

イオンクロマトグラフーポストカラム法 によるミネラルウォーター中のシアン化物 イオンおよび塩化シアンの分析

2019年のミネラルウォーターの1人当たりの年間消費量は、日本で31.7リットル、アメリカで119リットル、ドイツで125.2リットル、フランスで147.4リットルと私たちの生活に欠かせない飲料となっています¹⁾。

ミネラルウォーター類は清涼飲料水の一つに分類され、成分規格により安全な製品が市場に流通しています。清涼飲料水等の規格基準の取扱いについては、厚生労働省より平成26年12月22日食安発1222第1号「乳及び乳製品の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」²⁾が通知されています。ミネラルウォーター類中のシアン化物イオン及び塩化シアンは殺菌・除菌の有無に関わらず、合計で0.01 mg/L以下と定められています。CODEX（食品の国際規格）³⁾では、シアン化物が0.07 mg/Lを超えてはならないとされています。

本稿では、食安発1222第4号で通知された試験法⁴⁾（以下、施行通知）に準拠して、Nexera™シアン分析システムによるミネラルウォーター類中のシアン化物イオン及び塩化シアンの分析例をご紹介します。

A. Morita

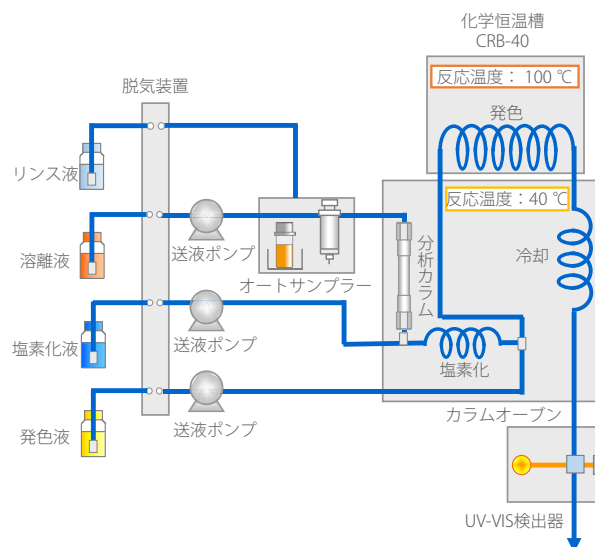


図1 流路図

■ 分析方法

移動相に酒石酸ナトリウム緩衝液を用い、イオン排除モードによりシアン化物イオン、塩化シアンを分離後、4-ピリジンカルボン酸ピラゾロン法によるポストカラム誘導体化を用い、波長638 nmで検出します。本ポストカラム法では、2段階反応が行われます。第1段階反応では、クロラミンT溶液による塩素化反応、第2段階反応では1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン/4-ピリジンカルボン酸溶液による発色反応が行われます。

図1に施行通知に準拠したNexeraシアン分析システムの流路を示します。表1に分析条件を示します。塩化シアンについては、分析中にも消失していきますので、オートサンプラーのバイアルは4℃に冷却して分析します。

表1 分析条件

<Separation>	
Column	: Shim-pack™ Amino-Na (100 mm×6.0 mm I.D., 5 μm)*1
Guard column	: Shim-pack CN(G) (10 mm×6.0 mm I.D., 5 μm)*2
Mobile Phase	: 10 mmol/L Sodium tartrate buffer
Flow Rate	: 0.6 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection Vol.	: 100 μL
Vial	: Shimadzu Vials, LC, Polypropylene*3
<Post-column reaction>	
First reaction	
Reagent	: Phosphate buffer containing 1 g/L Chloramine T
Flow Rate	: 0.5 mL/min
Reaction Temp.	: 40 °C
Second reaction	
Reagent	: 28.7 mmol/L 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolone +96.5 mmol/L Sodium 4-Pyridinecarboxylate
Flow Rate	: 0.5 mL/min
Reaction Temp.	: 100 °C
Detection	: UV-VIS detector at 638 nm (Lamp: W)

*1 : P/N 228-18837-91、*2 : P/N 228-18837-93、*3 : P/N 228-31537-91

■ 標準溶液の分析

図2にシアン化物イオン、塩化シアン標準溶液（各0.01 mg/L）を100 μL注入した結果を示します。施行通知では、シアン化物イオン標準液と塩化シアン標準溶液を個別に調製する必要があります。

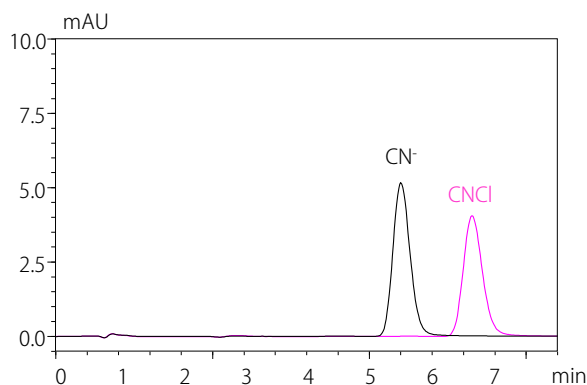


図2 シアン化物イオン、塩化シアン標準溶液のクロマトグラム
（各0.01 mg/L）

■ 検量線の直線性

図3にシアン化物イオンと塩化シアン標準溶液の検量線を示します。施行通知にて規定されている0.0025-0.025 mg/Lの濃度範囲で作成しました。寄与率 (r^2) は0.999以上と良好な直線性を示しました。

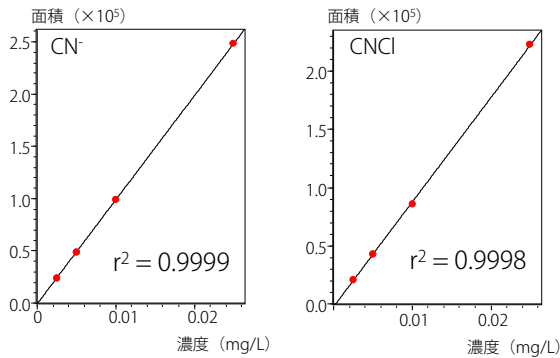


図3 検量線
(左) シアン化物イオン、(右) 塩化シアン

■ 再現性

シアン化物イオン、塩化シアン標準溶液 0.0025 mg/L を用いて、6回連続で分析を行い繰り返し注入再現性(ピーク面積)の確認を行いました。シアン化物イオンの相対標準偏差は0.26%、塩化シアンは0.55%と良好な再現性を示しました。システムパフォーマンスが安定していることが分かりました。

■ ミネラルウォーターの分析

図4-6に硬度の異なる3種類のミネラルウォーターを100 μ L 注入した結果を示します。施行通知では、水道水分析の際に行うりん酸緩衝液の添加は行わないことになっています。ミネラルウォーターに基準値の1/10濃度のシアン化物イオン 0.001 mg/L を添加した結果も合わせて示します。図7には、シアン化物イオン 0.001 mg/L の標準溶液と超純水のクロマトグラムを示します。添加回収試験の結果(各3回の平均)を表2に示します。

表2 各ミネラルウォーターの硬度と添加回収率

品目	硬度 [mg/L]	添加回収率 [%]
ミネラルウォーターA	10	102
ミネラルウォーターB	304	97
ミネラルウォーターC	1468	99

■ まとめ

Nexera シアン分析システムによるミネラルウォーター類中のシアン化物イオン及び塩化シアンの分析例をご紹介しました。基準値の1/10のシアン化物イオンをミネラルウォーターに添加し、回収率を確認しました。硬度の異なるミネラルウォーターも良好な添加回収率が得られました。

<参考文献>

- 1) 一般財団法人日本ミネラルウォーター協会 統計資料 ミネラルウォーターの1人当り消費量の推移 (2020-04-02)
<https://minekyo.net/relays/download/5/123/3/444/?file=/files/libs/444/202004021630262016.pdf>
- 2) 厚生労働省 平成26年12月22日食安発1222第1号「乳及び乳製品の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) CODEX Standard for Natural Mineral Waters: CXS 108-1981 (Adp.1981, Rev1997, 2008, Amd.2001, 2011, 2019)
- 4) 厚生労働省 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」

Nexera および Shim-pack は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

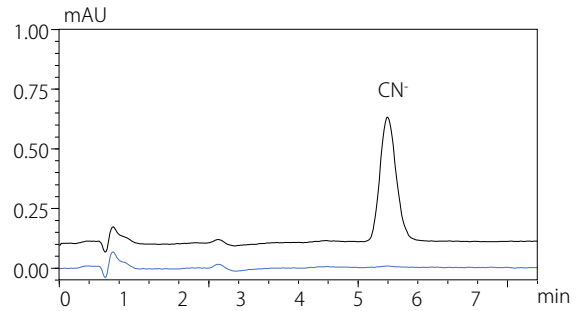


図4 ミネラルウォーターAのクロマトグラム
上: ミネラルウォーターA (シアン化物イオン 0.001 mg/L 添加)
下: ミネラルウォーターA

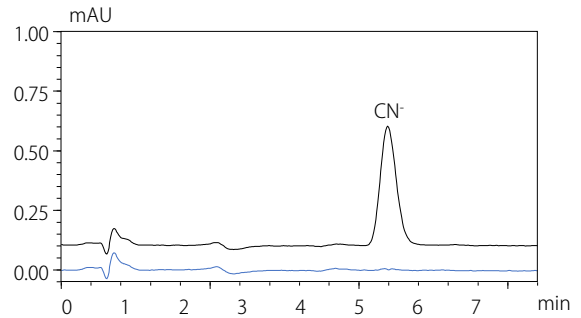


図5 ミネラルウォーターBのクロマトグラム
上: ミネラルウォーターB (シアン化物イオン 0.001 mg/L 添加)
下: ミネラルウォーターB

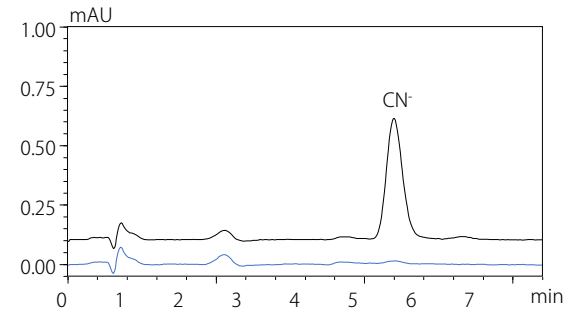


図6 ミネラルウォーターCのクロマトグラム
上: ミネラルウォーターC (シアン化物イオン 0.001 mg/L 添加)
下: ミネラルウォーターC

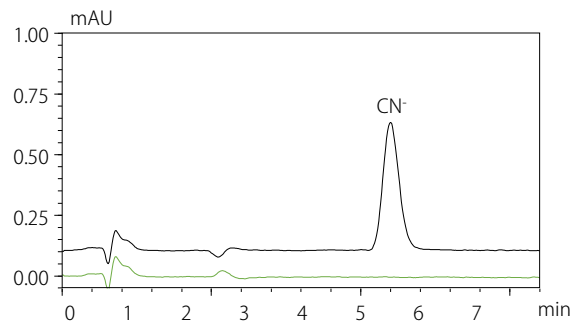


図7 標準溶液のクロマトグラム
上: シアン化物イオン 0.001 mg/L
下: 超純水

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年9月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。