

# 偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いる 食品添加物中の鉛の分析

坂元 秀之

## 1 はじめに

### 1.1 食品添加物公定書

厚生労働省消費者庁より発行されている「食品添加物公定書」<sup>1)</sup>は食品衛生法第21条に基づき作成され成分規格や製造規格が定められており、平成30年2月に第9版として改訂された。第8版では純度試験の「重金属」は比色法を用いて分析がなされ、鉛相当濃度として試験が行われたが、今回の改定では「鉛」としての項目が掲げられ、新たにフレーム原子吸光分析が採用された食品添加物が多くあった。また第8版で「鉛」としてフレーム原子吸光分析で測定されていた食品添加物も基準値が厳格化されたものが多くあった。当時は平成30年11月29日までに製造・加工・輸入されたものは第8版掲載の試験法で評価できる猶予期間があったが、現在は第9版へ移行されている。

### 1.2 「鉛」測定法の主な変更点

第9版では鉛試験法の前処理として五つの方法が掲載されており、第8版では低濃度の鉛の分析では電気加熱原子吸光分析が採用されていたが、第9版では新たに鉛をピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)で錯体を形成させ、酢酸ブチルを溶媒として抽出する方法が追加された。

## 2 食品添加物中鉛の分析

### 2.1 測定対象

L-アスコルビン酸は第8版では比色法を用いて「重金属」として純度試験が行われていたが、改訂に伴い「鉛」として判定することとなった。また亜硝酸ナトリウムは今回の改訂で新たに追加となったAPDCを用いた酢酸ブチルによる抽出法を前処理に「鉛」分析を行うこととなった。ここでは測定溶媒が水系と有機溶媒系と異なる上記二つの食品添加物の鉛の分析について報告する。

### 2.2 装置

測定には株式会社日立ハイテクサイエンス製偏光ゼーマン原

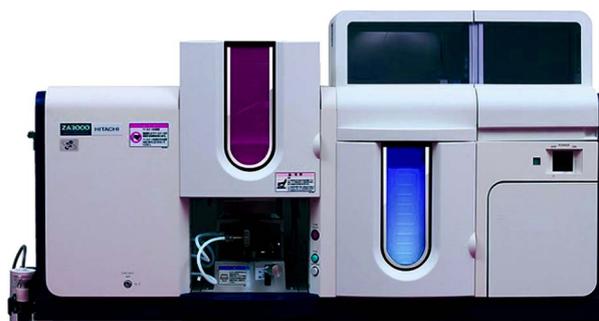


図1 装置外観

子吸光光度計 ZA3000 を使用した。装置の外観を図1に示した。ZA3000はバックグラウンドの補正に永久磁石を用いた偏光ゼーマンバックグラウンド補正法を採用した装置で、測定波長にかかわらず、ホロカソードランプのみでバックグラウンド吸収の補正を行うことができる。

### 2.3 前処理方法および測定方法

#### 2.3.1 試薬

硫酸、塩酸、硝酸、クエン酸水素二アンモニウム、アンモニア水、酢酸ブチルは関東化学製の特級を使用した。APDCは関東化学製の原子吸光分析用ピロリジンジチオカルバミド酸アンモニウムを使用した。鉛の検量線溶液は関東化学製のJCSS化学分析用鉛標準液を使用した。純水はミリポア製の純水精製装置を用いて製造されたものを使用した。

#### 2.3.2 試料溶液の調製

第9版食品添加物公定書の「B一般試験法」の29項に「鉛試験法(原子吸光光度法)」として第1法から第5法が記載されている。

L-アスコルビン酸の純度試験は鉛として $2\mu\text{g g}^{-1}$ 以下とされており試料2.0gを量り第1法で測定を行う。市販のL-アスコルビン酸2.0030gを磁性るつばに採取し純水にて4倍希釈した硫酸溶液を15mL程度添加し、試料を潤した後、ホットプレートを用いて、硫酸の白煙が発生しなくなるまで加熱した。次に電気炉を用い

て500℃で5時間程度加熱し試料を灰化した。残留物に純水にて4倍希釈した塩酸溶液を10 mL添加し、蒸発乾固、放冷した後に1%硝酸溶液にて全量を10 mLに定容した。なお添加回収試験を行うため同様の操作で調製した試料を他に二つ調製し、鉛の添加濃度が0.04 mg L<sup>-1</sup>および0.1 mg L<sup>-1</sup>となるように標準液を添加し全量を10 mLとした。検量線に使用した鉛標準液は検体試料と液性を合わせて調製した。検量線は0.05, 0.10, 0.20, 0.40 mg L<sup>-1</sup>にブランクとして1%硝酸溶液を加えた5点の標準液を調製した。

亜硝酸ナトリウムの純度試験は鉛として2 μg g<sup>-1</sup>以下とされており試料2.0 gを量り第5法で測定を行う。市販の亜硝酸ナトリウム2.0104 gをPTFE製ビーカーに採取し、純水にて4倍希釈した塩酸溶液を20 mL添加し、時計皿で蓋をして緩やかに5分程度沸騰させた。放冷後、50%クエン酸水素二アンモニウム溶液を10 mL添加し、アンモニア水で溶液のpHを8.5に調整した。純水で全量を100 mLとした。二つの遠沈管に前処理した試料を40 mLずつ採取し、一方は添加回収試験用試料として鉛の標準液を添加濃度が0.1 mg L<sup>-1</sup>となるように添加した。

各々の遠沈管に3% APDC 溶液を2 mL添加後5分

表1 原子吸光度計の測定条件

試料	L-アスコルビン酸	亜硝酸ナトリウム
測定波長	283.3 nm	
スリット幅	1.3 nm	
原子化部	標準バーナ	
ガス	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
燃料ガス流量 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	2.0 L min <sup>-1</sup>	1.1 L min <sup>-1</sup>
助燃ガス流量 (Air)	15.0 L min <sup>-1</sup>	
バーナ高さ	7.5 mm	

間放置し、酢酸ブチル4 mLを正確に添加し、5分間浸透した。遠心分離した後、酢酸ブチル層を採取した。鉛標準液も同様のフローで酢酸ブチルに抽出し、0.10, 0.20, 0.40 mg L<sup>-1</sup>にブランクとして抽出溶媒である酢酸ブチルを加えた4点の標準液を調製した。

### 2.3.3 測定条件および測定法

L-アスコルビン酸および亜硝酸ナトリウムの測定条件を表1に示した。いずれも空気-アセチレンフレームの測定であるがL-アスコルビン酸では水系であるためアセチレンガス流量は標準的な2.0 L min<sup>-1</sup>とした。一方、亜硝酸ナトリウムは測定試料の液性は酢酸ブチルと溶媒系であるため、溶媒自身が燃料となりえるためアセチレンガス流量を1.1 L min<sup>-1</sup>と下げて測定を行った。ZA3000 偏光ゼーマン原子吸光度計を用いて283.3 nmの吸光度を測定した。なお、測定の際は偏光ゼーマン補正法によるバックグラウンド補正を行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 L-アスコルビン酸中鉛の測定結果

L-アスコルビン酸の鉛の基準は第9版食品添加物公定書では2 μg g<sup>-1</sup>とされている。前処理にて5倍希釈を行っているため鉛濃度0.4 mg L<sup>-1</sup>の標準液を比較液として用い、吸光度がこれより低いことを確認する。ここでは測定法の精度を確認するため、検量線法を用いて鉛の測定を行った。本測定の原子吸収信号のプロファイルを図2に示した。添加回収試験として前処理を施した試料に鉛濃度0.04 mg L<sup>-1</sup>および0.1 mg L<sup>-1</sup>の鉛を添加した溶液も調製し測定を行った。測定結果を表2に示した。L-アスコルビン酸中の鉛は本法では不検出であった。定量下限値(3σ)は原料換算で0.03 μg g<sup>-1</sup>であった。なお添加回収試験の結果は0.04 mg L<sup>-1</sup>添加では97.5%、0.1 mg L<sup>-1</sup>添加では98.0%といずれの場合も回収率が90%以上の結果となり良好な結果が得

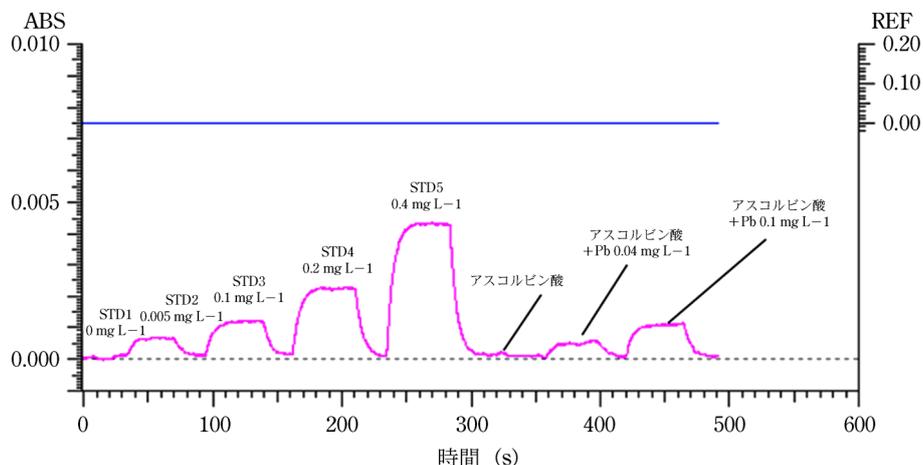


図2 L-アスコルビン酸測定時の鉛の原子吸収信号プロファイル

表 2 L-アスコルビン酸中の鉛の測定結果

固体中濃度 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	添加量 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	測定値 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	回収率 (%)
ND(<0.03)	—	ND	—
	0.04	0.039	97.5
	0.10	0.098	98.0

表 3 亜硝酸ナトリウム中の鉛の測定結果

固体中濃度 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	添加量 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	測定値 ( $\text{mg L}^{-1}$ )	回収率 (%)
ND(<0.02)	—	ND	—
	0.10	0.091	91.0

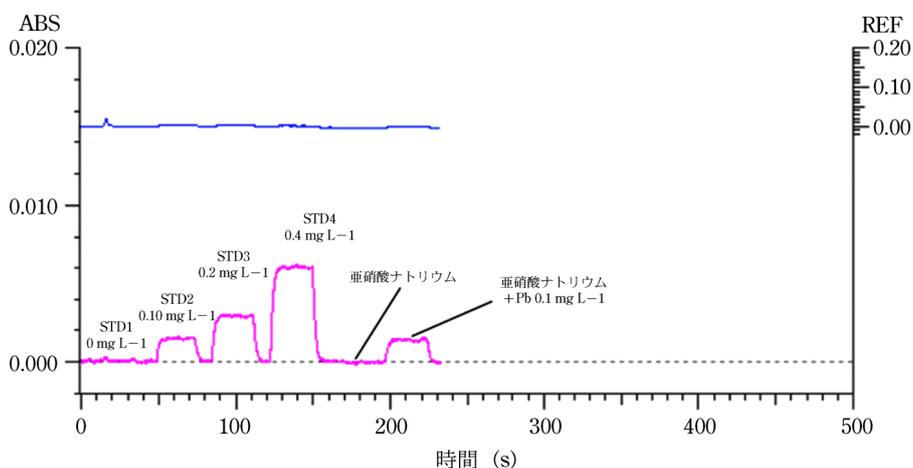


図 3 亜硝酸ナトリウム測定時の鉛の原子吸収信号プロフィール

られた。

### 3.2 亜硝酸ナトリウム中鉛の測定結果

亜硝酸ナトリウムの鉛の基準は第9版食品添加物公定書では  $2\mu\text{g g}^{-1}$  とされている。前処理にて5倍希釈を行っているため鉛濃度  $0.4\text{ mg L}^{-1}$  の標準液を比較液として用いる。吸光度がこれより低いことを確認するが、ここでは測定法の精度を確認するため、検量線法を用いて鉛の測定を行った。第5法ではAPDCと鉛を錯形成させ、酢酸ブチルに抽出させるため、測定試料は有機溶媒になり試料自体が燃料となる。通常、原子吸光度計のフレームは多燃料では還元性を有する炎状態（還元炎）となる。鉛は酸化炎で測定することが一般的であるため、アセチレンガス流量を  $1.1\text{ L min}^{-1}$  に下げて酸化炎に近づけた。また試料を吸引するキャピラリーノズルの径を小さくすることで試料の導入量を低下させた。本測定の原子吸収信号のプロファイルを図3に示した。添加回収試験として鉛濃度  $0.1\text{ mg L}^{-1}$  を添加した溶液も測定を行った。測定結果を表3に示した。亜硝酸ナトリウム中の鉛は本法では不検出であった。検出下限値 ( $3\sigma$ ) は原料換算で  $0.02\mu\text{g g}^{-1}$  であった。なお添加回収試験の結果は  $0.1\text{ mg L}^{-1}$  添加では91.0%と回収率が90%以上の結果となり良好な結果が得られた。

## 4 まとめ

平成30年2月に「第9版 食品添加物公定書」が掲

載され、純度試験が「重金属」から「鉛」に変更になったものや、鉛試験法にAPDCを用いた酢酸ブチルによる溶媒抽出法が採用され、原子吸光度計による測定の精度を確認するため、第1法で測定を行うL-アスコルビン酸と第5法で測定を行う亜硝酸ナトリウムの二つを選択し、水系と溶媒系の鉛純度試験を実施した。いずれの試料も鉛は定量下限値以下であったが、添加回収試験の結果はいずれも90%を越える良好な結果となった。

## 文献

- 1) 第9版食品添加物公定書, 環境省, <[https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryuu/shokuhin/syokuten/kouteisho9e.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/syokuten/kouteisho9e.html)> (2021年1月15日, 最終確認).



坂元秀之 (Hideyuki SAKAMOTO)  
株式会社日立ハイテクサイエンスアプリケーション開発センター (〒104-0041 東京都中央区新富二丁目15番5号 RBM 築地ビル サイエンスソリューションラボ東京)。茨城大学大学院理工学研究科博士前期課程。修士。《現在の研究テーマ》原子吸光度計及び蛍光光度計のアプリケーション開発。

会社ホームページ

URL : <https://www.hitachi-hightech.com/hhs/>

関連製品ページ

URL : [https://www.hitachi-hightech.com/hhs/product\\_detail/?pn=ana-za3000](https://www.hitachi-hightech.com/hhs/product_detail/?pn=ana-za3000)

## 原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術、
- 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術、
- 3) 分析機器および分析手法の応用例、
- 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説、
- 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項、
- 6) その他、分析機器の性能を十分に引き出すために有用な

情報など

新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : [bunseki@jsac.or.jp](mailto:bunseki@jsac.or.jp)]