

玄米中の無機元素濃度—カドミウム—を 定量分析するには

独立行政法人 農業技術研究機構
中央農業総合研究センター
北陸水田利用部 土壤管理研究室
主任研究官 中 島 秀 治

1. はじめに

土壤汚染対策地域¹⁾をかかえている農業試験研究検査機関などでは、多量の玄米検体中無機元素のプロセス定量分析が行われ、各種営農対策が採用されている。特にcodex委員会では、玄米中カドミウムの規制値を、 $cd100\sim 200ng\ g^{-1}$ (ppb)にする論議²⁾がなされており、わが国内の食品流通上の規制値である $400ng\ g^{-1}$ よりも、はるかにきびしい規制値となっており、論議の動向次第では、国内の米産地においては、重大な影響で出現すると推察される。このような社会的情勢から、玄米中 $cd50\sim 500ng\ g^{-1}$ バンドのプロセス定量分析業務が増大してくると推察される。

しかし、現在使用されているプロセス定量分析業務で用いられている分析法(従来法)³⁾は、ラボ定量分析方法として確立されたもので、農業生産現場に最も近い実験室で、多数の玄米検体中無機元素(重金属)濃度のプロセス定量分析操作として、活用するには、限界がある。それは玄米試料を酸加熱分解し、有機溶媒抽出を行って、原子吸光測光法で測定する手法が用いられているからである。この手法は各種無機酸や有機溶媒を使用するため、加熱分解時の酸性ガスや有機溶媒抽出時の溶媒ガスの揮散による分析作業者の健康への影響、あるいは、実験廃ガスや廃液等の処理は、分析点数が増加してくると無視できないのである。

また、定量分析作業工程が煩雑で学識と熟練を必要とし、作業能率も良いとは云えない。

これらの状態を解決するには、定量分析業務に含まれているラボ定量分析操作とプロセス定量分析操作を、目的別に明確区別することが重要である。ラボ定量分析(Analyst)は、主に試験研究機関で用いられる。業務としては、分析化学に用いる化学反応理論を研究すること、ある化学反応理論

を様々な研究分野で定量分析に活用できるように、応用手法を確立すること、そして確立された新しい手法に基づきResearchして、新しい知見を得ることなどが考えられる。他方、プロセス定量分析(Determinator)は、主に検査機関等で用いられる。業務としては、現地の疫学的調査や、生産物の管理分析のために日常的業務分析として、多数の検体を定量分析することなどが考えられる。両者の関係については、表1に示した。ラボ定量分析とプロセス定量分析は、異質な性格を持つ手法であるが、特に玄米中重金属定量分析においては区別されて、農業生産現場で用いられているとは限らない。したがって、農業生産現場に最も近い実験室で使用される定量分析法はプロセス定量分析(Determinator)が採用される必要がある。

表1. ラボとプロセス定量分析

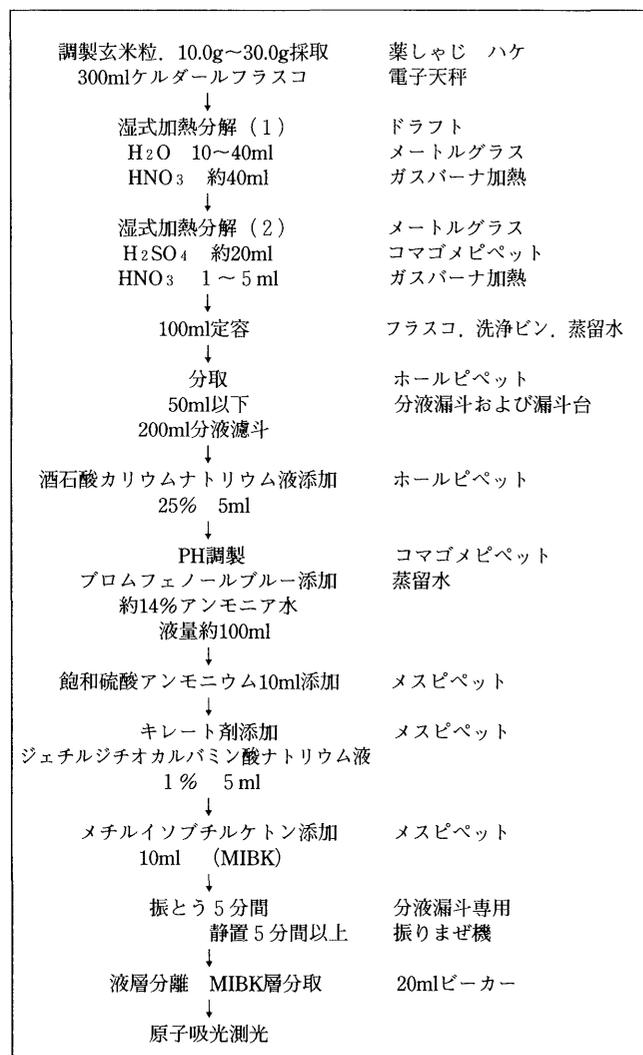
定量分析	ラボ	プロセス
分析作業者	Analyst	Determinator
目的	試験研究	日常的業務
機械化	不可	可
分析項目	様々な成分	限られた成分
点数	多	少
分析値の信頼性	絶対値指向	傾向と対策用
一個のデータの価値	高い	小さい
多数のデータの必要性	小さい	重要
異常値の発見	幸福な出来事	不幸な出来事

近年の高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP)の進歩により、プラズマ炎色炎の長軸方向から測光するアキシアル型が開発され、従来のラディアル型(標準型)⁴⁾に比較して5~10倍も測定感度が向上している。さらに、スペクトル検出は、半導体検出器を採用し、多元素・多波長をバックグラウンドを含め同時に測定し、分析値を瞬時に補正できるシステムとなり、分析データの3次元解像

力、再現性、情報処理能力が従来のラディアル型より格段に良好となった。このICP装置を活用して、玄米中各種元素濃度をプロセス定量分析する手法⁵⁾を確立したので紹介し、そして、現在のラボ定量分析とプロセス定量分析の差別化を進める。玄米品質管理にプロセス定量分析を導入し、玄米中異常に高濃度を含む金属元素と一般的濃度の玄米の差別化を企む。そして、用途別に玄米を分類、出荷することにより、更なる付加価値の付いた玄米が出荷され、また、異常値を示す玄米については、加工処理することにより、安全で良質な食品として供給可能となると推察される。

表 2. 酸加熱分解・原子吸光測光法

〔農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定を定める省令(昭和46年6月24日農林省令第47号第2条)による手法〕



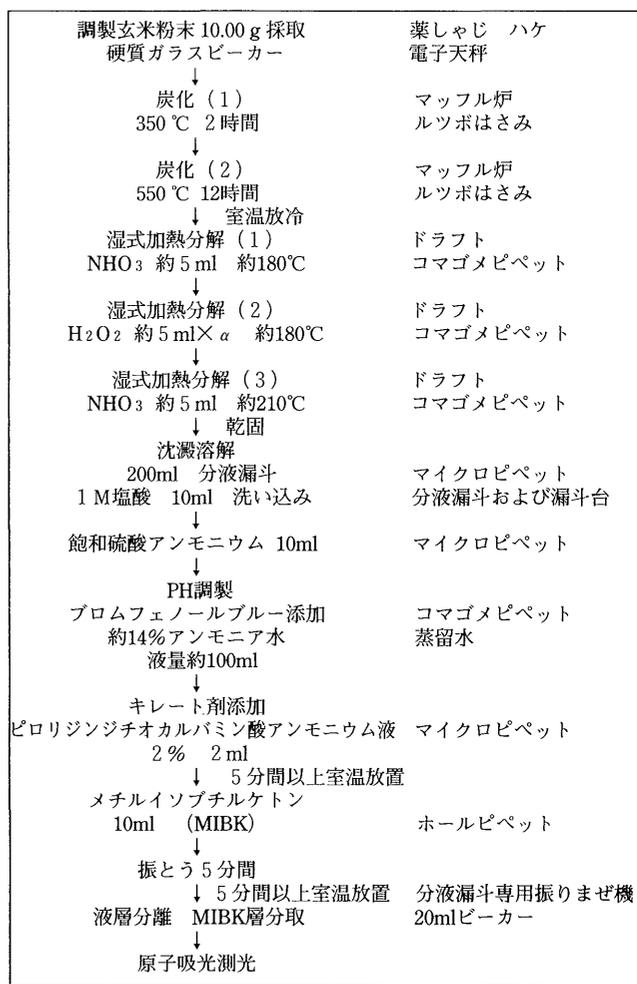
2. 定量分析法の紹介

1) 酸加熱分解・原子吸光測光法分析手順の概略は表2に示した。手法はラボ定量分析法として確立されている。この手法の開発時期の時代的背景は、酸加熱分解—有機溶媒抽出—分光光度法(ジチゾン吸光光度法など)から、酸加熱分解—有機溶媒抽出—原子吸光測光法への過度期であったといえる。当時としては、多量の試料を酸加熱分解し、有機溶媒抽出・濃縮にすることにより測定感度が向上し、化学干渉が少なく、良い手法であった。

2) 炭化・酸加熱分解・原子吸光測光法分析手順の概略は表3に示した。この手法は、多量の試料を酸加熱分解する時、多量の硝酸や硫酸試薬を使用しないで灰化分解することにより、分解試薬を節約し、分析作業者の廃ガス被爆を防いでいる。

表 3. 炭化 - 酸加熱分解・原子吸光測光法

〔現場実験室での手法 (I)〕



また試料液分取操作を省略しているので、分析誤差が少なくなり、分析操作の迅速化が可能となった。

3) 酸加熱分解・タングステン炉原子吸光測光法
分析手順の概略は表4に示した。この手法は、玄米を粉碎することなく、ケルダール分解ビンに試料を採取し、少量の硫酸と過酸化水素で分解して、試料液を調製する。そして、オートサンプラーを用いたタングステン炉原子吸光測光装置に試料液を導入して測定する。この手法により、分解操作時間の短縮・簡便化が可能となった。また、有機溶媒の使用もなくなり従来法³⁾と比較して自動化が進んだ。しかし、元素によっては測定レンジ幅が小さく、元素によっては濃縮や希釈操作が必要である。タングステン炉に試料液を導入してから、乾燥、灰化、原子化操作があり、原子吸光測光法より測定時間がかかる。

4) 1 M塩酸抽出・ICP法、分析手順は表5に示した。本法は、電子天秤、分注器、コンピューター等の計器類の操作を習得すれば、十分定量分析ができる。従来法は、ドラフト室や精密実験室等が必要であるが、本法はそれらを使用しないので簡単な分析作業室で十分である。しかし、本装置の設置費の問題がある。

3. 1 M塩酸抽出・ICP法 (本法)⁶⁾

1) 標準試料 表5に依り、環境庁国立環境研究所の玄米粉体標準試料 (NIES No10) を供試し、各社製ICP装置で玄米中無機元素を定量分析し、分析値の信頼性を求めた。結果は表6、表7に示した。K, Mg, Ca, Sr, Cr, Mo, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, P等が定量分析ができ、Al, Ba, B, Si, Pb, Sなどが定性分析ができた。本法は、試料液をICP装置に導入すれば、数十元素濃度が瞬時に測定されるが、測定値のすべてが信頼性の高いデータが得られるとは限らない。また、分析データの互換性を向上させるには、測定に際し、毎回測定時に、既知の玄米中元素濃度の低および高濃度試料 (標準化試料) より試料液を調製して、装置の取扱い説明書に従い測定値を求め最適条件の設定を必ず行う必要がある。表8に玄米中カドミウム定量分析値を示したが、両者は良く一致した。

表4. 酸加熱分解・タングステン炉原子吸光測光法

[現場実験室での手法 (II)]

調製玄米粉末 1.5 g	電子天秤・薬しゃじ
分解チューブ	ハケ
↓	
酸加熱分解	分注器
H ₂ SO ₄ 約 4 ml	コマゴメビペット
H ₂ O ₂ 10ml× α	ドラフト
↓	
定容 100ml	蒸留水、洗浄ビン
分解チューブ標線	
↓	
固液分離	
分取	オートサンプラー
↓	
W炉原子吸光測光	

表5. 1 M塩酸抽出・ICP法

調製玄米粒 約 20 g 粉碎	薬しゃじ・スプーン
	コーヒーミル・ハケ
↓	
玄米粉体 1.000g 採取	電子天秤
40~50ml広口棒状容器	
↓	
1 molL ⁻¹ 塩酸 20 g 添加	約 20mL分注器
	(電子天秤で標定)
↓	
振り混ぜ	
室温 (20~30℃) 1時間	往復振り混ぜ機
毎分 約50回	
↓	
1昼夜静置	(固液分離)
↓	
上澄み液 ICP測光	オートサンプラー

表 6. 国立環境研究所作製の標準試料保証値との比較 (I)

標準試料 Cd濃度	Al ($\mu\text{g/g}$)				Ca ($\mu\text{g/g}$)				Cr (ng/g)				Cu ($\mu\text{g/g}$)			
	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S
低	3	1.7	0.4	38	93	94	84	72	70	67	88	24	3.5	3.58	3.19	3.35
中	2	1.5	0.3	41	70	79	71	62	220	230	119	23	3.3	3.37	3.06	2.79
高	1.5	1.1	0.3	41	95	98	88	74	80	90	94	tr	4.1	4.30	3.96	3.51

標準試料 Cd濃度	Fe ($\mu\text{g/g}$)				K (mg/g)				Mg (mg/g)				Mn ($\mu\text{g/g}$)			
	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S
低	12.7	10.9	9.81	11.3	2.80	3.26	2.48	1.49	1.34	1.61	1.28	0.36	35	32	31	27
中	13.4	11.6	11.00	12.2	2.45	2.95	2.25	1.33	1.31	1.60	1.32	0.36	32	29	28	24
高	11.4	9.8	9.54	10.7	2.75	2.31	2.52	1.46	1.25	1.55	1.22	0.36	40	37	36	31

標準試料 Cd濃度	Na ($\mu\text{g/g}$)				Ni (ng/g)				P (mg/g)				Zn ($\mu\text{g/g}$)			
	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S
低	10.2	23.2	11.0	110	190	124	238	92	3.40	3.79	3.01	2.99	25.2	24.5	23.2	18.6
中	17.8	35.8	18.5	125	390	326	396	234	3.14	3.50	2.90	2.74	22.3	21.8	20.8	16.5
高	14.0	31.8	15.1	114	300	258	376	188	3.35	3.65	3.00	3.02	23.1	22.8	22.2	17.4

注. 標準: NIES No.10 保証値

N: IRIS-AP Advantage 日本ジャーレルアッシュ社

R: SPECTRO FLAME MODULA S リガク社

S: SPS 5000 セイコーインスツルメンツ社

表 7. 国立環境研究所作製の標準試料保証値との比較 (II)

標準試料 Cd濃度	As ($\mu\text{g/g}$)				B ($\mu\text{g/g}$)				Ba ($\mu\text{g/g}$)				Br (g/g)			
	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S
低	0.18	—	—	0.99	—	0.79	1.10	28	—	0.69	0.72	22	0.3	—	14.0	—
中	0.12	—	—	2.60	—	0.74	1.20	31	—	0.32	0.35	24	0.5	—	9.9	—
高	0.16	—	—	1.50	—	0.60	0.94	23	—	0.22	0.24	23	0.5	—	2.0	—

標準試料 Cd濃度	Li ($\mu\text{g/g}$)				Mo ($\mu\text{g/g}$)				Pb (ng/g)				Rb ($\mu\text{g/g}$)			
	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S
低	—	—	tr	280	0.35	0.30	—	0.30	—	120	860	640	4.8	7.7	—	—
中	—	—	tr	22	0.42	0.38	—	0.35	—	140	tr	690	3.5	5.3	—	—
高	—	—	25	18	1.60	1.48	—	1.40	—	82	460	590	6.1	9.9	—	—

標準試料 Cd濃度	S ($\mu\text{g/g}$)				Si ($\mu\text{g/g}$)				Sr (ng/g)				Ti (ng/g)			
	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S
低	—	290	240	250	—	18.9	6.9	65	300	380	—	776	—	—	31	190
中	—	300	250	220	—	15.3	5.8	64	300	320	—	789	—	—	25	190
高	—	320	270	260	—	11.1	4.3	56	200	220	—	652	—	—	27	190

標準試料 Cd濃度	V (ng/g)				W (ng/g)				Zr (ng/g)			
	標準	N	R	S	標準	N	R	S	標準	N	R	S
低	—	—	—	12	—	—	—	130	—	—	—	330
中	—	—	—	27	—	—	—	150	—	—	—	340
高	—	—	—	16	—	—	—	140	—	—	—	370

表 8. 1 M塩酸抽出・ICP法と標準試料保証値 (Cd ng/g 乾物当たり)

カドミウム 濃度レベル	保証値		ジャーレル		リガク		セイコー	
			繰り返し		繰り返し		波長 (nm)	
	平均値	標準偏差	1	2	1	2	214.4	226.5
低	23	3	22	25	23	36	23	28
中	320	20	304	289	320	286	230	228
高	1820	60	1890	1760	1820	1740	1450	1473

波長：226.5 nm (ジャーレル, リガク)

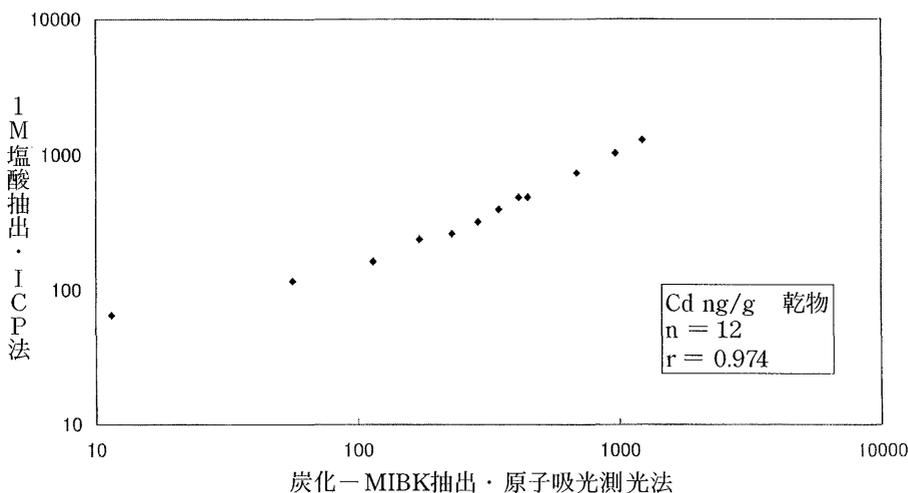
繰り返し分析 ジャーレル 1：1997年10月2日, 2：1998年6月30日,

リガク 1：1999年7月1日, 2：1999年7月14日,

セイコー 1：1999年7月21日,

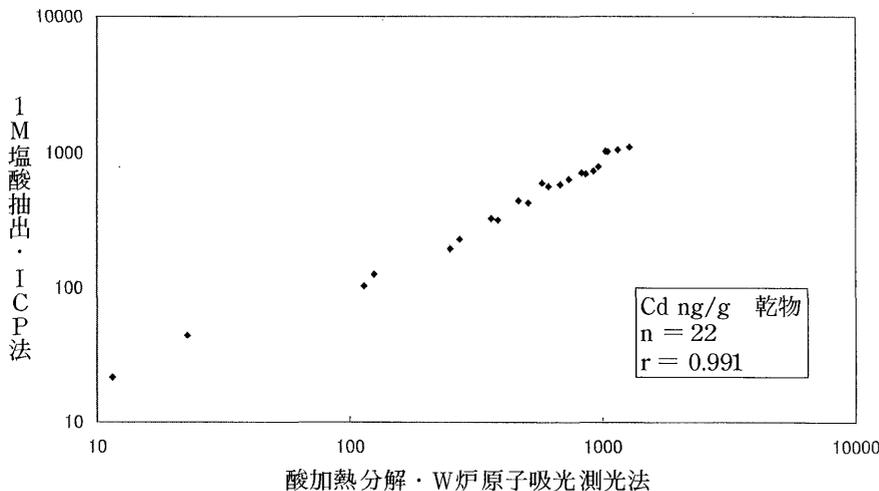
標準試料：国立環境研究所作製 NIES NO.10 玄米粉体試料

図 1. 1 M塩酸抽出・ICP法とMIBK抽出・原子吸光測光法の比較



2) 炭化-MIBK抽出・原子吸光測光法値との比較
 本法検討用玄米粒試料を用いて、玄米中カドミウム定量分析値を比較検討し図1に示した。測定検体数12点で直線回帰 ($Cd_{10 \sim 1300} \text{ ng g}^{-1}$) が得られ、 100 ng g^{-1} 以上の両者の値はよく一致した。

図 2. 1 M塩酸抽出・ICP法と酸加熱分解・タングステン炉原子吸光測光法の比較



3) 酸加熱分解・タングステン炉原子吸光測光法値との比較
 本法検討用玄米粒試料を用いて、玄米中カドミウム定量分析値を比較検討し、図2に示した。測定検体数22点で直線回帰 ($Cd_{20 \sim 1,300} \text{ ng g}^{-1}$) が得られ、両者の値は、よく一致した。

4) 分析精度

本法の分析精度を求め、表9に示した。変動係数 (CV) は2~4%であった。プロセス定量分

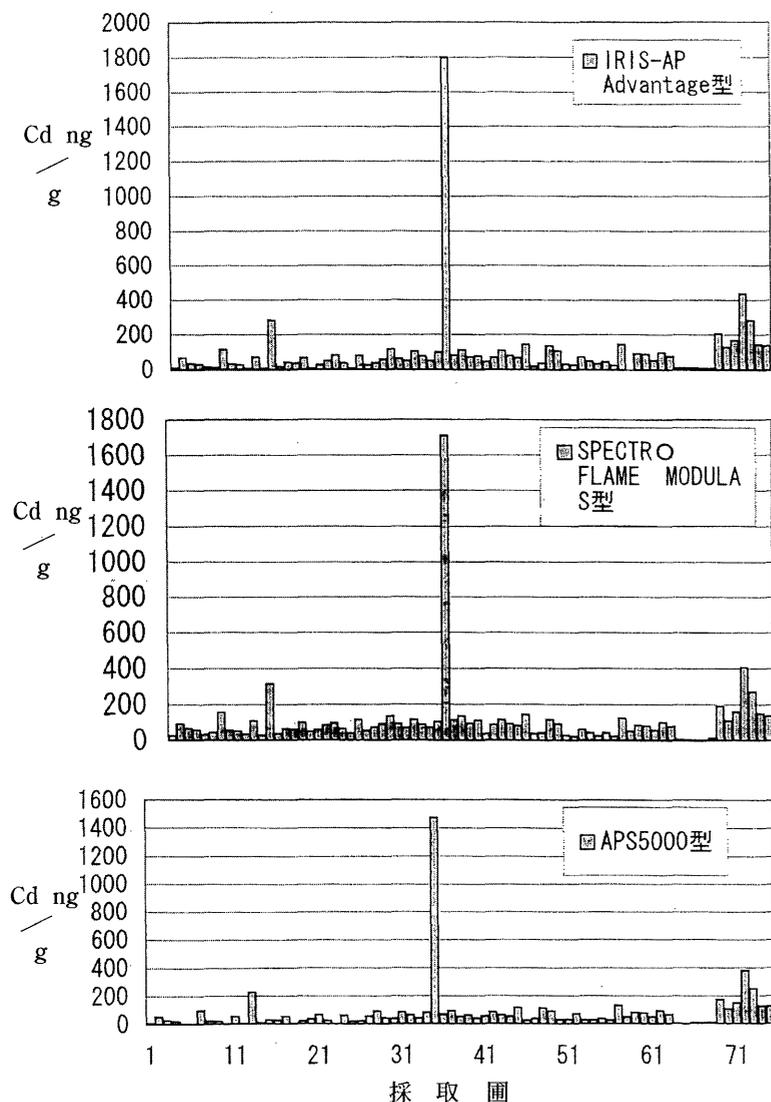
表9. 分析精度

(Cd ng / g 乾物)		
W炉	本法	
平均値	平均値	標準偏差
114	103	4
250	195	8
510	427	12
1150	1060	24

W炉：W炉原子吸光測光法
 本法：ジャーレル製ICP
 n=5

図3. 玄米中カドミウム濃度のプロセス定量分析

注 n = 75



析において、現地圃場調査に十分活用できると推察される値となった。

表10. 作物栄養診断所要時間

分析作業者	1名
労働時間	1日約6時間
採取点数	約100点 (点/ha)
採取時間 (約100筆)	約3日間
試料調製	〃
試料液調製	約2日間
分析およびデータ処理	約1日間
予備日	約1日間
合計	約10日間

5) 各社製ICP装置の定量分析値

本法検討用玄米粒試料75点を用いて、試料液を調製しICP装置を販売している6社に配布して依頼分析をお願いし、分析データを返送していただいた。日本ジャーレルアッシュ社 (IRIS-AP Advantage型)、リガク社 (SPECTRO FLAME MODULA S型) およびセイコーインスツルメンツ社 (AP5000型) の定量分析値を図3に示した。3社の定量分析値と玄米試料番号の順番における濃度と測定順位傾向はよく一致した。

4. まとめ

1) 要約 生産現場で玄米中各種元素濃度管理定量分析に使用する手法は、研究目的に試験研究機関等の実験室にて使用されるラボ定量分析とは、目的、分析値の信頼性、検体数、および測定項目の種類が全く違う。

従来法はラボ定量分析としては十分であるが、生産現場実験室で使用するには無理がある。玄米試料を小型粉碎器で粉碎し、1M塩酸で抽出し、試料液を軸方向測光高分解型ICP装置に導入して、玄米中各種元素濃度をプロセス定量分析する手法を提案する。

2) 実用性 表10に1 M塩酸抽出・ICP法の分析所要時間を示した。土壤汚染対策地域をかかえている農業生産現場において、出穂後10～20日目⁶⁾に1 haにつき1点、約100検体を調査するとすれば、出荷時期までには100haの玄米中各種元素濃度が明らかになるので、迅速な玄米品質管理が可能となる。

3) 今回提案した1 M塩酸抽出ICP法は、農業生産団地等の玄米品質管理基準に活用するプロセス定量分析値を得ることができる。しかし、公的な分析データの公表や法的処置を採用する定量分析は、別途、農林水産省令³⁾により定量分析を再度行う必要がある。

文 献

- 1) 土壤汚染に係る農用地土壤汚染対策地域の指定要件(昭和50年4月4日、農林省令第103号)、(1975)

2) 浅見輝男:米のカドミウム基準値に関する国際動向, 土肥誌69, 657 (1998)

3) 農用地土壤汚染対策地域の指定要件に係わるカドミウムの量の検定を定める省令(昭和46年6月24日、農林省令第47号)、(1971)

4) 上野山英雄:軸方向観測ICP-AESについて、第35回プラズマ分光分析研究会講演要旨集、17～24、(1995)

5) 中島秀治:玄米中カドミウムのプロセス定量分析—1 mol L⁻¹塩酸抽出・ICP法—, 農及園75 (12), 1314—1318, (2000)

6) 中島秀治, 亀川健一:1 mol L⁻¹塩酸抽出・ICP分析法による玄米中微量元素のプロセス迅速定量分析—カドミウムを中心に—, 土肥学会関東支部講要, 平成12年, (2000, 9)

—— チッソ旭の肥料で豊かな実り! ——

コーティング肥料

ロング® ハイコントロール®
LPコート® マイスター®
ニュートリコート®

緩効性肥料

CDU®

泡状肥料

あさひポーラス®



硝酸系肥料のNo.1

燐硝安加哩®

打ち込み肥料

グリーンパイル®

園芸用培土

与作®



チッソ旭肥料株式会社