

C. 研究結果及び考察

1. 測定用試験溶液に使用する酸の種類 の検討

試験溶液の酸の種類を検討するために、水溶液、4%酢酸溶液、0.5 mol/L 硝酸溶液、10%硫酸溶液でそれぞれ調製したアンチモン、ゲルマニウム標準溶液をフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で測定した。その結果、10%硫酸溶液ではゲルマニウムがフレイムレス原子吸光光度計測定時に GeS、GeO になって昇華するため測定できなかった。また、ICP-MS では硫酸の粘性による噴霧効率が低下することにより、アンチモン、ゲルマニウムは最も強度の高かった水溶液に比べて約 20-30% の強度しか検出されなかった。以上のことより 10%硫酸溶液は試験溶液として使用することは不適と考えた。一方、アンチモン、ゲルマニウムの 0.5 mol/L 硝酸溶液、4%酢酸溶液、水溶液は、フレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で図 1-4 に示すように良好な直線性が得られた。そのため、どの溶液を選択しても十分なピーク強度を得られると考え、公定法で PET の溶出試験に用いている 4%酢酸溶出液を直接測定溶液として分析に供する簡便な方法を検討した。

2. 溶出液中の共存元素による干渉作用

4%酢酸溶出液を直接測定した場合、溶出液中の共存元素により測定対象物質が干渉を受ける可能性があるため、まず PET 溶出液について ICP-MS で定性分析を行い共存元素を調べた。その結果、質量数 28 の大きなピークが検出された。これは、酢酸溶液中の炭素、酸素、窒素原子等による多原子イオンの干渉を受けている可能性も考えられたが、ケイ素のマスペクトルと重なったため、ケイ素に由来するピークであることが分かった。

そこで、ケイ素によるアンチモン、ゲルマ

ニウムに与える影響を検討するために、標準溶液にケイ素を添加してフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で分析を行った。フレイムレス原子吸光光度計では、アンチモン 0.2 ppm、ゲルマニウム 0.4 ppm 標準溶液 (0.5 mol/L 硝酸溶液) の 10、100、1000 倍の濃度になるようにケイ素を添加し、強度の変化を見た。その結果、アンチモンについては、ケイ素の濃度が増加してもほとんど変化はなかったが、ゲルマニウムについては若干増感作用を認めた。一方 ICP-MS では、アンチモン 25 ppb の 40-200 倍、ゲルマニウム 50 ppb の 20-100 倍になるようにケイ素を添加し測定したが、ケイ素の濃度が増加してもアンチモン、ゲルマニウムの強度の変化はほとんどなかったため、ICP-MS での 4%酢酸溶出液中のケイ素による干渉はないと考えられた。

また、ICP-MS では、酢酸溶液中の他の共存元素によるインターフェース部の汚れからイオン透過率が変化し、測定元素の強度が変化することが考えられるため、4%酢酸標準溶液を 10 回連続測定して、アンチモン、ゲルマニウムの強度の変化を検討した。測定は干渉作用の影響をみるため、ゲルマニウムは 72、73、74 の質量数を、アンチモンは 121、123 の質量数で測定した。その結果、図 5 に示すようにアンチモン、ゲルマニウムは、共存元素の干渉作用を受けなく、ほとんど強度の変化なしに測定することができた。定量は最も同位体比率の大きい質量数であるアンチモン：121、ゲルマニウム：74 をそれぞれ選択した。

以上のことから、4%酢酸溶出液を直接試験溶液としてフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS に供することは問題ないと考えられた。

3. 公定法での添加回収実験

公定法に従い、PET 容器を使用して溶出試験の添加回収実験（アンチモン 0.05 ppm、ゲルマニウム 0.10 ppm）を行った。PET 容器にアンチモン、ゲルマニウムの 4% 酢酸溶液を充填し、溶出液を試験溶液として以下分析を行った。その結果、ゲルマニウムの回収率は 102%、相対標準偏差は 2.3% と良好であった。一方、アンチモンの回収率は 73%、相対標準偏差は 5.2% であり、良好な回収率は得られなかった。そこで、ヨード・L-アスコルビン酸試液と反応後のアンチモン標準溶液（濃度：blank、0.1 ppm、0.2 ppm、0.3 ppm）を冷暗所で保存し、10 日間連続で吸光度の測定を行い、その経時変化を調べた。その結果、図 6 に示すように 3 日目まではほぼ安定した数値と検量線が得られたが、それ以上の日が経つにつれて一定の吸光度を示さなくなった。すなわち、反応後のアンチモン標準物質が不安定であることが、回収率が低下した一因であると考えられた。

4. 本試験法による添加回収実験

フレイムレス原子吸光光度計、ICP、ICP-MS を用いて、PET 溶出試験の添加回収実験を行った（フレイムレス原子吸光光度計で測定する場合の添加濃度：アンチモン 0.05 ppm、ゲルマニウム 0.10 ppm；ICP、ICP-MS で測定する場合の添加濃度：アンチモン 0.025 ppm、ゲルマニウム 0.050 ppm）。

その結果、フレイムレス原子吸光光度計では、アンチモン、ゲルマニウムの回収率はそれぞれ 96、99%、相対標準偏差は 1.8、1.9% と良好な値を示し、また ICP-MS ではアンチモン、ゲルマニウムの回収率は、それぞれ 101%、100% と、相対標準偏差も 2.3、1.7% と良好な結果が得られた。同じ試験溶液を ICP を用いて（アンチモンについては必要に

応じて水素化物発生装置を接続して）分析した結果、アンチモン、ゲルマニウムの回収率は 104、98%、相対標準偏差は、それぞれ 9.5、17.8% であった（表 1）。ICP でそれぞれの標準溶液の検量線を作成すると、水素化したアンチモン（blank、10 ppb、25 ppb、50 ppb、75 ppb）もゲルマニウム（blank、20 ppb、50 ppb、100 ppb、150 ppb）も良好な直線性が得られた。アンチモンの規格値 0.05 ppm は、還元せずに ICP で測定することも十分可能であったが、本研究では ICP に水素化物発生装置を用いて強度を上げて測定を行った。

5. PET 材質中のアンチモン、ゲルマニウムの含有量

PET 試料 0.5 g を石英るつぼにとり、バーナーの間接火でゆっくりと炭化させた試料を電気炉で乾式灰化を行った。アンチモンを分析する場合は、試料に酸化マグネシウム少量を加えアルカリ性にし、50% 硝酸マグネシウム・6 水和物溶液 0.5 mL で浸潤させた後、試料を乾燥させてから乾式灰化した。試料は白くなるまで灰化させ、0.5 mol/L 硝酸溶液で溶解しそれぞれ希釈して分析を行った⁷⁾。その結果、アンチモンの回収率は 97%、相対標準偏差は 1.0% で、ゲルマニウムの回収率は 104%、相対標準偏差は 0.2% と良好であった。

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）で PET であると確認した（図 7）市販の 10 試料の PET 製品と原材料のペレット 3 試料、ペレットを粉砕したパウダー 1 試料、PET 製のネット 1 試料の材質中のアンチモン、ゲルマニウムの含有量の分析を試みた。

まず、蛍光 X 線分析装置で材質成分中にアンチモン、ゲルマニウムのいずれの元素が含有されているか定性分析を行った。PET ペレット 1、3、ネット、PET 容器 2、4、7、9 でアンチモンが認められ、PET ペレット 2、PET

パウダー 1、PET 容器 1、3、5、6、8、10 でゲルマニウムが認められた。

これらの試料で上記の方法により灰化操作を行い、フレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で PET 材質中のアンチモン、ゲルマニウム含有量の定量分析を行った。その結果、アンチモンで 169-260 ppm、ゲルマニウムで 28-57 ppm であり、異なる PET 製品でもアンチモン、ゲルマニウムのそれぞれの含有量に大きな差はないことがわかった (表 2)。また、蛍光 X 線の分析では、試料中元素の含有量が ppm オーダーで微量のため定量結果との相関性は認められなかったが、定性試験には有用であった。

6. 公定法及び本試験法による PET 容器の溶出試験

アンチモンまたはゲルマニウムを含有していることを確認した PET 容器 10 試料に 4% 酢酸溶液を充填し、60°C、30 分間溶出試験を行い、公定法及び本試験法に従ってフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で分析を行った。その結果、アンチモン、ゲルマニウム共に検出されなかったため、さらに厳しい条件である 95°C、30 分間の溶出試験を行い、ICP-MS で測定を行ったが、アンチモン、ゲルマニウムはいずれの試料からも検出されなかった (表 3)。

7. PET 容器の原材料となるペレット等の溶出試験

PET ペレット 3 試料、PET パウダー 1 試料、ネット 1 試料に 4% 酢酸溶液を充填し、60°C、30 分間溶出試験を行い、ICP-MS で測定した。PET 容器とほぼ同濃度のアンチモンが検出されたペレット 1、3 では、それぞれ 11.6 ppb、21.6 ppb のアンチモンが溶出された。60°C、30 分間の溶出試験で用いたペレット 1、3 を使って更に 95°C、30 分間溶出試験を行ったと

ころ、それぞれ 17.9 ppb、29.3 ppb とやや多くアンチモンが溶出され、溶出条件が厳しいほど溶出されやすい傾向にあった。一方、ペレットを粉砕した PET パウダー 1 では、ペレット 2 に比べ材質中のゲルマニウムの濃度比が 1.7 倍であるのに対し、60°C 30 分間の溶出試験では、ゲルマニウムの溶出量がペレット 2 で 2.5 ppb、パウダー 1 で 43.6 ppb であり、パウダーにするとペレットより約 10 倍溶出されやすい結果となった。また、ネット材質中でのアンチモンは 214 ppm とペレット 1 とほぼ同濃度であったが、60°C、30 分間の溶出試験で溶出されたアンチモンは 1,273.2 ppb とペレット 1 と比べると約 134 倍溶出されやすかったことになる。

このように PET 材質中のアンチモン、ゲルマニウムは含有量よりも、PET 製品の形体、特にその表面積によって溶出の度合いに大きな差が見られることがわかった。

なお、ネットは 60°C、30 分間のアンチモン溶出量よりも 95°C、30 分間での溶出量が 537.4 ppb と低濃度になっている。これは PET 繊維が、ペレットと違って柔らかい繊維のため一回目の溶出試験で表層のゲルマニウムが溶出されてしまったためと考えられる (表 4)。

このように、容器からペレット、パウダーへと、溶出溶媒に接触する面積が大きく、またネットのように柔らかい繊維になると、材質中から溶出する量も増える傾向にあることがわかった。

D. 結論

公定法による PET 容器を用いたアンチモン溶出試験の添加回収実験では、回収率は 73%、相対標準偏差は 5.2% と必ずしも良好な回収率とはいえなかった。一方、ゲルマニウムの添加回収率は 102%、相対標準偏差は

2.3%と良好であったが、アンチモンと同様に溶出液を濃縮・灰化するのに長時間を必要とし、また人体に有害で規制されている四塩化炭素を使用している。よって、広く試験研究機関で汎用されているフレイムレス原子吸光度計と、高感度、高精度に多元素を同時に分析できるICPまたはICP-MSを使った簡単、迅速・安全でしかも高精度な試験法への改正が必要である。

そこで、 1 cm^2 あたり2 mLの割合で満たした4%酢酸溶液を直接試験溶液とし、フレイムレス原子吸光度計、ICP または ICP-MSのいずれかで測定する分析法を検討した。アンチモン、ゲルマニウムの添加回収実験を行った結果、回収率も相対標準偏差も良好な結果が得られた。また溶出液を直接測定することから、長時間を要する灰化処理を必要とせず、煩雑な抽出操作をしないことから時間を大幅に短縮することができた。従って、本法は、簡単、迅速で安全な分析法で、しかも高精度なPET容器中のアンチモン、ゲルマニウムの溶出試験法として有用性が高い分析法であると考えられる。

E. 文献

- 1) 中央法規編：食品安全性セミナー7 器具・容器包装, 87-92 (2002)
- 2) 厚生省生活衛生局監修：総説 食品用プラスチック, 190-192 (1988)
- 3) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000, 610-611 (2000)
- 4) 食品衛生研究会編：平成 14 年版食品衛生小六法, 1176-1177 (2001)
- 5) 厚生省生活衛生局監修：食品衛生検査指針 理化学編, 622 (1991)
- 6) 厚生省生活衛生局監修：食品衛生検査指針 理化学編, 625 (1991)
- 7) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000, 378-379 (2000)

表 1. ポリエチレンテレフタレート (PET) 容器のアンチモン、ゲルマニウム溶出試験添加回収実験

Sb			
	フレームレス原子吸光度計	ICP-MS	ICP (十水素化物発生装置)
平均回収率(%)	96	101	104
相対標準偏差(%)	1.8	2.3	9.5
Ge			
	フレームレス原子吸光度計	ICP-MS	ICP
平均回収率(%)	99	100	98
相対標準偏差(%)	1.9	1.7	17.8

(n=5)

表 2. ポリエチレンテレフタレート (PET) 製品の材質試験

	定性試験		定量試験	
	蛍光X線分析装置		フレームレス原子吸光度計	ICP-MS
	Sb(積分強度)	Ge(積分強度)	Sb(ppm)	Ge(ppm)
ポリエチレンテレフタレートペレット1	804	ND	260	ND
ペレット2	ND	1901	ND	30
ペレット3	939	ND	180	ND
パウダーI	ND	3419	ND	51
ネット	1595	ND	214	ND
容器 1 (A社: 果実・野菜ミックスジュース)	ND	2196	ND	28
容器 2 (B社: 炭酸飲料)	966	ND	169	ND
容器 3 (C社: 清涼飲料水)	ND	1813	ND	47
容器 4 (D社: 炭酸飲料)	1859	ND	249	ND
容器 5 (B社: 30%混合果汁入り飲料)	ND	2073	ND	57
容器 6 (E社: ウーロン茶飲料)	ND	1929	ND	51
容器 7 (F社: 清涼飲料水)	1725	ND	214	ND
容器 8 (G社: 清涼飲料水)	ND	1798	ND	53
容器 9 (A社: 麦茶(清涼飲料水))	1317	ND	237	ND
容器 10 (H社: 30%混合果汁入り飲料)	ND	1817	ND	35

定量試験でのアンチモン検出限界: 16 ppm以下 ゲルマニウム検出限界: 3 ppm以下

表 3. ポリエチレンテレフタレート (PET) 製品の溶出試験法

	公定法		フレームレス原子吸光		ICP-MS			
	60°C、30分間		60°C、30分間		60°C、30分間		95°C、30分間	
	Sb	Ge	Sb	Ge	Sb	Ge	Sb	Ge
容器 1 (A社：果実・野菜ミックスジュース)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器 2 (B社：炭酸飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器 3 (C社：清涼飲料水)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器 4 (D社：炭酸飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器 5 (B社：30%混合果汁入り飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器 6 (E社：ウーロン茶飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器 7 (F社：清涼飲料水)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器 8 (G社：清涼飲料水)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器 9 (A社：麦茶(清涼飲料水))	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
容器 10 (H社：30%混合果汁入り飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

公定法 アンチモン検出限界：25 ppb以下、ゲルマニウム検出限界：25 ppb以下
 フレームレス原子吸光度計 アンチモン検出限界：0.2ppb以下、ゲルマニウム検出限界：0.4 ppb以下
 ICP-MS アンチモン検出限界：0.1 ppb以下、ゲルマニウム検出限界：0.2 ppb以下

表 4. ポリエチレンテレフタレート (PET) ペレット、パウダーとネットの材質試験と溶出試験

	材質試験				溶出試験：ICP-MS			
	フレームレス原子吸光		ICP-MS		60°C30分間		95°C30分間	
	Sb(ppm)	Ge(ppm)	Sb(ppm)	Ge(ppm)	Sb(ppb)	Ge(ppb)	Sb(ppb)	Ge(ppb)
ポリエチレンテレフタレートペレット1	260	ND	11.6	ND	17.9	ND	17.9	ND
" ペレット2	ND	30	ND	2.5	ND	6.0	ND	6.0
" ペレット3	180	ND	21.6	ND	29.3	ND	29.3	ND
" パウダー1	ND	51	ND	43.6	ND	89.6	ND	89.6
" ネット	214	ND	1273.2	ND	537.4	ND	537.4	ND

*60°C30分間の溶出試験と同じ試験料を使用した
 定量試験でのアンチモン検出限界：16 ppm以下 ゲルマニウム検出限界：3 ppm以下
 溶出試験でのアンチモン検出限界：0.1 ppb以下、ゲルマニウム検出限界：0.2 ppb以下

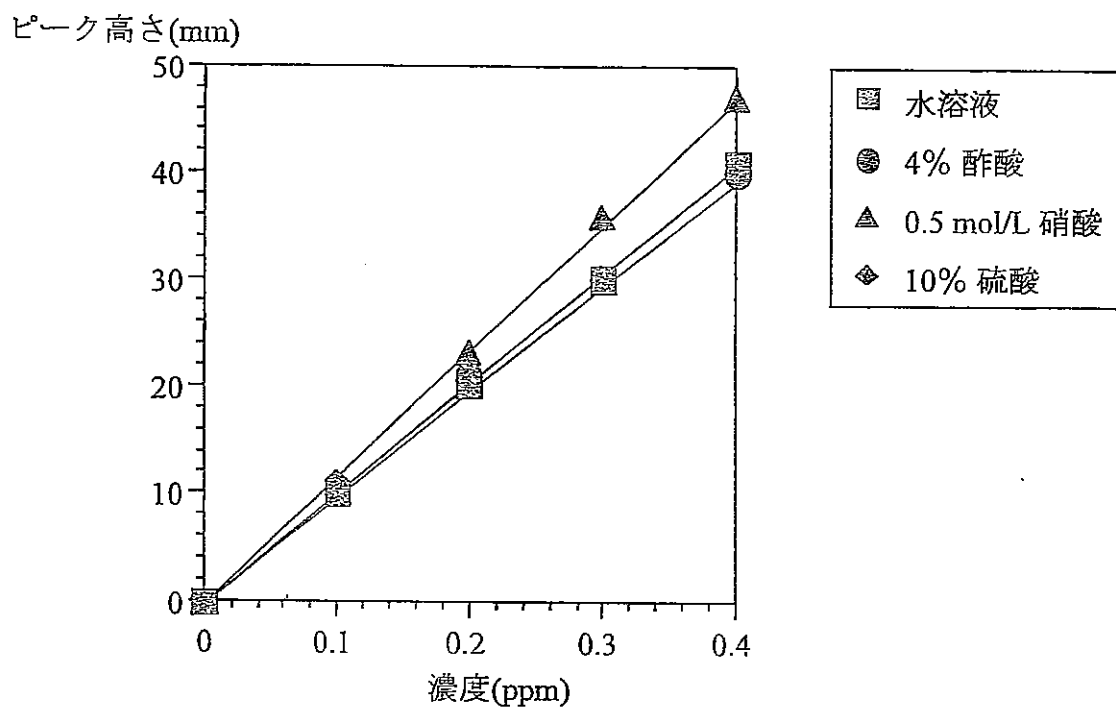


図1. 酸の種類によるアンチモン標準溶液の検量線
(フレイムレス原子吸光光度計での強度の比較)

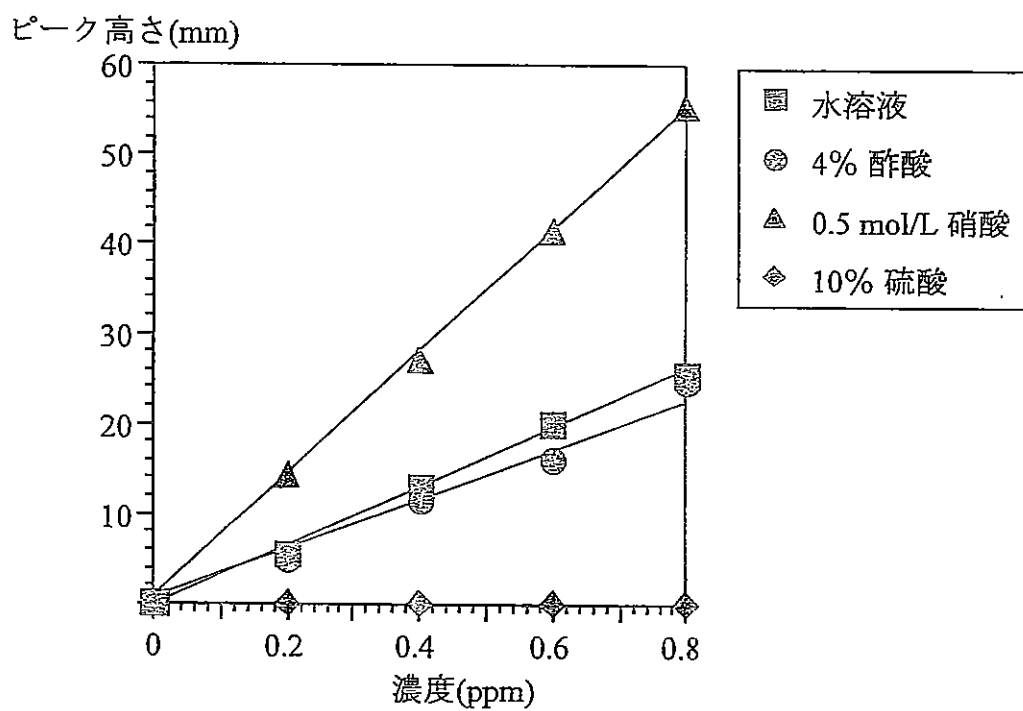


図2. 酸の種類によるゲルマニウム標準溶液の検量線
(フレイムレス原子吸光光度計での強度の比較)

イオン強度

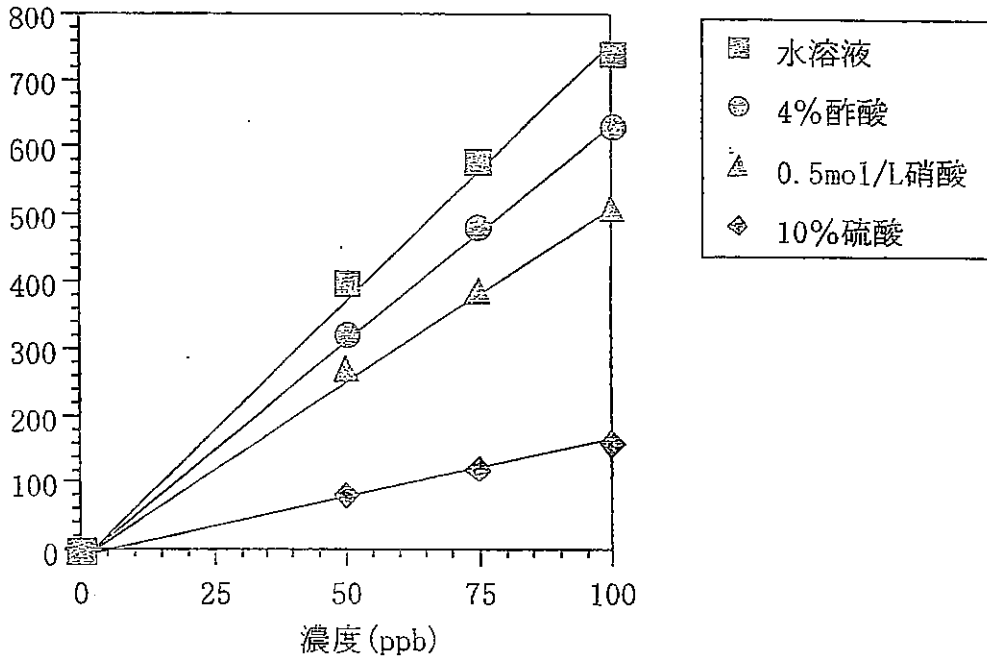


図 3. 酸の種類によるアンチモン (質量数: 121) 標準溶液の検量線 (ICP-MSでの強度の比較)

イオン強度

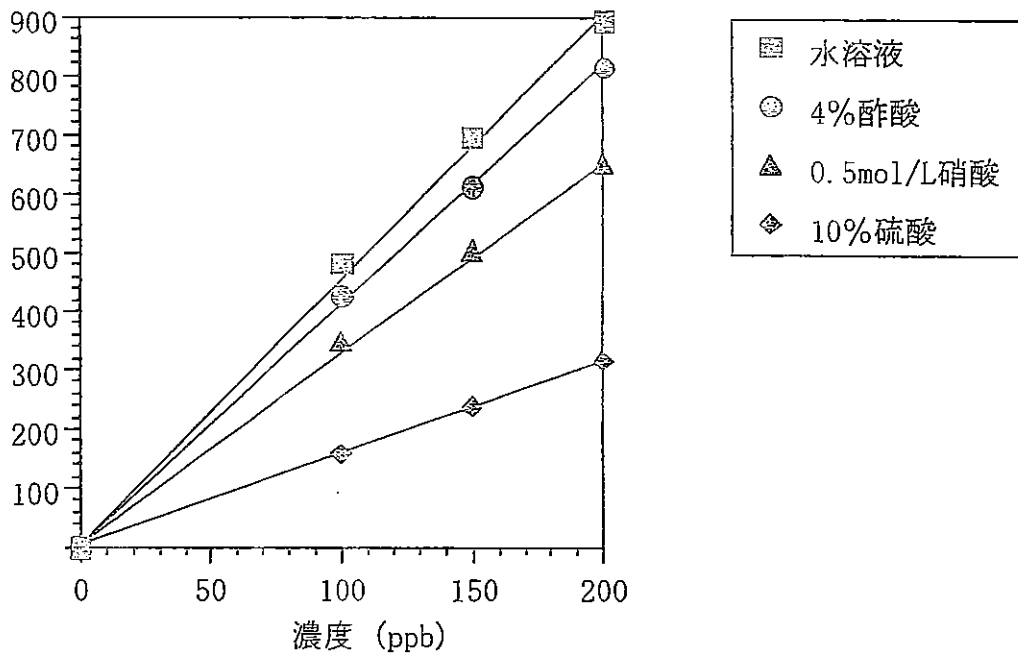


図 4. 酸の種類によるゲルマニウム (質量数: 74) 標準溶液の検量線 (ICP-MSでの強度の比較)

イオン強度

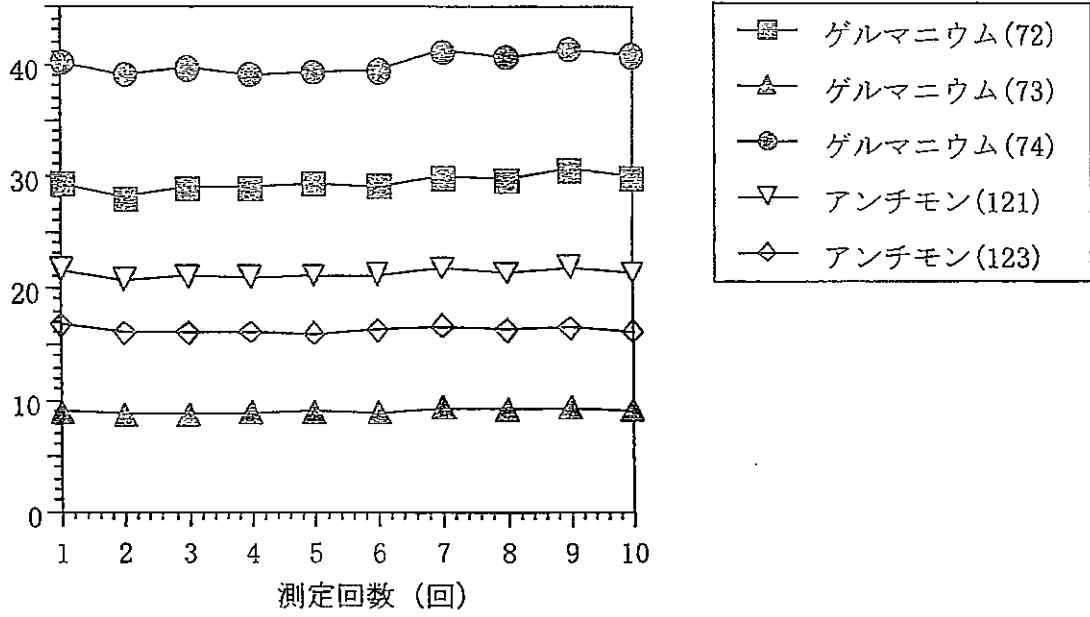


図5. アンチモン25 ppb、ゲルマニウム50 ppb標準溶液 (4%酢酸溶液) の共存元素による干渉作用の影響

吸光度

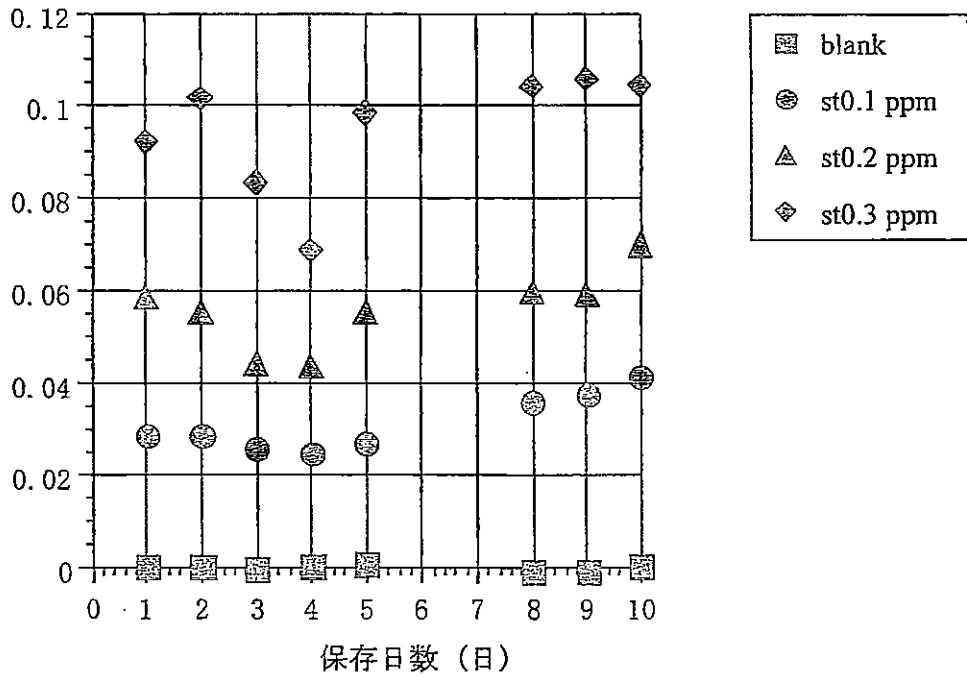


図6. アンチモン標準溶液 (冷暗所保存) 吸光度 (330 nm) の経時変化

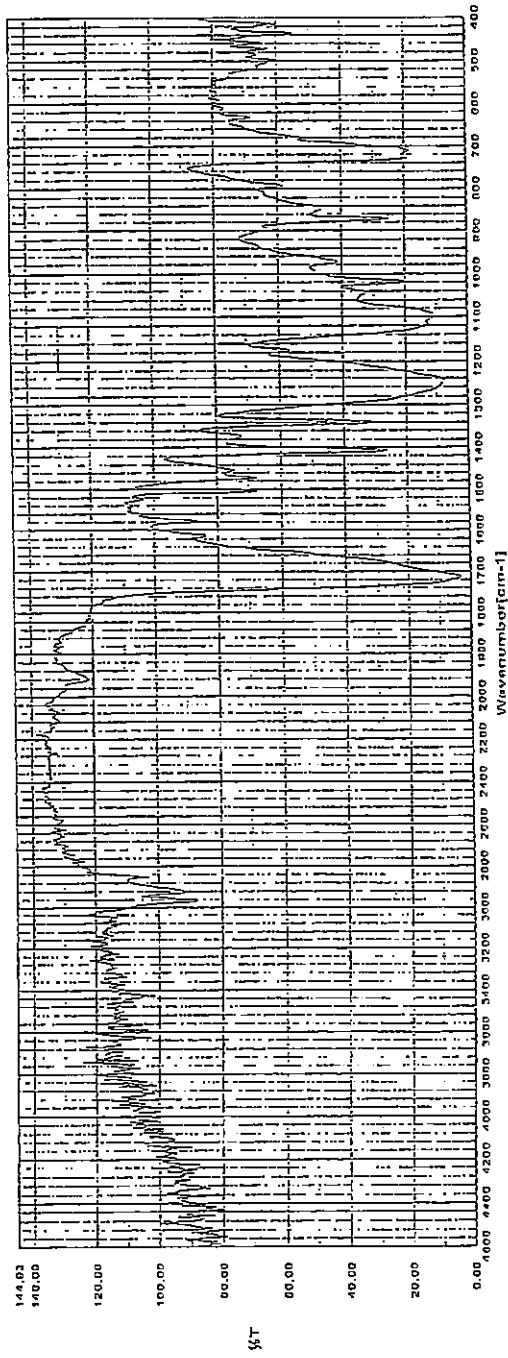


図7 ポリエチレンテレフタレート (PET) のFT-IRスペクトル