

# ミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法の妥当性確認

戸渡寛法・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学課

## Validation of Simultaneous Analysis of Elements in Mineral Water

Hironori TOWATARI and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

### 要約

平成 26 年 12 月 22 日付の厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「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」に基づき、当研究所が実施するミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法の妥当性を確認した。全 10 項目（ホウ素 (B)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ヒ素 (As)、セレン (Se)、カドミウム (Cd)、バリウム (Ba)、鉛 (Pb)）について、選択性は良好、真度 96.8~105 %、併行精度 1.3~4.8 RSD%、室内精度 2.3~5.1 RSD%であり、いずれもガイドライン目標値を満足しており、本試験法の妥当性が確認された。

**Key Words** : ミネラルウォーター mineral water, 元素類 elements, 妥当性確認 validation, 誘導結合プラズマ質量分析計 ICP-MS

## 1 はじめに

平成 26 年 12 月 22 日、清涼飲料水の成分規格の改正に合わせ、ミネラルウォーター類を含む「清涼飲料水」などに分類される食品の成分規格への適合判定試験の妥当性を確認する方法として、「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」（厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知）<sup>1)</sup> が示された。

当研究所では、ミネラルウォーター類の成分規格のうち、ICP-MS による同時測定が可能な元素 10 項目（ホウ素 (B)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ヒ素 (As)、セレン (Se)、カドミウム (Cd)、バリウム (Ba)、鉛 (Pb)）の一斉試験法を、「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」(同日付厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)<sup>2)</sup> に準じた方法で実施し、ガイドラインに基づき妥当性を確認したので報告する。

## 2 方法

### 2.1 器具等

ガラス器具からの測定対象元素の溶出および測定対象元素の器具への吸着を防ぐため、標準溶液および試験溶液の調製に使用する器具類はすべてポリテトラフルオロエチレンもしくはポリプロピレン製とし、いずれも 2vol% 硝酸溶液に一夜以上浸漬後に超純水で洗浄したものを使用した。

### 2.2 試薬等

超純水: ADVANTEC 東洋(株)製 ULTRAPURE WATER SYSTEM により製造 (比抵抗 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\text{TOC}<1 \text{ ppb}$ )  
硝酸: 関東化学(株)製 硝酸 1.38, 有害金属測定用 硝酸 (1 $\rightarrow$ 100) 溶液: 硝酸 10mL に超純水を加えて 1,000mL としたもの。

検量線用標準液: 関東化学(株)製標準液 (B (ホウ酸として), Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd, Ba, Pb (各 1,000 mg/L))

内部標準液: 関東化学(株)製標準液 (ベリリウム (Be), コバルト (Co), ガリウム (Ga), インジウム (In), タリウム (Tl), イットリウム (Y) (各 1,000mg/L))

### 2.3 標準溶液の調製

検量線用の標準溶液は、表1のように5段階の濃度レベルとなるよう各標準液を硝酸(1→100)溶液で希釈、混合し、調製した。なお、Bは成分規格基準濃度がホウ酸として示されているため、ホウ酸としての濃度を示す(以下同じ)。

内部標準溶液は、各標準液を硝酸(1→100)溶液で希釈、混合し、Be 100ng/mL, Co 10ng/mL, Ga 10ng/mL, Y 1ng/mL, In 1ng/mL, Tl 10ng/mLとなるよう調製した。

表1 検量線用標準溶液濃度

| 試験項目 | レベル1 | レベル2 | レベル3 | レベル4 | レベル5 |
|------|------|------|------|------|------|
| B    | 2.5  | 5    | 10   | 25   | 50   |
| Mn   | 0.5  | 1    | 2    | 5    | 10   |
| Cu   | 0.5  | 1    | 2    | 5    | 10   |
| Zn   | 0.5  | 1    | 2    | 5    | 10   |
| Se   | 0.5  | 1    | 2    | 5    | 10   |
| As   | 0.25 | 0.5  | 1    | 2.5  | 5    |
| Cr   | 0.25 | 0.5  | 1    | 2.5  | 5    |
| Cd   | 0.25 | 0.5  | 1    | 2.5  | 5    |
| Ba   | 0.25 | 0.5  | 1    | 2.5  | 5    |
| Pb   | 0.25 | 0.5  | 1    | 2.5  | 5    |

単位: ng/mL

## 2.4 試験溶液の調製

市販のミネラルウォーターを20.0mL分取して成分規格の基準濃度となるよう標準溶液を添加し、硝酸濃度が標準溶液と同等となるよう硝酸0.40mLを加え、超純水で40mLにメスアップしたものを試験溶液とした。これを検量線濃度範囲で定量できるよう表2のとおり硝酸(1→100)で希釈し、ICP-MS測定に供した。

また、標準溶液を添加しない試料をブランク試料とし、同様の処理を行い測定した。

表2 試験溶液の希釈倍率

| 試験項目 | 希釈倍率 |
|------|------|
| Se   | 1倍   |
| Cd   | 1倍   |
| As   | 10倍  |
| Cr   | 10倍  |
| Pb   | 10倍  |
| Mn   | 200倍 |
| Cu   | 200倍 |
| Ba   | 200倍 |
| B    | 500倍 |
| Zn   | 500倍 |

## 2.5 装置及び測定条件

ICP-MSの測定条件を表3に、測定対象元素と対応する内部標準元素の質量数を表4に示す。測定中は一定流量で混合内部標準溶液を導入し、測定対象元素と対応する内部標準元素の信号強度比を求め、信号強度比と濃度との検量線から得られる一次回帰式から定量を行った。

なお、アルゴンガスに起因する多原子イオンによるマ

ススペクトル干渉を軽減するため、ICP-MSのコリジョンセルにヘリウムガスを流すHeモードで測定した。

表3 ICP-MS測定条件

|             |  |
|-------------|--|
| 装置          | ICP-MS 7700e<br>(Agilent Technology社製) |
| RFパワー       | 1,550 W                                |
| プラズマガス (Ar) | 15 L/min                               |
| キャリアガス (Ar) | 1 L/min                                |
| 反応ガス (He)   | 4.3 mL/min                             |
| 測定モード       | Heモード                                  |
| 測定法         | 内部標準法                                  |

表4 測定対象元素と内部標準元素

| 試験項目 | 質量数 | 内部標準 | 質量数 |
|------|-----|------|-----|
| B    | 11  | Be   | 9   |
| Cr   | 52  | Co   | 59  |
| Mn   | 55  |      |     |
| Cu   | 65  | Ga   | 71  |
| Zn   | 66  |      |     |
| As   | 75  | Y    | 89  |
| Se   | 78  |      |     |
| Cd   | 111 | In   | 115 |
| Ba   | 137 |      |     |
| Pb   | 208 | Tl   | 205 |

## 2.6 妥当性確認の方法

「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」に基づき妥当性確認を実施した。なお、精度確認のための枝分かれ実験計画は、検査員1名が、1日2併行で試験溶液を調製して測定する操作を、5日間実施する方法とした。

## 3 結果と考察

### 3.1 ブランク試料の選定

ブランク試料には定量の正の誤差要因となる信号がないこと、または標準溶液を添加した試料の信号強度の10分の1未満であることが求められる。ブランク試料の選定に際し、市内で流通しているミネラルウォーター8種類をICP-MS測定し、測定対象元素10項目の信号強度を比較した。図1に対象10項目について、図2に特に信号強度が高いBaを除いた9項目について、試料ごとの信号強度を示す。試料番号の後に試料のボトルに記載された採水地の県名または国名を示す。Baの信号強度が他の試料に比べて非常に小さいこと、Baを除く項目の信号強度が他の試料と大きく変わらないことから、ブランク試料として試料番号1を選定した。

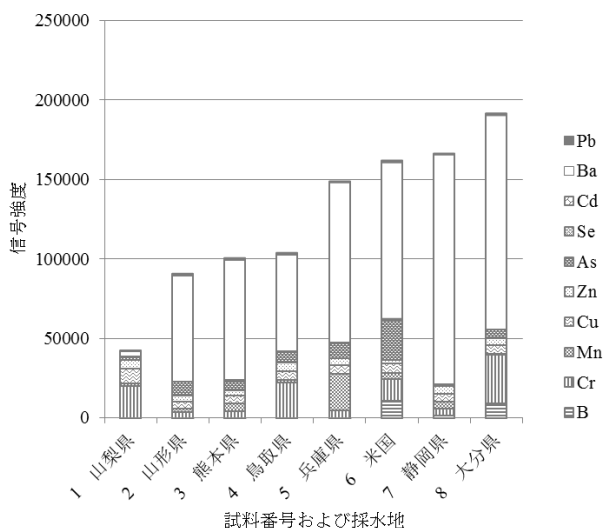


図1 ブランク試料の強度比較 (10項目)

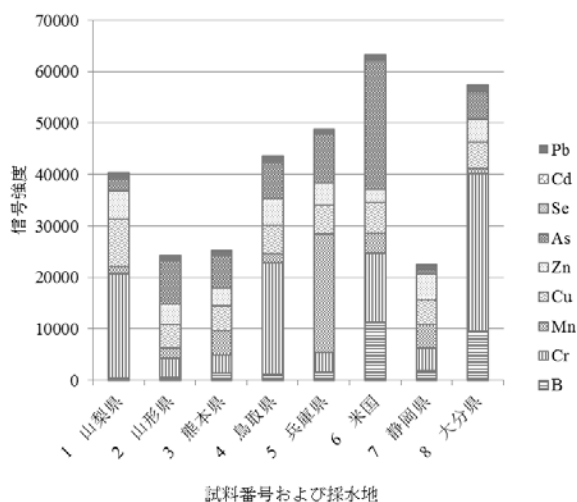


図2 ブランク試料の強度比較 (Baを除く9項目)

### 3.2 選択性

既述の方法により調製，測定したところ，ブランク試料の分析対象元素の試料由来の信号強度は，成分規格基準値となるよう標準溶液を添加した試料の信号強度と比較して 0~1.6%であり，ガイドラインに記載の基準である 10%未満を満たしていた。

### 3.3 真度

妥当性確認の結果を表5に示す。添加濃度と比較した真度は 96.8~105%の範囲にあり，ガイドラインに記載の目標範囲である 90~110%を満たしており，良好な結果であった。

表5 妥当性確認結果

| 試験項目 | 添加濃度 (mg/L) | 真度 (%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) | 判定 |
|------|-------------|--------|-------------|-------------|----|
| B    | 30          | 99.2   | 2.5         | 5.1         | 良好 |
| Cr   | 0.05        | 100    | 1.9         | 3.4         | 良好 |
| Mn   | 2           | 96.8   | 2.3         | 2.5         | 良好 |
| Cu   | 1           | 99     | 3.2         | 3.5         | 良好 |
| Zn   | 5           | 105    | 4.8         | 4.5         | 良好 |
| As   | 0.05        | 97.9   | 1.7         | 3.6         | 良好 |
| Se   | 0.01        | 99.1   | 1.8         | 2.5         | 良好 |
| Cd   | 0.003       | 104    | 3.6         | 4.5         | 良好 |
| Ba   | 1           | 96.8   | 2.2         | 2.7         | 良好 |
| Pb   | 0.05        | 99.8   | 1.3         | 2.3         | 良好 |

### 3.4 精度

表5に示すとおり，併行精度が 1.3~4.8 RSD%，室内精度が 2.3~5.1 RSD%であり，ガイドラインに記載の目標範囲である 15 RSD%未満を満たしており，良好な結果であった。選択性，真度，精度の結果から，本試験法の妥当性が確認された。

### 3.5 実態調査

本試験法の妥当性確認後，市内に流通するミネラルウォーター類を対象に，平成28年1月に2件，同年5月に20件の実態調査を実施した。検査した10項目の結果は，いずれの検体も成分規格に適合するものであった。

## 4 まとめ

平成26年12月22日付の厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「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」に基づき，ミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法の妥当性確認を実施した。測定可能な10項目について，ガイドラインが示す選択性，真度，精度の目標値を満たしており，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妥当性確認ガイドラインについて，平成26年12月22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