

健康危機対応のためのマイクロウェーブ湿式分解法を用いた 食品中の重金属一斉分析法の検討

【化学衛生室】

福田麻衣*, 星見暢貴
(* 現中部総合事務所生活環境局)

Study on simultaneous analysis of heavy metals in foods using microwave wet digestion method for health crisis

Mai FUKUTA, Nobutaka HOSHIMI

Abstract

We validated the method for simultaneous analysis by ICP atomic emission spectrometry and microwave wet digestion method. The test performed on 11 different foods and 9 heavy metals. Microwave wet digestion method showed a good decomposition, and recovery test results of ICP were obtained good recovery(84-110%) with low relative standard deviation(0-14%). Therefore, it was found that occurring concentrations of health hazards can be quantified by small amount samples.. This technique can be used as a rapid quantitative analysis of the emergency.

1.はじめに

食品衛生法における食品中の重金属分析は、主にケルダール分解法やホットプレート分解法を用いた湿式分解の後、原子吸光光度法や比色法による測定が主となっている。湿式分解は大量の酸を使用することや、分解にかなりの時間を要する。また原子吸光光度法は1元素ずつしか測定できないため、多種の金属を測定する場合は結果を得るまでに相当の時間がかかる。加えて、試料が少量しかない場合は、定量分析が困難となる場合もある。

健康被害発生時には、適切な初動措置による早期治療、被害拡大の防止が重要で、地方衛生研究所は化学分析により原因物質を迅速かつ適確に特定することが要求される。食品中の重金属迅速分析法についてはいくつか報告¹⁾²⁾があり、当研究所においても健康危機事案が発生した場合の対応体制を強化する必要がある。

そこで我々は11種類の食品・9種類の重金属について、迅速性を追及した定量分析法を検討した。本法では前処理法として硫酸希釈法およびマイクロウェーブ湿式分解法を検討し、測定にはICP発光分光分析を用いた。このうち、マイクロウェーブ湿式分解法により分解した後ICP発光分光分析を行う方法が、緊急時の迅速定量分析法として有用性が示されたので報告する。

2.調査方法

1) 対象金属

分析対象金属は、ヒ素(As)、カドミウム(Cd)、クロム(Cr)、水銀(Hg)、鉛(Pb)、アンチモン(Sb)、セレン(Se)、スズ(Sn)およびタリウム(Tl)とした。

2) 試料

試料は、ソフトドリンク(緑茶、ブラックコーヒー、牛乳、栄養ドリンク、オレンジジュース)と加工食品(カレー、キムチ、カップ麺、餃子、乾燥えび、コンビーフ)を用いた。ソフトドリンクに沈殿等が生じていた場合は軽く攪拌してから使用し、加工食品はフードプロセッサで細切均一化したものを用いた。

3) 各種装置

(1) マイクロウェーブ湿式分解装置

(MARS X,CEM Japan)

出力設定 : Ramp to Temperature

容器タイプ : XP-1500

電源出力を300W(試料本数1~3本)あるいは、600W(試料本数4~6本)とし、10分間で180℃まで温度を上昇させた後、5分間保持し、放冷させた。放冷時間は15分とした。

(2) ICP-AES

(SPS3520UV型,SIIナノテクノロジー社)

各元素の定量分析には、ICP-AESを用いた。アルゴンガスを使用し、ガス流量はキャリアガス:0.8L/min、プラズマガス:16L/min、補助ガス:0.5L/minとした。

各元素の測定波長は表 1 に示した。

表 1 ICP-AES 測定波長一覧

元素	測定波長(nm)	元素	測定波長(nm)
As	193.760	Cd	228.802
Cr	267.716	Pb	220.353
Se	196.09	Sb	217.581
Hg	194.227	Tl	190.855
Sn	189.989		

(3) 水素化物発生装置

(THG-1200 型, SII ナノテクノロジー社)

ICP-AES を用いて As を測定するときは、水素化物発生装置を用いた。キャリアガス流量 1.0L/min、それ以外のガス流量は(2)と同様である。

水素化ひ素を発生させるために、希塩酸、水素化ほう素ナトリウム溶液を用時調製し使用した。

4) 試験溶液の調製方法

(1) 硫酸希釈法

試料 0.25g(ソフトドリンク)に硫酸 10g を加え、30 秒振とうさせた。ここから 4g を採取して硝酸 0.5mL を添加し、50mL に定容した。これを 0.45 μm メンブランフィルターでろ過し、試験液とした。

(2) マイクロウェーブ湿式分解法

試料 0.5g(加工食品)、2.5g(ソフトドリンク)に超純水を加えて 5g とし、硝酸 3mL、過酸化水素 3mL、塩酸 1mL を添加して、マイクロウェーブ湿式分解装置で分解した。透明になった溶液を超純水で 50ml にメスアップ後、加工食品については 5 倍希釈、ソフトドリンクについては 25 倍希釈して ICP 測定を行った。

(3) ひ素の予備還元法

ひ素の試験溶液は酸分解液に、塩酸 5ml、20% よう化カリウム溶液 4ml を加えて 50ml に定容し、1 時間室温で放置後、水素化物発生装置を接続した ICP-AES で測定した。ひ素標準液も同様に予備還元を行った。

5) 添加回収試験

分析対象金属を含む混合標準溶液を、試料中の濃度でひ素が 20mg/kg、その他金属が 100mg/kg

となるように試料に添加した。なお、添加回収試験は 1 試料につき、3 回実施した。

3. 結果及び考察

1) ICP-AES の検量線および定量下限

検量線に使用した濃度は、As では 0.001、0.004、0.01、0.02、0.05mg/L、その他金属では 0.05、0.1、0.2、0.4、0.8mg/L とし、得られた相関係数は 0.999 以上であった。

また、各元素とも、硝酸 0.1% 含有した標準溶液を用いて JIS0116(2003)発光分光分析通則に従い定量下限を測定した。各元素の定量下限を表 2 に示した。いずれの元素も定量下限は、健康被害が起る可能性のある濃度の 200 分の 1 である 0.5mg/kg 以下であった。

表 2 ICP-AES による定量下限値

元素	定量下限値 (mg/kg)	元素	定量下限値 (mg/kg)
As	0.004	Cd	0.003
Cr	0.005	Pb	0.06
Se	0.07	Sb	0.03
Hg	0.08	Tl	0.1
Sn	0.06		

健康被害事案では、分析に供する試料が少量に制限されることがあるが、本方法では試料が少量でも十分分析が可能であることを確認した。

2) 試料前処理の検討

硫酸希釈法では、振とう後の溶液に色が残っており短時間では分解が困難であった。特に糖分の多い栄養ドリンクやオレンジジュースは、大量の沈殿が生じたため、2500rpm で 5 分間遠心分離した後、上澄みを 0.45 μm メンブランフィルターでろ過し、試験液とした。しかしながら、ICP-AES 測定途中で、プラズマが消えるなど、試料中の夾雑物の影響が非常に大きかった。

マイクロウェーブ湿式分解法では、当初、硝酸のみで分解したところ、分解後の溶液色が栄養ドリンクやオレンジジュースで茶色、牛乳で淡い緑色となり、分解が不十分であった。そこで分解を促進するために過酸化水素を加えることにした²⁾。また、硝酸のみで分解を行うと、スズが難溶性化合物であるメタスズ酸を形成するため³⁾、回収率の低下が懸念される。このため、メタスズ酸の生

成を抑制するため、分解には逆王水(硝酸：塩酸=3：1)を使用することが適当と考えられた³⁾。

また、加工食品は試料量が多いと酸添加後に反応が急速に進み、突沸する恐れがあったため、試料採取量は 0.5g とすることが適当だと考えられた。

3) 添加回収試験結果

硫酸希釈法により分解を行ったソフトドリンクの ICP-AES による添加回収試験結果を表 3 に示した。硫酸希釈法では回収率が全体的に低く、特にセレン、スズ、タリウムは回収率が低い傾向にあった。

一方でマイクロウェーブ分解法では、添加回収

表 3 硫酸希釈法を用いたソフトドリンクの添加回収試験結果〔回収率%,(変動係数%)〕

	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se	Sn	Tl
お茶	92,(13)	81,(4)	87,(3)	80,(2)	73,(4)	75,(4)	113,(3)	71,(8)	36,(66)
コーヒー	95,(3)	80,(1)	85,(1)	79,(2)	72,(2)	76,(1)	115,(1)	66,(3)	44,(35)
栄養ドリンク	-	77,(7)	84,(5)	89,(17)	70,(7)	76,(3)	7,(92)	50,(18)	26,(63)
牛乳	84,(2)	67,(3)	72,(2)	72,(4)	63,(1)	66,(4)	75,(48)	27,(12)	0.5,(5784)
オレンジジュース	-	74,(4)	83,(5)	78,(5)	69,(6)	73,(4)	17,(74)	59,(11)	12,(282)

試験結果も良好で、変動係数も 0~12%であった。マイクロウェーブ分解法による添加回収試験の結果を表 4 および 5 に示した。硫酸希釈法で回収率が低かったセレン、スズ、タリウムについても、マイクロウェーブによる分解では良好な回収率を得ることができた。これらのことからマイクロウェーブ湿式分解法は、食品の種類を問わず適用することができ、試験開始から約 2 時間程度と短時間で定量結果を算出できる。

以上の結果から、検討したマイクロウェーブ湿式分解法は、緊急時の迅速な定量分析に利用可能であると考えられた。

表 4 マイクロウェーブ分解法を用いたソフトドリンクの添加回収試験結果〔回収率%,(変動係数%)〕

	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se	Sn	Tl
お茶	100,(7)	103,(2)	102,(1)	101,(0)	102,(3)	103,(3)	102,(2)	100,(4)	93,(12)
コーヒー	100,(7)	100,(1)	99,(2)	98,(3)	101,(1)	100,(1)	97,(2)	103,(3)	94,(8)
栄養ドリンク	98,(7)	101,(3)	100,(3)	99,(0)	99,(2)	100,(2)	98,(2)	96,(3)	104,(4)
牛乳	95,(3)	99,(1)	97,(2)	96,(1)	96,(1)	100,(1)	99,(1)	93,(2)	87,(7)
オレンジジュース	87,(2)	99,(6)	103,(6)	102,(8)	99,(6)	97,(2)	96,(3)	101,(7)	101,(9)

表 5 マイクロウェーブ分解法を用いた加工食品の添加回収試験結果〔回収率%,(変動係数%)〕

	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se	Sn	Tl
カレー	84,(3)	98,(1)	98,(1)	98,(1)	96,(3)	97,(1)	97,(3)	99,(2)	92,(11)
キムチ	88,(3)	104,(11)	105,(11)	103,(11)	104,(10)	104,(10)	103,(11)	109,(9)	110,(8)
乾燥えび	103,(6)	93,(2)	91,(2)	97,(4)	89,(3)	98,(3)	93,(6)	103,(3)	87,(14)
コンビーフ	98,(4)	96,(3)	96,(4)	96,(2)	91,(4)	95,(1)	90,(5)	91,(5)	91,(2)
カップ麺	99,(2)	96,(3)	96,(4)	96,(2)	93,(6)	99,(3)	97,(5)	100,(7)	100,(9)
餃子	97,(2)	96,(1)	97,(1)	97,(2)	92,(1)	98,(2)	94,(2)	94,(1)	86,(11)

4.まとめ

本検討は、食品に起因する事故が発生した場合、重金属について迅速に結果判定できる分析法を構築することを目的として実施した。本検討から得られた知見は、以下のとおりである。

- 1.硫酸希釈法は、短時間での分解が不十分で、ICP-AES 測定でも夾雑物の影響を大きく受けた。
- 2.マイクロウェーブ湿式分解法は、分解も良好で、添加回収試験の結果も良好であった。
- 3.マイクロウェーブ湿式分解法と ICP-AES を用いれば、少量の試料であっても健康被害を起こしうる濃度は十分測定できる。
- 4.これらのことから、マイクロウェーブ湿式分解法を用いた重金属の一斉分析法は、緊急時の迅速な定量分析として利用可能である。

5.参考文献

- 1)野村 千枝, 尾花 裕孝, 織田 肇, 健康危機対応を目的とした食品中有害重金属等の迅速分析法の検討, 食品衛生学雑誌, 50, 253-255 (2009) .
- 2)松尾千鶴子 他, マイクロウェーブ分解装置を用いた清涼飲料水中の電気加熱原子化法による重金属分析, 千葉県衛生研究所研究報告,29,48-51 (2005)
- 3)ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際 上本道久監修 社団法人日本分析化学会関東支部編 ,39-45 (2008)