

表 4. ポリ塩化ビニル製ラップフィルムからナタネ油への化合物の溶出

試 料	温度 (°C)	時間	溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		
			NP	DINA	DAA
ラップフィルム 1	-20	30 min	0.28	7.8	1.89
		1 day	0.45	22.3	4.52
		14 days	0.73	29.8	4.69
		28 days	0.79	32.5	5.09
	5	30 min	0.38	12.9	2.63
		1 day	0.82	43.8	6.68
		14 days	1.25	54.3	7.95
		28 days	1.43	59.8	8.46
	25	30 min	0.90	30.7	5.90
		2 hr	1.53	46.5	8.12
		4 hr	1.67	54.3	8.70
		16 hr	1.79	66.4	9.04
	60	10 min	1.20	47.0	6.92
		30 min	1.40	59.1	7.92
		1 hr	1.50	61.7	7.98
		2 hr	1.73	62.1	8.22
	95	5 min	1.21	49.8	7.44
		10 min	1.37	52.4	8.30
		30 min	1.65	54.8	7.97
		1 hr	1.59	53.7	7.44

表 5. 移行試験用食品及び脂肪含量

食品名	脂肪含量 (%)
ダイコン	—
パイナップル	—
カボチャ	—
メロン	—
鶏ささみ挽肉	1.3
豚挽肉	12.5
マグロ剥き身	7.6
ポテトサラダ	13.7
ミートソース	3.8
ハンバーグ	13.6
切り干し大根	0.5
コロッケ	15.6

表 6. NP, DINA, DAAの食品からの添加回収試験

食品名	添加量 (μg)	回収率 (%)		
		NP	DINA	DAA
ダイコン	10	88.4 $\pm$ 6.7	56.9 $\pm$ 9.7	73.8 $\pm$ 7.3
パイナップル	10	47.4 $\pm$ 2.4	43.9 $\pm$ 3.3	44.0 $\pm$ 0.9
カボチャ	10	68.7 $\pm$ 6.3	54.5 $\pm$ 2.0	64.5 $\pm$ 4.9
メロン	10	53.2 $\pm$ 5.0	41.3 $\pm$ 2.7	39.9 $\pm$ 3.2
鶏ささみ挽肉	100	77.7 $\pm$ 0.1	50.0 $\pm$ 0.4	71.8 $\pm$ 1.8
豚挽肉	100	89.1 $\pm$ 1.9	52.7 $\pm$ 0.2	67.9 $\pm$ 1.5
マグロ剥き身	100	90.9 $\pm$ 4.0	48.8 $\pm$ 2.6	69.8 $\pm$ 5.0
ポテトサラダ	100	96.8 $\pm$ 1.9	60.4 $\pm$ 4.4	70.6 $\pm$ 1.8
ミートソース	100	92.9 $\pm$ 4.8	70.1 $\pm$ 23.2	79.7 $\pm$ 1.3
ハンバーグ	100	85.7 $\pm$ 2.1	50.5 $\pm$ 2.5	75.9 $\pm$ 2.9
切り干し大根煮物	100	79.4 $\pm$ 2.1	47.6 $\pm$ 0.8	64.9 $\pm$ 1.9
コロッケ	100	77.8 $\pm$ 0.2	44.1 $\pm$ 2.2	67.9 $\pm$ 2.0

表 7. 冷蔵保存におけるポリ塩化ビニル製ラップフィルムから食品への化合物の移行

食品名	移行量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		
	NP	DINA	DAA
ダイコン	0.08 $\pm$ 0.00 (2.8)	0.13 $\pm$ 0.03 (0.1)	0.01 $\pm$ 0.00 (0.1)
パイナップル	0.10 $\pm$ 0.01 (3.5)	0.12 $\pm$ 0.05 (0.1)	0.02 $\pm$ 0.01 (0.2)
カボチャ	0.18 $\pm$ 0.04 (6.4)	0.14 $\pm$ 0.02 (0.1)	0.02 $\pm$ 0.00 (0.1)
メロン	0.17 $\pm$ 0.01 (6.1)	0.15 $\pm$ 0.02 (0.1)	0.02 $\pm$ 0.00 (0.2)
鶏ささみ挽肉	0.34 $\pm$ 0.05 (12.1)	0.93 $\pm$ 0.16 (0.6)	0.27 $\pm$ 0.02 (2.4)
豚挽肉	0.60 $\pm$ 0.08 (21.5)	15.72 $\pm$ 1.14 (10.3)	2.34 $\pm$ 0.20 (20.9)
マグロ剥き身	0.93 $\pm$ 0.09 (33.5)	25.33 $\pm$ 3.68 (16.6)	3.93 $\pm$ 0.42 (35.0)
ポテトサラダ	0.43 $\pm$ 0.10 (15.4)	4.78 $\pm$ 1.00 (3.1)	0.92 $\pm$ 0.23 (8.2)
ミートソース	0.24 $\pm$ 0.12 (8.8)	3.27 $\pm$ 1.49 (2.1)	0.51 $\pm$ 0.17 (4.5)
ハンバーグ	0.30 $\pm$ 0.08 (10.7)	5.58 $\pm$ 0.74 (3.7)	0.80 $\pm$ 0.08 (7.1)
切り干し大根煮物	0.16 $\pm$ 0.02 (5.9)	1.43 $\pm$ 0.15 (0.9)	0.18 $\pm$ 0.01 (1.6)
コロッケ	0.34 $\pm$ 0.01 (12.4)	7.17 $\pm$ 0.45 (4.7)	0.84 $\pm$ 0.08 (7.5)

試験条件：ラップフィルムを密着させて5℃24時間

()内は移行率 (%)

表 8. 加熱後保存におけるポリ塩化ビニル製ラップフィルムから
食品への化合物の移行

食品名	移行量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		
	NP	DINA	DAA
ミートソース	0.24 $\pm$ 0.06 (8.6)	6.12 $\pm$ 1.16 (4.0)	0.92 $\pm$ 0.16 (8.2)
ハンバーグ	0.23 $\pm$ 0.04 (8.1)	5.63 $\pm$ 1.63 (3.7)	0.83 $\pm$ 0.21 (7.4)
切り干し大根煮物	0.27 $\pm$ 0.03 (9.6)	2.94 $\pm$ 0.45 (1.9)	0.36 $\pm$ 0.04 (3.2)
コロッケ	0.58 $\pm$ 0.16 (20.8)	5.00 $\pm$ 0.92 (3.3)	0.74 $\pm$ 0.20 (6.6)

試験条件：食品を加熱後ラップフィルムを密着させ室温30分間
()内は移行率 (%)

表 9. 電子レンジ加熱におけるポリ塩化ビニル製ラップフィルムから
食品への化合物の移行

食品名	加熱時間	移行量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		
		NP	DINA	DAA
ミートソース	20 sec	0.24 $\pm$ 0.03 (8.5)	6.16 $\pm$ 1.31 (4.0)	0.93 $\pm$ 0.17 (8.3)
ハンバーグ	1 min	0.11 $\pm$ 0.01 (3.8)	1.12 $\pm$ 0.32 (0.7)	0.15 $\pm$ 0.05 (1.3)
切り干し大根煮物	30 sec	0.38 $\pm$ 0.06 (13.5)	6.02 $\pm$ 0.65 (3.9)	0.73 $\pm$ 0.11 (6.5)
コロッケ	1 min	0.23 $\pm$ 0.05 (8.4)	4.57 $\pm$ 1.84 (3.0)	0.58 $\pm$ 0.24 (5.2)

()内は移行率 (%)

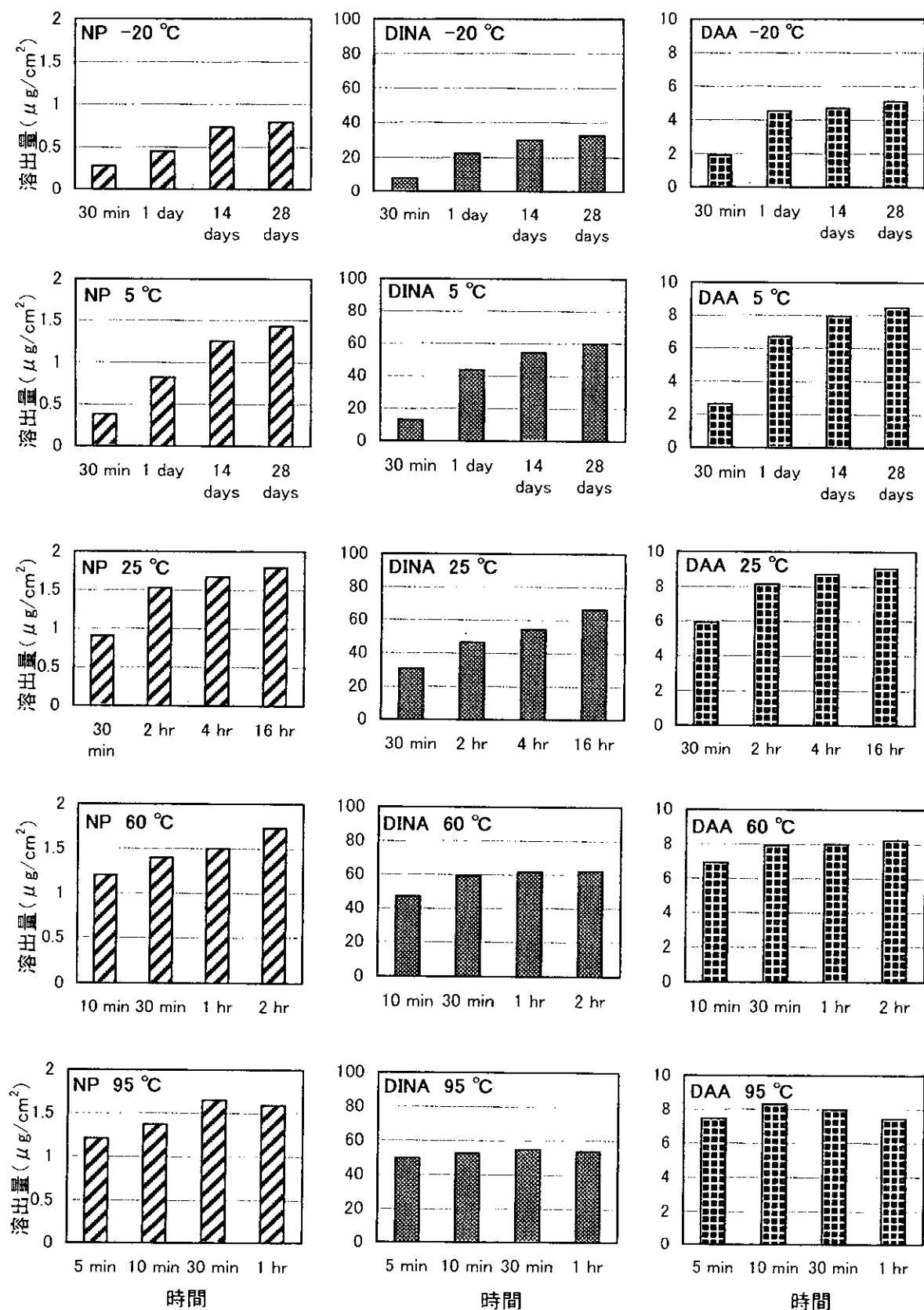


図1. ポリ塩化ビニル製ラップフィルムからナタネ油への化合物の溶出量の比較

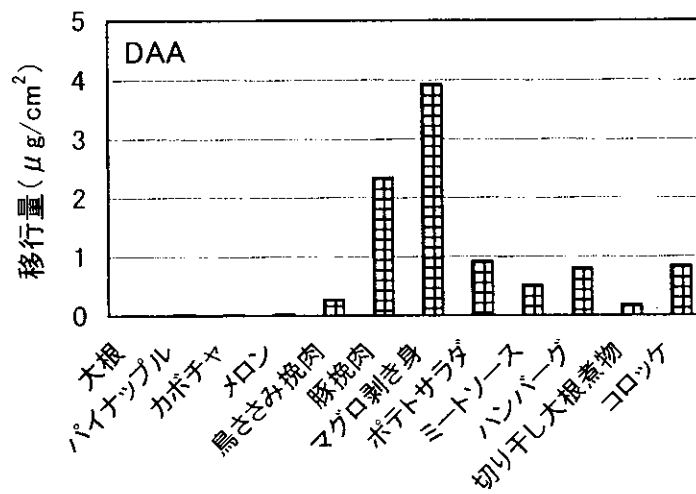
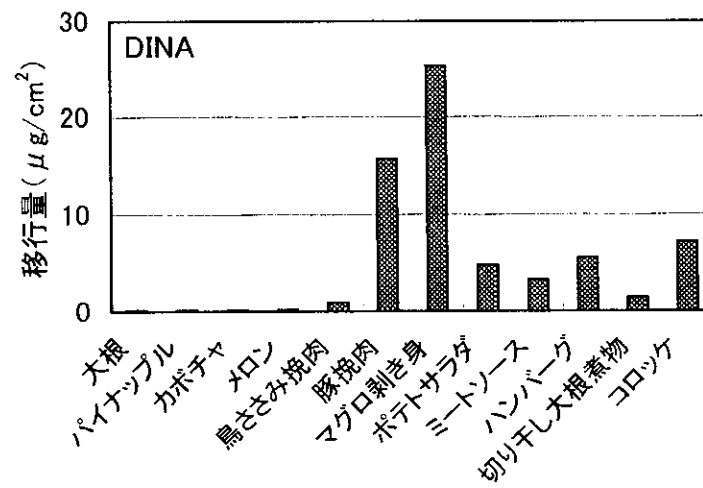
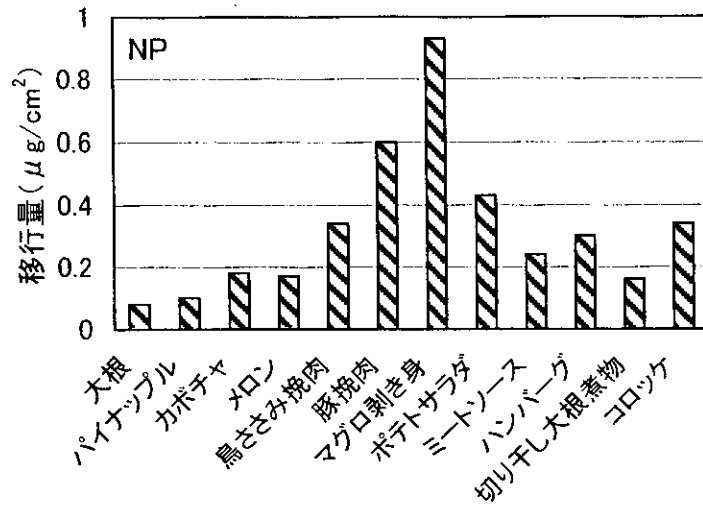


図2. 冷蔵保存におけるポリ塩化ビニル製ラップフィルムから食品への化合物の移行量

分担研究報告書

食品用ポリ塩化ビニル製ラップフィルムからのアジピン酸ジイソノニル溶出挙動 に関する研究

分担研究者 外海泰秀 国立医薬品食品衛生研究所大阪支所 食品試験部長

研究要旨

平成 11 年度の加工食品中フタル酸エステル類の調査で、アジピン酸ジイソノニル(DINA)を含有するポリ塩化ビニル(PVC)製ラップフィルムが食品に接触することにより、2,000 ng/g以上の比較的高濃度のDINAが移行したと考えられるものが50検体中4検体見られた。DINAが検出された食品にコロッケが含まれていたもので、市販冷凍コロッケを油で揚げた後、市販のPVC製ラップフィルム(DINA:10.2%含有)で包装するまでの時間とDINAのコロッケへの移行量を測定し、両者の関係を実験的に明らかにすることを検討した。

冷凍状態のコロッケを180℃で6分間揚げた直後のコロッケ内部温度は、80℃以上に上昇しており、その後は徐々に低下し、60分後には40℃程度であった。コロッケ中DINA濃度は、揚げた直後に包装した場合、約36,400ng/gと最も高く、5, 30, 60分後に包装した場合、それぞれ10,100, 2,600, 1,700ng/gと時間経過とともに、DINA濃度は減少した。すなわちコロッケ中DINA濃度は、5, 30, 60分放置で揚げた直後のそれぞれ1/3.5, 1/14, 1/20以下に減少した。油で揚げた後時間経過とともに、コロッケ内部の温度が低下し、DINAのコロッケへの移行量は減少した。しかし、30分以上後に包装した場合でも2,000ng/g程度のDINAの移行残留が認められた。

協力研究者

斎藤 勲 愛知県衛生研究所

ピン酸ジイソノニル(DINA)を含有するPVC製ラップフィルムが食品に接触することにより、2,000 ng/g以上の比較的高濃度のDINAが移行したと考えられるものが50検体中4検体見ら

A. 研究目的

アジピン酸エステル系可塑剤は、日本国内において塩化ビニル製フィルムなどに使用されており、食品中への移行残留報告もある^{1, 2)}。平成 11 年度の加工食品中フタル酸エステル類の調査で、アジ

れた。DINAが検出された食品にコロッケが含まれていたもので、市販冷凍コロッケを油で揚げた後、市販のPVC製ラップフィルム(DINA:10.2%含有)で包装するまでの時間とDINAのコロッケへの移行量を測定し、両者の関

係を実験的に明らかにした。

B. 実験方法

1. 試料

愛知県内で市販の冷凍コロッケ及びPVC製ラップフィルム(DINA 10.2%含有)を購入した。

2. 試薬

アジピン酸ジイソノニル(DINA)：和光純薬工業製(標準溶液はヘキサン溶液とした)。

内部標準：サロゲートとしてアジピン酸n-ノニルの重水素置換体(d₈体, 林純薬工業製)を用いた。

アセトン, アセトニトリル, ヘキサン, 無水硫酸ナトリウム, 塩化ナトリウム：フタル酸エステル用(関東化学製)または残留農薬用(和光純薬製)を用いた。

フロリジル：フロリジン社製フロリジルPR

PSA ミニカラム：バリアン社製BONDESIL PSA 40 μm

水：n-ヘキサンで洗浄した後使用した。

3. 試薬、器具及びカラムの調製

塩化ナトリウム, フロリジル：200℃2時間加熱後使用した。

ガラス器具：200℃で2時間以上加熱し, 使用直前にヘキサンで洗浄した。

フロリジル+PSAカラム：内径15mm, 長さ110mmのガラス製注射筒にガラスろ紙を敷き, その上にフロリジル1または2g, PSA0.5g, 無水硫酸ナトリウム2gを乾式で積層する。使用前にアセトン10ml, ヘ

キサン15mlを注入し洗浄した。

4. GC/MS測定条件

装置：島津製作所製, QP5000 (EI)

分離カラム：J&W社製, DB5MS (0.25mm i.d. x 30m, 膜厚0.25 μm)

注入口温度：280℃, インターフェース300℃

カラム温度：80℃ (1.5分) → 10℃/min → 280℃ (9分)

キャリアガス：高純度ヘリウム, 圧力100 kPa (1.5分) → 3 kPa/min → 160 kPa (7分)

注入方法：スプリットレス

注入量：2 μl

検出器電圧：1.3 kV

測定方法：SIM(定量イオン m/z129)

5. 試験溶液調製法

冷凍コロッケを180℃で6分間揚げた後, 5, 30, 60分後にPVC製ラップフィルムで包装し, それぞれ5時間経過後にコロッケ中のDINA濃度を測定した(3試行)。DINAの分析法は平成11年度の当研究班の方法を一部改良して用いた。操作法をチャート1に示した。

6. 定量法

試験液をGC/MSに注入し, DINAのピーク面積を内部標準のピーク面積で割った数値を標準溶液のそれと比較して定量した。ただし, DINAは混合物であるため主要なピークの面積を合計して定量対象とした。また, 測定日ごとに水50mlを試料と同様に, かつ同時に操作して空試験値を求め, 一連の実験期間中の空試験値の平均を試料の測定値から差し引いて試料中検出量とした。空試験で検出され

るDINAについてはその検出値の標準偏差の3倍を、検出されない場合はGC/MSでS/N=3となる濃度を検出下限値とした。

C. 研究成果及び考察

1. 食品中DINAの検出例

平成11年度の調査結果では食品中からDINAが検出された検体は7検体で、その内5検体はDINA含有PVC製ラップフィルムで包装されていた。DINAが検出された食品は、いずれも発泡スチロール又はポリスチレン製のトレーに盛付けられてラップフィルムがかけられており、このフィルムが直接食品に接触している状態で販売されていた。この内、揚げ魚肉練製品（揚げはんぺん16,110ng/g、ボール状さつま揚げ20,200ng/g）及びシュウマイ（2,850ng/g）はいずれも食品製造メーカーで製造されたものであり、購入時点では賞味期限の1週間から10日前であった。コロッケ（8,340ng/g）は当日売り場内で揚げた後ラップフィルムで包装されたものであった。

これら比較的高濃度のDINAが検出された食品を包装していたPVC製ラップフィルムはDINAをそれぞれ5.7、7.6、16.5、10.5%含有しており、フィルム中のDINAが保存中に食品に移行したものと推測された。しかし、DINAを17.3、10.5%含有するPVC製ラップフィルムで包装されたギョウザやシュウマイで、DINA残留量が9.1ng/g、検出下限未満とほとんど検出されない食品もあったことから、食品中の油脂含量、保存中の温度、食品とフィルムとの接触面積などがDINAの移行に大きく

影響するものと思われた。従って、本年度は冷凍コロッケを用いて油揚げ後ラップするまでの時間とDINAのコロッケへの移行量の関係を検討した。

2. DINA定量法

表1に示したように、本研究で用いた分析方法によるコロッケからDINAの添加回収実験では（ $n=4$ ）、未補正の回収率は $51.1 \pm 3.1\%$ であったが、内部標準物質で補正した結果は $120 \pm 3.5\%$ であった。DINAは多数の不完全分離ピークを合算したものであり、補正は直鎖異性体DnNA- d_8 の1本のピークを内部標準物質としたため、回収率が高くなった可能性がある。当研究班の添加回収実験でも、内部標準物質として直鎖異性体のDi-n-Nonyl Phthalate- d_8 を用いて、DINPの回収率を求めた場合に100%を越える傾向が見られた。しかし、標準偏差は良好な値であり、食品検査施設における検査等の業務管理要領の「精度管理の一般的ガイドライン」³⁾では検査対象物質の添加回収率を70%から120%を目安として確保することとしており、日常検査には問題はないものと思われる。

3. コロッケへのDINA移行量

図1に示したように、冷凍状態のコロッケを180℃で6分間揚げた直後のコロッケ内部温度は、80℃以上に上昇しており、その後は徐々に低下し、60分後には40℃程度であった。コロッケ中DINA濃度は、揚げた直後に包装した場合、約36,400ng/gと最も高く、5、30、60分後に包装した場合、それぞれ10,100、2,600、1,700ng/gと時間経過とともに、DI

NA濃度は減少した。すなわちコロッケ中DINA濃度は、5、30、60分放置で揚げた直後のそれぞれ1/3.5、1/14、1/20以下に減少した。油で揚げた後時間経過とともに、コロッケ内部の温度が低下し、DINAのコロッケへの移行量は減少した。しかし、30分以上後に包装した場合でも2,000ng/g程度のDINAの移行残留が認められた。

D. 結論

DINA等可塑剤を含有するPVC製ラップフィルムには、「油性食品を包んで電子レンジに入れないように」との注意書きが印刷されているが、実際には調理担当者はそれらの表示をほとんど読んでおらず、経済性や簡易に包装できる利便性などから、油を含んだ食品の包装材として利用し電子レンジを使用することも多く、またスーパーマーケットなどで揚げ物の包装材として広く使用されているのが現状である。今回高濃度のDINAが検出された食品も揚げ物類など油を多く含む食品であった。油を含んだ食品を包装する場合は、保存中に移行する可能性のある可塑剤を含まないプラスチックフィルムの使用が望まれる。

DINAを含有するPVC製ラップフィルムなどを使用する際には、包装される対象食品を選択することや油分を含んだ食品では接触面積を減らすことなどのDINAの移行を低減する方策をとる必要があると考えられた。

E. 参考文献

1) 平山クニ,中岡正吉,堀口佳哉,渡辺

重信「ポリ塩化ビニル製フィルムのアジピン酸エステル系可塑剤の食品への移行及び分解について」：衛生化学, 37, 251-257 (1991)

2) 河村葉子,互井千恵子,前原玉枝,山田隆「ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン製品中の残存添加剤」食品衛生学雑誌, 40, 274-284 (1999)

3) 厚生省生活衛生局食品保健課長通知”食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について”平成9年4月1日,衛食第117号(1997)

F. 研究発表

1. 論文発表

1) 斎藤ら, 食品衛生学雑誌 43巻3号 (2002) 掲載予定

チャート1 コロッセ中の可塑剤試験法

ホモジネート試料 (20 g)

サロゲート (d体) $0.8 \mu\text{g/mL}$ 1 mL
アセトニトリル100mL, 50ml抽出
ホモゲナイズ (Ultraturrax) 1分
遠心分離 3000rpm 5分

抽出液 (300mL分液ロート)

食塩7 g
振とう 5分

アセトニトリル層

水層

アセトニトリル飽和n-ヘキサン 20mL
振とう 5分

アセトニトリル層 (300mLナスフラスコ)

水層, ヘキサン層

減圧濃縮 (少量の水分残る)
ヘキサン 5 mLを加え振とう, 10 mL共栓遠心管に移す
振とう抽出
ヘキサン 5 mLで同様に抽出

ヘキサン層

水層

PSA+フロリジルカラム (フロリジル 2g + PSA 0.5 g + Na_2SO_4 2g)

(積層カラムは5%アセトン-ヘキサン20mL, ヘキサン15mL予備洗浄)

5%アセトン-ヘキサン 20mLで溶出

減圧濃縮, ヘキサン10mlに定容

試験液GC/MSに $2 \mu\text{L}$ 注入

表1 コロツケ試料からのフタル酸エステル類の添加回収率(%)
未補正

	DBP	DBP-d	ATBC	BBP	BBP-d	DEHA	DEHA-d	DEHP	DEHP-d	DINA	DINA-d	DINP	DINP-d
1	98.7	91.9	121.0	96.8	96.1	64.6	62.5	70.8	75.5	49.1	40.7	60.9	50.5
2	93.3	93.5	124.5	96.2	97.7	64.9	63.9	68.2	77.3	50.7	42.7	63.1	52.5
3	97.8	96.9	130.1	98.3	100.6	69.5	68.4	76.3	79.8	55.6	46.6	64.7	57.1
4	85.7	88.2	105.2	79.3	82.1	58.4	60.2	61.4	71.6	48.9	38.8	57.1	49.3
平均	93.9	92.6	120.2	92.7	94.1	64.4	63.8	69.2	76.1	51.1	42.2	61.5	52.4
SD	5.9	3.6	10.7	8.9	8.2	4.6	3.5	6.2	3.5	3.1	3.3	3.3	3.4
サロゲートの回収率で補正													
	DBP	BBP			DEHA			DEHP			DINA	DINP	
1	100.6	101.2			100.7			91.8			119.7	115.7	
2	99.0	98.7			98.7			85.6			117.7	115.3	
3	99.7	98.1			98.5			91.8			118.0	108.5	
4	97.2	97.1			94.7			85.1			125.2	111.0	
平均	99.1	98.8			98.2			88.6			120.2	112.6	
SD	1.4	1.7			2.5			3.7			3.5	3.5	

Figure 1. Migration of DINA from lapped PVC film into fried croquette

