

ICP-MSを用いた米のカドミウム試験法の検討及び県内産米の実態調査について

山口県環境保健センター

藤井千津子，三浦泉^{*1}，仙代真知子，川崎加奈子，中川史代^{*2}，佐々木紀代美，立野幸治

*1 現 山口県健康福祉部薬務課 *2 現 山口県山口健康福祉センター

Study of Analytical Methods for Cadmium in Rice and Surveillance of Cadmium Level in Rice Produced in Yamaguchi Prefecture

Chizuko FUJII, Izumi MIURA, Machiko SENDAI, Kanako KAWASAKI,
Fumiyo NAKAGAWA, Kiyomi SASAKI, Kouji TACHINO,
Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

はじめに

平成22年4月8日，食品・添加物等の規格基準の一部を改正する件(平成22年厚生労働省告示第183号)が公布され，米のカドミウム基準値が1.0 ppmから0.4 ppmに改正され，平成23年2月28日より施行されることとなった。

これを踏まえ，本県では，平成23年度から県内に流通する米を対象に，食品衛生法に基づく収去検査を実施することとなったため，試験法についての検討を行うこととした。

厚生労働省が示した試験法(告示法及び通知法)では，試料の調整を湿式分解法で行うため，試料の分解から測定まで時間を要する上，操作が煩雑で酸の飛散など危険を伴う。一方，マイクロウェーブ分解法では分解のための酸の使用量，分解時間などが大幅に改善できる利点がある。また，告示法に示される原子吸光分析法と同等以上とされるICP-MSは金属元素を短時間に感度良く測定することができ，条件によっては多元素を一斉に分析できることが知られている。

そこで今回，従来の湿式分解法とマイクロウェーブ分解法との比較を行い，試料中の干渉効果を低減するとされる¹⁾ コリジョン・リアクションセル付きICP-MSを用いてそれぞれの試験法についての検討を行い，これらについて，平成20年9月26日付け食安発第0926001号「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」(以下，ガイドラインという。)による妥当性評価試験を行った。

また，これらの試験法により県内産の米中のカドミウム濃度の実態調査を行ったので，その結果を報告する。

試験方法

1 試料

県内産精米(23検体)

2 試薬

標準溶液はカドミウム標準液(Cd 1000)(和光純薬工業(株)製)，内部標準溶液はイットリウム標準液(Y1000)(和光純薬工業(株)製)を使用した。

試薬は硝酸(有害金属測定用)(和光純薬工業(株)製)，硫酸(有害金属測定用)(関東化学(株)製)，過酸化水素(特級)(和光純薬工業(株)製)，0.1 mol/L硝酸(容量分析用)(和光純薬工業(株)製)を用いた。

3 装置及び機器

マイクロウェーブ分解装置

TOPwave (Analytik jena)

測定装置ICP-MS

Agilent 7500 CX (Agilent Technologies)

(リアクションガス: He, H₂)

4 測定条件

ICP-MSの測定条件は以下のとおりとした。

高周波出力(RFパワー): 1500 W

キャリアガス流量: 0.9 L/min

メイクアップガス流量: 0.2 L/min

S/C温度: 2°C

ネプライザポンプ: 0.1 rps

サンプリング位置: 8.0 mm

積分時間: 3sec

回数: 3回

コリジョン・リアクションガス: 4.7 mL/min

(H₂/He各モード)

5 試験溶液の調整

湿式分解法：試料10 gを300 mLの分解容器に入れ、硝酸40 mLを加え、穏やかに加熱した。硝酸による激しい反応が終了後、硫酸2 mLを加え、再び加熱し、ホットプレート上で溶液が淡黄色から無色の透明な液になるまで少量ずつ硝酸を加え、加熱分解を行った。分解後、0.1 mol/L硝酸を用いて100 mLとし、この液10 mLに0.1 mol/L硝酸を加え100 mLとし、試験溶液とした。

マイクロウェーブ分解法：マイクロウェーブ分解装置による分解条件についての検討を行い、試料1.0 gをテフロン製専用分解容器に入れ、硝酸20 mLと過酸化水素2 mLを加え、マイクロウェーブ分解装置を用いて表1に示した条件で分解を行った。分解液が無色の透明な液になったことを確認し、冷後、この液を1 mLまで濃縮した後、0.1 mol/L硝酸を加えて100 mLとし、試験溶液とした。

表1 マイクロウェーブ分解条件

stage	time(min)	temp(°C)
1	25	160
2	20	180
3	10	200
4	10	cool down

6 各モードにおけるICP-MS測定

一般的に通常のICP-MSで測定した場合、高マトリックス試料やアルゴンに起因する多原子イオンの影響を受ける場合、一部の元素では測定不能もしくは補正が必要となり、十分な精度および感度が得られないことがある。そのため、コリジョン・リアクション型ICP-MSを用いて、ガスの選択により「ガスを使用しない(ノーマルモード)」、「Heを使用(Heモード)」、「H₂を使用(H₂モード)」の3通りの同時分析を行い、測定に最適なモードの検討を行った。

7 分析法の妥当性確認

食品中に存在する金属に関する試験法は、告示試験法と同等以上の性能を有すると認められる試験法及び食品中の金属に関する試験法について通知で示す試験法以外の方法によって試験を実施するためには、その試験法が妥当かどうかを確認する必要がある。

そこで、今回検討したそれぞれの試験法について、ガイドラインに基づき、妥当性の確認を行った。

なお、ブランク試料へのカドミウム添加濃度は、定量下限の目標である0.04 mg/kg(基準値の1/10)とし、分析者1名による1日1回(2併行)、5日間実施の枝分れ実験とした。

結果及び考察

1 リアクションガス各モードにおける検量線作成

カドミウム標準溶液及びイットリウム溶液を0.1 mol/L硝酸で希釈し、カドミウム濃度が0.5~30 ng/mLの範囲となるよう調整した。質量数111におけるカドミウムのイオン強度と、質量数89のイットリウムのイオン強度を測定し、イットリウムに対するカドミウムの相対イオン強度比から、各モードにおける検量線を作成した。

図2~図4のとおり検量線は、いずれのモードも良好な直線性を示した。

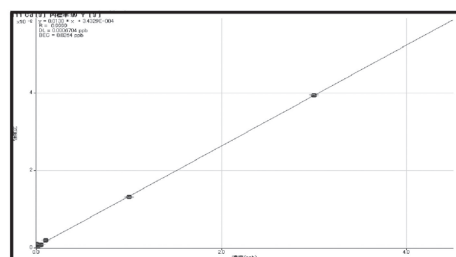


図2 ガスなし(ノーマルモード)の検量線

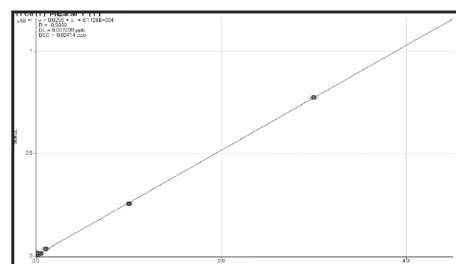


図3 リアクションガス(Heモード)の検量線

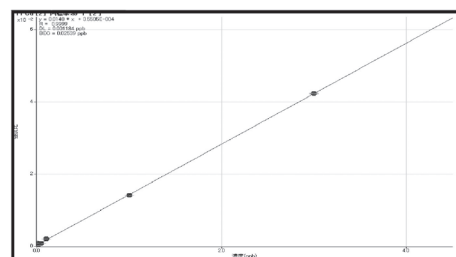


図4 リアクションガス(Heモード)の検量線

2 湿式分解法とマイクロウェーブ分解法

湿式分解法では、試料10 gに対して加熱を行いながら有機物を完全分解するため多量の硝酸を要し、ガスの発生も激しく、分解に2日以上要した。添加回収試験(5n)は92%~103%の回収率で、良好な結果であった。

一方、マイクロウェーブ分解法は文献等²⁾を参考に180°C程度まで昇温、20分維持を行ったが、試料が完全分解する目安となる透明な液体にはならず着色していた。そのため160°C(25分)→180°C(20分)→200°C(10分)の昇温条件(表1)で分解を行ったところ、完全

に透明な液体となり分解されたと判断した。分解及び濃縮に要した時間は2時間程度であった。添加回収試験(5n)は93%~105%の回収率で、良好な結果であった。

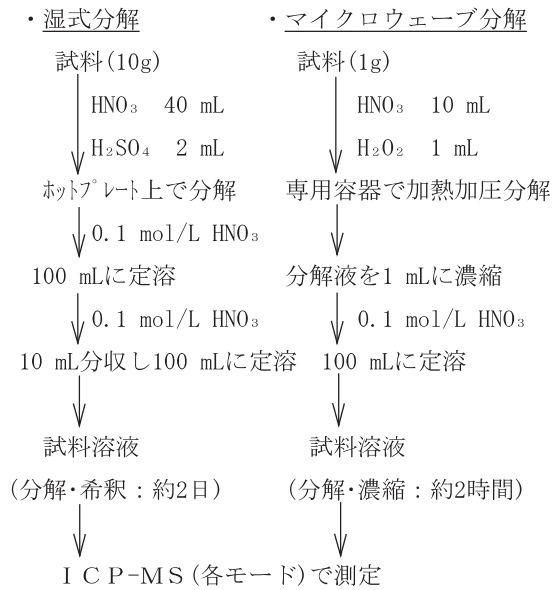


図1 湿式分解法とマイクロウェーブ分解法のフロー

3 分析法の妥当性確認

カドミウムの添加回収試験をくり返し、定量値の平均値の差の添加量に対する比から真度を、定量値の標準偏差及び相対標準偏差から併行精度及び分析日による室内精度を求めた。

表2のとおり、湿式分解法は真度97.7%、併行精度(RSD%) 4.1、室内精度(RSD%) 4.3であった。一方、マイクロウェーブ分解法は真度97.7%、併行精度(RSD%) 4.5、室内精度(RSD%) 4.7であった。いずれの分解法もガイドラインにおいて濃度が0.01~0.1 mg/kgの場合の目標値を満たしており、湿式分解法ならびにマイクロウェーブ分解法によるICP-MS分析法は妥当であると評価できた。

表2 各分解法における妥当性評価

	目標値	湿式分解法	MW分解法
真度(%)	80~120	97.65	97.73
平行精度(RSD%)	15<(RSD%)	4.1	4.5
室内精度(RSD%)	20<(RSD%)	4.3	4.7

3 精米中のカドミウム濃度実態調査

試料23検体について、湿式分解法ならびにマイクロウェーブ分解法によるICP-MS分析法(各モード使用)

でそれぞれ測定を行った。いずれのモードを用いても、ほぼ同様の結果となった。(表3)

ICP-MSによる植物中のカドミウム濃度は、植物に存在するモリブデン酸化物により実際よりも高い値となることがあると指摘³⁾されていたが、コリジョン型ICP-MSを用いた今回の測定では、いずれのモードについても良好な結果が得られ、多原子イオン等の干渉による影響を受けていないことが判った。

表3 各モードにおける米中のカドミウム濃度(ppm)

	湿式分解法			マイクロウェーブ分解法		
	モード [*]			モード [*]		
	ノングス	He	H ₂	ノングス	He	H ₂
1	0.033	0.033	0.032	0.029	0.031	0.031
2	0.025	0.024	0.024	0.026	0.025	0.025
3	0.005	0.005	0.004	0.006	0.005	0.005
4	0.014	0.013	0.012	0.009	0.008	0.007
5	0.153	0.153	0.150	0.168	0.165	0.165
6	0.009	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007
7	0.036	0.036	0.035	0.032	0.031	0.030
8	0.044	0.044	0.043	0.045	0.043	0.043
9	0.011	0.013	0.012	0.011	0.010	0.011
10	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
11	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
12	0.005	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007
13	0.018	0.019	0.020	0.020	0.019	0.020
14	0.045	0.047	0.046	0.045	0.045	0.045
15	0.019	0.020	0.021	0.020	0.020	0.020
16	0.012	0.012	0.013	0.013	0.013	0.012
17	0.051	0.053	0.054	0.048	0.048	0.049
18	0.014	0.015	0.015	0.016	0.015	0.015
19	0.161	0.160	0.162	0.160	0.158	0.161
20	0.029	0.029	0.029	0.030	0.028	0.029
21	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
22	0.043	0.042	0.043	0.043	0.042	0.042
23	0.013	0.012	0.013	0.011	0.010	0.011

今回の実態調査では、県内産米中のカドミウム濃度は0.005~0.168 ppmであり、基準値の0.4 ppmを超えるものはなかった。

また、湿式分解、マイクロウェーブ分解ともに同様な測定結果が得られたことから、告示法や通知法に示されていないマイクロウェーブ分解法の適用が可能であると考えられた。

まとめ

- 1 試料の分解方法として、湿式分解法とマイクロウェーブ分解法の比較を行った。告示法や通知法に示されていないマイクロウェーブ分解法は、試料調整に要する時間が短く、また湿式分解法と同様の良好な結果が得られた。
- 2 ICP-MSによる米中のカドミウムの測定は、干渉等の影響はなく、コリジョン・リアクションガスの選択についてもいずれのモードでの測定も可能であった。
- 3 実施した湿式分解法ならびにマイクロウェーブ分解法によるICP-MS分析法は、いずれも試験法として妥当であると評価できた。
- 4 今回調査した県内産米からは、基準値0.4 ppmを超えるカドミウムが含有されたものはなかった。
- 5 マイクロウェーブ分解/ICP-MS分析法は、短時間でカドミウム以外の多元素も同時分析できる有益な方法であることから、今後の課題として、緊急時の有害金属分析にも対応できるような測定方法についても検討していきたい。

【参考文献】

- 1) 安部隆司 他、岩手県環境保健研究センター年報3、73-77、2003
- 2) 伴埜行則 他、京都市衛生公害研究所年報70、137-131、2004
- 3) 木村和彦 他、日本土壌肥料科学雑誌、第74巻4号、493-497、2003