

マイクロ波試料分解容器を用いた昆虫食中の微量カドミウムの迅速分析*

田中 智一^{*1}, 西尾 勇人^{*2}, 樋掛 湧斗^{*2}

Rapid Analysis of Trace Cadmium in Insect Food using a Microwave Sample Decomposition Vessel

Tomokazu TANAKA^{*1}, Yuto NISHIO and Yuto HIKAKE^{*1} Faculty of Environmental Studies, Department of Applied Chemistry and Food Science

In the present study, we attempted to determine trace amounts of cadmium (Cd) in insect food (cricket flour) by using a method combining microwave sample decomposition and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS). It was confirmed that there was no contamination by a blank test, and that there was no loss of Cd during decomposition by an addition recovery experiment. From the Cd concentration in the prepared sample solution and the sample weight, the Cd content in the sample was calculated to be $0.011 \mu\text{g g}^{-1}$, which was almost the same as the value ($0.012 \mu\text{g g}^{-1}$) obtained by acid circulation decomposition. This shows that the use of a microwave decomposition vessel can significantly shorten the decomposition time without compromising analytical accuracy. In the future, it is necessary to apply this decomposition method to the analysis of other heavy metals and verify its versatility and usefulness.

Key Words : Insect Food, Microwave Decomposition, Rapid Analysis, Cadmium, Atomic Absorption Spectrometry

1. 緒 言

2013 年, 国連食糧農業機関 (FAO) により, 食用昆虫の食料・飼料としての安全性に関する将来展望が報告⁽¹⁾されて以来, 昆虫食はヒトに必須のタンパク質源としてだけでなく, 牛や豚などの家畜よりも環境負荷の少ない食材 (サステナブルフード) として, 環境意識の高い欧米を中心に注目されるようになった. 2018 年, EU において昆虫食が食品として承認されたのを機に市場が徐々に拡大し, 昆虫食の世界市場は 2025 年に 1,000 億円に達すると見込まれている⁽²⁾. また, 近年では, 昆虫食がもつ機能性等に関しても研究が進んでいる⁽³⁾⁽⁴⁾. しかしながら, 一般の食品と同様に, 昆虫食においても環境 (飼育のための水や飼料など) に由来する有害物質の混入を避けることは困難である. さらに, 市場の拡大を見越して, 昆虫の飼育から加工まで食品としての安全管理が十分になされない, いわゆる粗製乱造の昆虫食が流通する懸念もある. 今後, 昆虫食はより身近な存在になる可能性が高く, 昆虫食を安心して食べられるようにするためには安全性の担保が不可欠である.

当研究室では, 食品の安全性をより確かなものとするために, これまでに食品中の微量重金属を対象に分析を行ってきた⁽⁵⁾⁽⁷⁾. これらの分析においては, 試料中の有機物も含めて試料を安全かつ完全に分解する必要があることから, 酸循環式分解法や加圧酸分解法を適用してきた. しかし, 試料の分解に 5~8 時間を要し, 迅速性の欠如が大きな課題となっていた. この点を改善するため, 家庭用電子レンジを使用して数分程度で試料の分解が可能なマイクロ波試料分解容器 (以下, MW 分解容器と表記) を用いることにした. 昆虫の中でもコオロギは栄養に富むだけでなく, 雑食性のため人間の食べ残し等でも飼育でき, 食品ロスの低減にもつながると期待されている⁽⁸⁾ことから, 本研究ではコオロギを分析対象とした. 試料は分解のしやすさも考慮してパウダー状のものを選

* 原稿受付 2024 年 4 月 30 日

^{*1} 環境学部 環境食品応用化学科^{*2} 環境学部 環境食品応用化学科

E-mail: tanaka@fukui-ut.ac.jp

び、試薬とともに MW 分解容器に入れて電子レンジ内で分解を行った。その結果、200 W の出力で 8 分間加熱すると、試料を十分に分解することができた。コーデックス規格⁹⁾において、食品中のカドミウム (Cd) の国際基準値が定められていることから、分解後の試料溶液に含まれる Cd を黒鉛炉原子吸光分析装置 (GF-AAS) で定量して Cd の含有量を算出した。得られた値は、比較のために行った酸循環式分解法の結果とほぼ一致した。これにより、本研究で検討した MW 分解容器を用いれば、分析の正確さを損なうことなく、従来適用していた方法よりも分解時間を大幅に短縮できることが分かった。

2. 実 験

2.1 試料調製および測定

試料には、市販のフタホシコオロギパウダー (粒度は不明) を用いた。使用した MW 分解容器 (サビレックス, MSV-030-01, 温度測定機能なし) は、耐圧ジャケット上部 (ステンレス製の蓋) および下部 (アルミニウム製の本体)、PFA (パーフルオロアルコキシアルカン) バイアル、PFA フィルムでコーティングされた強化ガラス筒から構成され、サイズは外径 45 mm、高さ 80 mm である。PFA バイアルの内容量は 30 mL で、MW 分解容器の使用条件として分解試薬の合計量が 5~10 mL、最高使用温度および最高耐圧はそれぞれ 180℃および 1.5 MPa となっている。この MW 分解容器を、V₁: 試料および標準液添加用、V₂: 試料のみ添加用、V₃: 標準液のみ添加用、V₄: 空試験用の 4 本分用意した。これら 4 本の PFA バイアルをキャップとともに超純水の中に浸し、卓上型超音波洗浄機 (シャープ, UT-205HS) で 15 分間超音波洗浄した。V₁ と V₂ の PFA バイアルには、約 0.1 g の試料を 0.1 mg の桁まで電子天秤 (メトラ・トレド, AG204) で精秤して入れた。V₁ と V₃ には、50 µg L⁻¹ の Cd 標準液を 0.5 mL (= 25 ng) 添加した。その後、V₁~V₄ のすべての PFA バイアルに、分解試薬として硝酸 3 mL および過酸化水素水 2 mL を加えて密閉した。4 本の PFA バイアルに強化ガラス筒を被せて耐圧ジャケットの下部に収納し、蓋をして出力可変 (200, 500, 600, 1000 W) の電子レンジ (シャープ, AX-1000) の庫内に入れ、200 W の出力で合計 8 分間加熱して試料を分解した。耐熱手袋を装着して MW 分解容器を電子レンジから取り出し、マイクロピペットを用いて PFA バイアルの中の溶液を洗液も含めて 10 mL メスフラスコに移した後、超純水で定容した。調製した試料溶液 20 µL を GF-AAS 装置 (パーキンエルマー, Aanalyst 600) の黒鉛炉に注入して原子化し、228.8 nm における Cd の吸光度を測定した。黒鉛炉内には、灰化段階における Cd の揮散を抑制するため、200 ppm Pd-Mg 化学修飾剤を 5 µL 添加した。先行研究⁽³⁾⁽⁵⁾において観測されたように、食品のような油脂成分を多く含む試料の場合、有機物から生成した炭素の煤が光源である中空陰極ランプからの光を遮り、吸光度測定時に大きなバックグラウンド吸収をもたらすため、本研究においても生成した煤を排気する目的で原子化の間もアルゴンを 50 mL min⁻¹ 流すようにした。それ以外の GF-AAS の測定条件および温度プログラムについては、メーカーの推奨値に設定した。吸光度の測定は 2 回行い、検量線法によって得られた定量結果から添加回収率 (%) と試料中の Cd 含有量 (µg g⁻¹) を算出した。

比較のために行った酸循環式分解法では、先行研究⁽⁴⁾を参考に、酸循環式分解装置 (アクタック, エコプレシステム 24T) 専用の 100 mL 高純度フッ素樹脂製分解容器 (同, OD-100) を、試料および標準液添加用、試料のみ添加用、標準液のみ添加用、空試験用の 4 本分用意した。MW 分解容器と同様の手順で容器を洗浄した後、容器下部に試料や Cd 標準液を入れてから分解試薬 (硝酸 15 mL および過酸化水素水 6 mL を) を添加した。容器上部に捕集溶液として 5% 硝酸を 6 mL 入れ、上限温度 (180℃) と下限温度 (140℃) を一定間隔で繰り返しながら 5 時間分解した。分解後、容器の中の溶液を洗液も含めて 50 mL メスフラスコに移した後、超純水で定容した。GF-AAS による測定ならびに Cd 含有量の算出は MW 分解容器の場合と同様に行った。

2.2 試薬

試料の分解に使用した硝酸および過酸化水素水は、いずれも試薬特級 (富士フイルム和光純薬) を用いた。添加用および検量線用の Cd 標準液は、原子吸光分析用標準液 (ナカライテスク, 1000 ppm) を希釈して調製した。原子吸光分析の灰化段階における Cd の揮散を抑制するために添加した Pd-Mg 化学修飾剤は、原子吸光分析用 (関東化学, Pd および Mg 各 10000 ppm) を希釈して使用した。超純水は、水道水を超純水製造装置 (ザルトリウス・ジャパン, アリウム 611DI) により精製したものをを用いた。

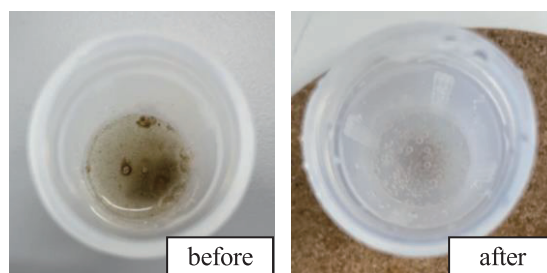


Fig. 1 State of the sample before and after decomposition.

3. 結果および考察

3.1 MW 分解容器を用いた試料の分解

MW 分解容器による分解において、電子レンジの出力を 500 W にすると急激に加熱が進んだため、出力は 200 W 一定として加熱時間を 2 時間隔で変化させた。8 時間加熱したときの試料の様子を、分解前と比較して Fig. 1 に示す。分解後の試料溶液はやや黄色味を帯びているものの、肉眼で見る限り残渣はなく、十分に分解されていることが確認できた。

3.2 定量結果

試料の分析に先立ち、空試験用の溶液中の Cd を GF-AAS で測定した。MW 分解容器および酸循環式分解容器のいずれの溶液からも Cd の信号は検出されず、試薬・分解容器・雰囲気からの汚染がないことが確認された。

MW 分解容器を用いて行った Cd の添加回収実験の結果を Table 1 に示す。回収率の平均は 104% であり、分解時に Cd の損失が起きていないことが確かめられた。表中の V_2 の濃度と試料採取量から試料中の Cd 含有量を算出したところ、 $0.010 \mu\text{g g}^{-1}$ および $0.011 \mu\text{g g}^{-1}$ となり、並行して実施した酸循環式分解容器（分解時間：5 時間）によって得られた含有量 ($0.012 \pm 0.003 \mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) とほぼ一致した。これにより、MW 分解容器を使用すれば、分析の正確さ・迅速さだけでなく、コーデックス規格⁹⁾で定める食品中の Cd の国際基準値 ($0.05 \mu\text{g g}^{-1}$) の 5 分の 1 程度まで定量可能なことが実証できた。

4. 結 論

MW 分解容器による試料の分解と GF-AAS による測定とを組み合わせ、昆虫食（フタホシコオロギパウダー）中の Cd の定量を試みた。空試験により汚染がないこと、また添加回収実験により分解時の Cd の損失がないことを確認した。調製した試料溶液中の Cd 濃度と試料の秤取量から求めた Cd の含有量 ($0.011 \mu\text{g g}^{-1}$) は、比較のために並行して実施した酸循環式分解容法による値 ($0.012 \mu\text{g g}^{-1}$) とほぼ一致した。これにより、MW 分解容器を使用すれば分析の正確さを損なうことなく、分解時間を大幅に短縮できることが分かった。今後は、この分解方法を他の重金属の分析にも適用し、汎用性・有用性をより確実にする必要があるといえる。

Table 1 Determination result of Cd.

No.	V_1 : Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	V_2 : Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Determined Cd (ng)*	Recovery of Cd (%)
1	2.69	0.10	26	104
2	2.74	0.11	26	104

V_1 : Sample 0.1 g and Cd 25 ng contained.

V_2 : Sample 0.1 g contained.

* : $(V_1 - V_2) \times 0.010 \text{ L} \times 1000$

謝 辞

本研究は、2023 年度学内特別研費（FS 調査）の支援を受けて実施したものである。ここに記して感謝申し上げる。

参考文献

- (1) Arnold van Huis Joost Van Itterbeeck Harmke Klunder Esther Mertens Afton Halloran Giulia Muir and Paul Vantomme, “*Edible Insects Future Prospects for Food and Feed Security*”, FAO Forestry Paper 171 (2013).
- (2) 株式会社日本能率協会総合研究所, “世界の昆虫食市場 2025 年に 1,000 億円規模に”, https://search01.jmar.co.jp/static/mdbds/user/pdf/release_20201221.pdf (参照日 2024 年 4 月 23 日).
- (3) 井内良仁, “なぜ今、虫を食べるのか～昆虫食の機能性から考える～”, オレオサイエンス, Vol. 22, No. 4 (2022), pp. 149-154.
- (4) 落合 優, “食用昆虫の油脂と期待される栄養生理機能”, オレオサイエンス, Vol. 22, No. 4 (2022), pp. 155-164.
- (5) 田中智一, 黒木大介, 根谷昌希, 前田拓海, 松本直也, 松本悠河, 梅田孝男, “加圧酸分解／黒鉛炉原子吸光分析法による愛玩動物用飼料（ペットフード）中のカドミウムの定量”, 福井工業大学研究紀要, No. 48 (2018), pp. 70-74.
- (6) 田中智一, 林 大就, “酸循環式分解／黒鉛炉原子吸光分析法によるペットフード中のヒ素の定量”, 福井工業大学研究紀要, No. 51 (2021), pp. 56-61.
- (7) 田中智一, ドー ニャット チューン, 増實浩登, 松本直也, “加圧酸分解／黒鉛炉原子吸光分析法によるジビエペットフード中の鉛の定量”, 福井工業大学研究紀要, No. 52 (2022), pp. 51-541.
- (8) 秋山大知, 佐々木豊, “大量スマート生産のためのコオロギ生態把握 AI システムの構築”, 農業情報研究, Vol. 31, No. 2 (2022), pp. 59-64.
- (9) 農林水産省, 日本語版コーデックス規格, “食品及び飼料中の汚染物質及び毒素に関するコーデックス一般規格 (参照番号 CXS 193-1995)”, https://www.mhlw.go.jp/topics/idsenshi/codex/06/dl/codex_stan193.pdf (参照日 2024 年 4 月 23 日).

(2024 年 8 月 2 日受理)