

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<sup>2</sup>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		
	フレイムレス原子吸光光度計	ICP-MS	ICP (+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		
	フレイムレス原子吸光光度計	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		フレイムレス原子吸光光度計	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1	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		フレイムレス原子吸光		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

フレイムレス原子吸光光度計 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			
	フレイムレス原子吸光		60°C30分間		95°C30分間*	
	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
〃 ペレット2	ND	30	ND	2.5	ND	6.0
〃 ペレット3	180	ND	21.6	ND	29.3	ND
〃 パウダー1	ND	51	ND	43.6	ND	89.6
〃 ネット	214	ND	1273.2	ND	537.4	ND

\*60°C30分間の溶出試験と同じ試料を使用した

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

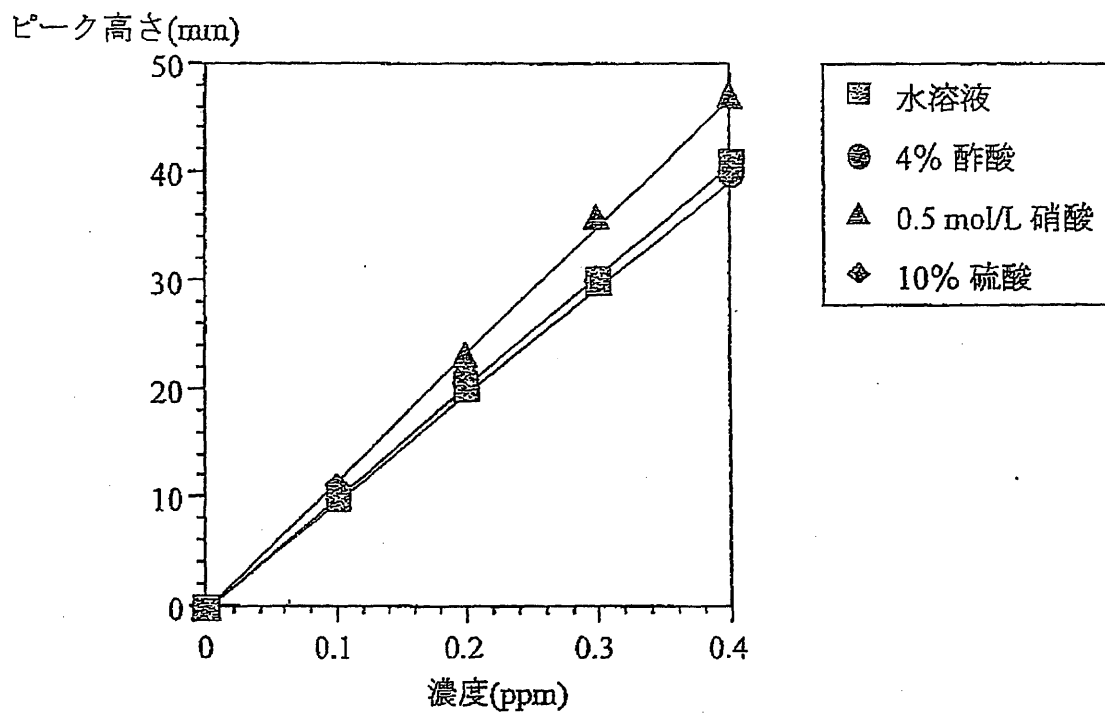


図 1. 酸の種類によるアンチモン標準溶液の検量線  
(フレイムレス原子吸光光度計での強度の比較)

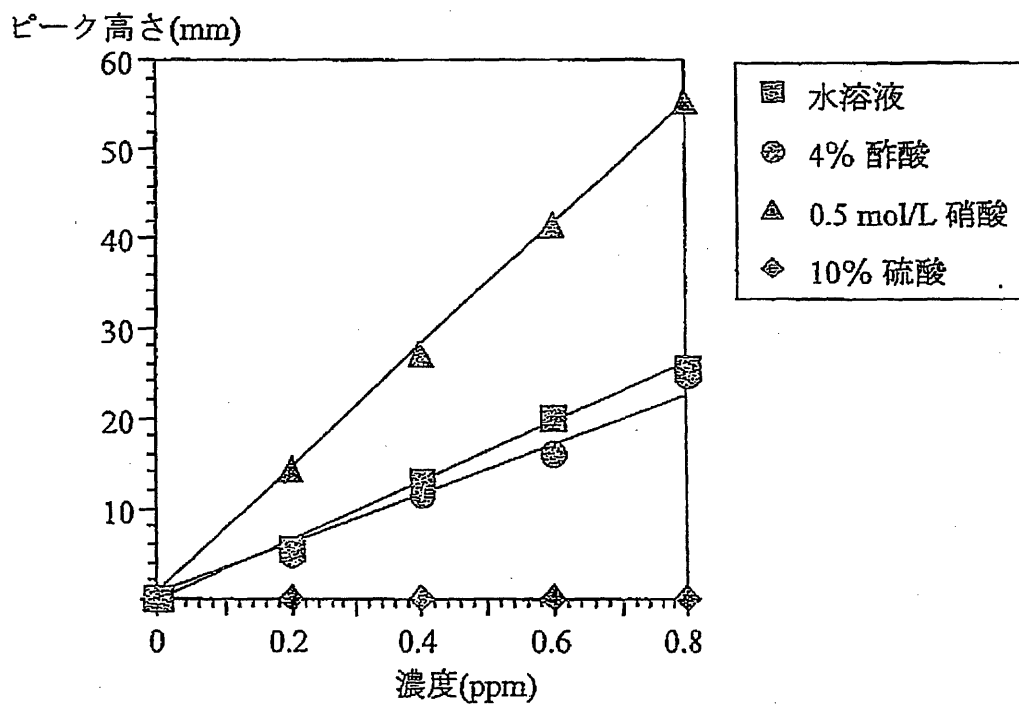


図 2. 酸の種類によるゲルマニウム標準溶液の検量線  
(フレイムレス原子吸光光度計での強度の比較)

イオン強度

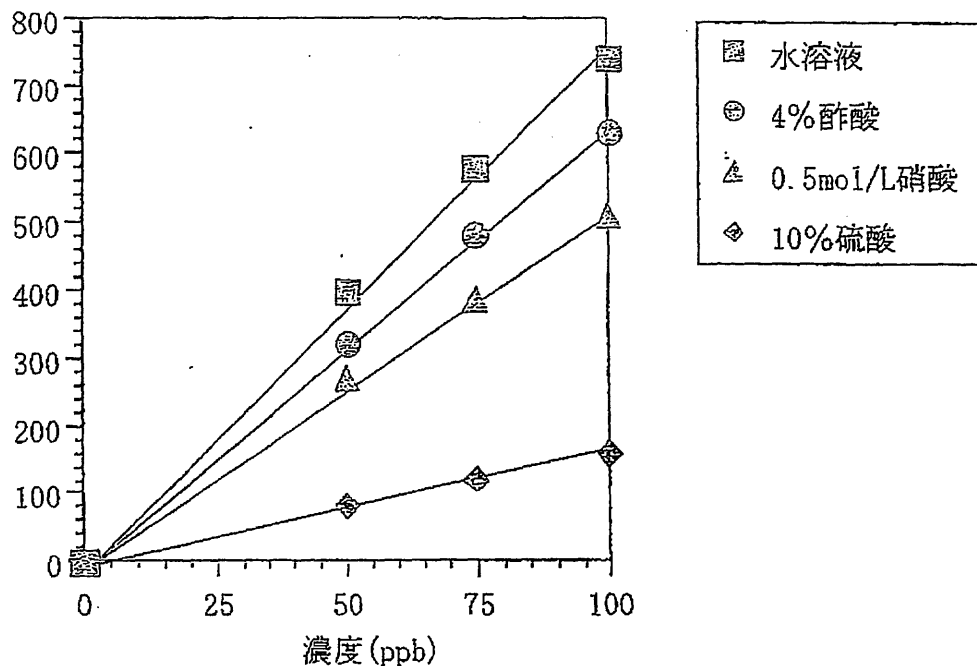


図 3. 酸の種類によるアンチモン (質量数: 121) 標準溶液の検量線 (ICP-MSでの強度の比較)

イオン強度

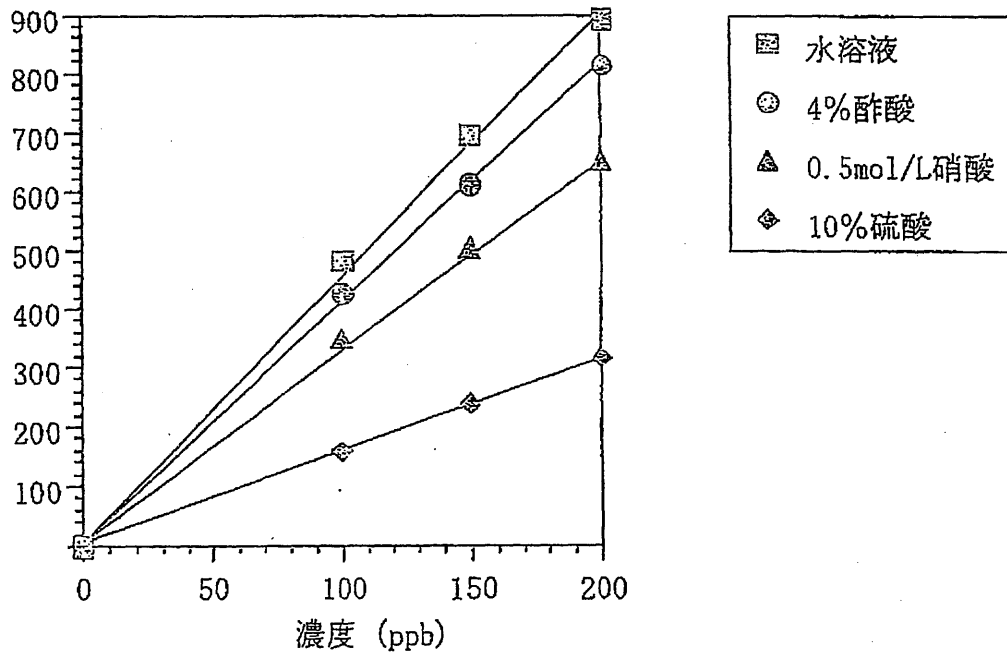


図 4. 酸の種類によるゲルマニウム (質量数: 74) 標準溶液の検量線 (ICP-MSでの強度の比較)

イオン強度

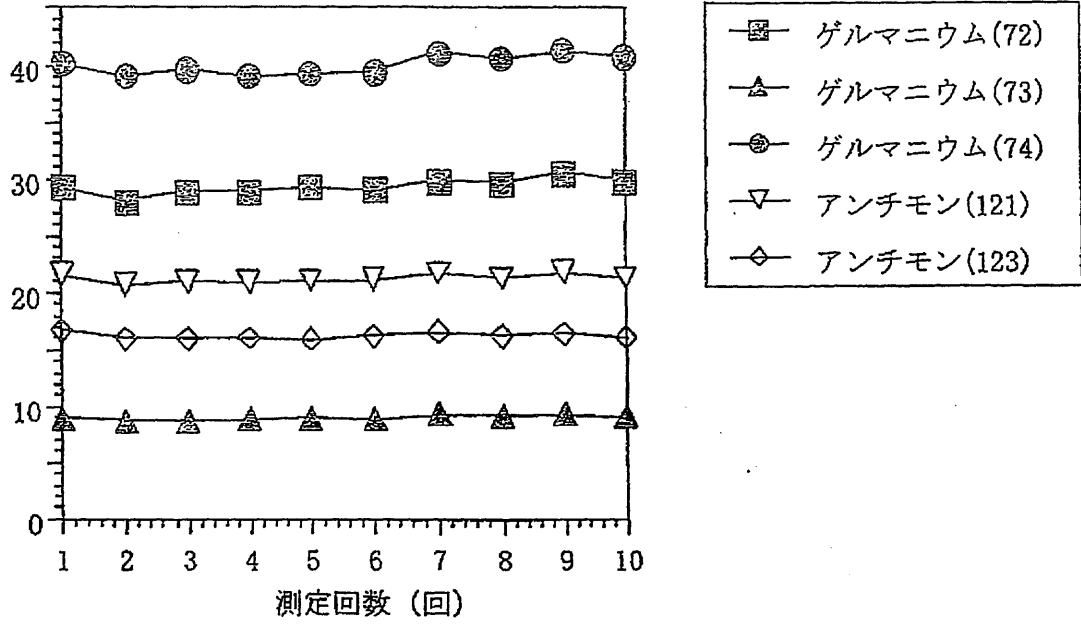


図5. アンチモン25 ppb、ゲルマニウム50 ppb標準溶液 (4%酢酸溶液) の共存元素による干渉作用の影響

吸光度

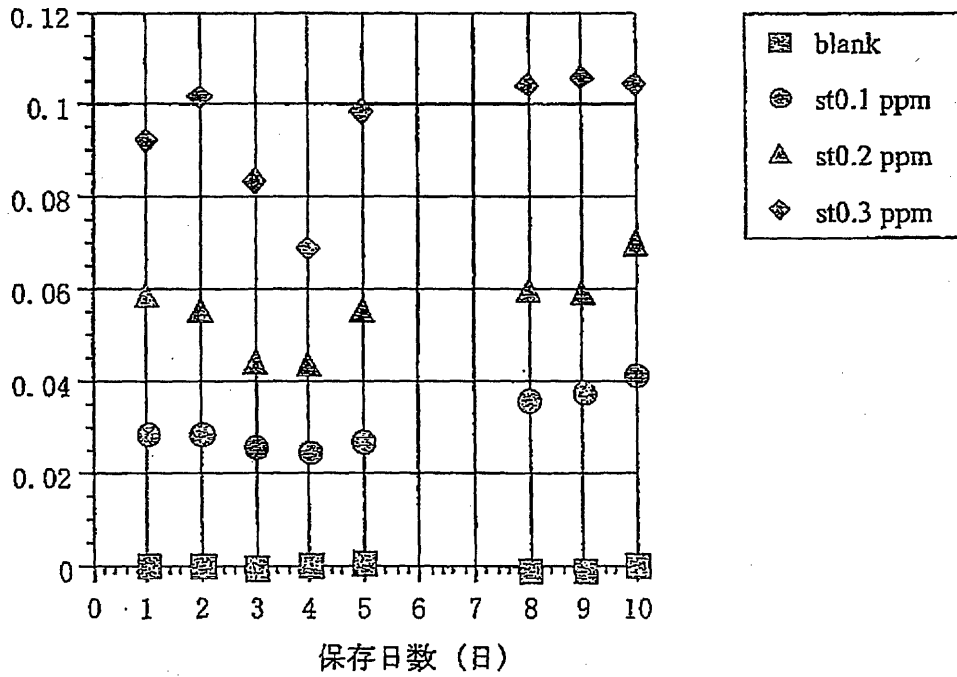


図6. アンチモン標準溶液 (冷暗所保存) 吸光度 (330 nm) の経時変化

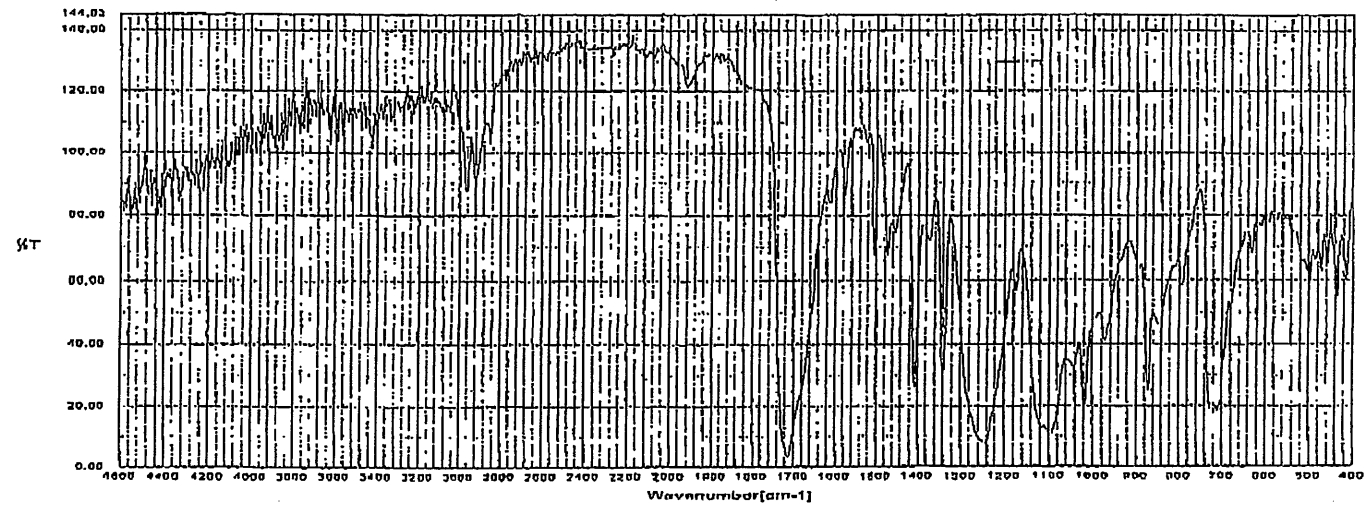


図7 ポリエチレンテレフタレート (PET) のFT-IRスペクトル

## ＜その3＞内面塗装缶のエピクロルヒドリン試験法の改良

研究協力者 大野浩之、鈴木昌子 名古屋市衛生研究所

### A. 研究目的

一般に金属缶の試験法における試験溶液の調製法では「液体を満たすことができる試料にあつては、浸出用液を満たし、液体を満たすことができない試料にあつては、表面積 1 cm<sup>2</sup>につき 2 mL の割合の浸出用液を用いる」とされている。しかし、内面塗装缶のエピクロルヒドリン試験法にかぎっては「液体を満たすことができる試料にあつては、内容量の 20% の n-ペンタンを入れて密栓し、25°C に保ちながら時々振り混ぜて 2 時間放置する。液体を満たすことができない試料にあつては、表面積 1 cm<sup>2</sup>につき 0.4 mL の割合の n-ペンタンを用い、密栓した容器中で 25°C に保ちながら時々振り混ぜて 2 時間放置する」と規定され、前者の 1/5 量の浸出用液を用いることになっている<sup>1)</sup>。

この理由としては、バックドカラムを用いるガスクロマトグラフィーによるエピクロルヒドリンの検出感度が 2~3 μg/mL と悪く<sup>2)</sup>、一般的な調製法で溶出を行った場合、基準値の 0.5 μg/mL 以下を測定できないためである。従つて、上記のように n-ペンタンに対する金属缶の接触比を 5 倍にして振とう抽出を行い、結果的に浸出用液を 5 倍濃縮したのと同じとなることを利用し、試験溶液中の濃度が 2.5 μg/mL 以下であることを確認することになっている<sup>2), 3)</sup>。

しかし、この調製法では金属缶を溶出時間内に時々振とうさせなければならず、恒温器の温度管理や n-ペンタンの揮散などの実務上の問題点がみられ、他の金属缶の試験法と同様の調製法が望ましいものと考えられる。

このためにはエピクロルヒドリンの定量下限を 0.5 μg/mL 以下とする必要があるが、現行のバックドカラムによる方法では困難である。

そこで、試験溶液の調製法の整合性を図るため、キャピラリーカラムによるガスクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー/質量分析について検討し、基準値以下の濃度域を容易に精度良く測定する試験法を確立することを目的とした。

### B. 研究方法

#### 1. 試料

内面塗装缶 A~H (表 2): 2 ピース缶 (A、B、E、F、G) は缶と天蓋が分離した状態で、3 ピース缶 (C、D、H) は胴と底蓋が接合され、天蓋のみが分離した状態で搬入された。いずれも東洋製罐 (株) より入手した。

#### 2. 試薬及び標準溶液

エピクロルヒドリン: 純度 99% 以上、和光純薬工業 (株) 製

n-ペンタン: 特級、和光純薬工業 (株) 製

#### 3. 装置

ガスクロマトグラフ (GC-FID): 島津 GC-14B、水素炎イオン化検出器付き、島津製作所製

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS): ガスクロマトグラフ HP6890、質量分析計 HP5973、Hewlett Packard 社製

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR): FT/IR-5300、日本分光 (株) 製

多重全反射測定装置: ATR-500/M、日本分光 (株) 製

恒温器: SHR-100M、三洋電機 (株) 製