

技術報告

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

内藤成弘^{1§}, 成川知弘², 安井明美¹

¹ 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

² 独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター

〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第3

Results of the proficiency testing program for determination of total arsenic, cadmium, lead and essential inorganic elements in hijiki seaweed powder in 2008

Shigehiro Naito^{1§}, Tomohiro Narukawa² and Akemi Yasui¹

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

² National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
Tsukuba Central 3, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563, Japan

Abstract

National Food Research Institute, NARO provided a proficiency testing program for determination of total arsenic, cadmium, lead and nine essential inorganic elements in hijiki seaweed powder in 2008. A candidate reference material produced at National Metrology Institute of Japan was used as this test material. Reported values from 26 laboratories were analyzed according to the International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. Total arsenic, cadmium, lead and seven essential inorganic elements except for manganese and phosphorus, that is, iron, zinc, copper, sodium, potassium, magnesium and calcium had at least one reported value with $|z \text{ score}| > 3$. The largest number (eight) of reported values with $|z \text{ score}| > 3$ was found for total arsenic and these all values were negatively biased. Robust relative standard deviations (Huber H15) calculated from reported values of each element indicated that the reported values of cadmium and lead were more varied than those of other elements.

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

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

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

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 88機関から515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 34機関から103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、(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を2006年度から2010年度まで年1回提供した^{7)~9)}。2011年度から2013年度では、(独)産業技術総合研究所計量標準総合センター (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計量標準総合センター (NMIJ) と共催で年1回提供した¹⁰⁾。

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、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2008年度に実施した結果について報告する。

実験方法

1. 試料

ひじき粉末試料は、(独)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である。候補標準物質は、ひじき粉末約20 gをガラス製褐色ビンに詰め、防カビ対策としてガンマ線照射を行い、その後にアルミコート袋に減圧シーリングしたものを、配付まで常温保管したものである。候補標準物質について計量標準総合センター (NMIJ) は標準物質の認証作業を進め、認証標準物質 NMIJ CRM 7405-a^{11), x)}として2010年4月より頒布中である^{xi)}。

候補標準物質の乾燥重量補正係数は、均質性確認時に試料約1.0 gを秤量ビンに分取し (n=4)、85℃のオープン内で一晚(約12~15時間)乾燥させた際の減少量から求めた。10本のビンに分注した試料について各4回測定した乾燥重量補正係数の総平均値は94.33% (質量分率)、各試料の平均値 (n=4) の標準偏差 (n=10) は0.28% (質量分率)、相対標準偏差は0.30%であった。

2. 均質性確認

均質性の確認は、計量標準総合センター (NMIJ) における候補標準物質の生産過程で行った。金属元素の均質性確認試験では、500本の候補標準物質に通し番号を振り、均等間隔に10本を抜き取り、抜き取った試料ビンについて4回サンプリングした。硫黄及び塩素の均質性確認試験では、500本の候補標準物質から均等間隔に6本を抜き取り、抜き取った試料ビンについて5回サンプリングした。

候補標準物質における金属元素の均質性確認試験では、前処理に硝酸-過塩素酸-ふっ酸を用いたマイクロ波湿式分解を用いて試料溶液を調製した。硫黄及び塩素の均質性確認試験では、前処理操作をせずに測定に用いた。

総ヒ素、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の均質性確認試験では各JCSS標準液を検量線作成に用い、誘導結合プラズマ発光分光分析法（以下、ICP発光法と略記）で測定を行った。カドミウム及び鉛の均質性確認試験では各JCSS標準液を検量線作成に用い、誘導結合プラズマ質量分析法（以下、ICP質量法と略記）で測定を行った。硫黄及び塩素の均質性確認試験は、エネルギー分散型蛍光X線分析法で測定を行った。

均質性の判定は、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）の推奨7及び8の手順に従った。

3. 測定対象成分

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、リン、硫黄及び塩素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。

4. 配付

試料は2008年10月14日に28試験室へ発送した。試料番号がラベルされた試料ビンとともに実施要領、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年1月5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¹⁾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、ナトリウム及びカルシウムについては箱ひげ図¹³⁾も用いた。箱ひげ図は、中央値±50%超の外れ値除去後に、付与値の不確かさに関するハーモナイズドプロトコル¹⁾の条件を満たさず、かつ箱ひげ図による外れ値（ナトリウムは新鮮重当たり1個、乾物重当たり1個、カルシウムは新鮮重当たり5個、乾物重当たり4個）が検出された場合に用いた。カルシウムは、付与値の不確かさに関するハーモナイズドプロトコル¹⁾の条件を満たすまで、全データの中央値からのかたよりが大きい順に外れ値を除去した。

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¹⁴⁾¹⁵⁾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^{xii)}ではHorwitzの式の適用外である。しかし、Horwitzら¹⁶⁾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^{xiii)}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. 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、14元素は均質であった（表1）。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_p 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、すべての元素で σ_p の1/2以下であった。

2. 報告数と参加機関

締め切り日までに20試験室、締め切り後に6試験室の合計26試験室から分析値が報告された。26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。報告数の少ない硫黄（4試験室）及び塩素（1試験室）の報告値はデータ解析から除外した。各試験室から報告された値、分析試料量、分析法、水分は以下の通りである。硫黄：①6.62 g/kg fw, 0.01 g, 炭素・硫黄分析装置（管状炉1450℃設定、非分散式赤外線検出器）、6.52%（質量分率）；②14.1 g/kg fw, 0.250 g, マイクロ波湿式分解（硝酸）、ICP発光法（182.6 nm）、8.10%（質量分率）；③14.7 g/kg fw, 0.2 g, マイクロ波湿式分解（硝酸）、ICP発光法（181.975 nm）、8.18%（質量分率）；④20.7 g/kg fw, 0.547 g, マイクロ

表1. 配付試料の均質性確認試験の結果

測定対象成分 ^{a)}	平均値	s_r ^{c)}	s_{bb} ^{d)}	u_{bb} ^{e)}	均質性由来の 標準不確かさ ^{f)}	合成標準 不確かさ ^{g)}	合成相対標準 不確かさ (%)
As (mg/kg dw) ^{b)}	34.9	0.5	0.5	0.1	0.5	0.7	2.0
Cd (mg/kg dw)	0.80	0.01	0	0.002	0.002	0.01	1.2
Pb (mg/kg dw)	0.44	0.01	0.005	0.003	0.005	0.01	2.5
Fe (mg/kg dw)	277	3	2	1	2	3	1.2
Zn (mg/kg dw)	12.7	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	2.1
Cu (mg/kg dw)	1.44	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	1.8
Mn (mg/kg dw)	12.5	0.1	0.1	0.03	0.1	0.2	1.4
Na (g/kg dw)	16.0	0.1	0.1	0.02	0.1	0.1	0.7
K (g/kg dw)	47.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.5
Mg (g/kg dw)	6.77	0.02	0.03	0.01	0.03	0.04	0.5
Ca (g/kg dw)	15.3	0.1	0.05	0.01	0.05	0.1	0.5
P (g/kg dw)	0.945	0.012	0.018	0.003	0.018	0.022	2.3
S (g/kg dw)	13.8	0.2	0	0.1	0.1	0.2	1.6
Cl (g/kg dw)	16.6	0.2	0	0.1	0.1	0.2	1.4

a) 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) 総ヒ素

c) 併行標準偏差

d) 試料ビン間の均質性標準偏差. S_{bb} が負の値になる Cd, S 及び Cl の場合は 0 とみなした.

e) 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ビン間の均質性標準偏差の最大推定値

f) JIS Q 0035:2008 に従い d) と e) の大きい方を採用

g) c) と f) を合成した標準不確かさ

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	4
都道府県の研究機関	3
依頼分析受託機関	11
民間会社	3
大学	5
計	26

波湿式分解 (硝酸), ICP発光法 (180.7 nm), 6.5% (質量分率). 塩素: 20.3 g/kg fw, 0.9024 g, 乾式灰化 (550 °C, 1時間), モール法, 6.52% (質量分率).

各参加試験室から報告された水分 (% (質量分率)) 及び各元素の新鮮重当たりの測定値の分布を図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の解析結果も示す. 水分及びナトリウムの値は, 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, 外れ値のなかった水分については全データの中央値を, 箱ひげ図¹³⁾で外れ値が1個認められたナトリウムについては, 外れ

値除去後のデータの中央値をそれぞれ参考値に採用した. 参考値については, その標準不確かさは計算しなかった. 鉛, 銅, カルシウム及びリンについては, ハーモナイズドプロトコル¹⁾に従って付与値 (Huberのロバスト平均値) を決定できたが, 有効データ数が15個未満¹⁾のため参考値とした.

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. 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)¹⁷⁾ 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 0.5 ~ 1.3 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 ~ 1.3倍) の大きさであった.

考察

1. 報告値の分布

水分, マンガン及びリン以外の10元素に, 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 $|z\text{スコア}| > 3$ の報告値が存在した (図1). 12元素中の10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

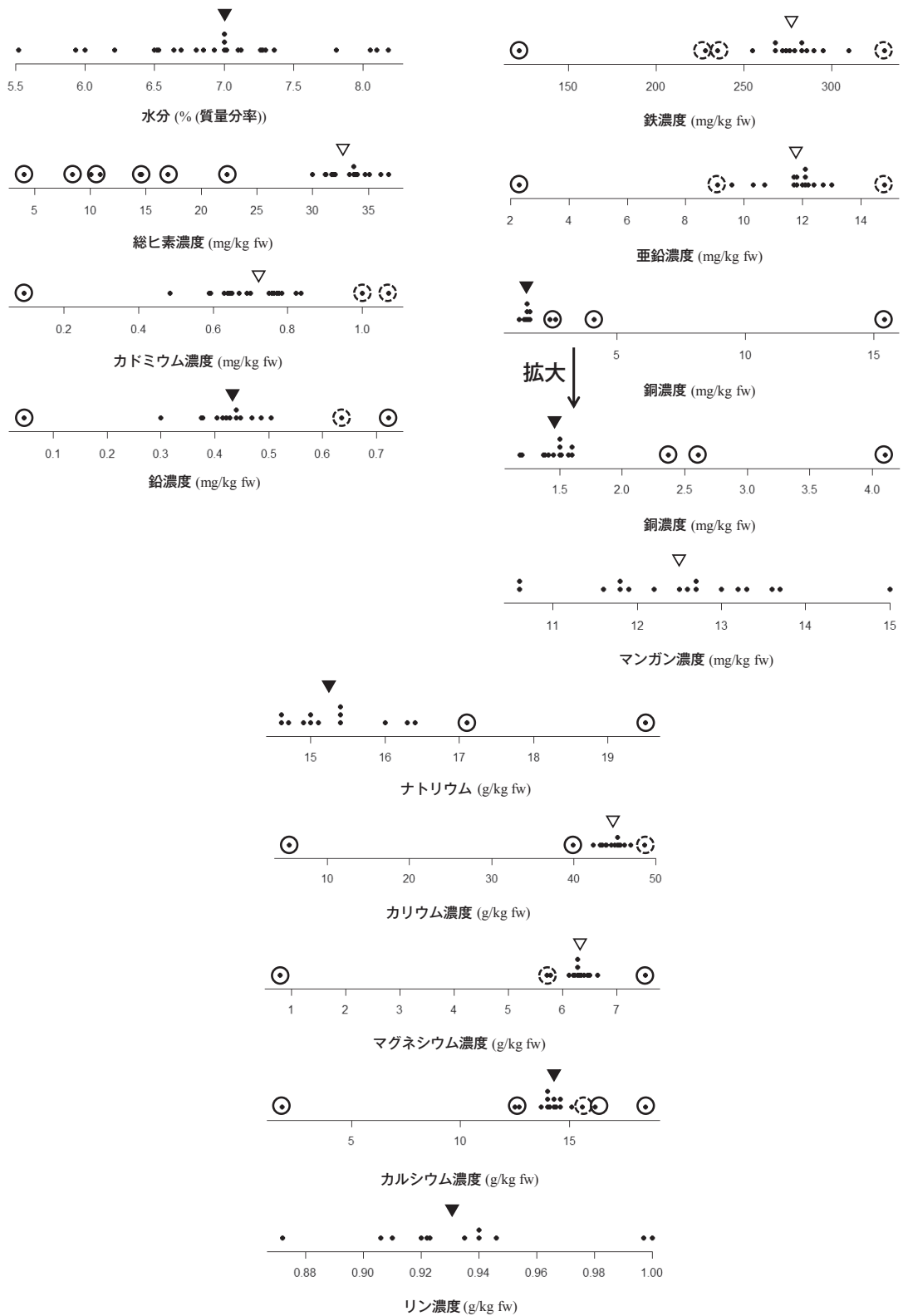


図1. 報告値のドットプロット

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, 鉛, 銅, ナトリウム, カルシウム及びリンの 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 ^{a)}	有効データ数 ^{e)}	付与値 ^{f)}	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 ^{h)} (%)	HorRat(R)	全スコア数	$ z$ スコア $ \leq 2$ の 試験室数	$ z$ スコア $ \leq 2$ の率 (%)
水分 (% (質量分率)) ^{b,c)}	(26)	(7.00)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(26)	(26)	(100)
As (mg/kg fw) ^{d)}	18	32.7	0.6	2.5	7.6	0.8	24	16	67
Cd (mg/kg fw)	21	0.72	0.02	0.11	15.3	0.9	22	19	86
Pb (mg/kg fw) ^{e)}	(14)	(0.43)	(0.02)	(0.06)	(14.0)	(0.7)	(16)	(13)	(81)
Fe (mg/kg fw)	16	277	6	22	7.9	1.2	17	13	76
Zn (mg/kg fw)	17	11.8	0.3	1.1	9.3	0.8	18	15	83
Cu (mg/kg fw) ^{e)}	(13)	(1.46)	(0.04)	(0.13)	(8.9)	(0.6)	(17)	(13)	(76)
Mn (mg/kg fw)	17	12.5	0.3	1.1	8.8	0.8	17	17	100
Na (g/kg fw) ^{e)}	(14)	(15.3)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(15)	(13)	(87)
K (g/kg fw)	15	44.7	0.5	1.8	4.0	1.3	16	13	81
Mg (g/kg fw)	16	6.31	0.05	0.22	3.5	0.8	17	14	82
Ca (g/kg fw) ^{e)}	(13)	(14.3)	(0.2)	(0.6)	(4.2)	(1.1)	(17)	(11)	(65)
P (g/kg fw) ^{e)}	(12)	(0.932)	(0.009)	(0.032)	(3.4)	(0.6)	(12)	(12)	(100)
As (mg/kg dw) ^{d)}	18	35.2	0.6	2.7	7.7	0.8	24	16	67
Cd (mg/kg dw)	21	0.78	0.03	0.12	15.4	0.9	22	19	86
Pb (mg/kg dw) ^{e)}	(14)	(0.47)	(0.02)	(0.06)	(12.8)	(0.7)	(16)	(13)	(81)
Fe (mg/kg dw)	16	298	6	25	8.4	1.2	17	13	76
Zn (mg/kg dw)	17	12.7	0.3	1.2	9.4	0.9	18	15	83
Cu (mg/kg dw) ^{e)}	(13)	(1.57)	(0.04)	(0.13)	(8.3)	(0.6)	(17)	(13)	(76)
Mn (mg/kg dw)	17	13.4	0.3	1.2	9.0	0.8	17	17	100
Na (g/kg dw) ^{e)}	(14)	(16.4)	計算不可	計算不可	計算不可	計算不可	(15)	(13)	(87)
K (g/kg dw)	15	48.1	0.5	1.8	3.7	1.2	16	13	81
Mg (g/kg dw)	16	6.77	0.07	0.27	4.0	0.9	17	14	82
Ca (g/kg dw) ^{e)}	(13)	(15.4)	(0.2)	(0.6)	(3.9)	(1.0)	(17)	(11)	(65)
P (g/kg dw) ^{e)}	(12)	(1.00)	(0.01)	(0.03)	(3.0)	(0.5)	(12)	(12)	(100)

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) z スコアの計算に Horwitz の式を用いたため, 参考値として () で示した.

c) 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.

Pb, Cu, Ca 及び P は有効データ数の条件 (15 個以上) を満たさず, Na は付与値の不確かさの条件及び有効データ数の条件を満たさなかった.

d) 総元素

e) 付与値を決定したデータ数

f) 水分及び Na(mg/kg fw, mg/kg dw) は有効データの中央値, 他の元素は Huber のロバスト平均値 (H15) を付与値に採用

g) 水分及び Na(mg/kg fw, mg/kg dw) 以外の元素は Huber のロバスト標準偏差 (H15) / $\sqrt{\text{有効データ数}}$ を採用

h) 水分及び Na(mg/kg fw, mg/kg dw) 以外の元素は Huber のロバスト標準偏差 (H15) を採用

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。

報告値のばらつきを表3の1回測定の相対標準不確かさを指標にして評価すると, 報告値のばらつきの大きい元素はカドミウム (1回測定の相対標準不確かさ15%) 及び鉛 (1回測定の相対標準不確かさ14%) であった。これら2元素の濃度は0.1 mg/kgのオーダーであり, 他の元素よりも濃度が低い。しかし, 3回実施した精米粉末中無機元素の技能試験^{7)~9)}では, 3回ともナトリウム (1 mg/kgオーダー) 及び鉄 (1 mg/kgオーダー) の報告値のばらつき (1回測定の相対標準不確かさ: ナトリウム 76%, 56%, 29%; 鉄 20%, 16%, 22%) が大きく, 0.1 mg/kgオーダーのカドミウムの報告値のばらつき (1回測定の相対標準不確かさ: 9%, 6%, 8%) は大きくなかった。そのため, 濃度が低いことだけが, ひじき粉末中カドミウム及び鉛の報告値のばらつきが

大きい原因ではないといえるが, 原因は不明である。

2. 付与値と認証値の比較

この技能試験で配付した候補標準物質は, 計量標準総合センター (NMIJ) が標準物質の認証作業を進め, 認証標準物質 NMIJ CRM 7405-a^(11), x)として2010年4月より頒布中である^{xi)}。そこで, 技能試験で決定した乾物重当たりの付与値又は参考値と認証値を比較した (表4)。各元素の付与値又は参考値と認証値の差は, 付与値又は参考値の拡張不確かさ (ナトリウムの参考値の拡張不確かさは0とみなした) と認証値の拡張不確かさを合成した拡張不確かさ¹⁸⁾以下になり, 12元素すべてについて付与値又は参考値と認証値に有意差は認められなかった ($p>0.05$)。

zスコアの計算に付与値又は参考値を用いた場合と認証値を用いた場合を比較すると, 技能評価に影響を

表4. 技能試験の付与値又は参考値とNMIJ CRM 7405-aの認証値との比較

元素 ^{a)}	zスコアに 用いた値 ^{d)}	拡張不確かさ ^{e)}	全スコア数 ^{f)}	スコア数 ^{g)}			技能評価に影響 するzスコアの変化 ^{h)}	
				$ zスコア \leq 2$	$2 < zスコア \leq 3$	$3 < zスコア $		
As (mg/kg dw) ^{b)}	付与値	35.2	1.3	24	16	0	8	
	認証値	35.8	0.9	24	16	0	8	
Cd (mg/kg dw)	付与値	0.78	0.05	22	19	2	1	-2.0 から -2.1
	認証値	0.79	0.02	22	18	3	1	
Pb (mg/kg dw) ^{c)}	参考値	(0.47)	(0.03)	(16)	(13)	(1)	(2)	(2.5) から 3.1
	認証値	0.43	0.03	16	13	0	3	
Fe (mg/kg dw)	付与値	298	12	17	13	3	1	-2.8 から -3.3
	認証値	311	11	17	13	2	2	
Zn (mg/kg dw)	付与値	12.7	0.6	18	15	2	1	2.3 から 1.7
	認証値	13.4	0.5	18	15	2	1	-1.7 から -2.1
Cu (mg/kg dw) ^{c)}	参考値	(1.57)	(0.07)	(17)	(13)	(0)	(4)	
	認証値	1.55	0.07	17	13	0	4	
Mn (mg/kg dw)	付与値	13.4	0.6	17	17	0	0	
	認証値	14.1	0.7	17	17	0	0	
Na (g/kg dw) ^{c)}	参考値	(16.4)	-	(15)	(13)	(0)	(2)	(2.0) から 2.3
	認証値	16.2	0.2	15	12	1	2	
K (g/kg dw)	付与値	48.1	0.9	16	13	1	2	-3.4 から -3.0
	認証値	47.5	0.7	16	13	2	1	
Mg (g/kg dw)	付与値	6.77	0.13	17	14	1	2	
	認証値	6.79	0.10	17	14	1	2	
Ca (g/kg dw) ^{c)}	参考値	(15.4)	(0.4)	(17)	(11)	(1)	(5)	(-3.3) から -3.0
	認証値	15.2	0.3	17	11	3	3	(-3.1) から -2.8
P (g/kg dw) ^{c)}	参考値	(1.00)	(0.02)	(12)	(12)	(0)	(0)	
	認証値	1.01	0.03	12	12	0	0	

a) 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) 総ヒ素

c) 付与値及び各スコア数は参考値のため () で示す。

d) 各元素の上段は表3の技能試験結果、下段はNMIJ CRM 7405-aの認証値

e) 各元素の上段は技能試験の付与値又は参考値の拡張不確かさ(包含係数は2)、

下段はNMIJ 7405-aの認証値の拡張不確かさ(包含係数は2)

f) 各元素の上段、下段ともに技能試験の報告数

g) 各元素の上段、下段ともに技能試験の各報告値について計算したzスコアの頻度分布

h) zスコアの計算に用いる値を付与値又は参考値から認証値に変更することによるzスコアの変化

与えるzスコアの変化は9個認められた(表4)。これら9個は、カドミウム、鉛、鉄、亜鉛、ナトリウム、カリウム及びカルシウムの7元素で認められた。技能評価が「満足」($|zスコア| \leq 2$)から「疑わしい」($2 < |zスコア| \leq 3$)に変化が3個、「疑わしい」から「不満足」($|zスコア| > 3$)に変化が2個、「不満足」から「疑わしい」に変化が3個、「疑わしい」から「満足」に変化が1個であった。技能評価が「満足」から「不満足」、又は「不満足」から「満足」に変化することはなかった。付与値又は参考値を用いて計算したzスコアは、技能評価のためのzスコア境界値(± 2 又は ± 3)の ± 0.1 以内で3個、zスコア境界値 ± 0.2 で1個、zスコア境界値 ± 0.3 で3個、zスコア境界値 ± 0.4 で1個、zスコア境界値 ± 0.5 で1個あり、9個中5個がzスコアの境界値から ± 0.3 以上離れたzスコアであった。

zスコアの計算に付与値又は参考値を用いた場合と

認証値を用いた場合に、技能評価に影響を与えるzスコアの変化がない元素は、総ヒ素、銅、マンガン、マグネシウム及びリンであった。マンガン以外の4元素は、付与値又は参考値と認証値は有効数字の3桁目で違い、その違いは小さい。しかし、付与値又は参考値と認証値が有効数字の3桁目で違うナトリウム及びカルシウムは、技能評価に影響を与えるzスコアの変化が認められる一方、付与値又は参考値と認証値が有効数字の2桁目で違うマンガンでは技能評価に影響を与えるzスコアの変化が認められない。したがって、付与値又は参考値と認証値との差違の程度だけではなく、各報告値のこれらの値からのかたよりの大きさも技能評価に影響を与えるzスコア変化の有無に関係する。

付与値又は参考値はハーモナイズドプロトコル¹⁾に従ってロバスト法(HuberのH15)で決定したが、水分及び12元素の有効データ数は12~26個と少ない。参

加者数が限定された技能試験に関するIUPAC/CITACガイド¹⁹⁾には、統計的な不確かさの観点から検討した結果、30試験室未満の技能試験の付与値を報告値から決定するのは好ましくなく、参加者には非明示で認証標準物質(CRM)を利用することが好ましいと記載されている。このガイド¹⁹⁾には、20個未満のデータにロバスト法は通常推奨されないと記載されている。この技能試験では、付与値又は参考値と認証値に有意差は認められなかった($p>0.05$)が、報告数が限られることが想定される技能試験を提供する場合は、付与値の決定方法について事前に注意深く検討する必要がある。

3. |zスコア|>3の報告値に関する検討

|zスコア|>3の報告値を与えた元素分析における試料量、前処理法、測定法を表5に示す。マンガン、リン以外の10元素で|zスコア|>3の報告値が存在した。|zスコア|>3の報告数は、総ヒ素が一番多く8試験室で、次に銅及びカルシウムが多く4試験室であった。総ヒ素

は8試験室すべてで低めに外れていたが、この原因は不明である。

12元素で合計208個の報告値が提出され、そのうち|zスコア|>3の報告値は27個(11試験室)存在した。この27個のうち8個は1試験室(マイクロ波湿式分解(硝酸-過酸化水素)、ICP質量法)の報告値であり、8個のzスコア(-27.5~-4.9)はすべてマイナスであった。この1試験室の報告値をすべて除外すると、|zスコア|>3の報告値は19個になり、そのうちプラスのかたよりが10個、マイナスのかたよりが9個で、どちらかへのかたよりの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、27個中の16個に同一又は類似条件の前処理法及び測定法で|zスコア|≤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。|zスコア|>3の報告値を提出した11試験室の報告値のzスコアを表6に示す。11試験室中7試験室が|zスコア|>3の報告値を2個以上提出していた。|zスコア|>3の報告値を提出する試験室は|zスコア|>3の報告値を2個以上提出す

表5. |zスコア|>3の報告値の分析条件

測定対象成分 ^{a)}	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
As (mg/kg fw)	32.7	6	17	-5.1	1	湿式分解(硝酸-硝酸-過塩素酸)	水素化物発生原子吸光法(193.7 nm)
		7	8.42	-7.9	1.0	マイクロ波湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP質量法(91, Zr, リアクションガスとして酸素を使用)
		8	10.9	-7.1	0.25	湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP発光法(予備還元後水素化物とし、193.696 nmで測定)
		11	22.3	-3.4	1	乾式灰化(硝酸マグネシウム添加、500℃、12時間)	水素化物発生原子吸光法(193.7 nm)
		16	14.5	-5.9	約0.1	湿式分解(硝酸-過酸化水素)	還元気化-コールドトラップ-石英セルフレイム加熱原子吸光法(193.7 nm)
		17	10.09	-7.3	0.5	湿式分解(硝酸-硫酸)	水素化物発生原子吸光法(193.7 nm)
		20	14.6	-5.9	0.532	マイクロ波湿式分解(硝酸)	ICP発光法(189.0 nm)
Cd (mg/kg fw)	0.72	24	4.03	-9.3	2	湿式分解(硝酸-過塩素酸)	水素化物発生原子吸光法(193.7 nm)
		7	0.0925	-5.2	1.0	マイクロ波湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP質量法(114)
Pb (mg/kg fw) ^{b)}	(0.43)	7	0.0452	(-4.9)	1.0	マイクロ波湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP質量法(208)
		20	0.722	(3.7)	0.547	マイクロ波湿式分解(硝酸)	ICP発光法(220.3 nm)
Fe (mg/kg fw)	277	7	122	-8.2	1.0	マイクロ波湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP質量法(56, コリジョンガスとしてメタンを使用)
Zn (mg/kg fw)	11.8	7	2.29	-7.3	1.0	マイクロ波湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP質量法(64, Ce)
		11	2.37	(4.1)	5	乾式分解(550℃、12時間)	フレイム原子吸光法(324.8 nm)
		15	2.61	(5.2)	0.8289	湿式分解(硝酸-過塩素酸)	ICP発光法(224.7 nm, キレート樹脂抽出濃縮法)
		16	4.1	(11.9)	約0.1	湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP発光法(324.8 nm)
Cu (mg/kg fw) ^{b)}	(1.46)	24	15.4	(63.1)	2	湿式分解(硝酸-過塩素酸)	電気加熱原子吸光法、324.7 nm
		6	17.1	(3.1)	1	乾式灰化(500℃、8時間)	フレイム原子吸光法(589.0 nm)
Na (g/kg fw) ^{b)}	(15.3)	20	19.5	(7.3)	0.547	マイクロ波湿式分解(硝酸)	フレイム原子吸光法(589.0 nm)
		5	39.9	-3.4	1	希酸抽出(1%-塩酸)	フレイム原子吸光法(766.5 nm)
K (g/kg fw)	44.7	7	5.35	-27.5	1.0	マイクロ波湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP質量法(39)
		7	0.791	-20.4	1.0	マイクロ波湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP質量法(24)
Mg (g/kg fw)	6.31	16	7.52	4.5	約0.1	湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP発光法(279.6 nm)
		4	12.5	(-3.3)	1	乾式灰化(500℃、6時間)途中硝酸添加	ICP発光法(396.847 nm, 0.2 mol/L 硝酸溶液)
Ca (g/kg fw) ^{b)}	(14.3)	7	1.78	(-23.1)	1.0	マイクロ波湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP質量法(44)
		15	16.2	(3.5)	0.9940	乾式灰化(530℃、5時間)	ICP発光法(393.3 nm)
		16	18.5	(7.7)	約0.1	湿式分解(硝酸-過酸化水素)	ICP発光法(393.4 nm)

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
b) 付与値及びzスコアは参考値のため()で示す。

表6. |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.	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
4	11 (Pb<1 mg/kg fw)	10/11		(Ca:-3.3)
5	6	5/6		K:-3.4
6	12	10/12		As:-5.1, (Na:3.1)
7	8	0/8		As:-7.9, Cd:-5.2, (Pb:-4.9), Fe:-8.2, Zn:-7.3, K:-27.5, Mg:-20.4, (Ca:-23.1)
8	2	1/2		As:-7.1
11	12	8/12	Zn:2.3, (Ca:2.4)	As:-3.4, (Cu:4.1)
15	11 (Pb ≤ LOQ=1.0 mg/kg fw)	9/11		(Cu:5.2), (Ca:3.5)
16	8	2/8	Cd:2.3, Fe:2.8	As:-5.9, (Cu:11.9), Mg:4.5, (Ca:7.7)
17	11	8/11	(Pb:2.6), Zn:-2.1	As:-7.3
20	12	6/12	K:2.7, Mg:-2.2, (Ca:-3.0)	As:-5.9, (Pb:3.7), (Na:7.3)
24	4	1/3	Cd:2.9	As:-9.3, (Cu:63.1)

注1) mg/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

注2) Pb, Cu, Na 及び Ca の z スコアは参考値のため () で示す.

る傾向は、精米試料を用いた技能試験⁸⁾⁹⁾でも認められた。

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。例えば、試験室No.7のカドミウムの報告値0.0925 mg/kg fw及び鉛の報告値0.0452 mg/kg fw (表5) は、どちらも10倍すると|zスコア|≤2になり、転記ミス又は計算ミスの可能性が考えられた。|z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、2011年度に実施した玄米粉末中無機元素の技能試験¹⁰⁾では、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ため、技能試験に参加するとともに内部質管理を行うことの重要性を再認識する技能試験結果であった。

要約

(独) 農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所は、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2008年度に提供した。配付試料には(独) 産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) が生産した候補標準物質を用いた。26参加試験室からの報告値は、IUPACの技能試験に関するハーモナイズドプロトコルに従って解析した。総ヒ素、

カドミウム、鉛及び必須無機元素の9元素中7元素(鉄、亜鉛、銅、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウム) には|zスコア|>3の報告値が存在した。総ヒ素には|zスコア|>3の報告値が最も多い8個存在し、それらの報告値はすべてマイナス側にかたよっていた。各元素の報告値のロバスト相対標準偏差 (HuberのH15) を計算したところ、カドミウムと鉛の報告値のばらつきが他の元素の報告値のばらつきよりも大きいことが明らかになった。

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) 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).
 - 11) Narukawa, T., Inagaki, K., Zhu, Y., Kuroiwa, T., Narushima, I., Chiba, K. and Hioki, A., Preparation and certification of Hijiki reference material, NMIJ CRM 7405-a, from the edible marine algae hijiki (*Hizikia fusiforme*), Anal. Bioanal. Chem., **402** (4), 1713-1722 (2012).
 - 12) 科学技術庁資源調査会食品成分部会編, 五訂日本食品標準成分表分析マニュアル(資源協会, 東京), p. 12 (1997).
 - 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) 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).
 - 15) 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).
 - 16) 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).
 - 17) Codex, CAC/GL 72-2009, Guidelines on analytical terminology (2009).
 - 18) JIS Q 0035, 標準物質-認証のための一般的及び統計的な原則, 8.4.2 不確かさの評価(2008).
 - 19) 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).

引用 URL

- i) http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/survei/pdf/guide_zenbun_1.pdf (2014. 10. 1)
- ii) <http://www.eptis.bam.de/> (2014. 9. 3)
- iii) http://sid.gsi.co.jp/fera/document/Round_list_2014.zip (2014. 10. 1)
- iv) <http://www.jsac.or.jp/ginousiken/> (2014. 10. 1)
- v) <http://www.fpsc.or.jp/hatanoken/gaibuseidokanri.html> (2014. 10. 1)
- vi) http://www.jfrl.or.jp/seminar/pt_guide2014_rev1.pdf (2014. 10. 1)
- vii) <http://www.jffic.or.jp/proficiencytest> (2014. 10. 1)
- viii) <https://cosmokai.com/survey> (2014. 9. 3)
- ix) <https://www.nmij.jp/public/event/2014/proficiencytest/main.html> (2014. 10. 1)
- x) https://www.nmij.jp/service/C/crm/61/7405a_J.pdf (2014. 10. 1)
- xi) <https://www.nmij.jp/service/C/> (2014. 10. 1)
- xii) http://www.eoma.aoac.org/app_d.pdf (2014. 10. 1)
- xiii) <http://www.r-project.org/> (2014. 10. 1)