

プラスチック製品からの低分子化合物の溶出について

The migrational behaviour of low molecular organic compound from plastic materials

江河 明日香・駒城 素子

Asuka EGAWA and Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

プラスチック製品は、その加工の容易さから、汎用高分子材料として実用化され、我々の日常生活において、なくてはならないものとなっている。

近年では、プラスチック製品から溶出する低分子化合物が内分泌攪乱物質として話題となり、社会的不安を引き起こしている。

本稿では、プラスチック製品からのそれら低分子化合物の溶出の実体についてまとめ、溶出抑制を探究した研究について若干報告する。

2. プラスチックから溶出する 低分子化合物

プラスチックから低分子化合物が溶出する問題に関しては、食物の分野で、以前から研究がされていた。たとえば、食品包装材料の印刷に使用したインキの残留溶剤とか、アセトアルデヒドのように食品のフレーバーを変化させる原因物質であったり、塩化ビニルやアクリロニトリルのように毒性学的に問題があり、発ガン性と関連する物質もあるということが報告されている¹⁾。

2. 1 外因性内分泌攪乱化学物質

平成8年1月にアメリカで出版されたシーア・コルボーン博士らによる「奪われし未来」(our stolen future) という本により問題提起されてから、内分泌攪乱化学物質が大きな社会問題となった。

『外因性内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン)』とは、“動物の生体内に取り込まれた場合に、本来、その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質”を意味する²⁾。

プラスチックから溶出する物質にも、その内分泌攪乱物質の疑いが指摘されているものがある。代表的な例としては、

- ・ ビスフェノール A
(ポリカーボネートやエポキシ樹脂の材料)
- ・ フタル酸エステル類
(ポリ塩化ビニル等の可塑剤)
- ・ スチレンの2量体、3量体
(ポリスチレンに含まれる原料)

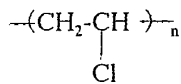
ビスフェノール A、フタル酸エステル類は、生産量が年間数万トンから数十万トンと他の物質に比べて多い。1955年以降、1996年までの、日本のフタル酸エステルの年生産量変化は、1965年頃から急速に増加し、1995年で約50万トンである。特にフタル酸ジ2エチルヘキシルの生産量が著しく増加している³⁾。

以下に、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリカーボネート (PC)、ポリスチレン (PS) とそれらから溶出する低分子化合物について順をおって記す。

3. ポリ塩化ビニル (PVC)

PVC とは、一般に、エチレンモノマーより二塩化エチレンを介して得られた塩化ビニルモノマ

一を重合させたポリマーである。



PVC はそのままでは硬いので、この PVC に可塑剤を 50% 近く添加する。PVC に添加される可塑剤には、フタル酸エステル類が多く使用され、透明で力学的にもすぐれた PVC ができる。しかも、安価であることから、広く使われるようになった。

塩ビ衛生協議会調べによる、PVC の食品用途への年間使用量等については次のとおりである^{iv}。

[単位：千トン]			
生産量	国内販売量	うち食品用途	食品用途中の DEHP を使用した樹脂量
2510	2510	110	40

食品用途の塩化ビニルの可塑剤として用いられるフタル酸エステルのほとんどがフタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) である。

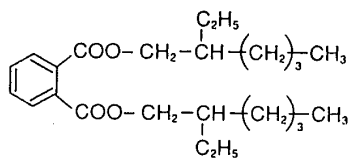


図 1 DEHP の化学構造

3. 1 溶出に関する調査研究

可塑剤は、化学的に PVC と結合していないため、温度や時間の経過とともに溶出する。

従来、PVC からの低分子化合物の溶出について、その試験方法と実態について研究され、さまざまな報告がなされている。

S.C.Rastogi は、プラスチック製のおもちゃから溶出する 10 種類のフタル酸エステルを分析している^v。その結果、17 種類のおもちゃのなかで、フタル酸エステルは PVC のおもちゃのみに含まれていることが判明した。PVC のおもちゃの中にはフタル酸ジエチルヘキシル・イソノニル・イソデシルが 40% 以上含まれていたと報告している。

M.S.Choudhry , F.Lox , A.Buekens と P.Decroly は、PVC から低分子化合物が飲料水に移行する現象について、静的条件と動的条件の 2 通りの実験を行っている^{vi}。後者は、輸送の擬似実験である。振動による物理的な圧力が飲料水への移行量を増加させ、振動時間が長いほど移行量が増加することがわかった^{vii}。また、フタル酸エステルの分析方法として主流であるガスクロマトグラフィー (GC) 以外でも、全体の移行を評価するのであれば UV スペクトル測定も有効な方法であると報告している。

また、中村らは溶出溶媒として、食品分類に従って、食品類似溶媒を次のように選定しているⁱ。

蒸留水：pH 5 以上の非酸性食品

3% 酢酸：pH 5 あるいは以下の食品

8 または 50% エタノール：アルコール性食品

n-ヘプタン：脂肪性食品

そのほかにも、イソオクタンがオリーブオイルのような脂肪性食品の類似溶媒になり得る。また、抽出実験に用いる溶媒はジエチルエーテルが多く用いられている^{vii}。ジエチルエーテルは PVC を溶解せず、しかしながら、溶出能が優れているためである。

J.B.H.Lierop は、食品と接触する可能性のある高分子材料 5 種を、ジエチルエーテルを溶媒として抽出し、溶出してきた物質をオランダの試験方法に基づき、GC-MS で分析した。その結果、ポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ塩化ビニル (PVC) の内で溶出量が最も多かったのは PVC であった^{viii}。その溶出物中でも、アジピン酸ジエチルヘキシル、フタル酸ジノニル、その他のフタル酸エステル類は、内部標準のピーク高さの 10 倍と多量に存在していることが分かった。

ちなみに、溶出基準については、日米欧において、試験方法等が異なる

日：蒸発残留物（総溶出物）

30ppm 以下 (0.06mg/cm²)

米：クロロホルム可溶溶出物

6.25cm²当たり 0.5mg (0.08mg/cm²)

EU：総移行量

100cm²当たり 10mg (0.1mg/cm²)

3. 2 代替材料の開発¹⁸

ラップフィルムの原料には、塩化ビニリデン (CH₂=CCl₂) と塩化ビニル (CH₂=CHCl) の共重合体が多く使用されている。このフィルムは可塑剤を含んでおり、食品容器によく粘着する。この代替材料は、可塑剤無添加のポリエチレンフィルムである。しかしながら、粘着性がポリ塩化ビニリデン型のように高くないので、一般的に植物油などを加えて粘着性を高めている。また、このラップは加熱に弱く、食品中の油脂の温度が150℃を越えると融けてしまう。そこで現在では、加熱に強くて粘着性もある非塩素系フィルムが開発されている。

血液バックやチューブ等からの可塑剤の溶出は、以前から医療分野でも問題となり、以前からDEHPに代わる物質が研究されている。ベンゼン環をもっているが溶出度の低いものや、血液と接触したときに生じる溶血性を下げたクエン酸系可塑剤などが研究されている。しかし、これらの可塑剤はDEHPより高価であるため、医療現場では使用されていない。

4. ポリカーボネート (PC)

ビスフェノールAと、塩化カルボニルまたはジフェニルカーボネートを重合して得られる。透明性に優れた非常に硬い樹脂で、耐熱性、透明性、機械的強度等に優れる。煮沸殺菌ができるので哺乳

乳瓶、食器類などに使用されている。

PCには、精製不十分により残存した、あるいは押し出しや成型時の熱分解により発生したモノマーが含まれる。残存モノマーには、ビスフェノールA、PTBT (p-t-ブチルフェノール)、PTBTのカーボネートポリマー、フェノール、ジフェニルカーボネートなどある¹⁹。このなかで、内分泌攪乱物質の疑いがあるのは、ビスフェノールAである。ビスフェノールAは、PCの原料としてだけでなく、主にポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂の原料とされるほか、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂の添加剤として用いられる。PCからのビスフェノールAの溶出限度は食品衛生法に基づく規格基準では2.5ppm、材質基準では500ppmとなっている。

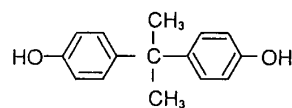


図2 ビスフェノールAの化学構造

5. ポリスチレン (PS)

エチレンモノマーとベンゼンからエチルベンゼンを介してスチレンモノマーをつくり、これを重合する。軽量で成形加工が容易であり、断熱性、緩衝性に富んでいるが、ポリスチレンのクリアーなフィルム (GP) は硬くてもろい。また、ガスバリアー性、水蒸気遮断性ともに悪い。さらに、有機溶剤に溶けやすい。

ポリスチレンの環境ホルモン問題としての焦点は、スチレンダイマー (2量体) とトリマー (3量体) である。スチレンダイマーはスチレン分子が2個、トリマーは3個重合したもので、ポリスチレンの中に含まれている。

発泡ポリスチレン (熱湯を用いるものに限る) 材質中の揮発性物質の基準は、スチレン、トルエ

ン, エチルベンゼン, イソプロピルベンゼン, n-プロピルベンゼンの濃度の合計が2000ppm以下, かつ, スチレンおよびエチルベンゼンの濃度がそれぞれ1000ppm以下, 但し, 油性食品用については5000ppm以下となっている. 抽出液の蒸発残留物は30ppm以下である.

ポリスチレンといえば, 一般的には成形用樹脂として大きな需要をもつ. 加工が容易なことから食品トレイ, 弁当パック, コップなどの包装用, 冷蔵庫などの電気製品, おもちゃ, プラモデルなどに使用されている. 発泡ポリスチレンは緩衝材や建材(断熱材), カップラーメンの容器などとして利用されている. フィルムとしては, ガス透過性が大きい野菜・果物などの包装に適しており, 鮮度保持フィルムとして利用されている. また, 透明性を生かしてカートン, 窓付封筒などの窓部分, シュリンクラベルにも使用されている.

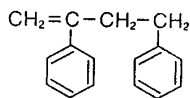


図3 スチレンダイマーの化学構造

6. PVC製品の表面処理による可塑剤の溶出抑制効果

当研究室ではこの背景を受け, PVCを表面処理することによる低分子化合物の溶出抑制の可能性を探った. 市販のPVCシートを試料として, 超純水を電解して得られたアノード電極側の液(アノード液)とカソード電極側の液(カソード液)により, 室温で表面処理を行い, 引き続いて, ジエチルエーテル抽出, GC分析を行った. その結果, アノード液処理, カソード液処理どちらにおいても, 5~10分という短時間の処理で, DEHPの溶出量が抑制された. なかでも, アノード液処理は溶出効果が高く, さらに, その溶出抑制効果に持続性があるなど, 有効であることがわかっ

た^{xi, xii}.

7. 終わりに

以上に概観した化合物が, 本当に内分泌攪乱作用があるのか, これらの物質がどれだけ溶出してくるのかはいまだ明確にはなっていない. はっきりした結論が出るまでにはさらに時間が必要である.

PVCに関しては, 現在内分泌攪乱物質の危険性だけでなく, 塩ビモノマーや添加剤の発ガン性, 酸性雨, ダイオキシン問題でも, 取り上げられ, 食品包装用途はますます縮小していくものと考えられる.

< 引用文献 >

- ⁱ 中村厚三ら, 「<食品工学基礎講座>⑩品質保持と管理」, 光琳(1988)
- ⁱⁱ 環境庁, 「環境ホルモン戦略計画 SPEED 98」(1998)
- ⁱⁱⁱ 「化学」編集部, 「別冊化学 環境ホルモン&ダイオキシン」, 化学同人(1998)
- ^{iv} 食品衛生調査会毒性・器具容器包装合同部会議事録(1998)
- ^v S.C.Rastogi, *Chromatographia*, **47**, 724-726(1998)
- ^{vi} M.S.Choudhry, F.Lox, A.Buekens・P.Decroly, *PACKAGING TECHNOLOGY AND SCIENCE* **11**, 275-283(1998)
- ^{vii} J.B.H.van Lierop, *J.Polmer Engineering* **15**, 1-2, (1995)
- ^{viii} J.B.H.van Lierop, *Food Addit. Contam.*, **14**, 555-560(1997)
- ^{ix} 筏義人, 「環境ホルモン」, 講談社(1999)
- ^x 社団法人日本分析化学会編, 「高分子分析ハンドブック」(1989)
- ^{xi} 江河明日香, 平成11年度お茶の水女子大卒業論文(1999)
- ^{xii} 江河明日香, *生活工学研究* **2** (1), 64-65 (2000)