

# ICP-MS による米中のカドミウム試験法の妥当性確認

保健科学課 食品化学担当

## 1 はじめに

平成 22 年の食品衛生法の食品・添加物等の規格基準の改正<sup>1)</sup>により「米に含有されるカドミウム及びその化合物にあつては、玄米及び精米中に Cd として 0.4 ppm を超えて含有するものであってはならない。」とされた。これを受け、福岡市保健環境研究所では、平成 24 年に米中のカドミウム(以下、「Cd」とする.)について ICP-MS による試験法を検討し、「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について」<sup>2)</sup>に基づき、妥当性を確認した<sup>3)</sup>。その後、平成 26 年に新たに「食品中の有害物質等に関する試験法の妥当性確認ガイドラインについて」(以下、「ガイドライン」とする.)<sup>4)</sup>が発出された。今回、2 種類の ICP-MS を用いて、ガイドラインに基づき米中の Cd 試験法の妥当性を確認したので報告する。

## 2 方法

### 2.1 試料

福岡市で流通していた玄米を用いた。玄米 500 g を粉砕機を用いて粉砕し、均質化したものを試料とした。

### 2.2 試薬等

超純水：オルガノ社製 PURELAB flex により製造したもの(比抵抗>18.2 MΩ・cm, TOC<5 ppb)。

硝酸：関東化学社製 硝酸 1.42, Ultrapur - 100

硝酸(2→100)溶液：硝酸 20 mL を、超純水で希釈し 1000 mL としたものを。

標準原液：関東化学社製標準液(Cd(1000 mg/L))

内部標準原液：関東化学社製標準液(インジウム(以下、「In」とする.)) (1000 mg/L)

過酸化水素：和光純薬工業社製(過酸化水素水(30%))

### 2.3 標準溶液の調製

標準溶液：標準原液を硝酸(2→100)溶液で適宜希釈し、0.4, 0.8, 4, 8 及び 20 ng/mL となるよう調製した。

内部標準溶液：内部標準原液を硝酸(2→100)溶液で希釈し、0.1 µg/mL となるよう調製した。

### 2.4 器具等

ガラス器具からの測定対象元素の溶出を防ぐため、標準溶液及び試験溶液の調製に使用する器具類はすべてポリテトラフルオロエチレンもしくはポリプロピレン製(以下「PP 製」とする.)とした。いずれも硝酸(2→100)溶液に一夜以上浸漬後に超純水で洗浄したものを使用した。また、ろ過に使用するフィルターは、ADVANTEC 東洋社製 DISMIC-25HP (0.2 µm) を用いた。

### 2.5 装置

粉砕機：Retsch 社製 グラインドミックス GM200  
ヒートブロック式加熱分解システム：SCP SCIENCE 社製 DigiPREP Jr.

ICP-MS：Agilent Technologies 社製 7700e (以下、「7700e」とする.)及び Thermo Fisher Scientific 社製 iCAP RQ (以下、「iCAP RQ」とする.)

### 2.6 測定条件

ICP-MS の測定条件を表 1-1 及び表 1-2 に示す。測定対象元素である Cd (測定質量数：111) の内部標準元素に In (測定質量数：115) を用いて、内部標準法により測定を行った。測定中は一定流量で内部標準溶液を導入し、測定対象元素と内部標準元素の信号強度比を求め、信号強度比と濃度との検量線から得られる一次回帰式から定量を行った。

表 1-1 ICP-MS 測定条件 (7700e)

スプレーチャンバー	スコット形
プラズマガス (Ar) 流量	15 L/min
キャリアガス (Ar) 流量	1.00 L/min
反応ガス (He) 流量	4.30 mL/min
RF パワー	1550 W
測定モード	He モード

表 1-2 ICP-MS 測定条件 (iCAP RQ)

スプレーチャンバー	サイクロン形
補助ガス (Ar) 流量	0.80 L/min
ネブライザーガス (Ar) 流量	1.10 L/min
CCT1 ガス (He) 流量	4.90 mL/min
高周波出力	1550 W
測定モード	He-KED

### 2.7 試験溶液の調製

試料 10 g を DigiPREP 用 PP 製 100 mL 分解チューブに採取し、成分規格の基準濃度 (Cd として 0.4 ppm) となるよう 10 µg/mL 標準溶液を 400 µL 添加した。30 分間静置後、硝酸約 40 mL を加え、既報<sup>3)</sup>に従い調製した。

また、試料由来の測定対象元素の信号強度が、標準溶液を添加した試料の信号強度の 10 分の 1 未満であることを確認するため、標準溶液を添加しない試料をブランク試料とし、同様に処理した。

## 2.8 妥当性確認の方法

7700e を用いた試験法については、ガイドライン別紙 2 「既存のデータを用いた分析法の性能評価と妥当性確認の例」に従い、平成 28 年～令和元年の間で分析者 3 名が実施した 1 日 1 回 (2 併行)、7 日間の試験結果データを用いて、試験法の性能を評価した。

iCAP RQ を用いた試験法については、ガイドライン別紙 1 「室内精度推定のための実験計画の例」に従い、令和元年に分析者 2 名が、1 日 1 回 (2 併行)、3 日間分析したデータを用いた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 検量線

0.4, 0.8, 4, 8, 20 ng/mL の 5 点で検量線を作成し、7700e 及び iCAP RQ で測定したところ、全ての試験で決定係数 ( $R^2$ ) 0.999 以上の良好な直線性を示した。

### 3.2 選択性

2.7 の方法により試験溶液を調製し、測定したところ、ブランク試料の測定対象元素の信号強度は、標準溶液を添加した試料の信号強度の 10 分の 1 未満であり、ガイドラインの目標値を満たすものであった。

### 3.3 真度及び精度

選択性を除く妥当性確認の結果を表 2 に示す。評価濃度と比較した真度は、7700e を用いた場合に 107%、iCAP RQ を用いた場合に 106%であり、ガイドラインの目標範

囲である 90~110%を満たしていた。また、併行精度は、7700e を用いた場合に 5.0RSD%、iCAP RQ を用いた場合に 3.5RSD%であり、室内精度は、7700e を用いた場合に 5.0RSD%、iCAP RQ を用いた場合に 3.7RSD%であった。併行精度及び室内精度は、ガイドラインの目標範囲である 15RSD%未満を満たしていた。以上の結果から、本試験法の妥当性が確認された。なお、機器によって結果に大きな差は認められなかった。

表 2 妥当性確認結果

機器	評価濃度 (ppm)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	判定
7700e	0.4	107	5.0	5.0	適
iCAP RQ	0.4	106	3.5	3.7	適
(目標範囲)	—	90~110	< 15	< 15	—

## 4 まとめ

今回、既報で示した ICP-MS による米中の Cd 試験法について、ガイドラインに基づき 2 種類の機器を用いて妥当性確認を実施した結果、選択性、真度及び精度は、いずれもガイドラインに示された目標値を満たしており、本試験法の妥当性が確認された。

## 文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第0408第2号：食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について、平成22年4月8日
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発 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について、平成20年9月26日
- 3) 岩佐泰恵，他：ICP-MSによる米中のカドミウム分析法の検討，福岡市保健環境研究所報，38，92～94，2013
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発1222第7号：食品中の有害物質等に関する妥当性確認ガイドラインについて，平成26年12月22日