

201234012A

平成24年度厚生労働科学研究費補助金

食品の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25(2013)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24年度厚生労働科学研究費補助金

食品の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25(2013)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-----	13
<別添> 合成樹脂製器具及び容器包装に関わる規格基準の改正原案	
河村 葉子	
2. ゴム製器具・容器包装の安全性向上に関する研究-----	49
<別添> ゴム製器具及び容器包装に関わる規格基準の改正原案	
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-----	73
河村 葉子、阿部 裕	
4. 器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質に関する研究-----	89
河村 葉子、六鹿 元雄	
<その1> 金属製焼き網皮膜中の金属類の含有量及び溶出量-----	91
大野 浩之、鈴木 昌子、金子 令子、尾崎 麻子	
<その2> ナノ銀抗菌剤の使用実態及びその溶出について-----	104
尾崎麻子、岸 映里	
<その3> 缶詰食品中のビスフェノールA含有量調査-----	111
河村 葉子、六鹿 元雄	
III. 研究成果の刊行に関する一覧表-----	125

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（昭和34年厚生省告示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基準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では、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、使用温度区分、標準的な溶出試験条件、食品分類、試験溶液調製法、キャップ用密封材試験法、溶出量表記、規格値、脂肪性食品の溶出量補正係数等について検討を行ってきた。今年度は、蒸発残留物試験の試験条件の最終案をまとめるとともに、欧州規格 EN1186 のオリーブ油総溶出量試験法をもとに改良法を加味した植物油総溶出量試験法を作成した。また、過マンガン酸カリウム消費量試験から全有機炭素試験への切り換え、ポリカーボネート個別規格の見直し、ポリ塩化ビニリデンのバリウム規格の削除を提案し、蒸発残留物試験以外の溶出試験についても溶出試験条件の見直しを行った。さらに、これまでの研究成果をもとに、食品、添加物等の規格基準の合成樹脂製器具・容器包装に関わる規格の改正原案を作成した。

ゴム製器具・容器包装の安全性向上では、今年度は食品衛生法におけるゴムと合成樹脂の区分について検討を行い、「ゴムとは、熱可塑性がなく、化学的共有結合（化学架橋）によりゴム弾性を示す高分子物質であり、化学架橋のために配合した添加剤も含む」という定義を提案した。また、熱可塑性エラストマーの実態を調査しそれらの区分を明確にし、蒸発残留物試験以外の溶出試験について試験条件の見直しを行った。さらに、これまでの研究結果をもとに、食品、添加物等の規格基準のゴム製器具及び容器包装に関わる規格の改正原案を作成した。

乳幼児用玩具の安全性向上に関しては、改定欧州玩具指令で強化された有害物質規制のうち、発ガン性、変異原性及び生殖毒性を有する物質（CMR 物質）のカテゴリー1A、1B 及び2 に属する芳香族第一級アミン類 28 種類について、市場に流通するポリウレタン、ナイロン及び繊維製玩具を調査した。さらに繊維製玩具については、EN71 で規格が定められている着色料 15 種類も調査した。それらの大部分の残存は認められず、残存が認められた物質も残存量は EU が設定する限度値を大幅に下回っており、水への溶出量も微量であり、安全性に懸念は認められなかった。

器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質に関しては、金属製焼き網皮膜中の亜鉛、

クロム、ニッケル、銅などの金属類の含有量及び溶出量の分析を行った。また、ナノ銀抗菌剤の使用実態を調査するとともに、含有される銀、亜鉛等の含有量及び溶出量を測定し従来の銀抗菌剤と比較した。さらに、我が国の国産及び輸入缶詰食品中のビスフェノール A 含有量を調査し、国産缶詰中のビスフェノール A 含有量が極めて低いことを明らかにした。

以上の研究成果は、我が国の器具・容器包装及び玩具の安全性向上と食品衛生行政の発展に大きく貢献するものと考えている。

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、食品衛生法に基づいて制定された食品、添加物等の規格基準（昭和 34 年厚生省告示 370 号）によりその安全性が担保されている。しかし、規格基準が制定されてから長い年月が経過し、改正が繰り返されてきたものの、まだ様々な課題がみられる。そこで、規格改正の基礎となる調査研究及び現行の規格基準の見直しを行うことにより、器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に寄与することを目的とする。

合成樹脂製器具・容器包装については、これまで「食品、添加物等の規格基準（告示 370 号）」に定める合成樹脂製器具・容器包装の規格のうち、溶出試験の根幹である蒸発残留物試験について新たな試験条件を提案するとともに、使用温度区分、標準的な溶出試験条件、食品分類、試験溶液調製法、キャップ用密封材試験法、溶出量表記、規格値、油脂及び脂肪性食品の溶出量補正係数等について検討を行ってきた。今年度は蒸発残留物試験の試験条件最終案及び植物油総溶出量試験法を検討するとともに、ポリカーボネートの個別規格やポリ塩化ビニリデンのバリウム規格、蒸発残留物試験以外の溶出試験の試験条件を

見直した。さらに、これまでの研究成果をもとに、合成樹脂製器具及び容器包装に関わる規格基準の改正原案を作成した。

ゴム製器具・容器包装については、これまでアルカリ熔融法によるシリコーンゴム中のカドミウム及び鉛試験法を開発し、すでに告示改正が行われた。また、蒸発残留物試験の試験条件及び付随する問題について検討を行ってきた。今年度は食品衛生法におけるゴムの定義、ゴムと合成樹脂の区分について検討を行い、熱可塑性エラストマーの実態を調査した。さらに、蒸発残留物試験以外の溶出試験について試験条件の見直しを行った。さらに、これまでの研究成果をもとに、ゴム製器具及び容器包装に関わる規格基準の改正原案を作成した。

また、乳幼児用玩具については、欧州連合（EU）で 2009 年 7 月に玩具安全指令が全面改定され、「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」として公布された。これにより規制対象となる化学物質が大幅に拡大された。主なものは、①有害金属の 8 元素から 17 元素への拡大、②発ガン性（Carcinogenicity）、変異原性（Mutagenicity）、生殖毒性（Reproductive toxicity）を有する物質（CMR 物質）の導入、③アレルギー性のある香料の導入などである。しかし、市販玩具におけるこれらの化学物質の使用の有無、残存や溶出に関する知見等は極めて少ない。そこでこれまでに、有害金属 17 元素について市

場流通玩具からの溶出量を調査し、ゲル状おもちゃでアルミニウム及びホウ素の溶出量が高いものがあることを明らかにした。また CMR 物質のうち発ガン性のカテゴリー1A 及び 1B で玩具原料として使用される塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン及びベンゼンの残存量及び溶出量を調査した。そこで今年度は、CMR 物質のうち発ガン性や変異原性のカテゴリー1A、1B 及び 2 に属する芳香族第一級アミン類について、市場に流通するポリウレタン、ナイロン及び繊維製玩具を調査した。さらに繊維製玩具については、EN71 で規格が定められている着色料も調査した。

一方、器具・容器包装及び玩具には様々な化学物質が残存する可能性があるが、これらの化学物質は、器具・容器包装が食品に接触する際に食品に移行したり、玩具を口に入れたりなめたりすることにより、ヒトを暴露する可能性がある。しかし、化学物質の中には規格基準が設定されていないもの、製品中の含有量や食品への移行量などが報告されていないものが数多く存在する。器具・容器包装及び玩具の安全性を確保するためにはそれらの実態を明らかにする必要がある。これまで、ポリメタクリル酸メチル製品中の揮発性物質の溶出、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、金属製焼き網皮膜中の 6 価クロム試験法の検討及び実態調査、シリコーンゴム製調理器具から食品への環状ポリジメチルシロキサンの移行、ポリカーボネート製品中のトリエチルアミン及びトリブチルアミン分析法の改良、並びに誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いた合成樹脂に含まれる有害金属の分析法について報告した。今年度は金属製焼き網皮膜中の金属類の含有量及び溶出量、ナノ銀抗菌剤の使用実態及びその溶出、国産及び輸入缶詰食品中のビスフェノール A 含有量に関する調査を行った。

B. 研究方法

合成樹脂製器具・容器包装のオリブ油（植物油）総溶出量試験について各種試験法を検討するとともに、合成樹脂製器具及び容器包装の規格試験を見直し、改正原案を作成した。

ゴム製器具・容器包装では、国内外のゴムの定義を調査するとともに、熱可塑性エラストマーの市場製品の実態を調査した。ゴム製器具及び容器包装の規格試験の見直しを行い、改正原案を作成した。

乳幼児用玩具では、ポリウレタン、ナイロン及び繊維製玩具中の芳香族第一級アミン類 28 種類を LC/MS により分析した。さらに繊維製玩具中の着色料 15 種類について EN71 に準じて試験を行い、LC/TOF-MS により分析した。

器具・容器包装に残存する化学物質のうち、金属製焼き網皮膜については、蛍光 X 線分析の SEM-EDS 法及び WDX 法により構成元素を分析するとともに、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) により各種金属の含有量及び溶出量を調査した。ナノ銀抗菌剤については、市場の調査を行うとともに、ICP-MS により各種金属の含有量及び溶出量を測定した。また、缶詰中のビスフェノール A はメタノール抽出後、脱脂精製、エチル誘導体化を行い、GC/MS で定量した。

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

1) 蒸発残留物試験の溶出試験条件案

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、合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験の試験条件の検討を行い、その後平成 22 及び 23 年度の本厚生労働科学研究において、その充実を図ってきた。それらのまとめとして最終

的な試験条件を提案する。

食品分類は、酸性食品と一般食品の区分を、現行の pH 5 から pH 4.6 とし、酒類についてはアルコール度（含有量）に応じて新たに高アルコール度（エタノール含有量 20% 超え）の区分を設け、溶出溶媒を実際のアルコール濃度とした。

また、使用温度区分は現行の 2 区分から、70℃以下、70～110℃、110℃超えの 3 区分とし、それぞれの試験温度を 60℃30 分間、95℃30 分間、121℃30 分間とした。これにより、レトルトなど 110℃を超える高温での合成樹脂の使用に対応できる試験条件となった。一方、40℃以下で 30 分間以下しか食品と接触しない場合には 40℃30 分間、10 分間以下の場合には 40℃10 分間を試験条件としてもよいことが追記された。

さらに、油脂及び脂肪性食品の溶出溶媒については、現行のヘプタン 25℃60 分間の試験条件では、オリーブ油総溶出量試験で得られた溶出量よりもはるかに低いものがあること、またヘプタンを使用した場合の規格値の緩和が適切ではないものがあることを明らかにした。そこで、油脂及び脂肪性食品の試験条件として、個別規格のある樹脂で下記以外のもはイソオクタンを溶出溶媒として 25℃、60℃及び 70℃30 分間（使用温度区分 70℃以下、70～110℃、110℃超え）、耐衝撃性ポリスチレンは 70～110℃でも 25℃、ポリメチルペンテンは 95%エタノールを溶出溶媒として 25℃、40℃及び 60℃30 分間、ポリ塩化ビニリデンは 60℃、80℃及び 95℃30 分間とする試験条件を提案した。また、オリーブ油総溶出量試験がまだ実施されていない合成樹脂については、試験を実施して総溶出量を測定するか、またはオリーブ油総溶出量試験における溶出量に対応する代替溶媒の試験条件を設定する必要がある。

2) 植物油総溶出量試験

油脂及び脂肪性食品の擬似溶媒であるオリーブ油等の植物油は、揮発性がないため蒸発残留物試験を行うことができない。そこで、その代替試験として欧州ではオリーブ油総溶出量試験が設定されている。このオリーブ油総溶出量試験はオリーブ油などの植物油への総溶出量を測定するため、または蒸発残留物試験における油脂及び脂肪性食品の代替溶出試験条件の設定根拠として必要不可欠である。そこで、欧州規格 EN1186、ポリオレフィン等衛生協議会自主基準の衛生試験法、平成 19～20 年度に報告した改良法などのオリーブ油総溶出量試験を調査し、国際整合性の観点から欧州標準規格 EN 1186 をもとに、改良法を加味した試験法を作成した。なお、オリーブ油だけでなくすべての植物油を溶媒とできることから、植物油総溶出量試験という名称にした。試験法の概要は下記の通りである。

試料は原則として約 100 cm² とし、その表面積 (S cm²) 及び重量を測定する。その後、相対湿度 50% のデシケーターに一晩以上静置し、再度重量を測定する。連続した 2 回の重量差が 1 mg 未満になるまで操作を繰り返し、最後の測定値を溶出前重量 (a mg) とする。表面積 1 cm² あたり 2 ml の植物油と所定の溶出条件で接触させ、試料を取り出してろ紙にはさみ、ろ紙に植物油の付着が見られなくなるまで繰り返す。溶出前重量の測定時と同じ条件で試料の重量を測定し、最後の測定値を溶出後重量 (b mg) とする。

フラスコに切断した試料を入れ、トリヘプタデカノイン試液 10 ml 及びヘキサン 200 ml を加え、7 時間穏やかに還流する。冷後、抽出液を濃縮乾固する。残渣にヘキサン 1 ml を加え溶解または分散させる。ナトリウムメトキシド試液 2 ml を加え、70℃で 30 分間加温する。冷後、蒸留水 1 ml を加え、さらにヘキサン 1 ml を加えよく攪拌し、上層の一部を

硫酸ナトリウムで脱水し試験溶液とする。試験溶液中の植物油量を GC-FID で定量する。溶出前重量と、溶出後重量から残存するオリブ油量を差し引いた重量との差を求め、植物油総溶出量とする。

3) 過マンガン酸カリウム消費量試験法の代替

過マンガン酸カリウム消費量試験法は、化学物質を酸化するために消費される過マンガン酸カリウム量を測定する試験であり、水中の有機物汚染指標として用いられてきた。しかし、有機物の中には過マンガン酸カリウムによって酸化されないものが存在し、また、有機物の種類によって過マンガン酸カリウムによる酸化分解率が大きく異なるため、必ずしも有機物量と関連しない。しかも、目視判定による検査法であるため、人為的裁量が入りやすく個人差が大きい、同一人が実施してもばらつきやすい、煩雑である等の問題点が指摘されている。

一方、全有機炭素は、酸素存在下に高温で酸化触媒と接触することにより、有機物の主要構成元素である炭素を完全に二酸化炭素に酸化してその量を測定する。すべての有機物の炭素が測定対象となることから、有機物の総量試験として適切であり、しかも試験操作が全自動で行われることから、人為的なバラツキが入らず分析精度も高い。上水の水質基準では、平成 15 年に過マンガン酸カリウム消費量に代わって全有機炭素が水質基準項目に設定された。

平成 18 年に器具・容器包装 97 検体について過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素の試験を行ったところ、63 検体（約 2/3）で両者ともに定量限界未満であり、検出された場合でもその多くは 2 $\mu\text{g/ml}$ 未満であった。一方、10 $\mu\text{g/ml}$ を超過したのはいずれの試験でも 1 検体のみであった。両者の結果はほぼ

関連しており、試験値の範囲もほぼ同程度と考えられた。

以上のことから、有機物の総量試験である過マンガン酸カリウム消費量試験は、科学的根拠が明確で試験精度も優れている全有機炭素試験に置き換え、規格値は現行の過マンガン酸カリウム消費量の 10 $\mu\text{g/ml}$ をそのまま踏襲することが適当と結論された。

4) ポリカーボネートの個別規格の検討

ポリカーボネートの個別規格は、材質試験がビスフェノール A（フェノール及び *p-tert*-ブチルフェノールを含む）、ジフェニルカーボネート、アミン類（トリエチルアミン及びトリブチルアミン）の 3 項目と溶出試験がビスフェノール A（フェノール及び *p-tert*-ブチルフェノールを含む）の 1 項目の合計 4 項目が設定されている。

ビスフェノール A（フェノール及び *p-tert*-ブチルフェノールを含む）は材質試験と溶出試験の両方で規制されており、しかもビスフェノール A、フェノール、*p-tert*-ブチルフェノールの 3 化合物を合計で規制している。しかし、安全性評価に基づいているのはビスフェノール A の溶出試験のみである。また、ジフェニルカーボネートやアミン類（トリエチルアミン及びトリブチルアミン）についても、規格設定の根拠が十分ではない。

以上のことから、ポリカーボネートの個別規格は安全性評価に基づくビスフェノール A の溶出試験のみとし、それ以外については、必要があれば安全性評価に基づき設定すべきである。

5) ポリ塩化ビニリデンのバリウム規格の検討

ポリ塩化ビニリデンの個別規格として、材質試験ではバリウム 100 $\mu\text{g/g}$ 以下という規格が設定されている。脂肪酸バリウム系安定剤

を食品用ポリ塩化ビニリデンの成分から排除するためとされているが、脂肪酸バリウム系安定剤はポリ塩化ビニリデンに使用される可能性はなく、これまで検出された例もない。また、バリウムの安全性の面からも規格設定の必要性は認められない。以上のことから、ポリ塩化ビニリデンにおけるバリウム規格については削除することが妥当と結論された。

6) 蒸発残留物以外の溶出試験における試験条件及び規格改正案

蒸発残留物試験において、使用温度区分を100℃以下と100℃超の2区分から、70℃以下、70～110℃、110℃超の3区分に変更し、試験温度条件をそれぞれ60℃、95℃、121℃に変更する改正案をまとめた。それにともない、蒸発残留物試験以外の溶出試験についても、試験条件の見直しを行った。

試料の使用温度区分については、すべての溶出試験において蒸発残留物試験と同様に70℃以下、70～110℃、110℃超の3区分に変更することとした。試験温度条件については溶出溶媒毎に検討を行った。

全有機炭素、フェノール、ホルムアルデヒド及び総乳酸では水を溶出溶媒としていることから、使用区分に応じて60℃、95℃、121℃で試験を行う。

重金属、アンチモン及びゲルマニウムでは4%酢酸を溶出溶媒としている。4%酢酸はこれらの物質が最も溶出しやすい実際より過酷な試験であり、しかも121℃30分間の溶出試験では加圧加熱装置の腐食等が発生する可能性がある。そこで、110℃超の使用区分も95℃で試験を行うことが適当である。

メタクリル酸メチル及びカプロラクタムでは20%エタノールを溶出溶媒としているが、これも最も溶出しやすい溶媒で酒類用途以外の大部分の製品にとって過酷な試験条件である。さらに、ポリメタクリル酸メチルやナイ

ロンはエステル結合を持つことから、20%エタノールと高温で接触すると高分子鎖がアルコール分解を起こし、メタクリル酸メチルやカプロラクタムを生成する可能性がある。そのため、これら2項目については、現行と同様にいずれの使用温度区分の試験温度も60℃とすることが適当である。

一方、ポリカーボネートのビスフェノールAの溶出試験では、蒸発残留物試験と同様に使用対象となる食品に応じて4種類の溶出溶媒を使用することとしている。そのため、蒸発残留物試験の条件を変更するならば、本項目も同様に変更することが望ましい。

以上のように溶出試験条件の改正を行うと、使用温度によっては現行より厳しい試験条件となる場合もあるが、安全性評価が行われていないことから現行の規格値のままが適当と判断された。

なお表記する単位については、表面積1cm²あたり2mlの割合で使用した溶媒中の溶出濃度(μg/ml)ではなく、表面積当たりの溶出濃度(μg/cm²)がわかりやすいので、蒸発残留物と同様に変更することを提案する。

7) 合成樹脂製器具・容器包装の規格基準改正原案

これまでの研究成果をもとに、合成樹脂製器具及び容器包装の規格に関わる「食品、添加物等の規格基準 第3 器具及び容器包装の規格基準」のうち、「B 器具又は容器包装一般の試験法」、「C 試薬・試液等」並びに「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 2 合成樹脂製器具又は容器包装」について改正原案を作成した。

2. ゴム製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

1) 食品衛生法におけるゴムの定義

国内及び海外の規格及び業界団体における

「ゴム」の定義を調査した。その結果、いずれの定義を用いても食品衛生法においてゴムと合成樹脂を区分するには不適切と考えられた。そこで、ゴム製器具・容器包装の規格基準の項目及びその内容から、我が国の食品衛生法に適したゴムの定義を検討し、「ゴムとは、熱可塑性がなく、化学的共有結合（化学架橋）によりゴム弾性を示す高分子物質であり、化学架橋のために配合した添加剤も含む」を提案する。また、シリコンゴムの定義は「シロキサン化合物を主成分とするゴムをシリコンゴムという」とした。

2) 熱可塑性エラストマーに関する調査

ゴムと熱可塑性合成樹脂の両方の特性を併せ持つ熱可塑性エラストマーは、食品衛生法において合成樹脂なのかゴムなのか一部に混乱を生じている。そこで、熱可塑性エラストマーについて市場製品の実態調査を行った。

熱可塑性エラストマーには様々な種類が存在するが、ポリマー構造によりブロック型とブレンド型に大別され、市場製品の大部分はブロック型のオレフィン系及びスチレン系エラストマーであった。また、食品用途としてはフィルム・シート、チューブ、ホース、シーリング部品などに使用されていた。

国内及び海外の規格及び業界団体における「熱可塑性エラストマー」の定義を調査し、熱可塑性エラストマー製品の食品衛生法における区分の方法を示した。すなわち、可塑性成分（ハードセグメント）が50%以上を占めるか、または弾性成分（ソフトセグメント）が化学架橋をもたずゴムに該当しない場合は合成樹脂、弾性成分が50%以上で化学架橋を持つ場合にはゴムとする。

3) 各種溶出試験における試験溶液の調製法

蒸発残留物試験以外の溶出試験について、

器具・容器包装の使用温度区分を蒸発残留物試験と同様に2区分から3区分に変更し、試験温度を60、95及び121℃の3段階に変更することを提案した。ただし、4%酢酸を浸出用液とする重金属試験及び亜鉛試験については、110℃超の使用区分も95℃で試験を行うことが適当と判断した。さらに、使用温度が40℃以下であって食品との接触時間が30分以下の製品については40℃30分間とし、これらの製品のうち食品との接触時間が10分以下の製品については40℃10分間とする。また、ほ乳器具については現行の試験条件から変更する必要性はないと判断した。

4) 提案試験条件における亜鉛溶出量の検証

試験条件の改正により最も影響を受けると考えられる亜鉛溶出量を各種ゴム製品について測定し、改正による溶出量の変化を確認するとともに、配合剤の種類及び配合量と亜鉛溶出量の関係を考察した。その結果、使用温度区分が70～100℃の製品は、試験温度が60℃から95℃に変わるため1.2～3.8倍程度の亜鉛溶出量の増加が見込まれ、特に注意が必要である。また、亜鉛溶出量は亜鉛化合物の配合量だけでなく材質や他の配合剤の種類等の影響も受けることが明らかとなった。

5) ニトロソアミン及びラテックスアレルゲン

N-ニトロソアミン類については現状の製品には特に問題が見られなかったことから、現時点では製造業者等による低減化の努力や自主規格による製品の管理が望ましいと考えられる。また、ラテックスアレルゲンについては、食品に関連する事業者や消費者に情報を周知するとともに、ラベル等による警告文を記載するなどの対策が有効と考えられた。

6) ゴム製器具及び容器包装規格の改正原案

これまでの研究成果をもとに、ゴム製器具及び容器包装の規格に関わる「食品、添加物等の規格基準 第3 器具及び容器包装の規格基準」のうち、「B 器具又は容器包装一般の試験法」並びに「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 3 ゴム製器具又は容器包装」について改正原案を作成した。

3. 乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究

1) ポリウレタン製及びナイロン製玩具のアミン類

ポリウレタン製玩具 34 検体では、芳香族第一級アミン類のうち 2,6-トリレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、アニリン及び 4,4'-ジアミノジフェニルメタンが複数の試料から検出された。いずれも原料のイソシアネート類がアミン類に分解して残存したものと推測された。残存量は 0.4~39.6 $\mu\text{g/g}$ であり、EU におけるカテゴリー1A、1B 及び 2 に属する CMR 物質の濃度限度値 (0.1%) の 1/25 以下であった。一部のポリウレタン製玩具について水 40°C30 分間の溶出試験を行ったところ、3 検体から 4,4'-ジアミノジフェニルメタンの溶出が認められた。溶出量はウレタンフォーム玩具で試料重量あたり 0.4 $\mu\text{g/g}$ 、合成皮革玩具では試料面積あたり 4~8 ng/cm^2 といずれも微量であった。一方、ナイロン製玩具 8 検体ではいずれの芳香族第一級アミン類も認められなかった。

2) 繊維製玩具のアミン類及び着色料

ポリエステル及び綿を素材とする繊維製玩具 43 検体については、芳香族第一級アミン類の水への溶出量を測定し、試験溶液に着色が認められた試料については EN71 に従い着色料試験を行った。

いずれの試料からも芳香族第一級アミン類

の溶出は認められなかった。

綿繊維製玩具のうち、黄、青とグレーのチェック柄及びデニム生地 of 3 検体で試験溶液に着色が認められ、1 検体から Solvent Yellow 1 及び Basic Red 9 が検出された。しかし残存量は 0.02 $\mu\text{g/g}$ と非常に微量であり、EN71 における規制限度値 (10 $\mu\text{g/g}$) の 1/500 であった。

4. 器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究

1) 金属製焼き網皮膜中の金属類の含有量及び溶出量

亜鉛めっき製品 11 種類(クロメート処理製品 5 種類、非クロメート処理製品 6 種類) 及びクロムめっき製品 5 種類の合計 16 種類の金属製焼き網皮膜中の金属類の含有量及び溶出量を調査した。

その結果、亜鉛めっき製品の皮膜中からクロム、マンガン、鉄、亜鉛が検出された。このうち、鉄とマンガンは皮膜由来ではなく試料中心部の鉄由来と考えられ、皮膜中からは亜鉛めっきの主成分の亜鉛とクロメート処理に使用されるクロムの含有が認められた。含有量は亜鉛が 510~4000 $\mu\text{g/cm}^2$ 、クロムが ND (0.1 $\mu\text{g/cm}^2$ 未満) ~2.2 $\mu\text{g/cm}^2$ であった。クロムの含有量はクロメート処理製品のほうが若干高い傾向があり、クロメート処理によるクロムが残存したものと推測された。また、溶出が認められた金属類は、鉄とマンガンを除くとクロム、ニッケル、銅、亜鉛、スズであった。このうち、亜鉛めっきの主成分である亜鉛の溶出量が 800~4000 ng/cm^2 と最も高く、その他の金属類はいずれも微量であった。一方、クロムめっき製品の皮膜中からはクロム、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、スズ、アンチモンの含有が確認された。含有量は銅が 2400~8200 $\mu\text{g/cm}^2$ 、ニッケルが 260~3400 $\mu\text{g/cm}^2$ 、クロムが 44~130 $\mu\text{g/cm}^2$ と高く、そ

の他は微量であった。銅とニッケルは下地めっきとして施された銅やニッケルめっき、クロムはクロムめっきの主成分であり、それらが検出されたものと推測された。その他、鉄とマンガンも高濃度検出されたが、亜鉛めっき製品と同様にこれらは試料中心部の鉄由来と考えられた。また、溶出が認められた金属類は鉄とマンガンを除くと、クロム、ニッケル、銅であった。溶出量はニッケルが 10~72 ng/cm²、銅が 21~45 ng/cm²であった。クロムは 4 試料から検出され、そのうち 1 試料は 13 ng/cm²とやや高かった。しかし、検出されたクロムは毒性が低い 3 価クロムであると推測された。

以上より、金属製焼き網からの金属類の溶出については、直ちに健康に影響が懸念されるような問題は見出されなかった。

2) ナノ銀抗菌剤の使用実態及びその溶出について

ナノ銀抗菌剤使用表示のある合成樹脂製器具 6 試料とナノ銀抗菌剤ではなく銀抗菌剤使用表示のある 5 試料の計 11 試料について、銀、亜鉛、ヒ素、鉛、カドミウムの材質含有量及びそれらの 4%酢酸への溶出量を調査した。

全てのナノ銀抗菌製品から銀及び亜鉛が検出され、材質含有量はそれぞれ 21~200 µg/g 及び 8.4~140 µg/g であった。60°C30 分、95°C30 分、5°C10 日及び 40°C10 日の溶出試験を行った結果、4%酢酸への銀の溶出量は ND~15 ng/ml (溶出率: 0.01%未満~2.7%) であった。亜鉛の溶出量は ND~46 ng/ml (溶出率: 0.05%未満~24%) であり、亜鉛が銀に比べて溶出しやすいことが示された。銀、亜鉛ともに溶出量は 40°C 10 日の条件が最も高かった。ナノ銀抗菌製品とナノ銀抗菌剤使用表示のない銀抗菌製品の銀及び亜鉛の材質含有量並びに 4%酢酸への溶出量及び溶出率を比較したところ、両者に大きな差は見られなかった。

ナノ銀粒子は粒子径が小さいほど毒性が強いことが報告されているが、4%酢酸に溶出した銀はイオン化しており、ナノサイズ粒子としては存在しないと考えられることから、食品衛生上、特に懸念はないと考えられた。

3) 缶詰食品中のビスフェノール A 含有量調査

我が国で流通する国産及び輸入缶詰食品中のビスフェノール A 含有量の調査を行った。

国産缶詰中のビスフェノール A 含有量は最大値 30 ng/g、平均値 3.4 ng/g であり、輸入缶詰の最大値 390 ng/g、平均値 57 ng/g と比較して 1/10 以下と大幅に低かった。また、1990 年代後半の日本や最近までの海外の調査と比較しても大幅に低いことが明らかとなった。これは日本で開発された「ビスフェノール A 低減缶」の普及によるものであり、ビスフェノール A 低減効果が示されたものと推測される。

缶詰由来のビスフェノール A 摂取量を推定したところ、コーヒー、紅茶、茶などの飲料缶のビスフェノール A 含有量が激減したことが大きく寄与し、全体の推定摂取量は 644 ng/g と 1990 年代後半と比較して 1/4 に減少していた。しかし、輸入の野菜や調理品などではビスフェノール A 含有量はそれほど減少しておらず、推定一日摂取量を押し上げた。ビスフェノール A 推定一日摂取量は、今回の調査結果も 1990 年代の調査結果も EFSA の TDI 50 µg/kg bw/日と比較して 1/4000 及び 1/900 と十分に低い値であった。

今回の調査における国産缶詰のビスフェノール A 含有量は、缶詰食品中のビスフェノール A 含有量が金属缶コーティングの改良により低減可能であることを示唆している。

D. 結 論

合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上では、蒸発残留物試験の最終的な試験条件を提案するとともに、植物油総溶出量試験を作成した。また、過マンガン酸カリウム消費量試験から総有機炭素試験への切り替え、ポリカーボネート個別規格の見直し、ポリ塩化ビニリデンのバリウム規格の削除、蒸発残留物試験以外の溶出試験条件の見直しを行った。そして、これまでの研究成果をもとに、食品、添加物等の規格基準の合成樹脂製器具・容器包装に関わる規格の改正原案を作成した。

ゴム製器具・容器包装の安全性向上では、食品衛生法におけるゴムと合成樹脂の区分について検討を行い、「ゴムとは、熱可塑性がなく、化学的共有結合（化学架橋）によりゴム弾性を示す高分子物質であり、化学架橋のために配合した添加剤も含む」という定義を提案した。また、熱可塑性エラストマーの実態を調査しそれらの区分を明確にし、蒸発残留物試験以外の溶出試験条件を検討した。さらに、これまでの研究結果をもとに、食品、添加物等の規格基準のゴム製器具及び容器包装に関わる規格の改正原案を作成した。

乳幼児用玩具の安全性向上に関しては、改定欧州玩具指令で強化された有害物質規制のうち、発ガン性及び変異原性のカテゴリー1A、1B 及び 2 に属する芳香族第一級アミン類 28 種類について、市場に流通するポリウレタン、ナイロン及び繊維製玩具を調査した。さらに繊維製玩具については、EN71 で規格が定められている着色料 15 種類も調査した。それらの大部分の残存は認められず、残存が認められた物質も残存量は EU が設定する限度値を大幅に下回っており、水への溶出量も微量であり、安全性に懸念は認められなかった。

器具・容器包装及び玩具に残存する化学物質に関しては、金属製焼き網皮膜中の亜鉛、クロム、ニッケル、銅などの金属類の含有量

及び溶出量の分析を行った。また、ナノ銀抗菌剤の使用実態を調査するとともに、含有される銀、亜鉛等の含有量及び溶出量を測定し従来の銀抗菌剤との比較を行った。さらに、我が国の国産及び輸入缶詰食品中のビスフェノール A 含有量を調査し、国産缶詰中のビスフェノール A 含有量が極めて低いことを明らかにした。

以上の研究成果は、我が国の器具・容器包装及び玩具の安全性向上に大きく寄与するものであり、また食品衛生行政の発展に大きく貢献するものと考えられる。

E. 健康危害情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 六鹿元雄, 山口未来, 平原嘉親, 河村葉子: 洗浄剤中のヒ素試験法および鉛試験法, 日本食品化学学会誌, 19, 88-93 (2012)
- 2) Ohno, H., Mutsuga, M., Kawamura, Y.: Identification and quantitation of volatile organic compounds in poly(methyl methacrylate) kitchen utensils by headspace gas chromatography/mass spectrometry, J. AOAC Int., **96**, in press (2013)
- 3) Abe, Y., Yamaguchi, M., Mutsuga, M., Akiyama, H., Kawamura, Y.: Volatile Substances in Polymer Toys made from Butadiene and Styrene, American Journal of Analytical Chemistry, **4**, in press (2013)
- 4) 岸 映里, 尾崎麻子, 大嶋智子, 清水 充, 河村葉子: マイクロウェーブ分解および ICP-MS を用いた合成樹脂製器具・容器包装中の有害元素の迅速分析法, 日本食品化学学会誌, **20**, 印刷中 (2013)
- 5) Mutsuga, M., Yamaguchi, M., Kawamura, Y.: Analysis of *N*-nitrosamine migration from

rubber teats and soothers, American Journal of Analytical Chemistry, in press (2013)

2. 学会発表

- 1) Kawamura, Y.: Migration testing of food contact materials in Japan, 5th Shelf Life International Meeting & Workshop on Food Packaging Safety (2012.5)
- 2) 大野浩之、鈴木昌子、六鹿元雄、河村葉子：イオンクロマトグラフ-ポストカラム法による金属製焼き網皮膜中の6価クロム試験法の検討、日本食品衛生学会第104回学術講演会（2012.9）
- 3) 河村葉子、江藤政弘、平川佳則、阿部裕、六鹿元雄：国産缶詰中のビスフェノールA含有量と摂取量推定、第104回日本食品衛生学会学術講演会（2012.9）
- 4) 岸映里、尾崎麻子、大嶋智子、清水充、河村葉子：ICP-MSを用いた合成樹脂製器具・容器包装中の有害金属の迅速分析法、第104回日本食品衛生学会学術講演会（2012.9）
- 5) 羽石奈穂子、金子令子、植松洋子、河村葉子、ポリカーボネート製品中のトリエチルアミンおよびトリブチルアミン分析法の改良、第104回日本食品衛生学会学術講演会（2012.9）
- 6) Mutsuga, M., Yamaguchi, M., Abe, Y., Kawamura, Y. : Analysis of isocyanates and amines in laminate pouches, 5th International Symposium on Food Packaging (2012. 11)
- 7) Kawamura, Y., Etoh, M., Hirakawa, Y., Abe, Y., Mutsuga, M. : Survey of bisphenol A in domestic canned foods in Japan, 5th International Symposium on Food Packaging (2012. 11)
- 8) 阿部 裕, 山口未来, 六鹿元雄, 穉山 浩, 河村葉子：スチレン系樹脂製玩具中の揮発性物質調査, 第49回全国衛生化学協議会年会（2012.11）
- 9) Kawamura, Y.: Bisphenol A in Canned Foods, 6th Asian Conference on Food and Nutrition Safety (2012. 11)
- 10) Kawamura, Y.: Bisphenol A in Japanese canned foods, 245th American Chemical Society (ACS) National Meeting (2013.4)

G. 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

これまでの本研究において「食品、添加物等の規格基準（告示 370 号）」に定める合成樹脂製器具・容器包装の規格のうち、溶出試験の根幹である蒸発残留物試験について新たな試験条件を提案するとともに、使用温度区分、標準的な溶出試験条件、食品分類、試験溶液調製法、キャップ用密封材試験法、溶出量表記、規格値、油脂及び脂肪性食品の溶出量補正係数等について検討を行ってきた。

今年度は、蒸発残留物試験の試験条件の最終案をまとめるとともに、新たに提出された試験結果等についても検討した。また、油脂及び脂肪性食品用の器具・容器包装の試験条件設定の基本となるオリーブ油総溶出量試験法について、欧州規格 EN1186、ポリオレフィン等衛生協議会衛生試験法及び平成 21 年度に提案した改良法について比較検討を行い、EN1186 をもとに改良法もとられた植物油総溶出試験法を作成した。

また、合成樹脂の一般規格である過マンガン酸カリウム消費量試験は、過マンガン酸カリウムに酸化される物質のみを測定対象としており、有機物の主要構成元素である炭素を二酸化炭素に酸化して測定する全有機炭素の方が有機物の総量試験として適当である。しかも、試験精度に優れ、操作も簡便であることから、上水の水質基準でも平成 15 年度に切り換えられた。また、各種製品について両者を適用したところ、ほぼ同程度の試験値が得られた。以上より、過マンガン酸カリウム消費量試験を全有機炭素試験に切り換えることを提案した。

ポリカーボネートの個別規格については、ビスフェノール A（フェノールおよび *p*-tert-ブチルフェノールを含む）の規格が材質試験と溶出試験の両方で規制されていることや、毒性の異なる 3 種類の化合物の合計量で規制していることから、ビスフェノール A 単独の溶出試験とするべきである。また、アミン類（トリエチルアミン及びトリブチルアミン）は塩化ビニルモノマーと同等の厳しい規格が設定されているが、毒性上ほとんど問題がない化合物であり規格の必要性が認められず削除が妥当である。さらに、ポリ塩化ビニレンのバリウム規格についても規格を設定すべき必然性がなく削除が適当と結論された。

蒸発残留物試験以外の溶出試験についても、器具・容器包装の使用温度区分を蒸発残留物試験と同様に 2 区分から 3 区分に変更して高温の使用条件に対応できるようにし、それによらない溶出試験条件の見直しを行った。また、規格値は変更しないが、表記は蒸発残留物と同様に表面積あたりとすることを提案した。

さらに、今年度の研究及びこれまでの研究をもとに、器具及び容器包装の規格基準のうち合成樹脂製器具又は容器包装に関わる規格基準の改正原案を作成した。

研究協力者

伊東佳行、中込浩樹、稲垣まどか、古賀優夫、古橋裕之、宮崎孝志、柴田克治、石渡 皓、太田 進、高山 崇、代本 直、松井秀俊、中込 隆、谷口 宏、篠 清志、出口自治夫

：ポリオレフィン等衛生協議会

辻本英雄、太田伸一、石動正和

：塩ビ食品衛生協議会

松永 悟、金子 正道、刈谷俊満

：塩化ビニリデン衛生協議会

山寺 隆、塚本貴史：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

対馬恭吾：日本調理用手袋協会

菊地裕昭、野崎 幸仁：日本キャップ協会

高山 森：スペクトラ・フォーラム

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、製品の実際の使用温度と規制における試験温度の乖離、油脂及び脂肪性食品の規格値緩和の妥当性、欧米の試験条件や規格とのハーモナイゼーションなど様々な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「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、食品、添加物等の規格基準（告示 370 号）

に定める合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験の検討を行った。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、それらに対応する標準的な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蒸発残留物の溶出試験条件案を作成した。

それに続いて、平成 22 年度厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究」において、蒸発残留物試験のうちこれまでの研究で検討が不十分であった食品分類、特定の製品の使用温度区分、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。

また平成 23 年度は、脂肪性食品の溶出量を補正するための係数について、欧州連合の規格や溶出試験結果などをもとに検討を行った。また、代替溶媒による試験温度が 25℃より低い場合の補正についても検討を行った。

今年度は、蒸発残留物試験の試験条件について再度検討を行うとともに、オリーブ油総溶出量試験について試験法の比較検討を行い、試験法を作成した。また、過マンガン酸カリウム消費量試験から有機炭素量試験への変更、ポリカーボネートの各種規格及びポリ塩化ビニリデンのバリウム規格の見直しを行った。さらに、蒸発残留物試験以外の溶出試験の試験条件についても、蒸発残留物試験に準じて見直しを行った。

以上の研究成果をもとに、「食品、添加物等の規格基準 第3 器具及び容器包装」のうち、「B 器具又は容器包装一般の試験法」、「C 試薬・試液等」並びに「D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格 2 合成樹脂製器具又は容器包装」について改正原案を作成したので報告する。

なお、本研究報告ではこれまで「オリーブ油」という言葉を用いてきたが、日本薬局方などの法律用語として「オリーブ油」が使用されている。そこで、本報告書でも「オリーブ油」を用いることとした。

B. 研究方法

合成樹脂製器具及び容器包装の規格制定の経緯や試験データ等を収集して規格の見直し等を行った。また、オリーブ油総溶出量試験については、欧州規格 EN1186-2、ポリオレフィン等衛生協議会衛生試験法、改良法等を検討し、EN1186-2 をもとに改良法を加味して作成した。これまでの研究成果をもとに、合成樹脂製器具・容器包装に関わる規格の改正原案を作成した。

C. 研究結果及び考察

1. 蒸発残留物試験の溶出試験条件案

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、合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験の試験条件の検討を行った。その後平成 22 及び 23 年度の本厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究」において、その充実を図ってきた。

なお、現行法で使用している「浸出用液」という用語が、一般的ではなくしかも試験の状況と必ずしも一致しないことから、「溶出溶

媒」という用語を提案しており、報告書ではこれを使用する。

食品分類は、酸性食品と一般食品の区分を、現行の pH5 から pH4.6 とした。これは、「食品、添加物等の規格基準 第1 食品」の清涼飲料水や容器包装詰加圧加熱殺菌食品の殺菌条件の区分である pH4.6 に整合させたものである。また、酒類についてはアルコール度(含有量)に応じて新たに高アルコール度(エタノール含有量 20% 超え)の区分を設け、溶出溶媒を実際のアルコール濃度とした。

また、使用温度区分は現行の 2 区分から、70℃以下、70～110℃、110℃超えの 3 区分とし、それぞれの試験温度を 60℃30 分間、95℃30 分間、121℃30 分間とした。これにより、レトルトなど 110℃を超える高温での合成樹脂の使用に対応できる試験条件となった。一方、平成 23 年度の検討により、40℃以下で 30 分間以下しか食品と接触しない場合には 40℃30 分間、10 分間以下の場合は 40℃10 分間を試験条件としてもよいことが追記された。

以上をもとに作成した各食品分類と溶出溶媒、使用温度条件案を表 1 にまとめた。

さらに、油脂及び脂肪性食品の溶出溶媒については、現行のヘプタン 25℃60 分間の試験条件がオリーブ油総溶出量試験で得られた溶出量よりもはるかに低いものがあること、またヘプタンを使用した場合の規格値の緩和がオリーブ油総溶出量と比較して適切ではないものがあることを明らかにした。そこで、オリーブ油総溶出量をもとに、同等の溶出量となる溶出溶媒と試験条件を検索し、油脂及び脂肪性食品用器具・容器包装の溶出試験条件案を設定した(表 2)。なお、平成 22 年度の報告書では「下記以外の個別規格樹脂」にフェノール樹脂、メラミン樹脂及びユリア樹脂が欠落していたので追加した。

表 1. 食品分類別器具・容器包装の溶出溶媒及び溶出試験条件案

食品分類		溶出溶媒	使用温度区分		
			70℃以下*	70～110℃	110℃超
一般食品 (pH 4.6 超)		水	60℃/30 分間	95℃/30 分間	121℃/30 分間
酸性食品 (pH 4.6 以下)		4%酢酸	60℃/30 分間	95℃/30 分間	121℃/30 分間
酒類	低アルコール	20%エタノール	60℃/30 分間	95℃/30 分間	121℃/30 分間
	高アルコール	実濃度エタノール	60℃/30 分間	95℃/30 分間	121℃/30 分間
油脂及び脂肪性食品		植物油、イソオクタン、95%エタノール	60℃/30 分間**	95℃/30 分間**	121℃/30 分間**

* : 40℃以下で 30 分以下しか食品と接触しない場合は 40℃30 分間、10 分以下の場合は 40℃10 分間を試験条件としてもよい。

** : 植物油以外の溶媒を使用する場合の溶出試験条件案は表 2 参照

表 2. 油脂及び脂肪性食品用器具・容器包装の溶出試験条件案

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

* : フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、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、— : 該当する温度での使用なし

なお、使用温度区分 70℃以下における試験条件が 25℃30 分間と設定されている場合で、使用条件が 40℃30 分間以下の場合には、25℃以下に試験温度を下げて試験を行うことは試験精度の面から難しいので、25℃30 分間で得られた測定値の 1/2 を蒸発残留物量とみなす。同様に、40℃10 分間以下の使用条件の場合には 25℃10 分間で得られた測定値の 1/2 を蒸発

残留物量とみなす。

また、ポリオレフィン等衛生協議会より耐衝撃性ポリスチレンで 110℃を超えて使用される製品があることが報告された。使用実態がないということで空白としていたが、今後、これらの製品についてオリブ油総溶出量試験を実施し、対応する溶出試験条件を設定する必要がある。

表3. ポリプロピレンフィルムの溶出試験結果

試料 No.	試料の詳細			オリーブ油溶出量	イソオクタン溶出量	
	PP 分類	使用温度	厚み (μm)	121°C/30 分間	70°C/30 分間	60°C/30 分間
1	B-PP	135°C以下	100	< 15	24	18
2	B-PP	135°C以下	50	< 15	16	13
3	B-PP	135°C以下	100	< 15	21	16
4	B-PP	135°C以下	100	< 15	29	21
5	R-PP	120°C以下	100	< 15	60	42
6	B-PP	—	70	< 15	48	36
7	R-PP	—	70	< 15	40	22
8	R-PP	—	60	24	42	34
9	B-PP	—	60	< 15	35	25
10	R-PP	—	70	< 15	18	10

溶出量の単位：μg/ml

B-PP:ブロックポリプロピレン、R-PP:ランダムポリプロピレン

表1及び表2で示した溶出試験条件は、これまでも述べてきたようにあくまでも標準の試験条件である。これらの試験条件より他の試験条件の方が適当であるという科学的根拠があればそれを使用するのがよい。たとえば耐熱温度や特定用途のため特定の温度以下でしか使用されない場合や、オリーブ油との比較試験により溶出溶媒が適当でないことが示された場合などである。

今年度、日本ポリプロピレンフィルム工業会からポリプロピレンフィルムのオリーブ油溶出量とイソオクタン溶出量の比較データが提出された。10 試料すべてで 121°C30 分間のオリーブ油溶出量よりイソオクタン 70°C30 分間の溶出量が大きく上回った(表3)。中でも試料 5 及び 6 はオリーブ油溶出量が定量限界(15 μg/ml) 以下にもかかわらず、イソオクタン 70°C/30 分間の溶出量が 60 及び 48 μg/ml であった。一方、平成 19~21 年度の本研究でもポリプロピレン製シートやフィルム 4 検体の

試験を実施しており、それらではオリーブ油 121°C/30 分間とイソオクタン 70°C/30 分間の溶出量はほぼ一致していた。

このように同じ種類の合成樹脂であっても、結晶性、分子量、添加剤、厚み等が異なる製品では溶出傾向が異なる場合がある。食品衛生法の規格試験としては、安全側に立つように、すべての試料で実際の溶出量と同等かより多い溶出量となる条件が求められる。そのため、製品によっては厳しすぎる条件となる可能性がある。

そのような場合には、該当する製品または製品群についてオリーブ油総溶出量試験など科学的な根拠に基づいて適切な試験条件を設定するか、またはオリーブ油総溶出量試験の結果をもって判定する必要がある。日本ポリプロピレンフィルム工業会では、現在さらに多くの試験を実施中であり、今後それらの結果を含めて対応を検討する必要がある。

2. 植物油総溶出量試験

1) オリーブ油総溶出量試験

蒸発残留物試験の油脂及び脂肪性食品の溶出試験条件の検討において、蒸発残留物試験が課されている合成樹脂について、オリーブ油総溶出量試験における溶出量をもとに対応する代替溶媒の試験条件を検索して、最適な試験条件を設定した。

しかし、本研究において代替溶媒を用いた溶出試験条件が検討されていない合成樹脂については、オリーブ油総溶出量試験を行って適合性を判定するか、それをもとに代替試験条件を設定して試験を行う必要がある。また、設定された試験条件では不適合になるが、オリーブ油総溶出量試験では適合となる場合には、オリーブ油総溶出量試験で判定を行う方が適切である。

このように、今回設定した油脂及び脂肪性食品の溶出試験の基本となるのはオリーブ油総溶出量試験であり、今後も必要に応じて本試験を行わなければならない。そのため、オリーブ油総溶出量試験を規定しておく必要がある。

オリーブ油総溶出量試験は、オリーブ油などの植物油を溶出溶媒とした場合の、試料からの溶出物の総量を重量で示す試験法である。オリーブ油などの植物油は、油脂及び脂肪性食品の一つであり、しかもその中でも溶出力が高いことから、油脂及び脂肪性食品の擬似溶媒として最適と考えられており、特定物質の移行量試験などでは汎用されている。

しかし、オリーブ油などの植物油は蒸発しないことから、蒸発後の残留物の重量を測定する蒸発残留物試験は行うことができない。そこで、それに代わるものとしてオリーブ油総溶出量試験が考え出された。

前述のようにオリーブ油などの植物油は蒸発しないことから、オリーブ油中の溶出物の総量を重量法で求めることはできない。そこで、

オリーブ油総溶出量試験では、溶出による試料重量の減少量を総溶出量とみなす。ただし、試料にはオリーブ油が浸み込んでいることから、このオリーブ油を抽出して定量し試料量を補正する。これがオリーブ油総溶出量試験法の原理である。

2) オリーブ油総溶出量試験の概要

試験法の概要は以下の通りである。あらかじめ秤量した試料とオリーブ油を所定の温度及び時間で接触させ、試料中の化学物質をオリーブ油中に溶出させる。試料の表面に付着したオリーブ油をろ紙等で十分に拭き取り秤量する。試料中に残存するオリーブ油を抽出しその量をガスクロマトグラフィー等で定量する。溶出前の試料重量と、溶出後の試料重量から残存するオリーブ油量を差し引いた重量との差を求める。これが試料から溶出した物質の総量、すなわちオリーブ油総溶出量となる。

オリーブ油総溶出量試験は、欧州連合の食品接触物質の規格に採用されており、その試験法と注解等は、総溶出量試験（Overall Migration Test、蒸発残留物試験に相当）とともに欧州規格 EN1186 にまとめられている。また、我が国ではポリオレフィン等衛生協議会の自主基準の衛生試験法に示されている。また、我々は平成 20～21 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、オリーブ油試験の改良法の検討を行った。これらの試験法の基本的な考え方は同じであるが、試料に残存したオリーブ油の抽出及び定量法に相違がある。

なお、試験法の名称はオリーブ油であるが、平成 20 年度の本研究で報告したようにそれ以外の植物油や合成トリグリセライドの溶出力もほぼ同等であることから、それらを使用することもできる。欧州や米国でもオリーブ油