

200734029A

平成19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19年度 総括研究報告書

平成20(2008)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 ----- 45

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毒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ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) が有害物質であることである。また、加熱用の食品用器具以外にファストフードの包紙、ピザの箱、電子レンジ調理用ポップコーンの袋などのフッ素テロマーで加工された紙製品中にも PFOA、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) およびその類縁化合物 (ペルフルオロ化合物：PFCs) が存在する。しかし、我が国の法規制では食品衛生法の器具・容器包装の規格基準において、フッ素樹脂は個別規格が設定されておらず、そのため合成樹脂の一般規格が適用されるのみであり、紙製器具・容器包装は材質別規格が設定されておらず、一般規格の着色料、通知の蛍光物質や PCB などの規制が行われているのみである。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、安価で粗悪な製品も数多く市場で流通しているが、それらの製品の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またはフッ素テロマー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した。

熱分解物の分析では、製品により検出されるフッ素化合物の量、熱分解物の種類、熱分解物が発生する温度に明らかな違いが見られた。フッ素化合物が多く発生する製品では、耐熱温度が高く、通常の使用温度や短時間の空焚きでは安定であった。このため、一般家庭における使用では強い毒性を有するフッ素化合物が発生する可能性はほとんどない。一方、フッ素化合物が発生しないまたは少量しか発生しない製品では、フッ素化合物による健康被害は起こりえないが、耐熱温度が低く、300℃程度の加熱で接着樹脂由来の分解物が発生した。そのため、直火で使用する製品については弱火で短時間、オーブンで使用する製品については 200℃程度までの使用が望ましい。また、空焚きすると大量の分解物が発生するおそれがあるため、空焚きした際は十分換気するなどの対処が必要である。また、ほとんどの製品で加工方法や接着樹脂に関する表示がなされていないため、消費者が製品の違いを区別するのは困難である。そのため、フッ素樹脂加工方法や接着樹脂の種類、熱分解物が発生する温度等を表示することが必要と考えられた。

フッ素樹脂またはフッ素テロマー加工された製品中の PFCs については、製品中の含有量を測定し、その溶出量を確認した。その結果、金属製品では2検体を除くすべての製品で含有量 0.1 ng/cm² 以下、製品あたりの含有量は 0.02 μg 以下と非常に少量であり、製造時に十分取り除かれていることが伺えた。そのため、これら製品の使用

における PFCs による健康影響はほとんどないと考えられた。それ以外の 2 検体では 3.4 および 1.8 ng/cm²、製品あたりの含有量は 3.37 および 1.85 μg であった。ガラス繊維製品では 2 検体いずれからも PFCs が検出され、その含有量は 0.66 および 2.02 ng/cm² であった。紙製品ではフッ素テロマー加工されている可能性のある製品 20 検体を測定したところ、14 検体から PFCs が検出され、その量は 0.098~23.2 ng/cm²、製品あたりの含有量は 0.12~30.8 μg であった。PFCs 量は製品により大きく異なっていた。含有量の多かった製品を用いて溶出試験を行ったところ、ヘプタン 25℃ 60 分間の溶出試験では含有量の 1%程度、水 60℃ 30 分間の溶出試験では含有量の 10%程度、水 95℃ 30 分間の溶出試験では含有量の 60~100%の PFCs が溶出した。このことから、PFCs は水を含む食品へ移行しやすいことが判明した。通常の食事からの摂取量では特に健康に影響はないが、PFCs および PFCs を構造内に含む化合物は食品用途だけでなく、広い分野で使用されており、環境汚染および蓄積性、生体蓄積性などを考慮すると、これら化合物の食品用途の製品への使用は望ましくないと考えられる。

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 つは製品中に有害物質であるペルフルオロオクタン酸 (PFOA)、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) およびその類縁化合物 (ペルフルオロ化合物: PFCs) が存在するということである。また、フッ素テロマー加工された紙製品中にも PFCs が存在することが知られている。

しかし、我が国の法規制では食品衛生法の器具・容器包装の規格基準において、フッ素樹脂は個別規格が設定されておらず、そのため合成樹脂の一般規格が適用されるのみであり、紙製器具・容器包装は材質別規格が設定されておらず、一般規格の着色料、通知の蛍光物質や PCB などの規制が行われているのみである。

そこで、今回は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、製品の使用における安全性について検討した。

1. 有害な熱分解物について

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¹⁾。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²⁾。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³⁻⁹⁾、加工された製品について調査した研究は馬場らによるものだけである¹⁰⁾。さらに近年、安価なフッ素樹脂加工された製品も数多く販売されている。しかし、それら安価な製品についての調査は世界的に見ても全く行われていない。

H18年度は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、XPSにより製品表面のフッ素元素の有無を確認した¹¹⁾。その結果、14検体でフッ素元素由来のピークが明らかに確認でき、4検体では小さいながらも確認できた。しかし、残りの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。さらにPy-GC/MSによりヘリウム中での高温加熱時に発生する熱分解物の分析を行ったところ、製品によって発生する分解物が異なっていた。これは製品のフッ素樹脂加工方法の違いによるものであった。ポリエーテルサルホン、エポキシ樹脂等の接着樹脂を使用している製品ではそれらの分解物が検出されたが、接着樹脂を使用していない製品ではフッ素化合物が主な分解物であった。また、分解物が発生する温度にも違いが見られ、使用されたフッ素樹脂量が多いと考えられる製品では分解物が発生する温度は500℃付近と高かった。一方、フッ素樹脂量が少ないと考えられる製品では分解物が発生する温度は300℃程度と低いが、フッ素化合物の発生量も少なかった。XPSでフッ素の存在が確認できなかった製品はPy-GC/MSでもフッ素化合物は検出されず、使用量が極めて少ないか、使用されていないと推定された。それらの製品は主に100円ショップで購入した安価な製品であった。

そこで、本年度は空气中で熱分解を行い、加熱温度や時間も実際の使用実態に近い条件で分析を行った。

2. 製品中のペルフルオロ化合物について

フッ素樹脂の製造には PFOA またはその類縁化合物であるペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs) を製造助剤として使用しており、未反応物が製品中に残存することがある^{12,13)}。また、PFCAs、スルホン基を有するペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS) および PFOS などの PFCs は、紙や繊維などに撥水剤、表面処理剤、防汚剤、消火剤、コーティング剤等として用いられる。これら化合物は非常に安定な物質である。近年、これらフッ素化合物は地球規模での環境残留性および生体蓄積性が明らかとなり、長期毒性の疑いもあることから国際的な規制

が検討されている。

また、ファストフードの包み紙や箱、電子レンジ調理用ポップコーン袋等の紙製品には撥水または撥油性を持たせるため、PFCs を構造内に含むフッ素テロマー (低鎖重合体) によって加工されたものが存在する^{14,15)}。フッ素テロマーは分解してテロマーアルコール類 (FTOHs) となり、その後、PFCs となる (図 1)¹⁶⁾。

食品用器具・容器包装中の PFOA およびその他の PFCAs を分析した報告はいくつか存在するが^{13,15,17-19)}、国内の製品について分析した例はない。通常のフッ素樹脂加工された金属製品では最終製品には PFOA はほとんど残存しないとされている。しかし近年、安価なフッ素樹脂加工された製品も数多く販売されており、それらについての分析は全く行われていない。また、国内で使用されている金属製品以外の食品用器具・容器包装については分析した報告はない。そこで、国内で使用されているフッ素樹脂またはフッ素テロマー加工された食品用器具・容器包装中の PFCs 残存量および溶出量を測定した。

B. 研究方法

1. 試料

平成 18 および 19 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金属製品 13 検体およびガラス繊維製品 2 検体、およびフッ素テロマー加工された可能性のある紙製品 20 検体

2. 試薬

1) 標準試薬

ノナフルオロブタンスルホン酸 (PFBS)、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ヘプタフルオロ酪酸、ノナフルオロ吉草酸 (PFBA)、ウンデカフルオロヘキサ酸 (PFHxA)、トリデカフルオロヘプタ

ン酸 (PFHpA)、ヘプタデカフルオロノナン酸 (PFNA)、ノナデカフルオロデカン酸 (PFDA)、ヘンイコサフルオロウンデカン酸 (PFUnDA) 以上 東京化成工業 (株) 製、ペンタデカフルオロオクタン酸 (PFOA) Aldrich 社製、トリコサフルオロドデカン酸 (PFDoDA) 和光純薬工業 (株) 製

2) その他の試薬

アセトニトリル：HPLC 分析用 メルク社製、メタノール：残留農薬試験・PCB 試験用 5000 倍濃縮検定品 関東化学(株)製、ギ酸：含量 98.0%、酢酸：精密分析用、*tert*-ブチルメチルエーテル：特級、アンモニア水：含量 25% 精密分析用 以上 シグマアルドリッチジャパン社製、ギ酸アンモニウム、ヘプタン 和光純薬工業 (株) 製、水：Milli-Q Gradient A10 (ミリポア社製) により精製した超純水

ろ過フィルター：Millex LH (0.45 μ m, 25 mm) ミリポア社製、OASIS WAX (150 mg)：Waters 社製

3) PFCs 標準溶液

各 PFCs 標準原液 (1000 μ g/mL)：各 PFCs 標準品 50 mg にメタノールを加えて 50 mL としたもの

混合標準原液 (10 μ g/mL)：各 PFCs 標準原液を 1 mL ずつ混合しメタノールを加えて 100 mL としたもの

混合標準溶液：混合標準原液を 1%ギ酸：メタノール：アセトニトリル (2：1：1) 混液中で希釈して 1~50 ng/mL としたもの

3. 装置

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、質量分析計 5973 以上 Agilent 社製

赤外線放射温度計：DT-8828 CEM 社製
高速液体クロマトグラフ/タンデム質量

分析計 (LC/MS/MS)：Aquity Series Waters 社製

減圧遠心濃縮器：CVE-100 東京理化学器械 (株) 製

4. 分析条件

1) 熱分解物分析

①ヘリウム中熱分解物の Py-GC/MS 条件
分解管温度：550°C (0.5 min)、カラム：UA5-30M (30 m \times 0.25 mm 膜厚 0.1 μ m)、スプリット比：50:1、注入口温度：300°C、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°C、カラム温度：50°C (5 min) - 20°C/min - 350°C (10 min) モード：SCAN (*m/z* 30-800)

②ヘリウム中揮発性熱分解物の Py-GC/MS 条件

注入口側カラム約 20 cm を液体窒素に浸した後、試料を分解管に導入し、550°C で 30 秒間加熱した。試料を分解管から回収し、液体窒素からカラムを上げた。
分解管温度：550°C (0.5 min)、カラム：CP-PoraBOND Q FUSED SILICA (25 m \times 0.25 mm)、スプリット比：5:1、注入口温度：280°C、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°C、カラム温度：50°C (5 min) - 20°C/min - 300°C (10 min) モード：SCAN (*m/z* 30-800)

③空气中熱分解物の Py-GC/MS 操作および条件

ヘリウムパージ終了後、注入口側カラム約 20 cm を液体窒素に浸した。試料を分解管に導入し、各分解管温度で 3 分間加熱した。試料を分解管から回収し、空気パージ終了後、液体窒素からカラムを上げた。
ヘリウムパージ時間：3 min、分解管温度：150°C、300°C、450°C、600°C (3 min)、空気パージ時間：5 min、注入口温度：300°C、スプリット比：50:1、カラム：UA5-30M (30 m \times 0.25 mm 膜厚 0.1 μ m)、カラム温度：50°C

(5 min) -20°C/min - 350°C (10 min)、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°C、測定モード：SCAN (m/z 30-800)

2) PFCs 分析用 LC/MS/MS 条件

カラム：Acquity BEH C18 (100 mm×2.1 mm, 粒子径 1.7 μm)、カラム温度：40°C、移動相：A 20 mM ギ酸アンモニウム/アセトニトリル (9:1)、B メタノール/アセトニトリル (6:4)、A85% B15%→直線グラジエント(8 min)→A5% B95% (4 min)、流速：0.4 mL/min、注入量：20 μL 、イオン化法：ESI (-)、キャピラリー電圧：3 kV、イオン源温度：150°C、脱溶媒温度：400°C、脱溶媒ガス流量：N₂ 600 L/hr、コーンガス流量：N₂ 50 L/hr、コリジョンガス流量：Ar 0.1 mL/min、測定モード：MRM、コーン電圧、コリジョンエネルギー、定量 MS：表 2 に記載

5. 試料および試験溶液の調製

1) 熱分解物分析

試料表面層を電動ヤスリ (ルーター) で削り取り、2 mg を Py-GC/MS で分析した。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。

2) PFCs 分析

①材質試験

金属製品 (アルミホイルを除く) は試料表面層を電動ヤスリ (ルーター) で削り取り、削り取った面積と採取した表面層の粉体の重量から面積あたり重量を算出し、100 cm²相当量を試験試料とした。ガラス繊維製品は 50 cm² (片面)、紙製品およびアルミホイルは 100 cm² (片面) を約 1 cm 角に細切したものを試料とした。

試料を 15 mL 容のポリプロピレン製チューブに入れ、10 mL のメタノールを加え、60°C で一晩静置した。試料をフィルターろ過で取り除いた後、抽出液をエバポレータ

ーで乾固し、1%ギ酸：メタノール：アセトニトリル (2：1：1) 混液 1 mL に溶解した後、フィルターろ過したものを試験溶液とし、LC/MS/MS で分析した。

②溶出試験

ガラス繊維製品は 12.5 cm² (片面)、紙製品およびアルミホイルは 25 cm² (片面) を切り取り試験試料とした。

ヘプタンによる溶出試験では、50 mL 容のポリプロピレン製チューブに入れ、50 mL のヘプタンを加え、25°C で 60 分間静置した。試料を取り除いた後、溶出液をエバポレーターで乾固し、1%ギ酸：メタノール：アセトニトリル (2：1：1) 混液 1 mL に溶解した後、フィルターろ過したものを試験溶液とし、LC/MS/MS で分析した。

水による溶出試験では、50 mL 容のポリプロピレン製チューブに入れ、50 mL の水を加え、60°C または 95°C で 30 分間静置した。試料を取り除いた後、溶出液に酢酸 500 μL を加えかくはんした。この液をあらかじめメタノール、水 各 3 mL でコンディショニングした OASIS WAX に負荷し、メタノール 2 mL で洗浄後、2 分間通風し乾燥させた後、アンモニア水：メタノール：*tert*-ブチルメチルエーテル (1：5：45) 混液 3 mL で溶出させた。溶出液を減圧遠心濃縮器で乾固し、1%ギ酸：メタノール：アセトニトリル (2：1：1) 混液 1 mL に溶解した後、フィルターろ過したものを試験溶液とし、LC/MS/MS で分析した。

C. 研究結果及び考察

1. 熱分解物の分析

1) ヘリウム中での熱分解物の分析

①平成 18 年度の分析結果のまとめ

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 (Py-GC/MS) を用いて製品の表面層をヘリウム中で加熱した際に発生する熱分解物について分析した。その結果を表 1 に示した。XPS では 23 検体中 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。Py-GC/MS では分解物から製品を 6 つのグループに分類した。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 1)。グループ 1 は接着樹脂が使用されていない製品、グループ 2 はポリエーテルサルホン接着樹脂として使用している製品、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製品、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、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、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製品に分類した。グループ 1 および 2 に分類された 13 検体ではフッ素化合物が検出されたが、グループ 3~6 に分類された 10 検体のうち 5 検体で微量のフッ素化合物が検出されたが、残りの 5 検体からはフッ素化合物は検出しなかった。

②追加試料の分析

アルミホイル (フッ素樹脂コート)、プリンカップ 3 およびフライパン 7 (シリコンフッ素樹脂塗装) の 3 検体を追加し、平成 18 年度と同様にヘリウム中 550℃ 30 秒間加熱での熱分解物を分析した。各試料の Py-GC/MS クロマトグラムを図 2~4 に示した。その結果、発生した分解物からアルミホイルはグループ 1、プリンカップ 3 はグループ 2、フライパン 7 はグループ 3 に分類できた (表 1)。プリンカップ 3 およびフライパン 7 はシリコンフッ素樹脂塗装と

記載されているが、シリコンフッ素樹脂に由来すると思われるフッ素化合物は検出されなかった。

2) 実際の使用条件での熱分解物の分析

平成 18 年度のヘリウム中での熱分解物の分析結果から、各製品から発生する熱分解物の種類が判明した。そこで、今回は製品の実際の使用に近い条件で発生する分解物やその発生温度を分析することとし、分析条件を検討した後、各グループの代表試料を用いて熱分解物を分析した。

①フライパン空焼き時の表面温度の測定

実際にフライパンを空焼きした時の表面温度を測定した。フライパン 3 および 4 をガスコンロ (中火) で空焼きし、表面温度を赤外線放射温度計により測定した (図 5)。100 円ショップで購入したフライパン 4 では、厚さが薄いため加熱開始 30 秒後には表面温度は 400℃を超えた。さらに加熱を続けると、1 分後には表面から白煙が発生したため、ここで中断した。一般店舗で購入したブランド品であるフライパン 3 では、厚いため表面温度の上昇は緩やかであった。3.5 分後に 400℃まで上昇したが、その後の加熱では 4 分~5.5 分後で 420~430℃とほとんど上昇しなかった。6 分後には柄の部分から白煙が生じたが、フライパン表面からは煙は発生しなかった。

②分析条件の検討

調理時のフライパンの表面温度は水分を含むもので 100~150℃、油を多く含むもので 200~250℃である。①の結果から中火で空焼きした場合のフライパンの表面温度は 400~450℃と考えられた。また、オーブンでの調理は 150~200℃で行われ、市販の製品の最高温度は 300℃である。そこで、熱分解温度として、150℃ (通常・低温)、300℃ (通常・高温)、450℃ (空焼き)、600℃ (空焼き・高温) の 4 段階の温度で同一試料を連続して分解し、発生する分解物の分析を行

った。加熱時間はそれぞれ3分間とした。

③実際の使用条件での熱分解物

各グループの代表的な試料表面層を各温度で加熱し、発生する熱分解物を分析した。

グループ1は代表試料としてフライパン3を用いて測定した。そのクロマトグラフを図6に示した。150℃では分解物は全く見られなかった。300℃ではステアリン酸メチルやパルミチン酸メチルなど脂肪酸エステルやスクアレンが検出されたが、少量であることやその構造から、熱分解物ではなく滑剤として添加されたものと考えられた。450℃では分解物は全く見られなかった。600℃ではヘリウム中での熱分解で大量に検出されたテトラフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、ヘキサフルオロプロペン($\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$)、テトラフルオロシラン(SiF_4)といった低分子フッ素化合物が少なく、代わりにPTFEオリゴマーが新たに検出された。これは空気中の酸素や水分の影響により、低分子まで分解しないためと考えられた。

グループ2は代表試料として目玉焼型2を用いて測定した。そのクロマトグラフを図7に示した。150℃、300℃および450℃の結果はグループ1と同じであった。600℃ではグループ1と同様にテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロシランといった低分子フッ素化合物とPTFEオリゴマーが検出された。さらにヘリウム中での熱分解で見られたジフェニルサルホン類(ポリエーテルサルホンのモノマー)は検出されなかったが、その分解物と思われるフェノール、ジフェニルエーテル、ジベンゾフランが検出された。

グループ3は代表試料としてパイ焼型を用いて測定した。そのクロマトグラフを図8に示した。150℃ではステアリン酸メチルやパルミチン酸メチル、スクアレンなど滑剤として添加されたものが検出された。

300℃では少量のフェノール類とビスフェノールAが検出されたことから、接着樹脂の分解が起こっているものと考えられた。450℃では大量の接着樹脂由来の分解物が検出された。さらにそれらの酸化分解物と思われる低分子の化合物が多く検出され、その種類も多様であった。600℃では分解物は検出されなかった。これは450℃で接着樹脂が完全に分解されたためと考えられた。また、いずれの分解温度でもフッ素化合物は検出されなかった。

グループ4は代表試料としてパンケーキ焼型を用いて測定した。そのクロマトグラフを図9に示した。150℃では分解物は全く見られなかった。しかし、300℃では大量のアルデヒド類および炭化水素類が検出された。これらはヘリウム中での熱分解で検出されていたパルミチン酸やオレイン酸などの脂肪酸の酸化分解物ではないかと考えられた。その他、ベンゼン、酢酸も検出された。450℃では接着樹脂の分解物と考えられる大量の安息香酸、ベンズニトリル、メチレンビスフェノール類、フタル酸エステル類が検出された。600℃では分解物は検出されなかった。これは450℃で接着樹脂が完全に分解されたためと考えられた。また、いずれの分解温度でもフッ素化合物は検出されなかった。

グループ5は代表試料としてフライパン4を用いて測定した。そのクロマトグラフを図10に示した。150℃では分解物は全く見られなかった。しかし、300℃では大量のアルデヒド類および炭化水素類が検出された。これらはグループ4と同様にヘリウム中での熱分解で検出されていたパルミチン酸やオレイン酸などの脂肪酸の酸化分解物ではないかと考えられた。その他、接着樹脂由来の分解物と考えられる大量の安息香酸エステル類も検出されたことから、接着樹脂の分解が起こっているものと考えられ

た。450℃では接着樹脂由来の分解物と考えられる大量の安息香酸、無水フタル酸、フタル酸エステル類が検出された。600℃では分解物は検出されなかった。これは450℃で接着樹脂が完全に分解されたためと考えられた。また、いずれの分解温度でもフッ素化合物は検出されなかった。

グループ6は代表試料としてプリンカップ2を用いて測定した。そのクロマトグラフを図11に示した。150℃ではステアリン酸メチルやパルミチン酸メチル、スクアレンなど滑剤として添加されたものが検出された。300℃では大量のベンズアルデヒドおよび安息香酸が検出された。これらは、スチレンの酸化分解物と推測でき、接着樹脂の分解が起こっているものと考えられた。さらにスチレン、フェニルメチルケトン、フェニルプロペナル、スチレンジアマーも検出された。450℃ではスチレンやスチレンジアマーの酸化分解物と思われる芳香環を有する化合物や安息香酸エステルなどが多く検出され、その種類も多様であった。600℃では分解物は検出されなかった。これは450℃で接着樹脂が完全に分解されたためと考えられた。また、いずれの分解温度でもフッ素化合物は検出されなかった。

3) 熱分解物についてのまとめ

Py-GC/MSによる分解物から製品を6つのグループに分類した。グループ1および2には主にブランド品が分類され、フッ素化合物の発生量およびXPSでのフッ素元素のピークの高さから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。これらの製品では、熱分解物が発生する温度は500℃以上と高く、一般家庭での使用や短時間の空焚きでは分解しない。そのため、強い毒性を有するフッ素化合物が発生する可能性はほとんどなく、安全性に問題ないことが分かった。

一方、グループ3~6に分類される製品で

はフッ素樹脂の量が少ないまたは非常に少ないと考えられた。XPSおよびPy-GC/MS分析でフッ素元素またはフッ素化合物が確認できなかった5検体はこれらのグループに属しており、いずれも100円ショップで購入した安価な製品であった。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。グループ3~6では、有害なフッ素化合物は発生しないもしくは発生しても非常に少量である。しかし、300℃で加熱した際にはアルデヒド類、安息香酸、フタル酸、スチレン等の接着樹脂由来の分解物が発生する。そのため、直火で使用する製品については弱火で短時間、オーブンで使用する製品については200℃程度までの使用が望ましい。また、空焚きすると大量の分解物が発生するおそれがあるため、空焚きした際は十分換気するなどの対処が必要である。

以上のように、フッ素樹脂加工、フッ素コーティング等の同じような表示の製品であっても、加熱した際に発生する分解物や分解物が発生する温度が大きく異なることが判明した。これは製品のフッ素樹脂加工方法の違いによるものであった。しかし、一部の製品を除き加工方法に関する表示はなされておらず、接着樹脂に関して表示されている製品は全くなかった。そのため、消費者が製品の違いを区別して購入または使用するのは困難である。消費者が製品の性質を考慮し安全に使用するためには、フッ素樹脂加工方法や接着樹脂使用の有無またはその種類、熱分解物が発生する温度等といった表示の必要性について検討すべきと考えられる。

2. PFCsの分析

1) PFCsの毒性評価と諸外国の対応

①PFOSおよび関連化合物

PFOSおよびその塩類の毒性については、

2002年に経済協力開発機構(OECD)により有害性評価が行われている²⁰⁾。PFOSの急性毒性はそれほど強くなく、ラットでの経口投与でのLD₅₀は251 mg/kgである。ウサギでは目に中程度の炎症が認められたが、皮膚の炎症は認められない。また、様々な評価法において遺伝毒性は見られない。しかし、中長期の動物実験では肝毒性や甲状腺を含む内分泌かく乱性があるとしている。ラットや霊長類への繰り返し経口投与では肝毒性や致死性があり、90日間のラットへの投与では肝臓酵素、肝臓の空胞変性、肝細胞の肥大の増加および胃腸への影響が確認されており、赤毛猿では食欲不振、嘔吐、下痢、自発運動の抑制、疲労、けいれん、唾液腺および膵臓の萎縮などの毒性の兆候が観察された。ラットへの2年間の食餌投与による発がん性試験では最大濃度である20 ppm投与群において肝細胞腺腫の発現が観察された。

英国食品規格庁(UK Food Standards Agency)の毒性委員会(COT)ではカニクイザルへの26週間投与による甲状腺ホルモンの減少を調査した結果からNOAELを0.03 mg/kg体重/日とし、ヒトのTDIを0.3 µg/kg bw/dayとしている²¹⁾。

現在、PFOSおよび関連化合物(塩、アミン、その他誘導体または構造内にPFOSを含むもの)については、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)締約国会議の下部組織である残留性有機汚染物質評価委員会(POPRC)において、製造・輸出入・使用の禁止等を行うべくPOPs条約への追加が検討されている(2009年4月予定)。EU委員会はEU規制の改訂(2006/122/EC)を行い、織物及びコーティングされた製品では1 µg/m²、半仕上げ製品・品物では0.1wt%、物質及び調剤では0.005wt%を超えるPFOSおよび関連化合物を含有する製品のEU地域内への上市を禁

止した(2008年6月27日以降)²²⁾。また、ドイツ、カナダ、オーストラリアでもPFOS類の使用・製造を禁止している。我が国では化審法で第二種監視化学物質に指定しているが、POPs条約に追加されれば第一種監視化学物質となることが予想される。

②PFOA および関連化合物 (PFCAs)

PFOAの毒性については、2005年に米国環境保護局(EPA)により有害性評価が行われている²³⁾。経口投与でのLD₅₀は雄性CDラットでは500 mg/kg以上、雌性CDラットでは250~500 mg/kgである。ウサギでは目に初期の炎症が認められたが、皮膚の炎症は認められない。また、変異原性も確認されていない。PFOAは「発ガン性があるかもしれない」としており、赤毛猿への90日間投与での肝臓肥大からLOAELを3 mg/kg、ラットへの90日間投与での肝臓肥大からNOAELを雄で0.56 mg/kg体重/日、雌で22.4 mg/kg体重/日としている。

また、英国食品規格庁COTではマウス妊婦での肝重量の増加や生殖毒性のBMDL₁₀(benchmark dose for a 10% response) 0.31 mg/kg bw/dayからヒトのTDIを3 µg/kg bw/dayとしている²¹⁾。

EUの環境委員会ではPFOAについても同じく制限すべきであると要求したが、欧州議会はその制限の要求を取り下げた。現時点でPFOAを規制している国はないが、各国とも毒性評価やその対応を検討している。我が国では化学物質審査規制法で第二種監視化学物質に指定している。

2) 測定条件の検討

①測定対象化合物

測定対象とする化合物として、環境の分野で分析が行われているPFCAsとペルフルオロスルホン酸類を選択した。PFCsは炭素数4~12、ペルフルオロスルホン酸類は炭素数4および8の化合物が主に測定対象とされている。そこで、これら化合物につい

て測定を行うこととした。測定対象化合物を表2に示した。

②LC/MS/MS条件

測定対象としたPFCsの検出はLC/MS/MSを用いて行った。各化合物のMSスペクトルを確認したところ、いずれの化合物においても[M-H]⁻のイオンが最も大きく検出されたため、これをプレカーサーイオンとした。またプロダクトイオンは、カルボン酸類ではいずれも[M-COOH]⁻、スルホン酸類では[SO₃]⁻であるm/z 79.8のイオンが最も大きかったことから、コーン電圧、コリジョンエネルギーはそれぞれのプロダクトイオンのピーク面積が最も大きくなる値に設定した。

また、LCによる分離はODSカラムのAcquity BEH C18を用いて行った。本測定における各化合物のコーン電圧、コリジョンエネルギーおよび定量限界は表2に、標準溶液のクロマトグラムを図12に示した。PFOSは2本のピークが検出されたため、これらのピーク面積の合計値により定量した。

③測定ブランク

フッ素樹脂は分析機器や容器などに使用されているため、水や有機溶媒などのブランク液でも検出される。そのためPFCsの微量分析には、ブランク値を低減させる必要がある。そこで、以下のことに注意し、ブランク値の低減および確認を行った。

1. PTFE製品はできるだけ使用しない。
2. PFCsはガラスに吸着されやすいため、ガラス器具はできるだけ使用しない。
3. ガラス器具を使用する際は2%トリフルオロ酢酸を含むイソプロパノールおよび4%アンモニア水で洗浄後に使用した。
4. 試験溶液測定用バイアルおよびキャップはポリプロピレン製のものを使用した。
5. LC/MS/MS装置にはフッ素樹脂の部品が使用されているため、その日最初の測定はPFOA、PFUnDAが高い。標準溶液ま

たは試験溶液を測定する前に、3回ほどブランク液を測定し、PFOA、PFUnDAのピークが十分に低いことを確認する。

3) 材質試験条件の検討

①試料の調製

金属製品(アルミホイルを除く)は試料表面層を電動ヤスリ(ルーター)で削り取り、削り取った面積と採取した表面相の粉体の重量から面積あたり重量を算出し、100 cm²相当量を試験試料とした。

(採取した粉体の重量: mg) / (削り取った面積: cm²) = (1 cm²あたりの重量 mg/cm²)

ガラス繊維製品は50 cm²(片面)、紙製品およびアルミホイルは100 cm²(片面)を約1 cm角に細切したものを試験試料とした。

②抽出溶媒の選択

試料からのPFCsの抽出溶媒について検討した。Larsenらはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)レジン中のPFOAの抽出を水、メタノール、エタノール、アセトニトリルを用いて環流20分で行った結果、抽出量に変化がないとの報告している¹²⁾。試料への浸透力や抽出溶液の濃縮を考慮した場合、メタノールまたはアセトニトリルが適していると思われるが、アセトニトリルでは金属製品の試料が浮いてしまい、十分に抽出できない可能性があると考えられた。一方、メタノールでは試料は沈むため、抽出溶媒としてメタノールを選択した。

③抽出方法

試料からのPFCsの抽出方法として、還流30分、超音波槽60分、恒温槽60℃一晩の3種類で抽出量の比較を行った。その結果、抽出されたPFOAの量は恒温槽>還流>超音波槽であった(表3)。還流では一度に多くの試料の抽出ができず、PFCsの冷却管への付着による汚染が危惧された。また、超音波槽での抽出は温度制御ができないことや槽内での位置により、測定値の再現性に疑問が持たれた。一方、恒温槽によ

る抽出は時間がかかるという短所はあるものの、一度に多くの試料の抽出が可能であり、操作も簡便であった。そのため、抽出は恒温槽 60°C 一晩で行うこととした。また、試料から PFBA が検出されているが、同時に行った空試験やブランクでも PFBA が 2.1~16.1 ng/mL 検出された。そのため、PFBA の定量値は信頼できず、今回の測定対象から除外することとした。

④試験溶液の調製

金属製品中の PFCs 量は少ないことが予想されることから、抽出液を濃縮して測定することとした。試料を（ガラス繊維製品、紙製品は細切し）10 mL のメタノールを加え、60°C で一晩静置した。試料を取り除いた抽出液をエバポレーターで乾固し、1%ギ酸：メタノール：アセトニトリル（2：1：1）混液 1 mL に溶解した後、フィルターを通過したものを試験溶液とした。

⑤定量方法

定量は各試料について2または3試行で、ピーク面積による絶対検量線法で行った。定量結果は平均値で示し、平均値が定量限界以下となる場合は微量 (tr) とした。測定結果は、面積あたりの各化合物および PFCs 合計の含有量 (ng/cm²) と、製品の表面積から算出した 1 製品あたりの含有量として示した。ただし、アルミホイルおよびオープンシートでは 1 回の使用量を約 200 cm² と考え、製品あたりの含有量を 200 cm² あたりとした。また、製品あたりの含有量は食品接触面についてのみ考慮し、非接触面と接触面に同様の加工が施してある製品であっても非接触面は除外して算出した。

⑥回収試験および定量限界

各 1 ng/mL および 5 ng/mL のメタノール溶液 10 mL を用いて、回収試験を行った。その結果、1 ng/mL で 60~93%、5 ng/mL で 85.5~117.3%の回収が得られた (表 4)。

各化合物のブランク値を確認したところ、

PFBA、PFOA、PFUnDA は 1%ギ酸：メタノール：アセトニトリル（2：1：1）混液でもピークが検出された (図 13)。これらは LC/MS/MS のフッ素樹脂製の部品、特にインジェクションニードルに由来すると考えられたが、その量は少なかった (0.0~0.2 ng/mL 相当)。PFOA および PFUnDA は空試験でも検出されたが、その量は前述のブランク値とほぼ同じであったため、試験溶液の調製操作による影響はないものと考えられた。

各化合物の試験溶液の定量限界を表 2 に示した。製品の面積あたりの定量限界は PFBS、PFOS、PFPeA~PFDA では 0.01 ng/cm²、PFUnDA および PFDoDA では 0.02 ng/cm² であった。

4) 材質試験結果

①金属製品

金属製品 13 検体の食品接触面層に含有される PFCs を分析した。すべての試料中の各 PFCs 含有量を表 5 に、代表的な LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラムを図 14 に示した。

グループ 1 に分類した製品については、フライパン 2 (M1-1)、フライパン 3 (M1-2) およびアルミホイル (M1-3) の 3 検体を分析した。M1-1 では PFOA 0.015 ng/cm² が検出された。M1-2 では PFHpA 0.015 ng/cm²、PFOA 0.026 ng/cm² および PFNA 0.010 ng/cm² が検出された。その他 PFPeA も検出されたが、定量限界以下であった。製品あたりの PFCs 量はそれぞれ 0.01 および 0.02 μg と微量であった。M1-1 および M1-2 の 2 検体は他と比べてフッ素樹脂層が厚く、平成 18 年度に行った XPS および Py-GC/MS による分析結果からフッ素樹脂の使用量も多いことが判明している。しかし、PFCs 含有量は非常に少ないことから、製造時の加熱や洗浄により十分取り除かれているためと考えられた。一方、M1-3 では PFHxA 0.022

ng/cm²、PFHpA 0.113 ng/cm² および PFOA 3.24 ng/cm² と他の 2 検体と比べて 100 倍以上の PFCs が検出され、製品 200 cm² あたりの含有量は 0.53 μg であった。M1-3 では他の 2 検体と比べて 100 倍以上の PFCs が検出された。これは製品の形状が異なることから、表面加工にフッ素樹脂ではなく、PFCs またはフッ素テロマー等のフッ素化合物を使用している可能性も考えられた。

グループ 2 に分類した製品については、プリンカップ 3 (M2-1)、クッキー焼型 (M2-2) およびプリンカップ 1 (M2-3) の 3 検体を分析した。M2-1 および M 2-2 では PFOA のみが検出され、その量はそれぞれ 0.010 ng/cm² および 0.012 ng/cm² であった。M 2-3 では PFHpA 0.017 ng/cm² と PFOA 0.016 ng/cm² が検出された。製品あたりの PFCs 合計量はいずれも 0.01 μg 以下であった。これら 3 製品についても XPS および Py-GC/MS の結果からフッ素樹脂の使用量が多いことが判明しているが、PFCs 含有量は非常に少なかった。

グループ 3 に分類した製品については、フライパン 6 (M3-1)、フライパン 7 (M3-2) およびパイ焼型 (M3-3) の 3 製品を分析した。M3-1 および M3-2 では PFCs が検出されたが、いずれも定量限界近くの検出量であった。M3-1 は XPS および Py-GC/MS による分析ではフッ素元素やフッ素化合物が全く検出されなかった製品であったが、今回の分析では微量の PFCs が検出された。このことから、フッ素樹脂またはフッ素テロマーにより加工されているが、その量は少量であると考えられた。M3-3 では PFPeA 0.027 ng/cm²、PFHxA 0.039 ng/cm²、PFHpA 0.197 ng/cm²、PFOA 1.28 ng/cm²、PFNA 0.023 ng/cm²、PFUnDA 0.044 ng/cm² および PFDoDA 0.021 ng/cm² と多種多量の PFCs が検出された。また、この製品からは PFOS が 0.217 ng/cm² (2.2 μg/m²) 検出され、その

量は EU の規制値 (1 μg/m²) を超えていた。M3-3 は XPS や Py-GC/MS による分析において少ないながらもフッ素元素やフッ素化合物が確認できた製品であった。一方、今回測定した PFCs 量は他の製品の 100 倍程度と多かった。従って、この製品では表面加工にフッ素樹脂ではなく、PFCs またはフッ素テロマーを使用しているものと考えられた。

グループ 4 に分類した製品については、パンケーキ焼型 (M4-1) の 1 製品を分析した。M4-1 では PFOA 0.029 ng/cm² および PFUnDA 0.050 ng/cm² が検出された。合計量は 0.079 ng/cm² と M1-3 および M3-3 を除いた他の製品と比べるとやや高めであったが、製品あたりの含有量は 0.01 μg と微量であった。M4-1 は XPS および Py-GC/MS による分析ではフッ素元素やフッ素化合物が微量検出された検体であり、今回の結果でも微量の PFCs が検出されたことから、フッ素樹脂またはフッ素テロマーにより加工は施されているが、その量は少量であると考えられた。

グループ 5 に分類した製品については、フライパン 4 (M5-1) およびタルトレット型 (M5-2) の 2 検体を分析した。M5-1 および M5-2 では PFCs が検出されたが、いずれも定量限界近くの検出量であり、製品あたりの合計量も 0.01 μg 以下であった。M5-1 および M5-2 は XPS および Py-GC/MS による分析ではフッ素元素やフッ素化合物が全く検出されなかった検体であった。しかし、今回の分析では微量の PFCs が検出されたことから、フッ素樹脂またはフッ素テロマーにより加工されているが、その量は少量であると考えられた。

グループ 6 に分類した製品については、プリンカップ 2 (M6-1) の 1 検体を分析した。この検体では他のものと異なり、PFOA が検出されなかったが、その代わりに PFHxA

が検出された。このことから PFHxA を用いて重合されたフッ素樹脂が使用されていると考えられた。しかし PFHxA 含有量は 0.015 ng/cm^2 と少なく、製品あたりの合計量は $0.01 \mu\text{g}$ 以下であった。M6-1 は XPS および Py-GC/MS による分析ではフッ素元素やフッ素化合物が微量検出された検体であり、今回の結果でも微量の PFCs が検出されたことから、フッ素樹脂またはフッ素テロマーにより加工されているが、その量は少量であると考えられた。

② ガラス繊維製品

ガラス繊維製品 2 検体に含有される PFCs を分析した。試料中の各 PFCs 含有量を表 5 に、代表的な LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラムを図 15 に示した。

ガラス繊維製品では 2 検体いずれからも PFHpA、PFOA、PFUnDA の 3 種の PFCs が検出され、その合計量は 0.66 および 2.02 ng/cm^2 、製品 200 cm^2 あたりの含有量は 0.13 および $0.40 \mu\text{g}$ であった。この PFCs 量は M1-3 および M3-3 の $1/5$ ～同程度であり、他の金属製品よりも明らかに高かった。これらはガラス繊維にフッ素樹脂を染みこませた製品であるため、製造時の加熱による PFCs の除去が不可能または不十分であるなどの理由によるものと考えられる。また、検出された PFCs の種類や比率がブランクと似ていた。ブランクは主に LC/MS/MS のインジェクションニードルに由来すると考えられる。このことから、ガラス繊維製品に使用された樹脂はこの部品と同様のものであり、柔軟性を持たせるため重合度の低いポリマーを使用しており、それらに多くの PFCs が残存していることも含有量が多い理由として考えられる。

③ 紙製品

紙製品ではどの製品がフッ素テロマー加工されているか不明であるため、加工されている可能性のある製品 20 検体を測定し

た。その結果 14 検体から PFCs が検出された。すべての試料中の各 PFCs 含有量を表 5 に、PFCs が検出された試料の LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラムを図 16 に示した。

ピザの箱 2 検体について測定を行った結果、PZ-1 では PFCs が全く検出されなかったが、PZ-2 では 0.098 ng/cm^2 の PFOA と微量の PFHpA が検出され、面積あたりの含有量は金属製品と比べてやや多い程度であった。しかし、製品あたりの含有量は $0.13 \mu\text{g}$ と金属製品の 10 倍程度となった。これはピザの箱は表面積が大きいためであった。

電子レンジ調理用ポップコーン袋 5 検体について測定を行った結果、5 検体すべてから多種の PFCs が検出された。しかし、その含有量には大きな違いが見られ、最も少なかった PC-1 では合計で 0.713 ng/cm^2 、PC-2 および PC-3 では 2.31 ng/cm^2 、および 2.33 ng/cm^2 、最も多かった PC-4 および PC-5 では 21.9 ng/cm^2 、および 23.2 ng/cm^2 の PFCs が検出された。製品あたりの含有量は PC-1、PC-2 および PC-3 ではそれぞれ 0.98 、 2.25 および $3.14 \mu\text{g}$ 、最も多かった PC-4 および PC-5 では 20.2 および $30.8 \mu\text{g}$ と多量の PFCs が含有されていた。また、検出された PFCs の種類や量も異なり、PC-1、PC-2 および PC-3 では PFHxA、PFOA、PFDA および PFDODA といった炭素鎖が偶数のものが多く検出された。一方、PC-4 および PC-5 では PFHpA、PFOA、PFNA の炭素鎖 7 ～ 9 のものを中心に山型に検出された。これは使用されているフッ素テロマーの違いによるものと考えられた。

ファストフードの包み紙等では、ハンバーガー用の包み紙 4 検体および箱 1 検体、ポテトまたはチキン用の袋 6 検体および箱 2 検体について測定を行った。その結果、ハンバーガー用の包み紙および箱では、すべての検体で PFCs が検出されなかった。

一方、ポテトまたはチキン用の袋および箱では 8 検体すべてから PFCs が検出された。ポテト用の袋または箱 6 検体ではいずれも多種の PFCs が検出された。しかし、その含有量は合計で 0.53~9.26 ng/cm² と検体によって 20 倍程度の違いがあった。製品あたりの含有量は 0.17~5.57 µg と 30 倍程度の違いがあった。FP-2 を除いたすべての検体で PFOA および PFDA が多く検出された。また、FP-3~FP-6 では面積あたりの含有量もほぼ同じであることから、同じフッ素テロマーを使用して同じ方法で加工されたのではないかと考えられた。

チキン用袋および箱 2 検体では 1 検体で微量の PFHpA、PFOA および PFUnDA が検出されたが、いずれも微量であった。この検体では PFOS 検出用の MS クロマトグラムで保持時間の異なるブロードなピークが検出された。このピークは構造異性体の可能性も考えられたため、LC/MS による分析を行い、分子量および MS パターンの確認を行った。その結果、分子量および MS パターンは PFOS 標準品と大きく異なっていた (図 17)。そのため、このピークは PFOS の構造異性体ではなく、他の添加剤に由来する化合物であることが判明した。一方、残りの 1 検体からは多種の PFCs が検出され、その含有量は合計で 3.45 ng/cm²、製品あたりの含有量は 2.76 µg であった。この検体ではポテト用の FP-3~FP-6 と同じく PFOA および PFDA が多く検出され、その量もほぼ同じであったことから、同様の方法で加工されたものと考えられた。

5) 溶出試験条件の検討

① 試験溶液の調製

溶出試験は材質試験で PFCs 含有量が多かった 9 検体を用い、食品衛生法の合成樹脂の条件である 1 cm² あたり 2 mL の浸出用液を用いて行った。浸出用液は油脂および脂肪性食品の疑似溶媒として用いられるへ

プタンと一般食品の疑似溶媒として用いられる水を使用した。溶出試験の温度および時間は合成樹脂の条件と同じとし、ヘプタンでは 25°C 60 分間、水では 60°C 30 分間で行った。また、ポップコーン袋は電子レンジで加熱することやポテト用袋などでは食品が熱い状態で使用されることから水 95°C 30 分間の試験も行った。

PFCs 量の測定は含有量と同様に溶出液を濃縮してできるだけ低いレベルまで測定することとした。ヘプタン溶出液ではエバポレーターで乾固し、1%ギ酸：メタノール：アセトニトリル (2：1：1) 混液 1 mL に溶解した後、フィルターろ過したものを試験溶液とした。水溶出液では Taniyasu らの OASIS WAX により精製および濃縮する方法²⁴⁾を用いて試験溶液を調製した。ただし、最終溶液は 1%ギ酸：メタノール：アセトニトリル (2：1：1) 混液 1 mL とした。

② 定量方法

各溶出液から調製した試験溶液は材質試験と同様の条件で測定した。定量結果は面積あたりの溶出量 (ng/cm²) で示した。

③ 回収試験および定量限界

浸出用液に PFCs を添加して回収試験を行い、溶出液から試験溶液までの濃縮または希釈操作における回収率を確認した。

ヘプタンでは PFOS、PFPeA~PFNA の回収率は 59.8~79.3%とあまり良いとはいえなかったが、これら化合物はヘプタンに溶解しにくいいため、濃縮時にナスフラスコの壁面に吸着してしまったためではないかと考えられた。しかし、PFDA~PFDoDA の炭素鎖が長い化合物ではヘプタンに溶けやすいため、良好な回収率を示した。水ではいずれの化合物も 96.3~129.7%とほぼ良好な回収率であった。PFOA および PFUnDA で回収率が高かったのはブランクの影響によるものと考えられる。

定量限界はヘプタン、水ともに最終溶液

では PFOS、PFPeA～PFDA では 1 ng/mL、PFUnDA および PFDoDA では 2 ng/mL、製品の面積あたりでは PFOS、PFPeA～PFDA では 0.04 ng/cm²、PFUnDA および PFDoDA では 0.08 ng/cm²であった。

6) 溶出試験結果

①ヘプタンによる溶出試験

フッ素樹脂加工された製品は主に油脂・脂肪性食品に使用されることから、ヘプタンで 25℃ 60 分間の溶出試験を行い、その結果を表 7 に示した。PC-4 および PC-5 の 2 検体から PFOA のみが検出され、他の検体からは PFBS、PFOS を含むいずれの PFCs も検出されなかった。PFOA が検出された 2 検体は材質中含有量が特に多い検体であった。溶出量は少なく、いずれも 0.05 ng/cm² と定量限界に近かった。溶出量が少なかったのは PFCs がヘプタンに溶解しにくいいためと考えられた。PFUnDA および PFDoDA のような炭素鎖が長いものはある程度ヘプタンにも溶解するが、含有量自体が少ないため検出されなかったものと考えられた。PFOA および PFCs 合計の含有量に対する溶出率を表 10a および表 10b に示した。PFOA は含有量の約 1%程度、PFCs 合計で 0.2%であった。この違いは炭素鎖の長い PFCs がヘプタンに溶解しにくいためであった。

②水 60℃ 30 分間による溶出試験

水の溶出試験の結果を表 8 に示した。ヘプタンで溶出が見られた PC-4 および PC-5 ではヘプタンの約 10 倍の PFOA が溶出していた。この量は含有量の 10 および 13%であった。その他に PFPeA～PFDA の溶出も確認でき、特に炭素鎖が短い PFPeA～PFHpA の溶出量が多く、含有量の 1/5 が溶出していた。一方、炭素鎖が長いものでは、その長さに応じて溶出率が低下し、PFUnDA および PFDoDA では全く溶出が見られなかった。PFCs 合計量は 2.30 および 2.66 ng/cm²

と溶出率は 10%程度であった。その他、ヘプタンで溶出が見られなかった検体ではいずれも PFOA が溶出しており、PFPeA～PFDA の溶出も確認できた。PFOA の溶出率は G-2 を除くと 10～16%であり、PFCs 合計でも 7～13%と含有量の 10%強の PFCs が溶出することが分かった (表 10)。しかし、G-2 では溶出率が PFOA、合計ともに 2%と低かった。これは紙製品とは加工方法が異なるためと考えられた。

③水 95℃ 30 分間による溶出試験

水 95℃ 30 分間の溶出試験結果を表 9 に示した。60℃ 30 分間と比べ、いずれの検体においてもすべての PFCs で 5～10 倍の溶出量の増加がみられた。また、温度の上昇により溶解性が増加したため、3 検体で PFUnDA、PFDoDA の溶出も見られた。溶出量は含有量の多かった PC-5 で最も高く、PFHxA が 3.44 ng/cm²、PFHpA が 4.68 ng/cm²、PFOA が 3.68 ng/cm²、PFNA が 2.78 ng/cm²、PFCs 合計量が 16.3 ng/cm²であった。この検体の 1 製品あたりの食品接触面積は 1332 cm²であるので、このような条件で使用した場合、21.7 μg の PFCs が食品へ移行する可能性がある。G-2 を除く PFOA の溶出率は 73～107%、PFCs 合計では 64～96%と含有される大部分の PFCs が溶出していた (表 10)。一方、他の検体よりも溶出率が低かった G-2 では 95℃でも PFOA、PFCs 合計ともに 9%と低く、フッ素樹脂から溶出はフッ素テロマーによって加工された紙製品と比べて材質中の PFCs が溶出しにくいことが分かった。アルミホイル M1-3 の溶出率は 60℃では 10%、95℃では 72%と紙製品とほぼ同じであった。そのためこの製品ではフッ素樹脂ではなく、PFCs またはそれらのフッ素テロマー等の化合物を使用している可能性が考えられた。

6) 製品中の PFCs についてのまとめ

金属製品ではすべての試料から PFCs が

検出された。主にブランド品が含まれるグループ1または2は、XPS および Py-GC/MS において多くのフッ素元素やフッ素化合物が検出されたことから、表面加工に使用されているフッ素樹脂量が多いと考えられた。しかし、M1-3を除くすべての検体ではPFCs合計量で 0.1 ng/cm^2 以下、製品あたりの含有量は $0.02 \mu\text{g}$ 以下と非常に少量であり、製造時に十分取り除かれていることが伺えた。そのため、これら製品の使用での PFCs による健康影響はほとんどないと考えられた。

一方、グループ3~6の製品においては、XPS および Py-GC/MS から表面加工に使用されているフッ素樹脂量が少ないと考えられた。また、いくつかの製品ではフッ素元素やフッ素化合物が全く検出されなかった。M3-3を除くこれら製品に残存しているPFCs量は少なく、フッ素元素やフッ素化合物が検出されなかった検体からも少量のPFCsが検出された。そのため、これら製品でも何らかのフッ素加工がなされているものと思われた。

M1-3 および M3-3 では、含有量は合計量で 3.4 および 1.8 ng/cm^2 、製品あたりの含有量は 0.67 および $0.53 \mu\text{g}$ とであった。M1-3は他の製品と形状が異なり、溶出試験でも紙製品と同様に容易に溶出することから、フッ素テロマーにより加工されているのではないかと考えられた。M1-3は直火や 300°C 以上の高温で使用しないよう注意書があるが、電子レンジやオーブンでの加熱でも食品によっては 200°C 以上になる。また、調理する食品の種類も様々であるため、数~数十 μg の PFCs が食品へ移行する可能性がある。また、M3-3も他の製品と異なり、フッ素テロマーにより加工されているのではないかと考えられた。また、M3-3からはPFOSが 0.22 ng/cm^2 ($2.2 \mu\text{g/m}^2$) 検出され、その量はEUの規制値 ($1 \mu\text{g/m}^2$) を超えていた。しかし、この規制の施行が2008年6

月27日以降であることや、PFOSがPOPs条約に追加される予定であることから、今後このような製品は市場からなくなるものと予想された。

ガラス繊維製品では金属製品と同様のフッ素樹脂により加工されていると考えられたが、PFCsの含有量はPFCs合計で 0.66 および 2.02 ng/cm^2 と金属製品と比べて多かった。これは製品に柔軟性を持たせるため、金属製品よりも重合度の低い樹脂が使用されており、その中に未反応のPFCsが多く含まれているためと考えられた。水 95°C 30分間における溶出率は含有量の9%と紙製品と比べて低く、フッ素テロマー加工された紙製品と異なりPFCsは溶出しにくかったが、この製品はオープンで使用することから、実際の使用ではより多くのPFCsが食品へ移行する可能性も考えられる。

紙製品ではどの製品がフッ素テロマー加工されているか不明であるため、可能性のある製品として20検体を測定した。その結果14検体からPFCsが検出された。検出されたPFCsの合計量は $0.098\sim 23.1 \text{ ng/cm}^2$ と製品により大きく異なり、各PFCsの存在比も製品により異なっていた。これは使用されているテロマーの違いによるものと思われた。PFCsの量は最も多いもので、1製品あたり約 $30 \mu\text{g}$ が存在していた。溶出試験ではヘプタン 25°C 60分間では2%、水 60°C 30分間では10~15%、水 95°C 30分間では70~100%の材質中PFCsが溶出した。このことからPFCsは水を含む食品の高温での使用で容易に溶出することが分かった。

PFOA および関連化合物については、フッ素テロマーによって加工されたと思われる金属製品や紙製品では、それらに含有されるPFCsが容易に水へ溶出した。そのため、食品への移行も示唆された。現時点でPFOAを規制している国はないが、各国とも毒性評価やその対応を検討している。英

国食品規格庁の COT では 2004 年における食品からの PFOA の摂取量を成人で 0.001~0.07 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ 、幼児で 0.01~0.3 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ と概算しており、TDI (3 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$) よりも低く、通常の食事からの摂取量では特に健康に影響はないとしている²⁵⁾。しかし、PFCs の前駆体であるフッ素テロマーやテロマーアルコールの一部は体内でも PFCs へ変化するとされている。Begley らは電子レンジ用ポップコーン袋中にはおよそ 200 mg/kg (PFOA として) のフッ素テロマーが使用されており、調理後のポップコーン中の濃度は 1.4~3.9 mg/kg であったと報告している^{17,19)}。そのため、潜在的な PFCs 摂取量はさらに多いと考えられる。

D. 結論

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、高温に加熱すると有毒な熱分解物を発生する、フッ素樹脂を製造する際の製造助剤として用いられる PFOA などの PFCs が有害物質であるという 2 つの大きな問題点が存在する。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。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、製品の使用における安全性について検討した。

有害な熱分解物に関する問題について検討したところ、いずれの製品にも「フッ素樹脂加工」や「フッ素コーティング」などの似たような表示がされていたが、製品により検出されるフッ素化合物の量、熱分解物の種類、熱分解物が発生する温度に明らかな違いが見られた。フッ素樹脂を多く使用していると思われる製品では、耐熱温度が高く、通常の使用温度や短時間の空焚き

では安定であった。このため、一般家庭における使用では強い毒性を有するフッ素化合物が発生する可能性はほとんどない。一方、フッ素樹脂を少量しか使用していないと思われる製品では、フッ素化合物による健康被害は起こりえないが、耐熱温度が低く、300°C 程度の加熱で接着樹脂由来の分解物が発生した。そのため、直火で使用する製品については弱火で短時間、オーブンで使用する製品については 200°C 程度までの使用が望ましい。また、空焚きすると大量の分解物が発生するおそれがあるため、空焚きした際は十分換気するなどの対処が必要である。また、ほとんどの製品で加工方法や接着樹脂に関する表示がなされておらず、消費者が製品の違いを区別するのは困難である。そのため、フッ素樹脂加工方法や接着樹脂の種類、熱分解物が発生する温度等を表示することが必要と考えられた。

フッ素樹脂加工された製品中の PFCs に関する問題について検討したところ、大部分の製品から PFCs が検出されたが、その量は製品により大きく異なっていた。PFOS および関連化合物については、POPs 条約への追加が検討されており、多くの国ですでに使用・製造の禁止などの規制がなされている。そのため大部分の製品で検出されなかった。また、PFOS を含有する製品も近い将来市場からなくなるものと予想される。PFOA および関連化合物については、フッ素テロマーによって加工されたと思われる金属製品や紙製品から容易に水へ溶出することが判明した。そのため、食品への移行も示唆された。通常の食事からの摂取量では特に健康に影響はないと考えられるが、PFCs および PFCs を構造内に含む化合物は食品用途だけでなく、広い分野で使用されており、環境汚染および蓄積性、生体蓄積性などを考慮すると、これら化合物の食品用途の製品への使用は望ましくないと考え

られる。

E. 文献

- 1) Williams, N., *et al*, Polymer-fume fever, An elusive diagnosis, *J. Amer. Med. Assoc.*, **219**, 1587-1589 (1972)
- 2) テフロン加工調理器具についての Q&A、ドイツ BfR ホームページ、<http://www.bfr.bund.de/cd/7024>
- 3) Jiang, L. *et al*, Mechanism of pyrolysis of fluoropolymers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **10**, 99-106 (1986)
- 4) Seidel, C. W. *et al*, Chemical, physical, and toxicological characterization of fumes produced by heating tetrafluoroethylene homopolymer and its copolymers with hexafluoropropene and perfluoro (propyl vinyl ether), *Chem. Res. Toxicol*, **4**, 229-236 (1991)
- 5) Baker B. B., *et al*, Thermal degradation of commercial fluoropolymers in air, *Polymer Degradation and Stability*, **42**, 181-188 (1993)
- 6) Ellis, D. A. *et al*, Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment, *nature*, **412**, 321 (2001)
- 7) Conesa, J. A., *et al*, Polytetrafluoroethylene decomposition in air and nitrogen, *Polymer Engineering and Science*, **41**, 2137-2147 (2001)
- 8) 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)
- 9) Canaries in the kitchen, Environmental working group report, (2003), <http://www.ewg.org/reports/toxicteflon/>
- 10) 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)
- 11) 六鹿元雄, 平成 18 年度厚生労働科学研究費報告書, 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 (2007)
- 12) Larsen, B., *et al*, Comparison of pressurized solvent and reflux extraction method for the determination of perfluorooctanoic acid in polytetrafluoroethylene polymers using LC-MS-MS, *Analysit*, **130**, 59-62 (2005)
- 13) Powley, R. C., *et al*, Determination of perfluorooctanoic acid (PFOA) extractable from the surface of commercial cookware under simulated cooking conditions by LC/MS/MS, *Analysit*, **130**, 1299-1302 (2005)
- 14) 水原博子, 消費者レポート, 第 1350 号 p 5 (2006)
- 15) Sinclair, E., *et al*, Quantitation of gas-phase perfluoroalkyl surfactants and fluorotelomer alcohols released from nonstick cookware and microwave popcorn bags, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1180-1185 (2007)
- 16) Ellis, A. D. *et al*, Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3316-3321 (2004)
- 17) Begley, T. H., *et al*, Perfluorochemicals: Potential sources of and migration from food packaging, *Food addit and Contam.*, **22**, 1023-1031 (2005)
- 18) Standalius, M., *et al*, A method for the low-level determination of perfluorooctanoate in paper and textile by liquid chromatography with tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1123**, 10-14 (2006)