

合成樹脂製器具及び容器包装のカドミウム及び鉛材質試験における炭化方法の検討

羽石 奈穂子^a, 市岡 耕二^b, 荻本 真美^a, 吉川 光英^a, 小林 千種^a

食品衛生法の合成樹脂製器具及び容器包装におけるカドミウム（Cd）及び鉛（Pb）材質試験について、試料の炭化に用いる容器を蓋で覆わない方法を提案した。容器を蓋で覆った場合にCd及びPbが蓋に残存しないこと、蓋で覆わなかった場合にホットプレート上で同時に炭化処理を行った容器にCd及びPbが移行しないことを確認した。各種樹脂製市販品を用いた添加回収試験における回収率と、認証標準物質の回収率はともに90%以上を示した。これらのことから、今回検討した条件において、試料の炭化に用いる容器を蓋で覆わなくてもCd及びPbの材質試験に影響はないことがわかった。

キーワード：食品衛生法，合成樹脂製器具及び容器包装，材質試験，カドミウム，鉛，炭化方法

はじめに

食品衛生法では、合成樹脂製器具及び容器包装についてカドミウム（Cd）及び鉛（Pb）材質試験が設定されている¹⁾。この試験は、試料に硫酸を加えて炭化したのち、さらに加熱して灰化し、残留物を硝酸溶液に溶解後原子吸光光度法又は誘導結合プラズマ発光強度測定法により測定するものであり、規格値はいずれの元素も100 µg/gである。炭化方法は、“硫酸 2mlを加え徐々に加熱し、更に硫酸の白煙がほとんど出なくなり、大部分が炭化するまで加熱する”とされており、加熱時間及び温度や炭化時の容器の取り扱い方法についての規定はない。

関戸らは、炭化回数や炭化容器について検討を行った際に、時計皿で容器を覆うことにより試料の一部が時計皿に付着することがあると指摘している²⁾。一方、日本工業規格 プラスチックー灰分の求め方（JIS K 7250-1）では、炭化の過程で材料の一部が飛散しないように時計皿で容器を覆うと規定している³⁾。

ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）では、加熱温度や昇温速度に注意しても、炭化の過程で黒色のタール状物質が生成し温度の上昇とともに容器内壁を伝い飛散していくことを日常的に経験している。そのため当センターでは突発的な試料飛散防止以外の観点から、容器の約3/4を蓋で覆ってホットプレート上で加熱し炭化操作を行ってきた。これは、Cd及びPbがタール状物質とともに飛散する可能性があると考えられたためである。

一方、蓋で覆うことにより硫酸の蒸発速度が低下し、炭化に時間を要する。また、容器内に充満した硫酸蒸気が蓋の外縁で液化してホットプレート上に落下し、大量の白煙が生じて大変危険である。当センターでは容器を蓋で完全に覆わずに硫酸蒸気の逃げ道を確保しているが、蓋を用いない状況に比べて迅速性、安全性は低下している。

以上のことから、試料の炭化時に、容器を覆う蓋の有無

が試験結果に影響を与えるか否かを検討した。

実験方法

1. 標準液・試薬等

Cd標準液：1000 µg/mL，JCSS元素標準液，富士フィルム和光純薬(株)製を用いた。

Pb標準液：1000 µg/mL，ICP用，SCP SCIENCE製を用いた。

塩酸，硝酸(1.42)及び硫酸：特級，富士フィルム和光純薬(株)製を用いた。

0.1 mol/L硝酸：硝酸6.4 mLに水を加えて1000 mLとした。

混合標準溶液：Cd標準液及びPb標準液を適宜0.1 mol/L硝酸で希釈し10 ng/mL~100 µg/mLの混合標準溶液を調製した。

2. 認証標準物質

Cd，Pbを一定量含有する各種樹脂製ペレット。樹脂の種類と含有量の内訳を表1に示した。

表 1. 認証標準物質の種類

樹脂名	型番	含有量(µg/g)	
		Cd	Pb
PP	NMIJ CRM 8133-a	94.26	949.2
ABS	NMIJ CRM 8102-a	10.77	108.9
PVC	NMIJ CRM 8123-a	95.62	965.5
ポリエステル	JSAC 0602-2	50.4	112

3. 市販品

予めCd及びPbが含まれていないことを確認した市販品を用いた。PE，ポリスチレン（PS）及びポリエチレンテレフタレート（PET）は使い捨て容器を，PP及びABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体）は保存

^a 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

^b 当時：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

容器を、PVC（ポリ塩化ビニル）はラップフィルムを用いた。

4. 標準試料

表1に示す認証標準物質に、同じ樹脂製の細切した市販品を表2の割合で加えたものを用いた（Cd 10 µg/g Pb 100 µg/g相当）。ただし、ポリエステル製認証標準物質にはPET製市販品を加えた。

表 2. 標準試料

試料	認証標準物質 採取量(g)		市販品採取量(g)	
	Cd	Pb	Cd	Pb
PP	0.106		0.894	
ABS	0.923		0.077	
PVC	0.104		0.896	
ポリエステル	0.198	0.892	0.802	0.108

5. 添加試料

各市販品を細切し、その1 gに100 µg/mLの混合標準溶液を0.1 mL及び1 mL加えたものを用いた。

6. ブランク試料

各市販品を細切したものを用いた。

7. 装置及び測定条件

- 1) 誘導結合プラズマ発光分光光度計（ICP-OES）：パーキンエルマー製Optima 7300DV
プラズマ観測方向：軸方向（アキシアル）
測定波長：Cd 226.502 nm Pb 220.353 nm
- 2) ホットプレート：IKA製C-MAG HP10
- 3) 電気炉：アドバンテック製KM-420

8. 試験溶液の調製

1) 蓋残存物試験溶液

PP標準試料1.0 gを100 mLの耐熱ガラス製ビーカーに採り、硫酸2 mLを加えてガラス製時計皿でビーカーを約3/4覆った。ホットプレート上で150°Cから10分に10°Cの割合で400°Cまで昇温し、硫酸の白煙がほとんど出なくなり、大部分が炭化するまでホットプレート上で加熱した。ビーカーを時計皿で覆ったまま450°Cの電気炉で14時間加熱し灰化した。炭化物が残った場合には、完全に灰化するまでビーカーの内容物を硫酸0.5~1 mLで再び加熱する操作を繰り返し行った。試料が完全に灰化したら時計皿を0.1 mol/L硝酸2 mLで4回洗い、洗液を0.1 mol/L硝酸で10 mLに定容した。

2) 蓋操作検討用試験溶液

蓋有：PP標準試料及びPP添加試料各1.0 gを100 mLの耐熱ガラス製ビーカーに採り、硫酸2 mLを加えてガラス製

時計皿でビーカーを約3/4覆った。ホットプレート上で50°Cから10分に10°Cの割合で400°Cまで昇温し、硫酸の白煙がほとんど出なくなり、大部分が炭化するまでホットプレート上で加熱した。ビーカーを時計皿で覆ったまま450°Cの電気炉で14時間加熱し灰化した。炭化物が残った場合には、完全に灰化するまでビーカーの内容物を硫酸0.5~1 mLで再び加熱する操作を繰り返し行った。この残留物に塩酸（1→2）5 mLを加えてかき混ぜ、150°Cのホットプレート上で蒸発乾固した。乾固後直ちにホットプレートから下ろし、冷後0.1 mol/L硝酸10 mLを加えて溶解し、0.45 µmのフィルターでろ過をした。

蓋無：PP標準試料及びPP添加試料各1.0 gを100 mLの耐熱ガラス製ビーカーに採り、硫酸2 mLを加えた。時計皿等でビーカーを覆うことなく、ホットプレート上で150°Cから10分に10°Cの割合で400°Cまで昇温し、硫酸の白煙がほとんど出なくなり、大部分が炭化するまでホットプレート上で加熱した。ビーカーを時計皿で覆って450°Cの電気炉で14時間加熱し灰化した。以下蓋有と同様の操作を行った。

3) 標準試料用試験溶液

ABS、PVC及びポリエステル標準試料各1.0 gを100 mLの耐熱ガラス製ビーカーに採り、硫酸2 mLを加えた。以下2) 蓋操作検討用試験溶液（蓋無）と同様の操作を行った。

4) 添加試料用試験溶液

PE、PS及びPET添加試料1.0 gを100 mLの耐熱ガラス製ビーカーに採り、硫酸2 mLを加えた。以下2) 蓋操作検討用試験溶液（蓋無）と同様の操作を行った。

5) ブランク試料用試験溶液

PP、ABS、PVC及びポリエステルのブランク試料各1.0 gを100 mLの耐熱ガラス製ビーカーに採り、硫酸2 mLを加えた。以下2) 蓋操作検討用試験溶液（蓋無）と同様の操作を行った。

9. 測定

各試験溶液はそのまま又は0.1 mL/L硝酸で希釈し、ICP-OESで測定した。

結果及び考察

1. 蓋に残存したタール状物質中のCd及びPb

PPの標準試料を用いてビーカーを蓋で覆って炭化を行い、蓋に付着したタール状物質中にCd及びPbが残存しているか検討した。蓋残存物用試験溶液を測定した結果、溶液中のCd及びPb濃度はいずれも標準試料のCd及びPbの量の1%未満に相当し、Cd及びPbが試料中のタール状物質とともに飛散している可能性は低いと考えられた（データは表示していない）。

2. 蓋で覆う操作の有無によるCd及びPbの回収率

炭化操作中に容器を蓋で覆わないことにより、Cd及びPbの回収率が低下するかをPP標準試料及びPP添加試料で

検討した。蓋操作検討用試験溶液を測定し、容器を蓋で3/4覆ったもの（蓋有）と蓋を用いなかったもの（蓋無）の回収率を比較した。表3に示すように、回収率の差（蓋有—蓋無）は、Cdでは1.08ポイント及び0.57ポイント、Pbでは-0.48ポイント及び-1.78ポイントとわずかであり、蓋を覆わないことによる回収率の低下は認められなかった。

表3. 蓋の有無による回収率の比較

試料	蓋 ¹⁾	Cd		Pb	
		添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%) ²⁾	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%) ²⁾
PP 標準 試料	有	10	98.38 $\pm$ 4.14	100	97.77 $\pm$ 2.56
	無	10	97.30 $\pm$ 1.52	100	98.25 $\pm$ 2.04
PP 添加 試料	有	10	96.91 $\pm$ 0.87	100	96.86 $\pm$ 1.10
	無	10	96.34 $\pm$ 0.77	100	98.64 $\pm$ 0.94

- 1) 有：容器を時計皿で3/4覆う
無：容器を時計皿で覆わない
2) 平均値 $\pm$ 標準偏差 n=6

以上からPP試料については、Cd及びPbを含有する認証標準物質を用いる場合でも、市販品に標準溶液を添加して用いる場合でも、炭化操作中に容器を蓋で覆わなくてもCd及びPbはほとんど飛散しないと考えられた。そこで、他の合成樹脂についても蓋で覆わずに炭化操作を行い、Cd及びPbの回収率を測定した。

3. 標準試料の回収率

ABS、PVC及びポリエステルの各認証標準物質に市販品を添加して1gあたりCd 10 μg 、Pb 100 μg となるように秤量したものを試料とした。材質試験の規格値はCd、Pbともに100 $\mu\text{g/g}$ であるが、認証標準物質のABS及びポリエステルではCd含有量が100 $\mu\text{g/g}$ 未満であるため、すべての認証標準物質にとって定量可能な濃度としてCd 10 $\mu\text{g/g}$ 、Pb 100 $\mu\text{g/g}$ とした。各試料について蓋を用いずに炭化操作を行い、試験溶液を調製した（標準試料用試験溶液）。

表4. 標準試料の回収率

試料	Cd		Pb	
	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%) ¹⁾	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%) ¹⁾
ABS	10	103.46 $\pm$ 4.97	100	99.60 $\pm$ 0.23
PVC	10	100.82 $\pm$ 1.44	100	98.54 $\pm$ 1.00
ポリエステル	10	101.30 $\pm$ 3.86	100	98.72 $\pm$ 0.96

- 1) 平均値 $\pm$ 標準偏差 n=6

表4に示すように、回収率は98.25~103.46%といずれも良好であった。このことから、ABS、PVC及びポリエステルについても、PPと同様に炭化操作の段階で容器を蓋で覆わなくても、Cd及びPbは飛散しないと考えられた。

4. 添加試料の回収率

食品用器具及び容器包装では、標準試料として用いた樹脂だけでなく、PE、PS及びPET等が汎用されている。しかしこれらの樹脂についてはCd及びPbを含む認証標準物質を入手できなかったため、市販品に標準溶液を添加し試験溶液を調製した（添加試料用試験溶液）。添加量はCd、Pbともに10 $\mu\text{g/g}$ 及び100 $\mu\text{g/g}$ とした。表5に示すように、いずれの樹脂、添加量においてもCd及びPbの回収率は90%以上、変動係数は10%未満とほぼ良好であった。以上から、PE、PS、PETについても炭化操作の段階で容器を蓋で覆わなくても、Cd及びPbは飛散しないと考えられた。

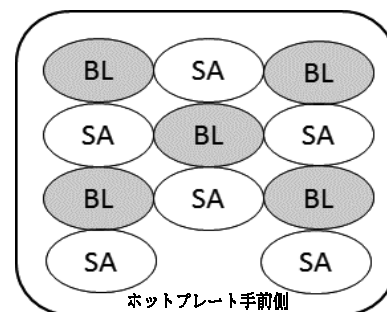
表5. 添加試料の回収率

試料	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	Cd 回収率 (%) ¹⁾	Pb 回収率 (%) ¹⁾
PE	10	98.62 $\pm$ 2.06	97.85 $\pm$ 2.08
	100	100.15 $\pm$ 0.43	100.17 $\pm$ 0.88
PS	10	94.38 $\pm$ 0.98	97.04 $\pm$ 1.10
	100	101.11 $\pm$ 0.79	101.58 $\pm$ 0.66
PET	10	95.58 $\pm$ 2.37	92.64 $\pm$ 7.52
	100	98.50 $\pm$ 1.06	91.13 $\pm$ 4.05

- 1) 平均値 $\pm$ 標準偏差 n=6

5. 他の試料への汚染の確認

試料容器を蓋で覆わずに炭化することにより、ホットプレート上で同時に炭化処理を行った容器にCd及びPbが移行しないか検討した。市販品を用いてブランク試料用試験溶液を調製し、Cd及びPbを測定した。炭化時におけるホットプレート上に設置したビーカーの位置関係を図1に示した。



BL：ブランク試料用ビーカー SA：標準試料用ビーカー

図1. ブランク試料の設置方法

ブランク試料を入れたビーカーの周囲2~4方向を同一の

樹脂から成る標準試料1.0 gを入れたビーカーで囲んで炭化を行い、標準試料からCd及びPbが移行するかを検討した。標準試料4種類に隣接するブランク試料のCd及びPb量は、すべて標準試料のCd及びPb量の1%未満であった（データは示していない）。以上から、Cd及びPbを含む樹脂を蓋で覆わずに炭化しても、隣接する他の試料への影響はないと考えられた。

ま と め

合成樹脂製器具及び容器包装のCd及びPb材質試験において、試料容器を蓋で覆わずに試料を炭化する方法を検証した。PP製のCd及びPb含有試料について、蓋で覆って炭化しても蓋にCd及びPbが残存しないことを確認した。Cd及びPb含有試料、市販品にCd及びPbを添加した試料における回収率はすべて90%以上と良好であった。また、ブランク試料が隣接するCd及びPb含有試料によって汚染されることはなかった。以上より、試料容器を蓋で覆わずに炭化しても、今回検討した条件において、Cd及びPbの材質試験においては問題のないことがわかった。

文 献

- 1) 食品、添加物等の規格基準，昭和34年12月28日，厚生労働省告示第370号，令和2年12月4日。
- 2) 関戸晴子，清水 碧，垣田雅史，他：神奈川県衛生研究所研究報告，48, 21-25, 2018。
- 3) 日本産業標準調査会：JIS K 7250-1，2006プラスチック—灰分の求め方—第1部：通則，2006。

Study of the Carbonization Method of the Material Test for Cadmium and Lead in Synthetic-Resin Utensils, Containers, and Packaging

Nahoko HANEISHI^a, Koji ICHIOKA^b, Mami OGIMOTO^a, Mitsuhide YOSHIKAWA^a and Chigusa KOBAYASHI^a

With regards to the cadmium (Cd) and lead (Pb) material tests for synthetic-resin utensils, containers, and packaging specified by the Food Sanitation Law, we propose a method in which the containers used for carbonizing samples are not covered with a lid. We confirmed that Cd and Pb did not remain on the lids when the containers were covered with lids, and that Cd and Pb did not migrate to the containers that were simultaneously carbonized on a hot plate when the containers were not covered with lids. Recovery tests using various resin commercial products and certified reference materials both showed greater than 90% recovery. These results indicate that the material test for Cd and Pb is not affected if the containers used for carbonizing the samples are not covered with lids.

Keywords: Food Sanitation Law, synthetic-resin utensils, containers and packaging, material test, cadmium, lead, carbonization method

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

^b Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, at the time when this work was carried out