measurement	Quantitative value of zinc in oyster (mg%)
1	32
2	35
3	35
4	37
5	33
6	35
Average value	34.5
Standard deviation	1.607
Coefficient of variation (%)	4.83

Table 1 Recovery of zinc added in oyster.

Content of Zn in oyster (ppm)	Added Zn (ppm)	Recovered Zn (ppm)	Recovery (%)
0.78	1	1.82	104.0
0.78	2	2.86	104.0
0.78	3	3.96	106.0

て6回測定し、測定値の変動係数を求めた。その結果は Table 2 に示した如く変動係数4.83%であった。この再現精度は原子吸光分光分析法による亜鉛の定量法として十分満足できるものと考えられる。

9. 生及び缶詰食品中の亜鉛の含有量

数種の生及び缶詰食品中の亜鉛の含有量を測定した結果 Table 3 に示した如くかき、かきに非常に多いほか他の生及び缶詰食品ではほぼ0.5~3 mg %であった。

考 察

食品中の亜鉛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、共存元素としてはクロム、銅、ケイ素等が亜鉛の吸光度に影響をおよぼしたが、これらの影響はいずれもカルシウム2500 ppmの添加によりほぼ完全に抑制できた。またカルシウムの添加にともなうノイズの増大はエチルアルコールの添加により抑制でき、回収率、再現精度ともに良く、迅速に定量できるので多くの食品中の亜鉛の定量に十分適用できると考える。

要 約

1. 食品中の亜鉛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亜鉛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。すなわち波長 213.9 m μ 、電圧 200 V、ランプ電流 10 mA、スリット幅 0.2 mm、アセチレン圧 0.4 kg/cm²、1.5 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ケイ素、スズ、銅、クローム、マグネシウム及びカリウムが亜鉛の吸光度に影響をおよぼしたが、これらの影響はいずれも測定液中にカルシウム 2500 ppm 添加することにより抑制できた。

4. 共存元素の抑制剤としてカルシウムを添加するとノイズが大きくなり測定誤差を生じるが、測定液中にエチルアルコール 20 ml 添加することによりこのノイズを抑制することができた。

5. 添加回収試験を行なったがほぼ満足な結果を得た。

6. 原子吸光分光分析法による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 4.83 % であり十分満足な再現性度であった。

7. 水産生及び缶詰食品中の亜鉛の含有量はカキ (50~70 mg %) 及びカニ (16 mg %) に非常に多く含まれている以外、他の魚介類はほぼ 0.5~3 mg % の含有量であった。

文 献

- 1) 岩田久敏：食品化学。p. 86 (1961) 養賢堂。
- 2) 斎藤実彦：分析化学, 7, 259 (1958), 9, 1062 (1960)
- 3) E. B. Sandell: "Colrimetric Determination of Traes of Metals." p. 946-954, 3rd. Ed., Interscience publishers Inc. N.Y (1959).
- 4) R. M. Rush, J. H. Yoe; Anal. Chem., 26, 1345 (1954).
- 5) D. J. David: Analyst, 83, 655 (1958).
- 6) J. E. Allan: Analyst, 86, 530 (1961).
- 7) J. A. F. Gidley, J. T. Jones: Analyst, 86, 271 (1961).