

(50mm×20mm) を挟む→ガラス板で挟み、ラップで包む→重り (1kg) をのせる→放置 (24 時間、23±2℃) →ガラスファイバー紙を取り出し、UVランプ下 (365nm) で蛍光を目視判定 (比較ガラスファイバー紙 (標準蛍光染料CI. FBA28を使用) と比較判定)

2. 3 蛍光強度測定

溶液、ガーゼあるいはガラスファイバー紙の蛍光染料による蛍光強度は Labsystems 社製 蛍光マルチプレートリーダー フルオロスキャンアセント FL (励起波長: 355nm、測定波長: 460nm) で測定した。

3. 結果および考察

3. 1 環食第244号法の問題点

3. 1. 1 環食第 244 号法と EN648 法の比較

環食第 244 号法と EN648 法とで結果がどの程度異なるか、器具・容器包装に使用される原紙、市場から購入した紙製器具・容器包装、輸入原紙および白板紙試料について測定を行い確認した。

(1) 実態調査用試料検査結果

古紙パルプを配合した紙および紙製品 (21 試料) でもほとんどが両測定法で溶出せずあるいは移行なしという結果となった。異なる結果を示したものが 3 点認められた (表 3)。

表 3 実態調査用古紙入り試料の蛍光染料検査結果

番号	試料名 ^{注1}	環食 第 244 号 ^{注2}	E N 648 ^{注3}			
			水	3% 酢酸	炭酸 Na 溶液	オリブ [*] 油
MH1	白板紙 (ボール、裏ねず)	溶出せず	5	5	5	5
MH2	白板紙 (ボール、裏ねず)	溶出せず	5	5	5	5
MH3	白板紙 (特殊板紙、塗工)	溶出せず	5	5	-	5
MH4	白板紙 (ノークート白)	溶出せず	5	5	5	5
MH5	白板紙 (ボール、裏ねず)	溶出せず	5	5	-	5
MH6	白板紙/輸入紙 (ボール、裏ねず)	溶出せず	5	5	5	5
MH7	白板紙/輸入紙 (ボール、裏ねず)	溶出する	5	5	5	5
MH8	白板紙/輸入紙 (特殊板紙、塗工)	溶出する	5	5	4	5
MH9	段ボール原紙 (外装Jライナー)	溶出せず	5	5	5	5
MH10	段ボール原紙 (外装Jライナー)	溶出せず	5	5	-	5
MH11	段ボール原紙 (Kライナー)	溶出せず	5	5	5	5
MH12	段ボール原紙 (外装Kライナー)	溶出せず	5	5	5	5
MH13	段ボール原紙 (白ライナー)	溶出せず	5	5	-	5
MH14	段ボール原紙 (中芯)	溶出せず	5	5	5	5
MH18	製品/紙皿①	溶出せず	5	5	-	5
MH19	製品/紙皿②	溶出せず	4	5	4	5
MH21	加工品/(PE・PPラミ)たこ焼き用箱	溶出せず	5	5	-	5
MH22	加工品/(アルミ貼合) 経木製品	溶出せず	5	5	-	5
MH23	製品/(厚紙) ポテト用箱	溶出せず	5	5	-	5
MH25	製品/宅配ピザ用箱	溶出せず	5	5	5	5
MH26	製品/ケーキ用箱	溶出せず	5	5	-	5

注1: 各製紙メーカー提供試料。MH6~8: 用途不明

注2: 検査方法詳細は厚生省通知 (昭和 46 年 5 月 8 日付環食第 244 号) および、厚生労働省通

知（平成16年1月7日付食安基発第0107001号／食安監発第0107001号）を参照。
 染色ガーゼに蛍光あり：溶出する、蛍光なし：溶出なし

注3：食品との接触面がはっきりしている場合は、接触面の評価。わからない場合は、蛍光の強い面で判定。グレード1～4：移行あり、グレード5：移行なし

試験液間の違いを見ると、蛍光染料の溶解度と関連があると推定され、水、3%酢酸、炭酸Na溶液では判定が移行なしのものでも少量の移行は認められ、炭酸Na溶液でやや移行しやすい傾向を示した。それに対してオリーブ油では全試料で全く移行が認められなかった。環食第244号法のようにすべての食品分類に対して微アルカリ溶液で試験を行うのは油脂および脂肪性食品用途や乾燥食品用途に関しては厳しいと思われる。

(2) 白板紙検査結果

(1)で環食第244号法とEN648法とで結果が異なる場合があることがわかったことから、確認のため蛍光染料の添加量や塗工層等、処方異なる各種白板紙について検査を行った。

表4 白板紙の環食第244号法およびEN648法検査結果

試料 NO.	タイプ	紙分類	蛍光染料 添加	塗工層		分析結果		
				表	裏	環食 第244号	EN648（溶出溶媒：水）	
						判定	グレード ^{注1}	
		表	裏					
①	バージン パルプ品	高板	あり ^{注2}	あり	あり	溶出せず	4	4
②			〃	〃	〃	〃	3	3
③			〃	〃	〃	〃	2	2
④			〃	〃	〃	〃	1	1
⑤			〃	〃	〃	〃	1	1
⑥	古紙 配合品	高板	〃	〃	〃	溶出する	5	5
⑦			〃	〃	〃	〃	5	5
⑧		ノーコート	なし	なし	なし	溶出せず	5	3
⑨		白ボール	〃	〃	〃	〃	4	4
⑩		特板	〃	あり	あり	〃	5	5
⑪			〃	〃	あり ^{注3}	〃	5	5
⑫	古紙 配合品	コート 白ボール	〃	〃	〃	〃	5	5
⑬			〃	〃	〃	〃	5	5
⑭			〃	〃	なし	〃	5	5
⑮			〃	〃	〃	〃	5	5
⑯	バージン パルプ品	高板	〃	〃	あり	〃	5	5
⑰			〃	〃	〃	〃	5	5
⑱	古紙 配合品	ノーコート 白ボール	〃	なし	なし	〃	5	5
⑲			〃	あり	あり ^{注3}	〃	5	4
⑳			〃	〃	〃	〃	5	5
㉑			〃	〃	〃	〃	〃	5

注1 グレード1～4：移行あり、グレード5：移行なし。注2 塗工層に添加、注3 微塗工

白板紙試料 21 点中 10 点で異なる結果を示し、まとめると以下のものであった。

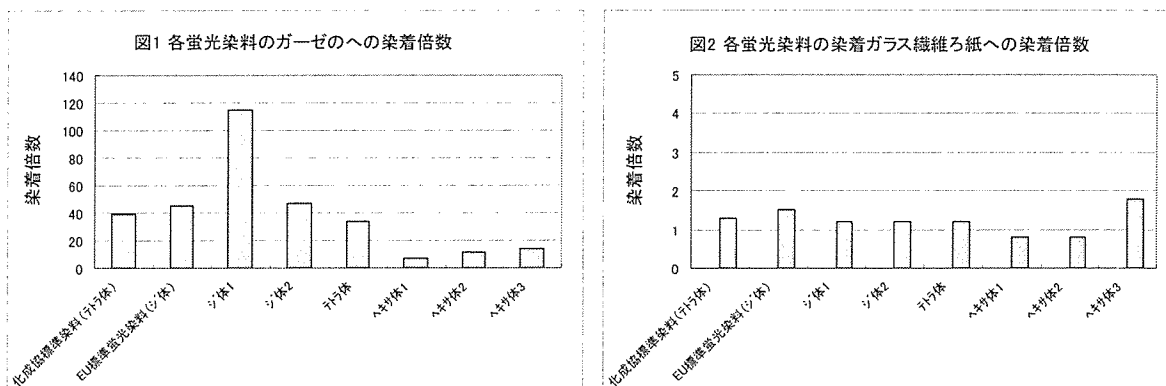
- ①塗工品において、環食第 244 号法で溶出せずだが、EN648 法で移行ありになる場合（パー
ジナルプル品/ 両面塗工 塗工層に蛍光染料添加：6 点、古紙配合品/ 片面塗工 蛍
光染料無添加：1 点 計 7 点）
- ②塗工品において、環食第 244 号法で溶出するだが、EN648 法で移行なしになる場合（古
紙配合品/ 両面塗工 塗工層に蛍光染料を添加していると推定されるもの 2 点）
- ③非塗工品において、環食第 244 号法で溶出せずだが、EN648 法で移行ありになる場合
（蛍光染料無添加品 1 点）。

②については表面の塗工層のバリアー性の影響、③については蛍光染料の表面への局在に
より説明できたが、①については溶出条件に大きな違いもなく、他にその原因があることが
示唆された（表 4）。

3. 1. 2 結果が異なる原因の究明

メーカー情報よりパルプへの染色の仕方が染料のタイプ（硫酸基の数の違い）で異なることが
判明したので、それが検査結果相違の原因に影響していると考え詳細なさらに調査を行った。

その結果、環食第 244 号法では蛍光染料によりガーゼ染着性が異なっており、ジ体蛍光染料で
染着性の高いものがある一方でヘキサ体蛍光染料は他のタイプに比べガーゼの低い染着性を示
した。このことは異なるタイプ間では染着ガーゼの蛍光と溶液の蛍光（溶出量）との相関が低く、
環食第 244 号法でヘキサ体がうまく検出できないことを示している。それに対し EN648 法では染
着ガラスファイバー紙の蛍光は染料のタイプ間で大きな違いがなく、染着ガラスファイバー紙の
蛍光は環食第 244 号法に比べ溶液の蛍光と相関が高いことがわかった。この違いが(1)、(2)で環
食第 244 号法と EN648 法の結果が正反対になってしまう原因であると考えられた（図 1、2）。



3. 2 新検査法の検討

3. 2. 1 環食第 244 号法の改善

環食第 244 号法にはヘキサ体蛍光染料のガーゼの染着性に問題があることがわかったため改善
を検討した。

(1) 染着 pH の検討

まず、蛍光染料のガーゼへの染着を環食第 244 号に記載されている pH 条件よりさらに低い条
件にすることにより染着の改善ができないか検討した。

pH1、pH2 で染着すると pH3 のときよりもガーゼの蛍光は強くなるが、ヘキサ体蛍光染料だけ
なくテトラ体蛍光染料でも強くなった。蛍光倍数（ガーゼの蛍光強度/溶液の蛍光強度）で見
るとテトラ体蛍光染料である化成品工業協会標準蛍光染料に比べヘキサ体蛍光染料の蛍光倍数は
約 6 分の 1 であり、ヘキサ体染料の染着性の改善はできていなかった（図 3）。

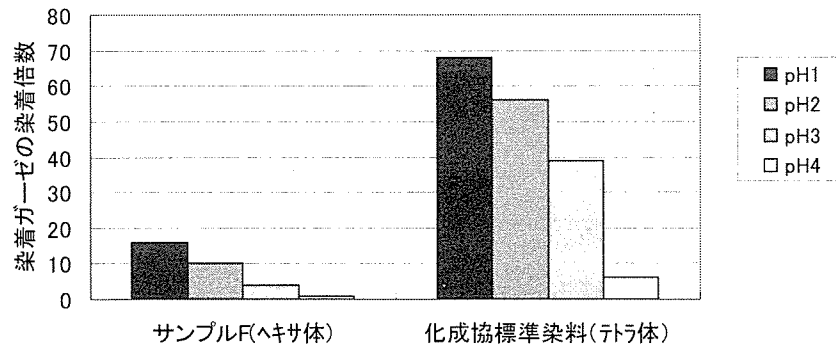


図3 テトラ体とヘキサ体における染着ガーゼの染着倍数の比較

(2) イオン交換体ろ紙の検討

次にガーゼの変わりにイオン交換体ろ紙 (Whatman 製 DE81) を用いることを検討した。

化成品工業協会標準蛍光染料を用い 0~300ppb の濃度で検討したところ、イオン交換体ろ紙はそれ自体で蛍光を有している (強度も強い) 上、蛍光染料吸着後の蛍光強度が環食第 244 号法で調製した染着ガーゼほどの蛍光強度を得ることができなかった (図 4)。

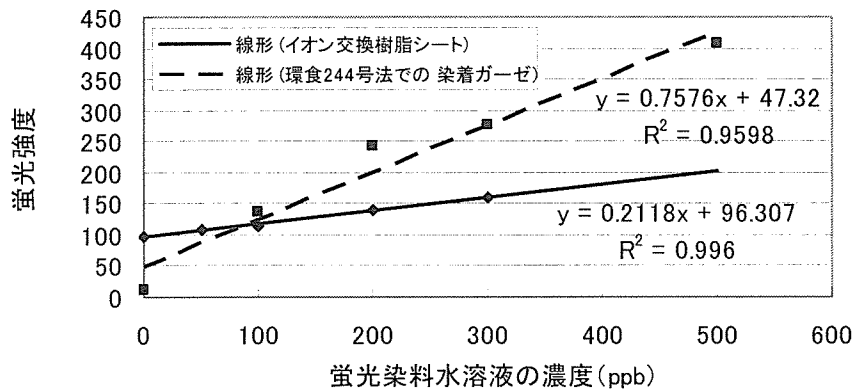


図4 環食244号法と改善法の比較

(3) まとめ

以上の結果から、環食第 244 号法をベースにヘキサ体蛍光染料を感度よく検出できるように改善するのは難しいと判断した。

3. 2. 2 EN648 法の検討

環食第244号法ではヘキサ体蛍光染料の検出が困難であるため、染料のタイプ間で検出度合いに差が少なく、食品の接触面、食品分類の違いも考慮した方法であるEN648法を検討することにした。

また、EN648法では検査に用いる材料や用具等についての規定があるが、日本で全く同じ仕様のものを入手するのが難しい可能性があり、試験に用いる材料や用具の違いによって検査結果が変わる可能性が考えられる。また、実際に検査して問題点もいくつか出てきたので基礎的な検討から行った。

(1) 基礎検討

① ガラスファイバー紙の検討

日本製ガラスファイバー紙で EN648 法の規格に一致するものはなかった (表 4)。そのためか蛍光染料をガラスファイバー紙にうまく均一に染着することができなかった。対してドイツ製の GF-8 では均一に染着することができた。ただし、時計皿上では再現よく円状に広げるのは難しかった。

表4 検討に用いたガラスファイバー紙の仕様

		グレード	質量 (g/m ²)	吸水度
日本製	アドバンテック	GA-55	55	140
	〃	GF-75	75	90
	〃	GB-100R	95	185
	〃	GA-100	110	200
EU製(ドイツ製)	Schleicher & Schuell	GF 8 (EN648 法規格品)	70	190~210

②比較紙調製に用いる器具の検討

蛍光染料がガラスファイバー紙に広がらないのは時計皿の形状が曲面で中心に液が溜まってしまうためと考え、スライドガラス上に蛍光染料溶液を広げ、ガラスファイバー紙を載せて染着する方法を検討した。図5に示すように時計皿に比べ、再現よくガラスファイバー紙のほぼ全体を染着することができた。

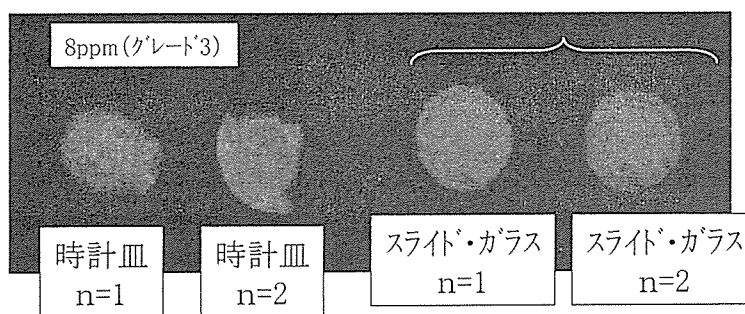


図5 時計皿とスライドガラスの検討結果

③オリーブ油の検討

物性が EN648 に記載の規格に適合している A、B の日清オイリオグループ株式会社からの輸入品であるボスコ オリーブ油は蛍光も殆ど見られなかった。その他の規格の合っていないものや不明なものは G を除き蛍光を示した。

表5 各種オリーブ油の物性

	ヨウ素価 (Wijs)	屈折率 (25℃)	酸度 (%)	過酸化物価
EN648法の規格	80~88	1.4665~1.4679	max. 0.5%	max. 10
オリーブ油A	82.4	1.4669	0.16	5.2
〃 B	82.4	1.4669	0.16	5.2
〃 C	-	-	0.1~0.5	-
〃 D	79~88	-	max. 1.0%	-
〃 E	79~88	1.4670~1.4710	-	-
〃 F	-	-	-	-
〃 G	-	-	-	-

A、B は日清オイリオグループ (株) の測定データ

-は不明

オリーブオイルの詳細:

A: ボスコ オリーブオイル (食用、賞味期限: 2006.01.15) 原産国: イタリア、輸入者: 日清オイリオグループ株式会社

B: ボスコ オリーブオイル (食用、賞味期限: 2005.07.15) 原産国: イタリア、輸入者: 日清オイリオグループ株式会社

C: Laini オリーブオイル (食用、賞味期限: 2006.06.30) 原産国: ギリシャ、輸入者: 株式会社 マリソル
 D: オリーブオイル (試薬、鹿1級) 関東化学株式会社
 E: オリーブオイル (試薬) ACROS ORGANICS (Code: 41653 5000 CAS: 8001-25-0) 輸入元: 長瀬産業株式会社 d=0.913
 F: オリーブオイル (試薬) シグマアルドリッチジャパン株式会社 (Code: 23-0400-5)
 G: オリーブオイル (試薬) 8001-25-0 輸入元: 和光純薬工業株式会社

④比較紙の安定性の検討

蛍光染料溶液は光に対して不安定であり、EN648 法に記載のあるように調製時には遮光する必要があるが、染色後の比較紙の保存性について記載がない。作業効率を向上させるため(比較紙を別の日の試験に使用できるかなど)、室内で放置した場合を想定して染色比較紙の経時安定性を確認した。

その結果、比較紙の蛍光強度は、光が当たると急激に減少し、放置2時間で約70%に、5日では約10%に低下した。染色比較紙の蛍光強度は環食244号法の染色ガーゼと比べ、光に対し非常に不安定であることがわかった。試料調製時の乾燥工程では遮光状態で行う必要があると思われる。対して完全な遮光状態で保存すれば、12日まで蛍光強度が殆ど変わらない(図6)。一度調製した比較紙は、完全遮光状態で保存した場合は、約2週間後位までは使用可能と思われる。

本検査法では蛍光強度判定時にはUV光を照射することが必須であることから、その判定時に蛍光強度が変化することがあると考え調べた。

表6に示すように16Wの紫外線ランプを30cmの高さで当てた場合、評価を行う10~20分間に比較紙の蛍光強度は2/3~1/2になった。比較紙の蛍光強度は光(特にUV光)に対し、非常に不安定であり、検査する間(10~20分間)に蛍光強度が低下してしまい、一度使用した比較紙は再び検査に供することができないことがわかった。

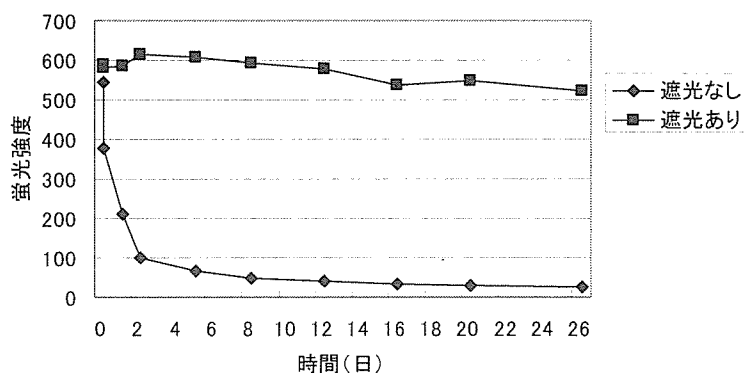


図6 比較紙蛍光強度の経時変化

表6 UV照射前後での蛍光強度の変化

	グレード5	グレード4	グレード3	グレード2
UV照射前	8	214	607	2007
UV照射後	8	164	358	1176

* 照射時間約20分

⑤比較紙調製時の温度の影響

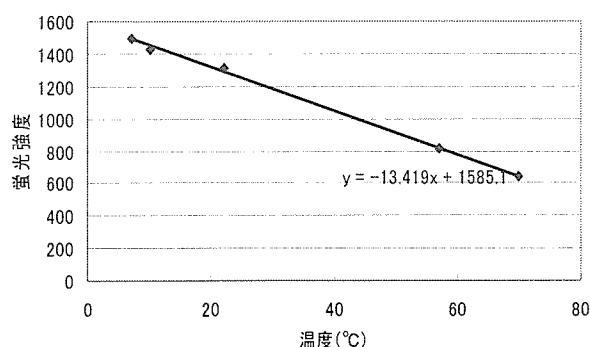


図7 蛍光染料水溶液(8ppm)の蛍光強度と温度の相関

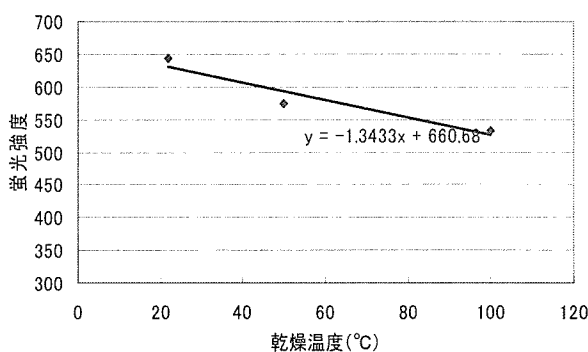


図8 蛍光染料比較紙(8ppm)の蛍光強度と乾燥温度の相関

検査を行う中で、暗所で風乾した場合、ガラスファイバー紙の乾燥に三日以上かかることが分かった。乾燥時間短縮方法を検討するため、蛍光染料水溶液および染着比較紙の耐熱安定性を調べた。その結果、蛍光染料水溶液の蛍光強度と溶液温度には負の相関があり、加熱乾燥と比較紙の蛍光強度の間にも負の相関あることがわかった（図7、8）。したがって、ガラスファイバー紙の乾燥時間短縮法としては、「加熱」は問題があり、「室温下の風」、「除湿機」などを考える必要があることがわかった。

⑥代替染料の選定と比較紙調製の検討

EN648法指定の標準蛍光染料で調製した比較紙の蛍光は、実際の測定試料から調製した試験片の蛍光と色調が若干異なり（白味が強く、やや緑がかっている）、その違いが評価に影響する可能性があることがわかった。また、日本で入手することが困難であることもあり、化成品工業協会標準蛍光染料を使用し、EN648法各グレード比較紙と同等の比較紙を調製するための検討を行った。この染料は蛍光染料の色あわせをするための標準蛍光染料として使用されるもので、同品質のものをいつでも入手できる。

まず、濃度設定の検討を行った結果、化成品工業協会標準蛍光染料の濃度を、グレード4で12ppm、グレード3で32ppm、グレード2で108ppmとすることにより、EN標準蛍光染料で調製した各比較紙（グレード4：3ppm、グレード3：8ppm、グレード2：31ppm）の蛍光強度とほぼ同じになった（図9）。蛍光マルチプレートリーダーで測定すると両者間で-2%～30%の差があり、EN標準蛍光染料に比べ、化成品工業協会標準蛍光染料で調整した比較紙は均一性が若干劣る（光っている斑点が多い）が、目視判定には支障がないと判断した。

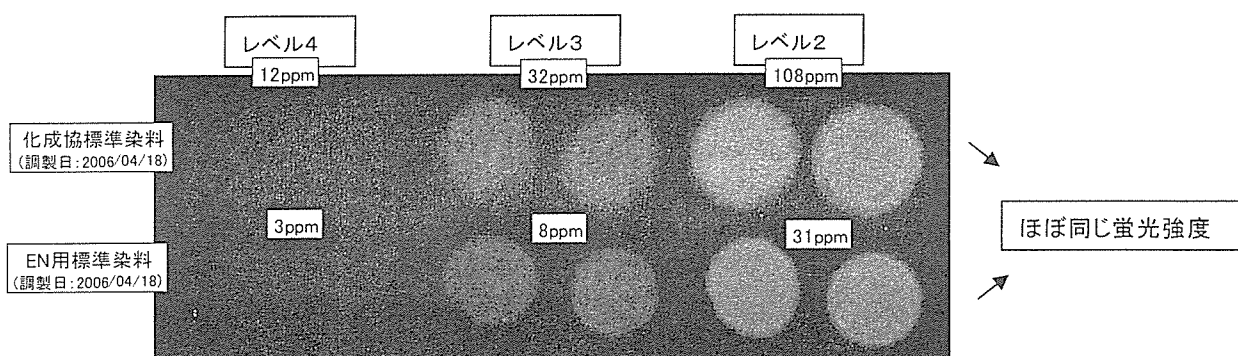


図9 化成品工業協会標準染料濃度設定結果

次に比較紙調製に使用する蛍光染料溶液の滴下量が $100\mu\text{l}$ であり、比較紙全体に蛍光染料を行き渡らせることが難しいことから液量の検討を行ったところ液量を $170\mu\text{l}$ にすることによりガラスファイバー紙全体に行き渡らせることができた（図10）。

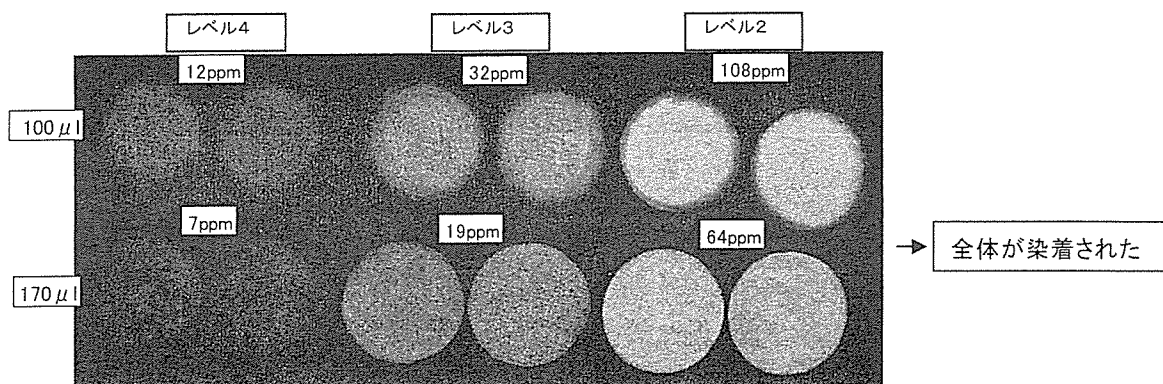


図10 液量設定結果

(2) 修正法の提案

以上の検討結果をもとに EN648 ベースの日本の実情に合うような修正法を考えた（オリジナルから変更・追加・削除した個所は太字で示した）。

<新蛍光物質検査法>

- ① 器具または容器包装に紫外線(波長 350~370nm)を照射し、蛍光の有無を確認する。蛍光がある場合は引き続き②以下の操作を行う。
- ② 2枚の 60mm×90mm のガラスファイバー紙 A を水（蒸留水またはイオン交換水）に浸す。飽和の後にシートを取り出し、容器の縁で拭き過剰の水を取る。
- ③ 1枚のガラスファイバー紙を滑らかな面を上にして 60mm×90mm のガラスプレート上に置く。ただちに 50mm×20mm のテスト片 B をうえに乗せ、もう一枚の溶液を飽和させたガラスファイバー紙を滑らかな面がテスト片に触れるように乗せる。二枚目のガラスプレートを上に載せて、それらをポリエチレンフィルムで端が乾燥しないようにするために包む。それに 1kg の質量のおもりをそれに載せて、直接光が当たらないように 24 時間 (23±2℃) 放置する。
- ④ もし 140g/m² 以上のテスト片を測定する場合は、ガラスファイバー紙を適当な枚数重ね、合計がテスト片の米坪とほぼ同じになるようにする。うまく合わないときはテスト片の米坪が大きくなるように調整する。

この場合も②に記述されているように、それぞれ水を飽和させ、過剰分を拭き、同じようにガラスファイバー紙とテスト片を重ねて組み立てる。
- ⑤ 24 時間後、ガラスファイバー紙を取り出し、テスト片に接していた面を上にして、直径 8mm から 10mm の 3 本の隣接したガラス棒の上に置く。光が当たらないように、そしてガラスファイバー紙に覆いが触れないようにカバーし、加熱しないで風乾させる (23±2℃)。オリーブ油で飽和させたものは乾かさない。
- ⑥ UV ランプの下で、試料に接触させ調製したガラスファイバー紙と〔注〕C に従って染色したガラスファイバー紙（比較紙）を並べて置いて比較する。UV 光は波長 350~370nm を照射する。比較紙に比べ強い蛍光を示すものを移行ありと判断する。
 - *いくつかのガラスファイバー紙を重ねて使用した場合は、一番蛍光の強いもので評価する。
 - *試料によってはテスト片のあった周辺、場合によってはガラスペーパーの縁に蛍光を示す場合もあるので、蛍光を示すそれらの部分を比較紙と比較し評価する。
 - *蛍光増白剤の移行が不均一な場合、また、多数のスポットとして移行している場合は蛍光の強い部分をもとに評価する。
 - *片面のみ強い蛍光を示せば移行ありとする。ただし、どの面が食品と接触するのかわかりしている場合は、その面のみを評価する。

〔注〕

- A. 次に示す規格のものを使用する。a) 米坪 70g/m²、b) ISO 8787 に従って行った毛管水上昇が 10 分で 190mm~210mm のもの、c) 蛍光増白剤および湿潤増強剤のないもの、d) セルローズ繊維のないもの。これらの規格に合ったものとして Schleicher & Schuell(ドイツ) 製ガラス繊維片がある。
- B. スムーズなエッジとなるようにカッティングもしくはパンチングを行う。
- C. 比較紙の調製：ガラスファイバー紙から直径 30mm の小片を切り出す。170ul の 7mg/l 化成品工業協会標準蛍光染料（化成品工業協会（TEL 03-3585-3374）より入手すること）標準液を 76mm×52mm のガラス板の上に注ぐ。切り出した円形の小片をそのガラス板のうえに置き染み込ませる。それを 90mm×60mm のガラスファイバー紙上に置き、暗所で風乾する。
- D. 蛍光染料は光に鋭敏なため取り扱いに注意すること（検査の操作は日光の入らない部屋や簡易暗室での操作が望ましい）。

- E. 染色したガラスファイバー紙（比較紙）は光、特に UV 照射に対して不安定で蛍光強度が顕著に低下するため、予め複数の比較紙を調製し、5分評価に使用したら次のものに交換する。
- F. ガラスファイバー紙を入れている箱から蛍光増白剤が移っている場合があるので使用前にガラスファイバー紙に蛍光がないことを確認すること。特に上下5枚は要注意。

3. 4 今後の課題

紙は、水分や油分を吸収しその強度も著しく低下することから低水分の食品用途や乾燥食品用途に主に使用されており、水分や油分を吸収する可能性のあるときは1回もしくは数時間程度の使用で破棄される場合が多い。このような特性から、対象とする食品分類別で使用状況にあった試験方法を設定するのが適当と考えられる。

幸いにも器具・容器包装には蛍光染料は使用されておらず、ヘキサ体も使用量が少ないことから、直ちに環食第244号を変更する必要ないと思われるが、海外の動向や紙の特殊性を考慮し、蛍光物質の規制・検査法を見直すのが望ましいと思われる。

4. まとめ

蛍光物質検査法である環食第244号法およびEN648法を比較検討した結果、環食第244号法では蛍光染料のヘキサ体蛍光染料が検出できない可能性があることがわかった。この問題を解決するため、EN648法をベースに化成品工業協会標準蛍光染料を標準蛍光染料として用い、操作等についても一部変更を加えた修正法を作成した。この方法によれば使用実態に即した食品分類別にきめ細かく対応できると同時に環食第244号法では検出しにくいヘキサ体蛍光染料も検出でき、より安全性を確保できると考えられる。

文 献

- 1) 本田勝 他：蛍光増白剤 -安全性の知識- （第3版），化成品工業協会蛍光増白剤委員会，1992，12-44
- 2) 直原孝之、尾松正元、宮川孝：第71回 紙パルプ研究発表会講演要旨集、P178-183（2004）
- 3) 直原孝之、尾松正元、宮川孝、新井直人：平成16年度紙パルプ技術協会年次大会講演要旨集、P309-316（2004）
- 4) 直原孝之、尾松正元、宮川孝：第13回 日本包装学会年次大会講演要旨集、P20-21（2004）
- 5) EUROPEAN STANDARD EN648:2003 -Determination of the fastness of fluorescent whitened paper and board-

<資料3>

紙製器具・容器包装から乾燥食品への蛍光染料移行の可能性についての検討

(王子製紙株式会社 分析センター) 直原孝之

1. 目的

乾燥食品用途の紙製器具・容器包装に対する蛍光染料検査は、食品衛生法では水溶出試験を行うのに対し、EN648法では検査対象外となっている。紙中の蛍光染料が乾燥食品に移行する可能性について、乾燥食品の代わりにガラス繊維ろ紙を用いて試験を行い確認した。

2. 試料

- 1) 紙・板紙及びそれらの製品の残存物質の実態調査用試料 9試料
 器具・容器包装に使用される原紙 4試料、市場から購入した紙製器具・容器包装
 2試料、輸入原紙(用途は不明) 3試料
- 2) 高板および上級印刷紙 2点
 蛍光染料を使用したもの。

3. 分析方法

EN648法：検査の操作はEuropean Standard EN648:2003に従った。ただし、食品模擬物としてガラスファイバー紙およびろ紙を使用。

4. 分析結果

蛍光染料に関してガラスファイバー紙を乾燥の食品模擬物として検査を行ったところ、表1に示すように1日放置では移行は認められなかった。

表1 実態調査用古紙入り試料の蛍光染料検査結果

番号	試料名 ^{注1}	環食 第244号 ^{注2}	EN648 ^{注3}
			乾燥 ガラスファイバー紙 ^{注4}
MH1	白板紙(ボール、裏ねず)	溶出せず	5
MH2	白板紙(ボール、裏ねず)	溶出せず	5
MH4	白板紙(ノーコート白)	溶出せず	5
MH6	白板紙/輸入紙(ボール、裏ねず)	溶出せず	5
MH7	白板紙/輸入紙(ボール、裏ねず)	溶出する	5
MH8	白板紙/輸入紙(特殊板紙、塗工)	溶出する	5
MH9	段ボール原紙(外装Jライナー)	溶出せず	5
MH18	製品/紙皿①	溶出せず	5
MH19	製品/紙皿②	溶出せず	5

注1：各製紙メーカー提供試料。MH6~8：用途不明

注2：検査方法詳細は厚生省通知(昭和46年5月8日付環食第244号)および、厚生労働省通知(平成16年1月7日付食安基発第0107001号/食安監発第0107001号)を参照。

染着ガーゼに蛍光あり：溶出する、蛍光なし：溶出なし

注3：食品との接触面がはっきりしている場合は、接触面の評価。わからない場合は、蛍光の強い面で判定。グレード1~4：移行あり、グレード5：移行なし

注4：指定の方法ではないが、乾燥食品を想定し行ったもの。方法は試験液を使用せずに移行試験を行った。

表2 乾燥食品を想定した検査^{注1}

試料	蛍光染料 添加量 (%)	食品模擬物		(参考)
		ろ紙 ^{注2}	GF紙 ^{注3}	溶出溶媒：水
		40℃、10days	40℃、10days	23℃、24hrs
高板	1.00 (塗工層)	5	5	1
上級印刷紙	0.01~0.015 (サイズプレス)	5	5	-

注1：蛍光の強い面で判定。グレード1~4：移行あり、グレード5：移行なし

注2：乾燥食品を想定しガラスファイバー紙の代わりに乾燥ろ紙で行ったもの。方法は試験液を使用せずにそのまま紙試料に接触させ移行試験を行った。

注3：乾燥食品を想定し乾燥ガラスファイバー紙で行ったもの。方法は試験液を使用せずにそのまま紙試料に接触させ移行試験を行った。

さらに、蛍光染料を意図的に添加した紙(食品用途ではない)について、ガラスファイバー紙と共にろ紙も食品模擬物として用い、高温で長期間(40℃、10days)放置を行い確認したが、やはり蛍光染料の移行は認められなかった(表2)。

以上の結果より乾燥食品用途についてはEUのように検査を省略しても問題はないと思われる。もし、乾燥食品の検査法が必要ならば、一般的な食品模擬物であるTenax樹脂を用いる他に、ここで試みたようにEN648法で食品模擬物として乾燥ガラスファイバー紙を用いる方法が簡便で検討の余地があると考えられる。

5. まとめ

蛍光染料を意図的に添加した紙で40℃、10日間放置しても蛍光染料の移行は認められなかった。乾燥食品についてはEUのように検査を省略しても問題はないと思われる。

器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
分担研究者 伊藤 弘一 東京都健康安全研究センター

研究要旨

食品と接触して使用される器具・容器包装には、モノマー、添加剤、不純物等多くの化学物質が残存する可能性がある。それらの化学物質については報告が少なく、その実態が明らかでないものも多い。そこで、我が国の器具・容器包装に残存する化学物質の実態を明らかにするため、器具・容器包装中の残存物または溶出物の検索、試験法の検討、残存量や溶出量の調査等を行うこととした。本年度は以下の研究を行った。

アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂製器具及び玩具中に残存する1,3-ブタジエン、ブタジエンの2量体である4-ビニル-1-シクロヘキセン、アクリロニトリル及びプロピオニトリルの分析法を検討し、ヘッドスペース-GC/MSによる微量定量法を確立した。本法により測定を行ったところ、ABS樹脂製器具及び玩具では特に4-ビニル-1-シクロヘキセンとアクリロニトリルの残存量が高かった。また、アクリロニトリル・スチレン樹脂製器具、アクリロニトリル・ブタジエンゴム製手袋についても試験した。

紙製品中の芳香族第一級アミン類及びアゾ色素のGC/MSによる高感度測定法を確立した。紙コップ、紙箱などの食品用紙製品21検体の分析を行ったところ、アニリンは古紙含有板紙製品15検体から2~20 μ g/kgの溶出がみられたが、発ガン性の特定アミン類及びアゾ色素はいずれの試料からも溶出しなかった。

食品用器具・容器包装及び玩具の溶出試験におけるヒ素の測定法として、ICP/質量分析法、ICP発光分光分析法、水素化物発生/原子吸光光度法、水素化物発生/ICP発光分光分析法を比較検討した。いずれの方法でも金属缶や玩具の規格値まで測定可能であったが、ICP/質量分析法と水素化物発生/ICP原子吸光光度法が最も高感度であった。市販のセラミック製品、ゴム製品、金属製品及び玩具136試料を分析したところ、41試料から0.0005~0.028 μ g/mlのヒ素の溶出が認められた。

合成樹脂製器具・容器包装及び玩具から溶出する有機物総量の指標として、過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素（TOC）量を比較検討した。両者の測定値には相関が見られ、大部分の試料で顕著な差異はみられなかったが、ポリ塩化ビニル及びナイロン製器具、ポリ塩化ビニル製玩具の一部で異なる傾向がみられた。有機物の総量規制の指標としては全有機炭素量の方が適当であり、しかも分析精度が高く、試験法も簡便であった。

アビエチン酸及びデヒドロアビエチン酸について、マウス繊維芽細胞であるBALB/c 3T3細胞にv-Ha-ras遺伝子を組み込んだBhas42細胞を用い、イニシエーショ

ン及びプロモーションステージにおける細胞形質転換活性の検討を行った。その結果、アビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸のいずれについても、イニシエーションステージにおける活性は認められず、プロモーションステージにおいてのみ細胞形質転換活性が認められた。

研究協力者		大森 清美	神奈川県衛生研究所
六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所	尾崎 麻子	大阪市立環境科学研究所
安野 哲子	東京都健康安全研究センター	森 義明	大阪市立環境科学研究所
金子 令子	東京都健康安全研究センター	大嶋 智子	大阪市立環境科学研究所
羽石奈穂子	東京都健康安全研究センター	石井 理恵	埼玉県衛生研究所
大野 浩之	名古屋市衛生研究所	宮島 洋子	長野県環境保全研究所
鈴木 昌子	名古屋市衛生研究所	池野 恵美	横浜市衛生研究所

＜その1＞アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂製器具及び玩具中に残存するアクリロニトリル、1,3-ブタジエン及びそれらの関連化合物の分析法の検討

研究協力者 大野浩之 名古屋市衛生研究所

A. 研究目的

アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 樹脂は、硬くて堅牢であり、引っ張り、曲げ、衝撃等に強く、耐熱性、耐寒性、耐薬品性にも優れた特性を有する熱可塑性プラスチックである。また、様々な色に着色でき、光沢のある形成品を作ることが可能であるため、電気機器部品、自動車部品、家庭用品等に広く用いられている。食品用途としてはジュース、ミキサー等の耐久性を求められる食品用器具や密閉容器のほか、玩具の素材としても使用されている。

ABS 樹脂はアクリロニトリル、1,3-ブタジエン及びスチレンを原料モノマーとして製造されるが、その製造過程において未反応のモノマーが材質中に残存することがある。しかも、これらのモノマーはいずれも発がん性が疑われており、IARC (International Agency for Research on Cancer) の発がんリスク評価では1,3-ブタジエンがグループ 2A (ヒトに対しておそらく発がん性がある)、アクリロニトリル及びスチレンがグループ 2B (ヒトに対して発がん性があるかもしれない) にそれぞれ分類されている。

しかしながら、現行の食品衛生法では、スチレン含有率が 50%以上のスチレン系樹脂製品に限って材質中に残存する揮発性物質 (スチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン及びプロピルベンゼン) の総量が規制されているにすぎず、アクリロニトリルと 1,3-ブタジエンに関する規制は行われ

ていない。また、ABS 樹脂は通常、スチレン含有率が 50%以下であるため、揮発性物質も規制対象外となることが多い。

このような状況のなか、我が国におけるスチレン系樹脂中の残存モノマーの含有量調査は、スチレンに関するものは多いが、アクリロニトリルと 1,3-ブタジエンについては 1980 年前後に若干報告されている¹⁾³⁾だけで、最近のデータはほとんど見当たらない。

著者らは平成 15 年度及び 16 年度厚生労働科学研究において「ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン材質試験における塩化ビニル及び塩化ビニリデン試験法の代替法の検討」及び「ポリ塩化ビニリデン製包装フィルム及びその被包装食品中に残存する 1-クロロブタンの試験法の検討」を行い、いずれもプラスチック中に残存する揮発性化合物の分析にヘッドスペース-GC/MS による試験法を確立した⁴⁾⁷⁾。

そこで今回、アクリロニトリルと 1,3-ブタジエンがともに揮発性が高いことに着目し、これまで検討してきたヘッドスペース-GC/MS の分析法を ABS 樹脂中に残存するアクリロニトリル及び 1,3-ブタジエンの分析にも適用し、簡便で精度の高い分析法の確立を図った。また、その過程で多くの試料からアクリロニトリルの不純物又は分解物と考えられるプロピオニトリルと 1,3-ブタジエンの二量体である 4-ビニル-1-シクロヘキセンも検出されたため、これら 4 種化合物の同時分析法について検討し、ABS 樹脂製食品用器具や玩

具中の残存量を調査した。

また、ABS樹脂と関連が深いアクリロニトリル・スチレン (AS) 樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN) 及びポリスチレン (PS) 製品、並びにアクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR) 製の手袋中の残存量についても検討を行ったので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

ABS樹脂製器具 13 検体：大根おろし器、コップ、チョコレート用型枠、弁当箱、計量カップ、計量スプーン等の食品用器具

AS樹脂製器具 5 検体：計量カップ、大根おろし器、コーヒードリッパー等の食品用器具

PAN製器具 1 検体：ショウガ・ニンニクおろし器

PS製器具 3 検体：スライサー、フォーク、スプーン

PS製容器 2 検体：中華料理及び刺身用トレイ

ABS樹脂製玩具 9 検体：がらがら、動物玩具、ラップ、歯固め

NBR製手袋 7 検体：一般用又は食品用途の手袋。このうち手袋 2 を除く 6 検体には「食品、添加物等の規格基準」適合製品であることが記載されていた。

2. 試薬及び標準溶液

N,N-ジメチルアセトアミド (DMA)：特級又は有機合成用、和光純薬工業(株)製又は関東化学(株)製

アクリロニトリル (AN)、プロピオニトリル (PN) 及びイソブチロニトリル (IBN) 標準品：純度 99%以上、東京化成工業(株)製

4-ビニル-1-シクロヘキセン (4-VC) 標準品：純度 95%以上、東京化成工業(株)製

1-ブテン標準ガス：1-ブテン 8.01% (バラ

ンスガス：窒素)、ジーエルサイエンス(株)製
AN、PN 及び 4-VC 標準原液：各標準品 60～64 µl を採り、DMA で 50 ml に希釈し個別に調製した (各 1,000 µg/ml)。

IBN 標準原液：IBN 標準品 132 µl をとり、DMA で 50 ml に希釈して調製した (2,000 µg/ml)。

1,3-ブタジエン (1,3-BD) 及び 1,2-ブタジエン (1,2-BD) 標準原液：各 1,000 µg/ml (メタノール溶液)、林純薬工業(株)製

AN、PN 及び 4-VC 混合標準溶液：AN、PN 及び 4-VC 標準原液を DMA で適宜希釈、混合して 5～250 µg/ml となるように調製した。

1,3-BD 標準溶液：1,3-BD 標準原液を DMA で適宜希釈して 0.5～50 µg/ml となるように調製した。

内標準溶液：1,2-BD 標準原液 0.5 ml 及び IBN 標準原液 25 ml を DMA で 50 ml に希釈して調製した (1,2-BD：10 µg/ml、IBN：1,000 µg/ml)。

3. 装置及び器具

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS)：6890N Network GC System、5973 inert Mass Selective Detector、Agilent Technologies 社製

ヘッドスペース用バイアル：容量 20 ml のアルミキャップ式バイアル、Agilent Technologies 社製

バイアル用セプタム：PTFE/シリコーンラバーセプタム、ジーエルサイエンス(株)製

ガスタイトシリンジ：プレッシャーロックシリンジ (1 ml) に横穴針を装着、Precision Sampling 社製

恒温槽：ガスクロマトグラフ島津 GC-14B のオープン、(株)島津製作所製

カラム：DB-1 (内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1 µm)、DB-1301 (内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1 µm)、DB-624 (内径 0.25 mm、長さ

60 m、膜厚 1.4 μm ）、DB-VRX（内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1.4 μm ）及び AQUATIC（内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1 μm ）

4. GC/MS 測定条件

(1) 定量

カラム：DB-624（内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1.4 μm ）、Agilent Technologies 社製

カラム温度：40°C（7 min）－ 20°C/min － 250°C（5 min）

注入口温度：200°C

トランスファーライン温度：250°C

イオン源温度：230°C

キャリアガス：He、1.0 ml/min（定流量）

スプリット比：1：10

イオン化電圧：70 eV（EI モード）

測定モード：SIM

モニターイオン（* 定量用イオン）（ m/z ）：

1,3-BD：54*、53、39

1,2-BD：54*、53、39

AN：53*、52、27

PN：54*、52、55

IBN：68*、42、54

4-VC：79*、54、80

(2) 定性

カラム、カラム温度、注入口温度、トランスファーライン温度、イオン源温度、キャリアガス、イオン化電圧は定量と同じ

スプリット比：1：5

測定モード：SCAN

SCAN 範囲（ m/z ）：20～200

5. ヘッドスペース法

細切した試料 0.5 g をヘッドスペース用バイアルにはかり、DMA 2.5 ml（NBR 製手袋の場合は 10 ml）及び内標準溶液 50 μl を加えてただちにセプタムで密栓した。このバイアルを常温で一晩放置して試料を十分に膨潤させた

後、90°C の恒温槽中で適宜振り混ぜて 1 時間加熱し、あらかじめ 50°C で加温したガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガス 0.5 ml を抜きとり、GC/MS に注入した。

6. 検量線の作成

ヘッドスペース用バイアルに DMA 2.5 ml（NBR 製手袋の場合は 10 ml）及び内標準溶液 50 μl を加え、ついで AN、PN 及び 4-VC 混合標準溶液又は 1,3-BD 標準溶液 5～100 μl を適宜添加してただちにセプタムで密栓した。このバイアルを 90°C の恒温槽中で適宜振り混ぜて 1 時間加熱し、あらかじめ 50°C で加温したガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガス 0.5 ml を抜きとり GC/MS 分析を行い、得られた定量用イオンピーク面積を用いて内標準法により検量線を作成した。

C. 研究結果及び考察

1. 残存成分の同定

メジャーカップ、スライサー、動物玩具、ラップ等の試料を用いて GC/MS の SCAN モードにより定性分析を行ったところ、多くの試料から保持時間 5.76 分及び 10.43 分にピークが検出された。これらのピークは標準品のマススペクトル及び保持時間から 1,3-BD 及び AN と同定した（図 1）。1,3-BD 及び AN は ABS 樹脂の原料モノマーであり、樹脂製造過程において未反応体として材質中に残存したものと考えられた。

また同時に、保持時間 5.56 分、11.99 分及び 15.69 分にも未知ピークが検出された。これらのピークのマススペクトルについて、NIST (US National Institute of Standards and Technology) ライブラリーを用いて検索した結果、それぞれ 1-ブテン、PN 及び 4-VC のマススペクトルとよく一致した。

そこで、各標準品を入手して定性分析を行

ったところ、マススペクトル及び保持時間がともによく一致したため、これらのピークは上記の3つの化合物であると同定した(図2)。

PNはAN分子中の二重結合に水素が付加した構造を有することからANの不純物又は分解物、4-VCは1,3-BDの二量体であることから重合時の副生成物と推測された。また、1-ブテンは1,3-BD分子中に2つある二重結合のうちの1つに水素が付加した構造を有することから1,3-BDの不純物又は分解物と考えられた。

これらの関連化合物のうち、PN及び4-VCはANや1,3-BDと同様に有害物質であり、しかも標準品又は標準溶液が入手可能であったため、同時に定量した。しかし、1-ブテンについては有害情報が少ないうえ、標準溶液が入手できず標準ガスしか入手できなかったことから定量は行わなかった。

2. GC/MSによる測定

カラムはまず揮発性化合物の分離に適しており、前報⁴⁾⁷⁾で使用したCP-PoraBOND Q (0.25 mm i.d.×25 m、膜厚3 µm)を用いて検討した。しかし、このカラムでは1-ブテンと1,3-BDの分離が困難であり、しかも、これらの化合物はともに類似のマススペクトルを有するため、1-ブテンが1,3-BDの定量を妨害することが判明した。

そこで、1-ブテンと1,3-BDの分離を目的として各種キャピラリーカラム(DB-1、DB-1301、DB-624、DB-VRX及びAQUATIC)を用いてカラム初期温度40°Cにおける分離性能を比較検討したところ、DB-624が両化合物を最も良好に分離することが分かった。また、このカラムはAN、PN及び4-VCについても良好に分離し、本試験に最も適していた(図3)。

内標準は1,3-BDの定量用として1,2-BD、その他の化合物の定量用としてIBNを用いた。

1,2-BDは1,3-BDの構造異性体であり、市販の1,000 µg/ml標準溶液が入手可能であったため使用した。IBNはAN及びPNと類似構造を有し、保持時間が4-VCを含めて3つの化合物と比較的近いため、内標準として適当であると判断した。これらの内標準は、きょう雑成分の妨害を受けることなく良好に測定でき、各化合物の濃度補正に適していた。

各化合物及び内標準の定量イオン(m/z)は、1,3-BD、1,2-BD及びPNが54、ANが53、IBNが68、4-VCが79とした。また、確認イオン(m/z)については、1,3-BD及び1,2-BDは53及び39、ANは52及び27、PNは52及び55、IBNは42及び54、4-VCは54及び80を選択した。その他の測定条件は前報⁴⁾⁷⁾に準じた。

3. 定量限界及び検量線

(1) 器具及び玩具

各化合物の定量限界は、1,3-BDが0.01 µg/g、4-VCが0.1 µg/g、AN及びPNが0.2 µg/gであった。また、検量線は1,3-BDが0.01~10 µg/g、4-VCが0.1~500 µg/g、AN及びPNが0.2~50 µg/gの範囲で良好な直線性を示した。

(2) 手袋

各化合物の定量限界は、1,3-BDが0.05 µg/g、その他の3化合物が0.5 µg/gであった。検量線は1,3-BDが0.05~10 µg/g、その他の3化合物が0.5~50 µg/gの範囲で良好な直線性を示した。

4. ヘッドスペース法

(1) 器具及び玩具

ヘッドスペース法の測定条件は前報⁴⁾⁷⁾に準じた。試料量0.5 gに対して溶解溶媒としてDMA 2.5 mlを用い、内標準添加後に密栓したバイアルは、常温で一晩放置して試料を十分に膨潤させた後に90°Cで1時間加熱した。ヘッドスペースガス0.5 mlをGC/MSにスプリッ

ト注入（スプリット比：1：10）し測定した。

ABS樹脂は硬質で溶媒に溶解しにくいいため、90℃で1時間の加熱条件では試料によっては若干の溶け残りが生じて測定値に影響を及ぼす可能性があったため、その前に常温で一晩放置した。

一例として、玩具4（動物玩具）における密栓後の放置時間と1,3-BD、4-VC及びANの各ピーク面積比の挙動を図4に示した。いずれの化合物も放置時間の増加に伴って相対ピーク面積比は上昇し、1時間以内では81.7～85.9%、2時間では91.2～92.8%、3時間では94.8～96.6%、4時間以上で97.6%以上を示した。このとき、肉眼でも放置3時間以内ではバイアル中に試料の溶け残りが観察され、残存量を正確に測定するには3～4時間以上放置して試料を十分に膨潤させた後に平衡温度をかける必要があった。

試料の硬さによってはさらに長時間放置が望ましい場合もあると考えられるため、本試験では常温で一晩放置して試料を十分に膨潤させることにした。

(2) 手袋

NBR製手袋の場合は、試料量0.5gに対してDMA 2.5mlを用いると、DMAが試料に吸収されて、試料を十分に浸すことができなかった。そこで、最適なDMA量を検討したところ、全ての試料を十分に浸すには10ml以上が必要であったため、10mlを用いた。

また、NBR製手袋はABS樹脂とは異なり、90℃で1時間加熱してもほとんど溶解しなかった。このため、正確な測定値を得るには、密栓後のバイアルを一定時間放置して手袋中の残存化合物をDMA中に遊離させた後にヘッドスペース法を行う必要があった。そこで、最適な放置時間を調べるため、ANが検出された手袋1及び3を用いて密栓後3日間のANのピーク面積比の変化を調べた。その結果、

ピーク面積比はどちらの試料でも一晩放置を行えばそれ以降は変動しなかった。従って、NBR製手袋では、試料は溶解しなくても、密栓後バイアルを一晩放置することによりANはDMA中に十分に遊離し、正確に測定できると判断した。

(3) ガスタイトシリンジ

ガスタイトシリンジは採取したガスを密閉することができ、ガスの損失がほとんどないプレッシャーロック型を用いた。さらに、ガスクロマトグラフの注入口セプタムやバイアル用セプタムによる針のつまりを防止するため、横穴針を装着して使用した。

シリンジはGC/MS注入後、内部を清浄な窒素ガスで洗浄して使用した。しかし、シリンジを常温で使用すると、シリンジ内部に4-VCが残存し、次のGC/MS注入に影響を及ぼす場合が認められた。特に、この現象は高濃度の4-VCを注入した直後に顕著であり、シリンジ内に残存した4-VCは窒素ガスパージだけでは十分に除去されなかった。4-VCは対象化合物の中で最も揮発性が低く、シリンジ内部に残存しやすい。

このため、一度使用したシリンジは窒素ガスパージ後50℃で加温することにした。その結果、4-VC残存量が200µg/gを超える試料を測定しても次の検体の測定には影響を及ぼさなかった。

5. 添加回収試験

器具1（大根おろし器）及び玩具1（がらがら）を用い、添加回収試験を行った（表1）。添加量は1,3-BDが0.5、2及び10µg/g、その他の化合物がともに2、10及び50µg/gとし、絶対検量線法と内標準法で比較した。絶対検量線法では器具1の回収率は84.5～100.7%、変動係数は1.3～10.6%、玩具1の回収率は91.7～107.5%、変動係数は0.2～17.4%であり、2

µg/g 添加における変動係数において、器具 1 の AN 及び玩具 1 の AN と PN で 10% を超えるものがみられた。一方、内標準法では、器具 1 の回収率は 95.6~101.8%、変動係数は 0.4~5.5%、玩具 1 の回収率は 93.3~101.5%、変動係数は 0.3~6.5% であり、絶対検量線法に比べて回収率、測定精度ともに良好な結果が得られた。このため、本法では内標準法により定量を行った。

6. 試料の測定

本法により ABS 樹脂、AS 樹脂、PAN 及び PS 製食品用器具、PS 製容器、ABS 樹脂製玩具、NBR 製手袋の合計 40 検体の測定を行った (表 2)。

ABS 樹脂製器具 13 検体のうちほとんどの検体から 4 種の化合物がそろって検出され、検出されなかったのは器具 1 及び 12 の PN のみであった。残存量は 1,3-BD が 0.06~1.58 µg/g、4-VC が 1.1~99.1 µg/g、AN が 0.3~50.4 µg/g、PN が 0.4~3.5 µg/g であった。

ABS 樹脂製玩具は、9 検体全てから 4 種の化合物が検出された。残存量は 1,3-BD が 0.06~1.03 µg/g、4-VC が 1.5~295 µg/g、AN が 5.4~43.6 µg/g、PN が 0.4~4.5 µg/g であった。

AS 樹脂製器具は、5 検体全てから AN 及び PN が検出され、1,3-BD 及び 4-VC は全く検出されなかった。残存量は AN が 16.8~54.5 µg/g、PN が 0.8~6.9 µg/g であった。

PAN 製器具、PS 製器具及び容器では、器具 19 から 4-VC が 0.4 µg/g 及び AN が 1.2 µg/g、器具 20 から 1,3-BD が 0.01 µg/g、容器 1 から 4-VC が 0.2 µg/g、容器 1 及び 2 から 1,3-BD が 0.08 µg/g 及び 4-VC が 0.6 µg/g 検出されたが、いずれも残存量は低かった。

NBR 製手袋は、7 検体中 3 検体から AN が 0.6~1.6 µg/g 検出された。その他の対象化合物はいずれも不検出であった。

D. 結論

ABS 樹脂、AS 樹脂、PAN 及び PS 製器具、ABS 樹脂製玩具、NBR 製手袋中の 1,3-BD、4-VC、AN 及び PN の分析法を検討した結果、内標準法を用い、ヘッドスペース-GC/MS により微量定量する方法を確立した。分析カラムは DB-624 (内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 1.4 µm) が最適であった。本法は、ヘッドスペース法を応用することにより、きょう雑成分の影響を受けることなく、操作が簡便で再現性の高い方法であった。

本法により試料の測定を行ったところ、ABS 樹脂製器具及び玩具のほとんどの試料から 1,3-BD、4-VC、AN 及び PN の 4 種類が検出され、AS 樹脂製器具の全てから AN と PN が検出された。1,3-BD 及び AN はこれらの樹脂の原料モノマーであり、樹脂製造時の重合未反応体として残存したものと推測された。1,3-BD の残存量は文献値 (1.3 µg/g 及び 0.07~0.31 µg/g)^{1),2)}と同等程度であったが、AN は吉田らの結果 (4~376 µg/g)³⁾に比べるとやや低かった。

我が国の材質規格ではこれらのモノマーに対する規制は行われていないが、海外では、欧州連合 (EU) が 1,3-BD を 1 µg/g 以下⁸⁾、米国食品医薬品局 (FDA) が AN を ABS 樹脂では 11 µg/g 以下⁹⁾、AS 樹脂では AN の重量部別に 50 又は 80 µg/g 以下¹⁰⁾に規制している。また同時に、EU では溶出規制も行われ、1,3-BD と AN はともに溶出してはならない (20 µg/kg 以下) と定められている⁸⁾。

今回の測定値を残存量の規格値と比較すると、ABS 樹脂製食器具及び玩具各 1 検体から EU の規格値を超える 1,3-BD が、また ABS 樹脂製食器具 4 検体から FDA の規格値を超える AN が検出され、ABS 製玩具 6 検体からも同程度の AN が検出された。また、AS 樹脂製食器具 1 検体からも 50 µg/g を超える AN が検出

された。AN は水に溶けやすく食品への移行が懸念されるため、残存量が高かった検体については、今後溶出量を把握する必要がある。

ABS 樹脂中の 4-VC 残存量は、その多くが文献値 (29.0~132.0 $\mu\text{g/g}$)¹¹⁾と同程度であったが、動物玩具2検体だけはやや高かった(243及び 295 $\mu\text{g/g}$)。多くの場合、その残存量は 1,3-BD に比べて数十~数百倍高い値を示した。これは揮発性が高く容易に揮散するモノマーよりも揮発性が低い二量体の方が残存しやすいものと推察された。また、PN も残存量は低いものの、ほとんどの ABS 樹脂試料から検出され、AN の不純物として混入したものと考えられた。

PAN 及び PS 製器具又は容器では一部の試料から 1,3-BD、4-VC 及び AN が検出されたが、残存量はいずれも 0.01~1.2 $\mu\text{g/g}$ と比較的低く、不純物の混入によるものと考えられた。

一方、NBR 製手袋からも AN が 0.6~1.6 $\mu\text{g/g}$ 検出され、和久井らの報告 (0.40~0.94 $\mu\text{g/g}$)¹²⁾と同等程度であった。このことより、軟質のゴム手袋にも微量ではあるが原料モノマーが残存していることが判明した。

E. 文献

1) 吉田令子、渡辺悠二、佐藤憲一、遠藤英美：東京都立衛生研究所研究年報、**30-1**、163-166 (1979)

2) 丹 茂、岡田太郎：食品衛生学雑誌、**22**、150-154 (1981)

3) Startin J.R., Gilbert J., Journal of Chromatography, 294,427-430 (1984)

4) 「平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金 (食品安全確保研究事業) 食品用器具・容器包装等の安全性確保に関する研究 総括・分担研究報告書」(p.88)

5) 「平成 16 年度厚生労働科学研究費補助金 (食品の安全性高度化推進研究事業) 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究 総括・分担研究報告書」(p.154)

6) 大野浩之、六鹿元雄、河村葉子、鈴木昌子、青山大器：食品衛生学雑誌、**46**、8-12 (2005)

7) Ohno H., Kawamura Y., Food Additives and Contaminants, **23**, 839-844 (2006)

8) European Union: Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs.

9) Food and Drug Administration: CFR Title 21, sec. 177. 1020 - Acrylonitrile/butadiene/styrene co-polymer.

10) Food and Drug Administration: CFR Title 21, sec. 177. 1040 - Acrylonitrile/styrene co-polymer.

11) 丹 茂、岡田太郎：食品衛生学雑誌、**22**、155-161 (1981)

12) 和久井千世子、河村葉子、米谷民雄：食品衛生学雑誌、**42**、322-328 (2001)