技術論文

ポリスチレン製食品容器のスチレンモノマー、ダイマー、
トリマー溶出量及び含有量のガスクロマトグラフィー/
質量分析法による定量

中田 有紀^{®*}, 阪井 麻里^{*}, 日向 正文^{*}, 鈴木 照雄^{*}

Determination of the migration amount and total amount of styrene monomer,
dimers and trimers in polystyrene food containers by GC/MS

Yuki NAKADA, Mari SAKAI, Masafumi HINATA and Teruo SUZUKI^{*}

^{*}Consumer Protection Department, National Institute of Technology and Evaluation, M. I. T. I., 2-49-10,
Nishihara, Shibuya-ku, Tokyo 151-0066

(Received 6 April 2000, Accepted 3 August 2000)

Plastic containers for food must be made in accordance with the Food Sanitation Laws, and there are migration standards for particular components. However, there no standards have been set for the styrene monomer, dimers and trimers. The dimers and trimers have been selected as potential environmental endocrine disrupters by the Environment Agency. We investigated the actual migration amounts of the styrene monomer, dimers (4 substances) and trimers (5 substances) for several solvents on commonly used food containers, such as commercial instant-noodle containers (6 samples), disposable plastic cups (5 samples) and convenience-store lunch containers (2 samples). The experimental results were as follows: with *n*-heptane, the dimers were found at concentrations of 15.6~745 ppb and the trimers at 208~6110 ppb; when the solvent was 20% ethanol, the styrene monomer was measured at 0.11~1.5 ppb, the dimers at concentrations of 0.353~4.86 ppb, and the trimers at 0.892~9.87 ppb; and when the solvent was water, the styrene monomer was 0.14~2.6 ppb, the dimers were 0.035~1.291 ppb, and the trimers were N.D.~2.666 ppb. We also investigated the total amounts of the dimers and trimers included in the plastic containers. The dimers and trimers were measured at levels from 171 to 426 ppm and from 3260 to 12800 ppm, respectively.

Keywords : styrene monomer; styrene dimers; styrene trimers; migration test; material test;
GC/MS

1 緒 言

近年、化学物質の内分泌攪乱作用が広範な議論の対象になってきている。

現在、日常的に使用されている食器類は、食品衛生法で特定の化学物質についてのみ規制されている¹⁾。しかし、ほかの化学物質については規制がない上、使用時にどのような化学物質が、どの程度溶出しているかというデータが

乏しく、実態が十分に把握されていないのが現状である。

このような状況を踏まえ、市場に流通しているプラスチック容器から溶出される化学物質の実態を把握する必要があると考えた。今回の調査では、ポリスチレン (PS) 製のワンウェイパッケージであるカップめん容器、使い捨てカップ及びコンビニエンスストアの弁当容器を対象とし、環境庁が外因性内分泌攪乱化学物質の調査対象物質としてリストアップしている 67 物質のうち、スチレンダイマー (4 種類) 及びスチレントリマー (5 種類) について分析を行った。またスチレンモノマーは、上記環境庁リストに

^{*} 通商産業省製品評価技術センター: 151-0066 東京都渋谷区西原 2-49-10

Table 1 List of chemicals

Code	Chemicals	Mol.wt.	Retention time	Target ion (<i>m/z</i>)
m-1	Styrene	104.2	8.65	104
d-2	1,3-Diphenylpropane	196.3	21.30	92
d-3	<i>cis</i> -1,2-Diphenylcyclobutane	208.3	21.81	104
d-4	2,4-Diphenyl-1-butene	208.3	22.09	91
d-5	<i>trans</i> -1,2-Diphenylcyclobutane	208.3	22.45	104
t-6	2,4,6-Triphenyl-1-hexene	312.4	29.93	91
t-7	1e-Phenyl-4e-(1'-phenylethyl)tetralin	312.4	31.32	91
t-8	1a-Phenyl-4e-(1'-phenylethyl)tetralin	312.4	31.55	91
t-9	1a-Phenyl-4a-(1'-phenylethyl)tetralin	312.4	31.67	91
t-10	1e-Phenyl-4a-(1'-phenylethyl)tetralin	312.4	31.85	91
	Fluoranthene- <i>d</i> ₁₀	212.3	25.97	212

m: styrene monomer; d: styrene dimer; t: styrene trimer

Table 2 Operating conditions of GC/MS

Gas chromatograph	HP5890 Series II (Hewlett Packard)
Column	J&W DB-5 MS, 30 m length × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness
Carrier gas	He
Oven temp.	35°C (5 min) ~ 10°C/min ~ 280°C (10 min)
Injection mode	splitless (purge off time: 1 min)
Injection volume	1 μl
Injector temp.	250°C
Mass spectrometer	HP5989B (Hewlett Packard)
Ionization mode	electron ionization (EI)
Electron accelerating voltage	70 eV
Ion source temp.	250°C
Operating mode	SIM

は含まれていないが、国際がん研究機関 (IARC) では人に対する発がん性を示す可能性があるとして、評価 2B に属していることから、併せて分析を行った²⁾。

分析対象物質を Table 1 に示す。

2 実 験

2.1 試 料

PS 製のカップめん容器 6 検体、使い捨てカップ 5 検体及びコンビニ弁当容器 2 検体を用いた。

2.2 試 薬

n-ヘプタン: 液体クロマトグラフ用、関東化学製、ヘキサン、エタノール: 残留農薬試験用、関東化学製; スチレンモノマー、ダイマー、トリマー及びフルオランテン-*d*₁₀: 林純薬工業製。

2.3 装置及び測定条件

分析機器及び測定条件を Table 2 に示す。

2.4 溶出試験

試料から 2.5 cm × 10 cm (表面積 50 cm²) の試験片を採り、これを食品衛生法¹⁾で浸出溶媒として用いられてい

る 3 種類の浸出用液 (*n*-ヘプタン、20% エタノール、水) 100 ml にそれぞれ浸せきし、溶出させた。溶出条件は、*n*-ヘプタンの場合は 25°C 1 時間、20% エタノールの場合は 60°C 30 分間、水の場合は 95°C で 30 分 (使い捨てカップのみ 60°C) とした。

次に、この溶出液を、ロータリーエバポレーターで約 4 ml まで濃縮させ、その後、更に窒素気流下で 0.5 ml (200 倍濃縮) にし、内標準物質としてフルオランテン-*d*₁₀ を加え³⁾、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) により、スチレンモノマー (m-1)、スチレンダイマー 4 種類 (d-2 ~ d-5)、スチレントリマー 5 種類 (t-6 ~ t-10) の定量分析を行った。

浸出用液に 20% エタノール又は水を用いて溶出させた場合には、前処理として、溶出液に *n*-ヘキサン 100 ml を加えて液液抽出操作³⁾を行った後、抽出液を上記同様に濃縮した。

なお、実験室の室温 20°C、エバポレーターの水浴温度 15°C、回転数 60 回/分、窒素ガス温度 20°C の条件下で実験を行った。

溶出量は、浸出用液に溶出した濃度により示す。

Table 3 Migration test (Solvent: *n*-heptan)

(Unit: ppb)

Sample No.	Chemicals									Total	
	d-2	d-3	d-4	d-5	t-6	t-7	t-8	t-9	t-10	Dimmers	Trimmers
1-Case	9.7	15	63	110	940	630	730	200	310	197.7	2810
2-Case	6.5	5.1	31	43	450	340	500	150	200	85.6	1640
2-Cover	8.9	15	57	170	1600	2100	530	640	64	250.9	4934
3-Case	8.4	13	41	110	610	750	650	320	250	172.4	2580
4-Case	4.5	8.4	17	83	500	380	2500	160	210	112.9	3750
4-Cover	9.3	21	56	260	2300	1700	760	480	870	346.3	6110
5-Case	6.9	6.6	26	58	560	590	830	210	300	97.5	2490
6-Case	5.0	3.9	19	5.3	160	86	1200	64	65	33.2	1575
6-Cover	26	40	110	490	670	130	130	4000	620	666	5550
7	26	7.1	130	100	1300	380	260	200	170	263.1	2310
8	7.3	33	30	140	620	360	540	150	240	210.3	1910
9	14	71	220	440	73	N.D.	130	140	370	745	713
10	6.6	8.8	33	68	570	380	500	150	230	116.4	1830
11	8.2	37	62	240	2200	360	350	790	260	347.2	3960
12-Case	4.4	7.2	14	31	150	48	91	50	48	56.6	387
12-Cover	3.7	3.8	8.1	N.D.	43	10	95	36	24	15.6	208
13-Case	4.2	4.6	12	10	83	19	77	39	29	30.8	247
13-Cover	3.7	4.2	8.0	5.3	50	20	82	40	31	21.2	223

Sample No.1～6: instant-noodles containers; No.7～11: disposable plastic cups; No.12, 13: convenience-store lunch containers;
N.D.: less than 0.025 ppb

Table 4 Migration test (Solvent: 20% ethanol)

(Unit: ppb)

Sample No.	Chemicals										Total		
	m-1	d-2	d-3	d-4	d-5	t-6	t-7	t-8	t-9	t-10	Monomer	Dimmers	Trimmers
1-Case	0.11	0.083	0.062	0.32	0.35	1.3	3.0	3.9	0.67	1.0	0.11	0.815	9.87
2-Case	0.66	0.14	0.058	0.66	0.29	1.3	1.1	1.5	0.34	0.52	0.66	1.148	4.76
2-Cover	0.63	0.11	0.05	0.32	0.20	0.68	0.95	1.4	0.25	0.48	0.63	0.68	3.76
3-Case	0.76	0.11	0.055	0.18	0.19	0.84	1.3	1.6	0.37	0.49	0.76	0.535	4.6
4-Case	0.54	0.10	0.082	0.14	0.53	1.1	1.5	2.2	0.46	0.67	0.54	0.852	5.93
4-Cover	0.53	0.096	0.062	0.11	0.40	1.1	1.1	1.6	0.36	0.55	0.53	0.668	4.71
5-Case	0.67	0.12	0.046	0.18	0.20	0.74	1.2	1.5	0.36	0.49	0.67	0.546	4.29
6-Case	0.75	0.11	0.12	0.15	0.14	0.53	0.38	0.48	0.22	0.34	0.75	0.52	1.95
6-Cover	0.56	0.11	0.046	0.17	0.20	0.69	0.87	1.15	0.28	0.41	0.56	0.526	3.4
7	0.61	0.28	0.08	0.98	0.77	5.2	0.67	1.6	0.24	0.45	0.61	2.11	8.16
8	0.51	0.095	0.092	0.11	0.41	1.3	0.91	1.4	0.31	0.50	0.51	0.707	4.42
9	1.5	0.14	0.62	1.3	2.8	2.2	1.3	1.7	0.37	0.38	1.5	4.86	5.95
10	0.63	0.088	0.044	0.081	0.14	0.55	0.81	1.0	0.22	0.38	0.63	0.353	2.96
11	0.59	0.09	0.075	0.11	0.32	1.0	1.4	1.8	0.38	0.52	0.59	0.595	5.1
12-Case	1.2	0.10	0.066	0.099	0.25	0.28	0.16	0.21	0.092	0.15	1.2	0.515	0.892
12-Cover	1.0	0.12	0.11	0.17	0.56	1.17	0.58	0.93	0.22	0.27	1.0	0.96	3.17
13-Case	1.2	0.11	0.056	0.097	0.22	0.68	0.59	0.99	0.18	0.42	1.2	0.483	2.86
13-Cover	1.0	0.11	0.058	0.15	0.25	0.43	0.26	0.33	0.11	0.17	1.0	0.568	1.3

Sample No.1～6: instant-noodles containers; No.7～11: disposable plastic cups; No.12, 13: convenience-store lunch containers

2・5 回収率試験

2・4の処理行程における回収ロスが考えられるので, あらかじめ各浸出用液に一定量の標準物質を加え, 上記同様に操作を行い回収率を測定した。

2・6 材質試験

試料約 0.5 g をジメチルホルムアミド 20 ml に溶解し, 内標準物質としてフルオランテン- d_{10} を加え, GC/MS に

より, スチレンジイマー 4 種類 (d-2～d-5), スチレントリマー 5 種類 (t-6～t-10) について, 定量分析を行った。含有量は, スチレンジイマー又はトリマー量/試料量の濃度により示す。

3 結果及び考察

3・1 溶出試験

結果を Table 3～5 に示した。

Table 5 Migration test (Solvent: water)

(Unit: ppb)

Sample No.	Chemicals										Total		
	m-1	d-2	d-3	d-4	d-5	t-6	t-7	t-8	t-9	t-10	Monomer	Dimmers	Trimmers
1-Case	2.0	0.40	0.051	0.47	0.37	2.4	0.16	0.065	0.041	N.D.	2.0	1.291	2.666
2-Case	2.5	0.13	0.079	0.11	0.43	0.59	0.068	N.D.	N.D.	N.D.	2.5	0.749	0.658
2-Cover	0.95	0.047	0.026	0.18	0.11	N.D.	0.068	N.D.	N.D.	N.D.	0.95	0.363	0.068
3-Case	2.6	0.044	0.081	0.20	0.71	N.D.	0.059	N.D.	N.D.	N.D.	2.6	1.035	0.059
4-Case	2.1	0.025	0.075	0.025	0.21	N.D.	0.059	N.D.	N.D.	N.D.	2.1	0.335	0.059
4-Cover	1.1	0.25	0.063	0.16	0.53	1.2	0.13	N.D.	N.D.	N.D.	1.1	1.003	1.33
5-Case	0.75	0.029	N.D.	0.079	0.16	N.D.	0.14	N.D.	N.D.	N.D.	0.75	0.268	0.14
6-Case	2.2	0.10	N.D.	0.28	0.19	0.049	0.16	0.044	N.D.	N.D.	2.2	0.57	0.253
6-Cover	0.62	0.052	0.055	0.097	0.48	0.078	0.21	0.090	0.054	N.D.	0.62	0.684	0.432
7	0.53	0.026	N.D.	N.D.	0.065	N.D.	0.030	N.D.	N.D.	N.D.	0.53	0.091	0.03
8	0.32	N.D.	0.034	N.D.	0.075	0.088	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.32	0.109	0.088
9	0.57	N.D.	0.049	0.036	0.12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.57	0.205	N.D.
10	0.14	N.D.	N.D.	N.D.	0.035	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.14	0.035	N.D.
11	0.16	N.D.	0.027	N.D.	0.058	N.D.	0.042	N.D.	N.D.	N.D.	0.16	0.085	0.042
12-Case	0.55	N.D.	0.11	0.044	0.40	N.D.	0.029	N.D.	0.027	N.D.	0.55	0.554	0.056
12-Cover	0.34	N.D.	N.D.	0.026	0.034	N.D.	0.054	N.D.	N.D.	N.D.	0.34	0.060	0.054
13-Case	0.70	N.D.	0.044	0.054	0.19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.70	0.288	N.D.
13-Cover	0.30	N.D.	0.032	N.D.	0.18	N.D.	0.076	N.D.	N.D.	N.D.	0.30	0.212	0.076

Sample No.1 ~ 6: instant-noodles containers; No.7 ~ 11: disposable plastic cups; No.12, 13: convenience-store lunch containers; N.D.: less than 0.025 ppb

Table 6 Recovery test

(Unit: %)

Solvent	Chemicals									
	m-1	d-2	d-3	d-4	d-5	t-6	t-7	t-8	t-9	t-10
<i>n</i> -Heptane	1.0	97.7	91.9	77.4	71.3	98.4	77.6	102.3	95.3	80.7
20%-Ethanol	77.3	88.5	76.4	75.9	88.3	99.4	74.6	95.0	85.5	81.0
Water	88.2	109.0	101.1	99.1	97.3	86.2	91.2	99.8	95.1	86.5

Fig 1 GC/MS SIM chromatogram of standard styrene monomer, dimers, trimers and fluoranthene- d_{10}

Peak: 1, m-1; 2, d-2; 3, d-3; 4, d-4; 5, d-5; 6, t-6; 7, t-7; 8, t-8; 9, t-9; 10, t-10; 11, fluoranthene- d_{10}

浸出用液が, *n*-ヘプタンのときは, スチレンダイマーが 15.6 ~ 745 ppb (平均 209 ppb), トリマーが 208 ~ 6110

ppb (平均 2402 ppb), 20% エタノールのときは, モノマーが 0.11 ~ 1.5 ppb (平均 0.75 ppb), ダイマーが 0.353 ~

Table 7 Styrene dimers and trimers content in materials

(Unit: ppm)

Sample No.	Chemicals									Total	
	d-2	d-3	d-4	d-5	t-6	t-7	t-8	t-9	t-10	Dimmers	Trimmers
1-Case	49	37	140	200	3300	2600	2700	930	1500	426	11030
2-Case	46	27	150	73	2900	1900	2000	760	1100	296	8660
2-Cover	40	44	77	190	3500	1700	1800	690	1100	351	8790
3-Case	42	39	96	160	3800	1800	1900	710	1100	337	9310
4-Case	43	40	86	230	3300	2200	2200	800	1200	399	9700
4-Cover	39	30	45	61	4100	3100	3000	1000	1600	175	12800
5-Case	43	28	88	85	3100	2100	2100	800	1200	244	9300
6-Case	40	33	60	150	1900	2300	2300	860	1300	283	8660
6-Cover	53	27	200	80	3200	1500	1600	650	940	360	7890
7	41	27	56	47	1200	470	700	380	510	171	3260
8	45	49	63	170	1800	910	1100	500	750	327	5060
9	40	32	59	75	1700	650	870	440	610	206	4270
10	46	34	79	130	3100	1400	1600	610	940	289	7650
11	44	46	69	170	2600	1500	1600	640	920	329	7260
12-Case	49	27	170	59	4300	1700	1800	710	1000	305	9510
12-Cover	47	49	92	200	3000	960	1200	510	750	388	6420
13-Case	47	44	94	210	2800	2100	2300	800	1300	395	9300
13-Cover	46	33	82	110	2100	680	910	440	610	271	4740

Sample No.1~6: instant-noodles containers; No.7~11: disposable plastic cups; No.12, 13: convenience-store lunch containers

4.86 ppb (平均 0.97 ppb), トリマーが^s 0.892~9.87 ppb (平均 4.34 ppb), 水の場合は, モノマーが^s 0.14~2.6 ppb (平均 1.02 ppb), ダイマーが^s 0.035~1.291 ppb (平均 0.44 ppb), トリマーが^s N.D.*~2.666 ppb (平均 0.33 ppb) の溶出が確認された。

浸出用液が *n*-ヘプタンのときのスチレンモノマーは, 3・2 回収率試験において, 回収率が低かったため定量は行わなかった。

なお, クロマトグラフ例を Fig. 1 に示す。

* N.D.: 0.025 ppb 未満

3・2 回収率試験

結果を Table 6 に示した。

n-ヘプタンによる *m*-1 の回収率は, 1.0% と低かった。これはスチレンモノマーが揮発しやすい物質である上に, *n*-ヘプタンとの相溶性が良い (*n*-ヘプタンの脂溶性が大きい) ことから, 濃縮行程において, *n*-ヘプタンの気化時の蒸気中にスチレンモノマーが取り込まれ, 揮散した可能性が高いと考えられる。これ以外の回収率は, 71.3~109.0% の範囲であった。

また, 各物質の繰り返し分析精度は, 相対標準偏差で 5~16% であった。

3・3 材質試験

結果を Table 7 に示した。

スチレンジイマーが 171~426 ppm (平均 308 ppm), スチレントリマーが 3260~12800 ppm (平均 7978 ppm) 検出された。

4 結 言

今回の分析において, 試料に用いたすべての PS 容器は, スチレンモノマー, ダイマー及びトリマーを含有しており, これらが浸出用液に溶出した。

溶出試験では, 浸出用液の脂溶性が高くなるほど高い溶出が認められ, *n*-ヘプタン, 20% エタノール, 水の順にスチレンジイマー, トリマーとも溶出量が多く, *n*-ヘプタンは 20% エタノール, 水に比べ, 数百から数十万倍の溶出量であった。また, スチレンモノマーについては, 20% エタノール及び水への溶出量に関して, 大きな差は認められなかった。

スチレンモノマーは, IARC において, 人に対しての発がん性を示す可能性があるとして評価 2B に属しており, またスチレンジイマー及びトリマーに関しては, 環境庁が外因性内分泌攪乱化学物質としてリストアップしている物質であり, 現在のところ, 人体に対する影響の詳細は明らかではないが, 今回の実験において, これらの物質が食品容器中に存在し, 溶出することが明確になった。

このことから, 今後, これら溶出物質が人体に与える影響の詳細について, その解明が待たれるところである。

文 献

- 1) 食品衛生法: 食品, 添加物等の規格基準第 128 次改正, pp. 7853~7891-3 (平成 10 年 11 月 25 日, 厚生省告示第 259 号)。
- 2) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 60, pp. 233~298 (1994)。
- 3) 環境庁: “外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル”, p. VI-1~VI-8 (1998)。

要 旨

食品用のプラスチック容器は食品衛生法の対象製品であり、特定成分についての溶出基準値はあるが、スチレンモノマー、ダイマー及びトリマーに関しては基準値の定めがない。しかし、スチレンダイマー及びトリマーは環境庁が外因性内分泌攪乱化学物質の調査対象としてリストアップしている物質の一つである。このため、日常的に使用されている食品容器からの溶出実態を把握するため、市販のカップめん容器（6検体）、使い捨てプラスチックカップ（5検体）及びコンビニ弁当容器（2検体）を試料として、各溶媒に溶出するスチレンモノマー、ダイマー（4物質）及びトリマー（5物質）を、GC/MSにより分析した。その結果、溶媒が *n*-ヘプタンの場合、ダイマーが 15.6～745 ppb、トリマーが 208～6110 ppb、20% エタノールの場合、モノマーが 0.11～1.5 ppb、ダイマーが 0.353～4.86 ppb、トリマーが 0.892～9.87 ppb、水の場合、モノマーが 0.14～2.6 ppb、ダイマーが 0.035～1.291 ppb、トリマーが N.D.～2.666 ppb 溶出した。また、材質中に含まれる量も分析したところ、ダイマーが 171～426 ppm、トリマーが 3260～12800 ppm 含まれていた。