

表 1 4 ヘプタン溶出液から試験溶液調製時のアミン類生成率 (%)

化合物	1 hr	17 hr
HDI → HDA	<1	4
2,6-TDI → 2,6-TDA	2	2
2,4-TDI → 2,4-TDA	5	5
IPDI → IPDA	<1	<1
PI → ANL	1	2
CHI → CHA	<1	<1
4,4'-MDI → 4,4'-MDA	<1	1
H12MDI → H12MDA	<1	<1

数値は 3 試行の平均値

2) ポリウレタン製品からのアミン類などの溶出

軟質ウレタンフォーム製品 17 検体、ウレタン加工製品 3 検体については水、4%酢酸、20%エタノール及びヘプタン、ウレタン塗装製品の腕 8 検体、どんぶり 8 検体、その他 8 検体の合計 24 検体については 4%酢酸及び 20%エタノールを浸出用液としてアミン類溶出量を測定した。さらに、水及び 4%酢酸溶出液では総アミン類溶出量も測定した。

①軟質ウレタンフォーム

軟質ウレタンフォームでは果物用緩衝材 3 検体と洗浄用スポンジ 14 検体について水、4%酢酸、20%エタノール及びヘプタンでのアミン類溶出量を測定した。さらに水及び 4%酢酸では総アミン類溶出量も測定した。その結果を表 1 5 及び 1 6 に示した。

水では果物用緩衝材 2 検体及び洗浄用スポンジ 3 検体で 2,6-TDA 及び 2,4-TDA の溶出が見られ、それらの合計量は 0.16~0.44 ng/mg であった。一方、それ以外の 12 検体からはいずれのアミン類も溶出しなかった。

4%酢酸では果物用緩衝材 1 検体及び洗浄用スポンジ 2 検体を除く 12 検体で 2,6-TDA 及び 2,4-TDA を中心としたアミン類の溶出が見

られた。また、3 検体からは ANL の溶出が確認された。水による溶出と比較して、溶出力が強く、検出された試料数が増加し、溶出量は果物用緩衝材の 2,4-TDA を除きほぼ 2 倍であった。

20%エタノールでは水や 4%酢酸と比べさらに多くの検体から溶出が見られた。しかし、溶出したアミンは 2,6-TDA 及び 2,4-TDA のみであり、溶出量は 4%酢酸と比べて少なかった。

一方、ヘプタンではアミン類の溶解性が悪いため、いずれも溶出しなかった。

水及び 4%酢酸溶出液について、イソシアネート類も含めた総アミン類溶出量を測定したところ、数検体であらたに 2,4-TDA または ANL が検出されたが、それ以外は同じであった。総アミン類溶出量は 0.08~0.93 ng/mg とアミン溶出量とほとんど差がないかわずかに増加したのみであった。このことからイソシアネート類が溶出していることが示唆されたが、その量はアミンの 1/10 以下であった。

4%酢酸による溶出量は材質中の含有量と比べると約 1/100 であった。

②ウレタン加工製品

ウレタン加工製品では手袋 1 からは 4,4'-MDA、手袋 2 からは H12MDA が主に溶出し、その他、ANL 及び CHA、絞り袋からは 2,6-TDA と 4,4'-MDA が検出された(表 1 7)。溶出量は軟質ウレタンフォームと同様に 4%酢酸で最も高く、ヘプタンではいずれのアミンも溶出しなかった。

手袋 1 では材質試験で検出された ANL と 4,4'-MDA の溶出が確認され、溶出量は 4%酢酸で 44 ng/cm² とやや多く、溶出率は約 6% であった。

手袋 2 については水では CHA が 2 ng/cm² 検出されただけであった。しかし、4%酢酸及び 20%エタノールでは H12MDA が 24 及び 15 ng/cm² とやや多く検出され、その他 ANL や

表 1.5 軟質ウレタンフォーム製品からのアミン類溶出量 (ng/mg)

溶出条件	試料	HDA	2,6TDA	2,4TDA	IPDA	ANL	NDA	DPDA	CHA	4,4'MDA	H12MDA	DABP	Total
水 60℃	果物用緩衝材 (3)	ND	ND~0.14 (2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.22 (2)
		ND	ND~0.20 (3)	ND~0.24 (3)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.44 (3)
4%酢酸 60℃	果物用緩衝材 (3)	ND	ND~0.32 (2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.32 (2)
		ND	ND~0.40 (7)	ND~0.52 (4)	ND	ND~0.17 (3)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.92 (10)
30分間	洗浄用スポンジ (1 4)	ND	0.32~0.35* (3)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.32~0.35 (3)
		ND	ND~0.51* (13)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.51 (13)
20%EtOH 60℃	果物用緩衝材 (3)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
30分間	洗浄用スポンジ (1 4)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
25℃、60分間	洗浄用 (1 4)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
定量限界		0.2	0.08	0.2	0.08	0.08	1	0.08	0.2	0.08	0.2	0.08	0.08

数値は2または3試行の平均値

* : 2,6TDAと2,4TDAの合計量

() : 検出数

ND : 定量限界以下

表 1.6 軟質ウレタンフォーム製品からの総アミン類溶出量 (ng/mg)

溶出条件	試料	HDA	2,6TDA	2,4TDA	IPDA	ANL	NDA	DPDA	CHA	4,4'MDA	H12MDA	DABP	Total
水 60℃	果物用緩衝材 (3)	ND	ND~0.14 (2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.22 (2)
		ND	ND~0.24 (3)	ND~0.28 (4)	ND	ND~0.08 (1)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.52 (4)
4%酢酸 60℃	果物用緩衝材 (3)	ND	ND~0.35 (2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.35 (2)
		ND	ND~0.39 (10)	ND~0.53 (3)	ND	ND~0.18 (2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.93 (12)
30分間	洗浄用スポンジ (1 4)	ND	0.08	0.2	0.08	0.08	1	0.08	0.2	0.08	0.2	0.08	0.08

数値は2または3試行の平均値

() : 検出数

ND : 定量限界以下

表 1.7 ウレタン加工製品からのアミン類溶出量 (ng/cm²)

溶出条件	試料	HDA	2,6TDA	2,4TDA	IPDA	ANL	NDA	DPDA	CHA	4,4'MDA	HI2MDA	DABP	Total
水	手袋 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14	ND	ND	14
	手袋 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.0	ND	ND	ND	2.0
30分間	絞り袋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	手袋 1	ND	ND	ND	ND	2.8	ND	ND	ND	42	ND	ND	44
4%酢酸	手袋 2	ND	ND	ND	ND	0.6	ND	ND	2.5	1.3	24	ND	28
	絞り袋	ND	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5	ND	ND	1.0
30分間	手袋 1	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19	ND	ND	19
	手袋 2	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4	15	ND	16
30分間	絞り袋	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	手袋 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ヘアタン	手袋 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	手袋 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
60分間	絞り袋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	定量限界	1	0.4	1	0.4	0.4	5	0.4	1	0.4	1	0.4	0.4

数値は 3 試行の平均値、* : 2,6TDAと2,4TDAの合計量、ND : 定量限界以下

表 1.8 ウレタン加工製品からの総アミン類溶出量 (ng/cm²)

溶出条件	試料	HDA	2,6TDA	2,4TDA	IPDA	ANL	NDA	DPDA	CHA	4,4'MDA	HI2MDA	DABP	Total
水	手袋 1	ND	ND	ND	ND	1.2	ND	ND	ND	15	ND	ND	16
	手袋 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.0	ND	ND	ND	2.0
30分間	絞り袋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	手袋 1	ND	ND	ND	ND	2.8	ND	ND	ND	44	ND	ND	46
4%酢酸	手袋 2	ND	ND	ND	ND	0.6	ND	ND	2.5	1.4	24	ND	28
	絞り袋	ND	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5	ND	ND	1.1
30分間	手袋 1	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19	ND	ND	19
	手袋 2	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.4	15	ND	16
30分間	絞り袋	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	手袋 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ヘアタン	手袋 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	手袋 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
60分間	絞り袋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	定量限界	1	0.4	1	0.4	0.4	5	0.4	1	0.4	1	0.4	0.4

数値は 3 試行の平均値、* : 2,6TDAと2,4TDAの合計量、ND : 定量限界以下

表 1.9 ウレタン塗装製品からのアミン類溶出量 (ng/mL)

溶出条件	試料	HDA	2,6TDA	2,4TDA	IPDA	ANL	NDA	DPDA	CHA	4,4'MDA	HI2MDA	DABP	Total
4%酢酸	腕 (8)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	どんぶり (8)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
30分間	その他 (8)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	腕 (8)	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
20%EtOH	どんぶり (8)	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	その他 (8)	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
30分間	腕 (8)	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	定量限界	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	2.5	0.2	0.5	0.2	0.5	0.2	0.2

数値は 2 または 3 試行の平均値、* : 2,6TDAと2,4TDAの合計量、ND : 定量限界以下

4,4'-MDA も検出された。4%酢酸での溶出率はいずれの化合物も約 14%と手袋 1 に比べ高かった。

絞り袋では 4%酢酸のみから 2,6-TDA と 4,4'-MDA が検出された。しかし、その量は微量であり、材質試験ではいずれのアミンも検出されなかったことから、検出されたアミン類はイソシアネート類が溶出時に分解して生成したものと考えられた。

また、4%酢酸溶出液について総アミン類溶出量を測定したが、わずかな増加のみであり、イソシアネート類の溶出は微量であった（表 18）。

③ウレタン塗装製品

ウレタン塗装製品ではいずれの条件でもアミン類の溶出は見られなかった（表 19）。これはウレタン塗装製品では表面が硬く、塗装内部からイソシアネート類やアミン類が溶出できないためと考えられた。

D. 結論

ポリウレタン製品はその原料であるイソシアネート類が発がん性を有する芳香族アミンへ容易に変化するため、欧州連合や米国では規制が行われているが^{2,3,18)}、我が国では合成樹脂製品の個別規格が設定されておらず、一般規格のみでイソシアネート類やアミン類に対する規制はない。

今回、ポリウレタン製品中のアミン類の測定法を検討し、国内で流通する市販製品の含有量及び溶出量を調査した。その結果、ほぼすべての検体から主モノマーの分解物である 2,6-TDA、2,4-TDA、4,4'-MDA などのアミン類が検出された。軟質ウレタンフォーム製品では 29~88 ng/mg のアミン類を含有しており、溶出量はその 1%程度であった。また、ウレタン加工製品では手袋で 714、207 ng/cm² のアミンを含有し、溶出量はその 10%程度と高かつ

た。一方、食品接触面が広く脂肪性食品にも使用される絞り袋ではアミン類は含有しておらず、イソシアネート類由来のアミンがわずかに溶出するのみであった。おそらく製造時の水洗浄などでアミン類を除去したものと推測される。

一方、ウレタン塗装製品は今回の方法では回収率が悪くアミン類の含有量を定量できなかったが、数十~数百 ng/cm² のアミン類を含有していることが示唆された。しかし、溶出は全く見られなかったことから、食品へ移行する可能性は低いと考えられた。

ポリウレタンの主原料モノマーである TDI やそれらが分解して生成する 2,4-TDA 及び 4,4'-MDA などは IARC においてグループ 2B に分類されている。大部分の製品ではその使用用途や溶出量から考えて大きな問題はないと判断される。しかし、軟質ウレタンフォームは肉や魚の吸水材としてトレイに敷いて使用される場合もあり、アミン類やイソシアネート類の食品への移行が危惧される。そのため、このような使い方は避けるべきである。なお、米国 FDA では乾燥品のみで使用が認められている。また、それ以外のウレタンフォーム製品やウレタン加工製品についても、これらの化合物の残存量の低減化に対する努力が望まれる。

E. 参考文献

- 1) 松永勝治 監修, ポリウレタンの基礎と応用 (ISBN 4-88231-899-7), p. 1-24 (2000)
- 2) Commission Directive 2002/72/EC, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (2002)
- 3) Commission Directive 2007/19/EC, amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council

- Directive 85/572/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (2007)
- 4) 河村葉子、六鹿元雄, 平成 19 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業 食品用器具・容器包装、乳幼児用玩具及び洗剤の安全性確保に関する研究 総括・分担研究報告書, ポリウレタン製品中のイソシアネートの分析, 71-86 (2008)
 - 5) WHO, IPCS, Diphenylmethane diisocyanate (MDI), Concise International Chemical Assessment Document No.27, (2000)
 - 6) WHO IPCS, Toluene Diisocyanates, Environmental Health Criteria 75 (1987)
 - 7) Damant, A., et al, Liquid chromatographic determination of residual isocyanate monomers in plastics intended for food contact use, J. AOAC International, 78, 711-719 (1995)
 - 8) Colleen, J., et al, Detection of toxic compounds in polyurethane food bags by liquid chromatography/electrochemistry, Journal of liquid Chromatography, 677-690 (1985)
 - 9) Lawson, G., et al, Contaminant migration from food packaging laminates used for heat and eat meals, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 483-489 (1996)
 - 10) 井上たき子ら, 食衛誌, 26, 326-330 (1985)
 - 11) 日本薬学会編, 衛生試験法・注解 (IS BN 4-307-47036-2), p.1115-1117 (2005)
 - 12) Hull, C., H et al, Determination of toluenediamines in polyurethane forms by high-performance liquid Chromatography with electrochemical detection, Journal of Chromatography, 477, 387-395 (1989)
 - 13) Karlsson, D., et al, Determination of airborne isocyanates as di-n-butylamine derivatives using liquid chromatography and tandem mass spectrometry, Analytica Chimica Acta, 534, 263-269 (2005)
 - 14) Marand, A., et al, Determination of technical grade isocyanates used in the production of polyurethane plastics, Journal of environmental monitoring, 606- 614 (2004)
 - 15) ISO 14896, Plastics – Polyurethane raw materials – Determination of isocyanate content (2006)
 - 16) EN 13130-8, Determination of isocyanates in plastics (1999)
 - 17) Henneken, H., et al, Determination of airborne isocyanate, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387, 219-236 (2007)
 - 18) Code of Federal Regulations Title 21

<その3>食品用ラップフィルム中のノニルフェノールなど 残存化学物質の調査

研究協力者 井之上 浩一、山田 恵里奈 金城学院大学薬学部

A. 研究目的

ラップフィルムは、食品の保存や調理などに使用する合成樹脂製フィルムであり、耐熱・耐水性に優れ、透明軽量で柔軟な膜状素材である。なかでも、ポリ塩化ビニル(PVC)製ラップフィルムは柔軟性、粘着性が優れており、ガスバリア性も有している。そのため、1970～1990年代には業務用ラップフィルムの大部分がPVC製であり、家庭用としても汎用されていた。

1999年、食品用ラップフィルムにノニルフェノール(NP)が残存していることが報告された¹⁾。NPは、酸化防止剤トリス(ノニルフェニル)フォスファイト(TPN)や類縁化合物の分解によりプラスチック中で生成する²⁾。エストロゲン活性を有することから内分泌かく乱化学物質の一つとされ、ヒトへの暴露が問題となり、食品用PVC製ラップフィルムにおける残存、溶出、食品への移行などが報告された^{3, 4)}。

2000年に、日本ビニル工業会ではPVC製ラップフィルムの製造方法を変更してNPを含有しない製法を発表した⁵⁾。これにより、現在、国内で販売・流通される食品用ラップフィルムにはNPの残存はないとされてきた。その一方で、欧州では近年食品用ラップフィルムからのNP暴露が新たな問題となり、その要因などが議論されている^{6, 7)}。

現在国内で流通している食品用ラップフィルムにはNPの残存がないとされているものの近年分析結果は報告されておらず、その実態は不明である。そこで、本研究で

は、現在流通している国内外の食品用ラップフィルム中のNPの残存について調査することとし、その際に見出された他の残存化学物質についても検討した。

B. 研究方法

1. 試料

業務用75検体、家庭用45検体の合計120検体のラップフィルムを試料とした(表1及び2)。120検体のうち、国内で入手したものは95検体で、そのうち業務用は73検体、家庭用は22検体、海外で入手したものは25検体で業務用は2検体、家庭用は23検体であった。

2. 試薬及び標準溶液

ノニルフェノール(NP)：異性体混合物、アセトニトリル：試薬特級、ギ酸：純度98%、試薬特級、シクロヘキサン：高速液体クロマトグラフ用、2-プロパノール：試薬特級、メタノール：試薬特級、以上和光純薬工業(株)製

NP標準溶液：NP 10 mgをメスフラスコに採り、メタノールを加えて10 mLとし、1000 µg/mLの標準原液を調製した。適宜メタノールで希釈し、0.5～500 µg/mLの標準溶液を調製した。

2-プロパノール/シクロヘキサン(1:1)混液：それぞれの溶媒を1:1の割合で混合し、調製した。

3. 装置

電子天秤：UW420S、島津製作所製(株)及び

CP224S、ザルトリウス(株)製

液体クロマトグラフ (HPLC) : LC-20AB、
SIL-20AC、CTO-20AC、SPD-M20A、以上島津
製作所(株)製

赤外分光装置 (FT-IR) : FT/IR-4100、日
本分光(株)製

恒温振盪水槽 : NTS-400A、HU-M、東京理
化器械(株)製

4. 測定条件

1) FT-IR

スキャン回数 : 10

測定範囲 : 400~4000 cm^{-1}

分解能 : 4.0 cm^{-1}

アポダイゼーション : Happ-Genzel

サイクル : 2

光源 : 標準光源

検出器 : TGS

2) HPLC

カラム : TSKgel ODS-100V (内径 2.0 mm、
長さ 150 mm、粒径 3 μm)、東ソー(株)製

カラム温度 : 40°C

移動相 : 0.1%ギ酸/水 : 0.1%ギ酸/アセトニ
トリル (35:65)

流速 : 0.2 mL/min

注入量 : 10 μL

測定波長 : UV (200~300 nm)

検出波長 (NP 定量用) : 276 nm

3) GC/MS

カラム : DB-5MS (内径 0.25 mm、長さ 30 m、
膜厚 0.25 μm)、J&W Scientific 社製
カラム温度 : 100°C (0 min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow
320°C (15 min)

注入口温度 : 250°C

インレット温度 280°C

キャリアーガス : He、1.0 mL/min

注入口モード : スプリットレス

注入量 : 1.0 μL

イオン化電圧 : 70 eV

測定モード : SCAN

スキャンレンジ : m/z 40~800

5. 材質判別

FT-IR を用いて材質判別を行った。ラッ
プフィルムを 40×25 mm に切り取り、これ
を中央に丸い穴の開いた固定板に装着し、
400~4000 cm^{-1} の範囲で測定した。得られ
たスペクトルを材質が既知なラップフィル
ムのスペクトルと比較することにより材質
を判別した。また、衛生試験法・注解 2005
のプラスチックの赤外吸収スペクトル⁸⁾も
参考とした。

6. 試験溶液の調製

細切したラップフィルム 0.5 g を秤量し、
2-プロパノール/シクロヘキサン (1:1) 混液
を 10 mL 加え、37°C で一晩インキュベ
ートした。溶出液 1 mL をエバポレーター
で減圧濃縮した後、メタノールで 5 mL に
再溶解したものを HPLC 用試験溶液とし
た。また、それをアセトニトリルで希釈
したものを GC/MS 用試験溶液とした。

7. HPLC による分析

HPLC 用試験溶液を測定し、得られた NP
と保持時間が近似するピーク (± 1.0 分の
範囲) を絶対検量線法により定量した。

8. GC/MS による分析

HPLC において NP と保持時間が近似する
ピークが検出され、入手経路の異なる 7 検
体について、GC/MS で測定した。NP の確認
及び定量を行うとともに、それ以外の残存
化学物質の同定及び定量も行った。

NP の定量には、NP の主要な 5 つのピーク
を用い、それぞれから定量値を求め、最大
値及び最小値を除いた 3 つの平均値から含
有量を算出した。

C. 研究結果及び考察

1. ラップフィルム試料の収集

2009年8月～2010年2月に、国内外で業務用及び家庭用ラップフィルム120検体を収集した。いずれも、一般的に流通・使用されているものを対象試料とした。

業務用ラップフィルムについては、スーパーマーケット、小売店、コンビニエンスストア及びデパートにて購入した食品の包装に使用されていた検体を収集した。使用対象食品の種類により、野菜、魚、肉及び加工食品の4つに分類した。また、食品と接していない部分（裏側の部位）を材質判別及び分析の対象試料とした。

2. ラップフィルム試料の材質判別

FT-IRを用いて、すべてのラップフィルム試料の材質判別を行った。代表的なIRスペクトルを図1に示し、材質判別の結果を表1及び2の「材質」に示した。

材質判別の結果、5種類の材質が確認された。120検体中、48検体がポリ塩化ビニル(PVC) (40.0%)、39検体がポリオレフィン(PO) (32.5%)、29検体がポリエチレン(PE) (24.2%)、3検体がポリ塩化ビニリデン(PVDC) (2.5%) 及び1検体がポリメチルペンテン(PMP) (0.8%)であった。

材質表示がPOである製品のIRスペクトルはEVAが主体と判断できるが、完全にEVAと一致せず他の成分が含まれていると考えられた。ポリオレフィンというのは、ポリエチレン、ポリプロピレンなど不飽和炭化水素からなるポリマーの総称であるが、ここでは表示を考慮してこの材質をPOとして示すこととした。

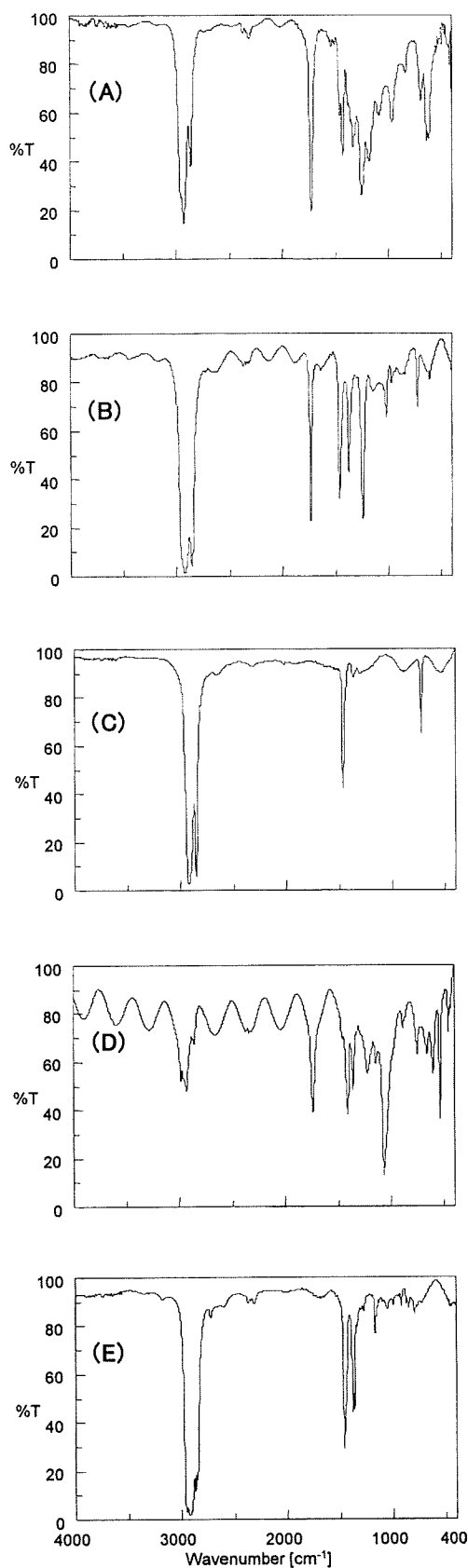


図1 各材質のIRスペクトル
(A)PVC, (B)PO, (C)PE, (D)PVDC,
(E)PMP

本研究に用いた国内ラップフィルムは、業務用 73 検体中、31 検体が PVC (42.5%)、39 検体が PO (53.4%)、3 検体が PE (4.1%) 及び家庭用 27 検体中、9 検体が PVC (33.3%)、15 検体が PE (55.6%)、2 検体が PVDC (7.4%)、1 検体 PMP (3.7%) であった。また、海外ラップフィルムは、業務用 2 検体中、1 検体が PVC、1 検体が PE 及び家庭用 18 検体中、7 検体が PVC、10 検体が PE、1 検体が PVDC であった。

図 2 に示すように、国内業務用ラップフィルムでは、PO 及び PVC の検体数が多く、PVDC 及び PMP は使用されていなかった。一方で、国内家庭用ラップフィルムでは、PE の検体数が多く、続いて PVC で PO は使用されていなかった。

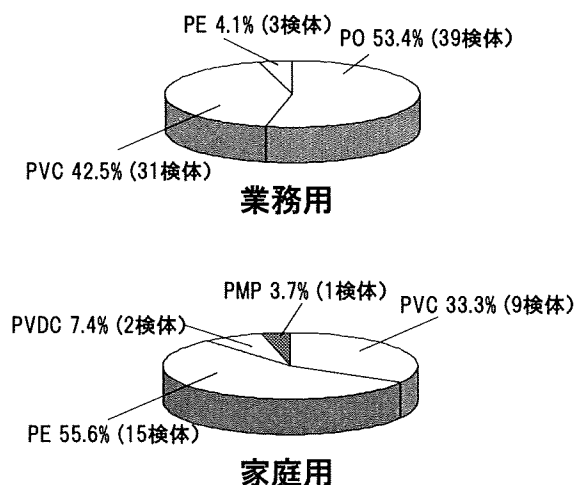


図 2 国内ラップフィルムの材質
国内業務・家庭用ラップフィルム(100 検体)

国内業務用ラップフィルム (73 検体) の使用されていた食品類について材質比較を行った。その結果、野菜類 12 検体中、8 検体が PO (67%)、4 検体が PVC (33%)、魚類 20 検体中、9 検体が PO (45%)、11 検体が PVC (55%)、肉類 29 検体中、19 検体が PO (66%)、10 検体が PVC (34%) 及び加工食品 12 検体中、3 検体が PO (25%)、6 検体が PVC (50%)、3 検体が PE (25%) であった (図 3)。

野菜、魚及び肉類は、すべて PO もしくは PVC であった。加工食品では、一部 PE が検出されたが、国内業務用ラップフィルムは、PO 及び PVC が主流として使用されていると推測された。

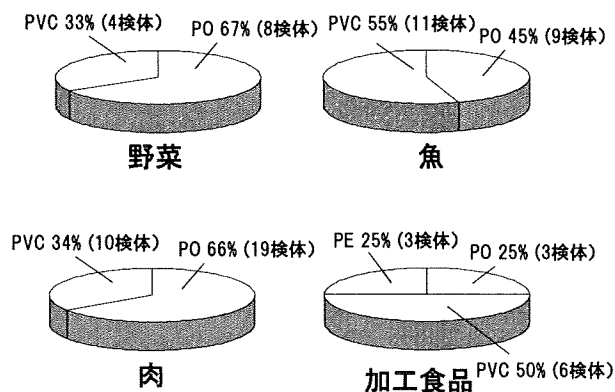


図 3 対象食品別の使用ラップフィルムの材質
国内業務用ラップフィルム(73 検体)

3. HPLCによるNPの測定

1) HPLCによるNP分析法の検討

既報⁴⁾に従いHPLCによるNPの測定条件を設定した。図4に示すように、保持時間11.5分にNPが1本のピークとして検出された。NPは10種類以上の異性体混合物であるが、このHPLC条件では分離が十分ではなく1本のピークとして検出した。しかし、1本のピークとして検出した場合、総NP量の定量を容易に行うことができ、本研究にとっては都合がよかった。このピークの試験溶液あたりの検出限界値は0.5 µg/mL、定量限界値は5 µg/mLとなった。また、絶対検量線法における直線性を確認した結果、5~100 µg/mLにおいて、相関係数(r^2)は0.999と良好であった。

試験溶液の調製については、既報¹⁾に準じて、2-プロパノール/シクロヘキサン(1:1)混液を用いて、一晚インキュベートによる抽出を行った。ただし、HPLCで測定するため溶媒は蒸発させてメタノールに置換した。本試験溶液はメタノールで5倍希釈するため、材質あたりの定量限界値は500 µg/gとなる。

また、既報⁴⁾でNP残存(1200 µg/g)が確認された検体を用いて測定を行ったところ、定量値として1100 µg/gとなった。よって、本法は、ラップフィルム中の残存NPの分析に適用できるものと考えられた。

2) ラップフィルム中のNP残存量の調査

国内外で収集した業務用ラップフィルム75検体、家庭用ラップフィルム45検体の合計120検体について、NP残存量を測定した。それらの代表的なHPLCクロマトグラムを図5に示した。

本結果より、120検体のうち109検体では図5-(A)に示すようにNPの保持時間にはピークは検出されず、これらにはNPは含有されなかった。しかし、11検体では、NPの

保持時間(11.5分)付近にピークが検出された。それらのラップフィルムの材質はいずれもPVCであった。

そのうち、試料番号102、106、108及び109では、図5-(B)に示すようなHPLCクロマトグラムが得られ、NPの保持時間に一致したピークが検出された。これらは、いずれもタイ国で入手したラップフィルムであった。また、試料番号1、9、17、25、28、50及び69では、図5-(C)に示すようなHPLCクロマトグラムが得られ、NPの保持時間より1分程度前にピークが検出された。これらは、いずれも国内のスーパーマーケットなどで入手した業務用ラップフィルムであった。

国内外で収集したラップフィルムにおいて、保持時間11.5分付近のピークをNPとして定量した結果を表1及び2に示す。前述のように120検体のうち109検体ではピークは検出されず、定量限界値(500 µg/g)以下であった(表1及び2)。一方、保持時間11.5分付近(10.5~12.5分の範囲)に検出されたピークをNPとして定量した結果、1300~8300 µg/gとなった。既報^{1~4)}ではNPの残存量は500~3000 µg/g程度であり、本分析結果は一部の検体で過剰評価または誤認識していることが疑われた。また、未知ピークも観察され、より精度の高い分析が必要と思われた。

そこで、NPの保持時間付近に検出された物質の確認、正確な定量を行うとともに未知ピークの同定のため、GC/MS分析を実施することとした。

表 1-1 国内ラップフィルム (No.1~50) の材質及び HPLC による NP 残存量

試料番号	採取日	用途	食品の分類	使用対象食品	販売・使用業者	材質	HPLCによるNP 残存量(μg/g)
1	Sep-09	業務用	野菜	ミニトマト	スーパーA-1	PVC	7200
2	Sep-09	業務用	野菜	長芋	スーパーB-1	PO	N.D.
3	Sep-09	業務用	野菜	ミニトマト	スーパーB-2	PO	N.D.
4	Dec-09	業務用	野菜	南瓜	スーパーC	PO	N.D.
5	Jan-10	業務用	野菜	エリンギ	スーパーD	PO	N.D.
6	Feb-10	業務用	野菜	白菜	スーパーE	PVC	N.D.
7	Feb-10	業務用	野菜	デコボン	スーパーF	PO	N.D.
8	Feb-10	業務用	野菜	きのこ	デパートA	PVC	N.D.
9	Feb-10	業務用	野菜	キャベツ	デパートA	PVC	5800
10	Feb-10	業務用	野菜	生椎茸	デパートA	PO	N.D.
11	Feb-10	業務用	野菜	南瓜	スーパーG	PO	N.D.
12	Feb-10	業務用	野菜	いちご	スーパーH	PO	N.D.
13	Sep-09	業務用	魚	新物特大生さんま	スーパーI-1	PVC	N.D.
14	Aug-09	業務用	魚	銀鮭	スーパーI-1	PO	N.D.
15	Aug-09	業務用	魚	鯛入り生姜天	スーパーB-2	PVC	N.D.
16	Sep-09	業務用	魚	キハダマグロ	スーパーB-1	PO	N.D.
17	Sep-09	業務用	魚	生さんま刺身	スーパーA-1	PVC	6000
18	Sep-09	業務用	魚	鮎甘露煮	スーパーJ	PVC	N.D.
19	Sep-09	業務用	魚	メバチマグロ	スーパーB-3	PO	N.D.
20	Sep-09	業務用	魚	赤かれい	スーパーK	PO	N.D.
21	Oct-09	業務用	魚	赤魚粕	スーパーL	PO	N.D.
22	Oct-09	業務用	魚	小女子	スーパーM	PVC	N.D.
23	Oct-09	業務用	魚	ほっけ	スーパーN	PO	N.D.
24	Feb-10	業務用	魚	銀鮭たたき	スーパーO	PVC	N.D.
25	Feb-10	業務用	魚	たら	スーパーA-3	PVC	8100
26	Feb-10	業務用	魚	やりいか	スーパーB-4	PO	N.D.
27	Feb-10	業務用	魚	ぶり	デパートA	PO	N.D.
28	Feb-10	業務用	魚	わかめ	スーパーP	PVC	8300
29	Feb-10	業務用	魚	わかめ	スーパーQ	PVC	N.D.
30	Feb-10	業務用	魚	ぶり	スーパーR-1	PO	N.D.
31	Feb-10	業務用	魚	いくら	小売店A	PVC	N.D.
32	Feb-10	業務用	魚	ズワイガニ	スーパーA-4	PVC	N.D.
33	Aug-09	業務用	肉	牛小間ぎれ	スーパーS	PVC	N.D.
34	Aug-09	業務用	肉	牛レバー焼肉用加熱用(解凍)	スーパーT	PO	N.D.
35	Aug-09	業務用	肉	牛肉	スーパーA-2	PVC	N.D.
36	Aug-09	業務用	肉	牛肩ロースステーキ	スーパーU	PVC	N.D.
37	Sep-09	業務用	肉	鶏竜田揚げ	スーパーV	PO	N.D.
38	Sep-09	業務用	肉	解凍ほたて貝柱生食用	スーパーB-1	PO	N.D.
39	Sep-09	業務用	肉	豚小間切れ	スーパーB-2	PO	N.D.
40	Sep-09	業務用	肉	若鶏胸肉	スーパーB-2	PO	N.D.
41	Sep-09	業務用	肉	豚肉ばらネギマ	スーパーB-2	PO	N.D.
42	Sep-09	業務用	肉	牛肉	スーパーW	PO	N.D.
43	Sep-09	業務用	肉	牛ミンチ	スーパーN	PO	N.D.
44	Oct-09	業務用	肉	鶏もも肉	スーパーX	PO	N.D.
45	Oct-09	業務用	肉	若鶏もも肉	スーパーY	PO	N.D.
46	Oct-09	業務用	肉	牛切り落とし	スーパーI-2	PVC	N.D.
47	Oct-09	業務用	肉	牛焼肉セット	スーパーB-2	PO	N.D.
48	Oct-09	業務用	肉	豚小間切れ	スーパーN	PO	N.D.
49	Nov-09	業務用	肉	手羽中焼き鶏用	スーパーI-1	PVC	N.D.
50	Jan-10	業務用	肉	赤鶏ささみ	スーパーA-2	PVC	7200

N.D. < 500 μg/g

表 1-2 国内ラップフィルム(No. 51~100)の材質及び HPLC による NP 残存量

試料番号	採取日	用途	食品の分類	使用対象食品	販売・使用者	材質	HPLCによるNP 残存量(µg/g)
51	Jan-10	業務用	肉	豚こま切れ	スーパーZ	PVC	N.D.
52	Feb-10	業務用	肉	若鶏ささみ	スーパーR-2	PO	N.D.
53	Feb-10	業務用	肉	牛・豚挽肉	スーパーa	PO	N.D.
54	Feb-10	業務用	肉	照り焼きチキン切り落とし	スーパーU	PVC	N.D.
55	Feb-10	業務用	肉	唐揚げ	スーパーb	PVC	N.D.
56	Feb-10	業務用	肉	手羽元	スーパーF	PO	N.D.
57	Feb-10	業務用	肉	豚もも	スーパーc	PVC	N.D.
58	Feb-10	業務用	肉	赤鶏胸ミンチ	スーパーd	PO	N.D.
59	Feb-10	業務用	肉	豚こま切れ	スーパーe	PO	N.D.
60	Feb-10	業務用	肉	肝串	スーパーR-3	PO	N.D.
61	Feb-10	業務用	肉	牛カレー用角切り	スーパーf	PO	N.D.
62	Sep-09	業務用	加工食品	エビマヨしゅうまい	スーパーI-1	PE	N.D.
63	Aug-09	業務用	加工食品	天ぷら	スーパーg	PVC	N.D.
64	Sep-09	業務用	加工食品	ミックスサンド	コンビニA	PE	N.D.
65	Sep-09	業務用	加工食品	お弁当	コンビニB	PVC	N.D.
66	Sep-09	業務用	加工食品	お買い得のり弁	コンビニC	PE	N.D.
67	Oct-09	業務用	加工食品	松茸釜飯炊き込みご飯用	スーパーK	PO	N.D.
68	Feb-10	業務用	加工食品	モーニングアシストスライス	スーパーF-4	PO	N.D.
69	Feb-10	業務用	加工食品	赤美味	デパートA	PVC	6600
70	Feb-10	業務用	加工食品	尾道たこ焼き	スーパーP	PO	N.D.
71	Feb-10	業務用	加工食品	草団子	スーパーQ	PVC	N.D.
72	Feb-10	業務用	加工食品	お好み焼き	スーパーh	PVC	N.D.
73	Feb-10	業務用	加工食品	玉ねぎ天	スーパーA-4	PVC	N.D.
74	Jul-09	家庭用	-	-	製造業者A	PVC	N.D.
75	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者B	PE	N.D.
76	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者C	PE	N.D.
77	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者D	PVDC	N.D.
78	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者E	PE	N.D.
79	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者F	PVC	N.D.
80	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者F	PE	N.D.
81	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者F	PVC	N.D.
82	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者F	PE	N.D.
83	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者G	PE	N.D.
84	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者H	PVC	N.D.
85	Aug-09	家庭用	-	-	製造業者I	PVDC	N.D.
86	Sep-09	家庭用	-	-	製造業者J	PE	N.D.
87	Sep-09	家庭用	-	-	製造業者K	PE	N.D.
88	Sep-09	家庭用	-	-	製造業者L	PE	N.D.
89	Sep-09	家庭用	-	-	製造業者M	PE	N.D.
90	Sep-09	家庭用	-	-	製造業者K	PE	N.D.
91	Sep-09	家庭用	-	-	製造業者N	PVC	N.D.
92	Oct-09	家庭用	-	-	製造業者P	PE	N.D.
93	Oct-09	家庭用	-	-	製造業者Q	PVC	N.D.
94	Oct-09	家庭用	-	-	製造業者R	PE	N.D.
95	Jan-10	家庭用	-	-	製造業者S	PMP	N.D.
96	Feb-10	家庭用	-	-	製造業者T	PVC	N.D.
97	Feb-10	家庭用	-	-	製造業者U	PVC	N.D.
98	Feb-10	家庭用	-	-	製造業者U	PE	N.D.
99	Feb-10	家庭用	-	-	製造業者V	PVC	N.D.
100	Feb-10	家庭用	-	-	製造業者W	PE	N.D.

N.D. < 500 µg/g

表 2 海外ラップフィルムの材質及び HPLC による NP 残存量

試料番号	採取日	入手国	用途	食品の分類	使用対象食品	販売・使用業者	材質	HPLCによるNP 残存量(μg/g)
101	Oct-09	グアム	業務用	加工食品	チョコレート	スーパーi	PE	N.D.
102	Aug-09	タイ	業務用	野菜	パパイヤ	スーパーj	PVC	6500
103	Sep-09	韓国	家庭用	-	-	製造業者a	PE	N.D.
104	Sep-09	韓国	家庭用	-	-	製造業者b	PE	N.D.
105	Jan-10	韓国	家庭用	-	-	製造業者c	PE	N.D.
106	Sep-09	タイ	家庭用	-	-	製造業者d	PVC	5500
107	Oct-09	タイ	家庭用	-	-	製造業者e	PVC	N.D.
108	Oct-09	タイ	家庭用	-	-	製造業者f	PVC	1300
109	Oct-09	タイ	家庭用	-	-	製造業者f	PVC	5700
110	Sep-09	カナダ	家庭用	-	-	製造業者g	PE	N.D.
111	Sep-09	カナダ	家庭用	-	-	製造業者h	PE	N.D.
112	Sep-09	アメリカ	家庭用	-	-	製造業者i	PE	N.D.
113	Feb-10	アメリカ	家庭用	-	-	製造業者g	PE	N.D.
114	Feb-10	アメリカ	家庭用	-	-	製造業者j	PVC	N.D.
115	Feb-10	アメリカ	家庭用	-	-	製造業者k	PE	N.D.
116	Feb-10	アメリカ	家庭用	-	-	製造業者l	PE	N.D.
117	Oct-09	台湾	家庭用	-	-	製造業者m	PVC	N.D.
118	Nov-09	台湾	家庭用	-	-	製造業者n	PE	N.D.
119	Dec-09	台湾	家庭用	-	-	製造業者D	PVDC	N.D.
120	Nov-09	イギリス	家庭用	-	-	製造業者p	PVC	N.D.

N.D. < 500 μg/g

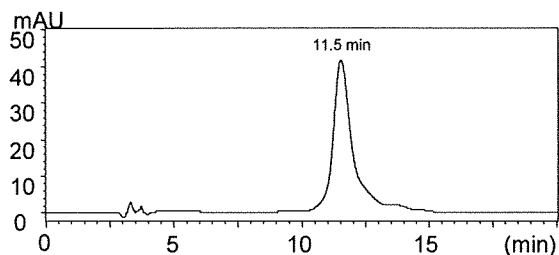


図 4 NP 標準溶液の HPLC クロマトグラム
濃度: 100 μg/mL

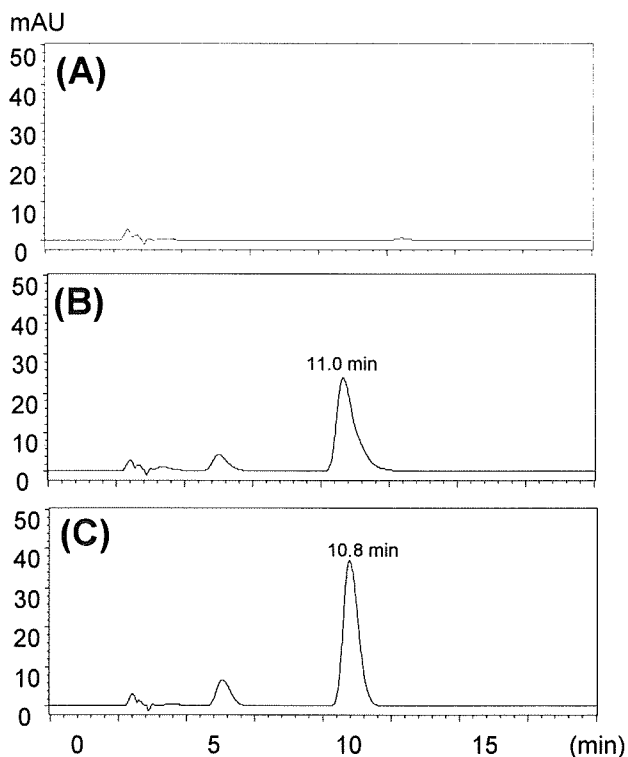


図 5 ラップフィルム試験溶液の HPLC クロマトグラム

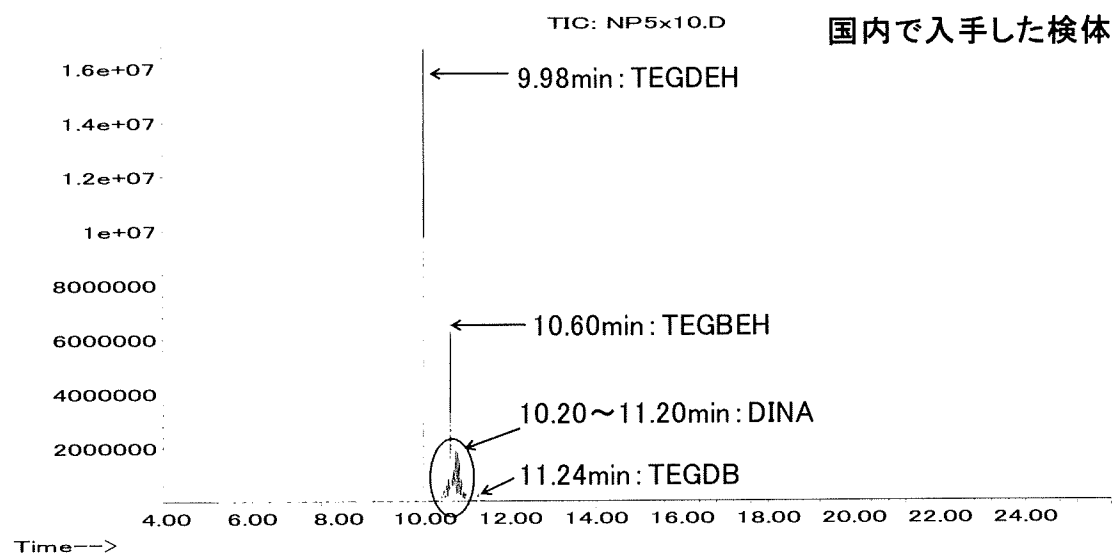
- (A) 試料番号 74
- (B) 試料番号 102
- (C) 試料番号 1

4. GC/MS による分析

HPLC 分析により、NP の保持時間付近にピークが検出されたラップフィルムのうち、入手経路が異なる 7 検体を対象として GC/MS による分析を行った。GC/MS-SCAN クロマトグラムを図 6 及びノニルフェノールのマススペクトルを図 7 に示す。その結果、表 3 に示すように試料番号 102、106、108

及び 109 から、NP が 1000~1400 $\mu\text{g/g}$ 検出された。その一方で、試料番号 1、9 及び 28 では NP が検出されなかった。すなわち、HPLC で検出された NP と近似した保持時間のピークは夾雑ピークであり、国内の業務用ラップフィルムは NP を含有していないことが確認された。

アバundance



アバundance

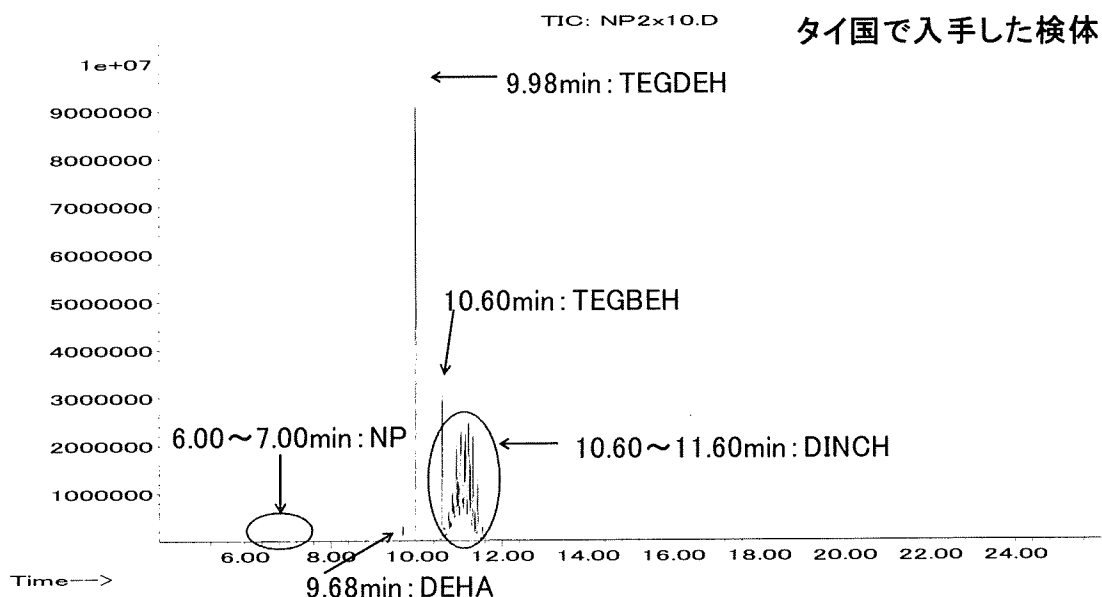


図 6 GC/MS によるラップフィルムのクロマトグラム

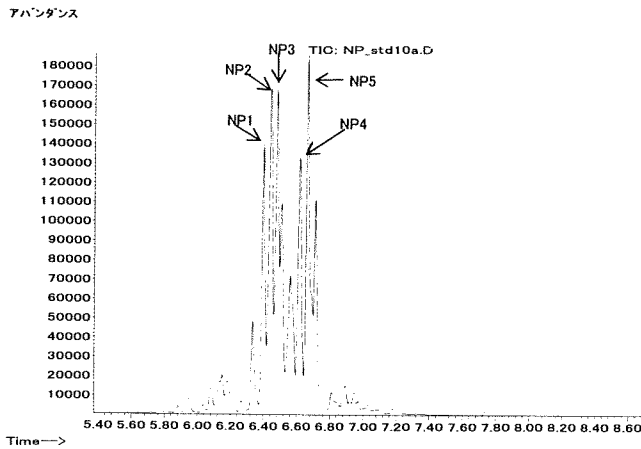


図7 GC/MSによるNPクロマトグラム及びマススペクトル

NPのピーク群を分けて、上記NP1~NP5の5本をそれぞれ定量。

	保持時間(min)	定量イオン	確認イオン
NP1	6.39	135	107
NP2	6.44	135	149,107
NP3	6.48	135	121,107
NP4	6.61	149	107,121
NP5	6.66	135	107

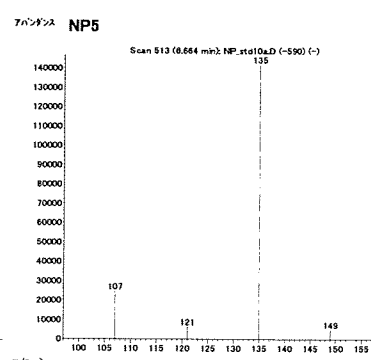
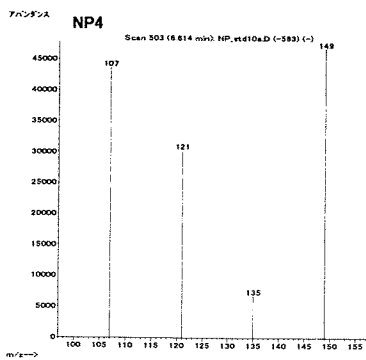
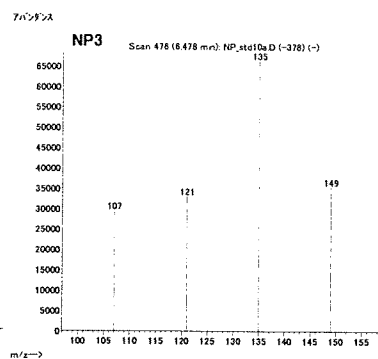
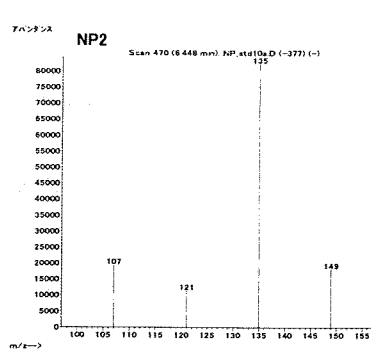
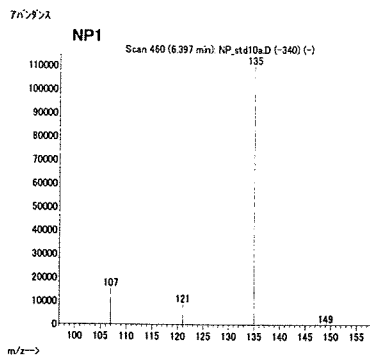


表3 HPLC及びGC/MSによるNP残存量の比較

試料番号	HPLCによるNP残存量(μg/g)	GC/MSによるNP残存量(μg/g)
1	7200	N.D.
9	5800	N.D.
28	8300	N.D.
102	6500	1200
106	5500	1100
108	1300	1000
109	5700	1400

一方で、GC/MS-SCANクロマトグラム上に、NP以外のピークが検出された(図6)。保持していた標準品の分析、NISTなどのマススペクトルライブラリーから、それらを di-2-ethylhexyl adipate (DEHA) (図8)、diisononyl adipate (DINA) (図9)、diisononyl 1,2-cyclohexane dicarboxylate (DINCH) (図10)、triethylene glycol di(2-ethylhexanoate) (TEGDEH) (図11)、triethylene glycol benzoate triethylene glycol benzoate (2-ethylhexanoate) (TEGBEH) (図11) 及び triethylene glycol dibenzoate (TEGDB) (図11) と確認した。

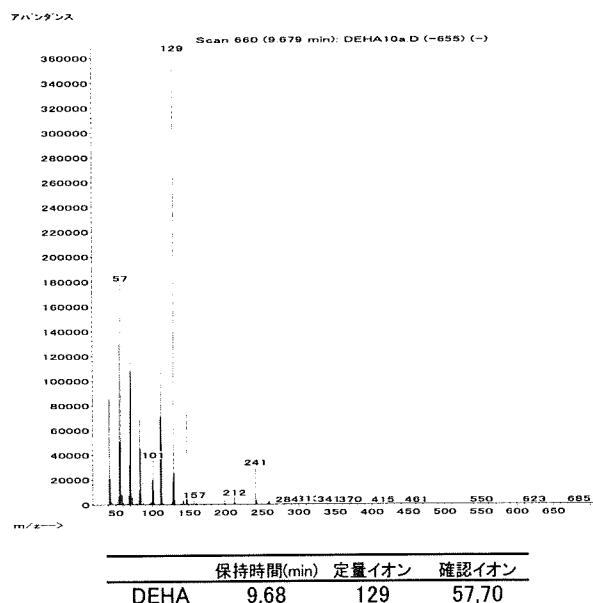
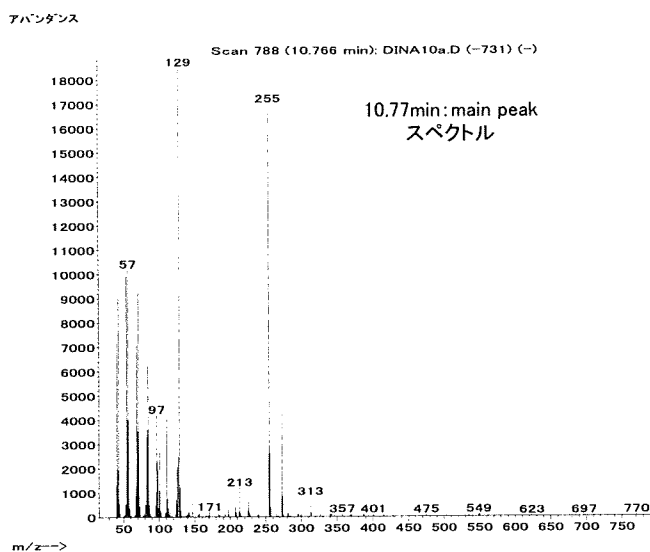
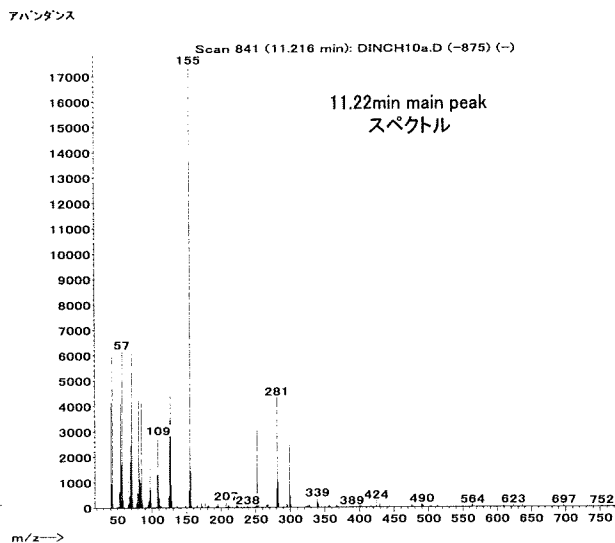


図8 GC/MSによるDEHAのマススペクトル



	保持時間(min)	定量イオン	確認イオン
DINA	10.20~11.20		
main peak	10.77	129	255, 57

図9 GC/MSによるDINAのマススペクトル



	保持時間(min)	定量イオン	確認イオン
DINCH	10.60~11.60		
main peak	11.22	155	57, 127

図10 GC/MSによるDINCHのマススペクトル

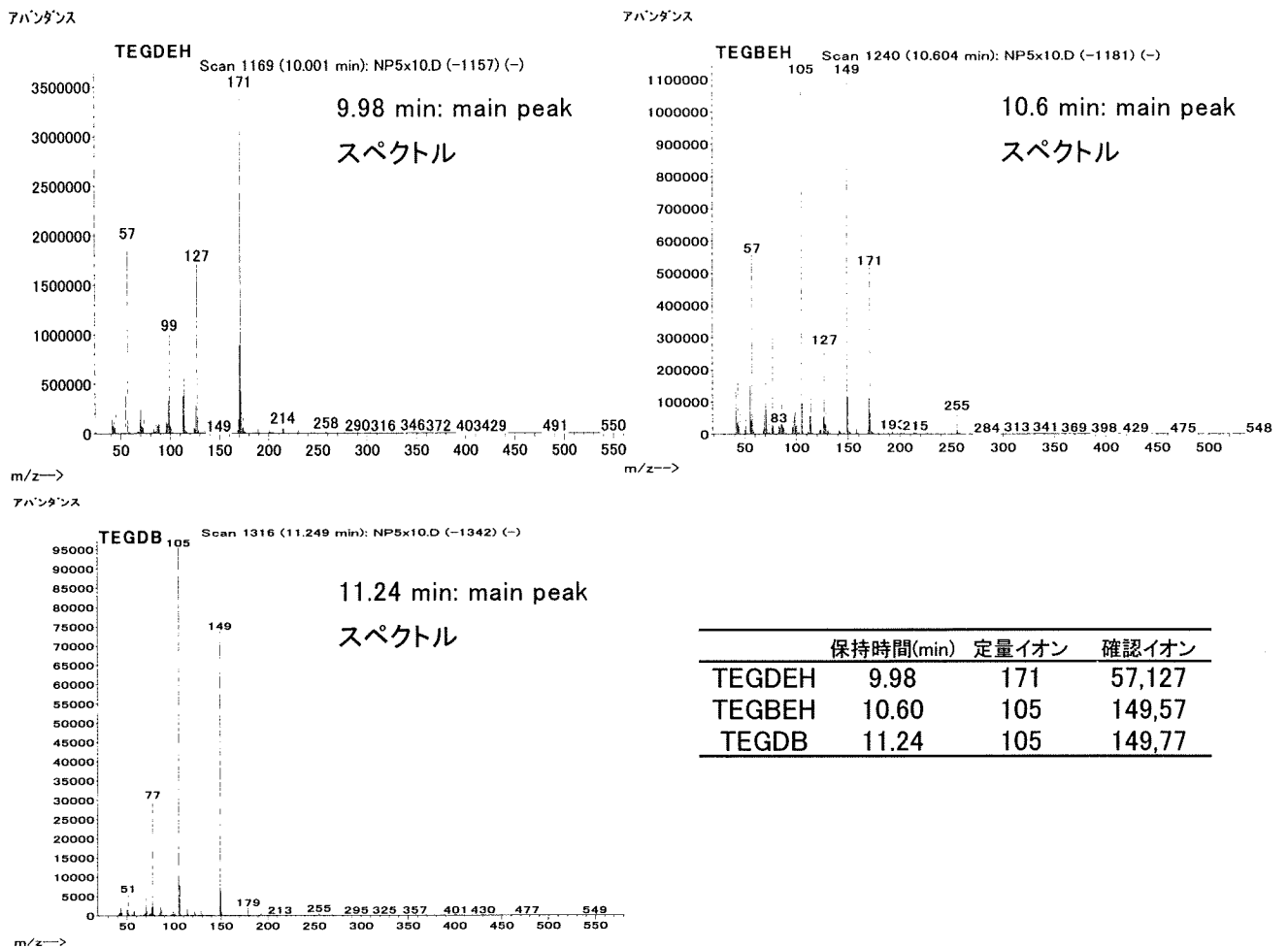


図 11 GC/MS による TEGDEH, TEGBEH 及び TEGDB のマススペクトル

これらの化合物は、いずれも合成樹脂の可塑剤として使用されるものである。DEHA 及び DINA は、従来の PVC 製ラップフィルムにおける主な可塑剤として利用されており、前者は欧米で、後者は国内で汎用されてきたものである。一方、TEGDEH、TEGBEH、TEGDB は混合物として製品化されたものであり、DINCH は DINA の水素添加体であり、いずれも近年使用されるようになった新しい可塑剤である。

GC/MS により分析した 7 検体において、同定された化合物、保持時間、トータルイオンクロマトグラムでのピーク強度及び入手できた標準品からの定量結果を表 4 に示す。

これらの結果より、7 検体は 2 つのグループに分類することができた。試料番号 1、9 及び 28 は TEGDEH、TEGBEH、TEGDB 混合物と DINA を主な可塑剤としており、NP は含有されていない。これらは、国内の一部スーパーなどで使用されている業務用ラップフィルムであり、従来の DINA を可塑剤とするタイプから改良された新しい組成のラップフィルムと推測された。

一方で、試料番号 102、106、108 及び 109 は DINCH を主な可塑剤として、TEGDEH、TEGBEH、TEGDB 混合物や DEHA が配合されていた。また、NP が残存していることから、酸化防止剤として TPN を使用していると考え

えられた。これらは、タイ国で入手したものである。また、現在欧州で注目されている DINCH が主な可塑剤として使用されていること、従来欧米で汎用されていた DEHA を配合していること、タイ国は欧州への輸出が多いことなどから、タイ国独自の添加剤配合の処方というよりも欧州の影響を受けた製品であると推測された。

D. 結論

2009～2010年にかけて国内外に流通する食品用ラップフィルム120検体のIRによる材質判別、HPLCによるNP残存調査、更にGC/MSによる確認と新たな化合物の同定を実施した。

表4 GC/MSによるラップフィルム中の残存化学物質

試料番号	化合物	保持時間 (min)	アバンダンス TIC	残存量 (µg/g)
1	TEGDEH	10.0	700000	71000
	TEGBEH	10.6	200000	-
	DINA	10.2~11.2		140000
	TEGDB	11.2	5000	-
9	TEGDEH	10.0	3100000	39000
	TEGBEH	10.6	840000	-
	DINA	10.2~11.2		77000
	TEGDB	11.2	26000	-
28	TEGDEH	10.0	1000000	89000
	TEGBEH	10.6	250000	-
	DINA	10.2~11.2		77000
	TEGDB	11.2	9000	-
102	NP	6.4~6.7		1200
	DEHA	9.7		14000
	TEGDEH	10.0	490000	55000
	TEGBEH	10.6	130000	-
	DINCH	10.6~11.6		270000
106	NP	6.4~6.7		1100
	DEHA	9.7		1500
	TEGDEH	10.0	390000	45000
	TEGBEH	10.6	78000	-
	DINCH	10.6~11.6		120000
108	NP	6.4~6.7		1000
	DEHA	9.7		110000
	TEGDEH	10.0	210000	2900
	DINCH	10.6~11.6		220000
109	NP	6.4~6.7		1400
	TEGDEH	10.0	480000	51000
	TEGBEH	10.6	98000	-
	DINCH	10.6~11.6		230000

NP : nonylphenol
 DEHA : Di-2-ethylhexyl adipate
 TEGDEH : Triethylene glycol di(2-ethylhexanoate)
 TEGBEH : Triethylene glycol benzoate (2-ethylhexanoate)
 DINA : Diisononyl adipate
 DINCH : Diisononyl 1,2-cyclohexanedicarboxylate
 TEGDB : Triethylene glycol dibenzoate

ラップフィルムの材質としては、PVC、PO、PE、PVDC 及び PMP の 5 種類が確認された。業務用ラップフィルムでは、主に PVC 及び PO が使用されており、家庭用ラップフィルムでは、主に PE、PVDC 及び PVC が利用されていた。

また、HPLC により NP を分析したところ、120 検体のうち 11 検体で NP に近似した保持時間にピークが確認された。そのうち、入手経路が異なる 7 検体を対象として GC/MS 分析を行った。その結果、タイ国から入手した PVC 製ラップフィルム (4 検体) において、NP の残存量が 1000~1400 µg/g の範囲で検出された。よって、海外では、現在 (2009~2010 年) でも食品用ラップフィルムに TPN またはその類縁化合物が酸化防止剤として使用されているものがあることが確認できた。一方で、国内で入手した 100 検体すべてにおいて、NP の残存は認められなかった。

その他の残存化学物質として、タイ国から入手した PVC 製ラップフィルムから、TEGDEH、TEGBEH、TEGDB 及び DINCH が検出された。また、国内で入手した PVC 製ラップフィルムからは、TEGDEH、TEGBEH 及び TEGDB が検出された。これらの化合物はいずれも新しく開発された可塑剤であり、これらのラップフィルムは新しい配合の製品と考えられた。

これまで、欧米では DEHA、国内では DINA が PVC 製ラップフィルムの主な可塑剤として利用されていた。しかし、ラップフィルムからの可塑剤溶出量が高く、食品への移行が問題となっていた。そこで、新たな可塑剤が使用されるようになってきたものと考えられる。特に、国内で流通する PVC 製ラップフィルムから、TEGDEH、TEGBEH 及び TEGDB が検出された報告はなく、本研究が初めてである。

これらの可塑剤は、従来のものと比較して、ラップフィルムから溶出量しにくいタイプといわれているが、溶出挙動についての報告はない。これらの溶出量が実際に低減されているか今後検討する必要がある。

E. 参考文献

- 1) 河村葉子ら：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)
- 2) 河村葉子ら：食品用プラスチック製品及び玩具中のノニルフェノール，**41**，212-218 (2000)
- 3) 船山恵市ら：食品用ポリ塩化ビニル製ラップフィルム中のノニルフェノール含有量及び食品への移行，東京都立衛生研究所研究年報，**52**，180-183 (2001)
- 4) Inoue, K., et al, Migration of 4-nonylphenol from polyvinyl chloride food packaging films into food simulants and foods, *Food Addit. Contam.* **18**, 157-164 (2001)
- 5) 日本ビニル工業会ストレッチフィルム部会 (食品包装用塩ビラップ) : <http://www.vinyl-ass.gr.jp/sf/index.html>
- 6) Fernandes, A.R., et al, 4-Nonylphenol (NP) in food-contact materials: analytical methodology and occurrence, *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* **25**, 364-372 (2008)
- 7) Muncke, J., Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? *Sci. Total Environ.* **407**, 4549-4559 (2009)
- 8) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2005 (3. 生活用品試験法：器具・容器包装および玩具試験法) 592-596 (2005)

＜その4＞塩素系ゴム中の2-メルカプトイミダゾリン分析法の改良

研究協力者 金子 令子、羽石 奈穂子、小林 真理 東京都健康安全研究センター

A. 研究目的

2-メルカプトイミダゾリン（エチレンチオ尿素）はエピクロロヒドリンゴム、クロロプレンゴム、塩素化ブチルゴムなど塩素系ゴムに用いられる加硫促進剤である。発がん性が指摘されており、1975年に米国FDAにおいてぼうこうがんの疑いがあるとの理由で食品接触用途（器具・容器包装）に対して使用禁止とした¹⁾。また食品衛生法²⁾では、食品用の塩素を含むゴム中の2-メルカプトイミダゾリンが薄層クロマトグラフィー（TLC）によって検出されてはならないと定めている（検出限界 20 $\mu\text{g/ml}$ ）。

しかしゴム製品には多くの添加剤が使用されているため、薄層板上に様々の妨害スポットが出現し判別が難しい場合がある。また TLC では定量ができない、検出限界が高いなどの難点がある。判別には2種類の展開溶媒が必要であり、そのうちの1種類は発がん物質であるベンゼンを使用している。また抽出操作にはソックスレー抽出器を用い8時間抽出するため、長時間を要する上に特殊なガラス器具や円筒ろ紙が必要である。

そこでこれらを解決するために、汎用されている高速液体クロマトグラフ（HPLC）による測定及び簡便な抽出法の検討を行った。

B. 実験方法

1. 試料

クロロプレンゴムシート：本試験のために下記のような配合で特別に作成された厚さ 2.4 mm の3種類のクロロプレンゴム製シート。ポリクロロプレンを 100 とした配合

割合で示す。

ポリクロロプレン	100	部
カーボンブラック	30	部
酸化亜鉛	5	部
酸化マグネシウム	4	部
ステアリン酸	0.5	部

以上に2-メルカプトイミダゾリン 0.3 部、0.5 部または 0.8 部配合を配合した。

2. 試薬及び標準溶液

2-メルカプトイミダゾリン：純度 98%以上、東京化成工業（株）製；メタノール：高速液体クロマトグラフ用、和光純薬工業（株）製；酢酸エチル、ベンゼン、アンモニア水、エタノール、アセトン、2,6-ジクロロキノクロロイミド：特級、和光純薬工業（株）製；シリカゲル薄層プレート：高性能 TLC シリカゲル 60 アルミシート、メルク製、120 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥した後使用した。

2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 I：2-メルカプトイミダゾリン 200 mg を採り、メタノールに溶かして 100 ml とした。この液 1 ml を採り、メタノールを加えて 100 ml とした（20 $\mu\text{g/ml}$ ）。

2-メルカプトイミダゾリン標準溶液 II：標準溶液 I の 1, 2, 5 ml を採り、メタノールに溶かして 10 ml とした。この溶液及び標準溶液 I の各 5 ml を採り、それぞれに水を加えて 10 ml とした（1, 2, 5, 10 $\mu\text{g/ml}$ ）。

2,6-ジクロロキノクロロイミドエタノール試液：2,6-ジクロロキノクロロイミド 100 mg をエタノールに溶かして 10 ml とした。