

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*

田中 智一^{*1}, ドー ニャット チューン^{*2}, 増實 浩登^{*2}, 松本 直也^{*2}

Determination of Lead in a Game Pet Food by Pressure Acid Decomposition / Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Tomokazu TANAKA^{*1}, Nhat-Truong DO, Hiroto MASUMI and Naoya MATSUMOTO^{*1} Faculty of Environmental and Information Sciences, Department of Applied Chemistry and Food Science

In the present study, we attempted to determine trace lead (Pb) in a game pet food by using a method combining pressure acid 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 volatilization of Pb during decomposition by an addition recovery experiment. As a result of four analyzes, the recovery rate exceeded 100% in all cases, but this was due to the small amount of sample collected, which was near the determination limit of GF-AAS ($0.4 \mu\text{g L}^{-1}$). It was found that the estimated value of the Pb content in the sample obtained from the quantitative results was about $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$, which was less than the Pb standard value of $3 \mu\text{g g}^{-1}$ for a pet food. In order to obtain more accurate quantitative results, it is necessary to increase the amount of sample collected.

Key Words : Game Pet Food, Lead, Atomic Absorption Spectrometry, Graphite Furnace, Pressure Acid Decomposition

1. 緒 言

土や水、大気中などの自然環境には様々な物質が存在しているため、有害物質が意図せずに食品中に含まれる場合がある。このことは食品だけでなく、ペットフードにおいても同様である。このため、我が国ではペットフードの安全性を確保する目的で、農林水産省と環境省の共管のもと、「愛がん動物用飼料の安全性の確保に関する法律（平成20年6月18日法律第83号）」（通称：ペットフード安全法）が2009年6月に施行されている。さらに、「愛玩動物用飼料の成分規格等に関する省令（平成21年4月28日 農林水産省令・環境省令第1号，改正平成26年8月20日 農林水産省令・環境省令第3号）」により、ペットフードの製造・販売にかかる基準・規格（成分規格，製造の方法の基準，表示の基準）が定められている。この成分規格の中には、環境中からの汚染物質として11種類の化学種が指定されており、これらの化学種には3種類の有害元素（Cd, Pb, As）が含まれている。

近年、捕獲された鹿やイノシシなどの肉（以下、ジビエ）を原材料とするペットフード（以下、ジビエペットフード）がジビエの有効活用のみならず、ペットの健康に対する飼い主の意識の高まりを反映して注目されている。しかしながら、鹿やイノシシの捕獲において狩猟用の鉛弾が使われた場合、Pbがジビエに混入する可能性が皆無とはいえない⁽¹⁾。このため、鉛弾の使用は段階的に規制されつつあるものの、ジビエペットフード中のPbの分析法を確立することは、ジビエペットフードの安全性を担保する観点からも有意義といえる。

食品⁽²⁾⁽⁶⁾や食品添加物⁽⁷⁾に含まれる微量元素の定量に原子吸光分析法（AAS）が有用であることから、当研究室においても黒鉛炉原子吸光分析法（GF-AAS）により、ジビエを使用していないペットフードの分析を行っている。これまでの先行研究では、試料の分解法として加圧酸分解法と酸循環式分解法の2つを検討し、それぞれCd⁽⁸⁾

* 原稿受付 2022年4月28日

^{*1} 環境情報学部 環境食品応用化学科^{*2} 環境情報学部 環境・食品科学科

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

と As⁽⁹⁾の分析に適用した。同時に分解できる試料の数が、前者の加圧酸分解法ではマッフル炉内の容積の関係で 2 個であるのに対して、後者の酸循環式分解法では最大 24 個まで対応可能である。このため、多数の試料が分解できる酸循環式分解法と GF-AAS とを組み合わせると Pb の分析を試みた。しかしながら、添加回収実験を行ったところ、Pb の回収率は 30～60%にとどまり、ばらつきも大きかった。分解の温度や時間を変えてみたが、大きな改善は見られなかった。この原因として、酸循環式分解法の分解容器が半密閉式のため、分解の過程で Pb が揮散していると考えられた。そこで、本研究ではジビエペットフード中の Pb を対象に、密閉式の加圧酸分解法と GF-AAS との組み合わせによる方法を検討し、目的元素の揮散がないことを添加回収実験によって確認した。

2. 実 験

2.1 試料調製および測定

試料には、鹿肉を原材料とするドライタイプのドッグフードを用いた。加圧酸分解容器（フロンケミカル製、NR0218-010 および NR0218-002, 10 mL 用）を 2 本準備し、一方（C₁とする）のテフロン製内容器には、試料 0.02 g と 40 µg L⁻¹ の Pb 標準液 1 mL を入れ、他方（C₂とする）のテフロン製内容器には、試料 0.02 g のみを入れた。試料はいずれも、電子天秤（メトラー・トレド製、AG204）で 0.1 mg の桁まで精秤した。C₁, C₂の両方の内容器に、分解試薬として硝酸 0.5 mL および過酸化水素水 0.75 mL を加え、蓋をしてからステンレス製耐圧容器に収納した。耐圧容器をステンレス製の蓋で密閉した後、蓋の中央にある加圧のためのセンターボルトを手で締め、レンチでさらに半回転締めた。C₁, C₂の 2 つの加圧酸分解容器をマッフル炉（デンケン・ハイデンタル製、KDF S-70）に入れ、155 °C で 7 時間加熱して試料を分解した。室温まで放冷後、加圧酸分解容器をマッフル炉から取り出して蓋を開けた。マイクロペットを用いて、テフロン製内容器の中の溶液を洗液も含めてすべて 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 10 µL を GF-AAS 装置（パーキンエルマー製、Aanalyst 600）の黒鉛炉に注入して原子化し、283.3 nm における Pb の吸光度を測定した。黒鉛炉内には、灰化段階における Pb 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。GF-AAS における測定条件および温度プログラムをそれぞれ Table 1 および 2 に示す。黒鉛炉周辺の空気をパージするためのアルゴンの流量以外は、メーカーが推奨する条件および温度プログラムに設定した。先行研究⁽⁸⁾⁽⁹⁾において観測されたように、ペットフード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。吸光度の測定は 2 回行い、平均値から検量線法によって試料溶液中の Pb を定量した。

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（ナカライテスク製）を用いた。添加用および検量線用の Pb 標準液は、原子吸光分析用標準液（ナカライテスク製、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 Pb 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（関東化学製、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・ジャパン製、アリウム 611DI）により精製したものをを用いた。

Table 1 Operating conditions of GF-AAS.

Wavelength	283.3 nm
Lamp current	10 mA
Slit width	0.7 nm
Integration time	3 s
Injection volume of sample	10 µL

Table 2 Temperature program of GF-AAS.

Heating step	Temperature/°C	Ramp time/s	Hold time/s	Ar flow rate/mL min ⁻¹
Drying 1	110	1	30	250
Drying 2	130	15	30	250
Ashing	850	10	20	250
Atomization	1600	0	5	50
Cleanup	2450	1	3	250

3. 結果および考察

3.1 加圧酸分解法による試料の分解

加圧酸分解法により 155 °C で 7 時間加熱して試料を分解した後の様子を、分解前と比較して Fig. 1 に示す。分解後の試料溶液は無色透明となった。また、肉眼で見る限り固形物はなく、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、上述の試料調製および測定と同様な操作で空試験を行った。その結果、Pb 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。

調製した試料溶液中の Pb 濃度の定量結果を Table 3 に示す。分析は 4 回行った。表には、添加回収実験で得られた Pb 濃度と回収率を併せて示した。表に示すように、回収率が 4 回とも 100% を超える結果となった。本研究では、加圧酸分解容器の容積を考慮して試料の採取量を 0.02 g としているため、分解後の試料溶液の Pb 濃度が GF-AAS の定量下限 (0.4 µg L⁻¹) 付近になっている。GF-AAS 装置に備わっているバックグラウンドの自動補正機能が定量下限付近の信号に対しても過剰に働いて吸光度が小さくなり、試料中の Pb 濃度の定量値が実際よりも少し下回ってしまったために、回収率が 100% を超えてしまったと考えられる。より正確に定量するためには、試料量を増やすことが必要である。試料溶液中の Pb の濃度 (C₂ の平均値 : 0.44 µg L⁻¹)、試料溶液の体積 (10 mL) および試料の採取量 (0.02 g) から求めた試料中の Pb の含有率の推定値はおよそ 0.2 µg g⁻¹ であり、ペットフードの Pb 基準値 (3 µg g⁻¹) 以下であることがわかった。

4. 結 論

加圧酸分解法と GF-AAS を組み合わせた方法により、ジビエペットフード中の Pb の定量を試みた。空試

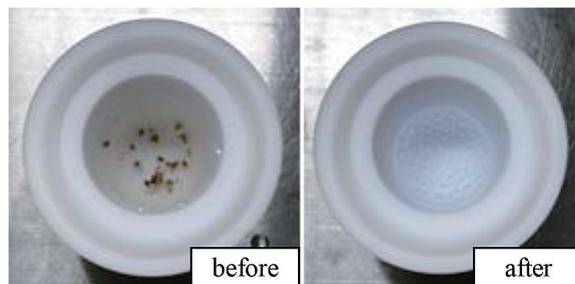


Fig. 1 State of the sample before and after decomposition.

Table 3 Determination result of Pb.

No.	C ₁ : Pb (μg L ⁻¹)	C ₂ : Pb (μg L ⁻¹)	C ₁ - C ₂ : Pb (μg L ⁻¹)	Recovery of Pb (%)
1	4.91	0.42	4.49	112.3
2	4.53	0.45	4.08	102.0
3	5.35	0.61	4.74	118.5
4	4.94	0.26	4.68	117.0

C₁ : Sample 0.02 g and Pb 40 ng contained.

C₂ : Sample 0.02 g contained.

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 Pb の揮散がないことを確認した。4 回の分析のいずれにおいても回収率は 100%を超えたが、これは試料の採取量が少なく、GF-AAS の定量下限 (0.4 μg L⁻¹) 付近になっていることが原因と考えられた。定量結果から求めた試料中の Pb の含有率の推定値はおおよそ 0.2 μg g⁻¹であり、ペットフードの Pb 基準値 (3 μg g⁻¹) 以下であることがわかった。今後、より正確な定量結果を得るためには、試料の採取量を増やすことが必要と考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、2020 年度福井工業大学学内特別研究費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) C. Müller-Graf, A. Gerofke, A. Martin, N. Bandick, M. Lahrssen-Wiederholt, H.-A. Schafft, T. Selhorst, E. Ulbig and A. Hensel, "Reduction of Lead Contents in Game Meat: Results of the 'Food Safety of Game Meat obtained through Hunting' Research Project", *Game Meat Hygiene - Food Safety and Security* (2017), pp. 201-212.
- (2) 三浦和代, 山本和子, 米谷 明, 白崎俊浩, "ゼーマン分裂補正方式原子吸光光度法による食品中セシウム定量", *分析化学*, Vol. 62, No. 1 (2013), pp. 37-41.
- (3) 片岡洋平, 渡邊敬浩, 林 智子, 手島玲子, 松田りえ子, "清涼飲料水中の鉛, 総ヒ素, カドミウムの一斉定量を目的とした ICP-OES 法, ICP-MS 法, 電気加熱式原子吸光法の開発", *食品衛生学雑誌*, Vol. 56, No. 3 (2015), pp. 88-95.
- (4) 塩野弘二, 志田(齊藤)静夏, 今村正隆, 根本 了, 穉山 浩, "水素化物発生原子吸光法による農産物中のヒ素分析法", *日本食品化学学会誌*, Vol. 24, No. 3 (2017), pp. 114-118.
- (5) 谷口 (山田) 亜樹子, 栗 彩子, 佐藤祐子, 風見真千子, 野口治子, "産地の異なるアカモクの成分比較とアカモクの食品への利用", *日本家政学会誌*, Vol. 70, No. 3(2019), pp. 133-139.
- (6) 鈴木勇己, 二村和視, 小泉鏡子, "西伊豆産ひじきの鉄含有量に及ぼす加工方法の影響", *日本食品科学工学学会誌*, Vol. 68, No. 4 (2021), pp. 166-170.
- (7) 伊藤道男, 石黒 聡, 高橋文人, 野村孝一, 杉本敏明, 西村 勉, "ビスマス共沈分離-原子吸光光度法によるグルコン酸銅中の鉛の微量分析", *食品衛生学雑誌*, Vol. 56, No. 3 (2015), pp. 114-117.
- (8) 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) 中のカドミウム定量", *福井工業大学研究紀要*, No. 48 (2018), pp.70-74.
- (9) 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.

(2022年8月4日受理)