

しかし、HDPE の溶出量は 60°C/90 分でもまだオリーブ油 121°C/30 分と比較して不十分であり、温度を 80°C に上げる方が有効であった。それでも、オリーブ油 121°C/30 分の 1/8 に過ぎなかった。

③ 95%及び50%エタノール溶出

溶媒として 95%エタノールを使用した場合、表 5 に示すように、60°C/30 分ではオリーブ油の同条件とよく一致した溶出量が得られた。しかし、95%エタノール 95°C/30 分や 121°C/30 分では同条件のオリーブ油の方が高い溶出量を示し溶出力は不十分であった。また、イソオクタンの場合と同様に時間を延ばすと溶出量は増加するが、試験温度を上昇させる方が効果的であった。

また、50%エタノールの溶出量も測定したがいずれもほとんど溶出せず、ポリエチレンでは代替溶媒として適さないことが示された。

④ ポリエチレンのまとめ

以上の結果から、ポリエチレンについては現行規格基準の 100°C 以下の条件における補正值(ファクター5)は必要ではなく、100°C 近傍またはそれを超える温度条件では、現行の試験条件はオリーブ油の溶出量と比較して十分ではないことが明らかとなった。また、95%及び 50%エタノールはポリエチレンの代替溶媒としては適当ではなかった。

オリーブ油 60°C/30 分及び 95°C/30 分の溶出量に対応できるのは、ヘプタンでは 25°C/30 分及び 50°C/30 分、イソオクタンでは 25°C/30 分及び 60°C/30 分であった。ただし、121°C/30 分についてはヘプタン 60°C/60 分、イソオクタン 80°C/30 分でもまだ不十分であり、さらに高温または長時間の試験条件が必要であった。

2) ポリプロピレン

ポリプロピレンは、ホモポリプロピレン、ランダムコポリマー(RCP)及びブロックコポリマー(BCP)の3つのタイプに大別される。

このうち融点が低く比較的高い溶出量が得られるランダムコポリマータイプのシートを用いて、溶出挙動を検討した。その結果を表 8 に示した。

① 現行の試験条件及びヘプタン溶出

現行規格基準の条件であるヘプタン 25°C/60 分の溶出量はオリーブ油 60°C/30 分での溶出量と概ね同等であったが、オリーブ油 95°C/30 分よりも低く、121°C/30 分よりも大幅に低かった。

現行規格基準で、100°C 以下の条件に補正值(ファクター5)を設定しているが、今回の結果からファクター補正は必要ないと判断された。

また、オリーブ油 95°C/30 分、121°C/30 分での溶出量は、ヘプタン 25°C/60 分の溶出量よりも高い値を示しており、これらの値と対応させるためには、現行の 25°C/60 分よりも厳しい条件の設定が必要である。

表 8 に示すように、ヘプタン 60°C/30 分でオリーブ油 121°C/30 分と、ヘプタン 40~50°C/30 分でオリーブ油 95°C/30 分と、それぞれ同程度の溶出量を得ることができた。

以上の結果の妥当性を確認するため、上記の試料とは異なる RCP フィルム(RCP②)及び 2 種の BCP フィルム(BCP①、BCP②)を用いて、オリーブ油とヘプタンの追加試験を行った(表 8)。これら 3 種類の試料は前述の RCP①よりも溶出量が少ないタイプであった。

同じランダムコポリマーである RCP②については前述の RCP①と同様の溶出挙動を示し、ヘプタン 60°C/30 分でオリーブ油 121°C/30 分と、ヘプタン 40~50°C/30 分でオリーブ油 95°C/30 分と、それぞれ同程度の溶出量を示した。一方、ブロックコポリマー(BCP)ではヘプタンへの溶出量が若干高くなる傾向を示したが、その差異は僅かであり、ファクター補正を必要とするほどではなかった。

すなわち、ポリプロピレンにおいてはオリーブ油 121°C/30 分の溶出量はヘプタン 60°C/30 分、オリーブ油 95°C/30 分の溶出量は 40

表 8. ポリプロピレンのオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)			
溶媒	温度/時間	RCP (0.6mm)	RCP ② (0.1mm)	BCP① (0.1mm)	BCP② (0.08mm)
オリーブ油	121°C/30分	120	49	21	29
	95°C/30分	24	<15	<15	<15
	60°C/30分	<15	<15*	<15*	<15*
ヘプタン	60°C/60分	250	58	42	50
	60°C/30分	120	46	35	36
	50°C/30分	36	—	—	—
	40°C/30分	16	14	15	25
	25°C/60分	13	9	10	17
	25°C/30分	<5	7	7	15
イソオクタン	80°C/30分	370	—	—	—
	60°C/90分	180	—	—	—
	60°C/60分	62	—	—	—
	60°C/30分	39	—	—	—
	40°C/30分	<5	—	—	—
95%エタノール	121°C/30分	110	—	—	—
	95°C/30分	21	—	—	—
	60°C/210分	<5	—	—	—
50%エタノール	60°C/30分	<5	—	—	—

RCP: ランダムコポリマータイプ, BCP: ブロックコポリマータイプ, (): 試料の厚み, —: 試験せず, *: 推定

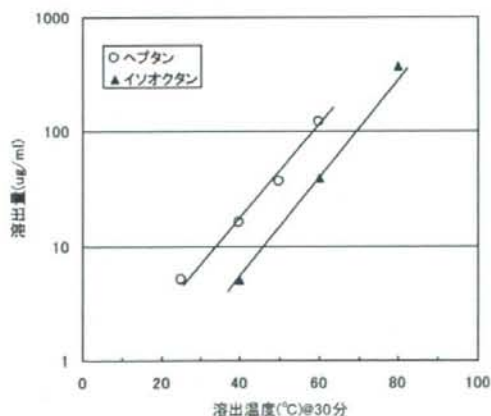
~50°C/30分近傍で概ね同程度の溶出量が得られるものと判断できた。

② イソオクタンによる溶出

イソオクタンを用いると、ポリエチレンの場合と同様にヘプタンより同条件での溶出力は弱いがよく似た溶出傾向がみられた。表 8 に示すように、イソオクタン 60°C/90分 でオリーブ油 121°C/30分、イソオクタン 60°C/30分 でオリーブ油 95°C/30分 よりもやや高い溶出量を示した。

図 2 にイソオクタンとヘプタンの溶出量の温度依存性を比較した。イソオクタンの溶出温度をヘプタンより 10°C程度高くすること

図2. ヘプタンとイソオクタンでの溶出量の温度依存性 (RCP, 0.6mmシート)



により、ヘプタンと同じ溶出量を得ることができると思われた。

③ 95%及び50%エタノールによる溶出

溶媒として95%及び50%エタノールを使用した場合の溶出量をオリーブ油の溶出量と比較した。表8に示したように、95%エタノールの場合には、オリーブ油の60℃/30分、95℃/30分、121℃/30分ともに、同じ試験温度と試験時間で同様の溶出量を示した。すなわち、ポリプロピレンにおいては、95%エタノールはオリーブ油とほぼ同じ溶出力をもっており、使用温度と同じ温度で試験をすることができることから、代替溶媒として非常に適しているといえる。

更にエタノール(95%、50%)について、上記のPP(RCP①)と厚みの異なるRCPフィルム(RCP②)及び2種のBCPフィルム(BCP①、BCP②)を用いて溶出試験を行った。その結果及びRCP①の結果を表9に示した。

95%エタノールを使用した場合は、RCP、BCPともに、121℃/30分の条件で比較するとオリーブ油の溶出量の方が高い値を示し、当条件でオリーブ油と同等の溶出量であった前述のRCP①サンプルとは異なった溶出傾向を示し

た。同じポリプロピレンの中でも性質の幅があるため、95%エタノールでは溶出力が弱すぎる可能性があることが示された。

一方、50%エタノールの溶出量も測定したが、121℃/30分でも検出限界以下であり、ポリプロピレンの代替溶媒としては適さないことが示された。

④ ポリプロピレンのまとめ

以上の結果から、ポリプロピレンにおいては、現行規格基準で100℃以下の条件において補正值(ファクター5)を設定しているが、必ずしもファクター補正の必要はなく、また100℃近傍やそれ以上の温度では溶出力が不十分であることが示された。

オリーブ油60℃/30分、95℃/30分及び121℃/30分の溶出量に対応できるのは、ヘプタンでは25℃/30分、50℃/30分及び60℃/30分、イソオクタンでは25℃/30分、60℃/30分及び60℃/90分であった。また、95%エタノールでも60℃/30分及び95℃/30分はオリーブ油と同条件で対応できるが、121℃/30分については、同条件では溶出力が低い場合があることが示された。

表9. 追加試験を含めたオリーブ油とエタノール(95%、50%)溶出の比較

溶出試験条件		溶出量(μg/mL)			
溶媒	温度/時間	RCP① (0.6mm)	RCP② (0.1mm)	BCP① (0.1mm)	BCP② (0.08mm)
オリーブ油	121℃/30分	120	49	21	29
	95℃/30分	24	<15	<15	<15
	60℃/30分	<15	<15*	<15*	<15*
95%エタノール	121℃/30分	110	7	11	10
	95℃/30分	21	7	9	8
	60℃/30分	<5	<5	<5	<5
50%エタノール	121℃/30分	—	5	<5	6
	95℃/30分	—	<5	<5*	<5
	60℃/30分	<5	<5*	<5*	<5*

RCP:ランダムコポリマータイプ、BCP:ブロックコポリマータイプ、(): 試料の厚み、—:試験せず、*:推定

3) ポリスチレン

特性の異なる汎用ポリスチレン (General Purpose Polystyrene : GPPS) 及び耐衝撃性ポリスチレン (High Impact polystyrene : HIPS) について溶出試験を行った。ポリスチレンでは 100℃を超える使用は殆どないため、使用温度は 100℃以下として実施した (表 10)。

表 10. ポリスチレンのオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	
溶媒	温度/時間	GPPS (1mm)	HIPS (3mm)
オリーブ油	95℃/30分	<15	25
	60℃/30分	<15*	<15*
ヘプタン	60℃/60分	39	—
	60℃/30分	21	250
	50℃/30分	18	190
	40℃/30分	<5	250
	25℃/60分	<5*	230
	25℃/30分	<5*	170
イソオクタン	60℃/30分	<5	62
	40℃/30分	<5*	44
	25℃/30分	<5*	14
95%エタノール	95℃/30分	<5	62
	60℃/120分	<5*	<5
	60℃/30分	<5*	<5*
50%エタノール	95℃/30分	—	<5
	60℃/30分	<5	<5*

GPPS:汎用ポリスチレン, HIPS:耐衝撃性ポリスチレン,
(): 試料の厚み, —:試験せず, *:推定

① 現行の試験条件及びヘプタン溶出

GPPS についてはオリーブ油の溶出量が 95℃/30 分でも検出限界以下であり、オリーブ油への溶出は非常に小さい。一方、ヘプタンの溶出量は 50℃以上での溶出ではオリーブ油よりも高くなるが、40℃以下では検出限界以下となった。現行規格の 25℃/60 分のよ

うな穏和な条件では、オリーブ油 95℃/30 分と対応できる可能性があることが示された。

一方、現行規格のファクター8 については両溶媒共に検出限界以下であり明確な比較はできないが、必ずしも必要ではないことが示唆された。

HIPS については、オリーブ油とヘプタンの溶出量の差は極めて大きく、ヘプタン 25℃/60 分でもオリーブ油 95℃/30 分の溶出量を大きく上回った。現行規格基準の条件(ヘプタン、25℃/60 分)とオリーブ油 95℃/30 分では、ヘプタンの方が 8 倍以上の高い溶出量を示した。今回の結果から HIPS においては現行規格基準でヘプタン溶出試験の規格値を補正(ファクター8)しているのは妥当であると言える。しかし、大きなファクターを必要とする溶媒は、溶出溶媒として適当ではないと考えられる。

② イソオクタン溶出

溶媒としてイソオクタンを使用した場合、同一条件でヘプタンとの溶出量を比較すると、GPPS、HIPS 共にイソオクタンの方が低い結果となり、イソオクタンの溶出力はヘプタンより低いことが示された。

GPPS はイソオクタン 60℃/30 分の比較的高い温度でも検出限界以下であり、オリーブ油 95℃/30 分(検出限界以下)と同程度の溶出力であると思われる。一方、HIPS の場合は、オリーブ油 95℃/30 分、60℃/30 分の溶出量と比較すると、25℃/30 分や 40℃/30 分の穏和な条件においてもイソオクタンの方が同等か高い溶出量を示した。しかし、その差はヘプタンほど大きくはなく、ポリスチレンの代替溶媒としてイソオクタンを使用することは可能である。

③ 95%及び50%エタノール溶出

溶媒としてエタノール(95%、50%)を使用した場合の溶出量を同一条件のオリーブ油溶出量と比較すると(表 10)、GPPS については溶出量が検出限界以下であるため明確な比較は

できないが、溶出が非常に少ないという点で溶出力は同程度であると考えられる。一方、HIPSについては95%エタノールの方がオリーブ油より高い溶出量を示したが、その差はヘプタンほど大きくはなくイソオクタンと同程度であった。

④ ポリスチレンのまとめ

ポリスチレンではGPPSとHIPSの溶出挙動は大きく異なった。GPPSでは、オリーブ油60°C/30分及び95°C/30分の溶出量に対応できる可能性があるのは、イソオクタン25°C/30分及び60°C/30分、95%エタノール60°C/30分及び95°C/30分であった。

一方HIPSの場合、配合されたゴム分に起因すると考えられるが、いずれの溶媒でも溶出するため、オリーブ油よりもかなり高い溶出量を示す。

ヘプタンでは溶出力が強すぎ、イソオクタン25°C/30分及び40°C/30分、95%エタノール60°C/30分及び80°C/30分程度ではないかと推測される。GPPSと同じ測定条件にするならば、ファクターも検討する必要があるかもしれない。

4) ポリメチルペンテン

オリーブ油と代替溶媒の溶出量を表11に示した。

オリーブ油での溶出量は121°C/30分においても検出限界以下であったが、ヘプタンの溶出量は25°C~60°Cのいずれの温度においてもオリーブ油よりも高い値を示した。現行規格基準の条件(ヘプタン、25°C/60分)での補正值設定(ファクター4)は妥当である。

溶媒としてイソオクタンを使用すると、ヘプタンより溶出力が低い、オリーブ油の溶出量と比較するとイソオクタンの方がかなり高い。

一方、95%エタノールを代替溶媒として使用した場合には、溶出量はヘプタンやイソオク

表11. ポリメチルペンテンのオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量(μg/mL)
溶媒	温度/時間	PMP (25μm)
オリーブ油	121°C/30分	<15
	95°C/30分	<15*
	60°C/30分	<15*
ヘプタン	60°C/60分	72
	60°C/30分	89
	50°C/30分	49
	40°C/30分	26
	25°C/60分	23
	25°C/30分	18
イソオクタン	80°C/30分	150
	60°C/90分	39
	60°C/30分	36
	40°C/30分	21
	25°C/30分	16
95%エタノール	121°C/30分	13
	95°C/30分	12
	60°C/210分	11
	60°C/120分	9
	60°C/30分	9
50%エタノール	121°C/30分	<5

PMP:ポリメチルペンテン, (): 試料の厚み, *: 推定

タンよりも低く、オリーブ油と矛盾は生じない範囲にある。オリーブ油の溶出量が検出限界以下であり明確な比較はできないが、溶出力の低さという点では、オリーブ油と概ね同程度であると考えられる。また、50%エタノールでは更に溶出力は低く、121°C/30分でも検出限界以下でオリーブ油とより一致する。

なお、今回の検討ではオリーブ油での溶出量が121°C/30分でも検出限界以下であり、オリーブ油での明確な温度依存性が把握できなかったことから、さらに検討が必要であろう。

5) ポリ塩化ビニル

オリーブ油と各種代替溶媒における溶出量を表 12 に示した。

表 12. ポリ塩化ビニルのオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
溶媒	温度/時間	PVC ($10\mu\text{m}$)
オリーブ油	95°C/30分	110
	60°C/30分	93
ヘプタン	60°C/60分	99
	60°C/30分	94
	50°C/30分	90
	40°C/30分	96
	25°C/60分	97
	25°C/30分	95
イソオクタン	60°C/30分	97
	40°C/30分	100
	25°C/30分	98
95%エタノール	95°C/30分	110
	60°C/120分	94
	60°C/30分	95
50%エタノール	95°C/30分	84
	60°C/30分	41

PVC: ポリ塩化ビニル, (): 試料の厚み

オリーブ油での溶出量に対する温度の影響は小さかった。また、ヘプタン、イソオクタン及び 95%エタノールの場合もその溶出量の温度依存性は小さく、その値もオリーブ油と同程度であった。一方、50%エタノールを使用した場合には、温度依存性がみられ、95°C/30分ではオリーブ油と同程度であったが、60°C/30分ではオリーブ油より低い値を示した。

今回の結果では、オリーブ油での溶出量に明確な温度依存性が見られなかったことから、至適条件を決定するためにはさらに検討が必要であろう。

3. 2. ファクターのない個別規格樹脂

現行の規格基準で個別規格があり、かつ規格値補正がない 8 樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリル酸メチル、ナイロン (ポリアミド)、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリ乳酸、メラミン樹脂について、オリーブ油と各種代替溶媒を使用した溶出量を測定し、溶出挙動を比較検討した。

1) ポリエチレンテレフタレート

ポリエチレンテレフタレートのオリーブ油と各種代替溶媒への溶出量を表 13 に示した。

オリーブ油を用いた溶出試験では 121°C/30 分でも溶出量は定量限界以下であり、オリーブ油に対して極めて溶出物の少ない樹脂であることが示された。また、ヘプタンに対しても、現行の規格基準の試験条件である 25°C/60 分はもちろん、60°C/60 分でも定量限界以下であった。さらに、イソオクタンにおいても 80°C/30 分や 60°C/90 分でも、定量限界以下であった。溶出が非常に少ないという点ではオリーブ油の代替溶媒としてヘプタンやイソオクタンを使用することが可能と考えられる。

一方、エタノール (95%、50%) を溶媒とした場合には、95°C/30 分以上で溶出が見られ、121°C/30 分では高い溶出量を示した。これは使用したサンプルが市販品ではなく、意図的に溶出量を高くした物であるためと考えられる。更には、ポリエチレンテレフタレート中のエステル結合がエタノールにより分解・低分子量化し、溶出したことも一因であると推察される。

以上のことから、ポリエチレンテレフタレートの代替溶媒としては、ヘプタンやイソオクタンを使用する事が望ましい。エタノール (95%、50%) については溶出温度条件によってはオリーブ油以上の溶出量を示すことから、代替溶媒としては使用可能と思われるが、オ

リーブ油の溶出量が検出限界以下のため、溶出力の定量的な比較は困難である。

表 13. ポリエチレンテレフタレート of オリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量 ($\mu\text{g/mL}$)
溶媒	温度/時間	PET (0.6mm)
オリーブ油	121°C/30分	<15
	95°C/30分	<15*
	60°C/30分	<15*
ヘプタン	60°C/60分	<5
	60°C/30分	<5*
	50°C/30分	<5*
	40°C/30分	<5*
	25°C/60分	<5*
	25°C/30分	<5*
イソオクタン	80°C/30分	<5
	60°C/90分	<5
	60°C/30分	<5*
	40°C/30分	<5*
	25°C/30分	<5*
95%エタノール	121°C/30分	58
	95°C/30分	8
	60°C/210分	<5
	60°C/120分	<5*
	60°C/30分	<5*
50%エタノール	121°C/30分	29
	95°C/30分	8
	60°C/30分	<5

PET: ポリエチレンテレフタレート, (): 試料の厚み

2) ポリメタクリル酸メチル

ポリメタクリル酸メチルは 100°C を超える使用はないため、95°C/30 分以下の条件で溶出試験を行った (表 14)。

オリーブ油を用いた溶出試験では 95°C/30 分でも溶出量は定量限界以下であり、オリーブ油に対して極めて溶出物の少ない樹脂であ

表 14. ポリメタクリル酸メチルのオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量 ($\mu\text{g/mL}$)
溶媒	温度/時間	PMMA (0.6mm)
オリーブ油	95°C/30分	<15
	60°C/30分	<15*
ヘプタン	60°C/30分	<5
	50°C/30分	<5*
	40°C/30分	<5*
	25°C/60分	<5*
	25°C/30分	<5*
イソオクタン	60°C/30分	<5
	40°C/30分	<5*
	25°C/30分	<5*
95%エタノール	95°C/30分	溶解
	60°C/120分	溶解
	60°C/30分	溶解
50%エタノール	95°C/30分	47
	60°C/30分	11

PMMA: ポリメタクリル酸メチル, (): 試料の厚み

ることが示された。また、ヘプタンに対しても、現行の規格基準の試験条件である 25°C/60 分はもちろん、60°C/30 分でも定量限界以下であり、イソオクタンにおいても 60°C/30 分でも定量限界以下であった。溶出が非常に少ないという点ではオリーブ油の代替溶媒としてヘプタンやイソオクタンを使用することが可能と考えられた。

一方、95%エタノールを溶媒とした場合には、60°C/30 分以上のいずれの条件でも試料が溶解し、試験を行うことができなかった。また、50%エタノールにおいても、95°C/30 分、60°C/30 分共に溶出がみられた。

以上のことから、ポリメタクリル酸メチルの代替溶媒としては、ヘプタンまたはイソオクタンを用いることが望ましい。50%エタノールについてはオリーブ油以上の溶出量を示す

ことから、代替溶媒としては使用可能であると思われるが、オリーブ油の溶出量が検出限界以下のため、溶出力の定量的な比較は困難である。

3) ナイロン (ポリアミド)

ナイロン (ポリアミド) のオリーブ油と代替溶媒への溶出量を表 15 に示した。

表 15. ナイロンのオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量 ($\mu\text{g/mL}$)
溶媒	温度/時間	ナイロン (25 μm)
オリーブ油	121°C/30 分	<15
	95°C/30 分	<15*
	60°C/30 分	<15*
ヘプタン	60°C/60 分	<5
	60°C/30 分	<5*
	50°C/30 分	<5*
	40°C/30 分	<5*
	25°C/60 分	<5*
	25°C/30 分	<5*
イソオクタン	80°C/30 分	<5
	60°C/90 分	<5*
	60°C/30 分	<5*
	40°C/30 分	<5*
	25°C/30 分	<5*
95%エタノール	121°C/30 分	17
	95°C/30 分	9
	60°C/210 分	<5
	60°C/120 分	<5*
	60°C/30 分	<5*
50%エタノール	121°C/30 分	変形
	95°C/30 分	10
	60°C/30 分	8

(): 試料の厚み, *: 推定

オリーブ油を用いた溶出試験では 121°C/30 分でも溶出量は定量限界以下であり、オリーブ油に対して極めて溶出物の少ない樹脂であることが示された。また、ヘプタンに対しても、現行の規格基準の試験条件である 25°C/60 分はもちろん、60°C/60 分でも定量限界以下であった。さらに、イソオクタンにおいても 80°C/30 分や 60°C/90 分でも、定量限界以下であった。溶出が非常に少ないという点では、オリーブ油の代替溶媒としてヘプタンやイソオクタンを使用することが可能と考えられる。

一方、95%エタノールを溶媒とした場合には 95°C/30 分以上で溶出が見られた。また、50%エタノールの 121°C/30 分では試料に変形がみられ測定できなかった。これはナイロン中のアミド結合がエタノールにより分解・低分子量化し、溶出したものと推測される。

以上のことから、ナイロンの代替溶媒としては、ヘプタンまたはイソオクタンを用いることが望ましい。エタノール (95%、50%) については溶出温度条件によってはオリーブ油以上の溶出量を示すことから、代替溶媒としては使用可能と思われるが、オリーブ油の溶出量が検出限界以下のため、溶出力の定量的な比較は困難である。

4) ポリカーボネート

ポリカーボネートのオリーブ油と代替溶媒への溶出量を表 16 に示した。

ポリカーボネートは極めて溶出物の少ない合成樹脂であり、オリーブ油を用いた溶出試験では 121°C/30 分でも溶出量は定量限界以下であった。また、ヘプタン、イソオクタン、50%エタノールにおいても、すべての条件で定量限界以下であった。わずかに 95%エタノール 121°C/30 分のみで溶出が認められた。これ前述の樹脂と同様に、ポリカーボネート中のエステル結合がエタノールにより分解・低分子量化し、溶出したためであると推察され

る。

以上のことから、ポリカーボネートの代替溶媒として、ヘプタン、イソオクタン、50%エタノールが使用可能と考えられるが、95%エタノールについては溶出温度条件によってはオリーブ油以上の溶出量を示すことから、代替溶媒としては使用可能と思われるが、オリーブ油の溶出量が検出限界以下のため、溶出力の定量的な比較は困難である。

表 16. ポリカーボネートのオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量(μg/ml)
溶媒	温度/時間	PC (0.6mm)
オリーブ油	121℃/30分	<15
	95℃/30分	<15*
	60℃/30分	<15*
ヘプタン	60℃/60分	<5
	60℃/30分	<5*
	50℃/30分	<5*
	40℃/30分	<5*
	25℃/60分	<5*
	25℃/30分	<5*
イソオクタン	80℃/30分	<5
	60℃/90分	<5
	60℃/30分	<5*
	40℃/30分	<5*
	25℃/30分	<5*
95%エタノール	121℃/30分	18
	95℃/30分	<5
	60℃/210分	<5*
	60℃/120分	<5*
	60℃/30分	<5*
50%エタノール	121℃/30分	<5
	95℃/30分	<5*
	60℃/30分	<5*

PC:ポリカーボネート, (): 試料の厚み, *: 推定

5) ポリ塩化ビニリデン

ポリ塩化ビニリデンのオリーブ油と代替溶媒への溶出量を表 17 に示した。

表 17. ポリ塩化ビニリデンのオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量(μg/ml)
溶媒	温度/時間	PVDC (19μm)
オリーブ油	121℃/30分	54
	95℃/30分	34
	60℃/30分	<15
ヘプタン	60℃/60分	23
	60℃/30分	9
	50℃/30分	6
	40℃/30分	<5
	25℃/60分	<5
イソオクタン	25℃/30分	<5*
	80℃/30分	17
	60℃/90分	10
	60℃/30分	8
95%エタノール	40℃/30分	<5
	25℃/30分	<5*
	121℃/60分	52
	95℃/30分	34
	60℃/210分	32
50%エタノール	60℃/120分	17
	60℃/30分	9
	121℃/30分	24
	95℃/30分	19
	60℃/30分	10

PVDC:ポリ塩化ビニリデン, (): 試料の厚み

オリーブ油での溶出量は 121℃/30 分で 54 μg/ml、95℃/30 分で 34 μg/ml に達するのに対して、ヘプタンでの溶出量は今回実施した最も厳しい条件 60℃/60 分においても 23 μg/ml であり明らかにオリーブ油の方が強い溶出力であった。121℃/30 分あるいは 95℃/30 分でのオ

リーブ油溶出量と同等の値を得るためには、ヘプタンでは60℃/60分よりも更に厳しい条件が必要である。

また、同一条件でのイソオクタン溶出量はヘプタンよりもさらに低めであり、オリーブ油と同等の溶出量を得るためにはイソオクタン80℃/30分よりも厳しい条件が必要となる。

一方、95%エタノールを溶媒として使用した場合、オリーブ油の同条件と比較するといずれの条件も極めてよく一致した溶出量が得られた。ポリ塩化ビニリデンにおいて95%エタノールは極めて良好な代替溶媒と考えられる。また、50%エタノールでは95%エタノールよりも溶出量はやや低く、代替溶媒としては溶出力がやや不十分である。

このようにポリ塩化ビニリデンにとっては、95%エタノールが最も良好な代替溶媒であり、オリーブ油と同じ試験条件で対応できる。また、ヘプタンやイソオクタンを用いる場合には、オリーブ油95℃/30分には、ヘプタンでは60℃/60分、イソオクタンでは80℃/30分がほぼ対応するが、オリーブ油121℃/30分に対応するためには、ヘプタンでは80℃/60分、イソオクタンでは80℃で長時間溶出を行う必要がある。

6) ポリビニルアルコール

ポリビニルアルコールのオリーブ油と代替溶媒への溶出量を表18に示した。

オリーブ油121℃/30分での溶出量は10 μg/ml程度であり、オリーブ油に溶出しにくい樹脂であると言える。ヘプタン(60℃/30分)及びイソオクタン(80℃/60分)においても検出限界以下であったことから、これらの溶媒はオリーブ油よりも溶出しにくい代替溶媒としては使用可能と考えられた。

一方、95%エタノールを溶媒とした場合に、

は、沸点(78℃)/30分ではオリーブ油121℃/30分よりも高い溶出量を示したが、60℃/30分では検出限界以下となった。オリーブ油と同程度の溶出量を示す条件が60~78℃の間に存在すると思われるが、ポリビニルアルコールがオリーブ油に溶出しにくい樹脂であるため、オリーブ油での温度依存性の把握が難しく、また試験結果にばらつきが生じやすい可能性がある。そのため、95%エタノールをポリビニルアルコールの代替溶媒とすることは難しいと思われる。

以上のことから、ポリビニルアルコールの代替溶媒としてはヘプタンまたはイソオクタンが適当と考えられる。

表18. ポリビニルアルコールのオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量(μg/mL)
溶媒	温度/時間	PVA (0.6mm)
オリーブ油	121℃/30分	10
	95℃/30分	<10*
	60℃/30分	<10*
ヘプタン	60℃/30分	<5
	50℃/30分	<5*
	40℃/30分	<5*
	25℃/60分	<5*
	25℃/30分	<5*
イソオクタン	80℃/30分	<5
	60℃/90分	<5*
	60℃/30分	<5*
	40℃/30分	<5*
	25℃/30分	<5*
95%エタノール	沸点/30分	45
	60℃/30分	<5

PVA:ポリビニルアルコール、(): 試料の厚み、

*: 推定

7) ポリ乳酸

ポリ乳酸は 100℃以下で使用されることから、95℃/30 分以下の条件でオリーブ油と代替溶媒の溶出試験を行った (表 19)。

表 19. ポリ乳酸のオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量 ($\mu\text{g/mL}$)
溶媒	温度/時間	PLA (0.6mm)
オリーブ油	95℃/30 分	<15
	60℃/30 分	<15*
ヘプタン	60℃/30 分	<5
	50℃/30 分	<5*
	40℃/30 分	<5*
	25℃/60 分	<5*
	25℃/30 分	<5*
イソオクタン	60℃/30 分	<5
	40℃/30 分	<5*
	25℃/30 分	<5*
95%エタノール	95℃/30 分	35
	60℃/120 分	6
	60℃/30 分	<5
50%エタノール	95℃/30 分	6
	60℃/30 分	<5

PLA: ポリ乳酸, (): 試料の厚み, *: 推定

ポリ乳酸はオリーブ油を用いた溶出試験において、95℃/30 分でも溶出量は定量限界以下であり、油脂類に対して極めて溶出物の少ない樹脂であることが示された。また、ヘプタンでは現行の規格基準の試験条件である 25℃/60 分はもちろん、60℃/30 分でも定量限界以下であり、イソオクタンでも最高温度の 60℃/30 分で定量限界以下であった。

一方、95%及び 50%エタノールを溶媒とした場合には、95℃/30 分で高めの溶出がみられた。これはポリエチレンテレフタレート、などと同様に、エステル結合がエタノールに

より分解・低分子量化し、溶出したものと推測される。

以上のことから、ポリ乳酸の代替溶媒として、ヘプタン、イソオクタンあるいは 50%エタノールを用いることが望ましい。95%エタノールについては溶出温度条件によってはオリーブ油以上の溶出量を示すことから、代替溶媒としては使用可能と思われるが、オリーブ油の溶出量が検出限界以下のため、溶出力の定量的な比較は困難である。

8) メラミン樹脂

メラミン樹脂は主に食器として使用されることから、オリーブ油と代替溶媒への溶出量を 60℃以下の条件で試験した。また、試料としてコップを用いた。これらの結果を表 20 に示した。

オリーブ油及び 3 種の代替溶媒ともに、すべて定量限界以下であり、油性溶媒や代替溶媒に対して溶出しにくいことが示された。溶出しにくいという点から 3 種の溶媒のいずれもオリーブ油の代替として使用可能と考えられる。

表 20. メラミン樹脂のオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量 ($\mu\text{g/mL}$)
溶媒	温度/時間	MF ^(*)
オリーブ油	60℃/30 分	<15
ヘプタン	50℃/30 分	<5
	25℃/30 分	<5*
イソオクタン	60℃/30 分	<5
	25℃/60 分	<5*
95%エタノール	60℃/30 分	<5

(*): 試料: メラミン樹脂製カップを使用

3. 3. 個別規格が未設定の合成樹脂

個別規格は設定されていないが、食品用途に使用されているポリエチレンナフタレート、

表 21. PEN 及び PCT のオリーブ油及び各種代替溶媒への溶出量

溶出試験条件		溶出量(μg/mL)	
溶媒	温度/時間	PEN (0.6mm)	PCT (0.6mm)
オリーブ油	121℃/30分	<15	14
	95℃/30分	<15*	8
	60℃/30分	<15*	<8
ヘプタン	60℃/60分	<5	<5
	60℃/30分	<5*	<5*
	50℃/30分	<5*	<5*
	40℃/30分	<5*	<5*
	25℃/60分	<5*	<5*
	25℃/30分	<5*	<5*
イソオクタン	80℃/30分	<5	<5
	60℃/90分	<5	<5
	60℃/30分	<5*	<5*
	40℃/30分	<5*	<5*
	25℃/30分	<5*	<5*
95%エタノール	121℃/30分	7	27
	95℃/30分	<5	—
	60℃/210分	<5	—
	60℃/120分	<5*	—
	60℃/30分	<5*	—
50%エタノール	121℃/30分	<5	—
	95℃/30分	<5*	—
	60℃/30分	<5*	—

PEN: ポリエチレンナフタレート, PCT: ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート, (): 試料の厚み, —: 試験せず

ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートについても溶出試験を実施し、その結果を表 21 に記載した。

ポリエチレンナフタレートはオリーブ油、ヘプタン、イソオクタン、50%エタノールでは溶出が認められず、95%エタノールの121℃/30分ではわずかな溶出が認められたのみである。極めて溶出しにくい合成樹脂であ

ることが示された。代替溶媒としてはヘプタン、イソオクタン、さらにエタノールも使用することが可能と考えられる。

また、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートはオリーブ油で溶出がみられるが、ヘプタンやイソオクタンでは溶出が認められなかった。試験データが十分ではないが、代替溶媒として95%エタノールが適当ではないかと推測された。50%エタノールについては今後検討していく。

4. 油性食品における溶出試験の代替案

欧米の規格基準や日本の業界団体の自主基準において油性食品の擬似溶媒として用いられるオリーブ油、ナタネ油、合成トリグリセライドの溶出力を比較したところ、3種ともに同程度の溶出量を示した。このことから、油性食品の擬似溶媒としていずれも使用可能であることが明らかとなった。

また、現行規格の油性食品の試験条件であるヘプタン 25℃/60分は、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリル酸メチル、ナイロン、ポリカーボネート、ポリ乳酸などの溶出量が極めて低い合成樹脂では、オリーブ油のすべての温度と同様に溶出が認められず、代替溶媒として一応適合していたと考えられる。しかし、ポリエチレン、ポリプロピレンなどでは、オリーブ油 60℃/30分では溶出が見られないため、ヘプタン 25℃/60分はそれよりやや強い試験条件と言える。しかし、現行のファクターのような大きな溶出力の差は認められなかった。さらに、オリーブ油 95℃/30分や121℃/30分と比較すると溶出力は大幅に低く、規格の試験条件は高温使用には全く対応できていなかった。一方、耐衝撃性ポリスチレンやポリメチルペンテンではヘプタンの方が溶出力が強く、現行規格のファクターは必要性だと思われる。しかし、このように溶出力が大きく異なる溶媒や試験条件で試験を行うと、溶出物の内容も大きく異な

る可能性もあり、適当な条件であるとはいえない。

このように現行規格では、実際に油性食品と接触して使用した場合の溶出量を十分カバーしていないことが示されたことから、オリーブ油への溶出量をもとに適切な代替溶媒と試験条件を検討した。

その結果、オリーブ油の溶出条件 3 水準 (121℃/30 分、95℃/30 分、60℃/30 分) と代替溶媒であるヘプタン、イソオクタン、95% 及び 50% エタノールの試験温度及び時間の関係は、合成樹脂毎に違いが見られるもののおよそ表 22 のように対応すると考えられた。

表 22. オリーブ油とヘプタン、イソオクタン、95% 及び 50% エタノールの溶出条件の
およその対応

使用温度の例	オリーブ油	ヘプタン	イソオクタン	95% エタノール	50% エタノール
100℃超	121℃/30 分	60℃/30 分	60℃/90 分*	121℃/30 分	121℃/30 分
70~100℃	95℃/30 分	50℃/30 分	60℃/30 分	95℃/30 分	95℃/30 分
70℃以下	60℃/30 分	25℃/30 分	25℃/30 分	60℃/30 分	60℃/30 分

*: または 70℃/30 分

この対応する試験条件におけるオリーブ油と代替溶媒の溶出量を比較し、各合成樹脂毎にそれぞれの代替溶媒の適用性を評価した (表 23)。

その結果、最も多くの樹脂で適用可能な代替溶媒はイソオクタンであり、20 分類中 14 分類の樹脂でほぼ同程度の溶出量を示し適用可能 (◎または○) であった。ヘプタンでも GPPS を除く 13 分類では適用可能であった。

イソオクタンの適用が適当ではなかった残りの 6 分類のうち、高密度ポリエチレン (HDPE) は、いずれの条件でも代替溶媒では溶出力が十分ではなかったが、95% エタノールであれば 95℃/30 分は対応できており、121℃/30 分についても他の溶媒よりも近い溶出量を示しておりほぼ対応できる。

また、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) は 50% エタノールが最も適当であるが、食品接触面として高温で使用されることはほとんどないことから、60℃/30 分では溶出が少ないイソオクタンや 95% エタノールも適用可能であろう。

このようにエチレンに分類されていても、

低密度ポリエチレン (LDPE) と直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) は類似した溶出傾向を示すが、HDPE と EVA は全く異なる溶出傾向であり、同一の試験条件を課すことは困難であろう。

一方、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) は、ヘプタンは溶出力が極端に高く適用することはできない。イソオクタンや 95% エタノールでも溶出量が高くなるが、50% エタノールでは低すぎる。95% エタノールを用いれば、60℃/30 分については対応しており、95℃/30 分でも 2 倍程度の差であることから、適用可能ではないかと考えられる。ファクターの必要性についてはさらにデータを蓄積する必要がある。また、ファクターを設定するとしても HIPS のみに特定する必要がある。

ポリメチルペンテンもヘプタンやイソオクタンでは高すぎる。溶出ししないという点では 50% エタノールが適当であろう。ただし、95% エタノールでも溶出量はそれほど大きくなく、適用可能であろう。

ポリ塩化ビニリデンやポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートは他の樹脂とは

表 23. 上記溶出条件を用いた各代替溶媒による溶出試験の樹脂への適用性評価

樹 脂		ヘブタン	イオクタン	95%エタノール	50%エタノール
ポリエチレン	LDPE	◎	◎	▼〜◎	
	LLDPE	◎	◎	▼〜◎	
	HDPE	▼	▼〜○	▼〜○	
	EVA	▲	△	△	○
ポリプロピレン	RCP	◎	◎	▼〜◎	
	BCP	◎	◎	▼	
ポリスチレン	GPPS	▲	○	○	○
	HIPS	▲	△	△	▽
ポリメチルペンテン		▲	▲	○	◎
ポリ塩化ビニル		○	○	○	▽
ポリエチレンテレフタレート		○	○	▲	△
ポリメタクリル酸メチル		○	○	x	▲
ナイロン		○	○	△	○
ポリカーボネート		○	○	△	○
ポリ塩化ビニリデン		▽	▼	◎	▽
ポリビニルアルコール		○	○	△	○
ポリ乳酸		○	○	△	○
メラミン樹脂		○	○	○	
ポリエチレンナフタレート		○	○	○	○
ポリシクロヘキシルジメチレンテレフタレート		○	○	◎	

◎：オリーブ油と同程度の溶出量を示す。

○：オリーブ油、代替溶媒ともに検出限界以下程度であり、溶出が非常に小さい点では同程度の溶出能力と思われる。

▲：オリーブ油より溶出量が高い（2倍程度以上）。

△：オリーブ油より溶出量がやや高い（2倍程度以内）。

▽：オリーブ油より溶出量がやや低い（2倍程度以内）。

▼：オリーブ油より溶出量が明らかに低い（2倍程度以上）。

x：試料が溶解するなど代替溶媒として不適切。

空欄：試験未実施または不十分で判定できない。

5. オリーブ油溶出試験における試験法の改良

油脂及び脂肪性食品の食品擬似溶媒としてオリーブ油による溶出試験を実施したが、この試験は欧州（現EU）、米国FDA、ポリオレフィン等衛生協議会（ポリ衛協）において40年以上も同様の試験法で行なわれている。

しかし、この試験法には以下のような問題点がある。

- ① 試験法が多くの煩雑な工程を含んでいるため大変な労力を要する。
- ② 工程の煩雑さ等により種々の誤差要因が含まれ、得られるデータの精度、定量限界、ばらつきなどに問題を生じやすい。

そこで、これらの問題点について改良を試み、新手法を確立したので報告する。

1) 従来のオリーブ油溶出試験

オリーブ油を用いた合成樹脂の溶出試験として従来行われてきたEU法(EN1186-2¹⁾)とポリ衛協法(ポリオレフィン等衛生協議会自主基準の衛生試験法3-4-3²⁾)を表24に示す。

総溶出量を求める溶出試験、たとえば食品衛生法の蒸発残留物試験などでは、一般にエタノールやヘプタン等の有機溶媒を用いる。その場合は、溶出液を蒸発乾固させ、残渣の重量を求めることにより総溶出量が求められる。

しかし、オリーブ油の場合はオリーブ油自体に揮発性がないので、このように直接残渣を求める方法は適用できない。そこで、溶出

試験前の検体重量と試験後の検体重量の差から、溶出量を求める。

溶出量 = 溶出前の検体重量(A g) - 溶出後の検体重量(B g)

しかし、溶出後の検体には試験に用いたオリーブ油が浸透しており、重量が加算されている。そこで、これを補正するために、溶出後の検体に浸透しているオリーブ油の質量(P g)を求め、溶出後の試料重量(B)から差し引き、真の溶出後の試料重量とする。それを溶出前の試料重量から差し引くことにより、真の溶出量(Mg)を求める。

$$\text{溶出量(M)} = A - (B - P) = A - B + P$$

表 24. 検体中に浸透したオリーブ油定量法—従来法(EU法、ポリ衛協法)と新法(溶解法)の比較

EU法	ポリ衛協法	新法(溶解法)
<u>溶出後のシート</u> ↓内部標準添加 ↓ペンタン抽出: 7hr <u>抽出液</u> ↓蒸発乾固 <u>残渣</u> ↓ヘプタン 10mL に溶解 ↓メタノール性KOH添加 ↓10min ボイル ↓メタノール性BF ₃ 添加 ↓2min ボイル ↓硫酸Na飽和水溶液添加 ↓シェイク ↓硫酸Na飽和水溶液追加 ↓静置 <u>ヘプタン層</u> ↓GC分析 引き続き、2回目の抽出/GC分析を実施。 1、2回の分析値を合計。	<u>溶出後のシート</u> ↓アセトン抽出: 7hr <u>抽出液</u> ↓蒸発乾固 <u>残渣</u> ↓内部標準 & メタノール性KOH添加 ↓10分 ボイル ↓メタノール性BF ₃ 添加 ↓2min ボイル ↓ヘプタン 10mL 添加 ↓1min ボイル ↓硫酸Na飽和水溶液添加 ↓シェイク ↓硫酸Na飽和水溶液追加 ↓静置 <u>ヘプタン層</u> ↓GC分析	<u>溶出後のシート</u> ↓溶媒*100mLに溶解(85°C) ↓内部標準添加 ↓(遠心沈降) <u>2mL分取</u> ↓メチルエステル化剤添加 ↓70°C、30min ↓水 5mL 添加 ↓シェイク <u>メチルシクロヘキサン層</u> ↓セップパック Dryで脱水 ↓GC分析 *代表: メチルシクロヘキサン

ここでA及びBは天秤で直接計量することにより求められる。一方、Pについては、検体に浸透しているオリーブ油を、溶媒（ペンタン、ヘキサン、アセトン等）を用いてソックスレーなどにより抽出して定量する方法が一般的である。

オリーブ油の定量には、主としてガスクロ法が用いられるが、赤外法(ポリ衛協法に一例が示されている)、NMR法(EN1186-11に記載あり)でも求めることができる。ただし、共存している他の添加剤と重複する可能性が少ない点ではガスクロ法が有利であり、汎用されている。

これら従来法(抽出法)の問題点を具体的に記載すると次のとおりである。

問題点1: 労力の問題

① 溶媒抽出

前述の式 $M=A-B+P$ をみると溶出量Mの誤差は検体に浸透したオリーブ油の量Pの誤差に左右される。そのため、オリーブ油の溶媒抽出の完全さが求められる。EU法では抽出操作を2回実施して、その合計でオリーブ油量を求めている。

② メチルエステル化に要する労力

ポリ衛協法、EU法ともに加水分解してからメチルエステル化という二段の反応で行なう。

問題点2: 分析精度

① 抽出効率

合成樹脂に浸透したオリーブ油の抽出は容易ではない。特に検体が油に浸透されやすいものや厚手のものでは、EU法のように2回の抽出操作を行なっても、抽出が不十分な場合もある。その場合には、溶出量としては少なめになり、場合によってはマイナスになることもある。

② 工程数

EU法では2回の抽出とガスクロ測定を実施しているが、操作工程が増えれば当然誤差も増加する。

問題点3: 設備の問題

従来法では、

- ・ソックスレー抽出器、
 - ・エバポレーター(蒸発乾燥固用)、
- を必要とし、多数の検体を同時分析しようとすれば多くの装置が必要となる。

2) 新手法の提案 - 溶解法 -

従来の抽出法の問題点を解消するため、溶出試験時に浸透したオリーブ油を検体から分離・回収するのではなく、検体を溶解させ、溶解液中のオリーブ油をガスクロにより定量する方法を検討した。溶解すれば抽出効率は100%と考えられ、かつその工程は大幅に短縮できる。

新法の具体的な工程は、従来法と比較して表24に記載した。またその模式図を図3に示した。

また、従来法であるEU法と新法について、双方の工程の時間解析を行い表25に示した。従来法は、抽出の不確実さから繰り返し工程が必須となり、所要時間は1,260分となる。一方、溶解法は、一回の操作で抽出効率100%に相当することからその所要時間は、従来法の1/4以下に省力化されることが期待される。

今回の新法の省力化につながる改良点でもう一つ特徴がある。従来法では、メチルエステル化工程が、アルカリ(KOH)による加水分解とフッ化ホウ素(BF_3)によるメチルエステル化の二段工程であるのに対し、新法ではナトリウムメトキシドを用いた一段反応でメチルエステル化を行なっており省力化に貢献する。

代表的なポリマーであるポリプロピレンとポリエチレンテレフタレートについて、溶解法と抽出法で定量を行い、その結果を表26に示した。試料はいずれも0.6mm厚シートで、オリーブ油に試験条件に従って浸漬し、溶出試験を行なった。従来法の抽出にはヘキサンを用いた。

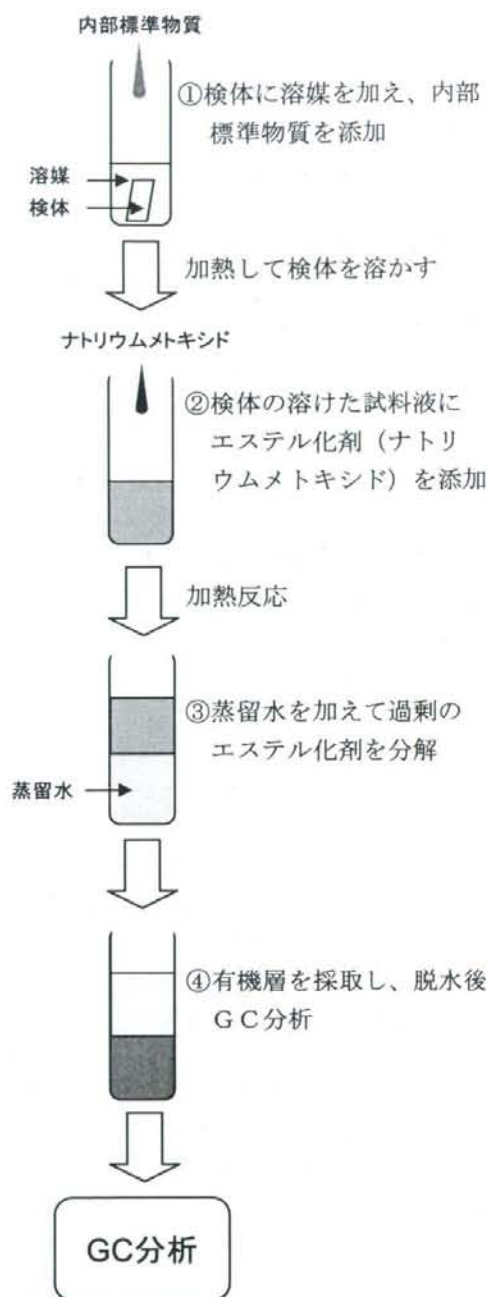


図3. 新法(溶解法)による検体中のオリーブ油の定量

溶解法については、ポリプロピレンはメチルシクロヘキサンを用い、ポリエチレンテレフタレートはヘキサフロイソプロパノール(HFIP)を用いた。一般に無極性ポリマー(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)ではメチルシクロヘキサン、また極性ポリマー(親水性ポリマー;ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリビニルアルコール等)では、ヘキサフロイソプロパノール(HFIP)を用いることにより溶解できる。溶解したHFIPに多量のシクロヘキサンを加え、オリーブ油及び内部標準が HFPI とメチルシクロヘキサン層とで分配平衡状態になった後、メチルシクロヘキサン層をサンプリングしてGC分析を行なった。PP, PETともに抽出法に比べて、溶解法ではデータのバラツキが改善されている。

以上のように、溶解法(新法)は従来法(抽出法)と比べて、簡便かつ高精度のデータが得られる。今後より多くのポリマーについて検討を重ね本法を確立させる予定である。

また、本法は溶媒に不溶な架橋ポリマーにも適用可能と考える。すなわち溶媒不溶であっても溶媒中で膨潤させることによりオリーブ油を溶かし出し易くすることが可能である。

新法は労力の軽減のみならず、精度の向上もはかれ、今後、標準試験法として提案する予定である。

表 25. 従来法と新法のオリーブ油の抽出定量に要する時間の比較

EU 法	所要時間(分)	新法(溶解法)	所要時間(分)
<u>溶出後のシート</u>		<u>溶出後のシート</u>	
↓内部標準添加	5分	↓溶媒 100mL に溶解 (85℃)	(180分)
↓ペンタン抽出: 7hr	(450)	↓内部標準添加	5
<u>抽出液</u>		↓(遠心沈降)	10
↓蒸発乾固	(60)	<u>2mL 分取</u>	
<u>残渣</u>		↓メチルエステル化剤添加	10
↓ヘプタン 10mL に溶解	10	↓70℃、30min	30
↓メタノール性 KOH 添加	10	↓水 5mL 添加	5
↓10min ボイル	10	↓シェイク	10
↓メタノール性 BF ₃ 添加	10	<u>メチルシクロヘキサン層</u>	
↓2min ボイル	5	↓セップバック Dry で脱水	10
↓硫酸 Na 飽和水溶液添加	10	↓GC 分析	(40)
↓シェイク	10		
↓硫酸 Na 飽和水溶液追加	10		
↓静置			
<u>ヘプタン層</u>			
↓GC 分析	(40)		
	合計 630		
	(合計 1260)		合計 300

註: ①所要時間: 厳密な実作業時間ではなく放置時間も含む。放置が多い工程は () で示した

②EU の合計時間: 2 回繰り返すと倍になる

表 26. 溶解法と抽出法の移行試験比較

	試験条件	移行量 ($\mu\text{g/mL}$, ppm)	
		溶解法	抽出法
P P (ブロックタイプポリプロピレン)	121°C×30分	40	7
		50	44
		41	50
		40	
		50	
		40	
		平均 44	平均 34
		STD 5	STD 23
CV 11%	CV 69%		
P E T (ポリエチレンテレフタレート)	95°C×30分	28	1
		20	25
		27	19
		平均 25	平均 15
		STD 3.5	STD 11
		CV 14%	CV 77%

注：STD：標準偏差 (Standard Deviation), CV：変動係数 (Coefficient of Variation)

D. 結論

食品衛生法の合成樹脂製器具・容器包装の規格基準に関する研究として、本年度は蒸発残留物の溶出試験法において、科学的に裏付けられたよりふさわしい試験条件を確立するため、油性食品における食品擬似溶媒と代替溶媒の溶出試験を実施し比較検討した。

欧米で食品擬似溶媒として用いられる各種油脂（オリーブ油、合成トリグリセライド）と日本で多く消費されているナタネ油の溶出力はほぼ同等であり、いずれも油性食品の擬似溶媒として使用できることを示した。

また、各種合成樹脂について、オリーブ油と代替溶媒であるヘプタン、イソオクタン、エタノール(95%、50%)の溶出量を測定し、樹脂毎にオリーブ油と対応する代替溶媒の試験条件を検討した。その結果、これまで日本で規格試験法に用いられてきたヘプタンに、イ

ソオクタン、95%エタノールを追加することで、ほぼ全ての樹脂に対して、補正処置（ファクター）を設定することなく代替できることを明らかにした。ただし、ポリスチレンおよびメチルペンテンについてはファクターも考慮する必要がある。

また、オリーブ油溶出試験における新手法を開発した。従来法の抽出法に対して、簡便かつ高精度のデータが得られる優れた方法である。今後更に検討を進め、将来標準試験法として提案していきたい。

来年度は、これまでの検討結果を基に食品衛生法の溶出試験における使用温度区分と試験条件を見直し、新たな規格案を提案する予定である。

E. 参考文献

- 1) EN 1186 (2002): Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics
- 2) ポリオレフィン等衛生協議会:ポリオレフィン等合成樹脂製品容器包装に関する自主基準

F. 健康危害情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表
なし

2. 学会発表

- 1) 河村葉子、山口未来、六鹿元雄、棚元憲一、和田岳成、古川由佳子:合成樹脂製器具・容器包装の蒸発残留物試験における食品擬似溶媒溶媒の検討、日本食品衛生学会第96回学術講演会(2008.9)

H. 知的財産権の出願・登録状況

- 1) 特許出願中:ポリオレフィン等衛生協議会、(株)三菱化学アナリテック共同出願