報 文

油脂および脂肪性食品用合成樹脂製器具・容器包装の
蒸発残留物試験に関する考察河村 葉子^{*1} 和田 岳成^{2,3} 山口 未来¹ 六 鹿 元 雄¹Consideration of the Evaporation Residue Test for
Plastics Intended to Contact with Oils and Fatty FoodsYoko KAWAMURA^{*1}, Takenari WADA^{2,3}, Miku YAMAGUCHI¹ and Motoh MUTSUGA¹¹ National Institute of Health Sciences: 3-25-26 Tonomachi, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-9501, Japan;² Tama Laboratory, Japan Food Research Laboratories: 6-11-10 Nagayama, Tama-shi, Tokyo 206-0025, Japan;³ Present address: Japan Cargo Tally Corporation: 1-32-11 Ishiwara, Sumida-ku, Tokyo 130-0011, Japan^{*} Corresponding author

The Japanese Food Sanitation Act designates the evaporation residue test as a specification for plastics that intended to contact with foods. The test conditions and migration limits for oils and fatty foods were considered on the basis of the results obtained from the evaporation residue test according to the Japanese Act and the overall migration test into olive oil according to EN1186-2. The evaporation residue test was conducted using heptane at 25°C for 1 hour. The results of most samples were under 30 µg/mL although those of high impact polystyrene, polymethylpentene and polyvinyl chloride were found to be over 30 µg/mL. However, these results were within the acceptable range of the relaxed limits (240, 120, 150 µg/mL). Regarding the overall migration into olive oil, most plastics were under the determination limit at 60°C for 30 min. But the results for polyethylene, polypropylene and polyvinyl chloride were over 30 µg/mL at 95 and 121°C, which were higher than their evaporation residues. In other words, the existing test conditions and limits of the evaporation residue test could be used for testing plastics that come into contact with oils and fatty foods at lower temperatures. However, they are not adequate for evaluating some plastics that come into contact with oils and fatty foods at higher temperatures.

(Received February 5, 2019; Accepted May 13, 2019)

Key words: 合成樹脂製器具・容器包装 plastic intended to contact with food; 蒸発残留物 evaporation residue; 食品擬似溶媒 food simulant; 油脂および脂肪性食品 oil and fatty food; オリブ油への総溶出物 overall migration into olive oil

結 言

食品衛生法の食品、添加物等の規格基準では、食品用器具・容器包装の規格を定める。そのうち、蒸発残留物試験は器具・容器包装からの溶出物のうち主に揮発性が低い物質の総量を規定しており、個別規格が設定されている合成樹脂、ゴム、金属缶に設定されている^{*1}。欧州連合においても、食品と接触する合成樹脂製品にはoverall migration testという類似した総量試験を規定している^{*2}。

合成樹脂製品の蒸発残留物試験法は食品、添加物等の規格基準に記載されている^{*1}。その概要は、試料に浸出用液（溶出溶媒）を加え一定温度で一定時間放置し、得られた試験溶液を蒸発乾固、さらに105°Cで2時間加熱したのち、秤量により蒸発残留物量を求めるというものである。試験に用いる溶出溶媒は、使用対象食品に応じて一般食品は水、酸性食品は4%酢酸、酒類は20%エタノールというそれぞれの食品の擬似溶媒を使用する（Table 1）。一方、油脂および脂肪性食品（油性食品）では、油性食品そのものでしか溶出力が高いオリブ油などの植物油が最適の食品擬似溶媒であるが、植物油は難揮発性であるため蒸発残

^{*} 連絡先 kawamura@nihs.go.jp¹ 国立医薬品食品衛生研究所：〒210-9501 川崎市川崎区殿町 3-25-26² 一般財団法人日本食品分析センター多摩研究所：〒206-0025 東京都多摩市永山6-11-10³ 現所属 一般社団法人日本貨物検査協会：〒130-0011 東京都墨田区石原1-32-11^{*1} 厚生労働省、食品、添加物等の規格基準、https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=78334000&dataType=0&pageNo=1^{*2} EU, Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food, <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2011/10/oj>

Table 1. Migration conditions of evaporation residue test for plastics in Food Sanitation Law

Object food group	Migration solvent	Migration and time		Specification limit ($\mu\text{g/mL}$)
		Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time (min)	
General foods ($\text{pH}>5$)	Water	60 or 95*	30	30
Acidic foods ($\text{pH}\leq 5$)	4% Acetic acid	60 or 95*	30	30
Alcohol	20% Ethanol	60	30	30
Oil and fatty foods	Heptane	25	60	30**

* Use temperature is higher than 100°C .

** Polyethylene and polypropylene (use temperature $\leq 100^{\circ}\text{C}$), polyvinyl chloride: $150 \mu\text{g/mL}$, polystyrene: $240 \mu\text{g/mL}$, polymethyl-pentene: $120 \mu\text{g/mL}$

留物試験には使用できない。そこで、食品衛生法では代替溶媒としてヘプタンが使用されている。また、溶出温度は 60°C 、ただし試料の使用温度が 100°C を超えて水および4%酢酸を溶出溶媒とする場合には 95°C 、溶出時間はいずれも30分間と規定されている。しかし、ヘプタンを用いる場合には、使用温度にかかわらず 25°C 1時間の一段階のみである。さらに、規格値は $30 \mu\text{g/mL}$ 以下（試料の表面積 1 cm^2 につき 2 mL の溶出溶媒あたり）であるが、ヘプタンの場合には、ヘプタンの溶出力がオリーブ油より強いとして、ポリ塩化ビニル、使用温度 100°C 以下のポリエチレンおよびポリプロピレンでは $150 \mu\text{g/mL}$ 、ポリスチレンでは $240 \mu\text{g/mL}$ 、ポリメチルペンテンでは $120 \mu\text{g/mL}$ 以下に緩和されている^{1),2)}。

このように、わが国の蒸発残留物試験では、油性食品用合成樹脂に対して油性食品とは溶出力が異なるヘプタンを代替溶媒として使用するため、他の溶出溶媒とは異なる特別な溶出条件と規格値を設定している。しかし、代替溶媒としてヘプタンを使用すること、使用温度にかかわらず 25°C 1時間の溶出条件であること、規格値の大幅な緩和措置が設定されていることなどに関する根拠データは十分には示されていない。

一方、欧州連合では、overall migration testの溶出溶媒として蒸発が困難な植物油を使用できないことから、油性食品用合成樹脂にはoverall migration test into olive oil（オリーブ油への総溶出物試験）を規定している。この試験法は欧州標準規格 EN1186-2³⁾ に記載されており、オリーブ油への溶出による試料質量の減少をもとに総溶出物量を求める。ただし、溶出後試料には溶出に用いたオリーブ油が残存することから、オリーブ油を試料から抽出しGCで定量して残存オリーブ油量を求め、これで補正したものをオリーブ油への総溶出物量とする。

両者とも試料からの溶出物の総量試験であるが、蒸発残留物試験は残留物の乾燥時に 105°C 2時間の加熱を行うため、揮発性物質は揮散し、測定対象となるのは主に揮発性が低い物質である。一方、オリーブ油への総溶出物試験は溶出前後の試料質量差から求めるのですべての溶出物が測定対象となる。そのため、同じ溶出力の試験条件であっても蒸発残留物量のほうがやや少ない可能性がある。

また、食品衛生法では合成樹脂製品から溶出する有機物

の総量試験として過マンガン酸カリウム消費量が設定されているが、溶出溶媒が水のみであるため疎水性有機物は測定されない*¹⁾。そのため、油性食品用の蒸発残留物試験は、疎水性有機物も含めた総溶出物の指標となることが望まれる。

そこで、現行の蒸発残留物試験が合成樹脂製器具・容器包装から油性食品への溶出をどの程度反映しているか検証するため、食品衛生法の油性食品用合成樹脂の蒸発残留物試験と EN1186-2 に準じたオリーブ油への総溶出物試験を実施し、両者の結果を比較検討するとともに、蒸発残留物試験の溶出条件と規格値について考察したので報告する。

なお、本研究において EN1186-2 に準じたオリーブ油への総溶出物試験を実施したところ、試験法が煩雑で長時間を要し、有害な三フッ化ホウ素を用い、しかもばらつきが大きくなる傾向があるなどいくつかの問題点が見いだされた。そこで、この試験法の改良を試み、簡便で精度が高い植物油への総溶出物試験法を開発したので前報⁴⁾ において報告した。

実験方法

1. 試料

ポリエチレン (PE) は高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) およびエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) の4検体、ポリスチレン (PS) は一般用ポリスチレン (GPPS) および耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) の2検体、ポリプロピレン (PP)、ポリメチルペンテン (PMP)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ナイロン (PA)、ポリカーボネート (PC)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリエチレンナフタレート (PEN) およびメラミン樹脂 (MF) は各1検体の合計18検体を用いた。試料はフィルムまたはシート製品、ただしMFは成形品の湯呑茶碗である。各試料の厚さはTable 2に示した。

2. 試薬

ヘプタン：特級、関東化学(株)製

オリーブ油：日本薬局方試薬、(株)和光純薬工業製

サフラワー油：MP Biomedicals, Inc. 社製

Table 2. Test results of evaporation residue test for oils and fatty foods and overall migration test into olive oil

Sample	Sample thickness (mm)	Evaporation residue test		Overall migration test into olive oil		
		Heptane		Olive oil*		
		25°C/60 min		60°C/30 min	95°C/30 min	121°C/30 min
LDPE	0.6	14		<15	77	—
LLDPE	0.6	20		<15	110	—
HDPE	0.6	<5		<15	24	310
EVA	0.6	45		<15	—	—
PP	0.6	13		<15	24	120
GPPS	1	<5		<15**	<15	—
HIPS	3	230		<15	25	—
PVC	0.01	97		93	110	—
PMP	0.025	23		<15**	<15**	<15
PVDC	0.019	<5		<15	34	54
PET	0.6	<5		<15**	<15**	<15
PMMA	0.6	<5		<15**	<15	—
PA	0.025	<5		<15**	<15**	<15
PC	0.6	<5		<15**	<15**	<15
PVA	0.6	<5		<15**	<15**	<15
PLA	0.6	<5		<15	<15	—
PEN	0.6	<5		<15**	<15**	<15
MF	3	<5		<15	—	—

Unit: µg/mL

Determination limit: 5 µg/mL for evaporation residue test and 15 µg/mL for overall migration test into olive oil

LDPE: low density polyethylene, LLDPE: linear low density polyethylene, HDPE: high density polyethylene, EVA: ethylene vinyl acetate copolymer, PP: polypropylene, GPPS: general purpose polystyrene, HIPS: high impact polystyrene, PVC: polyvinyl chloride, PMP: polymethylpentene, PVDC: polyvinylidene chloride, PET: polyethylene terephthalate, PMMA: polymethylmethacrylate, PA: polyamide, PC: polycarbonate, PVA: polyvinyl alcohol, PLA: polylactic acid, PEN: polyethylene naphthalate, MF: melamine-formaldehyde resin

ヘプタデカン酸メチル：ガスクロマトグラフ用，Merck社製

三フッ化ホウ素メタノール錯体メタノール溶液：ガスクロマトグラフ用，含量14～15%，(株)和光純薬工業製

内標準溶液：ヘプタデカン酸メチル4 gをメタノールに溶解して200 mLに定容し，20 mg/mL内標準溶液とした。また，これをメタノールで希釈し2 mg/mLおよび0.2 mg/mL内標準溶液とした。

3. 蒸発残留物試験

1) 溶出試験

両面で約200 cm²になるように切断した試料に，表面積1 cm²あたり2 mLのヘプタンを加え，25°Cに設定した恒温水槽内に1時間静置し，試料を除去したものを試験溶液とした。MFは試料にヘプタンを満たして試験を行い，得られた蒸発残留物量は表面積1 cm²あたり2 mLとして換算した。

2) 蒸発残留物量の測定

試験溶液を減圧下で約10 mLまで濃縮後，質量既知のガラス製ビーカーに移し，水浴上で濃縮乾固した。このビーカーを105°Cに設定した恒温乾燥器で2時間加熱後，シリカゲルデシケーター中で1時間放冷して質量を測定し，ビーカーの質量差 a mgを求めた。これをヘプタンを用いた空試験値 b mgで差し引き蒸発残留物量とした。

蒸発残留物量 (µg/mL)

$$= (a - b) \times 1,000 / \text{試験溶液量 (mL)}$$

4. オリブ油への総溶出物試験

1) 予 試 験

同じ材質の試料を用い，内標準物質を添加せずに4.3)および4)の操作を行い，ガスクロマトグラム上の定量用ピークおよび内標準ピーク近傍に定量を妨害するピークが存在しないか確認した。PVC試料では，オリブ油定量用ピークのオレイン酸メチルの位置に妨害ピークが存在した。そのため，オリブ油をサフラワー油に変更してリノール酸メチルで定量することとし，以下に記載のオリブ油はサフラワー油と読み替えて試験を行った。

2) 溶出試験

① 溶出前試料質量：両面で約300 cm²になるように切断した試料を減圧デシケーターで保管し，経時的に試料を取り出して質量を測定した。3回以上連続して質量の増減が1 mg以内になるまでこの操作を繰り返し，最後の2回の平均値を溶出前試料質量 a mgとした。

② 溶出操作：オリブ油を用い60，95および121°Cで30分間溶出を行った。ただし，各試料の耐熱温度を超える温度や試料が変形した場合には試験をとりやめた。溶出温度が60または95°Cの場合は，表面積1 cm²あたり2 mLのオリブ油を試験温度に設定した恒温水槽内であらかじめ試験

温度に加熱し、恒量化した試料を入れて所定の時間静置した。溶出温度が121℃の場合は、密封できる容器に恒量化した試料と表面積1 cm²あたり2 mLのオリブ油を入れ、121℃ 30分間にプログラムした加圧加熱装置内に静置した。MFは試料にオリブ油を満たして試験を行った。

③ オリブ油の除去：試料は所定の溶出操作後直ちにオリブ油から取り出し、ろ紙の間に挟んで圧着し、表面に付着したオリブ油を除去した。さらに、ろ紙に挟んで重しをかけて静置する操作を、ろ紙にオリブ油が付着しなくなるまで繰り返した。

④ 溶出後試料質量：オリブ油を除去した試料を①と同様に操作し、溶出後試料質量 b mg を求めた。

3) 試料中の残留オリブ油の抽出

① PS, PMMA 以外の合成樹脂：溶出後質量を求めた試料を細切してソックスレー抽出器に入れ、受器に溶媒を150~200 mL 加えて15時間抽出を行った。抽出溶媒として、HDPE, PET および PLA はヘキサン、PVC および PVDC はジエチルエーテル、その他はアセトンを用いた。抽出液を採取したのち、新たに同一の抽出溶媒150~200 mL を加え、5時間ソックスレー抽出を行った。この操作をオリブ油の抽出が認められなくなるまで繰り返した。それぞれの抽出液（残留物が多い場合にはその一部）を減圧下で濃縮後、窒素気流下で乾固し残留物を得た。

② PS：溶出後質量を求めた試料を細切し、クロロホルムに溶解して一定量に定容した。この溶液を適宜分取し窒素気流下で乾固した。残留物をクロロホルム10 mL に溶解し、エタノール50 mL を徐々に滴下しポリマーを析出させた。析出物をろ紙ろ過し、ろ液を減圧下で濃縮後、窒素気流下で乾固し残留物を得た。

③ PMMA：溶出後質量を求めた試料をテトラヒドロフランに溶解して定容した。この溶液を適宜分取し、窒素気流下で乾固した。残留物をテトラヒドロフラン20 mL に溶解し、エタノール50 mL、次にヘキサン100 mL を徐々に滴下しポリマーを析出させた。析出物をろ紙ろ過し、ろ液を減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し残留物を得た。

4) 残留オリブ油量の測定

① 試験溶液の調製：3) で得られた残留物に、20 mg/mL 内標準溶液（GC-MS 測定の場合は2 mg/mL 内標準溶液）1 mL および0.5 mol/L 水酸化カリウム／メタノール溶液4 mL（PCは8 mL）を加え、還流冷却管を付けて沸とう水浴上で10分間加熱した。還流冷却管を通して三フッ化ホウ素メタノール錯体メタノール溶液5 mL（PCは10 mL）を加え2分間加熱したのち、還流冷却管を通してヘプタン10 mLを加え1分間加熱した。放冷後、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分間以上静置し、得られたヘプタン層を試験溶液とした。

③ 標準溶液の調製：オリブ油5 gをヘプタンに溶解し50 mLに定容したものを100 mg/mLオリブ油溶液とした。さらにヘプタンで希釈し、0.1, 1および10 mg/mL溶液とした。これらをオリブ油が1~50 mg（GC-MS 測定の場合

は0.01~4 mg）になるように分取し窒素気流下で乾固した。得られた残留物について②と同様に操作し、得られたヘプタン層を標準溶液とした。

④ GC 測定条件

装置：GC 6890N, Agilent 社製；カラム：DB-WAX (0.32 mm×30 m, 膜厚0.25 μm), Agilent 社製；カラム温度：50℃ (2 min 保持)→15℃/min 昇温→250℃ (5 min 保持)；注入方法：スプリット (1:50)；注入量：1 μL；注入口温度：250℃；キャリアーガス流量：ヘリウム, 2.5 mL/min；検出器：FID；検出器温度：230℃

⑤ GC-MS 測定条件

装置：GC 6890N, MS 5975, 以上 Agilent 社製；キャリアーガス流量：ヘリウム, 1.3 mL/min；イオン源温度：230℃；イオン化電圧：70 eV；イオン化法：EI；測定モード：SIM；測定質量数：オレイン酸メチル m/z 296, 265 および 222, リノール酸メチル m/z 294, 263 および 220, ヘプタデカン酸メチル m/z 284 および 241；その他の条件は④に同じ

⑥ 測定：試験溶液および標準溶液についてGCまたはGC-MSにより測定した。オレイン酸メチルと内標準物質のピーク面積の比からオレイン酸メチルを定量し、溶出後試料中の残留オリブ油量 c mg とした。ただし、PVCはオレイン酸メチルの代わりにリノール酸メチルを用いた。

5) 総溶出物量の算出

次式により総溶出物量を算出した。蒸発残留物量と合わせるため、表面積 S cm² あたり2 mLの溶液中の濃度とした。

$$\text{総溶出物量 } (\mu\text{g/mL}) = \{a - (b - c)\} \times 1,000 / (S \times 2)$$

実験結果および考察

現行の蒸発残留物試験が合成樹脂製器具・容器包装から油性食品への溶出をどの程度反映しているか検証するため、13種類の合成樹脂18検体を用いて食品衛生法の蒸発残留物試験とEN1186-2オリブ油への総溶出物試験を実施し、両者の結果を比較検討した。

1. 蒸発残留物試験

食品衛生法の蒸発残留物試験に規定される油性食品用合成樹脂の溶出条件に従い、ヘプタンを用いて25℃で1時間の溶出試験を行い、得られた蒸発残留物量をTable 2に示した。

合成樹脂18検体中11検体で、蒸発残留物量は定量限界の5 μg/mL未満であった。また、残留物量が定量された7検体中LDPE, LLDPE, PP, PMPの4検体では、一般の蒸発残留物の規格値である30 μg/mL以下であった。EVA, HIPS, PVCの3検体は30 μg/mLを超えていたが、それぞれの緩和された規格値240, 120, 150 μg/mL以下であった。このように今回用いた試料はいずれも食品衛生法に適合していた。

2. オリーブ油への総溶出物試験

オリーブ油への総溶出物試験は、EN1186-2に準じて実施した。溶出溶媒にはオリーブ油とサフラワー油を用いた。これらの植物油は油性食品の一つであり、その中でも溶出力が強いことから、油性食品の擬似溶媒としてふさわしいと考えられる。

また、溶出温度は、蒸発残留物試験の油性食品以外の溶出温度に準じた60および95℃、それにレトルトによる加圧加熱を想定した121℃を加えた3段階とし、溶出時間はいずれも30分間とした。ただし、溶出温度が試料の耐熱温度を超えたり、試料が変形した場合には、EN1186-2に従い試験を実施しなかった。また、溶出量が定量限界未満であった場合には、それより低い溶出温度における溶出量も定量限界未満とみなした。それらの結果をTable 2に示した。

オリーブ油への総溶出物量は、60℃ 30分間の溶出条件で18検体のうち17検体が定量限界の15 µg/mL未満であった。これらの試料のうちGPPS、PMP、PET、PMMA、PA、PC、PVA、PLA、PEN、MFの10検体では、試験を行ったいずれの条件においても定量限界未満であり、耐熱温度または推奨温度以下であれば油脂と接触して使用しても溶出物はほとんどないことが示された。

一方、PE、PP、HIPSおよびPVDCでは、試験温度が95℃に上昇すると溶出量が増加し、121℃ではさらに増加した。中でもHDPEでは121℃ 30分間で310 µg/mLという高い溶出量が見られたが、この条件がHDPEの耐熱温度付近であったためと考えられた。また、PVCでは60℃ 30分間で93 µg/mLの溶出が見られたが、95℃ 30分間でも110 µg/mLとほぼ同程度であった。

3. オリーブ油への総溶出物量をもとにした現行の蒸発残留物試験の検証

現行規格の油性食品用合成樹脂の蒸発残留物試験について、オリーブ油への総溶出物量をもとに検証を行った。

PEは多くの種類が存在するが、今回は代表的なHDPE、LDPE、LLDPE、EVAの4種類を用いた。ヘプタン25℃ 1時間の蒸発残留物量は定量限界未満～45 µg/mLと様々であったが、オリーブ油60℃ 30分間ではいずれも定量限界未満であり、ヘプタン25℃ 1時間の方が同等かより高い溶出力であることが示された。しかし、オリーブ油95および121℃ 30分間の溶出量はヘプタン25℃ 1時間よりもはるかに高かった。蒸発残留物には揮発性物質が含まれないので、同じ溶出力であっても溶出物の成分によってはオリーブ油への総溶出物量より蒸発残留物量の方が低くなることがある。しかし、PEに残存する揮発性物質はそれほど多くないことが報告されており⁵⁾、現行の溶出条件ではPEの高温使用に十分な対応ができていない可能性が示された。

また、食品衛生法では製品の使用温度が100℃以下の場合、PEの規格値は150 µg/mLと5倍緩和される。確かにEVAではヘプタン25℃ 1時間の方が高い溶出力を示した

が、汎用樹脂のLDPE、LLDPE、HDPEではオリーブ油60℃ 30分間は同等、95℃でははるかに低く、規格値を緩和する根拠は見いだせなかった。

PEと同一の規格であるPPにおいても、ヘプタン25℃ 1時間の蒸発残留物量はオリーブ油60℃ 30分間と同等であったが、95および121℃の溶出量と比較するとはるかに低かった。PPに残存する揮発性物質もそれほど多くないことから⁶⁾、現行の溶出条件はPPの高温使用に十分な対応ができておらず、100℃以下の使用での規格値緩和の根拠も見いだせなかった。

PSについては、ホモポリマーであるGPPSとゴムを添加して衝撃性を高めたHIPSの2種類について試験を行った。オリーブ油ではHIPSにおいて95℃ 30分間で25 µg/mLの溶出が見られたのみで溶出量は低かった。一方、ヘプタン25℃ 1時間では230 µg/mLという極めて高い溶出量を示し、PSの規格値を240 µg/mLに8倍緩和した妥当性が示された。しかし、GPPSでは両試験法の溶出力はほぼ同等であり規格値を緩和する必要性は見いだせなかった。

PVCではヘプタン25℃ 1時間とオリーブ油60および95℃ 30分間の溶出量はほぼ同じであった。規格値は150 µg/mLと5倍緩和されているが、現行規格の溶出条件の方がオリーブ油よりも溶出力が強いという根拠は見いだせなかった。

PMPはオリーブ油では121℃ 30分間でも溶出が見られなかったが、ヘプタン25℃ 1時間で23 µg/mLの溶出が見られ、規格のヘプタンの溶出力がオリーブ油より強いことが示された。オリーブ油で定量限界未満であることから何倍の差であるか特定できなかったが、規格値の緩和は支持された。

PVDCでは、ヘプタン25℃ 1時間の蒸発残留物量とオリーブ油60℃ 30分間の溶出量はいずれも定量限界未満であり、ほぼ同等の溶出力と考えられた。しかし、オリーブ油95および121℃では溶出が見られ、規格の溶出条件では高温使用に不十分な可能性が示唆された。

PET、PMMA、PA、PC、PVA、PLA、PENおよびMFの8樹脂では、ヘプタン25℃ 1時間の蒸発残留物量は定量限界未満で、オリーブ油試験でも使用温度に対応した60～121℃ 30分間ですべてが定量限界未満であった。すなわち、これらの樹脂は蒸発残留物試験とオリーブ油試験の結果はよく一致しており、現行溶出条件に特に問題はないと考えられた。

4. 蒸発残留物試験の問題点

現行の蒸発残留物試験では、油性食品用合成樹脂の溶出溶媒としてヘプタンを使用している。ヘプタンの溶出力は同じ溶出温度であれば一般にオリーブ油よりも高い。そのため、試験温度を25℃と低く設定して溶出力を抑えている。この溶出条件は、今回試験を行ったすべての合成樹脂でオリーブ油60℃ 30分間と同等かそれ以上の溶出量であり、この使用温度では妥当な溶出条件と判断された。

しかし、PE、PPおよびPVDCでは、95や121℃でのオ

リブ油への溶出量は蒸発残留物量よりはるかに高く、規格の溶出条件では不十分であった。油性食品においても一般食品や酸性食品と同様に、高温で使用する場合には高い試験温度を設定して溶出量の増加に対応させる必要がある。また、試験温度が実際の使用温度と乖離している場合には、合成樹脂や添加剤の流動性、溶解性などが異なるため溶出物の内容が変わってくる可能性もある。

一方で、HIPSではヘプタンによる蒸発残留物量がオリブ油95℃よりも9倍以上高くなったことから、規格値における8倍の緩和措置も妥当と考えられた。しかし、必要性がないGPPSまで規格緩和したため、GPPSで蒸発残留物が30 µg/mLを超えていても規格に適合することになり、不良な製品を見逃す可能性がある。

以上のことから、油性食品の蒸発残留物試験の溶出溶媒としては、ヘプタンよりも溶出力が弱く、植物油の溶出力に近いものを選択することが望ましい。そうすれば、実際の使用温度に近い試験温度を設定することができ、使用温度に合わせて試験温度を数段階設定することができる。また、規格値の緩和も不要となるか係数を下げることができる。

すべての合成樹脂に適した溶出溶媒が見いだせなければ、それぞれの合成樹脂に適したものを選択する必要がある。GPPSとHIPSのように食品衛生法では1種類の樹脂とされていても、溶出量が大きく異なる場合には別に設定することも考慮するべきであろう。

結 論

食品衛生法で定める油性食品用合成樹脂製品の蒸発残留物の溶出条件と規格について、EN1186-2に記載されたオリブ油への総溶出物量をもとに検証を行った。その結果、多くの合成樹脂では蒸発残留物量は使用温度におけるオリブ油への総溶出物量と同等かやや高く、規格の溶出条件は妥当と考えられた。しかし、汎用性が高いPE、PPおよびPVDCでは、高温において蒸発残留物量よりもオリブ油への総溶出物量が高く、規格の溶出条件では対応が不十分である可能性が示唆された。また、規格値の緩和についても、EVA、HIPS、PMPでは妥当と考えられたが、それ以外の樹脂では妥当性が見いだされなかった。

蒸発残留物試験で油性食品用合成樹脂の溶出量を正しく評価するために、溶出溶媒をヘプタンよりも溶出力が弱く植物油の溶出力に近い溶媒に変更することが望まれる。それにより、使用温度に近い複数の試験温度を設定することができ、実際の油性食品への溶出量に近い蒸発残留物量を得ることが可能となる。また規格試験の溶出力が強すぎることによる規格値緩和も抑えることができる。今後、合成樹脂毎に最適な溶出溶媒を見だし、油性食品への溶出傾向を正しく判断できる溶出条件を確立することが望まれる。

謝 辞

本研究の一部は厚生労働科学研究費H19-食品-一般-018により実施した。試料の一部を提供いただいたポリオレフィン等衛生協議会、塩化ビニリデン衛生協議会、ならびに分析にご助力いただいた元日本食品分析センターの渡辺(古川)由佳子氏に深謝いたします。

文 献

- 1) Irimura, K. The amendment of regulations on Food Sanitation Law. *Shokuhin Eisei Kenkyu*, **29**, 647-669 (1979).
- 2) Murakami, T. The amendment of the specification of Plastic Packages. *Shokuhin Eisei Kenkyu*, **32**, 351-388 (1982).
- 3) European Committee for Standardization, EN 1186 Materials and articles in contact with food stuffs —Plastics (2002).
- 4) Nakanishi, T., Kawamura, Y., Joichi, K., Watanabe, Y., Sugimoto, T., Abe, Y., Mutsuga, M. Establishment of test methods for overall migration test into vegetable oil applied to food contact materials intended to contact with oil and fatty food. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci.)*, **59**, 193-199 (2018).
- 5) Kawamura, Y., Watanabe, K., Sayama, K., Takeda, Y., Yamada, T. Simultaneous determination of polymer additives in polyethylene by GC/MS. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci.)*, **38**, 307-318 (1997).
- 6) Kawamura, Y., Yonezawa, R., Maehara, T., Yamada, T. Determination of additives in food contact polypropylene. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci.)*, **41**, 154-161 (2000).