

分担研究報告書

ポリスチレン製器具・容器等の スチレンダイマー及びトリマーに関する研究

分担研究者 山田 隆 国立医薬品食品衛生研究所
協力研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

ポリスチレン及びスチレン関連樹脂製品における、スチレンダイマー及びトリマーの材質中残存量、溶出傾向、食品への移行について検討した。

試料としてポリスチレン及びABS樹脂、AS樹脂などのスチレン関連樹脂製の器具・容器及びおもちゃを用いた。材質試験は試料を溶媒抽出して精製し、溶出試験は食品擬似溶媒を用いて溶出を行った後抽出及び濃縮し、また、即席食品への移行試験は、調理を行った後抽出及び精製し、それぞれGC-FIDで定量してGC/MSで確認した。

材質中のスチレンダイマー及びトリマーの残存量は、ポリスチレン製品(65検体)では430~28,300 $\mu\text{g/g}$ (平均7,920 $\mu\text{g/g}$)であり、ビーズ発泡成形品(EPS)で低く、一般用ポリスチレン(GPPS)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、押し出し法シート成形品(PSP)ではほぼ同程度で高かった。一方、スチレン関連樹脂製品(26検体)ではND~2,740 $\mu\text{g/g}$ (平均290 $\mu\text{g/g}$)で、1検体を除きEPSよりも低かった。GPPS、HIPS、PSPでは、熱重合法で重合されたポリスチレンを用いるためスチレンダイマー及びトリマーの残存量が高く、EPSや、AS樹脂、ABS樹脂等のスチレン共重合樹脂では、触媒重合法等で重合されたのポリマーを用いるため残存量が低いことが判明した。

食品擬似溶媒による溶出量は、水60°C30分間ではいずれの製品も溶出はみられなかったが、*n*-ヘプタン25°C60分間では、HIPSやスチレンブタジエン共重合樹脂(SB樹脂)で約40 $\mu\text{g/cm}^2$ の溶出がみられた。食品擬似溶媒への溶出は、溶媒の脂溶性の増加とともに増加した。*n*-ヘプタンではHIPSやSB樹脂で特に高い溶出がみられたが、これらに混合されているゴムが溶媒に溶けだしやすいため、同時に溶出したものと考えられた。次いでPSP、さらにGPPSであり、AS樹脂、ABS樹脂等では極めて微量であった。溶出量は、溶出溶媒の極性、材質への浸透性、材質中の残存量及び材質中のゴムの共存等により影響を受けることが示された。

調理による即席食品への移行では、EPS容器では移行はみられず、PSP容器でも生めんやノンフライめんでは移行量が低かったが、油揚げめんでは5.0~62.4 ng/gの移行がみられた。1食あたりのスチレントリマー量は最大で33.8 μg であった。調理によるポリスチレン容器入り即席食品への移行量は、容器中の残存量及び食品の脂肪含量と相関がみられた。

A. 研究目的

食品用ポリスチレン製品中に、分子量が数百程度の未知化合物群が存在することを

見出し、それらがスチレンダイマーの1,2-diphenylcyclobutane、2,4-diphenyl-butene、スチレントリマーの2,4,6-triphenyl-1-

hexene、1-phenyl-4-(1'-phenylethyl) tetra-
alin、スチレンテトラマーの2, 4, 6, 8-tetra-
phenyl-1-octene、スチレンペンタマーの2,
4, 6, 8, 10-pentaphenyl-1-octeneであることを
確認または推定した¹⁾。

スチレンダイマー及びトリマーという化
合物名は、1991年に開催されたWingspread
会議において、内分泌かく乱化学物質とし
て名前が挙げられており²⁾、また世界自然保
護基金(WWF)カナダ、環境庁の中間報告及び
SPEED 98などにもリストアップされている。

ところが、スチレンダイマー及びトリマ
ーについては、スチレンの熱重合反応時に、
副生成物として生成することが報告されて
いるものの^{3), 4)}、ポリスチレン製品中での存
在や、毒性に関する報告はほとんどみられ
ない。

スチレンダイマー及びトリマーがポリス
チレン製品中に存在すること、そしてその
化学構造を明らかにした我々の報告⁵⁾は、刊
行された科学論文としてはおそらく最初の
ものであった。

これらの化合物は分子量が数百で脂溶性
があり、これらを含む器具・容器包装
と食品を直接接触させて使用すると、食品
へ移行することが懸念された。

そこで、これらの化合物のポリスチレン
製またはスチレン関連樹脂製の器具・容器
包装及びおもちゃにおける材質中の存在量、
食品擬似溶媒への溶出傾向、実際の食品へ
の移行量等を明らかにするため、今回の検
討を行った。

B. 研究方法

1. 試料

1) 器具・容器類

一般用ポリスチレン(GPPS)製品 6 検体
耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)製品 6 検体
ポリスチレンビーズ発泡成形品(EPS)
11検体
ポリスチレン押し出し法シート成形品

(PSP)34検体

ポリスチレン製器具(繰り返し使用)

5 検体

アクリロニトリル・スチレン共重合(AS)
樹脂10検体

アクリロニトリル・ブタジエン・スチレ
ン共重合(ABS)樹脂 1 検体

2) おもちゃ

水添型スチレン・イソプレン共重合樹脂
3 検体

スチレン・ブタジエン共重合(SB)樹脂
2 検体

ABS樹脂 10検体

ポリスチレン 2 検体

3) 即席食品

カップラーメン 15検体

カップうどん 3 検体

カップそば 1 検体

カップ焼きそば 3 検体

カップスパゲティ 2 検体

カップスープ 5 検体

カップ入り御飯 3 検体

2. 試薬

1,3-diphenylpropane(1,3-DP)、benzyl *n*-
butyl phthalate(BBP) : 試薬一級、東京化
成工業製

シクロヘキサン、2-プロパノール、アセ
トニトリル : HPLC用、片山化学工業製

n-ヘキサン、エーテル、アセトン : 残留
農薬分析用、片山化学工業(株)製

無水硫酸ナトリウム、エタノール : 残留
農薬分析用、和光純薬工業(株)製

フロリジル : Florisil PR、和光純薬工業
(株)製

n-ヘプタン : 試薬特級、和光純薬工業
(株)製

水 : MILLI-Q SP(Millipore社製)により製
造した超純水。

フィルター : サンプルプレップLCR13-LH、孔
径0.5 μ m、直径13 mm、Millipore社製

3. 装置

水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FID) : HP 5890 Series II, Hewlett Packard社製

ガスクロマトグラフ質量分析計 : ガスクロマトグラフ HP 5890 Series II plus、質量分析計 5972 Series 以上 Hewlett Packard社製

超音波発生装置 : Ultrasonic Cleaners 2510、Branson社製

4. GC測定条件

カラム : DB-1(0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚0.1 μm) J&W Scientific社製を長さ 5 m に切断したもの。

カラム温度 : 50°C → 20°C/min → 250°C

注入口温度 : 220°C、検出器温度 : 260°C

キャリアガス : He、3.3 mL/min

注入量 : 1 μL、スプリット比 : 1:2

5. GC/MS測定条件

注入口温度 : 250°C

インレット温度 : 280°C

キャリアガス : He、3.0 mL/min

イオン化電圧 : 70 eV

イオン加速電圧 : 1.9 kV

測定モード : SCAN

MS測定範囲 : m/z 50~700

スキャン回数 : 1.1/sec

その他はGC測定条件に同じ。

6. 材質試験溶液の調製

試料を細切または粉碎し、その0.5 gにシクロヘキサン-2-プロパノール(1:1)混液10 mLを加え、37°Cで一晩浸漬後、孔径0.5 μmのフィルターでろ過し試験溶液とした。

7. 溶出試験溶液の調製

溶出溶媒はあらかじめ試験温度に加温し、試験片または中に液体を満たすことが出来ない試料の場合は、溶出溶媒を入れた試験管またはビーカーに浸し、容器の場合はその中に溶出溶媒を注いで、溶出試験を行った。試験条件は、溶出溶媒として水を用いた場合には60°Cまたは95°Cで30分間、20%エタノール及び50%エタノールを用いた場

合には60°Cで30分間、*n*-ヘプタンの場合には、25°Cで60分間とした。

水、20%及び50%エタノールでは、溶出液を*n*-ヘキサンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮乾固し、*n*-ヘキサン1 mLに溶解して試験溶液とした。*n*-ヘプタンでは、溶出液を濃縮乾固し *n*-ヘキサン1 mLに溶解して試験溶液とした。

8. 移行試験溶液の調製

8. 1. 試験条件

1) ラーメン、うどん、そば

未調理のめん、調味料、具を容器に入れ、注水線まで熱湯を注ぎ、室温で30分間放置した後、めんとスープを分離して各々ビーカーに移した。但し、生めんの場合は、容器に未調理めんを入れ、熱湯を注いでめんをほぐした後、熱湯を捨て上記の操作を行った。また、ラーメンNo.15については、熱湯を注ぎ電子レンジで2分間加熱した後、室温で28分間放置した。

2) 焼きそば、スパゲティ

未調理めんと具を容器に入れ、注水線まで熱湯を注ぎ、室温で10分間放置した後、めんと棄て汁を分離して各々ビーカーに移した。また、スパゲティNo.1については、上記の試験の他、未調理めんを容器に入れ、電子レンジで3分間加熱して7分間放置した後、ビーカーに移したものをスパゲティNo.1-2とした。

3) スープ

調味料、具を容器に入れ、定められた線まで熱湯を注ぎ、室温で30分間放置した後、中身をビーカーに移した。

4) ご飯類

ライス No.1は、具を容器に入れて注水線まで水を注ぎ、電子レンジで4分間加熱して26分間放置した。ライスNo.2及びNo.3は、具を容器に入れ、電子レンジで3分間加熱して27分間放置した。その後、それぞれ中身をビーカーに移した。

8. 2. 抽出法

1) 液体試料の場合

スープ等は、その200 gを分液漏斗にとり、*n*-ヘキサン 100 mLを加えて緩やかに振とうし、静置後*n*-ヘキサン層を三角フラスコに移した。残った水層に*n*-ヘキサン 100 mLを加え、同様の操作を繰り返した。エマルジョンにより*n*-ヘキサン層と水層の分離が十分でない場合には、エマルジョン部分をビーカーにとり、超音波をかけた。それでも分離が十分でないときは、エマルジョンを分液漏斗に戻し、*n*-ヘキサン抽出を繰り返した。その後得られた*n*-ヘキサン層を三角フラスコに合わせた。

2) 固形試料の場合

めん、ご飯類は、その200 gをビーカーにとり、十分に浸る量の*n*-ヘキサン(100~200 mL)を加え、かくはんしながら超音波を5分間かけた後、*n*-ヘキサン層を分液漏斗に移した。残さに*n*-ヘキサンを加え、同様の操作を繰り返した。得られた*n*-ヘキサン層を合わせ、水 100 mLを加えて振とうし、静置後 *n*-ヘキサン層を三角フラスコに移した。

3) 固液混合試料の場合

ラーメン、うどん、そばなど固形物と液体が混合する場合は、めんとスープに分離した後、めんに入る量の *n*-ヘキサン (100~200mL)を加え、かくはんしながら超音波を5分間かけた。分液漏斗にとったスープに、めんを抽出した*n*-ヘキサン層を加えて緩やかに振とうし、静置後*n*-ヘキサン層を三角フラスコに移した。めんに*n*-ヘキサンを加え、同様の操作を繰り返した後、得られた*n*-ヘキサン層をあわせた。*n*-ヘキサン層と水層の分離が不十分な場合は 1)に準じた。

8. 3. ヘキサン/アセトニトリル分配

上記により得られた*n*-ヘキサン抽出液は、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、濃縮乾固した後、残さに*n*-ヘキサン10 mLを加えて溶解した。この溶液を分液漏斗に移し、*n*-ヘキサン20 mLで洗い込んだ。*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 mLを加えて緩やか

に振とうし、静置後アセトニトリル層をナス型フラスコに移した。*n*-ヘキサン層に*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 mLを加え、同様の操作を繰り返した。アセトニトリル層をナス型フラスコにあわせて濃縮乾固し、残さを*n*-ヘキサン5 mLに溶解した。なお、抽出液の濃縮乾固時の残さが微量の場合には、アセトニトリル分配を省略した。

8. 4. フロリジルカラムによる精製

直径1.5 cmのクロマト管に*n*-ヘキサンを注ぎ、ガラスウールを底部に詰め、フロリジル10 gを*n*-ヘキサンで湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウム 5 gを積層した。これに濃縮液を加え、5%エーテル/*n*-ヘキサン溶液50mLで溶出した。溶出液は濃縮乾固した後、*n*-ヘキサン 1 mLに溶解して試験溶液とした。

9. 定量及び確認

各試験溶液は、表1に示すダイマー2種類及びトリマー4種類を測定対象とし、GC-FIDにより定量を行った。ダイマーまたはトリマーと保持時間が一致するピークについては、それぞれ 1,3-diphenylpropane(1,3-DP)または benzyl *n*-butyl phthalate(BBP)を基準物質として定量し、GC/MS スペクトルによりダイマー及びトリマーであることを確認した。

C. 研究結果及び考察

1. 材質中の残存量

1) 一般用ポリスチレン製品

一般用ポリスチレン(GPPS)製の使い捨てコップ3検体及び総菜用食品パック3検体について分析を行った。

表2に示すように、スチレンダイマーが170~550 μ g/g(平均320 μ g/g)、トリマーが1,520~16,660 μ g/g(平均7,990 μ g/g)、合計で1,520~17,120 μ g/g(平均7,990 μ g/g)が材質中に残存しており、使い捨てコップ1を除くと、残存量は5,000 μ g/g以上と高かった。

そのうち、スチレンダイマーは数%に過ぎず、約95%がトリマーであり、その約2/3が1-phenyl-4-(1'-phenylethyl)tetralinの異性体(T-2~T-4)であった。

2) 耐衝撃性ポリスチレン製品

耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)製の使い捨てコップ3検体、及びカップ焼きそば容器、ヨーグルト容器、豆腐容器各1検体について分析を行った。

表3に示すように、スチレンダイマーが250~980 $\mu\text{g/g}$ (平均450 $\mu\text{g/g}$)、トリマーが7,220~19,600 $\mu\text{g/g}$ (平均10,720 $\mu\text{g/g}$)、合計で7,520~20,200 $\mu\text{g/g}$ (平均11,170 $\mu\text{g/g}$)が材質中に残存していた。この合計量はGPPSよりもさらに高かった。

HIPSにおいても、スチレンダイマーはGPPSと同様に数%に過ぎず、約95%がトリマーであり、その約2/3が1-phenyl-4-(1'-phenylethyl)tetralinの異性体(T-2~T-4)であった。

3) ポリスチレンビーズ発泡成形品

発泡ポリスチレンのうち、ビーズ発泡成形(EPS)の使い捨てコップ1検体、カップラーメン容器5検体、カップスープ容器5検体について分析を行った。

表4に示すように、スチレンダイマーが70~130 $\mu\text{g/g}$ (平均90 $\mu\text{g/g}$)、トリマーが370~770 $\mu\text{g/g}$ (平均560 $\mu\text{g/g}$)、合計で430~880 $\mu\text{g/g}$ (平均650 $\mu\text{g/g}$)が材質中に残存していた。

EPS製品における残存量は900 $\mu\text{g/g}$ 以下と他のポリスチレン製品よりも大幅に低かった。また、ダイマーとトリマーの存在比も数倍程度で、1-phenyl-4-(1'-phenylethyl)tetralinの残存量も低かった。

4) ポリスチレン押し出し法シート成形

発泡ポリスチレンのうち、押し出し法シート成形(PSP)の食品パック2検体、使い捨てどんぶり2検体、食品販売用トレー1検体、カップラーメン容器14検体、カップうどん容器4検体、カップそば容器1検体、

カップ焼きそば容器4検体、カップスパゲティ容器3検体、カップ入り御飯容器3検体について分析を行った。

表5に示すように、スチレンダイマーが180~560 $\mu\text{g/g}$ (平均300 $\mu\text{g/g}$)、トリマーが4,280~17,550 $\mu\text{g/g}$ (平均8,400 $\mu\text{g/g}$)、合計で4,650~18,110 $\mu\text{g/g}$ (平均8,700 $\mu\text{g/g}$)が材質中に残存していた。

ダイマーおよびトリマーの合計量、存在比ともに、GPPSと同程度であった。

5) スチレン関連樹脂製器具類

アクリロニトリル・スチレン共重合(AS)樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂及びポリスチレン樹脂製の繰り返し使用する器具類を対象とした。AS樹脂としては、マグカップ及びピッチャー各2検体、箸、箸箱のふた、おろし器のおろし板、ボウル、しょうゆ入れ、密閉容器各1検体、ABS樹脂としては、箸箱の本体1検体、ポリスチレンとしては、マグカップ2検体、箸、おろし器の本体、油引きの本体各1検体について分析を行った。

表6に示すように、AS樹脂ではスチレンダイマーが20~170 $\mu\text{g/g}$ (平均60 $\mu\text{g/g}$)、トリマーが10~490 $\mu\text{g/g}$ (平均160 $\mu\text{g/g}$)、合計で50~660 $\mu\text{g/g}$ (平均220 $\mu\text{g/g}$)、ABS樹脂ではスチレンダイマー及びトリマーともに検出されず、ポリスチレンではスチレンダイマーが320~1,080 $\mu\text{g/g}$ (平均520 $\mu\text{g/g}$)、トリマーが3,720~27,220 $\mu\text{g/g}$ (平均12,660 $\mu\text{g/g}$)、合計で4,060~28,300 $\mu\text{g/g}$ (平均13,180 $\mu\text{g/g}$)が材質中に残存していた。

AS樹脂及びABS樹脂製品の残存量は低かったが、ポリスチレン製器具類の残存量は高く、中でもおろし器本体の28,300 $\mu\text{g/g}$ は今回の調査で最も高い残存量であった。ポリスチレン製と記載されていた器具類の大部分はGPPSであったが、一部はHIPSの可能性も考えられた。

6) スチレン関連樹脂製おもちゃ

水添型スチレン・イソプレン共重合樹脂、スチレン・ブタジエン共重合樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂及びポリスチレン樹脂製のおもちゃ10種類17検体(表7)について分析を行った。

表8に示すように、水添型スチレン・イソプレン共重合樹脂ではスチレンダイマーは検出されず、トリマーが $nd \sim 670 \mu g/g$ (平均 $220 \mu g/g$)、ABS樹脂ではダイマーが $nd \sim 130 \mu g/g$ (平均 $50 \mu g/g$)、トリマーが $nd \sim 390 \mu g/g$ (平均 $130 \mu g/g$)、合計で $nd \sim 510 \mu g/g$ (平均 $190 \mu g/g$) であり、いずれも残存量は低かった。

スチレン・ブタジエン共重合樹脂ではスチレンダイマーが $nd \sim 80 \mu g/g$ (平均 $40 \mu g/g$)、トリマーが $130 \sim 2,660 \mu g/g$ (平均 $1,400 \mu g/g$)、合計で $130 \sim 2,740 \mu g/g$ (平均 $1,440 \mu g/g$) であり、ガラガラ3はやや高い値を示した。

一方、ポリスチレンでは、ダイマーが $300 \sim 380 \mu g/g$ (平均 $340 \mu g/g$)、トリマーが $8,140 \sim 13,660 \mu g/g$ (平均 $10,900 \mu g/g$)、合計で $8,520 \sim 13,960 \mu g/g$ (平均 $11,240 \mu g/g$) であり、使い捨て容器類と同様に高い残存量であった。これらのポリスチレンも多くはGPPS製と考えられた。

7) 材質中の残存量のまとめ

ポリスチレン及びスチレン関連樹脂製品材質中のスチレンダイマー及びトリマー残存量を表9にまとめた。

ポリスチレン製品のうち、一般用ポリスチレン(GPPS)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、押し出し法シート成形(PSP)では、 $1,520 \sim 28,300 \mu g/g$ と高い残存量であった。また、これらの製品では、スチレンダイマー及びトリマーの約95%がトリマーであり、その2/3が1-phenyl-4-(1'-phenylethyl) tetralinであった。

これらのことから、GPPS、HIPS、PSPでは、副生成物として環状トリマーを生成しやすい、熱重合により重合されたポリスチレン

を原料としていることが示唆された。

一方、ポリスチレンビーズ発泡成形(EPS)、及びAS樹脂、ABS樹脂、水添型スチレン・イソプレン共重合樹脂では、残存量が $ND \sim 990 \mu g/g$ と低く、しかもダイマーおよびトリマーの存在比が数倍程度であることから、環状トリマーの生成が少ない触媒重合等の重合法により重合されたポリスチレンを原料としていると考えられた。

2. 食品擬似溶媒による溶出

1) ポリスチレン試験片による溶出試験
スチレンダイマー及びトリマーの含有量がほぼ同程度の、一般用ポリスチレン(含有量 $10,060 \mu g/g$)、耐衝撃性ポリスチレン($8,920 \mu g/g$)及び発泡ポリスチレン(PSP)($9,730 \mu g/g$)の試験片を用い、食品擬似溶媒による溶出試験を行った。

表10に示すように、いずれの試料も、溶出溶媒として水を用いた場合には、スチレンダイマー及びトリマーの溶出はみられず、また20%エタノールでは、T-1のみが $0.01 \sim 0.02 \mu g/cm^2$ 溶出した。一方、50%エタノールでは、T-1はいずれも $0.04 \sim 0.07 \mu g/cm^2$ であったが、耐衝撃性ポリスチレンからは、T-2及びT-3も 0.04 及び $0.06 \mu g/cm^2$ 溶出した。

脂肪性食品の擬似溶媒である*n*-ヘプタンによる溶出試験では、GPPSからはT-1、T-2、T-3の合計 $0.38 \mu g/cm^2$ 検出されたが、PSPからはT-1 $2.5 \mu g/cm^2$ 、T-3 $2.1 \mu g/cm^2$ をはじめ、トリマーが $6.1 \mu g/cm^2$ 、ダイマーが $0.26 \mu g/cm^2$ の合計 $6.4 \mu g/cm^2$ 検出された。さらに、HIPSからは、測定した6種類のダイマー及びトリマーすべての溶出が確認され、トリマーが $43.9 \mu g/cm^2$ 、ダイマーが $0.86 \mu g/cm^2$ 、合計 $44.8 \mu g/cm^2$ に達した。

このように、スチレンダイマー及びトリマーの溶出は、溶出溶媒の脂溶性が高いほど溶出量が高く、また、20%及び50%エタノールでは、直鎖状トリマーの溶出が中心であり、脂溶性が低い溶媒では環状トリマーは溶出しにくいことが示された。

一方、*n*-ヘプタンでは、環状トリマー及びダイマーの溶出が認められ、また、ポリスチレンの種類により溶出量に極めて大きな差がみられ、最も溶出量が多いHIPSと、PSP、GPPSでは、ほぼ1桁ずつの差があった。

HIPSは、ゴムが添加されているため脂溶性溶媒に浸食されやすいこと、また、PSPでは、表面が平滑ではなく実質的な表面積がより大きいこと、材質が粗であるため溶媒が若干浸透することなどにより、GPPSよりも溶出量が高くなったものと推定された。

2) スチレン関連樹脂製器具及びおもちゃからの溶出

AS樹脂、ABS樹脂、ポリスチレン製の器具及びおもちゃについて、水60℃30分間及び*n*-ヘプタン25℃60分間で溶出試験を行った。

水を用いた場合には、いずれの試料もスチレンダイマー及びトリマーの溶出は認められなかった(表11及び12)。

一方、*n*-ヘプタンを用いた場合には、表13及び14に示すように、AS樹脂、ABS樹脂、水添型スチレン・イソプレン共重合樹脂では、溶出が認められないか30 ng/cm²以下であった。しかし、ポリスチレン製品ではすべての検体で溶出が見られ、その大部分は125.9~277.1 ng/cm²の範囲であったが、ガラガラ2は1,842ng/cm²と高かった。前者はGPPSの試験片における溶出とほぼ一致しており、これらもGPPSであることが裏付けられた。また、後者は、若干ゴムが添加されたHIPSと判断された。

さらに、スチレンブタジエン共重合樹脂のガラガラ3では39,364ng/cm²の溶出が認められた。材質濃度は2,740μg/gとGPPS等より低いにもかかわらず、HIPSの試験片と同程度の溶出を示した。これは、スチレンと共重合しているブタジエンが*n*-ヘプタンにより浸食され、スチレンダイマー及びトリマーの溶出を促進したためと推定された。

3. 調理による即席食品への移行

ポリスチレン容器入り即席食品32種類について、調理を行ったのちの食品中のスチレンダイマー及びトリマー量の分析を行った。使用した即席食品の種類、容器の材質、表面積、容量、ふたの材質、内容物のタイプ、脂質含量、味付けなどを表15に示した。また、これらの即席食品容器の材質中濃度及び食品への移行量の測定結果を表16に示した。

1) 各種即席食品中の移行量

ダイマー及びトリマーのうち検出頻度が高かったのは、テトラリン環をもつトリマーのT-3で、19検体から5.0~25.4 ng/g、次いで直鎖トリマーのT-1が14検体から5.0~19.2 ng/gであり、トリマー全体では21検体から5.0~62.4 ng/gが検出された。一方、スチレンダイマーは、いずれの試料からも検出されなかった。

製品別では、ラーメンは、ロットの異なる2検体を含む15種類16検体について測定を行ったところ、11検体からトリマーが検出された。ラーメンへの移行量はnd~62.4 ng/g(平均11.5 ng/g)、1食あたりに換算すると0~33.8μg(平均25.7μg)であった。一方、うどん及びそばは、4検体すべてから12.2~46.0 ng/g(平均25.7 ng/g)のトリマーが検出され、1食あたり6.3~23.9μg(平均12.9μg)であった。

焼きそばは、3検体中2検体から28.0及び42.3 ng/gのトリマーが検出され、3検体の平均は23.4 ng/gであった。焼きそばへの移行濃度は、うどんと同程度に高かったが、1食の重量が約300gと軽いため、1食あたりでは0~12.5μg(平均7.0μg)であった。

スパゲティでは、熱湯を加えて調理した2検体からはいずれも検出されなかった。しかし、そのうち1検体について、表示に従い電子レンジで調理したところ、14.8 ng/g、1食あたり2.8μgのトリマーが検出された。

スープは、和風の豚汁、なめこ汁、洋風

のミネストローネ、クラムチャウダー、オニオングラタンの5種類について測定したが、いずれも移行は認められなかった。

ご飯類は、乾燥した具に水を加えて電子レンジ加熱する五目めし、パックに入ったご飯や具を容器中で電子レンジ加熱する中華丼及びかゆの3種類について測定した。トリマーが五目めしで42.8 ng/g、中華丼で5.7 ng/g、かゆで7.6 ng/g(平均18.7 ng/g)検出され、1食あたり7.6 μg、2.0 μg及び1.8 μg(平均3.8 μg)であった。

以上のように、今回分析対象とした即席食品の中では、ラーメン、うどん、焼きそば、御飯類で、検出頻度が高く、また移行量の高いものがみられたが、スープ類からは検出されなかった

2) 容器の材質と移行量

即席食品のポリスチレン容器は、表15に示すように、EPSが9検体、HIPS及びPSPが1検体、外側がHIPSで内側がPSPの貼り合わせが18検体、その内側にさらにHIPSが貼ってあるもの3検体、外側がPSPで内側がHIPSが1検体であった。

これらの容器材質中のダイマー2種類、トリマー4種類の合計残存量は、EPSでは430~760 μg/gと低かったが、その他のPSPやHIPSの容器では4,820~15,220 μg/gと高い値を示した。

EPS容器入りの、ラーメンNo. 1~No. 3及びスープNo. 1~No. 5は、食品への移行が認められなかったが、これは、容器材質中のスチレンダイマー及びトリマーの残存量が低いためと考えられた。

一方、PSP単独またはHIPSとの貼り合わせ容器の場合は、食品への移行量がnd~62.4 ng/gと幅があるものの、大部分の食品で移行がみられた。また、食品と接触する面がPSP及びHIPSのいずれでも、移行量の差異は認められなかった。

一方、焼きそばNo. 1は、今回の調査ではただ1つのHIPS単層の容器であった。HIPS

は、食品擬似溶媒による溶出試験において、脂溶性溶出溶媒で高い溶出がみられたが、焼きそばにおいては、めんへの移行はみられなかった。

3) めんの種類と移行量

PSP製容器は材質中のダイマー及びトリマーの含量が高く、食品への移行量が高いものがみられた。しかし、めんの処理法により、生めん及びノンフライめんを用いたラーメン及びスパゲティでは、容器中のダイマー及びトリマー濃度が高いにもかかわらず、移行量はいずれも定量限界程度またはそれ以下であった。

一方、揚げめんを使用するラーメン、うどん、そば、焼きそばでは、PSP製容器のすべての試料で、5.3~62.4 ng/g(平均25.8 ng/g)の移行がみられた。

これらの食品について、表示された脂肪含量を比較すると、生めんやノンフライめんでは4.2~11.2%であったが、揚げめんでは13.4~27.6%と高かった(表15)。

以上より、生めんやノンフライめんでは、熱湯注入時のスープやめん中の脂肪含量が低いため、ダイマー及びトリマーの移行量が低く、一方揚げめんでは脂肪含量が高いため、移行量も高くなったものと推定された。また、めんの味付けとの関連は特に認められなかった。

4) 電子レンジ調理

今回分析した即席食品の多くは、熱湯を注いで放置することにより調理するように表示されていた。しかし、ラーメンNo. 15、御飯類 No. 1~3では電子レンジ調理が、またスパゲティNo. 1では熱湯調理と電子レンジ加熱の両方が表示されていた。そこで、これらの試料について、移行試験に示した条件で電子レンジ調理を行った。なお、調理時間は表示より若干長めにとった。

その結果、スパゲティNo. 1の場合、熱湯調理(No. 1-1)では移行は認められなかったが、3分間レンジ加熱(No. 1-2)では12.2 ng

/gのトリマーが検出され、電子レンジ加熱の方が熱湯調理よりも移行しやすいことが示された。

また、乾燥品に水を加えて4分間加熱した御飯類No. 1で42.8 ng/g、パックされた御飯類を3分間レンジ加熱したNo. 2及びNo. 3で5.7及び7.6 ng/gの移行が認められた。

電子レンジ加熱の温度では、ポリスチレンが分解してダイマー及びトリマーが生成することは考えられず、電子レンジ加熱の方が調理温度が高くなること、食品の脂肪層が直接容器と接触することなどにより移行が増加するものと推定された。

一方、ラーメンNo. 15は、熱湯を注いでから2分間レンジ加熱した移行量が13.3 ng/gであり、電子レンジ調理にもかかわらず、特に高くはなかった。容器の材質濃度が低めであることも一因と思われるが、その理由は不明であった。

D. 結 論

ポリスチレン製品中のスチレンダイマー及びトリマーの残存量は、熱重合で合成されたポリマーを用いるGPPS、HIPS、PSPでは約5,000 μ g/g以上と高く、触媒重合のEPSや、スチレン共重合樹脂のAS樹脂、ABS樹脂等では数100 μ g/gと低いことが明らかとなった。

これらのポリスチレン及びスチレン関連樹脂から食品擬似溶媒への溶出は、溶媒が水の場合はいずれも溶出はみられなかったが、脂溶性の増加とともに溶出も増加し、*n*-ヘプタンでは、HIPSやSB樹脂で特に高い溶出がみられた。溶出量は、溶出溶媒の極性、材質への浸透性、材質中の残存量及び材質中のゴムの共存等の影響を受けることが示された。

また、調理によるポリスチレン容器から即席食品への移行は、容器材質中の残存量が低いEPSでは認められなかった。一方、容器中の残存量が高いPSPでは移行が認められ、移行量は材質中の残存量とともに食品の脂

肪含量に対して相関がみられた。

このようにポリスチレン製品、特にGPPS、HIPS、PSPでは、材質中の残存量が1%程度と高く、脂肪を含有する食品にはスチレントリマーが移行することが判明した。しかし、熱湯を用い脂肪を含有する即席食品においても、その移行量は一食あたり40 μ g以下であった。

E. 参考文献

- 1) 河村葉子, 杉本直樹, 武田由比子, 山田 隆: 食衛誌. 39, 110~119 (1998).
- 2) Colborn, T., Dumanoski, D., Myers, J. P.: "Our Stolen Future", p. 253 (1996), The Penguin Group, New York.
- 3) Mayo, F. R.: J. Amer. Chem. Soc. 90, 1289~1295 (1968).
- 4) Kurze, V. J., Stein, D. J., Simak, P., Kaser, R.: Angew. Chem. 12, 25~41 (1970).

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 河村葉子, 河村麻衣子, 武田由比子, 山田 隆: 食衛誌. 39, 199~205 (1998).
- 2) 河村葉子, 西 暁子, 前原玉枝, 山田 隆: 食衛誌. 39, 390~398 (1998).