

Table 5. Migration of monomers and PAAs from nylon products into 20% ethanol at 60°C for 30 min

| Sample | Type | Monomer ($\mu\text{g/mL}$) | | | | | | | | | | PAA ($\mu\text{g/mL}$) | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|------|------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | HDA | CPL | OA | AT | MDA | ANL | MOA | TD | MOBZ | MBZ | MMDA | CR | CA | TMA | SA | 1NA | CTD | 4AP | 2AP | CBZ | AAB | CMDA | AAT |
| Turner 1 | 66 | 0.004 | 0.37 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Turner 2 | 66 | 0.007 | 0.13 | ND | ND | ND | 0.032 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Turner 3 | 66 | 0.005 | 0.17 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Turner 4 | 66 | 0.008 | 0.06 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Turner 5 | 66 | 0.005 | 0.048 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Turner 6 | 66 | 0.008 | 0.017 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Turner 7 | 66 | 0.002 | 0.28 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Turner 8 | 66 | 0.005 | 0.39 | ND | ND | ND | 0.074 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.001 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Turner 9 | 66 | 0.002 | 0.017 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ladle 1 | 6 | ND | 38 | ND | ND | 0.006 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ladle 2 | 66 | 0.013 | 0.35 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ladle 3 | 66 | 0.004 | 0.048 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ladle 4 | 66 | 0.003 | 0.54 | ND | ND | ND | 0.074 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.001 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ladle 5 | 66 | 0.005 | 0.29 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ladle 6 | 66 | 0.005 | 0.14 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ladle 7 | 6/66 | ND | 5.5 | ND | ND | 4.3 | 0.23 | ND | 0.002 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0.066 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Cake server | 6/66 | 0.012 | 4.8 | ND | ND | 0.010 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Paddle 1 | 6/66 | ND | 5.4 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Paddle 2 | 66 | 0.007 | 0.023 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Wrap film 1 | 6 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Wrap film 2 | 6 | ND | 0.015 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Determination limit | | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.02 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.005 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.005 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.005 |

Each value is mean of three trials.

①ナイロン6製品

材質がナイロン6であるおたま1からはCPLが38 µg/mLと食品衛生法の規格値である15 µg/mLの2倍以上の溶出が認められ食品衛生法不適であった。その他にはPAAsのMDAが0.006 µg/mLと微量検出されたのみであった。

②ナイロン66製品

今回収集したナイロン製品で最も多かったのはナイロン66であり、おたま、フライ返しなど計15検体であった。モノマーであるHDAがすべての試料から溶出したが、0.002~0.013 µg/mLと微量であった。一方、CPLもすべての試料から0.017~0.54 µg/mLとHDAの数十倍検出された。材質判別Py-GC/MSではすべての試料で熱分解物中にHDAのかなり大きなピークが検出され、CPLは極めて微量であった。すなわちポリマーの原料としてHDAが圧倒的に多く使用されたにもかかわらずCPLの溶出量のほうが大きかった。ナイロン6製品であるおたま1のCPLの溶出量(38 µg/mL)とナイロン66製品におけるHDAの溶出量(0.002~0.013 µg/mL)を比較すると、CPLのほうが3,000~190,000倍程度溶出しやすいと考えられることから、材質中濃度が低いCPLのほうが溶出量が高くなったものと推測される。

PAAsについては、3検体からANLが0.032~0.074 µg/mL、2検体からCAが各0.001 µg/mLの溶出が見られた。

③ナイロン6/66製品

ナイロン6/66製品であるおたま7、ケーキサーバーおよびヘラ1ではHDAは1検体から0.012 µg/mL検出されたのみであったが、CPLは3検体すべてから検出され、その量は4.8~5.5 µg/mLと規格値の1/3程度と比較的多い量であった。

PAAsはおたま7から4種類が検出され、特にMDAは4.3 µg/mLと多かった。芳香環を含んだ化合物をモノマーとして重合したナイロンは耐熱性や機械的強度が向上することが報告されていることから^{7,8)}、この検体ではMDAを共重合モノマーとして使用したものと推測された。また、0.23 µg/mL検出されたANLはMDAの分解物と考えられた。その他、1NAが0.066 µg/mL、2-toluidine (TD)が0.002 µg/mL検出されたがその由来は不明であった。

④ナイロン6ラミネート製品

ラップフィルム2検体では1検体からCPLが微量検出されたのみで、PAAsはいずれも検出されなかった。

3) 溶出温度による溶出量の変化

ナイロン製品は一般に耐熱温度が160~220°Cと表示されており、高温で使用されるものもある(Table 4)。そこで、CPL溶出量の多かったおたま1および7、ヘラ1の3検体を用い、水または20%エタノールを用いて試験温度60、95および121°Cの溶出量を測定した(Table 6)。

CPL溶出量はいずれの検体でも95°Cで60°Cの約3倍、

Table 6. Effect of temperature on migration of monomers and PAAs into water and 20% ethanol

| Sample | Compound | Migration level (µg/mL) | | | | | |
|----------|----------|-------------------------|-------|-------|---------|-------|-------|
| | | Water | | | 20%EtOH | | |
| | | 60°C | 95°C | 121°C | 60°C | 95°C | 121°C |
| Ladle 1 | HDA | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | CPL | 20 | 56 | 260 | 38 | 96 | 500 |
| | MDA | 0.006 | 0.015 | 0.054 | 0.006 | 0.024 | 0.16 |
| | ANL | ND | ND | 0.002 | ND | ND | 0.008 |
| Ladle 7 | HDA | ND | ND | 0.001 | ND | 0.003 | 0.006 |
| | CPL | 2.8 | 7 | 25 | 5.5 | 10 | 42 |
| | MDA | 2.6 | 10 | 19 | 4.3 | 13 | 40 |
| | ANL | 0.11 | 0.49 | 1.6 | 0.23 | 0.70 | 3.0 |
| | TD | 0.001 | 0.004 | 0.018 | 0.002 | 0.007 | 0.047 |
| | CA | ND | ND | ND | ND | ND | 0.003 |
| | 1NA | 0.044 | 0.053 | 0.49 | 0.066 | 0.11 | 0.76 |
| Paddle 1 | HDA | ND | ND | 0.003 | ND | 0.005 | 0.014 |
| | CPL | 2.6 | 12 | 39 | 5.4 | 16 | 58 |
| | MDA | ND | ND | ND | ND | ND | 0.001 |
| | ANL | ND | ND | 0.002 | ND | ND | 0.005 |

Each value is the mean of three trials.

Other PAAs were not detected.

121°Cで約10倍と温度が上昇すると大きく増加し、PAAs溶出量も同様であった。また、HDAはおたま7およびヘラ1においては20%エタノールでは95°C以上で、水では121°Cで溶出が確認された。一方、PAAsは水においても60°Cから溶出が見られ、いずれの温度条件でも20%エタノールの半分程度であった。

水および20%エタノール95°Cでは数~数十µg/mL、121°Cでは数十~数百µg/mLのCPLまたはMDAが溶出した。おたまやヘラはこのような高温条件や油性食品と接触して使用されることから、特にPAAであるMDAの溶出には注意を払う必要がある。

結 論

おたまやフライ返しなどの市販ナイロン製品の調査を行った。材質についてはPy-GC/MSにより判別したところ、ナイロン66が最も多く、一部はナイロン6またはナイロン6/66製であった。ただし、すべてのナイロン66製品は微量のCPLを含有していた。

20%エタノール60°C 30分間でのモノマーの溶出量を測定したところ、ほとんどすべての製品からCPLが検出された。CPLの溶出量は、ナイロン6の1検体で食品衛生法の規格値を超える38 µg/mLであり、ナイロン6/66の検体においては4.8~5.5 µg/mLであった。さらに、ナイロン66においても主モノマーであるHDAの溶出量はわずかであったがCPLは組成比が低いにもかかわらずその数~数十倍の溶出量であり、CPLはHDAに比べて極めて溶出しやすいことが示された。

PAAsではMDA、ANL、CA、TDおよび1NAが検出され、MDA溶出量が多いものが1試料存在した。この試料はMDAがモノマーとして使用された共重合体と考えら

れる。欧州で不適合とされたナイロン製品は大部分がMDAおよびANLの溶出によるものであり、今回の調査結果と一致した。特に1試料ではMDAの溶出量が高かったことから注意が必要であろう。

謝 辞

本研究の一部は、厚生労働科学研究補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業により実施した。

文 献

- 1) 陣田一也. “II 応用編 第2章プラスチック”. 新版 高分子分析ハンドブック. 日本分析化学会, 高分子分析研究懇談会編. 東京, 紀伊國屋書店, 1995, p. 699-711. (ISBN 4-314-10110-5)
- 2) Murakami, T. The amendment of the specification on plastic packages. *Shokuhin Eisei Kenkyu (Food Sanitation Research)*, **32**, 351-388 (1982).
- 3) Ohno, H., Suzuki, M., Mutsuga, M., Kawamura, Y. Study of a relationship between consumption of potassium permanganate and total organic carbon on plastic kitchen utensils, food packages and toys. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **50**, 230-236 (2009).
- 4) Mutsuga, M., Lee, Y. K., Kawamura, Y., Tanamoto, K. Analysis of primary aromatic amines in paper products. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **50**, 160-166 (2009).
- 5) Mortensen, S. K., Trier, X. T., Foverskov, A., Petersen, J. H. Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **1091**, 40-50 (2005).
- 6) 柘植 新, 大谷 肇, 渡辺忠一. “第2編 高分子のピログラム集 第2章 各種高分子のピログラム集” 高分子の熱分解GC/MS基礎およびピログラム集. 東京, テクノシステム, 2006, p. 223-241. (ISBN 4-924728-51-9)
- 7) Wang, H. H., Lin, M. F. Synthesis and properties of nylon 6 modified with various aromatic polyamides. *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1031-1043 (1998).
- 8) Wang, H. H. Synthesis of nylon 6,6 copolymers with aromatic polyamide structure. *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2167-2175 (2001).

ノート

4種擬似溶媒による合成樹脂製食品用器具の蒸発残留物量の検討

(平成22年10月5日受理)

大野浩之^{1,*} 鈴木昌子¹ 河村葉子²

Study of Amount of Evaporation Residue in Extracts from Plastic Kitchen Utensils into Four Food-simulating Solvents

Hiroyuki OHNO^{1,*}, Masako SUZUKI¹ and Yoko KAWAMURA²¹Nagoya City Public Health Research Institute: 1-11 Hagiya-ma-cho, Mizuho-ku, Nagoya 467-8615, Japan;²National Institute of Health Sciences: 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan;

* Corresponding author

The amount of evaporation residue was investigated as an index of total amount of non-volatile substances that migrated from plastic kitchen utensils into four food-simulating solvents (water, 4% acetic acid, 20% ethanol and heptane). The samples were 71 products made of 12 types of plastics for food contact use. The amount was determined in accordance with the Japanese testing method. The quantitation limit was 5 µg/mL. In the cases of polyethylene, polypropylene, polystyrene, acrylonitrile styrene resin, acrylonitrile butadiene styrene resin, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polymethylpentene, polymethylmethacrylate and polyethylene terephthalate samples, the amount was highest for heptane and very low for the other solvents. On the other hand, in the cases of melamine resin and polyamide samples, the amount was highest for 4% acetic acid or 20% ethanol and lowest for heptane. These results enabled the selection of the most suitable solvent, and the rapid and efficient determination of evaporation residue.

(Received October 5, 2010)

Key words: 蒸発残留物 evaporation residue; 溶出試験 migration test; 擬似溶媒 food-simulating solvent; 器具 kitchen utensil

緒言

蒸発残留物試験は、食品衛生法における合成樹脂製器具・容器包装の規格基準に規定される溶出試験の1つである。この試験は、合成樹脂製品から溶出する不揮発性物質の移行性を調べるものであり、合成樹脂の個別規格すべてに規定されている。また、最近の合成樹脂製器具の輸入時検査では、蒸発残留物の不適合事例が全体の約1/3を占めており^{*1}、重要な試験として位置づけられている。

食品衛生法では、試験に用いられる溶出溶媒は、接触する食品の種類に応じて4種の食品擬似溶媒が規定されており、容器包装の場合、油脂および脂肪性食品ではヘプタン、酒類では20%エタノール、その他の食品でpH5を超えるものでは水、pH5以下のものでは4%酢酸を選択することになっている。一方、器具の場合は、従前の規格

では接触する食品の種類にかかわらず4%酢酸を用いることになっていた。平成18年の規格基準の改正に伴い、器具も容器包装と同様に上記の擬似溶媒の中から選択することに変更された^{*2}。ところが、器具は、使用食品が1種類に限定される容器包装とは異なり、対象となる食品が多様で想定される食品の種類が複数となる場合が多いため、複数の擬似溶媒を用いて個別に試験を行う必要があり、試験が煩雑となる。そのため、器具では、想定される擬似溶媒のすべてについて試験を行うのではなく、その中で最も蒸発残留物量が高くなる溶出溶媒を用いて試験を行うこととされている。しかし、合成樹脂の種類別に蒸発残留物量を調べた報告は見当たらず、適切な溶媒選択を行うための検討は行われていない。

そこで、多種類の合成樹脂製食品用器具を対象に、この4種擬似溶媒による蒸発残留物量を調査した。その結果、合成樹脂の種類別に最適な溶出溶媒の選択について知見が

* 連絡先

1 名古屋市衛生研究所: 〒467-8615 名古屋市瑞穂区萩山町1-11

2 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀1-18-1

*1 <http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/ihan/index.html>

*2 厚生省告示第201号“食品、添加物等の規格基準(昭和34年厚生省告示第370号)の一部改正”平成18年3月31日(2006)

得られたので報告する。

実験方法

1. 試料

名古屋市内の小売店で市販されていた合成樹脂製食品用器具を用いた。合成樹脂の種類別内訳は、ポリエチレン(PE) 11検体、ポリプロピレン(PP) 12検体、ポリスチレン(PS) 12検体、アクリロニトリル・スチレン樹脂(AS) 2検体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂(ABS) 4検体、ポリ塩化ビニル(PVC) 5検体、ポリ塩化ビニリデン(PVDC) 2検体、ポリメチルペンテン(PMP) 1検体、ポリメタクリル酸メチル(PMMA) 4検体、ポリエチレンテレフタレート(PET) 2検体、メラミン樹脂(MF) 6検体およびナイロン(PA) 10検体の合計12樹脂71検体である。ABSは、一般にスチレン含量が50%を超えないため、食品衛生法の個別規格の対象外であるが、蒸発残留物量を把握するため他の樹脂と同様に試験を行った。

2. 装置および器具

恒温水槽：WH-10-CP型、(株)ヒラサワ製

電子天秤：BP211D、ザルトリウス(株)製

蒸発皿：硬質ガラス製結晶皿(容量約120 mL)、柴田科学(株)製

3. 試験溶液の調製

蒸発残留物の規格試験法*2に従った。試料を水でよく洗い、試料表面積1 cm²当たり2 mLの割合の溶出溶媒を用いて、所定の溶出条件で浸漬したのち、別に用意したビーカーに移し替えて試験溶液とした。また、試料を入れず同様の操作を行い、空試験溶液とした。

今回調査した試料はいずれも100℃以下で使用する製品であったため、溶出条件は規格試験法の規定に従い、ヘプタンでは25℃で1時間、20%エタノール、水および4%酢酸では60℃で30分間とした。

4. 蒸発残留物の測定

蒸発残留物の規格試験法*2に準じた。試験溶液200 mLを重量既知の蒸発皿に移してホットプレート上で加熱し、乾固したのち恒温乾燥器に入れ105℃で2時間加熱した。蒸発皿をデシケータ内で一晚放冷後、秤量して試験前後の重量差を求めた。別に測定した空試験値を差し引き、試験溶液1 mL当たりの重量を算出して蒸発残留物量とした。ただし、ヘプタンの場合は、試験溶液200 mLをロータリーエバポレーターで約5 mLに濃縮後、上記の操作を行った。定量限界は秤量の精度を考慮して5 μg/mLとした。

実験結果および考察

1. 一般合成樹脂の蒸発残留物量

MFおよびPA以外の一般合成樹脂10種55検体の蒸発残留物量をTable 1に示した。

これらの蒸発残留物量は、溶出溶媒が水および4%酢酸ではすべて定量限界(5 μg/mL)未満であり、20%エタ

ノールでPVC製品2検体から5および7 μg/mL検出されたのみであった。

ヘプタンでも、PVDC、PMMAおよびPETの8検体すべてで蒸発残留物量は定量限界未満であった。これらの樹脂はいずれの溶媒でも溶出は認められず、蒸発残留物の溶出が極めて少ない樹脂と推測された。

一方、他の7樹脂ではヘプタンにより24検体から蒸発残留物が検出された。最高値はPS製コップの145 μg/mLであり、PS製弁当容器やPVC製ラップフィルムも31~69 μg/mLと比較的高い値であった。なお、最高値を示したコップは、ゴムが配合された耐衝撃性PSと考えられる。

輸入時検査における食品衛生法違反事例*1によると、平成20年4月から平成22年3月までの一般合成樹脂の違反は18件であった。そのうち、4%酢酸による違反は、まな板、弁当箱、コップの蓋などのPP製品9件(32~425 μg/mL)、PS製品2件(44および150 μg/mL)であり、これらの違反原因は、いずれも無機充填剤として添加された炭酸カルシウムやタルクなどが酢酸酸性下で溶出したことによるものと推察される。今回の試験では、4%酢酸での蒸発残留物量はいずれも定量限界未満であったが、無機充填剤が添加された場合には規格値を超える可能性がある。一方、ヘプタンでもPP製品6件(200~5,700 μg/mL)、PE製品1件(460 μg/mL)の違反が報告されている。

したがって、一般合成樹脂の溶出溶媒は、油脂および脂肪性食品の使用が想定される場合にはヘプタン、pH 5以下の食品の使用が想定され、無機充填剤が添加されている可能性がある場合には4%酢酸を選択し、それ以外の場合には使用状況に合わせて20%エタノール、次いで水を選択するのが適当であると考えられた。

2. MFの蒸発残留物量

MF製品6検体の蒸発残留物量をTable 2に示した。

4%酢酸または20%エタノールを用いた場合に3検体から5~19 μg/mL検出されたが、測定値と溶出溶媒の種類との間に関連性は認められず、試料ごとに異なる傾向を示した。また、それ以外の溶媒ではいずれの試料も定量限界未満であった。

したがって、MFでは使用が想定される食品に応じて、まず4%酢酸および20%エタノールを選択し、それ以外の場合には使用状況に合わせて水またはヘプタンを選択するのが適当と推測された。

3. PAの蒸発残留物量

PA製品10検体の蒸発残留物量をTable 3に示した。

ヘプタン以外の溶出溶媒では、すべての試料から蒸発残留物が検出された。測定値は20%エタノールおよび4%酢酸の場合が高く、特に20%エタノールでは10検体中8検体で擬似溶媒の中で最も高い値(11~28 μg/mL)を示した。4%酢酸ではフライ返しおよびお玉各1検体が最も高い値(12および19 μg/mL)を示した。また、水でもす

Table 1. Amount of evaporation residue from samples except melamine resin and polyamide

| Sample No. | Product | Material | Country | Evaporation residue (µg/mL) | | | |
|------------|--------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|---------------|------------|---------|
| | | | | Water | 4%Acetic acid | 20%Ethanol | Heptane |
| 1 | Disposable plastic bag | PE | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 2 | Disposable plastic bag | PE | — | ND | ND | ND | ND |
| 3 | Disposable plastic bag | PE | Indonesia | ND | ND | ND | 6 |
| 4 | Disposable plastic bag | PE | Malaysia | ND | ND | ND | 6 |
| 5 | Disposable plastic bag | PE | — | ND | ND | ND | ND |
| 6 | Zip-lock storage bag | PE | USA | ND | ND | ND | 7 |
| 7 | Zip-lock storage bag | PE | China | ND | ND | ND | 11 |
| 8 | Zip-lock storage bag | PE | Thailand | ND | ND | ND | 13 |
| 9 | Wrap film | PE | — | ND | ND | ND | 6 |
| 10 | Wrap film | PE | — | ND | ND | ND | ND |
| 11 | Wrap film | PE | — | ND | ND | ND | ND |
| 12 | Storage container | PP | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 13 | Storage container | PP | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 14 | Storage container | PP | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 15 | Storage container | PP | Japan | ND | ND | ND | 5 |
| 16 | Storage container | PP | — | ND | ND | ND | ND |
| 17 | Storage container | PP | China | ND | ND | ND | 8 |
| 18 | Storage container | PP | China | ND | ND | ND | ND |
| 19 | Lid of storage container | PP | China | ND | ND | ND | 5 |
| 20 | Dish | PP | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 21 | Straw | PP | — | ND | ND | ND | ND |
| 22 | Straw | PP | China | ND | ND | ND | 5 |
| 23 | Straw | PP | Indonesia | ND | ND | ND | 13 |
| 24 | Tray (Daily dish) | PS | — | ND | ND | ND | 6 |
| 25 | Tray (Daily dish) | PS | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 26 | Tray (Curry) | PS | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 27 | Bowl | PS | — | ND | ND | ND | 6 |
| 28 | Lunch box | PS | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 29 | Lunch box | PS | China | ND | ND | ND | 7 |
| 30 | Lunch box | PS | — | ND | ND | ND | 31 |
| 31 | Spice dish | PS | — | ND | ND | ND | ND |
| 32 | Cup | PS | Japan | ND | ND | ND | 145 |
| 33 | Cup | PS | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 34 | Spoon | PS | — | ND | ND | ND | ND |
| 35 | Spoon | PS | Japan | ND | ND | ND | 5 |
| 36 | Soy sauce pot | AS resin | Korea | ND | ND | ND | 5 |
| 37 | Cup | AS resin | China | ND | ND | ND | ND |
| 38 | Bowl | ABS resin | China | ND | ND | ND | 7 |
| 39 | Lunch box | ABS resin | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 40 | Measuring cup | ABS resin | Thailand | ND | ND | ND | ND |
| 41 | Measuring spoon | ABS resin | China | ND | ND | ND | ND |
| 42 | Wrap film | PVC | — | ND | ND | 7 | 49 |
| 43 | Wrap film | PVC | — | ND | ND | ND | 69 |
| 44 | Wrap film | PVC | — | ND | ND | ND | 56 |
| 45 | Jelly container | PVC | — | ND | ND | 5 | 10 |
| 46 | Salad cup | PVC | — | ND | ND | ND | ND |
| 47 | Wrap film | PVDC | — | ND | ND | ND | ND |
| 48 | Wrap film | PVDC | — | ND | ND | ND | ND |
| 49 | Wrap film | PMP | — | ND | ND | ND | 23 |
| 50 | Spice pot | PMMA | China | ND | ND | ND | ND |
| 51 | Cup | PMMA | China | ND | ND | ND | ND |
| 52 | Cup | PMMA | China | ND | ND | ND | ND |
| 53 | Measuring cup | PMMA | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 54 | Cup | PET | Japan | ND | ND | ND | ND |
| 55 | Bottle | PET | — | ND | ND | ND | ND |

PE: polyethylene, PP: polypropylene, PS: polystyrene, AS: acrylonitrile styrene, ABS: acrylonitrile butadiene styrene, PVC: polyvinyl chloride, PVDC: polyvinylidene chloride, PMP: polymethylpentene, PMMA: polymethylmethacrylate, PET: polyethylene terephthalate

—: no indication, ND: < 5 µg/mL

Table 2. Amount of evaporation residue from melamine resin samples

| Sample No. | Product | Material | Country | Evaporation residue ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | | | |
|------------|---------|----------------|----------|---|---------------|------------|---------|
| | | | | Water | 4%Acetic acid | 20%Ethanol | Heptane |
| 56 | Cup | Melamine resin | China | ND | 5 | 19 | ND |
| 57 | Mag cup | Melamine resin | China | ND | ND | ND | ND |
| 58 | Dish | Melamine resin | China | ND | 13 | ND | ND |
| 59 | Dish | Melamine resin | China | ND | ND | ND | ND |
| 60 | Ladle | Melamine resin | China | ND | ND | 7 | ND |
| 61 | Bowl | Melamine resin | Thailand | ND | ND | ND | ND |

ND: $<5 \mu\text{g}/\text{mL}$ **Table 3.** Amount of evaporation residue from polyamide samples

| Sample No. | Product | Material | Country | Evaporation residue ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | | | |
|------------|-------------|-----------|---------|---|---------------|------------|---------|
| | | | | Water | 4%Acetic acid | 20%Ethanol | Heptane |
| 62 | Turner | Polyamide | Japan | 14 | 18 | 28 | 11 |
| 63 | Turner | Polyamide | Japan | 17 | 22 | 28 | ND |
| 64 | Turner | Polyamide | China | 6 | 11 | 15 | ND |
| 65 | Turner | Polyamide | China | 7 | 12 | 10 | 5 |
| 66 | Ladle | Polyamide | China | 7 | 11 | 14 | ND |
| 67 | Ladle | Polyamide | China | 6 | 19 | 11 | 5 |
| 68 | Cake server | Polyamide | China | 8 | 16 | 21 | ND |
| 69 | Cake server | Polyamide | Japan | 6 | 10 | 11 | ND |
| 70 | Tongs | Polyamide | Japan | 5 | 9 | 13 | ND |
| 71 | Tongs | Polyamide | Japan | 5 | 8 | 12 | ND |

ND: $<5 \mu\text{g}/\text{mL}$

すべての試料から5~17 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 検出されたが、測定値は20%エタノールや4%酢酸と比べると低かった。

一方、ヘプタンでは3検体から5および11 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 検出されたが、いずれの試料においても擬似溶媒の中で最も低い値を示し、他の合成樹脂とは異なる結果であった。

したがって、PAの溶出溶媒は、使用が想定される食品に応じて、まず20%エタノールおよび4%酢酸を選択し、それ以外の場合には水、ヘプタンの順に選択するのが適当と考えられた。

著者らは前報¹⁾において、各種合成樹脂製器具・容器包装から溶出する有機物総量を調査した。その結果、PAを水で60°C、30分間浸漬することにより、他の合成樹脂に比べて多くの有機物が溶出することを報告した。今回の調査でも、PAは、20%エタノールや4%酢酸と比べると低かったものの、水で60°C、30分間浸漬することによりすべての試料から不揮発性物質が溶出した。このことから、PAには、水よりも20%エタノールや4%酢酸に溶出しやすい有機物が残存していることが示唆された。

4. 規格値との比較

食品衛生法における蒸発残留物の規格値は30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下と定められている。ただし、溶出溶媒がヘプタンの場合、その溶出力が油脂または脂肪性食品の擬似溶媒としては強すぎるとして、PVCでは150 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、PSでは240 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、PMPでは120 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、使用温度が100°C以下のPEおよびPPでは150 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下、これら以外は30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下に設定されている^{2), 3)}。

今回の調査結果では、水、4%酢酸および20%エタノール

の蒸発残留物が30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を超えた試料はなく、いずれも規格値の範囲内であった。ただし、PA製フライ返し2検体の20%エタノールでは28 $\mu\text{g}/\text{mL}$ と規格値に近い値を示した。PAは全体的に蒸発残留物が他の合成樹脂より高かった。

一方、ヘプタンでは、蒸発残留物が30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を超えた試料は、PS製の弁当容器とコップ各1検体、PVC製ラップフィルム3検体の合計5検体であった。これらの製品は、前述したように規格値が他の合成樹脂より高く設定されているため、いずれも食品衛生法には適合した。

結 論

市販の合成樹脂製食品用器具12樹脂71検体を用い、4種擬似溶媒による蒸発残留物を調査した。その結果、合成樹脂の種類別に最適な溶出溶媒の選択に関して次の知見が得られた。この選択方法により蒸発残留物試験を迅速かつ効率よく行うことが可能となり、試験検査の効率化および省力化に有用であると考えられた。

PE, PP, PS, AS, ABS, PVC, PVDC, PMP, PMMA およびPETの10種合成樹脂では、油脂および脂肪性食品の使用が想定される場合にはヘプタン、pH 5以下の食品の使用が想定される場合には4%酢酸を選択し、それ以外の場合には使用状況に合わせて20%エタノール、次いで水を選択する。

MFおよびPAでは、使用が想定される食品に応じて、まず4%酢酸および20%エタノールを選択する。次いでMFでは水またはヘプタンを、PAでは水、ヘプタンの順

にそれぞれを選択する。

謝 辞

本研究は、平成 21 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に関する研究」により行った。

文 献

1) Ohno, H., Suzuki, M., Mutsuga, M., Kawamura, Y.
Study of relationship between consumption of potassi-

um permanganate and total organic carbon on plastic kitchen utensils, food packages and toys. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **50**, 230-236 (2009).

- 2) Irimura, K. The amendment of regulations on food sanitation law (The amendment of the specifications on food additives and plastic packages). *Shokuhin Eisei Kenkyu (Food Sanitation Research)*, **29**, 647-669 (1979).
- 3) Murakami, T. The amendment of the specification on plastic packages. *Shokuhin Eisei Kenkyu (Food Sanitation Research)*, **32**, 351-388 (1982).

洗剤中のメタノール試験法

(平成23年8月19日受理)

六鹿元雄* 建部千絵 平原嘉親 河村葉子

Test Method of Methanol Content in Detergent

Motoh MUTSUGA*, Chiye TATEBE, Yoshichika HIRAHARA and Yoko KAWAMURA

¹National Institute of Health Sciences:
1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan;

*Corresponding author

A test method of methanol content in detergent using a headspace-GC method was established. A 1 g aliquot of test sample was mixed with 0.4 mg of 2-propanol and made up to 20 mL with water. Then, 5 mL of test solution was placed in a headspace vial. The vial was sealed and incubated for 30 min at 60°C, then the headspace gas was analyzed by GC-FID. The recovery from spiked 1 mg/g of methanol was 95.6–100.6%. The determination limit was 0.1 mg/g. Using this method, the methanol content in 14 kinds of detergents was quantified. Methanol was detected from two detergents at the levels of 0.13 and 0.27 mg/g.

(Received August 19, 2011)

Key words: 洗剤 detergent; メタノール methanol; エタノール ethanol; ヘッドスペース法 headspace method; 水素炎イオン検出器付ガスクロマトグラフィー GC-FID

緒 言

現行の食品衛生法では食品の安全性確保のため、洗剤の規格が設定されており、専ら飲食器の洗浄の用に供されることが目的とされているものを除く洗剤（野菜・果実および飲食器用洗剤）については、成分規格としてヒ素、重金属、メタノール、液性の規格が設定されている。この中で、メタノールの規格は液状の洗剤のみが対象とされている。メタノールは安定化剤として配合されるエタノールやその他の成分の溶剤または不純物として混入する可能性がある。そのため、メタノールが食品へ混入しないよう本規格が定められている。

食品衛生法ではメタノールの試験法は次のように規定されている。すなわち、試料100 gに内部標準物質としてイソプロピルアルコール（2-プロパノール）10 gを加えて混和して試験溶液とし、別に水で1,000倍希釈したメタノール100 mLに2-プロパノール10 gを加えて混和して標準溶液を調製する。これらをそれぞれ1 mL用いて、パックドカラムを装着したガスクロマトグラフィーで分析することになっている。しかし、この試験法についてはいくつかの問題点が指摘されている。

現行法では洗浄液を希釈せずに注入しているため装置を汚染する、パックドカラムを用いた旧式のガスクロマトグラフィーが規定されている、内部標準の添加量が不適切といった問題点がある。また、食品衛生法における規格値は1 µL/gとなるが、JIS K3370台所用合成洗剤ではメタノール含有量は1 mg/g以下と規定されており、食品衛生法とJIS法では規格の単位が異なっている。

このように現行の試験法については多くの問題点が存在するが、長い間改正されない状況が続いており、これらの問題点を解消する新しい試験法が必要である。そこで今回、メタノール、試料および内部標準をそれぞれ重量で採取し、ヘッドスペース(HS)-GC法を用いた簡便で精度の高い試験法を確立した。本法により市販製品中のメタノール含有量を測定した。さらに、食品衛生法でメタノールの規格対象となる洗剤は手洗い用の野菜・果実および飲食器用洗剤であるが、規格対象でない専ら飲食器の洗浄の用に供されることが目的とされる手洗い用洗剤（飲食器専用洗剤）や自動食器洗浄機用洗剤（食洗機用洗剤）への適用についても検討した。

実験方法

1. 試 料

液状の洗剤14検体（手洗い用洗剤11検体および食洗機用洗剤3検体）。このうち、食品衛生法の規制対象

* 連絡先 mutsuga@nihs.go.jp
国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区
上用賀1-18-1

Table 1. Content of surfactant in samples

| Sample | | | Suitable for: | | Content of surfactant (%) |
|-------------------------------------|----|------------|-----------------------|---------------------|---------------------------|
| | | | Vegetables and fruits | Plates and utensils | |
| Detergent for hand washing | 1* | Household | ○ | ○ | 45 |
| | 2* | Household | ○ | ○ | 40 |
| | 3* | Household | ○ | ○ | 17 |
| | 4* | Household | ○ | ○ | 5 |
| | 5* | Household | ○ | ○ | 16 |
| | 6* | Commercial | ○ | ○ | 60 |
| | 7* | Commercial | ○ | ○ | 18 |
| | 8 | Household | | ○ | 39 |
| | 9 | Household | | ○ | 42 |
| | 10 | Household | | ○ | 28 |
| | 11 | Household | | ○ | 28 |
| Detergent for automatic dishwashing | 12 | Household | | ○ | 2 |
| | 13 | Commercial | | ○ | 0 |
| | 14 | Commercial | | ○ | <1 |

*: Detergent subject to regulation under the Food Sanitation Law

は手洗い用洗浄剤の7検体（試料1~7）である。各試料の界面活性剤濃度および使用対象についてはTable 1に示した。

2. 試薬等

水：Milli-Q SP（Millipore社製）により精製した超純水

メタノール：HPLC分析用 メルク社製

2-プロパノール：HPLC用 シグマアルドリッチ ジャパン(株)製

メタノール標準原液：メタノール1gを採り、水を加えて1,000 mLとしたもの(1 mg/mL)。

内部標準原液：2-プロパノール1gを採り、水を加えて100 mLとしたもの(10 mg/mL)。

内部標準溶液：内部標準原液2 mLに水を加えて50 mLとしたもの(400 µg/mL)。

メタノール標準溶液：メタノール標準原液0.1~2 mLを採り、内部標準溶液1 mLを加え、水を加えて混和し20 mLとしたもの(5~100 mg/mL)。

HS用バイアル：容量10 mLのアルミキャップ式バイアル Agilent Technologies社製

バイアル用セプタム：PTFE/シリコンラバーセプタム ジーエルサイエンス(株)製

3. 装置

ガスクロマトグラフ(GC)：HP 5890 Hewlett Packard社製

HSサンプラー：HP 7694 Hewlett Packard社製

4. HS-GC測定条件

バイアル温度：60℃，サンプルループ温度：110℃，トランスファーライン温度：130℃，バイアル加温時間：30分，サンプルループ充填時間：0.1分，注入時間：0.5分，サンプルループ平衡時間：0.1分，注入量：

1 mL スプリット注入(1:50)

カラム：Aquatic-2（内径0.25 mm，長さ60 m，膜厚1.4 mm，ジーエルサイエンス(株)製），カラム温度：50℃，注入口温度：200℃，検出器温度：250℃，検出器：水素炎イオン化検出器，キャリアーガス：He，1.5 mL/min

5. 試験溶液の調製

試料1gに内部標準溶液1 mLを加え、水を加えて混和し20 mLとしたものを試験溶液とした。

6. 定量

HS用バイアルに試験溶液またはメタノール標準溶液5 mLを加え、直ちにバイアル用セプタムで密栓し、HS-GCで測定した。得られたメタノールおよび2-プロパノールのピーク面積から絶対検量線および内部標準法により検量線を作成し、試験溶液中のメタノール濃度を定量して試料中の含有量を算出した。

結果および考察

1. 測定法の検討

現行法ではGCに試験溶液を直接注入することにより測定を行っているが、洗浄剤の主成分である界面活性剤は構造内に長鎖炭化水素を有することから揮発性が低く、これら成分が装置に残留しやすい。そこで、装置の汚染を少なくするため、GCへの導入法として食品添加物中の残留溶媒の測定に汎用されるHS法^{1),2)}を用いた。

また、分析にはバックドカラムを装着したGCが採用されているが、現在ではバックドカラムはあまり使用されておらず新しいGC装置では装着できない機種が多く、試験機関によっては対応できない場合がある。そのため、カラムは汎用性の高いキャピラリーカラムを用いた。

2. メタノール含有量の単位

洗浄剤中のメタノール含有量についてはJISでも規定さ

れており、JIS K3370 台所用合成洗剤ではメタノール含有量を 1 mg/g 以下と定めている。JIS K3362 家庭用合成洗剤試験方法ではメタノール標準溶液として、メタノール 10 g を採り水で 1,000 mL とし、この液 10 mL に 2-プロパノール 10 g を加え水で 100 mL としたものとしている。一方、食品衛生法における規格値は試験法から逆算すると 1 μ L/g となり、JIS 法の規格の単位とは異なっており、混乱を招いている。

1 mL/g はメタノールの比重により換算すると約 0.8 mg/g であり、食品衛生法の規格値は JIS 規格と比べてやや低い大きな違いはないため、試験法を検討するにあたりこの違いは大きな問題とはならない。両法の試験操作や器具・容器包装の規格から JIS 規格のほうが適切と考えられたため、今回は mg/g の単位を用いて検討を進めることとした。

3. 測定条件の検討

試料中には安定化剤などとして添加されたエタノールが大量に含まれることがある。また、現行法では内部標準として 2-プロパノールを用いている。そこで、メタノールおよびこれらのピークが十分に分離し、さらに短時間で測定可能な条件を検討した。

また、現行法での 2-プロパノールの添加量は規格値のメタノール量の 100 倍以上と非常に多量であり、ピーク面積が大幅に異なる。そのため、メタノールのピーク周辺の感度を 32 倍程度の同じ感度になるように感度の切り替えを行うことで対応しているが、このように測定の途中で感度の切替えを行うことは現実的ではない。そこで、2-プロパノールの添加量は 1 mg/g のメタノールのピーク面積とほぼ同じになるように試料 1 g 当たり 0.4 mg とした。

エタノールのピークが最も大きかった試料 1 にメタノール標準原液 1 mL を添加して試験溶液を調製後、5 mL を HS バイアルに採り密封し、60°C で 30 分間加温した時の HS ガスを測定した。カラムは水道水中の有害揮発性有機化合物分析用の Aquatic-2 を用い、カラム温度を 50°C に設定した。そのクロマトグラムを Fig. 1 に示す。メタノールは保持時間 5 分で検出され、近傍に検出されたピークとの分離も良好であった。2-プロパノールは 7 分に検出され、エタノールとも十分に分離できた。

GC への導入は HS 法で行うため、揮発性物質以外の共

存成分は GC にほとんど導入されず、カラム温度を 240°C まで上昇させても大きなピークは検出されなかった。そのため、カラム温度は 50°C で一定とした。しかし、試験溶液を連続で 10 回程度測定するとブロードなピークが検出されることがあったため、多数の検体を連続して測定する場合には試験溶液を 5~10 回測定するごとに 240°C 程度までカラムを加温して残留物を排除する必要があった。

HS ガス採取時のバイアル加温温度は、手動注入でも扱いやすいことを考慮し、既報²⁾と同じ 60°C とした。また、バイアル加温時間は 50 mg/mL の標準溶液および粘性が高くメタノールを 0.27 mg/g 含有する試料 6 の試験溶液を用いて検討した。各溶液を 60°C で 10~40 分間加温したときのピーク面積を Table 2 に示した。その結果、標準溶液、試験溶液ともに 2-プロパノールとの面積比は加温時間にかかわらずほぼ一定であったが、メタノールおよび 2-プロパノールのピークの絶対面積は 10 分ではやや低く、20 分以降ではほぼ一定となった。そのため、バイアル加温時間は 30 分間とした。

上記の条件で 2.5~100 mg/mL の標準溶液を測定し、各ピーク面積を用いて内部標準法および絶対検量線法により検量線を作成した (Fig. 2)。その結果、メタノールの定量限界はピーク面積比および形状から 5 mg/mL であり、いずれの検量線も 5~100 mg/mL で良好な直線性を示した。

4. 試験溶液の調製

現行法では、標準溶液は水で希釈して調製しているのに対し、試験溶液は洗浄剤をほとんど希釈していない。そのため、粘性の高い試料は正確に GC に注入することが困難であり、装置を汚染する原因となる。HS 法による導入お

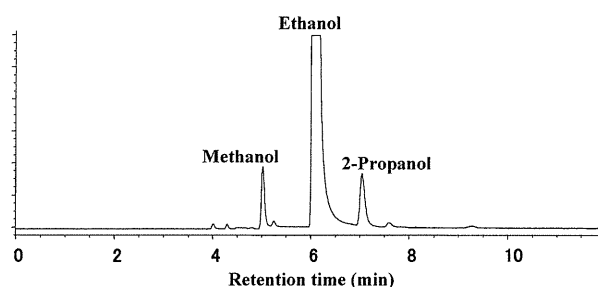


Fig. 1 HS-GC chromatogram of test solution (sample 1 spiked with 1 mg/g of methanol)

Table 2. Relation between vial incubation time and peak area of methanol and 2-propanol

| Incubation time (min) | Standard solution | | | Sample 6 | | |
|-----------------------|-------------------|------------|-------|----------|------------|-------|
| | Methanol | 2-Propanol | Ratio | Methanol | 2-Propanol | Ratio |
| 10 | 4,100 | 5,400 | 0.76 | 1,100 | 5,700 | 0.19 |
| 15 | 4,200 | 5,500 | 0.76 | 1,100 | 5,900 | 0.19 |
| 20 | 4,700 | 6,100 | 0.77 | 1,200 | 6,000 | 0.20 |
| 30 | 4,700 | 6,100 | 0.77 | 1,200 | 5,900 | 0.20 |
| 40 | 4,600 | 6,000 | 0.77 | 1,200 | 6,000 | 0.20 |

Standard solution: 50 μ L/mL

Incubation temperature: 60

Ratio: methanol/2-propanol

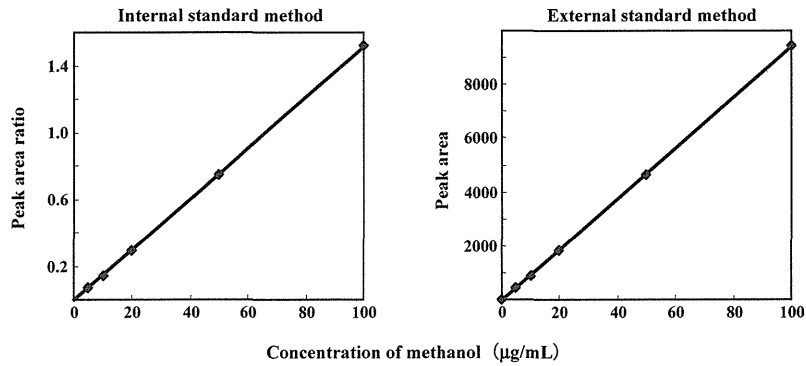


Fig. 2 Calibration curve of methanol

Table 3. Recovery test

| Samples | No. | Recovery (%) | |
|-------------------------------------|-----|--------------------------|--------------------------|
| | | Internal standard method | External standard method |
| Detergent for hand washing | 1 | 100.6 ± 1.7 | 99.8 ± 2.1 |
| | 7 | 99.7 ± 0.4 | 99.1 ± 0.9 |
| | 10 | 97.5 ± 0.0 | 99.5 ± 4.4 |
| Detergent for automatic dishwashing | 12 | 99.5 ± 3.3 | 95.6 ± 2.6 |

Each value is mean ± SD of 3 trials.

Methanol was spiked 1 mg in 1 g of samples.

よび内部標準法による定量を採用した場合であっても標準溶液と試験溶液の粘性などの性質が大きく異なることは望ましくない。そこで、試験溶液は標準溶液と近い粘性となるように試料を水で希釈して調製することとした。

試料の中で最も粘性の高かった試料6を1g採り、内部標準溶液1 mLを加えた後、水で20 mLに希釈した。その結果、希釈液はやや粘性を有していたが、2-プロパノールのピーク面積は標準溶液とほぼ同じであり、この溶液をHS用バイアルに採取する際にも特に問題とはならなかった。そのため、この調製法により作製した試験溶液を分析に用いることとした。この場合、1 mg/gのメタノールを含む試料の試験溶液の濃度は50 mg/mLとなる。HS-GC法における定量限界は標準溶液で5 mg/mLであり規格値の約1/10まで定量可能であった。

5. 添加回収試験

試料1, 7, 10および12に1 mg/gとなるようにメタノールを添加し、添加回収試験を行った。それぞれの回収率は絶対検量線法と内標準法により算出した。その結果をTable 3に示した。

両法ともに95.6~100.6%の回収率が得られ、変動係数も5%以下と良好であった。このため、いずれの定量法でも定量可能と考えられた。しかし、洗剤にはさまざまな性状の製品が存在するため、試料によってはメタノールが十分に揮発しない可能性もある。また、HSガスを手動で注入する場合には注用量がばらつく可能性がある。そのため、測定は内部標準法で行うのが望ましいと考えられた。

6. 製品の調査

本法により試料14検体中のメタノール含有量を測定した。代表的な試料のクロマトグラムをFig. 3に、メタノール含有量をTable 4に示した。

今回の試料ではいずれの試験溶液においてもメタノールおよび2-プロパノールのピーク形状に問題はなく、それら近傍に妨害ピークは認められなかった。さらに、内部標準のピーク面積は標準溶液とほぼ同じであり、試料による違いは見られなかった。そのため、これらの試験溶液の定量限界は標準溶液と同じ5 mg/mL、試料当たりの定量限界は0.1 mg/gであった。

測定の結果、手洗い用および食洗機用洗剤各1検体から0.27および0.13 mg/g (0.34および0.16 mL/g) 検出された。しかし、その含有量は規格値の約1/3および1/6であった。

一方、エタノールは大部分の試料から検出された。しかし、そのピーク面積は試料により大きく異なっていた。内部標準のピーク面積と比較したところ、今回調査した試料のうち8検体はエタノールを大量に含有していると推測されたが、試料6以外の7検体からはメタノールは検出されなかった。エタノールは洗剤の安定剤として添加されるが、7検体ではメタノールを含有しないエタノールが使用されていた。一方、試料6ではメタノールを含有するエタノールが使用された可能性があった。試料13は成分規格が除外される食洗機用洗剤である。この試料についてはエタノールを少量しか含有しないにもかかわらずメタノールが検出された。このことから、試料13のメタノールは

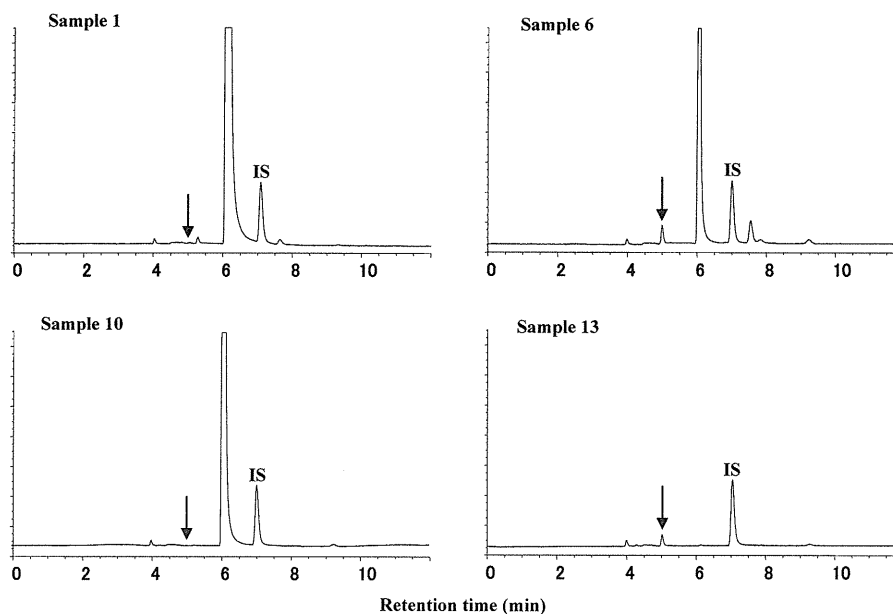


Fig. 3 HS-GC chromatograms of typical samples
IS: internal standard (2-propanol)

Table 4. Methanol and ethanol content levels in samples

| Sample | | Methanol content (mg/g) |
|-------------------------------------|----|-------------------------|
| Detergent for hand washing | 1 | ND ⁺ |
| | 2 | ND ⁺ |
| | 3 | ND [±] |
| | 4 | ND ⁺ |
| | 5 | ND [±] |
| | 6 | 0.27 ⁺ |
| | 7 | ND ⁺ |
| | 8 | ND ⁺ |
| | 9 | ND ⁺ |
| | 10 | ND ⁺ |
| | 11 | ND [±] |
| Detergent for automatic dishwashing | 12 | ND [±] |
| | 13 | 0.13 ⁻ |
| | 14 | ND ⁻ |

Each value is mean of 3 trials

ND: <0.1

⁺: Ethanol peak was considerably larger than 2-propanol, peak.

[±]: Ethanol peak was similar to 2-propanol, peak.

⁻: Ethanol peak was considerably smaller than 2-propanol, peak.

エタノール由来ではなく、他の成分の溶剤または不純物として混入したものと考えられた。

結 論

HS-GC法を用いた洗浄剤のメタノール試験法を確立した。本法は、非常に簡便で、装置を汚染することなく、分析精度も優れ、規格値の約1/10までの定量も可能である。さらに、食品衛生法で成分規格が課せられていない飲食器専用洗浄剤や自動食器洗浄機用洗浄剤にも適用可能であった。

この試験法を用いて洗浄剤14検体を調査した結果、メタノールが2検体から検出された。しかし、その量は規格値約1/3および1/6であった。

謝 辞

本研究の一部は、厚生労働科学研究補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業により実施した。

文 献

- 1) Sato, K. *et al.* Analysis of residual solvent in natural flavorings by headspace GC using the standard addition method. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **45**, 302–306 (2004).
- 2) Tatebe, C. *et al.* Analysis of residual solvent in thickeners by headspace gas chromatography using a standard addition method. *Jpn. J. Food Chem. Safety*, **16**, 78–83 (2009).

ノート

塩素系ゴムの2-メルカプトイミダゾリン分析法の改良

(平成23年8月19日受理)

金子 令子^{1,*} 羽石奈穂子¹ 河村 葉子²

Improvement of 2-Mercaptoimidazoline Analysis in Rubber Products Containing Chlorine

Reiko KANEKO^{1,*}, Nahoko HANEISHI¹ and Yoko KAWAMURA²¹Tokyo Metropolitan Institute of Public Health;
3-24-1 Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan;²National Institute of Health Sciences;
1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan;

*Corresponding author

An improved analysis method for 2-mercaptoimidazoline in rubber products containing chlorine was developed. 2-Mercaptoimidazoline (20 µg/mL) is detected by means of TLC with two developing solvents in the official method. But, this method is not quantitative. Instead, we employed HPLC using water-methanol (9 : 1) as the mobile phase. This procedure decreased interfering peaks, and the quantitation limit was 2 µg/mL of standard solution. 2-Mercaptoimidazoline was confirmed by GC-MS (5 µg/mL) and LC/MS (1 µg/mL) in the scan mode. For preparation of test solution, a soaking extraction method, in which 20 mL of methanol was added to the sample and allowed to stand overnight at about 40°C, was used. This gave similar values to the Soxhlet extraction method (official method) and was more convenient. The results indicate that our procedure is suitable for analysis of 2-mercaptoimidazoline. When 2-mercaptoimidazoline is detected, it is confirmed by either GC/MS or LC/MS.

(Received August 19, 2011)

Key words: 2-メルカプトイミダゾリン 2-mercaptoimidazoline; 塩素系ゴム rubber containing chlorine; 器具 equipment; 容器包装 package

緒言

2-メルカプトイミダゾリン (エチレンチオ尿素) はエビクロロヒドリンゴム, クロロプレンゴム, 塩素化ブチルゴムなど塩素系ゴムに用いられる加硫促進剤である。発がん性が指摘されており, 1975年に米国FDAにおいてぼうこうがんの疑いがあるとの理由で食品接触用途 (器具・容器包装) に対して使用禁止とした¹⁾。またわが国では厚生労働省告示の「食品, 添加物等の規格基準」の中で食品用の塩素を含むゴム中の2-メルカプトイミダゾリンについてTLCによって検出されてはならないと定めている (検出限界 20 µg/g)²⁾。

しかしこの場合, ゴム製品には多くの添加剤が使用されているため, 薄層板上にさまざまな妨害スポットが出現し

判別が難しい場合がある。またTLCでは定量ができない, 検出限界が高いなどの難点がある。また判別には2種類の展開溶媒が必要であり, そのうちの1種類には発がん物質であるベンゼンが使用されている。さらに抽出操作にはソックスレー抽出器を用いて8時間抽出を行うため, 長時間を要するなどの問題もある。

そこでこれらを解決するために, 汎用されているHPLCによる測定および簡便な抽出法の検討を行った。

実験方法

1. 試料

クロロプレンゴムシート: 本試験のため製造業者より供与された下記の配合で作製された厚さ2.4 mmのクロロプレンゴム製シート。以下にポリクロロプレンを100とした配合割合で示す。ポリクロロプレン100部, カーボンブラック30部, 酸化亜鉛5部, 酸化マグネシウム4部, ステアリン酸0.5部, 以上に2-メルカプトイミダゾリンを0.8部配合したものおよび配合しないものの2種類。

* 連絡先 Reiko_Kaneko@member.metro.tokyo.jp

¹ 東京都健康安全研究センター: 〒169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1² 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀1-18-1

クロロプレンゴム製品：市販のゴム5種（食品用が入手不能であったため非食品用を使用した），食品製造機器部品1種，平成14年製菓子焼き型1種の計7種。

2. 試薬，試液および標準溶液

2-メルカプトイミダゾリン：純度98%以上，東京化成工業(株)製；メタノール：高速液体クロマトグラフ用，2-メルカプトイミダゾリン標準溶液：2-メルカプトイミダゾリン200 mgを採り，メタノールに溶かして100 mLとした。この液0.5および1 mLを採り，メタノールを加えて100 mLとした(10, 20 $\mu\text{g/mL}$)。

HPLC用2-メルカプトイミダゾリン標準溶液：標準溶液(20 $\mu\text{g/mL}$) 1, 2, 5 mLを採り，それぞれメタノールに溶かして10 mLとした。これらの液および標準溶液各5 mLを採り，それぞれに水を加えて10 mLとした(1, 2, 5, 10 $\mu\text{g/mL}$)。

3. 装置

HPLC：1200 series, Agilent Technologies社製

GC-MS: Voyager, Thermo Fisher Scientific社製

LC-MS: Quattro Ultima Pt, Waters社製

4. 試験溶液の調製

(1) ソックスレー法 「食品，添加物等の規格基準」規格試験（公定法²⁾）に従い，円筒ろ紙に細切した試料1.0 gを入れメタノール45 mLを加えソックスレー抽出器により8時間抽出した。ろ過し，メタノールで試料とフラスコを十分洗い，ろ液と洗液を合わせた抽出液を濃縮して約1 mLとしたものを試験溶液とした。

(2) 浸漬法 細切した試料1.0 gとメタノール20 mLを30 mLの共栓付フラスコに入れ，密栓をして40℃の恒温器に入れ一夜（約16時間）放置して浸漬した。これをろ過し，メタノールで試料とフラスコを十分洗い，ろ液と洗液を合わせた抽出液を濃縮し1 mLとしたものを試験溶液とした。

5. 2-メルカプトイミダゾリンの検出および定量

HPLC

試験溶液に水を加えて2 mLとし，かくはん後0.45 μm の前処理フィルターでろ過したものをHPLC用試験溶液とした。これを以下の測定条件により測定した。得られたピーク面積から，HPLC用標準溶液の検量線により定量を行った。

HPLC条件

カラム：ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6 mm i.d. × 150 mm, 粒径5 μm) Agilent Technologies社製，カラム温度：40℃，移動相：水-メタノール(9:1)，流速：1 mL/min，検出器：UV(238 nm)，注入量：5 μL

6. 2-メルカプトイミダゾリンの確認

2-メルカプトイミダゾリンが検出された場合の確認を，GC-MSおよびLC-MSを用いて検討した。

(1) GC-MS 試験溶液を下記条件のGC-MSに付し，得られたマススペクトルにより確認した。

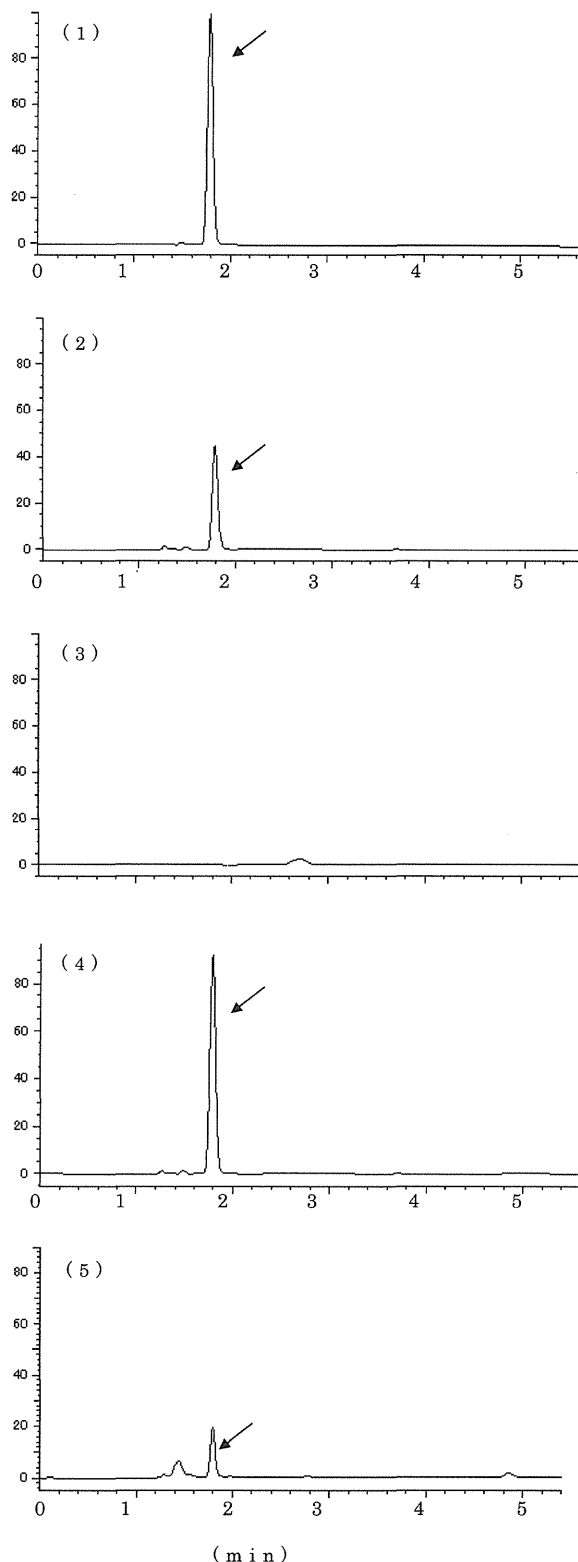


Fig. 1. HPLC chromatograms of 2-mercaptoimidazoline

(1) standard solution (10 $\mu\text{g/mL}$), (2) polychloroprene rubber containing 2-mercaptoimidazoline 0.8 part extract (4-fold diluted test solution, 6 $\mu\text{g/mL}$), (3) 2-mercaptoimidazoline uncompounded rubber extract, (4) 2-mercaptoimidazoline uncompounded rubber spiked with 20 $\mu\text{g/mL}$ extract (10 $\mu\text{g/mL}$), (5) sample solution (1.8 $\mu\text{g/mL}$)

GC-MS条件

カラム: VF-5HT(0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚0.1 μm) Varian社製, カラム温度: 150℃→5℃/min→200℃, 注入口温度: 250℃, インターフェイス温度: 250℃, キャリヤーガス: He, 1.0 mL/min, 注入量: 1 μL, イオン源温度: 250℃, イオン化電圧: 70 eV, 測定モード: SCAN (m/z : 40~150)

(2) LC-MS 試験溶液を下記条件のLC-MSに付し, 得られたマススペクトルにより確認した.

LC-MS条件

カラム: Inertsil ODS-3 (2.1 mm i.d.×100 mm, 粒径5 μm), (株)ジーエルサイエンス製, カラム温度: 40℃, 移動相: 水-メタノール(9:1), 流速: 0.2 mL/min, イオン化法: ESI(-), キャピラリー電圧: 2.5 kV, イオン源温度: 120℃, 脱溶媒温度: 400℃, 脱溶媒ガス流量: N₂ 650 L/hr, コーンガス流量: N₂ 50 L/hr, コーン電圧: 25 V, 測定モード: SCAN (m/z : 50~150), 注入量: 5 μL

結果および考察

1. HPLCによる2-メルカプトイミダゾリンの検出および定量

測定条件について検討を行った。検出波長については, 2-メルカプトイミダゾリンの極大吸収であるUV238 nmを検出波長とした。まず移動相にメタノールを用いて測定したところ, 2-メルカプトイミダゾリンは1.3分にピークが出現したが, 試験溶液については同時に抽出された添加剤による妨害が認められ, 測定不能であった。そこで2-メルカプトイミダゾリンは水に溶解する(2 g/100 mL)ことから, 試験溶液に同量の水を加えたところ白色の水不溶物が析出したため, ろ過を行った。この操作により, 脂溶性の添加剤の多くが除去され, 結果的に試験溶液が精製されたものと考えられた。また移動相の水の比率を高め, 水-メタノールの比を(9:1)とすることにより脂溶性の添

加剤の出現を抑えることができた。この操作は1.3分と短い2-メルカプトイミダゾリンの保持時間を1.7分と多少遅らせる効果もあった。この測定条件により良好なピークが得られ, 妨害ピークは特に認められなかった。

HPLC用標準溶液のHPLCクロマトグラムをFig. 1(1)に示した。2-メルカプトイミダゾリン標準溶液の検量線(1~10 μg/mL)は相関係数0.999と良好であった。また定量限界は1 μg/mL(試料当たり2 μg/g)であり, TLCによる公定法の検出限界(20 μg/g)の10倍の高感度が得られた。

2. 試験溶液の調製

2-メルカプトイミダゾリン配合および無配合のクロロプレナムシートを用いて, ゴム中の2-メルカプトイミダゾリンの抽出条件について検討を行った。

まず公定法に従い, メタノール約45 mLでソックスレー抽出器を用いて8時間抽出を行った。試験法には試料の形状について記載はないが抽出効率を上げるため細切した。また操作が簡便な浸漬抽出法を行い, ソックスレー法と比較した。細切した試料にメタノール20 mLを加え40℃で一夜浸漬抽出を行った。

配合ゴムシート中の2-メルカプトイミダゾリンは, それぞれ $n=3$ でソックスレー法 42.0 ± 4.2 , 浸漬法 48.0 ± 6.8 μg/g検出され, ほぼ同等かそれ以上であった。無配合のゴムシートからは検出されなかった(Fig. 1(2), (3))。以上より試験溶液の調製は, 溶媒量, 簡便性, 特殊な器具を必要としないなどの面から浸漬法が適当であると考えられた。

3. 2-メルカプトイミダゾリンの確認

GC-MSおよびLC-MSを用いて2-メルカプトイミダゾリンの確認を行った。

(1) GC-MS GC-MSについては, 2-メルカプトイミダゾリンは沸点が347℃と高く揮発しにくいいため, 無極性のポリジメチルシロキサン系で0.1 μmと膜厚の薄いカラ

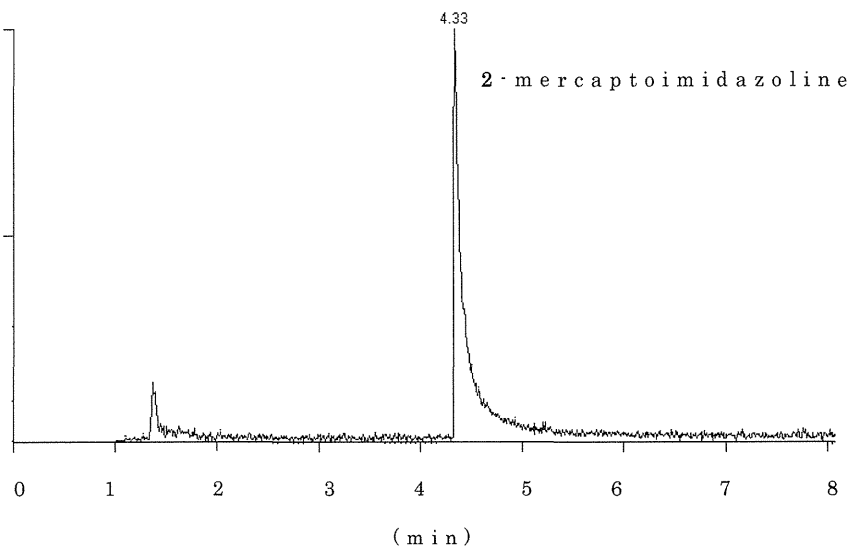


Fig. 2. GC-MS scan chromatogram of 2-mercaptoimidazoline standard solution (5 μg/mL)

ムを用いてSCANモードで検討したところ、ピークは検出されたが、小さくテーリングがあり形状は不良であった。しかし標準溶液として5 $\mu\text{g/mL}$ にメタノールで調製した溶液で2-メルカプトイミダゾリンの分子イオンの102および104、フラグメントイオンの73が見いだされ、マススペクトルによる確認が可能であることがわかった。標準溶液のマスキングクロマトグラム（保持時間4.3分）およびスペクトルをFig. 2および3に示した。メタノール溶液であるため脂溶性の添加剤を多く含有しており、試料によってはそれらによる妨害の可能性も考えられたことから、LC-MSによる検討を行った。

(2) LC-MS LC-MSについてはカラムにInertsil

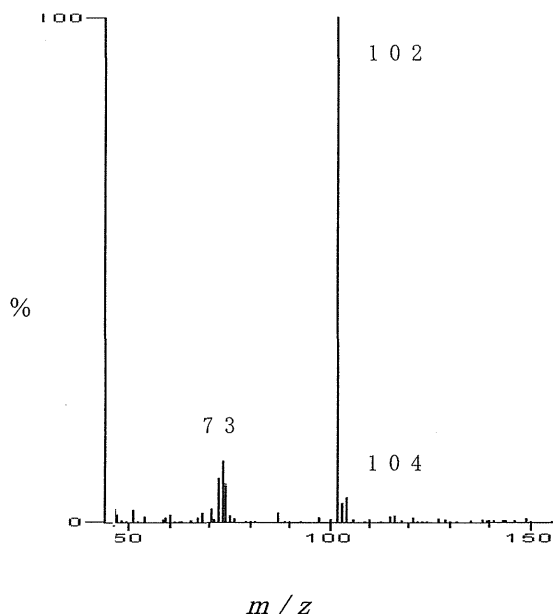


Fig. 3. GC-MS spectrum of 2-mercaptoimidazoline standard solution (5 $\mu\text{g/mL}$)

ODS-3 を用いて検討した。SCANモードで、HPLC用標準溶液1 $\mu\text{g/mL}$ で、2-メルカプトイミダゾリンの[M-H]⁻イオンの101、フラグメントイオンの89が認められ、マススペクトルによる確認が可能であった。また50%水溶液であるため、GC-MSに比較して脂溶性添加剤による妨害が少なかった。HPLC用標準溶液のマスキングクロマトグラム（保持時間1.4分）およびスペクトルをFig. 4および5に示した。

4. 添加回収試験

以上より2-メルカプトイミダゾリンを、浸漬抽出法により試験溶液を調製し、HPLCにより測定することとした。この方法を用い、2-メルカプトイミダゾリン無配合のクロロプレンゴムシート1gに、標準溶液(20 $\mu\text{g/mL}$)を1 mL添加しn=3で添加回収試験を行った。その結果、98 \pm 2%の良好な回収率が得られた(Fig. 1(4))。

5. 市販クロロプレンゴムの測定結果

同様の方法を用い、市販クロロプレンゴム5種および食品製造機器部品1種をn=3で測定した。その結果、市販品1種から2-メルカプトイミダゾリン3.6 \pm 0.2 $\mu\text{g/g}$ が検出された(Fig. 1(5))。

6. ゴム製品中の2-メルカプトイミダゾリン含有量の経時変化

同様の方法を用い、作製から6か月後の2-メルカプトイミダゾリン0.8部配合クロロプレンゴムシートおよび平成14年製菓子焼き型の2-メルカプトイミダゾリン含有量をn=3で測定した。クロロプレンゴムシートは作製時の48 $\mu\text{g/g}$ から2.8 $\mu\text{g/g}$ 、菓子焼き型は9年前（公定法によるTLC測定）の20 $\mu\text{g/g}$ 以上から3.1 $\mu\text{g/g}$ と、どちらも減少していた。以上より2-メルカプトイミダゾリンは加硫促進剤であるため、製造過程で加硫促進反応に消費され分解する。製品となってもさらに分解しており、経時的に含有量が減少していくことが分かった。

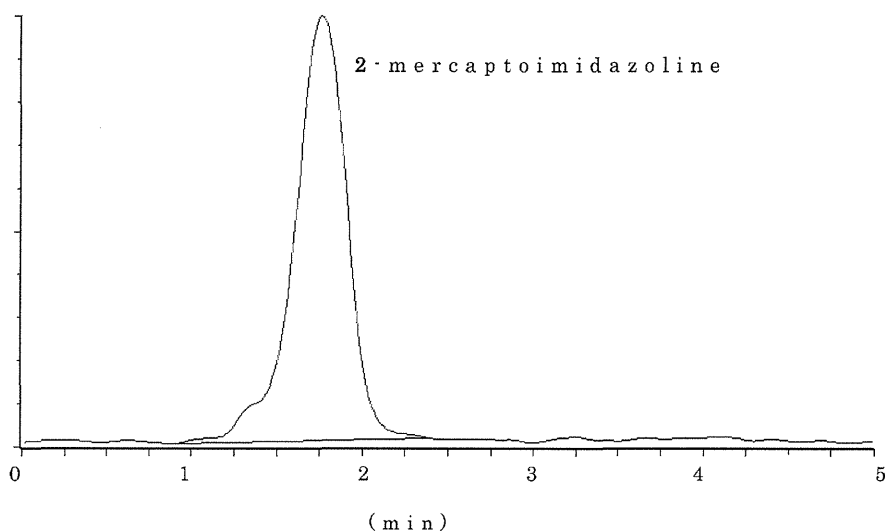


Fig. 4 LC-MS scan chromatogram of 2-mercaptoimidazoline standard solution (1 $\mu\text{g/mL}$)

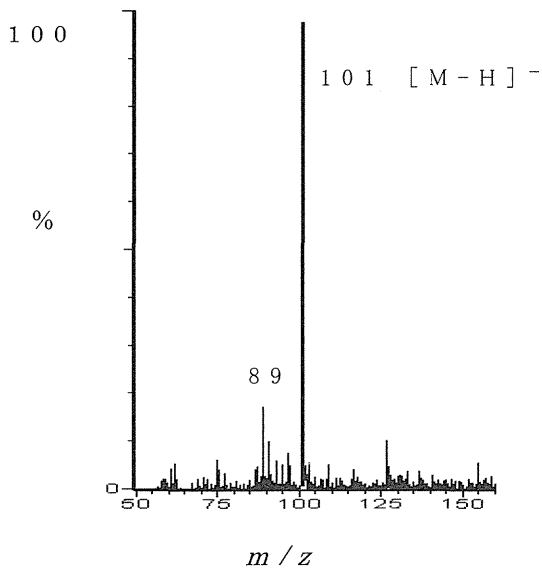


Fig. 5. LC-MS spectrum (negative mode) of 2-mercaptoimidazole standard solution (1 µg/mL)

結 論

食品用の塩素を含むゴム中の2-メルカプトイミダゾリンの試験溶液調製法および測定法の検討を行った。

試験溶液の調製法としては、試料を共栓付フラスコに入れメタノール 20 mL を加え密栓し約 40°C で一夜放置する

浸漬法により、公定法のソックスレー法とほぼ同等の測定値が得られた

測定法としては、HPLCを用い、移動相を水-メタノール(9:1)とし、メタノール抽出試験溶液に水を加えて50%メタノール溶液とすることにより妨害ピークの影響を抑えることができ、標準溶液で1 µg/mL (材質当たり2 µg/g) まで良好に測定できた。

確認法としては、GC-MSのSCANモードで標準溶液5 µg/mL, LC-MSのSCANモードで標準溶液1 µg/mLまでマススペクトルの確認が可能であった。

謝 辞

本研究は、平成21年度厚生労働科学研究費補助金食品の安心・安全確保推進研究事業「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具および洗浄剤の安全性確保に関する研究」により行った。その内容の一部は、日本薬学会第131年会(2011年3月、静岡)において発表した。

文 献

- 1) 日本薬学会編 “衛生試験法・注解2005” 2005, p. 644.
- 2) 食品衛生研究会編 “平成23年度版食品衛生小六法” 2010, p. 1721.

洗剤中のヒ素試験法および鉛試験法

(2011年12月28日受付)

(2012年4月11日受理)

六鹿元雄、山口未来、平原嘉親、河村葉子

国立医薬品食品衛生研究所

Test method of arsenic and test method of lead in detergent

(Received December 28, 2011)

(Accepted April 11, 2012)

Motoh Mutsuga, Miku Yamaguchi, Yoshichika Hirahara, Yoko Kawamura

National Institute of Health Sciences

Abstract

Test method of arsenic and test method of lead in detergent were established. Test method of arsenic content is as followed. Sample (fatty-acid type detergent: 5 g, non-fatty-acid type detergent: 1 g, detergent for automatic dish washer: 0.3 g) was dissolved in 150 mL of water. The sample solution (5 mL) was passed ODS mini-column. The elution was made up to 10 mL with water. The test solution and arsenic standard solution were added HCl and potassium iodide solution each 1 mL, and measured by AAS or ICP equipped with hydride generator. Determination limits were 0.005 $\mu\text{g/mL}$ sample solution (as As_2O_3). Test method of lead content is as followed. Sample was dissolved in 120 mL of water. If this solution was alkalinity, the solution was neutralized with 2 mol/L of nitric acid, then made up to 150 mL with water. The test solution was measured by AAS or ICP. Determination limits were 0.1 $\mu\text{g/mL}$ test solution. These test methods were very easy. Using these methods, the content levels in 10 products were determined. Arsenic and lead were not detected from all products.

Keywords : 洗剤、ヒ素、鉛、原子吸光度法、誘導プラズマ発光分光分析法

detergent, arsenic, lead, atomic absorption spectroscopy method, induced coupled plasma-atomic emission spectrometry method

I 緒言

現行の食品衛生法では食品の安全性確保のため、洗剤の規格が設定されており、もっぱら飲食器の洗浄の用に供されることが目的とされているものを除く洗剤(野菜・果実および飲食器用洗剤)については、成分規格としてヒ素、重金属、メタノール、液性の規格が設定されている。

これらのうちヒ素および重金属については、高級脂肪酸塩および高級脂肪酸エステル系界面活性剤以外の界面活性剤を含まない洗剤(脂肪酸系洗剤)では30倍、脂肪酸系洗剤以外の洗剤(非脂肪酸系洗剤)では150倍に水で希釈したものを試料溶液とし、ヒ素は三酸化二ヒ素(As_2O_3)として0.05 $\mu\text{g/mL}$ 以下、重金属は鉛として1 $\mu\text{g/mL}$ 以下と定められている。しかし、これらの試験法の操作は、加熱して水分を蒸発させたり、大量に共存する界面活性剤を完全に分解するなど煩雑であり、長時間を要する。ま

た、測定に際してはアンモニア水やピリジンといった悪臭試薬を使用する必要がある。さらに、これら試験法における合否判定はいずれも呈色を目視により判定するものであるため、人為的裁量が入りやすく精度管理等を行うことが困難である。

このように現行の試験法については多くの問題点が存在するが、長い間改正されない状況が続いており、これらの問題を解消する新しい試験法が必要である。そこで今回、原子吸光度(AAS)法および誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)法を用いたヒ素試験法および鉛試験法を検討し、簡便で精度の高い試験法を確立した。

さらに、食品衛生法でヒ素および重金属の規格対象となる洗剤は手洗い用の野菜・果実および飲食器用洗剤に限定されているが、本研究では規格対象でない、もっぱら飲食器の洗浄の用に供されることが目的とされる手洗い用洗剤(飲食器専用洗剤)や自動食器洗浄機用洗剤(食洗機

連絡先: 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1 国立医薬品食品衛生研究所 六鹿元雄

Corresponding author: Motoh Mutsuga, National Institute of Health Sciences,
1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan

用洗浄剤)への適用についても検討した。

II 実験方法

1. 試料

手洗い用洗浄剤7検体(脂肪酸系洗浄剤3検体、非脂肪酸系洗浄剤4検体)および食洗機用洗浄剤3検体。これらは市販の製品の中から、性状、界面活性剤の種類および濃度、キレート剤の配合の有無などを考慮して選択した。各試料の詳細についてはTable 1に示した。なお、顆粒状および粉末状の洗浄剤はブレンダーミキサーまたは乳鉢で粉碎して均一化したものを試験に用い、液体の洗浄剤はそのまま使用した。

2. 試薬等

水: Milli-Q SP (Millipore 社製) により精製した超純水
 硝酸: 含量 60% 精密分析用、塩酸: 含量 36% 有害金属測定用、三酸化二ヒ素 (As_2O_3): 含量 99.8% 以上シグマアルドリッチジャパン (株) 製

ヨウ化カリウム: 99.5% 以上、特級 和光純薬工業 (株) 製
 ヨウ化カリウム溶液: ヨウ化カリウム 10 g を採り、水を加えて 50 mL としたもの

ヒ素標準原液: ヒ素標準液 (含量 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 、SCP SCIENCE 社製) 1.9 mL を採り、水を加えて 25 mL としたもの (As_2O_3 として 100 $\mu\text{g/mL}$)

ヒ素標準溶液: ヒ素標準原液 1 mL を採り、水を加えて 100 mL とし、この溶液 0.5 ~ 10 mL を採り、水を加えて 100 mL としたもの (As_2O_3 として 0.005 ~ 0.1 $\mu\text{g/mL}$)

鉛標準原液: 含量 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 、SCP SCIENCE 製

鉛標準溶液: 鉛標準原液 1 mL を採り、水を加えて 100 mL とし、この溶液 0.5 ~ 10 mL を採り、水を加えて 50 mL としたもの (0.1 ~ 2 $\mu\text{g/mL}$)

ODS ミニカラム: Sep-Pak Plus C18 (360 mg)、Waters 社製

3. 装置

原子吸光光度計: AA-6800、島津製作所 (株) 製

原子吸光光度計用水素化物発生装置: HVG-1、島津製作所 (株) 製

誘導結合プラズマ発光分光分析装置: SPS7800、セイコーインスツルメンツ (株) 製

誘導結合プラズマ発光分光分析装置用水素化物発生装置: THG-1200、セイコーインスツルメンツ (株) 製

4. 測定条件

1) 原子吸光光度 (AAS) 法

ランプ電流: 12 mA (ヒ素) および 10 mA (鉛)

フレームタイプ: Air- C_2H_2

燃焼ガス流量: 2.0 L/min

測定波長: 193.7 および 197.2 nm (ヒ素)、283.3 nm (鉛)

2) 誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) 法

高周波出力: 1.2 kW

プラズマガス流量: アルゴン 16 L/min

補助ガス流量: アルゴン 0.6 L/min

キャリアーガス流量: アルゴン 0.35 L/min

測定波長: 193.696 および 197.197 nm (ヒ素)、220.353 nm (鉛)

5. 試験溶液の調製

1) ヒ素試験法

試料 (脂肪酸系洗浄剤: 5 g、非脂肪酸系洗浄剤: 1 g、食洗機用洗浄剤: 0.3 g) に水を加えて 150 mL とし試料溶液とした。メタノールおよび水各 10 mL でコンディショニングした ODS ミニカラムに試料溶液 5 mL、次いで水 4 mL を注入し、得られた溶出液に水を加え 10 mL に定容し試験溶液とした。試験溶液およびヒ素標準溶液に塩酸 1 mL およびヨウ化カリウム溶液各 1 mL を加え 15 分間放置後、水素化物発生装置を接続した AAS または ICP で測定した。ヒ素標準溶液の吸

Table 1. Detergent sample information

| Sample | No. | Form | Content of surfactant (%) | Composition of chelating agent | Wash subject | | |
|---|-----------------------------------|---------|---------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------|---|
| | | | | | Vegetable and fruit | Plate and utensil | |
| Detergent for hand wash | 1 | Liquid | 28 | | | ○ | |
| | Fatty acid based detergent*1 | 2 | Liquid | 28 | Citrate | | ○ |
| | | 3 | Powder | 61 | | | ○ |
| | | 4 *3 | Liquid | 38 | Citrate | ○ | ○ |
| | Anti-fatty acid based detergent*2 | 5 *3 | Liquid | 17 | | ○ | ○ |
| | | 6 *3 | Liquid | 5 | Citrate | ○ | ○ |
| | | 7 *3 | Liquid | 60 | | ○ | ○ |
| Detergent for automatic dishwashing machine | 8 | Granule | 1 | Citrate | | ○ | |
| | 9 | Liquid | 2 | | | ○ | |
| | 10 | Liquid | 0 | Citrate | | ○ | |

*1: Hand wash detergent that does not contain surfactants other than higher fatty acid salt or higher fatty acid ester

*2: Hand wash detergent excluding fatty acid based detergents

*3: Detergent with which regulation of Food Sanitation Law is applied