

## 資料

# ミネラルウォーター類中の亜鉛・カドミウム・クロム・セレン・銅・鉛・ヒ素・マンガン・ホウ素・バリウム分析法の妥当性評価

平川周作・柏原学・石橋融子・堀就英

ミネラルウォーター類中の亜鉛・カドミウム・クロム・セレン・銅・鉛・ヒ素・マンガン・ホウ素・バリウムについて、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) 及び誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) を用いた分析法の妥当性評価を行った。その結果、真度 (%) は 96~105、併行精度 (RSD%) は 0.30~1.6、室内精度 (RSD%) は 0.31~6.3 であり、「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」に示された基準を満たすことが確認された。

[キーワード：ミネラルウォーター類、妥当性評価]

## 1 はじめに

平成 26 年 12 月 22 日、食品、添加物等の規格基準の一部が改正され<sup>1)2)</sup>、ミネラルウォーター類について成分規格が規定された。また、同時に告示に規定された試験法以外の試験法が通知された<sup>3)</sup>。そこで、「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」<sup>4)</sup> に従い、ミネラルウォーター類中の亜鉛・カドミウム・クロム・セレン・銅・鉛・ヒ素・マンガン・ホウ素・バリウムの分析法について妥当性評価を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2・1 試料

市販のミネラルウォーターを添加回収試料とした。なお、当該試料は、分析対象物質について成分規格の上限値の 1/10 未満であることを確認し、本妥当性評価に影響しないことを確認した。

### 2・2 標準原液

和光純薬工業製の亜鉛標準液 (100 mg/L)、カドミウム標準液 (100 mg/L)、クロム標準液 (100 mg/L)、セレン標準液 (100 mg/L)、銅標準液 (100 mg/L)、鉛標準液 (100 mg/L)、ヒ素標準液 (100 mg/L)、マンガン標準液 (100 mg/L)、ホウ素標準液 (1000 mg/L) 及びバリウム標準液 (1000 mg/L) を標準原液として用いた。また、和光純薬工業製のインジウム標準液 (1000 mg/L) 及びイットリウム標準液 (1000 mg/L) を内標準原液として用いた。

### 2・3 検量線用標準溶液

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) 用混合標準

溶液として、亜鉛・カドミウム・クロム・セレン・銅・鉛・ヒ素・マンガンの標準原液を混合後、ADVANTEC 製 RFU665DA で製造した超純水 (比抵抗: 18.2 MΩ・cm、TOC: ≤ 1 ppb) を用いて希釈し、超高純度濃硝酸 (硝酸 1.38 Ultrapur、関東化学) を 2 % になるように添加して 0.1 mg/L の混合標準溶液を作製した。また、ICP-MS 用内標準溶液として、インジウム標準原液を超純水で希釈し、超高純度濃硝酸が 2 % になるように添加した 0.01 mg/L の内標準溶液を作製した。

誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) 用混合標準溶液として、ホウ素・バリウムの標準原液を混合後、超純水で希釈し、超高純度濃硝酸を 2 % になるように添加して 50 mg/L の混合標準溶液を作製した。また、ICP-AES 用内標準溶液として、イットリウム標準原液を超純水で希釈し、超高純度濃硝酸が 2 % になるように添加した 10 mg/L の内標準溶液を作製した。

### 2・4 測定装置及び測定条件

ICP-MS は、Agilent 7900 (Agilent Technologies) を用いた。測定条件は、高周波出力: 1.4 kW、キャリアーガス流量: Ar 1.0 L/min、補助ガス流量: Ar 0.8 L/min、コリジョンガス: He ガス、コリジョンガス流量: 7.5 mL/min、測定質量: 亜鉛 (66)・カドミウム (111)・クロム (52)・セレン (78)・銅 (65)・鉛 (208)・ヒ素 (75)・マンガン (55)・インジウム (115) とした。

ICP-AES は、Agilent 720-ES (Agilent Technologies) を用いた。測定条件は、高周波出力: 1.2 kW、プラズマガス流量: Ar 15 L/min、補助ガス: 1.5 L/min、測定波長: ホウ素 (249.772 nm)・バリウム (233.527 nm)・イットリウム

(371.029 nm) とした。

## 2・5 試料の前処理及び測定溶液の調製

添加回収試料にミネラルウォーター類（殺菌・除菌有）に係る成分規格の上限値の 1/2 濃度になるように分析対象物質を添加し、ICP-MS 測定試料（亜鉛・カドミウム・クロム・セレン・銅・鉛・ヒ素・マンガン）と ICP-AES 測定試料（バリウム・ホウ素）を作製した。ミネラルウォーター類（殺菌・除菌有）の成分規格は、亜鉛：5 mg/L 以下、カドミウム：0.003 mg/L 以下、六価クロム：0.05 mg/L 以下、セレン：0.01 mg/L 以下、銅：1 mg/L 以下、鉛：0.05 mg/L 以下、ヒ素：0.05 mg/L 以下、マンガン：2 mg/L 以下、ホウ素：30 mg/L 以下（ホウ酸として）、バリウム：1 mg/L 以下である<sup>1)</sup>。

ICP-MS 試料、ICP-AES 試料ともに、必要に応じ試験溶液を超純水で正確に希釈して、10 mL に定容後、超高純度濃硝酸 0.2 mL および内標準溶液 1 mL を混合した。その後、沸騰水浴中で 1 時間加熱分解し、室温に冷却した溶液を測定溶液とした。

## 2・6 定量

段階的に調製した標準溶液の各濃度における測定対象元素と内部標準元素の指示値の比から検量線を作成し、試験溶液中の対象元素の濃度を求めた。なお、成分規格の上限値の 1/10 を定量下限とした。

## 2・7 妥当性評価試験

「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」<sup>4)</sup> に従い、分析者 1 名が試料各 2 個を 5 日間分析する方法で妥当性評価試験を実施した。当該ガイドラインにおける元素成分の目標値は、真度（%）：90～110、併行精度（RSD%）：室内精度の目標値以下、室内精度（RSD%）：15 未満である。

## 3 結果

ミネラルウォーター類中の亜鉛・カドミウム・クロム・セレン・銅・鉛・ヒ素・マンガン・ホウ素・バリウムについて実施した妥当性評価試験の結果を表 1 に示す。真度

表 1 妥当性評価試験結果

元素	測定装置	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Zn	ICP-MS	102	1.0	3.0
Cd	ICP-MS	103	1.3	3.3
Cr	ICP-MS	98	1.3	6.3
Se	ICP-MS	102	1.6	4.8
Cu	ICP-MS	97	0.77	0.77
Pb	ICP-MS	96	0.69	4.4
As	ICP-MS	99	0.47	2.0
Mn	ICP-MS	98	0.79	4.3
B	ICP-AES	105	0.41	0.51
Ba	ICP-AES	100	0.30	0.31

(%) は 95～105、併行精度 (RSD%) は 0.30～1.6、室内精度 (RSD%) は 0.31～6.3 であり、ガイドラインの目標値を満たしていた。

## 4 まとめ

ミネラルウォーター類中の亜鉛・カドミウム・クロム・セレン・銅・鉛・ヒ素・マンガン・ホウ素・バリウムについて、ICP-MS 及び ICP-AES による分析法の妥当性評価を実施した。本分析法の性能は、「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」<sup>4)</sup> の目標値を満たしており、分析法の妥当性が確認された。

## 文献

- 1) 昭和 34 年 12 月 28 日厚生省告示第 370 号「食品、添加物等の規格基準」（最終改正平成 26 年 12 月 22 日厚生労働省告示第 482 号）
- 2) 平成 26 年 12 月 22 日食安発 1222 第 1 号「乳及び乳製品成分規格等に関する省令及び食品、添加物等の規格基準の一部改正について」
- 3) 平成 26 年 12 月 22 日食安発 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」
- 4) 平成 26 年 12 月 22 日食安発 1222 第 7 号「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性評価ガイドラインについて」