

平成18年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・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 安全性確保に関する研究

総括・分担研究報告書

平成19(2007)年4月

主任研究者	河村 葉子	国立医薬品食品衛生研究所
分担研究者	小川 正	(財)日本文化用品安全試験所
分担研究者	松崎 克彦	日本製缶協会
分担研究者	森田 邦雄	(社)日本乳業協会
分担研究者	伊藤 弘一	東京都健康安全研究センター
分担研究者	高野 忠夫	(財)化学技術戦略推進機構

金属製器具・容器包装の安全性向上に関する研究

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

分担研究者 小川 正 （財）日本文化用品安全試験所

研究要旨

金属製器具・容器包装とは、食品と直接接触して使用される器具・容器包装のうち、金属を原材料とするものであり、調理器具、食器、業務用厨房機器、加工食品製造用機械器具、食品包装用の機械器具などがある。素材としては鉄、鋳物、ステンレス、アルミニウム、銅、銀、スズなど多様な金属が使用されている。

金属製器具・容器包装の規格基準は「食品、添加物等の規格基準」（厚生省告示第370号）「第3 器具及び容器包装」の「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」に規定されている。しかし、これらの規格基準の多くは30年以上前に制定されたものであり、現状に適合しない部分が見受けられる。メッキ用スズ、金属材料及びハンダ中の鉛の限度値は5～20%と高濃度であり、安全性の観点から見直しが必要となっている。また、銅の緑青に対する衛生上の議論が完結しているにも係らず、銅製品及び銅合金製品に関する制限が修正されていない。

平成17年度は、金属製器具・容器包装について、製造業界の自主基準や原料金属の日本工業規格（JIS規格）、諸外国の規制等の調査、アルミニウムや銅製品の安全性に関する情報収集を行った。

そこで、今年度は、我が国で流通している金属製器具・容器包装を入手し、表面に含有される元素組成をエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて非破壊で測定した。次いで水及び4%酢酸を溶出溶媒として各種金属元素の溶出試験を実施し、一部の製品については金属を酸に溶解して材質中の鉛、アンチモン等の分析も実施した。これらの分析には、誘導結合プラズマ発光分光分析装置と誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた。大部分の製品では鉛、カドミウム、水銀等の有害金属の含有や溶出は認められなかったが、廉価店で購入したスズメッキ製品やネットで購入したピューター製品の一部分から微量ではあるが鉛の溶出が認められた。

これまでの研究をもとに食品衛生法の金属製器具・容器包装に関わる規格基準の検討を行った。その結果、鉛含有量については、メッキ用スズは現行の5%未満から0.1%以下、器具・容器包装の製造または修理に用いる金属は10%未満から0.1%以下、器具・容器包装の製造または修理に用いるハンダは20%未満から0.2%以下に変更することが適当と結論された。

また、銅製または銅合金製器具・容器包装のスズメッキまたは銀メッキについては、

メッキが剥離しやすい高温で使用する製品については規制を除外することが望ましいと判断された。そこで、それらを取り入れた「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」の改正原案をまとめた。

研究協力者

明道健一、大口英一：

日本金属ハウスウェア工業組合

斉藤久嘉：(社) 日本銅センター

小山義治：(社) 日本厨房工業会

桑原 猛：(財) 日用金属製品検査センター

大橋 清：日本金属洋食器工業組合

大坂耕一、大村宏之：

(社) 日本食品機械工業会

長島康雄：(社) 日本包装機械工業会

佐藤信幸：軽金属製品協会

小田原進、小野樹雄：

サン・アルミニウム(株)

宮本真一、荻原稔：

(財) 日本文化用品安全試験所

六鹿元雄：国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

金属製器具・容器包装とは、食品と直接接触して使用される金属を原材料とするものであり、例えば、鍋、やかん、ボウル、包丁、炊飯器などの調理器具、ステンレスや銀製の食器、ナイフ、フォークなどのほか、業務用厨房機器、加工食品製造用機械器具、食品包装用機械器具など極めて広範囲である。

金属の素材としては、純金属より合金の方が物理特性や化学特性が優れているので、特別な用途以外では合金を使用することが一般的である。また、防食性や装飾性などの目的に応じて地金へメッキ処理を施したものも使用されている。

金属製器具・容器包装の規格基準は、「食品、

添加物等の規格基準」(昭和34年厚生省告示370号)「第3 器具及び容器包装」の「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」に規定されているが、30年以上前に制定されたもので、現状に適合しないものが見受けられる。

前者では、安全性の見地からメッキ用スズ、器具・容器包装の製造又は修理に用いる金属、器具・容器包装の製造又は修理に用いるハンダの鉛含有量の規格値が高い。また後者では、厚生省(当時)により銅の緑青に対する衛生上の議論が完結しているにも係らず、銅製品及び銅合金製品に関する制限が修正されていないことなどである。

平成17年度は、金属製器具・容器包装を製造する業界の自主基準の現状、JIS規格、海外の規制や規格などの調査を行い、食品と接触する原材料中の鉛含有量は、現行の食品衛生法の規制値よりもはるかに低い値であることが確認された。

平成18年度は、国内外で生産されて国内で流通している各種金属製器具・容器包装について、表面組成分析、材質試験及び溶出試験を実施するとともに、現行の食品、添加物等の規格基準「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料一般規格」及び「F 器具及び容器包装の製造基準」について検討を行い、規格基準の改正原案をまとめたので報告する。

B. 研究方法

金属製器具・容器包装の含有金属や溶出金

属について調査を行った。これまでの研究結果を踏まえて、食品衛生法の関連する規格基準について検討を行い、規格基準の改正原案をまとめた。表面組成分析、材質試験及び溶出試験方法を以下に示す。

1. 試料

金属製器具・容器包装：34 試料、都内の廉価店で購入(No.1~No.8)、ネット販売により購入(No.33 及び No.34)、又は研究協力者から提供を受けた(No.9~No.32)。表 1 に試料一覧を示す。

2. 試薬

塩酸、硝酸、酢酸：特級 関東化学(株)製
原子吸光分析用鉛(Pb)、アンチモン(Sb)標準液：100mg/L、関東化学(株)製

原子吸光分析用イットリウム(Y)標準液：1000mg/L、関東化学(株)製

原子吸光分析用鉛、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、アンチモン、ヒ素(As)、亜鉛(Zn)標準液：各 100mg/L、関東化学(株)製、試験溶液と同じ溶出溶媒により希釈した。

水：純水、Elix 純水製造装置 Elix-UV3 (Millipore 社製)により精製した。

3. 分析装置

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDX)：EDX-900 (株) 島津製作所製

誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)：Optima 4300DV パーキンエルマ社製

誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)：Agilent 7500c Agilent Technologies 社製

4. 測定条件

1) エネルギー分散型蛍光 X 線分析

X 線：Rh ターゲット、X 線管電圧：Ti~U 50kv、Na~Sc 15kv、X 線照射径：10mm、雰囲気：真空

定性元素：ナトリウム~ウランまでを測定、

カーボンは測定していない

定量：FP (ファンダメンタル・パラメータ) 法、測定時間：99sec、試料表面組成比：各元素の定量値をもとに組成比を計算した。

2) 誘導結合プラズマ発光分光分析

測定元素：鉛、カドミウム、亜鉛

高周波出力：1.3kW、プラズマガス流量：Ar 15L/min、キャリアガス流量：Ar 0.7L/min、補助ガス流量：Ar 0.2L/min、観察方向：軸方向、測定波長：鉛：220.353nm、カドミウム：228.802nm、亜鉛：206.200nm

鉛、亜鉛の定量下限を 0.01 μ g/ml、カドミウムの定量下限を 0.001 μ g/ml とした。

3) 誘導結合プラズマ質量分析

測定元素：水銀、アンチモン、ヒ素、

高周波出力：1.6kW、プラズマガス流量：Ar 15L/min、キャリアガス流量：Ar 0.8L/min、補助ガス流量：Ar 0.9L/min、リアクションガス流量：H₂ 4mL/min、He 4mL/min、メイクアップガス流量：Ar 0.4L/min、測定質量数：水銀：m/z202、アンチモン：m/z121、ヒ素：m/z75

水銀、アンチモン、ヒ素の定量下限を 0.001 μ g/ml とした。

5. 材質試験

試料 0.2g を正確に秤り取り、ビーカー中で塩酸-硝酸(1:1)混酸 10ml を加え、ホットプレート上で 80~90℃に加熱分解した。放冷後、必要に応じて残渣をろ過し、イットリウムを加え、水で 100mL としたものを試験溶液とした。誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて鉛とアンチモンを測定した。

6. 溶出試験

試料は、液体と接触する表面積及び容積を測定した後、洗浄して供した。尚、試料 No.3 鉄鍋は、油を塗布していたため、使用前に商品に添付されていた手順に従い空焼した後に洗剤で洗浄した。

溶出溶媒としては、4%酢酸、水の2種類を用いた。

液体を満たせる試料(鍋など)は、試験温度に加熱した溶媒を試験品上部の縁から5mmのところまで加え、専用のフタ又はガラス板でフタをした。

液体を満たせない試料(スプーンなど)は、表面積1cm²当り2mlの割合の試験温度に加熱した溶媒に浸漬した。各試料は下記の溶出条件に基づき、試験を行った後、溶出液を試験溶液とした。

溶出温度と時間は、合成樹脂製器具及び容器包装の溶出試験法に準拠し、使用温度が比較的低いもの(スプーン等)は60℃、30分間、使用温度が100度付近のもの(鍋等)は95℃、30分間とした。また、試料点数の少ない試験品は、水の溶出試験後に4%酢酸の溶出試験を実施した。

C. 研究結果及び考察

1. 金属製器具の実態調査

1) 試料表面組成比

蛍光X線による簡易分析を行い、試料表面の主成分と各元素の組成比を求めた(表2)。測定上の表面深さは、約10μmであるため、メッキの施されているものについては、メッキを中心に測定されている。

鉄製品のうち、No.1及びNo.2では鉄が96.9%及び98.5%であったが、それぞれスズメッキが施されているため、スズが2.5%及び1.1%検出された。また、マンガンが0.5%及び0.4%検出されたが、地金の合金成分と推定された。また、No.3は鉄鋳物の鍋であったが、鉄のほかにケイ素が10.3%検出された。

アルミニウム製品のうちアルミ製容器(No.4)及びアルミ箔製品(No.9)は、アルミニウムが99.6%以上であり、微量の鉄等が配合されているのみであった。アルミ板製品(No.5、

No.15、No.16、No.17)およびアルミ鋳物製品(No.18)では、アルミニウムが86.8~96.3%で、鉄が1%以下配合されているほか、製品毎にクロム、ニッケル、銅、マンガン、ケイ素、硫黄などが検出された。硫黄は、硫酸電解液の硫黄が陽極酸化皮膜中に取り込まれたことによるものであり、ニッケルは、封孔処理の添加剤によるものである。

銅製品(No.10~No.14)はいずれも純銅製品であるが、表面にメッキが施されているものはそれによりニッケルまたはスズが検出された。

ステンレス製品は食器、調理器具、包装機械等広範に使用されており、今回収集した試料においても半数の17試料にのぼった(No.6~8、No.19~32)。その組成は鉄が64.5~85.8%をしめ、クロムのみ、またはクロムとニッケルが主に配合されていた。そのほかに銅、アルミニウム、チタン、モリブデンが配合されているものもあった。また、マンガン及びケイ素が検出された。

以上の製品からは、有害金属である鉛、カドミウム、水銀、ヒ素のいずれも検出されなかった(検出限界0.01%)。

一方、スズ合金であるピューター製品においては、No.33のビールジョッキは鉛が0.1%、アンチモンが6.4%検出され、No.34のゴブレットはアンチモンが2.6%検出され、鉛は検出されなかった。ピューターは素材を軟らかくして細工しやすくするため、鉛やアンチモンが配合される。

2) 材質試験

上記の試料の一部について、材質を塩酸-硝酸(1:1)混酸で溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置により、鉛及びアンチモンの測定を行った。測定にあたっては、内標準としてイットリウムを用いた。またピューターの場合は、検量線用標準溶液に試験溶液とほ

表1 試料一覧

試料番号	入手先	品名	材料(表示又は提供情報)	生産国
1	市販品 (100円ショップ)	チョコレート型	鉄 (スズメッキ)	日本
2	市販品 (同上)	カップケーキ焼型	鉄 (スズメッキ)	日本
3	市販品 (同上)	鉄鍋	鉄鋳物	不明
4	市販品 (同上)	アルミおかずカップ	アルミニウム	中国
5	市販品 (同上)	アルミ鍋	アルミニウム	日本
6	市販品 (同上)	深型ボウル	ステンレス	インド
7	市販品 (同上)	カレースプーン	ステンレス(18Cr-10Ni)	中国
8	市販品 (同上)	調理用穴あきスプーン	ステンレス	中国
9	サン・アルミニウム工業(株)	家庭用アルミ箔	アルミニウム	日本
10	(社)日本銅センター	フライパン	銅 (ニッケルメッキ)	日本
11	(社)日本銅センター	両手鍋	銅 (スズメッキ)	日本
12	(社)日本銅センター	両手鍋	純銅	日本
13	(社)日本銅センター	ヤカン	純銅 (ニッケルメッキ)	日本
14	(社)日本銅センター	ヤカン	純銅	日本
15	軽金属製品協会	雪平鍋	アルミニウム(JISH4000-3005)	日本
16	軽金属製品協会	ミルクパン	アルミニウム(JISH4000-1100) 硫酸アルマイト	日本
17	軽金属製品協会	両手鍋	アルミニウム(JISH4000-1100) シュウ酸アルマイト	日本
18	軽金属製品協会	鋳物鍋	アルミニウム合金 (JISH5202AC4CSi,Mgを調整)	日本
19	日本金属洋食器工業組合	スプーン	ステンレス(13Cr)	日本
20	日本金属洋食器工業組合	スプーン	ステンレス(18Cr-8Ni)	日本
21	日本金属洋食器工業組合	スプーン	ステンレス(18Cr-10Ni)	日本
22	日本金属ハウスウエア工業組合	グラタン両手鍋	ステンレス (SUS316 18Cr-10Ni)	日本
23	日本金属ハウスウエア工業組合	パスタポット	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	中国
24	日本金属ハウスウエア工業組合	両手鍋	ステンレス (SUS316 18Cr-8Ni)	中国
25	日本金属ハウスウエア工業組合	スチームコントローラ付両手鍋	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	中国
26	日本金属ハウスウエア工業組合	ヤカン	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	中国
27	日本金属ハウスウエア工業組合	ヤカン	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	日本
28	日本金属ハウスウエア工業組合	両手鍋	ステンレス (SUS304 18Cr-8Ni)	中国
29	日本金属ハウスウエア工業組合	ホテルパン	ステンレス (18Cr-5Ni-8Mn-N)	不明
30	日本包装機械工業会	製品ガイド	ステンレス	不明
31	日本包装機械工業会	乗り移り板	ステンレス	不明
32	日本包装機械工業会	敷板	ステンレス	不明
33	市販品	ビールジョッキ	ピューター合金	タイ
34	市販品	ゴブレット	ピューター合金	タイ

表2. 蛍光X線による試料表面による元素組成比 (%)

No.	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Sn	Pb	Cd	Sb	Zn	Mn	Si	S	P	Ti	Mo	Mg
1	96.90					2.50					0.50						
2	98.50					1.10											
3	89.50										0.40						
4	0.16				99.80							10.30					
5	0.30				94.70												
6	73.10	15.30	0.80	1.40									4.40	0.50			
7	66.50	19.20	9.90	2.40							9.50						
8	80.70	18.10									1.50	0.50					
9	0.40				99.60							0.30			0.54		
10			11.10	88.90													
11				57.80		42.20											
12				100.00													
13			53.10	46.90													
14				100.00													
15	0.50				97.50												
16	0.90	0.20	0.30		86.80						0.80						0.80
17	1.00		0.48	0.10	96.30								11.60				
18	0.20				95.20							0.40	1.30				
19	85.80	13.70									0.30	1.00					2.70
20	67.20	18.80	9.00	2.90								0.30					
21	70.90	18.80	9.00								1.60	0.50					
22	69.70	18.90	10.30								0.80	0.50					
23	71.10	18.40	8.20	0.40							0.90	0.20					
24	69.60	19.10	10.20								1.40	0.50					
25	70.90	18.90	7.90								1.00	0.20					
26	71.00	19.30	8.10								1.00						
27	71.70	18.70	8.00	0.20							1.10	0.40					
28	70.80	19.40	7.80	0.30							0.80	0.40					
29	71.60	18.20	2.30	2.30							1.10	0.50					
30	71.60	18.80	8.20								5.50						
31	64.50	17.20	12.00		2.80						0.90	0.50					
32	71.70	18.60	8.10								0.90	1.20				0.60	
33				1.50		92.00	0.10		6.40			0.80	1.10			0.60	
34			0.10	1.00		96.30			2.60							0.60	

表3 材質試験結果

No.	品名	材 料	Pb	Sb
4	アルミおかずカップ	アルミニウム	nd	nd
6	深型ボウル	ステンレス	nd	nd
7	カレースプーン	ステンレス(18Cr-10Ni)	nd	nd
15	雪平鍋	アルミニウム(JISH4000-3005)	nd	nd
18	両手鍋	アルミニウム(JISH4000-1100)	nd	nd
22	グラタン両手鍋	ステンレス(SUS316 18Cr-10Ni)	nd	nd
28	両手鍋	ステンレス(SUS316 18Cr-8Ni)	nd	nd
30	ジョッキ	ピューター合金	0.08	3.0
32	ゴブレット	ピューター合金	0.03	1.1
定量下限			0.01	0.01

注) 単位：％、nd：定量下限以下

ば同量になるようにスズを添加した。

その結果、表3に示すようにアルミニウム製品3種類、ステンレス製品3種類は、鉛とアンチモンいずれも検出されなかった(検出限界0.01%)。ただし、ピューター合金のNo.33は鉛が0.08%、アンチモンが3%、またNo.34は、鉛が0.03%、アンチモンが1.1%含有していた。

これらのピューター製品は「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」3の鉛を10%以上又はアンチモンを5%以上含む金属をもって器具及び容器包装を修理してはいけないという条項に違反はしていないが、特にアンチモンの含有量に注意が必要と考えられた。

3) 溶出試験

金属製品34試料について水及び4%酢酸により溶出試験を行った。浸出用液が水の場合の結果を表4に、4%酢酸の場合を表5に示した。

水による溶出試験では、全ての試料において鉛、カドミウム、水銀、アンチモン、ヒ素、亜鉛ともに溶出は認められなかった。

一方、4%酢酸による溶出試験では、No.1のチョコレート型で鉛が0.16 μ g/ml、No.33のビールジョッキで鉛が0.03 μ g/ml、アンチモンが0.008 μ g/ml、No.34のゴブレットで鉛が0.011 μ g/ml、アンチモンが0.003 μ g/ml検出された。それ以外の試料では、鉛、カドミウム、水銀、アンチモン、ヒ素、亜鉛のいずれも検出されなかった。(定量限界:鉛0.01 μ g/ml、アンチモン0.001 μ g/ml)。

4) 実態調査のまとめ

今回調査した34試料のうち、アルミニウム製品、銅製品、ステンレス製品など31試料では、鉛、カドミウム、水銀、アンチモン及びヒ素の材質中の含有及び溶出は認められず、安全性に懸念はないと判断された。

一方、廉価店で購入したスズメッキをしたチョコレート型からはスズに由来すると推定される鉛の溶出が認められ、ネット販売で購入したピューター製ビールジョッキ及びゴブレットでは、鉛及びアンチモンの含有及び溶出が認められた。このように一部の製品では、有害金属の溶出が認められることから、今後とも注意が必要と考えられた。