

表6. 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	PMP① (25 μm)	PMP② (0.6mm)
オリーブ油	121°C/30分	<15	<15[2]
	95°C/30分	<15*	<15*
	60°C/30分	<15*	<15*
ヘプタン	60°C/60分	72	—
	60°C/30分	89	—
	50°C/30分	49	158
	40°C/30分	26	—
	30°C/30分	—	68
	25°C/60分	23	—
	25°C/30分	18	46
イソオクタン	80°C/30分	150	—
	60°C/90分	39	—
	60°C/30分	36	—
	50°C/30分	—	72
	40°C/30分	21	21
	30°C/30分	—	23
	25°C/30分	16	19
95%エタノール	121°C/30分	13	11
	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,
*: より厳しい条件で定量限界以下,
[]: 定量限界以下であるが実測値

以上の結果から、ポリメチルペンテンの代替溶媒としては、95%エタノールが妥当であると考えられる。しかし、95%エタノールでの溶出量は60°C/30分でも

9 μg/mLであり、オリーブ油 121°C/30分の溶出量(参考値 2 μg/mL)をまだ上回っている。

そこで、オリーブ油 121°C/30分に対応する 95%エタノールの溶出条件としては、60°C/30分が適当と考えられる。また、オリーブ油 95°C/30分および 60°C/30分に対しては、40°C/30分や 25°C/30分が対応すると推測される。

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7に示した。

昨年度は厚み 20 μm のフィルム(PVDC①)を用い、浸出溶液への浸漬による両面溶出で試験を行った。このフィルムは本来 40 μm のフィルムであったが溶媒浸漬により2枚に剥がれたものであり、実際の使用条件とは異なる試験となった。

そこで、本年度は 40 μm のフィルム2種類を使用して、片面接触での試験を追加した。PVDC②はレトルト殺菌用で121°Cまで使用するもの、PVDC③はボイル殺菌用で100°C程度までの使用である。

PVDC①ではオリーブ油 121°C/30分、95°C/30分、60°C/30分に対して、95%エタノールの121°C/30分、95°C/30分、60°C/30分がよく一致していた。しかし、PVDC②ではオリーブ油 121°C/30分に対して、95%エタノールでは95°C/30分、イソオクタンでは80°C/240分がほぼ相当した。また、PVDC③ではオリーブ油 95°C/30分に対して、95%エタノール 60°C/150分(80°C/30分程度と推定)、イソオクタン 80°C/60分がほぼ相当した。

すなわち、PVDC①と比べて、PVDC②、③とも95%エタノールの1ランク低い条件でほぼ一致しており、またイソオクタ

表7. 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	両面溶出	片面溶出	
		PVDC① (20 μm)	PVDC② (40 μm)	PVDC③ (40 μm)
オリーブ油	121°C/30分	54	265	—
	95°C/30分	34	—	134
	60°C/30分	<15	—	—
ヘプタン	80°C/240分	—	269	—
	70°C/240分	—	238	—
	70°C/120分	—	—	194
	70°C/90分	—	202	—
	70°C/60分	—	181	149
	70°C/30分	—	150	121
イソオクタン	80°C/240分	—	228	—
	80°C/180分	—	—	230
	80°C/120分	—	201	195
	80°C/90分	—	190	—
	80°C/60分	—	164	152
	80°C/30分	17	127	—
95% エタノール	121°C/30分	52	—	—
	95°C/30分	34	253	229
	60°C/240分	—	173	156
	60°C/210分	32	160	145
	60°C/150分	—	137	123
	60°C/60分	—	96	87
	60°C/30分	9	—	—

PVDC: ポリ塩化ビニリデン, 片面溶出: 試料片面のみ溶媒と接触(200mL/1.0 dm²)

PVDC ①②: レトルト用フィルム, ③: ボイル用フィルム, (): 試料の厚み

ンの場合には、80°Cで長時間試験することにより同等の溶出量が得られた。

以上のことから、ポリ塩化ビニリデンにおいては、オリーブ油 121°C/30分、95°C/30分、60°C/30分に対して、95%エタノール 95°C/30分、60°C/150分(80°C 30分)、60°C/30分、イソオクタンでは

80°C/240分、80°C/60分、40°C/30分、ヘプタンでは 80°C/240分、70°C/60分、40°C/30分が相当すると考えられる。試験を行う上では代替溶媒を 95%エタノールといた試験条件が適当と考えられる。

これらの溶出試験はあくまでオリーブ油を用いた、あるいはそれと同等の溶出

量を示す代替溶媒の試験条件を明確にするためのものであって、ポリ塩化ビニリデンフィルムで包装された食品中への溶出量を示すものではない。

ポリ塩化ビニリデンフィルムで包装される食品の油脂含量はレトルト処理殺菌のものでは 10%程度であり、油脂又は脂肪性食品(油脂含量 20%以上)に該当するものはない。また、ボイル殺菌のものでも 25%程度であり、当然ながら、実食品への添加剤の移行量はオリーブ油へのそれより相当に小さい。

3. 蒸発残留物試験の油性食品の溶出試験条件

昨年度、蒸発残留物試験の油性食品の標準的な溶出試験条件として、オリーブ油 121℃/30分、95℃/30分および60℃/30分の溶出量に対応するヘプタン、イソオクタン、95%エタノール、50%エタノールの試験条件を提案した。

今年度さらにいくつかの溶出試験が追加されたことから、昨年度と今年度の溶出試験結果を表 8 にまとめた。

合成樹脂は15種類28検体を試料とし、溶媒及び試験条件はオリーブ油 4 条件、ヘプタン12条件、イソオクタン14条件、95%エタノール 8 条件、50%エタノール 3 条件の合計41条件に及ぶ。油性食品の溶出試験条件を検討するための、我が国で最初の大規模な比較試験である。

なお、これらの試料は溶出量比較のためできるだけ溶出量が高くなるものを選定し、必ずしも食品用として使用されていないものも含まれる。すなわち、本検討によって得られた溶出量は、その樹脂が一般に食品接触用途として用いられるものよりも概ね高い値となっている

次に、昨年度提案した一般的な樹脂におけるオリーブ油と対応するヘプタン、イソオクタン、95%及び 50%エタノールの試験条件(表 9)をもとに、各樹脂への適用可能性を再検討した(表 10)。

その結果、昨年度最も多くの樹脂に適用可能であったイソオクタンによる試験条件が、高密度ポリエチレンにも適用可能であることが確認された。すなわち、オリーブ油 121℃/30分、95℃/30分及び 60℃/30分に対応する標準的な溶出試験条件として、イソオクタン 60℃/90分、60℃/30分及び 25℃/30分が提案される。この試験条件は下記以外の合成樹脂の標準試験条件として適当である。

一方、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)及びポリメチルペンテンについては、標準試験条件では溶出量が高くなりすぎることから下記の条件を適用する。耐衝撃性ポリスチレンは、オリーブ油 95℃/30分及び 60℃/30分ともに、イソオクタン 25℃/30分、ポリメチルペンテンはオリーブ油 121℃/30分、95℃/30分及び 25℃/30分に対して 95%エタノール 60℃/30分、40℃/30分、25℃/30分である。

また、ポリ塩化ビニリデンについては新たな試験結果から、オリーブ油 121℃/30分、95℃/30分、60℃/30分に対して、95%エタノール 95℃/30分、80℃/30分、60℃/30分、またはイソオクタン 80℃/240分、80℃/60分、40℃/30分が適用できる。なお、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(PCT)については、昨年度の試験結果より 95%エタノールが適当と考えられたが、試験結果が十分ではないため試験条件は確定できなかった。

表 8. 溶出試験結果のまとめ-1

サンプル		PE					PP				PS			
		HDPE ①	HDPE ②	LDPE	LLDPE ①	LLDPE ②	EVA	RPP①	RPP②	BPP①	BPP②	GPSS	HIPS ①	HIPS ②
厚み(mm)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.1	0.6	0.6	0.1	0.1	0.08	1	3	3
オリーブ油	121°C/30min	(310)	<15	溶解	溶解	(140)	溶解	120	49	21	29	-	-	-
	110°C/30min	-	-	-	-	36	-	-	24	-	-	-	-	-
	95°C/30min	24	<15	77	110	<15	溶解	24	<15	<15	<15	<15	25	17
	60°C/30min	<15	<15*	<15	<15	<15*	<15	<15	<15*	<15*	<15*	<15*	<15	-
ヘプタン	80°C/240min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	70°C/240min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	70°C/120min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	70°C/90min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	70°C/60min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	70°C/30min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60°C/60min	22	-	180	300	12	-	250	58	42	50	39	-	-
	60°C/30min	17	-	140	200	11	-	120	46	35	36	21	250	-
	50°C/30min	<5	-	65	84	-	-	36	-	-	-	18	190	-
	40°C/30min	<5*	-	24	45	6	150	16	14	15	25	<5	250	-
イソオクタン	25°C/60min	<5*	-	14	20	5	45	13	9	10	17	<5*	230	-
	25°C/30min	<5*	-	6	13	<5	32	<5	7	7	15	<5*	170	-
	80°C/240min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	80°C/180min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	80°C/120min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	80°C/90min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	80°C/60min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	80°C/30min	40	23	-	-	-	-	370	-	-	-	-	-	-
	70°C/30min	-	6	-	-	-	-	-	48	38	41	-	-	-
	60°C/90min	13	-	-	-	-	-	180	-	-	-	-	-	-
95%エタノール	60°C/60min	-	-	110	190	10	-	62	38	36	45	-	-	-
	60°C/30min	7	<5	84	100	9	-	39	27	28	35	<5	62	60
	50°C/30min	-	<5	-	-	-	-	-	-	-	-	<5*	-	-
	40°C/30min	<5	<5*	16	19	5	87	<5	9	12	23	<5*	44	72
	25°C/60min	<5*	<5*	-	-	<5	-	<5*	<5	8	14	<5*	-	51 ¹⁾
	25°C/30min	<5*	<5*	<5	<5	<5	12	<5*	<5	6	8	<5*	14	39
	121°C/30min	84	-	-	-	13	-	110	7	11	10	-	-	-
	95°C/30min	20	-	15	28	-	-	21	-	-	-	<5	62	-
タノールエ	60°C/240min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	60°C/210min	<5	-	-	-	-	-	<5*	-	-	-	-	-	-
	60°C/150min	<5*	-	-	-	-	-	<5*	-	-	-	-	-	-
50%エ	60°C/120min	<5*	-	8	10	-	26	<5*	-	-	-	<5	<5	-
	60°C/60min	<5*	-	-	-	-	-	<5*	-	-	-	<5*	<5*	-
	60°C/30min	<5*	-	<5	6	<5	13	<5*	<5	<5	<5	<5*	<5	-
50%エ	121°C/30min	6	-	-	-	5	-	-	5	<5	6	-	-	-
	95°C/30min	<5	-	-	-	-	<5	-	<5	<5*	<5	-	<5	-
	60°C/30min	<5*	-	<5	<5	<5	<5*	<5	<5	<5*	<5*	<5	<5*	-

():耐熱温度以上で行われた試験結果, *: より厳しい条件で定量限界以下, 1): 30°C/30分

表8. 溶出試験結果のまとめ-2

サンプル	PMP		PVC	PET	PMMA	PA	PC	PVDC			PVA	PLA	MF	PEN	PCT	
	PMP ①	PMP ②						PVDC ①	PVDC ②	PVDC ③						
厚み(mm)	0.025	0.6	0.01	0.6	0.6	0.025	0.6	0.02	0.04	0.04	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
オリーブ油	121°C/30min	<15	<15	-	<15	-	<15	<15	54	265	-	<10	-	-	<15	<15
	110°C/30min	<15*	<15*	-	<15*	-	<15*	<15*	-	-	-	<10*	-	-	<15*	-
	95°C/30min	<15*	<15*	110	<15*	<15	<15*	<15*	34	-	134	<10*	<15	-	<15*	<15
	60°C/30min	<15*	<15*	93	<15*	<15*	<15*	<15*	<15	-	-	<10*	<15*	<15	<15*	<15*
ヘプタン	80°C/240min	-	-	-	-	-	-	-	269	-	-	-	-	-	-	-
	70°C/240min	-	-	-	-	-	-	-	238	-	-	-	-	-	-	-
	70°C/120min	-	-	-	-	-	-	-	-	194	-	-	-	-	-	-
	70°C/90min	-	-	-	-	-	-	-	202	-	-	-	-	-	-	-
	70°C/60min	-	-	-	-	-	-	-	181	149	-	-	-	-	-	-
	70°C/30min	-	-	-	-	-	-	-	150	121	-	-	-	-	-	-
	60°C/60min	72	-	99	<5	<5	<5	<5	23	-	-	<5	-	-	<5	<5
	60°C/30min	89	-	94	<5*	<5*	<5*	<5*	9	-	-	<5*	<5	-	<5*	<5*
	50°C/30min	49	158	90	<5*	<5*	<5*	<5*	6	-	-	<5*	<5*	<5	<5*	<5*
	40°C/30min	26	-	96	<5*	<5*	<5*	<5*	<5	-	-	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*
	25°C/60min	23	68 ¹⁾	97	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*	-	-	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*
25°C/30min	18	46	95	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*	-	-	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*	
イソオクタン	80°C/240min	-	-	-	-	-	-	-	228	-	-	-	-	-	-	-
	80°C/180min	-	-	-	-	-	-	-	-	230	-	-	-	-	-	-
	80°C/120min	-	-	-	-	-	-	-	201	195	-	-	-	-	-	-
	80°C/90min	-	-	-	-	-	-	-	190	-	-	-	-	-	-	-
	80°C/60min	-	-	-	-	-	-	-	164	152	-	-	-	-	-	-
	80°C/30min	150	-	-	<5	-	-	-	17	127	-	<5	-	-	<5	<5
	70°C/30min	-	-	-	<5*	-	-	-	-	-	-	<5*	-	-	<5*	<5*
	60°C/90min	39	-	-	<5	-	<5	<5	10	-	-	<5*	-	-	<5	<5
	60°C/60min	-	-	-	<5*	-	<5*	<5*	-	-	-	<5*	-	-	<5*	<5*
	60°C/30min	36	-	97	<5*	<5	<5*	<5*	8	-	-	<5*	<5	<5	<5*	<5*
	50°C/30min	-	72	-	<5*	<5*	<5*	<5*	-	-	-	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*
	40°C/30min	21	21	100	<5*	<5*	<5*	<5*	<5	-	-	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*
	25°C/60min	-	23 ¹⁾	-	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*	-	-	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*
25°C/30min	16	19	98	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*	-	-	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*	
95%エタノール	121°C/30min	13	11	-	58	-	17	18	52	-	-	-	-	-	7	27
	95°C/30min	12	-	110	8	溶解	9	<5	34	253	229	45 ²⁾	35	-	<5	-
	60°C/240min	-	-	-	-	-	-	-	-	173	156	-	-	-	-	-
	60°C/210min	11	-	-	<5	溶解	<5	<5	32	160	145	-	-	-	<5	-
	60°C/150min	-	-	-	<5*	-	<5*	<5*	-	137	123	-	-	-	<5*	-
	60°C/120min	9	-	-	<5*	-	<5*	<5*	17	-	-	-	6	-	<5*	-
	60°C/60min	-	-	-	<5*	-	<5*	<5*	-	96	87	-	-	-	<5*	-
60°C/30min	9	-	95	<5*	溶解	<5*	<5*	9	-	-	<5	<5	<5	<5*	-	
50%エタノール	121°C/30min	<5	<5	-	29	-	-	<5	24	-	-	-	-	-	<5	-
	95°C/30min	<5*	<5*	84	8	47	10	<5*	19	-	-	-	6	-	<5*	-
	60°C/30min	<5*	<5*	41	<5	11	8	<5*	10	-	-	-	<5	-	<5*	-

*: より厳しい条件で定量限界以下, 1): 30°C/30分, 2) 沸点/30分

表9. 一般的な合成樹脂における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対応

使用温度区分	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
110℃超	121℃/30分	60℃/30分	60℃/90分*	121℃/30分	121℃/30分
70～110℃	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

表10. 各代替溶媒による溶出試験の樹脂への適用性評価

樹脂		ヘプタン	イソオクタン	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	RPP	◎	◎	▼～◎	
	BPP	◎	◎	▼	
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		○	○	×	▲
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		○	○	○	○
ポリシクロヘキシレン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。

(◎): 温度条件変更により同程度の溶出量を示す。

(◎?): 温度条件変更により同程度の溶出量を示すと思われるが試験結果が不十分で未確認。

○: 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)。

×: 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。

表 11. オリーブ油と対応する溶出試験条件

対象樹脂	使用温度区分	110℃超	70～110℃	70℃以下
	オリーブ油 代替溶媒	121℃/30分	95℃/30分	60℃/30分
一般樹脂 (下記以外の樹脂)	イソオクタン	60℃/90分	60℃/30分	25℃/30分
耐衝撃性ポリスチレン	イソオクタン	—	25℃/30分	25℃/30分
ポリメチルペンテン	95%エタノール	60℃/30分	40℃/30分	25℃/30分
ポリ塩化ビニリデン	95%エタノール	95℃/30分	80℃/30分	60℃/30分

また、上記のイソオクタン、95%エタノール以外でもオリーブ油への溶出量との同等性が確認できる場合には代替が可能と考える。今回の試験においても、ヘプタンはイソオクタンに次いで汎用性が高く、オリーブ油 121℃/30分、95℃/30分及び 25℃/30分に対して 60℃/30分、50℃/30分、25℃/30分で多くの樹脂で同等の溶出量を示した。

以上、今回得られたオリーブ油に対応する試験条件と使用温度区分を表 11 にまとめた。

これらの試験条件は、いずれも標準的な試験条件であり、それぞれの合成樹脂が耐熱温度や用途により、使用温度区分のうち特定の温度以下でしか使用されない場合は、その温度を試験温度としてもよい。代替溶媒の場合はその温度のオリーブ油の溶出量に相当する温度とする。

なお、現行の規格値は 30 μg/ml であるが、EU では 60 mg/kg である。今回提案する試験温度は EU の試験条件に近いので、多くの製品で現行の規格値に対して

厳しくなる。従って、試験条件だけでなく、規格値も EU と整合性をとる必要がある。

油性食品の擬似溶媒として用いるオリーブ油は脂肪含量 100% であり、最も高い脂肪含量を想定した溶出となる。一方、食品衛生法で定める油性食品は、「食品成分表により脂肪含量 20% を超えるもの」であり、実際の脂肪含量はオリーブ油の数分の 1 である。食品への移行量は一般に脂肪含量が小さいほど減少するため、脂肪含量の低い実際の食品への移行量はオリーブ油への溶出量よりはるかに小さいと考えられる。したがって、実際の食品への移行量をオリーブ油に対応する代替溶媒の試験で求める場合は、実食品との脂肪含量の違いを考慮した補正を行うことが必要な場合もあると考えられる。

油性食品の定義が上記でいいのか、脂肪含量による溶出量の補正が必要かといった問題についてはさらに検討が必要である。

4. 市販食品用トレイへの蒸発残留物試験油性試験条件案の適用

合成樹脂製器具・容器包装の規格基準のうち、蒸発残留物試験の油脂及び脂肪性食品の代替溶媒と試験条件について検討を行い、イソオクタンまたは95%エタノールを代替溶媒とする試験条件改正案を作成した。

そこで、市販の食品用容器包装のうち、シート成形品である食品用トレイを用いて、現行の試験条件と改正案に準じて溶出試験を行い、両者による蒸発残留物量を比較検討した。

1) 試験の概要

(1) 試料

試料としては、代表的な合成樹脂のシート熱成形加工された食品用トレイを使用した。材質による内訳は、ポリプロピレン製4検体、ポリスチレン製3検体、ポリエチレンテレフタレート製2検体の合計9検体であった(表12)。いずれもポリオレフィン等衛生協議会の確認証明書を取得している。また、印刷インキ、接着剤は使用せず、白色以外の着色材も使用していない。

表 12. 試験に供した食品用トレイ一覧

試料番号	合成樹脂の種類	色	層構成	特徴	内容量 (mL)	使用温度	溶媒量 V (mL)	接触面積 S (cm ²)	液比 V/S
P1	ポリプロピレン	自然色	多層	耐衝撃性コポリマー	300	100℃超	300	267.3	1.12
P2	ポリプロピレン	自然色	多層	充填材使用	200	100℃超	200	196.1	1.02
P3	ポリプロピレン	自然色	多層	発泡剤使用	160	100℃超	160	190.6	0.84
P4	ポリプロピレン	白色	多層	着色剤使用	200	100℃超	200	190.7	1.05
S1	ポリスチレン-GPPS	自然色	単層	発泡剤使用	500	100℃以下	500	407.3	1.23
S2	ポリスチレン-GPPS	自然色	単層		350	100℃以下	350	289.8	1.21
S3	ポリスチレン-HIPS	自然色	多層	耐衝撃性コポリマー	300	100℃以下	300	307.8	0.97
Q1	ポリエチレンテレフタレート	自然色	多層	未結晶品	300	100℃以下	300	249.5	1.21
Q2	ポリエチレンテレフタレート	白色	多層	結晶化品 着色剤使用	260	100℃超	260	227.5	1.14

(2) 溶出試験

試料はデザインやサイズがそれぞれ異なることから、試料毎に内容量、食品との接触面積を計測した。

試験は内容量に相当する代替溶媒を試料に充填し、試験条件の温度と時間で放置した。その後、現行の蒸発残留物試験に従い、蒸発残留物の重量を求めた。本試験は(財)日本食品分析センターで行った。

試験条件は、疑似溶媒としてヘプタンを用いた場合には、現行法に従い25℃で60分間とした。また、イソオクタンを用いた場合には、前項の試験条件改正案を踏まえて100℃を超えて使用する試料はオリーブ油121℃/30分に対応する70℃/30分(60℃/90分とほぼ同等)、95℃/30分に対応する60℃/30分のほか50℃/30分の3水準、100℃以下で使用する試料はオリーブ油95及び60℃/30分に対応する

60及び25℃/30分のほか50℃/30分の3水準とした。

(3) 蒸発残留物量の計算

蒸発残留物量は、蒸発残留物の重量(A mg)、ブランクの重量(B mg)、試験溶液量(V ml)、接触面積(S cm²)として、以下の3通りの方法で計算した。

①検体ごとの内容量(溶媒量)あたりの蒸発残留物量(F μg/ml)を求めた。

$$F = \frac{(A - B) \times 1000}{V}$$

②現行法に準じて表面積あたり2 mlの溶媒を用いたとして(液比:2)、蒸発残留物量(D μg/ml)を求めた。

$$D = \frac{(A - B) \times 1000}{2.0 S}$$

③1kgの食品が1面100cm²の6面体に接触するというEUの考え方をもとに、液比を1.67として蒸発残留物量(E μg/ml)を求めた。

$$E = \frac{(A - B) \times 1000}{1.67 S}$$

2) 蒸発残留物量の調査結果

(1) 現行法に準じた蒸発残留物量

現行法に準じて液比2.0で計算した蒸発残留物量(D)を表13に示す。

現行法のヘプタン25℃/60分の試験条件ではいずれも30 μg/ml以下である。現行法ではヘプタンを浸出用液として用いる場合、ポリプロピレンは100℃以下で使用で150 μg/ml、ポリスチレンは240 μg/mlまで認められているが、このような緩和措置を用いるまでもなく規格値に適合していた。

イソオクタンを用いた場合も、ポリプロピレン及びポリエチレンテレフタレート製品ではすべての使用区分に対応する試験条件(25℃/30分、60℃/30分、70℃/30分)で、一般及び発泡ポリスチレン製品では110℃以下に対応する試験条件(25℃/30分、60℃/30分)で30 μg/ml以下であった。また、耐衝撃性ポリスチレンであるS3の試験条件は110℃以下の使用の場合25℃/30分であり、やはり30.0 μg/ml以下であり、現行の規格値30 μg/mlであっても特に問題はみられなかった。

表13. 現行法の液比2で計算した油性食品用擬似溶媒による蒸発残留物量(D)

合成樹脂の種類		ポリプロピレン [PP]				ポリスチレン [PS]			ポリエチレンテレフタレート [PET]	
		P1	P2	P3	P4	S1	S2	S3	Q1	Q2
ヘプタン	25℃/60分	3.4	1.5	1.1	3.9	0.6	0.7	23.1	0.6	1.1
イソオクタン	25℃/30分	-	-	-	-	0.2	0.4	0.5	0.6	-
	50℃/30分	6.2	2.6	1.1	6.8	0.5	1.4	12.5	1.8	1.1
	60℃/30分	15.5	4.6	1.6	10.0	0.4	0.5	36.0	0.6	0.9
	70℃/30分	25.8	6.1	2.5	14.7	-	-	-	-	0.0

(単位: μg/ml)

(2) 蒸発残留物の計算方法の比較

試験条件案における蒸発残留物について、異なる液比を用いた計算結果の違いを比較検討した。すなわち、現行法の液比 2.0 で計算した場合 (D)、1 kg の食品が 1 辺 10cm の立方体 (表面積 600 cm²) で包装されているとみなした液比 1.67 で計算した場合 (E)、実際の内容物の濃度となる検体ごとの液比 (C) で計算した場合 (F) の蒸発残留物を表 14 に示した。

蒸発残留物は、現行の液比 2.0 (D) に比べて液比 1.67 (E) ではやや高い値となり、P1 の 70℃/30 分では 30.9 μg/ml で 30 μg/ml をわずかに超えたが、EU の基準 60 μg/ml より十分に低い。

一方、実際の容器中の内容物濃度である蒸発残留物 (F) で表すと、P1 の 70℃/30 分では 46.0 μg/ml となって 30 μg/ml を超過し、P4 も 28.0 μg/ml と 30 μg/ml に近くなった。これは、今回使用した試料がトレイであり、液比が 0.84~1.23 と一般の容器に比べて低いため、蒸発残留物が高くなった。

しかし、EU の基準値である 60 μg/ml と比べればまだ十分に低い値である。海外の規格との整合性を考慮して試験条件を変更するのであれば、規格値も同様に変更するべきである。

また、規格値の変更にあたっては、蒸発残留物の考え方や計算方法についても検討を行う必要がある。現行法の液比 2.0 は計算や試験が簡単でありわかりやすい。しかし、実際の内容食品への移行量を考える場合には、(F) が最も実態に近いといえる。EU では容器の場合には、使用実態に即したこの計算方法による溶出量を 60mg/kg 以下と決めている。また、この基準値を液比により換算すると、液比 1.67 の場合には 60 μg/ml となるが、液比 2.0 の場合に 50 μg/ml となる。

このように蒸発残留物の考え方、計算の仕方によって対応する規格値も変わってくる。今後、蒸発残留物の規格値の変更とともに、蒸発残留物の考え方やどの液比を採用するかについてもさらに検討を行う必要がある。

表 14. イソオクタンによる蒸発残留物の計算方法による相違 (単位: μg/ml)

合成樹脂の種類		ポリプロピレン [PP]				ポリスチレン [PS]			ポリエチレンテレフタレート [PET]	
		P1	P2	P3	P4	S1	S2	S3	Q1	Q2
25℃/30 分	D	-	-	-	-	0.2	0.4	0.5	0.6	-
	E	-	-	-	-	0.3	0.4	0.6	0.7	-
	F	-	-	-	-	0.4	0.6	1.0	1.0	-
60℃/30 分	D	15.5	4.6	1.6	10.0	0.4	0.5	-	0.6	0.9
	E	18.6	5.5	1.9	11.9	0.4	0.7	-	0.7	1.0
	F	27.7	9.0	3.8	19.0	0.6	0.9	-	1.0	1.5
70℃/30 分	D	25.8	6.1	2.5	14.7	-	-	-	-	0.0
	E	30.9	7.3	3.0	17.6	-	-	-	-	0.0
	F	46.0	12.0	5.6	28.0	-	-	-	-	0.0

5. オリーブ油溶出試験における試験法の改良

昨年度、オリーブ油溶出試験における試料に残存するオリーブ油量の測定法について、従来法を改良した「溶解法」を開発し報告した。本年度はこの「溶解法」にさらに改良を加え、より簡便な「平衡法」を確立したので報告する。

なお、本手法の開発にあたっては、(株)三菱化学アナリテックの協力を得て実施した。

1) 検体にしみ込んだオリーブ油の定量法：従来法（「抽出法」）の概要

オリーブ油溶出試験では、溶出試験終了後検体の重量変化を測定し、検体にしみ込んで残存するオリーブ油量で補正する。検体中のオリーブ油の定量法として旧来から行われている方法は、検体中にしみ込んだオリーブ油を溶媒抽出で検体から分離濃縮し、加水分解で脂肪酸に変え、これをメチルエステル化してガスクロマトグラフィー(GC)で定量する方法で

表 15. オリーブ油溶出試験における検体中のオリーブ油定量法の比較

EU法	ポリ衛協法	昨年度開発の溶解法
<p><u>溶出後の検体</u> ↓内部標準(マーガリン酸トリグセリド) ↓ソックスレー抽出(ペントタン) 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 BF₃ 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。</p>	<p><u>溶出後の検体</u> ↓ソックスレー抽出(アセトン) 7hr <u>抽出液</u> ↓蒸発乾固 <u>残渣</u> ↓内部標準(マーガリン酸メチル) ↓メタノール性 KOH 添加 ↓10 分 ボイル ↓メタノール性 BF₃ 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</p>	<p><u>溶出後の検体</u> ↓溶媒(メチルシクロヘキサンなど)100mL に溶解, 85°C ↓内部標準(マーガリン酸トリグセリド) ↓(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</p>

ある。例として、EU法やポリ衛協法のフローチャートを表15に示す。

EU法の主なポイントは次の通りである。

- ・推奨されている抽出溶媒：ペンタン、ペンタン/メタノール(極性プラスチック)
- ・内部標準：マーガリン酸トリグリセリド(炭素数17の脂肪酸で構成され、GC分析でオリーブ油とはピークが重ならない)

この方法には次の問題点がある。

- ①オリーブ油の抽出効率の低下は誤差に直結する。それを改良するため、EU規格ではソックスレー抽出を繰り返すように規定している。
- ②分析の労力が大きいこと：抽出及び蒸発乾固に要する手間・時間が多大

2) 昨年度確立した「溶解法」の課題

そこで昨年度、検体にしみ込んだオリーブ油の定量法として、従来からの「抽出法」を改良した「溶解法」を確立した。

この手法は、オリーブ油がしみ込んだポリマーをメチルシクロヘキサン等の溶媒に溶解させ、この溶液をGC分析することにより、溶液中に予め共存させた内部標準(マーガリン酸トリグリセリド)とオリーブ油(メチルエステル化物)とのピーク強度比からオリーブ油を定量するものである。

この手法ではポリマーを溶解させる溶媒を選択することがポイントとなる。極性を持たないポリマー(例えばPS等)ではメチルシクロヘキサンなどを使用することができるが、ナイロンやPETでは適用できる溶媒が限られ、高価で毒性のやや高いヘキサフロロイソプロパノール

(HFIP)を用いる必要があった。そこで、「溶解法」の改良について検討を進めた。

3) 「溶解法」の改良法である「平衡法」

(1) 仮説/考え方

前述した通り、オリーブ油の定量は、内部標準(マーガリン酸トリグリセリド)とオリーブ油(メチルエステル化物)とのピーク強度比から求めることから、検体が完全に溶解せずにポリマーが固体のまま存在しても、液相と固相における内部標準とオリーブ油の濃度比が同じであれば、即ち、液相と固相の間で両者が「平衡」に達してさえいれば、液相を測定することでオリーブ油量は正しく求められる。

また、内部標準として使用するマーガリン酸トリグリセリド(炭素数17の脂肪酸トリグリセリド)の構造はオリーブ油と極めて類似していることから、オリーブ油と類似した分配係数で同じような挙動をとるのではないかと推測した。

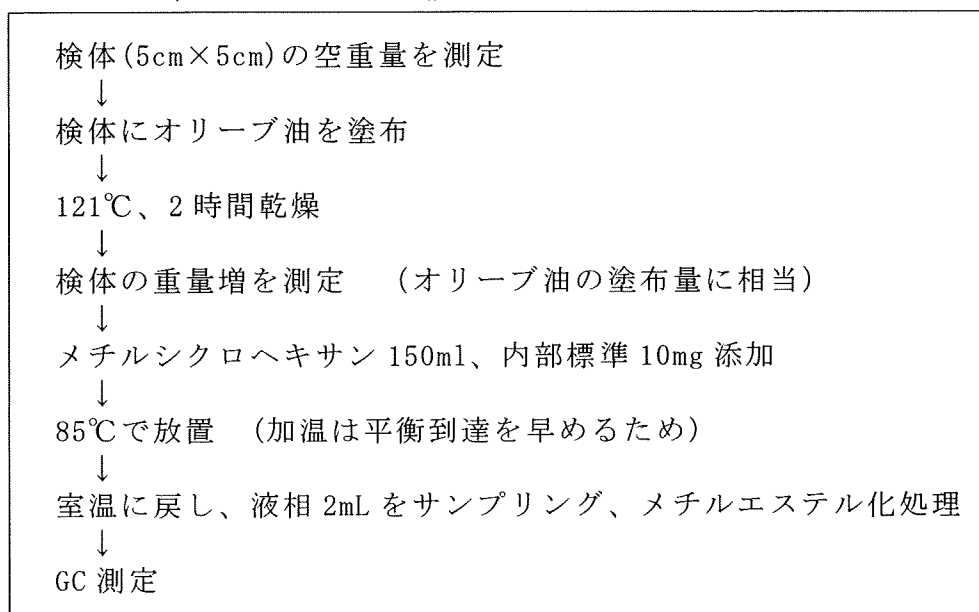
(2) 検証実験

以上の考え方を検証するために、各種樹脂のモデル試料(一定量のオリーブ油がしみ込んだ検体)を用いてオリーブ油の定量を行った。溶媒は、昨年検討した「溶解法」にて標準的に使用したメチルシクロヘキサンを用いた。

①モデル試料(一定量のオリーブ油がしみ込んだ検体)の調製

検体(5cm×5cm、厚さ0.6mmのシート)の片面に薄くオリーブ油を塗布し、121℃のオーブンで2時間加熱し、油を内部に拡散させる。これは121℃/2時間で片面溶出試験を行った後、表面付着したオリーブ油を拭き取った後の検体と同等と考えられる。オリーブ油の塗布量は、塗布

表 16. オリーブ油の定量フロー



前および 2 時間加熱後の重量の差から算出した。

ただし、PET やナイロンのように吸湿しやすい試料は、121℃/2 時間の加熱で水分が揮発し重量が変化するため、オリーブ油を塗布しない試料で加熱減量を測定し補正した。

②検証結果

上記で調製したオリーブ油が一定量しみ込んだモデル試料をメチルシクロヘキサンに 85℃で時間を変えて浸漬させ、この溶液を一定量サンプリングし、メチルエステル化した後、GC 測定に供してオリーブ油量を定量した。操作手順を表 16 に示す。検証結果は、オリーブ油の回収率[即ち、(モデル試料にしみ込んだオリーブ油量/GC 測定で求めたオリーブ油量)x100]により評価した。

試料としては、非極性ポリマーの代表として PP(メチルシクロヘキサンと親和性があり)、および極性ポリマーの代表として PET(メチルシクロヘキサンと親和性なし)を用いた結果を表 17 に示した。

表 17. オリーブ油回収率と浸漬時間の影響

樹脂 条件	ブロック PP	PET
85℃ /30min	Ave. 100.37 STD. 0.34 CV(%) 0.34	Ave. 99.02 STD. 0.70 CV(%) 0.70
85℃ /60min	Ave. 100.41 STD. 0.25 CV(%) 0.25	Ave. 99.99 STD. 0.20 CV(%) 0.20
85℃ /180min	Ave. 99.93 STD. 0.39 CV(%) 0.39	Ave. 98.45 STD. 0.32 CV(%) 0.33
85℃ /300min	Ave. 100.55 STD. 0.25 CV(%) 0.25	Ave. 99.38 STD. 0.22 CV(%) 0.22

Ave: 平均値, STD: 標準偏差, CV: 変動係数
N=3

PP および PET のいずれについても、30 分でほぼ一定の回収率に達し、100%に極めて近い回収率であった。この結果から、仮説が正しいことが確認された。また、

浸漬時間は、安全を見ても 60 分で十分と考えられた。

更に、樹脂種類を変えて同様な実験を行い、回収率を求めた。前述の結果を踏まえて、浸漬条件は 85°C/60 分に固定した。その結果を表 18 に示したが、いずれの場合も、ほぼ 100%の回収率であった。

以上、プラスチックの種類によって液中の検体の状態は変わるが、今回検討した樹脂では、メチルシクロヘキサンに一定の条件で浸漬するだけで、検体にしみ込んだオリーブ油を定量的に把握することができることが判った。

表 18. 平衡法を用いた各種モデル検体のオリーブ油回収率

検体	回収率 (%) (N=3)
ランダム PP	Ave. 100.06
	STD. 0.46
	CV (%) 0.46
PA6	Ave. 98.74
	STD. 2.04
	CV (%) 2.06
PA12	Ave. 101.91
	STD. 0.80
	CV (%) 0.78
PCT	Ave. 95.01
	STD. 1.61
	CV (%) 1.69

放置条件:85°C/60min, Ave:平均値,
STD:標準偏差, CV:変動係数

4) まとめ

検体にしみ込んだオリーブ油の定量法として、昨年確立した「溶解法」を更に改良し、簡便な「平衡法」を見出した。

標準的な条件は以下の通りである。

- ・溶媒：メチルシクロヘキサン
- ・内部標準：マーガリン酸トリグリセリド（絶対条件）
- ・平衡条件：85°C/60分
- ・エステル化剤：ナトリウムメトキシド

この手法は、非極性ポリマー、極性ポリマー等種類を問わず同一条件で分析が可能なことから、積層品やブレンドのような複合品にも適用可能という利点があり、現時点では検体にしみ込んだオリーブ油の定量法の最適な手法であると考ええる。

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試験について、使用温度区分及び溶出試験条件について改正案をまとめた。

蒸発残留物試験における使用温度区分は、合成樹脂の広範な使用温度域や高温での使用増加を踏まえて、現行の 100°C 以下と 100°C 超えの 2 段階の区分から、70°C 以下、70~110°C 及び 110°C 超えの 3 段階とする。

また、これらの使用温度区分に対応する基本的な試験条件は、国際的な整合性や試験実施の容易さなどを考慮して、それぞれ 60°C/30 分、95°C/30 分及び 121°C/30 分とする。即ち、一般食品、酸性食品、酒類についてはこの試験条件を用いて試験を行う。

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試験を行ってもよいが、オリーブ油溶出試験は極めて煩雑で精度もあまりよくないことから、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。即ち、標準試験条件としては、イソオクタンを用いて 70℃以下は 25℃/30 分、70～110℃は 60℃/30 分、110℃超えは 60℃/90 分とする。一方、ポリ塩化ビニリデンは、95%エタノールを用いて 70℃以下は 60℃/30 分、70～110℃は 80℃/30 分、110℃超えは 95℃/30 分、ポリメチルペンテンは 95%エタノールを用い 25℃/30 分、40℃/30 分、60℃/30 分とする。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、いずれも標準的な試験条件であり、それぞれの合成樹脂が耐熱温度や用途により、使用温度区分のうち特定の温度以下または短時間しか使用されない場合は、それらを試験温度や試験時間としてもよい。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試験条件とする。

なお、現行の規格値は 30 μ g/ml であるが、EU では 60 mg/kg である。今回提案する試験条件は EU の試験条件に近いが、多くの製品で現行より厳しくなる。試験条件だけでなく、規格値も EU と整合性をとる必要がある。

食品用トレイを用いて試験条件改正案を適用して蒸発残留物試験を実施したところ、大部分の製品では試験条件が厳しくなったにもかかわらず規格値の 30 μ g/ml 以下であった。しかし、一部の製品で現行規格より高くなるものがあり、規

格値引き上げの必要性を裏付けた。

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、「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、現行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、食品分類、試験の実施方法（浸漬法、片面溶出法など）、蒸発残留物量計算時の液比の考え方、規格値などについても検討が必要である。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。

今回の研究成果が食品衛生行政、中でも器具・容器包装の規格基準改正に貢献できることを期待する。

E. 健康危害情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

G. 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

ゴム製器具・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
研究分担者 六鹿 元雄 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

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製容器では酒類と同じ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、水での溶出力は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使用温度により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、オリーブ油）の試験条件はそれぞれ60℃/30分、95℃/30分及び121℃/30分が適当と考えられる。

また、油性食品の擬似溶媒であるオリーブ油と比べて現行の20%エタノールは溶出力が弱く、油性食品の浸出用液として適当とはいえない。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は、天然ゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、フッ素ゴム等ではエタノール・イソオクタン（1:1）混液、シリコンゴムでは95%エタノールを浸出用液とし、試験条件はそれぞれ25℃/30分、40℃/30分及び60℃/30分が適当と結論された。

研究協力者

石川正夫、河野政美、北村隆司、工内康史、
西川和男、上田 武、斎藤健一

：日本ゴム工業会

大槻雅章、菅沼紀之：シリコン工業会

植野光平：(株) プライムポリマー

神原昭夫：日本グローブ工業会

芹澤俊夫：日本調理用手袋協会

荒谷義光：ピジョン(株)

数馬安男：富士電機リテイルシステムズ

中出 伸一：(社)日本ゴム協会

高橋 明：Takaso Rubber Products

植田新二：(財)化学物質評価研究機構

平原嘉親：国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

食品接触用途のゴム製品は、主に器具としては乳器具用乳首、へら、密閉容器のパッキン、まな板、手袋などの家庭用途から、食品製造・加工・包装装置のホース、ダンパー、パッキン、コンベヤベルトなどの食品工業用途まで広く使用されている。また、ようかんや豆腐の風船様容器や瓶詰のガasketなどの容器包装としても使用されている。その他、器具・容器包装ではないが食品衛生法の範疇としては、おしゃぶり、ゴム風船、歯がためなどの乳幼児用玩具にも使用されている。

我が国のゴム製器具・容器包装の規格基準は昭和61年 厚生省告示第85号により制定され、食品、添加物等の規格基準 第3器具及び容器包装に記載されているが、それ以

後の見直しはほとんど行われていない。しかし、その間に使用される材質が多様化し、これまで主に使用されてきた天然ゴムや合成ゴムのほか、シリコンゴムが汎用されており、また合成樹脂ではあるがゴムと類似した性質をもつ熱可塑性エラストマーなども増加している。一方、合成樹脂では様々な規格基準の改正が行われ、両者の規格基準に齟齬が生じている。このように、現行のゴム製器具及び容器包装の規格基準には様々な課題が存在しており、ゴム製品の安全性向上を図るためにも見直しが必要と考えられた。

本年度は、食品衛生法の蒸発残留物試験における最適な浸出用液を選択するため、食品擬似溶媒及び代替溶媒について、各種ゴムごとに種々の試験条件下で溶出試験を実施し、その溶出量から溶出挙動を明らかにし、試験条件の見直しを行った。

B. 研究方法

1. 試料

シリコンゴムシート：High Consistency Rubber (HCR) 及び Liquid Silicone Rubber (LSR) の2検体、天然ゴムシート：高溶出配合及び低溶出配合の2検体、エチレンプロピレンゴム (EPDM) シート：高溶出配合及び低溶出配合の2検体、ニトリルゴム (NBR) シート：カーボンブラック配合及びクレーパー配合の2検体、フッ素ゴムシート1検体の合計9検体。各シートの配合を表1に示した。

表1 溶出試験用シートのゴム成分及び添加剤とその配合比

試料	基ゴム及び添加剤	配合比
シリコンゴム1 (HCR) 厚さ 1.0 mm	ビニル基含有ポリジメチルシロキサン シリカ 有機過酸化物	70 30 0.5
シリコンゴム2 (LSR) 厚さ 1.0 mm	ビニル基含有ポリジメチルシロキサン シリカ ハイドロジェンポリシロキサン 白金化合物	75 25 2 微量

表1 溶出試験用シートのゴム成分及び添加剤とその配合比（続き）

試料	基ゴム及び添加剤	配合比
天然ゴム1 (高溶出配合) 厚さ 2.0 mm	天然ゴム	100
	硫黄	1
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
	4,4'-チオビス(3-メチル-6- <i>tert</i> -ブチルフェノール)	1
	<i>N</i> -(1,3-ジメチルブチル)- <i>N'</i> -フェニル- <i>p</i> -フェニレンジアミン	1
	炭化水素ワックス	2
	カーボンブラック	35
	ナフテンオイル	5
	<i>N</i> -シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド	2.5
天然ゴム2 (低溶出配合) 厚さ 3.0 mm	天然ゴム	100
	硫黄	1
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
	4,4'-チオビス(3メチル-6- <i>tert</i>)ブチルフェノール	1
	カーボンブラック	35
	<i>N</i> -シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド	2.5
EPDM1 (高溶出配合) 厚さ 2.2 mm	EPDM	100
	硫黄	2
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
	カーボンブラック	50
	パラフィンオイル	8
	脂肪酸カルシウム	1
	2-メルカプトベンゾチアゾール	1.5
	テトラメチルチウラムジスルフィド	0.8
	ジエチルジチオカルバミン酸テルル	0.8
	ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド	0.8
EPDM2 (低溶出配合) 厚さ 2.8 mm	EPDM	100
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
	カーボンブラック	50
	2,5-ジメチル-2,5-ジ(<i>tert</i> -ブチルパーオキシ)ヘキサン	3
NBR1 (カーボンブラック配合) 厚さ 2.8 mm	NBR (ニトリル含有量34%)	100
	硫黄	1.5
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
	4,4'-チオビス(3メチル-6- <i>tert</i>)ブチルフェノール	1
	カーボンブラック	50
	テトラメチルチウラムジスルフィド	0.25
	2-ベンゾチアゾリルジスルフィド	1
NBR2 (クレー配合) 厚さ 2.0 mm	NBR (ニトリル含有量34%)	100
	硫黄	1.5
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
	4,4'-チオビス(3メチル-6- <i>tert</i>)ブチルフェノール	1
	クレー	50
	テトラメチルチウラムジスルフィド	0.25
2-ベンゾチアゾリルジスルフィド	1	
フッ素ゴム 厚さ 2.0 mm	フッ素ゴム	100
	活性亜鉛華	3
	カーボンブラック	30
	トリアリルイソシアヌレート	3
	2,5-ジメチル-2,5-ジ(<i>tert</i> -ブチルパーオキシ)ヘキサン	4.5

2. 試薬

水：精製水

酢酸、エタノール、イソオクタン、オリーブ油、アセトン、クロロホルム、メタノール、ヘプタン、アセトニトリル、マルガリン酸メチル、フッ化ホウ素メタノール錯体

エタノール・イソオクタン：エタノールとイソオクタンを1：1で混合したもの

3. 溶出試験

食品衛生法に準じて表面積 1 cm²あたり 2 mL の浸出用液に試料を浸漬し、表 2 に記載した試験温度及び試験時間で溶出試験を行い溶出液を得た。ただし、試験温度が 121°C の場合は試料を溶媒に浸漬させてオートクレーブに入れ、121°C 30 分のプログラムにより加熱した。浸出溶液が 20%エタノール及び 50%エタノールで試験温度が 95°C の場合はあらかじめ 60°C に加温した浸出用液を加えた後 95°C に設定した恒温水槽内で加温した。

4. 蒸発残留物試験

食品衛生法の蒸発残留物試験法に準拠して行った。溶出液 50~200 mL を採取し、水、4%酢酸、20%エタノール及び 50%エタノールについてはホットプレート上で約 30 mL まで、イソオクタン、エタノール・イソオクタン及び 95%エタノールについては減圧下で約 10 mL まで濃縮した後、いずれも重量既知のガ

ラス製ビーカーに移し、100°C に設定したホットプレート上で濃縮し乾固直前でホットプレートから下ろし余熱で乾固させた。その後、105°C に設定した恒温乾燥器で 2 時間加熱した。デシケーター内で 1 時間放冷後、重量を測定し、操作前後のビーカーの重量差 (W_1 mg) を求めた。また、空試験として浸出用液についても同様に操作し、空試験前後のビーカーの重量差 (W_2 mg) を求めた。

蒸発残留物量は次式により算出した。

蒸発残留物量 ($\mu\text{g/mL}$) =

$(W_1 - W_2) \times 10^3 / \text{溶出液の採取量 (mL)}$

W_1 ：操作前後のビーカーの重量差 (mg)

W_2 ：空試験前後のビーカーの重量差 (mg)

試験は高い試験温度から順次行い、蒸発残留物量が定量限界以下であった場合はそれ以下の温度では試験を行わず定量限界以下と推定した。

本試験は(財)日本食品分析センターにおいて実施した。

5. オリーブ油総移行量試験

1) 試験溶液の調製

この試験に用いる試料は溶出試験前にデシケーター内で乾燥させ恒量 (W_1 g) を求めておいた。オリーブ油の溶出試験が終了した後、取り出した試料をろ紙に挟んで圧着しオリーブ油を除去した。さらに、試料をデシケーター内で乾燥後、恒量 (W_2 g) を求めた。

表 2 溶出試験の試験条件

浸出用液	試験温度	試験時間
水、4%酢酸、20%エタノール 50%エタノール、オリーブ油	60°C、95°C、121°C	30 分間
イソオクタン、エタノール・イソオクタン 95%エタノール	25°C、40°C、60°C	30 分間

天然ゴム 1 及び 2 では使用温度を超える 121°C の試験は実施せず

これを細切し、アセトン 150 mL を加えてソックスレー抽出を行った。抽出液を採取後、新たにアセトン 150 mL を加えて再度抽出を行った。この操作を試料からオリーブ油が抽出されなくなるまで繰り返した。抽出液を減圧下で濃縮した後、クロロホルムに溶解し再度減圧下で濃縮乾固し残留物とした。

この残留物に 1 mg/mL のマルガリン酸メチル 1 mL (内標準) 及び 0.5 mol/L の水酸化カリウム/メタノール溶液 8 mL を加え、還流冷却管を付けて沸騰水浴上で 10 分間加温した。14%フッ化ホウ素メタノール錯体/メタノール溶液 10 mL を加え 2 分間加温した後、ヘプタン 10 mL を加え 1 分間加温した。冷後、飽和硫酸ナトリウム溶液 30 mL を加え 5 分間振とう後、常温で 30 分間静置し、ヘプタン層を採取し試験溶液とした。

2) 標準溶液の調製

オリーブ油 0.01~2 mg を残留物と同様に操作して得られたものを標準溶液とした。

3) GC/MS によるオレイン酸メチルの測定

試験溶液と標準溶液を GC/MS で下記の条件により測定し、オレイン酸メチルのピークを内部標準法により定量し、溶出後の試料中の残留オリーブ油量 (W_3 g) とした。

GC/MS 条件

装置 : 6890N/5975 inert Agilent Technologies 社製、カラム : DB-WAX (内径 0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m) J&W Scientific 社製、カラム温度 : 50°C (2 min) -15°C /min-250°C (1 min)、注入量 : 1 μ L、スプリット比 : 1:10、注入口温度 : 250°C、キャリアガス : He 2.5 mL/min、イオン源温度 : 230°C、イオン化法 : EI、測定モード : SIM、定量イオン : オレイン酸メチル m/z 296, 265, 222、内標準物質 m/z 284, 241

4) オリーブ油総移行量の算出

オリーブ油総移行量は次式により算出した。

$$\text{総移行量 } (\mu\text{g/mL}) = \{W_1 - (W_2 - W_3)\} \times 10^6 / V$$

W_1 : 溶出前の試料重量 (g)

W_2 : 溶出後の試料重量 (g)

W_3 : 溶出後の試料中残留オリーブ油量 (g)

V : 溶出試験に用いたオリーブ油量 (mL)

本試験は(財)日本食品分析センターにおいて実施した。

6. 溶出化合物の同定と定量

1) 試験溶液の調製

オリーブ油以外は溶出液を試験溶液とした。また、オリーブ油については、溶出液 4 mL にイソオクタンを加えて 10 mL としたものを試験溶液とした。ただし、オリーブ油の影響により十分な感度が得られなかった場合は、溶出液 1 mL にヘキサン 10 mL とアセトニトリル 20 mL を加えて振とうし、アセトニトリル層を乾固直前まで濃縮後、アセトニトリルを加えて 1 mL としたものを試験溶液とした。

2) 同定及び定量

試験溶液の測定はガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で行った。化合物は、配合された化合物から推測し、標準品との保持時間及びマススペクトルの比較をもとに同定した。定量は試験溶液と同じ溶媒を用いて調製した標準溶液を用い、定量イオンのピーク面積またはピーク高さから定量した。溶出量は溶出液中の濃度として示した。

GC/MS 条件

装置 : 6890N/5973 Agilent Technologies 社製、カラム : HP-5MS (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m) Agilent Technologies 社製、カラム温度 : 50°C (5 min) -20°C/min-320°C (10 min)、注入量 : 1 μ L (スプリットレス)、注入口温度 : 250°C、イオン源温度 : 230°C、キャリアガス : He 1.0 mL/min、イオン化法 : EI、測定モード : SCAN (m/z 30~700) 及び SIM (化合物ごとに最適な定量イオンを設定)