

## 食品用竹製品および串刺し食品中の2-クロロエタノール

羽石 奈穂子, 新藤 哲也, 金子 令子, 中里 光男, 植松 洋子

### **Study of 2-chloroethanol in Bamboo Kitchen Utensils and Skewered Foods**

Nahoko HANEISHI, Tetsuya SHINDO, Reiko KANEKO,  
Mitsuo NAKAZATO and Yoko UEMATSU

## 食品用竹製品および串刺し食品中の 2-クロロエタノール

羽石 奈穂子<sup>a</sup>, 新藤 哲也<sup>a</sup>, 金子 令子<sup>a</sup>, 中里 光男<sup>b,c</sup>, 植松 洋子<sup>a</sup>

食品用竹製品および串刺し食品中の 2-クロロエタノール (ECH) の分析法を検討した。その結果, エタノール中に竹製品は 5 時間, 食品は 3 時間 70°C で浸漬加温することにより抽出することができた。GC-MS の SIM モードで測定することにより, 試料中の ECH は 2 µg/g まで定量可能であり, 回収率は 94~101%であった。市販の竹製品 (49 試料) および串刺し食品 (3 試料) 計 52 試料を分析したところ, 竹串 1 試料から ECH が 330 µg/g 検出された。

モデル実験として ECH を含有する竹製割り箸を調製し, 長期保存したところ, ECH は 3 ヶ月経過後も 32%残留していた。また, 割りばし中 ECH 含有量の 3~24%が食品へ移行することを確認した。

**キーワード:** 2-クロロエタノール, 竹串, ガスクロマトグラフィー/質量分析法, 食品, 移行

### はじめに

2-クロロエタノール (エチレンクロロヒドリン, 以下 ECH と略す) は, エチレンと次亜塩素酸または塩化水素との反応により生成される液体で, 医薬品, 農薬, 染料などの有機合成における中間体や, 重合調整剤, 架橋剤として用いられている<sup>1)</sup>。本物質には麻酔性があり, 神経系統, 肝臓などに影響を及ぼすことが知られている<sup>2)</sup>。また, 化学品の分類および表示に関する世界調和システム (The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals:GHS) の分類では発がん性の項目に関して“疫学的データでヒトに対して発がん性である証拠がある”ことから, 区分 1 (発がんのおそれ) に分類されている。

ECH は, 食品を酸化エチレンでくん蒸殺菌した際に, 食品中の塩素と反応して生成することが Wesley らによって報告されている<sup>3)</sup>。また, 2009 年 11 月には食品だけでなく, 串付きフランクフルトソーセージ, 串カツ, 団子などに用いた竹串の一部から ECH が検出され, ECH の市販竹製品中含有量および串刺し食品への移行実態を把握することが必要となった。ECH の分析法として, GC-ECD<sup>4)</sup>, GC-MS<sup>5,6)</sup>を用いた方法が報告されているが, いずれも茶葉や香辛料などの乾燥品を対象としており, 抽出操作が煩雑である。そこで, 竹製品や串刺し食品を対象とした簡便な分析法を検討し, その方法を用いて市販品の分析を行った。また, モデル実験用試料として ECH を含有する竹製割り箸を作製し, 長期保存による竹製品中の ECH の残留性, ECH 含有竹製品から食品への移行性について検討した。

### 実験方法

#### 1. 試料

都内の問屋, スーパーなどで2009年に購入した食品用竹製品46種類 (串33, 菜箸5, 竹皮製品3, ざる3, へら1, フォーク1 いずれも中国産), 調理前の串刺し食品3種類 (鶏肉1 フィリピン産, フランクフルトソーセージ1 日本産, イカ下足1 韓国産) およびその串3種類 (原産国表示なし) を用いた。

#### 2. 試薬および標準溶液

##### 1) 試薬

エタノールおよび 2-クロロエタノールは和光純薬工業 (株) 製試薬特級を用いた。

##### 2) 標準溶液

ECH 100 mg を精密に量り, エタノールを加えて 100 mL としたものを標準原液とした (1000 µg/mL)。標準原液をエタノールで適宜希釈し標準溶液とした (0.2~20 µg/mL)。

#### 3. 装置

GC-MS: VOYAGER, サーモフィッシャー社製

#### 4. 測定条件

カラム: DB-WAX (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 µm, Agilent Technologies 社製), カラム温度: 40°C (2 min) → 20°C/min → 230°C (5 min), 注入口温度: 200°C, イオン源温度: 200°C, インターフェース温度: 250°C, キャリヤーガス: 1 mL/min (He), 注入方法: スプリットレス, 注入量: 1 µL, イオン化法: EI 70 eV, 測定モード: SIM (定量イオン  $m/z$  80, 確認イオン  $m/z$  31, 79)

<sup>a</sup> 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科  
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

<sup>b</sup> 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科 (当時)  
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

<sup>c</sup> 現所属: 財団法人 東京顕微鏡院日本橋研究所  
103-0015 東京都中央区日本橋箱崎町 44-1 イマズ箱崎ビル 4F

## 5. 試験溶液の調製

### 1) 竹製品

試料 2 g をとり、ねじロバイアルに入れエタノール 20 mL を加えて密栓し、70°C で 5 時間抽出した。冷却後 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し試験溶液とした。

### 2) 食品

試料を細切し、4 g をとり、エタノール 40 mL を加えて密栓し、5 分間超音波処理後 70°C で 3 時間抽出した。冷却後 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し試験溶液とした。

## 6. 定量試験

試験溶液および標準溶液それぞれ 1  $\mu\text{L}$  を GC-MS に注入し、得られた SIM クロマトグラムのピーク面積を用いて絶対検量線法で定量した。

## 7. 竹製割り箸の保存試験および食品への移行試験

### 1) ECH 含有竹製割り箸の作製

ECH・エタノール溶液 (10000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 中に長さ約 20 cm の竹製割り箸を浸し、一昼夜放置後 2 日間風乾した。この中の 10 本を無作為にとり、直ちに 5. 1) に従い試験溶液を調製して ECH 量を測定した (対照割り箸)。残りの割り箸を 3 本ずつとり保存試験または食品への移行試験に用いた (試料割り箸)。

### 2) 保存試験

実際の保存状況を想定し、試料割り箸を市販のポリエチレン製袋に入れ、袋入口を開放して 1, 3 ヶ月間室温で保存した後、試料割り箸中の ECH 量を測定し、対照割り箸の ECH 量と比較して残留率を算出した。

### 3) 食品への移行試験

ECH を含有していない鶏肉を一口大 (3 g 程度) に切り、試料割り箸 1 本につき約 20 g を刺し (接触面積約 35  $\text{cm}^2$ )、室温 (25°C) では 1 日間、冷蔵 (5°C) で 1, 3, 7 日間、冷凍 (-20°C) で 1 日間保存した。これらの鶏肉中の ECH 量を測定し、対照割り箸の ECH 量と比較して、移行率を算出した。また、7 日間冷蔵した鶏肉の一部は網に載せ 30 分間ガスコンロで焼いた後 ECH 量を測定し、未加熱の鶏肉中の ECH 量と比較した。

## 結果及び考察

### 1. GC-MS 測定条件の検討

GC-MS による測定条件の検討を行った。測定用カラムとして、山田ら<sup>4)</sup>、Fowles<sup>5)</sup>らは、揮発性脂肪酸やダイオキシン分析用の特殊なカラムを用いている。一方、Tateo<sup>6)</sup>らは WAX 系汎用カラムを用いているため、WAX 系カラムについて検討したところ、実験方法 4. 測定条件に記載した条件において良好なマスクロマトグラムが得られた。ECH のフラグメントイオンの中で  $m/z$  80 の分子イオンを定量イオン、 $m/z$  31, 79 のフラグメントイオンを確認イオンとした。標準溶液を用いた検量線は、SIM モード ( $m/z$  31, 79 および 80) について 0.2~10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の範囲で 3 種

類ともに  $r^2=1.000$  の良好な直線性を示した。

### 2. 抽出条件の検討

竹製割り箸を用い、抽出条件の検討を行った。抽出溶媒として、乾燥食品のクロロヒドリン類分析法に用いられているアセトニトリルおよびエタノール<sup>4),7)</sup>、抽出方法として、超音波抽出および加温抽出法について比較した。竹製割り箸 2 g に標準原液を 20  $\mu\text{L}$  添加 (10  $\mu\text{g}/\text{g}$  相当) し 30 分間風乾した後、アセトニトリルまたはエタノール 20 mL を加え、30 分間室温で超音波抽出または 1 時間 70°C で加温抽出を行った結果を Table 1 に示した。アセトニトリル、エタノールともに加温抽出の回収率が高かったため、抽出には加温抽出法を用いることとし、加温時間を検討した。アセトニトリルおよびエタノールで 1~5 時間加温抽出した結果、Fig. 1 に示すように 5 時間加温後の回収率は 90% 以上を示したため、竹製割り箸の加温時間は 5 時間とした。また、アセトニトリルおよびエタノールともに抽出率に差はなかったが、抽出溶媒としては劇物の指定がないエタノールを用いた。

Table 1. Comparison of solvents and methods for extraction of spiked ECH from bamboo chopsticks

Solvents	Recovery (%) <sup>*</sup>	
	Sonication	Heating
Acetonitrile	32 $\pm$ 2	70 $\pm$ 5
Methanol	30 $\pm$ 3	73 $\pm$ 7

\* Values are the mean $\pm$ S.D. (n=3)

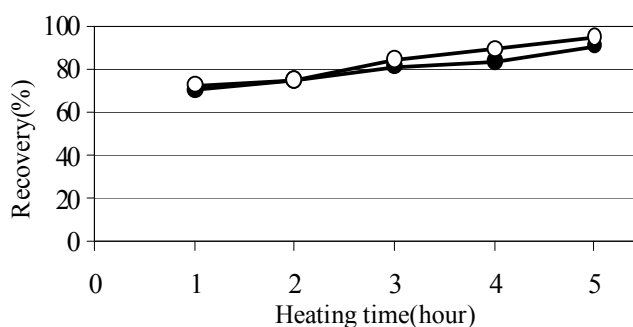


Fig. 1. Effects of heating time on recovery of ECH spiked to bamboo chopsticks

●: Acetonitrile ○: Methanol

次に、鶏肉を用いて食品の抽出条件を検討した。食品では前処理にホモジナイザーを用いることが多いが、ホモジナイズにより妨害成分も抽出される。竹串から移行し食品表面に付着した ECH は、ホモジナイズ操作を行わなくても回収可能と考え、試料を細切し、超音波処理後加温抽出を行うこととした。鶏肉 4 g に標準溶液 (20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) を 2 mL 添加し、2 時間冷蔵放置後 5 分間超音波処理し、70°C で浸漬加温したときの加温時間を検討した。3 時間加温で

101%の回収率を示したため、食品の加温時間は3時間とした。

### 3. 添加回収試験

竹製割り箸の維管束部分および細切した鶏肉、フランクフルトソーセージおよびイカ下足に 10  $\mu\text{g/g}$  となるように ECH を添加し (n=3)、割り箸は室温 30 分間、食品は冷蔵 2 時間放置したのち、本法を適用したときの回収率を Table 2 に示した。割り箸は 95%、食品は 98~101%であった。Fig. 2 に割り箸および鶏肉に ECH を 10  $\mu\text{g/g}$  添加したときの SIM クロマトグラムを示した。試料における定量限界 ( $S/N \geq 10$ ) はいずれも 2  $\mu\text{g/g}$  であった。

Table 2. Recovery of ECH from bamboo chopsticks and foods

Sample <sup>*1</sup>		Recovery (%) <sup>*2</sup>
Utensil	Bamboo chopsticks	95 $\pm$ 4
Skewered foods	Chicken	101 $\pm$ 1
	Frankfurter	100 $\pm$ 3
	Cuttlefish	98 $\pm$ 1

\*1 Samples were spiked with 10  $\mu\text{g/g}$  of ECH

\*2 Values are the mean $\pm$ S.D. (n=3)

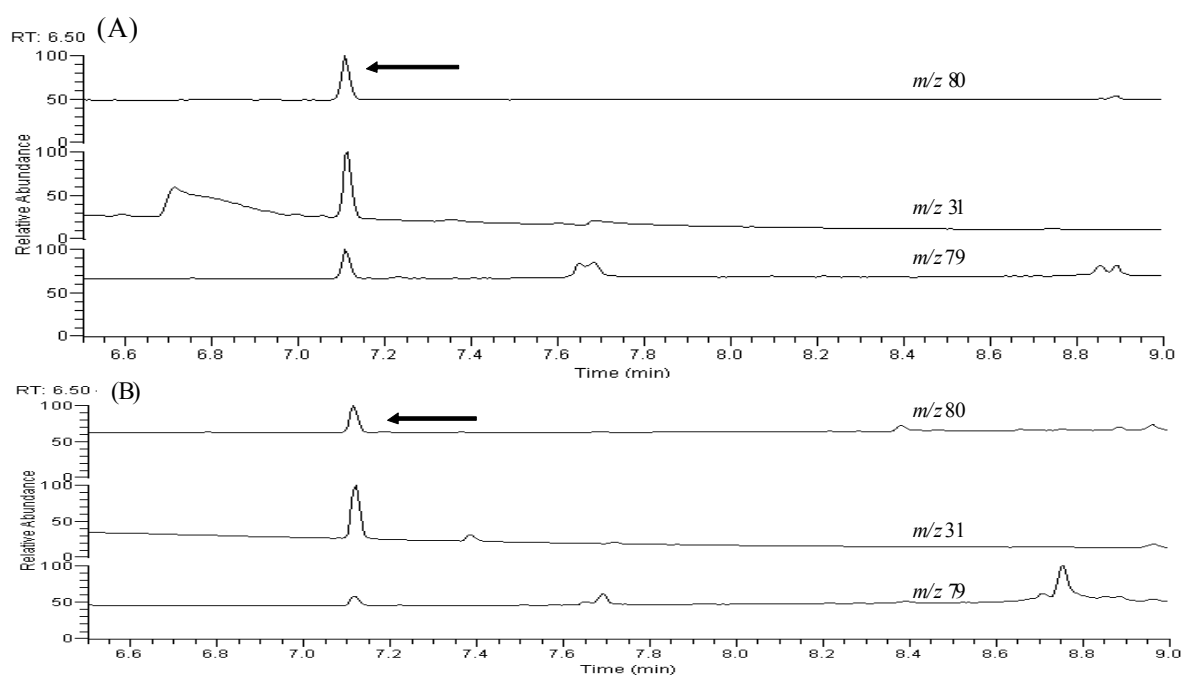


Fig 2. SIM Chromatograms of ECH spiked to samples (10  $\mu\text{g/g}$ )

(A): Bamboo chopsticks (B): Chicken

Table 3. Contents of ECH in bamboo chopsticks and raw chicken meat skewered with bamboo chopsticks and transfer rate of ECH from bamboo chopsticks to chicken

Stored condition		Content of ECH in chicken after storage (mg)	Transfer rate from bamboo chopsticks <sup>*1</sup> to chicken (%) <sup>*2</sup>
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Duration (day)		
25	1	1.0 1.1 1.1	24 $\pm$ 1.0
5	1	0.4 0.4 0.6	10 $\pm$ 1.5
5	3	0.8 1.0 1.0	20 $\pm$ 2.2
5	7	1.0 1.0 1.0	20 $\pm$ 0.0
-20	1	0.1 0.1 0.2	3 $\pm$ 0.6

\*1 Content of ECH in bamboo chopsticks before storage was 4.6 mg

\*2 Values are the mean $\pm$ S.D.(n=3)

#### 4. 市販品の実態調査

市販の竹製品および食品合計 52 試料について本法を適用したところ、中国製竹串 1 試料から ECH が 330  $\mu\text{g/g}$  検出された。舌圧子などの医療機器では、消毒の目的で酸化エチレンが使用されている<sup>8)</sup>。一方、串などの竹製品は水分を含みやすいため、次亜塩素酸などを用い防かび処理を行っているものが多い。今回竹串に含まれていた ECH は、竹串に酸化エチレンが用いられ、それが残留し、竹由来または防かびの目的で用いられた次亜塩素酸由来の塩素と反応したことにより生成したと考えられた。

#### 5. 竹製割り箸の保存試験および食品への移行試験

##### 1) 対照割り箸の ECH 含有量

対照割り箸の ECH 量は、平均して 1g あたり  $2.6 \pm 0.29$  mg, 1 本あたり  $5.6 \pm 0.43$  mg あった。これらの平均値を、保存試験および移行試験の測定値と比較した。

##### 2) 保存試験

室温で 1, 3 ヶ月間保存後の ECH 残留量を測定した。ポリエチレン製袋はガス透過性が高く、試料割り箸中の ECH は揮散しやすいと考えられたが、1 ヶ月保存後の ECH 量は平均 1.6 mg/g で保存前の 62%, 3 ヶ月後は 1.0 mg/g で 38%残留しており、残留性が高いことが判明した。

##### 3) 食品への移行試験

試料割り箸に鶏肉を刺し、室温で 1 日間、冷蔵で 1, 3, 7 日間、冷凍で 1 日間保存し、ECH 移行率を比較した (Table 3)。割り箸中 ECH の鶏肉への移行率は、室温 1 日間保存で約 24%, 冷蔵で 10%, 冷凍で 3%であった。冷蔵における保存期間の比較では、1 日で 10%, 3 および 7 日で 20%であり、1~3 日間で大半が移行した。ECH の加熱による影響を検討するため、冷蔵保存した鶏肉を網上で焼き、加熱前の鶏肉と比較した。その結果、未加熱鶏肉中の ECH 量は、一串あたり 1.0 mg, 加熱後鶏肉中の

ECH 量は 0.7 mg であった。ECH は加熱前の半量以上が鶏肉中に残留していると考えられた。

#### まとめ

食品用竹製品および串刺し食品中の 2-クロロエタノール量 (ECH) の分析法を検討した。竹製品は 5 時間、食品は 3 時間エタノールを用いて 70°C で加温することにより、ほぼ 100%の回収率が得られた。GC-MS の SIM モードで定量することにより、試料中の ECH は 2  $\mu\text{g/g}$  まで測定可能であった。市販の竹製品および串刺し食品計 52 試料を分析したところ、竹串 1 試料から ECH が 330  $\mu\text{g/g}$  検出された。保存試験の結果、竹製割り箸中の ECH は、3 ヶ月間で当初の 32%残留しており、ECH の残留性が比較的高いことが確認された。また、竹製割り箸中 ECH の 3~24%が食品へ移行した。

#### 文 献

- 1) 化学工業日報社編：14505 の化学商品，444-445, 2005, 化学工業日報社，東京。
- 2) ザックス：有害物質データブック，藤原鎮男監訳，137-411, 1995, 丸善書店，東京。
- 3) Wesley, F., Rourke, B. and Darbshire, O.: *J. Food Sci.*, **30**, 1037-1042, 1965.
- 4) 山田洋子，天川映子，平田恵子，他：東京健安研七周年報，**59**, 167-170, 2008.
- 5) Fowles, J., Mitchell, J. and McGrath, H.: *Food Chem. Toxicol.*, **39**, 1055-1062, 2001.
- 6) Takeo, F. and Bonoti, M.: *J. Food Compos. Anal.*, **19**, 83-87, 2006.
- 7) 江波戸舉秀，細貝祐太郎，藤井清次：食衛誌，**12**, 100-104, 1971.
- 8) 染谷拓，木村登：医器学，**75**, 323-328, 2006.

**Study of 2-chloroethanol in Bamboo Kitchen Utensils and Skewered Foods**Nahoko HANEISHI<sup>a</sup>, Tetsuya SHINDO<sup>a</sup>, Reiko KANEKO<sup>a</sup>, Mitsuo NAKAZATO<sup>b,c</sup> and Yoko UEMATSU<sup>a</sup>

A gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was developed to determine concentrations of 2-chloroethanol (ethylenechlorohydrin; ECH) in bamboo kitchen utensils and in skewered foods. ECH was extracted using ethanol at 70°C for 5 hours from bamboo kitchen utensils and for 3 hours from skewered foods, and determined using the selected ion monitoring (SIM) mode of a GC-MS instrument. Recovery of ECH from bamboo chopsticks and skewered foods was 94%–101%, and the limit of detection was 2 µg/g.

ECH in 49 bamboo kitchen utensils and 3 skewered foods was surveyed. ECH was detected in 1 bamboo skewer at 330 µg/g.

Bamboo chopsticks containing ECH were prepared for residual tests and transfer tests to skewered foods. ECH remained in bamboo chopsticks at 32% of the original amount of ECH 3 months after exposure to ECH, and transferred from bamboo chopsticks to chicken skewered with bamboo chopsticks at 3%–24% of original one.

**Keywords:** 2-chloroethanol, bamboo skewer, GC-MS, food, transfer

---

<sup>a</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

<sup>b</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, at the time when this work was carried out,  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

<sup>c</sup> Present Address: Tokyo Kenbikyoin Foundation,  
44-1, Nihonbashi-Hakozaki-cho, Chuo-ku, Tokyo 103-0015, Japan