

表 11. 水によるスチレン関連樹脂製器具からのスチレンダイマー及びトリマーの溶出

材 質	試 料	溶出量 (ng/cm ²)						合計
		D-3	D-4	T-1	T-2	T-3	T-4	
AS樹脂	マグカップ 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	マグカップ 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	箸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	箸箱 ^{a)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ピッチャー 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ピッチャー 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	おろし器 ^{b)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ボウル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	しょうゆ入れ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	密閉容器	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	平均	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
標準偏差	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
ABS樹脂	箸箱 ^{c)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ポリスチレン	マグカップ 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	マグカップ 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	箸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	おろし器 ^{c)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	油引き ^{c)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	平均	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	標準偏差	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

^{a)}ふた ^{b)}おろし板 ^{c)}本体

溶出条件：60℃ 30分

ダイマーは1,3-DP、トリマーはBBPを標準物質として定量した。

ND < 1.0 ng/cm²

表 12. 水によるスチレン関連樹脂製おもちゃからのスチレンダイマー及びトリマーの溶出

試料	溶出量 (ng/cm ²)						合計
	D-3	D-4	T-1	T-2	T-3	T-4	
おしゃぶり	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯固め 1 ^{a)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯固め 2-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯固め 2-2 ^{b)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯固め 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ラップ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
おしゃぶりホルダー	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
車 ^{c)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ガラガラ 1 ^{d)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ガラガラ 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ガラガラ 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
標準偏差	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

溶出条件：60℃ 30分

ダイマーは1,3-DP、トリマーはBBPを標準物質として定量した。

ND < 1.0 ng/cm²

^{a)}本体及びドーム部

^{b)}ハンドルの白部分及び透明部分

^{c)}窓部分、ボタン部分、サイレン部分及び本体部分

^{d)}透明部分及び黄部分

表 1 3. *n*-ヘプタンによるスチレン関連樹脂製器具からのスチレンダイマー及びトリマーの溶出

材 質	試 料	溶出量 (ng/cm ²)						
		D-3	D-4	T-1	T-2	T-3	T-4	合計
AS樹脂	マグカップ 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	マグカップ 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	箸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	箸箱 ^{a)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ピッチャー 1	ND	ND	3.8	4.7	7.7	5.8	22.0
	ピッチャー 2	ND	ND	ND	5.0	5.8	ND	10.8
	おろし器 ^{b)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ボウル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	しょうゆ入れ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	密閉容器	ND	ND	6.5	5.5	16.1	ND	28.1
	平均	ND	ND	1.0	1.5	3.0	0.6	6.1
標準偏差	ND	ND	2.3	2.5	5.4	1.8	10.6	
ABS樹脂	箸箱 ^{c)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ポリスチレン	マグカップ 1	3.0	ND	48.2	52.4	94.2	35.6	233.4
	マグカップ 2	3.8	11.4	41.0	60.2	114.5	42.1	273.0
	箸	9.9	6.8	71.1	48.6	92.1	48.6	277.1
	おろし器 ^{c)}	3.2	11.4	62.5	48.9	93.8	33.4	253.2
	油引き ^{c)}	7.1	3.7	56.4	27.3	56.9	22.7	174.1
	平均	5.4	6.7	55.8	47.5	90.3	36.5	242.2
	標準偏差	3.0	5.0	11.8	12.2	20.8	9.7	41.8

^{a)}ふた ^{b)}おろし板 ^{c)}本体

溶出条件：25℃ 60分

ダイマーは1,3-DP、トリマーはBBPを標準物質として定量した。

ND < 1.0 ng/cm²

表 14. *n*-ヘプタンによるスチレン関連樹脂製おもちゃからのスチレンダイマー及びトリマーの溶出

試料	溶出量 (ng/cm ²)						合計
	D-3	D-4	T-1	T-2	T-3	T-4	
おしゃぶり	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯固め 1 ^{a)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯固め 2-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯固め 2-2 ^{b)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯固め 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ラッパ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
おしゃぶりホルダー	ND	ND	ND	ND	10.5	ND	10.5
パトカー ^{c)}	ND	ND	2.7	3.3	5.1	2.2	13.3
ガラガラ 1 ^{d)}	ND	4.9	20.2	30.0	51.7	19.1	125.9
ガラガラ 2	23.4	105.3	329.8	414.9	968.1	276.6	1,841.5
ガラガラ 3	2,000.1	272.7	18,181.9	4,727.2	11,363.5	2,818.1	39,363.5
平均	184.0	34.8	1,685.0	470.5	1,126.2	283.3	3,758.6
標準偏差	602.4	84.9	5,472.3	1,417.2	3,407.6	844.7	11,821.6

溶出条件：25℃ 60分

ダイマーは1,3-DP、トリマーはBBPを標準物質として定量した。

ND < 1.0 ng/cm²

^{a)} 本体及びドーム部分

^{b)} ハンドルの白部分及び透明部分

^{c)} 窓部分、ボタン部分、サイレン部分及び本体

^{d)} 透明部分及び黄部分

表 15. ポリスチレン容器入り即席食品の試料一覧

試料	容器			内容物			その他
	材質	表面積 (cm ²)	容量 (mL)	材質	種類	脂質含量 ^{a)} (g/1食)	
カップラーメン	1	EPS ^{b)}	200	400	Al-lami ^{c)}	16.1	しよ
	2	EPS	240	400	Al-lami	15.1	塩
	3	EPS	240	400	Al-lami	13.4	しよ
	4	HIPS ^{d)} /PSP ^{e)n)}	210	580	HIPS	11.2	しよ
	5	HIPS/PSP	200	600	HIPS	6.6	しよ
	6	HIPS/PSP	270	560	Al-lami	7.0	しよ
	7	HIPS/PSP	260	520	Al-lami	4.2	しよ
	8	HIPS/PSP	290	590	HIPS	9.8	しよ
	9	HIPS/PSP	150	500	Al-lami	18.7	しよ
	10	HIPS/PSP	330	660	Al-lami	21.1	しよ
	11	HIPS/PSP	190	580	Al-lami	22.0	しよ
	12	HIPS/PSP	150	600	Al-lami	18.1	しよ
	13	HIPS/PSP	200	570	Al-lami	17.3	しよ
	14	HIPS/PSP	260	560	Al-lami	13.8	しよ
	15	HIPS/PSP	250	540	Al-lami	—	しよ
カップうどん	1	HIPS/PSP	210	560	Al-lami	19.5	しよ
	2	HIPS/PSP	190	560	Al-lami	18.3	しよ
	3	HIPS/PSP	230	470	Al-lami	17.0	しよ
カップそば	1	HIPS/PSP	200	570	Al-lami	22.6	しよ
カップ焼きそば	1	HIPS	340	580	HIPS	21.8	しよ
	2	HIPS/PSP/HIPS ^{d)}	310	630	HIPS	22.9	しよ
	3	HIPS/PSP/HIPS	380	740	HIPS	27.6	しよ
カップスパゲティ	1	HIPS/PSP	330	620	HIPS	—	しよ
	2	HIPS/PSP/HIPS	300	660	HIPS	8.5	しよ
カップスープ	1	ESP	160	240	HIPS	5.9	しよ
	2	ESP	160	230	HIPS	0.8	しよ
	3	ESP	140	200	HIPS	1.5	しよ
	4	ESP	120	160	HIPS	2.6	しよ
	5	ESP	170	250	HIPS	—	しよ
カップ入り御飯	1	HIPS/PSP	130	180	PP ^{b)}	2.1	しよ
	2	PSP/HIPS	260	430	PP	—	しよ
	3	PSP	130	180	PP	0	しよ

^{a)}容器に記載、^{b)}EPS:ポリスチレンビーズ発泡成形品、^{c)}Al-lami:アルミニウムラミネート、^{d)}HIPS:耐衝撃性ポリスチレン、^{e)}PSP:ポリスチレン押し出し法シート成形品、^{f)}二層(外側/内側)、^{g)}三層(外側/中/内側)、^{h)}PP:ポリプロピレン、ⁱ⁾—:表示なし

表 16. 即席食品へのスチレンダイマー及びトリマーの移行

試料		材質中濃度 ($\mu\text{g/g}$)	移行量 (ng/g)						Total	総移行量 ($\mu\text{g}/1\text{食}$)
			D-3	D-4	T-1	T-2	T-3	T-4		
カップラーメン	1 ^{a)}	540	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2 ^{a)}	610	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3 ^{a)}	430	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4 ^{a)}	7,980	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5 ^{a)}	6,640	ND	ND	ND	ND	5.1	ND	5.1	3.1
	6 ^{a)}	10,520	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	7 ^{a)}	4,820	ND	ND	ND	ND	5.0	ND	5.0	2.3
	8 ^{a)}	7,490	ND	ND	5.5	ND	ND	ND	5.5	3.1
	9 ^{a)}	5,160	ND	ND	ND	ND	5.0	ND	5.0	2.3
	10 ^{a)}	8,030	ND	ND	ND	ND	5.3	ND	5.3	3.4
	11 ^{a)}	8,340	ND	ND	5.0	ND	6.1	ND	11.1	5.7
	12 ^{a)}	8,240	ND	ND	5.2	ND	8.3	ND	13.5	6.3
	13 ^{a)}	7,460	ND	ND	ND	7.4	12.6	5.0	25.0	12.5
	14-1 ^{a)}	15,220	ND	ND	12.1	15.4	25.4	9.5	62.4	33.8
	14-2 ^{a)}	11,740	ND	ND	6.1	6.8	14.2	5.2	32.3	17.8
15 ^{b)}	5,510	ND	ND	7.8	ND	5.5	ND	13.3	6.5	
カップうどん	1 ^{a)}	6,840	ND	ND	15.6	7.9	15.2	7.3	46.0	23.9
	2 ^{a)}	5,480	ND	ND	6.8	ND	7.2	ND	14.0	7.0
	3 ^{a)}	8,530	ND	ND	11.1	6.3	13.1	ND	30.5	14.5
カップそば	1 ^{a)}	7,820	ND	ND	5.8	ND	6.4	ND	12.2	6.3
カップ焼きそば	1 ^{a)}	11,350	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2 ^{a)}	5,780	ND	ND	ND	9.3	18.7	ND	28.0	8.5
	3 ^{a)}	10,230	ND	ND	5.4	9.9	20.6	6.4	42.3	12.5
カップスパゲティ	1-1 ^{a)}	5,840	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	1-2 ^{b)}	5,840	ND	ND	6.3	ND	8.5	ND	14.8	2.8
	2 ^{a)}	7,740	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
カップスープ	1 ^{a)}	530	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2 ^{a)}	540	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3 ^{a)}	590	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4 ^{a)}	710	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5 ^{a)}	760	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
カップ入り御飯	1 ^{b)}	8,490	ND	ND	19.2	9.4	14.2	ND	42.8	7.6
	2 ^{b)}	5,530	ND	ND	5.7	ND	ND	ND	5.7	2.0
	3 ^{b)}	6,600	ND	ND	ND	ND	7.6	ND	7.6	1.8
平均			ND	ND	3.5	2.1	6.0	1.0	1.6	5.4
標準偏差			ND	ND	5.0	4.1	7.0	2.5	16.4	7.7

ダイマーは1,3-DP、トリマーはBBPを標準物質として定量した。

ND < 5.0 ng/g

調理方法：^{a)}熱湯調理、^{b)}電子レンジ調理

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℃-20℃/min-250℃
注入口温度: 220℃
検出器温度: 260℃
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 HP5989

カラム：HP-5MS (crosslinked 5%
PH ME siloxane)

(0.25mm i.d.×30m, 膜厚 0.25 μm)

カラム温度：100°C (3min) -10°C/min
-280°C (5min)

注入口温度：250°C

キャリアーガス：He 1.0mL/min (定流量)

注入量：1 μL (スプリットレス)

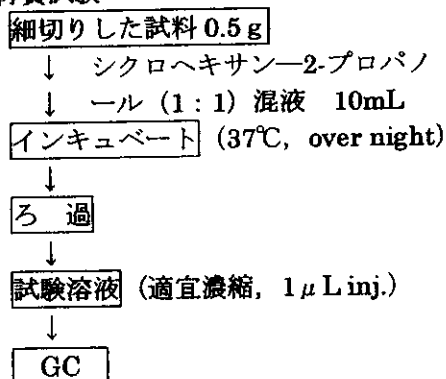
測定モード：SCAN

イオン化電圧：70 eV

スキャン回数：0.9/sec

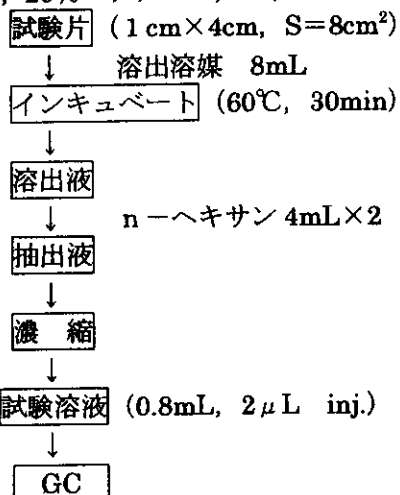
上記条件における標準溶液のクロマトグラムを図1, 2に, また GC-FIDにおける検量線を図3に示した。

2-4. 材質試験

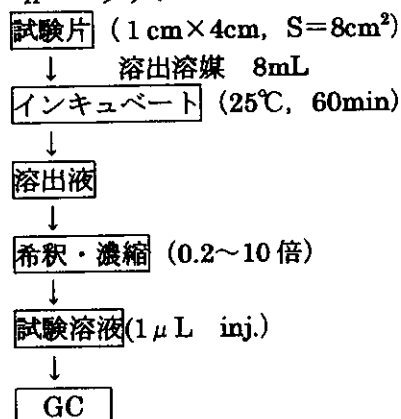


2-5. 溶出試験

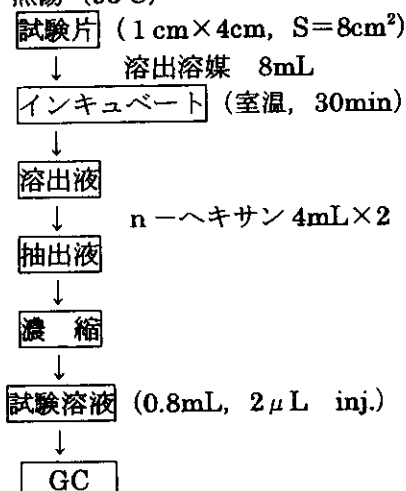
2-5-1) 水, 20%エタノール, 50%エタノール



2-5-2) n-ヘプタン



2-5-3) 熱湯 (95°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 1cm, 長さ 30cm のクロマト管にフロリジル 3g 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 2g 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. 試料の材質の分類

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) 6)}。

- 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 (5ng/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 ($0.01\sim 0.76\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$)。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、 $0.02\sim 0.07\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.02\sim 0.71\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 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、 $0.05\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ と、PS form-PSP (12) の溶出量 ($0.02\sim 0.63\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均 $0.13\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$) 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 $0.01\sim 4.11\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 検出された。前者の溶出量は、 $0.02\sim 2.58\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、後者は $0.01\sim 4.11\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 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 $0.08\sim 73.68\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 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 $0.08\sim 0.98\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、PS form-PSP で $1.31\sim 26.44\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、HIPS で $0.20\sim 73.68\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ さらに GPPS では $0.10\sim 0.19\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 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 $2\ \mu\text{g}$ ずつ添加し、回収率を求めた。

回収率は、ダイマーで $83.4\sim 89.4\%$ 、トリマーで $81.1\sim 93.9\%$ 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 ($1.6\sim 3.1\text{ng}/\text{g}$)。T-2、T-3、T-4 もそれぞれ ND ($< 1.0\text{ng}/\text{g}$) ~ $2.4\text{ng}/\text{g}$ 、ND~ $2.9\text{ng}/\text{g}$ 、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 $5.0\text{ng}/\text{g}$ 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、 $0.43\sim 2.61\ \mu\text{g}$ 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°C 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

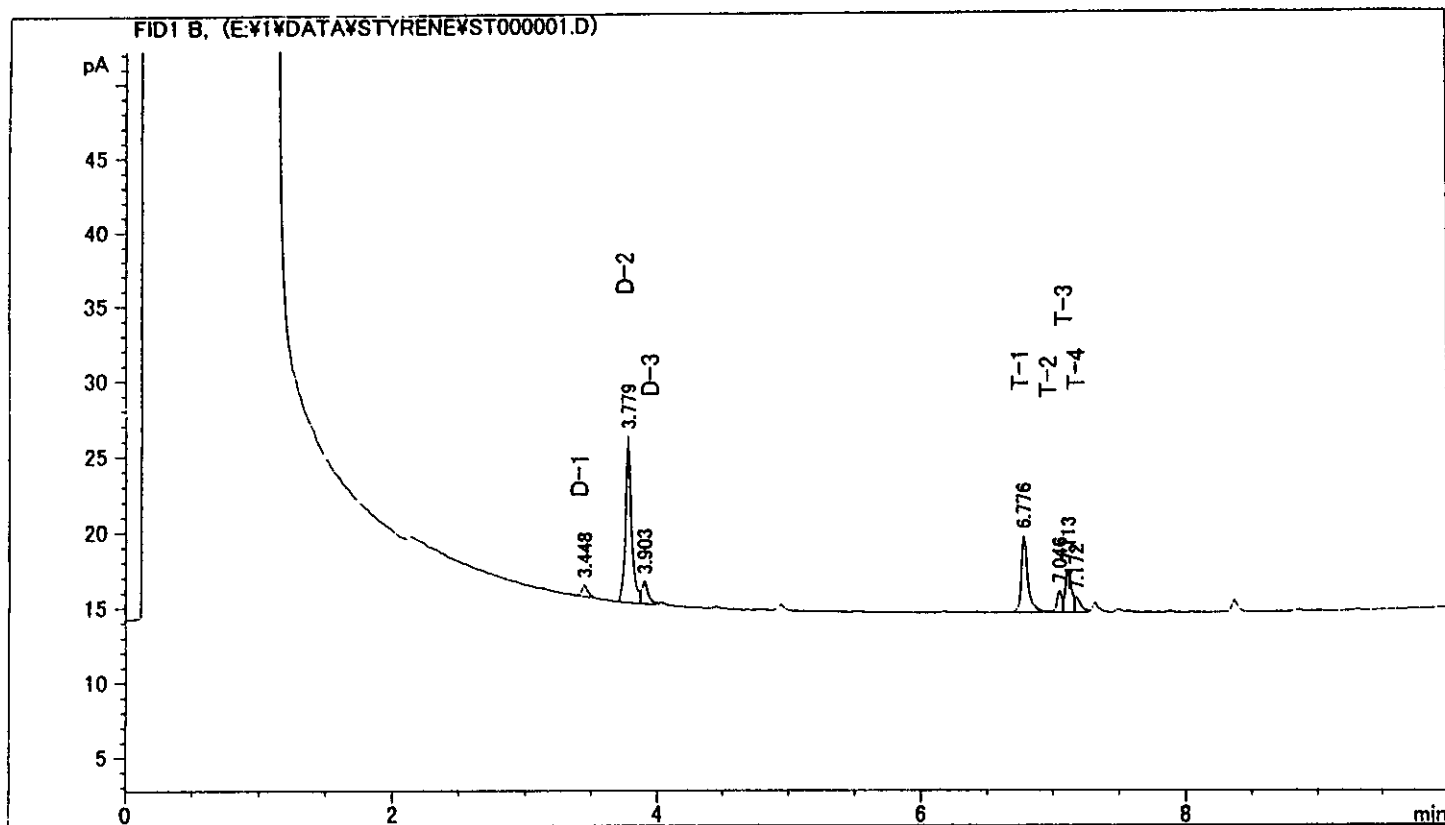


図1.スチレンダイマー・トリマー標準溶液のクロマトグラム(GC-FID)

カラム:DB-1(0.25mm i.d.×5m×0.1μm)
 カラム温度:50°C-20°C/min-250°C
 キャリアーガス:He 3.0mL/min
 注入口温度:220°C
 検出器温度:260°C

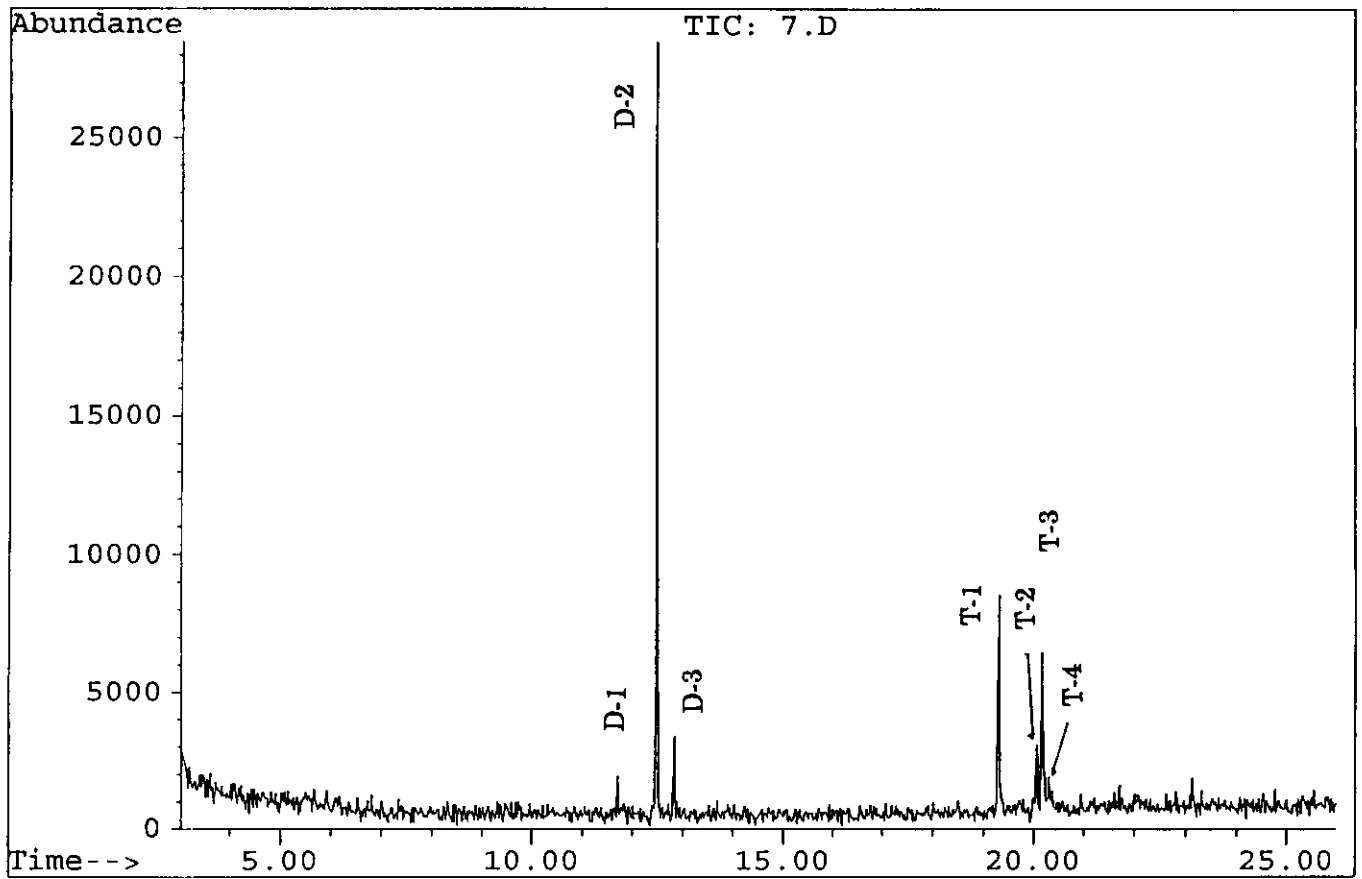


図2.スチレンダイマー・トリマー標準溶液のクロマトグラム(GC-MS)

カラム: Hp-5MS (0.25mm i.d. × 30m × 0.25 μm)
 カラム温度: 100°C (3min) - 10°C/min - 280°C (5min)
 キャリアーガス: He 1.0mL/min
 注入口温度: 250°C
 測定モード: SCAN

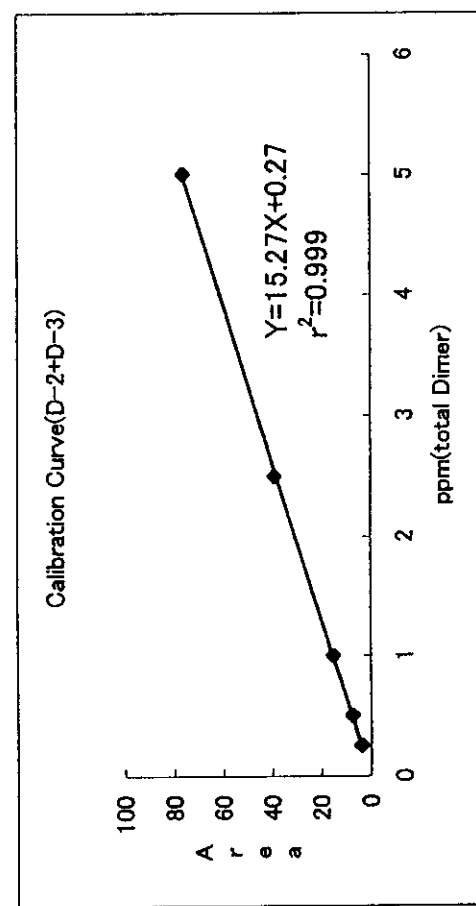
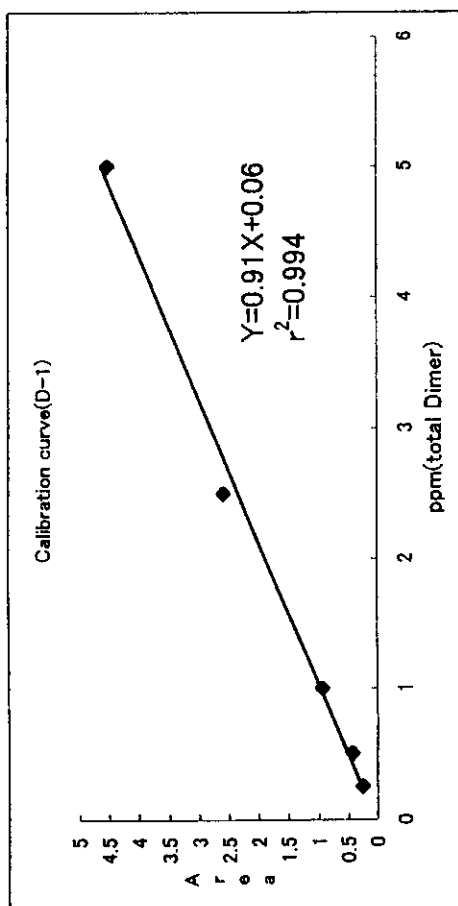
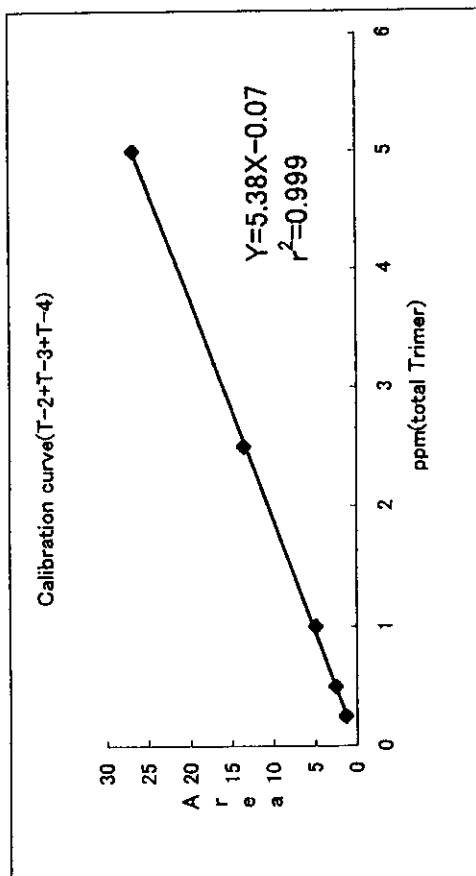
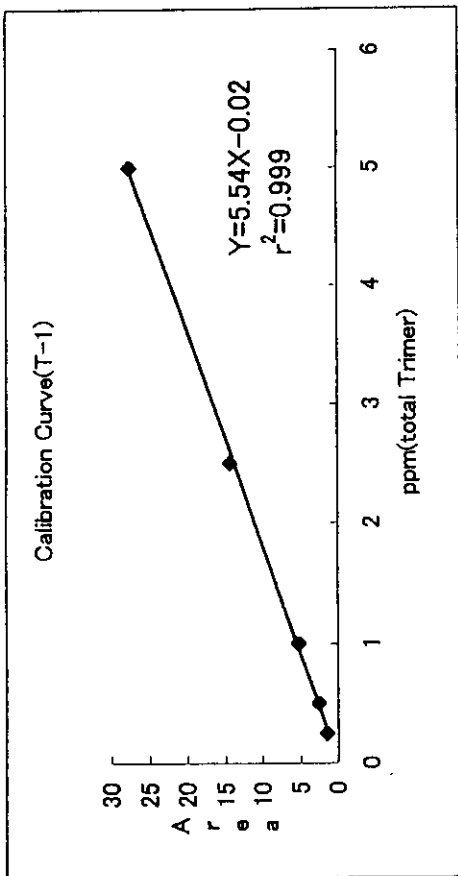


図3. GC-FIDにおけるスチレンダイマー・トリマーの検量線

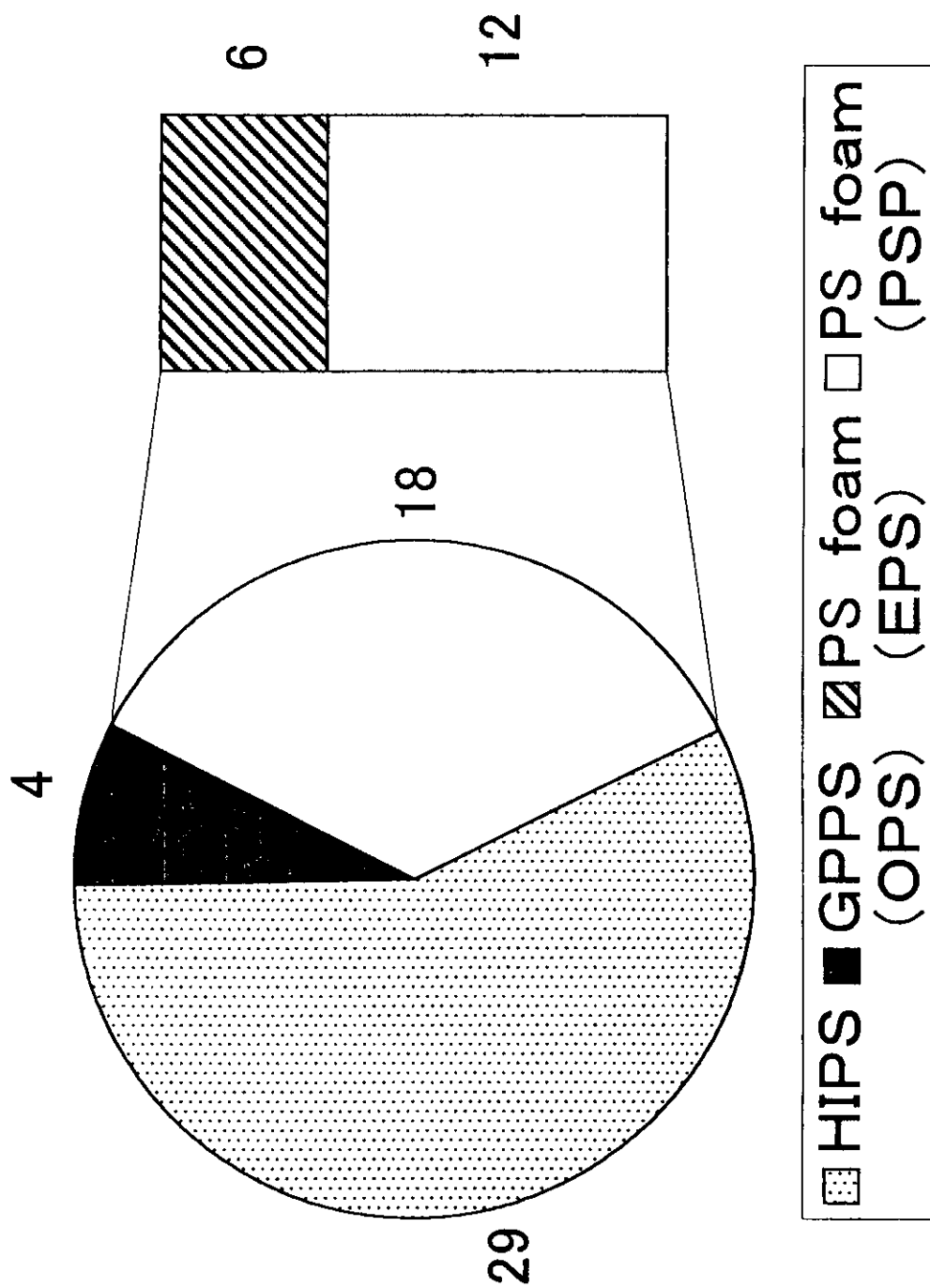


図4. 試料の材質的分類

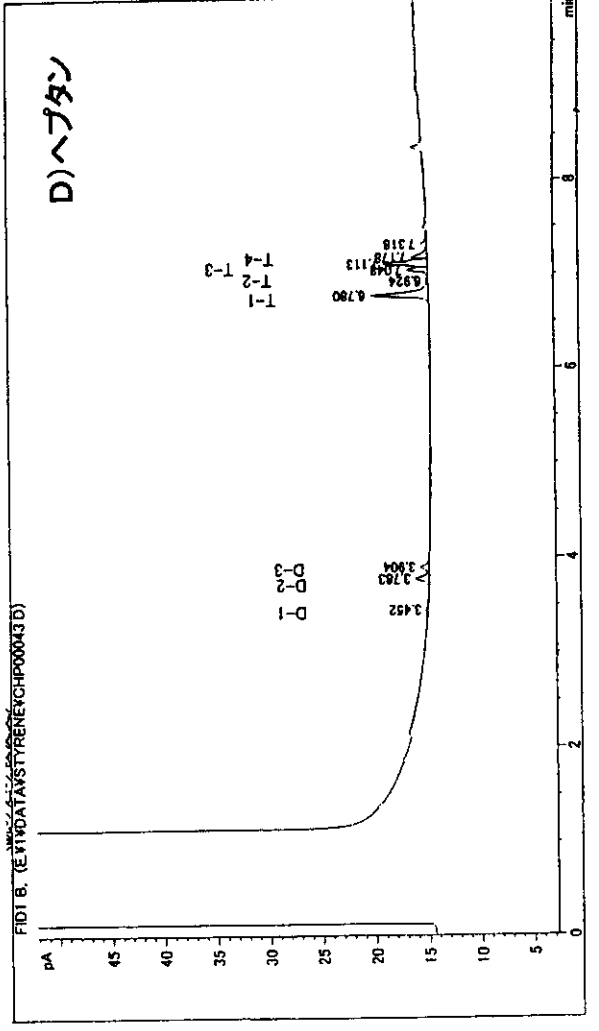
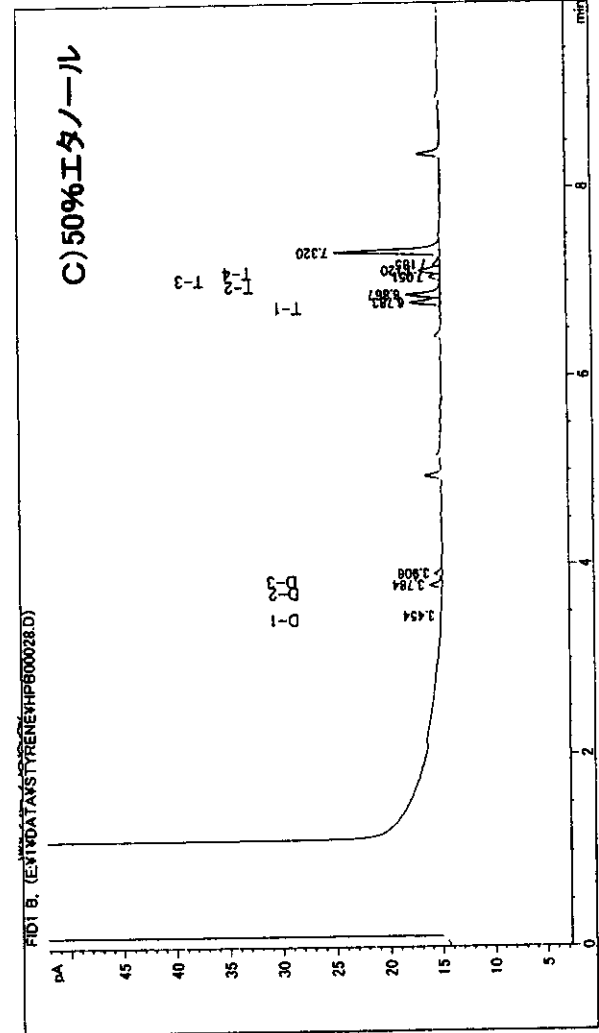
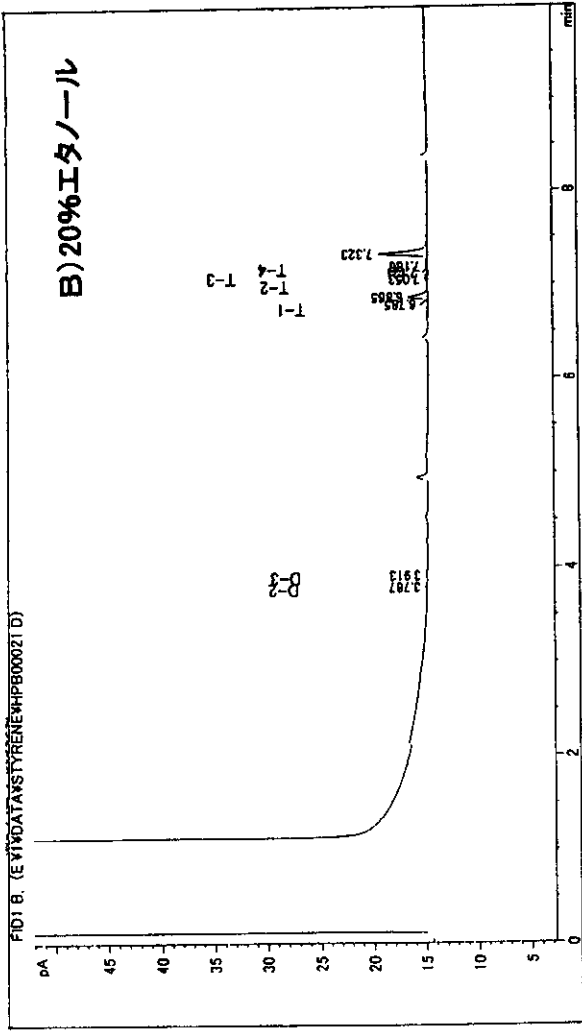
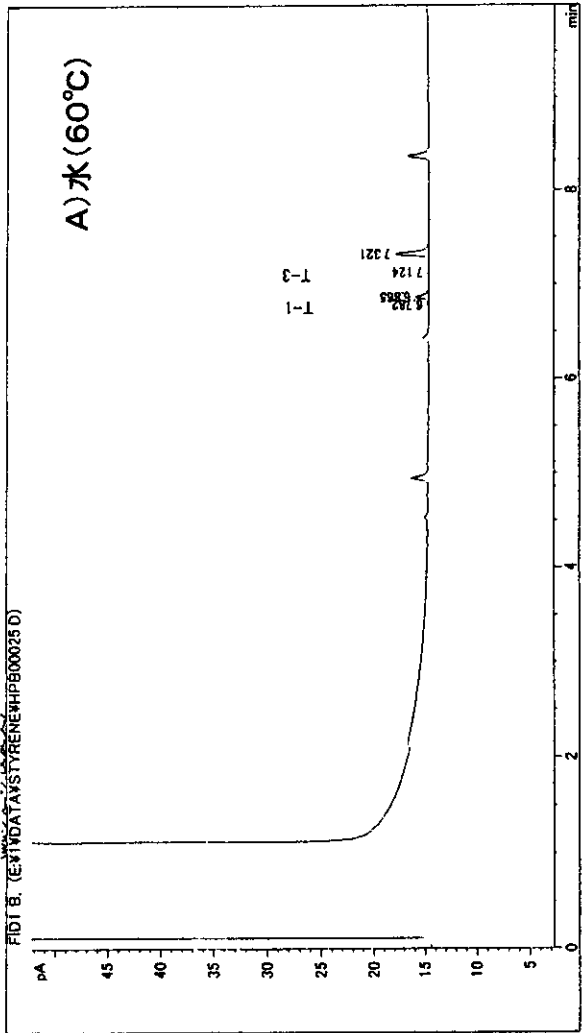


図5. FIDクロマトグラム(溶出試験)

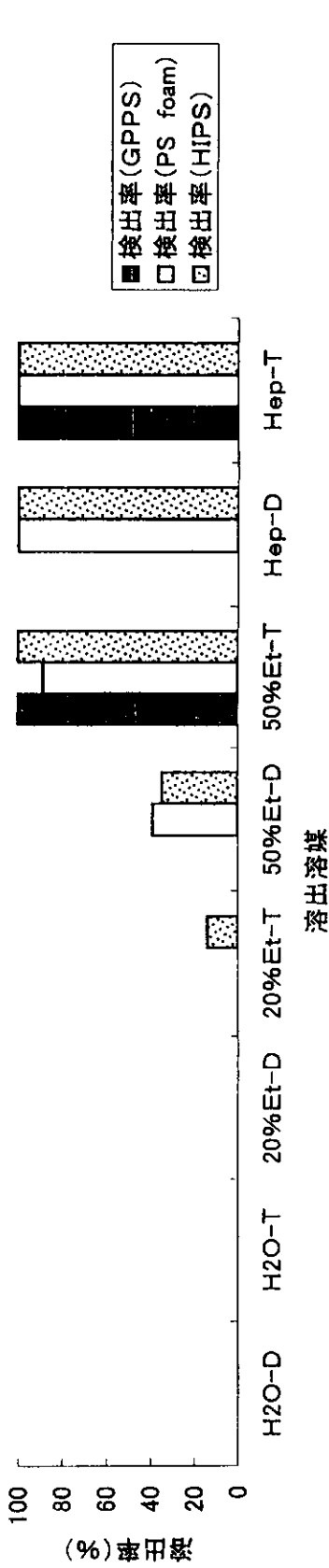


図6. スチレンダイマー・トリマーの抽出率

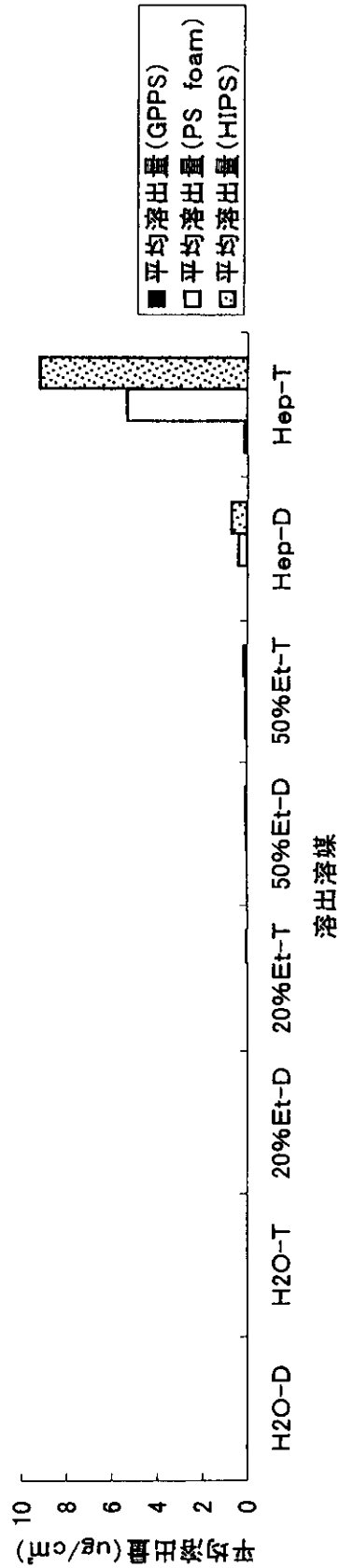


図7. スチレンダイマー・トリマーの平均抽出量

注) H₂O-D : 水 (60°C, 30min) 溶出ダイマー, H₂O-T : 水 (60°C, 30min) 溶出トリマー
 20%Et-D : 20%Et/水 (60°C, 30min) 溶出ダイマー, 20%Et-T : 20%Et/水 (60°C, 30min) 溶出トリマー
 50%Et-D : 50%Et/水 (60°C, 30min) 溶出ダイマー, 50%Et-T : 50%Et/水 (60°C, 30min) 溶出トリマー
 Hep-D : n-ヘプタン (25°C, 30min) 溶出ダイマー, Hep-T : n-ヘプタン (25°C, 30min) 溶出トリマー

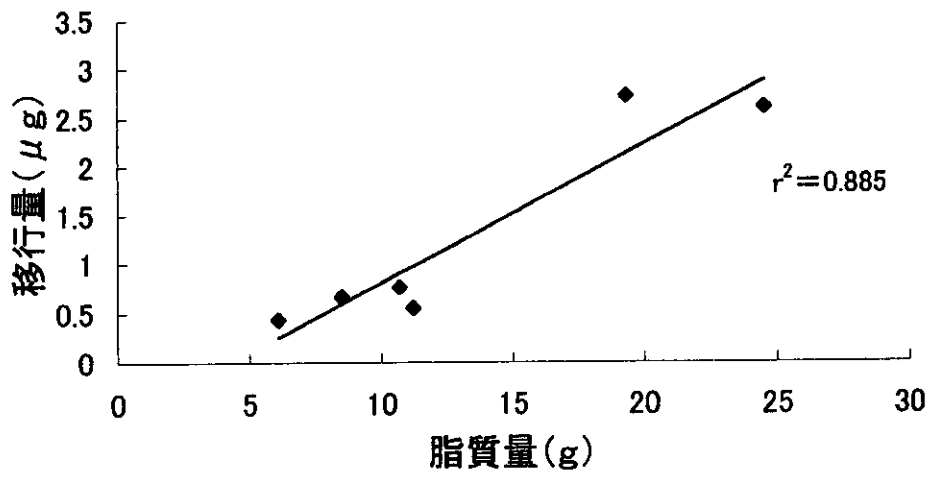


図8.脂質含有量とステレントリマーの移行量

注) 移行量は、やきそば等の捨て汁を含む。
脂質量は、やきそば等のソース中の量も含む。

表1-1 食品類似溶媒によるステレンダイマーおよびトリマーの溶出量(ug/cm²)

種類	分類	一般名	溶出溶媒	溶出条件	ダイマー(D)			トリマー(T)			全溶出量(ug/cm ²)			
					D-1	D-2	D-3	T-1	T-2	T-3	T-4	ダイマー(D)	トリマー(T)	
PS cup (EPS)	かき氷カップ		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
PS cup (EPS)	スープカップ		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
PS cup (EPS)	即席みそ汁容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
PS cup (EPS)	スープカップ		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
PS cup (EPS)	納豆容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.03
PS tray (EPS)	どんぶり		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0.05
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	0.01	<0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.08
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	0.12	0.08	0.53	0.53	0.53	1.24	0.45	0.20	2.75
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0.02
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0.02
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	0.14	0.21	0.83	0.81	1.90	0.72	0.35	4.26	

表1-2

種類	分類	一般名	溶出溶媒	溶出条件	ダイマー(D)			トリマー(T)			全溶出量 (ug/cm)			
					D-1	D-2	D-3	T-1	T-2	T-3	T-4	ダイマー(D)	トリマー(T)	
PS cup (PSP)	即席しるこ容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	0.01	<0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.09
			n-ヘプタン	25°C, 60min	<0.01	0.21	0.18	1.18	0.82	1.96	0.72	0.39	4.68	
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0	0	0.07
			n-ヘプタン	25°C, 60min	<0.01	0.10	0.32	1.00	1.27	2.83	1.10	0.42	6.20	
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.03	<0.01	0	0	0.06
			n-ヘプタン	25°C, 60min	<0.01	0.14	0.21	1.00	1.31	2.97	1.14	0.35	6.42	
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.06	0.02	0	0	0.13
			n-ヘプタン	25°C, 60min	<0.01	0.17	0.39	1.32	1.51	3.44	1.41	0.56	7.68	
PS cup (PSP)	即席みそ汁容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	0.01	<0.01	0.04	0.05	0.11	0.04	0.01	0.01	0.24
			n-ヘプタン	25°C, 60min	0.10	0.28	0.19	1.27	1.87	4.13	1.59	0.57	8.86	
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			n-ヘプタン	25°C, 60min	<0.01	0.05	0.56	0.74	2.66	5.70	2.05	0.61	11.15	
PS cup (PSP)	即席ラーメン容器		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.06	0.02	0	0	0.13
			n-ヘプタン	25°C, 60min	<0.01	0.19	0.34	1.23	2.47	5.57	1.97	0.53	11.24	
PS cup (PSP)	フードカップ		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.06	0.02	0	0	0.13
			n-ヘプタン	25°C, 60min	<0.01	0.19	0.34	1.23	2.47	5.57	1.97	0.53	11.24	
PS cup (PSP)	フードカップ		水	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0	
			20%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	0
			50%エタノール	60°C, 30min	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	0.13	0.29	0.10	0.09	0.10	0.63
			n-ヘプタン	25°C, 60min	0.07	0.38	2.13	2.60	6.02	12.97	4.85	2.58	26.44	