

## スズ製食器中の鉛の分析

岸 映里、尾崎麻子、新矢将尚、大嶋智子、山野哲夫

## Analysis of lead in kitchen utensils made of tin

Eri KISHI, Asako OZAKI, Masanao SHINYA, Tomoko OOSHIMA and Tetsuo YAMANO

## Abstract

We determined lead contents in commercial tin products for food contact use. The test solution was prepared by cutting a part of the samples into small pieces and dissolving them in HCl-HNO<sub>3</sub> mixture. Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) were used to determine the lead concentration. The accuracy of this method was verified with tin alloy certified reference materials containing appropriate amounts of lead. Non-destructive determination of lead content by X-ray fluorescence analysis (XRF) was useful for rapid analysis of the samples which might contain lead exceeding the regulation level. When lead contents in 9 tin products were quantified using this method, lead was detected from 6 products at the levels of 0.006 to 2.7%. It was found that addition of tartaric acid was effective to improve the shelf life of the test solution of lead.

**Key words:** lead, tin, kitchen utensil, inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

## I 緒言

スズは美しい光沢を持ち、さびにくくて変色しにくい金属であり、食器類、スズ箔(包装用)などのほか、はんだ、青銅、ブリキなど各種の合金原料として広く用いられている。食器類としては、酒器、コップ、皿、小鉢などがある。スズは融点が低く軟らかいため、一般に成型しやすい金属材料であるが、より軟らかくして細工しやすくするため、鉛やアンチモンが配合されることがある。

スズ製食器は、食品衛生法の器具・容器包装の規格基準において、「鉛を 0.1%を超えて又はアンチモンを 5%以上を含む金属をもって器具及び容器包装の食品に接触する部分を製造又は修理してはならない」と定められているが、試験法は示されていない。一方、スズ製食器中の鉛含有量に関してはこれまでに原子吸光分析法、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)および蛍光 X 線分析法(XRF)を用いた試験法が報告されている [1, 2]。

平成 26 年に大阪市内で製造販売されているスズ製食器に鉛違反の疑いがあったことから、当該製品を含むスズ製食器の鉛について検査を行った。六鹿らの方法 [1] に準じて、XRF により試料中の鉛を半定量した後、試料を塩酸・硝酸混液で溶解して試験溶液を調製し、ICP-OES および ICP-MS により測定した。その結果、精度よくスズ製食器中の鉛含有量が測定でき、違反疑

いのある検査事例への対応を可能にした。

分析に際し、調製した試験溶液は塩酸・硝酸混液に溶解したのち蒸留水で希釈すると、時間の経過とともに溶液中のスズが加水分解し白濁するため、速やかに測定する必要があり、再測定は困難であった。スズは酒石酸と安定な錯体を生成することが知られており、庄子ら [3] はスズ合金を混酸(硝酸-塩酸-酒石酸)に溶解して試験溶液を調製することにより、構成元素であるスズ、銅およびインジウムを ICP-OES により良好に測定できること、5 年間放置しても加水分解しなかったことを報告している。そこで、本法においても試験溶液の白濁防止に酒石酸の添加が有効であると推測されたことから、酒石酸を用いた試験溶液の保存性向上について検討を加え、良好な結果を得たので併せて報告する。

## II 方法

## 1) 試料

国内で製造・販売されていたスズ製食器 9 検体(ぐいのみ 6 検体、小鉢 1 検体、三重盃 1 検体、徳利 1 検体)

## 2) 試薬等

## (1) 金属標準液

鉛(Pb)標準液: 100 µg/mL、関東化学(株)製

混合標準液:35 元素混合標準液 XSTC-622(Pb 10 µg/mL)、SPEX 社製

タリウム(Tl)標準液:1000 µg/mL、関東化学(株)製

検量線用標準溶液:混合標準液を 0.1 mol/L 硝酸で 0.1~1000 ng/mL となるように希釈した。

ICP-MS 用内標準溶液:Tl 標準液を 0.1 mol/L 硝酸で 50 ng/mL となるように希釈した。測定溶液には ICP-MS 付属のペリスタルティックポンプを用いて一定の割合(測定溶液:内標準溶液=4:1)で混合した。

## (2) スズ標準品および認証標準物質

スズ標準品:粒状、99.9%、和光純薬工業(株)製

スズ合金認証標準物質:①74X HB G (Tin Lead-Free Solders, Pb 0.056%) ②73X SC5 A (Tin White Metals (Pewter, Babbit), Pb 0.136%) の 2 種類、MBH Analytical 社製

## (3) その他

塩酸:有害金属測定用、ナカライテスク(株)製

硝酸:有害金属測定用、松野園製薬所(株)製

酒石酸溶液:酒石酸(特級、キシダ化学(株)製)25 g を蒸留水に溶解して 50 mL とした(500 mg/mL)。

メンブランフィルター:DISMIC、親水性 PTFE、φ 25 mm、0.45 µm、アドバンテック東洋(株)製

## 3) 装置

XRF:JSX-3000 Element Analyzer、日本電子(株)製

ICP-OES:SPECTROBLUE TI、SPECTRO 社製

ICP-MS:X-SERIES II、Thermo Fisher Scientific 社製

## 4) XRF による Pb の半定量

迅速および簡便性の面から、ICP-OES および ICP-MS による定量の前に XRF を用いて半定量を行った。試料をそのまま試料台に載せて測定を行い、ファンダメンタルパラメーター法により Pb 含有量を算出した。

[測定条件]

X 線管:ロジウムターゲット、管電圧:50 kV、管電流:自動、スペクトル:L 線、フィルター:なし、測定雰囲気:大気、測定時間:120 秒、X 線照射径:7 mm

## 5) ICP-OES および ICP-MS による Pb の定量

### (1) 試験溶液の調製法

食品衛生法においてスズ中 Pb の試験法は定められていないため、六鹿らの方法 [1] に準じた。すなわち、細かく切断または削った試料 100 mg を精秤してガラス製ビーカーにとり、王水(塩酸・硝酸(3:1)混液)を 2.5 mL 加え、穏やかに加温して溶解した。これに蒸留水を加えて 50 mL としたものを試験溶液とした。

### (2) 定量法

#### ① ICP-OES

試験溶液を 0.1 mol/L 硝酸で 5 倍希釈したものを測定溶液とした。この測定溶液および検量線用標準溶液を ICP-OES を用いて測定し、絶対検量線法により Pb の定量を行った。

[測定条件]

高周波出力:1.4 kW、プラズマガス流量:Ar 13.0 L/min、補助ガス流量:Ar 0.8 L/min、ネブライザーガス流量:Ar 0.8 L/min、測定波長:Pb 220.353 nm

#### ② ICP-MS

試験溶液を 0.1 mol/L 硝酸で 500 倍希釈したものを測定溶液とした。この測定溶液および検量線用標準溶液を ICP-MS を用いて測定し、TI を内標準として内標準法により Pb の定量を行った。

[測定条件]

高周波出力:1.4 kW、プラズマガス流量:Ar 13.0 L/min、補助ガス流量:Ar 0.8 L/min、キャリアーガス流量:Ar 1.0 L/min、測定質量数(m/z):Pb 208、TI 205

### (3) 定量法の検証

#### ① 測定溶液中のスズによる影響

測定溶液中には試料の材質由来のスズが多量に含まれている。これが Pb の定量に影響を及ぼす可能性が考えられたため、検量線用標準溶液により作成した検量線(標準検量線)と、測定溶液と同程度のスズを含む標準溶液により作成した検量線(マトリックス検量線)を比較した。マトリックス検量線用標準溶液の調製法は次の通りである。

スズ標準品 100 mg を 5) (1) に従って操作し、試験溶液を調製した。これに混合標準溶液を適宜添加し、0.1 mol/L 硝酸で 5 倍希釈したものを ICP-OES 用、500 倍希釈したものを ICP-MS 用の標準溶液とした。

検量線範囲は ICP-OES 0.01~1 µg/mL、ICP-MS 0.1~10 ng/mL とした。

#### ② 添加回収試験

スズ標準品に規格値(0.1%)相当となるように Pb を添加し、添加回収試験を行った。すなわち、スズ標準品 100 mg を 5) (1) に従って王水で溶解後、Pb 標準液(100 µg/mL)を 1 mL 添加し、蒸留水を加えて 50 mL としたものを試験溶液とした。これを 5) (2) に従って測定し、得られた定量値より添加回収率%を算出した。

#### ③ 認証標準物質の定量

Pb を 0.056%または 0.136%含有するスズ合金認証標準物質の Pb 含有量を 5) (1) および (2) に従って定量した。認証値に対する定量値の割合(真度%)を算出した。

## 6) 酒石酸添加による試験溶液の保存性向上

試験溶液の保存性向上のため、酒石酸の添加を検討した。スズ合金認証標準物質(73X SC5 A)を用いて酒石酸を添加した試験溶液を調製し、酒石酸無添加の試験溶液と比較した。酒石酸を添加した試験溶液の調製法は次の通りである。

スズ合金認証標準物質 100 mg を 5) (1) に従って王水で溶解後、酒石酸溶液(500 mg/mL)を 0.25、1 または 2 mL 添加し(試験溶液 1 mL あたり 2.5、10 または 20 mg)、蒸留水を加えて 50 mL とした。なお、酒石酸の添加量は庄子らの報告 [3] を参考とした。

試験溶液の経時変化を肉眼的に観察するとともに、試験溶液調製の 1 日後、1 週間後、1 カ月後および 2 カ月後に、5) (2) に従い試験溶液を適宜希釈、メンブランフィルターでろ過したものを測定溶液として Pb を定量した。得られた定量値より真度%を算出した。

## III 結果および考察

### 1) 定量法の検証

はじめに ICP-OES および ICP-MS による定量法の有効性を確認した。

#### (1) 測定溶液中のスズによる影響

測定溶液に含まれる試料の材質由来のスズによる Pb への影響を調べるため、ICP-OES および ICP-MS によりスズ無添加の標準検量線とスズを添加したマトリックス検量線を作成し、比較した(Fig. 1)。その結果、ICP-OES および ICP-MS いずれにおいても 2 種類の検量線の傾きと切片はほぼ同等で差が見られず、測定溶液中のスズによる影響はほとんど受けないことが確認された。

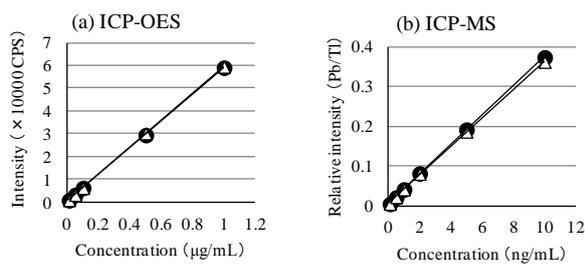


Fig. 1. Calibration curves of lead

● : standard solution without tin  
△ : standard solution with tin

#### (2) 添加回収試験

スズ標準品を用いて添加回収試験を行った。Pb の添加量は規格値(0.1%)相当とした。ICP-OES および ICP-MS により測定し、添加回収率を算出したところ、ICP-OES では  $101.2 \pm 0.6\%$  ( $n=3$ )、ICP-MS では  $101.5 \pm 1.1\%$  ( $n=3$ )と良好な結果が得られた。

### (3) 認証標準物質の定量

規格値およびそのほぼ1/2に相当する Pb を含有する 2 種類のスズ合金認証標準物質を用いて定量法の検証を行った。スズ合金認証標準物質の試験溶液を調製し、ICP-OES および ICP-MS により測定後、真度を算出した(Table 1)。いずれの方法でも 94.0~104.4% の良好な真度が得られ、精度よく定量できることが確認された。

Table 1. Analytical results of certified reference materials

Sample	Certified value (%)	Trueness (%)	
		ICP-OES	ICP-MS
74X HB G	0.056	104.4 ± 0.4	103.3 ± 1.3
73X SC5 A	0.136	100.0 ± 0.3	94.0 ± 1.3

Each value is the mean ± SD of 3 trials.

### 2) スズ製食器の検査

スズ製食器 9 検体について XRF により Pb 含有量を半定量した後、試験溶液を調製し、ICP-OES および ICP-MS により Pb 含有量を定量した。三重盃は 1 枚ずつ分けて、徳利は口、胴、底の部分をつなぎ合わせて成形されていたため 3 つの部分に分けて測定した。結果を Table 2 に示した。

#### (1) XRF による測定結果

三重盃および徳利(口部)で規格値を超える Pb が含有されていた。その他の検体は定量下限値未満であったが、積分強度から Pb 含有量は 0.1%未満と概算された。XRF の結果は ICP-OES および ICP-MS による定量値とも一致しており、XRF で迅速に規格値超過をある程度正確に判断できることが確認された。はじめに XRF によるスクリーニングを行うことで、規格値超過の可能性のある検体を優先的に ICP-OES および ICP-MS で定量できるため、違反疑いのある検査事例へのより迅速な対応が可能と考えられた。

#### (2) ICP-OES および ICP-MS による測定結果

ICP-OES および ICP-MS において、よく一致した定量値が得られた。ぐいのみ 1~3 は定量下限値未満、ぐいのみ 4~6 および小鉢は 0.006~0.05%と規格値未満であり、これらは食品衛生法に適合していることが確認された。河村ら [2] はタイまたはマレーシア製のスズ製食器について調査を行い、Pb 含有量が 0.01%未満~0.09%であったことを報告している。今回検査した日本製のぐいのみおよび小鉢の Pb 含有量はこれらと同等であった。

Table 2. Lead contents in kitchen utensils made of tin

Sample	Lead content (%)			Manufacturer
	XRF	ICP-OES	ICP-MS	
Guinomi (sake cup) 1	< 0.1 <sup>a)</sup>	ND <sup>b)</sup>	ND <sup>b)</sup>	A
Guinomi (sake cup) 2	< 0.1 <sup>a)</sup>	ND <sup>b)</sup>	ND <sup>b)</sup>	A
Guinomi (sake cup) 3	< 0.1 <sup>a)</sup>	ND <sup>b)</sup>	ND <sup>b)</sup>	B
Guinomi (sake cup) 4	< 0.1 <sup>a)</sup>	0.025	0.027	C
Guinomi (sake cup) 5	< 0.1 <sup>a)</sup>	0.028	0.031	C
Guinomi (sake cup) 6	< 0.1 <sup>a)</sup>	0.051	0.050	D
Small bowl	< 0.1 <sup>a)</sup>	0.0060	0.0064	B
Sakazuki (wide-mouthed sake cup)	small	0.45	0.55	D
	middle	0.41	0.57	
	large	0.56	0.53	
Tokkuri (sake bottle)	spout	1.7	2.7	D
	body	< 0.1 <sup>a)</sup>	0.060	
	bottom	< 0.2 <sup>a)</sup>	0.046	

a) Value was estimated by integrated intensity.

b) ND: &lt;0.0025%

一方、三重盃は 0.5~0.6%と規格値を超える Pb が検出された。また、徳利の胴および底部は 0.05~0.06%で規格値未満であったが、口部は 2.7%と規格値を大幅に超える Pb が検出された。

現行の規格基準は平成 20 年 7 月 31 日に改正されたものであり、その際に国際的な基準にあわせて Pb の規格値が 10%から 0.1%へ大幅に引き下げられた。1 年間の経過措置が設けられていたため、平成 21 年 7 月 31 日までに製造または輸入されたものは改正前の旧規格が適用される [4]。徳利について製造者に確認したところ、口部は改正前に製造されたが、口、胴および底部をつなぎ合わせて徳利として成形されたのは改正後であったため、現行の規格が適用された。また、本規格は原材料にかかるものであるが、原材料の溶解から成形までの製造工程において他から Pb が混入することはないため、今回測定した製品の結果をもって食品衛生法違反として取り扱われた。

また、三重盃も改正後に製造された製品であり、日常的な飲酒用として販売されていたことから、規格対象外である祭事のみで使用される屠蘇器など [5] には該当せず、違反として取り扱われた。

規格改正から約 6 年が経過した現在も規格値を超える Pb が含有されている製品が流通していることが判明した。今後も市場を流通するスズ製食器の継続的な調査を行うことは食品衛生上重要であると考えられた。

### 3) 酒石酸添加による試験溶液の保存性向上

試験溶液を調製する際にスズ製食器を王水で溶解したのち蒸留水で希釈すると、スズが時間の経過とともに

に徐々に加水分解して白濁する。そこで、試験溶液の白濁を防ぎ、保存および再測定を可能とするため、酒石酸の添加を検討した。スズ合金認証標準物質 (73X SC5 A) を用いて酒石酸濃度の異なる 3 種類の試験溶液を調製し、酒石酸無添加の試験溶液と経時変化を比較した。ICP-OES による定量値から算出した真度を Fig. 2 に示した。

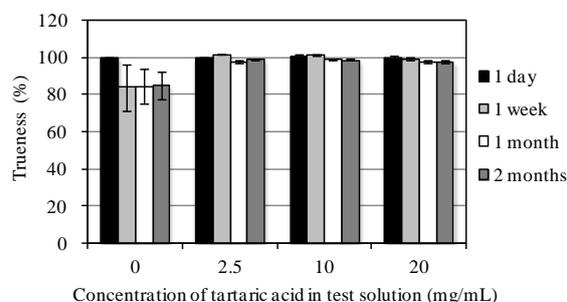


Fig. 2. Effect of adding tartaric acid to test solution  
All data are shown as the mean  $\pm$  SD of 3 trials.

試験溶液調製の 1 日後はどの試験溶液も無色透明で白濁は見られず、真度は 99.7~100.7%と非常に良好であった。ICP-OES 測定において酒石酸添加による定量値への影響も見られなかった。しかし、酒石酸無添加の試験溶液は 3 日後に白濁し始め、1 週間後には真度が 84.2%に低下し、ばらつきも大きくなった。白色沈殿に Pb が吸着され、濃度が低下したと推測された。

一方、酒石酸を添加した試験溶液はいずれも白濁せず、2 カ月後も 97.8~99.3%の良好な真度が得られた。試験溶液の保存性向上に酒石酸添加が有効であるこ

とが示された。ただし、酒石酸濃度 2.5 mg/mL の試験溶液は、測定の際に 0.1 mol/L 硝酸で 5 倍希釈すると数時間後には白色沈殿が生じたため、酒石酸濃度は 10~20 mg/mL が適当と考えられた。

また、試験溶液調製の 1 日後および 2 カ月後に酒石酸濃度 10~20 mg/mL の試験溶液を 500 倍希釈して ICP-MS で測定したところ、ICP-OES と同様に良好な真度 (94.1~101.1%) が得られ、酒石酸の影響は受けなことを確認した。以上より、酒石酸添加は ICP-OES だけでなく ICP-MS でも有効であることが示された。

#### IV まとめ

大阪市内で製造販売されているスズ製食器に Pb 違反の疑いがあったことから、当該製品を含むスズ製食器について検査した。試料の Pb 含有量を XRF により半定量した後、試料を塩酸・硝酸混液で溶解して試験溶液を調製し、ICP-OES および ICP-MS により定量した。

はじめに定量法の検証として、スズ標準品による添加回収試験およびスズ合金認証標準物質の測定を行ったところ回収率および真度は 94.0~104.4%と良好で、精度よく定量できることを確認した。この方法を用いてスズ製食器 9 検体について検査した結果、6 検体から Pb が 0.006~2.7% 検出され、そのうち 2 検体は規格値超過のため違反として取り扱われた。XRF でスクリーニングした後、規格値超過の可能性のある検体を優先的に ICP-OES または ICP-MS で定量することで違反疑いのある検査事例により迅速に対応することが可能であった。

また、本法では試験溶液が数日間で白濁してしまうことが難点であったため、酒石酸の添加を検討し、有効であることを示した。試験溶液に酒石酸を添加しておくことで、調製後時間が経過しても白濁することなく測定が可能となるため、分析の精度確保等にも有用であると考えられた。

(本研究の一部は、平成 26 年度健康局生活衛生課からの依頼検査として実施したものである。)

#### 参考文献

- 1) 六鹿元雄, 四柳道代, 河村葉子. 食品用金属製器具の材質中鉛試験法. 食品衛生学雑誌 2011; 52(1): 10-17.
- 2) 河村葉子, 山口未来, 六鹿元雄, 菌部博則, 宮本真一, 棚元憲一. ピューター製品中のアンチモンおよび鉛の分析. 日本食品化学学会誌 2008; 15(1): 1-5.
- 3) 庄子 勉, 檀崎祐悦, 芦野哲也, 今野栄行, 真壁完一. 誘導結合プラズマ発光分析のための硝酸-塩酸-酒石酸によるアンチモン合金、スズ合金及び金属ゲルマニウムの溶解. 分析化学 2000; 49(9): 709-712.
- 4) 厚生労働省. 食品、添加物等の規格基準の一部改正について. 食安発第 0731001 号, 平成 20 年 7 月 31 日.
- 5) 厚生労働省. 器具及び容器包装のカドミウム及び鉛に係る規格の改正に関する Q&A について. 食安基発第 0811001 号, 平成 20 年 8 月 11 日.