

短報

合成樹脂製の器具・容器包装 におけるカドミウム及び鉛材質試験 に関する検討

関戸晴子, 清水 碧*, 垣田雅史,
田中由紀子, 飯島育代, 岸 弘子**

Study on Material Test for Cadmium and Lead from Food Contacting Product

Haruko SEKIDO, Midori SHIMIZU,
Masashi KAKITA, Yukiko TANAKA,
Ikuyo IJIMA, Hiroko KISHI

はじめに

合成樹脂製品には、安定剤や着色剤等の添加剤として重金属化合物が使用されることがあるが、カドミウム(Cd)や鉛(Pb)は毒性が強いことから、食品や器具・容器包装、子どもが口に入れる恐れのあるおもちゃ等には食品衛生法による規制があり、「食品、添加物等の規格基準」¹⁾(規格基準)により規格及び試験方法(公定法)が定められている。しかしながら、過去には外国製の土鍋からPbが溶出して輸入業者が自主回収するといった事例も発生しており、輸入時の検査で違反となる事例が後を絶たない。

公定法として示されている器具・容器包装の試験法については、これまで性能評価が実施されていないことから、国立医薬品食品衛生研究所が中心となり、現在、地方衛生研究所や登録検査機関とともに検証を実施しているところである。規格基準において、合成樹脂製の器具・容器包装の材質試験におけるCd及びPbの含有量は、それぞれ100 µg/g以下と定められている。合成樹脂製器具・容器包装の材質試験の性能評価(試験室間共同試験²⁾)に参加した際、当所では、公定法に準じ、試料を炭化し、電気炉で灰化する開放系の前処理の後、原子吸

光光度(AAS)法及び誘導結合プラズマ発光強度測定(ICP-OES)法により測定した。その結果、基準値より高濃度に含有する検体ではPbの回収率が6割程度と著しく低かった。一方、マイクロ波試料前処理装置を用いて密閉系の前処理を行った場合(マイクロウェーブ法)は高濃度でも良好な回収率が得られた。この結果から、開放系の前処理過程でPbが損失した可能性が考えられた。そこで、前処理過程での揮散や他の化合物の影響など、Pbの減少原因を解明することとした。

公定法にはAAS法の基本的な測定条件は規定されているが、ICP-OES法における測定条件は示されていない。また、試料の前処理についても、使用する器具の記載はあるが、炭化時の温度や加熱時間、炭化や灰化の終点等の詳細な試験方法が示されていない。検査担当者の判断により実施しなければならない部分が多いことから、ICP-OES法を用いて、灰化容器の選択、炭化操作、電気炉での灰化条件等について詳細に検討することとした。その結果、分析値の担当者間における偏差を狭め、Pbの回収率の向上につながる知見が得られたので報告する。

方法

1. 試料

市販の合成樹脂製容器7試料(ポリエチレン製(PE)1試料, ポリプロピレン製(PP)2試料, ポリスチレン製(PS)1試料, ポリエチレンテレフタレート製(PET)3試料), 試験室間共同試験で配付されたポリ塩化ビニル製ペレット(PVC)3試料, 及び認証標準物質2試料(NMIJ CREM8123-a(PVC):PVC-H193, NMIJ CREM8133-a(PP):PP-H171)を用いた。

2. 試薬及び試液等

Cd標準原液は和光純薬工業(株)原子吸光分析用1000 µg/ml, Pb標準原液は和光純薬工業(株)原子吸光分析用1000 µg/ml, イットリウム(Y)標準原液は和光純薬工業(株)原子吸光分析用1000 µg/mlを用いた。

硫酸、塩酸、硝酸は和光純薬工業(株)精密分析用または有害金属測定用を用いた。

Cd及びPb標準溶液は、各標準原液を0.1mol/l硝酸溶液を用いて適宜希釈して添加回収試験及び検量線用標準溶液に使用した。

内部標準として0.1mol/l硝酸溶液を用いて100 µg/mlとしたY溶液を使用した。

3. 装置及び測定条件

ホットプレート(HP)はAS ONE製CHP-250DN, 電気炉はADVANTEC社製FUL232A, ICP-OES装置はAgilent社製720を使用した。ICP-OESの測定条件を表1に示す。

神奈川県衛生研究所 理化学部

〒253-0087 茅ヶ崎市下町屋1-3-1

* 現 神奈川県健康医療局生活衛生部業務課

**前 理化学部

表 1 ICP-OES測定条件

装置	Agilent 720
測定波長	Cd : 214.439, 226.502, 228.802 Pb : 217.000, 220.353, 283.305 Y (IS) : 360.074, 371.029, 378.869
パワー	1.20Kw
ネブライザーフロー	0.75ml/min
試料取り込み遅延時間	15sec
繰り返し測定時間	15sec

4. 試験溶液の調製方法

細切した試料約1.0gを耐熱ガラス製の容器（トールピーカー）に採り硫酸2mlを加え一晩室温放置した後、HP上で90℃から450℃まで徐々に加熱した。まずHPの温度を90℃に設定し、10℃上昇後4分保持を繰り返し、200℃になったところで30分保持した。それから10℃上昇後6分保持を繰り返し、260℃になったところで15分保持した後、10℃上昇後6分保持を繰り返し、300℃になったところで1時間保持した。更に10℃上昇後4分保持を繰り返し、450℃になったところで3時間保持した。硫酸の白煙がほとんど出なくなり、大部分が炭化したのを確認してHP上での加熱を終了とした。これを約450℃の電気炉で12時間加熱して灰化した。この残留物に塩酸（1→2）5mlを加えてかき混ぜ、水浴上で乾固直前まで塩酸を蒸発させ、水浴から降ろして余熱で乾固させた。冷後0.1mol/l硝酸溶液20mlを加えてろ紙（5C）を用いてろ過し、試験溶液とした。

5. 定量

試験溶液及び検量線用標準溶液について、内部標準にY溶液を用いて測定を実施した。定量に使用する波長はCd：228.802nm、Pb：283.305nm、Y：371.029nmとした。検量線はCd0.005～2μg/ml、Pb0.05～20μg/mlで作成し、定量下限値はCd、Pbともに0.5μg/ml（基準値の1/10（10μg/g））とした。

結果及び考察

1. ICP-OES測定条件

Cd、Pbの測定波長についてはピーク形状及び強度を考慮して3波長ずつ選択し測定を実施した。定量には3波長の中で最も強度の強い波長であるCd：226.502nm、Pb：220.353nmを選択しようと考えた。しかし、標準溶液では問題がなかったが、検討試料測定時、近傍に妨害ピークが認められた。そこで、測定した3波長のうち近傍に妨害ピークが認められなかったCd：228.802nm、Pb：283.305nmを定量に選択した。残りの2波長についてはピーク形状、妨害ピークの確認に使用した。Yに

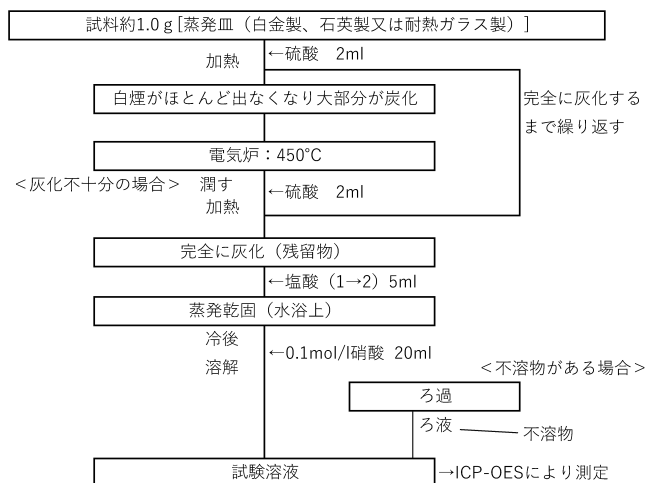


図 1 試験溶液の調製方法（公定法）

ついては一般的に使用されている371.029nmを選択した。

2. 検量線

Cd0.005～2μg/ml、Pb0.05～20μg/mlで作成した。Cd、Pbともに0.9999以上の相関係数が得られた。

3. 試験溶液調製方法の検証

公定法の調製方法を図1に示す。公定法では、詳細な方法が記載されていないため、検査機関や検査担当者によって差異が生じる可能性が考えられる。そこで使用する容器、硫酸を加えた後の炭化条件、電気炉での灰化条件と灰化の終点について検証した。

（1）灰化容器の選択

使用する灰化容器について、白金製の蒸発皿（白金皿）と耐熱ガラス製のピーカー（ピーカー）を比較した。試料には、PET、PP、PSの3材質を細切し、約1.0gにCd及びPb標準液を100μg/gずつを添加したものを用いた。炭化にはHPを使用し、加熱温度と炭化の状態を詳細に確認できるようにした。HP上での加熱は、まず100℃から300℃まで10分ごとに20℃ずつ温度を上げる条件とした。電気炉での加熱は450℃6時間、完全に灰化するまで内容物を硫酸で潤して再び加熱する操作を繰り返した。完全灰化の終点は、食品衛生検査指針理化学編20053)を参考とし、ほとんど白色の灰分となった点とした。

灰化容器の違いによる回収率を表2に示す。PETにおけるPbの回収率が白金皿を使用した場合に80.0%となった以外は、ピーカー、白金皿ともに90%以上の回収率が得られた。灰化のために、加熱した回数、加えた硫酸の量は異なるが、回収率に大きな差は認められなかった。

ピーカーは炭化状態が明白に観察できたことから、これを灰化容器とした。また、HP上での炭化操作による

表2 灰化容器の違いによる回収率 (%) (n=1)

測定 元素	測定波長 (nm)	PET		PP		PS	
		白金皿	ピーカー	白金皿	ピーカー	白金皿	ピーカー
		加熱3回	加熱2回	加熱2回	加熱2回	加熱4回	加熱4回
Cd	228.802	91.4	101	103	102	103	102
Pb	283.305	80.0	99.8	93.7	95.1	95.6	96.6

試料の飛散を防ぐため、時計皿で蓋をして加熱したところ、蓋に試料の一部が付着してしまうことがあった。コンタミネーションは防止できるが、試料量の減少につながる恐れもある。そこで、容器外への飛散が少ないトルビーカーの使用が有効であると考えられた。

(2) HP上での炭化条件と電気炉灰化条件

灰化容器の選択で3試料の添加回収率がCd、Pbともに80%以上の良好な結果が得られたため、加熱条件は変えずに、HP炭化-電気炉灰化の加熱回数を1～3回と設定し、炭化及び灰化の状態について検証を実施した。容器は試験室間共同試験時に使用していた白金皿とした。材質はPPを選択し、細切した試料約1.0gにCd及びPb標準液を1000 μ g/g (基準値の10倍) ずつ添加したものをを用いた。結果を表3に示す。回収率はCd、Pbいずれも80～110%の範囲であり、加熱回数、硫酸の添加量は異なるが、結果に大きな差は認められなかった。

さらに、試験室間共同試験で使用したPbの回収率が低かった検体PVC (高濃度) を試料として、同様に検証した。結果を表3に示す。加熱回数が増えるにつれて、Cd、Pbともに回収率の低下が認められ、加熱回数3回では回収率が40%を下回った。Cdは2回目までは回収率90%以上であったが、Pbは2回で約70%となり、元素により回収率の低下に差があった。灰化の終了をほとんど白色の灰分となった点と設定していたが、今回加熱回数1～2回では残留物は黒色～茶褐色の顆粒物であった。白色でなくても良好な回収率が得られていることから、白色になるまで灰化を繰り返す必要はなかった可能性がある。試験室間共同試験時には、HP炭化-電気炉灰化の加熱を2～3回実施していたこと、灰化の終点を白色としていたことから、Pbが減少した原因は加熱回数過多であったと判断した。

Cd及びPb標準液を添加したPPを用いた検証結果ではPb回収率低下の現象を再現できなかったこと、あらかじめ試料にCd、Pbを添加済のPVC (高濃度) を用いた検証結果ではPb回収率低下の現象を再現できたことから、合成樹脂の種類や標準試料の添加方法によっても、HP炭化-電気炉灰化の加熱回数における回収率に差異が生じていることが予想された。そのため、前処理法を検討するには、Cd、Pb添加済の認証標準物質を用いる必要があると思われた。

表3 加熱回数の違いによる回収率 (%) (n=1)

測定 元素	測定波長 (nm)	PP			PVC(高濃度)		
		白金皿			白金皿		
		加熱1回	加熱2回	加熱3回	加熱1回	加熱2回	加熱3回
Cd	228.802	104	109	114	91.5	93.6	36.7
Pb	283.305	104	83.0	105	93.8	73.4	33.0

表4 電気炉灰化時間による回収率 (%) (n=3)

測定元素	測定波長	電気炉 灰化時間	PVC-H193	PP-H171
Cd	228.802nm	12 h	84.2 $\pm$ 2.8	81.3 $\pm$ 3.6
		24 h	89.6 $\pm$ 0.3	80.6 $\pm$ 6.3
		48 h	86.7 $\pm$ 3.8	84.1 $\pm$ 3.1
		60 h	84.4 $\pm$ 2.3	83.1 $\pm$ 2.7
Pb	283.305nm	12 h	85.3 $\pm$ 1.4	82.0 $\pm$ 4.2
		24 h	70.3 $\pm$ 13.6	80.3 $\pm$ 6.1
		48 h	66.9 $\pm$ 6.8	85.0 $\pm$ 2.4
		60 h	86.3 $\pm$ 1.7	84.1 $\pm$ 1.8

トルビーカー使用、加熱回数1回

(3) 試験溶液の調製方法

再現性の良い安定した試験方法の整備を目指して、再度HP炭化-電気炉灰化の加熱温度や保持時間等の条件を検討することとした。容器は(1)の検討結果からトルビーカーを使用することとした。加熱回数は、表3に示す検証結果において90%以上の回収率が得られたことから、1回とした。検討試料は認証標準物質2試料(PVC-H193及びPP-H171)とした。

条件検討の結果、硫酸で浸潤させ、HPの温度を90℃に設定し、10℃上昇後4分保持を200℃になるまで繰り返し、200℃になったところで30分保持、それから10℃上昇後6分保持を260℃になるまで繰り返し、260℃になったところで15分保持、その後、10℃上昇後6分保持を300℃になるまで繰り返し、300℃になったところで1時間保持、更に10℃上昇後4分保持を繰り返し、450℃になったところで3時間保持、硫酸の白煙がほとんど出なくなり、大部分が炭化したことを確認してHP上での加熱終了とした。これを約450℃の電気炉で12～60時間加熱して灰化した。結果を表4に示す。12時間と60時間ではPVC-H193及びPP-H171のどちらの試料もCd、Pbともに80%以上の回収率が得られた。しかし、PVC-H193では24時間と48時間でPbの回収率が約70%となってしまった。12時間でも十分な回収率が得られていたことから、電気炉での灰化時間は12時間とし、HPでの炭化条件は90℃から10℃ずつ徐々に加熱していく方法を前処理法として採用することにした。

4. 市販品における実態調査

3. の検討結果を踏まえ、公定法に記載のない炭化時の温度や加熱時間等詳細な条件を設定した本前処理法を

表5 測定結果 ($\mu\text{g/g}$) (n=1)

No.	試料	Cd, Pb含有量	Cd		Pb
			228.802nm	283.305nm	
1	市	PE (弁当箱フタ)	—	ND	ND
2	販	PP (弁当箱本体)	—	ND	ND
3	の	PS (トレイ)	—	ND	ND
4	合	PET (炭酸飲料)	—	ND	ND
5	成	PET (清涼飲料A)	—	ND	ND
6	樹	PET (清涼飲料B)	—	ND	ND
7	脂	PP (保存用コンテナ)	—	ND	ND
8	共同試験 試料	PVC (無添加)	Cd:<5 Pb:<5	ND	ND
9		PVC (低濃度)	Cd:9.46 Pb:193	ND	154.2(78.8%)
10		PVC (高濃度)	Cd:93.3 Pb:946	69.8(73.7%)	871.0(92.1%)
11	認証標準物質	PVC-H193	Cd:95.62 Pb:965.5	71.5(74.8%)	872.1(90.2%)
12	物質	PP-H171	Cd:94.26 Pb:949.2	77.0(81.7%)	759.0(80.0%)

定量下限値未満はND、No.9~12は括弧内に回収率を併記

用いて、市販の合成樹脂製容器7試料(PE 1試料, PP 2試料, PS 1試料, PET 3試料)ならびに試験室間共同試験で配付されたPVC 3試料の計10試料と検査における精度管理の真度試験用として認証標準物質2試料(PVC-H193及びPP-H171)の計12試料の測定(n=1)を実施した。その結果を表5に示す。

市販の合成樹脂製容器からのCd及びPbはすべて定量下限値未満であり、基準に適合していた。また、試験室間共同試験で配付されたPVC 2試料(低濃度及び高濃度)と認証標準物質2試料(PVC-H193及びPP-H171)から検出された値はCd: 69.8~77.0 $\mu\text{g/g}$, Pb:154.2~872.1 $\mu\text{g/g}$ であった。その回収率はCd: 74~82%, Pb: 79~92%となり、食品GLP^①で規定されている70~120%の範囲内であった。今回PVC(低濃度)試料から検出したCdは定量下限値未満であったため不検出とした。

認証標準物質(PVC-H193)のCd及びPb回収率は、PVC(高濃度)と相違ない結果であったことから、精度管理試料として認証標準物質を使用することは試験操作を担保するために有用であると考えられた。

まとめ

公定法における合成樹脂のCd及びPb材質試験について、ICP-OES法を用いて、記載のない炭化時の温度や加熱時間、炭化の終点や灰化の終点等の詳細な条件を検討した。使用する容器は耐熱性のトールビーカー、硫酸を加えた後の炭化操作は1回とし、90℃から450℃まで10℃ずつ徐々に上昇して炭化させた後、電気炉での灰化時

間を12時間とすることで70~120%の回収率が得られた。合成樹脂の種類や添加方法の違いにより、Cd、Pbの回収率は、HP炭化-電気炉灰化の加熱回数が増加することで、大きな影響を受けることが判明したことから、試験室間共同試験でPbの回収率が低くなってしまった原因を把握することができた。さらに、詳細な条件を設定したことで、検査担当者の判断による部分が少なくなり、個人による差異のない試験法としての実施が可能となった。また、標準溶液を添加した試料では材質試験の回収率低下を再現できなかったことや実態調査の結果から、検査の際に精度管理の真度試験用として認証標準物質2試料(PVC-H193 及びPP-H171)を用いることは、検査の信頼性確保の点で有効であると考えられた。本法における回収率が70~120%であったことから、行政検査に十分適用できると考える。しかし、検討した認証標準物質の材質や試行回数がやや不足していることから、今後も室内再現性試験を実施し、高精度で再現性の高い試験法となるよう検討する予定である。

謝時

本検討を実施するにあたり、検討試料として、試験室間共同試験にて分与された検体の使用の許可等、ご協力を頂きました国立医薬品食品衛生研究所の六鹿元雄先生に深謝いたします。

参考文献

- 1) 食品、添加物等の規格基準、厚生省告示第370号、昭和34年12月28日

- 2) 六鹿元雄：合成樹脂製器具・容器包装におけるカドミウムおよび鉛材質試験法の性能比較，食品衛生学雑誌, 55, 269-278 (2014)
- 3) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針理化学編2005, 898-900, 2005, 日本食品衛生協会
- 4) 厚生労働省生活衛生局食品保健課長通知，食品衛生検査施設等における検査等の業務管理の実施について，衛食第117号，平成9年4月1日