

ただし、水素化物発生法では、ヒ素をⅢ価にするための予備還元時に塩酸を加えることから、溶媒が水でも硝酸は添加しなかった。

1) ICP/質量分析法

ヒ素のイオン強度は、図1に示すように4%酢酸が最も強く、次いで0.5%クエン酸溶液、水（硝酸添加）の順に3溶媒間で大きな差が見られた。しかし、いずれの溶媒でも0~0.01 $\mu\text{g/mL}$ の検量線の相関係数は0.9999と良好で、0.001 $\mu\text{g/mL}$ のイオン強度の変動係数も1%以下と安定していた（表1）。そこで、溶出溶媒の影響を回避するため、試験溶液と標準溶液の溶媒は同じにすることとした。なお、定量下限は3溶媒とも0.0005 $\mu\text{g/mL}$ であり、0.5 $\mu\text{g/mL}$ まで定量可能であった。

2) ICP 発光分光分析法

本法では、図2に示すように4%酢酸と他の2溶媒との間でヒ素の発光強度に差が見られた。しかし、いずれの溶媒でも0~1 $\mu\text{g/mL}$ の検量線の相関係数は0.9999、0.1 $\mu\text{g/mL}$ の発光強度の変動係数は3%以下と良好であり（表2）、溶出溶媒の影響は、試験溶液と標準溶液の溶媒を同じにすることで回避できる。定量下限は3溶媒とも0.05 $\mu\text{g/mL}$ であった。

3) 水素化物発生法

水素化物発生法では、原子吸光光度法とICP 発光分光分析法の2法とも溶出溶媒による差は認められなかった。原子吸光光度法では、0~0.01 $\mu\text{g/mL}$ の検量線の相関係数は0.9999、0.005 $\mu\text{g/mL}$ の吸光度の変動係数は1%以下（表3）、定量下限は0.0005 $\mu\text{g/mL}$ であった。ICP 発光分光分析法では、0~0.1 $\mu\text{g/mL}$ の検量線の相関係数は0.9980、0.05 $\mu\text{g/mL}$ の発光強度の変動係数は3%以下（表4）、定量下限は0.005 $\mu\text{g/mL}$ であった。

4) ヒ素測定法の比較

今回検討したICP/質量分析法、ICP 発光分光分析法、水素化物発生/原子吸光光度法、水素化物発生/ICP 発光分光分析法は、いずれも検量線の直線性や再現性に問題はなく、定量下限も0.05 (As_2O_3 として0.07) $\mu\text{g/mL}$ 以下であり、現行の金属缶（規格値 As_2O_3 として0.2 $\mu\text{g/mL}$ ）や玩具（規格値 As_2O_3 として0.1 $\mu\text{g/mL}$ ）の試験に使用することができる。ただし、一般には規格値の1/10まで測定できることが望まれるので、ICP 発光分光分析法は検出感度が十分とはいえない。最も高感度なのはICP/質量分析法及び水素化物発生/原子吸光光度法で、定量限界は0.0005 $\mu\text{g/mL}$ であった。そこで、市販品の実態調査にはICP/質量分析法を用いることとした。

ICP/質量分析法及びICP 発光分光分析法では試験溶液の溶媒により測定強度に差が生じた。そのため、これらの方法で測定する場合には、試験溶液と同じ液性となるように標準溶液を調製する必要がある。

2. 水溶出液に対する硝酸添加量の検討

ヒ素の溶出試験は食品衛生法にできるだけ準拠したが、そのため溶出溶媒に水、0.5%クエン酸溶液又は4%酢酸を用いている。

溶出溶媒として0.5%クエン酸溶液又は4%酢酸を用いた場合は、すでに酸性であることから溶出液をそのまま試験溶液とした。しかし、溶出溶媒として水を用いた場合には、ヒ素の容器への付着や沈殿による不溶化を防止するため、溶出液を酸性にする必要がある。食品衛生法では水を用いた溶出液のカドミウムや鉛を測定する場合には、その100 mLに対して硝酸を5滴添加している。

ヒ素の場合も硝酸を添加することとし、そ

の最適な添加量を調べるため、0.001 及び 0.01 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液を用い、ICP/質量分析法におけるヒ素のイオン強度に対する硝酸添加量の影響について検討した。その結果、添加量の増加に伴ってイオン強度が減少する傾向が見られた（表 5、図 3）。しかし、0.001 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液では 100 mL に対し 2.0 mL まで、0.01 $\mu\text{g/mL}$ では 1.0 mL の添加量までイオン強度は比較的安定していた。そこで、溶出溶媒が水の場合には、溶出液 100 mL に対し硝酸 5 滴に相当する 0.25 mL を加えて試験溶液とすることとした。試験溶液の硝酸濃度は約 0.03 mol/L となる。

3. 市販品の実態調査

1) 添加回収試験

各種材質の器具・容器包装及び玩具から溶出させた試験溶液において、ヒ素の測定値に対する溶出成分の影響を調べるため、添加回収試験を行った。試料として陶磁器 12 試料、ゴム製品 8 試料、金属製品 10 試料及び玩具 10 試料の合計 40 試料を用いた。試験溶液に対するヒ素の添加量は 0.001 $\mu\text{g/mL}$ としたが、試験溶液が 0.003 $\mu\text{g/mL}$ 以上のヒ素を含有する場合には、0.005 又は 0.01 $\mu\text{g/mL}$ とした。

試験の結果、表 6 に示すように各材質の溶出成分による影響は見られず、回収率は 90～110% と良好であった。

2) セラミック製品

ヒ素化合物はガラスの軟化点を下げる働きがあるため消泡剤として、また、ガラスに不純物として微量含まれる鉄の色を消すために用いられる可能性がある¹⁾。また、陶磁器では釉薬に不純物として含有される可能性がある²⁾。そのため、昭和 61 年以前にはヒ素の規格が設定されており、ガラスは装置 A 法を用

いて規格値 As_2O_3 として 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 以下、陶磁器とハウロウ引きは塩化第一スズによる呈色法で検出してはならない（検出限界 30～40 $\mu\text{g/mL}$ 程度）とされていた。

今回の調査では、ガラス 3 試料及び陶磁器 66 試料の合計 69 試料についてヒ素の溶出試験を行った（表 7）。これらの試料は主に 100 円ショップで入手した安い輸入品である（No. 4、65、66 は普通品）。溶出溶媒には、従前の規制と同じ 4% 酢酸を用いた。

測定の結果、69 試料中 39 試料から 0.0005～0.028 $\mu\text{g/mL}$ のヒ素が検出された。従前のガラスや陶磁器の規格、並びに現行の金属缶や玩具の規格値を超えたものはなかった。

しかし、No. 3、22、23 の 3 試料では 0.028、0.019 及び 0.023 $\mu\text{g/mL}$ であり、いずれも水道水の水質基準値 (0.01 mg/L) を超えていた。今回、ICP/質量分析法を用いて高感度に分析を行ったことにより、従来検出限界以下とされていた低濃度のヒ素が検出されたため、検出頻度が上がったものと思われる。

JECFA で評価されたヒ素の暫定週間耐受摂取量 (PTWI) は 0.015 mg/kg 体重であり、一日当たりの耐受摂取量は体重 50 kg で 107 μg となる。最高値が検出された No. 3 の切子グラスで 50 mL の酸性食品を摂取すると、ヒ素摂取量は 1.4 μg となる。これは耐受摂取量の 1.3% (1/76) であり、安全性の上で直ちに問題になる量ではない。しかし、検出頻度が高いことから、その由来等についてさらに検討するなど今後も注視していく必要がある。

3) ゴム製品

試料としてシリコーンゴムなどの乳首 12 試料と製氷皿、落としぶた、へらなどの器具 12 試料の合計 24 試料を用いた。食品衛生法ではヒ素の規制がないため、溶出溶媒には重

金属試験に準じて4%酢酸を用いた。

測定結果は表8に示すように、22試料は検出限界以下であったが、ほ乳器具の乳首2試料からそれぞれ0.0010 μ g/mLと極めて微量ではあるが検出された。この測定値は金属缶や玩具の規格値と比較して極めて低い値であった。

ほ乳器具が接触するのは乳や果汁で、4%酢酸に相当するような酸性度の高い食品と接触することはないため、通常の使用方法では、ほとんど溶出しないと考えられる。

4) 金属製品

試料として金属缶7試料、鍋、へらなどの煮沸用器具9試料、急須、バット、おろし金などの非煮沸用器具8試料の合計24試料を用いた。

測定結果は表9に示すように、24試料ともすべて検出限界以下であった。

5) 玩具

試料としてゴム製おしゃぶり3試料、歯固め1試料、折り紙、動物玩具、風船などのその他の玩具15試料の合計19試料を用いた。

測定結果は表10に示すように、19試料ともすべて検出限界以下であった。

D. 結論

食品用器具・容器包装及び玩具から溶出するヒ素を測定するため、機器分析法であるICP/質量分析法、ICP発光分光分析法、水素化物発生/原子吸光光度法、水素化物発生/ICP発光分光分析法の4法を検討した。いずれの方法でも現行の金属缶及び玩具のヒ素の規格値は測定可能であったが、最も感度が良かったのはICP/質量分析法と水素化物発生/原子吸光光度法であった。水素化物を発生させるための還元試薬や予備還元操作を必要としない分、より簡便なICP/質量分析法により、市販品の実態調査を行った。セラミック製品、ゴム製品、金属製品及び玩具の計136試料の溶出試験を行ったところ、41試料から0.0005~0.028 μ g/mL (As₂O₃として0.0007~0.037 μ g/mL)のヒ素が検出された。しかし、これらはすべて食品衛生法の金属缶や玩具の規格値以下であった。

E. 参考文献

- 1) 日本薬学会編、衛生試験法・注解 2005、金原出版 (2005)
- 2) 成田昌稔：食品衛生研究、36 (7)、7-24 (1986)

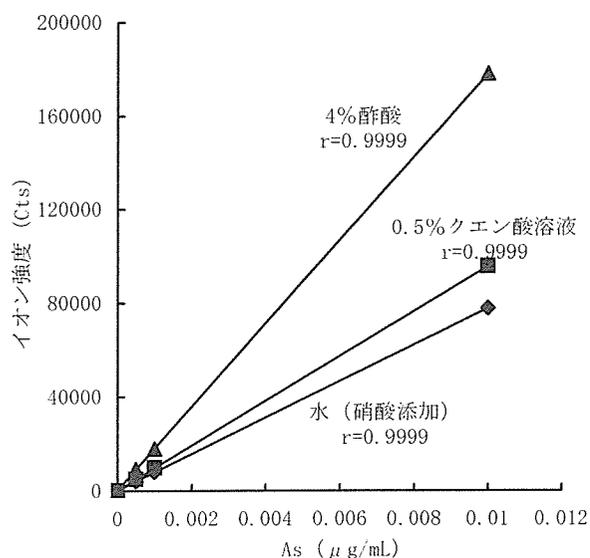


図 1. ICP/質量分析法によるヒ素の検量線

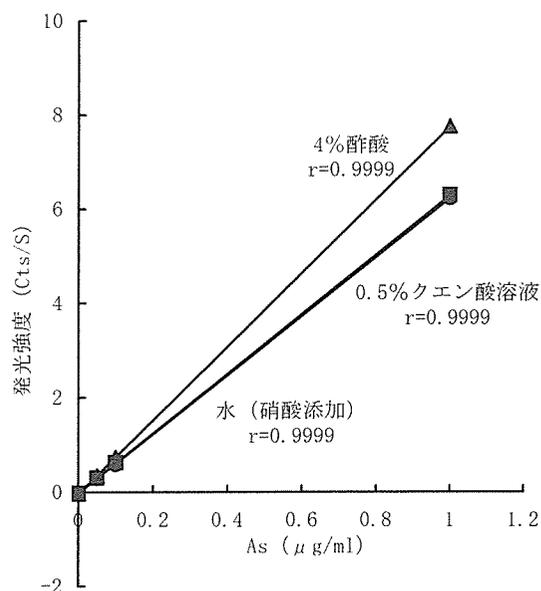


図 2. ICP発光分光分析法によるヒ素の検量線

表 1. ICP/質量分析法の再現性

溶媒	イオン強度 ^{a)}	
	平均値 Cts	変動係数 %
水 (硝酸添加)	8000	0.88
0.5%クエン酸溶液	9900	0.63
4%酢酸	18000	0.98

a) : As 0.001 μg/mL, n=5

表 2. ICP発光分光分析法の再現性

溶媒	発光強度 ^{a)}	
	平均値 Cts/S	変動係数 %
水 (硝酸添加)	0.56	2.5
0.5%クエン酸溶液	0.57	3.0
4%酢酸	0.73	1.6

a) : As 0.1 μg/mL, n=5

表 3. 水素化物発生/原子吸光光度法の再現性

溶媒	吸光度 ^{a)}	
	平均値 Abs	変動係数 %
水	0.097	1.1
0.5%クエン酸溶液	0.097	0.83
4%酢酸	0.099	0.91

a) : As 0.005 μg/mL, n=5

表 4. 水素化物発生/ICP発光分光分析法の再現性

溶媒	発光強度 ^{a)}	
	平均値 Cts	変動係数 %
水	16000	1.8
0.5%クエン酸溶液	16000	3.2
4%酢酸	15000	1.1

a) : As 0.05 μg/mL, n=3

表5. ヒ素のイオン強度に対する硝酸添加量の影響

硝酸添加量 mL/100mL	イオン強度			
	As 0.001 μ g/mL		As 0.01 μ g/mL	
	Cts	%	Cts	%
0.10	8100	96	79000	101
0.25	8400	100	78000	100
0.50	7900	94	76000	97
0.75	8000	95	73000	94
1.0	7600	90	72000	92
2.0	7600	90	68000	87
3.0	7000	83	65000	83
5.0	6700	80	59000	76

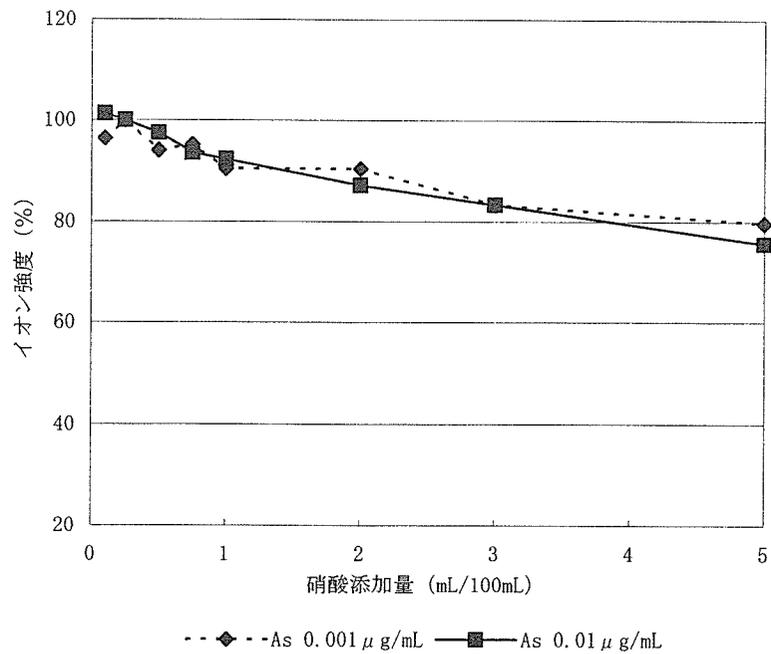


図3. ヒ素のイオン強度に対する硝酸添加量の影響

表6. ヒ素の添加回収率

試料	原材料・材質	As		
		溶出量 μg/mL	添加量 μg/mL	回収率 %
セラミック製品				
皿	陶磁器	ND	0.001	90
深皿	陶磁器	ND	0.001	100
コーヒーカップ	陶磁器	0.0011	0.001	90
皿	陶磁器	0.0032	0.005	108
皿	陶磁器	0.0062	0.005	110
皿	陶磁器	0.0065	0.005	103
皿	陶磁器	0.0068	0.005	103
皿	陶磁器	0.0072	0.005	108
グラタン皿	陶磁器	0.0068	0.005	95
小鉢	陶磁器	0.0038	0.005	100
小鉢	陶磁器	0.013	0.01	95
小鉢	陶磁器	0.023	0.01	92
ゴム製品				
乳首	シリコーンゴム	0.0010	0.001	100
乳首	シリコーンゴム	ND	0.001	110
乳首	シリコーンゴム	ND	0.001	90
乳首	シリコーンゴム	0.0010	0.001	100
乳首	シリコーンゴム	ND	0.001	100
乳首	イソプレンゴム	ND	0.001	90
乳首	天然ゴム	ND	0.001	110
ベーキングトレー	シリコーンゴム	ND	0.001	100
金属製品				
スチール缶	缶内面：ポリ塩化ビニル	ND	0.001	110
スチール缶	缶内面：エポキシ樹脂	ND	0.001	100
ミルクパン	アルマイト	ND	0.001	90
酒タンポ	アルマイト	ND	0.001	90
行平鍋	アルミニウム	ND	0.001	110
バット	硬質アルミニウム	ND	0.001	110
すき焼鍋	鉄	ND	0.001	100
玉子焼	銅（内面：スズ溶着）	ND	0.001	110
ボウル	18-8ステンレス鋼	ND	0.001	90
マグカップ	18-8ステンレス鋼	ND	0.001	100
玩具				
ゴム製おしゃぶり	シリコーンゴム	ND	0.001	100
歯固め	水添型スチレンイソプレン共重合樹脂	ND	0.001	110
折り紙（12色）	紙	ND	0.001	110
動物玩具	ポリ塩化ビニル，ポリエチレン	ND	0.001	100
動物玩具	ポリ塩化ビニル，ABS樹脂	ND	0.001	90
動物玩具	ABS樹脂，ポリプロピレン	ND	0.001	100
乗物玩具	ABS樹脂，ポリプロピレン，シリコーンゴム	ND	0.001	110
風船	天然ゴムラテックス	ND	0.001	90
風船	天然ゴムラテックス	ND	0.001	90
ジェルジュエル	熱可塑性エラストマー（スチレン系）	ND	0.001	100

ND<0.0005 μg/mL, n=1

表7. セラミック製品のヒ素溶出量

原材料	No.	試料	原産国	As溶出量 μg/mL	原材料	No.	試料	原産国	As溶出量 μg/mL
ガラス	1	切子グラス	不明	ND	陶磁器	35	皿	中国	0.0007
	2	切子グラス	不明	0.0021		36	皿	中国	0.0009
	3	切子グラス	不明	0.028		37	皿	中国	0.0014
	4	コーヒーカップ	イギリス	0.0011		38	皿	中国	0.0015
	5	深皿	イタリア	0.0007		39	皿	中国	0.0028
	6	深皿	イタリア	0.0010		40	皿	中国	0.0035
	7	小鉢	タイ	ND		41	皿	中国	0.0039
	8	小鉢	タイ	0.0010		42	皿	中国	0.0066
	9	皿	タイ	ND		43	皿	中国	0.0072
	10	皿	タイ	ND		44	皿	中国	0.0073
	11	皿	タイ	0.0048		45	スフレ用カップ	中国	0.0006
	12	グラタン皿	中国	0.0073		46	中華用丼	中国	ND
	13	小鉢	中国	0.0005		47	中華用丼	中国	ND
	14	小鉢	中国	0.0007		48	中華用丼	中国	ND
	15	小鉢	中国	0.0008		49	中華用丼	中国	0.0005
	16	小鉢	中国	0.0011		50	中華用丼	中国	0.0006
陶磁器	17	小鉢	中国	0.0013		51	中華用丼	中国	0.0009
	18	小鉢	中国	0.0014		52	中華用深皿	中国	0.0005
	19	小鉢	中国	0.0016		53	深皿	中国	ND
	20	小鉢	中国	0.0038		54	深皿	中国	ND
	21	小鉢	中国	0.012		55	深皿	中国	ND
	22	小鉢	中国	0.019		56	深皿	中国	ND
	23	小鉢	中国	0.023		57	深皿	中国	ND
	24	皿	中国	ND		58	深皿	中国	ND
	25	皿	中国	ND		59	深皿	中国	0.0008
	26	皿	中国	ND		60	深皿	中国	0.0013
	27	皿	中国	ND		61	レンゲ	中国	ND
	28	皿	中国	ND		62	レンゲ	中国	ND
	29	皿	中国	ND		63	レンゲ	中国	ND
	30	皿	中国	ND		64	レンゲ	中国	0.0007
	31	皿	中国	ND		65	深皿	ドイツ	ND
	32	皿	中国	ND		66	マグカップ	ドイツ	0.0008
	33	皿	中国	ND		67	深皿	ブラジル	ND
34	皿	中国	0.0007	68		深皿	ブラジル	ND	
				69	深皿	不明	ND		

ND<0.0005 μg/mL

溶出溶媒：4%酢酸 (No. 61~64は2mL/cm²を用いて、その他は試料に満たして行った)

溶出条件：25℃, 24時間

表8. ゴム製品のヒ素溶出量

種類	No.	試料	材質	原産国	溶出溶媒	溶出条件	As溶出量 μg/mL
	1	乳首	シリコーンゴム	タイ	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	0.0010
	2	乳首	シリコーンゴム	ドイツ	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	3	乳首	シリコーンゴム	ドイツ	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	4	乳首	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	5	乳首	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	0.0010
	6	乳首	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	7	乳首	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	8	乳首	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	9	乳首	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	10	乳首	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	11	乳首	イソプレンゴム	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	12	乳首	天然ゴム	ドイツ	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
	13	製氷皿	サーモプラスチックラバー	中国	4%酢酸, 2mL/cm ²	60°C, 30分間	ND
	14	マドレーヌ型	シリコーンゴム	中国	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	15	落としぶた	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	16	スプーン	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	17	ベークینگトレー	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	18	へら	シリコーンゴム	アメリカ合衆国	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	19	へら	シリコーンゴム	中国	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	20	へら	シリコーンゴム	中国	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	21	へら	シリコーンゴム	フランス	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	22	へら	合成ゴム	日本	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	23	へら	ゴム	不明	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND
	24	へら	ゴム	不明	4%酢酸, 2mL/cm ²	95°C, 30分間	ND

ND<0.0005 μg/mL

表9. 金属製品のヒ素溶出量

種類	No.	試料	材質	原産国	溶出溶媒	溶出条件	As溶出量 μg/mL
金属缶	1	アルミニウム缶	缶内面：ポリ塩化ビニル	イタリア	水, 満たす	95°C, 30分間	ND
	2	スチール缶	缶内面：ポリ塩化ビニル	タイ	水, 満たす	95°C, 30分間	ND
	3	スチール缶	缶内面：エポキシ樹脂	日本	水, 満たす	95°C, 30分間	ND
	4	スチール缶	缶内面：エポキシ樹脂	日本	水, 満たす	95°C, 30分間	ND
	5	スチール缶	缶内面：エポキシ樹脂	日本	水, 満たす	95°C, 30分間	ND
	6	スチール缶	缶内面：エポキシ樹脂	日本	水, 満たす	95°C, 30分間	ND
	7	スチール缶	缶内面：エポキシ樹脂	タイ	0.5%クエン酸溶液, 満たす	60°C, 30分間	ND
その他の 金属製品	8	ミルクパン	アルマイト	中国	4%酢酸, 有効内容積量	沸騰, 10分間	ND
	9	両手鍋	アルマイト	日本	4%酢酸, 有効内容積量	沸騰, 10分間	ND
	10	行平鍋	アルミニウム	中国	4%酢酸, 有効内容積量	沸騰, 10分間	ND
	11	親子鍋	アルミニウム	不明	4%酢酸, 有効内容積量	沸騰, 10分間	ND
	12	プリン型	アルミニウム	不明	4%酢酸, 有効内容積量	沸騰, 10分間	ND
	13	すき焼鍋	鉄	日本	4%酢酸, 有効内容積量	沸騰, 10分間	ND
	14	玉子焼	銅 (内面：スズ溶着)	不明	4%酢酸, 有効内容積量	沸騰, 10分間	ND
	15	もんじゃ焼のへら	18-8ステンレス鋼	不明	4%酢酸, 2mL/cm ²	沸騰, 10分間	ND
	16	もんじゃ焼のへら	ステンレス鋼	不明	4%酢酸, 2mL/cm ²	沸騰, 10分間	ND
	17	急須	アルマイト	日本	4%酢酸, 満たす	25°C, 24時間	ND
非煮沸 用器具	18	酒タンポ	アルマイト	日本	4%酢酸, 満たす	25°C, 24時間	ND
	19	バット	硬質アルミニウム	不明	4%酢酸, 満たす	25°C, 24時間	ND
	20	バット	18-8ステンレス鋼	不明	4%酢酸, 満たす	25°C, 24時間	ND
	21	ボウル	18-8ステンレス鋼	インド	4%酢酸, 満たす	25°C, 24時間	ND
	22	マグカップ	18-8ステンレス鋼	中国	4%酢酸, 満たす	25°C, 24時間	ND
	23	レモンしぼり	18-8ステンレス鋼	日本	4%酢酸, 2mL/cm ²	25°C, 24時間	ND
	24	おろし金	アルミニウム	日本	4%酢酸, 2mL/cm ²	25°C, 24時間	ND

ND<0.0005 μg/mL

No. 8~14: 溶出条件の沸騰, 10分間は有効内容積の2/3容量の4%酢酸で行い, 冷後4%酢酸を加えて有効内容積量とした

表 10. 玩具のヒ素溶出量

No.	試料	材質	原産国	溶出溶媒	溶出条件	As溶出量 μg/mL
1	ゴム製おしやぶり	シリコーンゴム	ドイツ	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
2	ゴム製おしやぶり	シリコーンゴム	ドイツ	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
3	ゴム製おしやぶり	シリコーンゴム	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
4	歯固め	水添型スチレンイソプレン共重合樹脂	日本	4%酢酸, 20mL/g	40°C, 24時間	ND
5	折り紙 (12色)	紙	日本	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
6	動物玩具	ポリ塩化ビニル, ABS樹脂	中国	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
7	動物玩具	ポリ塩化ビニル, ABS樹脂	中国	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
8	動物玩具	ポリ塩化ビニル, ABS樹脂	中国	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
9	動物玩具	ポリ塩化ビニル, ポリエチレン	中国	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
10	動物玩具	ポリ塩化ビニル, ポリエチレン	中国	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
11	動物玩具	ABS樹脂	中国	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
12	動物玩具	ABS樹脂, ポリプロピレン	中国	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
13	乗物玩具	ABS樹脂, ポリプロピレン, シリコーンゴム	中国	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
14	風船	天然ゴムラテックス	フィリピン	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
15	風船	天然ゴムラテックス	スペイン	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
16	風船	天然ゴムラテックス	不明	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
17	風船	ラテックス	不明	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
18	風船	ゴム	不明	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND
19	ジェルジュエル	熱可塑性エラストマー (スチレン系)	中国	水, 2mL/cm ²	40°C, 30分間	ND

ND < 0.0005 μg/mL

＜その４＞ 器具・容器包装及び玩具における過マンガン酸カリウム消費量及び全有機炭素量の検討

研究協力者 大野浩之 鈴木昌子 名古屋市衛生研究所

A. 研究目的

過マンガン酸カリウム消費量は、水中の被酸化性物質によって消費される過マンガン酸カリウムの量をいい、水中の有機物汚染指標として古くから用いられている試験項目のひとつである。我が国では、明治時代より日本薬局方、上水協議会協定試験法等に採用され、昭和33年には水質基準の主要項目として位置付けられ、その基準値は「10 mg/l を超えてはならない」とされた。

昭和41年、器具・容器包装の分野においても、合成樹脂から溶出する有機物量を規制する必要性から、合成樹脂を水で浸出した試験溶液について、水質基準に準じて過マンガン酸カリウム消費量が規制された¹⁾。この規格は、ホルムアルデヒドを製造原料とする合成樹脂を除く全ての合成樹脂製器具・容器包装に適用され、その基準値は水質基準に準じて10 µg/ml 以下とされた。さらに、昭和47年、玩具の規格にも過マンガン酸カリウム消費量が適用され、塩化ビニル樹脂塗料及びポリ塩化ビニルを主体とする材料の場合は50 µg/ml 以下、ポリエチレンを主体とする材料の場合は10 µg/ml 以下と定められた²⁾。

過マンガン酸カリウム消費量の試験法は、硫酸酸性にした検水（試験溶液）に過マンガン酸カリウム溶液を加え煮沸して被酸化性物質を酸化した後、最初に加えた過マンガン酸カリウム量に対応する量のシュウ酸ナトリウム溶液を加えて残留する過マンガン酸カリウムを完全に消失させ、この時、残ったシュウ酸ナトリウムを再び過マンガン酸カリウムで

滴定して被酸化性物質による過マンガン酸カリウムの消費量を求める試験法である。

しかしながら、この試験法は、有機物の種類によって酸化分解率が大きく異なるため必ずしも有機物量を正しく評価していない、目視による検査方法であるため人為的裁量が入りやすい、個人差が大きい、同一人が実施しても測定精度が悪い等の指摘がされてきた。

一方、全有機炭素（TOC）量は有機物の主要構成元素である炭素量を示すものであり、過マンガン酸カリウム消費量に比べて、その表すところが明確であり、有機物指標として有用であると言われている。

平成14年度厚生科学研究「WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究」において、過マンガン酸カリウム消費量に代わる、人為的裁量が入らない指標としてTOC量が検討された。その結果、TOC量は過マンガン酸カリウム消費量との間に良好な相関関係が認められ、精度や感度も良好であったことから、水中有機物の代替指標として最適であることが報告された³⁾。

これを受けて、平成15年新しい水質基準が告示され、平成17年4月より過マンガン酸カリウム消費量に代わってTOC量が水質基準項目に追加されることになり、その基準値は「5 mg/l 以下であること」と定められた⁴⁾。

器具・容器包装及び玩具におけるTOC量の測定は、ゴム製器具⁵⁾の報告例があるのみで今までほとんど行われていない。そこで今回、種々の合成樹脂製器具・容器包装及び玩具を

用い、それぞれの過マンガン酸カリウム消費量及び TOC 量を調査し、両者の値を比較したので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

(1) 器具・容器包装 97 検体

ポリエチレン (PE) 製品 15 検体：食品用途の各種袋、家庭用ポリ袋、ボトル、ラップフィルム等

エチレン・酢酸ビニル (EVA) 樹脂製品 4 検体：弁当箱及び保存容器の蓋

ポリメチルペンテン (PMP) 製品 2 検体：弁当箱の蓋及びラップフィルム

ポリプロピレン (PP) 製品 11 検体：弁当容器、保存容器等

ポリスチレン (PS) 製品 18 検体：食品用トレイ、容器及び皿

アクリロニトリル・スチレン (AS) 樹脂製品 3 検体：ヨーグルトドリンクシェーカー、コーヒードリッパー及び計量カップ

アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 樹脂製品 6 検体：計量カップ、コップ、弁当箱等

ポリ塩化ビニル (PVC) 製品 13 検体：食品用容器、急須口及びラップフィルム

ポリ塩化ビニリデン (PVDC) 製品 2 検体：ラップフィルム

ポリカーボネート (PC) 製品 4 検体：コーヒードリッパー、粉ミルク容器及び哺乳びん

ポリサルホン (PSU) 製品 1 検体：ご飯保存容器

ポリエチレンテレフタレート (PET) 製品 6 検体：各種容器及びボトル

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 製品 4 検体：しょう油差し、計量カップ等

ポリメタクリルスチレン (MS) 製品 1 検体：保存容器

ナイロン (PA) 製品 7 検体：お玉、起し返し、ケーキサーバー等

(2) 玩具 32 検体

PVC 製品 12 検体：人形、ボール及び動物玩具

PE 製品 6 検体：動物玩具、ボール、ままごと用具等

EVA 樹脂製品 5 検体：ブロック玩具

PP 製品 3 検体：ままごと用具

PS 製品 2 検体：ブロック玩具

ABS 樹脂製品 2 検体：ラップ及びびらがら天然ゴム製品 2 検体：風船

2. 試薬及び標準溶液

0.05 mol/l シュウ酸ナトリウム溶液及 0.02 mol/l 過マンガン酸カリウム溶液：容量分析用、和光純薬工業(株)製

0.005 mol/l シュウ酸ナトリウム溶液及び 0.002 mol/l 過マンガン酸カリウム溶液：0.05 mol/l シュウ酸ナトリウム溶液及び 0.02 mol/l 過マンガン酸カリウム溶液を精製水で 10 倍に希釈した。用時調製。

フタル酸水素カリウム：特級、ナカライテスク(株)製

TOC 標準原液：あらかじめ 120℃で 1 時間加熱し、デシケータ中で放冷したフタル酸水素カリウム 2.125 g を精製水に溶かして 1,000 ml とした (炭素濃度として 1,000 µg/ml)。

TOC 標準溶液：TOC 標準原液を適宜精製水で希釈して炭素濃度として 0.1~50 µg/ml とするように調製した。用時調製。

3. 装置及び器具

TOC 計：TOC-VCPH (酸化分解方式：燃焼酸化式、二酸化炭素 (CO₂) 検出：非分散型赤外線ガス検出)、(株)島津製作所製

恒温水槽：WH-10-CP 型、(株)ヒラサワ製

4. TOC 計の測定条件

試料導入量：500 μ l

燃焼酸化触媒：白金（高感度測定用）

燃焼管温度：680°C

空気流量：150 ml/min

通気時間：1.5 分間

5. 試験溶液の調製

試料を水でよく洗った後、表面積 1 cm^2 当たり 2 ml の割合の精製水を用い、器具・容器包装では 60°C（一部の試料は 95°C）、玩具では 40°C でそれぞれ 30 分間浸出し、試験溶液とした。試験溶液は 24 時間以内に過マンガン酸カリウム消費量及び TOC 量の試験に供した。ただし、ラップフィルムについては水洗いを行わなかった。

6. 過マンガン酸カリウム消費量の測定方法

試験溶液 100 ml を用い、器具・容器包装の告示法⁶⁾に準じて測定した。ただし、玩具 7（ボール）については試験溶液 50ml を精製水で 100ml に希釈したものをを用いて測定した。

7. TOC 計の原理及び測定方法

TOC 量の測定は、試験溶液に 1 mol/l 塩酸を加えて pH 2~3 とした後、高純度空気を通気して試験溶液から無機炭素を除去する、酸性化通気処理法を採用した。この処理によって無機炭素を除去された試験溶液は、高温の白金触媒を充填した燃焼管に注入され、試験溶液中の有機物を構成する炭素が CO_2 に酸化される。このとき生成した CO_2 を非分散型赤外線ガス検出により測定して TOC 量を直接求める。

具体的には、マグネットスターラーを入れた 40 ml サンプルバイアルに試験溶液を加え、直ちに密栓し、これを TOC 計に導入した。酸添加、通気処理及び試料導入はオートサンプル

ラーにより自動で行った。

検量線は、炭素濃度として 0.5~50 $\mu\text{g/ml}$ の TOC 標準溶液を測定し、得られたピーク面積を用いて絶対検量線法により作成した。

C. 研究結果及び考察

1. TOC 計

TOC 計には、有機物の構成炭素を CO_2 に酸化させる方式として、燃焼酸化式と湿式酸化式の 2 種類がある。

燃焼酸化式は高温の燃焼管に試料を注入し試料中の炭素を CO_2 に酸化する方式であり、酸化能力が高く、難分解性や不溶性の有機炭素の検出も可能であるため、水道水、河川水、排水等の幅広い分野で利用されている。

湿式酸化式は試料に酸化剤を添加、紫外線照射、加熱により酸化分解する方式であり、その酸化能力は燃焼酸化式に比べると弱く、低濃度の試料を測定する場合に適している。

従って、本試験では汎用性が高く、一般に広く普及している燃焼酸化式（白金触媒）の装置を用いて TOC 量を測定した。

また、本装置の CO_2 検出に採用されている非分散型赤外線ガス検出は、共存成分による干渉を受けにくく、長期安定性に優れている。

2. TOC 量の測定方法

TOC 量を求める方法には差し引き法と酸性化通気処理法の 2 種類がある。

差し引き法は、試験溶液中の全炭素量と無機炭素量を個別に測定し、その差から TOC 量を求める方法である。この方法では、全炭素量と無機炭素量の両方に測定誤差が含まれているため、無機炭素量が高く TOC 量が低い場合には大きな誤差が生じる可能性がある。

一方、酸性化通気処理法は、試験溶液を酸性下で通気処理して無機炭素を完全に除去した後、全炭素量すなわち TOC 量を直接測定す

る方法である。この方法は、TOC 量に比べて無機炭素量が高い場合に特に有用であり、水質検査でも一般的に用いられている。ただし、本法は通気処理の際に揮発性成分も同時に失われる可能性があるため、揮発性有機物を多く含む試料には適さない。

本試験では、合成樹脂製品から溶出する揮発性有機物量は極めて少なく、その損失が TOC 量へ与える影響は軽微であると考えられるため、酸性化通気処理法を採用した。

3. TOC 量の定量限界及び再現性

低濃度領域の TOC 標準溶液 0.1、0.2、0.5 及び 1.0 µg/ml を用い、各濃度において 5 回繰り返し測定を行ったところ、各濃度の変動係数は 28.5、9.2、1.6 及び 0.4% であった。実際の試料浸出液では、試料によっては濁度成分等により測定精度が低下する可能性があるため、TOC 量の定量限界は、このような場合を想定し余裕をみて 0.5 µg/ml とした。

そこで、TOC 量が比較的低い値を示した実試料の試験溶液を用いて 5 回繰り返し測定を行った。器具・容器包装では TOC 量が 0.5～0.9 µg/ml を示した 5 検体 (No.32、64、66、70 及び 78)、玩具では 0.5～1.2 µg/ml を示した 7 検体 (No.1、3、20、21、23、31 及び 32) について検討した。その結果、各試験溶液の変動係数は器具・容器包装では 2.5～5.9%、玩具では 0.2～6.3% であり、0.5 µg/ml 付近の低濃度領域でも良好な再現性が得られた。

また、検量線は炭素濃度として 0.5～50 µg/ml の広い範囲で良好な直線性を示し、今回測定した試験溶液はいずれも希釈操作等を行う必要はなかった。

4. 過マンガン酸カリウム消費量の測定

器具・容器包装の過マンガン酸カリウム消費量の測定は現行の告示法に準じて試験溶液

100 ml を用いて行った。一方、玩具の告示法では、試験溶液 50 ml を水で 100 ml に希釈したものをを用いることになっているが⁶⁾、今回はできる限り低濃度まで正確に測定するため、器具・容器包装と同様に試験溶液 100 ml を用いて行った。ただし、測定値が 40 µg/ml を超えた No.7 については上記の希釈操作を行って測定した。

過マンガン酸カリウム消費量の定量限界値は、水質検査では 0.002 mol/l 過マンガン酸カリウム溶液の最小滴定量 0.05 ml に相当する 0.2 µg/ml に設定されている⁷⁾。しかし、器具・容器包装及び玩具の試験では、本試験値から空試験値を差し引く必要があり、この両方に誤差が含まれるため、差し引きすることによってより大きな誤差を生じやすい。このため、本試験では過マンガン酸カリウム消費量の定量限界は少し余裕をみて 0.5 µg/ml が妥当と判断した。

5. 試料の測定

(1) 器具・容器包装

器具・容器包装 97 検体について過マンガン酸カリウム消費量及び TOC 量をそれぞれ測定した (表 1)。その結果、多くの試料で両者はともに定量限界以下であり、全体として有機物の溶出量が少ないことが確認された。しかし、PVC 製急須口及びナイロン製器具では高い値を示す検体が多く認められた。

PVC 製急須口では、過マンガン酸カリウム消費量は 5 検体中 3 検体で 1.0 µg/ml を超え、No.65、66 及び 67 の値はそれぞれ 8.9、1.2 及び 1.9 µg/ml であった。特に、No.65 では規格値の範囲内ではあったが高い値を示した。一方、これらの検体の TOC 量はそれぞれ 1.6、0.7 及び 5.7 µg/ml であった。No.65 より No.67 の方がかなり高い値を示し、過マンガン酸カリウム消費量の値とは全く異なった傾向が認

表1 器具・容器包装の測定結果

No.	種 類	材 質	過マンガン酸カリウム 消費量 (μg/ml)	TOC量 (μg/ml)
1	煮豚用袋	PE	<0.5	<0.5
2	スープバケツ(ラーメン)	PE	<0.5	<0.5
3	食用油用袋	PE	<0.5	<0.5
4	食用油用袋	PE	<0.5	<0.5
5	味噌用パウチ袋	PE	<0.5	<0.5
6	タレ用角ボトル	PE	<0.5	<0.5
7	ミカン用袋	PE	0.5	<0.5
8	ミカン用袋	PE	<0.5	<0.5
9	ナチュラルチーズ用袋	PE	0.8	1.5
10	ポリ袋	PE	<0.5	<0.5
11	家庭用ポリ袋	PE	0.5	<0.5
12	家庭用ポリ袋	PE	<0.5	<0.5
13	家庭用ポリ袋	PE	<0.5	<0.5
14	ラップフィルム	PE	<0.5	<0.5
15	ラップフィルム	PE	<0.5	<0.5
16	弁当箱の中蓋	EVA樹脂	0.6	<0.5
17	急速冷凍保存容器の蓋	EVA樹脂	1.3	<0.5
18	サラダ・フルーツ用保存容器の蓋	EVA樹脂	1.9	<0.5
19	ハム・スライスチーズ用保存容器の蓋	EVA樹脂	<0.5	<0.5
20	弁当箱の蓋	PMP	<0.5	<0.5
21	ラップフィルム	PMP	0.5	<0.5
22	弁当容器	PP	<0.5	<0.5
23	弁当容器	PP	<0.5	<0.5
24	弁当容器	PP	0.5	<0.5
25	弁当箱	PP	<0.5	<0.5
26	ご飯用容器	PP	0.5	<0.5
27	サラダ・フルーツ用保存容器	PP	<0.5	<0.5
28	ソース・醤油入れのキャップ	PP	<0.5	<0.5
29	ハム・スライスチーズ保存容器	PP	<0.5	<0.5
30	豆腐容器	PP	<0.5	<0.5
31	パン用包材	PP	<0.5	<0.5
32	取り皿	PP	<0.5	0.9
33	寿司用トレイ	PS	<0.5	<0.5
34	寿司用トレイ	PS	<0.5	<0.5
35	肉用トレイ	PS	<0.5	<0.5
36	肉用トレイ	PS	<0.5	<0.5
37	生菓子容器	PS	<0.5	<0.5
38	生菓子容器	PS	<0.5	<0.5
39	弁当容器	PS	<0.5	<0.5
40	弁当容器	PS	<0.5	<0.5
41	弁当容器	PS	<0.5	<0.5
42	弁当容器の蓋	PS	<0.5	<0.5
43	惣菜用皿	PS	<0.5	<0.5
44	惣菜トレイ	PS	<0.5	<0.5
45	惣菜容器の蓋	PS	<0.5	<0.5
46	惣菜容器の蓋	PS	<0.5	<0.5
47	天ぷら・唐揚げトレイ	PS	<0.5	<0.5
48	えびせんべい容器	PS	0.5	<0.5
49	レモン用容器	PS	<0.5	<0.5
50	カレー皿	PS	<0.5	<0.5

No.	種 類	材 質	過マンガン酸カリウム 消費量 (μg/ml)	TOC量 (μg/ml)
51	ヨーグルトドリンクシェーカー	AS樹脂	<0.5	<0.5
52	コーヒードリッパー	AS樹脂	0.5	<0.5
54	計量カップ	AS樹脂	0.5	<0.5
55	計量カップ	ABS樹脂	<0.5	<0.5
53	コップ	ABS樹脂	<0.5	<0.5
56	弁当箱	ABS樹脂	<0.5	<0.5
57	弁当箱	ABS樹脂	<0.5	<0.5
58	アイスクリームボーラー	ABS樹脂	<0.5	<0.5
59	計量スプーン	ABS樹脂	0.5	<0.5
60	ゼリー容器	PVC	<0.5	<0.5
61	洋菓子容器	PVC	0.6	<0.5
62	タルタルソース容器	PVC	0.6	<0.5
63	サラダ容器	PVC	0.5	<0.5
64	駄菓子容器	PVC	0.5	0.6
65	急須口	PVC	8.9	1.6
66	急須口	PVC	1.2	0.7
67	急須口	PVC	1.9	5.7
68	急須口	PVC	0.8	<0.5
69	急須口	PVC	0.5	<0.5
70	ラップフィルム	PVC	0.5	0.5
71	ラップフィルム	PVC	0.5	<0.5
72	ラップフィルム	PVC	<0.5	<0.5
73	ラップフィルム	PVDC	<0.5	<0.5
74	ラップフィルム	PVDC	<0.5	<0.5
75	コーヒードリッパー	PC	<0.5	<0.5
76	コーヒードリッパー	PC	<0.5	<0.5
77	粉ミルク容器	PC	<0.5	<0.5
78	哺乳びん	PC	0.5	0.6
79	ご飯保存容器	PSU	<0.5	<0.5
80	清涼飲料容器	PET	<0.5	<0.5
81	飲料水専用ボトル	PET	<0.5	<0.5
82	PETボトル	PET	<0.5	<0.5
83	PETボトル	PET	<0.5	<0.5
84	PETボトル	PET	<0.5	<0.5
85	保存容器	PET	<0.5	<0.5
86	しょう油差し	PMMA	0.5	<0.5
87	塩・コショウ入れ	PMMA	<0.5	<0.5
88	計量カップ	PMMA	<0.5	<0.5
89	保存容器	PMMA	<0.5	<0.5
90	保存容器	MS	<0.5	<0.5
91	お玉	PA	1.1	3.7
92	お玉	PA	4.7	7.7
93	お玉	PA	1.6	18.9
94	起し返し	PA	1.2	3.7
95	起し返し	PA	10.9	2.9
96	ケーキサーバー	PA	2.2	5.9
97	スケッパー	PA	0.9	3.7

PE:ポリエチレン、EVA:エチレン・酢酸ビニル、PMP:ポリメチルペンテン、PP:ポリプロピレン、
PS:ポリスチレン、AS:アクリロニトリル・スチレン、ABS:アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン、
PVC:ポリ塩化ビニル、PVDC:ポリ塩化ビニリデン、PC:ポリカーボネート、PSU:ポリサルホン、
PET:ポリエチレンテレフタレート、PMMA:ポリメタクリル酸メチル、MS:ポリメタクリルスチレン、PA:ナイロン
浸出条件:60℃、30分間(ただし、No.13、23、26、32および41は95℃、30分間)

表2 玩具の測定結果

No.	種類	材質	過マンガン酸カリウム 消費量 (μg/ml)	TOC量 (μg/ml)	製造国	対象年齢
1	人形	PVC	0.8	1.1	中国	3才以上
2	人形	PVC	2.2	1.9	中国	2才以上
3	人形	PVC	0.9	1.2	中国	3才以上
4	人形	PVC	1.8	5.0	中国	6ヶ月以上
5	ボール	PVC	3.1	2.3	—	3才以上
6	ボール	PVC	6.5	2.9	中国	3才以上
7	ボール	PVC	45.5	8.9	中国	3才以上
8	ボール	PVC	7.5	2.9	中国	3才以上
9	動物玩具	PVC	1.6	2.6	中国	3才以上
10	動物玩具	PVC	2.2	7.2	中国	6ヶ月以上
11	動物玩具	PVC	2.2	4.1	中国	6ヶ月以上
12	動物玩具	PVC	4.3	3.1	中国	6ヶ月以上
13	動物玩具	PE	<0.5	<0.5	中国	4才以上
14	動物玩具	PE	<0.5	<0.5	中国	3才以上
15	ボール	PE	0.5	<0.5	中国	3才以上
16	ままごと用具	PE	<0.5	<0.5	中国	3才以上
17	ブロック玩具	PE	<0.5	<0.5	日本	6ヶ月以上
18	ブロック玩具	PE	<0.5	<0.5	中国	6ヶ月以上
19	ブロック玩具	EVA樹脂	7.2	2.5	中国	3才以上
20	ブロック玩具	EVA樹脂	0.8	0.6	中国	3才以上
21	ブロック玩具	EVA樹脂	1.6	0.5	中国	3才以上
22	ブロック玩具	EVA樹脂	6.5	2.7	中国	3才以上
23	ブロック玩具	EVA樹脂	1.4	0.6	中国	—
24	ままごと用具	PP	0.5	<0.5	中国	3才以上
25	ままごと用具	PP	<0.5	<0.5	日本	3才以上
26	ままごと用具	PP	<0.5	<0.5	中国	3才以上
27	ブロック玩具	PS	<0.5	<0.5	中国	3才以上
28	ブロック玩具	PS	<0.5	<0.5	中国	3才以上
29	ラッパ	ABS樹脂	0.5	<0.5	中国	—
30	がらがら	ABS樹脂	0.5	<0.5	中国	4ヶ月以上
31	風船	天然ゴム	1.2	1.2	マレーシア	—
32	風船	天然ゴム	1.9	1.1	—	—

PVC:ポリ塩化ビニル、PE:ポリエチレン、EVA:エチレン・酢酸ビニル、PP:ポリプロピレン、

PS:ポリスチレン、ABS:アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン

浸出条件:40℃、30分間

—:記載なし

められた。このことより、同じ PVC 製急須口であっても No.65 と 67 から溶出する有機物の種類は異なると推察された。

ナイロン製器具では、7 検体全てにおいて過マンガン酸カリウム消費量が 0.9~10.9 $\mu\text{g/ml}$ 、TOC 量が 2.9~18.9 $\mu\text{g/ml}$ を示した。No.95 の起し返しを除く 6 検体はいずれも過マンガン酸カリウム消費量よりも TOC 量の方が高く、特に、No.94 は過マンガン酸カリウム消費量が 1.6 $\mu\text{g/ml}$ であったのに対して TOC 量は 18.9 $\mu\text{g/ml}$ と非常に高い値を示した。一方、No.95 だけは過マンガン酸カリウム消費量が 10.9 $\mu\text{g/ml}$ と規格値を超えたのに対して TOC 量は 2.9 $\mu\text{g/ml}$ と比較的的低く、他のナイロン製品とは明らかに異なっていた。従って、No.95 から溶出した有機物は他のナイロン製品とは異なる種類である可能性が高いと推測された。

PVC 製急須口及びナイロン製器具を除く試料については、過マンガン酸カリウム消費量、TOC 量ともにほとんどが 1 $\mu\text{g/ml}$ 以下であり、しかもそのうちの約 85% が定量限界未満であった。これらの検体から溶出する有機物量は極めて低濃度であると考えられた。わずかに EVA 樹脂製保存容器の蓋 2 検体で過マンガン酸カリウム消費量が 1.3 及び 1.9 $\mu\text{g/ml}$ 、PE 製ナチュラルチーズ用袋 1 検体で TOC 量が 1.5 $\mu\text{g/ml}$ を示したが、2 $\mu\text{g/ml}$ 以上のものは皆無であった。

(2) 玩具

玩具 32 検体について過マンガン酸カリウム消費量及び TOC 量をそれぞれ測定した(表 2)。

PVC 製玩具では、12 検体全てにおいて過マンガン酸カリウム消費量が 0.8~45.5 $\mu\text{g/ml}$ 、TOC 量が 1.1~8.9 $\mu\text{g/ml}$ を示した。特に、No.7 のボールは過マンガン酸カリウム消費量が 45.5 $\mu\text{g/ml}$ 、TOC 量が 8.9 $\mu\text{g/ml}$ といずれも玩具全体で最高値を示した。ただし、この過マンガン酸カリウム消費量は PVC 製玩具の規格

値 (50 $\mu\text{g/ml}$) よりも低かった。両者の測定値を比較すると、人形 4 検体では、No.1~3 の過マンガン酸カリウム消費量と TOC 量はほぼ同等程度であったが、No.4 だけは TOC 量が 5.0 $\mu\text{g/ml}$ で過マンガン酸カリウム消費量の約 2.8 倍であった。ボール 4 検体では、いずれも過マンガン酸カリウム消費量の方が高く、TOC 量の 1.3~5.1 倍であった。動物玩具 4 検体では、No.9~11 は TOC 量の方が高く、No.12 だけは過マンガン酸カリウム消費量の方が若干高い値を示した。

EVA 樹脂製のブロック玩具では、5 検体全てにおいて過マンガン酸カリウム消費量が 0.8~7.2 $\mu\text{g/ml}$ 、TOC 量が 0.5~2.7 $\mu\text{g/ml}$ を示した。いずれの検体も TOC 量より過マンガン酸カリウム消費量の方が高かった。特に、No.19 及び 22 は過マンガン酸カリウム消費量がそれぞれ 7.2 及び 6.5 $\mu\text{g/ml}$ と比較的高かったが、TOC 量はともに 2.7 $\mu\text{g/ml}$ 以下であった。

PE、PP 及び ABS 樹脂製玩具 13 検体では、4 検体が過マンガン酸カリウム消費量 0.5 $\mu\text{g/ml}$ を示したが、その他は全て過マンガン酸カリウム消費量、TOC 量ともに定量限界未満であり、溶出する有機物量は極めて低いと推測された。

また、天然ゴム製風船では、過マンガン酸カリウム消費量と TOC 量に特に差異はみられず、1.1~1.9 $\mu\text{g/ml}$ の範囲であった。

D. 結論

器具・容器包装 97 検体について、過マンガン酸カリウム消費量及び TOC 量を測定し比較したところ、PVC 製急須口及びナイロン製器具を除くほとんどの試料において、両者はともに低い値 (2 $\mu\text{g/ml}$ 以下) を示し、大きな相違はみられなかった。一方、PVC 製急須口については、5 検体のうち No.65 及び 67 の 2 検体は、過マンガン酸カリウム消費量又は TOC

量のどちらか一方が 8.9 及び 5.7 µg/ml であったのに対して、もう一方は 1.9 µg/ml 以下と低く、両者の値は大きく食い違った。また、ナイロン製器具でも、7 検体中 5 検体はいずれも 10 µg/ml 以下であったが、No.93 及び 95 では、過マンガン酸カリウム消費量又は TOC 量のどちらか一方が 10 µg/ml を超える高い値であったにもかかわらず、もう一方が比較的低い値を示し、両者の結果が大きく異なる場合が認められた。

玩具 32 検体についても同様に比較したところ、一部の PVC 製ボール等で過マンガン酸カリウム消費量が高い値を示したが、TOC 量は全ての試料で 10 µg/ml 以下であった。特に、PVC 製玩具以外の試料ではいずれも 3 µg/ml 以下であった。両者の値を比較するとほとんどの玩具では TOC 量は過マンガン酸カリウム消費量と同等程度か、又は低い値を示したが、PVC 製玩具 3 検体では TOC 量が過マンガン酸カリウム消費量の 1.9~3.3 倍高くなり、他の検体とは異なった傾向を示した。

水道原水及び浄水の全国調査によると、過マンガン酸カリウム消費量と TOC 量の間には良好な回帰直線と相関関係が認められたことが報告されている³⁾。

今回測定した器具・容器包装及び玩具 129 検体についても過マンガン酸カリウム消費量と TOC 量の相関を調べたところ (図 1)、両者の間にはある程度の相関関係が認められた ($r = 0.4488$)。しかし、水道原水及び浄水とは異なり、前述のように一部の試料において両者の値が大きく食い違う場合がみられた。この原因は、合成樹脂から溶出する有機物の種類が樹脂の種類や製品ごとに様々であり、しかもその種類によって過マンガン酸カリウムの酸化分解率が大きく異なるためと考えられた。このことから、過マンガン酸カリウム消費量は合成樹脂から溶出する有機物量を必

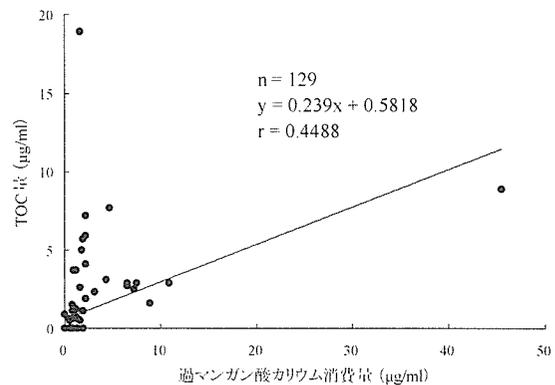


図 1 過マンガン酸カリウム消費量と TOC 量の相関

ずしも正しく評価することができるとは言えず、有機物の総量を正確に把握するには TOC 量の方が適していると考えられた。

以上のことから、器具・容器包装及び玩具の規格試験における有機物の総量試験としていて、過マンガン酸カリウム消費量を TOC 量に変更することが望ましいと結論された。

E. 文献

- 1) 厚生省告示第 434 号、食品、添加物等の規格基準の一部改正について、昭和 41 年 10 月 4 日
- 2) 厚生省告示第 257 号、食品、添加物等の規格基準の一部改正について、昭和 47 年 8 月 8 日
- 3) 「平成 14 年度厚生科学研究 分担研究報告書 WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究」(p.265)
- 4) 厚生労働省令第 101 号、水道基準に関する省令、平成 15 年 5 月 30 日
- 5) 馬場二夫、細川 守、山田明男：生活衛生、**29**、279-284、1985
- 6) 厚生労働省告示第 201 号、食品、添加物等の規格基準の一部改正について、平成 18 年 3 月 31 日
- 7) 厚生省生活衛生局、衛水第 227 号、平成 5 年 12 月 1 日

〈その5〉食品用紙製品に含まれるアビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸の Bhas42 細胞における形質転換活性

研究協力者 大森清美 神奈川県衛生研究所

A. 研究目的

アビエチン酸 (AA) およびデヒドロアビエチン酸 (DHA) (図1) は、針葉樹に含まれる天然樹脂成分である¹⁾。また、AA は紙の製造工程において、強度や耐水性などの紙質改善を目的として添加される内添サイズ剤 (ロジン) の主成分でもあり、DHA は AA が微生物等により酸化分解されることによって生成する²⁻⁴⁾。

AA および DHA は、バージンパルプ紙製品およびリサイクル紙製品のいずれにも含まれることが報告されている⁵⁾。リサイクル紙製品における AA および DHA の検出率はほぼ 100% であるにもかかわらず、バージンパルプ紙製品では AA および DHA が検出されないものがある。このことから、紙製品に含まれる AA および DHA は、パルプ原料由来よりは、添加剤として使用されたロジン由来の可能性の方が高いと考えられる。

AA および DHA の発がん性に関わる安全性評価において、枯草菌株を用いたレックアッセイ⁵⁾ およびマウスリンフォーマ試験では陽性⁶⁾、

サルモネラ菌株を用いた Ames 試験では陰性⁷⁾ の結果が報告されている。

現在、化学物質の発がん性を予測するための遺伝毒性試験として、通常、Ames 試験、染色体異常試験またはマウスリンフォーマ試験、小核試験が採用されている。

しかしながら、これらの遺伝毒性試験では陰性であるにも関わらず発がん性を示す物質 (非変異がん原性物質 : non-mutagenic carcinogen) が存在することが問題となっており、それらの非変異がん原性物質の多くは発がんプロモーターであることも予測されている。これら、非変異がん原性物質もしくは発がんプロモーターを簡便かつ高感度に検出可能な試験法の開発が望まれている。

大森らは、マウス繊維芽細胞である BALB/c 3T3 細胞に v-Ha-ras 遺伝子を組み込んだ Bhas42 細胞を用いて、発がんプロモーションステージにおける細胞形質転換活性を検出する試験法「Bhas プロモーション試験法」を開発した⁸⁾。

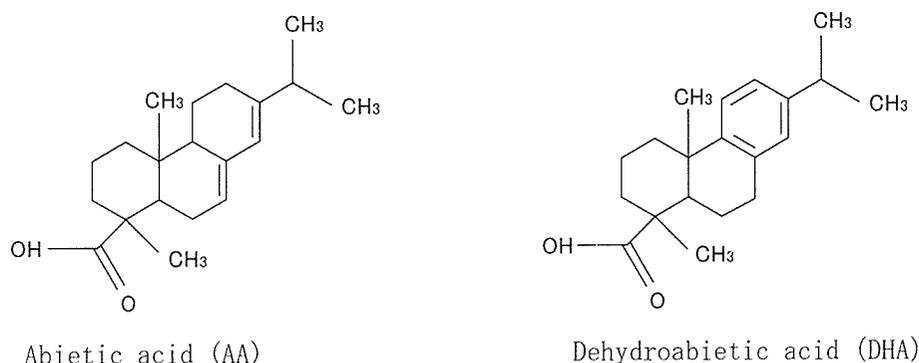


図1 アビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸の化学構造