

ICP-MS による米中のカドミウム分析法の検討

岩佐泰恵・脇山ひとみ・赤木浩一

福岡市保健環境研究所保健科学課

Examination of Determination Methods for Cadmium in Rice Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(ICP-MS)

Yasue IWASA, Hitomi WAKIYAMA and Kouichi AKAKI

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

米中のカドミウムについて、ICP-MS による分析法を検討した。試料をヒートブロック式加熱分解システムを用いて硝酸および過酸化水素により湿式分解した後、ICP-MS により測定した。分析法の妥当性評価を行った結果、真度 (%) は 99.8, 併行精度 (RSD%) は 3.0, 室内精度 (RSD%) は 3.2 であり、「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」に示された性能基準を満たしていることから、告示法と同等以上の性能を有する試験法として適用可能であることが確認された。

Key Words : 誘導結合プラズマ質量分析計 ICP-MS, 米 rice, カドミウム cadmium

1 はじめに

米中のカドミウムについては、国際的な規制強化の動向を受け、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により、「玄米および精米中にカドミウムとして 0.4ppm を超えて含有するものであってはならない」とされ、従来の基準 1.0ppm 未満から規制が強化された¹⁾。

米中のカドミウム試験法については、「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²⁾」の性能基準を満たせば、告示に示された試験法と同等以上の性能を有すると認められる試験法として、その試験法を用いることができるとされている。

また、上記改正通知には、告示に示す試験法と同等以上の性能を有する試験法として適用可能な試験法の一つとして、誘導結合プラズマ質量分析法によるものが示されている。

当所では、硝酸・過塩素酸を用いたケルダール分解、原子吸光光度計による測定により米中のカドミウムの分析を行ってきたが、分析に 2 日ほどかかるなど、時間と労力を要していた。

今回、米中のカドミウムの分析法について、感度良く測定できる誘導結合プラズマ質量分析計 (以下 ICP-MS

とする) を用いることで、前処理を簡便化した方法を検討し、性能評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

福岡市内で購入した玄米を用いた。

2.2 試薬等

標準原液: カドミウム標準液 (和光純薬工業 (株) 製, 1,000mg/L) を用いた。

標準溶液: 標準原液を 2% 硝酸で希釈して、0.4~20ng/mL の標準溶液を作成した。

内部標準原液: インジウム標準液 (和光純薬工業 (株) 製, 1,000mg/L) を用いた。

内部標準溶液: 内部標準原液を 2% 硝酸で希釈して 100ng/mL の内部標準溶液を作成した。

硝酸: 有害金属測定用を用いた。

過酸化水素: 原子吸光分析用 (関東化学 (株) 製) を用いた。

2% 硝酸: 硝酸 2mL に超純水を加えて 100mL に定容した。

2.3 装置

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 社製 7700e

超純水製造機: ADVANTEC 社製 PWU-40

2.4 試験溶液の調製

古庄らの報告³⁾を参考に試験溶液の調製を行った。試料 10g を DigiPREP 用 PP 製 100mL 分解チューブに量りとり、硝酸約 40mL を加え、一晚放置 (15 時間以上) した。DigiPREP Jr. により 65°C まで昇温して 30 分間保持し、さらに 105°C まで昇温して 3 時間加熱・分解を行った。105°C で保持したまま、過酸化水素を 15 分毎に 0.5mL ずつ計 4 回添加し、液量が 10mL 程度になるまで加熱した。超純水で 50mL に定容し、さらに超純水で 10 倍希釈した後、メンブランフィルター (0.2 μ m) でろ過したものを試験溶液とした。

2.5 測定条件

ICP-MS の測定条件を表 1 に示す。測定対象元素であるカドミウム (測定質量数: 111) の内部標準元素にインジウム (測定質量数: 115) を用いて、内部標準法により測定を行った。

表 1 ICP-MS 測定条件

RFパワー	1,550 W
プラズマガス (Ar)	15 L/min
キャリアガス (Ar)	1 L/min
反応ガス (He)	4.3 mL/min
測定モード	Heモード
測定法	内部標準法

2.6 定量

標準溶液の各濃度における測定対象元素と内部標準元素のイオン強度比から作成した検量線により、試験溶液中のカドミウムの濃度を求めた。

2.7 分析法の性能評価

「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²⁾」に基づき分析法の性能評価を行った。室内精度評価のための枝分かれ実験は、分析者 2 名が 2 併行で 3 日間分析する方法で行った。

2.8 認証標準物質の分析

玄米粉末 (カドミウム分析用) の認証標準物質 (NMIJ CRM 7531-a) を用いて、本分析法による分析を行った。

3 結果および考察

3.1 試料の分解条件の検討

予備分解を目的とし、試料に硝酸を添加した後、一晚放置することとした。ヒートブロック式加熱分解システムによる分解では、分解溶液の突沸を防ぐため 65°C で 30 分保持した後、105°C まで昇温した。105°C での分解時間を検討したところ、3 時間以上の加熱で良好な回収率が得られたため、3 時間とした。さらに、分解補助の目的で過酸化水素を添加した。

3.2 測定条件の検討

試料中のマトリックスやアルゴンガスに起因する多原子イオンによるスペクトル干渉を軽減・排除するため、ICP-MS のコリジョンセルにヘリウムガスを流す He モードを選択した。

測定法については、共存物質による影響が補正可能な内部標準法により行うこととし、測定元素であるカドミウムに質量数の近いインジウムを内部標準元素とした。

3.3 分析法の性能評価

定量下限を基準値の 0.4 μ g/g の 1/10 の 0.04 μ g/g に設定した。試料に基準値の 1/2 の濃度 (0.2 μ g/g) となるようにカドミウムを添加し、分析を行った。真度はブランク検体から添加検体を差し引くことにより算出した。解析の結果、真度 (%) は 99.8、併行精度 (RSD%) は 3.0、室内精度 (RSD%) は 3.2 であった。この結果は、「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²⁾」の該当する濃度における目標値である真度 (%) 80~110、併行精度 (RSD%) 10 未満、室内精度 (RSD%) 15 未満を満たしていた。

3.4 認証標準物質の分析

通知に示された誘導結合プラズマ質量分析法による試験法では、検体量は 20g となっているが、本分析法では DigiPREP 専用チューブの容量、溶液量や分解時間の関係から検体量を 10g とした。サンプリング量および本試験法の妥当性を確認するため、認証標準物質 (認証値 0.308 \pm 0.007mg/kg) の分析を行った。結果は回収率 (%) 97.3 (n=5)、RSD (%) 1.6 と良好であった。

4 まとめ

米中のカドミウムについて ICP-MS による分析法を検討し、分析法の性能評価を行った。本分析法の性能は「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

2)」の目標値を満たしており、本分析法の妥当性が確認された。

米中のカドミウムについては、上記ガイドラインの適用対象であり、それに基づき妥当性が確認されたことから、本分析法は告示法と同等以上の性能を有する試験法として適用できるものである。

また、本分析法を用いることにより、従来の分析法よりも分析にかかる時間の短縮化と省力化が可能となった。

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、添加物中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について，平成20年9月26日
- 3) 古庄義明，他：湿式分解/固相抽出法による米、穀物、食品原料中のCdを中心とした微量元素分析，日本食品衛生学会第100回学術講演会講演要旨集，125，2010