

＜その4＞総溶出物試験による市販製品の実態調査

研究代表者 六鹿 元雄
研究分担者 藤原 恒司
研究協力者 山口 未来

国立医薬品食品衛生研究所
国立医薬品食品衛生研究所
国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

ポジティブリスト（PL）制度の導入により、合成樹脂の製造時に意図的に使用する原材料の管理が強化された。一方、個別規格が未設定の合成樹脂製の器具・容器包装では、蒸発残留物試験が設定されていない。また、現行の過マンガン酸カリウム消費量試験は、溶出試験における食品擬似溶媒（浸出用液）が水に限られるため測定対象となる溶出物が限定的である^{1,2)}。一方、個別規格が設定された合成樹脂製の器具・容器包装に対して設定されている蒸発残留物試験は、溶出試験の浸出用液として、ヘプタン、20%エタノール、水、4%酢酸が適用可能であり、食品の種類に即した広範囲の溶出物の管理を行うことができるが、沸点が150～200℃程度の溶出物の中には大部分が試験操作中に揮散してしまうものがあり、これらは残留物量として結果に反映されない³⁾。そこで、器具・容器包装からの溶出物を幅広く包括的に測定する手法として、蒸発残留物試験を改良した総溶出物試験を開発した（本研究報告書「総溶出物試験とその乾燥操作の平準化に関する検討」参照）。本研究では、主に個別規格が未設定の合成樹脂製の器具・容器包装に対して、総溶出物量の規格を導入することを目的として、多様な合成樹脂製品について、総溶出物試験を実施しその残留物量を確認した。

B. 研究方法

1. 試料

椀類（椀、皿）：11検体、ボトル類（ボトル、ポット）：8検体、コップ類（コップ、タンブラー、ジョッキ）：6検体、容器類（弁当箱を含む）：8検体、ボウル：5検体、計量カップ：8検体、

スライサー：5検体、焼き型：3検体、スプーン等（スプーン、レンゲ、箸、トング、しゃもじ）：9検体、その他（包丁、ターナー、バット、まな板、絞り袋）：5検体の合計68検体

2. 試薬

水：オルガノ（株）製超純水装置PURELAB flexで精製した超純水

酢酸：精密分析用、シグマ アルドリッチ ジャパン（同）製

エタノール：99.5%、残留農薬・PCB試験用、富士フイルム和光純薬（株）製

ヘプタン：特級、富士フイルム和光純薬（株）製

3. 試験溶液の調製

試料表面の異物を取り除いた後、容量が100 mL以上の試料については、あらかじめ60℃に加熱した浸出用液（水、4%酢酸、20%エタノール）100 mLまたは200 mLを注ぎ入れ、60℃に保ちながら30分間放置した。ただし、ヘプタンを浸出用液とする場合は、25℃に保ちながら1時間放置した。容量が100 mL未満または液体を満たすことができない試料については、必要に応じて試料を切断し、200 mL用のビーカーに入れ、あらかじめ60℃に加熱した浸出用液（水、4%酢酸、20%エタノール）200 mLを注ぎ入れ、60℃に保ちながら30分間放置した。ただし、ヘプタンを浸出用液とする場合は、25℃に保ちながら1時間放置した。

4. 総溶出物試験

試験溶液を、あらかじめ105℃で乾燥した重

量既知の耐熱ガラス製の結晶皿に採り、ホットプレート上で蒸発乾固した。次いで、5か所に直径1 mmの穴を空けたアルミニウム箔で結晶皿に蓋をして、105°Cで2時間乾燥した後、デシケーター中で放冷した。冷後、アルミニウム箔の蓋を取り除いて秤量し、結晶皿の前後の重量差 a (mg) を求め、次式により総溶出物の量 (mg/cm²) を求めた。

総溶出物量 (mg/cm²) = (a - b) (mg) / 浸出用液に接触した試料の表面積 (cm²)

ただし、b : 試験溶液と同量の浸出用液について得られた空試験値 (mg)

C. 研究結果および考察

1. 試験条件等の設定

1) 規格値

個別規格が設定された合成樹脂製の器具・容器包装に対して設定されている蒸発残留物試験では、試料1 cm²あたり2 mLの浸出用液を用いて試験溶液を調製しており、規格値は試験溶液1 mLに含まれる残留物量 (μg/mL) として規定されている。しかし、食品の容器包装の形状は様々であり、製品によっては単位面積あたりに接触する食品量が2 mL/cm² (または2 g/cm²) から大きく乖離している場合がある。そのため、試験溶液あたりの残留物量 (μg/mL) は、食品への移行物の量を反映していない。

一方、欧州連合 (EU) では、蒸発残留物試験に類似の規格として overall migration limit が設定されている。この overall migration limit の規格値は 10 mg/dm² (0.10 mg/cm²) とされており、試料の単位面積あたりの残留物量で規定されている^{4,5)}。

器具・容器包装からの移行物の量は、概ね食品との接触面積に比例する。また、個別規格が未設定の合成樹脂は特殊な用途に使用されていることが多く、試料を切断して試験片を作成することが困難な場合があり、そのような場合は、2

mL/cm² の浸出用液で試験溶液を調製することができない。このような理由から、総溶出物量については、EU における overall migration limit の規格値を引用し、試料の単位面積あたりの残留物量である 0.10 mg/cm² を参考として、得られた結果について検証を行うこととした。

2) 溶出試験

浸出用液の選択は、蒸発残留物試験の溶出試験で用いる浸出用液に従い、試料の使用条件等 (用途、注意事項等) を考慮して選択した。すなわち、油脂または油性食品に接触することが想定されるものはヘプタン、酒類に接触することが想定されるものは20%エタノール、pH 5以下の食品 (酸性食品) に接触することが想定されるものは4%酢酸を用いて溶出操作を行った。一方、試料の使用目的から接触する食品が限定される場合であって、上記のいずれにも該当しないものについては水を用いて溶出操作を行った。ただし、残留物量が多かったスプーン3については、溶出物を推定するために20%エタノールでの残留物量も測定した。

また、蒸発残留物試験の溶出試験では、水または4%酢酸を浸出用液とする場合であって、100°Cを超える温度で使用する場合は、95°Cで30分間放置することとされている。試料には耐熱温度が100°C以上とされているものが多く存在したが、それらの用途等を考慮すると、水または4%酢酸を浸出用液とする場合に限っては、100°Cを超える温度で使用するケースは存在しないと考えられた。そのため、水または4%酢酸を浸出用液とする溶出試験はすべて60°Cで30分間の溶出条件で行った。

さらに、試料の単位面積あたりの残留物量 (mg/cm²) で結果を検証することから、容量が100 mL以上の試料においては、100 mLまたは200 mLの浸出用液を注ぎ入れて溶出試験を行うこととした。

各試料の総溶出物量 (mg/cm²) を表1に示し

た。

2. 総溶出物量

1) 油性食品への溶出量

油性食品に接触することが想定される 38 検体について、ヘプタンを浸出用液とした溶出試験で試験溶液を調製し、総溶出物量を測定した。その結果、熱可塑性ポリウレタン製のまな板およびエチレン・酢酸ビニル共重合体製の絞り袋では、それぞれ約 0.02 mg/cm² および約 0.05 mg/cm² の値を示した。一方、残りの 36 検体は 2 試行とも 0.005 mg/cm² 未満であった。このように今回の試料はすべて overall migration limit の規格値 (0.10 mg/cm²) を満たしていた。残留物量が多かったエチレン・酢酸ビニル共重合体製の絞り袋は、20%エタノールおよび4%酢酸では約 0.01 mg/cm² であったことから、主な溶出物はポリエチレンオリゴマーもしくは比較的高分子量の添加剤と予想された。

2) 酒類への溶出量

酒類に接触することが想定される 41 検体について、20%エタノールを浸出用液とした溶出試験で試験溶液を調製し、総溶出物量を測定した。その結果、熱可塑性ポリウレタン製のまな板で、約 0.06 mg/cm² の値を示した。そのほかの 40 検体については、27 検体は 2 試行とも 0.005 mg/cm² 未満であり、残りの 13 検体は 0.005~0.011 mg/cm² であり、ヘプタンと同様に、20%エタノールにおいても overall migration limit の規格値を満たしていた。

3) 酸性食品への溶出量

酸性食品に接触することが想定される 46 検体について、4%酢酸を浸出用液とした溶出試験で試験溶液を調製し、総溶出物量を測定した。その結果、スチレン系エラストマー製のスプーン (スプーン 3) で約 0.12 mg/cm² と overall migration limit の規格値を超える値、ポリウレ

タン塗装された椀 (椀 3) および熱可塑性ポリウレタン製のまな板で、約 0.08 mg/cm² と比較的高い値を示した。このうち、スチレン系エラストマー製のスプーン (スプーン 3) およびポリウレタン塗装された椀 (椀 3) は、20%エタノールまたはヘプタンの溶出試験では 0.01 mg/cm² 未満であったことから、主な溶出物は充填剤として使用された無機物と考えられた。一方、熱可塑性ポリウレタン製のまな板は、20%エタノールと同程度であったことから、主な溶出物は有機化合物と予想されたが、ヘプタンの残留物量はその 1/3 程度であったことから、親水性の化合物と推定されたこと、材質がポリウレタンであることから、低分子のアミン類と推定された。そのほかの 43 検体については、35 検体は 2 試行とも 0.005 mg/cm² 未満であり、残りの 8 検体も 0.020 mg/cm² 未満であった。

4) 油性食品、酒類、酸性食品以外の食品への溶出量

油脂および油性食品、酒類、酸性食品のいずれにも接触しないと想定される 18 検体について、水を浸出用液とした溶出試験で試験溶液を調製し、総溶出物量を測定した。その結果、15 検体は 2 試行とも 0.005 mg/cm² 未満であり、残りの 3 検体でも 0.006 mg/cm² 以下であり、EU の overall migration limit の規格値を満たしていた。

5) 結果の考察

今回の総溶出物試験では、大部分の試料が EU における overall migration limit の規格値を満たしており、多くは残留物量が規格値の 1/5 以下と少なかった。そのため、個別規格が未設定の合成樹脂製の器具・容器包装に総溶出物量の規格を導入しても大きな問題は生じないと考えられた。一方、overall migration limit の規格値 (0.10 mg/cm²) を超える値および規格値に近い値を示したものが 3 検体存在した。試料の表示等では明確な材質を判別することができなかつたため、

表1 各試料の生産国および表示、並びに各浸出用液における総溶出物量（1）

試料	生産国等	表示		総溶出物量(mg/cm ²)			
		食品接触面の材質	使用条件等	ヘプタン	20%エタノール	4%酢酸	水
椀1	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	0.009, 0.010	—
椀2	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	0.007, 0.007	<0.005, <0.005	—
椀3	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, 0.008	0.070, 0.079	—
椀4	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
椀5	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	0.006, 0.007	<0.005, <0.005	—
椀6	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
椀7	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	0.006, 0.011	0.018, 0.019	—
椀8	不明	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
椀9	不明	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
皿1	日本	ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
皿2	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
ボトル1	日本	ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート	水出し用	—	—	—	<0.005, <0.005
ボトル2	中国	飽和ポリエステル	水用	—	—	—	<0.005, <0.005
ボトル3	中国	飽和ポリエステル	牛乳、乳飲料に使用不可	—	—	<0.005, <0.005	—
ポット1	日本	飽和ポリエステル	酒類、油脂等に使用不可	—	—	<0.005, <0.005	—
ポット2	日本	飽和ポリエステル	コーヒー用	—	—	—	<0.005, <0.005
ポット3	日本	アクリロニトリル・スチレン共重合体	コーヒー用	—	—	—	<0.005, <0.005
ポット4	日本	アクリロニトリル・スチレン共重合体	コーヒー用	—	—	—	<0.005, <0.005
ポット5	日本	ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート	コーヒー用	—	—	—	<0.005, <0.005
コップ1	日本	ポリメタクリルスチレン		—	<0.005, <0.005	0.006, 0.007	—
コップ2	中国	飽和ポリエステル		—	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
コップ3	中国	ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート	酒類、油脂等に使用不可	—	—	<0.005, <0.005	—
タンブラー1	日本	ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート		—	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
タンブラー2	台湾	ポリメタクリルスチレン		—	<0.005, <0.005	0.006, 0.010	—
ジョッキ	日本	ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート		—	0.005, 0.006	—	—

—：実施せず

表1 各試料の生産国および表示、並びに各浸出用液における総溶出物量(2)

試料	生産国等	表示		総溶出物量(mg/cm ²)			
		食品接触面の材質	使用条件等	ヘプタン	20%エタノール	4%酢酸	水
容器1	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
容器2	日本	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体	おにぎり用	—	—	—	<0.005, <0.005
容器3	米国	飽和ポリエステル	コーヒー用	—	—	—	<0.005, <0.005
容器4	米国	ポリエーテルイミド		<0.005, <0.005	0.007, 0.006	<0.005, <0.005	—
容器5	不明	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体	おにぎり用	—	—	—	<0.005, <0.005
容器6	不明	ポリメタクリルスチレン	薬味用	—	—	—	<0.005, <0.005
容器7	不明	ポリメタクリルスチレン	氷用	—	—	—	<0.005, <0.005
容器8	不明	ポリアリレート		<0.005, <0.005	<0.005, 0.006	<0.005, <0.005	—
ボウル1	日本	飽和ポリエステル		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
ボウル2	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, 0.006	—
ボウル3	日本	ポリウレタン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
ボウル4	日本	ポリメタクリルスチレン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
ボウル5	中国	ポリメタクリルスチレン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
計量カップ1	日本	アクリロニトリル・スチレン共重合体	酒類、油脂等に使用不可	—	—	<0.005, <0.005	—
計量カップ2	日本	アクリロニトリル・スチレン共重合体	酒類、油脂等に使用不可	—	—	<0.005, <0.005	—
計量カップ3	日本	アクリロニトリル・スチレン共重合体		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
計量カップ4	中国	飽和ポリエステル		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
計量カップ5	中国	アクリロニトリル・スチレン共重合体		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
計量カップ6	中国	アクリロニトリル・スチレン共重合体		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
計量カップ7	中国	アクリロニトリル・スチレン共重合体	酒類、油脂等に使用不可	—	—	<0.005, <0.005	—
計量カップ8	ベトナム	アクリロニトリル・スチレン共重合体		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
スライサー1	日本	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体	野菜用	—	—	—	<0.005, <0.005
スライサー2	日本	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体	野菜用	—	—	—	0.006, 0.006
スライサー3	日本	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体	野菜用	—	—	—	0.005, 0.005
スライサー4	日本	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体	野菜用	—	—	—	<0.005, 0.006
スライサー5	中国	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体	野菜用	—	—	—	<0.005, <0.005

—：実施せず

表1 各試料の生産国および表示、並びに各浸出用液における総溶出物量(3)

試料	生産国等	表示		総溶出物量(mg/cm ²)			
		食品接触面の材質	使用条件等	ヘプタン	20%エタノール	4%酢酸	水
焼き型 1	中国	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体	クッキー用	<0.005, <0.005	—	—	—
焼き型 2	中国	フッ素樹脂		<0.005, <0.005	—	—	—
焼き型 3	不明	フッ素樹脂		<0.005, <0.005	—	—	—
スプーン 1	日本	飽和ポリエステル	はちみつ用	—	—	—	<0.005, <0.005
スプーン 2	中国	飽和ポリエステル		<0.005, <0.005	0.006, 0.008	0.005, 0.005	—
スプーン 3	不明	スチレン系エラストマー	ヨーグルト用	—	<0.005, 0.007	0.122, 0.123	—
レンゲ 1	日本	飽和ポリエステル		<0.005, <0.005	<0.005, 0.006	<0.005, <0.005	—
レンゲ 2	不明	ポリブチレンテレフタレート		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
箸	日本	アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
トング 1	米国	ポリアセタール		<0.005, <0.005	<0.005, 0.005	<0.005, <0.005	—
トング 2	米国	ポリアセタール		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
しゃもじ	日本	ポリブチレンテレフタレート		—	—	—	<0.005, <0.005
包丁	日本	ポリアセタール		<0.005, <0.005	<0.005, 0.007	<0.005, 0.005	—
ターナー	不明	ポリエーテルイミド		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
バット	中国	フッ素樹脂配合シリコーン		<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	<0.005, <0.005	—
まな板	台湾	熱可塑性ポリウレタン		0.023, 0.024	0.062, 0.064	0.076, 0.076	—
絞り袋	中国	エチレン・酢酸ビニル共重合体		0.046, 0.048	0.010, 0.010	0.010, 0.012	—

— : 実施せず

個別規格が設定された合成樹脂製の器具・容器包装に該当する可能性もあるが、他と比べて食品への移行物の量が明らかに多いことから、個別規格が未設定の合成樹脂製の器具・容器包装に対しての総溶出物量の規格の導入に関わらず、食品用途の製品として、その品質を検証すべきと考えられた。

D. 結論

個別規格が未設定の合成樹脂製の器具・容器包装に対して、総溶出物量の規格を導入することを目的として、市販の合成樹脂製品について総溶出物試験を実施した。欧州連合では、蒸発残留物試験に類似した overall migration limit として 0.10 mg/cm² の規格値を設定しており、今回の結果では、大部分の試料が overall migration limit の規格値を満たしていた。そのため、個別規格が未設定の合成樹脂製の器具・容器包装に総溶出物量の規格を導入しても大きな問題は生じないと考えられた。

E. 参考文献

- 1) 河村葉子、器具・容器包装の規格基準とその試験法 (ISBN 4-8058-2663-0)、中央出版、p32-40 (2006)
- 2) 公益社団法人日本薬学会、衛生試験法・注解 2020 (ISBN 4-307-47049-0)、金原出版、p670-671 (2020)
- 3) 平成 27 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・容器包装等に含有される化学物質の分析に関する研究 総括・分担研究報告書、p 15-55 (2016)
- 4) European Commission, COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (2011)
- 5) European Committee for Standardization, EN 1186-5 Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics Part 5: Test methods for overall migration into aqueous food simulants by cell (2002)