

あの時、あの頃：改正された食品用容器包装の鉛試験法

公益財団法人日本適合性認定協会 技術審査員

金子令子

2001年、私は東京都立衛生研究所（現・東京都健康安全研究センター）で食品用容器包装の試験検査を担当していた。食品衛生法では、合成樹脂製の器具又は容器包装の一般規格材質試験（公定法）において、試料中に鉛（Pb）を100 $\mu\text{g/g}$ 以上含有してはならないとしている。公定法は試料を灰化後、0.1 mol/L硝酸で溶解し、原子吸光でPbを測定する。しかし灰化時硫酸を加えるため、試料中の金属が硫酸塩となり酸不溶の沈殿を生成する場合がある。硫酸鉛は難溶性塩のため沈殿物に吸着され硝酸に溶解しないことから、Pb回収率が下がる。そのため当該研究室の標準作業手順書（SOP）では、衛生試験法注解の食品汚染物法の乾式灰化法に用いられている塩酸処理操作（硫酸鉛を可容化するために灰化後の試料を塩酸に溶かす）を公定法に加えていた。東京都の食品衛生監視員が収去（食品衛生法に基づき、検査のために、無償で店舗から採取すること）してきた市販の中国製ポリプロピレン製ストローをSOPに従い検査した結果、Pb 200 $\mu\text{g/g}$ を検出したが、塩酸処理をしない公定法で検査すると規格値以下の20 $\mu\text{g/g}$ となった。しかし試料に規格値100 $\mu\text{g/g}$ 以上のPbが含まれていることが精度のよい試験法で確認されているため「不適合」と食品監視課に報告した。食品監視課は食品衛生法違反で回収命令を出した。しかし業者は輸入の際、民間の登録検査機関でこのストローの検査を行っており「適合」である旨の成績書を持っていた。公定法で検査して適合であるのに違反として回収されるのは不当であると業者は東京都を訴えたとのことであったが、最終的には取り下げられストローは業者が自主回収することで決着した。この騒動から、試料が規格値以上のPbを含んでいても公定法で検出できない場合があることが明白となったため詳細な検討を行った。

市販のストロー11試料（うち1試料は当該違反品）を用いて公定法およびSOP法で鉛の定量を行った結果、10試料は両法でほぼ同じ測定値を示したが、1試料（当該違反品）のSOP法の測定値は公定法の10倍という大きな差異が認められた。蛍光X線分析により試料に含まれている金属の定性を行った結果、この試料のみバリウムが検出された。公定法のPb回収率低下にはバリウムが影響していることが推測された。そこでバリウムの他、合成樹脂に含まれる可能性がある他の金属の影響も併せて検討することにした。Pbを含まない試料1gにPb 0.1mgを添加し、バリウム、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、イオウ各1mgをそれぞれ別々に添加し、Pbの添加回収試験を行った。その結果Pb回収率は、公定法のバリウム添加で13%と低下し、塩酸処理操作のあるSOP法では65%と改善された。他の金属は両法とも良好な回収率が得られた。これは、硫酸バリウム沈殿物への鉛の吸着およ

び固溶体（硫酸バリウムの結晶中に鉛が分散されたもの）^{1,2)}生成が測定値を大幅に低下させるが、塩酸処理を行うと塩酸が固溶体結晶中に入りこみ吸着されていた Pb が酸可溶性の塩化鉛になり、結晶構造も変化するため溶解性が上がり、硫酸バリウムから遊離するため回収率が上がると考えられた。これらより、公定法はバリウムが共存している場合には、著しく Pb 回収率が低下するが、灰化後塩酸を加える処理を行うことにより、Pb 回収率の大幅な改善が認められることが判明した。この検討結果を 2002～2003 年に厚生労働科学研究報告書³⁾、食品衛生学雑誌⁴⁾に発表した。これにより 2006 年食品衛生法の公定法は灰化後に塩酸を加えるよう改正された。また「規定の方法に代わる方法で、それが規定の方法以上の精度である場合は、その方法を用いることができる」という文言も加えられた。

硫酸バリウムは白色顔料、充填剤として合成樹脂に多量に使用されることがある。前述の検討で、試料 1 g に 0.3 mg、0.5 mg、1 mg とバリウム含有量が上がると、塩酸処理をしても Pb 回収率が 91%、82%、65%と下がっていくことが判明しており、1mg 以上ではさらに下がる可能性がある。また試料 1 g に 10 mg 以上の多量のカルシウムの共存も Pb 回収率を低下させ、塩酸処理によっても改善されなかった。そこでこの問題を解決するために、厚生労働科学研究においてマイクロウェーブ ICP-MS 法が検討された。これは、試料 100mg に硝酸を加えてマイクロウェーブ分解装置により密封状態で分解し ICP/MS を用いて定量する方法である。硫酸を使用しないためバリウム、カルシウムなどが多量に存在する試料でも Pb の回収率は低下しない。ただし分解後の溶液を測定に適した硝酸濃度まで希釈する必要があるため測定感度の良い ICP/MS を用いて定量する必要がある。また試料が少量であるため試料の均質性に注意が必要である。これらの検討結果が日本薬学会第 137 年会で発表された⁵⁾。近い将来、再び試験法が改正されるかもしれない。

参考文献

- 1) 日本化学会編：実験化学講座（続）2 分離と精製，175～177（1967）
- 2) 鎌田仁：分析化学－1，254～255（1968）
- 3) 平成 13 年度厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装等の安全性確保に関する研究」分担研究「器具・容器包装の規格試験法の精度向上に関する研究」・協力研究「合成樹脂カドミウムおよび鉛試験法の問題点とその改良」報告書
- 4) 金子令子ら：食衛誌. 45, 29-34（2004）
- 5) 六鹿元雄ら：日本薬学会第 137 年会環境衛生系 26PB-pm085「生活用品試験法 器具・容器包装および玩具試験法プラスチック製品中金属類の定量法」（2017）