

食品用器具・容器包装の分析法に関する 基礎的 および 発展的研究



国立医薬品食品衛生研究所
食品添加物部 阿部 裕

食品用器具・容器包装とは

食品用器具



食品用容器包装



食品の調理、飲食、保存、運搬等に必要不可欠

食品用器具容器等の規格基準

食品、添加物等の規格基準

第3 器具及び容器包装

- 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
- B 器具又は容器包装一般の試験法
- C 試薬・試液等
- 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
- F 器具及び容器包装の製造基準

ポジティブリスト（PL）制度導入
安全性を評価した物質のみが使用できる

食品用器具容器等の試験法

食品、添加物等の規格基準

第3 器具及び容器包装

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

B 器具又は容器包装一般の試験法

C 試薬・試液等

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

F 器具及び容器包装の製造基準

① 材質試験 : 例) 揮発性物質試験、ジブチルスズ化合物試験など

② 溶出試験 : 例) カプロラクタム試験、カドミウム試験など

③ 強度等試験 : 例) 耐圧縮試験、ピンホール試験など



食品用器具・容器包装の分析法に関する 基礎的 および 発展的研究

基礎的研究

- ① 器具容器等の溶出試験における試験溶液調製時の温度制御に関する検討
- ② GC または GC-MS を用いた分析法の改良に関する検討
 - ・ カプロラクタム試験法
 - ・ ジブチルスズ化合物試験法
 - ・ 揮発性物質試験法
 - ・ フタル酸エステル試験法

発展的研究

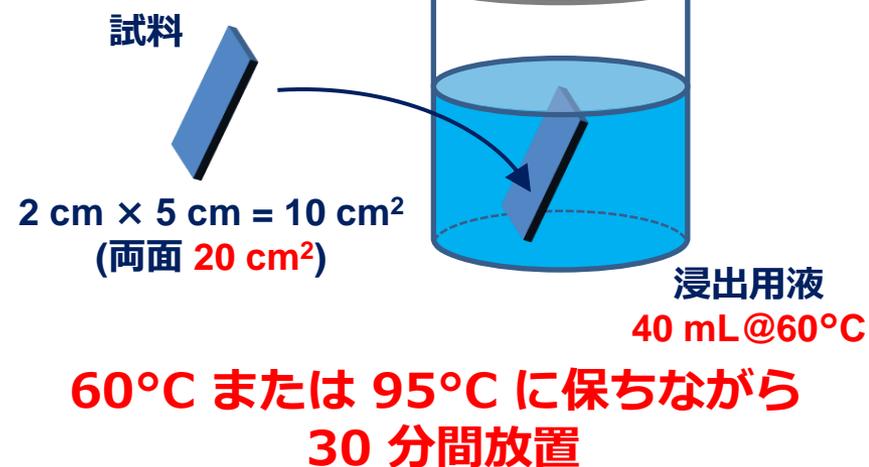
- ③ DART-MS を用いたポリアミドの迅速判別法の検討
- ④ ペットボトルから溶出するホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの簡易分析法の検討

① 器具容器等の溶出試験における試験溶液調製時の温度制御に関する検討

○ 溶出試験における試験溶液の調製法

試料を水で良く洗い、指定された浸出用液を用いて次のように操作して作る。
試料の表面積 1 cm^2 につき 2 mL の割合の浸出用液を 60°C に加温して用い、 60°C に保ちながら 30 分間放置する。ただし、使用温度が 100°C を超える試料であって水又は 4% 酢酸を浸出用液とする場合にあっては 95°C に保ちながら 30 分間、ヘプタンを浸出用液とする場合にあっては 25°C に保ちながら 1 時間放置する。

例) 浸漬法



水浴?



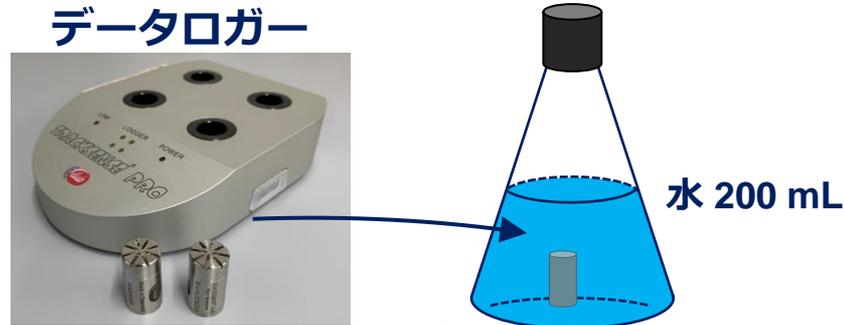
インキュベーター?



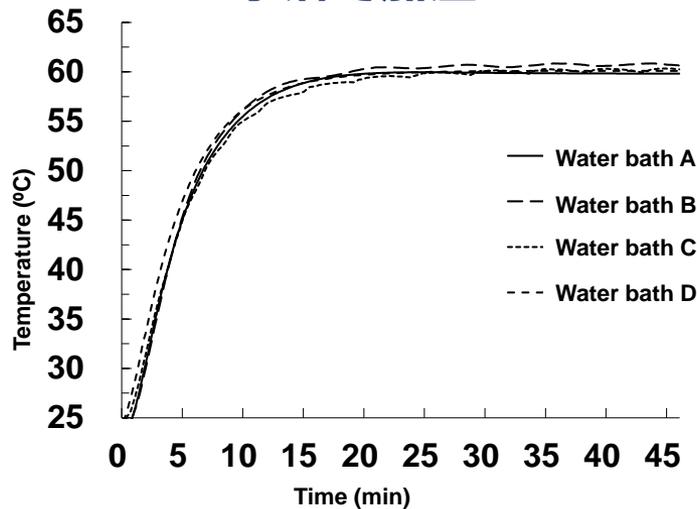
乾燥器?

① 器具容器等の溶出試験における試験溶液調製時の温度制御に関する検討

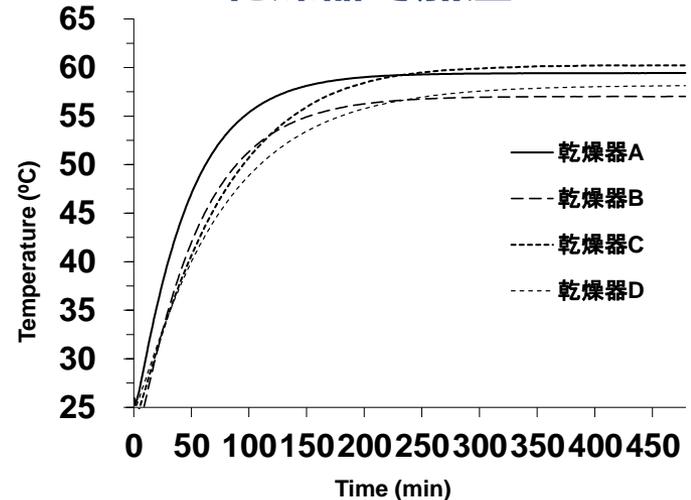
○ 装置の違いによる温度の違い



60°C に設定した 4 種類の
水浴で加温



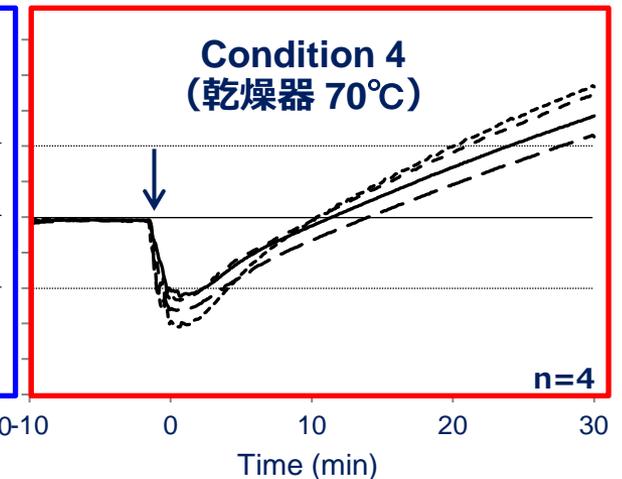
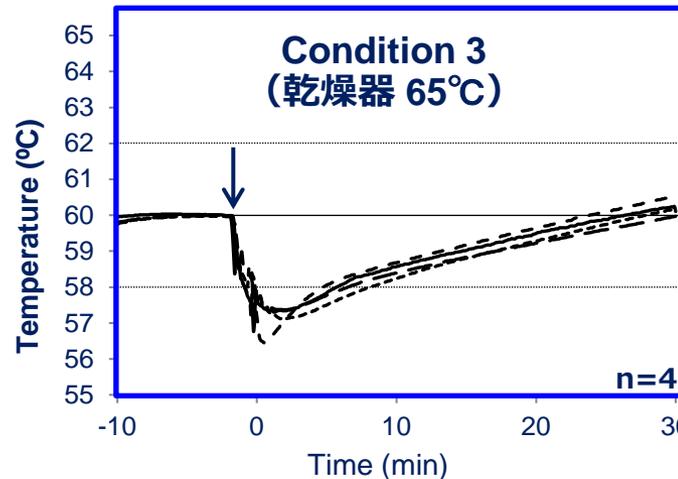
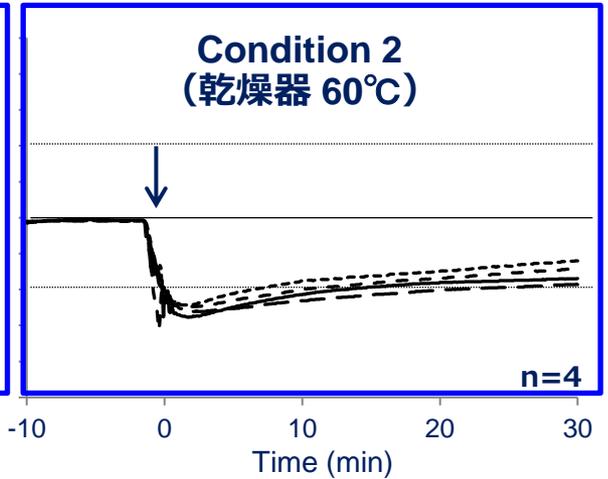
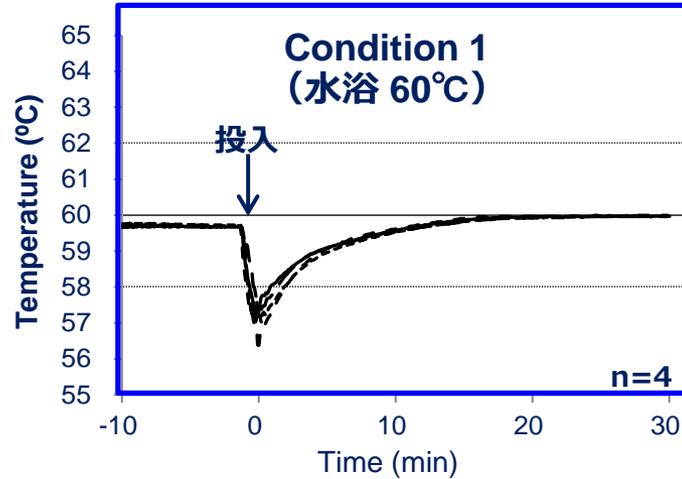
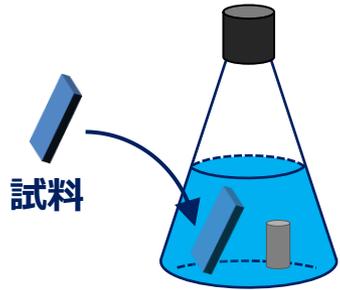
60°C に設定した 4 種類の
乾燥器で加温



① 器具容器等の溶出試験における試験溶液調製時の温度制御に関する検討

○溶出試験（浸漬法）操作中の浸出用液の温度変化

水浴60℃で予備加温後、
試料を投入（↓）



② GCまたはGC-MSを用いた分析法の改良に関する検討

基礎的研究

① 器具容器等の溶出試験における試験溶液調製時の温度制御に関する検討

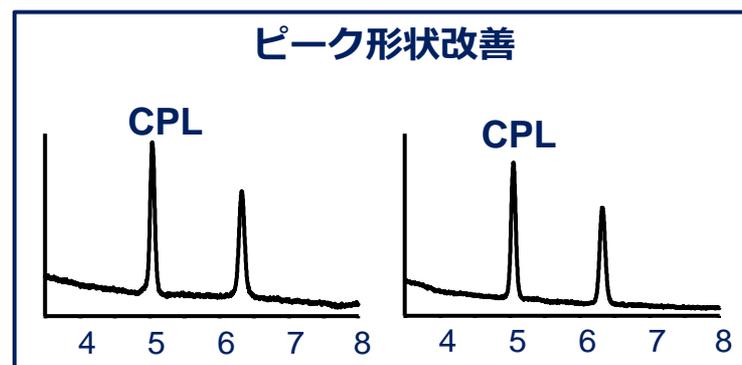
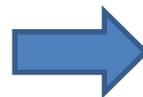
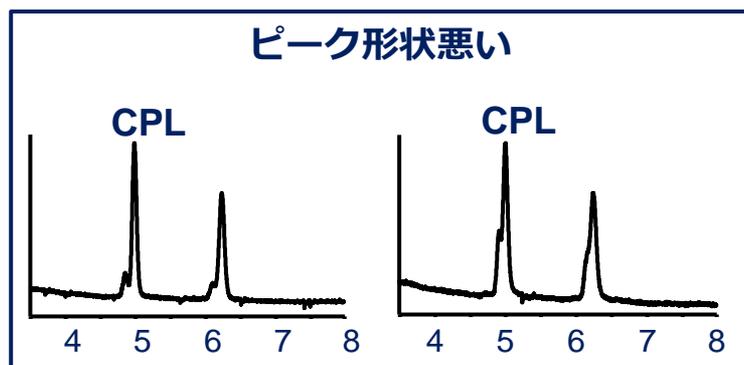
② GC または GC-MS を用いた分析法の改良に関する検討

・ **カプロラクタム試験法**

・ 揮発性物質試験法

・ ジブチルスズ化合物試験法

・ フタル酸エステル試験法



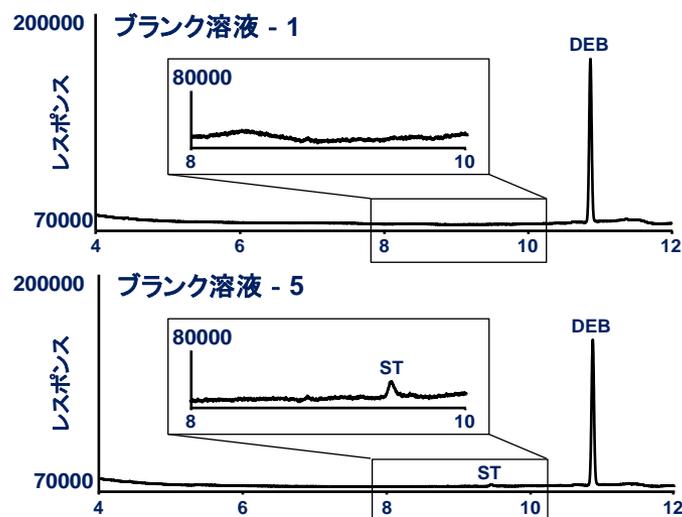
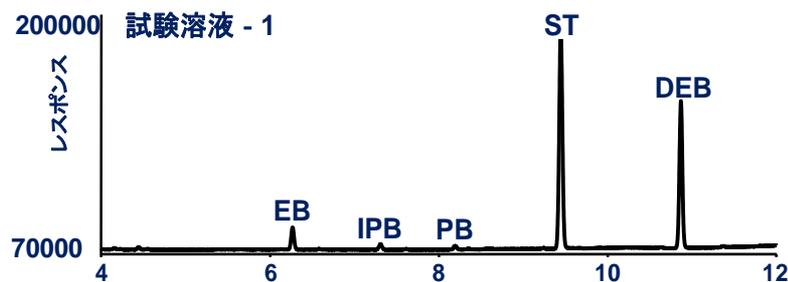
② GCまたはGC-MSを用いた分析法の改良に関する検討

基礎的研究

① 器具容器等の溶出試験における試験溶液調製時の温度制御に関する検討

② GC または GC-MS を用いた分析法の改良に関する検討

- ・ カプロラクタム試験法
- ・ ジブチルスズ化合物試験法
- ・ 揮発性物質試験法
- ・ フタル酸エステル試験法



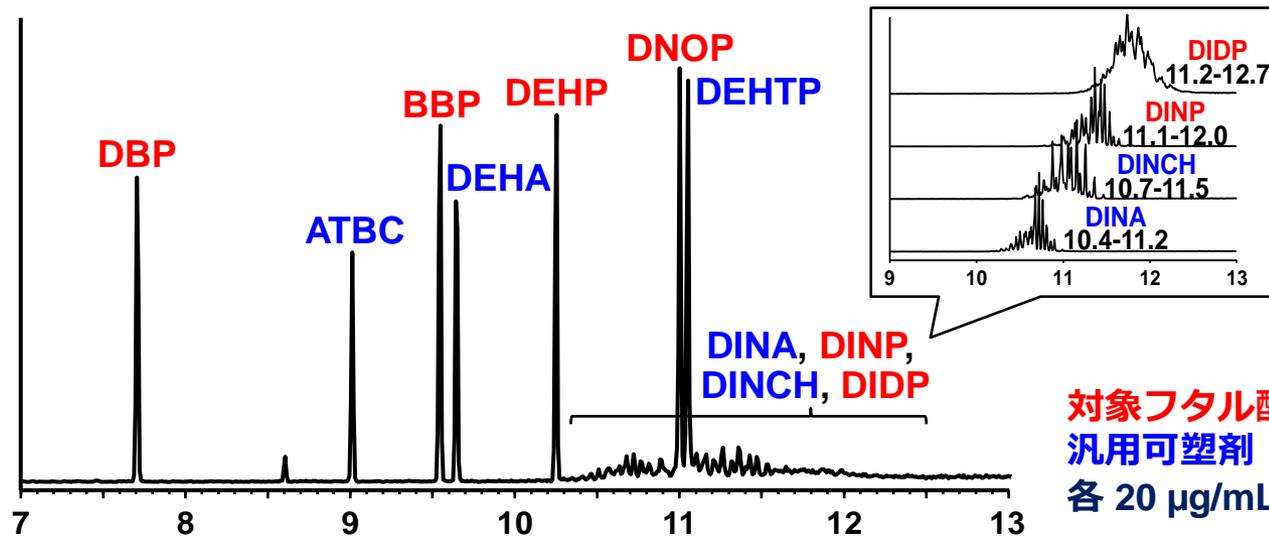
② GCまたはGC-MSを用いた分析法の改良に関する検討

基礎的研究

① 器具容器等の溶出試験における試験溶液調製時の温度制御に関する検討

② GC または GC-MS を用いた分析法の改良に関する検討

- ・ カプロラクタム試験法
- ・ 揮発性物質試験法
- ・ ジブチルスズ化合物試験法
- ・ フタル酸エステル試験法



③ DART-MSを用いたポリアミドの迅速判別法の検討

○ PL 制度導入後は樹脂の判別が重要

・一般的な合成樹脂の判別法

赤外分光法 (IR)



Thermo Fisher ホームページ

熱分解 (Py) -GC/MS



日本分析工業ホームページ

☆ データベース化が進み、判別法として強力なツールとなっている

- ★ 前処理が必要な場合がある
- ★ 測定に時間がかかる
- ★ 装置を汚染しやすい

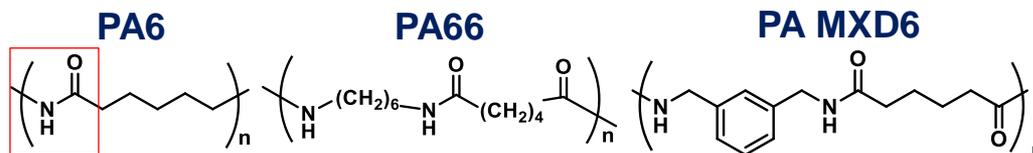
・ Direct Analysis in Real Time - MS



DART-MS

- ・ 大気圧イオン化法の一つ
- ・ プラズマ化された He ガスに試料をかざすだけで表面の化合物を一瞬でイオン化
- ・ MS と組み合わせることで質量分析が可能
- ・ 容器包装の添加剤、危険ドラッグ、樹脂中のオリゴマー等

・ ポリアミド (PA)



PA11, PA12, PA610, PA612, PA6/PA66 などもある

高い耐熱性・耐摩耗性・耐圧性を有するため、お玉、ヘラ、オーブンバッグなどに用いられる



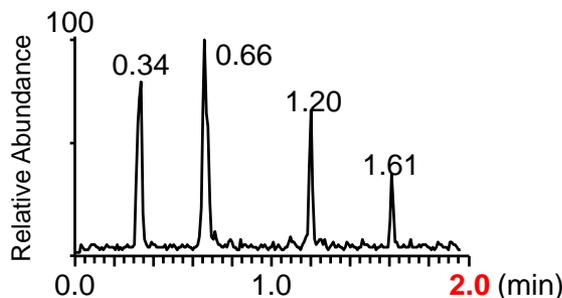
③ DART-MSを用いたポリアミドの迅速判別法の検討

○ 測定方法

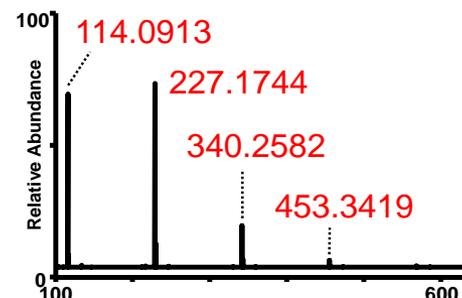
① 試料の測定



② TIC を取得



③ MS スペクトル を抽出



・ 試料

PA 標準試料 (ペレット) : 9 検体
(PA6, PA66, PA69, PA610, PA612,
PA11, PA12, PA6(3)T, PA MXD6)
市販製品 : 1 検体 (PA6/PA66)



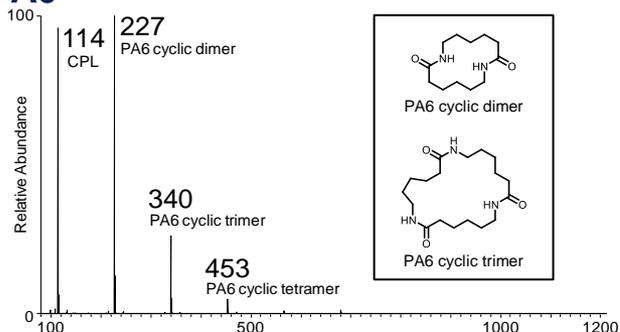
・ 装置

DART (Ion Sense)
ヘリウムガス温度: 500°C, ポジティブモード
Q Exactive (Thermo Fisher Scientific)
分解能 : 140K, ポジティブモード,
Sheath, Aux & Sweep gas : 0, キャピ
ラリー温度 : 250°C、MS範囲 : 100-
1000

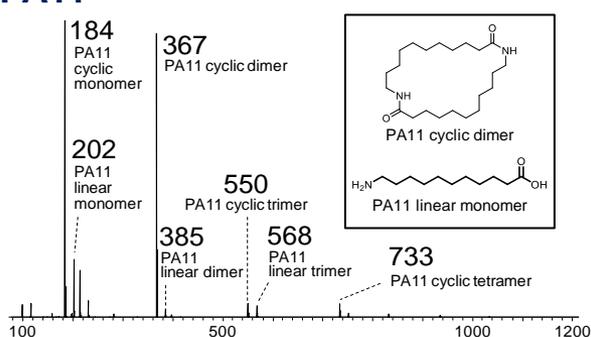


③ DART-MSを用いたポリアミドの迅速判別法の検討

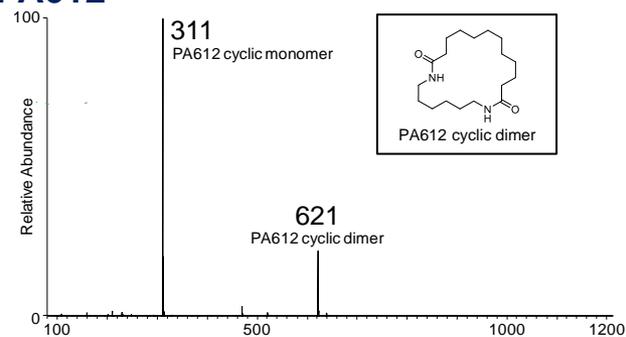
PA6



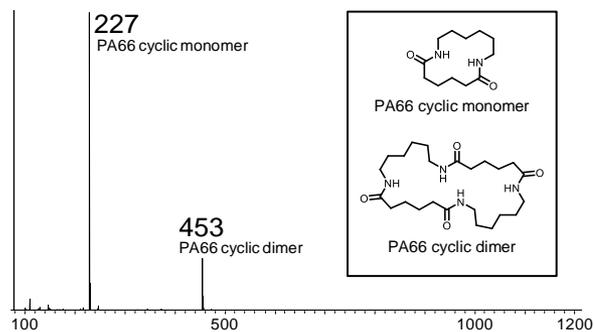
PA11



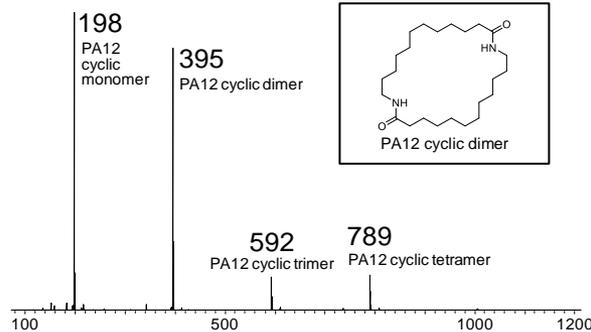
PA612



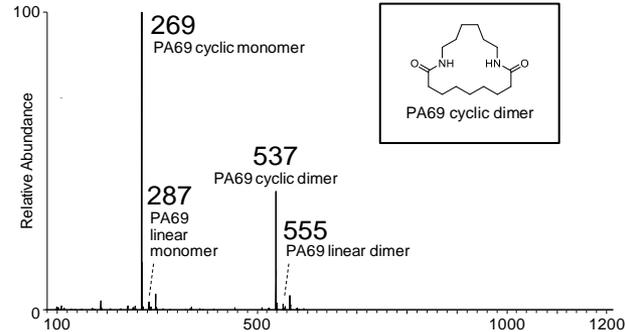
PA66



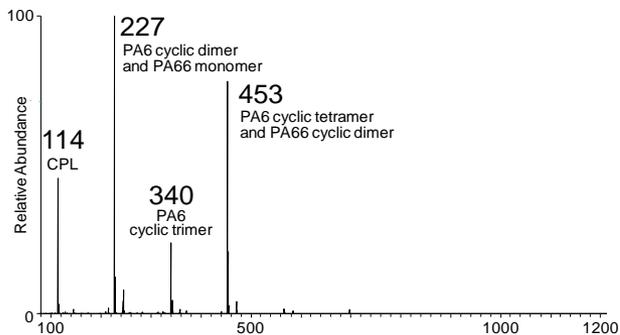
PA12



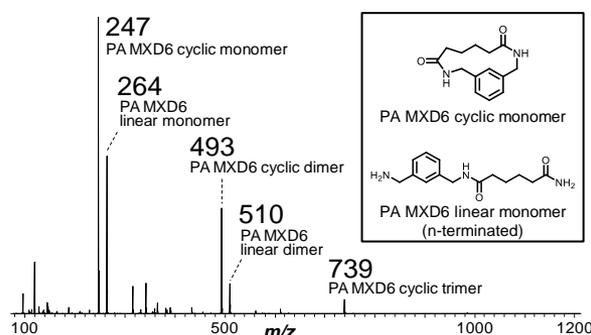
PA69



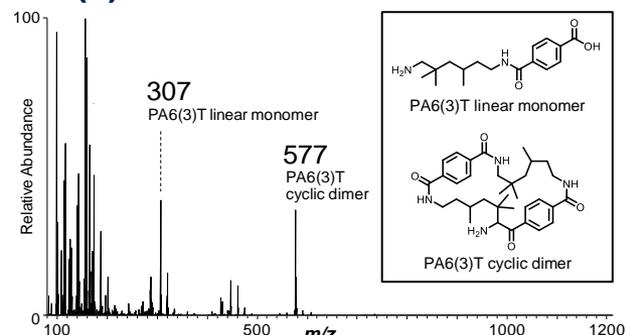
PA6/PA66



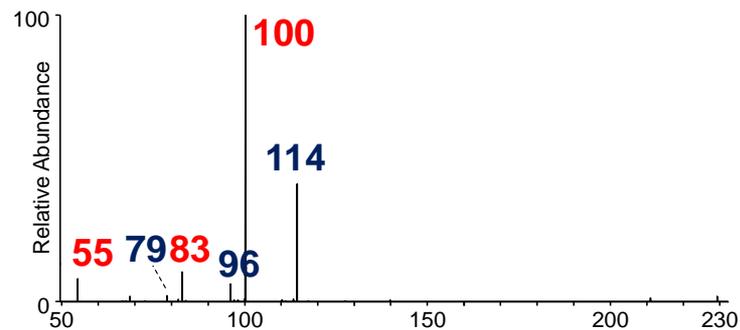
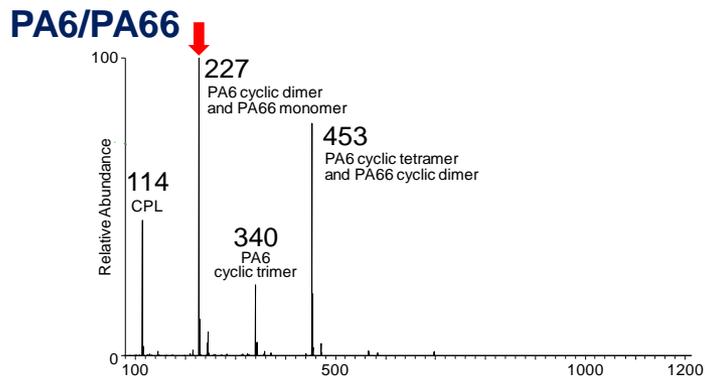
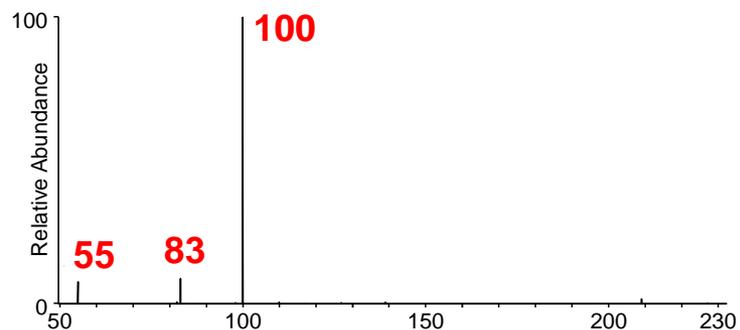
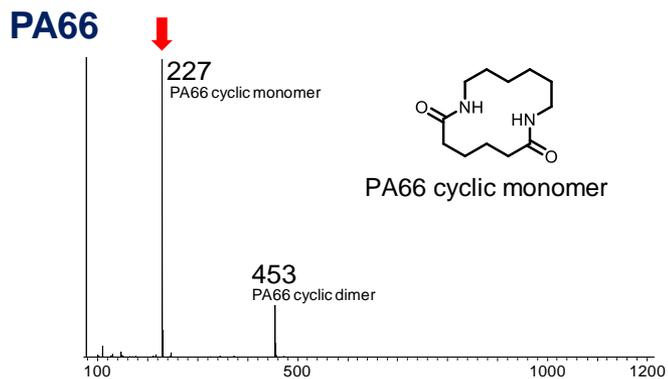
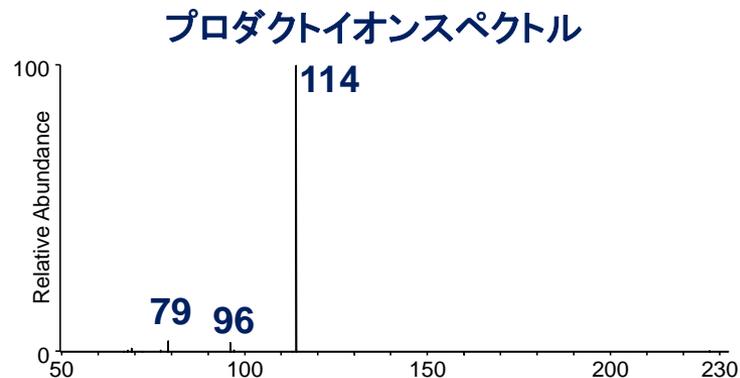
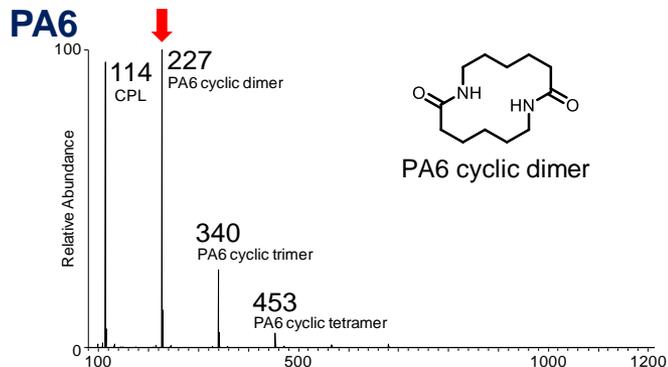
PA MXD6



PA6(3)T



③ DART-MSを用いたポリアミドの迅速判別法の検討



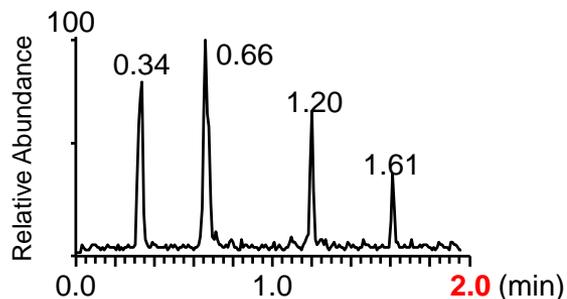
③ DART-MSを用いたポリアミドの迅速判別法の検討

○ 判別方法

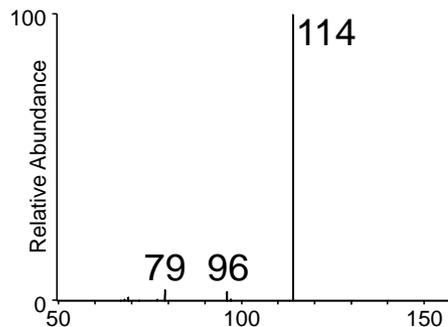
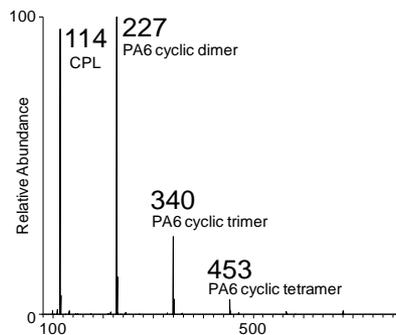
① 試料の測定



② TIC を取得



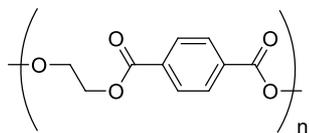
③ MS スペクトルおよび プロダクトイオンスペクトル を抽出



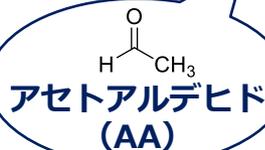
▶ PA6 と判別

④ ペットボトルから溶出するホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの簡易分析法の検討

○ Polyethylene terephthalate (PET)



透明，強靱，軽量
高ガスバリア性

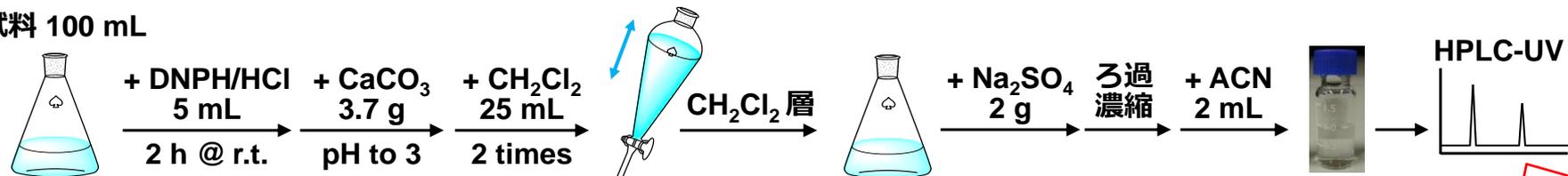


FA/AA	PET	ミネラルウォーター
	μg/g	ng/mL
FA	0.6 - 2.9	7.8 - 28
AA	5.2 - 25	37 - 108

Mutsuga et al., Food Additives Cont. (2006)

○ 分析法

試料 100 mL



定量には FA-DNP, AA-DNP 標準品を使用

④ ペットボトルから溶出するホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの簡易分析法の検討

○ 水道水における標準検査法

試料 10 mL



+ 20%
リン酸
200 μ L

+ 0.1%
DNPH/ACN
500 μ L
20 min @ r.t.



HPLC or
LC-MS/MS
で測定

小林ら、水環境学会誌 (2016)

定量には FA・AA 標準品を
同様に DNPH 誘導体化した
ものを使用

○ 簡易分析法

試料 1 mL



+ 20%
リン酸
20 μ L

+ 0.1%
DNPH/ACN
50 μ L
20 min @ r.t.



LC-MS/MS
で測定

定量には FA・AA 標準品を
同様に DNPH 誘導体化した
ものを使用

試料量・試薬量は全て 1/10 に

バイアル内で誘導体化し、
そのまま LC-MS/MS へ