

Table 9. Diet consumptions and test substance intake in F344 rats given diet containing Sumecton or Kunipia for 13-weeks. (at week 8)

Sex	Groups	Dose	No. examined	Food consumption		Intake of test substance	Intake of test substance	
				(g/rat/day)	(g/kg BW/day)	(g/kg BW/day)	(g/kg BW/90day)	
Male	Control	0	10	14.6 ± 0.7	68.5 ± 12.4	0	-	
	Sumecton	0.2	10	13.8 ± 0.9	65.0 ± 10.3	0.13	-	
		1	10	14.1 ± 0.8	66.2 ± 12.1	0.66	-	
		5	10	14.9 ± 0.9	70.5 ± 11.8	3.52	-	
	Kunipia	0.2	10	14.3 ± 0.8	67.2 ± 11.6	0.13	-	
		1	10	14.1 ± 0.9	66.3 ± 10.6	0.66	-	
		5	10	14.9 ± 0.6	69.7 ± 13.0	3.48	-	
	Female	Control	0	10	9.2 ± 0.3	68.1 ± 9.3	0	-
		Sumecton	0.2	10	9.7 ± 0.2	67.7 ± 9.5	0.14	-
1			10	9.8 ± 0.3	69.0 ± 9.2	0.69	-	
5			10	10.6 ± 0.4	73.4 ± 9.6	3.67	-	
Kunipia		0.2	10	9.5 ± 0.2	68.6 ± 10.2	0.14	-	
		1	10	9.4 ± 0.3	67.1 ± 9.7	0.67	-	
		5	10	10.0 ± 0.1	71.2 ± 10.0	3.56	-	

Mean ± SD.

合成・精製ナノクレイの粒子サイズに関する研究

研究代表者 小川久美子 国立医薬品食品衛生研究所 病理部長

研究協力者 上原誠一郎 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門 助教

研究要旨

本研究では、2種の合成および精製ナノクレイであるスメクトンおよびクニピアについて、粒子サイズ、形状および組成について電子顕微鏡を用いて検討した。走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡による解析から、クニピアおよびスメクトンの凝集は見られず、粒径は、最小値は共に10 μm であったが、最大値と平均値は、飼料との混合により原体と比較して低下しており、挫滅により粉碎されたと考えられた。全体にクニピアよりもスメクトンの方が、小さい傾向にあったが、試料によっても巾があると考えられた。また、クニピアは層状に重なった板状構造を示し、スメクトンはスポンジ状の構造をした小型球状構造を示しており、その壁構造の厚さは、数 nm~10nm であった。さらに、クニピアは縁がめくれあがる構造が観察された。今回実施した化学組成の検討では、クニピアはケイ素についてアルミニウムが多く、スメクトンはケイ素についてマクネシウムが多く含まれており、組成が異なっていた。

A. 研究目的

ナノ関連物質の毒性は、粒子サイズによって異なる可能性がある。本研究では、被験物質の粒子サイズ、形状および組成を検討することを目的としている。本年度は2種の合成および精製ナノクレイである、スメクトンおよびクニピアについて電子顕微鏡による観察を行った。

B. 研究方法

ナノクレイはラットへの経口投与試験に用いている、スメクトンとクニピアの2種類の粉末を使用した。飼料にそれぞれ0%, 0.2%, 1.0%, 5.0%の割合で混合したペレット飼料も試料とした。

走査電子顕微鏡（SEM）観察試料は、スライドガラスに銅製のテープを張り付けた後、それぞれの試料をカーボンテープによって張り付けた。ナノクレイ粒子のチャージアップが激しいため、炭素蒸着は厚め（30 nm以上）にした。観察は、九州大学のエネルギー分散型X線分析装置（Oxford

製）を装着した日本電子製 電界放出型走査型電子顕微鏡JSM7001Fを使用し、加速電圧：15 kV、照射電流：5nA WD = 10mm とした。2次電子像（SE像）、反射電子像（BSE像）、X線像について検討した。

透過電子顕微鏡（TEM）観察試料は、粉末の原体をガラス管いれイソプロピルアルコールを加え超音波分散させ、マイクログリッドを張ったCuメッシュに滴下し乾燥させて作成した。今回はTEM像とその制限視野電子回折パターン（SAED）とEDSスペクトルの収集を行い、化学組成の定量値も示した。またクニピアとスメクトンの1粒子についてSTEMモードでも観察しX線マッピングをとった。観察は、ショットキー電子銃（SE電子銃）Schottky-emission electron gun, SE electron gun電子銃をもつ日本電子製 JEM-3200FSK300kVを使用し、加速電圧：300kV とした（分解能は0.15nm）。 Ω フィルタ（電子線のエネルギー分光を行う）とEDS（試料から発生する特性X線を検出

: 元素分析に利用) を装着し、像は通常の蛍光板あるいはGatan製のCCDカメラで検討した。

C. 研究結果

試料を混合させた飼料中のモンモリロナイト粒子を特定するために、まず、低倍率で特性 X 線を用いたマッピング像を取得した。これにより Si を含む粒子を探した。この結果を BSE 像と SiKaX 線像の重ね合わせを各混合飼料について作成した。

(1) 試料1 クニピア-F 原体

クニピア-Fの粒径は、最大 600 μm 、最小 10 μm 、平均 300 μm であり、化学組成は $\text{Si} > \text{Al} > \text{Mg}$ であった (Fig. 1)。(0.2、1、5%混合飼料も同様) 平べったく板状のものと穴が多数空いているものの二種類が見られた。板状のものは表面にあまり起伏がなくのっぺりとしており、縁が大きくめくれあがっているものが多かった (Fig. 2)。そうした部位では、約 1nm を単位として数枚重なった構造が観察された (Fig. 3)。穴の開いているものは表面に樹皮上の筋が見られた。穴の周囲には Ca と S の濃集が見られた。これは石膏 (gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) あるいは硬石膏 (anhydrite, CaSO_4) と考えられた。制限視野電子回折パターンでは、層状のモンモリロナイトが不規則に重なっていることを示すリング状のパターンが観察された (Fig. 4)。

(2) 試料2 クニピア-F 0.2%配合飼料

クニピア-Fの粒径は 10 μm (1 サンプルのみ) 30 倍でマッピングを行ったがクニピア-Fは見られなかった。より高倍の 150 倍でマッピングを行ったところ一か所のみクニピア-Fを確認した。他とは混ざっておらず、単体で存在していた。

(3) 試料3 クニピア-F 1%配合飼料

クニピア-Fの粒径は最大 100 μm 、最小 30 μm 30 倍でマッピングを行ったところ、5,6 か所にクニピア-Fが観察された。そのうち二ヶ所にてより高倍でマッピングを行った。サイズの大小にかかわらず、ほぼ単体で存在していた。

(4) 試料4 クニピア-F 5%配合飼料

クニピア-Fの粒径 最大 150 μm 最小 50 μm 平均 100 μm

30 倍でマッピングを行ったところ、多くのクニピア-Fが観察された。そのうちのヶ所にてより高倍でマッピングを行った。サイズにかかわらずほぼ単体で存在しており (Fig. 5)、すきまに飼料を内包しているものも見られた。

(5) 試料5 スメクトン ST 原体

スメクトン ST の粒径は、最大 200 μm 、最小 10 μm 、平均 100 μm 程度であり、化学組成は、 $\text{Si} > \text{Mg} > \text{Al}$ であった (Fig. 6)。(0.2、1、5%混合飼料も同様) ほとんどが球状で、表面に微細な起伏が見られた。拡大するとスポンジ状～しわ状の構造を取っていることが分かり (Fig. 7, 8)、しわの厚さは、10 nm 程度の部位もみられた。制限視野電子回折パターンでは、折りたたまれたしわ状のサポーナイトよりなっていることを示すリング状のパターンが観察された (Fig. 9)。

(6) 試料6 スメクトン ST 0.2%配合飼料

スメクトン ST の粒径は、最大 15 μm 、最小 15 μm 、平均 15 μm

30 および 60 倍でマッピングを行ったところ、二か所のみスメクトン ST が確認でき、どちらもほぼ単体で存在していた。

(7) 試料7 スメクトン ST 1%配合飼料

スメクトン ST の粒径は、最大 80 μm 、最小 10 μm 、平均 50 μm

30 倍でマッピングを行った。数か所にてスメクトン ST が確認され、そのうちヶ所にてより高倍でマッピングを行った。サイズの大小にかかわらず、ほぼ単体で存在していた。

(8) 試料8 スメクトン ST 5%配合飼料

スメクトン ST 粒径は、最大 80 μm 、最小 10 μm 、平均 50 μm

30 倍でマッピングを行った。大量のスメクトン ST が確認され、そのうちヶ所にてより高倍でマッピングを

行った。サイズの大小にかかわらず、ほぼ単体で存在していた (Fig. 10)。

該当なし

D. 考察

クニピアおよびスメクトンの凝集は見られず、粒径は、最小値は共に $10\mu\text{m}$ であった。最大値と平均値は、飼料との混合により原体に比較して低下しており、挫滅により粉碎されたと考えられた。全体にクニピアよりもスメクトンの方が、小さい傾向にあったが、試料によっても巾があると考えられた。また、クニピアは層状に重なった板状構造を示し、スメクトンはスポンジ状の構造をした小型球状構造を示しており、その壁構造の厚さは、数 $\text{nm}\sim 10\text{nm}$ であった。さらに、クニピアは縁がめくれあがる構造が観察されており、薄い破片も含まれると考えられた。

今回実施した化学組成の検討では、クニピアはケイ素についてアルミニウムが多く、スメクトンはケイ素についてマクネシウムが多く含まれており、組成が異なっていた。

E. 結論

クニピアおよびスメクトンの最小粒子の粒径は $10\mu\text{m}$ 程度であるが、それぞれが、数 $\text{nm}\sim 10\text{nm}$ の層状～壁状の構造物であることが確認された。また、この二つのナノクレイに含まれる化学組成には相違がみられた。

F. 研究発表

1. 論文発表

該当なし。

2. 学会発表

該当なし。

G. 知的財産権の出願・登録状況

(予定を含む。)

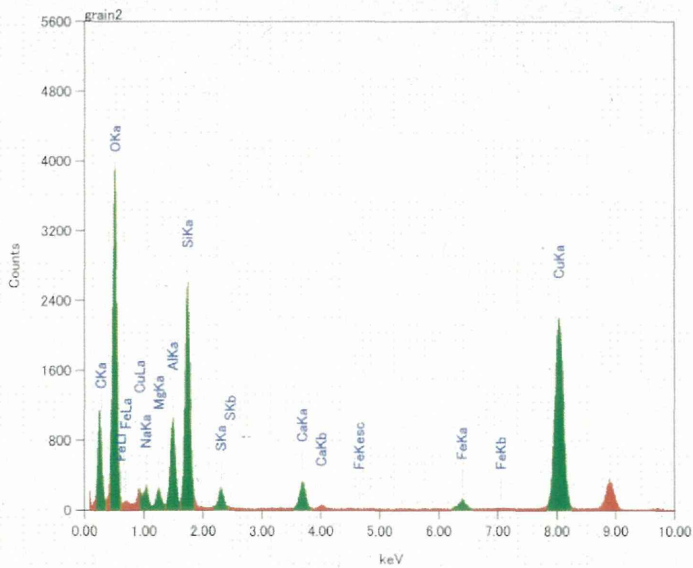
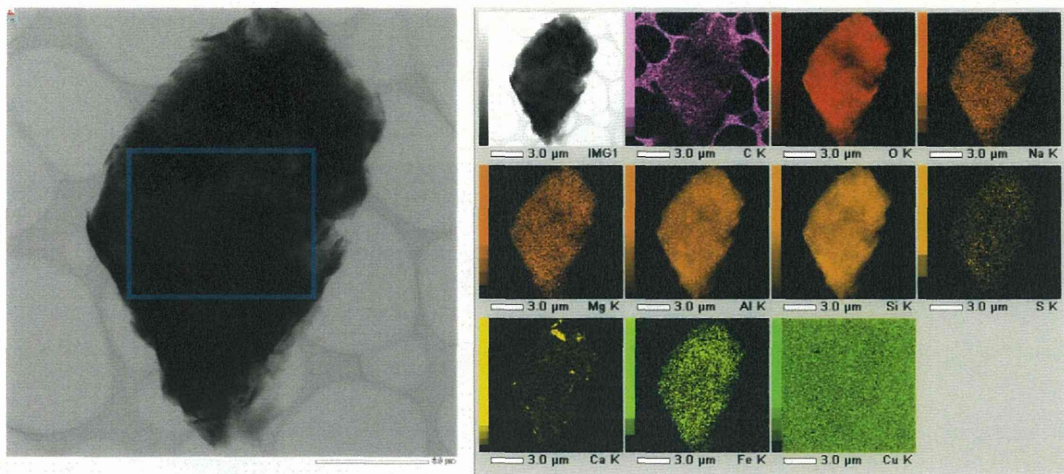
1. 特許取得

該当なし。

2. 実用新案登録

該当なし。

3. その他



元素	(keV)	カウント	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O			48.51						
Na K	1.041	2233.41	2.80	0.60	3.99	Na ₂ O	3.77	0.44	1.1785
Mg K	1.253	1892.55	2.15	0.69	5.79	MgO	3.56	0.32	1.0660
Al K	1.486	9469.51	10.53	0.86	12.79	Al ₂ O ₃	19.89	1.42	1.0452
Si K	1.739	24735.38	26.31	1.01	61.43	SiO ₂	56.28	3.40	1.0000
S K	2.307	2412.50	2.89	1.02	5.90	SO ₃	7.21	0.33	1.1251
Ca K	3.690	3763.11	4.52	0.78	7.39	CaO	6.32	0.41	1.1288
Fe K	6.398	1453.04	2.30	0.91	2.70	FeO	2.96	0.15	1.4900
合計			100.00		100.00		100.00	6.46	

Fig. 1 クニピア原体の透過電顕 STEM モードによる観察
化学組成はSi>Al>>Mgであった。

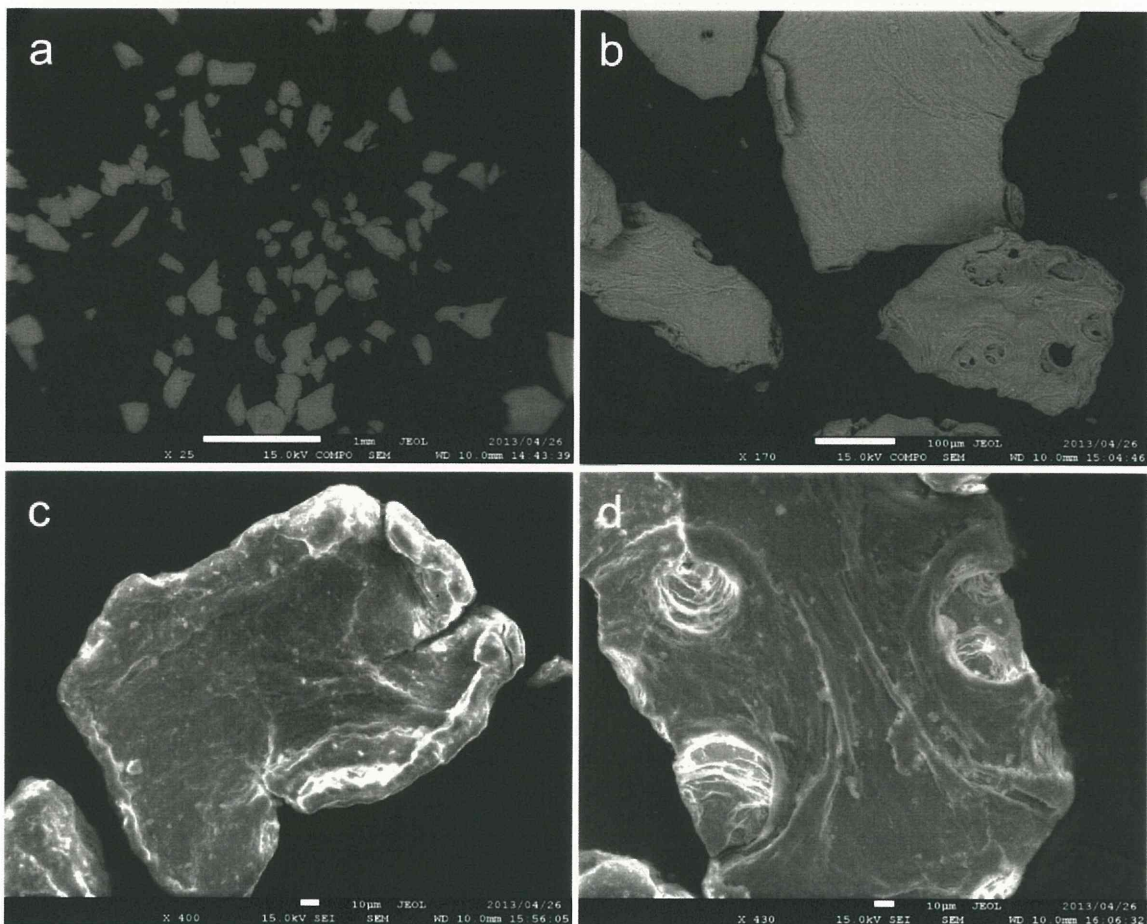


Fig. 2 クニピア原体の走査電顕像

a,b: 反射電子 (BSE) 像、c,d: 2次電子 (SE) 像

平べったく板状のものと穴が多数空いているものの二種類が見られる。板状のものは表面にあまり起伏がなくのっぺりとしており、縁が大きくめくれあがっているものも多く、穴の開いているものは表面に樹皮上の筋が見られる。穴の周囲にはCaとSの濃集が見られる。

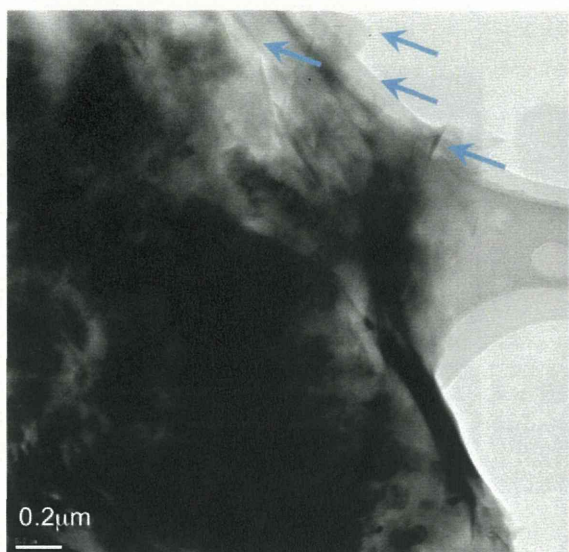


Fig. 3 クニピア原体の透過電顕 SA イメージ
 粒子の端は、薄い結晶がめくれ、筋状にみえ(矢印)、約 1nm を単位とし数層重なっている。

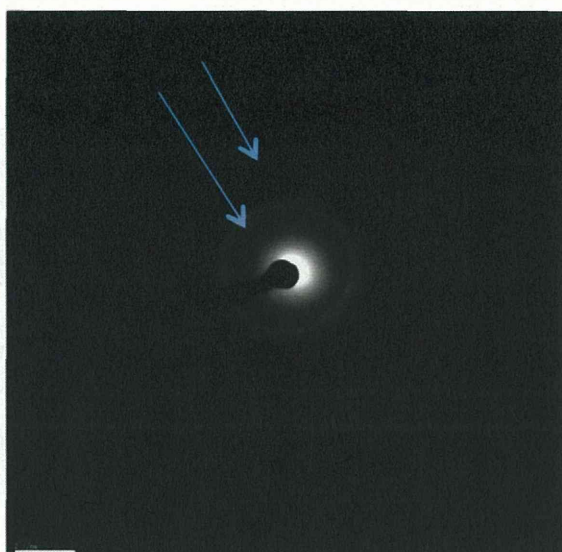


Fig. 4 クニピア原体の制限視野電子回折パターン
 層状のモンモリロナイトが不規則に重なることにより、リング状(矢印)に見える。

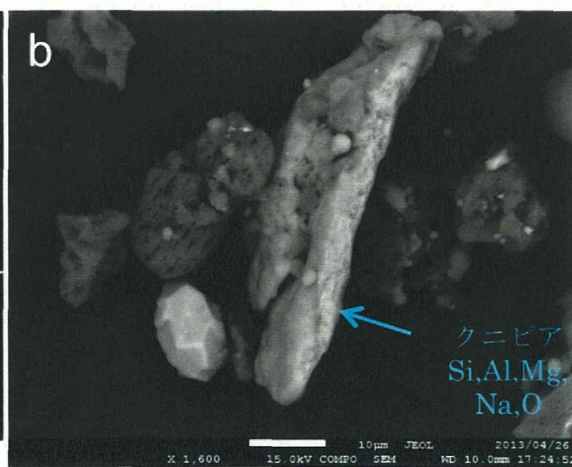
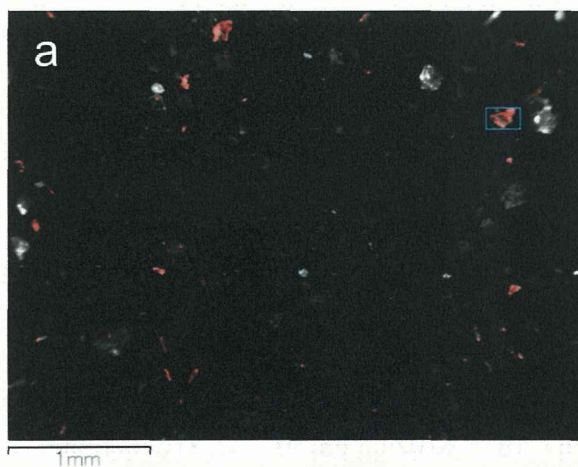
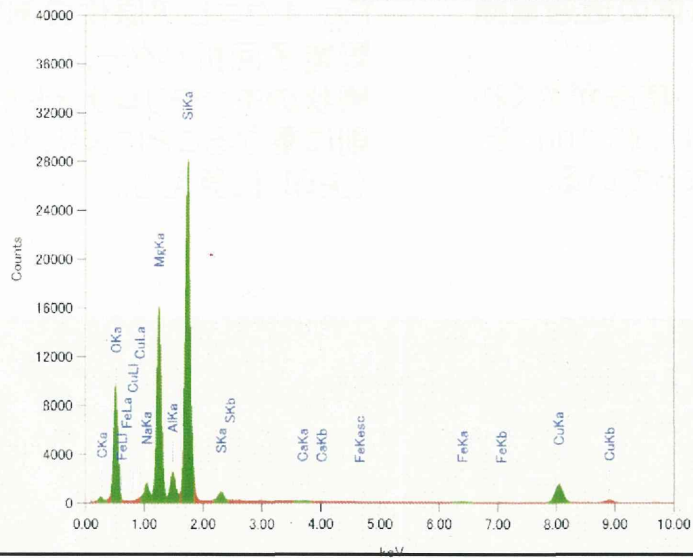
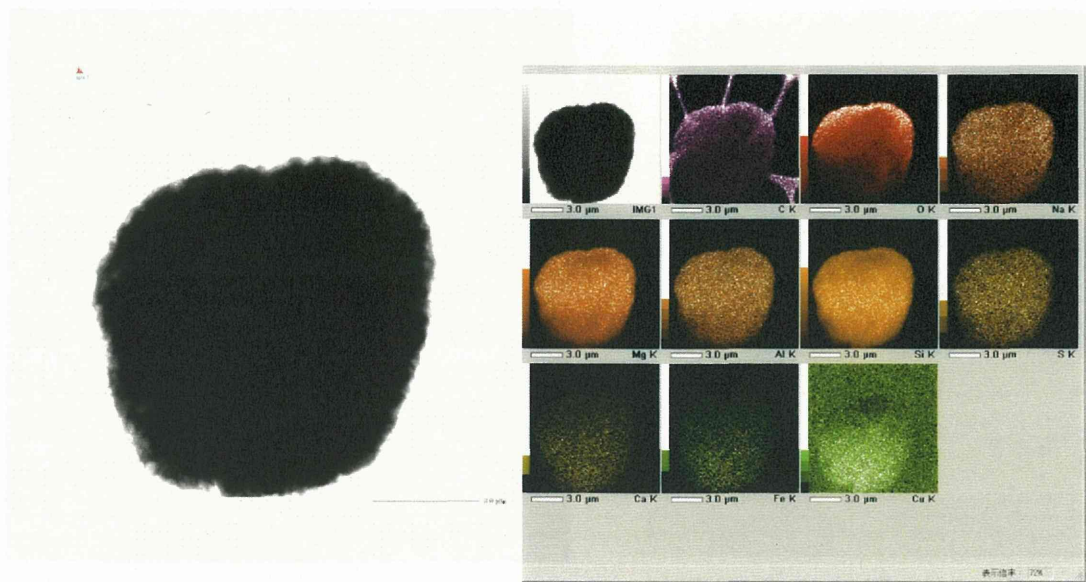


Fig. 5 クニピア 5% 飼料の走査電顕像
 a : 反射電子 (BSE) 像 + SiK α X線像 (赤色)、b : 反射電子 (BSE) 像
 赤色の粒子のほとんどがクニピアと考えられ、ほぼ単体で存在している。



元素	(keV)	カウント	質量%	誤差%	モル%	化合物	質量%	カチオン数	K
O			48.71						
Na	1.041	13424.86	1.74	0.25	2.05	Na ₂ O	2.35	0.27	1.1785
Mg	1.253	140348.86	16.48	0.29	36.72	MgO	27.32	2.45	1.0660
Al	1.486	21233.46	2.44	0.36	2.45	Al ₂ O ₃	4.62	0.33	1.0452
Si	1.739	269115.28	29.63	0.43	57.18	SiO ₂	63.40	3.81	1.0000
S	2.307	6965.00	0.86	0.43	1.46	SO ₃	2.15	0.10	1.1251
Ca	3.690	122.06	0.02	0.33	0.02	CaO	0.02	0.00	1.1288
Fe	6.398	692.95	0.11	0.38	0.11	FeO	0.15	0.01	1.4900
合計			100.00	100.00			100.00	6.97	

Fig. 6 スメクトン原体の透過電顕 STEM モードによる観察
化学組成はSi>Mg>>Alであった。

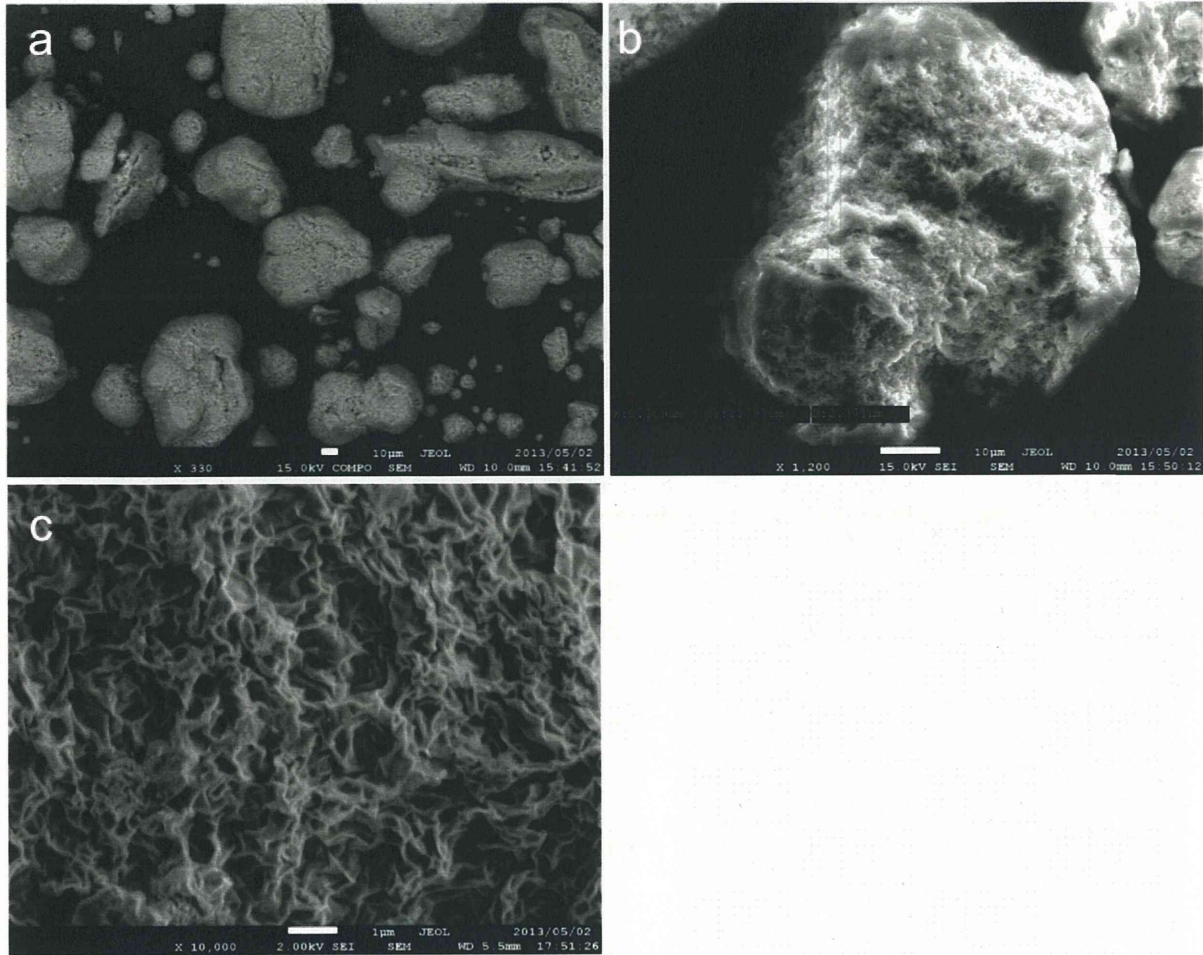


Fig. 7 スメクトン原体の走査電顕像

a, : 反射電子 (BSE) 像、b, c : 二次電子 (SE) 像

ほとんどのものが球状を示し、表面には微細な起伏が見られる。拡大するとスポンジ状の構造を取っている。

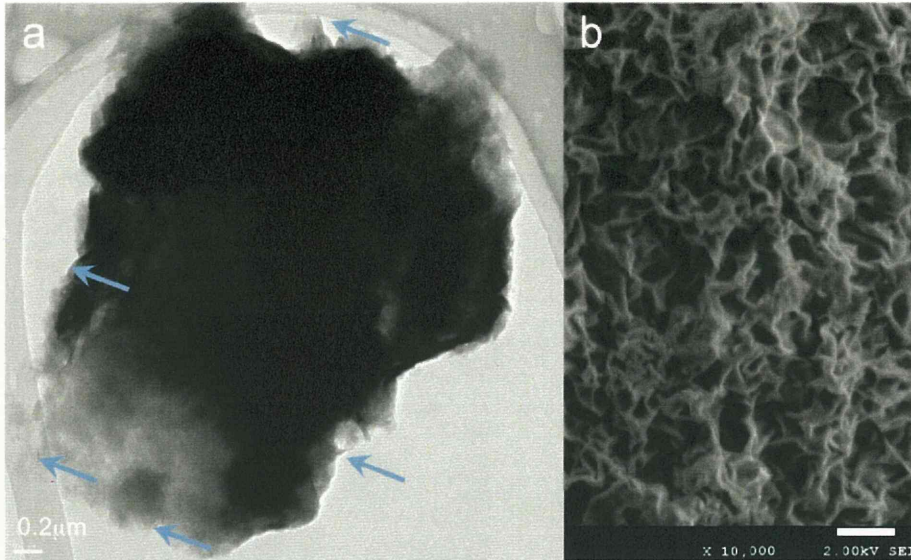


Fig. 8 スメクトン原体の透過電顕 SA イメージ(a) および走査電顕像(b). 辺縁部に厚さを示す薄い黒い線がみえ(矢印)、走査電顕では、厚さに対応するしわが確認される.

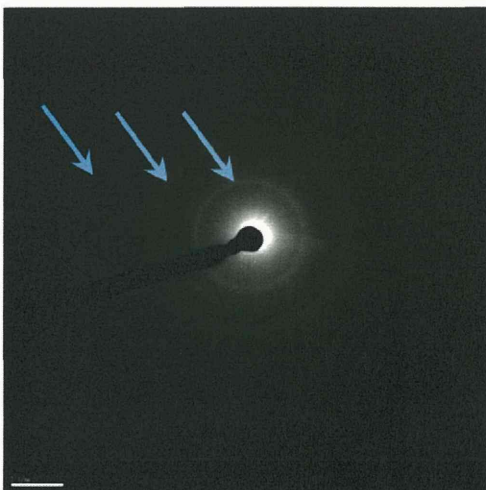


Fig. 9 スメクトン原体の制限視野電子回折パターン
折りたたまれたしわ状のサポートナイトにより、リング状(矢印)に見える.

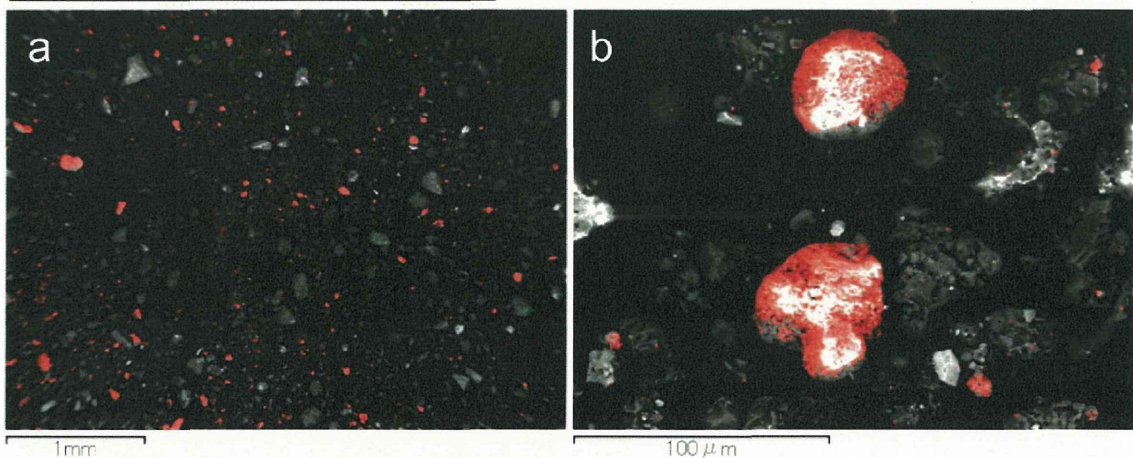


Fig. 10 スメクトン 5% 飼料の走査電顕像
a, b: 反射電子 (BSE) 像 + SiK α X線像(赤色)
赤色の粒子のほとんどがスメクトンと考えられ、サイズの大小にかかわらず、ほぼ単体で存在している。

研究課題名: ナノ食品の安全性確保に関する研究

分担研究課題名: ナノクレイの食品・食品容器としての使用状況調査

研究分担者: 広瀬 明彦 国立医薬品食品衛生研究所 総合評価研究室 室長

研究協力者: 平田 睦子 国立医薬品食品衛生研究所 総合評価研究室 主任研究員

研究協力者: 小野 敦 国立医薬品食品衛生研究所 総合評価研究室 主任研究員

研究要旨

本研究では、食品・食品容器分野におけるナノクレイのリスク評価の一環として、本分野におけるナノクレイの用途を調査することにより、暴露評価のための基礎的情報収集を行うことを目的としている。平成 24 年度は、昨年に引き続き、ナノクレイの食品・食品容器分野における使用実態の全体像を把握するために、ナノクレイの経口暴露の実態をさらに精度高く知るための追加情報を収集・解析した。調査項目としては、食品包装容器材に係わるガスバリア技術の現状、食品分野（容器、農薬、飼料、健康食品）の実態調査と対応する食品分野におけるナノクレイの使用状況を取り纏めた。食品包装として使用されているガスバリア性軟包装フィルムのうち、ナノクレイが使用されている製品の割合は 1.3%程度であり、飲料用 PET ボトル（172.1 億本）のうち、ナノクレイが使用されているのは 0.06%程度で、使用量はそれほど高くない状況であった。食品添加物の清澄剤としてナノサイズ成分も含まれると考えられるベントナイトの使用においては、製造過程で除去されることや食品衛生法における残留基準値（0.50%未満）を考慮すると暴露の可能性は低いと考えられる。健康食品であっても食品衛生法における残留基準は適用されはずなので、暴露の可能性は高くなるとは考えられないが、海外製の粘土（無機鉱物）を用いた栄養補助食品を個人輸入等で入手可能であることに留意が必要かもしれない。農薬においては、フロアブル製剤の増粘剤として使用されているが、農薬全体の約 0.05%程度の使用状況と見積もられた。ナノクレイの食品分野における使用実態調査結果から、現段階では特殊な条件を除いてはそれほど暴露の機会は多くないものと想定された。

A. 研究目的

ナノマテリアルには、様々の材質が考案されており、その工業的利用の振興が期待されている。ナノマテリアルの中でも、カーボンブラックや酸化チタン、カーボンナノチューブなどは、環境からの暴露による、ヒトの健康への影響が懸念されており、複数の検討がなされている。一方、モンモリロナイトを主成分とするナノクレイにつ

いては、リスク評価に必要な経口投与による毒性影響や体内動態を詳細に検討した報告はなく、早急の検討が必要である。さらに、ナノクレイは加工食品においては、固化防止剤として使用されている以外に内容物の保存安定性の向上を目的としたナノクレイを含む PET ボトルなどの開発も進められているなど、食品・食品容器分野における積極的な利用も期待されているが、

その全貌は明らかではない。本研究班では、食品・食品容器分野におけるナノクレイのリスク評価を行うことを目的としており、分担研究として食品・食品容器分野におけるナノクレイの用途を明らかにするとともに、その使用状況を把握することを目的とする。

B. 研究方法

本年度は、昨年度に引き続き、ナノクレイの食品・食品容器分野における使用実態の全体像を把握するために、食品包装容器材に係わるガスバリア技術の現状、食品分野（容器、農薬、飼料、健康食品）の実態調査と対応する食品分野におけるナノクレイの使用状況を取り纏めた。

情報は、日本特許（PATOLIS）・学術文献（JDream II）等の各種データベースの検索に加え、インターネット検索により、プレスリリース：メーカーの公式HP、ナノクレイ全体の使用実態やナノクレイを扱うメーカーおよび関連団体の公式HP（主に、ナノクレイを扱うメーカー・関連団体・ユーザーについての情報を）確認した。また、日本農薬学会、公益財団法人 日本健康・栄養食品協会やナノクレイユーザーおよびナノクレイ・メーカー等に対し、ヒアリング調査を行った。各種の検索作業やヒアリング等については、(株)東レリサーチセンターにご協力をいただいた。

C. 研究結果

1. 食品包装容器材に係わるガスバリア技術の現状

1) ガスバリア技術の原理

ガスバリア性は、包装容器材における気体（分子）の透過を防ぐことで発現する。気体の透過機構には、(1) 孔を有する材料（紙やピンホールを有するアルミ箔・高分子フィルム等）を透過する“毛細管流れ機構”、(2) 実質的に孔のない高分子フィルムを透過する“活性化拡散流れ機構”の二つが挙げられている（(株)東レリサーチセンター、ガスバリア性・保香性材料の新展開（1997年）、ガス

バリア性付与技術（2006年））。

(1) 毛細管流れ機構

微細な繊維間隙を有する紙、ピンホール・ボイド（気孔）・クラックを有するアルミ箔・高分子フィルム、等の多孔膜で観察される。気体分子の透過は、膜の化学的構造や熱運動の影響を受けない。膜における気体分子の輸送は、圧力勾配を駆動力により行われる。

(2) 活性化拡散流れ機構

実質的に孔のない非多孔質膜である高分子フィルムで観察される。高分子鎖の熱運動は、高分子フィルムに小さな間隙（自由体積）を形成させる。気体分子はその間隙を伝わり透過する。従い、気体分子の透過は高分子フィルムの化学的構造や熱運動の影響を大きく受ける。気体分子は、膜の表面への吸着・溶解、高圧側から低圧側への拡散・移動、低圧側表面からの脱着を経て透過する。

気体透過性は高分子材料の種類により異なる。高分子フィルムは、① 高分子鎖間の結合力が強い（気体分子が高分子鎖の間を押し分けて進入が出来ない）、② 自由体積が小さい（透過する空間が小さい）、③ 結晶化度が高い（結晶化した部分は気体分子が通れない。結晶化度と密度は比例する。）高分子材料である程、バリア性が高い。

以上より、包装容器材のガスバリア技術の原理は、(1) 孔の無い材料を使用すること、(2) 高分子材料の場合、上記①～③の性質を有するようなガスバリア性の高い高分子材料を使用すること、または作製すること、であると考えられる。

また、これらの原理に基づく技術の他に、特に酸素の透過防止を目的とし、酸素を取り除く機能を容器包装に付与することを原理としたアクティブパッケージング（Active Packaging）技術がある（葛良 忠彦、機能性包装の基礎と実践、日刊工業新聞社（2011年））。

2) 技術の種類とそれぞれの概要

前記原理の通り、気体は（孔が無い）金属・ガラス等を透過せず、高分子材料を透過する。特に、食品

包装容器はガスバリア性の確保が重要であるため、高分子材料を食品容器包装に使用する場合はガスバリア技術が適用される。

高分子材料におけるガスバリア技術は、(1)ガスバリア性の高い樹脂の単独使用(2)材料複合化技術、(3)表面加工技術、酸素除去機能を付与する(4)アクティブパッケージング技術が挙げられる(図1、表1)。

アクティブパッケージング(Active Packaging)技術に対応して、(1)~(3)のような技術はパッシブパッケージング(Passive Packaging)技術と表現されることがある。

ナノクレイを使用する技術は、表1に示す様に(2)材料複合化「ナノコンポジット系樹脂複合化ブローボトル」、(3)表面加工「ナノコンポジット系樹脂コート」である。

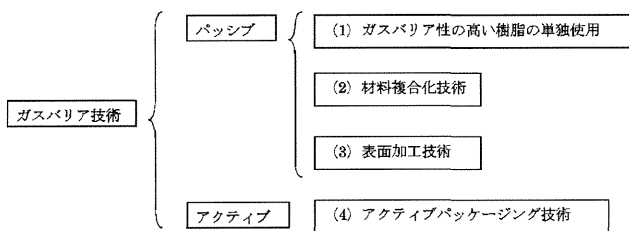


図1 ガスバリア技術の概要図

3) ナノクレイを用いた技術について

3.1 包装(軟包装フィルム)

ガスバリア技術を用いた包装(軟包装フィルム)における主な材料系の特徴をまとめた(表2)。

ナノクレイ(モンモリロナイト、合成マイカのナノ粒子)を使用しているナノコンポジット系樹脂コート品は、ガスバリア性能、販売価格について他材料系との著しい差は無いと考えられる。

ナノクレイを使用している軟包装フィルム製品のうち市場に(一定量)流通している製品は、2社、2製品年間販売量は約730tであるとみられる(2012年パッケージングマテリアルの現状と将来展望、㈱富士キメラ総研(2011年12月))。

ナノコンポジット系樹脂コート材料(軟包装フ

ィルム)の販売量は、ガスバリア性軟包装フィルム市場全体の0.6%程度であり、それぞれの材料系の販売量と比較すると少ない部類であった(表3)。

また、2015年の販売量の予想では、2010年の730tに対し、890tと5年で122%程度とすることが見込まれている6。拡大の程度としては、ハイブリッド材料コートに次いで大きい(表4)。

3.2 容器

ナノクレイを使用している製品のうち市場に(一定量)流通している製品は、一社一製品の多層PETボトルとみられる(2011年版容器市場の展望と戦略、㈱矢野経済研究所(2011年12月))。

この製品は2011年の出荷量見込みが1,000万本程度(500ml容器*)とされている。飲料用PETボトル全体の出荷量は172.1億本、ガスバリア性PETボトルは7.2億本**とされており、それぞれに対する割合は0.06%、1.4%である。

(* 参照文献において容量の明記は無いが試験条件、想定重量から500mlと推定した。** 一部飲料用以外も含む。)

2. 食品分野におけるナノクレイの実態調査

1)健康食品(サプリメント)について

1.1 我が国における粘土を含む健康食品(サプリメント)の現状

ベントナイトは食品衛生法で既存添加物に指定されており、酸性白土(モンモリロナイト)およびカオリンは指定添加物(規格基準が有り)に指定されている。

ベントナイト、酸性白土(モンモリロナイト)、カオリンには使用基準があり、食品への残存量が0.50%未満と定められている。「これら(ベントナイト等)に類似する不溶性の鉱物性物質」についても同様に残存量が0.50%未満と定められている。

上記の理由から、ベントナイト等の無機鉱物およびナノクレイが含まれた健康食品が日本にお

いて製造・輸入販売されている可能性は低いとされている。但し、日本に原料として輸入し、非正規に錠剤等を製造し販売されている可能性も否定できない。

以上を踏まえ、日本においてナノクレイを含む鉱物を口にする可能性として以下が考えられる。

- ① 海外のサプリメントを購入し個人で使用するケース。
- ② 日本に原料として輸入し、非正規に販売されている製品を購入し使用するケース。
- ③ 野菜や果物、香辛料に付着している土から非意図的に口にするケース。

いずれのケースにおいても日本において口にするケースはそれほど多くはないと考えられる。

1.2 海外で販売されている粘土を含む健康食品（サプリメント）について

粘土鉱物およびナノクレイが含有している可能性が考えられる健康補助食品（サプリメント）について、web 検索や米国の健康補助食品・健康製品の通販サイト iHerb.com において「ベントナイト」等のキーワードで検索し情報を収集したところ、カプセル、錠剤、液状など 16 種類に上る様々な形態の製品が販売されている結果が示された。これらの健康補助食品は「デトックス」や「Colon cleansing（腸洗浄）」との訴求で販売されている傾向が見受けられた。

一方、Food Standards Agency（英国）は、食用クレイ、クレイベースデトックス飲料・サプリメントについて、高い濃度の鉛とヒ素が検出されたことにより、特に妊婦に対する注意喚起を行っており、6社6製品について購入・使用しないように助言している。（しかし、本報告書作成時には、該当製品は既に Web 上の販売リストからは削除されている。）

2) 農薬（フロアブル製剤用添加剤）について

農薬のフロアブル製剤用添加剤としてナノクレイがどの程度配合されているかを確認するために、特許の実施例について調査した（表 6）。

その結果、おおよそ 1.0wt%であり、ヒアリング結果の 0.1~1.0wt%と同程度であった。

3) 食品・飼料関係の特許について

日本における公開特許において、食品・食餌関係の特許が見受けられた（表 7）。これらの製品化に関しては確認できていないが、今後の動きに留意が必要である。

4) 食品分野におけるナノクレイの使用状況のまとめ

前項で明らかとなった食品分野における用途について、そのナノクレイの使用状況を表 8 にまとめた。

栄養補助食品に関して公益財団法人 日本健康・栄養食品協会にヒアリングして結果以下の様な見解を得た。

食品分野におけるナノクレイ使用の現状としては：

- ・ 無機鉱物は栄養として体内に取り込まれない。必要な物質ではない。
- ・ 体内動態は明確ではない。
- ・ そのため、栄養補助食品としたときに何が期待されるかという点に関し、疑問である。
- ・ 「デトックス」という訴求がなされている可能性がある。
- ・ 食品衛生法では、主な用途として製造工程での使用とされている。0.5wt%の残存量基準がある。0.5wt%となった理由はあると思うが不明である
- ・ 食品衛生法では意図的な添加が想定されていないと考えられる。ガム用のタルクのみであり、5.0%未満の残存基準で、これは安全と考えても良いと思われる。

食品分野で拡大すると予測されるナノクレイの用途・理由などとしては：

- ・ 栄養補助食品として必要な物質ではないこと、食品衛生法で基準があることから、市場が拡大することは考え難い。
- ・ 食品とする場合、新開発食品となり、安全

性も担保されないといけない。厚労省／食品安全委員会でも審議してもらう必要があるだろう。(恐らく、食品衛生法で0.5%と決められているため食品としての審査は難しいだろう。)

- ・ 栄養補助食品として必要な物質ではないこと、食品衛生法で基準があることから、正式な形で市場が拡大することは考え難い。

D. 考察

食品に使用されているガスバリア性軟包装フィルムのうち、ナノクレイが使用されている製品の割合は1.3%程度と推定される(表8)。

製品に使用されるナノクレイは2~5wt%程度と考えられるため(表7参照)、ナノクレイの存在量としてはさらに低く0.026~0.065%(14.6~36.5 t)程度と推定される。また、ここではガスバリア性軟包装フィルムを母集団とした割合を推定しているため、食品包装全体を母集団としたときは、さらにナノクレイが使用されている製品の割合は低くなると考えられる。

飲料用PETボトル(172.1億本)のうち、ナノクレイが使用されているPETボトルの割合(1,000万本)は0.06%程度と考えられる。さらに、1本当りのバリア材が3wt%である。なお、バリア材に含まれるナノクレイは不詳である。ナノクレイが使用されているPETボトルの1本当りの重量を24gと仮定すると、1本当りのバリア材は0.72g、1,000万本で7.2tと推定され、ナノクレイはバリア材の内数のため、それら以下の量となる。

ワインの清澄剤としてベントナイトが使用されており、ナノクレイが含まれていると見られる。この使用方法では製造工程でベントナイトは除去され、また食品衛生法において0.50%未満の残存率とする使用基準があるため、ワインにおいてナノクレイに暴露される可能性は低いと見られる。

また、上記のような食品衛生法の基準があるため、日本においては食品に使用することは現時点で困難と見られており、栄養補助食品(サプリメント)でナノクレイに暴露される可能性は低いと考えられる。但し、海外において粘土(無機鉱物)を用いた栄養補助食

品(サプリメント)は販売されており個人輸入が可能であることに留意が必要である。

農薬において、ナノクレイはフロアブル製剤の増粘剤として使用されている。トップシェアの製品は年間50~60tが販売されている。平成24年度の日本国内における農薬の出荷量は197,034tであること、他社品の販売量を鑑み、ナノクレイが年間100t使用されると見積もったとしても、全体の約0.05%程度の使用状況と見られる。一方、ナノクレイ(精製ベントナイト)は増粘剤として0.1~1.0wt%程度使用され、平成16年のフロアブル製剤の出荷量は約10,000tとされている(現在のフロアブル製剤の出荷量は不明である)。これより、10~100t程度の使用が推定されるため、上記の見積もり量が補強されると考えられる。

【参考文献等】

- 株東レリサーチセンター、ガスバリア性・保香性材料の新展開(1997年)
- 株東レリサーチセンター、ガスバリア性付与技術(2006年)
- 葛良 忠彦、機能性包装の基礎と実践、日刊工業新聞社(2011年)
- 2012年パッケージングマテリアルの現状と将来展望、株富士キメラ総研(2011年)
- 2012年 プラスチックフィルム・シートの現状と将来展望、株富士キメラ総研(2012年8月)
- 2011年版 容器市場の展望と戦略、株矢野経済研究所(2011年12月)
- 食品衛生法、食品添加物リスト
http://www.mhlw.go.jp/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/svokuten/index.htm
- Food Standards Agency (英国)
<http://www.food.gov.uk/news-updates/news/2012/aug/clay-working>
- 農薬工業会 統計 農薬年度出荷実績、
<http://www.jcpa.or.jp/lab0/data.html>

E. 結論

平成24年度は、ナノクレイの食品・食品容器分野における使用実態の全体像を把握するために、ナノクレイの経口暴露の実態をさらに精度高く知るための追加情報を収集・解析した。食品包装として使用されているガスバリア性軟包装フィルムのうち、ナノクレイが使用されている製品の割合は1.3%程度であり、飲料用PETボトル(172.1億本)のうち、ナノクレイが使用されているのも0.06%程度であった。食品添加物の清澄剤としてナノサイズ成分も含まれると考えられるベントナイトの使用においては、製造過程で除去されることや食品衛生法における残留基準(0.50%未満)を考慮すると曝露の可能性は低いと考えられた。しか

し、健康食品であっても食品衛生法における残留基準は適用されはざるので、曝露の可能性は高くなるとは考えられないが、海外製の粘土（無機鉱物）を用いた栄養補助食品を個人輸入等で入手可能であることに留意が必要かもしれない。農薬においては、フロアブル製剤の増粘剤として使用されているが、農薬全体の約0.05%程度の使用状況と見積もられた。ナノクレイの食品分野における使用実態調査結果から、現段階では特殊な条件を除いてはそれほど曝露の機会は多くないものと想定された。

G. 研究発表

（論文発表）

Matsumoto, M., Serizawa, H., Sunaga, M., Kato, H., Takahashi, M., Hirata-Koizumi, M., Ono, A., Kamata, E., Hirose, A., No toxicological effects on acute and repeated oral gavage doses of single-wall or multi-wall carbon nanotube in rats. *J Toxicol Sci.* 37, 463-474. 2012.

Takahashi, M., Kato, H., Doi, Y., Hagiwara, A., Hirata-Koizumi, M., Ono, A., Kubota, R., Nishimura, T., Hirose, A., Sub-acute oral toxicity study with fullerene C60 in rats. *J Toxicol Sci.* 37, 353-361. 2012.

Takagi A, Hirose A, Futakuchi M, Tsuda H, Kanno J. Dose-dependent mesothelioma induction by intraperitoneal administration of multi-wall carbon nanotubes in p53 heterozygous mice. *Cancer Sci.* 103(8):1440-4. 2012.

Xu J, Futakuchi M, Shimizu H, Alexander DB, Yanagihara K, Fukamachi K, Suzui M, Kanno J, Hirose A, Ogata A, Sakamoto Y, Nakae D, Omori T, Tsuda H. Multi-walled carbon nanotubes translocate into the pleural cavity and induce visceral mesothelial proliferation in rats. *Cancer Sci.* 103(12):2045-50. 2012.

（学会発表）

坂本義光, 小縣昭夫, 前野智和, 西村哲治, 広瀬明彦, 小杉有希, 鈴木俊也, 中江大. 5種の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) のラット腹腔内投与による中皮腫の誘発. 第39回日本毒性学会学術年会; 仙台, 2012

Sakamoto Y, Ogata A, Nishimura T, Hirose A, Nakae D. Induction of methothelioma by an intraperitoneal administration of 5 different manufactured multi-wall carbon nanotubes. 71th Annual Meeting of the Japanese Cancer Association; Sendai 2012

坂本義光, 小縣昭夫, 西村哲治, 広瀬明彦, 猪又明子, 中江大. ラットにおける多層カーボンナノチューブによる中皮腫誘発性に繊維長が及ぼす影響. 第29回日本毒性病理学会; つくば, 2013

山本行男, 坂本義光, 大貫文, 猪又明子, 小縣昭夫, 中江大. 多層カーボンナノチューブ投与により誘発したラット中皮腫におけるプロテオーム解析 (第二報). 第85回日本生化学会大会; 福岡, 2012

藤谷知子, 大山謙一, 中江大, 小縣昭夫, 広瀬明彦, 西村哲治. マウスにおける多層カーボンナノチューブの催奇形性について, 日本毒性学会第39回日本毒性学会学術年会; 仙台, 2012

Fujitani T, Ohyama K, Nakae D, Ogata A, Hirose A, Nishimura T. Teratogenicity of multi-wall carbon nanotube in ICR mice. The 6th International Congress of Asian Society of Toxicology; Sendai, 2012

Kobayashi N, Kawabe M, Furukawa F, Kubota R, Sugimoto N, Hirose A. Evaluation of reproductive and developmental toxicity of multi-wall carbon nanotubes in pregnant mice after tail vein administration. 6th International Congress of Asian Society of Toxicology (ASIATOX-VI); Sendai, 2012

小林憲弘, 河部真弓, 古川文夫, 久保田領志, 杉本直樹, 広瀬明彦. 妊娠ラットを用いた尾静

脈内投与による多層カーボンナノチューブの
生殖・発生毒性の評価と体内動態. 第39回日
本毒性学会学術年会; 仙台, 2012

Wataru Watanabe, Hiroki Yoshida, Akihiko
Hirose, Katsuhiko Komno, Masahiko Kurokawa.
Effects of nanoparticles of titanium dioxide
on the immune response to virus infection.
EUROTOX2012; Stockholm, 2012

Kobayashi N, Kawabe M, Nakashima H, Numano T,
Kubota R, Sugimoto N, Hirose A. Evaluation
of reproductive and developmental toxicity
of multi-wall carbon nanotubes in pregnant
mice after intratracheal instillation. 52nd
Annual Meeting of the Society of Toxicology
(SOT2013); San Antonio, 2013

G. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

1. 特許取得
(該当なし)
2. 実用新案登録
(該当なし)
3. その他
(該当なし)

表 1 ガスバリア技術

技術	概要	例：主な材料系		
		包装（軟包装フィルム）	容器	
パッシブ 高い樹脂の単体使用	(1) ガスバリア性の高い樹脂の単体使用	PVDC フィルム	—	
		PGA（ポリグリコール酸）フィルム	—	
	(2) 材料複合化	EVOH 系フィルム	EVOH 系シート成形容器 EVOH 系ブローボトル（ブロー成形したボトル）	
(3) 表面加工	<ul style="list-style-type: none"> 高分子材料の表面に対し、コーティング・蒸着を行う。ガスバリア性の樹脂をコーティングする方法と、金属等無機材料を蒸着する方法がある。 ガスバリア性樹脂のコーティング方法には、樹脂を有機溶剤に溶解して塗布する方法と、水性エマルションを塗工する方法がある。 蒸着方法には、① PVD（Physical Vapor Deposition）法、② CVD（Chemical Vapor Deposition）法がある。 PVD 法のうちでは真空蒸着法が、CVD 法のうちではプラズマ CVD 法が最も一般的である。 	MXD6 ナイロン系フィルム	MXD6 ナイロン系ブローボトル	
		—	ナノコンポジット系樹脂複合化ブローボトル	
		樹脂系コーティング	PVDC コート	—
			PVA コート	—
			アクリル酸系樹脂コート	—
			ナノコンポジット系樹脂コート	—
		無機材料系蒸着	アルミ蒸着	アルミ蒸着（アルミ箔シート）
アルミナ蒸着	アルミナ蒸着（PET ボトル）			
シリカ蒸着	シリカ蒸着（PET ボトル）			
—	カーボン蒸着（PET ボトル）			
—	—	ダイヤモンドライクカーボン（DLC）蒸着（PET ボトル）		
アクティブ パッケージング	(4) アクティブパッケージング	<ul style="list-style-type: none"> 包装容器材料層の中に、酸素吸収層を製造する。 酸素吸収層には酸素吸収剤を使用する。 酸素吸収剤には無機系、有機系の種々の種類が存在する。 	酸素吸収剤層との複合化。 酸素吸収剤層との複合化。	

出所：葛良 忠彦，機能性包装の基礎と実践，日刊工業新聞社（2011 年），2012 年パッケージングマテリアルの現状と将来展望，富士キメラ総研（2011 年）等，2011 年版 容器市場の展望と戦略，駒矢野経済研究所（2011 年 12 月）を基に関東レリサーチセンター作成。

補足：参考資料 2 に樹脂略称を記載。

表 2 ガスバリア技術を用いた包装（軟包装フィルム）

技術	材料系	概要	実用化段階	適用例 ¹⁾		
				食品包装	非食品用途	
(1) ガスバリア性の高い樹脂の単体使用	PVDC フィルム	酸素と水蒸気の双方に対してバリア性が優れる。耐水性、耐薬品性、耐熱性がある ²⁾ 。	実用化	家庭用・営業用ラップフィルム、ケーシング用、ラミネート用 ³⁾	—（不詳）	
	PGA フィルム	ガスバリア性、突刺強度、引張強度が高い。PGA は脂肪族ポリエステルであるため、加水分解しやすい。この点は欠点でもあるがリサイクル適性に優れる等の利点ともなる ³⁾ 。	工業生産開始段階 ⁴⁾	—（不詳）	—（不詳）	
(2) 材料複合化	EVOH 系フィルム	EVOH をガスバリア性樹脂として使用している。PE や NY6（二軸延伸で ONY となる）、PP 等と複合化する。	実用化	OPP/EVOH 複合フィルム；和洋菓子、珍味類、畜肉加工品、その他	OPP/EVOH 複合フィルム；その他	
	MXD6 ナイロン系フィルム	MXD6 ナイロンをガスバリア性樹脂として使用している。NY6（二軸延伸で ONY となる）と複合化する。	実用化	ONY（二軸延伸ナイロン）系複合フィルム；ボイル食品、菓子、珍味類、その他	ONY（二軸延伸ナイロン）系複合フィルム；医薬、その他	
(3) 表面加工	樹脂系コーティング	PVDC コート	ガスバリア性のある PVDC をベースとなる樹脂にコーティングしたフィルムである。ベース樹脂は OPP、ONY、PET、CNY 等である。透明ガスバリアフィルムである。	実用化	OPP ベース：ボイル食品、畜肉加工品、その他食品、その他 ONY ベース：畜肉・水産、菓子・珍味、水物・粘調物、液体スラブ類、その他 PET ベース：乾燥食品、その他	OPP ベース：カイロ、その他 ONY ベース：その他 PET ベース：無し
		PVA コー	ガスバリア性のある PVA をベースとなる樹脂にコ	実用化	菓子、その他食品	ペットフード関連

1 個々の脚注が無ければ、「2012 年 パッケージングマテリアルの現状と将来展望，富士キメラ総研（2011 年 12 月）」を参照したことを意味する。

2 2012 年 プラスチックフィルム・シートの現状と将来展望，富士キメラ総研（2012 年 8 月）。

3 葛良 忠彦，機能性包装の基礎と実践，日刊工業新聞社（2011 年）。

4 PGA フィルムを扱う株式会社は 2011 年に米国プラントの稼働を開始させた。（株式会社 2012 年 3 月期 決算説明会）。

表 3 ガスバリア性軟包装フィルムの販売量 (2011 年)

技術	材料系	販売量(t)	割合	注記
(1)ガスバリア性の高い樹脂の単体使用	PVDC フィルム	45600	40.4%	—
	PGA フィルム	—(不詳)		—
(2)材料複合化	OPP/EVOH 複合フィルム	1325	1.2%	EVOH をガスバリア性樹脂として使用し、複合材料として OPP を使用している材料。
	ONY 系複合フィルム	8800	7.8%	MXD6 または EVOH をガスバリア性樹脂として使用し、複合材料として ONY を使用している材料。
(3)表面加工	PVDC コート	9600	8.5%	—
	PVA コート	5300	4.7%	—
	アクリル酸系樹脂コート	—(不詳)		—
	ナノコンポジット系樹脂コート	730	0.6%	—
	ハイブリッド材料コート	700	0.6%	—
	アルミ蒸着	25400	22.5%	—
	透明蒸着	15400	13.6%	内訳は、アルミナ蒸着、シリカ蒸着、二元蒸着(アルミナ、シリカ)である。
合計		112,855	100.0%	

出所：
 PVDC フィルム…2012 年 プラスチックフィルム・シートの現状と将来展望 関富士キメラ総研 (2012 年 8 月)、2011 年実績値
 その他材料 ……2012 年 パッケージングマテリアルの現状と将来展望 関富士キメラ総研 (2011 年 12 月)、2011 年見込み値
 上記資料を基に関東レリサーチセンターが作成
 ハイブリッド材料コートと透明蒸着のみ国内需要と輸出、その他は全て国内需要に基づく

表 5 食品分野におけるナノクレイの実態

用途 1	用途 2	製品の種類	ナノクレイの物質情報	ナノクレイの使用形態	ナノクレイの使用目的・役割期待	開発または実用の段階	出典
食品	包装容器材 ・PET ボトル ・軟包装フィルム	軟包装フィルム A社一製品	不詳 (使用されている無機材料は 明示されていないが特許等から ナノクレイと推定される。)	基材となるフィルム上の厚さ数百 nm のバリア層に使用されている。 バリア層は、分子間力の高い ポリマー(非塩素系)中に、ナノオ ーダーで配向分散させ、かつ、数 百層以上に積層させた構造を有 している。	ガスバリア性。	実用化。	西村弘包装技 術 45.11.29 (2007)
		軟包装フィルム B社一製品	不詳。 (使用されている無機材料は 明示されていないが特許等から ナノクレイと推定される。)	ポリウレタン樹脂との複合化。	高湿度下での優れたガス バリア性の維持。	実用化。	今泉卓三、コン バーテック 9.86 (2005)
		PET ボトル C社一製品	ポリマー/ナノクレイ ナノコン ポジットの材料として使用され ている。 クレイの厚みは 1nm、長さ約 100nm。	ポリマー/ナノクレイ ナノコンポジ ット 層の両側に PET 層が積層さ れている構造である。	炭酸ガスロス率が単層の 場合に比べ改善する (12 週間保管期間で C 社製 品が 19.0% に対し単層が 25.8% である)。	実用化。	C 社バンフレット
	食品添加物 ・ワインの澱引き	—	ベントナイト製品である D 社製 品等が使用されており、ナノク レイが含まれている可能性が ある。 サイズ等の詳細は不詳。	製造工程におけるワインに添加 後、除去。	ワインの澱を沈降させるた めに使用。清澄剤。	実用化。	D 社 バンフレット

用途1	用途2	製品の種類	ナノクレイの物質情報	ナノクレイの使用形態	ナノクレイの使用目的・役割期待	開発または実用の段階	出典
	栄養補助食品	各種製品	ベントナイト等の粘土鉱物が使用されている。 サイズ等の詳細は不詳。	粉末、または粘土成分を含む錠剤等として販売されている。	デトックス、「colon cleansing(腸洗浄)」、満腹感	実用化。	各種栄養補助食品 web 情報
	動物用飼料の添加剤	—	不詳	不詳	整腸剤、膨満感・便秘の調整のために使用。	不詳。 (現時点での使用は疑わしいと考えられる。)	各種ヒアリング等
農業	フロアブル製剤用添加剤(増粘剤)	—	「精製ベントナイト」として使用されている。「ナノクレイ」の名称は使用されていない。フロアブル製剤の増粘剤の無機系(粘土)のうち、クミニネ工業株の「クニビア」がトップシェアである。	製剤に添加される。	増粘剤として使用されている。フロアブル製剤の増粘剤は、有機系、無機系(粘土)に分類される。有機系、無機系ともに一つの製剤に0.1 ~ 1.0%程度使用される。	実用化。	各種ヒアリング等
	農業造粒助剤(粘結剤)	—	粒状ベントナイト。 ナノクレイが含まれている可能性がある。	製剤に添加される。	粘結剤として使用される。	実用化。	各種ヒアリング等

*2011年版 容器市場の展望と戦略, (株) 矢野経済研究所 (2011年12月)

表6 特許調査結果

公開番号	名称	出願人	使用割合
特開2012-229274	水性懸濁状農業組成物の製造方法	住友化学株式会社	水性懸濁状農業組成物 製造例1 ナトリウムモンモリオナイト(クニビアF、クミニネ工業株)1.0重量部、 全体で100重量部
特開2012-051871	水性懸濁状農業組成物	日産化学工業株式会社	水性懸濁状農業組成物 実施例1 クニビアF(クミニネ工業株、ベントナイト)1.2部 全体で100部
特開2008-069142 (登録番号 5061784)	水性懸濁状除草剤組成物	住友化学株式会社	水性懸濁状除草剤組成物 製造例1 ナトリウムモンモリオナイト(クニビアF、クミニネ工業株)1.0重量部 全体で100重量部
特表2012-505176	殺生物剤を含んでなるハイソリッド分散液	ジャンセン・ファーマシューチカ・ナームローゼ・フェノートシャツプ	分散液 調整物2 沈降防止剤 Bentone 38 1.00wt% Bentone38 ヘクトライト粘土の有機処埋品。ヘクトライトはモンモリオナイトと同じスメクタイト系。
特開2001-158705	マメ類の増収剤	パイエルクロップサイエンス株式会社	水性懸濁剤 製剤例2 ベントナイト1部 全体で100部