

干渉除去剤添加-原子吸光法によるカルシウム定量法の 食品試料への適用

安井 明美[®], 小泉 英夫, 堤 忠一*

(1981年1月20日受理)

干渉除去剤を添加して、原子吸光法でカルシウムを定量する方法の食品試料乾式灰化溶液への適用性を、アセチレン-空気炎とアセチレン-一酸化二窒素炎を用い、カルシウム、リン、カリウム、ナトリウム、マグネシウムを組み合わせた“とうもろこし”、“こめ”などの合成マトリックスモデル溶液を使って検討した。取り扱いの簡便なアセチレン-空気炎では、P/Ca比が0~2, 2~10, 10~20及び20~60に対して、リン酸の干渉除去のために、それぞれストロンチウム 1000 ppm, 3000 ppm, 6000 ppm 及びランタン 10000 ppm 溶液にしての測定が有効であった。アセチレン-一酸化二窒素炎では、カリウム 250 ppm 以上、ナトリウム 500 ppm 以上、ランタンあるいはストロンチウム 10000 ppm 以上の溶液にしての測定でカルシウムのイオン化のほとんどが抑制された。両法を NBS 標準試料の Wheat Flour と Rice Flour の乾式灰化溶液に適用したところ、その測定値は保証値とよく一致した。

1 緒 言

食品中のカルシウムは人体にとって重要な栄養素元素であり、又品質の評価に当たっても主要な成分元素として、日常の測定ひん度が高い。従って、できるだけ簡易迅速かつ正確な測定方法が要望される。

カルシウムの原子吸光法による測定は、アセチレン-空気炎ではリン酸との耐火性化合物の生成による干渉を抑制するために、カルシウムよりもリン酸との耐火性化合物を作りやすいランタンあるいはストロンチウムを高濃度で添加する方法¹⁾²⁾、又、マグネシウムを高濃度で添加する方法³⁾⁴⁾、そしてアセチレン-一酸化二窒素炎では高温炎であるために起こるカルシウムのイオン化を抑制するために、イオン化電位のより低いカリウムあるいはナトリウムを高濃度で添加する方法などが既に報告されている⁵⁾⁶⁾。食品試料のカルシウムの測定でも、その簡便さのためにアセチレン-空気炎による測定が適用され、扱う測定対象試料中のリン酸濃度に応じ、各種の干渉除去剤を種々の濃度で添加して用いているようである。しかし、正確な値の測定は煩雑でかつ時間がかかるにもかかわらず、カルシウムをシュウ酸塩として沈殿分別後、過マンガン酸カリウム溶液で滴定する方法が用いられている。それは干渉除去剤添加原子吸光法を多様な異なるマ

トリックスを持つ各種食品群に適用した際、それぞれのマトリックスに適合した添加量の限界が明確にされていないためであると考えられた。そこで、著者らはアセチレン-空気炎及びアセチレン-一酸化二窒素炎を用いて、カルシウムに対しリン酸濃度を変え、食品の主要な無機成分であるカリウム、マグネシウム及びナトリウムを加えて調製した合成マトリックスモデルに、干渉除去剤として既知のランタン、ストロンチウム、マグネシウム、カリウムあるいはナトリウムを種々の濃度で加えて、その干渉除去効果を検討した。その結果、マトリックスの異なる食品試料に対し、簡便なアセチレン-空気炎を用いた際の干渉除去剤の適正な添加量範囲を明らかにすることができた。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

ランタン溶液：塩化ランタン-N/10 塩酸溶液（和光純薬製，原子吸光分析用），ランタンとして（10±0.3）w/v %。

ストロンチウム溶液：塩化ストロンチウム-N/10 塩酸溶液（関東化学製，原子吸光分析用，ストロンチウムとして 10000 ppm）あるいは塩化ストロンチウム六水和物（関東化学製，特級）30.429 g を 1% 塩酸に溶解して 200 ml 定容とし，ストロンチウム 5w/v % とした。

カリウム溶液，ナトリウム溶液はそれぞれの塩化物（和光純薬製，特級）を，マグネシウム溶液は酸化物（小宗化学製，特級）を 1% 塩酸に溶解して調製した。

* 農林水産省食品総合研究所：茨城県筑波郡谷田部町観音台 2-1-2

リン酸溶液：リン酸（小宗化学製，特級）を1%塩酸で希釈して用いた。

カルシウム標準溶液：乾燥した炭酸カルシウム（小宗化学製，特級）2.5112gを1%塩酸に溶解して11定容とした。カルシウムとして1000ppm。

1%塩酸：希釈，定容操作に用いる1%塩酸は，20%定沸点塩酸（和光純薬製，精密分析用）を水で20倍に希釈した。

水はイオン交換処理した水を，逆浸透膜（Milli-RO，ミリポア製）を通し，更に活性炭-イオン交換樹脂-マイクロフィルター（0.45 μ m）（Super-Qシステム，ミリポア製）を順次通したものをを用いた。

2.2 装置

原子吸光光度計：日本ジャーレル・アッシュ社製2チャンネル原子吸光炎光共用分光分析装置AA-8500を2波長モードで用い，測定波長は中性線の422.6nm及びイオン化の程度を見るためにイオン線の393.3nmを使った。光源は浜松テレビ社製カルシウム用ランプL233-20NU²⁻を用い，バーナーは高温炎用の水冷5cmスリットバーナー，SN-64（日本ジャーレル・アッシュ社製）をアセチレン（1.5l/m）-空気（6.75l/m）炎及びアセチレン（4.0l/m）-一酸化二窒素（5.0l/m）炎に用いた。実際試料溶液の測定に当たっては，アセチレン（1.5l/m）-空気（6.75l/m）炎に水冷10cmスリットバーナー，SA-62も用いた。ビーム中心は，バーナーヘッド上5mmを通した。

記録計：理化電機工業社製2ペンレコーダー，卓上型R-12

自動濃度計算装置：日本ジャーレル・アッシュ社製マイクロプロセッサ-濃度計算装置MC-10

3 実験，結果及び考察

3.1 アセチレン-空気炎による測定

3.1.1 アセチレン-空気炎におけるカルシウムの吸光度に及ぼすリン酸とマグネシウムの複合干渉効果 これまで食品試料の灰化溶液を直接，アセチレン-空気炎で測定したときに，リン酸の干渉のみでは説明できない吸光度の大幅な低下が観察されていたが，これはFig. 1に示すように，リン酸とマグネシウムの複合干渉効果であることが分かった。カルシウムと同量のマグネシウムが共存するだけでも吸光度はかなり低下した。これは，リン酸-マグネシウムの解離エネルギーのほうが小さいために，リン酸-カルシウムの解離が抑えられることによると考えられる。マグネシウムの添加濃度を高くするに従い，リン酸の低濃度側ではマグネシウムが共存しないときよりもカルシウムの吸光度が増加し，リン酸による干渉を抑制する効果が見られた。しかし，Fig. 1には示していないが，干渉除去剤としてマグネシウムを6000ppmとなるように添加しても，カルシウムの吸光度はリン酸濃

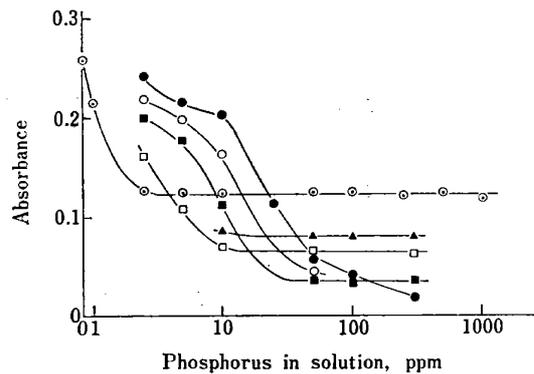


Fig. 1 Effect of magnesium and phosphate on absorbance of calcium line at 422.6 nm in acetylene-air flame, solution containing 5 ppm of calcium (⊙), 5 ppm of calcium and 250 ppm (●), 100 ppm (○), 50 ppm (■), 10 ppm (□) or 5 ppm (▲) of magnesium

度が高くなるに従って徐々に低下し，更にカルシウム5ppmに対してリンが100ppmを越えると急激に低下する。このことから，マグネシウムはアセチレン-空気炎において，干渉除去剤として使えないことが分かった。

3.1.2 アセチレン-空気炎におけるカルシウムの吸光度に及ぼすリン酸の干渉に対するカリウムあるいはナトリウムの添加効果 カルシウム5ppmに対し，カリウムは250ppm及び6000ppm，ナトリウムは500ppm及び6000ppmとなるように添加した。Fig. 2に示すように，いずれにおいてもリン酸濃度の低い，リンとして(1~3)ppmのところでは，カルシウムの吸光度は急激

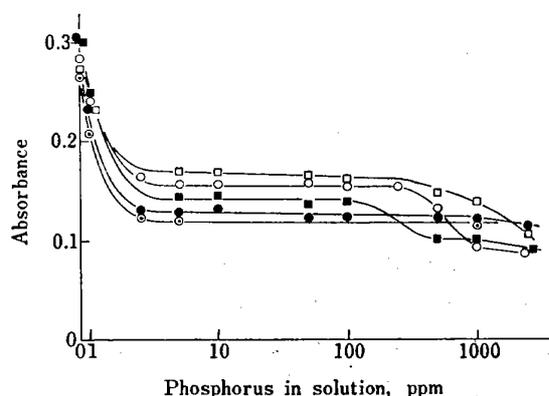


Fig. 2 Effect of sodium or potassium/and phosphate on absorbance of calcium line at 422.6 nm in acetylene-air flame, solution containing 5 ppm of calcium (⊙), 5 ppm of calcium and 6000 ppm (□), 500 ppm (■) of sodium, 6000 ppm (○) or 250 ppm (●) of potassium

に低下し, その後一定濃度範囲で吸光度はほぼ一定となった. しかし, Fig. 2 には示していないが, この吸光度はマグネシウムの共存で大きく変化し, アセチレン-空気炎においてカリウムあるいはナトリウムは干渉除去剤として使えないことが分かった.

3.1.3 アセチレン-空気炎におけるリン酸の干渉に対するランタンあるいはストロンチウムの干渉除去効果

カルシウム 5 ppm, リン酸をリンとして 0~2500 ppm に対し, ストロンチウムは 1000 ppm, 3200 ppm, 6000 ppm 及び 10000 ppm, ランタンは 1000 ppm, 10000 ppm, 12000 ppm 及び 15000 ppm となるように添加して測定した. 結果は, Fig. 3 に示すように, その添加濃度に応じて干渉が除去できるリン酸濃度の範囲が限定されるが, 共存マグネシウムの影響も除去でき, 干渉除去剤として使えることが分かった. ランタンあるいはストロンチウムが 10000 ppm となるような添加でも, カルシウム 5 ppm に対してリン濃度が 250 ppm 以上となるとカルシウムの吸光度は低下しはじめた. ストロンチウムは添加する濃度が高くなるに従って, カルシウムの吸光度はかなり低下するが, ランタンは若干下がるのみであり, その点では, ランタンのほうが優れていると考えられる.

必要以上に高濃度の干渉除去剤を添加することは, バーナーのスリットに塩が析出し, 測定値のばらつきにもなるので, リン酸濃度に応じた濃度の干渉除去剤添加が好ましく, Fig. 3 から分かるように, カルシウム 5 ppm に対してリン酸濃度がリンとして 10 ppm まではストロ

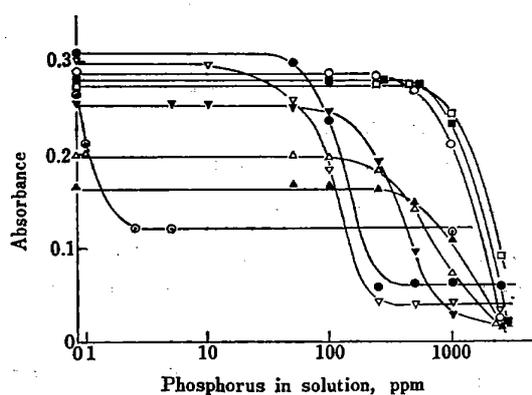


Fig. 3 Effect of strontium or lanthanum/and phosphate on absorbance of calcium line at 422.6 nm in acetylene-air flame, solution containing 5 ppm of calcium(◎), 5 ppm of calcium and 15000 ppm(□), 12000 ppm(■), 10000 ppm(○), 1000 ppm(●) of lanthanum, 10000 ppm(▲), 6000 ppm(△), 3200 ppm(▼) or 1000 ppm(▽) of strontium

ンチウム 1000 ppm, リン 50 ppm まではストロンチウム 3000 ppm, リン 100 ppm まではストロンチウム 6000 ppm, リン 100 ppm 以上ではストロンチウムあるいはランタンを 10000 ppm となるように添加することで十分干渉が除去できると考えられる.

3.2 アセチレン-酸化二窒素炎による測定

3.2.1 アセチレン-酸化二窒素炎における各種干渉除去剤のイオン化抑制効果 高温炎であるために起こるカルシウムのイオン化を抑制するための各種干渉除去剤の添加効果を Table 1 に示した. イオン化抑制剤を添加しないときのイオン化したカルシウムの吸光度を基準として, 各元素添加時のイオン化の割合をその比率で示した. イオン化の 95% 以上を抑制することを目的とすれば, カリウムでは 250 ppm 以上, ナトリウムでは 500 ppm 以上, ランタンあるいはストロンチウムでは 10000 ppm 以上の濃度が必要と考えられる.

Table 1 Effect of ionization suppressing reagents on absorbance of calcium ion line at 393.3 nm in acetylene-nitrous oxide flame

Concentration in solution (ppm)			Ratio of absorbance† (%)
Calcium	Reagent		
5.0			100
5.0	potassium	100	11.0
5.0		250	5.1
5.0		500	2.8
5.0		1000	1.7
5.0		2500	1.1
5.0	sodium	100	14.1
5.0		250	7.6
5.0		500	5.1
5.0	lanthanum	1000	21.4
5.0		10000	5.2
5.0	strontium	1000	16.6
5.0		3200	9.9
5.0		6000	7.1
5.0		10000	4.9

† Ratio of absorbance to that of solution containing 5 ppm of calcium

3.2.2 アセチレン-酸化二窒素炎におけるランタンあるいはストロンチウムの添加効果

ランタン及びストロンチウムはカルシウムよりもイオン化電位が低いために, イオン化抑制効果がある. しかし, Fig. 4 に示すように, カルシウム 5 ppm に対して, ストロンチウム濃度 1000 ppm では, リン酸濃度がリンとして 2500 ppm でカルシウムの吸光度が低下し, ストロンチウム濃度 10000 ppm では, リン 500 ppm 以上になると吸光度の

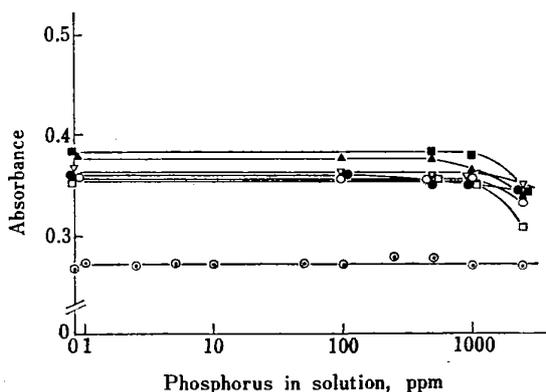


Fig. 4 Effect of strontium or lanthanum/and phosphate on absorbance of calcium line at 422.6 nm in acetylene-nitrous oxide flame, solution containing 5 ppm of calcium (○), 5 ppm of calcium and 15000 ppm (□), 12000 ppm (■), 10000 ppm (○), 1000 ppm (●) of lanthanum, 10000 ppm (▲) or 1000 ppm (▽) of strontium

低下が始まった。ランタン濃度 10000 ppm 以上では、リン濃度が 2500 ppm になるとカルシウムの吸光度が低下した。吸光度が 10% 以上低下する濃度では、溶液中に沈殿が観察され、その沈殿内にカルシウムが取り込まれたために、吸光度の低下が起こったと考えられる。しかし、この吸光度の低下も、カルシウム 5 ppm に対し、リン酸がリンとして 500 ppm 以上となるような食品は通常考えられないので、実際試料の測定上は問題ない。

3.2.3 アセチレン—酸化二窒素炎におけるカリウムあるいはナトリウムの添加効果 カルシウム 5 ppm に対し、カリウムは 250 ppm, 1000 ppm 及び 6000 ppm, ナトリウムは 500 ppm, 1000 ppm 及び 6000 ppm となるように添加した。いずれにおいても、リン酸濃度がリンとして 2500 ppm まで吸光度はほぼ一定であった。

イオン化抑制剤としての添加濃度が低くてよいこと、及びリン酸が高濃度存在しても吸光度の低下がないことから、イオン化抑制剤としては、カリウムあるいはナトリウムがランタン及びストロンチウムよりも優れている。又、食品には一般にカリウムが多量に含まれており、しかも加工食品では食塩添加などでナトリウムがかなり多くなることから、カリウムあるいはナトリウムがカルシウムに対して、それぞれ 50 倍あるいは 100 倍以上多く存在する食品では、イオン化抑制剤を特に添加しなくてもカルシウムの定量が可能である。

しかし、同じ試料溶液でカルシウム以外に、カリウム、ナトリウムなどが測定対象元素となっていて、これらの元素をイオン化抑制剤として添加することが不都合

の場合には、ランタンあるいはストロンチウムを 10000 ppm となるように添加する方法が有効である。

3.3 合成マトリックスモデルを用いたの干渉除去剤添加効果の検討

3.3.1 アセチレン—空気炎による測定 食品のマトリックスによる干渉の除去効果を検討するために、カルシウム濃度を 5 ppm とし、他の元素を共存させて、“とうもろこし (玄穀)”, “こめ (玄穀)”, “おおむぎ”, “りんご”, “だいず”, “ピーマン”, “かわのり”, “ほうれんそう”, “ながこんぶ”, “うるか (あゆの内蔵の塩辛)”, “いか (塩辛)”, “しろり (奈良づけ)” についての合成マトリックスモデルを作り、これに 3.1.3 で述べたように、リン酸濃度を考え合わせてストロンチウムあるいはランタンを適当濃度添加して、カルシウムの吸光度を測定した。アセチレン—空気炎における結果を Table 2 に示す。干渉除去剤添加前の吸光度はかなり変動しており、マグネシウムの影響がかなり大きいことは、“りんご” あるいは “塩辛” のモデルで見られる。

先にストロンチウムあるいはランタンを 10000 ppm となるように添加したときに、カルシウム 5 ppm に対してリン酸濃度がリンとして 250 ppm 以上となるとカルシウムの吸光度が低下しはじめることを述べたが、カルシウムの検量線 (1~10) ppm において 5 ppm 以下で測定するとして、リン酸濃度が問題となる食品は穀類の一部 {“とうもろこし (玄穀)” 及び “こめ (玄穀)”} であるが、Table 2 に示すように、ランタン濃度が 10000 ppm となるような添加が有効であることが分かった。ナトリウムを多く含む食品では、 $Na/Ca \leq 150$ であれば (ほとんどのつけ物類がこれに相当する)、この “奈良づけ” モデルが示すように、リン酸濃度に対応した濃度のストロンチウム添加が有効であった。ところが、 $Na/Ca \geq 200$ の “塩辛” のように高濃度にナトリウムを含む食品では、吸光度の (5~10)% の低下のみみられ、これはランタン濃度を 15000 ppm となるように添加してもほとんど改善されず、アセチレン—空気炎では対応できなかった。

他の食品モデルでは、いずれも満足できる値を示した。

3.3.2 アセチレン—酸化二窒素炎による測定

3.3.1 と同じ合成マトリックスモデル溶液での測定結果を Table 2 に示した。合成マトリックスモデル溶液のみでの測定では、“うるか” がカルシウム 5 ppm に対してナトリウムが 2500 ppm と 500 倍量存在し、カルシウムのイオン化はほとんど抑制されていると考えられるの

Table 2 Effect of interference suppressing reagents on absorbance of calcium line at 422.6 nm in matrix solutions

Model	Concentration in matrix solution (ppm)					No addition of reagent Ratio of abs. (%)		Addition of reagent		
	Ca	P	K	Mg	Na	C ₂ H ₂ -air†	C ₂ H ₂ -N ₂ O††	Concn. of reagent in matrix soln. (ppm)	Ratio of abs. (%)†††	
									C ₂ H ₂ -air	C ₂ H ₂ -N ₂ O
Corn	5.0	300	300	150	3	5.6	94.4	La 10000	99.5	102.8
Brown rice	5.0	250	200	100	1	6.4	95.2	La 10000	99.5	102.0
Barley	5.0	110	60	10	1.5	14.4	95.9	Sr 6000	95.6	101.2
								La 10000	98.0	99.9
Apple	5.0	35	350	—	2.5	33.3	99.7	Sr 1500	94.5	101.1
								Sr 3000	99.1	99.3
Soy bean	5.0	20	75	10	0	15.1	100.1	Sr 1500	97.5	101.1
								Sr 3000	97.5	98.3
Sweet pepper	5.0	15	110	7.5	0.5	15.3	99.1	Sr 1500	100.2	102.9
								Sr 3000	99.6	98.0
KAWANORI	5.0	10	5	5	1	19.2	86.9	Sr 1000	96.7	100.9
Spinach	5.0	5	70	10	2	29.3	96.0	Sr 1000	100.1	101.4
NAGAKONBU	5.0	3.5	75	7.5	30	37.9	99.4	Sr 1000	96.7	101.9
SHIOKARA (URUKA)	5.0	75	—	—	2500	53.2	(100)	Sr 6000	92.1	97.3
								Sr 6000	91.9	98.8
(IKA)	5.0	50	—	—	1000	47.2	—	La 10000	90.7	97.6
								La 15000	91.9	97.5
								Sr 3000	94.1	—
								Sr 6000	95.2	—
NARAZUKE (SHIROURI)	5.0	20	—	—	750	46.2	—	La 15000	96.7	98.5
								Sr 3000	97.8	—

Acetylene (1.51/m)-air (6.751/m) flame, acetylene (4.01/m)-nitrous oxide (5.01/m) flame, AA-8500 (NJA), SN-64 burner (NJA), beam height: 5 mm above the burner head; † Ratio of absorbance to that of solution containing 5 ppm of calcium; †† Ratio of absorbance to that of "URUKA" matrix solution; ††† Ratio of absorbance to that of solution containing 5 ppm of calcium and respective concentration of reagent

で、その“うるか”のマトリックスモデル溶液の吸光度を基準として、各々の吸光度を比率で示している。

マトリックス中に含まれるナトリウムあるいはカリウムのイオン化抑制効果によって、ほとんどのマトリックスモデル溶液でのカルシウムの吸光度は基準に対して90%以上となっているが、ナトリウムあるいはカリウム含有量が相対的に小さい“かわのり”では87%と低い値となっている。

次いで、これらはストロンチウムあるいはランタンの添加により、イオン化抑制の効果が示され、いずれも基準に対して98%以上とよくなった。ナトリウムに富む“塩辛”の場合にも、ストロンチウムあるいはランタンの添加で基準に対して(97~98)%となっているが、この場合はストロンチウムあるいはランタンを添加しなくてもマトリックスに含まれる高濃度のナトリウムによるイオン化抑制効果によって、十分測定できると考えられる。

3.4 標準試料を使つての干渉除去剤添加-原子吸光法によるカルシウム定量法の正確さの検討

食品中のカルシウムをアセチレン-空気炎を用いて測定する際に問題となるリン酸の干渉も、アセチレン-一酸化二窒素の高温炎では問題とならず、イオン化抑制剤を添加して測定すればよいわけである。しかし、アセチレン-一酸化二窒素炎は、アセチレン-空気炎に比べ、取扱上、及び経済上の不利がある。そこで、一般的にはアセチレン-空気炎による測定のほうが望ましいと考えるので、この炎によるカルシウムの測定の正確さをNBS (National Bureau of Standards, USA) のSRM 1567のWheat Flour及びSRM 1568のRice Flourを用いて検討した。約2gを85°Cで24時間乾燥後、550°Cで乾式灰化して調製した試料溶液にそれぞれのリン酸濃度を考えて、Wheat Flourではストロンチウム6000 ppmとなるように、Rice Flourではランタン10000 ppmとなるように添加して測定したところ、いずれも保証値とよく一致し、この方法の正確さが確認された。この外に、玄トウモロコシ(フリント種)を粉碎後、0.5 mm目ふるいを通過させたものを試料とし、550°C乾式

Table 3 Determination of calcium in dry ashed sample solutions of NBS standard reference materials and corn

Sample	Certified value of calcium (ppm)	Observed value (ppm)			
		Proposed AAS method		AAS method after coprecipitation with strontium as oxalate	
		C ₂ H ₂ -air†† flame	C ₂ H ₂ -N ₂ O†† flame	(micro)	(semimicro)
SRM-1567 Wheat Flour†	190±10	199 197		181 173	183 179
SRM-1568 Rice Flour†	140±20	149 146	146 144	151 145	
Corn†††		35.1	33.9	29.2 26.9 26.1	29.3

† Drying the sample in air in an oven at 85°C for 24 h; †† Wheat Flour: measured at solution containing 6000 ppm of strontium, Rice Flour and corn: measured at solution containing 10000 ppm of lanthanum; ††† Pulverized and passed through 30 mesh screen

灰化試料溶液を調製し、ランタン 10000 ppm となるように添加して測定した。比較のために、カルシウムをストロンチウムとともにシュウ酸塩として共沈させた後分離し、塩酸に再溶解後原子吸光測定する方法のマイクロ法⁷⁾ {カルシウム (10~50) µg} とセミマイクロ法 {(50~500) µg} による測定も行った。Rice Flour では、比較法による値も、保証値及び提案法による値とよく一致したが、Wheat Flour 及びトウモロコシ全粒粉では、比較法による値は保証値あるいは提案法による値よりも小さく、かつばらつきが見られた。この比較法は沈殿を生成させる過程を含んでいるが、試料のマトリックスによって生成する沈殿の大きさが異なり、特に細かな沈殿ができたトウモロコシ全粒粉の場合は、ろ過の過程での損失、又、沈殿を洗浄する過程での損失も考えられた。Wheat Flour においても同様のことが考えられた。

トウモロコシ全粒粉 200 g を乾式灰化して調製した試料溶液 200 ml の 40 ml について、従来法の過マンガン酸カリウム滴定法⁸⁾ を適用したところ、生成した沈殿が微細なため及びカルシウム含有量が予想よりも少なすぎたために、N/50 過マンガン酸カリウム水溶液の消費量がわずかで、信頼性のある定量値は得られなかった。

ランタン濃度が 10000 ppm となるように添加した Rice Flour 及びトウモロコシ全粒粉の乾式灰化試料溶液を、アセチレン—酸化二窒素炎を用いて測定した値は、保証値及びアセチレン—空気炎を用いる提案法で測定した値とよく一致し、この方法の正確さも確認できた。

4 結 言

食品中のカルシウムを、試料の乾式灰化溶液に干渉除去剤を添加後、原子吸光法で定量する方法を、アセチレン—空気炎とアセチレン—酸化二窒素炎を用いて検討した。

アセチレン—酸化二窒素炎ではリン酸による干渉はないので、イオン化抑制剤(カリウムでは 250 ppm 以上、ナトリウムでは 500 ppm 以上、ランタンあるいはストロンチウムでは 10000 ppm 以上)を添加するだけで正確な測定ができた。しかし、取扱上の不利がある。アセチレン—空気炎は操作しやすく、簡便であるが、リン酸による干渉を受けやすい。しかしながら、PO₄/Ca 比に対応する各種干渉除去剤の適用範囲を明らかにし、又、食品の合成マトリックスモデルを用いてマトリックスの影響を検討した結果、PO₄/Ca 比に応じて、適量のランタンあるいはストロンチウムを添加するだけで測定できることが確認できた。アセチレン—空気炎を用い、干渉除去剤を適量添加して測定する方法の正確さを検討するために、NBS の標準試料である Wheat Flour 及び Rice Flour に適用したところ、その測定値は保証値とよく一致した。

これらのことから、食品をあらかじめそのカルシウム含有量とリン含有量の比に応じてグルーピングしておき、その乾式灰化溶液にそれぞれに対応するランタンあるいはストロンチウムを添加して、アセチレン—空気炎で測定する方法は、簡便、迅速かつ正確な方法であり、ナトリウム含有量がカルシウム含有量に対し 200 倍以上存在する塩辛類を除くほとんどの食品に適用できる。

(1980 年 10 月、本会第 29 年会において一部発表)

文 献

- 1) J. B. Willis: *Anal. Chem.*, **33**, 556 (1961).
- 2) 後藤秀弘, 池田重良, 厚谷郁夫: 分化, **13**, 111 (1964).
- 3) D. J. David: *Analyst* (London), **84**, 536 (1959).
- 4) 森 大蔵, 後藤郁子, 長田博光: 栄養と食糧, **21**, 18 (1968).

- 5) 白石 実, 土器屋由紀子, 不破敬一郎: 日本分析化学会第 21 年会講演要旨集, p. 199 (1972).
- 6) W. J. Adrian, M. L. Stevens: *Analyst* (London), **102**, 446 (1977).
- 7) 堤 忠一, 栗田香澄, 永原太郎: 日本分析化学会第 27 年会講演要旨集, p. 471 (1978).
- 8) 永原太郎, 岩尾裕之, 久保彰治: “全訂食品分析法”, p. 153 (1964), (柴田書店).

☆

Determination of calcium in food samples; Application of adding interference suppressing reagent-atomic absorption spectrophotometric method. Akemi YASUI, Hideo KOZUMI and Chuichi TSUTSUMI (National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, 2-1-2, Kannondai, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki)

Adding interference suppressing reagent-atomic absorption spectrophotometric method was studied on application to dry ashed food sample solutions. Calcium in the composite matrix model solutions (corn, brown rice, barley, apple, soy bean, sweet pepper, KAWANORI, spinach, NAGAKONBU, URUKA, IKA-SHIOKARA and NARAZUKE) which contained calcium, phosphate, potassium, magnesium and sodium, was determined with or without adding interference suppressing reagent by using both acetylene-air flame and acetylene-nitrous oxide flame. In AAS method using acetylene-nitrous oxide flame, interference was

most overcome by measuring at solution containing more than 250 ppm of potassium, more than 500 ppm of sodium, or more than 10000 ppm of lanthanum or strontium. But, this flame is not so easy to use, and the cost is relatively high. In AAS method using acetylene-air flame, interference by phosphate was completely overcome by measuring at solution containing appropriate concentration of strontium or lanthanum according to PO_4/Ca ratio. It was effective to measure at solution which contained 1000 ppm, 3000 ppm, 6000 ppm of strontium, and 10000 ppm of lanthanum about sample solutions of P/Ca 0~2, 2~10, 10~20 and 20~60, respectively. Calcium in NBS SRM (Wheat Flour and Rice Flour) and corn was determined by both AAS methods. The results were agreed with the certified values. Proposed AAS method using acetylene-air flame is simple, rapid and accurate, and able to apply for most food samples except for “SHIOKARA” which contains more than 200 fold of sodium to calcium.

(Received Jan. 20, 1981)

Keyword phrases

determination of calcium in dry ashed food sample solutions; addition of interference suppressing reagent; atomic absorption spectrophotometry; acetylene-air flame; acetylene-nitrous oxide flame; composite matrix model.

互いに光学異性体である 2 種の固定相を用いるガスクロマト グラフィーによるアミノ酸キラリティーの識別

保母 敏行[Ⓞ], 山田 正昭, 鈴木 繁喬, 荒木 峻*,
下山 晃**, Cyril PONNAMPERUMA***

(1981 年 2 月 17 日受理)

アミノ酸光学異性体の同定を信頼性高く行う方法として固定相が互いに光学異性体である 2 本のカラムを用いる方法について検討した。まず、固定相として *N*-ラウロイル-D-パリン-*l*-ブチルアミドあるいは *N*-ラウロイル-L-パリン-*l*-ブチルアミドをウィスカーウォール型毛管に塗布したカラムを作り、各種アミノ酸の保持指標とその再現性、D 体と L 体の分離係数などを調べた。

更に、両カラムを使い、両固定相の光学活性度決定及び抗生物質グラミジジン J を構成する一部アミノ酸のキラリティー決定を試みた。キラリティーの異なる 2 本のカラムを使用することの有効性が確かめられた。

* 東京都立大学工学部: 東京都世田谷区深沢 2-1-1

** 秋田大学鉱山学部: 秋田県秋田市手形学園町 1-1

*** Univ. of Maryland: College Park, MD 20742 U. S. A.