

## 食品、食塩、化学薬品及び炭酸塩鉱物中の リチウム含有量

玉利 祐三、土屋 和幸、宇野澤 景子、吉川 之菜  
(機能分子化学科)

(受理日 2005年9月13日)

キーワード：リチウム、食品、米、牛乳、食卓塩、カルサイト、ドロマイト、  
アラゴナイト、化学薬品、蛍光分析

### 1. はじめに

リチウムは、地殻での平均値  $20000 \text{ ng/g}^{1)-3)}$  に対し、石灰岩質土壌では  $56000 \text{ ng/g}^{4)}$  と濃度が高いことが知られている。また、河川水中の平均リチウム濃度の  $3 \text{ ng/ml}^{1)}$  に対し、海水では  $180 \text{ ng/ml}^{1)}$  であることから、リチウムが海水と深く関連することが推測される。米国カリフォルニア州の Searles Lake 及びネバダ州の Clayton valley では天然海水を濃縮した、いわゆるカン（鹹）水（食塩が飽和されていない溶液）からリチウムが回収され<sup>2)</sup>、リチウム資源として利用されている。

精神医学においては微量のリチウムが躁うつ病の治療薬として患者に経口投与されていること、また予後のリチウム投与により躁うつ病の再発が防止できることにより、著者らは、躁うつ病の予防を目的として有効なリチウム含有食品を調査してきた。例えば、タイやヒラメ等の海水魚中のリチウム含有量 ( $163 \pm 122 \text{ ng/g}$ ,  $n=51$ , 乾燥重量)<sup>5)</sup> に対し、カタクチイワシでは高値 ( $1770 \pm 727 \text{ ng/g}$ ,  $n=25$ , 乾燥重量)<sup>5)</sup> を示すこと、またワカメ、コンブ、ヒジキ等の海藻中のリチウム含有量は  $1210 \sim 3400 \text{ ng/g}$  ( $n=48$ , 乾燥重量)<sup>6)</sup> と高く、カタクチイワシとほぼ同等な含有量レベルにあることが著者らにより報告されている。なお、カタクチイワシ中のリチウムは頭及び背骨に全体の  $72\%^{5)}$  と高い割合で存在し、両者のリチウム含有量はそれぞれ  $7700 \pm 3660 \text{ ng/g}$  ( $n=6$ , 乾燥重量)<sup>5)</sup> 及び  $12400 \pm 5520 \text{ ng/g}$  ( $n=6$ , 乾燥重量)<sup>5)</sup> と、骨中で高値を示すことが報告されている。他方、漢方薬として知られている生物体を起源としたボレイ（牡蛎の貝殻）及びリュウコツ（哺乳動物の骨の化石）中のリチウム含有量はそれぞれ  $20200 \text{ ng/g}^{7)}$  及び  $18700 \text{ ng/g}^{7)}$  と高濃度であることが著者らにより報告されている。

本研究では、炭酸塩試料においてリチウム含有量が高い傾向にあることが予測されるため、鉱物のうち、カルサイト、ドロマイト、アラゴナイトのような炭酸塩鉱物、そして化学薬品試料についてはカルシウム塩を中心にマグネシウム塩、アルカリ金属のナトリウム・カリウム塩試薬中の不純物リチウム量を調査した。また、これに関連して食品である食卓塩についても調査することにした。一般に、リチウムを分析する場合、有機物を含む試料については、硝酸－過塩素酸等で加熱分解して試料溶液が調製される<sup>5)-9)</sup>。本研究では、微量リチウムを分析するため機器的最適測定条件並びに回収率実験について検討した。

本法を諸種の食品（小麦粉、肉、野菜、砂糖等）に適用し、また玄米・精米中のリチウム含有量の比較、牛乳中のリチウム濃度と季節変動についても調査した。

## 2. 実験及び考察

### 2.1 試薬

本実験で使用した標準溶液等の調製を以下に示す。

精製水：水道水をイオン交換樹脂及び活性炭カラムで処理し、更に石英製の蒸留器で2回蒸留したものを用いた（以下、水とする）。なお、ガラス器具類の洗浄は3～4 mol/l硝酸浴槽で一夜以上浸透漬し、水で洗浄し乾燥させずに直ちに使用した。

リチウム標準溶液：炭酸リチウム（三津和化学製、純度99.99%）0.5323 gを6 mol/l塩酸20 mlに溶解し、水で100 mlとした（1 mg/ml保存溶液）。

カルシウム標準溶液：炭酸カルシウム（和光純薬製、純度99.95%）0.2497 gを6 mol/l塩酸20 mlに溶解し、水で100 mlとした（1 mg/ml保存溶液）。

なお、塩酸、硝酸及び過塩素酸は精密分析用試薬（和光純薬製）を、フッ化水素酸（46%）は特級試薬（和光純薬製）をそのまま用いた。

### 2.2 装置

原子吸光光度計（日立製Z-6100型）を用い、炎光モードに設定して、空気－アセチレンフレームでリチウムを測定した。

### 2.3 試料

化学薬品：リチウムと関連してアルカリ・アルカリ土類金属であるナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の塩の化学薬品（試薬特級・化学用）及び血液検査において血液凝固阻止剤として利用されるヘパリン、クエン酸、EDTA等の試薬の全61試料を分析試料とした。

炭酸塩鉱物：日本地科学社から購入したカルサイト9試料、ドロマイト7試料及びアラゴナイト5試料の合計21試料を実験に用いた。また、日本地科学社から購入したリン灰石としてグアノ（鳥類の糞の堆積物）1試料を実験に用いた。

食卓塩：市販の食卓塩34試料を海塩、岩塩及び湖塩に分類し実験に用いた。

米：市販の玄米15試料及び精米16試料の合計31試料を購入し実験に用いた。

牛乳：2003～2004年に入手した、国内で市販されている牛乳40試料を実験に用いた。ただし、リチウム含有量の季節変動の検討に用いた牛乳試料17試料は、賞味期限日の異なる同一銘柄を数日おきに購入し、購入後直ちに分析した。

乳児用調製粉乳：2002年にニュージーランドで入手した新生児用粉乳（0～6ヶ月以上の乳児を対象）7試料及びフォローアップミルク（離乳期の6～9ヶ月以上の乳児を対象）7試料の合計14試料を実験に用いた。

魚：市販の生魚（カタクチイワシ）1試料を購入し及び干物魚（カタクチイワシの煮干し）1試料の合計2試料を購入し、実験に用いた。また、市販の生魚（カタクチイワシ）の背骨6試料を実験に用いた。

日本人の食事凍結乾燥試料：2003年8月に国立健康栄養研究所の西牟田守博士より提供

された凍結乾燥体の食事試料1試料を実験に用いた。

その他の試料：市販の生海藻（ヒジキ）1試料、小麦粉1試料、牛肉（モモ）1試料、豚肉（モモ）1試料及び鶏肉（モモ）1試料の肉3試料、ジャガイモ1試料、ダイコン1試料、タマネギ1試料、ネギ1試料、レタス1試料及びシイタケ1試料の野菜7試料、黒砂糖3試料及び精製糖1試料の砂糖4試料を、また漢方薬として枳本天海堂より購入したリュウコツ（哺乳類動物の骨の化石）及びボレイ（イボタガキ科の蛎の貝殻）の2試料を実験に用いた。

## 2.4 試料の溶解操作

**硝酸－過塩素酸による試料の溶解操作<sup>注1)</sup>**：炭酸塩鉱物（0.1 g）をガラスビーカー（50 ml）にとり、硝酸3 ml及び過塩素酸1.5 mlを加えて、ホットプレート上で蒸発乾固させることなく加熱分解<sup>注2)</sup>した。溶液は、過塩素酸白煙が生じてからなお数分間、乾固させることなく加熱した（約1 ml）。この溶液に6 mol/l塩酸を4 ml添加し、水で20 mlとし、これをリチウム測定溶液とした（1.2 mol/l塩酸酸性）。以上の溶解操作をFig. 1に示す。なお、ボレイ（0.1 g）、リュウコツ（0.1 g）、リン灰石（0.1 g）、牛乳（～5 g）、乳児用調製粉乳（～0.6 g）、魚（～2 g）、海藻（～1 g）、米（～2 g）、肉（～2 g）、野菜（～2 g）及び砂糖（～5 g）試料についても同様にリチウム測定溶液を調製した。

**フッ化水素酸－硝酸－過塩素酸による試料の溶解操作<sup>注1)</sup>**：一般にケイ酸塩を含むような試料（例えば食事試料）の溶解にはフッ化水素酸－硝酸－過塩素酸等の混酸が用いられている<sup>10) 11)</sup>。従って、食事試料（凍結乾燥体）はフッ化水素酸－硝酸－過塩素酸を用いて溶解した。すなわち、食事試料（～1 g）をガラスビーカー（50 ml）にとり、ホットプレート上で蒸発乾固させることなく加熱分解し、過塩素酸白煙が生じてからなお数分間、乾固させることなく加熱濃縮した（約1 ml）。この溶液を硝酸約1 mlと共にテフロンビーカー（50 ml）に移し、溶液中のケイ酸塩を溶解するため、フッ化水素酸0.2 mlを加えて加熱分解した（約1 ml）。この溶液を、過塩素酸約1 mlと共に再び元のガラスビーカー（50 ml）に移し、蒸発乾固させることなく加熱濃縮した（約1 ml）。この溶液に6 mol/l塩酸を4 ml添加し、水で20 mlとし、これをリチウム測定溶液とした（1.2 mol/l塩酸酸性）。以上の溶解操作をFig. 2に示す。

## 2.5 統計処理

統計処理にはSAS（Statistical Analysis System）のStat View 5.0を用い、対応のない二群間の有意差検定にはt検定（スチューデント法）を、多群間の有意差検定に分散分析（Tukey-Kramer法）を用いた。

## 2.6 フレーム光度法による微量リチウムの最適測定条件の検討

### 2.6.1 バーナー高による影響

リチウム20 ng/ml標準溶液（1.2 mol/l塩酸酸性）を測定溶液とし、バーナー高を5～20 mmの範囲で変化させ、リチウムの炎光強度に対するバーナー高の影響について検討した。結果をFig. 3に示す。リチウムの炎光強度は、バーナー高を5～14 mmに変化させたとき上昇し、10～14 mmではほぼ一定となり、14～20 mmで徐々に減少する傾向が見られた。従って、本研究では炎光強度が一定な12.5 mmをバーナー高とすることにした。

### 2.6.2 アセチレン流量による影響

前述の測定溶液を用い、バーナー高を12.5 mmに設定し、アセチレン流量を5～21 kPa (0.9～1.8 l/min) の範囲で変化させ、リチウムの炎光強度に対するアセチレン流量の影響について検討した。結果をFig. 4に示す。リチウムの炎光強度はアセチレン流量を5～15 kPa (0.9～1.5 l/min) に変化させたとき、ほぼ一定となり、15～21 kPa (1.5～1.8 l/min) で徐々に減少する傾向が見られた。従って、本研究では炎光強度が一定な12 kPa (1.3 l/min) をアセチレン流量とすることにした。

### 2.6.3 塩酸濃度による影響

リチウム20 ng/ml標準溶液について、その塩酸濃度を0.1～2 mol/lの範囲で変化させ、リチウムの炎光強度に対する測定溶液の塩酸濃度の影響について検討した。結果をFig. 5に示す。リチウムの炎光強度は塩酸濃度を0.1～1 mol/lに変化させたとき、約30%減少し、1～1.6 mol/lではほぼ一定となり、1.6～2 mol/lではさらに約10%減少した。従って、本研究では試料溶解時の残存酸濃度及び炎光強度の安定性を考慮して、分析感度は多少劣るものの、測定溶液の塩酸濃度を1.2 mol/lとすることにした。

### 2.6.4 微量リチウムの検量線及び検出限界

前項3.1.1～3.1.3で検討した最適条件で微量リチウムの検量線を作成した。リチウムの検量線は0.2～1 ng/mlと極低濃度においても良好な直線性が得られた (Fig. 6 参照)。

次に、リチウム5 ng/ml標準溶液及び試薬空試験溶液 (1.2 mol/l塩酸酸性溶液) をそれぞれ6回繰り返し測定し、得られた相対炎光強度からリチウムの検出限界を算出した。リチウムの炎光強度はそれぞれ $0.2928 \pm 0.0033$  及び  $0.0024 \pm 0.0011$  であり、 $S/N=3$  で算出されるリチウムの検出限界は0.1 ng/mlとなった。なお、本法で用いたものとは別の原子吸光光度計 (日立製 Z-5310 型) での検出限界は0.04 ng/mlであった。以上の検討結果から得られたリチウムの最適測定条件をTable 1に示す。

## 2.7 諸種試料からの標準リチウムの回収率

本法を実試料に適用するため、各試料中の共存成分の微量リチウムの炎光強度に及ぼす影響を回収率実験により検討した。試料として、炭酸塩鉱物のカルサイト、生物起源試料のリュウコツ (哺乳動物の骨の化石)、乳児用調製粉乳、魚、海藻、凍結乾燥の食事、食卓塩、ヒドロキシアパタイト及び塩化ナトリウムを選び、標準リチウム (100 ng または 500 ng) を添加したときの回収率をTable 2に示す。リチウムの回収率はカルサイトで $99.6 \pm 0.9\%$  ( $n=5$ )、リュウコツ $99.9 \pm 1.3\%$  ( $n=5$ )、乳児用調製粉乳 $100 \pm 0.2\%$  ( $n=5$ )、魚 $99.8 \pm 1.0\%$  ( $n=5$ )、海藻 $98.8 \pm 1.5\%$  ( $n=5$ )、食卓塩 $99.1 \pm 0.5\%$  ( $n=5$ )、食事試料 $100 \pm 0.8\%$  ( $n=5$ )、ヒドロキシアパタイト $99.7 \pm 0.9\%$  ( $n=6$ ) 及び塩化ナトリウムで $98.9 \pm 0.3\%$  ( $n=5$ ) と分析値としては満足しうる結果が得られた。従って、これらの試料については、共存成分の妨害なしに微量のリチウムを分析できることが分かった。なお、リチウムを定量する際の共存元素による干渉の詳細は既報<sup>7)</sup>で検討したが、ナトリウム6 mg/ml、カリウム10 mg/ml、カルシウム1 mg/ml、マグネシウム6 mg/ml及びリン酸10 mg/mlまで共存してもリチウムの炎光強度にほとんど影響を及ぼさない。一方、本法をベルギー製の血しょう標準試料 (BCR-CRM 303 及び 304) に適用し、リチウム含有量を求

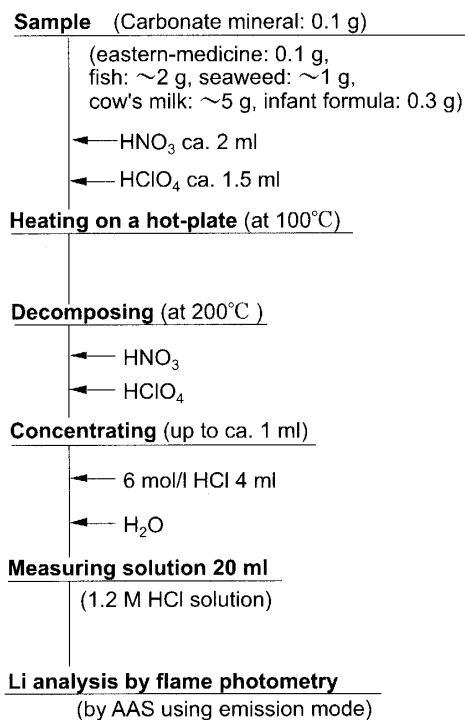


Fig. 1 Analytical procedure of lithium in a sample containing organic compounds

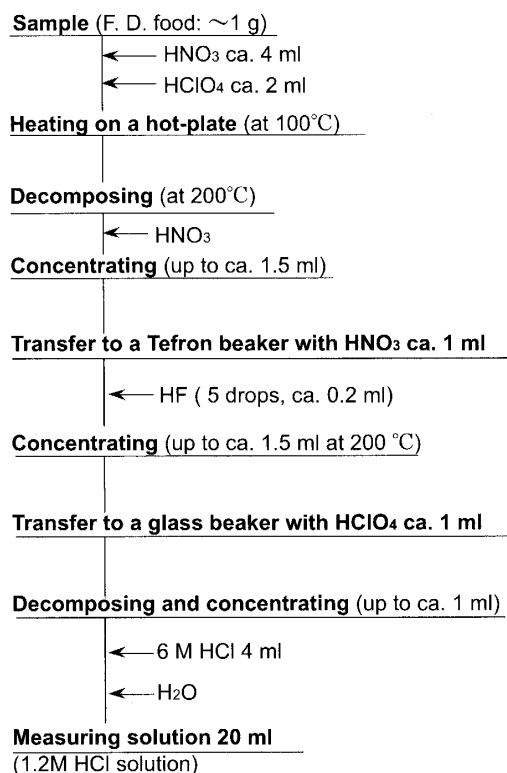


Fig. 2 Analytical procedure of lithium in a freeze-drying food sample by a wet-ashing with hydrofluoric acid

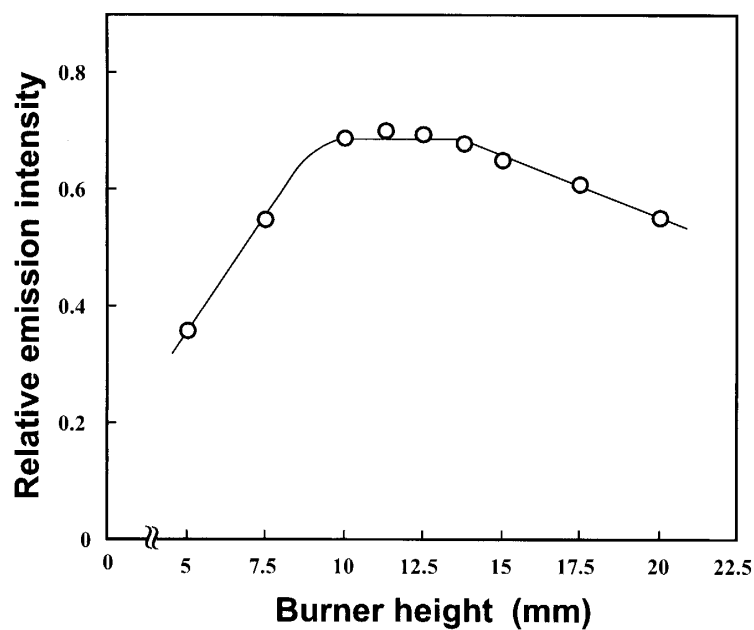


Fig. 3 Effect of the burner height of an atomic absorption spectrophotometer on the measurement of lithium

Measuring solution: 20 ng/ml lithium solution (1.2 mol/l HCl)

Fuel ( $C_2H_2$ ) pressure: 12 kPa

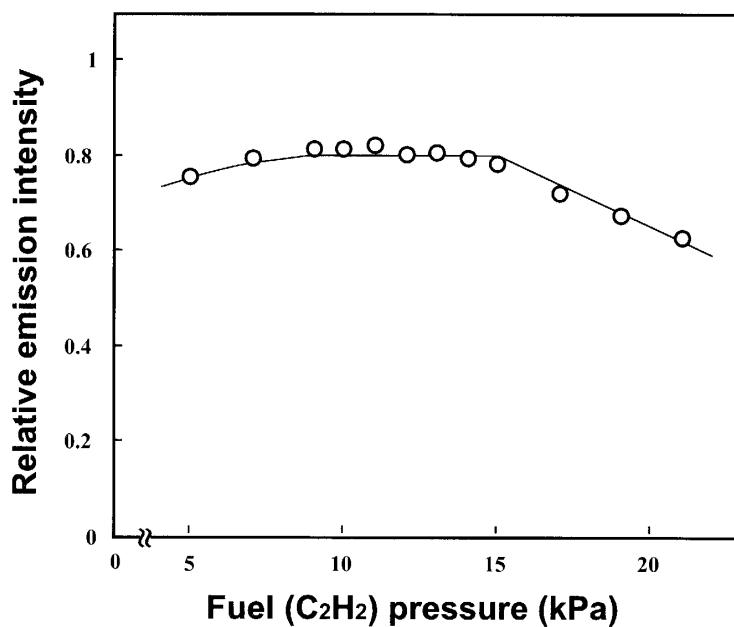


Fig. 4 Effect of the fuel pressure on the measurement of lithium

Measuring solution: 20 ng/ml lithium solution (1.2 mol/l HCl)

Burner height: 12.5 mm

Line search: using 20 ng/ml lithium solution in 1.2 mol/l HCl at burner height 12.5 mm

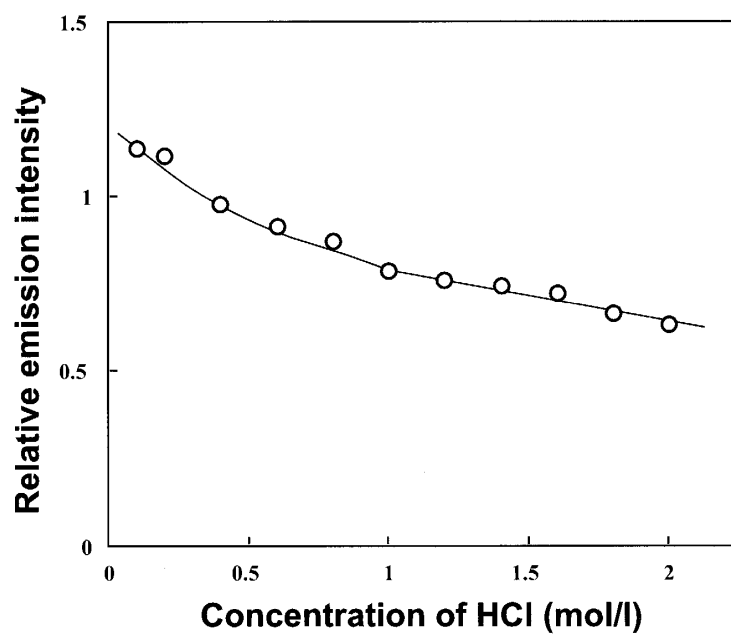


Fig. 5 Effect of the concentration of hydrochloric acid of a measuring solution

Measuring solution: 20 ng/ml lithium solution

Buner height: 12.5 mm

Fuel pressure: 12 kPa

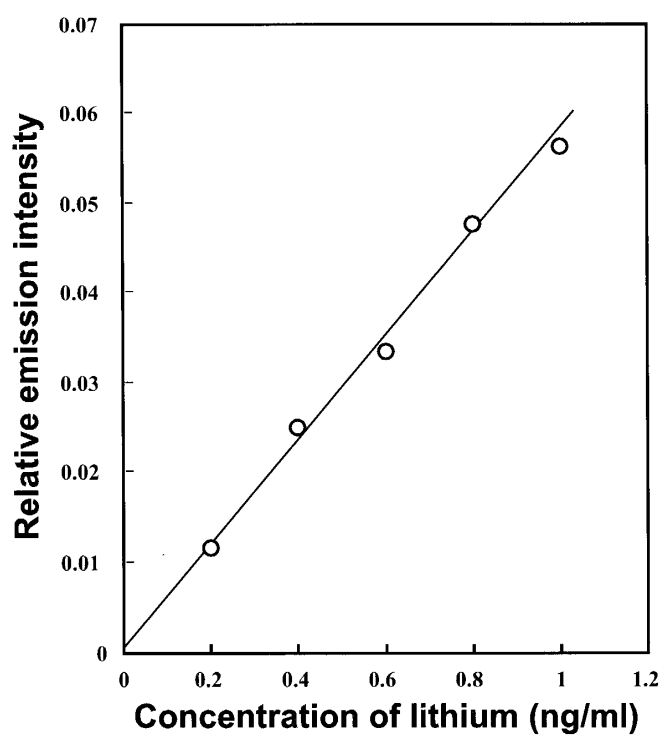


Fig. 6 Calibration curve of lithium

Measuring solution: 1.2 mol/l HCl

Table 1 Instrumental condition for flame spectrophotometry of lithium

AAS (Hitachi, model Z6100), using emission mode	
Wavelength	670.8 nm
Slit	0.4 nm
Acetylene pressure	12 kPa (1.3 l/min)
Air pressure	160 kPa (15.0 l/min)
Burner height	12.5 mm
Measuring solution	1.2 mol/l HCl solution
Detection limit of lithium <sup>1)</sup>	0.1 ng/ml

1) Reference: detection limit of lithium by a different spectrophotometer (Hitachi, Z5310); 0.04 ng/ml

めた結果、それぞれ  $0.509 \pm 0.014$  mmol/l (RSD 2.8%,  $n=3$ ) 及び  $0.947 \pm 0.012$  mmol/l (RSD 1.3%,  $n=3$ ) となり、両試料とも認証値の 0.523 mmol/l 及び 0.985 mmol/l とほぼ一致したことから本法のリチウム分析の正確さが確認できている<sup>12)</sup>。また、各試料における添加回収実験での回収率の相対標準偏差が 0.3～1.5% であったことから精度よく分析できる。

## 2.8 標準添加法による検討

実試料として魚、海藻、乳児用調製粉乳、漢方薬、食卓塩及び化学薬品の塩化ナトリウムを選び、食品中の共存元素による影響について検討するために標準添加法を試みた。魚（煮干し）0.1 g、海藻 1 g、乳児用調製粉乳 0.6 g、食卓塩 0.04 g、塩化ナトリウム試薬 0.2 g、ヒドロキシアパタイト試薬 0.02 g を含む試料溶液（20 ml）に標準リチウムを添加した。ただし、漢方薬（リュウコソ 0.05 g）については試料溶液を 100 ml とした。その結果、検量線と標準添加線の傾きがそれぞれ平行となり、共存成分の妨害なしに各食品試料中のリチウムを正確に定量できることが明らかとなった。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 化学薬品中の不純物リチウム量

リチウムと関連してアルカリ・アルカリ土類金属であるナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の塩の化学薬品全 61 試料中の不純物リチウムを分析した。結果を Table 3 に示す。ただし、1 試料について 3 回以上繰り返し分析しその平均値を示したものである。Table 3 に示すように、マグネシウム塩（11～67 ng/g,  $n=7$ ）、ナトリウム塩（198～2480 ng/g,  $n=6$ ）及びカリウム塩（196～361 ng/g,  $n=4$ ）に比べカルシウム塩（3360～14400,  $n=36$ ）で非常に高濃度の不純物リチウムが含有されていることが明らかとなった。特に、高純度の炭酸カルシウム試薬では製造薬品メーカーの有無に係わらず 13700～14400 ng/g ( $n=5$ ) と高値を示し、純度 99.99% という高純度の金属カルシウム試薬では最高値の 39500 ng/g、次いで純度 99.9% の酸化カルシウム試薬で 21500 ng/g と高濃度のリチウムが検出された。



Table 2 Recovery of standard lithium from Minerals, biological materials and chemicals

Sample	Li added (ng)	Li found (ng)	Recovery (%)
<b>Minerals</b>			
Calcite (C-102)	0	133	
	100	233	100
	100	234	101
	100	232	91.0
	100	232	99.0
	100	232	99.0
			99.6±0.9 (n=5)
<b>Biological materials</b>			
Eastern-medicine			
Mammalian bone (Ryukotsu; EM-43)	0	76.1	
	100	177	101
	100	177	101
	100	176	100
	100	175	99.0
	100	174	98.1
			99.9±1.3 (n=5)
Infant formula			
Cow's milk-based formula (N02/1-2: Karicare, Nutrica Ltd.)	0	43.6	
	100	144	100
	100	144	100
	100	144	100
	100	144	100
	100	143	99.7
			100±0.2 (n=5)
Fish			
Dried small anchovy (Niboshi; N-1)	0	103	
	100	204	101
	100	203	100
	100	203	100
	100	202	99.0
	100	202	98.5
			99.8±1.0 (n=5)
Seaweed			
Hijiki (raw)	0	350	
	500	988	97.6
	500	1005	101
	500	998	9.6
	500	993	98.6
	500	986	97.2
			98.8±1.5 (n=5)
Table salt (S-2) from sea water			
	0	53.0	
	100	153	99.8
	100	152	99.5
	100	152	99.1
	100	152	98.8
	100	151	98.5
			99.1±0.5 (n=5)
Japanese food			
Freeze-drying food*	0	27.5	
	100	127	99.5
	100	127	99.5
	100	128	101
	100	128	101
	100	127	99.5
			100±0.8 (n=5)
<b>Chemicals</b>			
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (Hydroxyapatite)	0	60.5	
	100	161	100
	100	160	99.0
	100	160	99.2
	100	160	99.7
	100	162	101
	100	160	99.0
			99.7±0.9 (n=6)
NaCl (sodium chloride, 99.98 %)			
	0	59.4	
	100	158	98.7
	100	158	98.7
	100	158	98.9
	100	158	98.9
	100	159	99.4
			98.9±0.3 (n=5)

\*Freeze-drying food samples were decomposed by HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> treatment.

### 3.2 炭酸塩鉱物中のリチウム含有量

本法により定量したカルサイト9試料、ドロマイト7試料、アラゴナイト5試料中のリチウム含有量を、また参考値としてカルシウム含有量をTable 4に示す。ただし、1試料について3回以上繰り返し分析しその平均値を示したものである。炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) の純度を100%と仮定すれば、カルシウム含有量の計算値は40%と算定されるため、カルシウム含有量の高いカルサイト及びアラゴナイトでは炭酸マグネシウム含有量が高いドロマイトよりリチウム含有量が高い傾向が認められた。

一般に、火成岩中のリチウム含有量は花こう岩で30000 ng/g<sup>13)</sup>、玄武岩で10000 ng/g<sup>13)</sup>と報告されており、これに対し石灰岩質(すなわち炭酸塩)土壌では56000 ng/g<sup>4)</sup>と高値を示すことが明らかとなっている。従って、炭酸塩鉱物と類似の組成のボレイ(牡蠣の貝殻)、ヒドロキシアパタイト様の物質で構成されているリュウコツ(哺乳動物の骨の化石)及びリン灰石(鳥糞の堆積物)等の生物を起源とする試料中のリチウム含有量を調査した。リチウム含有量は、ボレイで22200 ng/g (n=1)、リュウコツで16200 ng/g (n=1)そしてリン灰石で13100 ng/g (n=1)であり、少数であるがこれらの生物起源試料での算術平均値17200 ng/g (n=3)は、前述の炭酸塩鉱物の14600 ng/g (n=42)とほぼ一致する傾向が見られた。

### 3.3 食卓塩中のリチウム含有量

市販されている食卓塩34試料中のリチウム含有量を本法により求めた結果をTable 5に示す。試料は地質的な産出状態を考慮して海塩(海水塩)、湖塩(湖水塩)そして岩塩に分類した。海塩15試料は全て国内で生産されたものであるが、製法の差はあるもののリチウム含有量は平均 $998 \pm 430$  ng/g (n=15)であった。なお、一般的な食塩すなわち電解等により精製された純白色の食卓塩では505 ng/gと海塩群では最低値を示したが、古来からの製法によるとされている食塩、すなわち海水由来の成分が食塩に混入されやや淡黄色の製品として市販されているものにはリチウム含有量が1409 ng/gと高値を示す傾向にあることが分かる。これは、先に示した試薬中の不純物リチウム量で高純度(99.98%)の塩化ナトリウム試薬(Table 1のR-1試料)の634 ng/gに対し、カルシウム塩試薬では顕著に不純物リチウム量が高いことが指摘できるため、古来製法あるいはそれと類似の製法により精製された食塩にはカルシウム塩の他、マグネシウム塩、カリウム塩等が混入されたためリチウム含有量が高くなったものと考えられる。海外での海塩(韓国、中国、インドネシア、イタリア、オーストラリア)の $814 \pm 268$  ng/g (n=8)は国内の $998 \pm 430$  ng/g (n=15)と大差なく海域、国によらずほぼ一定と考えられる。ただし、製塩の製法に依存することは前述のとおりである。小数ではあるが湖塩の $724 \pm 173$  ng/g (n=3)そして岩塩の $870 \pm 669$  ng/g (n=8)は平均値の比較では海塩と同様な濃度レベルにあることがわかる。しかし、岩塩の2360 ng/g(内モンゴルviolet colour試料)のように高濃度のリチウムが含まれるものもあることから岩塩では産出状況に依存することも考慮されねばならない。

リチウム含有量は、海塩の $934 \pm 385$  ng/g (n=23)、湖塩の $724 \pm 173$  ng/g (n=3)岩塩の $870 \pm 669$  ng/g (n=8)より、総平均値 $900 \pm 447$  ng/g (n=34)を算出し、これを食塩の代表値とすることにした。

Table 3 Impurity lithium content of chemicals as guaranteed or chemical-grade reagents (61 samples)

Sample no.	Chemical form	Purity (%)	Co. Ltd. Manufactured	Li content (ng/g)
Reagents for blood test				
R-48	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O (EDTA·2Na)	99.5	Dojin	204
R-49	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (EDTA·4H)	99.0	Dojin	ND
R-50	Heparin sodium salt (100000 units)		Wako	221
R-51	NaF	99.0	Wako	2480
R-52	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> D(+)-glucose	98.0	Wako	ND
R-53	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O sodium citrate	99.0	Wako	396
R-54	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> sodium citrate	99.0	Wako	447
R-55	HOOCCH <sub>2</sub> C(OH)(COOH)CH <sub>2</sub> COOH citric acid	99.5	Wako	ND
R-56	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	99.0	Merck	575
R-57	Heparin sodium solution (for injection, 10000 units)		Shimizu	11
Calcium salt				
Carbonate				
R-17	CaCO <sub>3</sub>	99.5	Wako	13800
R-18	CaCO <sub>3</sub>	99.5	Kantoh	14000
R-19	CaCO <sub>3</sub>	98.0	Nakarai	13700
R-46	CaCO <sub>3</sub>	99.95	Wako	14200
R-47	CaCO <sub>3</sub>	99.95-100.05	Merck	14400
Chloride				
R-4	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	71.0-77.5	Kantoh	9310
R-14	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	99.0-103.0	Wako	9630
R-15	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	99.0-103.0	Kantoh	9420
R-16	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	70.0-78.0	Nakarai	9720
R-45	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (food additive)		Wako	9770
Phosphate				
R-21	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> hydroxyapatite		Wako	6700
R-22	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> apatite (α-TCP)		Wako	7900
R-23	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> apatite (β-TCP)		Wako	6470
R-24	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (food additive)		Wako	2910
R-25	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	90.0	Wako	2780
R-26	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (food additive)		Wako	3800
R-27	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	98.0	Wako	3870
R-28	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (food additive)		Wako	8310
R-29	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> hydroxyapatite	37.0-40.0 as Ca	Wako	7240
R-30	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Wako	2990
R-31	CaHPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	95.0	Wako	3650
R-40	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O apatite (TTCP)		Wako	8350
R-41	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub> fluoroapatite		Wako	7550
R-43	CaH <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> dihydrogen diphosphate	95.0	Wako	2910
R-44	Ca <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> diphosphate	95.0-103.0	Wako	8320
Organic acid				
R-32	Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O citrate	97.0	Wako	7680
R-33	(CH <sub>3</sub> CHOHCOO) <sub>2</sub> Ca·5H <sub>2</sub> O DL-lactate	95.0-104.0	Wako	4820
R-34	CaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O tartrate	97.0-102.0	Wako	5510
R-35	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ca formate	98.0	Research Chem.	11300
R-36	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> CaO <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O L(+)-ascorbic acid calcium salt	98.0	Wako	3360
R-37	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O oxalate	95.0	Wako	9090
R-38	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ca·H <sub>2</sub> O	99.0	Wako	8150
Others				
R-20	Ca	99.99	Mitsuwa	39500
R-39	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	99.9	Wako	5840
R-42	CaO	99.9	Wako	21500
R-60	Ca(OH) <sub>2</sub>	96.0	Wako	18800
Magnesium salt				
R-3	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	97.0	Wako	11
R-8	MgSO <sub>4</sub>	98.0	Wako	54
R-9	MgSO <sub>4</sub>	98.0	Kantoh	67
R-10	MgSO <sub>4</sub>	99.0	Nakarai	64
R-11	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99.9	Wako	20
R-12	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99.0	Kantoh	14
R-13	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	98.0	Nakarai	17
Sodium salt				
R-1	NaCl	99.98	Wako	634
R-2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.5	Wako	384
R-7	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	98.0-101.0	Nakarai	198
R-58	NaHCO <sub>3</sub> (food additive)		Wako	475
Potassium salt				
R-5	KCl	99.0	Nakarai	196
R-6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.5	Kantoh	221
R-59	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (food additive)		Wako	361
R-66	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	99.0	Wako	351

ND: Less than determination limit: 5 ng/g lithium

Value: Mean of more than three determinations

Table 4 Lithium and calcium contents of calcite, dolomite and aragonite as carbonate minerals

Sample no.	Geological age	Sampling location	Li content (ng/g)	Ca content (%)
<b>Calcite</b>				
C101	Precambrian, Late Proterozoic	Liaoning, China	11200	32.8
C102	Late Cambrian	Saratoga Springs, New York, U. S. A.	13230	34.3
C106	Devonian	Fukuji, Kamitakara-mura, Yoshiki-gun, Gifu Pref	17390	29.8
C121	Early Cretaceous	Takisato, Ashibetu-shi, Hokkaido Pref	13730	34.1
C124	Palaeogene	Egawa, Saikai-cho, Nishisonogi-gun, Nagasaki, Pref	15160	34.6
C125	Neogene	Abuta, Shimonita-machi, Kanra-gun, Gunma Pref	14300	20.4
C128	Neogene	Hiranezaki, Aikawa-machi, Sado-gun, Niigata Pref	13130	27.8
C204	Early Devonian	Fukuji, Kamitakara-mura, Yoshiki-gun, Gifu Pref	18750	35.5
C205	Late Silurian	Hakubado, Izumi-mura, Oono-gun, Fukui Pref	10040	33.3
			Av. 14100±2746	Av. 31.4±4.8
<b>Dolomite</b>				
C117	Middle Permian	Kuzuu-machi, Aso-gun, Tochigi Pref	8181	23.3
C127	Neogene	Nishikurosawa, Oga-shi, Akita Pref	8944	18.0
C401		Kamikawa, Kamuikotan-cho, Asahikawa-shi, Hokkado Pref	4824	9.46
C402		Yagi, Youka-cho, Yabu-gun, Hyogo Pref	12750	20.8
C403	Permian	Yoshiji, Kitakyuusyuu-shi, Fukuoka, Pref	9738	23.4
C404		Liaoning, China	17730	21.4
C405		Bamle, Telemark, Norway	7549	21.5
			Av. 9959±4175	Av. 19.7±4.9
<b>Aragonite</b>				
C130	Quaternary	Kusaie, Marshall Island, U. S. A.	20990	35.9
C302		Matsuhira, Kuri-cho, Ooda-shi, Shimane Pref.	28880	38.9
C303		Furuyashiki, Thikuhomachi, Kaho-gun, Fukuoka Pref.	16810	27.5
C304		Rohitch-Sauerbrunn, Styria, Austria	24500	39.6
C305		Sefrou, Morocco	18670	37.0
			Av. 21970±4812	Av. 35.8±4.9

Table 5 Lithium content of sea-, lake- and rock-salt manufactured in Japan and foreign countries

Salt sample	Country manufactured	Li content (ng/g)
Sea-salt		
Table salt	Japan, Tokyo	505
Table salt (Umi-no-sei)	Japan, Izu	1393
Table salt	Japan, Gifu	780
Table salt (Enrich)	Japan, Osaka	575
Table salt (Umi-no-mineral)	Japan, Hyogo, Akoh	906
Table salt	Japan, Hyogo, Akoh	840
Table salt (Hakata-no-shio)	Japan, Hyogo, Akoh	735
Table salt	Japan, Kohchi	823
Table salt (Seto-no-honzio)	Japan, Okayama	1190
Table salt (Seibutu-mineral-en)	Japan, Simane	1520
Table salt	Japan, Okinawa	572
Table salt (Manemarsu)	Japan, Okinawa	552
Table salt	Japan, Ishigaki-sima	1409
Table salt (Sinkai-no-hana) from deep layer	Japan, Kohchi, Muroto	1200
Table salt (Ryuubi-no-sio)from deep layer	Japan, Kume-Shima	1963
Total table salt in Japan		Av. 998±430 (n=15)
Table salt (Bamboo-salt, 3 times melt)	Korea	1206
Table salt (Bamboo-salt, 9 times melt)	Korea	1140
Table salt (Meiraku)	China	734
Table salt	China	551
Table salt	Indonesia	709
Table salt ((Marino)	Italy	523
Table salt (Mothia Integrale)	Italy	636
Table salt (Aranami)	Australia	1016
Total table salt in foreing countries		Av. 814±268 (n=8)
Sea-salt (Japan and foreign countries)		Av. 934±385 (n=23)
Lake-salt		
Table salt (Ko-en)	Inner Mongolia	915
Table salt (Tengai)	Inner Mongolia	678
Table salt (Kodai)	Inner Mongolia	578
Lake-salt		Av. 724±173 (n=3)
Rock-salt		
Rock-salt (violet colour)	Inner Mongolia	2360
Rock-salt	Inner Mongolia	1185
Rock-salt (white colour)	Inner Mongolia	501
Rock-salt (Alpenzalz)	Germany	1040
Rock-salt (Etona-rock)	Italy	488
Rock-salt (Roccia)	Italy	480
Rock-salt (Sale di roccia)	Italy	453
Rock-salt (Cicilia)	Italy	449
Rock-salt		Av. 870±669 (n=8)
Total (all of the sea-, lake- and rock-salt)		Av. 900±447 (n=34)

Table 6 Lithium content of cow's milk samples

Sample no.	Sampling location	Co. Ltd. Manufactured	Fat content (mg/g)	Pasteurized temperature (°C)	Li content (ng/g)	Ca content (μg/g)
CM-2	Hyogo	Nihon-milk-community	38	130	25.1	1280
CM-5	Hyogo	Nihon-milk-community	1.0	130	23.4	1140
CM-6	Hyogo	Nihon-milk-community	33	130	22.7	1180
CM-8	Hyogo	Nihon-milk-community	41	65	24.4	1090
CM-11	Hyogo	Sumoto-shi-rakunoh-nogyo-kyodoh-kumiai	39	65	26.8	1150
CM-21	Hyogo	Nihon-milk-community	38	65	22.9	1110
CM-22	Hyogo	Morinaga-nyuugyo	38	140	23.6	1060
Average of Hyogo Prefecture's milk samples					24.1±1.4	1140±72 (n=7)
CM-15	Hokkaidoh	Hokkaidoh-hidaka-nyuugyo	38	140	25.2	1080
CM-16	Hokkaidoh	Yotsuba-nyuugyo	42	120	22.6	1150
CM-18	Hokkaidoh	Takanashi-nyuugyo	19	130	22.8	1170
CM-19	Hokkaidoh	Takanashi-nyuugyo	1.0	130	23.4	1220
CM-20	Hokkaidoh	Nihon-milk-community	40	130	21.4	1190
Average of Hokkaidoh Prefecture's milk samples					23.1±1.4	1160±53 (n=5)
CM-1-1*	Hukuoka	Meiji-nyuugyo	39	130	22.8	1220
CM-12	Hukuoka	Meiji-nyuugyo	38	130	24.7	1040
Average of Hukuoka Prefecture's milk samples					23.8	1130 (n=2)
CM-4	Okayama	Hiruzen-rakunoh-nogyo-kyodoh-kumiai	10	130	25.6	1430
CM-9	Okayama	Ohayo-nyuugyo	45	130	28.0	1430
Average of Okayama Prefecture's milk samples					26.8	1430 (n=2)
CM-7	Kumamoto	Kumamoto-rakunoh-nogyo-kyodoh-kumiai	39	130	21.0	1240
CM-3	Kagawa	Ikaruga-nyuugyo	47	130	26.6	1340
CM-10	Totiri	Shirobara-gyunyu-daisen-nyuugyo-nogyo-kyodoh-kumiai	37	130	21.2	1060
CM-13	Aichi	Morinaga-nyuugyo	38	130	25.3	1120
CM-23	Tokyo	Guirico-nyuugyo	39	130	22.3	1060
CM-14	Saitama	Koiwai-nyuugyo	37	130	22.2	1060
CM-17	Iwate	Takanashi-nyuugyo	37	65	20.3	1100
Average of Others Prefecture's milk samples					22.7±2.4	1140±109 (n=7)
All the milk samples as mean					23.7±2.0	1170±113 (n=23)

\*This brand of a sample was used for the investigation of seasonal variation of lithium content (CM-1-1~CM-1-17).

### 3.4 牛乳中のリチウム含有量

#### 3.4.1 生産地による影響

本法により得られた、市販の牛乳23試料中のリチウム含有量をTable 6に示す。牛乳中のリチウム含有量を産地別に分類して考察すると、熊本県産で21.0 ng/g、福岡県産 23.8 ng/g、香川県産 26.6 ng/g、鳥取県産 21.2 ng/g、岡山県産 26.8 ng/g (n=2)、兵庫県産  $24.1 \pm 1.4$  ng/g (n=7)、愛知県産 25.3 ng/g、東京都産 22.3 ng/g、埼玉県産 22.2 ng/g、岩手県産 20.3 ng/g 及び北海道産で  $23.1 \pm 1.4$  ng/g (n=5) となり、北海道から熊本までの生産地域の違いによるリチウム含有量の変化は見られなかったため、平均値  $23.7 \pm 2.0$  ng/g (20.3～28.0 ng/g, n=23) を算出し、これを牛乳中のリチウム含有量の代表値とすることにした。また、脂肪含有量 (1～47 mg/g) 及び殺菌温度 (65～140℃) による影響についても考察したが、いずれもリチウム含有量に大きな影響を与える因子ではなかった。

一方、本法を牛乳原料である乳児用調製粉乳14試料 (生産国ニュージーランド) に適用し、リチウム含有量を求めた (Table 9 参照)。ただし、乳児用調製粉乳は0～6ヶ月の乳児を対象とした新生児用粉乳7試料及び離乳期の6～9ヶ月以上の乳児を対象としたフォローアップミルク7試料に大別した。乳児用調製粉乳中のリチウム含有量は、新生児用粉乳で  $134 \pm 11$  ng/g (n=7) であるのに対し、フォローアップミルクでは  $166 \pm 35$  ng/g (n=7) となり、フォローアップミルクで有意に高い ( $p < 0.05$ ) ことが分かった。一般に、乳児用調製粉乳中には無機化学薬品 (例えば、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等) が添加されており、特にフォローアップミルクでは新生児用ミルクに比べ、無機化学薬品が多量添加されている<sup>12)</sup>。従って、フォローアップミルク中のリチウム含有量が新生児用粉乳より高値を示したのは、その無機薬品中の不純物として混入したリチウムによることが要因の一つと考えられる<sup>14)</sup>。また、これら粉乳中のリチウム濃度は授乳時の調乳濃度15%で算出すると、新生児用粉乳の  $134 \pm 11$  ng/g で 20.1 ng/ml、フォローアップミルクの  $166 \pm 35$  ng/g で 24.9 ng/ml と算定され、先に算出した牛乳中のリチウム含有量の代表値  $23.7 \pm 2.0$  ng/g と極めてよく一致した傾向がみられた。

#### 3.4.2 牛乳中のリチウム含有量の季節変化

同じ銘柄の市販牛乳 (CM-1-1～CM-1-17 試料、Table 6) について、2003年7月から2004年4月の間の春季 (4月)、夏季 (7月)、秋季 (10月) 及び冬季 (1月) のほぼ1年間にわたる各季節に購入した17試料中のリチウム含有量を調査した。Fig. 7に示す実線は数日おきに購入 (賞味期限日の異なるもの) し、1年間調査したものを、破線は、調査の行っていない期間を示す。リチウム含有量について季節別に考察すると、春季では  $25.4 \pm 1.6$  ng/g (n=4)、夏季では  $23.7 \pm 1.7$  ng/g (n=4)、秋季では  $24.7 \pm 2.0$  ng/g (n=5) 及び冬季では  $23.2 \pm 2.5$  ng/g (n=4) となり、一年間という季節変化によるリチウム含有量の変動は見られなかった。従って、リチウム含有量は1年間の平均値、すなわち  $24.3 \pm 2.0$  ng/g (n=17) と算出され、前述の産地の異なる牛乳試料中のリチウム含有量  $23.6 \pm 2.0$  ng/g (n=23) と極めて一致することが明らかとなった。

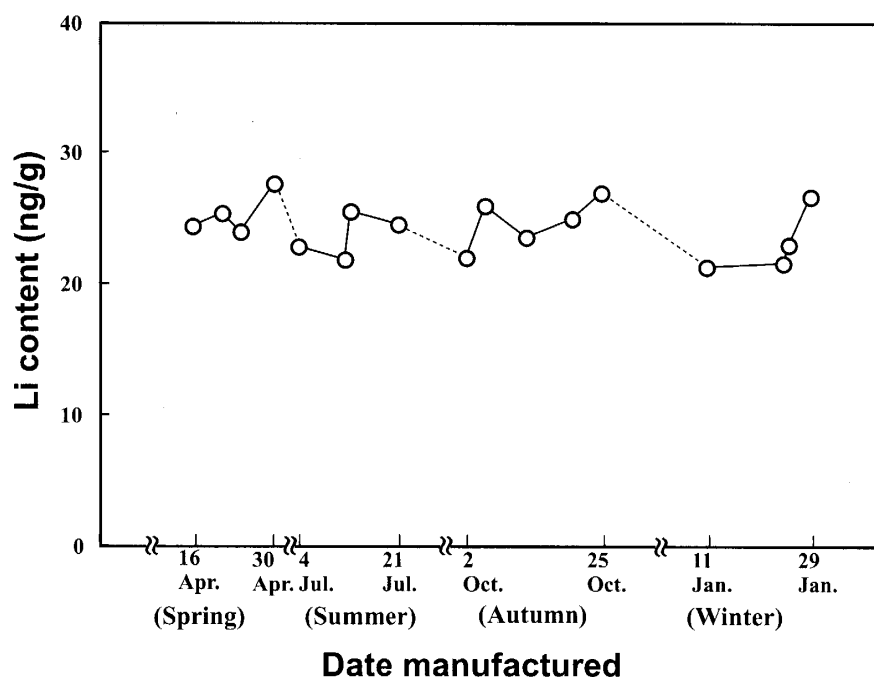


Fig. 7 A seasonal variation of lithium content of a same brand of cow's milk commercially available

Spring:  $25.4 \pm 1.6$  ng/g (24.4~27.6 ng/g, n=4)

Summer:  $23.7 \pm 1.7$  ng/g (21.9~25.6 ng/g, n=4)

Autumn:  $24.7 \pm 2.0$  (22.0~27.0 ng/g, n=5)

Winter:  $23.2 \pm 2.5$  (21.3~26.7 ng/g, n=4)

An average of lithium content of all the seasons was to be  $24.3 \pm 2.0$  ng/g (n=17).

A commercial cow's milk (cow's milk, CM-1-1~CM-1-17) manufactured in 2003 to 2004 was available a few days for a month (showing a straight line).

A broken line shows a period out of investigations.

### 3.5 米中のリチウム含有量

国内で生産された玄米16試料、特殊品種玄米3試料、精米16試料及びその他（もち米、長粒米）2試料の合計36試料中のリチウム含有量をTable 7に示す。玄米では、生産地の差異によらずリチウム含有量はほぼ一定値を  $12.7 \pm 1.9$  ng/g (n=15)を示すことが分かった。その他の玄米（紫米、赤米等）でも  $13.4 \pm 0.3$  ng/g (n=3)であり、一般的な玄米と大きな差は見られなかった。一方、精米では玄米より低値  $5.2 \pm 0.7$  ng/g (n=16)を示し、かつ産地による変動も見られなかった。以上のことから玄米を精米する過程で、米中のリチウムが除かれることが指摘でき、精米過程で玄米の2/3が除去され1/3のみが白米に存在することになる。このことは、日々の経口によるリチウム摂取量を考察するとき、白米に比べ玄米では約3倍のリチウム摂取が可能ながことが明らかとなった。



### 3.6 食品中のリチウム含有量の比較

一般的な食物として考えられる食品中のリチウム含有量を調査するため、試料として市販の魚、海藻、米、小麦粉、肉、野菜、砂糖等を選定した。分析結果を Table 8 に示す。リチウム含有量は日本人の主食である米（精米、玄米）では 5～13 ng/g、肉で 6～8 ng/g、野菜で 4～9 ng/g 程度であるのに対し、干物の煮干し（カタクチイワシ）で 4740 ng/g（生魚のカタクチイワシでは 628 ng/g）、そして海藻である乾燥ヒジキ、ワカメ及びコンブでそれぞれ 3400、2000 及び 1200 ng/g と非常に高値を示し、リチウム摂取源として有効な食品であることが明らかとなった。また、砂糖では精製糖ではリチウムは検出されなかったが、黒砂糖では 90 ng/g（78～105 ng/g）と高値を示すことが明らかとなり、黒砂糖についてもリチウム摂取には有効な食品であることが分かった。また、黒砂糖中のリチウム含有量が高値を示した理由には、沖縄原産のさとうきびを用いていることから、珊瑚礁の沖縄列島の土壌には炭酸カルシウムに起因した豊富なりチウムの影響が推察される。

### 3.7 生物試料中のリチウムとカルシウムの相関性

炭酸塩鉱物及び化学薬品中の不純物リチウム含有量について主成分のカルシウムと共存する微量のリチウムとの関係を考察するため、各試料についてリチウム/カルシウム比（Li/Ca）を算出した。その結果を Table 9 に示す。炭酸塩鉱物のカルサイト、ドロマイト及びアラゴナイト試料ではリチウム/カルシウム比は  $4\sim 6\times 10^{-5}$  とよく一致し、平均した代表値は  $5\times 10^{-5}$  となった。カルシウムを主成分とする生物起源試料 A 群（ボレイ、リュウコツ、リン灰石及びイワシ背骨試料）では平均して  $5\times 10^{-5}$  となり炭酸塩鉱物試料での値と一致することが分かった。一方、牛乳及び乳児用調製粉乳の生物起源試料 B 群についてもリチウム/カルシウム比を算出すると、牛乳中のリチウム/カルシウム比は  $2\pm 0.2\times 10^{-5}$ （ $n=23$ ）と一定値を示すことが分かった。また、乳児用調製粉乳中のリチウム含有量は新生児用粉乳（ $134\pm 11$  ng/g、 $n=7$ ）に対してフォローアップミルク（ $166\pm 35$  ng/g、 $n=7$ ）で高値を示す傾向が認められていたにも係わらず、リチウム/カルシウム比は新生児用粉乳で  $4\pm 0.3\times 10^{-5}$ （ $n=7$ ）及びフォローアップミルクで  $3\pm 0.7\times 10^{-5}$ （ $n=7$ ）となり、両者の比はほぼ一致することが分かった。そのため両粉乳をまとめ、比を算出し代表値  $4\pm 0.5\times 10^{-5}$ （ $n=14$ ）を得た。この値は、牛乳（ $2\pm 0.2\times 10^{-5}$ 、 $n=23$ ）と同オーダーにあるため、生物起源試料 B 群として求めると  $3\times 10^{-5}$  となり、この比は先に算出した生物起源試料 A グループ  $5\times 10^{-5}$  とよく一致することが分かる。以上の結果から、生物起源試料 A 及び B 群、また炭酸塩鉱物といった試料の種類に係わらず、含有されるリチウムはカルシウムと一定の割合（ $\text{Li/Ca}=3\sim 5\times 10^{-5}$ ）で存在することが推察できる。

注 1) 本操作では、ホットプレートをドラフト内に設置し、試料の分解処理は必ずドラフト内で行う。ドラフト内は周辺の大気を吸い込むため、ほこり等の舞い上がり・巻き込みを防止するためにホットプレートの設置した床面に常に水を流し、床面を水で覆うようにする。なお、試料の分解にフッ化水素酸を用いる場合、ドラフト内のガラスは溶解されるため、例えばガラスにナイロン等を貼り、フッ化水素酸の蒸気が触れないようにする必要がある。

注 2) 最初は、突沸を防ぐため穏やかに加熱（約 100℃）し、懸濁液がほぼ均一になるま

Table 7 Lichium content of unpolished and polished rice 36 samples in Japan

Rice (Japanese name)	District (Prefecture)	Co. Ltd. manufactured	Li content (ng/g)
<b>Unpolished rice, brown rice (玄米)</b>			
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Niigata	Echigo-seika	11.2
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Niigata	Shinei-shoji	11.9
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Niigata	Osaka-daiichi-shokuryo	9.8
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Niigata	Ueno-beikokutenn	10.1
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Niigata	Nigata-kenbei	13.0
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Shiga	Osaka-daiichi-shokuryo	15.8
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Akita	Ikari-super	13.9
Akitakomachi brand (アキタコマチ)	Akita	Sinmei	12.0
Akitakomachi brand (アキタコマチ)	Okayama	Okayama-paru-rice	12.3
Hitomebore brand (ヒトメボレ)	Iwate	Iwate-coop	15.2
Hanaechizen brand (ハナエチゼン)	Fukui	Shinei-shoji	12.2
Hacnuki brand (ハエヌキ)	Yamagata	Coop-Kobe	10.1
Asahimai brand (アサヒマイ)	Okayama	Seraphic-shunki	15.2
Blend rice, mixture (ブレンド米)		Seraphic-shunki	14.3
Kenjinmai (健人米)	Tochigi	Seraphic-shunki	13.5
<b>Other unpolished rice</b>			Av. 12.7±1.9 (n=15)
Purple-coloured rice (アサムラサキ)	Kyoto	Seraphic-shunki	13.7
Purple-coloured rice (紫米)		Chuoh-beikoku	13.2
Red-coloured rice (赤米)		Tanesho	13.4
			Av. 13.4±0.3 (n=3)
<b>Polished rice, white rice (精米)</b>			
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Niigata	Higashi-osaka-shokuryo	4.3
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Niigata	Senri-issiki	4.3
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Kyoto	Chuoh-beikoku	5.0
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Nagano	Chuoh-beikoku	4.7
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Nagano	Chuoh-beikoku	4.6
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Nagano	Chuoh-beikoku	5.6
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Nagano	Chuoh-beikoku	6.0
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Niigata	Chuoh-beikoku	4.4
Koshihikari brand (コシヒカリ)	Hyogo	Kura-shoten	5.0
Hitomebore brand (ヒトメボレ)	Yamagata	Chuoh-beikoku	4.8
Hitomebore brand (ヒトメボレ)	Iwate	Chuoh-beikoku	5.0
Hinohikari (ヒノヒカリ)	Saga	Chuoh-beikoku	5.2
Tsugaruroman (ツガルロマン)	Aomori	Chuoh-beikoku	6.6
Blend rice, mixture (ブレンド米)		Chuoh-beikoku	5.9
Blend rice, mixture (ブレンド米)		Chuoh-beikoku	5.2
Blend rice, mixture (ブレンド米)		Chuoh-beikoku	6.3
<b>Other polished rice</b>			Av. 5.2±0.7 (n=16)
Mochigome (もち米)	Shiga	Chuoh-beikoku	4.7
Choryumai (長粒米)		Chuoh-beikoku	7.5
			Av. 6.1 (n=2)

Value: Average of three determinations for a same sample

Table 8 Comparison of lithium content in different food samples

Food description (Japanese name)	Li content (ng/g)	
	wet-weight basis	n
Dry fish; Anchovy (煮干し、干物)	4740 <sup>1)</sup>	30
Dry seaweed; Hijiki (ヒジキ、干物)	3400 <sup>1)</sup>	13
Dry seaweed; Wakame (ワカメ、干物)	2000 <sup>1)</sup>	15
Dry seaweed; コンブ (コンブ、干物)	1200 <sup>1)</sup>	12
Row fish; Anchovy (生カタクチイワシ)	628	6
Konbu (コンブ)	81	3
Unpolished rice (玄米)	13	15
Polished rice (精米)	5	16
Wheat flour (小麦粉)	15	1
Beef, inside round (牛肉, もも)	7	1
Pork, inside ham (豚肉, もも)	6	1
Chicken, thigh (鶏肉, もも)	8	1
Potatoes (ジャガイモ)	4	1
Japanese radish (ダイコン)	8	1
Onion (タマネギ)	3	1
Welsh onion, white parts (ネギ)	7	1
Lettuce (レタス)	9	1
Mushroom, Shiitake (シイタケ)	7	1
Cow's milk (牛乳)	24	23
Brown sugar without purification (黒砂糖)	90	3
Purified sugar (砂糖)	ND	1

1) Dry-weight basis

n: Number of different brands of samples

ND: Not detected

Table 9 Lithium to calcium ratio of carbonate minerals and biological materials groups

Sample	Li/Ca ratio ( $\times 10^{-5}$ )	Li content (ng/g)		Number of samples	Number of groups
		Mean	Range		
Carbonate minerals group					
Calcite	4 $\pm$ 1	13800 $\pm$ 1640	10000~18800	(n=30)	(N=1)
Dolomite	5 $\pm$ 2	9960 $\pm$ 4170	4820~17700	(n=7)	(N=1)
Aragonite	6 $\pm$ 1	22200 $\pm$ 4820	16800~28900	(n=5)	(N=1)
Average of carbonate minerals group					
	5				(N=3)
Biological materials A group					
Borei (oyster shell)	6	22200		(n=1)	(N=1)
Ryukotsu (mamalian bone)	5	16200		(n=1)	(N=1)
Guano (phosphate rock)	4	13100		(n=1)	(N=1)
Fish back bone (anchovy)	5 $\pm$ 1	1410 $\pm$ 199	1050~1560	(n=6)	(N=1)
Average of biological materials A group					
	5				(N=4)
Biological materials B group					
Cow's milk	2 $\pm$ 0.2	23.7 $\pm$ 2.0	20.3~28.0	(n=23)	(N=1)
Infant formula					
Young infant formula	4 $\pm$ 0.3	134 $\pm$ 11	118~147	(n=7)	
Follow-up formula	3 $\pm$ 0.7	166 $\pm$ 35	130~239	(n=7)	
Infant formula as mean	4 $\pm$ 0.5			(n=14)	(N=1)
Average of biological materials B group					
	3				(N=2)
All the groups					
	3~5				(N=9)

でビーカーをていねいに攪拌する（褐色の $\text{NO}_2$ ガスが生じる）。次いで、溶液の懸濁物の分解が進行し、懸濁物が見られなくなり、黄色ないし褐色溶液となれば加熱温度を高くする（約 $150^\circ\text{C}$ ）。微量の有機物の分解が進行し、褐色の $\text{NO}_2$ ガスが生じる。温度をさらに高く（ $180\sim 200^\circ\text{C}$ ）して加熱濃縮し、加えた硝酸がほぼ消費した段階で、溶液の内容物は過塩素酸と試料由来の有機物となるため、黄色を帯びた溶液が黒色に急変し、過塩素酸の白煙が生じ始める（黒色に変化せず、過塩素酸白煙のみ発生する場合もある）。このとき、溶液の黒色変化と同時に硝酸を5～6滴加える。硝酸を添加しなければ、すなわち、溶液の水分が蒸発すれば炭化した有機物と過塩素酸が反応し、爆発する。毛髪試料のような有機物richの試料では、溶液の黒色変化と同時に爆発することがあるので注意が必要である。すなわち、有機物を含む試料によって、または加熱温度（反応速度）によって炭化の速度が異なる。温度をさらに高く（約 $230^\circ\text{C}$ ）し、有機物を完全に分解する。このとき前述と同様に溶液が再び黒色となるため、硝酸及び過塩素酸を適宜加え、黒色変化が見られなくなるまで行う。

## 文献

- 1) 三宅泰雄：「海洋科学基礎講座 12 堆積物の科学」, p. 43, 東海大学出版会, 1972.
- 2) 馬淵久夫：「元素の事典」, p. 10-11, 朝倉書店, 1994.
- 3) 一国雅巳：「無機地球科学」, p. 39, 培風館, 1972.
- 4) M. Anke, W. Arnhold, M. Muller, H. Illing, U. Schafer and M. Jaritz: "Handbook of nutritionally essential mineral elements", p. 466, Marcel Dekker, Inc., 1997.
- 5) 玉利祐三, 土屋和幸：海洋魚中のリチウム含有量－生魚, 干物魚及び缶詰魚の調査－. Biomed. Res. Trace Elements **15**: 248-258, 2004.
- 6) 玉利祐三, 土屋和幸：海藻中のリチウム含有量－化学溶出実験によるリチウムの溶出結果－. Biomed. Res. Trace Elements **15**: 373-375, 2004.
- 7) 玉利祐三, 土屋和幸：フレイム光度法による食品中のリチウムの定量. 分析化学 (Bunseki Kagaku) **53**: 41-44, 2004.
- 8) 玉利祐三：母乳中のリチウム含有量と乳児のリチウム摂取量. Biomed. Res. Trace Elements **11**: 71-75, 2000.
- 9) 玉利祐三, 土屋和幸：母乳中のセレン及びリチウム含有量. Mem. Konan. Univ., Sci, Ser. **51**: 17-28, 2004.
- 10) 松本健：難溶解性物質の分解法. ぶんせき **2**: 60-66, 2002.
- 11) 玉利祐三：水素化物生成原子吸光法による生物試料中のセレンの分析. Biomed. Res. Trace Elements **10**: 125-133, 1999.
- 12) 玉利祐三：フレイム光度法による乳児用調製粉乳中のリチウムの分析. 分析化学 (Bunseki Kagaku) **48**: 435-440, 1999.
- 13) 半谷高久：「地球科学入門」, p. 33, 丸善, 1988.
- 14) 玉利祐三：世界七カ国の乳児用調製粉乳中のリチウム含有量とリチウムの起源. 甲南大学理工学部紀要 (2005) 印刷中.

## Lithium Content of Different Food, Table Salt, Chemicals and Carbonate Minerals

Yuzo Tamari, Kazuyuki Tsuchiya, Keiko Unozawa and Shina Yoshikawa

Division of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Engineering,  
Konan University, 8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe 658-0072, Japan

(Received September 13, 2005)

### Abstract

The trace lithium content of different kinds of samples was determined by flame photometry using the atomic absorption spectrophotometer with air-acetylene flame at the optimum instrumental conditions, after the decomposition of a sample with nitric-perchloric acid mixture or the decomposition of a freeze-drying food sample with nitric-perchloric-hydrofluoric acid mixture. In the high-purity chemicals lithium content as impurity was considerably higher in calcium salt (metal: 39500 ng/g, oxide: 21500 ng/g, carbonate: 13700~14400 ng/g) than in magnesium (11~67 ng/g), sodium (198~634 ng/g) and potassium salt (196~361 ng/g). In the carbonate minerals the content was higher in aragonite (av. 21970 ng/g) and calcite (av. 14100 ng/g) than in dolomite (av. 9959 ng/g) depending on calcium content as a matrix component. In the table-salt samples of sea-, lake- and rock-salt the content was 934, 724 and 870 ng/g, respectively, and the lithium content was summarized to be 900 ng/g as mean for all the 34 samples. In the rice the content was three times higher than in unpolished rice av. 12.7 ng/g than in polished rice av. 5.2 ng/g. Finally in the cow's milk the content was almost constant to be av. 23.7 ng/g regardless with the different fat-content, pasteurized temperature and manufactured district (Prefecture in Japan). In addition to an annual variation of the lithium content of a same brand of cow's milk the content was also almost constant to be av. 24.3 ng/g, regardless of four seasons.

**Keywords:** lithium, food, rice, cow's milk, table salt, calcite, dolomite, aragonite, chemicals, flame analysis