

食品容器中のスチレンモノマーについて

Studies on styrene monomer in vessels

of foods

理化学課 鈴木 俊一 白石由美子
志摩 貞夫 大森 茂
師尾 寿子 川越 章善
富所 謙吉

I 緒 言

近年、合成樹脂製の食品容器包装はその特性から広く利用されているが、反面材質中に残留している有害物質も問題になってきている。我々はそれらに関して、合成樹脂の食品容器中のフタル酸エステル、塩化ビニルモノマー、BHT等について一連の調査研究を実施してきたが、今回はポリスチレン(以下PS)食品容器中のスチレンモノマー(以下SM)について検討した。

PS容器は、インスタント食品、乳酸菌飲料、発酵乳、冷菓等の容器として汎用され、その製造方法は、ベンゼンとエチレンから合成されるエチルベンゼンを脱水素して、できたSMを重合させる。PSの安全性については高分子の化合物で毒性のないものと考えられているが、未反応のSMなどの揮発成分の樹脂中残留について考慮されなければならない。この残留した未反応のSMやエチルベンゼン等が多量であると食品にも移行して特異な臭いをつくことがある。SMは沸点145℃の無色透明な液体で芳香性があり、その急性毒性はラットでLD₅₀が5.0g/kgと比較的毒性が小さく、また慢性毒性も少ないとされているが、ポリオレフィン等衛生協議会では、70~100℃の温湯用発泡PSの場合、SMは1,000ppm以下と自主規制を設けている。

今回我々は、分析方法として衛生試験法注解の常法を用いたが、若干改良を加えて好成绩を得るとともに、市販インスタント食品容器34検体についてSMの溶出試験を行なったので報告する。

II 実験方法

1) 装 置

ガスクロマトグラフ：日立073型，FID

2) 測定条件

カラム充填剤

① 20% PEG 20M / Chromosorb WAW

(60~80 mesh) 内径3mm長さ2m ガラスカラム

② 10% Silicone SE-30 / Chromosorb WAW

(60~80 mesh) 内径3mm長さ2m ガラスカラム

カラム温度：①120℃②80℃

試料注入部・検出部温度：170℃

感度：RANGE~10

ATTENUATION ~ 2

キャリアーガス：N₂ ① 3.0 ml/min ② 4.0 ml/min

水素ガス：0.7 Kg/cm²

空気：1.2 Kg/cm²

3) 試 薬

SM標準溶液：東京化成製スチレン（純度99%）1gを精秤し、ジクロルメタンで100mlとし、用時希釈した。

ジクロルメタン：和光純薬製、残留農薬試験用

無水硫酸ナトリウム：同上

エタノール：同上

水：イオン交換水、ガスクロマトグラム上SMピークを妨害する不純物のないことを確認した。

4) 試験溶液の調製

(1) PS容器中のSM

試料0.5gを細切し、共栓試験管に入れ、ジクロルメタンを加えて全量を10mlとする。時々振りまぜて溶解し、試験溶液とする。

(2) 溶出液中のSM

内容物（ラーメン、うどん等）を取り除いたPSカップを軽く水洗いし、100℃の熱湯を満たしふたをして10分間放置する。溶出液を三角フラスコに移し冷水で冷やしたのち、300~400mlを500mlの分液ロードに入れる。ジクロルメタン100ml、50mlで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水してエポレーター（浴温20℃）で約5mlまで濃縮する。濃縮物をK・D濃縮試験管に移し、空気気流（浴温25℃）で1mlまで濃縮し試験溶液とする。

Ⅲ 結果と考察

1. 検量線の作成

SM標準溶液（20 μg/ml）をII-2）の測定条件で2 μlガスクロマトグラフに注入し、得られたガスクロマトグラムが図1である。検量線は直線性を示し、検出限界は容器中で60 ppm溶出液中で0.003 ppmであった。（図2）

図1 SMガスクロマトグラム

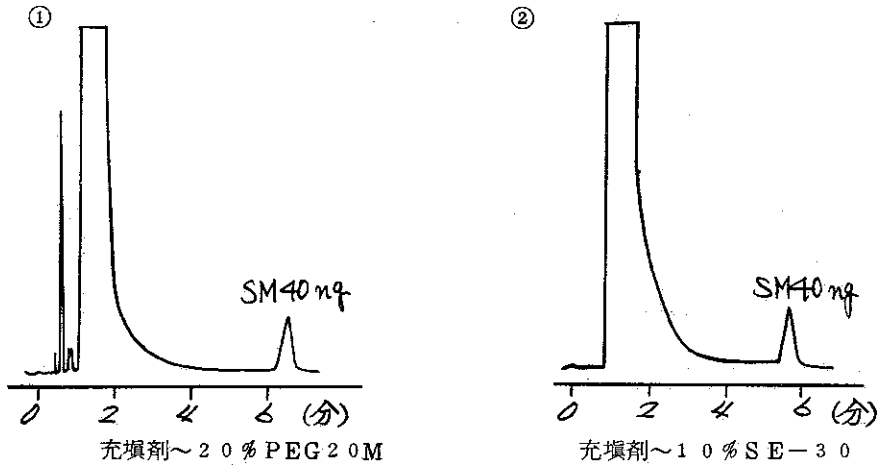
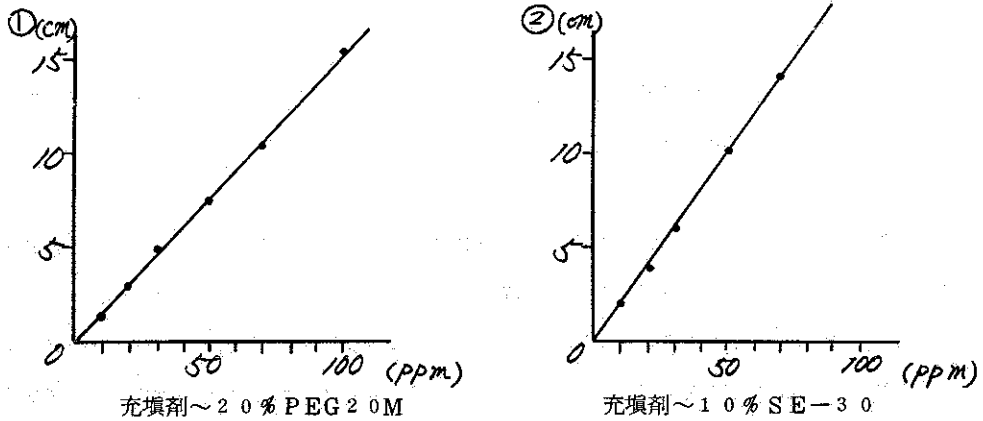


図2 SM検量線



2. PS 容器中の SM

PS中の残留SM検査には、一般にN, N-ジメチルホルムアミドが溶剤として用いられているが^{1) 2)}、試薬の精製(蒸留, 沸点153℃)に手間がかかること, またガスクロマトグラム上, SMより溶媒の保持時間が長く時間を要することなどで, 残留農業試験用ジクロロメタンを使用した。この溶媒は, PS中の他の揮発性物質(トルエン, エチルベンゼン等)を除いてSMのみを検査する時, PSの溶解が非常によく最適であると思われる。試料をII-4)-(1)の操作に従って試験溶液を調製し, 2μl注入して得られたガスクロマトグラムが図3である。

このPSを溶解した試験溶液をガスクロマトグラフに注入すると, ガラスカラムの注入部側に樹脂が固まり, 充填剤の劣化を早めることになりかねない。そこで我々は次のようにして, 試験溶液の調製法を検討してみた。すなわち, 試料0.5gを細切し共栓試験管に入れジクロロメタン約5mlで溶解する。次にエタノールを加えて10mlとしふりまぜると, 溶けていた樹脂が再び固まり, その上澄液をガスクロマトグラフに注入する。この方法では, 直接溶解したのと比較してみてもピークのパターンは変化せず, SMピークの波高も変わりがなかった。カラムの劣化を考

えると、最も適した調製法と考えられる。

3. 溶出液中のSM

試料をII-4) (2)の操作に従って試験溶液を調製し、4 μ l 注入して得られたガスクロマトグラムが図4である。抽出溶媒には、水より下層になるジクロロメタンが抽出操作の際に手早くできるため、以下ジクロロメタンで検討を行なった。

まず、最終段階である空気気流での濃縮は、K・D濃縮試験管に20 μ g/15mlのSMジクロロメタン溶液を入れ、25℃の水浴中空気気流で1mlに濃縮して回収率を求めた。表1のように平均100%と良好な結果が得られたが、乾固すると回収率は0%となり注意を要する。

次に20 μ g/150mlのSMジクロロメタン溶液を20℃、25℃の水浴中、エバポレーターで約5mlに濃縮した後、K・D濃縮試験管に移して空気気流で1mlに濃縮したが、その時の回収率は表2のとおりである。この一連の試験操作においては、エバポレーターの濃縮での損失が一番大きく今後検討の余地があると思われる。また浴温を5℃上昇させて25℃で濃縮すると非常にバラツキがみられ、水浴の温度には注意しなければならない。エバポレーターで乾固すると空気気流の時と同様に損失がみられ、回収率は10%であった。

水400mlに20 μ gのSMエタノール溶液を添加し、1.00ml・5.00mlのジクロロメタンで2回抽出し、エバポレーターと空気気流で濃縮した時の全操作の回収率は表3のとおりである。平均88%であったが、この抽出時だけの回収率は計算上97%、また1回目の抽出で同等の数字が出ており、大部分が抽出されていることになる。

表1 空気気流濃縮回収率

回	回収率	平均
①	102%	100%
②	101%	
③	98%	

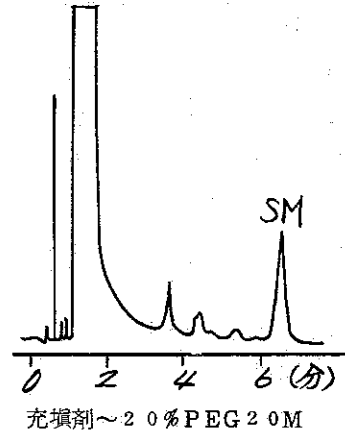


図3 容器のガスクロマトグラム

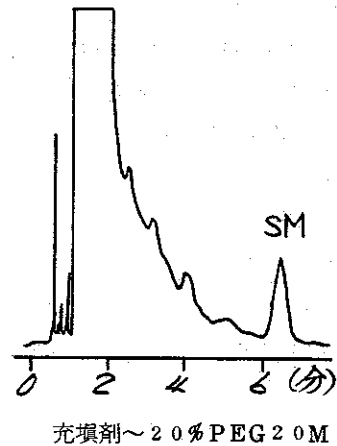


図4 溶出液のガスクロマトグラム

表2 減圧濃縮回収率

回収率(20℃)		回収率(25℃)	
①	91%	①	63%
②	93%	②	95%
③	92%	③	86%
④	85%	④	90%
⑤	92%	⑤	88%
平均 91%		平均 84%	

表3 抽出回収率

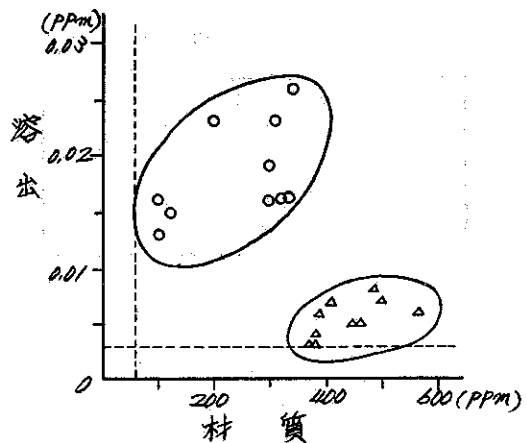
全操作回収率		抽出回収率
①	91%	97%
②	87%	
③	90%	
④	89%	
⑤	85%	
平均 88%		

4. 市販食品の実態調査

市販品のインスタント食品34検体の調査結果を表4に示した。インスタント食品容器には発泡スチロールのものが約半数出回っているが、今回の調査結果では材質中不検出(検出限界60ppm)のものが12検体ありいずれも発泡スチロールであった。材質中で検出された容器の濃度は1000~490ppmであり、いずれも業界の自主規制値である1,000ppm³⁾を下まわっている。またそれらは溶出液でも検出され0.003~0.026ppmであったが、この値もD. D McCollisterが算出した食品中のSMの1日許容量62ppm⁴⁾をはるかに下まわっており問題はないと考えられる。材質と溶出液のSM濃度の関係をプロットしたのが図5である。この図からわかるように、発泡スチロールとそうでないものが2群に分かれている。検体数が少ないので明確には断言できないが、発泡スチロールの場合、材質自体には比較的残留SMは少ないが100℃の熱湯には溶出しやすいし、発泡でないものはその逆であるという傾向が見られる。食品容器ということ考えると、溶出の少ない発泡でない容器が良いと思われるが、材質自体にはSMが多いので何らかの条件で溶出が多くなる可能性もあり、一概には発泡スチロール以外のものがより安全とは決めつけられない。

IV 結 語

- 1 今回我々は、SMの試験法を検討し、インスタント食品容器を中心にその材質試験、溶出試験を行なった。
- 2 材質試験には溶剤としてジクロルメタンを使用し、カラム充填剤の劣化を最小限におさえるためエタノールを加えて樹脂を再び固化する方法が最も適していた。
- 3 溶出試験の操作においては回収率88%と良好な結果が得られたが、エバポレーターでの濃縮時のロスがほとんどで、今後検討の余地があると思われる。



○は発泡スチロール ...は検出限界
図5 材質と溶出の関係

表4. ポリスチレン容器の実態調査結果

品名	食品製造 年 月 日	材質(ppm)	溶出(ppm)
1 ヤきそば A社	51. 12. 17	460	0.005
2 " "	" "	450	0.005
3 ○ ワンタン "	51. 12. 8	nd	nd
4 ○ " "	" "	"	"
5 ○ ラーメン B社	52. 1. 19	"	"
6 ○ " "	" "	"	"
7 ○ " "	51. 12. 10	120	0.015
8 ○ " "	" "	200	0.023
9 ○ " "	52. 1. 13	100	0.016
10 ○ " "	" "	100	0.013
11 ○ ヤきそば "	52. 1. 12	320	0.016
12 ○ " "	" "	300	0.019
13 ○ そ ば "	52. 1. 10	340	0.026
14 ○ " "	" "	310	0.023
15 ○ う どん "	52. 1. 22	300	0.016
16 ○ " "	" "	330	0.016
17 ラーメン C社	52. 1. 11	350	—
18 " "	" "	310	—
19 う どん "	52. 1. 7	570	0.006
20 " "	" "	500	0.007
21 そ ば "	51. 11. 13	390	0.006
22 " "	" "	370	0.003
23 ヤきそば "	52. 1. 7	370	0.003
24 " "	" "	380	0.004
25 ○ ラーメン D社	51. 12. 2	nd	—
26 ○ " "	" "	"	—
27 ○ " "	51. 12. 10	"	—
28 ○ " "	" "	"	—
29 う どん "	51. 11. 4	410	0.007
30 " "	" "	490	0.008
31 ○ ぞう じ "	不 明	nd	nd
32 ○ " "	" "	"	"
33 ○ し る こ "	" "	"	"
34 ○ " "	" "	"	"

○は発泡スチロールである — は妨害ピークのため測定不可能

nd: not detected

4. インスタント食品容器34検体中、材質に残留SMが認められたもの(100ppm~490ppm、検出限界6.0ppm)が22検体あり、それらは溶出液にも検出された(0.003~0.026ppm)が、いずれも自主規制値(1,000ppm以下)、1日許容量(62ppm)を下まわった。

文 献

- 1) 山下哲郎, 桂秀樹, 森陽子: 食品衛生学雑誌, 17187, (1976)
- 2) 日本薬学会: 衛生試験法注解, 518, (1973)
- 3) ポリオレフィン等衛生協議会: オレフィン系およびステレン系合成樹脂製容器包装等に関する自主規制基準, 第1版1974年11月およびポリ衛協第245号(1976年2月13日)までの通知による改訂分
- 4) D. D. McCollister: Food Cosm. Tox., 2, 23-29, (1964)