

## ミネラルウォーター・炭酸水中 有害金属元素の分析

仲 康佑

### ユーザーベネフィット

- ◆ 試験溶液の調製の簡略化、分析時間の短縮が期待できます。
- ◆ 内標準自動添加キットの使用により、内標準元素の添加作業が簡略化され、ミスの低減が期待できます。

### ■はじめに

「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法」(以下、試験法)ではミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法としてICP-MSが記載されています<sup>1)</sup>。本試験法では分析対象元素ごとに希釈倍率が設定されており、内標準元素も手作業で添加することが定められています。そのため、作業が煩雑になってしまうだけでなく、試験溶液の数が増え、調製から測定までのトータルの分析時間が大幅に増加してしまいます。これでは、ICP-MSの多元素一斉分析という特長を生かすことができていません。

一方、「食品中有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドライン」の基準に適合していることが確認できれば、同等以上の性能を有する試験法として採用することが認められています<sup>2)</sup>。そこで、全分析対象元素を5倍希釈で測定する分析法(以下、5倍希釈の分析法)による測定を試みました。なお、内標準元素の添加作業を簡略にするために内標準自動添加キットの使用も試みました。

本報では、5倍希釈の分析法をガイドラインに従って妥当性を確認しました。試験法の分析法も同様に確認を行い、同方法と同等であることが確認できましたので、報告します。

### ■ 試料と前処理

- ・ミネラルウォーター

市販のミネラルウォーターをそのまま試料として使用しました。

- ・炭酸水(レモン風味)

市販の炭酸水50 mLに対して0.5 mLの割合で硝酸を添加し、超音波洗浄機で30分間脱気処理を行いました。

### ■ 分析試料の調製

- ・未添加試料

試料を1 v/v %硝酸で希釈して調製しました。各分析対象元素ごとの希釈倍率を表1に示します。清涼飲料水の規格基準<sup>3)</sup>に定められた基準値は元素によって100倍以上濃度が異なりますが、ICP-MSはダイナミックレンジが広いため同一希釈倍率で一斉に測定を行うことができます。本報では、試験法の中で最も低い5倍の希釈倍率を設定しました。

- ・添加試料

試料に単元素標準液を添加後、1 v/v %硝酸で希釈して調製しました。なお、添加試料は5点調製しました。

表1 試料の希釈倍率

元素	基準値 [mg/L]	希釈倍率	
		5倍希釈の分析法	試験法の分析法
B	5	5	500
Cr	0.05		50
Mn	0.4		500
Ni <sup>4)</sup>	0.02		50
Cu	1		500
Zn	5 <sup>*1</sup>		1000
As	0.01		50
Se	0.01		5
Cd	0.003		5
Sb	0.005		10
Ba	1		1000
Pb	0.05		100

\*1 Znは平成30年の改正で基準値なしになったため、改正前の基準値を参照しています

### ■ 標準試料の調製

市販の単元素標準液を適宜希釈混合し、1 v/v %硝酸で希釈して調製しました。各標準試料中に含まれる測定元素の濃度を表2に示します。

なお、標準試料は5倍希釈で全分析対象元素を一斉に測定するために、試験法で指定されている標準試料の濃度範囲を表2に示した希釈倍率に合わせて変更しています。

表2 標準試料中の測定元素濃度

元素	標準試料 [mg/L]				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
B	0.25	0.5	1.25	2.5	5
Cr	0.0025	0.005	0.0125	0.025	0.05
Mn	0.025	0.05	0.125	0.25	1
Ni	0.0025	0.005	0.0125	0.025	0.1
Cu	0.075	0.15	0.375	0.75	1
Zn	0.2	0.4	1	2	
As	0.0025	0.005	0.0125	0.025	0.05
Se	0.00075	0.0015	0.00375	0.0075	
Cd	0.00025	0.0005	0.00125	0.0025	
Sb	0.0002	0.0004	0.001	0.002	0.005
Ba	0.05	0.1	0.25	0.5	1
Pb	0.002	0.004	0.01	0.02	0.05

## ■ 内部標準液の調製

単元素標準液を適宜希釈混合し、1 v/v %硝酸で希釈し、自動添加用内部標準液と混合内部標準液を調製しました。各内部標準液溶液中の内標準元素の濃度を表3に示します。試験法では試料の定容量の1/100容量の混合内部標準液を添加することが記載されています。一方、内標準自動添加キットを用いて内標準元素を添加する場合、試料：自動添加用内部標準液 = 9：1の割合で内部標準液が自動で添加されます。そのため、試料との混合後の内標準元素の濃度が試験法と等しくなるように混合内部標準液の1/10の濃度に自動添加用内部標準液を調製しました。

表3 内部標準液中の内標準元素濃度

元素	内標準元素の濃度 [mg/L]	
	自動添加用内部標準液	混合内部標準液
Be	1	10
Co, Ga, Tl	0.1	1
Y, In	0.01	0.1

## ■ 真度・併行精度の確認

内標準自動添加キットを用いて、5倍希釈の未添加試料と添加試料を測定しました。ガイドラインに示された真度・併行精度を算出しました。結果を表4に示します。

ミネラルウォーター、炭酸水で真度が95～108 %、併行精度が最大のもので5.6 %と目標値に適合する結果が得られました。

表4 真度・精度確認結果 (5倍希釈の分析法)

元素	添加濃度 [mg/L]	真度 [%] (目標値: 90~110%)		併行精度 [%] (目標値: 15%以下)	
		ミネラルウォーター	炭酸水	ミネラルウォーター	炭酸水
B	0.5	104	101	0.5	0.8
Cr	0.005	97	98	1.6	1.0
Mn	0.05	99	98	0.9	0.5
Ni	0.005	98	98	1.3	2.0
Cu	0.15	98	101	0.6	1.1
Zn	0.4	100	100	0.9	1.0
As	0.005	101	105	1.2	1.3
Se	0.0015	102	108	5.6	2.9
Cd	0.0005	96	98	1.6	1.5
Sb	0.0004	95	98	2.1	0.8
Ba	0.1	96	100	0.4	0.6
Pb	0.004	97	99	1.1	0.7

## ■ 試験法の分析法の確認

試験法の分析法通りに、各希釈倍率の未添加試料と添加試料の測定を行いました。ガイドラインに示された真度・併行精度を算出しました。結果を表5に示します。

試験法の分析法でも、ミネラルウォーター、炭酸水で真度が92～103 %、併行精度が最大のもので3.8 %となりました。このことから、5倍希釈の分析法が試験法の分析法と同等であることが分かりました。

表5 真度・精度確認結果 (試験法の分析法)

元素	添加濃度 [mg/L]	真度 [%] (目標値: 90~110%)		併行精度 [%] (目標値: 15%以下)	
		ミネラルウォーター	炭酸水	ミネラルウォーター	炭酸水
B	0.005	92	97	1.0	1.0
Cr	0.0005	103	100	0.8	3.3
Mn	0.0005	100	103	2.1	3.1
Ni	0.0005	97	99	1.8	3.1
Cu	0.0015	102	96	1.1	1.6
Zn	0.002	97	96	1.3	2.0
As	0.0005	97	102	1.2	2.7
Se	0.0015	101	103	3.8	2.8
Cd	0.0005	99	96	2.3	1.6
Sb	0.0002	99	99	1.8	1.8
Ba	0.0005	96	99	1.7	1.4
Pb	0.0002	96	97	1.4	1.8

## ■ まとめ

本報で紹介した5倍希釈の分析法でも「食品中有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドライン」に適合しており、試験法の分析法と同等に分析できることを確認しました。

本報で紹介した分析法では、5倍希釈で全分析対象元素を一斉に測定できるため、試料調製の簡略化や分析時間の短縮を図ることができます。また、内標準自動添加キットを使用することで内標準元素の添加作業が簡略化され、ミスの低減が期待できます。

### <参考文献>

- 1) 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 (令和3年8月31日日付け食安発0831第12号)
- 2) 食品中有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドライン (令和3年8月31日日付け生食発0831第17号)
- 3) 清涼飲料水の規格基準の一部改正 (令和3年6月29日改正 厚生労働省告示第263号)
- 4) STANDARD FOR NATURAL MINERAL WATERS CXS 108-1981