

薄層板上に、試験溶液及びジブチルスズ標準溶液 5  $\mu$ l をそれぞれスポットし、展開溶媒を加えた展開槽に入れた。約 10 cm 展開させた後薄層板を取り出し、十分風乾させた後、発色試薬を噴霧した。試料、DBT 標準溶液及び DOT 標準溶液のスポットの *R<sub>f</sub>* 値を比較し判定した。

## 7. 試験溶液の調製法

### (1) 抽出液

#### ①アセトン-*n*-ヘキサン抽出法

細切又は粉碎した試料 0.5 g、1 g 又は 2 g を共栓フラスコにとり、アセトン-*n*-ヘキサン (3 : 7) 混液 20 ml (1 g の場合は 40 ml、2 g の場合は 50 ml) 及び塩酸 1~2 滴を加え、密栓して約 40 °C で一晚浸漬した後ろ過し、ろ液と洗液をあわせて抽出液とした。

#### ②テトラヒドロフランによる溶解法

試料 1 g を精ひょうして三角フラスコに入れ、テトラヒドロフラン 30 ml 及び塩酸 1~2 滴を加え溶解した後、*n*-ヘキサン 100 ml を徐々に滴下して樹脂を析出させた。ろ過後、ろ液を抽出液とした。

### (2) 試験溶液

#### ① TLC 法

試料 2 g から得られた抽出液を 1 ml 弱まで減圧濃縮 (40 °C 以下) した後、アセトンを加えて 1.0 ml としたものを試験溶液とし、TLC で測定した。

#### ②グリニャール試薬によるプロピル化法

試料 1 g から得られた抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後約 1 ml に減圧濃縮 (40 °C 以下) し、スクリュウキャップ付試験管に移して、エーテルを加え 20 ml とした。グリニャール試薬によるプロピル化を行った後、*n*-ヘキサンで 100 ml に定容した。その一部をフィルターろ過して亜硫酸ナトリウム約 0.05 g を加え試験溶液とし、GC/AED で測定した。

### ③テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化法

試料 0.5 g から得られた抽出液をナス型フラスコに採り、約 1 ml になるまで減圧濃縮 (40 °C 以下) した。目盛り付き遠沈管に移し、*n*-ヘキサンを加えて 20 ml とした後、遠心分離 (約 900 × g、10 分) を行った。得られた上清 2 ml を用いてテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化を行った後、*n*-ヘキサン層を採った。これを試験溶液とし、GC/MS 及び GC-FPD で測定した。有機スズ化合物を高濃度含有する場合は、上清を適宜 *n*-ヘキサンで希釈し、再度エチル化を行い試験溶液を調製した。

## 8. 添加回収試験

### (1) TLC 法

ポリ塩化ビニルパウダー及び細切したポリ塩化ビニル製手袋、ラップフィルムそれぞれ 2 g を精ひょうし、DBT 及び DOT 標準溶液を 25  $\mu$ g/g 及び 50  $\mu$ g/g 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。

### (2) ガスクロマトグラフィー法

グリニャール試薬によるプロピル化法ではポリ塩化ビニルパウダー、テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化法ではポリ塩化ビニルパウダー及び細切したポリ塩化ビニル製手袋、ラップフィルムを 0.5 g 精ひょうし、有機スズ化合物を 10  $\mu$ g/g 及び 100  $\mu$ g/g となるように添加して、30 分放置後、各方法に従い試験操作を行った。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 抽出法の検討

ポリ塩化ビニル中の有機スズ化合物の抽出法として、食品衛生法では四塩化炭素を含む溶媒で 4 時間の還流抽出を行っているが、有害試薬を使用しており、また操作が極めて煩

雑で回収率にも問題がある。一方、衛生試験法<sup>4)</sup>及び塩ビ食品衛生協議会自主基準<sup>5)</sup>等では、テトラヒドロフランによりポリ塩化ビニルを溶解した後 *n*-ヘキサンを滴下してポリマーを析出させて除去する溶解法が用いられている。また、我々はポリマーから溶媒抽出により目的成分を抽出する方法を用いて、ポリ塩化ビニル中の各種添加剤の分析を行ってきた。そこで、テトラヒドロフランによる溶解法<sup>6)</sup>とアセトン-*n*-ヘキサン (3:7) 混液による抽出法について、有機スズ化合物を含有する試料を用いて抽出量及び操作法を比較検討した。

抽出を行うに際し、プラスチックに添加される有機スズ化合物は、ジアルキルスズの各種誘導体であるが、酸性下では結合が切れて遊離のアルキルスズになること及び遊離のアルキルスズはガラス等に極めて吸着されやすいが酸性下では吸着が抑制されることから、塩酸酸性下で抽出を行うこととした。抽出時に 4 mol/l 塩酸 2 ml または塩酸 2 滴を添加したところ、水分の混入が少ない後の方が抽出液の脱水が容易であり、また抽出率も良好であったことから抽出時には塩酸を数滴添加することとした。

表 2 に示すように、DBT の抽出量は溶解法と抽出法でほぼ同程度で、やや抽出法の方が高かった。その他の化合物も抽出法の方が高いものが多く、特に分子量の大きい DOT や TOT では抽出法の方が 1.5 倍程度高かった。これは溶解法において分子量の大きい化合物が *n*-ヘキサン添加により析出したポリマーに取り込まれて沈殿し、抽出量が低下したものと推定された。また、抽出法の方が操作もはるかに簡便であることから、アセトン-*n*-ヘキサン (3:7) 混液による抽出法を用いることとした。

次に抽出法における抽出回数と抽出効率について比較検討した<sup>3)</sup>。試料にはポリ塩化ビ

ニル製の食品用容器 3 検体、急須の注ぎ口及びホース各 1 検体、これらに比べて材質が極めて硬い水道用及び給湯用の硬質パイプ 3 検体を用いた。このうち、容器は急須の注ぎ口は DBT の含有が確認されたものであり、また、容器は MMT、DMT、MOT、DOT 及び TOT、硬質パイプは MBT、MOT、DOT 及び TOT の含有が確認されたものを使用した。DBT は 1 回目で 94%以上が抽出され、1 回の抽出操作で十分抽出できた。また、MMT、DMT、DOT 及び TOT も 1 回目ではほぼ全量が抽出されたが、MBT と MOT については、硬質の食品用容器及びパイプにおける抽出率が 70.8 ~ 80.9%と若干低い値を示し、材質の硬さが抽出率低下の原因と考えられた。そこで硬質で厚手の製品については粉末状に粉碎することとした。

また、抽出液を減圧濃縮後 *n*-ヘキサンに溶解すると、溶存していたポリマーの析出や懸濁が観察された。この簡易な除去方法として遠心分離を行ったところ、GC/MS 分析における注入口及びカラムの汚染を著しく軽減することができた。

## 2. TLC 法による測定

展開溶媒は文献<sup>2,5,7)</sup>等から *n*-ヘキサン-酢酸 (8:1) (A 液)、*n*-ヘキサン-2-プロパノール-酢酸 (7:3:0.1) (B 液)、アセトン-酢酸 (100:1) (C 液) の 3 種類を用い、DBT 及び DOT 標準溶液と添加回収試験溶液について、感度及び分離を比較検討した (表 3)。その結果、標準溶液においては B 液で展開したものが発色強度が強く、DBT ( $R_f$ : 0.44) と DOT ( $R_f$ : 0.72) の  $R_f$  値の差も大きかった。しかし、試料によっては含有される大量の可塑剤の影響を受け、 $R_f$  値が変動して標準溶液と一致しなかった。これは C 液でさらに顕著であった。一方、A 液で展開したものはスポットのまとまりが極めてよく、

しかも可塑剤の影響を全く受けなかった。DBT ( $R_f$ : 0.29) と DOT ( $R_f$ : 0.34) の  $R_f$  値の差が小さかったが、スポットのまとまりがよいため DBT と DOT の判別は十分可能であった (図 1)。

発色試薬については 0.5%ヘマトキシリン-エタノール溶液と 0.1%ピロカテコールバイオレット-エタノール溶液を比較検討した。前者により有機スズ化合物は薄い青色の背景の中に赤みがかかった青色のスポットを呈し、後者ではややまだらな黄褐色の背景の中に空色のスポットを呈した。背景とスポットの色彩の関係からヘマトキシリンで発色させた方がスポットを確認しやすかったが、両者の検出感度はほぼ同等であった。

一方、発色試薬噴霧の際、薄層板に酢酸が残っていると発色が不安定になるため、ドライヤー等で十分に揮散させる必要があった。

以上の結果から、展開溶媒として *n*-ヘキサナー酢酸 (8:1)、発色試薬には 0.5%ヘマトキシリン-エタノール溶液の組み合わせが最適と考えられた。この条件で標準溶液及び添加回収溶液を展開したところ、検出限界は試験溶液として 50  $\mu\text{g/ml}$ 、試料の材質あたり 25  $\mu\text{g/g}$  であり、食品衛生法で定める規格値の 50  $\mu\text{g/g}$  を超えているか否かは十分に判別可能であった。

しかし、TLC 法では定量や確認が不十分であることから、スクリーニング法としては適当であるが、規格試験法としては、ガスクロマトグラフィー法の方が優れていると考えられた。

### 3. ガスクロマトグラフィー法による測定

誘導体化してできたテトラアルキルスズのガスクロマトグラフィーによる測定法として、GC/AED、GC/MS、GC-FPD の 3 種類を比較検討した (図 2~5、表 4)。

#### (1) GC/AED による測定

GC/AED はマイクロ波で誘導したプラズマ発光を各元素固有の波長で測定する方法で、有機スズ化合物の分析については特に選択性が高く、極めて高分解能で高感度である。鈴木らの方法<sup>9)</sup>に準じて GC/AED の測定条件を設定し、9 種類の有機スズのグリニャール反応によるプロピル化標準溶液を測定した。図 2 に示すように、9 種類いずれもプロピル化体のピーク形状は極めてシャープで、良好な分離を示した。標準溶液による検出感度は、トリ体でやや低いが、すべての化合物で 1  $\text{ng/ml}$  まで定量可能であり、極めて高感度であった。また、いずれの検量線も、1 ~ 1,000  $\text{ng/ml}$  と広範囲にわたり良好な直線性を示した。

GC/AED は有機スズ化合物に対して極めて高感度であることから、材質試験では希釈をして最終液量を 100 ml とした。この場合の試料当たりの定量限界は、9 種類の有機スズすべてで 1.0  $\mu\text{g/g}$  であった。測定に際しては試験溶液を必要に応じてさらに希釈して測定した。

#### (2) GC/MS による測定

表 1 に示した定量イオンを用いて、9 種類の有機スズ化合物のテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化標準溶液を測定した。GC/MS 測定の定量イオンは、夾雑成分の妨害を軽減するため、できる限り高質量域のイオンを用い、同時に 2 個のイオンを確認用として測定した。内部標準物質には規制対象物質の DBT や、検出頻度の高い MOT 及び DOT のピークに比較的近い位置に出現し、また環境中にほとんど存在しない TeBT を選んだ。

図 3 に示したように、9 種のエチル誘導体及び TeBT はすべて良好に分離し、標準溶液における DBT の定量限界は 10  $\text{ng/ml}$  であり GC/AED に次いで高感度であった。最終の試験溶液量が少ないため、試料中の定量限界は

いずれの化合物とも塩化物換算で 1.0  $\mu\text{g/g}$  であり GC/AED と同様であった。メチルスズ化合物のピークが若干テーリングしたが、定量に支障はなかった。各誘導体の検量線は試料中の含有濃度として 10 ~ 5,000 ng/ml の広い範囲で良好な直線性を示した。ただし、5,000 ng/ml を超えると直線性が得られないので、高濃度検出された場合は上清を適宜希釈して再度アルキル化を行い定量する必要がある。食品用容器中の DOT では数十倍の希釈が必要な場合も見られた。また、GC/MS では SCAN モード測定により得られたマススペクトル (図 4) により化合物の確認も可能である。

### (3) GC-FPD による測定

GC-FPD にスズフィルターを装着したものはアルキル化した有機リンの測定法として最もよく使われている。GC/MS と同じ 9 種のエチル誘導体及び TeBT を GC-FPD により測定したところ、すべて良好に分離したが (図 5)、GC/MS に比べ感度が悪く、5  $\mu\text{l}$  と 5 倍量を注入しても DBT の標準溶液における定量限界は 100 ng/ml であった。そのため、試料中の定量限界は塩化物換算で 10  $\mu\text{g/g}$  であった。検量線は測定溶液中の含有濃度として 100 ~ 500 ng/ml の範囲で直線性が確認できたが、GC/AED や GC/MS と比べて直線範囲は狭く、定量時にはこの範囲内に試験溶液を調製する必要があり煩雑であった。

### (4) ガスクロマトグラフィー法の比較

表 4 に示すように定量限界はそれぞれ GC/AED が 1.0 ng/ml、GC/MS が 10 ng/ml、GC-FPD が 100 ng/ml であり、3 種類の検出器のいずれも DBT の規格値である 50  $\mu\text{g/g}$  を定量するには十分な感度であった。標準溶液において最も定量感度が良く、かつ選択性が良かったのは GC/AED であるが、測定機器としてあまり普及していない。また、GC-FPD は検量線の直線範囲が狭い。そこで

普及率が高く、SCAN モードにより検出されたピークの確認も可能である GC/MS が測定方法として最も適切と考えられた。

## 4. アルキル化反応

モノ、ジ及びトリアルキルスズ化合物は、ガスクロマトグラフィー測定時にカラムに吸着しやすいことから、テトラアルキルスズとした後定量する方法が一般的である。そこでアルキル化反応として最も一般的なグリニャール試薬によるプロピル化と最近用いられるようになったテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化について比較検討した。

### (1) グリニャール試薬によるプロピル化

グリニャール試薬による誘導体化は最も一般的なアルキル化反応であり、試薬も安価で入手しやすい。グリニャール反応によるアルキル化としては、一般にメチル化からペンチル化が行われるが、メチル化及びブチル化では安定剤として使用されるメチルスズ化合物やブチルスズ化合物のアルキル基と識別できないことから、エチル化、プロピル化又はペンチル化が適当である。しかし、エチル化は反応が速いが暴走が起りやすく、ペンチル化は反応が極めて緩やかだが加熱等により反応を促進させる必要がある。そこで反応が緩やかでしかも室温程度で反応が進むプロピル化を行うこととした。

### (2) テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化

テトラエチルホウ酸ナトリウムを用いたエチル化法は、近年、水質、底質及び生物試料中の有機スズのアルキル化法として用いられるようになった方法である。そこでポリ塩化ビニル中の有機スズのエチル化反応条件の検討を行った。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液の pH、テトラエチルホウ酸ナトリウムの添加量及び反応時間を種々変化させて検討した。緩衝液の

pH を 3.6 ~ 5.6 に調整して反応させたところ、各有機スズ化合物のテトラブチルスズに対するピーク面積比はいずれも同じような傾向を示し pH4.0 以下では低く、pH4.6 ~ 5.6 ではほぼ一定となった。そこで pH5.0 の緩衝液を用いることとした。

次に 2%テトラエチルホウ酸ナトリウムの添加量を 0.2 ~ 2 ml に変化して反応させたところ、0.2 ml では TOT のピーク面積比が小さくなる傾向を示したが、0.5 ml 以上ではすべてのピーク面積比が平衡に達した。また、反応時間も 5 ~ 60 分間で変化させたところ、10 分以上ですべての化合物が一定となり、特に大きな差は認められなかった。そこで、2%テトラエチルホウ酸ナトリウムの添加量を 1 ml、反応時間を 20 分とした。

また、得られた誘導体は冷蔵庫内保存で 5 日目まですべて安定であったが、それ以降、メチルスズ化合物は減少傾向を示した。

### (3) アルキル化反応の比較

グリニャール試薬によるプロピル化とテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化をポリ塩化ビニル粉末を用いた 7 種類のアルキルスズ化合物の添加回収試験により比較検討した (表 5)。

グリニャール試薬によるアルキル化では DBT の回収率は 10  $\mu$ g/g 添加で 77.1%、100  $\mu$ g/g 添加で 90.3% とほぼ良好であった。また、TBT、DOT 及び TOT も 62.0 ~ 92.3% とほぼ良好な結果であった。しかし、分子量の小さい DMT、TMT 及び MBT では 46.0 ~ 66.8% と低かった。一方、テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化では、7 種類のアルキルスズ化合物すべてで 85.1 ~ 107.7% と極めて良好な回収率が得られた。

このようにグリニャール法で低分子アルキルスズ化合物の回収率が低いのは、アルキル化の工程が長いためガラス器具等に吸着が起りやすく、また、加温時や試薬除去時のバ

ブリング等により揮散が生じるためと考えられる。また、反応操作もテトラエチルホウ酸ナトリウムの方がはるかに簡便であった。

以上のことから、アルキル化法としてはテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化が適当と考えられた。

### 5. 添加回収試験

以上の結果からポリ塩化ビニル中の DBT 及びその他のアルキルスズ化合物の分析法として、アセトン-*n*-ヘキサン (3:7) 混液により抽出を行い、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 を用いて測定を行うという分析法を構築した。

そこでこの分析法を機関 A 及び B の 2ヶ所において添加回収試験を行った。機関 A では 9 化合物、機関 B では 5 化合物を対象とした。その結果、表 6 に示すように機関 A では DBT は 96.6 ~ 99.4% と極めて良好な回収率が得られ、MMT を除く 7 化合物についても 75.8 ~ 118.1% と良好な回収率であった。ただし、MMT についてはきょう雑物が多量に含まれるラップフィルム及び手袋で 49.1 ~ 63.3% とやや低かった。一方機関 B では 72.0 ~ 112.5% と機関 A より低いもののほぼ良好な回収率であった。機関 A ではこの方法の開発を行い分析に熟知していたのに対し、機関 B ではこの分析法をはじめに行ったがほぼ良好な結果が得られたことから、本法は多くの人が行う規格試験法として適当であることが示された。

また、以上の試験法検討に際しては内部標準を用いて定量を行ったが、DBT については GC/MS による測定値の変動が小さく、規格値の濃度も高いことから、絶対検量線でも十分に定量可能であった。

### D. 結論

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、抽出溶媒を酸性にしていなかったため回収率が十分でなく、測定は分離能が低い紙クロマトグラフィーを用いる等問題が多い。そこで四塩化炭素を用いず、しかも分析精度の優れた方法を検討した。

その結果、ポリ塩化ビニルを塩酸酸性下、アセトン-*n*-ヘキサン(3:7)混液で抽出を行い、テトラエチルホウ酸ナトリウムでエチル化し、GC/MSで測定する試験法を確立した。本法はDBTの回収率が84.0~99.4%と極めて良好であり、その他に8種類のアルキルスズ化合物も同時に測定可能である。また定量限界も1.0 µg/gと高感度であり、検出された化合物をGC/MSのスペクトルにより確認することができる。しかも、操作が簡便で安全性が高い等の利点がある。

そこで、本法を用いた食品衛生法の「食品、添加物等の規格基準 第3 器具及び容器包装」におけるポリ塩化ビニル材質試験のジブチルスズ化合物試験法の改正案を以下に示す。

#### ジブチルスズ化合物改正案

「B 器具又は容器包装一般の試験法」を以下のように改正する。

##### 5 添加剤試験法

##### ジブチルスズ化合物

###### (1) 定性試験

試験溶液及びジブチルスズ標準溶液をそれぞれ2.0 mlを採り、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液5.0 ml及び2%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液1 mlを加えて直ちに密栓し、20分間激しく振り混ぜる。これを室温で約1時間静置した後、*n*-ヘキサン層を分取する。これらを1 µlずつ用いて、次の操作条件でガスクロマトグラフィー・質量分析を行い、試験溶液のガスクロマトグラムと標準溶液のガスクロマトグラムのピークの検出時間

を比較する。

##### 操作条件

カラム 内径0.25 mm、長さ30 mのケイ酸ガラス製の細管に、ガスクロマトグラフ用0~5%ジフェニルポリシロキサン含有ジメチルポリシロキサンを0.25 µmの厚さでコーティングしたもの。

カラム温度 45 °Cで4分間保持した後、毎分15 °Cで昇温し、300 °Cに到達後10分間保持する。

試験溶液注入口温度 250 °C

検出器 ジブチルスズ誘導体は質量数263で検出する。

キャリアーガス ヘリウムを用い、ジブチルスズ誘導体が約13分で流出する流速に調節する。

###### (2) 定量試験

(1)定性試験において試験溶液のガスクロマトグラムのピークの検出時間とジブチルスズ標準溶液のガスクロマトグラムのピークの検出時間が一致するときは、次の試験を行う。

(1)定性試験の操作条件の下で得られた試験結果を基とし、試験溶液中のジブチルスズ誘導体についてピーク高さまたはピーク面積により定量を行い、ジブチルスズ化合物の含量を求める。

「C 試薬、試液等」の各項を以下のように追加もしくは改正する。

###### (追加)

##### 1 試薬

テトラエチルホウ酸ナトリウム(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>BNa 本品はテトラエチルホウ酸ナトリウム98%以上を含む

##### 2 試液

2%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液：テトラエチルホウ酸ナトリウム0.4 gを水に溶かして20 mlとする。調製後

は直ちに使用する。

酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液 第 1 液：酢酸 11.4 ml を採り、水を加えて 100 ml とする。

第 2 液：酢酸ナトリウム 16.4 g を水に溶かして 100 ml とする。

第 1 液 3 容量と第 2 液 7 容量とを混合する。

(改正)

#### 4 標準溶液、標準原液

ジブチルスズ標準溶液：二塩化ジブチルスズ 12.5 mg を採り、アセトンに溶かし塩酸を 2～3 滴加えて 100 ml とする。この液 1 ml を採り、*n*-ヘキサン及び塩酸 2～3 滴を加えて 100 ml とする。

「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」を以下のように改正する。

#### 2 合成樹脂製の器具又は容器包装

##### (2) 個別規格

2. ポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装

##### a. 材質試験

##### ① ジブチルスズ化合物

試料を細切又は粉碎し、その 0.5 g を正確に量り、50 ml の共栓付フラスコに入れる。アセトン及び *n*-ヘキサンの混液 (3 : 7) 20 ml 及び塩酸 1 滴を加え、密栓をして約 40 °C に保ちながら時々振り混ぜて一晩放置する。冷後、この液をろ過し、ろ液及び洗液を合わせ、減圧濃縮器を用いて

40 °C 以下で約 1 ml まで濃縮する。次いで、*n*-ヘキサンを用いて 20 ml のメスフラスコに移し、*n*-ヘキサンを加えて 20.0 ml とする。毎分 2,500 回転で、約 10 分間遠心分離を行い、上澄液を試験溶液として添加剤試験法中のジブチルスズ化合物の試験を行うとき、その量は 50 ppm 以下でなければならない。

#### E. 文献

- 1) 河村葉子、前原玉枝、鈴木隆、山田隆：食品衛生学雑誌、41、246-253 (2000)
- 2) 大野浩之、鈴木昌子、岩間雅彦、中島重人、青山大器、山本勝彦：名古屋市衛生研究所報、42、17-20 (1996)
- 3) 大野浩之、鈴木昌子、中島重人、青山大器、三谷一憲：食品衛生学雑誌、43、208-214 (2002)
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000、587 (2000)
- 5) 塩ビ食品衛生協議会編：“塩化ビニル樹脂製品などの食品衛生に係る自主規格第 12 版” (1999)
- 6) 塩ビ食品衛生協議会 会報、112、1-11 (1995)
- 7) 馬場二夫、佐々木清司：食品衛生学雑誌、30、321-323 (1989)
- 8) Suzuki, T., Matsuda, R., Saito, Y., Yamada, H., J. Agric. Food Chem., 42, 216-220 (1994)

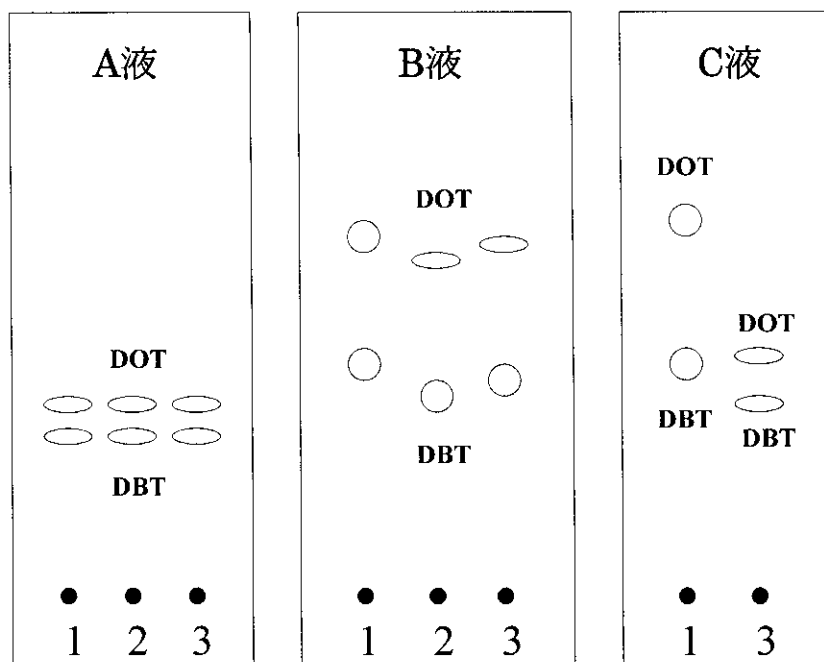


図1 各展開溶媒における添加回収試験 (50 μg/g) 溶液のTLC

展開溶媒; A液: *n*-ヘキサン-酢酸 (8 : 1)

B液: *n*-ヘキサン-2-プロパノール-酢酸 (7 : 3 : 0.1)

C液: アセトン-酢酸 (100 : 1)

試料; 1: 標準品 (絶対量 50 μg/g相当)、2: ラップフィルム、3: 手袋

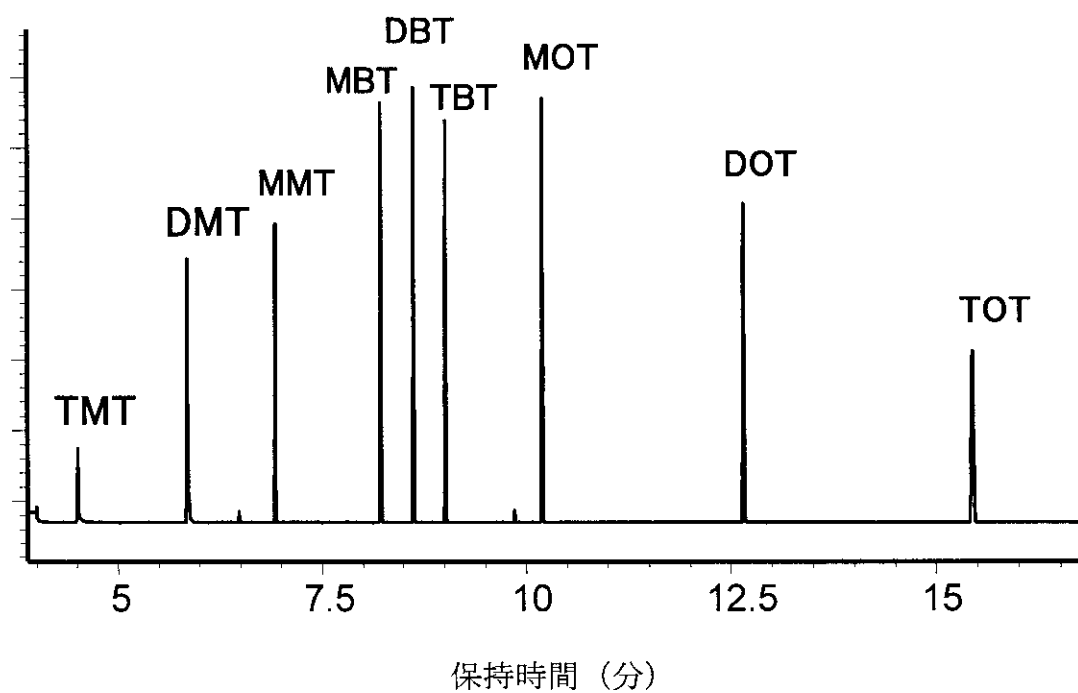


図2 GC/AEDによる有機スズ化合物標準溶液  
(絶対量 50 μg/g 相当) のクロマトグラム



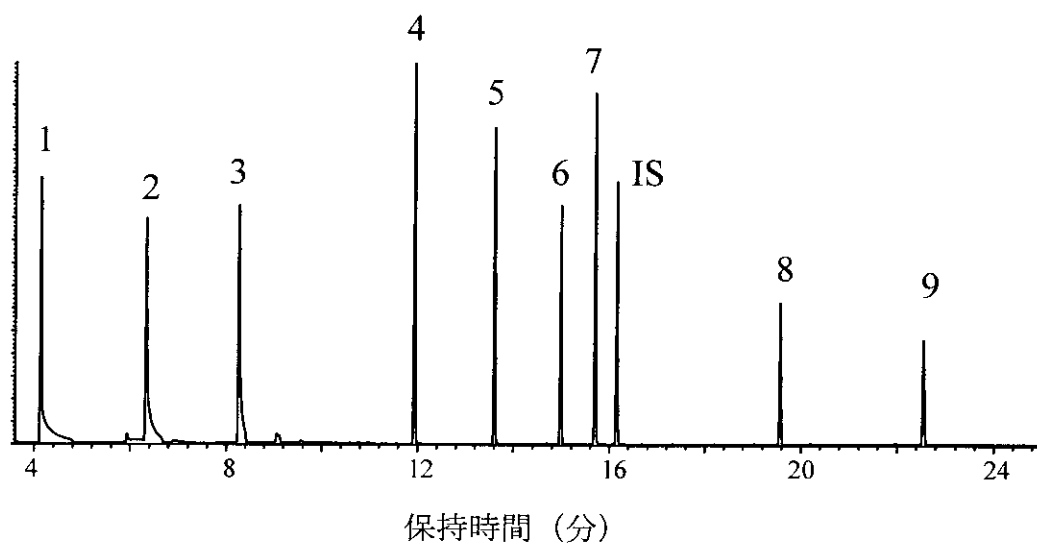


図3 GC/MSによる有機スズ化合物標準溶液

(絶対量 100  $\mu\text{g/g}$  相当) のSIMクロマトグラム

1:TMT, 2:DMT, 3:MMT, 4:MBT, 5:DBT, 6:TBT, 7:MOT, 8:DOT, 9:TOT

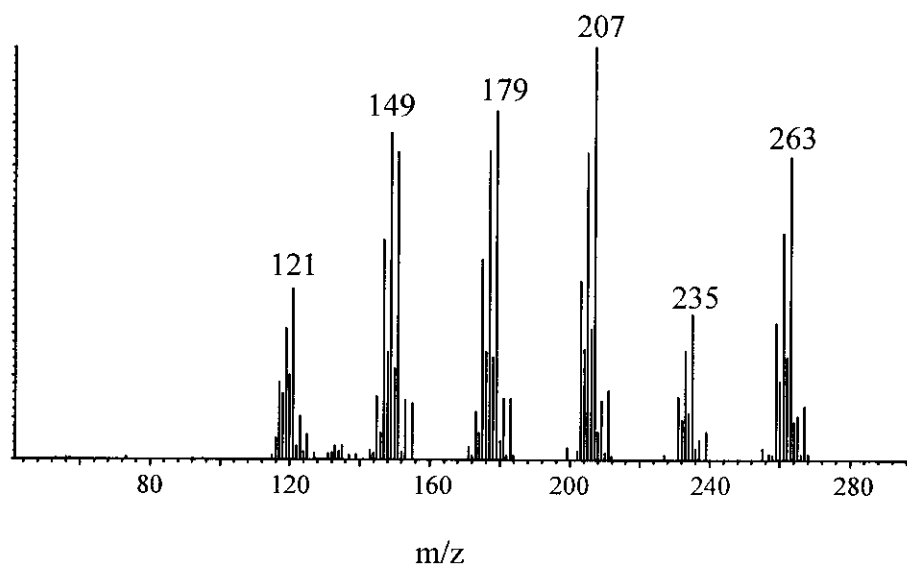


図4 ジブチルスズ化合物 (DBT) のエチル誘導体のマススペクトル

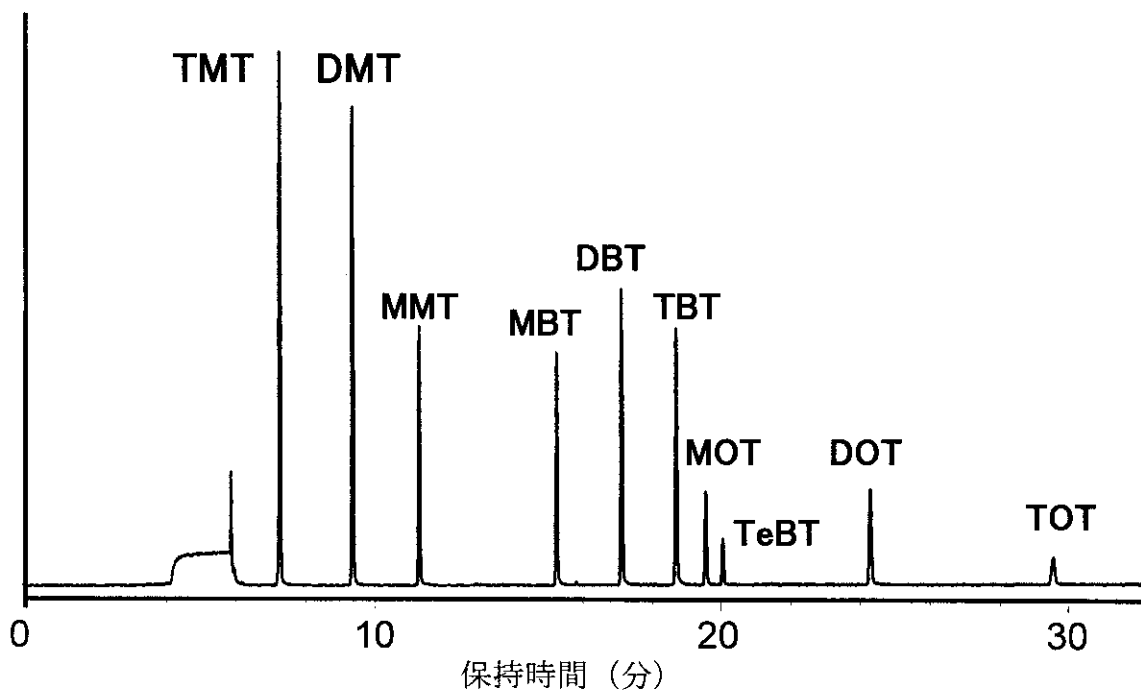


図5 GC-FPDによる有機スズ化合物標準溶液  
(絶対量 50  $\mu\text{g/g}$  相当) のクロマトグラム

表1 GC/MS測定における有機スズ化合物の定量イオン

化合物	定量イオン	確認イオン
Monomethyltin (MMT)	193	191, 189
Dimethyltin (DMT)	179	177, 175
Trimethyltin (TMT)	165	163, 161
Mono- <i>n</i> -butyltin (MBT)	235	233, 231
Di- <i>n</i> -butyltin (DBT)	263	261, 259
Tri- <i>n</i> -butyltin (TBT)	291	289, 263
Mono- <i>n</i> -octyltin (MOT)	291	289, 287
Di- <i>n</i> -octyltin (DOT)	375	373, 371
Tri- <i>n</i> -octyltin (TOT)	375	373, 459
Tetra- <i>n</i> -butyltin (TeBT)	291	289, 287

表2 ポリ塩化ビニル中の有機スズ化合物に対する抽出方法の比較

化合物	抽出量(μg/g)	
	溶解法	抽出法
MMT	81.4	85.0
DMT	305	280
DBT	18.6	20.5
MOT	162	182
DOT	6300	9750
TOT	67.0	91.2

溶解法:テトラヒドロフランによる溶解 n=2 or 3

抽出法:アセトン-*n*-ヘキサン (3:7) による抽出

表3 TLC法における展開溶媒とRf値の比較

展開溶媒	Rf値			
	標準溶液		添加試料(手袋)	
	DBT	DOT	DBT	DOT
<i>n</i> -ヘキサン-酢酸(8:1)	0.29(○)	0.34(○)	0.29(○)	0.34(○)
<i>n</i> -ヘキサン-2-プロパノール-酢酸(7:3:0.1)	0.44(○)	0.72(○)	0.41(○)	0.63(△)
アセトン-酢酸(100:1)	0.42(○)	0.61(○)	0.33(△)	0.44(△)

DBT, DOT:25 μg/g相当, スポット量:5 μl, 展開距離:約10 cm

( ): 検出感度の評価、○: はっきり確認可能、△: かりうじて確認可能

表4 検出器によるDBTの定量限界の比較

検出方法	注入量 (μl)	標準溶液 (ng/ml)	材質濃度 (μg/g)	アルキル化法
GC/AED	1	1	1.0	グリニャール試薬によるプロピル化
GC/MS	1	10	1.0	テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化
GC-FPD	5	100	10	テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化
TLC法	5	5,000	25	アルキル化なし

表5 グリニャール試薬によるプロピル化とテトラエチルホルホウ酸ナトリウムによるエチル化の添加回収率の比較

試薬	誘導体	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)									
			DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	MOT	DOT	TOT		
グリニャール試薬	プロピル化	10	66.8 $\pm$ 4.3	46.0 $\pm$ 7.0	47.6 $\pm$ 2.8	77.1 $\pm$ 5.1	62.0 $\pm$ 7.8	89.2 $\pm$ 2.2	92.2 $\pm$ 4.5			
		100	46.5 $\pm$ 5.8	58.0 $\pm$ 8.8	50.7 $\pm$ 4.3	90.3 $\pm$ 10.3	92.3 $\pm$ 8.8	85.8 $\pm$ 13.2	87.5 $\pm$ 15.7			
テトラエチルホルホウ酸ナトリウム	エチル化	10	107.7 $\pm$ 2.8	94.0 $\pm$ 2.3	90.4 $\pm$ 4.7	96.6 $\pm$ 1.2	99.9 $\pm$ 0.7	100.7 $\pm$ 3.8	95.5 $\pm$ 1.1			
		100	102.2 $\pm$ 2.2	105.0 $\pm$ 3.7	85.1 $\pm$ 2.7	99.4 $\pm$ 0.9	101.2 $\pm$ 1.1	97.6 $\pm$ 1.8	95.9 $\pm$ 3.4			

回収率:アルキルスズは塩ビパウダーに添加し, 4~5試行の平均値 $\pm$ S.D.で示した.

表6 テトラエチルホルホウ酸ナトリウムによりエチル化したアルキルスズの添加回収率

測定機関	試料	添加量 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)									
			MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	MOT	DOT	TOT	
機関A	ポリ塩化ビニルパウダー	10	90.4 $\pm$ 8.6	107.7 $\pm$ 2.8	94.0 $\pm$ 2.3	90.4 $\pm$ 4.7	96.6 $\pm$ 1.2	99.9 $\pm$ 0.7	95.4 $\pm$ 5.0	100.7 $\pm$ 3.8	95.5 $\pm$ 1.1	
		100	83.2 $\pm$ 4.7	102.2 $\pm$ 2.2	105.0 $\pm$ 3.7	85.1 $\pm$ 2.7	99.4 $\pm$ 0.9	101.2 $\pm$ 1.1	88.0 $\pm$ 3.4	97.6 $\pm$ 1.8	95.9 $\pm$ 3.4	
機関B	ラップフィルム	10	49.1 $\pm$ 5.2	99.8 $\pm$ 2.3	95.9 $\pm$ 4.3	75.8 $\pm$ 4.7	97.3 $\pm$ 0.9	98.4 $\pm$ 1.2	118.1 $\pm$ 5.2	102.0 $\pm$ 1.5	108.3 $\pm$ 4.0	
		100	51.2 $\pm$ 3.5	94.7 $\pm$ 2.6	96.1 $\pm$ 2.0	82.7 $\pm$ 3.1	96.6 $\pm$ 1.2	100.9 $\pm$ 1.3	115.0 $\pm$ 4.6	98.3 $\pm$ 5.9	101.2 $\pm$ 2.1	
	手袋	10	61.7 $\pm$ 5.7	91.1 $\pm$ 2.8	92.3 $\pm$ 2.8	76.6 $\pm$ 3.8	99.0 $\pm$ 2.9	98.3 $\pm$ 1.9	96.7 $\pm$ 4.3	105.5 $\pm$ 5.2	116.3 $\pm$ 4.2	
		100	63.3 $\pm$ 4.7	86.1 $\pm$ 3.1	91.3 $\pm$ 1.7	78.4 $\pm$ 5.4	98.1 $\pm$ 1.6	100.1 $\pm$ 1.4	104.0 $\pm$ 3.9	113.0 $\pm$ 4.6	108.0 $\pm$ 4.5	
	ポリ塩化ビニルパウダー	10	112.5 $\pm$ 9.7	72.0 $\pm$ 11.4			90.5 $\pm$ 5.0	105.0 $\pm$ 2.0		84.5 $\pm$ 1.9		
		100	75.6 $\pm$ 4.3	76.7 $\pm$ 5.3			91.4 $\pm$ 0.2	88.9 $\pm$ 0.6		96.5 $\pm$ 2.3		
機関B	ラップフィルム	10	106.0 $\pm$ 3.7	83.5 $\pm$ 3.4			84.0 $\pm$ 2.8	104.5 $\pm$ 1.9		85.5 $\pm$ 1.0		
		100	81.3 $\pm$ 3.8	72.3 $\pm$ 2.3			89.2 $\pm$ 3.1	92.8 $\pm$ 3.4		89.3 $\pm$ 4.0		
	手袋	10	107.5 $\pm$ 4.1	86.0 $\pm$ 4.3			88.5 $\pm$ 1.0	105.0 $\pm$ 1.2		89.0 $\pm$ 2.6		
		100	83.5 $\pm$ 4.0	72.7 $\pm$ 1.8			86.7 $\pm$ 1.8	89.7 $\pm$ 0.9		97.9 $\pm$ 3.0		

回収率:アルキルスズは塩ビパウダーに添加し, 3~4試行の平均値 $\pm$ S.D.で示した.

## ＜その2＞ポリエチレンテレフタレート（PET）におけるアンチモン、 ゲルマニウムの溶出試験法の改良

研究協力者 柿本幸子 池辺克彦 大阪府立公衆衛生研究所

### A. 研究目的

ポリエチレンテレフタレート（Polyethylene terephthalate, PET）は、熱可塑性ポリエステルの一つであり、テレフタル酸またはそのジメチルエステルとエチレングリコールの縮重合物である。PETは強靱性、耐薬品性、透明性に優れており、繊維、フィルム、食品用途では中空成形容器、トレーなどに、ガラス繊維を加えた強化PETは電子部品、自動車などに使用されている。また、我が国のPETの生産量は約70万トン（2000年）で年々需要が増える傾向にある<sup>1,2)</sup>。

透明度の高い製品を製造する場合には、触媒としてアンチモン、ゲルマニウムが使用されるが、製品中にごく微量であるが残留する。アンチモンの経口中毒として、激しい嘔吐、粘膜壊死、下痢、ゲルマニウムの毒性として、著しい体温低下、下痢、チアノーゼなどが観察される。そのため、食品衛生法では溶出試験でアンチモン0.05 ppm以下、ゲルマニウムでは0.10 ppm以下と定められている。食品衛生法で定める規格試験<sup>3-6)</sup>ではゲルマニウムは回収率、相対標準偏差ともに優れているが、アンチモンの回収率は決して良好とはいえない。また、溶出液の灰化時間に約4時間、更にゲルマニウムでは抽出操作に約2時間と長時間を必要とし、さらにゲルマニウムでは人体に有害で規制の対象となっている四塩化炭素を使用している。そこで、広く試験研究機関で汎用されているフレームレス原子吸光光度計、また高感度、高精度に多元素を同時に分析できる高周波誘導結合プラズマ発光分析

装置、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置を使用して、簡単、迅速に精度よく、しかも四塩化炭素を使用しない安全な方法でアンチモン及びゲルマニウム試験法を確立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PET製無色透明のボトル10試料:A社（果実・野菜ミックスジュース 930 g、清涼飲料水 500 mL）、B社（炭酸飲料 500 mL、30%混合果汁入り飲料 500 mL）、C、F、G社（清涼飲料水 500 mL）、D社（炭酸飲料 500 mL）、E社（ウーロン茶飲料 500 mL）、H社（30%混合果汁入り飲料 500 mL）、PET原材料のペレット3試料、PETの原材料ペレットパウダー1試料、PET繊維からできたネット1試料

#### 2. 試薬及び試液

アンチモン、ゲルマニウム、ケイ素はいずれも和光純薬工業（株）製 1000 ppm 原子吸光分析用標準液を使用した。硝酸、硫酸、塩酸は和光純薬工業（株）製 有害金属測定用、酢酸は和光純薬工業（株）製 試薬特級を、水素化ホウ素ナトリウムは和光純薬工業（株）製原子吸光分析用を使用した。酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム・6水和物は和光純薬工業（株）製 試薬特級を使用した。水は使用用途によってイオン交換水、または超純水を使用した。水素化物発生装置には、1 mol/L 塩酸、1%水素化ホウ素ナトリウム（1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液）を使用した。

### 3. 装置

フレームレス原子吸光光度計：日本ジャーレル・アッシュ（株）製 AA-855 フレームレスアトマイザ FLA-100 型

高周波誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）：セイコーインスツルメンツ（株）製 SPS-1200A

高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）：島津製作所（株）製 ICPM-8500

水素化合物発生装置：セイコーインスツルメンツ（株）製 HYDRIDE GENERATOR MODEL THG-1200

分光光度計：日立製作所（株）製 U-3210 形自記分光光度計

蛍光 X 線分析装置：日本電子（株）製 ELEMENT ANALYZER JSX-3201

電気炉：ヤマト科学（株）製 Muffle Furnace FP41

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）：日本分光（株）製 FT/IR-350

純水製造装置：ヤマト科学（株）Autostill WA53/73

超純水製造装置：Millipore（株）製 MILLI-QLabo

### 4. フレームレス原子吸光光度計測定条件

アンチモン 測定波長：217.6 nm、感度：0.25；乾燥電流値：20 A、時間：30 s；灰化電流値：50 A、時間：30 s；原子化電流値：220 A、時間：5 s

ゲルマニウム 測定波長：265.2 nm、感度：0.3；乾燥電流値：20 A、時間：30 s；灰化電流値：50 A、時間：30 s；原子化電流値：300 A、時間：5 s

アンチモン、ゲルマニウム共にランプ電流値：12 mA、アルゴン流量：2.0 L/min、サンプル量：10  $\mu$ L

### 5. 高周波誘導結合プラズマ発光分析装置測定条件

高周波出力：1.2 kW、アンチモン測定波長：231.147 nm、ゲルマニウム測定波長：265.118 nm、キャリアガス：Ar 1 L/min、プラズマガス：Ar 16 L/min、補助ガス：Ar 0.5 L/min

### 6. 高周波誘導結合プラズマ質量分析装置測定条件

高周波出力：1.2 kW、サンプリング深さ：5.0 mm、クーラントガス：Ar 7.0 L/min、プラズマガス：Ar 1.5 L/min、キャリアガス：Ar 0.56 L/min、測定質量数：アンチモン（121、123）、ゲルマニウム（72、73、74）

### 7. 試験溶液の調製

PET 容器は 4%酢酸溶液を充填し、60℃、30 分間溶出を行い、その溶出液を試験溶液とした。合成樹脂などでは、表面積 1  $\text{cm}^2$  当たり 2 mL の割合で調製した試験溶液の濃度で示しているが、液体を満たせる試料については、下記に示す換算溶出量として求めた。

$$\text{換算溶出量} = \text{試験溶液の濃度} \times \text{溶出溶媒量} / \text{表面積} \times 2$$

PET 製品の原材料となるペレットの表面積は測れないので、1 g を 1  $\text{cm}^2$  と考え、1 g あたり 2 mL の溶媒で溶出することとした。ネットは、ゴム芯の周りを PET 繊維で覆ってある製品のため、繊維とゴムそれぞれの重量を測定し、繊維 1 g に溶出溶媒 2 mL の割合になるように溶出量を換算して算出した。

PET 原材料のペレット、ペレットパウダー、ネットは溶出液に浮遊物が見られたので、溶出液を濾過し試験溶液とした。

### 8. 添加回収実験

PET 容器にアンチモン、ゲルマニウムの標準溶液を含んだ 4%酢酸溶液を充填し、60℃、30 分間溶出試験（n=5）を行い、本法に従い試験操作を行った。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 測定用試験溶液に使用する酸の種類 の検討

試験溶液の酸の種類を検討するために、水溶液、4%酢酸溶液、0.5 mol/L 硝酸溶液、10%硫酸溶液でそれぞれ調製したアンチモン、ゲルマニウム標準溶液をフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で測定した。その結果、10%硫酸溶液ではゲルマニウムがフレイムレス原子吸光光度計測定時に GeS、GeO になって昇華するため測定できなかった。また、ICP-MS では硫酸の粘性による噴霧効率が低下することにより、アンチモン、ゲルマニウムは最も強度の高かった水溶液に比べて約 20~30%の強度しか検出されなかった。以上のことより 10%硫酸溶液は試験溶液として使用することは不適と考えた。一方、アンチモン、ゲルマニウムの 0.5 mol/L 硝酸溶液、4%酢酸溶液、水溶液は、フレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で図 1~4 に示すように良好な直線性が得られた。そのため、どの溶液を選択しても十分なピーク強度を得られると考え、公定法で PET の溶出試験に用いている 4%酢酸溶出液を直接測定溶液として分析に供する簡便な方法を検討した。

### 2. 溶出液中の共存元素による干渉作用

4%酢酸溶出液を直接測定した場合、溶出液中の共存元素により測定対象物質が干渉を受ける可能性があるため、まず PET 溶出液について ICP-MS で定性分析を行い共存元素を調べた。その結果、質量数 28 の大きなピークが検出された。これは、酢酸溶液中の炭素、酸素、窒素原子等による多原子イオンの干渉を受けている可能性も考えられたが、ケイ素のマススペクトルと重なったため、ケイ素に由来するピークであることが分かった。

そこで、ケイ素によるアンチモン、ゲルマ

ニウムに与える影響を検討するために、標準溶液にケイ素を添加してフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で分析を行った。フレイムレス原子吸光光度計では、アンチモン 0.2 ppm、ゲルマニウム 0.4 ppm 標準溶液 (0.5 mol/L 硝酸溶液) の 10、100、1000 倍の濃度になるようにケイ素を添加し、強度の変化を見た。その結果、アンチモンについては、ケイ素の濃度が増加してもほとんど変化はなかったが、ゲルマニウムについては若干増感作用を認めた。一方 ICP-MS では、アンチモン 25 ppb の 40~200 倍、ゲルマニウム 50 ppb の 20~100 倍になるようにケイ素を添加し測定したが、ケイ素の濃度が増加してもアンチモン、ゲルマニウムの強度の変化はほとんどなかったため、ICP-MS での 4%酢酸溶出液中のケイ素による干渉はないと考えられた。

また、ICP-MS では、酢酸溶液中の他の共存元素によるインターフェース部の汚れからイオン透過率が変化し、測定元素の強度が変化することが考えられるため、4%酢酸標準溶液を 10 回連続測定して、アンチモン、ゲルマニウムの強度の変化を検討した。測定は干渉作用の影響をみるため、ゲルマニウムは 72、73、74 の質量数を、アンチモンは 121、123 の質量数で測定した。その結果、図 5 に示すようにアンチモン、ゲルマニウムは、共存元素の干渉作用を受けることなく、ほとんど強度の変化なしに測定することができた。定量は最も同位体比率の大きい質量数であるアンチモン：121、ゲルマニウム：74 をそれぞれ選択した。

以上のことから、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-MS に供することは問題ないと考えられた。

### 3. 公定法での添加回収実験

公定法に従い、PET 容器を使用して溶出試験の添加回収実験（アンチモン 0.05 ppm、ゲルマニウム 0.10 ppm）を行った。PET 容器にアンチモン、ゲルマニウムの 4%酢酸溶液を充填し、溶出液を試験溶液として以下分析を行った。その結果、ゲルマニウムの回収率は 102%、相対標準偏差は 2.3%と良好であった。一方、アンチモンの回収率は 73%、相対標準偏差は 5.2%であり、良好な回収率は得られなかった。そこで、ヨード・L-アスコルビン酸試液と反応後のアンチモン標準溶液（濃度：blank、0.1 ppm、0.2 ppm、0.3 ppm）を冷暗所で保存し、10 日間連続で吸光度の測定を行い、その経時変化を調べた。その結果、図 6 に示すように 3 日まではほぼ安定した数値と検量線が得られたが、それ以上の日が経つにつれて一定の吸光度を示さなくなった。すなわち、反応後のアンチモン標準物質が不安定であることが、回収率が低下した一因であると考えられた。

### 4. 本試験法による添加回収実験

フレームレス原子吸光光度計、ICP、ICP-MS を用いて、PET 溶出試験の添加回収実験を行った（フレームレス原子吸光光度計で測定する場合の添加濃度：アンチモン 0.05 ppm、ゲルマニウム 0.10 ppm；ICP、ICP-MS で測定する場合の添加濃度：アンチモン 0.025 ppm、ゲルマニウム 0.050 ppm）。

その結果、フレームレス原子吸光光度計では、アンチモン、ゲルマニウムの回収率はそれぞれ 96、99%、相対標準偏差は 1.8、1.9%と良好な値を示し、また ICP-MS ではアンチモン、ゲルマニウムの回収率は、それぞれ 101%、100%と、相対標準偏差も 2.3、1.7%と良好な結果が得られた。同じ試験溶液を ICP を用いて（アンチモンについては必要に

応じて水素化物発生装置を接続して）分析した結果、アンチモン、ゲルマニウムの回収率は 104、98%、相対標準偏差は、それぞれ 9.5、17.8%であった（表 1）。ICP でそれぞれの標準溶液の検量線を作成すると、水素化したアンチモン（blank、10 ppb、25 ppb、50 ppb、75 ppb）もゲルマニウム（blank、20 ppb、50 ppb、100 ppb、150 ppb）も良好な直線性が得られた。アンチモンの規格値 0.05 ppmは、還元せずに ICP で測定することも十分可能であったが、本研究では ICP に水素化物発生装置を用いて強度を上げて測定を行った。

### 5. PET 材質中のアンチモン、ゲルマニウムの含有量

PET 試料 0.5 g を石英るつぼにとり、バーナーの間接火でゆっくりと炭化させた試料を電気炉で乾式灰化を行った。アンチモンを分析する場合は、試料に酸化マグネシウム少量を加えアルカリ性にし、50%硝酸マグネシウム・6水和物溶液 0.5 mL で浸潤させた後、試料を乾燥させてから乾式灰化した。試料は白くなるまで灰化させ、0.5 mol/L 硝酸溶液で溶解しそれぞれ希釈して分析を行った<sup>7)</sup>。その結果、アンチモンの回収率は 97%、相対標準偏差は 1.0%で、ゲルマニウムの回収率は 104%、相対標準偏差は 0.2%と良好であった。

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）で PET であると確認した（図 7）市販の 10 試料の PET 製品と原材料のペレット 3 試料、ペレットを粉砕したパウダー 1 試料、PET 製のネット 1 試料の材質中のアンチモン、ゲルマニウムの含有量の分析を試みた。

まず、蛍光 X 線分析装置で材質成分中にアンチモン、ゲルマニウムのいずれの元素が含まれているか定性分析を行った。PET ペレット 1、3、ネット、PET 容器 2、4、7、9 でアンチモンが認められ、PET ペレット 2、PET



パウダー 1、PET 容器 1、3、5、6、8、10 でゲルマニウムが認められた。

これらの試料で上記の方法により灰化操作を行い、フレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で PET 材質中のアンチモン、ゲルマニウム含有量の定量分析を行った。その結果、アンチモンで 169–260 ppm、ゲルマニウムで 28–57 ppm であり、異なる PET 製品でもアンチモン、ゲルマニウムのそれぞれの含有量に大きな差はないことがわかった (表 2)。また、蛍光 X 線の分析では、試料中元素の含有量が ppm オーダーで微量のため定量結果との相関性は認められなかったが、定性試験には有用であった。

#### 6. 公定法及び本試験法による PET 容器の溶出試験

アンチモンまたはゲルマニウムを含有していることを確認した PET 容器 10 試料に 4% 酢酸溶液を充填し、60°C、30 分間溶出試験を行い、公定法及び本試験法に従ってフレイムレス原子吸光光度計、ICP-MS で分析を行った。その結果、アンチモン、ゲルマニウム共に検出されなかったため、さらに厳しい条件である 95°C、30 分間の溶出試験を行い、ICP-MS で測定を行ったが、アンチモン、ゲルマニウムはいずれの試料からも検出されなかった (表 3)。

#### 7. PET 容器の原材料となるペレット等の溶出試験

PET ペレット 3 試料、PET パウダー 1 試料、ネット 1 試料に 4% 酢酸溶液を充填し、60°C、30 分間溶出試験を行い、ICP-MS で測定した。PET 容器とほぼ同濃度のアンチモンが検出されたペレット 1、3 では、それぞれ 11.6 ppb、21.6 ppb のアンチモンが溶出された。60°C、30 分間の溶出試験で用いたペレット 1、3 を使って更に 95°C、30 分間溶出試験を行ったと

ころ、それぞれ 17.9 ppb、29.3 ppb とやや多くアンチモンが溶出され、溶出条件が厳しいほど溶出されやすい傾向にあった。一方、ペレットを粉砕した PET パウダー 1 では、ペレット 2 に比べ材質中のゲルマニウムの濃度比が 1.7 倍であるのに対し、60°C 30 分間の溶出試験では、ゲルマニウムの溶出量がペレット 2 で 2.5 ppb、パウダー 1 で 43.6 ppb であり、パウダーにするとペレットより約 10 倍溶出されやすい結果となった。また、ネット材質中でのアンチモンは 214 ppm とペレット 1 とほぼ同濃度であったが、60°C、30 分間の溶出試験で溶出されたアンチモンは 1,273.2 ppb とペレット 1 と比べると約 134 倍溶出されやすかったことになる。

このように PET 材質中のアンチモン、ゲルマニウムは含有量よりも、PET 製品の形体、特にその表面積によって溶出の度合いに大きな差が見られることがわかった。

なお、ネットは 60°C、30 分間のアンチモン溶出量よりも 95°C、30 分間での溶出量が 537.4 ppb と低濃度になっている。これは PET 繊維が、ペレットと違って柔らかい繊維のため一回目の溶出試験で表層のゲルマニウムが溶出されてしまったためと考えられる (表 4)。

このように、容器からペレット、パウダーへと、溶出溶媒に接触する面積が大きく、またネットのように柔らかい繊維になると、材質中から溶出する量も増える傾向にあることがわかった。

#### D. 結論

公定法による PET 容器を用いたアンチモン溶出試験の添加回収実験では、回収率は 73%、相対標準偏差は 5.2% と必ずしも良好な回収率とはいえなかった。一方、ゲルマニウムの添加回収率は 102%、相対標準偏差は

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られる。

#### 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			
フレームレス原子吸光度計	ICP-MS	ICP (十元素化物発生装置)	
平均回収率(%)	101		104
相対標準偏差(%)	2.3		9.5

Ge			
フレームレス原子吸光度計	ICP-MS	ICP	
平均回収率(%)	100		98
相対標準偏差(%)	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	
	Sb(積分強度)	Ge(積分強度)	フレームレス原子吸光度計	ICP-MS
ポリエチレンテレフタレートペレット1	804	ND	Sb(ppm)	Ge(ppm)
" ペレット2	ND	1901	260	ND
" ペレット3	939	ND	ND	30
" パウダー1	ND	3419	180	ND
" ネット	1595	ND	ND	51
容器1 (A社: 果実・野菜ミックスジュース)	ND	2196	214	ND
容器2 (B社: 炭酸飲料)	966	ND	ND	28
容器3 (C社: 清涼飲料水)	ND	1813	169	ND
容器4 (D社: 炭酸飲料)	1859	ND	ND	47
容器5 (B社: 30%混合果汁入り飲料)	ND	2073	249	ND
容器6 (E社: ウーロン茶飲料)	ND	1929	ND	57
容器7 (F社: 清涼飲料水)	1725	ND	ND	51
容器8 (G社: 清涼飲料水)	ND	1798	214	ND
容器9 (A社: 麦茶(清涼飲料水))	1317	ND	ND	53
容器10 (H社: 30%混合果汁入り飲料)	ND	1817	237	ND
			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				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

フレームレス原子吸光度計 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			
	フレームレス原子吸光		ICP-MS		60°C30分間		95°C30分間*	
	Sb(ppm)	Ge(ppm)	Sb(ppb)	Ge(ppb)	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	ND	ND
” ペレット2	ND	30	ND	2.5	ND	6.0	ND	6.0
” ペレット3	180	ND	21.6	ND	29.3	ND	ND	ND
” パウダー1	ND	51	ND	43.6	ND	89.6	ND	89.6
” ネット	214	ND	1273.2	ND	537.4	ND	ND	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