

ICP-MS による菓子中の硫酸アルミニウムアンモニウム及び硫酸アルミニウムカリウム試験法の検討

安川幸恵・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学課

Examination of Determination Method for Aluminum Ammonium Sulfate and Aluminum Potassium Sulfate as Aluminum in Confectionery by ICP-MS

Sachie YASUKAWA and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

平成 30 年に食品、添加物等の規格基準の一部が改正となり、膨脹剤などに含まれる硫酸アルミニウムアンモニウム及び硫酸アルミニウムカリウムについて、菓子、生菓子及びパンに対する使用基準がアルミニウムとして 0.1 g/kg と新たに設定され、基準が強化された。そこで、硝酸・過酸化水素による湿式分解後に ICP-MS で分析する方法で、硫酸アルミニウムアンモニウム及び硫酸アルミニウムカリウムの試験法を検討し妥当性を確認した。妥当性確認の結果、真度は 97%、併行精度は 4.4RSD%、室内精度は 4.5RSD%であった。

Key Words : 菓子 confectionery, 硫酸アルミニウムアンモニウム aluminum ammonium sulfate, 硫酸アルミニウムカリウム aluminum potassium sulfate, ICP-MS inductively coupled plasma - mass spectrometry, 膨脹剤 inflating agent

1 はじめに

食品中のアルミニウム（以下、「Al」とする。）については、平成 18 年に FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議（JECFA）において、従来の暫定耐容週間摂取量（以下、「PTWI」とする。）7 mg/kg 体重/週以下の用量で生殖系及び神経系に影響を与える可能性を示唆する知見があったことから検討が行われ、PTWI が 1 mg/kg 体重/週に引き下げられた。その後、平成 23 年に JECFA において、再度議論が行われ、PTWI が 2 mg/kg 体重/週と設定された。また EU 等では、添加物由来の Al の摂取量を低減することを目的として、添加物の基準の見直しが進められてきた。

日本では、平成 23 年度～24 年度に厚生労働省により実施されたマーケットバスケット方式の Al 摂取量調査の結果、一部の小児の Al 摂取量が PTWI を超えていた（<https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r98520000034tf3.html>）ことを受け、Al を含有する膨脹剤の低減化を業界団体に依頼する通知¹⁾が発出された。平成 30 年には、食品

衛生法の食品・添加物等の規格基準改正により、硫酸アルミニウムアンモニウム及び硫酸アルミニウムカリウムについて「菓子、生菓子及びパンについては、アルミニウムとして 1 kg につき 0.1 g 以下でなければならない。」旨使用基準が新たに設定された²⁾。

そこで、除去検査に対応可能な検査体制の整備を目的として、福岡市保健環境研究所における米中のカドミウム（以下、「Cd」とする。）試験法³⁾及び調製粉乳中のヒ素試験法⁴⁾を参考に、ICP-MS による菓子を対象とした硫酸アルミニウムアンモニウム及び硫酸アルミニウムカリウム試験法を検討した。また、「食品中の有害物質等に関する試験法の妥当性確認ガイドラインについて」（以下、「ガイドライン」とする。）⁵⁾を準用し、試験法の妥当性を確認したので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

福岡市で流通していた膨脹剤使用の表示のない菓子（カステラ）を用いた。菓子 50 g をフードプロセッサーで粉碎し、均質化したものを試料とした。

2.2 試薬等

超純水：オルガノ社製 PURELAB flex により製造したもの（比抵抗 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，TOC $<5 \text{ ppb}$ ）。

硝酸：関東化学社製 硝酸 1.42，Ultrapur - 100

硝酸（2→100）溶液：硝酸 20 mL を，超純水で希釈し 1000 mL とした。

標準原液：関東化学社製標準液（Al（1000 mg/L））

Be 内部標準原液：関東化学社製標準液（ベリリウム（Be）（1000 mg/L））

過酸化水素：和光純薬工業社製（過酸化水素水（30%））

2.3 標準溶液の調製

標準溶液：標準原液を硝酸（2→100）溶液で希釈し，5，10，20，50 及び 100 ng/mL となるよう調製した。

内部標準溶液：各内部標準原液を硝酸（2→100）溶液で希釈し，0.4 $\mu\text{g/mL}$ となるよう調製した。

2.4 器具等

ガラス器具からの測定対象元素の溶出を防ぐため，標準溶液及び試験溶液の調製に使用する器具類はすべてポリテトラフルオロエチレンもしくはポリプロピレン製（以下，「PP 製」とする。）とした。いずれも硝酸（2→100）溶液に一夜以上浸漬後に超純水で洗浄したものを使用した。また，ろ過に使用するメンブランフィルターは，ADVANTEC 東洋社製 DISMIC-25HP（0.2 μm ）を用いた。

2.5 装置

フードプロセッサー：松下電器産業社製 MK-K48

ヒートブロック式加熱分解システム：SCP SCIENCE 社製 DigiPREP Jr.

ICP-MS：Thermo Fisher Scientific 社製 iCAP RQ（以下，「iCAP RQ」とする。）

2.6 測定条件

ICP-MS の測定条件を表 1 に示す。測定対象元素である Al（測定質量数：27）の内部標準元素に Be（測定質量数：9）を用いて，内部標準法により測定を行った。測定中は一定流量で内部標準溶液を導入し，測定対象元素と内部標準元素の信号強度比を求め，信号強度比と濃度との検量線から得られる一次回帰式から定量を行った。

表 1 ICP-MS 測定条件

スプレーチャンバー	サイクロン形
補助ガス（Ar）流量	0.80 L/min
ネブライザーガス（Ar）流量	1.13 L/min
高周波出力	1550 W
測定モード	STD
内部標準元素（質量数）	Be（9）

2.7 試験溶液の調製

試料 2 g を 100 mL 容分解チューブに採取し，硝酸約 40 mL を加え，蓋を緩めた状態で 15 時間以上静置した。その後，ヒートブロック式加熱分解システムにより 65°C まで昇温して 30 分間保持し，さらに 105°C まで昇温した。105°C で保持したまま 2 時間経過後，硝酸 10 mL を追加し，蓋を PP 製時計皿に変え，加熱・分解を行った。その後も 105°C で保持し，1 時間後に過酸化水素を 15 分毎に 0.5 mL ずつ計 4 回添加し，PP 製時計皿を少しずつらした状態で液量が 10 mL 程度になるまで加熱した。超純水で 50 mL とし，一部を採って超純水で 10 倍希釈した後，さらに一部を採って硝酸（2→100）溶液で 5 倍希釈し，メンブランフィルターでろ過したものを試験溶液とした。

2.8 試験法の妥当性確認

硫酸アルミニウムアンモニウム及び硫酸アルミニウムカリウム試験法の精度等の妥当性を評価するための手法は示されていない。そこで，分析原理が類似している穀類（米）中の Cd 試験法を対象とした妥当性評価手法（ガイドライン）を準用し，分析者 3 名が，それぞれ添加試料を 2 併行で 2 日間分析したデータをもとに，試験法の妥当性を確認した。

添加試料は，試料 2 g を 100 mL 分解チューブに採取し，添加物の使用基準濃度（Al として 0.1 g/kg）となるよう 0.1 mg/mL 標準溶液を 2 mL 添加し，30 分間静置した後，以降の操作は 2.7 と同様に処理した。

3 結果及び考察

3.1 試験法の検討

3.1.1 内部標準元素の検討

定量は内部標準法とするため，内部標準元素の検討を行った。測定対象元素である Al に質量数が近く，自然界に極微量に存在する元素である Be 又は Co（測定質量数：59）を用いて標準溶液を測定した。それぞれの検量線の決定係数（ R^2 ）を表 2 に示す。内部標準元素を Be 又は Co とした検量線の決定係数（ R^2 ）は，Be では 0.9999，

Coでは0.9987であり、Beの直線性が良好であった。また、BeはiCAP RQの推奨内部標準元素であることから、Beを内部標準元素とした。なお、検討では、内部標準溶液の濃度を0.1 µg/mLとしたが、Alの強度に対しBeの強度が低かったため、妥当性確認は、内部標準溶液の濃度を0.4 µg/mLとした。

表2 各内部標準元素を用いた場合の検量線の決定係数

内部標準元素 (測定質量数)	決定係数 (R ²)
Be (9)	0.9999
Co (59)	0.9987

3.1.2 測定モードの検討

米中のCd分析では、測定対象元素以外のイオンによるスペクトル干渉の除去又は低減のために、Heガスを発生し、コリジョン・リアクションセルを設ける運動エネルギー弁別(Kenetic Energy Discrimination)コリジョンセルモード(以下、「KEDモード」とする。)で測定している。しかしKEDモードでの測定の場合、Be、Al(質量数27)のような質量数が小さい元素では、強度が小さくなる。Alはアルゴンガスに起因する多原子イオンによるスペクトル干渉がないことがJISで報告されており⁶⁾、検出強度を高くするためコリジョン・リアクションセルを用いない標準(Standard)モード(以下、「STDモード」とする。)での測定を検討した。

STDモード及びKEDモードによる検量線を図1に、検量線のBeの平均強度及び精度を表3に示す。STDモードでは、KEDモードと比較し精度が高かったことから、STDモードを選択した。

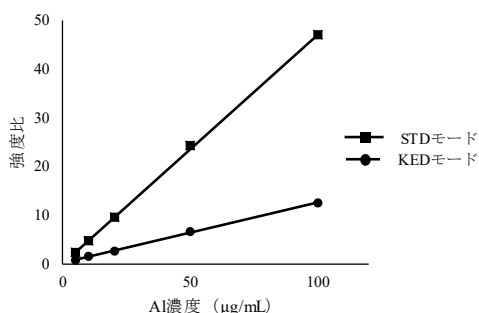


図1 STDモード及びKEDモードによる検量線

表3 STDモード及びKEDモードによる検量線のBeの平均強度及び精度

測定モード	平均強度 (cps)	精度 (RSD%)
STDモード	310538	0.6
KEDモード	4417	4.9

3.1.3 試験溶液の調製の検討

アルミニウムは、空気中からの埃による汚染が無視できない^{7, 8)}。そこで、できるだけ蓋をした状態で調製を行った。

3.2 試験法の妥当性確認

3.2.1 検量線

Alの検量線濃度範囲を2 ng/mLから検討し、良好な直線性が得られたが、Alは空気中からの埃による汚染を受けやすい元素であり、低濃度ではその影響を無視できないことから、5, 10, 20, 50, 100 ng/mLの5点で検量線を作成した。各濃度の検量線用標準溶液を5回繰り返し測定した結果、全て決定係数(R²)0.999以上の良好な直線性を示した。

3.2.2 選択性

2.7の方法により試験溶液を調製し、測定したところ、ブランク試料の分析対象元素の信号強度は、標準溶液を添加した試料の信号強度の10分の1未満であることを確認した。

3.2.3 真度及び精度

真度は97%であり、ガイドラインの目標範囲である90~110%を満たしていた。また、併行精度は4.4RSD%、室内精度は4.5RSD%であり、ガイドラインの目標範囲である15RSD%未満を満たしていた(表4)。

表4 真度及び精度

試験項目	評価濃度 (g/kg)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Al	0.1	97	4.4	4.5
(目標範囲)	—	90~110	<15	<15

4 まとめ

今回、菓子中の硫酸アルミニウムアンモニウム及び硫酸アルミニウムカリウム試験法について検討した。その結果、Beを内部標準元素としたときの検量線の直線性は、決定係数(R²)0.9999と良好であった。測定モードは、KEDと比較し検出強度が高いSTDモードの精度が高かった。

また、ガイドラインを準用し妥当性を確認した。その結果、真度及び精度は、いずれもガイドラインに示された目標範囲を満たしていた。

文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知 食安基発 0701 第 2 号：硫酸アルミニウムカリウム及び硫酸アルミニウムアンモニウムを含有する膨脹剤の使用量の低減について，平成 25 年 7 月 1 日
- 2) 厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官通知 生食発 1130 第 1 号：食品，添加物等の規格基準の一部を改正する件について（ β -ガラクトシダーゼ等の規格基準の一部改正），平成 30 年 11 月 30 日
- 3) 岩佐泰恵，他：ICP-MS による米中のカドミウム分析法の検討，福岡市保健環境研究所報，38，92～94，2013
- 4) 岩佐泰恵，他：ICP-MS による調製粉乳中のヒ素の分析法の検討，福岡市保健環境研究所報，37，74～76，2012
- 5) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発 1222 第 7 号：食品中の有害物質等に関する妥当性確認ガイドラインについて，平成 26 年 12 月 22 日
- 6) 日本規格協会編：JIS ハンドブック 53 環境測定II（水質），1151～1152，一般財団法人日本規格協会（東京），2017
- 7) 広川吉之助：超微量分析の現状と問題点，まてりあ，33（1），81～83，1994
- 8) 河村恒夫，他：高純度物質中の超微量不純物分析，こべるにくす，2，5～8，1993