

Guideline for chromium

Safety aspects

- JECFA has not evaluated chromium.
- SCF found that the data on the essentiality and metabolism of chromium are so sparse that the Committee was unable to specify any requirements (SCF, 1993).
- WHO (1993) has set a maximum of 0.05 mg/l of Cr(VI) in drinking water.
- Recent estimates of the daily intake range from 0.025-0.2 mg/day (Codex, 1995).
- The speciation of chromium is of great importance for the toxicity. Cr(III), the most stable oxidation state in biological materials, is an essential element for normal glucose metabolism, while Cr(VI) is highly toxic (Beliles, 1994; Costa, 1997; Nordic Council of Ministers, 1995). Cr(III) has a low toxicity due to low absorption (about 0.5%) (Nordic Council of Ministers, 1995). Toxic aspects of chromium are related to Cr(VI) (Nordic Council of Ministers, 1995), due to its high absorption, easy penetration of the cell membranes and its genotoxicity and oxidising properties (Codex, 1995).

Conclusions and recommendations

Although there is no specific evaluation on chromium, it seems that anthropogenic chromium in foodstuffs is not a toxicological problem because the recommended intake is higher than actual values. However,

- A specific evaluation on chromium should be conducted, by for instance SCF, including evaluation on the aspect of allergy and chromium as at least one reference refers to chromium allergy (Veien et al., 1994).

Guideline for copper

Safety aspects

- JECFA (1982) has established a PMTDI of 0.5 mg/kg body weight.
- The daily requirement is 0.05 mg/kg body weight set by JECFA in 1982.
- SCF (1993) has proposed an upper limit of 10 mg/day.
- WHO (1998) has set a provisional health-based guideline value for copper at 2 mg/l in drinking water as a result of uncertainties in the dose-response relationship between copper in drinking water and acute gastrointestinal effects in human.
- The average total dietary copper intake ranges in the order of 0.9-2.2 mg/day exceeding occasionally 5 mg/day (IPCS, 1998).
- There is greater risk of health effects from deficiency of copper intake than from excess copper intake. Acute toxicity due to ingestion of copper is infrequent in humans. However, when it occurs it is usually a consequence of the migration of copper into beverages (including drinking water) or from accidental or deliberate ingestion of high quantities of copper salts. Symptoms include vomiting, lethargy, acute hemolytic anaemia, renal and liver damage, neurotoxicity, increased blood pressure and respiratory rates. In some cases, coma and death followed (Environmental Health Criteria for Copper, 1996). Chronic copper poisoning has not been described in general population (Aaseth and Norseth, 1986).

Conclusions and recommendations

- The level of contamination of copper observed does not constitute a safety problem. It is recommended to avoid direct food contact with copper utensils when unacceptable organoleptic effects could take place. There is no recommendation or restriction for the use of copper coated with tin, stainless steel or another appropriate covering material. The general recommendation should be taken into account when evaluating individual food items in contact with copper utensils.
- The intentional migration of copper into for instance cheese, where copper is used as an active component, is considered elsewhere.

Guideline for iron

Safety aspects

- JECFA (1983) has established a PMTDI at 0.8 mg/kg body weight. The value applies to iron from all sources except for iron oxides used as colouring agents, supplemental iron taken during pregnancy and lactation and supplemental iron for specific clinical requirements. The value is 8 times lower than the acute toxic dose.
- SCF (1993) has evaluated iron mainly to be a deficiency problem.
- WHO (1993) has proposed, that no health-based guideline value is set for iron in drinking water.
- The recommended intake is 10-15 mg/day (Nordic Council of Ministers, 1995).
- The average intake is 15 mg/day (Beliles, 1994). A safety margin between the tolerable and the essential dose is only 4-6 for women.
- Iron is an essential trace metal (JECFA, 1983). Iron is mainly a deficiency problem and not a toxicological problem. Iron deficiency is generally acknowledged to be the most common, single nutritional deficiency in both developing and developed countries (Nordic Council of Ministers, 1995). Certain iron salts, mainly ferrous sulphate and ferrous succinate, are frequently used for the treatment and prevention of iron deficiency in humans (Beliles, 1994). Under normal conditions, about 5-15% of the iron is absorbed (Elinder, 1986). Ingestion of soluble iron salts by children in doses exceeding 0.5 g of iron can give rise to severe lesions in the gastrointestinal tract, followed by metabolic acidosis, shock and toxic hepatitis (Elinder, 1986).

Conclusions and recommendations

The levels of migration observed do not constitute a safety problem.

Guideline for lead

Safety aspects

- JECFA (1993) has established a PTWI at 0.025 mg/kg body weight.
- SCF at its 91st meeting held on December 9-10, 1993 agreed with the JECFA conclusion.
- WHO (1993) has set a health-based guideline value for lead in drinking water at 0.01 mg/l.
- Estimated daily dietary intake for adults range from 0.015-0.1 mg, depending on the composition of the diet and where the consumer lives (Codex, 1995).

- For the general population, exposure to lead occurs primarily via the oral route with some contribution from the inhalation route (ATSDR, 1997). Lead is mainly absorbed from the gastrointestinal tract (CE, 1994). Children absorb more efficiently than adults in this way. While lead absorption for adults normally will be approximately 5-10%, children may absorb up to 40% of ingested lead (CE, 1994). Lead in the blood has a half-life of about a month, whereas some compartments of the bone may have a half-life as long as 27 years (Beliles, 1994). The toxicity of lead is based on its ability to bind biologically important molecules and thus to interfere with their function (CE, 1994). The most common form of acute lead poisoning is gastrointestinal colic (Beliles, 1994). Lead compounds are not considered carcinogenic to man (Tsuchiya, 1986).

Conclusions and recommendations

- Due to the low safety factor, all use of lead in food contact materials should be abandoned or avoided. Parts made wholly or partly of lead and lead solder for repair should not be used in materials and articles intended to come into contact with foodstuffs including the use of lead in soldered cans. Consequently, limits for lead in foodstuffs should not include special allowances for canned foodstuffs.

Guideline for manganese

Safety aspects

- JECFA has not evaluated manganese.
- WHO (1993) recommends a daily intake of 2-3 mg/day.
- SCF (1993) recommends 1-10 mg/day as the acceptable range of intake.
- SCF (1996) recommends a maximum limit of 0.5 mg/l for manganese in natural mineral waters.
- The average intake is 2-3 mg/day (SCF, 1993).
- According to WHO drinking water guideline (1993) effects can be seen after doses ranging from 1-150 mg/kg body weight. WHO (1993) recommends a provisional health-based guideline value of 0.5 mg/l for drinking water.
- Manganese is an essential trace element that plays a role in bone mineralization, protein and energy metabolism, metabolic regulation, cellular protection from damaging free radical species, and the formation of glycosaminoglycans (ATSDR, 1997). Although manganese is an essential nutrient, exposure to high levels via inhalation or ingestion may cause some adverse health effects (ATSDR, 1997). Excess manganese affects the central nervous system and the neurological effects have been observed in case of occupational exposure. No problems are reported in connection with intake of manganese with foodstuff as manganese is considered one of the least toxic metals. Consistent with its role as an essential element, manganese and its inorganic compounds have a relatively low order of acute toxicity (Beliles, 1994). However, the absorption is increased in individuals with iron deficiency (Beliles, 1994). In humans, the degree of manganese absorption from the gastrointestinal system is generally low, to the order of 3 % (Beliles, 1994).

Conclusions and recommendations

- Although there is no specific evaluation on manganese, it seems that manganese in food contact materials does not give rise to any problems. Therefore,
- No specific recommendation concerning migration is needed.
- A specific evaluation on manganese should be conducted.

Guideline for nickel

Safety aspects

- JECFA has not evaluated nickel.
- WHO (1997) has given a TDI of 0.005 mg/kg body weight.
- WHO (1997) has set a provisional health based guideline value at 0.02 mg/l for drinking water.
- According to SCF (1993) some studies in animal models suggest that nickel may be essential, but the current data are not sufficiently conclusive to justify setting any recommended intakes.
- The daily intake of nickel via foodstuff is estimated at 0.15-0.7 mg/day (Codex, 1995).
- The dietary intake due to migration from metal cook ware is estimated to be 0.1 mg/day (NiDI, 1994).
- The absorption and retention of nickel in the gastrointestinal tract is influenced by fasting and food intake. Food intake and gastric emptying are of substantial significance for the bio-availability of nickel from aqueous solutions. The absorption of free nickel ions released in the gastrointestinal tract may be 40 times higher than that of complex-bound nickel from foodstuff (Sunderman et al., 1989). The absorption of nickel from drinking water is increased by fasting (Nielsen et al., 1999). Inorganic nickel compounds are absorbed to 10% or less from the gastrointestinal tract (Norseth, 1986). Nickel intake via foodstuff does not cause hazards for the majority of consumers (Codex, 1995). A subgroup of the population (app. 10%, mainly women) have contact allergy to nickel. Nickel allergy is only caused by absorption of nickel through the skin (Codex, 1995). Use of stainless steel utensils by nickel sensitised persons does not elicit an allergic reaction. Thus, there is no advantage to be gained by nickel sensitised persons in avoiding the use of stainless steel utensils (Cunat, 1997). However, some patients with certain types of nickel dermatitis may get a flare-up of eczema through ingestion of even small amounts of orally ingested nickel e.g. from foodstuffs rich in nickel or foodstuff or drinks contaminated via nickel containing materials (Veien, 1989; Veien and Menn, 1990).

Conclusions and recommendations

Although there is no specific evaluation on nickel, it seems that soluble nickel released from contact material is more readily absorbed than complex-bound nickel from foodstuff. Therefore, the contamination of foodstuff and drink from nickel containing food materials, e.g. kitchen utensils and electric kettles should be reduced.

- The migration of nickel to foodstuffs should be as low as reasonably achievable and no more than: 0.1 mg/kg as a general limit of migration into foodstuffs and 0.05 mg/l

from electric kettles. In the case of stainless steel, these values can safely be reached if, before initial cooking (first use of new items), the food contact items are exposed to boiling water and the water is discarded.

- The frequency of descaling of electric kettles and immersion heaters should be as low as possible and the first five cooking waters should be discarded.
- New electric kettles should be charged with fresh water, brought to the boil, and emptied 2-3 times before being put to normal use.
- Water should not be left standing in the electric kettle and then reboiled for use/consumption.
- Nickel-plated food contact materials should not be used.
- Nickel-containing food contact materials with the exception of stainless steel should be labelled to ensure that the product meet the above recommendations.

Guideline for silver

Safety aspects

- JECFA has not evaluated silver.
- WHO (1993) has proposed no health-based guideline value for silver in drinking water. The levels of silver in drinking water are generally below 0.005 mg/l.
- Estimated daily intake is 0.007 mg (WHO, 1993).
- Silver salts may be absorbed by up to 10-20% following ingestion (Fowler and Nordberg, 1986). The biological half-life for silver ranges from a few days for animals up to about 50 days for the human liver (Fowler and Nordberg, 1986). Water-soluble silver compounds such as silver-nitrate have a local corrosive effect and may cause fatal poisoning if swallowed accidentally. Repeated exposure to silver may produce anaemia, cardiac enlargement, growth retardation, and degenerative changes in the liver (Fowler and Nordberg, 1986).
- Acute human toxicity from silver is unknown, but some silver compounds such as silver oxide and silver nitrate are irritating, and exposure is associated with nosebleeds and abdominal cramps (Beliles, 1994).

Conclusions and recommendations

Although there is no specific evaluation on silver, it seems that there is no need for recommendations for the use of silver. However,

- A specific evaluation on silver should be conducted.
- Silver reacts with sulphide forming the black silver sulphide which has an unpleasant taste. This reaction might occur when eating eggs with silver spoons.

Guideline for tin

Safety aspects

- JECFA (1989) has in 1988 established a PTWI at 14 mg/kg body weight per week including tin from food additives. JECFA also states, that "tin levels should be as low as practicable because of possibility of gastric irritation".
- WHO (1993) has concluded, that because of the low toxicity of inorganic tin, a tentative guideline value could be derived three orders of magnitude higher than the

normal tin concentration in drinking water. For this reason, the establishment of a numerical guideline value for inorganic tin was deemed not necessary.

- A normal diet without canned foodstuff or beverage contains approximately 0.2 mg tin per day (Codex, 1995). The total average intake of tin is 4 mg/day (Beliles, 1994).
- Codex (1998) suggests a maximum limit of 250 mg/kg for tin in solid foods in cans and a maximum level of 200 mg/kg for liquid foods in cans.
- National legislation in member states includes maximum limits in the range 50-250 mg/kg.
- There are no indications of chronic toxicity of tin in humans (Codex, 1995). Inorganic tin compounds, especially the environmentally dominant tetravalent tins, are poorly absorbed from the gastrointestinal tract (Magos, 1986). Tin compounds act as an irritant for the gastrointestinal tract mucosa, causing nausea, vomiting, diarrhoea, fatigue and headache (Codex, 1998). The number of cases of tin poisoning in humans is limited. Cases of tin poisoning have been reported following the consumption of canned fruit juices, tomato juice, cherries, asparagus, herrings and apricots. The concentrations of tin in the products thought to have been associated with the incidents of acute poisoning were uncertain in many cases, but were probably in the range of 300-500 mg/kg (WHO, 1980). Tin appears to interfere with iron absorption and haemoglobin formation. Tin also has an inhibitory effect on copper, zinc and calcium absorption (Codex, 1998). Chronic exposure to high levels of tin may result in growth depression and altered immune function, possibly due to interactions between tin and zinc or selenium (Codex, 1998).

Conclusions and recommendations

At present, there are various maximum limits for tin in foodstuffs within the European countries (150-250 mg/kg). Therefore, harmonisation of the maximum levels for tin in foodstuffs is needed. Tin was prioritised by Codex for evaluation by JECFA in 2000 with respect to the acute toxicity. However, JECFA has not been in a position to make the evaluation due to lack of toxicological data.

- It is recommended that setting maximum limits for tin is pending an evaluation by JECFA and a decision in the Codex Committee on Food Additives and Contaminants or an evaluation by the EU Scientific Committee on Food (SCF).
- Food contact with tin materials should be avoided at low pH and high temperatures other than for food packaged in tin plated cans.
- Food storage in opened tin plated cans should be advised against.

Guideline for titanium

Safety aspects

- JECFA has not evaluated titanium.
- The estimated intake of titanium is 0.3-1 mg/day (Beliles, 1994; Whitehead, 1991).
- Titanium compounds are generally considered to be poorly absorbed upon ingestion (Nordman and Berlin, 1986). Studies on titanium alloys used in implants, and titanium compounds used in cosmetics and pharmaceuticals do not indicate any local effects on tissues (Nordman and Berlin, 1986). A distinct toxicological dichotomy

exists between TiO₂, the insoluble, unreactive non-metabolized form devoid of toxicity, and the soluble, inorganic salts that metabolize normally with absorption, distribution, and excretion (Beliles, 1994). However, little information exists on how titanium acts as a toxic agent, and what does exist is of little or no value in understanding the toxic actions of titanium (Beliles, 1994).

Conclusions and recommendations

Titanium (titanium dioxide) has been evaluated as a food additive. Based on this evaluation it seems that no recommendations are needed.

Guideline for zinc

Safety aspects

- JECFA (1982) has established a PMTDI of 1 mg/kg body weight.
- The required daily intake for adults is about 15 mg/day, however, the requirement varies with age (JECFA, 1982).
- According to SCF (1993) it would be unwise to exceed a daily intake of 30 mg in adults.
- The average daily intake is 15-20 mg/day (WHO, 1993).
- WHO (1993) stated that derivation of a health-based guideline value for drinking water is not required. However, drinking water containing levels above 5 mg/l may not be acceptable to consumers.
- Zinc is one of the most ubiquitous of the essential trace metals (Florence and Batley, 1980). The absorption of ingested zinc is highly variable (10-90%) (Elinder, 1986). Zinc is an essential element necessary for the function of a large number of metalloenzymes (ATSDR, 1992; Beliles, 1994). Zinc acts to diminish the toxicity of cadmium and copper (Florence and Batley, 1980). Zinc may be a modifier of the carcinogenic response; zinc deficiency or excessively high levels of zinc may enhance susceptibility to carcinogenesis (Beliles, 1994).

Conclusions and recommendations

Zinc has a high solubility by contact with acidic foodstuffs. The use of zinc, zinc alloys or zinc galvanised consumer goods with food contact is banned in some countries. Exceptions from the banning is zinc alloyed containers for oil or such containers made of galvanised zinc, zinc galvanised baskets for bakery products, etc. Therefore:

- Zinc should not be used in contact with wet or humid acidic foodstuffs.
- Zinc galvanized utensils must not contain cadmium or release cadmium.
- Zinc galvanised utensils can be used in contact with dry foodstuffs and with non-acidic foodstuffs.

Guideline for alloys other than stainless steel

Safety aspects

- There are no specific toxicological evaluations of the individual alloys used for direct food contact.
- The constituting elements of an alloy migrate from the alloy as the individual elements.
- The migration of the constituting elements is in general lower compared to migration

from non-alloyed metals due to the microstructural binding of the elements in the alloys. Migration of an element from an alloy is controlled by the atomic binding forces within the alloy. In most alloys the constituent elements are chemically bound together, essentially forming new compounds at the microstructural level. This chemical binding anchors the constituent elements in place throughout the alloy and they are not free to migrate independently to the surface or through the surface (EIMAC, 1997). The composition of some alloys can minimise the migration of some of the metals as well as increase the chemical stability of the products compared to the migration from the pure metals. Therefore, compared with pure metals, alloys behave differently in a given foodstuff and, in general, this helps to reduce the migration of metallic ions while increasing the chemical stability of the product.

- All alloys should preferably be evaluated individually with respect to migration.
- Upon testing migration from alloys, the migration of the individual elements should be evaluated on the basis of the toxicological information on the individual elements.

Conclusions and recommendations

- Preferably, each alloy should be evaluated specifically, independently of the constituent metallic elements.
- Data on migration from the individual alloys used as food contact materials are needed.
- In the absence of a safety evaluation of an alloy, the migration of the individual elements should be evaluated. Following this, the migrated elements should be evaluated according to the guidelines on the individual elements.
- Alloys for food contact should contain only aluminium, chromium, copper, gold, iron, magnesium, manganese, molybdenum, nickel, platinum, silicone, silver, tin, titanium, zinc, cobalt, vanadium and carbon.
- Alloys used for solders which may come into contact with food should contain a maximum of 0.5% cadmium. Cadmium may not be intentionally added.

Guideline for stainless steel

Safety aspects

- There has been no formal evaluation of stainless steel products used in food contact applications in relation to their potential to give rise to concern for health.
- Numerous studies of corrosion in various media and of uptake of metals by foods cooked in stainless steel pans give rise to no concern for health due to excessive intakes of nickel or chromium from the stainless steels.
- Special grades of stainless steels are available for use in particular applications (e.g. those involving contact with relatively high levels of chloride ions) where particular corrosion resistance characteristics are required.

Cadmium

Safety aspects

- JECFA (1993) has established a PTWI at 0.007 mg/kg of body weight stating that "the PTWI does not include a safety factor" and that "there is only a relatively small safety margin between exposure in the normal diet and exposure that produces deleterious

effects".

- SCF (1997) endorsed the JECFA PTWI of 0.007 mg/kg b.w. The committee concluded that for a significant part of the population, exposure to cadmium from dietary sources alone is at a level close to the PTWI. Also, the committee could not exclude a carcinogenic risk from dietary exposure to cadmium.
- WHO (1993) has established a guideline value for cadmium in drinking water at 0.003 mg/l.
- The average ingested amount of cadmium in most European countries is 0.01-0.02 mg/day (European Commission, 1996).
- Cadmium is unique among the metals because of its combination of toxicity in low dosages, long biologic half-life (about 30 years in humans), its low rate of excretion from the body, and the fact that it is stored predominantly in the soft tissues (liver and kidney) (Beliles, 1994). The PTWI is based upon kidney damage and the long half-life of cadmium. The effects of cadmium on humans are nephrotoxicity, osteotoxicity, cardiovascular-toxicity and effects on reproduction and development and genotoxicity (European Community, 1996). Kidney damage also occurs as a result of cadmium exposure (Beliles, 1994). Occasional peaks in cadmium intake may cause a drastic increase in fractional absorption of cadmium (Lind, 1997). Ingestion of highly contaminated foodstuffs or drinks results in acute gastrointestinal effects in form of diarrhoea and vomiting (Friberg et al., 1986). About 5% of ingested cadmium is absorbed (Friberg et al., 1986). The speciation of cadmium in foodstuffs may be of importance for the evaluation of the health hazards associated with areas of cadmium contamination or high cadmium intake (WHO, 1992).
- The bio-availability of cadmium differs depending on the form of cadmium present. For instance, cadmium of animal origin has been shown to have a lower bio-availability in mice than cadmium of vegetable origin (Lind, 1997). Cooking does not seem to alter the bio-availability of cadmium of animal origin.

Conclusions and recommendations

Use of cadmium in metals and alloys in materials in contact with foodstuffs is unacceptable due to the extremely long half-life and the high toxicity of cadmium.

- Cadmium plated utensils in food processing and preparation is forbidden according to Directive 91/338/EEC.
- Electroplated equipment should be coated.

Cobalt

Safety aspects

- JECFA has not evaluated cobalt.
- The estimated intake is 0.2 to 1.8 mg/day (Codex, 1995).
- Cobalt is an essential element. An amount of 5 mg in the body is required for vitamin B₁₂ to avoid pernicious anaemia, a fatal illness. Generally cobalt has a low toxicity (Codex, 1995). Gastrointestinal absorption of soluble cobalt compounds can be estimated to about 25% (Elinder and Friberg, 1986). Cobalt is used in fertilisers, since a low cobalt concentration in soil may cause cobalt deficiency in sheep and cattle.

Also, cobalt is used in human medicine in the treatment of certain iron-resistant anemias (Elinder and Friberg, 1986). Even though cobalt is essential to both humans and animals a few cases of poisoning have been seen. Effect on heart, blood pressure, pain in the abdomen, difficulties of breathing and in the worst cases death were seen after intake of cobalt via large amounts of contaminated beer (cobalt used to prevent fermentation) (Elinder and Friberg, 1986).

Conclusions and recommendations

Although there is no specific evaluation of cobalt it seems that the use of cobalt in general causes no problems. Therefore,

- As cobalt is used in alloys, glass and glazing pottery only, which normally do not rise any problem by correct use, no specific recommendation concerning migration is needed.

Mercury

Safety aspects

- JECFA has in 1978/1988 established a PTWI at 0.005 mg/kg body weight for mercury, however, with a maximum at 0.0033 mg/kg body weight for methyl mercury. It was, however, stated that this PTWI might not adequately protect pregnant women, i.e. the foetus.
- WHO (1993) has set a guideline value for total mercury in drinking water at 0.001 mg/l.
- The average daily intake of mercury is reported to be between 0.002-0.02 mg, mainly varying with the amount of fish products in the diet (Codex, 1995).
- Mercury, in its metallic form, is unlikely to cause poisoning by ingestion whereas the vapour is toxic. Methyl mercury and ethyl mercury are the most toxic forms of organic mercury (Codex, 1995). The oral absorption of elemental mercury is limited and may be approximately 0.1% (Beliles, 1994), whereas methyl mercury is absorbed 100%. Some inorganic mercury salts may be better absorbed as well as organic mercury compounds (Beliles, 1994). The toxic properties of mercury vapour are due to mercury accumulation in the brain causing neurological effects, involving an unspecific psychoasthenic and vegetative syndrome (micromercurialism) (Berlin, 1986). At high exposure levels mercurial tremor is seen, accompanied by severe behavioural and personality changes, increased excitability, loss of memory and insomnia (Berlin, 1986). Low concentrations of methylmercury causes cell death and inhibition of cell proliferation in cell cultures, whereas mercury primarily disrupted the plasma membrane (Braeckman et al., 1997). Methyl mercury is listed as one of the six most dangerous chemicals in the environment. Inorganic mercury is classified as a carcinogen. However, there is a lack on data on humans (Beliles, 1994). Mercury and silver interferes with copper distribution. The general population is exposed to methyl mercury primarily through diet (organic mercury) and dental amalgam "fillings" (inorganic mercury) (ATSDR, 1997).

Conclusions and recommendations

- Mercury should not be used in food contact materials.

金属缶の規格基準に関する研究

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
分担研究者 松崎 克彦 日本製缶協会

研究要旨

食品衛生法の金属缶に関する規格としては、「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」のメッキ用スズ及びハンダ中の鉛含有量、並びに「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」の金属缶の規格がある。

「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」において、メッキ用スズは鉛 5%未満、ハンダ中の鉛は 20%未満、ただし缶詰用の缶外部に用いる場合、サニタリー缶では 98%未満、その他は 60%未満という極めて高い鉛含有量の規定がある。昭和 50 年代以降、金属缶の技術革新が進展し、それまで主流であったハンダ缶は、一部を除き接着缶や溶接缶に変更され、一方では缶胴接合部のない 2 ピース缶が飲料用途に数多く使用されるようになった。そのため、伝統的な金属缶であるハンダ缶は技術革新の進展により少数例となり、現在の国内生産品では 18L 缶や 1 号缶等の大型缶の一部とコンビーフ缶のみとなっている。また、使用されるハンダも鉛含有のものから純スズハンダと呼ばれる鉛を含有しないものに変更されている。また、メッキ用スズについても、原材料一般の規格では鉛を 5%未満と規定しているが、日本工業規格においてスズは鉛 0.05%以下と規定されている。このようにメッキ用スズ、ハンダともに鉛を意図的に使用することはなく、不純物としての含有も極めて低く抑えられている。米国においては CFR189.240 条により金属缶に関して鉛ハンダを使用することを禁じている。これらの調査結果から、鉛含有量に関する規格については金属缶の現状と乖離しており、規格を見直す必要があると結論された。

一方、「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」の金属缶に関する規格は昭和 57 年（1982 年）に制定された。金属缶が食品用容器として使用されてきた長い歴史からみると比較的遅い規格制定であるが、それ以前も日本製缶協会やその他の缶詰製造団体による自主規格が運用されており、安全性に関する重大な問題はほとんど生じていなかった。金属缶の溶出試験方法については、昭和 57 年制定当時、各種の溶出試験が行われ現在の規格が定められた。この中で、蒸発残留物、ヒ素、カドミウム、及び鉛の溶出試験の最高温度条件は 95℃に設定されている。この温度条件は試験結果をもとに試験を実施する場合の汎用性を考えて設定されたものであるが、実際の使用温度で試験が行われなため消費者に理解されにくいとの指摘がある。また、欧米規格を調

査した結果、溶出試験の最高温度条件を 121℃に設定している場合が多く、欧米規格との調和を図るためにも現行の溶出試験条件及び規格値の見直しが必要と思われる。現在、各種金属缶における溶出試験条件の比較調査を行っており、来年度は、これらの調査結果をもとに溶出溶媒・溶出試験温度・溶出試験時間・規格値等について検証を行い、さらに、安全性と信頼性をより向上させる規格基準の改正原案を作成する予定である。

研究協力者

山本賢治, 吉澤英幸, 増田哲也, 松井秀俊,
森 泰治 : 日本製缶協会
沼尻光治 : (社) 日本缶詰協会
飯塚太由 : (財) 食品環境検査協会
加藤久典 : 全国十八リットル缶工業協同
組合連合会
茂知野義朗 : 日本キャップ協会
木島照生 : 昭和アルミニウム缶 (株)
六鹿元雄 : 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

平成 16 年度より厚生労働科学研究として「食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究」が実施されている。この研究の一環として、今年度より「金属缶の規格基準に関する研究」が取り上げられた。

食品衛生法の金属缶に関する規格としては、「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」のメッキ用スズ及びハンダ中の鉛含有量、並びに「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」の金属缶の規格がある。

「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」において、メッキ用スズは鉛 5%未満、ハンダ中の鉛は 20%未満、ただし缶詰用の缶外部に用いる場合、サニタリー缶では 98%未満、その他は 60%未満という極めて高い鉛含有量の規定がある。

食品由来の鉛摂取量をできる限り低減させるという観点から、これらの鉛含有量に関する規格を見直す必要がある。

また、「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」の金属缶に関する規格は、昭和 57 年(1982 年)に制定された。金属缶が食品用容器として使用されてきた長い歴史からみると比較的遅い規格制定であるが、それ以前は日本製缶協会やその他の缶詰製造団体による自主規格が運用されてきたが、安全性に関する重大な問題はほとんど生じていなかった。金属缶の溶出試験方法については、昭和 57 年制定当時、各種の溶出試験が行われ現在の規格が定められた。この中で、蒸発残留物試験、ヒ素、カドミウム、及び鉛の溶出試験の溶出最高温度条件は 95℃に設定されている。この温度条件は試験結果をもとに試験の汎用性を考えて設定されたものであるが、実際の使用温度で試験が行われなため消費者に理解されにくいとの指摘がある。

そこで、これらの規格について、実態調査、海外の調査、溶出試験等を行い、安全性が向上し、しかも消費者がより安心できる規格基準に変更すべく検討を行った。

B. 研究方法

現行の食品衛生法の金属缶に関する規格制定経緯を調べるとともに、現在の製缶方法の実情及び関連 JIS (すず地金) をもと

に鉛の使用の有無を調査した。また、食品衛生法における合成樹脂と金属缶の重金属溶出試験及び蒸発残留物試験に関して欧米規格を調査し、溶出試験条件及び規格値について比較検討した。

C. 研究結果及び考察

1. 金属缶に関わる規格について

金属缶に関わる規格は、「食品、添加物等の規格基準」(昭和34年12月28日厚生省告示第370号)の「第3器具及び容器包装」において、「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」と「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」に記載されている。

2. 金属缶に関わる原材料一般規格について

前述の「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」においては、金属缶に関わる規制として以下の項目がある(表1)。

- 2 メッキ用スズは、鉛を5%以上含有してはならない。
- 3 鉛を10%以上又はアンチモンを5%以上含む金属をもって器具及び容器包装を製造または修理してはならない。

- 4 器具若しくは容器包装の製造又は修理に用いるハンダは、鉛を20%以上含有してはならない。ただし、缶詰用の缶の外部に用いるハンダについては、サニタリー缶にあっては鉛を98%、サニタリー缶以外の缶にあっては鉛を60%まで含有することは差し支えない。

1) 鉛の使用について

国連食糧農業機関(FAO)及び世界保健機構(WHO)が合同で作成している国際食品規格(Codex)では、食品由来の鉛等の摂取を極力抑制することを目指しており、食品と接触して使用される器具及び容器包装への鉛等の使用禁止または低減する方向で検討が進められている。このため、「器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格」の鉛含有量の規制に関する条文についても、鉛等の使用禁止または低減する方向で見直しを行う必要がある。

2) ハンダについて

金属缶に関してはハンダが金属接合材として長く使用されてきたが、昭和50年代以降の技術開発により、接着或いは溶接で接合した缶や2ピース缶と呼ばれる接合部の無い缶への移行が進んできた。現在、国内で生産されているハンダ缶は18L缶や

表1 原材料一般の規格における鉛及びアンチモン含有量規制

対象	鉛含有量	アンチモン含有量
メッキ用スズ	5%未満	—
金属	10%未満	5%未満
ハンダ	20%未満	—
缶詰用の缶外部に用いるハンダ (サニタリー缶)	98%以下	—
缶詰用の缶外部に用いるハンダ (サニタリー缶以外)	60%以下	—

1号缶等の大型缶の一部とコンビーフ缶のみである。18L缶に関してはハンダ缶の製造できるラインが国内90ライン中2ラインのみであり、いずれも非食品用途に使用されている。また、現在国内で工業生産されているハンダ缶は全て缶胴部と蓋部を二重巻き締め法により接合させたサニタリー缶であり、サニタリー缶以外のハンダ缶は存在しない。また、サニタリー缶という用語自体が現在は使用されていない。

ハンダ缶に使用されるハンダは、以前は鉛を含有したものであったが、昭和50年代後半から、純スズハンダと呼ばれる鉛を含有しないハンダに変更され、現在では食品用途のハンダ缶には全て純スズハンダが使用されている。これは、欧米においても同様であり、米国においてはCFR189.240条で金属缶に対し鉛ハンダの使用が禁じられている。

3) メッキ用スズについて

金属缶材料として用いられるブリキは、鉄板にスズをメッキしたものである。メッキ用スズとしてJIS H2108スズ地金で定められた2種規格以上のものが使用されている。この2種規格の化学成分規格として、鉛、アンチモン、ヒ素の限度値が定められており、鉛0.050%以下、アンチモン0.040%以下、ヒ素0.050%以下となっている。

このようにメッキ及びハンダに使用されるスズには鉛やアンチモンを意図的に添加することは無く、また不純物として含有される量も極めて低く制限されている。このため、原材料一般の規格における添加を前提とした鉛及びアンチモン含有量規制は現状とは乖離しており、誤解を与える可能性もある。

3. 金属缶の材質別規格

金属缶の材質別規格では、下記6項目が試験項目として上げられている。

- ①ヒ素、鉛及びカドミウム
- ②フェノール
- ③ホルムアルデヒド
- ④蒸発残留物
- ⑤エピクロルヒドリン
- ⑥塩化ビニル

この中で、合成樹脂規格や欧米規格でも適用されている①ヒ素、鉛及びカドミウム及び④蒸発残留物の溶出試験について、試験条件等の検討を行った。

1) ヒ素、鉛及びカドミウムについて

金属缶のヒ素、鉛及びカドミウムの規格について、表2に溶出試験条件、表3に規格値を示した。

金属缶のヒ素、鉛及びカドミウム測定は溶出試験で個別に行うが、合成樹脂においては、一般規格の材質試験にてカドミウム及び鉛を個別に測定し、溶出試験で重金属（鉛換算）として測定する。また、溶出試験条件も、合成樹脂では酸性食品の擬似溶媒として4%酢酸を使用し、最高温度が95℃であるのに対し、金属缶では0.5%クエン酸溶液を使用し、最高温度が60℃と異なっている。

①測定項目の検証

溶出試験において重金属試験を採用している合成樹脂と異なり、金属缶ではヒ素、鉛、カドミウムを個別に測定することになっている。FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会（JECFA）は、重金属試験の検出感度が十分でないことを指摘し、金属毎に安全性を考慮した規格値を設定するべきであると決議している。これに伴い、Codexの食品添加物規格の重金属試験は鉛やカドミウムの個別規格に変更されており、我が

表2 ヒ素、鉛、カドミウムに関する溶出条件

食品のPH	使用温度	金属缶規格 (ヒ素、鉛、カドミウム)		合成樹脂一般規格 (重金属試験)	
		溶出条件	溶出液	溶出条件	溶出液
PH5を超える食品	100℃以下の場合	60℃ 30分	水	60℃ 30分	水
	100℃を超える場合	95℃ 30分		95℃ 30分	
PH5以下の食品	100℃以下の場合	60℃ 30分	0.5% クエン酸水 溶液	60℃ 30分	4%酢酸
	100℃を超える場合			95℃ 30分	

表3 ヒ素、鉛、カドミウムに関する規格

試験項目	金属缶		合成樹脂一般規格	
	材質規格	溶出規格	材質規格	溶出規格
ヒ素	—	0.2ppm以下 (As ₂ O ₃ として)	—	—
鉛	—	0.4ppm以下	100ppm以下	—
カドミウム	—	0.1ppm以下	100ppm以下	—
重金属	—	—	—	1ppm以下 (Pbとして)

国の食品添加物規格も見直しが行われている。また、各金属を個別に測定する方が安全性の確保に適しており、また消費者にも理解されやすいと考えられることから測定項目については、現状のままヒ素、鉛及びカドミウムを個別に測定する方が良いと考えられる。

②食品区分 (pH) について

溶出試験条件は、使用される内容食品のpHにより異なっている。我が国ではpH5

を境として中性食品と酸性食品に区分されているが、欧米規格を調査すると米国の場合はpH5、EUの場合はpH4.5という数値を用いている。

「食品、添加物等の規格基準」の「第1食品」の容器包装詰加圧加熱殺菌食品の製造基準において、加圧加熱殺菌を行う食品は「pHが4.6を超えかつ水分活性が0.94を超える食品」とされている。すなわち、100℃を超えて加圧加熱滅菌を行う食品は

主に pH4.6 を超える食品ということになる。そのため、食品の分類は pH4.6 を境として区分する方が妥当と考えられる。おそらく EU の pH4.5 も同様の根拠に基づくものと推測される。

③ 溶出溶媒について

酸性食品用の溶出溶媒として金属缶では 0.5%クエン酸溶液が用いられている。これは、金属缶に詰められる果汁や果実の主たる酸はクエン酸であり、実際に使用される条件に近づけることを目的としていた。また、蒸発残留物試験と違い揮発性の酸を用いる必要がなかったためでもある。

これらの金属の分析法は、これまでヒ素は装置 A 法、その他の金属は原子吸光光度法により測定することになっていたが、本年 3 月の告示により、ヒ素は装置 B 法、その他の金属は原子吸光光度法または誘導結合プラズマ発光強度測定法 (ICP) 法により測定することに変更された。

しかし、測定機器として、これら 3 元素を同時に、しかも高感度に分析することが可能な誘導結合プラズマ発光強度/質量分析計 (ICP/MS) 法の採用も検討する必要があると考えられる。この機器の採用に際しては、0.5%クエン酸溶液の場合に測定が可能かどうかを確認する必要がある。

④ 溶出温度及び時間について

溶出温度及び時間については、現在 95°C 30 分或いは 60°C 30 分のどちらかが内容食品や使用条件により選択されている。しかし、金属缶の場合 100°C を超える条件で加圧加熱殺菌が行われる場合があることは広く知られており、実際の使用条件と溶出試験条件の差については、理解されにくいとの指摘がある。

この為、溶出試験条件について各種条件で試験を行い、現行の試験温度で実際の使

用温度を十分に担保していることを示すか、または使用条件の変更を検討する必要がある。

2) 総溶出量試験について

① 我が国の場合

金属缶では、総溶出量の規制は蒸発残留物試験によって行われている。合成樹脂の場合は、一般規格で過マンガン酸カリウム消費量により有機物が規制され、さらに個別規格で蒸発残留物量により不揮発性物質が規制される。

金属缶と合成樹脂の蒸発残留物に関する溶出条件を表 4 に示す。両者はほぼ同じであるが、pH5 以下の食品で 100°C を超える場合に、金属缶は 60°C、合成樹脂は 95°C と異なる。

また、規格値については、両者共に 30ppm 以下が基本であるが、部分的に特例が設けられている。金属缶の場合は、天然の油脂を主原料とする塗料であって塗膜中の酸化亜鉛の含量が 3% を超えるものにより缶内面を塗装した缶については規格が別となっている。すなわち、ヘプタンを用いた溶出試験での規格は 90 ppm で、水を用いた溶出試験で 30 ppm を超えた場合、クロロホルム可溶分を測定し、この値が 30 ppm 以下であれば良いこととなっている。

金属缶の蒸発残留物試験は、溶出温度及び時間について、現在 95°C 30 分、60°C 30 分或いは 25°C 1 時間のいずれかが内容食品や使用条件により選択されている。しかし、ヒ素、鉛、カドミウム溶出試験の際に述べたが、金属缶の場合 95°C 以上の条件で殺菌が行われる場合がしばしばあり、殺菌条件と溶出試験の温度条件の差について十分に説明できる試験結果が必要である。

合成樹脂の蒸発残留物試験においても、

表4 蒸発残留物に関する溶出条件

食品の分類	使用温度	金属缶規格		合成樹脂個別規格	
		溶出条件	溶出液	溶出条件	溶出液
脂肪及び脂肪性食品	—	25℃ 60分	ヘプタン	25℃ 60分	ヘプタン
酒類	—	60℃ 30分間	20%エタノール	60℃ 30分間	20%エタノール
PH5を超える食品	100℃以下の場合	60℃ 30分	水	60℃ 30分	水
	100℃を超える場合	95℃ 30分		95℃ 30分	
PH5以下の食品	100℃以下の場合	60℃ 30分	4%酢酸	60℃ 30分	4%酢酸
	100℃を超える場合			95℃ 30分	

使用条件と溶出試験温度条件に差がみられる。そこで、平成13～15年度の厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装等の安全性確保に関する研究」において検討が行われ、使用条件と試験温度条件を近づける必要があることが確認され、試験温度条件の改正案が提案されている。

② 海外の総溶出量試験

諸外国については、米国において CFR 175.300 条にて樹脂及びポリマーコーティングに関する規制が行われている。同条項には、使用して良い樹脂とその原料が記載されており、更に総溶出量に関する溶出条件及び規格が表5の様に定められている。

表5 CFR175.300条による溶出試験条件

使用条件	食品分類	溶出液及び条件		
		水	ヘプタン	8%エタノール
A：高温殺菌	I, IV-B	121℃ 2時間		
	III, IV-A, VII	121℃ 2時間	66℃ 2時間	
B：沸騰水殺菌	II	100℃ 30分		
	III, VII	100℃ 30分	49℃ 30分	
C：66以上での熱充填または殺菌	II, IV-B	沸騰後 38℃に冷却		
	III, IV-A	沸騰後 38℃に冷却	49℃ 15分	
	V		49℃ 15分	

D : 66℃以下での熱充填または殺菌	II, IV-B VI-B	66℃ 2時間		
	III, IV-A	66℃ 2時間	38℃30分	
	V		38℃30分	
	VI-A			66℃ 2時間
E : 室温充填及び貯蔵	I, II, IV-B VI-B	49℃24時間		
	III, IV-A	49℃24時間	21℃30分	
	V, VII		21℃30分	
	VI-A			49℃ 2時間
F : 冷凍貯蔵 容器中での熱処理無	I, II, III IV-A, IV-B VI-B, VII	21℃48時間		
	VI-A			21℃48時間
H : 凍結貯蔵 容器中で再加熱を目的とする即席食品	I, II, IV-B	100℃30分		
	III, IV-A, VII	100℃30分	49℃30分	

- 食品分類： I ; 非酸性水溶性食品 (PH 5 以上)
 II ; 酸性水溶性食品 (PH 5 以下)
 III ; 遊離の油脂を含有する水溶性食品
 IV ; 乳製品及びその変性品
 A 油中水型エマルジョン
 B 水中油型エマルジョン
 V ; 水分の少ない油脂
 VI ; 飲料品
 A アルコールを含有した物
 B アルコールを含有しない物
 VII ; パン食品

CFR 175.300 条に定められている試験溶液の調製法は容器の先端から 0.25 インチ以内のところまで浸出用液を満たす方法がとられている。

総溶出物量の規格値としては、1 ガロン以下の 1 回のみの使用容器の場合、コーティングからの溶出量が 0.5 mg/inch² を超

えないことと inch² 当たりの溶出量が容器容量 (mg) の 0.005% を食品接触面積 (inch²) で除した数値を超えないこと (50 ppm に相当) とされている。尚、ヘプタンによる抽出試験に関しては、抽出結果を 5 で割った値を溶出量としている。又、総溶出物量が上記規格を超えた場合は、クロロ

ホルム可溶分を測定し同様の規格に入れば良いこととなっている。特例として、Cエナメル塗料については、亜鉛抽出物をオレイン酸亜鉛換算し、クロロホルム可溶分から引くことができる。

EUにおいては、金属缶又はコーティングに関して規格が制定されておらず、現在策定中である。参考としては合成樹脂に関する規格が制定されている。これについては平成15年度厚生労働科学研究の合成樹脂の蒸発残留物規格における溶出試験法の検討に詳述されているためここでは割愛する。

我が国の蒸発残留物試験においては、溶出温度・時間について、現在 95°C30 分、

60°C30 分或いは 25°C 1 時間のいずれかが内容物や使用条件、溶出溶媒により選択されている。しかし、ヒ素・鉛・カドミウム溶出試験の際に述べた様に、金属缶の場合 95°C以上の条件で殺菌が行われる場合があることは広く知られており、殺菌条件と溶出試験温度の差について一般に理解がしにくいとの指摘がある。又、表6及び7に示すように欧米規格（EUについては合成樹脂規格）と比較しても溶出試験の温度条件に差異がある。これらのことから、蒸発残留物試験についても、溶出試験条件及び規格値について一般に理解しやすく欧米規格とも調和のとれた方向へ見直しを必要があると考えます。

表6 水性食品用途における総溶出量規格の比較

使用条件	水性食品（中性）			水性食品（酸性）		
	日本	米国	EU	日本	米国	EU
	水	水	水	4%酢酸	水	3%酢酸
121°C1H	95°C0.5H	121°C2H	(100°C1H)	60°C0.5H	—	(100°C1H)
100°C0.5H	95°C0.5H	—	100°C0.5H	60°C0.5H	100°C0.5H	100°C0.5H
60°C0.5H	60°C0.5H	—	70°C0.5H	60°C0.5H	66°C2H	70°C0.5H
FACTOR	1	1	1	1	1	1
規格値	30 p p m	50 p p m	60 p p m	30 p p m	50 p p m	60 p p m

表7 油脂又は脂肪性食品用途における総溶出量規格の比較

使用条件	油脂又は脂肪性食品					
	日本	米国		EU		
	n-ヘプタン	n-ヘプタン	水	油	イオクタン	95%エタノール
121°C1H	25°C1H	66°C2H	121°C2H	121°C1H	60°C2H	60°C4H
100°C0.5H	25°C1H	49°C0.5H	100°C0.5H	100°C0.5H	60°C0.5H	60°C2.5H
60°C0.5H	25°C1H	38°C0.5H	66°C2H	70°C0.5H	40°C0.5H	60°C2H
FACTOR	1	5	1	1~5	1~5	1~5
規格値	30 p p m	50 p p m	50 p p m	60 p p m	60 p p m	60 p p m

D. 結論

平成 16 年度より厚生労働科学研究として「食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究」が実施されている。その一環として、本年度から「金属缶の規格基準に関する研究」を取り上げた。

食品衛生法に基づく「食品、添加物等の規格基準」における「器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の一般規格」及び「材質別規格」における金属缶に関連する規格を見直し、安全性と信頼性をより一層向上させ消費者が安心して使用できる規格基準へ変更することを目的として、現状把握並びに問題点の抽出を行った。

原材料一般規格における鉛やアンチモンの含有量規制については、これらを意図的に添加した材料を使用して金属缶を製造する実態がないこと、並びに材質別規格で鉛、ヒ素、カドミウムの個別溶出試験が定められていることから、この規制は金属缶では必要ないと判断された。

次に、材質別規格における鉛、ヒ素、カドミウム及び蒸発残留物試験における溶出試験条件については、実際に金属缶が使用される温度条件と溶出試験条件を近づける方が一般に理解されやすく、また欧米規格との整合性を図ることができると判断された。

現在、溶出試験条件見直しのため、各種の金属缶を用いて溶出試験を行っている。今後、安全性と信頼性をより向上させた規格基準に変更すべく検討を行う予定である。

E. 参考文献及びウェブサイト

- 1) 河村葉子ら、平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金「食品用器具・容器包装等の安全性確保に関する研究」総括・分担研究報告書 (2005)
- 2) 厚生省環境衛生局食品化学課監修、容器包装についての食品衛生規格－厚生省告示第 20 号の公布に伴う説明会議事録より、塩化ビニリデン衛生協議会 (1982)
- 3) JIS H2108 スズ地金 (1996)
- 4) 米国 FDA CFR ウェブサイト
<http://www.access.gpo.gov/cgi-bin/cfrassemble.cgi?title=200221>

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし