

4) マイクロウェーブ分解装置を用いた玄米及び清涼飲料水中の 重金属分析法の検討

田村香菜 島 絵里子 門田健太郎 青木 愛 今辻麻美

はじめに

穀類及び豆類の成分規格における重金属については、昭和 34 年 12 月 28 日厚生省告示第 370 号（以下「告示」という。）により、米（玄米及び精米）はカドミウム及びその化合物をカドミウムとして 0.4 ppm を超えて含有するものであってはならないと定められている¹⁾。清涼飲料水については、同告示により、ミネラルウォーター類以外の清涼飲料水はヒ素及び鉛を検出するものであってはならないと定められている。

これらの成分規格への適合を判定する際に用いる試験法の妥当性を確認するために、「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドライン」（以下「ガイドライン」という。）が策定されており²⁾、各機関において、開発した試験法の妥当性確認試験や性能評価が実施されている³⁻⁵⁾。

当所では、玄米中のカドミウム並びにミネラルウォーター類以外の清涼飲料水中のヒ素及び鉛について、マイクロウェーブ分解装置により試料を分解後、ICP-MS により分析を行っている。

今般、マイクロウェーブ分解装置を更新したため、分解条件の検討を行い、玄米中のカドミウム分析については妥当性確認試験を、ミネラルウォーター類以外の清涼飲料水中のヒ素及び鉛分析については定量試験法として性能評価を実施したので報告する。

方 法

1. 試料

玄米及び市販の清涼飲料水（みかんジュース、緑茶飲料、甘酒）を使用した。玄米は、ミルサーにより粉碎し均一化した。

2. 試薬

分析対象元素であるカドミウム、ヒ素及び鉛の標準液は、富士フィルム和光純薬（株）製（いずれも 1,000 mg/L）を用い、内部標準溶液として、SPEX 社製の ZSTC-538 を用いた。硝酸は関東化学（株）製の微量金属測定用を使用した。過酸化水素水は富士フィルム和光純薬（株）製の精密分析用を用いた。

水はメルク（株）製の Milli-Q IQ7003S により精製した

超純水を用いた。

3. 装置・測定機器

マイクロウェーブ分解装置は Anton Paar 製の Multiwave GO Plus を使用した。ICP-MS は Agilent Technologies 製の Agilent 7900 を使用した。

4. 試験溶液の調製

分解容器に、玄米は試料 0.5 g、清涼飲料水は試料 1 g を採取し、水 5 mL、硝酸 5 mL、過酸化水素水 2 mL を加えて混和した後、マイクロウェーブ分解装置で表 1 の条件により分解した。放冷後、PP 製の 50 mL メスフラスコに移して超純水で定容し、これをさらに超純水で 2 倍希釈したものを試験溶液とした。また、試料を採取せずに同様の操作で調製した溶液を空試験溶液とした。

表 1 マイクロウェーブ分解条件

ステップ	昇温 (min)	温度 (°C)	保持 (min)
1	20	180	10
2	-	70	-

5. 標準溶液の調製

5.1 標準原液

各標準液を 2%硝酸で希釈し、20 ppm 標準原液とした。

5.2 検量線用標準溶液

玄米の分析ではカドミウム標準原液を空試験溶液で希釈し検量線用標準溶液とした。清涼飲料水の分析ではヒ素及び鉛の標準原液を混合したものを空試験溶液で希釈し検量線用混合標準溶液とした。いずれも濃度範囲を 0.1~10 ppb とした。

5.3 添加用標準溶液

玄米の分析ではカドミウム標準原液を 2%硝酸で希釈し添加用標準溶液とした。清涼飲料水の分析ではヒ素及び鉛の標準原液を混合したものを 2%硝酸で希釈し添加用標準溶液とした。

6. 測定

ICP-MS の測定条件は高周波出力 1,550 kW、プラズマガス流量 (Ar) 15 L/min、キャリアーガス流量 (Ar) 1.05 L/min、

セルガス流量 (He) 4.3 mL/min とし、内部標準法により測定した。各分析対象元素と内部標準元素の組合せは表 2 のとおりとした。標準溶液の各濃度における分析対象元素と内部標準元素の指示値の比から検量線を作成し、試験溶液中の濃度を求めた。

表 2 分析対象元素と内部標準元素の組合せ

試料	分析対象元素 (測定質量数)	内部標準元素 (測定質量数)
玄米	カドミウム (111)	インジウム (115)
清涼飲料水	ヒ素 (75)	イットリウム (89)
	鉛 (208)	タリウム (205)

7. 妥当性確認試験及び性能評価

ガイドラインに従い、玄米中のカドミウム分析においては妥当性確認試験を実施した。清涼飲料水中のヒ素及び鉛分析においては、当所で通常スクリーニング検査として定量試験を実施していることから、ガイドラインを参考に定量試験法としての性能評価を実施した。

試験は、玄米及び清涼飲料水それぞれについて、各試料を分析者 2 名が 1 日 2 併行で 3 日間分析する枝分かれ実験により行った。

使用する試料はあらかじめ測定対象元素が本法の定量下限値 (玄米: 0.02 ppm, 清涼飲料水: 0.01 ppm) 以下であることを確認したものを用い、清涼飲料水の試料には、みかんジュースを使用した。

添加濃度は、成分規格値あるいは告示で示された試験法の検出限度とした。玄米の場合、試料にカドミウムが成分規格値である 0.4 ppm となるようにカドミウム標準溶液を添加した。また、清涼飲料水の場合、試料にヒ素及び鉛が告示で示された試験法の検出限度 (ヒ素: 0.2 ppm, 鉛: 0.4 ppm) となるようにヒ素及び鉛の混合標準溶液を添加した。

目標値は、真度: 90~110%, 併行精度: 室内精度の目標以下, 室内精度: 15%未満とした。なお、清涼飲料水の目標値は、ミネラルウォーター類の該当元素の目標値を参考に設定した。

8. 他の清涼飲料水試料への適用確認

試料として緑茶飲料及び甘酒を用いた。各試料にヒ素が 0.2 ppm, 鉛が 0.4 ppm となるように添加用標準溶液を添加して添加回収試験を実施した。

結果及び考察

1. 試験溶液の調製方法の検討

はじめに、玄米の試料量を 1 g とし、水 3 mL, 硝酸 6 mL, 過酸化水素水 1 mL を加えて混合後、分解を行ったと

ころ、容器内圧の上昇による容器上部からの溶液の吹きこぼれが発生した。このことから過剰反応が疑われたため、試料量を減らし、加える試薬のうち硝酸の割合を減らして水及び過酸化水素水の割合を増やすことで、容器内圧の上昇を緩和できないか試行した。検討の結果、試料 0.5 g に対して水 5 mL, 硝酸 5 mL, 過酸化水素水 2 mL を加えて混合後、分解を行ったところ、溶液の吹きこぼれは発生しなかった。また、試料量と試薬量を変更したことで、分解後の溶液の色調が薄い褐色から澄んだ淡黄色に改善された。

次に清涼飲料水の場合は、みかんジュース、緑茶飲料、甘酒を試料として、試料 1 g に対して硝酸 7 mL を加えて混合後、分解を行ったところ、容器内圧の上昇による溶液の吹きこぼれが発生した。玄米と異なり、清涼飲料水には様々な性状の試料があるため、採取量を減らすことにより均質な秤取りが困難になると考え、試料量は 1 g のまま、加える試薬の割合を変えることとした。その結果、試料 1 g に対して、加える試薬量を玄米と同様に水 5 mL, 硝酸 5 mL, 過酸化水素水 2 mL としたところ、溶液の吹きこぼれは発生しなかった。また、試薬量の変更前は、甘酒の分解後の溶液において薄い褐色の着色がみられていたが、変更後は澄んだ淡黄色に改善された。

以上の結果から、今回の手法を試験溶液の調製方法とした。

2. 検量線

各元素の検量線は全ての試験において相関係数 0.999 以上となり、良好な直線性を示した。

3. 性能評価

結果を表 3 に示す。試験した全ての元素で真度: 90~110%, 併行精度: 室内精度の目標以下, 室内精度: 15%未満となり、ガイドラインの目標値を満たした。

表 3 妥当性確認試験及び性能評価結果

試料	元素	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
玄米	カドミウム	103.7	3.6	3.6
清涼飲料水	ヒ素	103.3	2.9	2.9
	鉛	98.3	1.9	2.0

4. 他の清涼飲料水試料への適用確認

結果を表 4 に示す。いずれの試料・分析対象元素においても回収率は 90~110% の範囲となり、良好な結果であった。なお、甘酒においては、添加用標準溶液を添加していない試料から、定量下限値である 0.01 ppm を超えるヒ素

が検出された。このため、回収率は検出された定量値を添加用標準溶液を添加した試料の定量値から差し引いて算出した。

表 4 清涼飲料水の添加回収試験結果

試料	回収率 (%)	
	ヒ素	鉛
緑茶飲料	102.9	94.6
甘酒	100.1	99.4

(n=1)

ま と め

玄米中のカドミウム並びに清涼飲料水中のヒ素及び鉛の分析法について、マイクロウェーブ分解装置を用いた試験溶液の調製方法を検討した。

構築した試験方法により、玄米及び清涼飲料水について、ガイドラインを参考に妥当性確認試験及び性能評価を実施した結果、目標値を満たす良好な結果が得られた。

また、清涼飲料水について、性能評価に使用したみかんジュース以外の試料への適用確認のため、緑茶飲料及び甘酒を試料として添加回収試験を実施したところ、回収率は良好であった。

以上のことから、本法は玄米及び清涼飲料水中の重金属分析に有用であると考えられる。

文 献

- 1) 「食品、添加物等の規格基準」(昭和 34 年 12 月 28 日, 厚生省告示第 370 号).
- 2) 「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて」(平成 26 年 12 月 22 日, 食安発 1222 第 7 号)(最終改正: 令和 7 年 11 月 14 日).
- 3) 山口瑞香, 栗津 薫, 野村千枝, 柿本 葉, 梶村計志: 大阪府立公衛研究所報, 53, 49-51 (1987).
- 4) 古賀敬興, 平川周作, 石橋融子, 堀 就英: 食品衛生学雑誌, 62(3), 100-104 (2021).
- 5) 増淵珠子, 岩越一之, 瀬川雪乃, 佐藤佑亮, 松野郁子, 新藤哲也, 貞升友紀: 東京都健康安全研究センター研究年報, 74, 175-178 (2023).