

# ICP を用いたミネラル成分の検討

川 端 久 之\*

2019 年度ミネラル分析の依頼があった試料(桑葉を加工して桑茶としたもの。以下桑茶)を用いて、食品の付加価値向上のためのミネラル分析が可能な体制を整えることを目的とし、ICP 発光分光分析装置を用い、前処理方法と分析条件を検討したところ、分析可能である条件が確認できた。

## 1 はじめに

丹後地域は農林水産業が主な産業である。2020 年の栄養成分表示義務化等、消費者の食品表示に対する関心が高まるなかで、ミネラル成分を明確に表記することは商品の差別化につながり、付加価値の向上に期待できる。ひいては丹後産品のブランド化に貢献できるのではないかと考えた。

そこで、今回は ICP 発光分光分析装置の多元素同時分析が可能な特徴を利用し、安価なミネラル分析ができる体制を整えることを目的とし、丹後地域の中小企業から分析ニーズのあった桑茶を用いて前処理方法と分析条件を検討した。

## 2 機器と材料

### 2.1 試料

桑茶(地域食品製造業者製)を試料とした。

### 2.2 試薬

カルシウム(Ca)標準液、カリウム(K)標準液、マグネシウム(Mg)標準液、鉄(Fe)標準液、亜鉛(Zn)標準液、銅(Cu)標準液、イットリウム(Y)標準液(いずれも濃度 1000mg/L・富士フィルム和光純薬(株))、有害金属測定用硝酸(富士フィルム和光純薬(株))を用いた。

### 2.2 機器

ICP 発光分光分析装置((株)島津製作所 ICPE-9000)、電気マッフル炉(ヤマト科学(株)

FO310)、ガスバーナー((株)ワーゼフ)、熱風定温乾燥器((株)島津理化 STAC-S45M)、ザルトリウス電子分析天秤(ザルトリウス(株) 1712MP2)、純水製造装置(メルクミリポア(株) Elix Essential UV)、サンドバス((株)アサヒ理化製作所)

## 3 試験方法

### 3.1 灰化法

#### 3.1.1 乾式灰化法<sup>1)</sup>

乾式灰化には白金皿が適しているが高価であるため、磁性ルツボにアルミカップを二重に敷き、試料 1g を加えた。予備灰化として、試料入りのルツボを 2 時間ガスバーナーで加熱した。予備灰化後のルツボを電気マッフル炉で 550℃、8 時間の条件で炭化した。灰化後のアルミカップを 1%硝酸で洗い流し、ろ紙 5C でろ過した。50mL メスフラスコで 1%硝酸を用いてメスアップし試料溶液とした。

#### 3.1.2 湿式灰化法<sup>2),3),4)</sup>

コニカルビーカーに試料 1g を採取し、硝酸 30mL を加えサンドバス中で 120℃まで昇温し、時計皿をかぶせ、30 分間還流させた。激しい反応がおさまった後、さらに 170℃まで昇温し、淡黄色になるまで 2 時間還流させた。淡黄色になったことを確認後、時計皿をはずし、乾固寸前まで 2 時間蒸発させた。残留物を 1%硝酸で加温溶解後、1%硝酸で洗い流し、ろ紙 5C でろ過した。メスフラ

\* 企画連携課 技師

スコで1%硝酸を用いて25mLにメスアップし試料溶液とした。

また、この方法が適切であるかを確認するため、Ca,K,Cuについて添加回収試験を行った。前処理前にCaとKの最終濃度が2500(mg/100g)となるようにそれぞれ塩化カルシウム、塩化カリウムを添加した。Cuについては最終濃度が2.5(mg/100g)となるようにCu標準液を添加した。

### 3.2 検量線試料作成

分析項目には健康増進の観点から、日常生活において不足する可能性があり、欠乏の結果身体に影響を及ぼす<sup>5)</sup>と考えられるCa,Mg,Fe,Zn,Cuを選定した。Kは栄養機能表示可能な栄養素であり、正常な血圧を保つのに必要な栄養素<sup>6)</sup>とされているため分析項目とした。

検量線試料は一般的な食品中に多く含まれる濃度から、高濃度領域のものと低濃度領域に分けて作製し、試料溶液はその範囲内となる希釈液を用いた。希釈液は多量成分では、20,100,200,2000倍希釈し、微量成分では1,10倍希釈した溶液を作製した。

### 3.3 分析

#### 3.3.1 ICP発光分光分析装置原理<sup>7,8)</sup>

誘導結合プラズマ発光分析装置(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry ; ICP-AES)は、霧状の試料を高温熱媒体に導入し、解離原子及びイオンの発光スペクトルより、定性および定量を行う分析装置である。特徴として、安定した発光スペクトルを観測できる上に、検量線の直線範囲が広い装置である。

#### 3.3.2 検量線範囲の検討

多量成分用(Ca,K,Mg)と微量成分用(Fe,Zn,Cu)で別の検量線を用いた。また、物理干渉を防ぐため、内標準液として測定前にYが1mg/Lとなるように添加した。初期設定値として多量成分(Ca,K,Mg)は0-5mg/L、微量成分(Fe,Zn,Cu)については0-0.5mg/Lに設定し、検量線の直線性が保っているかを検討した。

直線性の評価は、最小二乗法による相関係数Rの値を算出し、 $0.999 \leq R$ である検量線範囲を採用した。

#### 3.3.3 測定条件の設定

波長の選択については、原則として文部科学省日本食品標準成分表分析マニュアル<sup>2)</sup>を参考に下記の条件

により波長の選択を行うこととした。

- ① 測定装置にデフォルトで設定されている波長の感度の良いものから順に、3つの波長及び食品標準成分表分析マニュアルで推奨されている波長を選択。
- ② バックグラウンドの影響が少ない波長を選択。
- ③ 実測波長に近接した他元素の妨害線がある場合には除外。

なお、測定方向の選択は、感度や装置が検出できる値の限界値を考慮して選択した。

## 4 結果

### 4.1 前処理方法

#### 4.1.1 乾式灰化法

ルツボにアルミカップを入れ灰化したが、アルミカップが破損し、破損の原因として予備灰化の際、バーナーで強熱したことによるアルミの溶解が考えられた。結果、この方法は、安価であるが本稿の目的にあった分析ができないことがわかった。

#### 4.1.2 湿式灰化法

Ca,K,Cuの添加回収法による回収率を検討したところ、表1のとおり、多量成分・微量成分共に良好な回収率が確認できたことから定量分析に用いることが有効であることがわかった。

表1 Ca、K及びCuの添加回収率

	高濃度域		低濃度域
	Ca	K	Cu
添加回収率	99.2%	102.8%	94.0%

### 4.2 検量線範囲

微量成分については0-0.5mg/Lの範囲で検量線の直線性が確認できた。

多量成分は0-5.0mg/Lの範囲で検量線の直線性が確認できた。

### 4.3 測定条件

本実験ではケーススタディーとして桑茶をサンプルとし、測定条件を3.3.3のフローにしたがい表2の測定条件に設定した。

表2 各元素の測定条件

	測定波長 (nm)	測定方向	検量線範囲 (mg/L)	試料溶液 希釈倍率
Ca	393.366 II※	横	0-5.0	200
K	766.490	軸	0-5.0	200
Mg	279.553 II※	横	0-5.0	200
Fe	238.204 II※	軸	0-0.5	1
Zn	213.856	軸	0-0.5	10
Cu	324.754	軸	0-0.5	1

※ II はイオン線、その他は中性原子線を示す。

#### 4.4 測定結果

設定した測定条件により含有量を求めた。

表3 桑茶のミネラル含有量

Ca	2800(mg/100g)
K	2300(mg/100g)
Mg	300(mg/100g)
Fe	2.4(mg/100g)
Zn	2.8(mg/100g)
Cu	0.39(mg/100g)

含有量の計算には、次式を用いた。<sup>2)</sup>

$$\text{含有量(mg/100g)} = A \times V \times f / W \times 10$$

A: 定量値(mg/L)      f\*: ファクター

V: 定容量(mL)      W: 試料採取量(g)

※ 購入した標準液の濃度が厳密には 1000mg/L でないため、補正するための数値。

#### 5 まとめ

- ① 湿式灰化による前処理方法により良好な回収率が得られた。
- ② 検量線範囲の確認及び測定条件設定ができた。
- ③ ケーススタディとして実施した分析で含有量を求めることができた。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、桑茶のサンプルを提供していただきました(有)京丹後ふるさと農園(京丹後市網野町島津)様に心より感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 安井明美・小泉英夫・鈴木忠直・堤忠一: アルミはく容器を用いる乾式灰化法, 分析化学 35 巻 12 号, 1986, T115-119
- 2) 文部科学省日本食品標準成分表, 分析マニュアル 第2章無機質, 2015 (最終閲覧日 2020年3月31日), URL: [https://www.mext.go.jp/component/a\\_menu/science/detail/\\_icsFiles/afieldfile/2016/03/25/1368932\\_02\\_1.pdf](https://www.mext.go.jp/component/a_menu/science/detail/_icsFiles/afieldfile/2016/03/25/1368932_02_1.pdf)
- 3) 食品衛生検査指針理化学編, (公社) 日本食品衛生協会, 2015, 212-256
- 4) 衛生試験法・注解 2010, 日本薬学会編, 金原出版(株), 2010, 187-192
- 5) 厚生労働省: 日本人の食事摂取基準 II 各論 1. エネルギー栄養素(最終閲覧日 2020年3月31日), URL: [https://www.mhlw.go.jp/stf/newpage\\_08517.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/newpage_08517.html)
- 6) 消費者庁: 栄養機能食品とは, (最終閲覧日 2020年3月31日), URL: [https://www.caa.go.jp/policies/policy/food\\_labeling/health\\_promotion/pdf/food\\_labeling\\_cms206\\_20191126\\_11.pdf](https://www.caa.go.jp/policies/policy/food_labeling/health_promotion/pdf/food_labeling_cms206_20191126_11.pdf)
- 7) ICP 発光分光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, (公社) 日本分析化学会関東支部編, オーム社, 2008
- 8) 千葉光一・沖野晃俊・宮原秀一・大橋和夫・成川知弘・藤森英治・野呂純二: 分析化学実技シリーズ 機器分析編4 ICP 発光分光分析, (公社) 日本分析化学会編, 共立出版(株), 2013