

平成 13 年度厚生科学研究費補助金生活安全総合研究事業

食品用器具・容器包装等の 安全性確保に関する研究

総括・分担研究報告書

平成 14 (2002) 年 4 月

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

分担研究者 鎌田 国広 東京都立衛生研究所

分担研究者 外海 泰秀 国立医薬品食品衛生研究所

器具・容器包装の規格試験法の精度向上に関する研究

分担研究者 鎌田 国広 東京都立衛生研究所

研究要旨

食品衛生法の器具・容器包装に関する規格試験法の中には、回収率や再現性に問題があり精度管理に適合困難なもの、規制されている有害試薬を使用しているもの、現在の科学水準に対応が不十分なものなどがあり、これらの規格試験法の整備が求められている。そこで、今年度はポリ塩化ビニル中のクレゾールリン酸エステル（TCP）の材質試験法、合成樹脂一般規格のカドミウム及び鉛試験法及び合成樹脂一般規格の重金属試験について検討を行った。

クレゾールリン酸エステル（TCP）は、ポリ塩化ビニル（PVC）の可塑剤として食品以外の用途には使用されているが、毒性が強いことから食品衛生法では PVC 材質中に 1,000 ppm 以下と定めている。その規格試験法は TCP を加水分解してクレゾールとして測定しているが、有害試薬である四塩化炭素を使用しており、しかも操作が煩雑で回収率や再現性に問題がある。そこで TCP を分解せず直接分析する方法を検討した。TCP 標準品を GC/MS で測定したところ、*m* 及び *p*-クレゾールからなる 4 種類の異性体混合物であったが、個別の標準品は入手できない。そこで各異性体の検出感度がほぼ等しい HPLC-UV を用いる測定条件を検討したところ、Inertsil Ph-3 により異性体混合物を 1 本のピークとして検出できた。さらに試料中の他の可塑剤を除去するため、固相抽出カラムによる TCP の精製についても検討し、Sep-Pak Plus C18 により良好な分離が得られた。これらの結果から以下の試験法を確立した。細切または粉碎した試料をアセトニトリルで 37℃一晩抽出後濃縮し、アセトニトリル-水（1：1）溶液として固相抽出カラムに負荷し、アセトニトリル-水（2：1）で溶離し、HPLC-UV で測定した。本法について添加回収試験を行ったところ、ラップフィルム、手袋、容器等において 80%以上の良好な回収率が得られた。

次に、合成樹脂製の器具又は容器包装一般規格材質試験のカドミウムおよび鉛の規格において、塩酸処理した試料では高濃度の鉛が検出されるのに、公定法ではその 1/10 の測定値しか得られない事例が生じた。食品衛生法では、材質中のカドミウム及び鉛を 100 ppm 以上含有してはならないとし、その規格試験法は試料に硫酸を加え 450℃で乾式灰化後、灰化物を 0.1mol/L 硝酸に溶解し試験溶液とし、原子吸光法またはポーラログラフ法により測定すると定められている。しかし、合成樹脂には着色剤、安定剤、充填剤として無機物を多量に含有するものがあり、灰化時に硫酸を加えることにより無機成分が酸不溶の硫酸塩を生成し、カドミウム及び鉛の測定を妨害したことが推察される。

そこで、合成樹脂に添加される可能性のある無機物質が規格試験法によるカドミウム及び鉛の回収率に及ぼす影響について検討した。カドミウム及び鉛100 μ g に対し各種金属 1,000 μ g を添加し回収率を求めた結果、バリウム添加で鉛の回収率が著しく影響を受け、13%と大幅に回収率が低下することが認められた。また、アルミニウム、バリウム添加でカドミウムの回収率が97%、90%、チタン、アルミニウム、ケイ素添加で鉛の回収率が95%、94%、77%と若干低下した。そこで種々検討したところ、簡便な塩酸処理を追加することにより、回収率をカドミウムでは100%、鉛では80%以上に改善することができた。これらの結果から、規格試験法と同様の操作で灰化後、沈殿物の影響を除去するために塩酸15~20mlを加えかき混ぜて、水浴上で蒸発乾固し、冷後0.1mol/Lの硝酸に溶解し試験溶液を調製する方法を確立した。そこで、規格試験法と本法について、バリウム含有の市販ストローを用いてカドミウム及び鉛の添加回収試験を行ったところ、規格試験法では鉛の回収率が9~18%と極めて低かったが、本法では80~89%と良好な回収率が得られ、共存する無機物質の影響を受けない精度のよい分析法を確立することができた。また、規格試験法にはポーラログラフ法が併記されているが、有害試薬である水銀を用いることから削除することが望ましい。

一方、合成樹脂製及びゴム製器具及び容器包装の一般規格の溶出試験として、重金属試験が設定されているが、この試験は「添加物の規格基準」に準拠するように指示されている。ところが「添加物の規格基準」の重金属試験法を実施するためには、操作法の種類、鉛標準溶液の使用量及び試験溶液の採取量等を規定しておく必要があるが、それらが「器具・容器包装の規格基準」では示されておらず、現状では試験が困難である。そこで、現行及びこれまでの「食品、添加物等の規格基準」について調査を行い、「器具及び容器包装の規格基準」における重金属試験の変遷及び問題の経緯を明らかにした。その結果、不足事項を追加するだけでなく、重金属試験法を器具・容器包装の規格基準の中に記載するといった抜本的な改正が必要であると考えた。

研究協力者

金子 令子	東京都立衛生研究所	川井 信子	大阪市立環境科学研究所
船山 恵市	東京都立衛生研究所	山口 之彦	大阪市立環境科学研究所
羽石奈穂子	東京都立衛生研究所	尾崎 麻子	大阪市立環境科学研究所
河村 葉子	国立医薬品食品衛生研究所	大野 浩之	名古屋市衛生研究所
六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所	鈴木 昌子	名古屋市衛生研究所
渡辺 悠二	財)化学技術戦略推進機構		
池辺 克彦	大阪府立公衆衛生研究所		
柿本 幸子	大阪府立公衆衛生研究所		

<その1>ポリ塩化ビニルにおけるクレゾールリン酸エステル試験法の改良

主任研究者 河村葉子 国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者 六鹿元雄 国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者 渡辺悠二 財)化学技術戦略推進機構

A. 研究目的

クレゾールリン酸エステル(TCP)は、リン酸トリクレジル、トリクレジールフォスフェートとも呼ばれ、3個のクレゾールとリン酸とのエステル体である(CAS No. 1330-78-5)。クレゾールにオルト(*o*)、メタ(*m*)、パラ(*p*)体が存在するため、工業品は異性体の混合物として流通している。不燃性、柔軟性、耐水性、耐熱性があり、ポリ塩化ビニルの耐候性、難燃性に優れた可塑剤として電線被覆、農業用ビニル、建材などに用いられている。

しかし、TCPは毒性があり、大量摂取した場合、悪心、嘔吐、腹痛、下痢などがみられ、その後遅延性の末梢及び中枢神経症状が発症する。特に*o*-クレゾール体は毒性が強いことで知られる。ヒトの場合1~2 g程度の経口摂取で自覚症状がみられ、マウスLD₅₀は*o*-体の含有量により、2.4 g/kg体重(37%含有)及び7.5 g/kg体重(1.1%含有)と報告されている。

そのため、食品衛生法ではTCPをポリ塩化ビニルの材質中に1,000 ppm以下と定めている。この規格値は有効使用量の数百分の1程度で可塑剤としての効果が期待できない量である。測定の簡便性のために設定された数値であり、実質的には使用禁止を意味する。

食品衛生法で定める規格試験は、TCPを加水分解してクレゾールとし、ガスクロマトグラフィーで測定している。この試験法は抽出に有害試薬である四塩化炭素を用いている上に、抽出に4時間、アルカリ分解に2時間の還流を行い、その後液液分配を行

うなど、操作が煩雑で長時間を要する。また、定性、定量に用いるクレゾール標準溶液の異性体混合比が実際の製品とは一致していない。また、この試験法の回収率や再現性等が必ずしもよくない。

そこで、TCPを加水分解することなく直接分析することにより、四塩化炭素を使用せず、しかも簡便で精度の高い試験法を確立することを目的とした。

B. 研究方法

1. 試料

ポリ塩化ビニル無添加パウダー

ポリ塩化ビニル製手袋、ラップフィルム、ソフトトイ、容器、パイプ

ポリ塩化ビニル製クレゾールリン酸エステル含有シート(厚さ 3 mm) : TCP添加量が3.1、6.1及び8.8%の3種類、特注品、

2. 試薬

クレゾールリン酸エステル(リン酸トリクレジル、TCP)(異性体混合物) : 東京化成工業(株)製、アルドリッチ社製(純度90%以上)、和光純薬工業(株)製(TLCにより純度98%以上)

リン酸-*o*-トリクレジル(*o, o, o*-TCP) : GCにより純度96%以上、東京化成工業(株)製

リン酸-*m*-トリクレジル(*m, m, m*-TCP) : 純度97%以上、ACROS ORGANICS社製

リン酸-*p*-トリクレジル(*p, p, p*-TCP) : 純度98%以上、ACROS ORGANICS社製

リン酸ジフェニル2-エチルヘキシル : 東京化成工業(株)製

リン酸ジフェニルクレジル(異性体混合

物)：東京化成工業(株)製

n-ヘキサン、アセトン：残留農薬分析用、シグマアルドリッチジャパン(株)製

アセトニトリル：HPLC用、シグマアルドリッチジャパン(株)製

水：MILLI-Q SP (Millipore社製) により精製した超純水

固相抽出カートリッジ：Sep-Pak Plus C18 (360 mg)、OASIS HLB (60 mg) 以上 Waters社製、GL-Pak PLS-2 (270 mg) ジーエルサイエンス製

フィルター：サンプレッPLCR 13-LH (孔径 0.5 mm、直径13 mm) Millipore社製

3. 装置

高速液体クロマトグラフ(HPLC)：ポンプ LC-10AD、紫外可視検出器 SPD-10AVvp、カラムオープン CTO-10A、コントローラー SCL-10A、データ処理装置 C-R7A plus 以上 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 6890、質量分析計 5973 N 以上Agilent社製、コンピューター Vectra VL、Hewlett Packard社製

減圧遠心濃縮器：CVE-100 東京理化工機(株)製

4. GC/MS測定条件

カラム：キャピラリーカラム DB-1 (内径 0.25 mm、長さ15 m、膜厚 0.1 mm) J&W Scientific社製

カラム温度：50°C-20°C/min-300°C (10 min)

注入口温度：250°C

インレット温度：280°C

キャリアガス：He、3 mL/min

注入量：1 μ L

注入モード：スプリットレス

イオン化電圧：70 eV

イオン加速電圧：1.8 kV

測定モード：スキャン

スキャンレンジ： m/z 40~700

5. HPLC測定条件

カラム：Inertsil Ph-3 (4.6 mm i.d. \times 250 mm) ジーエルサイエンス製

ガードカラム：ステンレスカラム(1.0 mm i.d. \times 45 mm) にWhatman社製ODSゲルを充てんしたもの

移動相：65%アセトニトリル/水

カラム温度：50°C

注入量：20 μ L

検出器：UV (264 nm)

6. 試験溶液の調製

試料0.5 gを細切または粉碎後にアセトニトリル15 mLを加え、37°Cで一晩放置した。ろ過及び濃縮後、アセトニトリルを加え10 mLとした。その2 mLに水2 mLを加えたものを、固相抽出カートリッジ Sep-Pak Plus C18 (アセトニトリル5 mL及びアセトニトリル-水(1:1) 5 mLでコンディショニング後) に負荷した。アセトニトリル-水 (1:1) 5 mLで洗浄した後、アセトニトリル-水 (2:1) で溶出し、溶出液を10 mLに定容して試験溶液とした。

7. 添加回収試験

細切または粉碎した試料 0.5 gを精秤し、TCPアセトン溶液を1,000 ppmとなるように添加し、30分放置後、本法に従い試験操作を行った。

C. 研究結果及び考察

1. クレゾールリン酸エステル標準品

TCP標準品のアセトン溶液をGC/MSで測定したところ、図1に示すように、9.07分にメインピーク、8.96及び9.17分にその1/2程度のピーク、9.26分に1/8程度のピークの4本のピークが検出された。

一方、単一のクレゾールからなる *o,o,o*

TCP、*m, m, m*-TCP及び *p, p, p*-TCPをGC/MSで測定したところ、いずれも単一ピークを示し、図2に示すようなマススペクトル及び保持時間であった。

保持時間及びマススペクトルから、TCP標準品の4本のピークのうち、8.96分は *m, m, m*-TCP、9.26分は *p, p, p*-TCPと同定された。残りの9.07分及び9.17分のピークも類似したマススペクトルを示すことから、*m*-及び *p*-クレゾールからなるTCPと考えられ、保持時間から前者は *m, m, p*-TCP、後者は *m, p, p*-TCPと推定された。

入手した3社の標準品のクロマトグラムはよく一致したパターンを示した。このことから、一般に流通しているTCPは、*m*-体含有量が高い *m*-及び *p*-クレゾール混合物とリン酸との反応生成物であり、*o*-クレゾールを含む異性体は含有していないと推定される。

GC/MSではTCPのピークが4本に分離し、また *m, m, p*-TCP及び *m, p, p*-TCPの標準品が市販されていないことから、HPLCにより1本のピークとしてより簡便に定量する方法を検討した。

2. HPLCによる測定

TCP標準品、*o, o, o*-TCP、*m, m, m*-TCP及び *p, p, p*-TCPのUV吸収のスペクトルを測定したところ、これらはほぼ一致し、214 nm、264 nm及び 271 nmに極大吸収波長を示した(図3)。264 nmよりも214 nmの方が約10倍感度が高いが、フタル酸エステルも強い吸収を示すことから妨害を受けやすいと考えられた。また、264 nmでも十分な検出感度が得られたことからこれを検出波長とした。

HPLCで定量する場合には、すべてのTCP異性体を1本のピークにできれば、定量が簡便でしかも異性体比が異なった場合にも定量が可能となる。そこで、Inertsil Ph-3、

TSKgel Octyl-80Ts及び TSKgel ODS-80Tsの3種類のカラムを用いて、保持時間10分前後にピークが出現するように移動相のアセトニトリル含有量を設定して検討した。表1に示すように、いずれのカラムにおいてもTCP標準品は1本のピークを示した。しかし、TSKgel Octyl-80Ts及びTSKgel ODS-80Tsでは、*o, o, o*-TCPの保持時間が遅く、これが混在する場合には1本のピークとならなかった。一方、Inertsil Ph-3においては各異性体間の保持時間の差が最も少なく、*o, o, o*-体が中間にくることから、*o*-クレゾールを含む異性体が存在しても1本のピークとして出現すると考えられた。そこで、Inertsil Ph-3カラムを使用することとした。

上記の測定条件により、主な異性体の感度をピークの面積又は高さから比較したところ各異性体の感度は標準品に対し *o, o, o*-体、*m, m, m*-体がやや低く、*p, p, p*-体がやや高いことが分かった(表2)。しかし、TCPの主成分である *m*-及び *p*-を含む異性体では検出感度は1.0に近いと推定された。

以上のことから、Inertsil Ph-3カラムを用い、TCPを1本のピークとして定量することとした。

3. 検量線及び定量限界

本測定条件におけるTCP標準品のHPLCクロマトグラムを図4に示した。保持時間は9.3分で、検量線は0.5 ppmから100 ppmの範囲で直線性があり、定量限界0.5 ppm、検出限界0.1 ppmであった(図5)。

4. 他の添加剤の影響

既報¹⁾より本測定条件でTCPと保持時間が近い可能性のある可塑剤6種類について測定したところ、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル(DPOF)、及びリン酸ジフェニル

レジル(DPCF)の一部がTCPのピークと重なった。これらの化合物をGC/MSで測定したところ、DPOFは保持時間が8.20分、ベースイオンピーク m/z 251でマススペクトルもTCPと大きく異なり、TCPと容易に識別可能であった。一方、DPCFは混合物であるが、GC/MSによりその一部としてTCPを含むことが確認された。すなわち、HPLCで一致したのはTCPそのものであり、DPCFに含まれるTCPについても、もし含有量が高ければ規制の対象となると考えられた。

5. 試験溶液調製法の検討

ポリ塩化ビニルに含有される化合物の調製法としては、抽出法と溶解法があるが、ポリ塩化ビニル中のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)及びフタル酸ジイソノニル(DINP)の試験法の検討において²⁾、抽出法は軟質ポリ塩化ビニルの可塑剤に対して抽出率が高く、しかも簡便であった。

そこで、PVC製の手袋及びラップフィルムにTCPを添加し抽出率を検討した。抽出溶媒としてアセトン-ヘキサン(3:7)混液とHPLCへの移行が簡便であるアセトニトリルを選択し、比較を行った。各溶媒を加え、37°C一晩放置して抽出を行ったところ、両者とも80%以上の抽出率が得られたが、アセトニトリルでは、ほぼ全量のTCPを抽出することができた。また、TCPを含有するポリ塩化ビニル製シートを用いた場合にもアセトニトリルによりほぼ90%近く抽出できた(表3)。そこで、アセトニトリルによる抽出法を用いることとした。

6. 固相抽出カートリッジによる精製

本法により抽出操作を行うと、抽出液に大量の可塑剤が混入するため、このままHPLCに注入すると、HPLCクロマト上に巨大ピー

クが出現し、これら可塑剤のカラム内への残留による圧力の上昇、保持時間の変化などの問題が生じた。また、TCP測定後、溶媒グラジエントによりこれらの可塑剤を溶出させなければならいため、分析時間も長かかった。

そこで、固相抽出カートリッジによる試験溶液の精製を検討した。Sep-Pak Plus C18, OASIS HLB, GL-Pak PLS-2の3種のカートリッジを用い、アセトニトリル-水によりTCP及び可塑剤を溶出させた。その結果、Sep-Pak Plus C18に負荷してアセトニトリル-水(2:1)10 mLで溶出させると、TCPの回収率は97.6%と良好であり、しかもDEHPやDINPの混入もほとんどみられなかった(表4)。

また、アセトニトリル-水(1:1)5 mLではTCPの溶出が見られなかったことから、抽出液をアセトニトリル-水(1:1)溶液として負荷後、同濃度の混液5 mLで洗浄を行うこととした。

図6に示すように、固相抽出カートリッジ処理により、13分以降にみられた巨大な可塑剤のピークはほぼ消滅し、カラムの圧力上昇や保持時間の変化も解消された。さらに、これまでグラジエントによりアセトニトリル100%で巨大なピーク群を溶出していたが、精製後は65%アセトニトリル/水のコンスタントフローのみで測定可能となり、分析時間が短縮でき、ベースラインもより安定した。

7. 添加回収試験

PVCパウダー、PVC製手袋、ラップフィルム、玩具、容器、パイプについて添加回収試験を行った結果、84.7%~92.6%の良好な回収率が得られた(表5)。また、TCP含有PVCシートについて本法を適用したところ、

3 試料のいずれの試行においてもTCP添加量の80%以上の良好な回収が得られ(表6)、本法がPVC中のTCPの分析法として優れていることが示された。

図7に示すように、各試料のHPLCクロマトグラムにおけるTCP保持時間のベースラインは概ね良好であるが、一部の試料で若干のピークが見られることから、定量限界は試料あたり100 ppmとした。

D. 結論

現在のクレゾールリン酸エステルの公定法は、抽出時に有害試薬である四塩化炭素を使用するという問題を抱えており、しかも還流抽出4時間、還流アルカリ分解2時間、その後の液液分配の工程など試験操作が極めて煩雑で、さらに回収率が十分でない、ばらつきが大きいなどの分析精度の問題も指摘されてきた。

今回開発した直接分析法は、極めて簡便であり、しかも回収率や再現性にも優れ、有用性の高い試験法であると考えられる。

E. 文献

- 1) 河村葉子、互井千恵子、前原玉枝、山田 隆：食品衛生学雑誌、40、189-197 (1999)
- 2) 河村葉子、六鹿元雄、米谷民雄：平成13年度食品・添加物等規格基準に関する試験検査—容器包装規格基準等作成報告書(2002)

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表 なし
 2. 学会発表
- 1) 六鹿元雄ら：日本食品衛生学会第83回学術講演会 (2002.5)

表1. 各種カラムによるTCP異性体の保持時間の比較

カラムの種類	移動相	保持時間 (min)			
		標準品	<i>o, o, o</i> -TCP	<i>m, m, m</i> -TCP	<i>p, p, p</i> -TCP
Inertsil Ph-3	65% CH ₃ CN/水	9.3	9.3	9.4	9.2
TSKgel Octyl-80Ts	55% CH ₃ CN/水	11.0	11.3	11.1	10.9
TSKgel ODS-80Ts	80% CH ₃ CN/水	10.7	11.5	10.5	10.7

カラムサイズ: 4.6 mm×250 mm, 流速: 1.0 mL/min, カラム温度: 50°C, 注入量: 20 μL

表2. 主な異性体の検出感度の比較

	標準品	<i>o, o, o</i> -TCP	<i>m, m, m</i> -TCP	<i>p, p, p</i> -TCP
ピーク面積	20,400 (1.00)	17,800 (0.87)	17,200 (0.85)	24,900 (1.22)
ピーク高さ	1,010 (1.00)	930 (0.91)	890 (0.88)	1,290 (1.27)

TCP: 10 ppm

表3. ポリ塩化ビニル製品からの抽出率

	含有量 (ppm)	抽出率 (%)	
		アセトン-ヘキサン (3:7)	アセトニトリル
手袋	(1,000)	91.9	100.2
ラップフィルム	(1,000)	82.3	97.3
シート1	31,000	81.9	89.3
シート2	61,000	82.5	88.7
シート3	88,000	82.6	89.8

手袋、ラップフィルム: 細切後、TCP アセトン溶液を添加

表4. 各種固相抽出カートリッジによるTCP、DEHP及びDINPの溶出率

カートリッジの種類	溶出溶媒 (CH ₂ CN : 水)	溶出率 (%)		
		TCP	DEHP	DINP
Sep Pak C18	1 : 1	5.5	0.0	0.0
	2 : 1	97.6	0.4	0.4
	7 : 3	94.3	4.4	0.5
OASIS HLB	1 : 1	64.7	6.6	0.0
	3 : 2	81.5	24.7	0.4
	2 : 1	95.3	61.2	31.6
GL-Pak PLS-2	7 : 3	79.4	3.3	1.4
	3 : 1	81.2	13.9	5.6
	4 : 1	90.7	40.0	16.7

表5. ポリ塩化ビニル製品を用いた添加試験でのTCPの回収率

	PVC パウダー	手袋	ラップ フィルム	玩具	容器	パイプ
回収率 (%)	84.7	90.6	89.6	92.5	92.6	86.7
S.D.	3.9	0.1	3.7	5.0	1.3	7.9

表6. TCP含有ポリ塩化ビニル製品でのTCPの回収率

	シート1	シート2	シート3
含有量 (ppm)	31,000	61,000	88,000
回収率 (%)	82.0	84.8	82.0
S.D.	0.8	0.5	1.7

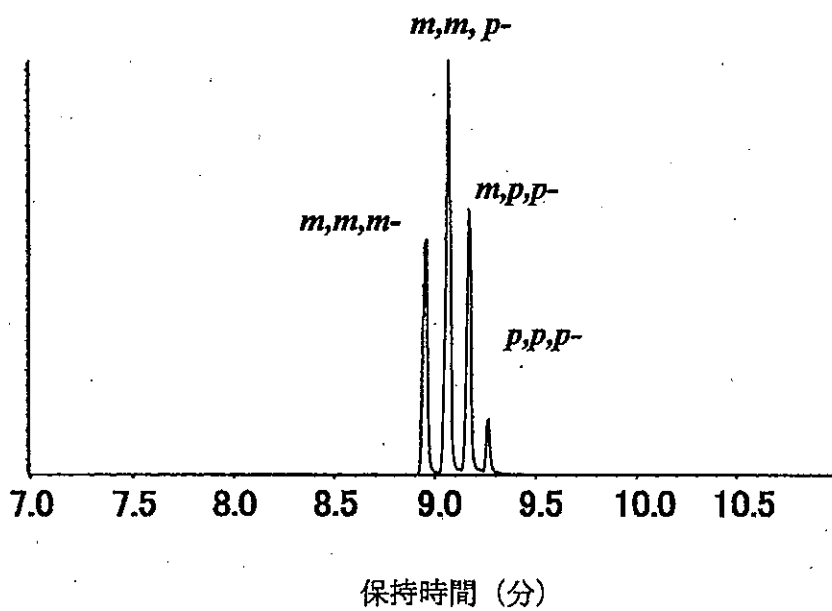


図1 クレゾールリン酸エステル (標準品) のGC/MS/トータルイオンクロマトグラム

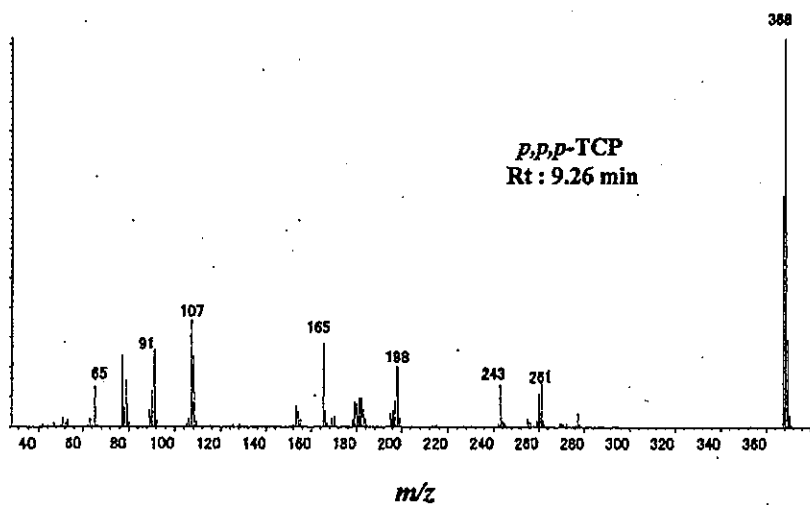
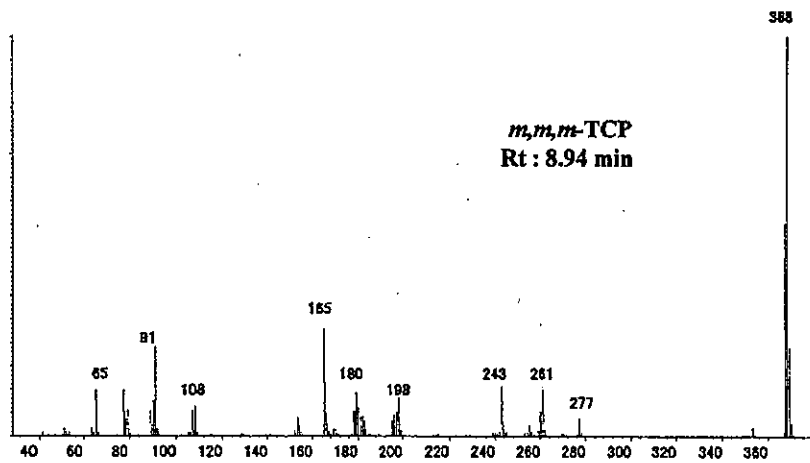
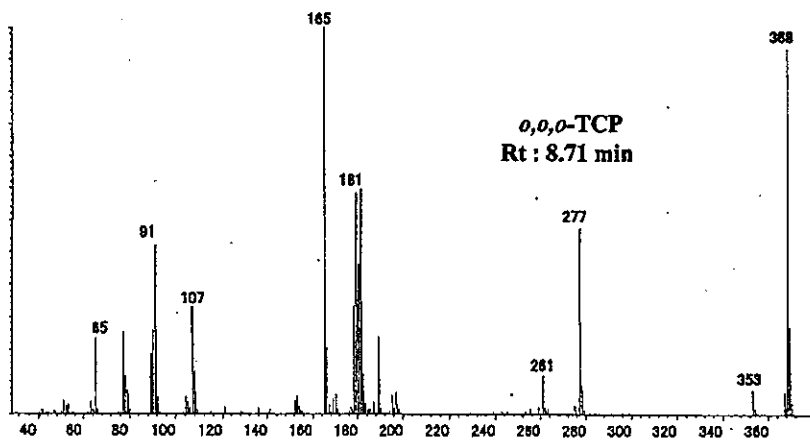


図 2. *o,o,o*、*m,m,m*、*p,p,p*-クレゾールリン酸エステル
の保持時間及びマススペクトル

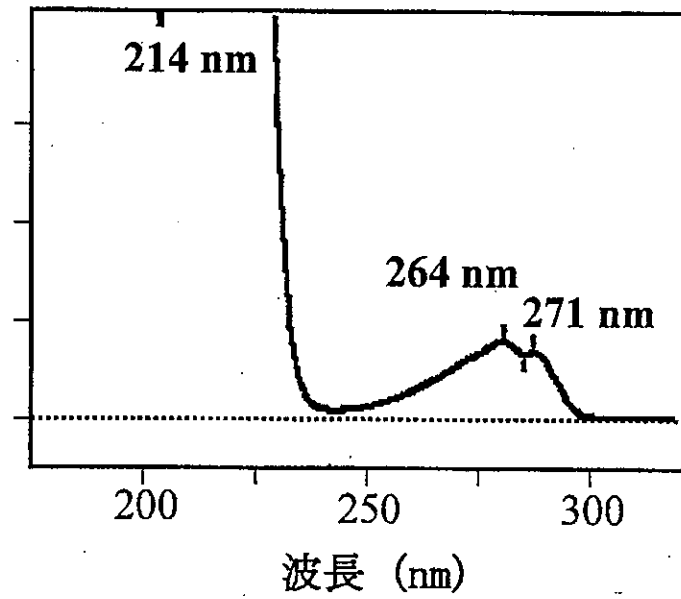


図3 クレゾールリン酸エステル標準品のUVスペクトル

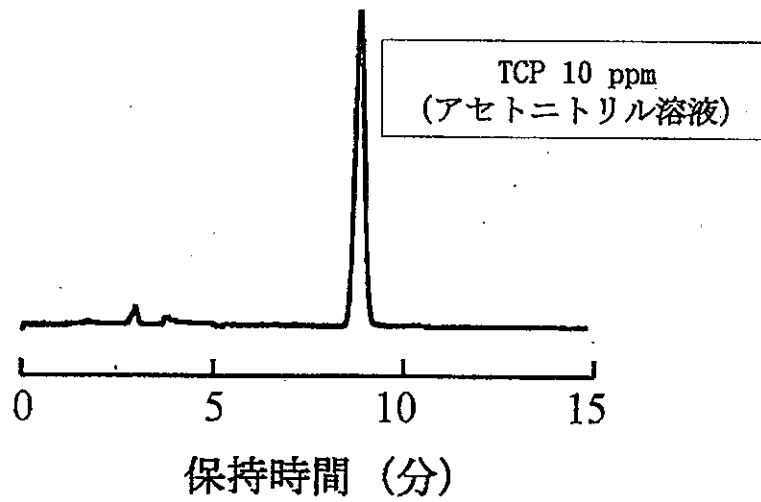


図4 Inertsil Ph-3カラムによるクレゾールリン酸エステル標準品のクロマトグラム

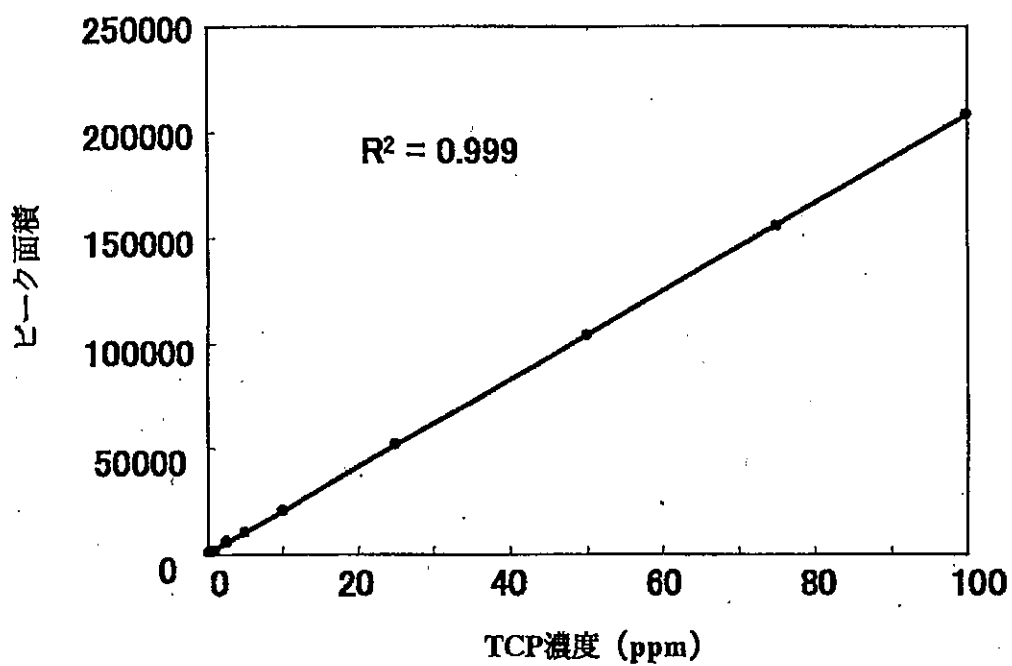


図5 クレゾールリン酸エステル標準品の検量線

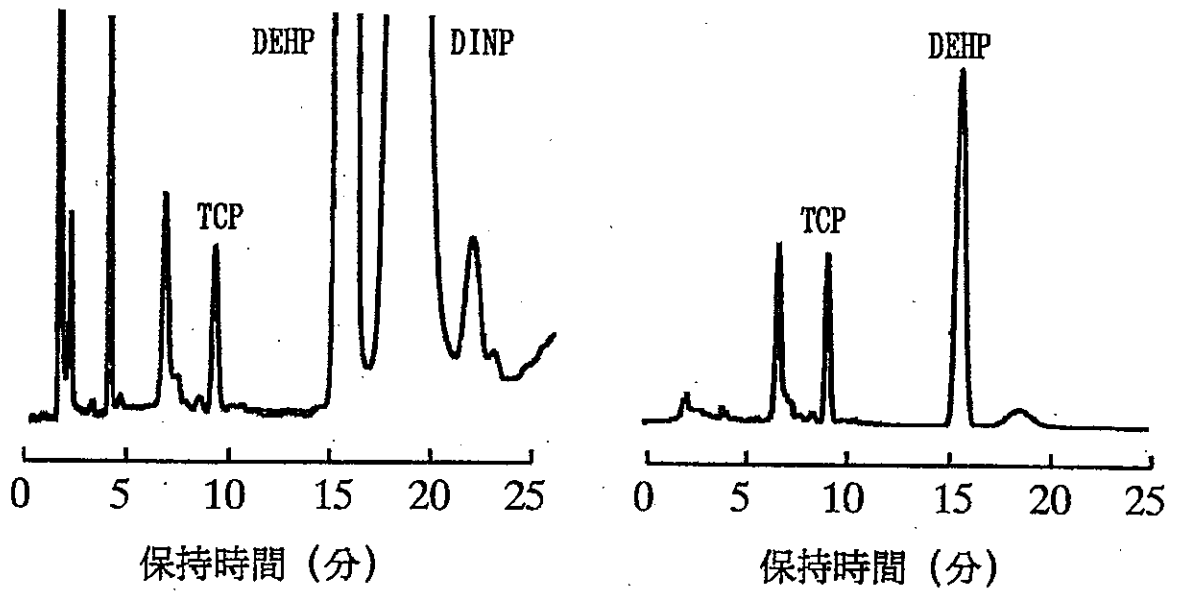


図6 固相抽出カートリッジによる可塑剤の除去効果

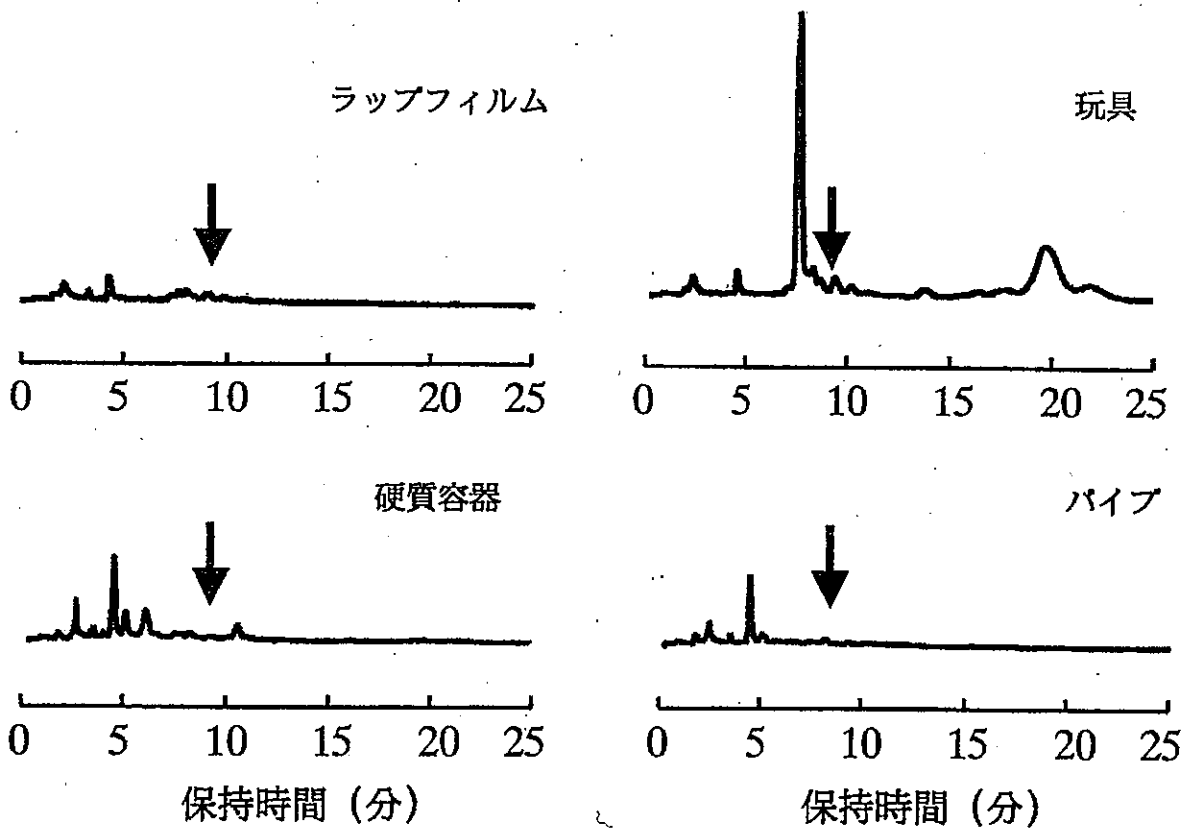


図7 各試料におけるHPLCクロマトグラム

<その2>合成樹脂カドミウムおよび鉛試験法の問題点とその改良

分担研究者 鎌田国広 東京都立衛生研究所

研究協力者 金子令子、船山恵市、羽石奈穂子 東京都立衛生研究所

A. 研究目的

食品衛生法では合成樹脂製の器具又は容器包装の一般規格材質試験（以下公定法と略す）において、材質中にカドミウムおよび鉛を100ppm以上含有してはならないとしている。当研究所の製品検査標準操作手順書（SOP）に従い市販のポリプロピレン製ストローを検査したところ、鉛200ppmを検出したが、公定法による検査では20ppmにすぎず違反とはならなかった。

公定法では灰化時硫酸を加えるため、試料材質中の金属が硫酸塩となり酸不溶の沈殿を生成する場合がある。硫酸鉛は難溶性塩のため沈殿物に吸着されやすい¹⁾ことから、当研究所のSOPでは多くの金属が水溶性の塩化物となり沈殿物が少なくなるような塩酸処理を加えている。今回このように試験法によって測定値に大きな差異が認められたのは、試料中に存在する金属が公定法における測定を妨害したためと推定された。そこでこの原因を解明し、さらに試験法を改良することを目的として本研究を実施した。

B. 研究方法

1. 試料

市販のポリプロピレン製ストロー4試料（白地に縞模様の着色があるものは各色毎に1検体とした）

試料1：中国製3色（赤、青、緑）の3検体

試料2：タイ製4色（赤、青、緑、黄）の4

検体

試料3：日本製3色（赤、青、黄）の3検体

試料4：日本製着色が無く半透明の1検体

なお、試料2赤は違反品であって、市場から回収の措置がとられたものである。

2. 試薬

カドミウム、鉛、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、バリウム：各1000ppm標準液、和光純薬工業（株）

イオウ：1000ppm標準液、Spex製（USA）硫酸、塩酸、硝酸：精密分析用、和光純薬工業（株）

カドミウムおよび鉛標準溶液：カドミウムおよび鉛標準液を0.1mol/L硝酸を用い、1ppm、10ppmおよび100ppmになるように希釈した。

3. 装置

原子吸光光度計：日立製作所（株）偏光ゼーマンZ-5300型

蛍光X線分析装置：理学電機工業（株）RIX3000型

ICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析計：日本ジャーレルアッシュ（株）IRISアドバンテージ

4. 試験溶液の調製法

公定法と塩酸処理を加えたSOP法による測定値の比較を行うため、それぞれの試験法に従い試験溶液を調製した。

1) 公定法

一般規格材質試験に記載の試験法に準じたが、操作の便宜上および市販試料が少ないことから、以下のように変更して試験を行った。

試料0.5gを耐熱性ガラスビーカーに採り、硫酸2ml（硫酸添加量は充填剤の多い試料では1g当たり3~5ml必要であるという報告²⁾がある）を加えて徐々に加熱し、大部分の硫酸分を蒸発させた後、ホットプレート上で乾固した。その後電気炉に入れ450℃で灰化した。ビーカー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行った。この残留物に0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、鉛の試験溶液とした。更にこの試験溶液1mlを採り、0.1mol/L硝酸を加えて10mlとし、カドミウムの試験溶液とした。

2) 塩酸処理法

上記の公定法と同様の操作で灰化した後、塩酸（1→2）5mlを加えかき混ぜて、水浴上で蒸発乾固した。冷後0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、カドミウムおよび鉛の試験溶液とした後、公定法と同様に操作した。

5. 原子吸光分析

公定法および塩酸処理法により調製した試験溶液および標準溶液を原子吸光光度計を用いて測定し、定量を行った。

測定条件

波長：カドミウム228.8nm、鉛283.3nm、
バリウム233.5nm

検出限度：カドミウム1ppm、鉛10ppm

バリウム1ppm

6. 蛍光X線定性分析

径30mmの試料ホルダーにストローを切断して装着し、試料材質中に含まれる金属元素を蛍光X線定性分析法により測定した。

測定条件

X線管球：ロジウム

管電圧、管電流：50kv, 50mA

ピーク角度(2θ Scan)：

Pb-Lα 33.9°、Cr-Kα 69.3°

Ba-Kα 11.0°、Ca-Kα 113.1°

K-Kα 136.7°、Ti-Kα 86.1°

Zn-Kα 41.8°、S-Kα 110.8°

Cu-Kα 45.0°

7. ICP発光分光分析

原子吸光分析に供した試験溶液の一部及び標準溶液をICP発光分光分析計を用いて測定した。

測定条件

分析線波長：カドミウム228.802nm、

鉛220.353nm

検出限度：カドミウム0.1ppm、鉛1ppm

8. 各種金属類共存下の鉛およびカドミウム添加回収試験

各種金属標準液1mlに鉛およびカドミウム標準溶液(100ppm)を各1ml添加して、公定法および塩酸処理法により試験を行った。

9. 試料を用いた鉛およびカドミウムの添加回収試験

試料0.5gを採り鉛およびカドミウム標準溶液(100ppm)を各1ml添加して、公定法および塩酸処理法により試験を行った。

10. 試料材質中バリウム量の測定

試料0.5gを採り硫酸を加えず灰化した後、塩酸処理法と同様に操作した。

C. 研究結果および考察

食品衛生法では合成樹脂製の器具又は容器包装一般規格材質試験カドミウム及び鉛において、以下のように定めている。

「試料1gを白金製又は石英製の蒸発皿に採り、硫酸10滴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、ほとんど白色の灰分が得られるまでこの操作を繰り返す。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ない。」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検体のみに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1ml (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⁹⁾、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 μ g/0.5g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収載されており、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⁹⁾。

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 μ g以下では80%以上と良好であるが1000 μ 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 μ 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¹⁰⁾。

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ことが判明した。

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^{7,9)}。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という有害物質に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

表1 市販ストロローにおける鉛測定値

試料	公定法	塩酸処理法 (ppm)
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

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 μ g添加	9	94	50	100

試料量:0.5g, Pb,Cd添加量:各100 μ g, 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 μ g
Pb添加量:100 μ g

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

平成14年度厚生労働科学研究費補助金

食品・化学物質安全総合研究事業

食品用器具・容器包装等の 安全性確保に関する研究

総括・分担研究報告書

平成15(2003)年4月

主任研究者	河村	葉子	国立医薬品食品衛生研究所
分担研究者	鎌田	国広	東京都立衛生研究所
分担研究者	外海	泰秀	国立医薬品食品衛生研究所
分担研究者	高野	忠夫	(財)化学技術戦略推進機構

器具・容器包装の規格試験法の精度向上に関する研究

分担研究者 鎌田 国広 東京都立衛生研究所

研究要旨

食品衛生法の器具・容器包装に関する規格試験法の中には、労働安全衛生法や化審法で規制されている有害試薬を使用しているもの、再現性や回収率等に問題があり精度管理に適合困難なもの、また、現在の科学水準に対応が不十分なものなどがあり、これらの規格試験法の整備が求められている。そこで、今年度はポリ塩化ビニル中のジブチルスズ化合物の材質試験、ポリエチレンテレフタレートのアнтиモン・ゲルマニウムの溶出試験、金属缶のエピクロルヒドリン試験法及びフェノール試験法の精度向上に関する検討を行った。

ジブチルスズ化合物は、ポリ塩化ビニルの安定剤として使用されているが、毒性が高いため食品衛生法ではポリ塩化ビニル中のジブチルスズ化合物は塩化物として 50ppm 以下と定められている。しかし、現在のジブチルスズ化合物試験法は抽出に有害試薬である四塩化炭素を用いているほか、操作が煩雑であり、回収率も悪い。また、検出には分離能が低い紙クロマトグラフィーを用いるなど問題が多い。そこで有害試薬を用いず、簡便で分析精度の優れた試験法の検討を行った。その結果、塩酸を含むアセトン及び *n*-ヘキサンの混液で溶媒抽出し、テトラエチルホウ酸ナトリウムによりエチル化した後、GC/MS により定量する代替法を確立した。本法は定量限界 1.0 $\mu\text{g/g}$ 、回収率 90.5~96.6%と極めて良好であり、ばらつきも少なく優れた試験法である。

アンチモン、ゲルマニウムは、ポリエチレンテレフタレート（PET）の縮合触媒として使用されていて、最終製品中にごく微量であるが残留する。それらの毒性のため、食品衛生法では、溶出試験でアンチモン 0.05ppm 以下、ゲルマニウムでは 0.1ppm 以下と定められている。現行の規格試験は吸光度法が用いられているが、アンチモンの回収率が悪く、また、アンチモンでは灰化時間、更にゲルマニウムでは抽出操作に長時間を必要とし、有害試薬である四塩化炭素を使用する等の問題がある。そこで、溶出試験溶液である 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 及び ICP-MS に供する、煩雑な操作を必要としない、高感度、高精度の試験法を検討した。その結果、試料溶液及びアンチモン、ゲルマニウム標準溶液は、フレイムレス原子吸光光度計、ICP、ICP-MS で干渉作用の影響を受けず、精度良く分析することができた。また、市販の PET 容器を使用してアンチモン、ゲルマニウムの溶出試験の添加回収実験を行った結果、回収率、相対標準偏差も良好な結果が得られた。本法は、簡便、迅速で有害試薬を用いない安全な分析法で、且つ高精度に試料溶液中のアンチモン、ゲルマニウムを分析する有用な試験法である。

エピクロロヒドリンは、金属缶の内面塗装剤として用いられるエポキシ樹脂の原料で樹脂中に残存する可能性がある。毒性が高いため食品衛生法では、溶出試験で 0.5ppm 以下と定められている。しかし、現行のエピクロロヒドリン試験法はパックドカラムによるガスクロマトグラフィー法が規定されており、検出感度が 2~3ppm と悪く、通常の試験溶液を満たす調製法では基準値付近の測定を行うことが不可能である。これを補うために公定法では変則的な浸出条件が採用されているが、恒温器の温度管理や *n*-ペンタンの揮散などの実務分析上の問題点を抱えている。そこで、高感度分析法の確立を目的として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/質量分析を用いる試験法について検討した。その結果、変則的な試験溶液の調製法を行うことなく、基準値の 1/10 以下 (0.05ppm) を容易に精度良く測定することが可能となった。

器具及び容器包装の規格基準におけるフェノール試験法は、対象とする試料によって 4-アミノアンチピリン法と臭素溶液による方法 (トリブロモ法) が規定されている。しかし、トリブロモ法は感度が悪く、劇物である臭素を用いる等の問題がある。そこで、トリブロモ法が適用されているものについて 4-アミノアンチピリン法が適用できるか検討を行った。4-アミノアンチピリン法による添加回収試験 (5 及び 25 $\mu\text{g/ml}$) を行った結果、平均回収率は 101~109% と良好であった。このことよりトリブロモ法を 4-アミノアンチピリン法に代替して問題ないと考えられる。また、4-アミノアンチピリン法に記載されているホウ酸緩衝液が溶解しにくいことから、適切な緩衝液の濃度について検討した。その結果、第 1 液、2 液とも 0.1M にし、等量混合した緩衝液を用いて良好に測定することができた。

研究協力者

河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所
大野 浩之 名古屋市衛生研究所
鈴木 昌子 名古屋市衛生研究所
池辺 克彦 大阪府立公衆衛生研究所
柿本 幸子 大阪府立公衆衛生研究所

藤田 忠雄 大阪市立環境科学研究所
山口 之彦 大阪市立環境科学研究所
尾崎 麻子 大阪市立環境科学研究所
金子 令子 東京都立衛生研究所
船山 恵市 東京都立衛生研究所
羽石奈穂子 東京都立衛生研究所

<その1>ポリ塩化ビニル材質試験におけるジブチルスズ化合物試験法の代替法の開発

主任研究者 河村葉子 国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者 六鹿元雄 国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者 大野浩之 名古屋市衛生研究所
研究協力者 鈴木昌子 名古屋市衛生研究所

A. 研究目的

有機スズ化合物は、器具・容器包装の分野ではポリ塩化ビニルの安定剤やシリコーン樹脂の縮合触媒等に使用されている。安定剤の中では特に透明性に優れていることから、主として加工温度の高い透明な硬質ポリ塩化ビニルに使用される。そのうち、ジブチルスズ化合物は農業用ビニル等の食品用途以外のポリ塩化ビニルに使用されているが、哺乳類に対して中枢神経障害、代謝障害、胸腺萎縮等を生じ、毒性が高い。そのため、食品用器具・容器包装に使用することは望ましくないことから、食品衛生法ではポリ塩化ビニル中のジブチルスズ化合物を塩化物として 50 ppm 以下と定めている。このため、食品用器具・容器包装にはジオクチルスズ化合物が使用され、一方、水道管には主にジメチルスズ化合物が使用されるようになった。

現行の食品衛生法の「食品、添加物等の規格基準」における試験法では、ジブチルスズ化合物をメタノール・四塩化炭素を用いて抽出し、蒸発乾固した後、メタノールに再溶解し、ろ紙クロマトグラフィーにより検出を行うとされている。

しかし、この方法にはいくつかの問題点が指摘されている。抽出に用いる四塩化炭素は「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）」の中で第二種特定化学物質に指定されている有害試験薬であり、しかも今後は入手が困難になる可能性があり、試験検査から排除する必要があるとされている。食

品添加物等の試験では大部分が改正され、使用されなくなっている。さらに、抽出操作が煩雑であるため回収率や再現性に問題がある。また、ろ紙クロマトグラフィーは分離能が十分ではなく、他の試験法ではガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィー等に切り替えられている。そのため、ジブチルスズ化合物試験法において、四塩化炭素を使用せず、しかも精度の高い試験法の開発が緊急の課題となっていた。

ポリ塩化ビニル中のジブチルスズ化合物試験法について、著者らは塩酸酸性下で溶媒抽出を行い、グリニャール試薬によりプロピル化し GC-AED で測定する方法¹⁾、TLC による分析法²⁾ 及びテトラエチルホウ酸ナトリウムによりエチル化し GC/MS で測定する方法³⁾ を報告してきた。そこで、それらの報告に新たな実験を加え、ジブチルスズ化合物試験法の比較検討を行い、現行の規格試験法の代替法として確立したので報告する。また、同時に他のアルキルスズ化合物についても検討したのであわせて報告する。

B. 研究方法

1. 試料

ポリ塩化ビニルパウダー（無添加）

ポリ塩化ビニル製品：ラップフィルム 2 検体、手袋 2 検体、容器（包装済み食品の容器及び食品用として販売されていた空容器）3 検体、急須注ぎ口 1 検体、ホース（家庭用）1 検体、パイプ 3 検体（耐衝撃