

## 玄米中のカドミウムの試験法について

伊藤純子 神尾典子 大野金男<sup>1)</sup>

理化学課 <sup>1)</sup>前衛生研究所

### 要 旨

玄米中のカドミウムの分析を当所ではマイクロウェーブ分解装置を用いた試験法で実施している。米（玄米）中の Cd の成分規格が 0.4ppm 以下に改正されるにあたり、当所で実施している方法について、平成 20 年 9 月 26 日付け食安発第 0926001 号で厚生労働省が策定した「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」に従って妥当性評価を行った。

その結果、原子吸光光度計並びに誘導結合プラズマ発光分光分析装置による分析値から算出した真度及び精度は、ともにガイドラインの目標値に適合することを確認した。本法は妥当なものと評価され、昭和 34 年 12 月 28 日厚生省告示第 370 号「食品、添加物等の規格基準」に定める試験法と同等な試験法とみなすことができる。

キーワード：カドミウム，玄米，マイクロウェーブ，妥当性評価

### はじめに

カドミウムは土壌、水、大気中など自然界に広く分布する重金属である。そのため、多くの食品中に環境由来のカドミウムが含まれている。日本人は米飯の摂取量が多く、カドミウムの日摂取量の約 4 割を米から摂取しているといわれている<sup>1)</sup>。当県では、毎年度、食品安全対策事業の一環として、県内で流通している新米（玄米）を対象にカドミウム検査を行っている。

「食品、添加物等の規格基準」<sup>2)</sup>（以下“告示”とする）における穀類及び豆類の成分規格として、米（玄米）に含有されるカドミウム及びその化合物は、Cd として 1.0ppm 未満と規定されていた。その成分規格が 0.4ppm 以下に改正されることになり、2011 年 2 月 28 日から適用となる<sup>3)</sup>。

カドミウム検査の方法については、前述の告示に「カドミウム試験法」（以下“告示法”とする）として示されているが、当所では告示法ではなく、前処理に食品衛生検査指針<sup>4)</sup>等を参考としたマイクロウェーブ分解装置を用いた方法（以下“マイクロウェーブ法”とする）を採用し、原子吸光光度計（フレームレス法）または ICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析装置にて定量を行っている。

今回、厚生労働省が策定した「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」<sup>5)</sup>（以下“ガイドライン”とする）に沿って、マイクロウェーブ法の妥当性評価を行ったので報告する。

### 方 法

#### 1 試料

県内産の玄米

#### 2 標準液の調製

##### 1) 標準品

カドミウム標準液（100mg/L）は、和光純薬工業製を使用した。この標準液を 0.2 %硝酸で希釈し、1 $\mu$ g/mL カドミウム標準液を調製した。

ICP 発光分光分析で内標準物質として用いるイットリウム標準液（1mg/mL）は、和光純薬工業製原子吸光分析用を使用した。この標準液を 0.2 %硝酸で希釈し、100 $\mu$ g/mL イットリウム標準液を調製した。

##### 2) 原子吸光分析の検量線用標準液

1 $\mu$ g/mL カドミウム標準液を 0.2 %硝酸で希釈し、2.5ng/mL の標準液を調製した。なお、原子吸光光度計のオートサンプラーの自動希釈により 0.5 ~ 2.5ng/mL の範囲の標準

液が調製され、検量線が作成される。

3) ICP 発光分光分析の検量線用標準液

1 $\mu$ g/mL カドミウム標準液を 0.2 %硝酸で希釈し、1 ~ 50ng/mL の標準液を調製した。

3 試薬

硝酸は、和光純薬工業製有害金属測定用を使用した。

過酸化水素水は、和光純薬工業製原子吸光分析用を使用した。

硝酸パラジウム (10,000mg/L) は、関東化学製原子吸光分析用を使用した。0.2 %硝酸で希釈し、100 $\mu$ g/mL 硝酸パラジウムを調製し、原子吸光分析の修飾剤として用いた。

水は、超純水を使用した。

4 装置及び測定条件

1) マイクロウェーブ分解装置

マイルストーン社製の MLS-1200MEGA 分解装置に同社製の分解ローター及びテフロン製高压分解容器を装着して使用した。分解プログラムを表 1 に示す。

表 1 マイクロウェーブ分解プログラム

Step	Power(W)	Time(min)
1	250	1
2	0	2
3	250	5
4	400	5
5	600	5
6	Ventilation	3

2) 原子吸光光度計

島津製作所製の AA-6400F を使用した。フレイムレス法により、炭素炉となるパイロ化チューブをセットし分析を行った。測定条件を表 2 及び表 3 に示す。

表 2 原子吸光分析の点灯条件

ランプ	: Cd ホロカソードランプ
波長	: 228.8 nm
スリット幅	: 2.0 nm
電流	: 8 mA
点灯モード	: BGC-D2

表 3 原子吸光分析の温度プログラム

Stage	Temperature(°C)	Time(sec)
1 乾燥	120	20
2 乾燥	250	10
3 灰化	400	20
4 原子化	1800	3
5 クリーニング	2600	2

3) ICP 発光分光分析装置

バリアン社製の Vista-PRO を使用した。測定条件を表 4 に示す。

表 4 ICP発光分光分析の測定条件

測定元素	波長
Cd (第一選択波長)	214.439 nm
Cd (第二選択波長)	226.502 nm
Y (内標準物質)	371.029 nm
測定条件	
パワー	1.20 kW
プラズマフロー	15.0 L/min
補助フロー	1.50 L/min
ネブライザフロー	0.75 L/min
繰り返し測定時間	10 sec
装置安定化遅延時間	30 sec
試料取り込み遅延時間	65 sec

5 試料溶液の調製

1) ブランク試料

試料を粉砕器で粉砕し均一化した後、図 1 のフローチャートによりブランク試料溶液を調製した。

2) 添加試料

粉砕試料 0.5g に 1 $\mu$ g/mL カドミウム標準液を 100 $\mu$ L 添加した後、ブランク試料同様、図 1 のフローチャートにより添加試料溶液を調製した。添加したカドミウム濃度は、基準値 0.4ppm の 1/2 レベルの 0.2ppm となる。

3) 空試験

試料の代わりに水 0.5g を採取し、図 1 のフローチャートに従って同様の操作を行い、空試験溶液を調製した。

6 測定方法

1) 原子吸光分析

検量線用標準液 10 $\mu$ L または試料溶液 10 $\mu$ L

に、100 $\mu$ g/mL 硝酸パラジウムを 5 $\mu$ L、合計 15 $\mu$ L を注入し測定する。添加試料については、検量線の濃度範囲に入るよう 0.2 %硝酸で希釈して測定した。

なお、硝酸パラジウムは、高温での灰化によるカドミウムの揮散を防止するために、修飾剤として添加している。

2) ICP 発光分光分析

検量線用標準液及び試料溶液 10mL につき、内標準物質として 100 $\mu$ g/mL イットリウム標準液を 5 $\mu$ L 添加し測定する。

7 妥当性の評価方法

併行精度と室内精度を同時に評価するため、分析者 1 名が 1 日 2 回、すなわち添加試料を 1 日当たり 2 併行で、5 日間分析する枝分かれ実験を行った。得られた分析値を用いて、ガイドラインに示された一元配置の分散分析による解析を行い、試験法の評価に必要な併行精度 RSD (%) 及び室内精度 RSD (%) を算出した。

また、この 10 個の添加試料の分析値と、併行分析したブランク試料の分析値を用いて、真度 (回収率%) を求めた。

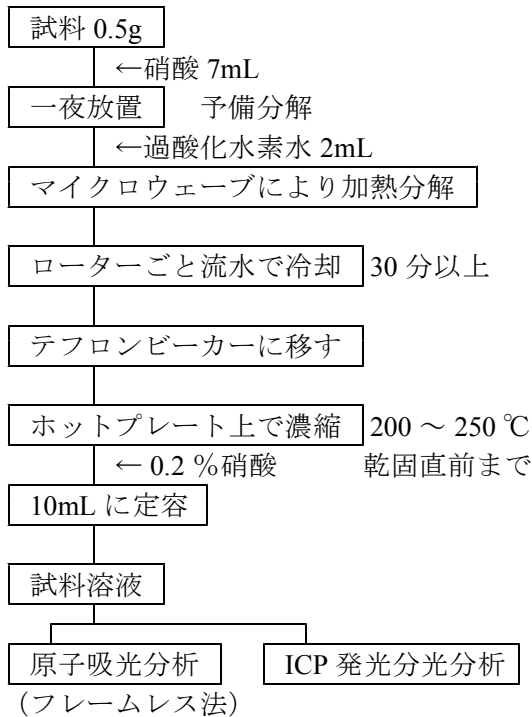


図 1 試料溶液調製フローチャート

これらの値をガイドラインで示す目標値に照らし、判定を行った。添加試料濃度が 0.1 < ~ ≤ 1ppm の場合の目標値を表 5 に示す。

表 5 真度及び精度の目標値

試行回数	5 回
真度	80 ~ 110 %
併行精度 (RSD %)	10 % >
室内精度 (RSD %)	15 % >

結果

真度の結果を表 6 に示す。真度については、原子吸光分析、ICP 発光分光分析ともに、ガイドラインの目標値に適合することを確認した。

精度の結果を表 7 に示す。精度についても、原子吸光分析、ICP 発光分光分析ともに、併行精度 RSD 及び室内精度 RSD のいずれの値も、ガイドラインの目標値に適合することを確認した。

上記のとおり、全てガイドラインの目標値に適合しており、マイクロウェーブ法は妥当な試験法であると評価され、告示法と同等な試験法であるとみなすことができる。

表 6 真度 (回収率) の結果

	回収率 (%)
原子吸光	94.7
ICP (第一選択波長)	98.4
ICP (第二選択波長)	97.4
目標値	80 ~ 110

表 7 精度の結果

	併行精度 RSD (%)	室内精度 RSD (%)
原子吸光	3.1	4.6
ICP (第一選択波長)	0.7	5.4
ICP (第二選択波長)	1.3	5.4
目標値	10 >	15 >

考察

当所の現在のマイクロウェーブ法の検査実施標準作業書では、0.2ppm を超えるカドミウムを検出した際は、改めて告示法を実施して確認することと規定している。告示改正

以前、カドミウム濃度 0.4ppm 以上 1.0ppm 未満の米は国が非食用として処理しており、該当濃度の 50 %にあたる 0.2ppm を超えて検出した際は、公定法である告示法を適用することとしていた。

告示法では、硫酸及び硝酸を用いて試料を湿式灰化で分解後、キレート剤にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを、抽出溶媒にメチルイソブチルケトンを用い、カドミウムをキレート錯体として溶媒抽出し、フレイム法による原子吸光光度法で定量している。この方法は、分解に長時間を要し、また、強酸や有機溶媒などの試薬を多量に使用する。

今回実施した妥当性評価により、マイクロウェーブ法は告示法と同等な試験法であるとみなすことができ、従来の検査実施標準作業書で規定されている告示法による確認試験は、不要なものとする。

### まとめ

玄米のカドミウム検査として当所が実施しているマイクロウェーブ法は、ガイドラインに沿って行った妥当性評価の結果から、告示法と同等な試験法であるとみなすことができる。

また、マイクロウェーブ法の検査実施標準作業書に規定する告示法による確認試験を削除する方針で、標準作業書の改定を行う予定である。

### 引用文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部。「食品に含まれるカドミウム」に関する Q&A. 平成 22 年 7 月改訂版  
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2003/12/h1209-1c.html>
- 2) 厚生省告示第 370 号：1959/12/28
- 3) 厚生労働省告示第 183 号：2010/4/8
- 4) 食品衛生検査指針（理化学編）. 東京：社団法人日本食品衛生協会，2005；379-380
- 5) 食安発第 0926001 号 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：2008/9/26