

Results of the proficiency testing programs for determination of inorganic elements in milled rice flour in 2009 and in 2010 and for determination of those in hijiki seaweed powder in 2009

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2019-10-09 キーワード (Ja): キーワード (En): proficiency testing, milled rice, hijiki, seaweed, total arsenic, cadmium, lead, essential inorganic elements 作成者: 内藤, 成弘 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24514/00002971

技術報告

2009年度及び2010年度精米粉末中無機元素, 並びに2009年度
ひじき粉末中無機元素の技能試験結果

内藤 成弘*

国立研究開発法人 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

Keywords : 技能試験, 精米, ひじき, カドミウム, 総ヒ素, 鉛, 必須無機元素

**Results of the proficiency testing programs for determination of inorganic
elements in milled rice flour in 2009 and in 2010
and for determination of those in hijiki seaweed powder in 2009**

Shigehiro Naito*

National Food Research Institute, National Agriculture and Food Research Organization
2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642, Japan

Abstract

National Food Research Institute, NARO provided proficiency testing programs for determination of cadmium and nine essential inorganic elements in milled rice flour in 2009 with 76 participants and in 2010 with 96 ones and for determination of total arsenic, cadmium, lead and those in hijiki seaweed powder in 2009 with 39 ones. Reported values on a fresh weight basis and dry weight values calculated using water content measured by each participant were analyzed according to the International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. In 53 of total 64 elements of the three programs, assigned values could be determined according to the Harmonized Protocol. The 53 elements had at least one questionable reported value with $2 \leq |z \text{ score}| < 3$ and 49 of them had at least one unsatisfactory reported values with $|z \text{ score}| > 3$. These results indicate that regular testing of accuracy of analytical values is one essential requirement for laboratories.

Keywords: proficiency testing, milled rice, hijiki, seaweed, total arsenic, cadmium, lead, essential inorganic elements

* 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、農林水産省の実態調査等で定量分析を受託する分析機関も技能試験への参加を要求されている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。

欧州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、27カ国の海外プロバイダー86機関から418プログラム (FAPASⁱⁱⁱ⁾) 提供のプログラムは 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、17カ国の海外プロバイダー37機関から125プログラム (FEPASⁱⁱⁱ⁾) 提供のプログラムは 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、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を2006年度から2010年度まで年1回提供した^{7)~9)}。さらに2008年度には、産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) が微量元素分析用ひじき粉末標準物質に関する研究開発の中で生産した候補標準物質を用いたひじき粉末中の総ヒ素、カドミウム、鉛及び必須無機元素の技能試験を提供した¹⁰⁾。2011年度から2013年度では、NMIJ が生産した玄米粉末中の無機元素の候補標準物質を用いた技能試験を NMIJ と共催で年1回提供し¹¹⁾、2014年度はイカ粉末中の無機元素の候補標準物質を用いた技能試験^{x)}を NMIJ と共催で1回提供した。

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、技能試験の結果を分析技能の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、2009年度及び2010年度に実施した精米粉末中のカドミウム及び必須無機元素の技能試験の結果、並びに2009年度に実施したひじき粉末中の総ヒ素、カドミウム、鉛及び必須無機元素の技能試験の結果について報告する。

実験方法

1. 試料

2009年度の精米粉末試料 (以下、2009精米又は2009精米試料と略記) 及びひじき粉末試料 (以下、2009ひじき又は2009ひじき試料と略記) は2009年4月に、2010年度精米粉末試料 (以下、2010精米又は2010精米試料と略記) は2010年5月に食品総合研究所で各々調製した。2009精米試料では玄米を家庭用精米機 (象印マホービン、BR-EA35) で歩留まり約90%に搗精した精米を用いた。2010精米試料では玄米をワンパス式精米機 (サタケ)、家庭用精米機 (象印マホービン、BT-AE05) の順に用いてカドミウム濃度の高い米及び低い米を歩留まり約90%に各々搗精し、両方の濃度の精米を混合した精米を用いた。2009ひじき試料では市販の芽ひじきを用いた。精米及びひじきは、チタン製0.5 mm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) で各々粉碎し、縮分器 (Retsch PT100) で粉末試料約20 gをポリプロピレン製分解試料管 (65 mL デジチューブ、ジーエルサイエンス) に詰め、試料管にラベルを貼り、その後に減圧シーリング (東静電気、TOSPACK V-380G) を行い、配付まで常温保管した。

2. 測定対象成分

精米の測定対象成分はカドミウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、亜鉛、銅、マンガン、

カリウム及びリンとし、成分の選択は任意とした。また、元素測定時に併行して、日本食品標準成分表が穀類の粉類で採用している試料量 3 g, 135℃, 1時間の常圧通風加熱乾燥法¹²⁾の試料量を 1 gに変更して水分測定を行うことを要求した。

ひじきの測定対象成分は総ヒ素、カドミウム、鉛、鉄、亜鉛、銅、マンガン、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム及びリンについて任意とした。また、元素測定に併行して、日本食品標準成分表が藻類の乾燥品で採用している試料量 5 g, 105℃, 5時間の常圧通風加熱乾燥法の試料量を 2 gに変更して水分測定を行うことを要求した。

3. 配付

2009精米試料は2009年8月5日に80人に、2010精米試料は2010年8月24日に100人に、2009ひじき試料は2009年8月25日に43人に各々発送した。精米、ひじきともに試料番号がラベルされた試料管とともに実施要領、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、2009精米：2009年11月4日、2010精米：2010年11月5日、2009ひじき：2009年11月30日とした。

4. 統計解析

統計解析の手順は、IUPACの技能試験に関するハーモナイズドプロトコル¹⁾(以下、ハーモナイズドプロトコルと略記)に従った。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±50%超の値を外れ値とする方法及び箱ひげ図¹³⁾を用いた。ただし、箱ひげ図は中央値±50%超の値を除去してもロバスト標準偏差がハーモナイズドプロトコルの許容範囲に入らない場合にだけ用いた。ハーモナイズドプロトコルに従って付与値を決定できなかった場合は、中央値±50%超の外れ値を除去後の中央値を

付与値の参考値とし、中央値の標準不確かさ u は中央値の95%信頼区間¹⁴⁾から求めた。

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¹⁵⁾¹⁶⁾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^{xi)}ではHorwitzの式の適用外である。しかし、Horwitzら¹⁷⁾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参加者についても、参考値として z スコアを計算した。解析にはExcel2013及びフリーウェアR^{xii)}のバージョン3.1.3を用いた。

技能試験の結果

試料重に水分含量を含む新鮮重(生重量)当たりの元素濃度はmg/kg fw又はg/kg fw、試料の水分含量を補正した乾物重(乾重量)当たりの元素濃度はmg/kg dw又はg/kg dwと示す。

1. 報告数と参加機関

2009精米は締め切り日までに65人、締め切り後に11人の合計76人、2010精米は締め切り日までに84人、締め切り後に12人の合計96人、2009ひじきは締め切り日までに34人、締め切り後に5人の合計39人から分析値が報告された。参加者の所属先による分類を表1に示す。

2. 報告値の解析結果

回収率の測定は行っていないことから、元素の報告値は回収率による補正はしていない。

ハーモナイズドプロトコルに従って報告値から求

表1. 技能試験参加者の所属先による分類

所属先	2009精米		2010精米		2009ひじき	
	参加者数	割合(%)	参加者数	割合(%)	参加者数	割合(%)
独法研究・検査機関	15	19.7	19	19.8	4	10.3
都道府県の研究機関	22	28.9	28	29.2	6	15.4
依頼分析受託機関	29	38.2	22	22.9	16	41.0
民間会社	6	7.9	22	22.9	8	20.5
大学	4	5.3	5	5.2	5	12.8
計	76	100	96	100	39	100

注) 複数人参加した機関があるため参加者数を集計

めた付与値及び標準不確かさ、 z スコアの分布を2009精米は表2、2010精米は表3、2009ひじきは表4に示す。表2から表4には、報告された水分で補正した乾物重当たりの測定値の解析結果も示す。

外れ値検出方法にハーモナイズドプロトコルに記載のない箱ひげ図も用いた成分がある2009精米及び2009ひじきについては、外れ値検出方法が1)ハーモナイズドプロトコルに記載のある中央値 $\pm 50\%$ 超のみの場合、2)1)の除去後に箱ひげ図も用いた場合の両方の結果を表2及び表4に示した。ただし、両方の結果を併記した成分の1)の結果はハーモナイズドプロトコルの付与値採用条件(以下で説明する表2及び表4のHorRat(R)¹⁸) ≤ 1.2 を満たしていないため参考値とした。付与値の標準不確かさは1)の値が原理的に2)の値以上の大きさになるが、1)の付与値の標準不確かさもハーモナイズドプロトコルの許容条件(z スコア計算における付与値の標準不確かさを無視できるように、付与値の標準不確かさ $\leq 0.3 \times \text{Horwitz}$ の式¹⁵⁾¹⁶⁾を用いた室間再現標準偏差の予測値)は満たしている。次に、1)と2)の z スコアの分布を比較すると、2009精米の乾物重当たりのマグネシウムのみ $|z\text{スコア}| \leq 2$ の参加者数が異なるが、他の成分では $|z\text{スコア}| \leq 2$ の参加者数及び $|z\text{スコア}| \leq 3$ の参加者数は同じ結果であった(表2、表4)。

外れ値検出に中央値 $\pm 50\%$ 超及び箱ひげ図を用いても報告値のばらつきが大きくてハーモナイズドプロトコルに従った付与値(HuberのH15アルゴリズムを用いたロバスト平均値、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成分は、2009精米では新鮮重当たり及び乾物重当たりのナトリウム、鉄及びカリウムの6成分、2010精米では新鮮重当たり及び乾物重当たりのナトリウム及びカルシウム、並びに乾物重当たりの鉄の5成分、2009ひじきでは水分の1成分であった。これらの成分については、中央値 $\pm 50\%$ 超の外れ値を除去後の中央値を付与値の参考値とした。これまでに報告した技能試験の結果^{7)~10)}では、中央値の標準不確かさ u は計算不可としていたが、この報告では中央値の95%信頼区間を拡張不確かさ(U , 包含係数 $k=2$)として計算した。中央値の95%信頼区間は中央値の上側と下側で幅が異なる場合があるが、上下対称の幅として上側と下側の幅の平均値を求め、その1/2を中央値の標準不確かさとして表2から表4に記載した。そして、中央値の標準不確かさに有効データ数の平方根を掛けて1回測定 of 標準不確かさを求めた。

表2から表4に示した1回測定 of 相対標準不確かさは、複数の試験室が任意の分析法を用いたときの不確かさを示しており、複数の試験室が同じプロトコルの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¹⁹⁾。室間再現相対標準偏差の大きさの評価指標であるHorRat(R)を1回測定 of 相対標準不確かさについてHorwitzの式を用いて計算し、外れ値除去後の報告値のばらつきの評価指標とした。ハーモナイズドプロトコルでは、付与値へのロバスト平均値の採用条件がHorRat(R) ≤ 1.2 のため、付与値計算にHuberのH15アルゴリズムを用いた表2~表4の成分のHorRat(R)はすべて1.2以下である。付与値へのロバスト平均値の採用条件を満たさない場合に、付与値にカーネル密度推定法の最頻値を採用する条件は、最頻値の標準誤差のHorRat(R) ≤ 0.3 (z スコア計算における付与値の不確かさを無視するための条件)のため、1回測定 of HorRat(R) $\leq 0.3 \times$ (有効データ数の平方根)になる。つまり、最頻値を付与値に採用した成分の有効データ数が16個より多くなると、その成分の1回測定 of HorRat(R)は1.2より大きくなる。最頻値を付与値に採用した表2のカルシウムの有効データ数は22個のため1回測定 of HorRat(R)は1.4である。付与値の参考値に中央値を採用した12成分の1回測定 of HorRat(R)は1.7から4.9と大きい。特に、2009精米及び2010精米のナトリウムは1回測定 of HorRat(R)がすべて4を超えており、報告値のばらつきが大きい。

考 察

1. $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値に関する検討

2009精米、2010精米及び2009ひじきの新鮮重当たり及び乾物重当たりの全64元素のうちハーモナイズドプロトコルに従って付与値を決定できなかった11元素を除いた53元素すべてに技能評価で「疑わしい」と判定される $2 < |z\text{スコア}| \leq 3$ の報告値が存在し、「不満足」と判定される $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値が2009精米の新鮮重当たり及び乾物重当たりの亜鉛及び銅以外の49元素に存在した(表2~表4)。53元素中の49元素で、 $|z\text{スコア}| > 3$ となるかたよりの大きい報告値が存在することは、定量分析を行うすべての試験室は分析値のかたよりを定期的に点検する必要性を示している。

$|z\text{スコア}| > 3$ 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結果、同一条件の前処理法及び測定法が1件だけは、蛍光X線法、並び

表 2. 2009年度精米粉中無機元素の技能試験結果

測定対象成分 ^{a)}	報告数	有効データ数 ^{d)}	外れ値検出法 ^{e)}	付与値計算法 ^{f)}	付与値	付与値の標準不確かさ ^{g)}	1回測定の標準不確かさ ^{h)}	1回測定の相対標準不確かさ(%)	HorRat(R) ⁱ⁾	zスコア	zスコア	zスコア	zスコア
										≤2の参加者数	≤2の率(%)	≤3の参加者数	≤3の率(%)
水分 ^{b)} (% (質量分率))	76	(70)	2	H15	(11.7)	(0.05)	(0.40)	(3.4)	(1.2)	(59)	(78)	(68)	(89)
		(76)	1	中央値	(11.7)	(0.05)	(0.40)	(3.4)	(1.2)	(59)	(78)	(68)	(89)
Cd (mg/kg fw)	76	74	1	H15	0.611	0.005	0.044	7.2	0.4	74	97	74	97
Na ^{c)} (mg/kg fw)	21	(16)	1	中央値	(10.8)	(1.4)	(5.4)	(50.0)	(4.5)	(8)	(38)	(11)	(52)
Mg (mg/kg fw)	29	24	2	H15	274	4	18	6.6	1.0	22	76	24	83
		(27)	1	中央値	(277)	(7)	(34)	(12.3)	(1.8)	(22)	(76)	(24)	(83)
Ca (mg/kg fw)	27	22	2	最頻値	41.1	1.1	5.3	12.9	1.4	18	67	21	78
		(23)	1	中央値	(40.9)	(1.2)	(5.6)	(13.7)	(1.5)	(18)	(67)	(21)	(78)
Fe ^{c)} (mg/kg fw)	26	(23)	1	中央値	(2.31)	(0.13)	(0.60)	(26.0)	(1.8)	(17)	(65)	(21)	(81)
Zn (mg/kg fw)	33	33	1	H15	18.7	0.2	1.2	6.4	0.6	32	97	33	100
Cu (mg/kg fw)	35	35	1	H15	3.35	0.05	0.31	9.3	0.7	34	97	35	100
Mn (mg/kg fw)	30	30	1	H15	11.7	0.3	1.4	12.0	1.1	26	87	29	97
K ^{c)} (g/kg fw)	28	(26)	1	中央値	(1.33)	(0.04)	(0.18)	(13.5)	(2.5)	(21)	(75)	(24)	(86)
P (g/kg fw)	22	22	1	H15	1.20	0.02	0.07	5.8	1.1	19	86	21	95
Cd (mg/kg dw)	76	74	1	H15	0.690	0.006	0.049	7.1	0.4	74	97	74	97
Na ^{c)} (mg/kg dw)	21	(16)	1	中央値	(12.3)	(1.5)	(6.1)	(49.6)	(4.5)	(8)	(38)	(11)	(52)
Mg (mg/kg dw)	29	24	2	H15	311	4	21	6.8	1.0	21	72	24	83
		(27)	1	中央値	(315)	(8)	(39)	(12.4)	(1.8)	(23)	(79)	(24)	(83)
Ca (mg/kg dw)	27	22	2	最頻値	46.7	1.3	6.0	12.8	1.4	18	67	21	78
		(23)	1	中央値	(46.5)	(1.3)	(6.1)	(13.1)	(1.5)	(18)	(67)	(21)	(78)
Fe ^{c)} (mg/kg dw)	26	(23)	1	中央値	(2.62)	(0.15)	(0.70)	(26.7)	(1.9)	(18)	(69)	(21)	(81)
Zn (mg/kg dw)	33	33	1	H15	21.2	0.2	1.4	6.6	0.7	32	97	33	100
Cu (mg/kg dw)	35	35	1	H15	3.79	0.06	0.37	9.8	0.7	32	91	35	100
Mn (mg/kg dw)	30	30	1	H15	13.3	0.3	1.6	12.0	1.1	25	83	29	97
K ^{c)} (g/kg dw)	28	(26)	1	中央値	(1.51)	(0.04)	(0.19)	(12.6)	(2.4)	(21)	(75)	(24)	(86)
P (g/kg dw)	22	22	1	H15	1.36	0.02	0.09	6.6	1.2	19	86	20	91

a) mg/kg fw 又は g/kg fw：試料重に水分含量を含む新鮮重（生重量）当たりの元素濃度

mg/kg dw 又は g/kg dw：試料の水分含量を補正した乾物重（乾重量）当たりの元素濃度

b) 水分は適用外の Horwitz の式を解析に利用したため、解析結果はすべて参考値として（）で示した。

c) ハーモナイズドプロトコル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。

d) 付与値を決定したデータ数（外れ値除去後のデータ数）

e) 1：中央値±50%超を外れ値として除外（ハーモナイズドプロトコルに外れ値検出法の例として記載のある方法）

2：1)の除去後に箱ひげ図（ハーモナイズドプロトコルに記載なし）で検出した外れ値を除外

f) H15：HuberのH15アルゴリズムを用いたロバスト平均値（ハーモナイズドプロトコルに従った付与値計算方法）

最頻値：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（H15で付与値を決定できなかった場合のハーモナイズドプロトコルに従った付与値計算方法）

中央値：中央値±50%超を除去後の中央値（ハーモナイズドプロトコルに従った付与値を決定できなかった場合に採用した参考値）。中央値を採用した解析結果はすべて参考値として（）で示した。

g) 付与値計算法がH15の場合：Huberのロバスト標準偏差/√有効データ数

付与値計算法が最頻値の場合：ブートストラップ法で計算した最頻値の標準誤差

付与値計算法が中央値の場合：中央値の95%信頼区間の1/4の値

h) 付与値計算法がH15の場合：Huberのロバスト標準偏差

付与値計算法が最頻値の場合：ブートストラップ法で計算した最頻値の標準誤差×√有効データ数

付与値計算法が中央値の場合：中央値の95%信頼区間の1/4の値×√有効データ数

i) 1回測定の相対標準不確かさ/Horwitzの式を用いた室間再現相対標準偏差の予測値

表 3. 2010年度精米粉末中無機元素の技能試験結果

測定対象成分 ^{a)}	報告数	有効データ数 ^{d)}	外れ値検出法 ^{e)}	付与値計算法 ^{f)}	付与値	付与値の標準不確かさ ^{g)}	1回測定の標準不確かさ ^{h)}	1回測定の相対標準不確かさ(%)	HorRat(R) ⁱ⁾	zスコア ≤ 2の参加者数	zスコア ≤ 2の率(%)	zスコア ≤ 3の参加者数	zスコア ≤ 3の率(%)
水分 ^{b)} (% (質量分率))	96	(95)	1	H15	(12.5)	(0.04)	(0.38)	(3.0)	(1.1)	(80)	(83)	(85)	(89)
Cd (mg/kg fw)	90	84	1	H15	0.185	0.002	0.017	9.2	0.4	83	92	84	93
Na ^{c)} (mg/kg fw)	28	(19)	1	中央値	(7.43)	(0.85)	(3.7)	(49.8)	(4.2)	(10)	(36)	(15)	(54)
Mg (mg/kg fw)	38	37	1	H15	241	3	20	8.3	1.2	34	89	36	95
Ca ^{c)} (mg/kg fw)	39	(34)	1	中央値	(38.1)	(1.1)	(6.1)	(16.0)	(1.7)	(27)	(69)	(31)	(79)
Fe (mg/kg fw)	39	28	1	H15	1.95	0.07	0.35	17.9	1.2	27	69	27	69
Zn (mg/kg fw)	46	44	1	H15	16.5	0.2	1.3	7.9	0.8	43	93	43	93
Cu (mg/kg fw)	46	41	1	H15	2.10	0.04	0.23	11.0	0.8	39	85	41	89
Mn (mg/kg fw)	42	40	1	H15	7.15	0.10	0.64	9.0	0.8	36	86	40	95
K (g/kg fw)	39	37	1	H15	1.03	0.01	0.06	5.8	0.4	33	85	34	87
P (g/kg fw)	36	35	1	H15	1.05	0.01	0.07	6.67	0.4	28	78	30	83
Cd (mg/kg dw)	89	83	1	H15	0.211	0.002	0.019	9.0	0.4	82	92	83	93
Na ^{c)} (mg/kg dw)	27	(19)	1	中央値	(9.00)	(1.16)	(5.07)	(56.3)	(4.9)	(11)	(41)	(14)	(52)
Mg (mg/kg dw)	37	36	1	H15	275	4	23	8.4	1.2	33	89	35	95
Ca ^{c)} (mg/kg dw)	38	(33)	1	中央値	(43.1)	(1.2)	(6.6)	(15.3)	(1.7)	(26)	(68)	(30)	(79)
Fe ^{c)} (mg/kg dw)	38	(28)	1	中央値	(2.18)	(0.13)	(0.70)	(32.1)	(2.3)	(26)	(68)	(27)	(71)
Zn (mg/kg dw)	45	42	1	H15	18.8	0.2	1.3	6.9	0.7	42	93	42	93
Cu (mg/kg dw)	45	40	1	H15	2.39	0.05	0.29	12.1	0.9	38	84	39	87
Mn (mg/kg dw)	41	39	1	H15	8.16	0.12	0.74	9.1	0.8	35	85	39	95
K (g/kg dw)	38	36	1	H15	1.17	0.01	0.07	6.0	0.4	31	82	33	87
P (g/kg dw)	35	34	1	H15	1.20	0.01	0.07	5.8	0.4	28	80	29	83

a) ~ i) : 表 2 参照

に2010精米：鉄の電気加熱式原子吸光法 (248.3 nm) 及びICP発光分析法 (371.9 nm), 銅のICP質量分析法 (63, Co), 2009ひじき：カリウムのICP発光分析法 (404.7 nm) だけであり, 他の方法には同一又は類似の条件で|zスコア| ≤ 2の報告値があり問題点は見つけられなかった。

ハーモナイズドプロトコルに従って付与値を決定できた新鮮重当たりの元素について, 元素ごとに|zスコア| > 3の報告数を調べた結果, 2009精米ではカルシウムの6個 (負のzスコア: 3個, 正のzスコア: 3個), 2010精米では鉄の12個 (負のzスコア: 3個, 正のzスコア: 9個), 2009ひじきでは総ヒ素の7個

表 4. 2009年度ひじき粉末中無機元素の技能試験結果

測定対象成分 ^{a)}	報告数	有効データ数 ^{d)}	外れ値 ^{e)} 検出法	付与値計算法 ^{f)}	付与値	付与値の標準不確かさ ^{g)}	1回測定の標準不確かさ ^{h)}	1回測定の相対標準不確かさ(%)	HorRat(R) ⁱ⁾	zスコア	zスコア	zスコア	zスコア
										≤2の参加者数	≤2の率(%)	≤3の参加者数	≤3の率(%)
水分 ^{b)} (% (質量分率))	39	(39)	1	中央値	(3.9)	(0.08)	(0.47)	(12.1)	(3.7)	(19)	(49)	(25)	(64)
As ^{c)} (mg/kg fw)	32	23 (29)	2 1	H15 中央値	132 (131)	1 (3)	7 (13)	5.3 (9.9)	0.7 (1.3)	22 (22)	69 (69)	25 (25)	78 (78)
Cd (mg/kg fw)	31	28	1	H15	0.651	0.014	0.077	11.8	0.7	27	87	28	90
Pb (mg/kg fw)	24	21	1	H15	1.06	0.04	0.19	17.9	1.1	19	79	21	88
Fe (mg/kg fw)	24	22	1	H15	146	3	13	8.9	1.2	19	79	20	83
Zn (mg/kg fw)	27	24	1	H15	12.6	0.2	1.2	9.5	0.9	22	81	23	85
Cu (mg/kg fw)	28	26	1	H15	2.68	0.04	0.22	8.2	0.6	26	93	26	93
Mn (mg/kg fw)	25	24	1	H15	9.46	0.16	0.78	8.2	0.7	24	96	24	96
Na (g/kg fw)	22	20	1	H15	11.5	0.1	0.5	4.3	1.1	18	82	19	86
K (g/kg fw)	26	21 (24)	2 1	H15 中央値	48.1 (47.7)	0.4 (0.5)	1.7 (2.3)	3.5 (4.8)	1.1 (1.5)	18 (18)	69 (69)	19 (19)	73 (73)
Mg (g/kg fw)	28	25 (26)	2 1	H15 中央値	5.56 (5.57)	0.06 (0.06)	0.28 (0.31)	5.0 (5.6)	1.2 (1.3)	24 (24)	86 (86)	25 (25)	89 (89)
Ca (g/kg fw)	26	24	1	H15	14.0	0.1	0.5	3.6	0.9	20	77	21	81
P (g/kg fw)	22	20	1	H15	0.977	0.012	0.052	5.3	0.9	16	73	19	86
As ^{c)} (mg/kg dw)	32	25 (29)	2 1	H15 中央値	136 (136)	2 (3)	9 (15)	6.6 (11.0)	0.9 (1.4)	22 (22)	69 (69)	25 (25)	78 (78)
Cd (mg/kg dw)	31	28	1	H15	0.676	0.015	0.081	12.0	0.7	27	67	28	90
Pb (mg/kg dw)	24	21	1	H15	1.11	0.04	0.20	18.0	1.1	19	79	21	88
Fe (mg/kg dw)	24	22	1	H15	151	3	14	9.3	1.2	19	79	20	83
Zn (mg/kg dw)	27	24	1	H15	13.1	0.3	1.3	9.9	0.9	22	81	23	85
Cu (mg/kg dw)	28	26	1	H15	2.79	0.04	0.22	7.9	0.6	26	93	26	93
Mn (mg/kg dw)	25	24	1	H15	9.83	0.17	0.82	8.3	0.7	24	96	24	96
Na (g/kg dw)	22	20	1	H15	12.0	0.1	0.6	4.7	1.2	17	77	20	91
K (g/kg dw)	26	19 (24)	2 1	H15 中央値	49.9 (49.7)	0.3 (0.5)	1.3 (2.2)	2.6 (4.4)	0.8 (1.4)	18 (18)	69 (69)	19 (19)	73 (73)
Mg (g/kg dw)	28	25 (26)	2 1	H15 中央値	5.79 (5.80)	0.06 (0.07)	0.30 (0.36)	5.2 (6.2)	1.2 (1.4)	25 (25)	89 (89)	25 (25)	89 (89)
Ca (g/kg dw)	26	24	1	H15	14.6	0.1	0.6	4.1	1.1	20	77	21	81
P (g/kg dw)	22	20	1	H15	1.01	0.01	0.05	5.0	0.9	16	73	19	86

c) 総ヒ素以外のa)～i)：表2参照

(負のzスコア：6個(2個は計算ミスの報告値)、正のzスコア：1個)及びカリウムの7個(負のzスコア：6個(2個は計算ミスの報告値)、正のzスコア：1個)が各技能試験で一番多く、これら4元素だけ $|z$ スコア $|\leq 3$ の率が80%未満であった。ひじきの総ヒ素については、2008年度の技能試験結果¹⁰⁾においても $|z$ スコア $|\gt 3$ の報告数が8個(負のzスコア：8個、正のzスコア：0個)で同様の傾向が認められたが、報告値に負のかたよりの多い原因は不明である。

ハーモナイズドプロトコルに従って付与値を決定できた新鮮重当たりの元素について、参加者ごとに $|z$ スコア $|\gt 3$ の報告数を調べた結果、2009精米：1個が9名、2個が1名、4個が1名の計11名、2010精米：1個が16名、2個が3名、3個が1名、4個が2名、8個が1名の計23名、2009ひじき：1個が8名、2個が5名、3個が3名、4個が1名、5個が1名、9個が1名の計19名が報告していた。2009精米の4個は蛍光X線分析法の報告値であり、2010精米の8個、並びに2009ひじきの5個及び9個は付与値の約1/10の値を報告していた。また、2010精米では付与値の約10倍の値を2名(1名は1元素、もう1名は2元素)が報告していた。付与値の約1/10の値を報告した3名は、今回の技能試験では1kg当たりの濃度の報告を参加者に要求したのに、100g当たりの濃度を報告したと考えられる。付与値の約10倍の値を報告した原因は転記ミス又は計算ミスが疑われる。

分析値がかたよる原因としては、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。 $|z$ スコア $|\gt 3$ の報告値を提出した参加者の内部質管理(IQC: Internal Quality Control)の実施状況は未確認であるが、2011年度に実施した玄米粉中無機元素の技能試験¹¹⁾では、認証標準物質(CRM)を利用している試験室の報告値の方がCRMを利用していない試験室の報告値よりも付与値に近い傾向が認められている。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ことから、技能試験への参加とともに内部質管理を行うことの重要性が改めて確認された。

2. 付与値を決定できなかった元素に関する検討

精米の無機元素分析の技能試験^{7)~9)}は2006年度から2010年度までに今回の2回を含め計5回提供した。5回の技能試験においてハーモナイズドプロトコルに従って付与値を決定できなかった回数を新鮮重当たりの濃度について元素別に集計すると、ナトリウム：

5回、カルシウム：3回、鉄：3回、カリウム：2回、リン：1回であった。これらの元素について(年度、報告数、有効データ数)の形式で示すと、ナトリウム：(2006, 20, 14) (2007, 20, 12) (2008, 17, 13) (2009, 21, 16) (2010, 28, 19)、カルシウム：(2007, 21, 16) (2008, 20, 20) (2010, 39, 34)、鉄：(2006, 25, 23) (2008, 19, 15) (2009, 26, 23)、カリウム：(2006, 24, 21) (2009, 28, 26)、リン：(2007, 15, 14)である。報告数と有効データ数の差は、中央値 $\pm 50\%$ 超の報告数であり、付与値を決定できなかった元素にはかたよりの大きい外れ値が多いことが認められる。ナトリウムはコンタミネーションの発生しやすい元素である²⁰⁾ことが影響していると考えられた。

ひじきの無機元素分析の技能試験は2008年度¹⁰⁾及び2009年度の2回提供した。ハーモナイズドプロトコルに従って付与値を決定できず、外れ値除去後の中央値を参考値に採用した元素は、2008年度のナトリウムだけであった。ただし、2008年度のひじきの技能試験への参加者が26名と少なかったため、鉛、銅、ナトリウム、カルシウム及びリンは有効データ数(12~14個)がハーモナイズドプロトコルの条件(15個以上)を満たさず参考値とした。

参加者数が限定された技能試験に関するIUPAC/CITACガイド²¹⁾には、統計的な不確かさの観点から検討した結果、報告数が30個未満の技能試験の報告値から付与値を決定するのは好ましくなく、参加者には非明示でCRMを配付試料として利用することが好ましいと記載されている。

2010精米のカルシウムでは報告数が39個でもハーモナイズドプロトコルに従って付与値を決定できなかった。したがって、参加者数が多くて有効データ数が30個以上の技能試験においても、ハーモナイズドプロトコルに従って報告値から付与値を決定できない場合があるため、配付試料にCRM又はCRMとトレーサブルな試料²²⁾を可能な限り利用すべきである。

要 約

農研機構食品総合研究所は、精米粉末中のカドミウム及び必須無機元素の技能試験を2009年度(報告数76)及び2010年度(報告数96)に、ひじき粉末中の総ヒ素、カドミウム、鉛及び必須無機元素の技能試験を2009年度(報告数39)に提供した。参加者からの新鮮重当たりの報告値及び参加者が測定した水分を用いて計算した乾物重当たりの値は、IUPACの国際ハーモナ

イズドプロトコルに従って解析した。三つの技能試験でデータ解析した全64元素のうち53元素は、ハーモナイズドプロトコルに従って付与値を決定できた。これら53元素のすべてに技能評価で「疑わしい」と判定される $2 < |z\text{スコア}| \leq 3$ の報告値が存在し、そのうち49元素には「不満足」と判定される $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値が存在した。これらの結果は、分析機関は定期的に分析値の精確さを点検する必要があることを示している。

謝 辞

技能試験提供時の農研機構食品総合研究所食品分析・標準化センター長の矢部希見子博士、前センター長の安井明美博士に感謝いたします。試料調製を補助していただいた農研機構食品総合研究所品質情報解析ユニットの進藤久美子主任研究員、尾藤知香氏、状態分析ユニットの白井美幸氏に深く感謝いたします。

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) 内藤成弘, 門倉雅史, 安井明美, 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, *食総研報*, **78**, 47-55 (2014).
- 10) 内藤成弘, 成川知弘, 安井明美, ひじき粉末中の総ヒ素, カドミウム, 鉛及び必須無機元素の2008年度技能試験結果, *食総研報*, **79**, 47-56 (2015).
- 11) Miyashita, S., Inagaki, K., Naito, S., Shindoh, K., Narukawa, T., Zhu, Y., Kuroiwa, T., Hioki, A., Fujimoto, T. and Chiba, K., Identification of possible technical problems in determination of the major inorganic constituents of brown-rice flour by evaluating proficiency test results, *Anal. Bioanal. Chem.*, **405**(25), 8347-8362 (2013).
- 12) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会食品成分委員会編, [付表] 水分定量法: 食品別試料前処理法と測定方法一覧表, 「五訂増補日本食品標準成分表分析マニュアル」, (国立印刷局, 東京), pp. 9-11 (2005).
- 13) 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).
- 14) Hill, I.D., 95% confidence limits for the median, *J. Stat. Comput. Simul.*, **28**(1), 80-81 (1987).
- 15) 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).
- 16) 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).
- 17) 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).
- 18) Codex, CAC/GL 72-2009, Guidelines on analytical terminology (2009).
- 19) Thompson, M., Lowthian, P.J., A Horwitz-like function describes precision in a proficiency test, *Analyst*, **120**(2), 271-272 (1995).
- 20) 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).
- 21) Kuselman, I. and Fajgelj, A., IUPAC/CITAC Guide:

Selection and use of proficiency testing schemes for a limited number of participants—chemical analytical laboratories (IUPAC Technical Report), *Pure & Appl. Chem.*, **82**(5), 1099-1135 (2010).

- 22) Kuselman, I., Weisman, A., Wegscheider, W., Traceable property values of in-house reference materials, *Accred. Qual. Assur.*, **7**(3), 122-124 (2002).

引用 URL

- i) http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/survei/pdf/guide_zenbun_1.pdf (2015. 10. 16)
- ii) <https://www.eptis.bam.de/en/index.htm> (2015.10. 16)
- iii) <http://sid.gsi.co.jp/fera/> (2015. 10. 16)
- iv) <http://www.jsac.or.jp/ginousiken/> (2015. 10. 16)
- v) http://www.fdsc.or.jp/service/gaibuseido/gaibuseido_main.html (2015. 10. 16)
- vi) <http://www.jfrl.or.jp/seminar/program.html> (2015. 10. 16)
- vii) <http://www.jffic.or.jp/proficiencytest> (2015. 10. 16)
- viii) <https://cosmokai.com/survey/> (2015. 10. 16)
- ix) <http://www.kanso.co.jp/environment/analysisExam/index.html> (2015. 10. 16)
- x) <https://www.nmij.jp/public/event/2014/proficiencytest/main.html> (2015. 10. 16)
- xi) http://www.eoma.aoac.org/app_d.pdf (2015. 10. 16)
- xii) <http://www.r-project.org/> (2015. 10. 16)