

200734029B

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18～19年度 総合研究報告書

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. 総合研究報告書

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 ----- 37

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等の紙製品中にも 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。

X線光電子分析法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と考えられた。

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検体を除くすべてで含有量は 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/cm^2 、製品あたりの含有量は 3.37 および $1.85 \mu\text{g}$ 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、その合計量は 0.66 および 2.02 ng/cm^2 であった。紙製品ではフッ素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 $0.098 \sim 23.2 \text{ ng/cm}^2$ 、製品あたりの含有量は $0.12 \sim 30.8 \mu\text{g}$ 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°C 60分間の溶出試験では含有量の1%程度、水 60°C 30分間の溶出試験では含有量の10%程度、水 95°C 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) が存在するという点である。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、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³⁾。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。フッ素樹脂加工された製品については、馬場らにより分析がなされている⁴⁾。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°C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。

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し行う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。

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⁵⁻¹⁰⁾、加工された製品について調査した研究は少ない。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。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馬場らによるもの⁴⁾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 Py-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した。

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^{11,12)}。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の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¹³⁻¹⁶⁾。フッ素テロマーは分解してテロマーアルコール類となり、その後、PFCs となる¹⁷⁾。

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¹⁸⁾。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¹⁹⁾。

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)²⁰⁾。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。

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²¹⁾。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¹⁹⁾。

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。

食品用器具・容器包装中のPFCsを分析した報告はいくつか存在するが^{12,14-16,22)}、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が、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以外の食品用器具・容器包装について分析した報

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

1) 熱分解物分析用

2007～2008 年度に収集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 26 検体 (直火で使用する製品 7 検体、オーブンまたは 100℃以上で使用する製品 15 検体、100℃以下で使用する製品 4 検体) (表 1)

2) PFCs 分析用

2007 および 2008 年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、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 μm, 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 μg/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 μg/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) 混液で希釈して 1～50 ng/mL としたもの

3. 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、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) 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

2) 熱分解物の分析

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×0.25 mm 膜厚 0.1 μm)、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引上げた。

分解管温度：550°C (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°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空気中熱分解物の 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引上げた。
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×0.25 mm 膜厚 0.1 μm)、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)

3) 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 3 に記載

5. 試料および試験溶液の調製

1) 熱分解物の分析

試料表面層をナイフまたはルーター(電動ヤスリ)で削り取り、2 mg (約 1 cm²相当)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 の分析

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

ープに入れ、10 mL のメタノールを加え、60℃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℃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℃または 95℃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) 試料の分類と表示

平成 18 または 19 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 26 検体をその使用方法により、直火で使用する製品 (フライパン 7 検体)、オーブンまたは 100℃以上で使用する製品 (タルトレット型、目玉焼型、プリンカップなど 15 検体)、100℃以下で使用する製品 (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。

2) 試料表面のフッ素元素の確認

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。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。その結果、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つた (図 1～3)。

3) 熱分解 GC/MS による分析

熱分解物の分析は熱分解 GC/MS (Py-GC/MS) を用い、ヘリウム中での熱分解物の分析、ヘリウム中での揮発性熱分解物の分析、空気中での熱分解物の分析の3つの方法で行った。

その結果、ヘリウム中 550°C で 30 秒間加熱した際の熱分解物の分析から、分解物の種類から製品を 6 つのグループに分類できた (表 2)。また、ヘリウム中 550°C で 30 秒間加熱した際の揮発性熱分解物の分析によりフッ素化合物の検出を確認したところ、XPS の結果と一致しており、XPS でフッ素のピークが確認できなかった 5 検体ではこの方法でもフッ素化合物を検出できなかった。さらに、空気中での熱分解物の分析では実際の使用を想定して 150°C (通常・低温)、300°C (通常・高温)、450°C (空焼き)、600°C (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。

①グループ 1

グループ 1 にはフライパン 1~3、オープンシート 1 および 2、アルミホイルの合計 6 検体がこれに分類された。

代表的な試料としてフライパン 3 のヘリウム中での Py-GC/MS クロマトグラフを図 4 に示した。グループ 1 の試料では、保持時間 1 分~3 分にブロードなピークが観察され、このマススペクトルは m/z 39、50、81、100、131、150 のフラグメントイオンピークを示し、PTFE 製チューブで得られたピークのマススペクトルと同じであったことから、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。揮発性熱分解物の分析

条件でも測定したところ、TFE、HFP、*cyclo*-C₄F₈、フルオロジメチルシランが検出された。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 らがフッ化水素 (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⁹⁾。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。一方、接着樹脂に由来する化合物は全く検出されなかったことから、これらは接着樹脂が使用されていない製品と考えられた。

空気中での熱分解物の分析でのクロマトグラフを図 5 に示した。150°C では分解物は全く見られなかった。300°C 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°C では分解物は全く見られなかった。600°C ではヘリウム中での熱分解で大量に検出された TFE、HFP、テトラフルオロシラン (SiF₄) 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。

②グループ 2

グループ 2 にはクッキングプレート、プリンカップ 1 および 3、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 1 および 2 の合計 9 検体がこれに分類された。

代表的な試料として目玉焼型 2 のヘリウ

ム中での Py-GC/MS クロマトグラフを図 6 に示した。グループ 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。そのため、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、揮発性熱分解物の分析条件では 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-トリフルオロエチル 2-トリフルオロメチルベンゼンも検出された。

空気中での熱分解物の分析で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、TFE、HFP、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ポリエーテルサルホンのモノマーであるジフェニルサルホン類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。

③グループ 3

グループ 3 にはフライパン 5～7、目玉焼型 1、パイ焼型およびドーナツ型の合計 6 検体がこれに分類された。代表的な試料としてパイ焼型のヘリウム中での Py-GC/MS クロマトグラフを図 8 に示した。グループ 3 では主な分解物としてビスフェノール A が検出された。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。また、16 分～18 分のピークはビス

フェノール A に特徴的な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。そのため、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、揮発性熱分解物の分析条件で測定したところ、フライパン 7、パイ焼型およびドーナツ型の 3 検体ではジフルオロジメチルシランが微量ではあるが検出されたが、残りの 3 検体ではフッ素を含んだ化合物は検出されなかった。その他、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が検出された。

空気中での熱分解物の分析でのクロマトグラフを図 9 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。

④グループ 4

グループ 4 には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。代表的な試料としてパンケーキ焼型のヘリウム中での Py-GC/MS クロマトグラフを図 10 に示した。グループ 4 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主な分解物として検出された。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、揮発性熱分解物の分析条件では、2 検体ともジフルオロジメチルシランが微量ではあるが検出された。その他の熱分解物としてプロペン、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った。

空気中での熱分解物の分析でのクロマトグラフを図 11 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、ベンゾニトリル、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。

⑤グループ 5

グループ 5 にはフライパン 4 およびタルトレット型の 2 検体がこれに分類された。代表的な試料としてフライパン 4 のヘリウム中での Py-GC/MS クロマトグラフを図 12 に示した。グループ 5 で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。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、その大部分はラウリン酸エステル類と安息香酸

エステル類と推定された。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ルキ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、揮発性熱分解物の分析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、2 検体ともフッ素を含んだ化合物は検出されなかった。

空気中での熱分解物の分析でのクロマトグラフを図 13 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。

⑥グループ 6

グループ 6 にはプリンカップ 2 の 1 検体のみがこれに分類された。プリンカップ 2 のヘリウム中での Py-GC/MS クロマトグラフを図 14 に示した。グループ 6 での主な分解物はスチレンであった。その他、*m*-メチルスチレンおよびスチレンダイマー、スチレントリマーなど類似化合物が検出された。そのため、グループ 6 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、揮発性熱分解物の分析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。

空気中での熱分解物の分析でのクロマトグラフを図 15 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、スチレンダイマーも検出された。450℃ではスチレンやスチレンダイ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。

4) 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、オープ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) 試料および測定方法

①材質試験

PFCs の分析では、表 3 に記載した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の化合物を測定対象として選択した。標準溶液の LC/MS/MS クロマトグラフを図 16 に示した。金属製品 13 検体、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 検体について分析を行った。

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 cm^2 相当量を試験試料とした。ガラス繊維製品は 100 cm^2 (両面)、紙製品およびアルミホイルは 100 cm^2 (片面) を約 1 cm 角に細切したものを試料とした。

PFCs の抽出は試料表面層 100 cm^2 にメタノール 10 mL を加え、恒温槽 60°C 一晩加温して行った。また、PFBA は空試験やブランクでも $2.1\sim 16.1\text{ ng/mL}$ 検出されたため、定量値は信頼できず、測定対象から除外した。

定量はピーク面積による絶対検量線法を用い、各試料について 2 または 3 試行で行った。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/cm^2) 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 cm^2 と考え、製品あたりの含有量を 200 cm^2 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。

定量限界は面積あたり PFOS、PFPeA～PFDA では 0.01 ng/cm^2 、PFUnDA および PFDoDA では 0.02 ng/cm^2 であった。

②溶出試験

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 cm^2 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ヘ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。

定量はピーク面積による絶対検量線法を用い、各試料について 2 または 3 試行で行った。結果は面積あたりの溶出量 (ng/cm^2) で示した。

定量限界はヘプタン、水ともに製品の面積あたり PFOS、PFPeA～PFDA では 0.04 ng/cm^2 、PFUnDA および PFDoDA では 0.08 ng/cm^2 であった。

2) 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 4 に、代表的な LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラムを図 17 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/cm^2 が検出された。M1-2 では PFHpA 0.015 ng/cm^2 、PFOA 0.026 ng/cm^2 および PFNA 0.010 ng/cm^2 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、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/cm^2 、PFHpA 0.113 ng/cm^2 および PFOA 3.24 ng/cm^2 と他の 2 製品と比べて 100 倍以上の PFCs が検出され、製品 200 cm^2 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 またはそれらの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 M2-2 では PFOA のみが検出され、その量はそれぞれ 0.010 ng/cm^2 および 0.012 ng/cm^2 であった。M 2-3 では PFHpA 0.017 ng/cm^2 と PFOA 0.016 ng/cm^2 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 検体についても 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 検体を分析した。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検体であったが、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化合物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/cm^2 、PFHxA 0.039 ng/cm^2 、PFHpA 0.197 ng/cm^2 、PFOA 1.28 ng/cm^2 、PFNA 0.023 ng/cm^2 、PFUnDA 0.044 ng/cm^2 および PFDoDA 0.021 ng/cm^2 と多種多量の PFCs が検出された。また、この検体からは PFOS が 0.217 ng/cm^2 (2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$) 検出され、その量は EU の規制値 (1 $\mu\text{g}/\text{m}^2$) 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検体であった。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 またはそれらのフッ素テロマー等の化合物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 検体を分析した。M4-1 では PFOA 0.029 ng/cm^2 および PFUnDA 0.050 ng/cm^2 が検出された。合計量は 0.079 ng/cm^2 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化合物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化合物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。このことからこの製品では 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化合物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 4 に、代表的な LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラムを図 18 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 $1/5 \sim$ 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加工されているか不明であるため、フッ素化合物により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 4 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 19 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。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。

3) 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 5 に示した。PC-4 および PC-5 の 2 製品から 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製品であった。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 8 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

次いで、水の溶出試験を行った。その結果を表 6 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 8)。しかし、G-2 では溶出率が PFOA、合計ともに 2% と低かった。これはガラス繊維にフッ素樹脂を染みこませた製品であり、テロマーを表面に塗布した紙製品とは加工方法が異なるためと考えられた。

③水 95°C 30 分間による溶出試験

水 95°C 30 分間の溶出試験結果を表 7 に示した。60°C 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 8)。一方、他の検体よりも溶出率が低かった G-2 では 95°C でも PFOA、PFCs 合計ともに 9% と低く、フッ素樹脂から溶出は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°C では 10%、95°C 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表面加工にフッ素樹脂ではなく、PFCs またはそれらのテロマー等のフッ素化合物を使用している可能性が考えられた。

4) 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 を除くすべての製品では PFCs 合計量で 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製品からも少量の 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/cm²、製品あたりの含有量は 0.67 および 0.53 µg 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/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。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/cm² 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 0.098~23.1 ng/cm² 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る。PFCs の量は最も多いもので、1 製品あたり約 30 µg 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 µg/kg bw/day、幼児で 0.01~0.3 µg/kg bw/day と概算しており、TDI (3 µg/kg bw/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²³⁾。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^{15,16)}。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、オープ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 およびその他 PFCAs 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、少量ではあるがそれら製品からの摂取も考えられる。以上のことから、PFCs および PFCs を構造内に含む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) Canaries in the kitchen, Environmental working group report, (2003), <http://www.ewg.org/reports/toxicteflon/>
- 4) 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)
- 5) Jiang, L. *et al*, Mechanism of pyrolysis of fluoropolymers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **10**, 99-106 (1986)
- 6) 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)
- 7) Baker B. B., *et al*, Thermal degradation of commercial fluoropolymers in air, *Polymer Degradation and Stability*, **42**, 181-188 (1993)
- 8) Ellis, D. A. *et al*, Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment, *nature*, **412**, 321 (2001)
- 9) Conesa, J. A., *et al*, Polytetrafluoroethylene decomposition in air and nitrogen, *Polymer Engineering and Science*, **41**, 2137-2147 (2001)
- 10) 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)
- 11) 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)