

<その7>食品用器具・容器包装に用いられる安定剤に関する研究

研究分担者 藤原 恒司
研究協力者 近藤 翠
研究協力者 中村 優花
研究代表者 六鹿 元雄

国立医薬品食品衛生研究所
国立医薬品食品衛生研究所
明治薬科大学
国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

合成樹脂は熱や光に対する安定性が高くなく、紫外線等の外部要因によって容易に劣化する性質を有する。そのため、多くの合成樹脂製品には耐用年数の延長を目的として紫外線吸収剤や酸化防止剤といった安定剤が添加されている。これらの安定剤は、自身が外部要因からの影響を受け分解や変性することによって、ポリマー等の主成分の分解等を防ぐ作用を示す。実際に、酸化防止剤として用いられるジブチルヒドロキシトルエン (BHT) は、紫外線によりその構造が変化することが明らかにされている¹⁾。しかし、大部分の安定剤については、どのように分解または変性するかについてよく知られていない。このような分解等により生じた物質は、非意図的添加物質 (Non-Intentionally Added Substance : NIAS) と呼ばれ、合成樹脂製器具・容器包装においてもこれらが含まれていることが報告されている²⁻⁵⁾。さらに、欧州連合 (EU) では NIAS に対し、添加剤と同じ安全要件を課す方向性が示されている。

そこで本研究では、食品用器具・容器包装の安定剤として世界的に広く用いられている 35 物質を対象として、紫外線照射による分解等の有無を確認し、一部の生成物について構造予測を行った。

B. 研究方法

1. 安定剤

本研究で用いた 35 種類の安定剤について、PL 通し番号、CAS RN[®]、製造元、構造式

及び商品名の例示と共に表 1 に示した。

2. 試薬

メタノール (MeOH) : LC-MS 用、関東化学 (株) 製

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) : HPLC 用、富士フイルム和光純薬 (株) 製

ジクロロメタン (DCM) : 残留農薬・PCB 試験用、富士フイルム和光純薬 (株) 製

水 (反応溶液調製用) : 超純水装置 PURELAB flex (ORGANO 社製) で製造した超純水

水 (H₂O、LC-MS 移動相用) : PURIC- ω (ORGANO 社製) により製造した超純水

アセトニトリル (ACN) : LC-MS 用、関東化学 (株) 製

ギ酸 (約 99%) : LC-MS 用、富士フイルム和光純薬 (株) 製

1 mol/L ギ酸アンモニウム溶液 : HPLC 用、富士フイルム和光純薬 (株) 製

3. 装置

LC-MS : AQUITY UPLC H-Class、AQUITY PDA e λ Detector、Xevo TQ-S cronos (分解等確認用) または Xevo G2-XS QToF (精密質量測定用)、Waters 社製

紫外線ランプ : Handy UV Lamp SLUV-6、AS ONE 社製

4. 反応溶液の調製

各対象物質は石英製の試験管に 10 mg 量

りとり、表 1 に示した溶媒を 5 mL 用いて溶解した。この試験管を紫外線ランプから 1 cm の距離に置き、波長 254 nm の紫外線 (UV₂₅₄) を 16 時間照射した。照射後の溶液を反応溶液として、MeOH で 200 倍に希釈して LC-MS により測定した。別途、対象物質を溶媒に溶解した直後、並びに遮光下で 16 時間静置した溶液を対照溶液として同様に測定した。LC-MS 測定条件は表 2 に示した。

C. 研究結果及び考察

1. 対象物質の選定

対象物質は、安定剤として世界的に広く用いられている物質とした。日本で使用が認可されている物質は、令和 5 年 11 月 30 日に食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件（令和 5 年厚生労働省告示第 324 号）によって再整理された器具・容器包装のポジティブリスト（別表第 1 第 2 表）、米国で使用が認可されている物質は、FDA の連邦規則集（CFR: Code of Federal Regulations）173、175～178、179.45、180.22、181 及び 186 に記載されている物質、EU で使用が認可されている物質は、ECHA が公表している The Union List of Authorized Substances: Annex I (<https://echa.europa.eu/plastic-material-food-contact/-/legislationlist/substance/100.044.602>) に記載されている物質を参考とし、日本、米国、EU の 3 地域で共通して使用が認可されている物質のうち、紫外線吸収剤、酸化防止剤等のポリマー等の分解を防ぐ目的を主として使用される 35 物質（1-35）を対象物質として選定した（表 1）。

2. 紫外線照射による物質の変化

各対象物質の反応溶液と対照溶液を LC-MS (Xevo TQ-S cronos (分解等確認用))

で測定し、検出器を PDA とするクロマトグラム (PDA クロマトグラム) 及びトータルイオンクロマトグラム (MS クロマトグラム) の変化の有無を確認した。ただし、物質 4 については、今回の分析条件ではピークを確認することができなかったため、以降の検討の対象から除外した。

34 物質について PDA 及び MS クロマトグラムの変化の有無を確認した結果、26 物質で変化が確認された（表 3）。このうち 7 物質（2、5、9、10、15、16、23）は、PDA 及び MS クロマトグラムの両方で紫外線照射により対象物質とは異なる新たなピークが検出され、19 物質（3、7、8、11、17-22、24-29、31、33、34）は、MS クロマトグラムにおいてのみ対象物質とは異なる新たなピークが検出された。このうち 5 物質（17、18、27、33、34）については PDA クロマトグラムにおける対象物質のピークが消失し、MS クロマトグラムではバックグラウンドマススペクトルと区別がつかないマススペクトルを示す微弱なピークが多数検出されたり、MS クロマトグラムのピークがブロードするなど、生成物に由来するイオンを特定することが困難なクロマトグラムパターンを示した。これら以外の 8 物質（1、6、12-14、30、32、35）は、反応溶液と対照溶液のクロマトグラムに違いがみられず、今回行った紫外線照射では分解等の反応が生じなかった。

3. 生成物の構造予測

PDA 及び MS クロマトグラムの両方で変化の認められた 7 物質（2、5、9、10、15、16、23）について、LC-MS 分析により取得した生成物の保持時間 (t_R) 及びマススペクトルにおける質量電荷比 (m/z) を表 4 に示した。これらのデータに加えて LC-QToF-MS 分析による精密質量測定を行い、生成物の構造予測を行った。

1) 物質 2

物質 **2** (分子式: $C_{34}H_{52}N_2O_4$ 、モノアイソトピック質量: 552.3927、 t_R : 14.8 分) では、UV₂₅₄ 照射により図 1 に示したように PDA クロマトグラムに **2a** (t_R : 12.0 分) 及び **2b** (t_R : 12.9 分) のピークが新たに観測された。

2b はポジティブイオンモードの高分解能 ESI-MS (positive HRESIMS) で m/z 209.1538 $[M+H]^+$ (calculated (calcd.) for $C_{13}H_{21}O_2$, 209.1536) が観測されたことから、その分子式は $C_{13}H_{20}O_2$ と推定された。このことから、**2b** は **2** の C-N 結合の開裂とカルボニル炭素の還元、さらに *tert*-butyl 基の脱離により生成した 2-(*tert*-butyl)-4-(3-hydroxypropyl)phenol と予想された。一方、**2a** は PDA クロマトグラム上でピークが観測されたものの、MS クロマトグラム上でピークが観測されなかったため、その構造予測を行うことができなかった。

2) 物質 5

物質 **5** (分子式: $C_{29}H_{42}O_3$ 、モノアイソトピック質量: 438.3134、 t_R : 19.0 分) では、UV₂₅₄ 照射により図 2 に示したように **5a** (t_R : 10.8 分)、**5b** (t_R : 14.9 分)、**5c** (t_R : 16.8 分)、**5d** (t_R : 17.0 分)、**5e** (t_R : 17.8 分)、及び **5f** (t_R : 20.9 分) のピークが新たに観測された。

5a は positive HRESIMS で m/z 251.1651 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{15}H_{23}O_3$, 251.1642) が観測されたことから、その分子式は $C_{15}H_{22}O_3$ と推定された。このことから、**5a** は **5** から 2,4-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenoxy 基が脱離して生成した 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoic acid と予想された。**5b** 及び **5e** は positive HRESIMS で m/z 383.2594 及び m/z 383.2589 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{25}H_{35}O_3$, 383.2581) が観測されたことから、その分子式は $C_{25}H_{34}O_3$ と推定

された。このことから、**5b** 及び **5e** の構造は **5** から *tert*-butyl 基が脱離した物質と予想された。**5c** はネガティブイオンモードの高分解能 ESI-MS (negative HRESIMS) で m/z 399.1391 $[M-H]^-$ (calcd. for $C_{18}H_{21}F_6O_3$, 399.1400) が観測されたことから、その分子式は $C_{18}H_{22}F_6O_3$ と推定された。このことから、**5c** は溶媒として用いた HFIP が **5a** の生成過程で生じたアシルラジカルと反応して生成した 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-yl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate と予想された。**5d** は negative HRESIMS で m/z 353.2481 $[M-H]^-$ (calcd. for $C_{24}H_{33}O_2$, 353.2486) が観測されたことから、その分子式は $C_{24}H_{34}O_2$ と推定された。このことから、**5d** は **5a** が生成する際に脱離した 2,4-di-*tert*-butylphenoxy 基に由来する 2,4-di-*tert*-butylphenol が *tert*-butyl 基の脱離を伴いながら二量化した物質と予想された。また、**5f** は positive HRESIMS で m/z 439.3219 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{29}H_{43}O_3$, 439.3207) が観測されたことから、その分子式は **5** と同じく $C_{29}H_{42}O_3$ と推定された。このことから、**5f** は **5** が転位反応等を起こして置換基の位置が変化した物質と予想された。

3) 物質 9

物質 **9** (分子式: $C_{33}H_{50}O_6P_2$ 、モノアイソトピック質量: 604.3083、 t_R : 22.5 分) では、UV₂₅₄ 照射により図 3 に示したように **9a** (t_R : 14.1 分)、**9b** (t_R : 14.3 分)、及び **9c** (t_R : 17.0 分) のピークが新たに観測された。

9a は遮光下で 16 時間保管した際にも検出され、positive HRESIMS で m/z 599.1395 $[M+H]^+$ (calcd. for $C_{22}H_{31}F_6O_8P_2$, 599.1389) が観測されたことから、その分子式は $C_{22}H_{30}F_6O_8P_2$ と推定された。このことから、**9a** は溶媒として用いた HFIP が **9** のリン原子に付加すると共に 2,4-di-*tert*-

butylphenoxy 基が脱離し、**9** に含まれる 2 個のリン原子がそれぞれ酸化されたことで生成したリン酸エステルと予想された。**9b** は negative HRESIMS で m/z 297.1862 [$M-H$]⁻ (calcd. for $C_{20}H_{25}O_2$, 297.1860) が観測されたことから、その分子式は $C_{20}H_{26}O_2$ と推定された。このことから、**9b** の構造は **9** から 2,4-di-*tert*-butylphenoxy 基が脱離することで生成した 2 分子の 2,4-di-*tert*-butylphenol が 2 つの *tert*-butyl 基の脱離を伴いながら結合した構造と予想された。**9c** は **5d** と同一の保持時間であり、そのマスペクトルからも **5d** と同じく m/z 353.5 (neg.) のシグナルが得られたため、**9c** は **5d** と同一の物質と予想された。

4) 物質 **10**

物質 **10** (分子式: $C_{38}H_{58}O_6S$ 、モノアイソトピック質量: 642.3954、 t_R : 17.9 分) では、UV₂₅₄ 照射により図 4 に示したように **10a** (t_R : 14.5 分) のピークが新たに観測された。**10a** は positive HRESIMS で m/z 548.3044 [$M+NH_4$]⁺ (calcd. for $C_{30}H_{46}NO_6S$, 548.3040) が観測されたことから、その分子式は $C_{30}H_{42}O_6S$ と推定された。このことから、**10a** は **10** から *tert*-butyl 基が 2 つ脱離した物質と予想された。

5) 物質 **15**

物質 **15** (分子式: $C_{33}H_{56}N_4OS_2$ 、モノアイソトピック質量: 588.3896、 t_R : 31.4 分) では、UV₂₅₄ 照射により図 5 に示したように **15a** (t_R : 8.2 分)、**15b** (t_R : 14.9 分)、**15c** (t_R : 15.2 分)、**15d** (t_R : 18.5 分)、**15e** (t_R : 20.1 分) 及び **15f** (t_R : 21.5 分) のピークが新たに観測された。

15a は positive HRESIMS で m/z 257.1437 [$M+H$]⁺ (calcd. for $C_{11}H_{21}N_4OS$, 257.1431) が観測されたことから、その分子式は $C_{11}H_{20}N_4OS$ と推定された。このことから、

15a は **15** から 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl 基と octylsulfanyl 基が脱離し、いずれかの位置に酸素原子が 1 つ結合した構造と予想された。**15b** は positive HRESIMS で m/z 262.1800 (calcd. for $C_{16}H_{24}NO_2$, 262.1802) が観測されたことから、その分子式は $C_{16}H_{23}NO_2$ や $C_{16}H_{20}O_2$ などと予想された。このことから、**15b** の構造中にトリアジン環や octylsulfanyl 基が存在しないと考えられた。そのため、**15b** は 4-amino-2,6-di-*tert*-butylphenol を母核とする構造と予想されたが、詳細な構造式を予想するまでには至らなかった。**15c** は positive HRESIMS で m/z 461.2959 [$M+H$]⁺ (calcd. for $C_{25}H_{41}N_4O_2S$, 461.2945) が観測されたことから、その分子式は $C_{25}H_{40}N_4O_2S$ と推定された。このことから、**15c** は **15** から octylsulfanyl 基が脱離し、いずれかの位置に酸素原子が 1 つ結合した構造と予想された。**15d** は positive HRESIMS で m/z 445.3004 [$M+H$]⁺ (calcd. for $C_{25}H_{41}N_4OS$, 445.3000) が観測されたことから、その分子式は $C_{25}H_{40}N_4OS$ と推定された。**15d** の分子式は **15c** の分子式と比べて酸素 1 原子分少なかったことから、**15d** は **15** から octylsulfanyl 基が脱離した物質と予想された。**15e** は positive HRESIMS で m/z 385.2470 [$M+H$]⁺ (calcd. for $C_{19}H_{37}N_4S_2$, 385.2454) が観測されたことから、その分子式は $C_{19}H_{36}N_4S_2$ と推定された。このことから、**15e** は **15** から 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl 基が脱離した物質と予想された。また、**15f** は positive HRESIMS で m/z 605.3931 [$M+H$]⁺ (calcd. for $C_{33}H_{57}N_4O_2S_2$, 605.3918) が観測されたことから、その分子式は $C_{33}H_{56}N_4O_2S_2$ と推定された。このことから、**15f** は **15** のいずれかの位置の水素原子がヒドロキシ基に置き換わった構造と予想された。

6) 物質 16

物質 16 (分子式: $C_{17}H_{29}O_4P$ 、モノアイソトピック質量: 328.1804、 t_R : 10.6 分) では、UV₂₅₄ 照射により図 6 に示したように 16a (t_R : 9.7 分) のピークが新たに観測された。16a は negative HRESIMS で m/z 327.1724 [$M-H$]⁻ (calcd. for $C_{17}H_{28}O_4P$, 327.1731) が観測されたことから、その分子式は 16 と同じく $C_{17}H_{29}O_4P$ と推定された。このことから、16a は 16 の転位反応等により置換基の位置が変化した物質と予想された。

7) 物質 23

物質 23 (分子式: $C_{22}H_{30}O_2S$ 、モノアイソトピック質量: 358.1967、 t_R : 14.5 分) では、UV₂₅₄ 照射により図 7 に示したように 23a (t_R : 13.1 分) 及び 23b (t_R : 15.8 分) のピークが新たに観測された。23b は negative HRESIMS で m/z 389.1605 [$M-H$]⁻ (calcd. for $C_{22}H_{29}O_2S_2$, 389.1615) が観測されたことから、その分子式は $C_{22}H_{30}O_2S_2$ と推定された。このことから、23b は 2 分子の 23 が C-S 結合でそれぞれ開裂したのち、硫黄原子を有する分子同士でジスルフィド結合を形成した構造と予想された。23a は PDA クロマトグラム上でピークが観測されたものの、MS クロマトグラム上ではピークが観測されなかったため、その構造を予想することができなかった。

D. 結論

本研究では世界的に広く使用されている安定剤 35 種を対象に、紫外線照射による分解等の有無を確認した。その結果、7 物質は PDA クロマトグラム上、19 物質は MS クロマトグラム上で新たな物質の生成が観測された。さらに、PDA クロマトグラム上で新たなピークが認められた 7 物質について、マススペクトルを用いて新たに生成した物

質の構造を予想した。その結果、一部の生成物について構造を予想することができ、紫外線により 2,4-di-*tert*-butylphenoxy 基または 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl 基の脱離、二量化、酸化、ジスルフィド化、置換基の移動等の変化が起こることが示唆された。今後は本研究で検出された物質の構造を決定するために、核磁気共鳴装置などを用いた詳細な構造解析を行う予定である。

E. 参考文献

- 1) 原納靖子, 星野乙松, 浮田忠之進: 大豆油中に添加した BHT の紫外線による分解について, 衛生化学, **13**, 197-201 (1967)
- 2) 令和 2 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・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究 総括・分担研究報告書, p 58-68 (2021)
- 3) 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・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究 総括・分担研究報告書, p 77-102 (2022)
- 4) 令和 4 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・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究 総括・分担研究報告書, p 38-54 (2023)
- 5) 令和 5 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・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究 総括・分担研究報告書, p 57-64 (2024)

表 1 本研究に用いた安定剤リストとその溶解溶媒

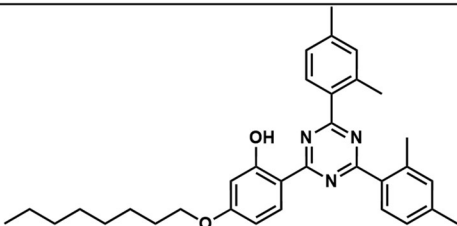
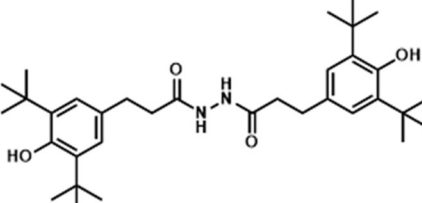
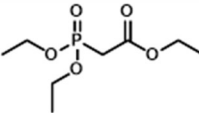
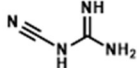
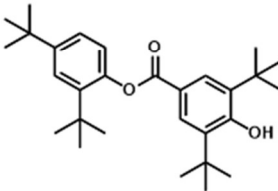
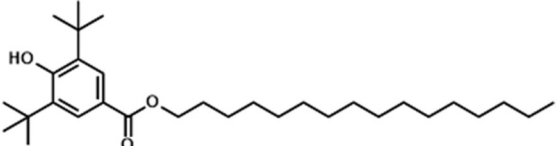
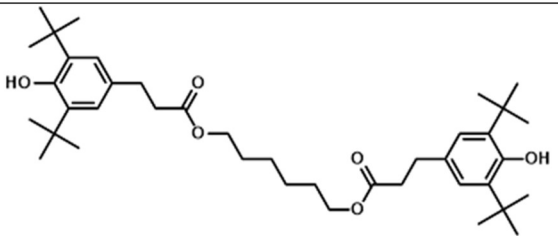
Comp. No. PL Serial No. CAS RN [®] Manufacturer	Structure Product name or Compound name	Solvent
1 (575) <u>2725-22-6</u> 東京化成	 UV-1164	HFIP
2 (574) <u>32687-78-8</u> AccuStandard	 Antioxidant 1024	MeOH
3 (232) <u>867-13-0</u> 東京化成	 NSC 13898	MeOH
4 (312) <u>461-58-5</u> 東京化成	 DICY	MeOH
5 (612) <u>4221-80-1</u> 富士フイルム和光純薬	 Tinuvin 120	HFIP
6 (613) <u>67845-93-6</u> Combi-Blocks	 UV Absorber 2908	HFIP
7 (617) <u>35074-77-2</u> AccuStandard	 Irganox 259	MeOH

表 1 (続き)

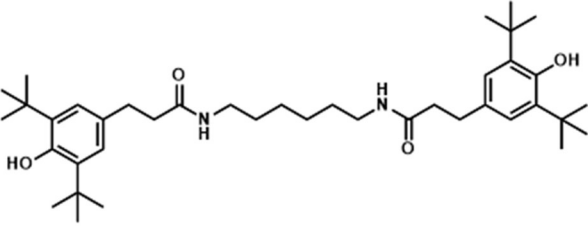
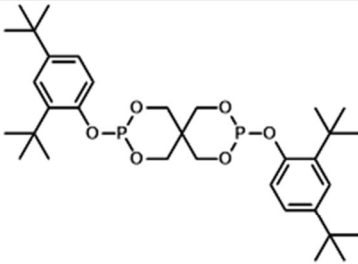
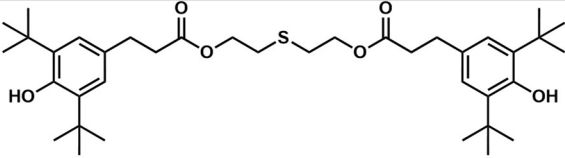
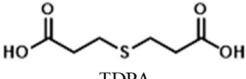
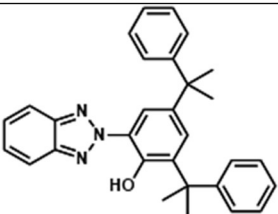
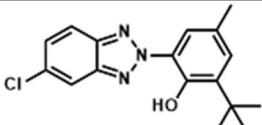
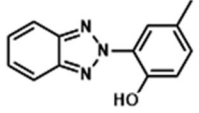
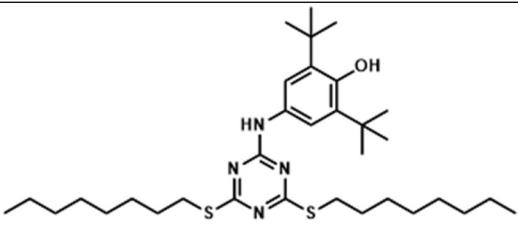
Comp. No. PL Serial No. CAS RN® Manufacturer	Structure Product name or Compound name	Solvent
8 (715) <u>23128-74-7</u> Combi-Blocks	 Antioxidant 1098	HFIP
9 (320) <u>26741-53-7</u> AccuStandard	 Ultrinox 626	HFIP
10 (589) <u>41484-35-9</u> 東京化成	 Antioxidant 1035	HFIP
11 (464) <u>111-17-1</u> 東京化成	 TDPA	MeOH
12 (726) <u>70321-86-7</u> Ciba-Geigy	 Tinuvin 234	DCM
13 (628) <u>3896-11-5</u> 東京化成	 UV Absorber 326	DCM
14 (635) <u>2440-22-4</u> 東京化成	 Drometrizole	DCM
15 (569) <u>991-84-4</u> Ciba-Geigy	 Antioxidant 565	DCM

表 1 (続き)

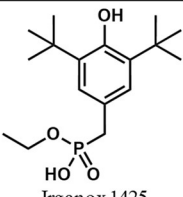
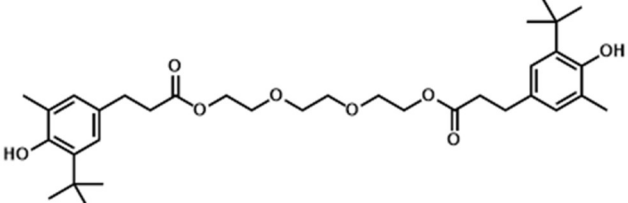
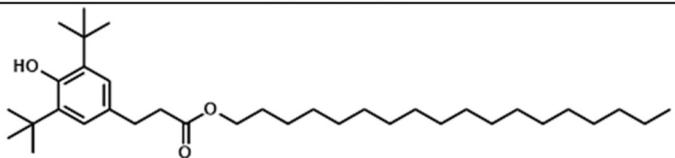
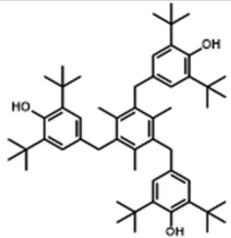
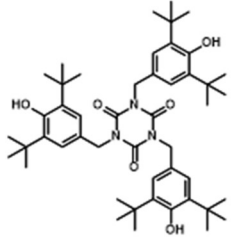
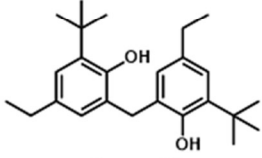
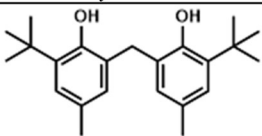
Comp. No. PL Serial No. CAS RN® Manufacturer	Structure Product name or Compound name	Solvent
16 (620) 65140-91-2 Ciba-Geigy	 Irganox 1425	H ₂ O
17 (629) 36443-68-2 Ciba-Geigy	 Antioxidant 245	DCM
18 (618) 2082-79-3 東京化成	 Antioxidant 1076	DCM
19 (531) 1709-70-2 Aldrich	 Antioxidant 1330	DCM
20 (80) 27676-62-6 Ciba-Geigy	 Antioxidant 3114	DCM
21 (778) 88-24-4 東京化成	 Cyanox 425	DCM
22 (788) 119-47-1 東京化成	 Antioxidant 2246	DCM

表 1 (続き)

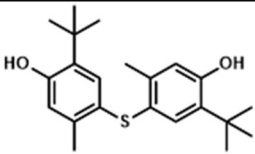
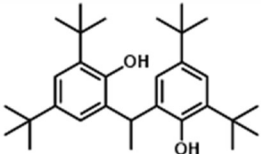
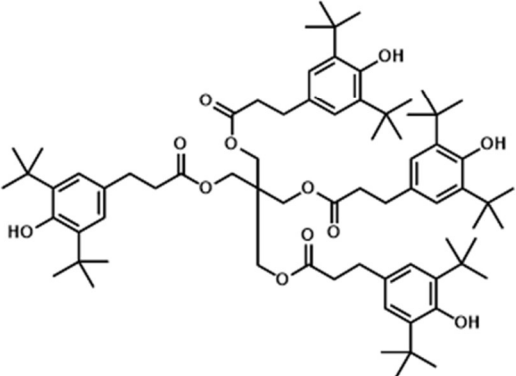
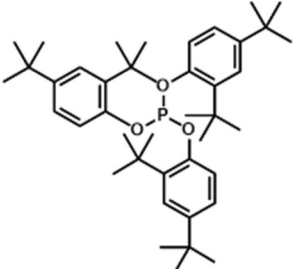
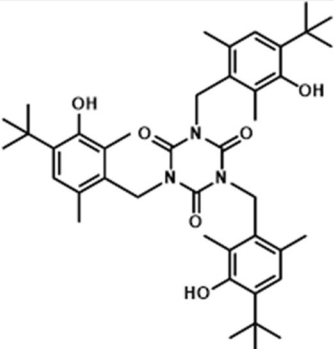
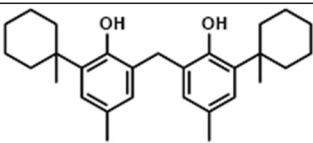
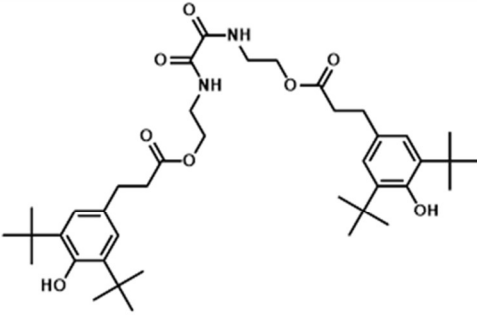
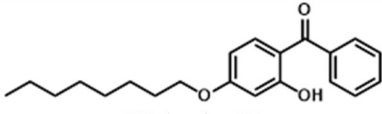
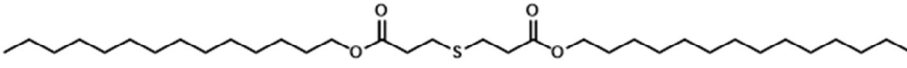
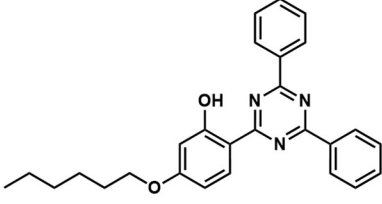
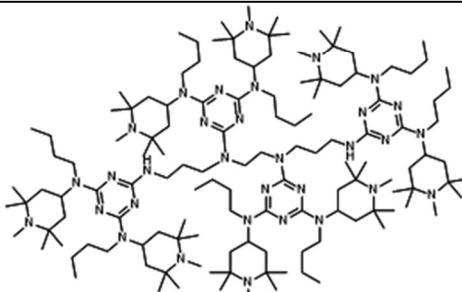
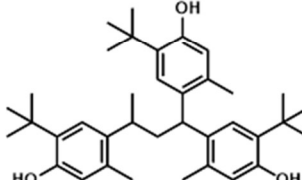
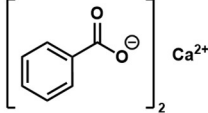
Comp. No. PL Serial No. CAS RN® Manufacturer	Structure Product name or Compound name	Solvent
23 (467) 96-69-5 東京化成	 Santonox	DCM
24 (93) 35958-30-6 Aldrich	 Antioxidant 308	DCM
25 (473) 6683-19-8 東京化成	 Antioxidant 1010	DCM
26 (50) 31570-04-4 Ciba-Geigy	 Antioxidant 168	DCM
27 (81) 40601-76-1 SIGMA	 Antioxidant 1790	DCM
28 (786) 77-62-3 東京化成	 Lowinox WSP	DCM

表 1 (続き)

Comp. No. PL Serial No. CAS RN® Manufacturer	Structure Product name or Compound name	Solvent
29 (588) <u>70331-94-1</u> 白石カルシウム	 Antioxidant MD-697	DCM
30 (611) <u>1843-05-6</u> 東京化成	 UV absorber 531	DCM
31 (465) <u>16545-54-3</u> 東京化成	 DMTDP	DCM
32 (360) <u>147315-50-2</u> Toront	 UV-1577	DCM
33 (472) <u>106990-43-6</u> Toront	 Chimassorb 119	DCM
34 (520) <u>1843-03-4</u> SIGMA	 Antioxidant CA	DCM
35 (67) <u>2090-05-3</u> 富士フィルム和光純薬	 Calcium benzoate	H ₂ O

HFIP : 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール、MeOH : メタノール、
DCM : ジクロロメタン、H₂O : 水

表 2 LC-MS の測定条件

<u>LC conditions</u>	
Column temp.	35°C
Flow rate	0.2 mL/min.
Injection volume	2 µL
Detector	PDA and MS
<u>Column</u>	
AQUITY UPLC [®] HSS C18	
(2.1 × 100 mm, 1.8 µm, Waters, USA)	
<u>Mobile phase</u>	
Solvent A	H ₂ O/formic acid/1 mol/L ammonium formate (99.4/0.5/0.1, v/v/v)
Solvent B	ACN/formic acid (99.5/0.5, v/v)
Gradient system	20% B (0 min)
	20-100% B (15 min, Linear)
	100% B (15, 25, 35, or 40 min)
	20% B (5 min)
<u>PDA condition</u>	
Wave length	210-400 nm
<u>MS conditions</u>	
Capillary voltage	3.0 kV
Cone voltage	30 V
Source temp.	150°C
Desolvation temp.	500°C
Desolvation flow	1000 L/h
Cone flow	50 L/h
Ionization mode	ESI (+) and (-)
Acquisition type	SCAN (<i>m/z</i> 50-800, 100-800, or 300-1200) for Xevo TQ-S cronos
	MS ^E (<i>m/z</i> 50-1000, collision 20-30 V) for Xevo G2-XS QTof

表 3 安定剤の UV 照射により認められた変化のまとめ

変化の有無	物質数	化合物番号
PDA 及び MS クロマトグラムで変化あり	7	2, 5, 9, 10, 15, 16, 23
MS クロマトグラムのみで変化あり	19	3, 7, 8, 11, 17*, 18*, 19–22, 24–26, 27*, 28, 29, 31, 33*, 34*
変化なし	8	1, 6, 12–14, 30, 32, 35
検出不可	1	4

* : マススペクトルの解析が不可能であった物質

表 4 PDA クロマトグラムで生成が認められた物質の一覧

Compound (Monoisotopic mass) t_R (min.)	Compound (t_R (min.)) m/z (positive ESI-MS) ^a m/z (negative ESI-MS) ^a					
2 (552.3927) 12.9	2a (12.0) - -	2b (12.9) 209.2 -				
5 (438.3134) 19.0	5a (10.8) 251.2 249.4	5b (14.9) 383.3 381.4	5c (16.8) - 399.3	5d (17.0) - 353.5	5e (17.8) 383.3 381.4	5f (20.9) 439.4 437.2
9 (604.3083) 22.5	9a (14.1) ^b 599.1, 616.1 643.3	9b (14.3) - 297.3	9c (17.0) - 353.5			
10 (642.3954) 17.9	10a (14.5) 548.3 529.3					
15 (588.3896) 31.4	15a (8.2) 257.1 -	15b (14.9) 262.3 -	15c (15.2) 461.3 -	15d (18.5) 445.4 -	15e (20.1) 385.3 -	15f (21.5) 605.6 -
16 (328.1804) 10.6	16a (9.7) 329.2 327.3					
23 (358.1967) 14.5	23a (13.1) - -	23b (15.8) 390.1, 445.2 389.3, 435.3				

^a : Xevo TQ-S cronos (分解等確認用) で測定した値^b : 遮光で 16 時間静置後においても検出

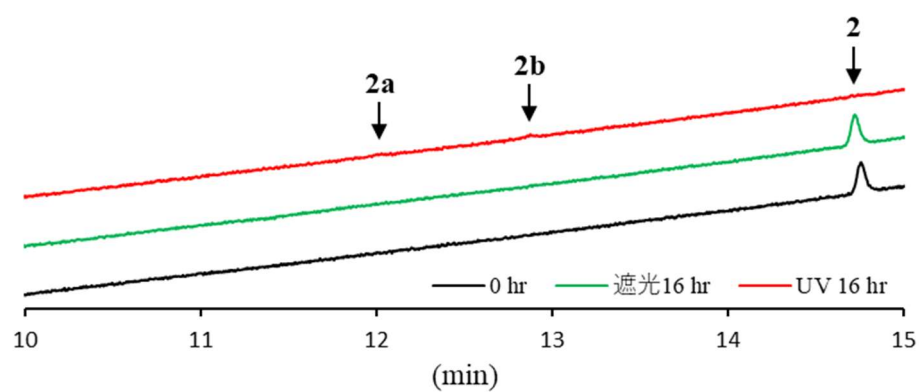


図 1 物質 **2** の UV 照射及び非照射時の PDA クロマトグラム

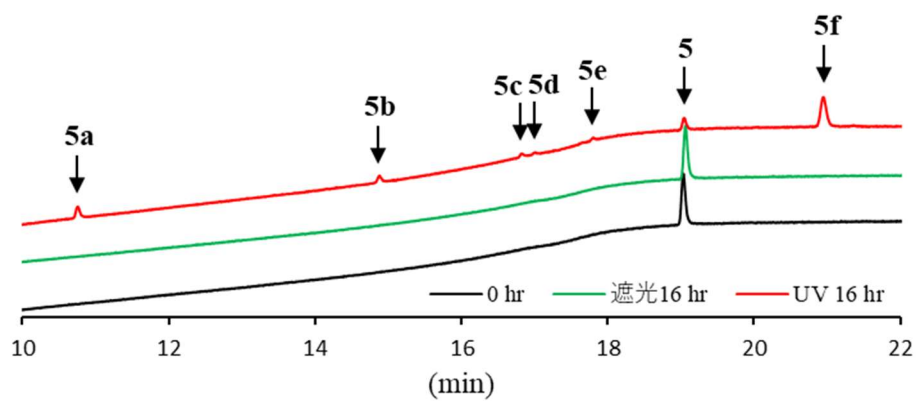


図 2 物質 **5** の UV 照射及び非照射時の PDA クロマトグラム

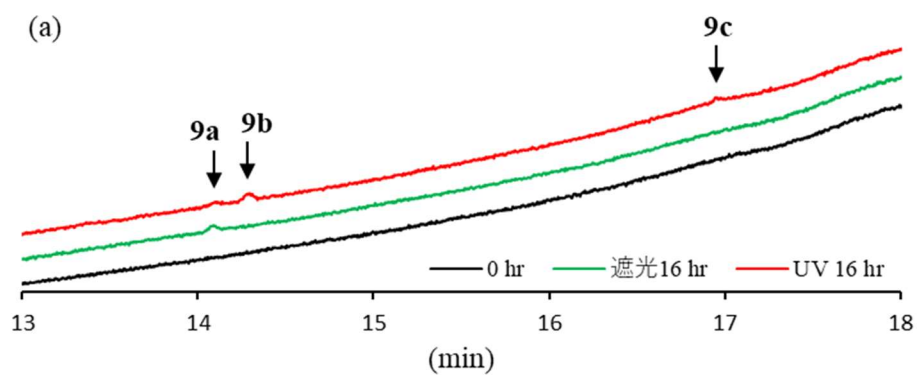


図 3-1 物質 9 の UV 照射及び非照射時の PDA クロマトグラム
(a) 13-18 分の PDA クロマトグラム

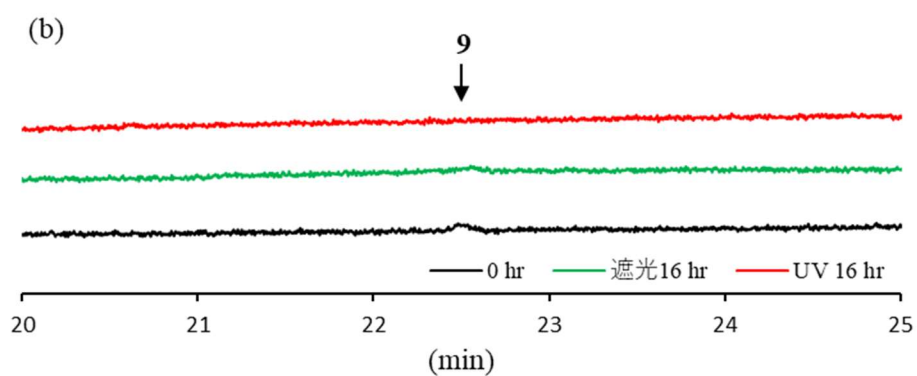


図 3-2 物質 9 の UV 照射及び非照射時の PDA クロマトグラム
(b) 20-25 分の PDA クロマトグラム

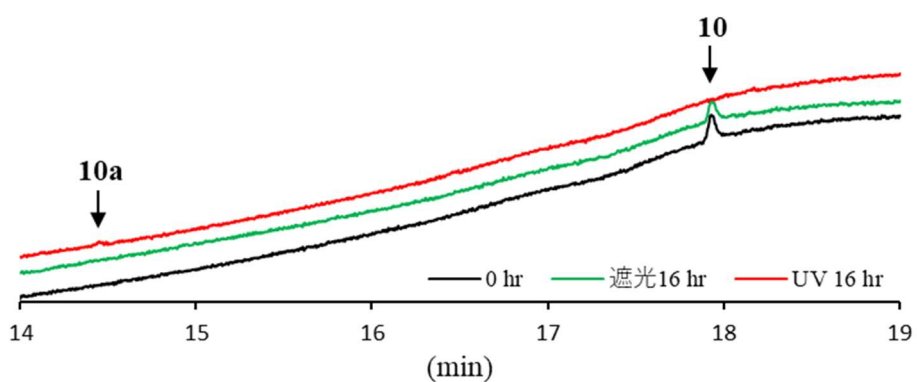


図 4 物質 10 の UV 照射及び非照射時の PDA クロマトグラム

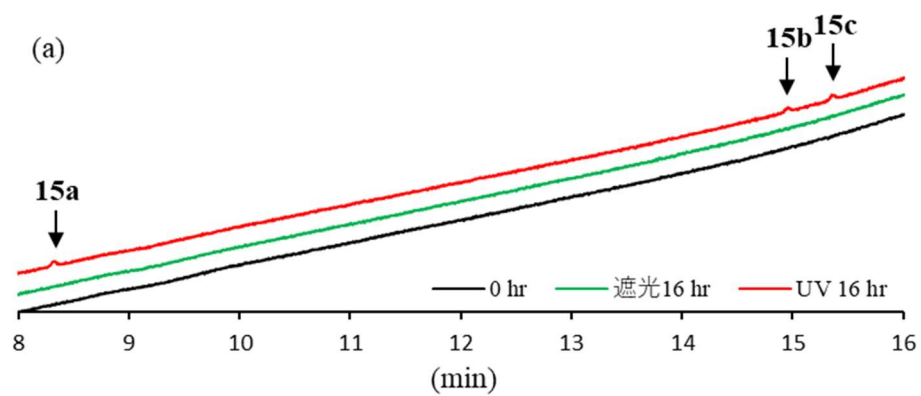


図 5-1 物質 **15** の UV 照射及び非照射時の PDA クロマトグラム
(a) 8-16 分の PDA クロマトグラム

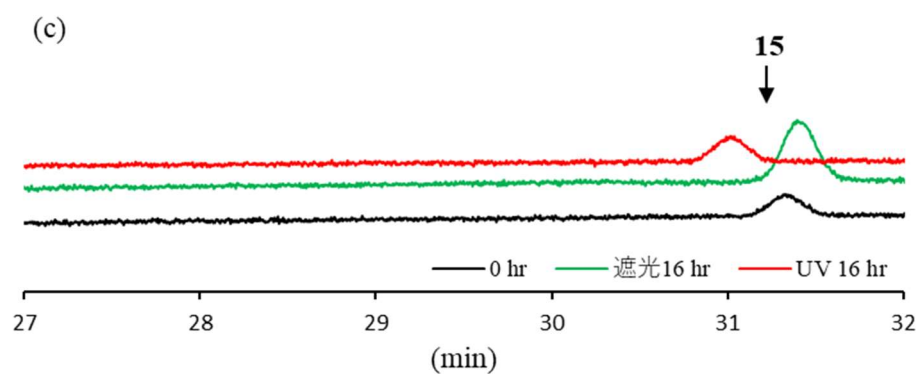
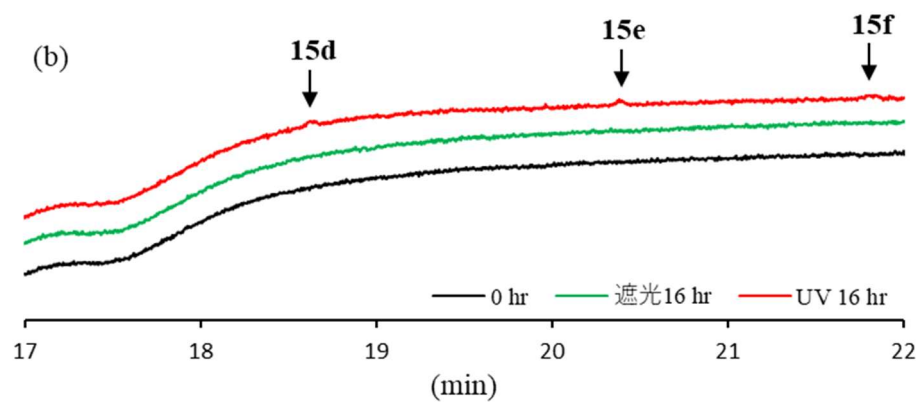


図 5-2 物質 **15** の UV 照射及び非照射時の PDA クロマトグラム
(b) 17-22 分の PDA クロマトグラム、(c) 27-32 分の PDA クロマトグラム

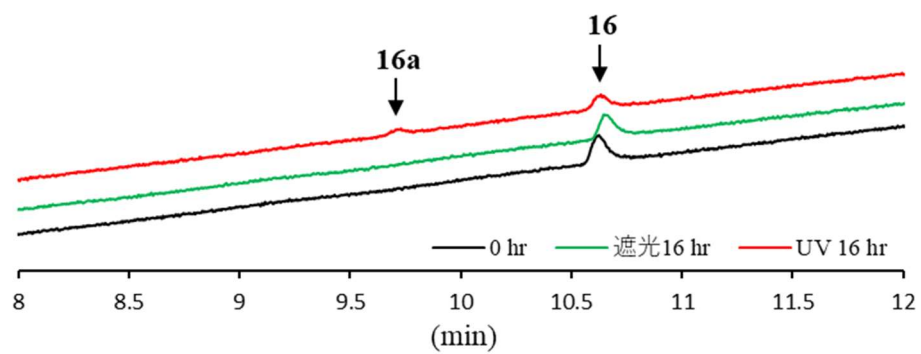


図 6 物質 **16** の UV 照射及び非照射時の PDA クロマトグラム

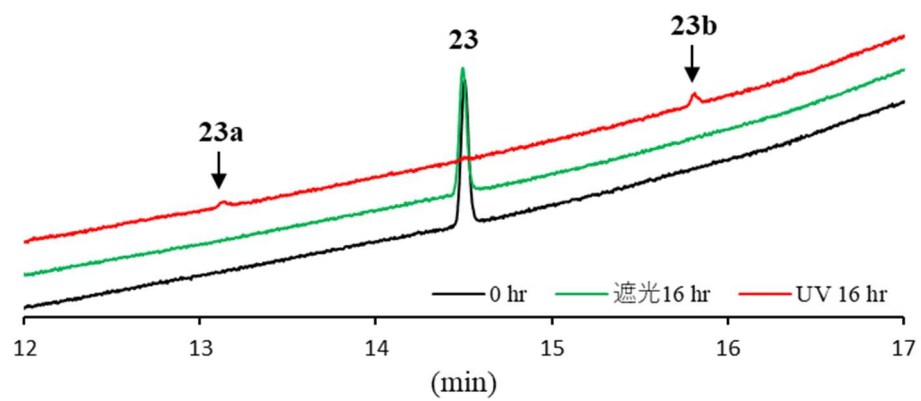


図 7 物質 **23** の UV 照射及び非照射時の PDA クロマトグラム