

吉永先生コメント

<ICP-MSによる尿中カドミウム測定における干渉について>

生体試料や食品試料などのカドミウム分析に、最近では ICP-MS が多く使用されるようになってきている。従来用いられてきた電気加熱原子吸光法 (ETAAS) に比べて感度が少し良いという利点があるが、下記のような ICP-MS 特有の問題点があることに注意が必要である。

ICP-MS でのカドミウム測定には、共存するモリブデンやスズからのスペクトル干渉があり、これらの干渉に適切に対処しないと、カドミウム濃度の過大評価になる。カドミウムの測定には通常 ^{114}Cd を使用するが、これには ^{114}Sn の同重体干渉と、 $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$ などの分子干渉がある (^{111}Cd を使用した場合はスズの干渉はなし、 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ の干渉あり)。前者はどのメーカーであっても、ICP-MS のソフトウェア上で補正をしてくれる機能があるので、それを使用していれば問題ない。一方で分子干渉はそうした方法がないので、分析者が個別に対応する必要がある。

とくに尿試料の場合、モリブデン濃度とカドミウム濃度の相対比が大きいため、干渉による過大評価はやや問題となる場合がある。下記は Jarrett et al. (2008) が、NHANES が報告した尿中カドミウム濃度が、この問題のために過大評価になっていたことを報告した論文の一部である。

Table 3 Geometric means and 95% confidence intervals of urine concentrations ($\mu\text{g per g of creatinine}$) for the US population aged 6 years and older, National Health and Nutrition Examination Survey, 1999–2004. Comparison of uncorrected ICP-MS data, mathematically corrected ICP-MS data, and experimentally collected ICP-DRC-MS data

	1999–2000	2001–2002	2003–2004
Biased from interference	0.307 ^a (0.290–0.324)	0.306 ^a (0.288–0.325)	—
Interference removed	0.181 ^b (0.157 – 0.209)	0.199 ^b (0.181 – 0.218)	0.210 ^c (0.201 – 0.219)

^a ICP-MS data, not corrected for molybdenum-based interference either mathematically or experimentally. ^b ICP-MS data, corrected mathematically for molybdenum-based interferences using eqn (3). ^c ICP-DRC-MS data. Molybdenum-based interferences were removed using dynamic reaction cell technology.

干渉を取り除かないと、尿中濃度として 30%程度 (絶対値としては $0.1 \mu\text{g/L}$ 程度) 過大評価することになる。この干渉は、コリジョン・リアクションセルを適切に稼働させて MoO 生成を抑制すること、あるいは別途見積もった MoO 生成率を基に補正することなどで除去あるいは補正できる。

この情報を基にして、CDC は既報告の NHANES データを修正報告している。

最近ではこの干渉を認識し、対処していることを明記する疫学論文もある。しかしながら「方法」に Mo の干渉への対処を明記していない論文では、こうした過大評価の可能性があると念頭に置く必要がある。

ただし、仮に過大評価が起こっているとしても、過大分の大きさは、おそらく Cd ばく露レベル依存的ではなく、ランダムであると推測できることから^{【注】}、疫学調査の定性的な結果（関連ある／なしとか）にあまり大きな影響はないかもしれない。閾値算出など、定量的な評価でない限りはそれほど問題ではないと考えていいのではないか。

なお、この干渉は Mo/Cd 比の大きい尿（Mo 50~100 $\mu\text{g/L}$ に対し Cd $\sim 1 \mu\text{g/L}$ 程度）のみで問題となり、比が小さい血液や多くの食品ではあまり問題とならない（例えば血液中 Mo は約 $1 \mu\text{g/L}$ に対し、Cd $\sim 1 \mu\text{g/L}$ 、MoO 干渉分は $0.001 \mu\text{g Cd/L}$ 相当程度）。

参考文献

Jarrett et al. (2008) Eliminating molybdenum oxide interference in urine cadmium biomonitoring using ICP-DRC-MS. J. Anal. At. Spectrom. 23: 962-967.

【注意】

日本人を含むアジア人のように米を多食する人々の場合、モリブデン、カドミウムともコメが主な摂取源となる（日本人の場合モリブデン摂取の $\sim 60\%$ が米、各々 $\sim 10\%$ が調味料、豆類）。この場合、コメの摂取量に応じてモリブデン排泄量も多くなり、干渉による過大分も多くなる可能性がある。従来の説と異なり、もし尿中カドミウム濃度が、腎臓に蓄積したものだけでなく最近のばく露にも影響を受けるとすると、コメを多食する人ほど尿中カドミウム濃度が高くかつモリブデン干渉も多いため、見かけのカドミウム排泄濃度がより高くなる可能性があり、ランダムとは言えないかもしれない。