

図1 玩具8 から検出された1,3-BD及びANのマススペクトル

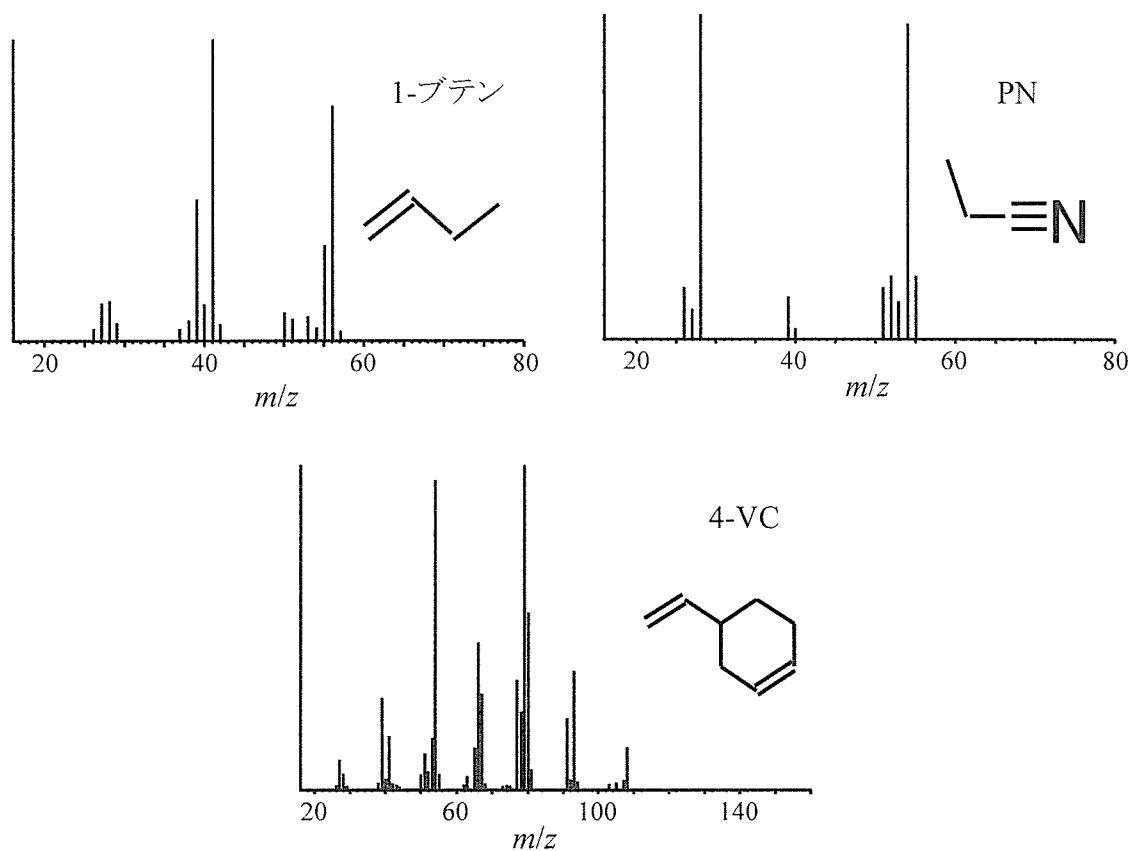
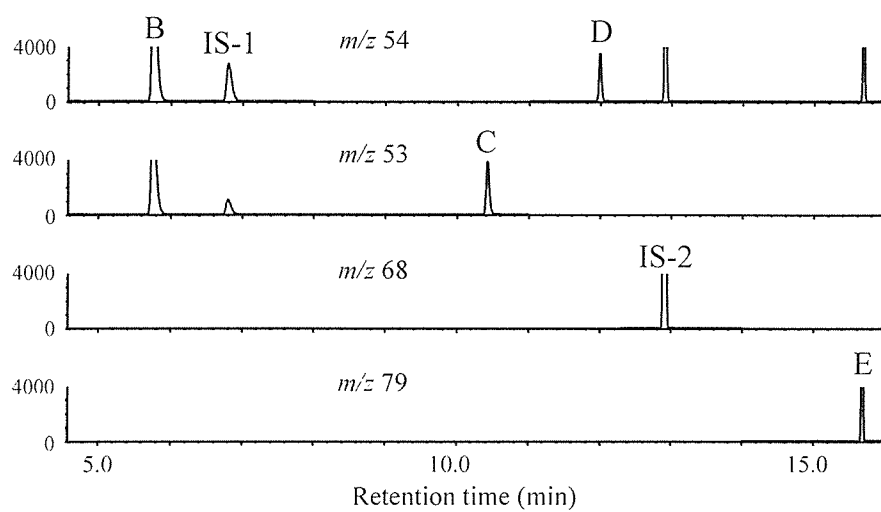


図2 玩具8 から検出された1-ブテン、PN及び4-VCのマススペクトル

(a) 標準溶液



(b) 器具1

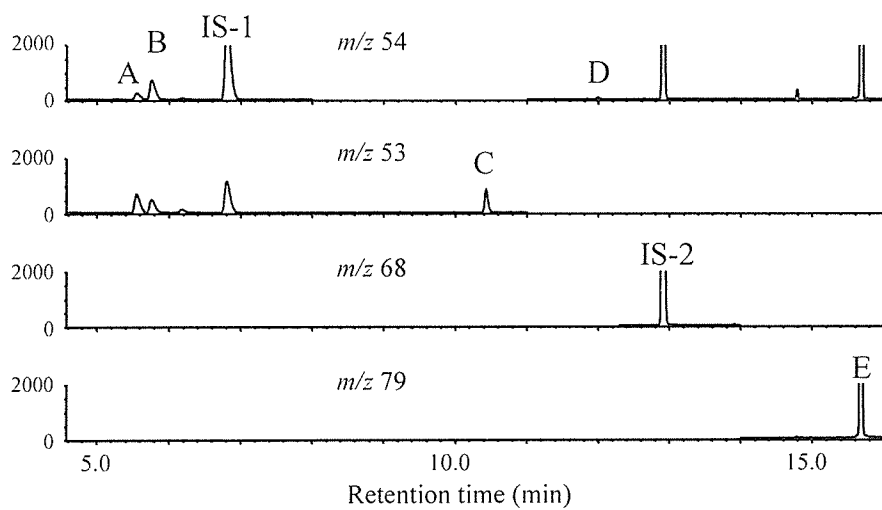


図3 標準溶液及び器具1のSIMイオンクロマトグラム

A : 1-ブテン、B : 1,3-BD、C : AN、D : PN、E : 4-VC

IS-1 : 1,2-BD、IS-2 : IBN

標準溶液 : 1,3-BD (2 $\mu\text{g/g}$)、AN (10 $\mu\text{g/g}$)、PN (10 $\mu\text{g/g}$)、4-VC (10 $\mu\text{g/g}$)

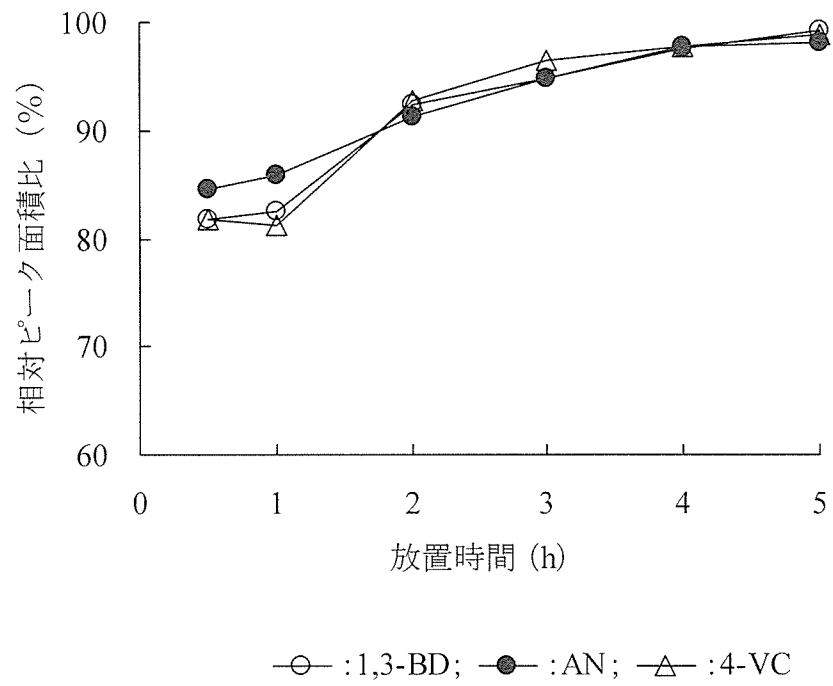


図4 玩具4における密栓後の放置時間とピーク面積比の関係

表1 添加回収試験

| 試料 | 化合物 | 添加量 ($\mu\text{g/g}$) | 絶対検量線法 | | 内標準法 | | |
|------|--------|----------------------------|---------|----------|---------|----------|-----|
| | | | 回収率 (%) | 変動係数 (%) | 回収率 (%) | 変動係数 (%) | |
| 器具1 | 1,3-BD | 0.5 | 93.4 | 2.0 | 101.0 | 3.8 | |
| | | 2 | 97.0 | 3.7 | 98.2 | 1.6 | |
| | | 10 | 90.0 | 2.9 | 100.0 | 1.4 | |
| | 4-VC | 2 | — | — | — | — | |
| | | 10 | 84.5 | 5.9 | 101.5 | 5.5 | |
| | | 50 | 98.8 | 2.2 | 100.1 | 1.9 | |
| | AN | 2 | 91.8 | 10.6 | 101.8 | 2.9 | |
| | | 10 | 100.7 | 1.8 | 100.0 | 0.8 | |
| | | 50 | 99.8 | 1.3 | 99.3 | 0.7 | |
| | PN | 2 | 93.3 | 5.6 | 95.6 | 0.9 | |
| | | 10 | 98.4 | 2.0 | 97.0 | 0.4 | |
| | | 50 | 99.4 | 1.5 | 98.9 | 0.5 | |
| | 玩具1 | 1,3-BD | 0.5 | 96.2 | 2.0 | 99.9 | 1.7 |
| | | | 2 | 101.3 | 1.4 | 101.5 | 0.7 |
| | | | 10 | 91.7 | 3.6 | 96.2 | 1.2 |
| 4-VC | | 2 | 99.3 | 7.2 | 94.7 | 4.0 | |
| | | 10 | 103.1 | 0.2 | 96.3 | 1.9 | |
| | | 50 | 98.6 | 2.6 | 95.8 | 1.2 | |
| AN | | 2 | 105.6 | 17.4 | 101.0 | 6.5 | |
| | | 10 | 107.5 | 1.4 | 100.9 | 2.2 | |
| | | 50 | 103.1 | 3.1 | 100.4 | 0.8 | |
| PN | | 2 | 98.0 | 10.6 | 93.3 | 2.8 | |
| | | 10 | 103.2 | 1.2 | 96.4 | 0.8 | |
| | | 50 | 101.2 | 3.0 | 98.3 | 0.3 | |

回収率:3試行の平均値で示した。

試料中の残存量 ($\mu\text{g/g}$)

器具1 : 1,3-BD : 0.18、4-VC : 34.7、AN : 2.2、PN : <0.2

玩具1 : 1,3-BD : 0.07、4-VC : 1.5、AN : 5.8、PN : 1.3

表2 試料中の残存量

| 試料 | 材質 | 含有量 (µg/g) | | | | 備考 |
|------|--------|------------|-------|-------|-------|-------------------|
| | | 1,3-BD | 4-VC | AN | PN | |
| 器具1 | ABS樹脂 | 0.18 | 34.7 | 2.2 | < 0.2 | 大根おろし器 |
| 器具2 | ABS樹脂 | 0.24 | 42.2 | 10.2 | 0.6 | コップ |
| 器具3 | ABS樹脂 | 0.06 | 2.3 | 4.3 | 0.9 | チョコレート用型枠 |
| 器具4 | ABS樹脂 | 0.13 | 2.5 | 3.1 | 0.9 | 弁当箱 |
| 器具5 | ABS樹脂 | 0.44 | 2.1 | 5.0 | 0.8 | 弁当箱 |
| 器具6 | ABS樹脂 | 0.22 | 12.4 | 50.4 | 3.4 | 計量カップ |
| 器具7 | ABS樹脂 | 0.26 | 20.2 | 20.2 | 3.5 | 計量スプーン |
| 器具8 | ABS樹脂 | 1.58 | 76.8 | 9.0 | 0.4 | スライサー |
| 器具9 | ABS樹脂 | 0.40 | 52.8 | 17.6 | 1.2 | スライサー |
| 器具10 | ABS樹脂 | 0.13 | 99.1 | 5.0 | 0.4 | ピーラー |
| 器具11 | ABS樹脂 | 0.26 | 13.1 | 29.3 | 3.2 | アイスクリームボーラー |
| 器具12 | ABS樹脂 | 0.24 | 1.1 | 0.3 | < 0.2 | レンゲ |
| 器具13 | ABS樹脂 | 0.41 | 2.3 | 4.2 | 0.7 | ランチボックス |
| 玩具1 | ABS樹脂 | 0.07 | 1.5 | 5.8 | 1.3 | がらがら |
| 玩具2 | ABS樹脂 | 0.06 | 7.0 | 5.4 | 0.4 | がらがら |
| 玩具3 | ABS樹脂* | 0.15 | 42.8 | 13.0 | 0.3 | がらがら |
| 玩具4 | ABS樹脂 | 0.74 | 295 | 22.5 | 1.4 | 動物玩具 |
| 玩具5 | ABS樹脂 | 1.03 | 243 | 33.2 | 1.0 | 動物玩具 |
| 玩具6 | ABS樹脂 | 0.10 | 14.3 | 43.6 | 1.7 | ラップ |
| 玩具7 | ABS樹脂 | 0.17 | 121 | 9.9 | 0.9 | ラップ |
| 玩具8 | ABS樹脂 | 0.10 | 15.3 | 39.1 | 4.5 | ラップ |
| 玩具9 | ABS樹脂 | 0.08 | 15.3 | 21.1 | 2.7 | 歯固め |
| 器具14 | AS樹脂 | < 0.01 | < 0.1 | 23.1 | 2.9 | 計量カップ |
| 器具15 | AS樹脂 | < 0.01 | < 0.1 | 31.0 | 6.9 | 計量カップ |
| 器具16 | AS樹脂 | < 0.01 | < 0.1 | 54.5 | 6.3 | 大根おろし器 |
| 器具17 | AS樹脂 | < 0.01 | < 0.1 | 16.8 | 0.8 | 大根おろし器の受け器 |
| 器具18 | AS樹脂 | < 0.01 | < 0.1 | 18.4 | 1.6 | コーヒードリッパー |
| 器具19 | PAN | < 0.01 | 0.4 | 1.2 | < 0.2 | ショウガ・ニンニクおろし器 |
| 器具20 | PS | 0.01 | < 0.1 | < 0.2 | < 0.2 | スライディングセット |
| 器具21 | PS | < 0.01 | < 0.1 | < 0.2 | < 0.2 | フォーク |
| 器具22 | PS | < 0.01 | < 0.1 | < 0.2 | < 0.2 | スプーン |
| 容器1 | PS | < 0.01 | 0.2 | < 0.2 | < 0.2 | 中華料理用 |
| 容器2 | PS | 0.08 | 0.6 | < 0.2 | < 0.2 | 刺身用 |
| 手袋1 | NBR | < 0.05 | < 0.5 | 1.6 | < 0.5 | 食品加工等、薄手 |
| 手袋2 | NBR | < 0.05 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | 炊事等、薄手、防菌・防臭加工 |
| 手袋3 | NBR | < 0.05 | < 0.5 | 1.1 | < 0.5 | 一般用、薄手、防菌加工 |
| 手袋4 | NBR | < 0.05 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | 一般用、薄手、防臭衛生加工 |
| 手袋5 | NBR | < 0.05 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | 炊事用、薄手 |
| 手袋6 | NBR | < 0.05 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 食品加工等、薄手、防カビ・抗菌加工 |
| 手袋7 | NBR | < 0.05 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | 一般用、中厚手、防菌・防臭加工 |

ABS:アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン、AS:アクリロニトリル・スチレン、PAN:ポリアクリロニトリル

PS:ポリスチレン、NBR:アクリロニトリル・ブタジエンゴム

*「ABS、汎用ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン」と表示。

＜その2＞紙製品中の芳香族第一級アミン類及びアゾ色素の分析

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

A. 研究目的

芳香族第一級アミン類は、アゾ色素、エポキシ樹脂、ポリウレタン、農薬、医薬品等の製造原料に用いられる。そのうち、アゾ色素は一般に芳香族第一級アミンのジアゾカップリングによって製造され、繊維、革、化粧品、食品、紙、玩具、医薬品等の着色剤として広く使用される。

一部の芳香族第一級アミンは発がん性を有することが知られており、アゾ色素も代謝によりそれらに還元分解されるものは発がん性を有する（図1）。IARCではこれらのアミンをグループ1～3に分類しており、特に2-naphthylamine、4-aminobiphenyl及びbenzidineの3種はグループ1（ヒトに対して発ガン性がある）に分類されている。

欧州指令 67/548/EEC では13種類のアミンを発がん性物質 Category 1～3 に分類し、表示を義務づけた¹⁾。また、欧州指令 76/769/EEC ではこれらの芳香族第一級アミン（特定アミン類）またはこれらを生成するアゾ色素が皮膚に接触する繊維、革製品等の生活用品から検出されてはならない（検出限界 30 mg/kg）とし、その販売及び使用を規制した。その後アミン類は追加され、欧州指令 2002/61/EC（76/769/EEC 第19次改正）では22種類となった（表1、図2）²⁾。また、食品用途の器具・容器包装に対しては、2002/72/ECでアゾ色素を使用したプラスチック製品から芳香族第一級アミンが溶出してはならない（定量限界：アニリンとして0.02 mg/kg）と定めた³⁾。

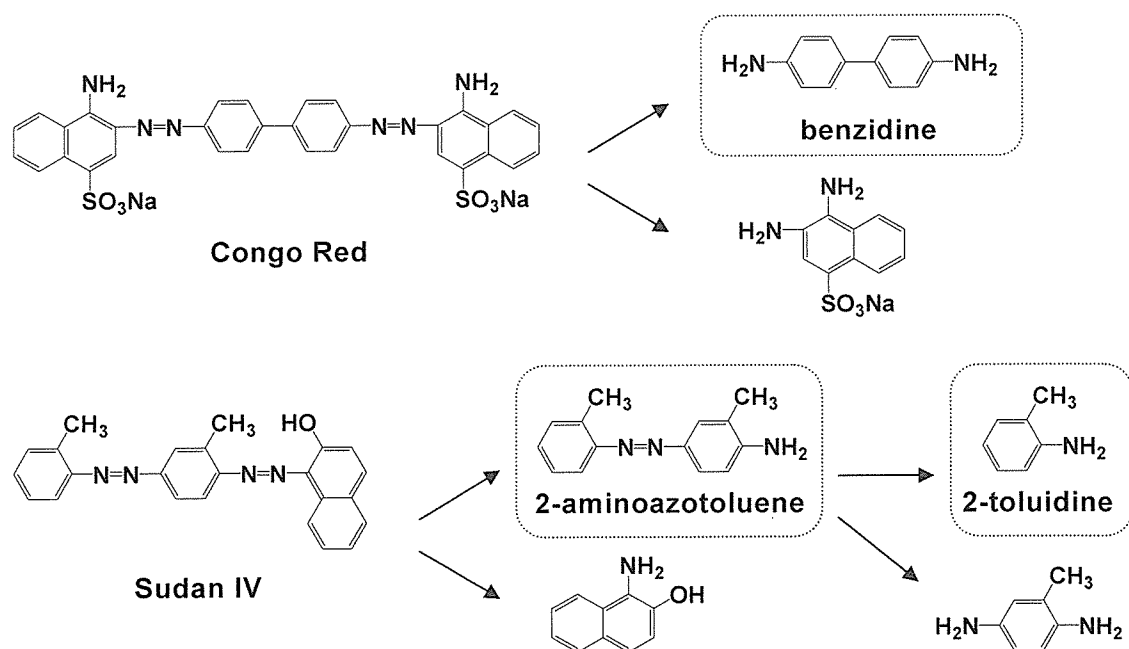


図1 アゾ色素の分解例

表1 測定対象アミン一覧

| アミン No. | 化合物名 | CAS No. | Directive 2002/61/EC ^{*1} | IARC分類 ^{*2} | 保持時間 (min) | 定量イオン (m/z) | 確認イオン (m/z) | 標準溶液の 定量限界 (µg/L) |
|------------|-------------------------------------|----------|---------------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 1 | 2-toluidine | 95-53-4 | + | 2A | 8.3 | 106 | 107 | 10 |
| 2 | 2-methoxyaniline | 90-04-0 | + | 2B | 9.9 | 123 | 108 | 10 |
| 3 | 4-chloroaniline | 106-47-8 | + | 2B | 10.3 | 127 | 129 | 10 |
| 4 | 4-cresidine | 120-71-8 | + | 2B | 11.3 | 137 | 122 | 10 |
| 5 | 2,4,5-trimethylaniline | 137-17-7 | + | 3 | 11.6 | 135 | 120 | 10 |
| 6 | 4-chlorotoluidine | 95-69-2 | + | 2A | 11.7 | 141 | 105 | 10 |
| 7 | 2,4-diaminotoluene | 95-80-7 | + | 2B | 12.8 | 121 | 122 | 50 |
| 8 | 2,4-diaminoanisole | 615-05-4 | + | 2B | 14.5 | 138 | 123 | 50 ^{*4} |
| 9 | 2-naphthylamine | 91-59-8 | + | 1 | 14-16 ^{*3} | 143 ^{*3} | 115 ^{*3} | - ^{*4} |
| 10 | 2-amino-4-nitrotoluene | 99-55-8 | + | 3 | 15.6 | 152 | 106 | 50 |
| 11 | 4-aminodiphenyl | 92-67-1 | + | 1 | 17.3 | 169 | 168 | 10 |
| 12 | 4-aminoazobenzene | 60-09-3 | + | 2B | 20.6 | 197 | 92 | 20 |
| 13 | 4,4'-oxydianiline | 101-80-4 | + | 2B | 20.8 | 200 | 108 | 50 |
| 14 | benzidine | 92-87-5 | + | 1 | 21.0 | 184 | 92 | - ^{*4} |
| 15 | 4,4'-diaminodiphenylmethane | 101-77-9 | + | 2B | 21.0 | 198 | 182 | 50 |
| 16 | 2-aminoazotoluene | 97-56-3 | + | 2B | 22.3 | 225 | 105 | 10 |
| 17 | 3,3'-dimethyl-4,4'- | 838-88-0 | + | 2B | 22.5 | 226 | 211 | 20 |
| 18 | 3,3'-dimethylbenzidine | 119-93-7 | + | 2B | 22.7 | 212 | 201 | 10 |
| 19 | 4,4'-thiodianiline | 139-65-1 | + | 2B | 23.2 | 216 | 184 | 50 |
| 20 | 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline) | 101-14-4 | + | 2A | 24.0 | 266 | 231 | 20 |
| 21 | 3,3'-dichlorobenzidien | 91-94-1 | + | 2B | 24.0 | 252 | 254 | 10 |
| 22 | 3,3'-dimethoxybenzidine | 119-90-4 | + | 2B | 24.1 | 244 | 201 | 50 |
| 23 | aniline | 62-53-3 | - | 3 | 6.7 | 93 | 66 | 10 |
| 24 | 1-naphthylamine | 134-32-7 | - | 3 | 14.8 | 143 | 115 | 10 |
| 25 | 2-aminodiphenyl | 90-41-5 | - | - | 15.5 | 169 | 168 | 10 |

*1: Directive 2002/61/EC (76/769/EECの第19次改正) 記載の有無

*2: Group 1: 発がん性がある, 2A: おそらく発がん性がある, 2B: 発がん性があるかもしれない, 3: 発がん性を分類できない

*3: 1-naphthylamineから推定

*4: 定量せず

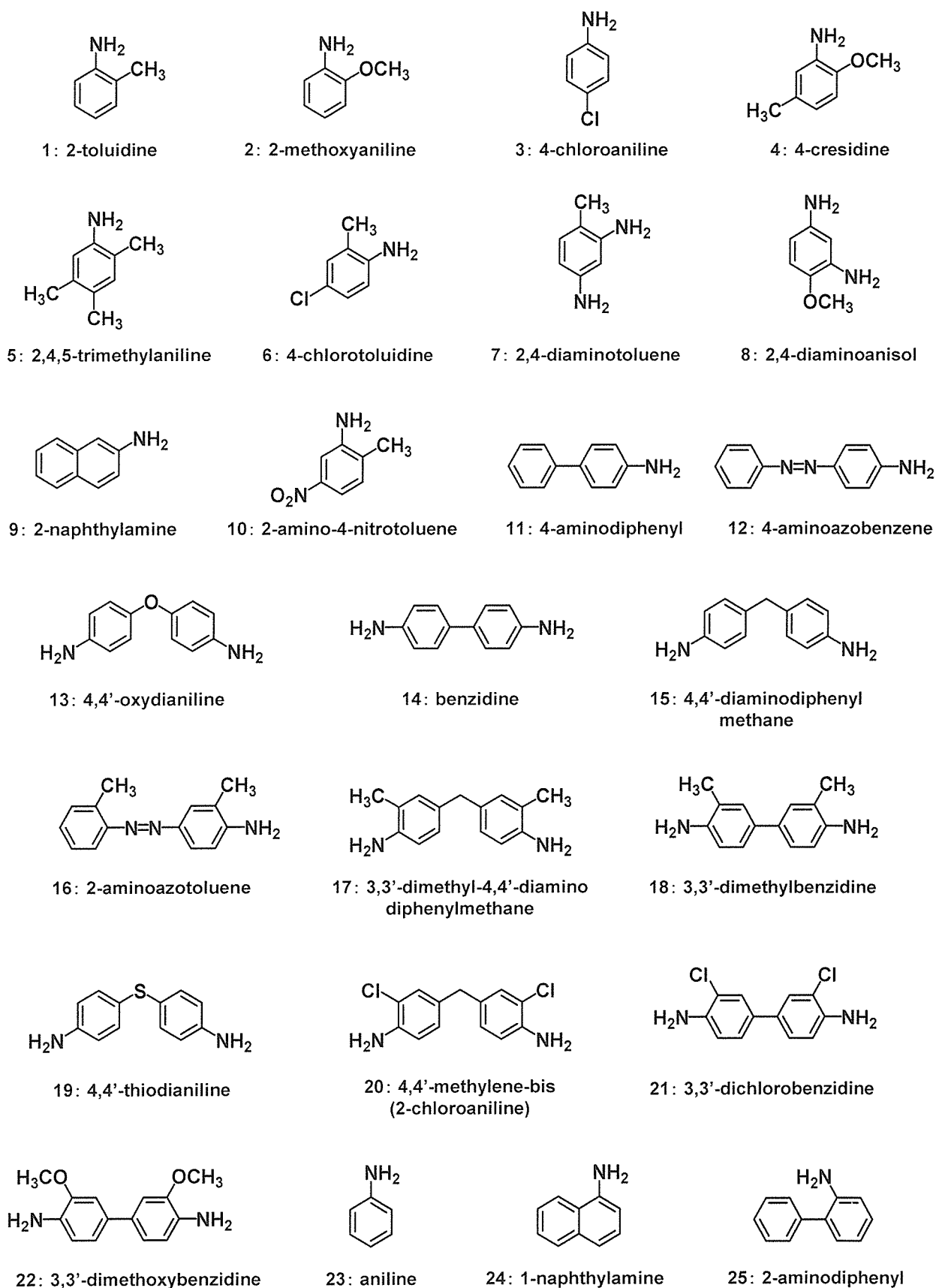


図2 測定対象アミン

食品用の紙製品は EU 指令では規制されていないが、欧州評議会が食品接触用途の紙・板紙に関する政策綱領 "Resolution AP (2002)" を決議しており、その技術文書 No.3「古紙繊維から成り、食品に接触することを意図した紙・板紙原紙及び加工品に関するガイドライン第 2 版 (2004/6/10)」において、再生紙の安全性を保証するための条件の一つとして、特定アミン類またはこれらを生成するアゾ色素が紙中に 0.1 mg/kg 以上含有してはならないとしている⁴⁾。

これは古紙繊維を含む食品接触用途の紙・板紙製品に、食品に接触することを想定していないアゾ色素を含有する染料・印刷用インク等を使用した紙が混入する可能性があるためである。

欧州評議会技術文書ではこれらの参考試験法としてドイツ日用品規制令 §35 LMBG B 82.02-2 織物中の特定アミン試験法⁵⁾ 及び §35 LMBG L 00.00-6 水性食品擬似溶媒中の芳香族第一級アミン試験法⁶⁾ を示している。前者はクエン酸緩衝液で抽出した後、珪藻土カラムで精製し、HPLC-DAD、GC-FID または GC/MS で測定し、後者はアミンを発色試薬でジアゾカップリングさせて分光光度計でアニリンとしてアミン類の総量を測定している。しかし、前者は欧州評議会の紙の規格値である 0.1 mg/kg 紙を測定するためには感度が不十分であり、後者はアミンを分別して定量することができず、発がん性アミン類ではないアニリンが測りこまれる。

前者とほぼ同じ試験法として、EN 14362 織物—アゾ色素から生成する特定芳香族アミンの定量法⁷⁾、ISO 17234 革製品—化学試験—染色された革製品の特定アゾ色素の定量⁸⁾ 等がある。

芳香族第一級アミン類の高感度分析法としては、環境水において誘導體化を行い GC-ECD で測定する方法⁹⁾ や固相微量抽出

(SPME) 法により精製して GC/MS で測定する方法¹⁰⁻¹²⁾ が報告されているが、いずれも測定できるアミンの種類が限られている。また近年、食品接触用プラスチックのアミン類の分析に LC/MS/MS 法が報告されており¹³⁾、溶出液を直接測定できるため簡便でしかも高感度である。

一方、紙製品中の芳香族第一級アミン類及びアゾ色素の分析に関する報告は極めて少なく、Brauer らが §35 LMBG L 00.00-6 の改良法を報告している¹⁴⁾ が、個別アミンを定量できず、感度も十分ではない。

今回、紙製品の芳香族第一級アミン類を分析するために、LC/MS/MS よりも汎用性が高い GC/MS を用いて、広範囲のアミンを高感度で簡便に測定できる方法を確立した。また、本法により食品用紙製品の分析を行ったので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

原紙 (紙コップ原紙、ドリープ紙、グラシン紙) 3 検体、紙コップ、紙皿、紙箱、ランチボックス等の紙製器具・容器包装 21 検体

2. 試薬

2-toluidine、2-methoxyaniline、4-chloroaniline、4-chlorotoluidine、2,4-diaminotoluene、2-amino-4-nitrotoluene、4-aminoazobenzene、4,4'-oxydianiline、4,4'-diaminodiphenylmethane、2-aminoazotoluene、3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane、3,3'-dimethylbenzidine、4,4'-thiodianiline、4,4'-methylenebis(2-chloroaniline)、aniline、Congo Red : 東京化成工業 (株) 製

4-cresidine、2-aminodiphenyl : 和光純薬工業 (株) 製

4-aminodiphenyl、1-naphtylamine : Aldrich 社製

2,4,5-trimethylaniline、2,4-diamino anisol :

AccuStandard 社製

3,3'-dimethoxy benzidine : 関東化学 (株) 製

3,3'-dichloro benzidien : SUPELCO 社製

亜ジチオン酸ナトリウム、ジクロロメタン (残留農薬分析用)、硫酸ナトリウム : シグマアルドリッチジャパン社製

3. 装置

ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC/MS) : GC 6890 Series PLUS、MS 5975 以上 Agilent 社製

遠心濃縮装置 : CVE-100 東京理化工機 (株) 製

4. GC/MS 測定条件

カラム : DB-5MS、30 m×0.25 mm (膜厚 0.25 μm)、注入量 : 1.0 μL、注入モード : スプリットレス、注入口温度 : 250°C、キャリアガス : ヘリウム 1 mL/min、カラム温度 : 50°C (2 min) -10°C/min - 280°C (5 min) -20°C/min - 320°C (10 min)、測定モード : SIM、定量イオン、確認イオン及び保持時間は表 1 参照

5. 試験溶液の調製

1) 溶出法 (EN 645 に準拠)

約 1 cm² に細切した試料 10 g に水 200 mL を加え 23°C で 24 時間放置した。

2) 総アミンの測定

溶出液 50 mL に 200 mg/mL の亜ジチオン酸ナトリウム溶液 (用時調製) 5 mL を加え 60°C 10 分間加温した。その後、4%水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加え、ジクロロメタン 25 mL で 2 回抽出した。ジクロロメタン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水し、エバポレーターで濃縮後、0.5 mL 校正目盛り濃縮管に移した。遠心濃縮装置で乾固させないように濃縮し、ジクロロメタンを加えて 0.5 mL に定容し試験溶液とした。

3) 遊離アミンの測定

溶出液 50 mL に 4%水酸化ナトリウム溶液 2 mL を加え、ジクロロメタン 25 mL で

2 回抽出した。以下総アミンの測定と同様に操作し試験溶液とした。

C. 研究結果及び考察

1. 測定対象とした芳香族第一級アミン類

欧州指令 2002/61/EC では、表 1 に示す 1~22 の芳香族第一級アミン類が特定アミンに指定され規制対象となっている。そのうち 20 種類については標準品を入手できたが、アミン 9 及び 14 は IARC グループ 1 のため入手できなかった。そこで、アミン 9 は異性体であるアミン 24 を代替として試験を行い、マススペクトルと保持時間を推定した。アミン 14 はアゾ色素である Congo Red の分解により生成させ、保持時間及びマススペクトルを確認した。そのため、これら 2 つのアミンについては定量限界や回収率は求められなかった。

また、すべての特定アミン類の母核であり、EU の器具・容器包装では規制対象としているアニリン (アミン 23)、IARC グループ 1 で入手が困難なアミン 11 の異性体であるアミン 25 を加え、合計 25 種類を測定対象とした。

2. GC/MS 測定条件の検討

GC/MS の SCAN モードによりアミン類の標準溶液を測定し、保持時間、定量イオン及び確認イオンを決定した (表 1)。標準品を入手したアミン類 22 種類の SIM クロマトグラムを図 3 に示す。

アミン 10 と 25 は保持時間が近いが、お互いの定量イオンに対して干渉しないことから分別定量に支障はなかった (図 4)。

一方、アミン 20~22 は保持時間がほぼ一致しており、アミン 22 が微量の *m/z* 252 のフラグメントを生ずることから、アミン 22 が大量に存在する場合にはアミン 21 を定量することができない。しかし、それ以外の状況であれば、3 種類のアミンを分別定量することが可能であった (図 5)。

標準品が入手できなかったアミン 9 は異

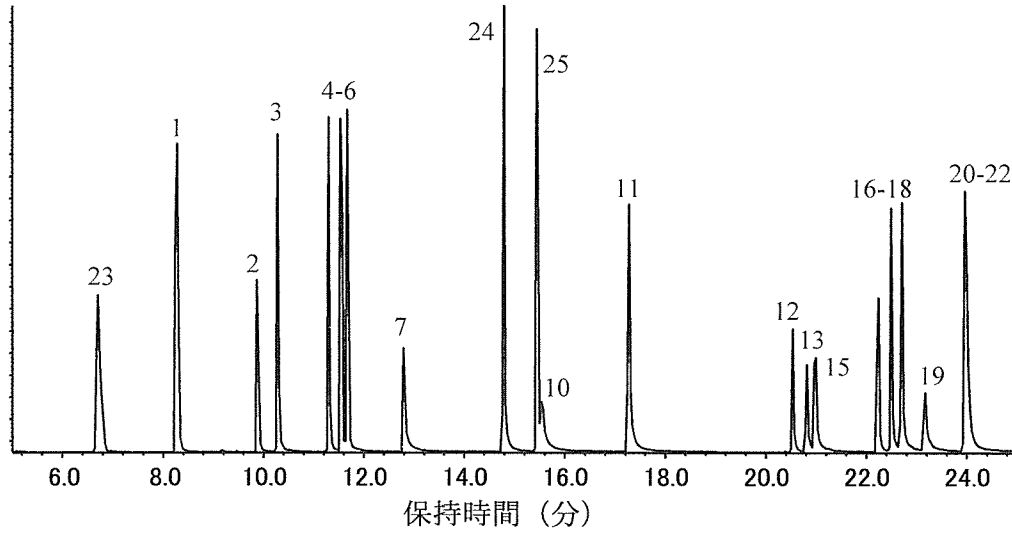


図3 標準溶液 (1 µg/mL) のGC/MS/トータルイオンクロマトグラム (SIM)

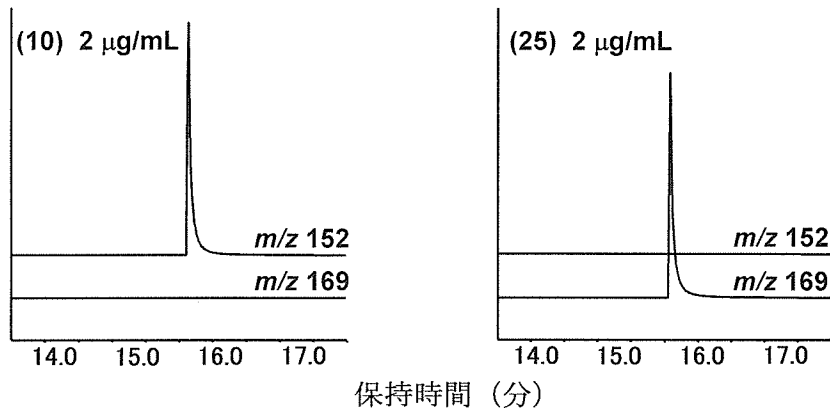


図4 アミン10及び25のGC/MS/イオンクロマトグラム

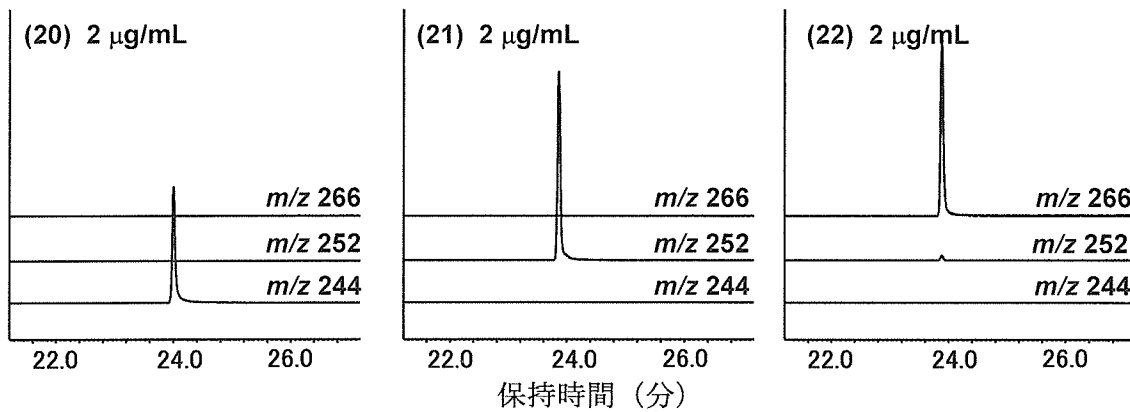


図5 アミン20、21及び22のGC/MS/イオンクロマトグラム

性体のアミン 24 から、保持時間、定量イオン及び確認イオンを推定し、アミン 14 は Congo Red の分解物を用いて保持時間、定量イオン及び確認イオンを測定した。また、同じく IARC グループ 1 のアミン 11 は今回は標準品を入手することができたが、異性体であるアミン 25 と比べて、マススペクトルや定量限界は一致しており、保持時間は 1.8 分遅かった。一方、アミン 8 は非常に分解しやすく、正確な定量限界を求めることはできなかった。

前述のアミン 8、9 及び 14 を除くアミン類 22 種類の標準溶液における定量限界は 10~50 µg/L であった (表 1)。アミン 9 及び 14 は標準品が入手できず定量限界が求められなかったが、同程度の定量限界であると推定された。一方、アミン 8 は保持時間、定量イオン、確認イオンは明らかであり、試験溶液中に存在すれば検出可能であるが、化合物自体が水溶液中で不安定なことから、どのような試験法を用いても溶出量の正確な定量は困難である。

3. 試験法の検討

1) 溶出法

欧州評議会技術文書では、紙製品からの溶出法について、常温使用の場合には EN 645 の溶出法¹⁵⁾を推奨している。この方法では試料を細切し水により 23±2°C で 24 時間の溶出を行っており、紙製品の使用条件から考えてかなり過酷な溶出条件として設定されている。これらのアミン類が水溶性であり、得られた測定値を欧州評議会の推奨値と比較できることから、この方法に準拠した。

2) 総アミン法

①アゾ色素の還元分解

欧州指令 76/769/EEC では、特定アミン類だけでなく、分解により特定アミンを生成するアゾ色素も規制している。これらのアゾ色素

の分析法として、ドイツ日用品規制令 §35 LMBG 82.02-2⁵⁾、EN 14362⁷⁾ や ISO 17234⁸⁾ では、溶出液中のアゾ色素を亜ジチオン酸ナトリウム溶液で還元分解してアミンとし、総アミン量を測定し、ここから遊離アミン量を差し引いたものをアゾ色素量としている。

本法でもこれに従い、溶出液 50 mL に 200 mg/mL の亜ジチオン酸ナトリウム溶液 5 mL を加えて 60°C 10 分間加温することにより還元分解を行って総アミン量を測定し、遊離アミン量を差し引いてアゾ色素量とすることとした。

②アミンの抽出法

水溶出液を亜ジチオン酸ナトリウムで分解したのち、GC/MS に導入するため、また濃縮を行うため、アミン類を抽出することとした。§35 LMBG 82.02-2 等^{5,7,8)}では珪藻土カラムを使用しているが、煩雑であり感度も不十分である。また、水溶液からの抽出法としては SPME を用いた固相抽出¹⁰⁻¹²⁾も報告されているが、22 種類すべてのアミン類を抽出することはできない。そこで、できるだけ多くのアミン類を同時分析するために、有機溶媒による抽出を検討した。

水 50 mL に各アミン類を 10 µg/L となるように添加し、亜ジチオン酸ナトリウム溶液を加え、酢酸エチル、*tert*-ブチルメチルエーテル及びジクロロメタンの 3 種類の溶媒 25 mL で 2 回抽出したところ、すべてのアミン類で良好な回収率を示した。そこで、溶媒層が下方にきて操作が容易なジクロロメタンを用いることとした。

次に、板紙の溶出液に同様にアミン類を添加したところ、アミン 13、15、18、19 及び 22 で回収率が大きく低下した (表 2)。亜ジチオン酸ナトリウム溶液により溶液は pH 5 と酸性であることから、これらのアミンはイオン化して紙からの溶出物に吸着し

たものと推定された。

そこで、アミンのイオン化を抑制して抽出率の向上を図るため、板紙溶出液に、2%、4%及び8%の各水酸化ナトリウム溶液を5 mL ずつ添加して、アミン類の回収率を比較した(表2)。水酸化ナトリウム溶液添加

後、液性はそれぞれ pH 8、12 及び 14 となった。アルカリ性にするにより、アミン 13、15、18、19 及び 22 の回収率は向上したが、4%と8%ではあまり差がみられなかった。そこで、4%水酸化ナトリウム溶液5 mL を添加することとした。

表2 水酸化ナトリウム溶液の濃度による回収率の変化

| アミン No. | 水 (%) | | 紙溶出液 (%) | | |
|---------|-------|------|----------|---------|---------|
| | 添加なし | 添加なし | 2% NaOH | 4% NaOH | 8% NaOH |
| 2 | 104 | 104 | 96 | 109 | 100 |
| 3 | 104 | 103 | 97 | 107 | 110 |
| 4 | 102 | 111 | 92 | 107 | 105 |
| 6 | 100 | 110 | 92 | 101 | 101 |
| 7 | 79 | 88 | 78 | 93 | 93 |
| 11 | 94 | 112 | 89 | 108 | 102 |
| 13 | 69 | 16 | 46 | 52 | 55 |
| 15 | 77 | 29 | 52 | 63 | 69 |
| 17 | 97 | 71 | 78 | 98 | 99 |
| 18 | 92 | 39 | 60 | 75 | 74 |
| 19 | 86 | 9 | 39 | 47 | 49 |
| 20 | 99 | 90 | 86 | 112 | 104 |
| 21 | 99 | 96 | 84 | 108 | 103 |
| 22 | 99 | 24 | 69 | 87 | 79 |
| 24 | 102 | 102 | 88 | 101 | 108 |

3) 遊離アミン法

遊離アミン類は、溶出液をそのままアルカリ性にし、ジクロロメタンで抽出して測定することとした。総アミンの場合と同じ pH 12 以上のアルカリ性とするためには、4%水酸化ナトリウム溶液 2 mL で十分だった。

4) 添加回収試験

板紙 2.5 g 相当の溶出液 50 mL にアミン類を各 5 µg/L (板紙あたり 0.1 mg/kg 相当) 及び 50 µg/L (1 mg/kg 相当) となるように添加し、総アミン法及び遊離アミン法のそれぞれについて回収試験を行った(表3)。なお、アミン 10、12 及び 16 はその構造内

にジアゾ結合を有しているため、亜ジチオン酸ナトリウム溶液の添加により分解し、アミン 1、7 及び 23 を生成することから、総アミン法の添加回収試験には添加しなかった。

その結果、総アミン法の 5 µg/L 添加では、アミン 13 及び 19 の回収率は 60%以下、アミン 3、6、15 及び 23 は 60%台であったが、それ以外のアミン類では良好な回収率が得られた。また 50 µg/L 添加ではいずれのアミン類も 79~105.3%と良好であった。

また、遊離アミン法の 5 µg/g 添加では、アミン 13 及び 14 が 50%以下、アミン 18 及び 19 が 60%台であったが、それ以外の

表3 添加回収試験

| アミンNo. | 総アミン法 (%) | | 遊離アミン法 (%) | |
|--------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| | 5 µg/L | 50 µg/L | 5 µg/L | 50 µg/L |
| 1 | 73.7 ± 2.3 | 85.9 ± 3.6 | 84.7 ± 5.5 | 87.5 ± 9.4 |
| 2 | 72.3 ± 2.1 | 88.2 ± 3.2 | 91.0 ± 6.6 | 87.5 ± 11.2 |
| 3 | 69.7 ± 1.5 | 90.0 ± 3.5 | 85.7 ± 4.5 | 88.4 ± 10.7 |
| 4 | 84.3 ± 2.1 | 95.2 ± 3.9 | 94.3 ± 5.5 | 94.8 ± 12.5 |
| 5 | 86.3 ± 8.6 | 79.0 ± 3.3 | 97.7 ± 7.0 | 79.4 ± 10.9 |
| 6 | 67.3 ± 1.2 | 87.3 ± 3.1 | 82.7 ± 4.5 | 87.2 ± 11.8 |
| 7 | 126.3 ± 11.2 | 88.5 ± 3.7 | 105.0 ± 6.6 | 101.4 ± 11.3 |
| 10 | - | - | 115.0 ± 9.5 | 107.4 ± 9.5 |
| 11 | 95.0 ± 4.0 | 105.3 ± 5.4 | 93.7 ± 0.6 | 109.5 ± 10.3 |
| 12 | - | - | 117.7 ± 3.2 | 119.5 ± 7.8 |
| 13 | 37.0 ± 16.5 | 87.5 ± 2.7 | 38.0 ± 1.0 | 91.9 ± 8.1 |
| 15 | 64.3 ± 22.8 | 95.8 ± 3.9 | 44.3 ± 0.6 | 97.0 ± 7.8 |
| 16 | - | - | 122.3 ± 3.8 | 102.1 ± 7.9 |
| 17 | 84.3 ± 13.5 | 91.7 ± 3.7 | 83.0 ± 4.4 | 99.0 ± 8.5 |
| 18 | 78.0 ± 10.0 | 90.8 ± 2.5 | 68.7 ± 2.5 | 92.6 ± 7.5 |
| 19 | 54.3 ± 13.3 | 92.6 ± 5.0 | 69.0 ± 1.7 | 95.6 ± 8.2 |
| 20 | 91.0 ± 6.6 | 91.5 ± 3.3 | 105.0 ± 4.6 | 96.6 ± 8.1 |
| 21 | 91.3 ± 3.5 | 98.6 ± 3.6 | 105.3 ± 3.8 | 102.0 ± 8.1 |
| 22 | 107.3 ± 10.7 | 89.4 ± 4.9 | 96.7 ± 7.8 | 90.6 ± 6.9 |
| 23 | 60.7 ± 1.5 | 87.0 ± 3.2 | 81.3 ± 5.0 | 86.8 ± 7.4 |
| 24 | 90.0 ± 2.6 | 96.2 ± 3.8 | 106.0 ± 6.2 | 98.5 ± 11.5 |
| 25 | 83.3 ± 3.1 | 95.3 ± 5.6 | 99.0 ± 5.6 | 99.5 ± 12.8 |

数値は3回試行の平均値

アミン11、13及び16は亜ジチオン酸ナトリウムで分解されるので、総アミン法では実施せず

アミン類は良好であり、50 µg/L 添加ではいずれのアミン類も79.4~119.5%と良好であった。

総アミン法、遊離アミン法ともに5 µg/g 添加で回収率が低かったアミン13、15及び19は、いずれも4及び4'位にアミノ基を2個持っており、他のアミン類と比べイオン化しやすく、紙溶出物に吸着しやすいことが推測された。今回定量したアミン類の定

量限界は、溶出液あたり0.1~0.5 µg/L、紙あたり2~10 µg/kg であり(表4)、欧州評議会の紙の規格値である0.1 mg/kg の1/50~1/10まで定量可能であった。また、溶出液あたりの定量限界は欧州指令2002/72/ECのプラスチックからの移行限度値である0.02 mg/kg の1/200~1/40と高感度であり、MortensenらのLC/MS/MS法¹³⁾と比較しても1~9倍と同等以上であった。

また、標準品が入手できないため定量できなかったアミン 9 や 14 についても、異性体や類似化合物から判断して同等の検出感度をもつと推測される。以上のことから、本法により特定アミン 22 種類すべてを高感度に検出及び同定でき、さらに易分解のアミン 8 を除いては定量可能と考える。

表 4 各アミンの定量限界

| アミン No. | 標準溶液 ($\mu\text{g/L}$) | 溶出液あ たり($\mu\text{g/L}$) | 試料あた り($\mu\text{g/kg}$) |
|------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 10 | 0.1 | 2 |
| 2 | 10 | 0.1 | 2 |
| 3 | 10 | 0.1 | 2 |
| 4 | 10 | 0.1 | 2 |
| 5 | 10 | 0.1 | 2 |
| 6 | 10 | 0.1 | 2 |
| 7 | 50 | 0.5 | 10 |
| 10 | 50 | 0.5 | 10 |
| 11 | 10 | 0.1 | 2 |
| 12 | 20 | 0.2 | 4 |
| 13 | 50 | 0.5 | 10 |
| 15 | 50 | 0.5 | 10 |
| 16 | 10 | 0.1 | 2 |
| 17 | 20 | 0.2 | 4 |
| 18 | 10 | 0.1 | 2 |
| 19 | 50 | 0.5 | 10 |
| 20 | 20 | 0.2 | 4 |
| 21 | 10 | 0.1 | 2 |
| 22 | 50 | 0.5 | 10 |
| 23 | 10 | 0.1 | 2 |
| 24 | 10 | 0.1 | 2 |
| 25 | 10 | 0.1 | 2 |

アミン 8、9 及び 14 は定性のみ

4. 食品用紙製品中の遊離芳香族第一級アミン及びアゾ色素

紙コップ原紙、ドリップ紙、グラシン紙、紙コップ、コーヒーフィルター、紙皿、フライドポテトの箱や袋、ケーキやピザの箱等 24 種類の食品用途の紙製品について総アミンを測定し、19 種類について遊離アミンを測定した(表 5)。

その結果、いずれの製品においても、総アミン、遊離アミンともに特定アミン類は検出されなかった。我が国の紙製器具・容器包装では、特定アミンを含有するアゾ色素が直接使用されていないだけでなく、古紙由来の特定アミンやアゾ色素の混入もほとんどないことが確認された。

一方、特定アミンに指定されていないアニリンは、15 試料から 2~20 $\mu\text{g/kg}$ の溶出が認められた。これらの試料はいずれも古紙を配合した紙製品であった。アニリンは特定アミンを生成しないアゾ色素の原料として繁用されており、これらのアゾ色素は紙の印刷インクや塗工用ワニスにも使用される。溶出量は微量であり、また印刷のない製品からも検出されていることから、製品の印刷等に由来するのではなく、配合された古紙に由来すると考えられた。すなわち、古紙に使用されていたアゾ色素及び分解して生成したアニリンが、再生紙に混入したものと推定された。

アニリンは特定アミン類には指定されていないが、主に経皮または経気暴露で毒性があり、発がん性については IARC グループ 3 に分類されており、注視する必要がある。

表5 食品用紙製品からのアミン溶出量

| 試料 No. | 試料名 | 古紙 配合 | 印刷 | アミン類 (µg/kg) | | アニリン (µg/kg) | |
|-----------|--------------|----------|-----|--------------|-------|--------------|-------|
| | | | | 総アミン | 遊離アミン | 総アミン | 遊離アミン |
| 1 | 紙コップ原紙 | × | 無 | ND | ND | ND | ND |
| 2 | ドリープ紙 | × | 無 | ND | ND | ND | ND |
| 3 | グラシン紙 | × | 無 | ND | ND | ND | ND |
| 4 | 紙コップ 1 (飲料用) | × | 無 | ND | ND | ND | ND |
| 5 | 紙コップ 2 (飲料用) | × | 無 | ND | ND | ND | ND |
| 6 | コーヒーフィルター 1 | × | 無 | ND | ND | ND | ND |
| 7 | コーヒーフィルター 2 | × | 無 | ND | ND | ND | ND |
| 8 | ペーパーナプキン | × | 無 | ND | ND | ND | ND |
| 9 | 紙皿 1 | ○ | 無 | ND | ND | 4 | 2 |
| 10 | 紙皿 2 | ○ | 無 | ND | ND | 2 | 2 |
| 11 | 紙皿 3 | ○ | 赤 | ND | ND | 6 | 6 |
| 12 | カップ型容器 1 | ○ | 赤・黄 | ND | ND | 8 | 2 |
| 13 | カップ型容器 2 | ○ | 赤・黄 | ND | - | 20 | - |
| 14 | ポテト用箱 (厚紙) | ○ | 赤・黄 | ND | ND | 6 | 6 |
| 15 | ポテト用箱 (厚紙) | ○ | 赤・黄 | ND | - | 6 | - |
| 16 | ポテト用袋 (薄紙) | ○ | 赤 | ND | ND | 2 | 2 |
| 17 | ランチボックス 1 | ○ | 桃 | ND | - | 2 | - |
| 18 | ランチボックス 2 | ○ | 黄 | ND | - | 4 | - |
| 19 | ドーナツ用箱 | ○ | 青 | ND | - | 6 | - |
| 20 | 宅配ピザ用箱 | ○ | 無 | ND | ND | 12 | 6 |
| 21 | ケーキ用箱 | ○ | 無 | ND | ND | 6 | 4 |
| 22 | 紙袋 | ○ | 緑 | ND | ND | ND | ND |
| 23 | たこ焼き用箱 | ○ | 黄 | ND | ND | 20 | 10 |
| 24 | 経木製品 | ○ | 黄緑 | ND | ND | 12 | 8 |

アミン類：特定アミン（1～22）及び24、25

ND: 定量限界未満

-: 測定せず

D. 結論

芳香族第一級アミン類及びアゾ色素のGC/MSによる分析法を開発した。本法は22種類の特特定アミン類のすべての検出及び同定が可能であり、易分解のアミン8 (2,4-diaminoanisole)を除いて定量可能であった。しかも高感度で紙製品あたりの定量限界は欧州評議会の推奨基準である0.1

mg/kg紙の1/10以下、水溶出液中の濃度では欧州指令2002/72/ECのプラスチックからの移行限度値である0.02 mg/kgの1/40以下まで定量可能である。この検出感度は、近年汎用されているLC/MS/MS法と比較しても同等以上である。

この方法を用いて食品用紙製品からのアミン溶出量を測定したところ、特定アミン

は遊離アミン、アゾ色素の分解物を含む総アミンともにいずれの試料からも検出されなかった。しかし、アニリンは2~20 µg/kgの溶出が認められ、それらはいずれも古紙を含有する再生紙製品であった。これらのアニリンは主に食品以外の用途の古紙に使用されていた印刷インクや塗工用ワニスのアゾ色素に由来すると推定された。

E. 文献

- 1) Council Directive 67/548/EEC, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances (1967)
- 2) Commission Directive 2002/61/EC, amending for the 19th Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and used of certain dangerous substances and preparations (2002)
- 3) Commission Directive 2002/72/EC, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (2002)
- 4) Policy statement concerning, paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (2005)
- 5) LMBG, §35 Lebensmittel-und Bedarfsgegenstande gesetz, Methode B 82.02-2 Analysis of commodities – Detection of particular azo dyes used in textile commodities (1998)
- 6) LMBG, §35 Lebensmittel-und Bedarfsgegenstande gesetz, L 00.00-6, Determination of primary aromatic amines in aqueous food simulants (1995)
- 7) EN 14362, Textiles Methods for the determination of certain aromatic amines derived from azo colorants (2003)
- 8) ISO 17234, Specifies a method for detecting the use of certain azo colourants which may release aromatic amines (2003)
- 9) Brede, C., et al, Determination of primary aromatic amines in water food simulant using solid-phase analytical derivatization followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*. 983, 35-42 (2003)
- 10) Wu, Y. C. and Huang, S. D., Solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of aromatic amines, *Analytical Chemistry*, 71, 310-318 (1999)
- 11) Wu, Y. C. and Huang, S. D., Determination of hydroxyaromatic compounds in water by solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*. 835, 127-135 (1999)
- 12) Chang, W. E. et al, Analysis of carcinogenic aromatic amines in water samples by solid-phase microextraction coupled with high -performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 495, 109-122 (2003)
- 13) Mortensen, S.K., et al, Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*. 1091,40-50 (2005)
- 14) Brauer, B. and Funke, T., Determination of primary aromatic amines after cold water extraction of food contact materials of paper and paperboard, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 97, 169-171 (2001)
- 15) EN 645, Preparation of cold water extract (1994)

＜その3＞食品用器具・容器包装及び玩具の溶出試験におけるヒ素の分析

研究協力者 安野哲子、金子令子、羽石奈穂子 東京都健康安全研究センター

研究協力者 六鹿元雄 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

ヒ素は原材料の一部又は不純物としてセラミック（ガラス、陶磁器、ホウロウ引き）、ゴム及び金属製器具・容器包装、玩具などに含有される可能性がある¹⁾。

JECFA ではヒ素の暫定週間耐容摂取量（PTWI）を0.015 mg/kg 体重としている。ヒ素が大量に溶出した場合には健康に影響を与えるおそれがあるため、食品衛生法では一部の器具・容器包装等の溶出試験においてヒ素の規格値を設定し、安全性を確保している。

しかし、現行法で規格値が設定されているのは金属缶（As₂O₃として0.2 μg/mL以下）と玩具の一部（As₂O₃として0.1 μg/mL以下）のみである。

また、セラミック製品については、昭和61年4月1日付の規格基準改正（厚生省告示第84号）により、原材料の純度が向上していることなどを考慮してヒ素の試験項目が規格から削除された経緯がある²⁾。しかし、近年は安価な輸入品が増加しており、これについての情報が望まれている。

その他の製品については、ヒ素に関する規格が設定されておらず、またヒ素の溶出量に関する情報もほとんどない。

一方、ヒ素の溶出試験法については、平成18年3月31日付の規格基準改正（厚生労働省告示第201号）により、従来臭化第二水銀紙を用いる装置A法からジエチルジチオカルバミン酸銀のピリジン溶液を用いる装置B

法に改正された。A法で使用される有害試薬を排除するためであるが、B法は操作が煩雑であることやピリジンが不快臭を発するなどの理由から、簡便な機器分析法の導入が期待されている。

そこで、溶出試験におけるヒ素を簡便に定量できる機器分析法としてICP/質量分析法、ICP発光分光分析法、水素化物発生/原子吸光度法及び水素化物発生/ICP発光分光分析法を検討した。更に、セラミック製品、ゴム製品、金属製品及び玩具についてヒ素溶出量の実態調査を行ったので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

平成17～18年度に入手したセラミック（ガラス及び陶磁器）製品69試料、ゴム製品24試料、金属製品24試料及び玩具19試料の計136試料を用いた。

2. 試薬

クエン酸一水和物、水酸化ナトリウム、ヨウ化カリウム：JIS試薬特級

塩酸、酢酸、硝酸：精密分析用

テトラヒドロホウ酸ナトリウム（水素化ホウ素ナトリウム）：原子吸光分析用

ヒ素標準液（As 100 mg/L）：計量標準試薬以上、いずれも和光純薬工業製を用いた。

3. ヒ素標準溶液

ICP/質量分析法及びICP発光分光分析法用：ヒ素標準液を水、0.5%クエン酸溶液又は

4%酢酸で適宜希釈して調製した。ただし、水で希釈した場合は100 mLに対し硝酸0.25 mLを添加して標準溶液とした。

水素化物発生/原子吸光光度法及び水素化物発生/ICP 発光分光分析法用：ヒ素標準液を水で200倍に希釈し、その適量を50 mLのメスフラスコにとり、水、0.5%クエン酸溶液又は4%酢酸25 mLを加え、更に塩酸10 mLと20%ヨウ化カリウム溶液5 mLを加えて水で定容にして標準溶液とした。

添加回収試験用：ヒ素標準液を水で希釈して0.1、0.5、1 μ g/mLとし、これを標準溶液とした。

4. 装置

ICP/質量分析計：ヒューレットパッカード製 HP4500

ICP 発光分光分析計：サーモジャーレルアッシュ製 IRIS Advantage

水素化物発生/原子吸光光度計：日立製作所製 Z5300 (HFS3付)

水素化物発生/ICP 発光分光分析計：エスアイアイ・ナノテクノロジー製 SPS7800 (THG1200付)

恒温器：ヤマト科学製 IN600、DN600

5. 試験溶液の調製

1) セラミック製品

食品衛生法の「ガラス製、陶磁器製又はホウロウ引きの器具又は容器包装」の試験溶液調製法に従い、試料に4%酢酸を満たして(満たせない場合は1 cm^2 につき2 mLの4%酢酸を用い)、25°Cの恒温器中に24時間放置したのち、溶出液を試験溶液とした。

2) ゴム製品

(1) ほ乳器具

食品衛生法の「ゴム製ほ乳器具」の重金属溶出試験の試験溶液調製法に従い、試料1 g

につき20 mLの4%酢酸を用い、40°Cの恒温器中に24時間放置したのち、溶出液を試験溶液とした。

(2) その他のゴム製品

食品衛生法の「ゴム製の器具(ほ乳器具を除く。)又は容器包装」の重金属溶出試験の試験溶液調製法に従い、試料1 cm^2 につき2 mLの4%酢酸を用い、60°C(使用温度が100°Cを超える場合は95°C)の恒温器中に30分間放置したのち、溶出液を試験溶液とした。

3) 金属製品

(1) 金属缶

食品衛生法の「金属缶」のヒ素の試験溶液調製法に従い、試料に水を満たして、95°C(内容食品がpH5以下の場合は0.5%クエン酸溶液を満たして、60°C)の恒温器中に30分間放置したのち、溶出液を試験溶液とした。ただし、溶出溶媒が水の場合は、溶出液100 mLに対し硝酸0.25 mLを加えて試験溶液とし、溶出溶媒が0.5%クエン酸溶液の場合は、溶出液をそのまま試験溶液とした。

(2) その他の金属製品

食品衛生法では金属類の溶出試験が設定されていないため、衛生試験法・注解の「その他の金属製品」の溶出液調製法¹⁾に従った。

①煮沸用器具

試料の有効内容積を測定し、その2/3容量の4%酢酸を加え、ふたをして10分間穏やかに沸騰させたのち、直ちに液をメスシリンダーに移し、冷後4%酢酸を加えて有効内容積と同量にして試験溶液とした。液体を満たすことのできない試料は1 cm^2 につき2 mLの4%酢酸を用い、ふたをして10分間穏やかに沸騰させたのち、溶出液を試験溶液とした。

②非煮沸用器具

試料に4%酢酸を満たして(満たせない場

合は1 cm²につき2 mLの4%酢酸を用い、25℃の恒温器中に24時間放置したのち、溶出液を試験溶液とした。

4) 玩具

(1) ゴム製おしゃぶり

食品衛生法では、ゴム製おしゃぶりはゴム製ほ乳器具と同じ試験を行うことになっているため、食品衛生法の「ゴム製ほ乳器具」の重金属溶出試験の試験溶液調製法に従った。歯固めもこれに倣って行った。試料1 gにつき20 mLの4%酢酸を用い、40℃の恒温器中に24時間放置したのち、溶出液を試験溶液とした。

(2) その他の玩具

食品衛生法の「おもちゃ」のヒ素の試験溶液調製法に従った。試料1 cm²につき2 mLの水を用い、40℃の恒温器中に30分間放置したのち、溶出液100 mLに対し硝酸0.25 mLを加えて試験溶液とした。

6. ヒ素の測定法

1) ICP/質量分析法

試験溶液を装置に導入し、質量数75のイオン強度を測定して、試験溶液と同じ溶媒のヒ素標準溶液(0、0.0005、0.001及び0.01 μg/mL)を用いて作成した検量線により定量した。

2) ICP 発光分光分析法

試験溶液を装置に導入し、波長193.759 nmにおける発光強度を測定して、試験溶液と同じ溶媒のヒ素標準溶液(0、0.05、0.1及び1 μg/mL)を用いて作成した検量線により定量した。

3) 水素化物発生/原子吸光度法

試験溶液25 mLを50 mLのメスフラスコにとり、塩酸10 mLと20%ヨウ化カリウム溶液5 mLを加えて水で定容にしたのち、1.2 mol/L

塩酸及び1%水素化ホウ素ナトリウム-0.4%水酸化ナトリウム溶液と共に水素化物発生装置に導入して反応させ、発生した水素化物を空気-アセチレン炎で加熱した石英セルに送り、波長193.7 nmにおける吸光度を測定して、ヒ素標準溶液(0、0.0005、0.001、0.005及び0.01 μg/mL)を用いて作成した検量線により定量した。

4) 水素化物発生/ICP 発光分光分析法

試験溶液25 mLを50 mLのメスフラスコにとり、塩酸10 mLと20%ヨウ化カリウム溶液5 mLを加えて水で定容にしたのち、1 mol/L塩酸及び1%水素化ホウ素ナトリウム-0.5%水酸化ナトリウム溶液と共に装置に導入し、発生した水素化物の波長193.696 nmにおける発光強度を測定して、ヒ素標準溶液(0、0.005、0.01、0.05及び0.1 μg/mL)を用いて作成した検量線により定量した。

7. 添加回収試験

添加回収試験用ヒ素標準溶液0.1 mLをとり、各試料の試験溶液を加えて10 mLとした。この溶液を試験溶液と同様に操作して、添加回収率を求めた。ただし、試験溶液中のヒ素含有量が0.003 μg/mL未満の試料には0.1 μg/mLの標準溶液を、0.003以上0.01 μg/mL未満の試料には0.5 μg/mLの標準溶液、0.01 μg/mL以上の試料には1 μg/mLの標準溶液をそれぞれ用いて行った。

C. 研究結果及び考察

1. ヒ素測定法の検討

水(硝酸添加)、0.5%クエン酸溶液又は4%酢酸の3種類の溶媒で調製した標準溶液を用いて検量線を作成し、各分析法における溶媒の影響を調べるとともに、各測定法の検量線の直線性、再現性、定量限界を明らかにした。