

## 2. 金属製器具・容器包装に関わる規格基準の検討

### 1) 現行法の規格基準

食品衛生法では「食品、添加物等の規格基準 第3 器具及び容器包装」において器具・容器包装の規格基準が定められている。そのうち、金属製器具・容器包装に関わる項目は以下の通りである。

#### 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

- 1 器具は銅若しくは鉛又はこれらの合金が削り取られるおそれのある構造であってはならない。
- 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%以上含む金属をもつて器具および容器包装を製造又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。
- 6 電流を直接食品に通ずる装置を有する器具の電極は、鉄、アルミニウム、白金及びチタン以外の金属を使用してはならない。ただし、食品を流れる電流が微量である場合にあっては、ステンレスを電極として使用することは差し支えない。

#### F. 器具及び容器包装の製造基準

- 1 銅製又は銅合金製の器具及び容器包装は、食品に接触する部分を全面スズメッキ又は銀メッキその他衛生上危害を生ずるおそれのない処置を施さねばならない。ただし、固有の光沢を有し、さびを有しないものは

この限りでない。

これらの規格の多くは戦後の混乱期に制定されたものであり、現在の安全性の観点から問題点が指摘されている。そこで、これまでの研究結果をもとに現行の規格基準の内容について検討を行った。

### 2) メッキ用スズ、一般金属及びハンダの鉛含有量

FAO/WHO 合同食品添加物専門家委員会(JECFA)は、1986年、1993年及び1998年に鉛のリスク評価を行い、暫定耐容週間摂取量を0.025mg/kg体重としている。この暫定値は成人(体重60kg)一日あたりに換算すると約0.2mgとなる。一方、成人一日あたりの食事からの推定摂取量は0.015~0.1mgであり、耐容摂取量との差は小さい。しかも、鉛は環境を広く汚染しており、水、空気等からも暴露を受ける。

そこで、WHOは食品への鉛の混入を極力抑えて鉛摂取量を低減するために公衆衛生対策を勧告したが、その中で食品と接触して使用される器具及び容器包装については鉛を使用しないこととしている。

これを受けて、FAO/WHO 合同食品規格委員会(Codex)は食品中の鉛汚染防止及び低減化について検討を行い、2004年に「食品中の鉛汚染防止及び低減化に関する行動規範」<sup>2)</sup>を採択した。この中で、食品加工施設内の食品又は飲料に触れる表面部分には食品グレードの金属を用いること、施設内の機器の修理の際に鉛入りのハンダを用いないこと、食品グレードの装置が壊れたときに非食品グレードの装置で代替しないこと、鉛ハンダを用いた金属缶を使用しないことなどが記載されている。

また、欧州評議会もWHOの勧告をもとに、2002年「金属及び合金に関する政策綱領」を

決議し、その技術文書である「食品接触材料として使用される金属及び合金に対するガイドライン」<sup>3)</sup>の中で、食品に接触する物質中の鉛の使用はすべて取り止めるか避けるべきであり、全体または部分的に鉛を含む部品、修理のための鉛ハンダ、食品に接触するハンダ付けされた缶の鉛ハンダの使用などについて、食品接触用途に鉛を使用すべきではないと勧告している。

このような食品と接触して使用される器具・容器包装からの鉛の排除という国際的な流れの中で、我が国においても、現行の器具・容器包装の規格基準を国際的な動向に対応した十分に安全性が確保できるものに改正することが極めて重要となってきた。

そこで、「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」に記載されるハンダ、製造又は修理に用いる金属及びメッキ用スズについて、その鉛含有量規格を検討した。

#### ① ハンダ

ハンダは、金属同士を接合するために使用される融点の低い合金であり、食品用器具・容器包装としては食品機械、厨房機器、金属缶などで金属材料の接合に使用されている。従来は、鉛とスズを主成分としており、低温で熔融する必要がある場合には鉛の含有量の低いものが使用される。

現行法の「A 一般の規格 4」において「器具若しくは容器包装の製造また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、サニタリー缶にあつては鉛を98%、サニタリー缶以外の缶にあつては鉛を60%まで含有することは差し支えない。」と規定し、食品との接触部位については鉛含有量を20%未満に制限してきた。

しかし、鉛の人体に対する有害性や環境に対する悪影響の問題から、近年では鉛を含ま

ない「鉛フリーハンダ」が開発され広く使用されるようになってきた。鉛フリーハンダはスズを主成分とし、銀、銅、ビスマス、亜鉛、アンチモン、インジウムなどを副成分とする合金である。

食品用器具・容器包装の分野でも、新しく製造される製品は、食品接触面についてはほぼ鉛フリーハンダに切り替えられている。また、缶詰用の缶についてもすべて鉛フリーハンダまたはハンダを用いない缶に切り替えられた。

Codex の「食品中の鉛汚染防止及び低減化に関する行動規範」<sup>2)</sup>では、食品加工施設内の機器の修理の際に鉛入りのハンダを用いないこと、鉛ハンダを用いた金属缶を使用しないことなどが記載されている。また、欧州評議会の「食品接触材料として使用される金属及び合金に対するガイドライン」<sup>3)</sup>の中でも、食品に接触する物質中の鉛の使用はすべて取り止めるか避けるべきであり、修理のための鉛ハンダ、食品に接触するハンダ付けされた缶の鉛ハンダの使用など、食品用に鉛を使用すべきではないとしている。しかし、これらの勧告では鉛を使用しないことと記載しているが、限度値の設定は行っていない。

一方、米国の FDA Food Code の 4-101.18 ハンダ及び融剤中の鉛の使用制限では「0.2%を超える鉛を含有するハンダ及び融剤は食品接触表面に使用してはならない」として、数値で限度値を設定している。

我が国で用いられるハンダについては、JIS 規格 Z3282(はんだ—化学成分と性状)において、「鉛フリーハンダは固相線温度が450℃以下の溶加材で、鉛を含まないスズ系ハンダの総称であり、スズ、亜鉛、アンチモン、インジウム、銀、ビスマス、銅からなる鉛分 0.10%以下のハンダ」と規定して

いる。

「鉛を使用しないこと」という規格にすると、製品から微量の鉛が検出された場合に使用したのか汚染したのか判別が難しく、特に輸入品では判別不可能である。そこで、使用しないことと同等のレベルとなる規格値として設定されることが望ましい。

規格値としては、FDA Food Code 4-101.18 のハンダ中の鉛含有量 0.2%未満があり、この数値であれば、鉛の含有量を現行の 1/100 と十分に低く抑えることが出来る上、JIS の鉛フリーハンダ(鉛 0.10%以下)または相当品を使用することにより規格に適合することができる。また、米国とも整合性がとれることとなる。

一方、缶詰用缶に関する「缶詰用の缶の外部に用いるハンダについては、サニタリー缶にあつては鉛を 98%、サニタリー缶以外の缶にあつては鉛を 60%まで含有することは差し支えない」というただし書きについては、Codex の行動規範や欧州評議会決議において缶詰缶に特例を設けることは望ましくないとしている。また、我が国では、すでに缶詰缶に鉛含有ハンダは使用されていない

1) ことから、これらのただし書きは削除することが適当である。

以上のことから、当該規格は、現行の「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、サニタリー缶にあつては鉛を 98%、サニタリー缶以外の缶にあつては鉛を 60%まで含有することは差し支えない。」から、「器具若しくは容器包装の食品と接触する部分の製造または修理に用いるハンダには、鉛を 0.2%を超えて含有してはならない」に改正することが適当と考えられる。

## ② 器具・容器包装の製造又は修理に用いる金属

器具・容器包装の製造または修理に用いる金属としては、鉄、ステンレス、アルミニウム、銅、銀、スズなどがある。これらの金属は、合金として意図的にまたは不純物として非意図的に鉛を含有する可能性がある。そこで、現行法では「鉛を 10%以上含む金属をもつて器具及び容器包装を製造又は修理してはならない」と規定している。

一方、前述の Codex の「食品中の鉛汚染防止及び低減化に関する行動規範」<sup>2)</sup>では、食品加工施設内の食品又は飲料に触れる表面部分には食品グレードの金属を用いることとしている。ただし、食品グレードの金属の定義は明確ではない。また、欧州評議会の「金属及び合金に関する政策綱領」<sup>3)</sup>では、食品に接触する物質中の鉛の使用はすべて取り止めるか避けるべきであるとしている。

しかし、ハンダと同様に「鉛を使用しないこと」という規格にすると、製品から微量の鉛が検出された場合に使用したのか汚染したのか判別は難しく、鉛含有量を規格値として設定されることが望まれる。

米国の FDA Food Code の 4-101.17 では、ピューター合金中の鉛について、0.05%を超える鉛を含有するピューター合金は食品接触表面として使用してはならないとしている。<sup>1)</sup>

我が国の金属製器具・容器包装に用いる金属原料について、JIS 規格上の各原材料の鉛含有量を確認した結果、「ステンレス鋼棒(JIS G4303)」では、Pb を添加した快削鋼を基本的に使用していないため、鉛を含有するものはなかった。「銅及び銅合金の板及び条(JIS H 3100)」では、銅合金中の鉛含有量は 0.01~3%以下の範囲であるが、食品接触用途には主に 0.1%以下である。「アルミニウム合金の板

及び条(JIS H4000)」では鉛を構成元素とすることは認められておらず、その他の元素として 0.05%以下に制限されている。アルミ合金鋳物(JISH5202)では、鉛の含有量を AC3A では 0.10%以下、AC4C 及び AC7A では 0.05%以下としている。スズ地金(JIS H2108)では、2 種以上のグレードで鉛の含有量を 0.05%以下と規定している<sup>1)</sup>。

各種金属製器具・容器包装の実態調査において、材質表面の鉛組成比は全試料で検出限界(0.1%)未満であり、材質試験でも試験を行ったアルミニウム及びステンレス製品各 3 試料では検出限界の 0.01%以下であった。また、ピューター合金製品は材質試験で鉛の含有が認められたが、含有量は 0.08 及び 0.03%と微量であった。すなわち、現在製造されている器具・容器包装の金属材料の大部分は、鉛を含有していないか極めて微量と判断された。

以上の規格や調査結果から、金属製器具・容器包装に使用される金属材料中の鉛含有量の限度値は 0.1%が妥当と考えられた。これにより鉛の限度値は現行の 1/100 に引き下げられることになる。

そこで、当該規格の鉛に関する部分は、現行の「鉛を 10%以上含む金属をもつて器具および容器包装を製造または修理してはならない」から「鉛を 0.1%を超えて含有する金属をもつて器具及び容器包装の食品と接触する部分を製造又は修理してはならない」に改正することが適当と考えられる。

### ③メッキ用スズ

メッキは腐食性金属の腐食を抑制するために金属表面に作られた非腐食性金属の皮膜であり、銀、スズ、ニッケル、亜鉛などが使用される。食品用途では、スズが汎用されており、鉄にスズメッキしたものはブリキと呼ばれている。

以前は、食品用途の器具・容器にブリキが広く使用されており、缶詰用の金属缶もすべてブリキで製造されていた。しかし、最近ではステンレス等の非腐食性の材質が使用されることが多くなり、また金属缶についてもティンフリー鋼板、アルミニウムなどが増加している。

かつては技術上の問題で鉛を含有したスズを用いないとメッキができなかった。そのため、現行法では「メッキ用スズは鉛を 5%以上含有してはならない」と規定して鉛の混合割合を制限してきた。しかし、近年の技術の向上により、鉛を含有しない純スズを用いてもメッキが可能となった。そのため、現在では、金属製器具及び容器包装のメッキには、鉛を配合していない純スズが使用される。

メッキ用スズに使用されるスズは主に日本工業規格 JIS H2108 のすず地金であり、これには 5 種類のグレードが設定されている。これらのスズ中の鉛組成は、特殊 A 0.003%以下、特殊 B 0.02%以下、1 種 0.04%以下及び 2 種 0.05%以下である。ただし 3 種には鉛含有量が規定されていないので、一般に食品用途には 2 種以上が使用される。

Codex の「食品中の鉛汚染防止及び低減化に関する行動規範」<sup>2)</sup>では、食品用缶に用いるスズは国際規格における鉛の最大許容量に合致するものでなければならないとし、ASTM がグレード A のスズとして鉛限度値 0.010%を設定していることが示されている<sup>2)</sup>。一方、国際標準規格 ISO 11949 (低温電気スズメッキ板) (1995)では純度 99.85%のスズで鉛含有量 0.05%以下、純度 99.90%のスズで鉛含有量 0.01%以下と規定している。

缶詰は、食品を充填後高温で加圧加熱滅菌し、そのあと長期間保存される。そのため、金属缶のメッキから食品に鉛が移行しやすく、

鉛含有量が低いことが特に求められる。

我が国の食品衛生法では、金属缶について「A 一般の規格」とは別に「D 材質別規格」において、鉛の溶出量を  $0.4 \mu\text{g/ml}$  以下という規格を設定しており、スズメッキやハンダを含む金属缶全体の鉛溶出量を厳しく規制している。

そのため、一般規格で規定するメッキ用スズの鉛限度値については、必ずしも金属缶をターゲットとする Codex の行動規範ほど厳しくする必要はないと考えられる。そこで、鉛が配合されておらずその含有量が規定されている、JIS H2108 すず地金の 2 種と同等かそれ以上のグレードのものを使用することが望ましく、一般規格の鉛限度値は 0.1% が妥当と考えられる。これにより鉛の限界値は現行の 1/50 に引き下げられることになる。

そこで、当該規格の鉛に関する部分は、現行の「メッキ用スズは、鉛を 5% 以上含有してはならない。」から、「メッキ用スズは、鉛を 0.1% を超えて含有してない。」に改正することが妥当と考えられる。

### 3) 一般金属のアンチモン含有量

現行の「A 一般の規格」では、器具及び容器包装を製造又は修理する金属については上記の鉛含有量だけでなく、アンチモン含有量についても 5% 以上含んではならないとしている。

かつて自動販売機の修理に用いたハンダがアンチモンを含有していたことにより、オレンジジュースにアンチモンが混入し、幼児が嘔吐、腹痛などを起こした事例による<sup>4)</sup>。

また、米国ではアンチモンを 2.88% 含有するホウロウ製の容器に保存されていたレモネードを翌日に飲んだ 70 人がアンチモンによる中毒を発症し、56 人が病院に搬送された。症状としては胃の焼けるような痛み、疝痛、吐き気、嘔吐であり、ほとんどが 3 時間以内に

回復した。レモネード中のアンチモン濃度は 0.013% で、一人あたりの摂取量はおよそ 36 mg であった<sup>5)</sup>。

このようにアンチモンは毒性が強く、急性経口摂取では激しい嘔吐、粘膜壊死、下痢、体温低下が見られ、中毒量は 0.06 g で直ちに嘔吐、0.5~1 g で死亡するといわれている。また、慢性経口摂取ではタンパク尿、黄疸、心臓・肝臓・腎臓の障害がみられる。

WHO の水質ガイドライン(2003)では、ラットに酒石酸アンチモニルカリウムを 90 日間飲水投与した亜慢性毒性試験から、アンチモンの無毒性量(NOEL)を 6 mg/kg 体重/日、耐容一日摂取量(TDI)を  $6 \mu\text{g/kg}$  体重としている。

水道水について、WHO では暫定値  $0.005 \text{ mg/l}$ 、我が国では水質管理目標  $0.015 \text{ mg/l}$ 、米国環境保護庁では最大許容汚染濃度の最終目標値  $0.006 \text{ mg/l}$ 、欧州委員会では最大許容濃度  $0.01 \text{ mg/l}$  が設定されている。また、食品衛生法の器具・容器包装の規格基準では、ポリエチレンテレフタレート(PET)製器具・容器包装からのアンチモンの溶出限度値を  $0.05 \mu\text{g/ml}(\text{mg/l})$  と規定している。

アンチモンの毒性は鉛とほぼ同レベルの強い毒性をもつことから、含有量の限度値の引き下げについても検討を行った。しかし、アンチモンの使用頻度や環境汚染等が高くないため、ヒトへの暴露量は高くなく、耐容摂取量との間に十分なマージンがある。

そのため鉛のように緊急な問題とはされておらず、海外の器具・容器包装の規格においてもアンチモンの限度値が設定されているところは見られなかった。一方、スズ合金であるピューターにはアンチモンが数%配合されているが、これらのジョッキ、カップ等は世界的に流通している。

以上のことから、アンチモン含有量の限度値をすぐに引き下げることは必ずしも適当で

はないと考えられた。そこで、「アンチモンを5%以上含む金属をもって、器具及び容器包装の食品と接触する部分を製造または修理してはならない」と一部のみを改正することが適当である。

ただし、現行の規格では鉛の限度値とアンチモンの限度値が一つの規格の中に並列で記載されているが、鉛は原則として使用しないまたは出来る限り低く抑えるという意味があり、アンチモンについてはここまでの配合を認めるというものであることから、両者は別の項目とするのが望ましい。

#### 4) 銅製または銅合金製器具・容器包装

銅製または銅合金製器具・容器包装については、「器具・容器包装の規格基準 F 製造基準 1」において、「その食品に接触する部分を全面スズメッキ又は銀メッキその他衛生上危害を生ずるおそれのない処置を施さなければならない。ただし、固有の光沢を有し、かつ、さびを有しないものはこの限りではない」と規定されている。

この基準は、銅の酸化によって生じる緑青が有毒であると考えられていたため、銅または銅合金の表面に緑青が生じないように定められたものである。

その後、銅の安全性に関する研究として、青銅及び緑青を動物に投与する急性及び慢性毒性試験、並びに天然緑青（塩基性炭酸銅、硫酸銅）を用いた経口投与による実験が行われた。いずれの実験も成長率、生存率、妊娠、出産などへの作用は見られず<sup>6)</sup>・<sup>7)</sup> 従来考えられていた猛毒はまちがいであったとの結論が出された。

厚生省(当時)でも昭和56年から3年間「銅酸化物の生体におよぼす影響に関する研究」を行ない、急性経口毒性(LD<sub>50</sub>値)は塩基性炭酸銅で540mg/kgと弱く、慢性毒性試験においても成長率、生存率への影響、催奇形性、

発ガン性等の所見は見られず、過去の研究結果と一致した<sup>8)</sup>・<sup>9)</sup>。そこで、昭和59年、厚生省は緑青猛毒説は誤りであると発表した。上記の製造基準については見直しが行われたいまま現在に至っている。

一方、国際食品規格(Codex)ではスズの安全性を問題にしており、2005年「缶詰食品中の無機スズ汚染の予防と低減のための行動規範(Code of Practice for the Prevention and Reduction of Inorganic Tin Contamination in Canned Foods)」<sup>10)</sup>を定め、また缶詰食品及び缶詰飲料中のスズの最大許容量の規格設定に向けて検討を進めている。

銅製器具については、食品衛生法によりスズまたは銀メッキが義務づけられているが、高温で使用する銅板やたこ焼き器などでは、銅表面が極度に高熱化してメッキが剥がれ易くなり、剥がれたスズが食品に混入する可能性がある。そのため、用途によっては、メッキ処理を行っていないほうが安全性が高いといえる。

ただし、銅製品についてはまれに吐き気、嘔吐、下痢等の食中毒が報告されている<sup>11)</sup>・<sup>12)</sup>。内面の損傷等がある銅製器具を用いて、カレー等の食品を長時間保存したり、焼きそばなどで酸性のソースを使用したり、また洗浄後の水切りが不十分で水が溜まっていたなどにより、大量の銅イオンが溶出して食品へ移行し発症したものと推定されている。

そのため、水分を多く含んだ食品と比較的長い時間接触する鍋類等では、器具類の取扱いが適切でなかった場合を想定すれば、メッキ処理は必要と考えられる。しかし、すべての銅製及び銅合金製器具・容器包装にメッキ処理を課すのではなく、高温で剥離し易い用途ではメッキをしないなど、用途に応じて使い分けることが望まれる。

そこで、製造基準における「銅製又は銅

合金製の器具および容器包装は、食品に接触する部分を全面スズメッキ又は銀メッキその他衛生上危害を生ずるおそれのない処置を施さねばならない。ただし、固有の光沢を有し、さびを有しないものは、この限りでない。」については、「銅製又は銅合金製の器具および容器包装は、その食品に接触する部分を全面スズメッキまたは銀メッキなどの処置を施さねばならない。ただし、固有の光沢を有するもの、又は高温で使用するものは除く。」と修正することが適当である。

また銅製器具・容器包装の製造者は、銅製器具による中毒事故を防止するため、鍋の中に長時間食品を保存しない、炒め物には使用しない、酸性又はアルカリ性の食品の使用を避ける、使用後はよく洗浄して乾燥させるなど銅の特性を踏まえた正しい使用方法をさらに周知徹底させる必要がある。

#### D. 結 論

食品衛生法の金属製器具・容器包装に関わる規格基準についていくつかの問題が指摘されてきた。そこで、平成 17 及び 18 年度の本研究において、金属製器具・容器包装に関わる業界団体の自主基準及び使用される金属材料の JIS 規格、海外における規制及び勧告、流通する金属製品の表面組成、材質試験、溶出試験などを実施した。

それらをもとに現行の規格基準の検討を行い、鉛含有量の規格値をメッキ用スズ及び器具・容器包装の製造又は修理に用いる金属については 0.1%未満、ハンダについては 0.2%未満と、現行より大幅に引き下げることが適当であり、また銅または銅合金製品のメッキについては高温で使用する製品に強制することは必ずしも適当ではないと結論した。

そこでこれらに基づき、規格基準の改正原案を作成し、その新旧対照表を表 6 に示した。今後、これらの改正原案をもとに金属製器具・容器包装に関わる規格基準の改正が検討され、すみやかに実施されることを期待する。

表6 食品衛生法：第3 器具及び容器包装の規格基準・新旧対照表

現 行	改 正 (案)
<p>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</p> <p>1 器具は、銅若しくは鉛又はこれらの合金が削り取られるおそれのある構造であってはならない。</p> <p>2 メッキ用スズは、鉛を <u>5%以上</u>含有してはならない。</p> <p>3 鉛を <u>10%以上</u>又はアンチモンを <u>5%以上</u>含む金属をもって器具及び容器包装を製造又は修理してはならない。</p> <p>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 <u>20%以上</u>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、<u>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。</u></p> <p>5 器具又は容器包装は、食品衛生法施行規則別表第1に掲げる着色料以外の化学的合成品たる着色料を含むものであってはならない。ただし、着色料が溶出又は浸出して食品に混和するおそれのないように加工されている場合はこの限りではない。</p> <p>6 電流を直接食品に通ずる装置を有する器具の電極は、鉄、アルミニウム、白金及びチタン以外の金属を使用してはならない。ただし、食品を流れる電流が微量である場合にあっては、ステンレスを電極として使用することは差し支えない。</p>	<p>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</p> <p>1 改正なし</p> <p>2 メッキ用スズは、<u>鉛を0.1%を超えて含有してはならない。</u></p> <p>3 <u>鉛を0.1%を超えて含有する金属をもって、器具及び容器包装の食品と接触する部分を製造又は修理してはならない。</u></p> <p>4 アンチモンを5%以上含む金属をもって、器具及び容器包装の食品と接触する部分を製造又は修理してはならない。</p> <p>5 器具若しくは容器包装の食品と接触する部分の製造又は修理に用いるハンダには、<u>鉛を0.2%を超えて含有してはならない。</u></p> <p>6 本文に改正なし</p> <p>7 本文に改正なし</p>
<p>F 器具及び容器包装の製造基準</p> <p>1 銅製又は銅合金製の器具及び容器包装は、その食品に接触する部分を全面スズメッキ又は銀メッキその他衛生上危害を生ずるおそれのない処置を施さなければならない。ただし、<u>固有の光沢を有し、かつ、さびを有しないものは、この限りではない。</u></p>	<p>F 器具及び容器包装の製造基準</p> <p>1 銅製または銅合金製の器具及び容器包装は、その食品に接触する部分を全面スズメッキ又は銀メッキなどの処置を施さねばならない。ただし、<u>固有の光沢を有するもの、又は高温で使用するものは除く。</u></p>

## E. 文献

- 1) 河村葉子、平成 17 年度 厚生労働科学研究「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」報告書 (2006)
- 2) Codex, Code of Practice for the Prevention and Reduction of Lead Contamination in Foods, CAC/RCP 56 (2004)
- 3) Council of Europe, Policy Statement Concerning Metals and Alloys, Technical Documents: Guidelines on metals and alloys used as food contact materials (2002)
- 4) 河村葉子、馬場二夫 食品安全性セミナー 7 器具・容器包装 p.160 (2002)
- 5) (財)化学物質評価研究機構 化学物質ハザードデータ集 化学物質安全性評価シート 三酸化ニアンチモン、p.5-6(2000)
- 6) 仲田進一 銅のおはなし(1989 年) p.102-103, 197
- 7) 日本銅センターホームページ <http://www.jcda.or.jp/>
- 8) 降矢強、食品衛生研究、34、925-934 (1984)
- 9) 落合敏秋ら、食品衛生学雑誌、26、605-616 (1985)
- 10) Codex, Code of Practice for the Prevention and Reduction of Inorganic Tin Contamination in Canned Foods, CAC/RCP 60 (2005)
- 11) 牛山博文ら、東京衛研年報、52、159-162 (2001)
- 12) 牛山博文ら、東京衛研年報、53、144-148 (2002)

## F. 健康危害情報

なし

## G. 研究発表

なし

## H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

## 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  $\mu$ 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。

## 研究協力者

山本賢二, 吉澤英幸, 増田哲也, 松井秀俊,  
赤根正一郎, 森泰治, 木島照生: 日本製  
缶協会

沼尻光治: (社) 日本缶詰協会

飯塚太由, 太田敬司: (財) 食品環境検査  
協会

和田博明: 全国十八リットル缶工業  
組合連合会

茂知野義朗, 菊地裕昭: 日本キャップ協会

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。この分担課題の一つとして昨年度より金属缶の規格基準に関する研究を開始した。

昨年度は、「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またはこれらの原材料一般の規格」に記載された鉛含有量についての現状把握とその見直しが検討され、「A 器具若しくは容器包装またはこれらの原材料一般の規格」における金属缶の鉛含有量に関する規格について提言を行った。さらに、材質別規格にある溶出試験について、諸外国の規格基準を参考にして安全性と信頼性を一層向上し、消費者がより安心して使用できる様な金属缶の規格基準のあり方について調査検討を行った。

本年度は、昨年度の研究で指摘のあった「D 器具若しくは容器包装または原材料の材質別規格」における金属缶の溶出試験規格について試験調査を行い、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

現行の食品衛生法における合成樹脂と金属缶の重金属溶出試験や蒸発残留物試験に関する欧米規格を調査し、溶出試験条件の検討を行った。また、代表的な塗料を用いた試験片や国内製缶各社から集めた金属缶サンプルについて、蒸発残留物、ヒ素、鉛、カドミウム、フェノール、ホルムアルデヒド、ビスフェノールAなどの溶出試験を実施し、溶出試験条件及び規格値について検証を行った。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 金属缶に関わる溶出試験規格

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」で規定されており、金属缶の溶出試験規格は「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」に記載されている。

この材質別規格において、金属缶は下記 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

この中で用途別に溶出試験条件が定められている項目について、蒸発残留物試験を中心に、ヒ素、鉛及びカドミウム、フェノール、ホルムアルデヒドの溶出試験条件及び規格値の検討を行った。

また、ビスフェノールA (BPA) の溶出についても現状レベルについて調査を行った。

## 2. 蒸発残留物試験

### 1) 現行の規格と試験条件

金属缶の場合、有機物の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。合成樹脂個別規格における蒸発残留物試験条件の比較や欧米諸国における総溶出物量試験の比較検討については昨年度実施し報告したが、その概要を表1及び表2に示す。

我が国の蒸発残留物試験では、溶出温度及び時間は95℃30分間、60℃30分間或いは

25℃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る。しかしながら金属缶の場合95℃以上の条件、例えば121℃など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温度の差について理解しにくいとの指摘がある。また、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相違がみられる。

表1. 水性食品用途における総溶出量規格（蒸発残留物試験）の比較

使用条件の例	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℃1H	95℃0.5H	121℃2H	(100℃1H)	60℃0.5H	—	(100℃1H)
100℃0.5H	60℃0.5H	—	100℃0.5H	60℃0.5H	100℃0.5H	100℃0.5H
60℃0.5H	60℃0.5H	—	70℃0.5H	60℃0.5H	66℃2H	70℃0.5H
FACTOR	1	1	1	1	1	1
規格値	30 μg/mL	50 μg/mL	60 μg/mL	30 μg/mL	50 μg/mL	60 μg/mL

表2. 油脂または脂肪性食品用途における総溶出量規格（蒸発残留物試験）の比較

使用条件の例	油脂または脂肪性食品					
	日本	米国		EU		
	ヘプタン	ヘプタン*	水*	油	イソオクタン	95%エタノール
121℃1H	25℃1H	66℃2H	121℃2H	121℃1H	60℃2H	60℃4H
100℃0.5H	25℃1H	49℃0.5H	100℃0.5H	100℃0.5H	60℃0.5H	60℃2.5H
60℃0.5H	25℃1H	38℃0.5H	66℃2H	70℃0.5H	40℃0.5H	60℃2H
FACTOR	1	5	1	1～5	1～5	1～5
規格値	30 μg/mL	50 μg/mL	50 μg/mL	60 μg/mL	60 μg/mL	60 μg/mL

\*：米国ではヘプタンと水の両方の試験が課される

### 2) モデル試験片による総溶出量試験

#### (1) 試験の概要

金属缶の蒸発残留物の溶出試験として妥当な試験条件を選択するために、各種試験条件で溶出試験を行い比較検討することとした。

しかし、実際に使用されている金属缶を使用すると、溶出量が少ないため比較が不可能となることから、溶出量が実際より多くなるように塗膜を出来る限り厚くしたモデル試験片を使用した。

また、油脂及び脂肪性食品の溶出試験において、EU において溶出溶媒として使用されているオリーブ油を用いた試験も行った。オリーブ油は食用油脂でもあり、実際の食品におけるワーストケースのモデルと考えられている。

しかし、オリーブ油を使用すると蒸発乾固して溶出物の残渣を得ることができないことから、材料の減量測定により溶出量を求めることになる。そこで、この項では蒸発残留物試験と呼ばず、減量測定法も含めて総溶出量試験と呼ぶ。なお、溶出溶媒の量は塗装面 100cm<sup>2</sup> 当たり 200ml とした。

## (2) モデル試験片

モデル試験片は下記の代表的な缶用塗料 7 種類を用い、アルミ試験片に目標塗膜量 75mg/100cm<sup>2</sup> で両面塗装焼き付けを行い試験に供した。この塗膜量は通常の金属缶よりはるかに多い量であり、試験条件間の溶出量の差異を明確にするため、通常より溶出量が高くなるように試作したものである。

塗料 1：エポキシフェノール系塗料（シートコートタイプ）

塗料 2：エポキシアクリルフェノール系塗料（シートコートタイプ）

塗料 3：エポキシアクリルフェノール系塗料（スプレーコートタイプ）

塗料 4：ビニル系塗料（シートコートタイプ）

塗料 5：ビニル系塗料（スプレーコートタイプ）

塗料 6：天然油脂系塗料（シートコートタイプ）

塗料 7：天然油脂系塗料（スプレーコートタイプ）

## (3) 水性食品（中性）の溶出条件の選定

水性食品（中性）の場合、実際の食品製造工程においてレトルト処理と呼ばれる 121℃

前後の加圧高温殺菌が行われる場合が多く、また、殺菌時間は 30 分間以下が多い。米国の規格においても、100℃を超える高温殺菌の場合 121℃を試験温度としている。これらの事から水性食品（中性）の条件として以下を選定した。

### ①100℃を超える使用条件の場合

溶出溶媒：水

溶出条件：121℃30 分間

### ②100℃以下の使用条件の場合

溶出溶媒：水

溶出条件：95℃30 分間

なお、現行の 100℃以下の使用条件の場合の溶出条件である下記も比較のため実施した。

### ③比較条件

溶出溶媒：水

溶出条件：60℃30 分間

## (4) 水性食品（酸性）の溶出条件の選定

水性食品（酸性）の場合、実際の食品製造においてはレトルト処理と呼ばれる 121℃前後の加圧高温殺菌が行われる場合は殆ど無く、高くとも湯殺菌程度である。この事から、次の条件を選定した。

### ①溶出溶媒：4%酢酸

溶出条件：95℃30 分間

なお、現在の溶出条件である下記も比較のため実施した。

### ②比較条件

溶出溶媒：4%酢酸

溶出条件：60℃30 分間

## (5) 油性食品の溶出条件の選定

油性食品の場合、実際の食品製造においてレトルト処理と呼ばれる 121℃前後の加圧高温殺菌が行われる場合があり、殺菌時間は 30 分間以下が多い。

米国における金属缶の規格では、油性食品の場合はヘプタンと水の 2 種類の溶出溶媒を課している。金属缶から食品に移行する可能

性のある物質のうち、親油性の物質については油よりも溶出力のあるヘプタンで試験を行っている。しかし、ヘプタンは揮発性溶媒であり高温で試験することができない。そこで、高温による溶出物を試験するために、水を溶出溶媒とした実際の使用温度と同等の試験を併用している。

EUの場合は、オリーブ油を用いて溶出試験するには実際の温度に近似した温度としており、レトルト処理の場合には 121°C を溶出試験温度としている。しかし、代替溶媒であるイソオクタンや 95% エタノールを使用する場合には高温にできないので、溶出時間を長くして 121°C 30 分間のかわりに 60°C で 2 時間または 4 時間としている。

本来、オリーブ油を用いた溶出試験を実施する方が実際の製品に近い値が得られると考えられるが、オリーブ油を使用すると前述のように蒸発乾固して溶出物の残渣を得ることができない。そのため、材料の減量測定法を行うこととなり、極めて煩雑な試験であり、かつ定量限界及び分析精度が低く、測定対象がサンプル片のみに限定される等の問題が多い。この為、通常の試験には沸点が 100°C 以下の疑似溶媒を用いる方が望ましい。そこで、オリーブ油とともに疑似溶媒としてヘプタン、50% エタノール、イソオクタン等を用いて試験を行うこととした。

#### ①100°Cを超える使用条件の場合

##### 条件 1

溶出溶媒：オリーブ油

溶出条件：121°C 30 分間

##### 条件 2

溶出溶媒：ヘプタン

溶出条件：60°C 30 分間

##### 条件 3

溶出溶媒：50% エタノール、イソオクタン

溶出条件：60°C 30 分間

#### ②100°C以下の使用条件の場合

溶出溶媒：オリーブ油

溶出条件：95°C 30 分間

なお、現行の油脂及び脂肪性食品、並びに酒類の溶出条件である下記も実施した。

#### ③比較条件

##### 条件 1

溶出溶媒：ヘプタン

溶出条件：25°C 60 分間

##### 条件 2

溶出溶媒：20% エタノール

溶出条件：60°C 30 分間

#### (6) 溶出試験結果及び考察

モデル試験片を用いた総溶出量試験の結果を表 3 に示した。塗膜量が通常 of 金属缶よりはるかに厚いモデル試験片を用いているにもかかわらず、現行の試験条件だけでなく、過酷な試験条件においても溶出量は 40  $\mu$ g/mL 以下であり、多くは定量限界以下と低かった。

水やオリーブ油を用いた 121°C 30 分間の溶出試験において、ビニル系塗料及び天然油脂系塗料では 95°C 30 分間に比べ溶出量の大きな増加がみられた。このことから、使用温度が 121°C 近辺の場合には試験温度も 121°C の方が適当と考えられた。

一方、121°C 30 分間のオリーブ油と水の溶出量を比較するとその差は余り顕著ではなく、液性よりも溶出温度の影響の方が大きいことが示唆された。米国の金属缶の試験において、油脂または脂肪性食品用途の場合にも、ヘプタンによる試験のほかに水を溶出溶媒とした 121°C の試験を課している。今回の試験結果からも、煩雑で分析精度が劣るオリーブ油試験ではなく水を用いて高温試験を行うことの妥当性が確認された。

表3. 試験片による総溶出量試験結果

(単位:  $\mu\text{g/mL}$ )

溶媒	温度	時間	塗料1	塗料2	塗料3	塗料4	塗料5	塗料6	塗料7
蒸留水	60°C	0.5h	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	95°C	0.5h	<1	<1	<1	<1	5	<1	3
	121°C	0.5h	4	<1	1	7 (5)	27 (22)	<1	19 (9)
4%酢酸	60°C	0.5h	<1	<1	1	<1	2	—	—
	95°C	0.5h	<1	<1	1	<1	2	—	—
ヘプタン	25°C	1.0h	<1	<1	<1	—	<1	<1	—
	60°C	0.5h	2	<1	<1	2	<1	5	25 (21)
20%エタノール	60°C	0.5h	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4
オリーブオイル	95°C	0.5h	<1	<1	<1	2	15	<1	<1
	121°C	0.5h	<1	<1	<1	8	38	<1	14
イソオクタン	60°C	0.5h	1	—	—	—	—	—	—
50%エタノール	60°C	0.5h	<1	—	—	<1	—	—	18 (15)

注1: ( ) 内は、蒸発残留物のクロロホルム可溶分

注2: 測定結果はn=2の平均値

注3: オリーブオイルによる試験は、塗膜減少量を測定し溶出濃度に換算。

油脂及び脂肪性食品の代替溶媒としては、ヘプタン、イソオクタン、50%エタノール、20%エタノールについて試験した。一般的に耐油性が劣ると思われる天然油脂系塗料7の結果を見ると、溶出条件 60°C30 分間の場合、ヘプタン及び 50%エタノール共にオリーブ油による 121°C30 分間の溶出量を上回っており、より厳しい条件であることが示された。

以上のことから、油性食品の疑似溶媒としては、現行法及び米国がヘプタンを採用していること、並びに今回試験した代替溶媒の中では最も溶出力が高いことから、ヘプタンが適当と考えられる。

ただし、ビニル系塗料においては、ヘプタンは必ずしも高い溶出量を示しておらず、米国のようにオリーブ油 121°C30 分間に

匹敵する溶出力をもつ水 121°C30 分間の溶出試験を併用することが適当と考えられた。

### 3) 各種金属缶を用いた蒸発残留物試験

#### (1) 試験の概要

試験片による総溶出量の試験結果より、実際の使用条件に近い温度条件で蒸発残留物量試験を行う方が適当であること、オリーブ油 121°C30 分間の試験は水 121°C30 分間の試験でほぼ代替可能であること、油性食品の代替溶媒としてはヘプタンの溶出力が最も高いことなどが示された。

これらの事から、現行法では規定されていない下記の溶出試験条件も、採用することが可能ではないかと考えられた。

溶出条件1: 水 121°C30 分間

溶出条件 2 : ヘプタン 60℃30 分間

溶出条件 3 : 4%酢酸 95℃30 分間

そこで、日本製缶協会及び全国十八リットル缶工業協同組合連合会から供試された実際に流通している金属缶 28 種類を用いてこれらの条件で蒸発残留物試験を行い、試験条件を変更した場合にどのような溶出量を示すか、また試験を行う上で問題が生じないか検討を行った。

使用した缶は、塗装で分類するとエポキシフェノール系 (4 検体)、エポキシアクリルフェノール系 (8 検体)、ビニル系 (ビニル系塗料が一部でも使用されているもの) (6 検体)、天然油脂系 (C-エナメル) (4 検体)、無塗装 (プレーン) (3 検体)及びラミネート (ポリエステルフィルムを貼り合わせ) (3 検体)である。また、缶の形状で分類すると 3 ピース缶 (胴、天蓋、底部で構成) (16 検体)、2 ピース缶 (胴と底が 1 体) (7 検体)、18L 缶 (1 斗缶とも呼ばれる大型缶) (1 検体) 及びボトル缶 (ボトルの形状で蓋がネジ式) (4 検体)である。

121℃30 分間の溶出試験を行う場合は、缶に溶出溶媒を入れたあと天蓋部を巻き締め、ボトル缶はキャップを閉めて密封後、試験温度とした。

なお、缶の用途に合わせて、100℃を超える用途に使用しない缶については、水 121℃30 分間の試験の代わりに水 95℃30 分間の試験を実施し、脂肪性食品に使用しない缶についてはヘプタンの試験を実施しなかった。

## (2) 各種金属缶の蒸発残留物試験の結果

各種金属缶の蒸発残留物試験の結果を表 4 に示す。表中の測定値は 2 試行の平均値である。なお、表中の塗料の略号は下記の通りである。

EP : エポキシフェノール系

EA : エポキシアクリルフェノール系

PE : ポリエステル系

V : ビニル系

C : 天然油脂系 (Cエナメル)

EU : エポキシユリア系

P : 無塗装 (プレーン)

O : オレフィン系

PEP : ポリエステルフェノール系

(シ) : シートコート

(ス) : スプレーコート

(ラ) : ラミネート

2PC : 2 ピース缶

3PC : 3 ピース缶

B : ボトル缶

18L : 18 L 缶

エポキシフェノール系及びエポキシアクリルフェノール系塗装缶では、実施されたいずれの条件でも溶出量は  $8\mu\text{g/mL}$  以下と少なかった。

ビニル系塗装缶のうち、No.13~15 の 3 検体はやや高い溶出を示したが、それでも  $12\sim 18\mu\text{g/mL}$  程度であった。また、3 種類で水 121℃とヘプタン 60℃に対する溶出傾向に差が見られることから、それぞれ異なる物質が溶出しているものと考えられる。なお、No.14 で 4%酢酸の溶出量が高いのは、缶胴部が無塗装であるため酸により金属部分が浸食されたためである。

天然油脂系塗料 C-エナメルを用いた缶では、No.20 が水 121℃30 分間で  $46\mu\text{g/mL}$  という今回の試験では最も高い溶出量を示したが、そのクロロホルム可溶分は  $20\mu\text{g/mL}$  であった。天然油脂系塗料は、水による溶出において、オレイン酸などの天然油脂成分が溶出して高い測定値を示すことがある。そのため、現行法では規格値の  $30\mu\text{g/mL}$  を超えてもクロロホルム可溶分が  $30\mu\text{g/mL}$  以下であればよいとしている。

表4. 各種金属缶の蒸発残留物量試験結果

番号	塗料系	用途	缶種	内容量	塗料系			蒸発残留物量 (μg/mL) ( ) 内クロロホルム可溶物量			
					缶胴	缶蓋	缶底	水 121℃ 30分間	水 95℃ 30分間	ヘプタン 60℃ 30分間	4%酢酸 95℃ 30分間
1	E P系 (シ)	食品	18L	18L	EP	EP	EP	—	<1	<1	2
2			3PC	210g	EP	EP	EP	1	—	5	<1
3		飲料	3PC	200g	EP	EA	EP	2	—	4	1
4			3PC	200g	EP	EP	EP	2	—	4	<1
5	E A系 (シ)	食品	3PC	280g	EA	PE+PA	EP	1	—	<1	1
6		飲料	3PC	200g	EA	EA	EA	2	—	8	2
7	E A系 (ス)	飲料	2PC	200g	EA	EA		<1	—	<1	<1
8			2PC	350g	EA	EA		<1	—	<1	<1
9			2PC	350g	EA	EA		<1	—	<1	<1
10			B	280g	EA	EP+O		<1	—	—	<1
11			B	400g	EA	EP+O		—	<1	—	<1
12			B	200g	EA	EP+O		—	<1	—	<1
13	V系	食品	2PC	120g	EP	V		14(6)	—	17(11)	3(3)
14			3PC	235g	P	V+PE	EP	3	—	13(11)	13(<1)
15		飲料	3PC	200g	PE+V	EP	EP	16(11)	—	3	<1
16			3PC	200g	EP	EP+V	EP	2	—	3	<1
17			2PC	350g	EA	V		—	<1	<1	<1
18			2PC	350g	EA	V		<1	—	<1	<1
19	C系	食品	3PC	120g	EP	PEP+C	PEP+C	4	—	9	—
20			3PC	210g	PEP+C	PEP+C	PEP+C	46(20)	—	18(14)	—
21			3PC	230g	C	EP+C	EP+C	6	—	6	—
22			3PC	190g	PE	V+PE	C	5	—	19(17)	—
23	P系	食品	3PC	180g	P	EU	EU	3	—	<1	28(<1)
24			3PC	310g	P	P	P	<1	—	<1	27(<1)
25			3PC	210g	P	EP	EP	—	<1	<1	20(<1)
26	P E系 (ラ)	飲料	3PC	200g	PE	EA	EP	1	—	4	3
27			2PC	200g	PE	EA		3	—	2	4
28			B	285g	PE	EP+O	PE	2	—	—	<1

また、天然油脂系塗装缶の No.20 と 22 ではヘプタンで 18 及び 19  $\mu\text{g}/\text{mL}$  というやや高い溶出値を示した。これは塗料中の天然油脂の溶出によるものであり、現行法では溶出量が 30  $\mu\text{g}/\text{mL}$  を超えても 90  $\mu\text{g}/\text{mL}$  まで適合となっている。

無塗装系金属缶（プレーンタイプ）では 4%酢酸水溶液で 95°C30 分間溶出した場合に 20~28  $\mu\text{g}/\text{mL}$  となっている。しかし、クロロホルム可溶分が定量限界以下であることからわかるように、酸により無塗装部分の金属が溶出したためである。なお、現行法では蒸発残留物試験は合成樹脂で塗装されていない缶には課されていないが、無塗装系金属缶でも接合部や蓋底に塗装されている場合がある為、蒸発残留物試験を行っている。なお、上記の天然油脂系塗料や無塗装の場合、蒸発残留物中にスズ等の無機物が含まれる事から確認のためクロロホルム可溶量を測定したところ、いずれも 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  以下であった。

また、ラミネート系金属缶ではいずれの条件においても低い溶出量であった。

### (3) 蒸発残留物試験に関する考察

今回実施した水 121°C30 分間、ヘプタン 60°C30 分間及び 4%酢酸 95°C30 分間は、いずれも現行規格で定められている試験条件よりも相当に過酷なものであり、実際の使用条件と比較しても厳しいものである。それにもかかわらず、すべての缶で現行の規格値をクリアしており、安全性に十分配慮して製造されていることが確認された。

今回の試験では、汎用されており、溶出試験も行いやすい内容量 120g 以上の金属缶を用いた。これらの缶では厳しい条件であっても現行規格を十分にクリアすることができたが、小容量缶では難しい場合が考えられる。金属缶の試験では、合成樹脂製

容器のように溶出溶媒と接触面との比が 2 : 1（試料 1 $\text{cm}^2$ あたり 2mL）に固定されておらず、缶に溶出溶媒を満たして試験を行う。その為、接触比が大きい小容量缶の場合は同等の品質であれば溶出量が高くなり、蒸発残留物量が 30  $\mu\text{g}/\text{mL}$  を超える可能性がある。

今回実施した試験条件は前述のように現行規格よりはるかに厳しいものであり、米国や EU の試験条件と比較しても同等以上である。一方、米国や EU の総溶出量の規格値は表 1 に示すように 50~60  $\mu\text{g}/\text{mL}$  であり、ファクターを認められるものではさらに高い溶出量まで認められる。そこで、我が国の試験条件を米国や EU と整合性を図り、金属缶の実際の使用条件よりも厳しいものとするならば、規格値も同様に整合性を図り 50 または 60  $\mu\text{g}/\text{mL}$  とする必要がある。

一方、今回の試験結果で、水 121°C30 分間とヘプタン 60°C30 分間の溶出試験結果を比較すると、大部分はヘプタン 60°Cの方が高いかほぼ同程度であったが、No.15、20 など水 121°Cの方が高いものもみられた。これは、モデル試験でみられたヘプタン 60°Cよりもオリーブ油 121°Cや水 121°Cの方が溶出量が高い場合と同様に、溶出温度による影響が溶媒の液性影響よりも大きい場合があることを示唆するものと思われる。そこで、100°Cを超える条件で使用される金属缶については、各溶媒による溶出試験に加えて、水による 121°C30 分間の溶出試験を実施した方が良いと考えられる。

### 3. 個別物質の溶出試験

蒸発残留物試験は溶出物の総量を求める試験であるが、その他に個別物質としてヒ素、鉛、カドミウム、フェノール、ホルム

表5. 各種金属缶の個別物質溶出試験結果

番号	塗料系	用途	缶種	内容量	塗料系			個別物質溶出量 (μg/mL)					
					缶胴	缶蓋	缶底	ヒ素	鉛	カドミウム	フェノール	ホルムアルデヒド	ビスフェノールA
1	E P系 (シ)	食品	18L	18L	EP	EP	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
2			3PC	210g	EP	EP	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
3		飲料	3PC	200g	EP	EA	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
4			3PC	200g	EP	EP	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
5	E A系	食品	3PC	280g	EA	PE+PA	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
6	(シ)	飲料	3PC	200g	EA	EA	EA	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
7	E A系 (ス)	飲料	2PC	200g	EA	EA		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
8			2PC	350g	EA	EA		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
9			2PC	350g	EA	EA		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
10			B	280g	EA	EP+O		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
11			B	400g	EA	EP+O		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
12			B	200g	EA	EP+O		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
13	V系	食品	2PC	120g	EP	V		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	0.6	<0.01
14			3PC	235g	P	V+PE	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
15		飲料	3PC	200g	PE+V	EP	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	0.7	<0.01
16			3PC	200g	EP	EP+V	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	0.6	<0.01
17			2PC	350g	EA	V		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
18			2PC	350g	EA	V		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
19	C系	食品	3PC	120g	EP	PEP+C	PEP+C	<0.005	—	—	—	<0.5	<0.01
20			3PC	210g	PEP+C	PEP+C	PEP+C	<0.005	—	—	—	<0.5	<0.01
21			3PC	230g	C	EP+C	EP+C	<0.005	—	—	—	<0.5	<0.01
22			3PC	190g	PE	V+PE	C	<0.005	—	—	—	<0.5	<0.01
23	P系	食品	3PC	180g	P	EU	EU	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	1.7	<0.01
24			3PC	310g	P	P	P	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
25			3PC	210g	P	EP	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
26	P E系 (ヲ)	飲料	3PC	200g	PE	EA	EP	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
27			2PC	200g	PE	EA		<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01
28			B	285g	PE	EP+O	PE	<0.005	<0.2	<0.02	<0.5	<0.5	<0.01

アルデヒド及びビスフェノールAについても溶出試験を行った。

試料は前項と同じ 28 種類の金属缶を用いた。また、試験条件も現行規格よりも厳しい実際の使用条件に近い条件とし、ヒ素、鉛、カドミウムは 0.5%クエン酸溶液 95℃ 30 分間、フェノール、ホルムアルデヒド、ビスフェノールAについては水 121℃または 95℃30 分間（蒸発残留物試験と同条件）で行った。

その結果を表5に示す。ヒ素、鉛、カドミウム、フェノールはいずれの物質も検出限界以下であった（検出限界：ヒ素 0.005、鉛 0.2、カドミウム 0.02、フェノール 0.5  $\mu\text{g/mL}$ ）。一方、検出されたのはホルムアルデヒド4 検体のみで溶出量は 0.6~1.7  $\mu\text{g/mL}$  であり、現行規格（4  $\mu\text{g/mL}$  相当）より十分に低く特に問題ないレベルであった。

これらのことから、現行法で規格が定められているヒ素、鉛、カドミウム、フェノール及びホルムアルデヒドの溶出試験については、蒸発残留物試験と同様に、現行の試験条件より厳しい実際の使用条件に近い試験条件を設定することが可能と考えられた。なお、ヒ素、鉛、カドミウムについては、現行規格と同じ 0.5%クエン酸溶液を用いて試験したが、合成樹脂等と同じ 4%酢酸でも試験は可能であった。

金属缶では規格が定められていないビスフェノールAについても溶出試験を行ったが、いずれの缶においても検出限界（0.01  $\mu\text{g/mL}$ ）以下であった。ビスフェノールAについては、ポリカーボネート樹脂の個別規格で溶出規格 2.5  $\mu\text{g/mL}$  以下が定められており、EU規格では食品中の限度値 0.6mg/kg が定められている。今回の検出限界値はこれらの規格よりも十分低く、残

留農薬の一律基準である 0.01ppm も下回っており、金属缶におけるビスフェノールAの溶出量は非常に低いレベルである事が確認された。なお、EUの食品中の限度値は数年前に 3.0mg/kg から 0.6mg/kg に引き下げられたが、2007 年 1 月に欧州食品安全機関（EFSA）において安全性の再評価が行われ、ビスフェノールAの暫定的な耐容一日摂取量（PTDI）0.01mg/kg 体重/day が以前の 0.05mg/kg 体重/day に戻されて正式なTDIとして設定された。そのため、食品中の限度値についても近々 3mg/kg に戻されるものと推測される。

現在我が国で製造されている金属缶はビスフェノールAに十分に配慮して製造されており、その溶出量は定量限界以下と極めて低かった。そのため、規格値の設定の必要性は必ずしも認められなかった。

#### 4. 金属缶溶出試験に関わる規格改正原案

「食品、添加物等の規格 第3 器具及び容器包装 D 器具若しくは容器包装または原材料の材質別規格」における金属缶の規格について、欧米の規格基準や今回の試験結果をもとに検討を行った。

##### 1) 使用温度区分

欧米規格における使用温度区分はかなり細分化されている。また表1及び2に示すように、使用温度区分と合致した溶出試験温度が設定されている。一方、我が国の金属缶の使用温度は 100℃を超える場合と 100℃以下の場合の2 区分であり、使用温度が 100℃を超える場合には試験温度は 95℃、使用温度が 100℃以下の場合には試験温度 60℃となっている。そのため、我が国の金属缶では、実際の使用温度と溶出試験の温度にかなり較差が生じている場合がある。