

研究要旨

ポリスチレン食器、食品包装材料等からのスチレンダイマー・トリマーの擬似溶媒を用いた溶出試験を行い、またポリスチレン容器からの即席食品へのダイマー・トリマーの移行について検討した。

溶出試験において、抽出溶媒別に平均溶出量をみると、ダイマー・トリマーとも水<20%エタノール<50%エタノール<n-ヘプタンの順に増加していく傾向がみられ、材質別では、GPPS<PS foam (EPS<PSP) <HIPS の順で溶出量が高かった。

また、スチレンダイマーの溶出量<トリマーの溶出量の傾向がみられ、さらに直鎖状トリマー<環状トリマーの傾向がみられた。

即席食品への移行は、すべてスチレントリマーで、食品の脂質含有量が高いほど移行量が多かった。

1. 研究目的

ポリスチレンは、スチレンを重合して得られるポリマーで国内生産量も 200 万トンを超える (1995 年) 汎用合成樹脂である。単重合体である一般用ポリスチレンや重合時に合成ゴムを添加した耐衝撃性ポリスチレンなど種類も多く、また使い捨てカップ、弁当容器、即席めんの容器など食品用器具・包装材料に広く使用されている。

ポリスチレンの熱重合時や成形時の副生成物として考えられているスチレンダイマー・トリマーは、内分泌攪乱物質として疑われた経緯があった。そのため本研究では、ポリスチレン食器、食品包装材料等からのスチレンダイマー・トリマーの擬似溶媒を用いた溶出試験を行い、またポリスチレン容器からの即席食品への移行について検討した。

2. 研究方法

2-1. 分析対象物質

分析対象としたスチレンダイマーおよびトリマーは下記の 8 種類である。

ダイマー

D-1 1,3-Diphenyl propane(DPP)

D-2 2,4-Diphenyl-1-butene

D-3 trans-1,2-Diphenylcyclobutane

トリマー

T-1 2,4,6-Triphenyl-1-hexene

T-2 1-Phenyl-4-(1'-phenylethyl)tetralin

T-3 1-Phenyl-4-(1'-phenylethyl)tetralin
(two isomer)

T-4 1-Phenyl-4-(1'-phenylethyl)tetralin

以下、対象物質はD-1~3 およびT-1~4 の略号を用いる。

標準溶液は、関東化学社製のスチレンダイマーおよびトリマー標準混合溶液 (ダイマー、トリマー各、全量として 10ppm) を使用した。適宜、水質分析用ヘキサンまたは2-プロパノール等で希釈して使用した。

2-2. 試料

食器、食品包装材料等材質が分かるもの (47 試料)、ポリスチレンと疑わしき食器、食品包装材料等 (20 試料) の計 67 試料。

食品等充填されているものは、内容物を取り出し、軽く水で洗浄した後、試料とした。

2-3. 測定条件

河村ら^{1) 2) 3) 4)}の報告に準拠し、基本的にGC-FIDで定量し、GC-MSで確認を行った。

GC測定条件

装置: Hewlette Packard 社 HP 6890

カラム: DB-1 (0.25mm i.d.×5m, 膜厚 0.1μm)

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

キャリアーガス: He 3.0mL/min (定流量)

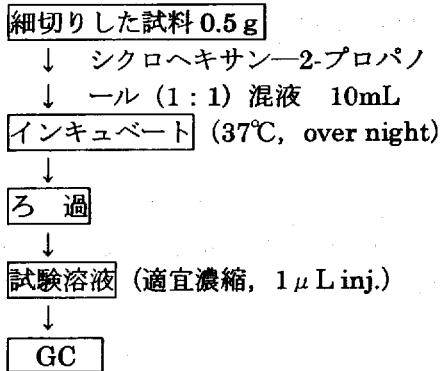
注入量: 1 または 2μL (スプリットレス)

GC-MS測定条件

装置：Hewlette Packard 社 HP 5989
カラム：HP-5MS (crosslinked 5%
PH ME siloxane)
(0.25mm i.d.×30m, 膜厚 0.25 μ m)
カラム温度：100 $^{\circ}$ C (3min) -10 $^{\circ}$ C/min
-280 $^{\circ}$ C (5min)
注入口温度：250 $^{\circ}$ C
キャリアーガス：He 1.0mL/min (定流量)
注入量：1 μ L (スプリットレス)
測定モード：SCAN
イオン化電圧：70eV
スキャン回数：0.9/sec

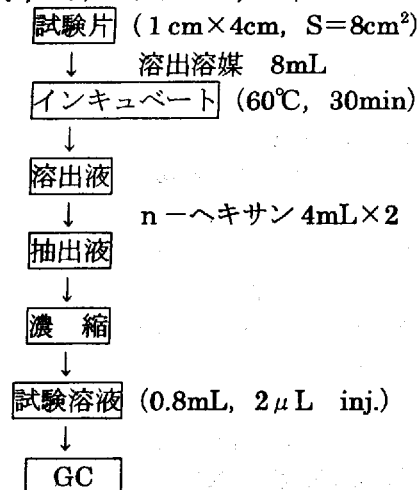
上記条件における標準溶液のクロマトグラムを図1, 2に, また GC-FID における検量線を図3に示した。

2-4. 材質試験

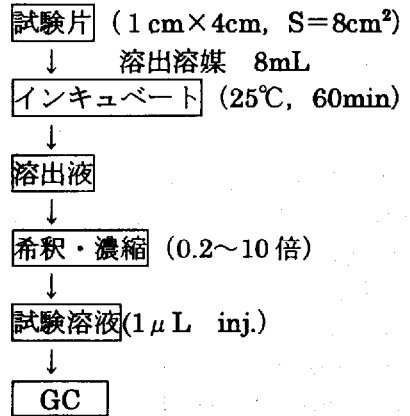


2-5. 溶出試験

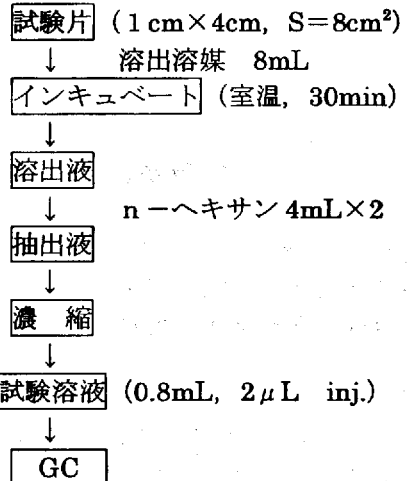
2-5-1) 水, 20%エタノール, 50%エタノール



2-5-2) n-ヘプタン



2-5-3) 熱湯 (95 $^{\circ}$ C)



2-6. 即席食品 (めん類, ワンタン) の分析 河村らの報告^{3) 4)}に準拠して分析を行った。

1) やきそば, スパゲッティ

未調理めん (生めんを含む), 調味料, 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, めんと捨て汁を分離した。

2) うどん, ラーメン, ワンタン

未調理めん (生めんを含む), 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, うどんの具 (油あげ), スープを分離した。

3) スープ, 捨て汁は, その200gを分液ロートにとり, n-ヘキサン 100mLを加え, 緩やかに振とうし, n-ヘキサン層を分取した。さらに水層にn-ヘキサン 100mLを加え同様に操作し, n-ヘキサン層を合わせた。

4) めん, 具 (油あげ) は, その100gまたは全量をビーカーにとり, 十分に浸る量のn-ヘキサン (100~200mL)を加え, 攪拌し

超音波に 5 分間かけた。n-ヘキサン層を分取し、さらに残さに n-ヘキサン (100~200 mL) を加え、同様に操作し、n-ヘキサン層を合わせた。

5) 3), 4) で得られた n-ヘキサン層は硫酸ナトリウムを約 10 g 加え脱水後、濃縮乾固した。残さは n-ヘキサン 10 mL で溶解し、さらに n-ヘキサン 20 mL で分液ロートに洗い込んだ。n-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 mL を加え緩やかに振とうし、静置後アセトニトリル層をナス型フラスコに分取した。さらに n-ヘキサン層に n-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 mL を加え同様に操作し、アセトニトリル層を合わせた。アセトニトリル層は濃縮乾固し、残さは n-ヘキサン 5 mL に溶解した。

6) 直径 1 cm, 長さ 30 cm のクロマト管にフロリジル 3 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約 2 g を積層した。これに先に得た n-ヘキサン抽出液を負荷し、5% エーテル-n-ヘキサン 30 mL で溶出した。溶出液は濃縮乾固後、n-ヘキサン 1 mL に溶解して試験溶液とし、GC-FID, GC-MS で測定、確認した。

3. 結果および考察

3-1. 試料の材質的分類

ポリスチレンは、その用途、性状から大きく 3 種類のタイプに分類される^{2) 5)}。

- ① GPPS: 一般用ポリスチレン
さらにポリスチレンを縦横方向に延伸加工したシートの二次加工製品を (OPS) という。
- ② HIPS: 耐衝撃性ポリスチレン
- ③ PS foam: 発泡ポリスチレン
さらに成形法の違いから、EPS, PSP の 2 種類に分けられる。

以下、材質については上記の略号を用いる。

食器、食品包装材料等でポリスチレン、スチロール樹脂など表示があるもの、または発泡スチロール等明らかにポリスチレン製品と判断できる試料 (47 試料) および表示等がなく、ポリスチレンと判断ができない試料に関しては、材質試験を行いポリスチレンと確認した試料 (未知 20 試料中 4 試料、以下 4/20 のように記す)、計 51 試料を上記の分類法で分類した (図 4)。

また、スチレン系の合成樹脂として、AS 樹脂 (アクリロニトリルとスチレンとの共重合体)、ABS 樹脂 (アクリロニトリル、ブタジエン、スチレンの重合体) があり、それぞれ 1 試料および 2 試料について検討した。

3-2. 材質試験

材質試験は、試料に材質表示がなく、ポリスチレンと判断できないものに対して行った。該当する 20 試料中、ポリスチレンと判定できたものは、4 試料であった。

また、スチレン系樹脂である AS 樹脂、ABS 樹脂について試験したがスチレンダイマー・トリマーとも検出限界 (5 ng/g) 以下であった。

その理由として、① AS 樹脂と ABS 樹脂は、一般用ポリスチレン (GPPS) の欠点である耐薬品性を強化した樹脂であるため⁶⁾ にポリスチレンと同様組成の溶媒では、材質試験に不十分であること、② アクリロニトリル等の他剤との共重合体であるために、スチレンの単重合体からなるポリスチレンと比べ、ダイマー・トリマーが生成する確率が低くなること等が考えられた。

3-3. 溶出試験

本試験は、材質表示等のある食器類、食品包装材料 (47 試料) および材質試験においてポリスチレンと判定できた試料 (4 試料) の計 51 試料について行った。図 5 に代表的な GC-FID クロマトグラムを、また全結果を表 1-1~7 に示す。

抽出溶媒別によるスチレンダイマー・トリマーの検出率を図 6 に、平均溶出量を図 7 に示す。

水においては、全試料とも検出限界 (0.01 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) 以下であった。

20% エタノールにおいては、ダイマーは検出されなかったが、トリマーは、51 試料中 4 試料から検出され、その材質はすべて HIPS (4/29) であった。その溶出量は、0.02~0.09 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

50% エタノールでは、17 試料 (17/51) よりダイマーが 0.01~0.10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 検出されたが、GPPS からは検出されなかった。17 試料中 7 試料が PS foam (7/18, 0.01~0.10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) で、10 試料が HIPS (10/29, 0.01~0.10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) であった。検出したダイマーは、D-2, D-3 で D-1 はどの試料からも検

出されなかった。トリマーについては、47試料(47/51)から検出された(0.01~0.76 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。GPPS(4試料)およびHIPS(29試料)においては、全試料から溶出がみられ、それぞれ溶出量は、0.02~0.07 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、0.02~0.71 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。溶出がみられなかった4試料は、PS form-EPS(4/6)であった。他のEPS 2試料の溶出量は、0.03、0.05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と、PS form-PSP(12)の溶出量(0.02~0.63 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、平均0.13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)と比べ、低かった。

n-ヘプタンによるダイマーの溶出は、GPPS(4試料)を除く、PS form(18/18)、HIPS(29/29)全47試料(47/51)から0.01~4.11 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。前者の溶出量は、0.02~2.58 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、後者は0.01~4.11 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。ダイマーを検出した47試料中、D-1を検出した試料は7試料に過ぎなかった。

また、トリマーについては、全51試料から0.08~73.68 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のトリマーが検出された。直鎖状トリマーであるT1の溶出量は、環状トリマーのT2~4の溶出量に比べ低かった。材質別では、PS form-EPSで0.08~0.98 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、PS form-PSPで1.31~26.44 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、HIPSで0.20~73.68 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ さらにGPPSでは0.10~0.19 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。n-ヘプタンはポリスチレンと同系の炭化水素系の溶媒であり、相溶性がよいため他の溶出溶媒の結果よりも高くなったと思われた。

AS樹脂およびABS樹脂については、どの溶出溶媒においても溶出はみられなかった(表1-7)。

3-4. 即席食品におけるスチレンダイマー・トリマーの移行

3-4-1. 試料

河村らの報告³⁾⁴⁾に準じ、即席食品の麺類、ワンタンについて、スチレンダイマー・トリマーの移行について調べた。

試料は、スパゲッティ、やきそば、ワンタン、うどん、ラーメン(生めん、ノンフライめん)等の7品目で、それぞれ、主食部分(めん、具)およびスープ、捨て汁について分析を行った。試料の基礎データを表2に示す。

3-4-2. 分析対象物質

分析対象とするスチレン類は、D-2、D-3、T-1~4とし、GC-FIDで測定したが、T-1近傍に夾雑物ピークが存在するため、T-1については、他の検出ピークの確認と同時にGC-MSで定量した。カラムおよびカラム長を変更することでT-1を分離し定量することが可能となった。

3-4-3. 添加回収実験

調理後、めん、スープと分離した後、スチレンダイマーおよびトリマーを全量として2 μg ずつ添加し、回収率を求めた。

回収率は、ダイマーで83.4~89.4%、トリマーで81.1~93.9%であった。

3-4-4. スチレンダイマー・トリマーの移行量 スチレンダイマー・トリマーの食品への移行量を表3に示す。

全7試料でダイマーは検出されなかったが、主食にあたるめん、ワンタン等からT-1はすべて検出された(1.6~3.1 ng/g)。T-2、T-3、T-4もそれぞれND(<1.0 ng/g)~2.4 ng/g 、ND~2.9 ng/g 、NDであったが、全試料からピークは認められており、トリマーの移行が確認された。

スープ、捨て汁においてはT-1(3/7)、T-3(2/7)のみが検出されたが、単位gあたりの移行量はめんより少なかった。このことは、めん表面の油膜に多くスチレントリマーが移行していると考えられた。

具の油あげについては、T-1のみが5.0 ng/g 検出された。T-3においてはピークを認めるものの検出限界であった。

また、1食あたりのスチレントリマーの全溶出量は、0.43~2.61 μg であった。

今回の分析では、河村らの報告³⁾⁴⁾より移行量は、全体的に少なかった。しかし、試料において脂質量が増加するほど、溶出量も増加傾向にあり相関性がみられた(図8)。

さらに同一ロットの容器を用い、ダイマー・トリマーの移行試験と同じ条件(95℃熱湯、30分室温放置)で溶出試験を行った(2-5-3参照)ところ、ダイマーおよびトリマーは容器のみから溶出しなかった(表2)。

この溶出試験の結果から、スチレンダイマーおよびトリマーは、食品中の脂質を媒介としてポリスチレン容器の表面から溶出し、めん等に移行することが考えられた。

また、今回試料としたポリスチレン容器の食品接触面の材質は、すべて PS foam-PSP であり、溶出試験の結果からも分かるように、EPS に比べダイマーおよびトリマーは溶出し易い材質である。よって、EPS 製品の内容物への移行は、より少なくなることが予想された。

4.まとめ

溶出試験において、抽出溶媒別に平均溶出量をみると、ダイマー・トリマーとも水<20%エタノール<50%エタノール< n-ヘプタンの順に増加していく傾向がみられ、材質別では、GPPS<PS foam (EPS<PSP) <HIPS の順で溶出量が高かった。

また、スチレンダイマーの溶出量<トリマーの溶出量の傾向がみられ、さらに直鎖状トリマー<環状トリマーの傾向がみられた。

即席食品への移行は、すべてスチレントリマーで、食品の脂質含有量が高いほど移行量が多かった。

4.参考文献

- 1) 河村 葉子ら：食衛誌.39, 110～119 (1998)
- 2) 河村 葉子ら：食衛誌.39, 199～205 (1998)
- 3) 河村 葉子ら：食衛誌.39, 310～314 (1998)
- 4) 河村 葉子ら：食衛誌.39, 390～398 (1998)
- 5) 保利 雄二：ジャパンフードサイエンス. 75～79 (1994)
- 6) 森本 考克：プラスチックの使いこなし術, 工業調査会