

一般論文

ポリアクリロニトリル容器から アルコール溶媒への アクリロニトリルの溶出について

飯田弘* 船木徹* 串田秀男*

The Elution of Acrylonitrile from Polyacrylonitrile Containers into Alcoholic Solvents

Hiroshi IIDA*, Tooru FUNAKI*, Hideo KUSHIDA*

In order to examine how much AN is eluted from PAN-containers having different residual AN (RAN) concentrations in the material thereof into alcoholic beverage, and in order to examine the influences of different container volumes on the elution, AN eluted from three kinds of PAN-containers (2,400ml, 1,000ml and 500ml) was investigated at 40°C for 10 to 90 days, using food simulating solvents; 20%, 35%, 50%, 65% ethanol.

The results of the analysis showed that the amount of AN eluted from the PAN-containers was decreased in the order of 65%, 50%, 35%, 20% ethanol. The amount of AN eluted from the PAN-container of 2,400ml having a RAN concentration of 1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ in the material and 1,000ml having a RAN concentration of 0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ in the material thereof into 65% ethanol was individually below the lower limit of detection under the severe storage conditions of 40°C for 90 days. In the 500ml PAN-container, a RAN concentration in the material has to be more less than 0.3 $\mu\text{g}/\text{g}$.

The lower limit of detection of eluted AN was 0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Keywords : Acrylonitrile (AN), Polyacrylonitrile (PAN), PAN-container, Residual acrylonitrile (RAN), Food simulating solvent, Alcoholic beverage

3種類のPAN樹脂製容器を用い、材質中に残留するAN濃度(RAN)と長期保存により溶出するAN量との関係を、20%、35%、50%、65%エタノール水溶液の4種類の食品擬似溶媒を用い、アルコール飲料容器としての衛生的安全性につき検討した。PAN樹脂製容器からエタノール水溶液中に溶出するAN量はいずれの容器においてもアルコール濃度の低いもの程少なくなり、65%エタノール>50%エタノール>35%エタノール>20%エタノールの順に減少した。

40°C、90日間の保存条件で、65%エタノール水溶液でも溶出AN量が検出限界以下となるRAN濃度は、2,400ml容器で1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、1,000ml容器で0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ となった。従って、材質中に残留するAN濃度をこれ以下にしておけばアルコール飲料容器としての衛生的安全性は確保できるものと考えられる。500ml容器については、RAN濃度を0.3 $\mu\text{g}/\text{g}$ より更に低減しなければならない。

溶出ANの検出限界は0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

キーワード : アクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、PAN容器、残留アクリロニトリル、食品擬似溶媒、アルコール飲料

1. 緒言

ポリアクリロニトリル (PAN) 樹脂は、酸素や炭酸ガスなどの気体に対するガス遮断性、薬効成分に対する保香性、可視領域での優れた透明性、及び多くの薬品に対する優れた耐薬品性などを兼ね備えている。

現在、環境問題に対する関心が高まる中で、容器の再使用が可能であるこの樹脂がビールの繰り返し使用容器の原料として使用されたことから、今後種々の食品容器の原料として用いられることが考えられる。

PAN 樹脂の原料モノマーであるアクリロニトリル (AN) については発ガン性の疑いのあることが報告されている¹⁾ ので、この樹脂製容器から食品へのANの溶出が問題となる。

従って、塩化ビニル樹脂と同様に、材質中に残留するモノマー量を極力少なくしておけば溶出するAN量は検出限界以下となり、衛生的安全性は確保できるものと考えられる。

現在、わが国のANに対する規制は食品衛生法では行なわれていないが、ポリオレフィン等衛生協議会では自主的にPAN樹脂に対して溶出するAN量を0.050 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下と規制基準を設けている²⁾。

一方、アメリカの食品医薬品局 (FDA) では、PAN樹脂製容器についてアルコール飲料以外の飲料容器としての使用を1984年に³⁾、また、アルコール度8%以下の飲料容器としての使用を1987年に認めている³⁾ が、ANに対する規制はいずれも材質規制で0.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下となっている。

FAO/WHO 合同食品規格計画に基づく食品規格委員会 (Codex委員会) の1991年第19

回総会では、ANの食品中の残存に関するガイドラインレベルとして0.02mg/kg が採択された⁴⁾。

アクリロニトリル・スチレン (AS) 樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 樹脂からの溶出ANについては材質中の残留AN (RAN) 濃度の高いレベルでの検討は行われている^{5) 6)} が、PAN樹脂からの溶出ANに関する資料は非常に少ない。

我々は前報においてPAN樹脂製容器から食品擬似溶媒中へのANの長期溶出試験に関し、材質中のRAN濃度と溶出AN量との関係について報告した^{7) 8)}。そこで今回は、容量の異なる3種類のPAN樹脂製容器を用い、20%~65%までのアルコール濃度の違いによるANの長期溶出試験を行い、アルコール飲料容器としての衛生的安全性について検討した。以下にその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

溶出試験に用いたPAN樹脂はアクリロニトリルとスチレンの共重合体で、その組成比はANが約70%、スチレンが約30%である。

試料は、Table 1に示すA、B、C、3種類のPAN樹脂製容器を用いた。

Table 1 Test Sample

Sample	Volume	Weight	Surface Area
A	2,400 ml	174 g	1,005 cm ²
B	1,000 ml	82 g	632 cm ²
C	500 ml	52 g	371 cm ²

これら容器は、「昭和57年2月16日厚生省告示第20号⁹⁾により改正された食品、添加物等の規格基準」の一般規格を満たしており、さらに、ポリオレフィン等衛生協議会が定めた「ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主規制基準²⁾」において、ポリマーに関する基準及びポリマーの添加剤に関する基準を満たしている。

なお、試料は当社で製造した成形直後の容器を用いた。

2.2 食品擬似溶媒と試験条件

食品擬似溶媒としては20%エタノール、35%エタノール、50%エタノール、65%エタノールを使用した。

試験条件としては40℃のオープンに、10日、20日、30日、60日、90日間保存した。

なお、40℃、10日間の試験条件は、ヨーロッパの多くの国で実際の接触条件が室温で数ヶ月に及ぶ試料に対して採用されている条件である。

2.3 試薬

- 1) AN : 試薬特級 (含量98%以上)

- 2) ジメチルスルホキシド (DMSO) : 分光分析用試薬

- 3) 蒸留水 : HPLC用蒸留水

- 4) エタノール : 精密分析用試薬

いずれも、関東化学(株)製のものを使用した。

2.4 装置

- 1) Perkin-Elmer社製、窒素・リン検出器付きガスクロマトグラフ (NPD-GC) にヘッドスペースアナライザーを付属させたもの (HSGC-100型ヘッドスペースアナライザー)

- 2) (株)島津製作所製、窒素・リン検出器付きガスクロマトグラフ (FTD-GC、15A)

- 3) (株)島津製作所製、クロマトパックC-R4A

2.5 RANの定量

材質中のRANは、Table 2に示す条件にて標準添加法により定量した。

装置はNPD付きPerkin-Elmer Σ 2000に、ヘッドスペースアナライザーを付属させ

Table 2 Conditions of Gas Chromatographic analysis for RAN in the material

Gas Chromatograph	: Perkin-Elmer Σ 2000 with NPD
Column	: Porapak T (80~100 mesh) 3mm i.d.x 0.6m + 3mm i.d.x 1.2m
Column Temp.	: 160℃
Injection Temp.	: 120℃
Detector Temp.	: 250℃
Carrier Gas	: He (32psig)
Detector	: NPD
Backflush Time	: 8.7~17.4 min.
Cycle Time	: 20.3 min.

たものを使用し、カラムとしてはPorapak Tを用い定量した。

なお、定量限界は0.05 $\mu\text{g/g}$ であった。

2.6 試験溶液中のANの定量

溶出ANは、Table 3に示す条件にて絶対検量法により定量した。

装置はFTD付きShimadzu GC-15Aを使用し、カラムとしてChromosorb 101を用い定量した。

なお、定量限界は0.005 $\mu\text{g/ml}$ であった。

3. 結果

3.1 試料容器のRAN濃度

溶出試験に用いた3種類のPAN容器のRAN濃度をTable 4に示す。

3.2 試験溶液中のANの定量

Table 4に示すこれら容器に、40°Cに加熱した20%、35%、50%、65%の4種類のエタノール水溶液を、A容器に2,400ml、B容器に1,000ml及びC容器に500ml充填後、密封して40°Cのオープンに、10日、20日、30日、60日、90日間放置したものを試験溶液とし

Table 3 Conditions of Gas Chromatographic analysis for eluted AN

Gas Chromatograph	: Shimadzu GC-15A with FTD
Column	: Chromosorb 101 (80~100 mesh) 3mm i.d.x 2m
Column Temp.	: 150°C
Injection Temp.	: 200°C
Detector Temp.	: 200°C
Carrier Gas	: He (50ml/min.) H ₂ (3.5ml/min.) Air (150ml/min.)
Detector	: FTD

Table 4 RAN in the Material Determined by a Head Space Gas Chromatography

Sample	Residual AN ($\mu\text{g/g}$)	Sample	Residual AN ($\mu\text{g/g}$)	Sample	Residual AN ($\mu\text{g/g}$)
A-1	9.9	B-1	5.8	C-1	5.3
A-2	6.0	B-2	2.5	C-2	2.0
A-3	4.0	B-3	0.5	C-3	0.7
A-4	1.0	B-4	0.2	C-4	0.3

A : Volume 2,400ml, Weight 174g
 B : Volume 1,000ml, Weight 82g
 C : Volume 500ml, Weight 52g

た。試験数は各条件につき $n=3$ で行なった。

Table 5は試料容器から20%エタノール水溶液へ溶出したAN量を表わす。

Table 5より明らかなように、A、B、Cの長期保存においていずれの場合もRAN濃度の高い容器からANは検出されているが、RAN濃度の低い容器からANは検出されていない。

ANが検出されなかった容器のRAN濃度は、A容器では $1.0 \mu\text{g/g}$ 、B容器では $0.5 \mu\text{g/g}$ 及びC容器では $0.3 \mu\text{g/g}$ となった。

Table 6は試料容器から35%エタノール水溶液へ溶出したAN量を表わす。

Table 5と比較し、ANが新たに検出されたポイントはA容器で2ポイント、B容器で5ポイント、C容器で7ポイント増えた。

ANが検出されなかった容器のRAN濃度は、A容器ではTable 5と同様、 $1.0 \mu\text{g/g}$ であるが、B容器では $0.2 \mu\text{g/g}$ となった。C容器においてはRANが $0.3 \mu\text{g/g}$ でも 40°C 、60日以上経過するとANが検出された。

Table 7は試料容器から50%エタノール水溶液へ溶出したAN量を表わす。

Table 6と比較し、ANが新たに検出されたポイントはA容器で6ポイント、B容器で2ポイント、C容器で2ポイント増えた。B、C容器では 40°C 、10日でもRAN濃度が高いとANが溶出した。

ANが検出されなかった容器のRAN濃度は、A容器ではTable 5、6と同様、 $1.0 \mu\text{g/g}$ となり、B容器ではTable 6と同様、 $0.2 \mu\text{g/g}$ となった。C容器においてはRANが $0.3 \mu\text{g/g}$ でも、 40°C 、60日以上経過するとANが検出された。

Table 8は試料容器から65%エタノール水

溶液へ溶出したAN量を表わす。

溶出ANについてはTable 7と同じ様な傾向を示したが、溶出量は1~2割程度多くなった。

3.3 アルコール濃度の違いによる影響

RAN濃度が $9.9 \mu\text{g/g}$ であるA容器から20%、35%、50%、65%エタノール水溶液に溶出したANをFig. 1に示す。

Fig. 1より明らかなように、溶出ANは50%以上のエタノール水溶液で多くなっている。

RAN濃度が $5.8 \mu\text{g/g}$ であるB容器から20%、35%、50%、65%エタノール水溶液に溶出したANをFig. 2に示す。

Fig. 2より明らかなように、溶出ANは65%エタノール>50%エタノール>35%エタノール>20%エタノールの順に減少した。

RAN濃度が $5.3 \mu\text{g/g}$ であるC容器から20%、35%、50%、65%エタノール水溶液に溶出したANをFig. 3に示す。

Fig. 3より明らかなように、溶出ANは35%以上のエタノール水溶液で多くなっている。

3.4 容器容量の違いによる影響

RAN濃度が $5\sim 6 \mu\text{g/g}$ の範囲にあるA、B、C容器から65%エタノール水溶液に溶出したANをFig. 4に示す。

Fig. 4より明らかなように、容器容量の小さいもの程溶出ANは多くなっている。すなわち、単位面積当たりの容量が少ないもの程、溶出ANは多くなっている。

PAN容器からの溶出ANについて

Table 5 Eluted AN into 20% Ethanol at 40°C

Sample	Residual AN ($\mu\text{g/g}$)	Eluted AN (ng/ml)				
		Storage Period				
		10 Days	20 Days	30 Days	60 Days	90 Days
A-1	9.9	ND	ND	ND	ND	6.2
A-2	6.0	ND	ND	ND	ND	6.1
A-3	4.0	ND	ND	ND	ND	5.1
A-4	1.0	ND	ND	ND	ND	ND
B-1	5.8	ND	ND	5.4	9.6	10.0
B-2	2.5	ND	ND	ND	7.6	8.3
B-3	0.5	ND	ND	ND	ND	ND
B-4	0.2	ND	ND	ND	ND	ND
C-1	5.3	ND	ND	6.1	8.3	10.0
C-2	2.0	ND	ND	ND	6.2	7.7
C-3	0.7	ND	ND	ND	ND	5.7
C-4	0.3	ND	ND	ND	ND	ND

A : Volume 2,400ml, Weight 174g
 B : Volume 1,000ml, Weight 82g
 C : Volume 500ml, Weight 52g

ND : $< 0.005 \mu\text{g/ml}$

Table 6 Eluted AN into 35% Ethanol at 40°C

Sample	Residual AN ($\mu\text{g/g}$)	Eluted AN (ng/ml)				
		Storage Period				
		10 Days	20 Days	30 Days	60 Days	90 Days
A-1	9.9	ND	ND	ND	5.3	6.2
A-2	6.0	ND	ND	ND	5.2	6.4
A-3	4.0	ND	ND	ND	ND	5.5
A-4	1.0	ND	ND	ND	ND	ND
B-1	5.8	ND	9.2	11.7	15.2	19.2
B-2	2.5	ND	7.3	10.3	11.9	13.3
B-3	0.5	ND	ND	ND	5.0	5.8
B-4	0.2	ND	ND	ND	ND	ND
C-1	5.3	ND	9.1	11.8	18.6	25.0
C-2	2.0	ND	8.2	10.6	16.2	18.7
C-3	0.7	ND	ND	5.8	11.7	12.9
C-4	0.3	ND	ND	ND	6.1	7.8

A : Volume 2,400ml, Weight 174g
 B : Volume 1,000ml, Weight 82g
 C : Volume 500ml, Weight 52g

ND : $< 0.005 \mu\text{g/ml}$

Table 7 Eluted AN into 50% Ethanol at 40°C

Sample	Residual AN ($\mu\text{g/g}$)	Eluted AN (ng/ml)				
		Storage Period				
		10 Days	20 Days	30 Days	60 Days	90 Days
A-1	9.9	ND	5.9	8.2	12.4	15.1
A-2	6.0	ND	6.0	7.8	11.6	14.3
A-3	4.0	ND	ND	5.9	8.2	9.8
A-4	1.0	ND	ND	ND	ND	ND
B-1	5.8	6.9	11.1	13.6	19.6	30.1
B-2	2.5	5.8	8.6	10.1	14.8	25.5
B-3	0.5	ND	ND	ND	5.1	10.3
B-4	0.2	ND	ND	ND	ND	ND
C-1	5.3	9.4	11.9	14.3	22.4	31.6
C-2	2.0	7.0	9.0	10.0	18.2	24.9
C-3	0.7	ND	ND	5.7	11.1	13.7
C-4	0.3	ND	ND	ND	5.5	8.4

A : Volume 2,400ml, Weight 174g

ND : < 0.005 $\mu\text{g/ml}$

B : Volume 1,000ml, Weight 82g

C : Volume 500ml, Weight 52g

Table 8 Eluted AN into 65% Ethanol at 40°C

Sample	Residual AN ($\mu\text{g/g}$)	Eluted AN (ng/ml)				
		Storage Period				
		10 Days	20 Days	30 Days	60 Days	90 Days
A-1	9.9	ND	8.6	9.7	12.0	15.4
A-2	6.0	ND	6.3	7.4	10.0	13.7
A-3	4.0	ND	5.7	7.0	8.7	10.9
A-4	1.0	ND	ND	ND	ND	ND
B-1	5.8	9.4	15.8	18.5	23.4	32.2
B-2	2.5	8.6	13.1	14.2	18.0	30.0
B-3	0.5	ND	ND	ND	5.4	10.8
B-4	0.2	ND	ND	ND	ND	ND
C-1	5.3	10.6	16.9	20.7	27.3	36.9
C-2	2.0	8.1	12.5	14.7	19.1	26.6
C-3	0.7	ND	6.5	8.0	10.6	15.6
C-4	0.3	ND	ND	ND	5.6	11.3

A : Volume 2,400ml, Weight 174g

ND : < 0.005 $\mu\text{g/ml}$

B : Volume 1,000ml, Weight 82g

C : Volume 500ml, Weight 52g

PAN 容器からの溶出 AN について

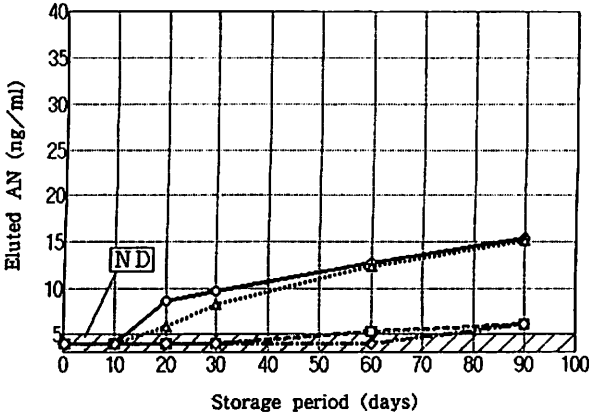


Fig. 1 Typical curves of the acrylonitrile eluted from the PAN-containers (2,400ml, residual AN : 9.9 $\mu\text{g/g}$) into 20 %, 35 %, 50 %, 65 % ethanol at 40°C during a storage period of 10~90 days
 -○- : 65 % ethanol ; -△- : 50 % ethanol ;
 -□- : 35 % ethanol ; -◇- : 20 % ethanol

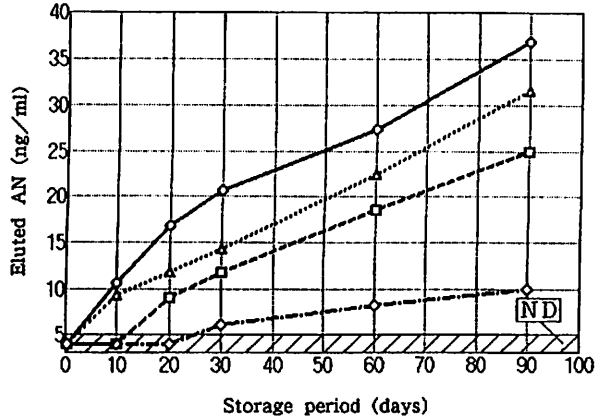


Fig. 3 Typical curves of the acrylonitrile eluted from the PAN-containers (500ml, residual AN ; 5.3 $\mu\text{g/g}$) into 20 %, 35 %, 50 %, 65 % ethanol at 40°C during a storage period of 10~90 days
 -○- : 65 % ethanol ; -△- : 50 % ethanol ;
 -□- : 35 % ethanol ; -◇- : 20 % ethanol

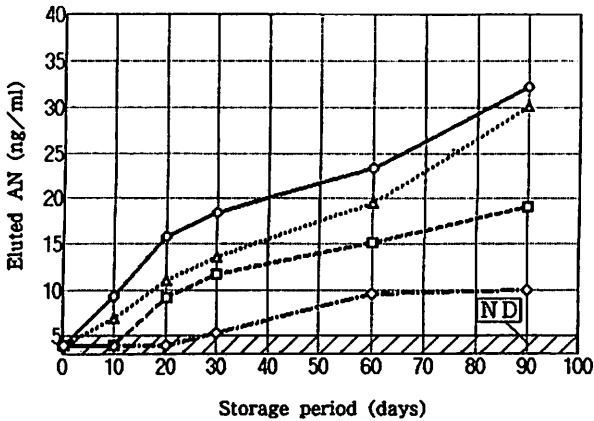


Fig. 2 Typical curves of the acrylonitrile eluted from the PAN-containers (1,000ml, residual AN ; 5.8 $\mu\text{g/g}$) into 20 %, 35 %, 50 %, 65 % ethanol at 40°C during a storage period of 10~90 days
 -○- : 65 % ethanol ; -△- : 50 % ethanol ;
 -□- : 35 % ethanol ; -◇- : 20 % ethanol

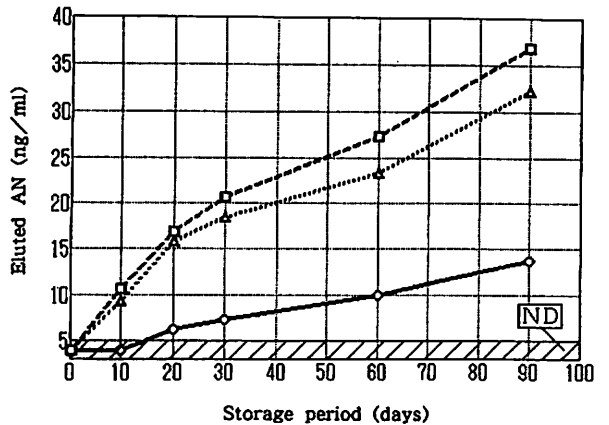


Fig. 4 Typical curves of the acrylonitrile eluted from the PAN-containers (2,400ml, residual AN ; 6.0 $\mu\text{g/g}$, 1,000ml/residual AN ; 5.8 $\mu\text{g/g}$, 500ml : residual AN ; 5.3 $\mu\text{g/g}$) into 65 % ethanol at 40°C during a storage period of 10~90 days
 -○- : 2,400ml ; -△- : 1,000ml ;
 -□- : 500ml

4. 考 察

3種類のPAN樹脂製容器に20%エタノール水溶液を充填後、40℃、90日間にわたる溶出試験で溶出ANが検出限界以下となったRAN濃度は、A容器が1.0 μg/g、B容器が0.5 μg/g、C容器が0.3 μg/gであった。これらの結果より、溶出ANが検出限界以下となったRAN濃度と単位面積当たりの容量との関係をFig. 5に示す。

Fig. 5より、溶出ANが検出限界以下となる材質中のRAN濃度と単位面積当たりの容量との関係は、

$$y = 0.66x - 0.57$$

と一次式で表わされた。ここで、yは溶出ANが検出限界以下となるRAN濃度(μg/g)を、xは単位面積当たりの容量(ml/cm²)を表わす。この式より、容量と表面積の分かっ

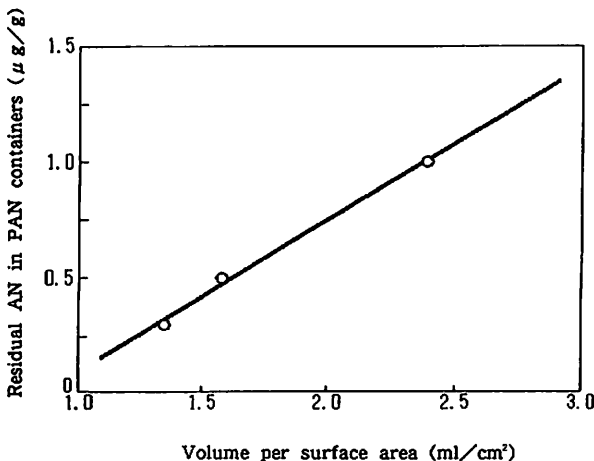


Fig. 5 Volume per surface area versus the value of residual AN in the PAN containers at which no AN eluted into 20% ethanol at 40℃ for 90days was detected
Equation: $Y = 0.66X - 0.57$, Y; RAN(μg/g), X; volume/surface area (ml/cm²)

ている容器に対してはRAN濃度を測定することにより40℃、90日間にわたる溶出試験で溶出ANが検出限界以下になるかどうかの判断が予想できるものと思われる。

吉田ら¹⁰⁾は、AS樹脂製製品からのANの移行過程は2段階からなり、第1段階での吸着平衡及び第2段階での膨潤、可塑化現象を挙げている。PAN樹脂の場合も同様な現象が起こることが考えられる。

すなわち、第1段階での吸着平衡及び第2段階での膨潤、可塑化現象が起こることが予想される。特に、50%以上のエタノール水溶液を充填したPAN樹脂製容器においては、その内表面をより膨潤させ、その結果、ANが溶出し易くなるものと思われる。

ヨーロッパの多くの国で実際の接触条件が室温で数カ月におよぶ試料に対して採用している試験条件、40℃、10日間においてはエタノール水溶液濃度が35%以下で、しかも、RAN濃度が5 μg/g以下であればA、B、Cいずれの容器からも溶出ANは認められないものと思われる。

5. 結 論

材質中に残留するAN濃度と長期保存により溶出するAN量との関係を、20%、35%、50%、65%エタノールの4種類の食品擬似溶媒を用いて、アルコール飲料容器としての衛生的安全性の問題を検討した。その結果、ANが検出された容器では保存期間が長くなるにつれて溶出ANは増加する傾向が認められた。

また、試料容器からの溶出ANは、RAN濃度の高いもの程多くなっている。さらに、容

PAN容器からの溶出ANについて

器容量の小さいもの程、すなわち、単位面積当たりの容量が少ないもの程溶出ANが多くなっている。

溶出ANはいづれのPAN容器においても、65%エタノール>50%エタノール>35%エタノール>20%エタノールの順に減少した。

40℃、90日間にわたる高温、長期保存条件で、65%エタノール水溶液に対し溶出ANが検出限界以下となるRAN濃度は、A容器で1.0 μg/g、B容器で0.2 μg/gとなった。従って、材質中に残留するAN濃度をこれ以下にしておけばアルコール飲料容器としての衛生的安全性は確保できるものと考えられる。C容器については、RAN濃度を0.3 μg/gより更に低減しなければならないと考えられる。

<引用文献>

- 1) Federal Register, 49, 36635 (1984)
- 2) ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主規制基準、第3版、第3部衛生試験法：ポリオレフィン等衛生協議会、27,(1983)
- 3) Federal Register, 52, 33802 (1987)
- 4) Codex Alimentarius Commission, 20th Session (1992)
- 5) 吉田礼子、渡辺悠二、佐藤憲一、遠藤英美、東京衛研年報、31, 190~194 (1980)
- 6) 辰濃隆、井上たき子、谷村顕雄：衛生試験所報告、98, 110~115 (1980)
- 7) 飯田弘、内田耕市、今井利男、串田秀男、柳楽和彦、内田久夫、立岡研吾、松田毅、食衛誌、31, 266~270 (1990)
- 8) 飯田弘、中島静、串田秀男、柳楽和彦、内田久夫、松田毅、食衛誌、33, 294~300 (1992)
- 9) 厚生省告示第20号、官報 (1982, 2, 16)
- 10) 吉田礼子、渡辺悠二、佐藤憲一、遠藤英美、吉田博久、東京衛研年報、33, 238~241 (1982)

(原稿受付 1993年 9月16日)

(審査受理 1993年11月15日)