

平成21年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業

食品用器具・容器包装、 乳幼児用玩具及び洗剤の 安全性確保に関する研究

総括・分担研究報告書

平成22(2010)年4月

研究代表者	河村 葉子	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	中里 光男	東京都健康安全研究センター
研究分担者	津田 博	(社)日本玩具協会
研究分担者	石井 茂雄	日本石鹼洗剤工業会

＜その4＞塩素系ゴム中の2-メルカプトイミダゾリン分析法の改良

研究協力者 金子 令子、羽石 奈穂子、小林 真理 東京都健康安全研究センター

A. 研究目的

2-メルカプトイミダゾリン（エチレンチオ尿素）はエピクロロヒドリンゴム、クロロプレンゴム、塩素化ブチルゴムなど塩素系ゴムに用いられる加硫促進剤である。発がん性が指摘されており、1975年に米国FDAにおいてぼうこうがんの疑いがあるとの理由で食品接触用途（器具・容器包装）に対して使用禁止とした¹⁾。また食品衛生法²⁾では、食品用の塩素を含むゴム中の2-メルカプトイミダゾリンが薄層クロマトグラフィー（TLC）によって検出されてはならないと定めている（検出限界 20 $\mu\text{g/ml}$ ）。

しかしゴム製品には多くの添加剤が使用されているため、薄層板上に様々の妨害スポットが出現し判別が難しい場合がある。また TLC では定量ができない、検出限界が高いなどの難点がある。判別には2種類の展開溶媒が必要であり、そのうちの1種類は発がん物質であるベンゼンを使用している。また抽出操作にはソックスレー抽出器を用い8時間抽出するため、長時間を要する上に特殊なガラス器具や円筒ろ紙が必要である。

そこでこれらを解決するために、汎用されている高速液体クロマトグラフ（HPLC）による測定及び簡便な抽出法の検討を行った。

B. 実験方法

1. 試料

クロロプレンゴムシート：本試験のために下記のような配合で特別に作成された厚さ2.4mmの3種類のクロロプレンゴム製シート。ポリクロロブレンを100とした配合

割合で示す。

ポリクロロブレン	100部
カーボンブラック	30部
酸化亜鉛	5部
酸化マグネシウム	4部
ステアリン酸	0.5部

以上に2-メルカプトイミダゾリン0.3部、0.5部または0.8部配合を配合した。

2. 試薬及び標準溶液

2-メルカプトイミダゾリン：純度98%以上、東京化成工業（株）製；メタノール：高速液体クロマトグラフ用、和光純薬工業（株）製；酢酸エチル、ベンゼン、アンモニア水、エタノール、アセトン、2,6-ジクロロキノロンクロロイミド：特級、和光純薬工業（株）製；シリカゲル薄層プレート：高性能TLCシリカゲル60アルミシート、メルク製、120℃で1時間乾燥した後使用した。

2-メルカプトイミダゾリン標準溶液Ⅰ：2-メルカプトイミダゾリン200mgを採り、メタノールに溶かして100mlとした。この液1mlを採り、メタノールを加えて100mlとした（20 $\mu\text{g/ml}$ ）。

2-メルカプトイミダゾリン標準溶液Ⅱ：標準溶液Ⅰの1, 2, 5mlを採り、メタノールに溶かして10mlとした。この溶液及び標準溶液Ⅰの各5mlを採り、それぞれに水を加えて10mlとした（1, 2, 5, 10 $\mu\text{g/ml}$ ）。

2,6-ジクロロキノロンクロロイミドエタノール試液：2,6-ジクロロキノロンクロロイミド100mgをエタノールに溶かして10mlとした。

3. 装置

液体クロマトグラフ (HPLC) : 1200 series、Agilent Technologies 製

ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC/MS) : Voyager、Thermo Fisher Scientific 製

液体クロマトグラフ / 質量分析計 (LC/MS) : Quattro Ultima Pt、Waters 製

4. 試験溶液の調製

(1) ソックスレー抽出法 (メタノール)

食品衛生法の規格試験 (公定法) に準じ、細切した試料 1.0 g を円筒ろ紙に入れ、ソックスレー抽出器を用いてメタノール 100 ml で 8 時間抽出した。ろ過し、メタノールで試料とフラスコを十分洗い、ろ液と洗液をあわせた抽出液を濃縮して約 1 ml としたものを試験溶液とした。

(2) ソックスレー抽出法 (アセトン)

抽出溶媒にアセトンを用い、前項に準じて操作して約 1 ml まで濃縮したものを、窒素ガスを吹き付けて乾固後メタノールで 1 ml としたものを試験溶液とした。

(3) 浸漬抽出法

細切した試料 1.0 g とメタノール 20 ml を 50 ml の共栓付フラスコに入れ、密栓をして約 40 °C で一夜浸漬した。ろ過し、メタノールで試料とフラスコを十分洗い、ろ液と洗液をあわせた抽出液を濃縮し 1 ml としたものを試験溶液とした。

5. 2-メルカプトイミダゾリンの検出及び定量

(1) TLC

① 公定法に従い、各試験溶液の 10 μ l をシリカゲル薄層プレートに塗布した。対照に 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 I を 10 μ l 塗布し、展開溶媒として酢酸エチル・ベンゼンの混液 (5 : 1) 及び酢酸エチル・メタノール・アンモニア水・水の混液 (30 : 2 : 1 : 1) を用いて展開した。溶媒先端が原線より約 10 cm の高さに上昇したとき展開をやめ、風乾した後 2, 6-ジクロロキノクロロイミドエタノール試液を噴霧し、120 °C で 10 分間加熱し、スポットを観察した。

② ①と同様に各試験溶液 10 μ l をシリカゲル薄層プレートに塗布し、展開溶媒としてエタノールを用いて展開し、以下①と同様に処理した。

(2) HPLC

各試験溶液に水を加えて 2 倍希釈 (50% メタノール溶液) とし、攪拌後 0.45 μ m のフィルターでろ過したものを HPLC 用試験溶液とし、以下の測定条件により測定した。得られたピーク面積をもとに、2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 II の検量線により定量を行った。

HPLC 条件

カラム : ZOLRBAX Eclipse XDB-C18 (4.6 mm i. d. \times 150 mm、粒径 5 μ m)、(株) Agilent Technologies 製

カラム温度 : 40 °C

移動相 : 水-メタノール (9:1)

流速 : 1 ml/min

検出器 : UV (230 nm)

注入量 : 5 μ l

6. 2-メルカプトイミダゾリンの確認

(1) GC/MS

GC/MS マススペクトルにより確認した。

GC/MS 条件

カラム : VF-5HT (0.25mm i. d. \times 30m、膜厚 0.1 μ m) Varian 製

カラム温度 : 150°C—5°C/min—200°C

注入口温度 : 250°C

インターフェース温度 : 250°C

キャリアーガス : He、1.0 ml/min

注入量：1 μ l

イオン源温度：250°C

イオン化電圧：70eV

測定モード：SCAN (m/z : 10-500)

(2) LC/MS

LC/MS マススペクトルにより確認した。

LC/MS 条件

カラム：Inertsil ODS-3 (2.1 mm i.d. \times 100 mm、粒径 5 μ m)、(株) ジーエルサイエンス製

カラム温度：40 °C

移動相：水-メタノール (9:1)

流速：0.2 ml/min

イオン化法：ESI (-)

キャピラリー電圧：2.5 kV

イオン源温度：120 °C

脱溶媒温度：400 °C

脱溶媒ガス流量：N₂ 650 L/hr

コーンガス流量：N₂ 50 L/hr

コーン電圧：25 V

測定モード：SCAN (m/z : 50-150)

注入量：5 μ l

C. 結果及び考察

1. 2-メルカプトイミダゾリンの検出・定量

(1) TLC

公定法記載の展開溶媒である酢酸エチル・ベンゼンの混液 (5:1) 及び酢酸エチル・メタノール・アンモニア水・水の混液 (30:2:1:1)、及び衛生試験法注解¹⁾記載のエタノールのいずれを用いても2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 I 及び試験溶液 (10 μ g/ml 以上) の確認は可能であった。公定法の比較対照液は 20 μ g/ml であるが、標準溶液 I をメタノールにより希釈した 10 μ g/ml 溶液も確認可能であった。

Rf 値は酢酸エチル・ベンゼンでは 0.4、酢酸エチル・メタノール・アンモニア水・水で 0.65、エタノールでは 0.65 であった。

(2) HPLC

2-メルカプトイミダゾリンを HPLC で分析するための諸条件について検討した。検出波長については、2-メルカプトイミダゾリンは UV238 nm に極大吸収があるが、検出波長はより妨害物の影響の少ない UV230 nm とした。

カラムに ZOLRBAX Eclipse XDB-C18、移動相にメタノールを用いて分離条件について検討したところ、メタノールで調製した標準溶液 I は検出可能であった。しかし試験溶液を測定したところ、同時に抽出された添加剤による妨害が認められたため、移動相について検討を行った。

2-メルカプトイミダゾリンは水にも溶解する (2g/100ml) ことから移動相の水の比率を高め、水-メタノールの比を (9:1) とすることで脂溶性の添加剤の出現を遅らせることとした。しかし、試験溶液がメタノール 100% の場合、移動相と組成が大きく異なるため、ピーク割れの現象が生じる。そこで試験溶液に水を加えて 2 倍に希釈し 50% メタノールとしたところ良好なピークが得られ、妨害ピークは見られなかった。またこの操作により脂溶性の添加剤が析出し、ろ過することにより除去され、試験溶液が精製される効果もあった。

HPLC クロマトグラムを図 1 に示した。水を 50% 含有する 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 II の検量線は相関係数 0.999 と良好であった (図 2)。また定量限界は 1 μ g/ml であり、TLC の 5 倍以上の高感度であった。

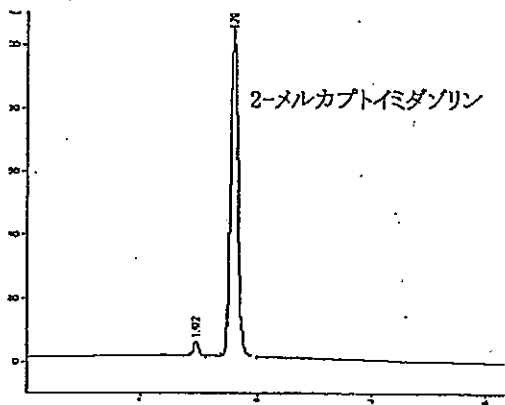


図1 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液II (水50%)のHPLCクロマトグラム、濃度: 10 µg/mL

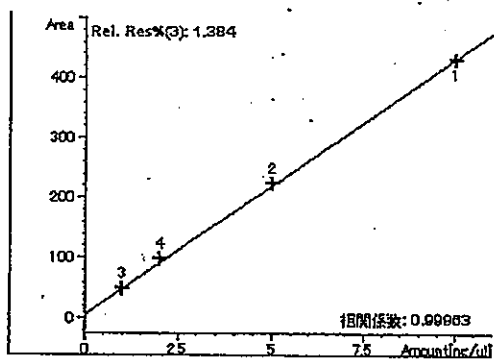


図2 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液II (水50%)の検量線、濃度: 1, 2, 5, 10 µg/ml

2. 試験溶液調製法の検討

試験溶液の調製法の検討では、2-メルカプトイミダゾリンを0.3、0.5及び0.8部配合した3種類のクロロプレンゴムシートを用い、またHPLC法で定量することにより、

下記の方法を比較検討した。

公定法ではソックスレー抽出器を用いてメタノール約45mlで8時間抽出を行うこととなっている。この方法に準じて試験を行うこととしたが、下記については一部変更した。試料の形状について特に記載はないが、抽出効率が上がるよう細切した。またソックスレー抽出器として一般的な大きさの器具(外径30mmの円筒ろ紙が入るもの)を使用したところ、溶媒量が45mlでは還流しないことから100mlとした。また抽出溶媒として、衛生試験法注解¹⁾で使用しているアセトンについても比較を行った。

また、ソックスレー抽出法は特殊な装置が必要であり、抽出操作中は注意している必要がある。そこで操作が簡便な浸漬抽出法について検討した。試料は細切し、メタノールを加え40°Cで一夜浸漬抽出を行った。

表1に示すように、2-メルカプトイミダゾリンはいずれの方法においても0.3部の試料からは検出されず、0.5部の試料から2~3.6 µg/ml、0.8部の試料から28.0~48.0 µg/ml 検出された。2-メルカプトイミダゾリンは加硫促進剤であり製造過程で加硫促進反応に消費され分解するため、0.3部試料は全て消失、0.5部試料で少量残り、0.8部試料では過量分が残ったものと考えられる。

表1 各調製法による試料測定結果

		抽出法		
		ソックスレー法		浸漬法
溶媒		メタノール	アセトン	メタノール
試料	0.3部	ND	ND	ND
	0.5部	3.6±1.2	2.0±1.8	2.4±0.2
	0.8部	42±4.2	28±4.4	48±6.8

Mean±SD, 単位 µg/ml,

n=3, ND: 定量限界以下

ソックスレー抽出法におけるメタノール抽出とアセトン抽出を比較すると、2-メルカプトイミダゾリンは前者の方が1.5倍以上多かった。またアセトン抽出では図3のメタノール抽出に比べて、共存する脂溶性添加剤の抽出量が多く妨害があり、図4のようにHPLCクロマトグラムにおいて2-メルカプトイミダゾリンとの分離が不十分であった。以上より抽出溶媒は、アセトンよりメタノールの方が適当であった。

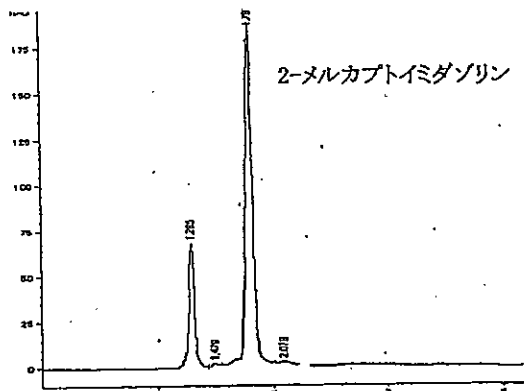


図3 メタノール抽出試験溶液（水50%）のHPLCクロマトグラム、濃度：19 $\mu\text{g/ml}$

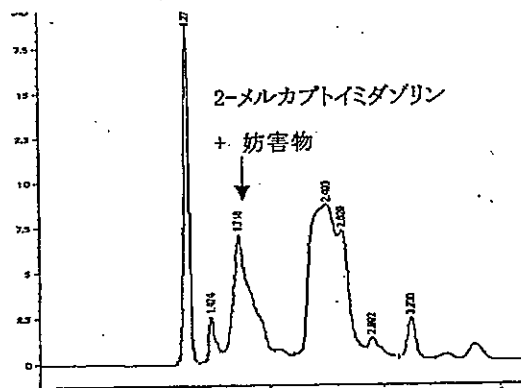


図4 アセトン抽出試験溶液（水50%）のHPLCクロマトグラム

次に、抽出溶媒としてメタノールを用いたソックスレー抽出法と浸漬抽出法の抽出量を比較すると、0.5部及び0.8部試料では、ソックスレー法3.6、42 $\mu\text{g/ml}$ 、浸漬抽出法2.4、48 $\mu\text{g/ml}$ とほぼ同等であった。以上より試験溶液調製法としては、簡便性

の面から浸漬抽出法が適当であると考えられた。

そこで、浸漬抽出法における2-メルカプトイミダゾリンの抽出時間について検討を行った。0.8部試料では一夜放置で測定値が42 $\mu\text{g/ml}$ であったが、さらに2昼夜及び6昼夜放置後に測定し、2-メルカプトイミダゾリンの残量を調べたところ、9.7及び3.5 $\mu\text{g/ml}$ であった（表2）。一夜放置で合計抽出量の76%が抽出されていることから、一夜放置でほぼ十分であると考えられた。

表2 試料及び残渣測定結果

一夜放置	42 \pm 1.8
残渣（2日放置）	9.7 \pm 0.9
残渣（4日放置）	3.5 \pm 0.7

試料0.8部、抽出溶媒メタノール、Mean \pm SD、単位 $\mu\text{g/ml}$ 、n=3

3. 2-メルカプトイミダゾリンの確認

(1) GC/MS

GC/MSについてはカラムに無極性のVF-5HTを用いて検討した。2-メルカプトイミダゾリンは沸点が347 $^{\circ}\text{C}$ と高いためピークが小さくテーリングがありピーク形状は不良であった。しかしSCANモードで標準溶液Iをメタノールにより希釈した5 $\mu\text{g/ml}$ の標準溶液及び10 $\mu\text{g/ml}$ 以上を含有する試験溶液で2-メルカプトイミダゾリン標準溶液の主なフラグメントイオンである102、73、104に対応するものが試験溶液でも見出され、マススペクトルによる確認が可能であった。（図5,6）。しかし水を加えていない試験溶液を使用するため、脂溶性の添加剤を多く含有しており、妨害の可能性もあった。

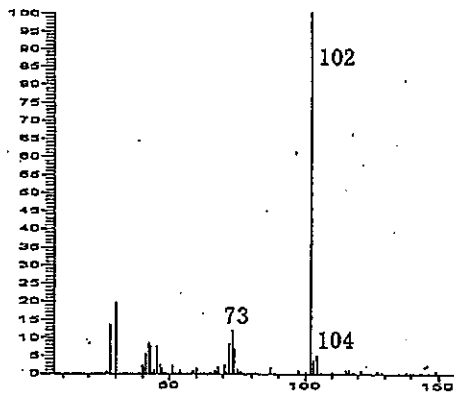


図5 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 I の GC/MS スペクトル, 濃度: 10 $\mu\text{g/mL}$ (メタノール希釈)

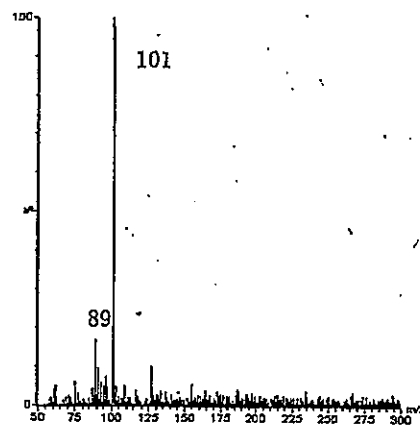


図7 2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 II の LC/MS スペクトル, 濃度: 10 $\mu\text{g/ml}$

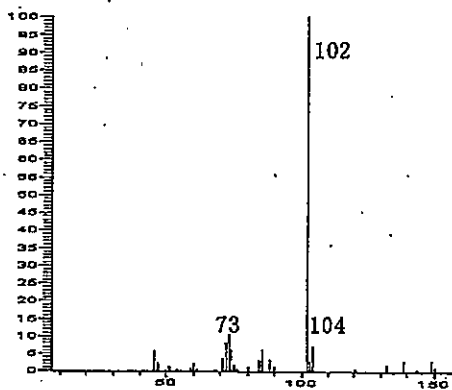


図6 試験溶液の GC/MS スペクトル, 濃度: 40 $\mu\text{g/mL}$

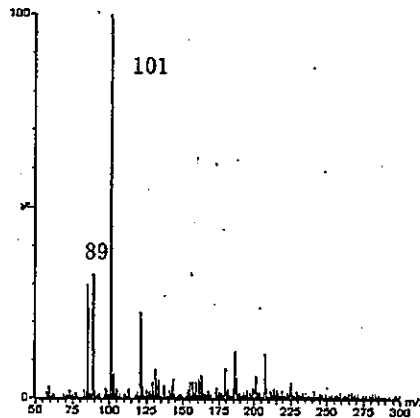


図8 試験溶液の LC/MS スペクトル, 濃度: 40 $\mu\text{g/ml}$

(2) LC/MS

LC/MS についてはカラムに Inertsil ODS-3 を用いて検討したが、SCAN モードで標準溶液 II の $1\mu\text{g/ml}$ 及び $2.0\mu\text{g/ml}$ 以上含有する試験溶液でマススペクトルによる確認が可能であった。また水を加えた試験溶液を使用するため、脂溶性添加剤による妨害が少なかった。図7に標準溶液 II, 図8に試験溶液の LC/MS スペクトルを示した。2-メルカプトイミダゾリン標準溶液の主なフラグメントイオンである 101、89 に対応するものが試験溶液でも見出された。

D. 結論

食品用の塩素を含むゴム中の2-メルカプトイミダゾリンの測定法及び試験溶液調製法の検討を行った。

測定法については、TLC では公定法記載の展開溶媒及びエタノールのいずれを用いてもメタノールにより希釈した標準溶液 I 及び試験溶液で $10\mu\text{g/ml}$ まで検出が可能であったが、測定値を数値化できないため定量ができないなどの問題があった。

HPLC 測定では、移動相を水-メタノール (9:1) とし、またメタノール抽出溶液に水を加えて50%メタノール溶液とすることにより妨害ピークの影響を抑えることができ、

標準溶液Ⅱ及び試験溶液で 2 $\mu\text{g/ml}$ まで良好に測定できた。

確認法としては、GC/MS の SCAN モードで試験溶液 10 $\mu\text{g/ml}$ 、LC/MS の SCAN モードで試験溶液 2 $\mu\text{g/ml}$ までマススペクトルの確認が可能であった。

試験溶液の調製法としては、試料を共栓付フラスコに入れメタノール 20 ml を加え密栓し約 40 $^{\circ}\text{C}$ で一夜放置する浸漬抽出法により、公定法のソックスレー抽出法とほぼ同等の測定値が得られ、しかも簡便であった。

2-メルカプトイミダゾリン試験法として、浸漬抽出法により試験溶液を調製し、HPLC で定量、検出された場合は GC/MS、LC/MS のいずれかで確認する方法を確立した。

E. 参考文献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解 2005、644 (2005)
- 2) 食品衛生研究会編：食品衛生小六法平成 22 年度版、1743 (2009)

F. 健康危害情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 大野浩之, 鈴木昌子, 六鹿元雄, 河村葉子: 合成樹脂製器具・容器包装および玩具における過マンガン酸カリウム消費量および全有機炭素の検討, 食品衛生学雑誌, 50, 230-236 (2009)
- 2) 六鹿元雄, 李演揆, 河村葉子, 棚元憲一: 紙製品中の芳香族第一級アミン類の分析, 食品衛生学雑誌, 50, 160-166 (2009)
- 3) Ohno, H. and Kawamura, Y.: Residual analysis of acrylonitrile, 1,3-butadiene and related compounds in acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers for kitchen utensils and children's toys by headspace gas chromatography/mass spectrometry, J. AOAC International, 投稿中
- 4) 尾崎麻子, 大嶋智子, 大垣寿美子, 河村葉子: ポリ乳酸製器具・容器包装の規格試験及びその他溶出物質の検討, 食品衛生学雑誌, 投稿中
- 5) 六鹿元雄, 山口未来, 大野浩之, 河村葉子: ナイロン製品からのモノマーおよび芳香族第一級アミン類の溶出, 食品衛生学雑誌, 投稿中

2. 学会発表

- 1) 尾崎麻子, 大嶋智子, 大垣寿美子: ポリ乳酸製器具・容器包装の規格試験及びその他溶出物質の検討, 日本食品衛生学会第98回学術講演会 (2009. 10)
- 2) 六鹿元雄, 山口未来, 河村葉子: ほ乳用乳首からのN-ニトロソアミン類の溶出, 日本食品衛生学会第98回学術講演会 (2009. 10)
- 3) 大野浩之, 鈴木昌子: 各種擬似溶媒における食品用器具の蒸発残留物量の調査, 第46回全国衛生化学技術協議会年会 (2009. 11)
- 4) 山田恵里奈, 井之上浩一, 日野知証, 岡尚男, 河村葉子: 食品用ラップフィルムに残留するノニルフェノール分析とその評価, 日本薬学会第130年会 (2010. 3)
- 5) 六鹿元雄, 山口未来, 平原嘉親, 河村葉子: ポリウレタン製品中のアミン類の分析, 日本食品化学学会第16回学術大会 (2010. 6)
- 6) 大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子: 4種擬似溶媒による食品用器具の蒸発残留物量の検討, 日本食品化学学会第16回学術大会 (2010. 6)

平成22年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業

食品用器具・容器包装及び
乳幼児用玩具の
安全性向上に関する研究

総括・分担研究報告書

平成23(2011)年4月

研究代表者	河村 葉子	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	阿部 裕	国立医薬品食品衛生研究所

ゴム製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

シリコーンゴムは耐熱性、耐寒性に優れ、酸素や紫外線に対しても極めて安定であるため、ほ乳用乳首や各種パッキン、食品製造用機器のチューブなどに使用されている。また、近年では電子レンジやオーブンで使用する様々な調理器具が販売されており、その数も急激に増加している。

これらシリコーンゴム製品では「シリコーン」、「シリコン」、「シリコーンゴム」、「シリコンゴム」、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と様々な材質表示がなされている。そのため、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と表示されている製品を合成樹脂と誤認して試験してしまうことがある。シリコンはケイ素を意味し、ケイ素から製造されたポリシロキサンについてはシリコーンが正しい。また、シリコーン樹脂とは、シリコーンゴム、シリコーンオイル、シリコーンワニスなどポリシロキサンの総称であり、そのうちゴム弾性を有するものがシリコーンゴムである。すなわち、現在器具・容器包装またはその部品として市販されている製品は大部分がシリコーンゴムである。「シリコン樹脂」や「シリコーン樹脂」という材質表示は、材質を合成樹脂と誤認するなどの混乱を生じている。そのため、食品用器具・容器包装においては「シリコーンゴム」に統一されることが望まれる。

また、食品衛生法ではゴム製品についてカドミウム (Cd) 及び鉛 (Pb) の材質試験が設定されており、ゴム製ほ乳器具では各 10 µg/g 以下、それ以外のゴム製品では各 100 µg/g 以下とされている。しかし、現行のゴムの材質試験法に従ってシリコーンゴム製品の試験を行うと、灰化操作中に生成する二酸化ケイ素に Cd 及び Pb が吸着されるため回収率が極めて悪く、新たな試験法の開発が必要であった。そこで今回、フッ化水素法及びアルカリ熔融法を用いた試験法を検討した。

フッ化水素法は JIS に記載されており、通常の Cd 及び Pb の材質試験法にフッ化水素酸を用いた操作を一つ加えるだけで簡便に二酸化ケイ素を除去することができ、Cd 及び Pb の回収率も 82~107% と良好であった。また、試験溶液の濃度は現行法と同じであるため、現行の標準溶液がそのまま使用できるという利点もある。しかし、毒性が強いフッ化水素酸を使用するため、操作には注意と熟練を要する。また、金属、ガラス等を腐食させるため、耐腐食性のドラフトや専用の器具が必要である。

一方、新たに開発したアルカリ熔融法はフッ化水素酸を使用せずに二酸化ケイ素を溶解

することが可能であり、回収率も80~94%と良好であった。誘導結合プラズマ発光強度測定法及び原子吸光光度法における定量限界はCdで2 µg/g (ほ乳器具は0.2 µg/g)、Pbで20 µg/g (ほ乳器具は2 µg/g) とフッ化水素法に比べて10倍高いが、Cdは規格値の1/50、Pbは1/5まで定量可能であった。また、電気加熱方式原子吸光光度法でのCd及びPbの定量限界は1及び0.2 µg/gであり、ほ乳器具でも規格値の1/10または1/50まで定量可能であった。

シリコーンゴム中のCd及びPbはフッ化水素法またはアルカリ熔融法により分析が可能である。両者は同等の分析精度を持つ試験法である。耐腐食性のドラフトをもち、安全対策を十分にとるならばフッ化水素法も使用可能であるが、有害な試薬を使用しないアルカリ熔融法ほどこの試験機関でも実施可能という利点がある。

研究協力者

石川正夫、河野政美、北村隆司、工内康史、
西川和男、上田 武、斎藤健一

：日本ゴム工業会

菅沼紀之、青木 寿：シリコーン工業会

植野光平：(株)プライムポリマー

神原昭夫：日本グローブ工業会

飯島章夫：日本調理用手袋協会

荒谷義光：ピジョン(株)

数馬安男：富士電機リテイルシステムズ

中出 伸一：(社)日本ゴム協会

植田新二：(財)化学物質評価研究機構

平原嘉親、阿部 裕

：国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

シリコーンゴムは耐熱性、耐寒性に優れ、酸素や紫外線に対しても極めて安定であり、添加剤の使用も少ないため、ほ乳用乳首や各種パッキン、食品製造用機器のチューブなどに使用されている。また、近年では電子レンジやオーブンなどで高温使用するシリコーンゴム製調理器具も多数販売されている。

これらシリコーンゴム製品では「シリコーン」、「シリコン」、「シリコーンゴム」、「シリコンゴム」、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と様々な材質表示がなされており、

試験機関ではゴムと合成樹脂のどちらの規格を適用すべきか混乱が生じ、合成樹脂と誤認する場合もある。

また、食品衛生法ではすべての合成樹脂及びゴム製品においてカドミウム (Cd) 及び鉛 (Pb) の材質試験が設定されており、合成樹脂並びにはほ乳器具を除くゴム製品では各 100 µg/g 以下、ゴム製ほ乳器具では各 10 µg/g 以下とされている。しかし、現行の試験法を用いてシリコーンゴム製品の試験を行った場合には回収率が悪いため、正確な測定値が得られず、また GLP に対応できないという問題が存在する。そのため、新たな試験法の開発が望まれている。そこで、今年度は食品衛生法におけるシリコーン製品の材質表示を明確にするとともに、簡便で精度の高い Cd 及び Pb 試験法を検討したので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

2010年に東京都内の小売店またはインターネットで購入したシリコーンゴム製ほ乳用乳首2検体及びほ乳器具以外のシリコーンゴム製器具(ヘラ1製品の色違い4検体、おかずカップ4製品の色違いを別検体として10検体、チョコレート型2検体、ターナー、製氷皿及びボウル各1検体)20検体

2. 試薬等

カドミウム標準原液：1000 µg/mL 標準液、鉛標準原液：1000 µg/mL 標準液 以上 SCP Science 社製

カドミウム及び鉛標準溶液：カドミウムまたは鉛標準原液をそれぞれ 1 mol/L 硝酸で適宜希釈した。

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)：特級 99.5%、水酸化ナトリウム (NaOH)：特級 97%、水酸化カリウム (KOH)：特級 85%、ホウ酸 (H₃BO₃)：特級 99.5%、酢酸アンモニウム：特級 97%、硝酸：有害金属測定用 比重 1.38 純度 60%、硫酸：特級 95% 以上シグマアルドリッチジャパン(株)製

炭酸カリウム (K₂CO₃)：特級 99.5% 和光純薬 (株) 製

フッ化水素酸：特級 46% 森田化学工業 (株)

水：MILLI-Q Gradient (Millipore 社製) により精製した超純水

イミノ二酢酸型弱陽イオン交換樹脂充てん固相抽出カラム (キレートカラム)：Nobias chelate-PB-1 (250 mg) 日立ハイテックフィールドィング (株) 製及び InertSep ME-1 (250 mg 及び 500 mg) GL サイエンス (株) 製

3. 装置

ガスバーナー：soudogaz 206 オート コー ルマンジャパン (株) 製

誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) 計：SPS7800 SII ナノテクノロジー(株)製

原子吸光分析 (AAS) 計：AA-6800, ASC-6100 以上(株)島津製作所製

電気加熱方式原子吸光分析 (GFAA) 計：グラファイトファーネスアトマイザ GFA-EX7, AA-6800, ASC-6100 以上(株)島津製作所製

4. 測定条件

1) 誘導結合プラズマ発光強度法 (ICP 法)

高周波出力：1.2 kW、キャリアーガス：アルゴン 0.35 L/min、プラズマガス流量：アルゴン 17 L/min、補助ガス流量：アルゴン 0.6 L/min、測定波長：Cd 214.438 nm, Pb 220.353 nm

2) 原子吸光光度法 (AAS 法)

フレーム：空気-アセチレンフレーム、ガス流量：2.0 L/min、測定波長：Cd 228.3 nm, Pb 283.3 nm、ランプ電流：10 mA、スリット幅：1.0 nm、積分時間：10 秒

3) 電気加熱方式原子吸光光度法 (GFAA 法)

ランプ電流：10 mA、ガス流量：アルゴン 1.0 L/min、サンプル量：10 µL、測定波長：Pb 283.3 nm、灰化温度：250°C、原子化温度：2400°C、グラファイトチューブ：高密度グラファイトチューブ

5. 試験溶液の調製

1) 現行法

試料を細切し、その 1 g を耐熱ガラス製の蒸発皿に採り、硫酸 2 mL を加えて徐々に加熱し大部分を炭化した後、450°C の電気炉で加熱し灰化した。残留物に塩酸 (1→2) 5 mL を加え、水浴上で蒸発乾固したのち、0.1 mol/L 硝酸 20 mL を加えて溶解し試験溶液とした。

2) フッ化水素法

試料を細切し、その 1 g を耐熱ガラス製の蒸発皿に採り、現行法に従って灰化した。残さをポリフルオロエチレン製ビーカーに移しフッ化水素酸 5 mL を加え、ホットプレート上で蒸発乾固した。残留物に塩酸 (1→2) 5 mL を加え、水浴上で蒸発乾固したのち、0.1 mol/L 硝酸 20 mL を加えて溶解し試験溶液とした。

3) アルカリ熔融法

① 試料溶解液

試料を細切し、その 0.5 g を白金またはニッケルるつぼに量り採り、NaOH 5 g 及び H₃BO₃ 2 g を加えかき混ぜた後、るつぼばさみではさみガスバーナーで緩やかに加熱して試料を完全に熔融させた。放冷後、るつぼご

と75 mLの熱水に入れ、適宜加温しながら振り混ぜ、るつぼ中の固形物を溶解した。この液をドラフト内でかくはんしながら硝酸15 mLに注ぎ入れ、室温で一晩放置後、水を加えて100 mLとし試料溶解液とした。

②試験溶液

(1) 吸着法

試料溶解液を10 mL採取し、pH試験紙で確認しながら10%NaOHを加えて中和後、さらに1 mL添加して沈殿を析出させた。この懸濁液を3,000 rpmで5分間遠心分離を行い上清を取り除いた。残さに水10 mLを加えて激しく振とうし3,000 rpmで5分間遠心分離し上清を取り除いた。残さに3 mol/Lの硝酸8 mLを加えて激しく振とうし、一晩放置後に3,000 rpmで5分間遠心分離した。上清を採取し、3 mol/L硝酸を加えて10 mLとしたものを試験溶液とした。

(2) 固相抽出法1

試料溶解液10 mLに水20 mLを加えた後、1 mol/L酢酸アンモニウム溶液を加えてpH 3.5に調整した。この液をあらかじめメタノール5 mL、4 mol/L硝酸5 mL及び水10 mLでコンディショニングしたキレートカラム(250 mg)に注入した。さらに1 mol/L酢酸アンモニウム溶液及び水10 mLを注入した。その後、4 mol/L硝酸2.5 mL及び水5 mLで溶出し、水を加えて10 mLとし試験溶液とした。

(3) 固相抽出法2

試料溶解液100 mLにかくはんしながら5 mol/L酢酸アンモニウム溶液を15 mL加えた後、1 mol/L酢酸アンモニウム溶液を加えpH 3.5に調整した。この液をあらかじめメタノール5 mL、4 mol/L硝酸5 mL及び水10 mLでコンディショニングしたキレートカラム(500 mg)に注入した。さらに1 mol/L酢酸アンモニウム溶液及び水10 mLで洗浄した。その後、4 mol/L硝酸2.5 mL及び水5 mLで溶出し、水を加えて10 mLとし試験溶液とした。

C. 研究結果

1. シリコーンゴム製品の材質表示

現在市販されているシリコーン製品では、同じ性状の製品であるにもかかわらず、材質表示が「シリコーン」、「シリコン」、「シリコーンゴム」、「シリコンゴム」、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と様々である。

「シリコン(Silicon)」は半導体材料としてよく知られる元素の一つケイ素(Si)のことであり、「シリコーン(Silicone)」はケイ素をもとに合成したポリジメチルシロキサンなどのシロキサン系ポリマーを意味する。しかし、実際には混同して使用されている。器具・容器包装の材質はシロキサン系ポリマーであることから、「シリコン」は誤りであり「シリコーン」を使用しなければならない。

一方、シリコーン樹脂とは、シリコーンゴム、シリコーンオイル、シリコーンワニスなどのポリシロキサンの総称であり、合成樹脂であることを意味するものではない。シリコーン樹脂の中でゴム弾性を有するものがシリコーンゴムである^{1,2)}。すなわち、現在市販されている器具・容器包装の大部分はシリコーンゴム製であり、食品衛生法のゴムの規格基準が適用される。

しかし、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」など「樹脂」という言葉を用いて表示されている製品については、合成樹脂とゴムのどちらの規格を適用すべきかという問い合わせがしばしばあり、合成樹脂と誤認して試験された例もある。また、家庭用品品質表示法では合成樹脂製の食器用、食卓用または台所用の器具について材質表示を義務付け、その用語を示しているが、ゴム製品については材質表示の規程がない。

現状のような「シリコン樹脂」や「シリコーン樹脂」という材質表示は、合成樹脂と誤認するなどの混乱を生じている。そのため、食品用器具・容器包装においては「シリコーンゴム」に表示を統一することが望まれる。

2. 現行の Cd 及び Pb 試験法の問題点

現行の食品衛生法では、ゴムの材質試験として Cd 及び Pb の含有量がほ乳器具で各 10 µg/g 以下、その他の器具・容器包装で各 100 µg/g 以下に規制されている。その試験法は、試料 (1 g) に硫酸 2 mL を加えて大部分が炭化するまで加熱し、その後 450°C の電気炉で加熱して灰化する。その灰分に塩酸 (1→2) 5 mL 加えた後、水浴上で蒸発乾固する。残さを 0.1 mol/L 硝酸 20 mL に溶解して試験溶液とし、原子吸光光度法または ICP 法で測定する。

しかし、シリコーンゴム製品をこの試験法で試験した場合、材質の耐熱性が高く、加熱時に発泡するため、完全に炭化及び灰化操作に時間がかかる。しかも、シリコーンゴムの主な組成元素であるケイ素が熱硫酸で酸化され酸に不溶の二酸化ケイ素を形成し、Cd や Pb を吸着する。そのため、回収率が低下し、正確な含有量を測定できず、また GLP に適応できないという問題がある。

シリコーンゴム製チョコレート型-1 1 g に Cd 及び Pb 標準原液を 100 µL 添加し、現行法に従って試験したところ、回収率は Cd で 57±8%、Pb で 39±12%であった。このように現行の試験法では回収率が 60%未満で標準偏差も Pb では 10%を超えている。

そこで、分析精度が良くしかも簡便な試験法として、フッ化水素法とアルカリ熔融法を検討した。

3. フッ化水素法

1) フッ化水素酸による二酸化ケイ素の除去

JIS T9010 ゴム製品の生物学的安全性に関する試験方法³⁾では、ゴム製品中の Cd 及び Pb 含有量を測定する方法として現行の食品衛生法と同じ試験法が記載されている。しかし、シリコーンゴム製品については別途フッ化水素酸を使用した試験法が記載されている。本法は試料を硫酸で灰化後、残さにフッ化水

素酸を添加して主成分である二酸化ケイ素をフッ化ケイ素またはヘキサフルオロケイ酸とし、加熱によりこれらを揮散させて除去する方法である。

そこで JIS T9010 に従い、現行法にフッ化水素酸による二酸化ケイ素の除去操作を加えた方法により添加回収試験を行った。

2) 添加回収試験

試料 (チョコレート型-1 及びほ乳用乳首-1) 1 g に Cd 及び Pb 標準原液を添加し、回収試験を行った。添加量はチョコレート型-1 は Cd 及び Pb 標準原液を各 100 µL (100 µg/g 相当)、ほ乳用乳首-1 は各 10 µL (10 µg/g 相当) とした。その結果を表 1 に示した。

Cd 及び Pb の回収率は、チョコレート型 1 では 93 及び 82%と良好であり、添加量の少ないほ乳用乳首 1 でも 107 及び 102%と良好であった。

表 1 フッ化水素法による添加回収試験

試料	回収率 (%)	
	Cd	Pb
チョコレート型-1	93 ± 3	82 ± 2
ほ乳用乳首-1	107 ± 3	102 ± 5

添加量: 100 µg/g (チョコレート型-1)、10 µg/g (ほ乳用乳首-1)
数値は3試行の平均値 (%) ± SD

3) 実用性

本法は通常 Cd 及び Pb の材質試験法に操作をひとつ加えるだけで簡便で多数の検体を同時に試験でき、しかも回収率は良好であった。

しかし、二酸化ケイ素の溶解に用いるフッ化水素酸は非常に毒性が強く、労働安全衛生法の第一種指定化学物質に指定されており、取り扱いには注意と熟練を要する。作業の際は厚手のゴム手袋などの防護具を用い、皮膚に接触した場合の応急処置用として、グルコン酸カルシウム等の可溶性カルシウム製

剤の準備も必要である。また、ガラス等を腐食させるため、ドラフトなどの設備をフッ化水素酸耐性とし、器具を専用にすることが望ましい。さらに、シリコンゴムの硫酸灰化の行程は他のゴムに比して長時間を要する。

以上のことから、フッ化水素酸の取り扱いに十分に注意するならば本法は有用な試験法である。

4. アルカリ熔融法

1) 試料の分解

①アルカリ熔融法と熔融剤

フッ化水素酸を使用せずに二酸化ケイ素を分解することが可能なアルカリ熔融法^{4,7)}について検討した。

二酸化ケイ素の熔融剤として Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaOH 、 KOH またはこれらを含む混合物がよく使用される^{4,8)}。そこで、表2に示す4種類の熔融剤についてシリコンゴムの分解に適用できるかどうか確認した。

表2 検討に用いたアルカリ熔融剤

熔融剤1	Na_2CO_3 0.2g、 K_2CO_3 5g
熔融剤2	NaOH 5g
熔融剤3	NaOH 5g、 H_3BO_3 2g
熔融剤4	KOH 5g、 H_3BO_3 2g

重量はいずれも試料 0.5 g に対する量

シリコンゴム製ほ乳乳首 (0.5 g) に熔融剤を加え、トーチバーナーを用いて緩やかに加熱して分解の様子を確認した。その結果、熔融剤1では分解力が足りず試料は完全には分解しなかった。熔融剤2では大部分の試料が分解するものの煤状のものが少し残った。さらに加熱時に試料がやや激しく発火した。

一方、熔融剤3及び4では加熱時に発火を伴うものの熔融剤2と比べて穏やかであり、試料は完全に分解した。熔融剤3及び4ともにバーナーでの加熱は2~3分程で終了した。熔融剤4は熔融剤3と比べて分解力が強いが、

るつぼへのダメージが大きかった。そのため、熔融剤3を用いることとした。

②るつぼの選択

アルカリ熔融に使用するるつぼは、酸・アルカリに腐食されない白金製のものが最も適している。しかし、非常に高価であり、所有数が少ないと一度に多くの検体を試験できない。また、他の材質と比べてやや軟らかいため型くずれしやすく取り扱いにくい。さらに、ICP法においてはCdの測定波長(214.438 nm)と白金の波長(214.423 nm)が近く、干渉を受けたり、装置によってはこれらのピークが分離できない場合もある。そこで、他の材質のるつぼで代用可能か検討した。

磁製、アルミナ製、ニッケル製及びジルコニウム製のるつぼが市販されているが、磁製及びアルミナ製ではアルカリ熔融に耐えられない。そこで、ニッケル及びジルコニウム製のるつぼを用いて試料の熔融を試みたところ、ニッケル製のるつぼでは問題なく熔融できた。一方、ジルコニウム製のるつぼは加熱時の温度が十分上がらず試料を完全には熔融できなかった。

ニッケル製のるつぼは白金に比べアルカリ熔融時の耐性がやや低く、若干劣化しやすいという欠点があるが、安価であり、硬いため取り扱いやすい。また、ニッケルの波長はCdやPbと明らかに異なるため、試験溶液に混入しても測定値に影響を及ぼさない。

このように白金製のるつぼの他にニッケル製のるつぼも使用可能であった。ただし、いずれのるつぼも加熱時間が長くなると劣化するため、試料溶解後は直ちに加熱をやめ、過剰な加熱は行わないように注意する必要がある。

2) 試験溶液の調製

①酸溶液への溶解

アルカリ熔融後、るつぼを室温程度まで放冷し、るつぼごと75 mLの熱水に入れ、適宜加温しながら振り混ぜてるつぼ中の固形物を溶解した。しかし、Cdは常温では強アルカリ

に溶解しないため、溶液中に懸濁状態で存在しており、このままでは測定できない。また、ICP法やAAS法で測定を行う際の試験溶液は中性または酸性が望ましい。

しかし、この溶液に硝酸を加えて中和したところ、中和直前でケイ酸塩または二酸化ケイ素の沈殿が析出し、さらに硝酸を添加して酸性としても溶解せず、一部のCd及びPbはこの沈殿に吸着され回収率の低下を招くと考えられた。そこで、常に酸性状態を維持するよう硝酸15 mLに少量ずつ溶液を添加した。その結果、沈殿は析出せず、透明な酸性溶液とすることができた。ただし、この操作は硝酸ガスの発生と発熱を伴うため、ドラフト内で操作する必要がある。Cdを完全に溶解するため、この溶液を一晩放置後、水を加え100 mLとして試料溶解液とした。

②Naの除去

試料溶解液をICP法で測定したところ、溶融剤のNaOHが大量に混入しており、ネブライザー一部で塩析して流路が詰まる場合があった。また、大量に混入するNaがCdやPbの測定値に影響を与えることが危惧された。そのため、Naの除去法を検討した。

(1) 吸着法

試料溶解液を中和したときに析出する不溶性のケイ酸塩または二酸化ケイ素にCd及びPbを一旦吸着させた後、Naを水で溶解して洗い流し、残さからCd及びPbを抽出する方法を検討した。チョコレート型1から得られた試料溶解液100 mLにCd及びPb標準原液を50 µL添加し、その10 mLを用いて吸着法により調製した試験溶液をICP法で測定してCd及びPbの回収率を確認した。

その結果、ネブライザー一部での流路の詰まりは改善され、Pbの回収率も70%とほぼ良好であった。しかし、Cdは61%とやや低く、水に一部が溶解したものと考えられた。さらに、試験溶液を導入するとプラズマ炎がオレンジ色に発色したことから、Naが十分に除去され

ておらず、測定時のNaの影響を完全に排除できていないと考えられた。

(2) 固相抽出法1 (ほ乳器具以外の試験溶液)

次に、キレートカラムを使用した除去法を検討した。キレートカラムはポリマーにイミノ二酢酸型弱陽イオン交換基を導入した樹脂を充てんしたもので、2価以上の金属陽イオンは保持されるが、1価のイオンは保持されない⁹⁾。そのため、海水中の重金属を測定する際に用いられており、NaやKを除去し、CdやPbを選択的に濃縮することができる¹⁰⁾。

通常これらキレートカラムに負荷する際、溶液の液性は中性付近が最適とされているが、中和によるケイ酸塩等の析出やCd及びPbの溶解性から、試料溶解液を酸性のままとしておきたい。また、キレート樹脂へのCdやPbの保持に共存するケイ酸が影響することも懸念された。

そこで、市販のキレートカラムであるNobias chelate-PB-1及びInertSep ME-1 (250 mg)を用いて、試料溶解液のpHによるCd及びPbの回収率を確認した。

チョコレート型-1から得られた試料溶解液10 mLにCd及びPb標準原液を5 µL (100 µg/g相当)添加し、水20 mLを加えた後、0.25 mol/L NaOH溶液または1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を加えてpHメーターで確認しながらpH 2.5~6の範囲で0.5刻みに調整した。固相抽出法1により調製した試験溶液をICP法で測定し、Cd及びPbの回収率を確認した。

その結果、いずれのキレートカラムでも、pH 2.5~6のすべてのpHにおいて試験溶液を導入した際にネブライザー一部での詰まりはなく、プラズマ炎の色は標準溶液とほぼ同じであった。このことから、大部分のNaは除去できたと考えられた。

Cd及びPbの回収率については、いずれのキレートカラムでもほぼ同じ傾向を示した(表3)。pH 3~4.5ではCd、Pbともに80%

表3 チョコレート型-1におけるCd及びPbの回収率と試料溶解液のpHの影響

キレート カラム	元素	pH							
		2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6
Nobias (250 mg)	Cd	23	87	102	97	91	88	86	71
	Pb	70	88	92	98	84	63	66	46
InertSep (250 mg)	Cd	27	96	106	98	92	92	88	80
	Pb	102	102	96	96	80	71	73	71

数値は回収率(%)

以上であり、特に pH 3.5 及び 4 では 90%以上と良好であった。pH 2.5 では Cd で明らかに低く、キレートカラムに保持されなかったためと考えられた。一方、pH 5 以上では Pb でやや低かった。これは試料溶解液に共存するケイ酸イオンと競合して一部がキレートカラムに保持されなかったためと考えられた。そこで、pH を 3.5 に調整することとした。

本法により試験溶液を調製した場合、規格値に相当する濃度は 0.5 µg/mL となる。ICP 法及び AAS 法における定量限界は 0.1 µg/mL 程度であるため、規格値の 1/5 程度まで定量可能であり、試験法として十分適用可能であった。

(3) 固相抽出法 2 (ほ乳器具の試験溶液)

ほ乳器具の規格値は一般製品の 1/10 と低い値に規定されている。そのため、固相抽出法 1 を用いて試験溶液を調製すると、規格値に相当する濃度は 0.05 µg/mL となり、ICP 及び AAS 法では定量限界以下となってしまう測定できない。

そこで、試料溶解液の全量 (100 mL) をキレートカラムに負荷し、10 倍に濃縮して試験溶液を調製することとした。ただし、キレートカラムに負荷される Na やケイ酸の量も 10 倍となるため、樹脂の充てん量が多い InertSep ME-1 (500 mg) を加えた 3 種類のキレートカラムを用いて、試料溶解液の pH と Cd 及び Pb の回収率を確認した。

ほ乳用乳首-1 から得られた試料溶解液 100

mL に Cd 及び Pb 標準原液を 5 µL (10 µg/g 相当) 添加後、2.5 mol/L NaOH 溶液及び 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を加えて pH を 3 ~ 4.5 に調整し、固相抽出法 2 により調製した試験溶液を ICP 法で測定して Cd 及び Pb の回収率を確認した (表 4)。

表4 ほ乳用乳首-1におけるCd及びPbの回収率と試料溶解液のpHの影響

キレート カラム	元素	pH			
		3	3.5	4	4.5
Nobias (250 mg)	Cd	65	92	84	75
	Pb	65	66	56	58
InertSep (250 mg)	Cd	59	90	81	85
	Pb	71	67	74	63
InertSep (500 mg)	Cd	90	103	100	88
	Pb	90	90	87	86

数値は回収率(%)

いずれのキレートカラムにおいてもすべての pH において、試験溶液を導入した際にネブライザー部での詰まりはなく、プラズマ炎の色は標準溶液とほぼ同じであり、大部分の Na は除去できたと考えられた。しかし、Cd 及び Pb の回収率については、チョコレート型-1 と同様に pH 3.5 付近で最も高かったが、Nobias 及び InertSep (250 mg) では Pb で 56 ~ 74% とやや低かった。一方、InertSep (500 mg) では、Pb の回収率も良好であり、特に pH 3 ~ 3.5 で 90% 以上であった。また Cd も pH 3

を含め広い範囲で88%以上の回収率が得られた。

以上のことから、固相抽出法2ではキレート樹脂充てん量が500 mgと多いキレートカラムを使用し、試料溶解液は(2)と同様にpH 3.5に調整することとした。

(4) pH調整用アルカリ溶液

キレートカラムに負荷する際の試料溶解液のpHは3.5が最適であったことから、NaOH溶液と酢酸アンモニウム溶液を用いて、pH調整用のアルカリ溶液を検討した。

強アルカリ性のNaOH溶液では少量の添加でpHが大きく変動してしまい、微妙な調整がやや困難であった。pH 3.5であれば弱アルカリ性の酢酸アンモニウム溶液のみで調整でき、しかも酢酸アンモニウムの緩衝作用によりpHの上昇が緩やかで調整が容易であった。

固相抽出法1でpHを3.5に調整するのに必要な液量は、1 mol/Lの酢酸アンモニウム溶液で約8 mL程度と適量であった。固相抽出法2ではその10倍量が必要となるため、5 mol/L酢酸アンモニウム溶液を15 mL加えた後、1 mol/L酢酸アンモニウム溶液でpH 3.5に調整することとした。

③溶解時間

試料溶解液を調製する際、Cdを完全に溶解するため一晚放置したが、試験に要する時間はできるだけ短いほうが望ましい。そこで、この放置時間の短縮を検討した。放置時間1、3、6時間60℃及び16時間室温で放置、直ちに試料溶解液及び試験溶液を調製し、Cd及びPbの回収率を確認した(表5)。

その結果、Pbは放置時間が3時間以上であれば回収率がほぼ一定となり90%以上の回収率が得られた。しかし、Cdは放置時間が長くなるとともに回収率も増加し、60℃で6時間放置するよりも室温一晚の方が回収率が良好であった。そこで、十分な回収を得るためには一晚以上の放置が必要と考えられた。

表5 試料溶解液の放置条件による回収率

放置時間及び温度	回収率 (%)	
	Cd	Pb
1 時間、60℃	68	83
3 時間、60℃	77	92
6 時間、60℃	80	91
16 時間、室温	86	90

数値は3試行の平均値(%)±SD

3) シリコンゴムのCd及びPb試験法

以上の検討結果をもとにアルカリ溶解法によるシリコンゴムのCd及びPb試験法を確立した。そのフローチャートを図1に示した。

4) 添加回収試験

①ほ乳器具以外

試料(チョコレート型-1)0.5 gにCd及びPb標準原液50 µL(100 µg/g相当)を添加し、回収試験を行った。試験溶液の調製には図1の固相抽出法1を用い、ICP法及びAAS法で定量した。その結果を表6に示した。

いずれの測定法でもCd、Pbともに80%以上の良好な回収率が得られた。ICP及びAAS法における定量限界はCdで2 µg/g、Pbで20 µg/gとフッ化水素法に比べて10倍高いが、Cdは規格値の1/50、Pbは1/5まで定量可能であった。

表6 添加回収試験(ほ乳器具以外の製品)

測定法	回収率 (%)	
	Cd	Pb
ICP法	83 ± 4	88 ± 3
AAS法	88 ± 2	83 ± 2

数値は3試行の平均値(%)±SD

試料 (0.5 g)

白金またはニッケル製のつぼに入れ、NaOH 5 g 及び H₃BO₃ 2 g を加えかき混ぜる
ガスバーナーで試料が完全に溶解するまで緩やかに加熱
室温まで放冷後、熱水 75 mL 中に入るつぼごと浸す
適宜加温及び振とうしながらつぼ内の固形物を溶解
るつぼを 5 mL 程度の水で洗浄しながら取り除く

試料分解液

硝酸 15 mL

ドラフト内でかくはんしながら試料分解液を少量ずつ注ぎ入れる
1、3 または 6 時間 60°C、または一晩室温で放置後、水で 100 mL に定容

試料溶解液

固相抽出法 1

試料溶解液 (10 mL)

水 15 mL を加える
1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液で pH 3.5 に調整
イミノ二酢酸キレート樹脂ミニカラム (250 mg) に負荷
(コンディショニング: MeOH 5 mL、4 mol/L 硝酸 5 mL、水 10 mL)
1 mol/L 酢酸アンモニウム 10 mL 及び水 10 mL で洗浄
4 mol/L 硝酸 2.5 mL 及び水 5 mL で溶離

溶離液

水で 10 mL に定容

試験溶液 (ほ乳器具: GFAA で測定、ほ乳器具以外: ICP 及び AAS で測定)

固相抽出法 2

試料溶解液 (100 mL)

5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 15 mL を添加
1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液で pH 3.5 に調整
イミノ二酢酸キレート樹脂ミニカラム (500 mg) に負荷
(コンディショニング: MeOH 5 mL、4 mol/L 硝酸 5 mL、水 10 mL)
1 mol/L 酢酸アンモニウム 10 mL 及び水 10 mL で洗浄
4 mol/L 硝酸 2.5 mL 及び水 5 mL で溶離

溶離液

水で 10 mL に定容

試験溶液 (ICP 及び AAS で測定)

図 1 アルカリ熔融法によるシリコンゴムの Cd 及び Pb 試験のフローチャート

②ほ乳器具

試料（ほ乳用乳首-1）0.5 gにCd及びPb標準原液を5 µL（10 µg/g相当）添加し、固相抽出法2を用い回収試験を行った（表7）。

ほ乳器具においてもCd、Pbともに80%以上の良好な回収率が得られた。定量限界はCdで0.2 µg/g、Pbで2 µg/gであり、Cdは規格値の1/50、Pbは1/5まで定量可能であった。

表7 添加回収試験（ほ乳器具）

測定法	回収率 (%)	
	Cd	Pb
ICP法	80 ± 7	80 ± 9
AAS法	84 ± 9	94 ± 4

数値は3試行の平均値(%)±SD

5) GFAA法による定量

前述のようにICP及びAAS法における定量限界は、固相抽出法1の場合はCdで2 µg/g、Pbで20 µg/g、固相抽出法2の場合はCdで0.2 µg/g、Pbで2 µg/gである。そのため、ほ乳器具以外は固相抽出法1、ほ乳器具は固相抽出法2を用いることにより、Cdは規格値の1/50、Pbは1/5まで定量可能であった。

一方、GFAA法はICPやAAS法よりもCdで2倍、Pbで約100倍高感度であり、固相抽出法1を用いても定量限界はCdで1 µg/g、Pbで0.2 µg/gであった。

そのため、GFAA法で定量するならば、ほ乳器具でも固相抽出法1を用いてCd及びPbの規格値の1/10及び1/50まで、固相抽出法2を用いると1/100及び1/500まで定量可能

である。

6) 本法の実用性

本法は有害なフッ化水素酸を使用せずに二酸化ケイ素を溶解することが可能であり、また硫酸で灰化する必要がないため、試料を短時間で容易に分解することができる。しかも、添加回収率は80%以上と良好である。一方、Na除去に用いるキレートカラムがやや高価であるという欠点がある。また、熔融後の試料中のCdを酸に溶解させるため一晩放置することから試験時間としてはフッ化水素酸と同程度となる。

5. 市販製品の測定

シリコンゴム製ほ乳用乳首2検体及びほ乳器具以外のシリコンゴム製器具11製品20検体について、アルカリ熔融法を用いて試験溶液を調製しICP法によりCd及びPb含有量を測定した（表8）。

ほ乳用乳首はシリコンゴムと表示された2検体を用いたが、Cd及びPbはいずれからも検出されなかった。

ほ乳器具以外の器具では、表8に示すように材質表示が様々であったが、いずれもゴム弾性を有するためシリコンゴムと判断した。Cd及びPbは顔料として使用されることがあることから、ヘラは色違いの製品、おかずカップ1～3は同一パッケージ内の色の異なる個体を別の検体として試験した。しかし、Cd及びPbはいずれの検体からも検出されなかった。

表8 市販製品中のCd及びPb含有量

試料	材質表示	製造国	色	含有量 (µg/g)	
				Cd	Pb
ほ乳用乳首-1	合成ゴム (シリコーンゴム)	タイ	透明	<0.2	<2
ほ乳用乳首-2	合成ゴム (シリコーンゴム)	日本	透明	<0.2	<2
ヘラ	シリコン樹脂	中国	赤・緑 黄・ピンク	すべて <2	すべて <20
おかずカップ-1	シリコン樹脂	中国	黄緑・ピンク 青・オレンジ	すべて <2	すべて <20
おかずカップ-2	シリコーン樹脂	中国	黄緑 オレンジ	すべて <2	すべて <20
おかずカップ-3	シリコーン樹脂	中国	黄緑・緑 オレンジ	すべて <2	すべて <20
おかずカップ-4	シリコン	中国	黄緑	<2	<20
チョコレート型-1	シリコーンゴム	中国	赤	<2	<20
チョコレート型-2	シリコーン樹脂	中国	オレンジ	<2	<20
ターナー	シリコーンゴム	中国	灰色	<2	<20
製氷皿	シリコン樹脂	中国	ピンク	<2	<20
ボウル-1	シリコーンゴム	中国	オレンジ	<2	<20
ボウル-2	シリコンゴム	中国	緑	<2	<20

D. 結論

最近、電子レンジやオーブンで使用する各種シリコーンゴム製調理器具が流行となり多数販売されている。

それらの製品では「シリコーンゴム」、「シリコンゴム」、「シリコーン樹脂」、「シリコン樹脂」などの様々な材質表示がなされているが、現在市販されている器具の材質は大部分がシリコーンゴムである。「シリコーン樹脂」という材質表記は合成樹脂と誤認させる原因となるため、食品用器具・容器包装については「シリコーンゴム」に統一することが望まれる。

また、現行のゴム製器具及び容器包装の材質試験のCd及びPbの試験法は、シリコーンゴム製品では回収率が悪いことため試験結果が信頼できずGLPにも対応できない。そこで、フッ化水素法及びアルカリ熔融法を用いたシリ

コーンゴム中のCd及びPb試験法を検討した。

フッ化水素法は通常のCd及びPbの材質試験法に操作をひとつ加えるだけであり、簡便で多数の検体を同時に試験でき、回収率も82~107%と良好であった。また、試験溶液の濃度は現行法と同じとなるため、現行の標準溶液がそのまま使用できるという利点もある。一方、極めて有害で腐食性の強いフッ化水素酸を使用するため、専用の設備、試験者の熟練や安全対策などが必要である。

一方、アルカリ熔融法も同様に簡便で分析精度にも優れる。しかも、フッ化水素酸のような有害試薬を使用しない。回収率は80~94%であり、定量限界はCdで2 µg/g (ほ乳器具は0.2 µg/g)、Pbで20 µg/g (ほ乳器具は2 µg/g) とフッ化水素法と比べて10倍高いが、Cdは規格値の1/50、Pbは1/5まで定量可能であった。さらにPbについては測定法とし

てGFAA法を用いることでCd及びPbの規格値の1/10及び1/50まで定量可能であった。

両者は同等の分析精度を持つ試験法であるが、耐腐食性のドラフトをもち、安全対策を十分にとるならばフッ化水素法も使用可能であるが、有害な試薬を使用しないアルカリ熔融法はどこの試験機関でも実施することができる。

E. 参考文献

- 1) 丸山嘉蔵、New Food Industry、34、17-20、(1992)
- 2) 日本ゴム協会、ゴム用語辞典 (1997)
- 3) JIS T9010、ゴム製品の生物学的安全性に関する試験方法 (1999)
- 4) Mori H、Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using potassium hydroxide、J Materials Science、38、3461-3468 (2003)
- 5) 森英嗣、水酸化ナトリウムを用いたアルカリ融解による廃棄着色ガラスからの二酸化ケイ素の回収、J Ceramic Society of Japan、111、376-381、(2003)
- 6) 秋山耕一ら、誘導結合プラズマ発光分析法によるケイ素定量のための植物試料溶解法、分析化学、53、1229-1232、(2004)
- 7) 渡辺光義ら、アルカリ熔融/凝集重量法によるケイ酸塩試料中の二酸化ケイ素の高精度定量、分析化学、57、31-34、(2008)
- 8) 日本工業規格、JIS M 8314 二酸化チタン鉱石中の二酸化けい素定量方法 (1997)
- 9) 古庄義明ら、無機分析のための固相抽出分

離剤とその応用、分析化学、57、969-989 (2008)

- 10) 山崎美香ら、イミノ二酢酸・エチレンジアミン三酢酸キレート樹脂を用いた環境水中の微量金属元素分析、三重保環研年報、11、108-116 (2009)

F. 健康危害情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 六鹿元雄、山口未来、平原嘉親、河村葉子：ゴム製器具・容器包装の蒸発残留物試験、第47回全国衛生化学技術協議会年会 (2010.11)
- 2) 六鹿元雄：食品用器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質の分析法の開発、170回ゴム技術シンポジウム (2011.2)
- 3) 六鹿元雄、河村葉子：シリコーンゴム製品のカドミウム及び鉛試験法、日本食品化学学会第17回学術大会 (2011.5)

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし