

ICP-MS を用いた食用ココナッツ製品中の金属汚染物質の高速かつ高精度の分析

Agilent 7850 ICP-MS によるヘリウムモードを用いた
FSSAI 規制に準拠したメソッド



著者

Thomas Paul K, Vinay Jain,
Gaurav Kapadnis, and
Vivek Dhyani,
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

ココヤシの木（*Cocos nucifera* L.）は主要なプランテーション作物で、アジア、中南米、カリブ海、アフリカの熱帯地方の国々の重要な栄養源であり、経済に貢献しています。ココナッツの主な生産国は、インドネシア、フィリピン、インドであり、また、スリランカ、ブラジル、ベトナム、パプアニューギニアも主要な生産国です。^{1, 2}ココナッツの白い果肉つまり「肉」は、生食されるほか、さまざまな料理の調理やココナッツオイルの抽出に使用されます。ココナッツオイルは、成熟したココナッツの種子から生産される食用油であり、その数多くの健康効果により、近年絶大な人気を得ています。³ココナッツから得られるその他の食用製品として、ココナッツウォーター、ココナッツミルク、クリーム、バター、および粉末、フレーク、チップ、フレーク状の乾燥ココナッツ果肉があります。

食品安全性を向上させようという世界的な動き⁴は、食品の生産、加工、包装、保管、輸送、保存のすべての段階が監視の対象となる中で、数十年にわたり進展してきました。消費者や規制機関は、食品や原材料に含まれる有害物質や毒素による健康リスクを最小限に抑えることに重点的に取り組んでいます。食品安全性を確保する1つの側面は、潜在的に毒性を持つ元素のレベルを管理することであり、これらの元素は食品中に自然に存在する場合もあれば、汚染に起因する場合があります。特に「重金属」と呼ばれる、鉛（Pb）、ヒ素（As）、水銀（Hg）、カドミウム（Cd）などの一部の元素汚染物質は、環境や健康に深刻な影響を及ぼすことが知られています。高濃度の金属は、汚染された土壌や地下水、空気中への沈着などの環境曝露、および肥料、農薬、その他の農薬の散布を含む人為的な供給源から、食品作物に入り込む可能性があります。また金属は、意図的または偶発的に、食品の生産、加工、包装の過程において、原材料、添加物、汚染物質として添加されることもあります。

世界中の規制機関は、世界的な食品安全性の懸念に対処するため、さまざまな食料品、原材料、添加物中のさまざまな元素汚染物質について最大許容濃度を公表し、施行しています。例えば、米国食品医薬品局（USFDA）が定める連邦規則集第21条（21 CFR）第1章条項B条100～199には、人間が消費することを意図した食品および添加物の生産と品質に適用される規制が含まれています。⁵インドでは、インド食品安全基準局（FSSAI）が、さまざまな食品で許容される毒素、残留物、汚染物質（重金属を含む）の最大濃度を規制しています。表1は、『FSSAI Food Safety and Standards (Contaminants, Toxins and Residues) First Amendment Regulations, 2020』に記載されているココナッツ製品で規制される汚染元素の最大許容濃度を示しています。⁶

表 1. FSSAI 規制に記載されているココナッツ製品中の元素汚染物質の最大許容濃度

元素	最大濃度、ppm
鉛	0.1*
銅	30
ヒ素	0.1*
スズ	250
カドミウム	1.5
水銀	1
ニッケル	1.5

* Pb と As の限界値は、ココナッツオイル固有の値です。その他の汚染元素の限界値は、特定されていない食品に対する一般的な限界値です。

ICP-MS は、食品の生産やモニタリングを含む多くの産業において、サンプル中の微量元素の定量に広く使用されています。ICP-MS 技術の主な利点は、検出限界が低いこと、多元素が可能なこと、スループットが高いこと、スペクトル干渉が比較的少ないため精度が高いことです。

Agilent 7850 ICP-MS は、ICP-MS 技術を初めて使用するラボや、アジレントシステムを初めて使用するラボを含め、食品中の元素汚染物質を分析する必要がある食品検査ラボに最適な装置です。7850 には、実績のあるハードウェア機能、役に立つソフトウェアプリセット、内蔵のメソッドおよびレポートテンプレートなど、分析のワークフローのあらゆる側面を容易にする使いやすい機能が備わっています。7850 のきわめて堅牢なプラズマイオン源は、さまざまな種類のサンプルを容易に処理することができ、正確なデータが得られると同時に、良好な長期安定性により、メンテナンスの必要性が低減されます。7850 は、ヘリウム（He）コリジョンセルモードと運動エネルギー弁別（KED）^{7, 8} モード（He KED モードとして知られる）を使用して一般的なスペクトル干渉を制御し、Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアのハーフマス補正により二価イオン干渉に対応できます。⁹これらの機能により、正確な結果が得られ、サンプル再測定の実用性が低減します。装置の 10 桁の直線ダイナミックレンジにより、メソッド設定も容易です。主要成分と微量成分を 1 回の分析で測定できるため、検量線範囲外の値による再分析を低減できます。

7850 には、Agilent 超高マトリックス導入（UHMI）エアロゾル希釈技術も標準搭載されています。UHMI は、7850 が持つ優れたプラズマのロバスト性をさらに向上させます。これにより、総溶解固形分（TDS）がパーセントレベルで含まれるサンプルを処理できるようになります。ICP-MS MassHunter の IntelliQuant 機能は、QuickScan のフル質量スペクトルデータから最大 78 種類の元素の半定量結果を得ることができる、便利なスクリーニング機能も備えています。QuickScan は、1 回の取り込みに 2 秒の追加時間しかかからず、元素固有の標準溶液は必要ありません。IntelliQuant の周期表「ヒートマップ」表示は、サンプル内の全元素の濃度の概要を即座に簡単に表示するため、定量分析に含まれていなかった予期しない汚染物質を同定することができます。¹¹

本研究では、7850 ICP-MS システムを用いた、ココナッツ製品中の元素汚染物質の分析について説明します。分析対象物リストには、FSSAI 規制に記載されている Pb、Cu、As、Sn、Cd、Hg、Ni が含まれていました。一般的なココナッツベースの数種類の食品のサンプルをマイクロ波分解し、Agilent SPS 4 オートサンプリング経路でサンプルを供給して、7850 ICP-MS を使用して分析しました。測定された元素濃度が、FSSAI 規制で定義されている限界値に適合しているかどうかを評価しました。

実験方法

ココナッツ製品サンプル

ココナッツオイル、ココナッツミルク、乾燥ココナッツパウダーの 3 種類のココナッツベースの食品を研究対象として選択しました。これらの市販品は、インドのベンガルールにある地元のスーパーマーケットで購入しました。

サンプル調製

各ココナッツ製品について、0.5 g ± 0.001 g のサンプルをマイクロ波分解容器に秤量し、3 種類のサンプルを調製しました。次に、8 mL の微量金属グレードの硝酸 (HNO₃) と、0.5 mL の微量金属グレードの塩酸 (HCl) を各容器に添加しました。サンプルは、Anton-Paar Go マイクロ波分解システムを使用して、表 2 に示すプログラムにより分解しました。分解されたサンプルは透明な溶液となり、その後、超純水で 25 mL に希釈しました。調製したサンプルについて、7850 ICP-MS を用いて微量金属含有量を分析しました。メソッドブランクと添加済みサンプルも、ココナッツサンプルとともに調製しました。サンプル調製と分析プロセスを図 1 に模式的に示します。

表 2. ココナッツサンプル調製用のマイクロ波分解プログラム

ステップ	ランプ時間 (分)	温度 (°C)	保持時間 (分)
1	10	120	5
2	10	160	5
3	10	180	20

標準溶液

標準溶液は、2 % HNO₃ と 1 % HCl のマトリックスで調製しました。HCl が存在すると、HNO₃ のみでは化学的に不安定な Hg などの元素が溶液中に保持されるため、ICP-MS による分析では、HCl を定期的にサンプルに添加しています。HCl から形成される Cl ベースの多原子干渉は、すべての Agilent ICP-MS システムに標準搭載の He KED モードを使用して簡単に制御できます。⁶標準溶液は、多元素標準液-2A (部品番号 8500-6940) とその Hg 用パート 2、および多元素標準液 3 (部品番号 8500-6948) を含む Agilent 混合原液から調製しました。ほとんどの元素は 0.05 ~ 1000 ppb、Hg は 0.05 ~ 10 ppb で検量線を作成しました。

600 ppb の Li、Sc、Ge、Rh、Tb、Lu、Bi (部品番号 5188-6525) と Ir (Hg の ISTD として推奨) を含む内部標準 (ISTD) 溶液を、1 % HNO₃ で調製しました。内部標準溶液は、サンプルの希釈を最小限に抑えて、可能な限り最良の検出限界を維持するために、サンプル流量の約 16 倍低い流量でオンライン添加しました。

装置構成

分析には Agilent 7850 ICP-MS を使用しました。7850 には、UHMI エアロゾル希釈システムが含まれており、これによりプラズマのロバスト性がさらに向上し、パーセントレベルのマトリックスのルーチン分析が可能になります。また、ORS^d コリジョン/リアクションセルにより、一般的な多原子干渉を簡単かつ高い信頼性で制御することができます。7850 には、MicroMist ガラス製同軸ネブライザ、温度コントロール付き石英製スプレーチャンバ、および内径 2.5 mm のインジェクタ付き石英製トーチからなるサンプル導入システムが標準装備されていました。ニッケルめっき銅製サンプリングコーンを、ニッケル製スキマコーンとともに使用しました。

サンプル調製では、合計希釈係数 50 (0.5 g のサンプルを最終容量 25 mL にする) を適用したため、分解物中のマトリックスレベルは最大 2 % TDS になる可能性があります。ただし、植物油やナッツ油のような食品は、一般的に有機物含有量が非常に高く、マイクロ波分解中に破壊されるため、本研究で分析した溶液は、比較的低いマトリックスレベルを含んでいました。Agilent ICP-MS は、優れたマトリックス耐性 (堅牢な高温プラズマ条件) を実現するために日常的に最適化されているため、本研究で分析したサンプルでは、UHMI エアロゾル希釈は必要ありませんでした。装置条件は、ICP-MS MassHunter ソフトウェアの汎用オートチューン機能を使用して最適化しました。すべての分析対象物は、ArO、C₂、ArC、ArCl などのバックグラウンドおよびマトリックススペースの多原子干渉の可能性を効果的に制御するために、He KED モードで取り込みました。装置の使用条件を表 3 に示します。

表 3. Agilent 7850 ICP-MS 汎用プリセット条件

ICP-MS のパラメータ	設定
RF 出力 (W)	1550
サンプリング深さ (mm)	10
ネブライザガス流量 (L/min)	0.8
レンズチューン	オートチューン
He セルガス流量 (mL/min)	5.0
エネルギーディスクリミネーション (V)	5



図 1. ココナッツ製品のサンプル調製と分析のワークフロー図

結果と考察

代表的な検量線を図 2 に示します。相関係数、装置検出下限（IDL）、メソッド検出下限（MDL）などの検量線パラメータを表 4 に示します。MDL は、サンプル分析の最後に測定された 6 種類の別々のメソッド（分解）ブランクに基づいて計算されており、希釈係数 50 で補正されました。

表 4. 溶液中および希釈補正後の検量線直線性と DL

分析対象物	R 値	IDL (ppb)	サンプルの MDL (ppb)
⁶⁰ Ni	0.9999	0.013	0.625
⁶³ Cu	1.0000	0.007	0.357
⁷⁵ As	0.9999	0.015	0.747
¹¹¹ Cd	1.0000	0.007	0.347
¹¹⁸ Sn	1.0000	0.010	0.524
²⁰⁸ Pb*	1.0000	0.001	0.049
²⁰¹ Hg	0.9999	0.013	0.673

* Pb は、最も豊富な 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計により測定しました

7850 ICP-MS は、すべての元素で良好な直線性を示しており、表 4 に示すすべての検量線作成済み元素の相関係数（R 値）が 0.9999 以上であることが示されました。MDL はすべて、元のココナッツ製品サンプルの低 ppb レベルまたは ppb 未満のレベルでした。これらの限界値は、2020 年の FSSAI 規制改正で規定された、人間が消費するココナッツオイルに関する要件を十分に満たしています（表 1）。

ココナッツ製品中の微量元素の定量結果

表 5 は、ココナッツ製品で測定された 7 種類の対象元素の平均定量結果と相対標準偏差（RSD）をまとめたものです。

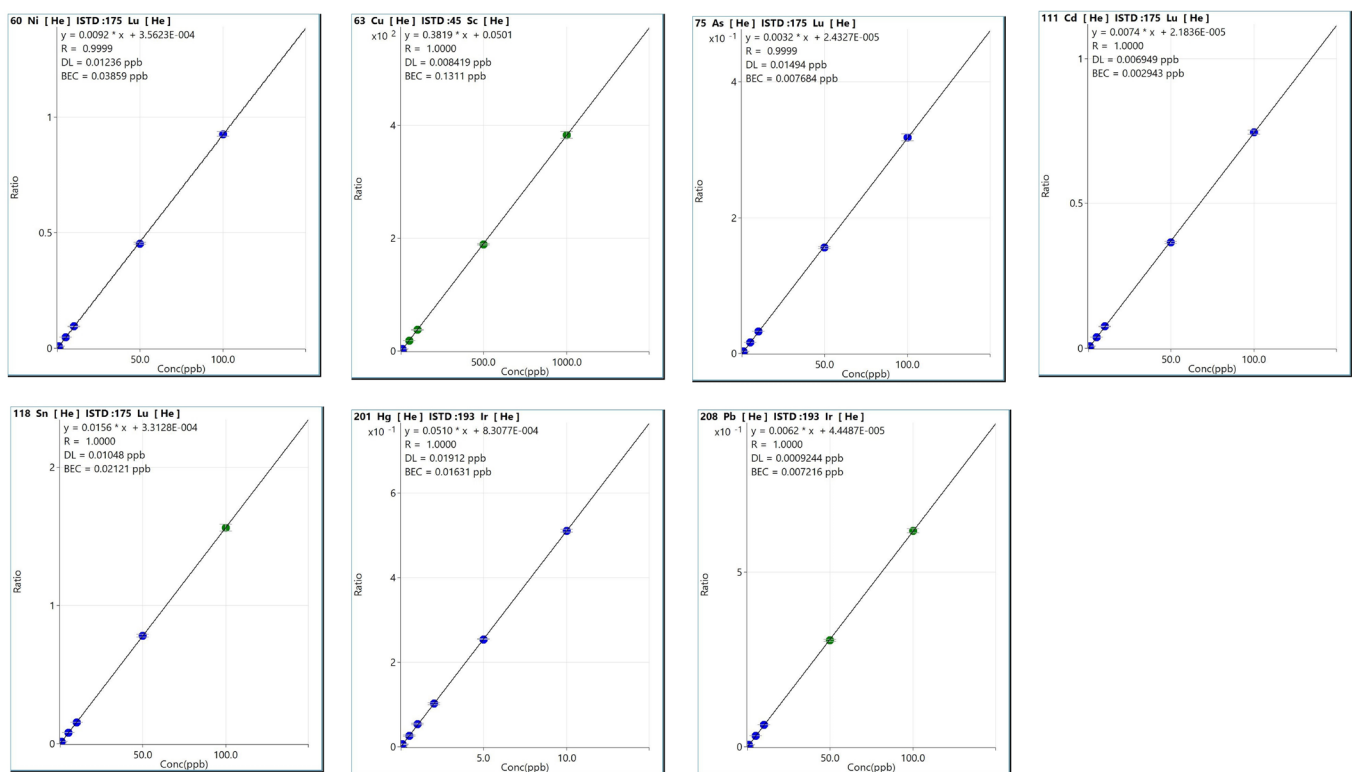


図 2. FFSAI 規制が要求する元素の検量線

表 5. ココナッツ製品中の元素の希釈補正による定量結果 (μg/g (ppm)) (n = 6)。

元素	ココナッツオイル		ココナッツミルク		ココナッツパウダー	
	平均値	%RSD	平均値	%RSD	平均値	%RSD
⁶⁰ Ni	< MDL		0.35	3.28	2.79	3.79
⁶³ Cu	0.32	3.17	1.28	3.40	10.47	3.59
⁷⁵ As	< MDL		< MDL		< MDL	
¹¹¹ Cd	< MDL		< MDL		< MDL	
¹¹⁸ Sn	< MDL		< MDL		< MDL	
²⁰¹ Hg	< MDL		< MDL		< MDL	
²⁰⁸ Pb*	< MDL		< MDL		< MDL	

* Pb は、最も豊富な 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計により測定しました

添加回収率

ココナッツ製品中の元素汚染物質を測定するメソッドを、マルチレベルの添加回収試験を用いて検証しました。サンプル分解後、サンプル溶液を次の 3 つのレベルで添加しました。レベル 1 : 0.005 mg/kg、レベル 2 : 0.01 mg/kg、レベル 3:0.02 mg/kg (多元素標準溶液を使用)。図 3 は、

3 種類のココナッツサンプル分解物それぞれにおける、3 つの添加レベルすべての添加回収率データを示しています。すべての添加回収率は、AOAC 標準メソッド性能要件ガイドラインで定義されている 80 ~ 120 % の許容基準を満たしていました。¹²

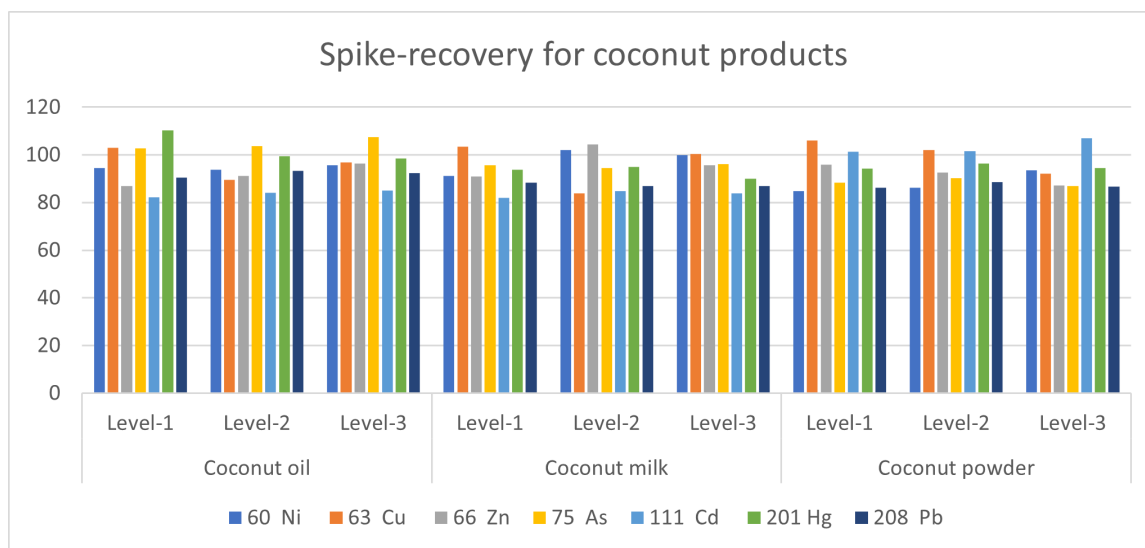


図 3. ココナッツ製品サンプル分解物中の 3 つの添加レベルの添加回収率 (%)

再現性試験

本研究で説明したサンプル調製および分析メソッド全体の再現性を確認するため、サンプル溶液に特定濃度を添加した後、ココナッツサンプル分析を異なる 2 日間 (n = 6) に独立して実施しました。日間再現性を日内再現性と比較しました。表 6 に示す結果は、サンプル前処理法と 7850 ICP-MS を用いた定量分析の優れた再現性を実証しています。

ISTD 回収率 (%)

本研究で実施した完全な分析シーケンス (標準溶液、サンプル、添加物、メソッドブランクを含む) の分析時間は約 2 時間でした。図 4 は、1 つの完全なサンプルバッチに対する ISTD 安定性管理グラフを示しています。ISTD 回収率は、校正ブランクのシグナルに対して正規化されています。すべての ISTD 回収率プロットは $\pm 20\%$ 以内に収まっており、分析全体を通して内部標準エラーはありませんでした。この結果は、7850 ICP-MS の優れた安定性とマトリックス耐性を実証しています。シーケンス中、低質量および高質量の ISTD 元素のシグナルにおいて、顕著なシグナルのドリフトや発散は観察されませんでした。回収試験は、プラズマが可変性のサンプルマトリックスを効果的に分解することができたことを示しています。

表 6. ココナッツ製品中の元素汚染物質の日内再現性と日間再現性。濃度単位: $\mu\text{g/g}$

分析対象物	ココナッツオイル				ココナッツミルク				ココナッツパウダー			
	再現性 (n = 6)		再現性 (n = 12)		再現性 (n = 6)		再現性 (n = 12)		再現性 (n = 6)		再現性 (n = 12)	
	平均値	%RSD	平均値	%RSD	平均値	%RSD	平均値	%RSD	平均値	%RSD	平均値	%RSD
⁶⁰ Ni	0.52	2.41	0.51	3.18	0.60	3.57	0.60	3.49	3.05	1.40	3.07	1.43
⁶³ Cu	0.87	2.26	0.86	3.33	1.42	3.26	1.42	3.83	9.78	1.59	9.98	2.76
⁷⁵ As	0.63	2.64	0.62	3.70	0.32	4.84	0.31	4.90	0.53	2.77	0.53	2.07
¹¹¹ Cd	0.50	2.22	0.48	4.75	0.30	3.63	0.30	4.52	0.46	1.99	0.45	3.08
¹¹⁸ Sn	0.54	2.04	0.55	2.49	0.35	3.40	0.35	3.29	0.49	1.38	0.51	3.69
²⁰¹ Hg	0.51	3.01	0.50	4.24	0.29	3.37	0.29	3.40	0.43	1.71	0.41	4.57
²⁰⁸ Pb*	0.52	2.71	0.54	3.71	0.30	2.96	0.32	4.91	0.44	2.16	0.44	2.35

* Pb は、最も豊富な 206、207、208 の 3 種類の同位体の合計により測定しました

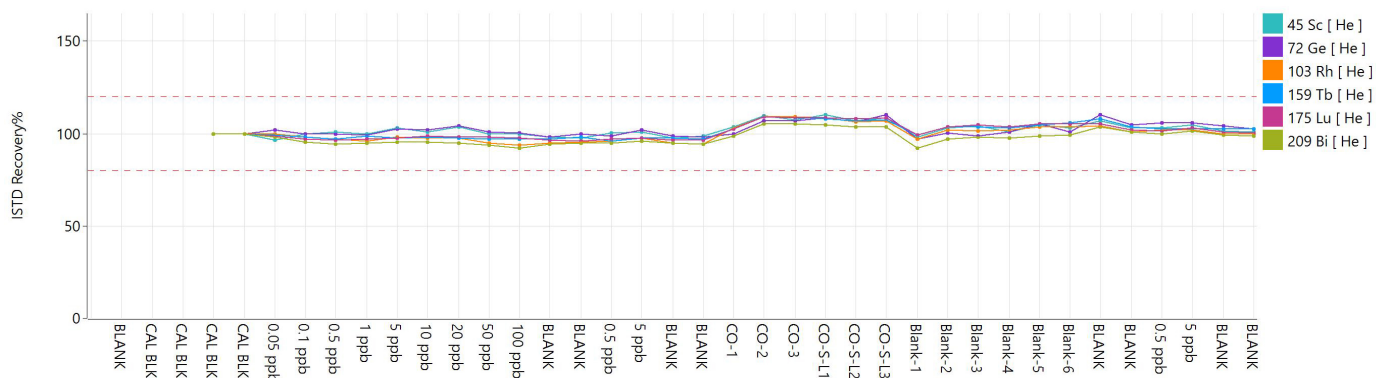


図 4. 2 時間にわたる ISTD 測定値の安定性

IntelliQuant データ

プリセットメソッドに基づいて ICP-MS MassHunter でメソッドを作成すると、He モードでの IntelliQuant QuickScan 取り込みがメソッドに自動的に含まれます。QuickScan は、わずか 2 秒の追加測定時間ですべての質量のデータを収集します。QuickScan を使用すると、各サンプルに含まれている元素を即座に確認できるため、未知のサンプルのスクリーニングに最適です。QuickScan は、定量分析に含まれていなかった予期しない元素の同定や、測定された質量スペクトルを理論的な同位体比と自動的に比較することによってスペクトル干渉の有無の確認ができます。

IntelliQuant は QuickScan データを使用して、保存された質量/レスポンス曲線に基づいて、最大 78 種類の元素の半定量濃度を計算します。特別な設定も、別の検量線も必要ないため、分析が簡略化されます。IntelliQuant データは He KED モードで取り込まれるため、分析対象物で多原子イオン干渉によるエラーをほとんど発生させずに、データの品質を保証できます。

本研究では、3 種類のココナッツ製品それぞれについて QuickScan データを収集し、IntelliQuant を使用して、各サンプルで測定された「全元素」の濃度を計算しました。QuickScan データは、ココナッツオイル、ココナッツミルク、ココナッツパウダーそれぞれについて図 5、6、7 に示すように、周期表ヒートマップで表示することができます。各元素の色の濃さは、選択したサンプル中のその元素の濃度を示しており、色が濃いほど濃度が高いことを示しています。データは、従来の濃度値の表で報告することもできます。

ナトリウムを例にとると、ココナッツオイルのヒートマップは、188 ppb という比較的低い含有量を示しています（図 5）。ココナッツオイルは通常、種子を低温圧搾して生産されますが、このメソッドでは追加原材料の使用を回避することができます。主に食品に使用されるココナッツミルクの場合、保存料として、また嗜好のために塩化ナトリウムが添加されます。この塩添加物が、78 ppm という高いナトリウム含有量の原因となっています（図 6）。図 7 は、乾燥ココナッツパウダー中にナトリウムが 5 ppm 含まれていることを示していますが、これは生産中にオイルと種子に含まれるナトリウムが濃縮された結果であると考えられます。

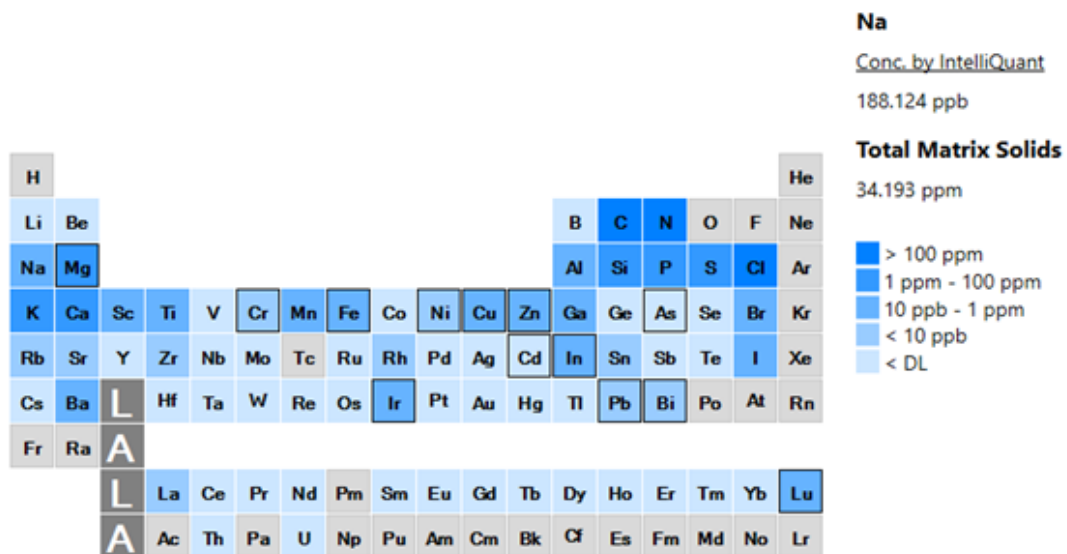


図 5. ココナッツオイルサンプルの IntelliQuant 周期表ヒートマップ表示

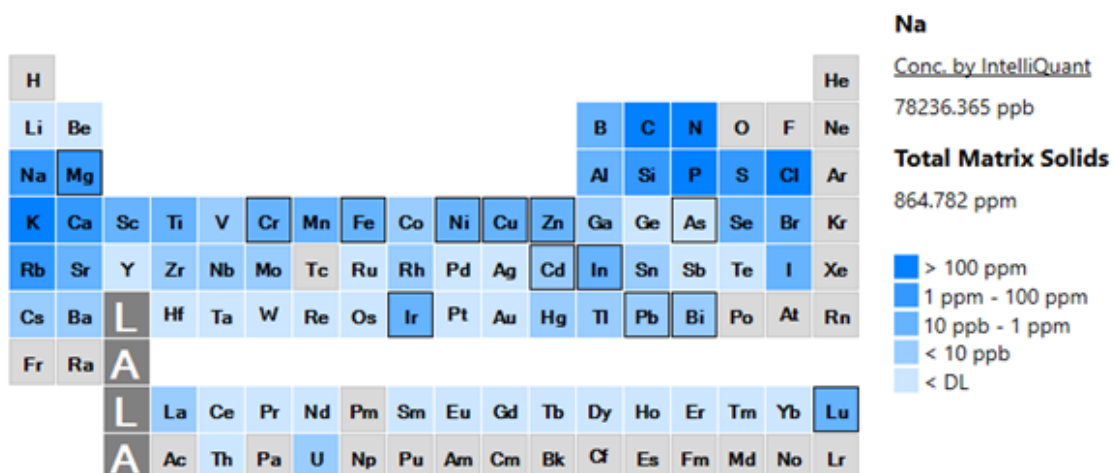


図 6. ココナッツミルクサンプルの IntelliQuant 周期表ヒートマップ表示

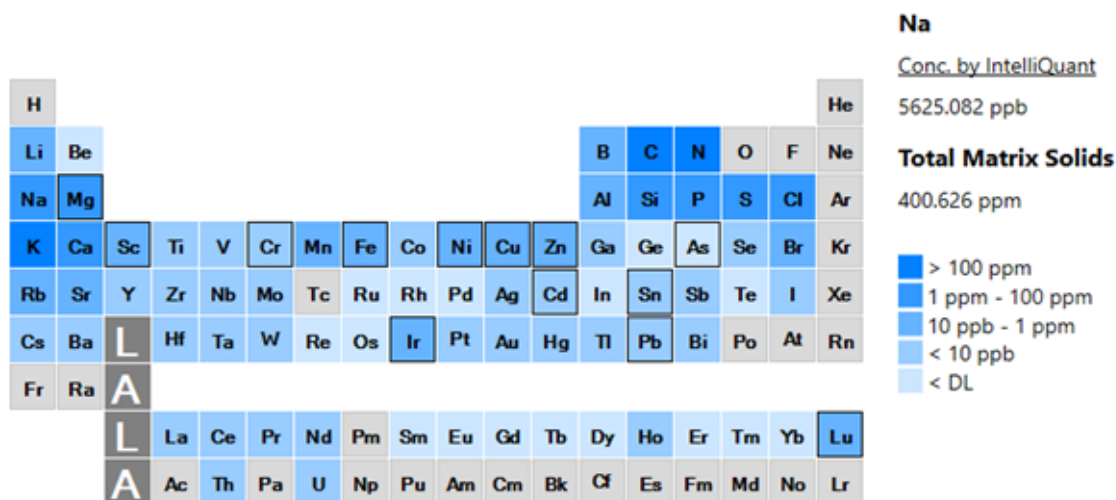


図 7. ココナッツパウダーサンプルの IntelliQuant 周期表ヒートマップ表示

結論

Agilent 7850 ICP-MS を使用して、ココナッツオイル、ココナッツミルク、ココナッツパウダーなどの食用ココナッツ製品中の重金属と微量元素を定量しました。サンプルの調製は、マイクロ波分解しました。0.05 ~ 1000 ppb (Hg は 0.05 ~ 10 ppb) の検量線範囲で直線回帰を使用して、すべての分析対象物で良好な検量線直線性が得られました。データの検証は、3 つの濃度で実施された添加回収試験を用いて行いました。日内再現性試験を実施して、データを比較した結果、日間再現性は優れた日内再現性と同等であることが示されました。これらの結果から、この分析メソッドは、FSSAI 規制に準拠した食用ココナッツ製品中のさまざまな元素の日常的な検出と正確な定量に使用できることが確認されました。

参考文献

- Food and Agriculture Organization of the United Nations, [FAOSTAT](#) (accessed 2025-05-25)
- Warsakoon, W.M.M.P.D.K.; Wikramasinghe, I.; Ranaweera, K.K.D.S.; Purasinghe, S.S. Preliminary Study on Heavy Metals in Coconut and Coconut Products, *Cord*, **2010**, 26 (1)
- Famurewa, A. C.; Ekeleme-Egedigwe, C. A.; Onyeabo, C.; Kanu, S. C.; Besong, E. E.; Maduagwuna, E. K. Comparative assessment of different coconut oils: Chromatographic and spectrometric analyses of pesticide residues, toxic heavy metals, and associated contents, *Measurement: Food*, **2023**, 10, 100082
- González-Torres, P.; Puentes, J.G.; Moya, A.J.; La Rubia, M.D. Comparative Study of the Presence of Heavy Metals in Edible Vegetable Oils, *Applied Science*, **2023**, 13, 3020
- United States Food and Drugs Administration, Code of Federal Regulation-Title 21, [eCFR :: 21 CFR Chapter I Subchapter B -- Food for Human Consumption](#) (accessed 2025-05-25)
- Ministry of Health and Family Welfare, Food Safety and Standards Authority of India, August 2020, p 18, [5f3d09f97b78aGazette_Notification_Limit_Metal_19_08_2020.pdf \(fssai.gov.in\)](#) (accessed 2025-05-25)
- Octopole Collision/Reaction Cell and Helium mode, Agilent publication, [5994-1172EN](#)
- ヘリウムモードのセル性能強化による ICP-MS の干渉除去の向上, Agilent publication, [5990-7573JAJP](#)
- Kubota, T. Agilent ICP-MS MassHunter による二価イオン干渉補正の簡素化, Agilent publication, [5994-1435JAJP](#)
- Agilent Ultra High Matrix Introduction (UHMI), Agilent publication, [5994-1170EN](#)
- Agilent ICP-MS IntelliQuant Software: For greater sample insight and confidence in results, Agilent publication, [5994-1677EN](#)
- AOAC INTERNATIONAL (2019). SMPR® 2019.003 Standard Method Performance Requirements. Appendix F, 1-18, AOAC International, Rockville, MD, USA

このアプリケーションで使用されている製品

アジレント製品

7850 ICP-MS [🔗](#)

SPS 4 オートサンプラ [🔗](#)

多元素標準液-2A [🔗](#)

多元素標準液 3 [🔗](#)

ICP-MS システム用内部標準混合液 [🔗](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

DE-006016

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2025
Printed in Japan, June 03, 2025
5994-8417JAJP