

令和4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
	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。令和2年度より「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た。今年度は、食品衛生法において一般規格とな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ポリマーの溶解に用いる有機溶媒の選定、ポリマー含量別のシート状試料作製及び作製容器について検討した。その結果、試料基材にはABSペレット及びAS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ABSペレットにはジクロロメタン、ASペレットにはクロロホルムを用いてシート状の試料作製を行った。作製容器の検討としては、ガラス製グラタン皿、テフロンコーティングバット及びステンレス製バットを用いた。添加に用いる標準品は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目的となるポリマー含量（5、10、20w/w）に相当する容量の溶解溶媒に、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、ポリマーを十分に溶解した（ポリマー溶液）。これを作製容器に流し入れた後、溶解溶媒を揮発させ、シート状の試料を得た。ポリマー溶液については、ポリマーの溶解性を、また、シート状試料については成形性について目視観察した。これらの溶解溶媒残存率については、重量分析を行った。いずれのポリマーもポリマー含量5w/wは揮発させる溶媒量が多く成形に時間を要すること、更に調査試料としての配付量を確保するためにはシート状試

料作製容器に分注する量が多くなること、また 20w/w%はポリマーの溶解に時間を要する上に溶媒が揮発しにくいことなどから、10w/w%が最も良好であると考えられた。ポリマー含量別シート状試料作製後の溶解溶媒残存率は、自然乾燥下、作製約 2 週間後で ABS シート状試料は約 0.2~0.6w/w%、AS シート状試料では約 1.6~5.7w/w%となり、ポリマー間で残存率に差がみられた。これらについて更に減圧乾燥を行った結果、ABS シート状試料はいずれのポリマー含量も 0.1w/w%未満、AS シート状試料は約 0.9~4.1w/w%となり、いずれも最大約 1w/w%減少した。乾燥条件を問わず、ポリマー含量が高い方が溶解溶媒の残存率が高かった。また、ABS シート状試料に比べて AS シート状試料の方が溶解溶媒の残存率が高くなる傾向がみられたが、これは、用いた溶媒の沸点がジクロロメタン 39.6°C 及びクロロホルム 61.2°C であることから、これら溶解溶媒の特性の違いが要因の 1 つとして考えられた。ABS シート状試料は残留溶媒量の目標値である 0.2w/w%以下の基準を満たしたが、AS シート状試料はいずれのポリマー含量も満たすことが出来なかったため、今後更なる検討が必要と考えられた。作製容器の検討では、溶解溶媒残存率において 3 種の作製容器間で差は認められなかった。いずれのシート状試料においても、ガラス製グラタン皿を用いた場合は、シート状試料を取り出す際に周囲に切り込みを入れる必要があったが、テフロンコーティングバットの場合は自然乾燥の過程で作製容器からシート状試料が自然に剥がれたこと、ならびにステンレス製バットを用いた場合も同様に作製容器から容易に取り出せたことから、作製容器は、テフロンコーティングバットあるいはステンレス製バットの方が適していると考えられた。以上より、今後は、ポリマー含量は 10w/w%、作製に用いる容器はテフロンコーティングバットあるいはステンレス製バットとし、溶解溶媒の自然乾燥後は、室温あるいは加温下で減圧乾燥することによりシート状試料を作製し、これらのカドミウム及び鉛の均質性及び安定性の確認試験の実施、更に AS シート試料については残留溶媒量の低減化の検討が必要である。

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、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。スプレードライヤに供するポリマー溶液や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、これらは帯電しやすく調査試料としての適用はできないと判断

し、新たな合成樹脂ペレット（以下、ポリマー）とポリマーの溶解に用いる有機溶媒（以下、溶解溶媒）の選定、ポリマー含量別のシート状試料作製及び作製容器の検討を行った。

B. 方法

1. 試料基材、器材、試薬及び標準品

試料基材に、ABS ペレットとしてデンカABS（電気化学工業）及びAS ペレットとしてSTYLAC™-AS（旭化成ケミカルズ）を用いた。

器材として作製容器に、ガラス製グラタン皿（IWAKI、以下、ガラス皿）、テフロンコーティングバット（オオモリ、以下、テフロンバット）及びステンレス製バット（アズワン、以下、ステンレスバット）を用いた。同じく器材としてシート状の試料作製に、ろ紙（No.2、ADVANTEC）及びセラミックガラス板（アズワン）を用いた。

試料基材の溶解溶媒に、ジクロロメタン（試薬特級、富士フイルム和光純薬）及びクロロホルム（試薬特級、富士フイルム和光純薬）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）及びタニタ製デジタルクッキングスケール（KD-321）を

用いた。また、溶解溶媒残存率の検討において、東京理化工機製真空定温乾燥機（VOS-310C）を用いた。

3. 作製条件の検討

1) 各ポリマーに対する溶解溶媒の選定

令和2年度の本研究報告における検討結果から、各ポリマーの溶解溶媒を選定した。

2) ポリマー溶液調製（ポリマー含量）の検討

ABSペレット及びASペレットについて、B. 3. 1) より選択した溶解溶媒を用い、ポリマー質量に対する溶解溶媒量を検討した。

全体質量に対するポリマー質量の割合として、5、10、20w/w%となるよう混合して、溶解性及びシート状試料の成形性について目視観察した。

作製用容器への分注量は、いずれのポリマー質量の割合の場合も、ポリマー含量25 gとなるよう、500、250、125 gとした。

3) 各ポリマー含量における溶解溶媒残存率の検討

シート状試料作製後は自然乾燥（室温）、恒量（秤量前後の質量差0.1w/w%以下）と判断した以降はデシケーター（シリカゲル）及び真空定温乾燥器を用いて乾燥した。乾燥中、経時的にシート状試料の質量を秤量し、溶解溶媒残存率について検討した。

4) 作製容器の検討

ABSペレット及びASペレットについて、B. 3. 2) より選択したポリマー含量及びポリマー溶液分注量をもとにシート状試

料を作製し、成形性について目視観察、ならびに溶解溶媒の残存率について検討した。なお、作製用容器はステンレスバット及びテフロンバットを用いた。

4. 調査試料の作製

作製法の概略を図1に示す。試料基材のポリマー質量に対して目的となる容量の溶解溶媒をとり、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、溶解して均質なポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液を作製容器に分注し、自然乾燥により溶解溶媒を揮発させ、シート状の調査試料を作製した（理論作製濃度 50 µg/g）。

（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。有機溶媒を取扱う際は、ドラフト内等、局所排気装置を使用し、保護具を着用して極力暴露に留意して行った。

C. D. 研究結果及び考察

1. 作製条件の検討

1) 各ポリマーに対する溶解溶媒の選定

令和2年度の研究報告からABSペレット及びASペレットの結果を抜粋したものを表1に示す。

シート状の成形を試みた結果、揮発に時間を要する等、揮発不良の有機溶媒の組み合わせでは、成形後の状態が表面の不均質（気泡やうろこ状模様）やシートの反り等の成形不良となるものが多かつ

た。シート状に成形後の状態が不良であると揮発も不良となる結果が約半数あったが、成形が不良であっても揮発が良好となる結果も多くみられた。操作性や安全性を踏まえ、室温下で溶解する溶媒を選定することが適切であると考え、より有害性が低い溶解溶媒であっても溶媒に加温を必要とするものを除外し、揮発性や成形性が良好であった溶解溶媒として、健康影響及び環境への有害性を十分考慮しつつ、ABSペレットにはジクロロメタンを、また、ASペレットにはクロロホルムを用いて調査試料作製検討を行った。

2) ポリマー溶液調製（ポリマー含量）の検討

結果及び概要を表2、3に示す。まず、溶解溶媒に対してポリマー質量の割合が5、10、20w/w%となるポリマー溶液を調製した後、ガラス皿に分注し、ろ紙及びセラミックガラス板で蓋をし、自然乾燥による溶媒揮発後のシート状成形の状態を目視観察した。いずれのポリマー含量でも、成形後のシート状試料の質量が約25 gとなるようにポリマー溶液を作製容器に流し込んだ。その結果、いずれのポリマーも5w/w%は揮発させる溶媒量が多く成形に時間を要すること、更に調査試料としての配付量を確保するためにはシート状試料作製容器に分注する量が多くなること、また20w/w%はポリマーの溶解に時間を要する上に溶媒が揮発しにくいことなどから、10w/w%が最も良好であると考えられた。

3) 各ポリマー含量における溶解溶媒残存率の検討

自然乾燥下におけるシート状試料の質

量変化の結果を図2に示す。作製後約1週間の溶解溶媒残存率はABSシート状試料では、ポリマー含量5、10、20w/w%についてそれぞれ約0.6、0.9および1.6w/w%であった。一方、ASシート状試料では、ポリマー含量5、10、20w/w%で約27.9、4.7および10.3w/w%となり、ポリマー間で残存率に差がみられた。作製後約2週間でABSシート状試料では、ポリマー含量5、10、20w/w%で約0.2、0.4および0.6w/w%であった。一方、ASシート状試料では、ポリマー含量5、10、20w/w%で約1.6、2.9および5.7w/w%となり、その1週間経過後においても、質量の変化はみられなかった（秤量前後の質量差0.1w/w%以下）ことから恒量と判断し、以降の溶解溶媒残存率の検討は作製容器からシート状試料を取り出し、デシケータ（シリカゲル）中、更に減圧下（常温）の真空定温乾燥器で行うこととした。

デシケータ（シリカゲル）及び真空定温乾燥器におけるシート状試料の質量変化の結果を図3に示す。1回につき3時間の減圧乾燥を計3回行った結果、ABSシート状試料はいずれのポリマー含量も0.1w/w%未滿、ASシート状試料の残存率は、ポリマー含量5、10、20w/w%で約0.9、1.7%および4.1w/w%となり、いずれのポリマーも減圧乾燥前に比べて最大約1w/w%減少した。

乾燥条件を問わず、ポリマー含量が高い方が溶解溶媒の残存率が高かった。また、ABSシート状試料に比べてASシート状試料の方が溶解溶媒の残存率が高くなる傾向がみられたが、これは、用いた溶媒の沸点がジクロロメタン39.6°C及びクロロホルム61.2°Cであることから、これら

溶解溶媒の特性の違いが要因の1つとして考えられた。

残留溶媒の限度値としては、食品・食品添加物等規格基準では、ポリスチレン中の揮発性物質（スチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン及びプロピルベンゼンの合計）として、5 mg/g以下、また発泡ポリスチレン（熱湯を用いるものに限る）では、2 mg/g以下とされている。一方、第十八改正日本薬局方の一般試験法、残留溶媒の項において、ジクロロメタン及びクロロホルムは「クラス2の溶媒」（医薬品中の残留量を規制すべき溶媒）に分類され、その残留濃度限度値はそれぞれ、ジクロロメタンは600 ppm及びクロロホルムは60 ppmとなっている。しかし、本試料は口から摂取するものではないことや、毒性及び環境への有害性を考慮して、2000 ppm（0.2w/w%）以下であることを目標とした。この目標値に対し、ABSシート試料中のジクロロメタンは目標の基準を満たしたが、ASシート試料中のクロロホルムはいずれのポリマー含量でも基準を満たさなかった。今後は、GCによる残留溶媒の定量及び加温による減圧乾燥等、更に残留溶媒量を低減する検討が必要である。

4) 作製容器の検討

ABSペレット及びASペレットについて、C.D. 1. 2) よりポリマー含量10w/w%、作製容器にテフロンバット及びステンレスバットを用いて検討を行った。その結果を図4に示す。溶解溶媒残存率は作製後約1週間でテフロンバットは、ABSシート状試料では約1.1w/w%、ASシート状試料では約4.6w/w%、ステンレスバットは、ABSシ

シート状試料では約1.6w/w%、ASシート状試料では約24.2w/w%であった。また、作製後約2週間でテフロンバットは、ABSシート状試料では約0.9w/w%、ASシート状試料では約3.3w/w%、ステンレスバットは、ABSシート状試料では約0.9w/w%、ASシート状試料では約3.9w/w%であったことから、作製後約1週間の時点ではテフロンバットを用いることで効率的に溶解溶媒を揮発できると考えられたが、作製後約2週間の時点では2種の容器間で差はみられなかった。また、ガラス皿を用いて作製した同ポリマー含量の作製後約2週間での溶解溶媒残存率が、ABSシート状試料では約0.4w/w%、ASシート状試料では約2.9w/w%であることから3種の作製容器間において差は認められなかった。

いずれのシート状試料においても、ガラス皿を用いた場合は、シート状試料を取り出す際に周囲に切り込みを入れる必要があったが、テフロンバットの場合は自然乾燥の過程で作製容器からシート状試料が剥がれたこと、ならびにステンレスバットを用いた場合も同様に作製容器から容易に取り出せたことから、作製容器の材質は、テフロン製あるいはステンレス製の方が適していると考えられた。

E. 結論

「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「器具・容器包装」の規格として、全合成樹脂に共通して規定される材質試験におけるカドミウム及び鉛の外部精度管理調査プログラム用調査試料の作製を検討した。試料基材にABSペレット及びASペレットを、

また試料基材の溶解溶媒にジクロロメタン及びクロロホルムを用い、オイル系の標準品を添加し、作製容器にガラス皿、テフロンバット及びステンレスバットを用いてシート状試料を作製した。ポリマー含量（5、10、20w/w%）と作製容器へのポリマー溶液分注量について検討した結果、いずれのポリマーも5w/w%は揮発させる溶媒量が多く成形に時間を要すること、更に調査試料としての配付量を確保するためにはシート状試料作製容器に分注する量が多くなること、また20w/w%はポリマーの溶解に時間を要する上に溶媒が揮発しにくいことなどから、10w/w%が最も良好であると考えられた。

シート状試料のポリマー含量別の溶解溶媒残存率は、作製後約2週間の自然乾燥下でABSシート状試料が約0.2～0.6w/w%、ASシート状試料では約1.6～5.7w/w%となり、ポリマー間で残存率に差がみられた。その後、減圧乾燥（常温）を行った結果、ABSシート状試料はいずれのポリマー含量も0.1w/w%未満、ASシート状試料は約0.9～4.1w/w%となり、いずれも最大約1w/w%減少した。乾燥条件を問わず、ポリマー含量が高い方が溶解溶媒の残存率が高かった。また、ABSシート状試料に比べてASシート状試料の方が溶解溶媒の残存率が高くなる傾向がみられたが、これは、用いた溶媒の沸点がジクロロメタン39.6℃及びクロロホルム61.2℃であることから、これら溶解溶媒の特性の違いが要因の1つとして考えられた。作製容器について検討した結果、作製後約1週間の時点ではテフロンバットを用いることで効率的に溶解溶媒を揮発でき

ると考えられたが、作製後約 2 週間の時点ではテフロンバット及びステンレスバットの容器間で差はみられなかった。また、ガラス皿を用いて作製した同ポリマー含量の作製後約 2 週間での溶解溶媒残存率も同様の結果であることから 3 種の作製容器間において差は認められなかった。いずれのシート状試料においても、ガラス皿を用いた場合は、シート状試料を取り出す際に周囲に切り込みを入れる必要があったが、テフロンバットの場合は自然乾燥の過程で作製容器からシート状試料が剥がれたこと、ならびにステンレスバットを用いた場合も同様に作製容器から容易に取り出せたことから、作製容器の材質は、テフロン製あるいはステンレス製の方が適していると考えられた。

以上より、今後は、ポリマー含量は 10w/w%、作製に用いる容器はテフロンコーティングバットあるいはステンレス製バットとし、溶解溶媒の自然乾燥後は、室温あるいは加温下で減圧乾燥することによりシート状試料を作製し、これらのカドミウム及び鉛の均質性及び安定性の確認試験の実施、更に AS シート試料については残留溶媒量の低減化の検討が必要である。

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

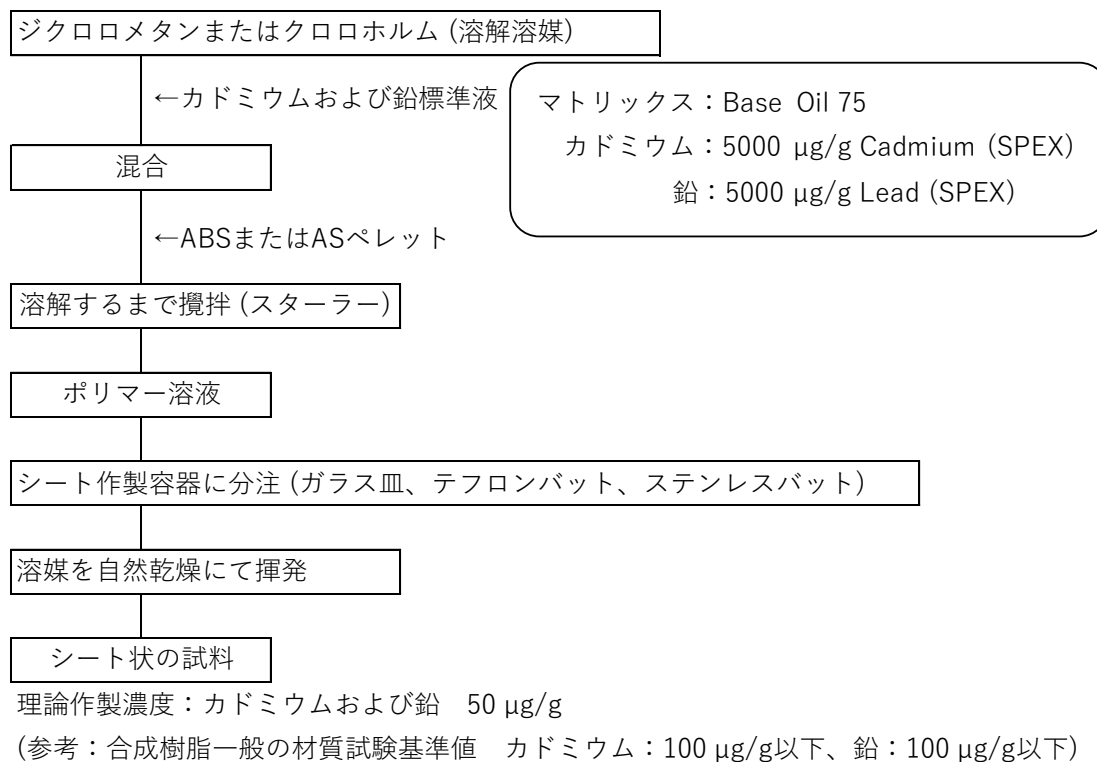


図1 シート状試料作製法概要

表1 各ポリマーにおける溶解溶媒の選定

	ABS				AS			
	室温	65°C	成形	揮発	室温	65°C	成形	揮発
ヘキサン	×	×	—	—	×	×	—	—
アセトン	○	—	不良	良好	×	○	不良	良好
テトラヒドロフラン	×	○	良好	不良	×	○	良好	不良
ジクロロメタン	○	—	良好	良好	—	—	—	—
シクロヘキサン	×	×	—	—	×	×	—	—
キシレン	×	×	—	—	×	×	—	—
酢酸ブチル	×	○	不良	良好	×	○	不良	良好
クロロホルム	○	—	不良	不良	○	—	不良	不良
トルエン	×	×	—	—	×	○	不良	不良
4-メチル-2-ペンタノン	×	○	不良	不良	×	○	不良	不良
2-ブタノン	×	○	不良	不良	×	○	不良	不良

溶媒はいずれもJIS試薬特級以上、富士フィルム和光純薬製

○：溶解、×：溶解不可、—：未実施

溶解条件：溶媒1 mLに細かく破碎したポリマー0.1 gを加え、室温および65°Cで溶解状態を観察

室温：室温静置で時々攪拌

65°C：水浴 (65°C) 中に浸漬し、時々攪拌

表2 各ポリマー含量によるポリマー溶液作製検討

ポリマー 種類	ABS			AS		
	5	10	20	5	10	20
溶解溶媒	ジクロロメタン			クロロホルム		
溶解時間 (hr)	0.5	3.5	3.5	3	6	6.5
ポリマー溶液	<ul style="list-style-type: none"> ・すべての含量で溶解 ・色調：乳白色 			<ul style="list-style-type: none"> ・すべての含量で溶解 ・色調：無色透明 ・ABSと比較して高粘性 		

表3 シート作製容器への分注概要

ポリマー種類	ポリマー含量 (%)	溶解溶媒量 (g)	溶解	Cd、Pb溶液合計添加質量 (g)	ポリマー添加量 (g)	ポリマー溶液質量* (g)	Cd、Pb添加	分注量 (g)	1シート中ポリマー実質量 (g)
ABS	5	570	7.5	30.0	607.5	500.0	24.698		
	10	270	7.5	30.0	307.5	250.0	24.404		
	20	120	7.5	30.0	157.5	125.0	23.825		
AS	5	570	8.0	30.0	608.0	500.0	24.684		
	10	270	8.0	30.0	308.0	250.0	24.367		
	20	120	8.4	30.0	158.4	125.0	23.693		

ポリマー含量：25g

*：溶解溶媒、Cd、Pbおよびポリマーの合計実質量

