

光度または発光強度から検量線を作成し、絶対検量線法により試験溶液中のヒ素含有量 (As_2O_3 として) を定量した。

2) 鉛試験法

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 120 mL を加えて溶解した後、pH 試験紙で液性を調べ、アルカリ性の場合には 2 mol/L 硝酸で pH5 ~ 7 に中和後、いずれも水で 150 mL に定容して試験溶液とした。試験溶液および鉛標準溶液を AAS 法または ICP 法で測定し、鉛標準溶液の吸光度または発光強度から検量線を作成し、絶対検量線法により試験溶液中の鉛含有量を定量した。

III 結果および考察

1. 試料溶液の調製

現行のヒ素および重金属試験法では、脂肪酸系洗浄剤は試料を水で 30 倍、非脂肪酸系洗浄剤は試料を水で 150 倍希釈した溶液を試料溶液としており、この試料溶液を用いて試験を行うこととしている。この希釈倍率は、規格設定当時の一般的な洗浄剤の界面活性剤濃度 (15% 程度) と洗浄剤の使用基準で設定する使用時の洗浄剤の濃度 (脂肪酸系洗浄剤では界面活性剤として 0.5% 以下、非脂肪酸系洗浄剤では界面活性剤として 0.1% 以下) の比率から求められたものである。現在では洗浄剤の界面活性剤濃度は製品により様々であるが、試料溶液を各試料の界面活性剤濃度に合わせて調製すると現行の規制と整合がとれなくなってしまう。その他、界面活性剤濃度が表示されなければ試験ができない、表示された濃度が正確であるか確認する方法もないといった問題もある。そこで、試料溶液は現行規格の規定に従って調製した。

一方、食洗機用洗浄剤は主にアルカリによって汚れを分解して落とすことから、界面活性剤は含有しないか含有しても少量である。主な製品の使用時の濃度は原液の約 0.2% であることから¹⁾、500 倍に希釈した溶液を試料溶液とすることとした。

2. 現行法

1) 試料溶液の灰化

現行のヒ素および重金属の試験では、試料溶液に硝酸を加えて加熱し、激しい反応が終わったのち、硫酸および硝酸を加えて内容成分を分解する。さらに、ヒ素では水および飽和シュウ酸アンモニウム溶液、重金属では水、塩酸および硝酸により灰化することとしている。現行法に従って、各試料溶液の灰化を行ったところ、ヒ素および重金属の規格対象となる洗浄剤 (試料 4 ~ 7) では最初の硫酸および硝酸で分解を行う段階でやや時間がかかったが問題なく灰化できた。しかし、試料 1 および 3 では最初の硝酸添加時の反応が規定の量 (10 mL) で終わらず、10 ~ 15 mL の追加が必要であった。さらに試料 3 ではその後の硫酸添加時にも激しく反応し

突沸が起り、それ以降の操作にも長時間を要した。また、試料 8 および 9 では最終的に研磨剤として配合されたと考えられる無機物が不溶物として残った。

このように現行の操作は非常に煩雑であり、特に脂肪酸系洗浄剤では試料溶液を調製する際の希釈倍率が低いため、界面活性剤濃度が高く操作に長時間を要した。そのため、灰化を必要としない試験法の開発が望まれている。

2) 添加回収試験

食品衛生法でヒ素および重金属の規格対象となる洗浄剤のうち、界面活性剤の濃度が比較的高くキレート剤を含有している試料 4 を用いて添加回収試験を行った。試験溶液あたり 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ および 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるように As_2O_3 および鉛を添加し、現行法に従って試料溶液および試験溶液を調製後、ヒ素は水素化物発生装置を接続した AAS、鉛は ICP 法により定量し、回収率を求めた。その結果、ヒ素は $86 \pm 8\%$ と良好な回収率が得られたが、鉛は $55 \pm 14\%$ と低かった。この原因は、重金属試験では硫酸分解時に生成した硫酸鉛を可溶性の塩化鉛とするために塩酸を添加して蒸発乾固を行っているが、この時の塩酸の量が不十分であり、すべての鉛が溶解しなかったためと考えられた。

3. ヒ素試験法の改良

1) 測定法の検討

現行のヒ素試験法では灰化後、器具・容器包装の規格基準に規定されているヒ素試験法により、ヒ素を水素化して *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸銀と反応させた溶液を試験溶液として、 As_2O_3 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準液との呈色の比較により判定する。しかし、目視により呈色を判定するため精度管理等への対応が困難、悪臭試薬であるピリジンを使用する、といった問題点が指摘されている。

そこで、ヒ素の測定法として、汎用性が高く、定量も可能な AAS 法または ICP 法を用いた簡便な試験法を検討した。しかし、ICP 法による定量限界は約 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であり、標準溶液や試料溶液をそのまま導入したのでは感度が足りない。そのため、食品衛生法における食品添加物規格基準のヒ素試験法では、装置 B のほかに装置 C として水素化物発生装置を用いた AAS 法も規定している。この方法は ICP 法にも適用可能であり、極めて高感度にヒ素が測定できる³⁾。そこで、ヒ素を高感度で測定するため、水素化物発生装置を用いた AAS 法または ICP 法について検討した。

2) 界面活性剤成分の除去

試料溶液を灰化せずにそのまま水素化物発生装置に導入すると、界面活性剤成分が装置内の流路で発泡し測定ができなかった。そこで、界面活性剤成分を除去する方法を検討した。

界面活性剤成分は脂肪酸系、非脂肪酸系で多くの種類があるがいずれも構造内に長鎖炭化水素を有することから、ODS により保持されると考えられた。ODS ミニカラムに各試料溶液を注入し、得られた溶出液を激しく振とうしたとこ

ろ、試料4～8では泡立たず、希釈率の低い試料1および2でも泡立ちはわずかであった。このように、界面活性剤成分の大部分は ODS ミニカラムに保持されて、除去することができ、装置内で発泡せずに問題なく測定することができた。ただし、試料3は試料中の界面活性剤濃度が61%と高く、しかも脂肪酸系洗浄剤であるため、試料溶液を調製する際の希釈率も低い。そのため1回の通液では溶出液の泡立ちが多く、界面活性剤成分を十分に除去できておらず、測定は不可能と考えられた。そこで、2個連結した ODS ミニカラムに注入したところ、その溶出液は泡立たず、大部分の界面活性剤成分を除去することができた。このことから、界面活性剤濃度が高い脂肪酸系洗浄剤については ODS ミニカラムを2個連結して行うか担体容量の多いカラムを使用する必要があった。

本法では洗浄剤中の有機ヒ素も界面活性剤と同様に除去されてしまう可能性があるが、ヒ素の規格はリン酸塩の不純物として混入する可能性があるために設定されたものであり、主に水に溶解しやすい無機ヒ素を対象としている²⁾。そのため、有機ヒ素については考慮する必要はないと判断した。また、本操作により不溶物や界面活性剤以外の有機成分も除去可能である。そこで、界面活性剤をほとんど含まない食洗機用洗浄剤についても、分析装置の汚染防止のため本操作を行うこととした。

3) 測定波長

脂肪酸系洗浄剤、非脂肪酸系洗浄剤のうちそれぞれ最も界面活性剤濃度の高い試料3および7、並びに他の金属が含有している可能性がある顆粒状の食洗機用洗浄剤の試料8について、試験溶液を調製し ICP 法でヒ素の感度が最も良い 193.696 nm を用いて測定した。その結果、試料7のベースラインは低く水と同程度であったが、試料8では水や試料7と比べてベースラインがやや高く、試料3では標準溶液のピークよりも高く、正確な測定が困難であった (Fig. 1(a))。

そのため、試料溶液の希釈倍率が低い脂肪酸系洗浄剤などでバックグラウンド補正を行わずに試験を行った場合、誤判定の原因となりうるものが危惧された。AAS 法を用い 193.7 nm で測定した場合も、試料3は他の試料と比べて高い吸光度を示した。このため、AAS 法でも同様の干渉を受ける可能性があると考えられた。

そこで、次に感度が良い 197.197 nm を使用して ICP 法で測定したところ、いずれの試料においてもベースラインは低く安定していた (Fig. 1(b))。また、標準溶液のピーク形状は良好であり、ピーク高さも 193.696 nm とほとんど変わらなかった。AAS 法を用い 197.2 nm で測定した場合についても同様であり、検量線は、ICP 法、AAS 法ともに 0.0025 ~ 0.1 μg/mL の範囲で直線性がみられた。以上のことから、測定波長は、マトリックスの影響を受けにくい 197.197 nm (ICP 法) または 197.2 nm (AAS 法) とした。

4) 添加回収試験および定量限界

試料3、7および8について試料溶液あたり 0.05 μg/mL (As₂O₃ として) となるようにヒ素標準原液を添加し回収試験を行った。なお、洗浄剤にはキレート剤を配合した製品が一部存在し、その場合にはヒ素がキレート化され、ODS ミニカラムに保持されてしまうことが考えられた。そこで、キレート剤としてクエン酸塩を含有する試料2および4についても同様に ICP 法で回収試験を行い、クエン酸塩のヒ素に対する影響を確認した。

その結果、AAS 法、ICP 法ともに 80% 以上の回収率が得られ、変動係数も 10% 以下と良好であった (Table 2)。本試験法による定量限界は ICP 法、AAS 法ともに試験溶液あたり 0.0025 μg/mL、試料溶液あたり 0.005 μg/mL であり、現行の規格値の 1/10 まで定量可能であった。

以上のように、キレート剤としてクエン酸塩を含有する試料においても問題なく回収できたことから、クエン酸塩は中性～アルカリ性の状態ではヒ素をキレートしないことがわかっ

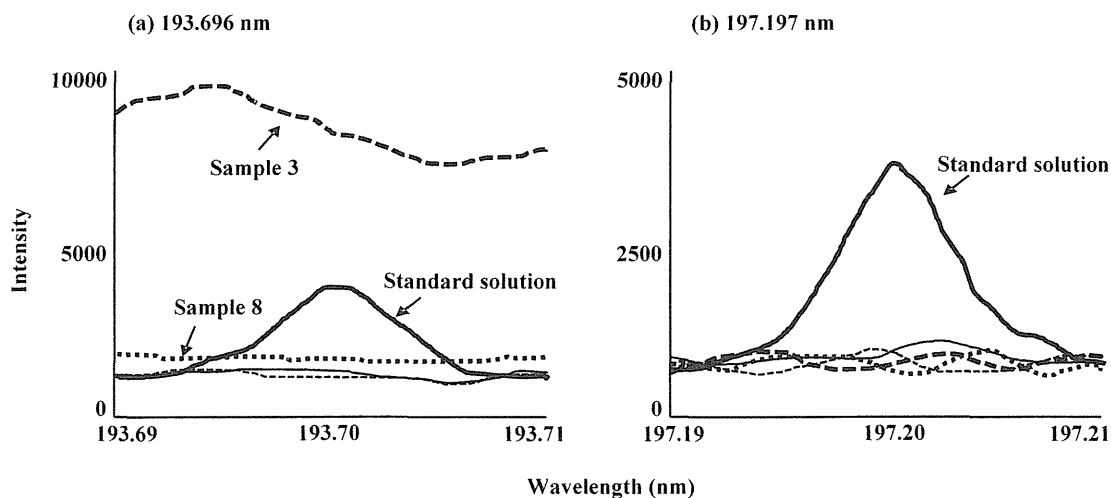


Fig. 1. ICP spectra of arsenic standard solution and some test solutions

— : Standard solution (0.05 μg/mL as As₂O₃), — : Water,
 - - : Sample 3, - · - · : Sample 7, · · · · : Sample 8

た。市販品に配合されているキレート剤はほとんどがクエン酸塩であり、今回の試料もすべてクエン酸塩であった。一方、その他のキレート剤としてエチレンジアミン四酢酸塩やグリコール酸塩等を配合した製品も存在するが、今回はこれらキレート剤についての検証できなかった。しかし、このような製品の数はいわゆる少ないため、大部分の製品においては問題なく試験可能と考えられた。

Table 2. Recovery test for arsenic

Sample No.	Recovery (%)	
	Hydride generation-AAS	Hydride generation-ICP
2 *	—	93 ± 7
3	89 ± 8	87 ± 1
4 *	—	102 ± 9
7	91 ± 10	101 ± 4
8 *	98 ± 3	85 ± 1

Each value is mean ± SD of 3 trials

Arsenic was spiked 0.05 µg/mL in sample solution (as As₂O₃)

* : Detergent which contains a chelating agent

4. 鉛試験法

1) 測定対象物の検討

現行では重金属の規格が規定されている。この試験法は重金属の総量試験と位置づけられているが、対象となるのは酢酸酸性下で硫化ナトリウム溶液によって暗色～褐色の硫化物を生成する水銀、スズ、銅、カドミウム、鉛などであり、すべての重金属が検出できるわけではない。最も感度が良いのは鉛であるが、規格値(試料溶液あたり鉛として1 µg/mL)における呈色は微弱で判断がつきにくい。重金属類、特に鉛やカドミウムについてはヒトへの暴露量が問題となっており、耐容摂取量も引き下げられる傾向にある。そのため、重金属試験のような総量試験ではなく、個別の重金属について規格値を設定し、高感度に測定することが求められている。

そこで、本報では一般に汚染を受ける可能性が高く、食品衛生上重要と考えられる鉛を対象とした試験法を検討した。

2) 測定法の選択

鉛標準溶液の定量限界はAAS法およびICP法ともに約0.1 µg/mLであり、現行の重金属の規格値である1 µg/mLは十分定量可能であった。そのため、AAS法およびICP法を用いた簡便な試験法を検討することとした。

3) 試験溶液の調製法

試料に鉛標準原液を0.5 µg/mLとなるように添加後、試料溶液を調製し灰化せずそのままICP法で測定したところ、非脂肪酸系洗浄剤では回収率が83～91%と良好であったが、脂肪酸系洗浄剤の試料3、食洗機用洗浄剤の試料8および9では回収率が66～77%とあまり良くなかった(Table 3)。

試料溶液の液性をpH試験紙で確認したところ、非脂肪酸

Table 3. States of sample solution and lead recoveries by ICP method

Sample No.	State of sample solution	Recovery (%)	
		Before neutralize	After neutralize
1	Alkaline	91	105
2	Alkaline	91	104
3	Alkaline	69	86
4	Neutral	86	—
5	Neutral	91	—
6	Neutral	83	—
7	Neutral	91	—
8	Alkaline	66	98
9	Alkaline	77	88
10	Alkaline	86	111

Each value is mean of 2 trials

Lead was spiked 0.5 µg/mL in sample solution

系洗浄剤は中性であったが、脂肪酸系および食洗機用洗浄剤の試料溶液はいずれもアルカリ性であった。鉛はアルカリ性では溶解性が低いことから、試料8および9は研磨剤成分に吸着されたために十分回収できなかったのではないかと推測された。また、試料3では試料溶液の界面活性剤濃度が高く、粘性があったため装置への導入効率が悪かったことが主な原因と考えられた。

そこで、2 mol/L 硝酸を用いて試料溶液を中和したところ、脂肪酸系洗浄剤の試料1および2では3 mL、界面活性剤濃度が高い試料3では15 mLの添加で中和できた。いずれの試料溶液も粘性はなくなったが、脂肪酸が析出して白色の乳液状となった。しかし、さらに2 mol/L 硝酸を追加して酸性にすると脂肪酸の固まりが析出し、分析装置への導入が困難となった。そのため、液性は中性の状態とどめる必要があった。また、白色の不溶物は細かいため、ろ紙やフィルターによる除去は不可能であったが、乳液状のままAAS法またはICP法で測定することが可能であり、多数の試料を測定しても、ネプライザーのつまりや感度の低下は観察されなかった。食洗機用洗浄剤については、いずれも2 mol/L 硝酸を約1 mL添加すると中和でき、外観上は特に変化は見られなかった。非脂肪酸系洗浄剤ではすべて中性であったことから中和操作を行う必要はなかった。

以上から、洗浄剤中の鉛試験法は、試料を水120 mLに溶解したのち、pH試験紙で液性を確認し、アルカリ性の場合は2 mol/L 硝酸を加えて中和した後、水を加えて150 mLに定容し試験溶液とした。また、アルカリ性でない場合はそのまま水を加えて150 mLに定容して試験溶液を調製することとした。

脂肪酸系および食洗機用洗浄剤について試験操作および回収率を確認した結果、脂肪酸系洗浄剤の試料溶液は乳液状であったが、いずれもそのまま測定でき、回収率は86%以上と良好であった。また、食洗機用洗浄剤についても回収率が88%以上と改善された。

また、キレート剤を含有する試料においても問題なく回収できており、鉛についてもキレート剤の影響は受けなかったことがわかった。

4) 添加回収試験および定量限界

試料3、7および8について、試験溶液あたり0.5 µg/mLとなるように鉛標準原液を添加し、添加回収試験を行った。その結果、いずれの試料においてもAAS法、ICP法ともに86%以上の回収率が得られた (Table 4)。試料3および7は界面活性剤濃度が高く、不溶物も他の試験溶液と比べて多かったが、その影響は見られず、変動係数も6%と良好であった。本法における試験溶液の定量限界は0.1 µg/mLであり、重金属試験における規格値の1/10まで定量可能であった。

Table 4. Recovery test for lead

Sample	No.	Recovery (%)	
		AAS	ICP
Fatty acid based detergent	3	97 ± 4	86 ± 6
Anti-fatty acid based detergent	7	93 ± 2	91 ± 6
Detergent for automatic dishwashing machine	8	94 ± 6	91 ± 3

Each value is mean ± SD of 3 trials

Lead was spiked 0.5 µg/mL in sample solution

5. 市販洗剤の調査

試料10検体について、現行法および今回確立した試験法のうちICP法を用いてヒ素および鉛含有量を測定した。その結果、いずれの試験法においてもヒ素および鉛はすべて不検出または定量限界以下であった。

IV 結論

AAS法およびICP法による洗剤中のヒ素試験法および鉛試験法を確立した。本法は灰化などの煩雑な操作は必要なく、現行の食品衛生法で定められている試験法と比べて非常に簡便であり、規格値の1/10までの定量も可能である。また、本法は現行の呈色による判定法とは異なり回収試験等による評価も可能であるため、精度管理等へも対応できる。さらに、食品衛生法で成分規格が課せられていない自動食器洗剤用洗剤にも適用可能であった。これらの試験法を用いて市販洗剤10検体を調査した結果、ヒ素および鉛はいずれからも検出されなかった。

V 謝辞

本研究の一部は、平成21年度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「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」により実施した。

VI 参考文献

- 1) 日本食品洗剤衛生協会, 食洗協シリーズ7 食品衛生に活躍する食器洗剤用洗剤, 1994, p.61-74.
- 2) 日本食品衛生協会, 食品衛生検査指針 理化学編 2005, 2005, p.1071-1073. (ISBN 978-4-88925-003-9)
- 3) Haraguchi, H., "ICP Hakkobunseki No Kiso To Oyo", Tokyo, Kodansha, 1986, p.133-135.

