

とそれ以外の植物油は同じように使用が認められている。

3) 欧州規格 EN1186 の試験法

オリブ油総溶出量試験は、総溶出量試験 (Overall Migration Test、我が国の蒸発残留物試験に相当) の油脂及び脂肪性食品用の試験法として、欧州連合の食品接触物質の規格に採用されている。EU 指令 (Directives) 82/711/EEC で定められ、その後 Regulation EC No. 1935 /2004、そして現在は Commission Regulation (EU) No. 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (PIM) に引き継がれている。

その試験法と実施にあたっての注意事項等は、EU の様々な法令や通知等に記載されていたが、現在では欧州規格 EN1186 にまとめられている。その内容の詳細は平成 19 年度厚生労働科学研究報告書 (p. 20-28) に記載したが、ここではその概要を示す。

試料は相対湿度 50% でコンディショニングして重量を測定し、その差が 2 mg 以下 (恒量) となるまで 24 時間以上あけて繰り返し重量を測定する (m_a g)。試料を所定の試験条件でオリブ油と接触させる。その後、表面のオリブ油をろ紙で十分に除き、試料を同様にコンディショニングし、恒量となるまで重量を測定する (m_b g)。

試料中のオリブ油を抽出するため、ジエチルエーテル等を用いて 1 時間あたり 6 回以上循環するように加熱しながら 7 時間ソックスレー抽出を行う。抽出器にはあらかじめ内部標準 (トリヘプタデカノイン・シクロヘキサン溶液) を添加しておく。抽出液をすべて採取し、再び溶媒を加え 7 時間ソックスレー抽出を行う。1 回目、2 回目の抽出液はそれぞれ濃縮乾固し、ヘプタン 10 ml に溶解する。水

酸化カリウム・メタノール溶液と沸石を加えて還流させながら 10 分間沸騰させ、三フッ化ホウ素・メタノール溶液を加えてさらに 2 分間沸騰させる。飽和硫酸ナトリウム溶液を添加して攪拌し、ヘプタン層をガスクロマトグラフ法により測定する。

オリブ油の主構成脂肪酸であるオレイン酸のメチルエステル等を指標として、内部標準とのピーク比から試料中のオリブ油量を求め (m_c g)。2 回目の抽出液からオリブ油由来成分が検出された場合にはさらに 7 時間のソックスレー抽出を行う。オリブ油由来成分が検出されなくなるまでソックスレー抽出を繰り返す。下式により M (表面積当たりのオリブ油総溶出量、mg/dm²) を求める。

$$M = \frac{[m_a - (m_b - m_c)] \times 1000}{S}$$

ただし、S は試料の表面積 (dm²) である。

4) ポリオレフィン等衛生協議会衛生試験法

ポリオレフィン等衛生協議会では、自主基準の衛生試験法に参考としてオリブ油総溶出量試験法を収載している。試料に残存したオリブ油の定量法として、ガスクロマトグラフ法のほかに、より簡便な赤外吸収測定法とヨウ素価法を併記している。その概要は以下の通りである。

試料 (表面積 100 cm² 程度) の重量を精秤 (A g) し、所定の試験条件でオリブ油 (1 cm² あたり 2 ml) を溶媒として溶出試験を行う。表面のオリブ油をろ紙の間に挟んで圧着し十分に除いた後、重量 (B g) を精秤する。試料をエーテルまたはヘプタンで 4 時間ソックスレー抽出を行う。抽出液はロータリーエバポレーターで蒸発乾固し残渣を得る。残渣中のオリブ油量を下記により定量する

① 赤外吸収測定法 残渣を加温した四塩化

炭素で溶解し 100 ml に定容する。抽出に用いた溶媒を同様に操作し対照液とし、赤外吸収 (1800~1650 cm^{-1}) を測定する。1730 cm^{-1} 付近の C=O 基由来のピークにより、別に作成した検量線からオリブ油量 (P g) を定量する。

②ヨウ素価法 残渣を加温した四塩化炭素で溶解して定容後、ウイス液 (三塩化ヨウ素とヨウ素をそれぞれ酢酸で溶かした後、混合希釈する) を加えて密栓し静かに振り混ぜる。暗所で 30 分間放置後、10%ヨウ化カリウム溶液と水を加え、N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液が微黄色になった時、デンプン液を加え、青色が消失するまで滴定する。同様に空試験を行う。次式によりヨウ素価 (I) を求める。

$$I = \frac{1.269 \times f \times (h_2 - h_1)}{\text{試料の重量 (g)}}$$

f: チオ硫酸ナトリウムのファクター

h_1 : 空試験におけるチオ硫酸ナトリウム消費量 (ml)

h_2 : 試料に対するチオ硫酸ナトリウム消費量 (ml)

オリブ油浸漬試料残渣のヨウ素価 (I_s)、オリブ油未浸漬試料残渣のヨウ素価 (I_b)、オリブ油 (0.2 g 程度) のヨウ素価 (I_0) から、オリブ油含有量 (Pg) を求める。

$$P = \frac{I_s - I_b}{I_0 - I_b} \times 100$$

③ガスクロマトグラフ法 残渣に内部標準 (ヘプタデカン酸) 溶液と 0.5mol/l メタノール性水酸化カリウム溶液を加えて還流冷却器をつけ 10 分間沸騰し、次に三フッ化ホウ素メタノール錯体メタノール溶液を加え 2 分間沸騰する。さらにヘプタンを加え 1 分間沸騰後放冷し、飽和硫酸ナトリウム溶液を添加して振とうする。さらに飽和硫酸ナトリウム溶液を加えて放置し、ヘプタン層をガスクロマトグラフ法で定量し、オリブ油由来のオレイン

酸メチルを指標として内部標準とのピーク比から試料中のオリブ油量 (P g) を求める

①及び②法は簡便であるが、検出感度が低く、有害な四塩化炭素を使用する等の問題があり、実際には使用されていない。

5) オリブ油総溶出量試験改良法

平成 21 年度厚生労働科学研究において、試料中の残存するオリブ油含有量の簡便な定量法を開発した。詳細は平成 21 年度報告書 p. 29-33 に記載した。本法は、試料を内部標準 (トリヘプタデカノイン) とともにメチルシクロヘキサン中で 85°C に加熱する。これにより、試料中に存在するオリブ油が抽出され、また内部標準との存在比率が平衡になると考えられることから、オリブ油を全量抽出しなくてもオリブ油量を求めることができる。また、メチルエステル化をナトリウムメトキシド法により簡便化している。試験法の概要は以下の通りである。

試料をオリブ油に浸漬後、オリブ油を十分に除去した試料にメチルシクロヘキサン 150 ml 及び内部標準 10 mg を添加し、85°C で 90 分間放置する。液相 2ml にナトリウムメトキシドメタノール溶液 (28%) を添加し、70°C 30 分間加温してメチルエステル化を行う。水 5 ml を添加してよく混和したのち、メチルシクロヘキサン層をセップパックドライカートリッジで乾燥し、ガスクロマトグラフ法により分析する。オレイン酸メチルと内部標準順のヘプタデカン酸メチルのピーク比から、試料中のオリブ油量 (P g) を求める。

6) 植物油総溶出量の提案試験法

オリブ油総溶出量試験については、欧州連合において試験法が規格化されている。そこで、国際整合性の観点から欧州標準規格 EN 1186 をもとに、改良法を加味した下記の試験

法を提案することとした。

なお、本試験法については、これまで「オリーブ油総溶出量試験」、「オリーブ油溶出試験」、「オリーブ油溶出試験」などの名称が用いられてきた。しかし、オリーブ油以外の植物油も使用可能であり、オリーブ油以外の植物油が使用される可能性も必要性も増加してきている。そこで、今回提案する試験法の名称は、「オリーブ油総溶出量試験」ではなく、「植物油総溶出量試験」とすることとした。ただし、本試験法については妥当性の検証がまだ十分に行われていないので、公定法として採用されるまでに検証を行う必要がある。

A 試薬・試液等

(1) 試薬

亜硫酸 H_2SO_3 [亜硫酸水, K 8058]

植物油 ガスクロマトグラムへのプタデカン酸メチルの位置に不純物のピークを生じないもの

シクロヘキサン C_6H_{12} [K 8464]

シリカゲル 日本工業規格包装用シリカゲル乾燥剤 A 形を用いる。

トリヘプタデカノイン $C_{54}H_{104}O_6$

ナトリウムメトキシド CH_3ONa 純度 95% 以上

メタノール CH_3OH [K 8891]

硫酸ナトリウム Na_2SO_4 [K 8987]

(2) 試液

トリヘプタデカノイン試液：トリヘプタデカノイン 100 mg を量り、ヘキサンを加えて溶かし 50 ml とする。

ナトリウムメトキシド試液：ナトリウムメトキシド 0.54 g に氷冷したメタノールを加えて溶解し 100 ml とする (0.5 mol/L)。

B 試験法

(1) 植物油への溶出

① 試料の前処理

試料は原則としてほこり等が付着しない

ように保管しそのまま試験に供する。ただし、綿くずのでない布またはブラシで表面のほこり等を除去してもよい。一般に水洗いしてから使用するものは水で洗浄してもよいが、洗浄は最小限度とし十分に風乾したのち試験に供する。

② 試料の初期重量の測定

試料は原則として約 100 cm^2 とし、その表面積 (S cm^2) 及び重量を測定する。その後、43 w/v% 硫酸により相対湿度 50%、温度が $20 \pm 5^\circ C$ の範囲で温度差が $\pm 1^\circ C$ 以内に保持された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。ただし、およそ 5 日間経過しても重量差が 1 mg を超える場合には、以下のいずれかの条件で試料を調整してもよい。

i) $60 \pm 5^\circ C$ の真空乾燥器に入れて 1.3 kPa 以下まで減圧後一晩以上静置後、シリカゲルを含有するデシケーター中で 60 ± 10 分間放冷する。

ii) あらかじめ 27 w/v% 亜硫酸により相対湿度 80% で、温度が $20 \pm 5^\circ C$ の範囲で温度差が $\pm 1^\circ C$ 以内に保持されたデシケーターに一晩以上静置する。

③ 植物油への溶出と溶出後重量の測定

次に、「溶出試験における試験溶液の調製法」(別添に記載した改正原案)に従い、試料は表面積 $1cm^2$ あたり 2 ml の植物油と所定の溶出条件で接触させる。試験時間終了後試料を取り出し、ろ紙にはさんで緩やかに押さえ表面の植物油をとり除く。ろ紙に植物油の付着が見られなくなるまでこの操作を繰り返す。重量を測定した後、初期重量測定時と同じ条件で試料を調整し、連続した 2 回の重量差が 1 mg 未満になるまで試料の調整を繰り返し、最後の測定値を溶出後重量 (b mg) とす

る。

(2) 試料中の植物油の定量

① 植物油の抽出

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 を加える。試料が極性のある合成樹脂の場合にはヘキサンの代わりにヘキサンとエタノールの混液(95:5)を使用する。フラスコに冷却管を取り付け、穏やかに還流する状態で7時間加熱する。冷後、抽出液をロータリーエバポレーターで約 10 ml に濃縮する。小型ナスフラスコに濃縮液を移し、フラスコをヘキサンで洗浄した洗液を加え、ロータリーエバポレーターで濃縮乾固する。

② 植物油のメチルエステル化

残渣にヘキサン 1 ml を加え、振とう、加熱、超音波などにより残渣を溶解またはよく分散させる。ナトリウムメトキシド試液 2 ml を加え、70℃で 30 分間加熱する。冷後、蒸留水 1 ml を加え、さらにヘキサン 1 ml を加えよく攪拌し静置する。上層の一部を硫酸ナトリウムで脱水し試験溶液とする。

③ 植物油の定量

a. 検量線の作成

植物油 1.0 g をヘキサンに溶解して 10 ml とし、その溶液をヘキサンで 1/10 及び 1/100 に希釈し、100、10 及び 1 mg/ml の標準溶液を調製する。標準溶液の各 1 ml にトリヘプタデカノイン試液 10 ml を加え、ロータリーエバポレーターで濃縮乾固する。残渣を②植物油のメチルエステル化に従い操作し、得られた上層を標準溶液とする。標準溶液を各 1 μl ずつ用いて、次の操作条件でガスクロマトグラフィーを行い、得られたガスクロマトグラムのオレイン酸メチルのピーク面積とヘプタデカン酸メチルのピーク面積の比を求め、検量線を作成する。

操作条件

カラム 内径 0.32 mm、長さ 30 m のケイ酸ガラス製細管に、ポリエチレングリコールを 0.25 μm の厚さでコーティングしたものをを用いる。

カラム温度 50℃で 2 分間保持した後、毎分 15℃で昇温して 250℃とし 5 分間保持する。

試験溶液注入口温度 250℃

検出器 水素炎イオン化検出器を用いる。250℃付近で操作する。水素及び空気量は検出感度が最高となるように調節する。

キャリアーガス 窒素またはヘリウムを用いる。オレイン酸メチルが約 13 分間で流出する流速に調節する。

b. 定量

試験溶液 1 μl を用いて a. 検量線の作成と同様の操作条件によりガスクロマトグラフィーを行い、得られたガスクロマトグラムからオレイン酸メチルのピーク面積とヘプタデカン酸メチルのピーク面積の比を求め、植物油含有量 (c mg) を求める。

(3) 植物油総溶出量の算出

植物油総溶出量を次式により算出する。

$$\text{植物油総溶出量} (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \frac{a - (b - c)}{S} \times 1000$$

注意点

1) 植物油のうち溶出溶媒として最も一般的なのはオリーブ油であるが、それ以外の植物油や合成トリグリセライドを使用することもできる。下記の 9) のような場合にはサフラワー油などをを用いる。

2) トリヘプタデカノイン [tris (heptadecanoic acid) 1, 2, 3-propanetriyl ester、CAS No. 2438-40-6、別名 Glycerin 1, 2, 3-triheptadecanoate、glyceryl trimargarate など] は、ヘプタデカン酸 (マーガリン酸) のトリグリセリドであり、植物油には含有されないこと

から内部標準に選ばれた。和光純薬等から標準品が販売されている。

3) ナトリウムメトキシドは金属ナトリウムとメタノールから合成される化合物で、強塩基として様々な有機合成に使用されるが、脂質のメチルエステル化試薬としても用いられる。脂質とナトリウムメトキシドが反応すると、脂肪酸とグリセリンのエステル結合が解離し、同時に脂肪酸はメチルエステル化される。従来のアルカリで解離させてフッ化水素酸等でメチルエステル化するのに比べ、1段階操作の上に長時間の還流が不要であり、安全性が高く、しかも簡便である。純度 95%以上の試薬のほか、0.5 mol/L、28%などのメタノール溶液が市販されている。市販の 0.5 mol/L メタノール溶液を使用すると簡便である。

3) 試料は原則として水洗をしない。EN1186 では試料の水洗を禁じている。

4) 試料の初期重量の測定では、予備試料を用いて事前に試料の調整を試みておく。1回目で恒量(重量差が 1 mg 以下)に達した場合には、試料の調整を省略し最初の重量を溶出前重量 (a mg) とする。また、およそ 5 日間でも恒量にならない場合は i) または ii) を試み、最適の条件を選択しておく。

5) 植物油への溶出は、原則として試料の表面積 1 cm² あたり 2 ml の植物油と接触させるが、試料が十分に浸漬すればそれ以下でもよい。また、溶出溶媒を充填できる試料にあつてはその内容量の植物油を用いる。

6) 溶出後の試料の重量が 100 mg 以上増加している場合には、植物油含有量が高いことが予想される。そのため、トリヘプタデカノイン試液の添加量を、増加量が 100~200 mg では 20 ml、200~300 mg では 30 ml に増量する。この場合には、抽出液をロータリーエバポレーターで約 10ml に濃縮した後、濃縮液及び洗

液を合わせ、ヘキサンを加えて 50ml に定容した後、トリヘプタデカノイン量が 20mg となるようにその一部を小型ナスフラスコに採りそれ以降の操作を行う。

7) 植物油抽出時にヘキサンとエタノールの混液(95:5)を使用する極性のある合成樹脂とは、ナイロン、ポリアセタールなどである。

8) 植物油標準溶液のガスクロマトグラムで検出される最大ピークがオレイン酸メチルであり、一般にはこのピークを用いて定量を行う。本試験の前に予備試料(植物油に未接触の試料)を用いて(2)試料中の植物油の定量の空試験を行い、ガスクロマトグラムのオレイン酸メチルの位置にピークがないことを確認する。添加剤としてエポキシ化大豆油などを使用している場合には注意が必要である。もし、同位置にピークが存在する場合には、植物油のそれ以外のピークを用いて定量を行うか、またはサフラワー油などを溶出溶媒とし、試料中に検出されないピークを用いて定量を行う必要がある。植物油でオレイン酸メチル以外のピークを用いる場合にはピークが小さいので、いくつかのピークの和を定量に用いるとよい。

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。明治時代より日本薬局方、上水協議会協定試験法等に採用され、昭和 33 年には水質基準の主要項目として位置付けられた。そして、昭和 41 年、器具・容器包装の規格基準において、合成樹脂から溶出する有機物量を規制する目的で、水で溶出した試験溶液を用いる過マンガン酸カリウム消費量試験法が設定された。

本規格は、合成樹脂製器具・容器包装の一般規格として、フェノール樹脂、メラミン樹脂及びビュリア樹脂を除く全ての合成樹脂製器具・容器包装に適用され、その基準値は水質基準に準じて $10 \mu\text{g/ml}$ 以下である。

過マンガン酸カリウム消費量試験法は、硫酸酸性にした試験溶液に過マンガン酸カリウム溶液を加え煮沸して被酸化性物質を酸化した後、最初に加えた過マンガン酸カリウム量に対応する量のシュウ酸ナトリウム溶液を加えて、残留する過マンガン酸カリウムを完全に消失させる。この時、残ったシュウ酸ナトリウムを再び過マンガン酸カリウムで滴定して被酸化性物質による過マンガン酸カリウムの消費量を求める。

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、この試験法は必ずしも有機物量と相関しない。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。

上水の水質基準では、平成 14 年度厚生科学研究「WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究」において、過マンガン酸カリウム消費量に代わる人為的裁量が入らない指標として全有機炭素（TOC）が検討された。過マンガン酸カリウム消費量との間に良好な相関関係が認められ、精度や感度も良好であったことから、水中有機物の代替指標として最適であることが報告された。これを受けて、平成 15 年新しい水質基準が告示され、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追加された。

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当である。さらに、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が高い。

器具・容器包装における全有機炭素試験については、平成 18 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確保に関する研究」で検討を行った（平成 18 年度厚生労働科学研究報告書 p. 190~198 参照）。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（表 4）。97 検体中 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。両者の結果はほぼ相関しており、試験値の範囲もほぼ同程度と考えられた。

水質基準では、過マンガン酸カリウム消費量から全有機炭素に切り換える際に、規格値を $10 \mu\text{g/ml}$ から $5 \mu\text{g/ml}$ に引き下げた。これは水試料の両者の試験結果から導かれたものであるが、水中の有機物の大部分が過マンガン酸カリウムに易酸化性であることによる。

一方、合成樹脂製品から溶出する有機物は過マンガン酸カリウムに酸化されにくい有機物が多い。そのため、過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量が、ほぼ同程度のレベルではあるが必ずしも相関しないという結果になったと推測される。

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

表4 器具・容器包装の過マンガン酸カリウム消費量及び全有機炭素量の測定結果

No.	種 類	材 質	過マンガン酸カリウム 消費量 (μg/ml)	TOC量 (μg/ml)
1	煮豚用袋	PE	< 0.5	< 0.5
2	スープバケツ(ラーメン)	PE	< 0.5	< 0.5
3	食用油用袋	PE	< 0.5	< 0.5
4	食用油用袋	PE	< 0.5	< 0.5
5	味噌用パウチ袋	PE	< 0.5	< 0.5
6	タレ用角ボトル	PE	< 0.5	< 0.5
7	ミカン用袋	PE	0.5	< 0.5
8	ミカン用袋	PE	< 0.5	< 0.5
9	ナチュラルチーズ用袋	PE	0.8	1.5
10	ポリ袋	PE	< 0.5	< 0.5
11	家庭用ポリ袋	PE	0.5	< 0.5
12	家庭用ポリ袋	PE	< 0.5	< 0.5
13	家庭用ポリ袋	PE	< 0.5	< 0.5
14	ラップフィルム	PE	< 0.5	< 0.5
15	ラップフィルム	PE	< 0.5	< 0.5
16	弁当箱の中蓋	EVA樹脂	0.6	< 0.5
17	急速冷凍保存容器の蓋	EVA樹脂	1.3	< 0.5
18	サラダ・フルーツ用保存容器の蓋	EVA樹脂	1.9	< 0.5
19	ハム・スライスチーズ用保存容器の蓋	EVA樹脂	< 0.5	< 0.5
20	弁当箱の蓋	PMP	< 0.5	< 0.5
21	ラップフィルム	PMP	0.5	< 0.5
22	弁当容器	PP	< 0.5	< 0.5
23	弁当容器	PP	< 0.5	< 0.5
24	弁当容器	PP	0.5	< 0.5
25	弁当箱	PP	< 0.5	< 0.5
26	ご飯用容器	PP	0.5	< 0.5
27	サラダ・フルーツ用保存容器	PP	< 0.5	< 0.5
28	ソース・醤油入れのキャップ	PP	< 0.5	< 0.5
29	ハム・スライスチーズ保存容器	PP	< 0.5	< 0.5
30	豆腐容器	PP	< 0.5	< 0.5
31	パン用包材	PP	< 0.5	< 0.5
32	取り皿	PP	< 0.5	0.9
33	寿司用トレイ	PS	< 0.5	< 0.5
34	寿司用トレイ	PS	< 0.5	< 0.5
35	肉用トレイ	PS	< 0.5	< 0.5
36	肉用トレイ	PS	< 0.5	< 0.5
37	生菓子容器	PS	< 0.5	< 0.5
38	生菓子容器	PS	< 0.5	< 0.5
39	弁当容器	PS	< 0.5	< 0.5
40	弁当容器	PS	< 0.5	< 0.5
41	弁当容器	PS	< 0.5	< 0.5
42	弁当容器の蓋	PS	< 0.5	< 0.5
43	惣菜用皿	PS	< 0.5	< 0.5
44	惣菜トレイ	PS	< 0.5	< 0.5
45	惣菜容器の蓋	PS	< 0.5	< 0.5
46	惣菜容器の蓋	PS	< 0.5	< 0.5
47	天ぷら・唐揚げトレイ	PS	< 0.5	< 0.5
48	えびせんべい容器	PS	0.5	< 0.5
49	レモン用容器	PS	< 0.5	< 0.5
50	カレー皿	PS	< 0.5	< 0.5

No.	種 類	材 質	過マンガン酸カリウム 消費量 (μg/ml)	TOC量 (μg/ml)
51	ヨーグルトドリンクシェーカー	AS樹脂	<0.5	<0.5
52	コーヒードリッパー	AS樹脂	0.5	<0.5
54	計量カップ	AS樹脂	0.5	<0.5
55	計量カップ	ABS樹脂	<0.5	<0.5
53	コップ	ABS樹脂	<0.5	<0.5
56	弁当箱	ABS樹脂	<0.5	<0.5
57	弁当箱	ABS樹脂	<0.5	<0.5
58	アイスクリームボーラー	ABS樹脂	<0.5	<0.5
59	計量スプーン	ABS樹脂	0.5	<0.5
60	ゼリー容器	PVC	<0.5	<0.5
61	洋菓子容器	PVC	0.6	<0.5
62	タルタルソース容器	PVC	0.6	<0.5
63	サラダ容器	PVC	0.5	<0.5
64	駄菓子容器	PVC	0.5	0.6
65	急須口	PVC	8.9	1.6
66	急須口	PVC	1.2	0.7
67	急須口	PVC	1.9	5.7
68	急須口	PVC	0.8	<0.5
69	急須口	PVC	0.5	<0.5
70	ラップフィルム	PVC	0.5	0.5
71	ラップフィルム	PVC	0.5	<0.5
72	ラップフィルム	PVC	<0.5	<0.5
73	ラップフィルム	PVDC	<0.5	<0.5
74	ラップフィルム	PVDC	<0.5	<0.5
75	コーヒードリッパー	PC	<0.5	<0.5
76	コーヒードリッパー	PC	<0.5	<0.5
77	粉ミルク容器	PC	<0.5	<0.5
78	哺乳びん	PC	0.5	0.6
79	ご飯保存容器	PSU	<0.5	<0.5
80	清涼飲料容器	PET	<0.5	<0.5
81	飲料水専用ボトル	PET	<0.5	<0.5
82	PETボトル	PET	<0.5	<0.5
83	PETボトル	PET	<0.5	<0.5
84	PETボトル	PET	<0.5	<0.5
85	保存容器	PET	<0.5	<0.5
86	しょう油差し	PMMA	0.5	<0.5
87	塩・コショウ入れ	PMMA	<0.5	<0.5
88	計量カップ	PMMA	<0.5	<0.5
89	保存容器	PMMA	<0.5	<0.5
90	保存容器	MS	<0.5	<0.5
91	お玉	PA	1.1	3.7
92	お玉	PA	4.7	7.7
93	お玉	PA	1.6	18.9
94	起し返し	PA	1.2	3.7
95	起し返し	PA	10.9	2.9
96	ケーキサーバー	PA	2.2	5.9
97	スケッパー	PA	0.9	3.7

PE:ポリエチレン、EVA:エチレン・酢酸ビニル、PMP:ポリメチルペンテン、PP:ポリプロピレン、
PS:ポリスチレン、AS:アクリロニトリル・スチレン、ABS:アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン、
PVC:ポリ塩化ビニル、PVDC:ポリ塩化ビニリデン、PC:ポリカーボネート、PSU:ポリサルホン、
PET:ポリエチレンテレフタレート、PMMA:ポリメタクリル酸メチル、MS:ポリメタクリルスチレン、PA:ナイロン
浸出条件:60℃、30分間 (ただし、No.13、23、26、32および41は95℃、30分間)

踏襲することが適当と結論された。

ただし、今後、合成樹脂中のモノマーや添加剤がポジティブリスト制度に移行し、すべての原料物質の安全性が評価され、溶出量または含有量により個別に規制されるようになれば、有機物の総量規制は不要となろう。

4. ポリカーボネートの個別規格の検討

1) ポリカーボネートの個別規格

食品衛生法の合成樹脂製器具・容器包装の規格基準では、13 グループの汎用合成樹脂に個別規格が設定されている。個別規格では、すべての合成樹脂に溶出物の総量規制である

蒸発残留物が規定されているが、その他に表5に示すような各合成樹脂に固有の規格が設定されている。

それらは、各合成樹脂の製造原料や製造方法等をもとに、安全性を担保するために必要十分でしかも最小限の項目として各 1～3 項目が設定されている。主に製造原料であるモノマーと使用が禁止されている添加剤の限度値であり、一部は使用されている触媒や添加剤の限度値である。ただし、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリビニルアルコールでは固有の規格は設定されていない。

表5. 個別規格が設定された合成樹脂における樹脂固有の規格項目

合成樹脂	材質試験の規格項目	溶出試験の規格項目
フェノール樹脂、メラミン樹脂 ユリア樹脂	—	フェノール ホルムアルデヒド
ホルマリンを製造原料とする 合成樹脂（上記を除く）	—	— ホルムアルデヒド
ポリ塩化ビニル	ジブチルスズ化合物, クレゾールリン酸エステル 塩化ビニル	—
ポリエチレン、ポリプロピレン	—	—
ポリスチレン	揮発性物質	—
ポリ塩化ビニリデン	バリウム 塩化ビニリデン	—
ポリエチレンテレフタレート	—	アンチモン ゲルマニウム
ポリメタクリル酸メチル	—	メタクリル酸メチル
ナイロン	—	カプロラクタム
ポリメチルペンテン	—	—
ポリカーボネート	ビスフェノールA（フェノール 及び <i>p-tert</i> -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）	ビスフェノールA（フェノール 及び <i>p-tert</i> -ブチルフェノールを含む）
ポリビニルアルコール	—	—
ポリ乳酸	—	総乳酸

一方、ポリカーボネートの個別規格は、材質試験が3項目と溶出試験が1項目の4項目である。しかも、ビスフェノールAはフェノールと *p-tert*-ブチルフェノールを含む3化合物、アミン類もトリエチルアミンとトリブチルアミンの2化合物が対象となっており、ジフェニルカーボネートとあわせると6化合物が規制されている。しかも、同じビスフェノールA（フェノールおよび *p-tert*-ブチルフェノールを含む）が材質試験と溶出試験の両方で規制されている。このようにポリカーボネートの個別規格は他の合成樹脂の個別規格とは大きく異なる。

これは、当時の厚生省担当者が、ポリカーボネートの重合時に使用する可能性のある全化学物質のうち、製造工程において物理的又は化学的に分解しポリカーボネート中に残存しないことが明確なもの以外は、材質試験又は溶出試験で規制するべきであるという考え方にに基づき規格設定したためである。しかし、これらの規格によりいくつかの問題も生じており、科学的に見直しを行うことが必要である。

そこで、ポリカーボネートの個別規格について科学的な見地から考察を加え、より合理的な規格を提案するための検討を行った。

2) 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

① 材質試験と溶出試験の両方が設定されている問題

現在、ポリカーボネートの個別規格では、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）に対し材質試験で $500 \mu\text{g/g}$ 、溶出試験で $2.5 \mu\text{g/ml}$ という二重の規格が設定されている。しかし、表5で示したように、合成樹脂の個別規格の中で同一の化学物質が材質試験と溶出試験の両

方で規制されている例は他にない。

食品衛生法で定める器具及び容器包装の規格は、最終製品である器具又は容器包装に対して規定されることから、一般には溶出試験で規格値が設定される。ただし、揮発性が高く溶出試験を行うのが難しい、溶出試験では十分な検出感度が得られない、材質試験の方がはるかに簡便である等の理由がある場合には、溶出試験は設定せず材質試験が設定されてきた。しかし、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）はこれらの理由はあてはまらず、しかも両方に規格が設定されている。

材質試験の規格値 $500 \mu\text{g/g}$ は、ポリカーボネート製品中の残存量をもとに、樹脂の製造工程（重合、洗浄、ペレット化等）並びに成形工程が十分に管理されていることを示す数値として設定された。すなわち、安全性に基づいて定められたものではない。一方、溶出試験の規格値はリスク評価をもとにビスフェノールAの耐容摂取量から設定されている。すなわち、溶出試験だけで安全性は十分に担保されている。

このようにビスフェノールA（フェノールおよび *p-tert*-ブチルフェノールを含む）に対して材質試験と溶出試験の両方を義務付けることは明らかに過剰な規制であり、安全性評価に基づいた溶出試験に一本化するのが適切である。

② ビスフェノールA規格にフェノールと *p-tert*-ブチルフェノールを含む問題

ポリカーボネートの個別規格では、ビスフェノールAは単独ではなくフェノール及び *p-tert*-ブチルフェノールとの合計量で規格が設定されている。

このうちビスフェノールAは、ポリカーボネートの製造には欠くことのできない主モノマーであり、現在のところポリカーボネート

の安全性を確保するために最も重要な化学物質と考えられる。規格設定時には、厚生省食品衛生調査会でリスク評価が行われ、当時の欧州連合と同じ 0.05 mg/kg 体重/day が耐容一日摂取量 (TDI) として設定された。それをもとに、日本人の体重を 50 kg、ポリカーボネートと接触する可能性のある食品の摂取量を 1 kg として溶出規格 2.5 ppm ($\mu\text{g/ml}$) が設定された。

その後、1990 年代後半にはビスフェノール A の内分泌攪乱作用が疑われ、大きな社会問題となった。また、2008 年の米国毒性プログラム (NTP) でビスフェノール A の内分泌かく乱作用が完全に否定されなかったことから消費者の不安が再び高まり、カナダ、EU 等でポリカーボネート製の乳瓶の使用禁止措置がとられ、我が国でも食品安全委員会が食品健康影響評価を実施中である。

一方、フェノール及び *p*-*tert*-ブチルフェノール (4-*tert*-ブチルフェノール) は、ホスゲン法によるポリカーボネート重合時に添加される分子量調節剤である。また、熔融法においては、重合反応の副生成物としてフェノールが生成する。

フェノールは急性毒性があるため劇物に指定されており、高濃度の経口摂取では嘔吐、下痢のほか、消化器粘膜の壊死や穿孔を引き起こす。また、経口摂取による慢性毒性については、腎臓のうっ血等を指標とした NOEL 12 mg/kg 体重/day が報告されている。しかし、EU の食品接触物質に使用可能なリストには記載されているが溶出量規制は行われておらず、米国でもポリカーボネートに対しては規制されていない。また、我が国の器具・容器包装において、フェノール規格はフェノール樹脂、メラミン樹脂及びユリア樹脂、ゴム製器具・容器包装並びに金属缶で設定されているが、いずれも溶出試験で、比色法により 5

$\mu\text{g/ml}$ 以下と規定されている。これに比較して、3 化合物の合計で 2.5 $\mu\text{g/ml}$ 以下というの厳しい規制である。

一方、*p*-*tert*-ブチルフェノールは急性の経口毒性は低く、慢性毒性についても問題となる報告はほとんどみられず、発がん性は IARC で分類できないとされている。EU の食品接触物質に使用可能なリストでは溶出量が 0.05 mg/kg 以下とされているが、これは変異原性データのみで安全性評価を行ったことに基づき設定されたもので、毒性に基づくものではない。また、米国では規制は行われていない。

フェノール及び *p*-*tert*-ブチルフェノールがビスフェノール A との合計で規制されるようになった理由の一つは、液体クロマトグラフィーでビスフェノール A と同時に測定可能であるということであった。しかし、ビスフェノール A と、フェノール及び *p*-*tert*-ブチルフェノールはその揮発性が大きく異なるため、後者は濃縮時に揮散しやすい。現行の溶出試験では濃縮操作を行っていないが、規格値が 2.5 $\mu\text{g/ml}$ から EU と同じ 0.6 $\mu\text{g/ml}$ またはそれ以下に引き下げられることになると濃縮操作は不可欠となり、フェノール及び *p*-*tert*-ブチルフェノールをビスフェノール A と同時に測定することは難しくなる。

本来、化学物質の規格は、各化合物の安全性評価に基づいて設定するべきものである。現行の溶出試験のビスフェノール A (フェノールおよび *p*-*tert*-ブチルフェノールを含む) の規格値 2.5 $\mu\text{g/ml}$ はビスフェノール A の毒性に基づいて設定されたものであり、フェノールや *p*-*tert*-ブチルフェノールを含めた合計量として規制する科学的根拠はない。

しかも、他の化合物と合算されることにより、ビスフェノール A は安全性評価の結果よりも厳しい規格値となっている。安全性も使

用目的も異なる化合物を、安全性評価なしに合計として規制することは、過剰な規制ととられてもやむを得ないであろう。欧米との整合性の観点においても、ビスフェノールA単独で規制するべきである。

さらに、輸入品の試験において、日本でのみフェノールおよび *p-tert*-ブチルフェノールを含めた特殊な試験を行わなければならない、非関税障壁にもなりかねない。

以上のことから、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）の規格は、ビスフェノールA単独の規格とするべきである。一方、フェノールや *p-tert*-ブチルフェノールについては、個別に安全性評価を行い、必要があるならば改めて個別に規格を設定するべきである。

3) ジフェニルカーボネート

ジフェニルカーボネートは、熔融法でポリカーボネートを製造する場合のモノマーであるが、製品からの検出はほとんど報告されていない。

現行規格は材質試験で $500 \mu\text{g/g}$ 以下である。この規格値はビスフェノールA（フェノールおよび *p-tert*-ブチルフェノールを含む）の材質試験 $500 \mu\text{g/g}$ に準じた数字であり、同時に分析を行える濃度であることから設定された。

ジフェニルカーボネートは、EUでは食品接触物質に使用可能なリストにより溶出量が 0.05mg/kg 以下とされている。これは *p-tert*-ブチルフェノールと同様に、変異原性データのみで安全性評価を行ったことにより設定されたもので、毒性に基づくものではない。また、米国では材質中の含有量、溶出量ともに規制されていない。

以上のことから、ジフェニルカーボネートについても現行の材質規格は適切ではなく、

食品健康影響評価を行い、もし必要があるならば溶出規格として設定するべきである。

4) アミン類（トリエチルアミン及びトリブチルアミン）の規格

ポリカーボネートの個別規格において、アミン類はトリエチルアミン及びトリブチルアミンの合計で $1 \mu\text{g/g}$ 以下という材質試験が設定されている。

トリエチルアミン、トリブチルアミン等の三級アミンは、ホスゲン法によるポリカーボネートの重合において触媒として使用されることがある。しかし、重合が終了した後、洗浄工程で除去されるので、ポリカーボネートにはほとんど残存しない。

トリエチルアミンは、気体の急性暴露により目の刺激、角膜の腫れなどがあり、経気吸収による慢性毒性も報告されているが、経口の慢性毒性についてはほとんど報告がなく、リスク評価は行われていない。また、発ガン性も認められていない。トリブチルアミンは、皮膚や目との接触、摂取などで激しい急性の毒性があるが、経口による慢性毒性、発ガン性、変異原性、催奇形性、発生毒性などのデータはなく、同様にリスク評価は行われていない。

トリエチルアミンやトリブチルアミンの $1 \mu\text{g/mg}$ 以下という材質規格は、ポリ塩化ビニル中の塩化ビニルと同じ規格値である。塩化ビニルは発ガン性が明らかな化合物であり、IARCで1aに分類されている。溶出試験では十分に低濃度まで測定することができないので、材質試験において出来る限り低濃度で規定することにより溶出しないことを担保している。しかし、トリエチルアミンやトリブチルアミンにはそのような毒性は認められておらず、この規格の科学的根拠には疑問がある。また、EUや米国の食品接触物質の規制にお

いても、これらの化合物の規制は行われていない。

このようにトリエチルアミン及びトリブチルアミンは、経口慢性毒性で特に問題となる報告は認めらず、重合終了後の洗浄工程でほとんど除去されることから、本規格の必要性はないと結論された。

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、塩化ビニリデン $6 \mu\text{g/g}$ 以下、溶出試験では蒸発残留物 $30 \mu\text{g/ml}$ 以下が定められている。

これらのうち、バリウム規格の設定根拠については、規格設定時の運用通知である通知環食化第 31 号(昭 55 年)に次のように説明されている。ポリ塩化ビニリデンの材質試験においてバリウムの規定を設けた趣旨は、脂肪酸バリウム系安定剤を食品用のポリ塩化ビニリデンの成分から排除するためである。この規格におけるバリウムの限度は 100ppm 以下であるが、この限度は試験を簡易化するために前記の安定剤の実用性がまったく認められない濃度において設定されたものであり、この種の物質は使用しないよう指導するようにと記載されている。

脂肪酸バリウム系安定剤は、長鎖脂肪酸、例えばステアリン酸、ラウリン酸などとバリウムとの金属塩であり、実際にはバリウムと亜鉛の金属塩の場合が多い。ポリ塩化ビニルにおいて脱離した塩化水素等の塩素化合物を補足して、高分子鎖の分解反応を防止する効果がある。特に、透明性が要求されるフィルムやシートなどの安定剤として使用される。しかし、食品用途への使用は業界が自主基準で認めておらず、食品用フィルムには使用されていない。

一方、ポリ塩化ビニリデン製フィルムには、いかなる用途であれこれまで使用されたことはなく、食品用途に誤用される可能性もない。本規格が制定されてから 30 年以上経過するが、規格値を超えた製品が皆無であるばかりでなく、バリウムが検出されたという事例もない。

一方、製品に無機顔料を用いて色付けや印刷が行われている場合に、しばしば硫酸バリウムが使用される。硫酸バリウムは、バリウム塩ではあるが不溶性で腸管から吸収されることはない。胃カメラなどの造影剤として大量に経口投与されており、安全性は高い。また、食品用器具・容器包装の着色や印刷にも汎用されている。

そのため、バリウムの材質試験を行うと、顔料由来の硫酸バリウムが測定されてしまうことがある。しかし、硫酸バリウムは安全性に問題がないことから、環食化第 36 号(昭 55 年)により次のように通知されている。食品に直接接触しない側のフィルム表面に硫酸バリウム等で印刷してある等の場合、この試験を行うと 100ppm を超える結果が得られることがある。この場合は検出されたバリウムについて、脂肪酸バリウムによるものでないことを別添に示すような試験法により確認することとされている。

このようにポリ塩化ビニリデンは脂肪酸バリウムが使用される可能性がないにもかかわらず、顔料由来のバリウムが検出されると、確認試験まで行わなければならない。

なお、バリウムおよびバリウム化合物によるヒトへの毒性の主なエンドポイントは高血圧と腎機能である。IPCS (国際化学物質安全プログラム, UNEP/ILO/WHO) によるとヒトの場合の無毒性量 (NOAEL) は 0.21 mg/kg 体重/日 であり、これをもとにバリウムおよびバリウム化合物の耐容摂取量 (TDI) を計算すると

0.02 mg/kg体重/日となる。これは体重50 kgとして一人あたりに換算すると、1 mg/人/日である。ラップフィルムは一般に1 cm²あたり約1.7 mgであることから、1日に1000cm²使用するとその重量は1.7gである。たとえ規格値の10倍量にあたる1000 μg/gのバリウムを含有する製品が存在し、その1/100量が食品中に移行したとしても、食品への移行量は0.017 mgであり、耐容摂取量の一人一日当たり1 mgに対して十分にマージンがとれる。

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適当と結論された。

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

1) 試験条件

蒸発残留物試験の検討において、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(表1)。これらの見直しは、合成樹脂製器具・容器包装が高温で汎用されるようになったこと、また使用温度と試験温度を近づけることを目的としたものである。

表6. 蒸発残留物試験以外の溶出試験における試験条件及び規格改正案

樹脂	試験項目	溶出溶媒	現行規格		改正案	
			試験温度(℃)	規格(μg/ml)	試験温度(℃)	規格(μg/cm ²)
全樹脂	重金属	4%酢酸	60, 95	1	60, 95, 95	2
全樹脂*	全有機炭素	水	60, 95	10	60, 95, 121	20
PF, MF, UF	フェノール	水	60, 95	5	60, 95, 121	10
PF, MF 等	ホルムアルデヒド	水	60, 95	陰性	60, 95, 121	陰性
PET	アンチモン	4%酢酸	60, 95	0.05	60, 95, 95	0.1
PET	ゲルマニウム	4%酢酸	60, 95	0.1	60, 95, 95	0.2
PMMA	メタクリル酸メチル	20%エタノール	60, 60	15	60, 60, 60	30
PA	カプロラクタム	20%エタノール	60, 60	15	60, 60, 60	30
PC	ビスフェノールA	水	60, 95	2.5	60, 95, 121	5
		4%酢酸	60, 95	2.5	60, 95, 121	5
		20%エタノール	60, 60	2.5	60, 95, 121	5
		ヘプタン/イソオクタン**	25, 25	2.5	25, 60, 70	5
PLA	総乳酸	水	60, 95	30	60, 95, 121	60

現行規格の試験温度：使用温度 100℃以下、100℃超の順に記載。試験時間はいずれも 30 分間

改正案の試験温度：使用温度 70℃以下、70～110℃、110℃超の順に記載。試験時間は同上

PF, MF, UF：フェノール樹脂、メラミン樹脂及びユリア樹脂

PF, MF 等：PF, MF, UF を含むホルムアルデヒドを製造原料とする樹脂

PET：ポリエチレンテレフタレート、PMMA：ポリメタクリル酸メチル、PC：ポリカーボネート、

PLA：ポリ乳酸

*：PF, MF, UF を除く、**：現行はヘプタン、改正案はイソオクタン

これらの問題は、蒸発残留物試験以外の溶出試験にも該当することから、それらの試験条件や規格値についても検討を行い、それらの結果を表6にまとめた。

なお、本報告では、過マンガン酸カリウム消費量については全有機炭素への変更を提案しているので記載していないが、全有機炭素と同じ条件となる。また、ポリカーボネートの試験項目はビスフェノールAとしたが、現行のビスフェノールA（フェノール及びp-tert-ブチルフェノールを含む）の溶出試験の場合も同じ試験条件となる。

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。高温使用にはいずれの規格でも対応が必要である。また、試験項目によって試料の使用温度区分が変わると大きな混乱を招くので統一することが望まれる。

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。水は121℃の試験も加圧加熱装置があれば試験可能であることから、使用区分に応じて60℃、95℃、121℃で試験を行うのが妥当である。

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おり、水の場合と同様に現行の高温使用では95℃の試験を課している。95℃は同様に行うべきであるが、121℃30分間の溶出試験を行うと、酢酸により加圧加熱装置の腐食等が発生する可能性がある。蒸発残留物試験ではそれを回避するために代替条件を検討し、還流2時間加熱で対応できることを確認し代替法とした（平成23年度報告書 p. 21）。

重金属、アンチモン及びゲルマニウムの項目は4%酢酸を酸性食品の擬似溶媒としてで

はなく、これらの物質が最も溶出しやすい溶媒として、対象食品に関わらず設定されている。そのため、酸性食品以外の食品用途の製品にとっては、実際の使用条件よりはるかに過酷な試験となっている。特に110℃超の使用区分では、110℃を超えて酸性食品に使用される合成樹脂製器具・容器包装は実際には少なく、大部分が一般食品または油脂及び脂肪性食品用である。そこで、これらの項目では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。

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。これらの項目においても20%エタノールは酒類の擬似溶媒としてではなく、メタクリル酸メチルやカプロラクタムを最も多く溶出する溶媒として設定されている。実際に現行の4種類の擬似溶媒を使用して溶出試験を行っても、20%エタノール以外ではほとんど溶出はみられない。そのため、酒類用途以外の大部分の製品にとって、20%エタノールによる溶出試験はかなり過酷な試験条件となる。

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。そのため、製品中に残存していたメタクリル酸メチルやカプロラクタムよりも高い溶出量となる可能性がある。そこで、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等の溶出試験では、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。4%酢

酸 121℃の試験条件については、蒸発残留物試験と同様に還流 2 時間を代替条件とする。また、油脂及び脂肪性食品用ポリカーボネートからのビスフェノール A 溶出については、オリーブ油とイソオクタンとの溶出量の比較を行っていない。しかし、EU では特定物質の溶出試験条件において、オリーブ油 100℃30 分間及び 121℃30 分間がイソオクタンの 60℃30 分間及び 60℃1.5 時間で代替できるとしている。今回適用した 60℃30 分間及び 70℃30 分間はそれらの条件と極めて近似しており、適用可能と推定される。また、ビスフェノール A のヘプタン等の極性の低い溶媒への溶出量は、水や 20%エタノールへの溶出量と比較して高くないことから問題は生じないと考えられる。ただし、規格改正を行うまでに検証が必要である。また、脂肪性食品の補正係数も適用可能とする必要がある。

2) 規格値

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、実際の使用条件により近い試験温度となる。現行の製品試験においては、これらの項目の試験値は十分に低いか検出されない場合が大部分であり、規格値を超えて不適となる例は極めて稀である。また、規格値の変更にあたっては安全性評価が必要となる。そこで、現行の規格値のまま変更しないことが適切と判断された。ただし、検証により不都合があれば、改めて検討する必要がある。

一方、表記する単位については、蒸発残留物と同様に、表面積 1 cm²あたり 2 ml 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。そこで、表面積当たりの溶出濃度(μg/cm²)で表した規格値を表 6 に示した。

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、「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、本稿の後に別添として示した。

D. 結論

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剤の安全性確保に関する研究」及び平成 22～24 年度の本研究において、合成樹脂製器具・容器包装の規格基準の見直しを行い、「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」のうちそれらに関わる項目について改正原案を作成した。

これらの成果は、食品衛生行政における合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上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

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)

＜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

(今回の提案で加筆する箇所には下線, 削除する箇所には見え消し線を付す。また[注解]の項は各規格の改正点に対する注意事項を示したものであり, 規格には含まれない)

食品, 添加物等の規格基準 (昭和 34 年厚生省告示第 370 号)

第 3 器具及び容器包装

A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般の規格 (略)

B 器具又は容器包装一般の試験法

~~1 過マンガン酸カリウム試験法 (削除)~~

1 強度試験法 (略)

2 原子吸光光度法

(中間略)

吸光度の測定において, 亜鉛は 213.9nm, アンチモンは 217.6nm, カドミウムは 228.8nm, ゲルマニウムは 265.2nm, 鉛は 283.3nm, ~~バリウムは 553.6nm~~の波長を用いる。

試験溶液の吸光度は, 被検元素の標準溶液を用いて試験溶液の場合と同様に操作して得られた吸光度より大きくてはならない。

3 重金属試験法 (略)

4 蒸発残留物試験法

蒸発残留物試験法は, 所定の方法によって試料より移行する物質の量を測定する試験である。

操作法

別段の規定があるもののほか, 次の表の第 1 欄に掲げる食品に接触して使用する器具又は容器包装は, それぞれ第 2 欄に掲げる溶媒を溶出溶媒として用いて作った試験溶液について, 次の試験を行う。ただし, 油脂及び脂肪性食品にあつては, 別段の規定に関わらず溶出溶媒として植物油を使用することができる。なお, オリーブ油等の植物油を溶出溶媒とする場合は, 植物油総溶出量試験法により植物油総溶出量を求め, 蒸発残留物量とみなす。

第 1 欄		第 2 欄
油脂及び脂肪性食品		植物油, イソオクタン, 95%エタノール
酒類	アルコール分20%を超えるもの	実濃度のエタノール
	アルコール分20%以下のもの	20%エタノール
油脂及び脂肪性食品並びに酒類以外の食品	pH 4.6 を超えるもの	水
	pH 4.6 以下のもの	4%酢酸

試験溶液 200～300 ml (揮発性溶媒を溶出溶媒とした場合は、試験溶液 200～300 ml をナス型フラスコに移し、減圧濃縮して数 ml とした濃縮液及びそのフラスコを当該溶媒約 5 ml ずつで 2 回洗った洗液)を、あらかじめ 105℃で乾燥した重量既知の白金製、石英製又は耐熱ガラス製の蒸発皿又はビーカーに採り、水浴上で蒸発乾固する。次いで、105℃で 2 時間乾燥した後、デシケーター中で放冷する。冷後、秤量して蒸発皿の前後の重量差 a(mg)を求める。別に試験溶液と同量の溶出溶媒を用いて操作を行い空試験値 b(mg)を求め、次式により蒸発残留物の量を求める。

$$\text{蒸発残留物}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \frac{(a-b) \times \text{試験溶液の総量}(\text{ml}) \times 1,000}{\text{試料の表面積}(\text{cm}^2) \times \text{試験溶液の採取量}(\text{ml})}$$

ただし、ふた密封材の場合には、次式により蒸発残留物の量を求める。

$$\text{蒸発残留物}(\mu\text{g}/\text{ml}) = \frac{(a-b) \times 1,000}{\text{試験溶液の採取量}(\text{ml})}$$

なお、油脂には使用せず、脂肪性食品に接触して使用する器具又は容器包装にあつては、得られた油脂及び脂肪性食品の蒸発残留物の量を 2 で除したものを脂肪性食品の蒸発残留物の量とする。また、特定の脂肪性食品への溶出量が植物油への溶出量の 1/3 または 1/4 以下であることが合理的に示される場合にあつては、得られた油脂及び脂肪性食品の蒸発残留物の量を 3 又は 4 で除したものを、その食品に対する蒸発残留物の量とする。

また、オリーブ油等の植物油を溶出溶媒とする場合は、植物油総溶出量試験法により植物油総溶出量を求め、蒸発残留物量とみなす。

[注解]

1. 油脂及び脂肪性食品と接触して使用する合成樹脂製器具及び容器包装の溶出溶媒は、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の各条で規定する。規定されていない場合には植物油を用いて植物油総溶出量試験を行うか、それをもとに代替試験条件を設定する。
2. 蒸発残留物量は表面積あたりの量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)で規定され、規格値 $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下が適用されるが、ふた密封材で得られる蒸発残留物の量は溶出溶媒あたりの量($\mu\text{g}/\text{ml}$)であり、規格値 $60\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下が適用される。
3. ここでいう油脂とは、植物油、動物脂、バター、マーガリン、ショートニングのほか、油脂とほぼ同等の溶出力をもつ油脂中の食品(果実、野菜、魚、甲殻類及び軟体動物、肉及びチーズの油漬け、香辛料や調味料の油漬けや油性ペースト)、ナッツペースト、チョコレート、油性ソース(マヨネーズ、マヨネーズベースのソース、その他の油水混合物)を含む。また、ここでいう脂肪性食品とは、食品中または表面の油脂含量が約 20%以上で、上記以外の食品のことである。

5 植物油総溶出量試験法（新規）

植物油総溶出量試験法は、所定の方法によって試料よりオリブ油等の植物油に移行する物質の量を、植物油と接触する前後の試料重量の差を試料中の植物油量で補正することにより求める試験法である。

(1) 試験溶液の調製

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、43 w/v% 硫酸により相対湿度 50%、温度が 20±5℃ の範囲で温度差が ±1℃ 以内に保持された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。ただし、およそ 5 日間経過しても重量差が 1 mg を超える場合には、以下のいずれかの条件で試料を調整してもよい。

i) 60±5℃ の真空乾燥器に入れて 1.3 kPa 以下まで減圧し一晩以上静置後、シリカゲルを含有するデシケーター中で 60±10 分間放冷する。

ii) あらかじめ 27 w/v% 亜硫酸により相対湿度 80% で、温度が 20±5℃ の範囲で温度差が ±1℃ 以内に保持されたデシケーターに一晩以上静置する。

次に、1.1 溶出試験における試験溶液の調製法に従い、試料は表面積 1cm² あたり 2 ml の植物油と所定の溶出条件で接触させる。試験時間終了後試料を取り出し、ろ紙にはさんで緩やかに押さえ表面の植物油をとり除く。ろ紙に植物油の付着が見られなくなるまでこの操作を繰り返す。重量を測定した後、初期重量測定時と同じ条件で試料を調整し、連続した 2 回の重量差が 1 mg 未満になるまで試料の調整と測定を繰り返し、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 を加える。試料が極性のある合成樹脂の場合にはヘキサンの代わりにヘキサンとエタノールの混液(95:5)を使用する。フラスコに冷却管を取り付け、穏やかに還流する状態で 7 時間加熱する。冷後、抽出液をロータリーエバポレーターで約 10 ml に濃縮する。小型ナスフラスコに濃縮液を移し、フラスコをヘキサンで洗浄して洗液をナスフラスコに加え、ロータリーエバポレーターで濃縮乾固する。

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 分間加熱する。冷後、蒸留水 1 ml を加え、さらにヘキサン 1 ml を加えよく攪拌し静置する。上層の一部を硫酸ナトリウムで脱水し試験溶液とする。

(2) 検量線の作成

植物油 1.0 g をヘキサンに溶解して 10 ml とし、その溶液をヘキサンで 1/10 及び 1/100 に希釈し、100、10 及び 1 mg/ml の標準溶液を調製する。標準溶液の各 1 ml にトリヘプタデカノイン試液 10 ml を加え、ロータリーエバポレーターで濃縮乾固する。残渣をヘキサンに溶解し、ナトリウムメトキシドを加え試験溶液と同様に操作し、得られた溶液を標準溶液とする。標準溶液を各 1 μl ずつ用いて、次の操作条件でガスクロマトグラフィーを行い、得られたガスクロマトグラム上の定量対象ピーク（例：オレイン酸メチル）のピーク面積とヘプタデカン酸メチルのピーク面積の比を求め、検量線を作成する。

操作条件

カラム 内径 0.32 mm, 長さ 30 m のケイ酸ガラス製細管に, ポリエチレングリコールを 0.25 μm の厚さでコーティングしたものをを用いる。

カラム温度 50°C で 2 分間保持した後, 毎分 15°C で昇温して 250°C とし 5 分間保持する。

試験溶液注入口温度 250°C

検出器 水素炎イオン化検出器を用いる。250°C 付近で操作する。水素及び空気量は検出感度が最高となるように調節する。

キャリアーガス 窒素またはヘリウムを用いる。オレイン酸メチルが約 13 分間で流出する流速に調節する。

(3) 試験

試験溶液 1 μl を用いて(2)検量線の作成と同様の操作条件によりガスクロマトグラフィーを行い, 得られたガスクロマトグラムから定量対象ピークのピーク面積とヘプタデカン酸メチルのピーク面積の比を求め, 植物油含有量 (c mg) を求める。

植物油総溶出量を次式により算出する。

$$\text{植物油総溶出量 } (\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \frac{a - (b - c)}{S} \times 1000$$

6 全有機炭素試験法 (新規)

全有機炭素試験法は, 所定の方法によって試料から水に移行する有機物中の炭素量を, 全有機炭素計内で燃焼酸化することにより生成する二酸化炭素の量から求める試験法である。

操作法

試験溶液及び溶出溶媒として用いた水の一定量をそれぞれ全有機炭素計に導入し, 酸性下の通気により無機炭素を排除した後, 燃焼酸化を行い, 発生した二酸化炭素量を測定する。

7 添加剤試験法

アミン類 (トリエチルアミン及びトリブチルアミンに限る) (削除)

クレゾールリン酸エステル (略)

ジブチルスズ化合物 (略)

2-メルカプトイミダゾリン (略)

8 ヒ素試験法 (略)

9 モノマー試験法 (変更のあるもの以外は記載を略)

ジフェニルカーボネート (削除)

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。)

(1) 検量線の作成