

図1 ABS製玩具No.34(左)及び標準溶液(各0.5 μ g/mL)(右)のSIMイオンクロマトグラム
 A:1,3-ブタジエン, B: アクリロニトリル, C: ベンゼン, D: イソ酪酸メチル, E: メタクリル酸メチル, F: 1-オクテン, G: トルエン, H: 4-ビニル-1-シクロヘキセン, I: エチルベンゼン, J: *p*-キシレン, K: スチレン, L:イソプロピルベンゼン, M: プロピルベンゼン, N: α -メチルスチレン, IS1: 1,2-ブタジエン, IS2: イソブチロニトリル, IS3: *p*-ジエチルベンゼン

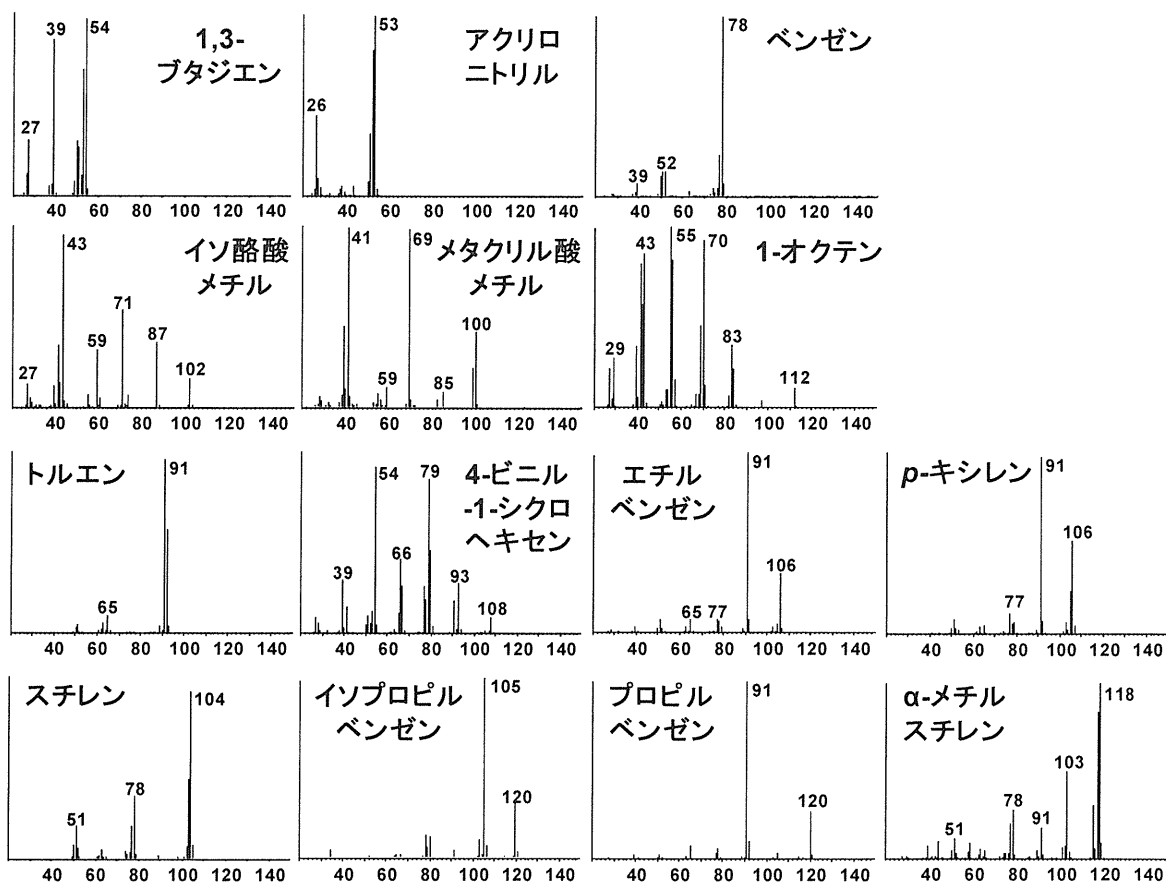


図2 揮発性物質のマススペクトル

これら 11 化合物は、玩具中の残存量に関する知見が少ないことから、同時に残存量及び溶出量を測定することとした。

② 試験方法の検討

1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼンと同じ GC/MS 測定条件における 11 化合物標準品の保持時間、定量イオン、確認イオン及び定量限界を表 2 に示した。内標準物質は、ABS 樹脂製玩具は *p*-ジエチルベンゼンを、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具は 1,3,5-トリメチルベンゼンを用いた。

ABS 樹脂製シート 1 (ABS-1) 及び 2 (ABS-2)、SBS、SBC、SEBS、エラストマー、SBR 及びスチレン系ゴム製試料各 1 検体にこれら化合物を 0.5 及び 2 µg/g 添加して回収試験を行った。ただし、ABS 樹脂製シートでは、エチルベンゼン及びスチレンの残存量が多かったため、添加量は 10 及び 50 µg/g とした。その結果を表 8 に示した。ABS-1 でメタクリル酸メチルが 370 µg/g、4-ビニル-1-シクロヘキセンが 110 µg/g、ABS-2 では 4-ビニル-1-シクロヘキセンが 41 µg/g、スチレンが 940 µg/g、イソプロピルベンゼンが 30 µg/g、 α -メチルスチレンが 22 µg/g と残存量が多いため、回収率は求められなかった。

絶対検量線法による回収率は 71~114%、変動係数は 0~24%と一部で 10%を超えていたがほとんどが 10%未満であった。一方、内標準法の回収率は 82~106%、変動係数は 1~7%と絶対検量線法よりも良好な結果が得られた。以上より定量は内標準法により行うこととした。

③ 試料の測定

(1) 残存量

市場に流通する ABS 樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製の玩具またはその部品 73 検体における揮発性物質

11 化合物の測定結果を表 9 に示した。

ABS 樹脂製玩具では、トルエン、エチルベンゼン、スチレン及びプロピルベンゼンが 59 検体全てから検出された。残存量はスチレンが 71~2,600 µg/g と最も多く、続いてエチルベンゼンが 6.1~1,200 µg/g、トルエンが 0.38~590 µg/g、プロピルベンゼンが 0.17~40 µg/g であった。また、 α -メチルスチレンが 58 検体 (98%) から 0.36~99 µg/g、4-ビニル-1-シクロヘキセンが 57 検体 (97%) から 0.77~280 µg/g、*p*-キシレン及びイソプロピルベンゼンが 56 検体 (95%) からそれぞれ 0.20~84 µg/g 及び 1.9~130 µg/g と多くの試料から検出された。その他に、メタクリル酸メチルが 37 検体 (63%) から 1.8~530 µg/g、1-オクテンが 15 検体 (25%) から 0.11~5.3 µg/g、イソ酪酸メチルが 12 検体 (20%) から 0.27~11 µg/g 検出された。

スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具では、*p*-キシレンが SBS、SBC 及びスチレン系ゴム製玩具 6 検体から 0.22~1.4 µg/g、スチレンが SBS 及び SBC 製玩具 5 検体から 0.21~0.53 µg/g、エチルベンゼンが SBS 及び SBC 製玩具 3 検体から 0.20~0.35 µg/g、1-オクテン及びトルエンが SBS 製玩具 1 検体から 0.23 µg/g 及び 0.25 µg/g、 α -メチルスチレンが SBC 製玩具 1 検体から 0.32 µg/g 検出されたが、いずれも微量であった。またエラストマー、SEBS 及び SBR 製玩具からはいずれの揮発性物質も検出されなかった。

食品衛生法では基ポリマー中のスチレン及び α -メチルスチレンの含有率が 50%以上の合成樹脂をポリスチレンと定義し、ポリスチレン製の器具・容器包装に個別規格を設定している。この規格では、スチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン及びプロピルベンゼンの 5 種類の揮発性物質の含有量が合計で 5,000 µg/g 以下と定めている。

表8 添加回収試験

試料	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	絶対検量線法										
		イソ酪酸 メチル	メタクリル酸 メチル	1-オクテン	トルエン	4-ビニル-1-シ クロヘキセン	エチル ベンゼン	p-キシレン	スチレン	イソプロピル ベンゼン	プロピル ベンゼン	α -メチル スチレン
ABS1	0.5	97 \pm 4	-	100 \pm 1	98 \pm 6	-	108 \pm 3 ^{*1}	97 \pm 8	88 \pm 10 ^{*1}	92 \pm 6 ^{*1}	111 \pm 3	96 \pm 6
	2	95 \pm 1	-	94 \pm 2	80 \pm 1	-	97 \pm 2 ^{*2}	89 \pm 1	80 \pm 5 ^{*2}	90 \pm 2 ^{*2}	106 \pm 3	91 \pm 3
ABS2	0.5	105 \pm 3	100 \pm 2	99 \pm 6	96 \pm 5	-	108 \pm 7 ^{*1}	98 \pm 4	- ^{*1}	-	107 \pm 18	-
	2	100 \pm 1	100 \pm 1	100 \pm 1	91 \pm 1	-	96 \pm 1 ^{*2}	87 \pm 2	- ^{*2}	-	106 \pm 1	-
SBS	0.5	88 \pm 3	86 \pm 5	82 \pm 4	88 \pm 4	91 \pm 4	86 \pm 5	89 \pm 1	81 \pm 4	78 \pm 6	86 \pm 3	100 \pm 1
	2	89 \pm 9	93 \pm 6	90 \pm 7	90 \pm 4	91 \pm 8	85 \pm 10	84 \pm 6	90 \pm 7	90 \pm 6	90 \pm 8	94 \pm 7
SBC	0.5	92 \pm 7	92 \pm 4	94 \pm 2	83 \pm 2	96 \pm 5	97 \pm 9	74 \pm 3	87 \pm 8	101 \pm 5	107 \pm 7	115 \pm 24
	2	89 \pm 6	91 \pm 6	93 \pm 5	88 \pm 6	94 \pm 7	82 \pm 8	84 \pm 8	87 \pm 8	93 \pm 6	87 \pm 7	81 \pm 10
SEBS	0.5	104 \pm 3	100 \pm 3	104 \pm 6	91 \pm 4	108 \pm 3	100 \pm 5	89 \pm 6	86 \pm 3	80 \pm 3	88 \pm 2	94 \pm 3
	2	91 \pm 1	92 \pm 1	89 \pm 3	88 \pm 4	97 \pm 3	87 \pm 5	86 \pm 9	97 \pm 8	92 \pm 6	91 \pm 9	97 \pm 12
エラスト マー	0.5	102 \pm 3	100 \pm 4	101 \pm 4	84 \pm 3	100 \pm 4	94 \pm 5	101 \pm 4	105 \pm 7	82 \pm 4	114 \pm 5	110 \pm 2
	2	98 \pm 2	99 \pm 2	99 \pm 3	96 \pm 2	100 \pm 1	86 \pm 2	94 \pm 3	96 \pm 3	92 \pm 5	97 \pm 5	103 \pm 4
SBR	0.5	99 \pm 8	94 \pm 8	98 \pm 11	87 \pm 8	90 \pm 2	76 \pm 7	86 \pm 7	100 \pm 8	71 \pm 7	95 \pm 8	88 \pm 2
	2	100 \pm 10	103 \pm 11	101 \pm 8	96 \pm 12	101 \pm 8	90 \pm 8	91 \pm 6	99 \pm 6	92 \pm 7	93 \pm 5	91 \pm 9
合成ゴム	0.5	96 \pm 3	96 \pm 3	95 \pm 2	76 \pm 2	92 \pm 4	85 \pm 2	101 \pm 5	84 \pm 2	92 \pm 3	100 \pm 4	102 \pm 5
	2	92 \pm 2	91 \pm 2	92 \pm 3	88 \pm 0	90 \pm 3	78 \pm 1	89 \pm 5	89 \pm 3	89 \pm 3	88 \pm 2	89 \pm 2

試料	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	内標準法										
		イソ酪酸 メチル	メタクリル酸 メチル	1-オクテン	トルエン	4-ビニル-1-シ クロヘキセン	エチル ベンゼン	p-キシレン	スチレン	イソプロピル ベンゼン	プロピル ベンゼン	α -メチル スチレン
ABS1	0.5	100 \pm 1	-	102 \pm 4	97 \pm 5	-	106 \pm 1 ^{*1}	102 \pm 2	100 \pm 2 ^{*1}	96 \pm 6	99 \pm 6	103 \pm 5
	2	101 \pm 1	-	99 \pm 2	104 \pm 1	-	101 \pm 1 ^{*2}	103 \pm 1	103 \pm 1 ^{*2}	101 \pm 2	97 \pm 2	101 \pm 3
ABS2	0.5	101 \pm 2	101 \pm 1	95 \pm 5	90 \pm 3	-	94 \pm 3 ^{*1}	98 \pm 1	- ^{*1}	-	95 \pm 1	-
	2	98 \pm 1	100 \pm 1	97 \pm 1	103 \pm 1	-	96 \pm 2 ^{*2}	103 \pm 1	- ^{*2}	-	100 \pm 3	-
SBS	0.5	95 \pm 5	94 \pm 4	101 \pm 5	102 \pm 3	100 \pm 5	104 \pm 6	101 \pm 5	100 \pm 6	97 \pm 3	87 \pm 3	101 \pm 4
	2	98 \pm 7	103 \pm 6	101 \pm 6	102 \pm 6	100 \pm 3	97 \pm 6	96 \pm 6	99 \pm 5	99 \pm 4	99 \pm 3	104 \pm 5
SBC	0.5	90 \pm 2	93 \pm 1	96 \pm 3	96 \pm 5	97 \pm 2	91 \pm 2	95 \pm 5	102 \pm 5	102 \pm 1	99 \pm 2	100 \pm 5
	2	98 \pm 1	101 \pm 4	102 \pm 2	98 \pm 1	103 \pm 4	91 \pm 4	95 \pm 6	95 \pm 5	103 \pm 3	97 \pm 3	93 \pm 6
SEBS	0.5	99 \pm 5	96 \pm 4	99 \pm 6	90 \pm 5	104 \pm 4	100 \pm 1	90 \pm 5	104 \pm 2	82 \pm 2	96 \pm 4	104 \pm 1
	2	94 \pm 7	96 \pm 6	91 \pm 4	92 \pm 4	101 \pm 4	92 \pm 3	93 \pm 4	105 \pm 3	99 \pm 3	99 \pm 4	106 \pm 6
エラスト マー	0.5	92 \pm 2	91 \pm 3	91 \pm 3	94 \pm 2	92 \pm 4	88 \pm 4	87 \pm 3	99 \pm 5	100 \pm 3	97 \pm 4	94 \pm 2
	2	95 \pm 3	96 \pm 3	95 \pm 4	98 \pm 4	96 \pm 3	96 \pm 3	94 \pm 3	95 \pm 1	96 \pm 2	95 \pm 3	101 \pm 1
SBR	0.5	103 \pm 3	99 \pm 4	102 \pm 3	97 \pm 5	106 \pm 2	103 \pm 5	104 \pm 5	97 \pm 3	86 \pm 6	91 \pm 6	95 \pm 4
	2	97 \pm 6	101 \pm 6	98 \pm 7	96 \pm 6	98 \pm 6	103 \pm 4	101 \pm 5	104 \pm 4	100 \pm 6	98 \pm 3	97 \pm 6
合成ゴム	0.5	99 \pm 2	100 \pm 1	98 \pm 2	101 \pm 2	97 \pm 1	99 \pm 2	100 \pm 2	92 \pm 3	95 \pm 1	95 \pm 2	98 \pm 4
	2	101 \pm 1	101 \pm 1	100 \pm 2	102 \pm 1	99 \pm 2	101 \pm 1	90 \pm 6	100 \pm 2	100 \pm 2	97 \pm 2	99 \pm 1

数値は3試行の平均値(%) \pm 標準偏差、^{*1}添加量 10 $\mu\text{g/g}$ 、^{*2}添加量 50 $\mu\text{g/g}$ 、-: 測定不可

表9 ABS樹脂製及びその他玩具のその他の揮発性物質残存量

含量	イソ酪酸 メチル	メタクリル酸 メチル	1-オクテン	トルエン	4-ビニル-1-シ クロヘキセン	エチル ベンゼン	p-キシレン	スチレン	イソプロピル ベンゼン	プロピル ベンゼン	α-メチル スチレン
ABS1	ND	ND	ND	50	20	110	0.88	1000	17	5.9	0.68
ABS2	ND	ND	ND	0.45	15	64	52	890	15	6.1	51
ABS3	4.4	400	2.0	2.7	140	35	ND	610	37	1.9	9.0
ABS4	ND	ND	ND	92	30	67	6.8	830	21	9.3	0.38
ABS5	ND	ND	ND	70	25	88	2.6	1000	23	6.7	0.43
ABS6	0.77	360	3.2	0.65	140	18	ND	360	26	0.17	15
ABS7	ND	ND	ND	1.4	29	180	31	2100	24	21	50
ABS8	ND	ND	ND	0.57	32	66	13	1100	21	7.2	8.9
ABS9	ND	7.9	ND	0.80	26	94	56	1100	20	10	54
ABS10	ND	ND	ND	0.40	38	67	12	1200	21	8.0	3.3
ABS11	ND	1.8	ND	110	42	52	2.8	960	24	9.7	5.5
ABS12	ND	ND	ND	0.85	39	66	9.4	1200	21	9.4	6.5
ABS13	ND	ND	ND	1.2	38	78	11	1300	23	9.8	4.2
ABS14	ND	19	ND	0.68	27	89	56	1100	18	7.2	36
ABS15	ND	6.7	ND	2.6	89	65	2.7	810	21	4.4	99
ABS16	ND	8.4	ND	0.55	16	64	23	860	16	5.1	54
ABS17	ND	9.0	ND	0.54	18	69	25	920	17	5.5	58
ABS18	ND	ND	ND	0.68	ND	140	14	1100	13	12	0.43
ABS19	ND	26	ND	0.67	22	70	24	960	16	5.2	41
ABS20	ND	17	ND	0.74	18	61	22	810	16	5.3	44
ABS21	ND	ND	ND	0.43	14	52	ND	670	ND	2.6	1.4
ABS22	ND	30	ND	0.42	36	80	45	1200	20	12	27
ABS23	ND	29	ND	0.94	15	70	21	830	11	5.4	61
ABS24	ND	16	ND	0.80	32	98	64	1200	18	7.4	64
ABS25	ND	25	ND	0.51	32	80	50	1100	18	6.4	33
ABS26	ND	24	ND	0.53	42	93	64	1300	20	7.9	45
ABS27	3.9	460	4.5	3.5	210	58	2.7	510	63	0.91	14
ABS28	0.99	73	0.48	0.78	0.42	270	1.9	140	5.4	1.8	ND
ABS29	3.4	370	2.8	4.6	160	48	8.0	520	64	3.7	14
ABS30	ND	ND	ND	2.5	27	340	10	1100	32	23	0.52
ABS31	ND	ND	ND	0.53	27	28	4.5	710	20	3.5	11
ABS32	1.1	190	ND	72	25	14	0.20	140	ND	0.56	0.36
ABS33	ND	53	ND	11	12	69	28	740	ND	5.6	69
ABS34	5.1	530	5.3	19	280	67	2.8	630	70	0.57	19
ABS35	ND	ND	ND	2.3	55	58	10	1100	22	8.8	5.6
ABS36	ND	20	1.4	41	11	31	8.5	320	8.0	3.4	12
ABS37	ND	ND	ND	590	44	62	12	1000	20	7.8	2.9

表9 (続き) ABS樹脂製及びその他玩具のその他の揮発性物質残存量

含量	イソ酪酸 メチル	メタクリル酸 メチル	1-オクテン	トルエン	4-ビニル-1-シ クロヘキセン	エチル ベンゼン	p-キシレン	スチレン	イソプロピル ベンゼン	プロピル ベンゼン	α-メチル スチレン
ABS38	ND	ND	ND	8.2	ND	170	34	1800	46	40	4.2
ABS39	ND	16	ND	1.0	19	55	18	850	12	4.1	36
ABS40	ND	14	ND	18	19	53	21	810	15	5.0	67
ABS41	4.1	78	ND	20	1.8	6.1	4.0	71	2.7	1.2	27
ABS42	ND	13	ND	1.2	12	52	19	710	11	4.7	43
ABS43	ND	35	ND	1.4	32	100	61	1200	19	8.1	64
ABS44	ND	ND	1.8	5.7	270	160	29	2600	130	17	14
ABS45	ND	ND	ND	1.6	7.7	75	0.88	710	2.1	3.3	1.1
ABS46	ND	34	ND	1.3	53	91	84	1400	26	11	41
ABS47	8.6	220	0.32	10	1.1	1000	17	470	18	11	0.89
ABS48	ND	ND	0.13	70	19	73	1.2	840	20	7.1	0.73
ABS49	1.3	200	1.3	1.5	88	180	3.1	360	48	15	5.9
ABS50	ND	21	0.06	0.42	22	55	24	910	17	5.1	72
ABS51	11	250	0.39	4.3	0.77	1200	19	520	19	14	0.86
ABS52	ND	ND	ND	0.38	37	73	12	1400	21	9.2	4.6
ABS53	ND	ND	ND	0.62	50	68	17	1400	27	9.1	2.3
ABS54	ND	22	ND	0.41	24	63	24	850	17	5.2	31
ABS55	ND	14	0.11	0.73	22	61	24	860	16	5.5	56
ABS56	ND	14	ND	0.64	39	97	48	1200	18	5.3	44
ABS57	ND	14	ND	0.51	30	84	48	1100	19	7.4	46
ABS58	0.27	130	0.58	1.9	4.2	89	1.3	180	1.9	1.1	0.86
ABS59	ND	ND	ND	0.65	31	48	15	1100	22	7.0	1.7
SBS1	ND	ND	0.23	ND	ND	ND	0.22	0.41	ND	ND	ND
SBS2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4	ND	ND	ND	ND
SBS3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SBS4	ND	ND	ND	ND	ND	0.23	0.45	0.21	ND	ND	ND
SBS5	ND	ND	ND	ND	ND	0.35	0.50	0.21	ND	ND	ND
SBS6	ND	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	0.26	ND	ND	ND
SBS7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SBC1	ND	ND	ND	ND	ND	0.20	0.25	0.53	ND	ND	0.32
SEBS1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エラストマー1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エラストマー2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エラストマー3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SBR1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
合成ゴム1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.2	ND	ND	ND	ND

単位: µg/g, 数値は2回試行の平均値, ND: ABS樹脂製玩具 イソプロピルベンゼン<0.2, その他<0.05, その他玩具 イソプロピルベンゼン<0.5, その他<0.2

ここでいうポリスチレンは主にスチレンのホモポリマーを指すが、AS樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマーのSBSなどもスチレン及び α -メチルスチレン含有量が50%以上であればこの規格が適用される。しかしABS樹脂は、スチレン含有量が50%を超えるものはほとんどなく揮発性物質の規格は適用されない。またゴムはスチレンの含有率が50%以上であっても対象外である。しかも、この規格は器具・容器包装のみに設定されており、玩具には設定されていない。そのため、スチレンを原料とする材質であっても、今回試験対象とした玩具ではほとんど試験されていなかった。

今回の調査の結果、これら5種類の揮発性物質の合計残存量は最大でも2,900 $\mu\text{g/g}$ であり、ポリスチレン製器具・容器包装の規格値を超えるものはなかった。しかし、現状のポリスチレン製器具・容器包装中の含有量と比較するとやや多い傾向が見られた。

(2) 溶出量

揮発性物質の残存量が多かったABS樹脂製玩具10検体を用いて水40°C30分の溶出試験を行った。その結果を表10に示した。

残存量が多かったスチレン、エチルベンゼン、メタクリル酸メチルでは、それぞれ9検体から0.007~0.040 $\mu\text{g/mL}$ 、4検体から

0.003~0.026 $\mu\text{g/mL}$ 、2検体から0.008 $\mu\text{g/mL}$ の微量の溶出が認められた。しかし、溶出試験には試料を切断した試験片を用いたことから、切断面から溶出した可能性もあり、実際の溶出量はさらに少ないと考えられた。

一方、イソ酪酸メチル、1-オクテン、トルエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、*p*-キシレン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン及び α -メチルスチレンは、最も残存量が多かった試料からも溶出は認められなかった。

④ 検出された化合物の由来の推定

今回検出された化合物のうち、4-ビニル-1-シクロヘキセンは1,3-ブタジエンの二量体であることから重合時の反応副生成物、エチルベンゼン、スチレン及び α -メチルスチレンは原料のスチレンモノマー由来、トルエン、*p*-キシレン、イソプロピルベンゼン及びプロピルベンゼンは製造時の溶媒もしくはスチレンの不純物と推測された。

メタクリル酸メチルはしばしば高濃度に検出されたが、これはABS樹脂の原料モノマーの一つとして使用されたと考えられる。さらに、メタクリル酸メチルと同時に検出されたイソ酪酸メチルは、メタクリル酸メチルの水素付加体であるため、製造過程でメタクリル酸メチルから生成したものと推測された。

表10 ABS樹脂製玩具からのその他の揮発性物質溶出量

試料	残存量 ($\mu\text{g/g}$)			溶出量 ($\mu\text{g/mL}$)		
	メタクリル酸メチル	エチルベンゼン	スチレン	メタクリル酸メチル	エチルベンゼン	スチレン
ABS7	ND	180	2,100	ND	ND	0.023
ABS15	6.7	65	810	ND	0.003	0.040
ABS27	460	58	510	0.008	ND	0.006
ABS30	ND	340	1,100	ND	0.012	0.038
ABS37	ND	62	1,000	ND	0.003	0.040
ABS41	78	6.1	71	ND	ND	0.007
ABS44	ND	160	2,600	ND	ND	0.015
ABS46	34	91	1,400	ND	ND	0.016
ABS51	250	1,200	520	0.008	0.026	0.012
ABS58	130	89	180	ND	ND	ND

数値は2試行の平均値, ND: 定量限界未満 残存量<0.05, 溶出量<0.0025

また、1-オクテンの生成機構は不明であるが、炭素数が8のアルケンであることから、メタクリル酸メチルの出発原料であるイソブチレン等に由来すると考えられた。

D. 結論

EUの玩具安全指令で新たに規制対象となる、CMR物質のカテゴリー1A及び1Bに属する塩化ビニルモノマー、ベンゼン、1,3-ブタジエン及びアクリロニトリルについて、国内に流通している玩具の調査を行った。

ポリ塩化ビニル製玩具69検体において、塩化ビニルモノマーはすべて定量限界(0.1 µg/g)未満で検出されなかったが、ベンゼンは24検体(35%)から0.25~2.1 µg/g検出された。ただし、残存量はいずれもEUの玩具安全指令における濃度限度値(1,000 µg/g)の1/400以下と大きく下回っていた。

一方ABS樹脂製玩具59検体では、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼンが52(88%)、56(95%)及び36検体(61%)からと高頻度に検出された。またSBS製玩具1検体からアクリロニトリルが検出された。しかし、その残存量はそれぞれ0.04~5.3 µg/g、0.42~55 µg/g及び0.05~2.5 µg/gであり、いずれもEUの玩具安全指令の濃度限度値のおよそ1/20以下であった。溶出試験の結果、アクリロニトリル残存量が最も多かったABS樹脂製玩具1検体から0.003 µg/mLと微量の溶出が認められたが、それ以外の溶出は認められなかった。

また、EUの規制対象ではないが、ABS樹脂製玩具などからイソ酪酸メチル、メタクリル酸メチル、1-オクテン、トルエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、スチレン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン及び α -メチルスチレンが同時に検出された。これらの揮発性物質は格材質の

原料モノマー、製造時の溶媒、副生成物または不純物であった。

このうちスチレンは約半数の試料で残存量が1,000 µg/g以上であった。またエチルベンゼンも2検体で1,000 µg/g以上のものがあつた。その他の化合物はほとんどが100 µg/g以下であった。

残存量が多かった10検体について水40°C 30分の溶出試験を行ったところ、スチレンが9検体から0.006~0.040 µg/mL、エチルベンゼンが4検体から0.003~0.026 µg/mL及びメタクリル酸メチルが2検体から0.008 µg/mLの溶出がみられたが、いずれも微量であった。また、溶出試験には切断した試験片を用いたことから、切断面から溶出した可能性も考えられ、実際の溶出量はさらに少ないと考えられた。

以上のように、国内に流通するポリ塩化ビニル、ABS樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系ゴム製玩具中のCMR物質である塩化ビニル、ベンゼン、1,3-ブタジエン及びアクリロニトリルの残存量はいずれもEUの玩具安全指令の濃度限度値を大きく下回っており、溶出もほとんどみられないことが確認された。またCMR物質以外のスチレン、エチルベンゼン、メタクリル酸メチルで残存量が多いものがあつたが、溶出量は微量であったことから、これらの玩具の安全性に懸念はないと判断された。

E. 参考文献

- 1) 河村葉子, 阿部 裕, 林 卓治:平成22年度厚生労働科学研究補助金 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究分担研究報告書, 乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究, 45-68(2011)
- 2) 河村葉子, 津田 博:平成21年度厚生労働科学研究補助金 食品用器具・容器包装、

乳幼児用玩具及び洗剤の安全性確保に関する研究分担研究報告書，乳幼児用玩具の規格基準に関する研究 -欧州の改定玩具安全指令について-，107-131 (2010)

copolymers for kitchen utensils and children's toys by headspace gas chromatography/mass spectrometry, J. AOAC International, **93**, 1965-1971 (2010)

3) Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labeling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006, Official Journal of the European Union, 353, 31/12/2008, P. 0001-1355

F. 健康被害情報

なし

G. 研究発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

4) Ohno, H. and Kawamura, Y.: Residual Analysis of acrylonitrile, 1,3-butadiene and related compounds in acrylonitrile butadiene styrene

器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質に関する研究

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

器具・容器包装及び玩具は合成樹脂、ゴム、金属など多様な材質で製造されており、材質に応じて各種化学物質が残存する可能性がある。これらの化学物質は、器具・容器包装が食品に接触する際に食品に移行したり、玩具を口に入れたりなめたりすることにより、ヒトを暴露する可能性があるが、多くの化学物質は規格基準が設定されておらず、器具・容器包装及び玩具の安全性を確保するためにはその実態を明らかにする必要がある。さらに、規格試験法の中には再現性や回収率等に問題があるものも存在し、その改善が求められている。そこで、今年度は金属製焼き網被膜中の6価クロム試験法の検討及び実態調査、シリコーンゴム製調理器具から食品への環状ポリジメチルシロキサンの移行、ポリカーボネート製品中のトリエチルアミン及びトリブチルアミン分析法の改良、並びに誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いた合成樹脂に含まれる有害金属の分析法を検討した。

焼肉やバーベキューなどに用いられる金属製焼き網には、耐食性向上の目的で「亜鉛めっき」や「クロムめっき」が施されている製品が多くみられる。めっき工程において有害な6価クロムが使用されることから残存が懸念される。そこで、金属製焼き網皮膜中の6価クロムの高感度分析法を検討した。定量法としてポストカラム-イオンクロマトグラフ（IC）法を用い、抽出法としてアルカリ抽出法と沸騰水抽出法を比較した。その結果、ポストカラム-IC法はアルカリ抽出法、沸騰水抽出法のいずれにおいても微量定量が可能であったが、沸騰水抽出法のほうが若干高感度（検出限界 0.3 µg/L）であった。また、6価クロム含有試料を用いてアルカリ抽出法と沸騰水抽出法を比較したところ、前者は抽出はすみやかであるがその後分解がみられた。一方、後者は抽出にやや時間がかかるもののばらつきが小さく、抽出法として適当であった。本法により、金属製焼き網16種類の皮膜中の6価クロムを測定したが、いずれの試料からも6価クロムは検出されなかった。

シリコーンゴム製品には原料や添加剤である環状ポリジメチルシロキサンが残存し、食品擬似溶媒に溶出することがこれまでの研究で明らかになっている。そのため、これらが食品へ移行することが疑われ、特にオープンや電子レンジなど高温で調理した場合は移行しやすいと推測される。そこでシリコーンゴム製のチョコレート型、ケーキ型及びスチーマーを用いて、蒸し野菜、チョコレート、パウンドケーキ、チーズフォンデュ及びミート

ローフを調理し、環状ポリジメチルシロキサン食品への移行量を測定した。その結果、野菜のみの蒸し野菜では移行は認められなかったが、それ以外では食品あたり 6.5~140 $\mu\text{g/g}$ 、接触面積あたりでは 4.8~200 $\mu\text{g/cm}^2$ の移行が認められた。特に高温で長時間調理し、調理中に油分が溶け出すミートローフは移行量が最も多かった。このように、シリコーンゴム製品中の環状ポリジメチルシロキサンは、油を含有しない食品へは移行しないが、油脂及び脂肪性食品へは容易に移行することが明らかとなった。

ポリカーボネート製品中のトリエチルアミン及びトリブチルアミンの試験法を検討した。食品衛生法では、試料をジクロロメタンで溶解しアセトンを加えてポリマーを沈殿させたのち、溶液を減圧濃縮しガスクロマトグラフ/窒素リン検出器 (GC-NPD) で試験を行っているが、トリエチルアミンは濃縮時に揮散しやすく、GC-NPD の感度が低いなどの問題点があった。そこで、減圧濃縮時に揮散性が低くアミン類の溶解性が高い酢酸溶液を加えたところ、アミン類の揮散が抑制され、75~89%の回収率が得られた。また、測定法を GC-NPD から液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) に変更することにより、0.05 $\mu\text{g/g}$ まで定量が可能となった。さらに、試験溶液調製時のポリマー沈殿溶媒をアセトンからメタノールに変更することにより、液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC-MS) による測定も可能であった。

食品衛生法で合成樹脂製器具・容器包装の材質試験として規格が定められているカドミウム、鉛、バリウム及びヒ素に加え、有害金属である水銀、クロム及び銀の計 7 元素について、試料の分解法としてマイクロウェーブ分解法、測定法として近年普及が進んでいる ICP-MS 法を用い、これらを組み合わせた有害金属の一斉分析法を検討した。その結果、いずれの元素も検量線用標準溶液と試料溶液の硝酸濃度を同等に調製すること、また内標準補正をすることで、概ね良好な回収率が得られた。また、現行法の乾式灰化法では鉛の回収率が低いバリウムを高濃度含有する試料においても良好な回収率が得られた。以上より、合成樹脂をマイクロウェーブで分解したのち ICP-MS で測定する方法は、現行の公定法と比べ非常に迅速であり、鉛における問題点も解決でき、さらに多元素を一斉分析することが可能であるため健康危機管理の観点からも有用である。

研究協力者

金子令子、羽石奈穂子

：東京都健康安全研究センター

大野浩之、鈴木昌子：名古屋市衛生研究所

岸 弘子、大森清美：神奈川県衛生研究所

石井里枝：埼玉県衛生研究所

疋田晃典：長野県環境保全研究所

影山知子：静岡県環境衛生科学研究所

神邊友宏：静岡市環境保健研究所

伊藤裕子：愛知県衛生研究所

尾崎麻子、岸 映里

：大阪市環境科学研究所

佐藤徳子：神戸市環境保健研究所

野村千枝：大阪府立環境保健研究所

阿部 裕、山口未来

：国立医薬品食品衛生研究所

<その1> 金属製焼き網皮膜中の6価クロム試験法の検討及び実態調査

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

焼肉やバーベキューなどに用いられる金属製焼き網は、市販品のほとんどが鉄製またはステンレス製品である。そのうち、鉄製品の大部分は耐食性及び装飾性向上の目的で「亜鉛めっき」または「クロムめっき」が施されている。特に、亜鉛めっき製品は製造コストが低く、100円ショップなどでも販売されている。「亜鉛めっき」及び「クロムめっき」はいずれもそのめっき工程で有害な6価クロムが使用されるが、焼き網皮膜中の6価クロムの残存実態に関する報告は見当たらない。

亜鉛めっきは、鉄に対して犠牲的保護被膜となるため耐食性に優れているが、亜鉛自身が腐食され白さびを発生しやすい欠点がある¹⁾³⁾。そのため、亜鉛めっき後にクロム酸(6価クロム)を含む溶液に浸漬し、1 μ m以下の薄い皮膜を形成させるクロメート処理が行われる場合がある。クロメート処理には光沢クロメート(ユニクロ)、有色クロメート、黒色クロメート、緑色クロメートがあるが、市販の焼き網はほとんどが光沢クロメートである。クロメート皮膜は、3価クロム塩と6価クロム塩を含んだ含水皮膜($x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)であり、6価クロム含量が大きいほど耐食性が高いと言われている。また、クロメート処理は亜鉛めっきのほか、銀めっき、アルミニウムなどの表面処理にも用いられている。

一方、クロムめっきは銅やニッケルめっきを下地とした最上層のクロム層(1 μ m以下)

を有するめっきで、装飾クロムめっきとも呼ばれている。皮膜が硬く安定で、変色や腐食が起こりにくい特性がある。めっき液には主成分として無水クロム酸を用い、それから生じたクロム酸イオンの電気分解によって6価クロムから3価クロムを経て金属クロムめっきが形成される。そのため、皮膜は金属単体であり、6価クロムの残存はないものと考えられている。従って、現在のクロムめっきにおける6価クロム対策は、主として、めっき液に有害な6価クロムを使用することによる排水処理などの環境問題や工場内の労働衛生の観点によるものであり、皮膜中の6価クロム残存の報告はない。また、クロムめっきとは別に、素地金属に直接数~数十 μ mのクロムめっきを行う「工業用クロムめっき」があるが、これは主に耐食性、耐摩耗性を要する機械部品に用いられるものであり、焼き網などには使用されないと考えられる。

近年、欧州では、電気・電子部品に含まれる特定有害物質の使用制限(RoHS)指令や廃自動車(ELV)指令により、製品に含まれる有害な重金属などに対して使用制限が実施されている。このうち、6価クロムの規制濃度は1000ppmとされた。これらの指令を受けて、電気・電子部品や自動車部品の亜鉛めっきは、6価クロムを使用しない3価クロム化成処理への切り替えが進みつつあるが、3価クロメート皮膜は6価クロメート皮膜と比べると耐食性が低く、化成処理液のpHや温度条件などの

管理を厳密に行う必要があるなどの課題もある。また、3価クロメート化成処理では6価クロムを使用していないに関わらず、皮膜中にコバルトが共存すると6価クロムが生成される場合があるとの指摘もある。

一般に、金属製品の皮膜中の6価クロムは、沸騰水または加温したアルカリ抽出液による抽出後、ジフェニルカルバジド比色法により定量される。しかし、抽出液の種類や抽出条件は、様々な機関や国が独自に設定しているのが現状である。また、ジフェニルカルバジド比色法の定量限界は50~100 µg/Lであり、µg/Lレベルの微量測定には適用できない。

そこで今回、金属皮膜中の6価クロムの高感度分析法としてポストカラム-イオンクロマトグラフィーを用い、6価クロムの適切な抽出液及び抽出条件について検討した。また、本法により亜鉛めっき（クロメート処理を含む）やクロムめっきが施された焼き網皮膜中の6価クロム含量を調査したので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

ねじ2種類：鉄にクロメート処理された建築用ねじ（ねじ1：太さ4.0 mm×長さ38 mm、ねじ2：太さ3.5 mm×長さ40 mm）、6価クロム含有

金属製焼き網16種類：亜鉛めっき製品11種類（うち5種類はクロメート処理製品）及びクロムめっき製品5種類

2. 試薬及び標準溶液

6価クロム標準液：化学分析用、Cr 1000 mg/L、 $K_2Cr_2O_7 \cdot HNO_3$ (0.01 mol/L) 溶液 関東化学(株)製

1 mol/L 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 溶液、1 mol/L 炭酸水素ナトリウム ($NaHCO_3$) 溶液：イオンクロマトグラフィー用 以上関東化学(株)製

1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド(ジフェニルカルバジド)：クロム(VI)測定用 和光純薬工業(株)製

1 mol/L 硫酸 (H_2SO_4)：容量分析用 和光純薬工業(株)製

炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、水酸化ナトリウム ($NaOH$)、リン酸水素二カリウム (K_2HPO_4)、リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4)、硫酸アンモニウム [$(NH_4)_2SO_4$]、アンモニア水 (NH_4OH)：特級 以上和光純薬工業(株)製

塩化マグネシウム ($MgCl_2$)：無水 和光純薬工業(株)製

水：Milli-Q Labo (Millipore 社製)により精製した純水

3. 抽出液、緩衝液、溶離液及び反応液

アルカリ抽出液：NaOH 20.0 g 及び Na_2CO_3 30.0 g を水 800 mL に溶かし、水で1 L に定容した (0.28 mol/L Na_2CO_3 / 0.5 mol/L NaOH)。

リン酸緩衝液： K_2HPO_4 87.1 g 及び KH_2PO_4 68.0 g を水 700 mL に溶かし、水で1 L に定容した。

溶離液（沸騰水抽出法用）：1 mol/L Na_2CO_3 溶液及び1 mol/L $NaHCO_3$ 溶液 各 10 mL をとり、水で1 L に定容した。

溶離液（アルカリ抽出法用）： $(NH_4)_2SO_4$ 33 g を水 500 mL に溶かし、アンモニア水 6.5 mL を加え、水で1 L に定容した。

反応液：ジフェニルカルバジド 0.242 g をメタノール 50 mL に溶かし、1 mol/L H_2SO_4 250 mL を加えたのち、水で500 mL に定容した。

4. 装置及び器具

ポストカラム-イオンクロマトグラフ (IC) : イオンクロマトグラフ (Prominence シリーズ) にポストカラムシステムを装備したもの (株)島津製作所製

ブロック恒温器 : ドライサーモユニット DTU-2C タイテック(株)製

丸底試験管 : ガラス製、内径 30 mm、高さ 140 mm (株)保秀理化硝子製作所製

シリンジフィルター : Millex-LH 0.45 μm 、フィルター直径 13 mm Millipore 社製

5. アルカリ抽出法

1) 試験溶液の調製 (ねじ)

100 mL 容ビーカーにアルカリ抽出液 50 mL、リン酸緩衝液 0.5 mL、 MgCl_2 400 mg を加え、マグネットスターラーで 10 分以上攪拌し、この液を試料 (ねじ 1 個) とともに丸底試験管に入れ、アルミホイルで蓋をした。この試験管を直ちにブロック恒温器にセットし 90~95°C に保持しながら所定時間 (10 分間~4 時間) 抽出した。試験管から試料を取り出し、抽出液を室温まで冷却したのち、5 mol/L HNO_3 で pH 9 \pm 0.5 に調整した。この液 5 mL をシリンジフィルターでろ過し、試験溶液とした。ただし、6 価クロムの濃度が 1000 $\mu\text{g/L}$ を超えた場合は、試験溶液を適宜アルカリ抽出液で希釈した。

2) ポストカラム-IC 測定条件

試験溶液を以下のポストカラム-IC 測定条件により定量した。

カラム : Shim-pack IC-SA2 (4.0 mm i.d. \times 250 mm)、プレカラム : Shim-pack IC-SA2 (G) (4.6 mm i.d. \times 10 mm) 以上(株)島津製作所製

溶離液 : 250 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / 100 mmol/L NH_4OH

流速 : 1.0 mL/min

カラム温度 : 40°C

注入量 : 200 μL

反応液 : 2 mmol/L ジフェニルカルバジド / 0.5 mol/L H_2SO_4 / 10%メタノール

反応液流量 : 0.3 mL/min

反応温度 : 40°C

反応コイル : ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 製チューブ (0.5 mm i.d. \times 10 m)

検出波長 : 530 nm

3) 検量線の作成

6 価クロム標準液を適宜アルカリ抽出液で希釈し 1.5~1000 $\mu\text{g/L}$ とした。この液 50 mL を 100 mL ビーカーに入れ、次いでリン酸緩衝液 0.5 mL、 MgCl_2 400 mg を加え、マグネットスターラーで 10 分以上攪拌したのち、5 mol/L HNO_3 で pH 9 \pm 0.5 に調整した。この液 5 mL をシリンジフィルターでろ過し、検量線用標準溶液とした。この標準溶液をポストカラム-IC で測定し、検量線を作成した。

6. 沸騰水抽出法

1) 試験溶液の調製

①ねじ

試料 (ねじ 1 個) を丸底試験管に入れ、沸騰水 50 mL を加えてアルミホイルで蓋をした。この試験管を直ちにブロック恒温器にセットし、沸騰状態を保持しながら所定時間 (10 分間~4 時間) 抽出した。この際、蒸発により水位が下がった場合には沸騰水を適宜追加した。試験管から試料を取り出し、抽出液を室温まで冷却したのち、水で 50 mL に定容し、試験

溶液とした。ただし、6 価クロムの濃度が 1000 $\mu\text{g/L}$ を超えた場合は、試験溶液を適宜水で希釈した。

②焼き網

試料（針金表面積 50 cm^2 相当）を丸底試験管に入れ、前記の沸騰水抽出と同様に操作した。沸騰状態を保持しながら 2 時間加温後、試験管から試料を取り出し、室温まで冷却したのち、水で 50 mL に定容し、試験溶液とした。ただし、試験溶液に濁りが認められた場合は、シリンジフィルターでろ過した。

2) ポストカラム-IC 測定条件

試験溶液を以下のポストカラム-IC 測定条件により定量した。

溶離液：10 mmol/L Na_2CO_3 / 10 mmol/L NaHCO_3

溶離液以外の測定条件はアルカリ抽出法と同じ。

3) 検量線の作成

6 価クロム標準液を適宜水で希釈して 1~1000 $\mu\text{g/L}$ とし、検量線用標準溶液とした。この標準溶液をポストカラム-IC で測定し、検量線を作成した。

C. 研究結果及び考察

1. 既存の金属製品皮膜中の 6 価クロムの試験法

これまでに設定または報告されている金属製品皮膜中の 6 価クロムの主な試験法を表 1 にまとめた。ただし、EPA Method 3060A の試験対象は土壌、汚泥、堆積物、廃棄物である。各試験法は、抽出液の種類、試料量に対する抽出液量、抽出温度及び時間などに相違がみ

られた。

1) 抽出法

抽出液は、水またはアルカリ溶液（0.28 mol/L Na_2CO_3 / 0.5 mol/L NaOH ）の 2 つに大別され、抽出温度は、前者では 100°C（沸騰水）、後者では 90~95°C に設定されている。

沸騰水による抽出（沸騰水抽出法）は、JIS H8625、EN 15205 及び(独)産業技術総合研究所の試案で採用されている。しかし、試料量に対する抽出液量は 50 mL/100 cm^2 、50 mL/50 cm^2 及び 60 mL/30 cm^2 、抽出時間は 5、10 及び 30 分間と抽出条件がそれぞれ異なっている⁴⁾⁻⁶⁾。また、神奈川県産業技術センターの研究では抽出時間は 60 分間が適当と報告されており⁷⁾、様々な条件が個別に設定されているのが現状である。

一方、アルカリ溶液による抽出（アルカリ抽出法）は、中国の S/T 11365 や韓国の器具・容器包装の規格で採用されている^{8),9)}。この原法は、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物を対象とした EPA Method 3060A であるが、試料量に対する抽出液量は 50 mL/2.5 g、抽出時間は 60 分間と設定されている¹⁰⁾。しかし、中国の S/T 11365 では 50 mL/5 g で 180 分間以上、韓国の器具・容器包装の規格では 50 mL/1 g で 60 分間と、それぞれ原法とは異なる条件が設定されている。

2) 定量法

いずれの試験法も定量法はジフェニルカルバジド比色法を採用している。本法は、酸性下で 6 価クロムとジフェニルカルバジドを反応させ、生成した紫紅色の錯化合物を吸光度法（波長 530 nm 付近）により測定する方法であり、6 価クロムの定量限界は 50~100 $\mu\text{g/L}$

表1 6価クロムの主な試験法

規格または試験法	対象試料	抽出溶媒	溶媒量/試料量	抽出温度(°C)	抽出時間(分)	定量法	定量結果
JIS H8625-1993 附属書2	電気亜鉛めっき及び電気カドミウム めっき上のクロメート皮膜	水	50 mL/100 cm ²	100 (沸騰水)	5 ^{a)}	比色法 ^{b)}	単位面積当たり (mg/cm ²)
EN 15205: 2006	耐食層	水	50 mL/50 cm ²	100 (沸騰水)	10 ^{a)}	比色法	< 0.1 µg/cm ² または > 0.1 µg/cm ² (定性分析)
(独)産総研の試案 -2010	クロメート皮膜	水	60 mL/30 cm ²	100 (沸騰水)	30 ^{a)}	比色法	単位面積当たり (µg/cm ²) 公式なものではない
SJ/T 11365-2006 (中国)	金属、合成樹脂、無機非金属、 電子材料、電子情報製品	0.28 mol/L Na ₂ CO ₃ / 0.5 mol/L NaOH	50 mL/5 g	90~95	180以上	比色法	単位質量当たり (全試料、mg/kg) 単位質量当たり (皮膜、mg/kg) ^{c)} 単位面積当たり (皮膜、µg/cm ²)
韓国の器具・ 容器包装の規格 -2011	金属製器具・容器包装 (一般試験法)	0.28 mol/L Na ₂ CO ₃ / 0.5 mol/L NaOH	50 mL/1 g	90~95	60	比色法	規定はない
EPA Method 3060A -1996	土壌、汚泥、堆積物、廃棄物	0.28 mol/L Na ₂ CO ₃ / 0.5 mol/L NaOH	50 mL/2.5 g	90~95	60	比色法または ポストカラム-IC法	単位質量当たり (µg/g)

a) 沸騰水の抽出時間は60分間が適当という報告がある〔神奈川県産業技術センター研究報告、13、65-66 (2007)〕。 b) ジフェニルカルバジド比色法(吸光光度法)

c) 皮膜を強酸で除去し、除去前後の試料質量から皮膜質量を求める。

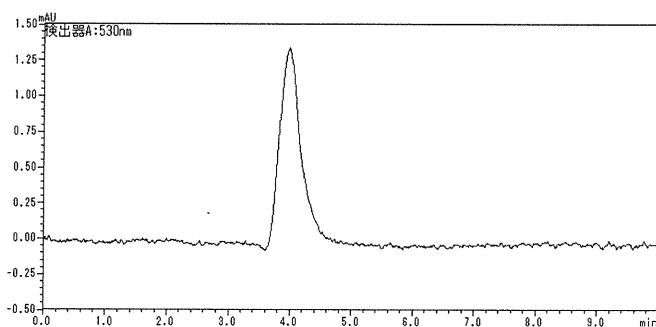


図1 アルカリ抽出法における6価クロム標準溶液（5 μg/L）のポストカラム-イオンクロマトグラム

カラム：Shim-pack IC-SA2（4.0 mm i.d.×250 mm）、プレカラム：Shim-pack IC-SA2 (G)（4.6 mm i.d.×10 mm）、溶離液：250 mmol/L (NH₄)₂SO₄ / 100 mmol/L NH₄OH、流速：1.0 mL/min、カラム温度：40℃、注入量：200 μL、反応液：2 mmol/L ジフェニルカルバジド / 0.5 mol/L H₂SO₄ / 10%メタノール、反応液流量：0.3 mL/min、反応温度：40℃、反応コイル：PEEK 製チューブ（0.5 mm i.d.×10 m）、検出波長：530 nm

である。一方、EPA Method 3060A では定量法として、ジフェニルカルバジド比色法のほか、同じジフェニルカルバジドによる反応を利用するポストカラム-IC法（EPA Method 7199に収載¹¹⁾）を併記している。ポストカラム-IC法の検出限界は、廃水などの水試料で0.3～0.4 μg/Lとされており、ジフェニルカルバジド比色法と比べると非常に高感度である。そこで今回、6価クロムの定量法としては高感度なポストカラム-IC法を検討することとした。

2. 抽出法の検討

アルカリ抽出法及び沸騰水抽出法におけるポストカラム-IC法の感度や検量線の直線性範囲について検討した。また、両法の最適な抽出時間を設定するため、クロメート処理され6価クロムの残存が認められたねじ2種類を用いて抽出時間10分間～4時間における6

価クロム抽出量の変動について調べた。

1) アルカリ抽出法

①検出限界、定量限界及び検量線

EPA Method 7199に収載されているポストカラム-IC法に準じて、アルカリ抽出液と同じ組成の溶液中の6価クロムを測定した（図1）。その結果、本法の検出限界は0.5 μg/L、定量限界は1.5 μg/Lであり、微量定量が可能であった。また、検量線は1.5～1000 μg/Lの範囲で良好な直線性を示し（図2）、標準溶液1.5 μg/Lを用いた5回繰り返し測定における変動係数は5.3%と良好であった。

②抽出時間

ねじ1及び2を用いてアルカリ抽出法における試験溶液中の6価クロム濃度と抽出時間の関係について調べた（図3）。プロットした各濃度は2回試行の平均値を用いた。ねじ1及び2の6価クロム濃度は、抽出初期の10～30分間で最大となり、それぞれ1040及び600

μg/Lであった。その後抽出時間とともに減り続け、3～4時間後には抽出初期の半分程度まで減少した。

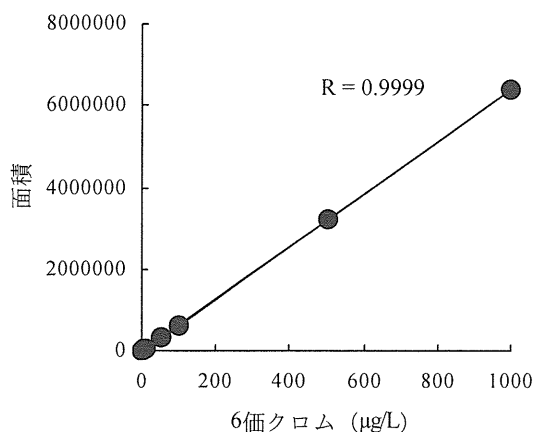


図2 アルカリ抽出法における検量線

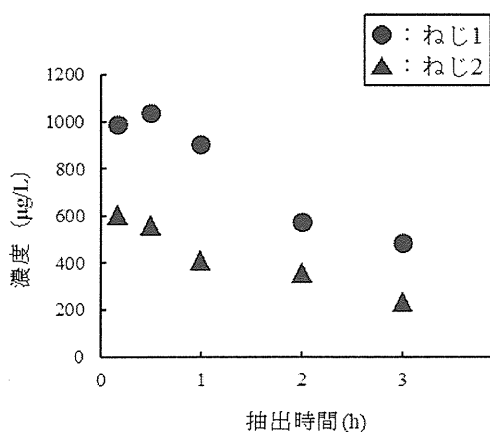


図3 アルカリ抽出法における試験溶液中の6価クロム濃度と抽出時間の関係

2) 沸騰水抽出法

①検出限界、定量限界及び検量線

沸騰水抽出液と同様に沸騰水に溶解した6価クロムについて、アルカリ抽出法と同条件で測定を試みた。その結果、6価クロムピークの直前にウォーターディップが出現してピーク形状が悪くなり、微量定量は困難であっ

た(図4)。

アルカリ抽出法ではイオン強度の大きいアルカリ抽出液を測定する必要性から、溶離液にもイオン強度の大きい250 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / 100 mmol/L NH_4OH が用いられている。ウォーターディップはこの溶離液と水との液性差に由来するものと考えられた。従って、沸騰水抽出法ではアルカリ抽出法とは異なる溶離液を設定する必要がある。

そこで、溶離液をアルカリ抽出法よりイオン強度の小さい10 mmol/L Na_2CO_3 / 10 mmol/L NaHCO_3 に変更したところ¹²⁾、ウォーターディップが改善され、図5に示したように6価クロムのピーク形状は良好となった。本法の検出限界は0.3 μg/L、定量限界は1.0 μg/Lとなり、微量定量が可能で、しかもアルカリ抽出より若干高感度であった。検量線は1.0～1000 μg/Lの範囲で良好な直線性を示した(図6)。また、標準溶液1.0 μg/Lを用いた5回繰り返し測定における変動係数は7.8%と良好であった。

②抽出時間

アルカリ抽出法と同様に、沸騰水抽出法における試験溶液中の6価クロム濃度と抽出時間の関係について調べた(図7)。ねじ1及びねじ2の6価クロム濃度は、ともに10分間～1時間までは抽出時間とともに増加し、2時間以降ではほぼ一定となった。抽出2時間における6価クロム濃度は、ねじ1が1060 μg/L、ねじ2が560 μg/Lであった。

3) 抽出法の比較

アルカリ抽出法の最大抽出量はねじ1が1040 μg/L、ねじ2が600 μg/Lであり、沸騰水抽出法でもそれぞれ1060 μg/L、560 μg/Lとよ

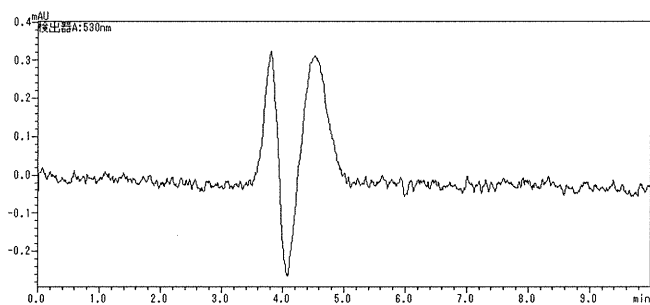


図4 沸騰水抽出法における6価クロム標準溶液 (1 µg/L) のポストカラム-イオンクロマトグラム

測定条件はアルカリ抽出法と同じ

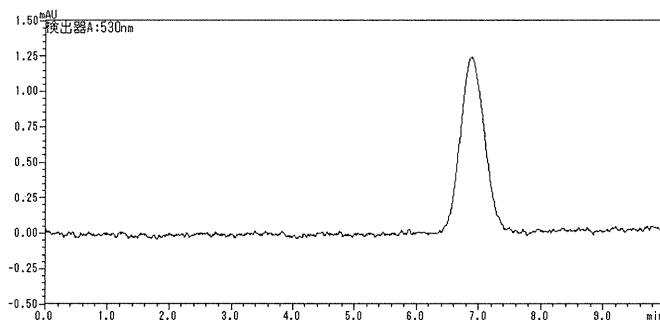


図5 沸騰水抽出法における6価クロム標準溶液 (5 µg/L) のポストカラム-イオンクロマトグラム

溶離液：10 mmol/L Na₂CO₃ / 10 mmol/L NaHCO₃、溶離液以外はアルカリ抽出法と同じ

く一致した値が得られた。このことから、これらの抽出量はそれぞれの製品中の6価クロムを最大限抽出したものと考えられた。

しかし、アルカリ抽出法ではすみやかに抽出され最大値に到達するものの、その後大幅に減少することから、アルカリ抽出操作において6価クロムが還元されるなどの変化が生じることが示唆された。そのため、アルカリ抽出法では抽出時間の設定が難しく、また抽

出量が大きくばらつく可能性があった。

一方、沸騰水抽出法では、抽出に2時間程度を要するが、その後はほぼ安定しており、しかもその最大値はアルカリ抽出法の最大値とよく一致しており、試験法として適当と考えられた。また、試験操作も、アルカリ性溶液を90～95℃に保持して抽出するよりも沸騰水の方が容易であった。

以上のことから、抽出法としては沸騰水抽

出法を採用し、抽出時間を2時間とした。また、試料量に対する抽出液量については EN 15205 に準じて 50 mL/50 cm² とした。

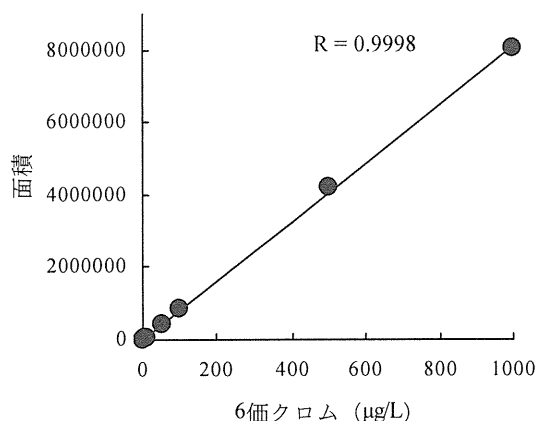


図6 沸騰水抽出法における検量線

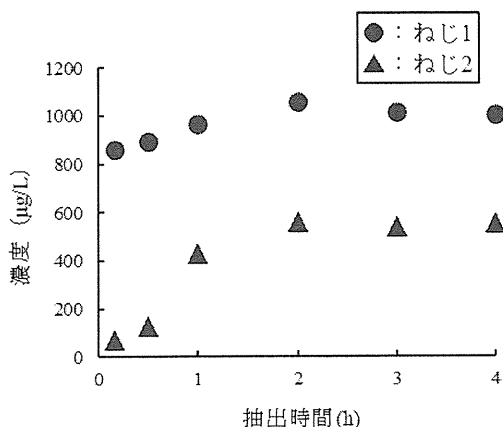


図7 沸騰水抽出法における試験溶液中の6価クロム濃度と抽出時間の関係

3. 市販焼き網皮膜中の6価クロムの調査

市販の金属製焼き網16種類について6価クロム抽出量を調査した。各試料のプロファイル及び沸騰水抽出による皮膜中の6価クロム測定結果を表2に示した。その結果、6価ク

ロムはクロメート処理製品を含む亜鉛めっき及びクロムめっきのいずれの焼き網からも検出されなかった(検出限界値 0.3 μg/L)。

焼き網は、その使用形態から建築用ねじほど強い耐食性を必要としないため、クロメート皮膜は建築用ねじと比べると非常に薄く、6価クロムの比率も低いと推測される。従って、現在流通している焼き網は、クロメート処理製品であっても6価クロムはほとんど残存していないものと考えられた。

D. 結論

焼き網皮膜中の6価クロムの高感度定量法としてポストカラム-IC法を検討した。その結果、アルカリ抽出法、沸騰水抽出法のいずれにおいても溶離液を最適化することにより微量定量が可能であった。その検出限界及び定量限界は、アルカリ抽出法では0.5及び1.5 μg/L、沸騰水抽出法では0.3及び1.0 μg/Lであり、沸騰水抽出法のほうが若干高感度であった。この定量限界は、現在汎用されているジフェニルカルバジド比色法の1/100~1/50と極めて高感度であった。

また、クロメート処理されたねじを用い、アルカリ抽出法と沸騰水抽出法における試験溶液中の6価クロム濃度と抽出時間の関係を調べたところ、アルカリ抽出法の方が速やかに抽出されるが、その後減少したのに対して、沸騰水抽出法では抽出に2時間程度必要であったが、その後はほぼ一定であった。そのため、沸騰水抽出法の方が抽出時間の設定がしやすく、また抽出量のばらつきが小さくなると考えられ、試験法として適当であることが判明した。

沸騰水抽出法で抽出時間2時間とし、市販

表2 焼き網のプロファイル及び6価クロム測定結果

No.	材質表示	焼き網全体の面積 (cm ²)	焼き網全体の針金の長さ (cm)	針金の直径 (mm)	表面積50cm ² 相当の針金の長さ (cm)	6価クロム ^{a)} (μg/L)
1	鉄(ユニクロメッキ)	702	1155	1.10	145	< 0.3
2	鉄(ユニクロメッキ)	543	905	1.10	145	< 0.3
3	鉄(ユニクロメッキ)	1441	1835	1.10	145	< 0.3
4	本体:鉄線 表面加工:ユニクロメッキ	533	606	1.10	145	< 0.3
5	鉄(ユニクロメッキ)	1449	1840	1.10	145	< 0.3
6	鉄・亜鉛メッキ	688	1244	1.10	145	< 0.3
7	スチール(亜鉛メッキ)	412	693	0.90	177	< 0.3
8	鉄・亜鉛メッキ	656	1091	1.00	159	< 0.3
9	鉄・亜鉛メッキ	449	761	0.95	168	< 0.3
10	鉄・亜鉛メッキ	412	702	0.90	177	< 0.3
11	鉄(亜鉛めっき)	449	783	1.10	145	< 0.3
12	スチール(クロムめっき)	623	941	1.25	127	< 0.3
13	鉄(クロムめっき)	1044	1627	1.25	127	< 0.3
14	鉄(クロムめっき)	163	267	1.35	118	< 0.3
15	スチール(クロムメッキ)	590	992	1.15	139	< 0.3
16	鉄(クロムめっき)	380	660	0.95	168	< 0.3

a) 沸騰水抽出により試験溶液を調製し、ポストカラム-IC法で測定した。

の焼き網16検体の6価クロム量を測定したところ、全ての検体で6価クロムの残存は認められなかった。

E. 文献

1) 土井 正、最新めっきの基礎と仕組み、秀

和システム (2010)

2) 榎本英彦、トコトンやさしいめっきの本、日刊工業新聞社 (2010)

3) プレーティング研究会、「めっき」基礎のきそ、日刊工業新聞社 (2010)

4) JIS H 8625、電気亜鉛めっき及び電気カド