

- 2) いずれの試験結果も、再生工程が可能性のある汚染物質を除去できることを示さなければならない。未使用材料で製造されたプラスチックの代わりに再生材料を使用するためには、食品以外の物質による汚染がないことを代理汚染物質による試験で証明すると共に、適当であるならば溶出試験も実施して、当該の再生工程が汚染する可能性のある物質を十分に除去できることを示す必要がある。
- 3) そのプラスチックの使用条件を提案する説明書（例えば、意図する使用温度、接触する食品の種類、接触時間に関する情報、そして繰り返し使用か、シングルユースかを示すこと）。

## 8-2 認可方式

FDAの説明によれば、再生工程や、再生された製品の審査基準としては、①PCRのソースコントロール、②再生工程、③機能性バリアの使用、④代理汚染物質による模擬的な汚染試験の4点があり、現時点では個別の再生工程の代理汚染物質による試験データを提出した事業者にオピニオンレター（No Objection Letter）を発行することである。そして、FDAの発行したNOLのリストは、同じくホームページに掲載されるとのことである。実際に、ホームページに掲載されている発行状況は次の表の通りであり、詳しくは平成13年度厚生科学研究報告書の89頁～94頁を参照されたい。

このように再生プラスチックの食品接触用途への認可についても、FDAは個別承認制度を採用しており、当面はFDAから返信書簡（オピニオンレター）に、“当該再生工程または再生品は提示された使用条件に於いて食品接触で使用することに異議はない”と回答する認可方式<sup>6)</sup>である。

### オピニオンレター（NOL）発行状況

（1990. 2～2002. 12）

ポリマー種類	再生工程	発行件数
PET	物理的再生工程	32
	化学的再生工程	14
	小計	46
PS	物理的再生工程	15
PE & PP	物理的再生工程	9
PEN	化学的再生工程	1
その他		1
合計		72

<sup>6)</sup> FDAの申請・認可制度について

FDAは、法律による食品添加物のCFR21規則書を作成して認可する外に、各種の認可方式を開発し、事業者の要請に答えている。

#### 1. 食品添加物の申請制度 (Food Additive Petition)

間接食品添加物の基本的な申請方法であり、審査して認可された物質は CFR21 規則集に食品添加物規則とし記載され、誰でもそれを製造・販売できることになる。現在、Cumulative Estimated Daily Intake が 1 ppm 以上は CFR21 規則集の扱いになるので、適用のケースが少なくなり、多くは FCN 届出制度に移行した。

#### 2. 閾値規則を適用する申請制度

申請物質の移行量に閾値を適用した申請で、認可物質は誰でも製造・販売が可能となる一般的な承認である。

#### 3. GRAS としての申請制度

CFR21 § 170.36 により、GRAS である論拠を示す必要があり、学会の意見と一致することが要件である。

#### 4. オピニオンレター (意見書) による申請制度

FDA は<申請された内容に異議はない>という書簡 (No Objection Letter) を申請者に返すという認可方法である。最近には主に再生プラスチックのケースに利用されている。ケースバイケースで再生工程が意図する用途に適合する純度であるか、どうかを FDA は判断する。リサイクル業者の申請した特定の工程のみに有効である。基本技術を持つ企業が NOL を取得して、そのライセンスで第 3 者がその技術でリサイクル事業を行うこともできる。

#### 5. FCN 届出制度

1997 年に FDA 近代化法が制定されたことで、FFDCA の Section 409 (h)(II)(c) の規定により、"Pre-Market Notification for Food Contact Substance" 即ち、<食品と接触する物質の上市前届出制度>が設けられた (ポリ衛協技術資料 57 号に掲載)。現在では、食品に接触する物質を当該事業者が上市前に認可を得る主なルートとなっている。特定の物質について、申請した事業者のみに有効な制度であり、認可されたものは、FDA のホームページで公開され、CFR21 規則集には記載されない。

### 9 再生原料、再生工程の審査要件の改定点

#### 9-1 使用済レジン (Post-Consumer Resin) に関する解釈

再生プラスチックの食品用途での使用を目的とする資源 (ソース) となる使用済レジン (Post-Consumer Resin, PCR) は、CFR21 § 177 ポリマーの各規程に適合することを前提としている。そこで、ソースコントロールの条件は、<使用時の用途が食品接触のものであること、収集方法はデポジットか、適切な分別による路肩収集によること>と FDA は基本的な見解を述べている。

その後、FDA は、PET については使用時の用途が非食品のものを対象とした確認試験法を開発したので、新しい方法で安全性の判断基準をクリアすれば、非食品容器からの再生についても申請を受理するとのことで、近く公示される改定版のガイダンスにその詳細が公表される予定であるが、次項にその概要を紹介する。

## 9-2 予定される改正点について

FDA は、本ガイダンスを公示してから、実際に多数の申請の審査に適用し、さらに技術的な改善もあり、データの拡充もあり、安全性が確認された事項については免除して簡略化を図っている。それらの改正点で重要なものを以下に説明する。

- 1) PET と PEN の第3次リサイクルの申請では、確認試験のデータ提出が免除される。過去に PET、PEN のケミカルリサイクルに関して、FDA に提出されたデータを検討した結果として、今後はデータの提出は必要ないと FDA はコメントしている。平成13年度厚生科学研究・本報告書の121頁～126頁に FDA からの関連書簡が掲載されている。ただし、FDA は申請者がデータを作成して参考として提示することを要望している。
- 2) PET の再生工程の確認試験では、重金属添加による試験は免除されることになった。過去の PET 再生工程の代理汚染物質による申請データから見て、PET の場合は重金属の吸着と溶出が無視できるレベルにあり、今後は申請データ作成時に重金属系の代理汚染物質の添加を除外できるとしている。
- 3) 最近米国では、非食品用途（家庭用洗剤、石鹼、シャンプー、またはモーターオイル等が入っていた）の使用済容器が、食品接触の使用済容器の収集品に混在することが多くなった。第2次リサイクルのフィードストックに含まれている場合に、PET については、FDA で判断基準を変えないで、新しく確認試験法を開発して、これを利用した申請を受理できるようにした。本ガイドラインに示されているように、当初は消費者が偶発的に他の目的（殺虫剤を希釈するなど）に使用した場合の汚染物質のみを対象とされていた。その後、路肩収集等で使用済の非食品用容器が混在する割合が急増しているため、これも代理汚染物質による試験結果から審査できるようにしたものである。当面は PET のみに適用する試験法であるが、今後は他のポリマーについても開発する予定である。既に、フィードストックに非食品用容器を含む再生工程に関するオピニオンレターを取得している者も、必要ならば再申請して、FDA に審査のやり直しを求めることができる。
- 4) 5節に述べたように、再生プラスチックの申請において、FDA は再生プラスチックからの汚染物質の移行リスクを無視できる閾値を、“食事中的濃度 (DC) で 1 ppb から 0.5 ppb に変更する”としている。
- 5) また、安全性の判断基準として、溶出量と閾値の間の計算方式で使用されている消費係数が改定されている。即ち、食品用途に使用する再生プラスチックについては、消費係数 (CF) はすべて 0.05 に統一するというもので、これは再生プラスチックの市場での利用規模がまだ小さいので、消費係数の最低値を採用したものである（新品の PET であるならば、現在はかなり大きな数値が採用されている）。

### 9-3 代理汚染物質の選定について

本ガイダンスが発表されてから、代理汚染物質の選定については各国の申請者からの要請と科学的な判断が補充されたことにより、当初の危険なものから比較的的安全性の高い化学物質へと転換している。

FDA が初めに代理汚染物質として推奨した化合物は、試験をするには危険な化学品が多く、例えば、クロロホルム（麻酔薬として有名）、リンダン（BHC のことで日本では製造禁止の農薬）が推奨されていた。日本でも、欧州でも、実験室規模でも試験することは不可能であった。欧州各国の要請もあり、FDA も幾つかの化合物を追加して、安全に再生工程の評価ができるように配慮している。現時点で、代理汚染物質の例示は次のように増えている。

最近の申請では、以下のような化合物の組み合わせによる確認試験のデータが受理されている。

揮発性極性：クロロホルム、クロロベンゼン、1,1,1-トリクロロエタン、  
ジエチルケトン

揮発性非極性：トルエン

不揮発性極性：ベンゾフェノン、メチルサリシレート

不揮発性非極性：テトラコサン、リンダン（BHC）、メチルステアレート、  
フェニルシクロヘキサン、1-フェニルデカン、  
2,4,6-トリクロロアニソール

重金属：銅（Ⅱ）2-エチルヘキサノエート

### 9-4 代用化学物質のプラスチックへの吸着量、模擬汚染の最低濃度

6-2項で述べた再生工程の確認試験で選定する代理汚染物質の模擬的汚染濃度を定める根拠は、各ポリマーの当該物質の飽和吸着量が重要なファクターである。

FDA は、PET についてはデータを開示しており、表 A の通りである。

表 A 365日・25°C後のPETへの吸着量

代理汚染物質名	吸着量	参 照
揮発性・極性 (mg/kg)		
クロロホルム	4 8 6 0	Begley et al., 2002(model value)
クロロベンゼン	1 0 8 0	Demertzis et al., 1997 <sup>a</sup>
1,1,1-トリクロロエタン	1 0 5 0	Demertzis et al., 1997 <sup>a</sup>
ジエチルケトン	4 8 6 0	推定値 (クロロホルムと分子量が近似)
揮発性・非極性 (mg/kg)		
トルエン	7 8 0	Begley et al., 2002
不揮発性・極性 (mg/kg)		
ベンゾフェノン	4 9	Begley et al., 2002

メチルサリシレート	200	Begley et al., 2002
不揮発性・非極性	(mg/kg)	
テトラコサン	154	Begley et al., 2002 (model value)
リンダン	750	Begley et al., 2002
メチルステアレート	150	推定値 (CFSAN 実験結果から推定)
フェニルシクロヘキサン	390	Demertzis et al., 1997 <sup>a</sup>
1-フェニルデカン	170	Demertzis et al., 1997 <sup>a</sup>
2,4,6-トリクロロアニソール	1100	推定値 (リンダンから分子量で補正)

[注] <sup>a</sup> 40℃で測定したものの。

また、再生工程の確認試験で模擬汚染に使用する代理汚染物質カクテル中の各汚染物質の最低濃度を表Bのように示している。

表B 代理汚染物質カクテル中の各汚染物質の最低濃度 (例)

代用化学物質名	濃度
クロロフォルム (揮発性⇐極性)	10%V/V <sup>a</sup>
トルエン (揮発性⇐非極性)	10%V/V
ベンゾフェノン (不揮発性⇐極性)	1%V/V
テトラコサンまたはリンダン (不揮発性⇐非極性)	1%w/w <sup>b</sup>
銅 (II) 2-エチルヘキサノエート (重金属)	10%w/w
バランス: 2-プロパノール[銅 (II) 2-エチルヘキサノエートの溶媒として]	10%V/V
ヘキサンまたはヘプタン[カクテル全体の溶媒として]	68%V/V

a:V/V カクテル全体と代用化合物の容量比

b:W/W カクテル全体と代用化合物の質量比

## 10 再生工程、再生原料の管理

米国の法制度では、間接食品添加物の上市前の申請・審査・認可においては非常に厳しい確認がFDAによりなされる。しかし、その認可後は、事業者自身がGMPに基づいて、また製造物責任において、生産管理すること、必要に応じて品質に関して第三者に保証することが法的に義務化されているので、行政機関が日常的に検査、管理することはない。従って、本ガイドラインでも、ドイツ連邦のような再生原料または再生工程の管理に関する規定がない。

## 11 今後の見通し

本ガイダンスでは結論として、次のように述べている。

『本書は、第2次、第3次リサイクリング計画の能力が、再生材料中から汚染物質を許容できるレベルまで除去できることを立証するに十分な化学的データを得るための一般論を提案するものである。』

GMPを反映するリサイクルの計画では、どのような化学物質でも、食事中への暴露量が0.5 ppb以下（当初は1 ppb以下）となる製品を生産すべきである。リサイクルされた材料は、バージン材料のための諸規則に全て適合することが期待されている。消費者の誤用からの汚染は考慮するだけでは意味がない。リサイクルプロセスで使用する添加物について、再生業者はその量と性質を推定しなければならない。そして、諸規則に適合しない添加物を使用する場合は、事前に間接食品添加物としての申請が必要である。』

FDAは、当初は本ガイダンスにあるように、食品容器由来のソースに限定していたが、今後は非食品用途のPET容器の混在するソースについても、より厳しい確認試験法を適用して認可する方向を示唆している。

また、FDAによれば、代理汚染物質による確認試験法の詳細をCFR21の規則として掲載することを考慮しているとのことである。その場合には、これに適合する個別の再生工程の事業者がオピニオンレターを求める申請は必要がなくなるという。

## ドイツ連邦におけるリサイクル包装材の承認方式

研究協力者：佐多 永行、三輪 玄修

### 1 はじめに

ドイツ連邦消費者健康保護・獣医薬研究所 (Bundesinstitut für Gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin [BgVV]；2003年1月より国立リスクアセスメント研究所 (Bundesinstitut für Risikobewertung [BfR] と改称) の食品接触に関わるプラスチック委員会は、食品接触を意図する製品の製造に再生プラスチックを使用することについて早くから論じてきた。1995年6月に同委員会は、< 多数回使用のプラスチック製品及び日用品の製造のためのプラスチック再生資源に関する見解<sup>1)</sup>>を公表した。この文書は、ドイツ連邦保健局 (Bundesgesundheitsamt[BGA]) のプラスチック製品に関する推奨基準 (Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes) に記載されていた。

この新しい食品容器包装の領域での欧州連合の法制度が確立されていないにも拘わらず、使用済PETボトルの“機械的再生工程”が進んでいることを考慮した BGA は、この課題に限定してより具体的なガイドライン (推奨基準) を綿密に練り上げ、ドイツ連邦法に適合するための事業者への指針として公示した。

これは当該の再生原料の判定基準として、即ち BfR [BgVV] の推奨基準としてホームページ<sup>2)</sup> に公開されている。なお、平成13年度本報告書116頁～120頁に原文が記載されている。

<sup>1)</sup> 平成8年度厚生科学研究報告書(再生プラスチックの調査研究)に掲載。

<sup>2)</sup> [http://www.bfr.bund.de/cms/detail.php?template=internet\\_en\\_start](http://www.bfr.bund.de/cms/detail.php?template=internet_en_start)

また、同委員会は、『このガイドラインは、使用済PETボトルのリサイクリング分野で研究開発を進めている関連企業を支援するものである。』と述べている。

### 2 法的な背景

まず、この推奨基準では法規制の根拠を示しており、“食品用途を意図する機械的に再生された PET は、食品及び日用品に関するドイツ法 (旧名称は Gesetz über Verkehrsmittel, Lebensmittel, Tabakerzeugnisse, Mittel und Sonstigen Bedarfsgegenstände; 現在の名称は Lebensmittel und Bedarfsgegenstandesgesetz [LMBG]) の第5節、1章、1号と、第30節、及び31節(1) に示された未使用 PET に対する必要条件に適合しなければならない。消費者の健康に対して安全であり、技術的に避け難い僅かな量の食品の香りや味に影響しないものを除いて、PET の構成物質が食品に移行することは認められない”と述べている。なお、LMBG は我が国の食品衛生法に相当する法律であり、同じように厳しい罰則規定も設けられている。

### 3 認可システム

#### 3-1 法の所管及び推奨基準について

ドイツ連邦政府では、食品の貯蔵及び包装に使用されているプラスチックに関して、連邦保健局（BGA）が所管している。BGA は、食品及び日用品に関するドイツ法（LMBG）の運用にあたり、プラスチック製の商品と日用品に関するポジティブリストと安全性の判定基準を整理して、1962 年初頭にプラスチックの衛生上の判定及び試験に関する“BGA の推奨基準”として初めて出版した。この中には、BGA がそれまでに告示した全てが付表として纏められている。

また、新規のポリマー、添加物、補助材料等は当該業界団体を通じて申請することができ、BGA のプラスチック委員会が審議することになっている。新規物質が承認されれば、BGA 推奨基準に追加して告示される。この推奨基準は、米国 FDA の“21CFR § 177 ポリマー”等の諸規則に相当する内容である。また、その運用は一般法としてのもので、個別の事業者による商品を審査して認可することはない。

その後に BGA のプラスチック委員会は、BgVV に移管されたので、<BgVV の推奨基準>という名称で通用してきた。なお、冒頭に述べたように、最近に名称が Bundesinstitut für Risikobewertung（BfR：国立リスクアセスメント研究所）と変わったので、今後は<BfR の推奨基準>の名称で通用することになったので、本文では BfR [BgVV] と記載する。

以下に BGA の文書から、その制度運用の一端を紹介する<sup>3)</sup>。

- A この推奨基準がはじめて発行された時期に、BGA は食品に関わる事業者、消費者からの問い合わせに関して、次のような通達を発している〔連邦衛生公報 5.97(1962)〕。
- ①連邦保健衛生公報に衛生上からみた判定である推奨基準を公布していないものについては回答できない。未だ確定的な試験を行っていないプラスチックを取り扱う生産者ならびに食品業者は、万が一に事故が発生した場合には、食品法規の下でその全責任を負わねばならない。
  - ②プラスチックの評価試験と無害証明の発行は、BGA の業務ではない。
  - ③プラスチックが食品と接触した場合に衛生上問題がないという前提で、BGA の公布しているプラスチックの判定に関する推奨基準は確実なものである。
  - ④BGA のプラスチック委員会は、個別のプラスチックを実用性、普及度の順序で整理して公布している。新しいプラスチック、製造補助材料、添加剤についての衛生上の判定に基づく推奨基準を公布してもらうことを目的として、製造業者はプラスチック協会、またはプラスチック加工協会を通じて、BGA に照会することができる。
  - ⑤プラスチック委員会で審議中のプラスチックに関する化学分析結果、審議内容などの照会に対しては、BGA は直接に回答できないが、専門の協会を通じてならば対応できる。

以下省略



B さらに、連邦衛生公報 5,352(1962)18,26(1975)に、推奨基準の意義を次のよう公示している。

BGA のプラスチック委員会には分析化学、高分子化学、食品化学及び食品、薬物の監督官庁の代表が参加している。それぞれの専門領域で多くの知識を持つ人が招かれている。この委員会は、高分子物質や、その補助材料、または必要な分析法についての衛生上の判定基準を決定して、連邦衛生公報に公示する。

この BGA の推奨基準は法律ではないが、現時点での科学及び技術の下で、1974 年 8 月 15 日に改正・補足された LMBG [連邦法公報 I, 1945 頁] 第 31 章 No. 1 に適合するプラスチック製の商品に関して、この推奨基準は安定的に有効である。BGA の推奨基準に適合しないプラスチック製の商品を製造した場合、LMBG の第 30 章、第 31 章 No. 1 の規定により消費者から製造業者に抗議が持ち込まれた場合はその責任を十分に果たすべきである。

C 連邦衛生公報 12, 316(1969)、告示 55 号では、次のように BGA の推奨基準を位置付けしている。LMBG の適用範囲において、プラスチックの衛生上の判定基準に関する BGA の推奨基準は告示として公示し、発行順にローマ数字による番号を付し、補遺、改正の場合は〔最新改定：日付〕を末尾に記載するという整理法を公表している〔例：プラスチックの推奨基準、A 編、判定基準、XVII ポリテレフタル酸ジオールエステル〕。

<sup>3)</sup> 塩ビ食品衛生協議会発行（技術参考資料第 228 号）：“(独) BgVV プラスチック推奨基準(A 編)”

以上のように、BGA[BfR, BgVV]の推奨基準は、米国の 21CFR § 170～の規則や、我が国の厚生労働省の〈告示〉による〈合成樹脂製器具及び容器包装の規格基準（“食品添加物等の規格基準 [昭和 34 年告示 370 号]” に収載）等と異なり、国が推薦しているので、問題があれば国が説明責任を負う<sup>4)</sup>。

<sup>4)</sup> BfR [BgVV] 推奨基準になくても、BGA は製造者責任によるものも認めており、その場合は上市前の承認が義務化されている。EU 指令により、ポジティブリスト、移行試験法などが制定されてから、BGA もこれらの指令を国内法に導入すべく調整を行っている。現在のところ、ドイツ連邦独自の規制と EU 指令による規制が並存しており、特に添加剤等で BfR [BgVV] 推奨基準が有効である。2005 年頃までには EU 指令に統一される見込みである。

即ち、食品・日用品法 (LMBG) 第 5 章第 1 節 No. 1 に指定する商品の製造で、新規のプラスチック並びに製造補助材料及び添加剤を使用する場合、BGA[BfR, BgVV]の推奨基準に採用されるには申請をする必要がある。即ち、食品・日用品法 (LMBG) 第 5 章、第 1 節 No. 1 に指定する商品を製造し、取引を行い、あるいは工業的に使用とする者は、その商品が 1974 年 8 月 15 日付 LMBG 第 30 章 No. 1 から No3、第 31 章第 1 項に合致して、かつその商品の使用が、LMBG 第 5 章第 1 節 No. 1 に違反していないことを記載す

る義務がある。BGA は、一般に公衆の利益になるもので、特に申請されたものについては衛生上及び食品法上の観点について審査する。審査の上で疑念がないと結論されれば、BGA はこれらの新規物質についての推薦を連邦衛生公報に「A プラスチックの判定基準」として追加告示する。

### 3-2 再生プラスチックの認可について

再生されたプラスチックについては、ポジティブリストにない不純物除去の確認が大きな課題であり、そのために前述のような同定された新規物質の申請と異なる。

即ち、BGA は推奨基準として再生プラスチックに関するガイドラインを告示して、当該事業者はこの判定基準に従い、GMP をもって製造したり、使用すること、かつ LMBG の各条項に適合する責任を持つこととしている。

そして、BGA が個別の工程を認可することはなく、必要ならば第三者による認証で補うこととしている。例えば、Fraunhofer Institute Verfahrenstechnik Verpackung（フラウンホーファ食品技術及び包装研究所<sup>5)</sup>）に、当該工程または商品の確認試験による証明を依頼するのである。なお、同研究所は欧州の事業者が再生技術を FDA に申請する際のコンサルタントを行うなど、この分野では欧米間の架け橋となっている。

<sup>5)</sup> <http://www.ivv.fhg.de> ドイツの民間の食品及び包装技術研究所であるが、欧州地域の再生プラスチックの衛生安全性に関する研究開発のリーダーであるフランツ博士を中心とするスタッフを擁している。同博士は欧州各国の企業が FDA に申請する際のコンサルタントも務め、欧州連合の包装リサイクルプロジェクト FAIR-CT 98-4318 の責任者である。

前述のように、BGA はプラスチック委員会の再使用と再生されたプラスチックの見解を発表し（1995年）、BGA[BfR, BgVV]推奨基準の中に指針として掲載している。さらに使用済PETボトルの機械的再生工程に関するガイドラインを作成して、より具体的な指針として BGA[BfR, BgVV]の推奨基準として公示した。当該の事業者はこのガイドラインに従って製造、使用することが義務化され、かつ同推奨基準の“第XV II ポリテレフタル酸ジオールエステル”項の判定基準により規制されるとのことである。

## 4 使用済PETボトルの再生に関するガイドライン

前項で述べたような法的な背景の下で、使用済PETボトルのソースコントロール、再生工程、再生原料の管理に関するガイドラインが、BGA[BfR, BgVV]の推奨基準として告示されているので、その要点を紹介する。

### 4-1 リサイクルに関する基本的な要件

前述の BGA・プラスチック委員会の見解に示されているように、ソース（資源）を分類し、定義している。

『機械的なりサイクリングにおける出発原料は、一般的に品質で3つのクラスに分けられる。

クラス1：経歴が分かっており、工程管理が常になされている製造またはコンバー

ター工業の製造工程から回収された材料（第1次再生）。もし不純物が抽出されることがあっても、この材料は新材料と同じに食品に直接接触することに適したものである。

クラス2：食品に使用され、用途が明確なもので、それだけを資源業者が単一で回収したもの、ただし不純物を含む材料（第2次再生）。一般的に言って、資源業者はその最初の用途から回収までの期間にわたり完全には管理できない。

クラス3：クラス2のような用途と食品用途以外に使用された材料が、プラスチックの混合回収を通じて再生工程に入る場合、例えば Duales System Deutschland（D S D）で回収されるような場合、単一でなく、不純物も含む材料（第2次再生）。』

また、再生資源に含まれる可能性のある化学的な不純物に関する理解を、次のように述べている。

『未使用のプラスチックから製品を製造する際には、使用される出発原料は通常は完全に材質がコントロールされている。クラス2または3のような第2次再生原料については、完全な材質コントロールは不可能である。ポリマーにとっては一般的ではないが、最初の使用で充填された製品または消費者の誤用によるあらゆる成分が導入された物質が存在する可能性があり、その結果として第2次再生原料には不純物が発生するのである。

一般的に知られているように、プラスチックは有機化合物と相互に反応し得る。その反応の程度は、ポリマー別の拡散性と、そのプラスチックの吸着性に依存するものである。これらの性質が、再生に起因する食品中の不純物の潜在的なリスクを支配する。この側面に関連して、PETはポリオレフィン、またはポリスチレンなど他の包装用プラスチックに比較してはるかに好ましい性質を持っており、それ故に、汎用製品に再使用するための機械的な再生工程に適している。食品に関する法的規制の観点から安全と言える最終製品として再生PETの製造をする再生工程とは、プラスチックを効率的に洗浄する工程を含み、最初の用途に起因するか、誤用による物質を除去する工程を含まなければならない。それ故に、この高度にセンシティブな分野では、第2次再生法による原料の利用者は、最悪のシナリオ即ち最も好ましくない条件においても一部分的または全体が再生原料で構成された商品が“食品及び日用品に関するドイツ法（LMBG）”に適合していることを保証することを実証することが不可欠である。

#### 4-2 使用済PETガイドライン（判定基準）

このガイドラインは、『再生PETからの商品を安全に製造し、使用するためには、次の点が考慮されねばならない。』として、次のように3つの判定基準を具体的に示している。

第1に、使用済PETボトルのソース、回収工程に関するガイドラインを次のように

示している。

『回収された材料の最初の用途及び異種ポリマーの混入比率は、材料回収のロジスティクスにより管理される。再生工程の原料ソースとしては、元が食品グレードであるPETだけを利用すべきである。飲料ボトルのデポジットシステム、また管理された単一グレードの分別システムは、この回収に関する要求基準を満たしている。他の回収システムを利用する場合は、ソーティング工程が関連するグレードの純度を保証しなければならない。これまでの経験では、健全なGood Manufacturing Practiceを固く守れば、異種ポリマー1%という最大許容値を技術的に達成できることが判っている。』

#### ガイドライン I 材料回収のロジスティクス

原料ソースとしては、食品グレードのPETに限定する。他のグレードのPETと、異種ポリマーを除外して、少なくとも純度99%を可能にする選別効率を保証しなければならない。』

第2に、確認試験法と安全性の判断基準について、次のように示している。

『再生工程の各段階の洗浄効率は、いわゆる“チャレンジテスト”によって、検証され、保証される。このテストでは、化学的と物理的な性質の異なる複数の有機化合物が、前述のように分別回収され、査定を受ける再生工程で再生されたPET原料に導入される。これらの有機化合物はモデル汚染物質（または代理汚染物質という）としての役割を果たす。』

このような方法で汚染された再生原料を用いてモデル食品容器を製造し、それを溶出試験に掛けるのである。推奨する化合物は以下の通りで、代用化合物として使用される。

推奨するモデル汚染物質：トルエン、クロロベンゼン、フェニルシクロヘキサン、  
ベンゾフェノン、メチルステアレート

人為的な汚染操作は、十分な量の代用化合物がプラスチック材料に拡散できるような方法で実施する必要がある。全ての化合物を混合したもので作業することを推奨する。モデル汚染の初期濃度は、査定される再生システムか、必要により検証される組立式の洗浄工程に関する最悪のシナリオよりも十分に高く設定しなければならない。

例えば、単一グレードを再生したPETについては、例えば、モデル汚染物質ごとに500 ppmから1000 ppmの範囲が、全工程の検査に対する十分な初期濃度である。余りにも高い初期濃度を添加することは、チャレンジテストでの汚染された材料の加工性に悪い影響があり、再生原料と食品接触のモデル製品の製造工程に技術的な困難をもたらす。

現時点での知識では、500~1000 ppmという初期濃度は、食品以外の用途のボトルを含む再生PET中に含有する異物の実際にあり得る最大の初期濃度に関して100~1000倍程度の安全係数を含んでいる。突発的に起きる1個の誤用ボトルの混

入については、大量の汚染されないボトルからのPET材料があり、原則として極めて高度に希釈される。

チャレンジテストにより査定を受ける再生工程は、最終製品（再生原料）が食品に関する法的な要求事項に適合するように、効率的に再生関連の物質を除去できなければならない。これを保証するために、チャレンジテストで製造された食品接触を意図するモデル製品は溶出試験を受けなくてはならない。再生からの物質を含む製品の予想される用途での使用条件は、食品へ溶出する可能性とその量に影響を与える。溶出量を決定するパラメーターは、EU指令97/48/EECとEU指令85/572/EECによる指定の試験条件に加えて、実際の充填物と同じ接触時間と温度で個別に実施する。また、使用条件に関連して、再生PETが食品と直接に接触しているか、機能性バリアで隔離されているかを考慮しなければならない。疑わしい場合は、最悪の条件で溶出試験を実施することにより保証しなければならない。

再生工程の十分な洗浄効率を査定する基準としては、使用した代理汚染物質ごとに最大溶出許容値を10ppbとする。溶出試験での分析誤差を含んでもこの値を超えてならない。

溶出試験による査定基準の立証としては、科学的に認証されたモデル条件の試験法により、再生原料またはその製品に残存する代理汚染物質を定量することで、この要求事項の充足を検証することができる。特定の再生工程は、少なくとも一度はシステムとして検証されなければならない。チェックした工程のパラメーターが不変であれば、同様に構築された他の機器に対しても同じ洗浄効率があると推定される。しかしながら、再生工程に技術的な変更がなされた場合は、工程の洗浄効率が変わらないことを実証する必要がある。それは、当該工程の各段階のモジュール、または小規模のスケールでの試験ですることも可能である。必要ならば、試験は繰り返されなければならない。

## ガイドラインⅡ 再生工程の各段階の洗浄効率を確認する試験とその評価

十分な量のモデル汚染物質（代理汚染物質）を人為的に導入した“チャレンジ試験”の方法により再生工程の洗浄効率を検証する。

推奨するモデル汚染物質：トルエン、クロロベンゼン、フェニルシクロヘキサン、ベンゾフェノン、メチルステアレート

単一グレードの回収PETに対して、代理汚染物質ごとの初期濃度は500～1000ppmで十分である。洗浄効率の評価のためには、食品接触を意図するモデル製品の予想される使用条件に沿った適切な試験条件で溶出試験を実施する。溶出試験の結果としては、使用された代理汚染物質ごとの溶出量が10ppb[ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]を超えてはならない。この試験は同じ技術の再生工程に関して、少なくとも1回は実施されなければならない。』

第3に、再生工程も管理基準について、次のように示している。

『一度実施されたチャレンジ試験での成功的な結果に関わらず、再生工程の洗浄効率は十分なる管理方法でチェックされなければならない。それ故に、生産現場での効果的な分析による品質保証方法が構築されなくてはならない。例えば、適切なアプローチは、PET中に溶出に関係する異種の化合物を含む入荷原料及び/または再生原料（最終製品）をヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法で分析し、最初の用途または誤用からの有機化合物を定量的に検出することができる。使用済PETボトルから現代の再生工程で製造された再生PETは、溶出する成分については新材料よりも有利であるということを経験が示している。いかなる場合でも、品質保証方法の分析結果に基づいて、再生製品がバージン原料と不都合なほど見分けが付く（差がつく）ということはないであろう。

### ガイドラインⅢ 分析による品質保証

前述の品質保証の基準（回収コントロール、洗浄効率の試験、及び実際の使用条件に関する検討）に加えて、再生原料の生産では適切な分析による管理法を確立しなければならない。』

## 5 今後の見通し

本ガイドラインのまとめとしては、次のように総括されている。

『商品に関する法的規制は、機械的に再生されたPETプラスチックにも適用される。しかし、誤用の可能性と、原則として不均一な混入物を考慮し、品質保証の手法を追加しなくてはならない。

- ・機械的な再生工程への投入材料は、少なくとも食品グレードPETで99%が構成されるべきである。
- ・適用される再生工程は、最初の用途に由来する移行可能性物質をポリマー・マトリックスから除去できなければならない。
- ・必要とする洗浄効率は、最悪のシナリオによるモデル汚染物質（代理汚染物質）を利用した溶出試験と溶出アセスメントにより、少なくとも一回は個別に立証されなくてはならない。
- ・製造工程の管理のためには、適切なる分析による品質保証方法が不可欠である。過去数年の間に、消費済PET製飲料ボトルから不純物を除去する領域で必要とする技術上の進歩が達成された。最近のリサイクル工法の開発は、食品接触で再使用するための消費済品からの再生PETの洗浄と精製を益々容易にした。これと並行して、この技術的開発に連結して為された研究で、今ではPETボトルと充填された食品間の特定の不純物を十分な信頼性をもって査定できるような知識を大幅に増やすことができた。』

ドイツ連邦BGAは、使用済PETボトルの食品用途への使用に対処するために、このガイドラインを告示して、一般的な規制方針を示した。一方、欧州連合の再生プラスチックに関するEU指令（規則）の制定を図るタスクフォース<sup>6)</sup>においても、ドイツは中心的な役割を果たしているように見える。

欧州指令の草案では、4-2項で述べたドイツ BGA の“ガイドラインⅢ 再生工程の品質管理”の条項が重視されて、欧州連合加盟国間で共通の規則として管理できるように、第三者による認証機関を設けて管理システムを構築する方向で検討されている。また、機械的な再生工程の延長線にある超洗浄法（スーパークリーン）のPETの評価もこのガイドラインが適用される。なお、ケミカルリサイクルについては、欧米では事業採算性に関して不安があり、その事業計画が中断しているので取り上げていないものと見られる。

6) 欧州連合のEC委員会傘下の“再生プラスチックの安全性に関する専門家、事業者代表からなるワークショップのメンバー”で構成されるタスクフォースで、欧州連合の再生プラスチックのガイドライン (ILSI) を発表した。また、欧州連合の包装リサイクルプロジェクト FAIR-CT 98-4318 を推進し、さらに審議中の EU 指令の原案作成にも関係している。\*印は食品衛生の規制に関する専門家として、このタスクフォースの中核となっている。

〈メンバー〉

Prof. J. Gilbert (Chairman) *	Ministry of Agriculture Fisheries & Food	UK
Ir. M. Berci	ILSI Europe	B
Dr. L. Castle *	Ministry of Agriculture Fisheries & Food, Food Science Laboratory	UK
Dr. F. Chastellain	Nestle	CH
Dr. L. Contor	ILSI Europe	B
Ir. N. de Kruijf *	TNO Nutrition and Food Research Institute	NL
Dr. P. Dole	National Institute for Agronomical Research	F
Mr. V. Ducasse	Groupe Danone	F
Dr. A. Feigenbaum	National Institute for Agronomical Research	F
Dr. R. Franz *	Fraunhofer Institute	D
Mr. M. Holmes	Unilever	NL
Mrs. A. Lopetz de Sa	Coca Cola GreaterEurope	E
Dr. V. Marron	Unilever	NL
Mr. D. Sgorbani	Unilever	NL
DR. E. Moser	European Manufactureres and Plastic Ass.	CH
Mr. S. Nichols	Wellman Inc.	USA
Mr. I. Renvoiz	European Commission, Directorate-General III	B
Dr. L. Rinzema	Dow Europe	CH
Dr. L. Rossi (observer) *	European Commission, Directorate-General III	B
Mr. D. Sgorbani	Unilever	NL

## 器具・容器包装の規格試験法の精度向上に関する研究

分担研究者 鎌田 国広 東京都立衛生研究所

### 研究要旨

食品衛生法の器具・容器包装に関する規格試験法の中には、労働安全衛生法や化審法で規制されている有害試薬を使用しているもの、再現性や回収率等に問題があり精度管理に適合困難なもの、また、現在の科学水準に対応が不十分なものなどがあり、これらの規格試験法の整備が求められている。そこで、今年度はポリ塩化ビニル中のジブチルスズ化合物の材質試験、ポリエチレンテレフタレートのアнтиモン・ゲルマニウムの溶出試験、金属缶のエピクロルヒドリン試験法及びフェノール試験法の精度向上に関する検討を行った。

ジブチルスズ化合物は、ポリ塩化ビニルの安定剤として使用されているが、毒性が高いため食品衛生法ではポリ塩化ビニル中のジブチルスズ化合物は塩化物として 50ppm 以下と定められている。しかし、現在のジブチルスズ化合物試験法は抽出に有害試薬である四塩化炭素を用いているほか、操作が煩雑であり、回収率も悪い。また、検出には分離能が低い紙クロマトグラフィーを用いるなど問題が多い。そこで有害試薬を用いず、簡便で分析精度の優れた試験法の検討を行った。その結果、塩酸を含むアセトン及び *n*-ヘキサンの混液で溶媒抽出し、テトラエチルホウ酸ナトリウムによりエチル化した後、GC/MS により定量する代替法を確立した。本法は定量限界 1.0  $\mu\text{g/g}$ 、回収率 90.5~96.6%と極めて良好であり、ばらつきも少なく優れた試験法である。

アンチモン、ゲルマニウムは、ポリエチレンテレフタレート（PET）の縮合触媒として使用されていて、最終製品中にごく微量であるが残留する。それらの毒性のため、食品衛生法では、溶出試験でアンチモン 0.05ppm 以下、ゲルマニウムでは 0.1ppm 以下と定められている。現行の規格試験は吸光度法が用いられているが、アンチモンの回収率が悪く、また、アンチモンでは灰化時間、更にゲルマニウムでは抽出操作に長時間を必要とし、有害試薬である四塩化炭素を使用する等の問題がある。そこで、溶出試験溶液である 4%酢酸溶出液を直接試験溶液としてフレイムレス原子吸光光度計、ICP 及び ICP-MS に供する、煩雑な操作を必要としない、高感度、高精度の試験法を検討した。その結果、試料溶液及びアンチモン、ゲルマニウム標準溶液は、フレイムレス原子吸光光度計、ICP、ICP-MS で干渉作用の影響を受けず、精度良く分析することができた。また、市販の PET 容器を使用してアンチモン、ゲルマニウムの溶出試験の添加回収実験を行った結果、回収率、相対標準偏差も良好な結果が得られた。本法は、簡便、迅速で有害試薬を用いない安全な分析法で、且つ高精度に試料溶液中のアンチモン、ゲルマニウムを分析する有用な試験法である。



エピクロロヒドリンは、金属缶の内面塗装剤として用いられるエポキシ樹脂の原料で樹脂中に残存する可能性がある。毒性が高いため食品衛生法では、溶出試験で 0.5ppm 以下と定められている。しかし、現行のエピクロロヒドリン試験法はパックドカラムによるガスクロマトグラフィー法が規定されており、検出感度が 2~3ppm と悪く、通常の試験溶液を満たす調製法では基準値付近の測定を行うことが不可能である。これを補うために公定法では変則的な浸出条件が採用されているが、恒温器の温度管理や *n*-ペンタンの揮散などの実務分析上の問題点を抱えている。そこで、高感度分析法の確立を目的としてキャピラリーカラムによるガスクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー/質量分析を用いる試験法について検討した。その結果、変則的な試験溶液の調製法を行うことなく、基準値の 1/10 以下 (0.05ppm) を容易に精度良く測定することが可能となった。

器具及び容器包装の規格基準におけるフェノール試験法は、対象とする試料によって 4-アミノアンチピリン法と臭素溶液による方法 (トリブロモ法) が規定されている。しかし、トリブロモ法は感度が悪く、劇物である臭素を用いる等の問題がある。そこで、トリブロモ法が適用されているものについて 4-アミノアンチピリン法が適用できるか検討を行った。4-アミノアンチピリン法による添加回収試験 (5 及び 25  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) を行った結果、平均回収率は 101~109% と良好であった。このことよりトリブロモ法を 4-アミノアンチピリン法に代替して問題ないと考えられる。また、4-アミノアンチピリン法に記載されているホウ酸緩衝液が溶解しにくいことから、適切な緩衝液の濃度について検討した。その結果、第 1 液、2 液とも 0.1M にし、等量混合した緩衝液を用いて良好に測定することができた。

#### 研究協力者

河村 葉子	国立医薬品食品衛生研究所	藤田 忠雄	大阪市立環境科学研究所
六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所	山口 之彦	大阪市立環境科学研究所
大野 浩之	名古屋市衛生研究所	尾崎 麻子	大阪市立環境科学研究所
鈴木 昌子	名古屋市衛生研究所	金子 令子	東京都立衛生研究所
池辺 克彦	大阪府立公衆衛生研究所	船山 恵市	東京都立衛生研究所
柿本 幸子	大阪府立公衆衛生研究所	羽石奈穂子	東京都立衛生研究所

## ＜その1＞ポリ塩化ビニル材質試験におけるジブチルスズ化合物試験法の代替法の開発

主任研究者 河村葉子 国立医薬品食品衛生研究所  
研究協力者 六鹿元雄 国立医薬品食品衛生研究所  
研究協力者 大野浩之 名古屋市衛生研究所  
研究協力者 鈴木昌子 名古屋市衛生研究所

### A. 研究目的

有機スズ化合物は、器具・容器包装の分野ではポリ塩化ビニルの安定剤やシリコーン樹脂の縮合触媒等に使用されている。安定剤の中では特に透明性に優れていることから、主として加工温度の高い透明な硬質ポリ塩化ビニルに使用される。そのうち、ジブチルスズ化合物は農業用ビニル等の食品用途以外のポリ塩化ビニルに使用されているが、哺乳類に対して中枢神経障害、代謝障害、胸腺萎縮等を生じ、毒性が高い。そのため、食品用器具・容器包装に使用することは望ましくないことから、食品衛生法ではポリ塩化ビニル中のジブチルスズ化合物を塩化物として 50 ppm 以下と定めている。このため、食品用器具・容器包装にはジブチルスズ化合物が使用され、一方、水道管には主にジメチルスズ化合物が使用されるようになった。

現行の食品衛生法の「食品、添加物等の規格基準」における試験法では、ジブチルスズ化合物をメタノール・四塩化炭素を用いて抽出し、蒸発乾固した後、メタノールに再溶解し、ろ紙クロマトグラフィーにより検出を行うとされている。

しかし、この方法にはいくつかの問題点が指摘されている。抽出に用いる四塩化炭素は「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）」の中で第二種特定化学物質に指定されている有害試験薬であり、しかも今後は入手が困難になる可能性があり、試験検査から排除する必要があるとされている。食

品添加物等の試験では大部分が改正され、使用されなくなっている。さらに、抽出操作が煩雑であるため回収率や再現性に問題がある。また、ろ紙クロマトグラフィーは分離能が十分ではなく、他の試験法ではガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィー等に切り替えられている。そのため、ジブチルスズ化合物試験法において、四塩化炭素を使用せず、しかも精度の高い試験法の開発が緊急の課題となっていた。

ポリ塩化ビニル中のジブチルスズ化合物試験法について、著者らは塩酸酸性下で溶媒抽出を行い、グリニャール試薬によりプロピル化し GC-AED で測定する方法<sup>1)</sup>、TLC による分析法<sup>2)</sup> 及びテトラエチルホウ酸ナトリウムによりエチル化し GC/MS で測定する方法<sup>3)</sup> を報告してきた。そこで、それらの報告に新たな実験を加え、ジブチルスズ化合物試験法の比較検討を行い、現行の規格試験法の代替法として確立したので報告する。また、同時に他のアルキルスズ化合物についても検討したのであわせて報告する。

### B. 研究方法

#### 1. 試料

ポリ塩化ビニルパウダー（無添加）

ポリ塩化ビニル製品：ラップフィルム 2 検体、手袋 2 検体、容器（包装済み食品の容器及び食品用として販売されていた空容器）3 検体、急須注ぎ口 1 検体、ホース（家庭用）1 検体、パイプ 3 検体（耐衝撃

性水道用硬質管 2 検体及び給湯用耐熱性硬質管 1 検体)

## 2. 試薬

### (1) 溶媒等

*n*-ヘキサン、アセトン：残留農薬分析用シグマアルドリッチジャパン(株)製等、塩酸及び酢酸：精密分析用 片山化学工業(株)製等、2-プロパノール：HPLC 用 片山化学工業(株)製等、テトラヒドロフラン (THF)：HPLC 用 和光純薬工業(株)製等、エーテル及び無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用 和光純薬工業(株)製等、水：MILLI-Q SP (Millipore 社製) により精製した超純水または同等品

### (2) 標準品

塩化モノメチルスズ (MMT)：Aldrich 社製、塩化ジメチルスズ (DMT)：東京化成工業(株)製又は Aldrich 社製、塩化トリメチルスズ (TMT)：東京化成工業(株)製又は Aldrich 社製、塩化モノブチルスズ (MBT)：関東化学製又は Aldrich 社製、塩化ジブチルスズ (DBT)：東京化成工業(株)製、塩化トリブチルスズ (TBT)：東京化成工業(株)製又は Aldrich 社製、塩化ジオクチルスズ (DOT)：東京ファインケミカル製又は Lancaster 社製、塩化トリオクチルスズ (TOT)：日東化成(株)製又は Fluka Chemie 社製

### (3) 標準溶液

有機スズ標準原液：標準品各 40 mg にアセトン及び塩酸 2～3 滴を加えて溶解した後アセトンで 20 ml とした (塩化物として 2,000 µg/ml)。

モノオクチルスズ (MOT) 標準原液：モノオクチルスズオキサイド (和光純薬工業(株)製) 31.3 mg をアセトン約 15 ml 及び塩酸 1 滴を加えて溶解させた後、アセトンで 20 ml とした (塩化物として 2,000 µg/ml)。

有機スズ混合標準溶液：各標準原液を一定量ずつ採り、塩酸 2～3 滴を加え、アセトン

で適宜希釈混合して 2～100 µg/ml の標準溶液を調製した。TLC 用には DBT と DOT を混合して 50 µg/ml 及び 100 µg/ml の標準溶液を調製した。

内部標準液：テトラブチルスズ (TeBT) (東京化成(株)製) 100 mg を *n*-ヘキサンに溶解し 100 ml とした後、この溶液 1 ml を取り *n*-ヘキサンで希釈して 100 ml とした (10 µg/ml)。

### (4) 薄層クロマトグラフィー (TLC)

薄層板：シリカゲル 60 (Merck 社製)

展開溶媒：*n*-ヘキサン-酢酸 (8：1)、*n*-ヘキサン-2-プロパノール-酢酸 (7：3：0.1)、アセトン-酢酸 (100：1)

発色試薬 ① 0.5%ヘマトキシリン-エタノール溶液：ヘマトキシリン (SIGMA 社製) 500 mg をエタノールで溶解し 100 ml とした。② 0.1%ピロカテコールバイオレット-エタノール溶液：ピロカテコールバイオレット (Aldrich 社製) 100 mg をエタノールで溶解し 100 ml とした。

### (5) ガスクロマトグラフィー

#### ① グリニャール反応によるプロピル化

*n*-プロピルマグネシウムブロミド：東京化成工業(株)製

亜硫酸ナトリウム、塩酸：試薬特級、和光純薬工業(株)製

#### ② テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化

2%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液：テトラエチルホウ酸ナトリウム (Strem Chemicals 社製又は和光純薬工業(株)製) 0.4 g を精製水 20 ml に溶かして 2%水溶液とし、調製後直ちに使用した。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 約 5.0)：2 mol/l 酢酸と 2 mol/l 酢酸ナトリウムを 3：7 の割合で混合して調製した。

## 3. 装置

原子発光検出器付ガスクロマトグラフ (GC/AED) : ガスクロマトグラフ HP-5890 SERIES II、原子発光検出器 HP-5291A 以上 Hewlett Packard 社製

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) : ガスクロマトグラフ HP-6890、質量分析計 HP-5973 以上 Hewlett Packard 社製

炎光光度検出器付ガスクロマトグラフ (GC-FPD) : ガスクロマトグラフ GC-9A、データ処理装置 C-R7A plus 以上 島津製作所製

#### 4. ガスクロマトグラフ測定条件

##### (1) GC/AED

カラム : キャピラリーカラム DB-5 (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu$ m) J&W 社製

カラム温度 : 35  $^{\circ}$ C (2 min) - 30  $^{\circ}$ C/min - 200  $^{\circ}$ C - 15  $^{\circ}$ C/min - 280  $^{\circ}$ C (4 min)

注入口温度 : 250  $^{\circ}$ C

キャビティ温度 : 280  $^{\circ}$ C

キャビティ圧 : 1.5 psi

キャリアガス : He、173 kPa (定圧)

測定波長 : 303.3 nm、注入量 : 1  $\mu$ l

##### (2) GC/MS

カラム : キャピラリーカラム DB-5 (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu$ m) J&W Scientific 社製又は HP-5 ms (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu$ m) Hewlett Packard 社製

カラム温度 : 45  $^{\circ}$ C (4 min) - 15  $^{\circ}$ C/min - 300  $^{\circ}$ C (10 min)

注入口温度 : 290  $^{\circ}$ C

インレット温度 : 280  $^{\circ}$ C

イオン源温度 : 230  $^{\circ}$ C

キャリアガス : He、0.5 ml/min

注入量 : 1  $\mu$ l

注入モード : スプリットレス

イオン化電圧 : 70 eV

測定モード : SIM

定量イオン : 表 1 に示す定量イオンにより定量した。

##### (3) GC-FPD 測定条件

カラム : キャピラリーカラム DB-5 (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu$ m) J&W Scientific 社製

カラム温度 : 45  $^{\circ}$ C (4 min) - 15  $^{\circ}$ C/min - 300  $^{\circ}$ C (15 min)

注入口温度 : 280  $^{\circ}$ C

キャリアガス : He、0.5 ml/min

スプリット比 : 3 : 2

検出器温度 : 280  $^{\circ}$ C

フィルター : スズ (610 nm)

Air : 100 ml/min、H<sub>2</sub> : 100 ml/min

注入量 : 5  $\mu$ l

#### 5. アルキル化法

##### (1) グリニャール試薬によるプロピル化

有機スズを含有する 20 ml のエーテル溶液に *n*-プロピルマグネシウムブロミド 2 ml を徐々に加えた後、密栓して 37  $^{\circ}$ C で 1 時間加温した。氷冷下で冷水 10 ml を少しずつ加えた後に緩やかに振り混ぜ、亜硫酸ナトリウム 0.2 g、飽和塩化アンモニウム溶液 6 ml を加えて密栓し、激しく振とうした。*n*-ヘキサン 6 ml で 2 回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。

##### (2) テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5.0) 5 ml と内部標準液 0.25 ml を入れた試験管に、有機スズを含有するヘキサン溶液 2 ml 及び 2% テトラエチルホウ酸ナトリウム 1 ml を加え、直ちに密栓し 20 分間激しく振とうした後、室温で約 1 時間静置した。

#### 6. TLC 法