

「亜塩素酸水」における臭素酸の混入の実態に関する調査結果 及び臭素酸の規格基準の設定の必要性に関する検討結果について

I 臭素酸の混入の実態に関する調査結果

1. 分析法について

「亜塩素酸水」中の臭素酸の分析を外部分析機関(株)ニチュウ・テクノ)において分析を実施したところ、改正前の分析法の測定条件では、妨害ピークの影響により、“測定不能”との結果であった。

そこで、この妨害ピークについて確認したところ、臭素酸イオンが検出される保持時間に亜塩素酸イオンと塩化物イオンのピークが近接し、かつ、これらの絶対量が臭素酸イオンのものよりも大きいために重なり、結果として臭素酸イオンのピークを覆い隠してしまうことがわかった。そこで、この妨害ピークを取り除くために、亜塩素酸イオンを分解する前処理方法を検討することにし、「食品中の臭素酸カリウム分析法について」²⁾を参考に、亜塩素酸イオンのピークが臭素酸イオンのピークに重ならない方法を検証した。その結果、亜塩素酸イオンの分解と脱塩処理を施す必要があるということがわかり、これを「改良分析法」として設定することにした。

なお、低いpHの「亜塩素酸水」には溶存二酸化塩素が含まれる場合があり、塩化鉄(II)試液による亜塩素酸イオンピークの分解除去反応を妨害するため、臭素酸の定量分析に影響を及ぼす可能性が考えられた。そこで、亜塩素酸水溶液に通気処理を追加し、溶存二酸化塩素を二酸化塩素ガスとして追い出し、二酸化塩素を除去した処理液を調製し分析に使用した。

(1) 試験法の概要

「亜塩素酸水」を希釈した液を通気処理し、この液を、「塩化鉄(II)試液」を加えて亜塩素酸イオンを分解した上で、ディスポーザブルフィルター(ろ過)、銀カラムカートリッジ(脱塩処理)及び陰イオン交換カートリッジに通して、「亜塩素酸水」中の臭素酸イオンを陰イオン交換カートリッジに吸着させる。次に、この陰イオン交換カートリッジを精製水で洗浄し、吸着している臭素酸イオンを0.5 w/v%硝酸ナトリウム 1 mL で溶出させ、ポストカラムを用いた可視部吸収検出器付高速液体クロマトグラフィー(2695ALLIANCE SYSTEM、Waters 社製)により臭素酸イオンとして定量する。

《「改良分析法」のフローチャート》

| | |
|--------|---|
| 試料液の調製 | 「亜塩素酸水」を「亜塩素酸(HClO ₂)として 0.40 µg/mL」に精製水で希釈し調製する。 |
| ↓ | |
| 通気処理 | ガス洗浄瓶にて通気処理をする。 |
| ↓ | |
| 10 倍希釈 | 精製水:通気処理液=9:1 で希釈液を調製する。 |
| ↓ | |
| 試液添加 | 10 倍に希釈した希釈液 10 mL に「塩化鉄(II)試液」0.7 mL を添加する。 |
| ↓ | |
| ろ過 | ディスポーザブルフィルターに通す。 |

| | |
|----|--|
| ↓ | |
| 脱塩 | 銀カラムカートリッジに通す。 |
| ↓ | |
| 吸着 | 陰イオン交換カートリッジに通す。 |
| ↓ | |
| 洗浄 | 陰イオン交換カートリッジのカラム容量の 5 倍量の精製水 (5 mL) を通す。 |
| ↓ | |
| 溶出 | 陰イオン交換カートリッジに吸着している臭素酸イオンを 0.5 w/v% 硝酸ナトリウム 1 mL で溶出させる。 |
| ↓ | |
| 定量 | 可視部吸収検出器付高速液体クロマトグラフィーにより定量する。 |

4.0%「亜塩素酸水」製品 Lot.000012 を「改良分析法」で分析したところ、特に“図9. (Lot.000012)”では亜塩素酸イオンのピークは必ずしも完全には除去されていないが、亜塩素酸イオンのピークが臭素酸イオンのピークの読み取りに影響を与えていないのであれば亜塩素酸イオンが完全に除去されている必要はなく、提供されたデータから、この程度の亜塩素酸イオンの残存は臭素酸イオンの定量にあたり問題ないと考える。

(2) 臭素酸イオンのピークの検出と限界値 (定量下限値及び検出下限値)

臭素酸標準液(臭素酸 0.0010 µg/mL、0.5 w/v%硝酸ナトリウム水溶液)を「改良分析法」を用いて分析したところ、“図 1. 臭素酸標準液”のとおり、臭素酸イオン以外に 3 つのピークが観察されたことから、精製水および 0.5 w/v%硝酸ナトリウム水溶液を分析した結果を比較した。その結果、“図 2. 精製水のみ”でピーク 1 を確認することができたことから、“図 3. 0.5w/v%硝酸ナトリウム水溶液”でも見られるピーク1は精製水由来であると考えられ、また、ピーク 2 及びピーク 3 は“図 3. 0.5 w/v%硝酸ナトリウム水溶液”で確認することができたことから、ピーク 2 とピーク 3 は、0.5 w/v%硝酸ナトリウム水溶液由来のものであると考える。

これにより、臭素酸イオンのピークが検出できたと考えられる。

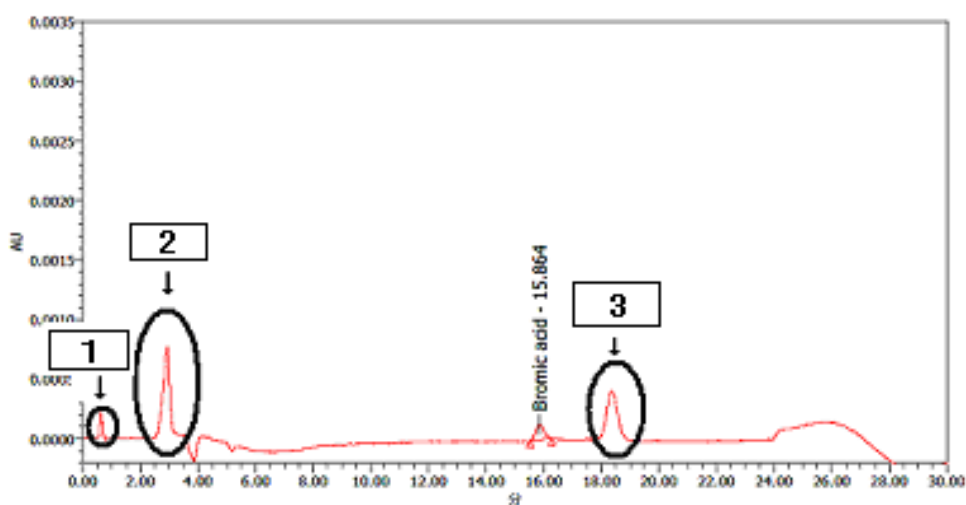


図 1. 臭素酸標準液

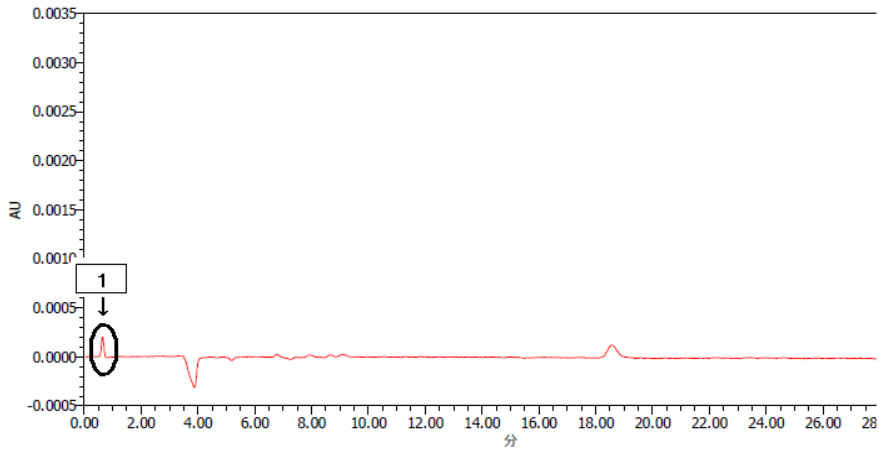


図 2. 精製水のみ

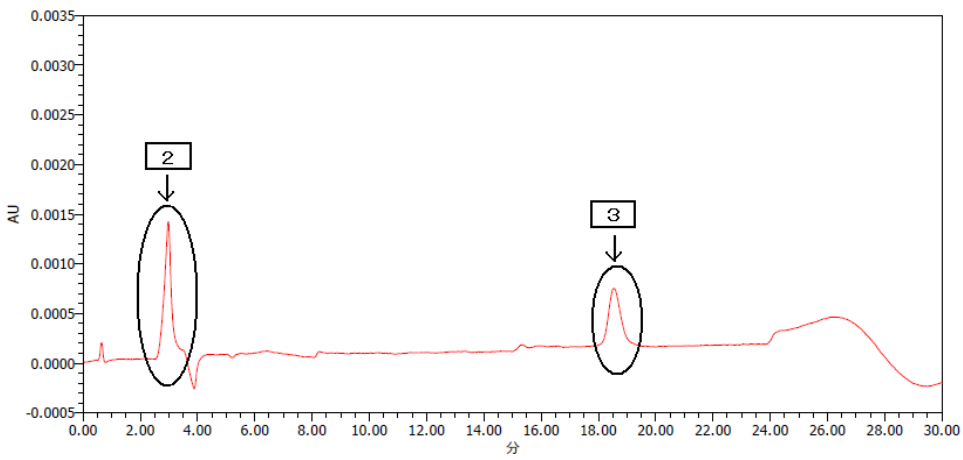


図 3. 0.5 w/v% 硝酸ナトリウム水溶液

なお、“図 1. 臭素酸標準液”の図の保持時間 15.864 分前後のピークを拡大した図を、下記に記載する(図4)。

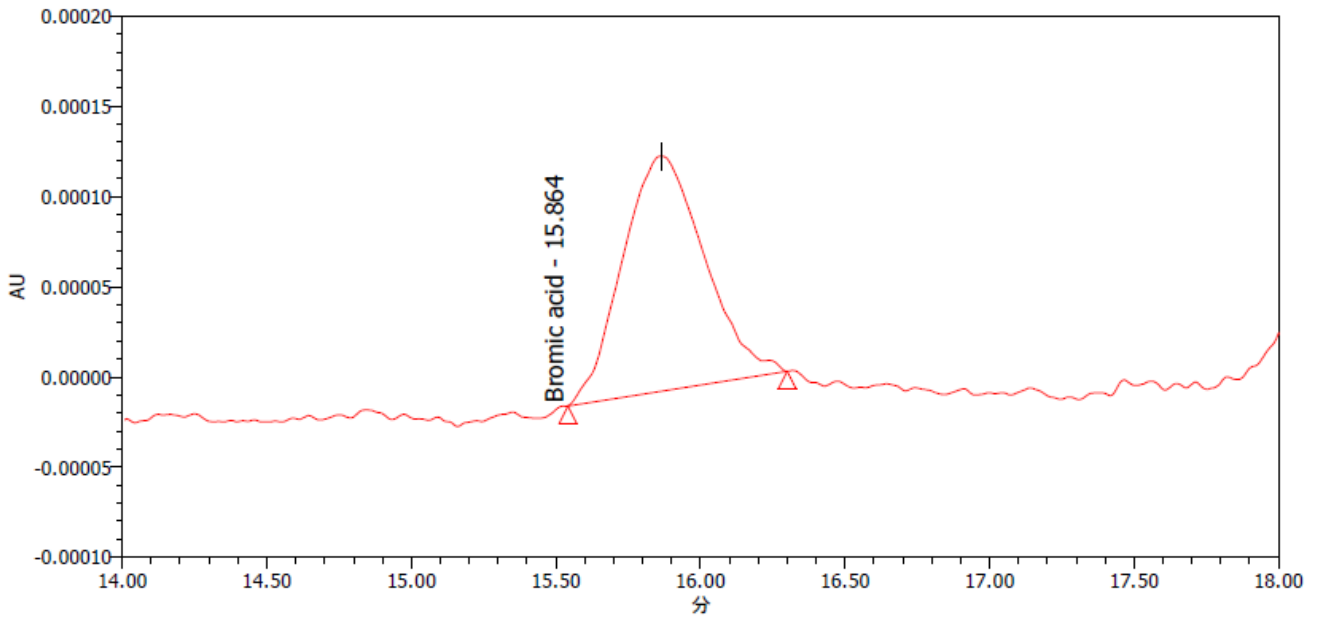


図 4. “図 1. 臭素酸標準液”の拡大図

次に、S/N 比（*）を用いて限界値（定量下限値及び検出下限値）を求めた。

* 検出下限値及び定量下限値は、一般には分析装置の測定感度を確認する指標として用いられ、ベースラインに対する S/N 比として算出されている。この手法では、ノイズの標準偏差(σ)の 3~10 倍を限界値として算出していることから、分析装置の誤差は考慮されている。

表 4（後述）の実測値にバラツキが見られるが、この結果は、分析装置の誤差と試料調製過程の操作誤差をあわせたものであり、試料調製におけるカートリッジ処理操作は実験者の熟練度によって結果にバラつきが出やすく、試料調製の操作誤差が主たるバラツキの要因になっていると推察される。定量下限値では試料調製段階のバラツキは考慮していないが、添加回収試験において繰り返し分析の相対標準偏差としてバラツキを評価している。

基準値に対するバラツキの考え方は、ISO17025 に基づく「不確かさ」に近い概念と思われるが、食品分析の精度管理において、「不確かさ」の導入について国内の統一的な見解が得られておらず、食品衛生検査施設等における精度管理ガイドラインにも採用されていない。このため食品添加物の規格基準値の設定においても、現状を踏まえて固定された基準値で判断しており、定量下限値や検出下限値については S/N 比による限界値により判断している。

したがって、現行の他の規格基準値との整合性を考慮し、限界値を S/N 比で定めることとした。

図1及び図4より、臭素酸標準液の実測値について S/N 比を計算したところ、21.9 であった（表 1）。なお、S/N 比 = 10 以上であれば、この数値に信憑性があると言える。

表 1 「改良分析法」における試料液の定量下限

| 臭素酸実測値($\mu\text{g/mL}$) | S/N 比 |
|----------------------------|-------|
| 0.0010 | 21.9 |

そこで、図 1 及び図 4 のクロマトグラムから、以下の計算式により定量下限値と検出下限値を求めた。

臭素酸 0.0010 $\mu\text{g/g}$ のシグナル: 高さ 130

ベースラインのノイズ : 高さ 平均 8.1 (10 区画)

定量下限値 (S/N=10 として) = $10 \times 8.1 \times 0.0010 / 130$ ($\mu\text{g/mL}$) = 0.00062 ($\mu\text{g/mL}$)

検出下限値 (S/N=3(※)として) = $3 \times 8.1 \times 0.0010 / 130$ ($\mu\text{g/mL}$) = 0.00018 ($\mu\text{g/mL}$)

※S/N 比 = 3 以上であれば、検出できていると言える。

以上の内容から、限界値については、定量下限値は 0.0006 $\mu\text{g/mL}$ 、検出下限値は 0.0002 $\mu\text{g/mL}$ が妥当であると考えた。

(3) 「亜塩素酸水」への臭素酸の添加回収

「亜塩素酸水」に臭素酸を添加した場合に、「亜塩素酸水」の影響を受けずに臭素酸を検出することが可能か確認した。試料とする製造直後 4.0% 「亜塩素酸水」製品については、あらかじめ臭素酸濃度を測定し、濃度が低かった Lot.000010 を用いた。まず、Lot.000010 中の臭素酸を定量し、次に、これに臭素酸濃度が 0.50 $\mu\text{g/mL}$ となるよう臭素酸を添加した上で臭素酸を定量した。

臭素酸を添加する前の Lot.000010 の測定結果は、“図 5. 臭素酸添加前 Lot.000010 試験回数 1 回目”のとおり、保持時間 15.951 分にピークが確認され、臭素酸実測値は、0.17 $\mu\text{g/mL}$ であった。この Lot.000010 に 0.50 $\mu\text{g/mL}$ の臭素酸を添加して定量した結果は、“図 6. 臭素酸添加 Lot.000010 (臭素酸添加濃度 0.50 $\mu\text{g/mL}$)”のとおり保持時間 15.928 分に、図 5. の保持時間 15.951 分に見られたピークと比較して高いピークが得られ、このピークから算出された臭素酸実測値は、0.61 $\mu\text{g/mL}$ であった。これらを踏まえ、0.61 $\mu\text{g/mL}$ から 0.17 $\mu\text{g/mL}$ を差し引くと、0.44 $\mu\text{g/mL}$ となり、これは、添加した臭素酸の濃度とほぼ一致する。

さらに、臭素酸を添加したことにより、ピーク面積が上がったピークがこの保持時間 15.9 分付近のピークだけであることから、この保持時間のピークが臭素酸イオンを示すと考える。ただし、保持時間 8 分付近のブロードピークに関しては、分析の迅速化を図るために 1 回の分析時間を 30 分に設定したことによって、本来 40 分前後に見られるピーク成分が、次のクロマトグラムに現れたものである。

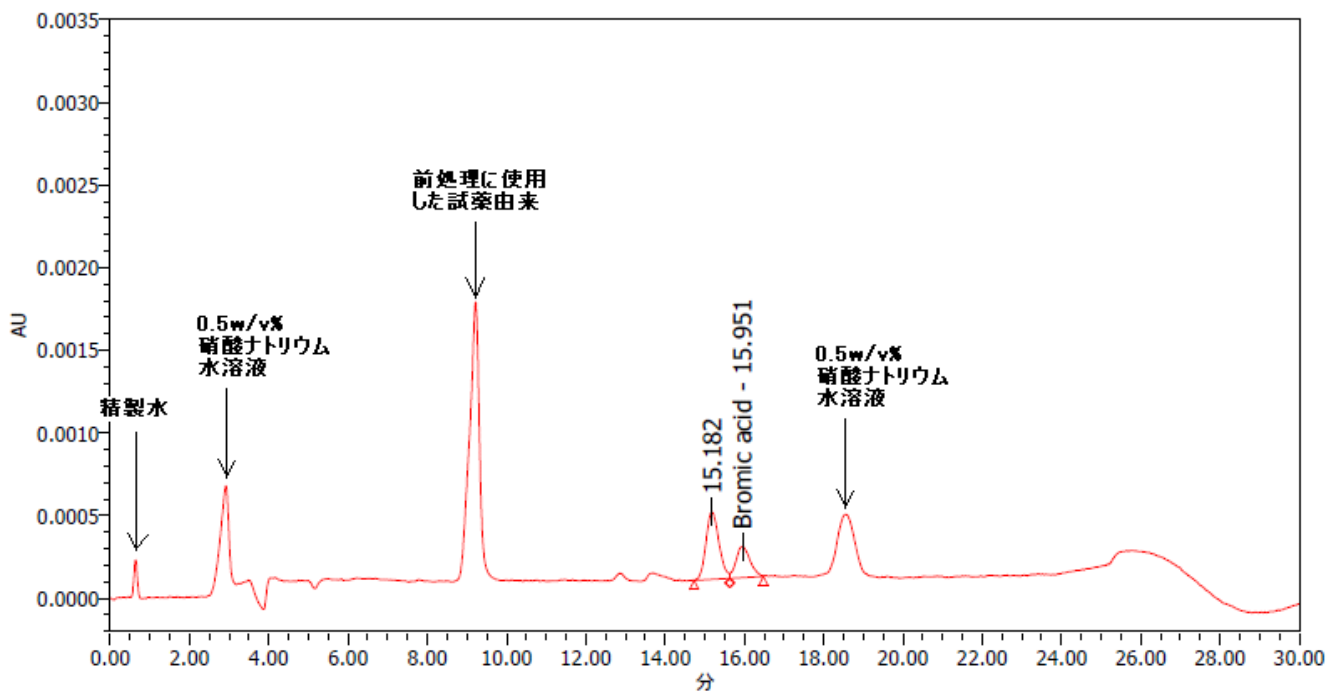


図 5. 臭素酸添加前「亜塩素酸水」(Lot.000010) 試験回数 1 回目

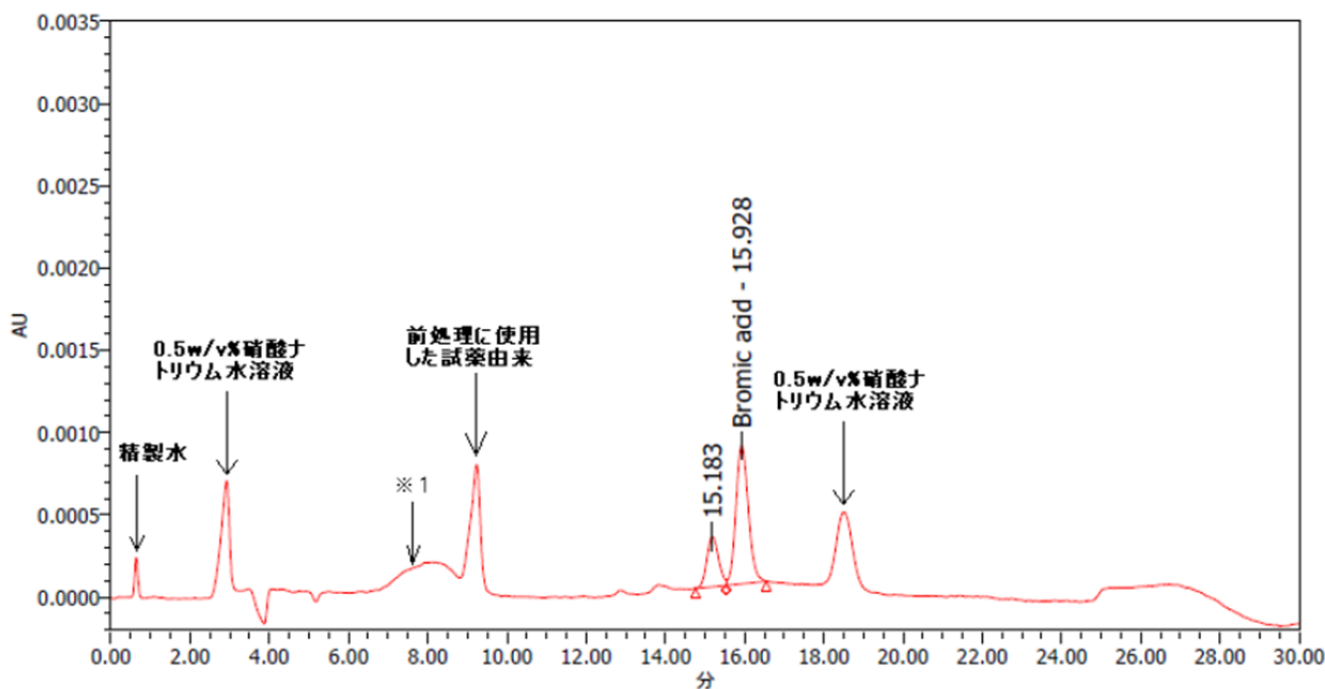


図 6. 臭素酸添加「亜塩素酸水」(臭素酸添加濃度 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

※1 分析の迅速化を図るために 1 回の分析時間を 30 分に設定したことによって、本来 40 分前後に見られるピーク成分が、次のクロマトグラムに現れたもの

また、同じロットの製造直後 4.0%「亜塩素酸水」製品を用いて、添加回収試験を 5 回行ったところ、回収率は 98.4

±7.4%(変動係数 7.5%)でと良好であった。(表2)

表2 「亜塩素酸水」への臭素酸の添加回収試験(臭素酸添加濃度 0.50 µg/mL)
(Lot.000010)

| 試験回数 | 臭素酸添加原体中の臭素酸濃度*1(µg/mL) | 回収率(%)*2 |
|------|-------------------------|----------|
| 1回目 | 0.61 | 88.0 |
| 2回目 | 0.67 | 100.0 |
| 3回目 | 0.64 | 94.0 |
| 4回目 | 0.69 | 104.0 |
| 5回目 | 0.70 | 106.0 |
| 平均値 | 0.66 | 98.4 |
| 標準偏差 | 0.037 | 7.4 |
| 変動係数 | 5.6 | 7.5 |

*1 臭素酸を添加(添加濃度 0.50 µg/mL)した Lot.000010 中の臭素酸濃度(添加した臭素酸とそもそも試料中に存在する臭素酸の和)

*2 (臭素酸添加 Lot.000010 中の臭素酸濃度－表4の Lot.000010 の臭素酸濃度の平均値(0.17 µg/mL)) / 0.50 µg/mL×100

(4) (3)で実施した試験の検証

(3)で実施した試験法の妥当性を検証したところ、良好な回収率が得られたため、試験結果は妥当であると考え。(表3)

表3 「亜塩素酸水」への臭素酸の添加回収試験の検証結果

表3. 亜塩素酸水中の臭素酸添加回収試験

90827 分析

| Sample | Bromate | Bromate (µg/g) | 平均 | 標準偏差 | 変動係数(%) | | | |
|---------|--------------|----------------|------|----------|---------|-----|------|---------|
| 亜塩素酸水*1 | 無添加 | 1 | 0.23 | 0.25 | 0.01 | 4.4 | | |
| | | 2 | 0.24 | | | | | |
| | | 3 | 0.25 | | | | | |
| | | 4 | 0.25 | | | | | |
| | | 5 | 0.26 | | | | | |
| 亜塩素酸水*1 | 0.5 µg/g添加*2 | 1 | 0.75 | -blank補正 | 回収率(%) | 平均 | 標準偏差 | 変動係数(%) |
| | | 2 | 0.51 | 101.4 | | | | |
| | | 3 | 0.50 | 100.8 | | | | |
| | | 4 | 0.49 | 98.0 | | | | |
| | | 5 | 0.48 | 95.8 | | | | |
| | | 平均 | 0.50 | 99.2 | | | | |
| 平均 | 0.74 | 0.01 | | | | | | |

*1 亜塩素酸水 (Lot.No. A00001)

*2 4%亜塩素酸水に対する臭素酸添加濃度として表示

(1)～(4)より、「亜塩素酸水」の影響を受けずに臭素酸を定量することは可能と考える。

2. 原料塩化ナトリウム中の臭化物(Br⁻)と亜塩素酸水中の臭素酸(BrO₃⁻)について

亜塩素酸水は、飽和塩化ナトリウム溶液に塩酸を加え、酸性条件下で、無隔膜電解槽(隔膜を隔てられていない陽極及び陰極で構成されたものをいう。)内で電解して得られる水溶液に、硫酸を加えて強酸性とし、生成する塩素酸に過酸化水素水を加えて反応させて得られる水溶液である。

一般に塩化ナトリウムは不純物として微量の臭化物を含むため、飽和塩化ナトリウム溶液にも微量の臭化物が含まれる。製造工程において塩素酸を生成する際に、より反応性の高い臭化物が塩化物より先に反応するために臭素酸が生成すると考えられる。

そこで、原料の塩化ナトリウムに含まれる臭化物量と亜塩素酸水中の臭素酸の関係を調査した。

臭化物の含有量の異なる塩化ナトリウム(含有臭化物量:29、50、126、200、320、1300 μg/g)を原料として、亜塩素酸水を製造し、それらを希釈して実際に使用する濃度である亜塩素酸濃度 0.4g/kg の亜塩素酸水(以下、「400ppm 亜塩素酸水」とする)を調製し、それぞれの臭素酸(BrO₃⁻)濃度を「1.」に示す分析法で測定した(表4)。さらに、t 分布を適用し、400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸(BrO₃⁻)推定最大濃度を算出した(表4、別添1~6)。

表4 塩化ナトリウムに含まれる臭化物量と亜塩素酸水中の臭素酸の生成の関係

| 塩化ナトリウム | | | 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸(BrO ₃ ⁻)濃度 (ng/g) | 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸(BrO ₃ ⁻)推定最大濃度 (ng/g) | 希釈前の亜塩素酸水中の亜塩素酸濃度 (%) |
|---------|--------|---------------------------------|--|--|-----------------------|
| 種類 | 純度 (%) | 臭化物(Br ⁻)含有量 (μg/g) | | | |
| 並塩 | 92.23 | 1300 | 46.08 | 53.66 | 4.0 |
| 食塩 1 | 92.00 | 320 | 14.88 | 21.30 | 4.1 |
| 食塩 2 | 88.92 | 200 | 8.98 | 12.00 | 4.1 |
| 精製塩 1 | 91.04 | 126 | 4.02 | 4.07 | 4.1 |
| 精製塩 2 | 99.97 | 50 | 2.34 | 5.30 | 4.1 |
| 精製塩 3 | 99.98 | 29 | 2.27 | 3.38 | 4.1 |

・塩化ナトリウム中の臭素(Br⁻)量の測定限界は 20 (μg/g) である。
 ・各塩化ナトリウムを用いて、3ロット製造し、各ロットごとに 5 回分析した平均値を元に算出。
 ・希釈前の亜塩素酸濃度 (%) は、3ロットの平均。

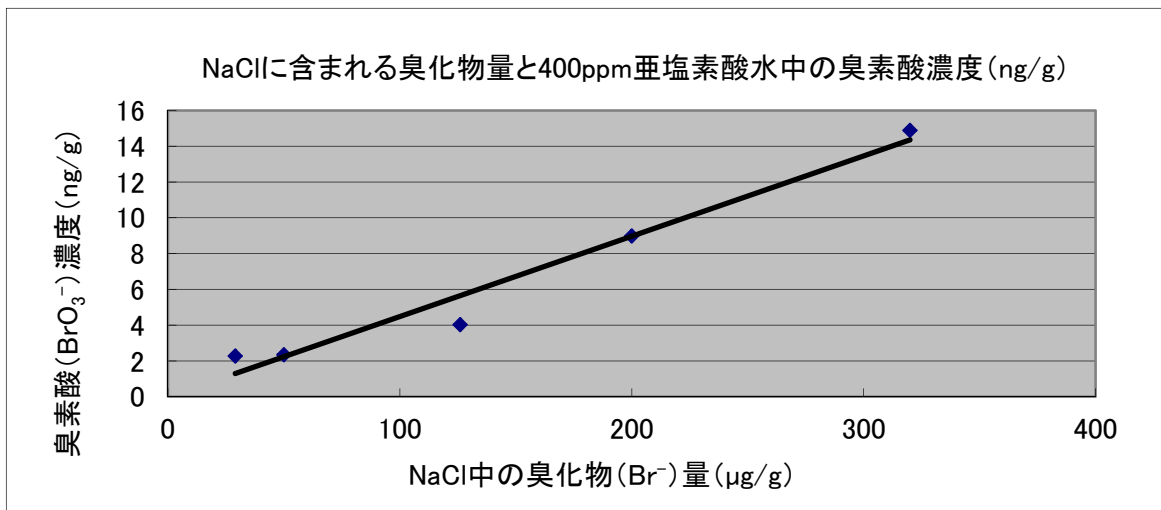
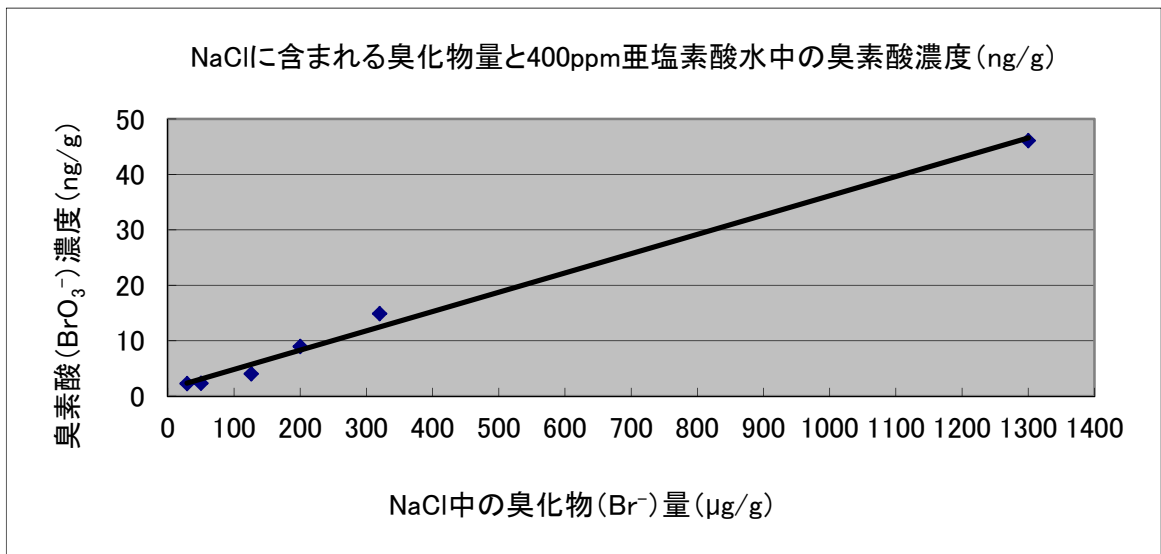
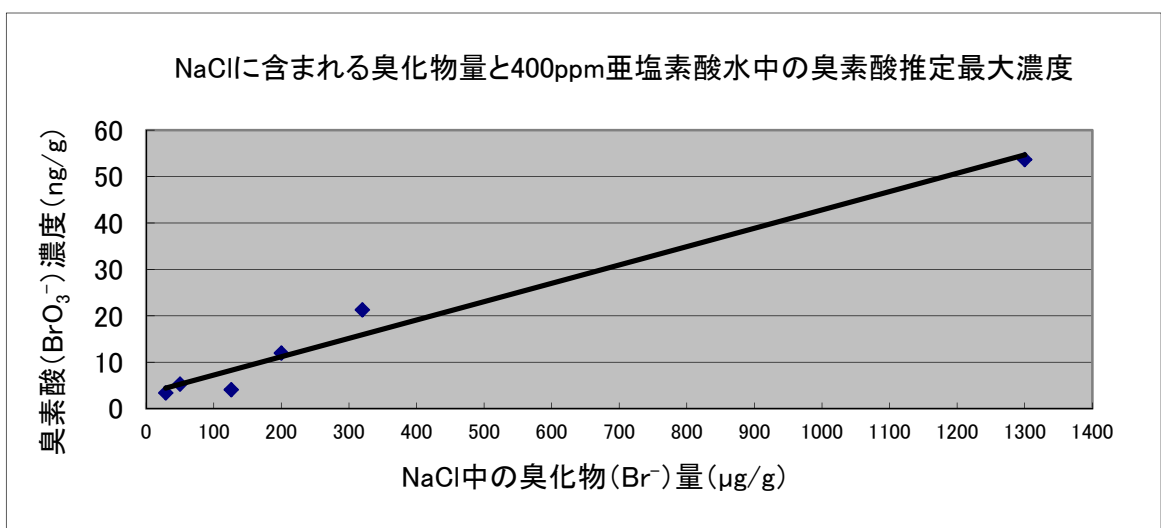


図 7. 塩化ナトリウムに含まれる臭化物量と 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸濃度



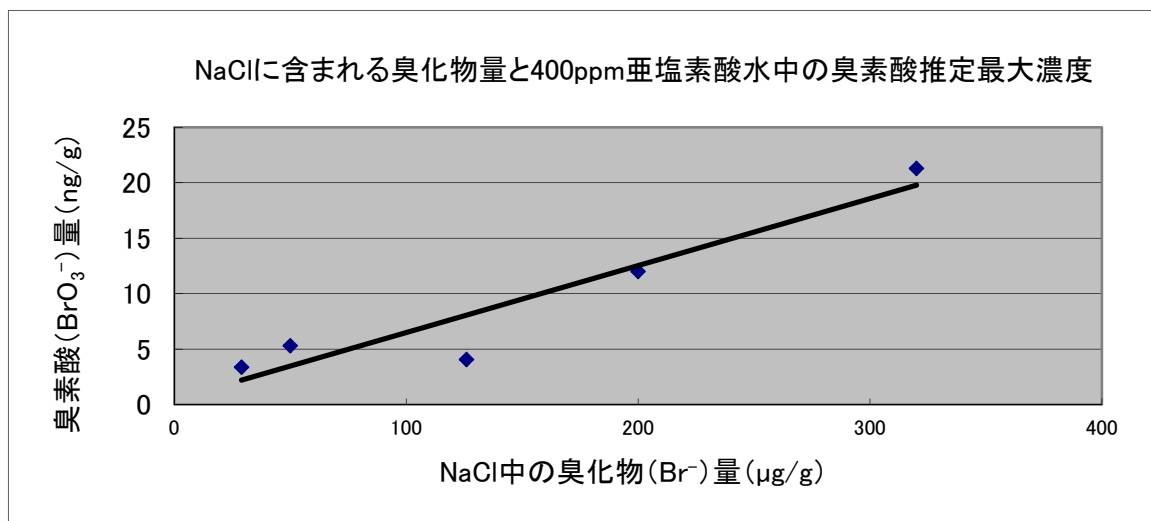


図 8. 塩化ナトリウムに含まれる臭化物量と 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸推定最大濃度

以上のことから、原料の塩化ナトリウムに含まれる臭化物量と 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸濃度、臭素酸推定最大濃度は相関性があるといえる。(図 7、8)

また、本剤の規格が 4.0~6.0%であることから、臭化物含有量が 50µg/g の精製塩を用いて製造した 6%亜塩素酸水から調製した 400ppm 亜塩素酸水中に含まれる臭素酸濃度を測定し、その推定最大濃度の差について検証した。

さらに、日本薬局方「塩化ナトリウム」で製造した 4%亜塩素酸水から調製した 400ppm 亜塩素酸水中に含まれる臭素酸濃度を測定し、その推定最大濃度の差について検証した。(表 5、別添 2、7、8)

表 5 4%及び 6%亜塩素酸水、日本薬局方「塩化ナトリウム」で製造した 4%亜塩素酸水から調製した 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸推定最大濃度の比較

| 塩化ナトリウム | | | 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸(BrO ₃ ⁻)濃度 (ng/g) | 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸(BrO ₃ ⁻)推定最大濃度 (ng/g) | 希釈前の亜塩素酸水中の亜塩素酸濃度 (%) |
|---------|--------|---------------------------------|--|--|-----------------------|
| 種類 | 純度 (%) | 臭化物(Br ⁻)含有量 (µg/g) | | | |
| 精製塩 2 | 99.97 | 50 | 2.34 | 5.30 | 4.1 |
| 精製塩 2 | 99.97 | 50 | 1.93 | 3.62 | 6.1 |
| 局方塩 | 100.00 | N.D. | 2.66 | 5.10 | 4.1 |

・塩化ナトリウム中の臭化物(Br⁻)量の測定限界は 20 (µg/g) である。
 ・各塩化ナトリウムを用いて、3 ロット製造し、各ロットごとに 5 回分析した平均値を元に算出。
 ・希釈前の亜塩素酸濃度 (%) は、3 ロットの平均。
 ・最上段は表 4 の再掲

表 5 より、6%亜塩素酸水を希釈した 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸濃度及び臭素酸推定最大濃度は、4%亜塩素酸水を希釈した 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸濃度より低くなった。また、日本薬局方「塩化ナトリ

ウム」で製造した 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸濃度及び臭素酸推定最大濃度は、それぞれ、2.66 及び 5.10 ng/g となり、精製塩 2（臭化物含有量 50µg/g）で製造した 400ppm 亜塩素酸水中の臭素酸濃度及び臭素酸推定最大濃度と同程度であった。

II 規格基準の設定の必要性に関する検討結果

I の調査結果によれば、原料である塩化ナトリウムに含まれる臭化物(Br⁻)量と、それを原料として製造した亜塩素酸水(亜塩素酸濃度:0.4g/kg)の臭素酸(BrO₃⁻)量には相関性がみられている(図 7)。同様に測定の際のばらつきを考慮した臭素酸(BrO₃⁻)推定最大濃度との間と相関性がみられることも確認された(図 8)。したがって、臭化物(Br⁻)の含有量が一定程度以下の塩化ナトリウムを製造に用いることにより、臭素酸(BrO₃⁻)の生成を一定量以下に抑えることが可能である。

臭化物(Br⁻)の含量が規定されている塩化ナトリウムとして、日本薬局方に記載されている「塩化ナトリウム(臭化物(Br⁻)濃度:100µg/g 以下)」がある。

実際に使用する濃度である 0.4g/kg に調製した亜塩素酸水中に含まれる臭素酸(BrO₃⁻)の量が、臭素酸(BrO₃⁻)の測定の際のばらつきを考慮したうえで、水道水質基準に定められる臭素酸(BrO₃⁻)濃度 0.01mg/L(≒10ng/g)以下¹となるためには、臭化物(Br⁻)濃度の低い塩化ナトリウムを原料として使用する必要がある。図 8 より、臭化物(Br⁻)濃度が 100µg/g 以下であれば、実際に使用する濃度に希釈された亜塩素酸水中の臭素酸(BrO₃⁻)推定最大濃度が 0.01mg/L(≒10 ng/g)以下になると考えられる。

したがって、亜塩素酸水を製造する場合には日本薬局方に記載されている「塩化ナトリウム(臭化物(Br⁻)濃度:100µg/g 以下)」を原料として用いることにより、臭素酸(BrO₃⁻)の生成量を水道水質基準以下に抑えることが可能である。

以上のことから、「亜塩素酸水」の指定に当たっては製造基準に日本薬局方「塩化ナトリウム」を原料として用いる旨を規定することとし、臭素酸(BrO₃⁻)の規格基準を設定する必要はないものとする。

【引用資料】

- 1) 「塩素系殺菌剤原体中の臭素酸試験法」(国立医薬品食品衛生研究所)
- 2) 平成 15 年 3 月 4 日、食基発第 0304001 号厚生労働省医薬局食品保健部基準課長通知法「食品中の臭素酸カリウム分析法について」
- 3) 「「亜塩素酸水」原体中の臭素酸試験法」(本部三慶(株)考案法)
- 4) WHO, Environmental Health Criteria 216, DISINFECTANTS AND DISINFECTANT BY-PRODUCTS

http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_216.pdf

While bromide is not generally oxidized by chlorine dioxide, bromate can be formed in the presence of sunlight over a wide range of pH values (Gordon & Emmert, 1996).

¹水道により供給される水に含まれる臭素酸(BrO₃⁻)については、水道法第 4 条第 2 項及び水質基準に関する省令(平成 15 年 5 月 31 日厚生労働省令第 101 号)において、「0.01mg/L 以下であること」とされている。

Br29ppmを含む食塩で製造した亜塩素酸水 臭素酸推定最大濃度の計算

1. 個別サンプルごとの臭素酸分析値(5回繰り返し分析)【亜塩素酸水400ppm】(ng/g)

| 試験回数 | LotNo.000103 | LotNo.000104 | LotNo.000105 |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| 1回目 | 2.62 | 2.09 | 2.59 |
| 2回目 | 2.76 | 1.91 | 1.95 |
| 3回目 | 2.19 | 2.99 | 1.85 |
| 4回目 | 1.55 | 2.39 | 2.43 |
| 5回目 | 1.74 | 1.89 | 3.16 |
| 平均 | 2.17 | 2.25 | 2.39 |
| Avg | 2.17 | 2.25 | 2.39 |
| σ | 0.53 | 0.46 | 0.53 |
| Avg+3 σ | 3.76 | 3.62 | 3.98 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

 $t_{0.01, 4} = 4.61$ のとき
99%値

| | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 4.606 σ | 2.44 | 2.11 | 2.44 |
| Avg+4.6 σ | 4.61 | 4.36 | 4.83 |

 $t_{0.05, 4} = 2.78$ のとき
95%値

| | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 2.776 σ | 1.47 | 1.27 | 1.47 |
| Avg+2.8 σ | 3.64 | 3.52 | 3.86 |

2. 試作品(3サンプル)の平均値

| | |
|----------------|-------------|
| 試作品平均 | 2.27 |
| 試作品 σ | 0.11 |
| 3 σ | 0.33 |
| Avg+3 σ | 2.60 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

 $t_{0.01, 2} = 9.93$ のとき

99%値

| | |
|------------------|-------------|
| 9.925 σ | 1.11 |
| Avg+9.9 σ | 3.38 |

 $t_{0.05, 2} = 4.3$ のとき

95%値

| | |
|------------------|-------------|
| 4.303 σ | 0.48 |
| Avg+4.3 σ | 2.75 |

3Lot全体の平均及び標準偏差の結果によって、臭素酸の最大濃度を推定した。尚、試験ロット数が少ないため、正規分布とt分布の2つの場合を想定した上で計算してみましたところ、 $t_{0.01, 2}$ のときの臭素酸濃度は、**3.38ng/g**であると算定された。

Br50ppmを含む食塩で製造した亜塩素酸水 臭素酸推定最大濃度の計算

1. 個別サンプルごとの臭素酸分析値(5回繰り返し分析)【亜塩素酸水400ppm】(ng/g)

| 試験回数 | LotNo.000158 | LotNo.000159 | LotNo.000160 |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| 1回目 | 3.16 | 2.72 | 3.29 |
| 2回目 | 1.93 | 2.28 | 2.92 |
| 3回目 | 1.83 | 1.75 | 2.33 |
| 4回目 | 2.12 | 2.59 | 2.06 |
| 5回目 | 1.68 | 1.65 | 2.82 |
| 平均 | 2.14 | 2.19 | 2.68 |
| Avg | 2.14 | 2.19 | 2.68 |
| σ | 0.59 | 0.48 | 0.49 |
| Avg+3 σ | 3.91 | 3.64 | 4.15 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

 $t_{0.01, 4} = 4.61$ のとき

99%値

| | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 4.606 σ | 2.72 | 2.23 | 2.25 |
| Avg+4.6 σ | 4.86 | 4.42 | 4.93 |

 $t_{0.05, 4} = 2.78$ のとき

95%値

| | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 2.776 σ | 1.64 | 1.34 | 1.36 |
| Avg+2.8 σ | 3.78 | 3.53 | 4.04 |

2. 試作品(3サンプル)の平均値

正規分布の場合

99.7%値

| | |
|----------------|-------------|
| 試作品平均 | 2.34 |
| 試作品 σ | 0.30 |
| 3 σ | 0.90 |
| Avg+3 σ | 3.23 |

t-分布を仮定した場合

 $t_{0.01, 2} = 9.93$ のとき

99%値

| | |
|------------------|-------------|
| 9.925 σ | 2.96 |
| Avg+9.9 σ | 5.30 |

 $t_{0.05, 2} = 4.3$ のとき

95%値

| | |
|------------------|-------------|
| 4.303 σ | 1.28 |
| Avg+4.3 σ | 3.62 |

3Lot全体の平均及び標準偏差の結果によって、臭素酸の最大濃度を推定した。尚、試験ロット数が少ないため、正規分布とt分布の2つの場合を想定した上で計算してみましたところ、 $t_{0.01, 2}$ のときの臭素酸濃度は、5.30ng/gであると算定された。

Br126ppmを含む食塩で製造した亜塩素酸水 臭素酸推定最大濃度の計算

1. 個別サンプルごとの臭素酸分析値(5回繰り返し分析)【亜塩素酸水400ppm】(ng/g)

| 試験回数 | 試作品D | 試作品E | 試作品F |
|----------------|------|------|------|
| 1回目 | 3.80 | 4.09 | 3.78 |
| 2回目 | 4.04 | 4.22 | 4.48 |
| 3回目 | 3.90 | 3.77 | 4.08 |
| 4回目 | 4.44 | 3.90 | 3.98 |
| 5回目 | 3.95 | 4.09 | 3.78 |
| 平均 | 4.02 | 4.01 | 4.02 |
| Avg | 4.02 | 4.01 | 4.02 |
| σ | 0.25 | 0.18 | 0.29 |
| Avg+3 σ | 4.76 | 4.54 | 4.88 |

正規分布の場合

99.7%値

t分布を仮定した場合

 $t_{0.01, 4} = 4.61$ のとき
99%値

| | | | |
|------------------|------|------|------|
| 4.606 σ | 1.14 | 0.82 | 1.33 |
| Avg+4.6 σ | 5.16 | 4.83 | 5.35 |

 $t_{0.05, 4} = 2.78$ のとき
95%値

| | | | |
|------------------|------|------|------|
| 2.776 σ | 0.69 | 0.49 | 0.80 |
| Avg+2.8 σ | 4.71 | 4.50 | 4.82 |

2. 試作品(3サンプル)の平均値

| | |
|----------------|------|
| 試作品平均 | 4.02 |
| 試作品 σ | 0.01 |
| 3 σ | 0.02 |
| Avg+3 σ | 4.03 |

正規分布の場合

99.7%値

t分布を仮定した場合

 $t_{0.01, 2} = 9.93$ のとき

99%値

| | |
|------------------|------|
| 9.925 σ | 0.06 |
| Avg+9.9 σ | 4.07 |

 $t_{0.05, 2} = 4.3$ のとき

95%値

| | |
|------------------|------|
| 4.303 σ | 0.02 |
| Avg+4.3 σ | 4.04 |

3Lot全体の平均及び標準偏差の結果によって、臭素酸の最大濃度を推定した。尚、試験ロット数が少ないため、正規分布とt分布の2つの場合を想定した上で計算してみましたところ、 $t_{0.01, 2}$ のときの臭素酸濃度は、4.07ng/gであると算定された。

Br200ppmを含む食塩で製造した亜塩素酸水 臭素酸推定最大濃度の計算

1. 個別サンプルごとの臭素酸分析値(5回繰り返し分析)【亜塩素酸水400ppm】(ng/g)

| 試験回数 | 試作品G | 試作品H | 試作品I |
|----------------|-------|------|------|
| 1回目 | 8.74 | 9.54 | 9.06 |
| 2回目 | 9.51 | 9.44 | 8.30 |
| 3回目 | 8.94 | 9.15 | 8.40 |
| 4回目 | 8.64 | 9.24 | 8.70 |
| 5回目 | 9.07 | 9.05 | 8.89 |
| 平均 | 8.98 | 9.28 | 8.67 |
| Avg | 8.98 | 9.28 | 8.67 |
| σ | 0.34 | 0.20 | 0.32 |
| Avg+3 σ | 10.00 | 9.89 | 9.63 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

$t_{0.01, 4} = 4.61$ のとき
99%値

| | | | |
|------------------|-------|-------|-------|
| 4.606 σ | 1.57 | 0.93 | 1.48 |
| Avg+4.6 σ | 10.55 | 10.21 | 10.15 |

$t_{0.05, 4} = 2.78$ のとき
95%値

| | | | |
|------------------|------|------|------|
| 2.776 σ | 0.95 | 0.56 | 0.89 |
| Avg+2.8 σ | 9.93 | 9.84 | 9.56 |

2. 試作品(3サンプル)の平均値

正規分布の場合
99.7%値

| | |
|----------------|------|
| 試作品平均 | 8.98 |
| 試作品 σ | 0.31 |
| 3 σ | 0.92 |
| Avg+3 σ | 9.89 |

t-分布を仮定した場合

$t_{0.01, 2} = 9.93$ のとき
99%値

| | |
|------------------|-------|
| 9.925 σ | 3.03 |
| Avg+9.9 σ | 12.00 |

$t_{0.05, 2} = 4.3$ のとき
95%値

| | |
|------------------|-------|
| 4.303 σ | 1.31 |
| Avg+4.3 σ | 10.29 |

3Lot全体の平均及び標準偏差の結果によって、臭素酸の最大濃度を推定した。尚、試験ロット数が少ないため、正規分布とt分布の2つの場合を想定した上で計算してみましたところ、 $t_{0.01, 2}$ のときの臭素酸濃度は、12.00ng/gであると算定された。

Br320ppmを含む食塩で製造した亜塩素酸水 臭素酸推定最大濃度の計算

1. 個別サンプルごとの臭素酸分析値(5回繰り返し分析)【亜塩素酸水400ppm】(ng/g)

| 試験回数 | 試作品J | 試作品K | 試作品L |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| 1回目 | 15.44 | 15.21 | 14.47 |
| 2回目 | 13.57 | 15.41 | 13.89 |
| 3回目 | 14.99 | 15.51 | 14.08 |
| 4回目 | 14.71 | 15.84 | 14.79 |
| 5回目 | 13.96 | 16.18 | 15.26 |
| 平均 | 14.53 | 15.63 | 14.49 |
| Avg | 14.53 | 15.63 | 14.49 |
| σ | 0.76 | 0.38 | 0.55 |
| Avg+3 σ | 16.81 | 16.78 | 16.14 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

$t_{0.01, 4} = 4.61$ のとき
99%値

| | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| 4.606 σ | 3.51 | 1.76 | 2.53 |
| Avg+4.6 σ | 18.04 | 17.39 | 17.02 |

$t_{0.05, 4} = 2.78$ のとき
95%値

| | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| 2.776 σ | 2.11 | 1.06 | 1.53 |
| Avg+2.8 σ | 16.64 | 16.69 | 16.02 |

2. 試作品(3サンプル)の平均値

| | |
|----------------|--------------|
| 試作品平均 | 14.88 |
| 試作品 σ | 0.65 |
| 3 σ | 1.94 |
| Avg+3 σ | 16.82 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

$t_{0.01, 2} = 9.93$ のとき

99%値

| | |
|------------------|--------------|
| 9.925 σ | 6.42 |
| Avg+9.9 σ | 21.30 |

$t_{0.05, 2} = 4.3$ のとき

95%値

| | |
|------------------|--------------|
| 4.303 σ | 2.78 |
| Avg+4.3 σ | 17.67 |

3Lot全体の平均及び標準偏差の結果によって、臭素酸の最大濃度を推定した。尚、試験ロット数が少ないため、正規分布とt分布の2つの場合を想定した上で計算してみましたところ、 $t_{0.01, 2}$ のときの臭素酸濃度は、**21.30ng/g**であると算定された。

Br1300ppmを含む食塩で製造した亜塩素酸水 臭素酸推定最大濃度の計算

1. 個別サンプルごとの臭素酸分析値(5回繰り返し分析)【亜塩素酸水400ppm】(ng/g)

| 試験回数 | 試作品A | 試作品B | 試作品C |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| 1回目 | 48.40 | 48.10 | 48.70 |
| 2回目 | 47.74 | 45.06 | 45.81 |
| 3回目 | 48.68 | 42.76 | 47.88 |
| 4回目 | 44.84 | 45.90 | 42.42 |
| 5回目 | 44.84 | 45.16 | 44.92 |
| 平均 | 46.90 | 45.39 | 45.94 |
| Avg | 46.90 | 45.39 | 45.94 |
| σ | 1.91 | 1.92 | 2.49 |
| Avg+3 σ | 52.63 | 51.14 | 53.41 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

$t_{0.01, 4} = 4.61$ のとき
99%値

| | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| 4.606 σ | 8.80 | 8.82 | 11.48 |
| Avg+4.6 σ | 55.70 | 54.21 | 57.42 |

$t_{0.05, 4} = 2.78$ のとき
95%値

| | | | |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| 2.776 σ | 5.31 | 5.32 | 6.92 |
| Avg+2.8 σ | 52.21 | 50.71 | 52.86 |

2. 試作品(3サンプル)の平均値

| | |
|----------------|--------------|
| 試作品平均 | 46.08 |
| 試作品 σ | 0.76 |
| 3 σ | 2.29 |
| Avg+3 σ | 48.37 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

$t_{0.01, 2} = 9.93$ のとき

99%値

| | |
|------------------|--------------|
| 9.925 σ | 7.58 |
| Avg+9.9 σ | 53.66 |

$t_{0.05, 2} = 4.3$ のとき

95%値

| | |
|------------------|--------------|
| 4.303 σ | 3.29 |
| Avg+4.3 σ | 49.37 |

3Lot全体の平均及び標準偏差の結果によって、臭素酸の最大濃度を推定した。尚、試験ロット数が少ないため、正規分布とt分布の2つの場合を想定した上で計算してみましたところ、 $t_{0.01, 2}$ のときの臭素酸濃度は、**53.66ng/g**であると算定された。

Br50ppmを含む食塩で製造した亜塩素酸水(6%品) 臭素酸推定最大濃度の計算

1. 個別サンプルごとの臭素酸分析値(5回繰り返し分析)【亜塩素酸水400ppm】(ng/g)

| 試験回数 | 試作品M | 試作品N | 試作品O |
|----------------|-------------|-------------|-------------|
| 1回目 | 1.90 | 2.31 | 2.09 |
| 2回目 | 1.55 | 1.58 | 2.29 |
| 3回目 | 1.97 | 1.45 | 2.02 |
| 4回目 | 2.36 | 1.88 | 2.54 |
| 5回目 | 1.84 | 1.65 | 1.63 |
| 平均 | 1.92 | 1.77 | 2.11 |
| Avg | 1.92 | 1.77 | 2.11 |
| σ | 0.29 | 0.34 | 0.34 |
| Avg+3 σ | 2.79 | 2.78 | 3.12 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

$t_{0.01, 4} = 4.61$ のとき
99%値

| | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 4.606 σ | 1.34 | 1.56 | 1.56 |
| Avg+4.6 σ | 3.26 | 3.33 | 3.67 |

$t_{0.05, 4} = 2.78$ のとき
95%値

| | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 2.776 σ | 0.81 | 0.94 | 0.94 |
| Avg+2.8 σ | 2.73 | 2.71 | 3.05 |

2. 試作品(3サンプル)の平均値

正規分布の場合
99.7%値

| | |
|----------------|-------------|
| 試作品平均 | 1.93 |
| 試作品 σ | 0.17 |
| 3 σ | 0.51 |
| Avg+3 σ | 2.44 |

t-分布を仮定した場合

$t_{0.01, 2} = 9.93$ のとき
99%値

| | |
|------------------|-------------|
| 9.925 σ | 1.69 |
| Avg+9.9 σ | 3.62 |

$t_{0.05, 2} = 4.3$ のとき
95%値

| | |
|------------------|-------------|
| 4.303 σ | 0.73 |
| Avg+4.3 σ | 2.67 |

3Lot全体の平均及び標準偏差の結果によって、臭素酸の最大濃度を推定した。尚、試験ロット数が少ないため、正規分布とt分布の2つの場合を想定した上で計算してみましたところ、 $t_{0.01, 2}$ のときの臭素酸濃度は、**3.62ng/g**であると算定された。

日本薬局方「塩化ナトリウム」で製造した亜塩素酸水 臭素酸推定最大濃度の計算

1. 個別サンプルごとの臭素酸分析値(5回繰り返し分析)【亜塩素酸水400ppm】(ng/g)

| 試験回数 | LotNo.000201 | LotNo.000202 | LotNo.000203 |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| 1回目 | 2.99 | 2.79 | 3.32 |
| 2回目 | 2.31 | 2.29 | 2.98 |
| 3回目 | 2.46 | 2.39 | 2.44 |
| 4回目 | 3.06 | 2.69 | 3.03 |
| 5回目 | 2.41 | 2.02 | 2.83 |
| 平均 | 2.64 | 2.43 | 2.92 |
| Avg | 2.64 | 2.43 | 2.92 |
| σ | 0.31 | 0.28 | 0.29 |
| Avg+3 σ | 3.58 | 3.26 | 3.78 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

 $t_{0.01, 4} = 4.61$ のとき
99%値

| | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 4.606 σ | 1.45 | 1.28 | 1.33 |
| Avg+4.6 σ | 4.09 | 3.71 | 4.25 |

 $t_{0.05, 4} = 2.78$ のとき
95%値

| | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 2.776 σ | 0.87 | 0.77 | 0.80 |
| Avg+2.8 σ | 3.51 | 3.20 | 3.72 |

2. 試作品(3サンプル)の平均値

| | |
|----------------|-------------|
| 試作品平均 | 2.66 |
| 試作品 σ | 0.25 |
| 3 σ | 0.74 |
| Avg+3 σ | 3.40 |

正規分布の場合

99.7%値

t-分布を仮定した場合

 $t_{0.01, 2} = 9.93$ のとき

99%値

| | |
|------------------|-------------|
| 9.925 σ | 2.44 |
| Avg+9.9 σ | 5.10 |

 $t_{0.05, 2} = 4.3$ のとき

95%値

| | |
|------------------|-------------|
| 4.303 σ | 1.06 |
| Avg+4.3 σ | 3.72 |

3Lot全体の平均及び標準偏差の結果によって、臭素酸の最大濃度を推定した。尚、試験ロット数が少ないため、正規分布とt分布の2つの場合を想定した上で計算してみましたところ、 $t_{0.01, 2}$ のときの臭素酸濃度は、5.10ng/gであると算定された。