

Results of the proficiency testing program for determination of cadmium and essential inorganic elements in milled rice flour in 2008

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2019-12-20 キーワード (Ja): キーワード (En): proficiency testing, milled rice flour, cadmium, essential inorganic elements, moisture 作成者: 内藤, 成弘, 門倉, 雅史, 安井, 明美 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24514/00002928

技術報告

精米粉末中のカドミウム及び必須無機元素の2008年度技能試験結果

内藤 成弘^{*§}, 門倉 雅史^{**}, 安井 明美^{*}

^{*} 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所

〒305-8642 茨城県つくば市観音台2-1-12

^{**} 独立行政法人農林水産消費安全技術センター

〒330-9731 埼玉県さいたま市中央区新都心2-1

Results of the proficiency testing program for determination of cadmium and essential inorganic elements in milled rice flour in 2008

Shigehiro Naito^{*§}, Masashi Kadokura^{**} and Akemi Yasui^{*}

^{*} National Food Research Institute, National Agriculture and Food Research Organization,

2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642 Japan

^{**} Food and Agricultural Materials Inspection Center, 2-1, Shintoshin, Chuo, Saitama, Saitama 330-9731, Japan

Abstract

National Food Research Institute, NARO provided a proficiency testing program for determination of cadmium and essential inorganic elements in milled rice flour in 2008. Reported values from 36 laboratories were analyzed according to the International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. Each analyte, that is, water, cadmium or 9 essential inorganic elements had at least one reported value with $|z \text{ score}| > 2$. Moreover, the all analytes except for cadmium retained at least one reported value with $|z \text{ score}| > 3$. Assigned values of sodium, calcium and iron could not be determined according to the Harmonized Protocol because of large variability among reported values. For these three analytes, informative values were determined from median values of reported values after removing outliers.

Keywords: proficiency testing (技能試験), milled rice flour (精米粉末), cadmium (カドミウム), essential inorganic elements (必須無機元素), moisture (水分)

[§] 連絡先 (Corresponding author), naito@affrc.go.jp

緒 言

技能試験^{1,2)}への参加は、試験所認定^{3,4)}や食品衛生法上の検査機関登録の必須条件⁵⁾であり、農林水産省から実態調査等の分析を受託する分析機関も技能試験への参加が要求されている¹⁾。これは、コーデックス委員会 (Codex Alimentarius Commission) が、食品の輸出入に係わる試験所への要求事項の一つとして、適切なプロフィシエンシテスティング (技能試験) への参加を挙げており⁶⁾、第三者が実施する技能試験に参加することが分析値の信頼性確保の一つの方法として国際的に認識されているためである。

技能試験データベース EPTIS (European Proficiency Testing Information System)ⁱⁱ⁾によると、食品・飲料の分析化学の技能試験は、26カ国の海外プロバイダー82機関から483プログラム (218プログラムのFAPASⁱⁱⁱ⁾) はEPTISでは1プログラムに集約)、食品・飲料の微生物検査の技能試験は、15カ国の海外プロバイダー32機関から99プログラム (19プログラムのFEPASⁱⁱⁱ⁾) はEPTISでは1プログラムに集約) が提供されている。しかし、海外プロバイダーが提供する技能試験では、防疫上の理由から試料の日本への輸入が許可されず国内の試験室が参加できない場合や、国内で関心の高い試料・成分のプログラムが定期的に提供されていない場合がある。一方、国内で提供されている食品分析の技能試験^{iv~ix)}は、対象食品・成分に限りがある。そこで、(独)農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所では、食品からの摂取量低減のための行政的施策が実施されているカドミウムについて、国内で関心の高い米をマトリックスに選択し、さらに食事摂取基準等に関連して分析機会の多い必須無機元素も対象成分に加えた技能試験の提供を2006年度から開始した^{7,8)}。

技能試験では、実施者が均質な試料を参加試験室に配付し、各試験室は任意の方法で分析後、実施者に分析値を提出する。実施者は分析値の評価結果 (かたより) を示した報告書を各参加試験室に送付するので、参加試験室はかたよりの大小によって各自の技能を確認し、他の試験室の分析方法などを参考にして、技能試験の結果を技能向上に役立てることができる。技能試験の結果は参加者だけに報告されるのが原則のため、参加者以外が技能試験結果の情報を入手することは一般的には制限されている。しかし、測定値の分布や使用された測定法に関する情報など、技能試験結

果には参加者以外にとっても有益な情報が多く含まれる。また、技能試験への参加の必要性を啓発するためにも、技能試験結果を多くの人に知ってもらう必要がある。そこで、本報告では、2008年度に実施した精米粉中のカドミウム及び必須無機元素の技能試験結果について報告する。

実験方法

1. 試料

玄米を家庭用精米機 (象印, BR-EA35) で歩留まり91%に精米し、チタン製0.5mmメッシュ及びチタン製ロータをセットした超遠心粉碎機 (14000 rpm, Retsch ZM200) で粉碎し、縮分器 (Retsch PT100) で精米粉末試料約20 gをポリプロピレン製チューブ (ジエールサイエンス, 65 mL DigiTUBEs) に詰め、チューブにラベルを貼り、そのチューブをマジックカット付き規格袋 (旭化成パックス, 飛竜N-9) に入れ、食品用真空包装機 (東静電気, TOSPACK V-380G) でシーリングし、配付まで常温保管した。

2. 均質性確認

128本の試料チューブからランダムに10本抜き取り、抜き取った各チューブから元素分析用の2試料及び水分測定用の2試料を約1 gずつサンプリングした。カドミウム及び必須無機元素の前処理はマイクロ波分解装置 (マイルストーン, ETHOS1600) を用いて硝酸-過酸化水素で分解し、測定には誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) 装置 (Varian, Vista-Pro) を用いた。水分は、試料約1 gをアルミ箔カップに分取し (n = 2), 通風式加熱乾燥機 (テーオー科学製作所) にて135 °C, 1時間乾燥させた際の試料重の減少量から求めた。

均質性の判定は、分析化学試験室の技能試験に関する国際ハーモナイズドプロトコル (以後、ハーモナイズドプロトコルと略す)¹⁾に従った。

3. 測定対象成分

測定対象成分はカドミウムを必須とし、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、リン、鉄、亜鉛、銅及びマンガンは任意とした。また、元素測定時に併行して、試料量1 gを用いて、135 °C, 1時間の常圧通風加熱乾燥法で水分測定を行うことを要求した。

4. 配付

試料は2008年9月11日に36試験所へ発送した。試料番号がラベルされた試料チューブとともに実施要領、試験結果報告用紙、分析方法報告用紙を参加者に送付した。報告の締め切りは2008年11月30日とした。

5. 統計解析

統計解析の手順は、ハーモナイズドプロトコル¹⁾に従った。ただし、外れ値検出には、ハーモナイズドプロトコルに例として記載されている中央値 $\pm 50\%$ 超の値を外れ値とする方法以外に箱ひげ図⁹⁾も用いた。zスコアを計算するときの標準偏差は、水分及び各元素の付与値又は参考値をHorwitzの式^{10,11)}に代入して計算した。加熱乾燥法を用いる水分測定法は経験的分析法のため、得られた水分値はAOAC Internationalのガイドライン^{x)}ではHorwitzの式の適用外である。しかし、Horwitzら¹²⁾は、水分の室間再現標準偏差のデータにもHorwitzの式が当てはまることを報告している。そこで、水分データの解析でもHorwitzの式を用い、その結果は参考とした。付与値を求めるための計算から除外した試験室についても、参考値としてzスコアを計算した。解析にはExcel2007及びフリーウェアのR2.8.1^{xi)}を用いた。

技能試験の結果

1. 配付試料の均質性

ハーモナイズドプロトコル¹⁾に従って均質性確認試験を行った結果、水分及び10元素は均質であった。ハーモナイズドプロトコル¹⁾では、均質性確認試験に用いる分析法の併行標準偏差 s_r は、目的に適合した技能評価のための標準偏差 σ_p の1/2以下の値であることを推奨している。食品分析分野でHorwitzの式が適用可能な化学分析法については、 σ_p にHorwitzの式を用いて計算した室間再現標準偏差の予測値を用いる。この試験の均質性確認試験における併行標準偏差は、すべての成分で σ_p の1/2以下であった。乾物重当たりの測定値は、新鮮重当たりの測定値を水分値で補正して求めるため、その不確かさには、新鮮重当たりの測定値と水分値の両方の不確かさが影響する。しかし、乾物重当たりの測定値の合成相対標準不確かさ（表1）は、新鮮重当たりの測定値の合成相対標準不確かさ（表1では省略）の $-0.2\% \sim +0.8\%$ であり、2007年度技能試験⁸⁾の均質性確認試験結果と同様に、低水分の試料では、併行条件下で20点（10試料 $\times$ 2反復）測定した水分値の不確かさが乾物重当たりの測定値の不確

表 1. 配付試料の均質性確認試験の結果

測定対象成分	平均値	$s_r^a)$	$s_{bb}^b)$	$u_{bb}^c)$	均質性由来の 標準不確かさ ^{d)}	合成標準 不確かさ ^{e)}	合成相対標準 不確かさ (%)
水分 (% (mass/mass))	14.1	0.02	0.1	0.01	0.1	0.1	0.8
Cd (mg/kg dw)	0.588	0.011	0.007	0.005	0.007	0.013	2.3
Na (mg/kg dw)	4.79	0.14	0.13	0.07	0.13	0.19	3.9
K (mg/kg dw)	1456	30	17	14	17	34	2.3
Mg (mg/kg dw)	282	8	5	4	5	9	3.3
Ca (mg/kg dw)	40.4	0.8	0.5	0.4	0.5	1.0	2.4
P (mg/kg dw)	1228	26	17	12	17	31	2.5
Fe (mg/kg dw)	2.10	0.07	0.04	0.03	0.04	0.08	3.8
Zn (mg/kg dw)	20.5	0.4	0.3	0.2	0.3	0.5	2.4
Cu (mg/kg dw)	2.81	0.05	0.08	0.02	0.08	0.09	3.3
Mn (mg/kg dw)	13.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.3	2.3

a) 併行標準偏差

b) 試料チューブ間の均質性標準偏差

c) JIS Q 0035: 2008に記載された併行精度の不十分さを考慮した試料チューブ間の均質性標準偏差の最大推定値

d) JIS Q 0035: 2008に従いb)とc)の大きい方を採用

e) a)とd)を合成した標準不確かさ

かさに与える影響は小さかった。

2. 報告数と参加機関

締め切り日までに31試験室、締め切り後に5試験室の合計36試験室から38個の分析値が報告され、2試験室からは2個の分析値が報告された。その中の1試験室では、2種類の前処理法及び2種類の測定法を用いて2人が元素分析を行い、水分の測定値も2個報告された。他の1試験室では、1種類の前処理法及び同一の測定装置を用いて2人が異なる測定条件で測定を行い、水分値は1個だけ報告された。36試験室の所属先による分類を表2に示す。

表2. 参加者の所属先による分類

所 属 先	参加者数
独法研究・検査機関	11
都道府県の研究機関	7
依頼分析受託機関	12
民間会社	4
大学	2
計	36

3. 報告値の解析結果

回収率の測定は行っておらず、元素の報告値は回収率によって補正していない。各参加試験室から報告された水分及び各元素の新鮮重当たりの測定値 (mg/kg fw) の分布を図1に示す。ハーモナイズドプロトコル¹⁾に従って報告値から求めた付与値及び標準不確かさ、 z スコアの分布を表3に示す。表3には、報告された水分で補正した乾物重当たりの測定値 (mg/kg dw) の解析結果も示す。ナトリウム、カルシウム及び鉄の値は、新鮮重当たり及び乾物重当たりの両方ともにばらつきが大きく、ハーモナイズドプロトコル¹⁾に従った付与値 (Huberのロバスト平均値、又はデータ分布を正規分布カーネルで推定したカーネル密度の最頻値) を決定できなかった。そこで、これら3元素については、外れ値除去後のデータの中央値と均質性確認試験データの平均値 [ナトリウム {5.24 mg/kg fw (6.10 mg/kg dw) と 4.13 mg/kg fw (4.79 mg/kg dw)}、カルシウム {35.6 mg/kg fw (41.5 mg/kg dw) と 34.8 mg/kg fw (40.4 mg/kg dw)} 及び鉄 {1.80 mg/kg fw (2.10 mg/kg dw) と 1.81 mg/kg fw (2.10 mg/kg dw)}] を比較した。前者と後者の差はナ

トリウムが30%以内、カルシウムは3%以内、鉄は1%以内であり、前者はカーネル密度推定の最頻値を付与値として採用できるか否かを判断するときの目安値のため、参考値に採用した。参考値については、その標準不確かさは計算しなかった。

表3の各元素の1回測定の相対標準不確かさは、複数の試験室で複数の分析法を用いたときの不確かさを示しており、同じ分析法を用いる室間再現標準偏差よりも大きくなる変動要因を含んでいる。表1の各元素の合成相対標準不確かさは、単一試験室で1種類の分析法を用いて1回分析したときの不確かさを示す。乾物重当たりの各元素の相対標準不確かさは、表3の値の方が表1の値よりも1.4~3.5倍大きかった。しかし、室間再現相対標準偏差の大きさの評価指標である HorRat (R)¹³⁾ を表3の1回測定の相対標準不確かさについて計算すると0.5~0.8であり、Horwitzの式で予想される室間再現標準偏差と同程度 (0.5~0.8倍) の大きさであった。水分については測定法を統一したため、表3の水分の相対標準不確かさ4.8%が表1の水分の相対標準不確かさ0.8%よりも大きくなる変動要因は、試験室間変動だけである。表1と表3の不確かさを比較したこれらの結果は、2007年度技能試験⁸⁾と同様の結果であった。

考 察

1. 報告値の分布

水分及びすべての測定対象元素について、「疑わしい」と判定される $2 < |z\text{スコア}| \leq 3$ の報告値又は「不満足」と判定される $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値が存在し、カドミウム以外の測定対象元素及び水分では $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値が存在した (図1)。2006年度⁷⁾ 及び2007年度⁸⁾ の技能試験結果でもすべての測定対象元素について、 $|z\text{スコア}| > 2$ の報告値が存在し、2006年度はカドミウム以外、2007年度はマグネシウム及び亜鉛以外の測定対象元素及び水分で $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値も存在した。報告値のばらつきが大きい測定対象元素は、2006年度及び2007年度と同様にナトリウム、カルシウム及び鉄であった。これら3元素は、参考値よりもプラス方向の外れ値が多いので、原因の一つとしてコンタミネーション (汚染) が考えられる。ナトリウムは食品分析の専門書¹⁴⁾ でもコンタミネーションについて注記されている元素である。2006年度から2008年度に提供した3回の技能試験の結果^{7,8)} は、水分や必須無機元素のような基本的な食品

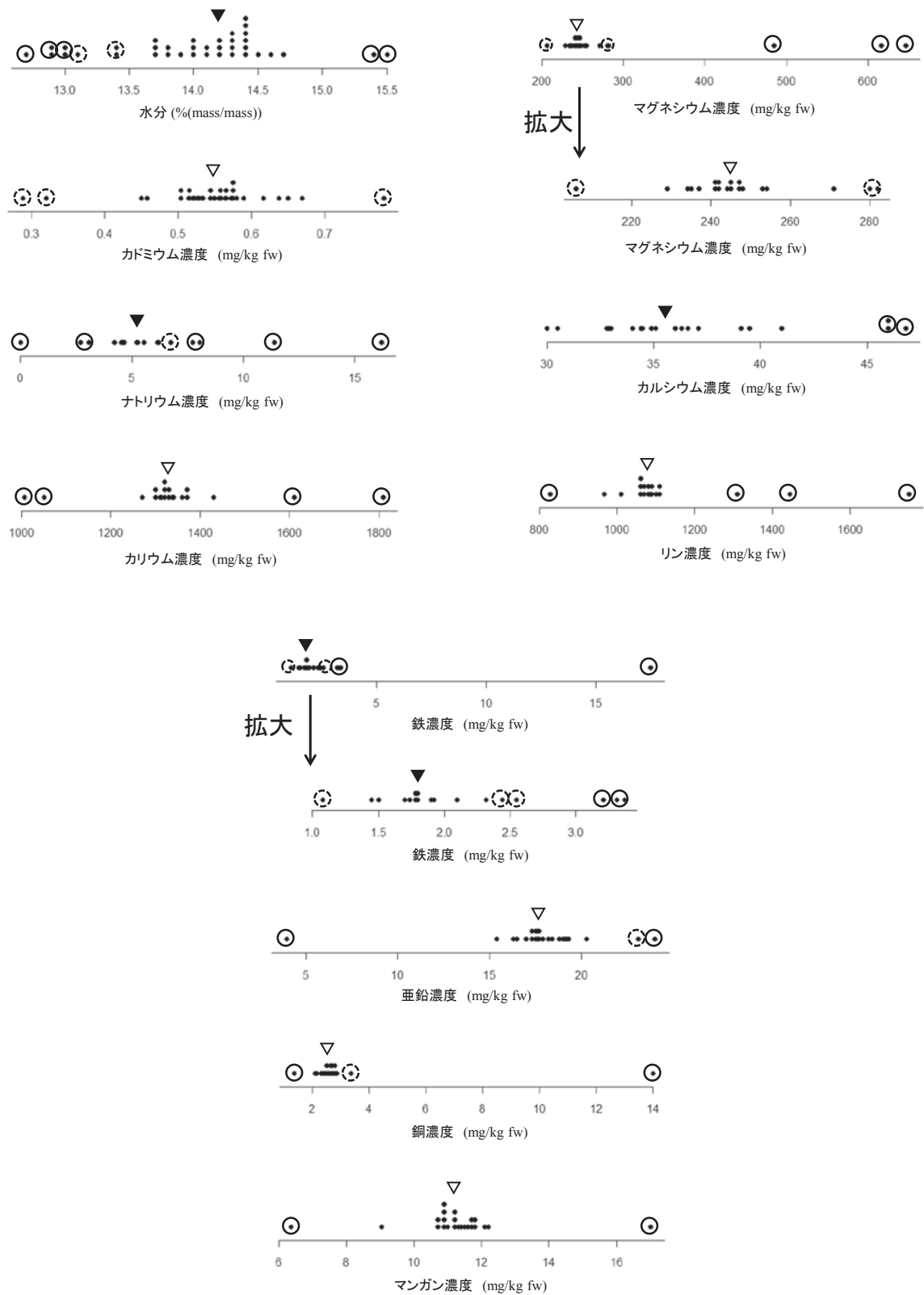


図1. 報告値のドットプロット

一つのドットは一つの報告値を示す。○： $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値，○： $2 < |z\text{スコア}| \leq 3$ の報告値。
水分，ナトリウム，カルシウム，鉄の z スコアは参考値。▽：付与値，▼：参考値

表 3. 技能試験結果

測定対象成分	有効 データ数 ^{c)}	付与値 ^{d)}	付与値の標準 不確かさ ^{e)}	1回測定の標準 不確かさ ^{f)}	1回測定の相対 標準不確かさ(%)	HorRat(R)	全スコア数	zスコア ≤2 の試験所数	zスコア ≤2 の率(%)
水分(% (mass/mass)) ^{a)}	(36)	(14.2)	(0.1)	(0.7)	(4.8)	(1.8)	(37)	(27)	(73)
Cd (mg/kg fw)	37	0.548	0.008	0.046	8.4	0.5	37	34	92
Na (mg/kg fw) ^{b)}	(13)	(5.24)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(17)	(9)	(53)
K (mg/kg fw)	20	1.33E+03	1.E+01	6.0E+01	4.2	0.8	20	16	80
Mg (mg/kg fw)	20	245	3	11	4.6	0.7	23	17	74
Ca (mg/kg fw) ^{b)}	(20)	(35.6)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(20)	(17)	(85)
P (mg/kg fw)	18	1.08E+03	1.E+01	5.0E+01	4.2	0.7	19	15	79
Fe (mg/kg fw) ^{b)}	(15)	(1.80)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(19)	(12)	(63)
Zn (mg/kg fw)	23	18.1	0.3	1.4	7.5	0.7	24	21	88
Cu (mg/kg fw)	23	2.55	0.05	0.24	9.4	0.7	24	21	88
Mn (mg/kg fw)	22	11.2	0.1	0.6	5.1	0.5	23	21	91
Cd (mg/kg dw)	36	0.634	0.008	0.050	7.9	0.5	37	34	92
Na (mg/kg dw) ^{b)}	(13)	(6.10)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(17)	(9)	(53)
K (mg/kg dw)	20	1.55E+03	1.E+01	6.0E+01	4.0	0.8	20	16	80
Mg (mg/kg dw)	20	285	3	13	4.7	0.7	23	18	78
Ca (mg/kg dw) ^{b)}	(20)	(41.5)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(20)	(17)	(85)
P (mg/kg dw)	18	1.25E+03	1.E+01	5.0E+01	4.2	0.8	19	15	79
Fe (mg/kg dw) ^{b)}	(15)	(2.10)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(19)	(12)	(63)
Zn (mg/kg dw)	23	21.0	0.3	1.5	7.3	0.7	24	21	88
Cu (mg/kg dw)	23	2.96	0.06	0.28	9.4	0.7	24	21	88
Mn (mg/kg dw)	23	13.1	0.2	0.7	5.6	0.5	23	21	91

a) Horwitzの式を用いたため、参考値として()で示した。

b) ハーモナイズドプロトコル¹⁾に従って付与値を決定できなかったため、解析結果はすべて参考値として()で示した。

c) 付与値を決定したデータ数

d) 水分はカーネル密度の最頻値、それ以外の測定対象成分はHuberのロバスト平均値(H15)を付与値に採用。

Na(mg/kg fw, mg/kg dw), Ca(mg/kg fw, mg/kg dw)及びFe(mg/kg fw, mg/kg dw)は有効データの中央値を参考値に採用。

e) 水分はカーネル密度の最頻値の標準偏差(ブートストラップ法で200回反復計算)、それ以外の測定対象成分は

Huberのロバスト標準偏差(H15)／ $\sqrt{\text{有効データ数}}$

f) 水分はカーネル密度の最頻値の標準偏差 $\times\sqrt{\text{有効データ数}}$ 、それ以外の測定対象成分はHuberのロバスト標準偏差(H15)

成分の分析においてもかたよりの大きい報告値が存在するため、分析値のかたよりを点検する必要性を示している。

2. |zスコア| > 3の報告値に関する検討

|zスコア| > 3の報告値を与えた分析における試料量、前処理法、測定法を表4に示す。水分は測定条件(135℃, 1時間, 試料量1g, 常圧通風加熱乾燥法)を統一したが、|zスコア| > 3の報告数がナトリウムとともに最多の7試験室であった。この7試験室のうち5試験室が低めに外れていた。水分測定条件が今回と同じ2007年度技能試験結果⁸⁾でも、水分の|zスコア| > 3であった4試験室は、すべて低めに外れ

ていたが、低めに外れる原因は不明である。

カドミウム(|zスコア| > 3の報告値なし)以外の9元素で合計189個の報告値が提出され、そのうち|zスコア| > 3の報告値は31個(14試験室)存在した。この31個のうち11個は蛍光X線法を用いた2試験室の報告値であった。蛍光X線法は2006年度⁷⁾及び2007年度⁸⁾の技能試験では利用されていない。蛍光X線法による測定値を除外すると、|zスコア| > 3の報告値は20個になり、そのうちプラスのかたよりが13個、マイナスのかたよりが7個で、どちらかへのかたよりが多い傾向は認められなかった。

|zスコア| > 3の報告値を与えた元素分析における前処理法及び測定法について調べたところ、蛍光X

表 4. | zスコア | > 3 の報告値の分析条件

測定対象成分	付与値 () 内は参考値	試験室 No.	報告値	zスコア	試料量 (g)	前処理法	測定法
水分 (%) (mass/mass)	(14.2)	8	13	(-3.2)	1	---	135℃, 1時間の常圧通風加熱 乾燥法による重量減少分(2点 併行の平均値)
		14	15.5	(3.4)			
		20	13.0	(-3.2)			
		30	12.7	(-3.9)			
		33	12.902	(-3.4)			
		35	15.4	(3.2)			
		36-1	12.9	(-3.4)			
Na (mg/kg fw)	(5.24)	4	8.06	(4.3)	2	希酸抽出(1%塩酸)	フレイム原子吸光法(589.0 nm)
		8	2.7	(-3.9)	0.5	湿式分解(硝酸-過塩素酸- フッ化水素酸)	ICP質量法(23, In)
		10	3.08	(-3.3)	0.5	マイクロ波湿式分解(硝酸)	ICP発光法(589.592 nm, 干渉抑制剤Cs 1000 ppm)
		17	16.2	(16.9)	0.5	加圧分解(硝酸)	ICP発光法(589.59 nm)
		18	7.72	(3.8)	0.5	マイクロ波湿式分解(硝酸)	フレイム原子吸光法(589.0 nm)
		21	11.4	(9.5)	2.4626	希酸抽出(1%塩酸)	フレイム原子吸光法(589.0 nm)
		33	0	(-8.1)	3.000	プレス成形	蛍光X線法
K (mg/kg fw)	1330	10	1006	-4.5	0.5	マイクロ波湿式分解(硝酸)	ICP発光法(766.491 nm, 干渉抑制剤Cs 1000 ppm)
		17	1050	-3.9	0.5	加圧分解(硝酸)	ICP発光法(766.49 nm)
		33	1809	6.7	3.000	プレス成形	蛍光X線法
		35	1610	3.9	1.5	135℃で1時間乾燥後, 直径20 mmの錠剤を成型	蛍光X線法
Mg (mg/kg fw)	245	33	646	23.6	3.000	プレス成形	蛍光X線法
		35	616	21.8	1.5	135℃で1時間乾燥後, 直径20 mmの錠剤を成型	蛍光X線法
		36-2	485	14.1	1	湿式分解(硝酸-塩酸-過酸化 水素)	ICP発光法(280.270 nm)
Ca (mg/kg fw)	(35.6)	9	46.0	(3.2)	2	乾式灰化(450℃, 35時間)	ICP発光法(396.847 nm)
		17	46.8	(3.4)	0.5	加圧分解(硝酸)	ICP発光法(393.36 nm)
		36-1	46.0	(3.2)	0.1017	マイクロ波湿式分解(硝酸)	ICP発光法(317.933 nm)
P (mg/kg fw)	1080	3	827	-4.2	2	湿式分解(硝酸-過塩素酸)	モリブデンブルー吸光度法 (885.5 nm)
		17	1310	3.8	0.5	加圧分解(硝酸)	ICP発光法(177.49 nm)
		33	1752	11.2	3.000	プレス成形	蛍光X線法
		35	1446	6.1	1.5	135℃で1時間乾燥後, 直径20 mmの錠剤を成型	蛍光X線法
Fe (mg/kg fw)	(1.80)	10	17.5	(60.4)	0.5	マイクロ波湿式分解(硝酸)	ICP発光法(238.204 nm, 干渉抑制剤Cs 1000 ppm)
		17	3.37	(6.0)	0.5	加圧分解(硝酸)	ICP発光法(259.94 nm)
		23	3.31	(5.8)	3.0	湿式分解(硝酸-過塩素酸)	ICP発光法(213.940 nm)
		34	3.21	(5.4)	2	乾式灰化(525℃, 5時間後, 蒸留水を5滴加えて2時間)	フレイム原子吸光法(248.3 nm)
Zn (mg/kg fw)	18.1	1	3.95	-7.4	10.0062	乾式灰化(480℃, 12時間)	フレイム原子吸光法(213.9 nm)
		33	24	3.1	3.000	プレス成形	蛍光X線法
Cu (mg/kg fw)	2.55	33	14	32.7	3.000	プレス成形	蛍光X線法
		35	1.35	-3.4	1.5	135℃で1時間乾燥後, 直径20 mmの錠剤を成型	蛍光X線法
Mn (mg/kg fw)	11.2	4	6.35	-4.0	5	乾式分解(550℃, 12時間)	フレイム原子吸光法(279.5 nm)
		33	17	4.8	3.000	プレス成形	蛍光X線法

注) 水分, Na, Ca, Feの付与値及びzスコアは参考値

線法以外では、同一又は類似条件の前処理法及び測定法で $|z\text{スコア}| \leq 2$ の報告値があり、特定の方法に問題は認められなかった。蛍光X線法は、カリウム、マグネシウム、リン、銅の報告値が2試験室とも $|z\text{スコア}| > 3$ であり、測定法の点検が必要であった。

水分及び10元素について、 $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値（合計38個）を提出した17試験室の報告値の $z\text{スコア}$ を表5に示す。17試験室中7試験室が $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値を2個以上提出していた。うち2試験室が蛍光X線法を利用していた。

分析値がずれる原因としては、コンタミネーション、計算ミス、希釈倍率の間違い、検量線作成の問題、前処理条件の問題、測定条件の問題等が考えられる。表4より、試験室No.10の鉄の報告値は参考値の約10倍であり、報告値記載時の転記ミス又は計算ミスの可能性が考えられた。他にもナトリウム及び鉄には、試料量0.5 g又は2 gの報告値を1/2倍又は2倍にすると $|z\text{スコア}| \leq 2$ になる報告値が数個あり、それらは計算ミスの可能性が考えられた。 $|z\text{スコア}| > 3$ の

報告値を提出した試験室の内部質管理（IQC: Internal Quality Control）の実施状況は未確認であるが、内部質管理を適切に実施すれば分析値のかたよりは点検できるため、技能試験に参加するとともに内部質管理の重要性を再認識する技能試験結果であった。

要 約

（独）農研機構食品総合研究所が実施した精米粉末中のカドミウム及び必須無機元素の2008年度技能試験の36参加試験室からの報告値を技能試験の国際ハーモナイズドプロトコルに従って解析した。水分、カドミウム及び9必須無機元素のすべての測定対象成分について $|z\text{スコア}| > 2$ の報告値が存在し、カドミウム以外の測定対象成分には $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値も存在した。ナトリウム、カルシウム及び鉄は、報告値のばらつきが大きく、ハーモナイズドプロトコルに従っての付与値の決定はできず、これら3成分については、外れ値除去後の中央値を参考値に採用した。

表5. $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値を提出した試験室の報告傾向

試験室No.	水分の $z\text{スコア}$	分析した元素数	分析した元素の $z\text{スコア}$		
			$ z\text{スコア} \leq 2$ の率	$2 < z\text{スコア} \leq 3$	$3 < z\text{スコア} $
1	(0.5)	10	8/10	(Na: 2.3)	Zn: -7.4
3	(-2.9)	10	8/10	(Fe: 2.9)	P: -4.2
4	(-0.5)	10	7/10	(Fe: -2.8)	(Na: 4.3), Mn: -4.0
8	(-3.2)	10	8/10	Mg: 2.1	(Na: -3.9)
9	(-2.1)	9 (Na以外)	7/9	Mg: 2.2	(Ca: 3.2)
10	(0.5)	9 (Ca以外)	5/9	Zn: 2.6	(Na: -3.3), K: -4.5, (Fe: 60.4)
14	(3.4)	1 (Cdのみ)	0/1	Cd: 2.4	
17	(0.3)	10	5/10		(Na: 16.9), K: -3.9, (Ca: 3.4), P: 3.8, (Fe: 6.0)
18	(-1.3)	10	9/10		(Na: 3.8)
20	(-3.2)	1 (Cdのみ)	1/1		
21	(-2.1)	10	9/10		(Na: 9.5)
23	(-1.3)	8 (Ca, P以外)	7/8		(Fe: 5.8)
30	(-3.9)	3 (Cd, Zn, Cu)	3/3		
33	(-3.4)	10	3/10		(Na: -8.1), K: 6.7, Mg: 23.6, P: 11.2, Zn: 3.1, Cu: 32.7, Mn: 4.8
34	(1.1)	6 (Cd, P, Cu, Mn以外)	5/6		(Fe: 5.4)
35	(3.2)	10	5/10	Cd: -2.7	K: 3.9, Mg: 21.8, P: 6.1, Cu: -3.4
36-1	(-3.4)	7 (Na, K, Fe以外)	6/7		(Ca: 3.2)
36-2	(1.2)	4 (Cd, Mg, Cu, Mn)	3/4		Mg: 14.1

注) 水分, Na, Ca, Feの $z\text{スコア}$ は参考値

謝 辞

均質性確認試験の前処理操作を行っていただいた農研機構食品総合研究所分析ユニットの中澤法子氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) Thompson, M., Ellison, S.L.R. and Wood, R., The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC technical report). Pure & Appl. Chem., **78** (1), 145-196 (2006).
- 2) JIS Q 17043, 適合性評価 — 技能試験に対する一般要求事項 (2011)。
- 3) ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (2005).
- 4) JIS Q 17025, 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項 (2005)。
- 5) 厚生労働省, 食品衛生検査施設における検査等の業務の管理の実施について (平成9年4月1日衛食第117号)
- 6) Codex CAC/GL 27, Guidelines for the assessment of the competence of testing laboratories involved in the import and export control of food (1997).
- 7) 進藤久美子, 塚越芳樹, 内藤成弘, 稲垣和三, 鎗田孝, 成川知弘, 千葉光一, 安井明美, 精米粉末中カドミウム及び主要無機質の技能試験, 分析化学, **57**(6), 427-437 (2008)。
- 8) 内藤成弘, 進藤久美子, 安井明美, 精米粉末中カドミウム及び必須無機元素の2007年度技能試験結果, 食総研報, **77**, 69-77 (2013)。
- 9) 渡部洋, 鈴木規夫, 山田文康, 大塚雄作, 箱型図, 探索的データ解析入門 (朝倉書店, 東京),

pp.33-37 (1985)。

- 10) Horwitz, W., Kamps, L.R. and Boyer, K.W., Quality assurance in the analysis foods for trace constituents, J. AOAC, **63** (6), 1344-1354 (1980).
- 11) 内藤成弘, Horwitz の式, 最新版食品分析法の妥当性確認ハンドブック, 第1版, 安井明美, 五十君静信, 後藤哲久, 丹野憲二, 湯川剛一郎編 (サイエンスフォーラム, 東京), pp.76-78 (2010)。
- 12) Horwitz W., Albert R. and Deutsch, M., Precision parameters of methods of analysis required for nutrition labeling. Part I. major nutrients, J. AOAC, **73** (5), 661-680 (1990).
- 13) Codex, CAC/GL 72-2009, Guidelines on analytical terminology (2009).
- 14) 安井明美, ナトリウム, 新・食品分析法, 日本食品科学工学会新・食品分析法編集委員会編, (光琳, 東京), pp.156-162 (1996)。

引用 URL

- i) http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/survei/pdf/guide_zenbun_1.pdf (2013. 9. 20)
- ii) <http://www.eptis.bam.de/> (2013. 9. 20)
- iii) <http://sid.gsi.co.jp/fera/document/program2013.pdf> (2013. 9. 20)
- iv) <http://www.jsac.or.jp/ginousiken/> (2013. 9. 20)
- v) <http://www.fdsc.or.jp/hatanoken/gaibuseidokanri.html> (2013. 9. 20)
- vi) http://www.jfrr.or.jp/seminar/pt_guide2013_rev3.pdf (2013. 9. 20)
- vii) <http://www.jffic.or.jp/proficiencytest> (2013. 9. 20)
- viii) <http://cosmokai.com/survey> (2013. 9. 20)
- ix) <https://www.nmij.jp/public/event/2013/proficiencytest/main.html> (2013. 9. 20)
- x) http://www.eoma.aoac.org/app_d.pdf (2013. 9. 20)
- xi) <http://www.r-project.org/> (2013. 9. 20)