

# 食品に混入した金属異物の微量成分分析についての検討

【化学衛生室】

西田 英生、門木 秀幸<sup>1)</sup>

## 1 はじめに

当所では、鳥取県食品衛生監視指導計画に基づき苦情食品の検査を行うこととなっており、その一環として保健所からの依頼を受けて食品混入異物の検査を行っている。異物検査の目的は、苦情の原因となった異物の種類を特定することで異物の混入経路の特定を行うことであり、その方法としては、外観観察、化学的な試験、成分分析等が行われる。異物の対照品（製造工程等で使用されている類似品）がある場合は、対照品との比較（異同識別）が混入経路の推定に有効である。

今回、食品に混入した微小な金属異物を誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）により分析し、微量元素の定量分析が異同識別に適用できるという知見を得たので報告する。

## 2 試験方法

### 2.1 試料

#### 2.1.1 混入異物

食品事業者が調理した食品に混入していた金属様の異物。長さ約 1.5cm、幅約 0.8mm、重さ約 2.5mg。

#### 2.1.2 対照品

異物混入の報告を受けて立入り調査を実施した保健所の職員が原材料の加工施設から採取した金たわし。

#### 2.1.3 市販品

混入異物と対照品の異同識別を行うにあたり、比較のために量販店で購入した金たわし。計 6 品を購入した。（以下、市販品①～⑥として表す。）

### 2.2 定性分析

#### 2.2.1 EDX による定性分析

エネルギー分散型 X 線分析（EDX）は、対象とする物体に X 線を照射し、物体から発生する元素固有の特性 X 線を計測することで物体中の元素組成を分析する。異物検査においては一般的かつ重要な分析手段である。当所の EDX（堀場製作所 EX-250X-

act）を用いて各試料の元素組成を分析した。

#### 2.2.2 ICP-MS による定性分析

ICP-MS は、プラズマによりイオン化した元素を質量分析部で検出する装置であり、ng/L の濃度レベルで測定できるのが特徴である。試料を硝酸酸性の溶液にする必要があるため、日本工業規格<sup>(1)</sup>を参考に、図 1 の方法で試験溶液を調製した。

測定は当所の ICP-MS（Agilent 7700x）の半定量分析機能<sup>(2)</sup>を活用し、干渉成分からの影響を減らした一定条件での多元素一斉分析を行い、得られたカウント値に基づく定性分析を試みた。

なお、定性分析は、定量分析における測定対象元素の特定を目的としたものなので、市販品③のみを対象試料とした。

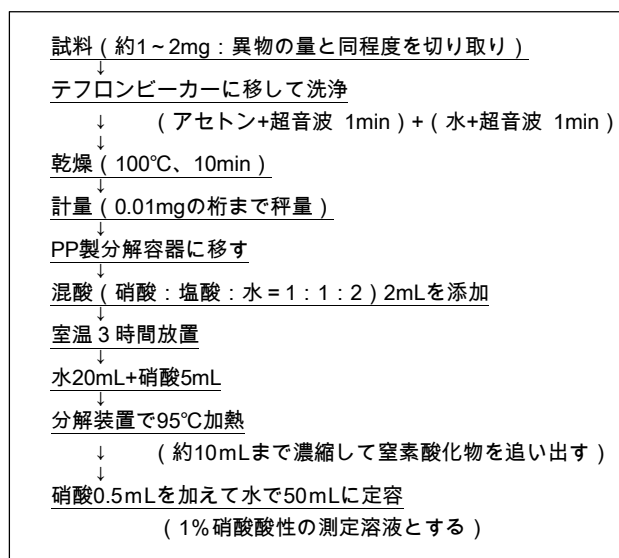


図 1. ICP-MS 測定溶液の調製フロー

### 2.3 定量分析

#### 2.3.1 試料のはかり取り

定量分析は、ICP-MS 分析によって求めた測定溶液中の濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）を試料量（mg）で除して試料中の各元素含有量（ $\mu\text{g/mg}$ ）を算出した。定量結果の精度を高めるため、分析に供する試料の質量は 0.01mg の桁まで秤量した。

1) 現 公立鳥取環境大学

### 2.3.2 測定対象元素

ICP-MS による定性分析の結果から、カウント値がある程度高く、市販の標準液による検量線の作成が可能なものを測定対象元素とした。

### 2.3.3 定量結果のばらつきの評価

混入異物の量はわずかであり、試験を複数回繰り返して行うことができないため、微量分析を行ううえで定量結果 (μg/mg) のばらつきを評価する必要があった。対照品と市販品①～⑥には十分な量があったので、これらについては試料のはかり取りを3件 (n=3) とし、得られた3つの定量結果の平均を定量結果、標準偏差 s の2倍の値 2s を定量結果のばらつきの程度として扱うこととした。

## 3 結果及び考察

### 3.1 EDX による定性結果

図2に混入異物、対照品、市販品③及び⑥のX線スペクトルを示す。いずれも Fe, Cr が主成分であり、ステンレス鋼であることが推測できた。また、市販品①, ②のスペクトルは、市販品③と類似しており、市販品④～⑥には Ni のピークが見られず、スペクトルは類似していた。

混入異物、対照品、市販品①～③の間では成分の差異が判別できないことから、混入異物と対照品との異同識別はできないと考えられた。

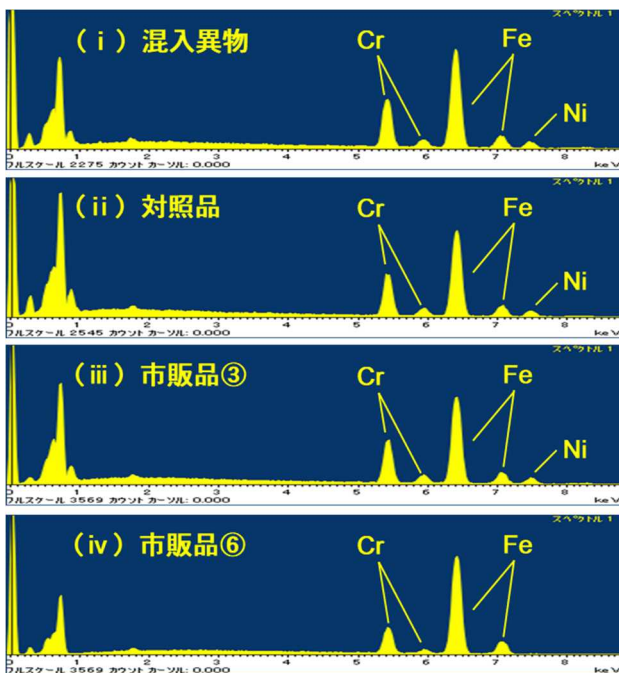


図2. EDX 分析のスペクトル

いずれも加速電圧 15eV, W. D. 15mm で測定した。

### 3.2 ICP-MS による定性結果

市販品③を対象に、ICP-MS による定性分析を行った結果が表1である。ブランク試料 (5%硝酸溶液) と比較し、Fe, Cr, Ni で1千万以上のカウント値が検出され、EDX による定性分析と同様の結果を示した。一方、EDX による定性分析でははっきりと認められなかった Cu, Mn, Co, Mo, W, V, Nb などが比較的大きなカウント値を示した。

表1. 定性分析の結果

元素名	カウント値 (CPS)	
	Blank 5%HNO3	Sample 市販品③
7 Li	0	0
9 Be	0	0
11 B	80	-20
12 C	53,102	14,069
14 N	2,962,908	1,714,422
23 Na	35,258	3,950
24 Mg	420	420
27 Al	140	1,280
28 Si	8,123	15,475
31 P	180	320
34 S	3,281	-1,380
35 Cl	5,141	3,680,711
39 K	36,762	-4,068
43 Ca	0	0
45 Sc	0	20
47 Ti	0	60
51 V	0	296,027
52 Cr	2,142	63,732,577
55 Mn	120	3,305,551
56 Fe	6,953	209,800,963
59 Co	100	1,175,412
60 Ni	260	13,320,398
63 Cu	560	3,417,003
66 Zn	260	160
69 Ga	0	5,501
72 Ge	0	3,421
75 As	0	1,400
78 Se	0	20
79 Br	940	4,901
85 Rb	40	0
88 Sr	60	-20
89 Y	0	40
90 Zr	60	900
93 Nb	40	11,685
95 Mo	200	319,477
101 Ru	0	160
103 Rh	300	20
105 Pd	180	-100
107 Ag	40	1,400
111 Cd	0	60
115 In	0	240
118 Sn	20	17,130
121 Sb	140	3,381
125 Te	0	0
127 I	3,101	3,461
133 Cs	0	20
137 Ba	20	20
139 La	0	40
140 Ce	40	100
141 Pr	0	0
146 Nd	0	0
147 Sm	0	0
153 Eu	0	0
157 Gd	0	0
159 Tb	0	0
163 Dy	0	0
165 Ho	0	0
166 Er	0	0
169 Tm	0	0
172 Yb	0	0
175 Lu	0	0
178 Hf	0	40
181 Ta	0	20
182 W	400	76,652
185 Re	0	320
189 Os	0	40
193 Ir	60	140
195 Pt	480	2,521
197 Au	160	240
202 Hg	160	560
205 Tl	540	1,400
208 Pb	400	1,280
209 Bi	0	560
232 Th	0	60
238 U	0	160

表 2. 混入異物、対照品及び市販品の元素組成 (µg/mg)

	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	Mo	Co	V	W	Nb
混入異物	690	180	80	11	9.4	1.9	1.7	0.80	0.96	0.047
対照品	730 (±41)	190 (±9.6)	84 (±3.6)	20 (±1.5)	8.5 (±0.50)	1.2 (±0.041)	2.1 (±0.11)	1.1 (±0.031)	0.32 (±0.012)	0.034 (±0.0015)
市販品①	730 (±94)	180 (±24)	82 (±11)	12 (±1.6)	3.5 (±0.51)	0.83 (±0.11)	1.9 (±0.24)	0.94 (±0.12)	0.49 (±0.071)	0.030 (±0.016)
市販品②	730 (±64)	180 (±15)	82 (±5.6)	13 (±1.3)	3.3 (±0.22)	2.3 (±0.16)	1.4 (±0.091)	0.78 (±0.082)	0.84 (±0.060)	0.058 (±0.0072)
市販品③	740 (±12)	180 (±8.7)	81 (±4.2)	20 (±0.61)	7.7 (±0.28)	1.4 (±0.042)	2.0 (±0.077)	1.2 (±0.052)	0.37 (±0.016)	0.017 (±0.0017)
市販品④	850 (±41)	170 (±7.7)	2.0 (±0.078)	2.0 (±0.074)	0.61 (±0.027)	0.31 (±0.013)	0.25 (±0.0099)	0.71 (±0.050)	0.076 (±0.0059)	0.036 (±0.0024)
市販品⑤	880 (±110)	180 (±24)	0.89 (±0.10)	3.6 (±0.48)	0.04 (±0.0070)	0.015 (±0.0028)	0.11 (±0.015)	0.28 (±0.035)	<0.005 -	0.018 (±0.0022)
市販品⑥	940 (±100)	130 (±13)	1.0 (±0.098)	2.7 (±0.28)	0.56 (±0.058)	0.049 (±0.0039)	0.15 (±0.014)	0.45 (±0.052)	0.025 (±0.0073)	<0.005 -

\* 括弧内の値は、標準偏差 s (n=3) の 2 倍の値 (2×s)

### 3.3 ICP-MS による定量結果

ICP-MS による定量分析の結果を表 2 に示す。主成分 Fe, Cr, Ni については、混入異物、対照品及び市販品とも定量結果の差はばらつきの範囲内にあり、異同の判別はできなかった。

一方、Mn については、混入異物の 11µg/mg に対して、対照品は 20µg/mg と約 2 倍であった。また、W については、混入異物が 0.96µg/mg に対して対照品が 0.32µg/mg と約 1/3 であった。V については、混入異物 0.80µg/mg に対して対照品 1.1µg/mg と約 1.4 倍の差が確認された。

市販品①～⑥については、Ni の含有量が 8%程度の製品 (①～③) と含有量 1%未満の製品 (④～⑥) との差が顕著であり、EDX による定性分析の結果を裏付けるものとなった。また、Ni の含有量が 8%程度の製品についても、Mn, Cu, Mo, Co, V, W の含有量に差があることが確認できた。このことから、金たわしには主成分が類似していても微量成分に差があることが分かった。

以上のことから、依頼者である保健所には、「微量元素の量に差異が見られることから、混入異物と対照品は異なるものと推察される」と報告した。

## 5 まとめ

食品に混入していた数 mg の金属異物片から、微量元素の定量が可能であることがこのたびの試験で確認できた。また、市販品の金たわしを併行して

試験したことで、製品ごとの元素組成の違いについても知見が得られ、微量元素の含有量の違いから異物と対照品の異同識別も可能であることが示唆された。EDX による定性分析は迅速性に優れ、異物の素材鑑別には有効であるが、異同識別には不向きである。ICP-MS を用いた微量元素の定量分析によって異物と対照品の異同識別を行い、異物の混入経路の推定が可能になることが期待される。

今回の試験を行う中で、様々な条件検討を行った。今後、同様の異物混入事案が発生した場合には、このたび確立した方法を適用することで、より迅速に検査結果を依頼者に報告することができるものと期待される。今後は、食品に混入するおそれのあるその他の金属 (アルミニウム合金、鉄など) についても試験方法をあらかじめ検討し、危機管理対応としての備えをしておきたい。

## 参考文献

- (1) 日本工業規格 (JIS) G 1258-3 「鉄及び鋼—ICP 発光分光分析方法—第 3 部: 多元素定量方法—酸分解・炭酸ナトリウム融解法」8.2 試料溶液の調製
- (2) 7500cx による干渉のない半定量分析: Agilent ICP-MS ジャーナル, 2007 年 6 月第 31 号, P. 6~7, [https://www.chem-agilent.com/cimg/5989-6525JP\\_low.pdf](https://www.chem-agilent.com/cimg/5989-6525JP_low.pdf)