

市販製品に残存する化学物質に関する研究

研究代表者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者 阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

器具・容器包装及び玩具（以下、器具・容器包装等）は合成樹脂、ゴム、金属など多種多様な材質で製造され、製品には原料や添加剤等の様々な化学物質が残存する可能性がある。これらの化学物質は食品や唾液を介してヒトに暴露される可能性があることから、器具・容器包装等の安全性を確保するためには製品に残存する化学物質の残存量及び溶出量を把握する必要がある。しかしながら、規格基準が設定されていない物質については、分析法が確立されていないものや残存量・溶出量等の実態が明らかでないものが多い。また、試験法や分析法の中には問題を有するものがある。そこで本年度は、植物油総溶出物量試験法の改良、ガスクロマトグラフィーを用いる試験法におけるキャリアーガスの変更による影響及びアンチモン（Sb）及びゲルマニウム（Ge）溶出試験における ICP-OES を用いた代替試験法の開発に関する研究を行った。

合成樹脂及びゴム製器具・容器包装のうち、油脂及び脂肪性食品と接触して使用される製品の総溶出量試験である植物油総溶出物量試験法について改良を行った。この試験法のもととなったオリブ油総溶出物量試験法は、欧州連合の合成樹脂製器具及び容器包装の規格試験法として採用されており、試験法は欧州標準規格 EN 1186-2 に記載されている。しかし、試験法は極めて煩雑で長時間を要し、しかも有害試薬を使用するなど問題が多い。そこで、昨年度は試料の恒量化と植物油のメチルエステル化について検討した。今年度は試料中の残存植物油の抽出法について検討を行った。その結果、内標準を加えたシクロヘキサンに浸漬し、40 で 120 分間の振とう抽出を 1 回行うという簡便な抽出法で、残存植物油量を求められることを明らかにした。以上の検討結果をもとに、操作が簡便でしかも有害試薬を使用しない植物油総溶出物量試験法の改良法を確立した。さらに、本試験法と EN 法の同等性を検証するため、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、シリコンゴム及び天然ゴムの 6 種類の材質について、両試験法により植物油総溶出物量試験を行った。その結果、両試験法により得られた植物油総溶出物量及びその標準偏差は極めて良く一致し、改良法は EN 法と同等の試験法であることが確認された。

食品衛生法における器具・容器包装の規格試験のうち、GC-FID 及び GC-NPD を用いる試験法について、キャリアーガスとして He 及び N₂ を用い、同一装置、同一条件で測定を行い、キャリアーガスの違いによる影響を確認した。GC-FID を用いる揮発性物質、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸メチル、カプロラクタム及びエピクロルヒドリン試験

においては、N₂ をキャリアーガスとして用いると揮発性物質試験ではピークのテーリングが、カプロラクタム試験ではピークのリーディングが認められたが、適否判定に支障をきたすほどの変化ではなかった。一方、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸メチル及びエピクロルヒドリン試験では、キャリアーガスによる違いは認められなかった。これらの試験法においては、いずれのキャリアーガスを用いても規格試験法として十分な性能が得られた。一方、GC-NPD を用いるアミン類試験では、キャリアーガスに N₂ が規定されていない。この試験法ではキャリアーガスの変更による各成分の保持時間の変化はなく、いずれにおいても性能パラメーターの値は目標値を満たしており、代替試験法として N₂ キャリヤーガスが適用可能であった。しかし、ベースラインの形状が変化し、ブランク溶液ではトリエチルアミンの保持時間付近に複数のピークが認められたことから、慎重に定性を行う必要があった。

公定法によるアンチモン (Sb) 及びゲルマニウム (Ge) 試験において、ICP-OES を用いると半数以上の試験機関で装置の定量下限値が高く、試験することができない。そこで、代替法として、試験溶液を濃縮して測定する蒸発乾固法及びキレート法、試験溶液に Sb 及び Ge を添加し定量可能な濃度として測定する標準添加法及び既知量添加法について検討し、その適用性を検証した。試験溶液を蒸発させて乾固する蒸発乾固法では、Sb 及び Ge の揮散を防ぐ方策を見出すことができなかった。試験溶液中の Sb 及び Ge をキレート繊維に吸着させて濃縮するキレート法は代替法として十分な性能を有していたが、公定法では使用していないキレート繊維や試薬・試液が必要であった。また、これらの試験溶液を濃縮する方法に共通する問題点として、試験溶液中の Sb 及び Ge の化学形態によっては回収できない場合があると考えられた。一方、試験溶液に Sb 及び Ge を添加し定量可能な濃度として測定する標準添加法及び既知量添加法は代替法として十分な性能を有していた。これらは特別な試薬や装置を必要とせず、大部分の試験機関で実施することが可能なため代替法として有用であると考えられた。ただし、標準添加法は共存物質の影響を考慮する必要がないが、バックグラウンド補正が不適切であった場合は正確な定量値が得られないため、測定条件の設定を慎重に行う必要があった。既知量添加法は公定法と同様に標準溶液と試験溶液の発光強度を比較して適否判定を行うことができるが、内標準法を用いる場合はその発光強度の安定性にも注意を払う必要があった。

研究協力者

- 河村葉子：国立医薬品食品衛生研究所
中西 徹：(一財)日本食品分析センター
渡邊雄一：(一財)日本食品分析センター
城市 香：(一財)日本食品分析センター
川口寿之：(一財)日本食品分析センター
羽石奈穂子：東京都健康安全研究センター
田中秀幸：(独)産業技術総合研究所
城野克広：(独)産業技術総合研究所
穠山 浩：国立医薬品食品衛生研究所
阿部 孝：(一財)日本食品分析センター
阿部智之：(公社)日本食品衛生協会
石原絹代：(一財)日本食品分析センター
伊藤禎啓：(公社)日本食品衛生協会
大坂郁恵：埼玉県衛生研究所
大野春香：愛知県衛生研究所
大野浩之：名古屋市衛生研究所
大野雄一郎：(一財)千葉県薬剤師会
検査センター
大坪昌広：静岡県環境衛生科学研究所
大畑昌輝：(独)産業技術総合研究所
大森清美：神奈川県衛生研究所
荻本真美：東京都健康安全研究センター
尾崎麻子：大阪市立環境科学研究所
柿原芳輝：(一財)日本穀物検定協会
神邊友宏：静岡市環境保健研究所
菊地 優：東京都健康安全研究センター
岸 映里：大阪市立環境科学研究所
小林 尚：(一財)食品分析開発センター
SUNATEC
近藤貴英：さいたま市健康科学研究
センター
齋藤敬之：(一財)食品環境検査協会
櫻木大志：名古屋市衛生研究所
柴田 博：(一財)東京顕微鏡院
清水 碧：神奈川県衛生研究所
鈴木公美：東京都健康安全研究センター
清木達生：(一社)日本海事検定協会
関戸晴子：神奈川県衛生研究所
園部博則：(一財)日本文化用品安全試験所
高坂典子：(一財)食品薬品安全センター
竹内温教：(一財)食品分析開発センター
SUNATEC
竹中 佑：(一財)日本文化用品安全試験所
但馬吉保：(一財)食品環境検査協会
田中 葵：(一社)日本海事検定協会
外岡大幸：さいたま市健康科学研究
センター
富田浩嗣：愛知県衛生研究所
早川雅人：(一財)化学研究評価機構
原 貴彦：(一財)食品環境検査協会
疋田晃典：長野県環境保全研究所
平川佳則：(一財)食品環境検査協会
松山重倫：(独)産業技術総合研究所
三浦俊彦：(一財)日本冷凍食品検査協会
水野会美：(一財)食品分析開発センター
SUNATEC
村上 亮：(公社)日本食品衛生協会
山口未来：国立医薬品食品衛生研究所
若山貴成：名古屋市衛生研究所
渡辺一成：(一財)化学研究評価機構

健康危害情報

なし

研究発表

1. 論文発表

なし

2. 講演、学会発表等

- 1) 阿部 裕ら：GC/MS を用いたフタル酸エステル測定における共存可塑剤の影響、第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014. 11)
- 2) 中西 徹ら：植物油総溶出量試験法の改良 その 1 植物油定量法、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 3) 城市 香ら：植物油総溶出量試験法の改良 その 2 試料の恒量化、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)
- 4) 阿部 裕ら：LC/MS/MS を用いたポリ塩化ビニル中のフタル酸エステル分析法、第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014. 12)

知的財産権の出願・登録状況

なし