

# 六価クロム基準改正に伴う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

保健科学課 食品化学担当

## 1 はじめに

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、ICP-MSによる同時測定が可能な元素類10項目（ホウ素（B）、六価クロム（クロム（Cr）として）、マンガン（Mn）、銅（Cu）、ヒ素（As）、セレン（Se）、カドミウム（Cd）、アンチモン（Sb）、バリウム（Ba）及び鉛（Pb））については通知試験法<sup>1)</sup>に準じた一斉試験法<sup>2)</sup>による検査を実施している。

令和3年6月29日付厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官通知<sup>3)</sup>により、ミネラルウォーター類における六価クロムの成分規格が0.05 mg/L以下から0.02 mg/L以下に改正された。そこで、新基準に対応した一斉試験法に改正し、ガイドライン<sup>4)</sup>に基づき、試験法の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及び器具への吸着を防ぐため、標準溶液及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またはポリプロピレン製とした。いずれも硝酸（2→100）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：オルガノ社製 PURELAB flex により製造したもの（比抵抗>18.2 MΩ・cm, TOC<5 ppb）。

硝酸：関東化学社製 硝酸 1.42, Ultrapur-100

硝酸（1→100）溶液：適量の超純水に硝酸 10 mL を加え、超純水で 1,000 mL としたもの。

検量線用及び添加用標準液：関東化学社製標準液（B, Cr, Mn, Cu, As, Se, Cd, Sb, Ba, Pb（各 1,000 mg/L））

内部標準液：関東化学社製標準液（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 1,000 mg/L））

### 2.3 標準溶液の調製

検量線用の標準溶液は、六価クロムの基準改正に伴い

試料の希釈倍率を 10 倍から 1 倍に変更し、それに合わせて Cr の濃度範囲を 0.25~5 ng/mL から 1~20 ng/mL に変更した。また、B 濃度の検量線において低濃度でばらつきがみられたため、濃度範囲を 2.5~50 ng/mL から 25~500 ng/mL に変更し、表 1 のとおり 5 段階の濃度レベルとなるよう調製した。

内部標準溶液は、B 濃度変更に合わせて Be 濃度を 100 ng/mL から 1,000 ng/mL に変更した。そのほか、Co 10 ng/mL, Ga 10 ng/mL, Y 1 ng/mL, In 1 ng/mL, Tl 10 ng/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	25	50	100	250	500
Cr	1	2	4	10	20
Mn	0.25	0.5	1	2.5	5
Cu	0.5	1	2	5	10
As	0.5	1	2	5	10
Se	0.5	1	2	5	10
Cd	0.25	0.5	1	2.5	5
Sb	0.25	0.5	1	2.5	5
Ba	0.5	1	2	5	10
Pb	0.25	0.5	1	2.5	5

単位：ng/mL

### 2.4 試験溶液の調製

既報<sup>2)</sup>のとおり調製した試験溶液を、変更した検量線濃度範囲で定量できるよう表 2 のとおり希釈し、ICP-MS 測定に供した。

### 2.5 装置及び測定条件

ICP-MS iCAP RQ（Thermo Fisher Scientific 社製）を使用し、表 3 の条件で測定した。測定対象元素及び対応する内部標準元素の質量数を表 4 に示す。

### 2.6 妥当性確認の方法

ガイドライン<sup>4)</sup>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、表 5 のとおり分析者 4 名が 2 日にわたり 1 日 2 併行で計 5 回分析することとした。

表 2 試験溶液の希釈倍率

試験項目	希釈倍率
Cr	1 倍
As	1 倍
Se	1 倍
Cd	1 倍
Sb	1 倍
B	10 倍
Pb	10 倍
Mn	100 倍
Cu	100 倍
Ba	100 倍

表 3 ICP-MS 測定条件

装置	ICP-MS iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific 社製)
スプレーチャンバー	サイクロン型
補助ガス (Ar) 流量	0.8 L/min
ネブライザーガス (Ar) 流量	1.08 L/min
CCT1 ガス (He) 流量	4.83 L/min
高周波出力	1,550 W
測定モード	He-KED

表 4 測定対象元素及び内部標準元素の質量数

対象元素	質量数	内部標準	質量数
B	11	Be	9
Cr	52	Co	59
Mn	55		
Cu	65	Ga	71
As	75	Y	89
Se	78		
Cd	111		
Sb	121	In	115
Ba	137		
Pb	208	Tl	205

表 5 枝分かれ実験計画

実施日	1 日目	2 日目	2 日目	2 日目	2 日目
分析者	A	A	B	C	D

### 3 結果及び考察

#### 3.1 検量線

2.3 及び 2.5 の方法により調製、測定したところ、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

2.3, 2.4 及び 2.5 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、標準溶液を添加した試料の信号強度の 10 分の 1 未満であり、ガイドラインに記載の目標値を満たしていた。

#### 3.3 真度

選択性を除く妥当性確認の結果を表 6 に示す。評価濃度と比較した真度は 94~102% 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。

#### 3.4 精度

表 6 に示すとおり、併行精度は 0.6~3.4 RSD%、室内精度は 2.6~5.0 RSD% であり、ガイドラインの目標範囲である 15 RSD% 未満を満たしていた。選択性、真度及び精度の結果から、本試験法の妥当性が確認された。

表 6 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%)	判定
B	5	99	3.4	5.0	適合
Cr	0.02	98	1.1	3.3	適合
Mn	0.4	99	0.9	3.1	適合
Cu	1	98	0.8	3.5	適合
As	0.01	97	1.6	4.1	適合
Se	0.01	94	2.2	3.8	適合
Cd	0.003	96	1.7	3.0	適合
Sb	0.005	102	0.6	3.7	適合
Ba	1	98	1.4	2.6	適合
Pb	0.05	98	1.1	3.1	適合
目標値		90~110	15	15	

## 4 まとめ

令和 3 年のミネラルウォーター類の成分規格の改正<sup>3)</sup>を受け、既報<sup>2)</sup>と同様に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。選択性、真度及び精度を確認した結果、いずれもガイドラインに示された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
- 2) 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試験法の妥当性確認，福岡市保健環境研究所報，44，166～168，2018
- 3) 厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官通知生食発0629第4号：食品，添加物等の規格基準の一部を改正する件について（清涼飲料水の規格基準の一部改正），令和3年6月29日
- 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