

200939017A

平成21年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業

食品用器具・容器包装、
乳幼児用玩具及び洗剤の
安全性確保に関する研究

総括・分担研究報告書

平成22(2010)年4月

研究代表者	河村	葉子	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	六鹿	元雄	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	中里	光男	東京都健康安全研究センター
研究分担者	津田	博	(社)日本玩具協会
研究分担者	石井	茂雄	日本石鹼洗剤工業会

平成21年度厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業

食品用器具・容器包装、 乳幼児用玩具及び洗剤の 安全性確保に関する研究

総括・分担研究報告書

平成22(2010)年4月

研究代表者	河村	葉子	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	六鹿	元雄	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	中里	光男	東京都健康安全研究センター
研究分担者	津田	博	(社)日本玩具協会
研究分担者	石井	茂雄	日本石鹼洗剤工業会

目 次

I. 総括研究報告書	
食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保 に関する研究	1
河村 葉子	
II. 分担研究報告書	
1. 合成樹脂製器具・容器包装の規格基準に関する研究	11
河村 葉子、古橋 裕之、出口 自治夫	
2. ゴム製器具・容器包装の規格基準に関する研究	35
河村 葉子、六鹿 元雄	
3. 器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究	59
河村 葉子、中里 光男	
<その1>各種擬似溶媒における食品用器具の蒸発残留物量の調査	62
大野浩之、鈴木昌子	
<その2>ポリウレタン製品中のアミン類の分析	67
河村 葉子、六鹿 元雄	
<その3>食品用ラップフィルム中のノニルフェノールなど 残存化学物質の調査	85
井之上 浩一、山田 恵里奈	
<その4>塩素系ゴム中の2-メルカプトイミダゾリン分析法の改良	99
金子 令子、羽石 奈穂子、小林 真理	
4. 乳幼児用玩具の規格基準に関する研究	107
—欧州の改定玩具安全指令について—	
河村 葉子、津田 博	
<別添1>玩具の安全に関する2009年6月18日付欧州議会及び 閣僚理事会指令（2009/48/EC 改定）抄	124
5. 洗浄剤の規格基準に関する研究	133
河村 葉子、石井 茂雄	
<別添1>洗浄剤のヒ素及び鉛試験法の検討	160
<別添2>洗浄剤のメタノール試験法の検討	169
<別添3>食品、添加物等の規格基準 第5 洗浄剤 の改正原案	176
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	179

食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に関する研究

研究代表者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び食品用洗浄剤は、食品衛生法の食品、添加物等の規格基準によりその安全性が担保されている。しかし、制定されてから長い年月が経過し様々な課題がみられる。そこで、合成樹脂及びゴム製器具・容器包装、玩具、洗浄剤の規格基準の見直しのため試験や調査を行い、規格基準の改正原案作成を行うとともに、規格基準が制定されていない化学物質についても調査を行い、食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性を確保することを目的とした。

合成樹脂製器具・容器包装の規格基準の見直しについては、昨年度実施した16種類の合成樹脂を用いたオリーブ油と各種擬似溶媒の総移行量試験及び蒸発残留物試験に、今年度はさらに追加を行い、それらをもとに蒸発残留物試験の溶出試験条件を検討した。その結果、器具・容器包装の使用温度区分は現行の2区分から70℃以下、70～110℃、110℃超の3区分に、油脂及び脂肪性食品の代替溶媒は現行のヘプタンからイソオクタン（一部樹脂は95%エタノール）に変更することが適当と結論した。なお、規格値については欧州連合に準じた60mg/kg相当に変更する必要がある。さらに、市販食品用トレイの蒸発残留物試験を現行法と試験条件改正案などにより検証した。また、オリーブ油溶出試験の改良法として簡便な平衡法を開発した。

ゴム製器具・容器包装の規格基準の見直しについて、今年度は合成樹脂に準じたオリーブ油と各種擬似溶媒による総移行量試験及び蒸発残留物試験を行い、ゴムの蒸発残留物試験条件を見直した。器具の浸出用液は合成樹脂同様に対象食品に対応した溶媒を用いる必要があり、容器包装の油脂及び脂肪性食品の浸出用液はエタノール・イソオクタン(1:1)混液（シリコーンゴムは95%エタノール）が適当であった。ただし、手袋については別途試験条件を検討する必要がある。

器具・容器包装に残存する化学物質として今年度は4課題の検討を行った。合成樹脂製器具の蒸発残留物については、各種材質と4種類の浸出用液の蒸発残留物量を調査し最適な浸出用液の選択法を示した。ポリウレタン製品については残存するアミン類及びそれらの溶出について分析法を開発し市販品の調査を行った。ラップフィルム中のノニルフェノールについては国内製品からは検出されなかったが一部の海外製品から検出された。また新規可塑剤を用いた製品も見られた。さらに、塩素系ゴム製品中の2-メルカプトイミダゾリン分析法について浸漬抽出とHPLCを用いた改良法を確立した。

乳幼児用玩具の規格基準の見直しのため、年度当初に大改正された欧州連合の玩具指

令についてその概要を調査した。特に化学物質の規制が大幅に強化され数千の化学物質が対象となり、適合宣言の制度が導入されたが、その規格、試験法等の詳細はまだ明らかになっていない。また、米国で昨年度施行された玩具規制の現状についても調査した。

食品用洗浄剤の規格基準の見直しのため、本年度は洗浄剤使用後の界面活性剤の残存量調査を行い、またそれらのリスク評価を行った。さらに、鉛、ヒ素及びメタノールの規格試験法を検討し新たな試験法を確立した。これらの3年間の成果をもとに規格基準の改正原案を作成した。

以上の研究成果は、いずれも器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に大きく貢献するものと考えられる。今後、研究成果が食品衛生行政に反映され、器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性がさらに向上することを期待する。

研究分担者

六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所
中里 光男 東京都健康安全研究センター
津田 博 (社)日本玩具協会
石井 茂雄 日本石鹼洗剤工業会

A. 研究目的

食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び食品用洗浄剤は、食品衛生法の食品、添加物等の規格基準によりその安全性が担保されている。しかし、合成樹脂及びゴム製器具・容器包装、乳幼児用玩具、野菜・果実・食器用洗浄剤の規格基準については、これらが設定されてから長い期間が経過しており、様々な課題が生じている。また、器具・容器包装に残存する化学物質についてはその実態が明らかでないものも多い。

そこで、合成樹脂及びゴム製器具・容器包装、乳幼児用玩具、食品用洗浄剤の規格基準については、現行の規格基準設定の経緯、海外の規制状況や国内の自主規格などを調査し、国内に流通する製品実態や残存物質等の調査を行い、それらをもとに各規格基準の見直しと改正原案の作成を行い、また、器具・容器包装や玩具に残存する化学物質については、市販製品の調査を行いその安全性の検討を行うとともに、試験法の改良や開発を行

うことを目的とした。

B. 研究方法

合成樹脂製器具・容器包装については、オリーブ油、ヘプタン、イソオクタン、95%及び50%エタノールを用いて各種合成樹脂の溶出試験を実施し、蒸発残留物試験の油脂及び脂肪性食品用器具・容器包装に対する浸出用液や試験条件を検討した。また、市販容器包装の試験を行い、試験条件の妥当性を検討した。また、オリーブ油溶出試験法の改良について検討した。

ゴム製器具・容器包装についても、合成樹脂に準じたオリーブ油と各種擬似溶媒による総移行量試験と蒸発残留物試験を実施し、試験条件を検討した。

器具・容器包装に残存する化学物質では、合成樹脂製器具の蒸発残留物試験は食品衛生法に従い、ポリウレタン製品中のアミン類はLC/MS/MSで、ラップフィルム中のノニルフェノールはHPLC及びGC/MSで測定した。塩素系ゴム製品中の2-メルカプトイミダゾリン試験法はTLC法及びHPLC法により検討した。

乳幼児用玩具については、EU改定指令の原文、欧州委員会ホームページ掲載のオランダ国立公衆健康環境研究所(RIVM)調査報告書などの文献資料、海外検査機関からの情報、

更に EU の政策当局者から直接情報を収集した。また、米国の動向については、ホームページ、規制担当者、欧米の玩具関係者などから情報を収集した。

食品用洗浄剤については、洗浄剤使用後の界面活性剤の残存量について調査を行い、各種界面活性剤のリスク評価を行った。さらに、ICP 及び原子吸光法を用いた鉛及びヒ素試験並びにヘッドスペース-GC 法を用いたメタノール試験を検討した。3 年間の研究成果をもとに規格基準の改正原案を作成した。

C. 研究結果及び考察

1. 合成樹脂製器具・容器包装の規格基準に関する研究

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試験における使用温度区分及び油脂及び脂肪性食品における試験条件の見直しを行い、市場の製品に試験条件案の適用を試みた。

器具・容器包装の使用温度区分については、平成 19 年度に行った調査や国際的な規制をもとに、現行の 100℃以下と 100℃超えの 2 区分から 70℃以下、70～110℃、110℃超えの 3 区分とすることとした。また、それらに対応する標準的な試験条件は、それぞれ 60℃/30 分、95℃/30 分、121℃/30 分とする。一般食品、酸性食品及び酒類については、水、4%酢酸、20%アルコールを浸出用液としてこの試験条件で溶出試験を行うこととした。

一方、油脂及び脂肪性食品については、オリーブ油や食用油を用いてこの試験条件で溶出試験を行ってもよいが、オリーブ油等は揮散しないため試験法は極めて煩雑で精度もあまりよくない。そのため、この試験条件のオリーブ油溶出量に対応する代替溶媒を用いた試験条件を採用することとした。即ち、

標準的な試験条件としては、イソオクタンを用い、70℃以下は 25℃/30 分、70～110℃は 60℃/30 分、110℃超えは 60℃/90 分とする。また、ポリ塩化ビニリデンは 95%エタノールを用い、それぞれ 60℃/30 分、80℃/30 分、95℃/30 分、ポリメチルペンテンは同じく 95%エタノールを用い、25℃/30 分、40℃/30 分、60℃/30 分、また、耐衝撃性ポリスチレンは 70℃以下、70～110℃ともにイソオクタン 25℃/30 分とする。

これらの試験条件はいずれも標準的なものであり、それぞれの合成樹脂が耐熱温度や用途のため特定の温度以下またはその温度で短時間しか使用しない場合は、実際に使用する温度や時間を試験条件としてもよい。代替溶媒の場合はその条件のオリーブ油の溶出量に相当するかそれより厳しい試験温度や試験時間とする。

さらに、現行の蒸発残留物の規格値は 30 $\mu\text{g/ml}$ であるが、樹脂によってはヘプタンに対する補正措置がとられてその数倍まで許容されている。また欧州の限度値は 60 mg/kg である。今回提案する試験条件は欧州の試験条件に近似させていることから、試験条件だけでなく規格値も整合性をとり 60 mg/kg 相当に引き上げる必要がある。

市場に流通する食品用トレイを用いて現行と改正案を含む各種試験条件で試験を実施したところ、改正案でも大部分の製品の蒸発残留物量は 30 $\mu\text{g/ml}$ 以下であったが、いくつかの製品でそれより若干高くなり、規格値引き上げの必要性が確認された。

また、昨年度実施したオリーブ油溶出試験における検体にしみこんだオリーブ油の定量法の改良について、さらに検討を進め、簡便で高精度な「平衡法」を確立した。

今回は蒸発残留物試験の使用温度区分と試験条件の改正案をまとめたが、今後、対象

となる食品の分類、試験の実施方法（浸漬法、片面溶出法など）、液比（試験溶液量／表面積）の考え方などの検討が必要である。また、それ以外の合成樹脂製器具・容器包装の規格についても見直しが必要と考える。

2. ゴム製器具・容器包装の規格基準に関する研究

食品衛生法で定めるゴム製器具・容器包装の規格基準の見直しを目的として、本年度は食品衛生法の蒸発残留物試験における試験条件について検討した。

現行のゴム製品の蒸発残留物試験では、容器包装は対象食品にあわせて浸出用液を選択するのに対し器具は対象食品に関わらず水のみである。また、容器包装の油脂または脂肪性食品（油性食品）の浸出用液は、合成樹脂ではヘプタンであるがゴムでは酒類と同じ20%エタノールである。そこで、これらの試験条件の妥当性と最適な試験条件を検討するため、9種類のゴム製シートを作成し、水、4%酢酸、20%エタノール、オリーブ油、イソオクタン、エタノール・イソオクタン（1:1）混液、95%エタノール及び50%エタノールの8種類の食品擬似溶媒や代替溶媒を用いて、各種試験温度における蒸発残留物量や総移行量を測定した。また、それらに含有される個別化合物の溶出量についても測定した。

その結果、水の溶出力は4%酢酸、20%エタノール及びオリーブ油と比べて弱いことから、ゴム製器具の浸出用液は容器包装と同様に使用対象食品に対応した溶媒を選択するように変更する必要がある。また、溶出量は試験温度の影響を強く受けることから試験温度をより使用温度に近づける必要がある。そのため、使用温度区分を合成樹脂と同様に70℃以下、70～110℃、110℃超の3

段階とし、それに対応する食品擬似溶媒（水、4%酢酸、20%エタノールなど）の試験条件はそれぞれ60℃/30分、95℃/30分及び121℃/30分が適当と結論された。

さらに、現行の油性食品の浸出用液である20%エタノールはオリーブ油と比べて溶出力が弱く、油性食品の浸出用液として適当とはいえなかった。しかし、オリーブ油を用いた溶出試験は煩雑で分析精度も低く、食品衛生法の規格試験としては適当ではないことから、代替溶媒を用いることとした。オリーブ油60℃/30分、95℃/30分及び121℃/30分の溶出量に対応する試験条件として、天然ゴム、エチレンプロピレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、フッ素ゴム等ではエタノール・イソオクタン（1:1）混液、シリコーンゴムでは95%エタノールを浸出用液とし、試験条件は25℃/30分、40℃/30分及び60℃/30分が適当と結論された。

ただし、ゴム製手袋については別途試験条件を検討する必要がある。

3. 器具・容器包装に残存する化学物質に関する研究

1) 各種擬似溶媒における食品用器具の蒸発残留物量の調査

合成樹脂製器具の蒸発残留物試験では、水、4%酢酸、20%エタノールおよびヘプタンの4種類の浸出用液から、使用が想定される食品に応じて最も溶出量が多くなるものを選択して試験を行う。そこで、市販の合成樹脂製食品用器具12種類71検体について4種類の溶媒における蒸発残留物量を調査し、溶媒の選択法を考察した。

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ

メチルペンテン、ポリメタクリル酸メチルおよびポリエチレンテレフタレートの10種類の合成樹脂では、油脂および脂肪性食品の使用が想定される場合にはヘプタン、pH 5以下の食品の使用が想定される場合には4%酢酸を優先的に選択し、それ以外の場合には使用状況に合わせて水または20%エタノールのいずれかを選択する。また、メラミン樹脂およびナイロンでは、使用が想定される食品に応じて、まず4%酢酸または20%エタノールを選択し、次いでメラミン樹脂では使用状況に合わせて水またはヘプタンを、ナイロンでは水、ヘプタンの順にそれぞれを選択するのがよい。

2) ポリウレタン製品中のアミン類の分析

ポリウレタン製品の主モノマーであるイソシアネート類については平成19年度に検討を行ったが、これらのイソシアネート類は発がん性を有する芳香族アミンに容易に変化する。そこで、これらアミン類の測定法を検討し、国内で流通する市販ポリウレタン製品の含有量及び溶出量を調査した。

LC/MS/MSにより検索した結果、軟質ウレタンフォーム製品及びウレタン加工製品では、ほぼすべての検体から主モノマーの分解物である2,6-トルエンジアミン、2,4-トルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどのアミン類が検出された。軟質ウレタンフォーム製品では29~88 ng/mgのアミン類を含有しており、溶出量はその1%程度であった。また、ウレタン加工製品では、手袋は714、207 ng/cm²のアミン類を含有し、しかも溶出量はその10%程度と高かった。一方、絞り袋はアミン類を含有していなかったが、イソシアネート類由来のアミンがわずかに溶出した。また、ウレタン塗装製品ではいずれのアミン類も溶出しなかったが、数十~数百 ng/cm²のアミン類を含有しているこ

とが示唆された。

3) 食品用ラップフィルム中のノニルフェノールなど残存化学物質の調査

食品用ラップフィルム中のノニルフェノール(NP)について、2009~2010年に流通していた120検体を対象に調査を実施した。入手したラップフィルムの材質を赤外分光法により判別したところ、40%がポリ塩化ビニル(PVC)、32.5%がポリオレフィン、24.2%がポリエチレンであった。HPLC法によりNPの分析を行ったところ、120試料中11検体でNPとほぼ同じ保持時間にピークが検出され、それらはいずれもPVC製品であった。そのうち7検体についてGC/MS分析を実施したところ、タイで入手した4検体から1000~1400 μg/g検出された。一方、国内で入手した3検体からNPは検出されなかった。また、これら7検体からは従来のPVC製ラップフィルムとは異なる新しい可塑剤であるtriethylene glycol di(2-ethylhexanoate)、triethylene glycol benzoate (2-ethylhexanoate)、diisononyl 1,2-cyclohexane dicarboxylateなどが検出された。

4) 塩素系ゴム中の2-メルカプトイミダゾリン分析法の改良

食品用の塩素系ゴム材質中の2-メルカプトイミダゾリンの測定法及び試験溶液調製法の検討を行った。

測定法については、TLCでは公定法の展開溶媒及びエタノールのいずれを用いても試験溶液で10 μg/mlまで検出が可能であったが、測定値を数値化できず定量ができないなどの問題があった。HPLC測定では、移動相を水-メタノール(9:1)とし、また、メタノール抽出溶液に水を加えて50%メタノール溶液とすることにより妨害ピークの影響を抑え、試験溶液で2 μg/mlまで良好に測定できた。さらに、GC/MSのSCANモードで

試験溶液 10 μ g/ml、LC/MS の SCAN モードで 2 μ g/ml までスペクトルによる確認が可能であった。

試験溶液調製法としては、試料を共栓付フラスコに入れメタノール 20 ml を加え密栓し約 40 $^{\circ}$ C で一夜放置する浸漬抽出法により、公定法のソックスレー抽出法とほぼ同等の測定値が得られ簡便であった。

以上の結果、2-メルカプトイミダゾリンは、浸漬抽出法により試験溶液を調製し、HPLC で定量、検出された場合は GC/MS、LC/MS のいずれかで確認する改良試験法を確立した。

4. 乳幼児用玩具の規格基準に関する研究

2009 年 7 月、EU の「玩具安全指令」(Council Directive 88/378/EEC) が全面改正され、「European Parliament and Council Directive 2009/48/EC」(以下「改定指令」という。)として公布された。従来の指令は 1988 年に制定されたが、20 年以上を経て、新たな玩具の出現、新たな化学物質の使用などがあり、それらに対応するために特に化学物質規制に重点をおいて改正された(2009 年 6 月 18 日採択、同 30 日欧州官報公布、7 月 20 日施行)。

改定指令は、化学物質に関して① CMR 物質(発ガン性・催奇性・生殖毒性を有する物質)の規制の導入、② アレルギー性のある香料の規制の導入、③ 重金属規制の現行 8 元素から 19 元素への拡大など、化学物質に関する規制が大幅に拡大された。

CMR 物質については、カテゴリー「1A」、 「1B」、 「2」に分類されるものは、いくつかの例外を除き原則として玩具への使用が禁止される。これらのカテゴリーには約 900 種類の化学物質が収載されており、極めて広範な化学物質が規制対象となる。

また、ニトロソアミンが 0.05mg/kg 以上ま

たはニトロソ化可能物質が 1mg/kg 以上のときは、「36 ヶ月未満対象の玩具」または「口にすることが意図された玩具」への使用が禁止される。

アレルギー性のある香料は、55 種類の物質について 100mg/kg を超えた使用が禁止され、11 種類については 100mg/kg を超えて添加されたときは、玩具本体、玩具のラベル、パッケージ、付帯するリーフレットにその名称を記載することが義務付けられる。

重金属については、従来、バイオアベイラビリティ(生物学的利用能)の観点から、アンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀、セレンの 8 元素について溶出量の規制値が設けられていたが、改定指令では、アルミニウム、ホウ素、六価クロム、コバルト、銅、マンガン、ニッケル、ストロンチウム、スズ、有機スズ化合物、亜鉛が追加され、規制対象が拡大された。また、玩具から子供への化学物質の暴露量は、各元素のリスク評価から得られた TDI(耐容一日摂取量)を超えてはならないという考えに基づき、各元素の安全性の判断根拠として移行限度値(migration limit)が用いられている。なお、規制値は、玩具の材質の性状(①乾燥した、もろい、粉状または曲げやすい玩具、②液状または粘着性の玩具、③剥がれ落とせる玩具)に応じて定められている。これら化学物質の新たな規制は、施行から 4 年後の 2013 年 7 月 20 日から実施に移される。

規制対象となる化学物質数が極めて多いため、そのひとつひとつが限度値内にあることを試験によって示すことは不可能である。そこで改定指令は、規制の実施方式に関して、「EC 適合宣言」(改定指令第 15 条)と「技術文書」(同第 21 条)の作成義務という新たな手法を導入している。

安全に関する技術的な評価を行った「技術

文書」を基に「EC 適合宣言」を作成することになる。特に「技術文書」では、「安全性評価」(Safety Assessment)と「適合性評価」(Conformity Assessment)が重要となる。「適合性評価」は、EN 規格等への適合性を検査によって確認するものである。更に、「適合性評価」に加えて「安全性評価」の実施が明示的な義務として規定されている。安全性評価は、化学的な危険性を初め、様々な危険性を製造事業者自らが精査し、それらの危険性に対する潜在的な暴露の可能性を評価するものである。なお、安全性評価においては、必ずしも試験(検査)は求められないが、安全に関する適切な配慮が求められることになる。

CMR 物質、アレルギー性のある香料、重金属(19 元素)について、どれを適合性評価で対応するのか、又は安全性評価で対応するのかについて、詳細は今後公表されるガイダンス文書の中で示されるものと思われる。現在、EU 事務局において改定指令に関するガイダンス文書の策定作業が行われており、また、CEN(欧州標準化機関)において EN71(欧州玩具安全規格)の改定作業が進められている。実施日に向けて順次公表されていく作業内容を引き続き注視していく必要がある。

一方、米国では、2008 年 8 月に決定された消費者用製品安全改善法(CPSIA)が 2009 年 2 月から施行され、鉛の規制強化やフタル酸エステル規制の導入など、化学物質の規制が大幅に強化された。現在、試験の実施方法等も確立されつつあり、慢性毒性諮問パネル(Chronic Hazard Advisory Panel)で暫定禁止とされたフタル酸エステル(DINP、DIDP、DNOP)の毒性の再評価が始まった。

欧州の玩具改定指令では新規物質を含む多数の化学物質の規制が盛り込まれており、我が国の規格設定においても参考にすべき

点が多い。今後、これら海外での規制の動向を十分に踏まえ、玩具に使用する化学物質の規制を検討していく必要がある。

5. 洗浄剤の規格基準に関する研究

野菜・果実・飲食器用洗浄剤の規格基準改正に資することを目的として、本年度は洗浄剤の飲食器、野菜・果実への残留量の調査とそれらに残留した洗浄剤が摂取された場合のヒト健康に対するリスク評価、ヒ素、鉛、メタノールの試験法の改良及び現行法の洗浄剤規格基準の改正案について検討を行った。

市販の洗浄剤に含まれる汎用界面活性剤について飲食器、野菜・果実に使用した場合の残留量の調査を行った。飲食器については、希釈洗浄とスポンジ洗浄(濃厚洗浄)の両ケースについて直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の残留量を調査した。次に、野菜と果実への界面活性剤の残留量の結果も合わせて、5 種の汎用界面活性剤のリスク評価を行った。リスク評価の条件は、現状の使用実態である飲食器の洗浄がスポンジに洗浄剤を直接付ける濃厚洗浄であることと、野菜・果実への洗浄に常時使う人が 0.5%、時々使う人が 11.0%存在することから、洗浄剤を飲食器のみに濃厚洗浄で使用するケース(ケース 1)と飲食器に加えて野菜、果実にも使用するケース(ケース 2)について行った。リスク評価の結果、両ケースともヒトの健康に影響を及ぼす可能性は低いと判断された。

また、現行のヒ素及び重金属試験法について検討し、重金属試験は鉛試験に置き換え、原子吸光度法または誘導結合プラズマ発光強度測定法(ICP 法)を用いる新たな試験法を確立した。また、メタノールについてもヘッドスペース-GC 法を用いる新たな試験

法を確立した。

食品衛生法で定める洗浄剤の規格基準の改正原案として以下を提案することとした。

成分規格では、重金属は鉛規格に置き換え、規格値は重金属の場合と同様に $1\mu\text{g/ml}$ 以下とする。また、鉛とヒ素の試験法を比色法から原子吸光光度法または誘導結合プラズマ発光強度測定法（ICP法）に変更し、メタノールの試験法もヘッドスペース-GCに変更する。着色料は、現行規格の「食品衛生法施行規則別表第1に掲げる着色料ならびにつぎに掲げる着色料以外の化学的合成品たる着色料を含むものであってはならない。インダントレンブルーRS、ウールグリーンBS、キノリンイエロー、パテントブルーV」からFAO/WHOの添加物リストに記載されていないインダントレンブルーRS、ウールグリーンBSの2品目を削除する。また、生分解度については食品衛生上規格基準の必要性は認められず削除する。一方、液性、酵素、漂白剤、香料については現行通りとする。

また使用基準については、「野菜・果実」の洗浄に洗浄剤を使用する人は少なくなっているとはいえ、使用する場合には現行の使用基準を守って使用することが望ましく、使用濃度（界面活性剤として）、浸漬時間、すすぎ水、すすぎ時間、すすぎ回数に関しては現行どおりとする。また、「飲食器」では、流水すすぎにおいては5秒以上、溜めすすぎにおいては2回以上と定められているが、原液をスポンジに付けての手洗いや機械洗いにおいても現行の使用基準を変更する必要性はない。

現在市販されているもっぱら飲食器の洗浄の用に供される洗浄剤には、自動食器洗浄機専用の洗浄剤のほか、手洗い用の食器・調理用具用台所洗浄剤がある。食品衛生法に定める洗浄剤の成分規格は、もっぱら

飲食器の洗浄の用に供されるものは対象外となっている。これらの洗浄剤のうち業務用食器洗浄機用洗浄剤については日本食品洗浄剤衛生協会において自主基準が定められているが、家庭用については自主基準が定められていない。そこで、本研究を契機に業界で自主基準を設定することとした。飲食器専用洗浄剤の自主基準は、国内及び海外の規格基準や今回の研究成果をもとにして検討を進める予定である。

D. 結論

今年度は、合成樹脂製器具・容器包装及びゴム製器具・容器包装については、食品衛生法の蒸発残留物試験について検討を行った。製品の使用温度区分を現行の2段階から3段階にし、それにあつた試験条件を設定するとともに、油脂及び脂肪性食品の試験条件についてオリーブ油による溶出量に対応する試験条件案をまとめた。また、洗浄剤については、主な界面活性剤のリスク評価を行い、ヒ素、鉛、メタノールの新しい試験法を確立した。これまでの研究をもとに洗浄剤の規格基準を見直し、改正原案を作成した。また、玩具の規格基準については、欧州連合が昨年大幅に改正した玩具指令について調査し、多数の化学物質が玩具の規制に導入されたことを示した。さらに、ポリウレタン中のアミン類やラップフィルム中のノニルフェノール、器具類の蒸発残留物試験における浸出用液の選択法について検討するとともに、2-メルカプトイミダゾリンの試験法の改良を行った。

これらの研究成果は、いずれも器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗浄剤の安全性確保に有用であるとともに、今後の厚生労働省の食品衛生行政推進に貢献するものと確信する。

F. 健康危害情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 大野浩之, 鈴木昌子, 六鹿元雄, 河村葉子: 合成樹脂製器具・容器包装および玩具における過マンガン酸カリウム消費量および全有機炭素の検討, 食品衛生学雑誌, 50, 230-236 (2009)
- 2) 六鹿元雄, 李演揆, 河村葉子, 棚元憲一: 紙製品中の芳香族第一級アミン類の分析, 食品衛生学雑誌, 50, 160-166 (2009)
- 3) Ohno, H. and Kawamura, Y.: Residual analysis of acrylonitrile, 1,3-butadiene and related compounds in acrylonitrile butadiene styrene copolymers for kitchen utensils and children's toys by headspace gas chromatography/mass spectrometry, J. AOAC International, 投稿中
- 4) 尾崎麻子, 大嶋智子, 大垣寿美子, 河村葉子: ポリ乳酸製器具・容器包装の規格試験及びその他溶出物質の検討, 食品衛生学雑誌, 投稿中
- 5) 六鹿元雄, 山口未来, 大野浩之, 河村葉子: ナイロン製品からのモノマーおよび芳香族第一級アミン類の溶出, 食品衛生学雑誌, 投稿中

2. 学会発表

- 1) 尾崎麻子, 大嶋智子, 大垣寿美子: ポリ乳酸製器具・容器包装の規格試験及びその他溶出物質の検討, 日本食品衛生学会第98回学術講演会 (2009. 10)
- 2) 六鹿元雄, 山口未来, 河村葉子: ほ乳用乳首からのN-ニトロソアミン類の溶出, 日本食品衛生学会第98回学術講演会 (2009. 10)
- 3) 大野浩之, 鈴木昌子: 各種擬似溶媒における食品用器具の蒸発残留物量の調査, 第46回全国衛生化学技術協議会年会 (2009. 11)
- 4) 山田恵里奈, 井之上浩一, 日野知証, 岡尚男, 河村葉子: 食品用ラップフィルムに残留するノニルフェノール分析とその評価, 日本薬学会第130年会 (2010. 3)
- 5) 六鹿元雄, 山口未来, 平原 嘉親, 河村葉子: ポリウレタン製品中のアミン類の分析, 日本食品化学学会第16回学術大会 (2010. 6)
- 6) 大野浩之, 鈴木昌子, 河村葉子: 4種擬似溶媒による食品用器具の蒸発残留物量の検討, 日本食品化学学会第16回学術大会 (2010. 6)

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

合成樹脂製器具・容器包装の規格基準に関する研究

研究代表者	河村 葉子	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	古橋 裕之	ポリオレフィン等衛生協議会
研究協力者	出口 自治夫	ポリオレフィン等衛生協議会

研究要旨

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試験における使用温度区分及び油脂及び脂肪性食品における試験条件の見直しを行い、市場の製品に試験条件案の適用を試みた。

器具・容器包装の使用温度区分については、昨年度の調査や国際的な規制をもとに、現行の 100℃以下と 100℃超えの 2 区分から 70℃以下、70～110℃、110℃超えの 3 区分とすることとした。また、それらに対応する標準的な試験条件は、それぞれ 60℃/30 分、95℃/30 分、121℃/30 分とする。即ち、一般食品、酸性食品及び酒類については、水、4%酢酸、20%アルコールを浸出用液としてこの試験条件で溶出試験を行う。

一方、油脂及び脂肪性食品については、オリーブ油を用いてこの試験条件で溶出試験を行ってもよいが、オリーブ油は揮散しないためその試験法は極めて煩雑で精度もあまりよくない。そのため、この試験条件のオリーブ油溶出量に対応する代替溶媒を用いた試験条件を採用することとした。即ち、標準的な試験条件としては、イソオクタンを用い、70℃以下は 25℃/30 分、70～110℃は 60℃/30 分、110℃超えは 60℃/90 分とする。また、ポリ塩化ビニリデンは 95%エタノールを用い、それぞれ 60℃/30 分、80℃/30 分、95℃/30 分、ポリメチルペンテンは同じく 95%エタノールを用い、25℃/30 分、40℃/30 分、60℃/30 分、また、耐衝撃性ポリスチレンは 70℃以下、70～110℃ともにイソオクタン 25℃/30 分とする。

これらの試験条件はいずれも標準的なものであり、それぞれの合成樹脂が耐熱温度や用途により特定の温度以下またはその温度で短時間しか使用されない場合は、実際に使用する温度や時間を試験条件としてもよい。代替溶媒の場合はその条件のオリーブ油の溶出量に相当する温度や時間とする。

さらに、現行の蒸発残留物の規格値は 30 μ g/ml であるが、樹脂によってはヘプタンに対する補正措置がとられており、また欧州の限度値は 60 mg/kg である。今回提案する試験条件は欧州の試験条件に近く、多くの製品で現行より厳しくなることから、試験条件だけでなく、規格値も整合性をとり 60 mg/kg 相当に引き上げる必要がある。市場に流通する食品用トレイを用いて標準試験条件案で試験を実施したところ、大部分の製品では蒸発残留物量は 30 μ g/ml 以下であったが、いくつかの製品ではそれより高くなり、規格値の

引き上げの必要性が確認された。

また、昨年度実施したオリーブ油溶出試験における検体にしみこんだオリーブ油の定量法についてさらに改良を進め、簡便で高精度な「平衡法」を確立した。

食品衛生法が定める器具及び容器包装の規格基準は制定されてから長い年月を経ており、現状に合わせて見直しを行うことが不可欠である。今回は蒸発残留物試験の使用温度区分と試験条件案をまとめたが、今後、対象となる食品の分類、試験の実施方法（浸漬法、片面溶出法など）、液比（試験溶液量／表面積）の考え方などの検討が必要である。また、それ以外の合成樹脂製器具・容器包装の規格についても見直しが必要と考える。

研究協力者

稲垣まどか、松田修成、中込浩樹、古賀優夫、
梶原健世、田中 治、松野一郎、野田治郎、
幸 久良、市村晃司、西 秀樹、伊藤恒夫、
中込 隆、佐多永行、森 泰治、代本 直、
鈴木正司、中島寿男、新留裕之、小川公博、
飯室靖之、廣田暢宏、早川英樹、石渡 皓、
宮崎孝志、篠 清志

：ポリオレフィン等衛生協議会

丹羽国博、太田伸一、石動正和

：塩ビ食品衛生協議会

山本正孝、刈谷俊満

：塩化ビニリデン衛生協議会

水嶋 昇、古沢 敏：合成樹脂工業協会

下村康夫、宮崎久弘

：日本プラスチック日用品工業組合

下山田正博、長谷川浩、中川善博

：軟包装衛生協議会

平原嘉親、六鹿元雄、阿部 裕

：国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

合成樹脂製器具・容器包装の規格基準の中で最も重要と考えられる蒸発残留物試験については、その試験条件と製品の使用実態に齟齬があり、また欧米とのハーモナイゼーションの観点からも問題があることが、これまで再三指摘されている。

そこで、平成 19 年度は、溶出試験条件の使

用温度区分の見直しのため、一般用飲食器、食品機械部品などの器具類、無菌充填、加熱充填などに用いる食品包装について、それらの使用対象食品、洗浄乾燥工程や殺菌工程を含めた使用温度、食品との接触時間、材質樹脂の種類や加工法等を調査した。また、欧州標準規格「EN 1186 食品と接触する材質及び製品—プラスチック」について、総移行量試験とオリーブ油移行試験の各種試験法とその選定法、留意点などをまとめた。

平成 20 年度は、蒸発残留物試験で最も問題が多いとされる油脂及び脂肪性食品（以下、油性食品）の食品擬似溶媒（オリーブ油など）とその代替溶媒（ヘプタン、イソオクタン、95%及び 50%エタノール）について、各種合成樹脂毎に多くの試験条件で溶出試験を実施し、それらの溶出量を比較検討した。その結果、イソオクタンを中心に 95%エタノールを併用することで、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が明らかとなった。ただし、一部の樹脂についてはさらに検討する必要があることが示された。さらに、オリーブ油溶出試験について、従来の抽出法に対して、簡便かつ高精度な改良法を開発した。

本年度は、代替溶媒の追加試験が必要とされた高密度ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニリデンなどについて、溶出試験を追加し、油性食品に使

用する合成樹脂製品の試験条件案を再度検討した。また、これまでの研究結果を踏まえ、蒸発残留物試験の使用温度区分や試験条件及び規格値について見直しを行った。さらに、見直し案に基づいて一部実製品での蒸発残留物試験を実施し、その適合性を検討した。また、オリーブ油溶出試験の改良についても継続して検討を行い、さらなる改良法を確立した。

B. 研究方法

1. 試料

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニリデンのシートまたはフィルム：製造業者に作成を依頼した。

2. 溶出試験

溶出試験は、(財)日本食品分析センター、(財)食品環境検査協会及び(株)三菱化学アナリティックにおいて実施した。

1) オリーブ油による溶出試験

(1) 試薬

オリーブ油：日本薬局方試薬

ナタネ油：食用として市販される標準的な組成の製品

合成トリグリセライド：試薬特級

(2) 試験操作

ポリオレフィン等衛生協議会の定めるポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主基準 第3部衛生試験法 3-4 解説 3. オリーブ油溶出試験法 に準じて実施した。

2) 代替溶媒による溶出試験

(1) 試薬

ヘプタン：試薬特級

イソオクタン：試薬特級

95%エタノール：試薬特級

50%エタノール：95%エタノール(試薬特級)を水で希釈し調製した。

(2) 試験操作

食品衛生法の器具・容器包装の規格基準の蒸発残留物試験に準拠し、試料の表面積 1cm²あたり 2ml の溶媒を用いた。ただし、試験温度及び試験時間は本文の記載に従い、溶出は浸漬溶出法、ただしポリ塩化ビニリデンは片面溶出法を用いた。

C. 研究結果及び考察

1. 蒸発残留物試験における器具・容器包装の使用温度区分の検討

1) 器具・容器包装の使用温度

平成 19 年度の本研究により、食品と接触して使用される合成樹脂製器具・容器包装は、食品と接触した状態で低温から高温まで様々な温度に晒され、また接触時間も大きく異なることが改めて確認された。特に容器包装では、一つの製品が食品の加工や貯蔵工程毎に異なる温度帯を経過する事例も多い。

また、器具でも低温から高温まで様々な温度で使用されるものがあり、食品とは接触していないが洗浄殺菌時の温度も考慮する必要がある。

2) 使用温度区分の改定案

わが国の現行規則では、表 1 に示すように、使用温度区分は 100℃超えと 100℃以下の 2 つに区分され、それぞれの試験温度は 95℃と 60℃を基本としている。しかし、多様化した器具・容器包装の使用条件や各種樹脂の特性を考えると 2 区分での対応は困難であり、さらに使用区分と試験温度の乖離は試験の信頼性に大きく関わる。特に高温での合成樹脂製器具・容器包装の使用では溶出量が急激に高くなる場合もあり、試験温度について考慮しなければならない。

表 1. 現行の蒸発残留物試験における使用温度区分と試験条件

使用温度区分	試験条件(温度/時間)			
	油性食品	酒 類	酸性食品	一般食品
	n-ヘプタン	20%エタノール	4%酢酸	水
100℃超え	25℃/60 分間	—	95℃/30 分間	95℃/30 分間
100℃以下	25℃/60 分間	60℃/30 分間	60℃/30 分間	60℃/30 分間

表 2. 現行及び改正原案における蒸発残留物試験の使用温度区分と基本的な試験条件

現行法		改正原案	
使用温度区分	試験温度/時間	使用温度区分	試験温度/時間
100℃超え	95℃/30 分	110℃超え	121℃/30 分
		70℃～110℃	95℃/30 分
100℃以下	60℃/30 分	70℃以下	60℃/30 分

米国では使用温度の領域を 8 区分し、実際の容器包装の殺菌条件と保存条件を加味して試験条件を定めている。また、欧州では、使用温度は 9 段階、使用時間は 7 段階に分類されており、それらを組み合わせ、使用実態に近い試験温度や時間を選択できるようになっている。

そこで、器具・容器包装の使用実態や海外での使用温度区分をもとに、70℃以下、70～110℃、110℃超えの 3 区分とすることを検討した。110℃を超える使用温度区分では、レトルト殺菌の標準温度である 121℃を含み、またオーブンで加熱される器具などが対象となる。70～110℃では、セミレトルト殺菌の 110℃以下やボイル殺菌の 100℃、また煮沸されるような器具などが対象となる。また、70℃以下では常温充填や低温流通される容器包装や食器などが対象となる。

これらの使用温度区分に対応する基本

的な試験条件は、国際的な整合性、試験実施の容易さ、これまでの規格試験などを考慮して、表 2 に示すように 110℃超えは 121℃/30 分、70～110℃は 95℃/30 分、70℃以下は 60℃/30 分とすることとした。即ち、一般食品、酸性食品、酒類については、水、4%酢酸及び 20%エタノールを浸出用液として、この試験条件で試験を行うこととなる。ただし、これらの試験条件はいずれも標準的なものであり、それぞれの合成樹脂が耐熱温度や用途により特定の温度以下またはその温度で短時間しか使用されない場合は、実際に使用する温度や時間を試験条件としてもよい。

一方、油脂及び脂肪性食品については、オリーブ油等を用いてこの試験条件で試験を行ってもよいが、揮散しないため蒸発残留物を測定することができない。そのかわりに溶出後の試料減少量から溶出量を求めるが、試験操作が極めて煩雑で

しかも試験精度はあまりよくない。そのため、この試験条件におけるオリーブ油溶出量に対応する代替溶媒を用いた試験条件で試験を行うことになる。そこで次項においてオリーブ油の代替となる溶媒と試験条件の検討を行った。

2. 各種合成樹脂におけるオリーブ油と代替溶媒の溶出量の比較検討

油性食品の擬似溶媒としてオリーブ油等の食用油を用いることは、それらが油性食品そのものであり、しかも、その中で最も強い溶出力を持つと考えられることから、最も適切であるといえる。しかし、前述のようにオリーブ油等を用いた溶出量試験では、非常に煩雑な操作が必要であるため、我が国では試験の容易なヘプタンを浸出用液として用い、ヘプタンとオリーブ油の溶出力の差異については、樹脂毎に必要な応じて補正係数(ファクター)を掛けることで対応してきた。

しかし、現行の規格が定められた後、様々な特性(結晶化度、耐熱性、分岐度等)をもつ樹脂が開発され、溶出試験においてヘプタンに設けられた規格値の補正係数が必ずしも適切ではないことは昨年度に明らかにした。

また、油脂及び脂肪性食品に対応する溶出試験の代替溶媒について、オリーブ油への溶出量をもとに、我が国の食品衛生法で用いられているヘプタン、欧米で採用されているイソオクタン、95%エタノール及び50%エタノールについて溶出量を比較検討した。そして、オリーブ油の溶出条件121℃/30分、95℃/30分および60℃/30分に対応する代替溶媒による標準的な溶出条件として、イソオクタンを用いてそれぞれ60℃/90分(または70℃

/30分)、60℃/30分、25℃/30分を提案した。

しかし、標準的な溶出条件では必ずしも適当ではないと考えられた高密度ポリエチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニリデンについて追加の溶出試験を行い、溶出試験条件を再検討した。また、ポリプロピレンについても追加試験を実施し再検討を行った。

1) 高密度ポリエチレン

高密度ポリエチレン(HDPE)試料における昨年度(HDPE①)と今年度(HDPE②)のオリーブ油とイソオクタンによる溶出試験結果を表3に示した。

表3. 高密度ポリエチレンのオリーブ油とイソオクタンへの溶出量

溶出試験条件		溶出量(μg/mL)	
溶媒	温度/時間	HDPE① (0.6mm)	HDPE② (0.6mm)
オリーブ油	121℃/30分	(310)	<15
	95℃/30分	24	<15
	60℃/30分	<15	<15*
イソオクタン	80℃/30分	40	23
	70℃/30分	—	6
	60℃/90分	13	—
	60℃/30分	7	<5
	50℃/30分	—	<5
	40℃/30分	<5	<5*
25℃/30分	<5*	<5*	

(): 試料の厚み, —:試験せず, *:より厳しい条件で定量限界以下

昨年度は、ポリエチレンのうち直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)や低密度ポリエチレン(LDPE)は、オリーブ油の試験

条件 121°C/30 分に対して、イソオクタン 70°C/30 分或いは 60°C/90 分で同程度の溶出量を示した。しかし、高密度ポリエチレン (HDPE①) では、オリーブ油 121°C/30 分における溶出量が 300 μ g/mL と極めて高く、イソオクタンで同等の溶出量を得ることができず、80°C/30 分を超える条件が必要とされた。

しかしながら、HDPE①は、HDPE の中でも結晶性が低く、低結晶成分等に由来する溶出成分が多い樹脂で、このような樹脂は耐熱性が低く高温域では一般に使用されない。そのため、121°C のオリーブ油試験に対応出来ず高い溶出量を示した。

そこで、今回は HDPE の中でもより高密度で高温域での使用が可能な HDPE②を用いて再度試験を行った。その結果、HDPE②は、オリーブ油 121°C/30 分でも溶出量は定量限界 (15 μ g/mL) 以下であり、イソ

オクタン 70°C/30 分でほぼ同程度の溶出量 (6 μ g/mL) が得られた。

このことから、LLDPE や LDPE と同様に HDPE においても、オリーブ油 121°C/30 分にはイソオクタン 70°C/30 分、オリーブ油 95°C/30 分にはイソオクタン 60°C/30 分、オリーブ油 60°C/30 分にはイソオクタン 25°C/30 分でほぼ対応できることが確認された。

2) ポリプロピレン

昨年度はイソオクタンの溶出試験結果がランダムコポリマー (RPP) の 1 試料のみであったことから、ランダムコポリマー 1 試料とブロックコポリマー (BPP) 2 試料のイソオクタンの溶出試験を追加した (表 4)。

オリーブ油 121°C/30 分の溶出量と同等となるイソオクタンの条件は、RPP で

表 4. 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 (μ g/mL)			
溶媒	温度/時間	RPP①(0.6mm)	RPP②(0.1mm)	BPP①(0.1mm)	BPP②(0.08mm)
オリーブ油	121°C/30 分	120	49	21	29
	110°C/30 分	—	24	—	—
	95°C/30 分	24	<15	<15	<15
	60°C/30 分	<15	<15*	<15*	<15*
イソオクタン	80°C/30 分	370	—	—	—
	70°C/30 分	—	48	38	41
	60°C/90 分	180	—	—	—
	60°C/60 分	62	38	36	45
	60°C/30 分	39	27	28	35
	40°C/30 分	<5	9	12	23
	25°C/30 分	<5*	<5	6	8

RPP:ランダムホリプロピレン, BPP:ブロックホリプロピレン

(): 試料の厚み, —: 試験せず, *: より厳しい条件で定量限界以下

は 60°C/90 分または 70°C/30 分であったが、BPP では 60°C/30 分であった。また、オリーブ油 95°C/30 分での溶出量と同等となるイソオクタンの条件は、RPP では 60°C/30 分より低く、BPP では 40°C/30 分であった。このようにポリプロピレンであっても BPP と RPP では溶出挙動がやや異なることが示された。

しかし、同じポリプロピレンであることから、同じ溶出条件が望ましい。そこで、ポリプロピレンは昨年度提案したオリーブ油 121°C/30 分にはイソオクタン 60°C/90 分または 70°C/30 分、オリーブ油 95°C/30 分にはイソオクタン 60°C/30 分、オリーブ油 60°C/30 分にはイソオクタン 25°C/30 分とすることが適当である。

3) ポリスチレン

昨年度は汎用ポリスチレン (General Purpose Poly Styrene : GPPS) 及び耐衝撃性ポリスチレン (High Impact Poly Styrene : HIPS) 各 1 試料 についての溶出試験を実施した。その結果、HIPS については、オリーブ油 95°C/30 分とその標準的な対応条件であるイソオクタン 60°C/30 分を比較すると、後者が数倍高くなった。これは耐衝撃性を上げるために HIPS に加えられたゴム分に由来する物質がオリーブ油よりもイソオクタンに溶出しやすいことによる。そのため、HIPS については他の合成樹脂とは異なる試験条件を設定する必要があった。

そこで、今年度は昨年度の HIPS①よりもゴム分の配合がやや少ない HIPS②についてもオリーブ油とイソオクタンの溶出試験を行った(表 5)。

昨年度と同様に、オリーブ油 95°C/30 分と比べて、イソオクタンでは 60°C/30

分、50°C/30 分、40°C/30 分のいずれもかなり高い溶出量を示した。そこで、イソオクタン 25°C/30 分と比較すると、HIPS ①では $25 \mu\text{g/mL} > 14 \mu\text{g/mL}$ とオリーブ油の溶出量が多く、HIPS ②では $17 \mu\text{g/mL} < 39 \mu\text{g/mL}$ とイソオクタンの溶出量が多い。これらの溶出試験における試験結果のバラツキ等を考慮すると、オリーブ油 95°C/30 分とイソオクタン 25°C/30 分はほぼ同等と考えることができる。また、HIPS①で得られた 95%エタノールの試験結果から、95°C/30 分では高すぎるが、80°C/30 分程度であればほぼ同等の溶出量であろうと推定される。

以上のことから、HIPS の場合には、オリーブ油 95°C/30 分に相当する条件として、イソオクタン 25°C/30 分または 95%エタノール 80°C/30 分 (いずれもファクターなし) が適当と考えられる。

また、オリーブ油 60°C/30 分に相当するイソオクタンの条件としては、25°C より低い温度での溶出試験は実施が困難であることから、より安全サイドである 25°C/30 分 (ファクターなし) をそのまま適用することも可能と考える。また、95%エタノールであれば 60°C/30 分が適当である。

一方、HIPS 以外のポリスチレンについては、標準的な試験条件であるオリーブ油 95°C/30 分にはイソオクタン 60°C/30 分、オリーブ油 60°C/30 分にはイソオクタン 25°C/30 分を適用するのが望ましい。

HIPS はゴム分が少ない場合にはそれ以外のポリスチレンとの判別が困難な場合がある。しかし、ゴム分が少なければイソオクタンによる溶出量も少なく、GPPS と同じ試験法でも問題は生じないと考えられる。

表 5. 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 ($\mu\text{g/mL}$)		
溶媒	温度/時間	GPPS (0.1mm)	HIPS① (3mm)	HIPS② (3mm)
オリーブ油	95°C/30分	<15	25	17
	60°C/30分	<15*	<15*	—
ヘプタン	60°C/60分	39	—	—
	60°C/30分	21	250	—
	50°C/30分	18	190	—
	40°C/30分	<5	250	—
	25°C/60分	<5*	230	—
	25°C/30分	<5*	170	—
イソオクタン	60°C/30分	<5	62	60
	40°C/30分	<5*	44	72
	30°C/30分	<5*	—	51
	25°C/30分	<5*	14	39
95%エタノール	95°C/30分	<5	62	—
	60°C/120分	<5*	<5	—
	60°C/30分	<5*	<5*	—
50%エタノール	95°C/30分	—	<5	—
	60°C/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,

*:より厳しい条件で定量限界以下

そこで、HIPSであることが明らかな検体についてのみ、オリーブ油 95°C/30分、60°C/30分ともにイソオクタン 25°C/30分の適用を認めることが適当であろう。

4) ポリメチルペンテン

昨年度は市販のラップフィルム (PMP①) を用いて溶出試験を実施したが、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。そこで、本年度は溶出量が高くなるよう厚め(0.6mm)の試料(PMP②)を用いて再度溶出試験を実施した(表6)。

今回用いた試料においても、オリーブ油の 121°C/30分での溶出量は検出限界以下(実測した参考値 $2\mu\text{g/mL}$)であり、オリーブ油には殆ど溶出しないことが再確認された。一方、代替溶媒における溶出量は、ヘプタン、イソオクタン共に 25°Cの穏和な条件においても $20\mu\text{g/mL}$ 程度であり、オリーブ油 121°C/30分よりも非常に高い溶出値を示した。一方、95%エタノールについては 121°C/30分で溶出量 $11\mu\text{g/mL}$ であり、ヘプタンやイソオクタンよりもオリーブ油の溶出量に比較的近い値が得られた。