

表1 市販ストローにおける鉛測定値

試料	公定法	塩酸処理法
試料1緑	20	200
試料1赤	nd	nd
試料1青	nd	nd
試料2赤	140	140
試料2青	nd	nd
試料2黄	nd	nd
試料2緑	nd	nd
試料3赤	70	70
試料3青	nd	nd
試料3黄	nd	nd
試料4	nd	nd

(ppm)

試料量:0.5g, n=3

表2 蛍光X線分析法による材質中の金属元素のスペクトル強度

試料	Pb	S	K	Ca	Ti	Cr	Cu	Zn	Ba
試料1緑	2.5	3.3	1.3	16.0	18.0	0.1	nd	12.0	0.9
試料1赤	nd	4.1	0.4	24.0	21.0	nd	nd	12.0	1.0
試料1青	nd	4.2	0.5	23.0	25.0	nd	1.2	13.0	1.3
試料2赤	2.0	2.5	0.4	27.0	35.0	0.1	nd	nd	nd
試料2青	nd	1.1	2.0	9.9	24.0	nd	1.5	nd	nd
試料2黄	nd	1.0	2.0	16.0	28.0	nd	nd	nd	nd
試料2緑	nd	1.1	2.2	8.1	19.0	nd	1.2	nd	nd
試料3赤	1.1	1.0	0.4	24.0	34.0	0.1	nd	nd	nd
試料3青	nd	1.0	1.8	10.0	23.0	nd	2.0	nd	nd
試料3黄	nd	1.0	1.9	6.1	15.0	nd	nd	nd	nd
試料4	nd	1.0	1.8	1.1	nd	nd	nd	nd	nd

表3 亜鉛、バリウム共存下の鉛、カドミウム回収率

添加金属元素	公定法		塩酸処理法	
	Pb	Cd	Pb	Cd
Ba	13	90	65	102
Zn	101	103	102	103

Ba,Zn添加量:各1000 μ g. Pb,Cd添加量:各100 μ g. n=2

表4 各添加量のバリウム共存下における鉛、カドミウム回収率

Ba添加量	公定法		塩酸処理法	
	Pb	Cd	Pb	Cd
100 μ g	78	103	96	101
200 μ g	46	103	97	104
300 μ g	39	100	91	102
500 μ g	16	97	82	101
1000 μ g	13	90	65	102

Pb,Cd添加量:各100 μ g. n=2

表5 各種金属元素共存下の鉛、カドミウム回収率と試験溶液の状態

添加金属元素	公定法		塩酸処理法		試験溶液の状態	
	Pb	Cd	Pb	Cd	公定法	塩酸処理法
Li	103	104	103	103	溶解	溶解
Na	101	100	102	103	溶解	溶解
Mg	102	103	101	103	溶解	溶解
S	100	100	100	100	溶解	溶解
K	102	101	102	105	溶解	溶解
Ca	100	103	100	102	白色沈殿極少量	溶解
Mn	102	103	102	104	溶解	溶解
Fe	101	103	102	103	褐色沈殿少量	溶解
Co	101	103	101	105	溶解	溶解
Cu	101	102	102	104	溶解	溶解
Zn	101	103	102	103	溶解	溶解
Ti	95	100	100	100	白色沈殿少量	白色沈殿少量
Al	94	96	101	104	白色沈殿多量	溶解
Si	77	103	97	105	白色沈殿少量	白色沈殿少量
Ba	13	90	65	102	白色沈殿多量	白色沈殿多量

各金属元素添加量:各1000 μ g. Pb,Cd添加量:各100 μ g. n=2

表6 市販ストローにおける鉛、カドミウム添加回収試験

試料	Ba含有の有 無	公定法		塩酸処理法	
		Pb	Cd	Pb	Cd
試料1緑	有り	18	102	89	103
試料1赤	有り	9	102	87	104
試料1青	有り	13	101	80	103
試料2青	無し	101	107	101	103
試料2黄	無し	101	102	103	104
試料2緑	無し	101	103	103	103
試料3赤	無し	97	102	101	103
試料3青	無し	100	102	102	103
試料3黄	無し	98	101	103	103
試料4	無し	100	101	102	100
試料4	1000 μg添加	9	94	50	100

試料量: 0.5g, Pb, Cd添加量: 各100 μg, n=2

表7 バリウム共存下の鉛回収率に及ぼす塩酸量の影響

塩酸添加量(ml)	Pb回収率(%)
5	63
10	80
15	84
20	91
30	91

Ba添加量: 1000 μg
Pb添加量: 100 μg

n=2

表8 原子吸光度法とICP発光分光分析法による測定値の比較

試料	Pb		Cd	
	原子吸光	ICP	原子吸光	ICP
C-緑	100	100	103	100
C-赤	87	83	104	101
C-青	88	89	103	100
T-青	101	103	103	100
T-黄	103	106	104	101
T-緑	103	103	103	100
N-赤	101	101	103	100
N-青	102	103	103	100
N-黄	103	103	103	100

(%)

＜その3＞器具及び容器包装の規格基準における 重金属試験法の問題点に関する検討

分担研究者 鎌田国広 東京都立衛生研究所

研究協力者 船山恵市、金子令子、羽石奈穂子 東京都立衛生研究所

A. 研究目的

昭和34年12月28日厚生省告示第370号により定められた現行の「食品、添加物等の規格基準」では、合成樹脂製の器具又は容器包装の一般規格の溶出試験として、あるいはゴム製の器具又は容器包装の溶出試験として、重金属試験が設定されている。そこには、試験溶液の作成法と1 ppm以下でなければならないことが記載され、さらにゴムの場合は白濁した場合についてのただし書きがあるが、それ以外の記載はない。器具及び容器包装の規格基準では、一般試験法が規定されていないものについては、「第2添加物B一般試験法」の項に示すものを用いることになっている。しかし、「第2添加物B一般試験法 18重金属試験法」の項には操作法が第1法から第4法まで記載されているが、試料採取量、使用方法の指定、比較液の採取量などは記載されておらず、この重金属試験法の項だけでは器具及び容器包装の試験を行うことが困難であるという指摘がある。

そこで、問題点を明確にするとともに問題点が生じた原因、行うべき規格試験の内容、解決するための方策等について検討することを目的とした。

B. 研究方法

現在及びこれまでの「食品、添加物等の規格基準」について調査を行い、「第2添加物の規格基準」及び「第3器具及び容器包装の規格基準」における重金属試験法の変遷を明らかにするとともに、それらの経緯を「食品衛生小六法」及び「食品衛生研究」から調査した。それらを総合的に判断し、器具及び容器包装の規格試験法としてのあるべき方向性を検討した。

C. 研究結果及び考察

1. 合成樹脂製器具・容器包装の重金属試験を行う上での問題点

現在、合成樹脂製器具及び容器包装において重金属試験を行う方法としては「第3器具及び容器包装 D器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 2合成樹脂製の器具又は容器包装(1)一般規格 2溶出試験 a重金属」の項に次のように記載されている。

「浸出溶液として4%酢酸を用いて作った試験溶液について、重金属の試験を行うとき、その量は1ppm以下でなければならない。」

これ以外の記載はなく、実際に試験を行う場合には、「第3器具及び容器包装 B器具又は容器包装一般の試験法」に規定されている「次に示すもの以外は、第2添加物の部 B一般試験法の項に示すものを用いる。」が適用されることとなる。

しかし、「第2添加物 B一般試験法 18重金属試験法」の項では、添加物用の検液及び比較液の調製法が第1法から第4法まで記載されているのと、操作法が記載されているだけであり、試料採取量、使用方法の指定、比較液の採取量は、添加物の成分規格の各条ごとに規定されており、一般試験法には記載されていない。

すなわち、器具及び容器包装の規格基準に基づく重金属試験を行うための各種条件に関する記載は一切なく、実際に、現行の食品衛生法の条文だけで試験を行うことは困難である。現実には、過去の条文まで遡り、そこで規定されていた方法に従っている。

2. 重金属試験法条文の変遷

「第3器具及び容器包装」における重金属

試験法条文の変遷は、「第2添加物」における重金属試験法条文の変遷と深い関連がある。そこで、合成樹脂製器具及び容器包装を例として、両者の変遷の経緯と内容の変化を一覧の形として表1に示した。

表1に示すように、「第3器具及び容器包装」における重金属試験は、昭和57年2月までは、独立した分析法として「第3器具及び容器包装」に記載されていたが、それ以降、試験溶液の作成法と許容限度以外の規定は、すべて「第2添加物」に記載される方法にゆだねられてしまった。

ところが、「第2添加物」では、当初から試料のひょう取量、許容限度の%、鉛標準溶液の使用量及び試験溶液調製法は、添加物各条にそれぞれ記載された形であったため、器具及び容器包装にそのまま適用できる試験法は存在しなかった。それにもかかわらず重金属試験がなされていたという事実は、実際の試験担当者が改正前の試験法を参照していたからに他ならない。

しかし、「第2添加物」の重金属試験法が2度の改正により、より複雑になったことに加え、「第3器具及び容器包装」における初期の重金属試験法を知らない世代が増えたことから、試験法の不備を指摘する声が増えてきた。実際、法令どおりでは試験することが困難であるという事態は看過できない。

3. ゴム製器具・容器包装の重金属試験を行う上での問題点

ゴム製器具・容器包装の重金属試験は「第3器具及び容器包装 D器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 3ゴム製の器具又は容器包装 (1)ゴム製の器具 (ほ乳器具を除く.)」又は容器包装 2溶出試験 d重金属」に規定されている。

合成樹脂製の場合とほぼ同様の文章が記載されており、前述と同様の問題が生じているが、そのほかに次のようなただし書きが追加されている。

「ただし、硫化ナトリウム試液を加えるとき、白濁により試験に影響がある場合には、試験溶液をアンモニア水で中和してpH 7以上とし、これにシアン化カリウム試液を

加えたものについて試験を行う。」

これは、ゴム中に含まれる亜鉛の影響を隠ぺいする操作であるが、ここに示されているシアン化カリウム試液に関する記述が、「第3器具及び容器包装」にも「第2添加物」にも記載されていない。そのため、この試液の濃度が不明であり、この部分についても試験が困難な状況にある。

この原因は、昭和61年4月1日厚生省告示第85号によるゴム製器具・容器包装の規格改正の際、ゴムに関する重金属試験が導入されたが、同年11月20日厚生省告示第207号により、「第2添加物 D添加物一般の試験法 4確認試験法 銅塩、第2(4)」の項が削除された時に、そこで使用されていたシアン化カリウム試液も、同時に「試液の項」から削除されたことに起因するものである。

すなわち、この問題も「第2添加物」と「第3器具及び容器包装」が、それぞれが独自に規格改正を行ったことから生じたものである。

4. 問題点解決の方法

現在の器具及び容器包装における重金属試験法の不備を改善するには、次の2つの方法が考えられる。

1) 「第3器具及び容器包装 D器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 2合成樹脂製の器具又は容器包装 (1)一般規格 2溶出試験 a重金属」及び「第3器具及び容器包装 D器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 3ゴム製の器具又は容器包装 (1)ゴム製の器具 (ほ乳器具を除く.)」又は容器包装 2溶出試験 d重金属」の条文に、鉛標準溶液の使用量及び試験溶液調製法をそれぞれ新たに規定し、その上で「第2添加物」の重金属試験法に準拠する方法。

2) 「第3器具及び容器包装 B器具又は容器包装一般の試験法」に、独立した重金属試験法を再度記載し、付随する試薬等も「C試薬、試液等」に記載する方法。

1)あるいは2)のいずれかの方法を取り入れることにより問題の解決は可能である。

しかし1)の場合、「第3器具及び容器包装」

をみただけでは実際の試験はできず、「第2添加物」を参照する必要がある。また、関連する試薬も「第2添加物」の中を探さなければならない。さらに、将来「第2添加物」の関連する内容が改正された場合には、「第3器具及び容器包装」の内容と不具合が生じることも考えられる。

2)の場合は、「第2添加物」から独立していることから、「第2添加物」に改正があったとしても、試験法の内容自体に問題がなければその影響を受けない。また、「第3器具及び容器包装」の項のみで試験を実施することができ、理解しやすくまた間違い等が生じにくい。

以上のことから、抜本的解決を図るには2)の方法のほうが適当であると考ええる。

5. 重金属試験法 (案)

「第3器具及び容器包装」に、独立した重金属試験法を記載する方法を取り入れる場合の試験法 (案) を次に示す。

重金属試験法 (案)

「B器具又は容器包装一般の試験法」に以下を追加する。

重金属試験法

重金属試験法は、試料から溶出してくる重金属の許容される限量を試験する方法である。この試験における重金属は、酸性において硫化ナトリウム試液によって呈色する金属製物質をいい、その量は、鉛(Pb)の量として表す。

操作法

4%酢酸浸出試験溶液20mlをネスラー管にとり、水を加えて50mlとする。別に鉛標準溶液(重金属用)2mlをネスラー管にとり、4%酢酸20mlおよび水を加えて50mlとし、比較標準液とする。両液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えてよく混和し、5分間放置した後、両管を白色を背景として上方および側方から観察するとき、試験溶液の呈する色は比較標準液の呈する色より濃くはない。

ただし、硫化ナトリウム試液を加えるとき、白濁により試験に影響がある場合には、試験溶液をアンモニア水で中和してpH 7以上としこれにシアン化カリウム試液を加えたものについて試験を行う。

「C試薬、試液等」の各項に以下を追加する。

(1) 試薬

- 1) アンモニア水: NH_3 (特級, 比重約0.90)
- 2) グリセリン: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (特級)
- 3) 酢酸: CH_3COOH (特級)
- 4) シアン化カリウム: KCN (特級)
- 5) 硝酸: HNO_3 [硝酸 (比重約1.42), 特級]
- 6) 硝酸鉛: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (特級)
- 7) 硫化水素: H_2S 本品は、無色の特異なおいがある気体で、空気より重く、水に溶ける。硫化鉄に硫酸(1→20)又は塩酸(1→4)を作用させて調製する。
- 8) 硫化鉄: FeS [硫化鉄(II) 硫化水素発生用]
- 9) 硫化ナトリウム: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 10) 硫酸: H_2SO_4 (特級)
- 11) 水酸化ナトリウム: NaOH (特級)

(2) 試液

- 1) 4%酢酸: 酢酸40mlを採り、水を加えて1,000mlとする。
- 2) シアン化カリウム試液: シアン化カリウム1gを水9mlに溶かす。用時作製する。
- 3) 硫化ナトリウム試液: 硫化ナトリウム5gを量り、水10ml及びグリセリン30mlの混液を加えて溶かす。又は水酸化ナトリウム5gを量り、水30ml及びグリセリン90mlの混液を加えて溶かし、この液の半容量に冷却しながら硫化水素を飽和した後、残りの半容量を混和する。遮光した小瓶にほとんど全満し、密栓して保存

する。調製後3か月以内に使用する。

(3) 標準溶液

- 1) 鉛標準溶液 (重金属用) : 鉛標準原液10mlを正確に量り、水を加えて正確に100mlとする。本液1mlは、鉛(Pb)10 μ gを含む。用時調製する。
- 2) 鉛標準原液 (重金属用) : 硝酸鉛0.1599gを正確に量り、硝酸(1 \rightarrow 10)10mlを加えて溶かし、水を加えて正確に1,000mlとする。本液1mlは、鉛(Pb)0.1mgを含む。本液の調製及び保存には可溶性鉛塩を含まないガラス器具を用いる。

D. 結論

今回の調査により、器具及び容器包装の重金属試験において、試験を遂行することが困難な問題が生じていることが確認された。さらに、この問題が「第3器具及び容器包装」及び「第2添加物」のそれぞれの規格基準が別々に改正された結果生じたものと推定された。そこで、今後このような問題を生じないためにも、器具及び容器包装の重金属試験は、「第3器具及び容器包装 B器具又は容器包装一般の試験法」及び「C試薬、試液等」の中に全て記載し、規格基準の改正に十分に対応できるようにしておく必要がある。

また、重金属試験法以外にも、ヒ素試験法などの一般試験法や、酸やアルコールなどの試薬・試液等において、添加物の項を準用しているものがある。これらの項目についても、重金属試験と同様の問題が生じる可能性がある。そこで、これらの必要な試験法や試薬・試液等も、器具及び容器包装の規格基準の中で完結しておくことが必須である。これにより添加物試験法の度重なる改正により生じる可能性がある不都合を解消し、器具及び容器包装の試験検査に携わる者の混乱を防止することができるものと考えられる。

E. 参考文献

- 1) 厚生省生活衛生局監修：昭和57年度版食品衛生小六法，675 (1982)
- 2) 厚生省生活衛生局監修：昭和58年度版食品衛生小六法，255，697 (1983)
- 3) 厚生省生活衛生局監修：昭和61年度版食品衛生小六法，266，272，340，734，738 (1986)
- 4) 厚生省生活衛生局監修：昭和62年度版食品衛生小六法，275-276，294，328，742，747 (1987)
- 5) 厚生省生活衛生局監修：平成11年度版食品衛生小六法，725-726，1069 (1999)
- 6) 厚生省生活衛生局監修：平成12年度版食品衛生小六法，760-761 (2000)
- 7) 厚生省生活衛生局監修：平成14年度版食品衛生小六法，849-945，1169-1190 (2002)
- 8) 村上貴久：食品衛生研究，32，351-388 (1982)
- 9) 森口 裕：食品衛生研究，36(12)，7-17 (1986)
- 10) 義平邦利：食品衛生研究，36(12)，53-65 (1986)
- 11) 宇山佳明：食品衛生研究，49(5)，9-14 (1999)
- 12) 山田 隆：食品衛生研究，49(5)，59-67 (1999)
- 13) 食品包装法規研究会編：食品包装と衛生規格，10，(1989)，(株)日報

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

なし

表 1. 食品衛生法における重金属試験法条文の変遷

器具及び容器包装の部	添加物の部
昭和23年12月18日厚生省告示第106号 食品衛生試験法制定	昭和23年12月18日厚生省告示第106号 食品衛生試験法制定
<p>昭和34年12月28日厚生省告示第370号</p> <p>重金属 浸出用液として4%酢酸を用いて作った試験溶液について、次の試験を行う。 試験溶液20mlをネスラー管にとり、水を加えて50mlとする。別に鉛標準溶液2mlをネスラー管にとり、4%酢酸20mlおよび水を加えて50mlとし、比較標準液とする。両液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えてよく混和し、5分間放置した後、両管を白色を背景として上方および側方から観察するとき試験溶液の呈する色は比較標準液の呈する色より濃くはならない。</p> <p>酢酸 酢酸（特級）を用いる。 標準液 第2添加物の部 D試薬、試液、容量分析用標準溶液、標準溶液、標準品、口紙、ガラスろ過器、フルイおよび付表の4標準溶液に規定する鉛標準溶液を用いる。 硫化ナトリウム試液 第2添加物の部 D試薬、試液、容量分析用標準溶液、標準溶液、標準品、口紙、ガラスろ過器、フルイおよび付表の2試液に規定する硫化ナトリウム試液(N)を用いる。</p>	<p>昭和34年12月28日厚生省告示第370号 昭和35年 3月15日食品添加物公定書公布</p> <p>重金属試験法 重金属試験法は、硫化ナトリウム試液によって呈色する金属性混有物の量の、試料中に存在を許される限度を試験する方法である。この金属性混有物の量の限度は、これと同等の濃さの色を呈するのに必要な比較標準液中の鉛量で表し、これを試料に対する%で示して重金属の限度とする。</p> <p>鉛標準原液 硝酸鉛159.8mgを希硝酸10mlに溶かし、水を加えて1,000mlとする。この液の作製および保存には可溶性鉛塩を含まないガラス器具を用いる。 鉛標準溶液 鉛標準原液10mlをと、水を加えて100mlとする。この液は用時作製する。この液1mlは鉛0.01mgを含み、たとえば試料1gをとって試験する場合に比較標準液の作製に鉛標準溶液1.5mlを用いれば、この比較標準液は試料の0.0015%に対応する鉛量を含むことになる。</p> <p>操作法 別段の規定があるもののほか、規定の試験溶液をネスラー管にとり、水を加えて50mlとする。別に規定の限量に対応する鉛標準溶液をネスラー管にとり、希酢酸2mlおよび水を加えて50mlとし比較標準液とする。両液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えてよく混和し、5分間放置した後、両管を白色を背景とし上方および側方から観察して液の色を比較する。</p> <p>(試料のひょう取量、重金属の%、鉛標準溶液の使用量及び試験溶液調製法は添加物各条に記載)</p>

<p>昭和57年 2月16日厚生省告示第20号</p> <p>重金属</p> <p>浸出用液として4%酢酸を用いて作った試験溶液について、重金属の試験を行うとき、その量は1ppm以下でなければならない。</p> <p>(これ以外は、第2添加物 D添加物一般の試験法の項及び E試薬、試液、容量分析用標準溶液、標準溶液、標準品、口紙、ガラスろ過器、フルイ及び付表の項に示すものを用いることとなっている)</p>	<p>同 上</p>
<p>同 上</p>	<p>昭和61年11月20日厚生省告示第207号</p> <p>重金属試験法</p> <p>重金属試験法は、試料中に混在する重金属の許容される限度量を試験する方法である。この試験における重金属とは、酸性において硫化ナトリウム試液によって呈色する金属性物質をいい、その量は、鉛(Pb)の量として表す。</p> <p>操作法</p> <p>(1) 検液の及び比較液の調製</p> <p>別に規定するもののほか、次の方法による。</p> <p>第1法 別に規定する量の試料を量り、ネスラー管に入れ、水約40mlを加えて溶かし、検液とする。別のネスラー管に別に規定する量の鉛標準液を量って入れ、酢酸(1→20) 2ml及び水を加えて50mlとし、比較液とする。</p> <p>第2法 別に規定する量の試料を量り、石英製又は磁製のろつぼに入れ、・・・・・・ ・・・・以下省略</p> <p>(2) 試験</p> <p>別に規定するもののほか、検液及び比較液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えて混和し、5分間放置した後、両ネスラー管を白色の背景を用い、上方及び側方から観察するとき、検液の呈する色は、比較液の呈する色より濃くない。</p>

同 上

平成11年 4月 6日厚生省告示第116号

重金属試験法

重金属試験法は、試料中に混在する重金属の許容される限度量を試験する方法である。この試験における重金属とは、酸性において硫化ナトリウム試液によって呈色する金属性物質をいい、その量は、鉛(Pb)の量として表す。

操作法

(1) 検液の及び比較液の調製

別に規定するもののほか、次の方法による。

第1法 別に規定する量の試料を量り、ネスラー管に入れ、水約40mlを加えて溶かし、検液とする。別のネスラー管に別に規定する量の鉛標準液を量って入れ、酢酸(1→20) 2ml及び水を加えて50mlとし、比較液とする。

第2法 別に規定する量の試料を量り、石英製又は磁性のるつぼに入れ、緩くふたをし、・・・・・・以下省略・・・・

第3法 別に規定する量の試料を量り、石英製又は磁製のるつぼに入れ、初めは注意して弱く加熱し・・・・・・以下省略・・・・

第4法 別に規定する量の試料を量り、白金製、石英製又は磁製のるつぼに入れ、硝酸マグネシウムの・・・・・・以下省略・・・・

(2) 試験

別に規定するもののほか、検液及び比較液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えて混和し、5分間放置した後、両ネスラー管を白色の背景を用い、上方及び側方から観察するとき、検液の呈する色は、比較液の呈する色より濃くない。