

技術報告

精米粉末中のカドミウム及び必須無機元素の2007年度技能試験結果

内藤 成弘, 進藤 久美子, 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

Results of the proficiency testing program for determination of cadmium and essential inorganic elements in milled rice flour in 2007

Shigehiro Naito, Kumiko Shindoh, Akemi Yasui

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 a proficiency testing program for determination of cadmium and essential inorganic elements in milled rice flour in 2007. Reported values from 47 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 $|z \text{ score}| > 2$. Assigned values of sodium, calcium and phosphorus could not be determined according to the Harmonized Protocol because of large variability between reported values. For these three analytes, informative values were determined from median values of reported values after removing outliers or mean values of 20 samples analyzed in a homogeneity test. Among the 18 laboratories which submitted at least a value with $|z \text{ score}| > 3$, 10 laboratories reported more than one value with $|z \text{ score}| > 3$.

Keywords: 技能試験, 精米粉末, カドミウム, 必須無機元素, 水分

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⁶⁾. 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の条件の一つとして, 適切なプロフィシエンシィテスティング (技能試験) への参加を挙げており⁷⁾, 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)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から414プログラム、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から125プログラムが提供されている⁸⁾。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^{9)~14)}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、さらに成分表示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て、技能試験の提供を2006年度から開始した¹⁵⁾。

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蒙するためにも、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、2007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92%弱に精米し、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20gをデジチューブ(ジーエルサイエンス, 65 mL)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1g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1gをアルミ箔カップに分取し(n=2)、通風式加熱乾燥機(テオー科学製作所)にて135℃、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1gを用いて、135℃、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2007年10月15日に48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2007年12月14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±50%超の値を外れ値とする方法以外に箱ひげ図¹⁶⁾も用いた。zスコアを計算するときの標準偏差は、付与値又は参考値をHorwitzの式¹⁷⁾¹⁸⁾に代入して計算した。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Excel2002及びフリーウェアのR2.6(<http://www.r-project.org/>)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_{an} は、試験目的に適合した標準偏差 σ_p の1/2以下を推奨している。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空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。新鮮重当たりの測定値を水分値で補正した乾物重当たりの測定値を用いて計算した不確かさには、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が、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-0.1%（銅のみ）～0%（銅以外の9元素）であった。水分の参考値6.3%の精米粉末試料を配付した2006年度技能試験⁵⁾の均質性確認試験結果でも、10元素の乾物重当たりの測定値の合成相対標準不確かさは、新鮮重当たりの測定値の合成相対標準不確かさの-0.3%～+0.2%であり、低水分の試料では、併行条件下で20点（10試料×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

締め切り日までの44試験室と締め切り後の3試験室の合計47試験室から報告用紙が返送された。47試験室の所属先による分類を表2に示す。

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、カルシウム及びリンの報告値は、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

表2. 参加者の所属先による分類

参加機関	参加人数
独法研究機関	16
都道府県の研究機関	14
依頼分析機関	14
民間会社	2
大学	1
計	47

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))	13.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.7
Cd (mg/kg dw)	0.430	0.008	0.003	0.004	0.004	0.009	2.1
Na (mg/kg dw)	7.47	0.18	0.08	0.09	0.09	0.20	2.7
K (mg/kg dw)	1253	26	3	12	12	29	2.3
Mg (mg/kg dw)	397	4	8	2	8	9	2.3
Ca (mg/kg dw)	65.8	1.4	0.8	0.6	0.8	1.6	2.4
P (mg/kg dw)	1357	34	11	16	16	38	2.8
Fe (mg/kg dw)	2.53	0.16	0	0.08	0.08	0.18	7.0
Zn (mg/kg dw)	23.0	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	1.8
Cu (mg/kg dw)	3.33	0.05	0.02	0.02	0.02	0.06	1.7
Mn (mg/kg dw)	13.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	1.9

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

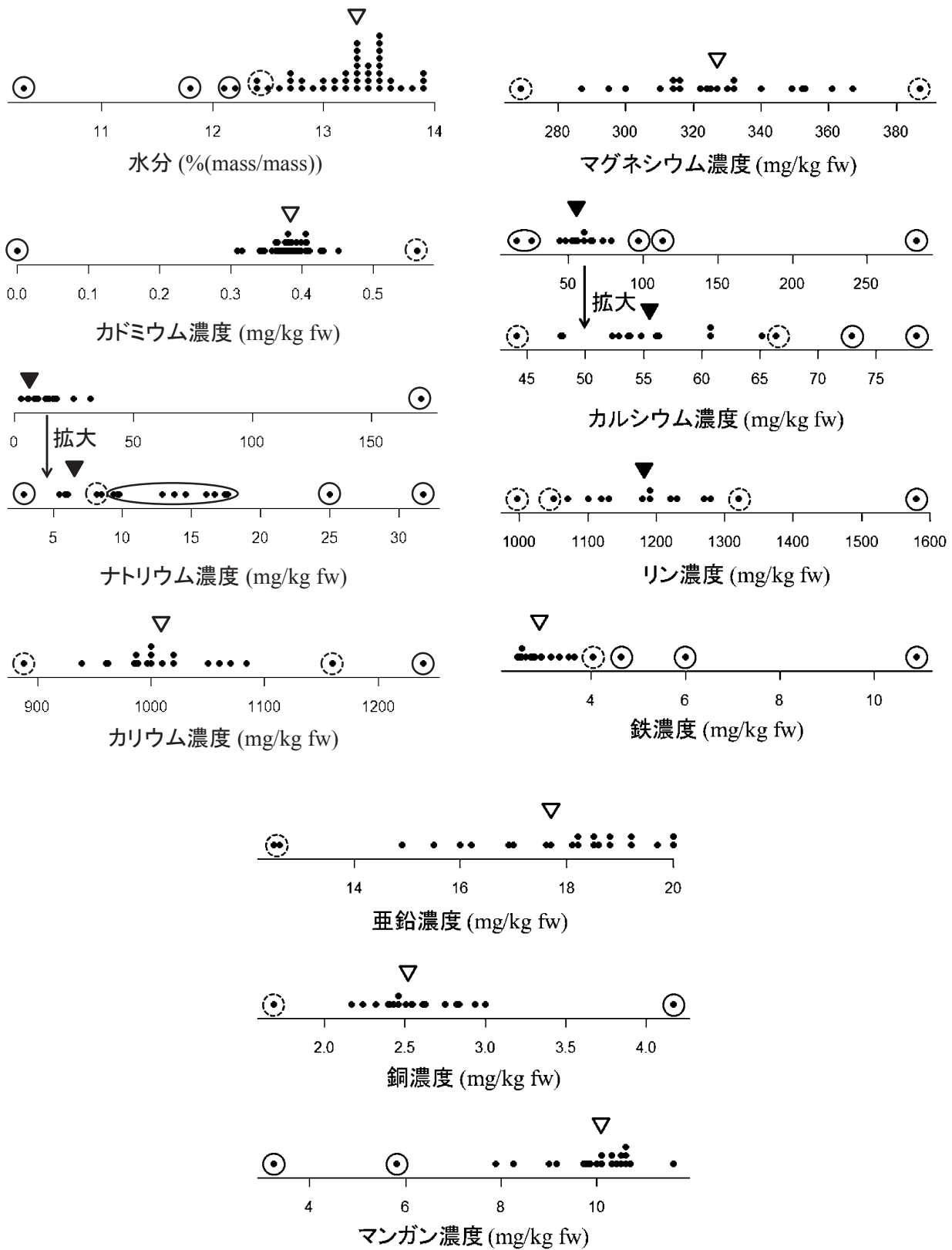


図1. 報告値のドットプロット

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, ▼: 付与値, ▽: 参考値

値、又は報告値の分布を正規分布カーネルで推定したカーネル密度のモード)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を比較し、ナトリウム {8.93 mg/kg fw (10.0 mg/kg dw) と 6.49 mg/kg fw (7.47 mg/kg dw)} は後者、カルシウム {55.5 mg/kg fw (63.1 mg/kg dw) と 57.1 mg/kg fw (65.8 mg/kg dw)} 及びリン {1185 mg/kg fw (1365 mg/kg dw) と 1182 mg/kg fw (1357 mg/kg dw)} は前者を付与値の参考値に採用した。前者と後者が近い値の場合(カルシウム及びリン)、前者はカーネル密度のモードの採用可否を判断するときの目安値のため、参考値とした。前者が後者よりも30%以上大きかったナトリウムでは、前者にコンタミネーション(汚染)の影響が考えられたため、後者を参考値に採用した。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。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2~6倍も大きかった。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)¹⁹⁾を表3の1回測定相対標準不確かさについて計算すると0.3~1.6であり、Horwitzの式で予想される室間再現標準偏差と同程度(0.3~1.6倍)の大きさであった。水分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2.9%が表1の水分の相対標準不確かさ0.7%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3. 技能試験結果

測定対象成分	有効データ数 ^{b)}	付与値 ^{c)}	付与値の標準不確かさ ^{d)}	1回測定の標準不確かさ ^{e)}	1回測定の相対標準不確かさ ^{e)}	HorRat(R)	全スコア数	zスコア ≤ 2の試験室数	zスコア ≤ 2の率(%)
水分(%(mass/mass))	46	13.3	0.1	0.38	2.9	1.1	47	40	85
Cd (mg/kg fw)	46	0.384	0.003	0.022	5.7	0.3	47	45	96
Na (mg/kg fw) ^{a)}	(12)	(6.49)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(20)	(4)	(20)
K (mg/kg fw)	22	1010	10	54	5.3	0.9	22	19	86
Mg (mg/kg fw)	23	327	6	27	8.3	1.2	23	21	91
Ca (mg/kg fw) ^{a)}	(16)	(55.5)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(21)	(12)	(57)
P (mg/kg fw) ^{a)}	(14)	(1190)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(15)	(12)	(80)
Fe (mg/kg fw)	17	2.90	0.11	0.45	15.5	1.1	20	16	80
Zn (mg/kg fw)	22	17.7	0.4	1.9	10.7	1.0	23	21	91
Cu (mg/kg fw)	19	2.52	0.06	0.24	9.5	0.7	21	19	90
Mn (mg/kg fw)	21	10.1	0.1	0.68	6.7	0.6	23	21	91
Cd (mg/kg dw)	46	0.442	0.004	0.027	6.1	0.3	47	45	96
Na (mg/kg dw) ^{a)}	(12)	(7.47)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(20)	(4)	(20)
K (mg/kg dw)	22	1160	10	56	4.8	0.9	22	20	91
Mg (mg/kg dw)	23	372	8	39	10.5	1.6	23	20	87
Ca (mg/kg dw) ^{a)}	(16)	(63.1)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(21)	(11)	(52)
P (mg/kg dw) ^{a)}	(14)	(1370)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(15)	(12)	(80)
Fe (mg/kg dw)	17	3.32	0.12	0.50	15.1	1.1	20	16	80
Zn (mg/kg dw)	22	20.4	0.4	2.1	10.3	1.0	23	21	91
Cu (mg/kg dw)	19	2.89	0.06	0.28	9.7	0.7	21	19	90
Mn (mg/kg dw)	21	11.5	0.2	0.82	7.1	0.6	23	21	91

a) 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

b) 付与値を決定したデータ数

c) 水分、Mg(mg/kg dw)はカーネル密度のモード、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)は均質性確認データの平均値、Ca(mg/kg fw, mg/kg dw)及びP(mg/kg fw, mg/kg dw)は有効データの中央値を参考値に採用。

d) 水分、Mg(mg/kg dw)はカーネル密度のモードの標準偏差(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)/√有効データ数

e) 水分、Mg(mg/kg dw)はカーネル密度のモードの標準偏差×√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)

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、マグネシウム及び亜鉛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年度技能試験結果¹⁵⁾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、カドミウム以外の測定対象元素では $|z\text{スコア}| > 3$ 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、2007年度ともにナトリウム、カルシウム、鉄であった。これら3元素は、付与値又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が考えられる。ナトリウムは食品分析の専門書²⁰⁾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。これら2回の技能試験の結果は、水分や必須無機元素のような基本的な食品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. $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値に関する検討

$|z\text{スコア}| > 3$ 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、4試験室が $|z\text{スコア}| > 3$ であり、4試験室とも低めに外れていた。低めに外れた原因は不明である。水分測定は元素分析と併行して行うことを参加者に要求したが、水分測定と元素分析を試料チューブ開封直後に行ったかは不明である。開封後の試料の保管状態によって配付試料の水分が変化して水分の報告値が外れ値となった場合でも、水分測定と元素分析を併行して行っていれば、その報告値は測定時の水分を正しく示し、その水分量に基づいて算出した乾物重当たりの元素濃度は、 $|z\text{スコア}| \leq 2$ になって「満足」と判定される可能性がある。 $|z\text{スコア}| > 3$ の水分を報告した4試験室は、新鮮重当たりの元素濃度で合計3個の $|z\text{スコア}| > 3$ の値を報告(表5)したが、それら3個の値は乾物重当たりの元素濃度でも $|z\text{スコア}| > 3$ であった。

マグネシウムと亜鉛以外の8元素で $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値は合計30個存在し、プラスのかたよりが24

個、マイナスのかたよりが6個であった。中でもナトリウムではかたよりの大きい報告値が多く、全報告値20個のうち $|z\text{スコア}| \leq 2$ の値は4個のみであった。このナトリウムを除いた7元素でも $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値が16個存在し、プラスのかたよりが11個、マイナスのかたよりが5個で、ナトリウム以外でもプラス側にずれた報告値が多い傾向が認められた。 $|z\text{スコア}| > 3$ 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ところ、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。

水分及び10元素について、 $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値(合計34個)を提出した18試験室の報告値の z スコアを表5に示す。18試験室中10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。また、元素分析において、 $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値を2個以上提出していた9試験室中4試験室では $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値(試験室No. 21は2個、試験室No. 22は2個、試験室No. 24は2個、試験室No. 33は4個)はすべてプラス側のかたよりであったが、報告値と付与値又は参考値との比率(試験室No. 21はナトリウム:26.3倍及びカルシウム:2.0倍、試験室No. 22はナトリウム:1.5倍及び銅:1.7倍、試験室No. 24はナトリウム:4.9倍及びカルシウム:1.3倍、試験室No. 33はナトリウム:2.2倍、カルシウム:1.4倍、リン:1.3倍及び鉄:1.6倍)は一定ではなく、残り5試験室ではプラス側のかたよりとマイナス側のかたよりが混在しており、かたよりの原因は元素ごとに異なることが推察された。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が、参加者から報告された試料量、前処理法、測定法の情報から原因を明らかにすることはできなかった。 $|z\text{スコア}| > 3$ 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2007年度技能試験の47参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 $|z\text{スコア}| > 2$ の報告値が存在した。ナトリウム、カルシウム、リンは、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又は均質性確認試験の20試料の分析値の平均値から参考値を決定した。 $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値を提出

した18試験室のうち、10試験室は $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値を複数の測定対象成分で提出していた。

謝 辞

本報告の技能試験は、農林水産省の「安全で信頼性、機能性が高い食品・農産物供給のための評価・管理技術の開発プロジェクト」の予算で実施した。均質性確

表4. $|z\text{スコア}| > 3$ 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	$z\text{スコア}$	試料量 (g)	前処理法	測定法
水分 (%(mass/mass))	13.3	5	10.3	-8.3	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)
		21	11.8	-4.2			
		36	12.19	-3.1			
		40	12.1	-3.3			
Cd (mg/kg fw)	0.384	37	0	-5.4	1	乾式灰化 (550℃, 8時間)	フレイム原子吸光法 (228.8 nm)
		5	9.37	3.7	0.5	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	ICP発光法 (588.995 nm)
Na (mg/kg fw)	(6.49)	9	9.77	4.2	0.9845 1.0113	湿式分解 (硝酸-過塩素酸-ふっ化水素酸)	ICP発光法 (588.995 nm)
		21	171	211	5.0564	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	フレイム原子吸光法 (589.0 nm)
		22	9.63	4.0	1	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	ICP発光法 (589.592 nm)
		24	31.8	32	1.0559	乾式灰化 (500℃, 3時間を 2サイクル)	フレイム原子吸光法 (589.0 nm)
		26	16.7	13	1.35	乾式灰化 ((575℃, 3時間)	炎光法 (589.0 nm)
		27	17.6	14	2.1018	乾式灰化 (575℃, 5時間)	炎光法 (589.0 nm)
		29	2.88	-4.6	1	希酸抽出 (1%塩酸)	フレイム原子吸光法 (589.6 nm)
		33	14.6	10	5.000	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	炎光法 (589.0 nm)
		35	12.9	8.2	2	希酸抽出 (1%塩酸)	フレイム原子吸光法 (589.0 nm)
		37	25	24	1	希酸抽出 (1%塩酸)	フレイム原子吸光法 (589.0 nm)
		39	13.8	9.4	2.0613	希酸抽出 (1%塩酸)	フレイム原子吸光法 (589.0 nm)
		42	17.4	14	3.0	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	フレイム原子吸光法 (589.0 nm, 塩化ストロンチウム添加)
43	16.1	12	1	希酸抽出 (1%塩酸)	フレイム原子吸光法 (589.0 nm)		
K (mg/kg fw)	1010	45	1240	4.0	0.3	マイクロ波湿式分解 (硝酸)	炎光法 (766.5 nm)
		14	283	46	3	乾式灰化 (420℃, 8時間)	フレイム原子吸光法 (422.7 nm)
		21	113	12	5.0564	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	ICP発光法 (317.9 nm)
		24	72.9	3.6	1.0559	乾式灰化 (500℃, 3時間を 2サイクル)	フレイム原子吸光法 (422.7 nm)
Ca (mg/kg fw)	(55.5)	33	78.5	4.7	5.000	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	ICP発光法 (317.9 nm)
		37	97	8.5	1	乾式灰化 (550℃, 8時間)	フレイム原子吸光法 (422.7 nm, 塩化ランタン添加)
		42	15.7	-8.1	3.0	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	フレイム原子吸光法 (422.7 nm, 塩化ストロンチウム添加)
		45	25.5	-6.1	0.3	マイクロ波湿式分解 (硝酸)	フレイム原子吸光法 (422.7 nm)
P (mg/kg fw)	(1190)	33	1580	5.9	5.000	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	ICP発光法 (177.4 nm)
		33	4.65	4.4	5.000	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	ICP発光法 (259.8 nm)
Fe (mg/kg fw)	2.90	37	6	7.8	1	乾式灰化 (550℃, 8時間)	フレイム原子吸光法 (248.3 nm)
		45	10.9	20	0.3	マイクロ波湿式分解 (硝酸)	ICP発光法 (259.9 nm)
Cu (mg/kg fw)	2.52	22	4.17	4.7	1	湿式分解 (硝酸-過塩素酸)	ICP発光法 (327.396 nm)
Mn (mg/kg fw)	10.1	14	3.26	-6.2	3	乾式灰化 (420℃, 8時間)	フレイム原子吸光法 (279.5 nm)
		35	5.82	-3.9	5	乾式灰化 (550℃, 12時間)	フレイム原子吸光法 (279.5 nm)

表5. |z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スコア	分析した元素数	分析した元素のzスコア		
			zスコア ≤ 2 の率	2 < zスコア ≤ 3	3 < zスコア
5	-8.3	10	8/10	Zn: -2.8	Na: 3.7
9	0.6	10	8/10	Zn: -2.9	Na: 4.2
14	1.6	9 (Cu以外)	5/9	Na: 2.1, P: -2.9	Ca: 4.6, Mn: -6.2
21	-4.2	9 (P以外)	5/9	Cd: 2.5, Mg: -2.6	Na: 2.1, Ca: 1.2
22	-0.3	10	8/10		Na: 4.0, Cu: 4.7
24	-1.7	10	6/10	P: -2.1, Cu: -2.4	Na: 3.2, Ca: 3.6
26	-0.6	10	8/10	Ca: 2.2	Na: 1.3
27	0.3	10	9/10		Na: 1.4
29	0.6	5 (Cd, Na, K, Mg, Ca)	4/5		Na: -4.6
33	-0.8	10	5/10	K: 2.6	Na: 1.0, Ca: 4.7, P: 5.9, Fe: 4.4
35	-0.3	10	7/10	Ca: -2.3	Na: 8.2, Mn: -3.9
36	-3.1	1 (Cdのみ)	1/1		
37	-0.1	9 (P以外)	5/9		Cd: -5.4, Na: 2.4, Ca: 8.5, Fe: 7.8
39	-2.2	10	9/10		Na: 9.4
40	-3.3	10	9/10	Na: 2.6	
42	0.0	8 (P, Fe以外)	6/8		Na: 1.4, Ca: -8.1
43	-2.5	10	9/10		Na: 1.2
45	0.8	8 (Na, P以外)	5/8		K: 4.0, Ca: -6.1, Fe: 2.0

認試験の前処理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).
<http://www.iupac.org/publications/pac/2006/pdf/7801x0145.pdf> (引用日2012年10月30日)
- 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) 農林水産省, サーベイランス・モニタリングの計画・実施及び結果の評価・公表に関するガイドライン - 「評価・公表」に関する部分 -
http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/survei/pdf/guide_zenbun.pdf (引用日2012年10月30日)
- 7) Codex CAC/GL 27, Guidelines for the assessment of the competence of testing laboratories involved in the import and export control of food (1997).
http://www.codexalimentarius.net/download/standards/355/CXG_027e.pdf (引用日2012年10月30日)
- 8) EPTIS, <http://www.eptis.bam.de/> (引用日2012年10月30日)
- 9) 日本分析化学会, 日本分析化学会が行っている技能試験, <http://www.jsac.or.jp/ginousiken/> (引用日2012年10月30日)
- 10) 食品薬品安全センター, 外部精度管理, <http://www.fdsc.or.jp/hatanoken/gaibuseidokanri.html> (引用日2012年10月30日)
- 11) 日本食品分析センター, 2012年度技能試験サービスのご案内, http://www.jfrl.or.jp/seminar/files/ginou_annai2012.pdf (引用日2012年10月30日)
- 12) 日本冷凍食品検査協会, 2012年度細菌検査技能評価試験のご案内, <http://www.jffic.or.jp/news/2011/02-102012.html> (引用日2012年10月30日)

- 日)
- 13) 日水製菓, 細菌検査精度管理サーベイ, <http://cosmokai.com/survey/> (引用日2012年10月30日)
 - 14) 産業技術総合研究所 計量標準総合センター, 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所, バリデーションと不確かさ評価のための技能試験-第5回: 玄米中無機元素分析-, <http://www.nmij.jp/public/event/2012/proficiencytest/main.html> (引用日2012年11月19日)
 - 15) 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).
 - 16) 渡部洋, 鈴木規夫, 山田文康, 大塚雄作, 箱形図, 探索的データ解析入門, 初版 (朝倉書店, 東京), pp.33-37 (1985).
 - 17) 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).
 - 18) 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).
 - 19) Codex, CAC/GL 72-2009, Guidelines on analytical terminology (2009).
http://www.codexalimentarius.org/download/standards/11357/cxg_072e.pdf (引用日2012年10月30日)
 - 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).