

ミネラルウォーター類中の水銀試験法の妥当性確認

保健科学課 食品化学担当

1 はじめに

清涼飲料水の成分規格において、ミネラルウォーター類中の水銀については、個別規格(0.0005 mg/L以下)が定められている¹⁾。成分規格への適合を判定する試験法には、厚生労働省通知²⁾に定める試験法、もしくはそれと同等以上の性能を有すると認められる試験法の採用が認められている²⁾。

福岡市保健環境研究所では、ミネラルウォーター類の成分規格のうち、妥当性を確認した元素類一斉試験法³⁾による検査を実施している。そこで、検査項目に水銀を追加することを目的として、還元気化水銀測定装置による水銀試験法が、通知²⁾に定める試験法と同等以上の性能を有することを確認するため、ガイドライン⁴⁾に基づいて妥当性確認を行ったので報告する。

2 方法

2.1 試料

市販のミネラルウォーター

2.2 試薬等

超純水:アドバンテック社製 RFU665DAにより製造したもの(比抵抗 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, TOC $<5 \text{ ppb}$)。

硝酸:関東化学社製(有害金属測定用)

硫酸:富士フィルム和光純薬社製(有害金属用)

塩化スズ(II)二水和物:富士フィルム和光純薬社製(有害金属用)

L-システイン塩酸塩一水和物:富士フィルム和光純薬社製

硫酸(1+1)溶液:富士フィルム和光純薬社製(硫酸(64%))

硫酸(1+20)溶液:超純水 60 mL に硫酸を 3 mL を加えた。

塩化スズ(II)溶液:塩化スズ(II)二水和物 10 g を硫酸(1+20)溶液 60 mL に溶解し、超純水で 100 mL とした。

10 $\mu\text{g/mL}$ L-システイン溶液:L-システイン塩酸塩一水和物 10 mg に硝酸 2 mL を加え、超純水で 1000 mL とし

た。

1 $\mu\text{g/mL}$ L-システイン溶液:10 $\mu\text{g/mL}$ L-システイン溶液を超純水で10倍希釈した。

標準原液:富士フィルム和光純薬社製(Hg(100 $\mu\text{g/mL}$))

2.3 標準溶液の調製

標準溶液:標準原液を10 $\mu\text{g/mL}$ L-システイン溶液で0.1 $\mu\text{g/mL}$ となるよう希釈した。

検量線用標準溶液:L-システイン濃度が1 $\mu\text{g/mL}$ となるよう10 $\mu\text{g/mL}$ L-システイン溶液を添加し、超純水でHg 5 ng/mLとなるよう調製した。調製した検量線用標準溶液(5 ng/mL)を超純水で適宜希釈し、0.025, 0.05, 0.10, 0.20, 0.25 及び 0.30 ng/mLとなるよう調製した。その際、各検量線用標準溶液には、L-システイン濃度が60 ng/mLとなるよう1 $\mu\text{g/mL}$ L-システイン溶液を添加した。

2.4 器具等

ガラス器具は、アルカリ性洗剤を用いて洗浄後、硝酸(2 \rightarrow 100)溶液に一夜以上浸漬し、超純水で洗浄したものを使用した。

2.5 装置及び測定条件

装置及び測定条件を表1に示す。測定原理は還元気化冷原子吸光度法(循環-開放送気方式)である。添加した塩化スズ(II)により試料中の水銀イオン(Hg²⁺)を還元し、生成した金属水銀(Hg⁰)に通気して発生させた水銀蒸気の吸光度を測定し、水銀濃度を求めた。

表1 還元気化水銀測定装置測定条件

還元気化水銀測定装置	日本インスツルメンツ社製 マーキュリー/RA-3210
測定波長	253.7 nm
測定時間	120 sec
硫酸(1+1)溶液	0.6 mL
塩化スズ(II)溶液	0.3 mL

2.6 試験溶液の調製

試料 10 mL をポリプロピレン製 50 mL チューブに採取し、成分規格の基準濃度(Hgとして0.0005 mg/L)とな

るよう 0.1 µg/mL 標準溶液を添加した。30 分間静置後、1 µg/mL L-システイン溶液を L-システイン 60 ng/mL とするよう加え、超純水で 20 mL としたものを試料の試験溶液とした。

また、採取した試料に標準溶液を添加せず同様に操作したものをブランク試料の試験溶液とした。

2.7 妥当性確認の方法

ガイドラインに基づき、選択性、真度、併行精度及び室内精度について妥当性確認を実施した。なお、併行精度及び室内精度の算出に用いた枝分かれ実験計画は、分析者 6 名がそれぞれ 1 日間 2 併行で分析することとした。

3 結果及び考察

3.1 検量線

調製した標準溶液を用いて、0.025, 0.05, 0.10, 0.20, 0.25 及び 0.30 ng/mL の 6 点で検量線を作成し、全ての試験で決定係数 (R^2) 0.999 以上の良好な直線性を示した。

3.2 選択性

試料及びブランク試料の試験溶液を測定したところ、ブランク試料の試験溶液の信号強度は、試料の試験溶液の信号強度の 10 分の 1 未満であり、ガイドラインの目標値を満たすものであった。

3.3 真度及び精度

選択性を除く妥当性確認の結果を表 2 に示す。評価濃度と比較した真度は、99.8% であり、ガイドラインの目標範囲である 90~110% を満たしていた。また、併行精

度は 3.8 RSD%, 室内精度は 5.5 RSD% であり、いずれもガイドラインの目標範囲である 10 RSD% 未満を満たしていた。以上の結果から、本試験法の妥当性が確認された。

表 2 妥当性確認結果

試験項目	評価濃度 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Hg	0.0005	99.8	3.8	5.5
(目標範囲)	—	90~110	<10	<10

4 まとめ

今回、還元気化水銀測定装置によるミネラルウォーター類中の水銀試験法について、ガイドラインに基づき妥当性確認を実施した結果、選択性、真度及び精度は、いずれもガイドラインに示された目標範囲を満たしており、本試験法の妥当性が確認された。

文献

- 1) 厚生省告示 第370号：食品、添加物等の規格基準，昭和34年
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発1222第4号：清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法について，平成26年12月22日
- 3) 保健科学課食品化学担当：新基準におけるミネラルウォーター類中の元素類一斉分析法の妥当性確認，福岡市保健環境研究所報，44，166~168，2019
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発1222第7号：食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて，平成26年12月22日