

ICP-MS による食品中の金属に関する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、機器の変更及びミネラルウォーター類の規格基準の改正¹⁾に伴い、「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」²⁾及び「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」³⁾に基づき、米中のカドミウム試験法、ミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法及び清涼飲料水中のスズ試験法について妥当性を確認したので、報告する。

2 使用機器

ヒートブロック式加熱分解システム：SCP SCIENCE 製 DigiPREP Jr.

誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）：Agilent Technologies 社製 7850

超純水製造装置：オルガノ（株）製 PURELAB flex-UV

3 器具等

ガラス器具からの測定対象元素の溶出及び器具への吸着を防ぐため、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（以下、「PTFE」とする。）又はポリプロピレン製とした。いずれも硝酸（2→100）に一夜以上浸漬後に超純水で洗浄したものを使用した。

メンブランフィルター：アドバンテック東洋（株）製 DISMIC-13HP、親水性 PTFE、孔径 0.20 μm

4 米中のカドミウム試験法

4.1 方法

ガイドライン²⁾に従い、米中のカドミウム（Cd）について、妥当性確認を行った。

4.1.1 試料

令和5年度食品衛生外部精度管理調査における重金属検査用試料（玄米粉）を試料とした（付与値 0.331346 $\mu\text{g/g}$ 、標準偏差 0.024555）。また、本試験にはブランク試料がな

いため、操作ブランクを用意した。

4.1.2 試薬等

超純水：超純水製造装置により製造したもの（比抵抗 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、TOC $<5 \text{ ppb}$ ）。

硝酸：標準原液の希釈に使用する硝酸（2→100）溶液の調製には関東化学（株）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（株）製 硝酸1.38 金属分析用を用いた。

硝酸（2→100）溶液：硝酸20 mLを超純水に加えて 1000 mL に定容した。

標準原液：関東化学（株）製標準液（Cd）（1000 $\mu\text{g/mL}$ ）

内部標準原液：関東化学（株）製標準液（インジウム（In））（1000 $\mu\text{g/mL}$ ）

過酸化水素：富士フイルム和光純薬（株）製（過酸化水素水（30%））

4.1.3 標準溶液の調製

Cd標準溶液：Cd標準原液を硝酸（2→100）溶液を用いて、0.2、0.4、0.8、2 及び4 ng/mL となるように希釈した。

内部標準溶液：In標準原液を硝酸（2→100）溶液を用いて、100 ng/mL となるように希釈した。

4.1.4 測定条件

ICP-MS の測定条件を表1に示す。測定対象元素をCd（ m/z 111）、内部標準元素をIn（ m/z 115）とした。

表1 ICP-MSの測定条件

ネブライザーガス（Ar）流量	0.99～1.02 L/min
He 流量	4.3 mL/min
RF パワー	1550 W
測定モード	He モード

4.1.5 試験溶液の調製

既報⁴⁾のとおりに調製した試験溶液を、ICP-MS 測定に供した。

4.1.6 定量

標準溶液の各濃度におけるCd及びInのイオン強度比から検量線を作成し、試験溶液中のCdの濃度を求めた。

4.1.7 妥当性確認の方法

ガイドライン²⁾に基づき、妥当性確認を実施した。検査員5名が、1日2併行で試験を行ったデータを用いて、選択性、真度、併行精度及び室内精度を求め、試験法の性能を評価した。

4.2 結果及び考察

4.2.1 検量線

5回全ての測定で決定係数 (R^2) 0.99 以上の良好な直線性が得られた。

4.2.2 選択性

操作ブランクの試験溶液を測定したところ、操作ブランクにおける測定対象元素の試料由来の信号強度は、試料の信号強度の 10 分の 1 未満であり、ガイドラインに記載の目標値を満たしていた。

4.2.3 真度及び精度

真度及び精度に係る本試験法の性能評価の結果を表2に示す。真度は 103%であり、目標値である 90~110%を満たしていた。また、併行精度は 1.4 RSD%、室内精度は 1.9 RSD%であり、いずれも目標値である 15 RSD%未満を満たしていた。

表2 妥当性確認結果

対象 元素	評価濃度 ($\mu\text{g/g}$)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	判定
Cd	0.331346	103	1.4	1.9	適合
目標値	—	90~110	15>	15>	—

5.1.3 標準溶液の調製

検量線用混合標準溶液は、各標準原液を硝酸 (1→100) 溶液を用いて、表3のとおり5段階の濃度レベルとなるように希釈した。鉛の基準改正に伴いPbの濃度範囲を0.25~5 ng/mLから0.5~10 ng/mLに変更し、Mn, Cu, Ba, Pbについてはイオン強度に合わせて濃度範囲を変更した。

混合内部標準溶液は、各標準原液を硝酸 (1→100) 溶液を用いて、表4のとおり濃度となるように希釈した。

表3 検量線用混合標準溶液濃度

対象 元素	レベル 1	レベル 2	レベル 3	レベル 4	レベル 5
B	25	50	100	250	500
Cr	1	2	4	10	20
Mn	2.5	5	10	25	50
Cu	5	10	20	50	100
As	0.5	1	2	5	10
Se	0.5	1	2	5	10
Cd	0.25	0.5	1	2.5	5
Sb	0.25	0.5	1	2.5	5
Ba	5	10	20	50	100
Pb	0.5	1	2	5	10

単位：ng/mL

5 ミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法

5.1 方法

ミネラルウォーターの成分規格のうち、ICP-MSによる同時測定が可能な元素類（ホウ素 (B)、六価クロム (クロム (Cr) として)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、ヒ素 (As)、セレン (Se)、カドミウム (Cd)、アンチモン (Sb)、バリウム (Ba) 及び鉛 (Pb)) についてガイドライン³⁾に従い、妥当性確認を行った。

5.1.1 試料

超純水をブランク試料とした。

5.1.2 試薬等

超純水：超純水製造装置により製造したもの（比抵抗 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, $\text{TOC} < 5 \text{ ppb}$ ）。

硝酸：関東化学（株）製 硝酸1.42, Ultrapur-100

硝酸 (1→100) 溶液：適量の超純水に硝酸10 mL を加え、超純水で1000 mL としたもの。

標準原液：関東化学（株）製標準液 (B, Cr, Mn, Cu, As, Cd, Sb, Pb) (各 1000 $\mu\text{g/mL}$)、富士フイルム和光純薬（株）製 (Se, Ba) (各 1000 $\mu\text{g/mL}$)

内部標準原液：関東化学（株）製標準液（ベリリウム (Be)、コバルト (Co)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、タリウム (Tl)、イットリウム (Y)) (各 1000 $\mu\text{g/mL}$)

表4 混合内部標準溶液濃度

対象 元素	濃度 (ng/mL)
Be	1000
Co	10
Ga	10
In	1
Tl	10
Y	1

5.1.4 試験溶液の調製

既報⁵⁾ のとおり調製した。添加試料溶液は、成分規格の基準値相当（表5）となるように、ブランク試料である超純水 20 mL に添加用混合標準溶液を 1 mL 添加した。また、試験溶液を変更した検量線濃度範囲で定量できるよう表6のとおり希釈し、ICP-MS 測定に供した。

表 5 成分規格の基準値及び添加用標準溶液濃度

対象 元素	成分規格 の基準値 (mg/L)	添加用混合標準 溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)
B	≤ 5	100
Cr	≤ 0.02	0.4
Mn	≤ 0.4	8
Cu	≤ 1	20
As	≤ 0.01	0.2
Se	≤ 0.01	0.2
Cd	≤ 0.003	0.06
Sb	≤ 0.005	0.1
Ba	≤ 1	20
Pb	≤ 0.01	0.2

表 6 試験溶液の希釈倍率

対象元素	希釈倍率
B	20 倍
Cr	2 倍
Mn	20 倍
Cu	20 倍
As	2 倍
Se	2 倍
Cd	2 倍
Sb	2 倍
Ba	20 倍
Pb	2 倍

5.1.5 測定条件

ICP-MS の測定条件を表7に示す。測定対象元素及び内部標準元素の質量数を表8に示す。

表 7 ICP-MS 測定条件

ネブライザーガス (Ar) 流量	1.01 L/min
He 流量	4.8 mL/min
RF パワー	1550 W
測定モード	He モード

表 8 測定対象元素及び内部標準元素の質量数

対象元素	質量数 (m/z)	内部標準	質量数 (m/z)
B	11	Be	9
Cr	52	Co	59
Mn	55		
Cu	65	Ga	71
As	75	Y	89
Se	78		
Cd	111		
Sb	121	In	115
Ba	137		
Pb	208	Tl	205

5.1.6 定量

標準溶液の各濃度における測定対象元素及び内部標準元素のイオン強度比から検量線を作成し、試験溶液中の測定対象元素の濃度を求めた。

5.1.7 妥当性確認の方法

ガイドライン²⁾に基づき、妥当性確認を実施した。検査員5名が、1日2併行で添加回収試験を行ったデータを用いて、選択性、真度、併行精度及び室内精度を求め、試験法の性能を評価した。

5.2 結果及び考察

5.2.1 検量線

5 回全ての測定で決定係数 (R^2) 0.99 以上の良好な直線性が得られた。

5.2.2 選択性

ブランク試料の試験溶液を測定したところ、ブランク試料における測定対象元素の試料由来の信号強度は、標準溶液を添加した試料の信号強度の 10 分の 1 未満であり、ガイドラインに記載の目標値を満たしていた。

5.2.3 真度及び精度

真度及び精度に係る本試験法の性能評価の結果を表9に示す。真度は 95~100%であり、目標値である 90~110%を満たしていた。また、併行精度は 0.7~2.8 RSD%、室内精度は 1.1~2.8 RSD%であり、いずれも目標値である 15 RSD%未満を満たしていた。

表9 妥当性確認結果

対象 元素	評価濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	判定
B	5	100	2.8	2.3	適合
Cr	0.02	99	0.7	1.7	適合
Mn	0.4	98	0.8	1.1	適合
Cu	1	97	1.5	2.6	適合
As	0.01	100	2.4	2.5	適合
Se	0.01	95	2.0	2.8	適合
Cd	0.003	99	1.4	2.1	適合
Sb	0.005	99	2.1	2.3	適合
Ba	1	98	1.8	2.4	適合
Pb	0.01	100	0.8	1.2	適合
目標値	—	90～110	15>	15>	—

6 清涼飲料水中のスズ試験法

6.1 方法

ガイドライン³⁾に従い、金属製容器包装入り清涼飲料水中のスズ (Sn) について、妥当性確認を行った。

6.1.1 試料

市販の金属製容器包装入りのトマトジュースをブランク試料とした。

6.1.2 試薬等

超純水：超純水製造装置により製造したもの（比抵抗 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, $\text{TOC} < 5 \text{ ppb}$ ）。

硝酸：関東化学（株）製 硝酸1.42, Ultrapur-100, 金属分析用

塩酸：富士フイルム和光純薬（株）製塩酸，有害金属測定用

1%硝酸添加 1 mol/L 塩酸：塩酸 90 mL 及び硝酸 10 mL に超純水を加えて 1000 mL としたもの。

標準原液：関東化学（株）製標準液 (Sn) (1000 $\mu\text{g/mL}$)

内部標準原液：関東化学（株）製標準液 (In) (1000 $\mu\text{g/mL}$)

6.1.3 標準溶液の調製

検量線用標準溶液：Sn 標準原液を1%硝酸添加1 mol/L 塩酸を用いて10, 20, 50, 100, 200 ng/mL となるように希釈した。

内部標準溶液：In 標準原液を1%硝酸添加1 mol/L 塩酸を用いて，100 ng/mL となるように希釈した。

6.1.4 試験溶液の調製

既報⁶⁾のとおりに調製した。添加試料溶液は，基準値相当 (150.0 $\mu\text{g/mL}$) となるように，ブランク試料であるトマトジュース 1 g に標準原液を 150 μL 添加した。

6.1.5 測定条件

ICP-MS の測定条件を表10に示す。測定対象元素をSn (m/z 118)，内部標準元素をIn (m/z 115) としたが，Snの天然同位体にSn (m/z 115) が存在するため，In (m/z 115) からSn (m/z 118) に補正係数を掛けて差し引いたものを内部標準とした。

表10 ICP-MS 測定条件

ネブライザーガス (Ar) 流量	0.99～1.01 L/min
He 流量	5.0 mL/min
RF パワー	1550 W
測定モード	He モード

6.1.6 定量

標準溶液の各濃度における測定対象元素及び内部標準元素のイオン強度比から検量線を作成し，試験溶液中のSn の濃度を求めた。

6.1.7 妥当性確認の方法

ガイドライン³⁾に基づき，妥当性確認を実施した。1日目1名，2日目4名が1日2併行で添加回収試験を行ったデータを用いて，選択性，真度，併行精度及び室内精度を求め，試験法の性能を評価した。

6.2 結果及び考察

6.2.1 検量線

5回全ての測定で決定係数 (R^2) 0.99 以上の良好な直線性が得られた。

6.2.2 選択性

ブランク試料の試験溶液を測定したところ，ブランク試料における測定対象元素の試料由来の信号強度は，標準溶液を添加した試料の信号強度の 10 分の 1 未満であり，ガイドラインに記載の目標値を満たしていた。

6.2.3 真度及び精度

真度及び精度に係る本試験法の性能評価の結果を表 11 に示す。真度は 103%であり，目標値である 90～110%を満たしていた。また，併行精度は 1.6 RSD%，室内精度は 1.6 RSD%であり，いずれも目標値である 10 RSD%未満を満たしていた。

表11 妥当性確認結果

対象 元素	評価濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	判定
Sn	150.0	103	1.6	1.6	適合
目標値	—	90～110	10>	15>	—

7 まとめ

米中のカドミウム試験法，ミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法及び清涼飲料水中のスズ試験法について妥当性確認を実施した．選択性，真度及び精度を確認した結果，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，これらの試験法の妥当性が確認された．

文献

- 1) 健生食発1018第5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（清涼飲料水の規格基準の一部改正），令和5年10月18日
- 2) 平成26年12月22日付食安発1222第7号厚生労働省

通知「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」

- 3) 平成20年9月26日付食安発第0926001号厚生労働省通知「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」
- 4) 保健学課食品化学担当：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，福岡市保健環境研究所報，46，115～116，2021
- 5) 保健科学課食品化学担当：新基準におけるミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法の妥当性確認，福岡市保健環境研究所報，44，166～168，2019
- 6) 保健科学課食品化学担当：令和4年度金属製容器包入り清涼飲料水中のスズ試験法の妥当性確認，福岡市保健環境研究所報，48，116～117，2023