

資料

清涼飲料水中のヒ素・鉛・スズの分析法の妥当性評価

柏原学・平川周作・石橋融子・堀就英

清涼飲料水中のヒ素・鉛・スズについて、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) 及び誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) を用いた分析法の妥当性評価を行った。その結果、真度 (%) は 95 ~ 97、併行精度 (RSD%) は 1.3 ~ 6.6、室内精度 (RSD%) は 3.4 ~ 6.9であり、「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」に示された基準を満たすことが確認された。

[キーワード：清涼飲料水、妥当性評価]

1 はじめに

平成 26 年 12 月 22 日、食品、添加物等の規格基準の一部が改正され¹⁾²⁾、清涼飲料水の成分規格の一般規格に金属製容器包装入りのものはスズの含有量が 150 ppm 以下、ミネラルウォーター類以外の清涼飲料水の個別規格にはヒ素及び鉛は検出してはならないと定められた。また、ヒ素及び鉛については、同時に告示に規定された試験法以外の試験法 (誘導結合プラズマ質量分析 (以下、ICP-MS)) が追加された³⁾。そこで、「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」⁴⁾に従い、清涼飲料水中のヒ素・鉛については ICP-MS、また、スズについては誘導結合プラズマ発光分析 (以下、ICP-AES) を用いた分析法の妥当性評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

金属製容器包装入りのコーヒーを添加回収試料とした。なお、当該試料は、スズは 15 mg/L 未満、ヒ素は 0.2 mg/L 未満、鉛は 0.4 mg/L 未満であることを確認し、本妥当性評価に影響しないことを確認した。

2・2 標準原液

和光純薬工業製のヒ素標準液 (100 mg/L)、鉛標準液 (100 mg/L) 及びスズ標準液 (100 mg/L) を標準原液として用いた。和光純薬工業製のインジウム標準液 (1000 mg/L) 及びイットリウム標準液 (1000 mg/L) を内標準原液として用いた。

2・3 試薬

湿式分解には、和光純薬工業製の有害金属測定用濃硫酸及び有害金属測定用濃硝酸を用いた。

ICP-MS 用の超高純度濃硝酸には、関東化学製の硝酸

1.38 Ultrapur を用いた。ICP-AES 用の濃塩酸には、和光純薬工業製の有害金属測定用濃塩酸を用いた。超純水には、ADVANTEC 製 RFU665DA で製造した水 (比抵抗: 18.2 MΩ・cm、TOC: ≤ 1 ppb) を用いた。

2・4 検量線用標準溶液

ICP-MS 用混合標準溶液として、ヒ素標準原液 100 mg/L、鉛標準原液 100 mg/L を混合後、超純水で希釈し、超高純度濃硝酸を 2% になるように添加して、0.1 mg/L の混合標準溶液を作製した。また、ICP-MS 用内標準溶液として、インジウム標準原液 1000 mg/L を超純水で希釈し、超高純度濃硝酸を 2% になるように添加して、0.01 mg/L の内標準溶液を作製した。

ICP-AES 用スズ標準溶液として、スズ標準原液 100 mg/L を超純水で希釈し、有害金属測定用濃塩酸を 10% になるように添加して、50 mg/L のスズ標準溶液を作製した。また、ICP-AES 用内標準溶液として、イットリウム標準原液 1000 mg/L を超純水で希釈し、有害金属測定用濃塩酸を 10% になるように添加して、10 mg/L の内標準溶液を作製した。

2・5 測定装置及び測定条件

ICP-MS は、Agilent 7900 (Agilent Technologies) を用いた。高周波出力: 1.4 kW、キャリアーガス流量: Ar 1.0 L/min、補助ガス流量: Ar 0.8 L/min、コリジョンガス: He ガス、コリジョンガス流量: 7.5 mL/min、測定質量: ヒ素 (75)・鉛 (208)・インジウム (115) とした。

ICP-AES は、Agilent 720-ES (Agilent Technologies) を用いた。測定波長: スズ (189.925 nm) イットリウム (371.029 nm)、高周波出力: 1.2 kW、プラズマガス流量: Ar 15 L/min、補助ガス: 1.5 L/min とした。

2・6 試料の前処理及び測定溶液の調製

ICP-MS用測定溶液の前処理として、検体 20 mLを 300 mL トールビーカーに採り、有害金属測定用濃硫酸 2 mL 及び有害金属測定用濃硝酸 2.5 mL を加えて、加熱しながら有害金属測定用濃硝酸 5 mL を適宜加え、溶液がほとんど無色又は淡黄色となるまで加熱した。分解が完了したら、硫酸白煙が発生するまで加熱濃縮した。放冷後、溶液に超高純度濃硝酸 0.4 mL を加え、20 mL メスフラスコに移し、超純水を加えてメスアップして試験溶液とした。別に、検体の代わりに超純水を用いて検体と同様に操作して得られた溶液を空試験溶液とした。必要に応じ、試験溶液を超純水で正確に希釈して、10 mL に定容後、超高純度濃硝酸 0.2 mL 及び 0.01 mg/L の ICP-MS 用内標準溶液 1 mL を混合して、測定溶液とした。

ICP-AES 用測定溶液の前処理として、検体 20 mL を 300 mL トールビーカーに採り、有害金属測定用濃硫酸 2 mL 及び有害金属測定用濃硝酸 2.5 mL を加えて、加熱しながら有害金属測定用濃硝酸 5 mL を適宜加え、溶液がほとんど無色又は淡黄色となるまで加熱した。分解が完了したら、硫酸白煙が発生するまで加熱濃縮した。放冷後、溶液に有害金属測定用濃塩酸 2 mL を加え、20 mL メスフラスコに移し、超純水を加えてメスアップして試験溶液とした。別に、検体の代わりに超純水を用いて検体と同様に操作して得られた溶液を空試験溶液とした。必要に応じ、試験溶液を精製水で正確に希釈して、10 mL に定容後、有害金属測定用濃塩酸 1 mL 及び 10 mg/L の ICP-AES 用内標準溶液 1 mL を混合して、測定溶液とした。

2・7 定量

段階的に調製した標準溶液の各濃度における測定元素と内部標準元素の指示値の比から検量線を作成し、試験溶液中のヒ素、鉛及びスズの濃度を求めた。

2・8 妥当性評価試験

「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」⁴⁾ に従い、試料にヒ素が 0.2 mg/L、鉛が 0.4 mg/L、スズが 100 mg/L となるように添加し、分析者 1 名が試料各 2 個を 5 日間分析する方法 (n=10) で

妥当性評価試験を実施した。当該ガイドラインにおける元素成分の目標値は、真度 (%) : 90~110、併行精度 (RSD%) : 室内精度の目標以下、室内精度 (RSD%) : 15 未満である。

3 結果

清涼飲料水中のヒ素・鉛・スズについて実施した妥当性評価試験の結果を表 1 に示す。真度 (%) は 95~97、併行精度 (RSD%) は 1.3~6.6、室内精度 (RSD%) は 3.4~6.9 であり、ガイドラインの目標値を満たしていた。

表 1 妥当性評価試験結果

元素	測定装置	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
As	ICP-MS	95	1.3	3.4
Pb	ICP-MS	97	6.6	6.9
Sn	ICP-AES	96	3.3	4.0

4 まとめ

清涼飲料水中のヒ素・鉛・スズについて、ICP-MS 及び ICP-AES による分析法の妥当性評価試験を実施した。本分析法の性能は、「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」⁴⁾ の目標値を満たしており、分析法の妥当性が確認された。

文献

- 1) 昭和 34 年 12 月 28 日厚生省告示第 370 号「食品、添加物等の規格基準」(最終改正平成 26 年 12 月 22 日厚生労働省告示第 482 号)
- 2) 平成 26 年 12 月 22 日食安発 1222 第 1 号「乳及び乳製品成分規格等に関する省令及び食品、添加物等の規格基準の一部変更について」
- 3) 平成 26 年 12 月 22 日食安発 1222 第 4 号「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法について」
- 4) 平成 26 年 12 月 22 日食安発 1222 第 7 号「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」