

食品汚染物としての可塑剤の 一斉分析法のフィルム包装食品への適用と 市販食品中の可塑剤レベル

中村好志* 大畑太嘉栄* 辻井晴美*
伊藤誉志男** 辰濃隆*** 富田勲*

Application of the Simultaneous Analytical Method for
Plasticizers as Food Contaminants to the Film-Packed Foods and
the Plasticizer Levels in the Commercial Foods

Yoshiyuki NAKAMURA*, Takae OOHATA*, Harumi TSUJII*,
Yoshio ITO**, Takashi TATSUNO***, Isao TOMITA*

The application of simultaneous analytical method using gas-liquid chromatograph equipped with flame-ionization detector, which was confirmed for the qualitative and quantitative determination of plasticizers as food contaminants, to the film-packed foods was examined. The levels of plasticizers in 17 kinds of commercial foods were determined by the above method in which the sample solution was prepared by solvent extraction, solvent-solvent partitioning, and cleanup with florisisil-column chromatography.

The preparation of sample solution and the gas chromatographic analyses of the plasticizers were conducted without any trouble in all foods. One or two of hexyl octyl decyl adipate, heptyl nonyl adipate and isononyl adipate were detected in the 9 daily foods, which were wrapped with cling films. Dibutyl sebacate and *O*-acetyl tributyl citrate were found in 2 processed cheeses, one ham and 2 pork sausages. The levels of plasticizers in the foods were from less than detection limits to several 10s $\mu\text{g/g}$ orders. Their levels were high in the fatty foodstuffs as deep-fried foods and potato salad. Those levels were not higher than those of foreign countries, though the type of plasticizers were different.

Keywords: Plasticizers, Adipate esters, Sebacate esters, *O*-acetyl tributyl citrate, Food contaminants

食品汚染物としてのプラスチック可塑剤の定性・定量を目的として確立された水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフィーを用いた一斉分析法のフィルム包装食品への適用を検討した。

市販の惣菜、チーズ、ハム等の17品目の食品について、溶剤抽出、液々分配およびフロリジルカラムクリーンアップによりガスクロマトグラフ用の試験溶液を調製して、前述の方法で可塑剤の定性・定量を行った。いずれの食品においても、上記の方法で、試験溶液の調製およびガスクロマトグラフ分析に支障は見られなかった。クリングフィルムで包装された惣菜の9食品からアジピン酸ヘキシル オクチル デシル、アジピン酸ヘプチル ノニルおよびアジピン酸ジイソノニルのうちの1または2種の可塑剤が検出された。フィルム包装のチーズとハムの5品目からはセバシン酸ジブチルと*O*-アセチルクエン酸トリブチルが検出された。検出量は検出限界以下～数十 $\mu\text{g/g}$ のレベルで、油性食品の揚げ物、ポテトサラダ等で高値であった。これらの食品中の検出量は、検出された可塑剤の種類が異なるが、諸外国のそれより高いものではなかった。

キーワード: 可塑剤、アジピン酸エステル類、セバシン酸エステル類、*O*-アセチルクエン酸トリブチル、食品汚染物

* 静岡県立大学薬学部(〒422 静岡県静岡市谷田52-1): School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka, 52-1, Yada, Shizuoka-shi, Shizuoka, 422 ** 国立衛生試験所大阪支所(〒540 大阪府大阪市中央区法円坂1-1-43): National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch, 1-1-43, Hoenzaka, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka, 540 *** (社)日本食品衛生協会食品衛生研究所(〒150 東京都渋谷区神宮前2-6-1): Japan Food Hygiene Association, Institute of Food Hygienic Science, 2-6-1, Jingumae, Shibuya-ku, Tokyo, 150

1. 緒言

食品の容器・包装に用いられるプラスチックの可塑剤は、わが国では1970年代のはじめまで、フタル酸エステルが使われていた¹⁾。しかし、発がん性が報告されて問題化したのを契機に、一旦、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート (DEHA) に転換がはかられ、その後、DEHA も同様な問題から使用が中止された。現在では、2-エチルヘキシル基を含まないアジピン酸エステル、セバシン酸エステル、*O*-アセチルクエン酸トリブチル (ATBC)、グリセロールジアセチルラウロイル (DALG) などが使用されている。

従って、現在は輸入品の場合を除いて、フタル酸系可塑剤や DEHA は国産の容器・包装に用いられることはない。可塑剤はポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等に柔軟性を持たせる目的で 20% (w/w) 前後添加されており¹⁾、脂溶性であることから油脂類に溶け易く、油性食品とフィルムが直接接触する場合、かなりの量が食品に移行し、異臭の原因となることもある^{2)~4)}。この代表的な例はスーパーマーケット等での小分け包装、簡易包装材としての需要が極めて多いクリングフィルムである。

これら可塑剤の食品汚染物としての分析法は、フタル酸エステルに関しては食品、環境試料等に適用できる方法¹⁾ が確立されているが、現在、特に食品用のフィルム包装材に繁用されている可塑剤に適用できる一斉分析法は見あたらない。著者らは先にフタル酸エステルも含めた可塑剤全般に適用できる分析法を検討し、一斉分析法を確立した⁵⁾。今回、この方法のフィルム包装材に接触した市販食品

への適用とその食品中の可塑剤量について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

平成3年9月から4年12月にかけて静岡、清水、藤枝市内の小売店で購入した。トレーに入れ、クリングフィルムで包装された惣菜12点とフィルム包装されたプロセスチーズ2点、魚肉ハム1点、ポークソーセージ2点の合計17品目を試料とした。食品部分は全部を細切均一化して、その一定量を試験に供した。また、包装に用いられていたフィルムについても約1cm²を切り取り、ヘキサンに浸して溶出された可塑剤の定性試験をガスクロマトグラフィーで行った。

2.2 試薬

試薬、溶媒類および水はすべて既報⁶⁾ に準じたが、あらかじめガスクロマトグラム上で分析に支障がないことを確かめて用いることが必要である。

可塑剤標準品および可塑剤標準溶液調製法：すべて既報に準じた。

2.3 装置および器具

ガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ・マススペクトログラフ、ガラス器具、フロリジルカラム：すべて既報に準じた。

2.4 試験溶液調製法

概略を Fig. 1 に示した。食品の採取量は既報では 50g を標準としているが、可能な限り包装単位の全量を採取して本調製法を行い、

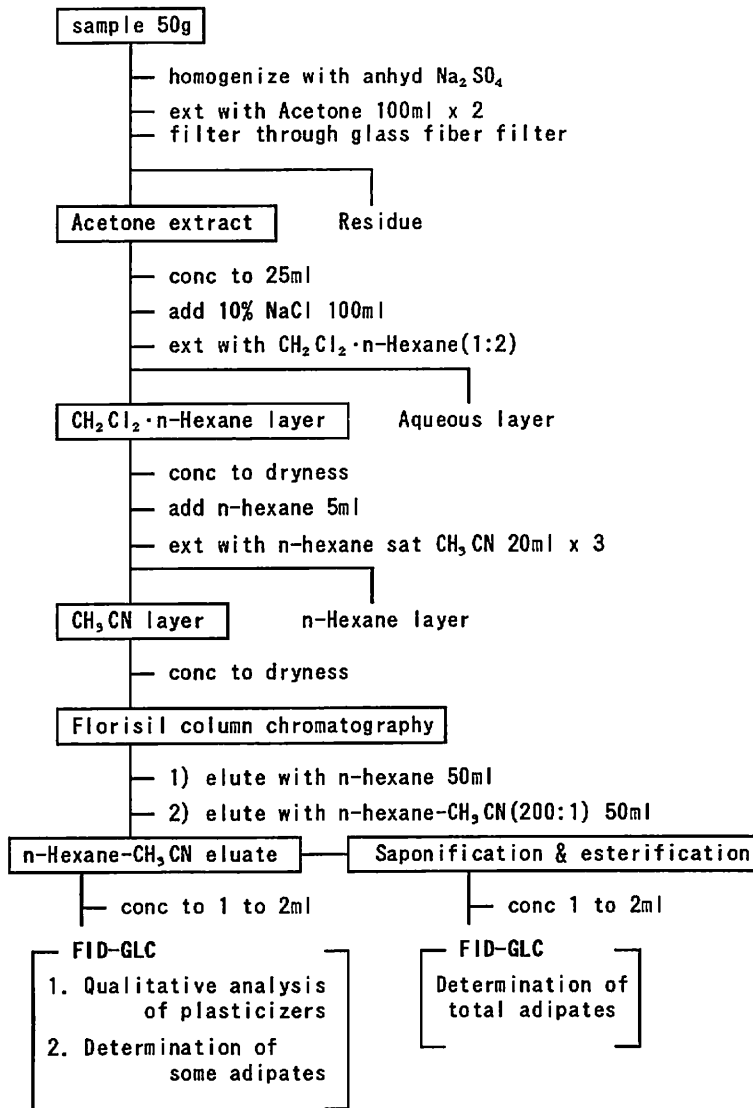


Fig. 1 Simultaneous analysis procedure for the determination of plasticizers as food-contaminants

試料採取部位による検出値の変動を避けるようにした。操作の詳細は既報に準じた。

2.5 ガスクロマトグラフ法による定性・定量

概略はFig. 1を参照。操作の詳細は既報に準じた。今回は、Fig. 2に示した条件下、25～30分間で分離、溶出される単一ピークから

なる11種、複数ピークからなる4種、合計15種の可塑剤（可塑剤の名称と略記名および相対保持時間をまとめてTable 1に示した）を対象に定性・定量を行った。なお、今回行ったGLC条件で、検出限界は1～10ng、定量限界は0.025～0.25 μg/gであった。また、主要可塑剤の回収率は60～93%であった。

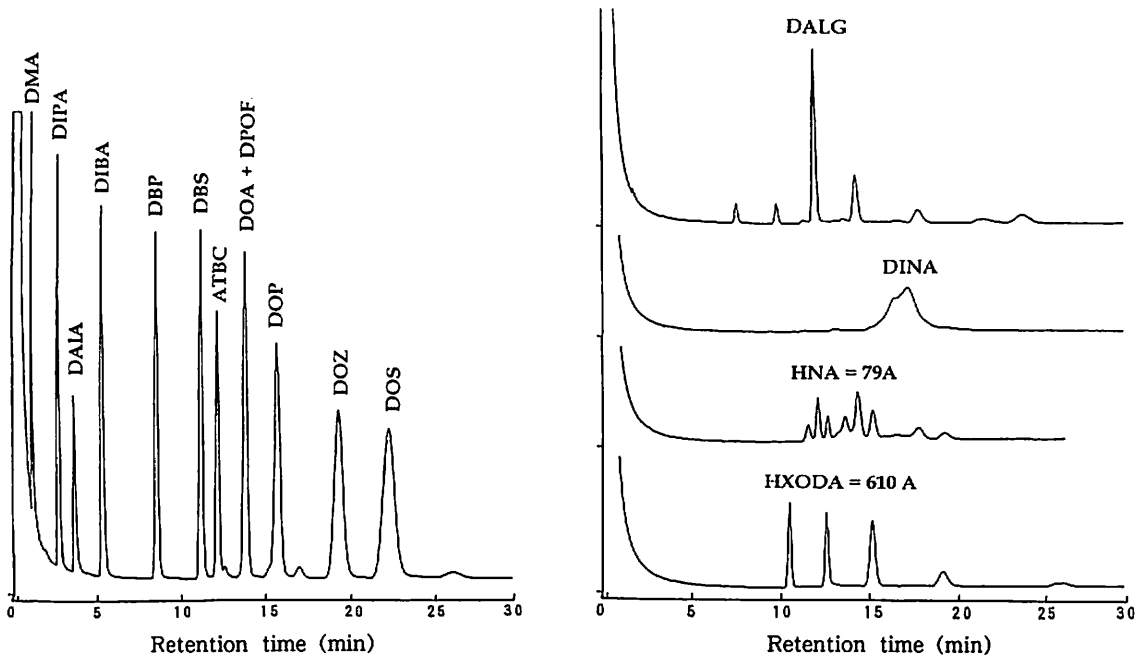


Fig. 2 Gas chromatograms of standard plasticizers

Gas chromatography conditions: Shimadzu Model 4CM (FID), 2% silicon on Uniport HP, 60-80 mesh (i.d.: 3mm, length 150cm). Temp.: Column 120-140°C → 220-240°C (8°C/min), Injection port and detector oven: 280°C, Flow rate of carrier gas: N₂ (30-50ml/min)

3. 結果・考察

3.1 試験溶液調製とガスクロマトグラフ法による定性・定量法

惣菜12点とプロセスチーズ2点、魚肉ハム1点およびポークソーセージ2点の合計17品目の試験溶液調製において、液々分配の際、分離が速やかに行われず、30分程度の時間を必要とする食品があった。フロリジルカラムによるクリーンアップの前の段階で、抽出物量が1g未満の食品（食品採取量50gに換算して）は惣菜の煮豆のみであった。フロリジルカラムによるクリーンアップによってガスクロマトグラフ分析上妨害となるようなものが効率的に除去されることが明らかになった。

今回検出された単一組成の可塑剤はDBSとATBCの2種類のみで、ガスクロマトグラフィーによる定性・定量およびGC/MSによる確認も容易であった。一方、複数の成分から構成されている可塑剤はHXODA (610 A)、HNA (79A) およびDINAが検出された。いずれも、標準品とのパターンが一致することで定性的な判別が可能であった。また、それらの定量はブロードなピークとして検出されるDINAの場合を除き、610Aと79Aは分離が十分でしかも、妨害ピークが認められない2~4本の主要ピークを用いて個別定量が可能であった。今回は、610Aの定量値のみを求めた。サンドイッチの場合は検出された610Aのピークが小さく、また、79Aと一部重なり判別が困難であったので、個別定量がで

Table 1 Main plasticizers and its relative retention times

Japanese Name	English Name	Abbr.	Rel. Rt.
アジピン酸ジメチル	Dimethyl adipate	DMA	0.37
アジピン酸ジイソプロピル	Diisopropyl adipate	DIPA	0.77
アジピン酸ジアリル	Diallyl adipate	DAIA*	1.00
アジピン酸ジイソブチル	Diisobutyl adipate	DIBA	1.42
フタル酸ジイソブチル	Diisobutyl phthalate	DIBP	1.92
フタル酸ジブチル	Dibutyl phthalate	DBP	2.23
セバシン酸ジブチル	Dibutyl sebacate	DBS	2.90
O-アセチルクエン酸トリブチル	O-Acetyl tributyl citrate	ATBC	3.15
グリセロールジアセチル ラウロイル	Diacyl lauroyl glycerol	DALG	3.21
リン酸ジフェニル オクチル	Diphenyl octyl phosphate	DPOF	3.55
(リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル)	(Diphenyl-2-ethylhexyl phosphate)	[DPEHP]	
アジピン酸ジオクチル	Diocetyl adipate	DOA	3.56
(アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル)	(Di-2-ethylhexyl adipate)	[DEHA]	
フタル酸ジオクチル	(Diocetyl phthalate)	DOP	4.02
(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)	(Di-2-ethylhexyl phthalate)	[DEHP]	
アゼライン酸ジオクチル	Diocetyl azelate	DOZ	4.92
(アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル)	(Di-2-ethylhexyl azelate)	[DEHZ]	
セバシン酸ジオクチル	Diocetyl sebacate	DOS	5.66
(セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル)	(Di-2-ethylhexyl sebacate)	[DEHS]	
アジピン酸ヘキシル オクチル デシル	Hexyl octyl decyl adipate	HXODA	2.84, 3.39
[アジピン酸 6, 10 アルキル]	[6, 10-n-alkyl adipate]	(610A)	4.06, 5.11
			6.93
アジピン酸ヘプチル ノニル	Heptyl nonyl adipate	HNA	3.11, 3.25
[アジピン酸 7, 9 アルキル]	[7, 9 alkyl adipate]	(79A)	3.40, 3.65
			3.85, 4.07
			4.75, 5.13
アジピン酸ジイソノニル	Diisononyl adipate	DINA	4.38, 4.59

Abbr. : Abbreviations, authorized in ISO 1043. Rel. Rt. : Relative retention time.

[] : Usage name, but not authorized in ISO 1043.

*Not applicable in ISO 1043.

※ Tricresyl phosphate (TCF) is detected as close three peaks between DOP and DOZ.

きなかった。DINAが検出された場合、キャピラリーカラムを用いても20本以上の多数のピークが検出され、仮に良好な分離条件を見いだしたとしても、個別定量に持っていくことは実用的でない判断した。アジピン酸

エステル類の3種はGC/MSでトータルイオンクロマトグラムとアジピン酸エステル類の特徴あるフラグメントイオン ($m/z = 129$) のマスフラグメントグラムとが一致することから、いずれのピークもアジピン酸のエステ

ルであることが確認された。

今回、分析に供した食品では、DINAが6品目から検出され、しかも、2剤混合の使用例であったので、アジピン酸エステルを一旦、加水分解した後、アジピン酸ジイソプロピルとして定量し、総アジピン酸として数値化した。以上のことから、今回用いた可塑剤一斉分析法は汚染物分析法として食品に十分適用できるものであることが明らかになった。

3.2 市販包装食品中の可塑剤レベル

クリングフィルムで包装された惣菜12点とフィルム包装されたプロセスチーズ2点、魚肉ハム1点、ポークソーセージ2点の合計17品目の試料について、食品中の可塑剤量を調査した (Table 2)。また、食品中およびフ

ィルム中の可塑剤の代表的なガスクロマトグラムを Fig. 3、4 に示した。

クリングフィルムで包装された惣菜12点の場合、フィルムからは全てに1~2種の可塑剤が検出されたが、食品は9点から検出され、煮豆の3点からは検出限界以下であった。検出量は数十 $\mu\text{g/g}$ のレベルで、油脂分を多く含む食品である揚げ物、ポテトサラダにおいて高値の可塑剤が検出された。ポテトサラダ、サンドイッチで検出量が高かったのは、素材として使われているマヨネーズが原因となっていることが考えられた。油脂含量の低いいんげん豆 (煮豆) は、フィルムに610A、DINA、79A の存在が認められたにもかかわらず、食品からは検出されなかった。アジピン酸エステル系可塑剤の場合、平山ら³⁾ は野

Table 2 Levels of plasticizers in commercial foods

Commercial Foods	Plasticizers Detected		Levels of Plasticizers in Foods ($\mu\text{g/g}$)			
	In Films	In Foods	Total Adipate	610A	ATBC	DBS
Boiled fish paste, "Hampen"	610A, DINA	610A, DINA	3.6	38.4	ND	ND
"Gobomaki"	610A, DINA	610A, DINA	16.1	34.4	ND	ND
Boiled beans, "Nimame"	610A, DINA	ND	—	ND	ND	ND
"Ingenmame"	610A, DINA	ND	—	ND	ND	ND
"Rakkatukudanimame"	79A, DINA	ND	—	ND	ND	ND
Potato salad	610A	610A	18.1	84.1	ND	ND
Sandwich	610A, 79A	610A, 79A	22.8	**	ND	ND
Hot dog	610A, DINA	610A, DINA	16.3	43.6	ND	ND
Meat croquette	610A, DINA	610A, DINA	15.0	23.5	ND	ND
Deep-fried food, "Torikaraage"	79A, DINA	79A, DINA	14.4	ND	ND	ND
"Agegyoza"	610A, DINA	610A, DINA	19.2	58.5	ND	ND
"Isobeage"	610A	610A	24.8	72.0	ND	ND
Processed cheese (1)	DBS, ATBC	DBS, ATBC	—	ND	13.8	5.7
(2)	DBS, ATBC	DBS, ATBC	—	ND	7.9	37.0
Pork sausage (1)	DBS, ATBC	DBS, ATBC	—	ND	6.9	4.9
(2)	DBS, ATBC	DBS, ATBC	—	ND	1.3	27.1
Fish product ; quasi ham	DBS, ATBC	DBS, ATBC	—	ND	12.1	1.6

ND : Not detected (less than $0.1 \mu\text{g/g}$), — : Not Applicable
* expressed as an amount of adipic acid. ** Not quantificationable.

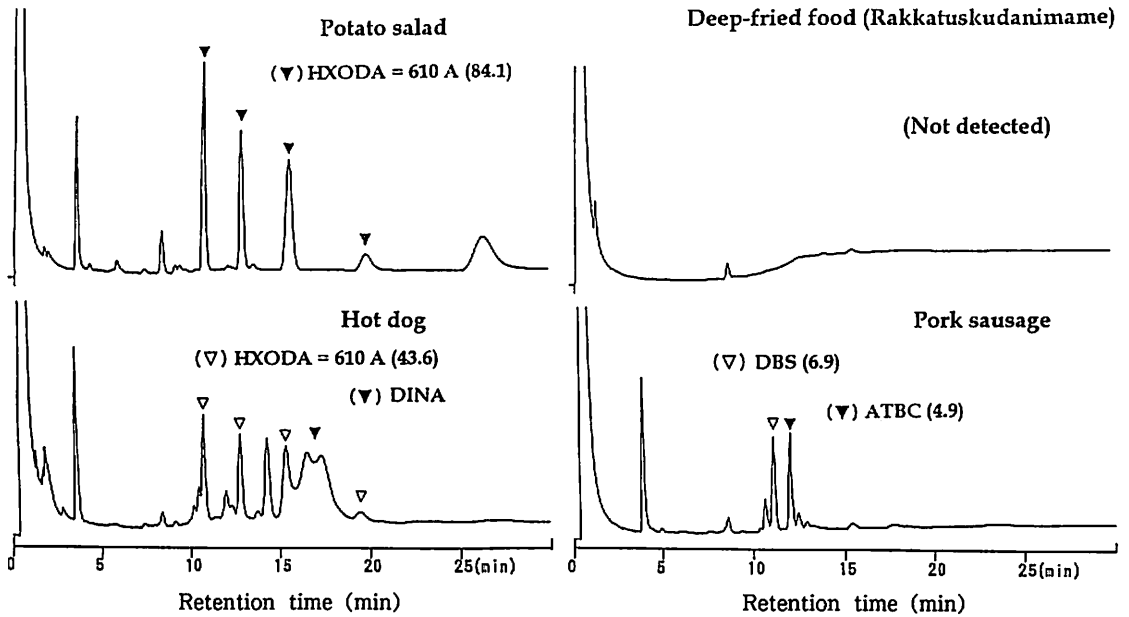


Fig. 3 Typical gas chromatograms of plasticizers on commercial foods
 Gas chromatography conditions were same as Fig. 1 Figures in parentheses were levels ($\mu\text{g/g}$) of plasticizers detected in foods.

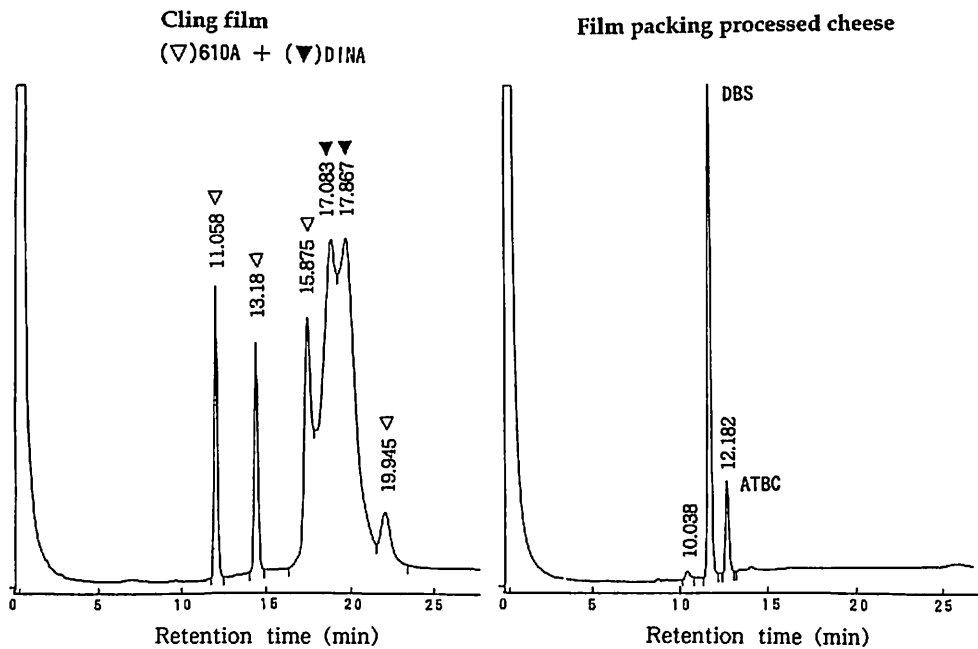


Fig. 4 Typical gas chromatograms of plasticizers in food packaging films
 Gas chromatography conditions were same as Fig. 1.

菜との接触で可塑剤が分解されることがあると報告している。この反応は酵素的に起こると考えられており、煮豆で可塑剤が検出限界以下であったことと関連性はないと考えられた。また、今回試験に供した試料はいずれも加工食品であるので、食品中の可塑剤が前述のような分解を受ける可能性は低いと考えられる。610Aのみが検出された磯辺揚げにおいて、610A量とイソプロピル化して求めたアジピン酸の定量値を比較すると、ほぼ定量的にイソプロピル化が行われていることが確認され、この方法がアジピン酸エステルの総量の定量法として有効であることが示された。ただ、黒はんぺんの場合のように個別の値と総量値に食い違いが見られた場合もあった。この原因は未解明であるので、数値の取扱いには慎重な吟味が必要であろう。エステル化により、油性食品中にはアジピン酸として14.4~24.8 $\mu\text{g/g}$ の可塑剤が検出された。これらの試料からの油脂抽出量は $\pm 10\%$ 以上の差はないことから、この可塑剤の移行量の違いは、食品とフィルムとの接触面積、接触時間、フィルム中の可塑剤含量等が関係していると考えられる。従って、可塑剤の定量値を包装された食品全体の数値として表示する場合には、試料の採取にあたっては、食品のフィルム接触面で濃度が高く、距離が離れるに従って低くなる可能性を考慮したサンプリングが必要である。

フィルム包装されたプロセスチーズ2点、魚肉ハム1点、ポークソーセージ2点の合計5品目の試料は、いずれの場合も、DBSとATBCがフィルムおよび食品から検出された。検出量は惣菜の油性食品の場合より少なかった。

日本では、最近の10年間の報告によると、加工食品からフタル酸エステル以外の可塑剤として610A、DINA、79A、DBS、ATBCが検出された例が多い。まれに、DALGが検出されている。今回の調査結果も同様な結果であったが、DALGが検出された食品はなかった。また、食品のフィルム包装に使われている可塑剤は2種類の組み合わせが多く、単独の場合は2例のみであった。以前の報告⁴⁾にみられた3種類の混合使用例はなかった。2種混合の場合、DINAと610A、DINAと79A、DBSとATBCの組み合わせであった。今回、食品から1 $\mu\text{g/g}$ を越えるフタル酸エステル類は検出されなかったが、少量のDBPとDEHPは常時検出された。これは、食品用の容器包装以外の経路による汚染、または試験操作中の汚染によるものと考えられる。一方、フタル酸エステル以外の可塑剤はほとんどが容器・包装から移行したものと考えられるので、あらかじめ、食品の容器・包装材に含まれる可塑剤の種類を定性的に調べておくことにより、本試験を効率的に実施することができる。

5. 結 論

現在、食品から検出される可能性があるフタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、セバシン酸エステル類、ATBC等の可塑剤の一斉分析法を用いて、市販のクリングフィルムで包装された惣菜12点とフィルム包装されたプロセスチーズ2点、魚肉ハム1点、ポークソーセージ2点の合計17品目の試料について、食品中の可塑剤量を調査した。そのうち、惣菜の9食品から610A、79Aおよび

DINAのうちの1または2種類の可塑剤が検出されたが、煮豆の3点については検出限界以下であった。チーズ、ハムの5食品からはいずれもDBSとATBCが検出された。検出量は数十 $\mu\text{g/g}$ のレベルまでで、油脂分を多く含む食品の揚げ物、ポテトサラダ等で高値が見られた。これらの食品中の検出量は、検出される可塑剤の種類が異なっているが、国際的にも高値ではなかった。

謝 辞

本研究を行うにあたり工業用の可塑剤を御恵与頂いた各メーカーに謝意を表します。

<引用文献>

- 1) “衛生試験法・食品汚染物試験法・2、飲食物試験法・(9) フタル酸エステル” (日本薬学会編) p.612 (1990)
- 2) 加藤クニ、中岡正吉、伊藤和敏、食衛誌、25 (4), 317 (1984)
- 3) 平山クニ、中岡正吉、堀口佳哉、渡辺重信、衛生化学、37 (4), 251 (1991)
- 4) 佐藤憲一、渡辺悠二、吉田令子、風間成孔、都衛研年報、37、228 (1986)
- 5) 馬場二夫、細川守、山田明男、大阪市立環境科学研究所報告、50、61 (1988)
- 6) N. Harrison, Food Additive and Contaminants, 5, 493 (1988)
- 7) 塩ビ食品衛生協議会・技術参考資料 167号, p. 29 (1989)、169号, p.23 (1990)、177号, p. 1 (1991)、178号, p.1 (1991)
- 8) 中村好志、大畑太嘉栄、伊藤誉志男、辰濃隆、富田勲、食衛誌、投稿中

(原稿受付 1993年 8月31日)

(審査受理 1993年10月21日)