

試料採取量変更に伴う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

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及びその化合物（以下、「Cd」とする。）について ICP-MS による Cd 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」¹⁾に基づき、妥当性が認められることを確認した²⁾。その後、平成 26 年に発出された「食品中の有害物質等に関する分析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。）³⁾に基づき、令和元年に 2 種類の ICP-MS を用いて、上記試験法の妥当性が認められることを確認した⁴⁾。

既報^{2, 4)}で示した試験法において、加熱分解時に急激に反応して突沸が起こるのを防ぐため、初めに米の粉碎試料 10 g に硝酸 40 mL を加え常温で一晩静置して予備分解を行っていた。しかし、試料の粒径が小さい場合に硝酸が十分に浸潤せず、予備分解が不十分であり、加熱分解時に突沸する事例が発生した。そこで、試料に硝酸を十分に浸潤させるため、試料採取量を減らすこととし、最終的な試験溶液の Cd 濃度と検量線範囲を考慮して、試料採取量を 10 g から 2.5 g に変更した試験法について、ガイドラインに基づき妥当性評価を実施したので報告する。

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 を粉碎機を用いて粉碎し、均質化したものを試料とした。

2.2 試薬等

超純水：アドバンテック東洋社製 RFU665DA/NA により製造したもの（比抵抗 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、TOC $\leq 1 \text{ ppb}$ ）を用いた。

硝酸：標準原液の希釈に使用する硝酸（2 $\rightarrow$ 100）溶液の調製には関東化学社製 硝酸 1.42 Ultrapur-100 を用いた。また、試験溶液の調製には関東化学社製 硝酸 1.38 金属分析用を用いた。

硝酸（2 $\rightarrow$ 100）溶液：硝酸 20 mL を、超純水で希釈し 1000 mL に定容した。

標準原液：関東化学社製標準液（Cd（1000 mg/L））

を用いた。

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））を用いた。

過酸化水素：富士フイルム和光純薬社製（過酸化水素水（30%））を用いた。

2.3 標準溶液の調製

標準溶液：標準原液を硝酸（2 $\rightarrow$ 100）溶液で適宜希釈し、0.2, 0.4, 0.8, 2 及び 4 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 $\rightarrow$ 100）溶液で希釈し、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 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 $\rightarrow$ 100）溶液に一晩以上浸漬後に超純水で洗浄したものを使用した。

2.5 装置

粉碎機：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：Thermo Fisher Scientific 社製 iCAP RQ

2.6 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 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 ICP-MS 測定条件

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	1.11 L/min
CCT1ガス（He）流量	4.83 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 2.5 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 100 µL 添加した。30 分間静置後、硝酸約 40 mL を加え、常温にて一晩静置 (15 時間以上) した。硝酸で 50 mL とした後、ヒートブロック式加熱分解システムにより 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 0.5 mL ずつ計 4 回添加し、液量が 10 mL 程度になるまで加熱した。超純水で 50 mL とし、さらに超純水で 10 倍希釈したものを試料の試験溶液とした。

また、採取した試料に標準溶液を添加せずに同様に操作したものをブランク試料の試験溶液とした。

2.8 妥当性確認の方法

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、分析者 3 名が、1 日 1 回 (2 併行)、2 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

調製した標準溶液を用い、0.2, 0.4, 0.8, 2 及び 4 ng/mL の 5 点で検量線を作成して測定したところ、全ての試験で決定係数 (R^2) 0.99 以上の良好な直線性を示した。

3.2 選択性

試料及びブランク試料の試験溶液を測定したところ、ブランク試料の試験溶液の測定対象元素の信号強度は、試料の試験溶液の信号強度の 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 101% 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 2.4RSD% であり、室内精度は 3.3RSD% 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。

表 2 妥当性確認結果

試験項目	評価濃度 (ppm)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Cd	0.4	101	2.4	3.3
(目標範囲)	—	90~110	<15	<15

4 まとめ

今回、既報^{2, 4)}で示した ICP-MS による米中の Cd 試験法では、米の粉碎試料の粒径が小さい場合に硝酸による予備分解が不十分となる事例が生じた。そこで、試料採取量を 10 g から 2.5 g に変更した試験法について、ガイドラインに基づき妥当性評価を実施した。その結果、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認められた。

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
- 2) 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
- 3) 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分析法の妥当性確認ガイドラインについて，平成26年12月22日
- 4) 保健科学課食品化学担当：ICP-MSによる米中のカドミウム試験法の妥当性確認，福岡市保健環境研究所報，45，215～216，2020

令和２年度 主要食品添加物の検出状況

保健科学課 食品化学担当

用途	添加物名	食品名	依頼 件数	検出数	検出率％	検出濃度分布（≧）										単位 (g/kg)
保存料	ソルビン酸	魚肉ねり製品	10	7	70.0	1.5	1.3	0.9	0.8	0.6	0.5	0.3	0.2	0.1	0.03	
		たくあん漬	1	1	100.0				3	1	2	1				
		その他	43	0	0.0											
		計	54	8	14.8				3	1	2	2				
安息香酸		清涼飲料水	2	2	100.0	1	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.03	単位 (g/kg)
		その他	52	0	0.0										2	
		計	54	2	3.7									2		
甘味料	サッカリンナトリウム	魚肉ねり製品	10	3	30.0	1	0.9	0.6	0.3	0.2	0.1	0.08	0.06	0.04	0.02	単位 (g/kg)
		たくあん漬	1	1	100.0				1						3	
		その他	43	0	0.0											
		計	54	4	7.4				1					3		
アセスルファミカリウム		生菓子	4	1	25.0	1	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.08	0.06	0.04	0.02	単位 (g/kg)
		その他の調味料	3	1	33.3					1						
		その他	47	0	0.0											
		計	54	2	3.7					1		1				
漂白剤	二酸化硫黄	魚介加工品	1	1	100.0	0.15	0.1	0.08	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.003	単位 (g/kg)
		果実酒	1	1	100.0			1							1	
		かんぴょう	1	1	100.0	1										
		その他	8	0	0.0											
発色剤	亜硝酸根	計	11	3	27.3	1		1					1			単位 (g/kg)
		たらこ	26	25	96.2	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.008	0.005	0.002	0.001	0.0005	
		辛子明太子	14	14	100.0							1※	20	4		
		計	40	39	97.5							1	24	11	3	
品質改良剤	プロピレングリコール	生めん	13	8	61.5	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1	0.9	0.7	0.4	0.2	単位 (%)
		その他	1	0	0.0	1	1		1			1	1	2	1	
		計	14	8	57.1	1	1		1			1	1	2	1	

※使用基準違反事例