

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

研究協力者 馬場二夫 大阪市立環境科学研究所

研究要旨

身の回りで使用されているゴム製品、紙製品、塗り製品ならびに数種類の材質のプラスチック製品 131 試料を対象として、内分泌かく乱作用があるとの疑いがもたれているフタル酸エステル (PAEs) 8 種類及びアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHA)、ならびに内分泌かく乱作用については特に指摘されていないフタル酸ジノニル (DNP) 等 5 種類の PAEs 系可塑剤について、含有量及び溶出量の調査を行った。その結果、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ブチルベンジル (BBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)、及び DEHA の 4 種類の可塑剤が検出された。含有量で示したものの検出量はポリ塩化ビニル製の試料を除けば 6.6~651 $\mu\text{g/g}$ で、大半が 100 $\mu\text{g/g}$ 以下であった。また、汁椀など浸出液の濃度で示したものでは試験した試料の約 40% から 0.03~9.50 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で検出された。全試料を通じて検出頻度の高かったものは DBP と DEHP で、試験した試料総数に対して、それらが検出された割合は 10% 前後であった。

PAEs 等を検出した試料のうち食品と直接接触する可能性のあるコップ、汁椀など 11 試料について、食品衛生法の規格の試験法に準じて、水ならびに 4% 酢酸での溶出試験を行った結果、いずれの条件においても検出限界の 0.01 $\mu\text{g/ml}$ 以上検出するものはなかった。

以上の結果、ゴム、紙、メラミン樹脂、ポリカーボネートなどポリ塩化ビニル以外の素材からは、可塑剤を意図して添加したと考えられるものはみられなかった。PAEs が検出された試料について実施した溶出試験における移行量も少ないことから、身近な生活用品の使用に伴う差し迫った危険性はないと考えられる。

A. 研究目的

従来食品関係に使用する器具、容器包装材料については、食品衛生法にもとづく規格基準への適合の是非が、それらを使用するに当たっての安全確認の最低要件とされてきた。近年規格に不適なものはほとんど見られなくなって来ているが、規格に定められていない各種化学物質の含有や溶出の実態については必ずしも十分に把握されていない。昨今新たに注目されるようになってきた内分泌攪乱物質もその一つで、1 昨年環境庁が出したリスト¹⁾に揚げられている化合

物の中にはフタル酸エステル (PAEs)、ビスフェノール A、ノニルフェノールなど、プラスチック製品等の原材料として使用されているものもかなり含まれている。それら化合物のうち PAEs については生産量が多い²⁾ことから、それらがどのような分野に、どの程度使用され、また、どの程度が環境中に流失しているのかなどについて関心が寄せられている。PAEs は過去には食品と接触して使用する器具等から検出された例^{3),4)}もあるが、近年使用されている食品包装用フィルム等の可塑剤としてはほとんど使用さ

れていない⁵⁾⁻¹¹⁾。しかし、生活環境は広範に PAEs により汚染^{12),13)}されており、また、それらが内分泌かく乱作用により生体に様々な影響を与える可能性のあることが種々報告¹⁴⁾⁻²⁰⁾され、改めて身の回りの生活用品についての汚染実態を把握することが求められている。

そこで本分担研究においてはゴム製品のように一般的に可塑剤を使用するもの他、通常は可塑剤を使用することはないと考えられる紙製品、塗り製品及びメラミン樹脂、ポリカーボネートなど限定した素材のプラスチック製品を対象として、PAEs 等の含有量ならびに食品疑似溶媒への溶出量について検討した。

B. 研究方法

1) 試料

一般家庭で使用する生活資材は製品によっては地域的に販売網が偏在していることがある。本研究は出来る限り広範な地域から試料を集めることにより、国内に流通している生活用品の PAE 汚染の実態を把握することを目的としている。そのため試料は大阪市を中心とする近畿圏、横浜市を中心とする南関東、浦和市を中心とする北関東、それぞれの地域の百貨店、スーパー等から 1998 年 8 月、9 月の間に購入したものを対象とした。それら試料のうち本分担研究においては、ヘラ等のゴム製品 16 試料、コップ、キッチンペーパー等の紙製品 58 試料、汁椀、箸等表面を塗装した塗り製品 27 試料、ナイロンなど軟質のプラスチック製品 9 試料、及びメラミン樹脂など材質の硬いプラスチック製品 21 試料、合計 131 試料を対象とした。なお、試料の材質別区分は 100%その材質で構成されていることを意味するのではなく、ほとんどの試料はそれぞれの製品の主要な構成素材でもって区分した。しかし、なかには構成素材の一部に過ぎないも

のにも含まれている。ただし、その場合も分割不能なもの以外は目的とする素材の部分を切り取って試験に供した。

2) 試薬

可塑剤は環境庁が内分泌攪乱作用の疑いがあるとしてリストに掲げたフタル酸エステル 8 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)、フタル酸ジエチルヘキシル (DEHP)、フタル酸ジヘプチル (DHP)〕、及びアジピン酸ジエチルヘキシル (DEHA) を対象とした。さらに、フタル酸エステル系可塑剤としてフタル酸ジ-イソオクチル (DiOP)、フタル酸ジ-n-ノニル (DNP)、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-n-オクチル (DnOP) についても分析対象とした。

可塑剤の標準試薬は DHP 以外は東京化成工業(株)製の特級品を用いた。DHP は関東化学(株)製の特級品を用いた。ヘキサン、アセトン、エタノール、硫酸はいずれも市販特級品を用いた。なお、ヘキサンはあらかじめ硫酸で処理して精製したものを用いた。フロリジルは市販の製品をあらかじめ電気炉で 500°C、5 時間焼いた後 3% 含水させたものを用いた。

可塑剤標準溶液：上記可塑剤約 100mg をそれぞれ 100ml のメスフラスコに採り、ヘキサンに溶かして 100ml としたものを標準原液とした。これら各可塑剤のうちガスクロマトグラフによる分析において分離十分な単一ピークの得られるもの 10 種類 (DEP、DPP、DBP、DPEP、BBP、DCHP、DEHP、DEHA、DNP、及び DnOP) については混合した後ヘキサンで希釈し 0.05~10ppm としたものを標準溶液とした。その他については個々に希釈したものを標準溶液とした。

3) 機器及び測定条件

ガスクロマトグラフ(GC)：島津製作所製
GC-14A

データ処理装置：島津製作所製 CR-7A

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)：
HP 製 5890A ガスクロマトグラフ/日本電子
製 JMS-SX102 型質量分析計

GC 測定条件

カラム：DB-1、径 0.25mm、膜厚 0.25 μ m、
長さ 30m

カラム温度：150°C (2分)→10°C/分→
230°C→5°C/分→300°C/分 (1)

キャリアーガス：ヘリウム

試料注入量：1 μ l

検出器：FID

GC-MS 測定条件

カラム：HP-5、径 0.25mm、膜厚 0.25 μ m、
長さ 30m

カラム温度：50°C (2分)→20°C/分→150°C
(0分)→10°C/分→300°C (5分)

注入口温度：250°C

検出器温度：280°C

測定方法：SIM

分解能：1000

SIM による定性定量イオン

DEP: m/z 177、DPP: m/z 149、DBP: m/z
223、DPEP: m/z 237、BBP: m/z 206、
DEHA: m/z 129、DCHP、DEHP、DHP、DNP、DiOP、
DiNP、DiDP、及び DnOP: m/z 167

4) 試験溶液の調製法

ゴム製品、ナイロン製品等比較的材質が
柔らかく、欠みでの細切が可能なもの場
合は 2~3mm 角程度に切った試料 1g を、ま
た、紙製品等は 1cm 角程度に切ったもの 5g
をそれぞれ 100ml の三角フラスコに採り、
浸出溶媒(ヘキサン：エタノール=10：1)50ml
を加え、還流冷却器を付けて 2 時間抽出を
行い、冷後浸出液をろ別し、ロータリーエ
バポレーターで濃縮して 10ml とし、これを

浸出原液とした。また、汁椀、箸等塗り製
品、メラミン樹脂、ポリカーボネート等硬
い材質の製品で液体を満たせるものは、そ
れぞれの大きさによって 50~300ml の浸出
溶媒を入れ、室温で 24 時間放置した後浸出
液の全量をロータリーエバポレーターで濃
縮し 10ml としたものを浸出原液とした。液
体を満たすことができない試料の場合は浸
出液 100~300ml をビーカー等適当な容器に
入れ、そこに試料を浸し、以下液体を満た
すことのできる試料の場合と同様に操作し
て浸出原液を調製した。

各浸出原液 2ml を短試験管に採り、ロー
タリーエバポレーターで溶媒を乾固した後
残渣をヘキサンに溶かしたのち、富田ら²¹⁾
の方法に従い 3%含水フロリジル 3g を充填
したカラムに負荷した。次いで、ヘキサン
50ml を流し、この溶離液を捨てた後、引き
続きヘキサン/アセトン(100:3)混液 50ml を
流し、この溶離液をロータリーエバポレタ
ーで濃縮し 2ml としたものを試験溶液とし
た。

5) 可塑剤の検量線

測定対象とした可塑剤のうち DEP、DPP、DBP、
DPEP、BBP、DEHA、DCHP、DEHP、DNP、及び DnOP
は GC による分析においてそれぞれ単一ピー
クとして検出される(図 1)が DHP、DiOP、DiNP、
及び DiDP についてはそれぞれリテンション
タイムの異なる複数のピーク群(図 2、図 3)
として検出される。したがって、標準溶液
は図 1 に示した各可塑剤については一括し
て混合し調製した標準溶液でそれぞれの検
量線を作成した。

C. 研究結果及び考察

1) クリーンナップ操作

今回の調査対象試料のほとんどは溶媒抽
出した原液にパラフィン、ワックス、その
他様々な化合物が混入しており、PAE のガス

クロマトグラフによる測定に当たり妨害ピークが多く、クリーンアップが不可欠であった。そのため各浸出原液はすべて実験方法に示したようにフロリジルカラムによるクリーンアップを行った後測定に供した。その結果図4～図7に示したように妨害ピークの大半は除去することが出来た。なお、本操作における各可塑剤（DHP、DiOP、DiNP、及びDiDPを除く）の回収率はいずれも90%以上であった。

2) 試料のPAEs含有量測定結果

PAEs及びDEHAの測定結果は試料群別に表1～表5に示したとおりである。各表において材質中の含有量($\mu\text{g/g}$)で示したものは $5\mu\text{g/g}$ を検出限界とし、塗り製品など溶出量($\mu\text{g/ml}$)で示したものは $0.01\mu\text{g/ml}$ を検出限界とし、それ未満のものはNDで表示した。また、表1から表5の結果をもとに試料の区分毎のPAEs及びDEHAの種類別検出件数ならびに検出量の概要をまとめて表6に示した。なお、表6の下段に示した試料区分別の検出件数は同一試料から複数の可塑剤を検出しているものがあるため同表右端に示した可塑剤の種類別の検出件数とは合致しない。

ゴム製品は表1に示したように、測定した16試料のうち2試料(0-109のゴムべら、K-120の栓抜)からDEHPが検出された(試験した試料数に対する検出率:12.5%)。検出量はそれぞれ $651\mu\text{g/g}$ 、 $62.0\mu\text{g/g}$ であった。

プラスチック製品のうちナイロンなど素材の軟らかい製品については9試料中4試料から検出された(表2)が、うち2試料(0-25のコースター、K-30のコースター)はポリ塩化ビニル(PVC)製であり、他の2試料はいずれもウレタン樹脂を構成素材とするものであった。そのうちのPVC製のコースター(0-25)ではDEHA、及びDEHPがそれぞれ 8520

$\mu\text{g/g}$ (0.85%)、 $261000\mu\text{g/g}$ (26.1%)で極めて高い含有量を示した。同じような用途でもウレタン樹脂製のコースター(0-31)からはDEHAが $10.9\mu\text{g/g}$ 検出されたに過ぎず、大きな違いが見られた。ナイロン/ウレタンフォームを構成素材とする食器洗い用スポンジ(0-43)からはDBPが $20.9\mu\text{g/g}$ 、DEHPが $13.0\mu\text{g/g}$ それぞれ検出された。

紙製品では58試料中7試料からPAEsが検出された(検出率12.1%)。検出されたPAEsの種類別の検出数及び検出量はそれぞれ、DBPが3試料から $6.6\sim 47.8\mu\text{g/g}$ 、BBPが1試料から $20.1\mu\text{g/g}$ 、DEHPが4試料から $22.2\sim 397\mu\text{g/g}$ であった(表3)。PAEsを検出した試料の用途ならびに構成素材の内訳はポリエチレン加工したコップ-H(K-20)、防湿セロファン製のラップフィルム(K-27)、紙袋(K-48)、パルプ製の油拭き紙(K-60)、ポリエチレン加工紙製のクッキングシート(S-31)、及びワックス加工紙製の弁当用おかず入れ(S-65)であった。なお、K-27の防湿セロファン製ラップフィルムの場合は材質中に塩化ビニリデンが含まれたものであるため、検出されたPAEsは塩化ビニリデンに添加された可塑剤に由来するものと考えられる。

塗り製品については、27試料中、11試料からDBP、BBP、DEHA、DEHPの4種類の可塑剤が検出され(検出率40.7%)た。浸出液の濃度で示した各可塑剤の検出数及び溶出量はDBPが9試料から $0.03\sim 9.50\mu\text{g/ml}$ (平均: $4.85\mu\text{g/ml}$)、BBPが4試料から $0.10\sim 0.90\mu\text{g/ml}$ (平均: $0.50\mu\text{g/ml}$)、DEHAは2試料から $0.44\mu\text{g/ml}$ 、 $6.30\mu\text{g/ml}$ (平均: $3.35\mu\text{g/ml}$)、DEHPは9試料から $0.05\sim 5.30\mu\text{g/ml}$ (平均: $0.80\mu\text{g/ml}$)であった(表4)。なお、塗り製品の場合同一試料から複数のPAEs、DEHAを検出するものも多くみられた。また、今回調査した試料ではウレタン塗装、エポキシ塗装の製品が多かつ

たが、主にウレタン塗装のものからの検出件数が多い傾向が見られた。

ポリカーボネート、メラミン樹脂、ユリア樹脂、66 ナイロン、PAN 樹脂、ポリエーテルイミド等材質の硬いのプラスチック製品については全て検出されなかった(表5)。

可塑剤を検出した 24 試料のなかでの種類検出頻度をみると、DBP 及び DEHP が共に 50% 以上となっており、また、今回調査した全試料 (131 件) に対する検出率で見ると、それぞれ 9.9%、12.2% で、これら両可塑剤の検出頻度が高いことが分かった(表6)。

可塑剤は素材に柔軟性を持たせる目的で使用される場合には 0.1% (1000mg/kg) 以上添加されるのが一般的であるが、それ以下のレベルで検出された試料の場合、それが意図的に添加されたものか、汚染によるかは判断しがたい。1970 年代に使用されていた食品工業において使用されていたゴムパッキングなどには DEHP を使用したものがかなり見られ³⁾ しており、またゴム製品の添加剤リスト²⁾ にも多くのフタル酸エステルが収載されていることから、ゴム製品からの PAEs の検出頻度、ならびに検出量は多いと予想していたが、実際はほとんど使用していないことが分かった。

2) PAEs の溶出試験結果

PAEs 及び DEHA を検出した 24 試料のうちコースターなど通常の使用方法において食品と直接接触することのない製品を除く 11 試料について水及び 4% 酢酸による溶出試験を行った。その結果は表7、表8に示したとおりで、PAEs、DEHA はいずれの溶媒でも検出するものはなかった。

D. まとめ

身の回りで使用されているゴム製品、紙製品、塗り製品ならびに限定した数種類材質のプラスチック製品 131 試料を対象とし

て、内分泌かく乱作用があるとの疑いもたれている PAEs8 種類 (DEP、DPP、DBP、DPEP、BBP、DCHP、DEHP、DHP) を含む 13 種類の PAEs ならびに DEHA について、含有量及び溶出量の調査を行った。その結果、DBP、BBP、DEHP、ならびに DEHA の 4 種類の可塑剤が検出された。検出量は一部 PVC 製品で%オーダーのものも見られたが、大半は 100 μ g/g 以下 (溶出量で示したものでは大半が 1.0 μ g/ml 以下) であった。全試料を通じて検出頻度の高かったものは DBP と DEHP で、調査した試料の 10% 前後から検出された。

PAEs を検出した試料のうち食品と直接接する可能性のあるコップ、汁椀などの試料について、食品衛生法の規格の試験法に準じて、水ならびに 4% 酢酸での溶出試験を行ったが、いずれの条件においても 0.01 μ g/ml 以上検出するものはなかった。

今後内分泌攪乱作用がより低いレベルで発現することが明らかにされれば、新たな対応が必要となるであろうが、現時点においては今回調査した製品に関して、それらの使用に伴う差し迫った危険性はないと考えられる。

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) 通商産業大臣官房調査統計部編、平成7年化学工業統計年報、(財)通商産業調査会(1995)
- 3) 楠本一枝、馬場二夫、ほか：「飲食物用ゴム製品から溶出するフタル酸エステル」、食品衛生学雑誌、20、391-395(1979)
- 4) 平山クニ、ほか、食品衛生学雑誌、34、314-317(1993)
- 5) 茂木幸夫、ほか：「ポリ塩化ビニリデンフィルム中の添加剤の食品中への移行」、Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries. 44(7) 789-796

- (1978)
- 6) 辰濃隆、井上たき子、谷村顕雄：「塩化ビニル樹脂の衛生化学的研究（第5報）食品包装用フィルムからの可塑剤の溶出について」、衛生試験所報告 99号 (1981)
 - 7) 渡辺悠二、佐藤憲一、吉田令子、遠藤英美：「食品包装用フィルムにおける可塑剤の使用実態及びその移行」、東京衛研年報 33 232-237 (1982)
 - 8) 加藤クニ、中岡正吉、伊藤和敏：「ポリ塩化ビニル製フィルム中のアジピン酸エステル類の同定と定量法」食衛誌 25 No. 4 317-321(1984)
 - 9) 馬場二夫、細川守、山田明雄：「プラスチック製器具・容器包装材由来の食品汚染物質に関する研究（I）ポリ塩化ビニリデン製包装材の可塑剤とその食品への移行」、大阪市立環境科学研究所報告 調査・研究年報 50 (1988)
 - 10) 平山クニ、ほか、衛生化学、37, 251-257(1991)
 - 11) 中村好志、ほか：「食品汚染物としての可塑剤の一斉分析法のフィルム包装食品への適用と市販食品中の可塑剤レベル」、日本包装学会誌 2 No. 4 (1993)
 - 12) 中村好志、富田勲：「フタル酸エステルの現状と問題点」、衛生化学 vol. 33、71-89 (1987)
 - 13) 環境庁環境保健部環境安全課、平成7年度版 化学物質と環境、(1996)
 - 14) Gray T. J. B., Gangolli S. D., Aspectsof the Teticular Toxicity of Phthalate Esters., Environ. Health Perspect., 65, 229-235(1986)
 - 15) 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)
 - 16) 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)
 - 17) Issemann I., Green S., Activation of a member of the steroid hormone receptor superfamily by peroxisome proliferators., Nature 347, 645-650(1990)
 - 18) 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)
 - 19) 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)
 - 20) 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）
 - 21) Isao Tomita, Yoshiyuki Nakamura, and Yasuoki Yagi: Phthalic Acid Esters in Various Foodstuffs and Biological Materials, ECOTOXICOLOGY and ENVIRONMENTAL SAFETY. 1, 275-287 (1977)
 - 22) ゴム製食品容器具及び容器包装等に関するポジティブリスト（第1版）、日本ゴム工業会食品医療用品連絡会、(社) 日本ゴム協会、ゴム工業技術員会衛生特別委員会(1977)