アプリケーションノート
食品検査

ICP-MS による離乳食中の無機ヒ素、カドミウム、鉛、水銀の分析

Agilent 7850 ICP-MS および HPLC-ICP-MS による US Baby Food Safety Act 2021 の対策レベルへの対応

著者

Jenny Nelson

Agilent Technologies Inc.

Elaine Hasty, Macy Harris, and Leanne Anderson,

CEM Corporation, USA

はじめに

身体および神経が発達する重要な初期段階において、乳幼児は安全で栄養のある食品をとることが必要です。しかし、米国議会の下院の調査委員会は 2021 年 2 月に、米国のスーパーマーケットで販売されている多くの離乳食に容認できないほど高い濃度の As、Cd、Pb、Hg が含まれていることを発表しました（1）。幼児および小児は、食品汚染物質に対して体重に対する食品消費量が大きく、飲食物に偏りがありがちなために大人よりも大いに危険です。

乳幼児の健康と発育を保護するために、そして両親や養護者が離乳食製品の安全性について安心できるように、米国政府は食品中の微量元素に対して新たに低い規制値を提案しました。Baby Food Safety Act 2021 (2) は、米国で販売される離乳食中の無機 As（As の最も毒性の高い形態）、Pb、Cd、Hg の許容最大レベル（表 1）を設定しています。穀物用植物は汚染された農業状況で栽培された場合、重金属が蓄積されることが知られています。このため、穀物ベースの食品と穀物以外をベースとする食品ではレベルが異なります（4）。稲は栽培時の水田で金属化合物がより容易に吸収されるため、特に効率的に重金属が蓄積されます（5）。

表 1. 乳幼児向け食品中の毒性重金属の提案された最大許容レベル。単位：ppb

元素	Baby Food Safety Act 2021 で提案された対策レベル		離乳食の現在の FDA 対策レベルまたは現在のガイダンスレベル
	穀物	穀物以外	
* 無機ヒ素 (iAs)	15	10	乳幼児用の米で 100（3）
カドミウム	10	5	なし
鉛	10	5	なし
水銀	2	2	なし

* iAs のスペシエーション分析では通常 HPLC-ICP-MS を使用

この規制が成立する前に、離乳食メーカーは先を見越した取り組みを促進させ、使用前のすべての食品原材料および最終製品の試験時に重金属に対して分析しています。現在の原料が新しい基準に適合しない場合、メーカーは代わりの原料を探すか製品を再構成するかが予想されます。この規制に呼応して、米国食品医薬品局（FDA）は、ゼロに近付ける計画を公表しました。計画の目的は、乳幼児および小児が消費する食品に含まれる As、Pb、Cd、および Hg のレベルを次の段階に従って低減することです（6）。

- 第 1 段階：2021 年 4 月～ 2022 年 4 月：Pb の対策レベル草案を提出
- 第 2 段階：2022 年 4 月～ 2024 年 4 月：Pb の対策レベルを完了。As の対策レベル草案を提出。
- 第 3 段階：2024 年 4 月以降：As の対策レベルを完了。Cd と Hg の対策レベル草案を提出。

すべての最終対策レベルに適合させるには、複雑な食品マトリックス中の総元素濃度の低い検出下限、および iAs のスペシエーション分析を達成するための高感度の分析技術が必要となります。ICP-MS は、さまざまな食品マトリックスに対応できる、その感度と能力のための選択肢です。また、ICP-MS は iAs のスペシエーション分析のために HPLC に簡単に接続できます。

ICP-MS による食品分析のメソッド開発およびメソッド評価のガイダンスについて、ラボは FDA 元素分析マニュアル（EAM）を参照できます。EAM のセクション 4.7 に、マイクロ波による酸分解の後に、As、Cd、Pb、Hg を含む食品中の 12 元素を ICP-MS で分析する方法が説明されています。EAM 4.7 は、機器性能とデータ精度を保証するための一連の品質管理（QC）試験についても説明しています（7）。

無機ヒ素

Baby Food Safety Act 内の提案では、食品メーカーがすべての離乳食を分析して総 As 含有量を求めるように要求しています。総 As の濃度が 10 ppb（または穀物ベースの食品では 15 ppb）を超えるサンプルは、iAs に対する規制値への順守を評価するために iAs が分析されます。FDA EAM セクション 4.11 は、幼児向け米穀中の iAs（As(III) と As（V）の合計）の測定に HPLC-ICP-MS を使用することを推奨しています（8）。

離乳食汚染に対する提案された対策レベルや世論の懸念から、離乳食中の As、Cd、Pb、Hg、iAs のルーチンモニタリングへの要求が高まることが予想されます。

ICP-MS と HPLC-ICP-MS

アジレントは、ICP-MS による複数元素の測定および HPLC-ICP-MS を必要とするスペシエーションの研究のために堅牢で信頼できるソリューションを長年、提供してきました。オクタポールリアクションシステム（ORS[4]）を搭載した Agilent 7850 ICP-MS は、ICP-MS 技術やアジレントのシステムが初めてのラボを含め、食品試験ラボに最適な装置です。7850 は実証済みのハードウェア機能と分析ワークフローのすべての局面を簡素化する有用なソフトウェア機能を組み合わせています。

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）を使用して一般的なスペクトル干渉を制御し、一方、二価干渉には ICP-MS MassHunter ソフトウェアのハーフマス補正を使用して対処できます（9、10）。これらのメソッドはより正確な結果を導いて、サンプルの再測定の必要性を低減します。また、7850 の 10 桁の直線ダイナミックレンジは、主要および微量の分析対象物を 1 回で測定可能とし、つまり範囲外の値に対する再分析を低減できるため、メソッドのセットアップも簡略化します。7850 はアジレントの超高マトリックス導入（UHMI）エアロゾル希釈技術を標準で提供します。UHMI はプラズマのロバスト性を向上させ、7850 でパーセントレベルの総溶解固形分（TDS）濃度のサンプルを処理できるようにします（11）。分析者は ICP-MS MassHunter ソフトウェアの IntelliQuant 機能を使用し、新しいサンプルタイプの TDS 含有量を数秒で確認できます（12）。IntelliQuant は QuickScan フル質量スペクトルデータに基づいて、最大 78 元素を同定し、半定量結果を確認できます。IntelliQuant の周期表「ヒートマップ」ビューは、サンプル中のすべての元素の濃度のシンプルな概要をすぐに提供します。

また、7850 ICP-MS は、最適化されたインタフェースと統合されたソフトウェアコントロールを使用して、Agilent 1260 HPLC などのアジレントのクロマトグラフィーシステムと接続することもできます。この組み合わせたシステムは、ICP-MS MassHunter ソフトウェアから設定および操作され、シンプルで自動化された分析を提供します。

今回の調査では、シンプルなシングル He セルガスメソッドを使用した、さまざまな離乳食サンプル中の重要な元素の分析のための 7850 ICP-MS および Agilent SPS 4 オートサンプラの使用方法を説明します。元素のリストには、EAM 4.7 で規定されている 12 元素のヒ素、カドミウム、クロム、銅、鉛、マンガン、水銀、モリブデン、ニッケル、セレン、タリウム、および亜鉛を設定しました。これらの元素のデータ品質を、3 種類の食品標準物質（SRM）、1 種類の添加メソッドブランク（FMB）、および 2 種類の添加分析部分（FAP）の測定により評価しました。

実験方法

標準液

標準液を 3 % 硝酸（HNO_3）および 0.5 % 塩酸（HCl）で調製しました。HCl は ICP-MS 分析用に準備されたサンプルに日常的に加えられています。これは、Hg のような化学的に不安定な元素を溶液中に保持するためです。形成された Cl ベースの多原子イオン干渉は、Agilent ICP-MS システムで標準の He セルモードを使用して簡単に制御できます。標準液は、環境標準液（p/n 5183-4688）、多元素標準液-1（p/n 8500-6944）、および Hg 用 1000 µg/mL 単一標準液（p/n 5190-8485）を含む、アジレントの標準液で調製しました。大部分の元素は 0.1 ～ 25 ppb で検量線を作成しました。Cu、Mn、および Zn は最大 250 ppb で検量線を作成しました。Hg は 0.01 ～ 2.5 ppb で検量線を作成しました。継続較正確認（CCV）標準は、1 ppb（Hg の場合は 2 ppb）および 10 ppb で調製しました。

2 ppm Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu、Bi を含む、アジレントの内部標準（ISTD）溶液（p/n 5188-6525）は、1 % HNO_3、0.5 % HCl、および 10 % イソプロパノール（IPA）で調製しました。これらの元素のイオン化は分解されたサンプル中のさまざまなレベルの残留炭素によって影響されるため、4.7 メソッドに従って、IPA を ISTD に加えて As および Se について一貫性のある感度を確保しました。ISTD 溶液を、サンプル流量の約 16 分の 1 の流量でオンラインにより自動的に加えました。

標準物質およびサンプル

米国国立標準技術研究所（NIST、ゲイサーズバーグ、米国）の 3 種類の異なる食品マトリックス SRM を使用して、メソッドをバリデーションしました。SRM は、NIST 2383a 離乳食複合物質、NIST 1546a ミートホモジネート、NIST 2385 懸濁液状ホウレンソウでした。

代表的な食品として果物、野菜、および肉製品は、ガラス、プラスチックチューブ、ポーチなどのさまざまな種類の容器にパッケージされたものを、米国、ノースカロライナのスーパーマーケットで購入しました。これらの製品には、サヤマメやマンゴーなどの単一食品、そしてブロッコリと人参とバナナとパイナップルなどのブレンド食品、および「オーガニック」ビーフの寄せ煮が含まれていました。人気のブランド製品およびスーパー独自ブランドもいくつか含まれていました。

標準とサンプル前処理

MARS 6 iWave 密閉容器マイクロ波分解システム（CEM Corporation、米国、NC、マシューズ）を使用し、EAM 4.7 メソッドに概説されている分解手順に従って、分析のためにサンプルを調製しました。すべての食品は既にピューレ状のため、分解前にさらにサンプルを前処理する必要はありませんでした。しかし、離乳食は高含水内容物を含んでおり、今回の調査対象となった食品の含水量は 60 ～ 93 % でした。2 g のピューレ状サンプルは、乾燥重量が 0.14 g から 0.8 g までの範囲と等価であると計算されました。

11 種類の食品サンプルおよび 3 種類の SRM それぞれから 2 g を正確に計量して、75 mL PFA MARS Xpress 容器に移しました。8 mL の HNO_3 と 1 mL の 30% H_2O_2 を各容器に加えました。サンプル、SRM、添加サンプル、メソッドブランク、および添加メソッドブランク（メソッド添加）がそれぞれ 2 式で合計 40 個の容器を、表 2 に示す 1 回のバッチで前処理して分解しました。最後に、0.5 mL HCl を分解物に加え、脱イオン水により最終重量を 100 g にしました。

表 2. マイクロ波分解のパラメータ

パラメータ	設定値
出力（W）	1800
ランプ時間（分）	25
ホールド時間（分）	15
温度（°C）	200
冷却時間（分）	～ 20

添加分析部分

サンプル前処理メソッドの堅牢性を試験するために、2 種類の FAP を調製しました。表 3 に示すように、分解前に、牛肉の寄せ煮およびブロッコリと人参とバナナとパイナップルのブレンド食品の 2 種類の FAP サンプルそれぞれに、低レベルと高レベルで 2 回繰り返して添加しました。

表 3. 添加分析部分試験に使用されるスパイク濃度

分析対象元素	低レベル添加濃度（µg/kg）	高レベル添加濃度（µg/kg）
Hg	0.1	50
As	10	50
Cr	1	200
Ni	1	50
Cd	1	50
Ba	1	50
Tl	1	50
Mo	1	200
Se	1	200
Pb	1	200
Mn	5	200
Cu	10	200
Zn	10	200

標準液、サンプル、および QC 溶液の分析シーケンスを図 1 に示します。10 サンプルごとに定期的に QC を自動挿入して、繰り返し分析しました。

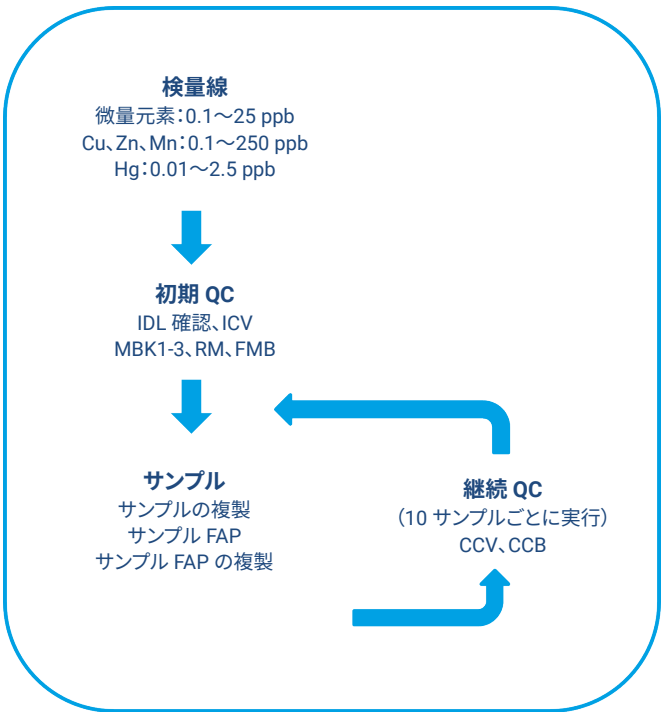

図 1. 分析シーケンス。説明：機器検出下限（IDL）、初期較正確認（ICV）、メソッドブランク（MBK）、標準物質（RM）、添加メソッドブランク（FMB）、添加分析部分（FAP）、連続較正確認（CCV）、連続較正ブランク（CCB）

装置構成

Agilent 7850 ICP-MS に ORS[4] コリジョンセルと UHMI を搭載して分析で使用しました。サンプリングには Agilent SPS 4 オートサンプラを使用しました。この 7850 ICP-MS には、MicroMist ガラス同軸ネブライザ、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標準サンプル導入システムが装備されていました。銅ベースニッケルめっきサンプリングコーンを、ニッケルスキマーコーンとともに使用しました。

ICP-MS MassHunter ソフトウェアの IntelliQuant 機能は、1 回のフル質量スペクトルスキャンをわずか 2 秒の追加測定時間で実行します。IntelliQuant は、離乳食サンプルに含まれる希土類元素（REE）の濃度とともに周期表中の他の元素の濃度を確認するために使用しました。REE は第 2 イオン化ポテンシャルが比較的低いため、プラズマ中にわずかな割合で二価イオン（M^{2+}）を形成します。サンプル中に Nd、Sm、Gd、Dy のような REE が高い濃度で存在する場合、M^{2+} 干渉物がヒ素 (As) や セレン (Se) の測定精度に影響を与える可能性があります。このため、EAM 4.7 メソッドでは、分析者が同位体 ^{146}Nd、^{147}Sm、^{155}Gd、^{163}Dy をモニタリングすることを推奨しています。ICP-MS MassHunter メソッドウィザードでハーフマス補正を選択することで、M^{2+} 干渉を起こす十分な量の REE を含む未知サンプルに対するリアルタイム補正が可能です（10）。

IntelliQuant の結果から、食品サンプルの総マトリックス固形分（TMS）のレベルに関する次のような貴重な情報も得られます。TMS 機能は特に、未知のおよび潜在的に複雑な食品サンプルを取り扱う場合に、サンプルの希釈が必要かどうか、またはより高い UHMI の設定が必要かどうかの判断を支援するために有用です。この研究で分析したサンプルの測定 TMS 濃度を表 4 に示します。

表 4. ICP-MS MassHunter の TMS 機能で得られた離乳食サンプル（n=2、複製）の総マトリックス固形分データ。単位：ppm

牛肉の寄せ煮	サヤマメ	マンゴー	チキンヌードル	ブロッコリ、人参、バナナ、パイナップル	バナナ、人参、イチゴ	リンゴ、ナシ、グリーンピース	ナシ、リンゴ、ブロッコリ	人参、ズッキーニ、ブロッコリ	サツマイモ、七面鳥	プルーン
37.7	35.8	29.8	32.9	51.5	53.5	24.5	26.3	36.8	44.1	51.5

機器の他の動作設定値は、ICP-MS MassHunter オートチューン機能を使用して自動的に最適化しました。分析対象物はすべて He モードで取り込みました（As と Se の場合は拡張 He モード）。TMS レベル（表 4）を基に、サンプルエアロゾルに対して 4 倍のエアロゾル希釈係数を適用する、プラズマ設定 HMI-4 を使用しました。UHMI を選択した場合、関連するすべての設定値は、分析対象サンプルタイプのマトリックス濃度に合わせて適宜オートチューンにより調整しました。機器の使用条件を表 5 に示します。

表 5. ICP-MS の条件*

ICP-MS のパラメータ	設定値
RF 出力（W）	1600
サンプリング深さ（mm）	10
ネブライザガス流量（L/min）	0.6
希釈（UHMI）ガス流量（L/min）	0.35
レンズチューン	オートチューン
ヘリウムセルガス流量（mL/min）	4.3（10**）
エネルギーディスクリミネーション（V）	5（7**）

*表中の網掛けされたパラメータは、メソッドおよび HMI-4 プラズマのプリセットで定義されている値です。すべてのパラメータは、起動およびオートチューン時に自動的に最適化されました。** As と Se で使用した拡張 He モード設定値

結果と考察

ICP-MS MassHunter キャリブレーション値から計算した代表的な 7850 ICP-MS の検出限界（DL）を表 6 に示します。EAM メソッドの検出下限（LOD）は、メソッド検出限界（MDL）および定量下限（LOQ）としても知られています。これを、分析の最後で測定したメソッドブランクに基づいて計算しました（n=10）（13）。

ヘリウムのみをセルガスとして使用し、EAM 4.7 で要求される As、Cd、Hg、Pb を含む 12 元素のデータを取り込みました。すべての元素で、7850 ICP-MS の定量限界値は、EAM 4.7 が規定する公称限界値よりもおよそ 1 桁または 2 桁低い値です（7）。

表 6. Agilent 7850 の検出限界値と計算された定量限界値

元素	ISTD	ICP-MS MassHunter	計算された定量限界値	
		LOD (µg/kg)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
^{52}Cr	^{103}Rh	0.0329	0.022	0.072
^{55}Mn	^{103}Rh	0.0343	0.007	0.023
^{60}Ni	^{103}Rh	0.0105	0.015	0.049
^{63}Cu	^{103}Rh	0.0112	0.488	1.627
^{66}Zn	^{103}Rh	0.2961	0.070	0.233
^{75}As	^{74}Ge	0.0235	0.013	0.042
^{78}Se	^{103}Rh	0.0259	0.014	0.046
^{95}Mo	^{103}Rh	0.0034	0.008	0.027
^{111}Cd	^{103}Rh	0.0042	0.002	0.006
^{201}Hg	^{209}Bi	0.0013	0.055	0.183
^{205}Tl	^{209}Bi	0.0055	0.009	0.030
Pb ‡	^{103}Rh	0.0438	0.011	0.036

元素はすべて He モードで取り込みました（As と Se の場合は拡張 He モード）。計算された定量限界値は分析の最後に測定したメソッドブランクに基づいています（n=10）。
‡ Pb 同位体の合計

装置キャリブレーションとサンプル分解プロセスの検証

EAM 4.7 で規定されているメソッド品質管理手順の一部として、またキャリブレーションの有効性を継続して確認するために、分析シーケンス時に CCV 標準を 7 回分析しました。図 2 に示すように、7 回の CCV と初回の ICV において、すべての元素が実際の濃度の ±10 % という EAM 許容基準以内で回収されていました。

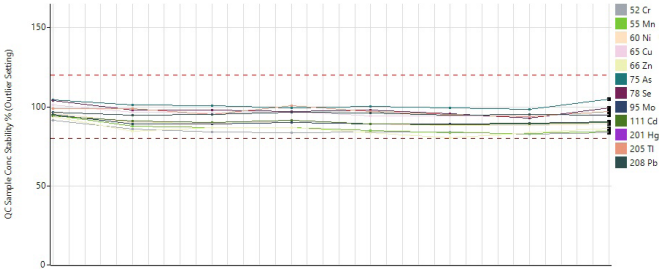

図 2. 48 時間のシーケンスにわたる CCV 回収率、分析シーケンスの終了時を含む

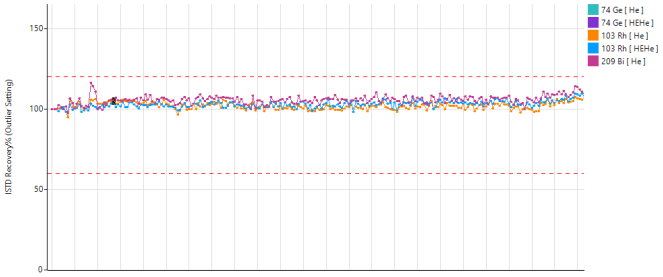

図 3. 48 時間にわたる ISTD 測定値の安定性。すべてのサンプルについて、ISTD 回収率をキャリブレーションブランクで正規化しました。すべての測定値がメソッド要件である 60 ～ 120 % 内に入りました。

サンプル分解プロセスを検証するために、3 種類の NIST SRM のそれぞれを 2 回前処理し、各前処理を 7850 ICP-MS で 2 回分析しました（1 分析あたり 3 回繰り返し）。表 7 に示すように、認証値と良好に一致しており、FDA EAM メソッドの QC 基準要件である 80 ～ 120 % を満たしていました。すべての SRM がすべての成分に対して認証されているとは限らず、ブランクのセルは認証値または参照値が存在しないことを示しています。

機器の堅牢性と安定性：ISTD 回収率（%）

図 1 に示した分析シーケンスを、48 時間にわたって繰り返し実施しました。すべての ISTD 回収率プロットは ±20 % 以内に収まっており、分析を通して内部標準エラーはなく、EAM 4.7 で規定されている基準を満たしていました（図 3）。この結果から、長時間の分析においても、UHMI 付き 7850 ICP-MS のプラズマの堅牢性および高マトリックス耐性が示されています。

添加回収率

添加回収率（添加分析部分：FAP）試験を実施し、特に SRM 中に存在しない元素に対して、離乳食のサンプル前処理メソッドと 7850 ICP-MS 分析精度を確認しました。2 種類の食品サンプル（牛肉の寄せ煮およびブロッコリと人参とバナナとパイナップルのブレンド）をランダムに選択しました。表 3 に詳細があるようにすべての元素を両方のサンプルに添加して ICP-MS で測定しました。表 8 に示すように、添加食品サンプル中のすべての元素の回収率は、EAM 4.7 メソッドの QC 基準である ±20 % 以内に収まっていました。

表 7. 希釈に対して補正した 3 種類の食品 SRM の平均測定濃度、n= 2

	NIST 2383a 離乳食複合物質			NIST 1546a ミートホモジネート			NIST 2385 懸濁液状ホウレンソウ		
元素	認証濃度 (µg/kg)	測定濃度 (µg/kg)	回収率 (%) *	認証濃度 (µg/kg)	測定濃度 (µg/kg)	回収率 (%) *	認証濃度 (µg/kg)	測定濃度 (µg/kg)	回収率 (%) *
^{55}Mn	963	972	101	286	285	100	3810	3397	89
^{63}Cu	-	-	-	605	602	100	17100	16556	97
^{66}Zn	758	749	99	17880	18990	106	900^{R}	818	-
^{75}As	2220	2156	97	-	-	-	-	-	-
^{78}Se	-	-	-	281	301	107	8370	6956	83
^{98}Mo	28^{R}	26	-	16^{R}	19	-	-	-	-

* FDA 元素分析マニュアル（セクション 3.4「Special Calculations（特別な計算）」）3.4 の式 20。^{R} 未認証の参考値。

表 8. 離乳食サンプル分解物の分析に基づく平均回収率の結果2 回の分解から計算した平均値、それぞれを 2 回測定して 1 サンプルあたり 3 回繰り返しを実行

	濃度測定値 牛肉の寄せ煮	添加分析部分（牛肉の寄せ煮）		濃度測定値 野菜/果物	添加分析部分（野菜/果物）	
元素	ppb	低添加回収率 ± 1σ（%）	高添加回収率 ± 1σ（%）	ppb	低添加回収率 ± 1σ（%）	高添加回収率 ± 1σ（%）
^{52}Cr	31.19 ± 0.54	99	90	34.49 ± 0.71	96	87
^{55}Mn	631.41 ± 3.46	*	92	6434.48 ± 94.93	*	83
^{60}Ni	41.13 ± 1.97	102	94	116.61 ± 1.40	115	90
^{63}Cu	366.66 ± 5.16	87	96	556.66 ± 9.01	106	92
^{66}Zn	4865.77 ± 29.49	*	91	1788.90 ± 29.19	*	89
^{75}As **	3.84 ± 0.25	104	100	<LOQ	101	97
^{78}Se**	12.75 ± 0.74	96	93	5.68 ± 0.70	93	92
^{95}Mo	19.12 ± 0.42	98	93	35.56 ± 0.80	96	90
^{111}Cd	7.04 ± 0.37	97	95	1.69 ± 0.15	96	92
^{137}Ba	311.13 ± 8.42	86	94	315.15 ± 4.63	94	90
^{201}Hg	<LOQ	97	117	<LOQ	98	94
^{205}Tl	<LOQ	95	93	<LOQ	95	92
Pb ‡	<LOQ	92	97	<LOQ	99	96

* 添加レベルが、未添加濃度と比較して低すぎました（<5 %）。** As および Se には拡張 He およびハーフマス補正を使用しました。‡ Pb 同位体の合計

離乳食の定量結果

表 8 に、牛肉の寄せ煮およびブロッコリと人参とバナナとパイナップル（果物/野菜）のブレンドの定量結果を示します。表 9 にさらに 9 種類の離乳食のデータが示されています。EAM 4.7 で規定されている 12 元素の他に、Ba のデータも示しています。

表 9. 5 種類の離乳食の各元素定量データ単位：µg/kg (ppb)、n=6

	サヤマメ	マンゴー	チキンヌードル	バナナ、人参、イチゴ	リンゴ、ナシ、グリーンピース
^{52}Cr	26.84 ± 1.38	55.49 ± 1.64	18.12 ± 1.35	405.2 ± 4.82	24.76 ± 3.36
^{55}Mn	1928.45 ± 23.03	1252 ± 17.82	1729 ± 40.77	1884 ± 27.87	401.9 ± 4.65
^{60}Ni	121.28 ± 1.24	221.8 ± 7.38	69.08 ± 5.89	287.6 ± 9.43	63.30 ± 2.57
^{63}Cu	414.10 ± 8.10	563.9 ± 13.40	632.6 ± 10.58	631.2 ± 9.21	606.8 ± 8.94
^{66}Zn	1611.47 ± 21.12	575.8 ± 23.20	4484 ± 72.42	1632 ± 316.56	928.8 ± 91.24
^{75}As	<LOD	4.67 ± 0.40	5.78 ± 0.26	<LOD	<LOD
^{78}Se*	<LOD	6.64 ± 0.70	34.73 ± 1.39	<LOD	<LOD
^{95}Mo	93.99 ± 2.28	14.01 ± 0.57	60.40 ± 1.33	85.20 ± 1.02	76.38 ± 0.38
^{111}Cd	<LOD	2.04 ± 0.15	13.98 ± 0.60	4.19 ± 0.25	<LOD
^{137}Ba	964.10 ± 17.52	934.9 ± 23.08	1148 ± 17.56	645.3 ± 8.87	353.1 ± 6.08
^{201}Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
^{205}Tl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb ‡	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

* As と Se には拡張 He モードを使用‡ Pb 同位体の合計

表 9 の続き追加の 4 種類の離乳食の各元素定量データ単位：µg/kg (ppb)、n=6

	ナシ、リンゴ、ブロッコリ	人参、ズッキーニ、ブロッコリ	サツマイモ、七面鳥	プルーン
^{52}Cr	21.44 ± 0.29	<LOD	13.50 ± 0.62	42.45 ± 1.34
^{55}Mn	493.2 ± 6.35	14.20 ± 0.47	1362 ± 18.96	591.8 ± 7.99
^{60}Ni	36.69 ± 1.63	1.39 ± 0.04	28.11 ± 4.49	164.6 ± 3.21
^{63}Cu	511.2 ± 7.34	5.02 ± 0.17	561.3 ± 7.94	708.3 ± 8.66
^{66}Zn	591.8 ± 13.26	24.46 ± 0.58	2105 ± 40.43	1202 ± 19.38
^{75}As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
^{78}Se*	<LOD	<LOD	27.35 ± 1.08	<LOD
^{95}Mo	27.39 ± 0.65	<LOD	15.00 ± 0.34	8.91 ± 0.31
^{111}Cd	1.16 ± 0.16	<LOD	3.61 ± 0.17	<LOD
^{137}Ba	258.1 ± 3.75	11.21 ± 0.36	313.2 ± 5.95	274.0 ± 6.19
^{201}Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
^{205}Tl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb ‡	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

* As と Se には拡張 He モードを使用‡ Pb 同位体の合計

表 8 および 9 に示すように、As の測定濃度は 3 種類の離乳食で検出限界を超え、Cd の測定濃度は 7 種類の離乳食で検出限界を超えました。Hg と Pb はすべての離乳食で検出限界を超えて検出されることはありませんでした。

図 4 に、Baby Food Act 2021 (Table 1) で提案された対策レベルと測定結果を関連させて示します。2 種類の離乳食で Cd の濃度が、赤い破線で示される、穀物以外の乳幼児向け食品の対策レベルの 5 ppb を超えました。

IntelliQuant データ

分析者がプリセットメソッドを使用して定量メソッドを作成した場合、IntelliQuant Quick Scan データが自動的に取り込まれます。特別な設定も別のキャリブレーションも必要ないため、分析が簡略化されます。IntelliQuant は、わずか 2 秒の測定時間ですべてのサンプルに含まれる最大 78 種類の元素のフル質量スペクトルデータを自動的に取り込むため、分析者はサンプル中に存在する元素を即座に確認できます。IntelliQuant データはヘリウムコリジョンセルモードで取り込まれるため、分析対象物が多原子イオン干渉によって生じる誤差をほとんど受けることがなく、データの品質を保証できます。

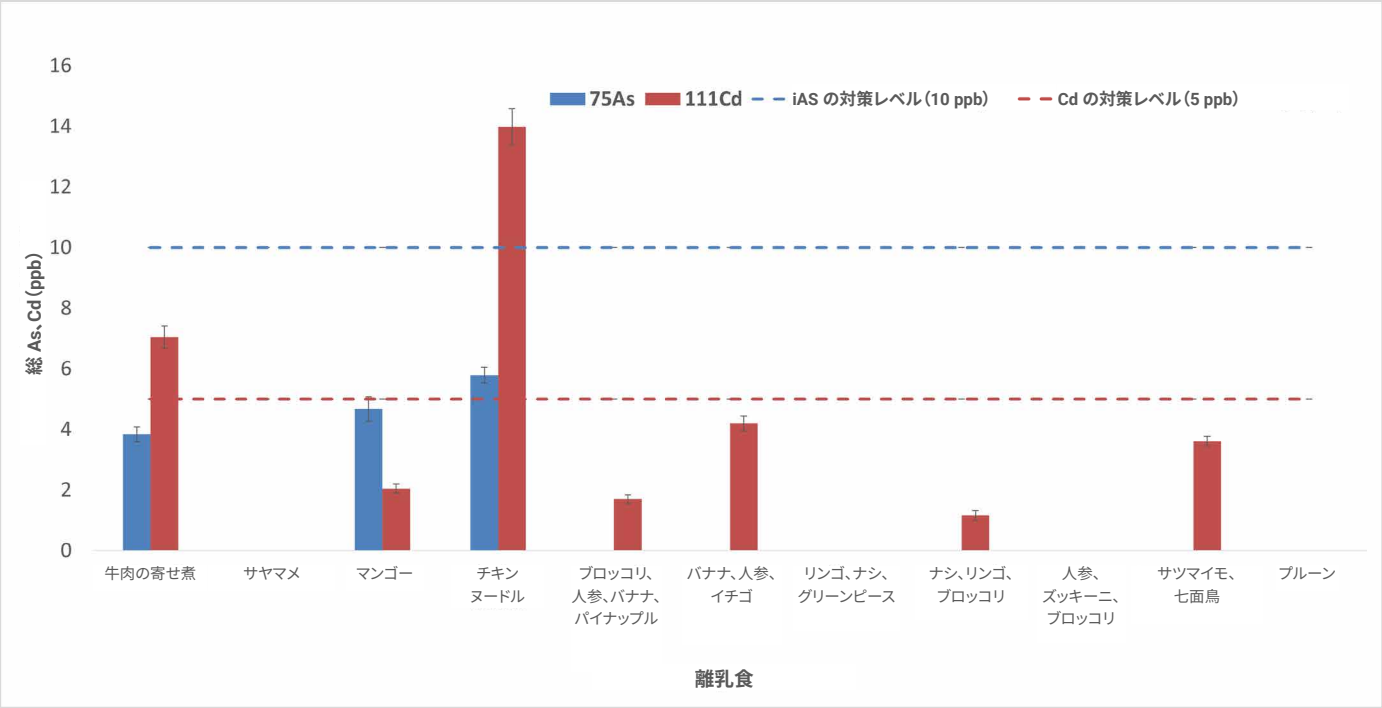

図 4. As および Cd の測定濃度を米国政府の対策レベル（それぞれ青色と赤色の破線）と比較。Pb および Hg はどの離乳食からも検出されませんでした。

この研究では、7850 ICP-MS を He モードで動作させて各食品サンプルの IntelliQuant データを取り込みました。図 5 に示すように、このデータは周期表ビューで表示できます。周期表「ヒートマップ」はサンプル中にどの元素が存在するかを示します。色の濃淡はサンプル中の元素の濃度を示します。例えば、赤色が濃いほど、その元素の濃度が高いことを示します。

IntelliQuant はサンプル中に存在する元素の全体像を提供します。サヤマメの結果（図 5）はサンプル中に As、Cd、Pb、Hg が存在しないことを確認できます。

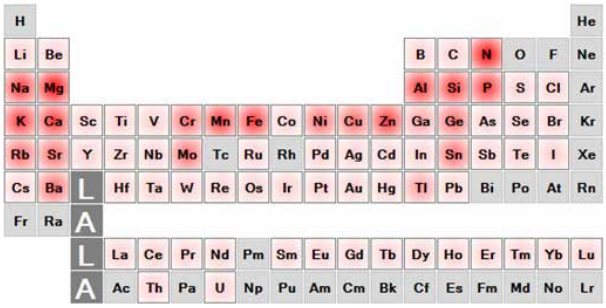

図 5. サヤマメの離乳食から取得した ICP-MS IntelliQuant データの周期表ヒートマップビュー

乳児向け米穀中の無機ヒ素

Agilent HPLC-ICP-MS システムを使用した前回の調査では、EAM 4.11 メソッドを適用して、31 種類の幼児向け米穀中の、iAs（As(III) と As(V) の合計）を含む、4 つの As 種を分析しました（14、15）。図 6 に示すように、この 4 種はアイソクラティック陰イオン交換 HPLC を用いて分離され、ICP-MS を使用して分離ピークが検出されました。LOD はさまざまな As 種で 0.9 から 1.8 ppb の範囲で、LOQ は 7 から 14 ppb でした（これらの限界値には希釈係数を含みます）測定された濃度を図 7 に示します。オレンジ色の破線は米国政府が提案する、米ベースの離乳食中の iAs の規制値である 15 ppb を示しています（2）。緑色の破線は FDA が提案する規制値の 100 ppb を表します（3）。

図 7 は、すべての乳児向け米サンプルが、Baby Food Safety Act 2021 で提案されている iAs の規制値（オレンジ色の破線）から外れることを示しています。多くのサンプルが FDA が提案する 100 ppb リミット（緑色の破線）からも外れています。

乳児向け米穀中の iAs を 2 分未満で測定するより高速なスクリーニングメソッドも、Agilent HPLC-ICP-MS システムを使用して開発されています（16、17）。

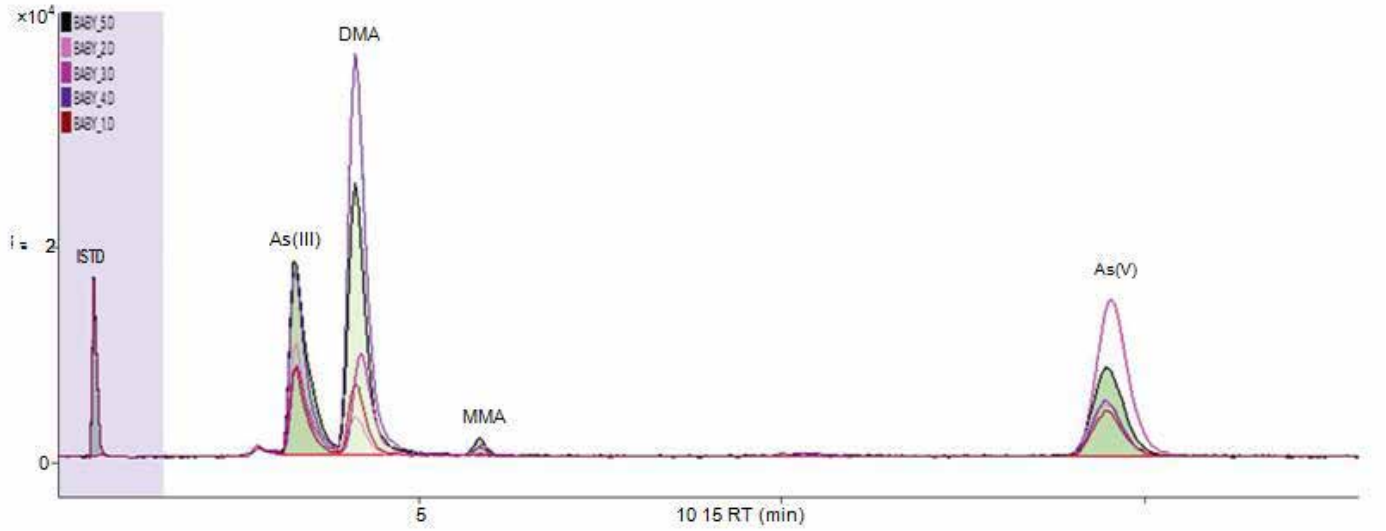

図 6. HPLC-ICP-MS を使用して測定した 5 種類の米穀中の As のクロマトグラムの重ね表示

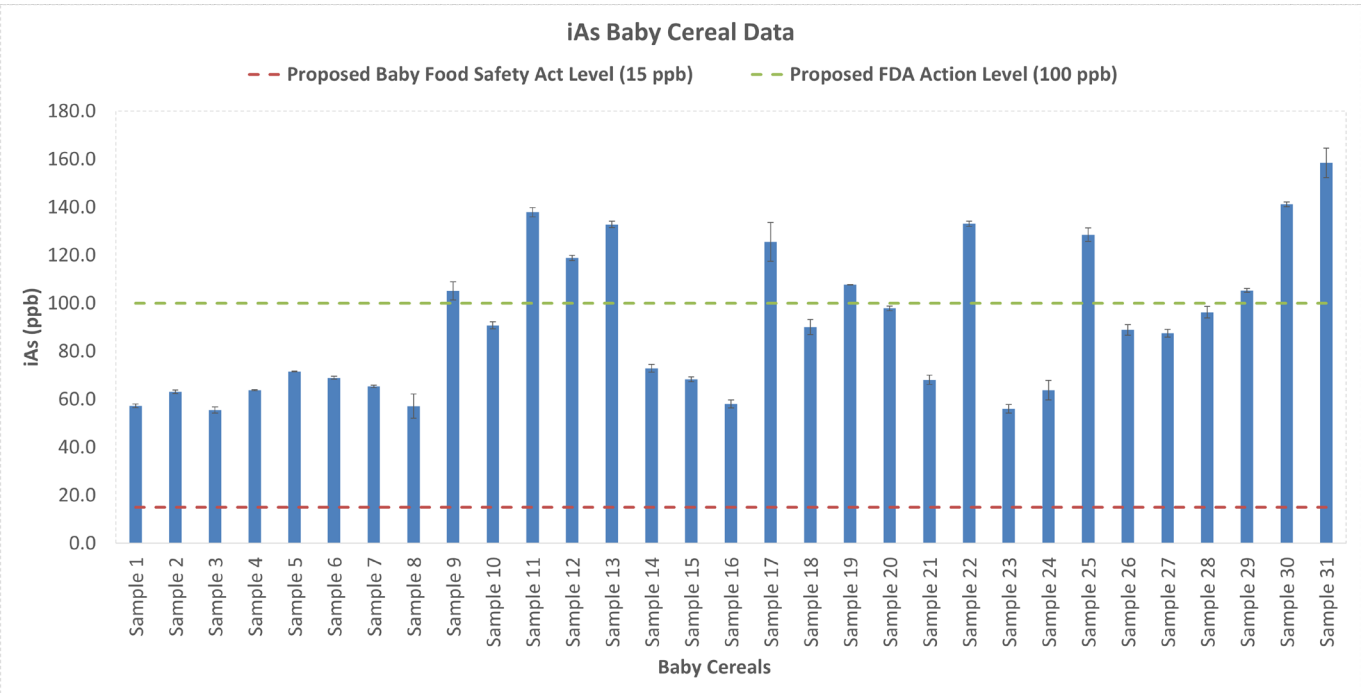

図 7. HPLC-ICP-MS で測定した乳児向け米サンプル中の iAs と提案されている iAs の対策レベルとの比較（2、3）

結論

米国政府が乳幼児向け食品中の iAs、Cd、Hg、Pb に対して厳格な対策レベルを導入することが予想されています。このため、離乳食製品のメーカーは、原料および最終製品中のこれらの金属と化合物のルーチン試験をするため、使いやすく、信頼でき、高精度なメソッドを緊急に必要としています。今回の調査は、EAM メソッド 4.7 に準拠した、総 As、Cd、Hg、Pb を含む、さまざまな離乳食中の複数の元素の分析に Agilent 7850 ICP-MS が適していることを示しました。サンプルはすべて、単一のマイクロ波分解メソッドを使用して同じバッチで前処理しました。

3 種類の食品ベースの SRM を分析して、2 種類の食品サンプル中の 12 元素に対して添加回収率試験を実施し、メソッドの精度を評価しました。すべての場合において、優れた回収率を達成しました。この 7850 ICP-MS は、EAM メソッドで規定されている公称検出限界の要件も満たしており、48 時間にわたる分析で優れた安定性を示しました。2 種類の離乳食に含まれる非穀物の乳幼児向け食品について、Cd のみが対策レベルの 5 ppb を超えました。

Baby Food Safety Act 2021 で指定された対策レベルに準拠するために、食品ラボでは、総 As 濃度が 10 ppb を超えるサンプルに含まれる無機ヒ素を測定することが必要となります。穀物ベースの食品ではこの限界は >15 ppb です。前回の調査で発見したことに基づいて、多くの米ベース乳幼児穀物中の iAs は測定されるべきです。7850 ICP-MS は HPLC と容易に組み合わせて、離乳食中の iAs をモニタリングするルーチン HPLC-ICP-MS 機能をラボに提供できます。

参考文献

1. US House of Representatives Committee on Oversight and Reform, Baby Foods Are Tainted with Dangerous Levels of Arsenic, Lead, Cadmium, and Mercury, Feb 4, 2021, accessed May 2021, https://oversight.house.gov/sites/democrats.oversight.house.gov/files/2021-02-04%20ECP%20Baby%20Food%20Staff%20Report.pdf
2. US House of Representatives, The Baby Food Safety Act of 2021, accessed May 2021, https://oversight.house.gov/sites/democrats.oversight.house.gov/files/Baby%20Food%20Safety%20Act%20-%20TEXT.pdf

3. Inorganic Arsenic in Rice Cereals for Infants: Action Level Guidance for Industry, U.S. Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, August 2020, accessed May 2021, https://www.fda.gov/media/97234/download
4. Prabhat Kumar Rai, Sang Soo Lee, Ming Zhang, Yiu Fai Tsang, Ki-Hyun Kim, Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management, Enviro Int, 125, **2019**, 365–385
5. U.S. FDA, 2016b, Arsenic in Rice and Rice Products Risk Assessment Report, accessed May 2021 https://www.fda.gov/media/96071/download
6. U.S. FDA, Closer to Zero: Action Plan for Baby Foods, April 2021, accessed May 2021, https://www.fda.gov/food/metals-and-your-food/closer-zero-action-plan-baby-foods
7. Patrick J. Gray, William R. Mindak, John Cheng, US FDA Elemental Analysis Manual, 4.7 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Determination of Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, and Other Elements in Food Using Microwave Assisted Digestion, Version 1.2 (February 2020), accessed May 2021, https://www.fda.gov/media/87509/download
8. Kevin M. Kubachka, Nohora V. Shockey, Traci A. Hanley, Sean D. Conklin, Douglas T. Heitkemper, US FDA Elemental Analysis Manual, 4.11: Arsenic Speciation in Rice and Rice Products Using High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Determination, Version Draft 1.1 (November 2012), accessed May 2021, https://www.fda.gov/media/95197/download
9. 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
10. Tetsuo Kubota, Agilent ICP-MS MassHunter による二価イオン干渉補正の簡素化, Agilent publication 5994-1435JAJP
11. Agilent Ultra High Matrix Introduction (UHMI), Agilent publication 5994-1170EN
12. Agilent ICP-MS IntelliQuant Software: For greater sample insight and confidence in results, Agilent publication 5994-1677EN
13. William C. Cunningham, William R. Mindak, Stephen G. Capar, US FDA Elemental Analysis Manual For Food and Related Products, 3.2 Terminology, 2014, accessed May 2021, https://www.fda.gov/media/89337/download
14. Rima Juskelis, Wanxing Li, Jenny Nelson, Jack C. Cappozzo, Arsenic Speciation in Rice Cereals for Infants, J. Agric. Food Chem., **2013**, 61, 45, 10670–10676
15. Rima Juskelis, Jack Cappozzo, Jenny Nelson, HPLC-ICP-MS を用いた乳幼児向け米シリアル中無機ヒ素のスペシエーション分析, Agilent publication 5991-2568JAJP
16. Patrick J. Gray, Courtney K. Tanabe, Susan E. Ebeler, Jenny Nelson, A fast and fit-for-purpose arsenic speciation method for wine and rice, J. Anal. At.Spectrom., **2017**, 32, 1031–1034
17. Courtney K. Tanabe, Susan E. Ebeler, Jenny Nelson, Fast Analysis of Arsenic Species in Infant Rice Cereals using LC-ICP-QQQ, Agilent publication 5991-9488EN

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp

カストマコンタクトセンタ
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。

DE44364.8949537037

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2021
Printed in Japan, August 12, 2021
5994-3713JAJP

Agilent
Trusted Answers