

食品用器具・容器包装等に使用され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 食品添加物部 室長

研究要旨

食品用器具・容器包装、おもちゃ及び洗浄剤（以下、「器具・容器包装等」）の安全性は、食品衛生法の規格基準により担保されているが、製品の多様化、新規材質の開発、再生材料の使用、諸外国からの輸入品の増加等により多くの課題が生じている。さらに近年では、食品の安全性に関する関心が高まり、その試験及び分析に求められる信頼性の確保も重要な課題となっている。そこで本研究では、器具・容器包装等の安全性に対する信頼性確保及び向上を目的として、規格試験法の性能に関する研究では蒸発残留物試験における蒸発乾固後の乾燥操作に関する検討及びホルムアルデヒド試験法の簡易化に関する検討、市販製品に残存する化学物質に関する研究では器具・容器包装における溶出試験の精度の検証及び合成樹脂製器具・容器包装の製造に使用される化学物質の分析法に関する検討を実施した。

蒸発残留物試験における蒸発乾固後の乾燥操作に関する検討では、蒸発乾固後の乾燥操作における容器形状や乾燥器の送風方式の違いなど風の影響が残存率にどのような影響を及ぼすかについて揮散しやすいアセチルクエン酸トリブチル（ATBC）及びセバシン酸ジブチル（DBS）を用いて検討した。その結果、現行公定法の規定に準拠している「蒸発皿、結晶皿等」よりも背が高いビーカーを使用すると、乾燥器の送風方式にかかわらず、残存率が増加し、試験機閉間のばらつきも改善された。さらに、容器に蓋をして効果を調べたところ、残存率が大幅に高くなり、ばらつきも改善した。しかしながら、蒸発残留物試験では規格の対象となる溶出物の範囲が明確に定められていないことから、さらに試験精度を向上させるためには、蒸発残留物の規格の意義や目的を明確にし、その意義や目的に適した範囲の物質を精度よく測定できる試験法を検討する必要がある。

ホルムアルデヒド試験法の簡易化に関する検討では、アセチルアセトン試液の反応条件と水蒸気蒸留操作の省略について検討した。その結果、アセチルアセトン試液の反応条件を60 10分間に簡易化することが可能であった。また、水蒸気蒸留操作についても省略可能と考えられた。一方、一部の試験溶液では蒸留操作中にホルムアルデヒドが生成するケースが存在することが判明したため、試験溶液中の夾雑物の除去方法として活性炭法の検証を行った。試験溶液の前処理法として水蒸気蒸留の代替法となり得る可能性が示唆された。しかし、試験溶液の着色や反応を妨害する成分の除去能力については、今後、適切な試料または試験溶液を用いて検証する必要がある。

合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証では、8種類の合成樹脂を

用いて試験室間共同試験を行い溶出試験全体の精度を検証した。その結果、HorRat (r) は大部分が基準を満たしたが、HorRat (R) は基準を超過したものが多かった。そのため、単一試験室で行うには精度は概ね確保されるが、試験室間の精度には問題があった。この主な原因としては、試験機関間における溶出操作時の温度や時間管理等の試験溶液の調製操作の違いによるものと考えられた。今後、試験室間におけるばらつきの具体的な要因を解明し、十分な精度を有する溶出試験法を確立する必要がある。

合成樹脂製器具・容器包装の製造に使用される化学物質の分析法に関する検討では、国内の業界団体の自主基準、EU または米国の法規制において食品用合成樹脂製器具・容器包装への使用が認められている 553 物質について GC/MS 分析を行うための情報を収集した。その結果、133 物質の保持時間、マススペクトル及び定量下限を確認でき、そのうち 114 物質の検量線の形状を確認した。これにより、既報のものとおわせて約 300 種類の物質が GC/MS で分析可能となった。ポジティブリストに記載される物質数は約 1000 ~ 2000 種におよぶと予想され、既に書籍や論文等で分析条件、保持時間等の情報が示されている物質を加えても検査・監視を行うには不十分である。そのため、今回の条件では検出できなかった物質も含め、試験法や分析法が確立されていない物質について、今後も検討を行い、情報を収集して行く必要がある。

研究分担者

六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所
阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

食品用器具・容器包装、おもちゃ及び洗剤（以下、「器具・容器包装等」）の安全性は、食品衛生法の規格基準により担保されているが、製品の多様化、新規材質の開発、再生材料の使用、諸外国からの輸入品の増加等により多くの課題が生じている。さらに近年では、食品の安全性に関する関心が高まり、その試験及び分析に求められる信頼性の確保も重要な課題となっている。そこで本研究では、器具・容器包装等の安全性に対する信頼性確保及び向上を目的として、規格試験法の性能に関する研究、市販製品に残存する化学物質に関する研究を実施した。

食品衛生法では、器具・容器包装等の安全性を確保するための規格基準とともに、その規格基準を満たしているか否かを判定するための試験法が定められている。しかし、多く

の試験法については、その性能について十分な評価が行われていない。また、技術の進歩に伴い、近年では様々な簡便で有用な代替法が開発されており、これらの代替法による試験の実施を希望する試験機関も存在する。そこで、規格試験法の性能に関する研究として、蒸発残留物試験における蒸発乾固後の乾燥操作に関する検討とホルムアルデヒド試験法の簡易化に関する検討を行った。

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る。製品には原料、添加剤、不純物等の様々な化学物質が残存し、これらの化学物質は食品や唾液を介してヒトを曝露する可能性がある。したがって、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やその溶出量を把握することが重要である。また、これらの化学物質には分析法がないものや、分析法があっても改良すべき課題を有するものがあるため、これらを解決するための検討も必要である。そこで、市販製品に残存する化学物質に関する研究として、合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証

と合成樹脂製器具・容器包装の製造に使用される化学物質の分析法に関する検討を行った。

B. 研究方法

1. 規格試験法の性能に関する研究

1) 蒸発残留物試験における蒸発乾固後の乾燥操作に関する検討

共同試験

共同試験には、昨年度本研究に参加した民間の登録検査機関、公的な衛生研究所など10機関のうち9機関が参加した。

試験

使用する容器を乾燥器により105℃で2時間加熱し、デシケーター内で1晩静置したのち、容器の重量(mg)を測定した(Ws1、Wb1)。

アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)及びセバシン酸ジブチル(DBS)の試験溶液(600µg/mL)を調製し、その10mLを容器に採取した(蒸発残留物30µg/mL相当)。各容器を自然乾燥(ドラフト内で1~2時間静置)によりアセトン除去したのち、デシケーター内で1時間~1晩静置して乾燥した。容器の重量を測定し、ATBCまたはDBSの残留物量が5.5~6.5mgの範囲になった容器を使用して次の操作を行った。

乾燥器内に容器3個及び空試験用容器1個を置き(3試行)105℃で2時間加熱した。なお、容器に蓋をして残存率を測定する場合は、ガラス製時計皿またはアルミ箔を用いて蓋をして同様の乾燥操作を行った。蓋は2時間加熱後に外した。

容器をデシケーター内で1時間~1晩静置したのち、容器の重量を測定し、ATBCまたはDBS残存率を計算した。

乾燥操作前の残留物量(mg):

$$(Ws2 - Ws1) - (Wb2 - Wb1)$$

乾燥操作後の残留物量(mg):

$$(Ws3 - Ws1) - (Wb3 - Wb1)$$

乾燥操作による残留物の減量(mg):

$$(Ws2 - Ws3) - (Wb2 - Wb3)$$

残存率(%): $\frac{\quad}{\quad} \times 100$

2) ホルムアルデヒド試験法の簡易化に関する検討

試料

ニトリルブタジエンゴム製手袋、シリコンゴム製シート、エチレンプロピレンゴム製シート、天然ゴム製シート、フッ素ゴム製シート、クロロプレンゴム製シート、メラミン樹脂製スプーン、メラミン樹脂製椀、ポリアセタール製プレート、フェノール樹脂製椀の10種。これらはいずれもインターネット等で入手した。

ホルムアルデヒドの定量

水蒸気蒸留法

公定法に準じた。すなわち、試験溶液10mLに20%リン酸1mLを加え、受器に水10mLを入れた後、水蒸気蒸留を行い、留液が約190mLになったとき蒸留をやめ、水を加えて200mLとした。この液5mLとアセチルアセトン試液5mLを混和後、沸騰水浴中で10分間加熱した。冷却後の溶液を測定溶液とし、分光光度計を用いて波長415nmにおける吸光度を測定し、別に作成した検量線から試験溶液中のホルムアルデヒド濃度を求めた。

直接法

水蒸気蒸留法と同じ希釈倍率となるよう、試験溶液10mLに水を加えて200mLとした。この液5mLとアセチルアセトン試液5mLを混和後、60℃の水浴で10分間加温した。冷却後の溶液を測定溶液とし、分光光度計を用いて測定した。

活性炭法

試験溶液20mLに活性炭約0.05gを加えて約10分間放置した後、ろ紙でろ過を行った。次に、水蒸気蒸留法と同じ希釈倍率となるよう、ろ液10mLを分取し、水を加えて200mLとした。この液5mLとアセチルアセトン試

液 5 mL を混和後、60 ℃ の水浴で 10 分間加温した。冷却後の溶液を測定溶液とし、分光光度計を用いて測定した。

DNPH 誘導体化法

試験溶液を必要に応じて水で適宜希釈した液 1 mL に 20% リン酸 20 μL 及び 0.1% DNPH 試液 50 μL を加え、常温で 20 分間反応させた。これを測定溶液とし、HPLC を用いて別に作成した検量線から試験溶液中のホルムアルデヒド濃度を求めた。

添加回収試験

各試料について、水、95 ℃ 30 分間の溶出試験を行った。得られた試験溶液にホルムアルデヒド濃度が 4 μg/mL となるように添加した溶液を添加試験溶液とした。試験溶液および添加試験溶液について各試験法に従いホルムアルデヒド濃度を求めた。回収率は添加試験溶液中のホルムアルデヒド濃度から添加前の試験溶液中のホルムアルデヒド濃度を差し引いた値を用いて算出した。

2 . 市販製品に残存する化学物質に関する研究

1) 合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証

試験室間共同試験

試験室間共同試験には民間の登録検査機関、公的な衛生研究所など 22 機関が参加し、計画書に従って、各検体につき 2 回の試験を行い、各物質の定量を行った。試薬、試液、装置及び試験操作は、各試験機関における通常の規格試験業務と同様とした。

高密度ポリエチレン (HDPE)、ポリプロピレン (PP)、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、ポリアミド (PA)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、軟質及び硬質のポリ塩化ビニル (PVC) の 8 種類とし、8~10 物質を含有量が 0.5% もしくは 1% となるように配合した厚さ約 1 mm のシートを作製した。ただし、軟質 PVC は可塑

剤である ATBC の配合量を 20% とした。これらのシートを 2×5 cm に裁断したものを検体とした。各検体 3 枚を濃度非明示で平成 30 年 10 月 2 日に各試験機関に配付した。検体は原則として冷蔵庫 (約 5 ℃) で保存し、試験は 2 ヶ月以内に実施した。

結果の解析

各試験機関から収集した定量値のうち、各検体の少なくとも一方の定量値が定量下限値未満であった結果、得られたすべての結果を総合した考察により試験操作等で何らかの問題があった可能性が高いと判断した結果を除外したものを有効データとし、5 機関以上の有効データが得られた場合のみ一元配置の分散分析を行い、ISO 5725-2 及び JIS Z 8402-2 に基づいて Cochran 検定及び Grubbs 検定を行った。これらの検定の結果、有意水準 1% で異常値と判定されたものをそれぞれ外れ値 (併行) 外れ値 (室間) とした。

さらに、JIS Z 8402-2 に示された分散分析により解析を行い、併行精度 (RSD_r %) 及び室間再現精度 (RSD_R %) を求めた。なお、Horwitz の修正式から予測される室間再現精度 (PRSD_R %) を用い、下式により HorRat (r) 及び HorRat (R) 値を求めた。

$$\text{HorRat (r)} = \text{RSD}_r / \text{PRSD}_R$$

$$\text{HorRat (R)} = \text{RSD}_R / \text{PRSD}_R$$

2) 合成樹脂製器具・容器包装の製造に使用される化学物質の分析法に関する検討対象物質

国内の業界団体の自主基準、EU または米国の法規制において合成樹脂の製造に使用が認められている化学物質のうち 553 種を対象とした。

GC/MS 条件

注入口温度: 250℃、カラム: DB-5ms (Agilent Technologies 社製) 長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μm、カラム温度: 50℃ - (20℃/min、昇温) - 320℃ (20 min)、キャリアーガス及び

流量：He 1.0 mL/min、インターフェース温度：280°C、注入量：1 µL スプリットレス、イオン化電圧：70 eV、検出モード：SCAN(m/z 40~800)またはSIM、チューニング：DFTPP (Decafluorotriphenylphosphine) 法

保持時間及びマススペクトル等の確認

標準原液(1 mg/mL)及び検量線溶液(0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 µg/mL)をGC/MSに注入し、保持時間及びマススペクトルを確認した。モニターイオンの中から最もイオン強度の高いものを定量イオンとし、そのピーク面積により検量線を作成した。定量下限値は、ピーク面積の濃度依存性が確認できた濃度範囲のうち、最も低い濃度とした。定量下限1 µg/mL以下であった物質については検量線の形状を確認した。

C. 研究結果及び考察

1. 規格試験法の性能に関する研究

1) 蒸発残留物試験における蒸発乾固後の乾燥操作に関する検討

蒸発乾固後の乾燥操作において、容器形状や乾燥器の送風方式の違いなど風の影響が残存率にどのような影響を及ぼすかについて、揮散しやすいATBC及びDBSを用い、9機関が参加した共同試験を実施した。

自然対流方式では、容器を「蒸発皿、結晶皿等」からビーカーに変更すると、ATBCの平均残存率は60.9%から83.9%と高くなり、相対標準偏差は24.2%から5.3%と小さくなった。DBSも同様に、平均残存率は42.9%から68.1%と高くなり、相対標準偏差は44.7%から5.9%と大幅に小さくなった。強制送風方式でも、容器を「蒸発皿、結晶皿等」からビーカーに変更すると、ATBCの平均残存率は42.7%から72.1%と高くなり、相対標準偏差は35.5%から16.3%と小さくなった。また、DBSの平均残存率は25.1%から51.9%と高くなり、相対標準偏差は67.7%から20.9%と小さくなった。以上のことから、背が高いビーカーを使

用することにより、蒸発乾固後の乾燥操作の際、より効率的に風の影響を抑えることができたと推察された。

蒸発乾固後の乾燥操作において風の影響を抑える方法として、容器の蓋の有無について効果を調べた。その結果、蓋が有る場合は、蓋が無い場合と比較すると、残存率はいずれも大幅に高くなり、標準偏差もほとんどの場合で小さくなった。自然対流方式では、ATBCの残存率は95.6~99.4%、DBSは91.1~97.8%といずれも容器形状にかかわらず非常に高い値であった。強制送風方式では、ATBCの残存率は90.4~97.2%と自然対流方式と同様に高かったが、DBSではビーカーは残存率が90%前後であったが、結晶皿は65.8及び68.1%と低かった。これはDBSがATBCより揮散しやすい物質であることに加え、背の高いビーカーでは容器内で空気が対流しても容器内に留まりやすいためと考えられた。一方、時計皿とアルミ箔では残存率に明らかな違いは認められなかった。

しかしながら、蒸発残留物試験において試験機関間の結果にばらつきを生じさせている根本的な要因は、規格の対象となる溶出物の範囲が明確に定められていないことにあると考えられる。そのため、さらに試験精度を向上させるためには、蒸発残留物の規格の意義や目的を明確にし、その意義や目的に適した範囲の物質を精度よく測定できる試験法を検討する必要がある。

2) ホルムアルデヒド試験法の簡易化に関する検討

合成樹脂及びゴム製器具・容器包装、金属缶の規格試験で規定されるホルムアルデヒドの試験法では、溶出試験で得られた試験溶液を水蒸気蒸留し、その留液5 mLにアセチルアセトン試液5 mLを加え、沸騰水浴中で10分間加熱後、冷却し、呈色を確認するよう規定している。これはホルムアルデヒドが

アンモニアの存在下でアセチルアセトンと反応し、3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジンを生成して黄色に呈色することを利用して、このように公定法において反応条件が沸騰水浴中で 10 分間と定められているため、溶出試験で使用する 95 または 60 の水浴を、ホルムアルデヒドの試験に用いることができず、沸騰水浴を準備しなければならない。しかし、溶出試験で使用する水浴をアセチルアセトン試液との反応時にそのまま利用することができれば、沸騰水浴を準備する必要がなくなり試験作業が効率的となる。そこで、試験法の簡易化に関する検討を行った。

アセチルアセトン試液の反応条件については、温度と時間を検討した結果、水浴中で 60 10 分間加温すれば、現行の反応条件である沸騰水浴で 10 分間加熱した時と同等の値が得られたことから、反応条件を 60 10 分間に簡易化することが可能であった。

また、現行の水蒸気蒸留の操作は、試験溶液に着色や濁りがある場合や、試験溶液中にアセチルアセトンとの反応を妨害する物質が含まれている場合に必要であるが、このようなケースは少ないため、大部分の試験溶液では蒸留操作を必要としない。そこで、水蒸気蒸留を省略した直接法との同等性を検証した。その結果、大部分の試験溶液では同等の測定値が得られたことから、試験法として同等以上の性能を有することが確認できた。一方この過程において、一部の試験溶液では蒸留操作中にホルムアルデヒドが生成するケースが存在することが判明した。

そこで、試験溶液中の夾雑物の除去方法として活性炭法の検証を行った。その結果、定量値及び回収率は直接法と同程度であった。本法は操作が簡便であるほか、試験溶液の加熱や酸溶媒の添加が不要であるため処理操作で夾雑物からホルムアルデヒドが生成することがない。そのため、活性炭法は蒸留操作でホルムアルデヒドが生成する試験溶液

の前処理法として水蒸気蒸留の代替法となり得る可能性が示唆された。しかし、試験溶液の着色や反応を妨害する成分の除去能力については、今後、適切な試料または試験溶液を用いて検証する必要がある。

2 . 市販製品に残存する化学物質に関する研究

1) 合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証

溶出試験は器具・容器包装の規格適合性や安全性を確認するうえで重要な試験法であるが、溶出操作から定量までを含めた試験全体の試験室間共同試験はほとんど実施されていない。そこで、8 種類の合成樹脂を用いて試験室間共同試験を行い溶出試験全体の精度を検証した。

その結果、全般的に、HorRat (r) は基準を満たしたものが多かったが、HorRat (R) 基準を超過したものが多かった。そのため、溶出試験は併行精度については概ね問題はないが、室間再現精度には問題があり、定量値が試験機関によって異なる場合があることが示唆された。試験機関ごとに装置や SOP が異なるため、試験溶液の調製操作（主に溶出操作時の温度・時間による影響）が室間再現精度に大きな影響を与えていると考えられた。

物質ごとにみると、HorRat (r) が基準を超えた割合は 0 ~ 25% で、特に物質による傾向は見られなかった。一方、HorRat (R) が基準を超えた割合は 16.7 ~ 75.0% であり、ATBC 及び DEHA は 70% 以上の割合で基準を満たさず、機関間のばらつきが大きいと判定された。ATBC は外れ値率も 9.3% と高く、特に食品擬似溶媒にイソオクタンを用いた条件 4 及び 6 において LC/MS/MS で測定した結果に外れ値が散見された。そのため、イソオクタンを食品擬似溶媒とした試験溶液を LC/MS/MS で測定する場合は使用する装置に合うよう条件設定を慎重に行う必要があると考えられた。ま

た、DEHA は定量操作において環境中からの汚染を受けやすいため、定量法が多岐に及んだ。このことが各機関の定量値に差を生じさせたため、HorRat (R) が高くなったと推測された。一方、DMP、DPS、BZP 及び ATBC では測定法による差は見られなかった。TBPS、Octocrylene、DEHA、Santonox、BNX 1035 及び Irganox 1076 は GC/MS を用いた際に多くの機関が定量下限値未満となり、HorRat 値が算出できたケースが少なかったことから測定装置間の比較は困難であった。

定量値別で解析した結果、 RSD_r は定量値が高くなるほど小さくなる傾向を示し、最も定量値の高い区分ではすべて 10% 未満となった。HorRat (r) も最も定量値が高い区分では基準を満たさない割合が 0% と最も低く、高濃度では精度よく定量することが可能であった。一方、 RSD_R については、定量値が高い区分では低い区分と比べて小さくなったが、15~35% 程度と大きな改善はみられなかった。そのため、HorRat (R) は最も溶出量が高い区分ではすべてが基準を満たさない結果となった。このことから、室間再現精度と定量値はあまり関連せず、溶出量が多い試料であっても試験機関間の溶出操作等に由来するばらつきは小さくならないことが判明した。

今回の試験室間共同試験では、溶出操作に用いる容器を指定し、加温方法についても指示したため、その他の指定していない細かい操作がばらつきの原因となった可能性が高いと考えられた。また、定量操作に由来するばらつきについては、定量値が数 ng/mL から数千 $\mu\text{g/mL}$ まで非常に濃度範囲が広く、多段階の希釈が必要となったことから、操作が煩雑になったことや、溶出量が高い試験溶液の分析後には MS の感度変動が起きた可能性が高く、今回の試験では全機関が内標準物質を用いず絶対検量線法を用いていたことから、正確に定量できなかった可能性も示唆された。今後、十分な精度を有する溶出試験法を確立

するために、試験室間におけるばらつきの具体的な要因を解明していく必要がある。

2) 合成樹脂製器具・容器包装の製造に使用される化学物質の分析法に関する検討

平成 30 年 6 月の改正食品衛生法の公布に伴い、食品用器具・容器包装の原材料である合成樹脂にポジティブリスト制度が導入されることとなった。本制度は令和 2 年 6 月までに施行される予定であり、現在ポジティブリストの作成作業が進められている。ポジティブリストには 1000~2000 種の物質が収載される見込みであるが、その大部分については、検査・監視等を行うための分析法が未整備である。そこで、ポジティブリスト制度施行後の合成樹脂製品の検査・監視等に資することを目的として、国内の業界団体の自主基準、EU または米国の法規制において食品用合成樹脂製器具・容器包装への使用が認められている 553 物質について GC/MS 分析を行うための情報を収集した。

その結果、185 物質については、アセトンに溶解せず、標準原液を調製できなかった。さらに、235 物質については、ピークが確認できない、検出されたピークが小さい等の理由から、今回の GC/MS 条件では $10 \mu\text{g/mL}$ 以下の濃度の測定が不可能であった。そのため、残りの 133 物質について保持時間、マススペクトル及び定量下限を確認した。さらに、その中の 114 物質については検量線の形状を確認した。これらの成果により、既報のものとあわせて約 300 種類の物質が GC/MS で分析可能となった。

ポジティブリストに収載される物質数は約 1000~2000 種におよぶと予想され、既に書籍や論文等で分析条件、保持時間等の情報が示されている物質を加えても検査・監視を行うには不十分である。そのため、今回の条件では検出できなかった物質も含め、試験法や分析法が確立されていない物質について、今後

も検討を行い、情報を収集して行く必要がある。

D．結論

規格試験法の性能に関する研究では、蒸発残留物試験における蒸発乾固後の乾燥操作に関する検討とホルムアルデヒド試験法の簡易化に関する検討を行った。

蒸発残留物試験における蒸発乾固後の乾燥操作に関する検討では、蒸発乾固後の乾燥操作における容器形状や乾燥器の送風方式の違いなど風の影響が残存率にどのような影響を及ぼすかについて揮散しやすいATBCおよびDBSを用いて検討した。その結果、現行公定法の規定に準拠している「蒸発皿、結晶皿等」より背が高いビーカーを使用すると、乾燥器の送風方式にかかわらず、残存率が増加し、試験機関間のばらつきも改善された。また、送風方式別に比較すると、自然対流方式が残存率、標準偏差はともに良好であり、強制送風方式より望ましいと考えられた。また、強制送風方式を使用する場合は、容器をビーカーに変更することで、残存率が高くなりばらつきも改善することが分かった。さらに、容器に蓋をして効果を調べたところ、風に影響が抑えられ、残存率が大幅に高くなり、ばらつきも改善した。しかしながら、蒸発残留物試験において試験機関間の結果にばらつきを生じさせている根本的な要因は、規格の対象となる溶出物の範囲が明確に定められていないことにあると考えられる。そのため、さらに試験精度を向上させるためには、蒸発残留物の規格の意義や目的を明確にし、その意義や目的に適した範囲の物質を精度よく測定できる試験法を検討する必要がある。

ホルムアルデヒド試験法の簡易化に関する検討では、アセチルアセトン試液の反応条件を検討した結果、水浴中で60～10分間加温すれば、現行の反応条件である沸騰水浴で10分間加熱した時と同等の値が得られたこ

とから、反応条件を60～10分間に簡易化することが可能である。また、水蒸気蒸留を省略した直接法と現行法の同等性を検証した結果、大部分の試験溶液では同等の測定値が得られたことから、試験法として同等以上の性能を有することが確認できた。一方この過程において、一部の試験溶液では蒸留操作中にホルムアルデヒドが生成するケースが存在することが判明した。そこで、試験溶液中の夾雑物の除去方法として活性炭法の検証を行った。その結果、定量値及び回収率は直接法と同程度であり、試験溶液の前処理法として水蒸気蒸留の代替法となり得る可能性が示唆された。しかし、試験溶液の着色や反応を妨害する成分の除去能力については、今後、適切な試料または試験溶液を用いて検証する必要がある。

市販製品に残存する化学物質に関する研究では、合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証と合成樹脂製器具・容器包装の製造に使用される化学物質の分析法に関する検討を行った。

合成樹脂製の器具・容器包装における溶出試験の精度の検証では、8種類の合成樹脂を用いて試験室間共同試験を行い溶出試験全体の精度を検証した。その結果、HorRat (r) は大部分が基準を満たしたが、HorRat (R) は基準を超過したものが多かった。そのため、単一試験室で行うには精度は概ね確保されるが、試験室間の精度には問題があった。この主な原因としては、試験機関間における溶出操作時の温度や時間管理等の試験溶液の調製操作の違いによるものと考えられた。今後、試験室間におけるばらつきの具体的な要因を解明し、十分な精度を有する溶出試験法を確立する必要がある。

合成樹脂製器具・容器包装の製造に使用される化学物質の分析法に関する検討では、国内の業界団体の自主基準、EU または米国の法規制において食品用合成樹脂製器具・容器

包装への使用が認められている 553 物質について GC/MS 分析を行うための情報を収集した。その結果、133 物質の保持時間、マススペクトル及び定量下限を確認でき、そのうち 114 物質の検量線の形状を確認した。これにより、既報のものとおわせて約 300 種類の物質が GC/MS で分析可能となった。ポジティブリストに記載される物質数は約 1000 ~ 2000 種におよぶと予想され、既に書籍や論文等で分析条件、保持時間等の情報が示されている物質を加えても検査・監視を行うには不十分である。そのため、今回の条件では検出できなかった物質も含め、試験法や分析法が確立されていない物質について、今後も検討を行い、情報を収集して行く必要がある。

E. 健康被害情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 中西 徹、河村葉子、城市 香、渡邊雄一、杉本敏明、阿部 裕、六鹿元雄：油脂および脂肪性食品用器具・容器包装のための植物油への総溶出物試験法の確立、食品衛生学雑誌、59, 193-199 (2018)
- 2) 尾崎麻子、岸映里、大嶋智子、角谷直哉、阿部 裕、六鹿元雄、山野哲夫：ヘッドスペース - GC-MSによる食品用ラミネートフィルム中の残留有機溶剤の分析、食品衛生学雑誌、印刷中
- 3) 河村葉子、和田岳成、山口未来、六鹿元雄：油脂および脂肪性食品用合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験に関する考

察、食品衛生学雑誌、印刷中

2. 講演、学会発表等

- 1) 六鹿元雄ら：おもちゃにおける着色料試験の試験室間共同試験<その1>、第114回日本食品衛生学会学術講演会(2018.11)
- 2) 佐藤 環ら：おもちゃにおける着色料試験の試験室間共同試験<その2>、第114回日本食品衛生学会学術講演会(2018.11)
- 3) 中西 徹ら：おもちゃにおける着色料試験の試験室間共同試験<その3>、第114回日本食品衛生学会学術講演会(2018.11)
- 4) 阿部 裕、平成30年度器具・容器包装研修会、「紙製品中の蛍光物質の検査法について」(2018.11)
- 5) 六鹿元雄、平成30年度器具・容器包装研修会、「器具・容器包装の試験法に係る検討事項について」(2018.11)
- 6) 六鹿元雄、河村葉子、有菌幸司、大野浩之、尾崎麻子、金子令子、中西徹、羽石奈穂子、松井秀俊、渡辺一成：生活用品試験法 器具・容器包装および玩具試験法 ゴム製品からのN-ニトロソアミン類の溶出試験法、日本薬学会第139年会(2019.3)
- 7) 尾崎麻子、河村葉子、有菌幸司、大野浩之、金子令子、中西徹、羽石奈穂子、松井秀俊、六鹿元雄、渡辺一成：生活用品試験法 器具・容器包装および玩具試験法 プラスチック製品の有機溶剤試験法、日本薬学会第139年会(2019.3)

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし