

＜その1＞ラップフィルムおよびキャップシーリング中のエポキシ化植物油

主任研究者 河村葉子 国立医薬品食品衛生研究所
 研究協力者 六鹿元雄 国立医薬品食品衛生研究所
 研究協力者 菅野慎二 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

エポキシ化大豆油 (ESBO, CAS No. 8013-07-8) は大豆油をエポキシ化して製造される添加剤である。この化合物はポリマーに柔軟性を与える可塑剤としての特性と、ポリマーから遊離する塩素をトラップしてポリマー鎖の脆弱化を防止する安定剤としての特性を合わせもつ。また、耐熱性が高く、原料が大豆油であることから安全性が高いと考えられ、食品用途としてポリ塩化ビニル (PVC) 製ラップフィルムやキャップシーリングなどに広く使用されている。

大豆油の平均的な脂肪酸組成は、パルミチン酸 (C16:0) 11 %、ステアリン酸 (C18:0) 4 %、オレイン酸 (C18:1) 23 %、リノール酸 (C18:2) 55 %、リノレン酸 (C18:3) 8 % であるが、そのうちオレイン酸、リノール酸およびリノレン酸の二重結合に活性酸素化合物 (過酸化水素やペル酸など) から酸素を付加してエポキシ化される。その構造は図1に

示すように主に5種類のエポキシ化脂肪酸がグリセロールにエステル結合したものであり、結合する脂肪酸の組合せにより生じる様々なトリアシルグリセロールの混合物である。

欧州委員会の食品科学委員会 (SCF) では ESBO の安全性評価を行い、ラットの2年間反復投与試験の NOAEL (140 mg/kg 体重/日) から耐容1日摂取量 (TDI) として 1 mg/kg 体重/日を設定している。

一方、瓶詰ベビーフード中の ESBO についてはヨーロッパで多くの調査が行われ、Castle ら¹⁾、Hammarling ら²⁾、Fantoni ら³⁾ などの報告がある。Fantoni ら³⁾ の報告によれば、瓶詰ベビーフード 248 検体のうち 95 検体から ESBO が検出され、その最高濃度は 135 mg/kg であり、試料の約 15 % は 30 mg/kg 以上、約 4 % はプラスチックの総移行量試験の基準値である 60 mg/kg を超えていた。これらを摂取すると 6 ~ 12 ヶ月児では TDI の 4 ~ 5 倍以上になりうるとしている。

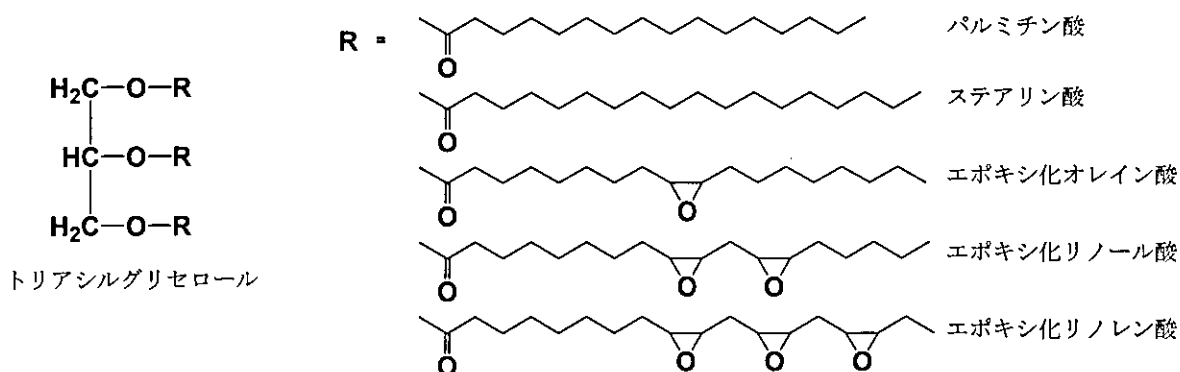


図1 エポキシ化大豆油の化学構造

一方、我が国では食品用器具・容器包装中の ESBO の残存量や食品への移行に関する調査は行われておらず、その実態は明らかではない。また、我が国では、エポキシ化植物油としてエポキシ化亜麻仁油 (ELO) も使用されているが、これに関しても報告はみられない。そこで本研究では、ESBO および ELO の分析法を検討するとともに、日本の市場に流通するラップフィルムおよび瓶詰食品キャップシーリング中の ESBO および ELO の含有量について調査を行った。

B. 研究方法

1. 試料

家庭用ラップフィルム：ポリ塩化ビニル (PVC) 製 4 検体およびポリ塩化ビニリデン (PVDC) 製 2 検体

業務用ラップフィルム：PVC 製 27 検体

市販瓶詰食品のキャップシーリング 104 検体

2. 試薬

ESBO および ELO：ダイセル化学工業製

2,2,4-トリメチルペンタン：試薬特級、シグマ・アルドリッチジャパン(株)製

シクロペンタノン、三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体：SIGMA-ALDRICH 社製

n-トリデカン酸メチル：東京化成工業(株)製

ナトリウムメチラート：片山化学工業(株)製

トリデカン酸メチル溶液：*n*-トリデカン酸メチル 400 mg を精秤し、アセトン-ヘキサン (5 : 95) 混液に溶解して 20 ml とした。

ESBO および ELO 誘導体標準原液：ESBO または ELO をジクロロメタンに溶かして 1,000 µg/ml としたものをそれぞれ 1 ml とり、トリデカン酸メチル溶液を 1 ml 加えた後、

誘導体化法に従って反応させたもの (ESBO または ELO として 1,000 µg/ml)。

3. 器具および装置

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS)：6890 Series Plus GC System、5973 Network Mass Selective Detector 以上 Agilent 社製

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)：JIR-SPX200 (日本電子製)に固体表面分析装置 DuraScope (SENSIR TECHNOLOGIES 社製)を装着したもの

4. GC/MS 測定条件

カラム：キャピラリーカラム DB-5ms (内径 0.25 mm、長さ 15 m、膜厚 0.1 µm) J&W Scientific 社製

カラム温度：140 °C - 10 °C/min - 300 °C (15 min)、注入口温度：250 °C

トランスファーライン温度：280 °C

キャリアーガス：ヘリウム、2.0 ml/min (定流量)、スプリット比：10:1

イオン化電圧：70 eV

イオン加速電圧：1700 V

測定モード：①スキャン (*m/z* 40 ~ 700)

② SIM (定量用イオン オレイン酸誘導体 *m/z* 367、リノール酸誘導体 *m/z* 309、リノレン酸誘導体 *m/z* 291)

5. 試験溶液の調製

1) 抽出法

ラップフィルムははさみで細切した 200 mg をとり、アセトン-ヘキサン (3 : 7) 混液 5 ml を加えて室温で 30 分間振とうした。上清を 10 ml 容共栓付試験管にとり、残渣にアセトン-ヘキサン (3 : 7) 混液 5 ml を加えて再度抽出し、上清および残渣の洗液を合わせた。トリデカン酸メチル溶液 1 ml を加え、遠心濃縮装置により約 2 ml まで濃縮して抽出液とした。キャップシーリングは試料採取

量を 50 mg、アセトン-ヘキサン (3 : 7) 混液を 2 ml とし、それ以外は同様に操作した。

2) 誘導体化法

抽出液に 0.02 M ナトリウムメチラート/メタノール溶液を 3 ml 加えて混和し、密栓後 60 °C の恒温チャンバー内で時々攪拌しながら 2 時間加温した。その後、室温に戻し、白色の沈殿物がある場合にはひだ濾紙で濾過してメタノールで洗浄した。遠心濃縮装置で溶媒を留去後、2,2,4-トリメチルペンタン 1 ml、シクロペンタノン 1.5 ml、三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体 0.5 ml を加え、直ちに 30 秒間振とうした。2 M 塩化ナトリウム溶液 1 ml を加えて 15 秒間振とう後、上層の有機層を採り試験溶液とした。この試験溶液または 2 ~ 100 倍希釈液を GC/MS により測定した。

6. その他の可塑剤の測定

GC/MS (SCAN モード) のクロマトグラム上に現れた ESBO および ELO 以外のピークについて、マススペクトルの検索を行い、可塑剤については標準品により同定を行った。

7. 材質の判別

バイルシュタイン反応および FT-IR スペクトルにより材質の判別を行った。アセトン-ヘキサン (3 : 7) 混液に 1 晩浸漬し室温で乾

燥させた後 FT-IR を測定した。

C. 研究結果

1. 分析法の検討

Castle ら¹⁾および Fantoni ら³⁾の ESBO 分析法をもとに、GC/MS 測定条件、標準品および抽出法を検討した。

1) GC/MS 測定条件

GC/MS 測定条件として、ELO のエポキシ化リノレン酸の 4 本の異性体ピークの分離と、ピーク形状や再現性から、カラムは DB-5ms、カラム温度は 140 °C - 10 °C/min - 300 °C (15 min) とした。本条件における ESBO および ELO の GC/MS/TIC を図 2 に示した。

これらのマススペクトルをもとに、定量用イオンとして、エポキシ化オレイン酸は m/z 367、エポキシ化リノール酸は m/z 309、エポキシ化リノレン酸は m/z 291 を用い、確認用イオンはそれぞれ m/z 55、277 および 55 とした。

2) ESBO および ELO 標準品

ESBO および ELO の標準品は販売されていない。そこで、各社の製品を 5 種類および 2 種類収集し、GC/MS によりそのピーク強度や脂肪酸組成を比較検討した。

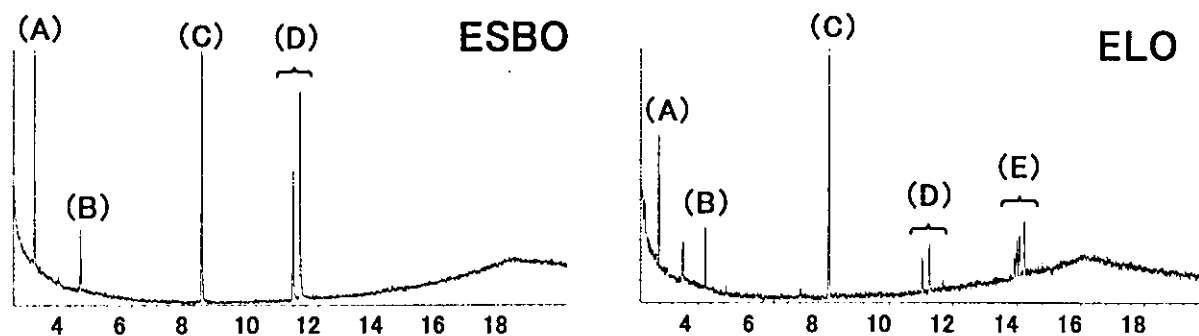


図 2 エポキシ化大豆油 (ESBO) およびエポキシ化亜麻仁油 (ELO) の GC/MS/TIC

その結果、ESBO、ELO とともにエポキシ化体の含有量が高く、組成が全製品の平均とほぼ一致したダイセル工業の製品を用いることとした。組成比は、ESBO はエポキシ化オレイン酸 40 %、エポキシ化リノール酸-1 25 %、エポキシ化リノール酸-2 35%であり、ELO はエポキシ化オレイン酸 37 %、エポキシ化リノール酸-1 8 %、エポキシ化リノール酸-2 13 %、エポキシ化リノレン酸-1 7 %、エポキシ化リノレン酸-2 12 %、エポキシ化リノレン酸-3 10 %、エポキシ化リノレン酸-4 14 %であった。

3) 抽出法の検討

Castle ら¹⁾および Fantoni ら³⁾はジクロロメタンを抽出溶媒としていたが、PVC ラップフィルムや一部のキャップシーリングはゲル状となり、上清の採取が困難であった。そこで、ESBO や ELO を含有するラップフィルムやキャップシーリングを用い、ジクロロメタン、アセトニトリル、アセトン-ヘキサン混液 (1:1) およびアセトン-ヘキサン混液 (3:7) で抽出した場合の抽出量を比較した。

その結果、いずれの試料においてもアセトン-ヘキサン混液 (3:7) が最も高い抽出率を示し、しかも試料が膨潤せず、上清分取が容易であり、PVC の溶解による白色析出物も少なかった。そのため、抽出にはアセトン-ヘキサン (3:7) を用いることとした。

4) 添加回収試験

抽出溶媒の検討に用いた 4 試料に ESBO および ELO を添加して回収率を求めた。各試料はもともと ESBO または ELO を含有していることから、添加量は含有量の 1.5 ~ 3.6 倍に相当する 20 ~ 800 mg/g とした。その結果、表 1 に示すようにいずれの試料も 93.1 ~ 104.4 % と良好な回収率が得られた。

定量に際しては、ESBO または ELO のすべてのピークが定量限界以上の場合にのみ定量を行った。そのため、ESBO および ELO の定量限界は、ラップフィルムで 10 および 20 µg/g、キャップシーリングでは 40 および 80 µg/g であった。

2. 各種ラップフィルム中の ESBO および ELO 含有量

1) 家庭用ラップフィルム

家庭用 PVC および PVDC ラップフィルムについて ESBO および ELO の測定を行った。

表 2 に示すように、PVC ラップフィルムでは 4 検体のうち 3 検体から ESBO、1 検体から ELO が検出された。その含有量は 34,700 ~ 63,200 µg/g、平均 49,700 µg/g (5 %) であり、ESBO と ELO の含有量は同程度であった。PVDC ラップフィルムについては 2 検体とも ELO を含有しており、その含有量は 8,600 および 11,400 µg/g、平均 10,000 µg/g (1 %) であった。

表 1 ESBO および ELO の添加回収試験

試料	化合物	含有量 (mg/g)	添加量 (mg/g)	回収率 (%)
PVC ラップフィルム	ESBO	34	50	93.1 ± 4.0
PVDC ラップフィルム	ELO	8.8	20	96.4 ± 7.3
PVC シーリング-1	ESBO	5.5	20	104.4 ± 3.1
PVC シーリング-2	ESBO	399	800	100.9 ± 1.6

表2 家庭用ラップフィルム中の含有量

試料	含有化合物	含有量(μg/g)	その他の可塑剤
PVC ラップフィルム-1	ESBO	54,400	DINA, DALG
PVC ラップフィルム-2	ELO	46,300	DINA
PVC ラップフィルム-3	ESBO	34,700	DINA, DAA
PVC ラップフィルム-4	ESBO	63,200	DINA, DBP
PVDC ラップフィルム-1	ELO	8,600	ATBC
PVDC ラップフィルム-2	ELO	11,400	ATBC, DALG

DINA : アジピン酸ジイソノニル、DBP : フタル酸ジブチル、

DAA : アジピン酸ジアルキル、DALG : グリセリン酢酸ラウロイル

ATBC : クエン酸アセチルトリブチル

表3 業務用ラップフィルム中の含有量

内容物	検体数	化合物	含有量範囲	平均含有量	
			(μg/g)	(μg/g)	(%)
肉類	12	ESBO	55,800 ~ 91,100	66,400	6.6
魚介類	8	ESBO	78,600 ~ 109,000	90,100	9.0
野菜および果実類	4	ESBO	92,100 ~ 128,000	105,000	10.5
加工食品	4	ESBO	76,900 ~ 91,500	83,800	8.4

PVC ラップフィルムの平均含有量は、PVDC ラップフィルムの約5倍であった。また、PVC および PVDC ラップフィルム中のESBO または ELO は、標準品の脂肪酸組成とかなり良く一致していた。

これらの製品はいずれもエポキシ化植物油を安定剤として使用していることが表記されていたが、実際には、PVC ラップフィルムでは4検体中3検体でESBOが使用され、PVC ラップフィルム2とPVDC ラップフィルム2検体ではELOが使用されていた。

ヨーロッパではESBOのみが報告されているが、我が国ではESBOとともにELOも使用されていることが示された。

一方、これらのラップフィルムからは、いくつかの可塑剤が検出された。全てのPVC ラップフィルムはアジピン酸ジイソノニル

(DINA) を大量に含有しており、その他にフタル酸ジブチル (DBP)、アジピン酸ジアルキル (DAA) およびグリセリン酢酸ラウロイルエステル (DALG) が検出された。またPVDC ラップフィルム2検体には、いずれもクエン酸アセチルトリブチル (ATBC) が多く含まれていた。すなわち、これらのラップフィルムでは、ESBO および ELO は可塑剤よりも主に安定剤として添加されていたと考えられる。

2) 業務用ラップフィルム

2003 ~ 2004年にスーパーなどで食品の包装に使用されていたPVC ラップフィルム27検体について分析した。表3に示すようにすべての試料からESBOが検出され、一方ELOの使用はみられなかった。

肉類の包装に使用されていた12検体の

ESBO 含有量は平均 66,400 $\mu\text{g/g}$ (6.6%) であり、他の食品用途よりも ESBO 含有量が低い傾向がみられた。一方、魚介類、加工食品に使用されていたラップフィルムにはあまり差異がみられず、ほぼ同程度の含有量であり、野菜および果物類はそれらよりも若干高い傾向がみられた。

これらの業務用 PVC ラップフィルムはいずれも ESBO の他に DINA や DAA などの可塑剤を大量に含有していた。このことから、家庭用ラップフィルムと同様に ESBO は主に安定剤として使用されたと考えられる。しかし、業務用ラップフィルムの ESBO の平均含有量は 81,000 $\mu\text{g/g}$ (8.1%) と家庭用よりも約 1.5 倍高かった。

3. キャップシーリング中の ESBO および ELO 含有量

1) ガラス瓶詰食品の金属製キャップおよびシーリングの種類と材質

収集したキャップ 104 検体をその種類と材質で分類したものを表 4 に示した。

ラグキャップ 52 検体、PT キャップ 21 検体、スクリュウキャップ 27 検体、PP キャップ 4 検体であり、ラグキャップが半数を占めていた。以前から使用されていたスクリュウキャップと比べ、開閉が簡便で外観がスマー

トなことからシェアが伸びている。また、PT キャップはラグキャップの長所をそのまま備えしかもさらに密封性をあげた新しいタイプのキャップである。この両者で 70% 以上を占めていた。

シーリングとしては、液状物を塗布したフローインタイプおよび融解した樹脂を型押ししたインシェルモールドタイプを用い、シートをキャップ内に装着したものは対象としなかった。これらの材質は 101 検体 (97%) がポリ塩化ビニルであり、それ以外の材質としては、アクリル樹脂 1 検体 (スクリュウキャップ) とポリエチレン 2 検体 (PP キャップ) のみであった。

2) キャップシーリング中の ESBO 含有量

キャップシーリング 104 検体について分析を行ったところ、全試料から ESBO が 56 ~ 424,000 $\mu\text{g/g}$ 検出された。一方、ELO は検出されなかった。

内容食品で分類すると、パスタソース、ジャム、ベビーフード、加工食品では ESBO 含有量が 200,000 ~ 400,000 $\mu\text{g/g}$ (20 ~ 40%) と高く、一方、ピーナッツバター、佃煮、飲料では 10,000 $\mu\text{g/g}$ (1%) 未満のものも多くみられた (表 5)。

表 4 キャップシーリングの種類と材質

シーリングの材質	キャップの種類				
	ラグ	スクリュウ	PT	PP	計
ポリ塩化ビニル(PVC)	52	26	21	2	101
ポリエチレン				2	2
アクリル樹脂		1			1
計	52	27	21	4	104

PP: ピルファープルーフキャップ、PT: プレスオンツイストキャップ

表5 キャップシーリング中のESBO含有量

内容物	検体数	含有化合物	含有量の分布	平均含有量	
			($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	(%)
ベビーフード	25	ESBO	210,000 - 355,000	256,000	25.6
ジャム	24	ESBO	11,000 - 424,000	301,000	30.1
黒コメクリーム・ピーナツバター	6	ESBO	954 - 356,000	61,800	6.2
加工食品(魚、肉、野菜)	19	ESBO	446 - 380,000	246,000	24.6
パスタソース	4	ESBO	265,000 - 376,000	327,000	32.7
佃煮・調味料・ナッツ	18	ESBO	892 - 375,000	112,000	11.2
マヨネーズ	3	ESBO	131,000 - 195,000	172,000	17.2
飲料	4	ESBO	56 - 92,200	44,000	4.4
保存用瓶	1	ESBO	5,480	5,480	0.6
全試料	104	ESBO	56 - 424,000	221,000	22.1

表6 キャップの種類とESBO含有量およびその他の可塑剤

キャップの種類	ESBOのみ	ESBO以外の可塑剤あり
ラグキャップ (52)	342,000 \pm 35,200 (46)	25,500 \pm 17,900 (6)
PTキャップ (21)	245,000 \pm 24,400 (21)	—
スクリュウキャップ (27)	160,000 \pm 102,000 (10)	13,300 \pm 31,700 (16)
PPキャップ (4)	88,000 \pm 6,010 (2)	—

単位： $\mu\text{g/g}$ 、()：検体数

表7 検出された可塑剤の種類と国内品・輸入品の別

	国内品	輸入品	計		
ESBOのみ	74	5	79		
ESBO+他の可塑剤	16	6	22		
内訳	DEHP	16	3	19	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)
	DIDP	0	3	3	フタル酸ジイソデシル
	DINP	0	2	2	フタル酸ジイソノニル
	DIDA	0	1	1	アジピン酸ジイソノニル
	ATBC	0	1	1	クエン酸アセチルトリブチル

また、キャップの種類とESBO以外の可塑剤の有無で分類したものを表6に示した。ESBO含有量は、キャップの種類ではラグキ

ャップで高く、続いてPTキャップであり、PPキャップは低かった。しかし、スクリュウキャップは高いものから低いものまで各様

であった。

一方、スクリュウキャップの過半数とラグキャップの一部である 22 検体からは ESBO 以外の可塑剤が検出された。ESBO のみの試料とその他の可塑剤を含有する試料では、ESBO の含有量に 10 倍以上の差がみられ、スクリュウキャップでは平均 16 % と 1.3 %、ラグキャップでは 34 % と 2.6 % であった。

PVC 製キャップシーリングにおいて検出された、可塑剤の種類を国内品と輸入品で示した (表 7)。ESBO のみを可塑剤とするものが 79 検体と大半をしめるが、22 検体には ESBO 以外の可塑剤が主可塑剤として添加されていた。

可塑剤の種類としては、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHP) が 19 検体と大部分を占め、国内品ではすべて DEHP であった。これらは主に佃煮など油脂および脂肪性食品を含まない食品に使用されていたが、輸入品の一部には油脂含量の高い食品に使用されていた。輸入品では、そのほかにフタル酸ジイソデシル (DIDP)、フタル酸ジイソノニル (DINP)、アジピン酸ジイソデシル (DIDA)、ATBC なども使用されていた。

D. 結論

今回の調査の結果、PVC および PVDC ラップフィルムでは ESBO および ELO 含有量は 0.86 ~ 12.8 % と比較的 low、他の可塑剤が併用されており、主に安定剤として添加されたと考えられた。一方、瓶詰キャップシーリングの多くは ESBO を主可塑剤として使用しており、その含有量は 20 ~ 40 % と高かった。

ヨーロッパでは、瓶詰ベビーフードからキャップシーリング由来のエポキシ化大豆油 (ESBO) が検出され、乳幼児の耐容 1 日摂

取量 (TDI) を超える量であることから規制が検討されている。今回調査を行った我が国のキャップシーリング中の ESBO 含有量はヨーロッパの報告と極めてよく一致しており、我が国のベビーフードをはじめとする瓶詰食品への ESBO 移行量も同程度と推定される。

ただし、我が国のベビーフードは、瓶詰からレトルトパウチまたはフリーズドライに移行しつつあり、1 社は 2004 年夏に瓶詰ベビーフードの販売を終了すると発表した。瓶詰キャップシーリング中の化学物質としては、ESBO のほか、DEHP や発泡剤分解物のセミカルバジドが問題となっており、それらを回避するための方策が進められていると推察される。また、ラー油、マヨネーズ、パスタソースなど特に脂肪含有量の高い食品では、ESBO の移行量はベビーフードよりもはるかに多いと考えられる。今後、食品への ESBO 移行量の調査が必要と考える。

E. 文献

- 1) Castle L., Sharman M., Gilbert J., Analysis of the epoxidised soya bean oil additive in plastics by gas chromatography. *Journal of Chromatography*, **427**, 274-280 (1988)
- 2) Hammarling L., Gustavsson H., Svensson K., Karlsson S., Oskarsson A., Migration of epoxidized soya bean oil from plasticized PVC gaskets into baby food. *Food Additives and Contaminants*, **15**, 203-208 (1998)
- 3) Fantoni L., Simoneau C., European survey of contamination of homogenized baby food by epoxidized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets. *Food Additives and Contaminants*, **20**, 1087-1096 (2003)

<その2>食品用プラスチック製品中の酸化防止剤分析法の検討

研究協力者 羽石奈穂子、安野哲子、金子令子、船山恵市、伊藤弘一 東京都健康安全研究センター

A. 研究目的

プラスチック製品の酸化防止剤分析法として、試料をシクロヘキサン・2-プロパノール混液で抽出する方法が河村らによって報告され¹⁾、日本薬学会編衛生試験法・注解に記載されている²⁾。これは、試料にシクロヘキサン・2-プロパノール(1:1)混液(A溶媒)を加え、37℃で16時間浸漬後ろ過し、ろ液を窒素ガスで乾固直前まで濃縮する方法である。しかしA溶媒ではリン系酸化防止剤の一部が抽出されにくく、また2-プロパノールの揮発性が低いため窒素ガスでの濃縮に長時間を要する。さらに、37℃で16時間浸漬することによりリン系酸化防止剤の分解が促進される。そこで、揮発性が高くリン系酸化防止剤の抽出が可能な溶媒、及び酸化防止剤の分解を抑制できる抽出法を検討し、より精度の高い分析法の開発を目的として本研究を行った。

B. 研究方法

1. 試料

検討対象の酸化防止剤を含有する市販の食品用ポリエチレン及びポリプロピレン製品。

ポリエチレン製品：菓子容器2検体、調味料入れ2検体、バラン1検体、密閉容器1検体の合計6検体。

ポリプロピレン製品：菓子容器2検体、ストロー1検体、皿1検体、調味料入れ1検体、弁当箱1検体の合計6検体。

2. 試薬及び試液

標準品：表1に示す食品用プラスチック製品に使用される酸化防止剤9種類

分解抑制剤：(±)- α -トコフェロール、純度98%以上、和光純薬工業(株)製

抽出溶媒：アセトニトリル及びメタノール

(高速液体クロマトグラフ用)、アセトン及びクロロホルム(特級)、以上ナカライテスク(株)製、シクロヘキサン及び2-プロパノール(高速液体クロマトグラフ用)、酢酸エチル及びヘキサン(特級)、以上和光純薬工業(株)製

標準溶液：酸化防止剤9種類を各50mgとり、Adkstab PEP-24Gはクロロホルム、その他はアセトンで10mLとしたものを標準原液とした。9種類の標準原液各1mLを混合しアセトンで10mLとしたものを混合標準原液(500 μ g/mL)とし、さらにアセトニトリルで適宜希釈した。

トコフェロール溶液：(±)- α -トコフェロール50mgをアセトンで10mLとした。

3. 装置

凍結粉碎機：日本分析工業(株)製 JFC-300

ガスクロマトグラフ(GC)：アジレント製 HP6890 (水素炎イオン化検出器付き)

ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)：サーモエレクトロン製 VOYAGER

高速液体クロマトグラフ(HPLC)：(株)島津製作所製 LC-10 シリーズ

高速液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS)：Waters製 Quattro Ultima Pt

4. 測定条件

(1) GC

カラム：HP-1(0.53 mm i.d.×15 m、膜厚0.15 μ m)アジレント製、カラム温度：80℃(1 min)→10℃/min→320℃(5 min)、注入口温度：250℃、検出器温度：300℃、注入法：スプリット(10:1)、注入量：1 μ L、キャリアガス：He 3.5 mL/min

(2) GC/MS

カラム：Ultra-1(0.20 mm i.d.×25 m、膜厚0.11 μ m)アジレント製、インターフェース温

度：250 °C、イオン源温度：200 °C、キャリアガス：He 1.0 mL/min、注入法：スプリット (30:1)、イオン化電圧：70 eV、測定モード：スキャン(m/z 160~700)、カラム温度、注入口温度、注入量は GC と同じ

(3) HPLC

カラム：TSK-GEL ODS-80Ts(4.6 × 250 mm, 5 μm)東ソー(株)製、移動相：A液 水、B液 メタノール、グラジエント条件：0分(A 30%, B 70%)→10分(A 0%, B 100%)→39分(A 0%, B 100%)→40分(A 30%, B 70%)、流速 1.0 mL/min、カラム温度：50 °C、検出波長：225 nm、注入量：10 μL

(4) LC/MS

カラム：TSK-GEL ODS-80Ts(2.0 × 150 mm, 5 μm)東ソー(株)製、移動相：A液 水、B液 メタノール、グラジエント条件：0分(A 20%, B 80%)→10分(A 0%, B 100%)→29分(A 0%, B 100%)→30分(A 20%, B 80%)、流速 0.2 mL/min、カラム温度：50 °C、注入量：10 μL、イオン化モード：ESI 正イオン化及び負イオン化、キャピラリー電圧：3 kV、コーン電圧：35 V、イオン源温度：120 °C、脱溶媒化温度：450 °C、流量：N₂ 564 L/Hr

5. 試験溶液の調製

(1) 抽出溶媒の検討

抽出溶媒として、単一溶媒はクロロホルム、アセトン、酢酸エチル、メタノールおよびアセトニトリルの5種類、混合溶媒はA溶媒[シクロヘキサン：2-プロパノール(1:1)]、B溶媒[シクロヘキサン：酢酸エチル(1:1)]、C溶媒[ヘキサン：アセトン(7:3)]の3種類を用いた。

凍結粉碎機により粉末化した試料 0.5 g を 30 mL の三角フラスコにとり、トコフェロール溶液 250 μL 及び抽出溶媒（単一溶媒 5 種類及び混合溶媒 3 種類）を 10 mL 加え 30 分間超音波抽出した。16 時間室温放置後再度 30 分間超音波抽出し、ろ過後ろ液 5 mL を乾固直前まで窒素ガスで濃縮した。濃縮物にアセ

トニトリルを加えて 5 mL とし十分に攪拌した後、0.45 μm のフィルターでろ過した。

(2) 抽出方法の検討

① 抽出方法

以下の2種類の抽出法を用いた。

浸漬法：37°Cの水浴中で時々攪拌しながら16時間放置した。

超音波法：30分間超音波抽出後時々攪拌しながら室温で16時間放置し、再度30分間超音波抽出した。

② 抽出法の比較

Irganox 1010、Irganox 1076 及び Irgafos 168 をそれぞれ約 100 μg/g 含有する試料 0.5 g を 30 mL の三角フラスコにとり C 溶媒を 10 mL 加えた。リン系である Irgafos 168 を含有する試料には分解抑制のためさらにトコフェロール溶液を 10 μL 加えた。これを用い浸漬法と超音波法により抽出を行ったのち、(1)抽出溶媒の検討におけるろ過以下の操作を行った。

(3) 添加回収試験

試料 0.5 g を 30 mL の三角フラスコにとり、混合標準原液 200 μL を加え 30 分間放置して試料を風乾させた。トコフェロール溶液 40 μL 及び C 溶媒 10 mL を加え、(1)抽出溶媒の検討における超音波抽出以下の操作を行った。

C. 研究結果及び考察

1. 抽出溶媒の検討

ポリエチレン中の酸化防止剤の分析では、従来抽出率の高いクロロホルムが用いられる場合が多かった。しかし、クロロホルムは環境規制物質となっており試験溶媒としては適当ではないため、他の抽出溶媒を検討した。ただし、他の溶媒の抽出率を比較するための指標としてクロロホルムを用いた。

まず極性の高い単一溶媒を用いて試料中の酸化防止剤を測定し、抽出率を比較した。次に抽出率の高かった溶媒について脂溶性の溶

媒と組み合わせた混合溶媒を作成して検討を行った。

測定には GC あるいは HPLC、確認には GC/MS あるいは LC/MS を用いた。ただし、DMTDP は GC、Irganox 1010 は LC でのみ測定可能であった。図 1 に標準溶液のガスクロマトグラム、図 2 に高速液体クロマトグラム、図 3 に LC/MS による Irganox 1010 のマススペクトルを示した。

(1) 単一溶媒

クロロホルム抽出値を 100 %としたときの各単一溶媒による抽出率を表 3 に示した。

リン系酸化防止剤及び Irganox 1076 を除くと、酢酸エチルはほぼ高い抽出率を示し、アセトンがそれに次いだ。しかし、リン系酸化防止剤や Irganox 1076 では抽出率は 60% 以下であった。また、メタノールやアセトニトリルでは多くの化合物で抽出率が極めて低かった。このように単一溶媒ではクロロホルムと同等の十分な抽出率が得られる溶媒は見出せなかった。

(2) 混合溶媒

前項の結果をもとに、酢酸エチル及びアセトンを用いて混合溶媒(B、C 溶媒)を作成し、抽出率を比較した。

表 3 に示すように、Irganox 1010、リン系及びイオウ系の抽出率は C 溶媒が A、B 溶媒よりも高く、他の酸化防止剤の抽出率は、3 種類の溶媒ともほぼ同様の値を示した。また、クロロホルムと比較しても、C 溶媒は同等かそれ以上の抽出率を示した。そこで、これら 9 種類の酸化防止剤の抽出溶媒として C 溶媒が適当であると結論された。

2. 抽出方法の検討

(1) リン系酸化防止剤標準原液を用いた抽出法の検討

表 4 に Irgafos 168 の標準原液を 3 種類の混合溶媒で希釈し (100 μ g/mL)、浸漬法を行ったときの残存率を示した。最も残存率の

高い C 溶媒でも 80 %以下であり、浸漬法の抽出温度ではリン系酸化防止剤の分解が進みやすいことが判明した。そこで、抽出温度を室温とし、超音波を用いた抽出法を検討した。

Irgafos 168 及び Adkstab PEP-24G の標準原液をそれぞれ C 溶媒で希釈し (100 μ g/mL)、浸漬法及び超音波法により残存率を比較した結果を表 5 に示した。リン系酸化防止剤の分解抑制物質として減圧濃縮時にトコフェロール添加が有効であったため³⁾、トコフェロールを加えた結果も併せて示した。

Irgafos 168 では超音波法による残存率が浸漬法より高く、トコフェロール添加により残存率はさらに上昇した。このことから、Irgafos 168 の分解を抑制するためには、超音波法を用いて抽出温度を下げるとともに、トコフェロールを加えて酸化を抑制する方法が適当であると考えられた。

Adkstab PEP-24G では Irgafos 168 と同様、超音波法の残存率が浸漬法より高かったがトコフェロール添加による効果は認められなかった。しかし河村らによる製品中の残存実態調査で Irgafos 168 の検出率が高い⁴⁾ことから、トコフェロール添加を行い分解を抑制することとした。

(2) 酸化防止剤含有試料を用いた抽出法の検討

フェノール系の Irganox 1010 及び Irganox 1076、リン系の Irgafos 168 は市販製品中の検出率が高い酸化防止剤である。これらを含む試料について、浸漬法及び超音波法により試料中の含有量を測定した結果を表 6 に示した。

Irganox 1010 及び Irganox 1076 の定量値は浸漬法が高く、Irgafos 168 は超音波法が高かった。そこで今回はリン系酸化防止剤の分解抑制に重点をおき超音波法で行うこととした。

3. 添加回収試験

C 溶媒で超音波抽出を行い、分解抑制のた

めにトコフェロールを添加する方法が最適と考え、添加回収試験を行った。トコフェロールはリン系酸化防止剤に対し等量以上で効果を発揮すると推定されることから、業界の自主規制基準⁵⁾に示されたリン系酸化防止剤の限度値と同量のトコフェロールを添加することとした。ポリエチレンでの限度値は Irgafos 168 が 2000 μ g/g、Adkstab PEP-24G が 2500 μ g/g、ポリプロピレンではともに 2500 μ g/g であるため、トコフェロール添加量は 2500 μ g/g とした。

粉末化した試料に酸化防止剤 9 種類を各々 200 μ g/g となるように添加したときの回収率を表 7 に示した。ポリエチレンでは 83.6~107.2%、ポリプロピレンでは 78.8~109.0% であり、リン系酸化防止剤の回収率は、2. で示した標準原液のみの残存率より上昇した。また、河村らが報告した浸漬法による回収率⁴⁾とほぼ同等であった。

筆者らが以前行った研究では、リン系酸化防止剤は単独で溶解している場合分解が進んだが、混合溶液中では他の酸化防止剤の効果により分解が抑制された⁶⁾。今回行った研究で、リン系酸化防止剤の添加回収試験における回収率が標準原液中の残存率より高かった原因として、標準原液中では各酸化防止剤が単独で存在しているのに対し、添加回収試験に使用した標準溶液中では複数の酸化防止剤が混在しているためと考えられた。

D. 結論

酸化防止剤の分析法として抽出溶媒にシク

ロヘキサン・2-プロパノール(1:1)混液を用いられるが、この溶媒ではリン系酸化防止剤の Adkstab PEP-24G が抽出されにくく、濃縮操作に長時間を要する。また、加温による抽出操作のため、リン系酸化防止剤は分解が起こりやすい。そこで、抽出溶媒をヘキサン・アセトン(7:3)混液に、抽出方法を超音波法とし、分解抑制作用を持つトコフェロールを添加して分析を行った。

その結果、Adkstab PEP-24G の抽出量は 2 倍近く上昇し、リン系酸化防止剤の分解も抑制された。本法を用いた酸化防止剤 9 種類の添加回収率は 78.8~109.0% であった。

E. 文献

- 1) 河村葉子、三浦麻記子、杉田たき子、山田隆、武田明治：食品衛生学雑誌、37、272-280(1996)
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2005、611、2005
- 3) 羽石奈穂子、金子令子、船山恵市、荻野周三：東京健安研七年报、54、121-125、2003
- 4) 河村葉子、渡辺一成、左山佳代、武田由比子、山田隆：食品衛生学雑誌、38、307-318、1997
- 5) ポレオレフィン等衛生協議会編：ポリオレフィン等合成樹脂製容器包装に関する自主基準 第3版改訂版、9-33、1997
- 6) 羽石奈穂子、安野哲子、金子令子、船山恵市、伊藤弘一：東京健安研七年报、55、179-182、2004

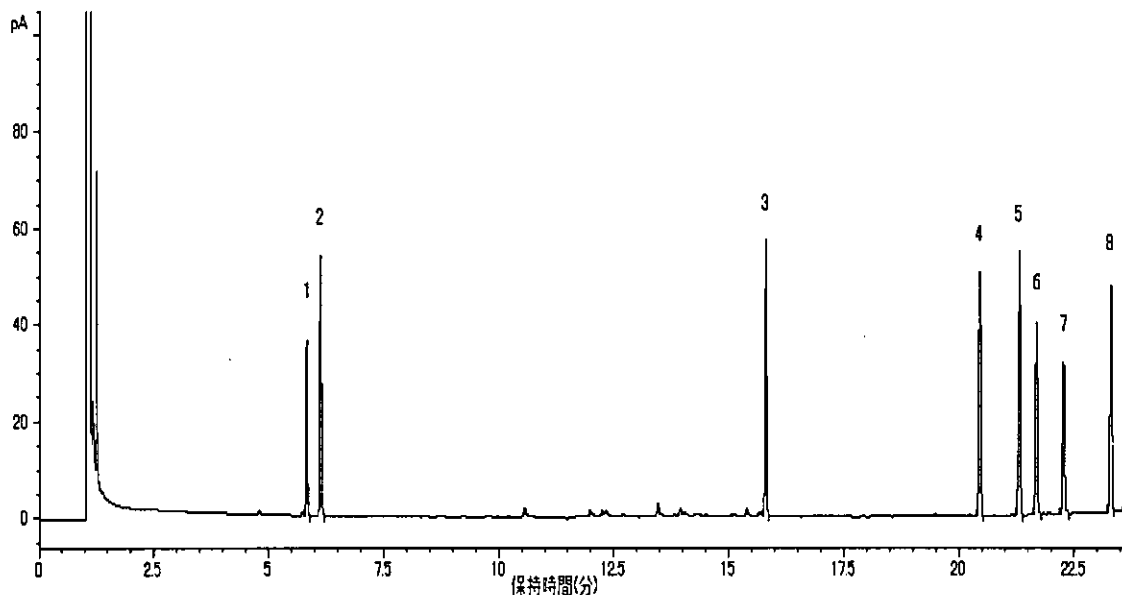


図1 標準溶液(50 μ g/mL)のガスクロマトグラム

1:BHA 2:BHT 3:Ant-W 4:Irgafos 168 5:Irganox 1076
6:Topanol CA 7:Adkstab PEP-24G 8:DMTDP

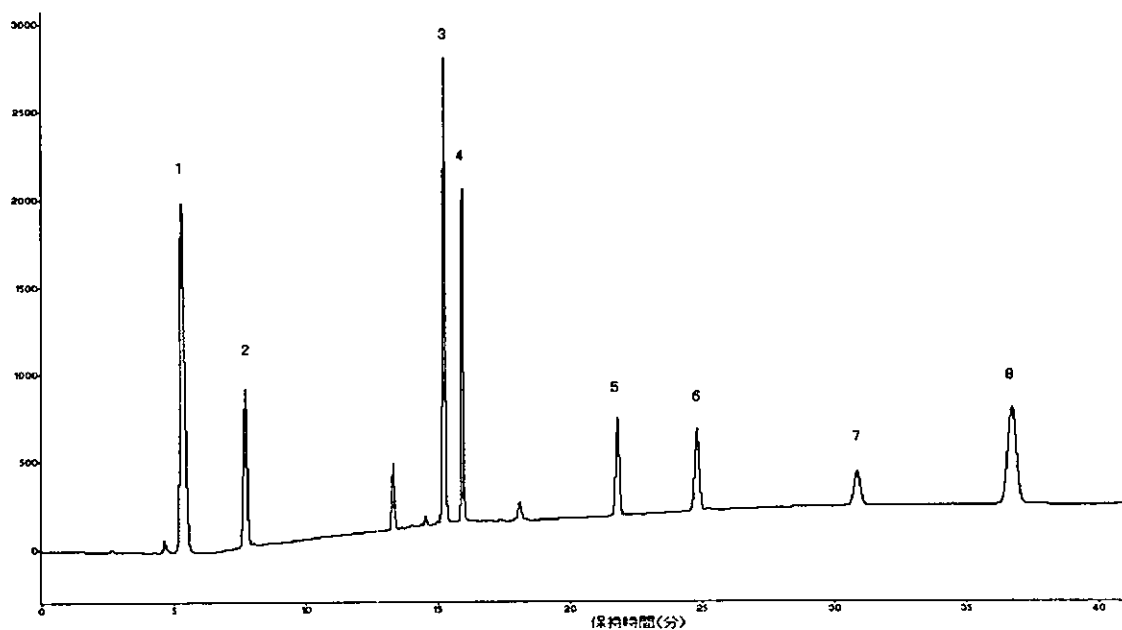


図2 標準溶液(50 μ g/mL)の高速液体クロマトグラム

1:BHA 2:BHT 3:Ant-W 4:Topanol CA 5:Irganox 1010
6:Adkstab PEP-24G 7:Irganox 1076 8:Irgafos 168

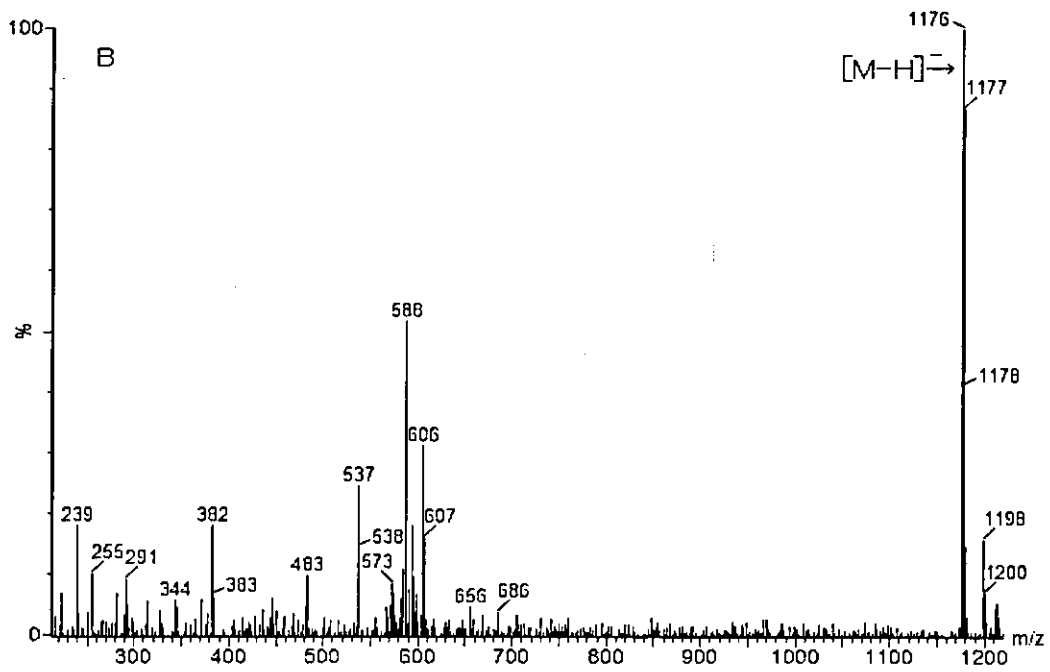
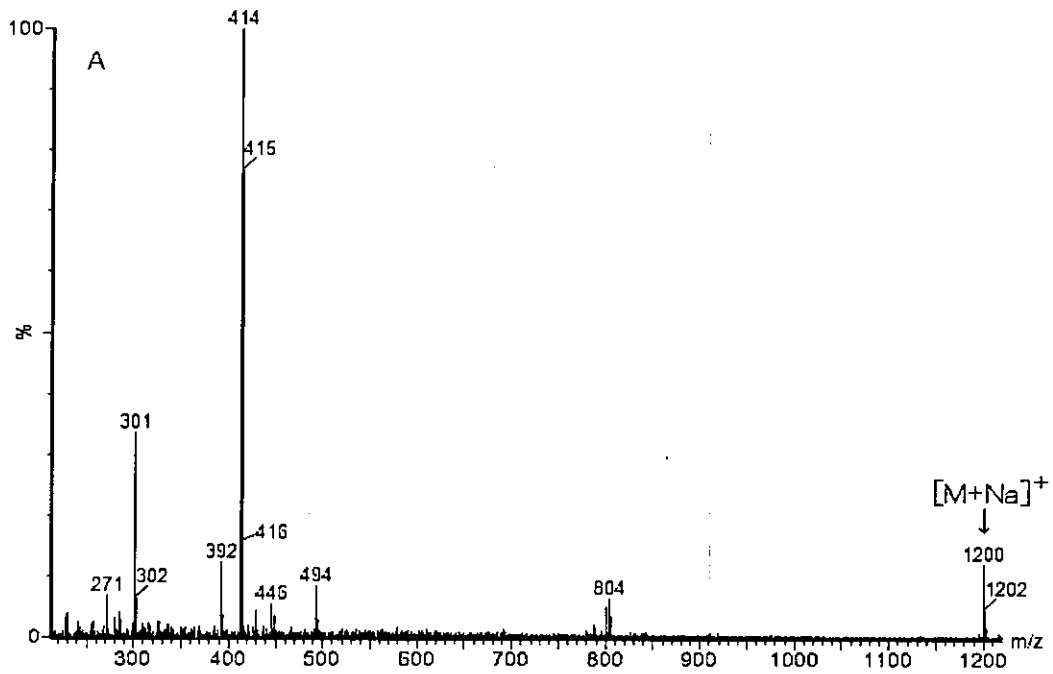


図 3 Irganox 1010(Mw 1177.7)の LC/マススペクトル
A:正イオン化 B:負イオン化

表1 検討した酸化防止剤

慣用名	化学名	試薬会社 ^{a)}
フェノール系		
BHA	4-hydroxy-3-tert-butylanisole	A
BHT	2,6-di-tert-4-methylphenol	A
Ant-W 300	4,4'-butylidenebis-6-tert-butyl-m-cresol	A
Irganox 1076	n-octadecyl-3-(4'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)propionate	B
Topanol CA	1,1,3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane	C
Irganox 1010	tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate]methane	B
リン系		
Irgafos 168	tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite	D
Adkstab PEP-24G	cyclic neopentane tetrayl bis(2,4-di-tert-butylphenyl phosphite)	D
イオウ系		
DMTDP	dimyristyl 3,3'-thiodipropionate	A

- a) A: 東京化成
 B: チバ・ガイギー
 C: Imperial Chemical Industries Limited
 D: 旭電化工業

表2 検討した抽出溶媒

単一溶媒	クロロホルム、アセトン、酢酸エチル、メタノール、アセトニトリル
混合溶媒	A溶媒: シクロヘキサン・2-プロパノール(1:1) B溶媒: シクロヘキサン・酢酸エチル(1:1) C溶媒: ヘキサン・アセトン(7:3)

表3 抽出溶媒による酸化防止剤抽出率の比較

	抽出率(% ^{a)}								
	BHA	BHT	Ant-W 300	Irganox 1076	Topanol CA	Irganox 1010	Irgafos 168	Adkstab PEP-24G	DMTDP
酢酸エチル	102	100	100	34	100	76	59	51	78
アセトン	74	84	68	30	61	59	28	10	48
メタノール	10	92	35	66	11	51	5	1	13
アセトニトリル	16	52	42	38	22	49	4	1	13
A溶媒	99	104	95	102	91	80	91	52	99
B溶媒	103	97	103	97	103	92	90	74	69
C溶媒	95	106	110	100	104	120	123	95	116

a): クロロホルム抽出値を100%とした(n = 3)

表4 浸漬法によるIrgafos 168の残存率

抽出溶媒	残存率(%) ^{a)}
A溶媒	63.0±3.8
B溶媒	72.1±4.8
C溶媒	79.6±4.6

a): 平均値±標準偏差(n=3)

表5 C溶媒中のリン系酸化防止剤の残存率

操作条件	残存率(%) ^{a)}	
	Irgafos 168	Adkstab PEP-24G
浸漬法	79.2	78.2
浸漬法+AT ^{b)}	86.3	80.8
超音波法	86.1	87.2
超音波法+AT ^{b)}	91.3	87.6

a): n=3

b): 酸化防止剤と等量のATを添加した

表6 各抽出法における酸化防止剤の定量結果

操作条件	定量値(μg/g) ^{a)}		
	Irganox 1010	Irganox 1076	Irgafos 168 ^{b)}
浸漬法	77.9	99.6	72.6
超音波法	73.4	93.5	79.2

a): n=3

b): 酸化防止剤と等量のATを添加した

表7 超音波法による添加回収試験結果

酸化防止剤	回収率(%) ^{b)}	
	ポリエチレン	ポリプロピレン
BHA	85.4±3.3	82.6±7.4
BHT	83.6±1.9	78.8±7.7
Ant-W 300	86.7±4.9	86.2±4.7
Irganox 1076	99.2±2.5	103.2±4.8
Topanol CA	87.8±1.3	87.2±4.2
Irganox 1010	95.9±3.5	99.7±7.0
Irgafos 168	90.5±4.0	93.8±2.8
Adkstab PEP-24G	107.2±9.8	109.0±11.3
DMTDP	101.8±2.8	101.0±10.4

a): 平均値±標準偏差(n=3)

＜その3＞ポリ塩化ビニリデン製包装フィルム及び その被包装食品中に残存する1-クロロブタンの試験法の検討

研究協力者 大野浩之 名古屋市衛生研究所

A. 研究目的

著者らは平成15年度厚生労働科学研究「食品用器具・容器包装等の安全性確保に関する研究」において、「ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン材質試験における塩化ビニル及び塩化ビニリデン試験法の代替法の検討」を行った¹⁾。その結果、溶解溶媒に *N,N*-ジメチルアセトアミドを用いてヘッドスペース法を行い、GC/MS 又は GC-FID で測定することにより、塩化ビニル及び塩化ビニリデンを同時に分析する方法を確立した^{1),2)}。

この代替試験法の検討過程において、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) 製包装フィルムのクロマトグラムに未知ピークの存在を認めた。そのため、このピークの同定を行ったところ、後述するように標準品のマススペクトル及び保持時間との比較により1-クロロブタンであることを確認した。1-クロロブタンは短期間の暴露により眼、皮膚、気道を刺激し、神経系に影響を及ぼすことが知られており、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」により第二種監視化学物質にも指定されている。しかし、これまでにPVDC中の1-クロロブタンの残存に関する報告例はまったく見られず、その実態は不明である。

そこで今回、ソーセージ、魚肉ソーセージ、かまぼこ及びチーズに使用されたPVDC製包装フィルムや家庭用ラップフィルム中に残存する1-クロロブタンの試験法を検討し、その残存量を調査した。また、同時にそれらの被包装食品についても検討したのであわせて報告する。

B. 研究方法

1. 試料

PVDC 製フィルム包装食品の包装フィルム及び被包装食品：ソーセージ3検体、魚肉ソーセージ6検体、かまぼこ2検体及びチーズ2検体の合計13検体（表1）

対照食品：PVDC 製以外のフィルムに包装されたソーセージ、魚肉ソーセージ及びチーズ各2検体の合計6検体（表1）

PVDC 製ラップフィルム：家庭用2検体

対照ラップフィルム：家庭用ポリ塩化ビニル製ラップフィルム2検体

いずれの試料も入手後、試験に供するまで5℃以下で保存した。

2. 試薬及び標準溶液

N,N-ジメチルアセトアミド (DMA)：特級又は有機合成用、和光純薬工業(株)製、関東化学(株)製又は東京化成工業(株)製

1-クロロブタン標準品：純度98%以上、和光純薬工業(株)製

1-クロロブタン標準溶液：50 ml のメスフラスコに約48 ml のDMAを入れた後、1-クロロブタン標準品56 µl を注入し、さらにDMAを加えて定容し標準原液とした(1,000 µg/ml)。この標準原液をDMAで適宜希釈し、1~100 µg/ml の標準溶液を調製した。

1-クロロプロパン標準品（内標準）：純度99%以上、東京化成工業(株)製

内標準液：50 ml のメスフラスコに約48 ml のDMAを入れた後、1-クロロプロパン56 µl を注入し、さらにDMAを加えて定容し、包

装フィルム及びラップフィルム分析用とした (1,000 µg/ml)。また、この液を DMA で 10 倍希釈し、被包装食品分析用とした (100 µg/ml)。

3. 装置及び器具

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) : ガスクロマトグラフ HP6890 Series PLUS、質量分析計 HP5973、以上 Hewlett Packard 社製

ヘッドスペース用バイアル : 容積 20 ml のアルミキャップ式バイアル、Agilent Technologies 社製

バイアル用セプタム : PTFE/シリコーンラバーセプタム、ジーエルサイエンス(株)製

ガスタイトシリンジ : プレッシャーロックシリンジ (1 ml) に横穴針を装着したもの、Precision Sampling 社製

恒温槽 : ガスクロマトグラフ GC-14A 又は GC-14B のオープン、(株)島津製作所製

粉砕機 : 16 Speed Blender、Oster 社製

ブレンダーカップ : 容量 250 ml のガラス製カップ、Oster 社製

4. GC/MS 測定条件

(1) 定量

カラム : CP-PoraBOND Q (0.25 mm i.d.×25 m、膜厚 3 µm)、Varian 社製

カラム温度 : 80 °C (1 min) -10 °C/min- 250 °C (10 min)

注入口温度 : 200 °C

インレット温度 : 250 °C

イオン源温度 : 230 °C

キャリアーガス : He、57 kPa

スプリット比 : 1 : 10

ヘッドスペースガス注入量 : 0.5 ml

イオン化電圧 : 70 eV (EI モード)

測定モード : SIM

モニターイオン (m/z) :

1-クロロブタン : 56*、41、43

内標準 : 63*、49、78

(* 定量用イオン)

(2) 定性

カラム、カラム温度、注入口温度、インレット温度、イオン源温度、キャリアーガス、イオン化電圧は定量と同じ

スプリット比 : 1 : 5

ヘッドスペースガス注入量 : 1.0 ml

測定モード : SCAN

SCAN 範囲 (m/z) : 20~120

5. 試料の調製

試料は下記のように調製し、調製後はできる限り速やかに試験に供した。

(1) 包装フィルム及びラップフィルム

包装フィルムは、食品からフィルムを剥離し、水洗して付着した食品を除去した後、表面の水分を十分にふきとり、5~10 mm 角に細切した。ラップフィルムは、ロールの外側 10 巻程度を切り捨てた後、適当量を切りとり、約 10 分間室温で放置したものを細切した。

(2) 被包装食品

フィルムを剥離した食品を 5 °C 以下に冷却したブレンダーカップに適当量はかりとり、同重量の 5 °C 以下に冷却した精製水を加えて約 1 分間粉砕機で均質化した。

6. ヘッドスペース法

(1) 包装フィルム及びラップフィルム

細切した試料 0.5 g をヘッドスペース用バイアルにはかり、DMA 2.5 ml を加え直ちにセプタムで密栓した。次いで、セプタムを通して内標準液 (1,000 µg/ml) 25 µl を添加後、このバイアルを 90 °C の恒温槽中で適宜振り混ぜながら 1 時間加熱し、ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガスを抜きとり、

GC/MS に注入した。

(2) 被包装食品

均質化した試料 5.0 g をヘッドスペース用バイアルにはかり、直ちにセプタムで密栓した。次いで、セプタムを通して内標準液 (100 $\mu\text{g/ml}$) 25 μl を添加後、このバイアルを 90 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中で適宜振り混ぜながら 1 時間加熱し、ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガスを抜きとり、GC/MS に注入した。

7. 検量線の作成

(1) 包装フィルム及びラップフィルム

ヘッドスペース用バイアルに DMA 2.5 ml を採りセプタムで密栓した。次いで、セプタムを通して内標準液 (1,000 $\mu\text{g/ml}$) 25 μl 及び 1-クロロブタン標準溶液を適当量添加し、このバイアルを試料と同様に操作し、得られた内標準との定量用イオンピーク面積比と標準溶液の添加量により検量線を作成した。

(2) 被包装食品

あらかじめ 1-クロロブタンが残存していないことを確認した対照食品 (ソーセージ A、魚肉ソーセージ A 及びチーズ A) を用い、各々を試料と同様に粉砕機で均質化した後、その 5.0 g をヘッドスペース用バイアルにはかり、直ちにセプタムで密栓した。次いで、セプタムを通して内標準液 (100 $\mu\text{g/ml}$) 25 μl 及び 1-クロロブタン標準溶液を適当量添加し、このバイアルを試料と同様に操作し、得られた内標準との定量用イオンピーク面積比によりソーセージ、魚肉ソーセージ、チーズ用の検量線を作成した。かまぼこについては魚肉ソーセージ用の検量線を用いた。

8. 添加回収試験

(1) 包装フィルム及びラップフィルム

細切した試料 0.5 g をヘッドスペース用バイアルにはかり、DMA 2.5 ml を加え直ちにセ

プタムで密栓した。次いで、セプタムを通して内標準液 (1,000 $\mu\text{g/ml}$) 25 μl 及び 1-クロロブタン標準溶液を 1 $\mu\text{g/g}$ 又は 10 $\mu\text{g/g}$ となるように添加した。このバイアルを試料と同様に操作し、得られた内標準との定量用イオンピーク面積比から定量を行い、標準溶液無添加の場合の測定値を差し引いて回収率を算出した。

(2) 被包装食品

均質化した試料 5.0 g をヘッドスペース用バイアルにはかり、直ちにセプタムで密栓した。次いで、セプタムを通して内標準液 (100 $\mu\text{g/ml}$) 25 μl 及び 1-クロロブタン標準溶液を 0.02 $\mu\text{g/g}$ 又は 0.1 $\mu\text{g/g}$ となるように添加した。このバイアルを試料と同様に操作し、得られた内標準との定量用イオンピーク面積比から定量を行い、標準溶液無添加の場合の測定値を差し引いて回収率を算出した。

C. 研究結果及び考察

1. 未知ピークの同定

ソーセージに使用された PVDC 製包装フィルムについて SCAN モードで定性分析を行ったところ、保持時間 12.1 分に未知ピークが検出された (図 1)。また、魚肉ソーセージやチーズの PVDC 製包装フィルムや PVDC 製ラップフィルムからも同様の未知ピークが認められた。このピークのマススペクトルについて、NIST (US National Institute of Standards and Technology) ライブラリーを用いて検索を行ったところ、1-クロロブタンとよく一致した。そこで、1-クロロブタン標準品を入手して測定を行ったところ、マススペクトル及び保持時間ともによく一致したため、未知ピークは 1-クロロブタンであると同定した (図 2)。

2. GC/MS による測定

(1) 測定条件

カラムは前報^{1),2)}で使用した CP-PoraBOND Q (0.25 mm i.d.×25 m、膜厚 3 μm) を用いた。このカラムは、内壁にポーラスポリマーが固定された PLOT (porous layer open tubular) 型キャピラリーカラムで、揮発性化合物の分離に適している。その他の測定条件も前報に準じた。1-クロロブタンの定量用イオンは m/z 56、確認用イオンは m/z 41 及び 43 を用いた (図 2)。これらの条件により 1-クロロブタンはフィルム及び被包装食品のいずれにおいてもきょう雑成分の妨害を受けることなく、良好に測定できた。

(2) 内標準

内標準には英国 Food Standards Agency (FSA) が塩化ビニリデンの測定法に採用している 1-クロロプロパンを用いた³⁾。1-クロロプロパンのマススペクトル強度は m/z 42、41、29 の順に高かったため、当初この 3 つをモニターイオンとして設定した。しかし、1-クロロプロパンは食品中のきょう雑成分であるペンタンのピークと近接し、しかも 3 つのモニターイオンがいずれもペンタンのマススペクトルにも共通に存在するため、妨害を受けることが判明した (図 3)。そこで、内標準のモニターイオンには、ペンタンの影響を受けることなく良好に測定可能な m/z 63 を定量用イオンとし、 m/z 49 と 78 を確認用イオンとした。図 4 にソーセージ 1 における包装フィルムと被包装食品の SIM イオンクロマトグラムを示した。

(3) 検量線及び定量限界

本法の包装フィルム及びラップフィルム用の検量線は 0.1~20 μg/g の範囲で良好な直線性を示し、相関係数は 0.9998、定量限界は 0.05 μg/g であった (図 5)。一方、被包装食品の場合は、各々のマトリックスの違いによりヘッドスペース法における気液平衡の分配率が異なり、内標準による補正だけでは不十分であ

ることが分かった。このため、あらかじめ 1-クロロブタンが残存していないことを確認した対照食品ソーセージ A、魚肉ソーセージ A 及びチーズ A を用い、各々の検量線を作成し、個別に定量することにした。その結果、被包装食品用の検量線はいずれも 0.004~0.4 μg/g の範囲で良好な直線性を示し、相関係数は 0.9997 以上、定量限界は 0.002 μg/g であった。ただし、かまぼこについては魚肉ソーセージと同等とみなし、魚肉ソーセージ用の検量線を用いて定量した。

3. 試料の調製及びヘッドスペース法

包装フィルム及びラップフィルムの調製及びヘッドスペース法の条件については前報^{1),2)}に準じた。ただし、今回の分析対象とした PVDC 製フィルムはいずれも軟質で DMA に溶解しやすかったため、前報で採用したバイアル中で一晩放置の膨潤操作は必要なかった。

一方、被包装食品については、FSA の方法³⁾を参考に若干の工夫を加えた。粉碎機による均質化では、あらかじめ 5 °C 以下に冷却したブレンダーカップや精製水を使用し、操作中に 1-クロロブタンができる限り揮散しないように注意した。また、ヘッドスペース法の平衡条件は FSA の方法では 90 °C で 30 分間加熱しているが、本法では測定値のばらつきを減らし精度よく定量するため、包装フィルム及びラップフィルムと同様に 90 °C で 1 時間加熱することとした。

4. 添加回収試験

包装フィルム及びラップフィルム 3 検体、被包装食品 (ソーセージ、魚肉ソーセージ、かまぼこ及びチーズ) 9 検体を用い、添加回収試験を行った (表 2)。包装フィルム及びラップフィルムでは回収率は 96.5~108.6 %、変動係数は 0.9~8.0 %、被包装食品では回収率