

食品用器具・容器包装及びがん具の溶出試験におけるヒ素の分析

安野哲子, 六鹿元雄, 金子令子, 羽石奈穂子,
中里光男, 伊藤弘一, 河村葉子

Determination of Arsenic Migrated from Equipment and Packages for Food, and Toys

Tetsuko YASUNO, Motoh MUTSUGA, Reiko KANEKO, Nahoko HANEISHI,
Mitsuo NAKAZATO, Koichi ITO and Yoko KAWAMURA

食品用器具・容器包装及びがん具の溶出試験におけるヒ素の分析

安野 哲子*, 六鹿 元雄**, 金子 令子*, 羽石 奈穂子*,
中里 光男*, 伊藤 弘一***, 河村 葉子**

Determination of Arsenic Migrated from Equipment and Packages for Food, and Toys

Tetsuko YASUNO*, Motoh MUTSUGA**, Reiko KANEKO*, Nahoko HANEISHI*,
Mitsuo NAKAZATO*, Koichi ITO*** and Yoko KAWAMURA**

Keywords : ヒ素 arsenic, 溶出 migration, 器具 equipment, 容器包装 package, がん具 toy, ICP/質量分析法 ICP/MS

はじめに

ヒ素は原材料の一部又は不純物としてセラミック（ガラス、陶磁器、ホウロウ引き）、ゴム及び金属製器具・容器包装、がん具などに含有される可能性がある¹⁾。

JECFAではヒ素の暫定耐容週間摂取量（PTWI）を0.015 mg/kg体重としている。ヒ素が大量に溶出した場合には健康に影響を与えるおそれがあるため、食品衛生法では一部の器具・容器包装等の溶出試験においてヒ素の規格値を設定し、安全性を確保している。

しかし、現行法で規格値が設定されているのは金属缶（As₂O₃として0.2 µg/mL以下）とがん具の一部（As₂O₃として0.1 µg/mL以下）のみである。

また、セラミック製品については、昭和61年4月1日付の規格基準改正（厚生省告示第84号）により、原材料の純度が向上していることなどを考慮してヒ素の試験項目が規格から削除された経緯がある²⁾。しかし、近年は安価な輸入品が増加しており、これについての情報が望まれている。

その他の製品については、ヒ素に関する規格が設定されておらず、またヒ素の溶出量に関する情報もほとんどない。

一方、ヒ素の溶出試験法については、平成18年3月31日付の規格基準改正（厚生労働省告示第201号）により、従来の臭化第二水銀紙を用いる装置A法からジエチルジチオカルバミン酸銀のピリジン溶液を用いる装置B法に改正された。A法で使用される有害試薬を排除するためであるが、B法は操作が煩雑であることやピリジンが不快臭を発生などの理由から、簡便な機器分析法の導入が期待されている。

そこで、溶出試験におけるヒ素を簡便に定量できる機器分析法としてICP/質量分析法（ICP/MS）、ICP発光分光分析法（ICP）、水素化物発生/原子吸光度法（HG/AAS）、水素化物発生/ICP発光分光分析法（HG/ICP）及び蛍光X線分析法（XRF）を検討した。更に、セラミック製品、ゴム製品、金属製品及びがん具についてヒ素溶出量の実態調査

を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

平成17～18年度に入手したセラミック（ガラス及び陶磁器）製品69試料、ゴム製品24試料、金属製品24試料及びがん具19試料の計136試料を用いた。

2. 試薬

クエン酸一水和物、水酸化ナトリウム、ヨウ化カリウム：JIS試薬特級、塩酸、酢酸、硝酸：精密分析用、テトラヒドロホウ酸ナトリウム（水素化ホウ素ナトリウム）：原子吸光分析用、ヒ素標準液（As 100 mg/L）：計量標準試薬以上、いずれも和光純薬工業製を用いた。

3. 標準溶液

ICP/MS、ICP及びXRF用：ヒ素標準液を水、0.5%クエン酸溶液又は4%酢酸で適宜希釈して調製した。ただし、ICP/MS及びICP用は、水で希釈した場合、100 mLに対し硝酸0.25 mLを添加して標準溶液とした。HG/AAS及びHG/ICP用：ヒ素標準液を水で200倍に希釈し、その適量を50 mLのメスフラスコにとり、水、0.5%クエン酸溶液又は4%酢酸25 mLを加え、更に塩酸10 mLと20%ヨウ化カリウム溶液5 mLを加えて水で定容にして標準溶液とした。添加回収試験用：ヒ素標準液を水で希釈してAs 0.1, 0.5, 1 µg/mLとし、これを標準溶液とした。

4. 装置

ICP/質量分析計：ヒューレットパッカード製HP4500、ICP発光分光分析計：サーモジャーレルアッシュ製IRIS Advantage、水素化物発生/原子吸光度計：日立製作所製Z5300（HFS3付）、水素化物発生/ICP発光分光分析計：エ

* 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部

*** 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科

スアイアイ・ナノテクノロジー製SPS7800 (THG1200付),
蛍光X線分析装置: リガク製ZSX Primus II, 恒温器: ヤマ
ト科学製IN600及びDN600

5. 試験溶液の調製

1) **セラミック製品** 食品衛生法の「ガラス製, 陶磁器製
又はホウロウ引きの器具又は容器包装」の試験溶液調製法
に従い, 試料に 4%酢酸を満たして (満たせない場合は 1
 cm^2 につき 2 mL の 4%酢酸を用い), 25°Cの恒温器中に 24
h 放置したのち, 溶出液を試験溶液とした.

2) ゴム製品

(1) **ほ乳器具** 食品衛生法の「ゴム製ほ乳器具」の重金属
溶出試験の試験溶液調製法に従い, 試料 1 gにつき 20 mLの4
%酢酸を用い, 40°Cの恒温器中に24 h放置したのち, 溶出
液を試験溶液とした.

(2) **その他のゴム製品** 食品衛生法の「ゴム製の器具 (ほ
乳器具を除く.) 又は容器包装」の重金属溶出試験の試験
溶液調製法に従い, 試料 1 cm^2 につき 2 mLの4%酢酸を用い,
60°C (使用温度が100°Cを超える場合は95°C) の恒温器中に
30 min放置したのち, 溶出液を試験溶液とした.

3) 金属製品

(1) **金属缶** 食品衛生法の「金属缶」のヒ素の試験溶液調
製法に従い, 試料に水を満たして, 95°C (内容食品がpH 5
以下の場合は0.5%クエン酸溶液を満たして, 60°C) の恒温
器中に30 min放置したのち, 溶出液を試験溶液とした. た
だし, 溶出溶媒が水の場合は, 溶出液100 mLに対し硝酸0.25
mLを加えて試験溶液とし, 溶出溶媒が0.5%クエン酸溶液
の場合は, 溶出液をそのまま試験溶液とした.

(2) その他の金属製品

食品衛生法では金属類の溶出試験が設定されていないた
め, 衛生試験法・注解の「その他の金属製品」の溶出液調
製法¹⁾に従った.

① **煮沸用器具** 試料の有効内容積を測定し, その2/3容量
の4%酢酸を加え, ふたをして10 min穏やかに沸騰させたの
ち, 直ちに液をメスシリンダーに移し, 冷後4%酢酸を加え
て有効内容積と同量にして試験溶液とした. 液体を満たす
ことのできない試料は 1 cm^2 につき 2 mLの4%酢酸を用い,
ふたをして10 min穏やかに沸騰させたのち, 溶出液を試験
溶液とした.

② **非煮沸用器具** 試料に4%酢酸を満たして (満たせない
場合は 1 cm^2 につき 2 mLの4%酢酸を用い), 25°Cの恒温器
中に24 h放置したのち, 溶出液を試験溶液とした.

4) がん具

(1) **ゴム製おしゃぶり** 食品衛生法では, ゴム製おしゃぶ
りはゴム製ほ乳器具と同じ試験を行うことになっているた
め, 食品衛生法の「ゴム製ほ乳器具」の重金属溶出試験の
試験溶液調製法に従った. 歯固めもこれに倣って行った.
試料 1 gにつき 20 mLの4%酢酸を用い, 40°Cの恒温器中に24
h放置したのち, 溶出液を試験溶液とした.

(2) **その他のがん具** 食品衛生法の「おもちゃ」のヒ素の

試験溶液調製法に従った. 試料 1 cm^2 につき 2 mLの水を用
い, 40°Cの恒温器中に30 min放置したのち, 溶出液100 mL
に対し硝酸0.25 mLを加えて試験溶液とした.

6. ヒ素の測定法

1) **ICP/MS** 試験溶液を装置に導入し, 質量数75のイオン
強度を測定して, 試験溶液と同じ溶媒の標準溶液 (As 0,
0.0005, 0.001及び0.01 $\mu\text{g/mL}$) を用いて作成した検量線に
より定量した.

2) **ICP** 試験溶液を装置に導入し, 波長193.759 nmにおけ
る発光強度を測定して, 試験溶液と同じ溶媒の標準溶液
(As 0, 0.05, 0.1及び1 $\mu\text{g/mL}$) を用いて作成した検量線に
より定量した.

3) **HG/AAS** 試験溶液25 mLを50 mLのメスフラスコにとり,
塩酸10 mLと20%ヨウ化カリウム溶液5 mLを加えて水で定
容にしたのち, 1.2 mol/L塩酸及び1%水素化ホウ素ナトリウ
ム-0.4%水酸化ナトリウム溶液と共に水素化物発生装置に
導入して反応させ, 発生した水素化物を空気-アセチレン炎
で加熱した石英セルに送り, 波長193.7 nmにおける吸光度
を測定して, 標準溶液 (As 0, 0.0005, 0.001, 0.005及び0.01
 $\mu\text{g/mL}$) を用いて作成した検量線により定量した.

4) **HG/ICP** 試験溶液25 mLを50 mLのメスフラスコにとり,
塩酸10 mLと20%ヨウ化カリウム溶液5 mLを加えて水で定
容にしたのち, 1 mol/L塩酸及び1%水素化ホウ素ナトリウ
ム-0.5%水酸化ナトリウム溶液と共に装置に導入し, 発生
した水素化物の波長193.696 nmにおける発光強度を測定し
て, 標準溶液 (As 0, 0.005, 0.01, 0.05及び0.1 $\mu\text{g/mL}$) を
用いて作成した検量線により定量した.

5) **XRF** 試験溶液500 μL をとり, 点滴ろ紙に滴下して40
°Cの恒温器中で乾燥させた. これをアルミニウム製の中空
カップ上に置き, 厚さ6.0 μm のポリプロピレンフィルムで
覆って試料ホルダにセットし, $K\alpha$ 線のピーク強度を測定
して, 標準溶液 (As 0, 0.05, 0.1, 0.5及び1 $\mu\text{g/mL}$) を用
いて作成した検量線により定量した.

測定条件: 測定径 30 mm, 雰囲気 真空, ターゲット Rh,
管球出力 50 kV-50 mA, フィルタ F-Cu, 結
晶 LiF1, 検出器 SC

7. 添加回収試験

添加回収試験用標準溶液0.1 mLをとり, 各試料の試験溶
液を加えて10 mLとした. この溶液を試験溶液と同様に操
作して, 添加回収率を求めた. ただし, 試験溶液中のヒ素
含有量が0.003 $\mu\text{g/mL}$ 未満の試料にはAs 0.1 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶
液を, 0.003以上0.01 $\mu\text{g/mL}$ 未満の試料にはAs 0.5 $\mu\text{g/mL}$ の
標準溶液, 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 以上の試料にはAs 1 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶
液をそれぞれ用いて行った.

結果及び考察

1. ヒ素測定法の検討

水 (硝酸添加), 0.5%クエン酸溶液又は4%酢酸の3種類

の溶媒で調製した標準溶液を用いて検量線を作成し、各分析法における溶媒の影響を調べるとともに、各測定法の検量線の直線性、再現性、定量限界を明らかにした。ただし、水素化物発生法ではヒ素をⅢ価にするための予備還元時に塩酸を加えることから、また、XRFでは点滴ろ紙を乾燥させることにより揮発性の酸も揮散するため、溶媒が水でも硝酸は添加しなかった。

1) ICP/MS ヒ素のイオン強度は、図1に示すように4%酢酸が最も強く、次いで0.5%クエン酸溶液、水（硝酸添加）の順に3溶媒間で大きな差が見られた。しかし、いずれの溶媒でも0~0.01 µg/mLの検量線の相関係数は0.9999と良好で、0.001 µg/mLのイオン強度の変動係数も1%以下と安定していた（表1）。そこで、溶出溶媒の影響を回避するため、試験溶液と標準溶液の溶媒は同じにすることとした。なお、定量下限は3溶媒とも0.0005 µg/mLであり、0.5 µg/mLまで定量可能であった。

2) ICP 本法では、図1に示すように4%酢酸と他の2溶媒との間でヒ素の発光強度に差が見られた。しかし、いずれの溶媒でも0~1 µg/mLの検量線の相関係数は0.9999、0.1 µg/mLの発光強度の変動係数は3%以下と良好であり（表1）、溶出溶媒の影響は、試験溶液と標準溶液の溶媒を同じにすることで回避できる。定量下限は3溶媒とも0.05 µg/mLであった。

3) 水素化物発生法 HG/AAS及びHG/ICPの2法とも溶出溶媒による差は認められなかった。HG/AASでは、0~0.01 µg/mLの検量線の相関係数は0.9999、0.005 µg/mLの吸光度の変動係数は1%以下（表1）、定量下限は0.0005 µg/mLであった。HG/ICPでは、0~0.1 µg/mLの検量線の相関係数は0.9980、0.05 µg/mLの発光強度の変動係数は3%以下（表1）、定量下限は0.005 µg/mLであった。

4) XRF 本法においても溶出溶媒による差は認められなかった。0~1 µg/mLの検量線の相関係数は0.9992、0.1 µg/mLのKα線のピーク強度の変動係数は8%以下（表1）、定量下限は0.05 µg/mLであった。なお、Kα線はヒ素を高感度で測定できるが、鉛のLα線と重なるため、その影響を受ける可能性がある。鉛の影響を排除するにはKβ1線を用いて測定する。Kα線より感度が低下するが、試験溶液を濃縮

し、10倍濃度の標準溶液（As 0, 0.5, 1, 5及び10 µg/mL）で作成した検量線により定量できる。この検量線の直線性及び再現性はKα線のものと同程度であった。ただし、試験溶液を濃縮した場合、溶出溶媒の酢酸は揮散して測定に影響しないが、クエン酸は濃縮されて点滴ろ紙上に残る。そこで、クエン酸濃度の影響について検討した。ヒ素標準液を0.5又は5%クエン酸溶液で希釈してAs 0.5 µg/mLの標

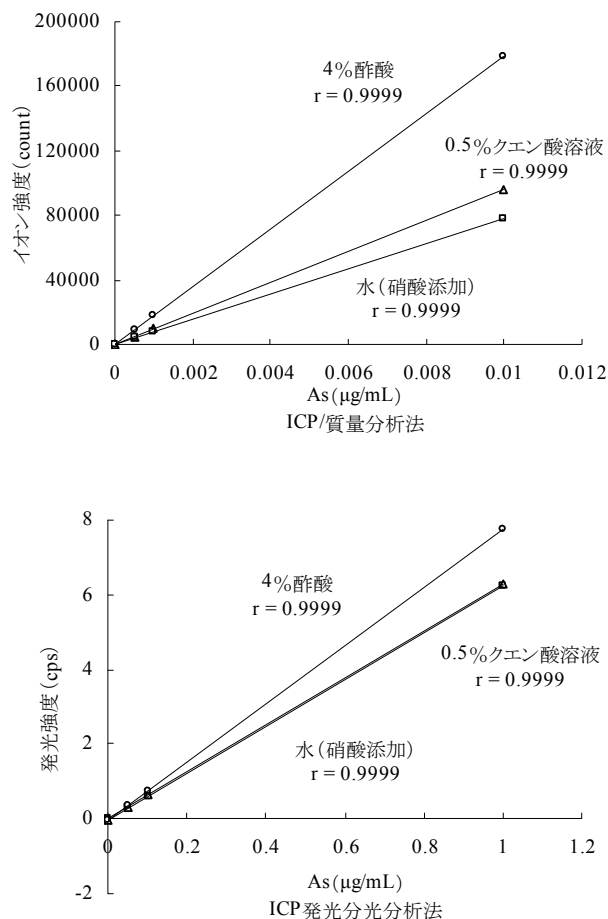


図1. ヒ素の検量線

表1. 測定強度の再現性

| 溶媒 | 測定強度 | | | | | | | | | |
|----------------|---------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|---------------------------|---------|--------------------------|---------|
| | ICP/MS | | ICP | | HG/AAS | | HG/ICP | | XRF | |
| | 平均値 ^a count | CV % | 平均値 ^b cps | CV % | 平均値 ^c abs | CV % | 平均値 ^d count | CV % | 平均値 ^e kcps | CV % |
| 水 ^f | 8000 | 0.88 | 0.56 | 2.5 | 0.097 | 1.1 | 16000 | 1.8 | 0.0053 | 6.2 |
| 0.5%クエン酸溶液 | 9900 | 0.63 | 0.57 | 3.0 | 0.097 | 0.83 | 16000 | 3.2 | 0.0058 | 4.2 |
| 4%酢酸 | 18000 | 0.98 | 0.73 | 1.6 | 0.099 | 0.91 | 15000 | 1.1 | 0.0056 | 7.7 |

ICP/MS: ICP/質量分析法, ICP: ICP発光分光分析法, HG/AAS: 水素化物発生/原子吸光度法, HG/ICP: 水素化物発生/ICP発光分光分析法, XRF: 蛍光X線分析法

a: As 0.001 µg/mL (n = 5), b: As 0.1 µg/mL (n = 5), c: As 0.005 µg/mL (n = 5), d: As 0.05 µg/mL (n = 3), e: As 0.1 µg/mL (n = 5)

f: ICP/MS及びICPでは、100 mLに対し硝酸0.25 mLを添加して測定した。

準溶液を調製し、Kβ1線のピーク強度を比較した。その結果、0.5%クエン酸溶液では0.0045 kcps (n=5, 変動係数7.6%)、5%クエン酸溶液では0.0044 kcps (n=5, 変動係数6.7%)で、10倍程度の濃縮では測定強度に差がないことがわかった。

5) ヒ素測定法の比較 今回検討したICP/MS, ICP, HG/AAS, HG/ICP, XRFは、いずれも検量線の直線性や再現性に問題はなく、定量下限も0.05 (As₂O₃として0.07) μg/mL以下であり、現行の金属缶(規格値As₂O₃として0.2 μg/mL以下)やがん具(規格値As₂O₃として0.1 μg/mL以下)の試験に使用することができる。ただし、一般には規格値の1/10まで測定できることが望まれるので、ICPとXRFは検出感度が十分とはいえない。最も高感度で、試験溶液を前処理なしで直接測定できるのはICP/MSで、定量下限は0.0005 μg/mLであった。そこで、市販品の実態調査にはICP/MSを用いることとした。なお、ICP/MS及びICPでは試験溶液の溶媒により測定強度に差が生じた。そのため、これらの方法で測定する場合には、試験溶液と同じ液性となるように標準溶液を調製する必要がある。

2. 水溶出液に対する硝酸添加量の検討

ヒ素の溶出試験は食品衛生法にできるだけ準拠したが、そのため溶出溶媒に水、0.5%クエン酸溶液又は4%酢酸を用いている。溶出溶媒として0.5%クエン酸溶液又は4%酢酸を用いた場合は、すでに酸性であることから溶出液をそのまま試験溶液とした。しかし、溶出溶媒として水を用いた場合には、ヒ素の容器への付着や沈殿による不溶化を防止するため、溶出液を酸性にする必要がある。食品衛生法では水を用いた溶出液のカドミウムや鉛を測定する場合には、その100 mLに対して硝酸を5滴添加している。ヒ素の場合も硝酸を添加することとし、その最適な添加量を調べるため、0.001及び0.01 μg/mLの標準溶液を用い、ICP/MSにおけるヒ素のイオン強度に対する硝酸添加量の影響について検討した。その結果、添加量の増加に伴ってイオン強度が減少する傾向が見られた(表2, 図2)。しかし、0.001 μg/mLの標準溶液では100 mLに対し2.0 mLまで、0.01 μg/mLでは1.0 mLの添加量までイオン強度は比較的安定していた。そこで、溶出溶媒が水の場合には、溶出液100 mLに対し硝酸5滴に相当する0.25 mLを加えて試験溶液とすることとした。試験溶液の硝酸濃度は約0.03 mol/Lとなる。

3. 市販品の実態調査

1) 添加回収試験 各種材質の器具・容器包装及びがん具から溶出させた試験溶液において、ヒ素の測定値に対する溶出成分の影響を調べるため、添加回収試験を行った。試料として陶磁器12試料、ゴム製品8試料、金属製品10試料及びがん具10試料の合計40試料を用いた。試験溶液に対するヒ素の添加量は0.001 μg/mLとしたが、試験溶液が0.003 μg/mL以上のヒ素を含有する場合には、0.005又は0.01 μg/mLとした。試験の結果、各材質の溶出成分による影響

は見られず、回収率は90~110%と良好であった(表3)。

2) セラミック製品 ヒ素化合物はガラスの軟化点を下げることがあるため消泡剤として、また、ガラスに不純物として微量含まれる鉄の色を消すために用いられる可能性がある¹⁾。また、陶磁器ではゆう薬に不純物として含有される可能性がある²⁾。そのため、昭和61年以前にはヒ素の規格が設定されており、ガラスは装置A法を用いて規格値As₂O₃として0.1 μg/mL以下、陶磁器とホウロウ引きは塩化第一スズによる呈色法で検出してはならない(検出限界30~40 μg/mL程度)とされていた。今回の調査では、ガラス3試料及び陶磁器66試料の合計69試料についてヒ素の溶出試験を行った(表4)。これらの試料は主に100円ショップで入手した低価格の輸入品である(No.4, 65, 66は普通品)。溶出溶媒には、従前の規制と同じ4%酢酸を用いた。

測定の結果、69試料中39試料から0.0005~0.028 μg/mLのヒ素が検出されたが、従前のガラスや陶磁器の規格、並びに現行の金属缶やがん具の規格値を超えたものはなかった。しかし、No.3, 22, 23の3試料では0.028, 0.019及び0.023 μg/mLであり、いずれも水道水の水質基準値(0.01 mg/L)を超えていた。今回、ICP/MSを用いて高感度に分析を行ったことにより、従来検出限界以下とされていた低濃度のヒ素が検出されたため、検出頻度が上がったものと思われる。JECFAで評価されたヒ素の暫定耐容週間摂取量(PTWI)は0.015 mg/kg体重であり、一日当たりの耐容摂取量は体重50

表2. ヒ素のイオン強度に対する硝酸添加量の影響

| 硝酸添加量 mL/100 mL | イオン強度 | | | |
|--------------------|----------------|-----|---------------|-----|
| | As 0.001 μg/mL | | As 0.01 μg/mL | |
| | count | % | count | % |
| 0.10 | 8100 | 96 | 79000 | 101 |
| 0.25 | 8400 | 100 | 78000 | 100 |
| 0.50 | 7900 | 94 | 76000 | 97 |
| 0.75 | 8000 | 95 | 73000 | 94 |
| 1.0 | 7600 | 90 | 72000 | 92 |
| 2.0 | 7600 | 90 | 68000 | 87 |
| 3.0 | 7000 | 83 | 65000 | 83 |
| 5.0 | 6700 | 80 | 59000 | 76 |

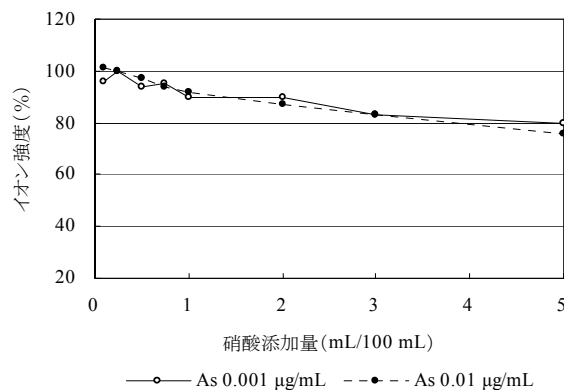


図2. ヒ素のイオン強度に対する硝酸添加量の影響

kgで107 µgとなる。最高値が検出されたNo.3の切子グラスで50 mLの酸性食品を摂取すると、ヒ素摂取量は1.4 µgとなる。これは耐容摂取量の1.3% (1/76) であり、安全性の上で直ちに問題になる量ではない。しかし、検出頻度が高いことから、その由来等についてさらに検討するなど今後も注視していく必要がある。

表3. ヒ素の添加回収率

| 試料 | 材質 | As | | |
|----------------|--------------------|--------------|--------------|----------|
| | | 溶出量 µg/mL | 添加量 µg/mL | 回収率 % |
| セラミック製品 | | | | |
| 皿 | 陶磁器 | ND | 0.001 | 90 |
| 深皿 | 陶磁器 | ND | 0.001 | 100 |
| コーヒーカップ | 陶磁器 | 0.0011 | 0.001 | 90 |
| 皿 | 陶磁器 | 0.0032 | 0.005 | 108 |
| 皿 | 陶磁器 | 0.0062 | 0.005 | 110 |
| 皿 | 陶磁器 | 0.0065 | 0.005 | 103 |
| 皿 | 陶磁器 | 0.0068 | 0.005 | 103 |
| 皿 | 陶磁器 | 0.0072 | 0.005 | 108 |
| グラタン皿 | 陶磁器 | 0.0068 | 0.005 | 95 |
| 小鉢 | 陶磁器 | 0.0038 | 0.005 | 100 |
| 小鉢 | 陶磁器 | 0.013 | 0.01 | 95 |
| 小鉢 | 陶磁器 | 0.023 | 0.01 | 92 |
| ゴム製品 | | | | |
| 乳首 | シリコーンゴム | 0.0010 | 0.001 | 100 |
| 乳首 | シリコーンゴム | ND | 0.001 | 110 |
| 乳首 | シリコーンゴム | ND | 0.001 | 90 |
| 乳首 | シリコーンゴム | 0.0010 | 0.001 | 100 |
| 乳首 | シリコーンゴム | ND | 0.001 | 100 |
| 乳首 | イソプレンゴム | ND | 0.001 | 90 |
| 乳首 | 天然ゴム | ND | 0.001 | 110 |
| ペーキングトレー | シリコーンゴム | ND | 0.001 | 100 |
| 金属製品 | | | | |
| スチール缶 | 内側:PVC | ND | 0.001 | 110 |
| スチール缶 | 内側:エポキシ樹脂 | ND | 0.001 | 100 |
| ミルクパン | アルマイト | ND | 0.001 | 90 |
| 酒タンポ | アルマイト | ND | 0.001 | 90 |
| 行平なべ | アルミニウム | ND | 0.001 | 110 |
| バット | 硬質アルミニウム | ND | 0.001 | 110 |
| すき焼なべ | 鉄 | ND | 0.001 | 100 |
| 玉子焼 | 銅(内側:スズ溶着) | ND | 0.001 | 110 |
| ボウル | 18-8ステンレス鋼 | ND | 0.001 | 90 |
| マグカップ | 18-8ステンレス鋼 | ND | 0.001 | 100 |
| がん具 | | | | |
| ゴム製おしゃぶり | シリコーンゴム | ND | 0.001 | 100 |
| 歯固め | 水添型スチレンイソブレン共重合樹脂 | ND | 0.001 | 110 |
| 折り紙(12色) | 紙 | ND | 0.001 | 110 |
| 動物がん具 | PVC, PE | ND | 0.001 | 100 |
| 動物がん具 | PVC, ABS樹脂 | ND | 0.001 | 90 |
| 動物がん具 | ABS樹脂, PP | ND | 0.001 | 100 |
| 乗物がん具 | ABS樹脂, PP, シリコーンゴム | ND | 0.001 | 110 |
| 風船 | 天然ゴムラテックス | ND | 0.001 | 90 |
| 風船 | 天然ゴムラテックス | ND | 0.001 | 90 |
| ジェルジュエル | スチレン系熱可塑性エラストマー | ND | 0.001 | 100 |

PVC:ポリ塩化ビニル, PE:ポリエチレン, PP:ポリプロピレン
ND<0.0005 µg/mL, n = 1

3) **ゴム製品** 試料としてシリコーンゴムなどの乳首12試料と製氷皿、落としぶた、へらなどの器具12試料の合計24試料を用いた。食品衛生法ではヒ素の規制がないため、溶

表4. セラミック製品のヒ素溶出量

| No. | 試料 | 原産国 | As溶出量 µg/mL |
|------------|---------|------|----------------|
| ガラス | | | |
| 1 | 切子グラス | 不明 | ND |
| 2 | 切子グラス | 不明 | 0.0021 |
| 3 | 切子グラス | 不明 | 0.028 |
| 陶磁器 | | | |
| 4 | コーヒーカップ | イギリス | 0.0011 |
| 5 | 深皿 | イタリア | 0.0007 |
| 6 | 深皿 | イタリア | 0.0010 |
| 7 | 小鉢 | タイ | ND |
| 8 | 小鉢 | タイ | 0.0010 |
| 9~10 | 皿 | タイ | ND |
| 11 | 皿 | タイ | 0.0048 |
| 12 | グラタン皿 | 中国 | 0.0073 |
| 13 | 小鉢 | 中国 | 0.0005 |
| 14 | 小鉢 | 中国 | 0.0007 |
| 15 | 小鉢 | 中国 | 0.0008 |
| 16 | 小鉢 | 中国 | 0.0011 |
| 17 | 小鉢 | 中国 | 0.0013 |
| 18 | 小鉢 | 中国 | 0.0014 |
| 19 | 小鉢 | 中国 | 0.0016 |
| 20 | 小鉢 | 中国 | 0.0038 |
| 21 | 小鉢 | 中国 | 0.012 |
| 22 | 小鉢 | 中国 | 0.019 |
| 23 | 小鉢 | 中国 | 0.023 |
| 24~33 | 皿 | 中国 | ND |
| 34 | 皿 | 中国 | 0.0007 |
| 35 | 皿 | 中国 | 0.0007 |
| 36 | 皿 | 中国 | 0.0009 |
| 37 | 皿 | 中国 | 0.0014 |
| 38 | 皿 | 中国 | 0.0015 |
| 39 | 皿 | 中国 | 0.0028 |
| 40 | 皿 | 中国 | 0.0035 |
| 41 | 皿 | 中国 | 0.0039 |
| 42 | 皿 | 中国 | 0.0066 |
| 43 | 皿 | 中国 | 0.0072 |
| 44 | 皿 | 中国 | 0.0073 |
| 45 | スフレ用カップ | 中国 | 0.0006 |
| 46~48 | 中華用どんぶり | 中国 | ND |
| 49 | 中華用どんぶり | 中国 | 0.0005 |
| 50 | 中華用どんぶり | 中国 | 0.0006 |
| 51 | 中華用どんぶり | 中国 | 0.0009 |
| 52 | 中華用深皿 | 中国 | 0.0005 |
| 53~58 | 深皿 | 中国 | ND |
| 59 | 深皿 | 中国 | 0.0008 |
| 60 | 深皿 | 中国 | 0.0013 |
| 61~63 | レンゲ | 中国 | ND |
| 64 | レンゲ | 中国 | 0.0007 |
| 65 | 深皿 | ドイツ | ND |
| 66 | マグカップ | ドイツ | 0.0008 |
| 67~68 | 深皿 | ブラジル | ND |
| 69 | 深皿 | 不明 | ND |

溶出溶媒:4%酢酸, 溶出条件:25°C, 24 h

No.61~64は2 mL/cm²の溶出溶媒を用いて、その他は試料に満たして試験した。

ND<0.0005 µg/mL

表5. ゴム製品のヒ素溶出量

| No. | 試料 | 材質 | 原産国 | 溶出溶媒 | 溶出条件 | As溶出量 µg/mL |
|----------|----------|--------------|---------|----------------------------|--------------|----------------|
| ほ乳器具 | | | | | | |
| 1 | 乳首 | シリコーンゴム | タイ | 4%酢酸, 20 mL/g | 40°C, 24 h | 0.0010 |
| 2~3 | 乳首 | シリコーンゴム | ドイツ | 4%酢酸, 20 mL/g | 40°C, 24 h | ND |
| 4 | 乳首 | シリコーンゴム | 日本 | 4%酢酸, 20 mL/g | 40°C, 24 h | 0.0010 |
| 5~10 | 乳首 | シリコーンゴム | 日本 | 4%酢酸, 20 mL/g | 40°C, 24 h | ND |
| 11 | 乳首 | インブレンゴム | 日本 | 4%酢酸, 20 mL/g | 40°C, 24 h | ND |
| 12 | 乳首 | 天然ゴム | ドイツ | 4%酢酸, 20 mL/g | 40°C, 24 h | ND |
| その他のゴム製品 | | | | | | |
| 13 | 製氷皿 | サーモプラスチックラバー | 中国 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 60°C, 30 min | ND |
| 14 | マドレーヌ型 | シリコーンゴム | 中国 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 95°C, 30 min | ND |
| 15 | 落としふた | シリコーンゴム | 日本 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 95°C, 30 min | ND |
| 16 | スプーン | シリコーンゴム | 日本 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 95°C, 30 min | ND |
| 17 | ベーキングトレイ | シリコーンゴム | 日本 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 95°C, 30 min | ND |
| 18 | へら | シリコーンゴム | アメリカ合衆国 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 95°C, 30 min | ND |
| 19~20 | へら | シリコーンゴム | 中国 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 95°C, 30 min | ND |
| 21 | へら | シリコーンゴム | フランス | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 95°C, 30 min | ND |
| 22 | へら | 合成ゴム | 日本 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 95°C, 30 min | ND |
| 23~24 | へら | ゴム | 不明 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 95°C, 30 min | ND |

ND<0.0005 µg/mL

表6. 金属製品のヒ素溶出量

| No. | 試料 | 材質 | 原産国 | 溶出溶媒 | 溶出条件 | As溶出量 µg/mL |
|----------|----------|------------|------|----------------------------|--------------|----------------|
| 金属缶 | | | | | | |
| 1 | アルミニウム缶 | 内側:ポリ塩化ビニル | イタリア | 水, 満たす | 95°C, 30 min | ND |
| 2 | スチール缶 | 内側:ポリ塩化ビニル | タイ | 水, 満たす | 95°C, 30 min | ND |
| 3~6 | スチール缶 | 内側:エポキシ樹脂 | 日本 | 水, 満たす | 95°C, 30 min | ND |
| 7 | スチール缶 | 内側:エポキシ樹脂 | タイ | 0.5%クエン酸溶液, 満たす | 60°C, 30 min | ND |
| その他の金属製品 | | | | | | |
| 煮沸用器具 | | | | | | |
| 8 | ミルクパン | アルマイト | 中国 | 4%酢酸, 有効内容積量 | 沸騰, 10 min | ND |
| 9 | 両手なべ | アルマイト | 日本 | 4%酢酸, 有効内容積量 | 沸騰, 10 min | ND |
| 10 | 行平なべ | アルミニウム | 中国 | 4%酢酸, 有効内容積量 | 沸騰, 10 min | ND |
| 11 | 親子なべ | アルミニウム | 不明 | 4%酢酸, 有効内容積量 | 沸騰, 10 min | ND |
| 12 | プリン型 | アルミニウム | 不明 | 4%酢酸, 有効内容積量 | 沸騰, 10 min | ND |
| 13 | すき焼なべ | 鉄 | 日本 | 4%酢酸, 有効内容積量 | 沸騰, 10 min | ND |
| 14 | 玉子焼 | 銅(内側:スズ溶着) | 不明 | 4%酢酸, 有効内容積量 | 沸騰, 10 min | ND |
| 15 | もんじゃ焼のへら | 18-8ステンレス鋼 | 不明 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 沸騰, 10 min | ND |
| 16 | もんじゃ焼のへら | ステンレス鋼 | 不明 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 沸騰, 10 min | ND |
| 非煮沸用器具 | | | | | | |
| 17 | きゅうす | アルマイト | 日本 | 4%酢酸, 満たす | 25°C, 24 h | ND |
| 18 | 酒タンポ | アルマイト | 日本 | 4%酢酸, 満たす | 25°C, 24 h | ND |
| 19 | バット | 硬質アルミニウム | 不明 | 4%酢酸, 満たす | 25°C, 24 h | ND |
| 20 | バット | 18-8ステンレス鋼 | 不明 | 4%酢酸, 満たす | 25°C, 24 h | ND |
| 21 | ボウル | 18-8ステンレス鋼 | インド | 4%酢酸, 満たす | 25°C, 24 h | ND |
| 22 | マグカップ | 18-8ステンレス鋼 | 中国 | 4%酢酸, 満たす | 25°C, 24 h | ND |
| 23 | レモンしぼり | 18-8ステンレス鋼 | 日本 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 25°C, 24 h | ND |
| 24 | おろし金 | アルミニウム | 日本 | 4%酢酸, 2 mL/cm ² | 25°C, 24 h | ND |

No.8~14: 溶出条件の沸騰, 10 minは有効内容積の2/3容量の4%酢酸で行い, 冷後4%酢酸を加えて有効内容積量とした。

ND<0.0005 µg/mL

出溶媒には重金属試験に準じて4%酢酸を用いた。測定結果は表5に示すように、22試料は検出限界以下であったが、ほ乳器具の乳首2試料からそれぞれ0.0010 µg/mLと極めて微量ではあるがヒ素が検出された。この測定値は金属缶やがん具の規格値と比較して極めて低い値であった。ほ乳器具が接触するのは乳や果汁で、4%酢酸に相当するような酸性

度の高い食品と接触することはないため、通常の使用方法では、ほとんど溶出しないと考えられる。

4) 金属製品 試料として金属缶7試料、なべ、へらなどの煮沸用器具9試料、きゅうす、バット、おろし金などの非煮沸用器具8試料の合計24試料を用いた。測定結果は表6に示すように、24試料ともすべて検出限界以下であった。

表7. がん具のヒ素溶出量

| No. | 試料 | 材質 | 原産国 | 溶出溶媒 | 溶出条件 | As溶出量 μg/mL |
|------|----------|-------------------------|-------|-------------------------|--------------|----------------|
| 1~2 | ゴム製おしゃぶり | シリコーンゴム | ドイツ | 4%酢酸, 20 mL/g | 40°C, 24 h | ND |
| 3 | ゴム製おしゃぶり | シリコーンゴム | 日本 | 4%酢酸, 20 mL/g | 40°C, 24 h | ND |
| 4 | 歯固め | 水添型スチレンイソプレン共重合樹脂 | 日本 | 4%酢酸, 20 mL/g | 40°C, 24 h | ND |
| 5 | 折り紙(12色) | 紙 | 日本 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 6~8 | 動物がん具 | ポリ塩化ビニル, ABS樹脂 | 中国 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 9~10 | 動物がん具 | ポリ塩化ビニル, ポリエチレン | 中国 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 11 | 動物がん具 | ABS樹脂 | 中国 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 12 | 動物がん具 | ABS樹脂, ポリプロピレン | 中国 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 13 | 乗物がん具 | ABS樹脂, ポリプロピレン, シリコーンゴム | 中国 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 14 | 風船 | 天然ゴムラテックス | フィリピン | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 15 | 風船 | 天然ゴムラテックス | スペイン | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 16 | 風船 | 天然ゴムラテックス | 不明 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 17 | 風船 | ラテックス | 不明 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 18 | 風船 | ゴム | 不明 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |
| 19 | ジェルジュエル | スチレン系熱可塑性エラストマー | 中国 | 水, 2 mL/cm ² | 40°C, 30 min | ND |

ND<0.0005 μg/mL

5) がん具 試料としてゴム製おしゃぶり3試料, 歯固め1試料, 折り紙, 動物がん具, 風船などのその他のがん具15試料の合計19試料を用いた。測定結果は表7に示すように, 19試料ともすべて検出限界以下であった。

まとめ

食品用器具・容器包装及びがん具から溶出するヒ素を測定するため, 機器分析法であるICP/MS, ICP, HG/AAS, HG/ICP, XRFの5法を検討した。いずれの方法でも食品衛生法のヒ素の規格値は測定可能であったが, 最も高感度で, 試験溶液を前処理なしで直接測定できるICP/MSにより市販品の実態調査を行った。セラミック製品, ゴム製品, 金属製品及びがん具の計136試料について溶出試験を行った

ところ, セラミック製品とゴム製品の計41試料から0.0005~0.028 μg/mL (As₂O₃として0.0007~0.037 μg/mL) のヒ素が検出された。しかし, これらはすべて食品衛生法の金属缶やがん具の規格値以下であった。

(本研究の一部は平成18年度厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究」により行った。)

文献

- 1) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解2005, 2005, 金原出版, 東京.
- 2) 成田昌稔: 食品衛生研究, 36(7), 7-24, 1986.