

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*

田中 智一^{*1}, 黒木 大介^{*2}, 根谷 昌希^{*2}, 前田 拓海^{*2},
松本 直也^{*2}, 松本 悠河^{*2}, 梅田 孝男^{*3}

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

Tomokazu TANAKA^{*1}, Daisuke KUROKI, Masaki NEYA, Takumi MAEDA, Naoya MATSUMOTO, Yuga MATSUMOTO and Takao UMEDA

^{*1} Faculty of Environmental and Information Sciences, Department of Environmental and Food Sciences

In the present study, we attempted to determine trace cadmium in a dry-type cat food by using a method combining pressure acid decomposition and graphite furnace atomic absorption spectrometry. Carbon soot generated from the remaining organic matter caused a large background absorption at the atomization in the graphite furnace. The background was effectively suppressed by flowing a small amount of argon, which is the purge gas to prevent exhaustion and deterioration of the graphite furnace, also during the atomization. The average of the quantitative values of cadmium obtained by three times of analyses was $0.85 \mu\text{g g}^{-1}$, and the relative standard deviation was 3.5%. The quantitative value decreased to *ca.* 70% only by raising the sample decomposition temperature by 10 °C. This result showed that the careful consideration was required to set the conditions of the samples decomposition. For further development of the present study, it is also necessary to verify the accuracy of the proposed method by using certified reference materials for food analysis.

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

1. 緒 言

一般社団法人ペットフード協会が実施した全国犬猫飼育実態調査⁽¹⁾によれば、2017年度の飼育頭数の推計は犬が892万頭、猫が953万頭であり、2,000万頭近い犬猫（以下、ペットと表記）が家庭で飼育されている。近年の少子化も反映してペットは家族同然の存在になっており、それに伴って次のような理由から各家庭でペットフードにかかる費用も増大してきている⁽²⁾。1つ目はペットの高齢化によるもので、高齢のペットでも食べやすく、不足しがちな栄養分を補えるような製品が拡がりを見せている。2つ目はペットの健康に対する飼い主の意識の向上によるもので、健康志向といった高付加価値をもつペットフードに注目が集まるようになってきている。これらの傾向を反映して、2015年度のペットフードの市場規模は4,735億円と推定されている⁽²⁾が、規模が拡大する中でペットフードの安全・安心にも強い関心がもたれている。

我が国では、ペットフードの安全性を確保するために、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月に施行された。ペットフード安全法は、2007年春にメラミンが混入した原料を用いて製造されたペットフード

* 原稿受付 2018年2月27日

^{*1} 環境情報学部、環境・食品科学科

^{*2} 環境情報学部、環境・食品科学科 学部生

^{*3} センター管理課

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

により、米国で犬や猫に大規模な健康被害が発生したことを受けて制定されたものである。ペットフード安全法の施行を受け、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「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）」により定められている。この成分規格の中では、11 種類の化学種が「汚染物質」（環境中に存在する物質であって意図せず愛玩動物用飼料中に含まれるもの）として指定されている。これらの化学種には 3 種類の有害元素（Cd, Pb, As）が含まれているが、3 元素の中でも Cd は規制が最も厳しく（ $1 \mu\text{g g}^{-1}$ 以下）、さらに揮散性も高いために、試料を分析する際の分解法として開放系の乾式灰化等を適用することが困難である。このため、ペットフード中の Cd の定量に適した試料の分解法と分析法を選択する必要がある。本研究では、食品⁽³⁾⁽⁴⁾や食品添加物⁽⁵⁾に含まれる微量元素の定量に原子吸光分析法（AAS）が用いられていることから、密閉系の試料分解法である加圧酸分解と黒鉛炉原子吸光分析法（GF-AAS）とを組み合わせることによって、ペットフード中の Cd の定量を試みた。

2. 実 験

2.1 試料調製および測定

分析試料（ドライタイプキャットフード、下部尿路の健康維持用）約 0.02 g を電子天秤（メトラー・トレド製、AG204）を用いて 0.1 mg の桁まで精秤した。量り取った試料を加圧酸分解容器（フロンケミカル製、NR 0218-010, 10 mL 用）のテフロン製内容器に移した後、文献⁽⁶⁾を参考に硝酸 0.5 mL および過酸化水素水 0.75 mL を加えた。蓋をした内容器をステンレス製耐圧容器に収納してから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。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。マイクロピ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 $20 \mu\text{L}$ 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、 228.8 nm における Cd の吸光度を測定した。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。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 Cd を定量した。試料の分解から定量までの分析操作を 3 回繰り返し、定量結果から試料中の Cd の濃度を算出した。

Table 1 Operating conditions of GF-AAS.

Wavelength	228.8 nm
Lamp current	4 mA
Slit width	0.7 nm
Integration time	3 s
Injection volume of sample	$20 \mu\text{L}$

Table 2 Temperature program of GF-AAS.

Heating step	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	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	500	10	20	250
Atomization	1500	0	5	50
Cleanup	2450	1	3	250

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。検量線の標準溶液を調製するため、カドミウム標準液（ナカライテスク製，原子吸光分析用 1000 ppm）を使用した。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。

3. 結果および考察

3.1 GF-AAS における測定条件の検討

GF-AAS では，黒鉛炉に試料を注入後，Table 2 に示すように乾燥，灰化，原子化，クリーンアップの一連のステップで測定がなされる。黒鉛炉を加熱する際はアルゴンを通して周辺および内部の空気をパージし，酸化による黒鉛炉の消耗・劣化を防いでいるが，原子化で生成した試料原子の拡散は吸光度の低下につながるため，原子化の段階のみアルゴンを通さないのが一般的である。本研究において，原子化の際にアルゴンを通さずに測定を行った時の信号の時間的变化を Fig. 1(a) に示す。図中の赤い線が試料溶液中の Cd の吸光度，青い線がバックグラウンドを示しており，大きなバックグラウンド吸収が生じていることがわかる。これは，ペットフードのように油脂成分を多く含むような試料の場合，完全に分解できなかった有機物によって炭素の煤が生成し，それが光源である中空陰極ランプからの光を遮ることによって大きなバックグラウンド吸収をもたらしたと考えられる。そこで，生成した煤を排気するため，原子化の間もアルゴンを 50 mL min^{-1} 流すようにした。その結果を Fig. 1(b) に示す。Cd の吸光度のピークが 0.215 (a) から 0.143 (b) まで約 70% に減少したものの，バックグラウンドのピークを 0.146 (a) から 0.024 (b) の約 16% に抑えることができた。さらに，バックグラウンド補正後の Cd の吸光度も安定性が高くなり，(a) で 10% を超えていた吸光度の相対標準偏差 (RSD) を (b) では約 4% まで向上させることができた。これからのことから，油脂成分を多く含むような試料を GF-AAS で測定する場合には，原子化の間もアルゴンを通すことがバックグラウンドの抑制と吸光度の安定性の確保に有効であるといえる。

3.2 検量線

Table 2 の条件で測定を行って得られた検量線を Fig. 2 に示す。Fig. 1 のピーク形状に比べて吸光度が小さくなっているが，これは本研究で使用している GF-AAS 装置がピーク高さではなくピーク面積で測定を行い，積分した吸光度をサンプリング頻度で規格化しているためである。検量線の相関係数は 0.995 であり，良好な直線性を得ることができた。

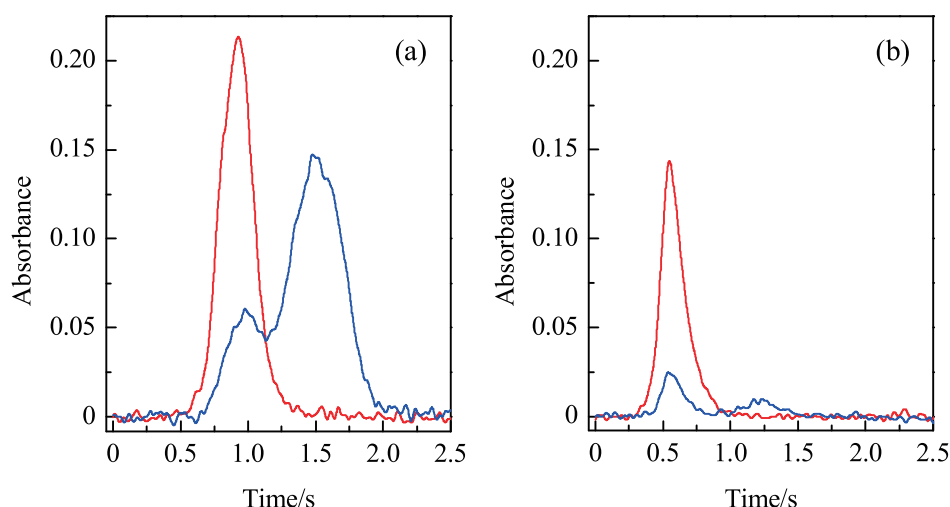


Fig. 1 Signal profiles of Cd (red line) and background (blue line) in sample solutions.
Ar flow rate during the atomization : (a) 0 mL min^{-1} , (b) 50 mL min^{-1} .

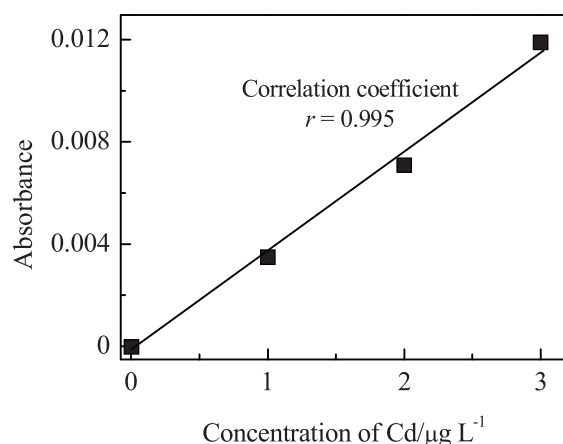


Fig. 2 Calibration curve of Cd obtained under the condition as shown in Table 2.

3.3 定量結果

3回の分析操作で得られたCdの定量結果をTable 3に示す。表中には、試料分解時の温度を加圧酸分解容器の上限である165℃まで上げたときの結果も†で示す。3回の定量結果の平均値およびRSDは、それぞれ0.85 μg g⁻¹ および3.5%であり、分析に用いた試料中のCdは前述の省令で定める成分規格の基準値（1 μg g⁻¹）以内であることがわかった。また、RSDの値からも今回の分析の精度はほぼ満足すべき結果であったといえる。Table 3の†に示すように、分解時の温度を10℃上げるだけで定量値が約30%減少した。これは温度を上げたことによってCdが揮散したためと考えられる。このことから、試料分解時の諸条件を慎重に設定する必要があることがわかった。今回の定量結果は精度の点では概ね問題がないものの、正確さに関する検証が必ずしも十分ではないため、今後は認証標準物質を入手・使用して同様の操作を行い、分析の正確さを確認する必要がある。

4. 結 言

本研究では、ドライタイプのキャットフードを対象として、加圧酸分解とGF-AASとを組み合わせる方法によりCdの定量を試みた。黒鉛炉内で原子化する際に、残存する有機物から炭素の煤が生成して大きなバックグラウンド吸収を示した。それに対して、黒鉛炉の消耗・劣化を防ぐためのパージ用のアルゴンを原子化の間も少量流したところ、バックグラウンドを効果的に抑えることができた。3回の分析操作で得られたCdの定量値の平均は0.85 μg g⁻¹であり、RSDも3.5%となった。試料分解時の温度を10℃上げるだけでCdが揮散して定量値が約30%減少したことから、分解時の諸条件を慎重に設定する必要があることがわかった。今後は食品分析用の認証標準物質を入手・使用して同様の操作を行い、分析の正確さに関する検証を行う必要がある。

Table 3 Quantitative results of Cd contained in the sample under the sample decomposition temperature at 155℃ (No. 1-3) and 165℃ (†).

No.	Amount of sample/g	Quantitative value/μg g ⁻¹
1	0.0200	0.82
2	0.0203	0.89
3	0.0206	0.84
†	0.0201	0.58

文 献

- (1) 一般社団法人ペットフード協会, “平成 29 年 (2017 年) 全国犬猫飼育実態調査結果”, 一般社団法人ペットフード協会, <http://www.petfood.or.jp/topics/img/171225.pdf> (参照日 2018 年 2 月 20 日).
- (2) PEDGE, “ペットフード産業の市場動向”, アイペット損害保険株式会社, http://pedge.jp/reports/market-trend_food/ (参照日 2018 年 2 月 20 日).
- (3) 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の定量”, 分析化学, Vol. 62, No. 1 (2013), pp. 37-41.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 太田清久, 金子 聡, 原子吸光分析, (2011), pp. 210-212, 共立出版.

(平成 30 年 3 月 31 日受理)