

## 誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた玄米中カドミウム分析法の妥当性評価

増 渕 珠子<sup>a</sup>, 岩 越 一之<sup>a</sup>, 瀬 川 雪乃<sup>a</sup>, 佐 藤 佑亮<sup>a</sup>, 松 野 郁子<sup>a</sup>,  
新 藤 哲也<sup>b</sup>, 貞 升 友紀<sup>a</sup>

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いた玄米中カドミウム分析法について妥当性評価を実施した。本法は、玄米を粉碎しマイクロウェーブ分解装置で試料溶液を調製した後、ICP-MSを用いて測定する分析法である。妥当性評価は、成分規格値0.4 ppmとなるようにカドミウムを添加した試料について分析者3名による併行数2で2日間の試験を行った。その結果、「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」の目標値に適合し、分析法の妥当性を確認できた。17道府県産の玄米244検体について実態調査を実施したところ、カドミウムが210検体から検出されたが、成分規格値0.4 ppmを超えるものはなかった。

キーワード：妥当性評価, カドミウム, 玄米, 誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS), マイクロウェーブ

## はじめに

穀類及び豆類の成分規格において、米（玄米及び精米）に含有されるカドミウム及びその化合物は、カドミウムとして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ている<sup>1)</sup>。

東京都では、玄米中のカドミウムについてマイクロウェーブ分解装置で酸分解した後、原子吸光分光光度計を用いた測定法（以下、原子吸光測定法）で分析している<sup>2)</sup>。元素分析には、他に、非常に高感度で選択性が高く、多元素を同時に分析できる誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた測定法（以下、ICP-MS測定法）がある。平成22年4月の通知では米のカドミウムをICP-MS等で測定する試験法<sup>3)</sup>が示された。

今回、玄米中のカドミウム分析法としてICP-MS測定法を検討し、「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」<sup>4)</sup>（以下、ガイドライン）に従って妥当性評価試験を実施したので結果を報告する。

また、ICP-MS測定法を用いて都内に搬入された玄米についてカドミウム実態調査を行ったので併せて報告する。

## 実験方法

## 1. 試料

## 1) ブランク試料

あらかじめ、原子吸光測定法の定量下限値0.01 ppm未満であることを確認した玄米粉末を用いた。

## 2) 添加試料

ブランク試料にカドミウム濃度が成分規格値0.4 ppm及び0.01 ppmとなるように標準原液を添加した（以下、0.4 ppm試料及び0.01 ppm試料）。

## 3) 認証標準物質

玄米粉末CRM No. 7531-a NMIJ（認証値：カドミウム

0.308 ppm, 乾燥質量換算含水率約5.1%, 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）を用いた。

## 4) 実態調査試料

令和3年10月から令和5年2月まで、東京都内の米穀倉庫に搬入された17道府県産28品種の玄米244検体を用いた。Table 1に産地別の検体一覧を示した。

Table 1. List of Brown Rice Samples by Production Area

Production area	Number of samples
Hokkaido	16
Aomori	10
Iwate	27
Miyagi	27
Akita	18
Yamagata	20
Fukushima	6
Ibaraki	7
Tochigi	13
Gunma	1
Saitama	6
Chiba	20
Niigata	57
Fukui	6
Nagano	8
Kyoto	1
Hyogo	1
Total	244

<sup>a</sup> 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科  
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

<sup>b</sup> 東京都健康安全研究センター食品化学部

## 2. 試薬等

### 1) カドミウム標準原液

100 mg/Lカドミウム標準液 (ICP-MS用, AccuStandard 社) を1%硝酸で希釈し, 1 mg/Lの標準原液とした。

### 2) 0.2 mg/L内部標準溶液

100 mg/Lイットリウム標準液 (ICP-MS用, AccuStandard 社) を1%硝酸で希釈した。

### 3) 検量線用カドミウム標準溶液

検量線用カドミウム標準溶液濃度を0.02~2.0 ng/mLの範囲で6点調製した。

カドミウム標準原液を1%硝酸で希釈し, 50 ng/mLの標準溶液とした。この標準溶液を各検量線濃度になるよう段階的に採取した後, 0.2 mg/L内部標準溶液を1 ng/mLとなるように加えて1%硝酸で定容し, 検量線用カドミウム標準溶液を調製した。

### 4) 硝酸及び過酸化水素

硝酸1.38 (Ultrapur, 関東化学 (株)) 及び過酸化水素 (Ultrapur, 関東化学 (株)) を用いた。

## 3. 装置

### 1) マイクロウェーブ分解装置

SCPサイエンス社製Novawaveを使用した。分解プログラムをTable 2に示した。

Table 2. Microwave Digestion Program

Step	Heating time (min.)	Temp. (°C)	Retention time (min.)
1	3	50	10
2	6	100	8
3	5	150	5
4	6.5	225	20

### 2) ICP-MS

Agilent社製Agilent 7900を使用した。測定条件をTable 3に示した。

Table 3. ICP-MS Operating Conditions

RF power	1,550 W
Plasma gas flow	15 L/min
Nebulizer gas flow	1.08 L/min
Cell gas flow (He)	4.3 mL/min

## 4. 器具等

石英, フッ素樹脂及びポリプロピレン製器具を使用した。いずれも一晩以上4%硝酸に浸漬後, 超純水で洗浄したものを使用した。

## 5. 試験方法

### 1) 試料溶液の調製

試料0.8 gを石英分解容器に採取し, 硝酸8 mLを加え混和した後, 一晩放置した。これに過酸化水素2 mLを加え,

マイクロウェーブ分解装置により分解した。放冷後, メスフラスコに移し超純水で50 mLに定容した。

また, 試料を採取せずに同様の操作で調製した溶液を空試験溶液とした。

### 2) 測定方法

試料溶液に0.2 mg/L内部標準溶液を加えて超純水で希釈し, 内部標準溶液濃度が1 ng/mLとなるように調製した後, ICP-MSで測定した。検量線用カドミウム標準溶液各点の質量数111におけるカドミウム及び質量数89におけるイットリウムのイオン強度比から検量線を作成し, 試料溶液中のカドミウム濃度を求めた。また, 空試験溶液中のカドミウム濃度を同様に求め, 差し引いて試料中のカドミウム濃度を算出した。

$$\text{試料中濃度 (ppm)} = (C - C_0) \times V \times 1/W \times 1/1000$$

C: 試料溶液中濃度 (ng/mL)

C<sub>0</sub>: 空試験溶液中濃度 (ng/mL)

V: 最終試料溶液量 (mL)

W: 試料採取量 (g)

## 6. 妥当性の評価方法

0.4 ppm 試料について分析者3名が1日2併行で2日間分析する枝分かれ実験を実施した。得られた定量値を用いて, ガイドラインに示された一元配置の分散分析により真度, 併行精度及び室内精度を算出した。

参考として, 認証標準物質 (認証値 0.308 ppm) 及び0.01 ppm 試料について同様に実施した。ガイドラインの真度, 併行精度及び室内精度の目標値をTable 4に示した。

## 結果及び考察

### 1. 妥当性評価

#### 1) 検量線

0.02, 0.05, 0.1, 0.5, 1.5, 2.0 ng/mLの6点で検量線用カドミウム標準溶液を測定し検量線を作成したところ, 3名による2日間の試験すべてにおいて相関係数0.999以上と良好な直線性を示した。

#### 2) 選択性

ガイドラインにおいて, 選択性の評価は, ブランク試料の試験を行い, 定量値の誤差要因になり得るような信号がないことを確認する。そのような信号が認められる場合は, その強度が添加試料に由来する信号強度の1/10未満であることを確認するとされている。

ブランク試料及び0.4 ppm 試料の試験溶液を測定したところ, ブランク試料の信号強度は, 添加試料の信号強度の1/10未満であり, ガイドラインを満たすものであった。

#### 3) 真度及び精度

結果をTable 5に示した。0.4 ppm試料についてガイドラインの目標値を満たすことを確認できた。

また, 参考として実施した認証標準物質及び0.01 ppm試料についても目標値を満たしていた。原子吸光測定法では, 玄米中カドミウムの定量下限値を0.01 ppmと設定している

Table 4. Trueness and Precision Target Values

Guidelines	Concentration (ppm)	Trueness (%)	Repeatability RSD(%)	Intralaboratory precision RSD(%)
The validation of analytical methods for harmful substances in food	Standard value	90 ~ 110	15 $\geq$	15 $>$

Table 5. Validation Results for Cadmium in Brown Rice

Concentration	Selectivity	Trueness (%)	Repeatability RSD(%)	Intralaboratory precision RSD(%)
Standard value 0.4 ppm	○	97.5	0.6	1.4
Reference material Certified value 0.308 ppm	-	97.7	0.7	2.0
Limit of quantitation 0.01ppm	-	99.6	3.1	3.2

が, ICP-MS測定法でも妥当であることが示された. なお, 0.01 ppm試料については, 低濃度であるため, ブランク試料の信号強度が添加試料の信号強度の1/10以上となり, 定量値への影響が大きいので差し引いて評価した.

以上のことから, ICP-MS測定法は, 玄米中カドミウム分析法として妥当であると評価した.

## 2. 実態調査

令和3年10月から令和5年2月まで, 東京都内に搬入された17道府県産28品種の玄米244検体について, ICP-MS測定法を用いて実態調査を行った. その結果をTable 6に示した.

カドミウムは, 210検体から0.01~0.15 ppm, 平均0.04 ppm検出されたが, 成分規格値である0.4 ppmを超えるものはなかった.

Table 6. Analytical Results for Cadmium in Brown Rice

Concentration ( ppm )	Number of samples
< 0.01	34
0.01 $\leq$ ~ < 0.05	120
0.05 $\leq$ ~ < 0.1	70
0.1 $\leq$ ~ < 0.15	19
0.15 $\leq$ ~ < 0.2	1
Total	244

## ま と め

ICP-MSを用いたカドミウム分析法について妥当性評価を実施した. 妥当性評価は, 0.4 ppm試料について分析者3名による併行数2で2日間の試験を行った. その結果, ガイドラインの目標値に適合し, 玄米中カドミウム分析法として有用であることがわかった.

東京都内に搬入された17道府県産28品種の玄米244検体

についてICP-MS測定法を用いて実態調査を実施した. カドミウムは210検体から検出されたが, 成分規格値である0.4 ppmを超えるものはなかった.

## 文 献

- 1) 食品, 添加物等の規格基準, 昭和34年12月28日, 厚生省告示第370号.
- 2) 天川映子, 萩原 勉, 大橋則雄, 他: 食衛誌, **41**, 66-69, 2000.
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長: 食安発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.
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長: 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.

**Validation Study of the Analytical Method for Cadmium in Brown Rice  
Using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**

Tamako MASUBUCHI<sup>a</sup>, Katsushi IWAKOSHI<sup>a</sup>, Yukino SEGAWA<sup>a</sup>, Yusuke SATO<sup>a</sup>, Ikuko MATSUNO<sup>a</sup>,  
Tetsuya SHINDO<sup>a</sup>, and Yuki SADAMASU<sup>a</sup>

We validated an analytical method for cadmium in brown rice using an inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). In this method, brown rice is crushed, the test solution is prepared using a microwave digestion system, and then measured by ICP-MS. Validation was conducted for 2 days with 2 repeats by 3 analysts, for brown rice with cadmium added equivalent to 0.4 ppm of the component specification value. As a result, this method conformed to the target values of the “Guidelines for the validation of analytical methods for harmful substances in food” and confirmed the validity of analysis method. Using this method, we investigated 244 samples of brown rice from 17 prefectures. Cadmium was detected in 210 samples, but none exceeded the component specification value of 0.4 ppm.

**Keywords:** validation, cadmium, brown rice, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), microwave digestion system

---

<sup>a</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan