

201033043A

平成22年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業

食品用器具・容器包装及び  
乳幼児用玩具の  
安全性向上に関する研究

総括・分担研究報告書

平成23(2011)年4月

研究代表者	河村	葉子	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	六鹿	元雄	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	阿部	裕	国立医薬品食品衛生研究所

平成22年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業

食品用器具・容器包装及び  
乳幼児用玩具の  
安全性向上に関する研究

総括・分担研究報告書

平成23(2011)年4月

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所  
研究分担者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所  
研究分担者 阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所

# 目 次

I. 総括研究報告書	
食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究 .....	1
河村 葉子	
II. 分担研究報告書	
1. 合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上に関する研究 .....	9
河村 葉子	
＜別添＞キャップ用密封材の蒸発残留物試験における倒立法の検討 .....	24
菊地 裕昭	
2. ゴム製器具・容器包装の安全性向上に関する研究 .....	31
河村 葉子、六鹿 元雄	
3. 乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究 .....	45
河村 葉子、阿部 裕、林 卓治	
4. 器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究 .....	69
六鹿 元雄	
＜その1＞ポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性化合物の溶出量調査 .....	71
大野 浩之	
＜その2＞ラミネートフィルム中のイソシアネート類およびアミン類の分析 .....	83
六鹿 元雄、阿部 裕	
III. 研究成果の刊行に関する一覧表 .....	99

## 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

### 研究要旨

食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具は、食品衛生法の食品、添加物等の規格基準（告示370号）によりその安全性が担保されているが、制定されてから長い年月が経過し様々な課題がみられる。そこで、それらの規格基準の見直しや規格改正の基礎となる調査研究を行った。

合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上のために、それらの規格基準のうち溶出規制の根幹となる蒸発残留物試験についてその詳細を検討した。食品分類のうち酸性食品の定義、酒類の溶出溶媒、飲食器等の使用温度区分、試験溶液の調製法における浸漬法、充填法及び片面溶出法の記載や加温方法、試料の水洗、キャップ用密封材の倒立法、高温試験における代替条件、溶出量の表記法、規格値などについて見直しを行った。

ゴム製器具・容器包装の安全性向上のために、シリコーンゴム製品の材質表示の問題点を検討した。また、これまで試験が困難であったシリコーンゴム製品中のカドミウム及び鉛の材質試験について、JISに記載されているフッ化水素法を検討するとともに、有害なフッ化水素酸を使用しないアルカリ熔融法を新たに開発した。両者は同等の分析精度を持つ試験法であり、耐腐食性のドラフトをもち、安全対策を十分にとるならばフッ化水素法も使用可能であるが、有害な試薬を使用しないアルカリ熔融法はこの試験機関でも実施することができる。

乳幼児用玩具の安全性向上のために、改正欧州玩具指令の有害物質規制のうち、17種類の有害元素について市場流通玩具を調査した。その結果、ゲル状おもちゃにおいてアルミニウム及びホウ素が欧州指令の基準を超過するものがみられた。その他の玩具においてもアルミニウム、ホウ素、亜鉛の溶出量が高いものが散見されたが基準値以下であった。また、市販のポリ塩化ビニル製玩具についてDART-TOF/MSを用いたフタル酸エステルの簡易スクリーニングを実施したところ、フタル酸エステルを含有しないと判断された検体からはいずれのフタル酸エステルも検出されずスクリーニングは正しく行われた。しかし、代替可塑剤として汎用されるようになったテレフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の影響でスクリーニング効率はあまりよくなかった。

器具・容器包装に残存する化学物質のうち、ポリメタクリル酸メチル製品及びラミネートフィルムについて検討した。ポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性化合物のうちメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル及びトルエンの溶出量を調査したところ、20%エタノールでの溶出量が最も高く、4%酢酸や水では低く、ヘプタンでは溶出はみられな

かった。また、国内で使用されるウレタン系接着剤で貼り合わせたラミネートフィルム製品7種類について、材質中のイソシアネート類及びその分解物であるアミン類の残存量並びにその溶出量を調査したところ、高温使用の製品で溶出がみられた。しかし、いずれも欧州委員会のSMLを下回っており、食品衛生上特に問題ないと判断された。

#### 研究分担者

六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所  
阿部 裕 国立医薬品食品衛生研究所

#### A. 研究目的

食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具は、食品衛生法の食品、添加物等の規格基準（告示370号）によりその安全性が担保されているが、制定されてから長い年月が経過し様々な課題がみられる。そこで、それらの規格基準の見直しや規格改正の基礎となる調査研究を行い、器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に資することを目的とする。

今年度は、合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験について、食品分類、溶出溶媒、飲食器等の使用温度区分、試験溶液調製法、高温試験の代替条件、溶出量の表記法、規格値などの検討を行った。ゴム製器具・容器包装のシリコンゴム製品については、材質表示並びにカドミウム及び鉛の材質試験法について検討した。また、乳幼児用玩具について、欧州改定指令で規制対象となった17元素の国内流通玩具からの溶出調査及びDART-TOF/MSによるポリ塩化ビニル製玩具中のフタル酸エステルスクリーニングの適用を検討した。さらに、器具・容器包装に残存する化学物質のうち、ポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性化合物の溶出量並びにラミネートフィルム中のイソシアネート類及びアミン類の残存及び溶出について調査を行った。そこで、これらについて報告する。

#### B. 研究方法

合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験について海外の規制や試験法について情報等を収集するとともに、飲食器等の使用温度区分、キャップ用密封材の試験溶液調製法、高温試験の代替条件については試験を行い、それらをもとに検討を行った。

ゴム製器具・容器包装のうちシリコンゴム製品について、市販品の材質表示を調査するとともに、フッ化水素法及びアルカリ溶融法によるカドミウム及び鉛の材質試験を実施した。

市場に流通する乳幼児用玩具について、17元素を欧州規格EN71-3に準じてICP-AES及びICP-MSで測定した。また、ポリ塩化ビニル製玩具についてDART-TOF/MSを用いてフタル酸エステルのスクリーニング試験を行った。

器具・容器包装に残存する化学物質のうち、ポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性化合物はGC/MS、ラミネートフィルム中のイソシアネート類及びアミン類はLC/MS/MSにより分析した。

#### C. 研究結果及び考察

##### 1. 合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

現行の合成樹脂製器具・容器包装の規格基準のうち、溶出規制の根幹となる蒸発残留物試験については、これまで多くの問題点が指摘されてきた。そこで平成19～21年度の厚生労働科学研究において、合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験の使用温度区分

を見直し、それらに対応する溶出試験条件案をまとめた。さらに、油脂及び脂肪性食品の食品擬似溶媒であるオリーブ油とその代替溶媒について、合成樹脂毎に各種試験条件で溶出量を比較検討し、イソオクタンと95%エタノールを溶出溶媒とした試験条件の改正原案を作成した。今年度は、蒸発残留物試験のうちこれまで検討されていなかった食品分類の定義、溶出溶媒、飲食器等の使用温度区分、試験溶液の調製法、高温試験の代替条件、溶出量の表記法、規格値などについて検討を行った。

#### 1) 食品分類の定義

食品分類のうち酸性食品は現行規格ではpH 5以下と規定されているが、欧州連合ではpH 4.5としており、「食品、添加物等の規格基準」の食品の殺菌条件の項ではpH 4.6以下としている。内容物による使用条件と容器の試験条件の整合性からpH 4.6以下とすることが望ましい。油脂及び脂肪性食品については、さらに詳細な分類と補正係数が必要と考えられ、来年度も引き続き検討する。

#### 2) 溶出溶媒

食品の4分類に対応する溶出溶媒として、酒類は使用実態を考慮し、現行の20%エタノールだけでなく、アルコール度が20%を超える酒類に対しては実濃度以上の濃度のエタノールを使用することとする。また、油脂及び脂肪性食品は原則としてイソオクタン及び95%エタノールとする。

#### 3) 飲食器等の使用温度区分

飲食器等の使用温度区分については、使用時の内容物の温度変化の調査から70℃以下に区分するのが適当であることが確認された。

#### 4) 試験溶液調製法

試験溶液の調製法として現行法では浸漬法を記載しているが、充填法や片面溶出法も併記し、試料や試験温度などに応じて最適な

方法を選択するのが望ましい。試料の水洗は原則行わないこととし、使用時に洗浄する場合のみ洗浄を認める。

#### 5) キャップ用密封材の試験溶液調製法

キャップ用密封材については、欧米で採用されているキャップを実容器に取り付けて行う倒立法が適当である。

#### 6) 高温における代替法

121℃30分間という高温における溶出試験は、実施が難しい場合がある。そこで、エタノール系溶媒の場合は沸騰水浴4時間、4%酢酸の場合は還流2時間または沸騰水浴3時間で代替することが可能と考えられた。

#### 7) 溶出量の表記

蒸発残留物量の表記は、現行は溶出溶媒を1 cm<sup>2</sup>あたり2 ml使用した試験溶液中の濃度である“μg/ml”を用いているが、原則として表面積あたりの“μg/cm<sup>2</sup>”で表記し、キャップ用密封材の場合には試験法に対応して内容量あたりの“μg/ml”とするのが適当である。

#### 8) 規格値

蒸発残留物試験の規格値については、溶出試験条件がEUとほぼ同等になったことを考慮して100 μg/cm<sup>2</sup>、キャップ用密封材は60 μg/mlとするのが適当と考えられた。

## 2. ゴム製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

シリコーンゴムは耐熱性、耐寒性に優れ、酸素や紫外線に対しても極めて安定であるため、ほ乳用乳首や各種パッキン、食品製造用機器のチューブなどに使用されている。また、近年では電子レンジやオーブンで使用される様々な調理器具が販売されており、その数も急激に増加している。

#### 1) シリコーンゴム製品の材質表示

シリコーンゴム製品では「シリコーン」、「シリコン」、「シリコーンゴム」、「シリ

コンゴム」、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と様々な材質表示がなされている。そのため、「シリコーン樹脂」または「シリコン樹脂」と表示されている製品を合成樹脂と誤認する場合もある。シリコンはケイ素を意味し、ケイ素から製造されたポリシロキサンについてはシリコーンが正しい。また、シリコーン樹脂は、シリコーンゴム、シリコーンオイル、シリコーンワニスなどポリシロキサンの総称であり、そのうちゴム弾性を有するものがシリコーンゴムである。すなわち、現在器具・容器包装またはその部品として市販されている製品は大部分がシリコーンゴムである。しかし、「シリコン樹脂」や「シリコーン樹脂」という材質表示のため、合成樹脂と誤認するなどの混乱を生じている。そのため、食品用器具・容器包装においては「シリコーンゴム」に表示を統一することが望まれる。

## 2) シリコーンゴム製品におけるカドミウム及び鉛の材質試験法

食品衛生法ではゴム製品についてカドミウム及び鉛の材質試験が設定されており、ゴム製ほ乳器具では各 10  $\mu\text{g/g}$  以下、それ以外のゴム製品では各 100  $\mu\text{g/g}$  以下とされている。しかし、現行のゴムの材質試験法に従ってシリコーンゴム製品の試験を行うと、灰化操作中に生成する二酸化ケイ素にカドミウム及び鉛が吸着されるため回収率が極めて悪く、新たな試験法の開発が必要であった。そこで今回、フッ化水素法及びアルカリ熔融法を用いた試験法を検討した。

### ①フッ化水素法

JIS に記載されているフッ化水素法では、通常のカドミウム及び鉛の材質試験法にフッ化水素酸を用いた操作を一つ加えるだけで簡便に二酸化ケイ素を除去することができ、カドミウム及び鉛の回収率も 82~107% と良好であった。また、試験溶液の濃度は現

行法と同じであるため、現行の標準溶液がそのまま使用できるという利点もある。しかし、毒性が強いフッ化水素酸を使用するため、操作には注意と熟練を要する。また、金属、ガラス等を腐食させるため、耐腐食性のドラフトや専用の器具が必要である。

### ②アルカリ熔融法

新たに開発したアルカリ熔融法は、フッ化水素酸を使用せずに二酸化ケイ素を溶解することが可能であり、回収率も 80~94% と良好であった。誘導結合プラズマ発光強度測定法及び原子吸光光度法における定量限界はカドミウムで 2  $\mu\text{g/g}$  (ほ乳器具は 0.2  $\mu\text{g/g}$ )、鉛で 20  $\mu\text{g/g}$  (ほ乳器具は 2  $\mu\text{g/g}$ ) とフッ化水素法に比べて 10 倍高いが、カドミウムは規格値の 1/50、鉛は 1/5 まで定量可能であった。また、電気加熱方式原子吸光光度法でのカドミウム及び鉛の定量限界は 1 及び 0.2  $\mu\text{g/g}$  であり、ほ乳器具でも規格値の 1/10 または 1/50 まで定量可能であった。

### ③まとめ

シリコーンゴム中のカドミウム及び鉛はフッ化水素法またはアルカリ熔融法により分析が可能である。両者は同等の分析精度を持つ試験法である。耐腐食性のドラフトをもち、安全対策を十分にとるならばフッ化水素法も使用可能であるが、有害な試薬を使用しないアルカリ熔融法はこの試験機関でも実施可能という利点がある。

## 3. 乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究

近年、世界規模で乳幼児用玩具の安全性の見直しが行われ、各国や地域の玩具規制の改定が相次いでいる。各国でフタル酸エステルや鉛の規制が強化され、さらに、2009 年 7 月には、欧州連合の玩具安全指令 (Council Directive 88/378/EEC) が全面改正され、

「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」が施行された。この改定玩具指

令では、①CMR 物質（発ガン性・催奇性・生殖毒性を有する物質）及び②アレルギー性のある香料の規制の導入、③有害元素の現行 8 元素から 17 元素（19 品目）への拡大など、多数の化学物質が規制対象となった。また、有害元素については耐容一日摂取量に基づく基準値が設定された。

今年度は欧州改定指令規制元素の国内流通玩具からの溶出調査及び DART-TOF/MS によるポリ塩化ビニル製玩具中のフタル酸エステルスクリーニングについて調査した。

#### 1) 欧州改定指令規制元素の国内流通玩具からの溶出調査

欧州改定玩具指令で規制が強化された化学物質のうち、今年度は有害 17 元素の溶出について市場流通玩具を調査した。

「液状または粘着性の玩具」のうちゲル状おもちゃからアルミニウム及びホウ素が最大 3,230  $\mu\text{g/g}$  及び 3,380  $\mu\text{g/g}$  溶出し、EU の基準値を超えるものが見られた。これらはホウ砂、着色用顔料、ミョウバンなどに由来するものと推測された。

また、「乾燥した、もろい、粉状のまたは曲げやすい玩具」では、コムギ粘土 1 製品からアルミニウム、ホウ素及び亜鉛が 1,340、890 及び 1,490  $\mu\text{g/g}$ 、「剥がれおとせるまたは固体状玩具」のメッキ、ダイキャスト、磁石などでは、アルミニウム 7,920  $\mu\text{g/g}$ 、亜鉛で 23,000  $\mu\text{g/g}$  という最大溶出量が認められた。しかし、これらはいずれも EU の基準値以下であった。

また、それ以外の元素で少量検出されたものもあるが、いずれも EU 基準値との間に十分なマージンがあり安全性に懸念はないと考えられた。

#### 2) DART-TOF/MS によるポリ塩化ビニル製玩具中のフタル酸エステルのスクリーニング

各国でフタル酸エステルの規制が強化され、我が国でも 2010 年にフタル酸エステル 6 種類が規制対象となり、玩具の材質も範囲が拡大された。そのため、試験件数が増加することが予想された。そこで、前処理の必要がなく瞬時にマススペクトルを得ることができる DART-TOF/MS によるフタル酸エステルの簡易スクリーニングを試みた。

市販の指定玩具 46 検体及びその他の玩具 55 検体の DART-TOF/MS のイオンピークを検討したところ、前者では 61%、後者では 87% が 6 種のフタル酸エステル含有の可能性があると選抜された。そこで、これらの試料を GC/MS で確認したところ、指定玩具ではいずれのフタル酸エステルも含有していなかった。ただし、指定外玩具では 28 検体においていずれかのフタル酸エステルが 0.1% 以上検出された。一方、DART-TOF/MS でフタル酸エステルを含有しないと判断された 25 検体からは GC/MS でもいずれのフタル酸エステルも検出されなかった。

このように 0.1% 以上フタル酸エステルを含有する可能性のある試料のスクリーニングは正しく行われたが、フタル酸エステルを含有していないにもかかわらず選抜される試料も多かった。この原因は、フタル酸エステルの代替として汎用されるようになったテレフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が、フタル酸ジブチルやフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)と同じマスイオンを持つことにあった。玩具中のフタル酸エステルのスクリーニングに DART-TOF/MS を用いると、GC/MS 測定を行う試料を減らすことができるがその効果は限定的であり、DART イオン化装置をすでに保有している機関ではスクリーニン

グ法として有用であるが、新たな購入は必ずしも得策ではないと考えられた。

#### 4. 器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究

器具・容器包装及び玩具は合成樹脂、ゴム、金属など多様な材質で製造されており、材質に応じて様々な化学物質が残存する可能性がある。なかでも合成樹脂やゴム製品は劣化防止、機能向上などのために配合された各種添加剤、製造工程に由来する副生成物や分解物などがある。器具・容器包装が食品に接触する際に食品に移行してヒトに摂取されたり、玩具を口に入れたりなめたりすることにより、残存する化学物質がヒトを暴露する。これらの化学物質の多くは規格基準が設定されておらず、その実態も明らかでなく、器具・容器包装及び玩具の安全性を確保するためその実態を明らかにする必要がある。今回はポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性化合物、並びにラミネートフィルム中のイソシアネート類及びアミン類について検討した。

##### 1) ポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性化合物の溶出量調査

平成 19 年度厚生労働科学研究において、ポリメタクリル酸メチル製品中にメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、トルエンなどの揮発性化合物が高濃度に残存することを報告した。今回はこれらの溶出傾向及び溶出量を明らかにするため、4 種類の溶出溶媒（水、4%酢酸、20%エタノール及びヘプタン）を用いて溶出試験を行った。

その結果、ポリメタクリル酸メチル製器具及び容器からの溶出量は、いずれの化合物も溶出溶媒に 20%エタノールを用いた場合に最も高かった。4%酢酸や水における溶出量は低く、ヘプタンでは全く溶出しなかった。また、しょう油差し及び保存容器を用いて長

期溶出試験を行ったところ、25℃で 4 週間後の溶出量はいずれも 60℃で 24 時間の場合より低いか同等であった。以上より、ポリメタクリル酸メチル製品からの揮発性化合物の溶出は食品衛生上特に問題ないと判断された。しかし、アルコール性食品を入れて加温または長期間保存すると、ポリメタクリル酸メチルが劣化する可能性があるため注意が必要である。

##### 2) ラミネートフィルム中のイソシアネート類及びアミン類の分析

ラミネートフィルムは複数の材質のフィルムを貼り合わせたものであり、ボイルやレトルトなど食品を充填した状態で高温使用されることも多い。そのため、接着剤原料であるイソシアネートモノマー類やその分解物であるアミン類が、材質に残存し食品に移行する可能性がある。そこで、国内で流通するラミネートフィルム製袋 7 検体を用い、イソシアネートモノマー類残存量、アミン類残存量及びそれらの溶出量を測定した。

その結果、製品中には硬化剤に由来するイソシアネートモノマー類が残存していたが、その量は欧州の限度値の 1/30 以下と微量であった。また、アミン類の残存量もイソシアネートモノマー類と同程度であった。さらに、各種食品擬似溶媒を用いアミン類の溶出量を測定したところ、高温で使用するフィルムからアミン類の溶出が見られた。しかし、それらの溶出量は欧州の限度値と比べ低く、最も高いものでも限度値の 1/25 以下であり、安全性に懸念はなかった。

#### D. 結論

合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験については、食品分類、溶出溶媒、飲食器等の使用温度区分、試験溶液調製法、高温試験の代替条件、溶出量の表記法、規格値などの検討を行い、蒸発残留物試験の改正のため

の基礎をほぼ固めた。

ゴム製器具・容器包装のうちシリコンゴム製品については、材質表示を「シリコンゴム」に統一することが望まれる。またカドミウム及び鉛の材質試験法を検討し、JISに準拠したフッ化水素法及び新たに開発したアルカリ溶融法はいずれも良好な分析精度をもつが、有害試薬を使用しない後者はすべての試験機関で実施可能である。

乳幼児用玩具については、欧州改定指令で規制対象となった17元素の国内流通玩具からの溶出調査を行ったところ、アルミニウム、ホウ素などで溶出量の高い製品がみられた。また、DART-TOF/MSによるフタル酸エステルのスクリーニングは有用であるがその効果は限定的であった。

器具・容器包装に残存する化学物質のうち、ポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性化合物の溶出量並びにラミネートフィルム中のイソシアネート類及びアミン類の調査を行ったが、それらの溶出量は欧州の規制値よりも低く、安全性に懸念はみられなかった。

## F. 健康危害情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) Ohno, H. and Kawamura, Y.: Residual analysis of acrylonitrile, 1,3-butadiene and related compounds in acrylonitrile butadiene styrene copolymers for kitchen utensils and children's toys by headspace gas chromatography/mass spectrometry, J. AOAC International, **93**, 1965-1971 (2010)
- 2) 尾崎麻子, 大嶋智子, 大垣寿美子, 河村葉子: ポリ乳酸製器具・容器包装の規格試験及びその他溶出物質の検討, 食品衛生学雑誌, **51**, 220-227 (2010)

- 3) 六鹿元雄, 山口未来, 大野浩之, 河村葉子: ナイロン製品からのモノマー及び芳香族第一級アミン類の溶出, 食品衛生学雑誌, **51**, 228-236 (2010)

- 4) 大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子: 4種擬似溶媒による合成樹脂製食品用器具の蒸発残留物量の検討, 食品衛生学雑誌, **52**, 66-70 (2011)

### 2. 学会発表

- 1) 六鹿元雄, 山口未来, 平原 嘉親, 河村葉子: ポリウレタン製品中のアミン類の分析, 日本食品化学学会第16回学術大会 (2010. 6)

- 2) 大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子: 4種擬似溶媒による食品用器具の蒸発残留物量の検討, 日本食品化学学会第16回学術大会 (2010. 6)

- 3) 阿部 裕, 山口未来, 六鹿元雄, 平原嘉親, 河村葉子: DART-TOF/MSを用いた玩具中の可塑剤調査, 第47回全国衛生化学技術協議会年会 (2010. 11)

- 4) 六鹿元雄, 山口未来, 平原嘉親, 河村葉子: ゴム製器具・容器包装の蒸発残留物試験, 第47回全国衛生化学技術協議会年会 (2010. 11)

- 5) 金子令子, 羽石奈穂子, 小林真理, 中里光男, 河村葉子: 塩素系ゴム材質中の2-メルカプトイミダゾリン分析法の検討, 第47回全国衛生化学技術協議会年会 (2010. 11)

- 6) 六鹿元雄: 食品用器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質の分析法の開発, 170回ゴム技術シンポジウム (2011. 2)

- 7) 六鹿元雄, 河村葉子: シリコンゴム製品のカドミウム及び鉛試験法, 日本食品化学学会第17回学術大会 (2011. 5)

## H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

## 合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

### 研究要旨

合成樹脂製器具・容器包装の規格基準のうち、溶出規制の根幹となる蒸発残留物試験についてはこれまで多くの問題点が指摘されてきた。そこで平成 19～21 年度の厚生労働科学研究において、合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験の使用温度区分を見直し、それらに対応する溶出試験条件案をまとめた。さらに、油脂及び脂肪性食品の食品擬似溶媒であるオリーブ油とその代替溶媒について、合成樹脂毎に各種試験条件で溶出量を比較検討し、イソオクタンと 95%エタノールを溶出溶媒とした試験条件の改正原案を作成した。

今回は、蒸発残留物試験のうち、食品分類、溶出溶媒、飲食器等の使用温度区分、試験溶液調製法、高温試験の代替条件、溶出量の表記法、規格値などについて検討を行った。

食品分類のうち酸性食品は現行規格では pH 5 以下と規定されているが、EU では pH 4.5 としており、食品、添加物等の規格基準の殺菌条件の項では pH 4.6 以下としている。後者に合わせて pH 4.6 以下とすることが望ましい。油脂及び脂肪性食品についてはさらに詳細な分類と補正係数が必要と考えられたことから来年度も引き続き検討する。また、4 種類の食品区分に対応する溶出溶媒として、酒類は現行の 20%エタノールだけでなく、アルコール度が 20%を超える酒類に対しては実濃度以上の濃度のエタノールを使用することとし、油脂及び脂肪性食品は原則としてイソオクタン及び 95%エタノールとする。飲食器の使用温度については、使用時の内容物の温度変化の調査から 70℃以下に区分するのが適当であることが確認された。

試験溶液の調製法として現行法では浸漬法を記載しているが、充填法や片面溶出法も併記し、試料や試験温度などに応じて最適な方法を選択するのが望ましい。試料の水洗は原則行わないこととし、使用時に洗浄するもののみ試験前の洗浄を認める。また、キャップ用密封材については倒立法が適当である。さらに 121℃30 分間という高温における溶出試験については、エタノール系溶媒の場合は沸騰水浴 4 時間、4%酢酸の場合は還流 2 時間または沸騰水浴 3 時間で代替可能と考えられた。

蒸発残留物量の表記は、現行は溶出溶媒を 1 cm<sup>2</sup>あたり 2 ml 使用した試験溶液中の濃度である“μg/ml”を用いているが、原則として表面積あたりの“μg/cm<sup>2</sup>”で表記し、キャップ用密封材の場合には試験法に対応して内容量あたりの“μg/ml”とするのが適当である。また、規格値は、溶出試験条件が欧州の規制とほぼ同等になったことを考慮して 100 μg/cm<sup>2</sup>とし、キャップ用密封材は 60 μg/ml とするのが適当と考えられた。

## 研究協力者

伊東佳行、中込浩樹、石渡 皓、古賀優夫、古橋裕之、宮崎孝志、柴田克治、太田 進、野田治郎、代本 直、松井秀俊、伊藤克伸、高栖正明、篠 清志、出口自治夫

：ポリオレフィン等衛生協議会

丹羽国博、太田伸一、石動正和

：塩ビ食品衛生協議会

山本正孝、刈谷俊満

：塩化ビニリデン衛生協議会

山寺 隆、林 寛：合成樹脂工業協会

中村公貴、宮崎久弘

：日本プラスチック日用品工業組合

下山田正博、長谷川浩、中川善博

：軟包装衛生協議会

酒井正人：日本グローブ工業会

飯島章夫：日本調理用手袋協会

菊地裕昭：日本キャップ協会

平原嘉親、六鹿元雄、阿部 裕

：国立医薬品食品衛生研究所

## A. 研究目的

合成樹脂製器具・容器包装の規格基準のうち、溶出物規制の根幹となる蒸発残留物試験については、製品の使用温度と試験温度との乖離、油脂及び脂肪性食品のファクターの科学的裏付け、欧米の試験条件とのハーモナイゼーションなど様々な観点から問題が指摘されてきた。

そこで、平成19～21年度の厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に関する研究」において、合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験について検討を行った。すなわち、合成樹脂製器具・容器包装の使用実態を調査して使用温度区分を見直し、対応する溶出試験条件案をまとめた。さらに、油脂及び脂肪性食品の食品擬似溶媒であるオリーブ油とその代替溶媒であるヘプタン、イソオクタン、95%

及び50%エタノールについて、合成樹脂毎に各種試験条件で溶出量を比較検討し、イソオクタンと95%エタノールを用いた溶出試験条件の改正案を作成した。

今回の研究では、蒸発残留物試験のうちこれまでの研究で十分に検討できなかった食品分類、溶出溶媒、飲食器の使用温度区分、試験溶液調製法、高温試験の代替条件、溶出量の表記法、規格値などについて検討を行ったので報告する。

## B. 研究方法

蒸発残留物試験における食品分類、それらの溶出溶媒、試験溶液調製法、溶出量の表記法と規格値について文献等を調査した。また、飲食器等の使用温度、キャップ用密封材の倒立法、高温溶出試験の代替試験などについては比較試験等も行った。それらの詳細な試験方法は各項に記載した。以上をもとに議論を重ねて蒸発残留物試験の細部について改正案を検討した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験におけるこれまでの研究成果

#### 1) 使用温度区分と標準的な試験条件

現行の食品衛生法における器具及び容器包装の規格基準では、表1に示すように使用温度区分は100℃超えと100℃以下の2つに区分され、それぞれの溶出試験温度は95℃と60℃を基本としている。

しかし、多様化した器具・容器包装の使用温度や各種樹脂の特性を考えると2区分での対応は困難であり、さらに使用温度と試験温度の乖離は試験の信頼性に大きく関わる。特に高温における合成樹脂製器具・容器包装の使用は溶出量が急激に高くなる場合もあり、試験温度は実際と近似した温度で行うことが望ましい。

表 1. 現行の蒸発残留物試験における使用温度区分と食品分類毎の試験条件

使用温度区分	試験条件(温度/時間)			
	油性食品	酒 類	酸性食品	一般食品
	ヘプタン	20%エタノール	4%酢酸	水
100℃超え	25℃/60 分間	—	95℃/30 分間	95℃/30 分間
100℃以下	25℃/60 分間	60℃/30 分間	60℃/30 分間	60℃/30 分間

表 2. 現行及び改正原案における蒸発残留物試験の使用温度区分と基本的な試験条件の対比

現行法		改正原案	
使用温度区分	試験温度/時間	使用温度区分	試験温度/時間
100℃超え	95℃/30 分	110℃超え	121℃/30 分
		70℃～110℃	95℃/30 分
100℃以下	60℃/30 分	70℃以下	60℃/30 分

そこで、平成 19～21 年度厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に関する研究」において検討を行い、使用温度区分は 70℃以下、70℃超えから 110℃以下、110℃超えの 3 区分とし、それぞれに対応する標準的な試験条件として 60℃30 分、95℃30 分、121℃30 分という改正原案をまとめた（表 2）。

これらは標準的な試験条件であり、試験対象の製品が、135℃を超えるような高温や高温で長期間使用する場合、耐熱温度や用途により特定の温度以下、またはその温度で短時間しか使用されない場合は、実際に使用する温度や時間を試験条件としたり、科学的な根拠に基づき同等とみなすことができる代替条件を用いることが可能である。

## 2) 油脂及び脂肪性食品用器具・容器包装における標準的な試験条件

油脂及び脂肪性食品用器具・容器包装については、これらの食品の代表的な食品擬似溶媒であるオリーブ油などの植物油が加熱して

も蒸発揮散しないため、蒸発残留物試験に使用することができない。そのため、欧州連合（EU）等で行われているように、表 2 の試験条件におけるオリーブ油への移行量をもとに、それらに対応する代替溶媒による試験条件を採用するのが適当と考えられた。

そこで、個別規格が設定されている合成樹脂等 14 種類を用いて各種試験条件で溶出試験を行い、試験条件案をまとめた（表 3）。個別規格申請中であるポリエチレンナフタレートも対象とした。

このうちイソオクタンを用いた溶出試験条件は、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン（耐衝撃性ポリスチレンを除く）、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリル酸メチル、ナイロン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸及びポリエチレンナフタレートの 11 樹脂に適用可能であった。

ただし、ポリスチレンの中でもゴム分を多く配合した耐衝撃性ポリスチレンでは、オリーブ油に比べてイソオクタンで溶出しやすい

表3. 油脂及び脂肪性食品用器具・容器包装の溶出試験条件

対象樹脂	使用温度区分	110℃超	70～110℃	70℃以下
		オリーブ油 代替溶媒	121℃/30分	95℃/30分
下記以外の個別規格樹脂*	イソオクタン	70℃/30分	60℃/30分	25℃/30分
耐衝撃性ポリスチレン	イソオクタン	—	25℃/30分	25℃/30分
ポリメチルペンテン	95%エタノール	60℃/30分	40℃/30分	25℃/30分
ポリ塩化ビニリデン	95%エタノール	95℃/30分	80℃/30分	60℃/30分

\*: ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン（耐衝撃性ポリスチレンを除く）、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリル酸メチル、ナイロン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸、そのほかにポリエチレンナフタレートも含む

ことから、使用温度区分 70～110℃でも70℃以下でも試験条件は25℃とした。この樹脂は110℃を超過する条件では使用されないの、この区分の試験条件は設定していない。

また、ポリメチルペンテンとポリ塩化ビニリデンは95%エタノールを溶出溶媒とし、それぞれの試験条件はオリーブ油移行量をもとに表3に示す条件とした。

## 2. 食品分類の定義

現行の蒸発残留物試験法では、食品を油脂及び脂肪性食品、酒類、それ以外の食品でpH5以下のもの（酸性食品）及びpH5を超えるもの（その他食品、すなわち一般食品）の4種類に分類している。そして、それに対応した溶出溶媒を定めている。

### 1) 油脂及び脂肪性食品

油脂及び脂肪性食品については、昭和48年7月20日環食化第541号厚生省環境衛生局長通知において、食品中または

食品表面の油脂含量がおおむね20%以上であって、乾燥した固型食品以外の食品をいうこととされた。さらに昭和55年7月1日環食化第36号厚生省環境衛生局長通知において、食品中の油脂含量の判断にあたっては、最新の科学技術庁資源調査所編（現在は文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会編）「日本食品標準成分表」を資料として用いること、また、食品表面の油脂含量がおおむね20%を超える食品としてはいならずし等があるとされている。

一方、油脂及び脂肪性食品の溶出条件で得られる溶出量は、オリーブ油などの植物油による溶出量に相当することから、多くの脂肪性食品では過大な数値となる。そこで、EUでは脂肪含量や油脂の分布をもとに油脂及び脂肪性食品をさらに区分し、脂肪含量が低い食品についてはCorrection Factor（補正係数）を導入し、溶出試験で得られた溶出量を補正している。そこで、来年度はこの脂肪性食品の

補正係数について検討を行う予定である。

## 2) 酒類

酒類については、昭和48年7月20日環食化第541号厚生省環境衛生局長通知において、アルコール分1%以上を含有する飲料をいうこととされている。これは酒税法第一章第二条の酒の定義に従ったものである。

しかし、酒類のアルコール含有量は、ビールが約5%、ワインが10~15%、日本酒が10~20%程度であるが、ウイスキー、ブランデーなどの蒸留酒は40~50%、ニュートラルスピリッツでは100%近いものもありその幅は広い。実際、アルコール度25~35%の焼酎類はすでに合成樹脂製容器で販売されている。

## 3) 酸性食品及び一般食品

現行規格では、前述のように油脂及び脂肪性食品並びに酒類以外の食品については、pH5以下のもの（酸性食品）とpH5を超えるもの（一般食品）に分類している。pH5による分類は米国の21CFRと同じである。一方、EUの器具・容器包装規格では、酸性食品の区分はpH4.5となっている。

また、我が国の食品衛生法の「食品、添加物等の規格基準 第1食品 D 各条」の清涼飲料水や容器包装詰加圧加熱殺菌食品では、殺菌条件をpH4.6以下とそれを超える食品で区分している。pH4.6以下の食品では酸性であるため細菌が増殖しにくいことから、pH4.6を超える食品より殺菌条件が緩やかになっている。すなわち、酸性食品をpH4.6以下と定義している。

食品衛生法のもとで、酸性食品の区分が異なることは統一性を欠くものである。しかも、容器包装では最高使用温度が殺

菌温度である場合が多く、殺菌条件が異なれば容器包装の最高使用温度も変わる場合が多い。pH4.6~5の酸性度をもつ清涼飲料水や容器包装詰加圧加熱殺菌食品では、内容食品の殺菌条件としては酸性食品とみなされず一般食品の高温の殺菌条件が要求されるが、容器包装の規格基準では酸性食品用として4%酢酸を用いて試験されることになる。すなわち、これらの食品は4%酢酸を用いて高温の試験を行うことになり、その前後の食品よりも厳しい試験が課されることになる。

以上のことから、器具・容器包装における酸性食品の液性の区分は、食品衛生法の清涼飲料水や容器包装詰加圧加熱殺菌食品で定めるpH4.6以下とし、それ以外の一般食品はpH4.6を超えるものとするのが適当である。

## 3. 溶出溶媒

### 1) 用語

食品衛生法の「食品、添加物等の規格基準」(第370号)では、器具・容器包装の溶出試験において用いる溶媒を「浸出用液」と規定している。しかし、溶出試験は陶磁器やガラス製品にも適用されており、「浸出」が適当とはいえない場合もある。また、用液という用語は一般になじみが薄く、また「ようえき」は漢字変換すると最初に「溶液」となるため、「浸出溶液」という誤記載も多い。しかし、浸出溶液は浸出した後の溶液を指すことが一般的であり混乱を招く。溶出試験に使用する液体という意味で「溶出用液」という言葉を用いても、「溶出溶液」との混乱は避けられない。

一方、蒸発残留物試験では、食品分類に対応してそれらに近似した性質を持つ

溶媒が設定されていることから、「食品擬似溶媒」または「擬似溶媒」という用語がしばしば使用される。しかし、蒸発残留物以外の多くの溶出試験、たとえばホルムアルデヒド、アンチモン、カプロラクタムなどでは、蒸発残留物試験で使用されている4種類の溶媒のうち最も溶出量が高くなる溶媒を選んで設定しており、必ずしも食品擬似溶媒として選択されているわけではない。また、蒸発残留物試験と他の溶出試験で用語を変えるのも混乱を招く。

以上のことから、溶出試験に用いる溶媒であることを端的に表す「溶出溶媒」を使用することが適当と考えられる。そこで、本報告書においては「溶出溶媒」を用いることとする。

## 2) 溶出溶媒の種類

現行の合成樹脂の蒸発残留物試験では、一般食品、酸性食品、酒類、油脂及び脂肪性食品の溶出溶媒として、それぞれ水、4%酢酸、20%エタノール、ヘプタンが使

用されている（表1）。

一方、海外でも4種類の食品分類に対応した溶出溶媒が使用されているが、必ずしも同じではない。我が国の現行法及び海外の主な溶出溶媒を表4にまとめた。

米国では、21CFRの「§175.300 樹脂及び高分子コーティング」や「§176.170 水性及び脂肪性食品と接触する紙及び板紙の組成」の項に記載され、合成樹脂の溶出試験にも準用される溶出溶媒(米国-1)と、米国食品医薬品局（FDA）が公表している「食品接触物質のFCN申請のためのガイダンス」において推奨されている溶出溶媒（米国-2）を示した。

一方、EU規制ではEU-1に示す溶媒が定められていた。しかし、2011年1月14日に公布されたプラスチック施行規則「COMMISSION REGULATION of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food(PIM)」により、2011年5月1日からEU-2に変更されることになっている。

表4 各国の食品分類に対応する溶出溶媒

食品分類	現行	米国-1 (CFR)	米国-2 (FCN)	EU-1	EU-2 (PIM)
一般食品	水	水	10%エタノール (水)	水	10%エタノール
酸性食品	4%酢酸	水	10%エタノール (3%酢酸)	3%酢酸	3%酢酸
酒類 低アルコール	20%エタノール	8%エタノール	10%エタノール	10%エタノール	20%エタノール
高アルコール		50%エタノール	実濃度又は 50%エタノール	実濃度エタノール	50%エタノール
油脂及び脂肪性食品	ヘプタン	ヘプタン	食用油、HB307 Myglyol 812 50・95%エタノール	オリーブ油、イソオクタン、95%エタノール 変性 PPO	植物油、 イソオクタン、 50・95%エタノール

### ① 一般食品

一般食品の溶出溶媒として以前は水が一般的であった。しかし、FCNのガイドラインで10%エタノールが採用され、EUでもPIMにおいて10%エタノールが採用された。

確かに水の溶出力は一般食品の中で強いとは言えない。合成樹脂中の添加剤の水、ダイコン、メロンへの移行量を比較したところ、ダイコンやメロンでは水の数倍の移行がみられた。また、我が国の一般食品の分類には、脂肪を20%未満含有する食品も含まれる。酸性食品では4%酢酸、酒類では各種濃度のエタノール、油脂及び脂肪性食品ではオリーブ油など、その食品群の一般的な食品の中で溶出力が高いと考えられる食品またはそれに相当するものを溶出溶媒として選択している。そう考えると、一般食品の擬似溶媒として水を使用するのは、溶出力として十分ではない。

一方で、表2に示すように溶出試験の試験温度として121℃が要求される場合には、10%エタノールでは耐圧の溶出試験用セルなど特殊な装置がないと試験が行えない。一方、溶出溶媒が水であれば加圧加熱装置を用いることにより多くの機関で試験を実施することができる。合成樹脂製品では、溶出試験温度が高温になると急激に溶出量が増加することがあり、高温で使用される製品では使用温度付近での試験は必須である。

以上のことから、一般食品の溶出溶媒としては、高温試験に対応可能な水をこれまでどおり使用することがより有用と判断された。

### ② 酸性食品

酸性食品の擬似溶媒として、欧米では

3%酢酸が用いられるが、我が国では4%酢酸が使用されており、しばしばその不調和が議論される。

我が国で4%酢酸を使用するのは、我が国で主に使用される食酢の酸度が約4%であるためである。しかし、欧米で使用されるビネガーは5%程度のものも多く、欧米が3%とした根拠は欧州や米国の規制担当者に尋ねても不明であった。

また、ガラス、陶磁器、ホウロウ引き製器具・容器包装の鉛及びカドミウムの溶出試験では、我が国、EU、さらに国際標準であるISO規格でも4%酢酸が溶出溶媒として使用されている。

以上のことから、酸性食品の溶出溶媒としてはこれまでと同様に4%酢酸が適当と考えられた。

### ③ 酒類

酒類の擬似溶媒として、我が国は20%エタノールが使用されている。しかし、欧米ではアルコール度数に応じて2段階に区分されており、低アルコール度の場合は8~20%エタノール、それより高アルコール度の場合は実濃度または50%エタノールが規定されている。

近年は、我が国でも各種酒類が合成樹脂製ボトルで販売されている。ワインや日本酒などアルコール度が20%以下のものだけでなく、20%を大きく超える焼酎やウィスキーも合成樹脂製ボトルで販売されている。

アルコール度数が高くなると、脂溶性化学物質に対する溶出力が飛躍的に高まる可能性がある。そのため、現行の溶出溶媒である20%エタノールを超えるアルコール度の酒類については、実濃度またはそれ以上のエタノールで試験を行うことが望ましい。米国CFRやEUのPIM

では50%エタノールを規定しているが、実濃度以上であれば必ずしも50%である必要はない。また、50%を超えるアルコール度の酒類に使用される可能性もあることから、実濃度以上とすることが適当である。

また、低アルコールの上限を10%に下げるといふ考え方もあるが、10%以下はカクテルやビールなど一部の酒類に限られること、現行規格の20%エタノールを用いた試験データがすでに蓄積されていること、EUもPIMで20%エタノールに変更したことなどから、20%のままが妥当と考えられた。

#### ④油脂及び脂肪性食品

油脂及び脂肪性食品の擬似溶媒として最も適切なものはオリーブ油や植物油である。これらは油脂及び脂肪性食品の一種であり、しかもその中で最も溶出力が強いと考えられる。そのため、米国やEUでは、オリーブ油や植物油を油脂及び脂肪性食品の食品擬似溶媒として、特定化学物質を対象とした特殊移行量試験に使用している。

しかし、オリーブ油や植物油は蒸発させることが困難であるため、蒸発残留物試験の溶出溶媒としては不向きである。そこで、その代替として溶媒への移行量の総量を試料重量の減少量をもとに算出するオリーブ油移行量試験がある。しかし、この試験は操作が極めて煩雑でしかも分析精度がよくない。そのため、オリーブ油移行試験の移行量とほぼ同等と考えられる代替溶媒や試験条件を用いた溶出試験が設定される。

我が国の現行規格では、代替溶媒としてヘプタンを用い試験条件を25℃60分間とし、また材質毎にファクターを設定

することにより規格値を緩和する蒸発残留物試験を規定してきた。しかし、この試験についてはこれまで多くの問題点が指摘されてきた。

そこで、平成19～21年度の厚生労働科学研究において各樹脂のオリーブ油の移行量に対応する溶出溶媒と試験条件を検討した。その結果、現行のヘプタン25℃60分では、特に高温でオリーブ油より溶出量が低い場合がみられ、ファクターの設定にも問題があった。溶出溶媒としては個別規格が設定された樹脂の多くでイソオクタンが適当であったが、ポリメチルペンテンやポリ塩化ビニリデンでは95%エタノールが適当であった。以上をもとにまとめた油脂及び脂肪性食品の溶出溶媒と試験条件は表3に示した。

すなわち、油脂及び脂肪性食品の溶出溶媒としては、個別規格のある樹脂（ポリエチレンナフタレートを含む）のうちポリメチルペンテンとポリ塩化ビニリデンは95%エタノール、それ以外の樹脂ではイソオクタンが適当である。しかし、個別規格が設定されていない合成樹脂については、現在蒸発残留物試験が設定されておらず、どの溶出溶媒が適当であるかまだ検討されていない。これらの樹脂について試験を行うならば、オリーブ油の移行量との比較試験を行った上で溶出条件を決定するか、またはイソオクタンと95%エタノールの両方を用いて溶出試験を行う必要がある。

## 4. 飲食器等の使用温度区分

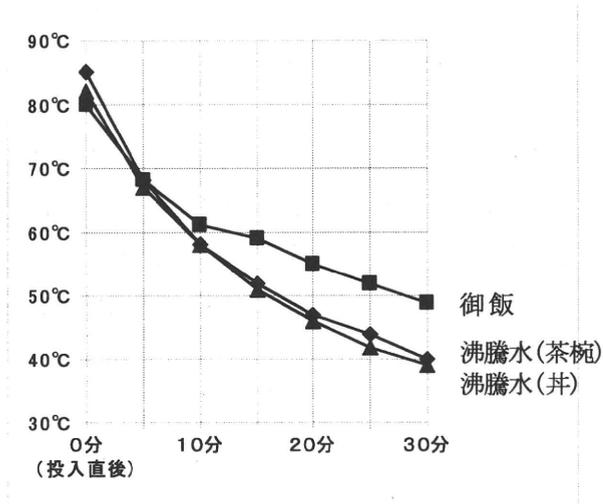
1. 1) 使用温度区分と標準的な試験条件で示したように、器具・容器包装の使用温度を70℃以下、70～110℃、110℃超過の3区分とした。

飲食器については、100℃またはそれを超える食品が接触して使用されるが、それらはすみやかに温度が下がると考えられ、EUでは飲食器類については使用温度区分を70℃以下としている。

そこで、メラミン樹脂製の飯茶碗（直径158 mm、高さ70 mm）と茶漬井（直径137 mm、高さ65 mm）を用い、前者には炊き立て御飯を8分目または沸騰水350 ml、後者には沸騰水300 mlを入れ、5分毎に内容物の温度を測定した。なお、試験室温度は22℃、湿度は65%であった。その結果、図1に示すように、茶碗や井に入れた直後、ご飯や沸騰水の温度はすでに85℃以下となっており、5分後にはいずれも70℃を下回った。

以上のことから、飲食器類の使用温度区分は70℃以下とするのが適当である。ただし、使用温度が高いグラタン皿、茶碗蒸し椀などや保温性の高い製品は実際の使用温度を適用する必要がある。

図1. 飲食器使用時の内容物の温度変化



## 5. 試験溶液調製法

### 1) 主な調製法

溶出試験における標準的な試験溶液調製法として、下記の方法が挙げられる。

浸漬法：試料を溶出溶媒に浸漬して一定温度で一定時間放置し溶出試験を行う。現行規格で採用されているが、特別な装置を必要とせず簡便である。試料の両面から溶出することから、両面が同等と見なせる場合には適用できるが、食品の接触面（内面）と外面が異なる材質の場合や、外面に印刷、コーティングなどがある場合には適当ではない。

充填法：試料に溶出溶媒を充填して一定温度で一定時間放置し溶出試験を行う。液体を満たすことができる器具、容器、袋などのほか、ヒートシールにより袋状に成形できるフィルムなどにも適用できる。特別な装置を必要とせず、実際の使用実態に即しており、また食品との接触面のみについて溶出試験ができる。レトルト使用の容器では実際と同様に密封すれば、高温の試験も容易に行うことができる。

片面溶出法：試料を片面溶出用器具に装着し、一定量の溶出溶媒を注入して一定温度で一定時間放置し溶出試験を行う。液体を満たすことができないシート、フィルムなどでも、食品の接触面のみ（片面）の溶出試験を行うことができる。片面溶出用器具の例を図2に示す。

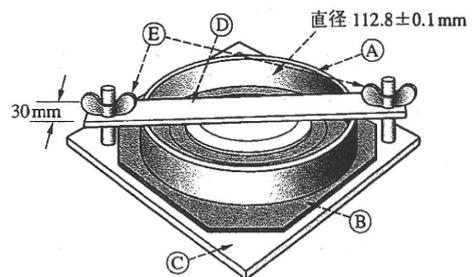


図2. 片面溶出用器具

A: リング, B: シリコンゴムマット, C: 台板, D: 押え板, E: 締付金具

## 2) 現行法

試験溶液調製法について、食品衛生法の「食品、添加物等規格基準」第3器具及び容器包装B器具又は容器包装一般の試験法では下記のように記載されている。

### 10 溶出試験における試験溶液の調製法

特に定める場合以外は、次の方法により試験溶液を調製する。

試料を水でよく洗い、指定された浸出用液を用いて次のように操作して作る。

試料の表面積  $1\text{cm}^2$  につき  $2\text{ml}$  の割合の浸出用液を  $60^\circ\text{C}$  に加温して用い、 $60^\circ\text{C}$  に保ちながら 30 分間放置する。ただし、使用温度が  $100^\circ\text{C}$  を超える試料であって水又は 4% 酢酸を浸出用液とする場合にあっては  $95^\circ\text{C}$  に保ちながら 30 分間、ヘプタンを浸出用液とする場合にあっては  $25^\circ\text{C}$  に保ちながら 1 時間放置する。

### 3) 現行法の問題点

現行法は試料を溶出溶媒に浸漬する浸漬法が記載されている。この方法では、試料中の残存物質は試料の両面から溶出溶媒に溶出することになる。合成樹脂製品の中には、ラミネートなどにより内面と外面が異なる材質のものや、外面に印刷されたものがあり、試料の内面と外面では溶出物が異なる場合がある。

器具・容器包装中の残存物質は、食品と接触することにより、その接触面を介して食品に移行する。そのため、食品衛生法でも食品接触面を主たる規制対象としている。そこで、ラミネート、印刷などで試料の両面が同等とみなせない場合には食品との接触面からの溶出物のみを測定する方法、すなわち充填法や片面溶出法の方が適している。

ただし、高温で試験を行う場合には、耐圧性ではない通常の片面溶出用器具では、溶出溶媒が揮散して試験が行えない。また、充填法も密封できる試料であれば問題はないが、そうでなければ試験をするのが難しい。一方、浸漬法であれば気密性の高い試験用器具を用いることで対応できる。

以上のことから、試験溶液の調製法は一つに限定せず充填法、片面溶出法、浸漬法を併記し、試料と試験条件に応じた最適の方法が選択できるようにすることが望ましい。

### 4) 試験における加温装置

$40\sim 95^\circ\text{C}$  の試験に用いる加温装置としては、比熱が高く試験溶液が設定温度に到達する時間が短い水浴（恒温水槽を含む）が望ましい。また、現行法で規定している  $95^\circ\text{C}$  は沸騰水浴中での加熱を想定している。しかし、試料の形状等によっては水浴が使用できない場合もある。電気乾燥器を用いる場合は溶出溶媒が試験温度に保たれることを、温度計等により事前に確認してから使用することが望ましい。

$121^\circ\text{C}$  の試験ではレトルト釜や加圧滅菌器などの加圧加熱装置を用い、 $121^\circ\text{C}$  が 30 分間継続するように設定を行う。また、耐圧性の溶出用器具を使用する場合には電気乾燥器も使用可能である。この場合には、溶媒の温度が十分に下がってから容器をあけるようにし、突沸をおこさないように注意しなければならない。

$25^\circ\text{C}$  の試験については、低温に保つことが出来る冷却オープンなどを用いるか、試験室の温度を  $25^\circ\text{C}$  に保って試験を行う。