

食品包装用ラップフィルム中の添加剤の含有量調査

【食品衛生室】

林田博通

1 はじめに

食品の調理や保存に使用される食品包装用ラップフィルムには酸化防止剤や可塑剤等さまざまな目的のために多くの化学物質が添加されている。これらの添加剤やその分解物は使用条件によっては比較的容易に食品中に移行することが知られている。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾ 特に、ノニルフェノールは内分泌かく乱作用が疑われている。

ラップフィルムへの安全性に対する懸念があることから、塩化ビニル工業会は平成12年2月以降ノニルフェノールの生成しない添加剤に切り替えた。その後の追跡調査で大部分のラップフィルムは、ノニルフェノールが含有しない包装材に切り替わっていることが報告されているが、消費者の容器包装に対する不安は残っている。

これらの懸念を払拭するため市販ラップフィルムについて材質試験を実施した。その結果、すべてのラップフィルムに含有していないことが明らかとなった。

また、可塑剤（フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類）について調査し、フタル酸エステル類は検出されず、アジピン酸エステル類が検出された。それらの調査結果について報告する。

2 実験方法

1) 試料

試験試料一覧をTable 1に示す。

内訳はポリ塩化ビニル製10件（業務用3件、家庭用7件）ポリ塩化ビニリデン製6件（業務用3件、家庭用3件）、ポリエチレン製4件（業務用2件、家庭用2件）ポリメチルペンテン製1件（家庭用）合計21件

上記試料は平成16年6月から8月にかけて鳥取市内の容器包装卸及びスーパーマーケットで購入した。

2) 試薬

ノニルフェノール：和光純薬製

可塑剤（フタル酸エステル類12種（DMP、DEP、DBP、DnPP、DIBP、DPeP、DnHP、DHP、DEHP、DINP、BBP、DCHP）、アジピン酸エステル類4種（DEHA、DINA、DAA、DIPA））：和光純薬製

有機溶媒類（シクロヘキサン、2-プロパノール、アセトニトリル）：和光純薬製HPLC用

Table 1 List of wrapfilm sample

材質	用途	表示（添加剤）	耐熱温度	耐冷温度
PE	家庭用	なし		
PE	業務用	脂肪酸エステル（柔軟剤）	110	-60
PE	業務用			
PE、ナイロン	家庭用	脂肪酸誘導体（防曇剤）	160	-60
PMP	家庭用	ポリブテン-1（ポリオレフィン）	180	-30
PVC	家庭用	脂肪族多塩基酸エステル（柔軟剤） エポキシ化植物油（安定剤） カルシウム化合物（安定剤）	130	-60
PVC	家庭用	同上	130	-60
PVC	家庭用	同上	130	-60
PVC	家庭用	同上	130	-60
PVC	家庭用	同上	130	-60
PVC	家庭用	同上	130	-60
PVC	業務用	同上	130	-60
PVC	家庭用	同上	130	-60
PVC	業務用	同上	130	-60
PVC	業務用	同上	130	-60
PVDC	家庭用	脂肪酸誘導体（柔軟剤） エポキシ化植物油（安定剤）	140	-60
PVDC	家庭用	脂肪酸誘導体（柔軟剤） エポキシ化植物油（安定剤）	140	-60
PVDC	家庭用	脂肪酸誘導体（柔軟剤） エポキシ化植物油（安定剤）	140	-60
PVDC	業務用	脂肪酸誘導体（柔軟剤） エポキシ化植物油（安定剤）	140	-60
PVDC	業務用	脂肪酸誘導体（柔軟剤） エポキシ化植物油（安定剤）	140	-60
PVDC	業務用	脂肪酸誘導体（柔軟剤） エポキシ化植物油（安定剤）	140	-60

PVC：ポリ塩化ビニル PVDC：ポリ塩化ビニリデン PE：ポリエチレン PMP：ポリメチルペンテン

3) 装置

ガスクロマトグラフ/質量分析計

: パーキンエルマー社製ターボマス

高速液体クロマトグラフ

: 島津製作所製 LC-10

検出器: フォトダイオードアレイ検出器

4) GC/MS測定条件

カラム: キャピラリーカラムHP-5 (内径 0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 μm HewlettPackerd)

カラム温度: 50 (1min保持) - 10 /min (昇温) - 300 (4min保持)

注入口温度: 250

トランスファーライン温度: 250

イオン源温度: 250

キャリアーガス: ヘリウム 2.0ml/min

注入量: 1 μl

イオン化電圧: 70 eV

測定モード

検索用: SCAN (m/z 60~650)

定量用: SIM (m/z 107, 121, 149)

5) HPLC分析条件

分離カラム: GLサイエンス社製Inertsil ODS-3, 5 μm, 4.6mm id x 250mm

移動相: アセトニトリル - H₂O (80-20)

流量: 1 ml/min

カラム恒温槽温度: 40

検出器: フォトダイオード検出器 225nm

注入量: 20 μl

6) 材質試験¹⁾

カッターまたははさみで細切した試料0.5gに、シクロヘキサン-2-プロパノール(1:1)混液10mlを加え、37℃で一晩静置後、フィルターでろ過して抽出液とした。抽出液5.0mlを40℃の水浴上で窒素気流下約0.2mlまで濃縮し、50℃のアセトニトリルを5ml弱加えてできる限り溶解した。室温まで放冷した後、アセトニトリルを加え5.0mlとしその一部をメンブランフィルターでろ過して試験溶液とした。GC/MS-SCANによりノニルフェノールの検索を行い、含有が確認されればGC/MS-SIMにより定量する。

3 実験結果及び考察

1) ノニルフェノールの分析

(a) GC/MSによる定性・定量

ノニルフェノールは多くの異性体の混合物であり

GC/MSでは多数のピークを示す。標準品のGC/MSクロマトグラムをFig. 1に示す。サンプルからのクロマトと標準品のクロマトパターンは一致^{3),7)}しており、定量はこれらのピークから代表的ピークを選定する方法で行うことができる。

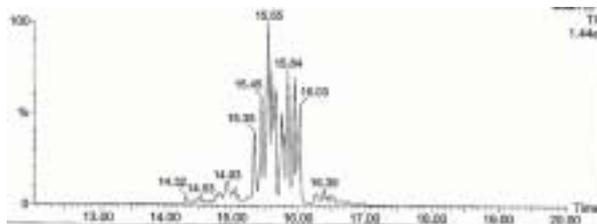


Fig. 1 GC/MS total ion chromatogram of standard nonylphenol

(b) HPLCによる定量

ノニルフェノールのLCクロマトグラムは1本のピークとして検出されるので、標準品による検量データで定量することができる。標準品のLCクロマトグラムをFig. 2に示す。

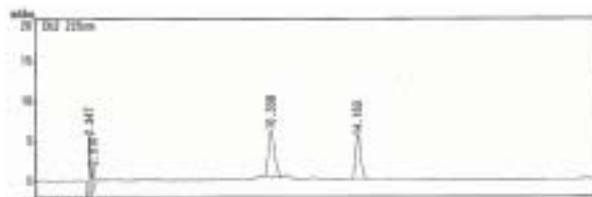


Fig. 2 HPLC chromatogram of standard nonylphenol and 4-n-nonylphenol
Nonylphenol: 5.0 μg/ml
n-Nonylphenol: 2.5 μg/ml

2) ラップフィルム中のノニルフェノール含有量

材質試験を行った21検体すべてノニルフェノールは検出されなかった。ラップフィルム中のノニルフェノール残留量調査は河村ら²⁾及び船山ら⁵⁾による調査が平成10年から平成12年度にかけて行われており、それによると河村らの調査で16件中14件検出(530~2500 μg/g)、船山らでは10件中9件検出(330~1550 μg/g)されている。その後、ラップ業界で平成12年2月以降ノニルフェノールが生成しない添加剤に切り替えられた。

その後、東京都ではノニルフェノールの材質試験の追跡調査を実施しており、その結果ノニルフェノールは検出されなくなったと報告している。

今回の調査で平成12年2月以降製造されたラップフィルムでありノニルフェノールは検出されなかったものと思われる。

ノニルフェノール標準液及び試料のMSクロマトグラムをFig. 3に示す。

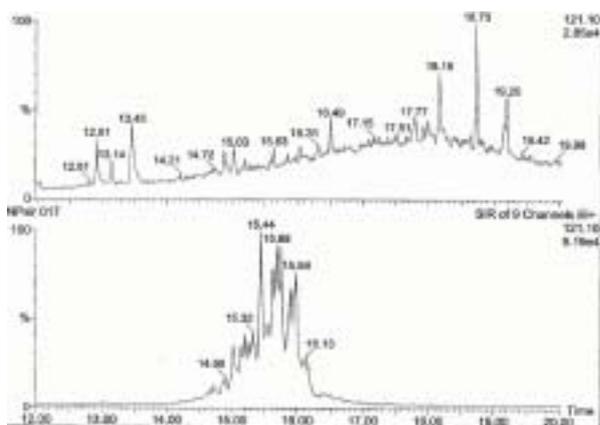


Fig. 3 GC/MS - SIM chromatograms of non-ylphenol (standard and sample)

3) 容器包装中のフタル酸エステル類及びアジピン酸エステル類

ラップフィルム中の可塑剤について含有を調査したところ、フタル酸エステル類は全て検出されなかったが、アジピン酸エステル類が塩化ビニル樹脂製ラップに含有していた。

GC/MSクロマトグラムをFig. 4 に示す。

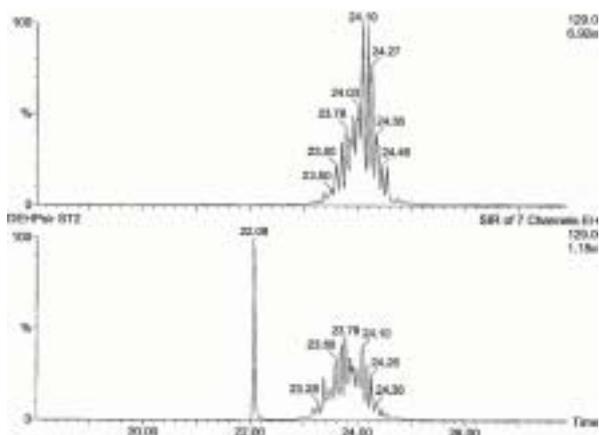


Fig. 4 GC/MS - SIM Chromatogram of adipates (standard and sample)

Standard : DEHA, DINA(10ng, 100ng res.)

Sample : Sample number 3

4 まとめ

- 1) 食品包装用ラップフィルム21検体すべてノニルフェノールは検出されなかった。とりわけ、塩化ビニル樹脂製ラップフィルムにノニルフェノールが含有していなかった。
- 2) ラップフィルム中の可塑剤はフタル酸エステル類12種について全て、検出されなかった。
- 3) 塩化ビニル樹脂製ラップフィルムの可塑剤としてアジピン酸エステル類が含有していた。

引用文献

- 1) 河村葉子, 前原玉枝ら: 食衛誌. 40, 189~197 (1999)
- 2) 河村葉子, 前原玉枝ら: 食衛誌. 40, 274~284 (1999)
- 3) 河村葉子, 前原玉枝ら: 食衛誌. 41, 212~218 (2000)
- 4) 河村葉子, 前原玉枝ら: 食衛誌. 41, 330~334 (2000)
- 5) 船山恵市, 金子令子ら: 東京衛研年報. 52, 180~184 (2001)
- 6) 船山恵市, 金子令子ら: 東京健安研七報. 54, 242~246 (2003)
- 7) 佐々木久美子, 根本了ら: 食衛誌40, 460~472 (1999)