

平成23年度 食品・添加物等規格基準に関する試験検査費報告書

## ポリスチレンの告示試験法改正に関する検討

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

研究者氏名 六 鹿 元 雄

阿 部 裕

穠 山 浩

提出日：平成23年7月25日

## I 緒言

現在、食品衛生法ではポリスチレン (PS) の個別規格が設定されている。この規格の適用範囲は基ポリマー中のスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンの含有率が50%以上の合成樹脂であり、主にポリスチレン (PS) を指す。しかし、その他にもアクリロニトリル・スチレン (AS) 樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー (STPE) などでもスチレン含有率が50%以上の製品が多く、その場合にはこの規格が適用される。PS には単独重合体である一般用 PS、合成ゴムを添加した耐衝撃性 PS (HIPS)、発泡させた発泡 PS などがある。さらに近年では耐熱性・耐溶媒性を向上させたシンジオタクチック・ポリスチレン (SPS) による製品も市販されている。

PS 製品には未反応のスチレンやエチルベンゼンの他、トルエン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼンなどの揮発性物質が残存することがある。そのため、食品衛生法では、乳および乳製品を除く一般食品用 PS は揮発性物質 (スチレン、エチルベンゼン、トルエン、イソプロピルベンゼンおよびプロピルベンゼン) の含有量が合計で5 mg/g 以下、発泡ポリスチレン (熱湯を用いるものに限る) では2 mg/g 以下でかつ、スチレンおよびエチルベンゼンがそれぞれ1 mg/g 以下と規制されている。また、PS は乳飲料、発酵乳、乳酸菌飲料などにも使用が認められているが、揮発性物質の含有量は合計で1.5 mg/g 以下と規定している。本規格では試料をテトラヒドロフラン (THF) で溶解後、この液を GC で測定することとしているが、HIPS、ABS 樹脂および一部の AS 樹脂製品では成分の一部が THF に溶解しないため試験溶液が懸濁状態となり定量精度に不安がある。また、STPE や SPS 製品では THF に全く溶解せず試験できないといった問題が指摘されている。

そこで、ポリスチレン個別規格が適用される可能性のある様々な材質について、試料が THF に溶解しない場合の試験法の検討を行い、改正案を作成した。

## II 実験方法

### 1. 試料

一般用PS製品：計量カップ 1検体

発泡PS製品：トレイ 1検体

HIPS製品：ペレット 1検体、弁当用パック 1検体、生菓子容器 1検体、氷菓容器 1検体、ヨーグルト容器 1検体

AS樹脂製品：計量カップ 2検体、ドリッパー 1検体、押し型 1検体、箸 3検体、ピック 1検体

ABS樹脂製品：削り器 1検体、ピーラー 1検体、押し型 1検体、ヘラ 1検体、フォーク 1検体、ピック 2検体

SPS製品：ペレット 1検体、箸2検体、食品用機械部品2検体、電子レンジ用調理器具 1検体

STPE製品：ヘラ 1検体、まな板 1検体

### 2. 試薬等

#### 1) 標準品

スチレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、プロピルベンゼン、*p*-ジエチルベンゼン：試薬特級 和光純薬工業（株）製

トルエン：試薬特級、片山化学工業（株）製

#### 2) その他の試薬等

テトラヒドロフラン（THF）：HPLC用 和光純薬工業（株）製

ジメチルアセトアミド（DMA）：HPLC用 Sigma-Aldrich 製

1,2-ジクロロベンゼン（DCB）、1,3,5-トリメチルベンゼン：試薬特級 東京化成工業（株）製

水：Milli-Q SP 超純水製造装置（日本ミリポアリミテッド（株）製）により精製した超純水

ヘッドスペースバイアル：20 ml 容ヘッドスペースバイアル、セプタム：20 mm PTFE/シリコンセプタム、アルミキャップ：アルミシール 20-ACB 以上ジーエルサイエンス（株）製

#### 3) 標準溶液・試液等

##### ①現行法およびTHF抽出法

ジエチルベンゼン試液：*p*-ジエチルベンゼン 1 ml に THF を加えて 100 ml とし、その 10 ml を採り、更に THF を加えて 100 ml とした。

##### ②DMA法

混合標準原液：スチレン、エチルベンゼン、トルエン、イソプロピルベンゼンおよびプロピルベンゼン各 250 mg を混合し DMA を加えて 25 ml とした (10000 µg/ml)。

混合標準溶液：混合標準原液に DMA を加え 250~1000 µg/ml の濃度に希釈した。

内部標準液：ジエチルベンゼン 250 mg を DMA に溶解して 25 ml とした (10000 µg/ml)。

### ③DCB 法

ジクロロベンゼン試液 (DCB 試液)：トリメチルベンゼン 50 mg に DCB を加え 200 ml とした。

混合標準原液：スチレン、エチルベンゼン、トルエン、イソプロピルベンゼンおよびプロピルベンゼン各 100 mg を混合し DCB 試液を加えて 100 ml とし、混合標準原液とした (1000 µg/ml)。

混合標準溶液：混合標準原液に DCB 試液を加え 1~250 µg/ml の濃度に希釈した。

## 3. 装置

ガスクロマトグラフ (GC) : 7890 Series plus、水素炎イオン化検出器 (FID) 付き、Agilent Technologies 社製

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) : ガスクロマトグラフ 6890 Series plus、質量分析計 5973 Series、Agilent Technologies 社製

ヘッドスペース (HS) サンプラー : HP-7694 Hewlett Packard 社製

## 4. 試験溶液の調製および定量

### 1) 現行法および THF 抽出法

#### ①試験溶液の調製

試料を細切し、0.5 g を精密に量り、20 ml のメスフラスコに採り、THF を 15 ml 加えた。一晩放置後、ジエチルベンゼン試液 1 ml を加え、次に THF を加え 20 ml とした。この溶液を採取して試験溶液とした。

#### ②検量線の作成および定量

検量線の作成および定量は食品衛生法のモノマー試験法中の揮発性物質試験法に準拠して行った。ただし、検量線の範囲は 2.5~125 µg/ml (100~5000 µg/g に相当) とした。

#### ③GC 測定条件

カラム: DB-WAX (0.25 mm i.d. ×30 m、膜厚 0.5 µm, Agilent Technologies 社製)、カラム温度: 60°C (4°C/min、昇温) -100°C (10°C/min、昇温) -150°C (5 min)、注入口温度: 220°C、スプリット比: 5:1、キャリアーガス: He、カラム流量: 1.2 ml/min、検出器: FID、検出器温度: 220°C

### 2) DMA 法

#### ①試料の調製

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 を加え、ついでマイクロシリンジを用いて内部標準液 12.5  $\mu$ l を添加し直ちにセプタムで密栓した。このバイアルを常温で一晩以上放置して試料を十分に膨潤させた後、HS-GC/MS で測定した。

#### ②検量線の作成および定量

ヘッドスペースバイアルに DMA 2.5 ml を加えたのち、内部標準液 12.5  $\mu$ l を添加した。次いで混合標準溶液 100  $\mu$ l (50~2000  $\mu$ g/g に相当) を添加して直ちにセプタムで密栓した。このバイアルを常温で一晩以上放置して試料を十分に膨潤させた後、HS-GC/MS で測定した。得られた定量用イオンのピーク面積を用いて内部標準法により検量線を作成した。

各試料の測定により得られた各揮発性物質とジエチルベンゼンとのピーク面積比により定量し、試料重量当たりの残存量 ( $\mu$ g/g) を求めた。

#### ③HS-GC/MS 測定条件

##### ヘッドスペースサンプラー条件

オープン温度：90°C、サンプルループ：110°C、トランスファーライン：150°C、加熱時間 60 min、注入時間：0.5 min、サンプル注入量：1 ml、加圧時間：0.1 min、ループフィル時間：0.1 min、サンプルループ平衡時間：0.1 min

##### GC 条件

カラム：InertCap Pure WAX (0.25 mm i.d.  $\times$  30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m, GL サイエンス (株) 製)、カラム温度：40°C (5 min) (5°C/min、昇温)  $\rightarrow$  90°C (30°C/min、昇温)  $\rightarrow$  180°C (2 min)、注入口温度：150°C、スプリット比：12:1、キャリアーガス：He、カラム流量：1 ml/min、イオン源温度：230°C、測定モード：SCAN ( $m/z$  20-400)、定量用イオン： $m/z$  104 (スチレン)、 $m/z$  91 (エチルベンゼン)、 $m/z$  91 (トルエン)、 $m/z$  105 (イソプロピルベンゼン)、 $m/z$  91 (プロピルベンゼン)、 $m/z$  119 (ジエチルベンゼン)

### 3) DCB 法

#### ①試料の調製

細切した試料 0.1 g をヘッドスペース用バイアルにはかり、DCB 試液 2 ml を加えて直ちにセプタムで密栓し HS-GC で測定した。

#### ②検量線の作成および定量

ヘッドスペースバイアルに混合標準溶液を 2.0 ml 加え直ちに密封し、HS-GC で測定した。得られた定量用イオンのピーク面積を用いて内部標準法により検量線を作成した。

各試料の測定により得られた各揮発性物質とトリメチルベンゼンとのピーク面積比により定量し、試料重量当たりの残存量 ( $\mu$ g/g) を求めた。

#### ③HS-GC 測定条件

#### ヘッドスペースサンプラー条件

オープン温度：140°C、サンプルループ：150°C、トランスファーライン：150°C、加熱時間 60 min、注入時間：0.5 min、サンプル注入量：1 ml、加圧時間：0.1 min、ループフィル時間：0.1 min、サンプルループ平衡時間：0.1 min

#### GC 条件

カラム：DB-WAX (0.25 mm i.d. ×30 m、膜厚 0.5 μm, Agilent Technologies 社製)、カラム温度：60°C (1 min) (6°C/min、昇温) →150°C (30°C/min、昇温) →180°C (5 min)、注入口温度：220°C、スプリット比：25:1、キャリアーガス：He、カラム流量：1.2 ml/min、検出器：FID、検出器温度：220°C

### III 結果および考察

#### 1. PS 個別規格の適用範囲および試料の収集

食品衛生法におけるポリスチレン (PS) の個別規格は基ポリマー中のスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンの含有率が 50%以上の合成樹脂に適用される。そのため、一般用 PS、発泡 PS、耐衝撃性 PS (HIPS)、シジジオタクチック・ポリスチレン (SPS) だけでなく、大部分のアクリロニトリル・スチレン (AS) 樹脂、一部のアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 樹脂、スチレン系熱可塑性エラストマー (STPE) などでもスチレン含有率が 50%以上であればこの規格が適用される。

そこで、今回は HIPS、SPS、AS 樹脂、ABS 樹脂および STPE 製品を中心に試料を収集した。収集した AS 樹脂、ABS 樹脂および STPE 製品には個別規格適用範囲外 (スチレン含有量が 50%未満) の製品も含まれる可能性があったが、すべての製品に個別規格が適用されるものとみなして検討を行った。

#### 2. 現行法

##### 1) 各材質の THF への溶解性

市販の一般用 PS、HIPS、発泡 PS、SPS、STPE、AS 樹脂、ABS 樹脂製品を用いて THF に対する溶解性を確認した。

試料 0.5 g に 20ml の THF を加えた後、適宜振り混ぜながら試料および試験溶液の状態を確認した。一般用 PS、発泡 PS および透明な AS 樹脂製品は 3 時間程度で完全に溶解し、試験溶液は透明で不溶物は見られなかった。HIPS、ABS 樹脂および不透明な AS 樹脂製品は試料の塊が消失するのに一晚程度の時間が必要であり、試験溶液は細かい粉状の不溶物の懸濁状態であった。この不溶物は、その後 2 日間放置しても溶解せず、沈殿もしなかった。一方、SPS および STPE 製品は 2 日間放置しても全く溶解せず、試験溶液も透明なままであった。

このように HIPS、ABS 樹脂および不透明な AS 樹脂製品では主材質は溶解するが成分の一部が THF に溶解せず、試験溶液は懸濁状態であった。規格ではこの試験溶液をそのまま GC へ注入するため揮発性物質の定量精度への影響が懸念された。SPS および STPE 製品は試料が全く溶解せず試験できなかった。そこで、これら製品に対する試験法の改良および開発を試みた。

##### 2) HIPS、ABS 樹脂および AS 樹脂製品

###### ① 試験溶液調製法

HIPS、ABS 樹脂および不透明の AS 樹脂製品については、試験溶液が懸濁状態となるが試料中の PS 部分は溶解する。そのため、不溶物を除去するか、不溶物が揮発性物質の定量に影響を与えないことを確認すれば現行法をほぼそのまま適用することができると考えられた。

HIPS、ABS 樹脂および不透明の AS 樹脂製品については、一般用 PS などと比べて試料が溶けにくく、試料の塊が消失するのに THF 添加後一晩程度放置する必要があった。それ以降は特に変化が見られないため、一晩放置後の溶液を用いて試験溶液の調製法を検討した。

試験溶液に不溶物が存在すると揮発性物質の吸着や GC 注入口部分の汚染などによる定量精度への影響が懸念される。そこで、まず不溶物の除去を試みた。HIPS および ABS 樹脂製品の溶液を用い、ろ過操作による不溶物の除去を試みたところ、いずれの溶液においても、ろ紙ろ過では不溶物の粒子が細かく大部分が通り抜けてしまい除去できなかった。また、メンブランフィルター (0.45  $\mu\text{m}$ ) によるろ過も試みたが、目詰まりしてしまい使用できなかった。さらに遠心分離 (3000rpm、20 分間) を行ったが不溶物を完全に沈殿させることはできなかった。このように簡便な方法で不溶物を除去することはできなかった。

しかし、不溶物は粒子が細かく、溶液は粘性が低いため、懸濁状態のままでも一定量を採取し GC へ注入することに支障はないと考えられた。また、現行法では内部標準法により定量しているため、注入量が多少異なっても問題とならない。そのため、懸濁状態の溶液についてはそのまま試験溶液とし GC へ注入することとした。

以上のことから、HIPS、ABS 樹脂および不透明の AS 樹脂製品については、試料の PS 成分を完全に溶解させるため、THF 添加後一晩放置したものを試験溶液とした。ただし、試料の塊が消失したことを確認する、GC の注入口部分は汚れやすいためインサートにはガラスウールを入れておくとともに頻りに交換することが必要である。

## ②添加回収試験

HIPS、AS 樹脂および ABS 樹脂製品各 2 検体について、試料 0.5 g に各揮発性物質 250  $\mu\text{g}$  (500  $\mu\text{g}/\text{g}$  相当) を添加し、回収試験を行った (表 1)。ただし、回収率は無添加時の測定値を差し引いて求めた。

表 1 現行法による HIPS、AS 樹脂および ABS 樹脂製品の添加回収試験

試料	材質	回収率 (%)				
		Toluene	Ethylbenzene	Isopropylbenzene	Propylbenzene	Styrene
氷菓容器	HIPS	102 $\pm$ 0	103 $\pm$ 2	102 $\pm$ 2	103 $\pm$ 0	86 $\pm$ 2
ヨーグルト容器	HIPS	101 $\pm$ 3	94 $\pm$ 2	102 $\pm$ 3	103 $\pm$ 2	100 $\pm$ 2
計量カップ 1	AS 樹脂	103 $\pm$ 2	101 $\pm$ 2	104 $\pm$ 2	105 $\pm$ 2	100 $\pm$ 3
押し型	AS 樹脂	102 $\pm$ 3	102 $\pm$ 0	104 $\pm$ 4	105 $\pm$ 3	110 $\pm$ 2
フォーク	ABS 樹脂	100 $\pm$ 2	96 $\pm$ 0	103 $\pm$ 2	101 $\pm$ 2	96 $\pm$ 5
ピック 2	ABS 樹脂	102 $\pm$ 2	102 $\pm$ 0	106 $\pm$ 0	107 $\pm$ 0	99 $\pm$ 2

添加量 : 500  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、数値は 4 回試行の平均値  $\pm$  SD



いずれの試料も一晩放置することで試料の塊がなくなり懸濁状態となった。揮発性物質の回収率は86～110%、変動係数は5%以下といずれも良好な結果が得られた。そのため、試験溶液中に不溶物が存在していても揮発性物質の定量には影響せず、揮発性物質は一晩放置しても揮散などにより消失しないことが分かった。

### 3) SPS および STPE 製品

SPS については、THF に全く溶解しないため、現行法のままでは試験できない。しかし、細切した試料を THF に浸せき後一晩放置することで製品中に残存する大部分のスチレンを抽出できることが早川らにより報告されている<sup>1)</sup>。そのため、試料が溶解しなくても抽出液を試験溶液とすることで適用可能と考えられた。一方、STPE については様々な種類が存在し、材質の THF への溶解性や揮発性物質の抽出率は試料によって異なると考えられた。

そこで、SPS 製品3検体（箸4、箸5、食品用機械部品1）および STPE 製品2検体（ヘラ2、まな板）について、細切した試料を用い、THF を添加し室温で1～48時間放置後の試料の状態および各揮発性物質の抽出量を測定した。その結果、SPS 製品は3製品とも48時間放置しても全く溶解せず、試料も膨潤等の変化も見られなかった。しかし、試験溶液からはスチレンが検出された。各浸せき時間におけるスチレン抽出量を表2に示した。

表2 浸せき時間による SPS および STPE 製品からのスチレン抽出量

試料	材質	浸せき時間 (時間)					
		1	3	5	16	24	48
箸4	SPS	110	160	160	180	210	230
箸5	SPS	320	360	380	400	400	400
食品用機械部品1	SPS	140	160	190	210	220	220
ヘラ2	STPE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
まな板	STPE	ND	ND	ND	ND	ND	ND

単位：μg/g、ND：<100 μg/g、数値は2回試行の平均値

箸5 および食品用機械部品1 では16時間(一晚)～1日で一定となり、ほぼすべてのスチレンが抽出されたと考えられたが、箸4 では24時間後も増加し、すべてのスチレンを抽出するのに少なくとも48時間以上放置する必要がある。

STPE製品については、ヘラ2は16時間程度で膨潤が見られPS部分は溶解したが、まな板では48時間放置しても変化がなかった。揮発性物質はいずれの試料からも検出されなかった。そのため、ヘラ2では試料中にほとんど残存しないと考えられたが、まな板については抽出されていない可能性がある。

以上のことから、SPS製品ではすべての揮発性物質を抽出するのに2日間以上かかる製品が存在し、STPE製品では揮発性物質が抽出可能かどうかの検証ができなかった。そのため、SPSおよびSTPE製品の中には現行法およびTHF抽出法では対応できない製品があることが分かった。

### 3. 他の測定法による試験法の検討

HIPS、ABS樹脂および不透明のAS樹脂製品については、現行法により対応可能であったが、SPSおよびSTPE製品の中には対応できない製品が存在した。そこで、他の測定法についても検討することとした。

AS樹脂およびABS樹脂製品については大野らによりジメチルアセトアミド(DMA)を溶媒に用いたアクリロニトリル等の測定法(DMA法)が報告されている<sup>2)</sup>。また、SPS製品については早川らよりジクロロベンゼン(DCB)を溶媒に用いたスチレンの測定法(DCB法)が報告されている<sup>1)</sup>。そこで、DMA法およびDCB法を試験法として導入可能かどうか検討した。

#### 1) DMA法

##### ①各試料の溶解性および測定条件

DMA法におけるHS条件は大野らの条件に従い、試料0.5gにジメチルアセトアミド(DMA)2.5mlを加えて密栓し一晚放置後、90℃で1時間加熱し、そのヘッドスペースガスを測定した。本法では装置への汚染が少ないため、検出器として選択性の高い質量分析計(MS)を用いた。

各材質について90℃で1時間加熱後の試料の状態を確認したところ、HIPS、AS樹脂およびABS樹脂製品は改良法と同様に懸濁状態となったが、試料の塊は消失しておりPS部分は溶解していたため、揮発性物質を測定することが可能と考えられた。一方、SPSおよびSTPE製品ではほとんど変化が見られず、140℃で1時間加熱しても一部は溶解するが、大部分の試料は塊のまま残った。

これらのことからDMA法はHIPS、AS樹脂およびABS樹脂製品には有効であるが、SPSおよびSTPE製品には適用できないと考えられた。

##### ②添加回収試験

HIPS、AS樹脂およびABS樹脂製品各2検体について、試料0.5gに各揮発性物質250μg(500μg/g相当)を添加し、回収試験を行ったところ、回収率は96～104%、変動係数は6%以下といずれも良好な結果が得られた(表3)。定量限界は50μg/gと規格値の1/100～1/20まで定量することが可能であった。そのため、

DMA 法は規格試験法として HIPS、AS 樹脂および ABS 樹脂製品に適用可能と考えられた。

表 3 DMA 法による添加回収試験

試料	材質	回収率 (%)				
		Toluene	Ethylbenzene	Isopropylbenzene	Propylbenzene	Styrene
氷菓容器	HIPS	101 ± 4	98 ± 6	97 ± 5	96 ± 4	97 ± 5
ヨーグルト容器	HIPS	104 ± 2	101 ± 3	100 ± 2	100 ± 3	103 ± 4
計量カップ1	AS 樹脂	100 ± 0	98 ± 3	100 ± 0	100 ± 1	99 ± 3
押し型1	AS 樹脂	104 ± 3	102 ± 5	100 ± 4	100 ± 3	102 ± 6
フォーク	ABS 樹脂	100 ± 4	100 ± 2	101 ± 2	101 ± 3	98 ± 6
ピック2	ABS 樹脂	101 ± 2	100 ± 4	98 ± 5	98 ± 4	100 ± 6

添加量：500 µg/g、数値は4回試行の平均値±SD

## 2) DCB 法

### ①各試料の溶解性

DCB 法における HS 条件および GC 条件は早川らの条件に従い、試料 0.1 g に DCB 2 ml を加え、140°C で 1 時間加熱して試料を溶解させ、ヘッドスペースガスを測定した。ただし、内部標準として用いたトリメチルベンゼンの濃度は規格値の濃度に合わせて 250 µg/mL とした。

各材質について 140°C で 1 時間加熱後の試料の状態を確認したところ、SPS では完全に溶解し透明な溶液となった。HIPS、ABS 樹脂、STPE 製品は懸濁状態となったが、試料の塊は消失しており PS 部分は溶解した。そのため、DCB 法ではいずれの材質においても確実に試料中の揮発性物質量を測定することができると考えられた。

### ②添加回収試験

HIPS、AS 樹脂および ABS 樹脂製品各 1 検体、SPS および STPE 製品各 2 検体について、試料 0.1 g に各揮発性物質 50 µg (500 µg/g 相当) を添加し、回収試験を行ったところ、回収率は 92~102% と良好であり、変動係数についても 8% 以下と現行法に比べやや大きかったが良好であった (表 4)。定量限界は 20 µg/g であり、規格値の 1/250~1/50 まで定量することが可能であった。そのため、DCB 法は規格試験法として HIPS、AS 樹脂、ABS 樹脂、SPS および STPE 製品のいずれにも適用可能と考えられた。

表4 DCB法による添加回収試験

試料	材質	回収率 (%)				
		Toluene	Ethylbenzene	Isopropylbenzene	Propylbenzene	Styrene
ヨーグルト容器	HIPS	101 ± 1	101 ± 1	100 ± 1	101 ± 1	101 ± 1
押し型1	AS樹脂	92 ± 4	95 ± 1	95 ± 1	97 ± 1	93 ± 2
フォーク	ABS樹脂	95 ± 7	97 ± 4	98 ± 3	98 ± 3	95 ± 3
箸5	SPS	102 ± 2	100 ± 1	101 ± 2	101 ± 2	95 ± 5
食品用機械部品1	SPS	100 ± 7	99 ± 4	98 ± 4	96 ± 4	98 ± 3
ヘラ2	STPE	98 ± 3	97 ± 4	97 ± 5	96 ± 5	96 ± 4
まな板	STPE	97 ± 7	96 ± 8	97 ± 7	96 ± 8	95 ± 7

添加量：500 µg/g、数値は4回試行の平均値±SD

#### 4. 各試験法による製品の定量

##### 1) HIPS、ABS樹脂およびAS樹脂製品

HIPS製品5検体、AS樹脂製品8検体およびABS樹脂製品7検体について、現行法、DMA法およびDCB法により材質中の揮発性物質量を測定して各測定値を比較した(表5)。

その結果、現行法ではエチルベンゼンが12検体から110~1100 µg/g、スチレンがすべての検体から130~2700 µg/g検出された。DMA法およびDCB法による測定値と比較したところ、測定値はほぼ同じであり、いずれの方法でも問題なく定量できることが示された。

トルエン、イソプロピルベンゼンおよびプロピルベンゼンはいずれの検体も定量限界以下であったため比較検討はできなかったが、スチレンやエチルベンゼンと構造が類似しており同様の挙動を示すと考えられる。

表5 HIPS、AS樹脂およびABS樹脂製品中の揮発性物質質量

試料	材質	現行法		DMA法		DCB法	
		Ethylbenzene	Styrene	Ethylbenzene	Styrene	Ethylbenzene	Styrene
ペレット	HIPS	<100	240	<100	240	<100	230
弁当パック	HIPS	<100	240	<100	210	<100	200
生菓子容器	HIPS	<100	180	<100	190	<100	180
氷菓容器	HIPS	<100	140	<100	150	<100	130
ヨーグルト容器	HIPS	<100	280	<100	270	<100	260
計量カップ1	AS樹脂	510	460	480	440	510	460
計量カップ2	AS樹脂	680	650	720	670	670	610
ドリッパー	AS樹脂	<100	690	<100	670	<100	630
押し型2	AS樹脂	190	1000	210	1100	190	1000
箸1	AS樹脂	820	700	770	660	800	660
箸2	AS樹脂	1000	1000	1100	1100	970	970
箸3	AS樹脂	230	2700	230	2700	220	2700
ピック3	AS樹脂	260	2300	180	2200	240	2500
削り器	ABS樹脂	110	130	120	140	100	130
ピーラー	ABS樹脂	310	1100	310	1000	290	1000
押し型1	ABS樹脂	1100	520	1100	510	1200	520
ヘラ1	ABS樹脂	<100	2200	<100	2100	<100	2100
フォーク	ABS樹脂	<100	730	<100	560	<100	700
ピック1	ABS樹脂	330	1000	<100	1000	300	1000
ピック2	ABS樹脂	150	350	<100	320	120	350

数値は2回試行の平均値 (μg/g)

## 2) SPSおよびSTPE製品

SPS製品6検体およびSTPE製品2検体について、THF抽出法とDCB法により材質中の揮発性物質質量を測定した。両法による測定値を表6に示した。

その結果、SPS製品ではすべての検体からスチレンが150~400 μg/g検出された。THF抽出法の測定値をDCB法と比較したところ、箸4以外の測定値はほぼ同じであったが、箸4ではTHF抽出法でやや低くDCB法の約69%であった。箸4はSPS製品の中でもやや堅い製品であり、一晩の抽出時間ではスチレンが十分

に抽出されなかったためと考えられた。トルエン、イソプロピルベンゼンおよびプロピルベンゼンはいずれの検体も定量限界以下であったため比較検討はできなかったが、スチレンやエチルベンゼンと構造が類似しており同様の挙動を示すと考えられる。

一方、STPE 製品は DCB 法においても揮発性物質は検出されなかったことから、製品中にはほとんど残存しないことが分かった。STPE は PS 等と異なり、溶液中で重合されることが多いため、大部分の未反応モノマーは溶液とともに除去され、製品中にはほとんど残存しないためと考えられた。

表6 SPS および STPE 製品中の揮発性物質質量

試料	材質	THF 抽出法		DCB 法	
		Styrene	Others	Styrene	Others
ペレット 1	SPS	150	<100	150	<100
箸 4	SPS	180	<100	260	<100
箸 5	SPS	400	<100	400	<100
食品用機械部品 1	SPS	210	<100	210	<100
食品用機械部品 2	SPS	240	<100	240	<100
電子レンジ用調理器具	SPS	370	<100	350	<100
へラ 2	STPE	<100	<100	<100	<100
まな板	STPE	<100	<100	<100	<100

数値は 2 回試行の平均値 (μg/g)

#### 4) 規格試験法の検討

現行法では HIPS、ABS 樹脂および AS 樹脂製品については試験溶液が懸濁状態となるが、そのまま GC に注入しても揮発性物質を正確に測定することができた。そのため、現行法を変更することなく適用することが可能であった。一方、SPS および STPE 製品は THF に溶解しなかった。SPS 製品については、大部分の製品では細切した試料を THF に一晩浸せきすることによりほぼすべてのスチレンを抽出することができたが、一部の製品では抽出時間を 2 日間としても完全に抽出できない場合があった。また、STPE 製品においては一部の製品で THF による抽出効率の確認ができなかった。以上から、THF による抽出法では、一部の製品では正確な揮発性物質質量が測定できないという欠点があった。

DMA 法は、HIPS、ABS 樹脂および AS 樹脂製品については問題なく測定できるが、SPS および STPE 製品については現行法と同様に試料が溶解せず、正確な揮発性物質質量が測定できないと考えられた。

DCB 法については、DCB は変異原性および生態毒性があることから化学物質排出把握管理促進法（化管

法)において第一種指定化学物質に指定されており、農薬のポジティブリストにも記載されているため、取り扱いや廃棄に十分な注意が必要である。また、ヘッドスペースバイアルの加熱温度が 140°C と高温であるため、この操作を手動で行う場合には火傷などに注意しつつ素早く操作しなければならないなど試験者の熟練が必要となる。しかし、本法ではすべての SPS および STPE 製品を溶解することができ、試料中の揮発性物質量を確実に測定可能である。さらに HIPS、ABS 樹脂および一部の AS 樹脂製品についても適用可能である。また、現行法のように試料が溶解するまで放置する必要がないため、試験にかかる時間も短いという利点もある。

以上のことから、HIPS、ABS 樹脂および AS 樹脂製品については現行法通りの操作で試料の塊が消失するため、試料が溶けたとみなし現行法を適用し、SPS、STPE 製品など THF 中に一晩放置しても溶解しない(試料の塊が消失しない) 場合については DCB 法を適用することが望ましいと考えられた。

## 5. 試験法

ポリスチレンを主成分とする合成樹脂製の器具又は容器包装 a 材質試験 ① 揮発性物質の試験法において、THF 添加後一晩放置しても試料の大部分が溶解しない場合の試験法を作成した。

### 試薬および試液

1,2-ジクロロベンゼン  $C_6H_4Cl_2$  本品は 1,2-ジクロロベンゼン 98%以上を含む。

トリメチルベンゼン  $C_9H_{12}$  本品は 1,3,5-トリメチルベンゼン 97%以上を含む。

ジクロロベンゼン試液 トリメチルベンゼン 50 mg に 1,2-ジクロロベンゼンを加え 200 ml とする。

### 試験溶液の調製

細切した試料約 0.1 g を精密に量り、20 ml のセプタムキャップ付きのガラス瓶に入れ、ジクロロベンゼン試液 2.0 ml を加え、直ちに密封したものを試験溶液とする。

### 検量線の作成

100 ml のメスフラスコにジクロロベンゼン試液約 80 ml を入れ、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それぞれ約 100 mg を精密に量って加え、ジクロロベンゼン試液を更に加えて 100 ml とする。この溶液 1 ml、2 ml、3 ml、4 ml 及び 5 ml を採り、ジクロロベンゼン試液を加えて 20 ml とする。この溶液 2.0 ml をそれぞれ 20 ml のセプタムキャップ付きのガラス瓶に入れ、直ちに密封したものを標準溶液とする。次いで、密封したガラス瓶を 140°C に保ちながら時々振り混ぜて 1 時間加熱する。その後、それぞれの気相 1 ml を用いて次の操作条件でガスクロマトグラフィーを行い、得られたガスクロマトグラムからスチレン、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

ベンゼンの各ピーク面積とトリメチルベンゼンのピーク面積との比を求め、それぞれの検量線を作成する。

#### 操作条件

カラム 内径 0.25 mm、長さ 30 m のケイ酸ガラス製細管に、ポリエチレングリコールを 0.5  $\mu\text{m}$  の厚さでコーティングしたものをを用いる。

カラム温度 60°C で 1 分間保持した後、毎分 6°C で昇温して 150°C とし、更に毎分 30°C で昇温して 180°C とする。

試験溶液注入口温度 220°C

検出器 水素炎イオン化検出器を用いる。220°C 付近で操作する。水素及び空気量は検出感度が最高となるように調節する。

キャリアーガス 窒素又はヘリウムを用いる。トリメチルベンゼンが約 9 分で流出する流速に調節する。

#### 試験

試験溶液を用いて検量線の作成の場合と同様の操作条件によりガスクロマトグラフィーを行い、得られたガスクロマトグラムから各ピーク面積とトリメチルベンゼンのピーク面積との比を求める。それぞれの検量線を用いてスチレン、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各濃度を求め、次式により各成分の含量を求める。

含量 ( $\mu\text{g/g}$ ) = 試験溶液の濃度 ( $\mu\text{g/ml}$ )  $\times$  2 (ml) / 試料の重量 (g)



#### IV 結論

現在、様々なポリスチレンを主成分とする合成樹脂製の器具・容器包装が市販されている。これらのうち、シンジオタクチック・ポリスチレンやスチレン系熱可塑性エラストマーは抽出溶媒であるテトラヒドロフランに全く溶解せず、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂および一部のアクリロニトリル・スチレン樹脂製品では成分の一部がテトラヒドロフランに溶解しないため、揮発性物質の試験ができないまたは精度に不安があるといった問題が指摘されている。そこで、揮発性物質試験法の改良法を検討し、改正案を作成した。

その結果、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂および一部のアクリロニトリル・スチレン樹脂製品については現行法通りの操作で問題なく試験できることが分かった。一方、シンジオタクチック・ポリスチレンやスチレン系熱可塑性エラストマーについては、揮発性物質量はポリスチレンやアクリロニトリル・スチレン樹脂製品と比べて少なく、耐熱性・耐薬品性が高いため、揮発性物質が製品内部に残存していても通常の使用では食品への移行量は少ないと考えられるが、テトラヒドロフランに溶解せず、現行法では揮発性物質量を正確に定量することができない場合があった。そのため、テトラヒドロフラン中に一晩放置しても溶解しない試料については試験法としてジクロロベンゼン法を適用することとした。

## V 文献等

- 1) 早川賢治、三宅大輔、野村孝一：シンジオタクチック・ポリスチレン中の揮発性物質の定量、第101回日本食品衛生学会学術講演会講演要旨集、p63 (2011)
- 2) Ohno, H., 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*, **93**, 1965-1971 (2010)

参 考

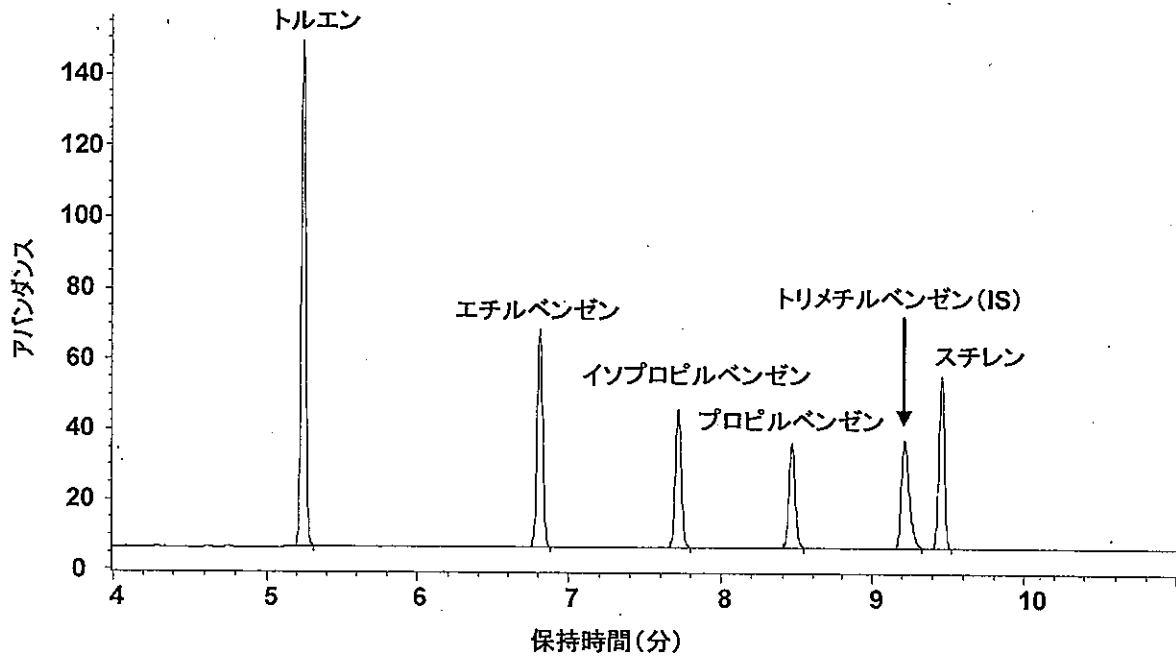


図1 DCB法における標準溶液 (150  $\mu\text{g/mL}$ 、3 mg/g 相当) のHS-GCクロマトグラム

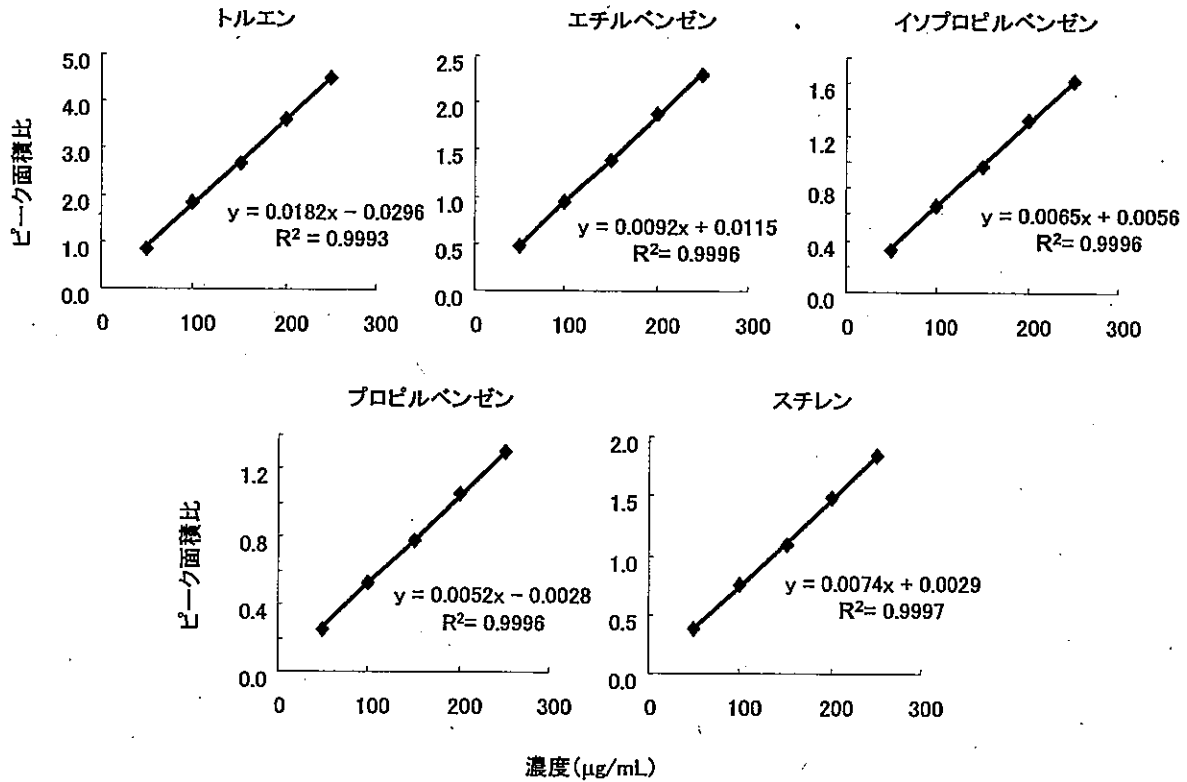


図2 DCB法における各揮発性物質の検量線