

蛍光X線分析装置を用いた
ペットフード中有害重金属のスクリーニング分析

○守屋 宏一
株式会社島津製作所 分析計測事業部 Solutions COE

1. 概要

2009年6月1日より「愛がん動物用飼料の安全性の確保に関する法律（ペットフード安全法）」が施行され、犬および猫用のペットフードを対象として成分規格が定められている。「愛がん動物用飼料の成分規格等に関する省令」では、ペットフード中の有害重金属として、カドミウム（Cd）：1 μg/g以下、鉛（Pb）：3 μg/g以下、無機砒素（As）：2 μg/g以下であることが規定されている。

これら重金属の分析には、原子吸光光度法（AA）や誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）などが広く用いられているが、硝酸や塩酸による酸分解などの煩雑な前処理を要することや、熟練した技術者が必要となる点が課題である。

そこで、前処理が簡便で短時間で分析が可能な蛍光X線分析法に着目し、省令で規定されているカドミウム、鉛、砒素に加え、水銀、セレンを含む5元素について分析を行った。本ポスターでは、ペットフード中有害重金属分析における蛍光X線分析法の有用性および今後の展望について紹介する。

2. 装置

エネルギー分散型蛍光X線分析装置 ALTRACE(株式会社島津製作所製)を用いて分析を行った。EDXの特長は下記の通り。

- 試料はそのまま、もしくは粉碎などの簡便な前処理で分析可能。
- 分析可能元素は $_{11}\text{Na}\sim_{92}\text{U}$ 。
- 固体/粉体/液体といった様々な形態の試料を分析可能。
- 測定時間は数分～数十分。
- 1ppmを大きく下回る定量下限。



図1 ALTRACE

3. 試料・前処理

3-1. 試料

下記8点の市販の犬・猫用ペットフードと認証標準物質の計9点を分析した。表1に試料一覧を示す。

表1 試料一覧

試料	用途	試料詳細
①むらさき芋粉末		フリーズドライ、間食用
②鶏砂肝		ウェットフード、間食用
③総合栄養食(鶏肉)		ウェットフード
④総合栄養食(鶏肉)		ウェットフード
⑤総合栄養食(肉類+魚介類)		ドライフード
⑥焼きカツオ		ウェットフード、間食用
⑦マグロ角切り		ドライフード、間食用
⑧フリーズドライマグロ		フリーズドライ、間食用
⑨CRM 7403-a メカジキ魚肉粉末標準試料	比較用標準試料	

3-2. 前処理

5μm厚のポリプロピレンフィルムを張った試料容器にサンプルを投入し、分析に供した。試料均一化のため、固体試料はミキサーで粉碎処理を行った。

粉末検体については試料を容器に投入後、簡易圧縮を行った。図2に試料画像を示す。



図2 試料画像(①むらさき芋粉末)

4. 検量線

下記水準となるようにICP分析用標準液を希釈し、検量線を作成した。図3に検量線を示す。材質/形状の補正を行うため、散乱線内標準補正法を採用した。また、As 検量線はPbによる重なり補正を、Pb検量線はSeによる重なり補正を適応した。

Cd : 5, 2.5, 1, 0.5, 0.25, 0 μg/g Pb : 5, 2.5, 1, 0.5, 0.25, 0 μg/g
As : 15, 7.5, 5, 3, 1.5, 0 μg/g Hg : 15, 6, 3, 1.5, 0 μg/g
Se : 20, 10, 0 μg/g

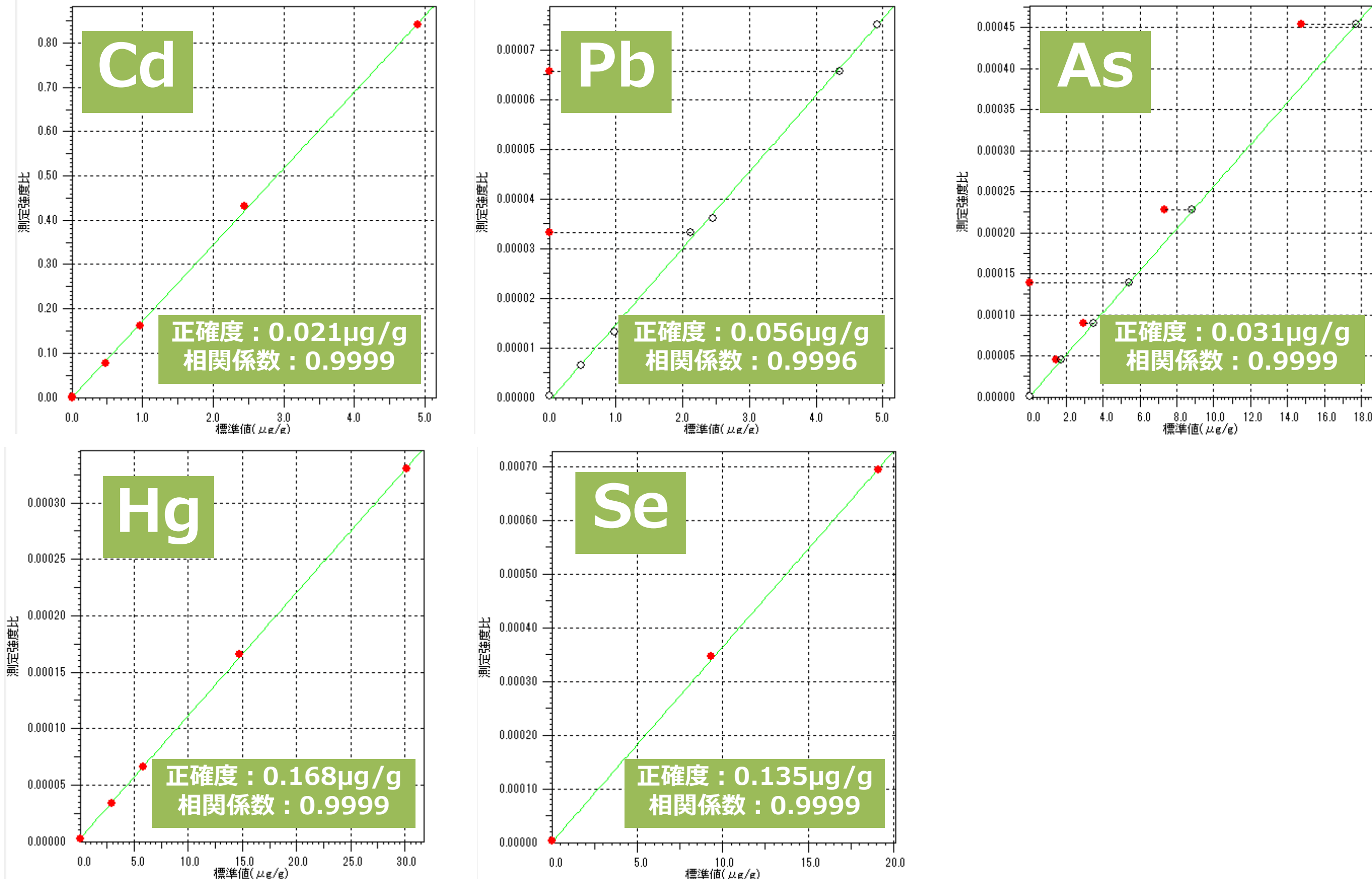


図3 検量線

5. 定量分析結果

表2に定量分析結果を、図4にプロファイル重ね合わせを示す。猫用試料から砒素および水銀が検出された。これはカツオやマグロなど、大型魚類を主原料とすることが一因と考えられる。

表2 定量分析結果 [μg/g]

試料	用途	Cd	Pb	As	Hg	Se
①むらさき芋粉末		<0.37	<0.24	<0.23	<0.21	<0.08
②鶏砂肝		<0.33	<0.30	<0.29	<0.23	0.54
③総合栄養食(鶏肉)		<0.26	<0.28	<0.31	<0.36	<0.12
④総合栄養食(鶏肉)		<0.26	<0.32	<0.33	<0.33	<0.12
⑤総合栄養食(肉類+魚介類)		<0.35	<0.26	0.35	<0.30	0.59
⑥焼きカツオ		<0.26	<0.29	2.01	<0.29	1.39
⑦マグロ角切り		<0.31	<0.44	28.3	1.00	14.8
⑧フリーズドライマグロ		<0.43	<0.26	3.75	1.62	2.02
⑨CRM 7403-a メカジキ魚肉粉末標準試料 ()内は標準値		<0.40 (0.159)	<0.27 (-)	6.16 (6.62)	5.03 (5.34)	2.05 (2.14)

*「<」は定量下限値未滿。定量下限値は理論10σ値を表記。

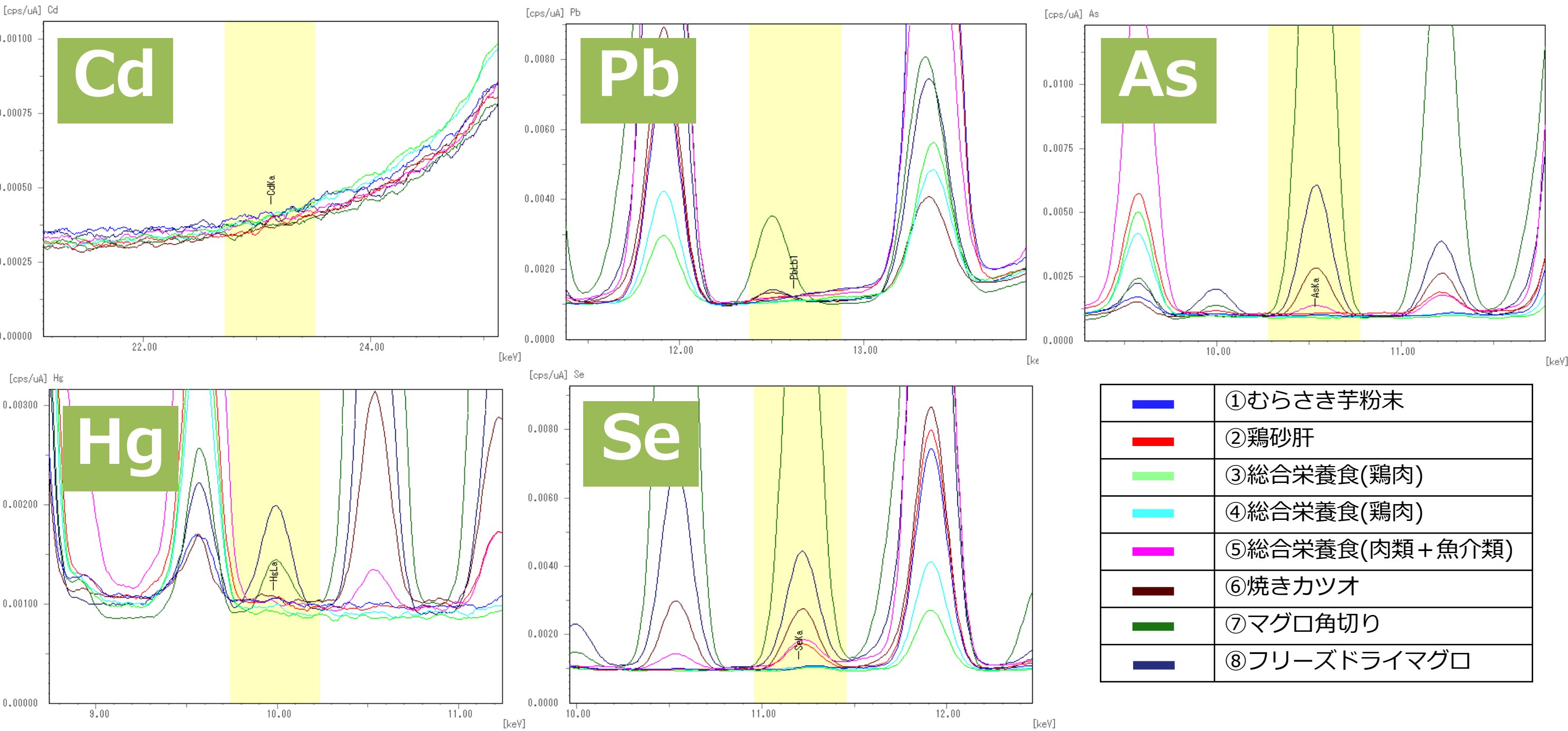


図4 プロファイル重ね合わせ

6. 再現精度

砒素と水銀が検出された⑧フリーズドライマグロについて、n=10の単純繰り返し再現性試験を行った。結果を表3に示す。併行精度は1%前後と良好な結果である。

表3 ⑧フリーズドライマグロ 再現精度

元素	As	Hg	Se
平均値 [μg/g]	3.721	1.588	1.996
標準偏差 [μg/g]	0.032	0.025	0.024
併行精度[%]	0.86	1.57	1.18

7. 分析条件

表4に分析条件を示す。Cdの測定で300秒、Pb, As, Hg, Seは同時測定で300秒である。

表4 分析条件

測定元素	Cd	Pb	As	Hg	Se
分析線	CdKa	PbLβ ₁	AsKa	HgLa	SeKa
X線管	Rhターゲット				
管電圧	65kV	50kV			
管電流	自動制御				
積分時間	300秒	300秒			
デッドタイム	最大40%				
フィルタ	#1	#5			
検出器	SDD半導体検出器				
雰囲気	大気				
分析径	18mmφ				
定量分析法	検量線法				

*内標準補正用に別途100秒測定。

8. まとめ

蛍光X線分析法は、簡便な前処理で有害重金属の分析が可能である。高感度を特長とするALTRACEは、数ppmレベルの分析に十分な定量下限を有し、再現性も良好であった。蛍光X線分析は元素分析法であるため、無機砒素／有機砒素の化学形態を特定するには別途分析が必要であるが、有害重金属のスクリーニング分析に有用であると考えられる。