報 文

誘導結合プラズマ質量分析法及び誘導結合プラズマ発光分析法 による野菜試料の多元素定量分析

保倉 明子^{*,**}, 小栗佐知子^{*}, 松浦 博孝^{*}, 原口 紘丞^{®*}

Multielement determination of major-to-ultratrace elements in vegetable samples by ICP-MS and ICP-AES after acid digestion

Akiko HOKURA^{*,**}, Sachiko OGURI, Hirotaka MATSUURA and Hiroki HARAGUCHI^{*}

^{*}Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

^{**}Present address: National Institute for Research in Inorganic Materials, Science and Technology Agency, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044

(Received 21 January 2000, Accepted 26 March 2000)

A multielement determination of major-to-ultratrace elements in vegetable samples was carried out by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Spinach samples (0.5 g) were digested with nitric acid and hydrofluoric acid in a Teflon beaker on a hot plate. The decomposed samples were dissolved in a 1 M (= mol dm⁻³) HNO₃ solution containing internal standard elements (Ge, In, and Re, 10 ppb each), and were subjected to multielement analyses by ICP-AES and ICP-MS. As a result, about 40 elements were successfully determined over a wide concentration range from % to ppb level. Spinach samples grown in different production areas were also analyzed in order to understand the influences of the environmental conditions on growth. Among the major and minor elements, the values of the coefficient of variance (CV) for B, Mg, P, and K were <20%, and those for Ca, Na, Al, and Mn were higher than 50%. On the other hand, the values of CV for trace and ultratrace elements were significantly high. Furthermore, the present analytical method was also applied to the determination of major-to-ultratrace elements in various vegetable samples (23 species in 11 families); the similarities and differences of the elemental distributions in vegetables were found in the experimental results.

Keywords : multielement determination; major-to-ultratrace elements; vegetable samples; ICP-AES; ICP-MS.

1 緒 言

食用植物である野菜は我々ヒトの栄養源であり、ミネラルの摂取源としても重要である¹⁾。食品に含まれる無機質は、人体を構成する各種成分又は素材を提供し、生命活動に欠くことのできない代謝調節作用など多くの生理作用と

密接な関係を持っている²⁾³⁾。その主要な元素は、生体にとって必須常量元素として知られている Na, K, Cl, Ca, Mg, P, S であり、微量な元素は、Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Cr, I, Mo, Se などである。これらの微量元素はすべて生体必須微量元素であることも知られており⁴⁾、また、種々の疾病などとも関係のあることが明らかにされてきた³⁾⁵⁾。食品中の無機質のうち、Ca, P, Fe, Na, K の含量は、「四訂日本食品標準成分表」⁶⁾に記載されているが、その他の元素、特に Mg, Zn, Cu についても健康の維持、増進、成人病の予防などに関連してその役割が重要視され

^{*} 名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

^{**} 現在: 科学技術庁無機材質研究所: 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

てきた²⁾。そのため、食品中の Mg, Zn, Cu 含量は、1991 年、日本食品無機質成分表⁷⁾にまとめられた。

近年注目されているのは、分析技術の進歩によって、ヒトを含む動物や植物などの生体中の分布が明らかになってきた ppb レベルの超微量元素である⁴⁾⁸⁾⁹⁾。元素が生物に及ぼす影響はその量や存在形態、そして生物側の条件（種の違い、生長段階、栄養条件、病態）によって決まる²⁾。一般に有害元素と呼ばれている元素（Cd, Hg）も生物から完全に取り除いてしまうとその欠乏症が起るかもしれないし、必須元素は健康に気を使うあまり過剰摂取される可能性もある。近い将来、必須元素、有害元素という分類はなくなり、すべての元素の必須性とその生物中最適濃度が明らかになると考えている。

現在では、食品中の無機成分分析法としては、The Association of Official Analytical Chemists (AOAC) による公定法¹⁰⁾が推奨されている。測定元素ごとに分析法が異なるが、基本的には、灰化して HCl 溶液に調製後、吸光度法や原子吸光法等を用いて定量を行っている。しかし、これらの方法では、採取量の限られた試料から多くの元素の定量を行うことは難しい。今後、野菜や食品等についても健康との関連で総合的な役割を議論するためには、更に多くの元素についての定量値が必要になると考えられる。特に、多種にわたる野菜試料中の多元素データベースを構築するためには、できるだけ簡便な分析法で多くの元素を定量することが求められる。

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 及び誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) は、高感度分析法であることに加えて、多元素同時分析が可能という点で非常に有効な分析法である¹¹⁾¹²⁾。既報において、ICP-MS 及び ICP-AES を用いる植物標準試料の多元素分析を行い、幅広い濃度範囲にわたる元素について定量値を得ることができた¹³⁾¹⁴⁾。

実際には野菜試料は多種にわたっており、できるだけ多くの試料においても有効な分析法の確立が必要とされている。また、植物試料は土壌から元素を吸収して生長しており、試料中元素濃度は生育環境、特に土壌の影響を反映すると考えられる¹⁵⁾。そこで、本研究では、幾つかの産地で栽培されたハウレンソウ試料を分析し、元素濃度の平均とそのばらつきの大きさを検討した。また、様々な種類の野菜試料について多元素定量分析を行った。

2. 実 験

2.1 装 置

主成分元素及び少量成分元素の定量には、Jarrell Ash 製 Plasma AtomComp MkII 型 ICP-AES 装置を用いた。本装置はポリクロメーターを用いており、39 元素同時分析が可能である。また、主に微量元素及び超微量元素の定量に用

Table 1 The operating conditions for ICP-AES and ICP-MS instruments

ICP-AES	Jarrell-Ash model 975 Plasma AtomComp Mk II
Plasma conditions	
RF frequency	27.12 MHz
RF power	1.0 kW
Coolant gas	Ar 20 l min ⁻¹
Auxiliary gas	Ar 1.0 l min ⁻¹
Carrier gas	Ar 0.5 l min ⁻¹
Observation height	18 mm above work coil
Nebulizer	Cross-flow type
Sample uptake rate	1.2 ml min ⁻¹
Polychromator	Paschen-Runge mounting
Focal length	75 cm
Grating	2400 grooves mm ⁻¹
Entrance slit width	25 µm
Exit slit width	50 µm
Integration time	10 s
Repetition	3 times
ICP-MS	Seiko model SPQ 8000
Plasma conditions	
RF frequency	27.12 MHz
RF power	1.0 kW
Coolant gas	Ar 16 l min ⁻¹
Auxiliary gas	Ar 1.0 l min ⁻¹
Carrier gas	Ar 0.5 l min ⁻¹
Sampling conditions	
Sampling depth	12 mm from work coil
Sampling cone	Copper, 1.1 mm orifice diameter
Skimmer cone	Copper, 0.35 mm orifice diameter
Nebulizer	Glass concentric type
Sample uptake rate	0.7 ml min ⁻¹
Data acquisition	
Data point	3 points/peak
Dwell time	10 ms/point
Integration	100 times

いた ICP-MS 装置はセイコーインスツルメンツ製 ICP-MS SPQ 8000 である。本装置では四重極型質量分析計が使用されている。ICP-AES と ICP-MS の測定条件を Table 1 に示す。これらの測定条件は測定感度に影響するパラメーターについて最適化を行って求めたものである。ICP-MS 測定時の主成分元素によるマトリックス効果は、文献に従い、Ge, In, Re を内標準元素として用いる内標準法によって補正を行った⁹⁾¹³⁾¹⁶⁾。

2.2 試 薬

試料溶液の調製及び希釈には、すべて日本ミリポア工業製 Milli-Q システム (Milli-Q SP TOC) で製造した純水を用いた。植物試料の分解には、関東化学製高純度電子工業用 (EL) 硝酸及び橋本化成製半導体用高純度フッ化水素酸を使用した。ICP-AES 及び ICP-MS による定量に用いた検量線用多元素標準溶液は、和光純薬製の原子吸光分析用単元素標準溶液を適宜混合希釈して調製した。調製した混合溶液の元素とその濃度を Table 2 に示す。Table 2 の混

Table 2 The standard solutions (STDs) for ICP-AES and ICP-MS measurements^{a)}

ICP-AES	(unit: $\mu\text{g ml}^{-1}$)
STD 1	K (100), Ca (50)
STD 2	Mg (50), Na (50)
STD 3	Zn (10), Mn (10), Al (10), Sr (10), Ba (10)
STD 4	P (10), Cu (10), Fe (10)
STD 5	B (10)
ICP-MS	(unit: ng ml^{-1})
STD 6	Ga (10), Cs (10), Ba (10), Pb (10)
STD 7	Rb (10), Sr (10), Mo (10), Th (10), U (10)
STD 8	Ni (10), Cu (10), Zn (10), Cd (10), Tl (10)
STD 9	Dy (10), Ho (10), Er (10), Tm (10), Lu (10)
STD 10	Sm (10), Eu (10), Gd (10), Tb (10)
STD 11	Y (10), La (10), Ce (10), Pr (10), Nd (10), Yb (10)
STD 12	W (10)

a) All the standard solutions are in 1 M HNO_3 , and those for ICP-MS contain the internal standard elements (Ge, In, and Re: 10 ng ml^{-1} each). The value in parenthesis is the concentration of the element in the standard solution. The unit of concentration is $\mu\text{g ml}^{-1}$ for ICP-AES and ng ml^{-1} for ICP-MS.

合標準溶液は、溶液の安定性、分光干渉や多原子イオン干渉等の誤差の原因を避けるよう考慮して、ICP-AES 測定用は 5 種類、ICP-MS 測定用は 7 種類に分けて調製し、使用した。

2.3 試 料

本研究で用いた野菜試料には、名古屋市内のスーパーで販売されていた野菜を購入した。実験に用いた野菜の名称と部位を Table 3 に示す。適切な英語名のない試料の場合、日本名をローマ字で示した。また、参考のために、試料の植物科名を合わせて記した。

まず試料約 20 g を蒸留水、ミリ Q 水で洗浄後、 85°C で十分乾燥させた。更に、この乾燥試料をめのう乳鉢で粉碎して均一な粉末試料を得た。乾燥前後の重量から野菜試料の水分量を算出した。以下の野菜試料における多元素定量では、試料の乾燥重量当たりの濃度として求めた。

2.4 試料の酸分解

ICP-AES 及び ICP-MS による分析を行う場合には、基本的に溶液試料が対象となるので、試料の分解、溶液化を行う必要がある。最近では、環境・生物試料の溶液化操作として、密閉容器を用いたマイクロ波加熱分解法も用いられるようになってきた¹⁷⁾¹⁸⁾。この方法は分解中元素の揮散が抑えられ、加熱分解時間が短く、使用する試薬が少量で良いなどの利点がある。しかし、容器内の分解反応が見えないため、様々なマトリックスを含む多種類の試料を扱う場合においては、試料や試薬の量、加熱時間などの条件を決めることが難しい。そこで、様々な野菜試料の多元素分析を行う本研究では、テフロンビーカーとホットプレートと

Table 3 Names and parts of vegetable samples provided for multielement analysis

No.	Name	Part	Family
1	Spinach	Leaf	<i>Chenopodiaceae</i>
2	Okra	Pod, immature	<i>Malvaceae</i>
3	Moroheiya (Jew's marrow)	Stem and leaf	<i>Tiliaceae</i>
4	Cabbage	Head	<i>Brassicaceae</i>
5	Komatsuna	Leaf	<i>Brassicaceae</i>
6	Japanese radish (Daikon)	Sprout	<i>Brassicaceae</i>
7	Watercress	Stem and leaf	<i>Brassicaceae</i>
8	Garland chrysanthemum (Shungiku)	Leaf	<i>Asteraceae</i>
9	Lettuce	Head	<i>Asteraceae</i>
10	Perilla	Leaf	<i>Lamiaceae</i>
11	Mioga	Bract and flower	<i>Zingiberaceae</i>
12	Celery	Stalk	<i>Apiaceae</i>
13	Parsley	Leaf	<i>Apiaceae</i>
14	Sweet pepper (Shishitogarashi)	Fruit	<i>Solanaceae</i>
15	Sweet pepper (Piman)	Fruit	<i>Solanaceae</i>
16	Kidney bean	Pod, immature	<i>Fabaceae</i>
17	Garden pea	Pod, immature	<i>Fabaceae</i>
18	Mung bean	Sprout	<i>Fabaceae</i>
19	Asparagus	Stalk	<i>Liliaceae</i>
20	Chinese chive (Nira)	Leaf	<i>Liliaceae</i>
21	Garlic	Flower stalk	<i>Liliaceae</i>
22	Welsh onion	Leaf and leaf-sheath	<i>Liliaceae</i>
23	Welsh onion	Leaf-blade, green	<i>Liliaceae</i>

いう簡単な装置による酸分解法が適していると判断した。植物試料の多元素分析の際には、植物中に含まれる有機物とともに、ケイ酸質をも完全に分解する必要があるため、硝酸とフッ化水素酸を併用する酸分解法が有効である¹³⁾。そこで、野菜試料についても次のような酸分解操作を行った。

試料約 0.5 g をテフロンビーカーに分取し、濃硝酸 5 ml を添加した後、室温で一晩放置し、予備分解を行った。更に濃硝酸 5 ml と濃フッ化水素酸 2 ml を加え、ホットプレート上で加熱分解を行った。ビーカー内に固体の残留物がないことを確認後、硝酸を添加して蒸発乾固を 3 回繰り返す。フッ化水素酸を完全に除去した。分解溶液中にフッ化水素酸が残存すると、ICP-AES や ICP-MS 測定時にスプレーチャンバーやプラズマトーチが損傷するとともに、分析値に影響を与える。最終的には、分解残留物を濃硝酸に溶解、水で希釈後 1 M (mol dm^{-3}) 硝酸溶液 100 ml になるように調製し、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過して試料溶液とした。更にその一部を希釈し、内標準元素として、Ge, In, Re をそれぞれ 10 ng ml^{-1} になるよう加え、 1 M 硝酸溶液に調製し、ICP-MS 測定溶液とした。

Table 4 Analytical results for major-to-ultratrace elements in spinach samples determined by ICP-AES and ICP-MS

Element	Wavelength ^{a)} or <i>m/z</i>	Concentration ^{b)}	RSD, %	Analytical detection limit ^{c)}
B	249.5 nm I	31.3 ± 3.4 µg g ⁻¹	11	6 µg g ⁻¹
Na	589.0 nm I	6160 ± 670	11	3
Mg	279.0 nm II	14900 ± 2000	13	20
Al	308.2 nm I	508 ± 11	2	0.1
P	213.6 nm I	5580 ± 600	11	200
K	766.5 nm I	26000 ± 4440	17	300
Ca	317.9 nm II	10400 ± 1700	16	9
Mn	257.6 nm II	62.5 ± 9.6	15	0.4
Fe	259.3 nm II	430 ± 1	0.2	2
Cu	324.7 nm I	14.2 ± 0.2	1	0.8
Zn	213.8 nm I	99.1 ± 3.1	3	1
Sr	407.7 nm II	24.4 ± 1.9	8	0.08
Ba	493.4 nm II	6.29 ± 0.35	6	0.004
Ni	60	3110 ± 200 ng g ⁻¹	6	2 ng g ⁻¹
Ga	71	189 ± 7	4	2
Rb	85	18100 ± 800	4	0.9
Y	89	250 ± 3	1	0.3
Mo	98	643 ± 7	1	1
Cd	112	746 ± 196	26	3
Cs	133	87.3 ± 2.8	3	0.6
La	139	281 ± 18	6	0.8
Ce	140	619 ± 24	4	0.5
Pr	141	65.3 ± 3.8	6	0.5
Nd	143	248 ± 10	4	3
Sm	147	50.7 ± 2.4	5	2
Eu	151	11 ± 1	9	1
Gd	157	51 ± 4	8	3
Tb	159	7.89 ± 0.36	5	0.5
Dy	163	44 ± 1	2	1
Ho	165	8.98 ± 0.22	2	0.7
Er	166	23 ± 2	9	1
Tm	169	3.5 ± 0.3	9	0.2
Yb	172	22 ± 3	14	1
Lu	175	3.2 ± 0.1	3	0.3
W	184	24 ± 4	17	0.8
Tl	205	53.6 ± 1.5	3	0.8
Pb	208	724 ± 72	10	3
Th	232	93.8 ± 3.6	4	3
U	238	33 ± 2	6	0.7

a) I and II indicate atomic and ionic lines, respectively. b) [Mean ± SD] (*n* = 3). c) The detection limits for vegetable sample per unit amount (1 g).

3 結果及び考察

3.1 ホウレンソウ試料の多元素定量結果

ホウレンソウ試料について硝酸とフッ化水素酸を用いて酸分解を行い、得られた試料溶液を適宜希釈して、ICP-AES及びICP-MSで定量した結果をTable 4に示す。また、Table 4には各測定波長及び各質量数 (*m/z*) における元素の分析検出限界 (analytical detection limit; 単位 µg g⁻¹ 又は ng g⁻¹) も合わせて示した。一般に植物試料溶液をICP-MSで測定する際には、共存する主成分元素による多原子イオン干渉 (V, Cr, As, Se に対する Cl 起因の多原子イオン, また Fe, Co, Ni に対する Ca の多原子イオンなど) が問題となる¹⁹⁾²⁰⁾。特に希土類元素は非常に低濃度であるので、希土類元素の測定において、Eu に対する Ba の酸化物による干渉効果や、希土類元素間の酸化物に

よる干渉効果は無視できない。そのため、本研究では測定ごとに分析対象元素に対する多原子イオンの干渉量を算出し、干渉補正係数を求めて多原子イオン干渉の補正を行った。

Table 4に見られるように、ICP-AES及びICP-MS測定により、ホウレンソウ試料においてKのように%レベルで存在する元素から、Th, Uのようにppbレベルで存在する元素まで、その濃度範囲が8けたと幅広い範囲にある総計39元素の定量値が得られた。独立3回の繰り返し分析から求められた測定値の標準偏差、及び相対標準偏差 (RSD) もTable 4に合わせて示した。多くの元素についてはRSDが10%以下であり、精度の良い分析値が得られている。但し、RSDはB, Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Yb, Wについては10~20%, Cdについては26%となった。硝酸とフッ化水素酸を併用した酸分解操作及びICP-AES,

Table 5 Analytical results for major-to-ultratrace elements in spinach samples grown in the various production areas

Element	Concentration ^{a)} /ng g ⁻¹					Mean ^{b)} / ng g ⁻¹	CV ^{c)} , %
	Aichi	Gifu 1	Gifu 2	Mie	Unknown		
K	1.10 × 10 ⁸	1.23 × 10 ⁸	1.23 × 10 ⁸	1.43 × 10⁸	<i>8.44 × 10⁷</i>	1.16 × 10 ⁸	18
Mg	9.96 × 10 ⁶	<i>7.17 × 10⁶</i>	8.69 × 10 ⁶	1.04 × 10⁷	8.04 × 10 ⁶	8.85 × 10 ⁶	15
Ca	7.69 × 10 ⁶	6.75 × 10 ⁶	8.66 × 10 ⁶	<i>3.75 × 10⁶</i>	1.52 × 10⁷	8.41 × 10 ⁶	50
P	6.91 × 10 ⁶	6.52 × 10 ⁶	7.82 × 10 ⁶	<i>6.30 × 10⁶</i>	9.08 × 10⁶	7.33 × 10 ⁶	16
Na	3.69 × 10 ⁵	<i>1.40 × 10⁵</i>	2.78 × 10 ⁵	5.25 × 10 ⁵	6.94 × 10⁵	4.01 × 10 ⁵	54
Fe	1.32 × 10 ⁵	8.16 × 10 ⁴	<i>7.71 × 10⁴</i>	1.00 × 10 ⁵	1.89 × 10⁵	1.16 × 10 ⁵	40
Al	127000	39500	<i>29800</i>	60100	201000	91500	79
Zn	60000	78000	107000	<i>43000</i>	73000	72200	33
Mn	42800	41100	119000	<i>25900</i>	111000	68000	64
Rb	<i>9510</i>	48600	27600	31100	33800	30100	47
B	26600	22600	25900	<i>22500</i>	28600	25200	10
Sr	6570	8840	18200	<i>5580</i>	12100	10300	50
Cu	10200	<i>4390</i>	4540	8210	11600	7790	42
Ba	1620	1750	2380	999	3100	1970	41
Cd	908	620	653	<i>306</i>	511	600	37
Ni	493	<i>356</i>	374	462	1160	569	59
Mo	586	324	181	<i>41.3</i>	706	368	75
Pb	282	177	<i>143</i>	279	864	349	84
Ce	191	43	39	64	262	120	84
Ga	99	83	101	59	181	105	44
La	84	26	30	37	124	60.2	71
Tl	36	76	59	<i>31</i>	62	52.8	36
Nd	72	<i>14</i>	<i>14</i>	23	103	45.2	89
Y	52	12	13	16	120	42.6	109
Th	32	6.0	<i>4.1</i>	5.6	50	19.5	105
U	10	3.4	2.9	3.2	50	13.9	147
Cs	13	6.3	6.9	<i>3.1</i>	36	13.1	102
Gd	12	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	3.7	22	12.6*	—
Pr	19.9	4.3	3.9	6.3	27	12.3	86
Sm	14	n.d. ^{d)}	2.5	3.9	21	10.4*	—
W	7.4	3.7	7	<i>3.4</i>	21	8.5	85
Dy	11	2.1	<i>1.8</i>	2.9	17	7.0	97
Er	6.2	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	1.7	11	6.3*	—
Yb	6.2	<i>1.1</i>	1.3	1.6	11	4.2	102
Eu	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	1.9	3.3	2.6*	—
Ho	1.9	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	3.3	2.6*	—
Tb	1.9	n.d. ^{d)}	0.56	0.65	3.3	1.6*	—
Lu	0.72	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	1.6	1.2*	—
Tm	0.9	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	n.d. ^{d)}	0.9*	—

a) The highest and the lowest concentrations, which were observed in the samples, are shown by the bold and italic letters, respectively. b) The mean value calculated from the concentrations for 5 spinach samples. The value with asterisk was estimated using the analytical values obtained for less than 5 samples. c) CV = coefficient of variance, which is estimated for the mean value of 5 spinach samples. d) n.d. = not detected.

ICP-MS 測定の有効性に関しては、既報¹³⁾において、植物標準試料の多元素分析を行い、確認されている。本研究でハウレンソウ試料の RSD が高い元素が見られた原因としては、試料の均一性が十分でなかったことも考えられるが、一方、ICP-AES における測定、並びに実験操作の点から、次のような原因が考えられる。すなわち、ICP-AES 測定において、中性原子線を用いて定量する場合 (Na, P, K) では、マトリックス元素 (Mg, Ca) によるイオン化干渉のためイオン化率の変動が大きくなり、測定値のばらつきが大きくなる (RSD が大きい) ことがある。また、Mg, Ca の RSD が大きかったのは、測定濃度が高すぎて、検出器の飽和によるばらつきと考えられる。更に、Cd は特に室内環境汚染を最も敏感に受けることがあり、今回

RSD が 26% と大きかったのは、このような室内環境汚染の可能性が大きい。酸化物が安定な Yb, W については酸分解が不十分だったことも考えられるが、原因は不明であるので、今後検討したい。

3・2 産地別ハウレンソウ試料の多元素定量結果の比較

植物試料は土壌から養分を吸収して生長しており、試料中元素濃度は生育環境、特に土壌の影響を反映すると考えられる。このような観点から、幾つかの産地で同時期に栽培された 5 種類のハウレンソウを試料として分析し、その元素濃度を比較した。試料は愛知、三重、岐阜で生産されたハウレンソウ試料を用いた。また、産地が不明な 1 試料についても分析を行った。

それぞれの試料について得られた定量結果を Table 5 にまとめた。5 種類の試料のうち、各元素濃度の最大値を太字体で表し、最小値をイタリック体で記した。Table 5 では、5 種類の試料の平均値を算出し、これら平均値が高い順に元素を並べた。また、Table 5 には平均値のばらつきの目安として変動係数 (coefficient of variance, CV) も合わせて示した。Table 5 に見られるように、産地が異なるハウレンソウ試料においても多くの元素の定量値が得られたが、幾つかのハウレンソウ試料においては、希土類元素の濃度が非常に低く検出限界以下となり、定量値が得られなかった。

Table 5 に示されるように、K, Mg, P, B については平均値の CV が 20% 以下と小さく、Table 4 で示されるこれら分析値の精度を考慮すると、これらの元素濃度には産地による違いがあまり表れていないと言える。一方、その他の元素においてはいずれも CV が 20% 以上となった。5 種類の試料における平均濃度が 1 ppm 以上の元素の中では、Ca, Na, Al, Mn, Sr の CV は 50~79% であった。また、試料中平均濃度が 1 ppm 以下の元素については、特に ppb レベルの超微量元素 (Mo, Y, Th, U, Yb) の CV は 102~147% と大きい。その他の元素では 100% 以下であった。これらの微量元素及び超微量元素の CV が特に大きいのは、産地不明のハウレンソウ試料中の濃度が高いことも原因である。このような産地による元素濃度変動については、更に試料数を増やして検討することにより、産地同定に応用することができると考えられる。

食品成分表の中に示されている標準的な成分値とは、日常市場で入手しうる試料についての分析値を基にするもので、年間を通じて普通に摂取する場合の全国的な平均値に近い概念である。しかし、Table 5 に見られるように、1 種類の野菜についても、様々な産地で栽培された試料の平均的な元素濃度の代表値を決めることは非常に難しい。特に試料中において濃度の低い元素について代表値を決めるのは困難である。今後、微量元素に関して標準的な値を示す場合には、濃度範囲を示すほうが良いと考えられる。そのためには、産地別の更に多くの試料を測定し、統計的な指標濃度範囲を決めることが必要となる。

3・3 種々の野菜試料の多元素定量分析結果

ハウレンソウに関する上記の実験を基に、本研究では食用に供されるほかの 22 種類の野菜についても、多元素定量分析を行った。まず、野菜試料の乾燥前後の重量から算出した試料の水分量を重量パーセントで Table 6 に示す。一般に野菜試料は水分を多く含むことが知られているが、本研究で用いた野菜試料についても、ほとんどの試料で水分量が 90% 以上となった。特にレタス、ミョウガ、セロ

リでは 95% 以上という高い値であった。

硝酸とフッ化水素酸を用いて、様々な野菜試料の酸分解を行った。試料の部位は、葉、莖、芽、果実と多様であるが、いずれの試料においても、1 M 硝酸溶液に調製したときに残留物はなく、ほぼ完全に試料が溶液化されたと考えられる。ICP-AES 及び ICP-MS で測定して得られた 39 元素の定量値を Table 6 と 7 に示す。幾つかの試料については、希土類元素、W, Tl, Th, U は検出限界以下となり定量できなかった。また、Table 7 に示した試料のうちの 8 試料については、 ^{151}Eu に対する ^{135}Ba , ^{16}O の干渉が非常に大きく、干渉補正係数を用いる補正は行えなかった。

Table 6 及び 7 には、今回測定した野菜試料中の主成分元素から超微量元素のデータをまとめた。表中では、それぞれの野菜試料について、各元素濃度の最大値を太字体で表し、最小値をイタリック体で記した。更に、Fig. 1 には、今回測定した野菜試料中の相対的元素濃度分布を比較するために、ハウレンソウ、モロヘイヤ、キャベツ、レタスについて、Table 5 におけるハウレンソウの平均値の高い元素順に、元素濃度をプロットした図を示す。この Fig. 1 及び Table 6, 7 の結果から、野菜試料中における多元素の濃度分布の特徴として、次のような点を挙げることができる。一般的にカロチン含量の多い“緑黄色野菜”とされている野菜 (ハウレンソウ、コマツナ、シュンギク、シソ、パセリ、サヤインゲン、サヤエンドウ、アスパラガス、ニラ) において、元素濃度が比較的高い結果となった。特に、パセリは Fe, Zn をはじめ様々な元素を高濃度で含んでいる。一方、分析した試料の中で全般的に各元素の濃度が低かったものは、オクラ、シシトウガラシ、ピーマンなどの果実類、及びカイワレダイコン、キャベツ、セロリ、ネギ (根深ネギ、葉ネギ)、モヤシであった。モヤシやカイワレダイコンは水栽培であり、また生育日数が短い試料である。植物試料中元素濃度は生長段階とも関連することが指摘されており、モヤシやカイワレダイコン中の元素濃度が低い原因と考えられる。

多種にわたる野菜試料について多元素定量を行い、多くのデータを得た。今回の測定データはそれぞれの試料についての測定数が少ないので、代表的な値としては不十分であるが、野菜からの元素摂取量の第一次的指標としては利用できるものである。医学・栄養学の点からは、人体に摂取された元素の生体内生理活性発現機能との関連を明らかにするためには、今後は野菜試料中の多元素について化学形態別定量が必要とされる。また、植物中の元素濃度は、施肥とともに土壌や栽培条件を含む生育環境の影響を大きく受けるが、更に環境汚染による元素濃度レベルの上昇も植物中の元素濃度を変化させる。ゆえに、将来の環境汚染の進行を考えると、植物による環境汚染の評価をするため

Table 6 Water contents in various vegetable samples and the concentrations of major-to-trace elements in the samples

Sample No.	Water content, %	Concentration ^{a)} /μg g ⁻¹														
		B	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba
2	88.9	21.5	171	3940	6.6	5250	23000	7510	42.2	36.9	3.9	7.8	62	8.2	21.2	18.1
3	87.1	34.9	58	4140	28.3	8530	52600	11200	169	82	0.94	12.3	40	24.9	17.7	1.70
4	94.4	22.8	408	1980	7.1	5890	40100	5390	22.2	42.3	0.89	4.2	27	27.2	7.2	1.41
5	94.6	27.1	10300	4760	42.7	7050	68500	20100	166	88	0.97	10	113	14.1	66.2	2.02
6	94.2	18.2	169	5060	6.2	12200	14800	5850	41.8	122	0.86	4.7	77	8.8	18.1	1.33
7	93.2	26.7	3328	2840	74	8110	88000	16700	118	104	4.2	4.1	126	33.3	51.2	8.03
8	94.2	23.7	8260	3990	66.1	6460	82400	11300	39.7	118	0.89	11.3	35	23.9	20.1	1.83
9	96.3	20.8	275	2510	6.3	5520	58000	6170	88	88.8	1.29	7.6	38	40.5	59.7	5.13
10	89.4	25.6	91	4250	15.6	7730	46300	21900	167	119	1.39	23.8	62	13.5	44.2	22.1
11	97.3	27.7	1070	6390	25	8660	97600	7320	542	119	5.12	14.1	98	64.2	32.7	54.3
12	95.5	20.0	1610	1430	6.9	5170	74400	4430	137	<i>18.1</i>	0.78	4.7	29	12.4	8.0	1.76
13	90.0	26.9	345	4370	63.1	3840	58700	16000	425	508	2.84	5.6	175	6.0	27.6	41.1
14	91.8	25.6	66	3070	8.3	5500	38400	2640	27.4	60.1	1.39	11.7	25	14.3	3.2	1.47
15	94.1	14.0	141	1720	3.9	4720	36600	<i>1800</i>	<i>14.2</i>	64.6	<i>0.36</i>	9.8	32	11.0	5.8	<i>0.13</i>
16	94.3	21.4	93	3170	64.3	6160	39600	7470	26.4	128	0.88	11.3	42	30.6	12.8	4.11
17	90.8	14.0	102	2060	9.3	6140	22800	3910	51.7	88.5	5.05	6.4	53	6.6	4.9	0.83
18	90.1	17.5	310	3030	<i>2.4</i>	8250	21600	4460	61	47.4	5.31	13.6	43	7.9	18.3	20.4
19	93.6	15.6	393	1930	259	9930	42100	2230	23.2	125	4.44	17.4	68	116	<i>1.5</i>	1.75
20	93.3	27.0	102	1890	17	4530	67600	6260	174	69.4	2.66	6.0	96	20.0	10.9	20.7
21	89.0	14.1	387	1650	51	4160	18600	3850	25.2	68.8	9.59	5.8	40	13.9	10.4	9.59
22	93.6	16.1	121	<i>1130</i>	16	4080	25500	6080	35.2	37.1	0.42	<i>3.1</i>	55	10.1	8.3	0.42
23	94.3	<i>13.8</i>	108	3920	19.8	6920	59700	12400	83.8	83.6	6.35	6.0	25	11.3	22.5	6.35

a) The highest and lowest concentrations, which were observed in the vegetable samples, are shown by the bold and italic letters, respectively.

Fig. 1 Concentration distribution of major-to-ultratrace elements in some vegetables

■: 1 (spinach); ●: 3 (moroheiya); ○: 4 (cabbage); △: 9 (lettuce)

にも、現状での多元素のバックグラウンド値を早急に測定しておく必要がある。このような環境科学の点からも、実際試料における多元素の存在量に関する研究は、今後更に重要となると考えられる。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金（特別研究員奨励費 90001934）によってなされた。また、保倉明子は日本学術振興会特別研究員として研究奨励金の補助を受け、本研究に参加できたことについて謝意を表する。

文 献

- 1) 高宮和彦編: “野菜の科学”, (1993), (朝倉書店).
- 2) 木村修一, 左右田健次編: “微量元素と生体”, (1987), (秀潤社).
- 3) 今井 弘: “生体関連元素の化学”, (1997), (培風館).
- 4) H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1163 (1999).
- 5) I. R. Rowland, “*Nutrition, Toxicity and Cancer*”, (1991), (CRC Press, Boca Raton).
- 6) 科学技術庁資源調査会編: “四訂日本食品標準成分表”, (1982).
- 7) 科学技術庁資源調査会編: “日本食品無機成分表”, (1991).
- 8) 桜井 弘, 田中英彦編: “生体微量元素”, (1994), (廣川書店).
- 9) 原口紘太, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之訳: “微

量元素分析の実際”, p. 173 (1995), (丸善); C. Vandecasteele, C. B. Block: “*Modern Methods for Trace Element Determination*”, (1993), (John Wiley & Sons, Chichester).

- 10) “Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists”, Edited by K. Helrich, The Association of Official Analytical Chemists, USA (1990).
- 11) 河口広司, 中原武利編: “プラズマイオン源質量分析”, (1994), (学会出版センター).
- 12) 原口紘太: “ICP 発光分析の基礎と応用”, (1986), (講談社).
- 13) 勝木富美恵, 保倉明子, 岩畑大悟, 生熊崇人, 小栗佐知子, 原口紘太: *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **47**, 835 (1998).
- 14) A. Hokura, H. Matsuura, H. Haraguchi: *Anal. Sci.*, submitted.
- 15) 茅野充男編: “物質の輸送と貯蔵”, (1991), (朝倉書店).
- 16) H. Sawatari, E. Fujimori, H. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **11**, 369 (1995).
- 17) S. Wu, X. Feng, A. Wittmeier: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 797 (1997).
- 18) I. Kojima, T. Uchida, C. Iida: *Anal. Sci.*, **4**, 211 (1988).
- 19) R. N. Sah: *Appl. Spectrosc. Rev.*, **36**, 35 (1995).
- 20) J. W. Olesik: *Anal. Chem.*, **63**, 12A (1991).

要 旨

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 及び誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を用いて、野菜試料中の多元素定量を以下のように行った。まず、ハウレンソウ乾燥試料 0.5 g をテフロンビーカーに入れ、硝酸とフッ化水素酸を加えてホットプレート上で加熱分解した。この溶液化した試料を内標準元素 (Ge, In, Re 各 10 ppb) を含む 1 mol dm^{-3} HNO_3 溶液に調製後、ICP-AES 及び ICP-MS で測定し、%レベルで存在する元素から ppb レベルで存在する元素まで約 40 元素の定量値を得た。また、異なる産地で栽培されたハウレンソウ試料について、元素濃度の平均とそのばらつきの大きさを検討した。主成分及び少量元素の中で、B, Mg, P, K の濃度は試料によるばらつきが小さく、一方 Ca, Na, Al, Mn については変動係数が 50% 以上となった。微量元素及び超微量元素の変動係数は全般的に高く、100% を超える場合も見られた。更に、本分析法を 11 科 23 種類の野菜の多元素定量分析に応用し、野菜の種類による元素濃度の類似性と差異を明らかにした。