

# ICP-MS による調製粉乳中のヒ素の分析法の検討

岩佐泰恵・脇山ひとみ・赤木浩一

福岡市保健環境研究所保健科学課

## Development of Determination of Arsenic in Infant Formula by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(ICP-MS)

Yasue IWASA, Hitomi WAKIYAMA and Kouichi AKAKI

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

### 要約

調製粉乳中のヒ素について、ICP-MS による分析法を検討した。試料をヒートブロック式加熱分解システムを用いて硝酸および過酸化水素により湿式分解した後、ヒ素の増感現象を低減させるため、試験溶液に酢酸を3%、内部標準溶液に2-プロパノールを10%添加し、ICP-MS により測定した。分析法の妥当性評価を行った結果、真度 (%) は110.6, 併行精度 (RSD%) は1.9, 室内精度 (RSD%) は4.1 であり、「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」に示された性能基準を満たす分析法であることが確認された。

**Key Words** : 誘導結合プラズマ質量分析計 ICP-MS, 調製粉乳 infant formula, ヒ素 arsenic

## 1 はじめに

調製粉乳中のヒ素については、製造過程で用いられた添加物にヒ素が含まれていた昭和30年の森永ヒ素ミルク中毒事件を受け、「乳及び乳製品の成分規格等に関する省令」が改正され、主として乳幼児、病弱者を対象とする乳製品に混和する添加物に対する規制が強化された<sup>1)</sup>。

福岡市では、市内で販売されている調製粉乳中のヒ素の検査を定期的の実施しており、近年の消費者の食の安全への関心の高まりの中で、調製粉乳中のヒ素の含有量を測定することは、消費者の安心へつながるものと考えられる。

従来当所で行ってきた調製粉乳中のヒ素の分析法は、ケルダール湿式分解を行った試験溶液について、原子吸光度計を用いて感度良く定量するため水素化物発生法により測定するもので、分解および測定時の水素化物発生のための反応等に時間と手間を要していた。今回、調製粉乳中のヒ素の分析法について、測定に感度良く測定できる誘導結合プラズマ質量分析計 (以下 ICP-MS とする) を用いることで、前処理を簡便化した方法を検討し、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調製粉乳を用いた。

### 2.2 試薬等

標準原液: ヒ素標準液 (和光純薬工業 (株) 製, 100 mg/L) を用いた。

標準溶液: 標準原液を3%酢酸添加1%硝酸で希釈して、0.5~10ng/mL の標準溶液を作成した。

内部標準原液: ガリウム標準液 (和光純薬工業 (株) 製, 1,000 mg/L) を用いた。

内部標準溶液: 標準原液に10%となるよう2-プロパノールを添加し、1%硝酸で希釈して100 ng/mL の内部標準溶液を作成した。

硝酸: 有害金属測定用を用いた。

過酸化水素: 原子吸光分析用 (関東化学 (株) 製) を用いた。

酢酸: 特級を用いた。

2-プロパノール: 高速液体クロマトグラフ用を用いた。

3%酢酸添加1%硝酸: 酢酸3 mL と硝酸1 mL に超純水を加えて100 mL に定容した。

## 2.3 装置

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

ICP-MS：Agilent 社製 7700e

超純水製造機：ADVANTEC 社製 PWU-400

## 2.4 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ヒ素（測定質量数：75）の内部標準元素をガリウム（測定質量数：71）として内部標準法により測定を行った。

表 1 ICP-MS 測定条件

RFパワー	1,550 W
プラズマガス(Ar)	15 L/min
キャリアガス(Ar)	1 L/min
反応ガス(He)	4.3 mL/min
測定モード	Heモード
測定法	内部標準法

## 2.5 試験溶液の調製

試料 0.5 g を DigiPREP 用 PP 製 100 mL 分解チューブに量りとり、硝酸 15 mL を加え、一晚放置（15 時間以上）した。DigiPREP Jr.により 65°C まで昇温して 60 分間保持し、さらに 105°C で 3 時間加熱・分解を行った。105°C で保持したまま、過酸化水素を 15 分毎に 0.2 mL ずつ計 4 回添加し、液量が 0.5 mL 程度になるまで加熱した。酢酸 1.5 mL を添加した後、超純水で 50 mL に定容し、メンブランフィルター（0.2 μm）でろ過したものを試験溶液とした。

## 2.6 定量

標準溶液の各濃度における測定対象元素と内部標準元素のイオン強度比から作成した検量線により、試験溶液中のヒ素の濃度を求めた。

## 2.7 分析法の性能評価

「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<sup>2)</sup>」に基づき分析法の性能評価を行った。室内精度評価のための枝分かれ実験は、分析者 2 名が 2 併行で 3 日間分析する方法で行った。

# 3 結果および考察

## 3.1 試料の分解条件の検討

予備分解を目的とし、試料に硝酸を添加した後、一晚放置することとした。分解溶液の突沸を防ぐため 65°C で 60 分保持した後、105°C まで昇温した。105°C での分解時

間を検討したところ、3 時間以上の加熱で良好な回収率が得られたため、3 時間とした。さらに、分解補助の目的で過酸化水素を添加した。

## 3.2 試験溶液の検討

試験溶液を 1%硝酸溶液として添加回収試験を行ったところ、回収率が 120%を超えた。ICP-MS によるヒ素の測定において問題となる試験溶液中の炭素の電荷移動に起因するヒ素の増感現象を改善させるため、調製粉乳等の試験溶液についての検討を行った藤崎らの報告<sup>3)</sup>を参考に、試験溶液に酢酸を 3%添加したところ、ヒ素の増感現象を低減する効果があったことから、酢酸を 3%添加することとした。

## 3.3 測定条件の検討

試料中のマトリックスや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を軽減・排除するため、ICP-MS のコリジョンセルにヘリウムガスを流す He モードを選択した。ヘリウムガスの流量が 2 倍以上（10.0 mL/min）の HEHe モードでさらに改善がみられるかどうかについても検討したが、モードの違いによる回収率の差は見られなかった。

測定法については、共存物質による影響が補正可能な内部標準法により行うこととした。

## 3.4 内部標準溶液の検討

3.3 および 3.4 で設定した測定法では、回収率が 120% に近かったことから、ヒ素の増感現象をさらに減少させるため、ICP-MS による測定時に測定溶液に導入する内部標準溶液の検討も行った。1%硝酸の内部標準溶液に 2-プロパノールを 10%添加したところ、回収率が 100% に近づいた。さらに、2-プロパノールの添加濃度を増加させ、20%添加した場合と回収率を比較したところ、10% 添加した場合の回収率の方が良好だったため、添加濃度は 10%とした。

また、内部標準元素には通常測定元素に質量数の近い元素が用いられるが、測定元素であるヒ素に質量数の近いガリウムとヒ素に性質が近いテルルで回収率を比較し、わずかではあるが回収率が良好だったガリウムを内部標準元素とした。

## 3.5 分析法の性能評価

ICP-MS の感度等を考慮し、定量下限を 0.1 μg/g に設定した。試料に定量下限相当の濃度となるようにヒ素を添加し、分析を行った結果、真度 (%) は 110.6、併行精度 (RSD%) は 1.9、室内精度 (RSD%) は 4.1 であった。この結果は、「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<sup>2)</sup>」の最も低濃度における目標値である真度 (%) 80~120, 併行精度 (RSD%) 15 未満, 室内精度 (RSD%) 20 未満を満たしていた。

#### 4 まとめ

調製粉乳中のヒ素について ICP-MS による分析法を検討し, 分析法の性能評価を行った。本分析法の性能は「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<sup>2)</sup>」の目標値を満たしており, 本分析法の妥当性が確認された。

#### 文献

- 1) 厚生省発衛第 298 号：乳および乳製品の成分規格等に関する省令の一部改正について, 平成 30 年 8 月 30 日
- 2) 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
- 3) 藤崎浩二, 他：ICP-MS による調製粉乳中ミネラルの迅速一斉分析, 食品衛生学雑誌, Vol. 50, No.6, 336~339, 2011