ガス殺菌剤の衛生化学的研究 (第3報)

包装材料に対するプロピレンオキシドの残留

(昭和 45 年 3 月 20 日受理)

平 島 孝 正^{*1} 小 熊 崇^{*1}
細 貝 祐 太 郎^{*2} 藤 井 清 次^{*2}

Studies on Gaseous Antimicrobial Agent (III)

Determination of Propylene Oxide Residue in Food Wrappings and Containers

Takamasa HIRASHIMA, Takashi OGUMA, Yutaro HOSOGAI and Seiji FUJII

(^{*1} Showa Tansan Co., Ltd: 1-3-28, Mita, Minato-ku, Tokyo;

^{*2} Tokyo College of Pharmacy: 4-600, Kashiwagi, Shinjuku-ku, Tokyo)

Residues of propylene oxide in food wrappings and containers fumigated with its vapor were determined by means of gas chromatographic method.

Results are shown in the Table 1.

The residue was probably caused by being dissolved in the various plasticizers contained in plastic food wrappings and containers or being absorbed on the surface of wood materials.

(Received March 20, 1970)

まえがき

紙, プラスチック製品などの食品包装材料あるいは医療器具類の殺菌方法には放射線照射法¹⁾ エポキシドガスによるくん蒸法などがある。しかし, これらの方法の実施に際しては種々の問題がある。すなわち, 放射線殺菌の場合はその照射設備などの点で必ずしも普遍的でないばかりでなく, さらに, プラスチックの材質によっては重合を起こすもの, あるいは分解してガスを発生するものなどがあり, 成分ごとに異なった変化をうけることが知られている²⁾。

一方, エポキシドガスによるくん蒸法では放射線照射法にくらべてはるかに簡便であるが, 殺菌ガスの残留が衛生上重要である。

すなわち, 医療用プラスチックに適用したときの残留ガスによる溶血性の報告³⁾ があり, その原因として, 塩化ポリビニル中の可塑剤への溶解をあげ, 一連のフタル酸エステルに対する殺菌ガスすなわちエチレンオキシドの溶解度を測定し, 可塑剤の濃度とエチレンオキシドとの吸着量の関連性について実験が行なわれた。そして, さらにジオクチルアジペートなど 6 種類の各種の可

塑剤に対するエチレンオキシドの溶解度についても実験が行なわれた。これらの実験は対象試料の種類も少なく, 広範囲なプラスチック包装材料あるいは合成樹脂製容器を対象とし, 殺菌ガスでくん蒸処理した場合のガスの残留, さらにその経時間的変化については報告が知られていない。

著者らはこれらを解明するために試料として実際によく使用されているプラスチック包装フィルム, プラスチック容器, さらに紙, 木製品などをえらび, エチレンオキシドより殺菌ガスとしては毒性の少ないプロピレンオキシドによるくん蒸処理を行ない, その残留および経時的变化を測定し知見をえたので報告する。

実験方法

1. 試料 (くん蒸対象物)

高圧および低圧ポリエチレン, ポリプロピレン, 無可塑塩化ビニル, 防湿セロファン, 塩化ビニリデン, 塩酸ゴム, アセテート, 三酢酸セルロース, ポリカーボネート, ポリビニルアルコール, ポリエチレンテレフタレート, ナイロンなどの包装用フィルム, メラミン, 尿素, スチロール, 石炭酸, 塩化ビニル, ポリプロピレン, ポリエチレンの各合成樹脂製容器, 硫酸紙, 紙コップ, 経木, コルク, ゴム管など42種類を使用した。

^{*1} 昭和炭酸(株): 東京都港区三田 1-3-28

^{*2} 東京薬科大学: 東京都新宿区柏木 4-600

なお、包装用フィルムは日本包装タイムス社発行の包装用フィルム加工紙見本集に収載のものを使用した。また、これ以外の試料は市販品を使用した。

2. 殺菌方法

あらかじめ所定の温度に保持された内容積 40 L のステンレス製ガス殺菌装置に試料を入れ、真空ポンプで 60 mmHg まで減圧にした後、ゲージ圧で 1 気圧となるまでプロピレンオキシドと二酸化炭素の混合ガス (20 : 80) を送入した。ついで一定時間経過後、再び 60 mm/Hg まで減圧し、滅菌された清浄空気を送入して常圧に戻した後試料を取り出し、ガスクロマトグラフィーにより前報⁵⁾の分析条件でその残留量を測定した。なお、残留量の多かった試料については室温に 3 時間放置後ふたたびその残留量を測定した。

3. 実験結果および考察

試料をくん蒸処理ののち直ちにガスクロマトグラフィーによってその残留量を測定した。

その結果は Table 1 のとおりである。

一般にプラスチック類の製造にさいし、添加剤の使用されるものとして、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニルなどがあり、各種の安定剤、可塑剤が利用されている。これらの溶出は食品衛生上からも重要であり種

々検討がなされている。本実験の結果からみて、ガスの残留量の多かったものには、これらのプラスチック類が含まれており、すでに文献でも塩化ポリビニル中の可塑剤にガスが溶解残留することが報告⁶⁾されている。

すなわち、残留の多かった高圧ポリエチレンは他の高圧ポリエチレンにくらべて乳白色不透明厚手、表面に印刷のあるもので、まったく残留の無かった透明な高圧ポリエチレンと製法が相違していることが残留の原因と考えられる。しかし、残留したプロピレンオキシドは 3 時間後には無くなった。なお、ポリエチレン製容器の蓋の場合は 3 時間の放置によっても残留量は約十分の程度に減少しただけで残留量が 0 とはならなかった。この原因は前者はフィルムであり後者は樹脂であることに起因するものと考えられる。

ポリプロピレンの場合はフィルム、容器とも残留は認められなかった。

硬質塩化ビニルの場合はフィルムと樹脂を比較した場合フィルムに残留が多かったが、両者とも 3 時間の放置によって残留量は約半分程度しか減少しなかった。一方、可塑剤を含まない塩化ビニルでもガスの残留が認められたことは安定剤への残留ではないかと考えられる。

つぎにセロファン類では、防湿処理がなされたものに

Table 1. Residues of Propylene Oxide in Fumigated Food Wrappings and Containers

Sample	Propylene Oxide, found (ppm)		Sample	Propylene Oxide, found (ppm)	
	Immediately	After standing 3hr		Immediately	After standing 3hr
Koatsu-polyethylene film	0		Polyvinyl alcohol film	0	
"	0		"	0	
"	0		Nylon film	3773	2800
"	1640	0	Aluminum foil (laminated)	18	0
Komitsudo-polyethylene film	0		Aluminum case	0	
"	0		Paper case	533	trace
Polypropylene film	0		Urea-resin case	0	
"	0		Phenol-resin case	0	
"	0		Melamine-resin case	0	
"	0		Polypropylene case	0	
None plasticizer vinylchloride film	1651	580	Rigid vinylchloride case	306	126
Rigid vinylchloride film	2400	1190	Polyethylene lid	1841	188
Damp-proof cellophane film	174	0	Polystyrene lid	409	0
"	364	0	Paper cup	2191	43
Cellophane film	trace	0	Paper napkin	62	0
Vinylidenechloride film	2752	1048	Parchment paper	0	
Rubber hydrochloride film	4364	231	Wood chopsticks	10529	4175
Acetate film	13771	2727	Kyogi (Wood shavings)	9160	1520
Tri-acetic acid cellulose film	22655	6261	Cork	1652	300
Polycarbonate film	3120	1451	Gum tube	9265	1333
Polyethylene terephthalate film	0				

残留があり、さらに硝化綿系片面防湿のものでは多かった。この現象は同じセルロースを原料とするアセテート類にも見られ、アセテートとアセチル基の多い三酢酸セルロースでは後者にとくに残留が多かった。しかし、これらの製造には安定剤は通常使用されないで、残留の原因はアセチルセルロースにガスが溶解して残留したものと考えられる。この場合、3時間の放置によっても残留量はそれほど減少しない。

その他のプラスチック類で残留のあったものにポリカーボネート、塩化ビニリデンなどがあるがその原因は前記のプラスチック類の場合と同様に考えられる。

なお、残留のまったく認められないプラスチックはポリプロピレン、ポリビニルアルコールおよびポリエチレンテレフタレートフィルム、尿素、フェノール、メラミンおよびポリプロピレン樹脂であった。

つぎにアルミはくの場合はラミネートしたものにわずかな残留があったが、これはラミネートしたフィルムに残留したためと考えられる。

紙製品の場合、残留の最も多かったものにコップ、容器などがある。これらには通常防水加工処理がなされているので、それらの薬剤に溶解残留したものと予想される。しかし、これらの残留も3時間の放置でほとんど無くなった。

つぎに、木製品の割パシ、経木、コルクなどに対する残留であるが、これらにはプラスチック類のように各種の薬品類が添加使用されていることは考えられず、その原因は表面への吸着あるいは水分、油類などへの溶解と

思われる。そして、3時間後の残留もかなり多いのでこの点について留意しなければならないと考える。

なお、ゴム管、塩酸ゴムなどにも残留が多いので木製品と同様なことが考えられる。

以上、プラスチックフィルム、樹脂、木製品およびゴム類に対してプロピレンオキシドによるくん蒸結果について考察したが、ガスを排気する操作が本実験では1回だけであるので、この操作をくりかえし行なうか、あるいは加温のままで連続排気操作によって残留量を減少させることも可能と考えられる。実用に際してはこれらの点に十分注意することが必要であろう。

この報文の要旨は第18回日本食品衛生学会学術講演会で発表した。

文 献

- 1) 佐藤健二, 伊藤宣夫, 岡 充: 衛生化学 **13**, 277, 281 (1967); **14**, 225 (1968).
堀部 隆, 菊池 寛, 伊東 宏: 衛生試験 **84**, 73 (1966).
- 2) W. Mehringer: Fette Seifen Anstrichmittel **71**(6), 516 (1969).
- 3) R. K. O'Lary, W. J. Guess: J. Pharm Sci. **57**(1), 12 (1968).
- 4) W. J. Guess, A. B. Jones: Am. J. Hospital Pharm. **26**(3), 180 (1969).
- 5) 小熊 崇, 細貝祐太郎, 藤井清次, 川城 巖: 食衛誌 **9**, 395 (1968).