

201234012B

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

平成22～24年度総合研究報告書

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

平成25(2013)年4月

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

平成22～24年度総合研究報告書

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

平成25(2013)年4月

# 目 次

## I. 総合研究報告書

- 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究 ----- 1  
＜別添＞合成樹脂及び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

## II. 研究成果の刊行に関する一覧表 ----- 35

## III. 研究成果の刊行物・別刷

1. Residual analysis of acrylonitrile, 1,3-butadiene and related compounds ----- 37  
in acrylonitrile butadiene styrene copolymers for kitchen utensils and  
children's toys by headspace gas chromatography/mass spectrometry
2. 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 ----- 44
3. 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 ----- 52
4. 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 ----- 61
5. 洗浄剤中のメタノール試験法 ----- 66
6. 塩素系ゴムの2-メルカプトイミダゾリン分析法の改良 ----- 71
7. 洗浄剤中のヒ素試験法および鉛試験法 ----- 76

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、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を検討するとともに、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、蒸発残留物試験以外の溶出試験の試験条件の見直しを提案した。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、これまで試験が困難であったシリコンゴム製品中のカドミウム及び鉛試験法を確立した。さらに蒸発残留物試験の試験条件について検討した。また、今回提案している試験条件は現行よりかなり厳しくなることから規格値は $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ が妥当と結論した。食品衛生法におけるゴムの定義や合成樹脂との区分、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、2009年に大幅改正された欧州玩具指令における有害物質規制の対象物質について、我が国の市場流通玩具の実態調査を行った。17種類の有害元素ではアルミニウム、ホウ素、亜鉛の溶出量の高いものが散見された。一方、発がん性等でカテゴリー1A、1B または 2 に分類される塩化ビニルモノマー、ベンゼン、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、芳香族第一級アミン類等では、大部分の化合物は検出されず、残存がみられた物質も残存量はEUの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、試験法、製品中の残存量、溶出量、食品への移行量等の調査を行い、それらの実態を明らかにした。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、ラミネートフィルム中のイソシアネート及びアミ

ン類の残存量、金属製焼き網皮膜中の6価クロム及び金属類、シリコ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、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、ナノ銀抗菌剤の実態調査、国産缶詰食品中のビスフェノールA含有量の調査及び検討を行った。いずれの結果も安全性に懸念は認められなかった。

以上の研究成果は、我が国の器具・容器包装及び玩具の食品衛生行政の発展に大きく貢献するとともに、安全性向上に大きく寄与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

#### 研究協力者

##### 1. 合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

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、野田治郎、高山 崇、代本 直、松井秀俊、中込 隆、谷口 宏、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、阿萬俊二、辻本英雄、太田伸一、石動正和: 塩ビ食品衛生協議会

山本正孝、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、林 寛、古園 誠、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

飯島章夫、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

##### 2. ゴム製器具・容器包装の規格基準に関する研究

石川正夫、河野政美、北村隆司、工内康史、西川和男、上田 武、斎藤健一、岡本浩一

: 日本ゴム工業会

菅沼紀之、青木 寿、小林敬司

: シリコン工業会

植野光平: (株)三井化学分析センター

神原昭夫: 日本グローブ工業会

飯島章夫、対馬恭吾: 日本調理用手袋協会

荒谷義光、矢作一朗: ピジョン (株)

数馬安男: 三豊化成 (株)

中出伸一: (一社)日本ゴム協会

植田新二: (一財)化学物質評価研究機構

阿部 裕: 国立医薬品食品衛生研究所

##### 3. 乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究

津田 博、伊藤 洋、半田啓明、平塚智久、小宮山真稔、矢沢 昇、志賀雅人、山口隆

司、中田 誠、小林竜也

: (一社)日本玩具協会

渡辺一成、布施智史

: (一財)化学研究評価機構

林 卓治、相川 泰、三宮 聡、菌部博則

: (一財)日本文化用品安全試験所

植田新二: (一財)化学物質評価研究機構

六鹿元雄、山口未来

: 国立医薬品食品衛生研究所

#### 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

金子令子、羽石奈穂子、小林真理

：東京都健康安全研究センター

大野浩之、鈴木昌子：名古屋市衛生研究所

岸 弘子、大森清美：神奈川県衛生研究所

石井里枝：埼玉県衛生研究所

福田敏之、疋田晃典：長野県環境保全研究所

影山知子、大坪昌広

：静岡県環境衛生科学研究所

石川和子、神邊友宏：静岡市環境保健研究所

伊藤裕子：愛知県衛生研究所

尾崎麻子、岸 映里

：大阪市環境科学研究所

野村千枝：大阪府立環境保健研究所

佐藤徳子：神戸市環境保健研究所

阿部 裕、山口未来

：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、「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、平成 19～21 年度の厚生労働科学研究費補助金で検討を行ってきた蒸発残留物試験について、さらに詳細を検討することとした。使用温度区分、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、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、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た。また、蒸発残留物試験の試験条件及び付随する問題、食品衛生法におけるゴムの定義、ゴムと合成樹脂の区分、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、CMR 物質のうち発ガン性等のカテゴリー 1A、1B または 2 の塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、ベンゼン芳香族第一級アミン類について、我が国の市場に流通する玩具を調査した。

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。そこで、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価クロム及び金属類、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、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、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・容器包装の蒸発残留物試験や脂肪性食品の溶出量補正係数、植物油総溶出量試験法等について、海外の規制、試験法、試験結果等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試験を行った。これらをもとに合成樹脂製器具及び容器包装の規格基準について検討を行い改正原案を作成した。

ゴム製器具・容器包装のうちシリコー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、アルカリ熔融法によるカドミウム及び鉛の材質試験法を作成した。また、特殊な使用実態の製品について海外規制の調査や試験条件の検討を行った。さらに、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、ゴムの定義及び合成樹脂との区分を検討した。さらに、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、我が国の市場に流通する玩具についてEU玩具指令で規制強化された化学物質の調査を行った。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、CMR物質である塩化ビニルモノマー、ベンゼン、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、芳香族第一級アミン類の残存量及び溶出量をGC/MS、LC/MS等により測定した。

器具・容器包装に残存する化学物質については、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、金属製焼き網皮膜中の6価クロムはポストカラム-イオンクロマトグラフ、シリコーンゴム製調理器具からの環状ポリジメチルシロキサンはGC/MS、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は主にLC-MS/MS、合成樹脂に含まれる有害金属はICP-MS、金属製焼き網皮膜中の金属類については蛍光X線分析及びICP-MS、ナノ銀抗菌剤はICP-MS、缶詰中のビスフェノールAはエチル誘導体化後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

##### ① 食品分類及び溶出溶媒

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。

食品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の代替溶媒は原則としてイソオクタン及び95%エタノールとする。

## ② 使用温度区分と試験温度条件

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、その後の本研究において充実を図ってきた。それらのまとめとして最終的な試験条件を提案する。

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(表1)。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。さらに、油脂及び脂肪性食品の溶出溶媒に

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緩和された規格値が適切ではないものがあることが明らかとなった。そこで、オリーブ油総溶出量試験をもとに代替溶媒と試験条件を検討し、表2に示す条件にまとめた。一方、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、またはそれをもとに代替試験法を設定し試験を実施する必要がある。

## ③ 高温試験条件に対する代替法

試験温度121℃で揮発性溶媒や酢酸を用いる溶出試験は、安全性、機器へのダメージ、煩雑さなどに問題がある。検討の結果、4%酢酸については還流2時間または沸騰水浴3時間で121℃30分間とほぼ同等から2/3程度の溶出量が得られ、代替可能と判断された。しかし、20、50及び95%エタノールについては、沸騰水浴や還流4時間で溶出を行っても十分な溶出量が得られず、代替条件は確立できなかった。

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	オリーブ油等の植物油	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

#### ④ 飲食器や低温短時間接触製品の使用温度区分及び試験条件

調理（電子レンジによる温めは含まれない）を目的としない一般的な飲食器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試験結果から 70℃以下に区分するのが適当である。

また、食品との接触時間が短く、接触温度も低い器具・容器包装については、標準的な試験条件である 60℃30 分間で試験を行うと溶出量が高くなりすぎ、過大な評価となる可能性がある。そこで、食品との接触温度が 40℃以下で接触時間も 30 分以下の器具・容器包装については、試験条件を 40℃30 分間とし、接触時間が 10 分以下と極めて短い場合には 40℃10 分とする（表 1）。

なお、油脂及び脂肪性食品の溶出溶媒のうち、使用温度区分 70℃以下に対応する試験温度が 25℃の場合には、使用温度 40℃に対応するためにこれ以上温度を下げても試験をすることが難しい。そこで、そのような場合には、25℃で行った溶出量の 1/2（補正係数 2）を 40℃に対応する溶出量とみなす。

#### ⑤ 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のみを記載している。しかし、外面と内面の材質が異なるものや、外面に印刷等が行われているものも少なくない。そこで、内面のみの溶出を試験できる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、洗浄してから使用することが明かな場合のみ洗浄を認める。

また、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溶出溶媒を充填後、倒立させて試験を行う倒立法が適当である。

#### ⑥ 溶出量の表記と規格値

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。しかし、この場合には溶出溶媒の使用量が明記されないと理解できない。そこで、混乱を防止し、EU の Overall Migration Test とハーモナイズするために、原則として表面積あたりの溶出量として“μg/cm<sup>2</sup>”で表記する。ただし、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“ $\mu\text{g/ml}$ ”とするのが適当である。

また、蒸発残留物試験の規格値については、溶出試験条件が EU とほぼ同等と大幅に厳しくなったことを考慮して  $100\mu\text{g/cm}^2$ 、キャップ用密封材は  $60\mu\text{g/ml}$  とするのが適当と結論された。

#### ⑦ 脂肪性食品の溶出量補正係数

油脂及び脂肪性食品用器具・容器包装の溶出試験でオリーブ油溶出量に対応した代替試験条件を用いると、油脂類においては適切な溶出量が得られるが、多くの脂肪性食品では溶出量が過大に評価されることになる。

そのため、欧州連合の規制においては油脂及び脂肪性食品の溶出量に補正係数が導入されている。補正係数の詳細は 2011 年に公布された食品接触用プラスチック材料及び製品に係る欧州委員会規則 No 10/2011 (PIM) の付属書Ⅲに示されている。

油脂或いは表面が油脂である食品（オイル漬けなど）には補正係数 1、脂肪性食品は食品に応じて補正係数 2～5 が適用される。さらに、欧州委員会は欧州委員会規則 No 10/2011 策定に際し、オリーブ油と脂肪性食品の溶出力を比較検討し、従来の指令 85/572/EEC の補正係数の修正を行っている。これらを基に油脂及び脂肪性食品の溶出量補正係数について検討した結果、脂肪性食品に対する補正係数の導入は必須であると結論された。

補正係数 1、即ち補正をせずに溶出量をそのまま用いる食品としては、油脂類（バター、マーガリンを含む）、並びにそれらと同等の溶出力を持つと考えられる油性媒体中の各種食品（果実、野菜、魚、甲殻類及び軟体動物、肉、チーズなどの油漬け、香辛料や調味料の油漬けや油性ペースト）、ナッツ（ペーストまたはクリーム状）、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、サラダクリーム、カレーペーストなどの油水混合物）とする。また、それ以外の脂肪性食品（表面の脂肪含量 20%以上）は原則として補正係数 2 とする。ただし、特定の食品に特定の使用条件で使用される特定の器具・容器包装に対する溶出量がオリーブ油の  $1/3(0.33)$  または  $1/4(0.25)$  以下になることが科学的に示された場合には、補正係数 3 または 4 を適用することができる。

#### ⑧ 個別規格が設定されていない樹脂の蒸発残留物試験

合成樹脂製器具及び容器包装の蒸発残留物試験は、現行法では個別規格が設定されている合成樹脂のみに規定されている。しかし、蒸発残留物の規格は、厚生省告示第 434 号（昭和 41 年 10 月 4 日付）においては全ての合成樹脂を対象とする規格であった。しかし、厚生省告示第 20 号（昭和 57 年 2 月 26 日付）による規格基準改正の過程において、個別規格が設定されていない樹脂については抜け落ちたという経緯がある。

蒸発残留物試験は、器具及び容器包装からの溶出物の総量を規制する規格であり、器具・容器包装の安全性確保の根幹となるものである。そのため、個別規格が設定されていない樹脂についても、蒸発残留物規格を設定することは必須である。

その際、油脂及び脂肪性食品以外の食品については、個別規格設定済みの樹脂と同様に、水、4%酢酸、20%エタノールを用いた標準試験条件（表 1）を適用できる。油脂及び脂肪性食品の代替溶媒や試験条件については、個別規格樹脂はオリーブ油との比較試験を行い、ほぼ同等の溶出量となる試験条件を設定した。一方、代替溶媒が検討されていない樹脂については、植物油を用いた溶出試験を行う必要がある。それをもとに適切な代替溶媒と試験条件が設定されれば、それにより試験を行うことが認められるべきである。

## 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ブ油総溶出量試験が設定されている。オリブ油などの植物油への総溶出量を測定するため、また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、オリブ油総溶出量試験は必要不可欠である。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ブ油総溶出量試験を検討し、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。また、オリ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とした。

## 3) 過マンガン酸カリウム消費量試験法の見直し

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。

一方、全有機炭素は、酸素存在下、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。すべての有機物中の炭素が測定されることから、有機物の総量試験として適切である。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）では両者ともに定量限界未満であり、検出された試料もその多くは 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。

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（フェノールおよび *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（フェノールおよび *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（フェノールおよび *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るのが妥当である。

#### 5) ポリ塩化ビニリデンのバリウム規格

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 µg/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

れらの化合物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分間の溶出試験により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妥当と判断される。

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あり実際より過酷な条件である。さらに、これらの合成樹脂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、これらについては現行と同様にいずれの使用温度区分においても、試験温度は60℃とすることが妥当である。

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、多くの規格で違反事例が出る可能性は低く、また安全性評価も行われていないことから現行の規格値のままが妥当と判断された。

なお表記する単位については、蒸発残留物試験と同様に、表面積1 cm<sup>2</sup>あたり2 mlの割合で使用した溶媒中の溶出濃度(µg/ml)から、表面積当たりの溶出濃度(µg/cm<sup>2</sup>)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。一方、次項においてゴム製器具・容器包装についても規格基準の改正を提案している。そこで、両者をまとめたものを別添に示した。

## 2. ゴム製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

### 1) シリコンゴム製品

#### ① シリコン製品の材質表示

シリコンゴム製品では「シリコン」、「シリコン」、「シリコンゴム」、「シリコン樹脂」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ンが正しい。また、シリコン樹脂は、シリコンゴム、シリコンオイル、シリコ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ンゴムである。しかし、「シリコン樹脂」や「シリコン樹脂」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「シリコンゴム」に表示を統一することが望まれる。

#### ② シリコ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。

JIS に収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単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。

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。

シリコ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どこの試験機関でも実施可能という利点がある。

今回開発したアルカリ熔融法は、シリコンゴム中のカドミウムおよび鉛試験法として平成24年12月の告示改正により器具又は容器包装の規格基準に収載された。

## 2) 蒸発残留物試験

### ① 食品との接触温度が低く接触時間が短い製品における試験条件の検討

食品との接触温度が40℃以下と低く、しかも接触時間が30分以下または10分以下と短いゴム製品については、60℃30分間の試験条件では実際の食品への移行量に比べて明らかに過大な溶出量となる。

溶出条件は実際の使用条件とできる限り近似させることが適当と考えられる。しかし、試験時間が数秒～数分と短い場合には試験結果の再現性等に問題が生じる。そこで、試験時間は試験温度が保持可能であり、安定した結果が得られる10分間が最低ラインと考えられた。

また、手袋はその使用方法から45℃以上で使用することがほとんどない。そのため、手袋の試験温度は、使用可能な温度及びヒトの体温から40℃が適当と考えられた。

しかし、油脂及び脂肪性食品では、オリーブ油 60℃に対応する代替条件としてエタノール・イソオクタン(1:1)混液 25℃を設定している。使用温度40℃に対応させるために試験温度を25℃より下げるとは、試験温度の保持に問題があり難しい。オリーブ油 40℃10分間の溶出量に対応する試験条件を検討したところ、エタノール・イソオクタン(1:1)混液 25℃10分間の溶出量のおよそ1/2であった。そこで、試験はエタノール・イソオクタン(1:1)混液 25℃10分間で行い、得られた溶出量を1/2とした値をオリーブ油 40℃

10分間に対応する蒸発残留物量とすることとした。

### ② 市販手袋の溶出量調査

国内で流通するゴム製手袋について40℃10分間での蒸発残留物量を測定したところ、4%酢酸で溶出量の高いものが多くみられた。その原因を調べたところ、手袋に添加された充填剤の炭酸カルシウムに由来して溶出したカルシウムが、蒸発残留物の試験中に溶出溶媒の4%酢酸と反応して生成した酢酸カルシウムであった。

そのため、4%酢酸による蒸発残留物試験において規格値を超える場合には、クロロホルム可溶物量または酢酸カルシウム量の補正を行った蒸発残留物量により適合判定を行うなどの措置を導入することが必要と考えられた。

### ③ 溶出試験前の試料の水洗

現行の溶出試験の試験溶液調製法では、試料を水でよく洗ってから試験に供することとしている。しかし、すべての器具・容器包装が使用前に洗浄されるわけではなく、また、水溶性の化学物質はこの水洗いにより消失したり、水洗いの程度により溶出量に変化するなどの問題が生じる。

そのため、水洗してから使用することが明白な場合や使用前に水洗するように表示がある場合には、適度に水洗を行ったのち試験を実施してもよいが、原則として水洗なしに試験に供すべきである。

### ④ その他の条件

合成樹脂製器具・容器包装の安全性向上に関する研究において、蒸発残留物試験における食品分類、油脂及び脂肪性食品の溶出量補正係数、溶出量の表記法などについて検討を行い、提案をまとめている。これらはゴム製品においても合意できる内容であり、また、合成樹脂製器具・容器包装とゴム製器具・容器包装の規格基準の整合性が望まれる。そこ

で、これらの変更については、ゴム製器具・容器包装の規格基準の改正案作成においても受け入れるものとする。

### ⑤ 規格値について

ゴム製品の蒸発残留物の規格値は、ゴムが合成樹脂に比べ高分子構造が緩和で配合剤含量が多いことや器具・容器包装への使用頻度が低いことから合成樹脂製品の2倍に設定されている。一方、今回提案した改正案の試験条件は現行よりもかなり厳しくなることから、合成樹脂製品では欧州連合の規格などをもとに  $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  という規格値を提案している。以上のことを考慮すると、ゴム製品の規格値は  $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ( $100 \mu\text{g}/\text{mL}$  に相当) とするのが妥当と結論された。

## 3) ゴムと合成樹脂の区分

### 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の区分

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。

## 4) 各種溶出試験における試験溶液の調製法

### ① 試験条件

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。

### ② 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。一方、前項において合成樹脂製器具・容器包装についても規格基準の改正を提案した。そこで、両者をまとめたものを別添に示した。

### 3. 乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究

#### 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、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 µg/g 及び 3,380 µg/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。今後もそれらの溶出量に注意していく必要がある。

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 µg/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 µg/g、亜鉛で23,000 µg/g という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ための誤認であった。

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。

### 3) ポリ塩化ビニル製玩具中の塩化ビニルモノマー及びベンゼン残存量

ポリ塩化ビニル製玩具 69 検体について、原料である塩化ビニルモノマー及び不純物のベンゼンの残存量を測定した。塩化ビニルモノマーはいずれの玩具も定量限界 (0.1 µg/g) 未満で検出されなかった。一方、ベンゼンは 24 検体 (35%) から検出され、残存量は 0.25 ~ 2.1 µg/g であった。

EU の玩具安全指令では、カテゴリー 1A、1B 及び 2 に属する CMR 物質の使用は原則として禁止であるが、指令 1999/45 または EU 規則 1272/2008 で規制されている物質については、規定された濃度限度値以下での使用が認められている。カテゴリー 1A 及び 1B の化合物の濃度限度値は 0.1% (w/w) (1,000 µg/g) であり、塩化ビニルモノマー、ベンゼンともに大きく下回っていた。

### 4) ABS 樹脂、スチレン系熱可塑性エラスト

マー及びスチレン系ゴム製玩具中の 1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼン

ABS 樹脂製玩具 59 検体について、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼンの残存量を測定した。その結果、それぞれ 52、56 及び 36 検体から検出され、残存量は 0.04 ~ 5.3 µg/g、0.42 ~ 55 µg/g 及び 0.05 ~ 2.5 µg/g であった。その他に SBS 製玩具 1 検体からアクリロニトリルが 0.17 µg/g 検出された。

次に、これらの残存が認められた ABS 樹脂製玩具 10 検体及び SBS 製玩具 1 検体について水 40°C 30 分の溶出試験を行ったところ、1 検体からアクリロニトリルが微量認められたが、その他の溶出は認められなかった。

今回検出された 1,3-ブタジエン、アクリロニトリル及びベンゼンの残存量はいずれも EU の濃度限度値を大きく下回っていた。

ABS 樹脂製玩具では、CMR 物質以外の揮発性物質としてイソ酪酸ブチル、メタクリル酸メチル、1-オクテン、トルエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、スチレン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン及び  $\alpha$ -メチルスチレンが検出された。これらは原料モノマー、製造時の溶媒、副生成物または原料の不純物であった。スチレン及びエチルベンゼンでは残存量が 1,000 µg/g 以上のものもかなり見られたが、その他はほとんどが 100 µg/g 以下であった。

残存量が多い ABS 樹脂製玩具 10 検体を用いて水 40°C 30 分の溶出試験を行ったところ、スチレン、エチルベンゼン、メタクリル酸メチルで微量の溶出が認められた。

### 5) 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 µg/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°C 30 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 µg/g、合成皮革玩具では試料面積あたり 4~8 ng/cm<sup>2</sup> 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。

#### 6) 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、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 の 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 µg/g と非常に微量であり、EN71 における規制限度値 (10 µg/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) 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°C で 4 週間後の溶出量はいずれも 60°C 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り注意が必要である。

#### 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。

### 3) 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

焼肉やバーベキューなどに用いられる金属製焼き網には、耐食性向上の目的で「亜鉛めっき」や「クロムめっき」が施されている製品が多くみられる。めっき工程において有害な 6 価クロムが使用されることから残存が懸念される。そこで、金属製焼き網皮膜中の 6 価クロムの高感度分析法を検討した。定量法としてポストカラム-イオンクロマトグラフ (IC) 法を用い、抽出法としてアルカリ抽出法と沸騰水抽出法を比較した。その結果、ポストカラム-IC 法はアルカリ抽出法、沸騰水抽出法のいずれにおいても微量定量が可能であったが、沸騰水抽出法のほうが若干高感度 (検出限界 0.3  $\mu\text{g/L}$ ) であった。また、6 価クロム含有試料を用いてアルカリ抽出法と沸騰水抽出法を比較したところ、前者は抽出はすみやかであるがその後分解がみられた。一方、後者は抽出にやや時間がかかるもののばらつきが小さく、抽出法として適当であった。本法により、金属製焼き網 16 種類の皮膜中の 6 価クロムを測定したが、いずれの試料からも 6 価クロムは検出されなかった。

### 4) 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

シリコーンゴム製品には原料や添加剤である環状ポリジメチルシロキサンが残存し、食品擬似溶媒に溶出することがこれまでの研究で明らかになっている。そのため、これらが食品へ移行することが疑われ、特にオーブンや電子レンジなど高温で調理した場合は移行しやすいと推測される。そこでシリコーン

ゴム製のチョコレート型、ケーキ型及びスチーマーを用いて、蒸し野菜、チョコレート、パウンドケーキ、チーズフォンデュ及びミートローフを調理し、環状ポリジメチルシロキサンの食品への移行量を測定した。その結果、野菜のみの蒸し野菜では移行は認められなかったが、それ以外では食品あたり 6.5~140  $\mu\text{g/g}$ 、接触面積あたりでは 4.8~200  $\mu\text{g/cm}^2$  の移行が認められた。特に高温で長時間調理し、調理中に油分が溶け出すミートローフは移行量が最も多かった。このように、シリコーンゴム製品中の環状ポリジメチルシロキサンは、油を含有しない食品へは移行しないが、油脂及び脂肪性食品へは容易に移行することが明らかとなった。

### 5) 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

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の試験法を検討した。食品衛生法では、試料をジクロロメタンで溶解しアセトンを加えてポリマーを沈殿させたのち、溶液を減圧濃縮しガスクロマトグラフ/窒素リン検出器 (GC-NPD) で試験を行っているが、トリエチルアミンは濃縮時に揮散しやすく、GC-NPD の感度が低いなどの問題点があった。そこで、減圧濃縮時に揮発性が低くアミン類の溶解性が高い酢酸溶液を加えたところ、アミン類の揮散が抑制され、75~89% の回収率が得られた。また、測定法を GC-NPD から液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) に変更することにより、0.05  $\mu\text{g/g}$  まで定量が可能となった。さらに、試験溶液調製時のポリマー沈殿溶媒をアセトンからメタノールに変更することにより、液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC-MS) による測定も可能であった。

## 6) 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

食品衛生法で合成樹脂製器具・容器包装の材質試験として規格が定められているカドミウム、鉛、バリウム及びヒ素に加え、有害金属である水銀、クロム及び銀の計7元素について、試料の分解法としてマイクロウェーブ分解法、測定法として近年普及が進んでいるICP-MS法を用い、これらを組み合わせた有害金属の一斉分析法を検討した。

その結果、いずれの元素も検量線用標準溶液と試料溶液の硝酸濃度を同等に調製すること、また内標準補正をすることで、概ね良好な回収率が得られた。また、現行法の乾式灰化法では鉛の回収率が低いバリウムを高濃度含有する試料においても良好な回収率が得られた。

以上より、合成樹脂をマイクロウェーブで分解したのちICP-MSで測定する方法は、現行の公定法と比べ非常に迅速であり、鉛における問題点も解決でき、さらに多元素を一斉分析することが可能であるため健康危機管理の観点からも有用である。

## 7) 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  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、クロムがND

(0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  未満)~2.2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 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  $\text{ng}/\text{cm}^2$ 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  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ニッケルが260~3400  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、クロムが44~130  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 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  $\text{ng}/\text{cm}^2$ 、銅が21~45  $\text{ng}/\text{cm}^2$ 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  $\text{ng}/\text{cm}^2$ 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。

## 8) 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。