

酸循環分解法によるコメの灰化法

大坂 郁恵

Ashing of Rice using the Acid Circulation Resolution System

Ikue Osaka

はじめに

有機物中の無機物を定量するためには、有機物を分解・除去し、無機物だけの状態にする灰化をさせなくてはならない。当所では、コメ中のカドミウム（以下、Cd）の定量をするために、コメの灰化を行なっている。Cdは、自然界に広く分布しており、水田からコメなどに移行する¹⁾ことが知られている重金属である。高濃度に蓄積したコメを長期間摂取すると、腎障害などを引き起こす可能性があるため、食品衛生法では 0.4 μg/gの基準値が定められており、精確な定量が必要である。

現在、コメの灰化は通知法に従いケルダールフラスコを用いた湿式灰化法で行っている。しかし、この方法は解放状態であるため、コンタミネーションの不安がある、時間がかかる、突沸や炭化により元素が損失する、操作に熟練を要する、などの欠点があった。

これらの欠点を補うものとして、閉鎖状態での灰化がある。代表的なものには、マイクロ波分解法^{2,3)}や、酸循環分解法⁴⁾などである。そのうち、酸循環分解法は、プログラムホットプレートと熱伝導率の高いグラファイト製ブロックで容器（以下、ベッセル）を加熱する方法である。ベッセルは、上部の捕集容器、下部の分解容器で構成されている。閉鎖状態のベッセル中で、分解液である硝酸は、分解時の温度上昇による気化で捕集容器に移動し、一定時間経過後冷却し液体とさせ分解容器に戻る（Fig. 1）。これを繰り返すことにより、ベッセル内の硝酸を循環させて灰化を行う方法である。今回は、この酸循環分解法によるコメ分解灰化法（分解法）を検討した。

方法

1 試料

埼玉県内で平成29年に収穫された玄米をミルで粉砕したものを用いた。さらに、検討した分解法の回収率及びばらつきを求めるため、Cdを含む試料として、（一財）食品薬品安全センター製の内部精度管理試料（平成28年度玄米中のCd外部精度管理余剰サンプル）を用いた。内部精度試料の

添加量は 0.28 μg/g、外部精度管理実施時の調査結果は総平均 ± 標準偏差が 0.258084 ± 0.028487 μg/gであった。また、当所が当該試料による外部精度管理調査に参加した時の結果報告値は、総平均 ± 標準偏差が 0.259 ± 0.00666 μg/gであった。

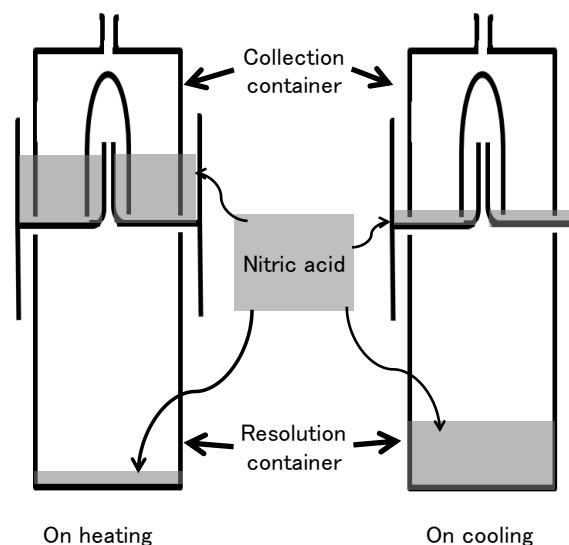


Fig. 1 Mechanism of acid circulation resolution system

2 試薬等

硝酸：有害金属測定用、純度 60%，富士フィルム和光純薬(株)製、及び電子工業用、純度 70.0～71.0%，富士フィルム和光純薬(株)製

硫酸：有害金属測定用、純度 96%，富士フィルム和光純薬(株)製

過酸化水素：原子吸光分析用、純度 30.0～35.5%，富士フィルム和光純薬(株)製

メンブランフィルター：DISMIC-13HP、親水性PTFE（孔径 0.45 μm、ろ過面積 0.9 cm²）、アドバンテック東洋(株)製

標準原液：Cd標準液、100 μg/mL、AccuStandard製

内部標準原液：イットリウム（以下、Y）標準液、100 μg/mL、AccuStandard製

検量線用Cd溶液：Cd標準溶液及びY標準液を 0.1 mol/L 硝酸で希釈し、Cd濃度が 0, 0.2, 0.4, 1, 2 ng/g, Yが 5 ng/g

となるように調製した。

3 装置

ミル：アブソルートミル (ABS-W)，大阪ケミカル(株)製
 ベッセル：エコプレ[®]ベッセル OD-300, ODLAB製
 プログラムホットプレート：EC-1200NP, アズワン(株)製

グラファイトブロック：エコプレ[®]ブロック 5Hole custom, ODLAB製

誘導結合プラズマ質量分析計(以下, ICP-MS) :7700Series ICP-MS, アジレント・テクノロジー(株)製

4 試験溶液の調製法

分解容器に試料 10 gを量り採り, 硝酸 40 mLを加えて 10 分間放置した。捕集容器に 5%硝酸 5 mL, 分解容器に必要なに応じて硫酸 5 mLを加えた。捕集容器と分解容器を接続し, プログラムホットプレート及びブロックに載せた。予備分解をTable 1, 本分解をTable 2の温度条件を 5回繰り返した温度条件で, 酸循環分解を行った。酸循環分解法が推奨する分解温度は 200~210°Cである。しかし, 当所のプログラムホットプレートは, 温度上昇時の付属温度計の測定値が設定温度計よりも 10~20°C程度低くなる現象が見られたため, 設定温度は 230°Cとした。また, 本分解の途中で, 必要に応じて過酸化水素 5 mLを加えた。

酸循環分解終了後の残渣に 0.1 mol/L硝酸を加えて正確に 100 gとしたのち, メンブランフィルターでろ過した。これにY標準液及び 0.1 mol/L硝酸を加え, Yが 5 ng/gになるように 25倍希釈したものを試験溶液とした。また, 同時に空試験を行い濃度補正を行った。

Table 1 Temperature condition of pre-resolution

Temperature (°C)	Time (minutes)	Total time
room temp. → 110	10	10
110	90	100
110 → 230	10	110
230	15	125
230 → 120	20	145

Table 2 Temperature condition of resolution

Temperature (°C)	Time (minutes)	Total time
room temp. or 120 → 230	20	20
230	20	40
230 → 120	20	60

5 分解液及び分解日数

酸循環分解法の検討にあたり, 分解液(硝酸濃度及び添加剤)及び分解日数を以下のとおり検討した。

(1) 分解液

コメを分解する硝酸の濃度を 60%及び70.0~

71.0% (以下, 70%) で比較した。

分解を促進するための添加剤は, 過酸化水素と硫酸を比較した。過酸化水素は, 硝酸と組み合わせて酸化剤として用いる⁵⁾ 目的で, 2日目の本分解直前に 5 mL添加した。硫酸は, 試料中水分の脱水とそれに伴って生ずる高熱を利用する⁵⁾ 目的で, 1日目の予備分解前に 5 mL添加した。

(2) 分解日数

1日間, 2日間及び 3日間を比較した。

1日目は, Table 1の温度条件で予備分解を行った直後に, Table 2の温度条件を5回繰り返して本分解を行った。

2日目は, Table 2の温度条件を5回繰り返して本分解を行った。

3日目は, 2日目と同じくTable 2の温度条件を5回繰り返して本分解を行った。3日間の分解は, 添加剤を過酸化水素とする検討に対してのみ行った。

6 測定条件

レンズ条件は, 引き出し電極を -200.0 V, オメガバイアスを -110 V, オメガレンズを 10.2 V, 偏向レンズを -2.0 Vとした。セル条件は, Heを 4.3 mL/minで流すモードで, オクタポールRFを 200 V, エネルギーディスクリミネーションを 3.0 Vとした。Cd質量数を 111, Yの質量数を 89とし, 測定したイオン強度比による検量線を作成し, 定量した。

7 回収率及びばらつき

内部精度管理用試料を 5併行で分解し, ICP-MSで測定した。定量値を求め, 平均値, 標準偏差及び回収率を求めた。

結果

1 分解液及び分解日数

(1) 硝酸濃度 60%, 添加剤を過酸化水素とした場合

1日間分解終了後の残渣の色は濃黄色で, 分解容器内部の壁面に輪状の付着物が残った。2日間分解終了後の残渣は淡黄色になった。付着物は 1日目より減少したものの少量残った。3日間分解終了後の残渣は 2日間と同程度の淡黄色であった。付着物は完全に分解せず, 2日間分解終了後と同程度に残った。

(2) 硝酸濃度 70%, 添加剤を過酸化水素とした場合

1日間分解終了後の残渣の色は濃黄色で, 分解容器内部の壁面の輪状の付着物が残った。2日間分解終了後の残渣は淡黄色になった。付着物は 1日目より減少したものの少量残った。3日間分解終了後の残渣は 2日間と同程度の淡黄色であった。付着物は完全に分解せず, 2日間分解終了後と同程度に残った。

(3) 硝酸濃度 60%, 添加剤を硫酸とした場合

1日間分解終了後の残渣の色は濃黄色で、輪状付着物は残った。2日間分解終了後の残渣は、黄色味は若干薄くなったものの淡黄色には至らなかった。輪状の付着物は、添加剤を過酸化水素とした場合よりも多く残った。

(4) 硝酸濃度 70%，添加剤を硫酸とした場合

予備分解開始後 90分経過時にベッセル内が炭化した。1日間分解終了後の残渣の色は茶色になり、輪状付着物が残った。2日間分解終了後の残渣は茶色から変化せず、輪状の付着物は添加剤を過酸化水素とした場合よりも多く残った。

考察

1 分解日数及び分解液

(1) 添加剤

添加剤を過酸化水素とした場合、いずれの硝酸濃度においても炭化は見られなかった。これは、過酸化水素が亜硝酸を硝酸に酸化するにあたり、水に変化することにより、ベッセル内に水分が補給されていることが影響していると思われる。

添加剤を硫酸とした場合、硝酸濃度 70%において予備分解時にベッセル内が炭化した。これは、硫酸の脱水作用により、ベッセル内の水分が失われたためと思われる。湿式灰化法を行う場合、試料を炭化させると、一部の元素は揮散し、分解時間も長引くことが知られている^{5,6)}。よって、予備分解前に硫酸を添加することは酸循環分解法によるコメの灰化には適していないと思われる。

また、2日間分解後のベッセル内輪状付着物は、硫酸よりも過酸化水素の方が少なかった。すなわち、過酸化水素の方が、硫酸よりも有機物の分解が進んでいると思われる。

以上の比較から、添加剤は過酸化水素とした。

(2) 硝酸濃度

炭化の現象は、水分濃度の少ない 70%硝酸と硫酸の組み合わせで顕著であった。すなわち、酸循環分解法によるコメの灰化は、ベッセル内に十分な水分を保ちながら、穏やかな条件が適していると考えられた。よって、硝酸濃度は 60%とした。

(3) 分解日数

湿式分解法においては、分解終了後の残渣が淡黄色から無色の透明な液になれば分解が完了したと判断される^{7,8)}。分解液を 60%硝酸及び過酸化水素とした場合、1日間分解終了後の残渣は濃黄色だったため分解は不十分であると思われる。一方、2日間及び 3日間の残渣は、いずれも淡黄色であり、残渣中の分解は完了していると思われた。

分解容器内部の輪状付着物は、1日間分解終了後よりも

2日間及び 3日間分解終了後の方が少なかった。しかし、2日間及び 3日間分解終了後の付着物の量には、目視による違いは認められなかったため、2日間と 3日間では、分解の程度に差は無いと考えられた。

今回の検討した分解液及び分解日数では、分解終了後に残る分解容器内部の輪状付着物を分解することはできなかった。この付着物はコメ由来の油であると考えられた。しかし、Cdは水溶性であるため硝酸中に溶解していると考えられた。

以上の比較から、分解日数は 2日間とした。

2 回収率及びばらつき

上記の検討の結果、分解液を硝酸濃度 60%及び過酸化水素、分解日数を 2日間とした条件で回収率及びばらつきを算出した。その結果、試料中定量値の平均値 ± 標準偏差は 0.263 ± 0.00552 µg/gだった。試料中定量値の平均値から求めた回収率は 93.9%で、平成 28年度の外部精度管理実施時の調査結果 (92.2%) 及び、当所の結果報告値 (92.5%) よりも高かった。標準偏差は 0.00552で、平成 28年度の当所の外部精度管理調査結果報告値 (0.00666) よりも小さかった。

平成 28年度の外部精度管理実施時の結果と比較すると、回収率が高くばらつきが少ない、良好な分解法であると考えられた。

まとめ

酸循環分解法によるコメ分解灰化法 (分解法) を検討した。分解液は 60%硝酸と過酸化水素の組み合わせが適していた。分解日数は 2日間で充分であった。この方法で内部精度管理試料を分解し定量したところ、ケルダールフラスコを用いた従来の分解法に比べて回収率が高く、ばらつきが少ない良好な結果が得られた。

利益相反

本検討は、(株)アクタックからのグラフアイトブロック及びベッセルの貸与を受けて実施した。

文献

- 1) 福島匡昭, 石橋有信, 坂元倫子, 他: 神通川流域の農家保有米カドミウム濃度について. 日本衛生学雑誌, 4, 406-414, 1973
- 2) 博多幸子, 中野憲, 神尾典子, 他: マイクロウェーブ分解法と誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS 法). 福島県衛生研究所年報, 20, 75-80, 2002

- 3) 岸英里, 尾崎麻子, 大嶋智子, 他: マイクロウェーブ分解および ICP-MS を用いた合成樹脂製器具・容器包装中の有害元素の迅速分析法. 日本食品化学学会誌, 20, 105-113, 2013
- 4) 瀬村俊亮, 中川和子, 伴埜行則: 酸循環分解装置を用いた家庭用品中の有機水銀化合物の分析. 京都市衛生環境研究所年報, 78, 89-91, 2012
- 5) 公益社団法人日本薬学会: 衛生試験法・注解. 414, 金原出版(株), 東京, 2015
- 6) 公益社団法人日本食品衛生協会: 食品衛生検査指針. 理化学編, 550, 公益社団法人日本食品衛生協会, 東京, 2015
- 7) 平成 22 年 4 月 8 日付け食安発 0408 第 2 号 医薬食品局食品安全部長通知「食品, 添加物等の規格基準の一部を改正する件について」
- 8) 公益社団法人日本食品衛生協会: 食品衛生検査指針. 理化学編, 545, 公益社団法人日本食品衛生協会, 東京, 2015