

令和5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質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。本研究では「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、昨年度の検討結果より食品衛生法において合成樹脂一般を対象とした一般規格の材質試験として、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、溶解溶媒にジクロロメタンを用いてシート状の試料作製を行った。作製容器の材質の検討としては、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（10w/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）。これを各作製容器に流し入れた後、自然乾燥により溶解溶媒を揮発させ、更に減圧乾燥を行い、シート状の試料を得た。得られたシート状試料につき、カドミウム及び鉛の濃度確認を行い、併せて溶解溶媒（ジクロロメタン）の残存性についても検討した。その結果、いずれのポリマー、作製容器の材質およびシート部位による濃度差はほとんど見られなかった。添加した重金属の回収率は、カドミウムは、ABSシートで82～92%、ASシートで86～88%であった。鉛は、ABSシートで82～90%、ASシートで82～84%であった。理論作製濃度（カドミウム及び鉛各50 µg/g）に対していずれの重金属も80%以上の回収が

得られた。溶解溶媒（ジクロロメタン）の残存率は、ABSシートで約1~2%であり、ステンレスバットの方が低い傾向であった。一方、ASシートでは約7~8%でABSシートと同様にステンレスバットの方が低い傾向を示した。また、重金属の濃度と溶解溶媒残存率との関係性をみたところ、明らかな相関性はみられず、理論上懸念される「溶解溶媒残存率が高い方が添加した重金属濃度が低くなる傾向」はなかった。今後は、パイロットスタディとして外部精度管理調査研究に必要な試料数の作製実現性を検討することとした。

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。昨年度の検討では、ABSペレット及びASペレットを用いてシート状試料の作製を試みた。ポリマー含量を変えることでポリマーの溶解に用いる有機溶媒（以下、溶解溶媒）残存率の低減化や作製容器の材質を選択することで外観上良好なシート試料の作製ができた。今年度はこれらの昨年度の結果から各ポリマーのシート状試料作製、作製容器内（1シート内）のカドミウム及び鉛の均質性確認、並びに残留溶媒測定を行った。

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、テフロンコーティングバット（外寸18.5 cm×14.0 cm×2.7 cm、オオモリ、以下、テフロンバット）及びステンレス製バット（外寸21.7 cm×17.6 cm×3.0 cm、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）、セラミックガラス板（アズワン）及び垂平器を用いた。

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）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

において、東京理化学器械製真空定温乾燥器 (VOS-310C) を用いた。

3. 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。ポリマー溶液をテフロンバット及びステンレスバットの作製容器にそれぞれ分注した後、ろ紙 (1枚) 及びセラミックガラス板の順で作製容器を覆い、局所排気装置内で自然乾燥により溶解溶媒を揮発させ、作製容器から取り出し、1枚のシート状の調査試料を作製した (理論作製濃度カドミウム及び鉛各50 µg/g)。

なお、昨年度の結果より、全体質量に対するポリマー質量の割合は、10w/w%とし、作製用容器への分注量は、ポリマー相当量として25 gとなるように分注した。また分注した作製容器は垂平に静置できるよう予め確認・調整した。シート状試料作製後は恒量 (秤量前後の質量差0.1w/w%以下) となるまで自然乾燥 (室温) し、それ以降はデシケータ (シリカゲル) 及び真空定温乾燥器を用いて減圧下で3回乾燥 (室温、5 hr/回) 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観察した。

4. 調査試料の作製容器内における濃度確認及び残留溶媒測定

調査試料について、作製容器内におけるカドミウム及び鉛の濃度確認及び残留溶媒測定を外部委託にて実施した。

分析試料は各ポリマー1容器 (1シート) につき $n=3$ (図2、シート状試料を9分画し、その両端と中央を含む) とした。また、カドミウム及び鉛の濃度と残留溶媒量との関係を調べるため、試料採取部位は可能な限り、近接した箇所から行うとした。

5. 材質別作製容器内のカドミウム及び鉛と溶解溶媒 (ジクロロメタン) 残存率の相関性

異なる作製容器の材質2種 (テフロンバット及びステンレスバット) を用いて作製した調査試料について、カドミウム及び鉛と溶解溶媒残存率の相関性を観察した。また、残留溶媒測定における重量分析法とGCによる機器分析法との結果の相関性についても同様に観察した。

(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、環境への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. 調査試料の作製

得られたシート状試料について、テフロンバットは大きさ約11 cm×約15 cm、ステンレスバットは大きさ約14.5 cm×約18.5 cmであり、厚みは作製容器の材質及

びポリマーの種類に関わらず約1 mmであった。

2. 調査試料の作製容器内における均質性確認試験及び残留溶媒測定

1) 作製容器内におけるカドミウム及び鉛の濃度確認

結果を表1に示す。

分析試料は各ポリマー1容器（1シート）につき3分画（シートの両端と中央を含む3箇所）とし、外部委託先に送付した（ $n=3$ ）。送付の際は、残留溶媒の測定への影響を考慮して1片ずつアルミホイルで包み、チャック付ビニール袋に入れて送付した（常温便）。測定は外部委託先の方法（硫酸を用いた乾式灰化後、ICP-OESによる測定）により行った。測定結果からいずれのポリマー、作製容器の材質、シート部位による濃度差はほとんど見られなかった。回収率は、カドミウムは、ABSシートについて、テフロンバット86～92%、ステンレスバット82～90%、ASシートについて、テフロンバット86%及びステンレスバット86～88%であった。鉛は、ABSシートについて、テフロンバット84～90%、ステンレスバット82～88%、ASシートについて、テフロンバット84%及びステンレスバット82～84%であり、いずれの重金属もASシートの方がばらつきは小さかった。理論作製濃度（カドミウム及び鉛各50 $\mu\text{g/g}$ ）に対していずれも80%以上の回収が得られた。

2) 残留溶媒測定

結果を表1に示す。測定は外部委託先の方法（*N,N*-ジメチルホルムアミドで溶解後、GCによる測定）により行った。ABSシ

ートでは、テフロンバット1.92～2.14%、ステンレスバット1.32～1.80%であったが、ASシートでは、テフロンバット6.90～8.19%、ステンレスバット6.60～7.16%とABSシートと比較してやや高めの結果が得られた。また、いずれのポリマーでもステンレスバットで作製したシート状試料でテフロンバットより低い残存性を示す傾向が見られた。

3. 材質別作製容器内のカドミウム及び鉛と溶解溶媒（ジクロロメタン）残存率の相関性

1) 材質別作製容器内のカドミウム及び鉛と溶解溶媒（ジクロロメタン）残存率の相関性

結果を表1、図3及び4に示す。

材質の異なる作製容器内のカドミウム及び鉛の平均回収率は作製理論濃度の50 $\mu\text{g/g}$ に対して、ABSシートは、ステンレスバッド86%及び84%、テフロンバット90%及び86%、溶解溶媒残存率は、ステンレスバッド1.49%、テフロンバット1.99%であった。同様にASシートでは、カドミウム及び鉛について、ステンレスバッド86%及び84%、テフロンバット86%及び84%、溶解溶媒残存率は、ステンレスバッド6.88%、テフロンバット7.53%であった。残留溶媒はASよりABSの残存が明らかに少なく、作製容器よりもポリマーの性質が影響していることが考えられた。

また、これらについて相関性を確認したところ、ABSシートについて、カドミウム及び鉛の相関係数は0.8832、カドミウム及びジクロロメタンの相関係数は0.6070、鉛及びジクロロメタンの相関係

数は0.5094であった。一方ASシートは、カドミウム及び鉛の相関係数は1.0000、カドミウム及びジクロロメタンの相関係数は0.0416、鉛及びジクロロメタンの相関係数は0.0416であった。カドミウム及び鉛は共通で調製した試験溶液を測定に用いることから、強い相関が認められることは妥当と考えられた。一方、これらの重金属とジクロロメタンの関係性については、負の相関になることが予測されたが今回の測定結果ではABSシートで正の相関が見られた。今回は試料数が少なかったため、今後は試料数を増やして同様に相関性を確認していく必要があると考えられた。カドミウム及び鉛の相関係数が1.0000になった要因の1つとして、値が揃った結果が多いことが考えられた。

2) 残留溶媒測定における重量分析法とGCによる機器分析法との結果の相関性結果を表2に示す。

ABSシートについて重量分析法では、ステンレス(0.54%)<テフロン(0.58%)、機器分析法では、ステンレス(1.49%)<テフロン(1.99%)と約0.5~2%の範囲でステンレス製の方が低い残存性を示す傾向は同様であった。一方、ASシートは重量分析法ではテフロン(0.61%)<ステンレス(0.64%)、機器分析法では、ステンレス(6.88%)<テフロン(7.53%)と方法の違いで残存量に約10倍の差があった。重量分析法では材質の違いによる差はみられなかったが、機器分析法ではABSシートと同様にステンレス製の方が低い残存性を示す傾向であった。

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を用い、オイル系の標準品を添加し、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シート状試料を作製した。ポリマー含量はいずれも10w/wとした。

シート状試料のカドミウム及び鉛の濃度確認を行った結果、1シート内は部位による濃度差はほとんど見られなかった。ASシートの方がばらつきは小さかったが、いずれのポリマーも80%以上の回収が得られ、全体的に良好な結果が得られた。残留溶媒測定では、ABSシートでは1.32~2.14%であったが、ASシートでは6.60~8.19%とやや高めの結果であった。また、いずれのポリマーにおいてもステンレスバットで作製したシート状試料の方が低い残存性を示す傾向が見られた。

以上より、今後は、ポリマーはABSペレット、ポリマー含量は10w/w、作製に用いる容器はステンレスバットとし、パイロットスタディを実施する際の試料必要量のスケールで作製の実現性を検討する。溶解溶媒の自然乾燥後は、室温下で減圧乾燥することによりシート状試料を作製し、作製容器間のばらつきを検討する。また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を統計学的手法により行い、パイロットスタディの実

施を計画する。

F. 健康危険情報

ポリマーの溶解溶媒に特定化学物質（第2類物質）である、ジクロロメタンを使用した。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

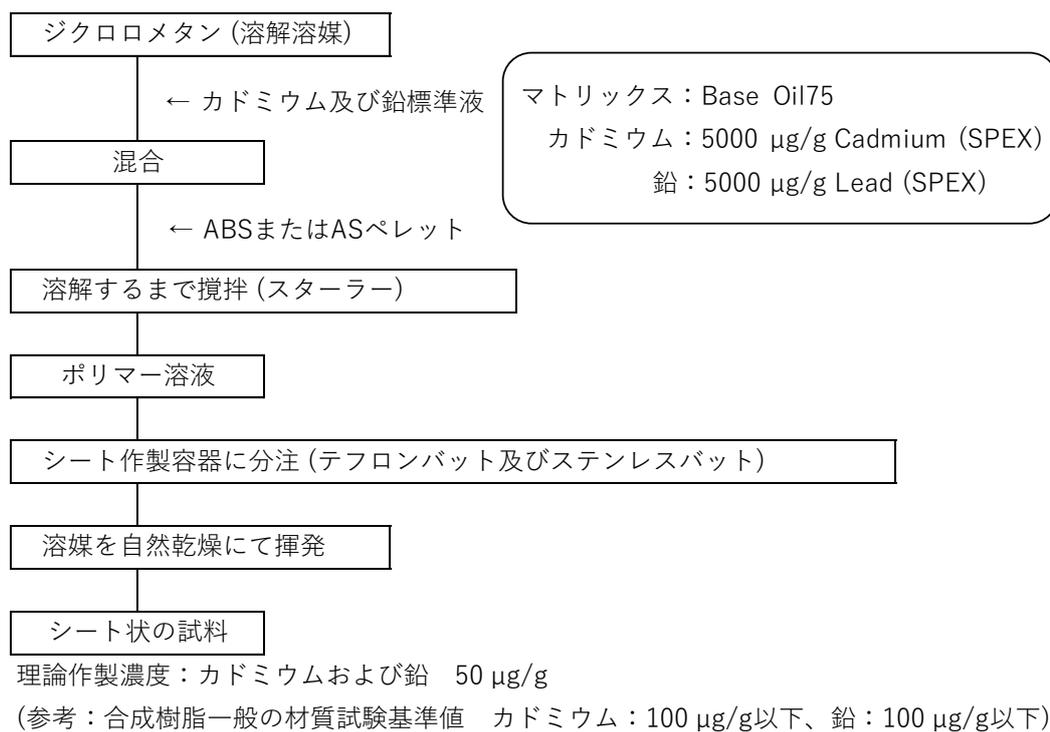


図1 シート状試料の作製法概要

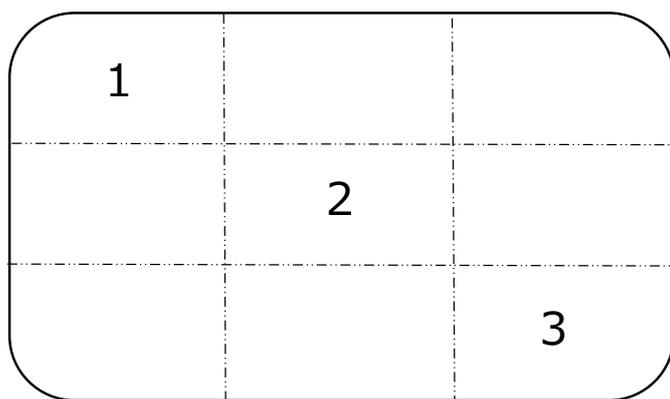


図2 シート状試料の分画および測定部位

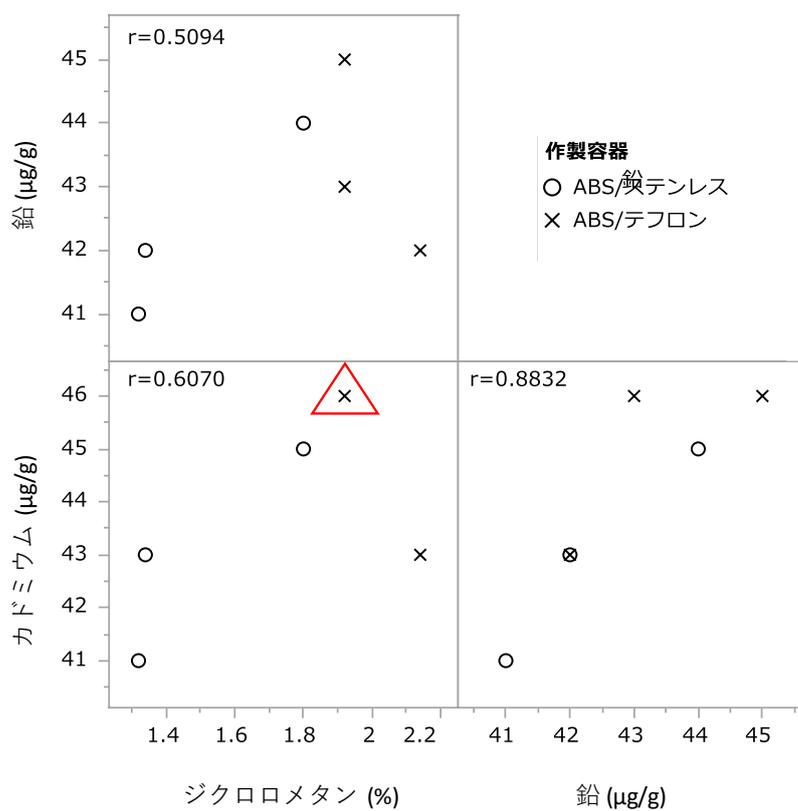


図3 材質別作製容器内のカドミウム及び鉛と溶解溶媒残存率の相関性 (ABS)

△：2データ該当 (カドミウム：46、ジクロロメタン：1.92)

内訳：ABS/テフロン、カドミウム：46、ジクロロメタン：1.92 → 2データ

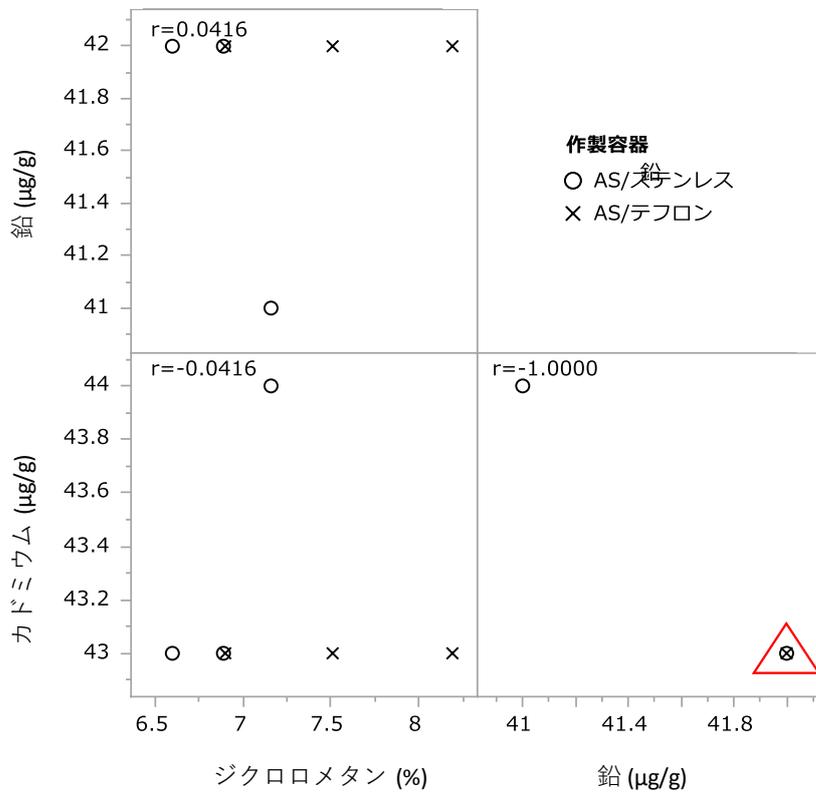


図4 材質別作製容器内のカドミウム及び鉛と溶解溶媒残存率の相関性 (AS)

△：5データ該当

内訳：AS/ステンレス、カドミウム：43、鉛：42 → 2データ

AS/テフロン、カドミウム：43、鉛：42 → 3データ

表1 材質別作製容器内のカドミウム及び鉛濃度と溶解溶媒（ジクロロメタン）残存率の相関性

	1	2	3	平均値	標準偏差	相対標準偏差 (%)
ステンレス	Cd (µg/g)	45 (90)	41 (82)	43 (86)	2.0	4.7
	Pb (µg/g)	44 (88)	41 (82)	42 (84)	1.5	3.6
	ジクロロメタン (%)	1.80	1.34	1.49	0.272	18.2
ABS	Cd (µg/g)	43 (86)	46 (92)	45 (90)	1.7	3.8
	Pb (µg/g)	42 (84)	45 (90)	43 (86)	1.5	3.5
	ジクロロメタン (%)	2.14	1.92	1.99	0.127	6.4
ステンレス	Cd (µg/g)	43 (86)	44 (88)	43 (86)	0.58	1.3
	Pb (µg/g)	42 (84)	42 (84)	42 (84)	0.58	1.4
	ジクロロメタン (%)	6.89	6.60	6.88	0.280	4.1
AS	Cd (µg/g)	43 (86)	43 (86)	43 (86)	0	0
	Pb (µg/g)	42 (84)	42 (84)	42 (84)	0	0
	ジクロロメタン (%)	7.51	8.19	7.53	0.645	8.6

カッコ内の数値は理論作製濃度50 µg/gに対する割合、百分率

シートNo.1、3：作製容器の端

シートNo.2：作製容器の中央

表2 残留溶媒 (ジクロロメタン) 測定における重量分析法と機器分析法の相関性

	ABS		AS	
	重量分析法 ^{*1}	機器分析法 ^{*2}	重量分析法 ^{*1}	機器分析法 ^{*2}
ステンレス	0.54	1.49	0.64	6.88
テフロン	0.58	1.99	0.61	7.53

*1：1シートの測定値 ($n=1$)

*2：3分画につき各 $n=1$ で測定した平均値 ($n=3$)