調査資料

メラミン樹脂製食器からのホルムアルデヒドの溶出

(昭和 63 年 5 月 9 日受理)

檜 崎 幸 範* 平 川 博 仙*

大 津 隆 一* 深 町 和 美*

Migration of Formaldehyde in Tableware Made of Melamine Resin

Yukinori NARAZAKI, Hironori HIRAKAWA, Ryuichi OHTSU and Kazumi FUKAMACHI

(Department of Health Science, Fukuoka Environmental Research Center:
39, Mukaeda, Mukaisano, Dazaifu-City, Fukuoka, Japan)**Key words:** メラミン樹脂 melamine resin; ホルムアルデヒド formaldehyde; メラミン melamine; 溶出試験 migration test; 変異原性 mutagenicity; エームス試験 Ames-Test

緒 言

メラミン樹脂は堅牢で、傷付きにくく、耐熱、耐油、耐水性であり、しかも軽量、光沢があり、持ち運び、取り扱いが便利なことから、近年、学校給食などの集団用、業務用として需要が広がっている¹⁾。しかし、この食器はメラミンとホルムアルデヒドの縮重合による合成樹脂であることから、溶出ホルムアルデヒドによる人体への影響が危惧され、その安全性が問題になっている。

元来、ホルムアルデヒドは生体内の代謝産物としても生成され、自然界に広く存在する化学物質である。又、食品^{2)~5)}中に相当な濃度で含有されており、土壌、水、大気中にも微量存在している⁶⁾。更に、工業的生産によっても、大量に化学合成され、消毒剤や化学製品の原料など、種々の用途に用いられている。ホルムアルデヒドの毒性は、ガス状のホルムアルデヒドの経呼吸器摂取による、主として労働衛生上の問題と、ホルムアルデヒドが水に溶けた状態を、経口摂取する食品衛生上の問題に分けて検討する必要がある。ホルムアルデヒドの発ガン性は、その蒸気吸入によって、ラットやマウスの鼻腔に扁平上皮ガンが認められたという報告がある⁷⁾が、現在までにホルムアルデヒド溶液の経口投与による哺乳動物に対する発ガンの証明はなく、この両者間には、その毒性あるいは発ガン性などに大きな差異が見られる。メラミン樹

脂製食器からのホルムアルデヒドの溶出に関する安全性の問題は、経口摂取毒性に関するものであり、従ってガス状ホルムアルデヒドの経呼吸器摂取毒性とは別の観点から検討されねばならない。

今回著者らは、メラミン樹脂製食器から溶出するホルムアルデヒド^{8), 9)}及びメラミン^{10), 11)}について、食器の安全性を確認する目的で、これらの食器が普通使用される状態あるいは苛酷な特殊条件下で溶出試験を行い、その溶出量と樹脂の変化並びに溶出物の変異原性について検討した。

実 験 方 法

1. 理化学試験

1.1 試 料

食器は上部径が 12.5 cm、下部が 7.3 cm、容積 400 cm³の内面が白色のカップ(メラミン MS-626 PI-1025)を使用した。

使用中の試料を想定して KOMATSUBARA 製の CC-800Cw サンドペーパーで食器内面の光沢が消失するまで、傷をつけたものについても検討した。試料はすべて試験前に中性洗剤で洗い、水道水及び蒸留水で十分に洗浄して試験に供した。

1.2 試 薬

ホルムアルデヒド標準液: 市販の和光純薬工業(株)製特級ホルマリン(35%のホルムアルデヒドを含む)を標準後、希釈して使用した。

カドミウム及び鉛標準液: 市販の和光純薬工業(株)製

* 福岡県衛生公害センター: 福岡県太宰府市大字向佐野字畑田 39

原子吸光分析用標準液 (1,000 $\mu\text{g/ml}$) を希釈して使用した。

その他の試薬: すべて市販特級品を用いた。

1.3 器具及び装置

分光光度計: (株)島津製作所製 UV-1800 吸光光度計, (株)日立製作所製モデル 200-20 スペクトロホトメーター

電子顕微鏡: 日本電子(株)製 JEM-1200EX 複合型

原子吸光光度計: (株)島津製作所製 AA-610 S フレーム分光光度計

高速液体クロマトグラフ: (株)島津製作所製 LC-6A に ODS カラム (6 $\times$ 150 mm) を装着し, 検出器として (株)島津製作所製 SPD-6AV を用い 235 nm で測定した。移動相には pH 3.0 の 0.1M リン酸塩緩衝液を用い, カラム温度 35 $^{\circ}$, 流速 0.8 ml/min で行った。

1.4 試料の表面積測定

試料の内表面積及び浸出液 150 ml が試料と接触する面積 (濡れ面積) を, 保田の表面積算出公式¹²⁾から求めた。内表面積は 231 cm^2 で, そのうち, 浸出液 150 ml の濡れ面積は 126 cm^2 であった。又この場合の液比 (単位面積当りの浸出液量) は 1.19 ml/ cm^2 で, サンドペーパーで傷をつけた試料及び煮沸・熱風乾燥した試料でも同様とみなした。

1.5 溶出試験

ホルムアルデヒドの溶出は, 60 $^{\circ}$ 及び95 $^{\circ}$ に加温した浸出液 150 ml を試料食器に注ぎ時計皿でふたをした後, 各々の温度に保持した水浴中で 30 分間加温して, 試験用の溶出液を調製した。浸出液は, 水, 10%エタノール及び4%酢酸を用いた。

メラミンの溶出は, 水, 4%酢酸を浸出液に用い, ホルムアルデヒドの溶出試験と同様に行った。この溶出液の 100 ml を 50 $\sim$ 60 $^{\circ}$ でエバポレーターを用い減圧下で乾固した。残留物は 2 ml の水に溶かし試験液とした。

1.6 定量分析

ホルムアルデヒドの測定は, 衛生試験法注解に従い, アセチルアセトン法で行った。すなわち, 溶出液 5 ml にアセチルアセトン試液 5 ml を加えて混和し, 沸騰水浴中で約 10 分間加熱した。冷却後, 測定波長 425 nm で吸光度を測定しホルムアルデヒドを定量した。

メラミンの測定は, Inoue ら¹³⁾の方法に従い, 高速液体クロマトグラフを用いて行った。カドミウム及び鉛は, 直接溶出液を原子吸光光度計で測定した。

定量値は, すべて食品衛生法に従い 2 ml/ cm^2 の溶出条件に換算して表示した。なお, 食器からの溶出液に対する定量限界値は 0.01 $\mu\text{g/ml}$ であった。

1.7 食器表面の観察

溶出試験後の食器表面の劣化を観察するため, 0.5% メチレンブルーのエタノール溶液 20 ml を食器に注ぎ, 1 分間放置した後, 流水で 20 秒間洗い, メチレンブルー

吸着の有無を判定した¹⁴⁾。

1.8 電子顕微鏡用試料の調製

真鍮製バルク試料台に両面テープを張り付け, 0.1 cm^2 に切った食器の薄片を固定し, 金蒸着を行った。これを走査型電子顕微鏡を用い, 加速電圧 40 kV, 倍率 5,000 で観察した。

1.9 水蒸気蒸留による食器小片からのホルムアルデヒドの捕集

同等の 4 片の食器破片 1 g を 2 個の分解フラスコに各々採り, 水 10 ml を加える。一方にはさらにリン酸 1 ml 加え, 分解フラスコを加熱しながら水蒸気蒸留を行った。受器にはあらかじめ 20 ml の水を加えておき液量が 170 ml になるまで蒸留し, 樹脂から溶出するホルムアルデヒドを完全に捕集する。受器を取り替え連続して, この操作を 11 回繰り返した。

2. 変異原性試験

2.1 試料の調製

メラミン食器からの溶出液は実験方法 1.5 の溶出試験と同様に調製した。蒸留物については 1,000 ml の溶出液にリン酸 10 ml を加え, 溜出液 95 ml をとり, これに滅菌蒸留水を加えて 100 ml とした。残留物については 500 ml の溶出液を 50 $\sim$ 60 $^{\circ}$ でエバポレーターを用い, 減圧下で乾固した。残留物は 5 ml の滅菌蒸留水に溶かし試験液とした。

2.2 使用菌株

S. typhimurium TA102 株及び *S. typhimurium* TA 104 株はカリフォルニア大 Ames 教授から分与されたものを使用した。

2.3 培地及びラット肝 S-9 画分

Maron 及び Ames の報告に準じて調製¹⁵⁾, 変異原性試験は pre-incubation 法¹⁶⁾によって行った。

結果及び考察

1. 繰り返し溶出によるホルムアルデヒド溶出量の変化

未使用及び傷をつけたカップについて, 毎回, 浸出液を入れ替え, 60 $^{\circ}$ 及び95 $^{\circ}$ の溶出温度で溶出した。この操作を連続 20 回繰り返し, ホルムアルデヒド溶出量を測定した。10 回まで繰り返し溶出したホルムアルデヒドの溶出量変化を Fig. 1 に示した。

60 $^{\circ}$ の水, 4%酢酸を用いて溶出した場合, ホルムアルデヒド溶出量は, すべて 1.00 $\mu\text{g/ml}$ 以下であった。又, 95 $^{\circ}$ の場合, 最初の溶出試験でのホルムアルデヒド量は 1.43 $\sim$ 3.50 $\mu\text{g/ml}$ であったが, 2 回目の溶出では各々最初の溶出量の約 1/2 量となり, 4 回目ではさらに減少し, すべて 0.70 $\mu\text{g/ml}$ 以下となった。ホルムアルデヒドは酸性浸出液を用いた方が水浸出液に比べて多く溶出した。従って, 酸性食品には移行しやすいことが推定される。又, 溶出試験を繰り返すことによって, 溶出量が顕著に減少した。このことから, 使えば使う程, 食器が

らのホルムアルデヒド溶出量は減少することが示唆された。20回溶出後の食器表面はすべて初期の外観を保ち、肉眼的な異常は認められなかった。なお、未使用のカップを95°、4%酢酸で1日1回の割合で10日間溶出を繰り返した結果は、連続して溶出した結果とほぼ同程度であった。蒸発残留物試験では傷をつけた食器を95°、4%酢酸浸出液で溶出した場合が最も多く、繰り返し10回溶出したときの量は0.0~17.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で、平均10.9 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。未使用食器からは、いずれの浸出液でも残留物は検出されず、食器表面の硬化膜の有無が溶出量に大きく影響していることが分かった。

2. 溶出温度とホルムアルデヒド溶出量との関係

浸出液に水、10%エタノール及び4%酢酸を用い、溶出温度4~95°の範囲で、各々30分間溶出し、ホルムアルデヒドの溶出量変化を検討した。その結果を、Fig. 2

に示した。

60°以下では、ホルムアルデヒドの溶出はほとんど認められなかった。80°では0.40~0.66 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、95°では1.23~2.26 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のホルムアルデヒドが検出された。95°でのホルムアルデヒド溶出量は、80°の溶出量の約3.4倍に相当した。又、浸出液によって溶出量は異なり、水、10%エタノール、4%酢酸の順に増加傾向を示した。

3. 溶出時間とホルムアルデヒド溶出量との関係

浸出液に水、10%エタノール、4%酢酸を用い、溶出時間と溶出量との関係を溶出温度60°及び95°について検討した。その結果をTable 1, 2に示した。

水、10%エタノールを浸出液に用いた場合、食品衛生法で定められた基準値4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を越えるものはなかった。しかし、4%酢酸では溶出時間とともにホルムアルデヒドの溶出は著しく増加し、溶出温度95°で、未使用食器の60分と傷をつけた食器の45及び60分に各々

Fig. 1. Migration of formaldehyde from unused cup and damaged cup made of melamine resin

Formaldehyde from cup was migrated at 60°C with water (○—○), 4%(v/v) acetic acid with (△---△) and without (□---□) grind; and at 95°C with water (×---×), 4% (v/v) acetic acid with (■---■) and without (●---●) grind.

Fig. 2. Effect of temperature on migration of formaldehyde from unused cup

Formaldehyde from cup was migrated with water (○---○), 4%(v/v) acetic acid (△---△) and 10%(v/v) ethanol (□---□) for 30 min at 4, 25, 40, 60, 80 and 95°C respectively.

Table 1. Effect of Time on Migration of Formaldehyde from Unused Cup: Concentration of Formaldehyde in the Migration Solution ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Time	Water		10% Ethanol		4% Acetic acid	
	60°C	95°C	60°C	95°C	60°C	95°C
5 min	nd	0.04 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.00	0.43 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.00	0.13 $\pm$ 0.00
15 min	nd	0.95 $\pm$ 0.10	0.01 $\pm$ 0.00	1.37 $\pm$ 0.04	0.05 $\pm$ 0.01	1.51 $\pm$ 0.08
30 min	nd	1.43 $\pm$ 0.12	0.03 $\pm$ 0.00	1.92 $\pm$ 0.07	0.06 $\pm$ 0.00	2.46 $\pm$ 0.17
45 min	0.02 $\pm$ 0.00	1.77 $\pm$ 0.15	0.08 $\pm$ 0.01	2.41 $\pm$ 0.10	0.10 $\pm$ 0.00	3.28 $\pm$ 0.18
60 min	0.04 $\pm$ 0.01	2.11 $\pm$ 0.17	0.13 $\pm$ 0.03	2.71 $\pm$ 0.04	0.16 $\pm$ 0.01	4.02 $\pm$ 0.22

"nd" represents less than 0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Data shown as Mean $\pm$ S.E. in three experiments

Table 2. Effect of Time on Migration of Formaldehyde from Damaged Cup: Concentration of Formaldehyde in the Migration Solution ($\mu\text{g/ml}$)

Time	Water		4% Acetic acid	
	60°C	95°C	60°C	95°C
5 min	0.15 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.37 ± 0.11	0.88 ± 0.03
15 min	0.32 ± 0.03	1.26 ± 0.06	0.53 ± 0.03	2.00 ± 0.03
30 min	0.39 ± 0.02	2.15 ± 0.05	0.95 ± 0.05	3.37 ± 0.09
45 min	0.52 ± 0.02	2.72 ± 0.09	1.04 ± 0.06	4.54 ± 0.19
60 min	0.65 ± 0.03	3.26 ± 0.10	1.19 ± 0.08	5.38 ± 0.14

Data shown as Mean $\pm$ S.E. in three experiments **Fig. 3.** Migration of formaldehyde from cup treated under the condition of boiling and drying

□---□: drying at 80°C; △--△: drying at 115°C; ○—○: boiling with water

4 $\mu\text{g/ml}$ をやや越える溶出が認められた。**4. 熱湯消毒及び熱風乾燥処理による溶出ホルムアルデヒド量**

食器は通常洗剤で洗浄し、水洗後、熱湯消毒及び熱風乾燥などの処理を行って使用されている。これらの一連の操作によって、ホルムアルデヒドの溶出量がどのように変化するかを検討した。なお、溶出試験は、4%酢酸を用い、95°C、30分間の条件で行った。

煮沸処理又は熱風乾燥処理した傷をつけた食器からのホルムアルデヒドの溶出量変化を Fig. 3 に示した。

煮沸処理によるホルムアルデヒドの溶出量は、無処理に対し5分間で75%、30分間で45%に減少した。

一方、80°C及び115°Cの熱風乾燥によるホルムアルデヒドの溶出量は、無処理に対し、5分間処理で55~60%に減少し、その後は緩やかな減少傾向を示した。

実際、学校給食の調理場などでは、食器は洗剤で洗浄され、水洗後、約80°Cの蒸気で30分間消毒し、60~80°Cの熱風で30分間乾燥して保管する方法が行われてい

Table 3. Migration of Formaldehyde from the Cup Damaged with Sandpaper

Sandpaper	Formaldehyde ($\mu\text{g/ml}$)	
	Water 60°C, 30 min	4% Acetic acid 95°C, 30 min
CC-800 Cw	0.39 ± 0.02	3.80 ± 0.19
AA-180	0.94 ± 0.04	6.65 ± 0.12
AA-100	1.17 ± 0.13	7.14 ± 0.29

Data shown as Mean $\pm$ S.E. in three experiments

る。この処理方法を用いれば、食器からのホルムアルデヒド溶出量は、無処理時の3分の1以下になっていた。

5. 漂白剤処理における樹脂への影響

漂白剤による樹脂の化学的劣化を検討した。未使用のカップを用い、一方は5%過酸化水素溶液に15時間、他方はキッチンブライト（塩素系）に30分間浸漬した。その後、95°C、4%酢酸で溶出試験を行った結果、ホルムアルデヒド溶出量は2.17 $\mu\text{g/ml}$ 及び1.92 $\mu\text{g/ml}$ であり、異常な溶出は認められなかった。従来、プラスチック食器には塩素系漂白剤が適当とされており、特に構造上塩素吸着の多いメラミン食器では、塩素系漂白剤の使用は変性をおこす可能性もある。しかし、30分以内の浸漬であれば外観変化などの異常も認められなかった。

6. 食器内表面の損傷度合とホルムアルデヒド溶出量の関係

食器内表面を粗さの異なる3種類のサンドペーパーを用いて光沢が無くなるまで傷を付け、その損傷度合とホルムアルデヒド溶出量の関係を調べた (Table 3)。

ホルムアルデヒドの溶出は、粒子の粗い木工用サンドペーパー (AA-180, AA-100) で食器表面に傷を付けた場合、粒子の細かい水ペーパー (CC-800 Cw) で傷を付けた場合に比べ、水浸出液で2~3倍、4%酢酸浸出液では約2倍量多く認められた。これは食器からのホルムアルデヒド溶出量が食器表面にある硬化膜の損傷程度と密接に関係していることを示唆している。ただ、このように

Table 4. The Change of Surface and Formaldehyde Migration from Unused Cup by Various Concentration of Acetic Acid

Concentration	Formaldehyde ($\mu\text{g/ml}$)	Methylene blue adsorption
4%	1.50 ± 0.03	—
10%	3.71 ± 0.22	—
20%	6.03 ± 0.16	—
30%	8.18 ± 0.83	+
40%	16.02 ± 0.30	+
50%	22.68 ± 1.72	+

Data shown as Mean $\pm$ S.E. in three experiments

食器表面を光沢がなくなるまで傷を付けても、浸出液に水を用いた場合、溶出するホルムアルデヒド量は、基準値より極めて低い値であった。ところが、4%酢酸では $3.80 \sim 7.14 \mu\text{g/ml}$ の溶出があり、水浸出液の約 7.6 倍の溶出量であった。これは露出した食器表面と酢酸が接触し、遊離のホルムアルデヒドが溶出する他、カップ表面下の深部は、一般に表面部分に比べて重合度が低く（構成比：メラミン樹脂 70%，パルプ 30%）、化学的にメラミンとホルムアルデヒドとの架橋度の低い樹脂が加水分解を受けホルムアルデヒドとして溶出したものと考えられる。

7. 酢酸濃度によるホルムアルデヒドの溶出と表面変化

メラミン樹脂製食器は、一般には耐酸性であるが、酸濃度が高くなると分解をおこすと云われている。そこで、未使用食器を用いて、浸出液の酢酸濃度とホルムアルデヒド溶出量並びに食器表面の変化との関係を調べた。

Table 4 に示したように、酢酸濃度 10% 以下では、ホルムアルデヒド溶出量は $4 \mu\text{g/ml}$ 以下であった。この濃度条件下では、食器表面は平滑で、著しい変化は認められず、電子顕微鏡下で観察しても構造の変化は認められなかった (Fig. 4)。

ところが、20%酢酸で 95°、30 分間溶出した食器からは、ホルムアルデヒドが $6.03 \mu\text{g/ml}$ 検出され、基準値を上回った。その食器表面をメチレンブルーで着色したが、色素の吸着は認められなかった。しかし、電子顕微鏡下では樹脂の劣化がわずかに認められた。30%酢酸で溶出すると、ホルムアルデヒド溶出量は $8.18 \mu\text{g/ml}$ で、メチレンブルー着色が認められ、しかも食器表面の発水性が悪くなった。表面構造は侵食が進み、樹脂の劣化は顕著となった。40 及び 50%酢酸溶出では、食器表面の侵食が、更に進み、光沢が全く失われて、外観の変化も肉眼で明瞭に観察されるようになった。又、電子顕微鏡下では樹脂の劣化は極めて顕著で粒子の集合が観察された。これは高濃度酢酸による食器表面の分解が進行した

Fig. 4. Surface structure of cup by electron microscopic observation

Figures show melamine resin treated with 10%(v/v) acetic acid (upper) and 50%(v/v) acetic acid (lower).

ことを示しており、ホルムアルデヒド溶出量も 40%酢酸で $16.02 \mu\text{g/ml}$ 、50%酢酸では $22.68 \mu\text{g/ml}$ に増加した。しかしながら、10%以上の酢酸は通常食品に使用する濃度ではなく、ホルムアルデヒドの摂取リスクが高くなるとは考えられない。

8. 凍結及び電子レンジ使用による影響

近年、家庭内への大型冷蔵庫及び電子レンジの普及により、食品の入った食器を冷凍したり、そのまま電子レンジで温めて使用するケースが多くなった。そこで、凍結及び電子レンジ使用（マイクロ波）による影響を検討し、その結果を Table 5 に示した。

水及び 4%酢酸浸出液を未使用カップに満たし、

Table 5. Migration of Formaldehyde from Unused Cup Frozen and Heated by Microwave Oven

Condition	Formaldehyde* ($\mu\text{g/ml}$)
Normal	2.17
Water -20°C	2.11
4% Acetic acid -20°C	2.22
Heated for 5 min	1.99
Heated for 10 min	1.84
Heated for 15 min	1.01
Heated for 20 min	1.20
Heated for 25 min	0.32
Heated for 30 min	0.56

* Cup was treated with 4%(v/v) acetic acid at 95°C for 30 min.

Fig. 5. The change in amount on migration of formaldehyde from cup by using microwave oven

○—○: after using microwave oven, migrated with 4%(v/v) acetic acid for 30 min at 95°C

□--□: amounts of formaldehyde migrated into water from cup in microwave oven

-20° で3.5日間凍結後、 95° 、4%酢酸で30分間溶出させたとき、ホルムアルデヒド溶出量や食器の外観に変化はみられず、影響は認められなかった。

水 200 ml を食器に入れ時計皿でふたをし、東芝製電子レンジ ER-660 (600 W) で各々 5~30 分間加熱した。その後水洗冷却し 95° 、4%酢酸で 30 分間溶出を行った。電子レンジ使用によって水中に溶出したホルムアルデヒド量及びその後、同食器を 4%酢酸浸出液で溶出したときのホルムアルデヒド量を Fig. 5 に示した。

水中への溶出は、使用時間が 10 分以内であればほとんど認められなかった。しかし 15 分以上使用すると、溶出量は時間と共に徐々に増加し 30 分では水 200 ml

Fig. 6. Migration of formaldehyde from a piece of cup by steam distillation

○—○: water; □---□: phosphoric acid

A couple of four pieces (1.0 g) from crashed cup were taken into two flasks with 10 ml of water. After 1 ml of 85% phosphoric acid was added into one of the flasks, both flasks were distilled.

に対し $1.37 \mu\text{g/ml}$ の溶出があった。一方、4%酢酸による溶出量は使用時間 5 分から有意に減少し、その後も使用時間と共に減少していった。全試料につき、食器表面の肉眼的変化や変色はなく、ホルムアルデヒド溶出量も微量であり、電子レンジ使用による影響は認められなかった。ただ、マイクロ波は合成樹脂を劣化させると云われており、メラミン樹脂は電子レンジ加熱には不適当なプラスチックという報告¹⁷⁾もあることから、長期間の繰り返し使用によると耐熱性の樹脂表面に変化がおりホルムアルデヒドの溶出量を増加させる可能性も考えられる。

9. 水蒸気蒸留による食器小片からのホルムアルデヒドの溶出

実験方法 1.9 に従い、連続して水蒸気蒸留を行い、溶出するホルムアルデヒドを捕集した。

Fig. 6 に示すようにホルムアルデヒド溶出量は溜液の量と共に確実に増加した。さらに溜液と溶出量の関係性を求め定式化した。リン酸酸性での蒸留では、溜液 (x) の増加に伴って溶出量 (y) は $y = 2.27x + 546$ ($r = 0.9944$) の式で増加した。溶出率は溜液 300 ml からわずかに減少していくが平均溶出率は $2.48 \mu\text{g/ml}$ であった。水では $y = 0.38x + 20$ ($r = 0.9987$) の式を示し溶出量は直線的に増加した。平均溶出率は $0.34 \mu\text{g/ml}$ で、リン酸に比べ $1/7$ であった。又、リン酸蒸留での 11 回目までの全溶出量は、水での蒸留に対し 6.4 倍量であり、メラミン 1 モルとホルムアルデヒド 1.5 モルが過不足なく反応したと仮定したときの 1.5% が回収された。又、樹脂の表面は、水、リン酸蒸留のどちらでもメチレンブルーによ

Table 6. Migration Test from Cup Made of Melamine Resin

Cup	Condition	Formaldehyde ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Melamine ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Cd ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Pb ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Net His ⁺ revertants for strain TA104/plate	
						Distillate ^(a)	Residue ^(b)
Unused	Water, 60°C, 30 min	0.01	0.01	<0.05	<0.5	454 (473)	417 (415)
	4% Acetic acid, 95°C, 30 min	2.17	0.10	<0.05	<0.5	422 (423)	460 (416)
Damaged	Water, 60°C, 30 min	0.39	0.03	<0.05	<0.5	450 (473)	416 (415)
	4% Acetic acid, 95°C, 30 min	3.08	0.16	<0.05	<0.5	457 (423)	460 (416)

Control data were shown in parenthesis.

Formaldehyde and melamine were migrated from cup with water or 4% acetic acid of volume of 1,000 ml (a), or 500 ml (b), and concentrated to one-tenth by distillation (a), and evaporated to dryness (b).

って着色したが、リン酸蒸留では、外観変化が明確で表面の劣化が著しかった。硬化膜のないカップの裏面では、いっそう激しく侵食を受け、肉眼でも凹凸が観察された。従来、食器からのホルムアルデヒドの溶出は未反応の遊離型ホルムアルデヒドとされていたが、これらのことから、100°の温度下メラミン樹脂とリン酸が反応しホルムアルデヒドが発生したものと考えられる。すなわち、強酸及び加熱操作により、分解しやすい一部の結合型ホルムアルデヒドが部分的に加水分解をうけ、遊離型のホルムアルデヒドとして定量されたものである。又、その順序は蒸留初期に溶出率が高いことから、まず遊離型のホルムアルデヒドが溶出し、その後重合度の低い低分子量の樹脂から分解を受けていくと考えられる。

10. 溶出成分の比較並びに変異原性試験

浸出液に水、4%酢酸を用い、未使用及び傷をつけた試料からの溶出成分量の比較並びに変異原性の有無を検討し Table 6 に結果を示した。

メラミンの溶出量は、ホルムアルデヒドに比べて非常に少なく0.01~0.16 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲であった。又、4%酢酸では水よりも多くのメラミンを溶出した。最も溶出量が多いのは95°、4%酢酸で30分間溶出した場合で、溶出量は0.16 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、そのときのホルムアルデヒド量は3.08 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。この定量値におけるホルムアルデヒド/メラミンのモル比は76.9 (1.0×10^{-4} , 1.3×10^{-6})であるが、このメラミン樹脂はホルムアルデヒド1.5モルに対しメラミン1モルの重合体で構成されており、メラミンの溶出量が極微量であることから、このときに溶出するホルムアルデヒドは未反応の遊離型で、分解によるものではないと考えられる。

有害金属であるカドミウム、鉛の溶出は未使用、傷をつけた試料共に認められず、蒸発残留物は95°、4%酢酸溶出の傷をつけた試料からのみ8.92 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を検出した。

次に、*S. typhimurium* ヒスチジン要求性のTA104株を用い、S9 mix 添加で変異原性試験を行った。溶出液1,000 ml を蒸留後、1/10まで濃縮した試料と500 mlの溶出液を乾固した各々の試料について行った。蒸留濃縮液、乾固試料の変異原性はTA104株の自然復帰His⁺コロニー数(415 rev)と同程度で、いずれの試料でも変異原作用は認められなかった。蒸留試料中にはホルムアルデヒドが、乾固試料中にはメラミンが各々溶出されていると考えられたが、1,000 ml、500 mlの水、4%酢酸溶出液を使っても微生物に対する突然変異誘起能は認められなかった。一方、ホルムアルデヒドは12.5~100 $\mu\text{g}/\text{plate}$ でTA102, TA104株に変異原作用が認められた(Fig. 7)。しかし、通常の使用条件に近い60°の水浸出液で30分間溶出するとホルムアルデヒドの溶出量は0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ である。

TA104株に対するホルムアルデヒドの変異原活性は

Fig. 7. Mutagenic activity of formaldehyde with TA102 and TA104

○—○: TA102 + S9; ●—●: TA102 - S9; △—△: TA104 + S9; ▲—▲: TA104 - S9

The numbers of spontaneous revertants per plate were subtracted: TA102 + S9 = 270, TA102 - S9 = 259, TA104 + S9 = 415, TA104 - S9 = 389. Each point was the average of three plates.

Fig. 7 から 28 rev/ μg で、メラミン食器からのホルムアルデヒド溶出量に対する活性は 0.28 rev/0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となる。1,000 ml の水で溶出すると、ホルムアルデヒドは10 $\mu\text{g}/1,000 \text{ ml}$ で、変異原活性は280 rev/1,000 ml となる。この結果はTA104株の自然復帰コロニー数415 rev/plateより少なく、1,000 mlの水溶出液の変異原性は認められないことになる。又、メラミンについてもTA102, 104株で変異原性を検討したが、変異原性は認められなかった。

ところで、ホルムアルデヒドの代表的な生体影響は、眼や皮膚に対する刺激性があり¹⁸⁾、アレルゲンともなる¹⁹⁾。又、微生物や培養細胞に対して変異原性を示し^{20), 21)}、ホルムアルデヒド蒸気をラットやマウスに吸入させると鼻腔ガンが認められたという報告もある⁷⁾。しかし、ホルムアルデヒド溶液を動物に経口投与した発ガン性の証明はない。しかもヒトに対する発ガン性の疫学的証明もなく、国際ガン研究機関(IARC)の報告²²⁾では、これらの動物実験、変異原性の結果を直ちにヒトに外挿することは不適切であると結論づけている。一方、本物質は土壌、水、大気中にも微量存在する⁶⁾他、多数の食品^{23~5)}にも含まれており、食品及び環境中に広範に分布

している化学物質である。

以上の結果から、今回使用したメラミン食器からのホルムアルデヒド溶出量は通常の加熱処理、酸処理によっても $4\mu\text{g/ml}$ 以下であり、しかも生体内では速やかにギ酸に代謝され、排泄されたり、炭酸ガスと水に分解される²³⁾ことから考えても、食器から溶出するホルムアルデヒドの人体への有害性を危惧することは科学的根拠に乏しいと考えられる。

結 語

業務用、学校給食用として広く使用されているメラミン樹脂製食器を用いて、食器内表面の損傷の有無、浸出液の種類、溶出温度、溶出時間、食器の消毒・乾燥処理、浸出液の酸濃度及び凍結・電子レンジ加熱などにより食器から溶出するホルムアルデヒドの溶出量変化、樹脂の安定性並びに溶出物のサルモネラに対する変異原性について検討した。

1. ホルムアルデヒド溶出量は、溶出温度が高く、溶出時間が長いほど、増加傾向を示した。食品衛生法で定められた基準値 ($4\mu\text{g/ml}$) を越える溶出量は、 95° 、4%酢酸で溶出したときであった。しかし、水、10%エタノール浸出液では、 95° 、60分間の溶出条件下でもホルムアルデヒドの溶出量はこの基準値以下であった。又、水、4%酢酸を浸出液として溶出を繰り返すことによって、ホルムアルデヒド溶出量は著しく減少した。

2. 食器内表面の損傷が進むとホルムアルデヒドの溶出量は増大したが、浸出液に水を使用する限りでは、 $4\mu\text{g/ml}$ を越えることはなかった。又、サンドペーパーで食器内表面の光沢が無くなるまで傷を入れた後、4%酢酸で溶出すると $3.80\sim 7.14\mu\text{g/ml}$ のホルムアルデヒドが検出された。

3. 食器を洗剤で洗浄、水洗、熱湯消毒・熱風乾燥など一連の操作を行った場合、ホルムアルデヒド溶出量は、熱湯消毒 30分間ついで 80° 熱風乾燥 15分間の処理で、無処理時の3分の1以下に減少した。

4. 浸出液の酢酸濃度が高くなるに従ってホルムアルデヒド溶出量は増加した。20%酢酸で溶出したときの食器表面の変化は電子顕微鏡下で、わずかに認められるにすぎなかったが、40、50%酢酸浸出液で溶出すると、表面構造の変化は顕著で、しかもホルムアルデヒド溶出量は最高で $22.68\mu\text{g/ml}$ に増加した。

5. 凍結及び電子レンジで加熱を行ったが、食器自体に物理的変化が生じたり、ホルムアルデヒド溶出量が著しく増加することはなかった。

6. 未使用試料、傷をつけた試料から、カドミウム及び鉛の溶出は認められず、4%酢酸で溶出すると $0.10\sim 0.16\mu\text{g/ml}$ のメラミンが検出された。

7. *S. typhimurium* ヒスチジン要求性 TA104 株に対する変異原性は水、4%酢酸溶出液共に認められなかった。

今回の一連の実験から、適切な製造条件で十分に硬化した高分子縮合体のメラミン樹脂製食器は非常に安定で、通常的使用方法では樹脂の分解により多量のホルムアルデヒドが基準値を越えて溶出し、食品の中に移行する可能性はほとんどなく、わずかに未反応のホルムアルデヒドが溶出する程度であった。ここでいう食品衛生法上の規格基準値は、通常食品添加物などに適用される1日投与最大無作用量に準拠したADIとは無関係のもので、食器から溶出する異物を最小限に抑えることを目的に設定された規格であり、溶出液 (2 ml/cm^2) 中の視覚による検出限界濃度として決められたものである。又、ホルムアルデヒドのヒトに対する経口摂取許容量は、現在まで決定されておらず、それに伴う発ガン性及び遺伝毒性に関する影響も証明されていない。

以上の観点から、メラミン樹脂製食器から溶出するホルムアルデヒドによる食品汚染に関しては、通常的使用方法では食品衛生上の論議の対象にはならないことが結論づけられる。

文 献

- 1) 村橋俊介, 小田良平, 井本 稔編: “プラスチックハンドブック” p. 202~234 (1969) 朝倉書店.
- 2) 山中英明, 菊池武昭, 天野慶之: 日水誌. **43**, 115~120 (1977).
- 3) 山崎裕康, 小笠原裕子, 酒井千恵子, 吉識美保, 牧野和夫, 紀氏健雄, 垣内靖男: 食衛誌. **21**, 165~170 (1980).
- 4) 吉田綾子, 今井田雅示: 同上 **21**, 288~293 (1980).
- 5) 城戸浩三, 佐間忠道, 渡辺忠雄: 同上 **21**, 442~445 (1980).
- 6) 松村年郎, 井上哲男, 樋口英二, 山手 昇: 日化誌. **4**, 540~545 (1979).
- 7) Swending, J., Kerns, W. D., Mitchell, R. J., Gralla, E. J., Pavkov, K. L.: Cancer Res. **40**, 3,398~3,402 (1980).
- 8) 岡田太郎, 本間章市: 昭和49年度厚生科学研究 “熱硬化樹脂製器具の衛生的研究” (1974).
- 9) 山田明男: 生活衛生. **31**, 125~148 (1987).
- 10) Ishiwata, H., Inoue, T., Tanimura, A.: Food Additives and Contaminations **3**, 63~70 (1986).
- 11) Inoue, T., Ishiwata, H., Yoshihira, K.: J. Food Hyg. Soc. Japan **28**, 348~353 (1987).
- 12) 馬場二夫, 楠本一学: 食衛誌. **15**, 17~21 (1969).
- 13) Inoue, T., Ishiwata, H., Yoshihira, K., Tanimura, A.: J. Chromatogr. **346**, 450~452 (1985).
- 14) 馬場二夫, 細川 守, 山田明男: 食衛誌. **28**, 359~363 (1987).
- 15) Maron, D., Ames, B. N.: Mutation Res. **113**, 173~215 (1983).
- 16) 矢作多貴江: 蛋白質, 核酸, 酵素, **20**, 1,178~1,189 (1975).
- 17) 山中すみへ, 佐藤ひろみ, 塩平真理子, 武藤美保子, 西村正雄: 食衛誌. **15**, 475~480 (1974).
- 18) Grant, W. M.: Toxicology of the Eye **2**, (1974).

-
19) Helander, I.: Arch. Dermatol. 113 , 1,433 (1977).	22) Vainio, H., Hemminki, K., Wilbouing, J.: Carcinogenesis 6 , 1,653~1,665 (1985).
20) Egle, J. L.: Arch. Environ. Health 25 , 119~124 (1972).	23) Neely, W. B.: Biochem. Pharmacol. 13 , 1,137~1,142 (1964).
21) Martin, C. N., McDermid A. C., Garner, R. C.: Cancer Res. 38 , 2,621~2,627 (1978).	