ノート

食品用ポリエチレン製品中の酸化防止剤及び
紫外線吸収剤の残存と溶出

(平成8年8月21日受理)

河村 葉子* 三浦麻記子*
杉田たき子* 山田 隆*Residue and Release of Antioxidants and Ultraviolet Stabilizers
in Polyethylene Products in Contact with FoodstuffsYoko KAWAMURA, Makiko MIURA, Takiko SUGITA
and Takashi YAMADA(National Institute of Health Sciences: 1-18-1, Kamiyoga,
Setagaya-ku, Tokyo 158, Japan)

The residue and release of 28 kinds of antioxidants and ultraviolet stabilizers in polyethylene products were investigated. The samples included a total of 36 kinds of kitchenware, e.g., bags, wrapping films, sauce bottles and a chopping board, and a total of 16 food-packages, e.g., bags, cases, nets and a tube. They were analyzed using the simultaneous determination method with HPLC. Most samples contained 1~3 antioxidants, mainly Irganox 1076, Irgafos 168, BHT and Irganox 1010. The residue level was about 50~1,000 µg/g. The migration test was carried out using high-residue samples. No additives were released into water, 20% ethanol or 4% acetic acid at 60°C after 30 min, though some additives were released into *n*-heptane at 25°C after 60 min.

(Received August 21, 1996)

Key words: ポリエチレン polyethylene; 酸化防止剤 antioxidant; 紫外線吸収剤 ultraviolet stabilizer; 材質試験 material test; 溶出試験 migration test; 高速液体クロマトグラフィー HPLC

緒言

ポリエチレンは多くの優れた特性を持つことから、食品と直接接触する器具や包装材料として汎用されている。これらのポリエチレン製品には、製造時や使用時の熱、光、酸素などによる劣化を防止するため、酸化防止剤や紫外線吸収剤が添加されている^{1)~3)}。ポリオレフィン等衛生協議会では使用してもよい添加剤をポジティブリストに定めており、ポリエチレン用として酸化防止剤34種類、紫外線吸収剤12種類が収載されている⁴⁾。しかし、ポリエチレン製品中の酸化防止剤や紫外線吸収剤については、佐藤ら⁵⁾が5検体について定性分析を報告しているにすぎず、その残存実態はほとんど明らかにさ

れていない。

前報⁶⁾において、HPLCによるポリエチレン中の28種類の酸化防止剤及び紫外線吸収剤の一斉分析法を報告した。そこで、この方法を用いて、食品用ポリエチレン製品中の酸化防止剤及び紫外線吸収剤の残存実態の調査を行った。また、残存量の高かった試料について、水、20% エタノール、4% 酢酸及び *n*-ヘプタンによる溶出試験を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

食品用市販ポリエチレン製品として、ポリ袋9検体、ジッパー付ポリ袋10検体、ラップフィルム6検体、仕切り(バラン)3検体、調味料入れ4検体及び調理用手袋、絞り袋、密閉容器のふた、まな板各1検体の合計

* 国立衛生試験所: 〒158 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

Table 1. List of Investigated Additives

No.	Common name ^{a)}	Chemical name	Molecular weight	Classification ^{b)}	Positive list No.
1	Cyasorb UV-24	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone	244	UV	A7-2
2	BHA	Butyl hydroxy anisole	180	Phenol	—
3	Ionox 100	4-Hydroxymethyl-2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	236	Phenol	A6-1-2
4	Seisorb 101	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone	228	UV	A7-1
5	Tinuvin P	2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole	225	UV	A7-6
6	Yoshinox SR	4,4'-Thiobis(3-methyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)	359	Phenol	A6-2-5
7	Seisorb 202	4- <i>tert</i> -Butylphenylsalicylate	270	UV	A7-4
8	BHT	Butyl hydroxy toluene	220	Phenol	A6-1-1
9	Nocizer M-17	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-ethylphenol	234	Phenol	A6-1-3
10	Yoshinox 2246R	2,2'-Methylenebis(4-methyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)	341	Phenol	A6-2-1
11	Naugard XL-1	2,2'-Oxamidobis[ethyl-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate]	697	Phenol	A6-2-11
12	Topanol CA	1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5- <i>tert</i> -butylphenyl)butane	545	Phenol	A6-3-1
13	Yoshinox 425	2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)	369	Phenol	A6-2-2
14	Cyanox 1790	1,3,5-Tris(4- <i>tert</i> -butyl-3-hydroxy-2,6-dimethyl benzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trione	700	Phenol	A6-5-2
15	Cyasorb UV 531	2-Hydroxy-4- <i>n</i> -octabenzophenone	326	UV	A7-3
16	Ionox 220	4,4'-Methylenebis(2,6-di- <i>tert</i> -butylphenol)	425	Phenol	A6-2-3
17	Ionox 129	2,2'-Ethylidenebis(4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol)	439	Phenol	A6-2-12
18	Nonflex CBP	2,2'-Methylenebis[6-(1-methylcyclohexyl)- <i>p</i> -cresol]	420	Phenol	A6-4-4
19	Tinuvin 326	2-(2'-Hydroxy-3'- <i>tert</i> -butyl-5'-methylphenyl)-5-chloro-benzotriazole	316	UV	A7-8
20	Tinuvin 120	2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenyl-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzoate	439	UV	A7-5
21	Irganox 3114	1,3,5-Tris(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzyl)-s-triazine-2,4,6-(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-trione	784	Phenol	A6-5-1
22	Uvitex OB	2,5-Bis(5'- <i>tert</i> -butyl-2'-benzoxazolyl)thiophene	431	UV	A7-10
23	Tinuvin 327	2-(2'-Hydroxy-3'-5'-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole	358	UV	—
24	Tinuvin 328	2-(2'-Hydroxy-3'-5'-di- <i>tert</i> -amylphenyl)benzotriazole	351	UV	A7-7
25	Irganox 1010	Tetrakis[methylene-3-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate]	1,178	Phenol	A6-4-2
26	Irganox 1330	1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzyl)benzene	775	Phenol	A6-4-1
27	Irganox 1076	Octadecyl-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyhydrocinamate	531	Phenol	A6-1-5
28	Irgafos 168	Tris(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphite	647	Phosph	A4-6

^{a)} Common name or trade name^{b)} Phenol: Phenolic antioxidant, Phosph: Phosphoric antioxidant, UV: Ultraviolet stabilizer

Fig. 1. Typical HPLC chromatograms of polyethylene products

(A) plastic bag-5, (B) wrapping film-1, (C) plastic bag-8, (D) sauce bottle-2

36 検体を対象とした。また、食品包装材として、冷凍食品、冷蔵食品、精白米、上白糖などの袋、豆腐や卵豆腐のケース、野菜・果実用ネットなどの市販食品の包装材のうち、全反射測定法による赤外吸収スペクトルにより、食品との接触面がポリエチレンと確認されたもの 16 検体を対象とした。

2. 試 薬

添加剤標準品：フェノール系酸化防止剤 17 種類、リン系酸化防止剤 1 種類、紫外線吸収剤 10 種類の合計 28 種類 (Table 1)、東京化成工業(株)製、Aldrich 社製、Ciba-Geigy 社製など。

添加剤標準溶液：各添加剤は 100 mg を正確にはかり、前報⁹⁾に従ってアセトン又はクロロホルムで溶解し 100 mL としたものを、各添加剤標準原液 (1 mg/mL) とした。各添加剤標準原液は、適宜群に分けて各々一定量を混合し、アセトンで希釈して各種濃度の添加剤標準溶液とした。

水：MILLI-Q SP (Millipore 社製) により精製した超純水を用いた。

シクロヘキサン、2-プロパノール、アセトニトリル：HPLC 用、片山化学工業(株)製

酢酸：精密分析用、和光純薬工業(株)製

フィルター：サンプレップ LCR 13-LH (直径 13 mm, 孔径 0.5 μ m)、Millipore 社製

3. 装置及び器具

高速液体クロマトグラフ：ポンプ LC-6A、紫外可視分光検出器 SPD-6AV、システムコントローラー SCL-6B、データ処理装置クロマトパック C-R6A、以上(株)

島津製作所製

FT-IR: JIR3510 FT-IR、日本電子(株)製

全反射測定用クリスタル：KRS-5、Spectra-Tech 社製

インキュベーター：ST-120、タバイエスベック(株)製

4. 食品包装材の材質の確認

試料は約 1 cm×2.5 cm に切断し、全反射測定用クリスタル (臭化タリウムとヨウ化タリウムの混晶) に食品との接触面を密着させて FT-IR によりスペクトルを測定し、標準品のスペクトルとの比較により材質を確認した。

5. HPLC 測定条件

カラム：TSKgel ODS-80Ts (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μ m)、東ソー(株)製

ガードカラム：TSKguardgel ODS-80Ts (内径 3.2 mm, 長さ 15 mm)、東ソー(株)製

カラム温度：50℃

移動相：アセトニトリル-水 (6:4) を初期濃度とし、13 分間のリニアグラジエントによりアセトニトリルのみとした後、更に 22 分間溶出した。

流速：1.5 mL/min

検出波長：225 nm

注入量：10 μ L

6. 試験溶液の調製

6.1 材質試験

試料ははさみで細切り又はナイフで薄片状に削り、その約 0.5 g を精密にはかり、シクロヘキサン-2-プロパ

Table 2. Residue of Additives in Polyethylene Products Contacted with Foodstuffs

Sample	Residue ($\mu\text{g/g}$)					Label
	BHT	Irg. 1010 ^{a)}	Irg. 1076 ^{b)}	Irg. 168 ^{c)}	Others	
Plastic bag	1	ND ^{d)}	313	ND	818	
	2	ND	ND	171	96	for vegetable & fruit
	3	21	ND	768	92	
	4	280	ND	80	449	for freezing
	5	49	ND	ND	ND	
	6	53	ND	ND	ND	for vegetable & fruit
	7	35	ND	ND	ND	for freezing
	8	ND	ND	672	109	no freezing
	9	ND	253	ND	671	
Bag with zipper	1	126	ND	ND	ND	for freezing
	2	89	ND	ND	ND	for pickling
	3	ND	34	494	218	for freezing
	4	ND	ND	771	230	Tinuvin 120:21 for freezing
	5	ND	ND	798	ND	
	6	ND	ND	757	303	
	7	ND	ND	ND	ND	for microwave oven
	8	95	ND	ND	ND	
	9	59	ND	ND	ND	for micro. oven & freezing
	10	ND	ND	212	111	Cyasorb UV531:25 for freezing
Wrapping film	1	95	ND	649	414	
	2	ND	ND	ND	ND	non-additive
	3	ND	ND	ND	ND	Naugard XL-1:54 non-additive
	4	ND	ND	399	184	added only vegetable-oil
	5	164	383	453	163	Yoshinox 2246R:36 for micro. oven, below 150°C
	6	ND	ND	ND	ND	non-additive
Partition of meal (Baran)	1	116	144	ND	ND	Tinuvin 120:31
	2	179	66	ND	23	
	3	193	138	ND	ND	
Sauce bottle	1	90	ND	ND	ND	for table use
	2	ND	ND	ND	ND	for box lunch
	3	ND	ND	ND	ND	Yoshinox SR:21 for box lunch
	4	29	ND	ND	ND	for box lunch
Plastic gloves	1	ND	ND	88	ND	for cooking
Squeeze bag	1	ND	ND	647	64	
Lid of receptacle	1	ND	ND	248	ND	
Chopping board	1	ND	ND	ND	ND	Naugard XL-1:37

^{a)} Irganox 1010, ^{b)} Irganox 1076, ^{c)} Irgafos 168, ^{d)} ND < 20 $\mu\text{g/g}$

ノール(1:1)混液 10.0 mLを加え, 37°C のインキュベーター中で 16 時間浸漬後, ろ過して抽出液とした。この 5.0 mL を窒素気流下で約 0.2 mL に濃縮し, 50°C に温めたアセトニトリル約 4.5 mL を加え十分にかくはんした。室温まで放置後アセトニトリルで 5 mL に定容し, フィルターでろ過後, HPLC で測定した。

6.2 溶出試験

試料は 1.0 cm×2.0 cm の四角片(表面積 4 cm²)とし, 溶出溶媒 8.0 mL を加えた。溶出溶媒として水, 20% エタノール及び 4% 酢酸を用いた場合には, 60°C

で 30 分間溶出試験を行い, 得られた溶出液をろ過後高速液体クロマトグラフに注入して測定した。*n*-ヘプタンの場合には, 25°C で 1 時間溶出試験を行い, 得られた溶出液の 5.0 mL を材質試験と同様にクリーンアップした後, HPLC で測定した。

結果及び考察

1. 市販ポリエチレン製品中の残存

市販ポリエチレン製品 36 検体の材質試験のクロマトグラムの一部を Fig. 1 に, 検出された添加剤を Table 2 に示した。

Table 3. Residue of Additives in Food Packages

Sample		Residue ($\mu\text{g/g}$)					Content
		BHT	Irg. 1010 ^{a)}	Irg. 1076 ^{b)}	Irg. 168 ^{c)}	Tin. 120 ^{d)}	
Bag	1	42	137	672	205	ND ^{e)}	Chicken nugget
	2	ND	ND	891	197	ND	Freezed meatball
	3	ND	ND	254	ND	ND	Hashed potato
	4	ND	208	376	ND	ND	Sausage
	5	ND	114	512	ND	ND	Konnyaku
	6	25	105	ND	ND	ND	Konnyaku
	7	ND	ND	ND	ND	57	Polished rice
	8	ND	ND	247	ND	ND	Polished rice
	9	ND	ND	23	ND	ND	Refined sugar
	10	ND	ND	110	20	ND	Salt
	11	ND	ND	566	ND	ND	Ice
Case	1	ND	1,163	ND	33	ND	Tofu (bean curd)
	2	81	ND	221	78	ND	Steamed egg custard
Tube	1	ND	ND	ND	ND	ND	Mayonnaise
Net	1	ND	39	ND	ND	ND	Shiitake (mushroom)
	2	ND	ND	141	ND	ND	Mandarin orange

^{a)} Irganox 1010, ^{b)} Irganox 1076, ^{c)} Irgafos 168, ^{d)} Tinuvin 120, ^{e)} ND < 20 $\mu\text{g/g}$

Table 4. Summary of Additive Residues in Polyethylene Products

Additive	No. of findings	Found ratio (%)	Residue ($\mu\text{g/g}$)		
			Minimum	Maximum	Average
Irganox 1076	26/52	50	23	891	432
Irgafos 168	20/52	38	20	818	224
BHT	19/52	37	21	280	96
Irganox 1010	13/52	25	34	1,163	238
Tinuvin 120	3/52	6	21	57	36
Naugard XL-1	2/52	4	37	54	46

ポリ袋及びジッパー付ポリ袋は、一般保存用、冷凍用、レンジ用の他、鮮度保持用、浅漬け用などがあり、ジッパー付はやや厚手のものが多かった。添加剤のうち検出頻度が高かったのは、19検体中 Irgafos 168 が 10 検体、BHT 及び Irganox 1076 が 9 検体であり、残存量が多かったのは Irganox 1076 で平均 427 $\mu\text{g/g}$ であった。冷凍用、レンジ用などの用途と添加剤の種類や残存量に特に関連はみられなかった。

ラップフィルムは、No. 2, 3 及び 6 の 3 検体に無添加の表示があったが、いずれも酸化防止剤などの残存はみられず、ほぼ無添加と考えられた。しかし、植物油のみ添加と表示されていた No. 4 からは Irganox 1076 及び Irgafos 168 が検出された。また、No. 5 は酸化防止剤 4 種類が検出され、残存量も高く、また未同定のピークも多数検出された。この製品は材質ポリオレフィンと表示され、耐熱温度が 150°C と他の製品が 110°C であるのに対して高く設定されていたところから、耐熱性を向上させるために添加剤の配合を多くしたものと推

定された。

バランは従来のバラン葉の形のほか、ハートやウサギの形など、製造元の異なる 3 種類の試料を用いたが、全検体から BHT と Irganox 1010 が検出された。

調味料入れは No.1 が卓上用、No. 2~4 は小型の弁当用であった。BHT が 2 検体から検出されたが、残存している添加剤数は少なく、残存量も低かった。

その他、調理用手袋、絞り袋、密閉容器のふたからも、Irganox 1076 が検出された。また、まな板からは低濃度の Naugard XL-1 のみが検出された。

2. 食品包装材中の残存

市販包装済み食品の包装に用いられていた袋、ケースなどのうち、FT-IR の全反射測定により食品との接触面がポリエチレンであると確認された 16 検体について材質試験を行い、検出された添加剤を Table 3 に示した。袋類では Irganox 1076 が 11 検体中 9 検体で検出頻度が最も高く、また残存量も平均 406 $\mu\text{g/g}$ と高かった。その他 Irganox 1010 が 4 検体、Irgafos 168 が 3

Fig. 2. Chemical structures of found additives

Table 5. Release of Additives to Food-Simulating Solvents from Polyethylene Products

Sample	Additive	Residue ($\mu\text{g/g}$)	Release ($\mu\text{g/cm}^2$)			
			Water	20% EtOH	4% AA ^{a)}	n-Heptan
Plastic bag 1	Irg. 1010 ^{b)}	313	ND ^{e)}	ND	ND	ND
	Irg. 168 ^{c)}	818	ND	ND	ND	0.23
Plastic bag 2	Irg. 1076 ^{d)}	171	ND	ND	ND	0.24
	Irg. 168	69	ND	ND	ND	ND
Plastic bag 9	Irg. 1010	253	ND	ND	ND	ND
	Irg. 168	671	ND	ND	ND	0.22
Bag with zipper 4	Irg. 1076	771	ND	ND	ND	2.11
	Irg. 168	230	ND	ND	ND	0.64
Bag with zipper 6	Irg. 1076	757	ND	ND	ND	1.43
	Irg. 168	303	ND	ND	ND	0.73
Wrapping film 1	BHT	95	ND	ND	ND	ND
	Irg. 1076	649	ND	ND	ND	ND
Wrapping film 5	Irg. 168	414	ND	ND	ND	ND
	BHT	164	ND	ND	ND	ND
Wrapping film 5	Irg. 1010	383	ND	ND	ND	ND
	Irg. 1076	453	ND	ND	ND	ND
Wrapping film 5	Irg. 168	163	ND	ND	ND	ND
	BHT	179	ND	ND	ND	0.57
Partition of meal 2 (Baran)	Irg. 1010	66	ND	ND	ND	ND
	Irg. 168	23	ND	ND	ND	ND

^{a)} Acetic acid, ^{b)} Irganox 1010, ^{c)} Irgafos 168, ^{d)} Irganox 1076, ^{e)} ND < 0.2 $\mu\text{g/cm}^2$

検体, BHT が 2 検体から検出された。

こんにゃく, 精白米用袋は 2 種類ずつ試験したが, 残存する添加剤の種類は異なっており, また全体としても内容食品と使用添加剤に一定の傾向は認められなかつ

た。

ケース類では, No. 1 の豆腐ケースから Irganox 1010 が 1,163 $\mu\text{g/g}$ 検出され, 今回の検出値中最も高かった。また, マヨネーズチューブからはいずれの添加

剤も検出されなかった。野菜果実用ネットについても、2試料の試験を行ったが、異なる添加剤が使用されていた。

3. 材質試験のまとめ

以上52検体のポリエチレン製品中の添加剤の材質試験において、検出された主な添加剤をTable 4にまとめ、その構造式をFig. 2に示した。最も検出頻度が高かった添加剤はIrganox 1076の26検体(検出率50%)であり、残存量も23~891 $\mu\text{g/g}$ (平均432 $\mu\text{g/g}$)と高かった。次いで、Irgafos 168の20検体(検出率38%)で、残存量は20~818 $\mu\text{g/g}$ (平均224 $\mu\text{g/g}$)、また、BHTは19検体(検出率37%)と検出頻度は高かったが、残存量は21~280 $\mu\text{g/g}$ (平均96 $\mu\text{g/g}$)とやや低かった。Irganox 1010は13検体(検出率25%)で、残存量34~1,163 $\mu\text{g/g}$ (平均238 $\mu\text{g/g}$)であった。

その他検出頻度及び残存量は少なかったが、Tinuvin 120, Naugard XL-1, Cyasorb UV531, Yoshinox 2246R, Yoshinox SRが検出された。

今回検出された添加剤は、大部分が酸化防止剤であり、紫外線吸収剤はTinuvin 120及びCyasorb UV531のみであった。

また、今回対象とした28種類の添加剤とは一致しないピークもいくつか見いだされた。これらは界面活性剤、滑剤など他の目的で使用された添加剤であろうと推定された。

大部分の試料では1~3種類の酸化防止剤又は紫外線吸収剤が1,000 $\mu\text{g/g}$ 以下で残存していたが、一方、ジッパー付ポリ袋No. 7, ラップフィルムNo. 2及びNo. 6, 調味料入No. 2及びマヨネーズチューブの5検体からはいずれの添加剤も検出されなかった。

4. ポリエチレン製品からの溶出

添加剤残存量を測定した市販ポリエチレン製品のうち、ポリ袋1, 2及び9, ジッパー付ポリ袋4及び9, ラップフィルム1及び5, バラン2の8検体について溶出試験を行った(Table 5)。水, 20% エタノール及び4% 酢酸を溶出溶媒とし、60℃で30分間溶出させたところ、いずれの試料も溶出は認められなかった。

一方、脂肪性食品の擬似溶媒である*n*-ヘプタンを溶出溶媒とし、25℃で60分間溶出させたところ、4検体からIrgafos 168が0.22~0.73 $\mu\text{g/cm}^2$ (平均0.46 $\mu\text{g/cm}^2$)、3検体からIrganox 1076が0.24~2.11 $\mu\text{g/cm}^2$ (平均1.26 $\mu\text{g/cm}^2$)、1検体からBHTが0.57 $\mu\text{g/cm}^2$ 検出された。

一般の食品では、ポリエチレン製品からの酸化防止剤の移行はほとんどないが、脂肪性食品では移行が生じるものと考えられる。しかし、*n*-ヘプタンは食品中の脂肪よりもはるかに溶出力が高いことから、実際の食品への移行は、これよりも低いものと推定される。

結 論

市販食品用ポリエチレン製品及び食品包装材中の酸化防止剤及び紫外線吸収剤の残存について調査を行ったところ、大部分の製品では1~3種類の添加剤が残存しており、最も検出頻度が高かったのはIrganox 1076、次いでIrgafos 168, BHT, Irganox 1010であり、残存量は主に50~1,000 $\mu\text{g/g}$ の範囲であった。これらの製品について溶出試験を行ったところ、水, 20% エタノール及び4% 酢酸を用い60℃ 30分間の溶出では全く検出されなかったが、*n*-ヘプタンを用い25℃ 1時間では一部に溶出が認められた。

謝 辞

添加剤標準品の一部を御供与下さった日本チバガイギー(株)、三菱化学(株)などの各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 阿部嘉長, 須藤 真編: “新版プラスチック配合剤—基礎と応用—” p. 5~11 (1984) 大成社。
- 2) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解 1990” p. 774~778 (1990) 金原出版。
- 3) 化学工業日報社編: “11691の化学商品” p. 787~789, p. 892~905 (1991) 化学工業日報社。
- 4) ポリオレフィン等衛生協議会編: “合成樹脂製食品容器包装等に関する自主規制基準第3版” p. 7~26 (1988)。
- 5) 佐藤憲一, 渡辺悠二, 吉田令子, 遠藤英美: 東京衛研年報, 32(1), 177~182 (1981)。
- 6) 河村葉子, 三浦麻記子, 杉田たき子, 山田 隆, 武田明治: 食衛誌, 37, 272~280 (1996)。