

# 分担研究報告書

## 1. フタル酸エステル等の暴露に関する調査研究

### ②おもちゃ、ポリ塩化ビニル食器等からのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

分担研究者 山田隆 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨 内分泌かく乱作用を疑われている物質のうち、フタル酸エステル類について、それらの暴露量を知る目的で溶出試験を行った。食器や器具では、ポリ塩化ビニルが使われている製品は現在市販されていないと考えられるが、その他の材質の製品のの一部からフタル酸エステル類が検出された。フタル酸エステル類は水にはほとんど溶出しなかった。ポリ塩化ビニル製の玩具に関しては、乳幼児が、それらをどの程度口に含むかを知る目的で、幼児の行動に関する予備実験を行った。また、その際、幼児唾液中にどの程度溶出するかを知るため、成人有志による予備的実験を行った。また、前記の成人有志による試験を代替しうる溶出試験の条件を見つけるための研究を行った。

協力研究者

乳児MOUTHING行動の実態調査

谷村雅子 (国立小児病院 小児医療研究センター)

ポリ塩化ビニルおもちゃからのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

杉田たき子 (国立医薬品食品衛生研究所)

石橋亨 (東京顕微鏡院 食品・環境科学センター)

松木容彦 (食品薬品安全センター 秦野研究所)

平山クニ (神奈川県衛生研究所)

佐伯政信 (千葉県衛生研究所)

ポリ塩化ビニル食器等からのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

食品関係に使用するゴム製品、紙製品、塗製品等に含まれるフタル酸エステルの実態

馬場二夫 (大阪市立環境科学研究所)

平山クニ (神奈川県衛生研究所)

フタル酸エステルのポリエチレン、ポリプロピレン製容器包装からの溶出に関する調査研究

石井里江、堀江正一、小林進 (埼玉県衛生研究所)

## A. 研究目的

内分泌かく乱作用を疑われている物質のうちで、食品に接触する器具や容器、玩具からの溶出が疑われる物質としては、フタル酸エステル類がある。これらのうち、ポリ塩化ビニル製の器具や容器から、どの程度フタル酸エステル類が食品に溶出するのかについての情報が必要である。

乳幼児は、内分泌かく乱化学物質に対して、特に感受性が高い可能性があることから、乳幼児がフタル酸エステル類を摂取する可能性がある、ポリ塩化ビニル製の玩具を乳幼児が口に入れた際、どの程度のフタル酸エステル類を摂取することになるのかについての情報も必要である。このためには、まず、乳幼児が、どの程度玩具等を口に入れるのか？その際、唾液中に、どの程度フタル酸エステル類が溶出してくるのか？を知る必要がある。また、ヒトによる実験を代替する溶出試験法の開発も必要である。

## B. 研究方法

1. ポリ塩化ビニルおもちゃからのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究では、調査対象エステル類は、以下の11種類とした。

- 1) フタル酸ジエチル (DEP)
- 2) フタル酸ジプロピル (DPP)
- 3) フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)
- 4) フタル酸ブチルベンジル (BBP)
- 5) フタル酸ジヘキシル (DHP)
- 6) フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)
- 7) フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)
- 8) フタル酸ジ-n-オクチル (DOP)
- 9) フタル酸イソノニル (DINP)
- 10) フタル酸ジイソデシル (DIDP)
- 11) アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEH

A)

乳幼児がポリ塩化ビニル製の玩具をどの程度口に入れ、玩具からどの程度のフタル酸エステルを摂取するかを検討するため、3-12ヶ月児50名を対象とした、母親による、15分ずつ10回の家庭でのMOUTHING行動を観察、記録してもらい、その合計時間を算出した。ビデオ記録による方法も採用した。

また、成人の有志に玩具から切り取った試験片 (15 cm<sup>2</sup> DINP含量58%) を15分間ずつ4回口に含んでもらい、その唾液中に溶出するフタル酸エステルを定量する、予備的実験を行った。

多数の試料からの溶出状況を知るためには、ヒトが口に入れる実験を行うことなく、in vitroの溶出実験で上記の実験結果に近いフタル酸エステル類の溶出量を得る条件を知ることが必要である。そこで、種々に条件を変えて、溶出実験を行った。溶出は、人工唾液を使い、40℃で行った。

また、玩具に、どのようなフタル酸エステルが含まれているかを知る目的で、材質試験を行った。

2. ポリ塩化ビニル食器等からのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究では、調査対象フタル酸エステル類は、前項と同じ11種類とした。

試料としては、関東及び近畿圏でポリエチレン及びポリプロピレン製の食品用器具・容器包装を主とした家庭用品194検体を購入した。これらについて、材質試験を行い、フタル酸エステル類が検出された試料について、食品疑似溶媒への溶出試験を行った。溶出液は、n-ヘプタン溶液についてはそのまま、その他の溶液については、ヘキサンへ転溶させ、ガスクロマトグラフ。質量分析計 (GC/MS) で定性・定量を行った。

## C. 研究結果

### 1. ポリ塩化ビニルおもちゃからのフタル酸エステル<sup>1)</sup>の溶出に関する調査研究

3-12ヶ月児50名の1日あたりのMOUTHING時間は、平均180分±87分(活動時間の31.5%)、中央値161分、最小28分、最大389分と推定され、数名のビデオ記録からも妥当な数値と考えられた。口に入れる時間や、対象物は、年齢とともに変化した。

大人が、口に入れる実験では、3人で予備実験を行った結果、15分間ずつ4回の実験で、104~267 $\mu$ g、唾液1 mlあたり5.7~11.1 $\mu$ gのDINPが溶出した。

溶出試験の振とう方法は、水平方向のサークル振とう、縦振とうを速度を変えて行い、超音波洗浄機を用いた溶出も試みた。その結果、毎分300回の縦振とうで、もっとも多量に溶出し、15分間で平均9.9 $\mu$ g/ml、60分間では35.8 $\mu$ g/mlであった。

### 2. ポリ塩化ビニル食器等からのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

材質試験の結果は、194検体中、6検体からフタル酸エステルが検出された。複数のフタル酸エステルが検出された試料もあり、ポリエチレン製品2検体からはDBP(18.7, 74.4ppm)が検出された。ポリプロピレン製品3検体からはDBP(19.1, 33.7, 56.8ppm)が検出され、そのうち2検体からDEHP(7.8, 90.3ppm)が検出された。ポリ塩化ビニル部品1検体からはDBP(6.9ppm)、DEHP(599.0ppm)、DEHA(365.0ppm)が検出された。食品疑似溶媒への移行は、水・室温ではほとんど移行しなかった。ヘプタンへはいずれの試料とも移行(3.8~70.9%)が確認された。

## D. 考察

### 1. ポリ塩化ビニルおもちゃからのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

MOUTHING時間は、オランダの報告と大きく異なるため、おしやぶりで以外の玩具や玩具以

外のもの<sup>2)</sup>のMOUTHING時間が最も長いと考えられる6-10ヶ月児を対象とした、客観的な詳細な調査が必要である。

ヒトの口中での溶出実験は、もっと例数を増やして検討する必要がある。その結果と似たような溶出量を示すin vitro試験の方法としては、今回の実験でもっとも溶出量が多かった方法、すなわち縦振とう、300回/分で、時間をどれくらいにすればよいかを検討する必要がある。

### 2. ポリ塩化ビニル食器等からのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

食品疑似溶媒への移行は、ヘプタンへの移行率が3.8~70.9%と、試料により大きな違いが見られたが、これは、表面積の差によるものと考えられる。ヘプタン以外の溶媒については、水・95℃、4%酢酸、20%エタノール、ヘプタンの順に移行率が高まる傾向が認められた。

## E. 結論

3-12ヶ月児50名の家庭での観察記録から、1日あたりのMOUTHING時間は平均180分±87分、最小28分、最大389分と推定された。しかし、オランダの報告と大きく異なるため、MOUTHING時間が最も長いと考えられる6-10ヶ月児を対象とした、詳細な調査が必要である。

幼児の摂取量を推定するため、大人が口中に試験片を含む実験を更に継続し、また、その結果と近い人工唾液への溶出量を示すin vitro試験法を、縦振とう300回/分で、時間をどの程度にすればよいかを検討する必要がある。

フタル酸エステルを含有している食器の割合は少なく、ポリエチレン及びポリプロピレン製の食品用器具・容器包装中3%であり、含有量はDBP19~74ppm、DEHPは7.8及び90ppmであった。ヘプタンへは、良く溶出するが、水へは溶出しなかった。

F. 研究発表

無し

G. 知的所有権の取得状況

無し