調査・資料

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

(平成29年7月5日受理)

片岡 洋平¹ 渡邊 敬浩^{1,*} 林 恭子¹
小澤 蘭² 滝澤 和宏² 穂山 浩¹

Surveillance of Chromium (VI) Concentrations in Mineral Water Products

Yohei KATAOKA¹, Takahiro WATANABE^{1,*}, Kyoko HAYASHI¹,
Ran OZAWA², Kazuhiro TAKIZAWA² and Hiroshi AKIYAMA¹

¹ National Institute of Health Sciences: 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan;

² Japan Food Inspection Corporation: JSprogres Building,
4-1-23 Heiwajima, Ota-ku, Tokyo 143-0006, Japan; *Corresponding author

We developed and evaluated a method of quantifying chromium(VI) in mineral water (MW). After a performance evaluation, we performed a surveillance of chromium(VI) concentrations in 150 kinds of MW products purchased from markets in 2016. Recovery rates, as examined by using 150 spiked samples prepared from the purchased MW products, ranged from 93 to 107%. These results strongly suggest that the validated method is suitable for quantifying chromium(VI) in MW. Chromium(VI) was detected in 65 kinds of MW products; the detection rate was 43%. The minimum concentration of chromium(VI) was 0.0001 mg/L and the maximum was 0.0019 mg/L. The median value of chromium(VI) concentration was 0.0003 mg/L. In most of the products in which chromium(VI) was detected, the concentration ranged from 0.0001 to 0.0002 mg/L. No products were found with concentrations higher than the value (0.05 mg/L) set by the Food Sanitation Law as the specification for MW.

(Received July 5, 2017)

Key words: 六価クロム chromium(VI); イオンクロマトグラフィー ion chromatography; ミネラルウォーター mineral water; 実態調査 surveillance

緒言

クロムは天然に存在する元素の1つであり、岩石、土壌、火山塵、動物、植物などに含まれる。二価から六価までの酸化状態で存在する¹⁾が、金属クロム(0価)、三価クロム、六価クロムが安定した形態である²⁾。食品となる動物や植物中では三価クロムとして存在し、脂質や糖質の代謝への関与が示唆され、必須微量元素と考えられている³⁾。一方、六価クロムは、国際がん研究機関(International Agency for Research on Cancer; IARC)により、ヒトに対する発がん性が認められる化学物質の1つに分類されている⁴⁾。六価クロムは天然にはほとんど存在しないが、二クロム酸ナトリウム、二クロム酸アンモニウムやクロム酸鉛など、さまざまな化合物として工業的に製造され、木材の防腐剤、腐食防止剤、染料や顔料の製造といっ

た用途で使用されている^{2), 5)}。

かつては、工業的に製造された六価クロム化合物がすべてだと考えられていたが、2000年以後に地下水や表層水からの検出が報告されるようになった⁶⁾。飲料水における総クロム濃度として、米国環境保護庁(United States Environmental Protection Agency; EPA)は0.1 mg/Lの基準値を、世界保健機関(World Health Organization; WHO)は0.05 mg/Lの暫定ガイドライン値をそれぞれ設定している。EPAはHP*¹において、総クロム濃度としての基準値設定を今後見直す可能性に言及している。わが国においては、食品衛生法によりミネラルウォーター類の原水基準値(六価クロム濃度として0.05 mg/L)が設定されてきた。現在は、平成26(2014)年12月に行われた「食品、添加物等の規格基準」(昭和34年厚生省告示第370号、以下、告示)の一部改正により、ミネラルウォーター類が「ミネラルウォーター類(殺菌・除菌無)」と「ミネ

* 連絡先 tawata@nihs.go.jp

¹ 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀1-18-1

² 一般財団法人日本食品検査: 〒143-0006 東京都大田区平和島4-1-23

*¹ <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water>

ラルウォーター類（殺菌・除菌有）」とに区分され、それぞれに六価クロム濃度として0.05 mg/Lの規格値が設定されている^{*2}。

上記の告示改正に合わせ、規格値への適合判定を目的とした分析法の一例として、ICP-MSを使用する方法（ICP-MS法）が示されている^{*3}。しかしこのICP-MS法の分析対象は総クロムであるため、厳密には規格値への適合判定の根拠となる分析値を得ることが原理的にできない。規格値への適合判定の根拠となる分析値を得るためには、六価クロムのみを選択的に検出・定量する分析法が必要である。また分析法の適用性を検証するに限られた数の飲料水またはミネラルウォーター中の六価クロムを分析した例は報告されているが^{7), 8)}、国内に流通するさまざまな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は報告されていない。

本研究では、EPAが公開する2つの方法（EPA Method 218.6^{*4}およびEPA Method 218.7^{*5}）を基礎として、六価クロム分析法（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）を構築した。また、構築した分析法の性能を評価し、ミネラルウォーター類に設定された六価クロム規格値への適合判定に使用する分析法としての妥当性を確認した。さらに定量下限値を推定した本法を用いて、国内流通するミネラルウォーター類製品（150製品）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。

実験方法

1. 試料

六価クロム分析法の性能評価には、水、硬度の低いミネラルウォーター類製品、硬度の高いミネラルウォーター類製品、硬度が高くかつ発泡性のミネラルウォーター類製品をそれぞれ基材とし、添加試料を調製して用いた。

実態調査では、平成28(2016)年11月から12月にかけて全国の小売店やインターネットを通じて買い上げた150製品の一部を採取し試料とした。

2. 試薬

六価クロム標準原液（1,000 mg/L）は、シグマアルド

リッチ社製を使用した。炭酸ナトリウム（特級）、炭酸水素ナトリウム（特級）、1,5-ジフェニルカルバジド（六価クロム測定用）、メタノール（LC-MS用）は関東化学（株）製、硫酸（有害金属測定用）は和光純薬工業（株）製を使用した。水は、メルク社製の装置（Element A10）により製造した超純水（比抵抗 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、TOC $<3 \mu\text{g/L}$ ）を使用した。

溶離液は、炭酸ナトリウム2.12 gと炭酸水素ナトリウム1.68 gを量り取り、水で1 Lに定容して調製した。反応液は、1,5-ジフェニルカルバジド0.5 gを量り取りメタノールで溶解し100 mLに定容した溶液を、事前に調製した硫酸28 mLを500 mLの水に加え室温まで冷やした溶液に加え、水で1 Lに定容して調製した。

3. 機器

イオンクロマトグラフには、Prominence HIC-SP（（株）島津製作所製）、検出器（UV-Vis）にはSPD-20AV（（株）島津製作所製）を用いた。超音波発生装置には、3510J-DTH（BRANSON社製）を用いた。

4. 六価クロム分析法

発泡性のミネラルウォーター類製品については、50 mLを採取後、超音波発生装置（発振周波数：42 kHz）で20分間の脱気処理を2回繰り返し、試料とした。その他のミネラルウォーター類製品はそのままを試料とした。試料100 μL をイオンクロマトグラフに注入し測定した。測定条件は以下のとおりである。

・イオンクロマトグラフィー条件

カラム：Shim-pack IC-SA3（250 mm L $\times$ 4.0 mm i.d.）/ Shim-pack IC-SA3（G）

カラム温度：45 $^{\circ}\text{C}$

溶離液：炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液（20 mM）

流速：0.8 mL/min

・ポストカラム誘導体化条件

反応液：2 mM 1,5-ジフェニルカルバジド，0.5 M硫酸，10%（v/v）メタノール

流速：0.2 mL/min

反応温度：45 $^{\circ}\text{C}$

反応コイル：10 mL $\times$ 0.5 mm i.d.（PEEK）

測定波長：530 nm

検量線：0.01, 0.025, 0.1, 0.15 mg/Lを検量点として得られた信号の濃度に対する一次回帰式を検量線とした。

5. 六価クロム分析法の性能評価

超純水製造装置により製造した水および、性能評価時に入手可能であった硬度の低いミネラルウォーター類製品（硬度：30）、硬度の高いミネラルウォーター類製品（硬度：1849）、硬度が高くかつ発泡性のミネラルウォーター類製品（硬度：5,169）の4種類の基材に対し、六価クロム標準原液を適宜加えることで、規格値（0.05 mg/L）とその1/2濃度（0.025 mg/L）、2倍濃度（0.1 mg/L）の添加試料を調製した。各添加試料の2併行分析を5日間実施

^{*2} 「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日付け、厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知、食安発1222第1号）

^{*3} 「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日付け、厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知、食安発1222第4号）

^{*4} EPA Method 218.6: Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater, and industrial wastewater effluents by ion chromatography, Rev. 3.3 (https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_218-6_rev_3-3_1994.pdf)

^{*5} EPA Method 218.7: Determination of hexavalent chromium in drinking water by ion chromatography with post-column determination and UV-visible spectroscopic detection (<https://clu-in.org/download/contaminantfocus/chromium/method-218-7.pdf>)

Table 1. Trueness, repeatability, and intralaboratory reproducibility of our method of analyzing chromium(VI) concentrations in mineral water

Sample	Fortification level (mg/L)	Concentration (mg/kg)					Mean (mg/kg)	Trueness (%)	Repeatability (%)	Intralab. reproducibility (%)
		1st day	2nd day	3rd day	4th day	5th day				
Distilled water	0.025	0.0248	0.0249	0.0249	0.0251	0.0252	0.025	100	0.2	0.5
		0.0249	0.0249	0.0250	0.0251	0.0252				
	0.05	0.0502	0.0504	0.0503	0.0505	0.0502	0.050	101	0.2	0.2
		0.0502	0.0502	0.0503	0.0503	0.0502				
	0.1	0.0994	0.0995	0.0998	0.0997	0.0994	0.10	100	0.1	0.1
		0.0995	0.0996	0.0997	0.0996	0.0996				
Mineral water (Low hardness)	0.025	0.0242	0.0252	0.0236	0.0251	0.0248	0.025	98	3.2	3.2
		0.0241	0.0251	0.0252	0.0232	0.0245				
	0.05	0.0500	0.0485	0.0505	0.0508	0.0500	0.050	99	1.9	1.9
		0.0483	0.0502	0.0504	0.0491	0.0493				
	0.1	0.0986	0.0996	0.1013	0.0991	0.0920	0.098	98	2.1	2.5
		0.0991	0.0991	0.0992	0.0971	0.0980				
Mineral water (High hardness)	0.025	0.0246	0.0246	0.0238	0.0246	0.0246	0.024	98	3.2	3.2
		0.0247	0.0260	0.0246	0.0238	0.0230				
	0.05	0.0489	0.0494	0.0488	0.0496	0.0488	0.049	98	2.0	2.2
		0.0496	0.0502	0.0501	0.0484	0.0466				
	0.1	0.0978	0.0997	0.0997	0.0990	0.0994	0.098	98	1.7	1.7
		0.0983	0.0999	0.0971	0.0955	0.0963				
Carbonated mineral water (High hardness)	0.025	0.0248	0.0249	0.0252	0.0248	0.0245	0.025	99	0.5	1.1
		0.0249	0.0250	0.0253	0.0245	0.0247				
	0.05	0.0494	0.0501	0.0502	0.0501	0.0493	0.050	100	0.4	0.8
		0.0498	0.0501	0.0504	0.0496	0.0496				
	0.1	0.0987	0.0995	0.0990	0.0992	0.0981	0.099	99	0.6	0.6
		0.0989	0.0995	0.0998	0.0979	0.0989				

し、得られた分析値を既報⁹⁾に示した方法を用いて解析し、真度および併行ならびに室内精度を推定した。

結果および考察

1. 六価クロム分析法の構築と性能評価

EPAが公開する2つの方法を基礎とし、六価クロム分析法（イオンクロマトグラフ-ポストカラム誘導体化-吸光度法）を構築した。本法は、六価クロムをクロム酸として陰イオン交換カラムにより分離後、ポストカラムでジフェニルカルバジドと反応することにより形成される、ジフェニルカルバゾンと三価クロムの錯体が持つ530 nm付近の吸光を測定することを原理としている。採用した陰イオン交換カラムの仕様に合わせ、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの同濃度混合水溶液を基本として検討した結果、分析時間が比較的短く、ピーク形状が良好であった20 mMを溶離液の濃度とし、その流速は0.8 mL/minとした。ポストカラム誘導体化に使用する反応コイルの長さは、誘導体化を十分に進行させることを目的に10 mとした。なお、EPAの方法では、飲料水を対象とするために試料採取後分析までの間の保管が想定されており、この保管期間中に六価クロムが還元されることを防止する目的か

ら試料のpHを8以上に調整することとされている。しかし、本研究で対象としたミネラルウォーター類の場合、製品を開封後速やかに分析し、保管を想定しないことからpHの調整は行わなかった。

構築した分析法の性能評価結果を、検証に用いた4種類の異なる基材ごとにまとめ、Table 1に示す。構築した六価クロム分析法の工程は少なく、適切な分離と検出のための条件が設定されていれば、真度は100%に近くなり、精度はより小さな値となることが期待される。分析法の性能評価結果として、基材と濃度のすべての組み合わせを通じ、真度は98～101%、併行精度と室内精度はそれぞれ0.1～3.2%の範囲で推定された。これらの推定値が分析法の例示に併せて示された真度と精度の目標値^{*6}を満たしたことから、構築した分析法の規格値への適合判定に使用する分析法としての妥当性が確認された。

さらに、実態調査においてどの程度までの低濃度を見落とすことなく定量的に検出可能かを検証するために、本法の定量下限値を推定した。定量下限値の推定では、六価ク

^{*6}「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日付け、厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知、食安発1222第7号）

ロム標準原液を希釈して調製した溶液中、ピークを確認することのできた最小濃度 (0.0001 mg/L) の溶液を繰り返し20回測定し分析値を得た。得られた分析値の標準偏差の10倍の値として推定した定量下限値は、0.0001 mg/Lであった。

2. 国内流通する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

国内流通するミネラルウォーター類製品を可能な限り幅広く買い上げるために、原産国、殺菌・除菌の有無、原泉の違い等を指標として情報を収集した。収集した約1,000製品の情報をもとに、流通範囲や購入可能性を考慮して製品を絞り込み、平成28(2016)年11月から12月にかけて、全国の小売店やインターネットを通じ、外国産の40製品および国内産の110製品 (計150製品) を買い上げた。外

国産の製品は、製品数に応じて同一国からの買い上げ数を割り当てた。国産製品は、全国を網羅するように原泉の所在地となっている都道府県を選択し、製品数に応じて同一都道府県からの買い上げ数を割り当てた。

買い上げたミネラルウォーター類製品の一部を採取し、試料として分析した。なお、性能評価では観察することのできなかった分析値への影響が、買い上げた個々の製品の分析値に現れる可能性を考慮し、製品の他に、製品に規格値濃度となるよう六価クロム標準原液を添加した試料についても併せて分析した。

実態調査の結果を、外国産と国産の製品とに分け、Table 2とTable 3に示す。定量下限値を上回る値の濃度が得られた場合に検出と判断し数値を示した。また、どのような濃度での検出頻度が高いかを示すために、Fig. 1に

Table 2. Results of surveillance of chromium(VI) concentrations in imported mineral water products

Sample no.	Exporting country	Sterilization status on label	Concentration of chromium(VI) (mg/L)	Recovery rate (%)
1	A	Sterilized	0.0018	102
2	A	Sterilized	0.0011	100
3	A	Sterilized	0.0002	100
4	A	Sterilized	Tr.	99
5	A	Sterilized	0.0008	100
6	B	Not labeled	Tr.	99
7	B	Not labeled	Tr.	100
8	B	Not sterilized	Tr.	101
9	C	Not sterilized	0.0017	100
10	C	Not sterilized	0.0002	100
11	C	Not sterilized	Tr.	101
12	C	Not sterilized	0.0002	100
13	C	Not sterilized	Tr.	101
14	C	Not sterilized	0.0006	101
15	C	Not sterilized	0.0002	101
16	D	Sterilized	0.0003	96
17	E	Sterilized	Tr.	101
18	E	Not sterilized	Tr.	101
19	E	Sterilized	Tr.	101
20	F	Sterilized	Tr.	101
21	F	Sterilized	Tr.	99
22	F	Sterilized	Tr.	98
23	G	Not labeled	Tr.	97
24	H	Not labeled	Tr.	100
25	I	Not labeled	Tr.	97
26	J	Sterilized	Tr.	96
27	J	Sterilized	0.0006	98
28	J	Sterilized	0.0006	98
29	K	Not sterilized	Tr.	98
30	K	Not sterilized	Tr.	94
31	K	Not sterilized	0.0002	101
32	K	Not sterilized	Tr.	99
33	K	Not sterilized	Tr.	99
34	K	Not sterilized	0.0006	101
35	K	Not sterilized	0.0001	99
36	K	Not sterilized	0.0002	100
37	K	Sterilized	0.0003	101
38	L	Sterilized	Tr.	96
39	M	Not sterilized	Tr.	100
40	N	Sterilized	Tr.	101

Tr: trace level (under the limit of quantification)

Table 3. Results of surveillance of chromium (VI) concentrations in domestic mineral water products

Sample no.	Prefecture where manufacturer located	Sterilization status on label	Concentration of chromium (VI) (mg/L)	Recovery rate (%)	Sample no.	Prefecture where manufacturer located	Sterilization status on label	Concentration of chromium (VI) (mg/L)	Recovery rate (%)
41	A	Sterilized	Tr.	101	96	V	Sterilized	Tr.	95
42	A	Sterilized	0.0003	99	97	W	Sterilized	0.0003	98
43	B	Sterilized	Tr.	98	98	W	Sterilized	Tr.	99
44	C	Sterilized	0.0001	98	99	X	Sterilized	Tr.	99
45	C	Sterilized	0.0001	98	100	X	Sterilized	Tr.	99
46	D	Sterilized	0.0007	93	101	X	Sterilized	Tr.	101
47	D	Sterilized	Tr.	98	102	Y	Not labeled	Tr.	102
48	E	Sterilized	0.0004	98	103	Y	Sterilized	0.0007	100
49	E	Sterilized	0.0001	98	104	Y	Sterilized	0.0005	101
50	E	Sterilized	0.0003	99	105	Y	Sterilized	0.0016	100
51	F	Sterilized	Tr.	100	106	Y	Sterilized	0.0008	101
52	F	Sterilized	0.0001	100	107	Y	Sterilized	Tr.	102
53	F	Sterilized	0.0004	100	108	Z	Sterilized	0.0002	101
54	F	Sterilized	Tr.	99	109	Z	Sterilized	Tr.	101
55	G	Sterilized	0.0002	100	110	AA	Sterilized	0.0001	101
56	G	Sterilized	0.0002	99	111	AB	Sterilized	Tr.	100
57	G	Sterilized	Tr.	97	112	AB	Sterilized	0.0001	99
58	H	Sterilized	Tr.	98	113	AB	Sterilized	0.0003	100
59	I	Sterilized	Tr.	98	114	AB	Sterilized	0.0008	100
60	I	Sterilized	Tr.	99	115	AC	Sterilized	Tr.	107
61	J	Sterilized	Tr.	97	116	AC	Sterilized	0.0009	101
62	J	Sterilized	Tr.	100	117	AC	Sterilized	0.0002	100
63	K	Sterilized	Tr.	100	118	AD	Sterilized	0.0005	100
64	K	Sterilized	Tr.	100	119	AD	Sterilized	0.0002	99
65	K	Sterilized	0.0003	100	120	AE	Sterilized	Tr.	98
66	K	Sterilized	Tr.	98	121	AE	Not labeled	Tr.	100
67	L	Sterilized	Tr.	97	122	AE	Sterilized	Tr.	99
68	M	Sterilized	Tr.	101	123	AE	Sterilized	Tr.	99
69	N	Sterilized	Tr.	99	124	AE	Not labeled	Tr.	99
70	N	Sterilized	0.0005	99	125	AF	Sterilized	Tr.	100
71	O	Sterilized	0.0003	99	126	AG	Sterilized	0.0002	103
72	O	Sterilized	Tr.	98	127	AH	Sterilized	0.0003	101
73	O	Sterilized	0.0001	99	128	AH	Sterilized	Tr.	101
74	P	Sterilized	0.0001	98	129	AI	Sterilized	0.0006	101
75	P	Sterilized	0.0001	100	130	AJ	Sterilized	0.0019	101
76	P	Sterilized	Tr.	100	131	AJ	Sterilized	0.0003	101
77	Q	Sterilized	0.0005	100	132	AJ	Sterilized	Tr.	101
78	Q	Sterilized	Tr.	100	133	AJ	Sterilized	Tr.	101
79	R	Sterilized	0.0013	99	134	AJ	Sterilized	Tr.	101
80	R	Sterilized	0.0013	99	135	AK	Sterilized	0.0004	101
81	R	Sterilized	Tr.	100	136	AL	Sterilized	Tr.	97
82	S	Sterilized	Tr.	100	137	AM	Sterilized	0.0002	95
83	S	Sterilized	Tr.	100	138	AM	Sterilized	Tr.	101
84	T	Sterilized	Tr.	100	139	AM	Sterilized	0.0002	102
85	T	Sterilized	Tr.	100	140	AM	Sterilized	Tr.	102
86	T	Sterilized	Tr.	100	141	AN	Sterilized	Tr.	102
87	T	Sterilized	Tr.	99	142	AO	Not sterilized	0.0005	100
88	T	Sterilized	Tr.	100	143	AO	Sterilized	0.0005	99
89	U	Sterilized	0.0001	100	144	AO	Sterilized	Tr.	100
90	V	Sterilized	Tr.	97	145	AO	Sterilized	Tr.	100
91	V	Sterilized	Tr.	101	146	AO	Sterilized	Tr.	95
92	V	Sterilized	Tr.	99	147	AP	Sterilized	0.0004	93
93	V	Sterilized	0.0006	98	148	AP	Sterilized	Tr.	100
94	V	Sterilized	Tr.	99	149	AP	Sterilized	Tr.	100
95	V	Sterilized	Tr.	95	150	AP	Sterilized	0.0002	100

Tr: trace level (under the limit of quantification)

Fig. 1. Histogram of chromium(VI) concentrations in mineral water products

はヒストグラムを示す。

全150試料の添加試料の分析を通じ、回収率は93～107%であった。この結果から、妥当性を確認した分析法が多様なミネラルウォーター類製品に適用可能であることが示された。

調査した150製品のうち65製品から六価クロムが検出され、検出率は43%であった。また、検出された六価クロム濃度の最小値は0.0001 mg/L、最大値は0.0019 mg/L、中央値は0.0003 mg/Lであった。0.0001～0.0002 mg/Lの範囲で六価クロムが検出される製品数が最も多く、これより高濃度側の範囲では、濃度が高くなるにつれて、各濃度範囲で検出される製品数が大きく減少した。その結果として、ヒストグラムは高濃度側に長い裾を引く形状となった。食品衛生法により設定された規格値である0.05 mg/Lを超える濃度で六価クロムが検出された製品はなく、最大の濃度でも規格値に占める割合は3.8%であった。最大の濃度と規格値とのかい離が大きいことから、通常流通するミネラルウォーター類製品から規格値を超える濃度で六価クロムが検出される可能性が低いと考えられる。ただし、工業的に製造された六価クロムが多様な用途で使用されているため、そこでの管理が不適切となった場合には、ミネラルウォーター類製品から異常な濃度の六価クロムが

検出される結果につながると考えることもできる。食品衛生上は、その他の成分規格項目と同じく、源泉と製品の適切な管理が重要と考える。

文 献

- 1) Jacobs J. A., Testa S. M. "Overview of chromium(VI) in the environment: background and history". Chromium(VI) handbook. Guertin J., Jacobs J. A., Avakian C. P. eds. Boca Raton, FL, CRC Press, 2005, p. 1–22. (ISBN 978-1-56670-608-7)
- 2) WHO: Inorganic chromium(VI) compound. International Programme on Chemical Safety (IPCS) Concise international chemical assessment document 78. World Health Organization, Geneva, 2013.
- 3) WHO: Inorganic chromium(III) compound. International Programme on Chemical Safety (IPCS) Concise international chemical assessment document 76. World Health Organization, Geneva, 2009.
- 4) IARC: Chromium, nickel and welding. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 49. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1990.
- 5) Barnhart J. Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. *J. Soil Contamin.*, **6**, 561–568 (1997).
- 6) Tchounwou P. B., Yedjou C. G., Patlolla A. K., Sutton D. J. Heavy metal toxicity and the environment. *EXS*, **101**, 133–136 (2012).
- 7) Chwastowska J., Skwara W., Sterlinska E., Pszonicki L. Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **66**, 1345–1349 (2005).
- 8) Marcinkowska M., Komorowicz I., Baralkiewicz D. New procedure for multielemental speciation analysis of five toxic species: As(III), As(V), Cr(VI), Sb(III) and Sb(V) in drinking water samples by advanced hyphenated technique HPLC/ICP-DRC-MS. *Anal. Chim. Acta*, **920**, 102–111 (2016).
- 9) Kataoka Y., Watanabe T., Matsuda R., Hayashi T., Akiyama H., Teshima R. Validation study on a method for simultaneous quantification of elements in mineral water and surveillance of element concentrations. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci.)*, **58**, 59–64 (2017).