ノ ー ト

ICP-MS を用いたポリエチレンテレフタレート (PET) 容器における
アンチモン, ゲルマニウムの溶出試験法の検討

(平成 16 年 5 月 26 日受理)

柿本幸子^{*1,†} 池辺克彦^{*1} 堀伸二郎^{*2}Improved Test for the Migration of Antimony and Germanium
from Polyethylene TerephthalateSachiko KAKIMOTO^{*1,†}, Katsuhiko IKEBE^{*1} and Shinjiro HORI^{*2}(*¹Osaka Prefectural Institute of Public Health: 1-3-69, Nakamichi, Higashinari-ku,
Osaka 537-0025, Japan; *²San-Ei Gen F.F.I., Inc.: 1-4-9, Hirano-machi,
Chuo-ku, Osaka 540-8688, Japan; † Corresponding author)

A simple and rapid test has been developed to quantitatively measure the migration of antimony (Sb) and germanium (Ge) from polyethylene terephthalate (PET) products.

The PET product was soaked in 4% acetic acid (2 mL/cm²) for 30 min at 60°C and 95°C. The test solution was analyzed by ICP-MS. Recoveries of spiked Sb (0.025 µg/mL) and Ge (0.05 µg/mL) were 101% and 100%, respectively, with relative standard deviations (RSDs) of 2.3% and 1.7%. In ten successive analyses, Sb and Ge in the 4% acetic acid solution were analyzed with RSDs of 1.7% and 2.2%. Sb and Ge were not subject to interference from other elements simultaneously present in the 4% acetic acid solution. This method is simple, rapid and safe, requiring no pretreatment or use of the hazardous solvent carbon tetrachloride.

Therefore, this test is a useful method to analyze Sb and Ge migration from PET products.

(Received May 26, 2004)

Key words: ポリエチレンテレフタレート PET; アンチモン antimony; ゲルマニウム germanium; 高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 ICP-MS; 干渉作用 interference influence; 酢酸溶液 acetic acid solution; 溶出試験 migration test

緒 言

ポリエチレンテレフタレート (Polyethylene terephthalate, PET) は、熱可塑性ポリエステル¹の 1 つであり、テレフタル酸またはそのジメチルエステルとエチレングリコールの縮重合物である。PET は強靱性、耐薬品性、透明性に優れていて、繊維、フィルム、食品用途では中空成形容器、トレーなどに使用されており、わが国の PET の生産量は約 70 万トン (2000 年) で年々需要が増える傾向にある^{1),2)}。透明度の高い製品を製造する場合には、触媒としてアンチモン、ゲルマニウムが使用されるが、製品中にごく微量であるが残留する。アンチモンは経口中毒として、激しい嘔吐、粘膜壊死、下痢、ゲルマニウムは、著しい体温低下、下痢、チアノーゼなどが観察される³⁾。そのため、食品衛生法では、溶出試験でアンチモン 0.05 µg/

mL 以下、ゲルマニウムでは 0.10 µg/mL 以下と定められている。食品衛生法で定める規格試験⁴⁾では、アンチモン、ゲルマニウム共に回収率と相対標準偏差に問題はないが、溶出液の灰化時間に約 4 時間、さらにゲルマニウムでは抽出操作に約 2 時間と長時間を必要とし、人体に有害で規制の対象となっている四塩化炭素を使用する。そこで、高感度、高精度に多元素を同時に分析できる高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) で、四塩化炭素を用いずに簡便、迅速にアンチモン、ゲルマニウムを分析する試験法を確立したので報告する。

実験方法

1. 試 料

飲料を充填していた PET 製無色透明の容器 10 試料: A 社 (果実・野菜ミックスジュース 930 g, 清涼飲料 500 mL), B 社 (炭酸飲料 500 mL, 30% 混合果汁入り飲料 500 mL), C, F, G 社 (清涼飲料 500 mL), D 社 (炭酸飲料 500 mL), E 社 (ウーロン茶飲料 500 mL), H 社 (30% 混合果汁入り飲料 500 mL), 未使用の PET 容器 2

† 連絡先

*¹ 大阪府立公衆衛生研究所: 〒537-0025 大阪市東成区中道 1-3-69*² 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社: 540-8688 大阪市中央区平野町 1-4-9

試料

PET ペレット 5 試料 (そのうち 2 試料は, 未使用 PET 容器 2 試料のそれぞれ原材料である), PET のペレットパウダー 1 試料, PET 繊維からできたネット 1 試料

2. 試薬および試液

アンチモン, ゲルマニウム, ケイ素: 和光純薬工業(株) 製 1,000 $\mu\text{g/mL}$ 原子吸光分析用標準液; 硝酸, 硫酸, 塩酸: 和光純薬工業(株) 製有害金属測定用; 酢酸, ヨウ化カリウム, 酸化マグネシウム, 硝酸マグネシウム・6 水和物: 和光純薬工業(株) 製試薬特級; 過酸化水素: 和光純薬工業(株) 製原子吸光分析用; 四塩化炭素, L-アスコルビン酸: 関東化学(株) 製特級; フェニルフルオロン: 和光純薬工業(株) 製吸光分析用; エタノール: 和光純薬工業(株) 製残留農薬・PCB 試験用; 水: 使用用途によってイオン交換水, または超純水

3. 装 置

高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS): (株) 島津製作所製 ICPM-8500

電気加熱原子吸光光度計: 日本ジャーレル・アッシュ(株) 製 AA-855 フレームレス アトマイザ FLA-100 型

分光光度計: (株) 日立製作所製 U-3210 形自記分光光度計

蛍光 X 線分析装置: 日本電子(株) 製 ELEMENT ANALYZER JSX-3201

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR): 日本分光(株) 製 FT/IR-350

電気炉: ヤマト科学(株) 製 Muffle Furnace FP41

純水製造装置: ヤマト科学(株) 製 Autostill WA53/73

超純水製造装置: Millipore 社製 MILLI-Q Labo

4. ICP-MS 測定条件

高周波出力: 1.2 kW, サンプリング深さ: 5.0 mm, クーラントガス: Ar 7.0 L/min, プラズマガス: Ar 1.5 L/min, キャリアガス: Ar 0.56 L/min, 測定質量数: アンチモン (121, 123), ゲルマニウム (72, 73, 74)

5. 電気加熱原子吸光光度計測定条件

アンチモン測定波長: 217.6 nm, 感度: 0.25, 乾燥電流値: 20 A, 時間: 30 s, 灰化電流値: 50 A, 時間: 30 s, 原子化電流値: 220 A, 時間: 5 s

ゲルマニウム測定波長: 265.2 nm, 感度: 0.3, 乾燥電流値: 20 A, 時間: 30 s, 灰化電流値: 50 A, 時間: 30 s, 原子化電流値: 300 A, 時間: 5 s, アンチモン, ゲルマニウム共にランプ電流値: 12 mA, アルゴン流量: 2.0 L/min, サンプル量: 10 μL

6. FT-IR 測定条件

プリズム: KRS-5, 分解能: 2.00 cm^{-1} , 積算回数: 80 回, 検出器: TGS, 波数領域: 4,600~400 cm^{-1}

7. 試験溶液の調製

PET 容器に 4% 酢酸を充填し, 60°C で 30 分間または, 必要に応じて 95°C で 30 分間の溶出試験を行い, その溶出液を試験溶液とした. 合成樹脂などでは, 表面積 1 cm^2

当たり 2 mL の割合で調製した試験溶液の濃度で示した. 液体を満たせる試料については, 次に示す換算溶出量として求めた. 換算溶出量 = 試験溶液の濃度 $\times$ 溶出溶媒量 / (表面積 $\times 2$), また, PET 製品の原材料となるペレットの表面積は測れないので, 仮に 1 g を 1 cm^2 と考え, 他試料の溶出試験と同様に 1 g 当たり 2 mL の溶媒で溶出することとした. ネットは, ゴム芯の周りに PET 繊維で覆ってある製品のため, 繊維とゴムそれぞれの重量を測定し, 繊維 1 g に溶出溶媒 2 mL の割合になるように溶出量を換算して算出した. PET ペレット, ペレットパウダー, ネットは溶出液に浮遊物が見られたので, 溶出液をろ過し試験溶液とした. また, 未使用の PET 容器とその原材料である PET ペレットは, 2 段階の条件で溶出試験を行い (60°C で 30 分間, 95°C で 30 分間), 浮遊物が認められる溶液については, ろ過し試験溶液とした.

8. 添加回収実験

PET 容器にアンチモン, ゲルマニウムの 4% 酢酸標準溶液 (公定法での添加濃度: アンチモン 0.05 $\mu\text{g/mL}$, ゲルマニウム 0.10 $\mu\text{g/mL}$ 本試験法での添加濃度: アンチモン 0.025 $\mu\text{g/mL}$, ゲルマニウム 0.050 $\mu\text{g/mL}$) を充填し, 60°C で 30 分間静置後, 公定法および本試験法に従い試験操作を行った ($n=5$).

9. PET 材質中のアンチモン, ゲルマニウム含有量

ゲルマニウムの分析は, PET 試料 0.5 g を石英るつばに採り, バーナーの間接火でゆっくりと炭化させた. この試料が分解するまで電気炉で灰化させ, 0.5 mol/L 硝酸溶液で溶解し, それぞれ希釈して ICP-MS で分析した. アンチモンを分析する場合は, 試料をバーナーの間接火でゆっくりと炭化させ, 酸化マグネシウム少量を加えアルカリ性にし, 50% 硝酸マグネシウム・6 水和物溶液 0.5 mL で浸潤させた後, 試料を乾燥させた. この試料が分解するまで灰化させ⁵⁾, 0.5 mol/L 硝酸溶液で溶解し, それぞれ希釈したものを測定用試験溶液とした. この溶液は, マグネシウムが多量に含まれるため ICP-MS では干渉の影響などで測定に適さないと考え, 電気加熱原子吸光光度計で分析した.

この方法での添加回収実験 ($n=3$) で, アンチモン, ゲルマニウム (添加濃度: アンチモン 500 $\mu\text{g/mL}$, ゲルマニウム 50 $\mu\text{g/mL}$) の回収率は 97, 104%, 相対標準偏差は 1.0, 0.2% と良好であることを確認した.

結果および考察

1. 測定用試験溶液に使用する酸の種類の検討

試験溶液の酸の種類を検討するために, 水溶液, 4% 酢酸溶液, 0.5 mol/L 硝酸溶液, 10% 硫酸溶液でそれぞれ調製したアンチモン, ゲルマニウム標準溶液を ICP-MS で測定し, 検量線を作成した. その結果, 10% 硫酸溶液では硫酸の粘性により噴霧効率が低下し, アンチモン, ゲルマニウムは最もイオン強度の高かった水溶液に比べてそれぞれ約 20~30% のイオン強度しか検出されなかった

Fig. 1. Calibration curve of antimony by ICP-MS (m/z : 121)
 ■, water solution; ●, 4% acetic acid;
 ▲, 0.5 mol/L nitric acid; ◆, 10% sulfuric acid

Fig. 2. Calibration curve of germanium by ICP-MS (m/z : 74)
 ■, water solution; ●, 4% acetic acid;
 ▲, 0.5 mol/L nitric acid; ◆, 10% sulfuric acid

め、10% 硫酸溶液は試験溶液として使用することは不適と考えた。一方、アンチモン、ゲルマニウムの 0.5 mol/L 硝酸溶液、4% 酢酸溶液、水溶液は、Fig. 1, Fig. 2 に示すように良好な直線性が得られた。そのため、どの溶液を選択しても十分なピーク強度を得られたと考え、公定法で PET の溶出試験に用いている 4% 酢酸溶出液を直接測定溶液として分析機器に供する簡便な方法を検討した。

定量分析する際は、試料濃度が検量線範囲になるように標準溶液を調製し、検量線を作成した。アンチモン標準溶液 (4% 酢酸) 各種濃度: 0, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 350, 400 ng/mL, ゲルマニウム標準溶液 (4% 酢酸) 各種濃度: 0, 50, 100, 150, 200, 400, 600, 700, 800, 840, 900 ng/mL をそれぞれ測定し、検量線を作成するとアンチモンは約 350 ng/mL, ゲルマニウムは約 800 ng/mL までは、相関係数はそれぞれ 0.997, 0.998 と良好な直線性が得られた。それ以上の濃度になるとイオン強度が振り切れて測定不可能であった。

2. 溶出液中共存元素による干渉作用

4% 酢酸溶出液を直接測定した場合、溶出液中の共存元

Fig. 3. Interference to antimony and germanium from other elements simultaneously present in the 4% acetic acid
 ■, Ge (72); ▲, Ge (73); ●, Ge (74); ▽, Sb (121);
 ◇, Sb (123)

素により測定対象元素が干渉を受ける可能性があるため、まず PET 溶出液について ICP-MS で定性分析を行い共存元素を調べた。その結果、質量数 28 の大きなピークが検出された。これは、溶液中の炭素、酸素、窒素原子などによる多原子イオンの干渉を受けている可能性もあるが、ケイ素のマススペクトルと重なったため、ケイ素に由来するピークと考えられた。そこで、ケイ素によるアンチモン、ゲルマニウムに与える影響を検討するために、それら標準溶液にケイ素を添加して ICP-MS で分析を行った。アンチモン 25 ng/mL, ゲルマニウム 50 ng/mL 水溶液に濃度が 1, 2.5, 5 μ g/mL になるようにケイ素を添加し (アンチモン濃度の 40~200 倍, ゲルマニウム濃度の 20~100 倍), アンチモン, ゲルマニウムを測定した。その結果、ケイ素の濃度が増加してもそれら元素のイオン強度の変化はほとんどなかったため、ICP-MS での 4% 酢酸溶出液中のアンチモン, ゲルマニウムはケイ素による干渉は受けていないと考えられた。また、ICP-MS では、酢酸溶液中の他の共存元素によるインターフェイス部の汚れによってイオン透過率が変化し、測定元素のイオン強度が変化することが考えられるため、4% 酢酸標準溶液 (アンチモン 25 ng/mL, ゲルマニウム 50 ng/mL) を 10 回連続測定して、アンチモン, ゲルマニウムのイオン強度の変化を検討した。測定は、各種試験溶液中のケイ素以外の共存元素による干渉作用の影響も見するため、アンチモンは 121, 123 の質量数を、ゲルマニウムは 72, 73, 74 の質量数で測定した。定量する際は、干渉作用を受けていないことを確認した上で、最も同位体比率の大きい質量数で測定し、アンチモンでは 121, ゲルマニウムでは 74 とした。その結果、Fig. 3 に示すようにアンチモン, ゲルマニウムは、共存元素の干渉作用を受けることなく、ほとんどイオン強度の変化なしに測定することができた。以上のことから、4% 酢酸溶出液を直接 ICP-MS に供することは問題ないと考えられた。

3. ICP-MS の長時間安定性

ICP-MS の長時間の安定性を見るために、アンチモン 75 ng/mL, ゲルマニウム 150 ng/mL の 4% 酢酸標準溶液を約 4 時間, 15 分おきに測定してそれらのイオン強度を測定した。機器安定化のために点灯してから約 1 時間経過後, 測定を開始し, 測定と測定の間は, 超純水を連続して噴霧し, メモリー効果による影響を排除した。その結果, 内標準元素を使用しなくてもアンチモン, ゲルマニウムのイオン強度の相対標準偏差は, 3.4, 4.7% であり, その変動は, 上水試験方法⁶⁾で定められている $\pm 10\%$ 以下を満たすものであった。しかし, 長時間測定する場合には, 内標準元素の添加がより好ましく, また検液 10 検体ごとに 1 回の割合で感度確認用標準溶液を測定し, さらに測定の最後にも同様に標準溶液を測定し, その変動が $\pm 10\%$ 以下になることを確認する必要があると考えられた。また, 内標準元素にはアンチモンにはインジウム, ゲルマニウムはコバルトを選択し, 同様に機器安定化後約 4 時間の長時間測定を行った。その結果, 相対標準偏差は, 1.7%, 2.4% と良好な結果となった。

4. 公定法および本試験法での添加回収実験

PET 容器にアンチモン, ゲルマニウムの 4% 酢酸標準溶液を充填し, 60°C で 30 分間静置後, それぞれの濃度を

測定した。その結果, 公定法でのアンチモン, ゲルマニウムの回収率 ($n=5$) はそれぞれ 73, 102%, 相対標準偏差は 5.2, 2.3% と問題なかった。しかし, 公定法ではサンプルの灰化に約 4 時間, さらにゲルマニウムでは, 抽出に約 2 時間を必要とし, また人体に有害で規制の対象になっている四塩化炭素を使用する。一方, 本試験法でのアンチモン, ゲルマニウムの回収率 ($n=5$) は, それぞれ 101%, 100%, 相対標準偏差も 2.3%, 1.7% と良好な結果が得られた。また, 溶出液を直接測定することから, 煩雑な前処理を必要とせず簡便で迅速な試験法であると考え (Table 1)。

5. 公定法および本試験法による PET 容器の溶出試験

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) で PET であることを確認した PET 容器 10 試料に 4% 酢酸を充填し, 60°C で 30 分間溶出試験を行い, 公定法および本試験法に従って分析を行った。その結果, アンチモン, ゲルマニウムは共に溶出されなかった。さらに, 厳しい条件である 95°C で 30 分間の溶出試験を行い ICP-MS で測定を行ったが, アンチモン, ゲルマニウムは共に溶出されなかった (Table 2)。

6. PET 材質中のアンチモン, ゲルマニウム含有量

溶出試験でアンチモン, ゲルマニウムは溶出されなかったが, 市販の 10 試料の PET 容器と原材料のペレット 3 試料, ペレットを粉碎したパウダー 1 試料, PET 製のネット 1 試料の材質中アンチモン, ゲルマニウムの含有量の分析を試みた。まず, 蛍光 X 線分析装置でアンチモン, ゲルマニウムのいずれの元素が含有されているか定性分析を行った。PET ペレット 1, 3, ネット, PET 容器 2, 4, 7, 9 でアンチモンが認められ, PET ペレット 2, PET パウダー 1, PET 容器 1, 3, 5, 6, 8, 10 でゲルマニウムが認められた。これらの試料を上記の方法により灰化操作を行い, 電気加熱原子吸光光度計, ICP-MS で分析し, PET 材質中のアンチモン, ゲルマニウム含有量の定量分析を行った。その結果, アンチモンで 169~260 $\mu\text{g/mL}$ (仮

Table 1. Recovery of Spiked Antimony and Germanium on Migration Test

	Standard method		Present method	
	Sb ^a	Ge ^a	Sb ^b	Ge ^b
Recovery (%)	73	102	101	100
RSD (%)	5.2	2.3	2.3	1.7

Each value is the mean of five experiments.

PET product was soaked with standard solution (4% acetic acid) for 30 min at 60°C.

^a The concentrations spiked were Sb 0.05 $\mu\text{g/mL}$ and Ge 0.1 $\mu\text{g/mL}$.

^b The concentrations spiked were Sb 0.025 $\mu\text{g/mL}$ and Ge 0.05 $\mu\text{g/mL}$.

Table 2. The Migration of Sb and Ge from PET Products Determined by the Standard Method and the Present Method

	Standard method		Present method			
	Sb ^a	Ge ^a	Sb ^a	Ge ^a	Sb ^b	Ge ^b
Sample 1 (A company: Fruits and vegetable mix juice)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sample 2 (B company: Carbonated drink)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sample 3 (C company: Refreshing drink)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sample 4 (D company: Carbonated drink)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sample 5 (B company: Drink containing 30% fruit juice)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sample 6 (E company: Oolong tea drink)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sample 7 (F company: Refreshing drink)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sample 8 (G company: Refreshing drink)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sample 9 (A company: Tea (Refreshing drink))	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sample 10 (H company: Drink containing 30% fruit juice)	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Standard method: Sb ND < 25 ng/mL, Ge ND < 25 ng/mL

Present method: Sb ND < 0.1 ng/mL, Ge ND < 0.2 ng/mL

^a PET product was soaked with 4% acetic acid for 30 min at 60°C.

^b PET product was soaked with 4% acetic acid for 30 min at 95°C.

Table 3. The Antimony and Germanium Contents of the PET Products

	Qualitative analysis		Quantitative analysis	
	Sb	Ge	Sb	Ge
	(Intensity) ^a	(Intensity) ^a	($\mu\text{g/mL}$) ^b	($\mu\text{g/mL}$) ^c
PET pellet 1	804	ND	260	ND
PET pellet 2	ND	1,901	ND	30
PET pellet 3	939	ND	180	ND
PET powder 1	ND	3,419	ND	51
PET ham net 1	1,595	ND	214	ND
Sample 1	ND	2,196	ND	28
Sample 2	966	ND	169	ND
Sample 3	ND	1,813	ND	47
Sample 4	1,859	ND	249	ND
Sample 5	ND	2,073	ND	57
Sample 6	ND	1,929	ND	51
Sample 7	1,725	ND	214	ND
Sample 8	ND	1,798	ND	53
Sample 9	1,317	ND	237	ND
Sample 10	ND	1,817	ND	35

Quantitative analysis: Sb ND<16 $\mu\text{g/mL}$, Ge ND<3 $\mu\text{g/mL}$.

^a Each solution was analyzed with an X-ray fluorescence spectrometer.

^b Each solution was analyzed with an electrothermal atomization atomic absorption spectrophotometer.

^c Each solution was analyzed by ICP-MS.

に1 gを1 mLと考え、 $\mu\text{g/g}=\mu\text{g/mL}$ とする), ゲルマニウムで28~57 $\mu\text{g/mL}$ であり, 異なるPET製品でもアンチモン, ゲルマニウムの含有量に大きな差はなかった (Table 3). また, 蛍光X線の分析では, 試料中元素の含有量が $\mu\text{g/mL}$ オーダーで微量のため定量結果との相関性は認められなかったが, 定性試験には有用であると考えた.

7. PETペレット中のアンチモン, ゲルマニウムの含有量とその溶出試験

PET容器の原材料となるペレット3試料, PETパウダー1試料, ネット1試料に4%酢酸を充填し, 60℃で30分間溶出試験を行いICP-MSで測定した. PET容器とほぼ同濃度のアンチモンが検出されたペレット1, 3では, それぞれ11.6 ng/mL, 21.6 ng/mLのアンチモンが溶出された.

また, ネット材質中でのアンチモンはペレット1と比べてその材質中の含有量は0.82倍であったが, 溶出濃度は, ネットで1273.2 ng/mLであり, その含有量の割合で除するとペレット1と比べて約134倍溶出されやすかった. 一方, ペレットを粉砕したPETパウダー1では, ペレット2に比べ材質中のゲルマニウムの含有量が1.7倍であるのに対し, 溶出量がペレット2で2.5 ng/mL, パウダー1で43.6 ng/mLで, その含有量の割合で除するとペレット2より約10倍溶出されやすい結果となった. (Table 4). このように, 容器からペレット, パウダーへと, 溶出溶媒に接触する面積が大きく, またネッ

Table 4. Content and Migration of Sb and Ge from PET Products

	Content		Migration test	
	Sb ($\mu\text{g/mL}$) ^a	Ge ($\mu\text{g/mL}$) ^b	Sb (ng/mL) ^b	Ge (ng/mL) ^b
PET pellet 1	260	ND	11.6	ND
PET pellet 3	180	ND	21.6	ND
PET ham net 1	214	ND	1,273.2	ND
PET pellet 2	ND	30	ND	2.5
PET powder 1	ND	51	ND	43.6

Sb and Ge content: Sb ND<16 $\mu\text{g/mL}$, Ge ND<3 $\mu\text{g/mL}$. migration test: Sb ND<0.1 ng/mL, Ge ND<0.2 ng/mL.

^a Each solution was analyzed with an electrothermal atomization atomic absorption spectrophotometer.

^b Each solution was analyzed by ICP-MS.

PET product was soaked with 4% acetic acid for 30 min at 60℃ for the migration test.

Table 5. Intact PET Products on Migration Test

	Concentration (ng/mL)			
	Sb ^a	Ge ^a	Sb ^b	Ge ^b
PET bottle A	ND	ND	ND	ND
PET bottle B	ND	ND	ND	ND
PET pellet A	2.3	ND	8.5	ND
PET pellet B	ND	1.0	ND	2.1

Sb ND<0.1 ng/mL, Ge ND<0.2 ng/mL.

^a PET product was soaked with 4% acetic acid for 30 min at 60℃.

^b PET product was soaked with 4% acetic acid for 30 min at 95℃.

トのように柔らかい繊維になると, 材質中から溶出する量も増える傾向にあった. 一方, PET容器のように硬質な製品として成形されると, 材質中に数十~数百 $\mu\text{g/mL}$ 含有されていても, それらの化合物は溶出されにくい傾向にあった. よって, それら溶出量は, 材質中含有量よりもPET製品の形体, 特にその表面積によって溶出の度合いに大きな差が見られることが分かった.

8. 未使用PET容器を用いた溶出試験

これまでの溶出試験は, 食品を充填してあった容器を洗浄後, 本試験法の試料として用いたが, 未使用のPET容器A, B試料とそれらの原材料であるPETペレットA (アンチモン含有), ペレットB試料 (ゲルマニウム含有) で溶出試験を行った. 60℃で30分間, 95℃で30分間の2段階の溶出条件において行った (Table 5). その結果, PET容器では, アンチモン, ゲルマニウムのいずれも溶出されなかった. また, PETペレット試料では, 60℃で30分間の溶出試験においてペレットAでアンチモン2.3 ng/mL, ペレットBでゲルマニウム1.0 ng/mL, さらに厳しい95℃で30分間の溶出条件になるとアンチモン8.5 ng/mL, ゲルマニウム2.1 ng/mLが溶出され, 溶出条件が厳しくなるとより溶出されやすい傾向にあった. このように, これら未使用PET容器でも食品を充填してあった市販のPET容器と同等の結果となり, 硬質な製品になる

とアンチモン、ゲルマニウムは溶出されなかった。

ま と め

PET 容器のアンチモン、ゲルマニウム溶出試験法として、4% 酢酸溶液を直接試験溶液とし、ICP-MS で測定する方法を検討した。PET 容器にアンチモン、ゲルマニウムの 4% 酢酸標準溶液を添加し測定した結果、回収率、相対標準偏差ともに良好であった。4% 酢酸溶出液を直接試験溶液として ICP-MS に供しても、酢酸溶出液中の共存元素によって干渉作用を受けないことと、10 回連続測定しても精度よく測定できることを確認した。本試験法では、長時間を要する灰化処理と煩雑な抽出操作を必要としないので、前処理時間を大幅に短縮することができた。公定法および本試験法で市販の 10 試料の PET 容器の溶出試験を行った結果、同等の分析結果を得ることができた。したがって、本法は、簡便、迅速でかつ有害な有機溶媒である四塩化炭素を用いない安全な試験法で、PET 容器から溶出されるアンチモン、ゲルマニウムを測定できる有用性が高い分析法であると考ええる。

謝 辞

本研究の一部は、平成 14 年度厚生労働科学研究費補助金（食品・化学物質安全総合研究事業）「食品用器具・容器包装等の安全性確保に関する研究」により行った。

なお、本報告の要旨は日本食品衛生学会第 85 回学術講演会（2003 年、東京都）において発表した。

文 献

- 1) 中央法規編 “食品安全性セミナー 7 器具・容器包装” 2002, p. 87-92.
- 2) 厚生省生活衛生局監修 “総説 食品用プラスチック” 1988, p. 190-192.
- 3) Nihon Yakugakkai (ed.), Eisei Sikenhou • Tyuukai (Methods of Analysis in Health Science), 2000, p. 610-611.
- 4) 食品衛生研究会編 “平成 14 年版食品衛生小六法” 2001, p. 1,176-1,177.
- 5) Nihon Yakugakkai (ed.), “Eisei Sikenhou • Tyuukai (Methods of Analysis in Health Science), 2000, p. 378-379.
- 6) Nihon Suidou Kyoukai (ed.), “Jyousui Siken Houho (Standard Methods for the Examination of Water)” 2001, p. 291-292.