

食品中における中毒量を想定した元素類のICP-MSによるスクリーニング法

永田 知子、中山 和好

Screening method of poisonous levels of elements in foods by ICP-MS.

Tomoko Nagata, Kazuyoshi Nakayama

Summary

Foods sample was diluted with water by 2,500 times and filtered. Filtrate was applied to ICP-MS operated under the daily conditions of water analysis. When many elements, including Cd, Pb, As and Hg, were contaminated in foods at toxic levels, the result indicated that they were able to be detected by this screening method within an hour.

キーワード：誘導結合プラズマ・質量分析、元素、スクリーニング

Key Word：ICP-MS, element, screening

はじめに

苦情品や中毒の原因物質を、付帯情報から推定し、適切な検査を行なうことが難しい場合は、スクリーニング法で原因物質を迅速に特定する必要がある。

健康危機時に、手馴れた日常検査で対応できることは望ましいことから、今回、飲料水の検査方法を用い、食品中に混入する可能性のある有害元素類、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、ヒ素(As)及び水銀(Hg)の誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)による迅速なスクリーニング法を検討した。その他の元素類も含め、得られた知見を合わせ報告する。

実験方法

1. 試料

「平成17年度日常食品からの汚染物摂取量調査(トータルダイエットスタディ)」で作成した第9群(嗜好飲料類)、第12群(乳・乳製品類)及び第13群(調味料・香辛料・カレー等加工製品類)の試料を用いた。

2. 試薬及び標準溶液

(1) 添加用標準溶液

1) 亜ヒ酸、ヒ酸標準原液：三酸化二ヒ素、ヒ酸水素ナトリウム(以上関東化学㈱社製)をそれぞれ精秤後、水で希釈し、Asとして1,000 $\mu\text{g/mL}$ になるように調製した。

2) 原子吸光分析用標準溶液：Cd、Pb、As及びHg(以上和光純薬㈱社製：各100 $\mu\text{g/mL}$)

3) 添加用3種混合標準溶液(各2 $\mu\text{g/mL}$)：Cd、Pb及びHg標準溶液を0.1mol/L硝酸で希釈して調製した。

4) 添加用亜ヒ酸、ヒ酸、As標準溶液(各2 $\mu\text{g/mL}$)：三酸化二ヒ素及びヒ酸水素ナトリウム原液並びにAs標準溶液をそれぞれ適宜0.1mol/L硝酸で希釈して調製した。

(2) ICP-MS 混合標準溶液 XSTC-469 (15元素、SPEX社製)

(3) ICP-MS 混合内部標準溶液

Y (1000mg/L)、La (1000 mg/L) (関東化学㈱社製)

を各5mg/Lになる様に調製した。

(4) ICP-MS 半定量用標準溶液

Elan 5 calibration 1 solution (15元素、パーキンエルマー社製) 10 $\mu\text{g/L}$

(5) 超高純度硝酸：TAMAPURE (多摩化学社製)

(6) 水：超純水ミリポア水 (Milipore 社製)

(7) 定量法及び検量線の作成

B、Al、Mn、Znは、5.0、25.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 、また、Se、Cr、Cu、As、Cd、Pb は、1.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ になるように混合標準溶液 XSTC-469 (SPEX社製)を水で希釈後、100mLに対し超高純度硝酸1mLと混合内部標準溶液1mLを添加し、検量線を作成した。

B、Al、Mn、Zn、Seの測定には内部標準としてYを用い、Cr、Cu、As、Cd、PbはLaを用いて定量した。

(8) 半定量法及び標準溶液の作成

上記2.(4)の10 $\mu\text{g/L}$ 溶液を用いた。

3. 装置及び測定条件

ICP-MS 測定装置：パーキンエルマー社製

ICP-MS ELAN5000型

測定条件：プラズマ電力 1,000W

プラズマガス流量 15L/min

補助ガス流量 0.8L/min

ネブライザーガス流量 1.2L/ml

4. 試験溶液の調製

第9群、第12群及び第13群の試料を試験管に1.0gはかりとり、水でそれぞれ100mLとした。第9群(第12群及び第13群も同様に行なう)の試験管からそれぞれ2mLづつ8本の試験管(10mL)に分けとり、そのうち2本をBlankとした。残り6本の試験管に、添加用混合標準溶液(各2 $\mu\text{g/mL}$)1mLをそれぞれ加えた。さらに、その6本の試験管の2本づつに、三酸化二ヒ素、あるいはヒ酸水素ナトリウムあるいはAs標準溶液(各2 $\mu\text{g/mL}$)をそれぞれ1mL加えた。次いで0.1mol/L硝酸で

8本すべての試験管を10mLとした。次いで、各試験管の2mLをメンブランフィルター(0.45μm)で8本の試験管(10mL)にそれぞれろ過し、水で各々10mLとした。表1に元素を添加した各試験溶液を示した。

表1に示すように、2グループ作成し、両グループすべてに超高純度硝酸を100μL加えた。さらに、片方のグループに混合内部標準溶液を100μL加え、これを定量用試験液とし、他方を半定量用試験液に用いた。

表1 添加回収実験における元素の添加方法

| 食品群 | Blank 1 & 2 | No.1 & No.4 | No.2 & No.5 | No.3 & No.6 |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 第9 | — | Mix、As | Mix、亜硫酸 | Mix、ヒ酸 |
| 第12 | — | Mix、As | Mix、亜硫酸 | Mix、ヒ酸 |
| 第13 | — | Mix、As | Mix、亜硫酸 | Mix、ヒ酸 |

添加量：試験溶液中各元素濃度 40 ng/g

Mix：添加用3種混合標準溶液(Cd、Pb、Hg：各2μ/mL)添加

2グループ作成(奇数番号グループ：定量用、偶数番号グループ：半定量用)

表2 各元素の食品群における添加回収率及び標準偏差(n=3)

| 食品群 元素 | 第9群 | | | 第12群 | | | 第13群 | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | As | Cd | Pb | As | Cd | Pb | As | Cd | Pb |
| 回収率(%) | 65.9 | 62.5 | 71.6 | 70.6 | 70.2 | 77.7 | 70.7 | 69.6 | 80.4 |
| 標準偏差(%) | (4.9) | (7.5) | (3.4) | (7.1) | (6.1) | (9.5) | (9.5) | (6.9) | (7.5) |

結果

1. 添加回収実験

食品への添加濃度は、摂取量100g中に含まれる4元素類の中毒量各5mg(70kg体重)を想定して添加した。また、Asについては、3種類の化学形態について試行した。

(1) 定量法

回収率は、表2に示したように3群でAs、Cd、Pbの3元素とも62.5~80.4%のほぼ満足できる結果が得られた。As、亜硫酸、ヒ酸については一試行ではあったが、回収率は、いずれも65.9~70.7%、CV値は4.9~9.5%で、3群間共に化学形態の差は認められなかった。

添加回収実験を実施しなかったMn、Se、Cr、Cuについては、いずれの群もBlank値は1.6ng/g以下であった。一方、B、Al、ZnのBlank値は3群で7.4~67.4ng/gと比較的高かったが、これらは、通常、食品中では高い濃度が観察される元素群であることから、これらの10元素が混入した場合においても検出できることが予想された。

(2) 半定量法

半定量法における回収率は、3群間でPbは99~115%、Cdは101~109%であったが、Asは0.59~0.6%、Hgは15~20%であった。As及びHgの回収率が低く算出された原因は、用いた標準溶液にAs及びHgの元素が含まれていないこと、また、半定量法においてAs、Hgの質量数を低くカウントしてしまう装置のソフト等に起因すると考えられた。両者ともBlank値が0.9ng/g以下と低

く、バラツキも少ないことから、元素が混入していた場合は検出可能なことが予想された。

添加回収実験を実施しなかったが、混入の可能性が比較的高いと考えられるNi、Br、Sn、Sb、Mn、Se、Cr、Cu、Znは、3群ともBlank値は5.7ng/g以下と低い値であった。一方、B及びAlのBlank値は3群でそれぞれ11.7~15.8ng/g及び46~173ng/gであったが、これらの元素は、通常、比較的高い濃度で含有されていることから、食品に混入した場合は、検出可能であることが予想された。また、本論文に記載していない他の元素類についても、食品類に混入した場合、検出が可能であることが予想できた。

まとめ

嗜好飲料類、乳・乳製品類及び調味料・香辛料・カレー類中の元素のICP-MSを用いたスクリーニング法を検討した。中毒量を想定して食品に添加したCd、Pb及びAsの回収率は62.5~80.4%、Hgは半定量法で15~20%であった。健康危機管理時には、試料を2,500倍に水で希釈後ろ過し、ICP-MSで測定することで、定量法あるいは半定量法で数十種類の混入元素が推定可能であることが確認できた。

謝辞

TDS試料の分与等御協力頂きました食品化学、医薬品並びに生活環境研究室の皆様へ深謝いたします。

文献

和歌山市衛生研究所、毒物検査マニュアル(平成15年10月7日改定版)、p16-19