電子レンジ使用による合成樹脂製食器の変化

——特に食器からのホルムアルデヒドの溶出——

(昭和 48 年 12 月 11 日受理)

山中すみへ^{*1} 佐藤ひろみ^{*2} 塩平真理子^{*2}
武藤美保子^{*2} 西村正雄^{*1}

Effects of Electric Range Cooking on Plastic Tableware

—Especially on the Exudation of Formaldehyde from Tableware—

Sumie YAMANAKA^{*1}, Hiromi SATO^{*2}, Mariko SHIOHIRA^{*2},
Mihoko MUTO^{*2} and Masao NISHIMURA^{*1}

(^{*1}Department of Hygiene, Tokyo Dental College; 2-9-18, Misaki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo; ^{*2}Faculty of Home Science, Rissho Women's University; Detsu 3337, Minamiogishima, Koshigaya-shi, Saitama)

The change of the tableware made of synthetic resin by using of electric range cooking was studied. In this paper, the increase of formaldehyde exudation from tablewares was primarily investigate. Furthermore the surface appearance of tablewares were also observed with a reflecting microscope and a surface roughness meter. The following results were obtained:

1. The amount of exuded formaldehyde from tablewares was higher when it was used in an electric range cooking for 2min, than when it was treated by the standard procedure of using water at 80°C or 4% acetic acid at 80°C.
2. In case of phenol resin, formaldehyde exudation did not increased, though the surface change was observed with naked eyes.
3. In case of melamine resin, the average amount of formaldehyde exudation increased to 2.1 ppm from 1.3 ppm.
4. In case of urea resin, the average amount of formaldehyde exudation increased to 7.1 ppm from 2.5 ppm. It was over 4 ppm fixed as the acceptable level.
5. From old tablewares which were used at home for long period exuded more formaldehyde by electric range cooking. In one case, as high as 71 ppm was detected.
6. Formaldehyde exudation was correlated with the surface roughness of tablewares.

(Received December 11, 1973)

1. はじめに

合成樹脂製食器は軽くて割れない食器として、一般家

庭では特に幼児用、子供用として、また社員食堂や学生食堂でも広く用いられている。しかし、ユリア樹脂やメラミン樹脂からのホルムアルデヒドの溶出という食品衛生上の大きな問題点が提起されている^{1),2)}。

一方、電子レンジも電磁波の漏出という問題点も解決

^{*1} 東京歯科大学衛生学教室：千代田区三崎町 2-9-18

^{*2} 立正女子大学 家政学部：埼玉県越谷市南荻島出津 3337

されて一般家庭にもかなり普及するようになった。電子レンジ使用に当たっては合成樹脂製食器は「注意して使用するべき食器」とは書かれているが、「一般には使用してもよい」となっており、家庭ではみそ汁やその他の食物を温め直すのによく使用されているものと思われる。

そこで今回、電子レンジ使用による合成樹脂製食器の変化を表面アラサ計や光学反射顕微鏡などで観察し、それと同時に食器からのホルムアルデヒドの溶出についても検討したので報告する。

2. 実験材料および実験方法

2.1 装 置

電子レンジ：ナショナル製 NE-4800 型

表面アラサ計：小坂研究所製，SE-3 型

光学反射顕微鏡：オリンパス光学工業株式会社製金属顕微鏡 PMF

2.2 試 料

新しい食器：フェノール樹脂製10個，ユリア樹脂製12個，メラミン樹脂製19個，（そのうち 幼児用はユリア樹脂製1個とメラミン樹脂製8個）を東京，埼玉の小売店やスーパーマーケットで買い求めた。

古い食器：一般家庭や大学食堂で長期間（1年～15年間）使用した11個で，そのうちメラミン樹脂製と刻印されたものは6個で，他は材質が不明であった。

2.3 試験溶液の調製

通常の溶出試験では，食器に 80° の水または 4 % 酢酸 100 ml を加え，30分間，80° の恒温に保った後，冷却後試験溶液とした。その他の溶出条件としては，4 % 酢酸で室温30分間放置した試験溶液や，水または 4 % 酢酸 100 ml を食器に入れ 2 分間電子レンジに入れた後，80° の恒温に30分間保った試験溶液などを作製した。

また繰り返し試験では，その都度新しい溶出液を入れて，電子レンジで 2 分間繰り返し使用した。なお，電子レンジの 2 分間の使用で，約 80° の水温となった。

2.4 ホルムアルデヒドの定量

衛生試験法³⁾ に準じクロマトロブ酸法を採用し，標準溶液はヘキサミンを用いて作製した。

2.5 食器表面の観察

ホルムアルデヒド溶出試験後の試料を用いて，溶出液と接触していた部分を観察した。光学反射顕微鏡では試料を 1 cm² に切り，数視野観察して平均的な表面の状態を 100 倍に拡大撮影し，また表面アラサ計では試料を約 0.25 cm² に切って，数か所の表面を走査し 5000 倍拡大して表面のアラサを測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 種々の条件でのホルムアルデヒドの溶出

新しいユリア樹脂，メラミン樹脂製食器について溶出条件を変えてホルムアルデヒド溶出量の違いを調べた結果が Table 1 である。4 % 酢酸で室温の条件ではほとんどホルムアルデヒドが溶出しませんが，80° の温水では基準値の 4 ppm を越えるホルムアルデヒドを溶出するものがユリア樹脂の中にあった。また 80° の 4 % 酢酸では 80° の温水よりも多くのホルムアルデヒドを溶出したが，酸性溶液の方がホルムアルデヒドの低分子化合物の分解性や溶解性が増すためと考えられる。さらに電子レンジを使用すると温水の 2 ～ 9 倍のホルムアルデヒドが溶出し，ユリア樹脂のすべてが 4 ppm を越え，メラミン樹脂の中にも 29 ppm と非常に高いものがあった。これは電子レンジの使用により食器の表面に変化が起これ，ホルムアルデヒドが溶出しやすくなったものと考えられる。

3.2 溶出時間によるホルムアルデヒド溶出量の変化

電子レンジの使用によりホルムアルデヒド溶出量が明らかに増加したが，さらにその変化を 80° 恒温室中の保存時間を変えて調べた。

すなわち水を加えて電子レンジで 2 分間使用後，80° 恒温室に入れ，直後，10，30，60，および 120 分後に試験溶液をとり，ホルムアルデヒド溶出量の増加を調べた結果が Fig. 1 である。電子レンジから出した直後にはほとんどホルムアルデヒドは溶出しませんが，10分後にはかなりの溶出があり，その後徐々に増加する傾向がみられた。このことから電子レンジの電磁波により食器の表面に変化が生じ，その後水溶液と接してホルムアルデヒド

Table 1. The Amount of Formaldehyde in Various Exuding Conditions

Sample No.	The amount of exuded formaldehyde (ppm)			
	4% CH ₃ COOH Room temp., 30 min	80°C H ₂ O 80°C, 30 min	4% CH ₃ COOH 80°C, 30 min	Electric range 2 min H ₂ O, 80°C, 30 min
U. 10	N. D.	1.7	4.0	15.3
11	N. D.	5.1	11.3	37.4
12	N. D.	1.9	4.0	9.5
M. 14	N. D.	1.3	1.0	2.2
15	0.4	3.9	7.7	29.5
16	N. D.	0.8	1.4	2.9

U., urea resin; M., melamine resin.

Table 2. The Change of Plastic Tableware by Electric Range Cooking
The amount of exuded formaldehyde (ppm)

Sample No.		Electric range 2 min				4% CH ₃ COOH 80°C, 30 min	H ₂ O, 80°C, 30 min	4% CH ₃ COOH 80°C, 30 min
		H ₂ O, 80°C, 30 min						
		4 th	5 th	6 th	Ave.			
P.	1	0.9	0.6	0.5	0.7	1.1	1.2	0.6
	2	0.9	0.6	0.3	0.6	0.6	0.4	0.6
	3	1.0	0.4	0.5	0.6	0.8	0.5	0.6
	4	0.6	0.1*	0.5	0.4	0.1	0.3	0.2
	5	0.6	0.7	0.3	0.5	1.3	0.6	0.9
	6	0.6	0.7	0.3	0.5	1.9	0.6	0.9
	7	0.6	0.3*	0.4	0.4	2.1	0.2	N.D.
	8	0.2	0.4*	0.3	0.3	1.5	0.4	0.1
	9	1.3	0.5	0.3*	0.6	1.7	0.4	0.8
	10	1.0	0.6	0.5*	0.6	1.4	0.6	0.4
Ave.		0.8	0.5	0.4	0.5	1.2	0.5	0.5
M.	1	4.3	2.7	3.0*	3.3	10.8	1.1	2.8
	2	3.3	3.0	2.9	3.1	8.5	1.2	3.6
	3	0.5	N.D.	2.4	1.0	0.4	0.4	0.9
	4	1.8	0.6	2.4	1.6	0.8	0.5	0.2
	5	0.8	0.5	2.5	1.3	1.4	0.6	0.4
	● 6	2.5	1.4*	1.6	1.8	1.7	1.3	1.5
	● 7	1.8	1.2	1.1	1.3	0.3	0.9	1.3
	● 8	1.9	0.7	0.7	1.1	0.9	0.6	0.4
	● 9	2.6	1.7	1.3	1.9	4.2	1.5	2.7
	● 10	0.9	1.6	1.1	1.4	1.3	1.1	0.7
	● 11	3.9	1.6	9.2	4.9	12.3	3.2	5.3
	● 12	2.5	2.0	3.7	2.7	7.0	2.3	2.1
	● 13	1.2	4.2	2.9	2.7	6.0	1.4	2.0
Ave.		2.1	1.6	2.6	2.1	11.3	1.3	1.8
U.	1	12.0	12.5	4.8	8.6	22.0	3.7	5.7
	2	19.5	17.5*	15.5	16.5	17.3	4.2	12.3
	3	0.6	0.8*	1.5	1.1	0.7	0.9	0.3
	4	6.8	3.4*	9.3	6.3	10.7	2.6	4.8
	5	6.9	4.0*	7.4	6.1	12.5	3.2	4.0
	6	0.9	1.1*	1.6	1.2	1.3	0.3	0.4
	7	0.9	1.1*	1.2	1.0	2.3	0.8	0.6
	8	1.2	0.9	1.0	1.3	1.2	0.5	0.4
	● 9	37.5	12.8	15.0	21.7	36.3	6.3	34.8
	Ave.		9.6	6.0	6.4	7.1	11.6	2.5

P., phenol resin; M., melamine resin; U., urea resin.

* The surface change was observed with naked eyes.

●, tableware for infant.

Fig. 1. The change of the amount of formaldehyde by various exuding periods after electric range cooking (for 2 min, exuded by 80°C H₂O)

ドが溶出してくるものと考えられる。

3.3 電子レンジの繰り返し使用による変化

次に電子レンジを数回繰り返し使用した場合の変化をフェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂について調べた結果を Table 2 に示した。新しい食器を電子レンジに使用したのであるが、早くも 5 回目の繰り返し使用で肉眼的な変化（亀裂や凹凸）や変色のみられるものがあった。特に熱に弱いユリア樹脂に多かったが、フェノール樹脂やメラミン樹脂の中にもあり、幼児用食器で煮沸可と表示されているもの（M. 6）にも変化が生じてい

た。一方、溶出ホルムアルデヒド量をみると、フェノール樹脂では個々のばらつきも少なく平均値も 0.5 ppm と低くて、電子レンジ繰り返し使用の影響はみられなかった。メラミン樹脂やユリア樹脂ではその影響がみられ、特にユリア樹脂では最高 37.5 ppm (U. 9) のものがあり、平均値で 7.1 ppm と基準値をはるかに越えていた。水で電子レンジ 6 回使用後、4 % 酢酸を溶出液として電子レンジを使用するとやはり水の場合よりも約 2 倍高いホルムアルデヒドの溶出がみられた。その後さらに通常の溶出条件、すなわち 80° 温水で 30 分間溶出したが、電子レンジ使用の影響は残っておらず約 1/2~1/3 の溶出ホルムアルデヒド量に減少していた。

Fig. 2. Surface condition of phenol resin No. 7. This change was observed with naked eyes HCHO : 0.4 ppm

Table 3. The Amount of Formaldehyde Exuded from Old Tablewares which were Used at Home for Long Period

Sample No.	Kind of resin	The amount of exuded formaldehyde (ppm)					
		H ₂ O, 80°C, 30 min			Electric range 2 min, H ₂ O, 80°C, 30 min		
		1	2	3	1	2	3
1	M.	N.D.	0.6	1.0	3.5	2.8	2.4*
2	—	0.8	0.8	1.5	N.D.	5.1*	4.5
3	M.	0.6	0.4	0.5	4.2	1.4	1.2
4	M.	0.5	0.3	0.4	0.3	1.2	0.9*
5	M.	N.D.	0.8	0.6	2.9	5.1	4.6
6	—	19.2	14.4	15.2	47.1	54.8	47.6*
7	M.	0.1	0.4	1.6	1.4	1.8	1.8
8	—	10.8	10.8	12.7	27.8	42.0	33.3*
9	—	16.8	15.8	25.0	50.3*	71.3	47.4
10	—	17.3	12.0	16.6	30.0	47.3	34.1*
11	M.	0.3	0.4	0.8	1.1	1.2	1.7

M., melamine resin; —, the kind of resin was unknown.

* The surface change was observed with naked eyes.

Fig. 3. Surface condition of melamine resin No. 17 before electric range cooking
HCHO : not detected

Fig. 5. Surface condition of urea resin No. 9 for infant HCHO : 21 ppm

Fig. 3~6. The surface appearance observed with a reflecting microscope and a surface roughness meter

Fig. 4. Surface condition of melamine resin No. 10 after electric range cooking 19 times HCHO : 0.3 ppm

Fig. 6. Surface condition of the old tableware No. 9 which was used at home for 10 years HCHO : 71 ppm

3.4 古い食器の電子レンジ使用による変化

一般家庭や大学食堂で長時間使用した食器について電子レンジ使用による変化や溶出ホルムアルデヒド量を調べた結果が Table 3 である。

これらはいずれも今まで電子レンジで使用されたことがなかったが長期間の使用により軽いひびがあり、早くも電子レンジ1回の使用で亀裂などが生じるものがあった。また溶出ホルムアルデヒド量は、メラミン樹脂と刻印されているものは新しい食器との差がなく低かったが、無刻印のもの (No. 6, 8, 9, 10) ではかなり高く、通常の温水による溶出条件でも最高 25 ppm のものもあり、さらに電子レンジ使用の場合には最高 71 ppm と非常に高い溶出ホルムアルデヒド量であった。これらは昔売られていたユリア樹脂製のもので長期間の使用により軽いキズができ、さらに電子レンジ使用により表面が変化してホルムアルデヒドが溶出しやすくなったものと推察される。

3.5 食器の表面変化の観察

ホルムアルデヒドの溶出は食器表面の変化に伴って生じるものと考えて、光学反射顕微鏡や表面アラサ計によって表面の観察を行った。肉眼でも観察できる凹凸が生じた例 (Table 2, P. 7) を Fig. 2 に示したが、このような変化は Table 2, 3 にみられるように多くの食器に観察された。しかしこれらの変化は溶出液の境界面の上部に生じており、溶出液には直接接することがないので、これらの肉眼的変化のためにホルムアルデヒドの溶出量が急増することはないと考えられる。次に溶出液に浸された部分について肉眼では観察できない変化を示したのが Fig. 3~6 である。Fig. 3, 4 は同時に製造されたメラミン樹脂製であるが、Fig. 3 は電子レンジ使用前のもので表面は 0.8 nm 以下の凹凸で変化もみられなかった。Fig. 4 は電子レンジ10回使用後で、凹凸は Fig. 3 と変わらず 0.8 nm で、反射顕微鏡でも微細変化が観察されただけであり、溶出ホルムアルデヒド量が 0.3 ppm と少なかったこととも一致しており比較的变化の少ない試料といえる。次にホルムアルデヒド溶出量の多い食器 (Table 2, U. 9) の表面が Fig. 5 であるが、凹凸も 2 nm と大きく表面の分解も写真から明らかである。さらに古い食器で溶出ホルムアルデヒド量が 71 ppm と高い例 (Table 3, No. 9) が Fig. 6 であるが、長期間の使用と電子レンジ使用によりキズや変化が生じ

凹凸も 6.6 nm と大きい。なお古い食器でもホルムアルデヒド溶出量の少ない試料では凹凸も 1 nm 以下で、顕微鏡によっても大きな変化は観察されなかった。

以上の結果よりホルムアルデヒド溶出量と表面の凹凸や変化と相関していることは明らかであり、電子レンジの使用により肉眼的に観察できる変化はもちろん、肉眼で観察できない微細な分解が生じ、その結果溶出ホルムアルデヒド量が増加すると思われる。

4. 総 括

昭和41年、主婦連がユリア樹脂製食器の有毒説を発表して以来、ユリア樹脂やメラミン樹脂製食器からのホルムアルデヒドの溶出について多くの報告^{1), 2)} があるが、本報告は特に最近普及しつつある電子レンジを使用した場合の結果である。フェノール樹脂は肉眼的な変化が生じるにもかかわらずホルムアルデヒド溶出量は少なく、電子レンジ使用の影響も少ない。それに対してメラミン樹脂やユリア樹脂では電子レンジ使用の影響がみられ、特にユリア樹脂では平均値 7.1 ppm と基準値をはるかに越えていた。さらに古い食器では早くも1回目の電子レンジ使用で亀裂などが生じ溶出ホルムアルデヒド量も最高 71 ppm と高かった。また食器表面の変化では溶出液に浸されない部分に生じる肉眼的な変化以外に、溶出液に浸される部分に微細な分解が生じることが認められた。このような変化は溶出ホルムアルデヒド量と関連がみられた。

以上の結果からメラミン樹脂、ユリア樹脂製食器は電子レンジに使用すべきでないといえる。特に電子レンジの影響を受けやすいユリア樹脂については、メーカー側の自主的な規制で製造されなくなったとはいえまだ店頭に並んでいることがあり、また古くから使われていることがあるので注意が必要である。しかし多くの食器は材質を刻印せずにラベルを張っているだけで材質が分からなくなりやすいので、むしろ現状ではすべての合成樹脂製食器の電子レンジ使用は好ましくないと指導すべきである。

文 献

- 1) 高崎宗利: 食品と科学, **9**, 50 (1972).
- 2) 和田 裕, 渡辺重信, 高橋武夫: 食衛誌. **14**, 219 (1973).
- 3) 日本薬学会編: “衛生試験法注解” p. 504.