

厚生労働科学研究費補助金

食品安全確保研究事業

食品用器具・容器包装等の  
安全性確保に関する研究

平成13年度～15年度 総合研究報告書

主任研究者 河村 葉子

平成16(2004)年4月

### Ⅲ. 器具・容器包装の規格試験法の精度向上に関する研究

#### 1. クレゾールリン酸エステル試験法

クレゾールリン酸エステル (TCP) の規格試験法は TCP を加水分解してクレゾールとして測定しているが、有害試薬である四塩化炭素を使用しており、しかも操作が煩雑で回収率や再現性に問題がある。そこで TCP を分解せず直接分析する方法を検討した。HPLC-UV を用いる測定条件を検討したところ、Inertsil Ph-3 により異性体混合物を 1 本のピークとして検出できた。さらに試料中の他の可塑剤を除去するため、固相抽出カラムによる TCP の精製についても検討し、Sep-Pak Plus C18 により良好な分離が得られた。これらの結果から以下の試験法を確立した。細切または粉碎した試料をアセトニトリルで 37 °C 一晩抽出後濃縮し、アセトニトリル-水 (1:1) 溶液として固相抽出カラムに負荷し、アセトニトリル-水 (2:1) で溶離し、HPLC-UV で測定した。本法により添加回収試験を行ったところ、ラップフィルム、手袋、容器等において 80%以上の良好な回収率が得られた。

#### 2. カドミウムおよび鉛材質試験法

カドミウムおよび鉛の試験において、塩酸処理した試料では高濃度の鉛が検出されるのに、公定法ではその 1/10 の測定値しか得られない事例が生じた。合成樹脂には着色剤、安定剤、充填剤として無機物を多量に含有するものがあり、灰化時に硫酸を加えることにより無機

成分が酸不溶の硫酸塩を生成し、カドミウム及び鉛の測定を妨害したと推察された。そこで、合成樹脂に添加される可能性のある無機物質の影響について検討したところ、バリウム添加で鉛の回収率が著しく影響を受け、13%と大幅に回収率が低下することが認められた。また、アルミニウムまたはバリウム添加でカドミウム、チタン及びアルミニウム、ケイ素添加で鉛の回収率が若干低下した。そこで種々検討したところ、簡便な塩酸処理を追加することにより、回収率をカドミウムでは 100%、鉛では 80%以上に改善することができた。これらの結果から、規格試験法と同様の操作で灰化後、沈殿物の影響を除去するために塩酸 15~20 ml を加えてかき混ぜ、水浴上で蒸発乾固し、冷後 0.1 mol/L の硝酸に溶解し試験溶液を調製する方法を確立した。そこで、規格試験法と本法について、バリウム含有の市販ストローを用いてカドミウム及び鉛の添加回収試験を行ったところ、規格試験法では鉛の回収率が 9~18%と極めて低かったが、本法では 80~89%と良好な回収率が得られ、共存する無機物質の影響を受けない精度のよい分析法を確立することができた。また、規格試験法にはポーラログラフ法が併記されているが、有害試薬である水銀を用いることから削除し、カドミウムおよび鉛を同時に測定可能な ICP (誘導結合プラズマ) 発光分光法を併記することが望ましい。

#### 3. 重金属試験法

合成樹脂製及びゴム製器具及び容器包装の溶出試験として、重金属試験が設定されているが、この試験法は「器具及び容器包装の規格基準」には記載がなく、そのような場合には「添加物の規格基準」に準拠するように指示されている。ところが「添加物の規格基

準」の重金属試験法を実施するためには、操作法の種類、鉛標準溶液の使用量及び試験溶液の採取量等を規定しておく必要があるが、それらが「器具・容器包装の規格基準」では示されておらず、試験が困難である。そこで、現行及びこれまでの「食品、添加物等の規格基準」について調査を行い、「器具及び容器包装の規格基準」における重金属試験の変遷及び問題点の経緯を「食品衛生法」等から調査した。その結果、不足事項を追加するだけでなく重金属試験法を器具・容器包装の規格基準の中に記載するといった抜本的な改正が必要と考えられた。

#### 4. ジブチルスズ化合物試験法

ジブチルスズ化合物は、食品以外の一般用途のポリ塩化ビニルの安定剤として使用されているが、毒性が高いため食品衛生法ではポリ塩化ビニル中のジブチルスズ化合物は塩化物として 50 ppm 以下と定められている。しかし、現行のジブチルスズ化合物試験法は抽出に有害試薬である四塩化炭素を用いているほか、操作が煩雑であり、回収率も悪い、また検出には分離能が低い紙クロマトグラフィーを用いるなど問題が多い。そこで有害試薬を用いず、簡便で分析精度の優れた試験法の検討を行った。

その結果、塩酸を含むアセトン及び *n*-ヘキサン<sup>3</sup>の混液で溶媒抽出し、テトラエチルホウ酸ナトリウムによりエチル化を行った後、GC/MS により定量する代替法を確立した。本法は定量限界 1.0 µg/g、回収率 90.5 ~ 96.6 % と極めて良好であり、ばらつきも少なく優れた試験法であった。

#### 5. アンチモン及びゲルマニウム溶出試験法

アンチモン及びゲルマニウムは、ポリエチレンテレフタレート (PET) の縮合触媒とし

て添加されており、最終製品中に残留する。それらの毒性のため、食品衛生法では、溶出試験でアンチモン 0.05 ppm 以下、ゲルマニウム 0.1 ppm 以下と定めている。現行の規格試験は吸光度法が用いられているが、アンチモン試験は回収率が悪く、また灰化に長時間を必要とし、ゲルマニウム試験は灰化及び抽出操作に長時間を必要とし、有害試薬である四塩化炭素を使用する等の問題がある。そこで、溶出試験溶液である 4 % 酢酸溶出液を直接試験溶液としてフレイムレス原子吸光度計、ICP または ICP-MS で測定する、煩雑な前処理操作を必要としない方法を検討した。

その結果、試料溶液及びアンチモン、ゲルマニウム標準溶液は、フレイムレス原子吸光度計、ICP、ICP-MS で干渉作用の影響を受けず、精度良く分析することができた。また、市販の PET 容器を使用してアンチモン及びゲルマニウムの溶出試験の添加回収実験を行ったところ、回収率、相対標準偏差も良好な結果が得られた。本法は、簡便、迅速で有害試薬を用いない安全な分析法であり、且つ高精度、高感度にアンチモン及びゲルマニウムを分析する有用な試験法である。

#### 6. 金属缶のエピクロロヒドリン溶出試験法

エピクロロヒドリンは、金属缶の内面塗装剤として用いられるエポキシ樹脂の原料であり、樹脂中に残存する可能性がある。毒性が高いため食品衛生法では、溶出試験で 0.5 ppm 以下と定められている。しかし、現行のエピクロロヒドリン試験法はパックドカラムによるガスクロマトグラフィー法が規定されており、検出感度が 2 ~ 3 ppm と悪く、通常の浸出用液を満たす調製法では基準値付近の測定を行うことが不可能である。これを補うために公定法では変則的な溶出条件が採

用されているが、恒温器の温度管理や  $n$ -ペンタンの揮散などの実務分析上の問題点を抱えている。そこで、高感度分析法の確立を目的としてキャピラリーカラムによるガスクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー/質量分析を用いる試験法について検討した。その結果、変則的な試験溶液の調製を行うことなく、基準値の 1/10 以下 (0.05 ppm) を容易に精度良く測定することが可能となった。

#### 7. フェノール試験法の検討

器具及び容器包装の規格基準におけるフェノール試験法は、対象とする試料によって、ゴム及び金属缶では 4-アミノアンチピリン法、合成樹脂では臭素溶液による方法 (トリブロモ法) が規定されている。しかし、トリブロモ法は感度が悪く、劇物である臭素を用いる等の問題がある。

そこで、トリブロモ法が適用されているメラミン樹脂等について 4-アミノアンチピリン法が適用できるか検討を行った。4-アミノアンチピリン法による添加回収試験 (5 及び 25  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) の結果、平均回収率は 101 ~ 109 % と良好であり、妨害等もみられず、トリブロモ法を 4-アミノアンチピリン法に代替しても問題ないと考えられた。

また、4-アミノアンチピリン法に記載されているホウ酸緩衝液が溶解しにくいことから、適切な緩衝液の濃度について検討した。その結果、第 1 液、2 液とも 0.1M にし、等量混合した緩衝液を用いることにより良好に測定することができた。

#### 8. 塩化ビニル及び塩化ビニリデン試験法

ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデンはそれぞれ塩化ビニルと塩化ビニリデンを原料モノマーとし、それらを重合させて製造され

るが、その過程で未反応のモノマーが製品中に残存することがある。これらのモノマーは発がん性が認められ、もしくは疑われていることから、食品衛生法ではポリ塩化ビニル中の塩化ビニルの残存量を 1 ppm 以下、ポリ塩化ビニリデン中の塩化ビニリデンを 6 ppm 以下に規制している。いずれの規格試験法もパックドカラムを用いたガスクロマトグラフ (GC) 法を採用しており、現在普及しているキャピラリーカラムを用いた GC 法に比較して測定感度やピークの分離性能が劣る。また、溶解した樹脂を直接 GC に注入することから、カラムの汚染や劣化の可能性がある。さらに塩化ビニリデンにおいては、オゾン層破壊物質に指定され、生産が全廃されたために入手困難な四塩化炭素を溶媒に用いている。そこで、これらの規格試験法の代替法として樹脂を *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) に溶解し、キャピラリーカラムを用いたヘッドスペース法で分析したところ、両化合物が同じ条件で、しかもきょう雑成分の影響を受けずに再現性良く測定することができた。検出器に水素炎イオン化検出器を用いた場合の定量限界は塩化ビニルが 0.1 ppm、塩化ビニリデンが 0.6 ppm といずれも基準値の 1/10 まで測定可能であった。なお、質量分析計を検出器に用いた場合は測定感度がさらに 10 倍向上し、しかもピークの確認も可能である。

#### 9. 揮発性物質試験法

ポリスチレンには未反応のスチレンや原料由来の不純物が含まれることが知られており、食品衛生法ではスチレンを含む揮発性物質 (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、*n*-プロピルベンゼン) の残存量を規制している。規格試験法はパックドカラムを用いた GC 直接注入法を採用し

ているが、パックドカラムは現在多くの試験機関で使用されているキャピラリーカラムに比べて分離性能が劣り、きょう雑成分の妨害を受けやすい。そこで、パックドカラムとキャピラリーカラムの両者を用い、定量限界、絶対検量線法及び内標準法による添加回収率について比較検討した。また、ヘッドスペース法と直接注入法の検出感度、回収率及び繰り返し測定精度についても比較検討した。

規格試験法と同様に試料を DMF に溶解し、キャピラリーカラムに直接注入した場合、ピークの形状は保持時間が長い化合物ほどブロードになった。そこで、DMF より沸点が低く、注入口で気化しやすいテトラヒドロフラン (THF) を用いて試料を溶解したところ、ピーク形状が良好なガスクロマトグラムが得られた。また THF は粘性が低く、オートサンプラーの使用も可能であることから、キャピラリーカラムを用いた直接注入法での試料の溶媒として適していると考えられた。直接注入法での定量限界はキャピラリーカラムがやや優れていた。

また、市販のポリスチレン製品をそれぞれの方法で測定したところ、パックドカラムを用いた直接注入法では、きょう雑ピークとの分離が不十分なためにエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン及びスチレンの定量値が他法に比較して高い製品が認められ、キャピラリーカラムによる分離が不可欠であることが確認された。キャピラリー法において直接注入法とヘッドスペース法はほぼ同等であったが、再現性において直接注入法がやや優れていた。以上の結果と操作が簡便なことから代替法としてはキャピラリーカラムを用いた直接注入法が適していると結論された。

#### 10. カプロラクタム及びメタクリル酸メチ

#### ル試験法

食品衛生法ではナイロンを主成分とする合成樹脂ではカプロラクタムを、また、ポリメタクリル酸メチルを主成分とする合成樹脂ではメタクリル酸メチルをそれぞれ 20%エタノール溶出液中に 15 ppm を超えて検出してはならないと規定している。これらの試験法にもパックドカラムを用いた GC 法が採用されていることから、キャピラリーカラムへの転換について検討した。

強極性の HP-WAX (0.25 mm i.d.×30m, 膜厚 0.5 μm) と無極性で膜厚の DB-1 (0.32 mm i.d.×30 m, 膜厚 5 μm) の 2 種類のキャピラリーカラムを用いてカプロラクタムとメタクリル酸メチルを測定した。両カラムでピーク形状及び検出感度に差は無かったが、カプロラクタムを HP-WAX で測定したガスクロマトグラムではベースラインの上昇が認められた。DB-1 を用いて得られる検量線はいずれの化合物も原点をとる直線性を示し、再現性も良好であったことから、キャピラリーカラムには両者とも膜厚 5 μm の DB-1 カラムが適当であると判断した。