

食品用プラスチック中の溶出物における ポリマー / 食品分配係数とオクタノール / 水分配係数の関係について

尾崎麻子

はじめに

我々の生活の中で欠かすことのできないプラスチックは、タッパー、ラップ、トレイ等の食品用途に多く使用されている。プラスチック自体が化学物質を重合させたものであり、さらに光や熱から劣化を防ぐ酸化防止剤や紫外線吸収剤、色をつけて美しく見せ、目盛りなどを記して機能性を与える顔料、プラスチックを柔軟にして使いやすくする可塑剤など、様々な化学物質が添加されている。これらが食品に移って私たちの健康を害することを防ぐため、一定量以上の化学物質が溶出しないように規制されている。その際、実際の食品を使って溶出試験を行うのは分析においても食品の選択においても難しいことから、食品を模倣した食品擬似溶媒(水、4%酢酸、20%エタノール等)を用いて試験が行われる。

ヨーロッパ連合(EU)では、プラスチックを製造する際に使用してもよいとして 800 を超える化学物質をリストアップし、必要に応じて使用量や溶出量の制限を定めている。アメリカ(FDA)でも同様にこのようなポジティブリストが作成されている。一方、日本ではポジティブリストが定められておらず、業界が国の基準を補完するかたちで自主基準としてポジティブリストを作成している。これら全ての化学物質について溶出試験を行い、安全性を確認するには膨大な時間・労力・費用がかかり、現実的ではない。

プラスチックから食品への化学物質の移行には、プラスチックの材質、添加物等の物理化学的特性、材質中濃度、拡散係数、温度、時間等の様々な要素が関与している。その中で、化学物質の物理化学的特性の中で最も重要な特性の1つであるオクタノール/水分配係数(Log Pow)に注目した。Log Pow は物質の親水性・疎水性を判断する基礎的な数値であり、医薬品の吸収率や生物学的利用能、薬物受容体との疎水的相互作用のモデル化、土壌や地下水での移動予測な

どに利用されている。化学物質を規制する法律等でも参考とされる数値とされ、コンピュータで計算して求めることもできる。また、化学物質がプラスチックから食品擬似溶媒へ溶出する際に用いる分配係数 $K_{\text{ポリマー/食品}}$ ($K_{P,F}$) は、化学物質が“プラスチックと相性が良いか、食品擬似溶媒と相性が良いか”という性質を示す数値であり、 $K_{P,F}$ が 1000 であれば化学物質がプラスチックと相性がよい、すなわち溶出しにくく、 $K_{P,F}$ が 1 であれば非常に食品擬似溶媒へ溶出しやすいということを示している。

そこで、食品擬似溶媒を用いて溶出試験を行い、添加物等の Log Pow とプラスチック/食品擬似溶媒の分配係数 $K_{P,F}$ との関係について検討し、プラスチックや添加剤の種類により溶出量の概算が可能であるか検討を行った。

低密度ポリエチレンを用いた検討

食品用プラスチックとして最も汎用されている低密度ポリエチレン(LDPE)から検討を開始した。LDPE は、耐熱温度が 80 ~ 90 であることから高温下での使用には制約があるが、透明で柔軟性に富んでいることから、フィルムや袋のほか、マヨネーズ、ケチャップ等の軟質性の容器など常温もしくは低温で流通される食品に多用されている。検討する添加剤等の化学物質としては、酸化防止剤である Irganox 1076 や Irgafos 168、可塑剤であるフタル酸エステル類、紫外線吸収剤である Chimmasorb 81、モノマーであるスチレン等、広範囲の Log Pow(0.36 ~ 18.08)を持った計 15 物質とした。なお、これらの対象物質は留学先であるフラウンホーファー・プロセス工学・包装研究所が欧州委員会(EU)資金によるプロジェクトの責任機関として 2003 ~ 2006 年に行った Food Migrosure プロジェクト(プラスチック中の添加剤等が食物にどれくらい溶出するかを決定するための数学的なモデルの考案)において検討に用いられたも

大阪市立環境科学研究所

〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34

Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences

8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026, Japan

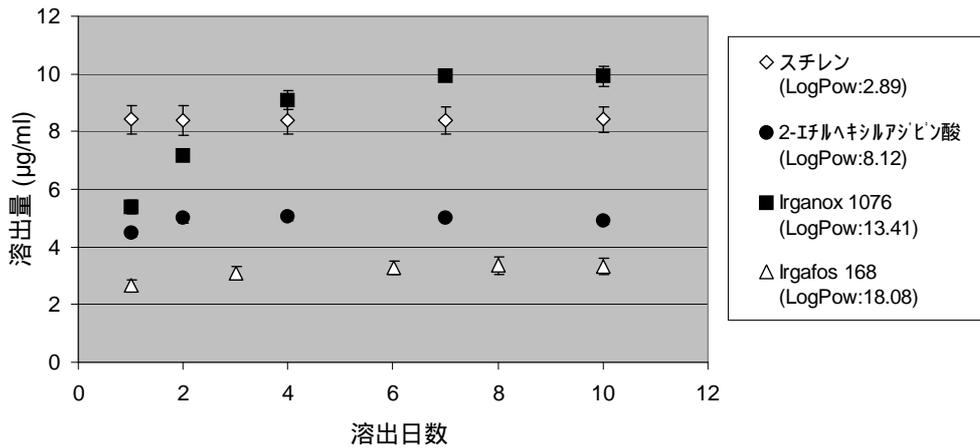


図1 LDPE から食品擬似溶媒 (95%エタノール) への化学物質の溶出

ので、食品への溶出量についての基礎データがすでに得られている。

溶出試験を行うにあたりこれらの対象物質を含む LDPE フィルムを作成する必要があることから、上記 15 物質を LDPE に添加する作業を行った。添加方法として対象物質の高濃度エタノール溶液 (2~15g/L) に LDPE フィルムを浸漬する方法があるが、大量の標準品を必要とするのが欠点である。15 物質のうち 3 物質 (スチレン、1-オクテン、リモネン) は揮発性が高いことを利用し、対象物質のエタノール溶液を染み込ませた紙と LDPE フィルムとを交互に重ね、密閉容器で 40、5 日間放置した。この場合、必要な標準品は紙一枚あたり 3mg となり大幅な削減が可能となり、フィルムに各物質を数百 µg/g 添加することができ、またフィルム毎のバラつきも 5% 以下と良好であった。他の 12 物質は中揮発性物質であることから上記の方法を適用するのは難しく、先に述べた浸漬法により添加を行った。

溶出試験には、10% エタノール、50% エタノール、95% エタノール及びオリーブ油を食品擬似溶媒として用いた。これらは全て EU で用いられている食品擬似溶媒である。先に作成した添加済みフィルム 50cm² を各食品擬似溶媒 50ml に浸漬し、40 で 10 日間溶出させた。1、2、4、7 及び 10 日目 (もしくは 1、3、6、8 及び 10 日目) に溶出液の一部を採り、GC-FID を用いて溶出量を測定した。図 1 に 95% エタノールを用いたときの溶出試験の結果の一部を示した。スチレン (Log Pow: 2.89) など比較的 Log Pow が小さい物質は 1 日で溶出量が平衡に達していた。一方、Log Pow が大きくなるにつれ平衡に達するのに要する日数は長くなり、2-エチルヘキシルアジピン酸 (Log Pow: 8.12) は 2 日、Irganox 1076 (Log Pow: 13.41) は 7 日、Irgafos 168 (Log Pow: 18.08) は 8 日要した。また、全ての対象物質について

10 日目に溶出量が平衡に達したことを確認したのちフィルムを食品擬似溶媒から取り出し、フィルムに残っている物質の量の測定を行った。平衡に達したときの食品擬似溶媒中の対象物質の溶出量を $C_{F,\infty}$ 、フィルム残存量を $C_{p,\infty}$ とし、 $K_{p,F}$ は次の式により求めた。 $K_{p,F} = C_{p,\infty} / C_{F,\infty} = (M_p / V_p) / (M_f / V_f)$ 。 M_p 及び M_f はフィルム及び食品擬似溶媒中の対象物質質量 (µg)、 V_p 及び V_f はフィルム及び食品擬似溶媒の量 (ml) である。食品擬似溶媒ごとに対象物質の Log Pow と $K_{p,F}$ の関係をプロットしたところ、全ての食品擬似溶媒において良好な相関が得られた。

ナイロン 6 を用いた検討

次に、LDPE と反対の化学的特性を持つナイロン 6 (PA6) を用いて検討を行った。PA6 のフィルムは耐熱性、強度に優れており、レトルト容器の外層などに使われる。アミド結合によって重合したプラスチックであり、ポリアミドとも称される。LDPE はエチレンの重合物であることから親油性の性質を持っているが、PA6 は親水性の性質を持ったプラスチックと言える。

PA6 についても溶出試験を行い食品擬似溶媒ごとの $K_{p,F}$ を求めた。但し、PA6 のような親水性のプラスチックの場合、食品擬似溶媒にオリーブ油を用いると溶出量が平衡に達するのに長期間要することが予想されたことから、オリーブ油を除く 3 種の食品擬似溶媒を用いて試験を行った。また、Log Pow が大きい Irgafos 168 などの物質はフィルムへの添加が難しく、また現実的にも使用されることがないことから Log Pow が 10 以下の物質について検討した。

その結果、全ての食品擬似溶媒について Log Pow と $K_{p,F}$ の間に良好な相関が得られた。PA6 は LDPE と反対の化学的性質を持つが、LDPE と同様の傾向を示し

た。ただし、得られた直線の傾きは LDPE に比べ、PA6 の方が小さいことが示された。LDPE、PA6 それぞれについて得られた直線式に化学物質の $\text{Log} P_{OW}$ とプラスチックへの添加量を当てはめることより、溶出量が概算できることが明らかになった。さらに別の種類のプラスチックについて試験を行うことにより、試験時間を大幅に短縮することのできる新しい試験方法を提案することが可能となるであろう。

さらに、実際の食品(レバーケーゼ)を用いて溶出試験を行った。レバーケーゼとは挽肉に香味野菜やスパイスを混ぜて長方形の型で蒸し焼きにした食品で、滞在したドイツ南部の料理である。薄くスライスしたレバーケーゼをフィルムではさみ、100 で 2 時間溶出させたのち $K_{P,F}$ を求めた。その結果、 $K_{P,F}$ はレバーケーゼに対応した食品擬似溶媒、すなわち 95%エタノールの直線

によく合致する結果となり、食品擬似溶媒を用いて得た直線が実際の食品にも適用できる可能性が示された。

おわりに

本報告は 2006 年 9 月からの一年間、ドイツのフ라운ホーファー・プロセス工学・包装研究所 (Fraunhofer IVV) の Dr.Roland Franz のもとで行った研究の結果をまとめたものである。Fraunhofer IVV での様々なサポートに深謝する。

Fraunhofer IVV のある Freising はミュンヘンより電車で 30 分ほどの自然の豊かな町である。

最後に、留学の機会を与您いただきました大阪市健康福祉局各位に感謝いたします。また、食品保健担当をはじめとする環境科学研究所の方々に改めて感謝申し上げます。