

# 食の安全シリーズ

## フレイム・ファーンネス原子吸光分析法による 米の微量元素の測定

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 エレメンタル営業部

EL11008

### Key Words

- 原子吸光
- 栄養元素
- フレイム分析
- ファーンネス分析
- 米
- 有害金属元素

### キーポイント

- iCE 3500フレイム・ファーンネス両用機により、ppm からppbレベルの高精度で正確な分析が可能
- 米中の栄養素元素および有害元素の分析に最適なメソッド
- ウィザード形式のSOLAARソフトウェアでフレイム・ファーンネス分析の迅速な最適化が可能

### はじめに

米は世界で2番目に多く消費されている穀物であり、世界の年間生産量は約6億トンにのぼります。ほとんどのアジア諸国では主食であるので、その微量元素分析は、栄養学および毒物学に重要です。有害重金属は人間の健康に密接に関連していることは、日本での集団カドミウム汚染など、多くの事故を受けて認識されています。現在では国際的な規制が制定され、食品内のカドミウム許容レベルを定めています。日本では食品衛生法により、米のカドミウム上限値を0.4mg/kgに、中国およびEUでは0.2 mg/kgに定めています。このような法律制定により、米その他の食品の微量金属含有量をモニターする必要があります。本アプリケーションノートは、フレイムおよびファーンネス原子吸光法による、米製品の銅、亜鉛、マンガン、カドミウムおよび鉛の分析について説明します。

### 試料と標準液の調製

#### 試薬

- 硝酸(微量分析グレード)
- 標準溶液(Cu, Mn, Zn, Cd, Pb) 1000 mg/l
- 硝酸アンモニウム

#### 標準液の調製

##### <フレイム分析>

市販の標準溶液を用いて、Cu,Mn,Znの多元素検量線溶液を0, 0.5, 1, 2, 5 ppmで調製しました(1 %硝酸液性)。

##### <ファーンネス分析>

市販の標準溶液を用いてCdは5 ppb、Pbは10ppbに検量線溶液を調製しました(1 %硝酸液性)。

マトリクスモディファイアーとして硝酸アンモニウムを10 μl投入しました(Cdは20 μg、Pbは50 μg添加に相当)。

#### 試料調製

下記の3つの試料を分析しました。

- 米粉標準物質 (CRM IRMM-804)
  - スーパーマーケットで購入した市販米粉および精米
- 試料は85℃で12時間乾燥後、冷却し、約0.25gを秤量してマイクロ波分解容器に移しました。硝酸4 mlを各容器に加え、1時間蓋をせず静置した後、さらに4 mlの硝酸を各容器に加え、容器を密封し、試料を高压密閉マイクロ波分解システムで、20分で170℃まで加温して分解しました。試料を放冷し、その後Cd分析には純水で250 mlに定容、その他の元素用には50mlに定容しました。

市販米粉試料については標準添加試料も調製して、試料調製メソッドとファーンネス分析の評価を行いました。試料にIRMM-804の約75 %濃度に相当する標準溶液を添加し、同様に調製しました。

### 結果と考察

#### Cu,Mn,Znのフレイム分析

これらの元素は土壌および水の成分でmg/kg (ppm)レベルの感度を要するので、フレイムで分析しました。測定前に横方向バーナー位置およびインパクトビーズを5ppm Cu標準溶液を用いて手動で最適化しました。バーナー高さや燃料ガス流量は、元素ごとにSOLAARソフトウェアの自動最適化ウィザードを用いて最適化します(図1)。最適化されたパラメータは自動的に分析メソッドに入力され、迅速なメソッド開発が可能です。

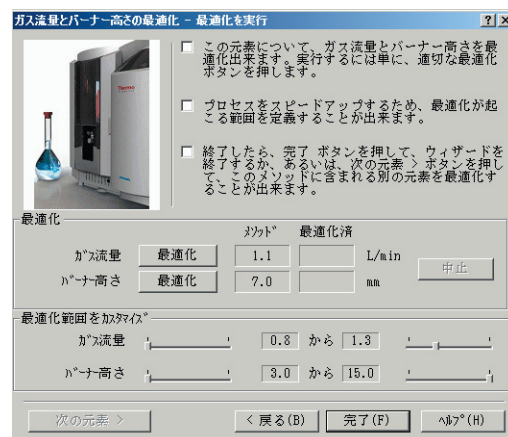


図1 ガス流量とバーナー高さ最適化ウィザード

標準溶液および試料は、3回繰り返し測定し、各試料について連続信号を4秒間測定しました。3元素の全分析所要時間は、最適化、5点検量線作成および未知試料3点の分析を含めて25分でした。得られた検量線を図2に示します。

CRM試料の分析値についてメソッドのバリデーションを行いました。CRM、米粉および精米の分析結果を表1に示します。またSOLAARソフトウェアの自動装置性能ウィザードで決定したメソッド検出下限(MDL)および固有濃度(CC)も示しました。

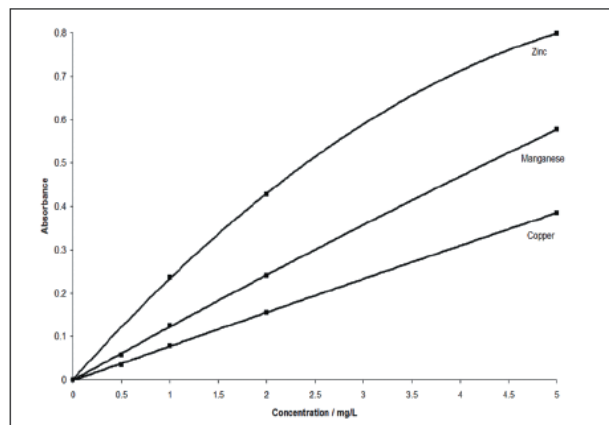


図2 フレイム分析検量線 (Cu, Mn, Zn)

## Cd, Pbのファーンネス分析

微量有害元素であるCdおよびPbはファーンネスで分析しました。一試料あたりに要する分析時間は長くなりますが、統合オートサンプラーを使用すれば無人で自動分析が可能です。マトリクスモディファイアとして硝酸アンモニウムを用いました。標準溶液および試料の注入量は20  $\mu$  lとし、さらにマトリクスモディファイア10  $\mu$  lをウェット混合で追加しました(Cdについては硝酸アンモニウム20  $\mu$  g、Pbについては50  $\mu$  g)。グラファイトファーンネステレビジョン(GFTV)は、キューベット内部を直接リアルタイムでPCモニターの高解像度画像として表示して見るができます。注入状態や乾燥段階の観察が可能で、メソッド開発が容易になります。SOLAARソフトウェアのファーンネスパラメータ最適化ウィザードは灰化と原子化の最適化に使用します。ゼーマンバックグラウンド補正を選択しました。最終的なファーンネスパラメータを表2に示します。

表2 ファーンネスパラメータ (Cd, Pb)

| ステップ   | 温度 (°C) |      | 保持時間 (秒) |    | Ramp<br>(°C/秒) |
|--------|---------|------|----------|----|----------------|
|        | Cd      | Pb   | Cd       | Pb |                |
| 乾燥     | 100     | 115  | 30       |    | 10             |
| 灰化     | 700     | 1000 | 20       |    | 150            |
| 原子化    | 1300    | 1500 | 5        | 3  | n/a            |
| クリーニング | 2500    |      | 3        |    | n/a            |

図3に示す固定容量オプションを用いて自動的に検量線試料を希釈し、Cdは0-5 ppb、Pbは0-10 ppbの範囲で検量線を作成しました。その後、標準物質を分析してメソッドを評価し、次に米粉および精米を分析しました。標準溶液、試料は3回繰り返し測定しました。Pbの検量線を図4に示します。相関係数は0.9996でした。表3にCRM、米粉および精米の分析結果、およびメソッド検出下限(MDL)と固有濃度(CC)を検液中濃度で示します。市販製品からはCd、Pbとも検出されず、現在の国際規制を満たしていました。さらに、標準を添加した米粉を分析して、試料分解メソッドの添加回収率を評価しました。回収率はいずれも良好でした。

表1 フレーム分析結果(検液中濃度)

| 試料  | 測定値<br>mg/l | 予想値*<br>mg/l | 回収率<br>% | MDL<br>mg/l | 固有濃度<br>mg/l |
|-----|-------------|--------------|----------|-------------|--------------|
|     | Cu          |              |          |             |              |
| CRM | 0.012       | 0.013±0.001  | 92%      | 0.0042      | 0.0646       |
| 米粉  | 0.007       |              |          | 0.84mg/kg** |              |
| 精米  | 0.014       |              |          |             |              |
|     | Mn          |              |          |             |              |
| CRM | 0.162       | 0.163±0.011  | 99%      | 0.0038      | 0.0102       |
| 米粉  | 0.038       |              |          | 0.76mg/kg** |              |
| 精米  | 0.026       |              |          |             |              |
|     | Zn          |              |          |             |              |
| CRM | 0.111       | 0.110±0.009  | 101%     | 0.0019      | 0.0187       |
| 米粉  | 0.091       |              |          | 0.38mg/kg** |              |
| 精米  | 0.063       |              |          |             |              |

\* 認証値と試料処理量から算出した検液中予想値

\*\* 試料処理量を250mgとして算出した固体試料中換算濃度

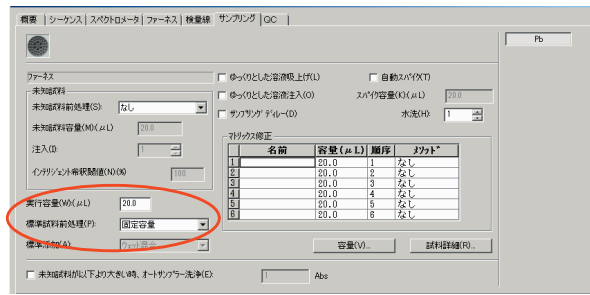


図3 ファーンネス分析のサンプリング条件

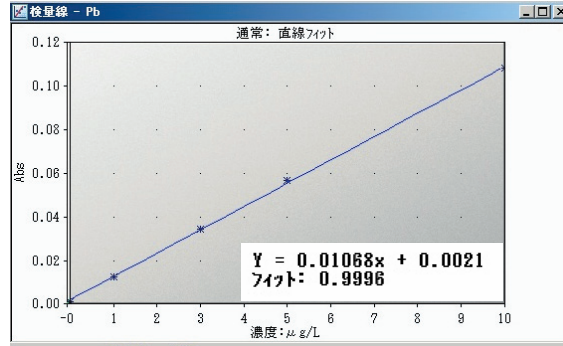


図4 ファーンネス分析検量線 (Pb)

## まとめ

今回の分析結果は iCE 3000シリーズ 原子吸光装置 が米製品の多元素分析に簡単に使用できることを示しています。フレーム原子吸光は、Cu、Mn、Znなどの迅速分析ツールとして用いることができ、今回のメソッド検出限界は、いずれの元素でも1mg/kg以下(米製品中濃度として)でした。ファーンネス原子吸光は、CdおよびPbの正確な分析ツールとして用いることができ、それぞれ0.03および0.04mg/kgという優れたメソッド検出限界が得られ、容易に法令を順守できます。認証標準物質を分析して、フレームおよびファーンネスの両メソッドを検証したところ、分析結果は認証値と良く一致し、前処理における添加回収率も満足のできるものでした。本システムの使いやすさは、分析者の経験にかかわらず、迅速で信頼性のある分析を可能にする多くの自動ウィザードにより裏付けられています。

表3 ファーンネス分析結果(検液中濃度)

| 試料          | 測定値<br>μ g/l | 予想値*<br>μ g/l | 回収率<br>% | MDL<br>μ g/l           | 固有濃度<br>μ g/l |
|-------------|--------------|---------------|----------|------------------------|---------------|
| Cd          |              |               |          |                        |               |
| CRM         | 1.5          | 1.43±0.06     | 105%     | 0.0303<br>0.030mg/kg** | 0.0600        |
| 米粉          | < DL         |               |          |                        |               |
| 米粉+添加<br>精米 | 1.06<br>< DL | 1.00          | 106%     |                        |               |
| Pb          |              |               |          |                        |               |
| CRM         | 2.03         | 2.00±0.33     | 102%     | 0.1960<br>0.039mg/kg** | 0.7119        |
| 米粉          | < DL         |               |          |                        |               |
| 米粉+添加<br>精米 | 1.24<br>< DL | 1.20          | 103%     |                        |               |

\* 認証値と試料処理量から算出した検液中予想値

\*\* 試料処理量を250mgとして算出した固体試料中換算濃度

EL11008

サーモフィッシャー  
サイエンティフィック株式会社

フリーダイヤル  
0120-753-670

FAX  
0120-753-671

E-mail  
info-jp@thermo-fisher.com

www.thermoscientific.jp  
(日本)  
www.thermoscientific.com  
(グローバル)

©2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.