

フローインジェクション分析法を用いた

ミネラルウォーター類中の六価クロム分析について

中村 玄、神藤 正則

要旨

ミネラルウォーター類中の六価クロムを簡便、迅速、高感度に測定する方法として、近年、環境分野で用いられているフローインジェクション分析法に着目し、その性能を確認した。その結果、六価クロム濃度 0.002 mg/L を定量下限として精度よく分析できることが分かった。また、本法を用いて市内に流通するミネラルウォーター類の実態調査を行ったが、定量下限を超えて六価クロムが検出された事例はなかった。

1 はじめに

ミネラルウォーター類中の六価クロム濃度は、平成 26 年の「食品、添加物等の規格基準」(昭和 34 年厚生省告示第 370 号)の一部改正により、0.05 mg/L 以下と規格された。分析法として、ICP-MS を用いた元素類一斉分析法が通知¹⁾されているが、本法は測定対象を六価クロムではなく総クロムとしているため、総クロム濃度が 0.05 mg/L を超過した際の六価クロム濃度の確認法が必要である。六価クロムの分析法としては、従来環境分野で使用されているジフェニルカルバジド吸光光度法²⁾や、前処理により三価クロムを除したのち ICP/MS 等で総クロムを測定する方法³⁾があるが、その感度や操作の煩雑さに課題がある。さらに、六価クロムの有害性についての評価が近年見直されており⁴⁻⁵⁾、ミネラルウォーター類中の六価クロムの測定においても、今後より高感度に測定する必要があると

想定される。そこで我々は、六価クロムを高感度に測定でき、かつ操作が簡便な方法として、フローインジェクション分析法(以下「FIA 法」という。)に着目した。この FIA 法は、「水質汚濁に係る環境基準」(昭和 46 年環境庁告示第 59 号)等における六価クロム分析法として、平成 26 年に追加された比較的新しい分析法である。従来のジフェニルカルバジド吸光光度法と同様の原理で、試薬、試料の分注、混合、反応促進、吸光度測定等を自動化したものであり、簡便、迅速、高感度な方法である。当所では、環境試料である河川水や工場・事業場排水中の窒素やリン等に関して既に FIA 法を運用している⁶⁾。そこで本報告では、当所におけるミネラルウォーター類等中の六価クロム濃度確認法の構築を目的に、FIA 法を用いた六価クロムの分析について妥当性評価等を実施し、その性能を確認した。さらに、市内に流通しているミネラルウ

ウォーター類等における六価クロム濃度の
実態を調査したので報告する。

2 方法

1) 試料

妥当性評価試料として市内に流通して
いるミネラルウォーター（軟水・硬水）
を用いた。標準添加濃度は規格値（0.05
mg/L）およびその 1/2（0.025 mg/L）と
した。

認証標準物質として SIGMA-ALDRICH 製
の六価クロム認証標準物質（飲料水・海
水）を用いた。

実態調査試料として市内に流通してい
るミネラルウォーター類 35 製品を用い
た（採水地：国外 7 製品、国内 28 製品（18
県））。

2) 標準品

100 mg/L 六価クロム標準液（JCSS、富
士フィルム和光純薬製）

3) 試薬

1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド
（六価クロム測定用）、アセトン（残留農
薬測定用）、硫酸（有害金属測定用）（富
士フィルム和光純薬製）

4) 装置

FIA 装置（三菱ケミカルアナリテック
製 FIA-300M）

5) 分析方法

六価クロムの分析は JIS K 0102:2013
工場排水試験方法 65.2.6 に記載の方法
（JIS K 0170-7：2011 6.3.3 ジフェニル
カルバジド発色（2 流路）FIA 法）で実施
した。

3 結果および考察

1) 定量下限の確認

JIS K0126：2009 流れ分析通則 附属書
A に記載の方法に基づき、ブランク試料
（超純水）および標準添加試料（Cr6+：
0.02 mg/L）について、n=6 で六価クロム
濃度を測定し、検出下限および定量下限
を求めた。結果を表 1 に示す。

表 1 検出下限および定量下限

項目	検出下限 (mg/L)	定量下限 (mg/L)
六価クロム	0.0006	0.002

本法を用いた六価クロムの定量下限は
0.002 mg/L であり、これは規格値 0.05
mg/L の 25 分の 1 である。また、検量線
濃度は、0.002、0.005、0.02、0.05、0.2
mg/L とした。

2) 検量線の妥当性評価

決定した検量線の各濃度に対し、その
妥当性を評価した。評価は水道水質検査
における妥当性評価ガイドライン⁷⁾を参
考に実施した。結果は良好であった（表
2）。

表 2 検量線の妥当性評価結果

	設定濃度 (mg/L)	平均値 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
STD1	0.0020	0.0018	90%	6.0%
STD2	0.0050	0.0051	101%	1.8%
STD3	0.0200	0.0201	101%	1.1%
STD4	0.0500	0.0500	100%	0.3%
STD5	0.2000	0.2000	100%	0.0%

3) 妥当性評価

妥当性評価試料について、ガイドライン⁸⁾に従い1日2併行の分析を5日間実施し、真度および併行精度、室内精度を推定した。結果を表3に示す。

表3 妥当性評価結果

試料	添加濃度 (mg/L)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ミネラルウォーター (軟水)	0.025	105	1.0	2.7
	0.05	103	0.8	1.3
ミネラルウォーター (硬水)	0.025	102	1.8	3.8
	0.05	101	0.6	1.9

表3より、ミネラルウォーター類等中の六価クロムの分析法として、FIA法の妥当性を確認した。

4) 認証標準物質の測定

内部精度管理として、濃度既知の認証標準物質（飲料水・海水）についてFIA法を用いた分析をn=5で実施した(表4)。結果より、併行精度、真度ともに良好であった。

表4 認証標準物質測定結果

項目	試料	特性値 (mg/L)	測定値 (mg/L)	併行精度 (RSD%)	真度 (%)
六価 クロム	飲料水	0.145	0.151	0.508	104
	海水	0.450	0.435	1.089	97

5) 実態調査

市内に流通しているミネラルウォーター類35製品について、六価クロム濃度を測定したところ、検出下限の0.0006 mg/Lを超えて検出した試料は1検体あったが、定量下限の0.002 mg/Lを超えて検出した

試料はなかった。(表5)。

表5 実態調査結果

試料	原材料名	試料数	六価クロム濃度 (mg/L)	採水地
ミネラル ウォーター類	鉱水	1	0.001	国外：1
		18 (含炭酸1)	<0.0006	国内：10 国外：2
	鉱泉水	7	<0.0006	国内：2 国外：4
	深井戸水	6	<0.0006	国内：5
	湧水	4	<0.0006	国内：3 国外：1
	温泉水	1	<0.0006	国内：1

4 まとめ

今回、環境試料中の簡便な六価クロム分析法であるFIA法に着目し、食品試料であるミネラルウォーター類へのFIA法の適用性を確認した。FIA法を用いたミネラルウォーター類中の六価クロムの分析について、妥当性評価を実施し良好な結果を得た。またFIA法は、1時間程度で正確な定量結果が得られ、ジフェニルカルバジド吸光光度法(3時間程度)と比較しても大幅な時間短縮が可能であった。健康危機発生時や水質事故等においても、FIA法を用いることで、より迅速な対応が可能であると考えられる。

ミネラルウォーター類を対象とした実態調査では、定量下限である0.002 mg/Lを超えて六価クロムが検出された事例はなかったが、化学工業や鍍金工業を事業とする工場・事業場等では取扱いもあり、環境水由来の六価クロム検出は否定できないため、検査体制を整備しておくことは重要であると考えられる。

近年、六価クロムをより高感度に測定する方法として、イオンクロマトグラフ

ポストカラム誘導体化-吸光光度法⁹⁾や、イオンクロマトグラフ-ICP/MS 法¹⁰⁾など多様な分析法が報告されているが、今回用いた FIA 法は、全自動化による操作の簡便さや高感度に加え、標準溶液の自動多段階希釈や検量線範囲超過試料の自動希釈再測定など様々な利点がある。当所での FIA の利用は、本報告を除き公共用水域や工場・事業場排水などの環境分野のみであるが、今後さらにミネラルウォーターをはじめとする食品分野での利用方法について検討したいと考えている。

5 参考文献

- 1) 平成 26 年 12 月 22 日付食安発 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
- 2) JIS K0102:2016 工場排水試験方法 65.2.1
- 3) JIS K0102:2016 工場排水試験方法 65.2.5
- 4) 食品安全委員会, 清涼飲料水評価書 六価クロム (2018 年 9 月)
- 5) 厚生労働省, 平成 30 年度第 1 回水質基準逐次改正検討会, (資料 1) 水質基準等の見直しについて (案)
- 6) 中村玄, 他, 排水中の窒素・磷含有量等分析へのフローインジェクション分析法の導入について, 堺市衛生研究所年報 35, 57-61, 2017.
- 7) 平成 29 年 10 月 18 日付薬生水発 1018 第 1 号, 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの一部改定について
- 8) 平成 26 年 12 月 22 日付食安発 1222

第 7 号, 食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて

9) 片岡洋平, 他, ミネラルウォーター類製品における六価クロム濃度の実態調査, 食品衛生学雑誌, 58(6), 275-280, 2017

10) 今中壮一, 他, 微量濃度の六価クロムの分析法の確立と水道における実態及びその酸化生成特性に関する調査, 水道協会雑誌, 82(3), 2-15, 2013.