

## アナリティカルレポート

食品添加物の不溶性鉱物性物質から食品擬似溶媒への  
重金属元素の溶出挙動藤巻 照久<sup>①</sup>, 天笠 高志<sup>②</sup>, 堀江 正一<sup>③</sup>, 伊藤 里恵<sup>②</sup>,  
斉藤 貢一<sup>②</sup>, 中澤 裕之<sup>②</sup>

## 1 緒 言

食品添加物は、既存添加物、指定添加物、天然香料そして一般食物添加物に分類される<sup>1)</sup>。既存添加物は、平成7年の食品衛生法改正以前は天然添加物として扱われてきたが、これまで詳細な安全性に関する研究はなされてこなかった。既存添加物の一つに不溶性鉱物性物質がある。これは、岩石を基原として製造される既存添加物であり、パーライト、タルク、珪藻土などがある。食品の製造に際して製造用剤（汙過助剤、沈降助剤）として用いられており、主にビール、ワイン、酢などの液状食品や医薬品の製造時の汙過などに使用されている。汙過助剤として用いられている不溶性鉱物性物質は、最終汙過工程で不純物を吸着させる働きをする。基原が岩石であるがゆえに、原鉱によっては人体に有害な重金属等を含む危険性がある。しかし、既存添加物リスト<sup>5)</sup>には、基原動植物の学名及び処理方法が記載されているのみで、不溶性鉱物性物質の形状、性状及び規格は記載されていない<sup>1)</sup>。また、パーライト、タルク及び珪藻土は食品添加物公定書に記載されているものの、重金属、鉛及びヒ素以外の有害物質の含有基準は設けられていない。更に不溶性鉱物性物質が食品に残留する、あるいはそれらから有害成分が食品中に溶出する恐れが危惧される。これらの不溶性鉱物性物質の安全性評価の指標となる規格が存在していないことを考えると、食品の安全性に疑問が持たれる。岩石及び堆積物の含有元素の報告はされている<sup>7,8)</sup>が、既存添加物に使用される不溶性鉱物性物質の含有元素及び溶出試験の報告はほとんどされていない。そこで、実際に既存添加物として使用されている不溶性鉱物性物質を用いて、各種の食品擬似溶媒に対する溶出挙動を検討したので報告する。

## 2 実 験

## 2.1 試 料

活性白土：日本活性白土製，酸性白土：日本活性白土製，グリーンタフ：松下電工製，花こう斑岩：松下電工製，タルク MS（タルク）：日本タルク製，食品添加物ベントナイト（ベントナイト）：ホージュン製，ラヂオライト #500（珪藻土）：昭和化学工業製及びトプロパーライト No. 31（パーライト）：東興パーライト工業製の以上8種類の不溶性鉱物性物質は、それぞれ日本食品添加物協会から食品添加物として使用されているグレードのものを提供された。

## 2.2 試 薬

硝酸（超高純度分析用）：多摩化学工業製，酢酸（精密分析測定用）及びエタノール（残留農薬分析用）：和光純薬製，添加剤 M（炭酸ナトリウム，水酸化カルシウム）及び添加剤 B（活性アルミナ）：日本インスツルメント製，L-システイン：ナカライテスク製，液体窒素：東海産業製を用いた。

混合標準溶液（ICP-OES 用 XSTC-13）：Th, Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, Zn, U, Hg, 10 µg/mL, SPEX 製，適宜 1% 硝酸で希釈して、これを標準溶液とした。

Hg 標準液（化学分析用）及び Yb 標準原液（原子吸光分析用）：1000 mg/L, 関東化学製，適宜 1% 硝酸で希釈して、これを標準溶液及び内標準溶液とした。

水は Milli-Q Element（日本ミリポア製）により精製した超純水（比抵抗値 18 MΩ cm 以上）を使用した。

## 2.3 装 置

エネルギー分散型蛍光 X 線分析計（EDXRF）：材質試験にはセイコーインスツルメント製の SEA-5120 を用いた。なお、蛍光 X 線分析計測定時の錠剤成形及び錠剤成形器用プレスにはそれぞれ日本分光製 Tablet Size20, 理研精機製 P-1B を使用した。

<sup>1</sup> 神奈川県衛生研究所理化学部：253-0087 神奈川県茅ヶ崎市下町屋 1-3-1

<sup>2</sup> 星薬科大学薬品分析化学教室：142-8501 東京都品川区荏原 2-4-41

<sup>3</sup> 埼玉県衛生研究所：338-0824 埼玉県さいたま市桜区上大久保 639-1

Table 1 Operating conditions for fluorescence X-ray spectrometry<sup>1</sup>

(Measurement conditions for light elements having an atomic number of 20 or lower)
Measurement time: 600 s
Tube current: Auto
Tube voltage: 15 kV
Collimator: 1.8 mm
Atmosphere: Vacuum
Measurement mode: Automated identification
(Measurement Conditions for all elements)
Measurement time: 600 s
Tube current: Auto
Tube voltage: 45 kV
Collimator: 1.8 mm
Atmosphere: Air
Measurement mode: Automated identification
(Measurement conditions for semiquantitative analysis)
Measurement time: 300 s
Tube current: Auto
Tube voltage: 7 kV, 15 kV, 50 kV
Collimator: 1.8 mm
Atmosphere: Vacuum
Measurement mode: Fundamental parameter method

誘導結合プラズマ発光分光分析計 (ICP-OES): セイコーインスツルメンツ製 Vista-PRO で溶出試験の分析を行った。

加熱気化全自動水銀測定装置: 水銀の測定には日本インスツルメンツ製マーキュリー/MA-2000 を用い, 林電工製電気炉 NEW-2C により測定時の添加剤である炭酸ナトリウム, 水酸化カルシウム及び活性アルミナの活性化を行った。

恒温水槽: ヤマト科学製 BT23 を溶出試験の恒温槽に使用した。

遠心機: 溶出試験後の不溶性鉱物性物質と上澄みの分離は, トミー精工製高速冷却遠心機 EX-125 で実施し, ベントナイトの溶出試験時にはバックマンコルター製超遠心機 Optima LE-80K で行った。

それぞれの測定条件は, Table 1~4 に示した。

#### 2.4 食品擬似溶媒

i) 超純水 (18 M $\Omega$  cm). ii) 10, 20% エタノール: 10, 20 mL のエタノールに対し, 超純水を加えて 100 mL とし調製した. iii) 4, 6, 8% 酢酸溶液: 4, 6, 8 mL の酢酸に対し, 超純水を加えて 100 mL とし調製した. iv) 5% 硝酸溶液: 7.5 mL の硝酸に対し, 超純水を加えて 100 mL とし調製した。

食品擬似溶媒として超純水は中性付近の液状食品を想定して用いた。エタノール (10, 20%) は, 酒類を想定した。アルコール濃度 (容量%) は市販のビールで 5%, ワインで 12%, 日本酒で 15%, 焼酎で 25% 程度であるが, ICP 発光による直接分析でエタノール濃度が 20% を超え

Table 2 Operating conditions for ICP-OES

Measurement time: 3 s
Detection wavelengths: 267.716 nm (Cr), 214.439 nm (Cd), 220.353 nm (Pb), 188.980 nm (As), 289.138 nm (Yb)
Power: 1.2 kW
Plasma flow rate: 15 L min <sup>-1</sup>
Auxiliary flow rate: 1.5 L min <sup>-1</sup>
Nebulizer flow rate: 0.75 L min <sup>-1</sup>
Washing time: 15 s
Pump speed: 10 rpm
Furthermore, in cases of a high content of organic solvent, a nebulizer for measurement of organic solvents was used, and power was set to 1.3 kW

Table 3 Operating conditions for fully automated mercury analyzer with thermal vaporization

Method: Gold amalgam collection by ceramic tube thermal separation (thermal vaporization)
Carrier gas: Dry purified air
Detection method: Non-dispersive double-beam cold atomic absorption spectrometry
Measurement time: 5 s
Heater temperatures: 600°C, 850°C
Measurement mode: LOW (0~20 ng)
Sample volume: 0.1 mL
The sample board and the additive were heated for 2 h at 700°C prior to use

るとプラズマが消え, 測定不能となることから食品擬似溶媒のエタノール濃度は 10% 及び 20% と設定した。酢酸 (4, 6, 8%) は, 酸性液状食品を想定して用いたが, 市販の食酢 (米酢, 穀物酢等) の酢酸濃度が 4~5% 程度であることから, また酢酸以外の有機酸を含むリンゴ酢やブドウ酢などの果実酢は酸度 (g/100 mL) が 4.5~7 程度とされていることを考慮して, 酢酸濃度を 4~8% と設定した。硝酸 (5%) は具体的な液状食品を想定したものではなく, 陽性対照品として食品の安全性を考える上で溶出力の強い酸として選択した。食酢の酢酸濃度は, 一般的に約 4.2% であり, そのモル濃度は 0.7 mol/L である。また, 希硝酸 5% のモル濃度は 0.8 mol/L に相当する。したがって, 今回検討に用いた酸性食品擬似溶媒の酸濃度は酢酸の低濃度側で 4% (0.7 mol/L) とし, 硝酸は 5% (0.8 mol/L) とし, ほぼ同じ濃度に設定した。

#### 2.5 材質試験

不溶性鉱物性物質は今まで安全性が十分に確認されずに使用されてきたが, 構成する元素組成については明確に知られていない。そこで, その主要な元素組成を解明するために材質試験を行うことにした。含有元素の主成分について検索を行う目的で蛍光 X 線分析法を用いた。

均一にするため粉末状でない試料は粉碎し, 錠剤化し

Table 4 Semiquantitative analysis of elements in insoluble minerals by EDXRF

Sample	Ca	Al	Mg	Si	Na
Perlite	0.42 (11.4)	13.17 (1.3)	nd	74.00 (1.7)	3.15 (6.6)
Diatomaceous earth	1.11 (4.2)	7.47 (1.8)	nd	83.47 (1.2)	3.37 (21.5)
Talc	0.29 (13.6)	2.90 (6.1)	26.35 (0.3)	67.00 (0.4)	2.27 (16.6)
Bentonite	1.63 (1.3)	19.51 (1.1)	nd	67.70 (1.4)	2.71 (10.7)
Activated acid clay	0.45 (8.5)	7.01 (1.6)	nd	86.94 (2.1)	0.60 (22.4)
Acid clay	3.75 (5.0)	13.46 (1.0)	nd	76.74 (1.8)	1.02 (16.3)
Green tuff	4.07 (6.2)	12.22 (1.3)	nd	75.82 (0.8)	1.71 (10.4)
Granite porphyry	1.28 (11.6)	15.71 (1.8)	nd	67.20 (1.3)	3.04 (6.5)
Mean (RSD) $n = 5$ , nd: not detected					[wt%]

  

Sample	Fe	Cr	As	Pb	Cd
Perlite	1.13 (3.5)	0.01 (156.5)	0.17 (180.2)	0.45 (66.8)	0.82 (179.8)
Diatomaceous earth	3.37 (2.6)	0.01 (108.7)	0.75 (76.3)	1.13 (96.1)	1.00 (58.8)
Talc	1.18 (2.2)	nd	nd	nd	nd
Bentonite	6.58 (1.3)	0.02 (0.02)	0.41 (0.9)	0.81 (142.6)	0.18 (125.2)
Activated acid clay	1.57 (2.7)	0.01 (149.1)	0.44 (131.5)	0.75 (55.8)	1.44 (141.6)
Acid clay	1.93 (3.6)	0.01 (91.3)	0.46 (128.6)	0.82 (121.0)	1.25 (87.4)
Green tuff	2.00 (3.9)	0.01 (0.1)	0.29 (0.6)	0.50 (68.0)	0.18 (135.6)
Granite porphyry	4.34 (6.2)	nd	0.15 (205.5)	0.90 (78.6)	0.65 (75.2)
Mean (RSD) $n = 5$ , nd: not detected					[wt%]

た。成型された錠剤の表面5か所を蛍光X線分析計で測定し、溶出の可能性のある元素を確認した。定性で含有されている元素についてファンダメンタルパラメーター法による半定量を行い、主成分の構成比を明らかにした。

## 2.6 溶出試験

衛生試験法に定められている「器具及び容器包装」<sup>2)</sup>に準じて、液状食品製造過程に想定される擬似溶媒を用いた溶出試験を行った。その溶出液を試料とし、ICP-OESにより元素の溶出挙動を検討した。

溶出条件として60℃、30分間及び24時間で溶出試験を実施した。各試料2gをポリプロピレン製50mLの遠沈管(旭テクノグラス製)に量り取り、擬似溶媒として、超純水、エタノール(10, 20%), 酢酸(4, 6, 8%)あるいは硝酸(5%)を各30mLずつ、試料が浸るように加えた。擬似溶媒を試料と十分に混和し、遠沈管ごと水浴に浸し、静置状態で溶出を行った。60℃、30分及び24時間経過した後、水浴から遠沈管を取り出し、1067×gで5分間遠心分離した。ベントナイト溶出試験はゲル状に膨潤し、遠心分離が困難であったため、90000×g、2時間、4℃で超遠心機を用いた。その上澄みをメンブランフィルター(0.2µm)でろ過し、試料溶液とした。

## 3 結果及び考察

### 3.1 材質試験

材質試験は、蛍光X線分析法を用いて主要な構成元素の分析を行った。その結果、すべての不溶性鉱物性物質において14~21種類(Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V,

Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Pd, In, Sn, Ba, Ta, W, Re, Os, Pt, Au, Bi)の元素が含有されていることを確認した。

半定量の結果、5%以上含有される元素の相対標準偏差(RSD)はいずれも2%以内であった。特にSiは67~87%と高い含有量であった。次いでAl, Fe, Na, Caなどが比較的多く存在していた。タルクは含水ケイ酸マグネシウムであるため、26%のMgが検出されていた。タルク以外の不溶性物質からAs, Pb, Cdの含有が認められ、また、タルクと花こう斑岩以外の不溶性物質からわずかではあるがCrが検出された(Table 4)。ベントナイト及び酸性白土は、共にモンモリロナイトを主成分としている。モンモリロナイトは一般的に $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ で示される含水ケイ酸アルミニウムで、シリカ層・アルミナ層・シリカ層の3層から成る結晶構造をもつ粘土鉱物であり、アルミナ層に水分子とNa, K, Caなどの陽イオンを有している。陽イオンがNaイオンの場合、ベントナイトであり、Hイオンの場合、酸性白土である。この酸性白土を硫酸で処理し、アルミナ、鉄、マグネシウムの一部を溶出させ、多孔質構造で大きな吸着能にしたものが活性白土<sup>9)</sup>である。材質試験において、活性白土のCa, Al, Na, Feの含有量は酸性白土のそれらの含有量より少なかった。これは、酸性白土の硫酸処理で陽イオンが溶出したためと考えられた(Table 4)。

### 3.2 溶出試験

各種食品擬似溶媒への金属溶出挙動についてはアルミ箔製品からのアルミニウム溶出挙動<sup>3)4)</sup>及びステンレス製品

からの金属の溶出挙動<sup>6)</sup>が報告されている。

今回、不溶性鉱物性物質の各種食品擬似溶媒への溶出挙動の測定対象は、ヒトへの健康影響が懸念される Hg, Cr, Cd, Pb 及び As について検討した。

Cr, Cd, Pb 及び As は、ICP-OES にてそれぞれの元素の感度の良い 3 本の分析線で測定を行い、強度及びシグナルバックグラウンド比 (SBR) が良好な 1 波長を選択し、Cr は 267.716 nm, Cd は 214.439 nm, Pb は 220.353 nm, As は 188.980 nm で定量した。

As を除く元素の内標準物質は、溶出試験の半定量分析で検出されなかった Yb (289.138 nm) を用い、濃度は 1 µg/mL とした。As についてはマトリックスの影響が少なかったため、内標準物質を用いなかった。

超純水、エタノール (10, 20%), 酢酸 (4, 6, 8%) 及び硝酸 (5%) で検量線を作成したところ、決定係数はいずれの食品擬似溶媒においても 0.999 と良好な結果であ

り、それぞれの検出限界を Table 5 に示した。なお、検量線の最も低い値の標準偏差 ( $\sigma$ ) を算出し、 $3\sigma$  を検出限界とした。

Cd (検出限界: 0.002~0.012 ppm) は、いずれの不溶性鉱物性物質においても検出限界以下の溶出量であった。As (検出限界: 0.009~0.052 ppm), Pb (検出限界: 0.001~0.028 ppm) 及び Cr (検出限界: 0.001~0.025 ppm) について得られた溶出試験の結果を各元素と食品擬似溶媒別に示した (Table 6~8)。検出限界が異なるのは、検量線に用いたエタノール及び酢酸に起因するマトリックスの影響によるものと考えられた。

Hg の測定は、加熱気化全自動水銀測定装置を用いた。Hg (検出限界: 0.0005 ppm) は、いずれの不溶性鉱物性物質においても検出限界以下の溶出量であった。

**3.2.1 超純水及びエタノール含有擬似溶媒による溶出**  
20% エタノールの場合、60°C で 30 分間及び 24 時間の溶出試験では、いずれの不溶性鉱物性物質においても Cd, As, Pb 及び Cr は検出限界以下であった。超純水及び 10% エタノールの場合、珪藻土から As の溶出が認められ、溶出時間 30 分間及び 24 時間のいずれも超純水への溶出量が多い傾向にあった。また、溶出時間が長くなっても溶出量の差はほとんど認められなかった。As の溶出は、短時間で一定量にとどまり、それ以上の溶出が少ないことが推察された (Table 6)。

**3.2.2 酸性擬似溶媒による溶出**  
酢酸擬似溶媒と硝酸溶液による溶出について検討を行った。硝酸溶液の溶出金属は As, Pb 及び Cr であったが、酢酸擬似溶媒からは、As 及び Pb の溶出は認められたものの、Cr の溶出は認められなかった (Table 7, Table 8)。酢酸擬似溶媒の場合には酢酸濃度に依存して金属濃度も増加する傾向はあるものの、時間経過による変動はほとんど認められなかった (Table 7)。

珪藻土 (酢酸含有擬似溶媒: 0.067~0.166 ppm, 硝酸溶液: 0.198~0.227 ppm) 及びベントナイト (酢酸含有

Table 5 Detection limit in liquid-food-simulating solutions by ICP-OES (ppm)

Element	Ultra pure water	10% Ethanol	20% Ethanol
As	0.032	0.022	0.030
Cd	0.002	0.005	0.002
Cr	0.025	0.001	0.002
Pb	0.010	0.001	0.017

  

Element	4% Acetic acid	6% Acetic acid	8% Acetic acid
As	0.016	0.009	0.015
Cd	0.002	0.003	0.012
Cr	0.001	0.010	0.002
Pb	0.028	0.009	0.009

  

Element	5% Nitric acid
As	0.052
Cd	0.004
Cr	0.004
Pb	0.009

$r^2$ : 0.999

Table 6 Elution of As from insoluble minerals using solvents simulating neutral liquid foods (ultra pure water) and alcohols (ethanol) (ppm)

As	30 min			24 h		
	Ultra pure water	10% EtOH	20% EtOH	Ultra pure water	10% EtOH	20% EtOH
Perlite	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Diatomaceous earth	0.053 (5.8)	0.042 (2.7)	nd	0.058 (8.5)	0.045 (4.4)	nd
Talc	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Bentonite	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Activated acid clay	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acid clay	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Green tuff	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Granite porphyry	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Mean (RSD)  $n = 3$ , nd: not detected

Table 7 Elution of As, Pb from insoluble minerals using solvent simulating acidic liquid foods (acetic acid) (ppm)

As	30 min			24 h		
	4% Acetic acid	6% Acetic acid	8% Acetic acid	4% Acetic acid	6% Acetic acid	8% Acetic acid
Perlite	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Diatomaceous earth	0.067 (1.0)	0.139 (2.2)	0.160 (0.3)	0.120 (5.1)	0.130 (1.5)	0.166 (0.6)
Talc	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Bentonite	0.046 (1.8)	0.070 (3.3)	0.079 (1.0)	0.021 (8.0)	0.046 (3.6)	0.071 (4.3)
Activated acid clay	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acid clay	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Green tuff	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Granite porphyry	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Mean (RSD)  $n = 3$ , nd: not detected

Pb	30 min			24 h		
	4% Acetic acid	6% Acetic acid	8% Acetic acid	4% Acetic acid	6% Acetic acid	8% Acetic acid
Perlite	nd	nd	0.017 (6.3)	nd	0.012 (19.6)	0.022 (15.5)
Diatomaceous earth	nd	nd	0.010 (18.2)	nd	nd	0.013 (14.8)
Talc	nd	nd	0.019 (30.9)	nd	nd	0.020 (28.3)
Bentonite	0.170 (1.0)	0.261 (5.6)	0.386 (3.4)	0.220 (5.8)	0.343 (2.4)	0.386 (0.8)
Activated acid clay	nd	nd	0.018 (3.1)	nd	0.009 (5.2)	0.047 (7.6)
Acid clay	nd	0.028 (11.2)	0.068 (10.6)	nd	0.031 (9.6)	0.023 (2.7)
Green tuff	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Granite porphyry	nd	nd	nd	0.029 (15.6)	0.043 (4.2)	0.060 (4.2)

Mean (RSD)  $n = 3$ , nd: not detected

Table 8 Elution of As, Pb, Cr from insoluble minerals using acidic eluent (5% nitric acid) as positive control (ppm)

Sample	As		Pb		Cr	
	30 min	24 h	30 min	24 h	30 min	24 h
Perlite	0.080 (26.4)	0.089 (13.5)	0.028 (72.7)	0.128 (0.4)	0.080 (5.0)	0.193 (0.7)
Diatomaceous earth	0.198 (17.3)	0.227 (12.7)	0.034 (30.5)	0.112 (1.0)	nd	nd
Talc	0.079 (27.4)	0.080 (63.9)	0.034 (16.0)	0.050 (2.0)	nd	nd
Bentonite	0.180 (47.0)	0.287 (31.3)	0.820 (19.6)	1.352 (0.9)	0.019 (29.4)	0.076 (1.4)
Activated acid clay	0.079 (52.6)	0.169 (71.6)	0.180 (50.9)	0.956 (12.4)	0.020 (3.8)	0.078 (2.5)
Acid clay	0.082 (2.1)	0.265 (8.8)	0.190 (4.9)	1.090 (0.2)	nd	nd
Green tuff	0.080 (1.5)	0.142 (4.8)	0.150 (8.4)	0.543 (9.6)	nd	nd
Granite porphyry	0.076 (32.3)	0.124 (76.4)	0.080 (19.1)	1.050 (13.5)	nd	0.031 (0.3)

Mean (RSD)  $n = 3$ , nd: not detected

擬似溶媒: 0.021~0.079 ppm, 硝酸溶液: 0.180~0.287 ppm) (Table 7, Table 8) から As が溶出された。As の溶出は主に珪藻土とベントナイトに認められたが, 溶出濃度は酢酸濃度及び溶出時間にかかわらず, 珪藻土のほうが 1.5 倍~5.5 倍ほど大きいことが分かった (Table 7)。

珪藻土からの As の溶出濃度は, エタノール含有擬似溶媒<超純水<酢酸含有擬似溶媒<5% 硝酸対照溶媒の順で高くなる傾向にあった (Table 6~8)。

As は, ひじき, 昆布, わかめ等の藻類に高濃度 (数 ppm~百 ppm)<sup>10)</sup> で含まれており, 一般的に珪藻を含む植物プランクトンや微細藻類を含めた多くの海藻類は高度に As を含有しているとされている<sup>13)</sup>。また, 珪藻を含む淡水産藻類の中には, 海水産藻類 (As 生体濃縮係数: 710~2900) とほぼ同程 (As 生体濃縮係数: 240~2800) の As の生体濃縮が報告されている<sup>13)</sup>。これらのことから珪

藻土に比較的高濃度の As が検出されたのは, 珪藻土の起源が単細胞藻類の珪藻の殻であることに起因していると考えられた。

Pb の溶出は, 酢酸擬似溶媒でベントナイトから 0.170~0.386 ppm 認められた (Table 7)。同様に硝酸溶液ではベントナイトの溶出濃度は, 0.554~1.352 ppm の範囲で最も高い傾向であった (Table 8)。Pb の酢酸擬似溶媒及び硝酸溶液で溶出が認められる不溶性鉱物性物質は主にベントナイト, 酸性白土, 活性白土であった (Table 7, Table 8)。これらの中でベントナイト, 酸性白土, 活性白土は, ほぼ同じ組成 (モンモリロナイトを主成分としている粘土鉱物) でありながら, 溶出挙動が異なっている。前述のように, ベントナイトはアルミナ層の陽イオンが Na イオンであり, ベントナイトを酸処理して Na イオンを H イオンに置き換えたものが酸性白土である。更にこ

の酸性白土を硫酸で処理したものが活性白土である。したがって、酸処理の程度が大きいほど金属イオンの流出が考えられ、活性白土のPbの溶出が少ない一要因と推察される。

Crの溶出は、硝酸溶液を用いた場合のみ、花こう斑岩、ベントナイト及び活性白土から溶出が認められたが、パーライトの溶出濃度は、0.080~0.193 ppmの範囲で最も高い分析結果であり、時間経過に依存して増加する傾向が見られた (Table 8)。

Asについては珪藻土とベントナイトからの溶出が主要なものであるが、蛍光X線の半定量結果はベントナイトよりも酸性白土、活性白土のAs含有量の方が高いにもかかわらず、溶出量が少ない結果となっていた。Pbについても珪藻土、花こう斑岩の含有量が高いにもかかわらず同様の結果となっていた (Table 4, Table 6~8)。蛍光X線による半定量の結果は、含有量が5%を超える主要な構成元素のRSDは2%以内であったが、健康影響のあるAs, Pb, Cr, Cdについては0.01~1.5%の含有量であり、またRSDが100%を超える元素もあり、精度が良くないことから、前述の結果になったものと思われる (Table 4)。今後、材質試験としてフッ化水素酸などの前処理法で有害元素の定量を行い、溶出量との関係について検討する必要があると考える。

水、アルコール及び酢酸など有機酸を含む液状食品の製造工程で珪藻土などの汙過助剤を使用した場合、AsやPb等の重金属が溶出されることが示唆された。食品衛生法におけるAsやPbは検出してはならないとされている<sup>11)</sup>。Pbについては食品衛生法の清涼飲料水の基準は0.4 ppm<sup>11)</sup>を超えてはならないと規定されている。超純水及びエタノール含有擬似溶媒にPbの溶出は認められず、酢酸含有擬似溶媒の溶出においてもベントナイトからPbの溶出が認められるものの、0.4 ppmを超えるものはなく (Table 7)、食品衛生上の問題はないと考えられた。

また、ヒ素に関しては清涼飲料水においてジエチルジチオカルバミン酸銀法によりAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.2 ppm<sup>11)</sup> (Asとして0.151 ppmに相当)を超えてはならないとされている。酢酸含有擬似溶媒の一部 (酢酸濃度8%)で珪藻土から0.15 ppmを超えるAsが検出 (Table 7)されている。検討に用いたラヂオライト #500<sup>12)</sup>は、原鉱を粉碎乾燥後、1000~1100℃で焼成処理した珪藻土である。そのため有機物は除去され、焼成の過程で大部分のAsは酸化されて5価であると考えられる。5価のAsのLD<sub>50</sub>は3価の約1/10とされている<sup>2)</sup>。今後、溶出されたAsの化学形態を確認する必要があるが、5価とすれば検出された量の毒性は低いと考えられる。また、実際のワインの製造工程で使用される珪藻土は、ワイン20000 Lに対して4000 gであるとされているため、珪藻土2 gに対してワイン10 Lに

相当する。本検討に用いた食品擬似溶媒は珪藻土2 gに対して30 mL使用しているため、実際は300倍以上希釈されていると考えられる。したがって、今回検出された濃度レベルは食品衛生上、特に問題ではないと考えられた。

#### 4 結 語

本研究において不溶性鉱物性物質の材質試験と溶出試験を行った。

不溶性鉱物性物質を構成する主要な元素を半定量した結果、Siが約7割を超える含有量であり、次いでAl, Fe, Na, Caなどが比較的多く存在していた。また、タルク以外の不溶性物質からAs, Pb, Cdの含有が認められた。

食品擬似溶媒を用いてAs, Pb, Cr, Cd及びHgの溶出試験を検討した結果、いずれの不溶性鉱物性物質と食品擬似溶媒の組み合わせにおいてもCd及びHgは検出されなかった。

中性付近の液状食品、アルコール飲料及び酢酸など有機酸を含む液状食品の製造工程で珪藻土などの汙過助剤を使用した場合、AsやPb等の重金属が溶出されることが示唆されたが、今回の検討では食品衛生上、特に問題ではないと考えられた。ヒ素に関しては化学形態により毒性が異なるため、今後は溶出されたヒ素の化学形態の解明が望まれる。

本研究は、日本食品化学研究振興財団による特定研究「既存添加物の安全性評価のための基礎的研究」の一環として実施されたものであり、本研究の推進に当たりご協力をいただきました研究班の皆様へ深謝します。

また、本研究を実施するに当たり8種の不溶性鉱物性物質をご提供いただきました日本食品添加物協会のご厚意に深謝します。

#### 文 献

- 1) 食品添加物公定書、第7版 鈴木郁夫、野島庄七、谷村顕雄 (1999)。
- 2) 日本薬学会編：“衛生試験法2000 注解”，(2000)。
- 3) 武田由比子，河村葉子，山田 隆：食品衛生学雑誌，**39**, 178 (1998)。
- 4) 武田由比子，河村葉子，山田 隆：食品衛生学雑誌，**39**, 266 (1998)。
- 5) 平成8年4月16日付厚生省告示第120号。
- 6) 河村葉子，辻 郁子，杉田たき子，山田 隆：食品衛生学雑誌，**38**, 170 (1997)。
- 7) 玉利祐三：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**51**, 235 (2002)。
- 8) 関本紋乃，堀江健作，松本友和，原口紘丞：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**51**, 1075 (2002)。
- 9) 日本添加物協会自主規格専門委員会編：“第三版既存添加物自主規格”，(2002)。
- 10) 花岡研一：日本水産学雑誌，**70**, 284 (2004)。
- 11) 昭和34年12月28日付厚生省告示第370号。
- 12) 野口泰彦：月刊フードケミカル，**10**, 71 (1998)。
- 13) 石西 伸，岡部史郎，菊池武昭：“ヒ素—化学・代謝・毒性”，(1985)，(恒星社厚生閣)。

## Elution Behavior of Heavy Metals into Liquid-Food-Simulating Solvents from Insoluble Minerals Used as Food Additives

Teruhisa FUJIMAKI<sup>1</sup>, Takashi AMAGASA<sup>2</sup>, Masakazu HORIE<sup>3</sup>, Rie ITO<sup>2</sup>,  
Koichi SAITO<sup>2</sup> and Hiroyuki NAKAZAWA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Chemistry Division, Kanagawa Prefectural Institute of Public Health, 1-3-1, Shimomachiya, Chigasaki-shi, Kanagawa 253-0087

<sup>2</sup> Department of Analytical Chemistry, Hoshi University, 2-4-41, Ebara, Shinagawa-ku, Tokyo 142-8501

<sup>3</sup> Saitama Institute of Public Health, 639-1, Kamiokubo, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama 338-0824

(Received 24 July 2007, Accepted 2 November 2007)

There is increasing concern that heavy metals present in insoluble minerals used as filter aids are eluted during the filtration of liquid food. Therefore, fundamental research was conducted to determine whether such a phenomenon actually takes place. First, material tests of insoluble minerals were performed using fluorescence X-ray analysis. A semi-quantitative analysis of the major elements constituting insoluble minerals revealed that Si content was higher than approximately 70%, while Al, Fe, Na, and Ca were present in relatively large amounts. As, Pb, and Cd were detected in insoluble minerals other than talc. Then, the elution test was performed on liquid-food-simulating solvents used in the manufacturing process. The elution test of Hg, As, Pb, Cr, and Cd using liquid-food-simulating solvents demonstrated that neither Cd nor Hg was detected from various combinations of insoluble minerals and liquid-food-simulating solvents. In the elution test, As, Pb, and Cr were eluted when nitric acid, a strong eluent, was used. On the other hand, heavy metals, such as As and Pb, were eluted when filter aids, such as diatomaceous earth, were used in the manufacture of near-neutral liquid food and liquid food containing organic acids, such as alcoholic beverages and acetic acid. In this study, where food hygiene was the main concern, As was found not to pose any problems. However, since the toxicity of As is dependent on its chemical form, it is necessary to determine the chemical form of eluted As in future studies.

**Keywords** : insoluble minerals; food additives; heavy metal elements; fluorescence X-ray spectrometer; ICP-OES.