

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

フッ素樹脂加工された
食品用器具・容器包装の
安全性に関する研究

平成18年度 総括研究報告書

平成19(2007)年4月

主任研究者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

目 次

I. 総括研究報告書

フッ素樹脂加工された食品用器具・容器包装の安全性に関する研究 ----- 1

六鹿 元雄

II. 研究成果の刊行に関する一覧表 ----- 69

フッ素樹脂加工された食品用器具・容器包装の安全性に関する研究

主任研究者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

フッ素樹脂加工された食品用器具・容器包装の安全性に関して、2つの大きな問題点が存在する。高温に加熱すると有害な熱分解物を発生すること、およびフッ素樹脂を製造する際の製造助剤として用いられるパーフルオロオクタン酸（PFOA）が有害物質であることである。これらについては世界的に問題となっている。しかし、我が国の法規制ではフッ素樹脂は食品衛生法の器具・容器包装の規格基準において、個別規格は設定されておらず、そのため合成樹脂の一般規格が適用されるのみである。また、市販されている製品について調査した報告は少なく、さらに近年では、安価な製品も数多く市場で流通しているが、それらの製品から発生する熱分解物や安全性に関する評価については世界的に見ても全く行われていない。そこで国内で市販されている様々なフッ素樹脂加工された食品用器具・容器包装を対象として、その使用において生じるリスクを検討することとした。

X線光電子分析法（XPS）によりフッ素樹脂加工された食品用器具 23 検体の表面のフッ素元素の有無を確認したところ 14 検体でフッ素元素由来のピークが明らかに検出でき、4 検体では小さいながらもフッ素元素が確認できた。しかし、5 検体ではフッ素樹脂加工などの表示があるにもかかわらずフッ素の存在が確認できなかった。これらはいずれも安価な商品であり、フッ素樹脂の使用量が少ないためであると考えられた。熱分解 GC/MS による高温で加熱した際に発生する熱分解物の分析を行ったところ、フッ素樹脂加工された製品であっても、発生する分解物の種類が異なることが判明し、それらはフッ素樹脂だけでなく、接着樹脂に由来するものも多く発生することが分かった。また、分解物が発生する温度についても違いが見られた。使用されているフッ素樹脂が多い製品では樹脂の分解によりテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロパン、パーフルオロシクロブタンなどの有害なフッ素化合物が検出されたが、分解物が発生する温度は 500℃付近と高く、直火で使用するフライパンでも適正な使用では分解物が発生する温度になることはない。しかし、空焚きなどの誤使用により有害物質が発生することがある。一方、使用されているフッ素量が少ない製品では、分解物が発生する温度が 300℃程度と低いため、製品の適正な使用条件においても分解物が発生する可能性があるが、有害なフッ素化合物の発生量は少ない。しかし、フェノール、ベンゼンスルフォニル、ビスフェノール A、4,4'-メチレンビス（N,N-ジメチルアニリン）、スチレン等の接着樹脂由来の分解物が発生する。これらは安価な製品が多く、使用する際は注意が必要である。

この製品間における性質の違いはフッ素樹脂加工についての明確な定義付けがなされていないことが大きな原因だと思われる。そのため、製品の使用温度や用途をふまえた何らかの定義付けが必要であり、その結果、製品の品質が保たれ、フッ素樹脂加工された食品用器具・容器包装の安全性が確保できるものと考えられる。

A. 研究目的

フッ素樹脂加工された食品用器具・容器包装の安全性に関しては2つの大きな問題点が存在する。1つは高温に加熱すると有害な熱分解物を発生することであり、もう1つはフッ素樹脂を製造する際の製造助剤として用いられるパーフルオロオクタン酸 (PFOA) が有害物質ということである。

有害な熱分解物については、世界の各地で熱分解物を吸い込んだ際に引き起こされるポリマー蒸気熱について報告されている。また、ドイツ BfR (連邦リスク評価研究所) においてもフッ素樹脂加工された食品用器具についての消費者向け情報をホームページ上で掲載して、使用に関する注意を促している¹⁾。我が国でもフッ素樹脂加工されたアルミ箔やフライパンを使った際の問題や苦情がいくつか出されている。

フッ素樹脂加工された食品用器具の中で特に高温で使用するフライパンについて、2003年5月に市民団体「環境ワーキンググループ」(EWG) が食品衛生研究者と協力して、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 加工されたフライパンは加熱した際に容易に有害な熱分解物が発生する温度まで達することをレポートとして発表している²⁾。このレポートでは 290°C で呼吸器に影響を及ぼす超微粒子物質が発生し、360°C でテトラフルオロエチレン (TFE) およびヘキサフルオロプロパン (HFP)、475°C でオクタフルオロイソブテン (OFIB)、500°C でフッ化水素 (HF)、600°C でオクタフルオロシクロブタン (OFCB) 等の有害なフッ素化合物が発生すると報告している。さらにこのレポートでは、フッ素樹脂加工したフライパンを通常の IH レンジで 3分20秒間、前加熱しただけで 391°C に達し、レンジを切ってもなお温度は上昇し、テフロン加工したフライパンでは同じ試験条件で行ったとき5分間で 383°C に達することを報告している。ま

た、馬場らはフッ素樹脂をコーティングしたフライパンを中火で5分間空焼きした場合、表面温度は 250°C まで緩やかに上昇するが、強火で空焼きした場合には最初の1分以内に急速に上昇し、2分で 400°C、4分で 500°C まで上昇することを報告している³⁾。Ellis らは PTFE、クロロポリトリフルオロエチレン (CPTFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、PTFE-テトラフルオロエチレン・パーフルオロプロピルエーテル共重合体 (PFEPE) の熱分解物について分析を行っている。ポリマーを石英の皿に乗せ、石英のチューブに挿入し、空気を流しながら 500°C まで加熱し、発生ガスを Na_2CO_3 水溶液に通してガラス容器に集めたのち、気相をシリンジで採り、GC/MS または F-NMR で分析している。この結果、PTFE からは主に TFE、HFP およびオクタフルオロシクロブタン (*cyclo*- C_4F_8) が発生し、塩素を含むポリマーからはそれらの塩素置換体が発生することを報告している⁴⁾。また、HFP は大気中で OH ラジカルと反応し、トリフルオロ酢酸 (TFA) へと変化しやすく、同様にクロロペンタフルオロプロペン (CPFP) もクロロペンタフルオロ酢酸 (CDFA) へ変化すると報告している。Zenkevich らはテトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体 (TFE-PFPVE) をシリンジ付きのガラス管に試料を入れ、400°C で加熱し、発生ガスを GC-FID で分析している。その結果、TFE-PFPVE の主な熱分解物は *cyclo*- C_4F_8 、HFP および TFE であり、分解物中のこれらの比率は加熱時間によって変化し、30分では TFE が多いが、時間を延ばすと *cyclo*- C_4F_8 へと変化し、TFE 量は減少することを報告している⁵⁾。フッ素樹脂をコーティングした製品については、馬場らにより分析がなされている。塗膜を削り取り、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (Py-GC-MS) で分析したところ、255°C から分解がはじまり、その後、温

度の上昇とともに分解物の量および種類が増加し、358℃以上ではほぼ一定となる。分解物は主に TFE、HFP、*cyclo*-C₄F₈ で、ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロペン、テトラフルオロプロパンなどのフッ素化合物の他、ベンゼン、トルエン、ビフェニルなどの芳香族炭化水素化合物も検出されている³⁾。

フッ素樹脂は一般的に低摩擦性、非粘着性を有するため、製品の基材との接着強度が弱いという問題があり、従来は基材表面を荒らして凹凸をつけ、これにフッ素樹脂のスプレーと焼成を繰り返すことで接着力を強化していた。しかしこの方法では特別な設備が必要であり、製造工程が煩雑で時間がかかる。近年では、プライマーと呼ばれる接着樹脂とフッ素樹脂の混合物を接着剤として用い、表面となるフッ素樹脂と下地基材とを接着する方法も用いられている。しかし、後者により製造された製品を高温で使用した際、フッ素樹脂は耐熱性を有しているが、接着樹脂はフッ素樹脂ほどの耐熱性を有していないため、分解物が発生する可能性が考えられる。現在、フッ素樹脂そのものを高温で加熱した際に発生する熱分解物については数多くの報告があるが、加工された製品について調査した研究はほとんどないため、この接着樹脂の熱分解物やフッ素樹脂からの分解物との関連については全く分かっていない。さらに近年では市場で安価な製品が数多く販売されているが、それらの製品から発生する熱分解物やその他の安全性に関する評価は世界的に見ても全く行われておらず、コーティングされているフッ素樹脂の種類や品質、およびそれらの製品を高温で加熱した際に発生する熱分解物についても全く検討されていない。

もう一つの問題点であるフッ素樹脂を製造する際に用いられる製造助剤の PFOA は化学物質審査規制法で第二種監視化学物質

として指定されており、動物実験で肝毒性や甲状腺を含む内分泌かく乱が確認されている。さらに、米環境保護局 (EPA) では PFOA がガンを誘発する可能性があるとして警告している⁶⁾。通常のフッ素樹脂加工された食品用器具には PFOA は含まれないとされているが、PFOA に分解するフッ素テロマー (低鎖重合体) を製品中に含むものが存在する。また、食品用紙製品にはフッ素テロマーが撥水性を持たせるため使用されているものがあり、フッ素テロマーの原料であるパーフルオロオクチルアルコールは分解されて PFOA を生成することが明らかとなっている⁷⁾。

このようにフッ素樹脂加工された食品用器具・容器包装は様々な問題を有しているが、我が国の法規制ではフッ素樹脂は食品衛生法の器具・容器包装の規格基準において個別規格が設定されていない。また、我が国で市販されている製品について分析した報告は少ない。

そこで、国内で市販されている様々なフッ素樹脂加工された食品用器具を対象として、X 線光電子分析法 (XPS) による試料表面のフッ素元素の有無の確認を行った。さらに熱分解 GC/MS を用いてフッ素樹脂加工された食品用器具を高温で加熱した際に発生する熱分解物について分析を行い、製品の使用において生じるリスクを検討することとした。

B. 研究方法

1. 試料

2006 年度に購入したフッ素樹脂加工、フッ素コーティングなどの表示がある製品 23 検体 (直火で使用する製品 6 検体、オープンまたは 100℃以上で使用する製品 13 検体、100℃以下で使用する製品 4 検体)

2. 装置

X 線光電子分析装置 (XPS) : ESCA-3200 :

島津製作所（株）

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計
（Py-GC-MS）：熱分解装置 PY-2020iD フ
ロンティア・ラボ（株）製、ガスクロマト
グラフ 6890 Series PLUS Agilent 社製、
質量分析計 5973 Agilent 社製

3. XPS 測定方法

約 1 cm 角に切断した試料を食品に接触
する面を測定対象面として試料台に表面テ
ープで貼り付けて XPS にセットし、下記の
条件で測定した。切断できない試料は表面
層を削り取り、表面テープで試料台一面に
貼り付けて同様に測定した。試料表面のフ
ッ素元素の有無は 600 eV と 690 eV のピー
クで確認した。

XPS 条件

エミッション電流：30 mA、加速電圧：8 kV、
測定範囲：0 – 1150 eV

4. Py-GC/MS 測定条件

試料表面層（1 cm×1 cm）を削り取り、
試料カップに入れて熱分解装置にセットし、
各条件で熱分解後 GC/MS に導入して分析
した。

Py-GC/MS 条件（一般条件）

分解管温度：250℃～700℃（0.5 min）
カラム：UA5-30M、30 m×0.25 mm（膜厚 0.1
μm）、スプリット比：50:1
注入口温度：300℃
キャリアガス：ヘリウム、120 kPa（定圧）
トランスファーライン温度：300℃、カラム
温度：50℃（5 min）-20℃/min - 350℃（10 min）
モード：SCAN（*m/z* 30-800）

Py-GC/MS 条件（低分子条件）

分解管温度：550℃（0.5 min）
カラム：CP-PoraBOND Q FUSED SILICA
25 m×0.25 mm、スプリット比：5:1
注入口温度：280℃
キャリアガス：ヘリウム、100 kPa（定圧）

トランスファーライン温度：280℃、カラム
温度：50℃（5 min）-20℃/min - 300℃（10 min）
モード：SCAN（*m/z* 30-800）

C. 研究結果及び考察

1. 試料の分類と表示

試料として、2006 年度にスーパーマーケ
ット、100 円ショップ、インターネットな
どで購入した製品 23 検体を用い、その使用
方法により、直火で使用する製品としてフ
ライパン 6 検体、オーブンまたは 100℃以
上で使用する製品としてタルトレット型、
目玉焼型、プリンカップなど 13 検体、100℃
以下で使用する製品としてキッチンバット、
粉注ぎ、電気ポットの 4 検体に分類した。
購入先、製品に表示してあった生産国、フ
ッ素樹脂加工等の表示、基材および使用上
の注意事項を表 1 に記載した。フッ素樹脂
加工等の表示は「フッ素樹脂加工」、「フッ
素コーティング」、「テフロン®」など製品
ごとに様々であった。しかし、使用されて
いるフッ素樹脂および接着樹脂の種類が記
載された製品はなく、表示から表面加工の
方法などを推測することは不可能であった。
直火で使用する製品では 6 検体すべての製
品において使用上の注意事項として、「空焚
きしないでください」等の記載があったが、
これは取手部分の耐熱性によるものであり、
有害な化合物が発生するため等の記載はい
ずれの製品においても見られなかった。オ
ーブンで使用する製品についてはインター
ネットで購入したオーブンシート 1 および
プリンカップ 1、および直火で使用するこ
とがないと考えられるオイルポットの 3 検
体を除いて、「直火で使用しないでくださ
い」等の記載があった。また、オーブンシ
ート 2 を除き、これらの製品ではオーブン
で使用することも併記されていたが、使用
温度の上限は記載されていなかった。

2. 試料表面のフッ素元素の確認

まず初めに、試料表面にフッ素樹脂が使用されているかどうかを確認した。試料表面のフッ素樹脂の確認は、簡便で非破壊分析であるX線光電子分光法(XPS)を用い、試料表面のフッ素元素由来のピークを観察することにより行った。

試料は基材ごと約1 cm角に切断し、食品に接触する面を測定対象面とした。ただし、フライパン2、フライパン3、電気ポット1および2は試料を適当な大きさに切断することができなかつたので、表面層を削り取ったものを、表面テープで試料台一面に貼り付けて測定した。

まずフッ素元素由来のピークを確認するため、PTFE製セプタムを測定したところ、30 eV、600 eVおよび690 eVにフッ素元素由来のピークが観察された(図1)。しかし、30 eVのピークは非常に小さかつたため、試料表面のフッ素元素の確認は600 eVと690 eVのピークにより行った。

試料23検体についてXPSスペクトルを測定し、表面層のフッ素元素の存在を確認した。直火で使用する製品6検体では、フライパン1~3の3検体でフッ素元素由来のピークが明らかに検出できたが、フライパン4~6の3検体ではフッ素樹脂加工などの表示があるにもかかわらずフッ素のピークが確認できなかつた(図2)。オーブンまたは100℃以上で使用する製品13検体では9検体でフッ素のピークが明らかに検出でき、パンケーキ焼型およびプリンカップ2の2検体では小さいながらも690 eVのフッ素のピークが確認できた(図3)。しかし、タルトレット型および目玉焼型1ではピークが確認できなかつた。100℃以下で使用する製品4検体ではキッチンバットでピークが小さかつたものの、すべての製品でフッ素元素のピークが確認できた(図4)。

3. 熱分解物の測定方法の検討

フッ素樹脂から熱分解物を発生させるには、試料を360℃以上の高温に加熱する必要がある、発生する分解物はTFE、HFP、*cyclo*-C₄F₈など多くは常温で気体の化合物であることから、測定に必要な試料が少量でよく、操作が簡便で分解物を捕集する必要がない熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)を用いることとした。分解物の検出はスペクトルにより同定、定量が可能なMSを選択した。

まず初めにPTFE製チューブを用いて、フッ素樹脂の分解する大まかな温度を調べた。細切したPTFE製チューブ2 mgを熱分解装置にセットし、分解管温度を100℃で5分保持した後、30℃/分で昇温加熱し、分解物の発生する温度を確認した。その結果、分解物は400℃付近から検出しはじめ、500~550℃で最も多くなり、580℃で分解物が検出されなくなつた(図5)。また、550℃の時のマススペクトルでは m/z 50、69、81、100、131、150のイオンが観察された(図6)。これはTFEおよびHFPに由来するものと考えられた。PTFEはフッ素樹脂の中でも最も耐熱性が高い樹脂であるため、いずれの種類のフッ素樹脂でも500℃程度まで加熱すれば分解できることが分かつた。フライパンを4分間空焼きした際の到達温度が400℃~500℃であり、500℃以上になることはほとんどない。しかし、400℃~500℃はフッ素樹脂の分解が開始する温度であるため、フッ素樹脂の分解が逐次的に起こるため、検出される分解物のピーク形状がブロードとなり、分解物の同定が困難になることが予想された。そこで、フッ素樹脂の分解をより短時間で行うため、加熱温度を550℃、加熱時間を30秒間とし、この条件で発生する分解物を測定することとした。また、試料の加熱を空気中で行うと非常に多数の酸化物が発生することから、今回はHe中で分解を行うこととした。

GC のカラムは通常のガラスキャピラリーカラムよりも高温まで使用可能な金属キャピラリーカラムである UA5-30M を使用し、350℃までの昇温条件で測定した。また、カラムへの過負荷を避けるため、スプリット比 50 : 1 で導入することとした。MS 条件は SCAN モードで測定範囲は m/z 30-800 とした。しかし、分析対象物には保持時間が短い低分子の揮発性物質も多く、また、上記の一般的な条件（以下、一般条件）ではスプリット法による導入の際、揮発性の高い物質が逃げてしまいカラムに導入されないことが予想されたため、低分子化合物分析用の GC/MS 条件（以下、低分子条件）として、揮発性化合物の分離に適している化学結合型 PLOT カラム CP-PoraBOND Q を用い 300℃までの昇温による分析条件を作成した。分解物の導入法としてスプリットレス法での測定を試みたが、熱分解装置の装着により注入口圧力が安定しなかったため、注入口圧力が安定するスプリット比 5 : 1 で導入することとした。

測定には各試料の表面層 1 cm×1 cm (約 2 mg) を削り取り、550℃で 30 秒間加熱した時に発生する熱分解物を測定した。化合物の同定は NIST および Willy のライブラリーにより行った。

4. Py-GC/MS による熱分解物の分析

1) 直火で使用する製品

①フライパン 1~3

フライパン 1~3 では図 7~9 に示すように、すべての試料でほぼ同じクロマトグラムを示した。すなわち、保持時間 1 分~3 分にブロードなピークのみが観察され、そのマススペクトルでは m/z 39、50、81、100、131、150 のフラグメントイオンピークが観察された (図 10)。このスペクトルは図 6 の PTFE 製チューブと同様であったため、このピークは PTFE の分解物であることが

判明した。その他、ミリスチン酸、パルミチン酸、スクアレンなどの炭化水素化合物も検出されたが、微量であったため樹脂に由来のものではなく、製品の製造段階で使用されたものと考えられた。低分子条件でも測定したところ、きれいなピークは得られなかったが、ピーク 1 は TFE、ピーク 2 は HFP、ピーク 3 は *cyclo*-C₄F₈、ピーク 4 はフルオロジメチルシランと同定できた (図 11)。TFE、HFP、*cyclo*-C₄F₈ は種々の報告から PTFE の熱分解物であることが明らかなることから、表面加工に使用されている樹脂は PTFE であると判断された。また、フルオロジメチルシランについては Conesa らによるとフッ化水素 (HF) またはフッ化カルボニル (COF₂) がガラス分解管に由来するケイ素と反応し、テトラフルオロシランやヘキサフルオロシロキサンなどフッ化ケイ素を生成することを報告している⁸⁾。そのため、ジフルオロジメチルシランも分解によって発生した HF に由来する化合物であると考えられた。

②フライパン 4

フライパン 4 からは無水フタル酸が主な分解物として検出された。その他、*p*-イソプロペニルフェノール、ラウリン酸などが検出された (図 12)。また、ライブラリーと一致しないピークも多数観察されたが、その大部分は m/z 57 および 183 のフラグメントイオンを有することからラウリン酸エステル類、または m/z 77 および 105 のフラグメントイオンを有することから安息香酸エステル類と推定できた (図 12d、12e)。そのため、フライパン 4 ではフッ素樹脂の接着樹脂としてジアリルフタレート樹脂が使用されているのではないかと推測された。一方、フッ素を含んだ化合物は検出されなかった。そこで、低分子条件でも測定したが、検出された熱分解物はプロペン、イソシアン酸、1,1-ジメチルシクロプロパン、ベ

ンゼン、2-メチルブテナル、トルエン、1-デセン、安息香酸および無水フタル酸であり、フッ素を含んだ化合物は検出されなかった（図 13）。

③フライパン 5

フライパン 5 からビスフェノール A が主な分解物として検出された。その他、スチレン、フェノール、安息香酸、*p*-イソプロペニルフェノール、2-メチルプロピル安息香酸、4-(1-メチル 1-フェニルエチル)フェノールが検出された（図 14）。また、16 分～18 分のピークはビスフェノール A に特徴的な m/z 91、119 およびメチル基が脱離した $[M-CH_3]$ のフラグメントイオンが見られることから、ビスフェノール A 類似化合物であることが示唆された（図 14d～j）。そのため、フライパン 5 ではフッ素樹脂の接着樹脂としてビスフェノール A を主原料としたビスフェノール A 型エポキシ樹脂が使用されていると推測された。また、フライパン 5 でもフライパン 4 と同様にフッ素を含んだ化合物は検出されなかった。低分子条件でも測定したところ、検出された熱分解物はプロペン、アセトアルデヒド、2-メチルプロペン、ペンタジエン、ベンゼン、2-メチルブテナル、シクロペンタノン、トルエン、キシレン、スチレンおよび安息香酸であり、フッ素を含んだ化合物は検出されなかった（図 15）。

④フライパン 6

フライパン 6 からは安息香酸、*p*-イソプロペニルフェノール、無水フタル酸およびビスフェノール A が主な分解物として検出された。その他、スチレン、フェノール、4-(1-メチル 1-フェニルエチル)フェノールなどが検出された。さらに、安息香酸エステル類やビスフェノール A 類似化合物も検出された（図 16）。フライパン 6 ではビスフェノール A 型エポキシ樹脂が接着樹脂として使用されていると推測された。検出さ

れた無水フタル酸や安息香酸エステル類は硬化剤として使用されたものと考えられた。一方、フッ素を含んだ化合物はフライパン 4 および 5 と同様に検出されなかった。低分子条件でも測定したところ、検出された熱分解物はベンゼン、2-メチルブテナル、トルエン、キシレン、スチレン、ベンズニトリル、安息香酸および無水フタル酸であり、フッ素を含んだ化合物は検出されなかった（図 17）。

2) オープンまたは 100°C 以上で使用する製品

①オープンシート 1 および 2

オープンシート 1 および 2 では 1 分～3 分に TFE、HFP のフッ素化合物のブロードなピークのみが検出された（図 18、19）。これらはガラス繊維に PTFE を浸透させたものとの記載があり、接着樹脂を使用する必要がなく、PTFE のみで加工がなされている製品であった。

②タルトレット型

タルトレット型からの分解物はフライパン 4 と同様に無水フタル酸が主な分解物として検出され、その他、安息香酸エステル類、ラウリン酸エステル類およびフタル酸エステル類が検出された（図 20）。そのため、タルトレット型ではフッ素樹脂の接着樹脂としてジアリルフタレート樹脂が使用されていると推測された。フッ素を含んだ化合物はフライパン 4 と同様に検出されなかった。低分子条件でも測定したところ、検出された熱分解物は 2-メチルプロペン、1,1-ジメチルシクロプロパン、ベンゼン、2-メチルブテナル、シクロペンタノン、トルエン、ベンズニトリル、安息香酸および無水フタル酸であり、フッ素を含んだ化合物は検出されなかった（図 21）。

③目玉焼型 1

目玉焼型 1 からの主な分解物は安息香酸、

p-イソプロペニルフェノール、ビスフェノール A およびその類似化合物であった。その他、ベンズアルデヒド、フェノール、ビフェニル、ベンゾフェノンも検出された(図 22)。そのため、目玉焼型 1 ではフッ素樹脂の接着樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂が使用されているのではないかと推測された。また、フッ素を含んだ化合物は検出されなかった。低分子条件で測定したところ、検出された熱分解物は 2-メチルプロペン、プロペナル、3-メチル-1-ブテン、ベンゼン、2-メチルブテナル、2-エチルブテナル、ジメチルペンテン、フェノール、安息香酸および 2-エチルヘキサ酸であり、フッ素を含んだ化合物は検出されなかった(図 23)。

④ ドーナツレードル

ドーナツレードルからの熱分解物は目玉焼型 1 とよく似ており、主な分解物は安息香酸とビスフェノール A およびその類似化合物であった。その他、ベンズアルデヒド、フェノール、*p*-イソプロペニルフェノール、ビフェニル、ベンゾフェノン等が検出された(図 24)。そのため、ドーナツレードルでもフッ素樹脂の接着樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂が使用されていると推測された。目玉焼型 1 と同様にフッ素を含んだ化合物は検出されなかった。一方、低分子条件でも測定したところ、アセトアルデヒド、2-メチルプロペン、ペンテン、ペンタジエン、エチルブタジエン、ベンゼン、2-メチルブテナル、トルエン、エチルベンゼン、ベンズアルデヒドおよび安息香酸が検出された。さらに少量ではあったが、フッ素樹脂の熱分解物に由来すると考えられるジフルオロジメチルシランのピークも検出された(図 25)。しかし、そのフッ素樹脂の種類は不明であり、TFE や HFP に類似する化合物は確認できなかった。

⑤ パイ焼型

パイ焼型では 15~20 分にかけてビスフェノール A およびその類似化合物が大量に検出された。その他、フェノール、2-メチルフェノール、4-(1-メチルエチル)フェノール、*p*-イソプロペニルフェノールなどが検出された(図 26)。そのため、パイ焼型ではフッ素樹脂の接着樹脂としてビスフェノール A を主原料としたエポキシ樹脂が使用されていると推測された。しかし、同じくエポキシ樹脂を接着樹脂として使用している目玉焼型 1 と比べ、パイ焼型の分解物はビスフェノール A およびその類似化合物やフェノール類が多いことから、接着樹脂はフェノール系の硬化剤を用いて製造されたビスフェノール A 型エポキシ樹脂ではないかと考えられた。また、分解物としてフッ素を含んだ化合物は観察されなかった。低分子条件で測定したところ、検出された熱分解物はアセトン、トルエン、キシレン、フェノール、2-メチルフェノール、1-メチル 3-(1-メチルエチル)ベンゼン、2-メチルベンゾフラン、1-メチル 4-(1-メチルエチル)ベンゼンおよびフェノール類であり、フッ素樹脂に由来するものと考えられるジフルオロジメチルシランも検出された(図 27)。

⑥ パンケーキ焼型

パンケーキ焼型ではフェノール、安息香酸、*p*-イソプロペニルフェノール、4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン) およびその類似化合物等が検出された(図 28)。そのため、接着樹脂は 4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン) を主原料としたメチレンビスフェノール型エポキシ樹脂と推測された。また、低分子条件で検出された熱分解物はプロペン、イソシアン酸、アセトアルデヒド、2-メチルプロペン、エタンイソシアネート、イソキサゾール、ベンゼン、トルエン、ベンゾニトリル、2-オキサゾリドンおよび安息香酸であり、フッ素樹

脂に由来するものと考えられるジフルオロジメチルシランも検出された (図 29)。

⑦目玉焼型 2

目玉焼型 2 では 1 分～3 分に TFE、HFP などのフッ素化合物のブロードなピークとフェノール、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン、4-フェノキシジフェニルサルホンおよびその類似化合物が検出された (図 30)。そのため、目玉焼型 2 ではフッ素樹脂である PTFE を接着樹脂であるポリエーテルサルホンと混合して表面加工に使用されていると推測された。また、低分子条件では PTFE に由来する TFE、HFP およびジフルオロジメチルシランと、ポリエーテルサルホンに由来する二酸化硫黄、ベンゼン、フェノールが検出された。また、両樹脂の分解物が反応して生成したと考えられる 1-トリフルオロエチニル 2-トリフルオロメチルベンゼンも検出された (図 31)。

⑧プリンカップ 1、クッキー焼型、オイルポットおよびクッキングプレート

プリンカップ 1、クッキー焼型、オイルポットおよびクッキングプレートでは目玉焼型 2 と同様のクロマトグラムを示した (図 32～35)。そのため、目玉焼型 2 と同様に接着樹脂としてポリエーテルサルホンが使用されていると推測された。

⑨プリンカップ 2

プリンカップ 2 からの主な分解物はスチレンであった。その他、 α -メチルスチレンおよびスチレンジアマー、スチレントリマーなど類似化合物が検出された (図 36)。そのため、プリンカップ 2 ではフッ素樹脂の接着樹脂としてスチレン系樹脂が使用されていると推測された。しかし、フッ素を含んだ化合物は観察されなかった。一方、低分子条件で測定したところ、微量ではあるがジフルオロジメチルシランが検出された。その他、2-メチルプロペン、ベンゼン、プロペン酸エチルエステル、トルエン、ス

チレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、アセトフェノンおよび安息香酸なども検出された。(図 37)。

3) 100°C以下で使用する製品

①キッチンバット

キッチンバットではフェノール、安息香酸、*p*-イソプロペニルフェノール、4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン) およびその類似化合物等が検出された (図 38)。そのため、パンケーキ型と同様、4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン) を主原料としたメチレンビスフェノール型エポキシ樹脂を接着樹脂として使用していると考えられた。また、低分子条件で検出された熱分解物はプロペン、イソシアン酸、エチルイソシアネート、ヘキセン、ベンゼン、ヘプテン、トルエン、キシレン、ベンゾニトリルおよびメチルベンゾニトリルであり、ジフルオロジメチルシランも微量検出された (図 39)。

②粉注ぎ、電気ポット 1 および 2

これらの分解物はテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンなどのフッ素化合物、フェノール、ジフェニルエーテル、4-フェノキシジフェニルサルホンおよびその類似化合物であった (図 40、41)。そのため、接着樹脂としてポリエーテルサルホンが使用されていると推測された。また、電気ポット 2 で検出された分解物は粉注ぎおよび電気ポット 1 とほぼ同じで、接着樹脂としてポリエーテルサルホンが使用されていると推測されたが、その他に保持時間 8 分～19 分に細かいピークが見られた (図 42)。それらのマススペクトルはいずれも m/z 50n-19 (n=3～16) のフラグメントイオンを示していることから、低分子の PTFE であることがわかった。これは他の製品よりもやや短めのフッ素樹脂を使用しているためではないかと推測された。

5. 熱分解物による試料の分類

各試料から発生する熱分解物の種類から使用されている接着樹脂を推定し、試料 23 検体を 6 つのグループに分類し、発生した主な分解物をまとめた。(表 2)。グループ 1 は接着樹脂が使用されていない製品とした。フライパン 3 検体およびオープンシート 2 検体の合計 5 検体がこれに分類された。グループ 2 はポリエーテルサルホンを接着樹脂として使用している製品とし、クッキングプレート、プリンカップ 1、目玉焼型 2、クッキー焼型、オイルポット、粉注ぎ、電気ポット 2 検体の合計 8 検体がこれに分類された。グループ 3 は接着樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を使用しているものとし、フライパン 2、フライパン 3、目玉焼型 1、パイ焼型およびドーナツ型の 5 検体がこれに分類された。グループ 4 は接着樹脂としてメチレンビスフェノール型エポキシ樹脂を使用している製品とし、パンケーキ焼型およびキッチンバットの 2 検体がこれに分類された。グループ 5 は接着樹脂としてジアリルフタレート樹脂を使用している製品とし、フライパン 1 およびタルトレット型の 2 検体がこれに分類された。グループ 6 は接着樹脂としてスチレン系樹脂を使用しているものとし、プリンカップ 2 のみ 1 検体がこれに分類された。

6. 各グループにおける熱分解物とその発生温度

それぞれのグループごとに 250°C~700°C で 30 秒間、50°C 間隔で同一試料を連続で測定し、熱分解物が発生しはじめる温度を確認した。

1) グループ 1

グループ 1 の製品から発生する主な熱分解物は TFE、HFP、*cyclo*-C₄F₈ といった有害な化合物で、ジフルオロジメチルシランも検出されたことからフッ化水素も発生する

ことが示唆された。TFE、HFP、*cyclo*-C₄F₈、フッ化水素に曝露されると、眼、鼻、のどの刺激、動悸、不整脈、頭痛、肺浮腫等が起こる²⁾。また、これらのフッ素化合物が大気中の水分や酸素と反応して刺激性のトリフルオロ酢酸を生成するといった報告もある⁴⁾。これらのフッ素化合物を吸引すると悪寒、頭痛、発熱などの風邪に似た症状(ポリマー蒸気熱：polymer-fume fever)を引き起こすことが知られているが⁹⁾、フッ素化合物ヒトに対する毒性についてはまだその全容は明らかにされていない。軽度のポリマー蒸気熱の場合は新鮮な空気の場合であれば早く安静にしていれば回復する。

フライパン 2 を用いて 250°C~700°C における熱分解物の変化を観察したところ、250°C~450°C までは分解物は全く発生しなかった。500°C で TFE 等のフッ素化合物が検出されはじめ、550°C~650°C で分解物が大量に検出された(図 43)。このことから、グループ 1 の製品は 500°C 付近で分解しはじめ、550°C 以上で瞬間的に分解し、大量の分解物を発生することが分かった。直火で使用するフライパンおよびオープンでの通常の使用温度は 200°C~300°C 程度であり、分解物が発生する温度まで達することはないが、フライパンでは空焚きなどの誤使用により表面が 500°C 以上となり、熱分解物が発生することがある。そのため、直火で使用する製品においては、空焚きをしすぎないこと、使用中は換気することに十分注意を払う必要がある。

2) グループ 2

グループ 2 の製品から発生する主な熱分解物はグループ 1 のフッ素化合物に加え、二酸化硫黄、フェノール、ジフェニルエーテル、ベンゼンスルフォニル類等である。二酸化硫黄は呼吸器を刺激し、咳、気管支喘息、気管支炎などの障害を引き起こし、高濃度で呼吸困難を引き起こす。フェノー

ル蒸気の吸入による中毒は認められているが、死亡のケースは報告されていない。フェノールの吸入に伴う症状には、食欲不振、体重減少、頭痛、目まい、流涎、暗色尿である。ジフェニルエーテルは強い不快臭を有し、吐き気を生じさせることがあり、このエアロゾルは眼、気道を刺激するが、暴露したときの健康への影響の詳細は調べられていない。ベンゼンスルフォニル類の毒性についての報告はなかった。

目玉焼型 2 を用いて 250℃～700℃における熱分解物の変化を観察したところ、250℃～450℃までは分解物は全く発生しなかった。500℃でフッ素化合物およびフェノール、ジフェニルエーテル、ベンゼンスルフォニル類が検出されはじめ、600℃および 650℃で分解物が大量に検出された（図 44）。このことから、グループ 2 の製品は 500℃付近で分解しはじめ、600℃以上で瞬間的に分解し、大量の分解物を発生することが分かった。グループ 2 には直火で使用する製品はなく、家庭用のオーブンの最高温度は 200℃～300℃であるため、製品を適正に使用する上では分解物が発生する恐れはないと考えられた。

3) グループ 3

グループ 3 の製品から発生する主な分解物はフェノール、安息香酸、ビスフェノール A およびそれらの類似化合物であった。このグループの試料からはフッ素化合物は検出されないか、検出されても微量であった。安息香酸およびそのエステル体は目立った毒性はないが、眼、皮膚、気道を刺激し、接触すると非アレルギー性発疹を引き起こすことがある。ビスフェノール A はその粉塵や蒸気を吸入すると眼、皮膚、気道を刺激するが、吸入による急性毒性は弱い。

フライパン 5 を用いて 250℃～600℃における熱分解物の変化を観察したところ、250℃～300℃までは分解物は発生しなかつ

たが、350℃で安息香酸類、ビスフェノール A 類が検出されはじめ、450℃、500℃で分解物が大量に検出された（図 45）。このことから、グループ 3 の製品は 350℃付近で分解しはじめ、450℃以上で瞬間的に分解し、大量の分解物を発生することが分かった。

グループ 3 には直火で使用する製品であるフライパンが 2 検体含まれる。フライパンは通常の使用でも表面温度が 300℃程度まで達することがある。そのため、誤使用でなくとも分解物が発生する可能性が考えられた。グループ 3 では TFE や HFP といった有害なフッ素化合物はほとんど発生しないため、少量の分解物の吸入では健康上の影響を及ぼす可能性は少ないと考えられる。しかし、グループ 1 および 2 と比べ耐熱温度が低い場合、製品の劣化も早く、耐熱温度が低下することも考えられる。また、同じ理由から急激な加熱や長時間の空焚きでより多くの分解物が発生するため、空焚きのしすぎや、使用中の換気に十分注意を払う必要がある。また、オーブンで使用する目玉焼型 1 およびパイ焼型については適正な温度で使用する上では分解物が発生する可能性は少ないと考えられた。

4) グループ 4

グループ 4 の製品から発生する主な熱分解物はフェノール、安息香酸、4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン) およびそれらの類似化合物である。このグループの試料からはフッ素化合物が微量検出された。主分解物として検出される 4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン) の急性毒性は弱い。化審法 第二種監視化学物質にも指定されており、変異原性を有する化合物である。

キッチンバットを用いて 250℃～500℃における熱分解物の変化を観察したところ、250℃では分解物は発生しなかったが、300℃で 4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルア

ニリン)類が検出されはじめ、400℃で分解物が大量に検出された(図46)。このことから、グループ4の製品は300℃付近で分解しはじめ、400℃以上で瞬間的に分解し、大量の分解物を発生することが分かった。グループ4ではグループ3と同様に有害なフッ素化合物はほとんど発生しないため、少量の分解物の吸入では健康上の影響を及ぼす可能性は少ないと考えられる。しかし、分解物が発生する温度が300℃と低く、特にオープンで使用するパンケーキ焼型では、直火で使用する等の誤使用により大量の分解物が発生する可能性があるため、使用には注意が必要である。一方、キッチンバットは通常の使用で100℃以上になることはないため、特に問題はない。

5) グループ5

グループ5の製品から発生する主な熱分解物は無水フタル酸、ラウリン酸エステル類、安息香酸エステル類およびフタル酸エステル類であった。このグループの試料からはフッ素化合物は検出されなかった。無水フタル酸の蒸気および粉塵は、皮膚、眼、上部気道に対し激しい刺激作用があり、咳、くしゃみ、咽喉のやきつくような感覚、粘膜、分泌物の増加等がみられるが、急性毒性は弱い。また、フタル酸エステル類においても急性毒性はほとんどないことが知られている。

タルトレット型を用いて250℃～550℃における熱分解物の変化を観察したところ、250℃では分解物は発生しなかったが、300℃で無水フタル酸、安息香酸エステル類およびフタル酸エステル類が検出されはじめ、400℃および450℃で分解物が大量に検出された(図47)。このことから、グループ5の製品は300℃付近で分解しはじめ、400℃以上で瞬間的に分解し、大量の分解物を発生することが分かった。グループ5の製品から発生する分解物の毒性は高くない

が、これら製品の耐熱温度は低く、特にフライパン1は直火で使用する製品であるため、通常の使用でも分解物が発生し、空焚きなどの誤使用でより大量に発生する危険性があると考えられた。

6) グループ6

グループ6の製品から発生する主な熱分解物は一チレン、一チレンダイマー、一チレントリマーおよび一チレン類似化合物であった。一チレンは眼と上部気管支に刺激作用がみられ、眠気、吐き気、頭痛、疲労、めまいなどの症状を引き起こす。IARCでは2B(ヒトに対し発がん性があるかもしれない)に分類されている。一チレンダイマーおよび一チレントリマーについての急性毒性に関する報告はない。

プリンカップ2を用いて250℃～550℃における熱分解物の変化を観察したところ、250℃では分解物は発生しなかったが、300℃で一チレンダイマーおよび一チレントリマーが検出されはじめ、400℃で分解物が大量に検出された(図48)。このことから、グループ6の製品は300℃付近で分解しはじめ、400℃以上で瞬間的に分解し、大量の分解物を発生することが分かった。グループ6の製品から発生する分解物の毒性は高くないが、グループ4、5と同様に耐熱温度は低く、直火で使用する等の誤使用により大量の分解物が発生するだけでなく、適正な使用温度でも分解物が発生する可能性がある。

7. まとめ

各試料について今回得られた結果を表3にまとめた。XPSによるフッ素元素の確認結果とPy-GC/MSによるフッ素化合物の検出の有無の比較したところ、XPSとPy-GC/MSによる結果は一致しており、XPSでフッ素元素のピークが高い製品はPy-GC/MSの一般分析法でTFE、HFP等の

フッ素化合物が大量に検出されていた。また、XPS でかろうじてフッ素のピークが確認できた製品では Py-GC/MS の一般分析法ではフッ素化合物は検出できなかったが、低分子分析法ではジフルオロジメチルシランが観察されていた。XPS でフッ素のピークが確認できなかった 5 検体では Py-GC/MS の低分子分析法でもフッ素を含んだ化合物は検出できなかった。

グループごとの比較では、グループ 1 および 2 に属するすべての試料において、XPS で試料表面のフッ素の存在が確認でき、Py-GC/MS の一般分析法で TFE、HFP 等のフッ素化合物が大量に検出されていた。このことから、グループ 1 および 2 の製品では表面加工に使用されているフッ素樹脂の量が多いと考えられた。一方、グループ 4、6 およびグループ 3 の 2 検体では XPS でのピークが小さく、Py-GC/MS の一般分析法ではフッ素化合物は検出できなかった。そのため、これらの製品では表面加工に使用されているフッ素樹脂の量が少ないと考えられた。また、グループ 5 およびグループ 3 の 3 検体ではフッ素の存在が確認できなかったことから、使用されているフッ素樹脂の量が非常に少ないと考えられた。

フッ素が確認できなかった 5 検体はいずれも 100 円ショップで購入した安価な製品であった。また、100 円ショップで購入した 9 検体のうち 8 検体はグループ 3～6 に属していた。これは製品の価格を抑えるためフッ素樹脂が少量しか使用されていないためではないかと推測された。一方、グループ 1 または 2 に属する大部分の製品の購入先は通常の販売店であった。また、テフロン®や T-Fal®といったブランド名の表示のある製品はグループ 1 または 2 に属し、フッ素樹脂が十分に使用されていることが窺われた。分解物が発生する温度についても、グループ 1 および 2 では 500℃であっ

たのに対し、グループ 3 では 350℃、グループ 4～6 では 300℃と明らかな差が見られた。このことから、表面加工にフッ素樹脂使用量が多い製品では耐熱温度が高く、逆にフッ素樹脂の使用量が少ない製品は耐熱温度が低いことが分かった。ブランド名の表示のある製品や通常の販売店で購入した製品は主に前者へ、100 円ショップで購入した安価な製品は主に後者へ属するものであった。

D. 結論

近年、様々なフッ素樹脂加工された食品用器具が市販されている。これらを対象として XPS による試料表面のフッ素元素の有無を確認および Py-GC/MS による熱分解物の分析を行った。その結果、試料表面にフッ素樹脂が十分使用されている製品（グループ 1、2）とフッ素樹脂の使用量が少ない製品（グループ 3～6）に分類でき、その性質は明らかに異なっていた。

試料表面にフッ素樹脂が十分使用されている製品では、フッ素化合物 TFE、HFP 等の非常に有害なフッ素化合物が発生するが、それらの発生する温度は 500℃と高いため、直火で使用する製品においても通常の使用温度では発生することはない。しかし、空焚きなど不適切な使用で 500℃以上に加熱された場合、有害なフッ素化合物が発生するため、空焚きのしすぎや、使用中の換気に十分注意を払う必要がある。一方、試料表面へのフッ素樹脂の使用量が少ない製品では、フェノール、ビスフェノール A、4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン)、スチレンといった接着樹脂に由来する熱分解物が発生した。それらの発生する温度は 300～350℃と前者に比べて低く、直火で使用する製品では通常の使用や、オーブンで使用する製品を直火で使用するなどの誤使用により分解物が発生する可能性が考えられた。

しかし、有害なフッ素化合物は発生せず、発生しても微量であった。

このようにフッ素樹脂加工された製品であっても、発生する分解物や分解物が発生する温度が異なるなど、製品によって大きな違いがみられた。しかし、我が国の法規制では、フッ素樹脂に個別規格は設定されておらず、フッ素樹脂加工についての明確な定義付けがなされていないため、ブランド名の記載がある場合を除いて、消費者がこの違いを判別することは困難である。そのため、製品の使用温度や用途をふまえた何らかの定義付けが必要であり、その結果、製品の品質が保たれ、フッ素樹脂加工された食品用器具・容器包装の安全性が確保できるものと考えられる。

E. 文献

- 1) テフロン加工調理器具についての Q&A、ドイツ BfR (連邦リスク評価研究所) ホームページ、<http://www.bfr.bund.de/cd/7024>
- 2) Canaries in the kitchen, Environmental working group report, (2003), <http://www.ewg.org/reports/toxicteflon/>
- 3) 馬場ら, 樹脂加工した焼物用調理器具の衛生化学的研究, 生活衛生, **25**, 104-111 (1981)
- 4) Ellis, D. A. *et al*, Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment, *nature*, **412**, 321 (2001)
- 5) Zenkevich, I. G., *et al*, Gas chromatographic identification of the products of the thermal degradation of a tetrafluoroethylene and perfluoro(propyl vinyl ether) copolymer, *J. Anal. Chem*, **58**, 285, (2003)
- 6) Perfluorooctanoic acid (PFOA) and fluorinated telomers, U. S. Environmental Protection Agency (EPA) report, <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/index.htm>
- 7) Begley, T. H., *et al*, Perfluorochemicals: Potential sources of and migration from food packaging, *Food addit and Contam.*, **22**, 1023-1031 (2005)
- 8) Conesa, J. A., *et al*, Polytetrafluoroethylene decomposition in air and nitrogen, *Polymer Engineering and Science*, **41**, 2137-2147 (2001)
- 9) Williams, N., *et al*, Polymer-fume fever, An elusive diagnosis, *J. Amer. Med. Assoc.*, **219**, 1587-1589 (1972)

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

表1 試料一覧

使用区分	試料	生産国	表示1(表面加工)	表示2(基材)	表示3(使用時の注意事項)
直火で使用する製品	フライパン1	CHINA	フッ素樹脂加工	アルミニウム合金	空焚き注意、中火で使用
	フライパン2	FRANCE	T-Fal®	-	弱火、中火で使用
	フライパン3	KOREA	フッ素樹脂塗膜加工(テフロン®)	アルミニウム合金	空焚き注意、中火で使用
	フライパン4	-	表面加工:フッ素	カーボンスチール	空焚き注意、中火で使用
	フライパン5	-	表面加工:フッ素	カーボンスチール	空焚き注意、中火で使用
	フライパン6	CHINA	表面加工:フッ素樹脂	鉄	空焚き注意、弱火で使用
オープンまたは100°C以上で使用する製品	オープンシート1	JAPAN	テフロン®加工	ガラス繊維	-
	オープンシート2	CHINA	テフロン®加工	ガラス繊維	直火での使用不可、260°Cまで
	タルレット型	CHINA	フッ素加工	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用
	目玉焼型1	CHINA	フッ素コーティング	アルミニウム	直火での使用不可、オーブンで使用
	ドーナツレドール	CHINA	フッ素コーティング	鉄	直火での使用不可
	パイ焼型	CHINA	フッ素樹脂加工	スチール	直火での使用不可、オーブンで使用
	パンケーキ焼型	JAPAN	フッ素加工	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用
	目玉焼型2	JAPAN	フッ素樹脂加工(テフロン®)	アルミニウム	直火での使用不可、オーブンで使用
	プリンカップ1	-	テフロン®	-	-
	クッキー焼型	-	フッ素樹脂加工	-	直火での使用不可、オーブンで使用
	オイルポット	JAPAN	フッ素樹脂塗膜加工(テフロン®)	鉄	-
	クッキングプレート	JAPAN	表面加工:フッ素樹脂	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用
	プリンカップ2	CHINA	フッ素コーティング	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用
	キッチンバット	JAPAN	フッ素樹脂塗膜加工	鉄	-
100°C以下で使用する製品	粉注ぎ	JAPAN	フッ素樹脂塗膜加工	ステンレススチール	直火での使用不可
電気ポット1	JAPAN	フッ素樹脂加工	-	-	
電気ポット2	JAPAN	フッ素樹脂加工	-	-	

表2 試料の分類と各グループにおける熱分解物および接着樹脂

グループ	試料	主な熱分解物	接着樹脂
1	フライパン1		なし
	フライパン2	テトラフルオロエチレン	
	フライパン3	ヘキサフルオロブテン	
	オープンシート1	オクタフルオロシクロブタン	
	オープンシート2		
2	目玉焼型2		ポリエーテルサルホン
	プリンカップ1		
	クッキー焼型	テトラフルオロエチレン	
	オイルポット	ヘキサフルオロブテン	
	クッキングプレート	ベンゼンスルフォニル	
	粉注ぎ	フェノール	
	電気ポット1		
	電気ポット2		
3	フライパン5		ビスフェノールA型 エポキシ樹脂
	フライパン6	フェノール類	
	目玉焼型1	安息香酸	
	ドーナツレードル	ビスフェノールA類	
	パイ焼型		
4	パンケーキ焼型	フェノール類	メチレンビスフェノール型 エポキシ樹脂
	キッチンバット	安息香酸	
		メチレンビス(ジメチルアニリン)類	
5	フライパン4	無水フタル酸	ジアリルフタレート樹脂
	タルトレット型	安息香酸エステル類	
		ラウリン酸エステル類	
6	プリンカップ2	スチレン	スチレン系樹脂
		α -メチルスチレン	
		スチレンダイマー	

表3 各グループの分解物発生温度と試料購入先およびフッ素検出の有無

グループ (分解物発生温度)	試料	試料購入先	フッ素の検出	
			XPS* ¹	Py-GC/MS* ²
1 (500°C)	フライパン1	スーパーマーケット	○	○
	フライパン2	スーパーマーケット	○	○
	フライパン3	スーパーマーケット	○	○
	オープンシート1	インターネット	○	○
	オープンシート2	インターネット	○	○
2 (500°C)	クッキングプレート	100円ショップ	○	○
	プリンカップ1	インターネット	○	○
	目玉焼型2	スーパーマーケット	○	○
	クッキー焼型	スーパーマーケット	○	○
	オイルポット	スーパーマーケット	○	○
	粉注ぎ	スーパーマーケット	○	○
	電気ポット1	家電量販店	○	○
電気ポット2	家電量販店	○	○	
3 (350°C)	フライパン5	100円ショップ	×	×
	フライパン6	100円ショップ	×	×
	目玉焼型1	100円ショップ	×	×
	ドーナツレードル	100円ショップ	△	△
	パイ焼型	日用品店	○	△
4 (300°C)	パンケーキ焼型	100円ショップ	△	△
	キッチンバット	スーパーマーケット	△	△
5 (300°C)	フライパン4	100円ショップ	×	×
	タルトレット型	100円ショップ	×	×
6 (300°C)	プリンカップ2	100円ショップ	△	△

*1 ○:フッ素元素が明らかに確認できた

△:フッ素元素がかろうじて確認できた

×:フッ素元素が確認できなかった

*2 ○:一般分析法でフッ素化合物が確認できた

△:低分子分析法でフッ素化合物が確認できた

×:フッ素化合物が確認できない

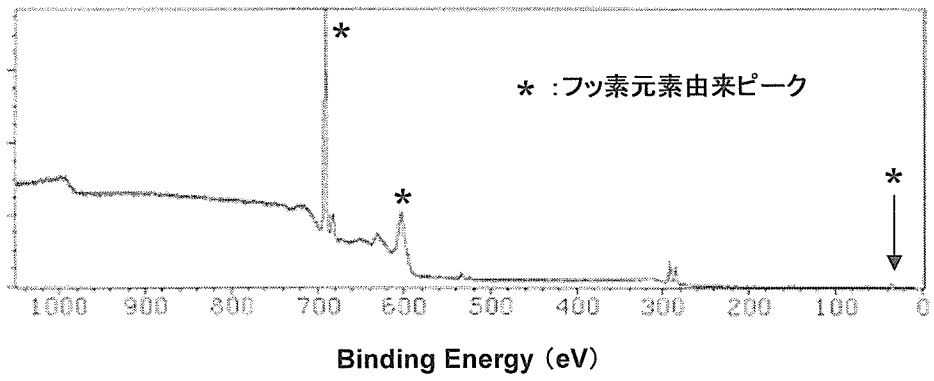


図1 PTFE製セプタムのXPSスペクトル

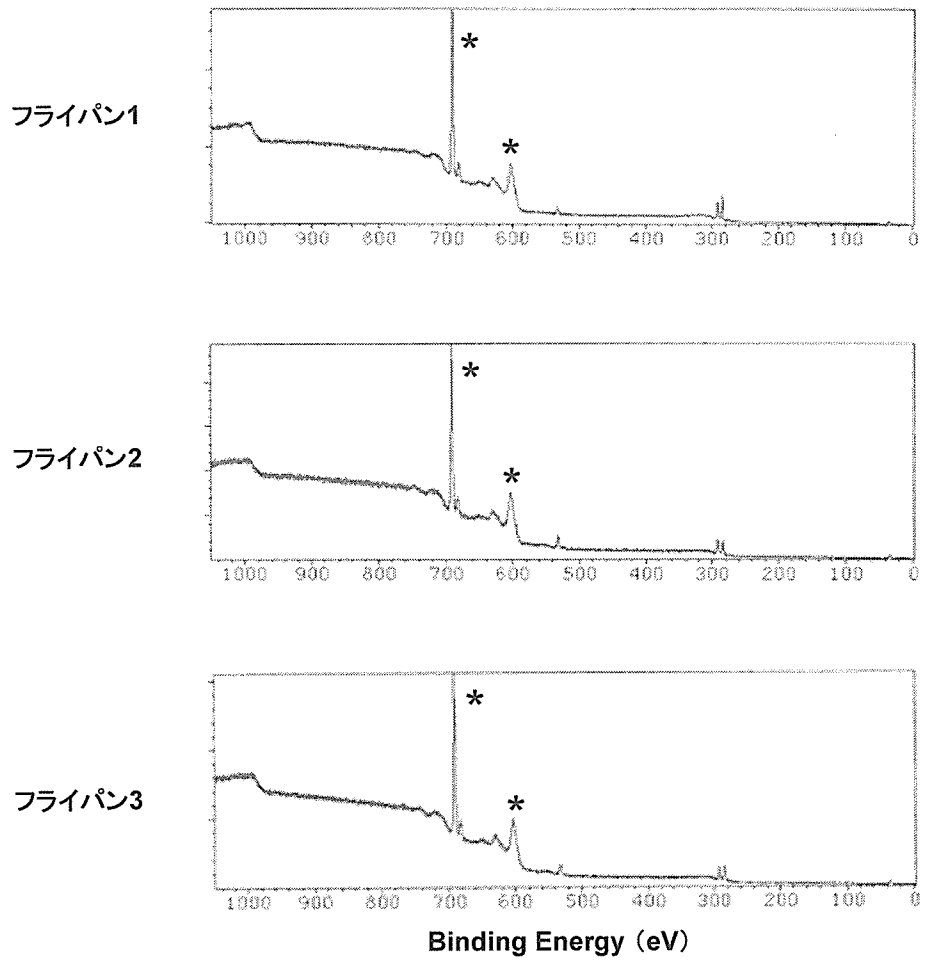


図 2-1 直火で使用するフッ素樹脂加工製品のXPSスペクトル
 (* : フッ素元素由来ピーク)