

LC-ICP-MSによるリンゴジュース中のヒ素形態別分析

若杉 幸子、谷口 理

ユーザーベネフィット

- ◆ LC-ICP-MSにより、ヒ素を形態別に分析することができます。
- ◆ 食品中のヒ素の安全性評価ができます。
- ◆ ヒ素形態別分析用のメソッドパッケージを用いることにより、分析条件などの登録は不要です。

■はじめに

自然環境中には様々な物質が存在します。その中には有害な物質もあり、ヒ素はそのような物質の一つです。ヒ素は様々な形態で存在しており、形態によって毒性が異なります。一般的に亜ヒ酸はヒ酸よりも毒性が高く、有機ヒ素は無機ヒ素より毒性が低いと言われています。

自然環境中にあるヒ素を完全に避けることは難しく、飲料水や農畜水産物にも取り込まれています。私たちが口にする食品にも様々なヒ素が含まれている可能性があり、ヒ素のように意図せずに食品に含まれる有害化学物質については、「生産から消費の段階で適切な措置を講じて合理的に可能な範囲で食品に含まれる量を減らすべき」¹⁾ というのが、国際的に合意された考え方です。このため、国内外で、食品中のヒ素について様々な調査・研究等の取り組みが行われています。

微量のヒ素を高感度に分析する手法としてICP-MS法があります。しかしICP-MSでは、ヒ素の総濃度の測定は可能ですが、形態の判別はできません。ヒ素の総濃度を把握することも重要ですが、上記に述べたように、形態別の濃度を把握することも重要です。

ヒ素の形態別分離は、液体クロマトグラフ(LC)を用いて行うことができます。このLCをICP-MSとオンラインで接続することにより(LC-ICP-MS)、ヒ素を形態別に高感度で分析することが可能です。本稿では、LC-ICP-MSを用いて、リンゴジュース中のヒ素を形態別に分析した例をご紹介します。

■ 試料

市販のリンゴジュース

■ 試料前処理

試料2 mLを量り取り、リン酸100 mmol/Lを0.1 mL添加し、硝酸0.15 mol/L溶液で10 mLに定容し測定溶液としました。

■ 検量線試料

亜ヒ酸(AsIII)、ヒ酸(AsV)、モノメチルヒ素(MMA)、ジメチルヒ素(DMA)の標準物質を精密に量り、リン酸100 mmol/Lを0.1 mL添加し、硝酸0.15 mol/L溶液にて希釈し、10 mLに定容しました。

■ 移動相の調製

1 Lボトルにメタノール10 g量り取り、純水を900 mL程度加え、98wt%ギ酸1 mL、25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液1 mL加え、純水で1 Lに定容しました。

■ カラム安定化溶液

1 Lのボトルに純水を900 mL程度加え、98w%ギ酸を0.85 mL加えます。85wt%リン酸を0.115 mL加え、純水で1 Lに定容しました。



図1 LC-ICP-MSシステム構成

■ 分析条件

分析は、ICPMS-2030にHPLC Nexeraシリーズを接続し、LC-ICP-MSシステムとして用いました(図1)。ICPMS-2030は、LabSolutions™ ICPMS TRMソフトウェアにより、島津LCをコントロールすることができ、試料の注入からクロマトグラムの解析までひとつのソフトウェア上で行うことができます。

分析条件は、「LC-ICP-MSメソッドパッケージヒ素形態別分析 Type 2」に収録されている条件を使用しました。

カラムが新品の場合、カラム安定化溶液を2時間以上通液することで安定な分析を行うことができます。

表1にLCの分析条件、表2にICP-MSの分析条件を示します。

表1 LCの分析条件

装置	: Nexeraシリーズ
カラム	: Sigma-Aldrich Discovery HS F5 (250 mm x 4.6 mm I.D., 5µm)
ガードカラム	: Shim-pack™ GIST (G) [Metal free] (10 mm x 3.0 mm I.D., 5µm)
移動相	: 0.1%ギ酸 (1%メタノールと0.025%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液を含む)
移動相流量	: 0.75 mL/min
カラムオープン温度	: 40 °C
注入量	: 10 µL
分析時間/試料	: 6 min

表2 ICP-MSの分析条件

装置	: ICPMS-2030
高周波出力	: 1.2 kW
プラズマガス流量	: 9 L/min
補助ガス流量	: 1.1 L/min
キャリアーガス流量	: 0.7 L/min
ネブライザー	: Nebulizer 07
チャンパー	: サイクロンチャンパー (電子冷却)
プラズマトーチ	: ミニトーチ
コリジョンガス	: He

■ 分析

検量線法により、亜ヒ酸 (AsIII)、ヒ酸 (AsV)、モノメチルヒ素 (MMA)、ジメチルヒ素 (DMA)の定量分析を行いました。

分析値の妥当性確認のため、測定溶液に各形態のヒ素標準液を1 µg/Lとなるように添加した添加回収試験用試料を調製し、分析しました。

検量線試料の下限濃度0.2 µg/Lの溶液を10回測定し、得られた標準偏差の3倍の信号を与える濃度を検出下限として算出しました。

■ 結果

図2に、1 µg/L溶液と実試料の形態別ヒ素のクロマトグラムを示します。図3に各形態の検量線を示します。

表3に定量結果を示します。検出下限 (3σ) は、測定溶液中濃度として、0.1 µg/L以下であり、極微量のヒ素形態別分析が可能な感度が得られています。

また、各形態の添加回収率は、97%~101%と良好な結果が得られました。

■ まとめ

今回、りんごジュース中のヒ素についてLC-ICP-MSシステムを用い、希釈のみの簡便な前処理で、ヒ素の形態別分析が可能であることが確認できました。

<参考文献>

- 1) 農林水産省 食品中のヒ素に関する情報
https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_as/
(参照2023-03-15)

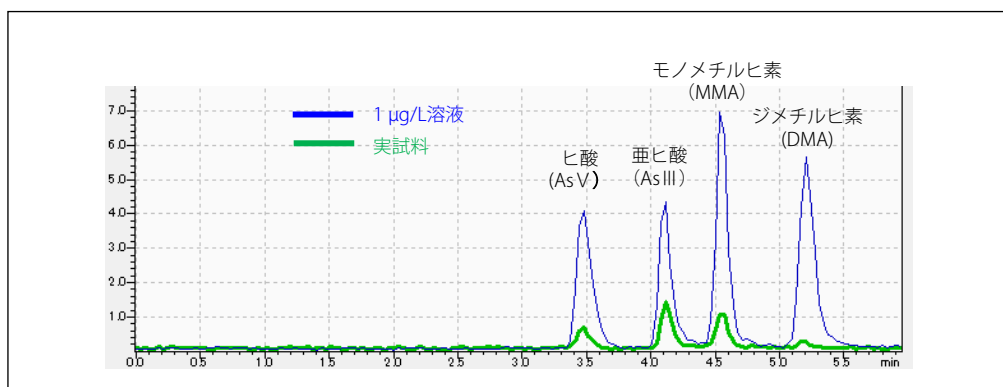


図2 1 µg/L溶液と実試料の形態別ヒ素のクロマトグラム

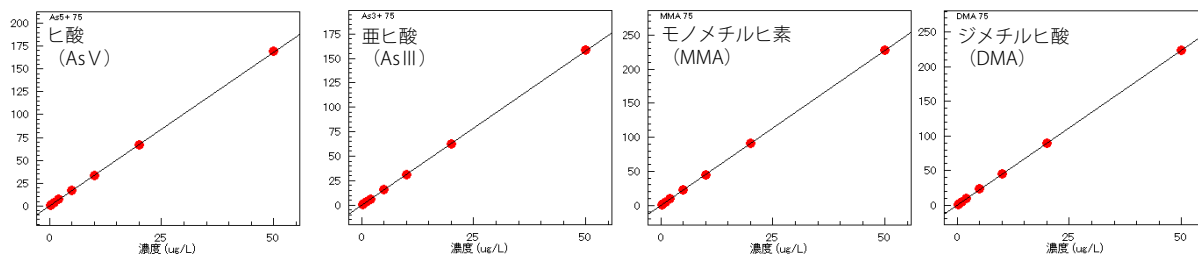


図3 検量線

表3 定量結果

形態	ヒ酸 (AsV)	亜ヒ酸 (AsIII)	モノメチルヒ素 (MMA)	ジメチルヒ素 (DMA)
測定溶液中濃度 (µg/L)				
りんごジュース	0.09	0.27	0.15	<0.03
添加試料	1.05	1.27	1.13	1.01
添加回収率 (%)	97	100	98	101
検出下限 (3σ)	0.04	0.03	0.04	0.03
試料原液中濃度 (µg/L)				
りんごジュース	0.4	1.4	0.8	<0.15

<: 検出下限未満

検出下限 (3σ) = 3 × (0.2 µg/Lの溶液を10回測定し得られた標準偏差) × 検量線の傾き

添加回収率 (%) = (添加回収試験試料分析値 - 未添加試料分析値) / 添加濃度 × 100

Nexera、LabSolutionsおよび Shim-pack は、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00575-JP 初版発行：2023年5月

島津コールセンター ☎ 0120-131691



このアプリがお役に立ちましたら、いいねボタンを押してください。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2023