

# 食品中微量元素の共沈法を応用した多元素同時分析法 及び食品中のリン酸除去による影響

森 忠 繁<sup>1)</sup>、清水 光 郎<sup>2)</sup>  
柚 木 英 二<sup>2)</sup>、片 岡 敏 夫<sup>2)</sup>

Multielement Determination Method of Trace Elements of Daily Foods with Coprecipitation  
and Effects of Phosphorus Elimination.

Tadashige MORI<sup>1)</sup>, Mitsuo SHIMIZU<sup>2)</sup>  
Eiji YUNOKI<sup>2)</sup>, and Toshio KATAOKA<sup>2)</sup>

In order to carry out multielement determination method of ten trace elements (Pb, Cd, Sn, Sb, Bi, Be, As, Se, Cr and Ge) in total diet samples by the polarized Zeeman atomic absorption spectrometry, the most suitable condition of ashing temperature, atomization temperature was decided and effects of phosphorus elimination from total diet samples on coprecipitation were studied.

The most suitable condition of ashing and atomization temperature was 500 , 600 , for Pb and Cd ; 600 , 2200 for Sn, Sb and Bi ; 400 , 2700 for Be, As and Se ; 800 , 2800 for Cr and Ge, respectively.

The most effective preconcentration of each element was the coprecipitation method with adding hydroxide zirconium as 10mg of zirconium at pH 9.5.

The effects of the phosphorus elimination from total diet samples on recovery rates of trace elements were compared among three preconcentration methods, which were non phosphorus elimination, hydroxide zirconium and ammonium molybdenic acid coprecipitation method. Recovery rates of Pb, Cd, Bi and Be were no effects of phosphorus elimination. Recovery rates of Cr and Ge in hydroxide zirconium coprecipitation method, and those of Sn, Sb, As, Se and Cr in ammonium molybdenic acid coprecipitation method clearly increased.

Key words : trace element, multielement determination, foods, coprecipitation method, phosphorus elimination.

微量元素、多元素同時分析、食品、共沈法、リン酸除去

## 1 . はじめに

食品中のミネラル・微量元素は、人体の各種構成成分や素材となり、生体機能の保持と活動等多くの生理

作用に重要な役割を果たしている<sup>1)</sup>。人体における存在濃度が0.0001%以下の微量元素は必須元素であっても、非必須元素であっても、人体にとって有害の有無は元素量と存在形態に大きく依存している<sup>2)</sup>。最近、

受付 平成15年10月15日, 受理 平成15年11月13日

1) 近畿福祉大学 〒679 2217 兵庫県神崎郡福崎町高岡1966 5

2) 岡山県環境保健センター 〒701 0212 岡山市内尾739 1

微量元素の栄養学的重要性が認識され<sup>1)</sup>、日常摂取している食品中微量元素の分布状況を把握することが、安全性を評価する上からも重要であると考えられ、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、ベリリウム(Be)、ヒ素(As)、セレン(Se)、クロム(Cr)及びゲルマニウム(Ge)の10元素について同時分析法を検討した。

食品中の微量元素分析法は、乾式分解、湿式分解、低温灰化等による有機物の分解後、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)あるいはピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)等のキレート剤を加えて、金属錯体を生成させ有機溶媒を用いて抽出し原子吸光法で測定するのが一般的である<sup>3,4)</sup>。しかし、抽出操作の煩雑性や有機溶媒の人体への影響が懸念されるため、クリーンアナリシスである水酸化ジルコニウム共沈法<sup>5)</sup>あるいはモリブデン酸アンモニウム共沈法<sup>6)</sup>を用いて、食品中の微量元素の多元素同時分析を行った。共沈法は捕集能力が優れ、分離・濃縮操作が簡便であるため、飲料水、海水、地下水及び血液等の微量元素分析に活用されている。しかし、食品にはリン酸が多量に含まれているため、元素によっては干渉作用の影響<sup>7)</sup>があるので、共沈法は食品の微量分析には余り用いられてない。

そこで、我々は食品中の微量元素分析に水酸化ジルコニウム共沈法を摘要するために、共沈操作の基礎的な検討及び食品中のリン酸による干渉作用を除去する方法について検討を行い、多元素が同時に測定できる偏光ゼーマン原子吸光を用いて、精度の高い結果を得たので報告する。

## 2. 実験方法

### 1) 実試料

実試料は健康な大人が一日に飲食した飲食物を陰膳方式<sup>8)</sup>によって、朝、昼、夕及び間食に区分して採取した。その試料の生重量を区分別に計測した後に、ミキサーで粉碎・混合を行って均一化して凍結乾燥処理をした。凍結乾燥試料1.0gをケルダールフラスコに採取して、60%硝酸(HNO<sub>3</sub>)10mlと60%過塩素酸(HClO<sub>4</sub>)2mlを加えて窒素分解装置で有機物を湿式分解する。その後、逐次硝酸を追加して再加熱分解により過塩素酸の白煙を十分に発生させる。放冷後、残留物に35%塩酸(1+1)を加えて溶解し、25mlに定容して分析試料とした。

### 2) 試薬

元素混合標準液：Pb、Cd、Sn、Sb、Bi、Be、As、Se、Cr及びGeの10元素について、関東化学製原子吸

光分析用元素標準溶液(1000ppm)を用いた。10種類の各元素は原液をCdは10ppb、Beは20ppb、Pb及びBiは100ppb、Sb、As、Se、Cr及びGeは500ppb、Snは1000ppbの濃度に希釈混合を行い、0.1mol塩酸溶液でpH2以下に調整して元素混合標準液を作成した。

ジルコニウム溶液：溶液1ml中にジルコニウム(Zr)が10mgを含むように、関東化学製のオキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O)3.53gを蒸留水で溶解して100mlとした。

リン酸標準溶液：リン酸二水素カリウム(KH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)を110に加熱してデシケーター中に放冷後、0.4393gを秤量して蒸留水で溶解し100mlとした。

5%モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液：アスコルビン酸7gを蒸留水で溶解し100mlとしてアスコルビン酸溶液とした。モリブデン酸アンモニウム6gと酒石酸アンチモニルカリウム0.24gを少量の蒸留水で溶かして希硫酸を加え、それにアミド硫酸アンモニウム5gを加えて全量500mlとしてモリブデン酸アンモニウム溶液を作製した。モリブデン酸アンモニウムとアスコルビン酸とを体積比5:1の割合で混合し、モリブデン酸アンモニウム溶液-アスコルビン酸混合溶液を調製した。

蒸留水は蒸留後にイオン交換処理したものを使用し、硝酸、塩酸及び過塩素酸は和光純薬製の有害金属測定用を用いた。その他の試薬はすべて市販特級品を使用した。

### 3) 分析方法

共沈法による分析手順を図1に示した。分析試料10mlを円錐遠沈管に分取して、Zr溶液1ml(10mg相当)あるいは5%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液2mlを徐々に滴下し沈殿を充分生成させて、遠心機(久保田製KS-3000P)により3000rpm、10分間で遠心分離して沈殿を除去する。その上澄液を濾過(東洋濾紙No5B)して、Zr溶液1mlとメタクレゾールパープル指示薬を数滴加えて、4molNaOH溶液でpH約9.5に調整・静置して白色沈殿を生成させる。室温で約5分間振とう後、3000rpm、10分間で遠心分離し上澄液を除去する。沈殿を蒸留水で洗浄後、再び3000rpm、10分間で遠心分離を行い、沈殿に1molHNO<sub>3</sub>を加えて溶解後10mlに定容して、日立製Z9000型フレームレス多元素同時分析原子吸光光度計(日立グラフィイトアトマイザ用オートサンブラ)を用いて測定した。その測定装置の使用条件は、ランプがホローカソードランプ、キャリアガスが200ml/min、インタラプテッドガスが30ml/min、フラフアイトキュベットがチューブ型、

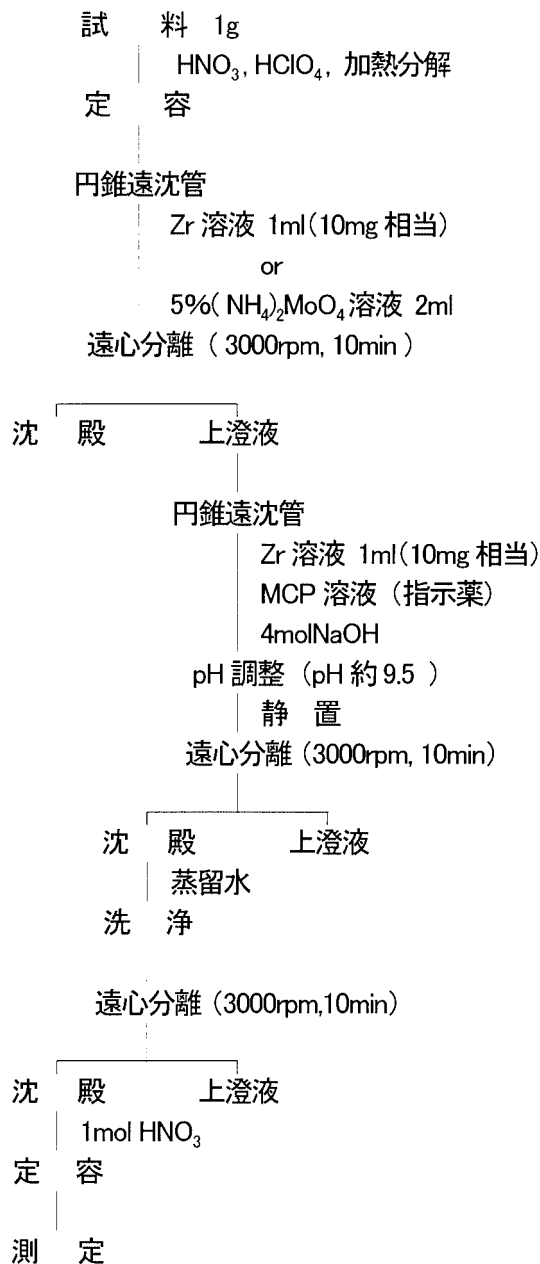


図1 分析手順

そして注入量を20μlとしてオートサンプラーを用いた。

リン酸の測定は工場排水試験方法 (JIS K 1002) によってモリブデン青 (アスコルビン酸還元) を日立 U - 2000型ダブルビーム分光光度計を用いて測定した。

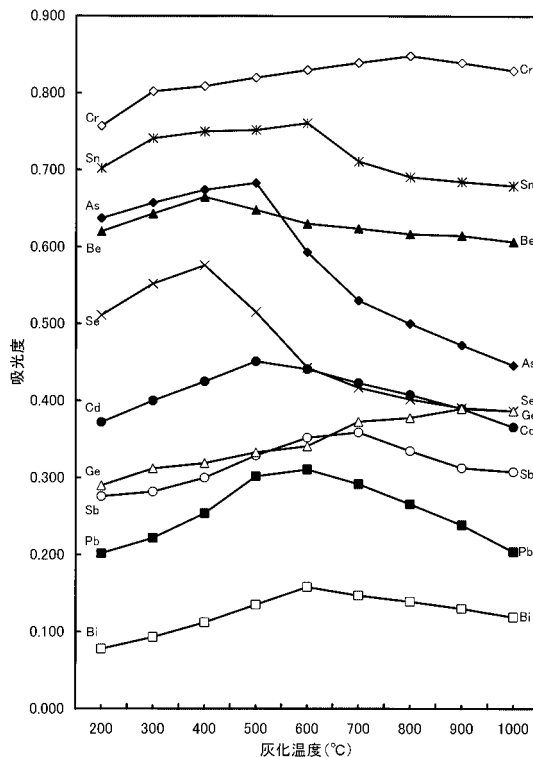


図2 灰化温度による吸光度の影響

### 3. 結果及び考察

#### 1) 最適温度条件の検討

多元素の同時測定を行う目的から各元素における最高感度を求め、その灰化温度、原子化温度の最適温度条件を考慮した元素のグループ分けの検討を行った。

灰化は共存物質の影響をできるだけ蒸発除去し、目的元素の損失のない温度で行なうことが必要である。元素混合標準液 3 ml を円錐遠沈管に分取し共沈操作を行い、乾燥温度 (100 ) 原子化温度 (1600 ~ 3000 ) 及び操作時間 (73秒) を一定にして、灰化温度を200 ~ 1000 までの範囲で100 毎に吸光度を測定した。その結果を図2に示した。

全元素の吸光度は灰化温度の上昇に伴い徐々に高くなり、最高吸光度を示した後は低下した。最高吸光度を示した灰化温度は Be 及び Se が400 、Cd 及び As が500 、Pb、Sn 及び Bi が600 、Sb が700 、Cr が800 、Ge が900 であった。融点及び沸点<sup>10)</sup>ともに高いCr (mp : 1875 、 bp : 2199 ) 及び Be (mp : 1285 、 bp : 2507 ) の吸光度は変動幅が比較的小さい。融点が低く沸点が高いSn (mp : 232 、 bp : 2270 ) の吸光度は、600 のピークから急激に低下

するが、変動幅は比較的小さい。融点及び沸点ともに低いSe( mp : 217 、 bp : 684.9 )や昇華温度が615であるAsの吸光度はピークから急激に低下し変動幅も大きくなり、灰化温度の影響による損失が大きかった。共存物質の効率的な除去には灰化温度を考慮する必要があるので推測された。

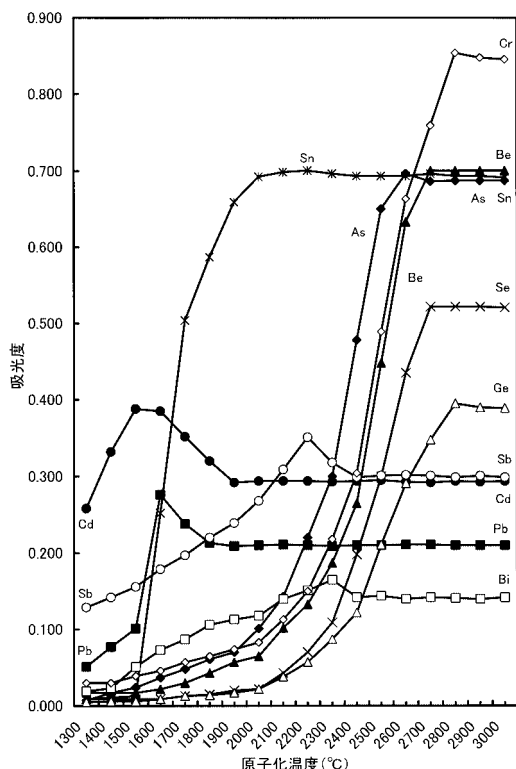


図3 原子化温度による吸光度の影響

原子化温度は目的元素が完全に原子化する温度で測定することが理想である。灰化温度の測定時と同じ試料を用いて、乾燥温度(100 ) 灰化温度(400 ~ 800 )及び原子化時間(10秒)を一定にして、原子化温度を1300 ~ 3000 までの範囲で100 毎に変化させ吸光度を測定した。その結果を図3に示した。

偏光ゼーマン原子吸光法は多元素同時分析が行えることが特徴である。目的元素の損失を考慮した灰化温度の設定と目的元素の化学干渉を除去できる原子化温度を元素別にグループ化した。

最高吸光度を示した原子化温度は、Cdが1500 、Pbが1600 (以上1グループ)、Sn及びSbが2200 、Biが2300 (以上2グループ)、Asが2600 、Be及びSeが2700 (以上3グループ)、Cr及びGeが2800 (以上4グループ)であった。Cd、Pb、Sb及びBiの吸光度はピークを示す原子化温度が存在するが、その他のCr、Be、Sn、As、Se及びGeの吸光度はS字状曲線を示した。Cd及びPbは原子化温度をピーク温度より高く設定すると吸光度が小さくなることが推察される。Cr、Be、As、Se及びGeの原子化温度を低く設定すると、妨害物質を完全に除去できないことが明らかである。

乾燥温度は水溶液で炉に注入しても突沸せずに完全に乾燥できる100 、30秒間に設定した。クリーン温度は目的元素が空焼きによって炉に残らない3000 で3秒間に設定した。最適測定温度条件として元素のグループ別に乾燥温度、灰化温度、原子化温度及びクリーン温度を表1に示した。

2) 共沈時におけるジルコニウム量の影響

ジルコニウム添加量による各元素の捕集能力を知る

表1 . 元素のグループ別最適測定温度条件

		1グループ Pb・Cd	2グループ Sn・Sb・Bi	3グループ Be・As・Se	4グループ Cr・Ge
波長	nm	283.3	228.8	224.6	217.6
電流	mA	7.5	6.0	10	10
乾燥	温度	100		100	100
	時間 (sec)	30		30	30
灰化	温度	500	600	400	500
	時間 (sec)	30	30	30	30
原子化	温度	1600	2200	2700	2800
	時間 (sec)	10	10	10	10
クリーン	温度	3000	3000	3000	3000
	時間 (sec)	3	3	3	3

日立Z-9000型多元素同時原子吸光測定装置の使用条件:

サンプラー; オートサンプラー, ランプ; ホローカーソードランプ, キャリアガス; 200ml/min, イントラブテッドガス; 30ml/min, フラファイトキュベット; チューブ形, 注入量; 20µl

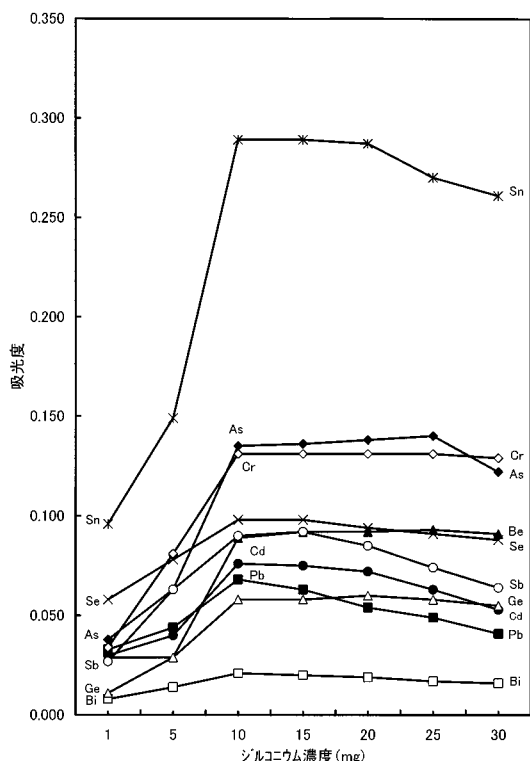


図4 ジルコニウム量による吸光度の影響

ために、元素混合標準液 3 ml にジルコニウムを 1 ~ 30mg を加えて共沈操作を行った吸光度の結果を図 4 に示した。

ジルコニウム添加量が 1 ~ 5 mg では、すべての元素の吸光度が低く、完全に捕集されていないことが考えられる。ジルコニウム添加量が 10mg で吸光度が最高値あるいはそれに近い値となった。ジルコニウム添加量を 10mg 以上に増加させても Cr、Be 及び Ge の吸光度は変化せず、Sn、Se、Sb、Cd、Pb 及び Bi の吸光度はジルコニウム添加量が 15mg 以上で低下した。これは捕集効率による影響では無く、測定を行うまで残存するジルコニウムが原子化過程の妨害となり吸光度に影響を及ぼしていると考えられる。しかし、吉田ら<sup>7)</sup>は Be、広島ら<sup>11)</sup>は Cd 及び Pb、佐藤ら<sup>12)</sup>は Pb、Be 及び Bi にはジルコニウムによる干渉が殆ど無いと報告している。一方、高橋<sup>13)</sup>によると金属によってはジルコニウム添加量が多くなるほど、吸光度に影響を与えると報告している。これは残存するジルコニウムを除去する灰化温度、原子化温度の設定条件の違いによる影響が大きいことが考えられる。これらの影響を考慮してジルコニウム添加量を 10mg で共沈操作を行っても十分元素の捕集が可能と考えられる。

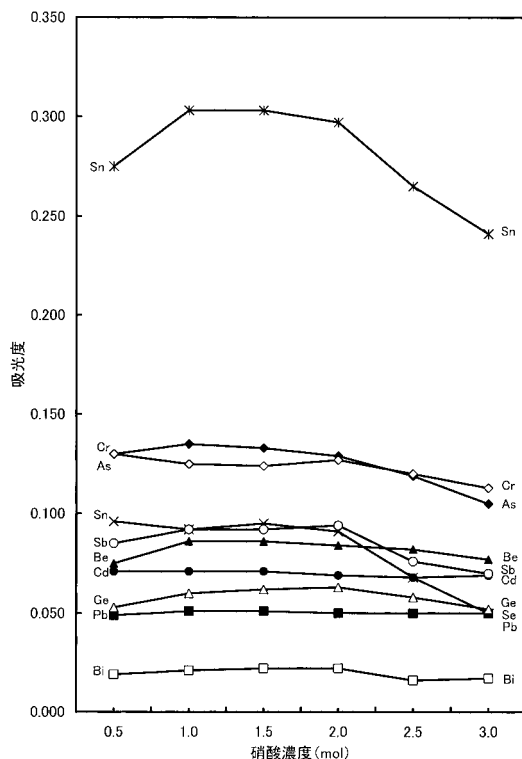


図5 硝酸による吸光度の影響

### 3) 酸による吸光度の影響

共沈法で元素を沈殿させ捕集するが、沈殿の溶解に用いる際の酸の種類、濃度が原子化の過程に影響を与えることが考えられる。元素混合標準液 3 ml を円錐遠沈管に分取して共沈操作を行い沈殿を生成させて、濃度が 0.5 ~ 3.0 mol の硝酸あるいは塩酸を用いて沈殿を溶解させて、吸光度に与える影響を検討した。その結果を図 5・図 6 に示した。

硝酸濃度が 1.0 ~ 2.0 mol では、各元素ともほぼ一定の吸光度レベルを示した。0.5 mol あるいは 2.0 mol 以上の硝酸濃度では吸光度が低くなる傾向があるが、Sn を除いて変動幅は小さかった。塩酸で沈殿を溶解した場合の Ge、Bi、Se 及び Be の吸光度は塩酸濃度の影響が小さかった。Cd の吸光度は塩酸濃度の上昇に伴って顕著に高くなった。Ge、Se、Be、As 及び Sb の吸光度は沈殿を塩酸で溶解した時より硝酸で溶解するほうが著しく高くなる。ジルコニウム共沈法では塩酸が多く用いられている。しかし、酸化力の強い硝酸は金属酸化物の形成を促進するが、塩酸は塩素イオンの影響による干渉作用が大きいとされているので<sup>14)15)</sup>、共沈操作による沈殿の溶解には 1.0 mol 硝酸溶液を用いるのが良いと考えられる。

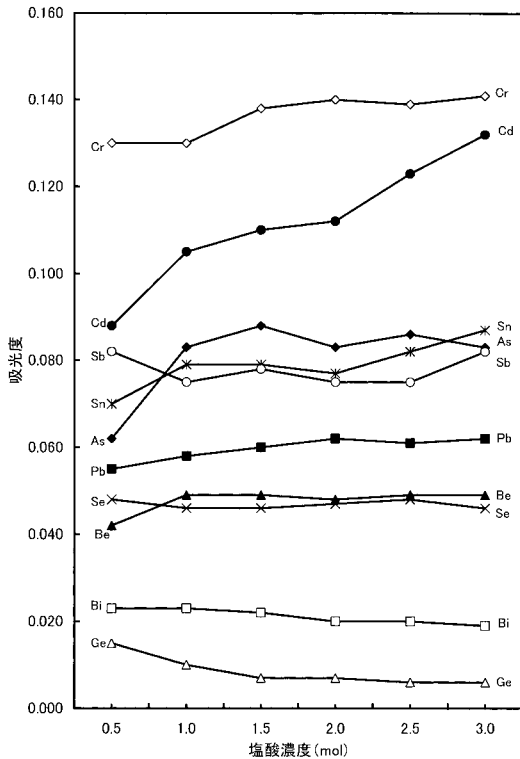


図6 塩酸による吸光度の影響

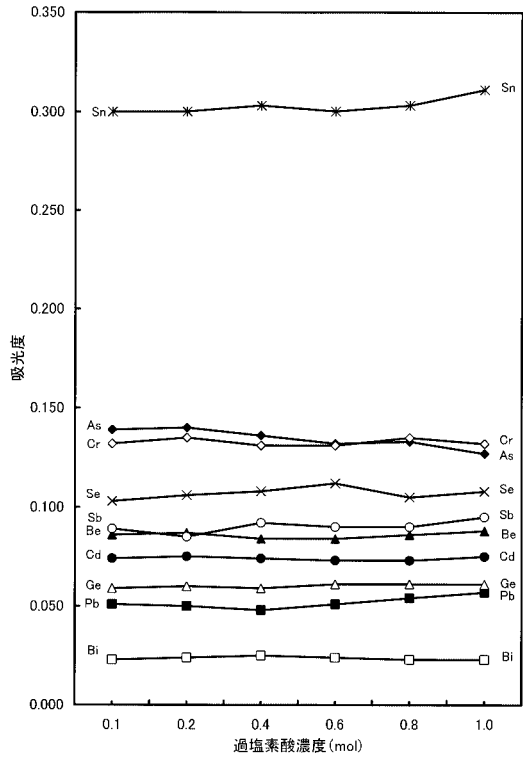


図7 過塩素酸による吸光度の影響

食品の有機物分解には硝酸と過塩素酸による湿式分解が一般に用いられている。しかし、分解液に過塩素酸が残存していると塩素イオンの干渉作用の恐れがあるので、元素混合標準液 3 ml と過塩素酸 0.1 ~ 1.0 ml を加えて、円錐遠沈管で共沈操作を行って吸光度の変化を検討した。ただし、分解液の過塩素酸濃度を同一にするため白煙が発生後は一定時間の加熱とした。その結果を図7に示した。

過塩素酸濃度が吸光度に与える影響は、殆どの元素で影響は見られず、ほぼ一定の吸光度を示した。

#### 4) 共沈時における pH の影響

多元素の同時測定を行うために各元素の共通至適 pH 域を設定する必要がある。元素混合標準液 3 ml を円錐遠沈管に分取して共沈操作を行ない、pH 域が pH 6 ~ 12 の範囲の吸光度を測定した。図8は pH が吸光度に与える影響を示している。

Se を除いた各元素の吸光度は pH 6 から上昇し pH 9 または pH 10 で最高値となり、pH 11 からは急激に低下を示している。Se の吸光度は他の元素と異なり、pH 8 で最高値となり pH 10 から急激に低下を示したが、pH 9.5 では約 93% の捕集効率があった。また、pH 調整のために使用するアルカリ剤で高橋<sup>13)</sup>は水酸化ナト

リウム、佐藤<sup>16)</sup>はアンモニア水で行っている。しかし、添加するアルカリ剤の影響はほとんど無視できると思われるので、クリーンアナリシスと悪臭の観点から水酸化ナトリウムを用いて、pH 9 から pH 10 で共沈操作を行うことで全元素が効率良く捕集が可能である。測定元素は微量あるいは超微量であるので容器等からの汚染を回避するために pH メーターを使用せず、メタクレゾールパープル指示薬を数滴滴下し、円錐遠沈管内において pH 9.5 に調整して共沈操作を行うことにした。

#### 5) 共沈時におけるリン酸の影響

食品に含まれる多量のリン酸が共沈操作によって測定元素と共に沈殿するが、そのリン酸沈殿物は難溶性であり<sup>4)</sup>、元素によってはリン酸による干渉作用<sup>17)</sup>がある。円錐遠沈管に元素混合標準液 3 ml を分取して、リン酸を 0.1 ~ 5.0 mg を加えて共沈操作を行った。図9はリン酸が吸光度に与える影響の結果を示している。

Sn、As 及び Sb は添加リン酸量が増加するに従って吸光度が顕著に減少する。Se は添加リン酸量が 3.0 mg 以上で吸光度が大きく減少した。Cr、Ge 及び Bi の吸光度は添加リン酸量の増加に伴って徐々に減少を示

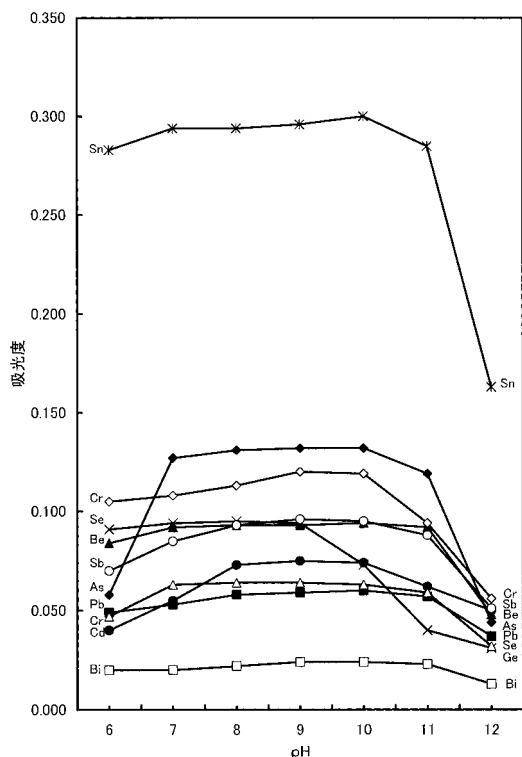
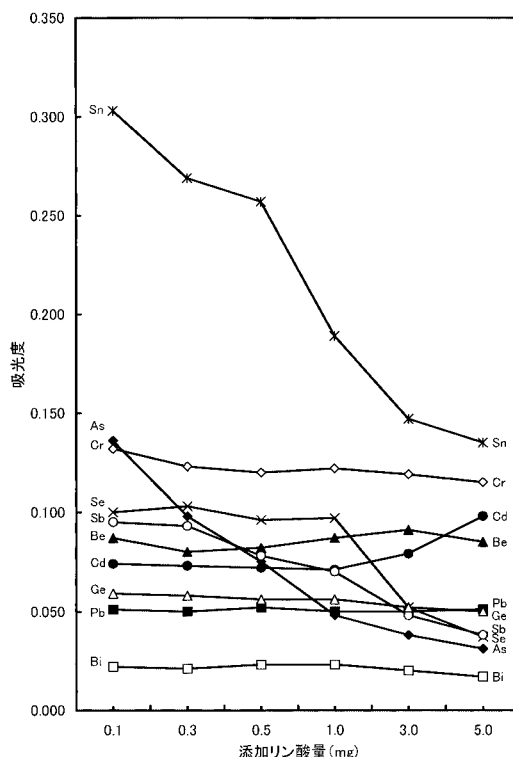


図8 pHによる吸光度の影響

図9 PO<sub>4</sub>による吸光度の影響

し、変動幅は小さかった。Pb及びBeの吸光度は添加リン酸量の増加に対して小さい変動幅によって上昇を示した。Cdの吸光度は添加リン酸量が1.0mgを越えると大きな上昇を示した。元素によってリン酸の正あるいは負の干渉のあることが推察される。添加リン酸量が5.0mg以上ではリン酸ジルコニウムの白色沈殿が生成し、強酸にも溶解せずに残存して吸光度に大きく影響を及ぼした。食品分析の対象である日常食にもリン酸が多量に含まれていることが予想されるため、リン酸による干渉作用の影響を軽減しておく必要がある。

#### 6) リン酸除去効果による回収率の影響

食品に含まれるリン酸は強酸性領域ではジルコニウム溶液(以下にZr溶液法、b)あるいはモリブデン酸アンモニウム溶液(以下に(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法、c)と反応して沈殿を生成する<sup>4)</sup>。その原理を応用してリン酸を除去する方法(以下に改良法)とリン酸を除去しない方法(以下は従来法、a)について回収率を比較した。

実試料1gに元素混合標準液3mlを加えて、硝酸と過塩素酸で分解後、円錐遠沈管に分取してジルコニウム溶液1ml、モリブデン酸アンモニウム溶液2ml

を滴下して沈殿を生成させる。沈殿を濾過(東洋濾紙No5B)によって除き、上澄液に共沈操作を行って各元素の回収率を求め、その結果を表2に示した。また、表3にはリン酸を除去した3法の2者間についての有意差検定を示している。

従来法ではPb、Cd、Bi及びBeが約93%以上の回収率が得られた。Pbの回収率は従来法と改良法の間には有意差は認められず、改良法ではZr溶液法の回収率が(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法より有意に高かった。CdとBiの回収率では3法間には有意差は認められなかった。Beの回収率は従来法とZr溶液法の間には有意差が認められなかったが、両者とも(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法よりも有意に高かった。Pb、Cd、Bi及びBeの回収率は実試料に存在する程度のリン酸濃度では除去しなくても影響は認められなかった。Asの回収率で3法間には有意差が認められ、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法の96.1%が最も高く、従来法の68.0%、Zr溶液法の18.8%の順であった。Crの回収率は改良法であるZr溶液法は96.3%、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法は94.4%と有意差は無く、従来法の60.0%とは有意差が認められた。Geの回収率は3法間には有意差が認められ、Zr溶液法の94.7%が最も高く、続いて従来法の53.1%、

表 2 . リン酸除去効果による回収率の比較

グループ別金属元素名		従来法による回収率 a . (リン酸含有) (平均値 ± 標準偏差 %)	改良法による回収率 (リン酸除去法)	
			b . Zr 溶液法 (平均値 ± 標準偏差 %)	c . (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 溶液法 (平均値 ± 標準偏差 %)
1 グループ	Pb	97.4 ± 4.7	96.9 ± 2.0	93.7 ± 3.5
	Cd	95.3 ± 3.6	94.6 ± 1.3	93.8 ± 2.9
2 グループ	Sn	28.8 ± 6.3	13.7 ± 11.0	64.1 ± 10.9
	Sb	27.4 ± 6.7	27.9 ± 7.9	67.8 ± 6.3
	Bi	93.3 ± 1.8	91.3 ± 2.4	93.4 ± 2.2
3 グループ	Be	99.6 ± 6.6	97.5 ± 2.1	92.5 ± 2.0
	As	68.0 ± 7.8	18.8 ± 8.7	96.1 ± 3.2
	Se	31.7 ± 8.7	27.8 ± 7.1	92.8 ± 2.8
4 グループ	Cr	60.0 ± 10.5	96.3 ± 3.0	94.4 ± 3.1
	Ge	53.1 ± 8.4	94.7 ± 3.9	25.1 ± 9.4

表 3 . リン酸除去法による 3 法間の有意差検定

グループ別金属元素名		a * b	a * c	b * c
1	Pb	t = 0.2937	t = 1.8942	t = 2.3815 *
	Cd	t = 0.5487	t = 0.9735	t = 0.7552
2	Sn	t = 3.5735 **	t = 8.4116 ***	t = 15.5757 ***
	Sb	t = 0.1448	t = 13.1785 ***	t = 11.8461 ***
	Bi	t = 2.0000 *	t = 0.1055 *	t = 1.9349
3	Be	t = 0.9096	t = 2.9882 **	t = 7.1033 ***
	As	t = 12.6319 **	t = 10.1723 ***	t = 25.3734 ***
	Se	t = 1.0419	t = 20.0558 ***	t = 25.6672 ***
4	Cr	t = 8.2498 **	t = 9.4262 ***	t = 0.6644
	Ge	t = 13.4754 ***	t = 6.6633 ***	t = 20.4286 ***

\* P < 0.05    \*\* P < 0.01    \*\*\* P < 0.001  
a : 従来法    b : Zr 溶液法    c : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法の25.1%の順であった。Snの回収率は3法間には有意差が認められ、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法が64.1%、従来法が28.8%、Zr溶液法が13.7%の順であった。Sbの回収率は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法が67.8%、Zr溶液法が27.9%、従来法が27.4%であり3法間には有意の差が認められた。

Seの回収率は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法の92.8%が、従来法の31.7%、Zr溶液法の27.8%とは有意の差が認められた。

Zr溶液法によるリン酸除去はSn、Sb、As及びSe

の回収率が30%以下であり除去効果は低かったが、Cr及びGeの回収率は95%以上で除去効果は大きかった。食品分析に従来から用いられていた水酸化ジルコニウム共沈法はSn、Sb、As及びSeにリン酸の干渉作用による影響が大きかった。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法によるリン酸除去はAs、Se及びCrの回収率が92.0~96.0%で除去効果が大きかった。Sn及びSbの回収率は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液法が64.0~68.0%で、3法間で最も回収率が高かった。しかし、Geの回収率は25.0%と低かった。



リン酸は酸性溶液から沈殿として安易に除去できることから、Zr 溶液法及び  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液法の選択によって回収率の増大効果が得られ、食品分析の多元素同時分析への応用が充分可能であると考えられる。

#### 4. まとめ

偏光ゼーマン原子吸光法を用いて食品中微量元素を多元素同時分析するために、灰化温度、原子化温度の最適温度条件、水酸化ジルコニウム共沈法による最適条件、リン酸の干渉作用による影響を検討した。また、実試料を用いてリン酸を除去する Zr 溶液法、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液法と従来法による各元素の回収率を比較し、次の結果を得た。

1) 多元素を同時測定するために、灰化温度及び原子化温度による 4 グループ別の加熱プログラムを作成した。グループ別の灰化温度及び原子化温度は、それぞれ Pb 及び Cd が 500 と 1600、Sn、Sb 及び Bi が 600 と 2200、Be、As 及び Se が 400 と 2700、Cr 及び Ge が 800 と 2800 に設定した。

2) 共沈操作はジルコニウム添加量を 10mg とし、pH 5で行うと各元素の捕集効率が良好であった。元素を捕集した沈澱の溶解には塩酸を用いるよりも、硝酸 (1.0ml) を用いたときのほうが吸光度が高かった。有機物分解の前処理で残存する過塩素酸は捕集効率に影響は無かった。

3) 通常の日常食に含まれるリン酸量でも、共沈の際にはリン酸ジルコニウムの白色沈澱が生成して、強酸にも溶解せずに残存して吸光度に大きな影響を及ぼした。

4) リン酸を含有する実試料を用いて、従来法とリン酸除去をする Zr 溶液法及び  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液法との 3 法間による各元素の回収率を比較した。Pb、Cd、Bi 及び Be の回収率はリン酸除去による影響は認められなかった。Zr 溶液法によるリン酸除去では Cr 及び Ge の回収率が増大し、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液法によるリン酸除去では Sn、Sb、As、Se 及び Cr の回収率が増大した。

#### 文 献

1) 鈴木継美, 和田 攻編: ミネラル・微量元素の栄

養学, 第一出版, 東京, 1994

- 2) 千葉百子: 微量元素の摂取と健康, 化学と生物, 33, 370 - 380, 1995
- 3) 不破敬一郎: 最新原子吸光分析, 廣川書店, 1990
- 4) 不破敬一郎: 最新原子吸光分析, 廣川書店, 1990
- 5) 佐藤 彰: 高温炉原子吸光分析の実際, 講談社サイエンティフィック, 東京, 1981
- 6) 日本化学会編: 実験化学講座 15, 分析, 190 - 194, 丸善, 東京, 1991
- 7) 吉田 篤, 斉藤憲光: 食品中の微量金属に関する研究 ( ), 岩手衛研年報, 28, 56 - 60, 1985
- 8) 科学技術庁編: 環境試料採取法, 放射能測定法シリーズ, 16, 1983
- 9) 日本工業標準調査会: 工場排水試験方法, JIS K 0102, 1985
- 10) Hampel, C. A. (Ed): Rare metals handbook, 691-692, Reinhold, London, 1961
- 11) 広島紀以子, 三島靖子, 関 敏彦: 環境水における水酸化ジルコニウム共沈法の応用, 仙台市衛生試験所報, 13, 293 - 299, 1983
- 12) 佐藤 彰, 斉藤憲光: ジルコニウム共沈 - 無炎原子吸光法による海水中のヒ素, クロム及び鉛の定量, 分析化学, 25, 663 - 667, 1976
- 13) 高橋正直: 水酸化ジルコニウム共沈法 - 炭素管フレームレス原子吸光法による飲料水中のカドミウム, 銅, マンガン, 及び鉛の同時定量に関する基礎的研究, 岩手県衛研年報, 30, 40 - 44, 1987
- 14) 保田和雄, 長谷川敬彦: 原子吸光分析, 141, 講談社, 東京, 1990
- 15) 日立計測エンジニアリング: 偏光ゼーマン原子吸光 (データ集), 1987
- 16) 佐藤 彰: ジルコニウム水酸化物共沈と炭素管原子吸光法併用による温泉中のベリリウム及びビスマスの定量法, 分析化学, 26, 747 - 751, 1977
- 17) 清水光郎, 道広憲秀, 杉山広和, 片岡敏夫, 柚木英二, 熊城一男, 森 忠繁: 食品中微量重金属分析への水産化ジルコニウム共沈法の応用, 第52回日本公衆衛生学会総会抄録集, 1253, 1993