

Fig.1 Typical chromatogram (A) and spectrum (B) of standard solution of BPA (0.5ppm).

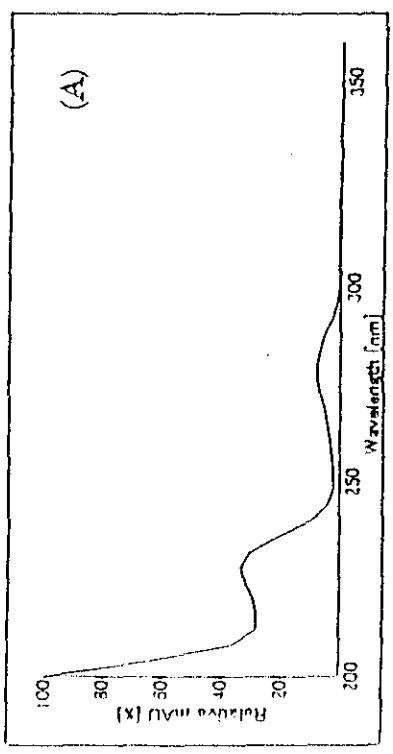
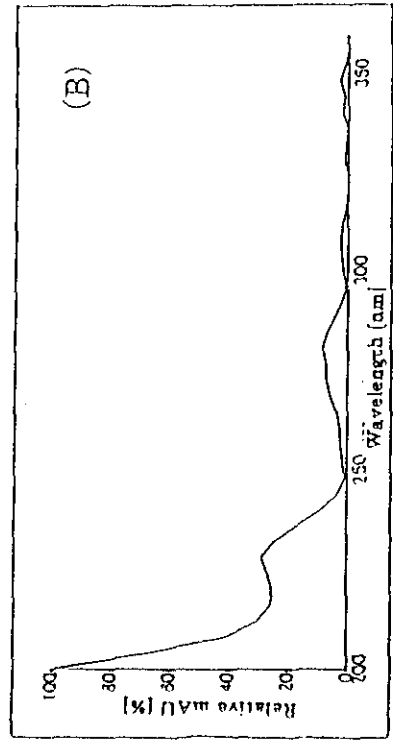
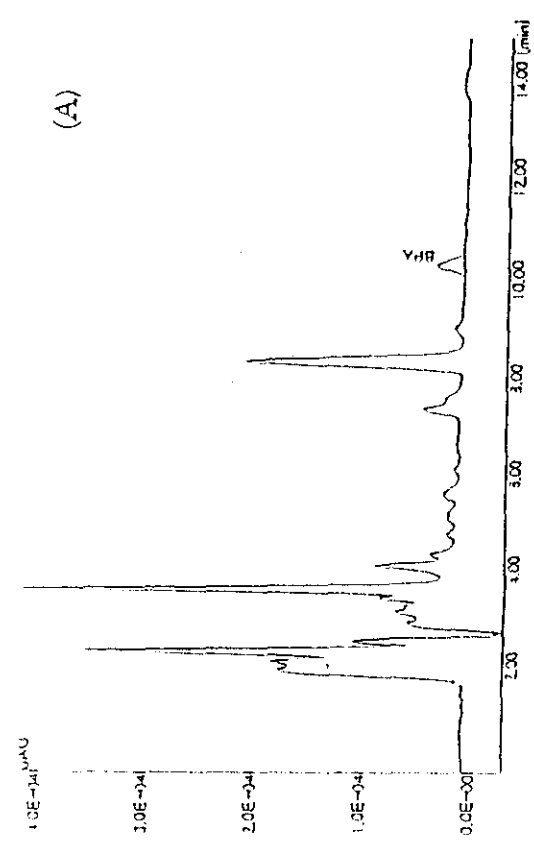
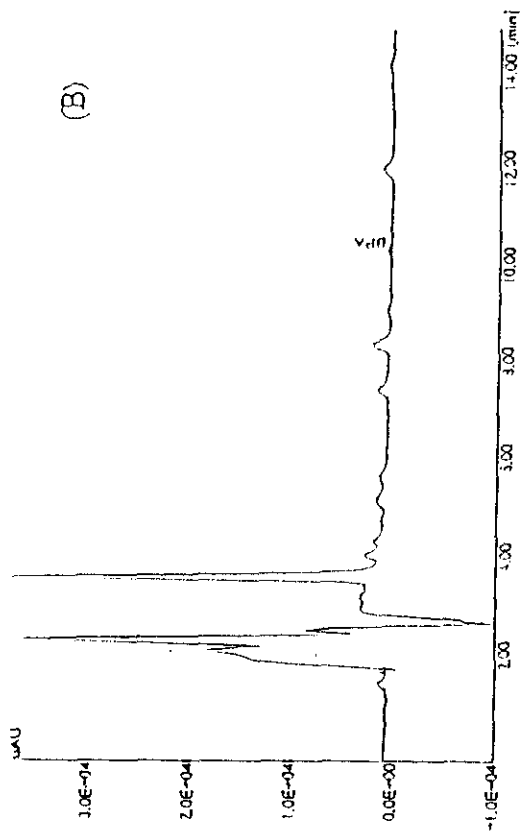


Fig.2 Typical chromatograms and peak spectra obtained from solid and aqueous portions of canned corn.

(A) Solid portion of canned corn, (B) Aqueous portion of canned corn.

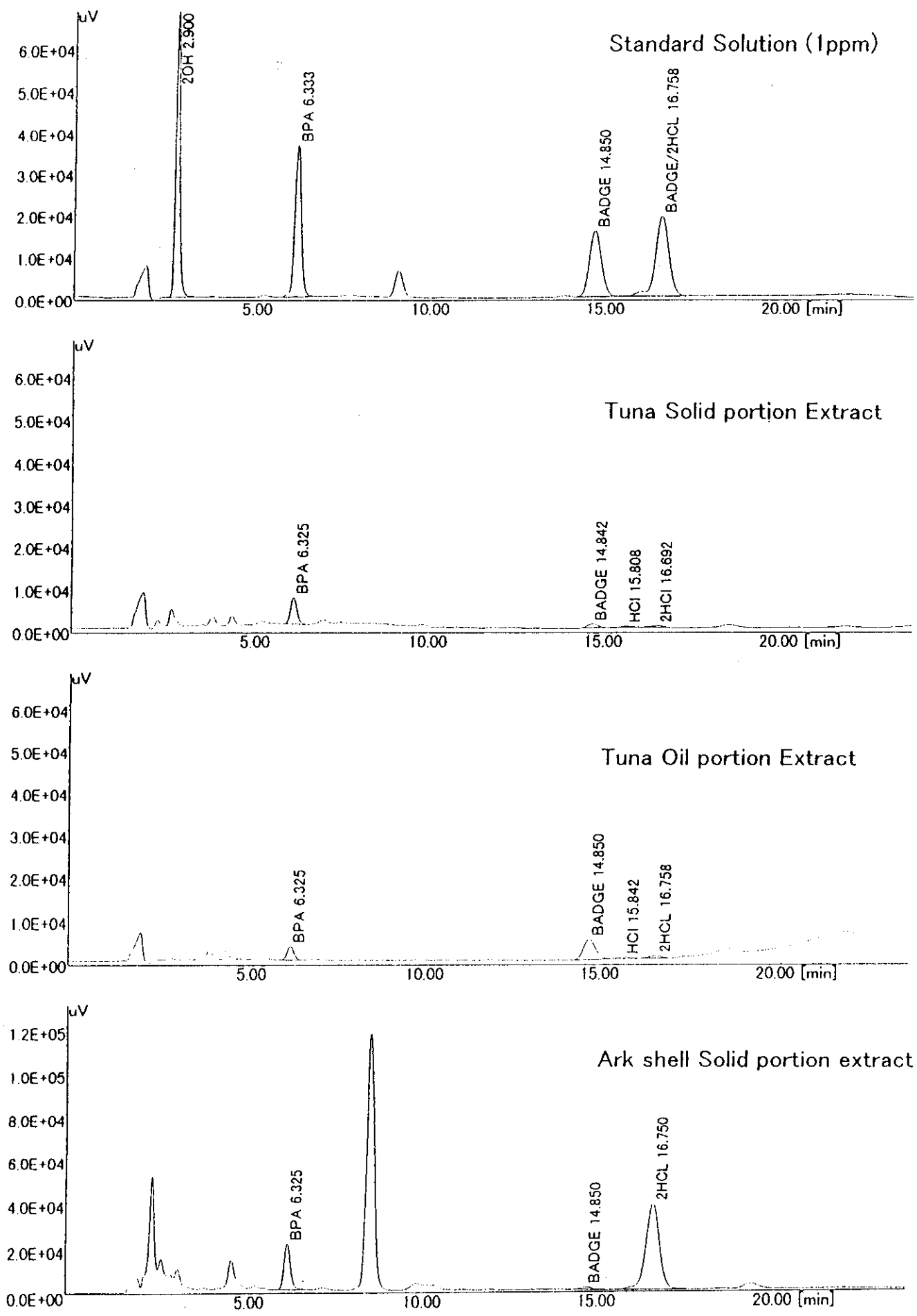


Fig.3 Typical chromatograms obtained from standard solution and sample extract.

# 添加回収実験

Table 1

| 試料             | 添加量        |           |           | 回収率% (相対標準偏差%) |            |  |
|----------------|------------|-----------|-----------|----------------|------------|--|
|                | ( $\mu$ g) | BPA       | BADGE     | BADGE·HCl      | BADGE·2HCl |  |
| ゆでたとうもろこし (5g) | 1.0        | 90.1(3.4) | 85.2(5.2) | 87.2(3.8)      | 86.8(3.9)  |  |
| ゆでた鶏肉 (5g)     | 0.5        | 90.9(3.9) | 86.2(4.8) | 85.4(4.1)      | 85.5(4.1)  |  |
| ゆでた鮭肉 (5g)     | 0.5        | 87.5(3.1) | 83.5(5.1) | 86.5(3.5)      | 84.4(4.6)  |  |
| パン缶缶汁(10mL)    | 0.5        | 86.3(4.0) | 69.1(7.5) | 75.6(5.5)      | 86.8(3.4)  |  |
| サラダ油 (2.5g)    | 1.0        | 91.7(2.5) | 94.0(4.4) | 93.3(4.1)      | 98.2(4.5)  |  |

**Table 2 Concentration of BPA in Fruit Cans ( $\mu\text{g}/\text{can}$ )**

| Type of Can | Number of Samples | BPA ( $\mu\text{g}/\text{can}$ ) |    |     |      |     |
|-------------|-------------------|----------------------------------|----|-----|------|-----|
|             |                   | N.D.                             | <1 | 1-5 | 5-10 | 10< |
|             | 17                | 16                               | 0  | 1   | 0    | 0   |
| 2p          | Ea                | 0                                | 0  | 0   | 0    | 0   |
|             | Not Ea            | 0                                | 0  | 0   | 0    | 0   |
| 3p          | Ea                | 4                                | 3  | 1   | 0    | 0   |
|             | Not Ea            | 13                               | 13 | 0   | 0    | 0   |

Detectable Concentration of BPA:  $1.5\ \mu\text{g}/\text{can}$

**Table 3 Concentration of BPA in Vegetable Cans ( $\mu\text{g}/\text{can}$ )**

| Type of Can | Number of Samples | BPA ( $\mu\text{g}/\text{can}$ ) |    |     |      |     |
|-------------|-------------------|----------------------------------|----|-----|------|-----|
|             |                   | N.D.                             | <1 | 1-5 | 5-10 | 10< |
|             | 34                | 6                                | 0  | 15  | 9    | 4   |
| 2p          | Ea                | 1                                | 0  | 1   | 0    | 0   |
|             | Not Ea            | 3                                | 0  | 2   | 1    | 0   |
| 3p          | Ea                | 20                               | 3  | 8   | 5    | 4   |
|             | Not Ea            | 10                               | 3  | 4   | 4    | 0   |

Detectable Concentration of BPA:  $1.0\text{--}14.2\ \mu\text{g}/\text{can}$

**Table 4 Concentration of BPA in Fish and Meat Cans ( $\mu\text{g}/\text{can}$ )**

| Type of Can | Number of Samples | BPA ( $\mu\text{g}/\text{can}$ ) |    |     |      |     |
|-------------|-------------------|----------------------------------|----|-----|------|-----|
|             |                   | N.D.                             | <1 | 1-5 | 5-10 | 10< |
|             | 21                | 3                                | 0  | 9   | 4    | 5   |
| 2p          | Ea                | 10                               | 3  | 3   | 2    | 2   |
|             | Not Ea            | 0                                | 0  | 0   | 0    | 0   |
| 3p          | Ea                | 9                                | 0  | 4   | 2    | 3   |
|             | Not Ea            | 2                                | 0  | 2   | 0    | 0   |

Detectable Concentration of BPA:  $2.4\text{--}22.6\ \mu\text{g}/\text{can}$

\*2p,3p: 2 or 3 pieces can

\*\*Ea: can with easy open lid

Table 5. Concentration of BPA, BADGE, BADGE/HCl and BADGE/2HCl in Food Cans

| Sample                   | BPA(ppb) |       |    | BADGE(ppb) |       |    | BADGE/HCl(ppb) |       |    | BADGE/2HCl(ppb) |       |    | Total( $\mu$ g/Can) |       |       |      |      |  |
|--------------------------|----------|-------|----|------------|-------|----|----------------|-------|----|-----------------|-------|----|---------------------|-------|-------|------|------|--|
|                          | Type*    | Solid | Aq | Oil        | Solid | Aq | Oil            | Solid | Aq | Oil             | Solid | Aq | Oil                 | BPA   | BADGE | HCl  | 2HCl |  |
| Corn                     | Ea, 3p   | 37    | ND | -          | 16    | ND | -              | 16    | ND | -               | 127   | ND | -                   | 4.7   | 2.1   | 2.1  | 16.5 |  |
| Corn                     | Ea, 3p   | 43    | ND | -          | 34    | ND | -              | 15    | ND | -               | 87    | ND | -                   | 6.3   | 4.4   | 1.9  | 11.6 |  |
| Corn (Cream)             | Ea, 3p   | 13    | -  | -          | ND    | -  | -              | ND    | -  | -               | ND    | -  | -                   | 1.1   | -     | -    | -    |  |
| Tomato                   | Ea, 3p   | 18    | ND | -          | ND    | ND | -              | ND    | ND | -               | ND    | ND | -                   | 7.1   | -     | -    | -    |  |
| Greenpeas                | Ea, 3p   | 125   | 6  | -          | ND    | ND | -              | ND    | ND | -               | 33    | ND | -                   | 6.9   | -     | -    | 2.0  |  |
| Greenpeas                | Ea, 3p   | 51    | ND | -          | ND    | ND | -              | ND    | ND | -               | 26    | ND | -                   | 2.8   | -     | -    | 1.5  |  |
| Pineapple                | 3p       | ND    | ND | -          | ND    | ND | -              | ND    | ND | -               | ND    | ND | -                   | -     | -     | -    | -    |  |
| Oil Sardine              | Ea, 2p   | 215   | -  | 205        | ND    | -  | ND             | ND    | -  | ND              | 75    | -  | 170                 | 22.6  | -     | -    | 9.3  |  |
| Oil Sardine              | Ea, 2p   | 44    | -  | 60         | ND    | -  | ND             | ND    | -  | ND              | ND    | -  | ND                  | 5.6   | -     | -    | -    |  |
| Oil Sardine              | Ea, 2p   | ND    | -  | ND         | ND    | -  | ND             | ND    | -  | ND              | ND    | -  | ND                  | -     | -     | -    | -    |  |
| Saury (Grilled)          | Ea, 2p   | 13    | -  | 24         | ND    | -  | ND             | ND    | -  | ND              | ND    | -  | 19                  | 1.2   | -     | -    | 0.1  |  |
| Tuna (Boiled in oil)     | Ea, 2p   | 35    | -  | 64         | ND    | -  | ND             | ND    | -  | ND              | ND    | -  | ND                  | 3.1   | -     | -    | -    |  |
| Tuna (Boiled in oil)     | Ea, 3p   | 32    | -  | 44         | 11    | -  | 113            | ND    | -  | 10 (tr.8)       | -     | -  | 20                  | 2.6   | 0.6   | 0.1  | 0.1  |  |
| Tuna (non-oil)           | Ea, 3p   | 63    | -  | -          | ND    | -  | -              | ND    | -  | -               | 40    | -  | -                   | 5.0   | -     | -    | 3.2  |  |
| Sermon (Boiled)          | Ea, 3p   | 25    | -  | -          | ND    | -  | -              | ND    | -  | -               | ND    | -  | -                   | 1.7   | -     | -    | -    |  |
| Crab (Boiled)            | 3p       | 26    | -  | -          | ND    | -  | -              | ND    | -  | -               | ND    | -  | -                   | 2.4   | -     | -    | -    |  |
| Crab (Boiled)            | Ea, 2p   | 106   | -  | -          | ND    | -  | -              | ND    | -  | -               | ND    | -  | -                   | 5.8   | -     | -    | -    |  |
| Ark shell (Cooked)       | Ea, 3p   | 96    | -  | -          | ND    | -  | -              | ND    | -  | -               | 429   | -  | -                   | 10.6  | -     | -    | 47.2 |  |
| Roast Chicken (Yakitori) | Ea, 2p   | 91    | -  | -          | ND    | -  | -              | ND    | -  | -               | ND    | -  | -                   | 6.4   | -     | -    | -    |  |
| Meat sauce               | Ea, 3p   | 35    | -  | -          | ND    | -  | -              | ND    | -  | -               | ND    | -  | -                   | 10.2  | -     | -    | -    |  |
| <i>Detection limit</i>   |          | 10    | 5  | 10         | 10    | 5  | 10             | 10    | 5  | 10              | 10    | 5  | 10                  | 18/20 | 3/20  | 3/20 | 9/20 |  |

Type\* Ea: Can with easy open lid  
 2p, 3p: Two or three-piece can

缶ビール中のビスフェノールAに関する研究

主任研究者 中澤 裕之 星薬科大学 教授  
研究協力者 池田 満雄、望月 直樹、奈良部 雄  
アサヒビール（株）総合評価センター

研究要旨

缶ビール等の缶飲料に用いられるアルミ缶は、内面にエポキシ樹脂による塗装が施されており、ビスフェノールA（BPA）が内容物に溶出する可能性がある。そこで、ビール中のBPA試験法を検討し、缶ビール中のBPA含量を調査した。その結果、国産の缶ビールからBPAは検出されなかった。

A. 研究目的

食品用金属缶の内面塗装には、エポキシ樹脂塗料が多く使用されており、ビスフェノールA(BPA)が食品に移行する可能性が指摘されている。そこで、本研究ではビール中のBPA試験法を検討し、市販缶ビール製品中のBPA含有量を調査した。

B. 研究方法

ビール中のBPAの試験方法の検討を行い、既存のTMS誘導体化法<sup>1)</sup>及びエチル誘導体化法<sup>2)</sup>を試験法として用いた。試験法を以下に示す。

(1) TMS 誘導体化法（図1）

試料ビールをガス抜きした後、その50 gを固相抽出カラム(GL-Pak PLS-2, 270 mg / 6 mL)に負荷した。水10 mLで洗浄した後、吸引によりカラムを乾固した。次にジクロロメタン5 mLで溶離し、これを脱水した後、約0.5 mLまで濃縮した。この液にBSTFA約0.5 mL

を加え、室温で約1時間放置しTMS誘導体化した。この液を乾固した後ジクロロメタン2 mLに溶解し試料液として次の条件でGC/MS(SIM)による測定を行い、得られた $m/z=357$ のイオンクロマトグラムのBPAピーク面積から、予め作成した検量線により定量を行った。

[GC/MS 測定条件]

装置：HP-6890, 5973

カラム：HP-5 trace analysis

(30 m×0.25 mm, 膜厚0.25 μm)

オープン温度：60℃2分間保持後、10℃/分で280℃まで昇温

キャリアガス：He 1 mL/分

注入口温度：250℃

注入法及び注入量：スプリットレス 2 μL

イオン化法及び電圧：EI 70 eV

MS 測定質量数：357(定量用), 372(確認用)

本法を用いて、当社缶ビール製品（製缶メーカー、ビール製造工場を網羅する様に

選出した 10 種) 及び市販缶ビール製品(国産主要製品及び輸入品)に関して試験を行った。また、当社缶ビール製品に関して 25℃ 及び 50℃ にて一定期間保存した後、同様に試験を行った。

## (2) エチル誘導体化法 (図 2)

試料ビールをガス抜きした後、その 50 g を固相抽出カラム (GL-Pak PLS-2, 270 mg / 6 mL) に負荷した。水 10 mL で洗浄した後、吸引によりカラムを乾固した。次にジクロロメタン 5 mL で溶離し、これを脱水した後乾固した。これに 1M KOH/エタノール溶液 0.5 mL 及びジエチル硫酸 0.2 mL を加え、室温で 30 分間放置した。次に、この液に 1M KOH/エタノール溶液 4 mL 及び水 3 mL を加え、70℃ で 1 時間加熱した。放冷後、内標準溶液 (ピレン-d10, 25 ppb ヘキサン溶液) 2 mL を加え激しく振とう後、静置してヘキサン層を分離し脱水して試料溶液とした。この試料溶液について、以下の条件で GC/MS (SIM) による測定を行った。得られた  $m/z=269$  のイオンクロマトグラムの BPA ピーク面積、及び  $m/z=212$  のイオンクロマトグラムのピレン-d10 ピーク面積から内標準比を算出し、予め作成した検量線により定量を行った。

[GC/MS 測定条件]

装置 : HP-6890, 5973

カラム : HP-5 trace analysis

(30 m × 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)

オープン温度 : 60℃ 2 分間保持, 10℃/分  
280℃ まで昇温

キャリアガス : He 1 mL/分

注入口温度 : 250℃

注入法及び注入量 : スプリットレス 2 μL

イオン化法及び電圧 : EI 70 eV

MS 測定質量数 : 269 (定量用), 284 (確認用),  
212 (内標準)

本法を用いて、特定のホップエキスを原料として使用した缶ビールに関して試験を行った。

## C. 研究結果

TMS 誘導体化法に関して検討した結果、ビール中の BPA を感度並びに精度良く測定することが可能であることが明らかとなった。本試験法のビール中における BPA の定量限界は 0.3 ppb であった。

次に、本験法を用いて、各製缶メーカーおよびビール製造工場を網羅する様に選択した当社缶製品ビール 10 種、及びこれらを 25℃ 6 ヶ月、50℃ で 1 週間保存した各試料に関して試験した結果、全ての試料ビールから BPA は検出されなかった (表 1, 3, 4)。また各種市販缶製品ビールに関して試験を実施した結果、国内の主要製品から BPA は検出されなかった (表 2)。一方、海外で生産され国内に輸入された一部の製品で、ビール中から最高 0.5 ppb 程度の BPA が検出されるものがあることが明らかとなった (表 5)。

なお、本法により特定のホップエキスを原料として使用した缶ビールに関して試験したが、TMS 化した BPA のピークが夾雑ピークに重なり測定が困難であった。そこで、別にエチル誘導体化法に関して検討した。その結果、本試験法により、これらの缶ビールに関して BPA の定量限界 0.2 ppb で試験を行うことが可能であることが明らかとなった。本試験法を用いて、これらの缶ビールに関して試験を実施した結果、BPA は検出されなかった。



#### D. 考察

国内の缶体製造メーカーでは、BPAの低減化のための対策が十分に取られていると報告されている。即ち、アルミ缶の塗膜剤であるエポキシ樹脂製造工程では、BPAとエピクロロヒドリンの縮合反応において、低温で長時間反応させることにより、未反応のBPAを低減化している。更に、缶へのコーティング工程において、高速回転させた缶胴にエポキシ樹脂をスプレーガンを用いて、均一に薄く塗布後、高温高速で樹脂が分解することなく乾燥させることで、BPAの残存溶出を極限まで少なくする工夫が行われている。今回の試験結果では、国産の製品からBPAは検出されず、これらの対策が有効であることが示唆された（図3,4）。

一方、海外で生産され輸入されている複数の製品ではBPAが検出され、その最高値は0.5 ppbであった。諸外国では、缶内面塗装由来のBPAに対しては現在殆ど問題視されておらず、BPA溶出に関する対策が十分に実施されていないことが示唆された。

#### E. 結論

ビール中のBPA試験法を検討し、缶ビール中のBPA含量を調査した。その結果、国産の缶ビールからBPAは検出されなかった。

#### F. 研究発表

論文投稿予定

#### G. 知的所有権の所得状況

なし

#### H. 参考文献

1) 河村 葉子、佐野 比呂美、山田 隆 :

食衛誌、40, 158 (1999).

2) 中沢 裕之、牧野 恒久 : 内分泌かく乱化学物質の胎児成人等の暴露に関する調査研究報告書 (1999).

図1 試験方法(TMS 誘導体化法)

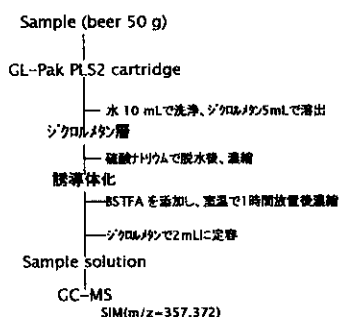


図2 試験方法(エチル誘導体化法)

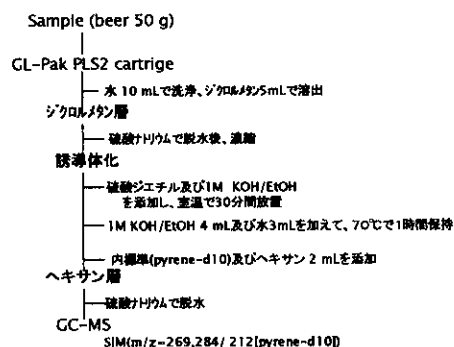


表1 当社製造品の試験結果

| 製造工場 | 缶製造メーカー | BPA含量 |       |
|------|---------|-------|-------|
|      |         | 7月製造  | 11月製造 |
| A    | イ(工場1)  | ND,ND | ND,ND |
| B    | ロ       | ND,ND | ND,ND |
| C    | ハ(工場1)  | ND,ND | ND,ND |
|      | ニ       | ND,ND | ND,ND |
| D    | ホ(工場1)  | ND,ND | ND,ND |
| E    | ハ(工場2)  | ND,ND | ND,ND |
|      | ホ(工場2)  | ND,ND | ND,ND |
| F    | イ(工場3)  | ND,ND | ND,ND |
| G    | ハ(工場3)  | ND,ND | ND,ND |

表2 市販国産品の試験結果

| 製品名     | 缶体メーカー | BPA含量 |
|---------|--------|-------|
| A社 製品 1 | ハ社     | ND    |
| " 製品 2  | へ社     | ND    |
| " 製品 3  | ホ社     | ND    |
| B社 製品 1 | ト社     | ND    |
| " 製品 2  | へ社     | ND    |
| C社 製品 1 | イ社     | ND    |
| " 製品 2  | ホ社     | ND    |

表3 25°C保存品の経時変化試験結果

| 製造工場 | 缶製造メーカー | BPA含量          |                |                |                |
|------|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|      |         | 1週間            | 4週間            | 3ヶ月            | 6ヶ月            |
| A    | イ(工場1)  | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |
| B    | ロ       | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |
| C    | イ(工場2)  | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |
|      | ハ(工場1)  | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |
|      | ニ       | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |
| D    | ホ(工場1)  | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |
| E    | ハ(工場2)  | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |
|      | ホ(工場2)  | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |
| F    | イ(工場3)  | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |
| G    | ハ(工場3)  | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND | ND, ND, ND, ND |

表4 50°C一週間保存品の試験結果

| 製造工場 | 缶製造メーカー | BPA含量 |
|------|---------|-------|
| A    | イ(工場1)  | ND    |
| B    | ロ       | ND    |
|      | イ(工場2)  | ND    |
| C    | ハ(工場1)  | ND    |
|      | ニ       | ND    |
| D    | ホ(工場1)  | ND    |
| E    | ハ(工場2)  | ND    |
|      | ホ(工場2)  | ND    |
| F    | イ(工場3)  | ND    |
| G    | ハ(工場3)  | ND    |

表5 市販輸入品の試験結果

| 製品名 | 原産国     | BPA含量(ppb) |
|-----|---------|------------|
| a   | オランダ    | ND         |
| b   | アメリカ    | 0.4        |
| c   | アメリカ    | ND         |
| d   | アメリカ    | 0.5        |
| e   | ドイツ     | 0.3        |
| f   | ドイツ     | 0.3        |
| g   | オーストラリア | ND         |

表6 還元ホップ使用品と市販品の試験結果

| 製品名       | 缶体メーカー | BPA含量 |
|-----------|--------|-------|
| 還元ホップビール1 | ニ社     | ND    |
| 還元ホップビール2 | ハ社     | ND    |
| 市販品A      | ヘ社     | ND    |
| 市販品B      | ト社     | ND    |
| 市販品C      | ヘ社     | ND    |
| 市販品D      | イ社     | ND    |

図3 エポキシ樹脂製造方法

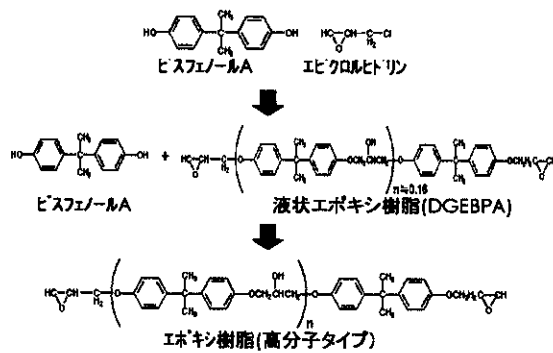
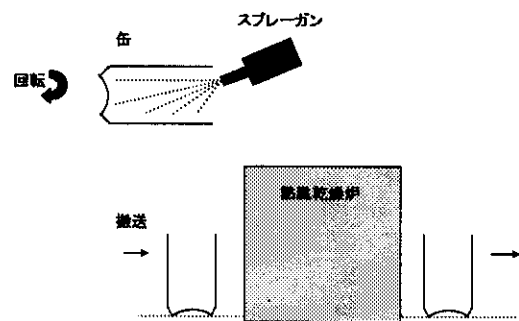


図4 内面塗装工程



高分子素材からなる生活関連製品由来の内分泌かく乱化学物質の分析及び動態解析

高分子素材からなる生活関連製品からの内分泌かく乱化学物質の溶出と揮散

主任研究者：中澤裕之

星薬科大学薬品分析学教室

分担研究者：藤島弘道

長野県衛生公害研究所

要旨

高分子素材からなる生活関連製品（理化学機材、塗料、化粧品等）からの溶出あるいは揮散により人体に取り込まれる可能性のある化学物質の同定及び確認を行うため、GC/MSを用いて検討した。揮散により取り込まれる可能性のある物質の同定には試料をヘッドスペース瓶にとり、50℃で気化する物質をSPMEファイバーに吸着させ、GC/MSで測定した。この結果、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、シクロヘキサン、フェノール、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）等約120物質を推定した。また、溶出により人体に取り込まれる可能性のある物質を同定するため、生理食塩水で溶出してきた物質をSPMEファイバーで抽出し、GC/MSで測定した。この結果、ベンゾチアゾール、ベンゾフェノン、ビスフェノールA、ノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHP）等約120物質を推定できた。

A. 目的

高分子素材からなる生活関連製品、特に医療用プラスチック製品である輸液バック、カテーテル、血液透析ファイバー、注射器等は直接人体に接触して使用されるため、様々な化学物質が溶出し血液系全体に取り込まれる可能性がある。また、建材に使用されているクロスやシート等からも様々な化学物質が気化し、肺経由で人体に取り込まれていると考えられる。プラスチック製品にはフタル酸エステルに代表される可塑剤、有機スズ等の安定剤、フェノール化合物、硫黄化合物及びリン系化合物等の酸化防止剤、ベンゾフェノン化合物等の紫外線吸収剤、その他、難燃剤、防カビ剤、滑剤等様々な化合物が添加されている。これら添加剤の中には、フタル酸エステルやビスフェノールAのように内分泌かく乱作用を疑われている物質の他に、毒性の高い物質も多く含まれるものと考えられる。そこで、これらプラスチック製品からどのような化学物質が溶出してくるかまた、どのような化合物が気化してくるかを検討した。

B. 研究方法

B-1. 試料の購入

医療用に用いられているプラスチック製品25種類、塩化ビニールシート13種類を購入した。また、（株）テルモから12種類の医療用プラスチック製品の提供を受けた。（表1, 2, 3参照）

B-2. 試薬及び器具

塩化ナトリウムは試薬特級を500℃で一夜焼成して使用した。

アセトンは残留農薬測定用を用いた。精製水はミリQ-SP-TOCシステムで精製し、更に活性炭カートリッジで精製して用いた。

生理食塩水は0.85%濃度になるように塩化ナトリウムを精製水に溶解した。

SPMEファイバーは膜厚65μmのPolydimethylsiloxane/Divinylbenzene（スベルコ製）を用いた。

ヘッドスペースバイアルはテクマ製の22ml容量のものを用いた。

### B-3. 装置及び測定条件

GC/MS : MSは(株)日本電子製GC

-mateを用いた。

GCはHP製 5890 II型を用いた。

カラム : J & W製DB-1 内径0.32mm、  
長さ30m、膜厚3 $\mu$ m(揮発性物質測定用)  
J & W製DB-1 内径0.25mm、長さ  
30m、膜厚0.25 $\mu$ m(溶出物質測定用)

カラム温度 : 50 $^{\circ}$ Cから毎分7 $^{\circ}$ Cで270 $^{\circ}$ Cまで昇温し  
た(揮発性物質測定)

60 $^{\circ}$ Cから毎分7 $^{\circ}$ Cで310 $^{\circ}$ Cまで昇温し  
た(溶出物質測定)

注入口温度 : 250 $^{\circ}$ C

炉温度 : 250 $^{\circ}$ C

キャリアガス : He 流速1ml/min

線速度 30cm/sec

イオン化電圧 : 70V

イオン化電流 : 300 $\mu$ A

イオン化法 : EI+

測定質量範囲 : m/z=35~550

### B-4. 測定法

#### B-4-1. 揮発性物質の測定

試料をはさみ等で細切し、その1gを22mlのヘッドスペース瓶に採り、密栓し50 $^{\circ}$ Cで30分間、膜厚65 $\mu$ mのPolydimethylsiloxane/divinylbenzeneのSPMEファイバーで抽出し、GC/MSで測定した。マススペクトルのライブラリーはNISTとWilleyを用いた。また、同定の精度を高めるためにGC-FPDとGC-NPDでも測定した。

#### B-4-2. 生理食塩水による溶出物質の測定

細切した試料1gに生理食塩水10mlを加え、10分間超音波照射し、スターラーバーで攪拌しながらSPMEファイバーで30分間抽出し、GC/MSで測定した。

### C. 研究結果

#### C-1. 揮発性物質の同定

プラスチック製品は新品の時、比較的強い臭気を発生するものが多く、これらの化合物は肺から人体に取り込まれているものと考えられる。これ

らの物質の多くは、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪酸エステル、アルコール及びアルコールエステル等であり、今回使用したキャピラリカラムでは完全分離出来ないものが多く、純粋なスペクトルが得られにくかった。また、純粋なスペクトルを測定できてもライブラリーに収録されていないかたりして同定が困難な物質があった。全般的にはフラグメンテーションから脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、フェノール類、アルコール類、脂肪酸類、アミン類等と思われるスペクトルが多く検出されたが、同定できたものは僅かである。表4に推定された約120物質を示した。医療用に用いられているプラスチック類からの揮発性物質の揮散は塩化ビニールシートに比べると少ないものの、アニリン、トルエン、THF、フェノール、アセトフェノン、ベンゾチアゾール、ジクロロベンゼン、スチレン、BHT等有害な物質が検出されており、どの程度発生しているか調査する必要があると考えられる。図1に医療用に使用されている酸素マスクからの揮発性物質の測定例を示した。このトータルイオンクロマトグラムで検出された代表的な物質としてはTHF(ScanNo. 319)、トルエン(716)、シクロヘキサン(1038)、フェノール(1256)、エチルヘキサノール(1422)、安息香酸(1713)、BHT(2517)、C12~C17の飽和炭化水素である。図2に塩化ビニールシートからの揮発性物質の例を示したが、この場合は医療用プラスチックに比べ物質数が多く、濃度も高いものが多かった。代表的な物質としては、ジメチルオキシラン(ScanNo. 226)、クロロメチルペンタノール(602)、トルエン(714)、シクロヘキサノン(1035)、フェノール(1256)、エトキシエトキシエタノール(1322)、トリメチルベンゼン(1364)、エチルヘキサノール(1421)、ヘキサノール(1629)、プロペン酸メチルヘプチル(1902)、デヒドロ酢酸(2181)、テトラクロロピリジン(2208)、ペンタクロロピリジン(2539)等であり、ScanNo. 2500以降のピークはほとんどがアルキルベンゼン類である。塩化ビニール製のシートやテーブルクロスからは、フェノールなどの臭

気の強い物質が気化してきている。また、テトラクロロピリジン、ペンタクロロピリジンといった塩素を多く含む化合物も検出された。また、図3に検出されたが、同定できなかったスペクトルを示す。

#### C-2. 生理食塩水による溶出物質の同定

衛生試験法では一般用器具、容器包装からの溶出試験に溶媒として、蒸留水、4%酢酸、20%エタノール、n-ヘプタンを用いているが、カテーテルのように体内に挿入して使用するプラスチック製品からの溶出溶媒として生理食塩水を採用した。表5に推定された約120物質を示した。この場合は極性が高く、水溶性の高い、フェノール類、アルコール類、脂肪酸、アミド等が多く検出された。また、生理食塩水の場合はヘッドスペース法では検出されなかったフタル酸エステル、リン酸エステル、ビスフェノールA、ベンゾフェノン、ノニルフェノール等が検出されている。特に、塩化ビニールシートからは、医療用プラスチックに比べ溶出量が多く有害と思われる物質も検出されている。図4にカテーテルからの溶出物質のトータルイオンクロマトグラムを示す。検出された物質はベンゾチアゾール (ScanNo. 704)、ジメチルホルムアミド (875)、プロピオン酸2-メチル-2,4,4-トリメチルペンチル (1037)、1,1'- (1,4-フェニレン) ビスエタノン (1092)、2-(4-イソプロピルフェニル)-2-プロパノール (1183)、BHT (1224)、2,7-Ethanonaphth[2,3-b]oxirene, 1a, 2, 7, 7a-tetrahydro-(1251)、フタル酸ジエチル (1359)、ベンゾフェノン (1461)、テトラメチルブチルフェノール (1615)、ノニルフェノール (1628)、トリデカノール (1663)、フタル酸ジメチルプロピル (1839)、フタル酸ジブチル (1972)、ビスフェノールA (2239)、DEHP (2239) 等である。図5に血液バックからの溶出物質のトータルイオンクロマトグラムを示す。この場合は溶出物質が少なく、溶出濃度も低く、僅かにエチルヘキサノール (ScanNo. 320)、DEHP (2727)、ビスフェノールA (2240) が検出された程度であった。

図6に塩化ビニールシートからの溶出物質のトータルイオンクロマトグラムを示す。医療用に比べ、他種類で比較的高濃度な化合物が検出されている。代表的な物質としてはフェノール (ScanNo. 228)、エトキシエトキシエタノール (268)、エチルヘキサノール (319)、ヘキサン酸エチル (537)、メチルエチルフェノール (672)、デヒドロ酢酸 (964)、ヒドロキシ安息香酸 (918)、ジメチルエチルフェノール (1089)、ペンタクロロピリジン (1267)、ノニルフェノール (1627)、ジフェニルプロパンジオン (2127)、ビスフェノールA (2250)、リン酸トリフェニル (2520)、DEHP (2721) 等である。またこの中には同定できなかったが興味あるスペクトルがいくつかありそのスペクトルを図7に示す。

#### D. 結論

今年度は、主に医療用プラスチック製品からどのような物質が揮発して人の肺から取り込まれるか、またカテーテルのように人の体内に挿入して使用される場合にどのような物質が溶出して人体に取り込まれる可能性があるのかをGC/MSを用いて検討した。

揮発性物質の測定結果では、飽和炭化水素でC17以下の沸点を持つような化合物 (PTRIで1700以下) が検出された。これらの化合物の中には有害と思われるアニリン、トルエン、THF、フェノール、アセトフェノン、ベンゾチアゾール、ジクロロベンゼン、スチレン、BHT等がある。また、塩化ビニールシートからはこの他に、テトラクロロピリジン、ペンタクロロピリジンのような高塩素化合物が検出されたが、不純物として混入したものかあるいは添加物として用いられたものか不明である。

生理食塩水による溶出試験では、極性が高く、水溶性の高いフェノール類、アルコール類、脂肪酸類、アミド等が多く検出されている。またヘッドスペース法では検出されなかったフタル酸エステル、ベンゾフェノン、リン酸エステル等比較的沸点の高い化合物が多く検出されている。更に、

生理食塩水による溶出実験ではGCで直接測定できる物質に限定したため、蒸気圧が低く測定できなかった物質がかなりあったものと考えられる。不揮発性物質をどう扱うかは今後の課題である。今回の実験結果では体内に挿入して使用されるカテーテル等の製造原料はメーカー側でできるだけ有害物質を抑えているように感じられたが、内分泌かく乱作用を疑われているビスフェノールA、フタル酸エステル類、ベンゾフェノン、ノニルフェノール等が検出されている。

#### E. 学会発表

1. 学校給食用ビン牛乳で発生した異臭事故の原因究明に関する一考察：山川・浦野・熊谷・月岡・佐藤，全国食品衛生監視員研修会発表等抄録，H11.11

File: TSUK1736  
Sample: Ko-16  
Instrument: JEOL GCmate  
Inlet: GC/MS

Date Run: 02-21-2000  
Ionization mode: EI+

Time Run: 16:05:04  
Run By: T.Tukioka  
Printed by: T.Tukioka

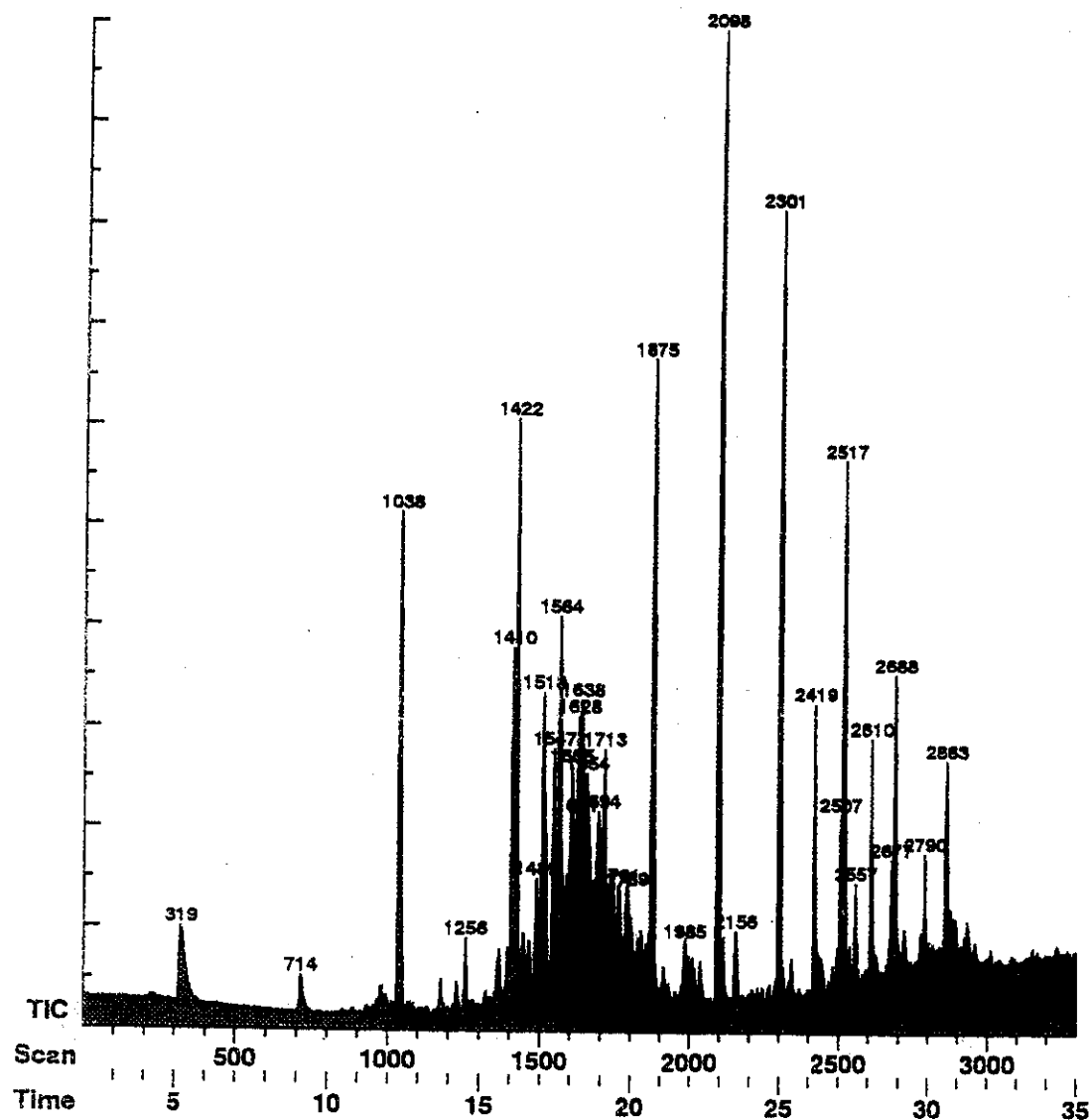


図1 酸素マスクからの揮発性物質のトータルイオンクロマトグラム



File: TSUK1748

Date Run: 02-22-2000

Time Run: 14:14:10

Sample: M-2-3

Instrument: JEOL GCmate

Run By: T.Tukioka

Inlet: GC/MS

Ionization mode: EI+

Printed by: T.Tukioka

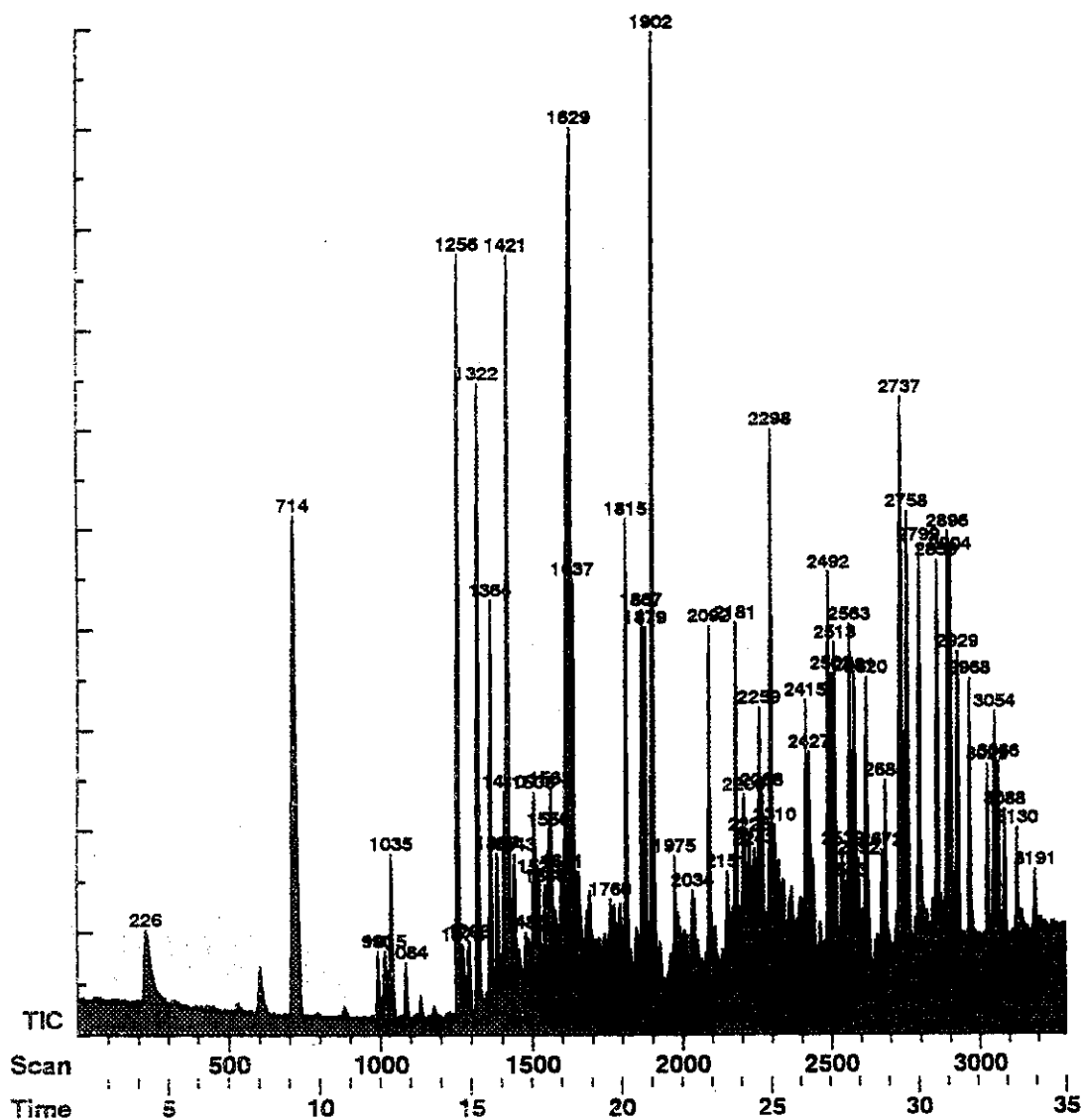


図2 塩化ビニールシートからの揮発性物質のトータルイオンクロマトグラム

File: TSUK1724

Date Run: 02-19-2000

Time Run: 17:32:02

Sample: Ko-4

Instrument: JEOL GCmate

Run By: T.Tukioka

Inlet: GC/MS

Ionization mode: EI+

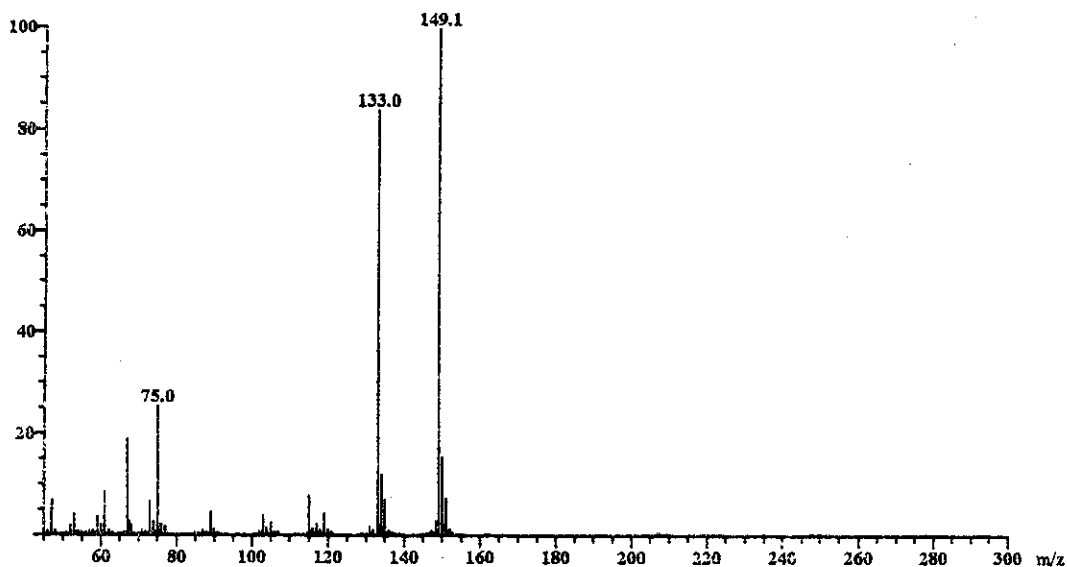
Printed by: T.Tukioka

Scan: 772

R.T.: 9:44

Base: m/z 149; 100%FS TIC: 5900906

#Ions: 918



Scan: 1289

R.T.: 14:54

Base: m/z 207; 57.8%FS TIC: 4994671

#Ions: 1249

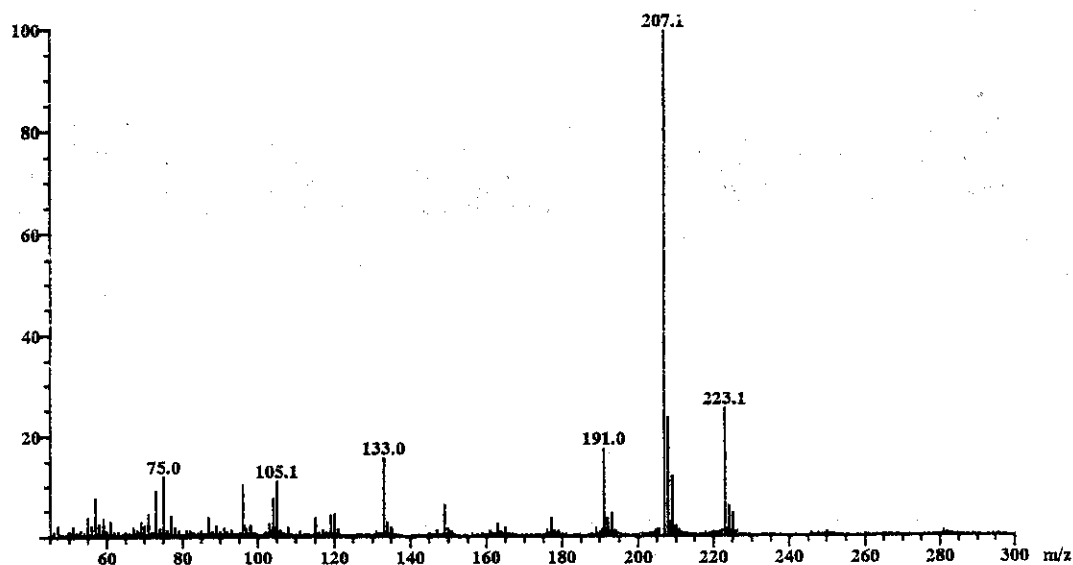


図3 同定できなかった揮発性物質のマススペクトル

File: TSUK1767  
Sample: Ko-4-Liq  
Instrument: JEOL GCmate  
Inlet: GC/MS

Date Run: 02-25-2000  
Ionization mode: EI+

Time Run: 19:45:12  
Run By: T.Tukioka  
Printed by: T.Tukioka

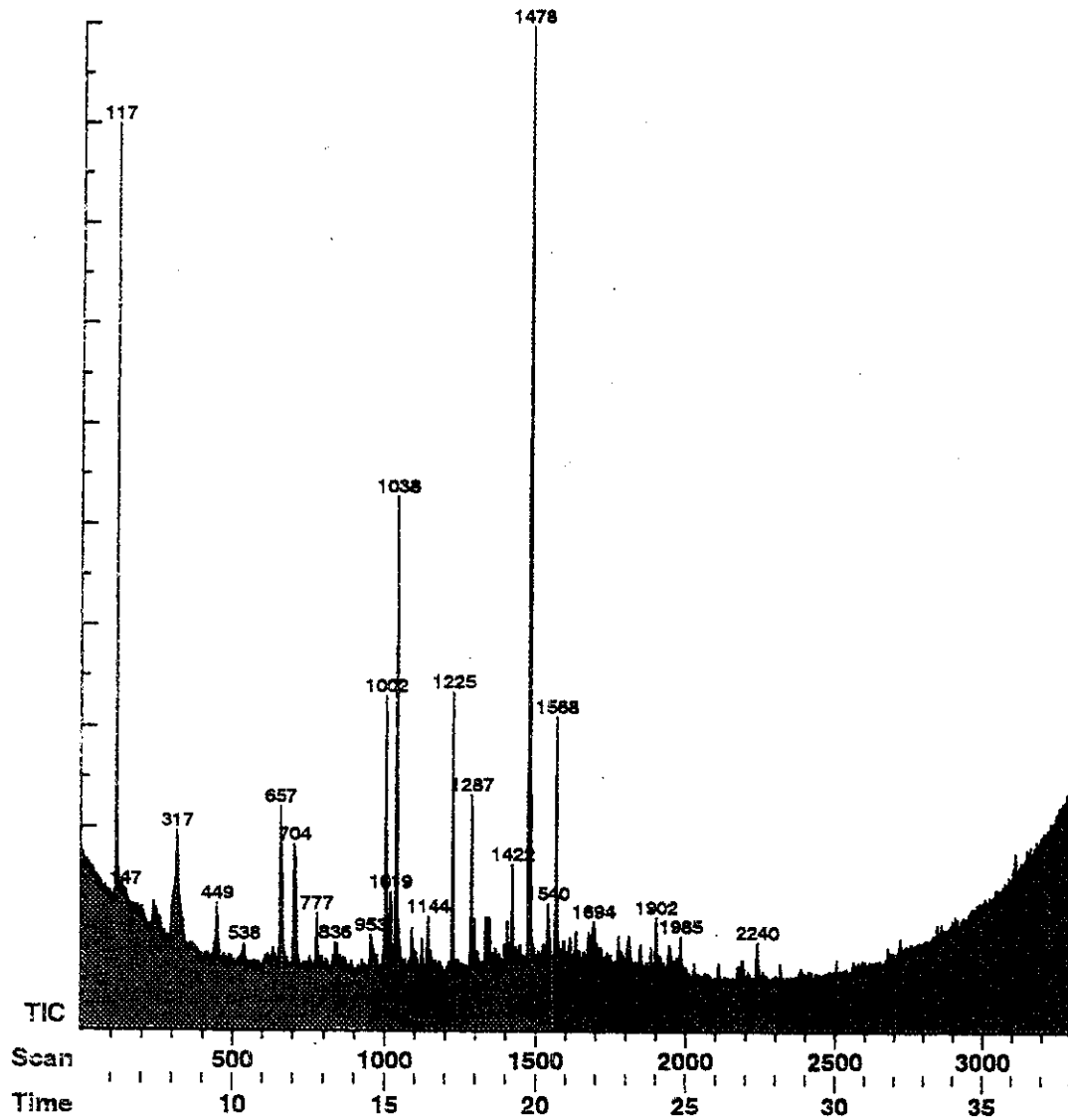


図4 カテーテルからの溶出物質のトータルイオンクロマトグラム

File: TSUK1801  
Sample: Ko-58-Liq  
Instrument: JEOL GCmate  
Inlet: GC/MS

Date Run: 03-09-2000  
Ionization mode: EI+

Time Run: 10:23:38  
Run By: T.Tukioka  
Printed by: T.Tukioka

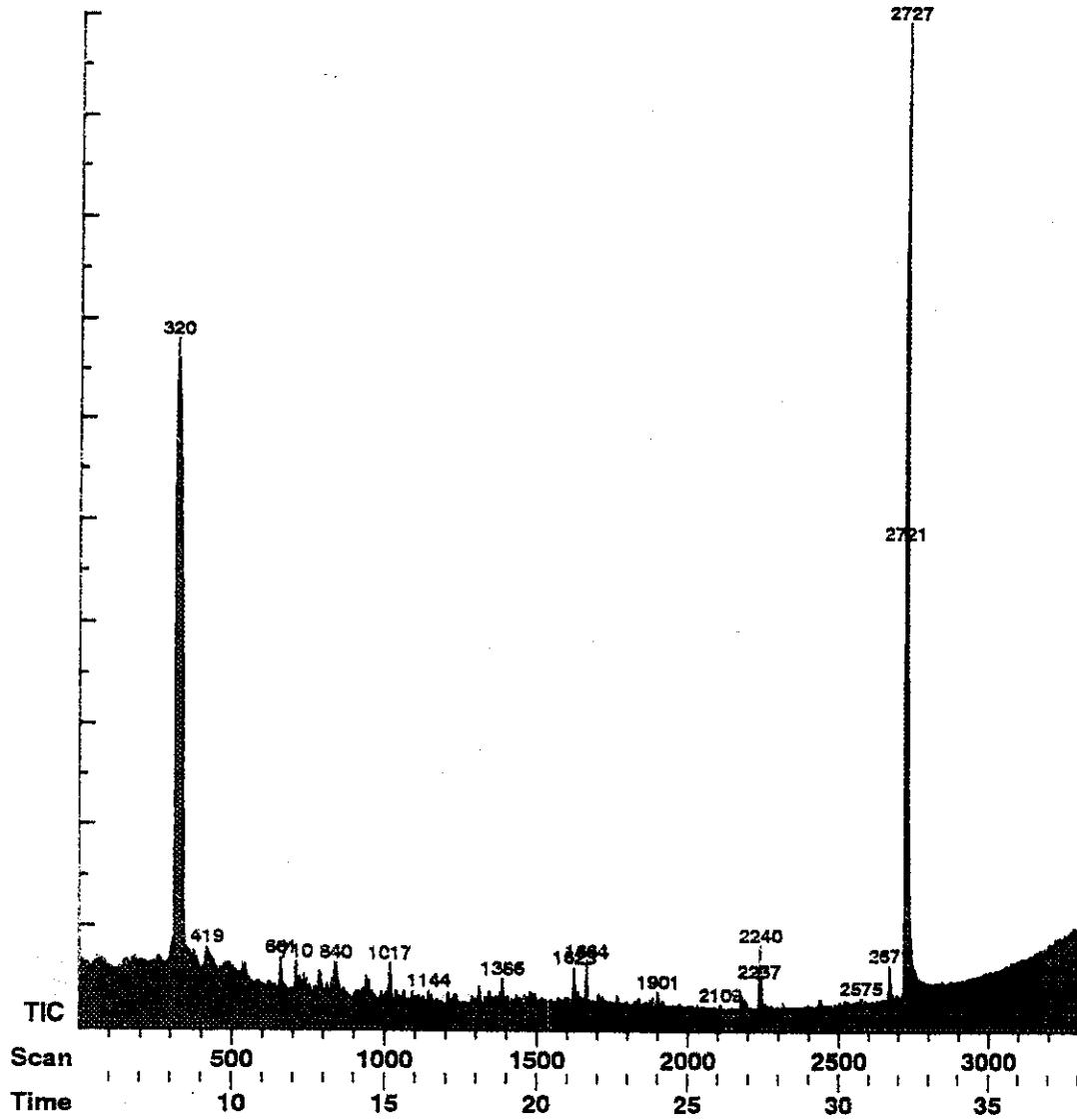


図5 血液バックからの溶出物質のトータルイオンクロマトグラム