

全自動試料前処理装置を用いる魚介類と玄米の灰化及び カドミウム含有量調査

小野 恭司^{*}, 水石 和子^{*}, 萩原 輝彦^{*}, 雨宮 敬^{*}, 伊藤 弘一^{*}

Digestion of Fish, Shellfish and Unpolished Rice with an Automatic Digestive Device and Cadmium Content

Yasushi ONO^{*}, Kazuko MIZUISHI^{*}, Teruhiko HAGIWARA^{*},
Takashi AMEMIYA^{*} and Koichi ITO^{*}

Digestion using an automatic digestive system proved to be a suitable method for the determination of cadmium (Cd) in fish, shellfish and unpolished rice, with less influence from heating temperature, heating time and amount of acid added. Cd added to the sample was determined satisfactorily. The mean percentage recovery for scallop (adductor muscle) was 95.91-101.82 % (RSD: 2.19 %) and for unpolished rice 94.40-100.40 % (RSD: 2.32 %). The Cd content of meat and internal organs of fish and shellfish was listed.

Keywords : 灰化 digestion , カドミウム cadmium , 魚介類 fish and shellfish , 玄米 unpolished rice

緒 言

我が国では魚介類中のカドミウム (Cd) に関する基準は設定されていない。しかしながら、国際的には FAO/WHO 合同食品規格計画 (Codex Alimentarius Commission) の食品添加物・汚染物質部会 (Codex Committee on Food Additives and Contaminants : CCFAC) で基準値の検討が進められている¹⁾。一方、米穀中の Cd 許容基準は日本では食品衛生法で玄米 1.0 ppm 未満、精米 0.9 ppm 未満と規制されている²⁾。東京都においては、Cd による人為的汚染の可能性の判断基準として玄米及び精米中の Cd 量の基準値を 0.4 ppm とし³⁾、流通検査を行ってきている。Cd についての魚介類汚染調査や米穀検査にあたっては、正確な値を精度良く迅速に出すことが重要である。そのためには、実験者の熟練度による影響の小さい試料分解 (灰化) 法が必須である。そこで、従来のマニュアル式湿式灰化法^{4,5)}に代えて全自動試料前処理装置を用いる湿式灰化法を検討し、魚介類及び玄米について灰化条件を設定した。全自動試料前処理装置の灰化条件及び魚介類の部位別カドミウム含有量の調査結果を報告する。

実 験

1. 試料

A) 魚介類

平成 15 年度に東京都中央卸売市場内において購入した魚介類 22 検体 (魚類 19 検体 (アオダイ, アカハタ, アカハタモドキ, イナダ, カツオ, カンパチ, キハタ, キンキ,

キンメダイ, クロムツ, シマアジ, スズキ, ソイ, ハマチ, ヒラメ, マガレイ, マサバ, マダイ, メイタガレイ), その他 3 検体 (ホタテガイ, コウイカ, スルメイカ)) を試料とした。

B) 玄米

平成 15 年度に東京都内に搬入された玄米を試料とした。

2. 試薬

硝酸及び硫酸は関東化学社製の有害金属測定用試薬、過酸化水素は関東化学社製の原子吸光分析用試薬、n-オクチルアルコールは和光純薬工業社製の特級試薬を用いた。また、原子吸光分析用 Cd 標準溶液は、100 mg/L の Cd 標準液 (化学分析用・関東化学社) を 0.1 N 硝酸で希釈し、調製した。

3. 装置

全自動試料前処理装置はアクタック社製オートダイジェスト, 原子吸光分析装置はパリアン社製 SpectrAA-800 を用いた。

4. 試料の調製と保存

A) 魚介類

魚介類は解体し、筋肉、肝臓、腎臓、鰓、皮などの部位に分け、ホモジナイズあるいは細片してよく混合し均一試料とし、-40℃のフリ-ザ-内にて保存した。

B) 玄米

* 東京都健康安全研究センター医薬品部微量分析研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

振とう混合して均一にした。密閉容器内で常温保存した。

5. 試料の灰化

A) 魚介類

試料約 5 g を 250 mL のガラス分解チューブに採取し、全自動試料前処理装置にセットし、硝酸、硫酸、過酸化水素を添加して灰化した。

B) 玄米

試料約 10 g を 250 mL のガラス分解チューブに採取し、硝酸 15 mL を加え一晩以上放置した。その後、全自動試料前処理装置にセットし、硝酸、過酸化水素を添加して灰化した。

6. Cd 含有量の測定

分解液を精製水で正確に 50 mL とし試験溶液とした。測定はフレイム方式原子吸光光度法⁶⁾で行った。

結果及び考察

1. 灰化条件の検討

A) 魚介類

全自動試料前処理装置の加熱温度を 230, 250, 280 に設定し、部位毎に各温度条件での酸添加量、加熱時間を検討した。

(1) 加熱温度 230 の場合 (Fig. 1)

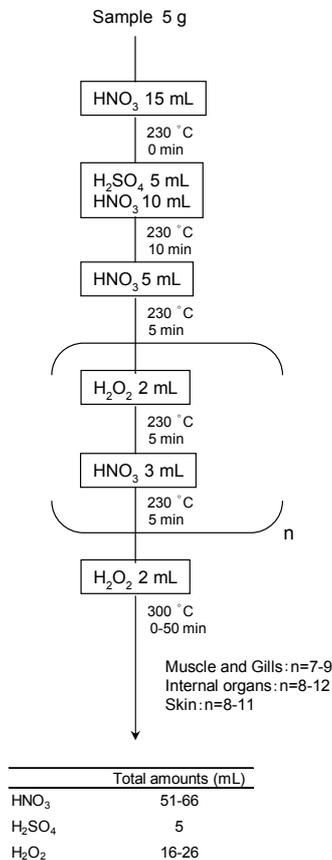


Fig. 1. Flow Chart of Digestion: Heat Temperature 230 °C (Fish and Shellfish)

試料に硝酸 15 mL を注入し、230 に加熱（必要ならば、突沸防止に n-オクチルアルコールを約 1 mL 添加した。）後直ちに硫酸 5 mL 及び硝酸 10 mL を加えた。10 分間保持後、硝酸 5 mL を添加し 5 分間保持した。その後、(ア) 過酸化水素 2 mL を加え 5 分保持、硝酸 3 mL を加え 5 分保持した。魚介種及び部位によって(ア)の回数が異なった。筋肉及び鰓では 7~9 回、肝臓や腎臓などの内蔵系部位では 8~12 回、皮では 8~11 回であった。最後に、過酸化水素 2 mL を添加し、酸を気化するために 300 まで昇温した。液量を約 5 mL まで減らした後、チューブを装置からはずし室温で冷却した。魚介種及び部位により 300 °C での加熱時間は異なったが、50 分ですべて約 5 mL になった。この時、試料液は淡黄色から無色を呈し、灰化は完了していた。

(2) 加熱温度 250 の場合 (Fig. 2)

試料に硝酸 20 mL を注入し、250 に加熱（必要ならば、n-オクチルアルコールを約 1 mL 添加した。）後直ちに硫酸 5 mL 及び硝酸 15 mL を加えた。10 分間保持後、硝酸 10 mL を添加し 5 分間保持した。その後、(イ) 過酸化水素 2 mL を加え 5 分保持、硝酸 3 mL を加え 5 分保持した。魚介種及び部位によって(イ)の回数が異なった。筋肉及び鰓では 6~8 回、内蔵系部位では 7~9 回であった。最後に、過酸化水素 2 mL を添加し、330 まで昇温した。液量を約 5 mL まで減らした後、チューブを装置からはず

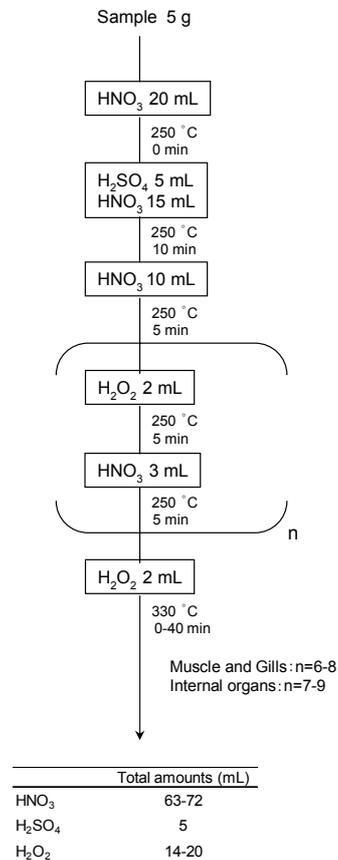


Fig. 2. Flow Chart of Digestion: Heat Temperature 250 °C (Fish and Shellfish)

し室温で冷却した。魚介種及び部位により 330 °Cでの加熱時間は異なったが、40分ですべて約 5 mLになった。この時、試料液は淡黄色から無色を呈し、灰化は完了していた。

(3) 加熱温度 280 °C の場合 (Fig. 3)

試料に硝酸 30 mL を注入し、280 °C に加熱 (必要ならば、n-オクチルアルコールを約 1 mL 添加した。) 後直ちに硫酸 5 mL 及び硝酸 25 mL を加えた。10 分間保持後、硝酸 15 mL を添加し 5 分間保持した。その後、(ウ) 過酸化水素 3 mL を加え 5 分保持、硝酸 5 mL を加え 5 分保持した。魚介種及び部位によって (ウ) の回数が異なった。筋肉及び鰓では 3~5 回、内蔵系部位では 5~7 回であった。最後に、過酸化水素 3 mL を添加し、350 °C まで昇温した。液量を約 5 mL まで減らした後、チューブを装置からはずし室温で冷却した。魚介種及び部位により 350 °Cでの加熱時間は異なったが、10分ですべて約 5 mL になった。この時、試料液は淡黄色から無色を呈し、灰化は完了していた。

加熱温度が高温 (280 °C) ほど短時間で灰化できたが、試料液が乾固しやすくなるため、硝酸及び過酸化水素の消費量が多くなった。今回使用した試料では、分解時間、酸の使用量を考慮すると、分解温度 250 °C が適当であると考えられる。また、筋肉や鰓に比べ内臓系部位の方が灰化がやや困難であった。

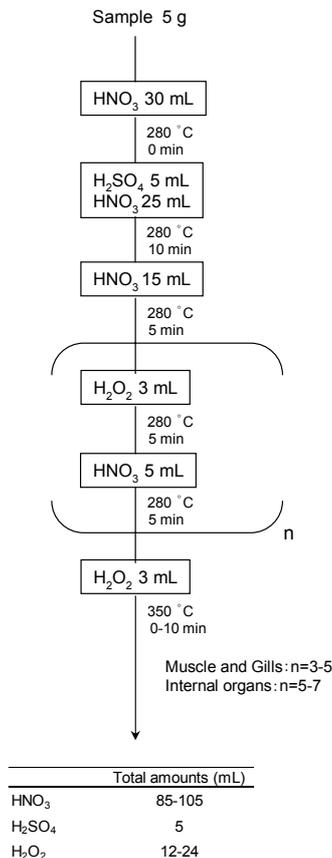


Fig. 3. Flow Chart of Digestion: Heat Temperature 280 °C (Fish and Shellfish)

B) 玄米 (Fig. 4)

今後、様々な分析機器による Cd 量測定を可能とするために、硫酸を用いないで灰化を行った。

硝酸 15 mL で一晚以上放置した試料を 180 °C まで加熱し 20 分間保持した。硝酸 5 mL 添加、20 °C 昇温を 3 回繰り返して、240 °C まで加熱した。硝酸 5 mL を加え 3 分間保持後、過酸化水素 3 mL、硝酸 5 mL 添加、3 分保持を 2 回行った。その後、硝酸 5 mL 添加、3 分保持、過酸化水素 3 mL 添加、3 分保持を 18 回繰り返した。酸を気化するために 300 °C まで昇温し液量を約 5 mL まで減らした後、チューブを装置からはずし室温で冷却した。この時、試料液は淡黄色から無色を呈し、灰化は完了していた。

硫酸を用いない灰化は試料液が気化し乾固しやすくなるため、硝酸、過酸化水素の添加量を多めに設定し、初めの方は低温で穏やかに灰化し、その後段階的に昇温し灰化を進めていくことが適当であると考えられる。

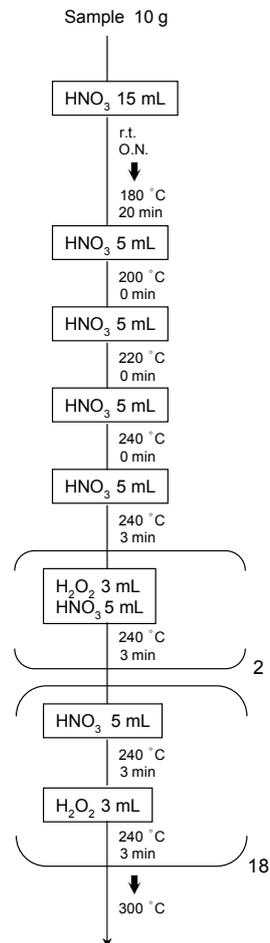


Fig. 4. Flow Chart of Digestion (Unpolished Rice)

2. 添加回収実験 (Table 1)

ホタテ (貝柱) 及びマダイ (肝臓) での添加回収実験 (そ

Table 1. Recovery of Cd Added

| | Scallop (Adductor muscle) (n=5) | Sea bream (Liver) (n=3) | Unpolished rice (n=5) |
|-------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Average (%) | 98.89 | 100.23 | 98.20 |
| RSD (%) | 2.19 | 2.49 | 2.32 |

Table 2. Cd Content of Muscle and Internal Organs of Fish and Shellfish (I)

| | unit: mg/kg | | | | |
|----------------------------------------------------|-------------|--------|--------|-------|-------|
| | Muscle | Liver | Kidney | Gills | Skin |
| Alfonsino | ND | 3.483 | 1.956 | ND | ND |
| Amberjack | ND | 0.297 | 0.009 | ND | ND |
| Bighand thomyhead | ND | 1.591 | 0.266 | 0.010 | 0.029 |
| Bonito (a) | 0.018 | 17.010 | 0.377 | 0.010 | 0.036 |
| Bonito (b) | ND | 9.064 | 0.322 | ND | ND |
| Flatfish (a) | ND | 0.848 | 0.229 | ND | 0.009 |
| Flatfish (b) | ND | 0.690 | 0.045 | ND | ND |
| Flounder | ND | 0.475 | 0.028 | ND | ND |
| Frog-flounder | ND | 0.270 | 0.610 | ND | ND |
| Japanese bluefish | ND | 2.220 | 1.271 | ND | ND |
| Japanese snapper | 0.040 | 0.918 | 0.034 | ND | ND |
| Mackerel | ND | 0.978 | 1.349 | ND | ND |
| Red banded grouper | ND | 1.155 | 0.278 | ND | ND |
| Red-tipped rock-cod | ND | 0.406 | ND | ND | ND |
| Rockfish | ND | 0.510 | 0.036 | ND | ND |
| Sea bass | ND | 0.030 | ND | ND | ND |
| Sea bream | ND | 0.609 | 0.057 | ND | ND |
| Yellow grouper | ND | 4.022 | 0.305 | ND | ND |
| Yellow jack | 0.009 | 0.378 | 0.049 | ND | ND |
| Young yellowtail (<i>Seliora quinqueradiata</i>) | 0.026 | 0.350 | 0.050 | ND | ND |
| Young yellowtail (<i>Siriois quinqueradiata</i>) | 0.031 | 3.978 | 0.339 | ND | ND |

ND: not detected, below 0.001 mg/kg

れぞれ Cd : 5 μ g 添加, n=5 ; Cd : 5 μ g 添加, n=3) の結果は, それぞれ回収率が 98.89 % (95.91 ~ 101.82 %), 100.23 % (97.63 ~ 102.60 %), RSD が 2.19 % , 2.49 % であった . また, 玄米での添加回収実験 (Cd : 5 μ g 添加, n=5) では, 回収率が 98.20 % (94.40 ~ 100.40 %), RSD が 2.32 % であった .

全自動試料前処理装置による魚介類及び玄米の灰化は, 回収率及び RSD とともに良好な結果が得られた .

3. 魚介類部位別の Cd 含有量

(1) 魚類 (Table 2)

魚類は筋肉, 肝臓, 腎臓, 鰓, 皮の部位を解体採取し, それぞれについて Cd 測定を行った .

カツオはすべての部位から, キンキは肝臓, 腎臓, 鰓, 皮 (筋肉以外) から, アオダイ, イナダ, シマアジ, ハマチは筋肉, 肝臓, 腎臓 (鰓, 皮以外) から, ヒラメは肝臓, 腎臓, 皮 (筋肉, 鰓以外) から, アカハタ, カンパチ, キハタ, キンメダイ, クロムツ, ソイ, マガレイ, マサバ, マダイ, メイタガレイは肝臓, 腎臓から, アカハタモドキ, スズキは肝臓のみから, Cd を 0.001 mg/kg 以上検出した .

以上の結果, 主な可食部である筋肉よりも肝臓などの内臓系部位で Cd 濃度が高かった .

(2) その他 (Table 3)

ホタテガイは貝柱, 中腸腺, 鰓, 外套膜に, コウイカは筋肉, 肝臓, 皮, 精巢, 墨汁嚢に, スルメイカは筋肉, 内臓, 皮にそれぞれ解体し, 採取した .

Cd 含有量はホタテガイの中腸腺が高く (11.657 ~ 28.592 mg/kg), コウイカの肝臓 (19.071 mg/kg), スルメイカの内臓 (16.646 mg/kg) も魚類に比べ高い値であった .

魚類と同様に貝, イカなども可食部である貝柱や筋肉よりも肝臓などの内臓系部位の Cd 濃度が高かった .

Table 3. Cd Content of Muscle and Internal Organs of Fish and Shellfish (II)

(1) Scallop

| | unit: mg/kg | | | |
|-----|-----------------|--------------|-------|--------|
| | Adductor muscle | Midgut gland | Gills | Mantle |
| (a) | 0.041 | 28.592 | 0.260 | 0.219 |
| (b) | 0.020 | 23.890 | 0.912 | 0.284 |
| (c) | 0.127 | 11.657 | 0.560 | 0.371 |
| (d) | 0.018 | 17.910 | - | 0.261 |

(2) Cuttlefish

| | unit: mg/kg | | | | |
|--|-------------|--------|--------|--------|----------|
| | Muscle | Liver | Kidney | Testis | Ink sack |
| | ND | 19.071 | 0.023 | ND | ND |

(3) Sagittated calamary

| | unit: mg/kg | | |
|--|-------------|-----------------|--------|
| | Muscle | Internal organs | Kidney |
| | 0.042 | 16.646 | 0.185 |

ND: not detected, below 0.001 mg/kg

おわりに

全自動試料前処理装置を用いる湿式灰化法では, 加熱温度・時間, 酸添加量などを試料種, 試料量に応じてほぼ一定にすることが可能であり, 良好な分析精度を得ることが

できた。なお、本灰化法での設定灰化条件をマニュアル式湿式灰化法に応用し、温度制御可能な架数が多いヒートブロックを利用すれば、多種の試料を同時に高い精度で灰化することが可能である。

魚介類の部位別 Cd 含有量は肝臓をはじめとする内臓系部位で高い傾向であったが、今後他の重金属類についても同様に調査し、魚介類の重金属類による汚染実態を更に明らかにしていく必要がある。

謝辞 本報作成にあたりご協力頂いた東京都福祉保健局健康安全室食品監視課（旧東京都健康局食品医薬品安全部食品監視課）、東京都市場衛生検査所及び東京都生活文化局消費生活部生活安全課の各位に深謝致します。

文 献

- 1) 蛭田浩一，中村泰久：食品衛生研究，**54(7)**，25-38，2004。
- 2) 厚生省告示第 364 号：昭和 45 年 10 月 23 日。
- 3) 東京都緊急公害対策会議：昭和 45 年 10 月 29 日。
- 4) Gorsuch, T. T. : *The Analyst*, **84**, 135-173, 1959。
- 5) Anal. Method Comm. : *The Analyst*, **85**, 643-656, 1960。
- 6) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000 ,27-39 ,2000 ,金原出版，東京。