

# マイクロウェーブ分解装置を用いた清涼飲料水中の 電気加熱原子化法による重金属分析

松尾千鶴子, 三浦久美子, 涌井 拓, 鈴木 尚<sup>1)</sup>, 大内小夜子

Determination of cadmium, lead, arsenic and tin in Soft Drinks by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry using the microwave digestion

Chizuko MATSUO, Kumiko MIURA, Taku WAKUI  
Takasi SUZUKI, Sayoko OHUCHI

## I. はじめに

清涼飲料水中の重金属は食品衛生法により検査法が定められており、規格基準として鉛、カドミウム、ヒ素は検出しない、スズは150.0ppm以下と定められている。食品衛生法での分析法は、清涼飲料水中の有機物を硫酸および硝酸を加えた湿式法で分解後、鉛、カドミウムについてはフレイム原子吸光光度法、ヒ素、スズについては吸光度による比色法で行うこととなっている。このように三法を用いて分析するため試料を多量に分解する必要があるうえ、前処理に硫酸、硝酸等の酸を多量に使用し、多くの時間を費やし、安全への配慮と熟練が必要となるなど多くの問題点がある。そこで有機物の分解にマイクロ波を利用し、4種類の金属の分析を電気加熱原子化法で行うことで分解する試料を少なくし、時間も大幅に短縮できたので報告する。

## II. 実験方法

### 1. 試料

市販の清涼飲料水

### 2. 試薬

1) 硝酸；有害金属測定用（関東化学製）0.1mol/L硝酸溶液は硝酸6.2mlに精製水を加えて1,000mlとする。

2) パラジウムマトリックス修飾剤；10,000  $\mu\text{g/ml}$ （関東化学製）

3) マトリックスモディファイアー；パラジウムマトリックス修飾剤1mlを0.1mol/L硝酸で100mlとし、その2mlを採り精製水で使用時に20mlとする。（10  $\mu\text{g/ml}$ とする）

4) 過酸化水素水；原子吸光測定用（和光純薬工業製）

5) その他；超純水はミリポア社製MILI-Q Laboにより作成して用いた。

6) 標準溶液；カドミウム、鉛、ヒ素、スズ各標準液1,000ppm（いずれも和光純薬工業製）を0.1mol/L硝酸で希釈して用いた。

7) 混合標準原液；カドミウム標準溶液を2ml正確に採り、0.1mol/L硝酸で20mlとし、この液5ml、鉛標準液4ml、ヒ素標

準液2mlを混合し、0.1mol/L硝酸で100mlとする。さらにこの液を10ml、スズ標準液5mlを採り、0.1mol/L硝酸で50mlとする。この液1mlはカドミウム1.0  $\mu\text{g}$ 、鉛8.0  $\mu\text{g}$ 、ヒ素4.0  $\mu\text{g}$ 、スズ100  $\mu\text{g}$ を含む。

8) 混合標準溶液；混合標準原液5mlを採り0.1mol/L硝酸で25mlとした。この液1mlはカドミウム0.2  $\mu\text{g}$ 、鉛1.6  $\mu\text{g}$ 、ヒ素0.8  $\mu\text{g}$ 、スズ20  $\mu\text{g}$ を含む。

### 3. 装置および測定条件

装置

マイクロウェーブ試料前処理装置；

マイルストーンゼネラル機製ETHOS TC

HPR-1000/10セグメント高圧ローター

原子吸光光度計；島津製作所機製AA-6800

グラファイトファーンエスアトマイザー；

島津製作所機製GFA-EX7

オートサンプラー；島津製作所機製 ASC-6100

冷却水循環装置；EYELAクールエースCA-1111

測定条件

高密度グラファイトチューブ

試料注入量 20  $\mu\text{l}$ （カドミウムについては10  $\mu\text{l}$ ）

マトリックスモディファイアー 5  $\mu\text{l}$

電気加熱原子化吸光度計の温度条件についてはTable2に記載

### 4. 試験操作

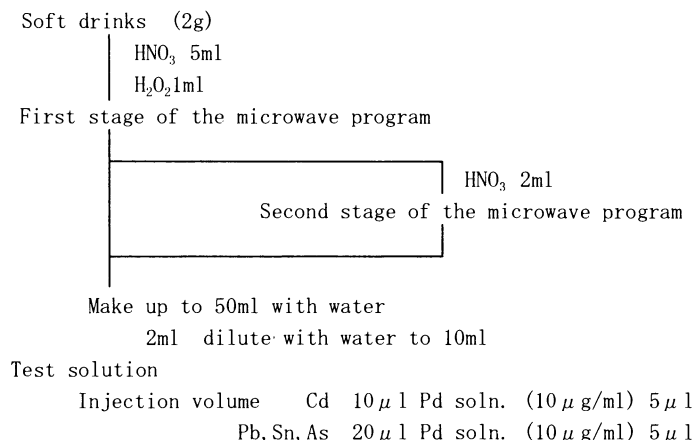
テフロンTFM製の高压分解容器にあらかじめよく攪拌した試料2.0gを正確に量り、硝酸5mlを加える。ここに酸化剤として過酸化水素水1mlを加え、HPR-1000/10セグメント高圧ローターに分解容器を5本セットし、Table 1. のプログラム条件でマイクロ波（以下MWとする）により分解操作を行った。プログラム終了後放冷し、ドラフト内で分解容器を開け、分解状態を確認した。試料に色を認めた場合など分解が不十分な場合はさらに硝酸2mlを加えTable1.-2のプログラム条件で分解した。2回の分解でも試料に色が残っている場合は酸を加えずにTable1.-2のプログラム条件を繰り返し、試料液が無色透明になるまで分解した。分解後、超純水でメスフラスコに洗いこみ50mlとした。更に測定時にこの2mlを採り超純水で10mlに定容後、測定に使用した。なお試料の分解に使用するTFM容器、ガラス容器、オートサンプラー用サンプルカップ等は1%硝酸溶液に浸漬後、超純水で洗浄し用いた。Fig 1. に操作フローを示した。

千葉県衛生研究所

1) 現：君津健康福祉センター

(2006年1月31日受理)

Fig 1. Analytical procedure for Cd,Pb,As and Sn by electrothermal absorption spectrometry



### III. 結果および考察

#### 1. 分解操作

当初、MWの分解プログラムについてはマイルストーンゼネラル株の標準アプリケーション<フルーツジュース>のメソッドを用いて分解を行ったが、試料を2gとしたため、1回の操作では分解が十分おこなえなかった。この方法は硝酸のみでの分解であったので、酸化を進めるため過酸化水素1mlを加え分解を行った。しかし、清涼飲料水の種類によりまだ分解が不十分なものが多くあったので、次にMWの温度条件を検討した。分解温度を205°まで上昇させ、時間を15分延長することで有機物を分解することができた。糖分の多い炭酸飲料やコーヒーなど清涼飲料水の種類により有機物が残っている場合は更に2mlの硝酸を加えTable 2.の条件で再度分解を行いほとんどの試料で分解できた。なお、使用したETHOS TCでは分解容器を10本までかけられるが5本以上ではマイクロ波が分散してしまい分解が不十分となってしまうので一度に分解する容器は5本までとした。なお、鉛においては分解が不十分な場合測定値が変動するため十分に有機物を分解することが重要である。

Table 1. First stage of the microwave program<sup>1, (3)</sup>

	Time	Power	Temp.	Pressure
1	00:02:00	1,000 Watt	50°	0bar
2	00:03:00	0 Watt	30°	0bar
3	00:20:00	1,000 Watt	205°	0bar
4	00:01:00	0 Watt	175°	0bar
5	00:04:00	1,000 Watt	205°	0bar
6	00:25:00	1,000 Watt	205°	0bar
Total Time 00:60:00 (VENT 00:05:00)				

Table 2. Second stage of the microwave program

Ste	Time	Power	Temp.	Pressure
1	00:20:00	1,000 Watt	220°	0bar
2	00:10:00	1,000 Watt	220°	0bar
Total Time 00:35:00 (VENT 00:05:00)				

#### 2. 電気加熱原子化法測定条件

測定波長、スリット幅、温度プログラムについてはTable 3.のとおりである。試料液はカドミウムで10 μl、鉛、ヒ素、スズでは20 μlとし、マトリックスモディファイアーとしてパラジウムマトリックス修飾剤を10 μ/mlとしたものを5 μl 加え測定した。マトリックスモディファイアーはパラジウム・マグネシウムマトリックス修飾剤でも検討したがいずれのマトリックスモディファイアーでも同様に分析ができた。濃度および添加量についても検討し、試料量との関係で5 μlとした。

Table 3. Temperature program of electrothermal atomic absorption spectrometry

<Cd> Wavelength 228.8nm, Slit width 1.0nm				
Step	Temp.	Time	Sensibility	Gas rate
1	150°	20 sec	Regular	1.00 L/min
2	250°	10 sec	Regular	0.10 L/min
3	400°	10 sec	Regular	1.00 L/min
4	400°	10 sec	Regular	1.00 L/min
5	400°	3 sec	High	0.00 L/min
6	2200°	3 sec	High	0.00 L/min
7	2400°	2 sec	Regular	1.00 L/min

<Pb> Wavelength 283.3nm, Slit width 1.0nm				
Step	Temp.	Time	Sensibility	Gas rate
1	150°	20 sec	Regular	0.10 L/min
2	250°	10 sec	Regular	0.10 L/min
3	400°	10 sec	Regular	1.00 L/min
4	400°	10 sec	Regular	1.00 L/min
5	400°	3 sec	High	0.00 L/min
6	2000°	3 sec	High	0.00 L/min
7	2000°	3 sec	High	0.00 L/min
8	2400°	2 sec	Regular	1.00 L/min

<As> Wavelength 193.7nm, Slit width 1.0mm

Step	Temp.	Time	Sensibility	Gas rate
1	150°	20 sec	Regular	0.10 L/min
2	250°	10 sec	Regular	0.10 L/min
3	600°	10 sec	Regular	1.00 L/min
4	600°	10 sec	Regular	1.00 L/min
5	600°	3 sec	High	0.00 L/min
6	2100°	3 sec	High	0.00 L/min
7	2300°	2 sec	Regular	1.00 L/min

<Sn> Wavelength 286.3nm, Slit width 1.0mm

Step	Temp.	Time	Sensibility	Gas rate
1	150°	20 sec	Regular	0.10 L/min
2	250°	10 sec	Regular	0.10 L/min
3	400°	10 sec	Regular	1.00 L/min
4	400°	10 sec	Regular	1.00 L/min
5	400°	3 sec	High	0.00 L/min
6	2000°	3 sec	High	0.00 L/min
7	2200°	2 sec	Regular	1.00 L/min

3. 添加回収試験

試料に混合標準原液 1ml を添加し (カドミウム1.0 μg, 鉛8.0 μg, ヒ素4.0 μg, スズ100 μg), 得られた回収率をTable 4. に示した。カドミウム100.4~105.0%, 鉛87.3~105.3%, ヒ素88.3~109.2%, スズ92.7~110.0%であり, 良好な結果であった。(この添加量は定量下限値の5倍~10倍である。)

4. 検量線および定量下限値

清涼飲料水の食品衛生法での分析法は, 湿式分解後, 鉛, カドミウムは原子吸光度法, ヒ素はジエチルジチオカルバミン酸法, スズはサリチリデンアミノ-2-チオフェノール法とされている。この分析法から算出した定量下限値はカドミウム0.1ppm, 鉛0.4 ppm, ヒ素0.2ppm, スズ5 ppmとなる。清涼飲料水については規格試験であるためこの値を今回の方法に適用することとした。

電気加熱原子化法による測定では吸光度として0.000~0.300 ABSの間での測定が推奨されているので, 検量線濃度をカドミウム0.4ppb, 0.8ppb, 鉛3.2ppb, 6.4ppb, ヒ素1.6ppb, 3.2ppb, スズ40ppb, 80ppbとし0を含む3点での検量線を作成した。この濃度範囲においてはいずれも直線性を示した。相関係数は10回の平均でカドミウム  $r=0.9994$ , 鉛  $r=0.9979$ , ヒ素  $r=0.9967$ , スズ  $r=0.9994$ であった。これらの値から定量下限値はカドミウム0.1 μg/g, 鉛0.4 μg/g, ヒ素0.2 μg/g, スズ5 μg/gとして問題がないことがわかった。

Table 4. Recovery test of Cd, Pb, As, Sn

	Cadmium		Lead		Arsenic		Tin	
	μg/l	(%)	μg/l	(%)	μg/l	(%)	μg/l	(%)
Orange juice	0.404	(100.9)	5.59	(87.3)	3.05	(95.4)	78.9	(98.7)
Grape juice	0.402	(100.4)	6.16	(96.2)	3.26	(102.0)	85.5	(106.9)
Pineapple juice	0.406	(101.5)	5.87	(91.7)	3.18	(99.4)	74.2	(92.7)
Ion beverages	0.412	(102.9)	6.36	(99.3)	3.00	(93.7)	75.3	(94.1)
Carbonated beverages1	0.416	(103.9)	6.74	(105.3)	2.83	(88.3)	77.3	(96.7)
Carbonated beverages2	0.418	(104.5)	6.13	(95.8)	3.49	(109.2)	88.0	(110.0)
Carbonated beverages3	0.420	(105.0)	6.48	(101.2)	3.07	(95.8)	87.2	(109.0)
Coffee 1	0.419	(104.6)	6.21	(97.1)	2.83	(88.5)	84.2	(105.2)
Coffee 2	0.412	(103.1)	6.21	(97.1)	3.41	(106.4)	86.2	(107.8)
Oolong tea	0.416	(103.9)	6.62	(103.5)	3.49	(109.2)	77.2	(96.5)

(n=1)

Table 5. Recovery test

		Aselora juice	Ion beverages	Coffee
1	Cd (add 0.2 μg)	100.1 ± 1.4	93.4 ± 1.8	94.2 ± 2.2
2	Pb (add 1.6 μg)	100.7 ± 8.9	91.4 ± 7.6	88.8 ± 4.1
3	As (add 0.8 μg)	95.9 ± 6.4	90.3 ± 3.8	86.4 ± 3.9
4	Sn (add 20 μg)	114.2 ± 5.7	100.3 ± 2.0	86.3 ± 1.8

(Mean ± SD) n = 5

Table 6. The kinds of containers of beverages

	Paper	Plastic	Glass	Can	Others	Total
Juice(100%)	22	1	1		3	27
Juice(5~50%)	8	3	3		5	19
Green tea・Oolong tea	9	2		1		12
Coffee・tea	4					4
Carbonated beverages		5	1	3		9
Mineral waters		4	3			7
Others soft drinks	5	4	2	1		12
Total	48	19	10	5	8	90

### 5. 繰返し試験

アセロラ果汁飲料、イオン健康飲料およびコーヒー飲料に混合標準液 1 ml (この添加量はカドミウム0.2 μg, 鉛1.6 μg, ヒ素0.8 μg, スズ20 μgであり、定量下限値~2 倍量である。)を添加し得られた回収率をTable 5.に示した。5回試行の平均回収率はカドミウム93.4~101.0%, 鉛88.8~100.7%, ヒ素86.4~95.9%, スズ86.3~114.2%であった。

### 6. 食品への適用

この方法で市販の清涼飲料水90件について分析を行った。結果についてはいずれも定量下限値以下であった。ヒ素については低い吸光度で測定しているため室内環境の汚染、使用器具からの何らかの妨害により定量下限を超える値を検出するものがあった。この場合は分解液を50mlにした液をそのまま試験液として測定することですべての清涼飲料水について問題なく測定することができた。

市販の清涼飲料水ではさまざまな容器が使用されているため参考として容器の種類をTable 6.に記載した。

## IV. まとめ

清涼飲料水に含まれるカドミウム, 鉛, ヒ素, スズについて有機物の分解法, および分析法について検討した。従来の硫酸, 硝酸による分解(ケルダール分解法)から, マイクロ波を用いたテフロン密閉式容器内で硝酸, 過酸化水素を加えた分解とし, 電気加熱原子化法で測定することで, 試料量を従来の1/50に減らすことができた。この方法は密閉系での操作のため, 室内環境や試薬による操作ブランクの高値を防ぐことができ, 有害な試薬の使

用および試薬の使用量も少なくできるなど多くの利点がある。また, マイクロ波分解の後の残った硝酸を除く操作をせずに希釈操作のみで測定するため, 時間的にも短縮でき日常の検査法として活用できる方法であると考えられる。この方法を用い市販の清涼飲料水90検体について分析した結果についても良好であった。今後の他の食品への適用を検討していきたい。

### 参考文献

- (1) 食品衛生法 食品、添加物等の規格基準 第一 食品D各条 清涼飲料水
- (2) 田中 健, 大島晴美, 青木喜也, 佐々木美智子, 早川順子, 中澤裕之, 斎藤行生 (1995): 電気加熱原子吸光法による清涼飲料水中のヒ素, 鉛, カドミウム, スズの簡易迅速定量, 食品衛生学雑誌, Vol.37, 142-145
- (3) 進士一男, 風間広弥, 木俣智香子 (2002): マイクロウェーブによる食品中の重金属分析, 浜松市保健環境研究所年報, 13, 63-64
- (4) 伴埜行則, 筒井達也, 橋本貴弘, 出口夫美子, 米田昌裕, 伴創一郎, 川勝剛志, 稲田真之助, 永井博昭, (2004): マイクロウェーブ分解装置を用いた食品中の重金属分析, 京都市衛生公害研究所年報, 70, 127-131
- (5) 守山智章, 進藤久美子, 田口陽嗣, 渡邊久芳, 安井明美, 條照雄 (2003), 中規模搗精工程におけるコメ中カドミウム含有量の変化, 食品衛生学雑誌, Vol.44,145-149
- (6) 野網靖雄, 小笠原 弘 (2005): マイクロ波分解による試料の前処理法, ぶんせき 7, 373-376