

## 4 飼料及び愛玩動物用飼料中の砒素, カドミウム, 鉛及び水銀の誘導結合プラズマ質量分析計による迅速・多元素同時分析法の開発

伊藤 紗織<sup>\*1</sup>, 林 菜月<sup>\*2</sup>

### Development of Rapid Simultaneous Determination Method of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury in Feed and Pet Food by ICP-MS

ITOU Saori<sup>\*1</sup> and HAYASHI Natsuki<sup>\*2</sup>

(\*<sup>1</sup> Fertilizer and Feed inspection Department, Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC)  
(Now Food Labeling Monitoring Department, FAMIC),

\*<sup>2</sup> Fertilizer and Feed inspection Department, FAMIC)

We have developed a rapid simultaneous quantitative determination method of the concentration of arsenic, cadmium, lead and mercury in feed and pet food using an inductively-coupled-plasma mass spectrometer (ICP-MS).

Having added 5 mL of nitric acid, 2 mL of hydrogen peroxide and 0.4 mL of gold solution to samples, they were processed by a microwave digestion system. Having further added rhodium and rhenium as internal standard to the digested samples, arsenic, cadmium, lead and mercury were respectively quantified by ICP-MS.

Recovery tests were conducted on grass hay (alfalfa hay). The resulting mean recoveries ranged from 104 % to 107 % for arsenic, 95.7 % to 96.5 % for cadmium, 84.9 % to 91.6 % for lead, and 82.5 % to 89.6 % for mercury. The repeatability in the form of the relative standard deviations (RSD<sub>r</sub>) was less than 5.8 % for arsenic, less than 5.3 % for cadmium, less than 12 % for lead, and less than 1.8 % for mercury.

Key words: arsenic; cadmium; lead; mercury; inductively-coupled-plasma mass spectrometer (ICP-MS); feed; pet food

キーワード：砒素；カドミウム；鉛；水銀；誘導結合プラズマ質量分析計；飼料；愛玩動物用飼料

## 1 緒 言

飼料及び愛玩動物用飼料中の有害重金属等（カドミウム, 水銀, 鉛及び砒素）については, 飼料の有害物質の指導基準及び管理基準<sup>1)</sup>並びに愛玩動物用飼料の成分規格等に関する省令<sup>2)</sup>において Table 1 のとおり基準値が定められている。

有害重金属等の分析法としては, 試料の灰化（水銀及び砒素を除く.）の後, 酸による溶解を行い, 水銀については還元気化水銀測定装置により測定, カドミウム, 鉛及び砒素については原子吸光光度計により測定する方法が飼料分析基準<sup>3)</sup>及び愛玩動物用飼料等の検査法<sup>4)</sup>（以下「PF 検査法」という.）に記載されている。これらの分析法は, 前処理に時間を要し, 測定も元素ごとに個別に行う必要があるため迅速性に欠ける。

近年, 食品検査等の分野では, マイクロ波分解装置を用いた前処理時間の短縮化, 誘導結合プラ

\*<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部, 現 表示監視部

\*<sup>2</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

ズマ質量分析計（以下「ICP-MS」という。）による多元素同時分析が実用化されている。そこで、平成30年度に田端らは、肥料等試験法<sup>5)</sup>及びAOAC Official Method 2015.01<sup>6)</sup>を基に有害重金属等のICP-MSによる分析法を開発し<sup>7)</sup>、令和元年度に野村らは、その分析法に一部変更を加え、飼料の一部（配合飼料等）及び愛玩動物用飼料の一部（ドライ製品等）に対する妥当性の検証を実施した<sup>8)</sup>。

今回は、令和元年度に実施した選択性の確認において、本法及び飼料分析基準に収載の分析法（以下「飼料分析基準法」という。）から得られた定量値に齟齬が認められた稲わらについて、その原因究明を実施し、また、令和元年度に検討した分析法について、検討時に実施していない飼料の一部（乾牧草）及び愛玩動物用飼料の一部（ジャーキー等）に対する妥当性を検証したので、その概要を報告する。

Table 1 Advisory levels of arsenic, cadmium, lead and mercury

Feed types	Maximum levels (feed: mg/kg, pet food: µg/g)			
	Arsenic	Cadmium	Lead	Mercury
Formula feed	2	0.8	2	0.2
Grass hay (except for rice straw)	2	1	3	0.4
Rice straw	7	1	3	0.4
Fish meal	15	3	7	1
Meat and bone meal	7	3	7	1
Pet foods	15	1	3	—

## 2 実験方法

### 2.1 試料

#### 1) 飼料及び愛玩動物用飼料

配合飼料（乳用牛飼育用）、乾牧草（アルファルファ乾草及びクレイングラス乾草）及び稲わらは、それぞれ目開き 1 mm のスクリーンを装着した粉砕機 1 又は粉砕機 2 で粉砕し、分析用試料とした。愛玩動物用飼料の素材乾燥ジャーキー（ハードタイプ）は、有姿のままでは粉砕が困難であったため、はさみで裁断した後、粉砕機 3 で粉砕し、目開き 1 mm の篩を通過したものを分析用試料とした。粉ミルクはそのまま分析用試料として用いた。

なお、検討に用いた配合飼料を Table 2 に、愛玩動物用飼料を Table 3 に示した。

Table 2 Compositions of the formula feed

Formula feed types	Ingredient types	Proportion (%)		Ingredients
For dairy cattle	Grains	61		Heat-treated corn, barley, corn, extruded soybeans
	Oil seed meal	14		Soybean meal
	Brans	8		Wheat bran, corn gluten feed, soybean hull
	Others	17		Cotton seed, alfalfa meal, soybean curd residue, molasses, salt, calcium carbonate, feed additives

Table 3 Ingredients list of pet foods used in this study

Pet food types	Ingredients
Dried jerky for dogs (hard type)	Chicken breast tender, preservative (potassium sorbate), antioxidants (sodium nitrite), color former (sodium nitrite)
Milk powder for cats	Milk protein, animal fat, dried skim milk, vegetable fat, egg yolk powder, milk oligosaccharide, dried yeast, pH adjuster, emulsifier, taurine, L-arginine, L-cystine, DHA, vitamins (V. A, V. D, V. E, V. B <sub>1</sub> , V. B <sub>2</sub> , pantothenic acid, niacin, V. B <sub>6</sub> , folic acid, carotene, biotin, V. B <sub>12</sub> , V. C, choline), minerals (Ca, P, K, Na, Cl, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, I, Se), nucleotide, flavour (milk cream)

## 2) FAPAS 試料

The Food and Environment Research Agency で主催している, Food Analysis Performance Assessment Scheme (以下「FAPAS」という.) の Proficiency test 07353 の分析用試料 T07353 (Metallic contaminants in Animal Feed) を使用した.

## 2.2 試薬

- 1) 塩酸及び硝酸は Ultrapur-100 (関東化学製) を用いた. 過酸化水素及び酢酸は Ultrapur (関東化学製) を用いた. L-システイン酸は和光特級 (富士フイルム和光純薬製) を用いた. 水は Milli-Q Integral 5 (Merck Millipore 製) により精製した超純水 (JIS K0211 の 5218 に定義された超純水) を用いた.
- 2) 希釈溶媒 (10 µg/mL L-システイン酸含有塩酸-酢酸-硝酸-水 (5+6+10+179) )  
L-システイン酸 1 mg を 100 mL の定容用チューブに入れ, 水を 70 mL 加えた. これに塩酸 2.5 mL, 酢酸 3 mL 及び硝酸 5 mL を加え, 更に標線まで水を加えて希釈溶媒を調製した.
- 3) 標準原液  
砒素, カドミウム, 鉛, 水銀, レニウム, ロジウム及び金の標準原液は, Table 4 に示した供給業者, 規格のものを用いた.

Table 4 Standards used in this study

Heavy metals and others	Guaranteed value (µg/mL)	Manufacturers	Specification
Arsenic standard solution	99.4, 99.6	Fujifilm Wako Pure Chemical	JCSS
Cadmium standard solution	99.3	Fujifilm Wako Pure Chemical	JCSS
Lead standard solution	99.4	Fujifilm Wako Pure Chemical	JCSS
Mercury standard solution	100.3	Fujifilm Wako Pure Chemical	JCSS
Rhenium standard solution	1003	ACROS ORGANICS	for atomic absorption spectrochemical analysis
Rhodium standard solution	1002	Kanto Chemical	for atomic absorption spectrochemical analysis
Gold standard solution	1004	Kanto Chemical	for atomic absorption spectrochemical analysis

## 4) 重金属等混合標準原液

砒素, カドミウム, 鉛及び水銀標準原液各 750 µL を 15 mL の定容用チューブに正確に入れ

て混合し、更に標線まで希釈溶媒を加えて重金属等混合標準原液を調製した（この液 1 mL は、各重金属等としてそれぞれ 5 µg を含有）。

#### 5) 混合内標準液

レニウム及びロジウム標準原液各 75 µL を 15 mL の定容用チューブに入れて混合し、更に標線まで硝酸（1+19）を加えて混合内標準原液を調製した（この液 1 mL は、各内標準としてそれぞれ 5 µg を含有）。さらに混合内標準原液 300 µL を 15 mL の定容用チューブに入れ、標線まで硝酸（1+19）を加えて混合内標準液を調製した（この液 1 mL は、各内標準としてそれぞれ 100 ng を含有）。

#### 6) 金溶液

金標準原液 1.5 mL を 15 mL の定容用チューブに入れ、標線まで硝酸（1+19）を加えて金溶液を調製した（この液 1 mL は、金として 100 µg を含有）。

#### 7) 重金属等混合標準液

重金属等混合標準原液、混合内標準液及び金溶液の一定量を 15 mL の定容用チューブに入れて混合し、更に標線まで希釈溶媒を加えて正確に希釈し、1 mL 中に各重金属等として 0.05, 0.8, 2, 6 及び 10 ng, 各内標準として 1 ng 並びに金として 200 ng を含有する重金属等混合標準液を調製した。

同時に重金属等混合標準原液を加えずに同様に操作し、各内標準として 1 ng 及び金として 200 ng を含有する濃度 0 ng/mL の重金属等混合標準液を調製した。

測定する際には、Labcon 製チューブに重金属等混合標準液を移した。

### 2.3 装置及び器具

#### 1) 粉砕機：

粉砕機 1（配合飼料（乳用牛飼育用））：

ZM 200 Retsch 製（目開き 1 mm スクリーン、回転数 14000 rpm）

粉砕機 2（乾牧草及び稲わら用）：

SM 100 Retsch 製（目開き 1 mm スクリーン、回転数（仕様）1430 rpm）

粉砕機 3（愛玩動物用飼料用）：

GM 200 Retsch 製（回転数 10000 rpm）

#### 2) 高圧分解容器：

Anton Paar 製高圧分解容器：テフロン TFM 容器 100 mL Anton Paar 製

Milestone 製高圧分解容器：TFM 分解容器 HPV-100 Milestone 製

#### 3) マイクロ波分解装置：

Anton Paar 製マイクロ波分解装置：Multiwave 3000 Anton Paar 製

Milestone 製マイクロ波分解装置：ETHOS PLUS-HS Milestone 製

#### 4) チューブ

定容用チューブ：Digi TUBEs 15 mL, 50 mL 及び 100 mL ポリプロピレン SCP SCIENCE 製

Labcon 製チューブ：Centrifuge Tubes with screw caps 15 mL ポリプロピレン Labcon 製

Thermo 製チューブ：Sample vials 50 mL ポリプロピレン Thermo Fisher Scientific 製

#### 5) ICP-MS：

オートサンプラー部：ASX-560 Teledyne Technologies 製

誘導結合プラズマ質量分析計部：iCAP RQ ICP-MS Thermo Fisher Scientific 製

6) 沸石：PTFE 沸石 四フッ化エチレン Saint-Gobain 製

## 2.4 定量方法

### 1) 抽出

分析試料 0.5 g を正確に量って Anton Paar 製高压分解容器又は Milestone 製高压分解容器に入れ、硝酸 5 mL、過酸化水素 2 mL 及び金溶液 0.4 mL を加え、発泡がおさまった後 Anton Paar 製マイクロ波分解装置又は Milestone 製マイクロ波分解装置を用いて Table 5 又は Table 6 の分解プログラムによって分解した (Anton Paar 製マイクロ波分解装置を使用し分解した際の温度は、約 140~200 °C)。放冷後、分解液を 15 mL の定容用チューブに水で移し込み、更に定容用チューブの標線まで水を加え、1700×g で 5 分間遠心分離した。上澄み液 3.75 mL 及び混合内標準液 0.5 mL を 50 mL の定容用チューブに正確に入れ、希釈溶媒を定容用チューブの標線まで加え、ICP-MS による測定に供する試料溶液とした。

同時に試料を用いないで同一の操作を行い、空試験溶液を調製した。

測定する際は、Thermo 製チューブに試料溶液及び空試験溶液を移した。

Table 5 Operation condition of Anton Paar's microwave digestion

Process	Wattage (W)	Time (min)
Step 1 (Heating)	0 → 1400	10
Step 2 (Fixed electric power)	1400	40
Step 3 (Cooling)	0	30

Table 6 Operation condition of Milestone's microwave digestion

Process	Temperature (°C)	Time (min)
Step 1 (Heating)	0 → 200	10
Step 2 (Fixed electric power)	200	40
Step 3 (Cooling)	30	30

### 2) ICP-MS による測定

試料溶液、各重金属等混合標準液及び空試験溶液を ICP-MS に導入し、各モニターイオンにおけるイオンカウント値を得た。測定条件を Table 7 に示した。

Table 7 Operation conditions of ICP-MS

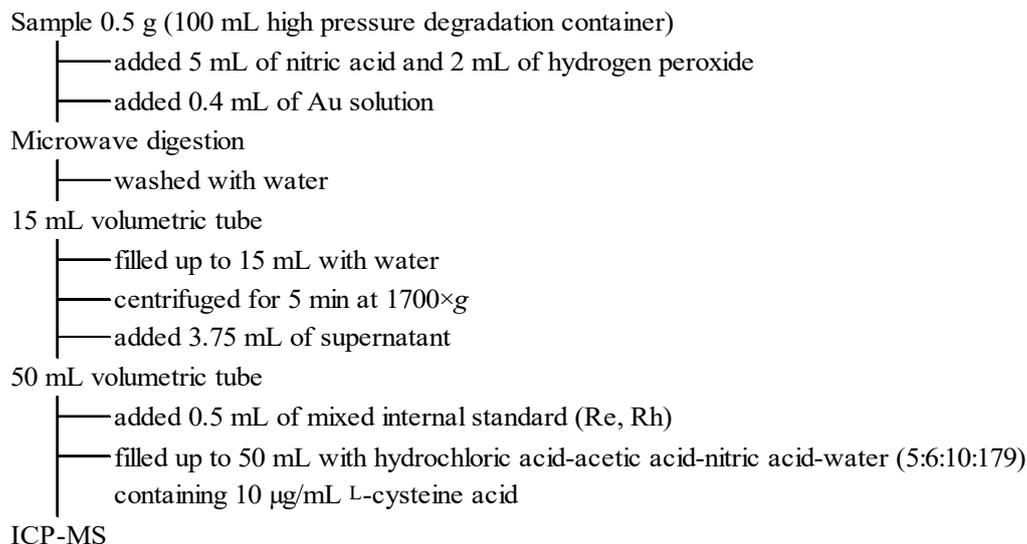
Nebulizer gas	Ar (1.08 L/min)
Plasma gas	Ar (14.0 L/min)
Auxiliary gas	Ar (0.80 L/min)
Collision gas	He (4.34 L/min)
High-frequency output	1550 W
Monitor ion	<sup>75</sup> As, <sup>114</sup> Cd, <sup>208</sup> Pb, <sup>202</sup> Hg, <sup>103</sup> Rh, <sup>187</sup> Re

## 3) 計 算

得られたイオンカウント値から砒素及びカドミウムはロジウムで、鉛及び水銀はレニウムで内標準補正し、試料中の砒素、カドミウム、鉛及び水銀量を算出した。

空試験溶液について、正の値が得られた場合は結果を差し引いた。

なお、定量法の概要を Scheme 1 に示した。



Scheme 1 Analytical procedure for arsenic, cadmium, lead and mercury in feed and pet food

## 2.5 飼料分析基準法における稲わら中のカドミウム分析法の検討方法

令和元年度の検討で用いた稲わら 5.0 g を 100 mL のトルビーカーに入れ、飼料分析基準第 4 章第 1 節 12.1 に従って灰化した。これに塩酸 10 mL 及び水 20 mL を加えた後、165 °C に設定したホットプレート上で 5 分間加熱した。突沸しなかった場合、いったん加熱をやめ、ホットプレートの設定温度を 10 °C 上げた後、再び加熱した。この操作を繰り返し、試料溶液が突沸する温度を確認した。試料溶液が突沸した温度よりも 10 °C 低い温度を加熱温度とし、通常の加熱温度 (205 °C) との差から必要な加熱時間を求めて加熱し、得られた試料溶液中のカドミウム量を飼料分析基準に従い測定した。また、沸石による突沸の防止効果を検証するため、PTFE 製の沸石を試料溶液に少量加えた後、同一の操作を行い、試料溶液が突沸する温度を調べた。

なお、同時に試料を用いずに同一の操作を行い、空試験溶液を調製した。空試験溶液について、正の値が得られた場合は結果を差し引き、試料溶液中のカドミウム量を算出した。

## 2.6 マイクロ波分解装置の検討

配合飼料 (乳用牛飼育用) 及び FAPAS 試料を、2.4 の 1) の Table 5 及び Table 6 の分解プログラムにより分解し、その後 2.4 の 2) 及び 3) に従い、試料溶液中の重金属等量を測定した。

なお、同時に試料を用いないで同一の操作を行い、空試験溶液を調製した。空試験溶液について、正の値が得られた場合は結果を差し引き、試料溶液中の重金属等量を算出した。

## 2.7 添加回収試験

2.2 の 4) の重金属等混合標準原液を希釈溶媒で正確に希釈し添加に用いた。

アルファルファ乾草及び愛玩動物用飼料 (素材乾燥ジャーキー (ハードタイプ犬用) 及び粉ミ

ルク（猫用））について、各重金属等をそれぞれ添加後よく混合し、一夜静置した後に本法に従って添加回収試験を実施し、平均回収率及び繰返し精度を求めた。

なお、同時に重金属等を添加しないで同一の操作を行い、ブランク溶液を調製し、回収率は各試料のブランク値を差し引いて算出した。

## 2.8 高圧分解容器の汚染の確認

試料を用いずに、硝酸 5 mL、過酸化水素 2 mL 及び金溶液 0.4 mL を高圧分解容器に入れ、2.4 の 1) の Table 5 の分解プログラムを適用して加熱し、その後、2.4 の 2) 及び 3) に従い、試料溶液中の重金属等量を測定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 飼料分析基準法における稲わら中のカドミウム分析法の検討

令和元年度に実施した選択性の確認において、本法及び飼料分析基準法に従い稲わら中のカドミウムの定量値を求めたところ、前者が 0.211 mg/kg、後者が 0.175 mg/kg となった<sup>8)</sup>。稲わらはケイ酸含有量が多く突沸しやすいため、飼料分析基準法では通常（205 °C 以上）より低い温度（185 °C）でしか加熱できなかった。そのため、分解不十分となり、定量値に差が生じたと考えられた。

一般的に、反応温度を 10 °C 下げると反応速度は半分になるため、2倍の時間が必要となる。そのため、加熱温度を下げて加熱時間を延ばすことにより、通常の加熱条件と同じ熱量で試料を分解することが可能になると考えられる。そこで 2.5 に従い、突沸する温度よりも低い温度で加熱時間を延ばすことにより、稲わら中のカドミウムを突沸させずに定量することを試みた。用いた稲わらは 185 °C で突沸したため、175 °C で 40 分間加熱したところ、カドミウムの定量値は 0.107 mg/kg となり、令和元年度よりも低い値となった。また、突沸防止として沸石を加えたが、同様に突沸したことから、沸石による分解操作の改良には至らなかった。

### 3.2 マイクロ波分解装置の検討

令和元年度の検討に使用していた Anton Paar 製マイクロ波分解装置は、分解条件を出力で設定している。本検討に使用できるマイクロ波分解装置の種類を増やすため、分解条件を温度で設定できる Milestone 製マイクロ波分解装置を本検討に適用できないかを検討した。

配合飼料（乳用牛飼育用）及び FAPAS 試料について、2.6 に従い重金属等を定量した。その結果は Table 8 のとおり、Anton Paar 製マイクロ波分解装置で分解した場合と Milestone 製マイクロ波分解装置で分解した場合との間で、いずれも定量値に大きな差は見られなかった。そのため、今後の検討で Milestone 製マイクロ波分解装置を用いても問題はないと考えられた。

Table 8 Comparison between microwave digestion systems

Sample types	Manufacturers	Arsenic	Cadmium	Lead	Mercury
		Quantitative value (mg/kg)	Quantitative value (mg/kg)	Quantitative value (mg/kg)	Quantitative value (mg/kg)
Formula feed for dairy cattle	Anton Paar	0.023	0.038	0.025	ND
	Milestone	0.012	0.036	0.031	ND
FAPAS	Anton Paar	0.297	0.203	2.111	0.024
	Milestone	0.316	0.209	2.142	0.028
FAPAS assigned value		0.321	0.204	2.176	0.036
Quantitative value (mg/kg) in the range $-2 \leq z \leq 2$	upper value	0.443	0.287	2.795	0.051
	lower value	0.199	0.121	1.556	0.020

ND: Not detected

$n = 1$

### 3.3 選択性の確認

飼料分析基準法により重金属等が検出されたクレイングラス乾草について、本法により分析し、試料由来の妨害物質が各重金属等の定量に及ぼす影響の調査を実施した。その結果は Table 9 のとおりであった。

砒素及び鉛が本法及び飼料分析基準法で検出された。それらの定量値は、本法と飼料分析基準法で差が認められたが、飼料分析基準法により得られた定量値は定量下限未満の値であった。また、飼料分析基準法で不検出であったカドミウムが本法により検出されたが、本法における定量下限未満の値であった。

以上の結果について、定量下限未満の値はばらつきがあることを考慮すると、本法により得られた定量値は分析対象の自然汚染のものと考えられ、定量に影響するような妨害はなく、本法の選択性に問題はないと考えられた。

Table 9 Quantitative results of klein grass hay of this method and analytical standards method of feeds

Sample types	Analytical methods	Arsenic	Cadmium	Lead	Mercury
		Quantitative value (mg/kg)	Quantitative value (mg/kg)	Quantitative value (mg/kg)	Quantitative value (mg/kg)
Grass hay (Klein grass hay)	This method	0.137	(0.039)	0.173	ND
	Analytical standards method of feeds	(0.079)	ND <sup>a)</sup>	(0.427) <sup>a)</sup>	ND <sup>a)</sup>
This method	Limit of quantification (LOQ) (mg/kg)	0.04	0.04	0.04	0.04
	Limit of detection (LOD) (mg/kg)	0.02	0.02	0.02	0.02
Analytical standards method for feeds	LOQ (mg/kg)	0.2	0.10	0.5	0.03
	LOD (mg/kg)	0.05	0.03	0.2	0.01

ND: Not detected

( ): less than the limit of quantification

Except where noted: Mean ( $n = 3$ )

a)  $n = 1$

### 3.4 添加回収試験

アルファルファ乾草及び愛玩動物用飼料（素材乾燥ジャーキー（ハードタイプ犬用）及び粉ミルク（猫用））を用い、2.7により添加回収試験を実施した。

アルファルファ乾草の結果は、Table 10のとおり、砒素については平均回収率 104~107%，その繰返し精度は相対標準偏差（ $RSD_r$ ）として 5.8%以下、カドミウムについては平均回収率 95.7~96.5%， $RSD_r$ は 5.3%以下、鉛については平均回収率 84.9~91.6%， $RSD_r$ は 12%以下、水銀については平均回収率 82.5~89.6%， $RSD_r$ は 1.8%以下の成績が得られ、飼料分析基準別表 3 の試験法の妥当性確認法ガイドライン（以下「妥当性確認法ガイドライン」という。）に定められた 1) 及び 2) の真度及び併行精度の目標値を満たす良好な結果であった。

1) 真度：70%以上 120%以下

2) 精度：22%以下（添加濃度 0.04 mg/kg），18%以下（同 0.4 mg/kg），16%以下（同 1 mg/kg），14%以下（同 3 mg/kg）

愛玩動物用飼料（素材乾燥ジャーキー（ハードタイプ犬用）及び粉ミルク（猫用））の結果は、素材乾燥ジャーキー（ハードタイプ犬用）の定量下限付近の添加回収試験において、砒素については過回収となり PF 検査法第 11 章試験法の妥当性確認法（以下「PF 検査法の妥当性確認法」という。）に定められた真度の目標値を満たさず、鉛については定量値のばらつきが大きく、真度及び併行精度の目標値を満たさなかった。また、粉ミルク（猫用）の基準値相当の添加回収試験においては、砒素が過回収となり真度の目標値を満たさなかった。

Table 10 Recoveries for arsenic, cadmium, lead and mercury

Sample types	Arsenic				Cadmium			
	Natural contamination	Spiked level	Recovery <sup>a)</sup>	RSD <sub>r</sub> <sup>b)</sup>	Natural contamination	Spiked level	Recovery <sup>a)</sup>	RSD <sub>r</sub> <sup>b)</sup>
	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)
Alfalfa hay	0.026	0.04	107	5.8	0.059	0.04	95.7	5.3
	0.040	7	104	1.4	0.056	1	96.5	0.7

Sample types	Lead				Mercury			
	Natural contamination	Spiked level	Recovery <sup>a)</sup>	RSD <sub>r</sub> <sup>b)</sup>	Natural contamination	Spiked level	Recovery <sup>a)</sup>	RSD <sub>r</sub> <sup>b)</sup>
	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(%)
Alfalfa hay	0.031	0.04	91.6	12	ND	0.04	82.5	1.8
	0.020	3	84.9	1.6	ND	0.4	89.6	1.6

ND: Not detected

a)  $100 \times (\text{mean of quantitative values of the five samples} - \text{natural contamination}) / \text{spiked level}$

b) Relative standard deviation of repeatability

### 3.5 高圧分解容器に蓄積した重金属等の溶出の確認

3.4 のとおり、愛玩動物用飼料（素材乾燥ジャーキー（ハードタイプ犬用）及び粉ミルク（猫用））について添加回収試験を実施したが、PF 検査法の妥当性確認法に定められた真度及び併行精度の目標値を満たさなかった。

この原因の一つとして、高圧分解容器からの重金属等の溶出によるバックグラウンド値の上昇が考えられた。そこで、2.8 に従い各高圧分解容器（16 本）のバックグラウンド値を測定し、濃度 0 ng/mL 及び 0.05 ng/mL の重金属等混合標準液のイオンカウント値と比較した。その結果は Table 11 のとおり、鉛において、0.05 ng/mL の標準液（定量下限（0.04 mg/kg）相当の 1/2）よりも大きなイオンカウント値を示す高圧分解容器が存在した。このことから、真度及び併行精度の目標値を満たさなかった原因は、高圧分解容器に蓄積した重金属等の溶出であると考えられた。

また、その他の原因として、分解温度にムラがあったことが考えられた。使用回数の多い高圧分解容器は酸蒸気が染み込みやすく、これにより加熱温度にムラが生じるが、添加回収試験時のマイクロ波分解装置における各高圧分解容器のモニター温度が 140~200 °C であったため、分解不十分の試料が生じ、定量値にばらつきが出たと考えられた。

従って、本法における微量元素の分析においては、高圧分解容器中の金属元素や酸の蓄積を無視できないため、容器のメンテナンス方法の改良が必要であると考えられた。

Table 11 Comparison of ion count values between instrument blank from microwave digestion vessels and mixed standard solutions

Heavy metals and others	Ion count value of each microwave digestion vessels <sup>a)</sup>		Ion count value of 0 ng/mL mixed standard solution <sup>b)</sup>	Ion count value of 0.05 ng/mL mixed standard solution <sup>b)</sup>
	(cps)			
Arsenic	57	~ 77	93	381
Cadmium	12	~ 55	18	1553
Lead	2581	~ 27021	2288	13812
Mercury	78	~ 497	138	1972

a)  $n = 1$ b) Mean ( $n = 2$ )

#### 4 まとめ

飼料分析基準法における稲わら中のカドミウム分析法の検討として、稲わらを灰化後、酸で通常よりも低い温度で長時間加熱したところ、得られた定量値は令和元年度よりも低い値となった。また、突沸防止として沸石を加えたが、同様に突沸したことから、沸石による分解操作の改良には至らなかった。

また、飼料及び愛玩動物用飼料に含まれる有害重金属等の定量について、平成 30 年度に開発し、令和元年度に一部変更を加えた ICP-MS を用いた多元素同時分析法の飼料分析基準及び PF 検査法への掲載の可否について検討したところ、以下の結果が得られた。

- 1) 令和元年度に用いたものとは異なるマイクロ波分解装置について、本法への適用の可否を検討したところ、適用可能と考えられた。
- 2) クレイングラス乾草について、本法により試料中の各重金属等の量を算出した結果、各重金属等が検出されたが、本法で得られた定量値は分析対象の自然汚染のものと考えられ、本法の選択性に問題はないと考えられた。
- 3) アルファルファ乾草について各重金属等を添加し、本法に従って 5 点併行分析を実施し、回収率及び繰返し精度を求めたところ、妥当性確認法ガイドラインに定められた真度及び併行精度の目標値を満たす良好な結果が得られた。また、愛玩動物用飼料（素材乾燥ジャーキー（ハードタイプ犬用）及び粉ミルク（猫用））について各重金属等を添加し、本法に従って 5 点併行分析を実施し、回収率及び繰返し精度を求めたところ、PF 検査法の妥当性確認法に定められた真度及び併行精度の目標値を満たさなかった。
- 4) 高圧分解容器のバックグラウンド値を ICP-MS を用いて測定した結果、鉛において高いイオンカウント値を示す容器が存在した。また、分解容器に酸が蓄積することにより、マイクロ波分解で加熱温度にムラが生じていたと考えられたため、分解容器のメンテナンス方法の改良が必要であると考えられた。

#### 文 献

- 1) 農林水産省畜産局長通知：飼料の有害物質の指導基準及び管理基準の制定について、昭和 63 年 10 月 14 日、63 畜 B 第 2050 号 (1988)。

- 2) 農林水産省令・環境省令：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 (2009).
- 3) 農林水産省消費・安全局長通知：飼料分析基準の制定について，平成 20 年 4 月 1 日，19 消安第 14729 号 (2008).
- 4) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター理事長通知：「愛玩動物用飼料等の検査法」の制定について，平成 21 年 9 月 1 日，21 消技第 1764 号 (2009).
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：肥料等試験法 (2019).
- 6) George W. Latimer, Jr.: Official methods of analysis of AOAC INTERNATIONAL 20th Edition, AOAC official method 2015.01 heavy metals in food. Gaithersburg, MD, USA (2016) (ISBN: 978-0-935584-87-5).
- 7) 田端麻里，野村昌代，鈴木知華：飼料及び愛玩動物中の砒素，カドミウム，鉛及び水銀の迅速・多元素同時定量法の開発，飼料研究報告，**44**，95-104 (2019).
- 8) 野村昌代，伊藤紗織，田端麻里：飼料及び愛玩動物中の砒素，カドミウム，鉛及び水銀の迅速・多元素同時定量法の開発，飼料研究報告，**45**，67-83 (2020).