

フレイムレス原子吸光による食品残留シリコーン樹脂の 迅速分析法の開発と性能評価

赤木浩一・樋脇弘

福岡市保健環境研究所保健科学課

Development and Evaluation of Rapid Determination of Silicone Resin in Foods by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Kouichi AKAKI and Hiroshi HIWAKI

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

食品加工に消ほう剤として使用されているシリコーン樹脂についてフレイムレス原子吸光を用いて測定した。試料は、飽和塩化ナトリウム溶液、メチルイソブチルケトンを加え振とうし抽出した。精製は、グラファイトカーボンカートリッジを用い、原子化抑制物質を除去した。化学修飾剤には塩化白金(Ⅱ)を用い、灰化温度を1,500℃とし、2,700℃で原子化した。測定波長は、一般的な251.6 nmではなく252.9 nmを用い、注入量を0.020 mLから0.010 mLにすることにより、抽出溶液を希釈せずに基準値およびその1/10である定量下限値相当を測定できるようにした。検量線は0.2～2.0 mg/Lの範囲で直線性があった。定量下限は0.005 g/kg。性能評価は、ジャムおよび豆腐の真度(%)89.3, 86.7。併行精度(RSD%)6.1, 4.6。室内精度(RSD%)7.4, 6.0と良好であり、本分析法の妥当性が確認された。

Key Words : シリコーン樹脂 silicone resin, 化学修飾試薬 chemical modifier, フレイムレス原子吸光 graphite furnace atomic absorption spectrometry

1 はじめに

食品添加物のシリコーン樹脂は、消ほうを目的として豆腐やジャムなどの食品の加工時に用いられている。食品中の食品添加物分析法¹⁾は飽和塩化ナトリウム溶液にジエチルエーテルを加え抽出後、活性炭カラムを用いて精製し、亜酸化窒素を用いたフレイム原子吸光により測定する煩雑な方法である。

簡便な方法として赤外吸収スペクトル法(FT-IR)により定量する方法²⁾があるがFT-IRは定量には不向きで定性手段として用いることが一般的であり、妨害となる夾雑物質を除去するために公定法と同様の前処理を行う必要もあり感度も低い。

そこで、感度の面で有利であるフレイムレス原子吸光度計(GFAAS)を用いて、メチルイソブチルケトンによる抽出液を市販のグラファイトカーボンミニカラム精製のみで試験溶液とする迅速な測定方法を検討し、性能評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

福岡市内で購入した豆腐、ジャムを用いた。

2.2 試薬等

標準品：ACROS社製ポリジメチルシロキサン

標準原液：標準品1 gをヘキサンに溶かし100 mLとした。

標準溶液：標準原液をメチルイソブチルケトンで希釈し0.2～2 mg/Lを作成した。

メチルイソブチルケトン(MIBK)：和光純薬工業(株)製原子吸光分析用を用いた。

塩化白金(Ⅱ)：和光純薬工業(株)製をMIBKに溶解し10 mg/mL溶液を作成した。

塩化ナトリウム：和光純薬工業(株)製特級を用いた。

グラファイトカーボンミニカラム：ジーエルサイエンス(株)製 Inertsep GLASS GC 1 g/6 mLを用いた。

2.3 装置

フレームレス原子吸光装置：日立ハイテクノロジーズ(株)製 Z-2000

振とう機：タイテック(株)製 SR-2W

遠心機：コクサン(株)製 H-103NR

2.4 測定条件

GFAASの測定条件を表1に示した。1サイクルは約3分。

GFAASに用いるグラファイトキュベットは、測定回数などにより感度変化を生じることから、検量線の相関係数が0.997未満、または、ブランク以外の標準溶液のバラツキがRSD10%を超えた場合(n=2)には検量線を立て直した。また、検体測定後に1.00 mg/L標準溶液を測定し、検量線作成時の10%以内に入らない場合には、標準溶液と検出検体について再測定を行った。

表1 シリコーン樹脂のAA測定条件

波長	252.9 nm	
スリット幅	0.4 nm	
注入量	0.010 mL	
乾燥	80-140	40 sec
灰化1	140-800	30 sec
灰化2	1,500	25 sec
原子化	2,700	4 sec
クリーン	2,800	4 sec

2.5 試験溶液の調製

細砕・均一化した試料1 gを50 mL遠心管にとり、飽和塩化ナトリウム溶液10 mL、MIBK25 mLを加え60分間振とう、3000 rpm、10分間遠心し、上澄みを抽出溶液とした。ジャムは、無水硫酸ナトリウムにより脱水し、豆腐については予め無水硫酸ナトリウムを10 mm積層したGCカラムに抽出液を4 mL×2回負荷させ、後の4 mLを試験溶液とした。サンプルカップに塩化白金()10 mg/mL溶液を0.005 mL、試験溶液を0.5 mL入れピペットで混合してから測定した。

なお、用いた器具・容器類は、蒸留水で洗浄し、乾燥後にヘキサンで洗浄してから用いた。

3 実験結果および考察

3.1 標準溶液の検討

通知法では、標準溶液は市販の食品添加物用シリコーン樹脂を用いるとされている。食品添加物用シリコーン樹脂は、5~20%の二酸化ケイ素が添加されていることから通知に従うと試験操作の中で二酸化ケイ素が除去され真度80%を満たすことが難しくなる。そこで、試薬のポリジメチルシロキサンと比較したところ標準品の希釈溶液と差がないことからこれを用いた。

3.2 抽出方法の検討

通知法では、飽和塩化ナトリウム溶液にジエチルエーテルを用いて抽出するとエマルジョンを形成し回収率が悪くなることがある。そのため、エマルジョンを形成しないように飽和塩化ナトリウム溶液の量を変えて再試験しなくてはならない。ジエチルエーテルは、揮発性が高いため吸入の恐れや発火・爆発などの恐れがあり、操作に十分気をつけなくてはならない。また、傾斜法により抽出液を回収することから1回での回収率が悪いために3回以上の抽出操作をする必要がある。

MIBKは、ジエチルエーテルと比べ、揮発性が低く操作性も良く、通知法の最終検液用溶媒に用いられていることから抽出溶媒としても適していると考えられる。また、シリコーン樹脂のLog Powは、2.6~4.25であることから抽出効率が高いことが期待できる。

そこで、飽和塩化ナトリウム溶液とMIBKによる抽出を検討した。50 mL遠心管にジメチルシロキサン5 mg/Lヘキサン溶液を5 mL加え、ロータリーエバポレーターで減圧乾固したのち、飽和塩化ナトリウム溶液2~10 mL、MIBK 10~25 mLを加え60分間振とう、3000 rpm、10分間遠心し、上澄みを抽出溶液とした。飽和塩化ナトリウム溶液2 mLでは、塩化ナトリウムが析出し、安定した回収率が得られなかったが、他の条件ではいずれも95%以上の回収であった。複数回の抽出を行えばフィルアップ等の操作が必要となることから1回抽出とし抽出溶媒をMIBKに変更した。

試料との飽和塩化ナトリウム溶液量の比を大きくするとエマルジョンの生成を抑えることができ、原子吸光度計の検量線の範囲に基準値相当および定量下限値(基準値の1/10)が入るようにMIBKの量を設定することにより操作性が良くなることから、試料1 gに対し飽和塩化ナトリウム溶液10 mL、MIBK25 mLとした。

3.3 化学修飾試薬の検討

シリコーン樹脂である有機ケイ素は低温度で気散するため、抽出溶液だけではGFAASによる測定はできない。一般的に無機ケイ素のGFAASの測定にはパラジウム、ニッケルなどが化学修飾試薬に用いられている^{3,4)}。しかし、大西ら⁵⁾は、シリコーン樹脂は従来の化学修飾試薬では昇温段階で低分子環状シロキサンとなり系外に揮散するため、一般的な乾燥・灰化・原子化のステップの乾燥と灰化の間に化学修飾試薬とシリコーン樹脂が反応するステップを加えることによりSiOの状態で保持されるとし、白金が最も効果が顕著であると報告している。この方法を採用し化学修飾試薬に塩化白金()を用い、灰化工程を2段階にした。

塩化白金()の添加量の検討は、標準溶液(1 mg/L, 0.5 mL)に塩化白金()10 mg/mL溶液0.0005~1 mLで行い、無添加ではシリコーンのピークは検出されず、塩化白金()を加えたものは0.005 mLが最適で、0.02 mL以上ではピーク形状が悪くなったことから、試験溶液0.5 mLに塩化白金()10 mg/mL溶液0.005 mLとした。

なお、化学修飾試薬の注入は、通常の検査ではオートサンプラーを用いて行っているが、測定値にバラツキが生じたことからグラファイトチューブ内で十分に混合していないと推測されたため、サンプルカップ内にて混合することにした。また、サンプルカップはテフロン製を用い使用直前にヘキサンで洗浄した。

3.4 精製カラムの検討

グラファイトカーボンミニカラム(GC)およびトリメチルアミノプロピル基およびエチレンジアミンNプロピル基をそれぞれシリカゲルに結合した複合ミニカラム(SAX/PSA)について検討した。

GCおよびSAX/PSAともに農薬検査の前処理に妨害物質の除去を目的として使用されているため、抽出溶液をカラムに通過させたものを試験溶液とした。いずれのミニカラムも初流の2 mLはカラム由来と推測されるケイ素を検出したため、通過液4 mLを廃棄し、次の4 mLを試験溶液とした。

GCミニカラムは、豆腐での回収率が20%であったものが80%以上に向上したことから原子化抑制物質の除去に効果があったものと考えられる。SAX/PSAミニカラムでは回収率に変化はなかった。なお、ジャムについては、いずれのミニカラムにおいても回収率に大きな変化はないことから、精製カラムは豆腐のみに使用し、ジャムについては無水硫酸ナトリウムによる脱水処理のみを行うことにした。

3.5 温度プログラムの検討

試料の乾燥は、一般的な80～140 40 secの工程で突沸等はなかった。灰化は、400～1,900 で緩やかにピークエリアが減少し、2,000 で大きく減少した。試料抽出液に標準溶液を混合した灰化の最適条件は1,500 20～25秒であり、15秒以下では灰化が不十分で30秒以上では感度が低下した。原子化温度は、2,600 以下では原子化時間が5秒以上かかることから原子化が4秒以内に終了する2,700 に設定した。

3.6 測定波長と注入量の検討

一般的にケイ素の測定に用いられる波長251.6 nmの共鳴線では、GFAASが高感度であることから、シリコーン樹脂の使用基準(0.050g/kg)と定量下限値(0.005g/kg)の測定をするには試験溶液を希釈する必要がある。そこで、希釈操作を行うことなく測定できる感度が低い共鳴線である252.9 nmを用いることと注入量を通常の0.020 mLから0.010 mLにすることで原子化阻害物質による感度低下=回収率低下を防ぐことにした。

3.7 分析方法の性能評価

本法は、有機ケイ素であるシリコーン樹脂の分析法であるが、原子吸光度計を用いていることから、食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドラインを用いて性能評価した。

予め本法によりシリコーン樹脂を検出しなかった試料に使用量の最大限度0.050 g/kgの1/2量を添加して行った。添加方法は、50 mL遠心管に5 mg/Lポリジメチルシロキサンヘキサン溶液5 mLを加え、ロータリーエバポレーターで減圧乾固し、2.5の操作を行った。

室内精度評価のための枝分かれ実験は、1分析者が試料各2個を5日間分析する方法で行った。ジャムおよび豆腐の真度(%)は、89.3、86.7。併行精度(RSD%)は、6.1、4.6。室内精度(RSD%)は、7.4、6.0であった。食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン⁶⁾真度80～110%、併行精度<10%、室内精度<15%の基準を満足するものであり、本分析法の妥当性が確認された。

3.8 残留実態調査

本法を用いて、福岡市内を流通するジャム12検体および豆腐10検体について残留実態調査を行った。ジャム1検体からシリコーン樹脂0.057 mg/kgを検出し、使用基準0.050 mg/kgを超えていた。また、FT-IRによる検査でもほぼ同値であった。

検出したジャムについて5回の繰り返し試験を行ったところCV=6.7%であり、実検体であっても併行精度はガイドライン内で、試料採取量が1 gでも予め十分に均一化すれば問題なく測定できることが判った。

文献

- 1)厚生省生活衛生局食品化学課：“食品中の食品添加物分析法” 296～299, 1989
- 2)日高千恵，村井勇一，藤本喬：FTIRによる市販豆腐中のジメチルポリシロキサンの分析，日本食品衛生学雑誌，5, 38, 319～322, 1997
- 3)今井 昭二，岩本 悦郎：黒鉛炉原子吸光分析 - 原子化機構を中心に - ，ぶんせき，11, 947～953, 1999
- 4)Masami, F., Determination of silicon in electrolyte solutions by electrothermal atomic absorption spectrometry using platinum as a chemical modifier, J. Anal. Atomic Spectrometry vol. 10, 999, 1995
- 5)大西弘哲：Pt化学修飾剤添加/黒鉛炉原子吸光法によるシリコーンの定量，日本分析化学会年会講演要旨集，49, 252, 2000
- 6)厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第0926001号：食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて，平成20年9月26日