

図5 クレゾールリン酸エステル標準品の検量線

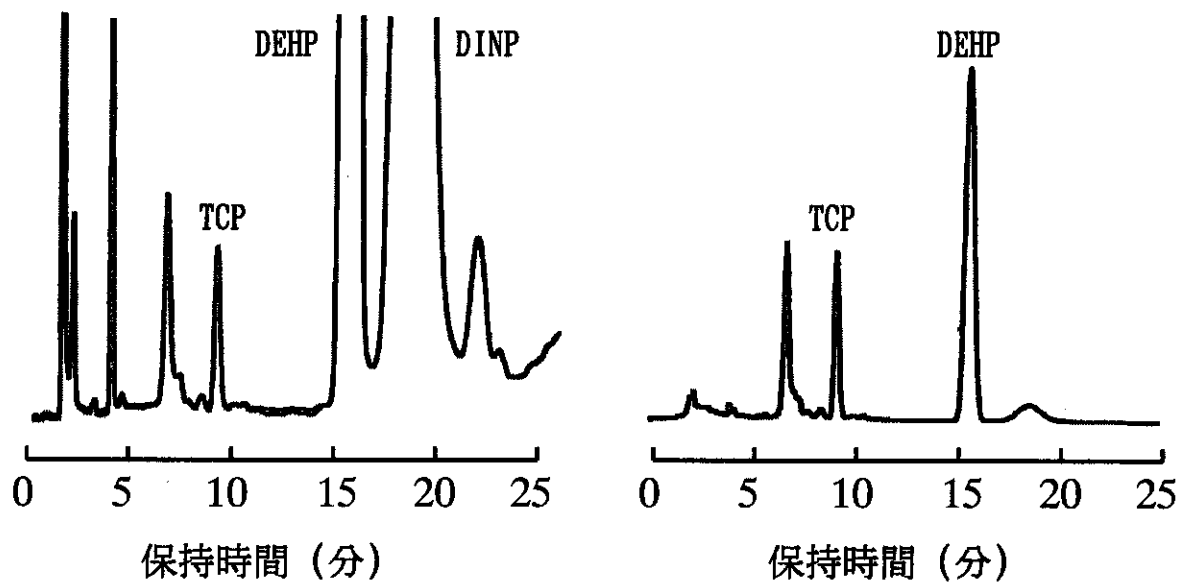


図6 固相抽出カートリッジによる可塑剤の除去効果

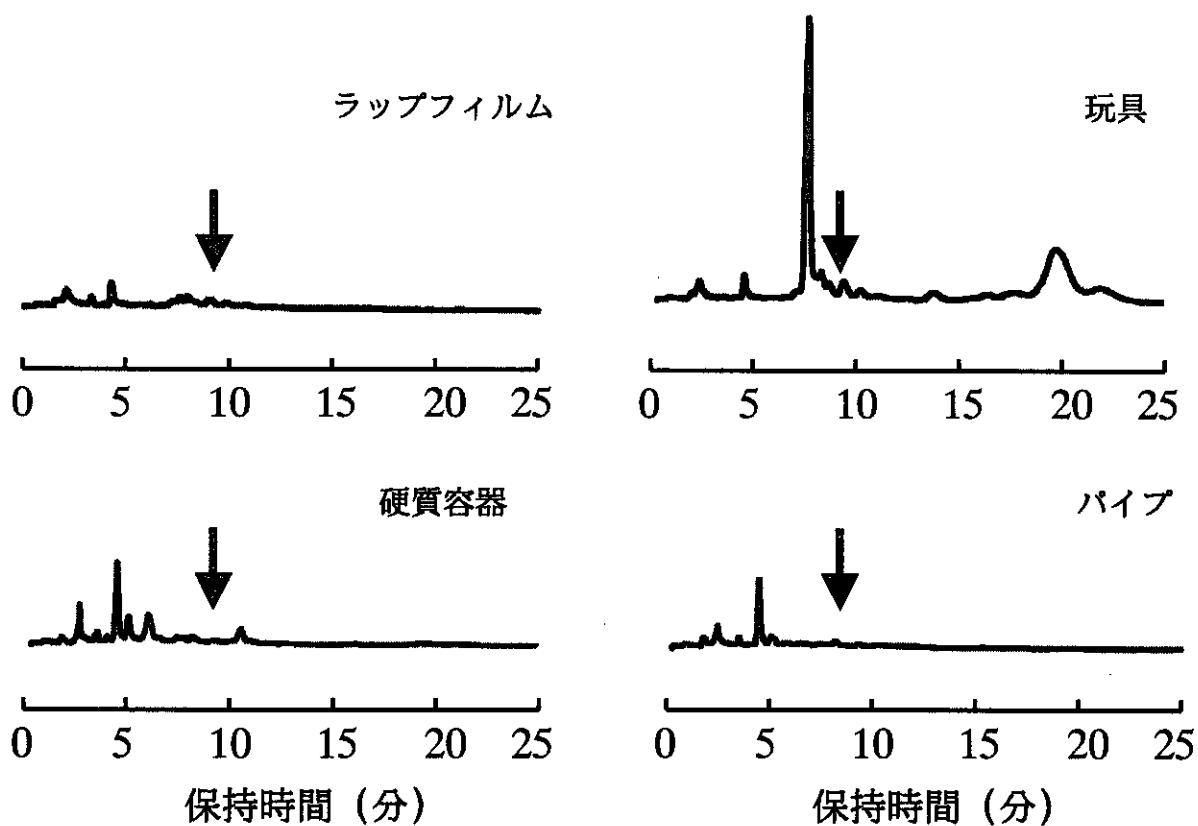


図7 各試料におけるHPLCクロマトグラム

<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し行う。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 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 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^{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^{7,8)}。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 市販ストローク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	103 溶解	溶解
Na	101	100	102	103	103 溶解	溶解
Mg	102	103	101	103	103 溶解	溶解
S	100	100	100	100	100 溶解	溶解
K	102	101	102	105	105 溶解	溶解
Ca	100	103	100	102	102 白色沈澱 極少量	溶解
Mn	102	103	102	104	104 溶解	溶解
Fe	101	103	102	103	103 褐色沈澱 少量	溶解
Co	101	103	101	105	105 溶解	溶解
Cu	101	102	102	104	104 溶解	溶解
Zn	101	103	102	103	103 溶解	溶解
Ti	95	100	100	100	100 白色沈澱 少量	白色沈澱 少量
Al	94	96	101	104	104 白色沈澱 多量	溶解
Si	77	103	97	105	105 白色沈澱 少量	白色沈澱 少量
Ba	13	90	65	102	102 白色沈澱 多量	白色沈澱 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

(%)

＜その3＞器具及び容器包装の規格基準における 重金属試験法の問題点に関する検討

分担研究者 鎌田国広 東京都立衛生研究所

研究協力者 船山恵市、金子令子、羽石奈穂子 東京都立衛生研究所

A. 研究目的

昭和34年12月28日厚生省告示第370号により定められた現行の「食品、添加物等の規格基準」では、合成樹脂製の器具又は容器包装の一般規格の溶出試験として、あるいはゴム製の器具又は容器包装の溶出試験として、重金属試験が設定されている。そこには、試験溶液の作成法と1 ppm以下でなければならないことが記載され、さらにゴムの場合は白濁した場合についてのただし書きがあるが、それ以外の記載はない。器具及び容器包装の規格基準では、一般試験法が規定されていないものについては、「第2 添加物B一般試験法」の項に示すものを用いることになっている。しかし、「第2 添加物 B一般試験法 18重金属試験法」の項には操作法が第1法から第4法まで記載されているが、試料採取量、使用する方法の指定、比較液の採取量などは記載されておらず、この重金属試験法の項だけでは器具及び容器包装の試験を行うことが困難であるという指摘がある。

そこで、問題点を明確にするとともに問題点が生じた原因、行うべき規格試験の内容、解決するための方策等について検討することを目的とした。

B. 研究方法

現在及びこれまでの「食品、添加物等の規格基準」について調査を行い、「第2 添加物の規格基準」及び「第3 器具及び容器包装の規格基準」における重金属試験法の変遷を明らかにするとともに、それらの経緯を「食品衛生小六法」及び「食品衛生研究」から調査した。それらを総合的に判断し、器具及び容器包装の規格試験法としてのあるべき方向性を検討した。

C. 研究結果及び考察

1. 合成樹脂製器具・容器包装の重金属試験を行う上での問題点

現在、合成樹脂製器具及び容器包装において重金属試験を行う方法としては「第3器具及び容器包装 D器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 2合成樹脂製の器具又は容器包装(1)一般規格 2溶出試験 a重金属」の項に次のように記載されている。

「浸出溶液として4%酢酸を用いて作った試験溶液について、重金属の試験を行うとき、その量は1ppm以下でなければならない。」

これ以外の記載はなく、実際に試験を行う場合には、「第3器具及び容器包装 B器具又は容器包装一般の試験法」に規定されている「次に示すもの以外は、第2 添加物の部 B一般試験法の項に示すものを用いる。」が適用されることとなる。

しかし、「第2 添加物 B一般試験法 18重金属試験法」の項では、添加物用の検液及び比較液の調製法が第1法から第4法まで記載されているのと、操作法が記載されているだけであり、試料採取量、使用する方法の指定、比較液の採取量は、添加物の成分規格の各条ごとに規定されており、一般試験法には記載されていない。

すなわち、器具及び容器包装の規格基準に基づく重金属試験を行うための各種条件に関する記載は一切なく、実際に、現行の食品衛生法の条文だけで試験を行うことは困難である。現実には、過去の条文まで遡り、そこで規定されていた方法に従って行っている。

2. 重金属試験法条文の変遷

「第3器具及び容器包装」における重金属

試験法条文の変遷は、「第2添加物」における重金属試験法条文の変遷と深い関連がある。そこで、合成樹脂製器具及び容器包装を例として、両者の変遷の経緯と内容の変化を一覧の形として表1に示した。

表1に示すように、「第3器具及び容器包装」における重金属試験は、昭和57年2月までは、独立した分析法として「第3器具及び容器包装」に記載されていたが、それ以降、試験溶液の作成法と許容限度以外の規定は、すべて「第2添加物」に記載される方法にゆだねられてしまった。

ところが、「第2添加物」では、当初から試料のひょう取量、許容限度の%、鉛標準溶液の使用量及び試験溶液調製法は、添加物各条にそれぞれ記載された形であったため、器具及び容器包装にそのまま適用できる試験法は存在しなかった。それにもかかわらず重金属試験がなされていたという事実は、実際の試験担当者が改正前の試験法を参照していたからに他ならない。

しかし、「第2添加物」の重金属試験法が2度の改正により、より複雑になったことに加え、「第3器具及び容器包装」における初期の重金属試験法を知らない世代が増えたことから、試験法の不備を指摘する声が増えてきた。実際、法令どおりでは試験することが困難であるという事態は看過できない。

3. ゴム製器具・容器包装の重金属試験を行う上での問題点

ゴム製器具・容器包装の重金属試験は「第3器具及び容器包装 D器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 3ゴム製の器具又は容器包装 (1)ゴム製の器具(ほ乳器具を除く。)又は容器包装 2溶出試験 d重金属」に規定されている。

合成樹脂製の場合とほぼ同様の文章が記載されており、前述と同様の問題が生じているが、そのほかに次のようなただし書きが追加されている。

「ただし、硫化ナトリウム試液を加えるとき、白濁により試験に影響がある場合には、試験溶液をアンモニア水で中和してpH 7以上とし、これにシアン化カリウム試液を

加えたものについて試験を行う。」

これは、ゴム中に含まれる亜鉛の影響を隠ぺいする操作であるが、ここに示されているシアン化カリウム試液に関する記述が、「第3器具及び容器包装」にも「第2添加物」にも記載されていない。そのため、この試液の濃度が不明であり、この部分についても試験が困難な状況にある。

この原因は、昭和61年4月1日厚生省告示第85号によるゴム製器具・容器包装の規格改正の際、ゴムに関する重金属試験が導入されたが、同年11月20日厚生省告示第207号により、「第2添加物 D添加物一般の試験法 4確認試験法 銅塩、第2(4)」の項が削除された時に、そこで使用されていたシアン化カリウム試液も、同時に「試液の項」から削除されたことに起因するものである。

すなわち、この問題も「第2添加物」と「第3器具及び容器包装」が、それぞれが独自に規格改正を行ったことから生じたものである。

4. 問題点解決の方法

現在の器具及び容器包装における重金属試験法の不備を改善するには、次の2つの方法が考えられる。

1) 「第3器具及び容器包装 D器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 2合成樹脂製の器具又は容器包装(1)一般規格 2溶出試験 a重金属」及び「第3器具及び容器包装 D器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 3ゴム製の器具又は容器包装 (1)ゴム製の器具(ほ乳器具を除く。)又は容器包装 2溶出試験 d重金属」の条文に、鉛標準溶液の使用量及び試験溶液調製法をそれぞれ新たに規定し、その上で「第2添加物」の重金属試験法に準拠する方法。

2) 「第3器具及び容器包装 B器具又は容器包装一般の試験法」に、独立した重金属試験法を再度記載し、付随する試薬等も「C試薬、試液等」に記載する方法。

1)あるいは2)のいずれかの方法を取り入れることにより問題の解決は可能である。

しかし1)の場合、「第3器具及び容器包装」

をみただけでは実際の試験はできず、「第2添加物」を参照する必要がある。また、関連する試薬も「第2添加物」の中を探さなければならない。さらに、将来「第2添加物」の関連する内容が改正された場合には、「第3器具及び容器包装」の内容と不具合が生じることも考えられる。

2)の場合は、「第2添加物」から独立していることから、「第2添加物」に改正があったとしても、試験法の内容自体に問題がなければその影響を受けない。また、「第3器具及び容器包装」の項のみで試験を実施することができ、理解しやすくまた間違い等が生じにくい。

以上のことから、抜本的解決を図るには2)の方法のほうが適当であると考え。

5. 重金属試験法 (案)

「第3器具及び容器包装」に、独立した重金属試験法を記載する方法を取り入れる場合の試験法 (案) を次に示す。

重金属試験法 (案)

「B器具又は容器包装一般の試験法」に以下を追加する。

重金属試験法

重金属試験法は、試料から溶出してくる重金属の許容される限量を試験する方法である。この試験における重金属は、酸性において硫化ナトリウム試液によって呈色する金属製物質をいい、その量は、鉛(Pb)の量として表す。

操作法

4%酢酸浸出試験溶液20mlをネスラー管にとり、水を加えて50mlとする。別に鉛標準溶液(重金属用)2mlをネスラー管にとり、4%酢酸20mlおよび水を加えて50mlとし、比較標準液とする。両液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えてよく混和し、5分間放置した後、両管を白色を背景として上方および側方から観察するとき、試験溶液の呈する色は比較標準液の呈する色より濃くてはならない。

ただし、硫化ナトリウム試液を加えるとき、白濁により試験に影響がある場合には、試験溶液をアンモニア水で中和してpH 7以上としこれにシアン化カリウム試液を加えたものについて試験を行う。

「C試薬、試液等」の各項に以下を追加する。

(1) 試薬

- 1) アンモニア水： NH_3 (特級，比重約0.90)
- 2) グリセリン： $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (特級)
- 3) 酢酸： CH_3COOH (特級)
- 4) シアン化カリウム： KCN (特級)
- 5) 硝酸： HNO_3 [硝酸 (比重約1.42)，特級]
- 6) 硝酸鉛： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (特級)
- 7) 硫化水素： H_2S 本品は、無色の特異なにおいがある気体で、空気より重く、水に溶ける。硫化鉄に硫酸(1→20)又は塩酸(1→4)を作用させて調製する。
- 8) 硫化鉄： FeS [硫化鉄(Ⅱ)硫化水素発生用]
- 9) 硫化ナトリウム： $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 10) 硫酸： H_2SO_4 (特級)
- 11) 水酸化ナトリウム： NaOH (特級)

(2) 試液

- 1) 4%酢酸：酢酸40mlを採り、水を加えて1,000mlとする。
- 2) シアン化カリウム試液：シアン化カリウム1gを水9mlに溶かす。用時作製する。
- 3) 硫化ナトリウム試液：硫化ナトリウム5gを量り、水10ml及びグリセリン30mlの混液を加えて溶かす。又は水酸化ナトリウム5gを量り、水30ml及びグリセリン90mlの混液を加えて溶かし、この液の半容量に冷却しながら硫化水素を飽和した後、残りの半容量を混和する。遮光した小瓶にほとんど全満し、密栓して保存

する。調製後3か月以内に使用する。

(3) 標準溶液

- 1) 鉛標準溶液（重金属用）：鉛標準原液10mlを正確に量り、水を加えて正確に100mlとする。本液1mlは、鉛(Pb)10 μ gを含む。用時調製する。
- 2) 鉛標準原液（重金属用）：硝酸鉛0.1599gを正確に量り、硝酸(1→10)10mlを加えて溶かし、水を加えて正確に1,000mlとする。本液1mlは、鉛(Pb)0.1mgを含む。本液の調製及び保存には可溶性鉛塩を含まないガラス器具を用いる。

D. 結論

今回の調査により、器具及び容器包装の重金属試験において、試験を遂行することが困難な問題が生じていることが確認された。さらに、この問題が「第3器具及び容器包装」及び「第2添加物」のそれぞれの規格基準が別々に改正された結果生じたものと推定された。そこで、今後このような問題を生じないためにも、器具及び容器包装の重金属試験は、「第3器具及び容器包装 B器具又は容器包装一般の試験法」及び「C試薬、試液等」の中に全て記載し、規格基準の改正に十分に対応できるようにしておく必要がある。

また、重金属試験法以外にも、ヒ素試験法などの一般試験法や、酸やアルコールなどの試薬・試液等において、添加物の項を準用しているものがある。これらの項目についても、重金属試験と同様の問題が生じる可能性がある。そこで、これらの必要な試験法や試薬・試液等も、器具及び容器包装の規格基準の中で完結しておくことが必須である。これにより添加物試験法の度重なる改正により生じる可能性がある不都合を解消し、器具及び容器包装の試験検査に携わる者の混乱を防止することができるものと考えられる。

E. 参考文献

- 1) 厚生省生活衛生局監修：昭和57年度版食品衛生小六法，675（1982）
- 2) 厚生省生活衛生局監修：昭和58年度版食品衛生小六法，255，697（1983）
- 3) 厚生省生活衛生局監修：昭和61年度版食品衛生小六法，266，272，340，734，738（1986）
- 4) 厚生省生活衛生局監修：昭和62年度版食品衛生小六法，275-276，294，328，742，747（1987）
- 5) 厚生省生活衛生局監修：平成11年度版食品衛生小六法，725-726，1069（1999）
- 6) 厚生省生活衛生局監修：平成12年度版食品衛生小六法，760-761（2000）
- 7) 厚生省生活衛生局監修：平成14年度版食品衛生小六法，849-945，1169-1190（2002）
- 8) 村上貴久：食品衛生研究，32，351-388（1982）
- 9) 森口 裕：食品衛生研究，36(12)，7-17（1986）
- 10) 義平邦利：食品衛生研究，36(12)，53-65（1986）
- 11) 宇山佳明：食品衛生研究，49(5)，9-14（1999）
- 12) 山田 隆：食品衛生研究，49(5)，59-67（1999）
- 13) 食品包装法規研究会編：食品包装と衛生規格，10，(1989)，(株)日報

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

なし

表 1. 食品衛生法における重金属試験法条文の変遷

器具及び容器包装の部	添加物の部
昭和23年12月18日厚生省告示第106号 食品衛生試験法制定	昭和23年12月18日厚生省告示第106号 食品衛生試験法制定
<p>昭和34年12月28日厚生省告示第370号</p> <p>重金属 浸出用液として4%酢酸を用いて作った試験溶液について、次の試験を行う。 試験溶液20mlをネスラー管にとり、水を加えて50mlとする。別に鉛標準溶液2mlをネスラー管にとり、4%酢酸20mlおよび水を加えて50mlとし、比較標準液とする。両液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えてよく混和し、5分間放置した後、両管を白色を背景として上方および側方から観察するとき試験溶液の呈する色は比較標準液の呈する色より濃くしてはならない。</p> <p>酢酸 酢酸（特級）を用いる。 標準液 第2添加物の部 D試薬，試液，容量分析用標準溶液，標準溶液，標準品，口紙，ガラスろ過器，フルイおよび付表の4標準溶液に規定する鉛標準溶液を用いる。 硫化ナトリウム試液 第2添加物の部 D試薬，試液，容量分析用標準溶液，標準溶液，標準品，口紙，ガラスろ過器，フルイおよび付表の2試液に規定する硫化ナトリウム試液(N)を用いる。</p>	<p>昭和34年12月28日厚生省告示第370号 昭和35年 3月15日食品添加物公定書公布</p> <p>重金属試験法 重金属試験法は、硫化ナトリウム試液によって呈色する金属性混有物の量の、試料中に存在を許される限度を試験する方法である。この金属性混有物の量の限度は、これと同等の濃さの色を呈するのに必要な比較標準液中の鉛量で表し、これを試料に対する%で示して重金属の限度とする。</p> <p>鉛標準原液 硝酸鉛159.8mgを希硝酸10mlに溶かし、水を加えて1,000mlとする。この液の作製および保存には可溶性鉛塩を含まないガラス器具を用いる。 鉛標準溶液 鉛標準原液10mlをとり、水を加えて100mlとする。この液は用時作製する。この液1mlは鉛0.01mgを含み、たとえば試料1gをとって試験する場合に比較標準液の作製に鉛標準溶液1.5mlを用いれば、この比較標準液は試料の0.0015%に対応する鉛量を含むことになる。</p> <p>操作法 別段の規定があるもののほか、規定の試験溶液をネスラー管にとり、水を加えて50mlとする。別に規定の限量量に対応する鉛標準溶液をネスラー管にとり、希酢酸2mlおよび水を加えて50mlとし比較標準液とする。両液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えてよく混和し、5分間放置した後、両管を白色を背景とし上方および側方から観察して液の色を比較する。</p> <p>(試料のひょう取量、重金属の%、鉛標準溶液の使用量及び試験溶液調製法は添加物各条に記載)</p>

<p>昭和57年 2月16日厚生省告示第20号</p> <p>重金属 浸出用液として4%酢酸を用いて作った試験溶液について、重金属の試験を行うとき、その量は1ppm以下でなければならない。</p> <p>(これ以外は、第2添加物 D添加物一般の試験法の項及び E試薬、試液、容量分析用標準溶液、標準溶液、標準品、口紙、ガラスろ過器、フルイ及び付表の項に示すものを用いることとなっている)</p>	<p>同 上</p>
<p>同 上</p>	<p>昭和61年11月20日厚生省告示第207号</p> <p>重金属試験法 重金属試験法は、試料中に混在する重金属の許容される限量を試験する方法である。この試験における重金属とは、酸性において硫化ナトリウム試液によって呈色する金属性物質をいい、その量は、鉛(Pb)の量として表す。</p> <p>操作法 (1)検液の及び比較液の調製 別に規定するもののほか、次の方法による。</p> <p>第1法 別に規定する量の試料を量り、ネスラー管に入れ、水約40mlを加えて溶かし、検液とする。別のネスラー管に別に規定する量の鉛標準液を量って入れ、酢酸(1→20)2ml及び水を加えて50mlとし、比較液とする。</p> <p>第2法 別に規定する量の試料を量り、石英製又は磁製のるつぼに入れ、・・・・・・ ・・・・以下省略</p> <p>(2)試験 別に規定するもののほか、検液及び比較液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えて混和し、5分間放置した後、両ネスラー管を白色の背景を用い、上方及び側方から観察するとき、検液の呈する色は、比較液の呈する色より濃くない。</p>

同 上

平成11年 4月 6日厚生省告示第116号

重金属試験法

重金属試験法は、試料中に混在する重金属の許容される限量を試験する方法である。この試験における重金属とは、酸性において硫化ナトリウム試液によって呈色する金属性物質をいい、その量は、鉛(Pb)の量として表す。

操作法

(1) 検液の及び比較液の調製

別に規定するもののほか、次の方法による。

第1法 別に規定する量の試料を量り、ネスラー管に入れ、水約40mlを加えて溶かし、検液とする。別のネスラー管に別に規定する量の鉛標準液を量って入れ、酢酸(1→20)2ml及び水を加えて50mlとし、比較液とする。

第2法 別に規定する量の試料を量り、石英製又は磁性のるつぼに入れ、緩くふたをし、・・・・・・以下省略・・・・

第3法 別に規定する量の試料を量り、石英製又は磁製のるつぼに入れ、初めは注意して弱く加熱し・・・・・・以下省略・・・・

第4法 別に規定する量の試料を量り、白金製、石英製又は磁製のるつぼに入れ、硝酸マグネシウムの・・・・・・以下省略・・・・

(2) 試験

別に規定するもののほか、検液及び比較液に硫化ナトリウム試液2滴ずつを加えて混和し、5分間放置した後、両ネスラー管を白色の背景を用い、上方及び側方から観察するとき、検液の呈する色は、比較液の呈する色より濃くない。