

5. プラスチック製食品容器のPCB含量 及びその溶出量調査について

久保田 寿々代

まえがき

近來稀な理想的化学物質として、コンデンサーオイル、トランスオイル、感光紙、塗料、農薬の展着剤、プラスチックの可塑性等に広く使用され、産業、経済の発展に大きく貢献してきたPCBが、そのすぐれた独自の化学的特性ゆえに、通常の廃棄方法では分解されず、非意図的に自然環境に流出し、それが広域に広まり、現在では地球規模にまで進行していることは周知のとおりである。我が国においても各方面の分析結果から食品等の二次汚染が次々に発表され、これに対処するため昨年8月、食品中に残留するPCBの暫定的規制値がきめられた。しかし魚介類、牛乳、肉類等については数多い報告があるが、食品容器についての報告はその数が少ない。

そこでプラスチック製食品容器に含有されているPCBの実態を把握し、更にこれが食品中に溶出するか否かを経時的に調査実験したので報告する。

実験方法

1 試料	材質
(1) マヨネーズ容器	ポリエチレン樹脂
(2) (イ) トマトケチャップ容器	ク
(ロ) トマトケチャップ容器	ク
(3) ソース容器	塩化ビニール樹脂
(4) 天ぷら油容器	ポリエチレン樹脂
(5) 弁当箱	ポリプロピレン樹脂
(6) バター容器	スチロール樹脂
(7) お椀	メラミン樹脂
(8) 水筒	ポリプロピレン樹脂
(9) 醤油容器	塩化ビニール樹脂
(10) つけもの桶	
(11) つけもの用押しふた	圧縮発泡スチロール樹脂

2 装置及び条件

- (1) 赤外分光光度計 (I. R. G型日本分光工業KK)
- (2) ガスクロマトグラフ
電子捕獲型検出器 (ECD, 柳本 G-800 E 型)
- i Column : 2% DEGS (0.5% H₃PO₄)
Chromosorb W (60~80 mesh)

2 m Glass, 内径 3 mm

Temp. 200°

Injection, Detector Temp. 242°

Carrier Gas N₂ 1 kg/cm²

Applied Volt. Pulse 15V

Chart Speed 10 mm/min

- ii Column : 2% OV-17, Chromosorb W
(60~80 mesh)

以下 i に同じ。

3 操作

上記12検体のうち、フィルム状のものはそのまま、厚みのあるものは鱗片状に剥離して、2枚の岩塩板にはさみ、赤外線吸収スペクトルによりその材質を同定した。

別に細切又は粉碎した試料 2 g を三角フラスコに秤取りし、1 Nエタノール製水酸化ナトリウム 50 ml を加え、還流冷却器を付して沸とう水浴上で1時間、おだやかに加熱する。冷後、グラスフィルターでろ過し、次いでフラスコ、グラスフィルター上の残渣を n-ヘキサン 20 ml、エタノール 20 ml で洗じようし、洗液はろ液と合し分液ロート中に移す。以下厚生省環境衛生局食品化学課第385号による容器包装中のPCB分析法に準拠して、抽出、濃縮、クリアップ、濃縮を行ない試験溶液を調製し、これをECDガスクロマトグラフに注入して、現出したピーク形状に最も類似したパターンを示す標準物質(この場合 KC 300)で標準溶液を作り、試料と一致するピーク高の和で検量線を作成し、この検量線から試料中のPCBを定量した。更にPCBが検出された試料については、硬質ガラス管内に五塩化アンチモンと共に封入し、220°Cの電気炉中で3時間加熱反応させ、完全クロール化を行ない、十塩化ビフェニールとして確認した。その結果を表1に示す。

4 溶出試験

さきのPCB含量の定量試験でPCBが検出された7検体について溶出試験を試みた。試料はすべて非煮沸性容器であるが、中に入れる食品は高温のもの、pHの相違するもの、塩分含量の多いもの、液状のもの、固態のもの等多種多様であり、その用途に応じての溶出量試験は不可能なものもあるため、一応一律に常温で4%酢酸

図 1 合成樹脂の赤外吸収スペクトル

上から メラミン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチロール、塩化ビニール

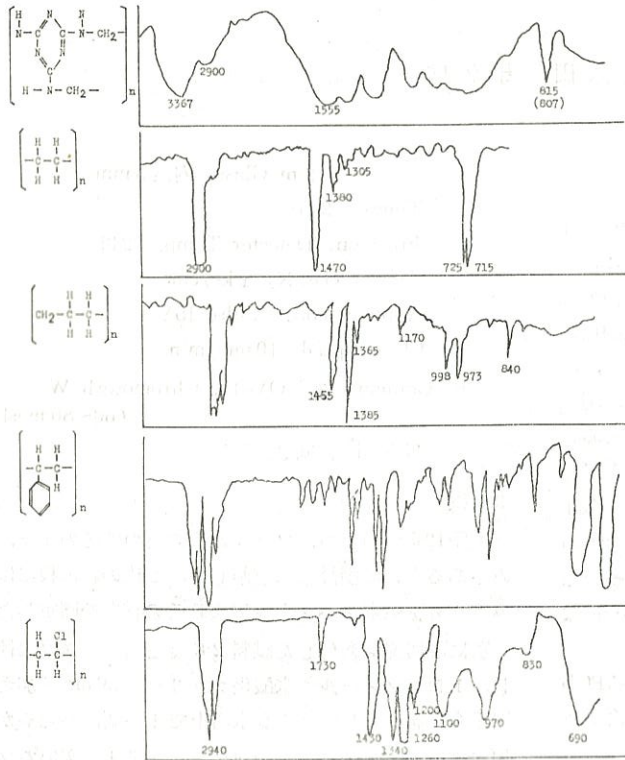


図 2 溶出試験における GC パターン (第 2 週目)

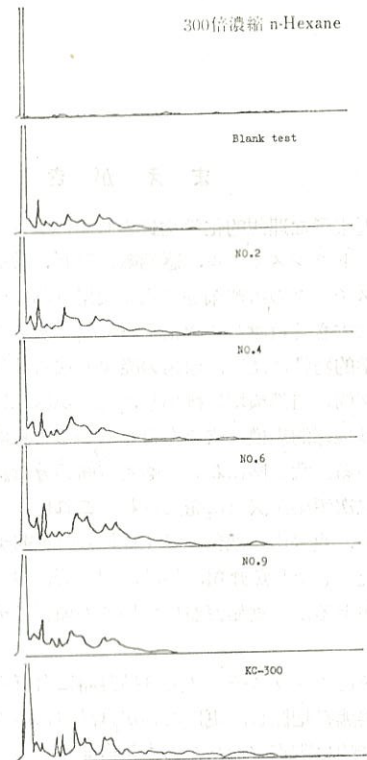


表 1 食品容器中の PCB 含量 (ppm)

No.	検 体	材 質	PCB含量	標準物質
1	マヨネーズ器	ポリエチレン樹脂	0.7	KC-300
2	トマトケチャップ容器	〃	3	〃
3	〃	〃	nd	〃
4	ソース容器	塩化ビニール樹脂	0.5	〃
5	天ぷら油容器	ポリエチレン樹脂	0.2	〃
6	弁当箱	ポリプロピレン樹脂	0.8	〃
7	バター入れ	スチロール樹脂	nd	〃
8	お 椀	メラミン樹脂	nd	〃
9	水 筒	ポリプロピレン樹脂	nd	〃
10	醤油容器	塩化ビニール樹脂	0.5	〃
11	つけもの桶	圧縮発泡スチロール	0.5	〃
12	つけもの押しふた	〃	nd	〃

表 2 4%酢酸による終時的溶出量 (ppm)

No.	第 1 週	第 2 週	第 3 週	第 4 週
1	nd	nd	nd	nd
2	0.005	0.007	0.009	0.009
4	0.004	0.005	0.005	0.005
5	nd	nd	nd	nd
6	0.009	0.010	0.012	0.012
10	nd	nd	0.001	0.001
11	nd	0.001	0.001	0.001

Blank test 値 0.0008 ppm

をみだし、1週、2週、3週、4週目の溶出量を、その浸出液各50 mlについて定量した。その結果は表2のとおりである。

又、これと平行して硬質ガラス製の三角フラスコに4

%酢酸をみだし、試料と同様に操作し、Blank testを行なったところ、図2に示す如く、浸出液と全く同一パターンのクロマトグラフを得た。なお且、このパターンのピーク高の和は4週目まで殆んど変化がなかった。そこで試験操作の過程で使用した試薬について検討した。先づ溶媒のn-ヘキサンは、300倍に濃縮したものからPCBの形態を示すピークは殆んど認められなかった。次いで4%酢酸をアルカリ分解後、試料と同様処理したものからはPCB形態ピークが現出した。そこで4%酢酸をアルカリ分解せず溶媒抽出からの操作を行なったものからは認められなかった。従って原因物質は1N-アルコール製水酸化ナトリウムであることが推察されたため、更

にアルコールについて検討し、ピークが認められないことを確認した。よって Blank test における微量の PCB 様物質は、水酸化ナトリウムに起因することが判明された。

考 察

プラスチック製食品容器について PCB の含量試験を行なったところ、12検体中7検体から KC-300のパターンに酷似する PCB が検出された。

PCB 検出の7検体について、食品への溶出という観点から、4%酢酸をみだし1週、2週、3週、4週目までの溶出量を測定したところ、殆んど溶出されていないか、又は僅かに溶出されたものでも、PCBの数値化の限度である0.01 ppmよりはるかに小さい数値であった。

又、Blank tert における微量の PCB 様物質 (KC-

300) について、使用した試薬、即ちn-ヘキサン、4%酢酸、アルコール、水酸化ナトリウムについて検討したところ、水酸化ナトリウムに起因するものであることが判明した。

なお、プラスチック材質と PCB 含量、プラスチック材質と PCB 溶出量の相関関係は認められなかった。

文 献

- 1) PCB 分析研究班：分析方法に関する研究
- 2) 能勢憲英：食品衛生学雑誌 14 (1) 18~24 (1973)
- 3) 近 寅彦：食品衛生研空 23 (5) 111 (1973)
- 4) 中司 清：塩ビ食品衛生会報 7 (2) (1970)
- 5) 道口正雄：環境 2 (5) 30~35 (1972)
- 6) 藤原邦達：ク 2 (5) 36~40 (1972)
- 7) 日本食品衛生協会：食品の容器包装用プラスチックの衛生