

5) 試料の水洗

現行の試験溶液調製法では、試料を水でよく洗ってから試験に供すると記載されている。しかし、水で溶出しやすい化学物質は、水洗により消失したり、水洗の程度により溶出量が変化する。

一方、欧州標準規格 EN1186 では、試料は綿くずの出ない布または柔らかいブラシでやさしく拭き表面汚染を取り除くこと、水又は溶媒で洗浄してはならない、とされている。

試料からの溶出量を正しく測定するためには、水等で洗浄することは好ましくない。ただし、当該の器具・容器包装が使用時に水洗してから使用されるものであれば、実際の使用条件にあわせて水洗を行うことは認められるべきである。

6. キャップ用密封材の試験溶液調製法

一般的な器具・容器包装に関する試験溶液調製法は前項で記載したとおりである。しかし、特殊な製品についてはそれぞれに適した試験法の設定が必要である。たとえばキャップ用密封材、ろ過器などである。今回はキャップ用密封材の倒立法について検討した。詳細については本分担報告書の別添「キャップ用密封材の蒸発残留物試験における倒立法の検討」に記載し、ここではその概要をまとめた。

瓶詰食品や瓶詰飲料などのキャップは、金属や合成樹脂から成るキャップ本体に、容器口部をカバーする密封材が付加されている。密封材は比較的柔軟な合成樹脂であるポリエチレンや軟質ポリ塩化ビニル、熱可塑性エラストマーなどで作られている。

密封材の食品接触面積は内容食品の容量に対して極めて小さく、液比は数十～

数百 ml/cm² 程度ある。しかし、現行の溶出試験の試験溶液調製法では 2 ml/cm² の割合で溶出溶媒を用いるため、この方法を適用するとキャップ用密封材では溶出量が過大評価されることになる。

米国では連邦規則集 “21 CFR § 177.1210 食品容器用シーリングガスケット付きクロージャー” に、EU では “食品接触用プラスチック製材料及び製品指令 2002/72/EC 付属書 I 及び 2007/19/EC 付属書 1”、欧州規格 “EN 13130-1” などに、実際に即した方法（倒立法）で試験を行うとし、倒立法が記載されている。

また、我が国でも環食化第 54 号（昭和 54 年 11 月 21 日付）（別添の参考資料参照）において「倒立法」の適用が認められている。しかし、この通知は一般にはあまり知られておらず、現場で混乱を生じる結果となっている。そのため、食品衛生法の「溶出試験における試験溶液調製法」が改正される際には、キャップ用密封材の試験溶液調製法として倒立法が収載されることが望まれる。

「倒立法」とは、密封材が付加されたキャップを、溶出溶媒を充填した実容器に取り付けて密封し、一定温度で一定時間倒立させ、キャップ用密封材と試験溶液を接触させ溶出試験を行う方法である。溶出液中の濃度を溶出量とする。

国内で使用されている 5 種類のキャップ用密封材について、現行法の溶媒であるヘプタンを用いて倒立法で試験を行ったところ、蒸発残留物量は 21～78 μg/ml であり、すべて現行規格に適合であった。

一方、本研究で提案している溶出試験条件の改正原案に従って試験を行うと、一部で規格値案を超過した。現在検討中の脂肪性食品の修正ファクターの導入と

ともにキャップ用密封材のさらなる改良を進めていく必要がある。

7. 高温条件における溶出試験とその代替法の検討

本研究で検討を行っている蒸発残留物試験の試験条件では、使用温度が 110°C 以上の場合には 121°C で試験を行うこととしている。そのうち、溶出溶媒が水の場合には、加圧加熱装置(レトルト装置、オートクレーブなど)や耐圧製溶出用器具を用いることにより試験が可能である。

しかし、20%エタノールや95%エタノールの場合には、試験容器からエタノールが漏れる可能性があり、溶出液が回収できないだけでなく、容器を開ける際に溶出液が突沸して試験者が危害を受けたり、加圧加熱装置の爆発を引き起こす可能性もある。また、4%酢酸の場合には、加熱加熱装置を腐食させる可能性が高い。

2011年1月に布告されたEUのプラスチック施行規則(PIM)では、蒸発残留物試験と近似したOverall Migration Test(総移行量試験)において、121°C 1時間の試験条件の代替として100°C 2時間および還流2時間を提示している。そこで、これらの試験条件が121°C 30分の代替となりうるか検討した。

試料は、平成19~21年度厚生労働科学研究で蒸発残留物量の検討に用いた樹脂のうち、95%エタノールで溶出が見られた高密度ポリエチレン(HDPE)、ランダムコポリマーポリプロピレン(RPP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロン(PA)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)の5試料を選択した。さらに、4%酢酸で溶出が予想される充填剤として炭酸カルシウムを高濃度に含有したポリプロピレン

(PP-CaCO₃)も加えた。これらはいずれもシート状で、5×10 cmの試験片としたものを試験容器にあわせて4または6分割にして試験に供した。

溶出溶媒としては95、50、20%エタノール及び4%酢酸を各200 ml使用した。

試験溶液の調製は以下のように行った。

121°C 30分間：試料と溶出溶媒を金属製耐圧容器に入れ、オートクレーブを121°Cで30分間保つように設定して加熱した。

沸騰水浴2時間：試料と溶出溶媒をスクリューキャップ付ガラス容器に入れ、沸騰水浴中で2時間加熱した。

還流2時間：試料と溶出溶媒をナスフラスコに入れてジムロートを付け、水浴またはマントルヒーターを用い、ゆるやかに還流させながら2時間加熱した。

得られた溶出液は食品衛生法の蒸発残留物試験に従って試験を行い、結果を表5に示した。

95%エタノールの場合、PVDCでは三者はほぼ同程度の溶出量が得られたが、HDPE、PP-CaCO₃、PAでは121°C 2時間と比して、沸騰水浴2時間で1/2程度、RPP、PETでは1/2以下、還流2時間ではさらに低かった。50及び20%エタノールでは溶出がみられない樹脂が多かったが、95%エタノールとほぼ同じ傾向と推測された。

このようにエタノール系の溶媒の場合、121°C 30分間の代替として沸騰水浴2時間では溶出量が十分とはいえないが、4時間に延長すれば代替可能と推測された。

一方、4%酢酸で溶出が見られたのはPP-CaCO₃、PAのみであったが、還流2時間で前者は同等、後者は2/3程度、沸騰水浴2時間でも前者は2/3、後者は1/2

表5 121℃30分間、沸騰水浴2時間及び還流2時間における蒸発残留物量の比較

試料	95%エタノール			50%エタノール			20%エタノール			4%酢酸		
	121℃	沸騰	還流	121℃	沸騰	還流	121℃	沸騰	還流	121℃	沸騰	還流
HDPE	82	48	26	<5	<5	<5	-	-	-	-	<5	-
RPP	12	<5	<5	<5	<5	<5	-	-	-	-	<5	-
PP-CaCO ₃	39	20	15	5	<5	<5	-	-	-	333*	223	341*
PET	52*	18	7	25	9	<5	5*	<5	<5	-	<5	-
PA	268	176	90	膨張	-	-	238	129	94	126	69	88
PVDC	27	26	23	14	<5	6	<5	-	-	-	<5	-

単位：μg/g、*：試料が白化

121℃：121℃30分間オートクレーブで加熱、沸騰：沸騰水浴で2時間加熱

還流：水浴またはマントルヒーターで2時間おだやかに還流

の溶出が得られた。このことから4%酢酸については還流2時間または沸騰水浴3時間であれば代替可能と推測された。

95%エタノールは、改正原案では蒸発残留物試験の油脂及び脂肪性食品の代替溶媒の一つとして提案されている。個別規格樹脂ではポリメチルペンテンとポリ塩化ビニリデンに適用されるが、110℃超の使用条件に対応する試験温度は、前者は60℃30分間であり、後者は95℃30分間であり、121℃の試験はない。ただし、個別規格がなく110℃を超えて使用される樹脂では95%エタノール121℃30分間の試験が必要となる可能性がある。その場合には、耐圧セルを用いて121℃で試験を行うか、沸騰水浴4時間の試験で代替または植物油を用いた移行試験を行うことが適当と考えられる。

50%エタノールは、改正原案では溶出溶媒として特に定めていないが、酒類で実アルコールを用いる場合には50%前後のアルコールも溶出溶媒として使用される可能性がある。ただし、酒類で110℃を超えて使用されるケースはほとんどないことから、121℃の試験は必要がないと

思われる。

20%エタノールも、蒸発残留物試験では酒類の溶出溶媒であり、110℃を超えて使用される可能性はほとんどない。ただし、蒸発残留物試験以外では、メタクリル酸メチルとカプロラクタムの規格で溶出溶媒として使用されている。これらの試験温度も改正原案にあわせるならば、110℃超の使用温度では121℃30分の試験が要求されることになる。ポリメタクリル酸メチルでは110℃を超えて使用されることはないが、ナイロンでは一部可能性がある。この場合には沸騰水浴4時間の試験で代替することが適当と考えられる。

4%酢酸は酸性食品の溶出溶媒であり、110℃を超える事例はあまり多くないと思われるが、たとえば酸性のレトルト食品などがある。また、蒸発残留物試験以外の重金属試験、アンチモン、ゲルマニウムの試験にも121℃が導入されると、その適用対象となる製品は広範囲である。レトルト食品の容器は密封が可能であることから、4%酢酸を充填しても加圧加熱装置で試験することが可能である。しか

し、密封できない試料の場合には還流 2 時間または沸騰水浴 3 時間で代替することが適当と考えられる。

いずれの溶媒を用いる場合も、試料が完全に密封できる形態のものであれば加圧加熱装置により 121℃30 分間の試験を行うことが可能である。

8. 溶出量の表記

現行の蒸発残留物試験法では、1cm²あたり 2ml の溶出溶媒を用いて試験を行い、次式により蒸発残留物量(μg/ml)を求める。

$$\text{蒸発残留物} = \frac{(a - b) \times 1,000}{\text{試験溶液の採取量(ml)}}$$

a : 試験前後の蒸発皿の重量差 (mg)

b : 空試験値 (mg)

すなわち、この蒸発残留物量は、溶出溶媒量を 1cm²あたり 2ml、すなわち液比を 2 とした場合の試験溶液中の濃度として表されている。

一方、EU では、特定物質の移行量については食品中の濃度 (mg/kg) で表記されるが、Overall Migration Test については原則として表面積あたり (mg/dm²) で表記される。ただし、乳幼児用製品については食品中の濃度 (mg/kg) で表記することとなっている。

我が国の記載方法では、液比を 2 とするという前提を明記しないと、その数値の意味を理解することはできない。EU では、基本的に 1 kg の食品は 10 cm 四方の面 6 枚で包まれるとみなして、

$$1,000 \text{ g}/600 \text{ cm}^2 = 1.666$$

を液比として換算をしている。

実際の製品を考えると、製品毎にその重量と表面積の比は大きく異なり、スライスチーズフィルムの約 0.1 からスूप

皿の約 3 まで範囲は広い。特殊な形状であればもっと極端な例もあろう。

そこで、蒸発残留物試験の溶出量としては、EU と同様に液比を考慮する必要のない表面積あたりの溶出量が適当である。EU では mg/dm² を単位として表記しているが、dm² は我が国の法体系では使われていない単位である。また、器具・容器包装の規格の多くが μg/g や μg/ml を単位として使用していることを考えれば、溶出量の単位として μg/cm² が適当と結論された。

9. 規格値

我が国の蒸発残留物試験の現行規格値は 30 μg/mL である。ただし、ヘプタンを使用した場合にはポリ塩化ビニルは 150 μg/ml、ポリエチレン及びポリプロピレンの 100℃以下は 150 μg/ml、ポリスチレンは 240 μg/ml に緩和されている。

今回提案している改正原案では、溶出試験条件は現行よりもかなり厳しくなり、EU とほぼ同等の試験条件と考えられる。そこで、規格値についても EU の規格値に整合させることが妥当ではないかと考えられる。EU の Overall Migration Test の溶出限度値は 10 mg/dm² であることから、単位を μg/cm² に換算した 100 μg/cm² が相当する。

ただし、キャップ用密封材のように食品中の濃度として規定されるものは規格値として 60 μg/g または 60 μg/ml が相当する。これは FDA や EU で基本としている下記の仮定によるものである。

比重 1 の食品 1 kg は一辺 10cm の立方体とみなすことができることから、1 kg の食品の表面積は 600cm² である。これをもとに 100 μg/cm² を換算すると、

$100 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \times (600\text{cm}^2/1000\text{g}) = 60 \mu\text{g}/\text{g}$
となる。液体食品の場合 1g を 1ml とみなせることから

$60 \mu\text{g}/\text{g} = 60 \mu\text{g}/\text{ml}$
となる。

D. 結論

今年度の本研究では、蒸発残留物試験における食品分類、溶出溶媒、飲食器等の使用温度区分、試験溶液調製法、高温試験の代替条件、溶出量の表記法、規格値などについて検討を行った。

食品分類のうち酸性食品は現行規格では pH 5 以下と規定されているが、EU では pH 4.5 としており、食品、添加物等の規格基準の殺菌条件の項では pH 4.6 以下としている。後者に合わせて pH 4.6 以下とすることが望ましい。また、4 種類の食品区分に対応する溶出溶媒としては、酒類は現行の 20% エタノールだけでなく、アルコール度が 20% を超える酒類に対しては実濃度以上のエタノールを使用することとし、油脂及び脂肪性食品はイソオクタン及び 95% エタノールとする。また、飲食器については使用時の温度変化の調査から 70℃ 以下に区分するのが適当である。

試験溶液の調製法として現行は浸漬法を記載しているが、充填法や片面溶出法も併記し、試料や試験温度などに応じて最適な方法を選択するのが望ましい。試料の水洗は原則行わないこととし、使用時に洗浄するものは洗浄を認める。また、

キャップ用密封材については倒立法を明記する。さらに高温条件 (121℃ 30 分間) の試験については、エタノール系溶媒の場合は沸騰水浴 4 時間、4% 酢酸の場合は還流 2 時間または沸騰水浴 3 時間で代替可能と考えられる。

蒸発残留物量の表記は、原則として表面積あたりの $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ が適当であるが、キャップ用密封材の場合には内容量あたりの $\mu\text{g}/\text{ml}$ がふさわしい。規格値は溶出試験条件が EU とほぼ同等に厳しくなったことを考慮して、 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ とし、キャップ用密封材では $60 \mu\text{g}/\text{ml}$ とすることが妥当と考えられる。

来年度は脂肪性食品の補正係数等について検討を行い、蒸発残留物試験に関する規格改正原案を作成する予定である。

E. 健康危害情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

<別添>

キャップ用密封材の蒸発残留物試験における倒立法の検討

研究協力者 菊地 裕昭 日本キャップ協会

研究協力者

井山 和夫、茂知野 義朗、藤野 雅春、
青山 直揮、市村 茉央：日本キャップ協
会
榎田 剛：(財)食品環境検査協会
石動 正和：塩ビ食品衛生協議会

A. 研究目的

キャップ（蓋）はガラスや合成樹脂製瓶などの容器に被せられ、内容物を保護する役目を果たしている。基本的には、金属や合成樹脂から成るキャップ本体に、容器口部をカバーする密封材が付加された構造となっている。キャップ用密封材（シーリングガスケット）は容器口部形状への追従性が求められるため、比較的柔軟な合成樹脂であるポリエチレンや軟質ポリ塩化ビニル（以下、軟質PVC）、種々の熱可塑性エラストマー類が使用されている。

これらの材質は内容物に直接接触して密封の用を成すため、それぞれの材質に応じ、厚生省告示第370号「食品、添加物等の規格基準 第3器具及び容器包装」への適合性が求められる。

しかし、ここに収載される「溶出試験における試験溶液調製法」は「浸漬法」を基本としているため、キャップ用密封材に関しては溶出濃度が過大評価される傾向にある。

具体的には「液比」の問題が挙げられる。上記の試験溶液調製法では、「液比」を 2 ml/cm^2 、すなわち試料 1 cm^2 あたり 2 ml (g) の食品に接触すると仮定して溶出溶媒量を設定している。

しかし、キャップ用密封材の面積は内容食品の容量に対して極めて小さい。食品や飲料に使用されるキャップのサイズはほぼ外径 $18\sim 82\text{ mm}$ であり、大口径のキャップであっても密封材はその内面にリング状に塗布されることが多く、表面積は $4\sim 20\text{ cm}^2$ 程度である。一方、容器サイズは内容量として $30\sim 2,000\text{ ml}$ であり、内容量/キャップ用密封材の内容物への接触面積で表される「液比」の実態は数十～数百 ml/cm^2 の範囲にある。液比が 2 ml/cm^2 の試験条件は、使用実態とはかけ離れた厳しい試験となってしまう。

このような使用状況を考慮し、欧米各国におけるキャップ用密封材の移行試験では、実容器を用いた「倒立法」が定められている。

「倒立法」とは密封材の使用実態に即した方法である。密封材が取り付けられたキャップを、それが実際に使用される容器に溶出溶媒を充填したものにに取り付けて密封し、一定温度で一定時間倒立させて溶出試験を行い、溶出溶媒中の濃度を溶出量として求める。

国内でも「環食化第54号（昭和54年11月21日付）」において「倒立法」の適用が認められている。この通知の全文を本報告の最後に参考資料として添付する。しかし、この通知は一般にはあまり知られていない。試験機関でも当該試験法について知らないところがあり、現場で混乱を生じる結果となっている。そのため、食品衛生法の「溶出試験における試験溶液調製法」が改正される際には、この「倒立法」も収載されることが望まれる。

そこで、キャップ用密封材について欧米規格の現状を改めて調査するとともに、国内で使用されているキャップの蒸発残留物の溶出量について浸漬法と倒立法で検討を行ったので報告する。

B. 研究方法

欧米におけるキャップ用密封材の溶出試験について文献等により調査した。次に我が国で汎用されるキャップ用密封材について油性食品の擬似溶媒であるヘプタンまたはイソオクタンを用いて「浸漬法」と「倒立法」により試験を行い、試験結果を考察した。

1. 試料

(1) ツイストオフキャップ

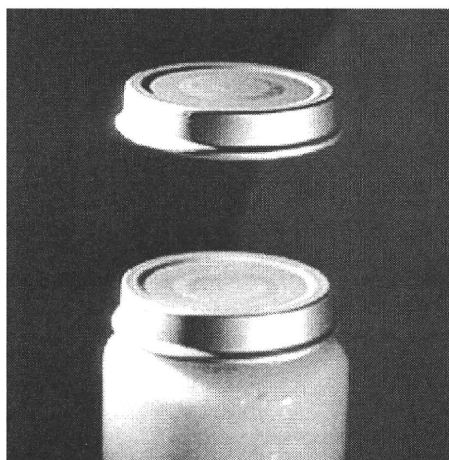
ツイストオフキャップ（以下ツイストオフ）はジャムや佃煮、惣菜等多くの食品に使われ、複数のラグと呼ばれるツメが瓶ネジに嵌合するタイプのスチール製キャップである。充填・熱処理条件別に複数の仕様があり、今回は密封材別に4種類のキャップ（外径=63 mm）とそれらのシート（厚さ=約1 mm）を使用した。

- ①ツイストオフ-1（ホットパック用）
- ②ツイストオフ-2（ホットパック用）
- ③ツイストオフ-3（レトルト用）
- ④ツイストオフ-4（レトルト用）



(2) プレスオンツイストキャップ プレスオンツイストキャップ（以下プレス

オン）はキャップ内側面にも密封材が塗布されており、打ち込み方式で施栓された後の熱処理によって密封材が塑性変形し、キャップ側にもガラス瓶口部のネジ形状が形成されるタイプである。密封材が瓶ネジ部を覆うため、衛生面で特段の配慮が求められるベビーフード製品に多用される。今回の試験には1種類のキャップ（外径=51 mm）と、その密封材シート（レトルト製品用の発泡タイプ、厚さ=約1 mm）を使用した。



2. 試験方法

(1) 浸漬法

各密封材シートをヘプタンに浸漬した。浸漬条件は食品衛生法の記載に従って、液比=2ml/cm²、温度・時間は25℃で60分間とした。

(2) 倒立法

①容器：専用ガラス瓶

ツイストオフ用：口径63 mm、容量250 ml
プレスオン用：口径51 mm、容量100 ml

②試験溶液の調製

清浄なガラス瓶に所定量の擬似溶媒を充填し、ガラス瓶口部に清浄な時計皿を被せ、これを規定温度の乾熱オーブンに入れた。擬似溶媒が規定温度に達したら清浄なキャップ（水洗なし）を手締めして瓶を倒立させ、再び乾熱オーブンに入れて規定時間保持した。その後正立状態に戻し、水浴で常温まで温度

を下げたものを試験溶液とした。空試験液として擬似溶媒充填後時計皿を被せ、規定時間保持して常温まで戻したものを用いた。

③測定

「食品、添加物等の規格基準第3器具及び容器包装」の蒸発残留物試験に基づき、(財)食品環境検査協会にて実施した。

3. 試薬

- ①ヘプタン：試薬特級
- ②イソオクタン：試薬特級

C. 研究結果

1. 米国における規制の現状

連邦規則集 21 CFR には § 177.1210 食品容器用シーリングガスケット付きクロージャーのサブパートが存在する。試験条件については(c)項に記載があり、「食品接触面の一部を成す全てのポリマー又は樹脂コーティング、

フィルム、箔、天然コルク、又はガラスと共にシーリングガスケット、シーリングコンパウンドを含めてクロージャーが使用条件に合った時間、温度条件、擬似溶媒にて適当なガラス容器の中で抽出されたとき (when extracted on a suitable glass container)、そのクロロフォルム可溶分を、使用される容器の水容量をもとに抽出量として算出した値が規定した許容値を超えてはならない。」と記載されている。これは、密封材が付いたキャップを擬似溶媒が充填されたガラス瓶に取り付けて抽出させる、すなわち倒立法を示している。

同項に示されたキャップ用密封材の水、アルコール、ヘプタン抽出物中のクロロフォルム可溶分の最大許容量を表1に、油性食品(食品のタイプ：IV-A、IV-B、V)における試験条件を表2に示す。

表1. キャップ用密封材の水またはアルコール抽出物並びにヘプタン抽出物中のクロロフォルム可溶分の最大許容量 (ppm)

キャップ用密封材の組成タイプ	水・アルコール抽出物	ヘプタン抽出物
1. 可塑化ポリマー、熱溶融、溶液、プラスチック、オルガノゾル、機械分散またはラテックスからオーバーオール、環状リングとして適切に成形した非加硫又は加硫あるいは他の方法で加硫した天然及び合成ゴムを含む。	50	500
2. 可塑化ポリマーの予備成形したオーバーオール皿又は環状リング、非加硫の天然又は合成ゴムを含む。	50	250
3. 加硫した可塑化ポリマーの予備成形したオーバーオール皿又は環状リング、天然又は合成ゴムを含む。	50	50
4. ポリマー又は樹脂コーティング紙、及び板紙、合成樹脂、又は金属箔物質の予備成形したオーバーオール皿、又は環状リング。	50	250
5. 乾燥食品のみに使用する1、2、3、及び4に規定したシーリングガスケット又はシーリング組成を持つ密栓部、紙、板紙及びガラス紙を含む。	—	—

—：試験を適用しない。

表 2. 使用条件と試験時間及び温度

使用条件	油性食品タイプ	時間と温度
A 高温熱殺菌	IV-A	66°C-2 時間
C 66°C以上での熱充填または殺菌	IV-A、V	49°C-15 分
D 66°C未満での熱充填または殺菌	IV-A、V	38°C-30 分
E 室温充填及び貯蔵（容器内で熱処理なし）	IV-A、V	21°C-30 分
F 冷凍貯蔵（容器内で熱処理なし）	IV-A、IV-B	21°C-30 分

IV-A：油中水型エマルジョン、IV-B：水中油型エマルジョン、V：水分の少ない油脂

2. EUにおける規制の現状

食品接触用合成樹脂製材料及び製品の規則として、2009年11月9日付欧州委員会指令2002/72/EC統合版が存在する。この統合版は、2002/72/EC及びその5度の改訂、2009年10月19日公布、2010年1月1日発効した欧州規則(EC)No975/2009を含めた統合版であり、プラスチック指令・規則の全てが確認できる。

指令2002/72/EC付属書1溶出規制への適合性確認用追加規定の3には「移行量の測定は材料または製品について実施する。それが難しい場合には材料や製品から採取、或いはこれら材料や製品を代表するような適切な試験片を用いて実施する。」、同4には「材料や製品のサンプルは実際の使用条件に従って食品又は擬似溶媒に接触させる。」と記載されており、移行試験は製品の実際の使用に合った条件で行うことが求められている。

更に指令2007/19/EC付属書I 2b(2)キャップ、蓋、ガスケット、栓とそれに類するシーリング器具の(a)項には「もし使用目的が明確なら、そのような製品は通常、或いは予想可能な使用法に従った密封状態のもとで実容器に装着して試験を行うべきである。これらの製品は容器に充填された量の食品に接触していると仮定される。」と明確に記載されている。

また、食品接触用途用材料や製品に関する欧州標準規格EN13130-1の10.9項でも、「キ

ャップ、シーリングガスケット、その他密封材は可能な限り実際の条件に適合するような条件で試験を行うこと」となっており、「擬似溶媒が充填され、クロージャーで巻締められたジャー／容器を倒立させて実使用条件相応の試験条件に曝すこと」、すなわち倒立法で試験を行うことが明記されている。

なお、EUでは従来のプラスチック指令・規則を廃止して新たにPIM(Plastic Implementation Measure)と呼ばれるプラスチック施行規則を2011年5月1日から発効予定である。ここでのキャップ関連の記述として、第V章 適合性 第17条 移行試験結果の表現の項に、「適合性をチェックするため、特殊移行量値は、実際の又は予測される使用での現実のS/V(Surface to Volume ratio)を適用し、mg/kgで表現されねばならない。」と記載され、キャップやストッパー、同様の密閉された製品の特殊移行量値や総移行量制限の表現については現実の量、容器の全接触面積を用いてmg/kg、mg/dm²、mg/製品の単位で表すことが求められている。

更に、同章第18条 移行量制限に係る適合性評価の規則に於ける特殊移行量制限適合性の確認は付属書Vに従って実施することが求められており、付属書V 第1章 既に食品に接触している材料及び製品の特殊移行試験 1.2 試験条件では、「分析結果は常に、食べることが意図された食品接触材料に接

触している食品の量に基づき計算しなければならない。」こと、付属書V 第2章 まだ食品に接触していない材料及び製品の特種移行試験 2.1.1 サンプル調製の項には「現実の使用で食品接触が意図されるサンプルの部分だけが、食品擬似溶媒又は食品に接触させねばならない。」ことが記載されている。何れの表現も実容器にキャップを装着しての試験法(倒立法)を意図したものといえる。

3. 「浸漬法」と「倒立法」との比較

試験対象のキャップとして、食品向けに多用されているスチール製キャップであるツイストオフ4種類とプレスオン1種類を選定した。密封材には何れも軟質PVCが使用されており、油脂及び脂肪性食品(以下、油性食品)への溶出量が多いことが想定されること、一方では当該密封材が環状に塗布されていて、キャップサイズに比して食品への接触面積が小さいことから本研究に最適な試料と考えた。

浸漬法として、密封材シートを用い現行法に従ってヘプタンを擬似溶媒とし、25℃・60分間で蒸発残留物試験を実施した。各々のキャップの倒立法での液比はツイストオフで46 ml/cm²、プレスオンで19 ml/cm²であった。

試験結果を表3にまとめた。浸漬法と倒立法では蒸発残留物量に数十倍の差がみられた。すなわち、密封材を瓶に装着した状態での内容物に対する溶出量は、浸漬法で試験した場合よりもはるかに小さいことが改めて示された。

しかも、浸漬法と倒立法の溶出量は必ずしも相関していない。この結果は、密封材の形状、内容物との接触面積、キャップと瓶との密着度などにより溶出量が異なり、密封材のみを浸漬法で試験してもその溶出物の移行が正しく評価できないことを示している。

なお、今回倒立法により得られた溶出量は21~78 μg/mlであり、食品衛生法で定めるポリ塩

化ビニルのヘプタンへの蒸発残留物量 150 μg/ml 以下にすべて適合していた。

表3. ヘプタンを用いた浸漬法及び倒立法による試験結果 単位: μg/ml

密封材	浸漬法	倒立法
ツイストオフ-1	1,200	21
ツイストオフ-2	770	53
ツイストオフ-3	550	34
ツイストオフ-4	750	48
プレスオン	610	78

試験条件: 25℃ 1時間

4. 溶出試験条件改正原案に基づく試験

平成19~21年度厚生労働科学研究において提案された溶出試験条件の改正原案に基づいて溶出試験を行った。材質がポリ塩化ビニルであることから、溶出溶媒としてイソオクタンを用いた。また試験条件として、ホットパック用(使用温度110℃以下)は60℃・30分、レトルト用(使用温度110℃超え)は70℃・30分で倒立法により試験を実施した。それらの試験結果を表4にまとめた。

表4. イソオクタンによる蒸発残留物試験結果 単位: μg/ml

密封材	試験条件	倒立法
ツイストオフ-1	60℃-30分	54
プレスオン	60℃-30分	97
	70℃-30分	125

改正原案に従って溶出試験を行うと蒸発残留物量は54~125 μg/mlであった。提案される溶出限度値は60 μg/mlであることから、プレスオンタイプではこれを超過することになる。プレスオンタイプの方がキャップに比して瓶の容量が小さいこと、密封材の塗布面積が広いことな

どによると推測される。現在検討中の脂肪性食品の補正係数を適用すれば、脂肪性食品への使用は可能と考えられる。しかし、密封材の組成や塗布形状変更などにより溶出量をさらに低減する努力も必要である。

D. 結論

1. キャップ用密封材に対して欧米の規制を調査し、実際に使用条件にあわせて容器とキャップを組合せて試験を行う「倒立法」が採用されていることを再確認した。
2. 軟質 PVC 製密封材付きの金属キャップ 5 種類を用いて「浸漬法」及び「倒立法」による蒸発残留物試験を実施した。その結果、浸漬法では密封材の溶出量を正しく評価できないことが改めて示された。
3. 現行法の試験条件で倒立法により試験を実施したところ、ヘプタンにおける溶出量はいずれも現行規格に合致していた。
4. 平成 19～21 年度厚生労働科学研究に基づき、ポリ塩化ビニルの油性食品代替溶媒である「イソオクタン」と標準試験条件を組み合わせ、蒸発残留物試験を行ったところ、一部の

製品で規格値案を超過した。現在検討中の脂肪性食品の補正係数により脂肪性食品への使用は可能と考えられるが、キャップの種類や用途によっては密封材の組成や塗布形状変更など溶出量低減も進めていく必要がある。

5. キャップ用密封材の溶出試験には「倒立法」が適当であることが改めて確認された。

E. 参考文献

- 1) 昭和 54 年 11 月 21 日付環食化第 54 号 食品化学課長通知 (1979)
- 2) 塩ビ食品衛生協議会：FDA 間接食品添加物規則、追録 (1992-1998)
- 3) Commission Directive 2002/72/EC (2002)
- 4) Commission Regulation (EC) No 975/2009 (2009)
- 5) EN 13130-1 (1999) Materials and articles in contact with foodstuffs
- 6) Commission Regulation (EU) No 10/2011 (2011)

参考資料

環食化第54号の2
昭和54年11月22日



衛生主管部(局)長 殿

厚生省環境衛生局食品化学課長

合成樹脂製食品容器の試験法について

傳記はらにて、大阪市環境保健部長より別添(ウ)のとおり照会があったため、別添(2)のとおり回答したからと知されたい。

別添(ウ)

大環保第1839号
昭和54年11月16日

厚生省環境衛生局食品化学課長 殿

大阪市環境保健局長

印

合成樹脂製食品容器の試験法について(照会)

御題の事について、下記のとおり疑義が生じたので御指示方お願いいたします。

記

先般、昭和54年5月28日厚生省告示第99号をもって、昭和34年12月28日厚生省告示第370号が改正されたことにより、新たにポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装について規格が定められ、塩化ビニル樹脂製の器具又は容器包装について、その試験法の一部が改められました。

さて、ガラス製食品容器のスクリーキャップ等的一部分である合成樹脂製のシーリングガスケットについては、従来より、いわゆる「倒立法」により、溶出試験を実施してきたところありますが、今回の告示改正以後も、この合成樹脂製シーリングガスケットの溶出試験法については、従来通り「倒立法」により実施するものと解してよろしいか。

別添(2)

環食化第54号
昭和54年11月22日

大阪市環境保健局長 殿

厚生省環境衛生局食品化学課長

合成樹脂製食品容器の試験法について(回答)

昭和54年11月22日大環保第1839号をもって貴課より照会のあった標記の件については、下記のとおり回答する。

記

ガラス製食品容器のスクリーキャップ等の一部である合成樹脂製シーリングガスケットの溶出試験に昭和54年5月28日厚生省告示第99号の試験法を適用する場合には、従来通り、いわゆる「倒立法」(別添「参考資料」)より実施されるものと解して差し支えない。

別添「参考資料」

溶出試験(倒立法)

(1) 試験溶液の調製

試料および当該容器本体を水でよく洗い、規定された溶出用液を用いて、次のように操作して試験溶液を調製する。60℃に加熱した溶出用液を容器本体に入れ、モーターキャップ類で塞閉して倒立し、60℃に保ちながら30分間放置する。塞閉できなくなったときは、ペラフィンで封じる。

(2) 試験

昭和54年5月28日厚生省告示第99号をもって改正された昭和34年12月28日厚生省告示第370号の第3器具及び容器包装のA器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の規格(6の2)(2)溶出試験の2試験を準用する。但し、同試験において蒸気残留物を算出する場合には、容器本体のみの試験で得られる空試験値bを求めて、同試験に示されている計算式のbとする。

ゴム製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

シリコーンゴムは耐熱性、耐寒性に優れ、酸素や紫外線に対しても極めて安定であるため、ほ乳用乳首や各種パッキン、食品製造用機器のチューブなどに使用されている。また、近年では電子レンジやオーブンで使用する様々な調理器具が販売されており、その数も急激に増加している。

これらシリコーンゴム製品では「シリコーン」、「シリコン」、「シリコーンゴム」、「シリコンゴム」、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と様々な材質表示がなされている。そのため、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と表示されている製品を合成樹脂と誤認して試験してしまうことがある。シリコンはケイ素を意味し、ケイ素から製造されたポリシロキサンについてはシリコーンが正しい。また、シリコーン樹脂とは、シリコーンゴム、シリコーンオイル、シリコーンワニスなどポリシロキサンの総称であり、そのうちゴム弾性を有するものがシリコーンゴムである。すなわち、現在器具・容器包装またはその部品として市販されている製品は大部分がシリコーンゴムである。「シリコン樹脂」や「シリコーン樹脂」という材質表示は、材質を合成樹脂と誤認するなどの混乱を生じている。そのため、食品用器具・容器包装においては「シリコーンゴム」に統一されることが望まれる。

また、食品衛生法ではゴム製品についてカドミウム（Cd）及び鉛（Pb）の材質試験が設定されており、ゴム製ほ乳器具では各 10 µg/g 以下、それ以外のゴム製品では各 100 µg/g 以下とされている。しかし、現行のゴムの材質試験法に従ってシリコーンゴム製品の試験を行うと、灰化操作中に生成する二酸化ケイ素に Cd 及び Pb が吸着されるため回収率が極めて悪く、新たな試験法の開発が必要であった。そこで今回、フッ化水素法及びアルカリ熔融法を用いた試験法を検討した。

フッ化水素法は JIS に記載されており、通常 Cd 及び Pb の材質試験法にフッ化水素酸を用いた操作を一つ加えるだけで簡便に二酸化ケイ素を除去することができ、Cd 及び Pb の回収率も 82～107% と良好であった。また、試験溶液の濃度は現行法と同じであるため、現行の標準溶液がそのまま使用できるという利点もある。しかし、毒性が強いフッ化水素酸を使用するため、操作には注意と熟練を要する。また、金属、ガラス等を腐食させるため、耐腐食性のドラフトや専用の器具が必要である。

一方、新たに開発したアルカリ熔融法はフッ化水素酸を使用せずに二酸化ケイ素を溶解

することが可能であり、回収率も 80～94%と良好であった。誘導結合プラズマ発光強度測定法及び原子吸光光度法における定量限界は Cd で 2 µg/g (ほ乳器具は 0.2 µg/g)、Pb で 20 µg/g (ほ乳器具は 2 µg/g) とフッ化水素法に比べて 10 倍高いが、Cd は規格値の 1/50、Pb は 1/5 まで定量可能であった。また、電気加熱方式原子吸光光度法での Cd 及び Pb の定量限界は 1 及び 0.2 µg/g であり、ほ乳器具でも規格値の 1/10 または 1/50 まで定量可能であった。

シリコーンゴム中の Cd 及び Pb はフッ化水素法またはアルカリ熔融法により分析が可能である。両者は同等の分析精度を持つ試験法である。耐腐食性のドラフトをもち、安全対策を十分にとるならばフッ化水素法も使用可能であるが、有害な試薬を使用しないアルカリ熔融法はどこの試験機関でも実施可能という利点がある。

研究協力者

石川正夫、河野政美、北村隆司、工内康史、
西川和男、上田 武、斎藤健一

：日本ゴム工業会

菅沼紀之、青木 寿：シリコーン工業会

植野光平：(株) プライムポリマー

神原昭夫：日本グローブ工業会

飯島章夫：日本調理用手袋協会

荒谷義光：ピジョン(株)

数馬安男：富士電機リテイルシステムズ

中出 伸一：(社)日本ゴム協会

植田新二：(財)化学物質評価研究機構

平原嘉親、阿部 裕

：国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

シリコーンゴムは耐熱性、耐寒性に優れ、酸素や紫外線に対しても極めて安定であり、添加剤の使用も少ないため、ほ乳用乳首や各種パッキン、食品製造用機器のチューブなどに使用されている。また、近年では電子レンジやオーブンなどで高温使用するシリコーンゴム製調理器具も多数販売されている。

これらシリコーンゴム製品では「シリコーン」、「シリコン」、「シリコーンゴム」、「シリコンゴム」、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と様々な材質表示がなされており、

試験機関ではゴムと合成樹脂のどちらの規格を適用すべきか混乱が生じ、合成樹脂と誤認する場合もある。

また、食品衛生法ではすべての合成樹脂及びゴム製品においてカドミウム (Cd) 及び鉛 (Pb) の材質試験が設定されており、合成樹脂並びにほ乳器具を除くゴム製品では各 100 µg/g 以下、ゴム製ほ乳器具では各 10 µg/g 以下とされている。しかし、現行の試験法を用いてシリコーンゴム製品の試験を行った場合には回収率が悪いため、正確な測定値が得られず、また GLP に対応できないという問題が存在する。そのため、新たな試験法の開発が望まれている。そこで、今年度は食品衛生法におけるシリコーン製品の材質表示を明確にするとともに、簡便で精度の高い Cd 及び Pb 試験法を検討したので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

2010 年に東京都内の小売店またはインターネットで購入したシリコーンゴム製ほ乳用乳首 2 検体及びほ乳器具以外のシリコーンゴム製器具 (ヘラ 1 製品の色違い 4 検体、おかずカップ 4 製品の色違いを別検体として 10 検体、チョコレート型 2 検体、ターナー、製氷皿及びボウル各 1 検体) 20 検体

2. 試薬等

カドミウム標準原液：1000 µg/mL 標準液、鉛標準原液：1000 µg/mL 標準液 以上 SCP Science 社製

カドミウム及び鉛標準溶液：カドミウムまたは鉛標準原液をそれぞれ 1 mol/L 硝酸で適宜希釈した。

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)：特級 99.5%、水酸化ナトリウム (NaOH)：特級 97%、水酸化カリウム (KOH)：特級 85%、ホウ酸 (H₃BO₃)：特級 99.5%、酢酸アンモニウム：特級 97%、硝酸：有害金属測定用 比重 1.38 純度 60%、硫酸：特級 95% 以上シグマアルドリッチジャパン(株)製

炭酸カリウム (K₂CO₃)：特級 99.5% 和光純薬 (株) 製

フッ化水素酸：特級 46% 森田化学工業 (株)

水：MILLI-Q Gradient (Millipore 社製) に より精製した超純水

イミノ二酢酸型弱陽イオン交換樹脂充てん固相抽出カラム (キレートカラム)：Nobias chelate-PB-1 (250 mg) 日立ハイテックフィールドィング (株) 製及び InertSep ME-1 (250 mg 及び 500 mg) GLサイエンス (株) 製

3. 装置

ガスバーナー：soudogaz 206 オート コールマンジャパン (株) 製

誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) 計：SPS7800 SII ナノテクノロジー(株)製

原子吸光分析 (AAS) 計：AA-6800, ASC-6100 以上(株)島津製作所製

電気加熱方式原子吸光分析 (GFAA) 計：グラファイトファーネスアトマイザ GFA-EX7, AA-6800, ASC-6100 以上(株)島津製作所製

4. 測定条件

1) 誘導結合プラズマ発光強度法 (ICP 法)

高周波出力：1.2 kW、キャリアーガス：アルゴン 0.35 L/min、プラズマガス流量：アルゴン 17 L/min、補助ガス流量：アルゴン 0.6 L/min、測定波長：Cd 214.438 nm, Pb 220.353 nm

2) 原子吸光光度法 (AAS 法)

フレイム：空気-アセチレンフレイム、ガス流量：2.0 L/min、測定波長：Cd 228.3 nm, Pb 283.3 nm、ランプ電流：10 mA、スリット幅：1.0 nm、積分時間：10 秒

3) 電気加熱方式原子吸光光度法 (GFAA 法)

ランプ電流：10 mA、ガス流量：アルゴン 1.0 L/min、サンプル量：10 µL、測定波長：Pb 283.3 nm、灰化温度：250°C、原子化温度：2400°C、グラファイトチューブ：高密度グラファイトチューブ

5. 試験溶液の調製

1) 現行法

試料を細切し、その 1 g を耐熱ガラス製の蒸発皿に採り、硫酸 2 mL を加えて徐々に加熱し大部分を炭化した後、450°C の電気炉で加熱し灰化した。残留物に塩酸 (1→2) 5 mL を加え、水浴上で蒸発乾固したのち、0.1 mol/L 硝酸 20 mL を加えて溶解し試験溶液とした。

2) フッ化水素法

試料を細切し、その 1 g を耐熱ガラス製の蒸発皿に採り、現行法に従って灰化した。残さをポリフルオロエチレン製ビーカーに移しフッ化水素酸 5 mL を加え、ホットプレート上で蒸発乾固した。残留物に塩酸 (1→2) 5 mL を加え、水浴上で蒸発乾固したのち、0.1 mol/L 硝酸 20 mL を加えて溶解し試験溶液とした。

3) アルカリ熔融法

①試料溶解液

試料を細切し、その 0.5 g を白金またはニッケルるつぼに量り採り、NaOH 5 g 及び H₃BO₃ 2 g を加えかき混ぜた後、るつぼばさみではさみガスバーナーで緩やかに加熱して試料を完全に熔融させた。放冷後、るつぼご

と 75 mL の熱水に入れ、適宜加温しながら振り混ぜ、るつぼ中の固形物を溶解した。この液をドラフト内でかくはんしながら硝酸 15 mL に注ぎ入れ、室温で一晩放置後、水を加えて 100 mL とし試料溶解液とした。

②試験溶液

(1) 吸着法

試料溶解液を 10 mL 採取し、pH 試験紙で確認しながら 10%NaOH を加えて中和後、さらに 1 mL 添加して沈殿を析出させた。この懸濁液を 3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い上清を取り除いた。残さに水 10 mL を加えて激しく振とうし 3,000 rpm で 5 分間遠心分離し上清を取り除いた。残さに 3 mol/L の硝酸 8 mL を加えて激しく振とうし、一晩放置後に 3,000 rpm で 5 分間遠心分離した。上清を採取し、3 mol/L 硝酸を加えて 10 mL としたものを試験溶液とした。

(2) 固相抽出法 1

試料溶解液 10 mL に水 20 mL を加えた後、1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を加えて pH 3.5 に調整した。この液をあらかじめメタノール 5 mL、4 mol/L 硝酸 5 mL 及び水 10 mL でコンディショニングしたキレートカラム (250 mg) に注入した。さらに 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液及び水 10 mL を注入した。その後、4 mol/L 硝酸 2.5 mL 及び水 5 mL で溶出し、水を加えて 10 mL とし試験溶液とした。

(3) 固相抽出法 2

試料溶解液 100 mL にかくはんしながら 5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を 15 mL 加えた後、1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を加え pH 3.5 に調整した。この液をあらかじめメタノール 5 mL、4 mol/L 硝酸 5 mL 及び水 10 mL でコンディショニングしたキレートカラム (500 mg) に注入した。さらに 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液及び水 10 mL で洗浄した。その後、4 mol/L 硝酸 2.5 mL 及び水 5 mL で溶出し、水を加えて 10 mL とし試験溶液とした。

C. 研究結果

1. シリコーンゴム製品の材質表示

現在市販されているシリコーン製品では、同じ性状の製品であるにもかかわらず、材質表示が「シリコーン」、「シリコン」、「シリコーンゴム」、「シリコンゴム」、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と様々である。

「シリコン (Silicon)」は半導体材料としてよく知られる元素の一つケイ素 (Si) のことであり、「シリコーン (Silicone)」はケイ素をもとに合成したポリジメチルシロキサンなどのシロキサン系ポリマーを意味する。しかし、実際には混同して使用されている。器具・容器包装の材質はシロキサン系ポリマーであることから、「シリコン」は誤りであり「シリコーン」を使用しなければならない。

一方、シリコーン樹脂とは、シリコーンゴム、シリコーンオイル、シリコーンワニスなどのポリシロキサンの総称であり、合成樹脂であることを意味するものではない。シリコーン樹脂の中でゴム弾性を有するものがシリコーンゴムである^{1,2)}。すなわち、現在市販されている器具・容器包装の大部分はシリコーンゴム製であり、食品衛生法のゴムの規格基準が適用される。

しかし、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」など「樹脂」という言葉を用いて表示されている製品については、合成樹脂とゴムのどちらの規格を適用すべきかという問い合わせがしばしばあり、合成樹脂と誤認して試験された例もある。また、家庭用品品質表示法では合成樹脂製の食事用、食卓用または台所用の器具について材質表示を義務付け、その用語を示しているが、ゴム製品については材質表示の規程がない。

現状のような「シリコン樹脂」や「シリコーン樹脂」という材質表示は、合成樹脂と誤認するなどの混乱を生じている。そのため、食品用器具・容器包装においては「シリコーンゴム」に表示を統一することが望まれる。

2. 現行の Cd 及び Pb 試験法の問題点

現行の食品衛生法では、ゴムの材質試験として Cd 及び Pb の含有量がほ乳器具で各 10 µg/g 以下、その他の器具・容器包装で各 100 µg/g 以下に規制されている。その試験法は、試料 (1 g) に硫酸 2 mL を加えて大部分が炭化するまで加熱し、その後 450°C の電気炉で加熱して灰化する。その灰分に塩酸 (1→2) 5 mL 加えた後、水浴上で蒸発乾固する。残さを 0.1 mol/L 硝酸 20 mL に溶解して試験溶液とし、原子吸光光度法または ICP 法で測定する。

しかし、シリコーンゴム製品をこの試験法で試験した場合、材質の耐熱性が高く、加熱時に発泡するため、完全に炭化及び灰化操作に時間がかかる。しかも、シリコーンゴムの主な組成元素であるケイ素が熱硫酸で酸化され酸に不溶の二酸化ケイ素を形成し、Cd や Pb を吸着する。そのため、回収率が低下し、正確な含有量を測定できず、また GLP に適応できないという問題がある。

シリコーンゴム製チョコレート型-1 1 g に Cd 及び Pb 標準原液を 100 µL 添加し、現行法に従って試験したところ、回収率は Cd で 57±8%、Pb で 39±12%であった。このように現行の試験法では回収率が 60%未満で標準偏差も Pb では 10%を超えている。

そこで、分析精度が良くしかも簡便な試験法として、フッ化水素法とアルカリ熔融法を検討した。

3. フッ化水素法

1) フッ化水素酸による二酸化ケイ素の除去

JIS T9010 ゴム製品の生物学的安全性に関する試験方法³⁾では、ゴム製品中の Cd 及び Pb 含有量を測定する方法として現行の食品衛生法と同じ試験法が記載されている。しかし、シリコーンゴム製品については別途フッ化水素酸を使用した試験法が記載されている。本法は試料を硫酸で灰化後、残さにフッ化水

素酸を添加して主成分である二酸化ケイ素をフッ化ケイ素またはヘキサフルオロケイ酸とし、加熱によりこれらを揮散させて除去する方法である。

そこで JIS T9010 に従い、現行法にフッ化水素酸による二酸化ケイ素の除去操作を加えた方法により添加回収試験を行った。

2) 添加回収試験

試料 (チョコレート型-1 及びほ乳用乳首-1) 1 g に Cd 及び Pb 標準原液を添加し、回収試験を行った。添加量はチョコレート型-1 は Cd 及び Pb 標準原液を各 100 µL (100 µg/g 相当)、ほ乳用乳首-1 は各 10 µL (10 µg/g 相当) とした。その結果を表 1 に示した。

Cd 及び Pb の回収率は、チョコレート型 1 では 93 及び 82% と良好であり、添加量の少ないほ乳用乳首 1 でも 107 及び 102% と良好であった。

表 1 フッ化水素法による添加回収試験

試料	回収率 (%)	
	Cd	Pb
チョコレート型-1	93 ± 3	82 ± 2
ほ乳用乳首-1	107 ± 3	102 ± 5

添加量: 100 µg/g (チョコレート型-1)、10 µg/g (ほ乳用乳首-1)
数値は3試行の平均値 (%) ± SD

3) 実用性

本法は通常の Cd 及び Pb の材質試験法に操作をひとつ加えるだけで簡便で多数の検体を同時に試験でき、しかも回収率は良好であった。

しかし、二酸化ケイ素の溶解に用いるフッ化水素酸は非常に毒性が強く、労働安全衛生法の第一種指定化学物質に指定されており、取り扱いには注意と熟練を要する。作業の際は厚手のゴム手袋などの防護具を用い、皮膚に接触した場合の応急処置用として、グルコン酸カルシウム等の可溶性カルシウム製

剤の準備も必要である。また、ガラス等を腐食させるため、ドラフトなどの設備をフッ化水素酸耐性とし、器具を専用にすることが望ましい。さらに、シリコーンゴムの硫酸灰化の行程は他のゴムに比して長時間を要する。

以上のことから、フッ化水素酸の取り扱いに十分に注意するならば本法は有用な試験法である。

4. アルカリ熔融法

1) 試料の分解

①アルカリ熔融法と熔融剤

フッ化水素酸を使用せずに二酸化ケイ素を分解することが可能なアルカリ熔融法^{4,7)}について検討した。

二酸化ケイ素の熔融剤として Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaOH 、 KOH またはこれらを含む混合物がよく使用される^{4,8)}。そこで、表2に示す4種類の熔融剤についてシリコーンゴムの分解に適用できるかどうか確認した。

表2 検討に用いたアルカリ熔融剤

熔融剤 1	Na_2CO_3 0.2g、 K_2CO_3 5g
熔融剤 2	NaOH 5g
熔融剤 3	NaOH 5g、 H_3BO_3 2g
熔融剤 4	KOH 5g、 H_3BO_3 2g

重量はいずれも試料 0.5 g に対する量

シリコーンゴム製ほ乳乳首 (0.5 g) に熔融剤を加え、トーチバーナーを用いて緩やかに加熱して分解の様子を確認した。その結果、熔融剤1では分解力が足りず試料は完全には分解しなかった。熔融剤2では大部分の試料が分解するものの煤状のものが少し残った。さらに加熱時に試料がやや激しく発火した。

一方、熔融剤3及び4では加熱時に発火を伴うものの熔融剤2と比べて穏やかであり、試料は完全に分解した。熔融剤3及び4ともにバーナーでの加熱は2～3分程で終了した。熔融剤4は熔融剤3と比べて分解力が強いが、

るつぼへのダメージが大きかった。そのため、熔融剤3を用いることとした。

②るつぼの選択

アルカリ熔融に使用するるつぼは、酸・アルカリに腐食されない白金製のものが最も適している。しかし、非常に高価であり、所有数が少ないと一度に多くの検体を試験できない。また、他の材質と比べてやや軟らかいため型くずれしやすく取り扱いにくい。さらに、ICP法においてはCdの測定波長(214.438 nm)と白金の波長(214.423 nm)が近く、干渉を受けたり、装置によってはこれらのピークが分離できない場合もある。そこで、他の材質のるつぼで代用可能か検討した。

磁製、アルミナ製、ニッケル製及びジルコニウム製のるつぼが市販されているが、磁製及びアルミナ製ではアルカリ熔融に耐えられない。そこで、ニッケル及びジルコニウム製のるつぼを用いて試料の熔融を試みたところ、ニッケル製のるつぼでは問題なく熔融できた。一方、ジルコニウム製のるつぼは加熱時の温度が十分上がらず試料を完全には熔融できなかった。

ニッケル製のるつぼは白金に比べアルカリ熔融時の耐性がやや低く、若干劣化しやすいという欠点があるが、安価であり、硬いため取り扱いやすい。また、ニッケルの波長はCdやPbと明らかに異なるため、試験溶液に混入しても測定値に影響を及ぼさない。

このように白金製のるつぼの他にニッケル製のるつぼも使用可能であった。ただし、いずれのるつぼも加熱時間が長くなると劣化するため、試料溶解後は直ちに加熱をやめ、過剰な加熱は行わないように注意する必要がある。

2) 試験溶液の調製

①酸溶液への溶解

アルカリ熔融後、るつぼを室温程度まで放冷し、るつぼごと75 mLの熱水に入れ、適宜加温しながら振り混ぜてるつぼ中の固形物を溶解した。しかし、Cdは常温では強アルカリ

に溶解しないため、溶液中に懸濁状態で存在しており、このままでは測定できない。また、ICP法やAAS法で測定を行う際の試験溶液は中性または酸性が望ましい。

しかし、この溶液に硝酸を加えて中和したところ、中和直前でケイ酸塩または二酸化ケイ素の沈殿が析出し、さらに硝酸を添加して酸性としても溶解せず、一部のCd及びPbはこの沈殿に吸着され回収率の低下を招くと考えられた。そこで、常に酸性状態を維持するよう硝酸15 mLに少量ずつ溶液を添加した。その結果、沈殿は析出せず、透明な酸性溶液とすることができた。ただし、この操作は硝酸ガスの発生と発熱を伴うため、ドラフト内で操作する必要がある。Cdを完全に溶解するため、この溶液を一晩放置後、水を加え100 mLとして試料溶解液とした。

②Naの除去

試料溶解液をICP法で測定したところ、溶融剤のNaOHが大量に混入しており、ネブライザー一部で塩析して流路が詰まる場合があった。また、大量に混入するNaがCdやPbの測定値に影響を与えることが危惧された。そのため、Naの除去法を検討した。

(1) 吸着法

試料溶解液を中和したときに析出する不溶性のケイ酸塩または二酸化ケイ素にCd及びPbを一旦吸着させた後、Naを水で溶解して洗い流し、残さからCd及びPbを抽出する方法を検討した。チョコレート型1から得られた試料溶解液100 mLにCd及びPb標準原液を50 µL添加し、その10 mLを用いて吸着法により調製した試験溶液をICP法で測定してCd及びPbの回収率を確認した。

その結果、ネブライザー一部での流路の詰まりは改善され、Pbの回収率も70%とほぼ良好であった。しかし、Cdは61%とやや低く、水に一部が溶解したものと考えられた。さらに、試験溶液を導入するとプラズマ炎がオレンジ色に発色したことから、Naが十分に除去され

ておらず、測定時のNaの影響を完全に排除できていないと考えられた。

(2) 固相抽出法1 (ほ乳器具以外の試験溶液)

次に、キレートカラムを使用した除去法を検討した。キレートカラムはポリマーにイミノ二酢酸型弱陽イオン交換基を導入した樹脂を充てんしたもので、2価以上の金属陽イオンは保持されるが、1価のイオンは保持されない⁹⁾。そのため、海水中の重金属を測定する際に用いられており、NaやKを除去し、CdやPbを選択的に濃縮することができる¹⁰⁾。

通常これらキレートカラムに負荷する際、溶液の液性は中性付近が最適とされているが、中和によるケイ酸塩等の析出やCd及びPbの溶解性から、試料溶解液を酸性のままとしておきたい。また、キレート樹脂へのCdやPbの保持に共存するケイ酸が影響することも懸念された。

そこで、市販のキレートカラムであるNobias chelate-PB-1及びInertSep ME-1 (250 mg)を用いて、試料溶解液のpHによるCd及びPbの回収率を確認した。

チョコレート型-1から得られた試料溶解液10 mLにCd及びPb標準原液を5 µL (100 µg/g相当)添加し、水20 mLを加えた後、0.25 mol/L NaOH溶液または1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を加えてpHメーターで確認しながらpH 2.5~6の範囲で0.5刻みに調整した。固相抽出法1により調製した試験溶液をICP法で測定し、Cd及びPbの回収率を確認した。

その結果、いずれのキレートカラムでも、pH 2.5~6のすべてのpHにおいて試験溶液を導入した際にネブライザー一部での詰まりはなく、プラズマ炎の色は標準溶液とほぼ同じであった。このことから、大部分のNaは除去できたと考えられた。

Cd及びPbの回収率については、いずれのキレートカラムでもほぼ同じ傾向を示した(表3)。pH 3~4.5ではCd、Pbともに80%

表3 チョコレート型-1におけるのCd及びPbの回収率と試料溶解液のpHの影響

キレート カラム	元素	pH							
		2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6
Nobias (250 mg)	Cd	23	87	102	97	91	88	86	71
	Pb	70	88	92	98	84	63	66	46
InertSep (250 mg)	Cd	27	96	106	98	92	92	88	80
	Pb	102	102	96	96	80	71	73	71

数値は回収率(%)

以上であり、特に pH 3.5 及び 4 では 90%以上と良好であった。pH 2.5 では Cd で明らかに低く、キレートカラムに保持されなかったためと考えられた。一方、pH 5 以上では Pb でやや低かった。これは試料溶解液に共存するケイ酸イオンと競合して一部がキレートカラムに保持されなかったためと考えられた。そこで、pH を 3.5 に調整することとした。

本法により試験溶液を調製した場合、規格値に相当する濃度は 0.5 µg/mL となる。ICP 法及び AAS 法における定量限界は 0.1 µg/mL 程度であるため、規格値の 1/5 程度まで定量可能であり、試験法として十分適用可能であった。

(3) 固相抽出法 2 (ほ乳器具の試験溶液)

ほ乳器具の規格値は一般製品の 1/10 と低い値に規定されている。そのため、固相抽出法 1 を用いて試験溶液を調製すると、規格値に相当する濃度は 0.05 µg/mL となり、ICP 及び AAS 法では定量限界以下となってしまう測定できない。

そこで、試料溶解液の全量 (100 mL) をキレートカラムに負荷し、10 倍に濃縮して試験溶液を調製することとした。ただし、キレートカラムに負荷される Na やケイ酸の量も 10 倍となるため、樹脂の充てん量が多い InertSep ME-1 (500 mg) を加えた 3 種類のキレートカラムを用いて、試料溶解液の pH と Cd 及び Pb の回収率を確認した。

ほ乳用乳首-1 から得られた試料溶解液 100

mL に Cd 及び Pb 標準原液を 5 µL (10 µg/g 相当) 添加後、2.5 mol/L NaOH 溶液及び 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を加えて pH を 3 ~ 4.5 に調整し、固相抽出法 2 により調製した試験溶液を ICP 法で測定して Cd 及び Pb の回収率を確認した (表 4)。

表4 ほ乳用乳首-1におけるCd及びPbの回収率と試料溶解液のpHの影響

キレート カラム	元素	pH			
		3	3.5	4	4.5
Nobias (250 mg)	Cd	65	92	84	75
	Pb	65	66	56	58
InertSep (250 mg)	Cd	59	90	81	85
	Pb	71	67	74	63
InertSep (500 mg)	Cd	90	103	100	88
	Pb	90	90	87	86

数値は回収率(%)

いずれのキレートカラムにおいてもすべての pH において、試験溶液を導入した際にネブライザー部での詰まりはなく、プラズマ炎の色は標準溶液とほぼ同じであり、大部分の Na は除去できたと考えられた。しかし、Cd 及び Pb の回収率については、チョコレート型-1 と同様に pH 3.5 付近で最も高かったが、Nobias 及び InertSep(250 mg) では Pb で 56~74%とやや低かった。一方、InertSep(500 mg) では、Pb の回収率も良好であり、特に pH 3 ~ 3.5 で 90%以上であった。また Cd も pH 3