

ミネラルウォーター類中の元素類一斉試験における 機器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

当研究所では、平成 27 年度に、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（ホウ酸として））、六価クロム（クロム（Cr）として）、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、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「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」¹⁾ に準じた方法で作成した。また、同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」²⁾ に基づき妥当性確認をした³⁾。

今回、新たに別メーカーの機器を導入するにあたり、同様の試験法を用いて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及び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：オルガノ株式会社製 PURELAB flex により製造（比抵抗>18.2 MΩ・cm, TOC<5 ppb）

硝酸：関東化学（株）製 硝酸 1.38, 有害金属測定用

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

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。

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 0.1ppm, Co 0.01ppm, Ga 0.01ppm, Y 0.001ppm, In 0.001ppm, Tl 0.01ppm 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 のように硝酸溶液で希釈し、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

既報³⁾では ICP-MS 7700e (Agilent Technologies 社製)

を使用した。今回は ICP-MS iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific 社製) を使用した。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 iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific社製)
補助ガス流量	0.8 L/min
ネブライザー流量	1.07 L/min
高周波出力	1550 W
測定モード	He-KED
CCT1 ガス流量	4.83 L/min

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

2.5 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かれ実験計画は、1 日目に検査員 1 名が 2 併行で分析し、2, 3 日目は、検査員 2 名がそれぞれ 1 日 2 併行で分析することとした。

3 結果と考察

3.1 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、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すものであった。

3.2 真度

選択性を除く妥当性確認の結果を表 5 に示す。ガイドラインで示された妥当性確認の評価濃度は成分規格の基準値である。評価濃度と比較した真度は 97.4~107% 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。

3.3 精度

表 5 に示すとおり、併行精度が 0.9~8.0 RSD%、室内精度が 1.3~8.0 RSD% の範囲にあり、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、機器を変更した本試験法での妥当性が確認された。また、既報³⁾の結果と比較し、機器の違いによる結果に大きな差は確認されなかった。

表 5 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	30	107	2.6	8.0	良好
Cr	0.05	104	1.4	2.0	良好
Mn	2	102	1.6	2.5	良好
Cu	1	97.8	2.4	1.9	良好
Zn	5	103	8.0	7.9	良好
As	0.05	101	1.9	2.7	良好
Se	0.01	97.4	2.1	1.8	良好
Cd	0.003	102	1.6	1.4	良好
Ba	1	102	1.4	1.7	良好
Pb	0.05	103	0.9	1.3	良好

4 まとめ

今回、新たな機器の導入に当たり、既報³⁾と同様にミネラルウォーター類中の元素類一斉分析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、機器を変更した本試験法の妥当性が確認された。

文献

- 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
- 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
- 戸渡寛法・宮崎悦子：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、41, 98~100, 2016