

# コリジョン/リアクションセル ICP-MS による 栄養補助食品中の重金属の多元素測定

## アプリケーション

### 食品

## 著者

Emma Peachey, Ruth Hearn, and Selvarani Elahi  
LGC, Queens Road  
Teddington, Middlesex, TW11 0LY  
UK

## 要旨

ICP-MS を用いて、英国で販売されている栄養補助食品中の 11 種類の金属 (ヒ素、クロム、水銀、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、セレン、鉛、カドミウム、タリウムを含む) の測定を行いました。使用された機器はコリジョン/リアクションセル (オクタポールリアクションシステム) を搭載した Agilent 7500ce で、ノンガス、ヘリウム、水素モードで操作し、同一のメソッドで測定しました。硝酸/過酸化水素/フッ化水素酸を用いて、サンプルをマイクロ波分解し、外部検量線法を用いて定量しました。2 つの認定基準物質 (LGC7160 と SRM1577b) の分析によりメソッドを評価し、回収率はすべての元素に対して認定値の 100 ± 15% でした。

## 緒言

重金属は地殻の天然成分で、農業、建設、製造、食品/材料加工などの業界で幅広く使用されています。人体にとって、重金属は低濃度では微量元素として代謝に必須ですが、高濃度では害を及ぼす危険性があります。排出

源近くの外気、飲料水の汚染、あるいは食物連鎖により、重金属を取り込む可能性があります。

一方、われわれの生活はますます多忙を極め、食事の準備時間、また食事時間も減少し、食事からの栄養摂取が不足するというリスクが高まっています。そのため、カプセル、錠剤、ドリンク剤などの栄養補助食品が、栄養不足を補う簡単な方法として受け入れられています。

英国では、栄養補助食品の大部分の製品は食品として規定されており、1990 年制定の食品安全法の一般規定と、安全性と表示に関する二次的な法律 (1996 年制定の食品表示規則 [改訂版] と補助食品指令 2002/46/EC) に従うことが義務付けられています。過去の調査では、一部の栄養補助食品には高濃度の金属元素が含まれることが分かりました。低濃度では、セレン、鉄、銅、クロム、亜鉛などの金属は必須元素ですが [1]、ヒ素、カドミウム、鉛、水銀などの元素は有毒です [2]。英国では、ヒ素についてのみ食品中の許容濃度を法律で定めています。「1959 年制定の食品中のヒ素規制 (改訂版)」により、ヒ素は「一般的な」食品中で 1 mg/kg 以下であることが規定されています [3]。特定食品中のカドミウム、鉛、水銀、スズは、委員会規制 1881/2006 で規制されています [4]。

消費者へのリスクを評価するには、栄養補助食品中の金属や他の元素の濃度に関する最新情報を得ることが重要です。食品基準局 (FSA) に、英国で販売される栄養補助食品内に含まれる金属元素濃度について最新かつ正確な情報を提供するため、実験を行いました。



実験では、He と H<sub>2</sub> コリジョンガスでスペクトル干渉除去を行い、マイクロ波分解とコリジョン/リアクションセル誘導結合プラズマ質量分析計 (CRC-ICP-MS) を組み合わせたシステムにより、多元素測定を行いました。ヒ素 (As)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、亜鉛 (Zn)、セレン (Se)、鉛 (Pb)、水銀 (Hg)、カドミウム (Cd)、タリウム (Tl) について測定を行いました。食品サンプルに対して得られた複数同位体 ICP-MS データから著しい多原子イオン干渉は存在しないことが分かったため、大部分の元素は標準モード (ノーガス) で測定しました。しかし、これらの内の 3 つの元素、つまり 2 つの必須元素 (鉄とセレン) と 1 つの毒性元素 (ヒ素) の測定では、多原子イオン干渉を生じていることが分かりました。このアプリケーションノートでは、オクタポールリアクションシステム (ORS) を用いた Agilent 7500ce が多原子イオン干渉を除去し (表 1)、補助食品中のこれら 3 元素を正確に測定したことを紹介します。

## 実験

### サンプル

英国で市販されている 200 種類のさまざまな栄養補助食品 (錠剤、カプセル、液体、粉末形態のいずれか) を用いました。電子天秤を用いて、各錠剤/カプセルの平均重量を測定しました。

### サンプル前処理

錠剤は、乳棒と乳鉢を用いて砕きました。砕いた錠剤、液体、粉末を完全に混合した後、副標本を取りました。油カプセルは完全に分解させました。約 0.7 g のサンプルを正確に秤量し、硝酸 (7 mL)、過酸化水素 (3 mL)、フッ化水素酸 (0.2 mL) を用いてマイクロ波分解しました。マイクロ波分解における昇温プログラムでは、20 分間で 180 °C までサンプルを加熱し、さらに 10 分間保持しました。一旦冷却し、超純水を用いて分解物を 100 g にして、得られた溶液を ICP-MS で元素測定しました。サンプルの約 10% の検体については再現性確認のため同一サンプルから、2 個のサンプリングを行い分解しました。使用したマイクロ波分解装置は最大 12 個の分解容器をセットできますが、バッチ毎にサンプルの他のプランクと QC 物質を含めました。

### QC 物質

2 つの認定基準物質を分析し、メソッドの正確性を評価しました。用いた基準物質は、0.73 ± 0.06 mg/kg の Se と 184 ± 15 mg/kg の Fe を含む牛の肝臓 SRM 1577b (NIST、米国 Gaithersburg) と、11 ± 1 mg/kg の As を含むカニペースト LGC7160 (LGC、英国 Teddington) です。

## 装置構成

サンプル分解はマイクロ波分解装置 (Mars 5、CEM、英国 Buckingham) で行いました。Se に対しては水素モード、As に対してはヘリウムモードで Agilent 7500ce CRC-ICP-MS を用い、スペクトル干渉を除去して、元素測定を行いました (表 1)。他の元素については同じメソッドでの標準 (ノーガス) モードで測定しました。測定条件を表 1 に示します。インタフェースでのマトリクスを最小限に抑え、サンプルスループットを最適化するために、分析と洗浄中のポンプスピードを 0.1 rps に設定したインテグレートッドサンプルイントロダクションシステム (ISIS) を使用しました。

表 1. 7500ce ORS コリジョン/リアクションセルモードの機器条件

パラメータ	ORS セルモード	
	He	H <sub>2</sub>
測定元素	As	Se, Fe
ORS ガスで除去される スペクトル干渉	<sup>75</sup> As <sup>+</sup> に対する <sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> <sup>75</sup> As <sup>+</sup> に対する <sup>40</sup> Ca <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	<sup>78</sup> Se <sup>+</sup> に対する <sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> <sup>77</sup> Se <sup>+</sup> に対する <sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> <sup>77</sup> Se <sup>+</sup> に対する <sup>40</sup> Ca <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> <sup>56</sup> Fe <sup>+</sup> に対する <sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>56</sup> Fe <sup>+</sup> に対する <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
高周波電力 (W)	1520	
キャリアガス (L/min)	0.9	
メイクアップガス (L/min)	0.26	
ネブライザ	ガラス同軸、MicroMist	
スプレーチャンバー	石英製、2 °C に冷却	
インタフェースコーン	Ni	
セルガス	He	H <sub>2</sub>
セルガス流量 (mL/min)	2.5	2.2
ピークあたりのポイント	3	
繰り返し	10	
質量あたりの積分時間 (秒)	0.3	

## 測定

検量線に用いた標準液は米国標準技術局 (NIST、米国 Gaithersburg) に追跡可能 (トレーサブル) な標準試料を用い、外部検量線法 (blank を含めた 5 点標準液) により、分解物中の元素を定量しました。内部標準としてロジウム (Rh) を使用し、オンラインで添加しました (サンプルと 1:1)。内部標準溶液には、サンプル中の残留炭素からの As と Se シグナルの Carbon charge transfer による増感 (プラズマ中イオン化効率の低い As、Se が微量 Carbon の存在により感度が上昇する) を補正する

ための4%プロパノールをあらかじめ添加しました。Sample run 毎の ICP-MS 分析の定量精度を確認するため、水資源審議会 (WRC) の Aquacheck 溶液 (熟達度試験スキームで使用) と既知濃度の測定溶液 (660.3 ng/g の Fe、12.6 ng/g の As、13.27 ng/g の Se) を QC check 溶液として分析しました。

## 結果と考察

法的管理基準値または FSA で規定された基準値、またはその両方に対して、すべてのサンプル測定結果を検証しました。規制濃度は、ヒ素、鉛、カドミウムはそれぞれ 1 mg/kg 以下、水銀は 0.5 mg/kg 以下です。この濃度を超えたサンプルは再分析し、結果を確認しました。

表 2 に示したとおり、5 つのサンプルに、「1959 年制定の食品中のヒ素規制 (改訂版)」 [3] で推奨されている 1 mg/kg の限度を超える濃度の As が含まれることが確認されました。さらに 2 つのサンプルには、0.75 ~ 1 mg/kg の濃度の As が含まれていることが分かりました。これらの補助食品のいくつかは海洋生物由来の原料を用いており、そのような物質中の As は無毒のアルセノベタインである可能性があることに注意する必要があります。補助食品の大部分 (> 75%) では、As や Se の含有量は 0.1 mg/kg 未満で、20 mg/kg を超える Fe を含むことが分かりました。

表 2. 管理基準値を超えるヒ素濃度のサンプル

製品	形態	サンプル中の AS (mg/kg)
製品 1	錠剤	3.3 ± 0.7
製品 2	カプセル	2.5 ± 0.6
製品 3	カプセル	20.5 ± 4.8
製品 4	カプセル	1.5 ± 0.4
製品 5	カプセル	7.3 ± 1.7

法的限度 = 1 mg/kg [3]

引用された不確実性は 2 の被覆率を用いて計算された予想不確実性で、約 95% の信頼度を示します。Eurachem ガイド [5] の原則に基づいて、不確実性を計算しました。

いずれのサンプルにも高濃度の Cd は含まれず、1 つのサンプルにのみ、基準限度に近い Hg が含まれていました。10 サンプルに、1 mg/kg を超える濃度の Pb が含まれていることも確認されました。

ラベル表示と比較するため、mg/kg 単位の結果を mg/錠に換算しました。多くの補助食品では、Se、Fe、Zn、Cu、Cr、Ni の測定濃度とラベル表記値との間には差がありました。つまり、ラベル表示のみに基づいて補助食

品を調査しても、これらの元素の摂取量を正確に判断することは困難で、FSA にとって本調査の必要性が明らかになりました。

国際純正応用化学連合 (IUPAC) ガイドライン [6] に従って計算した検出下限 (LOD) と定量下限値 (LOQ) を表 3 に示します。検査した栄養補助食品の 25% で、Se 濃度が LOD 未満であることが分かりました。

表 3. Se、Fe、As の検出下限と定量下限

	濃度 (mg/kg) <sup>1</sup>		
	Se	Fe	As
LOD	0.009	0.072	0.006
LOQ	0.029	0.240	0.022

<sup>1</sup> 示された値は、消化された栄養補助食品の錠剤/液体/カプセルの平均重量 (0.67 g) に基づいています。

QC 物質と Aquacheck 溶液の回収率結果は非常に良好で、すべての元素で認証値の 100 ± 15% (n ≥ 9) に入りました。分析された標準物質に対して得られた回収率を図 1 に示します。また、多くのサンプルとブランク溶液は、マイクロ波段階の前に Se、Fe、As でスパイクしました。得られた回収率は、予測値の 100 ± 10% (n ≥ 5) に入りました。メソッドの再現性の確認として、サンプルの約 10% について、同一サンプルから 2 個のサンプルリングを行い分析しました。7500ce ICP-MS のコリジョン/リアクションモードで測定したこれら 3 つの元素 (Se、Fe、As) に対して、5% の変動値の係数であると分かりました。

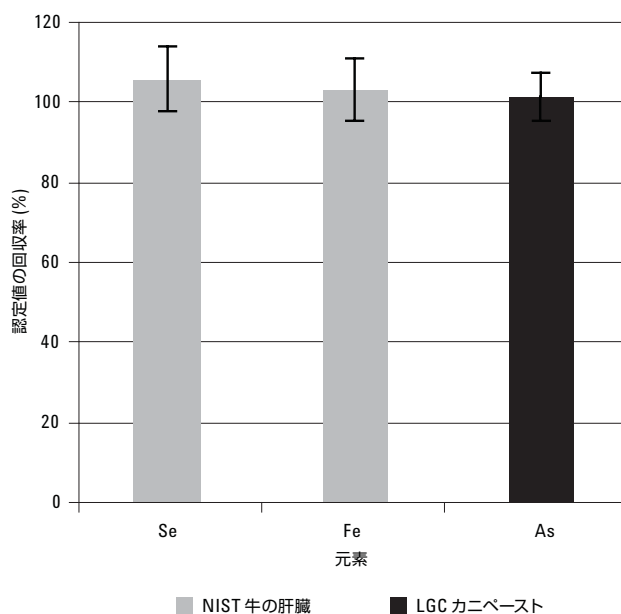


図 1. CRM 分析したサンプルからの Se、Fe、As の回収率

## 結論

マイクロ波分解と ICP-ORS-MS により、栄養補助食品や食料品中の微量金属の多元素を簡単かつ信頼性高く測定できることが示されました。補助食品の多くに、ラベル表示とは異なる濃度の Se、Fe、Zn、Cu、Cr、Ni が含まれることが分かりました。As に関しては 5 サンプル、Pb に関しては 10 サンプルで、1 mg/kg の管理基準値を超える濃度の元素が含まれることが分かりました。この調査で作成された栄養補助食品中の金属の最新濃度データを FSA に提供しました。この結果により、栄養補助食品の摂取による金属毒性のリスクを評価することが可能になりました。なお、この結果は食品基準局の食品監視情報シート [7] で発表されました。

## 参考文献

1. World Health Organization, Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneva, 1996
2. The Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (1982), Survey of Arsenic in Food. Food Surveillance Paper No. 8, Published by HMSO
3. The Arsenic in Food Regulations 1959 (S.I. [1959] No. 831), as amended by The Arsenic in Food (Amendment) Regulations 1960 (S.I. [1960] No. 2261) and The Arsenic in Food (Amendment) Regulations 1973 (S.I. [1973] No. 1052). The Stationery Office.
4. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.

5. Eurachem, Quantifying uncertainty in analytical measurement. Laboratory of the Government Chemist. London 1995 (ISBN 0 948926- 08).
6. "A Statistical Overview of Standard (IUPAC and ACS) and New Procedures for Determining the Limits of Detection and Quantification: Application to Voltammetric and Stripping Techniques," *Pure & Appl. Chem.* Vol 69, No. 2, pp 297-328, 1998
7. Food Standard Agency' s Food Surveillance Information sheet No 85/05 December 2005, Survey of Metals and Other Elements in Dietary Supplements.

## 謝辞

サンプル前処理に関して食品化学チームの Malcolm Burn 氏と Kam Lee 氏、元素測定に関して特殊技術チームの Sheila Merson 氏、Linda Evans 氏、Dave Curtis 氏に謝意を表します。

## 詳細情報

弊社の製品およびサービスに関する詳細情報は、ホームページ [www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

アジレントは、本資料に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。また、本文書掲載の装置類は薬事法に基づく登録は行っておりません。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書の複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

© Agilent Technologies, Inc. 2008

Printed in Japan  
March 19, 2008  
5989-7959JAJP