

微量元素分析用食品標準物質の整備状況と今後の課題

朱彦北*

(平成20年3月4日受理)

Present state and future prospects of foodstuff certified reference materials for trace element analysis

ZHU Yanbei

1. はじめに

食品は生命を維持するために最も重要であり、その質は我々の体の健康状態に直接影響を及ぼす。したがって、消費者の健康のために、食品安全の確保が不可欠である。食品の質を確保するには、食品分析を行わなければならない。食品分析の項目は、栄養成分としてタンパク質、脂質、糖質、食物繊維、ビタミン類、ミネラル類、アミノ酸類など、有害成分として重金属類、微生物、食品添加物、残留農薬、抗生物質などが挙げられる。一方、食品分析に際しては、実際の試料と成分が類似した「組成標準物質」の分析によって分析の精度管理及び分析値信頼性の確保が必要である。

本研究はミネラル類と重金属類を中心とする食品中微量元素の分析に注目し、これらと関連する標準物質の調査を行ったので報告する。

2. 用語及び調査範囲

2.1 用語

本研究のキーワードとなる微量元素、食品及び標準物質について、以下のように定義する。

微量元素：化学元素周期表中希ガス、放射性元素及びH, C, N, O, F, S, Cl, Brを除く全ての元素。従って、Na, Mg, K及びCa等の元素は一般的にパーセンテージ(%)レベルで食品中に存在するが、ここでは微量元素とする。

食品：穀物、野菜、動物肉や肝臓などの組織、魚、果物、乳製品、茶葉、食塩及びこれらによる生産された加工品(加工食品)など食卓に供する物とする。

標準物質：標準物質(Reference Material, RM)と認証標

準物質(Certified Reference Material, CRM)の両方を標準物質として考える。

認証元素：認証値(Certified Value)が値付けられた元素。

参照元素：参照値(Information Value, Non-Certified Value)が値付けられた元素。

2.2 調査範囲

本研究は主にInternational Atomic Energy Agency (IAEA, Austria)とNational Institute of Standards and Technology (NIST, USA)のデータベースとともに、Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS, Korea)及びNational Metrology Institute of Japan (NMIJ, Japan)などの標準物質頒布機関のホームページを調査し、食品試料中微量元素分析用標準物質について考察した。また、応用例については、自然科学引用文献データベース(Science Citation Index Expanded, SCI Expanded)を調査した。

3. 結果及び考察

3.1 各研究機関による頒布されている食品試料中微量元素分析用標準物質

現在、各国の標準物質研究機関により頒布されている87種の食品試料中微量元素分析用標準物質を表1にまとめる。表1には、各標準物質を国別の頒布機関ごとにまとめ、対象元素数及び頒布開始時期を記載している。頒布機関については、Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, EU), IAEA, Laboratoire d'Etudes Analyses et de Recherches Methodologiques in Analysis Vegetales et Environnementales (LERMAVE, France), Institute of Radioecology and Applied Nuclear Techniques (IRANT, Slovak Republic), Slovak Institute of Metrology (SMU, Slovak Republic), Local Government Chronicle

* 計測標準研究部門 無機分析科 環境標準研究室

表1 国際研究機関による頒布されている微量元素分析用食品標準物質一覧表

国別	頒布機関	標準物質コード	標準物質名	注釈	認定元素数			頒布開始時期
					総数	認証元素	非認証元素	
EU	IRMM	BCR-CRM 063R	Skim Milk Powder	脱脂乳粉	12	10	2	1993
		BCR-CRM 150	Spiked Skim Milk Powder (low level)	脱脂乳粉(添加、低濃度)	11	6	5	
		BCR-CRM 151	Spiked Skim Milk Powder (high level)	脱脂乳粉(添加、高濃度)	11	6	5	
		BCR-CRM 184	Bovine Muscle	牛の筋肉	17	8	9	
		BCR-CRM 185R	Trace Elements in Lyophilised Bovine	牛の肝臓(凍結乾燥)	7	7	0	
		BCR-CRM 186	Pig Kidney	豚の腎臓	17	9	8	
		BCR-CRM 189	Wholemeal Flour	全粒小麦粉	16	7	9	
		BCR-CRM 191	Brown Bread	黒パン	16	6	10	
		BCR-CRM 381	Rye Flour	ライ麦粉	5	4	1	
		BCR-CRM 382	Wheat Flour	小麦粉	4	0	4	
		BCR-CRM 383	Haricot Beans	インゲン豆	5	3	2	
		BCR-CRM 384	Lyophilized Pork Muscle	豚の筋肉(凍結乾燥)	5	3	2	
		BCR-CRM 679	Cabbage	キャベツ	14	14	0	
Austria	IAEA	IAEA-152	Milk Powder	乳粉	4	0	4	1987
		IAEA-153	Milk Powder	乳粉	12	8	4	1989
		IAEA-155	Whey Powder	乳漿粉	23	16	7	1990
		IAEA-V-8	Rye Flour	ライ麦粉	12	9	3	1982
France	LERMAVE	INRA-V463	Maize Powder	トウモロコシ粉	16	16	0	1998
Slovak Republic	IRANT	IRANT-12-2-04	Wheat Bread Flour	小麦パン粉	36	10	26	1992
		IRANT-12-2-05	Rye Bread Flour	ライ麦パン粉	36	11	25	1992
	SIM	SMU-CRM L01	Bovine Kidney	牛の腎臓	6	6	0	
		SMU-CRM L02	Bovine Muscle	牛の筋肉	8	8	0	
UK	LGC	LGC-7000	Beef/Pork Meat	牛肉/豚肉	4	4	0	1998
		LGC-7001	Pork Meat	豚肉	7	4	3	1998
		LGC-7002	Pork/Chicken Meat	豚肉/鶏肉	5	4	1	1998
		LGC-7101	Mackerel Paste	サバペースト	4	2	2	1998
		LGC-7103	Sweet Digestive Biscuit	ビスケット	7	7	0	1997
		LGC-7104	Sterilised Cream	殺菌クリーム	6	6	0	1999
		LGC-7105	Rice Pudding	ライスプディング	7	7	0	1999
		LGC-7112	Pig Liver Paste	ブタ肝臓ペースト	15	11	4	1998
LGC-7160	Crab Paste	カニペースト	20	15	5	1998		
Poland	UMM	UMM-MP-1	Wheat flour	小麦粉	8	8	0	1989
Netherlands	WAU	WAU-B111	White Cabbage	白キャベツ	10	10	0	
		WAU-B215	Cabbage Leaf	キャベツの葉	10	10	0	
		WAU-B216	Broadbeans	ソラマメ	10	10	0	
Netherlands	WAU	WAU-B217	Fenel Turnip	カブ	10	10	0	
		WAU-B219	Banana Fruit	バナナ	10	10	0	
		WAU-B221	Gherkin (Mixture)	ガーキン(混合)	10	10	0	
		WAU-B232	Potatos	ジャガイモ	10	10	0	
		WAU-B234	Endive Mixture	エンダイブ(混合)	10	10	0	
		WAU-B235	Curly Kail Leaf	ケールの葉	10	10	0	
USA	NIST	NIST-RM 8414	Bovine Muscle Powder	牛の筋肉	27	23	4	1993
		NIST-RM 8415	Whole Egg Powder	全卵粉	24	20	4	1993
		NIST-RM 8432	Corn Starch	コーンでん粉	20	17	3	1993
		NIST-RM 8435	Whole Milk Powder	全乳粉	25	17	8	1993
		NIST-RM 8436	Durum Wheat Flour	デュラム小麦粉	25	23	2	1993
		NIST-RM 8437	Hard Red Spring Wheat Flour	小麦粉	21	14	7	1993
		NIST-RM 8438	Soft Winter Wheat Flour	小麦粉	18	13	5	1993
		NIST-SRM 1544	Frozen Diet Composite	混合食物	4	0	4	1996
		NIST-SRM 1546	Meat Homogenate	均質化の肉	10	3	7	1999
		NIST-SRM 1548a	Typical Diet	典型食事	28	22	6	1998
		NIST-SRM 1549	Non-fat Milk Powder	脱脂乳粉	24	15	9	1985
		NIST-SRM 1567a	Wheat Flour	小麦粉	23	14	9	1988
		NIST-SRM 1568a	Rice Flour	米粉	23	16	7	1988
		NIST-SRM 1570a	Spinach Leaves	ほうれん草の葉	25	20	5	2001
NIST-SRM 1577b	Bovine Liver	牛の肝臓	20	14	6	1991		
NIST-SRM 1846	Infant Formula	特殊調製粉乳	10	9	1	1999		
NIST-SRM 2383	Baby Food Composite	ベビーフード複合物	12	9	3	1997		
China	NRCCRM	GBW 07605	Tea	茶葉	47	31	16	1990
		GBW 08502	Rice Flour	米粉	12	12	0	1986
		GBW 08503	Wheat Flour	小麦粉	13	10	3	1985
		GBW 08503a	Rare Earth Elements in Wheat Flour	小麦粉	15	4	11	1985
		GBW 08504	Cabbage	キャベツ	15	14	1	1987
		GBW 08505	Tea	茶葉	27	20	7	1987
		GBW 08508	Mercury in Rice	米粉	6	6	0	1991
		GBW 08509	Non Fat Milk Powder	脱脂乳粉	13	11	2	1992
		GBW 08510	Cadmium in Rice	米粉	1	1	0	
		GBW 08511	Cadmium in Rice	米粉	1	1	0	
		GBW 08512	Cadmium in Rice	米粉	1	1	0	
		GBW 08513	Tea Leaves	茶葉	28	21	7	1998
		GBW 08551	Pork Liver	豚の肝臓	16	13	3	1987
		GBW 08552	Pork Muscle	豚の筋肉	19	11	8	
China	NRCCRM	GBW 10009	Iodine in Refined Salt	塩	1	0	1	2001
		GBW 10008	Iodine in Refined Salt	塩	1	0	1	2001
		GBW 10007	Iodine in Refined Salt	塩	1	0	1	2001
		GBW 10006	Iodine in Refined Salt	塩	1	0	1	2001
		KRISS-CRM108-01-001	Rice Flour for Element Analyses	米粉	16	11	5	
KRISS-CRM108-01-002	Rice Flour for Element Analyses	米粉	15	11	4			
KRISS-CRM108-04-001	Oyster Tissue Powder	カキ組織粉	19	7	12			
KRISS-CRM108-04-002	Tuna Fish Powder	マグロ粉	3	3	0			
KRISS-CRM108-05-002	Water Dropwort Powder	セリの粉	15	4	11			
Japan	NIES	NIES-CRM	Typical Japanese Diet	典型日本食事	20	14	6	2000
		NIES-CRM-10A	Rice Flour	米粉	20	13	7	1989
		NIES-CRM-10B	Rice Flour	米粉	20	13	7	1989
		NIES-CRM-10C	Rice Flour	米粉	20	13	7	1989
		NIES-CRM-22	Fish tissue	魚組織	10	6	4	2000
		NMIJ	NMIJ-CRM7402a	Cod Fish Tissue	タラ魚肉	21	13	8

(LGC, UK), University of Mining and Metallurgy (UMM, Poland), Wageningen University (WAU, The Netherlands), NIST, National Research Centre for Certified Reference Materials (NRCCRM, China), KRIS, National Institute for Environmental Studies (NIES, Japan)及びNMIJの12の研究機関である。

頒布開始時期から分かるように、世界各国により微量元素分析用食品標準物質の開発と頒布は1980年代後半から盛んになっている。これは、1970年代末から食品工業や食料品の取引と通商が急速に世界規模で展開するとともに高感度原子スペクトル分析法である誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) と誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) の開発と普及が進められたことにより促進されてきたと考えられる。

表1から分かるように、微量元素分析用穀類標準物質としては、25種類の小麦粉や米粉、トウモロコシ粉などの標準物質が頒布されている。これは、豊富な栄養成分を持つ穀類が世界的に主食として利用されていて、量的にも最大の生産商品であり、最も注目されている食品素材であるためと考えられる。また、臓器を含む牛肉、豚肉及び鶏肉などの14種の肉類標準物質も頒布されている。野菜類の標準物質は13種頒布されており、そのうち8種がWAUによるものである。一方、全乳粉や脱脂乳粉などの10種の乳類標準物質はIRMM (3種)、IAEA (3種)、NIST (3種) 及びNRCCRM (1種) により頒布されている。

これら穀類、肉類、野菜類及び乳類標準物質は合わせて62種もあり、微量元素分析用食品標準物質の7割以上を占める。これら以外、4種の魚肉類標準物質はKRIS、NIES及びNMIJにより、4種の食塩及び3種の茶葉標準物質はNRCCRMにより、1種的全卵標準物質はNISTにより、1種の果物標準物質 (バナナ) はWAUにより頒布されている。ペーストやクリーム、パンなどの加工食品標準物質はLGCにより6種、NISTにより4種、IRMMより1種及びNIESにより1種、計11種頒布されている。

3.2 食品標準物質分析中の目的元素

本報告においては、希ガス、放射性元素及びH, C, N, O, F, S, Cl, Brを除く71の元素を微量元素として調査した。これらの元素を図1の化学元素周期表中に示す。図1の元素記号下の数字は表1のうち該当微量元素の認証値及び参照値を有する標準物質の個数を示す。厚生労働省により定めた食事摂取基準 (日本人の栄養所要量, 第6次改定)¹⁾では、無機質又はミネラルとして、Ca, Fe, P, Mg, Na, K, Cu, I, Mn, Se, Zn, Cr, Moの13種について所要量及び許容上限摂取量が定められている。図1に示すように、これらの元素の認証値または参照値を有する標準物質の個数は10以上であり、特にNa, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Znは食品中の栄養性成分として重要であるため、55個以上の標準物質に値付けされている。

一方、As, Cd, Hg, Pb等の有害元素はいずれも20以上の標準物質に値付けされている。

また、図1に示すように、71の微量元素のうちの58元

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H (1)																	He (2)
2	Li 3 (0)	Be 4 (1)											B 5 (18)	C 6 (12)	N 7 (17)	O 8 (14)	F 9 (11)	Ne 10 (10)
3	Na 11 (58)	Mg 12 (55)											Al 13 (12)	Si 14 (0)	P 15 (47)	S 16 (16)	Cl 17 (1)	Ar 18 (1)
4	K 19 (60)	Ca 20 (59)	Sc 21 (2)	Ti 22 (1)	V 23 (5)	Cr 24 (14)	Mn 25 (57)	Fe 26 (57)	Co 27 (10)	Ni 28 (16)	Cu 29 (61)	Zn 30 (68)	Ga 31 (1)	Ge 32 (1)	As 33 (21)	Se 34 (29)	Br 35 (1)	Kr 36 (1)
5	Rb 37 (15)	Sr 38 (16)	Y 39 (1)	Zr 40 (1)	Nb 41 (1)	Mo 42 (18)	Tc 43 (1)	Ru 44 (1)	Rh 45 (1)	Pd 46 (1)	Ag 47 (1)	Cd 48 (43)	In 49 (1)	Sn 50 (2)	Sb 51 (4)	Te 52 (10)	I 53 (10)	Xe 54 (1)
6	Cs 55 (3)	Ba 56 (9)	La 57 (4)	Hf 58 (0)	Ta 59 (0)	W 60 (0)	Re 61 (0)	Os 62 (0)	Ir 63 (0)	Pt 64 (0)	Au 65 (20)	Hg 66 (20)	Tl 67 (1)	Pb 68 (30)	Bi 69 (1)	Po 70 (1)	At 71 (1)	Rn 72 (1)
7	Fr 87 (1)	Ra 88 (1)	Ac 89 (1)	Rf 90 (1)	Ha 91 (1)	Sg 92 (1)	Ns 93 (1)	Hs 94 (1)	Mt 95 (1)	110 (1)	111 (1)	112 (1)	113 (1)					

Ce 58 (4)	Pr 59 (0)	Nd 60 (1)	Pm 61 (1)	Sm 62 (2)	Eu 63 (0)	Gd 64 (0)	Tb 65 (0)	Dy 66 (0)	Ho 67 (0)	Er 68 (0)	Tm 69 (0)	Yb 70 (1)	Lu 71 (0)
Th 90 (4)	Pa 91 (1)	U 92 (1)	Np 93 (1)	Pu 94 (1)	Am 95 (1)	Cm 96 (1)	Bk 97 (1)	Cf 98 (1)	Es 99 (1)	Fm 100 (1)	Md 101 (1)	No 102 (1)	Lr 103 (1)

図1 食品標準物質中の元素

素は現存食品標準物質のいくつかに値付けられている。実際は、周期表中の大部分の元素は飲食によって人間の体に摂取され、体内代謝を経て排出されている。人体において、多くの微量元素の役割や生体毒性はまだ不明で、今後の課題となっている。一方、食品素材中微量元素の分布は、その生育地域の地質に依存する。従って、食品中微量元素の多元素分析及び相関解析は食品素材の産地判別などにも非常に有効である。

3.3 微量元素分析用食品標準物質の応用例

前述のように、現在世界各国の研究機関により穀類、肉類、野菜類など多種類の標準物質が整備されている。これら87種の食品標準物質中には、計58の微量元素の認証値または参照値が値付けられている。そこで、認証値または参照値を有する元素が20個以上の標準物質で、1種につき20報以上の文献により報告されたものを調べた。結果として、6種の標準物質を選出し、その応用例を表2

表2 微量元素分析用食品標準物質の応用例

著者	測定装置	目的元素	文献
NIES CRM-10 Series			
FAC. Amorim, MA. Bezerra	FAAS	Cd	2
YW. Wu, B. Hu, et al.	ETV-ICP-MS	V, Cr, Cu	3
YW. Wu, B. Hu, et al.	ICP-MS	Cr, Cu, Cd, Pb	4
WL. Hu, B. Hu, ZC. Jiang	ICP-MS	Co, Ni, Cd	5
CM. Xiong, ZC. Jiang, B. Hu	ETV-ICP-AES	Fe(II), Fe(III)	6
WNL. dosSantos, EGP. daSilva, et al.	FAAS	Cu	7
H. Tsukada, A. Takeda, et al.	NAA, ICP-MS	Cd	8
I. Nukatsuka, Y. Shimizu, K. Ohzeki	FAAS	Mo	9
PC. Aleixo, D. Santos, et al.	FAAS	Cd, Pb	10
K. Baba, E. Watanabe, et al.	LA-ICP-MS	Cd	11
SLC. Ferreira, MA. Bezerra, et al.	FAAS	Cu	12
SLC. Ferreira, WNL. dosSantos, VA. Lemos	FAAS	Ni	13
HH. Cho, YJ. Kim, et al.	LIBS	Sr, Mg, Al, Cu, Cr, K, Mn, Rb, Cd, Pb	14
MHA. Melo, SLC. Ferreira, RE. Santelli	FAAS	Cd	15
TD. Phuong, P. VanChuong, et al.	ICP-AES, ICP-MS, FAAS	P, K, Mg, Ca, Mn, Zn, Fe, Cu, Al, Na, Ni, As, Mo, Cd	16
CJ. Park, JK. Suh, et al.	ID-ICP-MS	Cd, Cu, Zn, Pb	17
K. Shindoh, A. Yasui	ICP-AES	P, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Cu	18
T. Yamane, Y. Yamaguchi	FI-IC	Cd, Mn, Pb	19
I. KOJIMA, S. KONDO	FAAS, Extract	Cd	20
S. SUZUKI, S.S. HIRAI	INAA	28 elements	21
Y. Tamari, M. Yoshida, et al.	HG-AAS	Se	22
NIST SRM-1568a			
WNL. dosSantos, EGP. daSilva, et al.	FAAS	Cu	7
M. Resano, EG. Ruiz, et al.	LA-ICP-MS, LC	As	23
A. Ramesh, BA. Devi, et al.	ICP-AES, SPE	Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	24
D. Melucci, C. Locatelli	Voltammetry	Zn, Cr, Cu, Sb, Sn, Pb, Fe, Mn, Mo	25
KO. Saygi, E. Melek, et al.	GF-AAS, SPE	Se	26
SH. Nam, J. Cheng, et al.	HPLC-ICP-MS	As	27
AH. Ackerman, PA. Creed, et al.	IC-ICP-MS, IC-ESI-MS/MS	As	28
E. Sanz, R. Munoz-Olivas, C. Camara	LC-ICP-MS	As	29
C. Locatelli	Voltammetry	Cu, Sn, Sb, Ti, Pb, Cr	30
C. Locatelli, G. Torsi	Voltammetry	Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn	32
C. Locatelli, G. Torsi	Voltammetry	Cd, Pb, Sb, Cu, Zn	33
PC. Li, SJ. Jiang	ETV-ICP-MS	Cr, Cu, Cd, Hg, Pb	34
CC. Chang, HT. Liu, SJ. Jiang	ICP-MS	Ag, Cd	35
K. Jankowski	MIP-AES	P	36
D. Karunasagar, J. Arunachalam	ICP-MS	Cd	37
K. Jankowski	MIP-AES	Na	38
DT. Heitkemper, NP. Vela, et al.	IC, ICP-MS	As	39
XB. Feng, SL. Wu, et al.	ICP-MS	Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sr, Th, Ti, U, V and Zn	40
S. Okawa, T. Ishikawa	IEC	Cu, Zn	41
NIST SRM-1549			
PR. Bhagat, AK. Pandey, et al.	NAA	I	42
M. Lucanikova, J. Kucera, et al.	NAA	Cu, Cd, Mo, As, Sb	43
E. Niedobova, J. Machat, et al.	VG-ICP-AES	I	44
A. Osterc, V. Stibij	NAA	I	45
NIST SRM-1549a			
NN. Meeravali, MA. Reddy, SJ. Kumar	ETAAS	Cd	46
J. Kucera, R. Zeisler	NAA	Si	47
P. Cava-Montesinos, ML. Cervera, et al.	ICP-MS	Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, In, Sn, U, Sb, Te, Cs, Ba, Hg, Pb, Bi, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta	48
M. Resano, E. Garcia-Ruiz, et al.	ICP-MS	I	49
MC. Wu, SJ. Jiang, TS. Shi	ICP-MS	Cd/P	50
J. Naozuka, MAMS. daVeiga, et al.	ICP-AES	Cl, Br, I	51
KA. Schwehr, PH. Santschi	HPLC-Spectrophotometry	I	52
KL. Chen, SJ. Jiang	ICP-MS	Cd, Fe, Zn	53
CY. Ho, SJ. Jiang	ETV-ICP-MS	Cr, Zn, Cd, Pb	54

表2 微量元素分析用食品標準物質の応用例 (続き)

著者	測定装置	目的元素	文献
NIST SRM-1549a			
DL. Anderson	PGAA	H, B, C, N, Na, Cl, K, S	55
K. Yamamoto, H. Sakamoto, et al.	AAS	Se	56
JA. Nobrega, Y. Gelinás, et al.	ICP-AES, ICP-MS	Ca, K, Mg, Na, P, Zn, Al, Ba, Cu, I, Mn, Mo, Pb, Rb, Se, Sr, Zn	57
M. Chiba, V. Iyengar, et al.	AAS, NAA	Sn	58
AN. Garg, RG. Weginwar, NL. Chutke	NAA	Fe, Co, Zn, Sb, Se	59
AN. Garg, RG. Weginwar, NL. Chutke	NAA	Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Hg, As, Se, Sb, Cs, Br	60
J. Kucera, L. Soukal	NAA	As, Cd, Cu, Hg, Mo, Sb, Se	61
M. Pouzar, T. Cernohorsky, T. Sakra	ED XRF	S	62
NIST SRM-1570a			
S.L.C. Ferreira, MA. Bezerra, et al.	FAAS	Cu	12
VA. Lemos, AS. dosPassos, et al.	FAAS	Co, Cu, Ni	63
VA. Lemos, RS. daFranca, BO. Moreira	FAAS	Co, Ni	64
DB. Chen, CY. Ling, WK. Chen	INAA	Br, Cl, Fe, Na, Rb, Se, Zn, Sb?	65
M. Resano, J. Briceno, et al.	GF-AAS	B	66
M. Resano, M. Aramendia, F. Vanhaecke	ETV-ICP-MS	B	67
VA. Lemos, DG. daSilva, et al.	FAAS	Cd, Co, Cu, Ni	68
VA. Lemos, LN. Santos, et al.	FAAS	Co, Ni	69
CY. Chen, DB. Lin, YY. Wei	INAA	Br, Sc, Zn	70
CY. Chen	INAA	18 elements	71
W. Chuachud, JF. Tyson	ET-AAS	Cd	72
W. Chuachud, JF. Tyson	FI-AAS	Cd	73
WE. Stephens, A. Calder	XRF	Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Pb, Th	74
P. Smrkolj, V. Stibilj	HG-AFS	Se	75
A. Massadeh, F. Alali, Q. Jaradat	AAS	Cu, Zn	76
PRM. Correia, E. Oliveira, PV. Oliveira	ET-AAS	Cd, Pb	77
MC. Freitas	INAA	Co, Fe, Sc, Zn, etc	78
DA. Becker	INAA	Ca, K, Mg, Na, Al, Ba, Cr, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn, Co, Cs, Eu, La, Sb, Sc, Se, Th, V	79
NIST SRM-1577b			
A. Moreda-Pineiro, A. Bermejo-Barrera, et al.	ICP-AES	Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Pb, Se, Sr, V, and Zn	80
KC. Friese, MD. Huang, et al.	AAS?	Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn	81
D. Maldonado, J. Chirinos, et al.	ICP-AES	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn	82
Y. Bakircioglu, D. Bakircioglu, N. Tokman	FAAS	Fe, Pb	83
ML. Brancalion, MAZ. Arruda	TS-FF-AAS	Cd	84
CS. Nomura, CS. Silva, et al.	AAS	Cu, Zn	85
N. Tokman, S. Akman, C. Ozeroglu	GF-AAS	Pb, Cu, Mn	86
C. Ingle, N. Langford, et al.	ICP-MS	Fe	87
C. Ingle, N. Langford, et al.	ICP-MS	Zn	88
BW. Cid, C. Silva, C. Boia	ET-AAS	Pb	89
Z. Yang, XD. Hou, et al.	ICP-AES	Ca, Fe, Mg	90
BP. Cid, C. Boia, et al.	ET-AAS	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	91
AR. Aguiar, M. Saiki	NAA	Cl, Cr, K, Al, As, Co, Fe, Mg, Mn, Se, Zn	92
S. Hauptkorn, J. Pavel, H. Seltner	ICP-AES	Si	93
M. Boruchowska, M. Lankosz, et al.	PIXE	S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn	94
S. Boulyga, J. Dombovari, et al.	ICP-MS	Se	95
J. Dombovari, JS. Becker, HJ. Dietze	ICP-MS	Li, Na, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Pb, Mg, Al, Ca, Fe	96
J. Kucera, M. Vobecky, et al.	RNAA	Ti	97
AG. Meade, AJ. Blotky, et al.	NAA	Hg	98
DH. Sun, JK. Waters, TP. Mawhinney	ICP-AES	Al	99
AG. Coedo, MT. Dorado, et al.	ICP-MS	Al	100
SD. Tang, PJ. Parsons, W. Slavin	AAS	Al	101
DJ. Vandalsem, L. Robinson, WD. Ehmman	HFIR	Al	102
GBW 07605			
CM. Xiong, ZC. Jiang, B. Hu	ETV-ICP-AES	Fe(II), Fe(III)	6
XM. Kou, M. Xu, YZ. Gu	ICP-MS	As, Cd, Hg, Pb, etc. (8 elements)	103
S. Baytak	FAAS	Pb, Cd	104
SP. Han, WE. Gan, QD. Su	FAAS	Zn, Mn	105
M. Tuzen, OD. Uluozlu, et al.	FAAS	Cu, Pb, Fe, Co	106
M. Soylik, M. Tuzen, et al.	AAS	Cu, Pb, Fe, Co	107
S. Baytak, E. Kenduzler, AR. Turker	FAAS	Zn, Cu, Cd	108
E. Melek, M. Tuzen, M. Soylik	FAAS	Cd, Pb	109
E. Kenduzler, AR. Turker, O. Yalcinkaya	FAAS	Mn	110
S. Basgel, SB. Erdemoglu	FAAS, ICP-AES	Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	111
S. Baytak, AR. Turker	AAS, SPE	Pb, Ni	112
M. Pouzar, T. Cernohorsky, T. Sakra	ED XRF	S	62
E. Kenduzler, AR. Turker	AAS, SPE	Cu	113
M. Tuzen, M. Soylik, L. Elci	AAS, SPE	Cu, Cd, Pb, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni, Co	114
S. Chen	ICP-AES	V, Cu, Cr, Fe, Zn, La	115
GG. Jon, XL. Pu, et al.	ICP-AES	Sc, Y, La	116
SZ. Chen, DB. Lu, QY. Xu	ETV-ICP-AES	V, Cu, Cr, Fe, Zn, La	117
A. Krejcova, T. Cernohorsky	ICP-AES	B	118
M. Krachler, M. Burrow, H. Emons	HG-AAS	Sb	119
J. Mierzwa, YC. Sun, et al.	ICP-AES, ETV-AAS	Ba, Cu, Fe, Pb, Zn	120
Y. Ming, L. Bing	ICP-MS	REEs	121

にまとめる。

表2には、各研究に利用された分析装置も示されている。表2から分かるように、食品試料中微量元素の分析には、原子吸光分光分析法 (Atomic Absorption Spectrometry, AAS)、原子発光分光分析法 (Atomic Emission Spectrometry, AES)、ICP-AES、ICP-MS及び中性子放射化分析法 (Neutron Activation Analysis, NAA) が広く利用されている。

一方、表2中に示すように、食品試料中微量元素の分析は、単元素分析から数十元素同時分析まで様々な研究が行われ、計58元素について報告されている。表2中の元素を標準物質ごとの測定頻度でまとめたものを表3に示す。1種の標準物質中5報以上報告されている元素を抽出すると、Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, I, Mg, Mn, Pb, Sb, Se, Znの14元素がある (REEsについては、16元素合計のデータとなるので除外した)。これらの元素は、それぞれの栄養性または有害性によって着目されたと考えられる。さらに、累積報告回数を考えると、Cd, Cu, Fe, Pb, Znはいずれも30報以上であって、食品試料分析において最も重視される元素であることが分かる。食事摂取基準で定められたCa, Fe, P, Mg, Na, K, Cu, I, Mn, Se, Zn, Cr及びMoの13種の元素のうちで、Cr, Se, Fe, Cu, Mn, Zn及びIの7元素は栄養成分として重視され、いずれも多く文献により報告されている。一方、Na, Mg, K及びCaは多くの食品中数百ppmから数ppm程度と比較的高濃度で存在し、より容易に分析できるため、文献報告が少ない理由と考えられる。Pについては、タンパク質や核酸の必須成分として重要であるが、元素分析に関する研究は不足していると考えられる。また、Moについても報告が少ないのが現状である。

3.4 微量元素分析用食品標準物質開発の課題

表1に示すように、微量元素分析のための多くの食品標準物質は整備されているが、その種類は主に穀物類、肉類、乳類、野菜類に集中している。また、野菜類標準物質については、WAUは8種を頒布しているが、他の研究機関はあわせて5種しか頒布していない。特に、アジア地区については、NRCCRMとKRISSによって1種ずつが頒布されているだけで、今後は、野菜類標準物質の開発が重要であると考えられる。また、日本国内では、野菜に加え乳類や肉類の標準物質もほとんど整備されていない。栄養機能食品を含む加工食品に関する標準物質も非常に少ないのが現状である。

NMIJの食品標準物質については、現在は魚肉粉末標準物質 (NMIJ-CRM7402a, タラ魚肉粉末) 一種のみを供給している。そのほか、米及び海藻の標準物質を開発中である。日本国内およびアジア地区における標準物質の整備状況を考え、筆者は今後の研究でまずは野菜類食品標準物質の開発に取り組むたいと考えている。

一方、化学元素周期表中すべての微量元素が食品試料中に存在し、分析機器と分析技術の進歩によって、食品中すべての微量元素の分析が可能になってきた。また、多くの微量元素の生体有用性や毒性はまだ不明であり、生物化学、環境化学、栄養学などの領域において、すべての微量元素の分析が必要になっていくことが予想される。

そこで、図1をもう一度見直す。図の左側1~7までの数字は周期を表す。第2周期から第4周期までの元素は、Li, Be, Si, Sc, Ti, Ga及びGeを除く、数多くの標準物質で認証されている。一方、第5周期から第6周期までの元素では、Rb, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, I, Cs, Ba, W,

表3 食品標準物質中微量元素の測定頻度統計

	報告された回数																				
	Ag	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Hf	Hg	I	In	K	Li	Mg	Mn
NIES CRM-10	0	2	1	0	0	0	2	12	1	3	0	8	4	0	0	0	0	3	0	3	4
NIST SRM-	1	1	7	1	1	0	1	7	1	6	0	10	4	0	2	0	0	1	0	1	4
NIST SRM-1549	1	2	4	1	2	1	1	8	3	3	2	5	4	1	3	7	1	2	1	1	3
NIST SRM-	0	2	1	2	2	0	2	5	6	2	1	5	4	0	0	0	0	2	0	2	2
NIST SRM-	0	7	2	0	1	0	4	4	2	2	0	7	9	0	2	0	0	3	2	5	7
GBW 07605	0	1	1	1	2	0	1	6	4	4	0	9	9	0	1	0	0	0	0	1	4
累積	2	15	16	5	8	1	11	42	17	20	3	44	34	1	8	7	1	11	3	13	24

	報告された回数																			
	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb	Sb	Se	Si	Sr	Th	Ti	Tl	U	V	Y	Zn	Zr	REEs
NIES CRM-10	2	1	0	3	2	5	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	3	0	0
NIST SRM-	2	2	0	2	2	8	0	5	3	1	1	1	1	2	1	1	0	7	0	0
NIST SRM-1549	4	2	0	1	2	3	2	5	6	1	2	1	1	0	1	1	1	7	0	13
NIST SRM-	1	2	1	4	1	2	3	2	3	1	2	2	1	0	0	2	1	6	1	7
NIST SRM-	0	2	0	2	0	6	0	0	3	1	2	0	0	1	0	1	0	9	0	0
GBW 07605	0	0	0	3	0	9	0	1	0	0	1	0	0	0	0	2	1	7	0	5
累積	9	9	1	15	7	33	6	13	16	4	9	4	3	3	2	8	3	39	1	25

Hg及びPb以外の元素に関する標準物質は非常に少ないのが現状である。その理由は、食品中これらの元素の濃度が極めて低く、生体有用性や毒性が不明であるためであると考えられる。また、図1から分かるように、Ga, Ge, Zr, Nb, Rh, Pd, In, Te, Ta, Re, Os, Ir, Ptに関しては、いずれの食品標準物質にも参照値さえ与えられていない。したがって、今後の食品標準物質の開発には、これらの元素について認証値もしくは参照値を値付けたものが期待されると考えられる。

前述の標準物質への値付け例が無い、あるいは非常に少ない元素の値付けに際しては、これらの元素の食品試料中の濃度が非常に低いことと、共存する他の元素からのスペクトル干渉が大きいことから、酸分解などにより試料の溶液化法と共に、目的元素の分離濃縮を目的とした溶媒抽出法や固相抽出法などの高度化が必要となる。

筆者は以前の研究で微量元素の濃縮法としてイミノジ酢酸官能基を有するキレート樹脂を用いて、2つのシリンジフィルター間の隙間を充填してミニカラムを作成することにより固相抽出法の開発に成功した¹²⁾。このミニカラムを利用すれば、食品標準物質試料の酸分解溶液を容易に数10 cm³から数cm³ないし1 cm³以下まで濃縮可能であり、微量元素の分離濃縮に非常に有効であった。イミノジ酢酸官能基を有するキレート樹脂を用いた場合、Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Gd, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, REEs, Hf, W, Pb, Bi, Th及びUの分離濃縮に有効であった。本法の濃縮時pH条件は、元素の化学性質に応じて4～6の範囲に調整する必要がある。また、イミノジ酢酸樹脂の代わりに陽イオン交換樹脂を用いてミニカラムを作ると、酸分解溶液をミニカラムに通すだけで、あらかじめクロロ錯体を形成した白金族元素と共存干渉元素の分離も可能である。今後、このような方法の食品標準物質開発への応用が期待される。

4. 結論と今後の展望

本研究では各国の標準研究機関により頒布されている微量元素分析用食品標準物質について調査した。穀類、肉類、乳類及び野菜類など87種の標準物質において、計58元素の認証値または参照値が値付けされていることが分かった。今後の食品標準物質の開発は、関連規制及び研究の重要性により、Na, Mg, K, Ca, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, I, Mg, Mn, Pb, Sb, Se, Zn, Mo及びPなど20元素の値付けが優先であると考えられる。Ga, Ge, Zr, Nb, Rh, Pd, In, Te, Ta, Re, Os, Ir, Ptに関しては、認証値のみならず参照値の与えられた食

品標準物質が整備されていないため、これらの元素の値付けの検討が必要である。

日本国内では、野菜に加え乳類や肉類の標準物質はほとんど整備されていない。栄養機能食品を含む加工食品に関する標準物質も非常に少ないのが現状である。今後、これらの標準物質を速やかに開発することが必要であると考えられる。

謝辞

本調査研究を行うあたり、産業技術総合研究所・計測標準研究部門・無機分析科千葉光一科長及び環境標準研究室稲垣和三研究員にはお忙しい中、貴重なご意見を頂きました。深く御礼申し上げます。環境標準研究室の皆様には日ごろからの親切なご助言を賜りました。ここに深く謝意を表します。

参考文献

- 1) 第6次改定日本人の栄養所要量について、厚生労働省、公衛審第13号(1999年)。
- 2) F. A. C. Amorim, M. A. Bezerra: Online preconcentration system for determining ultratrace amounts of Cd in vegetal samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 159 (2007) 183-189.
- 3) Y. W. Wu, B. Hu, et al.: A novel capillary microextraction on ordered mesoporous titania coating combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of V, Cr and Cu in environmental and biological samples. *J. Mass Spectrom.*, 42 (2007) 467-475.
- 4) Y. W. Wu, B. Hu, et al.: Sol-gel zirconia coating capillary microextraction on-line hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Cr, Cu, Cd and Pb in biological samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20 (2006) 3527-3534.
- 5) W. L. Hu, B. Hu, Z. C. Jiang: On-line preconcentration and separation of Co, Ni and Cd via capillary microextraction on ordered mesoporous alumina coating and determination by inductively plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Analytica Chimica Acta*, 572 (2006) 55-62.
- 6) C. M. Xiong, Z. C. Jiang, B. Hu: Speciation of dissolved Fe(II) and Fe(III) in environmental water samples by micro-

- column packed with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine loaded on microcrystalline naphthalene and determination by electrothermal vaporization inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 559 (2006) 113-119.
- 7) W. N. L. dos Santos, E. G. P. da Silva, et al.: Determination of copper in powdered chocolate samples by slurry-sampling flame atomic-absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 382 (2005) 1099-1102.
- 8) H. Tsukada, A. Takeda, et al.: Comparison of NAA and ICP-MS for the determination of major and trace elements in environmental sample. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 263 (2005) 773-778.
- 9) I. Nukatsuka, Y. Shimizu, K. Ohzeki: An enrichment method of molybdenum on a cellulose nitrate resin for the determination by electrothermal atomic absorption spectrometry coupled with the resin suspension injection. *Anal. Sci.*, 20 (2004) 1033-1036.
- 10) P. C. Aleixo, D. Santos, et al.: Cadmium and lead determination in foods by beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry after ultrasound-assisted sample preparation. *Analytica Chimica Acta*, 512 (2004) 329-337.
- 11) K. Baba, E. Watanabe, et al.: Direct determination of cadmium in rice flour by laser ablation-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 1485-1488.
- 12) S. L. C. Ferreira, M. A. Bezerra, et al.: Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 61 (2003) 295-303.
- 13) S. L. C. Ferreira, W. N. L. dos Santos, V. A. Lemos: On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 445 (2001) 145-151.
- 14) H. H. Cho, Y. J. Kim, et al.: Application of laser-induced breakdown spectrometry for direct determination of trace elements in starch-based flours. *J. Anal. At. Spectrom.*, 16 (2001) 622-627.
- 15) M. H. A. Melo, S. L. C. Ferreira, R. E. Santelli: Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM. *Microchem. J.*, 65 (2000) 59-65.
- 16) T. D. Phuong, P. Van Chuong, et al.: Elemental content of Vietnamese rice - Part 1. Sampling, analysis and comparison with previous studies. *Analyst*, 124 (1999) 553-560.
- 17) C. J. Park, J. K. Suh, et al.: Determination of Cd, Cu, Zn and Pb in rice flour reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Sci.*, 13 (1997) 429-432 Suppl.
- 18) K. Shindoh, A. Yasui: Determination of mineral contents in a single grain of rice by ICP-AES. *Bunsek Kagaku*, 46 (1997) 813-818.
- 19) T. Yamane, Y. Yamaguchi: Complex formation of 2-(5-nitro-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfo-propylamino) phenol with lead, cadmium and manganese for their sensitive spectrophotometric detection in flow injection and ion chromatography systems. *Analytica Chimica Acta*, 345 (1997) 139-146.
- 20) I. Kojima, S. Kondo: Sensitive one drop flame atomic absorptiometric determination of cadmium in botanical samples using direct nebulization of chloroform extract. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8 (1993) 115-118.
- 21) S. Suzuki, S. Hirai: Multielement analysis of environmental reference materials by instrumental neutron-activation analysis. *Anal. Sci.*, 8 (1992) 437-441.
- 22) Y. Tamari, M. Yoshida, et al.: Determination of selenium in biological samples by hydride generation AAS. *Bunsek Kagaku*, 41 (1992) T77-T81.
- 23) M. Resano, E. G. Ruiz, et al.: Rapid screening method for arsenic speciation by combining thin layer chromatography and laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 22 (2007) 1158-1162.
- 24) A. Ramesh, B. A. Devi, et al.: Nanometer-sized alumina coated with chromotropic acid as solid phase metal extractant from environmental samples and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchem. J.*, 86 (2007) 124-130.
- 25) D. Melucci, C. Locatelli: Sequential voltammetric determination of trace metals in meals. *Microchem. J.*, 85 (2007) 321-328.
- 26) K. O. Saygi, E. Melek, et al.: Speciation of selenium(IV) and selenium(VI) in environmental samples by the combination of graphite furnace atomic absorption spectrometric determination and solid phase extraction on Diaion HP-2MG. *Talanta*, 71 (2007) 1375-1381.
- 27) S. H. Nam, J. Cheng, et al.: Preliminary results of extraction, separation and quantitation of arsenic species

- in food and dietary supplements by HPLC-ICP-MS. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27 (2006) 903-908.
- 28) A. H. Ackerman, P. A. Creed, et al.: Comparison of a chemical and enzymatic extraction of arsenic from rice and an assessment of the arsenic absorption from contaminated water by cooked rice. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 5241-5246.
- 29) E. Sanz, R. Munoz-Olivas, C. Camara: A rapid and novel alternative to conventional sample treatment for arsenic speciation in rice using enzymatic ultrasonic probe. *Analytica Chimica Acta*, 535 (2005) 227-235.
- 30) C. Locatelli: Overlapping voltammetric peaks - an analytical procedure for simultaneous determination of trace metals. Application to food and environmental matrices. *Anal. Bioanal. Chem.*, 381 (2005) 1073-1081.
- 31) C. Locatelli: Heavy metals in matrices of food interest: Sequential voltammetric determination at trace and ultratrace level of copper, lead, cadmium, zinc, arsenic, selenium, manganese and iron in meals. *Electroanalysis*, 16 (2004) 1478-1486.
- 32) C. Locatelli, G. Torsi: Simultaneous square wave anodic stripping voltammetric determination of Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference: application to meal matrices. *Microchem. J.*, 78 (2004) 175-180.
- 33) C. Locatelli, G. Torsi: Analytical procedures for the simultaneous voltammetric determination of heavy metals in meals. *Microchem. J.*, 75 (2003) 233-240.
- 34) P. C. Li, S. J. Jiang: Electrothermal vaporization inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of Cr, Cu, Cd, Hg and Pb in rice flour. *Analytica Chimica Acta*, 495 (2003) 143-150.
- 35) C. C. Chang, H. T. Liu, S. J. Jiang: Bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of silver and cadmium in samples in the presence of excess Zr, Nb and Mo. *Analytica Chimica Acta*, 493 (2003) 213-218.
- 36) K. Jankowski: Microdetermination of phosphorus in organic materials from polymer industry by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion. *Microchem. J.*, 70 (2001) 41-49.
- 37) D. Karunasagar, J. Arunachalam: Determination of cadmium by inductively coupled plasma mass spectrometry-reduction of molybdenum oxide interferences by addition of acetonitrile. *Analytica Chimica Acta*, 441 (2001) 291-296.
- 38) K. Jankowski: Direct determination of trace amounts of sodium in water-soluble organic pharmaceuticals by microwave induced plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 54 (2001) 855-862.
- 39) D. T. Heitkemper, N. P. Vela, et al.: Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 16 (2001) 299-306.
- 40) X. B. Feng, S. L. Wu, et al.: Microwave digestion of plant and grain standard reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 (1999) 939-946.
- 41) S. Okawa, T. Ishikawa: Separation and determination of copper and zinc by ion-exchange chromatography using 10-(2-pyridylazo)-9-phenanthrol as postcolumn derivatization reagent. *Bunsek Kagaku*, 47 (1998) 9-15.
- 42) P. R. Bhagat, A. K. Pandey, et al.: Selective preconcentration and determination of iodine species in milk samples using polymer inclusion sorbent. *Talanta*, 71 (2007) 1226-1232.
- 43) M. Lucanikova, J. Kucera, et al.: Use of new composite materials for the determination of Cu, Cd, Mo, As, and Sb in biological samples by radiochemical neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 269 (2006) 463-468.
- 44) E. Niedobova, J. Machat, et al.: Vapour generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry in determination of total iodine in milk. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 (2005) 945-949.
- 45) A. Osterc, V. Stibilj: Measurement uncertainty of iodine determination in radiochemical neutron activation analysis. *Accreditation and Quality Assurance*, 10 (2005) 235-240.
- 46) N. N. Meeravali, M. A. Reddy, S. J. Kumar: Fast furnace program with end-capped tubes for the determination of sub-ppb levels of Cd in foods and biological SRMs using ETAAS after ultrasonic probe extraction. *At. Spectroscop.*, 26 (2005) 68-72.
- 47) J. Kucera, R. Zeisler: Low-level determination of silicon in biological materials using radiochemical neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 263 (2005) 811-816.
- 48) P. Cava-Montesinos, M. L. Cervera, et al.: Room temperature acid sonication ICP-MS multielemental analysis of milk. *Analytica Chimica Acta*, 531 (2005) 111-123.

- 49) M. Resano, E. Garcia-Ruiz, et al.: Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of traces of iodine. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 (2005) 81-87.
- 50) M. C. Wu, S. J. Jiang, T. S. Shi: Determination of the ratio of calcium to phosphorus in foodstuffs by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 377 (2003) 154-158.
- 51) J. Naozuka, M. A. M. S. da Veiga, et al.: Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 917-921.
- 52) K. A. Schwehr, P. H. Santschi: Sensitive determination of iodine species, including organo-iodine, for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 482 (2003) 59-71.
- 53) K. L. Chen, S. J. Jiang: Determination of calcium, iron and zinc in milk powder by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 470 (2002) 223-228.
- 54) C. Y. Ho, S. J. Jiang: Determination of Cr, Zn, Cd and Pb in milk powder by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2002) 688-692.
- 55) D. L. Anderson: Neutron capture prompt gamma-ray activation analysis of meat homogenates. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 244 (2000) 225-229.
- 56) K. Yamamoto, H. Sakamoto, et al.: Determination of selenium in enteral formulas and urine samples by graphite-furnace AAS. *Bunsek Kagaku*, 48 (1999) 1019-1022.
- 57) J. A. Nobrega, Y. Gelinas, et al.: Direct determination of major and trace elements in milk by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997) 1243-1246.
- 58) M. Chiba, V. Iyengar, et al.: Determination of tin in biological-materials by atomic-absorption spectrophotometry and neutron-activation analysis. *Sci. Total Environ.*, 148 (1994) 39-44.
- 59) A. N. Garg, R. G. Weginwar, N. L. Chutke: Radiochemical neutron-activation analysis of Fe, Co, Zn, Sb and Se in biomedical and environmental-samples. *Sci. Total Environ.*, 140 (1993) 421-430.
- 60) A. N. Garg, R. G. Weginwar, N. L. Chutke: A comparative-study of minor and trace-elements in human, animal and commercial milk samples by neutron-activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. -ARTICLES*, 172 (1993) 125-135.
- 61) J. Kucera, L. Soukal: Determination of As, Cd, Cu, Hg, Mo, Sb, and Se in biological reference materials by radiochemical neutron-activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. -ARTICLES*, 168 (1993) 185-199.
- 62) M. Pouzar, T. Cernohorsky, T. Sakra: ED XRF spectrometric determination of total sulfur content in leaves. *Chemia Analytyczna*, 51 (2006) 173-178.
- 63) V. A. Lemos, A. S. dos Passos, et al.: Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after pre-concentration on a new pyrocatechol-functionalized polyurethane foam sorbent. *Reactive & Functional Polymers*, 67 (2007) 573-581.
- 64) V. A. Lemos, R. S. da Franca, B. O. Moreira: Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Sep. Purif. Technol.*, 54 (2007) 349-354.
- 65) D. B. Chen, C. Y. Ling, W. K. Chen: Elements in the sera of preschool children living in central Taiwan. *Chinese J. Chem.*, 25 (2007) 515-520.
- 66) M. Resano, J. Briceno, et al.: Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of boron in plant tissues. *Analytica Chimica Acta*, 582 (2007) 214-222.
- 67) M. Resano, M. Aramendia, F. Vanhaecke: Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of traces of boron in biological materials using isotope dilution for calibration. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 (2006) 1036-1044.
- 68) V. A. Lemos, D. G. da Silva, et al.: Synthesis of amberlite XAD-2-PC resin for preconcentration and determination of trace elements in food. samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.*, 84 (2006) 14-21.
- 69) V. A. Lemos, L. N. Santos, et al.: Chromotropic acid-functionalized polyurethane foam: A new sorbent for on-line preconcentration and determination of cobalt and nickel in lettuce samples. *J. Sep. Sci.*, 29 (2006) 1197-1204.
- 70) C. Y. Chen, D. B. Lin, Y. Y. Wei: Serum sample levels of bromine, iron, scandium and zinc in preschool children of Atayal and Bunun aborigines living in central Taiwan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 268 (2006) 83-90.
- 71) C. Y. Chen: Mineral content of Chinese medicinal herbs

- used as diuretic treatments for Taiwanese children. *Phytochem. Anal.*, 16 (2005) 315-321.
- 72) W. Chuachud, J. F. Tyson: Determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry with flow injection chemical vapor generation from a tetrahydroborate-form anion-exchanger and in-atomizer trapping. *Canadian J. Anal. Sci. Spectroscop.*, 49 (2004) 362-373.
- 73) W. Chuachud, J. F. Tyson: Determination of cadmium by flow injection atomic absorption spectrometry with cold vapor generation by a tetrahydroborate-form anion-exchanger. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20 (2005) 273-281.
- 74) W. E. Stephens, A. Calder: Analysis of non-organic elements in plant foliage using polarised X-ray fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 527 (2004) 89-96.
- 75) P. Smrkolj, V. Stibilj: Determination of selenium in vegetables by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 512 (2004) 11-17.
- 76) A. Massadeh, F. Alali, Q. Jaradat: Determination of copper and zinc in different brands of cigarettes in Jordan. *Acta Chimica Slovenica*, 50 (2003) 375-.
- 77) P. R. M. Correia, E. Oliveira, P. V. Oliveira: Simultaneous determination of Cd and Pb in foodstuffs by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 405 (2000) 205-211.
- 78) M. C. Freitas: Elemental concentrations in the spinach reference material determined by K(o)-based INAA. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 352 (1995) 58-60.
- 79) D. A. Becker: Determination of 21 elements by inaa for certification of SRM-1570A, spinach. *J. Radioanal. Nucl. Chem. -ARTICLES*, 193 (1995) 25-32.
- 80) A. Moreda-Pineiro, A. Bermejo-Barrera, et al.: Feasibility of pressurization to speed up enzymatic hydrolysis of biological materials for multielement determinations. *Anal. Chem.*, 79 (2007) 1797-1805.
- 81) K. C. Friese, M. D. Huang, et al.: A two-step atomizer system using a transversely heated furnace with Zeeman background correction: Design and first solid sampling applications. *Spectrochimica Acta (B)*, 61 (2006) 1054-1062.
- 82) D. Maldonado, J. Chirinos, et al.: Analytical evaluation of a dual micronebulizer sample introduction system for inductively coupled plasma spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 (2006) 743-749.
- 83) Y. Bakircioglu, D. Bakircioglu, N. Tokman: A novel preconcentration method for determination of iron and lead using Chromosorb-103 and flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 547 (2005) 26-30.
- 84) M. L. Brancalion, M. A. Z. Arruda: Evaluation of medicinal plant decomposition efficiency using microwave ovens and mini-vials for Cd determination by TS-FF-AAS. *Microchimica Acta*, 150 (2005) 283-290.
- 85) C. S. Nomura, C. S. Silva, et al.: Bovine liver sample preparation and micro-homogeneity study for Cu and Zn determination by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta (B)*, 60 (2005) 673-680 Suppl. .
- 86) N. Tokman, S. Akman, C. Ozeroglu: Determination of lead, copper and manganese by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation/concentration using a water-soluble polymer. *Talanta*, 63 (2004) 699-703.
- 87) C. Ingle, N. Langford, et al.: Development of a high-resolution ICP-MS method, suitable for the measurement of iron and iron isotope ratios in acid digests of faecal samples from a human nutrition study. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2002) 1498-1501.
- 88) C. Ingle, N. Langford, et al.: An ICP-MS methodology using a combined high-resolution/multi-collector detector system for the measurement of total zinc and zinc isotope ratios in faecal samples from a human nutrition study. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2002) 1502-1505.
- 89) B. W. Cid, C. Silva, C. Boia: Determination of lead in biological samples by use of slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 374 (2002) 477-483.
- 90) Z. Yang, X. D. Hou, et al.: Determination of calcium, iron and magnesium in rabbit arteries by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchem. J.*, 72 (2002) 49-54.
- 91) B. P. Cid, C. Boia, et al.: Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food Chem.*, 75 (2001) 93-100.
- 92) A. R. Aguiar, M. Saiki: Determination of trace elements in human nail clippings by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 249 (2001) 413-416.
- 93) S. Hauptkorn, J. Pavel, H. Seltner: Determination of silicon in biological samples by ICP-OES after non-oxidative decomposition under alkaline conditions.

- Fresenius J. Anal. Chem., 370 (2001) 246-250.
- 94) M. Boruchowska, M. Lankosz, et al.: PIXE analysis of human brain tissue. X-RAY Spectrom., 30 (2001) 174-179.
- 95) S. Boulyga, J. Dombovari, et al.: Determination of selenium in biological samples using ICP-QMS. At. Spectroscop., 21 (2000) 149-155.
- 96) J. Dombovari, J. S. Becker, HJ. Dietze: Multielemental analysis in small amounts of environmental reference materials with inductively coupled plasma mass spectrometry. Fresenius J. Anal. Chem., 367 (2000) 407-413.
- 97) J. Kucera, M. Vobecky, et al.: Low level determination of thallium in biological and environmental reference materials by RNAA using several counting methods. J. Radioanal. Nucl. Chem., 217 (1997) 131-137.
- 98) A. G. Meade, A. J. Blotky, et al.: Determination of ultratrace levels of mercury in biological samples using a single, multi-matrix radiochemical neutron activation analysis technique. Radiochimica Acta, 77 (1997) 131-136.
- 99) D. H. Sun, J. K. Waters, T. P. Mawhinney: Microwave digestion with HNO₃-H₂O₂-HF for the determination of total aluminum in seafood and meat by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. J. agric. food chem., 45 (1997) 2115-2119.
- 100) A. G. Coedo, M. T. Dorado, et al.: Evaluation of flow injection sample to standard addition method for the inductively coupled plasma mass spectrometric determination of aluminium in biological tissues. J. Mass Spectrom., 31 (1996) 427-432.
- 101) S. D. Tang, P. J. Parsons, W. Slavin: Rapid and reliable method for the determination of aluminium in bone by electrothermal atomic absorption spectrometry. Analyst, 121 (1996) 195-200.
- 102) D. J. Vandalsem, L. Robinson, W. D. Ehmann: A novel approach to aluminum determination in biological tissues using a pair of pneumatic tube irradiation facilities. J. Radioanal. Nucl. Chem. -ARTICLES, 192 (1995) 131-138.
- 103) X. M. Kou, M. Xu, Y. Z. Gu: Determination of trace heavy metal elements in cortex phellodendri chinensis by ICP-MS after microwave-assisted digestion. Spectroscop. Spectrom. Anal., 27 (2007) 1197-1200.
- 104) S. Baytak: Solid-phase extractor with ram horn powder for lead and cadmium determination in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. Acta Chimica Slovenica, 54 (2007) 385-391.
- 105) S. P. Han, W. E. Gan, Q. D. Su: On-line sample digestion using an electromagnetic heating column for the determination of zinc and manganese in tea leaf by flame atomic absorption spectrometry. Talanta, 72 (2007) 1481-1486.
- 106) M. Tuzen, O. D. Uluozlu, et al.: Biosorption of copper(II), lead(II), iron(III) and cobalt(II) on Bacillus sphaericus-loaded Diaion SP-850 resin. Analytica Chimica Acta, 581 (2007) 241-246.
- 107) M. Soylak, M. Tuzen, et al.: Biosorption of heavy metals on Aspergillus fumigatus immobilized Diaion HP-2MG resin for their atomic absorption spectrometric determinations. Talanta, 70 (2006) 1129-1135.
- 108) S. Baytak, E. Kenduzler, A. R. Turker, : Separation/preconcentration of Zn(II), Cu(II), and Cd(II) by Saccharomyces carlsbergensis immobilized on silica gel 60 in various samples. Sep. Sci. Technol., 41 (2006) 3449-3465.
- 109) E. Melek, M. Tuzen, M. Soylak: Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493. Analytica Chimica Acta, 578 (2006) 213-219.
- 110) E. Kenduzler, A. R. Turker, O. Yalcinkaya: Separation and preconcentration of trace manganese from various samples with Amberlyst 36 column and determination by flame atomic absorption spectrometry. Talanta, 69 (2006) 835-840.
- 111) S. Basgel, S. B. Erdemoglu: Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey. Sci. Total Environ., 359 (2006) 82-89.
- 112) S. Baytak, A. R. Turker: Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Amborsorb-572 with EDTA. J. Hazard. Mater., 129 (2006) 130-136.
- 113) E. Kenduzler, A. R. Turker: Optimization of a new resin, Amberlyst 36, as a 2 solid-phase extractor and determination of copper(II) in drinking water and tea samples by flame atomic absorption spectrometry. J. Sep. Sci., 28 (2005) 2344-2349.
- 114) M. Tuzen, M. Soylak, L. Elci: Multi-element preconcentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108. Analytica Chimica Acta, 548 (2005)

- 101-108.
- 115) S. Chen: Electrothermal vaporization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for direct multielement analysis of food samples with slurry sampling. *J. Anal. Chem.*, 60 (2005) 254-258.
- 116) G. G. Jon, X. L. Pu, et al.: Separation/preconcentration of trace rare earth elements by micro-column packed with immobilized 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazone on nanometer Al₂O₃ and their determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Chinese J. Anal. Chem.*, 33 (2005) 207-210.
- 117) S. Z. Chen, D. B. Lu, Q. Y. Xu: Electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for direct multielement analysis of solid food sample with slurry sampling. *Canadian J. Anal. Sci. Spectroscop.*, 49 (2004) 290-295.
- 118) A. Krejčova, T. Cernohorsky: The determination of boron in tea and coffee by ICP-AES method. *Food Chem.*, 82 (2003) 303-308.
- 119) M. Krachler, M. Burow, H. Emons: Development and evaluation of an analytical procedure for the determination of antimony in plant materials by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 124 (1999) 777-782.
- 120) J. Mierzwa, Y. C. Sun, et al.: Comparative determination of Ba, Cu, Fe, Pb and Zn in tea leaves by slurry sampling electrothermal atomic absorption and liquid sampling inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 47 (1998) 1263-1270.
- 121) Y. Ming, L. Bing: Determination of rare earth elements in human hair and wheat flour reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with dry ashing and microwave digestion. *Spectrochimica Acta (B)*, 53 (1998) 1447-1454.
- 122) Y. Zhu, A. Itoh, H. Haraguchi: Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by ICP-MS Using a Chelating Resin-Packed Minicolumn for Preconcentration. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78 (2005) 107-115.