

厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）

分担研究報告書

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食品添加物部長）

協力研究者 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）

石井里江， 堀江正一， 小林 進（埼玉県衛生研究所）

研究要旨

本研究はポリ塩化ビニル樹脂等の材質を柔軟にするために加えられるフタル酸エステル（PAEs）系の可塑剤等に内分泌かく乱作用があるのではないかと疑いがもたれていることから、身近な生活用品の使用に伴う、それら化学物質の暴露実態を把握することを目的とした。

試料は近畿、関東各地域のデパート等から購入したプラスチック製の器具、容器の他、ゴム製品、紙製品、塗り製品など、身近な生活用品 460 余試料を対象とした。

測定対象物質は環境庁が内分泌かく乱作用の疑いがあるとしてリストに掲げた PAEs 8 種類、アジピン酸ジエチルヘキシル（DEHA）、その他で、それぞれについて製品中の含有量、あるいは溶出量の検討を行った。

試料をヘキサンまたはジクロロメタン等で抽出したものについて、ガスクロマトグラフまたはガスクロマトグラフ質量分析計により定性、定量を行った。その結果、全試料を通じて検出された可塑剤の種類は DBP、BBP、DEHA、DEHP、DnOP、及び DiNP の 6 種類で、なかでも検出頻度が高いものは DBP 及び DEHP であった。ラップフィルム、ボトル、ホース、手袋などのポリ塩化ビニル製品、ポリ塩化ビニリデン製品では 80% 以上の試料から 6 種類の可塑剤が検出された。各可塑剤の検出量は 0.03～45.4% であった。しかし、食品と直接接触する用途のものについては、いずれも PAEs は検出されなかった。キッチンペーパー、ヘラ、コップ、皿など紙、ゴム、ポリエチレンその他のプラスチック製品では、試験した試料の 4.9% に当たる製品から 5～1500 $\mu\text{g/g}$ の範囲で検出された。汁椀など、試験溶液の濃度で示した試料の場合は試験した試料のほぼ 40% から DBP、BBP、DEHA、及び DEHP のいずれかが 0.03～9.50 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で検出された。可塑剤を検出した試料のうち代表的なものについて、食品衛生法の規格に準じて、水、4% 酢酸等を浸出溶媒として溶出試験を行った結果、PAEs 含有量の多い塩ビ製品などでは試料によって水でも 0.01 $\mu\text{g/ml}$ 以上溶出するものがみられたが、含有量が 100 $\mu\text{g/g}$ 前後のその他の素材の試料では、試験した全ての試料について検出されなかった。

これらの結果から塩ビ以外の製品については通常の使用条件で内分泌かく乱作用が疑われている PAEs に暴露される危険性はほとんどないといえる。しかし、塩ビ製品で食品と直接接触して使用される可能性のある用途のものについては、取り扱いに方等において適切を期すよう注意する必要がある。

A. 研究目的

近年、食品関係で使用されている器具、容器包装材で食品衛生法の規格基準に不適なものはほとんどなくなってきたが、昨今新たに内分泌かく乱化学物質の含有有無、あるいは暴露量が注目されるようになってきた。これまでプラスチック製品やゴム製品の可塑剤として使用されてきた添加剤のうち、8種類のフタル酸エステル（PAE）及びアジピン酸エステル1種類に内分泌かく乱作用があるのではないかと疑われている¹⁾。そのため、それらの製品の安全性に関しても、新たな視点から再検討が迫られるようになった。

フタル酸エステル（PAEs）は1970年代に環境汚染が問題²⁾となり、また、1980年代にはフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸-2-エチルヘキシルの発癌性が問題^{3),4)}となり、わが国では食品用器具、容器包装には使用が自粛され、以降それ以外の可塑剤が使用されるようになってきている^{5)~9)}。しかし、食品関係以外の生活用品における可塑剤の使用実態については必ずしも明らかでなかった。本研究は、このような状況の下、改めて身の回りの器具、容器包装ならびに家庭用品等について、内分泌かく乱作用が疑われている可塑剤の使用実態や溶出の実態について把握することを目的としたものである。

B. 研究方法

試料は食品と接触して使用するプラスチック製の器具、容器の他、ゴム製品、紙製品、塗り製品等身の回りの様々な生活用品460余試料を対象とした。なお、市販の試料は地域によって限定されたものが出回っているものがあるので、本研究においては出来る限り広域の実態を把握するため、大阪を中心とする近畿圏、横浜を中心とする南

関東圏、ならびに浦和を中心とする北関東圏それぞれの地域のデパート、あるいはスーパーなどから無作為で選び購入した(表1)。

測定対象物質は環境庁が内分泌かく乱作用の疑いがあるとしてリストに掲げたPAEs8種類〔フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジプロピル(DPP)、フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)、フタル酸ジ-n-ペンチル(DPEP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)、フタル酸ジヘキシル(DHP)]、及びアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA)の計9種類、ならびに内分泌攪乱物質としてのリストにはないフタル酸ジノニル(DNP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DnOP)、フタル酸ジイソノニル(DINP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)、及びフタル酸ジイソオクチル(DiOP)の計14種類で、それぞれについて製品中の含有量、あるいは溶出量の検討を行った。なお、DNP、及びDiOPについては試料によって測定していないものもある。

材質中の含有量測定用試験溶液は細切試料を素材によって0.2~5g採取し、ヘキサンまたはジクロロメタンを加えて、室温で28時間、または48時間放置して浸出したものを適宜希釈、または濃縮して調製した。なお、試料によってはヘキサン、エタノール(10:1)混液を浸出溶媒として、室温、24時間放置、または還流2時間の条件で浸出したものを3%含水フロリジルを充填したカラムでクリーンアップしたものを試験溶液とした。それぞれの試験溶液についてガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ質量分析計により定性、定量を行った。

また、PAEsを検出した試料の中から代表的なものについて、食品衛生法の規格に準じた試験条件等により溶出試験を行い、高速液体クロマトグラフ、またはガスクロマトグラフにより定量を行った。

C. 結果と考察

試料の素材別件数、可塑剤を検出した試料数、検出された可塑剤の種類別含有量の概要は表4に示したとおりである。可塑剤がよく使われるポリ塩化ビニル製品、ポリ塩化ビニリデン製品の場合、0.01%以上検出した可塑剤は5種類のPAEs(DBP、BBP、DEHP、DnOP、DiNP)及びDEHAの合わせて6種類で、それらのいずれかを検出したものは51試料中42試料であった。また、それらの含有量は可塑剤の種類によって異なるが0.03~45.4%であった。1試料当たりのそれら可塑剤の合計含有量は14.5~48.3%であった。一般的には可塑剤を添加されることのないポリエチレン、ポリプロピレン製品では152試料中5試料からDBP及びDEHPが検出された。それらの含有量の最高はDEHPの599 $\mu\text{g/g}$ であった。ポリエチレン、ポリプロピレンのポジティブリストにはDBP、DEHPは収載されていないこと、及び検出量も微量であることから、それらが意図的に添加されたものではないと考えられるが、検出の由来については明らかでない。また、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、ポリメタクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリメチルペンテン、PAN、ポリカーボネート、メラミン樹脂等の製品では145試料中4試料からDBP、DEHP、及びDEHAが検出された。それらの材質中含有量の最高はポリメチルペンテン製のラップフィルムから検出されたDBPの1500 $\mu\text{g/g}$ (0.15%)であった。ゴム製品では29試料中2試料からDEHPが検出されたが、含有量は最高651 $\mu\text{g/g}$ でポリ塩化ビニル製品の1000分の1程度であった。また、紙製品では60試料中7試料からDBP、BBP、及びDEHPが検出されたが、それらの含有量の最高はDEHPの397 $\mu\text{g/g}$ であった。1000 $\mu\text{g/g}$ 前後検出されたものでは素材の物性改

質を目的として添加された可能性もあるが、100 $\mu\text{g/g}$ 以下の量で検出されたものでは、それが何らかの意図を持って添加されたものか、汚染であるのかは判断し難い。

一方、汁椀、箸等の塗り製品では27試料中11試料からDBP、BBP、DEHP及びDEHAが検出されたが、その量は浸出液の濃度として0.03~9.5 $\mu\text{g/ml}$ であった。

可塑剤を検出した試料のうち代表的なものについて、食品衛生法に基づく規格の60 $^{\circ}\text{C}$ 、30分間放置、あるいは室温、1時間放置(1部95 $^{\circ}\text{C}$ 30分間)の試験条件で、水、4%酢酸、n-ヘプタン等を浸出溶媒として溶出試験を行った。その結果、水を浸出溶媒とした規格の条件で試験した33試料のうち検出限界とした0.01 $\mu\text{g/ml}$ 以上検出されたのはDBPとDEHPで、いずれもポリ塩化ビニル製の6試料からであった。溶出量の最高はDBPでは、急須口に付けられた塩ビのチューブからの1.17 $\mu\text{g/ml}$ 、DEHPは手袋の0.09 $\mu\text{g/ml}$ であった。4%酢酸では試験した11試料いずれからも検出されなかった。ヘプタンを浸出溶媒としたものでは試験した試料全てにおいて、含有しているPAEsの3.8~70.9%が移行することが確認された。

以上のように、身の回りの生活用品のうちポリ塩化ビニル製品は、直接食品と接触することを目的とした製品以外では、現在でもほとんどがPAEsやDEHAを使用していることが判った。食品関係に使用する製品については試験した試料でPAEsやDEHAを検出したものはなくこれまでの報告^{5)~9)}と同じような結果が得られた。しかし、食品関係以外の用途のポリ塩化ビニル製品も、ものによっては食品と接触して使用されることにより移行することも考えられるので、PAEsやDEHAが発癌性³⁾⁴⁾や内分泌かく乱作用^{10)~16)}が疑われていることを考慮し、その取り扱いについては注意が必要である。

D. 結論

今回調査した可塑剤 14 種類のうち、460 余の生活用品から検出されたのは DBP、BBP、DEHA、DEHP、DnOP、及び DiNP の 6 種類であった。ポリ塩化ビニル製品、ポリ塩化ビニリデン製品では 51 試料中 42 試料(検出率 82.4%)から 5 種類の PAEs (DBP、BBP、DEHP、DnOP、DiNP) 及び DEHA が検出された。それら個々の可塑剤の含有量は 0.03~45.4%で、試料中の総量は 14.5~48.3%であった。しかし、これらの素材の製品でも食品と直接接触する用途のものについてはいずれも PAEs は検出されず、現時点においても使用されていないことが確認された。ポリエチレン、その他のプラスチック製品、紙、ゴム製品では試験した試料の 4.9%に当たる製品から 5~1500 $\mu\text{g/g}$ (0.15%) の範囲で検出された。1000 $\mu\text{g/g}$ 前後検出されたものでは素材の物性改質を目的として添加された可能性もあるが、100 $\mu\text{g/g}$ 以下の量で検出されたものでは、それが何らかの意図を持って添加されたものか、汚染であるのかは判断し難い。

また、汁椀、箸等の塗り製品では PAEs が検出される頻度が高いことも明らかになった。

可塑剤を検出した試料のうち代表的なものについて、食品衛生法に基づくプラスチック製品の規格に準じた溶出試験の結果、塩ビ以外の試料では材質中に PAEs が 100 $\mu\text{g/g}$ 前後含まれていても、浸出液が水の場合は検出されないが、PAEs 含有量の多い製品の中には、試料によってはそれらが溶出するものもあることが判った。可塑剤は水には難溶であるがアルコールやヘプタン等油脂の疑似溶媒にはに溶けやすいことも明らかになった。

これらの結果からポリ塩化ビニル以外の製品については通常の使用条件で内分泌かく乱作用が疑われている PAEs に暴露される

危険性はほとんどないといえる。しかし、ポリ塩化ビニル製の生活用品には 30%前後添加されていることから、それらの製品が何らかの形で油脂含有量の多い食品と接触して使用されるような場合、例えば集団給食の現場等で見受けられる塩ビ製の手袋をしてフライものを掴むといった使い方をした場合には、PAEs が食品に移行する危険性は十分に考えられる。したがって、現段階ではこれらの可塑剤が内分泌攪乱作用を有するかどうかが明確でないので、今後の対応としては慎重であらねばならないが、少なくとも食品と直接接触して使用される可能性のある用途のものについては代替品へ変更するか、取り扱いに方についての注意を喚起することが必要と考える。

E. 参考文献

- 1) 外因性内分泌かく乱化学物質問題に関する中間報告 1997 年7月 環境庁
- 2) Mayer, F.L., Jr. Stalling, D.L. and Johnson, J.L., *Nature*, **238** 411 (1972)
- 3) National Toxicology Program, Technical Report Series No. 217, NIH Publ. No. 82-1773, Research triangle Park, NC, (1982).
- 4) National Toxicology Program, Technical Report Series No. 212, NIH Publ. No. 81-1768, Research triangle Park, NC, (1980).
- 5) 渡辺悠二、佐藤憲一、吉田令子、遠藤英美、東京衛研年報、**33**, 232 (1982)
- 6) 加藤クニ、中岡正吉、伊藤和敏、食衛誌、**25**, 317 (1984)
- 7) 佐藤憲一、渡辺悠二、吉田令子、風間成孔、東京衛研年報、**37**、228 (1986)
- 8) 馬場二夫、細川守、山田明男、大坂市立環境科学研究所報告 調査・研究年報、**50**, 61 (1988)
- 9) 平山クニ、中岡正吉、堀口佳哉、渡辺重

信、衛生化学、37,251(1991)

- 10) Gray T.J.B.,Gangolli S.D., Aspectsof the Teticular Toxicity of Phthalate Esters., Environ. Health Perspect., 65, 229-235(1986)
- 11) Tyl R. W., Price C. J., et al., Developmental Toxicity Evaluation of Dietary Di-(2-ethylhexyl)phthalate in Fischer 344 Rats and CD-1 Mice., Fundam. App. Toxicol., 10, 395-412(1988)
- 12) Agarwal D. K., Lawrence W. T., et al., Effects of Parenteral Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) on Gonadal Biochemistry, Pathology, and Reproductive Performance of Mice., J. Toxicol. Environ. Health,26, 39-59(1989)
- 13) Issemann I., Green S., Activation of a member of the steroid hormone receptor superfamily by peroxisome proliferators., Nature 347, 645-650(1990)
- 14) Davis, B. J., Maronpot, R. R., and Heindel, J. J., Di-(2-ethylhexyl)phthalate suppresses estradiol and ovulation in cycling rats, Toxcol. Appl. Pharmacol., 128,216-223(1994)
- 15) Jobling S., Reynolds T., et al., A Variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic., Environ. Health Perspect., 103, 582-587(1995)
- 16) 社団法人 日本化学工業協会、社団法人 日本化学物質安全・情報センター「内分泌 (エンドクリン) 系に作用する化学物質に関する調査研究」(1997)