

＜その1＞合成樹脂製器具・容器包装に含有される 非意図的添加物質の探索（3）

研究協力者	尾崎麻子	（地独）大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	水口智晴	（地独）大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	岸 映里	（地独）大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	浅川大地	大阪市立環境科学研究センター
研究協力者	佐藤 環	福岡県保健環境研究所
研究協力者	藤原恒司	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	片岡洋平	国立医薬品食品衛生研究所
研究分担者	阿部 裕	国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

2020年6月に器具・容器包装の原材料である合成樹脂にポジティブリスト（PL）制度が施行された。これにより、安全性が確認された基ポリマーや添加剤等の原材料のみが使用可能となった。PL制度の対象は、基ポリマーや添加剤等の「最終製品に残存することを意図して用いられる物質」であるが、最終製品には意図的に用いられる基ポリマーや添加剤等だけでなく、合成樹脂や添加剤等の分解物、不純物、副生成物、汚染物質といった非意図的添加物質（Non-Intentionally Added Substance：NIAS）が含まれる可能性がある。よって、PL制度への適合性の判定が必要になった場合には、最終製品の分析等により検出された物質を意図的添加物質とNIASに判別する必要がある。

我々は昨年度、合成樹脂製器具・容器包装に含有されるNIASを調査するために、汎用樹脂であるポリプロピレン（PP）について5種類の汎用添加剤を練りこんだモデル試料を作製した。そのモデル試料に含まれる化合物やシート化時に生成される化合物をGC-MSおよびLC-QTOFMS（ESI-positiveモード）によって観察することで、主に添加剤由来のNIASの検出を試みた¹⁾。その結果、練りこんだ添加剤に元々含まれていた不純物や添加

剤の分解物のほか、由来が不明なもの等様々な化合物が検出された。

検出化合物の推定や同定を行う際に、GC-MSではNIST等ライブラリーが充実していることから未知化合物の検索が比較的容易であったのに対し、LC-QTOFMS用ライブラリーの整備は不十分であり、化合物の同定に課題が残った。また、検出された化合物が意図的添加物質かNIASかを判別するためには合成樹脂製器具・容器包装から検出される化合物のデータベース化が望ましいと考えられた。

そこで、今年度は過去にNIASについて報告された論文の調査を行い、検出された化合物についてマススペクトル情報等を含むデータベースの作成を試みた。また、昨年度に作製したモデル試料のLC-QTOFMS ESI-negativeモードでの測定結果の解析を行った。さらに、GC-MS分析ではリテンションインデックス（RI）を用いた同定が有効であったことから、LC-QTOFMS用ライブラリーの同定性能向上に向けてRIに関する検討も行った。

B. 研究方法

1. データベース作成

1) 調査対象論文

合成樹脂製器具・容器包装に含まれるNIASについて取りまとめられたレビュー²⁾

(2021年)に記載されていた参考文献を主とする41報を対象とした。

2) データベース作成のための項目の抽出

各論文より以下の項目を抽出し、データベースとしてまとめた。なお、ソフトはMicrosoft Excelを用いた。

材質情報：樹脂名等、リサイクル材使用の有無

化合物情報：検出化合物名、別名（商品名や略称等を含む）、CAS No.、分子量、分子式、由来の推測

測定溶液：抽出液、溶出液等

測定条件：測定機器、イオン化法、*m/z*、(LC-MSの場合はイオンモード、イオンタイプ、マスフラグメント)

その他：同定時の標準品使用の有無、RI情報等

2. LC-QTOFMS解析

1) 試料

昨年度作製したモデル試料のうち、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT) を添加したモデル試料を使用した(表1)¹⁾。すなわち、2種類のPPペレットとそれぞれをシート化した試験片試料、およびBHTを1%添加した試験片試料を用いた。試験片の大きさは10 cm × 20 cm (厚さ2 mm) とした。樹脂ペレット

は株式会社スタンダードテストピースより購入し、試験片の作製も同社に依頼した。

2) 試薬等

① モデル試料作製用

BHT (>99.0%)、東京化成工業株式会社製

② 試験溶液調製用

シクロヘキサン、アセトニトリル、アセトン、ヘキサン：残留農薬・PCB分析用、富士フイルム和光純薬株式会社製

2-プロパノール：高速液体クロマトグラフ用、富士フイルム和光純薬株式会社製

メンブランフィルター：DISMIC、親水性PTFE、0.45 μm、アドバンテック東洋株式会社製

③ LC-QTOFMS用

メタノール：LC/MS用、>99.8%、関東化学株式会社製

酢酸アンモニウム溶液 (1 mol/L)：高速液体クロマトグラフ用、富士フイルム和光純薬株式会社製

④ RI標準物質

Aalizadehら³⁾が提案しているLC用のRI標準物質であるpositiveモード用18化合物とnegativeモード用18化合物を表2に示す。これらのうち、入手できたpositiveモード用12化合物とnegativeモード用12化合物を使用した。各化合物10 mgをメタノールに溶解して

表1 モデル試料情報

ポリプロピレンペレットの種類 ¹⁾	加工 ²⁾	略称	添加剤		
			種類	CAS No.	添加量
	なし	ペレット1	—	—	—
ペレット1	試験片	試験片1-0	なし	—	—
	試験片	試験片1-1	BHT	128-37-0	1%
	なし	ペレット2	—	—	—
ペレット2	試験片	試験片2-0	なし	—	—
	試験片	試験片2-1	BHT	128-37-0	1%

参考文献1)より抜粋

¹⁾ ペレット1：ノバテック、BC3B、NAT (日本ポリプロ株式会社製)、ペレット2：POLYPRO T150、TK0270、黒 (DynaChisso社製)

²⁾ 試験片：10 cm × 20 cm (厚さ2 mm)

10 mLに定容して標準原液（1,000 µg/mL）を調製したのちに、混合希釈して試液（1 µg/mL）とした。

3) 試験溶液の調製

昨年度と同じ方法で抽出および調製を行った。試料は2~3 mm角に細切し、その0.50 gにシクロヘキサン・2-プロパノール（1：1）混液10 mLを加え、37°Cの恒温槽中に静置し

て一晩浸漬後メンブランフィルターでろ過して抽出液とした。抽出液5.0 mLを窒素気流下40°Cで約0.2 mLまで濃縮した。50°Cに加熱したアセトニトリルを約4.5 mL加えて十分に攪拌したのち、冷後アセトニトリルを加えて全量を5.0 mLとした。その一部をメンブランフィルターでろ過し、ろ液をLC-QTOFMS用の試験溶液とした。また、試料を用いずに同様の操作を行って操作ブランク液を調製した。

表2 LC用のRI標準物質

整理No.	使用	化合物	分子式	プリカーサーイオン
positiveモード用				
POS-1	○	Guanylurea	C2H6N4O	103.0614
POS-2	○	Amitrole*	C2H4N4	85.05087
POS-3	○	Histamine	C5H9N3	112.0869
POS-4	○	Chlormequate	C5H13ClN	122.0729
POS-5	○	Methamidophos	C2H8NO2PS	142.0086
POS-6		Vancomycin	C66H75Cl2N9O24	1448.437
POS-7	○	Cefoperazone	C25H27N9O8S2	646.1497
POS-8	○	Trichlorfon	C4H8Cl3O4P	256.9299
POS-9		Butocarboxim	C7H14N2O2S	191.0849
POS-10		Dichlorvos	C4H7Cl2O4P	220.9532
POS-11	○	Tylosin	C46H77NO17	916.5264
POS-12		(Benzothiazol-2-ylthio)methyl thiocyanate	C9H6N2S3	238.9766
POS-13	○	Rifaximin	C43H51N3O11	786.3596
POS-14	○	Spinosad A	C41H65NO10	732.4681
POS-15		Emamectin B1a	C49H75NO13	886.5311
POS-16	○	Abamectin	C48H72O14	890.5260
POS-17		Nigericin	C40H68O11	725.4834
POS-18	○	Ivermectin B1a	C48H74O14	892.5420
negativeモード用				
NEG-1	○	Amitrole*	C2H4N4	83.0363
NEG-2	○	Benzoic acid	C7H6O2	121.0295
NEG-3	○	Acephate	C4H10NO3PS	182.0046
NEG-4	○	Salicylic acid	C7H6O3	137.0244
NEG-5		Simazine 2-Hydroxy	C7H13N5O	182.1047
NEG-6	○	Tepraloxydim Peak1	C17H24ClNO4	340.1321
NEG-7	○	Bromoxynil	C7H3Br2NO	273.8509
NEG-8	○	2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid	C9H9ClO3	199.0167
NEG-9	○	Valproic acid	C8H16O2	143.1078
NEG-10	○	Phenytoin	C15H12N2O2	251.0826
NEG-11		Flamprop	C16H13ClFNO3	320.0495
NEG-12		Benodanil	C13H10INO	321.9734
NEG-13	○	Dinoterb	C10H12N2O5	239.0673
NEG-14	○	Inabenfide	C19H15ClN2O2	337.0749
NEG-15		Coumaphos	C14H16ClO5PS	361.0072
NEG-16	○	Triclosan	C12H7Cl3O2	286.9439
NEG-17		Avermectin B1a	C48H72O14	871.4849
NEG-18		Salinomycin	C42H70O11	749.4845

*Amitroleはpositiveとnegativeの両モードで使用

4) 装置

液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析装置 (LC-QTOFMS) : 液体クロマトグラフ ExionLC AD、QTOFMS X500R、株式会社エービー・サイエックス製

恒温槽 : CRB-32、日本フリーザー株式会社製

5) LC-QTOFMS 条件

① 測定条件

カラム : ACQUITY UPLC BEH C18 Column (1.7 μ m、2.1 mm \times 150 mm、Waters 社製)

カラム温度 : 35 $^{\circ}$ C

移動相 : A. 5% メタノール (10 mM 酢酸アンモニウム)、B. 95% メタノール (10 mM 酢酸アンモニウム)

グラジエント : 移動相 B 濃度 2 - 100% (at 0 - 10 min、linear) - 100% (at 10 - 40 min) - 2% (at 40 - 50 min)

流速 : 0.2 mL/min

注入量 : 5 μ L

イオン化 : ESI (-)

サーベイスキャン測定範囲 : m/z 50 - 1,200

MS/MS スキャン : データ依存型

キャピラリー温度 : 300 $^{\circ}$ C

キャピラリー電圧 : -4,500 V

コリジョン電圧 : 35 V (CE spread 15 V)

② 解析用ソフトウェア

SCIEX OS (株式会社エービー・サイエックス製)

MSDIAL (ver.4.9.221218) ⁴⁾

C. 研究結果および考察

1. データベース作成

1) 調査対象論文の概要

調査対象論文の概要を表 3 に示した。41 報のうち、40 報が合成樹脂製器具・容器包装もしくはその原材料を対象としており、樹脂、

接着剤およびコーティングに含有もしくは食品擬似溶媒に溶出する化合物について調査していた。残りの 1 報は合成樹脂用の添加剤を対象とし、その分解物について調査していた。

試験対象としていた材質は樹脂、接着剤およびコーティングであった。樹脂はポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリスチレン (PS)、ポリアミド (PA)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリカーボネート (PC)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリウレタン (PU)、ポリエチレン酢酸ビニル (PEVA)、シリコーン樹脂 (SI) およびポリ乳酸 (PLA) の 12 種類であった。上記の樹脂を組み合わせた多層フィルムを対象とした報告も多く見られ、フィルム間の貼り合わせに使用された接着剤の材質が PU と記載されているものと、材質不明のものがあった。また、接着剤のみを試験対象とした報告もあり、その種類として PU、アクリル系樹脂 (AA)、非晶質ポリオレフィン (APAO)、材質不明のものがあった。また、コーティングとして、缶の内面を PET、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂でコーティングしたものや、UV ニスを対象とした報告があった。

測定装置としては、GC-MS、HS-SPME-GC-MS、GC-TOFMS、LC-MS、LC-MS/MS、LC-QTOFMS 等の多種多様の装置が用いられていた。検出化合物の推定や同定方法として、GC-MS では主に NIST や Wiley を用いてライブラリー検索を行っており、検出化合物の保持時間を基準化合物 (n -アルカン) の保持時間により指標化した RI を用いて同定している報告も 2 報あった。LC-QTOFMS では、ChemSpider や SciFinder を用いて検索している報告が多く、Extractables & Leachables (E&L) database を用いた報告も 1 報あった。

表3-1 データベースに掲載した論文一覧およびその概要

論文 No.	著者	雑誌	年	巻・ページ等	対象樹脂もしくは対象添加物	測定装置	解析ソフト・ライブラリ等	備考*
1	Wang ら	Journal of Chromatography A	2020	1625, 461274	PVC/PE film, PVC film, PE film, adhesive layer	UPLC-QTOF/MS	SCIEX OS software, Extractables & leachables (E&L) database, Formula finder, ChemSpider	[10]
2	Ubeda ら	Food Chemistry	2020	125918	Films (PET, PE, PP, PA, Al, PU adhesives)	UPLC-QTOF	MassLynx	[25]
3	Hoppe ら	Food Additives & Contaminants: Part A	2017	34, 1251-1260	PET	LC-TOFMS	MassLynx	[28]
4	Eckardt ら	Food Additives & Contaminants: Part A	2020	37, 681-703	Polyester resin, polyester-phenol coating	HPLC-DAD/MS	Estimated from predicted mass-adducted ions	[29]
5	Clemente ら	Food Additives & Contaminants: Part A	2016	33 (4), 703-714	Inks, Film (PET/Al/PE, PU adhesive)	GC-MS	NIST, RI	[32]
6	Isella ら	Journal of Mass Spectrometry	2013	48, 430-437	PU adhesives, Films (PET, PE, Al, EVOH, adhesives)	UPLC-QTOFMS	ChemSpider	[33]
7	Vera ら	Analytical Chemistry	2019	91(20), 12741-12751	PE	UPLC-IMS-QTOFMS	ChemSpider	[59]
8	Cerrato ら	Journal of Chromatography A	2016	1444, 106-113	Polyester coatings	UHPLC-HRMS	Chem Bio office software, TOX ID software	[60]
9	Driffield ら	Food Additives & Contaminants: Part A	2018	35(6), 1200-1213	Polyester coatings based on nadic anhydride (NAH)	GC-TOF-MS, LC-MS/MS, LC-TOF-MS	MassHunter Qualitative software, MassProfiler Professional software (MPP)	[63]
10	Pietro Paolo ら	Journal of Chromatography A	2018	1578, 15-27	Polyester coatings	HPLC-ESI MS, Semi-preparative HPLC-MS, NMR, Micro-HPLC-HRMS/MS	PeakViewTM 2.2 software	[64]
11	Ubeda ら	Analytical and Bioanalytical Chemistry	2018	410, 2377-2384	Vergin & recycled PET	UPLC-MS-QTOF	MassLynx	[65]
12	Bauer ら	Food Chemistry	2019	295, 274-288	Films (PET/Al/PE, polyester urethane-based adhesives)	UPLC-ESI-QTOF MS	SciexOS software, Populate compound library software, Scientific library created in-house comprising a suspect database of 237 compounds	[66]
13	Juliana ら	Analytical and Bioanalytical Chemistry	2012	403, 2869-2882	PU adhesives, Films (PET, PA, PP, PE, PE/EVOH, PU adhesives)	HS-SPME-GC-MS	NIST, MassSpectral Database, ChemSpider, SciFinder, RI	[67]
14	Canellas ら	Talanta	2019	205, 120103	UV-curable varnishes	GC-MS/Q, UHPLC-IMS/QTOF	NIST, UNIFI software (database ChemSpider), MassLynx, Chemdraw Ultra	[68]
15	Pezo ら	Analytica Chimica Acta	2012	756, 49-59	Multilayer films (PU adhesives)	UHPLC-Q-TOF/MS ^E , UHPLC-MS/MS	MarkerLynx XS	[69]
16	Yan Yan ら	Packaging Technology & Science	2018	31, 679-688	PP	GC-MS	-	[70]
17	Vera ら	Talanta	2018	188, 750-762	PP	LC-QTOFMS	Chromalynx XS, MassLynx, ChemSpider, Scifinder	[71]
18	Vera ら	Anal Bioanal Chem	2013	405, 4747-4754	Amorphous polyolefin (APAO) adhesive	LC-QTOFMS	MassLynx, CromaLynx	[72]
19	Kassouf ら	Talanta	2013	115, 928-937	PET	GC-MS	Wiley, NIST, MATLAB	[73]
20	Riquet ら	Food Chemistry	2016	199, 59-69	PP	HPLC-DAD, GC-FID-MS	Millenium32 software	[74]
21	García-Ibarra ら	Analytical and Bioanalytical Chemistry	2018	410, 3789-3803	PP	GC-MS	Xcalibur	[76]
22	Cardama ら	polymers	2019	11, 2086	PET, epoxy resin, phenoxy resin	GC-MS, LC-MS/MS	NIST/EPA/NIH Wiley	[78]
23	Rajbux ら	Food Control	2020	109, 106951	PEVA, PE/PEVA, PA	GC-MS	NIST	[80]

*参考文献2) において示された文献ナンバー

表3-2 データベースに掲載した論文一覧およびその概要

論文 No.	著者	雑誌	年	巻・ページ等	対象樹脂もしくは対象添加物	測定装置	解析ソフト・ライブラリ等	備考*
24	Tsochatzis ら	Analytica Chimica Acta	2020	1130, 49-59	PS, PP/Al, PA/PE, PA/PP	GC-MS	-	[81]
25	Vaclavikova ら	Food Additives & Contaminants: Part A	2016	33, 352-363	PVC can coating	LC-QTOFMS	ChemSpider, PubChem	[83]
26	Martinez-Bueno, M.J.	Talanta	2017	172, 68-77	PLA	GC/LC-Orbitrap-MS	mzCloud, ChemSpider, NIST	[84]
27	Úbeda ら	Food Additives & Contaminants: Part A	2017	34, 1784-1794	Films (PET, PA, CPP, Al, PU adhesive)	LC-QTOFMS	ChemSpider, SciFinder	[85]
28	Aznar ら	Analytical and Bioanalytical Chemistry	2012	404, 1945-1957	Films (PP, EVOH, PET, PU adhesive)	LC-QTOFMS	ChemSpider, SciFinder, MassFragment	[86]
29	Aznar ら	Food and Chemical Toxicology	2013	56, 363-370	PET film	LC-QTOFMS	ChemSpider, SciFinder, MassFragment	[87]
30	Panseri ら	Molecules	2014	19(7), 8707-8724	PVC and PE cling-films	HS-SPME-GC-MS	NIST, Wiley, RI	[91]
31	Kuki ら	Analytical and Bioanalytical Chemistry	2017	409, 6149-6162	PU	DART-QTOF/MS, GC-MS	NIST	[93]
32	Bignardi ら	Journal of Chromatography A	2014	1372, 133-144	PC	UHPLC-HRMS	Accurate mass, characteristic isotopic patterns, investigation of the molecular structures	[94]
33	Brenz ら	Food Additives & Contaminants: Part A	2017	35, 583-598	PBT	LC-DAD-MS	Xcalibur	[97]
34	José ら	Talanta	2019	191, 180-192	Films (PE, PA, PU adhesive)	LC-Q-TOF-MS	Spectral library (SCIEX), Metlin, MassBank, ChemSpider	[98]
35	Canellas ら	Food Additives & Contaminants: Part A	2017	34, 1721-1729	Water-based acrylic adhesive	GC-MS UPLC-Q-TOF	NIST, MassLynx, ChemSpider, Scifinder, bibliographic search, software Massfragment	[100]
36	Habchi ら	Analytica Chimica Acta	2018	1022, 81-88	PE	LCQ MS, LTQ Orbitrap XL	-	[101]
37	Jesus ら	Analytica Chimica Acta	2015	878, 118-130	Films (PET, PA, PE, PP, EVOH, PB, Al, adhesive unknown)	GC-MS	NIST, RI	[102]
38	Su ら	Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A	2018	vol. 6	PP, PE, PS	GC-MS	NIST	-
39	Ozaki ら	Japanese Journal of Food Chemistry and Safety	2022	29 (3), 164-178	PP, PE, PET, PS	GC-MS	NIST	-
40	Simoneau ら	Food Additives & Contaminants: Part A	2012	29 (3), 469-480	PC, PA, polyethersulfone (PES), PP, Silicon, Tritan	GC-MS	ChemStation, Wiley, NIST	-
41	Beißmann ら	Polymer Degradation and Stability	2013	98(9), 1655-1661	Irganox 1010, Irganox 1330, Irganox 1135, Irganox 3114, Irganox 1076, Cyanox 1790, Irgafos 168	LC-MS, LC-MS/MS	MS, MS/MS	-

*参考文献2) において示された文献ナンバー

2) データベースの概要

41 報より抽出した情報を Microsoft Excel を用いてデータベースとしてまとめた (データベース参照)。掲載した化合物数はのべ 1421 化合物であった。そのうち、のべ 272 化合物 (約 20%) は標準品を用いて同定されていた。本データベースを用いて各機関で検出したピ

ークのマススペクトル等を比較および確認する際には、標準品を用いて同定された情報を優先して参照することにより、より精度の高い情報を得ることができると考えられた。また、*n*-アルカンを指標にした RI はのべ 142 化合物について記載されており、GC-MS を用いて分析した際に参照できると考えられた。

表 4 に材質ごとの論文数や化合物数を示し

た。論文数が7~10報と多かったのはPP、PE、PETおよび多層フィルム（PU接着剤）であり、それぞれのべ100~200化合物が報告されていた。一方、その他の材質は論文数が1報~数報と少なく、データベースとして利用していくためには今後調査対象論文を増やし、データを拡充していく必要があると考えられた。

3) 収載化合物の傾向

データベースに収載した情報の中で報告されていた化合物について考察を行った。材質ごとに確認した際に、複数の論文において共通で報告されている化合物が確認された。これらは合成樹脂製器具・容器包装やその原材料に汎用されるもの、もしくはそれらに由来するNIASであるため、検出頻度が高かったと考えられた。そこで、表4に材質ごとに複数の論文で報告された化合物数と報告論文数が多かった3化合物を示した。PET、PSおよび多層フィルム（接着剤PU）では、モノマーやオリゴマー等、それぞれの樹脂特有の化合物が報告されていた。一方、PPおよびPEでは添加剤や添加剤由来のNIASの報告が多く、PPでは滑剤である“palmitic acid”や酸化防止剤の分解物である“2,4-di-tert-butylphenol”および“benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethyl-ethyl)-4-hydroxy-, methyl ester”、PEでは酸化防止剤であるIrgafos 168およびIrganox 1076並びにIrgafos 168の酸化体（Irgafos 168-OXO）が報告されていた。

樹脂特有のモノマーやオリゴマーとは異なり、添加剤や添加剤由来のNIASは樹脂の種類によらず様々な材質において検出されると考えられる。そこで、データベース全体を通して複数の材質および論文において報告された化合物数を確認した結果、180化合物が確認された。そのうち、6論文以上で報告されていた化合物について表5および表6に示し

た。

表5には酸化防止剤とそのNIASについて示した。Irgafos 168、Irganox 1076 およびIrganox 1010はPPやPEだけでなく、PEVA、PC、PU、SI、多層フィルム等様々な材質において報告されていた。また、酸化防止剤由来のNIASである“2,4-di-tert-butylphenol”、“7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro (4,5) deca-6,9-diene-2,8-dione”、“2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol”、“benzene-propanoic acid, 3,5-bis (1,1-dimethylethyl) -4-hydroxy-, methyl ester”、“tris (2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate”、“2,6-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone”、“3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzaldehyde”も同様に多くの論文や材質において報告されており、合成樹脂製器具・容器包装やその原材料には酸化防止剤とそれに由来するNIASが高頻度で含有されていることが示された。

表6には滑剤や可塑剤等を示した。滑剤として“palmitic acid”、“oleamide”、“stearic acid”、“erucamide”が多く報告されており、意図的に用いられる添加剤としてではなく、汚染物として検出した報告もあった。可塑剤としては“bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)”、“acetyl tributyl citrate”、“diisobutyl phthalate (DIBP)”、“dibutyl phthalate (DBP)”が報告されていたが、DEHP、DIBPおよびDBPは意図的に用いられる添加剤としてではなく、NIASとして報告されていた。その理由として、これらのフタル酸エステルは安全性の観点からRoHS指令規制やREACH規則等で規制されていることから、添加剤としては使用されていないためと考えられた。その他、紫外線吸収剤、インキ成分、モノマーやオリゴマー等が多く報告されていた。

表4 データベースに掲載した材質一覧および報告化合物数

分類	材質		報告論文数	報告化合物数 (のべ)	複数論文で報告されていた化合物	
	名称	略称			化合物数	化合物例 ¹⁾
樹脂	ポリプロピレン	PP	9	199	24	2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol (7), Palmitic acid (5), Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester (5)
	ポリエチレン	PE	7	121	16	Irgafos 168 (4), Irgafos 168-OXO (4), Irganox 1076 (3)
	ポリエチレンテレフタレート	PET	10	132	10	Cyclic dimer (2), Cyclic trimer (2), Cyclic tetramer (2)
	ポリスチレン	PS	3	38	7	Styrene (2), Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis- (2), BHT (2)
	ポリアミド	PA	2	16	1	2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol (2)
	ポリカーボネート	PC	1	28	0	-
	ポリブチレンテレフタレート	PBT	1	29	0	-
	ポリ塩化ビニル	PVC	3	74	0	-
	ポリエチレン酢酸ビニル	PEVA	1	106	0	-
	ポリ乳酸	PLA	1	7	0	-
シリコーン樹脂	SI	1	28	0	-	
樹脂・接着剤	ポリウレタン	PU	4	147	3	Dimethyldodecylamine (2), 1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione (2), 1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione (2)
接着剤	アクリル系樹脂	AA	1	6	0	-
	非晶質ポリオレフィン	APAO	1	7	0	-
	材質不明	Adh-unknown	1	5	0	-
多層フィルム	接着剤：ポリウレタン	MLfilm-PU	9	233	25	Caprolactam (4), Caprolactam cyclic trimer (4), Caprolactam dimer (4)
	接着剤：不明	MLfilm	2	100	3	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-benzoquinone (2), 1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione (2), 7,9-Di- <i>tert</i> -butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8-dione (2)
コーティング	缶内面コーティング	Can-coating	1	51	0	-
	UVニス	UV-varnish	1	27	0	-
添加剤		Additives	1	67	0	-
	合計			1421	180 ²⁾	

1) 検出頻度の高かった3化合物を示した（括弧内の数字は報告論文数）

2) 複数の材質および論文で報告されていた化合物数

表5 複数の材質および論文において検出された化合物（酸化防止剤およびそのNIAS）

分類	化合物名	CAS No.	由来	報告数	報告材質（論文数）
酸化防止剤	Tris(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl) phosphite: Irgafos 168	31570-04-4 -		13	PP (5), PE (4), PEVA, PC, SI, Additives
	3-(3',5'-Di- <i>tert</i> -butyl-4'- hydroxyphenyl)propionic acid stearyl ester: Irganox 1076	2082-79-3 -		9	PP (2), PE (3), PEVA, PC, PU, Additives
	Pentaerythritol tetrakis[3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl- 4'-hydroxyphenyl)propionate]: Irganox 1010	6683-19-8 -		6	PP, PE (3), MLfilm-PU, Additives
酸化防止剤のNIAS	2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol	96-76-4	Degradation product of Irgafos 168, antioxidant, UV stabilizer	21	PP (7), PE (3), PS (2), PA (2), PEVA, SI, PU, MLfilm-PU (2), MLfilm, Can-coating
	7,9-Di- <i>tert</i> -butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9- diene-2,8-dione	82304-66-3	Degradation product/ impurity of Irganox 1010	14	PP (4), PE (2), PS, PEVA, PU, MLfilm-PU (2), MLfilm (2), Can-coating
	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol: BHT	128-37-0	Antioxidant, Degradation product of antioxidant	13	PP (3), PE (2), PS (2), PEVA, PU, SI, MLfilm, Can- coating, Addtives
	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1- dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	6386-38-5	Degradation products of Irganox 1010, Irganox 1076 and Irganox 1135	11	PP (5), PE, PS, PU, SI, MLfilm-PU, Addtives
	Tris (2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl) phosphate	95906-11-9	Oxide of Irgafos 168	10	PP (4), PE (4), PEVA, Additives
	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-benzoquinone	719-22-2	Degradation product of Irganox 1010, Irgafos 168, Irganox PS802	9	PP (2), PU, SI, MLfilm-PU (2), MLfilm (2), Can- coating
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyde	1620-98-0	Degradation product of Irganox 1010	7	PP, PS, PEVA, PU, APAO, MLfilm-PU (2)	

表6 複数の材質および論文において検出された化合物（滑剤、可塑剤等）

分類	化合物名	CAS No.	由来	報告数	報告材質（論文数）
滑剤	Palmitic acid	57-10-3	-	11	PP (5), PE (2), PET, PS, SI, Can-coating
	Oleamide	301-02-0	Contaminant	10	PP (3), PE (2), PET, PVC, PEVA, APAO, PU
	Stearic acid	57-11-4	-	9	PP (4), PE (2), PET, PS, SI
	Erucamide	112-84-5	-	9	PP (3), PE (3), PVC, PEVA, SI
可塑剤	Bis(2-ethylhexyl) phthalate: DEHP	117-81-7	NIAS	11	PP (2), PE (3), PET, PVC, PEVA, PU, MLfilm-PU, Can-coating
	Acetyl tributyl citrate: ATBC	77-90-7	-	10	PP, PE, PET, PVC, PEVA, MLfilm-PU (4), Can-coating
	Diisobutyl phthalate: DIBP	84-69-5	NIAS	10	PP (2), PE, PET (2), PVC, PEVA, PU, MLfilm-PU, Can-coating
	Dibutyl phthalate: DBP	84-74-2	NIAS	8	PP, PE, PET, PA, PVC, PEVA, PU, Can-coating
紫外線吸収剤	Benzophenone	119-61-9	-	7	PP (2), PA, PEVA, SI, Can-coating, UV-varnish
	2-Propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-, 2-ethylhexyl ester: Tinosorb OMC	5466-77-3	-	6	PP (2), PE, PET, PEVA, SI
インキ	2,6-Diisopropyl-naphthalene	24157-81-1	-	6	PP, PS, PA, PEVA, SI, Can-coating
モノマー/ オリゴマー	1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione	6607-34-7	Polyurethane cyclic oligomer	9	PET, PA, PU (2), MLfilm-PU (4), MLfilm
	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	777-95-7	Polyurethane cyclic oligomer, NIAS from polyurethane adhesive	9	PEVA, PU (2), MLfilm-PU (4), MLfilm (2)
	Caprolactam	105-60-2	Polyamide monomer	7	PA, PEVA, PU, MLfilm-PU (4)
その他	Squalene	111-02-4	Natural compound	7	PP (2), PE, PET, PEVA, MLfilm-PU, Can-coating

4) データベースの有用性

昨年度の検討において、LC-QTOFMS 用のライブラリーは NIAS 検索のためには整備が不十分であり、化合物の同定に課題が残された。そこで、本研究で作成したデータベースを用いて昨年度同定できなかった化合物の検索を試みた。モノパルミチンを添加した試験片において未同定であった $C_{14}H_{28}O_2$ (RI : 663) を分子式で検索した結果、2 化合物 (“myristic acid”および“dodecanoic acid, ethyl ester”) がヒットした。このうち、“myristic acid”の標準品を分析したところ negative モードで検出され、検出モードが一致しなかった¹⁾。そのため、“dodecanoic acid, ethyl ester”である可能性が示され、データベースの利用により化合物同定のための有用な情報を得ることができた。

本データベースは Microsoft Excel を用いて作成したため、検索機能を使用することで分子式や m/z 等による検索が可能である。また、材質や化合物ごとの情報もフィルター機能により容易に確認できる。さらに、汎用性が非常に高いソフトを採用したことから、多くの試験機関でも使用可能である。今後はさらにデータを拡充することで、検出された化合物の同定や、意図的添加物質か NIAS かの判別への活用が期待される。

2. LC-QTOFMS 解析

1) RI 標準物質の検討

昨年度は LC 用の RI 標準物質として三級トリアルキルアミンを使用した。アルキル化合物群はその炭素鎖長に従って規則的に溶出することを利用して、各アルキル化合物間に溶出する化合物の RI 値を割り当てることができる。この手法は、同一の分離条件で測定する場合には有用であるが、カラムや移動相等、異なる LC 条件下で測定する場合には適用で

きない。そこで、多様な LC 条件でも利用可能な RI 指標物質が Aalizadeh ら³⁾によって提案されている。本研究では、それらの RI 標準物質について保持時間分布の確認を行い、昨年度検討した三級トリアルキルアミン類との比較を行った。

表 7 に RI 標準物質の検出結果と保持時間を示す。positive モード用の RI 標準物質は 12 化合物が 1.9~15.5 min に検出された。また、negative モード用の RI 標準物質は 12 化合物中 11 化合物が 1.9~12.3 min に検出された。

図 1 に、参考文献で報告されている RI 標準物質の保持時間と RI 値を示し、本研究における保持時間と比較した。カラムや分離条件は本研究と異なるが、本研究における保持時間と参考文献の RI 値との相関性は良好であった。ただし、positive モードでは保持時間が大きい化合物にやや回帰直線からの乖離がみられた。Aalizadeh ら³⁾の手法では、RI 標準物質の保持時間と RI 値の関係式に加えて化合物の極性等の構造情報から目的化合物の RI 値を算出している。本研究でも RI 標準物質の保持時間と RI 値に直線関係が確認され、目的化合物の RI 値の算出が可能だと考えられた。したがって、異なる LC 条件で測定された化合物の RI 値と比較する場合には、Aalizadeh ら³⁾の提案する RI 標準物質や RI 推定法が利用可能であると考えられた。

ただし、今回使用した RI 標準物質の溶出範囲 (1.9~15.5 min) は、昨年度使用した三級トリアルキルアミン類 (2.0~28.8 min) よりも狭く、RI 標準物質の溶出範囲外の化合物も多くなる。すなわち、同一の LC 条件で測定した化合物の RI 値を比較する場合には、広い溶出範囲の RI 値の算出が可能なトリアルキルアミン類も有用である。

2) LC-QTOFMS negative モード測定結果の解析

昨年度の研究では、positiveモードで取得した LC-QTOFMS 測定結果の解析を行い、添加剤由来の NIAS の把握を試みた。ただし、BHT は positive モードでは検出されなかった

ため、BHT 添加による影響を negative モードで測定する課題が残された。そこで本研究では、PP ペレット、無添加試験片および BHT 添加試験片について negative モードで測定しその解析を行った。

PP ペレットや試験片の抽出液を LC-

表 7 RI標準物質の検出結果と保持時間

整理No.	化合物	参考文献*		本研究
		RI	Rt (min)	Rt (min)
positiveモード用				
POS-1	Guanylurea	1	1.31	1.9
POS-2	Amitrole	6	1.39	1.9
POS-3	Histamine	21	1.58	2.2
POS-4	Chlormequate	28	1.67	2.0
POS-5	Methamidophos	111	2.76	3.8
POS-6	Vancomycin	149	3.26	-
POS-7	Cefoperazone	233	4.36	6.4
POS-8	Trichlorfon	299	5.23	7.7
POS-9	Butocarboxim	364	6.07	-
POS-10	Dichlorvos	435	7.00	-
POS-11	Tylosin	502	7.88	10.6
POS-12	(Benzothiazol-2-ylthio)methyl thiocyanate	607	9.25	-
POS-13	Rifaximin	668	10.06	10.8
POS-14	Spinosad A	766	11.34	14.3
POS-15	Emamectin B1a	847	12.4	-
POS-16	Abamectin	942	13.64	13.9
POS-17	Nigericin	965	13.94	-
POS-18	Ivermectin B1a	1000	14.4	15.5
negativeモード用				
NEG-1	Amitrole	1	1.67	1.9
NEG-2	Benzoic acid	93	2.88	×**
NEG-3	Acephate	109	3.09	4.7
NEG-4	Salicylic acid	147	3.58	5.3
NEG-5	Simazine 2-Hydroxy	253	4.96	-
NEG-6	Tepaloxym Peak1	276	5.26	7.6
NEG-7	Bromoxynil	283	5.35	7.6
NEG-8	2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid	371	6.49	8.7
NEG-9	Valproic acid	413	7.04	9.0
NEG-10	Phenytoin	422	7.16	9.3
NEG-11	Flamprop	448	7.49	-
NEG-12	Benodanil	486	7.99	-
NEG-13	Dinoterb	497	8.13	9.8
NEG-14	Inabenfide	582	9.23	10.6
NEG-15	Coumaphos	716	10.98	-
NEG-16	Triclosan	796	12.02	12.3
NEG-17	AvermectinB1a	921	13.64	-
NEG-18	Salinomycin	1000	14.67	-

*参考文献3)の測定値

**今回使用した測定条件では検出できなかったことを示す

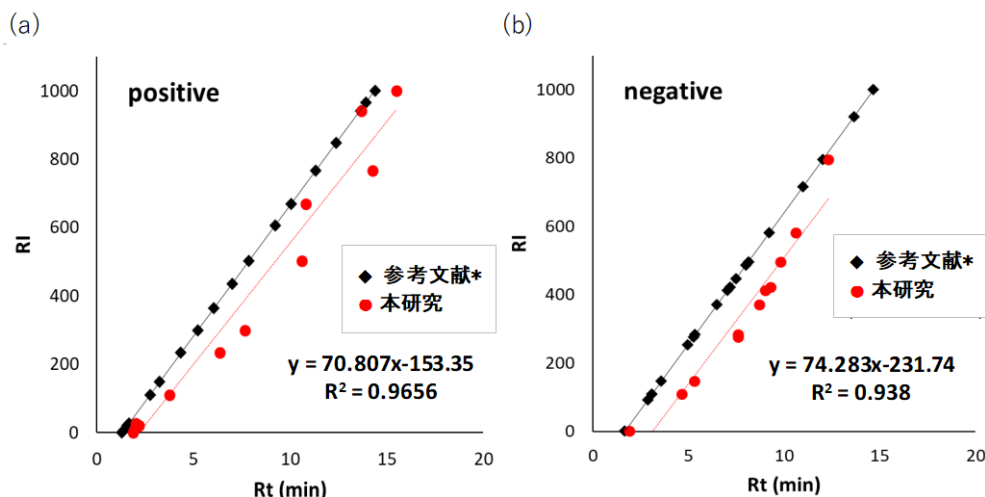


図1 Positiveモード(a)とnegativeモード(b)用のRI標準物質の保持時間とRI値
*参考文献3)における報告値

QTOFMS の negative モードで測定した結果、数百のピークが検出された。検出されたピークのうち、BHT を添加した試験片にのみ検出されたピークに着目して考察を行った。試験試料ごとの検出ピーク高さを図 2 に示す。図 2 は測定結果を MSDIAL ソフトウェアで解析し、操作ブランクと PP ペレット、無添加試験片、BHT 添加試験片において検出された BHT とその関連ピーク高さを示している。

図 2 (a) に示したように、BHT は BHT 添加試験片 (試験片 1-1、試験片 2-1) のみから検出された。次に、BHT と類似した検出傾向 (重相関係数 > 0.9) がみられた化合物、すなわち BHT 添加試験片 (試験片 1-1、試験片 2-1) のみから検出された化合物を表 8 に示す。検出された 8 化合物のうち 6 化合物は構造推定が困難であったが、11.2 min と 12.4 min の化合物のプリカーサーイオンの m/z は 235.169 であり (図 2 (b) (c))、BHT に酸素 1 原子 (m/z 15.995) が付加した化合物の m/z に一致した。BHT の酸化によって、酸素 1 原子が付加したアルコール化合物 (3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl alcohol, CAS No: 88-26-6, log P=4.0) の生成が報告⁵⁾ されていることから、上記の 2 化合物は BHT のアルコール化合物で

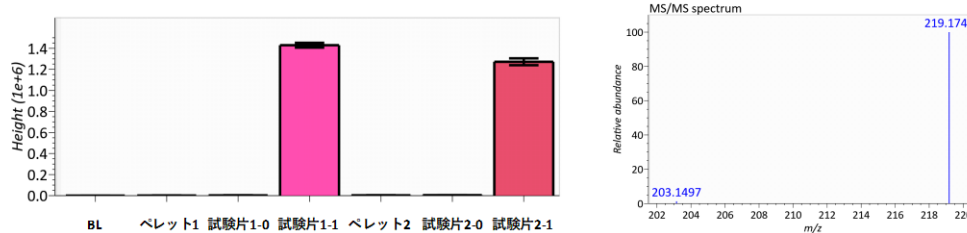
ある可能性が考えられた。同定のためには、今後、標準品との比較が必要である。

以上より、BHT を添加したモデル試料を対象に LC-QTOFMS negative モードで測定を行った結果、BHT およびその酸化体 2 化合物と未知の 6 化合物が検出された。BHT を除く 8 化合物は、不純物や変性化合物といった NIAS であると考えられた。昨年度の LC-QTOFMS positive モードの測定結果と同様、検出された NIAS を全て同定することは困難であり、これら NIAS の同定には、本研究で整備したデータベースの拡充が寄与すると考えられた。

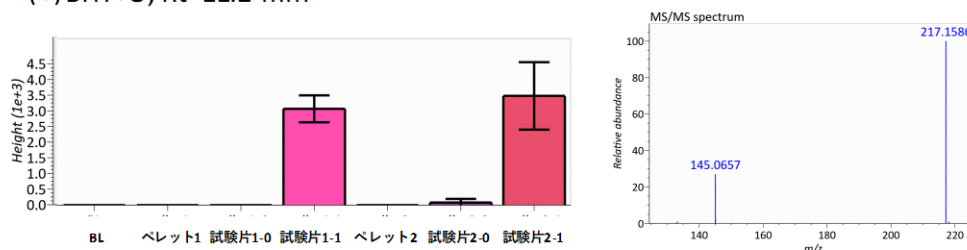
表 8 BHT 添加試験片に特異的に検出されたピーク

Rt (min)	プリカーサー イオン	化合物
11.2	235.1692	BHT+O (15.9945)
11.8	287.2111	Unknown
12.2	452.3526	Unknown
12.4	235.1694	BHT+O (15.9947)
12.8	470.3607	Unknown
13.3	219.1747	BHT
13.4	480.3470	Unknown
13.8	441.3003	Unknown
14.9	491.3645	Unknown

(a) 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol (BHT), Rt=13.3 min



(b) BHT+O, Rt=11.2 min



(c) BHT+O, Rt=12.4 min

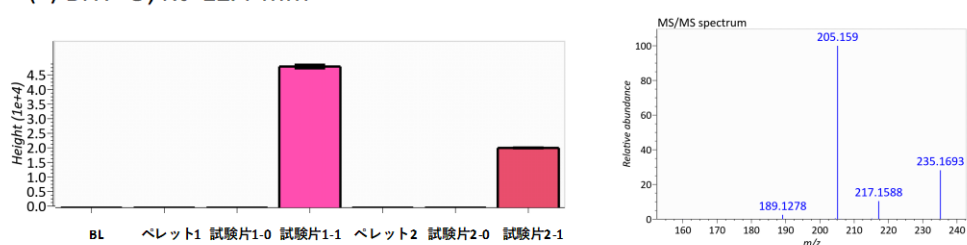


図2 BHT(a)およびその関連化合物(b, c)のピーク高さ(左)およびMS/MSスペクトル(右)

D. 結論

昨年度に引き続き、合成樹脂製器具・容器包装に含有される NIAS に関する検討を行った。その内容として、過去に NIAS について報告された 41 報について調査を行い、検出が報告された化合物について分析情報を含むデータベースを作成した。また、昨年度作製したモデル試料について、LC-QTOFMS の negative モードについて測定および解析を行うとともに、LC 分析における RI の有効性を検証した。

データベースは Microsoft Excel を用いて作成し、12 種類の樹脂、多層フィルム、接着剤等から検出が報告されたのべ 1421 化合物を収

載した。報告論文が多かった PP、PE、PET および多層フィルム (PU 接着剤) についてはのべ 100~200 化合物を収載することができたが、その他の材質は情報が少ないものもあった。収載化合物の傾向を確認した結果、酸化防止剤およびそれに由来する NIAS は多くの材質や論文において報告されており、合成樹脂製器具・容器包装やその原材料にはこれらが高頻度で含有されていることが示された。今後、引き続き調査対象論文を増やし、データを拡充していくことで、より有用なデータベースとなることが期待された。

LC-QTOFMS の negative モード解析では BHT 添加試験片から 8 化合物が特異的に検出され、そのうち 2 化合物は BHT に酸素 1 原子

が付加した酸化体である可能性が示唆された。その他の 6 化合物は構造推定には至らなかったが、類縁化合物の検索やデータベースの拡充を通して、構造推定が進むと期待された。また、そのデータベースを実用化する際には RI 値が化合物同定の重要情報になると考えられるため、異なる分離条件で取得した溶出時間を統一的な RI 値に変換する手法の開発が望まれる。今回検討した RI 標準物質は、溶出時間範囲が狭いという課題もあったが、統一的な RI 値の算出には有効であると考えられた。

E. 参考文献

- 1) 令和 3 年度厚生労働科学研究費補助金食品の安全確保推進研究事業 食品用器具・容器包装等の安全性確保に資する研究 総括・分担研究報告書、p.77-102 (2022)
- 2) Kato L.S., Conte-Junior C.A., Safety of plastic food packaging: The challenges about non-intentionally added substances (NIAS) discovery, identification and risk assessment, *Polymers*, 13, 2077 (2021)
- 3) Aalizadeh R., et al., Development and application of liquid chromatographic retention time indices in HRMS-based suspect and nontarget screening, *Anal. Chem.*, 93, 33, 11601–11611 (2021)
- 4) Tsugawa H., et al., A lipidome atlas in MS-DIAL 4. *Nature Biotechnology*, 38, 1159–1163 (2020)
- 5) James Grimshaw, Oxidations of aromatic rings, 187–238, *In: Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*, Elsevier Science (2000)

データベース抜粋

論文 No.	材質	化合物名	別名 (商品名や略称等含む)	CAS No.	MW	分子式	標準品による同定	測定機器	m/z	イオン化法	pos/neg	イオンタイプ	MS fragment-1	MS fragment-2	MS fragment-3	MS fragment-4	MS fragment-5	MS fragment-6	RI	測定溶液	Possible origin	リサイクル材使用の記載
17	PP	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	○	LC-QTOFMS	255.2336	ESI	neg	[M-H]-	59.0133							溶出液	Lubricant	
20	PP	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	-	HPLC-DAD, GC-FID-MS												抽出液		
21	PP	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	-	GC-MS					43	73	60					抽出液		
39	PP	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	○	GC-MS		EI									1959	抽出液		
40	PP	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	-	GC-MS												溶出液	Lubricant	
7	PE	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	○	LC-IMS-QTOFMS	255.2336	ESI	pos	[M+H]+								溶出液	Lubricant	
39	PE	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	○	GC-MS		EI									1959	抽出液		
39	PET	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	○	GC-MS		EI									1959	抽出液		
39	PS	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	○	GC-MS		EI										抽出液		
40	SI	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	-	GC-MS												溶出液	Lubricant	
22	Can-coating	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	57-10-3	256	C16H32O2	-	GC-MS		EI			73	129						抽出液		
21	PP	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	C24H38O4	○	GC-MS					149	167	57					抽出液		
39	PP	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	C24H38O4	○	GC-MS		EI									2556	溶媒抽出		
7	PE	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	C24H38O4	○	LC-IMS-QTOFMS	413.2676	ESI	pos	[M+Na]+	135.0441							溶出液	Plasticizer	
36	PE	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	C24H38O4	-	LTQ-Orbitrap XL	391.2848	ESI	pos	[M+H]+	167	149						抽出液	NIAS	
39	PE	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	C24H38O4	○	GC-MS		EI									2558	抽出液		
39	PET	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	C24H38O4	○	GC-MS		EI									2558	抽出液		
25	PVC	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	390	C24H38O4	○	LC-QTOFMS	391.2843	ESI	pos	[M+H]+	149.0233	167.0339	279.1591					溶出液	Plasticizer	
23	PEVA	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	C24H38O4	-	GC-MS		EI										超音波抽出	Plasticizer	
31	PU	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	C24H38O4	-	DART-MS	391.285		pos	[M+H]+	279.158	167.036	149.023	113.129				直接導入	Plasticizer	
27	MLfilm-PU	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	390	C24H38O4	○	LC-QTOFMS	391.2831	ESI	pos	[M+H]+								溶出液		
22	Can-coating	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	391	C24H38O4	○	GC-MS		EI			149	167						抽出液		
21	PP	Benzophenone		119-61-9	182	C13H10O	○	GC-MS					105	77	182					抽出液		
40	PP	Benzophenone		119-61-9	182	C13H10O	-	GC-MS												溶出液	UV absorbers	
40	PA	Benzophenone		119-61-9	182	C13H10O	-	GC-MS												溶出液	UV absorbers	
23	PEVA	Benzophenone		119-61-9	182	C13H10O	-	GC-MS		EI										超音波抽出	Photoinitiator, UV absorber	
40	SI	Benzophenone		119-61-9	182	C13H10O	-	GC-MS												溶出液	UV absorbers	
22	Can-coating	Benzophenone		119-61-9	182	C13H10O	○	GC-MS		EI			77	105						抽出液		
14	UV-varnish	Benzophenone		119-61-9	182	C13H10O	○	GC-MS		EI										抽出液	Photoinitiator	
40	PP	2,6-Diisopropyl-naphthalene	DIPN	24157-81-1	212	C16H20	-	GC-MS												溶出液	Ink	
38	PS	2,6-Diisopropyl-naphthalene	DIPN	24157-81-1	212	C16H20	-	GC-MS												超音波抽出	Unknown	
40	PA	2,6-Diisopropyl-naphthalene	DIPN	24157-81-1	212	C16H20	-	GC-MS												溶出液	Ink	
23	PEVA	2,6-Diisopropyl-naphthalene	DIPN	24157-81-1	212	C16H20	-	GC-MS		EI										超音波抽出	Dye and pigments	
40	SI	2,6-Diisopropyl-naphthalene	DIPN	24157-81-1	212	C16H20	-	GC-MS												溶出液	Ink	
22	Can-coating	2,6-Diisopropyl-naphthalene	DIPN	24157-81-1	212	C16H20	-	GC-MS		EI			155	197						抽出液		
17	PP	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	○	LC-QTOFMS	647.4586	ESI	pos	[M+H]+	591.3967	441.2922						溶出液	Antioxidant	
16	PP	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	○	GC-MS		EI			441							溶出液	Antioxidants	-
20	PP	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	-	HPLC-DAD, GC-FID-MS												抽出液	Additives	
39	PP	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	○	GC-MS		EI									3442	溶媒抽出		
40	PP	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	-	GC-MS												溶出液	Antioxidants	
1	PE	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	○	LC-QTOFMS	647.457		pos	[M+H]+	591.3947	441.2902	347.1762					超音波抽出		

7	PE	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	○	LC-IMS-QTOFMS	647.4586	ESI	pos	[M+H] ⁺	591.3963							溶出液	Antioxidants	
36	PE	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	○	LTQ-Orbitrap XL	647.4583	ESI	pos	[M+H] ⁺	591.3933	441.2898	385.2273	347.1756	329.1651	291.1132		抽出液	Antioxidants	
39	PE	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	○	GC-MS		EI									3442	抽出液		
32	PC	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	○	LC-HRMS	647.4588	ESI	pos	[M+H] ⁺	347.1769	291.1143							溶解法	Additives
23	PEVA	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	-	GC-MS		EI											超音波抽出	Antioxidants
40	SI	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	-	GC-MS													溶出液	Antioxidants
41	Additives	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168	31570-04-4	647	C42H63O3P	-	LC-MS/MS	647.5	APCI	pos	[M+H] ⁺									溶解法	
13	PET	1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione	AA-DEG	6607-34-7	216	C10H16O5	-	HS-SPME-GC-MS					173	55	99					1679	HS-SPME	
13	PA	1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione	AA-DEG	6607-34-7	216	C10H16O5	-	HS-SPME-GC-MS					173	55	99					1679	HS-SPME	
13	PU	1,4,7-trioxacyclotridecane-8,13-dione	AA-DEG	6607-34-7	216	C10H16O5	-	HS-SPME-GC-MS					173	99	155					1681	HS-SPME	
31	PU	1,4,7-trioxacyclotridecane-8,13-dione	AA-DEG	6607-34-7	216	C10H16O5	-	DART-MS	217.105		pos	[M+H] ⁺	173.078	155.067	111.043						直接導入	NIAS
2	MLfilm-PU	1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione	AA-DEG	6607-34-7	216	C10H16O5	○	LC-QTOFMS	239.089	ESI	pos	[M+Na] ⁺									溶出液	Cyclic oligomer
12	MLfilm-PU	1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione	AA-DEG	6607-34-7	216	C10H16O5	○	LC-QTOFMS	217.1071	ESI	pos	[M+H] ⁺	173.0807	155.0703							抽出液/溶出液	NIAS
27	MLfilm-PU	1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione	AA-DEG	6607-34-7	216	C10H16O5	○	LC-QTOFMS	239.0905	ESI	pos	[M+Na] ⁺									溶出液	PU oligomer
34	MLfilm-PU	1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione	AA-DEG	6607-34-7	216	C10H16O5	-	LC-QTOF-MS/MS	217.1066	ESI	pos	[M+H] ⁺	111.0439	155.0699	83.0491	173.0806	55.0542	101.0598			溶出液	NIAS, PU cyclic oligomer
24	MLfilm	1,4,7-Trioxacyclotridecane-8,13-dione	AA-DEG	6607-34-7	216	C10H16O5	○	GC-MS		EI											溶出液	PU oligomer
13	PP	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	HS-SPME-GC-MS					191	57	206					1517	HS-SPME	
16	PP	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	○	GC-MS		EI			191								溶出液	NIAS, Irgafos 168
20	PP	2,4-Di-tert-butyl phenol		96-76-4	206	C14H22O	-	HPLC-DAD, GC-FID-MS													抽出液	
21	PP	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS					191	57	41						抽出液	
38	PP	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS													超音波抽出	NIAS
39	PP	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	○	GC-MS		EI										1515	溶媒抽出	
40	PP	2,4-Di-tert-butyl phenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS													溶出液	
13	PE	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	HS-SPME-GC-MS					191	57	206						1517	HS-SPME
30	PE	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS		EI											HS-SPME	
39	PE	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	○	GC-MS		EI										1515	抽出液	
38	PS	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS													超音波抽出	NIAS
39	PS	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	○	GC-MS		EI											抽出液	
13	PA	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	HS-SPME-GC-MS					191	57	206						1517	HS-SPME
40	PA	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS													溶出液	
23	PEVA	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS		EI											超音波抽出	Degradation product of antioxidant/UV stabilizer
40	SI	2,4-Di-tert-butyl phenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS													溶出液	
13	PU	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	HS-SPME-GC-MS					191	57	206						1521	HS-SPME
5	MLfilm-PU	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS													溶出液	
13	MLfilm-PU	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	HS-SPME-GC-MS					191	57	206						1517	HS-SPME
37	MLfilm	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	-	GC-MS													HS-SPME	NIAS
22	Can-coating	2,4-Di-tert-butylphenol		96-76-4	206	C14H22O	○	GC-MS		EI			191	206							抽出液	