

食品用ポリ塩化ビニル製ラップフィルム中の ノニルフェノール含有量及び食品への移行

船山 恵市*, 金子 令子*, 渡辺 悠二*, 鎌田 国広*

Nonylphenol Content in Polyvinyl Chloride Wrapping Film for Food and Migration into Food Samples

Keiichi FUNAYAMA*, Reiko KANEKO*, Yuji WATANABE* and Kunihiro KAMATA*

Keywords: ノニルフェノール nonylphenol, ポリ塩化ビニル polyvinyl chloride, ラップフィルム wrapping film, 含有量 content, 移行試験 migration test, 食品 food

緒 言

食品の調理や保存の際に使用される食品用ラップフィルムには、ポリマーの酸化を防ぐ酸化防止剤や柔らかくするための可塑剤など、様々な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の一部は、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。

ラップフィルムの中でもスーパーや小売店舗などで業務用に使用されるポリ塩化ビニル製ラップフィルムの場合、種々の添加剤が使用されている。業界の自主規制基準において使用が認められているこれらの添加剤¹⁾には、環境庁が「環境ホルモン戦略計画SPEED'98」の中で内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質としてリストアップしているノニルフェノール(以下NPと略す)が含有されているものがあることから、その溶出が懸念されている。

そこで、市販ポリ塩化ビニル製ラップフィルムについて、材質中のNP含有量を調査し、さらに、実際の使用方法による食品への移行について検討したので報告する。

実験方法

1. 試料

ポリ塩化ビニル製ラップフィルム10検体は、食品環境指導センターの食品機動監視班が平成11年5月に都内店頭より購入し搬入したものである。

2. 試薬 1) ノニルフェノール(4-nonylphenol): 東京化成工業(株)製, 2) アセトニトリル, *n*-ヘプタン, エタノール, メタノール: ナカライテスク(株)製高速液体クロマトグラフ用特製試薬, 3) 過塩素酸, 酢酸: 和光純薬工業(株)製精密分析用試薬

3. 装置 1) 高速液体クロマトグラフ・クーロアレイ電気化学検出システム[(クーロメトリック型電気化学検出器4チャンネルモジュール, 送液ポンプ, オートサンプラー, 温度コントロールモジュール, 溶媒脱気装置, データ

処理装置: ESA社製), 紫外可視分光検出器:(株)島津製作所製SPD-10AVP], 2) 恒温器: タバイエスペック(株)製SPS-222, 3) 電子レンジ: 松下電器産業(株)製ナショナルオープンレンジNE-N300(定格高周波出力700W), 4) 超音波洗浄機: ブランソンインスツルメンツ製ブランソニック12, 5) 放射温度計: ミノルタ(株)製HT-10, 6) 冷蔵庫: アマナ製SRD 25

4. 高速液体クロマトグラフィーの測定条件 分離カラム: ジーエルサイエンス(株)製Inertsil ODS-3, 5 μ m, 4.6 mm i.d. \times 250 mm, 移動相: [アセトニトリル・水(85:15); 0.12%過塩素酸含有], 流速: 1 mL/min, カラム及び電気化学検出器温度: 35 $^{\circ}$ C, 電気化学検出器電極電位: 1 ch. 300 mV; 2 ch. 400 mV; 3 ch. 580 mV; 4 ch. 650 mV, 紫外可視分光検出器測定波長: 225 nm, 注入量: 100 μ L

5. 定性及び定量

クーロアレイ電気化学検出システムにおける定性は、段階的に電位を設定した電極を直列につなぎ、各電極での化合物の酸化還元反応の際に流れる電流値を測定し、その反応比(クロマトグラム上のピーク高比)が純品であれば常に一定となる原理を利用したものである。本試験ではこの原理により、電極電位580 mV及び650 mVにおける電流値を用いて検出ピークの定性を、また同時にUV検出器を用い二重の確認を行った。

定量には電気化学検出器を用い、NP標準溶液の検量線の直線性が良好なことから、5 ng/mL, 10 ng/mL及び100 ng/mLの3点検量線($r=0.999$)を用いたが、試料溶液の定量限界は10 ng/mLとした。

6. 試験方法

1) 材質試験

試料1.0 gを精秤し、クロロホルム20 mLを加え24時間室温で放置した後、アセトン100 mLを加えガラスろ過器で

* 東京都立衛生研究所生活科学部食品添加物研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

ろ過した。ろ液を40 で減圧濃縮し、約2 mLに濃縮した液に窒素ガスを吹き付け乾固した。残渣物にアセトニトリルを加え2 mLにした後、0.45 μmのディスポーザブルフィルターでろ過し、適宜希釈して液体クロマトグラフの試験溶液とした。

2) 溶出試験

5×10 cmの試料(両面で100 cm²)に、各食品疑似溶媒200 mLを加え下記条件により溶出液の調製を行った。

水(60 及び95 , 30分間保持) 4%酢酸(60 , 30分間保持) 20%エタノール(60 , 30分間保持), *n*-ヘプタン(25 , 1時間保持)

水, 4%酢酸及び20%エタノール溶出液はそのまま液体クロマトグラフの試験溶液とした。*n*-ヘプタン溶出液は、2 mLを正確に採り窒素ガスを吹き付けて乾固させた後、残渣物にアセトニトリル2 mLを加えて溶かした液を液体クロマトグラフの試験溶液とした。

3) 米飯への移行試験

市販米飯40 gをガラスシャーレに均一に入れ、上面のみラップフィルムに接触させ(接触面積58 cm²/40 g)、下記条件により移行試験を行った。

電子レンジ(30秒, 1分, 2分加熱) 室温放置(6時間, 24時間) 冷蔵庫放置(約4 : 6時間, 24時間)

移行試験終了後米飯をピーカーに移し、メタノール50 mLを加えて超音波抽出(10分間)を行った。ろ過後残渣物をメタノール40 mLで再度超音波抽出(10分間)を行い、ろ液を先のろ液と合わせてメタノールで100 mLにメスアップした。この液を液体クロマトグラフの試験溶液とした。

なお添加回収試験として、米飯40 g当たりNP 10 μgを添加し、移行試験と同様の操作で添加回収を行った。

4) メンチカツへの移行試験

市販メンチカツ(77 g/1個)をガラスシャーレのふたの上側にのせ、ラップフィルムをかぶせる状態で接触さ

せた後(接触面積74 cm²/メンチカツ1個)、米飯と同じ条件により移行試験を行った。

移行試験終了後、ラップフィルムと接触したメンチカツ上半分の衣部分を採取し、細切してピーカーに移した後米飯と同様の抽出操作を行った。メタノールで100 mLにメスアップした後、さらにメタノールで5倍に希釈し、液体クロマトグラフの試験溶液とした。

なお添加回収試験として、メンチカツ1個当たりNP 10 μgを添加し、移行試験と同様の操作で添加回収を行った。

結果及び考察

1. ラップフィルム中のNP含有量

材質試験を行った10種類のポリ塩化ビニル製ラップフィルムのうち、1検体からはNPは検出されなかった。残りの9検体からは平均値で730 μg/g(330~1,550 μg/g)検出された(表1)。この値は河村ら²⁾が報告した値(530~2,500 μg/g)とほぼ同レベルの分析値であった。

ポリ塩化ビニル樹脂では、塩ビ食品衛生協議会が作成している自主規格¹⁾において、安定剤あるいは酸化防止剤として、ノニルフェニル基を化学構造中に持つトリス(混合モノ、ジノニルフェニル)ホスファイトやNPが、界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルが、使用可能な添加剤としてポジティブリストに記載されている。また河村ら³⁾は、材質中にトリス(ノニルフェニル)ホスファイトの存在を確認したことから、NPはトリス(ノニルフェニル)ホスファイト又はトリス(混合モノ、ジノニルフェニル)ホスファイト由来であると推察している。これらのことから本試験でのNPの検出は、NPそのものの残存又はトリス(混合モノ、ジノニルフェニル)ホスファイトの分解によるものと推察された。

なお、業界団体は平成12年2月にNPが溶出しにくい製造方法に切り替えたが、本試験に用いた試料はそれ以前に

表1. ポリ塩化ビニル製ラップフィルム中のノニルフェニル含有量及び食品疑似溶媒への溶出量

No.	含有量 (μg/g)	溶出量 (ng/mL)				
		水		4%酢酸	20%エタノール	<i>n</i> -ヘプタン
		(60)	(90)			
1	780	15	16	31	130	290
2	780	13	20	24	96	200
3	N.D. ¹⁾	- ²⁾	-	-	-	-
4	1,550	44	52	53	230	600
5	630	12	10	22	110	230
6	610	11	10	14	67	300
7	620	N.D.	16	14	85	270
8	330	N.D.	N.D.	N.D.	35	160
9	730	10	10	10	74	330
10	530	N.D.	N.D.	N.D.	69	230
平均値 ³⁾	730	12	15	19	100	290

1) : 検出しない(試験溶液で10 ng/mL未満)

2) : 無試験

3) : No.3を除く

購入したものである。

2. 食品疑似溶媒へのNP溶出量

各疑似溶媒への溶出量を表1に示した。この結果、材質中のNP含有量が多いほど溶出量も多くなる傾向が認められた。また疑似溶媒の極性が低くなるほど、すなわち脂溶性が高まるほど溶出量も増加した。水には溶出しにくいいため、溶出温度による影響は認められなかった。

3. 米飯へのNP移行量

材質中にNPの含有を確認したラップフィルムのうち、含有量が1,550 µg/gと最も多かったラップフィルムをラップA、中間の610 µg/gのラップフィルムをラップBとして移行試験に用いた。各試験条件によるNPの移行量を表2に示した。

電子レンジによるNP移行量は、レンジ調理時間30秒で最も少なく、1、2分ではほぼ同程度の移行量であった。これは、米飯の表面温度が30秒で約74℃、1、2分で約95℃及び97℃であったことから、高温になるほど移行しやすいものと推察された。

保存におけるNPの移行量は、冷蔵より室温保存に、また、6時間より24時間保存に多く認められた。

さらに、ラップフィルム中のNP含有量が多いほど移行しやすいことも、移行率から推察された。

以上のことから、米飯へのNP移行量は温度、接触時間及び材質中の含有量に依存し、温度が高いほど、接触時間が長いほど、材質中のNP含有量が多いほど移行量が増加することが明らかとなった。

参考として、米飯への移行試験結果を基に、おにぎりをラップフィルムで包んだ場合の1個当たりのNP摂取量を算出し、表2に示した。

なおNPの添加回収試験の結果は、95.5±1.4% (平均値±標準偏差, n=4) であった。

4. メンチカツへのNP移行量

ラップフィルムからメンチカツへのNP移行量を表3に示した。

米飯の場合と同様、温度及び接触時間に依存する傾向が認められた。電子レンジによる調理時間では、30秒<1

表2. ラップフィルムから米飯へのノニルフェノール移行量

溶出条件	表面温度 () (参考値)	移行量 (µg/100 cm ²)		移行率 ¹⁾ (%)		濃度 (ng/おにぎり1g)		摂取量 (µg/おにぎり1個 ²⁾)		
		ラップA	ラップB	ラップA	ラップB	ラップA	ラップB	ラップA	ラップB	
電子レンジ	30 秒	74	1.8 ± 0.6 ³⁾	0.7 ± 0.1	0.8 ⁵⁾	0.7	22	9	2.7	1.1
	1 分	95	6.0 ± 1.6	1.3 ± 0.1	2.8	1.2	75	16	9.0	2.0
	2 分	98	5.5 ± 0.8	1.0 ± 0.1	2.5	1.0	69	13	8.3	1.6
室温	6 時間		9.4 ± 0.5	2.2 ± 0.3	4.3	2.1	120	28	14.0	3.4
	24		16.6 ± 1.2	3.4 ± 0.2	7.4	3.2	200	42	24.0	5.1
冷蔵	6 時間		3.0 ± 0.4	0.8 ± 0.1	1.4	0.8	38	10	4.5	1.2
	24		9.2 ± 0.9	2.3 ± 0.3	4.2	2.2	120	29	13.0	3.4

1): 移行率=(移行量/ラップ100 cm²中NP含有量)×100

2): おにぎり1個(重量120g, 表面積150 cm²)

3): 平均値±標準偏差(n=5)

4): 検出限界 0.5 µg/100 cm²

5): 平均値(n=5)

表3. ラップフィルムからメンチカツへのノニルフェノール移行量

溶出条件	表面温度 () (参考値)	移行量 (µg/100 cm ²)		移行率 ¹⁾ (%)		濃度 (ng/メンチカツ1g)		摂取量 (µg/メンチカツ1個)		
		ラップA	ラップB	ラップA	ラップB	ラップA	ラップB	ラップA	ラップB	
電子レンジ	30 秒	44	N.D. ²⁾	N.D.	0	0	0	0	0	0
	1 分	83	28 ± 10 ³⁾	12 ± 3	13 ⁴⁾	12	270	120	21	9.1
	2 分	98	63 ± 11	28 ± 3	29	26	610	270	47	21
室温	6 時間		21 ± 3	7.8 ± 1.8	9.5	7.4	200	75	15	5.8
	24		69 ± 8	20 ± 2	32	19	660	200	51	15
冷蔵	6 時間		3.5 ± 0.5	3.5 ± 1.1	1.6	3.3	37	35	2.8	2.7
	24		6.2 ± 1.2	4.6 ± 2.4	2.9	4.3	60	47	4.6	3.6

1): 移行率=(移行量/ラップ100 cm²中NP含有量)×100

2): 検出しない(<3.5 µg/100 cm²)

3): 平均値±標準偏差(n=5)

4): 平均値(n=5)

分<2分の順で多く移行し、この時のメンチカツ表面温度はそれぞれ約44、83及び98であった。また保存温度及び時間では、冷蔵6時間<冷蔵24時間<室温6時間<室温24時間の順で多く移行した。

移行率は、米飯の場合とは異なり、一部を除きラップA及びラップB間に大きな差は認められなかった。これは、NPがその脂溶性のために油脂中に溶け出しやすく、一定の割合で溶出するため、ラップ中含有量の違いの影響を受けなかったものと推察された。

参考として、メンチカツにラップフィルムをかぶせた場合の1個当たりのNP摂取量を算出し、表3に示した。

なおNPの添加回収試験の結果は、 $89.6 \pm 6.8\%$ (平均値 \pm 標準偏差, n=4)であった。

以上より、ラップフィルムから米飯とメンチカツへのNP移行試験では、NPの移行が温度、時間及びラップフィルム中のNP含有量に依存し、使用温度が高いほど、接触時間が長いほど、含有量が多いほど移行しやすいことが明らかとなった。

しかし温度への依存が、温度そのものによるのかあるいは温度による接触面積の変化によって引き起こされるのかは明確ではない。すなわち、ラップフィルムは温度が高くなるほど軟化し、試料に密着しやすくなる。これは米飯及びメンチカツの移行試験において、表面温度が100に近づいたときに顕著であった。特にメンチカツでは、衣部分が硬いために空間を形成しており、ラップフィルムとの接触が室温においては点で接触している状態であったが、高温になることによりラップフィルムが軟化し、さらにメンチカツ内部の水分が衣部分を軟化して、接触面が密着した状態になった。冷蔵庫で保存した場合は、低温のためラップフィルムは軟化せず、ほぼ最初に接触した状態を保っていた。米飯の場合は冷蔵すると米が固くなりラップフィルムとの密着度が悪くなった。しかし移行率でみると、電子

レンジ調理により表面温度が高くなるほどメンチカツと米飯間の数値の差が大きくなるのに比べ、冷蔵保存では差が小さく、ラップA(冷蔵, 24時間)では、メンチカツよりはラップとの密着度の高い米飯の方が高い移行率を示した。したがって、NPの移行は温度依存の他に接触面積の影響もかなり高いものと推察された。

まとめ

1. 市販ポリ塩化ビニル製ラップフィルム10試料中9試料からNPが検出され、含有量は330~1,550 $\mu\text{g/g}$ であった。
2. NPの食品疑似溶媒への溶出は、材質中の含有量が多いほど、疑似溶媒の極性が低いほど、溶出しやすい傾向が認められた。
3. 米飯及びメンチカツを用いたNP移行試験では、移行量は温度、接触時間及びラップフィルム中の含有量に依存し、温度が高いほど、接触時間が長いほど、含有量が多いほど増加することが明らかになった。
4. NPの移行は温度に依存する他、接触面積にも依存している可能性が推察された。

(本試験は「東京都環境ホルモン取組方針」に沿って、食品環境指導センターの先行調査として実施した。)

文献

- 1) 塩ビ食品衛生協議会PL委員会編：塩化ビニル樹脂製食品容器包装等に関する自主規格(JHP規格改訂第11版), 31-45, 1997.3, 塩ビ食品衛生協議会, 東京
- 2) 河村葉子, 互井千恵子, 前原玉枝, 他：食衛誌, 40, 274-284, 1999.
- 3) 河村葉子, 前原玉枝, 飯嶋広代, 他：食衛誌, 41, 212-218, 2000.