

プラスチック製食器等からノニルフェノールの溶出に関する調査研究

協力研究者名 高田秀重 東京農工大学農学部助教授

研究要旨：50個の市販プラスチック製食器・食品保存容器からのノニルフェノールの溶出試験を行った。ヘプタンを用いた溶出試験の結果、分析した50試料のうち16試料から有意にノニルフェノールが検出された。高濃度で検出されたのはスチロール樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン製の容器であった。ポリエチレン製等その他の容器からは有意に検出されないか、検出量が少なかった。特に5試料からはブランク値を一桁越える量($21\text{ ng/cm}^2 \sim 2490\text{ ng/cm}^2$)のノニルフェノールが検出された。特に高い検出量だったのはスチロール製の使い捨てのコップであった。

A. 研究目的=Soto ら (1991) により研究用プラスチックチューブ(ポリスチレン製)からノニルフェノールが溶出し、ノニルフェノールが内分泌かく乱作用を有することが報告された。このことから研究用プラスチックだけでなくプラスチック製の食器等からもノニルフェノールが溶出する可能性が示唆されたが、その可能性に関して実際の分析を通じた検討は行われてこなかった。そこで、本研究では市販されているプラスチック製の食器等からのノニルフェノールの溶出の有無、その程度を明らかにし、材質等との関連を考察することを目的とした。

B. 研究方法=市販されているプラスチック製の食器、食品保存容器50種を購入した。製品名等の詳細は表に示す。また、各製品の写真を添付した。抽出方法は食品衛生法に従った。プラスチック製品から $2 \times 5\text{ cm}$ の小片を切り出し、食器洗い用液体石鹼(脂肪酸ナトリウム)で洗浄、水道水洗い、乾燥後、蒸留したn-ヘプタンに浸し、 25°C で1時間放置した。その後、抽出液をロータリーエバボレーターで濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー

を使って精製・分離した。シリカゲルは Davison Chemical 社(No. 923, 100~200メッシュ)を用いた。シリカゲルはあらかじめ 380°C で4~5時間加熱し有機物を除去した後、 200°C で5時間活性化し、5%の蒸留水で不活性化した。シリカゲルの保存のおよび充填は空気に接しないようにヘキサンに懸濁させて行った。抽出液をカラムに添加後、25%ジクロロメタン/ヘキサン20mL、続いて40%ジクロロメタン/ヘキサン20mLを流し、その後65%ジクロロメタン/ヘキサン20mLを流した。65%ジクロロメタン/ヘキサン20mLをノニルフェノール画分として得た。ノニルフェノール画分はロータリーエバボレーターで濃縮乾固し、少量のヘキサンで1mL容バイアルに移し替え、窒素気流下で溶媒を除去し、重水素化アントラセンのイソオクタン溶液で定容後、GC-MSにより分析した。

GC-MS は Hewlett Pakard 5890serie II + 5972A を用いた。カラムは Hewlett Pakard 社 HP-5MS(30m×0.25mm i.d.、膜厚 0.25μm) を用いた。キャリアガスはヘリウムを用い、注入温度 300°C 、スプリットレスモードで試料注入後、1分後にバージした。注入

口圧力は100kPa。MSのイオンソースは190°C、70eV。カラムの昇温条件は、初期温度70°C(2分間保持)から180°Cまで30°C/minで昇温、200°Cまで2°C/minで昇温、310°Cまで30°C/minで昇温し10分間保持した。ノニルフェノールはm/z=107, 121, 135, 149, 177, 220でモニターし、モニターアイオンのピーク面積値の総和と重水素化したアントラセン(m/e=188)のピーク面積値の比率より計算した。

分析は4試料一組で行い、各組ごとに操作ブランクを同時に走らせた。

C. 研究結果=ノニルフェノールの検出量を表1に示す。検出量は2cm×5cm×2(裏表)=20cm²あたりの量である。ブランク値は14ng～27ngであり、その2倍を有意な検出とした場合、分析した50試料のうち16試料から有意にノニルフェノールが検出された。特に5試料からはブランク値を一桁越える量(21ng/cm²～2490ng/cm²)のノニルフェノールが検出された。特に高い検出量だったのはスチロール製の使い捨てのカップであった。

D. 考察=ノニルフェノールの検出量には製品ごとの変動が大きかった。高濃度で検出されたのはスチロール樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン製の容器であった。ポリエチレン製等その他の容器からは有意に検出されないか、検出量が少なかった。ただし、同じスチロール樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン製でも検出されるものとされないものがあり、材質との関連づけは困難であった。スチロール樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン製樹脂間での変動の大きさと検体数を考えると、その他の材質の容器から検出されないと断定できな

い。傾向としてはスチレン(スチロール)系プラスチック食器の中では不透明のものよりも無色透明、かつ柔らかい製品の方が他のスチレン(スチロール)系プラスチック食器中のノニルフェノール濃度よりも有意に高かった。

今回我々が採用した抽出溶媒は食品衛生法で定められている溶媒の中では一番脂溶性の大きいものであり、これと同じ条件で実際に使用され溶出することは希であり、今回の結果は潜在的最大溶出量ととらえられる。今後、今回検出量の多かった製品についてより実際に近い条件での溶出実験を行い、人間の摂取量を推定し、さらにその摂取量が人間に影響を及ぼすのかどうかについて明らかにする必要がある。ただし、今回の測定結果から同じ材質で同じ用途の製品でも溶出量に大きな差があったことから、ノニルフェノールの摂取量には、使用製品の差に依存した大きな個人差があることが予想される。使用製品の聞き取り調査等も組み合わせた調査を行わないと、人間の摂取量の平均値は求められないであろう。

E. 結論=プラスチック製の食器等の分析から、有意にノニルフェノールが溶出する製品が認められた。検出量には大きな変動が認められ、その変動には材質等による明確な傾向は認められなかった。消費者は容器の材質等の表示された情報からだけではノニルフェノールの摂取の危険性を知ることができないと結論づけられる。摂取量の算出とそれに基づく影響の評価は早急に行われるべきである。ただし、予防的な措置としてプラスチック製の食器の使用によるノニルフェノールの暴露から消費者を守るために、何らかの当面今回の結果を製品名入りの形で消費者に公開すること、そして根本的な対策として食器と食品保存容器

へのノニルフェノールおよびノニルフェノールを生じる可能性のある添加剤の使用を控えるように行政指導を行っていく必要がある。

F. 引用文献

Ana Soto, Honorato Justicia, Jonathan Wray,
and Carlos Sonnenschein (1991)
p-Nonyl-Phenol: An Estrogenic Xenobiotic
Released from "Modified" Polystyrene.
Environmental Health Perspectives. vol.92,
pp.167-173