

# 食品素材のミネラル分析に関する研究

松田貴志\*・山本展久\*・佐野一成\*・後藤優治\*・松田みゆき\*・北嶋俊朗\*\*・竹中智哉\*\*\*

\*食品産業担当・\*\*工業化学担当・\*\*\*電子・情報担当

## Research of Analysis of Minerals in Foods

Takashi MATSUDA\*, Nobuhisa YAMAMOTO\*, Kazunari SAN0\*, Yuji GOTO\*,

Miyuki MATSUDA\*, Toshiro KITAJIMA\*\*, Tomoya TAKENAKA\*\*\*

\*Food Industry Section, \*\*Industrial Chemistry Section,

\*\*\*Electronics and Information Technology Section

### 要 旨

ひじき中の無機元素濃度を利用した産地判別に向けて、無機元素の分析方法の確立を目指した分析条件の検討に取り組んだ。マイクロウェーブ分解装置による酸分解、ICP 質量分析法及び ICP 発光分析法によるひじきの認証標準物質の定量、標準溶液の添加回収試験等を行い、定量分析の条件を検討したところ、Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, Zn 及び P は、おおむね正確な定量結果が得られた。一方で、Al 及び Mg は、認証標準物質の参考情報値と定量値の乖離があり、産地判別にこれらの元素の定量結果を用いる場合は測定値の有効性に留意する必要があると考えられる。なお、本分析法の方法定量下限値は、測定したすべての元素で認証標準物質の認証値等の 10 分の 1 未満の低い値であることがわかった。

### 1. はじめに

食品を消費者が安全に摂取し、及び自主的かつ合理的に選択するために食品表示法に基づく原産地を食品に表示することが義務付けられている。

平成 29 年 9 月 1 日に食品表示法に基づく食品表示基準が改正され、すべての加工食品に原材料の産地表示が義務付けられた。

こうした中、海外から輸入された安価な食品を国内産と偽って販売する産地偽装が発生しているが、ひじきに関して、県内企業から産地判別に応用できる分析技術の確立に係る要望が寄せられた。海藻類の産地判別は、わかめ、コンブ等について含まれている無機元素の組成を利用した理化学的手法等により科学的に検証する試みが先行的に実施されている。<sup>1-2)</sup>

これらの先行事例にならい、当センターが保有する ICP 質量分析計等の機器を活用してひじきの無機元素分析体制を確立できれば、産地判別に応用できる見込みがあるため本研究を開始するに至った。

産地判別の手順としては、ひじき中の無機元素の分析方法を確立後、国産、海外産等の産地の異なる数多くの検体を分析し、それらの分析結果を集約して無機

元素組成に係るデータベースを作成し、その後、判別関数等の統計的解析手法により当該データベースの解析に移ることが想定される。

今年度は、ひじき中の無機元素の分析方法の確立を目指した分析条件の検討に取り組んだ。

### 2. 方 法

ひじき中の無機元素の分析方法として、試料を酸分解後、ICP 質量分析法(以下「ICP-MS」という。)または ICP 発光分析法(以下「ICP-OES」という。)を適用した。

#### 2.1 試薬

ひじき粉末の認証標準物質として CRM 7405-b(産業技術総合研究所計量標準総合センター)を使用した。CRM 7405-b は、含有する無機元素の濃度として、As, Cd, Cu, Mn 及び Zn の 5 元素について認証値が付され、Al, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Pb 及び Sr の 13 元素について参考情報値が提供されている。Table 1 に CRM 7405-b に付されている認証値、Table 2 に参考情報値を示す。CRM 7405-b の認証値は、乾燥質量換算質量分率で示されているた

め, CRM7405-b の測定に際しては, 水分含量を別途測定し, 定量値を補正した.

酸は 60%硝酸(硝酸(1.38)有害金属測定用, 富士フィルム和光純薬)を使用した.

Table 1 CRM 7405-b に係る無機元素の認証値

元素	認証値(mg/kg)	拡張不確かさ(mg/kg)
As	49.5	1.0
Cd	1.25	0.04
Cu	4.48	0.12
Mn	22.6	0.5
Zn	13.6	0.5

Table 2 CRM 7405-b に係る無機元素の参考情報値

元素	参考情報値(mg/kg)
Al	310
Ba	17
Ca	18000
Co	1.9
Cr	5.5
Fe	210
K	36000
Mg	4000
Na	9000
Ni	3
P	780
Pb	0.2
Sr	1600

## 2.2 標準試薬

微量元素測定用として, 29 元素 (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, Zn) 混合標準溶液(各元素濃度 10ppm, XSTC-13B, SPEX)を適宜希釈し, 0.1ppb~100ppb となるように調製した.

試料中に高濃度に含まれる主要元素である Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Sr は, 単元素標準溶液(各元素濃度 1000ppm, 富士フィルム和光純薬)を混合して適宜希釈し, 0.1~10ppm となるように調製した.

## 2.3 水

標準試薬の希釈, 使用器具の洗浄等には超純水 (Mili-Q Integral MT3S, メルクまたは RFU424CA, ADVANTEC)を使用した.

## 2.4 酸分解

酸分解は, マイクロウェーブ分解装置 (START D, マイルストーンゼネラル)を用いて密閉系での压力容器分解を行った. 試料の重量を電子天秤 (AB365-

S, METTLER TOLEDO)で秤量後, 試料を専用の分解容器に入れ, 硝酸を添加後, 分解プログラムに沿って分解を行った. 酸分解後の溶液は, 超純水で 100mL になるようにメスアップした.

分解プログラム及び手順は次の 3 種類を試みた.

プログラム 1 は, 60%硝酸 8mL を添加後, 2 分間で 50℃まで昇温, 3 分間で 30℃まで降温, 25 分間で 190℃まで昇温, 190℃で 15 分間保持した.

プログラム 2 は, 60%硝酸 8mL を添加後, 2 分間で 50℃まで昇温, 3 分間で 30℃まで降温, 25 分間で 210℃まで昇温, 210℃で 10 分間保持した. プログラム 2 は, プログラム 1 より最高温度を上昇させることで, 有機物をより強力で分解することを目的として選定した.

プログラム 3 は, 2 段階の分解行程から成り, 1 段階目は, 60%硝酸 8mL を添加後, 2 分間で 70℃まで昇温, 3 分間で 50℃まで降温, 20 分間で 180℃まで昇温, 180℃で 10 分間保持するものである. 2 段階目として, 1 段階目の分解後, 分解溶液の温度が 40℃以下まで降温後, 60%硝酸 1mL を追加で添加し, 25 分間で 210℃まで昇温, 210℃で 10 分間保持した. 当該プログラムは, 1 段階目の分解後に一度分解容器を開放し, 分解中に発生した窒素酸化物等のガスを抜くことで, 2 段階目の分解中におけるガスの発生を抑え, 内圧を下げることでプログラム 2 より安定して高温での酸分解を行うことを目的として選定した.

## 2.5 ICP-MS の分析条件

ICP-MS は, Agilent 8800 シリーズトリプル四重極 (Agilent) を使用した. 測定元素は, Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Ag, In, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi, Na, K, Ca, Mg, Fe, P 及び Sr の 29 元素とした. なお, 比較的高濃度に試料に含まれている Na, K, Ca, Mg, P 及び Sr とその他の元素は検量線濃度範囲を変え, 別のバッチとして測定した. また, ピークパターンは 1 ポイント, 繰り返しは 3 回, スイープ回数/繰り返しは 100 とし, プラズマ条件はオートチューニングにより試料測定開始時に最適化した.

トリプル四重極マスの特徴として, 水素や酸素をリアクションガスとして利用し, 四重極の前後で同じ質量電荷比を測定するオンマスモードと, 異なる質量電荷比を測定するマスシフトモードを利用できる点がある. 当センターの先行研究では, Fe をオンマスモードで, P 及び S をマスシフトモードで測定することで, バックグラウンドのカウンタ値が下がり, 定量下限値が向上することが報告されている.<sup>3)</sup>そこで, 本研究においても定量下限値の向上の観点から, 各元素の測定条件

を最適にするため、コリジョンリアクションセルを使用した。測定モードは、ヘリウム、高エネルギーヘリウム(HEHe)、水素、酸素、または No Gas の中から選択した。Li, Be 等の軽元素については、コリジョンガスを利用するとカウント値(cps)が低下するため、No Gas モードを利用した。

## 2.6 ICP-OES での分析条件

ICP-OES は、SPS3520UV-DD(エスアイアイ・ナノテクノロジー)を使用した。測定元素は、比較的高濃度に試料に含まれる Na, K, Ca, Mg, Fe, P 及び Sr の 7 元素とした。各元素の測定波長 (nm) は、Na(589.592), Mg(279.635), K(769.896), Ca(393.477), Fe(238.204), P(213.618) 及び Sr(216.596) とした。

## 2.7 内標準元素の検討

内標準法は、分析元素と内標準元素との信号強度比から非スペクトル干渉の補正及び感度の経時変動を補正する方法とされている。<sup>4)</sup> 本研究においても、非スペクトル干渉の補正等を目的として、<sup>45</sup>Sc, <sup>89</sup>Y を内標準元素の候補として選定した。内標準元素を使用する場合は、試料溶液に当該元素が高濃度に含まれていないことが前提となるため、試料溶液中の <sup>45</sup>Sc, <sup>89</sup>Y を ICP-MS で定量した。内標準元素は、あらかじめ試料に添加せず、ICP-MS での測定時にオンラインで添加した。

## 2.8 認証値、参考情報値との比較

ICP-MS での定量値と認証標準物質に付されている認証値及び参考情報値を比較し、測定法の妥当性を検証した。

## 2.9 定量下限値の比較

マイクロウェーブ分解装置の分解容器に試料を添加せず 60%硝酸のみを添加し、試料を分解するプログラムと同一のプログラムで分解を行い、超純水でメスアップした溶液を 5 検体繰り返し測定し、得られた測定値の標準偏差の 10 倍を方法定量下限値(MQL)とした。また、認証標準物質に値付けされた認証値及び参考情報値の 10 分の 1 を「目標定量下限値」として定義し、各分解プログラム使用した場合の定量下限値と比較した。

## 2.10 添加回収試験

29 元素混合標準溶液を測定時の溶液中の添加濃度が 10ppb または 20ppb となるように試料に添加し、マイクロウェーブ分解装置で酸分解後、ICP-MS で定量し、添加した濃度に対する定量値の比から回収率を算出した。ただし、Al, Fe, Na, K, Ca, Mg, P 及び Sr は、試料中の含有濃度が高いため、添加回収試験の評価対象からは除外した。

## 2.11 ICP-MS と ICP-OES の結果比較

認証標準物質をプログラム 3 の分解方法で酸分解したものを ICP-MS 及び ICP-OES で定量し、両者の測定結果を比較し、測定法の妥当性を検証した。

# 3. 結果と考察

## 3.1 内標準元素の検討

Fig. 1 に内標準元素の候補として選定した Sc 及び Y の定量結果を示す。各測定モードにおいて、Sc は 5mg/kg 以上、Y は 10mg/kg 以上の濃度となった。Sc は、No Gas モードでの測定で 28mg/kg、Y は O<sub>2</sub>モードでの測定で 17mg/kg の最大濃度となった。Table 1 に示すとおり CRM 7405-b の認証値のうち Cd は 1.25 mg/kg、Cu は 4.48mg/kg 等であることと比較すると、Sc 及び Y の定量値は高い値となった。また、今後、国産または海外産のひじきを測定する中で、測定試料によっては、さらに高濃度の Sc 及び Y が検出される事態も想定される。よって、以降の測定値の定量においては、Sc 及び Y を内標準元素として使用せず、絶対検量線法を適用した。

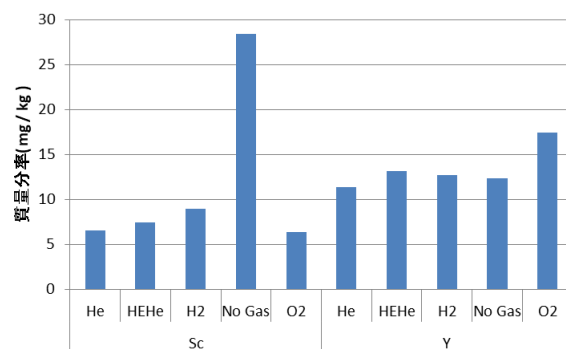


Fig. 1 内標準元素の候補(Sc, Y)の測定結果

## 3.2 認証値、参考情報値と定量値の比較

Fig.2 に各分解プログラムによる認証値 (As, Cd, Cu, Mn 及び Zn) と ICP-MS での定量値の比を示す。いずれのプログラムにおいても、認証値に対する定量値の比が 80%以上 120%未満のおおむね正確な定量結果が得られた。

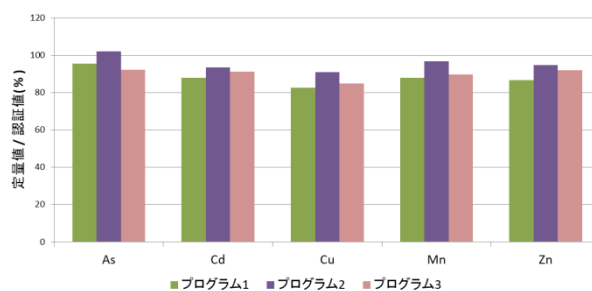


Fig. 2 各分解プログラムによる定量値と認証値の比

また, Fig. 3 に各分解プログラムによる参考情報値 (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Pb 及び Sr) と ICP-MS での定量値の比を示す。

いずれのプログラムにおいても, Al の参考情報値に対する定量値の比が 56~78%と低く, また, Mg は 200%以上と高くなった。参考情報については, 認証標準物質の提供者が単一の分析法で分析した結果であり, 値の不確かさが示されていないため, Al, Mg の定量値と参考情報値との乖離についての厳密な検討は困難であると判断した。ただし, 考えられる原因の一つとして, 本研究では酸分解に硝酸のみを用いたのに対し, 認証標準物質提供者の測定法では, 硝酸, ふっ化水素酸及び過塩素酸の混酸を用いていることが挙げられる。

Al 及び Mg 以外の元素は, 参考情報値に対する定量値の比が 70%以上 120%未満のおおむね正確な定量結果が得られた。

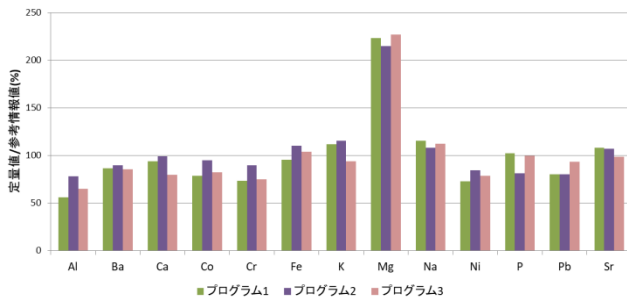


Fig. 3 各分解プログラムによる定量値と参考情報値の比

### 3.3 定量下限値の比較

Table 3 に各分解プログラムの MQL と目標定量下限値を比較した結果を示す。なお, MQL の小数点以下の桁数は, 目標定量下限値の桁数と一致させた。

Table 3 各分解プログラムの MQL と目標定量下限値の比較 (単位:mg / kg)

元素名	目標定量下限値	Program1	Program2	Program3
Al	31	0	0	2
Cr	0.55	0.1	0.11	0.25
Mn	2.26	0.02	0.02	0.02
Fe	21	0	0	0
Co	0.19	0.03	0.01	0.01
Ni	0.3	0.1	0.1	0
Cu	0.448	0.037	0.028	0.071
Zn	1.36	0.12	0.22	0.02
As	4.95	0.02	0	0.01
Cd	0.125	0.003	0	0.001
Ba	1.7	0	0	0

Pb	0.02	0.02	0.02	0.01
Na	900	0	0	0
Mg	400	0	0	0
P	78	0	0	0
K	3600	0	0	0
Ca	1800	0	0	0
Sr	160	0	0	0

Pb について, プログラム 1 及びプログラム 2 では目標定量下限値未満の MQL を達成できなかったが, プログラム 3 では達成できた。その他の元素は, すべての分解プログラムで目標定量下限値未満の MQL を達成できた。よって, 定量下限値の比較結果からは, プログラム 3 を採用することが望ましいと判断した。

### 3.4 添加回収試験

Fig. 4 に各分解プログラムによる添加回収試験の結果を示す。

プログラム 1 では, Mn, As の回収率が 140%を超える高い値となった。また, プログラム 2 では, すべての元素で他の分解プログラムと比較して回収率が低くなり, 特に Ba では, 55%と著しく低くなった。回収率が高くなった元素は, 分解容器の汚染, 低くなった元素は, 分解中の発生ガスによって分解容器内部の圧力上昇が起こり, 元素が揮散したことが一因と推察される。一方, プログラム 3 では, すべての元素で回収率 80%~100%程度と比較した中では最も良好な結果となった。

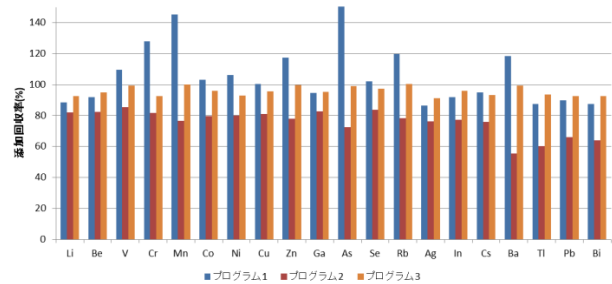


Fig. 4 添加回収試験の結果

### 3.5 ICP-MS と ICP-OES の結果比較

Fig. 5 に Na, Mg, K, Ca に係る ICP-MS 及び ICP-OES での定量結果, Fig. 6 に Fe, P, Sr に係る ICP-MS 及び ICP-OES での定量結果を示した。

Mg は, ICP-MS 及び ICP-OES の定量値のいずれも参考情報値の 2 倍を超える高い値となった。よって, 3.2 で述べた Mg の参考情報値との乖離は, ICP-MS 及び ICP-OES による測定条件に共通する要因, または, ICP-MS 及び ICP-OES の測定条件ではなく酸分解の方法に関連する要因に起因するものと推察された。

その他の元素は、概ね ICP-MS と ICP-OES の測定値は一致した。ただし、Ca は ICP-OES の方が、P 及び Sr は ICP-MS の方が参考情報値と近い定量値を示した。よって、今後も、ICP-MS での測定と並行して ICP-OES での測定も行い、両者の測定値を比較検証及び相互補完していくことが望ましいと考えられる。

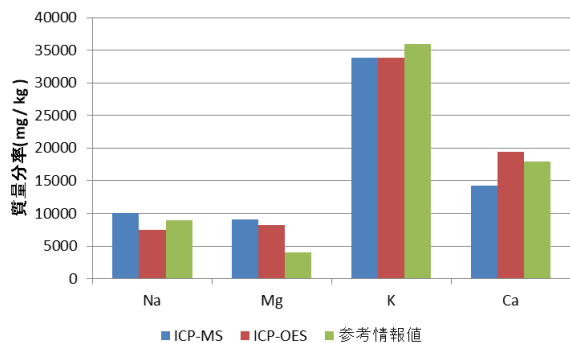


Fig. 5 Na, Mg, K, Ca に係る ICP-MS 及び ICP-OES での定量結果

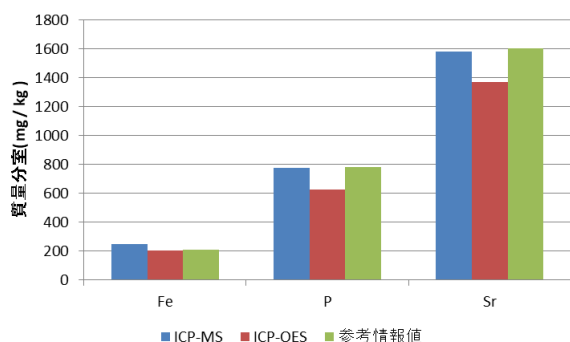


Fig. 6 Fe, P, Sr に係る ICP-MS 及び ICP-OES での定量結果

#### 4. まとめ・今後の計画

海藻類の産地判別に向けたひじき中の無機元素に係る分析方法の確立を目的として、認証標準物質を用いた分析条件の検討を行った。

内標準法の適用可否、認証値、参考情報値と定量値の比較等を行った。

今回、試行した試料の酸分解、ICP-MS 及び ICP-OES を使用した分析手法により、Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, Zn, P については、認証標準物質の認証値、参考情報値との比較、定量下限値の検証、添加回収試験の結果からおおむね正確な定量結果が得られた。よって、これらの元素については、今後、本研究で用いた分析法によって国内産、海外産のひじきの産地判別をする際に、有効な測定値として採用できる可能性が高い。

一方で、Al, Mg については、参考情報値と定量値の乖

離があったことから、産地判別にこれらの元素の定量結果を用いる場合は測定値の有効性に十分留意する必要がある。

なお、判別関数等の多変量解析を用いた産地判別に際して、先行論文ではコンブに関して Ba, Mn の 2 元素のみを用いた手法が公開されている。<sup>2)</sup>よって、今後実施予定の統計解析においては、測定値の有効性が十分ではないと考えられる元素は除外し、少ない元素数で産地判別が可能な手法を開発することも検討したい。

次年度は、Rh 等、Sc, Y 以外の内標準元素の使用の可否等、分析法の妥当性向上のための若干の微調整を試みた後、実試料のサンプリング、定量分析、産地別の無機元素データベースの構築、統計的解析へと進む予定である。また、本分析法による測定値のばらつきの程度についても、認証標準物質を用いた測定データを積み重ねた上で評価していきたい。

#### 謝辞

本研究の推進にご協力いただいた農林水産研究指導センター水産研究部北部水産グループ及び衛生環境研究センターの関係職員の皆様に心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

- (1) 名塚英一, 門倉雅史, 神谷光行, 有山薫. "湯通し塩蔵わかめ原産国判別技術の検討(第 3 報)". 農林水産消費技術センター調査研究報告. 独立行政法人農林水産消費技術センター, 2006, No. 30, p. 1-8.
- (2) 服部賢志, 塚田政範, 法邑雄司. 無機元素分析によるコンブの原料原産地判別. 日本水産学会誌. 2009, 75(1), P77-82.
- (3) 北嶋俊朗, 久保崎範行. "ICP 分析装置の高度化利用について". 平成 29 年度研究報告大分県産業科学技術センター. 大分県産業科学技術センター, 2018, p27-31
- (4) 田尾博明ら. "干渉の種類と補正法". 分析化学実技シリーズ機器分析編・17 誘導結合プラズマ質量分析. (公社)日本分析化学会, 2015, p87