

ミネラルウォーター類中の水銀試験法における 測定装置変更に伴う妥当性確認

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（以下、「Hg」とする。）については、個別規格（0.0005 mg/L 以下）が定められている¹⁾。当該成分規格への適合を判定する試験法には、厚生労働省通知で定める試験法以外にこれと同等以上の性能を有すると認められる試験法を用いることも可能とされている²⁾。福岡市保健環境研究所では、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³⁾（以下、「ガイドライン」とする。）に基づき妥当性確認を行った水銀試験法による検査を実施している⁴⁾。測定に用いている還元気化水銀測定装置を令和4年度に更新したため、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：アドバンテック東洋（株）製 RFU666HA 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（株）製（有害金属測定用）

硫酸：富士フィルム和光純薬（株）製（有害金属用）

塩化スズ（II）溶液：関東化学（株）製（水銀分析用）

L-システイン塩酸塩一水和物：富士フィルム和光純薬（株）製

硫酸（1+1）溶液：関東化学（株）製（水銀分析用，硫酸（64%））

硫酸（1+20）溶液：超純水 60 mL に硫酸 3 mL を加えた。

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（株）製（Hg（100 $\mu\text{g/mL}$ ））

2.3 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→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。

2.4 妥当性確認の方法

ガイドラインに基づき，本試験法の選択性，真度，併行精度及び室内精度について性能を評価し妥当性確認を行った。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，0.0005mg/L となるよう標準溶液を添加した試験溶液を分析者 6 名がそれぞれ 1 日間 2 併行で分析した。

2.5 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 Hg 0.1 $\mu\text{g/mL}$ となるよう希釈した。

検量線用標準溶液：標準溶液を 1 $\mu\text{g/mL}$ L-システイン溶液で Hg 5 ng/mL となるよう希釈した。調製した検量線用標準溶液（5 ng/mL）を超純水で 0.025 ng/mL，0.05 ng/mL，0.10 ng/mL，0.20 ng/mL，0.25 ng/mL 及び 0.30 ng/mL となるよう希釈した。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。

2.6 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）となるよう標準溶液を添加した。30 分間静置後，L-システインの最終濃度が 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，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 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（ Hg^{2+} ）を還元し，金属水銀（ Hg^0 ）を生成させ，これに通気して発生する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及び測定条件

還元気化水銀測定装置	日本インストルメンツ（株）製 マーキュリー/RA-5200A
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

3 結果及び考察

3.1 検量線

検量線用標準溶液を測定したところ、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、ガイドラインを満たしていた。

3.3 真度及び精度

選択性を除く本試験法の性能評価の結果を表2に示す。真度は99%であり、目標値である90~110%を満たしていた。また、併行精度は2.1RSD%、室内精度は2.7RSD%であり、いずれも目標値である10RSD%未満を満たしていた。

表 2 真度及び精度に係る性能評価の結果

試験項目	添加濃度 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Hg	0.0005	99	2.1	2.7
目標値	—	90~110	<10	<10

3.4 妥当性確認の結果

今回、測定装置の変更に伴い、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行った。その結果、選択性、真度及び精度は、いずれもガイドラインを満たしており、更新した測定装置においても水銀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12月28日
- 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) 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
- 4) 保健科学課食品化学担当：ミネラルウォーター中の水銀試験法の妥当性確認，福岡市保健環境研究所報，46，113~114，2020