

令和3年度 厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品衛生検査施設等の検査の信頼性確保に関する研究

研究分担報告書

外部精度管理調査プログラム用適正試料の改善と開発に関する研究  
－器具・容器包装の原材料の材料別規格に関する調査試料作製検討(2)－

研究代表者	渡辺 卓穂	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	副所長
研究分担者	渡辺 卓穂	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	副所長
研究協力者	高坂 典子	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	室長
	平林 尚之	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	研究員
	久保田佳子	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	研究員
	西垣 嘉人	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	研究員
	池田 真季	(一財) 食品薬品安全センター秦野研究所	研究員

#### 研究要旨

食品衛生法第4条6項に、食品衛生とは、食品、添加物、器具及び容器包装を対象とする飲食に関する衛生をいうと定義されており、器具・容器包装は食品衛生の3本柱の1つと言える。これまでは、この食品衛生法第7条1項及び第10条の規定に基づき制定される「食品、添加物等の規格基準（昭和34年厚生省告示第370号）」で定める食品中の残留農薬基準や添加物の使用（残留）基準を参考に外部精度管理調査のための実施プログラムを検討してきた。昨年度「器具・容器包装」を対象に新たな外部精度管理調査プログラムの実施を試みるべく調査試料作製の基礎的検討を開始し、食品衛生法において個別規格があるプラスチックの材質ポリマーについて、作製上の必要要件である有機溶媒への溶解性を検討した。その結果、試料基材にはポリスチレンペレットを選択し、試験対象物質をカドミウム及び鉛として、溶解溶媒にジクロロメタンを用いてシート状の試料作製を行った。これらのシート状試料は、試験対象物質の良好な均質性が得られたが、ポリスチレンペレットの溶解溶媒に用いたジクロロメタンの残留が認められた。また、残留溶媒除去法の確立が困難だったことから、今年度は新たな作製法としてスプレードライヤを用いて粉体の試料作製を試みた。添加に用いる標準品はシート状試料と同様に有機溶媒に溶解するSPEX製カドミウム及び鉛（いずれも5000 µg/g、Base Oil 75）を用いた。ポリマー質量に対して10倍容量のジクロロメタンに、この標準品を添加して均質な溶液とし、これにポリマーを添加して混合し、十分にポリマーを溶解した（ポリマー溶液）。これをスプレードライヤに供し、粉体状の試料を得て、これらのカドミウム及び鉛含量を測定し、理論作製濃度（50 µg/g）への回収率及び均質性ならびに残留溶媒について検討した。シート状試料と同ポリマー含量（10 w/v%）では、スプレードライヤによる試料は糸状となり、均質な粉体試料が得られなかった。そこで、均質

な粉体試料を得るためにポリマー含量やスプレードライヤに供する際のポリマー溶液の希釈溶媒についても検討した。その結果、新たに希釈溶媒として酢酸ブチルを用いて調製したポリマー含量 1 w/v%及び 5 w/v%溶液から得られた試料は、5 w/v%では一部糸状試料が観察されたが、1 w/v%では均質な球状粒子の試料が得られた。しかし、球状粒子は非常に微細で帯電しやすく、試験操作上の観点から不適切であると考えられた。残留溶媒については、シート状試料ではジクロロメタンが部位により約 1~3%残留する可能性が示唆されたが、スプレードライヤを用いて作製した結果、いずれの部位も定量下限未満の良好な結果が得られた。しかしながら酢酸ブチルは約 2%残留しており、スプレードライヤにおける入口温度 100℃が溶媒沸点 126℃よりも低いことが原因の 1 つとして考えられた。カドミウム及び鉛含量において、いずれの作製条件で得られた試料もカドミウム及び鉛の理論作製濃度に対していずれの部位でも回収率 85~105%と均質で良好な結果が得られた。スプレードライヤに供するポリマー溶液のポリマー含量や溶液の種類、またスプレードライヤ装置の設定条件を変えることで外観上は均質な粉体試料が得られたが、調査試料としての適用はできないため、これらを用いた加工等更なる検討が必要であると考えられた。

## A. 研究目的

厚生省告示第370号で規定される器具及び容器包装に関する規格基準には、「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格」、「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格」、「E 器具又は容器包装の用途別規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」があり、この中でも「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格」の合成樹脂製器具・容器包装の全合成樹脂に共通して規定される材質試験としてのカドミウム及び鉛の規格に着目した。昨年度の検討において、ポリスチレンペレットの溶解溶媒として用いたジクロロメタンの作製シートへの残留が約1%でほぼ一定となり、これ以上の除去が困難なことから、調査試料の作製検討として新たにスプレードライヤを用いたポリスチレン粉体の作製を試みた。各作製条件で得られ

た試料中の残留溶媒、カドミウム及び鉛の含量を測定し、品質評価を行った。

## B. 方法

### 1. 試料基材、器材、試薬及び標準品

ポリスチレン（以下、PS）ペレットとして PSJ-ポリスチレン（PS ジャパン）を用いた。

調査試料作製用器材に、ガラス製の 5 L メデューム瓶（蓋：PP 製）を用いた。

試料基材溶解溶媒（以下、溶解溶媒）として、ジクロロメタン（試薬特級、富士フイルム和光純薬）、酢酸ブチル（試薬特級、富士フイルム和光純薬）を用いた。10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液の希釈溶媒の検討として、メタノール（試薬特級、富士フイルム和光純薬）、ヘキサン（試薬特級、富士フイルム和光純薬）、アセトン（試薬特級、富士フイルム和光純薬）、メチルシクロヘキサン（和光

特級、富士フィルム和光純薬)、2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン、試薬特級、富士フィルム和光純薬)、シクロヘキサン (和光特級、富士フィルム和光純薬)、ヘプタン (試薬特級、富士フィルム和光純薬)、酢酸ブチル (試薬特級、富士フィルム和光純薬)、クロロホルム (試薬特級、富士フィルム和光純薬)、トルエン (試薬特級、富士フィルム和光純薬)、4-メチル-2-ペンタノン (メチルイソブチルケトン、試薬特級、富士フィルム和光純薬) 及び 2-ブタノン (メチルエチルケトン、試薬特級、富士フィルム和光純薬) を用いた。

ポリマーに添加する標準品として、カドミウムは 5000 µg/g Cadmium (Base Oil 75、SPEX CertiPrep)、鉛は 5000 µg/g Lead (Base Oil 75、SPEX CertiPrep) を用いた。

## 2. 使用機器

調査試料作製用機器として、Fisher Scientific 製 マグネチックスターラー (Isotemp) を、秤量には、メトラー・トレド製電子天秤 (PR803) を用いた。

10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液の希釈溶媒の検討には、ボルテックスミキサーを用いた。

試料中のジクロロメタン及び酢酸ブチルの残留溶媒、カドミウム及び鉛の測定は外部委託にて実施した。ジクロロメタン及び酢酸ブチルの残留溶媒測定は、島津製作所製ガスクロマトグラフ (GC2010Plus)、カドミウム及び鉛の測定は、アジレント・テクノロジー製誘導結合プラズマ発光分析装置 (Agilent 5800 ICPE-OES) 用いた。

スプレードライヤ試料の作製には、大川原化工機株式会社製研究開発用窒素ガス密閉循環型スプレードライヤCL-8iを用いた。また、得られたスプレードライヤ試料の観察に、デジタル顕微鏡を用いた。

## 3. 作製条件の検討

### 1) 10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液の希釈溶媒の検討

スプレードライヤに供する際の10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液を希釈するための溶媒の検討を行った。検討には、B. 1. 試料基材、器材、試薬及び標準品に示した溶媒を用い、それぞれ10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液と等倍及び3倍希釈を行い、溶解性を目視観察した。希釈後、分離した溶媒については以後の希釈操作及び観察を行わず、3倍希釈直後において溶解した溶媒のみ5日後の溶解性についても観察をした。

### 2) スプレードライヤに供するポリマー含量の検討

ポリマー含量の検討を以下のとおりに行った。

10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液及び10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液と、B. 3. 1) より選択した溶媒 (以下、希釈溶媒) を、ポリマー含量が1 w/v %及び5 w/v %となるよう混合し、スプレードライヤに供して、得られた試料を観察した。

### 3) スプレードライヤを用いた試料の作製条件

作製法の概略を図1に、スプレードライヤ運転条件を表2に示す。

試料基材のポリマー質量に対して10倍容量のジクロロメタンをとり、これにカドミウム及び鉛標準液を添加し、均質な標準溶液添加溶解溶媒を調製した。これにポリマーを添加し、混合溶解して均質なポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液（ポリマー含有10 w/v%）またはスプレードライヤに供する前に希釈溶媒で、ポリマー含量が1 w/v%及び 5 w/v%となるよう混合したものを原液タンクに移し、攪拌しながら3.5 ～ 3.7 kg/hで送液した。運転条件はディスク型またはノズル式を用い、ディスク型の場合はMC-50型、回転数25000 rpm、ノズル式の場合はRJ-10型、噴霧ガス圧力0.10～0.20 Mpaとした。入口温度は100℃または140℃で検討した。また、得られた試料について、ジクロロメタン及び酢酸ブチル含量とカドミウム及び鉛の含量（理論作製濃度50 µg/g）を測定した。作製した試料は顕微鏡下で粒子の観察も行った。

#### 4. 試料の品質評価

##### 1) 試料中残留溶媒の測定

スプレードライヤを用いて作製した試料について、溶解に使用した溶媒としてジクロロメタンおよび酢酸ブチルの残留量（含量）を確認した。測定は、スプレードライヤにより生成されたおおよその時系列に従い、6～7分画とした6～7試験部位について、スプレードライ試料中の残留溶媒含量について評価した。なお、ジクロロメタン及び酢酸ブチル含量測定については、食品衛生法上の登録検査機関に外部委託した。

##### 2) 試料の均質性評価

スプレードライヤを用いて作製した試料について、カドミウム及び鉛の含量を、残留溶媒の測定に用いた同様の試験部位について測定を行い、試験部位の違いによるばらつきと回収率について評価した。なお、カドミウム及び鉛含量の測定については、食品衛生法上の登録検査機関に外部委託した。

（倫理面への配慮）

特定化学物質（第2類分類）の使用に際し、使用者への暴露、発散及び漏洩の防止に努めた。

#### C. D. 研究結果および考察

##### 1. 作製条件の検討

1) 10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液の希釈溶媒の検討

10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液及び希釈溶媒として12種類の有機溶媒について検討した結果を表1に示す。

等倍希釈を行ったところ、メタノールでは混合後直ちに分離し、ポリマーが沈降した。また、ヘキサン、アセトン、メチルシクロヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン（イソオクタン）、シクロヘキサン及びヘプタンは混合後白濁したが、ボルテックスミキサーで混合することにより溶解した。酢酸ブチル、クロロホルム、トルエン、4-メチル-2-ペンタノン（メチルイソブチルケトン）及び2-ブタノン（メチルエチルケトン）ではいずれも混合後直ちに溶解した。混合後、溶解した11種について更に3倍希釈したところ、希釈直後の観察でヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン（イソオクタン）及びヘプタ

ンで分離が認められた。スプレードライヤに供するまでの日数を調製後最大5日間と仮定し、その間の溶解性の確認を行ったところ、3倍希釈した溶媒のうち、アセトンを除いたすべての溶媒で溶解性に問題ないことが確認できた。スプレードライヤに供することから沸点、溶媒の取り扱い等を踏まえ、希釈後混合溶媒の沸点が最も高いと推定される酢酸ブチルを選択した。

以上の結果より、今年度は試料基材としてPSペレットを、溶解溶媒としてジクロロメタン、希釈溶媒として酢酸ブチルを用いてスプレードライヤを用いた試料の作製検討を行った。

## 2) スプレードライヤに供するポリマー含量の検討

B. 3. 1)に示す方法を用いてスプレードライヤに供した。

## 3) スプレードライヤを用いた試料の作製検討

材質試験（器具・容器包装）の調査試料作製としてスプレードライヤに供するポリマー溶液について検討した。昨年度まではPSシートを作製し、残留溶媒測定（ジクロロメタン含量）、PSシート内の均質性確認試験（カドミウム及び鉛含量の測定）及び溶解溶媒除去法について検討を実施した。今年度は重金属検査、残留農薬検査の試料作製として検討を実施していたスプレードライヤを用いた試料作製の検討を行った。残留農薬検査の試料作製と同様、有機溶媒を用いる場合は、窒素ガス密閉循環型スプレードライヤがその作製には有効の装置である。本装置 CL-8i は密閉系の装置であり、難水

溶性物質の乾燥、造粒が可能であり、窒素循環させていることから酸化防止にもなり、ポリマー溶液を用いた試料作製にも適した装置であると考えられた。試料基材としてPSペレットを、添加物質としてカドミウム及び鉛を用い、図1に示すように試料を作製した。図2には用いたスプレードライヤ CL-8i の外観を示す。本装置を使用することで、溶媒も回収でき、ジクロロメタンの沸点が低いいため入口温度は低く設定できる。そこで、ディスク型の場合はアトマイザーの回転数は25000 rpm とし、重金属検査及び残留農薬検査の条件を参考にして処理量は3.5～3.7 kg/h に設定し、入口温度100℃または140℃で検討を行った。ノズル式の場合は、噴霧ガス圧力0.10～0.20 Mpa に設定し、入口温度100℃または140℃で検討を行った。

## ①10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液

ディスク型及びノズル式の運転条件を用いて試料を作製した。ディスク型は、処理量3.7 kg/h、回転数25000 rpm、入口温度140℃で検討を行った。ノズル式は2条件を検討し、1条件目は処理量3.6 kg/h、噴霧ガス圧力0.10 Mpa、入口温度140℃で検討を行い、2条件目は処理量3.7 kg/h、噴霧ガス圧力0.10 Mpa、入口温度100℃で検討を行った。その結果、ディスク型は噴霧開始直後に糸状となった。ノズル式の1条件目もディスク型と同様に糸が凝集し綿状となり、2条件目も粒子形状に変化は認められなかった。これら運転条件のうち、より効率的に試料を回収することができたノズル式

の2条件目の試料について品質評価を実施した。

#### ②5 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン/酢酸ブチル混液 (1:1)

ディスク型及びノズル式の運転条件を用いて試料を作製した。ディスク型は、処理量3.5 kg/h、回転数25000 Mpa、入口温度100℃で検討を行い、ノズル式は、処理量3.6 kg/h、噴霧ガス圧力0.20 Mpa、入口温度100℃で検討を行った。その結果、5 w/v%は一部糸状部分が残る試料となったが、5 w/v%、10 w/v%では溶媒が早くに揮散するため糸状の乾物試料となったことが考えられた。また、2つの運転条件のうち、より効率的に試料を回収することができたノズル式の試料について品質評価を実施した。

#### ③1 w/v%ジクロロメタン/酢酸ブチル混液 (1:9)

ノズル式の運転条件を用いて、処理量3.6 kg/h、噴霧ガス圧力0.20 Mpa、入口温度100℃で検討を行った。その結果、ポリマー含量5 w/v%、10 w/v%時に見られた試料が糸状となる現象は改善され、球状粒子の試料が得られた。しかし、ポリマー溶液12.88 kgを用いて得られた試料は4.8 gと少量であり、用いたポリマー溶液のほとんどがバグフィルターから回収された。

### 3. 試料の品質評価

ジクロロメタン及び酢酸ブチル含量とカドミウム及び鉛含量の測定

#### ①10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液

結果を表3に示す。

ジクロロメタン含量は、スプレードラ

イヤにより生成されたおおよその時系列に従い、6分画とした6試験部位について各n=1で測定した結果、いずれの試験部位においても定量下限未満 (0.1%未満) であり、昨年度検討したPSシートにおけるジクロロメタン含量 (1.29~3.41%) より大幅に減少できた。

一方、カドミウム含量は、6試験部位について各n=1で測定した結果は47~48 µg/gであり、ばらつきは小さかった。また、鉛含量については45~46 µg/gであり、カドミウムと同様にばらつきは小さかった。

カドミウム及び鉛含量については、いずれの試験部位においても理論作製濃度50 µg/gに対して、カドミウムが94~96%、鉛は90~92%の良好な回収率であった。

#### ②5 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン/酢酸ブチル混液 (1:1)

結果を表4に示す。

ジクロロメタン含量は、スプレードライヤにより生成されたおおよその時系列に従い、7分画とした7試験部位について各n=2で測定した結果、いずれの試験部位においても定量下限未満 (0.2%未満) であり、酢酸ブチル含量は、2.32~2.77%であった。

一方、カドミウム含量は、7試験部位について各n=2で測定した結果は42~57 µg/gであり、10 w/v%の結果よりもばらつきが大きかった。また、鉛含量について測定した結果は41~60 µg/gであり、カドミウムと同様に10 w/v%の結果よりもばらつきが大きかった。

カドミウム及び鉛含量については、いずれの試験部位においても理論作製濃度

50 µg/gに対して、カドミウムが88～102%、鉛は85～105%の回収率であった。

以上の結果より、ポリマー含量5 w/v%の試験部位と比較して10 w/v%の試験部位のほうが、ジクロロメタン含量、カドミウム及び鉛含量のすべてにおいて良好な結果が得られた。5 w/v%では希釈溶媒として酢酸ブチルを添加したが、溶媒の沸点が126℃と高いため酢酸ブチルが残留したと考えられた。一方でカドミウム及び鉛含量はポリマー含量が低くなると試験部位間でのばらつきが大きくなる傾向が認められた。

#### ③1 w/v%ジクロロメタン/酢酸ブチル混液 (1:9)

得られた試料が細かい球状粒子のため帯電しやすく、試験操作上の汚染等が考えられることから、品質評価は実施しないこととした。

### F. 健康危険情報

ポリマーの溶解溶媒にジクロロメタン等の特定化学物質（第2類物質）を使用した。安全保護具を着用の上、局所排気装置内で操作を行った。

### G. 研究発表

1. 論文発表  
なし
2. 学会発表  
なし

### H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得  
なし
2. 実用新案登録

なし  
3. その他  
なし

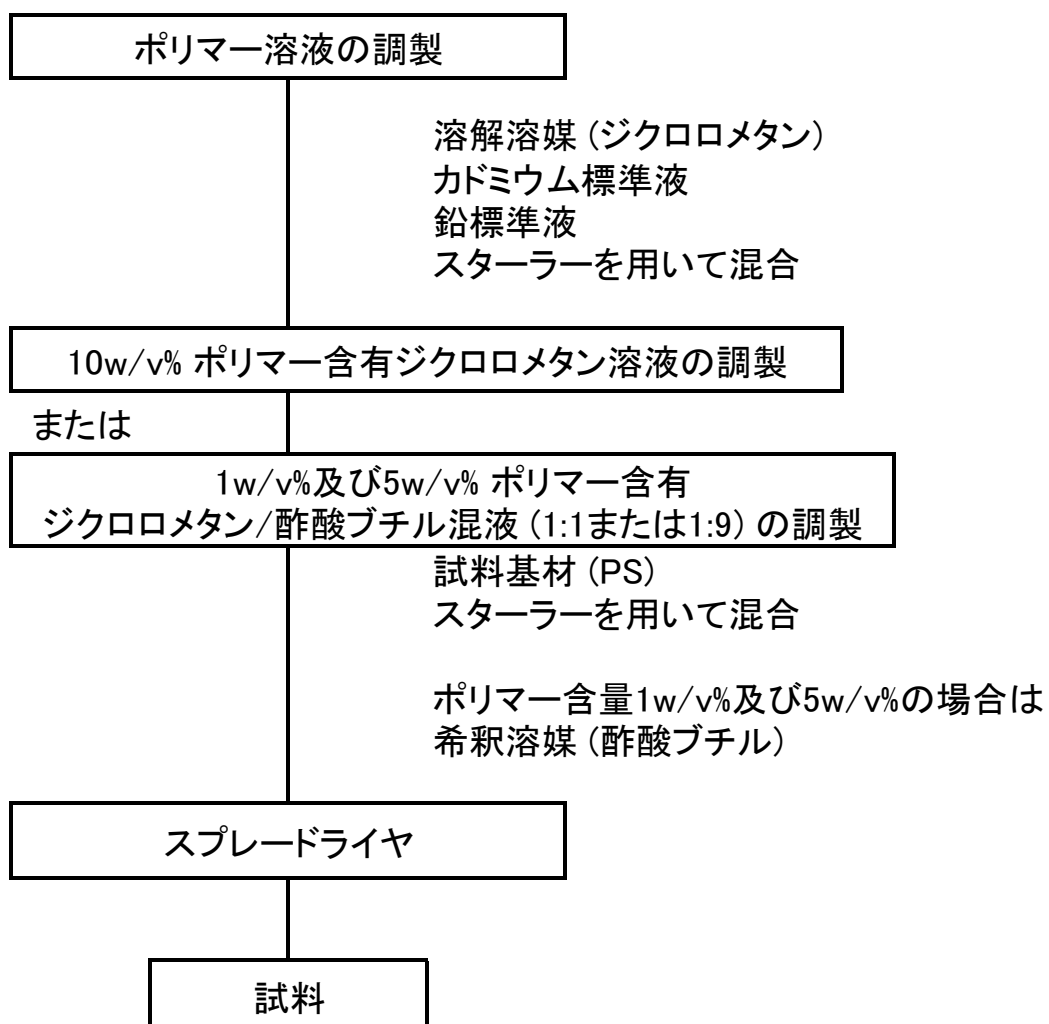


図1 スプレードライヤ試料作製法概要

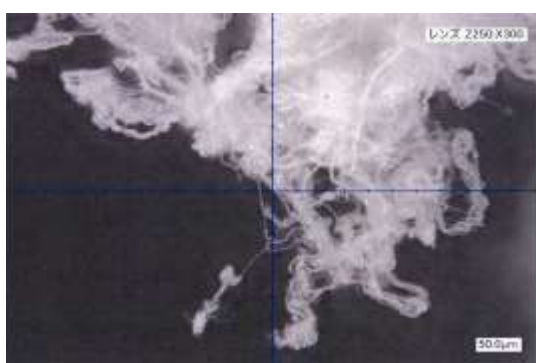




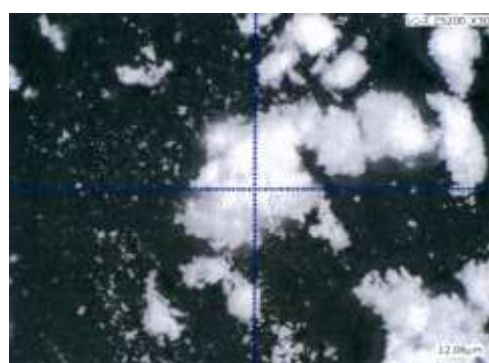
図2 窒素ガス密閉循環型スプレードライヤCL-8iの外観



10 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液 (回収品)



5 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン/酢酸ブチル混液 (1:1)



1 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン/酢酸ブチル混液 (1:9)

図3 各スプレードライ試料の回収品または顕微鏡写真

表1 10w/v%ポリマー含有ジクロロロメタン溶液の希釈溶媒の検討

溶媒名	沸点 (°C)	結果			評価
		等倍希釈	3倍希釈(直後)	3倍希釈(5日後)	
メタノール	64.7	分離、沈降	—	—	不可
ヘキサン	69	白濁後、溶解	白濁、分離	—	不可
アセトン	56	白濁後、溶解	白色(澄明)	分離	不可
メチルシクロヘキサン	100	白濁後、溶解	○	○	可
2,2,4-トリメチルペンタン(イソオクタン)	99	白濁後、溶解	白濁、分離	—	不可
シクロヘキサン	81	白濁後、溶解	○	○	可
ヘプタン	98	白濁後、溶解	白濁、分離	—	不可
酢酸ブチル	126	○	○	○	優
クロロホルム	61	○	○	○	良
トルエン	111	○	○	○	優
4-メチル-2-ペンタン(メチルイソブチルケトン)	115	○	○	○	優
2-ブタノン(メチルエチルケトン)	80	○	○	○	良

表2 スプレードライヤ条件

運転条件		①			②		③
ディスク型	型式	MC-50	—	—	MC-50	—	—
	回転数 (rpm)	25000	—	—	25000	—	—
ノズル式	型式	—	RJ-10	RJ-10	—	RJ-10	RJ-10
	噴霧ガス圧力 (MPa)	—	0.10	0.10	—	0.20	0.20
入口温度 (°C)		140	140	100	100	100	100
出口温度 (°C)		94	89	77	73	63	64

- ① 10 w/v% ポリマー含有ジクロロメタン溶液
- ② 5 w/v%ジクロロメタン/酢酸ブチル混液 (1:1)
- ③ 1 w/v%ジクロロメタン/酢酸ブチル混液 (1:9)

表3 10w/v%ポリマー含有ジクロロメタン溶液 残留溶媒、カドミウム及び鉛の測定結果

試験部位	ジクロロメタン	Cd		Pb	
	含量 (%)	試料中濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)	試料中濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)
1	$\leq 0.1$	47	94	45	90
2	$\leq 0.1$	48	96	46	92
3	$\leq 0.1$	48	96	46	92
4	$\leq 0.1$	48	96	46	92
5	$\leq 0.1$	48	96	46	92
6	$\leq 0.1$	48	96	45	90
平均値		48	96	46	91
標準偏差		0.41	0.82	0.52	1.03
相対標準偏差 (%)		0.85	0.85	1.13	1.13

スプレードライヤ:ノズル式

各 $n=1$ 測定

回収率:濃度を理論作製濃度 ( $50 \mu\text{g/g}$ ) で除した百分率

表4 5 w/v%ポリマー含有ジクロロメタン/酢酸ブチル混液 (1:1) 残留溶媒、カドミウム及び鉛の測定結果

試験部位	併行 分析数	ジクロロメタン		酢酸ブチル		Cd			Pb		
		含量 (%)	含量 (%)	含量 (%)	平均值 (%)	試料中濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	試料中濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)	試料中濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	試料中濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	回収率 (%)
1	1	$\leq 0.2$	2.63	2.70	2.70	46	45.5	91	46	45	90
	2	$\leq 0.2$	2.77			45					
2	1	$\leq 0.2$	2.68	2.685	2.685	42	44	88	41	42.5	85
	2	$\leq 0.2$	2.69			44					
3	1	$\leq 0.2$	2.52	2.56	2.56	46	46	92	46	45.5	91
	2	$\leq 0.2$	2.6			46					
4	1	$\leq 0.2$	2.69	2.56	2.56	45	45	90	43	43.5	87
	2	$\leq 0.2$	2.57			44					
5	1	$\leq 0.2$	2.6	2.575	2.575	46	45	90	45	44	88
	2	$\leq 0.2$	2.55			44					
6	1	$\leq 0.2$	2.44	2.485	2.485	45	51	102	45	52.5	105
	2	$\leq 0.2$	2.53			57					
7	1	$\leq 0.2$	2.33	2.325	2.325	45	45.5	91	45	45	90
	2	$\leq 0.2$	2.32			46					
平均値		—		2.56		46		92	45		91
標準偏差		—		0.13		2.29		4.58	3.28		6.57
相対標準偏差 (%)		—		5.08		4.98		4.98	7.29		7.22

スプレードライヤ：ノズル式

各n=2測定

回収率：濃度を理論作製濃度 (50  $\mu\text{g/g}$ ) で除した百分率