

200100877A

厚生科学研究費補助金

生活安全総合研究事業

食品用の器具、容器包装などの安全性の評価法等に関する研究

平成 13 年度 総括・分担研究報告書

主任研究者 有働 幸司

平成 14 年 (2002) 年 4 月

目 次

I. 総括研究報告

食品用の器具、容器包装などのスクリーニング分析に適した
前処理法及び高感度分析法に関する研究
有蘭幸司

1

- (資料1) SBSE法の概要
- (資料2) SBSE法による測定結果
- (資料3) TDS直接熱抽出法による測定結果(食品容器等)
- (資料4) TDS直接熱抽出法による測定結果(プラスチック素材)

II. 分担研究報告

食品用の器具、容器包装などから溶出する有機化合物の予備的
スクリーニングに関する研究に関する研究
高尾雄二、高良真也、石橋康弘

12

- (資料5) 熱湯による食品容器等からの有機化合物の溶出試験
に用いた試料
- (資料6) 熱湯による食品容器等からの有機化合物の溶出試験
結果

厚生科学研究費補助金（生活安全研究事業）
総括研究報告書

食品用の器具、容器包装などの安全性の評価法等に関する研究

主任研究者 有菌 幸司 熊本県立大学環境共生学部教授

研究要旨

市販の食品容器等からの化学物質の溶出を高感度にスクリーニングする手法として、SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)法と TDS(Thermal Desorption System)直接熱抽出法を試みた。その結果、SBSE 法よりも TDS 直接熱抽出法が、比較的是っきりとしたピークとして多数の化学物質が検出できることがわかった。また、TDS 直接熱抽出法を用いて、12種類の食品用プラスチック製品および素材からの気化成分の分析を試みた結果、測定したすべてのプラスチック系容器・素材から、同定できたものだけでも10~20種類程度の非常に多くのピークが観察された。今回試みた、これら2種の手法は、いずれも少量の試験サンプルで、かつ、簡便・迅速に一斉分析が可能であり、一次スクリーニング分析として非常に優れた手法であった。

分担研究者

高尾雄二 長崎大学環境科学部助教授
高良真也 長崎大学環境科学部助教授
石橋康弘 長崎大学環境保全センター助手

A. 研究目的

種々の食品容器等に含まれる添加剤、未反応物、材質由来の物質などの溶出状況を把握するための予備的スクリーニング分析に適した前処理法及び高感度分析法の探索を目的とした。

B. 研究方法

他のプラスチック製品と比較して溶出が少ないと予想される PET ボトルを用いて、次の二種の手法を試みた。

- (1) 市販の PET ボトル細片と吸着剤がコーティングされた小型の攪拌棒を 10 ml の水中に浸漬し、室温で 6 h の吸着実験を行った。この後、この攪拌棒を急速加熱及びトラップ部を有する GC/MS の試料導入部に設置し、水中で吸着された有機化合物を加熱脱着後、冷却トラップに一旦捕捉し、急加熱の後、一斉分析した。以後この手法を SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)と呼ぶ。
- (2) PET ボトルの細片 1.0 mg を直接、試料導入部に設置し、He ガス流通下、60°C、10 min の加熱を行い、気化して来たガス成分を冷却トラップ部に濃縮し、その後、急速加熱を行い、

GC/MS で一斉分析した。以後、この手法を TDS(Thermal Desorption System)直接熱抽出法と呼ぶ。

また、TDS 直接熱抽出法を用いて、食品用プラスチック製品および素材からの気化成分の分析を試みた。

C. 研究結果

SBSE 法では、小さなピークとして n-Dibutylamine, N-Ethyl-benzenamine, Naphthalene, Phosphonic acid tributyl ester 等が検出され、TDS 直接熱抽出法では、比較的是っきりとしたピークとして Acetone, 6-Ethyl-5-hepten-2-one, n-Octanal, n-Nonanal, n-Decanal, 10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one, Diethyl phthalate, n-Hexadecane, n-Heptadecane, Methyl ester Tetradecanoate, n-Octadecane, 1-Methylethyl ester tetradecanoate, n-Nonadecane, Methyl ester hexadecanoate, Dibutyl phthalate 等が検出された。すなわち、PET ボトルでは TDS 直接熱抽出法により多くの有機化合物が検出できることが

わかった。

次に、この TDS 直接熱抽出法を用いて、以下の食品用プラスチック製品および素材(ポリプロピレンコンテナ、ポリ塩化ビニリデン製ラップフィルム、シリコン樹脂加工性のクッキングペーパー、ペーパーシート、お茶紙パック、ソース用フィルム、アクリロニトリル・スチレン樹脂製の弁当箱のフタ、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、エポキシ樹脂系の熱硬化性樹脂)からの気化成分の分析を試みた。

この結果、同定できたものだけでも 10~20 種類程度の非常に多くのピークが観察された。例えば、弁当箱のフタからは、Acetone, Acrylonitrile, Ethylbenzene, Styrene, Benzaldehyde, Propylbenzene, Dichlorobenzene, Benzeneacetaldehyde, Acetophenone, n-Nonanal, n-Decanal, Styrene dimmer, BHT, Diethyl phthalate 等が検出された。

D. 考察

SBSE 法は、水中浸漬により溶出する化合物を分析できるため、現場での使用に比較的近い溶出化合物のスクリーニングが可能である。また、TDS 直接熱抽出法と比較すると、極性の高い物質、低分子量の物質、低沸点の物質などの分析も可能な手法である。ただし、PET ボトルを用いた実験結果からは、TDS 直接熱抽出法と比較すると、測定されたピーク数は少なかった。一方、TDS 直接熱抽出法は、比較的多くのピークがはっきりとしたピークとして検出されるため同定が容易に行える利点がある。ただし、熱により素材から脱離する気化成分を分析する原理のため、現実的には発生しない物質も検出される可能性も考えられる。以上のように、これら 2 種の手法は、互いに欠点を有するが、いずれも少量の試験サンプルで、かつ、簡便・迅速に一斉分析が可能であることから、食品容器等の一次スクリーニングとして非常に優れた手法であった。今後は、これらを並行して、食品容器等のスクリーニング分析を行う必要があると考える。

E. 結論

SBSE 法と TDS 直接熱抽出法により、プラスチック製の食品容器等および素材からの溶出化合物のスクリーニング分析を行った。その結果、いずれの手法も簡便・迅速に一斉分析が可能でありスクリーニング分析として非常に優れた手法であることがわかった。また、測定したいずれの試料からも SBSE 法よりも TDS 直接熱抽出法が、比較的是っきりとしたピークとして多数の化学物質が検出できることがわかった。ただし、現場

での使用等を考慮し、今後、両手法を用いて種々の食品容器等のスクリーニングを試みる。

両手法は、これまで簡便なスクリーニング分析の一つである SPME 法よりも吸着表面積が大きいことから、比較的高感度なスクリーニングが可能と考えられる。

F. 健康危険情報
なし

G. 研究発表
なし

H. 知的財産権の出願・登録状況
なし

資料1 SBSE法の概要

SBSE法(Stir Bar Sorptive Extraction Method)とは

吸着・抽出(Sorptive Extraction)とは液-液分配の理論を応用した最新の抽出・濃縮法である。液-液分配の理論を利用した液-液抽出法では、試料溶液に有機溶媒を加え、その有機溶媒相へ目的成分を分配させ、濃縮を行うが、有機溶媒の代わりに PDMS(Polydimethylsiloxane)を使用したのが Sorptive Extraction である。PDMS は常温で無極性の液体なので、目的成分は試料溶液から有機溶媒に分配するように PDMS 相へ分配する。この吸着法は比較的安価で、数多くの種類の吸着剤が手にはいることから、従来より多種多様な分野で、広く利用されている。また、試料液相から PDMS 相への移行は、成分固有の分配係数に依存するため、マトリックスの影響を受けにくい濃縮法といえる。

この Sorptive Extraction を用いた手法として SPME(Solid Phase Micro Extraction)と SBSE がある。SPME 法では PDMS 相を外径 100 μm 程度のファイバーにコーティングしたニードルを用いる。一方、SBSE 法では、長さ 1.5cm の攪拌子のコアに膜厚 500 μm の PDMS をコーティングしているため、SPME 法に比べ、液相の表面積が大きいと、目的成分の回収率がよくなる。また、SBSE 法には、操作が PDMS をコーティングしたスターラーをバイアルに入れて攪拌するのみで非常に簡単であるということや、対象化合物範囲が広く、また ppt~ppb レベルの分析が可能であるということ、測定ブランクが PDMS 由来のシロキサン類のみであり、対象化合物との見分けが簡単である、などの利点がある。

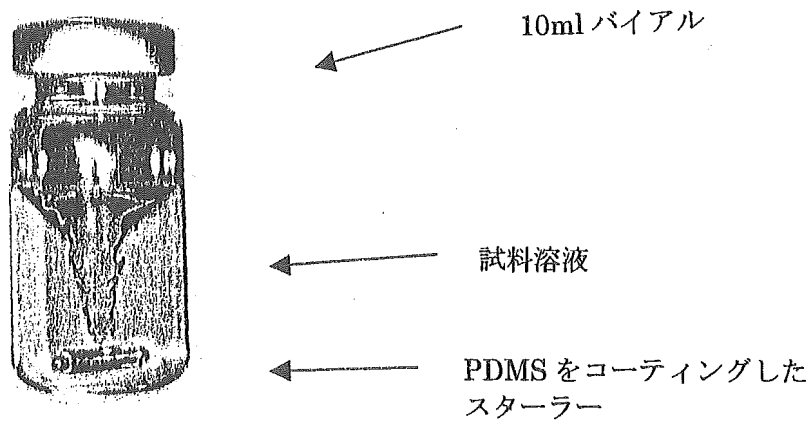


図1 SBSE法による水中の有機化合物の抽出操作

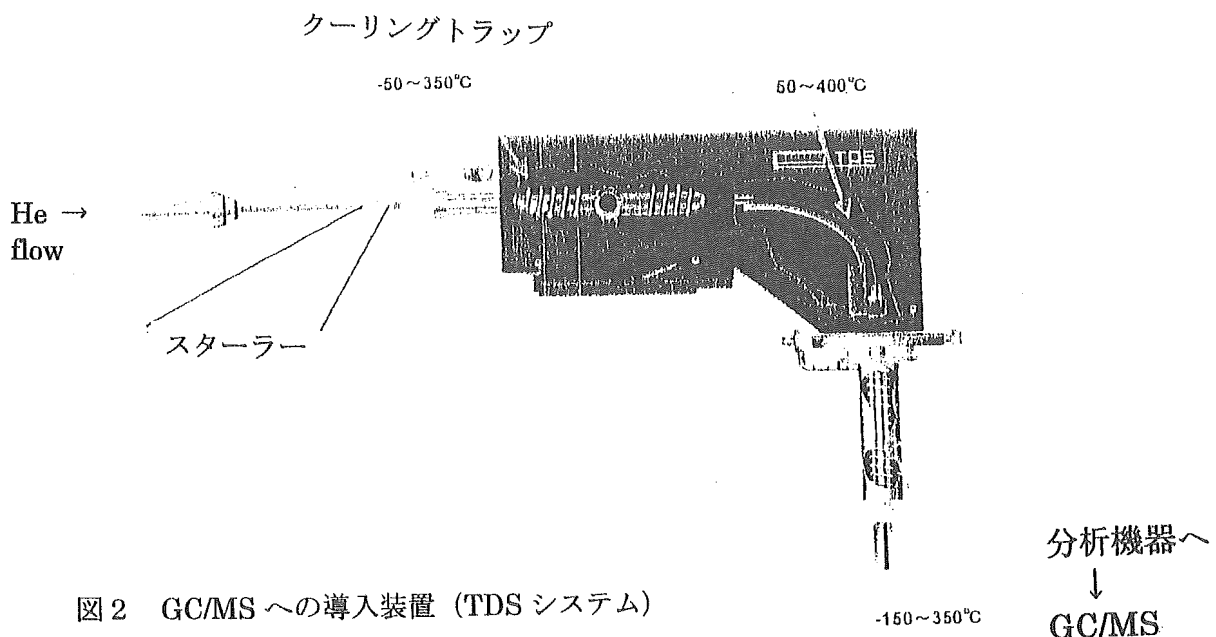


図2 GC/MS への導入装置 (TDS システム)

資料2 SBSE 法による測定結果

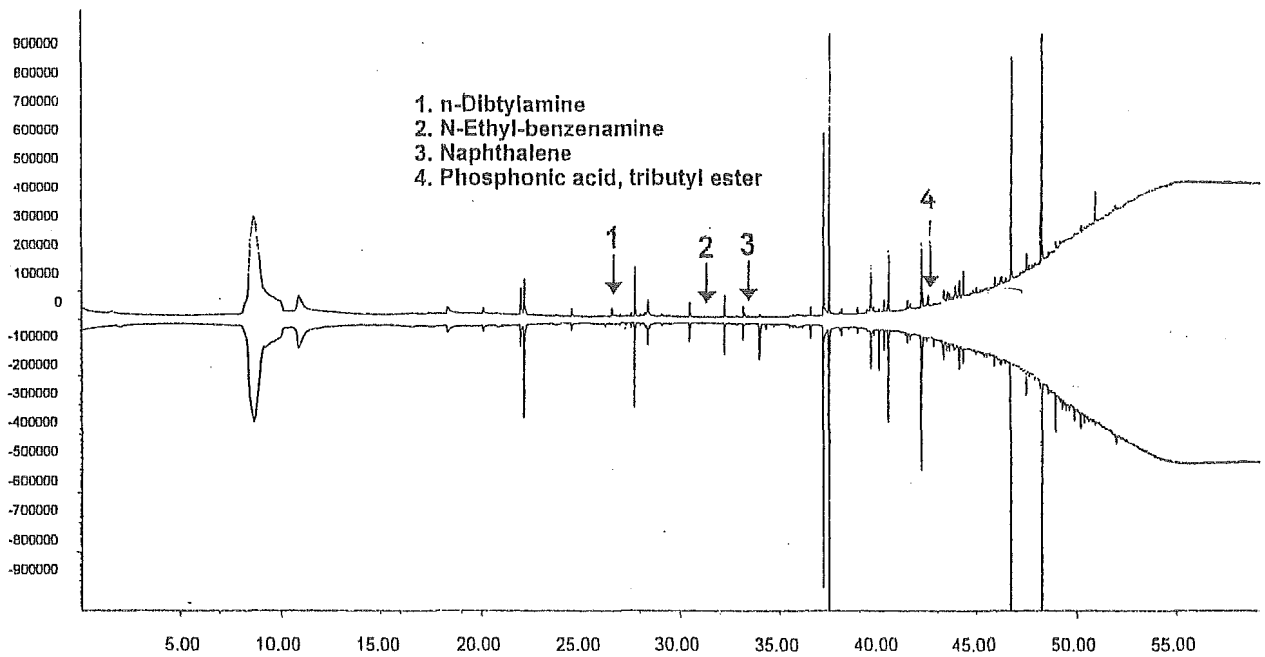


図3 PET ボトルから水への有機化合物の溶出
上段のクロマト：PET ボトル、水溶出、室温、6 時間
下段のクロマト：ガラスボトル、水溶出、室温、6 時間

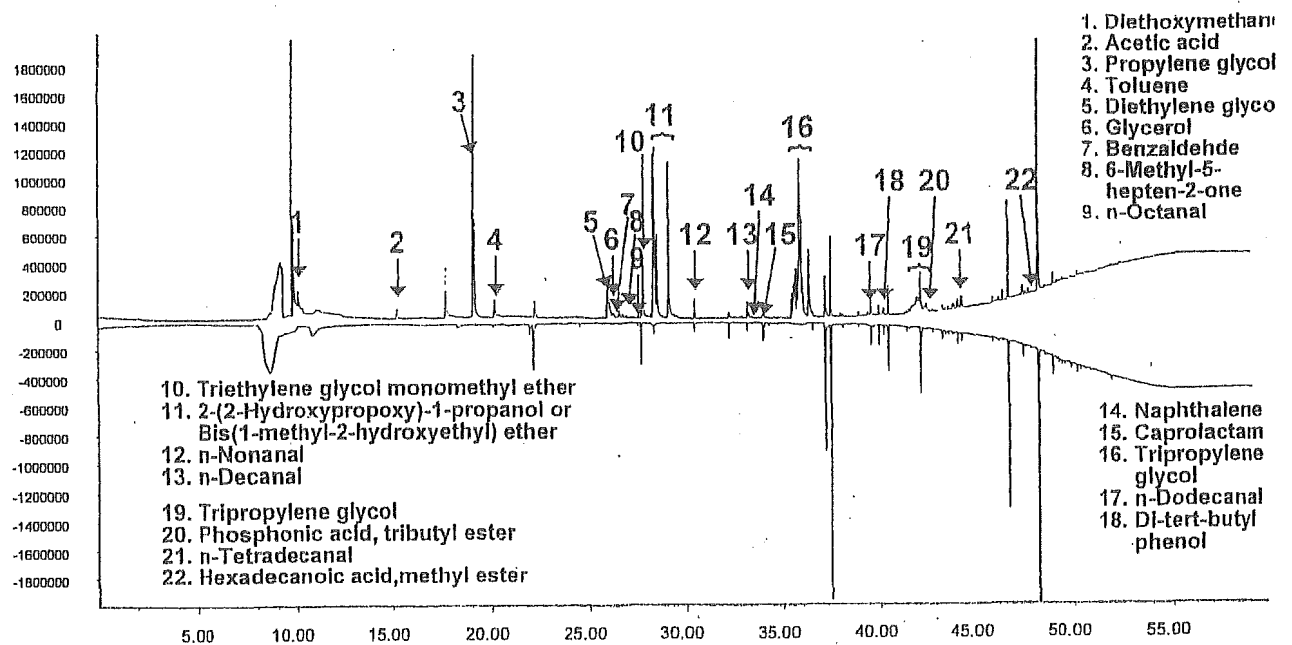


図4 PET ボトルから水への有機化合物の溶出
水溶出、60°C、6 時間

資料3 TDS 直接熱抽出法による測定結果 (食品容器等)

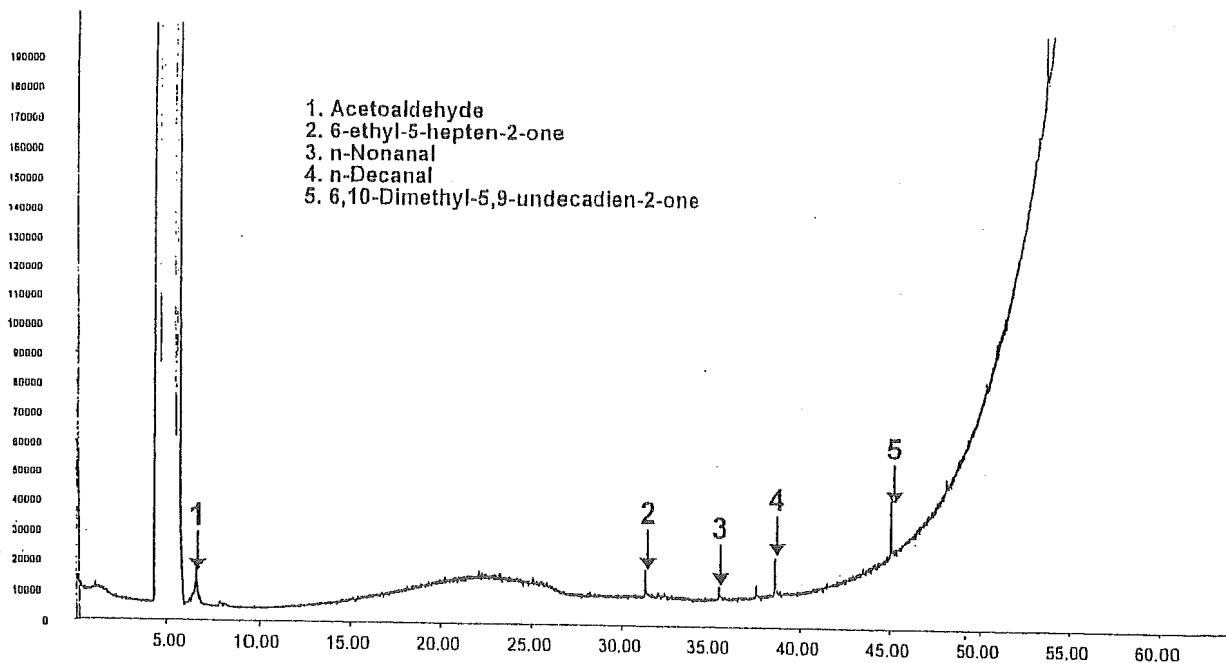


図5 PET ボトル細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 60°C、10min

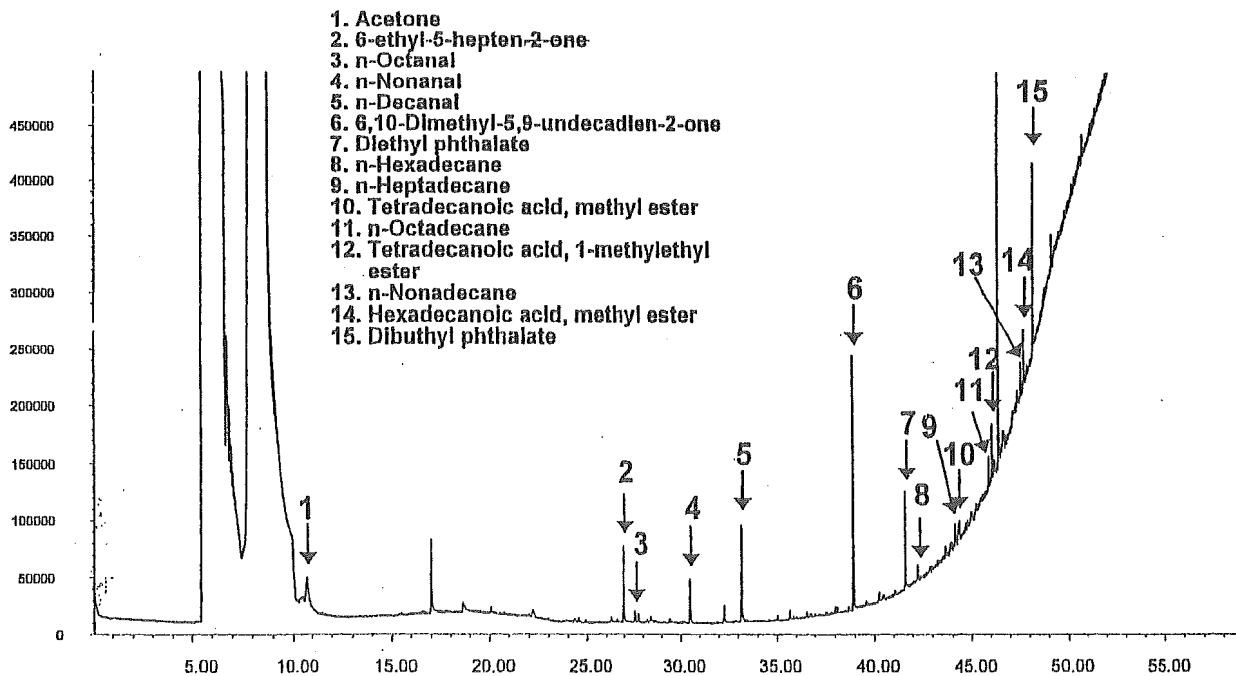


図6 PET ボトル細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 60°C、10min

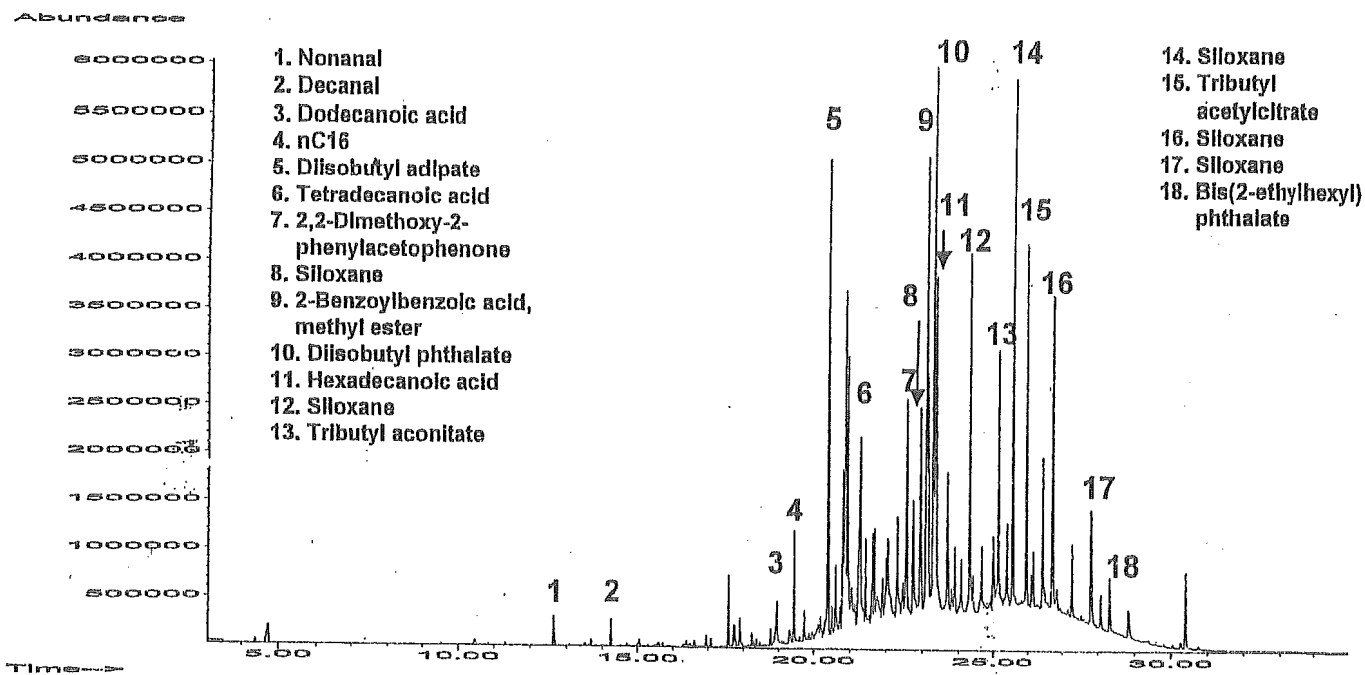


図7 シリコン樹脂加工耐熱紙製のクッキングペーパー細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 100°C、10min

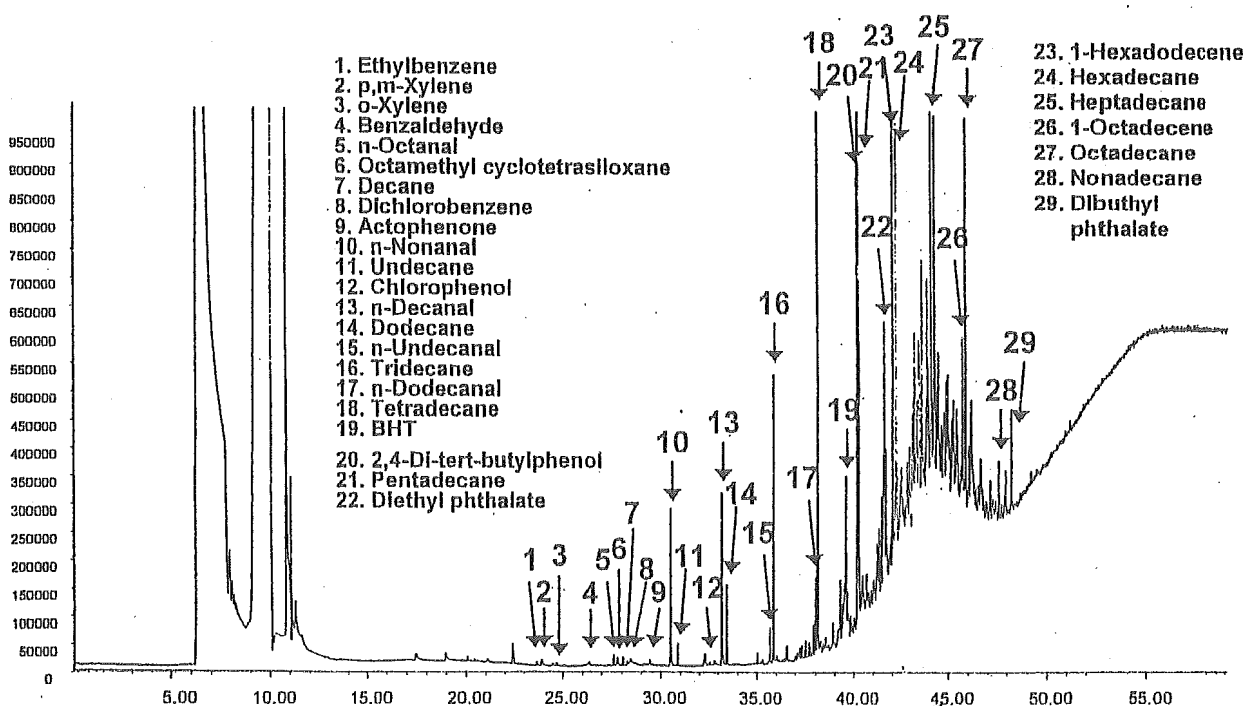


図8 お茶紙パック細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 60°C、10min

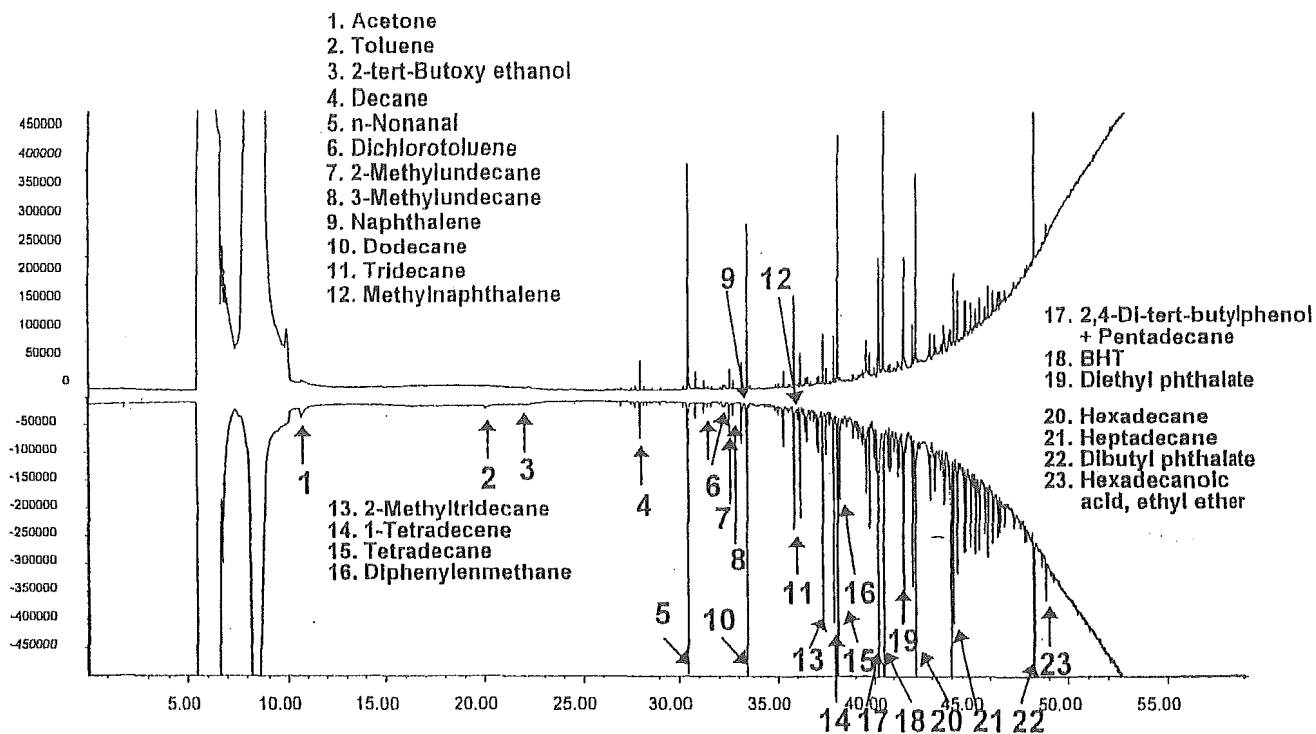


図9 ソース用フィルム細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 60℃、10min

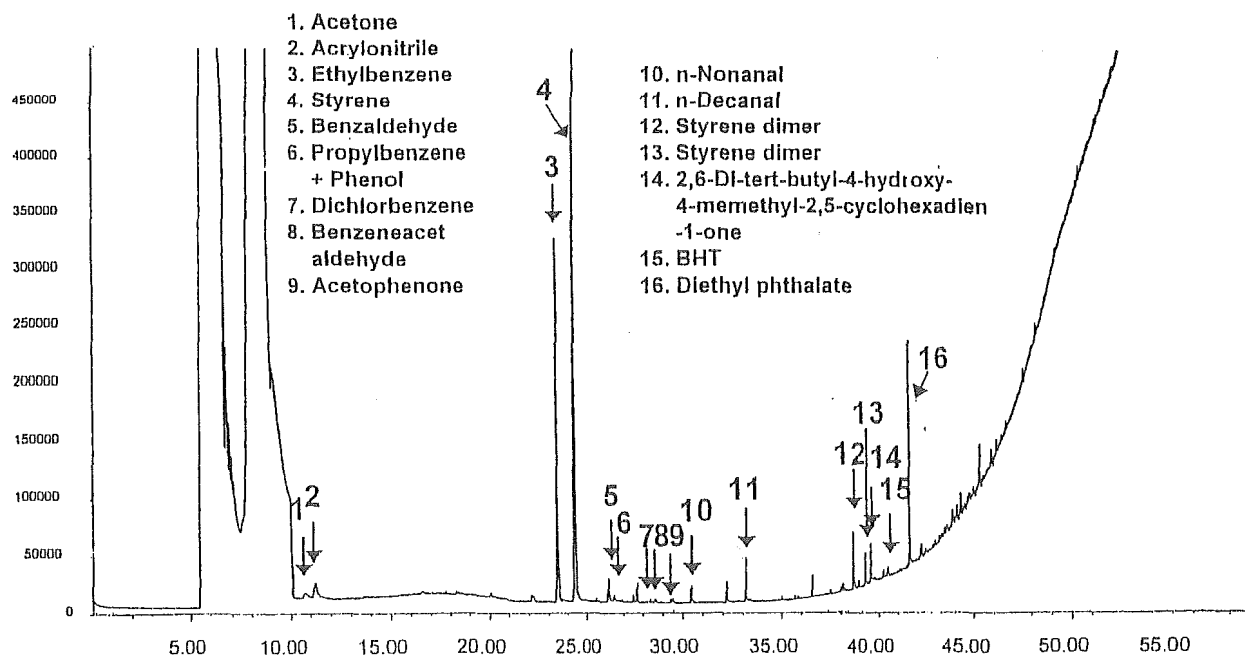


図10 アクリロニトリル・スチレン樹脂製の弁当箱のフタ細片を加熱して得られた
気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 60℃、10min

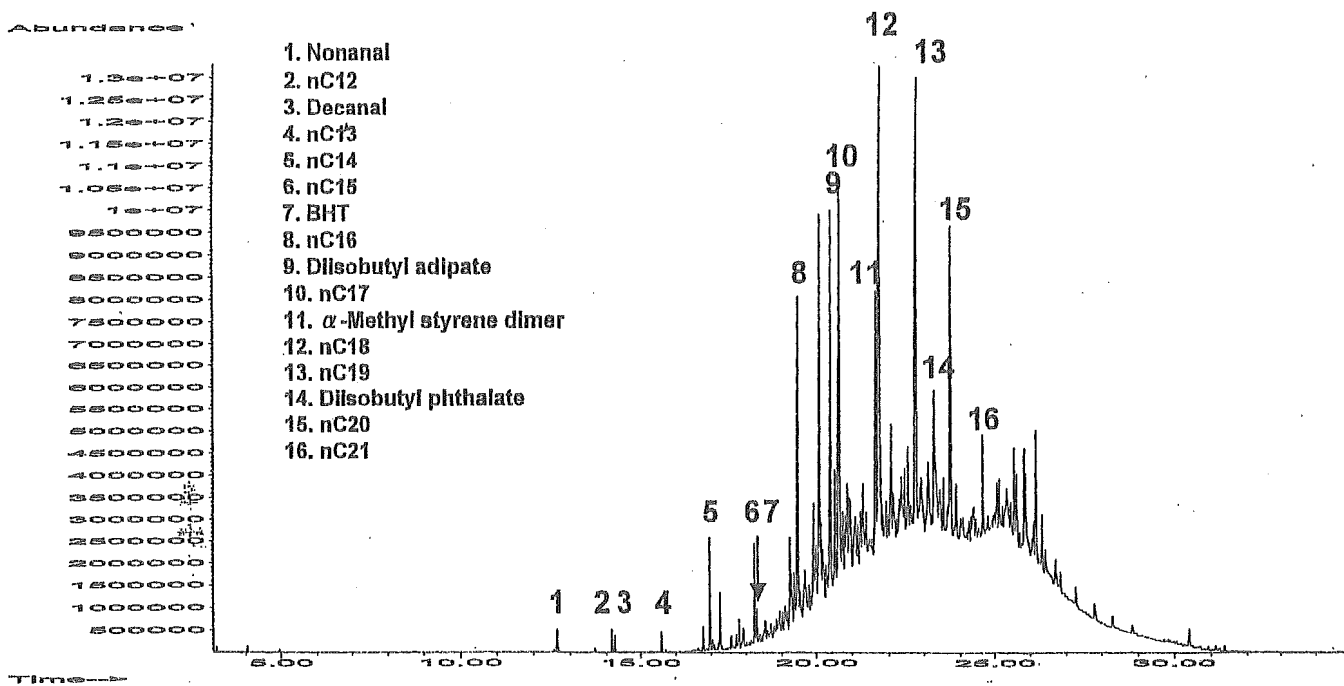


図 11 ペーパーシート細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 100°C、10min

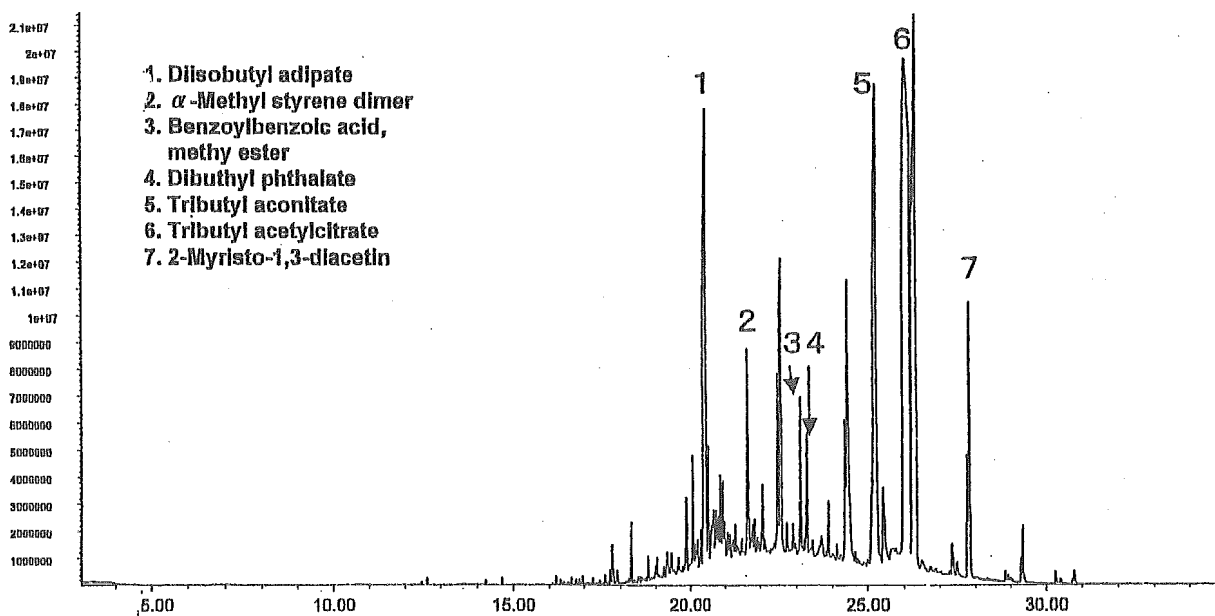


図 12 ポリ塩化ビニリデン製のラップフィルム細片を加熱して得られた気化ガス成分の
クロマトグラム
TDS 直接熱抽出 100°C、10min

資料4 TDS 直接熱抽出法による測定結果 (プラスチック素材)

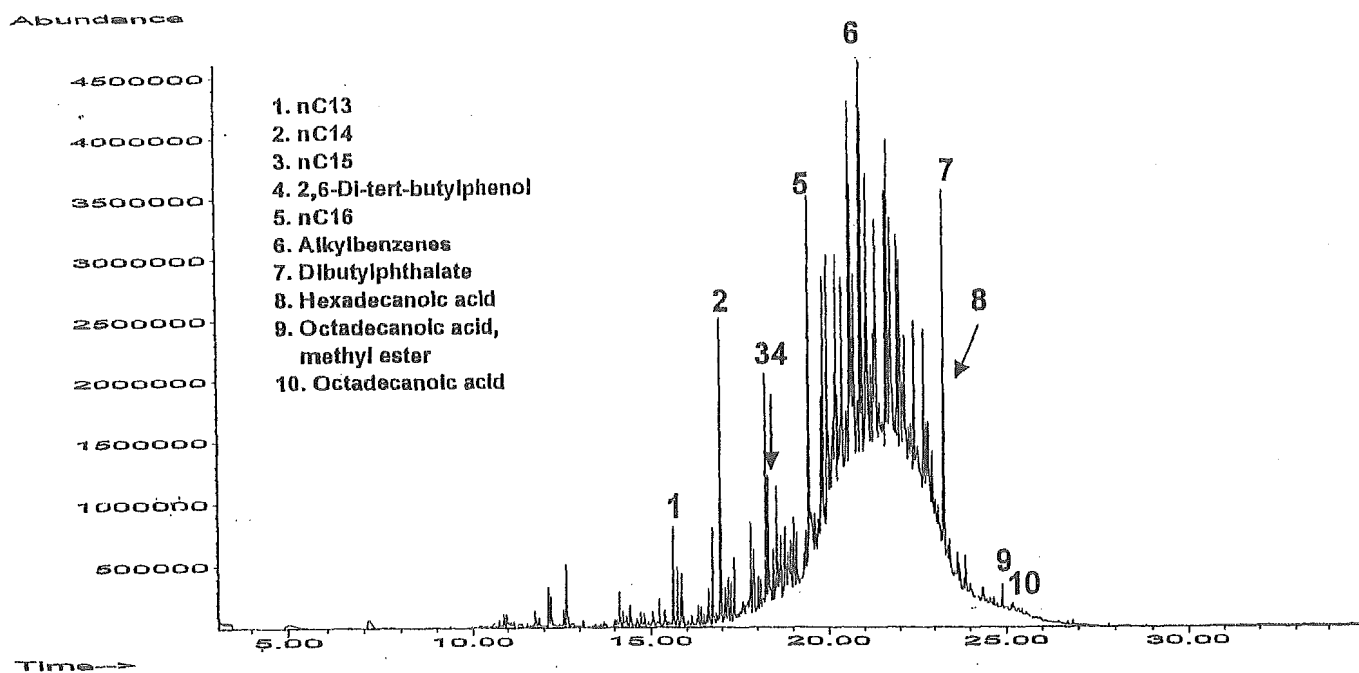


図 13 ポリプロピレンコンテナ細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 100°C、10min

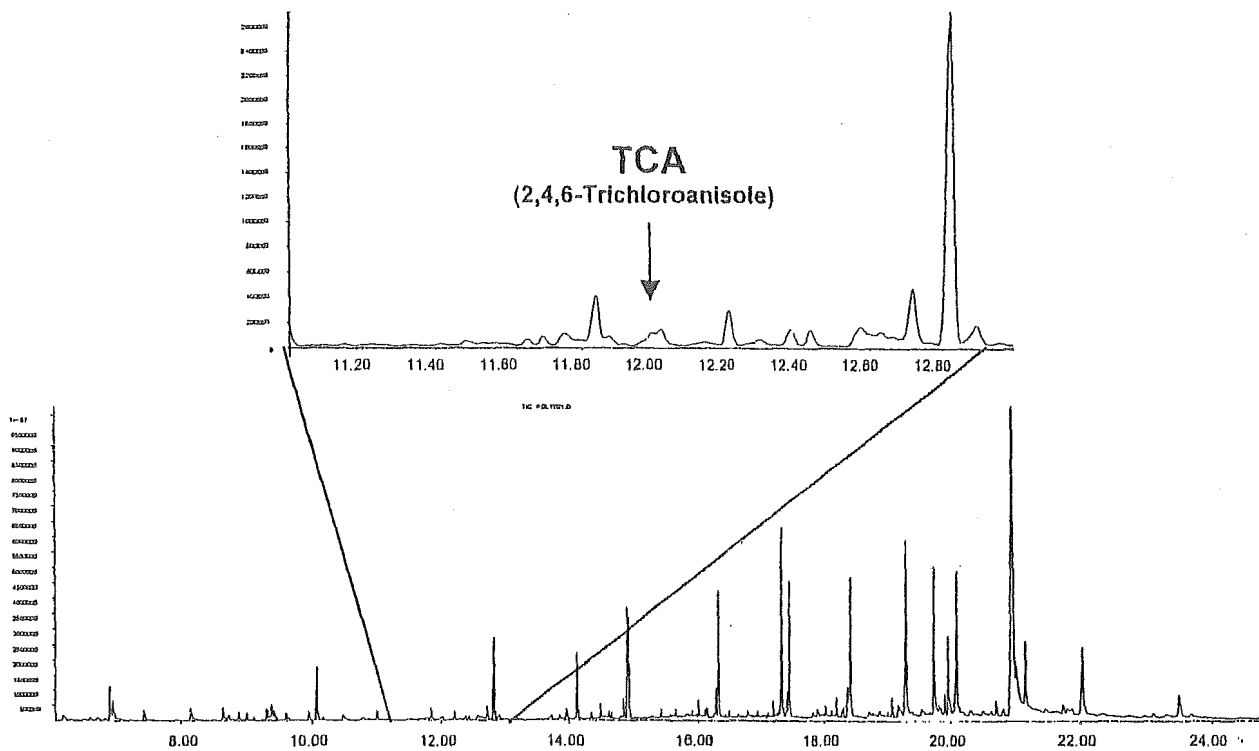


図 14 ポリエチレン細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 200°C、10min、1.0mg

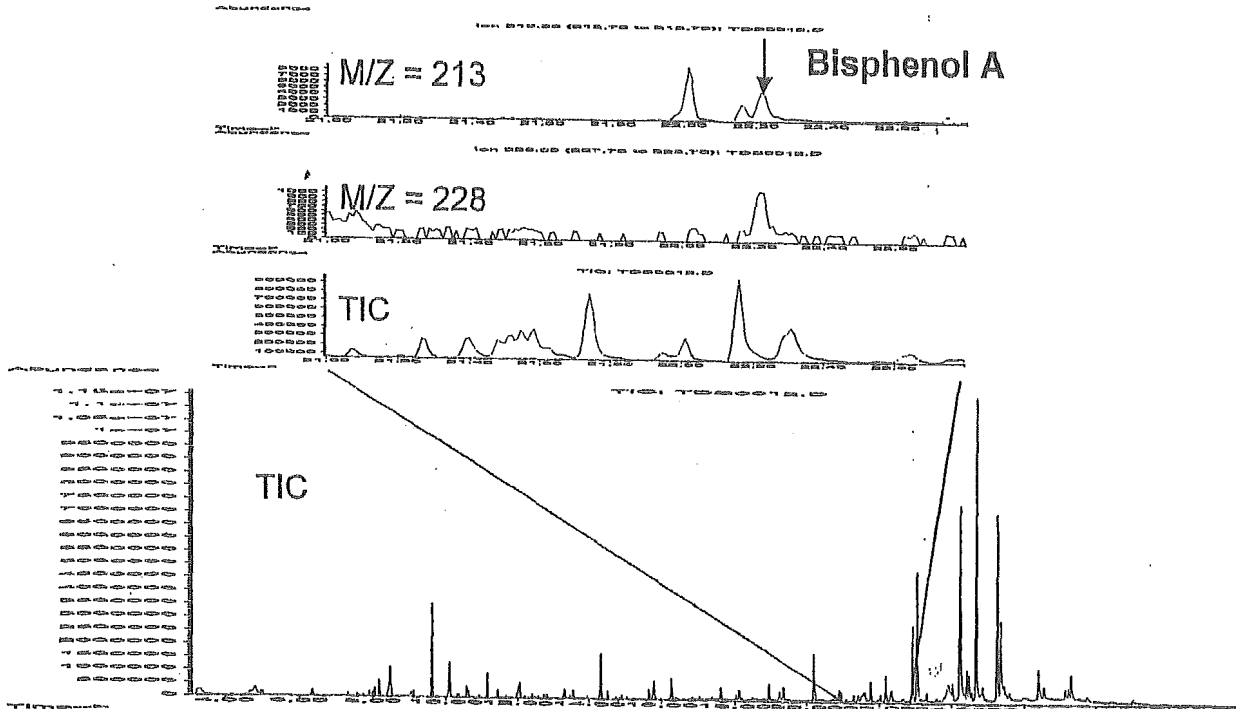


図 15 ポリカーボネート細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 100°C、10min、10mg

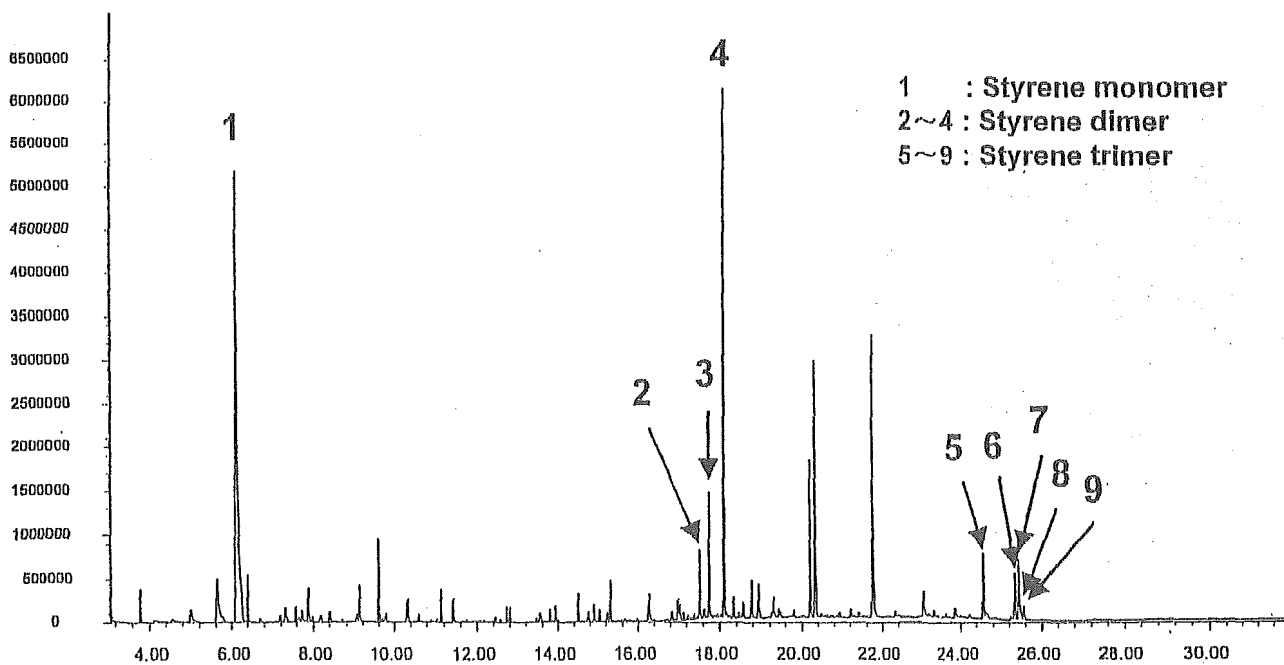


図 16 ポリスチレン細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 70°C、10min、10mg

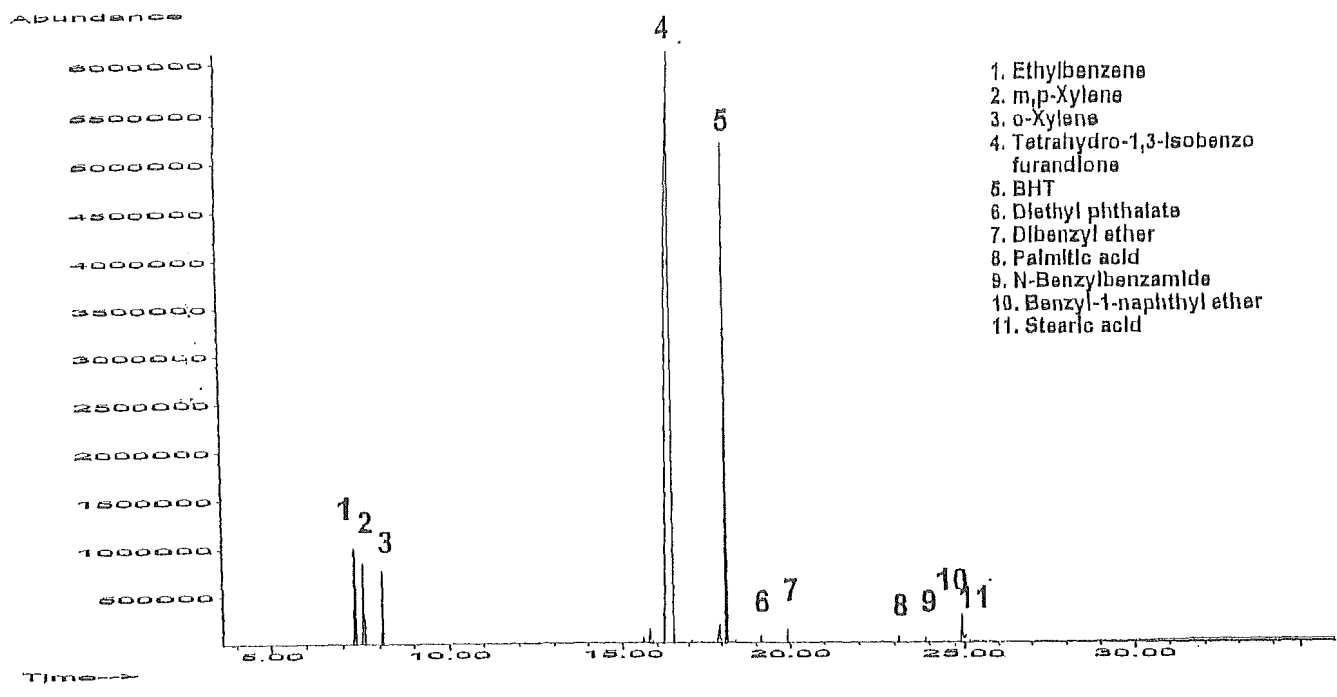


図 17 エポキシ樹脂系の熱硬化性樹脂細片を加熱して得られた気化ガス成分のクロマトグラム
TDS 直接熱抽出 150°C、20min

厚生科学研究費補助金（生活安全研究事業）
分担研究報告書

食品用の器具、容器包装などの安全性の評価法等に関する研究

分担研究者 高尾雄二 長崎大学環境科学部助教授
高良真也 長崎大学環境科学部助教授
石橋康弘 長崎大学環境保全センター助手

研究要旨

食品容器等から溶出する有機化合物の予備的スクリーニングを目的として、食品容器等 14 検体から熱湯により溶出してくる化学物質の定性分析を行った。その結果、13 検体でガラスフラスコで同様に行った control と異なるピークがいくつも認められた。それらは主にベンゼン環、カルボキシル基、ヒドロキシル基を有する有機化合物であった。MS ライブラリーのスペクトルとよく適合し、かつ食品容器等の添加物として通常用いられていると確認されたもののいくつかは、Dimethyl phthalate (可塑剤)、Dibutyl phthalate (可塑剤)、Cresol (防腐剤、殺菌剤など)、Dibutylated hydroxytoluene (酸化防止剤)、Benzophenone (紫外線吸収剤)、Triphenyl phosphate (安定化助剤)であった。

A. 研究目的

市販プラスチック食品用の器具、包装容器等の予備的スクリーニングを目的として、種々の食品容器等から溶出してくる有機化合物の一斉分析を行った。

B. 研究方法

食品容器等 14 検体から熱湯により溶出してくる化学物質の定性分析を以下の方法で行った。試料に 95°C の熱湯を 30 分接触させ溶出させた。2 検体は耐熱温度を考慮して、それぞれ 70°C、80°C とした。放冷後、水中の有機化合物のみをトラップするために、Sep-Pak PS-2 を用いて固相抽出を行い、濃縮後、試験溶液とした。なお、本実験では、control としてガラスフラスコとの対照実験を毎回並行して行った。試験溶液は、GC/MS で測定後、NIST の MS ライブラリーにより定性した。

C. 研究結果

1 検体を除く 13 検体でガラスフラスコで同様に行った control と異なるピークがいくつも認められた。それらは主にベンゼン環、カルボキシル基、ヒドロキシル基を有する有機化合物であった。MS ライブラリーのスペクトルとよく適合し、かつ食品容器等の添加物として通常用いられていると確認されたものは、Dimethyl phthalate (可塑剤)、Dibutyl phthalate (可塑剤)、Cresol (防腐剤、殺菌剤など)、Dibutylated hydroxytoluene (酸化防止剤)、Benzophenone (紫外線吸収剤)、Triphenyl phosphate (安定化助剤)であった。

D. 考察

6 検体と比較的多くの検体からフタル酸系の可塑剤が溶出した。また、竹材の 2 検体から腐食防止として用いられていると思われる Cresol が溶出した。また、抗菌加工製品との表示があった 2 検体からは Dibutylated hydroxytoluene が溶出した。これらは素地や表面塗装の種類は異なるが、抗菌加工を施す際に Dibutylated hydroxytoluene が用いられた可能性が示唆された。

E. 結論

初年度の予備的スクリーニングとして、14 種類の食品容器等から熱湯に溶出する有機化合物の一斉分析を固相抽出法により試みた。その結果、総ての試料から多数の化合物が検出された。また、およそ半数の試料から、可塑剤や殺菌剤等の添加物の溶出がみられた。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

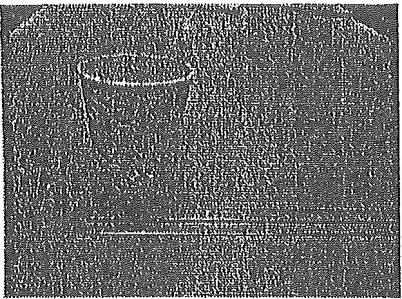
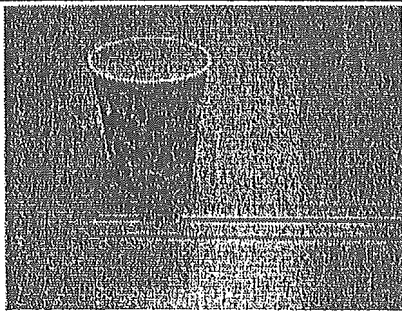
なし

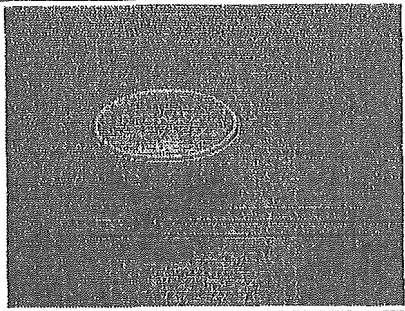
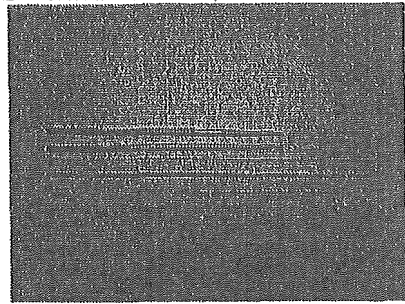
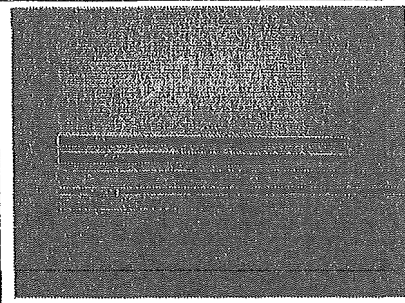
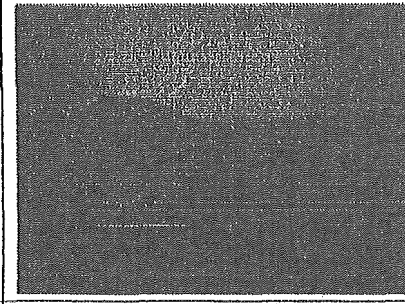
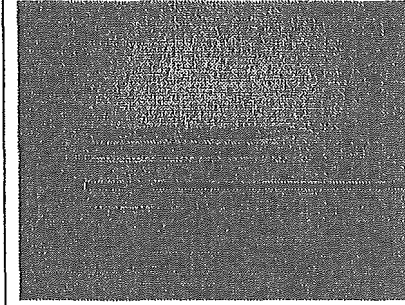
資料5 熱湯による食品容器等からの有機化合物の溶出試験に用いた試料

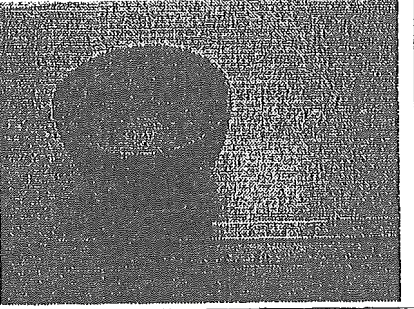
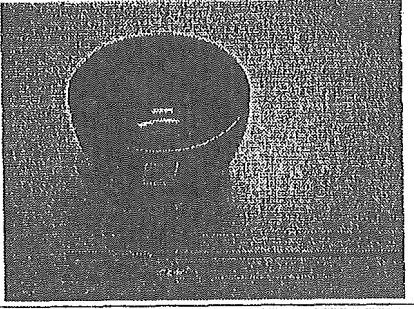
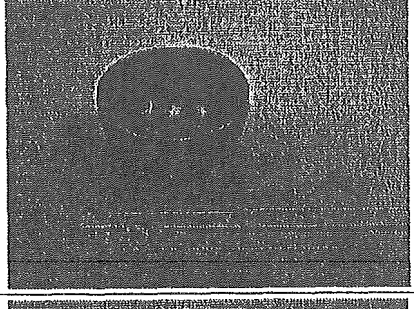
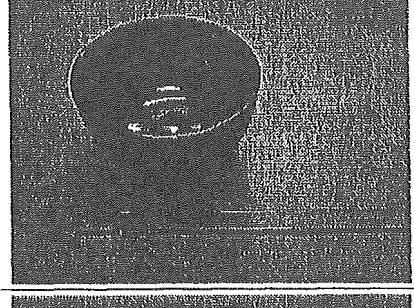
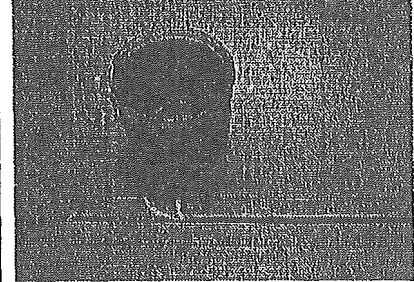
実験条件

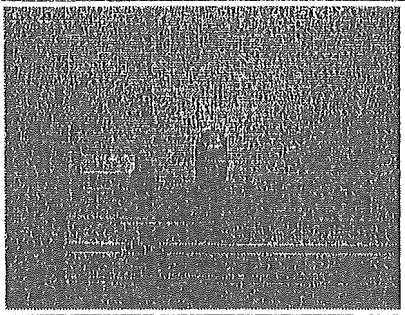
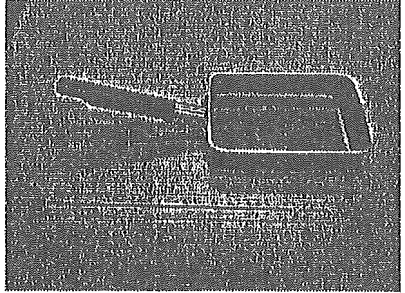
試料を熱湯に浸漬、又は容器内を熱湯で満たし、溶出させた。溶出条件は95℃、30分とした。(なお、調味料入れ(No.13)、コップ(No.12)については、耐熱温度を考慮し、溶出条件をそれぞれ80℃、30分、70℃、30分とした。)なお、controlとしてガラス製三角フラスコに熱湯を入れ、同温度で30分放置した。溶出処理後、容器内の熱湯をガラスフラスコに移し、放冷後、三角フラスコに1 mol/lのHClを300 μl滴下しSep-Pak PS-2を用いて固相抽出を行った。この後、Sep-Pak PS-2を2,000回転3分間の遠心分離し、脱水をした。Sep-Pak PS-2に取り込まれた化学物質は、この後、ジクロロメタン10mlで溶出させた。この溶液10mlを窒素気流下、約1 mlまで濃縮し、試験溶液とした。試験溶液はGC/MSにより定量した。

Table.3-1 試料の詳細

No.	写真	名前	大きさ	材質	容量
1		保温保冷カップ・メロディ C-275HO	φ = 720 mm (上), φ = 500 mm (下), h = 950 mm	バージンパルプ 100% (断熱紙) 外面・内面 PEラミネート加工	275 ml
2		デキシーカップ	φ = 680 mm (上), φ = 500 mm (下), h = 800 mm	紙	205 ml

3		どんぶり	$\phi = 1200$ mm, $h = 530$ mm	原料樹脂:ポ リスチレン 耐熱温度: 80℃	300 ml
4		輪島箸 (合成漆器)	$\phi = 6$ mm (上), $\phi = 2$ mm (下), L = 2260 mm	表面塗装の 種類:フェノ ール樹脂、 素地の種 類:天然木	
5		鉄木鯉大 (抗菌加工)	$\phi = 6$ mm (上), $\phi = 2$ mm (下), L = 2260 mm	表面塗装の 種類:ポリエ ステル、 素地の種 類:天然木	
6		ナチュラル ハートジャ ー用しゃも じ	L = 1820 mm, 幅 = 5.6 mm, 厚さ = 2 mm	竹材	
7		平串	L = 1470 mm, 幅 = 7 mm, 厚さ = 2 mm	竹材	

8		布目汁椀グ リーン	$\phi = 1050$ mm (上), $\phi = 600$ mm (下), h=700 mm	表面塗装の 種類:ウレタ ン塗装、 素地の種 類:ナイロン	328 ml
9		黒彩汁椀ク ロ	$\phi = 1030$ mm (上), $\phi = 600$ mm (下), h=670 mm	表面塗装の 種類:ウレタ ン塗装、 素地の種 類:フェノー ル樹脂	328 ml
10		木製小汁椀	$\phi = 940$ mm (上), $\phi = 420$ mm (下), h = 620 mm	表面塗装の 種類:うるし 塗装、 素地の種 類:天然木	234 ml
11		新平安汁椀 黒 亀甲 (抗菌塗装 加工)	$\phi = 1110$ mm (上), $\phi = 570$ mm (下), h=670 mm	表面塗装の 種類:ウレタ ン塗装、 素地の種 類:ABS 樹 脂	364 ml
12		イラスト入 りコップ (ピ ンク)	$\phi = 670$ mm, h=650 mm	原料樹脂:ス チロール樹 脂、 耐熱温度: 70°C	150 ml

13		タレビン 角 中	縦 = 150 mm, 横 = 150 mm, h = 380 mm	材質: ポリエ チレン	730 ml
14		アルミニウ ム製 玉子 焼器 (フッ素樹 脂製品)	縦 = 1900 mm, 横 = 1380 mm, h=370 mm	表面加工: フ ッ素樹脂加 工、 材 料 の 種 類: アルミニ ウム	730 ml

資料6 熱湯による食品容器等からの有機化合物の溶出試験結果

食品容器等 14 検体について、測定したトータルイオンクロマトグラムを Fig.3-1 から Fig.3-14 に示す。上段はコントロールとしてガラス製フラスコで同様の実験を並行して行った結果である。また、NIST の MS ライブラリとフラグメンテーションのマスパターンのマッチング操作により、信頼度が高い化合物についてはクロマトグラム上に番号を付した。これらの番号に対応する化合物を、それぞれ、Table.3-2 から Table.3-14 にマススペクトルと構造式等を示した。

また、表中の A - E、X のアルファベットは、各々信頼度数（Purity 及び Fit）が 800 以上を A、700～800 を B、600～700 を C、500～600 を D、500 以下を E とし、レベル分けを行っている。また、X はパターン的一致が得られなかったか、あるいは同定が困難な物質の記号とした。

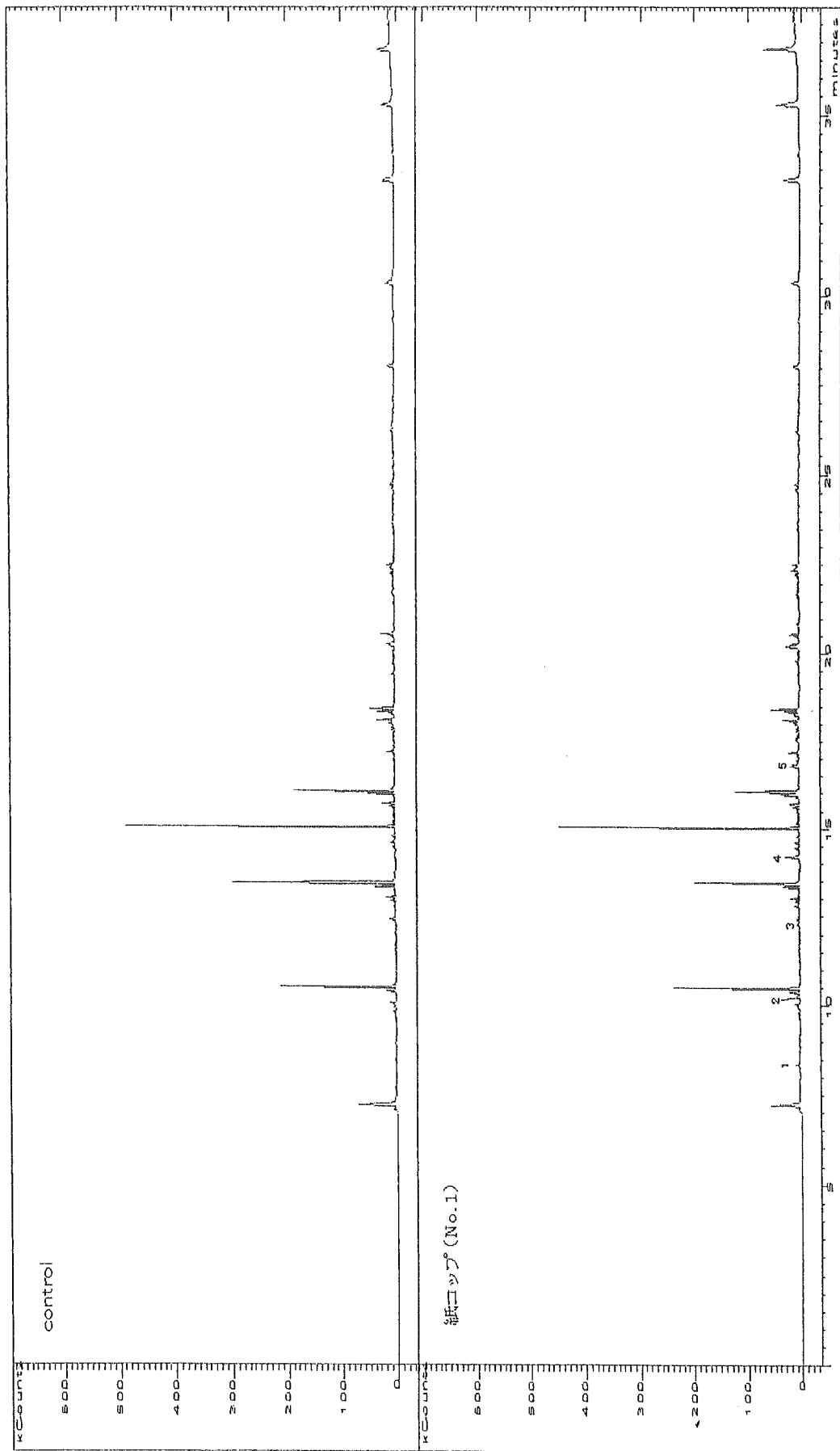


Fig.3-1. 紙コップ(No.1)のトータライオンクロマトグラム(下) controlのトータライオンクロマトグラム(上)