

平成18年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業

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

総括・分担研究報告書

平成19(2007)年4月

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	小川 正	(財)日本文化用品安全試験所
分担研究者	松崎 克彦	日本製缶協会
分担研究者	森田 邦雄	(社)日本乳業協会
分担研究者	伊藤 弘一	東京都健康安全研究センター
分担研究者	高野 忠夫	(財)化学技術戦略推進機構

目 次

I. 総括研究報告書	
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 -----	1
河村 葉子	
II. 分担研究報告書	
1. 金属製器具・容器包装の安全性向上に関する研究 -----	9
河村 葉子、小川 正	
2. 金属缶の規格基準に関する研究 -----	27
河村 葉子、松崎 克彦	
3. 乳等用器具・容器包装の安全性確保に関する研究 -----	43
森田 邦雄	
4. 紙製器具・容器包装の安全性確保に関する研究 -----	79
河村 葉子、新井 直人、小室 晴美、小林 克宏、 磯部 泰佐、宮川 孝	
<資料1> 紙製品の細菌数、抗菌活性ならびに変異原性 -----	133
林谷 秀樹	
<資料2> 紙製食品容器包装の蛍光物質新試験法の検討 -----	138
直原 孝之、宮川 孝	
<資料3> 紙製器具・容器包装から乾燥食品への蛍光染料移行の可能性 -----	148
についての検討	
直原 孝之	
5. 器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究 -----	151
河村 葉子、伊藤 弘一	
<その1> アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂製器具及び -----	153
玩具中に残存するアクリロニトリル、1,3-ブタジエン及びそれら の関連化合物の分析法の検討	
大野 浩之	
<その2> 紙製品中の芳香族第一級アミン類及びアゾ色素の分析 -----	165
河村 葉子、六鹿 元雄	
<その3> 食品用器具・容器包装及び玩具の溶出試験におけるヒ素の分析 -----	177
安野 哲子、金子 令子、羽石 奈穂子、六鹿 元雄	

<その4>器具・容器包装及び玩具における過マンガン酸カリウム 消費量及び全有機炭素量の検討 大野浩之　　鈴木昌子	----- 190
<その5>食品用紙製品に含まれるアビエチン酸およびデヒドロ アビエチン酸のBhas42細胞における形質転換活性 大森　清美	----- 199
6. 乳幼児用玩具の規格基準に関する研究	----- 207
河村　葉子、高野　忠夫、篠原　恒久	
Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表	----- 223
別冊　食品に接触することを意図した紙・板紙材料および製品に関する 欧州評議会　政策綱領　第2版－2005年4月13日　和訳 日本製紙連合会	

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

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

食品と直接接触して使用される器具及び容器包装並びに乳幼児用玩具の安全性確保のため、金属製器具・容器包装、金属缶、乳及び乳製品用容器包装、紙製器具・容器包装、乳幼児用玩具、並びにそれらの残存物質について、安全性確保の仕組み、海外及び我が国の規格基準の比較、試験法の開発、製品等の試験調査、規格基準の見直し等を行った。

金属製器具の金属組成の分析、鉛等有害金属の材質試験及び溶出試験を実施した。これまでの研究をもとに、食品衛生法の金属製器具・容器包装に関連する規格基準のうち、金属、メッキ用スズ及びハンダの鉛含有量については、食品用途に鉛の使用を出来るだけ避けるという観点から、前二者は0.1%以下、後者は0.2%以下と現行の規格値の1/50～1/100に引き下げ、また銅製品のメッキについては高熱により剥離しやすい器具を除外するという改正原案を作成した。

金属缶の規格基準の溶出試験について、製品の使用条件を担保できる試験条件を設定するために、モデル試験片や各種金属缶を用いて試験温度や擬似溶媒の検討を行い、加圧加熱殺菌における金属缶の安全性に十分に配慮した溶出試験の改正原案を作成した。

乳及び乳製品の成分規格等に関する省令別表四で規定される乳等の器具・容器包装の規格基準のうち、発酵乳、乳酸菌飲料等の乳製品については食品、添加物等の規格基準に統合して用途別規格を設定し、乳及び調製粉乳については乳等省令の中で記載内容の整理を行うことが適当と結論され、それぞれの内容を検討して改正原案を作成した。

紙製器具・容器包装について原料物質、製紙工程における優良製造規範、再生紙の安全性、紙製品中の残存物質などの検討を行い、製紙業界の自主基準案を作成した。食品衛生法の紙関連の規格についても検討を行い、また紙製容器包装及び段ボールの自主基準も検討中である。

器具・容器包装中の化学物質として、ABS樹脂の1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、紙の芳香族第一級アミン、陶磁器等のヒ素、合成樹脂の全有機炭素量等について、試験法の検討や製品の実態調査を行った。また、細胞形質転換試験においてアビエチン酸類にプロモーション活性が認められた。

乳幼児用玩具については、繊維製玩具及び木製玩具からのホルムアルデヒドの溶出及

び揮散、ポリ塩化ビニル及びポリエチレン製玩具からの総有機物溶出量の指標としての過マンガン酸カリウム消費量及び全有機炭素量について検討を行った。

分担研究者

小川 正 (財)日本文化用品安全試験所
松崎克彦 日本製缶協会
森田邦雄 (社)日本乳業協会
伊藤弘一 東京都健康安全研究センター
高野忠夫 (財)化学技術戦略推進機構

A. 研究目的

食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具は、食品衛生法によりその安全性が担保されている。しかし、金属製器具・容器包装、金属缶、乳及び乳製品用器具・容器包装、乳幼児用玩具では、規格基準が設定されてから長い期間が経過しており、様々な問題が生じている。また、紙製器具・容器包装については、食品衛生法の材質別規格が設定されておらず、業界の自主基準もない。また、器具・容器包装に残存する化学物質は、その実態が明らかでないものが多い。

そこで、これらについて海外の規制状況や国内の業界自主基準などを調査し、製品中の有害物の試験などを行い、安全性確保のための枠組み、規格基準の改正、安全性などについて検討を行い、具体的な方策を提案する。

B. 研究方法

金属製器具・容器包装については、金属製品における鉛等の残存や溶出について試験を行うとともに、食品衛生法の規格基準の検討を行った。

金属缶については、モデル試験片及び金属

缶を用いて各種条件で溶出試験を行い、それらをもとに食品衛生法の金属缶の溶出試験条件の見直しを行った。

乳等用器具・容器包装については、乳及び乳製品の成分規格等に関する省令別表四に定める規格基準の問題点を検討して見直しを行った。

紙製器具・容器包装については、紙中の残存物質の試験調査を行うとともに、自主基準作成に向けて検討を行った。

器具・容器包装の残存物質については、アクリロニトリル、ブタジエン、芳香族第一級アミン類、ヒ素、全有機炭素等の試験法の検討や実態調査を行うとともに、形質転換活性によりアビエチン酸類の試験を行った。

乳幼児用玩具については、繊維及び木製玩具のホルムアルデヒドの溶出法及び揮散法による試験、ポリ塩化ビニル及びポリエチレン製玩具の過マンガン酸カリウム消費量、全炭素量の溶出試験を行った。

C. 研究結果及び考察

1. 金属製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

金属製器具・容器包装とは、食品と直接接触して使用される器具・容器包装のうち、金属を原材料とするものであり、調理器具、食器、業務用厨房機器、加工食品製造用機械器具、食品包装用の機械器具などがある。素材としては鉄、鋳物、ステンレス、アルミニウム、銅、銀、スズなど多様な金属が使用されている。

金属製器具・容器包装の規格基準は、「食

品、添加物等の規格基準」(厚生省告示第370号)「第3 器具及び容器包装」の「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」に規定されている。

しかし、これらの規格基準の多くは30年以上前に制定されたものであり、現状に適合しない部分が見受けられる。メッキ用スズ、金属材料及びハンダ中の鉛の限度値は5~20%と高濃度であり、安全性の観点から見直しが必要となっている。また、銅の緑青に対する衛生上の議論が完結しているにも係らず、銅製品及び銅合金製品に関する制限が修正されていない。

平成17年度は、金属製器具・容器包装について、製造業界の自主基準や原料金属の日本工業規格(JIS規格)、諸外国の規制等の調査、アルミニウムや銅製品の安全性に関する情報収集を行った。

今年度は、我が国で流通している金属製器具・容器包装を入手し、表面に含有される元素組成をエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて非破壊で測定した。次いで水及び4%酢酸を溶出溶媒として各種金属元素の溶出試験を実施し、一部の製品については金属を酸に溶解して材質中の鉛、アンチモン等の分析も実施した。これらの分析には、誘導結合プラズマ発光分光分析装置と誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた。

大部分の製品では鉛、カドミウム、水銀等の有害金属の含有や溶出は認められなかったが、廉価店で購入したスズメッキ製品やネットで購入したピューター製品の一部から微量ではあるが鉛の溶出が認められた。

これまでの研究をもとに食品衛生法の金属製器具・容器包装に関わる規格基準の検討を行った。その結果、鉛含有量については、メッキ用スズは現行の5%未満から0.1%以下、

器具・容器包装の製造または修理に用いる金属は10%未満から0.1%以下、器具・容器包装の製造または修理に用いるハンダは20%未満から0.2%以下に変更することが適当と結論された。

また、銅製または銅合金製器具・容器包装のスズメッキまたは銀メッキについては、メッキが剥離しやすい高温で使用する製品については規制を除外することが望ましいと判断された。

そこで、それらを取り入れた「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」の改正原案をまとめた。

2. 金属缶の規格基準に関する研究

食品衛生法における金属缶の規格は1982年に制定された。「D 器具若しくは容器包装またはこれらの原材料の材質別規格」の金属缶の溶出試験法は、制定当時に各種の溶出試験が行われ現在の規格が定められた。蒸発残留物試験やヒ素、鉛、カドミウムの溶出試験では、試験条件の最高温度が95℃に設定されているが、これ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。

しかし、加圧加熱殺菌などの使用温度で試験がなされないため、消費者等に理解されにくいとの指摘があった。また、欧米規格を調査しても溶出試験の最高温度を121℃に設定している場合が多く、欧米規格との調和を図る意味でも溶出試験条件及び規格値の見直しが必要と考えられた。

このため、今年度の研究として金属缶における蒸発残留物試験やヒ素、鉛、カドミウム等の溶出試験の試験条件について調査研究を行い、溶出溶媒・試験温度・試験時間・規格値等について見直しを行った。

蒸発残留物試験に関しては、代表的な缶内

面用塗料を用いて試験片を作成してモデル溶出試験を行った。この結果並びに欧米諸国の規格をもとに検討を行い、金属缶の蒸発残留物試験の溶出条件案を選定した。この溶出条件について、国内製缶各社から実際に流通している金属缶サンプルを集め蒸発残留物試験を行ったところ、妥当な試験条件であることが確認された。

それ以外の溶出試験（ヒ素、鉛、カドミウム、フェノール、ホルムアルデヒド）についても、溶出条件案に準じて溶出試験を行ったところ、いずれも特に大きな問題が無いことが確認された。また、水抽出液についてビスフェノール A（BPA）の測定を行ったところ、いずれのサンプルも $0.01 \mu\text{g/ml}$ 以下であり、極めて低い溶出レベルであることが確認された。

これらをもとに「D 器具若しくは容器包装またはこれらの原材料の材質別規格」の金属缶における溶出試験規格の改正原案を作成した。この原案は、安全性に対して十分に配慮され、また欧米規格とも調和が図られ、金属缶の安全性と信頼性向上に資するものと考えられる。

3. 乳等用器具・容器包装の安全性確保に関する研究

我が国では、食品全般の器具・容器包装の規格基準については食品、添加物等の規格基準（告示）に定められており、一方、乳等用の器具・容器包装の規格基準については乳及び乳製品の成分規格等に関する省令（乳等省令）によって定められている。

乳等省令は、乳及び乳製品を「乳幼児及び病弱者の栄養食品」と位置付けて定められた省令であり、使用される器具及び容器包装の安全性を十分に確保するために、告示と比較して厳しい規格基準を設けている。

昨年度の調査研究において、乳等省令の規格基準は、乳及び乳製品の種類及び容器包装の形態別に細分化して規定されていることにより、規格が複雑でわかりにくくなっていることが指摘された。また、乳等用器具・容器包装の規格基準が一般用器具・容器包装の告示とは異なる法律体系により規定されていることが、さらに複雑で難解にしていると考えられた。

そこで、今年度は乳等省令の規格基準の整理及び告示への統合について検討した。その結果、クリーム、発酵乳、乳酸菌飲料及び乳飲料の容器包装については、規格基準の内容が告示と近似しており、必要事項を用途別規格に規定することで安全性を十分に担保したまま告示に移行することが可能であると考えられた。一方、牛乳、加工乳などの乳及び調製粉乳の容器包装については、特に乳幼児や病弱者に配慮した厳しい規格となっており、告示への移行は困難であると考えられた。

そこで前者については告示の用途別規格として付加すべき規格を検討し、後者については合成樹脂に関わる容器包装の形態による区分を廃止するなど規格基準の整備を検討した。

これらをもとに、乳等省令別表四及び告示の用途別規格の改正原案を作成した。

4. 紙製器具・容器包装の安全性確保に関する研究

食品用器具及び容器包装の分野において、紙製品は段ボール箱、化粧箱、包装紙、紙袋、カップ、トレイ、蓋材、グラシン紙、コーヒーフィルター、ティーバッグ、紙ナプキン等極めて広範囲に使用されている。

紙は原料が天然由来であり、しかもこれまであまり大きな問題が起こっていないという歴史的な経緯から、食品衛生法において紙製器具・容器包装の材質別規格は設定されてお

らず、一般規格の着色料、通知の蛍光物質やPCB等の規制が行われているのみである。しかし、紙製品には天然由来の原料のほか、製造助剤、添加剤等の様々な化学物質が添加されており、また再生紙では原料古紙に由来する化学物質の汚染も懸念された。

そこで、海外の規制や規格基準等の調査を行い、特に欧州評議会政策綱領の決議及びその技術文書について詳細に検討するとともに、紙・板紙に残存の可能性がある化学物質の調査を行ってきた。

今年度は、2005年に改訂された欧州評議会政策綱領第2版について検討を行い、その全訳を別冊にまとめた。

また、紙及び板紙について、重金属類（鉛、カドミウム、水銀、クロム）、芳香族第一級アミン類及びアゾ色素類、フタル酸エステル類、フェノール、ホルムアルデヒド、多環芳香族炭化水素、蛍光物質、溶剤類などの化学物質、抗菌活性、Ames試験、全体及び表層の一般生菌数等について試験した。

その結果、鉛、フタル酸エステル類、溶剤類などで微量の残存または溶出が認められたが、多くの化学物質は検出されなかった。一般生菌についても表層はわずかであり、内部に存在する*Bacillus*属菌類も高湿度条件下でも急激には増加せず安全性に問題がないことが確認された。

また、製紙工程で使用される化学物質及び各種規制物質の調査を行い、ポジティブリスト作成に向けてそれらの化学物質のデータベースの構築を開始した。また、安全性に問題があるため使用してはいけない物質のリスト（ネガティブリスト）を作成した。さらに、製紙工程での紙及び板紙の安全性を確保するために、紙・板紙及び古紙を原料とする紙・板紙の製造に関する指針を検討した。

これらをもとに日本製紙連合会では「食品

に接触することを意図した紙・板紙の自主基準（案）」を作成し、また（社）日本印刷産業連合会は「直接食品と接触する紙製容器包装に使用する原材料及びその取り扱いに関する自主基準（案）」、全国段ボール工業組合連合会は「食品の直接接触に係る段ボールの自主基準（案）」を検討した。

食品衛生法の規制物質のうち、PCBについては長年にわたって混入が認められないことから、すでに規制は不要と判断された。また、蛍光物質については食品以外の分野でも著しい毒性を有するものは使用されていないことから、食品用途には原則として使用しないという現行の規制の継続が適当と考えられた。一方、材質別規格については、今回の調査で特に安全性に懸念がある物質は認められなかったこと、業界団体の自主規格として重金属試験が設定されることなどから、直ちに設定する必要はないと結論された。

5. 器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究

食品と接触して使用される器具・容器包装には、モノマー、添加剤、不純物等多くの化学物質が残存する可能性がある。それらの化学物質については報告が少なく、その実態が明らかでないものも多い。そこで、我が国の器具・容器包装に残存する化学物質の実態を明らかにするため、器具・容器包装中の残存物または溶出物の検索、試験法の検討、残存量や溶出量の調査等を行うこととした。本年度は以下の研究を行った。

アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂製器具及び玩具中に残存する1,3-ブタジエン、ブタジエンの2量体である4-ビニル-1-シクロヘキセン、アクリロニトリル及びプロピオニトリルの分析法を検討し、ヘッドスペースー GC/MS による微量定量法

を確立した。本法により測定を行ったところ、ABS 樹脂製器具及び玩具では特に 4-ビニル-1-シクロヘキセンとアクリロニトリルの残存量が高かった。また、アクリロニトリル・スチレン樹脂製器具、アクリロニトリル・ブタジエンゴム製手袋についても試験した。

紙製品中の芳香族第一級アミン類及びアゾ色素の GC/MS による高感度測定法を確立した。紙コップ、紙箱などの食品用紙製品 21 検体の分析を行ったところ、アニリンは古紙含有板紙製品 15 検体から 2 ~ 20 μ g/kg の溶出がみられたが、発ガン性の特定アミン類及びアゾ色素はいずれの試料からも溶出しなかった。

食品用器具・容器包装及び玩具の溶出試験におけるヒ素の測定法として、ICP/質量分析法、ICP 発光分光分析法、水素化物発生/原子吸光光度法、水素化物発生/ICP 発光分光分析法を比較検討した。いずれの方法でも金属缶や玩具の規格値まで測定可能であったが、ICP/質量分析法と水素化物発生/ICP 原子吸光光度法が最も高感度であった。市販のセラミック製品、ゴム製品、金属製品及び玩具 136 試料を分析したところ、41 試料から 0.0005 ~ 0.028 μ g/ml のヒ素の溶出が認められた。

合成樹脂製器具・容器包装及び玩具から溶出する有機物総量の指標として、過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素 (TOC) 量を比較検討した。両者の測定値には相関が見られ、大部分の試料で顕著な差異はみられなかったが、ポリ塩化ビニル及びナイロン製器具、ポリ塩化ビニル製玩具の一部で異なる傾向がみられた。有機物の総量規制の指標としては全有機炭素量の方が適当であり、しかも分析精度が高く、試験法も簡便であった。

アビエチン酸及びデヒドロアビエチン酸について、マウス繊維芽細胞である BALB/c 3T3 細胞に v-Ha-ras 遺伝子を組み込んだ

Bhas42 細胞を用い、イニシエーション及びプロモーションステージにおける細胞形質転換活性の検討を行った。その結果、アビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸のいずれについても、イニシエーションステージにおける活性は認められず、プロモーションステージにおいてのみ細胞形質転換活性が認められた。

6. 乳幼児用玩具の規格基準に関する研究

我が国の乳幼児用玩具の規格基準は厚生労働省告示第370号 (昭和34年)「食品、添加物等の規格基準 第4 おもちゃ」に定められている。これらの規格基準は設定されてからすでに数十年を経過しており、素材、玩具の種類、規格内容などで玩具の実態とは合致しないところが見られる。また、器具・容器包装の規格基準や海外の規格基準などとの整合性を図ることも必要である。

今年度は規格に関連して検討が必要と考えられるホルムアルデヒド、過マンガン酸カリウム消費量、全有機炭素量の試験を行った。

ホルムアルデヒドは、欧州標準規格 EN 71-9 においてプラスチック、繊維、紙、木、革、液体などの玩具に対して規格が定められているが、食品衛生法ではいずれの規格も定められていない。繊維製玩具について家庭用品の規制に従って溶出試験を行ったところ、ホルムアルデヒドの溶出はほとんど認められなかった。しかし、繊維製玩具は食品衛生法の指定玩具にも家庭用品法の規制の対象にもなっておらず検討が必要である。

木製玩具のホルムアルデヒドについて溶出法と揮散法により試験を行ったところ、いずれの方法でも半数以上の玩具から検出された。食品衛生法の器具・容器包装の規格や EN71 の規格を超えるものもみられたことから、何らかの規制が必要と考えられた。溶出法と揮散

法では両者の測定値に相関がみられたが、ボード製品では溶出法でのみ高い測定値を示したのもあった。いずれの方法が適当であるかさらに検討が必要である。

玩具から溶出する有機物の総量規制として過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量を比較検討した。両者ともポリ塩化ビニル製塗装玩具で高く、次いでポリ塩化ビニル製無塗装玩具であり、ポリエチレン製玩具では低かった。これらの測定値は10 μ g/ml以下で分布しており、両者に相関がみられた。現在規格に採用されている過マンガン酸カリウム消費量は測定対象物質が明確でないが、全有機炭素量は化学物質中の炭素量を測定しており、試験法が簡便で測定精度もよい。以上のことから、玩具から溶出する有機物の総量規制を全有機炭素量に変更することが妥当と考えられた。

欧州標準規格EN71では玩具に関わる多数の化学物質の規制が盛り込まれている。我が国の玩具の規格基準について、今後さらに検討を深める必要がある。

D. 結論

今年度は、金属製器具・容器包装、金属缶、乳等の器具・容器包装について、現行の規格基準の検討を行うとともに改正原案を作成した。また、紙製器具・容器包装については業界の自主基準を検討した。また、器具・容器包装および乳幼児用玩具の残存物及び溶出物等について実態を明かにした。

以上の研究成果は、いずれも器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に有用であると考えられる。今後、食品衛生行政に反映され、これらの安全性がさらに向上することを期待する。

E. 健康危機情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 菅野慎二, 河村葉子, 六鹿元雄, 棚元憲一: ラップフィルムおよびキャップシーリング中のエポキシ化大豆油およびエポキシ化亜麻仁油の分析, 食品衛生学雑誌, 47, 89-94 (2006)
- 2) 菅野慎二, 河村葉子, 六鹿元雄, 棚元憲一: 瓶詰キャップシーリング中のエポキシ化大豆油の調査, 食品衛生学雑誌, 47, 196-199 (2006)
- 3) 河村葉子, 菅野慎二, 六鹿元雄, 棚元憲一: 瓶詰食品中のエポキシ化大豆油の分析, 食品衛生学雑誌, 47, 243-248 (2006)
- 4) Ohno H., Kawamura Y.: Analysis of vinylidene chloride and 1-chloro-butane in foods packaged with polyvinylidene chloride casing films by headspace gaschromatography/massspectrometry (GC/MS), Food Additives and Contaminants, 23, 839-844 (2006)
- 5) Ozaki A., Ooshima T., Mori Y.: Migration of dehydroabietic acid and abietic acid from paper and paperboard food packaging into food-simulating solvents and Tenax TA, Food Additives and Contaminants, 23, 854-860 (2006)
- 6) 安野哲子, 六鹿元雄, 金子令子, 羽石奈穂子, 中里光男, 伊藤弘一, 河村葉子: 食品用器具・容器包装及び玩具の溶出試験におけるヒ素の分析, 東京都健康安全研究センター研究年報, 58 (2007) 投稿中
- 7) 六鹿元雄, 河村葉子, 棚元憲一: 瓶詰食品キャップシーリング中のセミカルバジドの分析, 日本食品化学学会誌, 14 (2007) 投稿中

2. 学会発表

- 1) 六鹿元雄, 李演揆, 河村葉子, 棚元憲一
: 紙中のアゾ色素および芳香族第一級アミン類の分析, 日本食品衛生学会第92回学術講演会 (2006. 10)
- 2) 大野浩之, 河村葉子: ABS樹脂製食品用器具及び玩具中のアクリロニトリル, 1, 3-ブタジエン及びそれらの関連化合物の分析, 日本薬学会第127年会 (2007. 3)
- 3) 大森清美, 河村葉子: 紙製品に含まれるアピエチン酸類の発がんプロモーション活性に関する研究, 日本食品衛生学会第93回学術講演会 (2007. 5)
- 4) 六鹿元雄, 山口未来, 河村葉子, 棚元憲一: 瓶詰食品のセミカルバジド, 日本食品化学学会第13回学術大会 (2007. 6)
- 5) 直原孝之, 唐 晨瑩, 外崎英俊, 宮川 孝: 紙製食品容器包装の蛍光物質新検査法の検討, 第73回紙パルプ研究発表会 (2007. 6)
- 6) 大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子: 器具・容器包装及び玩具における過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量の比較検討, 日本食品衛生学会第94回学術講演会 (2007. 10)

G. 知的財産権の出願・登録状況
なし

金属製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

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 小川 正 （財）日本文化用品安全試験所

研究要旨

金属製器具・容器包装とは、食品と直接接触して使用される器具・容器包装のうち、金属を原材料とするものであり、調理器具、食器、業務用厨房機器、加工食品製造用機械器具、食品包装用の機械器具などがある。素材としては鉄、鋳物、ステンレス、アルミニウム、銅、銀、スズなど多様な金属が使用されている。

金属製器具・容器包装の規格基準は「食品、添加物等の規格基準」（厚生省告示第370号）「第3 器具及び容器包装」の「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」に規定されている。しかし、これらの規格基準の多くは30年以上前に制定されたものであり、現状に適合しない部分が見受けられる。メッキ用スズ、金属材料及びハンダ中の鉛の限度値は5～20%と高濃度であり、安全性の観点から見直しが必要となっている。また、銅の緑青に対する衛生上の議論が完結しているにも係らず、銅製品及び銅合金製品に関する制限が修正されていない。

平成17年度は、金属製器具・容器包装について、製造業界の自主基準や原料金属の日本工業規格（JIS規格）、諸外国の規制等の調査、アルミニウムや銅製品の安全性に関する情報収集を行った。

そこで、今年度は、我が国で流通している金属製器具・容器包装を入手し、表面に含有される元素組成をエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて非破壊で測定した。次いで水及び4%酢酸を溶出溶媒として各種金属元素の溶出試験を実施し、一部の製品については金属を酸に溶解して材質中の鉛、アンチモン等の分析も実施した。これらの分析には、誘導結合プラズマ発光分光分析装置と誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた。大部分の製品では鉛、カドミウム、水銀等の有害金属の含有や溶出は認められなかったが、廉価店で購入したスズメッキ製品やネットで購入したピューター製品の一部分から微量ではあるが鉛の溶出が認められた。

これまでの研究をもとに食品衛生法の金属製器具・容器包装に関わる規格基準の検討を行った。その結果、鉛含有量については、メッキ用スズは現行の5%未満から0.1%以下、器具・容器包装の製造または修理に用いる金属は10%未満から0.1%以下、器具・容器包装の製造または修理に用いるハンダは20%未満から0.2%以下に変更することが適当と結論された。

また、銅製または銅合金製器具・容器包装のスズメッキまたは銀メッキについては、

メッキが剥離しやすい高温で使用する製品については規制を除外することが望ましいと判断された。そこで、それらを取り入れた「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」の改正原案をまとめた。

研究協力者

明道健一、大口英一：

日本金属ハウスウェア工業組合

斉藤久嘉：(社) 日本銅センター

小山義治：(社) 日本厨房工業会

桑原 猛：(財) 日用金属製品検査センター

大橋 清：日本金属洋食器工業組合

大坂耕一、大村宏之：

(社) 日本食品機械工業会

長島康雄：(社) 日本包装機械工業会

佐藤信幸：軽金属製品協会

小田原進、小野樹雄：

サン・アルミニウム(株)

宮本真一、荻原稔：

(財) 日本文化用品安全試験所

六鹿元雄：国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

金属製器具・容器包装とは、食品と直接接触して使用される金属を原材料とするものであり、例えば、鍋、やかん、ボウル、包丁、炊飯器などの調理器具、ステンレスや銀製の食器、ナイフ、フォークなどのほか、業務用厨房機器、加工食品製造用機械器具、食品包装用機械器具など極めて広範囲である。

金属の素材としては、純金属より合金の方が物理特性や化学特性が優れているので、特別な用途以外では合金を使用することが一般的である。また、防食性や装飾性などの目的に応じて地金へメッキ処理を施したものも使用されている。

金属製器具・容器包装の規格基準は、「食品、

添加物等の規格基準」(昭和 34 年厚生省告示 370 号)「第 3 器具及び容器包装」の「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」に規定されているが、30 年以上前に制定されたもので、現状に適合しないものが見受けられる。

前者では、安全性の見地からメッキ用スズ、器具・容器包装の製造又は修理に用いる金属、器具・容器包装の製造又は修理に用いるハンダの鉛含有量の規格値が高い。また後者では、厚生省(当時)により銅の緑青に対する衛生上の議論が完結しているにも係らず、銅製品及び銅合金製品に関する制限が修正されていないことなどである。

平成 17 年度は、金属製器具・容器包装を製造する業界の自主基準の現状、JIS 規格、海外の規制や規格などの調査を行い、食品と接触する原材料中の鉛含有量は、現行の食品衛生法の規制値よりもはるかに低い値であることが確認された¹⁾。

平成 18 年度は、国内外で生産されて国内で流通している各種金属製器具・容器包装について、表面組成分析、材質試験及び溶出試験を実施するとともに、現行の食品、添加物等の規格基準「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」について検討を行い、規格基準の改正原案をまとめたので報告する。

B. 研究方法

金属製器具・容器包装の含有金属や溶出金

属について調査を行った。これまでの研究結果を踏まえて、食品衛生法の関連する規格基準について検討を行い、規格基準の改正原案をまとめた。表面組成分析、材質試験及び溶出試験方法を以下に示す。

1. 試料

金属製器具・容器包装：34 試料、都内の廉価店で購入(No.1~No.8)、ネット販売により購入 (No.33 及び No.34)、又は研究協力者から提供を受けた(No.9~No.32)。表 1 に試料一覧を示す。

2. 試薬

塩酸、硝酸、酢酸：特級 関東化学(株)製
原子吸光分析用鉛(Pb)、アンチモン(Sb)標準液：100mg/L、関東化学(株)製

原子吸光分析用イットリウム(Y)標準液：1000mg/L、関東化学(株)製

原子吸光分析用鉛、カドミウム (Cd)、水銀 (Hg)、アンチモン、ヒ素 (As)、亜鉛 (Zn) 標準液：各 100mg/L、関東化学(株)製、試験溶液と同じ溶出溶媒により希釈した。

水：純水、Elix 純水製造装置 Elix-UV3 (Millipore 社製) により精製した。

3. 分析装置

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX)：EDX-900 (株) 島津製作所製

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES)：Optima 4300DV パーキンエルマ社製

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)：Agilent 7500c Agilent Technologies 社製

4. 測定条件

1) エネルギー分散型蛍光 X 線分析

X 線：Rh ターゲット、X 線管電圧：Ti~U 50kv、Na~Sc 15kv、X 線照射径：10mm、雰囲気：真空

定性元素：ナトリウム~ウランまでを測定、

カーボンは測定していない

定量：FP (ファンダメンタル・パラメータ) 法、測定時間：99sec、試料表面組成比：各元素の定量値をもとに組成比を計算した。

2) 誘導結合プラズマ発光分光分析

測定元素：鉛、カドミウム、亜鉛

高周波出力：1.3kW、プラズマガス流量：Ar 15L/min、キャリアガス流量：Ar 0.7L/min、補助ガス流量：Ar 0.2L/min、観察方向：軸方向、測定波長：鉛：220.353nm、カドミウム：228.802nm、亜鉛：206.200nm

鉛、亜鉛の定量下限を 0.01 μ g/ml、カドミウムの定量下限を 0.001 μ g/ml とした。

3) 誘導結合プラズマ質量分析

測定元素：水銀、アンチモン、ヒ素、

高周波出力：1.6kW、プラズマガス流量：Ar 15L/min、キャリアガス流量：Ar 0.8L/min、補助ガス流量：Ar 0.9L/min、リアクションガス流量：H₂ 4mL/min、He 4mL/min、メイクアップガス流量：Ar 0.4L/min、測定質量数：水銀：m/z202、アンチモン：m/z121、ヒ素：m/z75

水銀、アンチモン、ヒ素の定量下限を 0.001 μ g/ml とした。

5. 材質試験

試料 0.2g を正確に秤り取り、ビーカー中で塩酸-硝酸(1:1)混酸 10ml を加え、ホットプレート上で 80~90°C に加熱分解した。放冷後、必要に応じて残渣をろ過し、イットリウムを加え、水で 100mL としたものを試験溶液とした。誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて鉛とアンチモンを測定した。

6. 溶出試験

試料は、液体と接触する表面積及び容積を測定した後、洗浄して供した。尚、試料 No.3 鉄鍋は、油を塗布していたため、使用前に商品に添付されていた手順に従い空焼した後に洗剤で洗浄した。

溶出溶媒としては、4%酢酸、水の2種類を用いた。

液体を満たせる試料（鍋など）は、試験温度に加熱した溶媒を試験品上部の縁から5mmのところまで加え、専用のフタ又はガラス板でフタをした。

液体を満たせない試料（スプーンなど）は、表面積1cm²当たり2mlの割合の試験温度に加熱した溶媒に浸漬した。各試料は下記の溶出条件に基づき、試験を行った後、溶出液を試験溶液とした。

溶出温度と時間は、合成樹脂製器具及び容器包装の溶出試験法に準拠し、使用温度が比較的低いもの（スプーン等）は60℃、30分間、使用温度が100度付近のもの（鍋等）は95℃、30分間とした。また、試料点数の少ない試験品は、水の溶出試験後に4%酢酸の溶出試験を実施した。

C. 研究結果及び考察

1. 金属製器具の実態調査

1) 試料表面組成比

蛍光X線による簡易分析を行い、試料表面の主成分と各元素の組成比を求めた(表2)。測定上の表面深さは、約10μmであるため、メッキの施されているものについては、メッキを中心に測定されている。

鉄製品のうち、No.1及びNo.2では鉄が96.9%及び98.5%であったが、それぞれスズメッキが施されているため、スズが2.5%及び1.1%検出された。また、マンガンが0.5%及び0.4%検出されたが、地金の合金成分と推定された。また、No.3は鉄鑄物の鍋であったが、鉄のほかにケイ素が10.3%検出された。

アルミニウム製品のうちアルミ製容器(No.4)及びアルミ箔製品(No.9)は、アルミニウムが99.6%以上であり、微量の鉄等が配合されているのみであった。アルミ板製品(No.5、

No.15、No.16、No.17)およびアルミ鑄物製品(No.18)では、アルミニウムが86.8～96.3%で、鉄が1%以下配合されているほか、製品毎にクロム、ニッケル、銅、マンガン、ケイ素、硫黄などが検出された。硫黄は、硫酸電解液の硫黄が陽極酸化皮膜中に取り込まれたことによるものであり、ニッケルは、封孔処理の添加剤によるものである。

銅製品(No.10～No.14)はいずれも純銅製品であるが、表面にメッキが施されているものはそれによりニッケルまたはスズが検出された。

ステンレス製品は食器、調理器具、包装機械等広範に使用されており、今回収集した試料においても半数の17試料にのぼった(No.6～8、No.19～32)。その組成は鉄が64.5～85.8%をしめ、クロムのみ、またはクロムとニッケルが主に配合されていた。そのほかに銅、アルミニウム、チタン、モリブデンが配合されているものもあった。また、マンガン及びケイ素が検出された。

以上の製品からは、有害金属である鉛、カドミウム、水銀、ヒ素のいずれも検出されなかった(検出限界0.01%)。

一方、スズ合金であるピューター製品においては、No.33のビールジョッキは鉛が0.1%、アンチモンが6.4%検出され、No.34のゴブレットはアンチモンが2.6%検出され、鉛は検出されなかった。ピューターは素材を軟らかくして細工しやすくするため、鉛やアンチモンが配合される。

2) 材質試験

上記の試料の一部について、材質を塩酸・硝酸(1:1)混酸で溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置により、鉛及びアンチモンの測定を行った。測定にあたっては、内標準としてイットリウムを用いた。またピューターの場合は、検量線用標準溶液に試験溶液とほ

表1 試料一覧

試料 番号	入手先	品名	材料(表示又は提供情報)	生産国
1	市販品 (100円ショップ)	チョコレート型	鉄 (スズメッキ)	日本
2	市販品 (同上)	カップケーキ焼型	鉄 (スズメッキ)	日本
3	市販品 (同上)	鉄鍋	鉄鋳物	不明
4	市販品 (同上)	アルミおかずカップ	アルミニウム	中国
5	市販品 (同上)	アルミ鍋	アルミニウム	日本
6	市販品 (同上)	深型ボウル	ステンレス	インド
7	市販品 (同上)	カレー Spoon	ステンレス(18Cr-10Ni)	中国
8	市販品 (同上)	調理用穴あき Spoon	ステンレス	中国
9	サン・アルミニウム工業(株)	家庭用アルミ箔	アルミニウム	日本
10	(株)日本銅センター	フライパン	銅 (ニッケルメッキ)	日本
11	(株)日本銅センター	両手鍋	銅 (スズメッキ)	日本
12	(株)日本銅センター	両手鍋	純銅	日本
13	(株)日本銅センター	ヤカン	純銅 (ニッケルメッキ)	日本
14	(株)日本銅センター	ヤカン	純銅	日本
15	軽金属製品協会	雪平鍋	アルミニウム(JISH4000-3005)	日本
16	軽金属製品協会	ミルクパン	アルミニウム(JISH4000-1100) 硫酸アルマイト	日本
17	軽金属製品協会	両手鍋	アルミニウム(JISH4000-1100) シュウ酸アルマイト	日本
18	軽金属製品協会	鋳物鍋	アルミニウム合金 (JISH5202AC4CSi,Mg を調整)	日本
19	日本金属洋食器工業組合	スプーン	ステンレス(13Cr)	日本
20	日本金属洋食器工業組合	スプーン	ステンレス(18Cr-8Ni)	日本
21	日本金属洋食器工業組合	スプーン	ステンレス(18Cr-10Ni)	日本
22	日本金属ハウスウエア工業組合	グラタン両手鍋	ステンレス (SUS316 18Cr-10Ni)	日本
23	日本金属ハウスウエア工業組合	パスタポット	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	中国
24	日本金属ハウスウエア工業組合	両手鍋	ステンレス (SUS316 18Cr-8Ni)	中国
25	日本金属ハウスウエア工業組合	スチームコントロール付両手鍋	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	中国
26	日本金属ハウスウエア工業組合	ヤカン	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	中国
27	日本金属ハウスウエア工業組合	ヤカン	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	日本
28	日本金属ハウスウエア工業組合	両手鍋	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	中国
29	日本金属ハウスウエア工業組合	ホテルパン	ステンレス (18Cr-5Ni-8Mn-N)	不明
30	日本包装機械工業会	製品ガイド	ステンレス	不明
31	日本包装機械工業会	乗り移り板	ステンレス	不明
32	日本包装機械工業会	敷板	ステンレス	不明
33	市販品	ビールジョッキ	ピューター合金	タイ
34	市販品	ゴブレット	ピューター合金	タイ

表2. 蛍光X線による試料表面による元素組成比 (%)

No.	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Sn	Pb	Cd	Sb	Zn	Mn	Si	S	P	Ti	Mo	Mg
1	96.90					2.50					0.50						
2	98.50					1.10					0.40						
3	89.50											10.30					
4	0.16				99.80												
5	0.30				94.70								4.40	0.50			
6	73.10	15.30	0.80	1.40							9.50						
7	66.50	19.20	9.90	2.40							1.50	0.50					
8	80.70	18.10										0.30			0.54		
9	0.40				99.60												
10			11.10	88.90													
11				57.80		42.20											
12				100.00													
13			53.10	46.90													
14				100.00													
15	0.50				97.50						0.80						0.80
16	0.90	0.20	0.30		86.80								11.60				
17	1.00		0.48	0.10	96.30							0.40	1.30				
18	0.20				95.20						0.30	1.00					2.70
19	85.80	13.70										0.30					
20	67.20	18.80	9.00	2.90							1.60	0.50					
21	70.90	18.80	9.00								0.80	0.50					
22	69.70	18.90	10.30								0.90	0.20					
23	71.10	18.40	8.20	0.40							1.40	0.50					
24	69.60	19.10	10.20								1.00	0.20					
25	70.90	18.90	7.90								1.00						
26	71.00	19.30	8.10								1.10	0.40					
27	71.70	18.70	8.00	0.20							0.80	0.40					
28	70.80	19.40	7.80	0.30							1.10	0.50					
29	71.60	18.20	2.30	2.30							5.50						
30	71.60	18.80	8.20								0.90	0.50					
31	64.50	17.20	12.00		2.80						0.90	1.20				0.60	
32	71.70	18.60	8.10								0.80	1.10				0.60	
33				1.50		92.00	0.10		6.40								
34			0.10	1.00		96.30			2.60							0.60	

表3 材質試験結果

No.	品名	材 料	Pb	Sb
4	アルミおかずカップ	アルミニウム	nd	nd
6	深型ボウル	ステンレス	nd	nd
7	カレー Spoon	ステンレス(18Cr-10Ni)	nd	nd
15	雪平鍋	アルミニウム(JISH4000-3005)	nd	nd
18	両手鍋	アルミニウム(JISH4000-1100)	nd	nd
22	グラタン両手鍋	ステンレス(SUS316 18Cr-10Ni)	nd	nd
28	両手鍋	ステンレス(SUS316 18Cr-8Ni)	nd	nd
30	ジョッキ	ピューター合金	0.08	3.0
32	ゴブレット	ピューター合金	0.03	1.1
定量下限			0.01	0.01

注) 単位：％、nd：定量下限以下

ば同量になるようにスズを添加した。

その結果、表3に示すようにアルミニウム製品3種類、ステンレス製品3種類は、鉛とアンチモンいずれも検出されなかった(検出限界0.01%)。ただし、ピューター合金のNo.33は鉛が0.08%、アンチモンが3%、またNo.34は、鉛が0.03%、アンチモンが1.1%含有していた。

これらのピューター製品は「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」3の鉛を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修理してはいけないという条項に違反はしていないが、特にアンチモンの含有量に注意が必要と考えられた。

3) 溶出試験

金属製品34試料について水及び4%酢酸により溶出試験を行った。浸出用液が水の場合の結果を表4に、4%酢酸の場合を表5に示した。

水による溶出試験では、全ての試料において鉛、カドミウム、水銀、アンチモン、ヒ素、亜鉛ともに溶出は認められなかった。

一方、4%酢酸による溶出試験では、No.1のチョコレート型で鉛が0.16 μ g/ml、No.33のビールジョッキで鉛が0.03 μ g/ml、アンチモンが0.008 μ g/ml、No.34のゴブレットで鉛が0.011 μ g/ml、アンチモンが0.003 μ g/ml検出された。それ以外の試料では、鉛、カドミウム、水銀、アンチモン、ヒ素、亜鉛のいずれも検出されなかった。(定量限界:鉛0.01 μ g/ml、アンチモン0.001 μ g/ml)。

4) 実態調査のまとめ

今回調査した34試料のうち、アルミニウム製品、銅製品、ステンレス製品など31試料では、鉛、カドミウム、水銀、アンチモン及びヒ素の材質中の含有及び溶出は認められず、安全性に懸念はないと判断された。

一方、廉価店で購入したスズメッキをしたチョコレート型からはスズに由来すると推定される鉛の溶出が認められ、ネット販売で購入したピューター製ビールジョッキ及びゴブレットでは、鉛及びアンチモンの含有及び溶出が認められた。このように一部の製品では、有害金属の溶出が認められることから、今後とも注意が必要と考えられた。

表4 溶出試験結果 (浸出用液 水)

No.	液量 (mL)	表面積 (cm ²)	溶出条件	溶出濃度 (μg/mL)					
				Pb	Cd	Hg	Sb	As	Zn
1	45	117	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2	63	67	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3	560	224	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4	380	190	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
5	1000	366	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6	580	248	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
7	62	31	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
8	200	66	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9	134	67	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
10	2700	794	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11	2640	693	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12	2590	693	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
13	1500	610	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
14	1500	610	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
15	770	311	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16	870	318	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
17	1180	485	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18	1860	609	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
19	84	42	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20	90	45	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
21	86	43	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
22	2500	769	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
23	6370	3960	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
24	2430	670	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
25	3000	849	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
26	2400	771	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
27	2170	826	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
28	3060	896	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
29	10500	1988	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
30	200	100	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
31	124	62	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
32	172	86	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
33	345	240	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
34	140	122	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd
定量下限 (μg/mL)				0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01

注) ndは、定量下限以下。

表5 溶出試験結果（浸出用液 4%酢酸）

No.	液量 (mL)	表面積 (cm ²)	溶出条件	溶出濃度 (μg/mL)						備考
				Pb	Cd	Hg	Sb	As	Zn	
1	45	117	95℃・30分	0.16	nd	nd	nd	nd	nd	
2	63	67	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
3	560	224	95℃・30分	—	—	—	—	—	—	
4	380	190	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
5	1000	366	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
6	580	248	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
7	62	31	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
8	132	66	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
9	134	67	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
10	2700	794	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
11	2640	693	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
12	2590	693	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
13	1500	610	—	—	—	—	—	—	—	
14	1500	610	—	—	—	—	—	—	—	
15	770	311	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
16	870	318	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
17	1180	485	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
18	1860	609	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
19	84	42	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
20	90	45	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
21	86	43	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
22	2500	769	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
23	6370	3960	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
24	2430	670	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
25	3000	849	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
26	2400	771	—	—	—	—	—	—	—	
27	2170	826	—	—	—	—	—	—	—	
28	3060	896	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
29	10500	1988	95℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
30	200	100	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
31	124	62	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
32	172	86	60℃・30分	nd	nd	nd	nd	nd	nd	※
33	345	240	60℃・30分	0.03	nd	nd	0.008	nd	nd	※
34	140	122	60℃・30分	0.11	nd	nd	0.003	nd	nd	※
定量下限 (μg/mL)				0.01	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01	

注) nd: 定量下限以下

—: 試験を実施せず

※: 純水による溶出試験終了後の試料を4%酢酸の溶出試験に用いた