

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

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）、亜鉛（Zn）、ヒ素（As）、セレン（Se）、カドミウム（Cd）、バリウム（Ba）及び鉛（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⁾に準じた方法で平成27年度に作成した²⁾。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（以下、「ガイドライン」とする。）」³⁾に基づき、平成27年度及び平成29年度に、試験法の妥当性を確認した^{2, 4)}。

平成30年7月3日付厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官通知「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）」⁵⁾により、ミネラルウォーター類の成分規格が一部改正された（表1）。これにより、Znの基準が緩和された一方、B、Mn、As及びアンチモン（Sb）の基準が強化された。そこで、新基準における元素類10項目（B、Cr、Mn、Cu、As、Se、Cd、Sb、Ba、Pb）の一斉試験法を、上記通知¹⁾に準じて作成し、ガイドラインに基づいて2種類のICP-MSについてそれぞれ試験法の妥当性を確認したので報告する。

表1 ミネラルウォーター類の成分規格

試験項目	改正後	改正前
B	5	30（ホウ酸として）
Cr	0.05	0.05
Mn	0.4	2
Cu	1	1
Zn	基準値なし	5
As	0.01	0.05
Se	0.01	0.01
Cd	0.003	0.003
Sb	0.005	基準値なし
Ba	1	1
Pb	0.05	0.05

単位:mg/L

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もしく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。ただし、遠沈管は、イナ・オブティカ社製のメタルフリータイプのものを洗浄せずに、そのまま使用した。

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 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、TOC $<5 \text{ ppb}$ ）。

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 1000 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 1000 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 1000 mg/L））

2.3 標準溶液の調製

検量線用の標準溶液は、表2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 0.1 ng/mL、Co 0.01 ng/mL、Ga 0.01 ng/mL、Y 0.001 ng/mL、In 0.001 ng/mL、Tl 0.01 ng/mL となるよう調製した。

2.4 試験溶液の調製

市販のミネラルウォーターを 20.0 mL 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 0.40 mL を加え、超純水で 40 mL 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3のように硝酸（1→100）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 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
Cu	0.5	1	2	5	10
As	0.5	1	2	5	10
Se	0.5	1	2	5	10
Ba	0.5	1	2	5	10
Mn	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
Sb	0.25	0.5	1	2.5	5
Pb	0.25	0.5	1	2.5	5

単位：ng/mL

表 3 試験溶液の希釈倍率

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

2.5 装置及び測定条件

既報^{2,4)}で使用した ICP-MS 7700e (Agilent Technologies Japan 社製, 以下, 「機器 A」とする。)及び ICP-MS iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific 社製, 以下, 「機器 B」とする。)を使用した。ICP-MS の測定条件を表 4-1 及び表 4-2 に、測定対象元素と対応する内部標準元素の質量数を表 5 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 4-1 ICP-MS 測定条件 (機器 A)

装置	ICP-MS 7700e (Agilent Technologies Japan社製)
スプレーチャンバー	スコット形
プラズマガス (Ar) 流量	15 L/min
キャリアガス (Ar) 流量	1.00 L/min
反応ガス (He) 流量	4.30 mL/min
RFパワー	1550W
測定モード	Heモード

表 4-2 ICP-MS 測定条件 (機器 B)

装置	ICP-MS iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific社製)
スプレーチャンバー	サイクロン形
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 mL/min
高周波出力	1550W
測定モード	He-KED

表 5 測定対象元素及び内部標準元素の質量数

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
As	75	Y	89
Se	78		
Cd	111		
Sb	121	In	115
Ba	137		
Pb	208	Tl	205

2.6 妥当性確認の方法

ガイドライン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、分析者 5 名がそれぞれ 1 日 2 併行で分析することとした。

3 結果及び考察

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 6-1 及び表 6-2 に示す。評価濃度と比較した真度は機器 A が 101~106%、機器 B が 95.9~103%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。

3.3 精度

表 6-1 及び表 6-2 に示すとおり、併行精度は機器 A が 1.3~3.6 RSD%、機器 B が 1.8~7.0 RSD%であった。また、室内精度は機器 A が 2.2~4.5 RSD%、機器 B が 2.5~6.9 RSD%であった。併行精度及び室内精度は、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。なお、今回 2 種類の機器を用いて妥当性を確認したところ、機器によって結果に大きな差は認められな

かった。

表 6-1 妥当性確認結果（機器 A）

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	102	1.7	4.4	適合
Cr	0.05	103	1.3	3.0	適合
Mn	0.4	104	3.3	3.6	適合
Cu	1	101	2.8	2.6	適合
As	0.01	106	3.3	4.5	適合
Se	0.01	104	3.6	3.6	適合
Cd	0.003	102	1.9	2.7	適合
Sb	0.005	106	2.0	2.5	適合
Ba	1	102	3.3	3.7	適合
Pb	0.05	101	1.9	2.2	適合

表 6-2 妥当性確認結果（機器 B）

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	97.4	7.0	6.9	適合
Cr	0.05	101	1.9	2.6	適合
Mn	0.4	100	2.0	2.7	適合
Cu	1	95.9	2.6	3.9	適合
As	0.01	97.8	2.0	2.8	適合
Se	0.01	97.9	1.8	2.5	適合
Cd	0.003	99.5	2.3	3.0	適合
Sb	0.005	103	2.2	3.2	適合
Ba	1	100	2.4	3.1	適合
Pb	0.05	99.9	2.2	3.2	適合

4 まとめ

今回、ミネラルウォーター類の成分規格の改正⁵⁾を

受け、既報^{2, 4)}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。ICP-MSにより同時測定可能な10項目について、選択性、真度及び精度を確認したところ、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（最終改正：平成30年7月13日）
- 2) 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
- 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，福岡市保健環境研究所報，43，115～116，2018
- 5) 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0713第6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），平成30年7月3日