

## 清涼飲料水中のヒ素、鉛、スズ分析法妥当性評価

山口瑞香\* 栗津薫\* 野村千枝\* 柿本葉\* 梶村計志\*

平成26年12月、清涼飲料水の規格基準が改正され、分析法の妥当性確認ガイドラインが通知された。これに伴い、当所における清涼飲料水の成分規格の分析法について妥当性評価を行った。

この結果、当所で実施している分析法の妥当性が確認された。

キーワード: 清涼飲料水、妥当性評価、原子吸光光度計

Key words: soft drink, validation study, atomic absorption spectrometer

平成26年12月22日、食品、添加物等の規格基準の一部が改正され<sup>1) 2)</sup>、清涼飲料水の成分規格の一般規格に金属製容器包装入りのものはスズの含有量が150 ppm以下、ミネラルウォーター類以外の清涼飲料水の個別規格にはヒ素および鉛は検出してはならないと定められた。また、同時に告示に規定された試験法以外の試験法が通知された<sup>3)</sup>。さらに、分析法の妥当性確認ガイドライン<sup>4) 5)</sup>が通知され、清涼飲料水の成分規格への適合を判定するためには使用する試験法がガイドラインの基準に適合しているかの確認が必要となった。そこで、当所で実施している清涼飲料水中のヒ素、鉛およびスズ分析法について妥当性評価を行ったので報告する。

### 実験方法

#### 1 試料

金属容器包装入りのノンアルコールビールを添加回収試料とした。

#### 2 試薬等

##### 2-1 標準品

関東化学(株)製ヒ素標準原液( $\text{As}_2\text{O}_3$ -100)、和光純薬工業(株)製鉛標準液(Pb1000)およびスズ標準液(Sn1000)を用いた。

##### 2-2 標準溶液等

・ヒ素標準溶液: ヒ素標準原液を水で希釈して1  $\mu\text{g/mL}$ とした。

・鉛標準溶液: 鉛標準液を水で希釈して8  $\mu\text{g/mL}$ とした。これを5 mL取り、硫酸8 mLを加えて水で50 mLとした(0.8  $\mu\text{g/mL}$ )。

・スズ標準溶液: スズ標準液 2.5~15 mLに硫酸8 mLを加えて水で50 mLとした(50~300  $\mu\text{g/mL}$ )。

##### 2-3 試薬等

硫酸、硝酸、塩酸、塩化第一スズは和光純薬工業(株)製有害金属測定用、亜鉛は和光純薬工業(株)製ヒ素分析用 砂状、イットリウム標準液は和光純薬工業(株)製原子吸光分析用、シュウ酸アンモニウム、酢酸鉛、ヨウ化カリウムは和光純薬工業(株)製試薬特級を用いた。ジエチルジチオカルバミン酸銀-ブルシン-クロロホルム溶液は東京化成工業(株)製を用いた。

塩酸(1→2)は、塩酸と水を等量混合して調製した。ヨウ化カリウム溶液は、ヨウ化カリウム16.5 gを水に溶解し100 mLとした。塩化第一スズ溶液は、塩化第一スズ4 gを塩酸125 mLに溶解し、水を加えて250 mLとした。10%酢酸鉛溶液は、酢酸鉛11.8 gを水に溶解して100 mLとし、酢酸を数滴加えた。

\*大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 食品化学課  
Validation Study of Analysis of Arsenic, Lead and Tin in Soft Drink  
by Mizuka YAMAGUCHI, Kaoru AWAZU, Chie NOMURA, You KAKIMOTO and Keiji KAJIMURA

### 3 装置

原子吸光光度計(AA)は日本ジャーレルアッシュ(株)製 AA-890、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-OES)はAgilent 社製 ICP-720ES、紫外可視分光光度計は島津製作所(株)製 UV-3600 を使用した。

### 4 試験溶液の調製

厚生労働省告示<sup>1)</sup>(告示法)を参考に一部を変更して実施した。試料 50 g をケルダールフラスコに採取し、沸騰石を数粒、硫酸 4 mL および硝酸 5 mL を加えて加熱した。硝酸を 2 mL ずつ加えて溶液がほぼ無色になるまで分解した。飽和シュウ酸アンモニウム溶液 5 mL を加えて加熱し、放冷後、水を加えて 25 mL に定容して試験溶液とした。試料の代わりに水を用いて同様に操作し、得られた溶液を空試験溶液とした。

### 5 測定方法

#### 5-1 ヒ素の測定

##### ・吸光度測定

試験溶液 10 mL を発生瓶にとり、水を加えて 25 mL とし、塩酸(1→2)5 mL、ヨウ化カリウム溶液 2 mL、塩化第一スズ溶液 5 mL を加えて室温で 15 分間放置した。この発生瓶に亜鉛 3 g を加え、直ちに吸尿管およびガス誘導管を連結し、あらかじめジエチルジチオカルバミン酸銀-ブルシン-クロロホルム溶液 3 mL を入れた吸収受器に接続して、25℃で 1 時間放置した。装置を外し、ガス誘導管内の液を吸収液に合わせてよく混和して測定溶液とした。同時に、空試験溶液および空試験溶液にヒ素標準溶液 4 mL を加えた比較標準溶液についても同様に操作した。

ジエチルジチオカルバミン酸銀-ブルシン-クロロホルム溶液を対照として、波長 510 nm の吸光度を測定した。

##### ・ICP-OES 測定

ヒ素標準原液を水で希釈し、試験溶液と同濃度となるように硫酸を加えたヒ素標準溶液 1 µg/mL を調製した。この標準溶液と試験溶液を下記の条件で測定した。

測定波長：188.980 nm (定量)、193.696 nm (確認)、  
内標準元素：イットリウム(371.029 nm)、パワー：  
1.2 kW、ガス：アルゴン、ガス流量：プラズマフロ

ー：15 L/min、補助フロー：1.50 L/min、ネブライザーフロー：0.75 L/min。

#### 5-2 鉛の測定

試験溶液、空試験溶液および鉛標準溶液を下記の条件で測定した。ICP-OES については水で 10 倍に希釈し、測定した。

・AA 条件：波長：217.0 nm、フレーム：空気 7.0 L/min-アセチレン 1.5 L/min、電流値：10 mA。

・ICP-OES 条件：定量波長：220.353 nm(定量)、283.305 nm(確認)、内標準元素：イットリウム(371.029 nm)、パワー：1.2 kW、ガス：アルゴン、ガス流量：プラズマフロー：15 L/min、補助フロー：1.50 L/min、ネブライザーフロー：0.75 L/min。

#### 5-3 スズの測定

試験溶液、空試験溶液およびスズ標準溶液を下記の条件で測定した。ICP-OES については水で 100 倍に希釈し、測定した。

・AA 条件：波長：286.3 nm、フレーム：空気 7.0 L/min-アセチレン 2.0 L/min、電流値：15 mA。

・ICP-OES 条件：定量波長：283.998 nm(定量)、189.925 nm(確認)、内標準元素：イットリウム(371.029 nm)、パワー：1.2 kW、ガス：アルゴン、ガス流量：プラズマフロー：15 L/min、補助フロー：1.50 L/min、ネブライザーフロー：0.75 L/min。

## 結果および考察

### 1 試験溶液の調製および測定方法の検討

試験溶液の調製方法は告示法に記載されており、ミネラルウォーター以外の清涼飲料水では湿式分解法または乾式灰化法が示されている。しかしヒ素の試験については湿式分解法を行うこととされているため、本法では湿式分解法を用いることとした。試料は 100 g とされているが、濃縮が困難な試料もあるため半量とし、濃縮率を一致させるために最終液量を 25 mL とした。

ヒ素の測定はほぼ告示法通りであるが、作業の煩雑さの軽減のため市販の標準溶液およびジエチルジチオカルバミン酸銀-ブルシン-クロロホルム溶液を使用した。

鉛の測定について告示法ではメチルイソブチルケトンへの転溶を行っている。しかし、転溶を行わず

に測定が可能であったことから、試験溶液を AA または ICP-OES で測定を行った。

スズ試験法は改正により通知試験法となった<sup>3)</sup>。試験溶液をキシレンに転溶し、吸光度測定を行う方法が記載されている。しかし、スズは規格基準が高く、AA 測定で十分な感度が得られることから、AA または ICP-OES で測定を行うこととした。

2 検出限界および定量下限

ヒ素および鉛の検出限界はそれぞれ 0.2 ppm、0.4 ppm とした<sup>6)</sup>。スズの定量下限は、25 ppm とした。スズの検量線は、AA では 50～300 µg/mL、ICP-OES では 0.5～3 µg/mL の範囲で決定係数 0.999 以上の良好な直線性が得られた。

3 妥当性評価試験

試料にヒ素が 0.2 µg/g、鉛が 0.4 µg/g となるよう添加し、5 併行で分析を実施した。ガイドライン<sup>4)</sup>には限度試験の場合、標準試薬の繰り返し測定回数は添加試料数と同数とする、標準試薬の測定により得られる信号の平均値に対する添加試料の分析により得られる信号の平均値の比は 0.9-1.0、標準試薬の相対標準偏差は 5%未満および添加試料の相対標準偏差は 15%未満と目標値が設定されている。この目標値を基準に判定を行った。スズについては、試料に 100 µg/g となるように添加し、3 人で 2 日間上記方法で分析を実施した。ガイドライン<sup>5)</sup>に基づき、添加濃度から真度 90～110%、併行精度 10%未満、室内精度 15%未満であるかを評価した。各物質ともガイドラインの目標値を満たす良好な結果が得られた(表 1)。

表 1 妥当性評価試験結果

| ヒ素      |            |            |         |
|---------|------------|------------|---------|
|         | 標準溶液RSD(%) | 試験溶液RSD(%) | 平均値の比   |
| AA      | 2.6        | 3.8        | 0.96    |
| ICP-OES | 1.3        | 3.1        | 1.04    |
| 鉛       |            |            |         |
|         | 標準溶液RSD(%) | 試験溶液RSD(%) | 平均値の比   |
| AA      | 2.9        | 7.4        | 1.00    |
| ICP-OES | 1.6        | 6.2        | 0.90    |
| スズ      |            |            |         |
|         | 真度(%)      | 併行精度(%)    | 室内精度(%) |
| AA      | 101        | 6.7        | 6.9     |
| ICP-OES | 91         | 9.2        | 7.9     |

4 まとめ

当所の清涼飲料水中のヒ素、鉛、スズ分析法について妥当性評価を行った。告示法からは、一部の方法を変更した。添加試料を用いた妥当性評価の結果は良好であり、本法は清涼飲料水中のヒ素、鉛、スズの分析に利用可能と考えられる。

参考文献

- 1) 昭和 34 年 12 月 28 日付厚生省告示第 370 号「食品、添加物等の規格基準」(最終改正平成 26 年 12 月 22 日付厚生労働省告示第 482 号)
- 2) 平成 26 年 12 月 22 日付食安発 1222 第 1 号「乳及び乳製品成分規格等に関する省令及び食品、添加物等の規格基準の一部改正について」
- 3) 平成 26 年 12 月 22 日付食安発 1222 第 4 号「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法について」
- 4) 平成 26 年 12 月 22 日付食安発 1222 第 7 号「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて」
- 5) 平成 20 年 9 月 26 日付食安発第 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」
- 6) 昭和 57 年 2 月 27 日付環食第 53 号、環食化第 11 号「食品衛生法施行規則及び食品、添加物等の規格基準の一部改正について」