

レジル(DPCF)の一部がTCPのピークと重なった。これらの化合物をGC/MSで測定したところ、DPOFは保持時間が8.20分、ベースイオンピーク m/z 251でマススペクトルもTCPと大きく異なり、TCPと容易に識別可能であった。一方、DPCFは混合物であるが、GC/MSによりその一部としてTCPを含むことが確認された。すなわち、HPLCで一致したのはTCPそのものであり、DPCFに含まれるTCPについても、もし含有量が高ければ規制の対象となると考えられた。

5. 試験溶液調製法の検討

ポリ塩化ビニルに含有される化合物の調製法としては、抽出法と溶解法があるが、ポリ塩化ビニル中のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)及びフタル酸ジイソノニル(DINP)の試験法の検討において²⁾、抽出法は軟質ポリ塩化ビニルの可塑剤に対して抽出率が高く、しかも簡便であった。

そこで、PVC製の手袋及びラップフィルムにTCPを添加し抽出率を検討した。抽出溶媒としてアセトン-ヘキサン(3:7)混液とHPLCへの移行が簡便であるアセトニトリルを選択し、比較を行った。各溶媒を加え、37℃一晩放置して抽出を行ったところ、両者とも80%以上の抽出率が得られたが、アセトニトリルでは、ほぼ全量のTCPを抽出することができた。また、TCPを含有するポリ塩化ビニル製シートを用いた場合にもアセトニトリルによりほぼ90%近く抽出できた(表3)。そこで、アセトニトリルによる抽出法を用いることとした。

6. 固相抽出カートリッジによる精製

本法により抽出操作を行うと、抽出液に大量の可塑剤が混入するため、このままHPLCに注入すると、HPLCクロマト上に巨大ピー

クが出現し、これら可塑剤のカラム内への残留による圧力の上昇、保持時間の変化などの問題が生じた。また、TCP測定後、溶媒グラジェントによりこれらの可塑剤を溶出させなければならいため、分析時間も長くかかった。

そこで、固相抽出カートリッジによる試験溶液の精製を検討した。Sep-Pak Plus C18, OASIS HLB, GL-Pak PLS-2の3種のカートリッジを用い、アセトニトリル-水によりTCP及び可塑剤を溶出させた。その結果、Sep-Pak Plus C18に負荷してアセトニトリル-水(2:1)10 mLで溶出させると、TCPの回収率は97.6%と良好であり、しかもDEHPやDINPの混入もほとんどみられなかった(表4)。

また、アセトニトリル-水(1:1)5 mLではTCPの溶出が見られなかったことから、抽出液をアセトニトリル-水(1:1)溶液として負荷後、同濃度の混液5 mLで洗浄を行うこととした。

図6に示すように、固相抽出カートリッジ処理により、13分以降にみられた巨大な可塑剤のピークはほぼ消滅し、カラムの圧力上昇や保持時間の変化も解消された。さらに、これまでグラジェントによりアセトニトリル100%で巨大なピーク群を溶出していたが、精製後は65%アセトニトリル/水のコンスタントフローのみで測定可能となり、分析時間が短縮でき、ベースラインもより安定した。

7. 添加回収試験

PVCパウダー、PVC製手袋、ラップフィルム、玩具、容器、パイプについて添加回収試験を行った結果、84.7%~92.6%の良好な回収率が得られた(表5)。また、TCP含有PVCシートについて本法を適用したところ、

3 試料のいずれの試行においてもTCP添加量の80%以上の良好な回収が得られ(表6)、本法がPVC中のTCPの分析法として優れていることが示された。

図7に示すように、各試料のHPLCクロマトグラムにおけるTCP保持時間のベースラインは概ね良好であるが、一部の試料で若干のピークが見られることから、定量限界は試料あたり100 ppmとした。

D. 結 論

現在のクレゾールリン酸エステル の公定法は、抽出時に有害試薬である四塩化炭素を使用するという問題を抱えており、しかも還流抽出4時間、還流アルカリ分解2時間、その後の液液分配の工程など試験操作が極めて煩雑で、さらに回収率が十分でない、ばらつきが大きいなどの分析精度の問題も指摘されてきた。

今回開発した直接分析法は、極めて簡便であり、しかも回収率や再現性にも優れ、有用性の高い試験法であると考えられる。

E. 文献

- 1) 河村葉子、互井千恵子、前原玉枝、山田 隆：食品衛生学雑誌、40、189-197 (1999)
- 2) 河村葉子、六鹿元雄、米谷民雄：平成13年度食品・添加物等規格基準に関する試験検査—容器包装規格基準等作成報告書(2002)

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表 なし
2. 学会発表
 - 1) 六鹿元雄ら：日本食品衛生学会第83回学術講演会 (2002.5)

表 1. 各種カラムによるTCP異性体の保持時間の比較

カラムの種類	移動相	保持時間 (min)			
		標準品	<i>o, o, o</i> -TCP	<i>m, m, m</i> -TCP	<i>p, p, p</i> -TCP
Inertsil Ph-3	65% CH ₃ CN/水	9.3	9.3	9.4	9.2
TSKgel Octyl-80Ts	55% CH ₃ CN/水	11.0	11.3	11.1	10.9
TSKgel ODS-80Ts	80% CH ₃ CN/水	10.7	11.5	10.5	10.7

カラムサイズ: 4.6 mm×250 mm, 流速: 1.0 mL/min, カラム温度: 50°C, 注入量: 20 μL

表 2. 主な異性体の検出感度の比較

	標準品	<i>o, o, o</i> -TCP	<i>m, m, m</i> -TCP	<i>p, p, p</i> -TCP
ピーク面積	20,400 (1.00)	17,800 (0.87)	17,200 (0.85)	24,900 (1.22)
ピーク高さ	1,010 (1.00)	930 (0.91)	890 (0.88)	1,290 (1.27)

TCP: 10 ppm

表 3. ポリ塩化ビニル製品からの抽出率

	含有量 (ppm)	抽出率 (%)	
		アセトン-ヘキサン (3:7)	アセトニトリル
手袋	(1,000)	91.9	100.2
ラップフィルム	(1,000)	82.3	97.3
シート 1	31,000	81.9	89.3
シート 2	61,000	82.5	88.7
シート 3	88,000	82.6	89.8

手袋、ラップフィルム: 細切後、TCP アセトン溶液を添加

表4. 各種固相抽出カートリッジによるTCP、DEHP及びDINPの溶出率

カートリッジの種類	溶出溶媒 (CH ₃ CN : 水)	溶出率 (%)		
		TCP	DEHP	DINP
Sep Pak C18	1 : 1	5.5	0.0	0.0
	2 : 1	97.6	0.4	0.4
	7 : 3	94.3	4.4	0.5
OASIS HLB	1 : 1	64.7	6.6	0.0
	3 : 2	81.5	24.7	0.4
	2 : 1	95.3	61.2	31.6
GL-Pak PLS-2	7 : 3	79.4	3.3	1.4
	3 : 1	81.2	13.9	5.6
	4 : 1	90.7	40.0	16.7

表5. ポリ塩化ビニル製品を用いた添加試験でのTCPの回収率

	PVC パウダー	手袋	ラップ フィルム	玩具	容器	パイプ
回収率 (%)	84.7	90.6	89.6	92.5	92.6	86.7
S.D.	3.9	0.1	3.7	5.0	1.3	7.9

表6. TCP含有ポリ塩化ビニル製品でのTCPの回収率

	シート1	シート2	シート3
含有量 (ppm)	31,000	61,000	88,000
回収率 (%)	82.0	84.8	82.0
S.D.	0.8	0.5	1.7

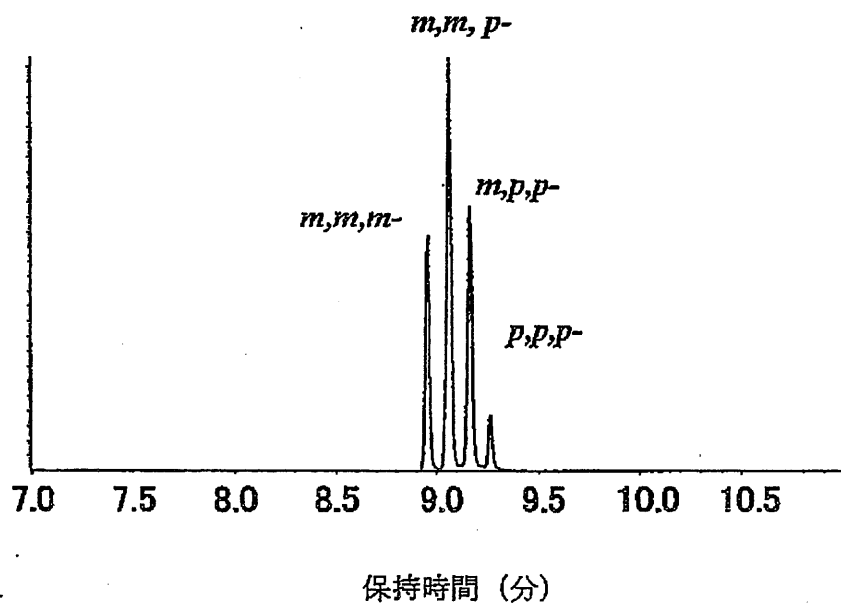


図1 クレゾールリン酸エステル (標準品) のGC/MS/トータルイオンクロマトグラム

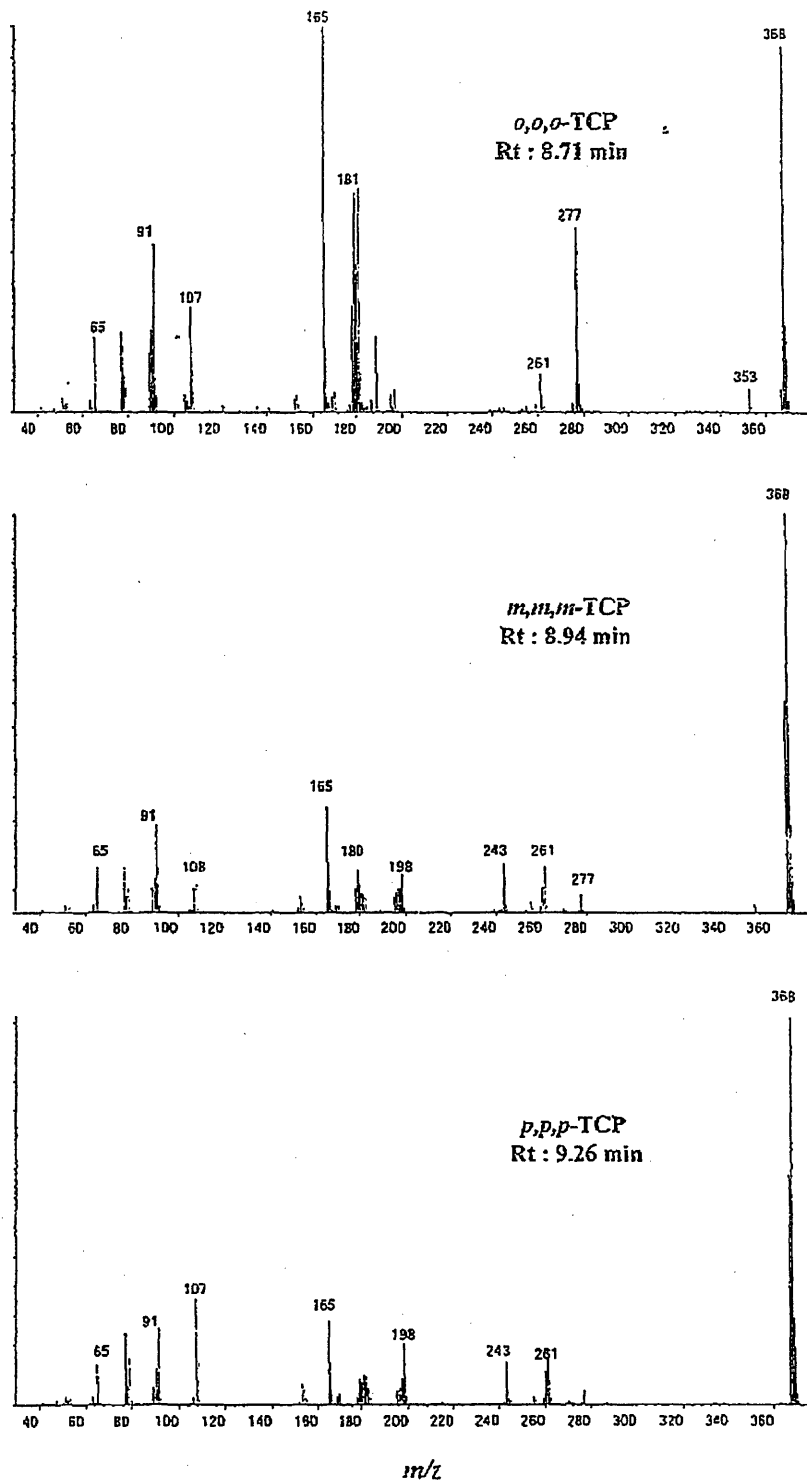


図2 *o,o,o*、*m,m,m*、*p,p,p*-クレゾールリン酸エステルの保持時間及びマススペクトル

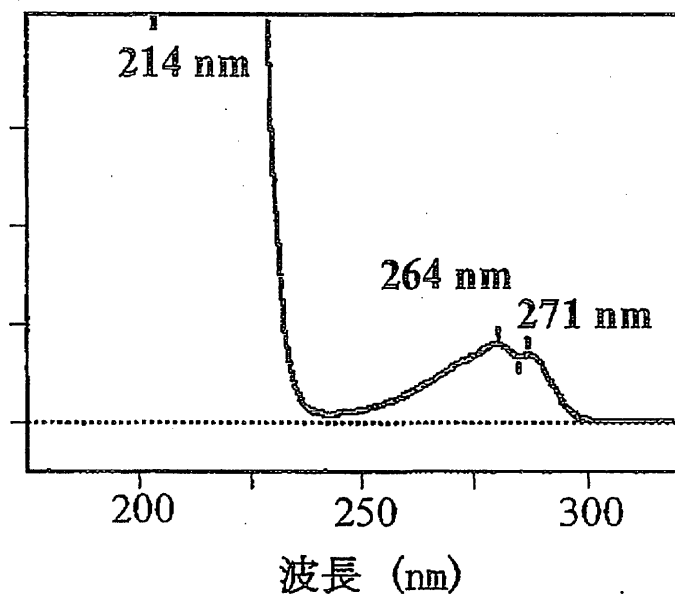


図3 クレゾールリン酸エステル標準品のUVスペクトル

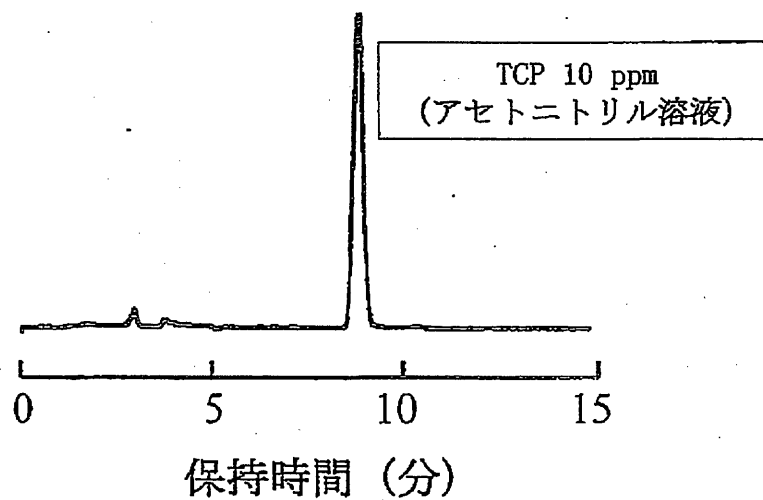


図4 Inertsil Ph-3カラムによるクレゾールリン酸エステル標準品のクロマトグラム

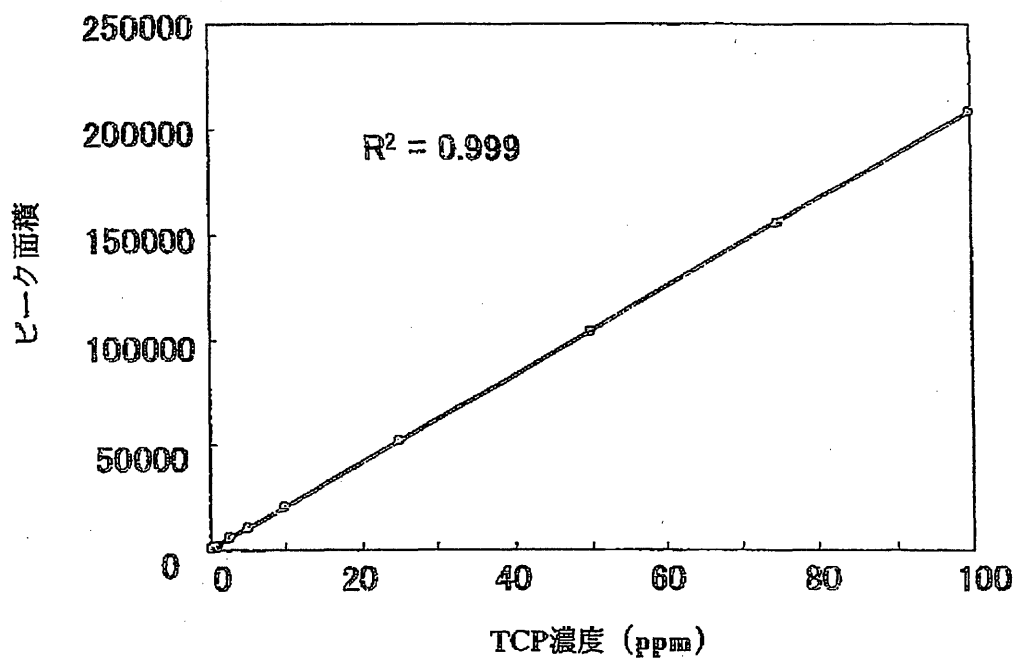


図5 クレゾールリン酸エステル標準品の検量線

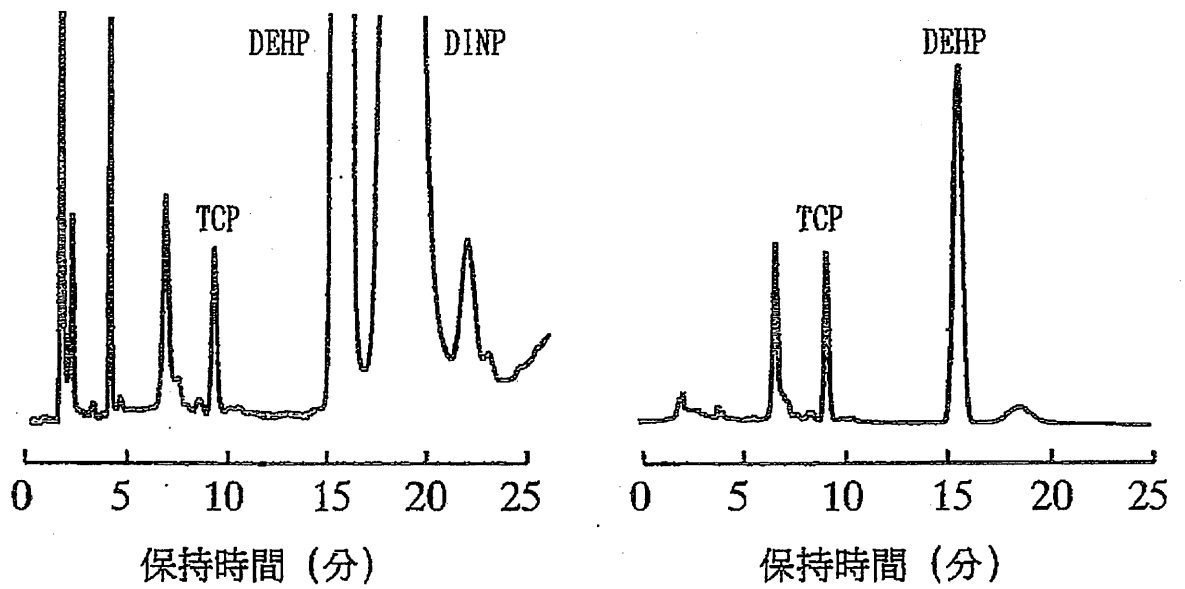


図6 固相抽出カートリッジによる可塑剤の除去効果

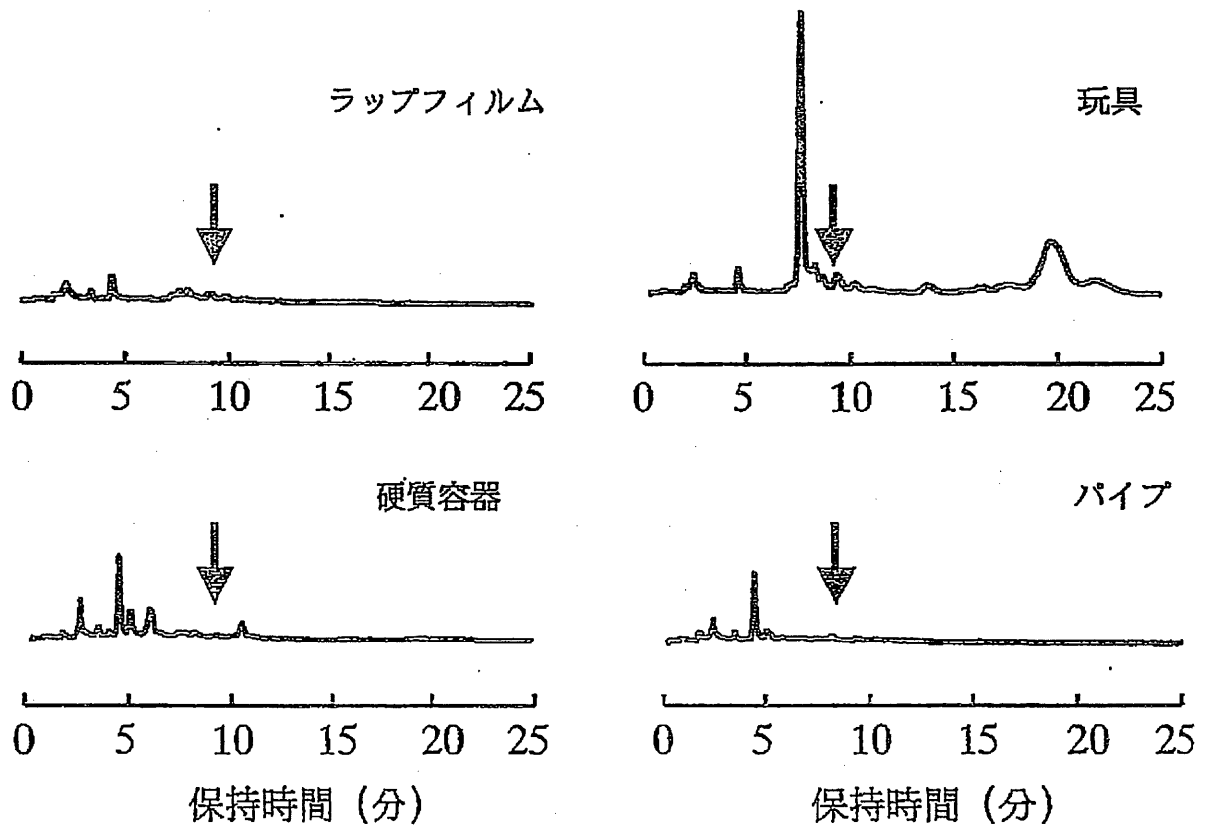


図7 各試料におけるHPLCクロマトグラム

<その2>合成樹脂カドミウムおよび鉛試験法の問題点とその改良

分担研究者 鎌田国広 東京都立衛生研究所

研究協力者 金子令子、船山慕市、羽石奈穂子 東京都立衛生研究所

A. 研究目的

食品衛生法では合成樹脂製の器具又は容器包装の一般規格材質試験（以下公定法と略す）において、材質中にカドミウムおよび鉛を100ppm以上含有してはならないとしている。当研究所の製品検査標準操作手順書（SOP）に従い市販のポリプロピレン製ストローを検査したところ、鉛200ppmを検出したが、公定法による検査では20ppmにすぎず違反とはならなかった。

公定法では灰化時硫酸を加えるため、試料材質中の金属が硫酸塩となり酸不溶の沈殿を生成する場合がある。硫酸鉛は難溶性塩のため沈殿物に吸着されやすいことから、当研究所のSOPでは多くの金属が水溶性の塩化物となり沈殿物が少なくなるような塩酸処理を加えている。今回このように試験法によって測定値に大きな差異が認められたのは、試料中に存在する金属が公定法における測定を妨害したためと推定された。そこでこの原因を解明し、さらに試験法を改良することを目的として本研究を実施した。

B. 研究方法

1. 試料

市販のポリプロピレン製ストロー4試料（白地に縞模様の着色があるものは各色毎に1検体とした）

試料1：中国製3色（赤、青、緑）の3検体

試料2：タイ製4色（赤、青、緑、黄）の4

検体

試料3：日本製3色（赤、青、黄）の3検体

試料4：日本製着色が無く半透明の1検体

なお、試料2赤は違反品であって、市場から回収の措置がとられたものである。

2. 試薬

カドミウム、鉛、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、チタン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、バリウム：各1000ppm標準液、和光純薬工業（株）

イオウ：1000ppm標準液、Spex製（USA）
硫酸、塩酸、硝酸：精密分析用、和光純薬工業（株）

カドミウムおよび鉛標準溶液：カドミウムおよび鉛標準液を0.1mol/L硝酸を用い、1ppm、10ppmおよび100ppmになるように希釈した。

3. 装置

原子吸光光度計：日立製作所（株）偏光ゼーマンZ-5300型

蛍光X線分析装置：理学電機工業（株）RIX3000型

ICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析計：日本ジャーレルアッシュ（株）IRISアドバンテージ

4. 試験溶液の調製法

公定法と塩酸処理を加えたSOP法による測定値の比較を行うため、それぞれの試験法に従い試験溶液を調製した。

1) 公定法

一般規格材質試験に記載の試験法に準じたが、操作の便宜上および市販試料が少ないことから、以下のように変更して試験を行った。

試料0.5gを耐熱性ガラスビーカーに採り、硫酸2ml（硫酸添加量は充填剤の多い試料では1g当たり3~5ml必要であるという報告²⁾がある）を加えて徐々に加熱し、大部分の硫酸分を蒸発させた後、ホットプレート上で乾固した。その後電気炉に入れ450℃で灰化した。ビーカーの内容物を硫酸で潤して再び加熱し、ほとんど白色の灰分が得られるまでこの操作を繰り返し行った。この残留物に0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、鉛の試験溶液とした。更にこの試験溶液1mlを採り、0.1mol/L硝酸を加えて10mlとし、カドミウムの試験溶液とした。

2) 塩酸処理法

上記の公定法と同様の操作で灰化した後、塩酸（1→2）5mlを加えかき混ぜて、水浴上で蒸発乾固した。冷後0.1mol/L硝酸10mlを加えて溶解し、カドミウムおよび鉛の試験溶液とした後、公定法と同様に操作した。

5. 原子吸光分析

公定法および塩酸処理法により調製した試験溶液および標準溶液を原子吸光光度計を用いて測定し、定量を行った。

測定条件

波長：カドミウム228.8nm、鉛283.3nm、
バリウム233.5nm

検出限度：カドミウム1ppm、鉛10ppm
バリウム1ppm

6. 蛍光X線定性分析

径30mmの試料ホルダーにストローを切断して装着し、試料材質中に含まれる金属元素を蛍光X線定性分析法により測定した。

測定条件

X線管球：ロジウム

管電圧、管電流：50kv, 50mA

ピーク角度(2θ Scan)：

Pb-Lα 33.9°、Cr-Kα 69.3°

Ba-Kα 11.0°、Ca-Kα 113.1°

K-Kα 136.7°、Ti-Kα 86.1°

Zn-Kα 41.8°、S-Kα 110.8°

Cu-Kα 45.0°

7. ICP発光分光分析

原子吸光分析に供した試験溶液の一部及び標準溶液をICP発光分光分析計を用いて測定した。

測定条件

分析線波長：カドミウム228.802nm、
鉛220.353nm

検出限度：カドミウム0.1ppm、鉛1ppm

8. 各種金属類共存下の鉛およびカドミウム添加回収試験

各種金属標準液1mlに鉛およびカドミウム標準溶液(100ppm)を各1ml添加して、公定法および塩酸処理法により試験を行った。

9. 試料を用いた鉛およびカドミウムの添加回収試験

試料0.5gを採り鉛およびカドミウム標準溶液(100ppm)を各1ml添加して、公定法および塩酸処理法により試験を行った。

10. 試料材質中バリウム量の測定

試料0.5gを採り硫酸を加えず灰化した後、塩酸処理法と同様に操作した。

C. 研究結果および考察

食品衛生法では合成樹脂製の器具又は容器包装一般規格材質試験カドミウム及び鉛において、以下のように定めている。

「試料1gを白金製又は石英製の蒸発皿に採り、硫酸10滴を加えて徐々に加熱し、大部