

US FDA EAM 4.7 ICP-MS メソッドに従った 食品中の元素測定

IntelliQuant データ解析を用いた食品ルーチン分析の
適応範囲の拡大



著者

Jenny Nelson¹

Elaine Hasty²

Leanne Anderson²

Macy Harris²

¹Agilent Technologies, Inc.

²CEM Corporation, USA

はじめに

消費者は、購入した食品が安全であることを求めているため、メーカーは、有害な薬品と病原体の濃度を厳密にコントロールする措置を講じています。さらに、多数の国において、政府および規制当局が食品関連の公衆衛生を保護するための法的義務を負っています。食品中でコントロールされる薬品には、残留農薬のような有機汚染物質、また重金属のような無機汚染物質があります。米国食品医薬品局（US FDA）では、さまざまな食品を規制しています。US FDA は、ラボが食品安全性を保証するために使用する必要がある分析メソッドの詳細も公開しています。例えば、FDA 元素分析マニュアル（EAM）4.7 は、マイクロ波による酸分解を使用した ICP-MS により、食品中の 12 元素を測定する方法について記述した包括的なメソッドです。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（1）。

現在では、食品試験ラボが EAM 4.7 メソッドを使用して、Agilent ICP-MS で分析を実施することが非常に簡単になっています。Agilent シングル四重極 ICP-MS では、ヘリウム (He) コリジョンセルモードで動作するオクタポールリアクションシステム (ORS⁴) セルと、運動エネルギー弁別 (KED) を使用しています。この組み合わせは、一般的な多原子イオン干渉をコントロールするために最適な構成であり、より正確な分析結果が得られます。Se-78、P-31、Si-28 など、バックグラウンドが高い成分の検出を改善するために、ORS⁴ セルでは拡張された高エネルギーの He モードを使用できます。拡張 He モードではこれらの干渉成分の検出限界が低くなるため、H₂、O₂、NH₃ のような反応性セルガスは不要です。反応性ガスを使用しないことにより、セル内で新しい分子干渉物が形成されず、データの品質が向上し、メソッドが効率化されます (2)。Agilent ICP-MS は広いダイナミックレンジ (10 または 11 桁) を実現しているため、食品サンプル中の主要成分と微量成分を 1 回の分析で測定できます。広いダイナミックレンジにより、主要元素のカスタムチューニング条件を排除してメソッドの設定を簡略化すると同時に、範囲外の値に対する再分析を低減できます。

アジレントの高マトリックス導入 (HMI) 技術により現在の優れたプラズマ堅牢性がさらに向上し、ICP-MS において最大 3 % の総溶解固形分 (TDS) 濃度のサンプルを処理できるようになります (超 (U) HMI では最大 25 %)。HMI (および UHMI) では、エアロゾル希釈を使用して高マトリックスサンプルを処理しているため、サンプルの前処理時間が短縮され、従来の液体希釈によるサンプリングエラーまたは汚染物質が導入されるリスクが最低限に抑えられます (3、4)。HMI/UHMI の別の利点は、マトリックス抑制がほぼ排除されていることです。そのため、さまざまな高マトリックスサンプル分解物を 1 回の測定で分析でき、マトリックスマッチングが不要になります。

Agilent ICP-MS MassHunter IntelliQuant Quick Scan 機能では、すべてのサンプルのフル質量スペクトルデータをわずか数秒間で取得することで、データ確認を簡略化します。IntelliQuant の結果では、最大 78 元素の半定量濃度が得られると同時に、同位体アバンドランスプレートとの比較によって、予測していない元素を同定して確認できます。結果の周期表「ヒートマップ」では、サンプル中のすべての元素の濃度が即座にサンプルに表示されます。また IntelliQuant では、各サンプルの総マトリックス固形分 (TMS) 含有量も計算して表示できます。TMS データでは、バッチを通した溶解固形分濃度での総マトリックス負荷と変動が実用的に表示されます (5)。

この研究では、単一の He セルガスメソッドによる複数の食品サンプル中の 20 元素の分析において、Agilent 7800 ICP-MS および Agilent SPS 4 オートサンプラを使用する方法について説明します。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。これらの元素から得られたデータ品質を、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。FAP とは、サンプル前処理の前に添加されるサンプルのことです。

実験方法

標準液

標準液を 3 % 硝酸 (HNO₃) および 0.5 % 塩酸 (HCl) で調製しました。HCl は、Agilent ICP-MS システムを使用した分析の際に日常的にサンプル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、標準の He セルモードで簡単にコントロールできます。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、Zn、および Mn 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 % HNO₃、0.5 % HCl、および 10 % イソプロパノール (IPA) で調製しました。4.7 メソッドに従い、IPA を ISTD に加えて As と Se の感度を調製しました。これは、マイクロ波分解後の残留炭素のためです。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、ゲイサースバーグ、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。使用した SRM は、NIST 1546a ミートホモジネート、NIST 1549 無脂肪粉ミルク、および NIST 2385 懸濁液状ホウレンソウです。

この研究では SRM の他に、脂肪、タンパク質、炭水化物の組成 % が異なるさまざまな食品サンプルを分析しました。ビーフジャーキー、栄養添加シェイク、ゴーダチーズ、グミベア、ドーナツ、およびブラックチョコレートは、米国のノースカロライナ州のスーパーマーケットで購入しました。ペパロニ、ライスヌードル、冷凍食品、および冷凍ピザで等のサンプルも、同じバッチで分解して分析し、その分析結果を別の研究で報告しています (6)。

標準とサンプル前処理

この研究で使用したドーナツ以外の食品サンプルはすべて、「受け入れ時の状態」で分解しました。ただし、ドーナツは、サンプリングの前に袋の中で砕きました。次にサンプルを、米国の CEM Corporation にある MARS 6 閉容器マイクロ波分解システムを使用して、EAM 4.7 で示されている分解手順に従って前処理しました。約 0.5 g の各食品サンプルまたは SRM を正確に計量して、75 mL PFA ライナ付き MARS Xpress 容器に移しました。8 mL の HNO₃ と 1 mL の H₂O₂ を各容器に加えました。表 1 に示す加熱プログラムに従って、サンプル、SRM、および添加サンプル (FAP) を 1 回のバッチで 2 回繰り返して前処理して分解しました。各分解バッチは、すべてのサンプルタイプで 1 つのプログラムにより、さまざまな食品サンプルマトリックスが含まれている最大 40 個の容器に対応できます。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 1. 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
ランブ時間 (分)	25
ホールド時間 (分)	15
温度 (°C)	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 サンプルごとの後に定期的に QC を自動挿入して、繰り返し分析しました。

装置構成

分析には、ORS⁴ コリジョンセルおよび HMI エアゾール希釈システムを含む Agilent 7800 ICP-MS を使用しました。7800 の後継機として Agilent 7850 ICP-MS が提供されていますが、ここで報告した構成と分析設定は両方のモデルに適用されます。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 ICP-MS 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す。インターフェースは、ニッケルめっき銅製サンプリングコーンおよびニッケル製スキマコーンで構成しました。

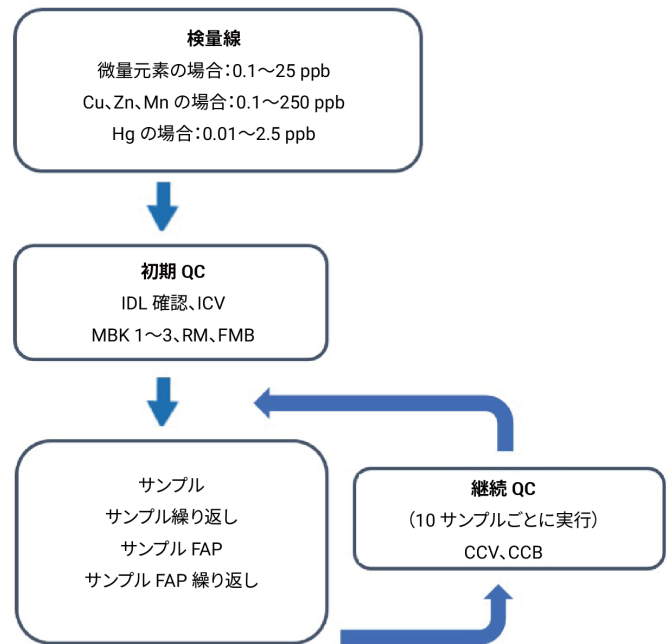


図 1. 分析シーケンス。

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)

混合希土類元素 (REE) は第二イオン化ポテンシャルが比較的低いため、プラズマ中に二価イオン (M²⁺) が即座に形成されます。サンプル中に Nd、Sm、Gd、Dy のような REE が非常に高濃度で存在する場合、M²⁺ 干渉物が As や 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 ¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵⁵Gd、¹⁶³Dy をモニタリングして、M²⁺ が干渉する可能性について評価することを推奨しています。Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアには、As と Se の測定信号に対して REE²⁺ イオンが及ぼす影響を修正するための使いやすい自動化機能が備えられています。

ICP-MS MassHunter ソフトウェア (バージョン 4.6 以降) の IntelliQuant 機能を使用すると、未知のサンプルを REE (および周期表全体) に対して簡単にスクリーニングできます。IntelliQuant は、1 回のフル質量スペクトルスキャンをわずか 2 秒の測定時間で実行します。IntelliQuant の結果から、食品サンプルに関する次のような貴重な情報が得られます。

- REE など、各サンプルの元素組成。結果は、表または周期表のヒートマップとして表示できます。
- 同位体テンプレートによる予測していない元素の確認。
- 各サンプルまたは代表的なサンプルの分析に基づいた総マトリックス固形分 (TMS) 濃度の推定値。

TMS 機能は、IntelliQuant 半定量データを使用してサンプルのおおよその固形分濃度を計算します。この計算では、Ar、O、N のようなガス元素と、C、P、S、ハロゲン化物は除外されるため、より正確な結果が得られます。メソッド設定を簡略化して、キャリブレーションされていない元素で可能な限り最高の精度を実現するために、半定量データ（および、TMS 計算）において、定量標準液から生成された質量レスポンスプロファイルを使用しています。TMS 機能は、ISTD 抑制の考えられる原因を特定するための優れた診断ツールです。特に、分析困難な可能性のある未知の食品サンプルマトリックスを取り扱う場合、またサンプルを希釈する必要があるかどうか、または HMI の設定が必要であるかどうかを判断する場合に有効です。この研究で分析したサンプルの測定 TMS 濃度を表 2 に示します。

表 2. ICP-MS MassHunter の TMS 機能で得られた 6 種類の食品サンプルの総マトリックス固形分データ。各サンプルは 2 回調製し、各前処理を 2 回測定しました。データは、希釈に対して修正しています。濃度単位：ppm

	ビーフ ジャーキー	栄養添加 シェイク	ゴーダ チーズ	グミベア	ドーナツ	ブラック チョコレート
TMS	36433	3872	15136	768	6637	17292

Agilent 7800 の主な使用条件（プラズマ設定など）は通常、プリセットメソッドからロードされており、測定対象のサンプルタイプに合わせて適切に選択されています。今回は、測定対象の食品タイプの代表的なマトリックス濃度に基づいて、HMI-4 のプラズマプリセットメソッドを使用しました（表 3）。HMI 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。成分はすべて He モードで取り込みました（Se の場合は拡張 He モード）。機器の使用条件を表 3 に示します。

表 3. 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 (HMI) 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**)
エネルギー弁別 (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。

** 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 7800 ICP-MS の検出限界 (DL) およびバックグラウンド相当濃度 (BEC) を表 4 に示します。EAM メソッドの検出および定量下限（表 4 を参照）は、分析の最後（n = 10）で測定したメソッドブランクに基づいて計算しました（7）。セルガスとして He のみを使用して、EAM 4.7 で必要な 12 元素を含む 20 元素に対してデータを取り込みました。7800 ICP-MS の定量下限値は、すべての元素において EAM 4.7 で規定されている数値よりも良好です。

表 4. 7800 ICP-MS の検出下限値と EAM 4.7 の規定限界値

元素	ICP-MS MassHunter		EAM 4.7 規定限界値に 基づいた計算値		EAM 4.7 規定分析 限界値	
	DL (µg/kg)	BEC (µg/kg)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
27 Al	0.148	0.421	1.167	9.103		
51 V	0.065	0.311	0.996	7.770		
52 Cr	0.032	0.176	0.275	2.144	5.39	48.9
55 Mn	0.016	0.125	1.224	9.546	2.33	21.2
56 Fe	0.012	0.671	0.875	6.827		
59 Co	0.004	0.006	0.029	0.225		
60 Ni	0.011	0.073	0.316	2.463	6.38	58.0
63 Cu	0.008	0.550	0.196	39.32	6.02	54.7
66 Zn	0.049	0.286	1.865	14.555	37.4	340
75 As	0.005	0.059	0.217	1.693	1.27	11.6
78 Se	0.016	0.046	0.404	3.149	7.28	66.1
95 Mo	0.010	0.014	1.196	9.333	5.18	47.1
111 Cd	0.002	0.003	0.037	0.287	0.408	3.71
121 Sb	0.005	0.012	0.075	0.582		
137 Ba	0.018	0.009	0.151	1.176		
201 Hg	0.003	0.010	0.681	5.313	0.861	7.82
205 Tl	0.002	0.001	0.174	1.355	*0.281	*2.10
208 Pb	0.003	0.013	0.034	0.266	1.20	10.9
232 Th	0.006	0.004	0.052	0.409		
238 U	0.001	0.002	0.026	0.202		

元素はすべて He モードで取り込みました（Se の場合は拡張 He モード）。規定分析限界値は EAM 4.7 に記載されており、1 年間にわたる単一ラボでのバリデーション時に測定されたメソッドブランクに基づいています（n = 143）。*単一ラボでのバリデーションに基づいた値（n = 27）

機器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 5 回分析しました。図 2 に示すように、5 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。

表 5. 希釈に対して修正した 3 種類の食品 SRM の平均測定濃度。2 回の別の分解から計算した平均値、それぞれを 2 回測定してそれを 3 回繰り返して実行

元素	NIST 1546a ミートホモジネート				NIST 1549 無脂肪粉ミルク				NIST 2385 懸濁液状ホウレンソウ			
	認証濃度 (mg/kg)	測定濃度 (mg/kg)	回収率 (%) *	QC 基準	認証濃度 (mg/kg)	測定濃度 (mg/kg)	回収率 (%) *	QC 基準	認証濃度 (mg/kg)	測定濃度 (mg/kg)	回収率 (%) *	QC 基準
⁵² Cr					0.0026	< DL	**					
⁵⁵ Mn	0.286	0.285	100	合格	0.260	0.269	103	合格	3.81	3.65	96	合格
⁵⁶ Fe	10.17	10.9	107	合格	1.78	1.77	100	合格	17.1	16.6	97	合格
⁶³ Cu	0.605	0.602	100	合格	0.7	0.748	107	合格	0.90 ^R	0.818	91	
⁶⁶ Zn	17.88	19.0	106	合格	46.1	42.4	92	合格	8.37	7.94	95	合格
⁷⁸ Se	0.281	0.301	107	合格	0.11	0.118	107	合格				
⁹⁶ Mo	0.016 ^R	0.019	119									
¹¹¹ Cd					0.0005	< LOQ	**					
¹³⁷ Ba	0.077 ^R	0.079	103									
²⁰¹ Hg					0.0003	< LOQ	**					
²⁰⁸ Pb					0.019	0.022	116	合格				

* 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。

** 認証値として計算されていない回収率は、メソッドの LOQ に近いまたはメソッドの LOQ 未満の値です。R = 非認証参照値。

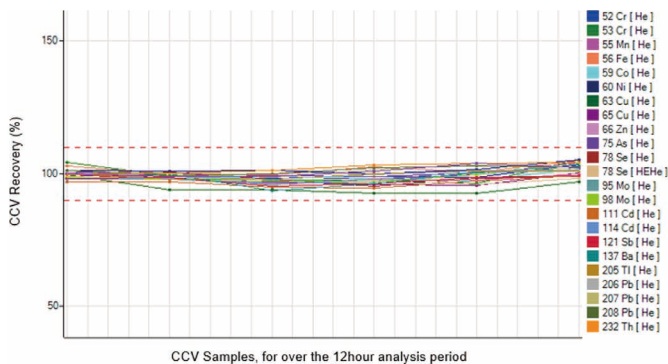


図 2. 12 時間のシーケンスにわたる CCV 回収率、分析シーケンスの終了時を含む

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 7800 ICP-MS で 2 回分析しました (分析あたり 3 回繰り返し)。表 5 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。

マトリックス効果と添加回収率

非スペクトル干渉 (マトリックス効果) について試験するために、1 および 50 ppb の 2 種類の添加メソッドブランク (FMB) を調製しました。元素 Al、Fe、Cu、Zn に対しては高濃度添加を使用し、残りの微量元素に対しては低濃度添加を使用しました。FMB はメソッド手順全体を通して定期的に分析しました。表 6 に示すように、回収率はすべて EAM 4.7 メソッドで許容される回収率範囲の 90 ~ 110 % 以内に収まっていました。

食品サンプル分析における分解の回収率および 7800 ICP-MS メソッドの精度を確認するために、添加回収率 (FAP) 試験を実施しました。2 種類の食品サンプル (ビーフジャーキーとグミベア) をランダムに選択し

ました。すべての成分に対して両方のサンプルに 1 および 50 ppb の 2 つの濃度を添加し、ICP-MS で測定しました。元素濃度が天然由来の 5 ppb 未満というサンプルの場合、1 ppb の添加回収率が報告されています。濃度が天然由来より高いサンプルの場合、50 ppb の添加回収率が報告されています。表 6 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。

食品サンプルの定量結果

6 種類の食品の定量結果を表 7 に示します。EAM 4.7 で規定されている 12 元素の他に、Al、V、Fe、Sb、Ba、Th、U のデータも示しています。各サンプルの IntelliQuant データによると、⁷⁵As⁺ に対する ¹⁵⁰Nd²⁺ と ¹⁵⁰Sm²⁺ からの M²⁺ 干渉および ⁷⁸Se⁺ に対する ¹⁵⁶Gd²⁺ と ¹⁵⁶Dy²⁺ からの M²⁺ 干渉は、REE の濃度が低いため、問題になるとは考えられませんでした。

ブラックチョコレート中の Cd と Pb の測定濃度は、他の食品と比較して高くなっています。チョコレートには Cd が含まれていることが知られており、この Cd は一部のカカオプランテーションの土壤中に存在しています (8)。米国ではチョコレート中の Cd に規定値を設けていませんが、欧州連合 (EU) では 2019 年 1 月 1 日に最大濃度を導入しました (9)。50 % を超える総乾燥ココア固形分を含むブラックチョコレートの規定値は 0.80 mg/kg (800 ppb) です。測定値の 205 ppb は、EU の最大濃度を十分に下回っています。

FDA は、子どもが頻繁に購入していると考えられる飴の最大 Pb 濃度を 0.1 ppm (100 ppb) にするよう推奨しています (10)。グミベアとチョコレート中の Pb の測定濃度は、最大ガイドライン濃度を十分に下回っています。

表 6. 食品サンプル分解物の測定結果。2 回の別の分解から計算した平均値、それぞれを 2 回測定してそれを 3 回繰り返して実行

元素	定量結果		添加メソッドブランク		ビーフジャーキー		グミベア	
	ビーフジャーキー	グミベア	1.0 ppb 添加		1.0 ppb 添加		1.0 ppb 添加	
	ppb		平均回収率 ±1σ (%)	QC 基準	平均回収率 ±1σ (%)	QC 基準	平均回収率 ±1σ (%)	QC 基準
²⁷ Al	3700	1390	101 *	合格	117 *	合格	114 *	合格
⁵¹ V	< DL	< DL	96	合格	104	合格	113	合格
⁵² Cr	107	162	101	合格	110	合格	102	合格
⁵⁵ Mn	2630	31.6	99	合格	90	合格	100	合格
⁵⁶ Fe	54200	1210	98 *	合格	89 *	合格	111 *	合格
⁵⁹ Co	1.0	1710	101	合格	99	合格	104	合格
⁶⁰ Ni	259	< DL	102	合格	101	合格	104	合格
⁶³ Cu	1250	157	100 *	合格	110 *	合格	94	合格
⁶⁶ Zn	82400	< DL	94 *	合格	88 *	合格	105	合格
⁷⁵ As	13.2	< DL	93	合格	98	合格	94	合格
⁷⁸ Se**	476	< DL	98	合格	95	合格	103	合格
⁹⁵ Mo	47.7	7.6	99	合格	98	合格	97	合格
¹¹¹ Cd	31.6	6.5	97	合格	102	合格	96	合格
¹²¹ Sb	2630	< DL	90	合格	93	合格	89	合格
¹³⁷ Ba	577	9.7	96	合格	95	合格	106	合格
²⁰¹ Hg	< DL	< DL	97	合格	84	合格	82	合格
²⁰⁵ Tl	< DL	< DL	94	合格	88	合格	100	合格
²⁰⁸ Pb	9.5	< DL	97	合格	101	合格	102	合格

両方のサンプルの希釈係数は～200 でした。*50 ppb 添加を使用しました。**Se では拡張 He モードを使用。

表 7. 6 種類の食品の定量データ。単位：μg/kg

	ビーフジャーキー	栄養添加シェイク	ゴードーチーズ	グミベア	ドーナツ	ブラックチョコレート
²⁷ Al	3700 ± 224	746 ± 10	705 ± 131	1390 ± 300	121000 ± 2900	33600 ± 1600
⁵¹ V	25.6 ± 5.9	7.1 ± 1.9	< DL	30.8 ± 2.8	33.1 ± 1.7	82.3 ± 8.8
⁵² Cr	107 ± 3	197 ± 2	71.9 ± 3.5	162 ± 4	135 ± 9	1540 ± 36
⁵⁵ Mn	2630 ± 120	6400 ± 56	263 ± 4	31.6 ± 2.4	2500 ± 46	20400 ± 110
⁵⁶ Fe	54200 ± 1400	23900 ± 227	1270 ± 1	1710 ± 27	15600 ± 200	127000 ± 2100
⁵⁹ Co	1.0 ± 0.2	< DL	< DL	< DL	< DL	538 ± 4
⁶⁰ Ni	259 ± 66	57.5 ± 6.4	34.6 ± 2.6	157 ± 5	193 ± 33	5080 ± 35
⁶³ Cu	1200 ± 30	2590 ± 22	210 ± 4	< DL	543 ± 25	18700 ± 148
⁶⁶ Zn	82400 ± 1890	21900 ± 189	43900 ± 260	< DL	4380 ± 50	39700 ± 320
⁷⁵ As	13.2 ± 0.4	6.6 ± 0.5	3.4 ± 0.4	7.6 ± 0.6	6.8 ± 0.6	16.3 ± 0.7
⁷⁸ Se*	476 ± 5	131 ± 1	50.6 ± 0.5	< DL	88.9 ± 2.5	98.4 ± 5.7
⁹⁵ Mo	47.7 ± 2.6	227 ± 3	82.5 ± 1.4	9.7 ± 0.6	144 ± 10	218 ± 4
¹¹¹ Cd	31.6 ± 0.7	19.6 ± 0.6	18.9 ± 0.1	18.7 ± 0.1	29.3 ± 0.6	205 ± 2
¹²¹ Sb	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
¹³⁷ Ba	577 ± 40	116 ± 3	619 ± 12	77.1 ± 1.3	654 ± 24	7500 ± 28
²⁰¹ Hg	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
²⁰⁵ Tl	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
²⁰⁸ Pb	9.5 ± 0.8	< DL	< DL	< DL	6.7 ± 0.5	29.8 ± 0.9
²³² Th	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
²³⁸ U	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL

*Se では拡張 He モードを使用

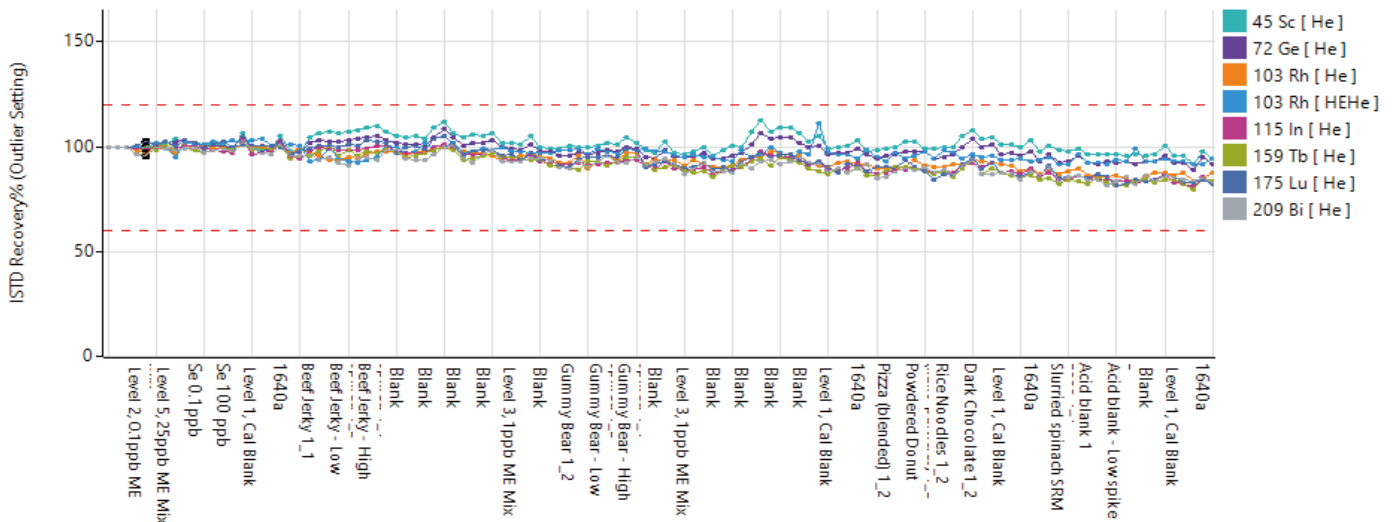


図 3. 12 時間にわたる ISTD 測定値の安定性。すべてのサンプルについて、ISTD 回収率をキャリブレーションブランクで正規化しました。

ISTD 回収率 (%)

図 1 に示した分析シーケンスを、12 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、プラズマの高い堅牢性および 7800 ICP-MS と HMI の高マトリックス耐性が示されています。

IntelliQuant データ

分析者が ICP-MS MassHunter プリセットメソッドを使用して定量メソッドを作成する場合、IntelliQuant Quick Scan 取り込みは He モードのチューンステップで事前定義されています。IntelliQuant では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 秒の追加測定時間ですべてのサンプルのフル質量スペクトルデータを自動的に取り込むことができ、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 He コリジョンセルモードで取り込まれるため、分析者は一般的な多原子イオン干渉を発生させずに、データの品質を保証できます。

この研究では、7800 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 4 および 5 に示すように、このデータは周期表ヒートマップとして表示できます。ヒートマップには、各サンプル中の最大 78 種類の元素のおおまかな濃度が表示されており、色が濃くなるほどその元素の濃度が高いことを示しています。

IntelliQuant データにより、サンプル中に存在する元素の全体像を把握することができます。これは、標準液に含まれていない元素のデータを報告できるためです。この利点はドーナツのヒートマップ表示にも現れており (図 4)、Ti の濃度が少し高いことを示しています (パッケージには食品添加物「TiO₂」とラベル表示)。ドーナツサンプル中の Ti の IntelliQuant 半定量結果は ~ 90 ppm でした。図 5 にブラックチョコレートのヒート

マップ結果を示しています。Ca、Cr、Ni、W、Pb の濃度が少し高いことがわかります。図 6 はブラックチョコレートの IntelliQuant Quick Scan スペクトルを示しています。W の天然同位体テンプレートに良好に一致しており、ブラックチョコレート中にこの元素が存在していることが確認できます。

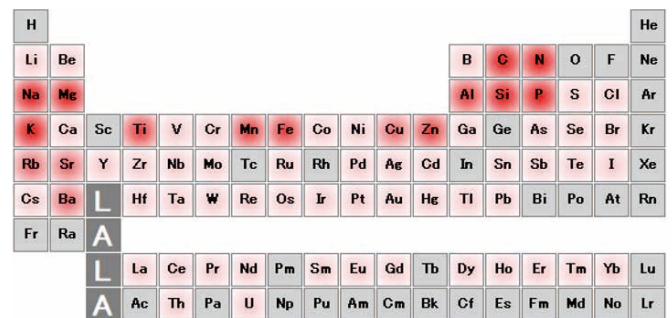


図 4. ドーナツの ICP-MS IntelliQuant データの周期表ヒートマップ

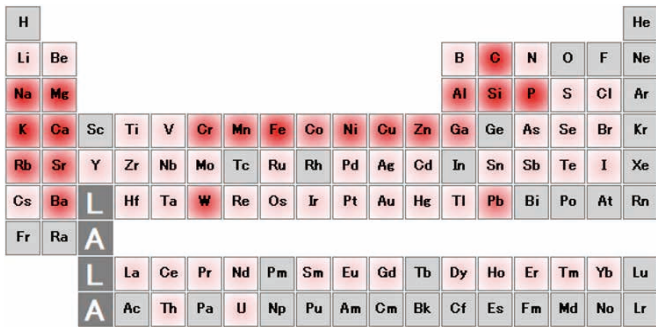


図 5. ブラックチョコレートの ICP-MS IntelliQuant データの周期表ヒートマップ

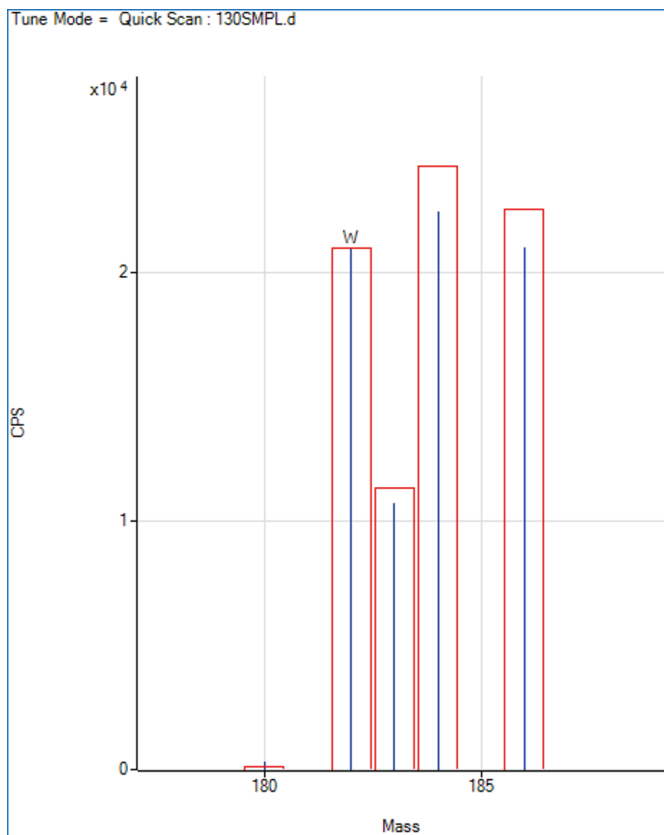


図 6. IntelliQuant Quick Scan 質量スペクトルが同位体テンプレートに一致していることから、ブラックチョコレートで報告されている W の濃度が予想以上に高いことを確認しました。

結論

Agilent 7800 ICP-MS を使用して、食品および関連製品に対する US FDA EAM メソッド 4.7 に従い、日常の食品中に存在する複数の元素を分析しました。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。

ICP-MS および ICP-MS MassHunter ソフトウェアの機能を使用してメソッド作成を簡略化し、機器の性能を向上させ、高品質のデータを得ることができました。

- プリセットメソッドとオートチューンを使用して、機器の操作パラメータを事前定義して最適化し、機器の設定を迅速化しました。
- ORS⁴ セルガスを単一のガスと動作させました（ヘリウム-KED モード）。これは未知サンプルの定量分析における標準の動作モードです。添加回収率データが示すように、He モードは多原子イオン干渉を効果的に除去しており、As および Se を含むすべての元素に対して高品質の多元素データを取得できました。
- IntelliQuant を使用して各サンプルに存在するすべての測定可能元素の半定量濃度を取得し、ノンターゲット元素が予期せず存在していることも確認しました。また IntelliQuant では、食品分解物の総マトリックス含有量の推定値も取得できるため、メソッドの最適化とルーチンメンテナンスのスケジューリングにも有効でした。

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。この機器は、EAM メソッドで規定されている公称検出限界も要件以上に満たしており、12 時間にわたる分析で優れた安定性を示しました。

今回の研究では、Agilent ICP-MS が食品中の微量元素の多元素ルーチンスクリーニングに適しており、食品安全性管理プログラムに最適であることを示しました。

参考文献

1. 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 November 2020, <https://www.fda.gov/media/87509/download>
2. 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](https://www.agilent.com/publications/5990-7573JAJP)
3. High Matrix Introduction, Agilent ICP-MS technology brief, [5994-1170EN](https://www.agilent.com/publications/5994-1170EN)
4. Wim Proper, Ed McCurdy, Junichi Takahashi, Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for High Salt Matrix Analysis: Extending the matrix tolerance of ICP-MS to percent levels of total dissolved solids, Agilent publication, [5991-4257EN](https://www.agilent.com/publications/5991-4257EN)
5. Agilent ICP-MS IntelliQuant Software: For greater sample insight and confidence in results, Agilent publication, [5994-1677EN](https://www.agilent.com/publications/5994-1677EN)
6. Jenny Nelson, Elaine Hasty, Leanne Anderson, Macy Harris, Spectroscopy online, *in print*
7. William C. Cunningham, William R. Mindak, Stephen G. Capar, US FDA Elemental Analysis Manual For Food and Related Products, 3.2 Terminology, 2014, accessed November 2020, <https://www.fda.gov/media/89337/download>
8. Oliver Nieburg, Killing at source: How to avoid cadmium and lead in chocolate, Confectionery News, 16-Sep-2016, accessed November 2020, <https://www.confectionerynews.com/Article/2016/09/16/How-to-avoid-cadmium-and-lead-in-chocolate-Safety-recall-prevention>
9. Cadmium in Food, European Union, accessed November 2020, https://ec.europa.eu/food/safety/chemical_safety/contaminants/catalogue/cadmium_en
10. US FDA, Guidance for Industry: Lead in Candy Likely To Be Consumed Frequently by Small Children, accessed November 2020, <https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/guidance-industry-lead-candy-likely-be-consumed-frequently-small-children>

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2021

Printed in Japan, February 11, 2021

5994-2839JAJP

DE44160.6783101852