

## 炭素炉原子吸光法による食品中 微量アルミニウムの定量法

Determination of Trace Amounts of Aluminum in Foods  
by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

佐藤 千鶴子

Chizuko Sato

アルミニウムは近年、アルツハイマー症や腎透析患者にみられる透析脳症との関係が注目され、生体におよぼす影響に关心がむけられている<sup>1)</sup>。食品にもアルミニウムが添加物として、あるいは常在の成分として含まれているが、その必須性が明らかでないこともあって詳細なデータは少ない。

微量アルミニウムの定量には従来オキシン抽出一分光度法または螢光度法<sup>2)</sup>やエミッションスペクトログラ法<sup>3)</sup>、フレーム原子吸光法<sup>2)</sup>などが用いられたが、これらは感度や操作の繁雑さ、廃液処理などの問題点を有する。

最近、炭素炉原子吸光法を用いて血液や尿などの生体試料中微量アルミニウムを定量した例が多く報告されている<sup>4)-6)</sup>。食品や植物試料についても Sullivan ら<sup>7)</sup>、Pieson ら<sup>8)</sup>および Kupchella ら<sup>9)</sup>が報告しているが、これらは L'vov プラットフォームやマトリックスモデファイアを使用している。

本研究では、炭素炉原子吸光法を用いて食品中微量アルミニウムをより簡便に定量するための測定条件および前処理法を検討し、それらの結果を野菜、果実中アルミニウムの定量に応用した。

試料分解および試験溶液の保存などを用いた容器はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、テフロンおよび石英製のものを酸洗浄して用いた<sup>10)</sup>。

### 測定条件の検討

アルミニウムの定量に汎用されている309.3nmは二本の吸収線が重なっていて、直線範囲が狭い<sup>6)</sup>。一方、396.2 nmは感度が309.3nmに比べ、30%程度低くなるが直線範囲は2倍以上に拡があるのでこの波長を用いることとした(Fig. 1)。加熱条件については、灰化温度(II)1200~1800°C、原子化温度2400~2800°C、原子化時間5~15

sの範囲で検討したが、必要な感度、炉の寿命、再現性などを考慮してTable 1 のようにした。

炭素炉はパイロ加工してあるものと、無処理のものを比較したが、感度は同程度であった。炉の寿命はパイロ加工してあるもので300回程度、無処理のもので130回程度であった。また、どちらの炭素炉ともFig. 2に示したように使用回数の増加に伴い吸光度が増加するので、定量に際しては吸光度の安定した範囲で標準添加法を用いて行った。

Table 1 Instrumental conditions for the determination of Al

Hitachi 180-80		Heating program:		
polarized zeeman AAS	Stage	Temp., °C	Time, s	
Pyrocoated graphite tube	Dry	70 120	30	
Al hollow cathode lamp	Ash (I)	700 1400	15	
Lamp current: 15mA	Ash (II)	1400 1400	15	
Wavelength: 396.2nm	Atom	2600 2600	7	
Slit width: 1.3nm	Clean	3000 3000	3	
Injection volume: 10μl	Cooling	rt	30	
Signal mode: peak area	Ar purge gas flow	200ml/min		
		0ml/min (at atomization)		

### 共存成分の影響

食品の場合、前処理として有機物の分解が必要であり、最終的に得られる試験溶液は塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸などをしばしば含む。アルミニウム濃度100ng/mlの0.1M硝酸溶液に対する各種酸の影響を相対吸光度によって比較した結果をTable 2に示した。0.1M過塩素酸は大きな負の干渉を示した。また1.4M硝酸による干渉はパイロ加工した炭素炉では見られなかった。

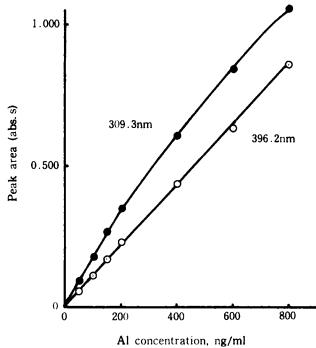


Fig. 1 Calibration curves of Al  
Conditions are listed in Table 1

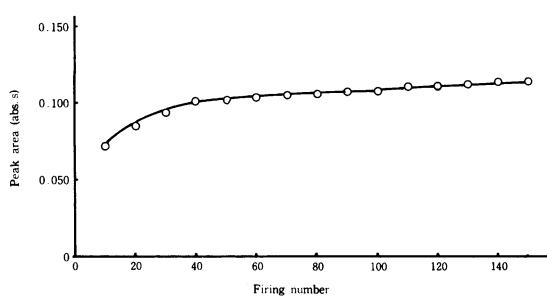


Fig. 2 Effect of aging of uncoated graphite tube  
Conditions are listed in Table 1, Al 100ng/ml in  
0.1M HNO<sub>3</sub>

食品に含まれる主な無機イオンがアルミニウムの吸光度に与える影響を Table 3 に示した。野菜、果実などに多く含まれるカリウムは100μg/gで、ケイ素は2μg/gで正の干渉を示した。

### 分解条件の検討

有機物の分解法として、寺岡ら<sup>3)</sup>は乾式灰化法を、Sullivan ら<sup>7)</sup>はアルカリ溶融法を、そして Pieson ら<sup>8)</sup>、Kupchella ら<sup>9)</sup>は湿式灰化法を用いた。乾式灰化法は簡便であり、コンタミネーションもほとんど起こらないが、生成した化学種によっては炭素炉内で複雑な挙動を示し、再現性を損なう可能性もある。またアルカリ溶融法では試験溶液に多量の塩がマトリックスとして含まれ、測定は煩雑となる。

本研究では分解条件の検討を NIES (SRM No 8) tea leaves を用いて行った。乾式灰化法では石英皿に試料 0.0200 g を取り、540°Cで一晩灰化した後、0.4M 硝酸50mlで溶出した (Table 4-A)。湿式灰化法では酸化剤の共存による分解促進を考慮してテフロン製ビーカーに分取した試

Table 2 Effect of coexisting acids on Al absorbance

Acid concentration	Relative absorbance	
	Uncoated graphite tube	Pyrocoated graphite tube
HNO <sub>3</sub>	0.1M	1.00
	1.0M	0.98
	1.4M	0.83
	2.8M	0.58
HCl	0.1M	1.00
	2.4M	0.97
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.05M	1.00
	1.8M	0.97
HClO <sub>4</sub>	0.01M	1.01
	0.1M	0.72
	1.0M	0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.3M	1.00

Al 100ng/ml

Table 3 Effect of coexisting ions on Al absorbance

Coexisting ions	Used salt	Relative absorbance	
		none	—
Ca (II)	10μg/ml	CaCl <sub>2</sub>	1.03
Mg (II)	10μg/ml	MgCl <sub>2</sub>	1.04
Na (I)	10μg/ml	NaCl	1.02
	100μg/ml		1.03
K (I)	10μg/ml	KCl	1.03
	100μg/ml		1.14
Si (IV)	1μg/ml	SiO <sub>2</sub>	1.00
	2μg/ml		1.10
	10μg/ml		1.23
Fe (III)	10μg/ml	FeCl <sub>3</sub>	1.03
P (V)	10μg/ml	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.00

pyrocoated graphite tube was used, Al 100ng/ml in 0.1M HNO<sub>3</sub>

料0.0200 g を硝酸および過酸化水素水で分解し、酸を蒸発乾固後、0.4M 硝酸50mlで溶出した (Table 4-B)。さらにフッ化水素酸による処理も行った (Table 4-C)。

Table 4 Analytical results of Al in NIES (SRM No 8) tea leaves

Digestion method <sup>a)</sup>		Results from standard addition method <sup>b)</sup> , $\mu\text{g/g}$
A	Quartz dish 540°C, overnight	743±142(4)
B	Teflon beaker $\text{HNO}_3$ 6ml, $\text{H}_2\text{O}_2$ 1ml×4	768±23 (4)
C	Teflon beaker $\text{HNO}_3$ 6ml, $\text{H}_2\text{O}_2$ 1ml×4 HF 1ml	795±17 (4)

a) 0.0200g taken, final volume 50ml of 0.4M  $\text{HNO}_3$

b) certified value  $795\pm20\mu\text{g/g}$

NIES (SRM No 8) tea leaves のアルミニウム保証値に対し、硝酸一過酸化水素水—フッ化水素酸分解して得た値および硝酸一過酸化水素水分解による値は良く一致した。したがって実試料の分解にさいしては、フッ化水素酸を用いなかった。

### 実試料への応用

以上の結果にもとづき、バレイショ、リンゴ、キュウリに含まれるアルミニウムを定量した。市販品をミキサーで均一にした試料(生)10.00 gをテフロン製ビーカーに取り、硝酸12mlを加え、テフロン製時計皿でフタをして100°C 1h 加熱後、過酸化水素水を1mlずつ加え、200°C以下で分解を行った。透明になった分解溶液を蒸発乾固したのち、0.4M 硝酸20mlにより溶出した。各試料について2回繰り返して得られたアルミニウム濃度の平均値はバレイショ2.78 $\mu\text{g/g}$ 、リンゴ0.44 $\mu\text{g/g}$ 、キュウリ0.37 $\mu\text{g/g}$ であった。これらについて報告されたデータは少なく、寺岡ら<sup>3)</sup>によるとバレイショ、リンゴおよびキュウリ中のアルミニウム濃度はそれぞれ0.6~1.1, 0.15および0.31 $\mu\text{g/g}$ であった。本法により食品に含まれる微量アルミニウムを簡便に定量することが可能であった。

### 文 献

- 1) 角田欣一：ぶんせき, 1985 (2), 119
- 2) 無機応用比色分析編集委員会編：無機応用比色分析 1, p 35, 共立出版, 東京 (1973)
- 3) 寺岡久之他：栄養と食糧, 34, 220 (1981)
- 4) P.E. Gardiner *et al.* : Anal. Chim. Acta, 128, 57 (1981)
- 5) P.E. Gardiner *et al.* : Analyst, 110, 611 (1985)
- 6) J.R. Anderson & S. Reimert: Analyst, 111, 657 (1986)
- 7) J.M. Sullivan *et al.* : J.A.O.A.C., 70, 118 (1987)
- 8) K.B. Pieson & M.A. Evenson: Anal. Chem., 58,

1744 (1986)

9) L. Kupchella & A. Syty: J. Agric. Food Chem., 28, 1035 (1980)

10) 岩佐靄子他：分析化学, 36, T113 (1987)