

日常食品中の金属分析法の検討について

Metal Analyses in Daily Foods

森 香織 岩嶋 優依 安永 恵 石川 順子 氏家 あけみ
 Kaori MORI Yui IWAJIMA Megumi YASUNAGA Junko ISHIKAWA Akemi UJIKE

要 旨

1985年より継続している日常食品中の汚染物摂取量調査(TDS)において、2010年にFeとCrの分析をICP-MSでの一斉法に変更した。その影響について標準試料を用いて検討を行ったところ、変更後いずれも測定値は認証値に近づいた。実際のTDSの試料を用いたところ、変更前後で概ね同等の値が得られた。このことから、これらの分析方法の変更は問題ないものと思われる。

また以前から香川県ではAsの分析にICP-MS法を用いている。これと、一般的な水素化物発生原子吸光度法を比較するため、標準試料と試料を用いて分析したところ、若干の差はみられるものの概ね同等の分析結果が得られた。

キーワード：日常食品中の汚染物摂取量調査(TDS) ICP-MS Fe Cr As

I はじめに

香川県では、1985年より国立医薬品食品衛生研究所を中心として行われてきた「日常食品中の汚染物摂取量調査研究(TDS)」に協力し、無機元素、残留農薬などの分析を行っている。この間分析方法は、新しい分析機器の導入、分析方法の開発により変化している。金属分析では、1985年当初は硫硝酸法による灰化、原子吸光度法による分析が主であったが、1999年からマイクロウェーブ法による灰化、誘導結合プラズマ質量分析装置法(ICP-MS法)による一斉分析が併用された¹⁾。Cr, Feに関しては、2009年まで原子吸光度法で分析を行ってきたが、2010年に新しいICP-MSが導入されたことにより、ICP-MS法での一斉分析が可能となり、一斉法に変更した。今回、標準試料及びTDSの試料を用いて、2010年の分析方法の変更による測定値への影響の検討を行ったので報告する。

また、香川県ではAsは1999年からICP-MS法で分析しているが、一般的な方法である水素化物発生原子吸光度法との比較検討を行ったので、併せて報告する。

II 方法

1 試料

- (1) 標準試料はNRC (National Research Council of Canada) 製のDORM-2を用いた。
- (2) 検体試料は2011年のTDSの試料を用いた。国民栄養調査に基づくマーケットバスケット方式により、食品を14群に分別し、試料を調製した²⁾。

2 試薬

標準液は、和光純薬工業(株)製(原子吸光分析用)を使用し、混合標準液は、AccuStandard社製、ICP-MS Quality Control Sample 2を使用した。

硝酸、過酸化水素は多摩化学工業(株)製(超高純度分析用)を使用し、その他試薬は、和光純薬工業(株)製(有害金属測定用)を使用した。

3 分析方法

TDSの変更前のAs, Cr及びFeの分析方法は図1、図2に示した。変更後は、図1のICP-MS法でCr, Feも併せて一斉分析を行った。

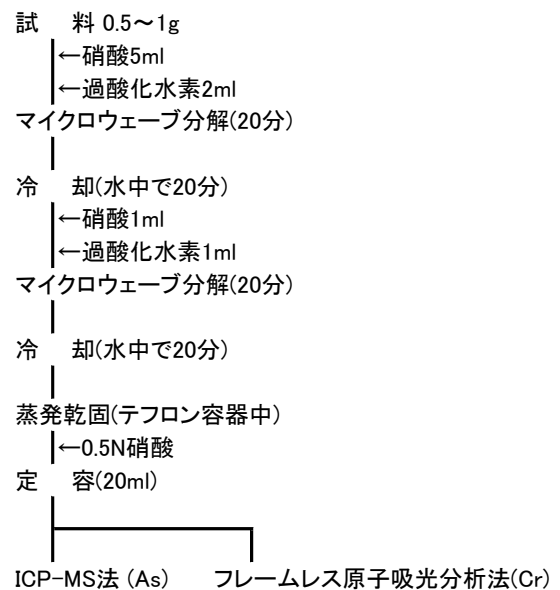


図1 TDSのAs, Crの分析方法(2009年)

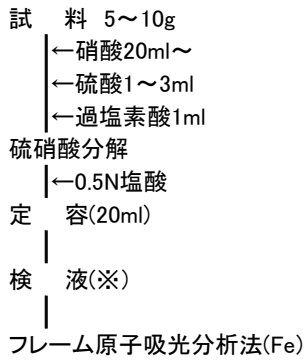


図2 TDSのFeの分析方法(2009年)

標準試料を用いた分析では、マイクロウェーブ分解で0.2g、硫硝酸分解で0.5gの標準試料を用い、以下は同様に操作した。

また、As分析の水素化物発生原子吸光光度法では、検液は図2の(※)を用い、(※)以下の操作は図3に示した。

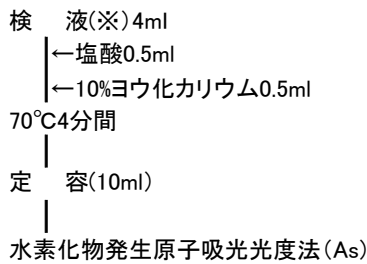


図3 水素化物発生原子吸光光度法

4 装置及び測定条件

ICP-MSはAgilent Technologies社製のICP-MS 7500を使用した。測定条件は表1に示した。原子吸光分光光度計は島津製作所製のAA-7000およびGFA-7000を使用した。また、水素化物発生装置は島津製作所製のHVG-1を使用した。

表1 ICP-MSの測定条件

高周波出力	: 1560W
キャリアガス流量	: 0.9L/min(Ar)
メイクアップガス流量	: 0.2L/min(Ar)
リアクションガス流量	: 4.5ml/min(He)
	: 5ml/min(H ₂)
内部標準	: Ga, I, Bi(0.5mg/L)

III 結果及び考察

1 Fe・Crの分析方法変更による影響の検討

(1) 検量線および定量下限の検討

検量線は、混合標準液を希釈して0.1~20μg/Lの間で、6点をとった。この範囲で良好な直線性が得られた。操作ブランクを繰り返し測定した時の標準偏差を10倍したものを定量下限としたとき、Feは0.085mg/kg、Crは0.001mg/kgであった。

(2) 標準試料の分析結果

① Fe

分析方法変更による影響を調べるため、はじめに標準試料を用いて変更前後の各方法で分析を行った。標準試料のFeの認証値は142±10mg/kgである。測定値は変更前の方法では平均値で152mg/kg (n=5, CV=3%)であり、変更後の方法では133mg/kg (n=5, CV=5%)であった。回収率でみると107%から94%へと減少した。いずれも認証値に近く、変更後はより認証値に近づいた。

Feは、環境中あらゆるところに存在し、分析中の汚染が懸念される。開放系での操作が長時間にわたる変更前の方法では、より汚染が多くなる傾向にあると思われる。変更前の方法で測定値が高くなったのは、分析機器による測定値の差に加え、このような環境中からの汚染が加わった可能性も考えられる。

② Cr

標準試料のCrの認証値は、34.7±5.5mg/kgである。測定値は、変更前の方法で28.2mg/kg (n=5, CV=6%)であり、変更後の方法で30.0mg/kg (n=5, CV=7%)であった。回収率でみると、81%から87%に増加していた。いずれも測定値は標準試料の値よりも低い傾向にあったが、変更後がより認証値に近づいた。Crの場合、変更前後で分解方法は同じであり値の差は分析方法によるものである。ICP-MSでの測定値は、原子吸光光度法での値より若干高くなる傾向にあると推察される。

(3) TDS試料の分析結果

TDSの試料を用いて、変更前後の各方法でFeおよびCrを分析した。(図4, 図5) いずれも多少のばらつきはあるものの、概ね同等の値を示した。

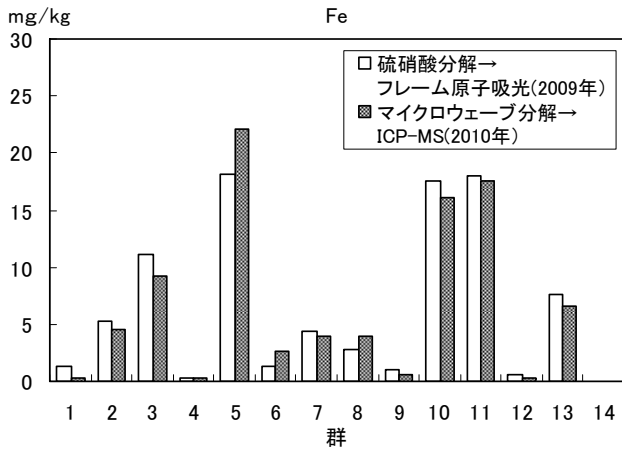


図4 TDS 試料を用いた Fe の定量

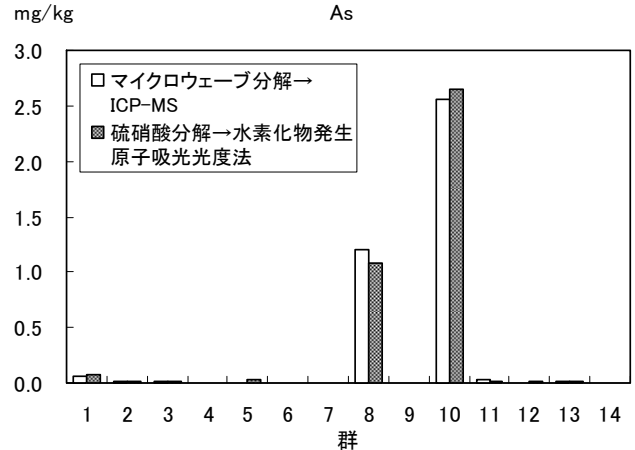


図6 TDS 試料を用いた As の定量

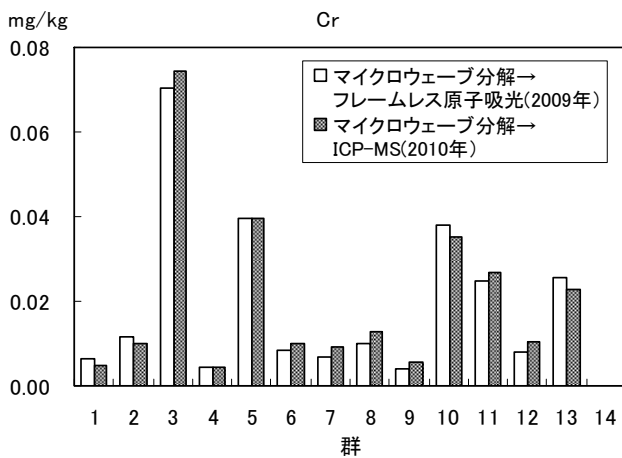


図5 TDS 試料を用いた Cr の定量

2 As の分析方法による影響

(1) 標準試料の分析結果

以前より香川県で As の分析に用いられている ICP-MS 法と、一般的な水素化物発生原子吸光度法とを、標準試料を用いて比較した。標準試料の As の認証値は、 $18.0 \pm 1.1 \text{ mg/kg}$ である。測定値は ICP-MS 法では 18.3 mg/kg ($n=5, \text{CV}=0.4\%$) であり、水素化物発生原子吸光度法では、 17.0 mg/kg ($n=5, \text{CV}=1\%$) であった。回収率でみるとそれぞれ 102%, 95% であり、ICP-MS の方が水素化物発生原子吸光度法より数%値が高くなった。

(2) TDS 試料の分析結果

TDS の試料を用いた As の分析結果を図6に示した。多少のばらつきはあるものの、概ね同等の値を示した。

IV まとめ

1985 年より継続している TDS の Fe と Cr の分析方法を 2010 年に変更したため、標準試料と 2011 年の TDS 試料を用いて分析方法の変更による測定値への影響を検討した。標準試料を用いて分析したところ、いずれも認証値に近く回収率は良好であり、変更後の分析方法の方が、より認証値に近づいた。また、TDS 試料を用いた結果についても、概ね同等の値が得られた。このことから、分析方法の変更は、問題ないものと考えられる。

また、As の分析では、香川県で 1999 年から用いられている ICP-MS 法と、一般的な水素化物発生原子吸光度法を比較した。その結果、若干の差はみられるものの概ね同等の分析結果が得られた。

文献

- 1) 西岡千鶴, 安永恵, 石川順子, 氏家あけみ: 香川県における日常食品中の無機元素の摂取量について(第3報), 香川県環境保健研究センター所報, **8**, 67~78(2009)
- 2) 西岡千鶴, 安永恵, 石川順子, 氏家あけみ: 香川県における日常食品中の無機元素の摂取量について(第4報), 香川県環境保健研究センター所報, **9**, 82~90(2010)