

分の硫酸分を蒸発させた後、直火上で乾固する。引き続き火力を強めながら、これを450℃で加熱して灰化する。蒸発皿の内容物を硫酸で潤して再び加熱し、ほとんど白色の灰分が得られるまでこの操作を繰り返して行う。ポーラログラフ法を用いる場合にあっては、この残留物に電解液10mlを加え、時々かき混ぜて3時間放置し、試験溶液とする。原子吸光光度法を用いる場合にあっては、この残留物に0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、鉛の試験溶液とする。更にこの試験溶液1mlを採り、これに0.1mol/L硝酸を加えて10mlとし、カドミウムの試験溶液とする。これらの試験溶液について、ポーラログラフ法又は原子吸光光度法により、カドミウム及び鉛の試験を行うとき、これに適合しなければならぬ。」³⁾

1. 試料測定結果

市販のストロー4試料11検体について公定法および塩酸処理法により試験溶液を調製した後、鉛およびカドミウムを測定し、結果を表1に示した。鉛が検出されたのは試料1緑、試料2赤、試料3赤であった。そのうち試料2赤および試料3赤は公定法と塩酸処理法の測定値が一致し、それぞれ140および70ppmであった。しかし試料1緑は塩酸処理法では200ppmであったが、公定法では20ppmであり、測定値に10倍の開きがあった。その他の試料8検体からは検出されなかった。またカドミウムは4試料11検体全てで検出されなかった。

2. 元素分析結果

試験法による大きな測定値の差異は、試料材質中に含まれる無機物質が公定法の測定を妨害することが原因であると考えられた。合成樹脂には着色剤の他、安定剤、充填剤などの無機物質を多量に含有するものがある。そこで蛍光X線定性分析により試

料中の金属元素を測定し、結果を表2に示した。1. 試料測定結果において鉛が検出された試料1緑、試料2赤および試料3赤に鉛が認められた。イオウ、カリウム、カルシウムは全ての試料、チタンは試料4を除く試料1~3の10検体に認められた。クロムは試料1緑、試料2赤および試料3赤に銅は青および緑の4検体、バリウムおよび亜鉛は試料1の3検体に認められた。

鉛とクロムの検出試料が一致することから鉛はクロム酸鉛として添加されたことが推定された。クロム酸鉛は黄色の顔料であり、試料1緑は青の顔料と共に緑色を出すため、試料2赤および試料3赤は赤色の色調を変えるために黄色顔料が用いられていると考えられた。

イオウ、カリウム、カルシウム化合物は安定剤や充填剤であり、チタン化合物は顔料や充填剤として添加される。銅は青色の顔料であり、青と緑の試料から検出された。

バリウム化合物は顔料や充填剤、亜鉛化合物は安定剤、充填剤、顔料として用いられる。バリウムと亜鉛は公定法の測定値が低かった試料1緑を含む試料1の3検体のみ認められたことから、これらの金属が鉛の測定に影響を及ぼしている可能性の高いことが推測された。

3. バリウムまたは亜鉛の影響

そこでバリウムと亜鉛の試験溶液調製に及ぼす影響を標準液を用いて検討した。バリウムおよび亜鉛標準液1ml (1000 μg) に、鉛およびカドミウム100ppm標準溶液を各1ml (100 μg) 添加し、公定法および塩酸処理法により試験溶液を調製し回収率を求めた(表3)。

いずれの方法でも亜鉛添加では鉛、カドミウムの回収率は良好であった。しかしバリウム添加では公定法で鉛13%、カドミウ

ム90%、塩酸処理法で鉛65%、カドミウム100%であり、公定法において著しい鉛回収率の低下が認められた。

そこでバリウムの回収率に与える影響を検討するために、バリウム標準液を100~1000ppmの間で0.1mol/L硝酸溶液の5段階に希釈し各1ml (100~1000 μ g) を採り、鉛およびカドミウム100ppm0.1mol/L硝酸溶液を各1 ml (100 μ g) 添加し、公定法および塩酸処理法により試験溶液を調製し、回収率を表4に示した。

公定法の回収率はバリウム100 μ g添加で鉛は78%であったが、添加量が増加するに従い低下し、バリウム1000 μ g添加ではわずか13%であった。また、カドミウムはバリウム添加量300 μ g以下では100%であり、500 μ g、1000 μ gで97%、90%と若干低下したが大きな影響はみられなかった。

一方、塩酸処理法における鉛の回収率はバリウム300 μ g以下では90%以上であり、500 μ g、1000 μ g添加で82%、65%と公定法よりはるかに良い回収率が得られた。しかし、バリウム1000 μ g共存下での65%は、回収率としては十分とはいえなかった。一方、カドミウムは1000 μ g添加まで100%回収された。

4. 他の金属類の影響

合成樹脂には着色剤の他、安定剤、充てん剤など無機物質を多量に含有するものがあるため、添加される可能性のある15種類の金属標準液各1ml (1000 μ g) を添加し、鉛、カドミウムの回収率への影響を検討した。

結果は表5に示したように、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、イオウ、カリウム、カルシウム、マンガン、鉄、コバルト、銅添加では公定法、塩酸処理法とも鉛、カドミウム回収率に影響しなかった。またチタン、アルミニウム添加では公定法で鉛

回収率95%、94%と若干低かったが塩酸処理法で100%に改善された。カドミウム回収率はアルミニウム添加で97%と若干低かったが塩酸処理法で改善された。ケイ素添加では公定法で鉛回収率77%、塩酸処理法で97%と、多少の影響が示唆されたが、カドミウム回収率には影響しなかった。また回収率低下のみられたチタン、アルミニウム、ケイ素、バリウムでは、試験溶液に白色沈殿が認められ (表5)、これが回収率に影響を与えていると考えられた。また試料2赤および試料3赤に含有されていたイオウ、カリウム、カルシウム、チタンは、いずれの回収率にもほとんど影響のないものであった。

5. 市販ストローを用いた鉛、カドミウムの添加回収試験

市販のストロー4試料10検体に鉛、カドミウムを各100 μ g添加したときの、公定法および塩酸処理法による回収率を表6に示した。

バリウムが含有されている試料1の3検体は公定法では鉛の回収率は9~18%と全て低かったが、塩酸処理法では80~89%と大きく改善された。一方、カドミウム回収率は両試験法ともほぼ100%であり、影響を受けなかった。バリウムが含有されていない試料2、3および4の7検体の鉛およびカドミウム回収率もすべてほぼ100%であり両試験法とも影響はなかった。

また試料4にバリウム1000 μ g添加したときの回収率は、公定法では鉛9%、カドミウム94%、塩酸処理法では鉛50%、カドミウム100%であり、鉛の回収率は標準溶液のみの添加試験より若干低かった。

6. 市販ストロー材質中バリウム量の測定

バリウムの含有が確認された試料1の3検

体のバリウム量測定を試みた。バリウムは硫酸を加えて灰化すると酸不溶性の硫酸バリウムとなるため⁴⁾、硫酸を加えずに灰化して測定を行った。しかし試験溶液に白色沈殿物が多量に存在し測定値は3検体とも30ppm前後と低かった。そこで白色沈殿物を蛍光X線定性分析により測定した結果、バリウム、イオウ、およびチタンが検出された。このことから、沈殿物は硫酸バリウムと酸化チタンと推測された。硫酸バリウムは難溶性のため、酸溶液に一部しか溶解せず測定値が低かったと考えられる。

以上より、バリウムは硫酸バリウムとして試料1に添加されていたと推定されるが、硫酸バリウムは極めて難溶解性で湿式法など他の灰化法によっても測定することはできず、試料1材質中のバリウム含有量を求めることはできなかった。しかし表6における試料1の鉛およびカドミウム添加回収率と表4におけるバリウム共存下の添加回収率の比較により、試料1のバリウム量は $500\mu\text{g}/0.5\text{g}$ すなわち1000ppm程度であると推定される。硫酸バリウムは業界自主基準で使用できる添加剤として記載されており、合成樹脂にはしばしば充てん剤や色材として添加される⁵⁾。

7. 塩酸処理法における塩酸添加量の検討

表4に示すように塩酸処理法において鉛の回収率は、バリウムの共存量が $500\mu\text{g}$ 以下では80%以上と良好であるが $1000\mu\text{g}$ では65%と若干低く、大幅に改善されているが必ずしも良好とはいえなかった。そこでバリウム $1000\mu\text{g}$ 共存下の塩酸添加量が鉛回収率に及ぼす影響の検討を行い、結果を表7に示した。塩酸処理法では塩酸を2倍に希釈して加えていたが、希釈せずに添加量を増加させたところ、10ml以上の添加で80%

以上の良好な回収率が得られた。

8. バリウム共存下の鉛回収率低下の原因

試験法により鉛の測定値に大きな差異あった市販ストローはバリウムが含有されていた。また、試験溶液中に沈殿物が認められるものに鉛およびカドミウム回収率の低下が認められ、特にバリウム共存下で大きな影響が認められた。このことから硫酸バリウム沈殿物への鉛の吸着が測定値を大幅に低下させたものと推察された。

硫酸バリウムと硫酸鉛は結晶構造が同形であり、バリウムと鉛のイオン半径はほぼ同程度であるため、硫酸鉛は硫酸バリウムの結晶格子の内部に入りイオン交換が起こる。このため硫酸バリウムの結晶中に鉛が分散された固溶体が生成され、不溶化することが知られている^{1,6)}。

一方、塩酸処理法では良好な回収率が得られたが、これは塩酸が結晶中に入り、吸着された鉛が塩化鉛になることにより、溶解性が上がるとともに、結晶構造が変化するため硫酸バリウムから遊離すると考えられる。以上より、公定法は、試料中に金属元素が共存していても、ほとんどの金属元素はカドミウムおよび鉛回収率に影響を及ぼさないが、バリウムが共存している場合には、著しく鉛回収率が低下するが、簡便な塩酸処理を追加することにより、大幅に回収率が上がる事が判明した。

9. ICP発光分光分析法と原子吸光光度法による測定値の比較

ICP発光分光分析法は鉛とカドミウムを同時に測定できる利点があり、近年、試験機関への普及は著しい。そこで、本試験法による試験溶液について、ICP発光分光分析法と原子吸光光度法による鉛とカドミウムの測定値を比較し、表8に示した。試料は表6の塩酸処理を行ったものを使用した。

その結果、ICP発光分光分析法では、分析線波長鉛220.353nm、カドミウム228.802nmにおける測定値が、原子吸光光度法によるものといずれの試料においてもよく一致していた。

D. 考察

食品衛生法の鉛の材質試験の解説によると、この試験は、安価な鉛化合物が添加剤として使用されることが多い一般製品用の材料が食品用へ誤用されることを防ぐ見地から設定されている^{7,8)}。100ppm以下では着色剤や安定剤としての効果が認められないことから、監視効率を考慮して100ppmという有害物質としては高い限度を設けてあり、100ppm以下であれば入れてもよいということではなく本質的に食品用途のプラスチックには鉛化合物を使用してはならないことが趣旨であるとされている⁹⁻¹²⁾。

製品中に規格値の100ppmを超える鉛を含有しているにもかかわらず、公定法ではバリウムの共存により測定が妨害され検出値が低くであるということは適当ではない。そのため、試験法を改良し、いつも正しい含有量が検出できるようにする必要がある。

また、公定法には試料の灰化時に「ほとんど白色の灰分が得られるまで」硫酸を加えて加熱する操作を繰り返すように記載されているが、これまでの経験から有色の金属化合物が含まれている場合には十分に灰化しても白色とはならない場合がある。そこで、この部分については「十分に灰化するまで」と記載するのが適当と考えられる。

さらに、この合成樹脂の一般規格におけるカドミウム及び鉛試験法では金属の測定を原子吸光法またはポーラログラフ法により測定することとなっている。しかしポーラログラフ法は有害物質である水銀を多量

に使用することから、現在ほとんどの試験検査機関で使用しておらず、また指定機関の設置要件からも削除された。原子吸光光度計は広く普及しており、ポーラログラフ法と同等またはそれ以上の感度を有している。また、器具又は容器包装の陶磁器、ゴム、金属缶のカドミウム、鉛の公定試験法は原子吸光のみで測定することとなっている。そこで、本試験法のポーラログラフ法の併記を削除するべきである。

一方、ICP発光分光分析法は、多元素を同時測定できる有用さから、近年導入する試験検査機関が増えており、本試験法においても、鉛とカドミウムを同時に測定できる利点がある。そこで、ICP発光分光分析法と原子吸光光度法による鉛とカドミウムの測定値を比較したところ、両者はよく一致し、ICP発光分光分析法は原子吸光光度法と同等の測定精度を有することが確認できた。そのため、合成樹脂一般規格のカドミウムおよび鉛試験法にICP発光分光分析法による測定を併記することが望まれる。

E. 結論

食品添加物等の規格基準・合成樹脂一般規格のカドミウムおよび鉛の材質試験において、試料中にバリウムが存在していると、鉛は試験溶液調製時に生成した硫酸バリウムに吸着され、著しく測定値が低下することが判明した。しかし灰化後塩酸を加えて処理を行うことにより、鉛回収率の大幅な改善が認められた。このことから鉛含有量を正確に測定するため、現在の試験法に塩酸処理法を加える必要がある。

また試料の灰化時、有色の金属化合物が含まれている場合は十分に灰化しても白色とはならない場合があるため、「ほとんど白色の灰分が得られるまで」よりも「十分

に灰化するまで」という記載が適当である。

また、測定装置については、有害金属である水銀を使用するポーラログラフ法を削除し、原子吸光光度法とともに、鉛とカドミウムを同時に測定できるICP発光分光分析法を併記することが望まれる。

以上の結果から、以下に試験法の改正案を示す。

「試料1gを白金製又は石英製の蒸発皿に採り、硫酸4mlを加えて徐々に加熱し、大部分の硫酸分を蒸発させた後、直火上で乾固する。引き続き火力を強めながらこれを450℃で加熱して灰化する。蒸発皿の内容物を硫酸で潤して再び加熱し、十分に灰化するまでこの操作を繰り返し行う。この残留物に塩酸10mlを加えかき混ぜて、水浴上で蒸発乾固する。冷後0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、鉛の試験溶液とする。更にこの試験溶液1mlを採り、これに0.1mol/L硝酸を加えて10mlとし、カドミウムの試験溶液とする。これらの試験溶液について、原子吸光光度法またはICP発光分光分析法により、カドミウム及び鉛の試験を行うとき、各100ppm以下でなければならない。」

F. 文献

- 1) 日本化学会編：実験化学講座（続）
2 分離と精製，175～177（1967）
- 2) 辰濃隆：食品衛生研究，28，75～82（1978）

- 3) 厚生省生活衛生局監修：平成14年版食品衛生小六法，1190（2001）
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解2000，587（2000）
- 5) ポリオレフィン等衛生協議会：ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装に関する自主基準第3版改訂版，43（1997）
- 6) 鎌田仁：分析化学-1，254～255（1968）
- 7) 辰濃隆：食品衛生研究，23，951～971（1973）
- 8) 厚生省環境衛生局食品化学課：食用プラスチック衛生学，88～90（1980）
- 9) 入村和子：食品衛生研究，29，647～669（1978）
- 10) 日本薬学会：衛生試験法・注解2000，378（2000）
- 11) 厚生省生活衛生局：食品衛生検査指針，577～578（1994）
- 12) 食品包装法規研究会：食品包装と衛生規格，262（1989）

G. 健康危険情報

なし

H. 研究発表

なし