

食品中有害元素の分析について

1 はじめに

元素普存の法則「すべての元素はすべての鉱物中に存在する」

1930年代に鉱物中の微量元素分布の研究に貢献した Noddack 夫妻が唱えた法則である。さらにこの法則を拡張して、鉱物から岩石、土壌、植物、動物など生物圏すべてについても適用できると考えられ、この法則の実証は分析技術の進歩とともに実現するであろうと言われている¹⁾。

地球上には 100 種類を超える元素が存在し、そのうち人の必須元素といわれる元素は、水素、炭素、窒素、酸素のようにタンパク質、脂肪、炭水化物の主要構成成分になっているものを除くと現在 16 種類ある。摂取量から 2 グループに分けられ、生命維持に必要な主要元素（1 日摂取量約 100mg 以上：ナトリウム、マグネシウム、リン、イオウ、塩素、カリウム、カルシウム）や、酵素などの活性中心に存在し、恒常性を維持するために必須の微量元素（1 日摂取量約 100mg 未満：クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、セレン、モリブデン、ヨウ素）である。食品中にはこれらの必須元素に加えて、ホウ素のように植物の必須元素や、ストロンチウム、バリウムなど、人にとってどのような働きがあるのか未解明の元素も含まれている。

食品で有害物質に分類されている元素は、過去に人において中毒事件が発生した水銀、カドミウム、鉛、スズなどの重金属類及びヒ素やホウ素などである（以下有害元素）。中毒事件では、水銀やカドミウムなどの環境汚染や食品加工時におけるヒ素の混入などにより、食品が高濃度に汚染さ

れ、その食品が継続して摂取されたことにより、大量の元素が体内に蓄積され、有害作用を及ぼした。通常の商品中に有害元素が含まれていないことが望ましいが、ゼロということではなく、ごく微量含まれている。人に対して有害かどうかは、その摂取量によって決まる。必須元素においても例外ではなく、過剰な摂取は有害となる。したがって、有害元素に関して食品の安全性を評価するためには元素の含有量の正確な測定が必要である。

食品衛生法では食品の安全性を確保し、健康被害を未然に防ぐため、注意の必要な食品について有害元素の成分規格（基準）及び分析法を定めており、当所では食品衛生法に基づいて有害元素の検査を実施している。

本稿では、国際機関による有害元素の摂取量評価について述べた後、食品衛生法に基づいた検査の概要、分析法、実際の食品の分析例などについて紹介する。

2 有害元素の摂取量評価

世界食糧農業機関 / 世界保健機関 (FAO/WHO) の食品添加物・食品汚染物質合同専門家会議 (JECFA) では汚染物質（有害元素を含む）について、毒性試験、環境からの暴露とその経路、動物や人における体内動態・代謝、食品からの摂取量、人への有害な影響、さらに疫学調査などに関する情報を各国から収集し、それに基づいてリスク評価を行い、暫定耐容週間摂取量 (PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake) を設定している。PTWI とは、一生涯にあたり摂取し続けても健康影響の現れない体重 1kg あたりの週間摂取量であり、有害元素の摂取量の指標

とされている。また、基準値の設定根拠となるため、新しい重要な科学的知見が蓄積された場合には、PTWI の見直しをすることとされている。現在に至るまでの有害元素の評価及びPTWI について表 1 にまとめた。

日本人の日常食からの有害元素摂取量調査によると、一日摂取量 (mg/人/日) 及びPTWI に対する割合 (%) は、日本人の平均体重を 50kg とした場合、総水銀 0.008mg (すべてメチル水銀と仮定すると 35%)²⁾、カドミウム 0.02mg (43%)³⁾、ヒ素 (毒性の低い有機ヒ素を含む) 0.18mg (180%)⁴⁾、鉛 0.023mg (13%)⁴⁾ である。したがって、水銀、カドミウム及び鉛は問題のないレベルといえる。また、ヒ素は分析法が無機、有機を区別しない方法で測定された値であるため判断できないが、食事から摂取されるヒ素は、主に海産物 (魚介類、海藻類など) 由来であり、毒性の低い有機ヒ素化合物が主成分⁵⁾ であることから、無機ヒ素の摂取は少ないものと推察される。その実態把握については、分析法開発も含めて今後の検討課題である。

3 食品衛生法による有害元素の検査

食品衛生法⁶⁾ には、「食品の安全性の確保のために公衆衛生の見地から必要な規制その他の措置を講ずることにより、飲食に起因する衛生上の危害の発生を防止し、もって国民の健康の保護を図ることを目的とする。」と記され、必要に応じて検査のために無償で食品等を検体として採取できること (収去) が認められている。

米 (玄米) 中のカドミウム及びカドミウム化合

物の検査を例にとり、概要を説明する。

検体採取は、全部の袋を検査することはできないので、適量を食品衛生法によるサンプリング方法 (昭和 45 年 10 月 23 日環食第 473 号) にしたがってサンプリングする。

まず、生産地別、生産者別などのように必要に応じて、できるだけ詳細な区分をもって“検査ロット”とする。次に、検査ロットの袋の数の平方根の数に相当する袋を無作為に抽出し、各袋から、10～15 g ずつ採取し、これをあわせて均等になるよう十分混和し、これをもって当該ロットを代表する検体とする。

サンプリングされた検体についてカドミウムの含有濃度が測定される。その測定値と食品衛生法における規格基準 (玄米 1.0ppm、精米 0.9ppm) および消費者の安全を考慮した流通基準 (玄米 0.4ppm、精米 0.3ppm) などに照らし合わせて、流通基準値未満であれば安全性に問題がないことから流通・販売される。基準値を超える 0.04～1.0ppm のカドミウムが含まれていた場合には、農林水産省が買い上げ、非食用として処理され、さらに、1.0ppm を超える場合には販売、加工などが禁止され、焼却処分される⁵⁾。

このように、検査の結果はもとの“検査ロット”全体の結果としてみなされ、行政措置の根拠となるため、サンプリングは全体を代表するように確実な方法で行い、分析は迅速かつ正確に行うことが重要である。

表 1 国際機関による有害元素の摂取量評価

元素及び その化合物	JECFA の取り組み		文献
	開始年～最新年	PTWI, mg/kg 体重/週 (設定年)	
水銀	1966～1978	0.005 (1972)	EHC 1, 1976
メチル水銀	1978～2003	妊婦 0.0016 (2003) 一般人 0.0033 (1978)	EHC 101, 1990
カドミウム	1972～2005	0.007 (1988)	EHC 134, 1992
鉛	1966～1999	0.025 (1986)	EHC 165, 1995
ヒ素	1960～1988	0.015 (1988)	EHC 18, 1981

JECFA: 食品添加物・食品汚染物質合同専門家会議 (FAO/WHO)

PTWI: 暫定耐容週間摂取量

EHC (Environmental Health Criteria): 環境保健クライテリア、WHO

4 食品中有害元素の分析法（公定法）

食品衛生法による食品中有害元素の規格基準および分析法を表2にまとめた。

1) 分解法

元素の測定では、溶液試料を対象としているため、食品成分の有機物を分解して灰化(かい化)し、薄めた酸溶液に溶解して均一な溶液とする。測定目的元素の性質に合わせた分解法が用いられており、大きく湿式灰化と乾式灰化に分けられる。

湿式灰化:硝酸や硫酸を用いて、湿った状態で、ヒーティングブロックやホットプレートなど(約180～300℃)で加熱分解する。通常は開放式の分解容器を用いるが、水銀(総水銀)は加熱により揮散するため、それを防ぐため冷却器を分解容器に装着し、酸を還流させて行う。

乾式灰化:灰化補助液(例:炭酸ナトリウム溶液)を用い、水分を飛ばして乾燥させ、電気炉(約500～600℃)で加熱分解する。

2) 測定法

公定法が設定された当時、最も優れた方法が採用されている。測定機器は原子吸光光度計あるいは分光光度計が用いられ、感度不足を補うため、キレート抽出などの濃縮操作をした後、1元素ご

とに測定する。またグトツァイト法は、ヒ素の化学的性質を利用した目視による比色法であり、高価な機器を使用しない半定量的な方法である。

3) 問題点

公定法は、設定以来約40年間見直しが行われておらず、科学技術の進歩が反映されていないものも増えてきている。高価な機器を必要としないが、操作が煩雑で熟練を要し、水銀化合物やクロロホルムなどの試薬を用いる試験法もあり、検査実施者の安全や環境への影響の観点からも見直しが求められている。

5 分析法（公定法）の改良

近年、分析機器の進歩はめざましく、公定法に採用されている測定機器よりも優れた検出感度や操作性を有し、さらに多元素同時分析のできる機器が開発され、食品分析にも使用されるようになった。当所では、2001年に健康危機対応の分析機器として四重極型誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)が導入され、現在は主に通常の食品に含まれている元素の種類及び含有量調査に使用しているが、さらに収去による食品分析への応用を検討している。また測定目的元素に適した機器

表2 食品衛生法による食品中有害元素の規格基準および分析法

食品	元素	規格基準	分析法（公定法）				備考
		ppm=mg/kg	分解法	検体量	測定法	機器	
魚介類	水銀	総水銀: 0.4	湿式 (還流)	20 g	還元気化法	原子吸光光度計	a)
米(玄米)	カドミウム	流通基準: 0.4	湿式	10～30 g	ジエチルジチオカルバミン酸(DDTC)-メチルイソブチルケトン(MIBK)法	原子吸光光度計	b)
清涼飲料水	ヒ素	検出しない (0.2)	湿式	100 g	グトツァイト法又はジエチルジチオカルバミン酸銀法	分光光度計	b)
	鉛	(0.4)			DDTC-MIBK法	原子吸光光度計	
	カドミウム	(0.1)			DDTC-MIBK法	原子吸光光度計	
	スズ	150.0を超えてはならない			サリチリデンアミノ-2-チオフェノール(SATP)法	分光光度計	
農産物	ヒ素	1.0～3.5	湿式	20 g	グトツァイト法(目視による比色)	—	c)
	鉛	1.0～5.0	乾式	20 g	ジチゾン法	分光光度計	c)
寒天	ホウ素	ホウ酸として 1g/kg以下	乾式	25～ 100 g	滴定法	—	b)

a) 昭和48年7月23日環乳第99号

b) 昭和45年10月23日環食第473号

c) 厚生労働省医薬食品局食品安全部平成17年1月食品に残留する農薬、飼料添加物または動物用医薬品の成分である物質の試験法、102鉛試験法、109ヒ素試験法

を用い、スクリーニングのための簡易分析法を開発し、基準値を超える濃度で含まれているか否かを迅速に判断し、基準値を超えて元素が検出された場合には公定法で確認を行うこととしている。

魚介類中総水銀及び玄米中カドミウムの簡易分析法を紹介する。

1) 魚介類中総水銀の簡易分析⁷⁾

分析法：ペースト状に均一化した試料 2 g をネスラー管 (50 mL 容) に取り、硝酸・硫酸混液 (2:1) 8 mL、塩酸 1 mL を加え、室温 15 分間放置後、ネスラー管の 10 mL 目盛 (溶液部分) までを沸騰水浴中に浸し、45 分間加熱する。冷後、水で全量 50 mL とし、この分解溶液の 10 mL を用いて還元気化装置により測定する。

改良点：試料の少量化、分解容器小型化、強酸を混合して分解力強化、水銀が揮散しない温度での加熱等である。分解時間は公定法では 4～8 時間要したが、簡易分析法では約 1 時間であり、迅速な分析が可能となった。

2) ICP-MS による玄米中カドミウムの分析⁸⁾

分析法：均一化した試料 5 g を分解容器 (平底ソックレーフラスコ、150 mL 容) に取り、硝酸を 5 mL 加え、ホットプレート上で水分を蒸発させた後、分解キャップを装着して硝酸の蒸発を抑え、温度を徐々に上げて加熱分解する (100℃～180℃)。0.1mol/L 硝酸で全量 50 mL とする。この分解溶液を適宜希釈して、ICP-MS で測定する。

改良点：分解容器、分解キャップなどの改良及び ICP-MS の使用である。特に、ICP-MS の使用により、分解溶液を数十倍、数百倍希釈して感度良く測定できるため、公定法でのキレート抽出などによる濃縮操作は不要となった。なお、本法により鉛、ヒ素、セレン、マンガン、銅及び亜鉛の分析も可能である。

ICP-MS の長所は、高感度かつ検量線の直線範囲が広く、多元素一斉分析ができることである。従来の機器では感度不足のため測定できなかった元素などを含む約 40 元素の一斉分析が可能である。一方、ICP-MS の短所として、分解に用いた酸やアルゴンガスなどから生成する多元素イオンが測定目的元素の質量に重なることによる妨害 (スペクトル干渉) が知られており、特に四重極型の装置では妨害が予想された。種々検討を行

った結果、スペクトル干渉がどのようなときに生じるかを把握しておけば、有害元素の測定において問題がないことがわかってきた。今後、ICP-MS を活用していく予定である。

6 食品の分析例

1) 魚介類中の水銀

水銀に関しては衛生研究所のウェブサイト⁹⁾、¹⁰⁾で紹介しているので、詳細はそちらを参照していただきたい。要約すると、天然に存在する水銀は魚介類に比較的高濃度に蓄積されている。しかし、基準値の 0.4ppm を超えて総水銀が検出されることはほとんどない。魚の食べ方について注意事項が勧告⁴⁾されたのは、一部の魚種に水銀濃度の高いものが見られ、胎児への影響を考慮して妊婦に限定したものであり、水銀の高い魚種を続けて摂取しないようにというものである。魚を食べることは、むしろ健康に有益であることに変わりはない。

2) 玄米中のカドミウム

カドミウムは土壌中に含まれており、特に米や農作物中に吸収され蓄積している。カドミウム濃度の高い食物を長年にわたり食べ続けると、腎機能障害を引き起こす可能性があると言われ⁵⁾、なかでも米は日本人の主食であり、毎日食べるケースが多い。1999 年～2006 年に当所で検査した愛知県産を中心とした国産玄米 154 検体のカドミウム含有量は、平均値 0.042 ± 0.049ppm、最小値 0.01 未満～最大値 0.37ppm であり、総検体数の 94% に相当する 145 検体が 0.1ppm 以下であった。平均値は流通基準値 0.4ppm の 1/10 程度であり、安全性に問題のないレベルであった。さらに安全性を追求するならば、いろいろな産地のいろいろな銘柄の米を食べるようにすれば、カドミウムの摂取量は平均的なレベルになると考えられる。

7 おわりに

当所では、ICP-MS の導入により、分析できる元素数が大きく増加した。測定目的の有害元素だけではなく、できるだけ多くの元素を定量しておくことは、健康危機管理のためにも有用である。現在、有害元素の分析は全量測定が中心であるが、

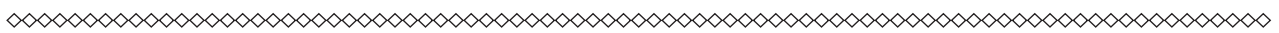
液体クロマトグラフィーと ICP-MS を組み合わせることにより毒性に対応した化学形別分析が可能となりつつある。ヒ素の化学形別分析もその 1 例であり、今後検討していく予定である。また、検査実施者の安全や環境への影響を考慮した、より簡便で精度のよい方法の開発が望まれる。

参考文献

1) 山根 登、微量元素 –環境科学特論–、産業図書 (1977) .
 2) 妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項の見直しについて (平成 17 年 8 月) .
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/suigin/050812-1.html>
 3) 「食品に含まれるカドミウム」に関する Q&A (平成 18 年 8 月改訂) <http://www-bm.mhlw.go.jp/houdou/2003/12h1209-1c.html>

4) 厚生労働省国立医薬品食品研究所 日常食中の汚染物質摂取量及び汚染物モニタリング調査研究 (2003)
 5) 貝瀬利一、大屋 - 大田幸子、越智崇文、大久保徹、花岡研一、K J Irgolic、櫻井照明、松原チヨ、食衛誌、37、135-141 (1996) .
 6) 平成 19 年版食品衛生小六法 I (法令)、3、新日本法規 (2007)
 7) 大島晴美、斎藤 勲、河村典久、山田益男、愛知衛所報、38、11 - 16 (1988) .
 8) 大島晴美、上野英二、斎藤 勲、松本 浩、食衛誌、48、270-276 (2004) .
 9) HP 「魚介類中の水銀含有量について」 (2003)
 10) HP 「魚介類中の水銀濃度から魚の食べ方を考える」 (2006)

(文責 衛生化学部 大島晴美)



愛知衛研技術情報 第 32 巻第 1 号 平成 20 (2008) 年 3 月 31 日
 照会・連絡先 愛知県衛生研究所
 〒 462-8576 名古屋市北区辻町字流 7 番 6 号
 愛知県衛生研究所のホームページ [【http://www.pref.aichi.jp/eiseiken】](http://www.pref.aichi.jp/eiseiken)

所 長 室 : 052-910-5604	毒性部・毒性病理科 : 052-910-5654
次 長 : 052-910-5683	毒性部・毒性化学科 : 052-910-5664
研 究 監 : 052-910-5684	化学部・生活化学科 : 052-910-5638
総 務 課 : 052-910-5618	化学部・環境化学科 : 052-910-5639
企 画 情 報 部 : 052-910-5619	化学部・薬品化学科 : 052-910-5629
微生物部・細菌 : 052-910-5669	生活科学部・水質科 : 052-910-5643
微生物部・ウイルス : 052-910-5674	生活科学部・環境物理科 : 052-910-5644

FAX : 052-913-3641