

ミネラルウォーター類製品における臭素酸濃度の実態調査 (2018)

清野弘孝 坂田脩 渡邊弘樹 吉田栄充 三宅定明

A Survey for Concentrations of Bromate in Marketed Mineral Waters (2018)

Hiroataka Seino, Osamu Sakata, Hiroki Watanabe, Terumitsu Yoshida and Sadaaki Miyake

はじめに

臭素酸は水処理の過程でオゾン処理により生成される消毒副生成物であり、遺伝毒性を示す発がん性物質であると考えられている¹⁾。2016年に市販のミネラルウォーター類から、基準値を超過して検出され、社会的な関心を集めたことでも知られている。

臭素酸について、厚生労働省は水道水における水質基準項目として基準値0.01 mg/L、公定法としてイオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法(以下、「ポストカラム法」という)を定めている(臭素酸は通常は水中でイオンの形態で存在しており、測定対象物質は「臭素酸イオン」であるため、以後、本文中では臭素酸イオンと表記する)²⁾。その一方で、2014年の清涼飲料水に関する規格基準改正に伴い、同省は、水道水と同様にミネラルウォーター類中における臭素酸イオンの基準値として0.01 mg/L、公定法としてポストカラム法を定めた^{3,4)}。しかし、この方法は高濃度の硫酸を反応液として使用するために装置への負荷が大きく作業効率が悪いことや、装置の汎用性が乏しいといった問題などが指摘されていたため⁵⁾、2017年に水道水質検査法において、液体クロマトグラフィー質量分析法(以下、「LC/MS法」という)が公定法に追加された⁶⁾。

このような状況を受け、本調査では、LC/MS法がミネラルウォーター類製品における臭素酸イオンの濃度測定に対して適用可能かどうかを検証した。併せて、検証した分析法を用いて実態調査を行ったので、その結果を報告する。

対象

2018年7月～10月に、埼玉県内のスーパーマーケット及びインターネット通販で購入したミネラルウォーター類30種を対象とした。このうち、採水地が国内のものは20種類、国外のものは10種類であった。

方法

1 前処理

ミネラルウォーター類30種に対し、フィルター(メルク社製HPLCマイレクスLG (0.2 μm))を用いて、ろ過したものを試料とした。

2 装置及び測定条件

液体クロマトグラフィータンデム型質量分析装置(以下、「LC/MS/MS」という)を用いて表1に示す条件で測定した。

表1 LC/MS/MSの測定条件

LC	1290LC (Agilent)
カラム	SYPRON AX-1 (2.1×100 mm, 5 μm) (ジーエルサイエンス)
カラム温度	40 °C
移動相組成	A:25 mM酢酸アンモニウム水溶液 B:アセトニトリル A:B=7:3 Isocratic (0-15 min)
流速	0.2 mL/min
注入量	10 μL
MS	QTRAP4500 (AB SCIEX)
イオン化法	ESI (-)
IS	-4500 V
TEM	400 °C
GS1,GS2	60 psi
CUR	30 psi
CAD	10 psi
モニターイオン (m/z)	127.0>111.0(定量),129.0>113.0(確認)

結果

1 妥当性確認

30種のミネラルウォーター類から3つの試料を無作為に選び、添加回収試験を行った。「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⁷⁾(以下、「ガイドライン」という)」に従い、臭素酸イオンの濃度が基準値(0.01 mg/L)となるように調製した添加試料及び無添加試料について、分析者1名が1日2回、5日間分析する添加回収試験を実施したところ、表2に示す結果となった。

得られた結果について、ガイドラインに基づき評価すると、真度(90～110%)、併行精度(室内精度の目標値以下)及び室内精度(<5%)の目標値を満たした。標準液(臭素酸イオン0.01 mg/L)、添加試料及び無添加試料のクロマトグラムの一例を図1に示す。

表2 添加回収試験結果^{※1}

試料	真度 ^{※2} (%)	併行精度 ^{※3} (RSD%)	室内精度 ^{※4} (RSD%)
A	99.9	1.6	1.8
B	102.1	4.0	4.7
C	100.4	2.3	2.7

※1 分析者1名が同一の添加試料を1日2回、5日間分析する枝分かれ試験

※2 目標値：90~110 %

※3 室内精度の目標値以下 ※4 目標値：<5 %

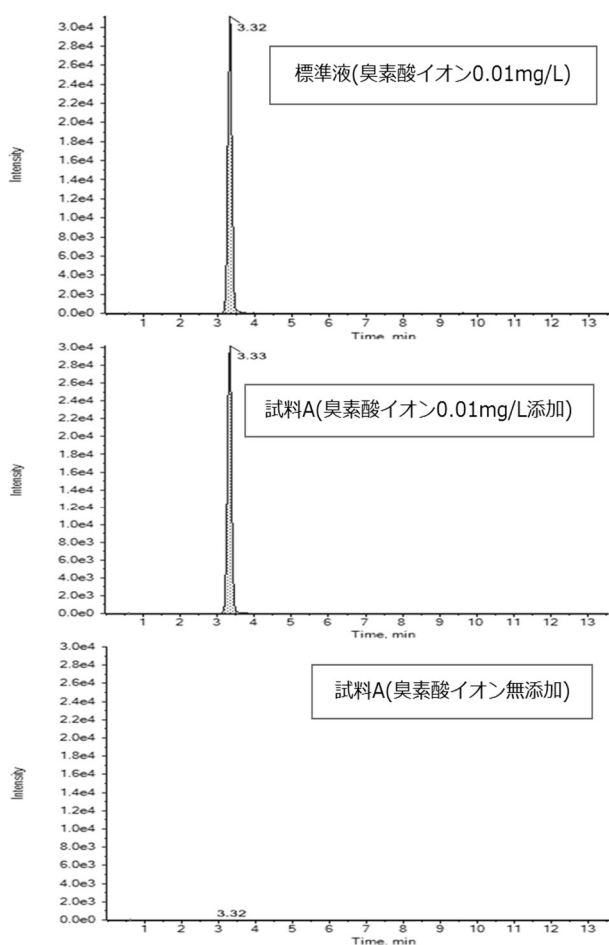


図1 標準液と試料のクロマトグラム (127.0>111.0)

2 硫酸イオンによるイオン化抑制の検証

硫酸イオンが臭素酸のイオン化を抑制すること（イオンサプレッション）が知られているため⁸⁾、併せて検証した。精製水中において、0.002 mg/Lの臭素酸イオンに対し、硫酸イオンが0.05, 0.5, 5, 50, 500 mg/Lとなるようにそれぞれ調製した検体を測定した。その結果、全ての検体と標準液（臭素酸イオン0.002 mg/L）における臭素酸イオンのピーク強度が同等であったことから、硫酸イオンは、この濃度範囲において、臭素酸のイオン化を抑制しないことが示唆された。標準液と検体のクロマトグラムの一例を図2に示す。

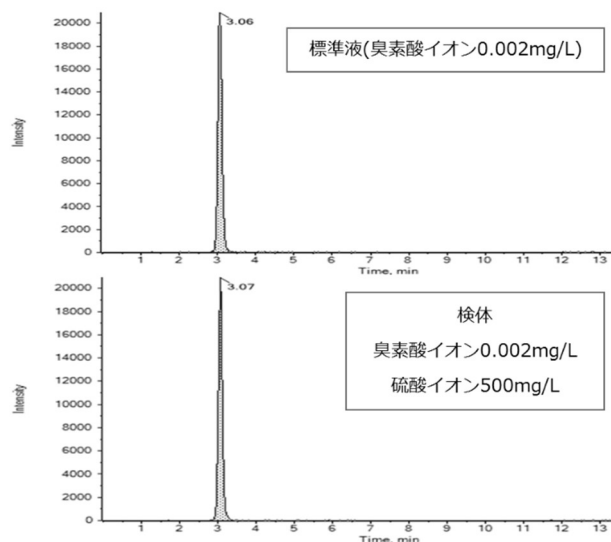


図2 標準液と検体のクロマトグラム (127.0>111.0)

3 実態調査

30種類の試料を測定した結果、表3に示すとおり、試料21から基準値の50 %にあたる0.005 mg/Lの臭素酸イオンが検出され、他の試料は定量下限値未満であった。なお、本調査における定量下限値は0.001 mg/Lと設定した（S/M比10以上）。また、図3に示すとおり、試料21における定量イオンと確認イオンのピーク強度比及びリテンションタイムが標準液（臭素酸イオン0.005 mg/L）と同等であることから、検出された物質は臭素酸イオンであることが示唆された。

表3 実態調査結果

試料	採水地	測定値(mg/L)	試料	採水地	測定値(mg/L)
1	北海道	N.D	16	島根	N.D
2	北海道	N.D	17	大分	N.D
3	青森	N.D	18	熊本	N.D
4	山梨	N.D	19	熊本	N.D
5	山梨	N.D	20	鹿児島	N.D
6	山梨	N.D	21	アメリカ	0.005
7	山梨	N.D	22	アメリカ	N.D
8	山梨	N.D	23	アメリカ	N.D
9	山梨	N.D	24	フランス	N.D
10	山梨	N.D	25	フランス	N.D
11	静岡	N.D	26	フランス	N.D
12	静岡	N.D	27	イタリア	N.D
13	静岡	N.D	28	スペイン	N.D
14	岐阜	N.D	29	ルーマニア	N.D
15	岐阜	N.D	30	フィジー	N.D

N.D：定量下限値0.001mg/L未満

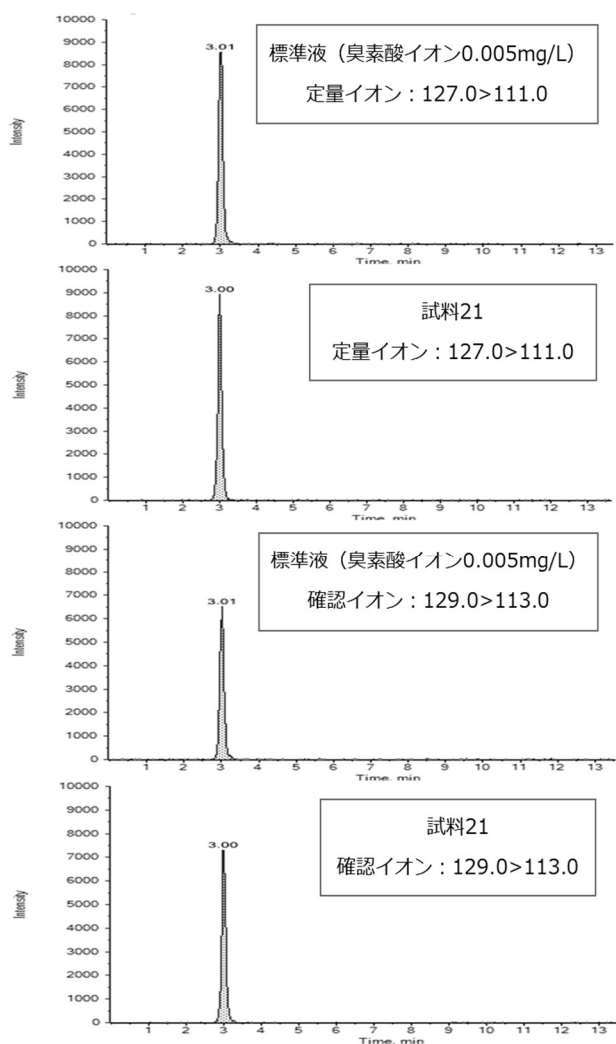


図3 標準液と試料21のクロマトグラム

考察及びまとめ

妥当性確認の結果、ミネラルウォーター類における臭素酸イオンの濃度測定に対して、LC/MS法は適用可能であることが示唆された。また、実態調査の結果、1つの試料から臭素酸イオンが検出された理由として、製造工程におけるオゾン処理により、ミネラルウォーター中の臭化物イオンが酸化され、臭素酸イオンが生成されたことが考えられた⁹⁾。

臭素酸イオンは遺伝毒性を示す発がん性が指摘されており、社会的にも関心の高い物質である。今回の実態調査をとおして、基準値内ではあるが、市販のミネラルウォーター類から検出されることが確認されたため、食の安心・安全を確保できるよう今後も調査を継続する必要があると考えられた。

文献

- 1) 黒川雄二：臭素酸カリウムの発がん性について，日本食品化学学会誌，11(1)，43-47 (2004)
- 2) 厚生労働省：水質基準項目と基準値 (51項目)，
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/>

[kijun/kijunchi.html](http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html) (2019年8月15日参照)

- 3) 「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」平成26年12月22日食安発1222第2号
- 4) 「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日食安発1222第5号
- 5) 古川浩司，川口寿之，工藤清惣，他：マルチモードカラムを用いたLC/MS/MS法による水道水中の臭素酸分析，分析化学，65(10)，587-592 (2016)
- 6) 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」平成15年厚生労働省告示第261号
- 7) 「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」平成26年12月22日食安発1222第7号
- 8) 梅原隆史，浅見真理，相沢貴子，他：上水処理中の臭素酸イオンの定量法に関する検討，第29回水環境学会講演集，75 (1995)
- 9) 厚生労働省：水質基準の見直しにおける検討概要，3. 消毒剤・消毒副生成物，(1) 無機化合物，臭素酸(基21, 13104)，
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/k21.pdf> (2019年8月15日参照)