

保存容器への食品中のパラオキシ安息香酸 エステルの吸着

山田 洋子*, 田口 信夫**, 萩野 賀世*, 青柳 陽子*
萩原 勉*, 鈴木 助治***, 安田 和男*

Adsorption of *p*-Hydroxybenzoates in Foods onto Vessel for Preservation

Yoko YAMADA*, Nobuo TAGUCHI**, Kayo HAGINO*, Yoko AOYAGI*
Tsutomu OGIWARA*, Sukeji SUZUKI*** and Kazuo YASUDA*

Keywords: プラスチック製容器 plastic vessel, エチレン酢酸ビニル樹脂 ethylene-vinyl acetate resin (EVA), パラオキシ安息香酸エステル *p*-hydroxybenzoates, 保存料 preservatives, 吸着 adsorption, 食品 foods

緒 言

精度管理調査の際、醤油に添加したパラオキシ安息香酸ブチル（ブチル-PHBA）がエチレン酢酸ビニル樹脂（EVA）製容器に吸着され、醤油中の濃度が著しく低下するという現象が見られた。

プラスチック製容器は、市販食品用の容器^{1,2)}として広く用いられており、食品に添加された保存料の容器への吸着は、EVA以外のプラスチック製容器、あるいはブチル-PHBA以外の保存料でも起きる可能性がある³⁻⁶⁾と考えられる。

そこで、食品の保存に用いられている材質の異なったプラスチック製容器^{1,2)} 7種を対象に、我が国で使用が認められている保存料8種と諸外国で使用されているパラオキシ安息香酸メチル（メチル-PHBA）及びサリチル酸（SA）の計10種の保存料を醤油に添加し、それらの容器への吸着について検討した。その結果、若干の知見が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料

1) 醤油：保存料が無添加と表示された市販丸大豆醤油を用いた。2) プラスチック製容器：EVA製容器、ポリスチレン（PS）製広口瓶、ポリカーボネート（PC）製広口瓶、ポリプロピレン（PP）製広口瓶、ポリエチレン（PE）製広口瓶、ポリ塩化ビニル（PVC）製広口瓶、ポリエチレンテレフタレート（PET）製ペットボトル。これらはいずれも市販品を用いた。

2. 試薬

1) 標準品：安息香酸（BA）、ソルビン酸（SoA）、デヒ

ドロ酢酸（DHA）、SA、メチル-PHBA、パラオキシ安息香酸エチル（エチル-PHBA）、同イソプロピル（イソプロピル-PHBA）、同プロピル（プロピル-PHBA）、同イソブチル（イソブチル-PHBA）、ブチル-PHBA。いずれも市販特級品を用いた。

4-ヒドロキシ安息香酸 *n*-アミル（アミル-PHBA）、同 *n*-ヘキシル（ヘキシル-PHBA）。いずれも東京化成工業（株）製の特級品を使用した。2) 標準原液：標準品100.0 mgを秤取し、メタノールで100 mLとしたものを標準原液とした。3) 標準溶液：標準原液を適宜、50%メタノールで希釈して使用した。4) 添加用保存料溶液：各保存料のそれぞれ0.20 gをメタノールに溶解して50 mLとした。

その他の試薬はいずれも市販特級品を用いた。

3. 装置

1) 高速液体クロマトグラフ（HPLC）：PU-980型送液ポンプ、UV-970型紫外可視部吸収検出器、CO-965型恒温槽、DG-980-50型デガッサー及びAS-950i型オートサンプラーはいずれも日本分光工業（株）製、データ処理装置は島津製作所製C-R7A Plus型。2) 赤外分光光度計（IR）：パーキンエルマー社製FT-IR Spectrometer SPECTRUM 2000。

4. HPLC測定条件

4.1 パラオキシ安息香酸エステル（PHBAエステル）カラム：Inertsil ODS-80A、粒径5 μm、4.6 mm i.d. × 150 mm、ジーエルサイエンス（株）製、移動相：メタノール・5 mMクエン酸緩衝液（6 : 4）、流速：1.2 mL/min、カラム温度：40 °C、検出波長：245 nm、注入量：20 μL

4.2 SoA, BA カラム：Inertsil ODS-80A、粒径5 μm、4.6 mm i.d. × 150 mm、ジーエルサイエンス（株）製、移動相：メタノール・アセトニトリル・5 mMクエン酸緩衝液

* 東京都立衛生研究所多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町3-16-25

* Tama Branch Laboratory, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo, 190-0023 Japan

** 東京都立衛生研究所生活科学部食品研究科

*** 同生活科学部

(1 : 2 : 7), 流速: 0.8 mL/min, カラム温度: 40, 検出波長: 235 nm, 注入量: 20 μ L

5. 保存用試料の調製

醤油 1 L を 3 L のガラス製ビーカーに入れ約 45 に加温した。これに添加用保存料溶液 50 mL をガラス棒で静かに攪拌しながら加えた。容器のメスフラスコはメタノール 30 mL で洗い、洗液は先の醤油に加え、さらに 15 分間攪拌した。次いで、攪拌しながら醤油 0.9 L を加え放冷後、水で全量を 2 L としたものを保存用試料とした (各保存料 0.10 g/kg 含有)。

6. 吸着試験

保存用試料を各材質のプラスチック製及びガラス製容器に 100 mL づつ分注後、栓を閉めて、5 あるいは 25 で保存して試料とした。試料ブランクとして醤油 100 mL にメタノールを 4 mL 加えたものを使用した。なお、吸着に対する対照として保存用試料をガラス製容器に保存したものをを用いた。

7. 保存料の測定方法

6. 吸着試験で得た試料について、常法⁷⁾に準じ水蒸気蒸留法により試験溶液を調製後、HPLC を用い醤油中の保存料含有量を測定した。

保存料含有量が対照のガラス製容器に保存されたものに比較して減少した場合、減少した量に相当する保存料が容器に吸着されたものとした。吸着がみられた場合、容器の内部をアセトン抽出し、保存料を測定して容器への吸着を確認した。

結果及び考察

1. 醤油中の SoA 及びブチル-PHBA の EVA 製容器への吸着

醤油に添加された SoA 及びブチル-PHBA が EVA 製容器中に保存されたときの含有量の経時変化を図 1 に示した。ガラス製容器での保存に比較して、EVA 製容器の場合は SoA では、含有量の減少は見られなかったが、ブチル-PHBA では含有量が急激に減少し 3 日間でほぼ 50 % となり、著しい吸着がみられた。

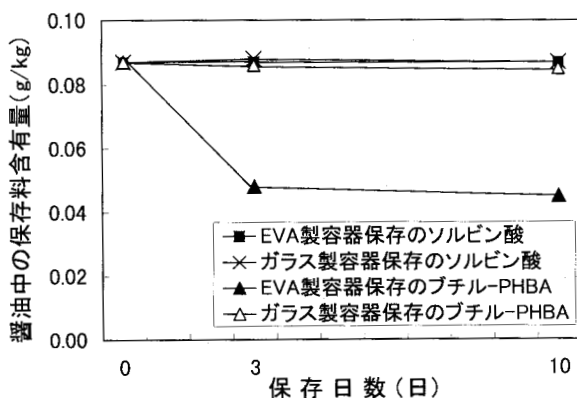


図 1. 醤油に添加したソルビン酸及びパラオキシ安息香酸ブチルの冷蔵保存中 (5) の EVA 製容器への吸着
保存料添加量: 0.10g/kg (n=3)

2. 各種プラスチック製容器への保存料の吸着

前項で EVA 製容器へのブチル-PHBA の吸着が明らかになったことから、他のプラスチック製容器及び保存料についても検討することとした。

食品の保存に繁用されている EVA, PS, PC, PP, PVC, PET 及び PE 製のプラスチック製容器^{1, 2)} 7 種, SoA, BA, DHA, SA, メチル, エチル, イソプロピル, プロピル, イソブチル及びブチル-PHBA の保存料 10 種を対象に吸着試験を行うこととした。

2.1 赤外吸収スペクトルによる容器の材質鑑別 吸着試験を行うに先立ち、保存容器の材質について、IR を用いて鑑別⁸⁾を行った。

はじめに精度管理の際使用した容器の材質の赤外吸収スペクトルを調べた。食品と接する内側部分の材質の赤外吸収スペクトルを図 2 に示した。指紋領域の特異的な吸収波形が EVA 標準品の吸収スペクトルと一致したことから EVA と判明した。材質表示は、PS, アルミニウム, PE の 3 層構造との記載があったが、鑑別したところ外側から順に PS, PE, アルミニウム及び EVA の 4 層構造であり、食品に接する部分には、EVA が使用されていることが確認された。

他の 6 種の容器についても、同様に IR を用いて材質鑑別を行った結果、いずれも表示されていた材質と一致していた。

2.2 容器への吸着試験 10 種類の保存料を添加した醤油を、プラスチック製容器に小分けした後、7 日間、5 で保存し、容器への保存料の吸着の有無を調査し、その結果を表 1 に示した。

EVA 製容器についてのみイソプロピル, プロピル, イソブチル及びブチル-PHBA の PHBA エステル 4 種で吸着がみられた。

山口らは³⁾, SoA, DHA 及びブチル-PHBA が酸性下でポリアミドフィルムに定量的に吸着することを、また、外間ら⁴⁾は、点眼液に保存料として添加されたメチル及びプロピル-PHBA が、滅菌に使われるアセチルセルロース製のメンブランフィルタに吸着されることを報告している。今回は、イソプロピル, プロピル, イソブチル及びブチル-PHBA で吸着が認められたが、醤油の pH が 4.5 ~ 4.6 と微

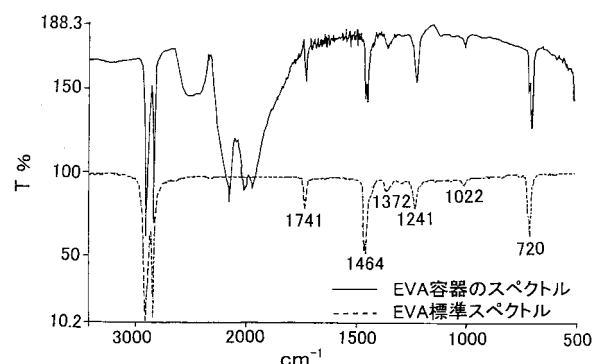


図 2. エチレン酢酸ビニル樹脂 (EVA) 製容器の赤外吸収スペクトル

表1. 醤油に添加した保存料のプラスチック製容器への吸着

保存料	プラスチック製容器の材質							対 照 ガラス製容器
	EVA	PC	PP	PS	PE	PET	PVC	
ソルビン酸	-	-	-	-	-	-	-	-
安息香酸	-	-	-	-	-	-	-	-
デヒドロ酢酸	-	-	-	-	-	-	-	-
エチル-PHBA	-	-	-	-	-	-	-	-
イソプロピル-PHBA	+	-	-	-	-	-	-	-
プロピル-PHBA	+	-	-	-	-	-	-	-
イソブチル-PHBA	+	-	-	-	-	-	-	-
ブチル-PHBA	+	-	-	-	-	-	-	-
サリチル酸	-	-	-	-	-	-	-	-
メチル-PHBA	-	-	-	-	-	-	-	-

EVA : エチレン酢酸ビニル樹脂

PC : ポリカーボネート

PP : ポリプロピレン

PS : ポリスチレン

PE : ポリエチレン

PET : ポリエチレンテレフタレート

PVC : ポリ塩化ビニル

保存料添加量 : 0.10g/kg

保存温度 : 5

保存期間 : 1週間

+ : 吸着あり

- : 吸着なし

酸性であったためかSoA, DHA, SA, メチル及びエチル-PHBAの吸着は見られなかった。

2.3 EVA製容器への吸着の経時変化 吸着の見られたPHBAエステル4種の保存料を添加した醤油について, 10日間5 で冷蔵保存し, 経時変化を調べた。

その結果, 図3に示したように容器への吸着による醤油中の保存料の減少は, ブチル-PHBAが最も著しかった。1日目で含有量は約20%減少し, 7日目では約40%と大幅な減少が見られた。減少の程度はイソプロピル, プロピ

ル, イソブチル, ブチル-PHBAの順に強くなることわかった。また, イソプロピル-PHBAはプロピル-PHBAより減少が少なく, 同様にイソブチル-PHBAはブチル-PHBAに比べて若干減少が少なかった。これらの結果からEVA製容器への吸着は, PHBAエステルの疎水性に起因するものと推定された。

2.4 EVA製容器への吸着に及ぼすPHBAエステルの疎水性の影響 PHBAエステルの容器への吸着に, それらの疎水性が関与していることを確認するため, ブチル-PHBAより更に疎水性の大きい*n*-アミル-PHBA及び*n*-ヘキシル-PHBAを用いて比較した。

6種のPHBAエステルを添加した醤油をEVA製容器に入れ, 5及び25 で24時間保存したときの醤油中のPHBAエステルのそれぞれの含有量を図4に示した。PHBAエステルの疎水性が大きくなるに従って, 醤油中のPHBAエステルの量が減少することが認められ, 吸着がPHBAエステルの疎水性によるものであることが確認された。また, この傾向は5より25での保存で顕著に見られ, 保存温度によって吸着率が大きく影響されることが分かった。また吸着を確認するため醤油を除き, 保存容器を軽く水洗後, アセトンで吸着しているPHBAエステルの抽出を試みた。

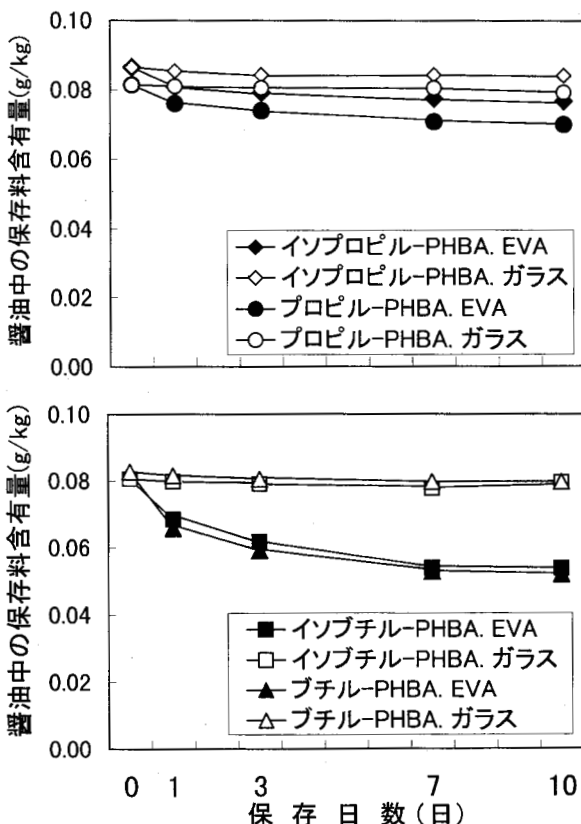


図3. 保存料を添加した醤油をEVA製容器に冷蔵保存(5)した時の醤油中の保存料含有量の経時変化
保存料添加量: 0.10g/kg (n=3)

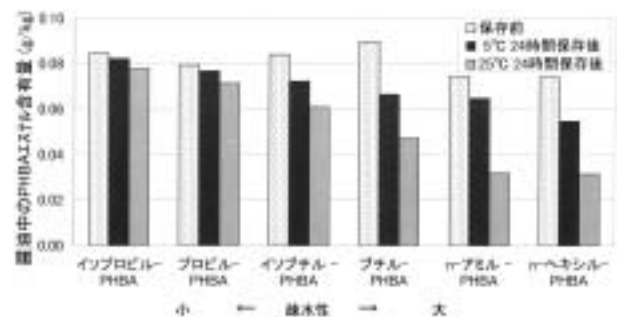


図4. 醤油に添加したパラオキシ安息香酸エステル(PHBAエステル)のEVA製容器への吸着に及ぼす保存温度及び疎水性の影響
保存料添加量: 0.10g/kg (n=3)

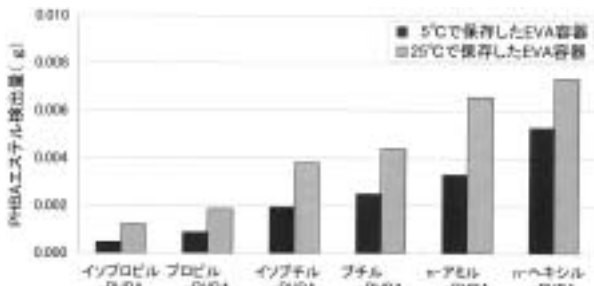


図5．PHBAエステルを添加した醤油保存後のEVA製容器からのPHBAエステル検出量
醤油100 gへのPHBAエステル添加量：0.01 g (n=3)

保存中にPHBAエステルの吸着が見られたEVA製容器からの、アセトン抽出によるPHBAエステルの検出量を図5に示した。

検出量は、吸着の最も多かったn-ヘキシルPHBAで最大であり、吸着が少なかったものほど検出量も減少した。また、PHBAエステルの疎水性の違いによる、EVA製容器への吸着の差は、疎水性の大きいものほど吸着量が多いことが判った。

食品に添加された保存料が、プラスチック製容器に著しく吸着された場合、当然のことながら保存効果は低減する。特に、PHBAエステルは、業務用食品の保存料⁹⁾として多用されており、このような食品は保存料が添加されているとして、常温で保管されることも充分考えられる。このような場合、容器の材質によっては、保存料の吸着は急速に進行し、防腐効果が失われ腐敗をひきおこして食品衛生上、問題となる可能性がある。

今後、醤油以外の清涼飲料水、乳製品などの食品に添加された保存料の、プラスチック製容器への吸着についても

ひき続いて検討する必要がある。

ま と め

醤油に添加した保存料のプラスチック製容器への吸着について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 保存料10種及びプラスチック製容器7種を対象に調べたところ、イソプロピル、プロピル、イソブチル及びブチル-PHBAでEVA製容器への吸着が見られた。
- 2) PHBAエステルのEVA製容器への吸着は、エステルの疎水性に起因し、疎水性の大きいものほど吸着量が多いことがわかった。また吸着率は、5より25の方が大きいことがわかった。

文 献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，575-580，2000，金原出版，東京。
- 2) 松本光次：工業材料，37，34-43，1989。
- 3) 山口 剛：日本食品工業学会誌，35，45-47，1988。
- 4) 外間惟夫，大城 進，藤本勝喜：病院薬学，17，440-447，1991。
- 5) R.Ahmad, R.S.Kookana, A.M.Alston：Bull. Environ. Contam. Toxicol., 66, 313-318, 2001。
- 6) M.C.Allwood：International Journal of Pharmaceutics, 11, 101-107, 1982。
- 7) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，285-288，2000，金原出版，東京。
- 8) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，582-584，2000，金原出版，東京。
- 9) 野沢竹志，荻原 勉，榎田隆一，他：東京衛研年報，33，259-262，1982。