

1. フタル酸エステル等の暴露に関する調査研究
ポリ塩化ビニル製食器等からの溶出に関する調査研究
研究協力者 平山 クニ 神奈川県衛生研究所

研究要旨

ポリ塩化ビニル製器具容器包装材および家庭用品を中心に内分泌かく乱化学物質としての疑いをもたれているフタル酸エステル類およびアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHA) の使用実態調査を行った。その結果、フタル酸エステルおよび DEHA は家庭用品に多く使用され、食品用器具容器包装材にはほとんど検出されなかった。さらにフタル酸エステルのうち検出頻度の高いフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) およびフタル酸ジ-n-ブチル (DBP) を測定対象として、試料の材質中から水への溶出試験 (60℃、30 分間) を行った。DEHP はほとんどの試料で 0.01ppm 以下であったが、手袋類は他の試料と比較して溶出しやすい傾向を示した。DBP は材質中に検出されたものについては溶出される傾向にあり、1.16ppm 溶出されたものがあった。

A. 研究目的

近年、内分泌かく乱化学物質が注目されている。プラスチックの可塑剤として使用されているフタル酸エステル類、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHA) 等も内分泌かく乱化学物質の疑いがあるものとしリストアップされている¹⁾。1970年代フタル酸エステルの環境汚染が問題²⁾になり、ラップフィルム等食品に接触するようなものにおいては、可塑剤は DEHA に替わり、さらに現在は他の化合物が使用されていることが報告されている³⁾⁻⁷⁾。しかし、私たちの身の回りには可塑剤が使われているような製品が数多く存在し、これらの製品から間接的に摂取する可能性が考えられる。本研究は、このような状況の下、改めてこれら化学物質の使用実態および溶出試験を実施し、食品用器具、容器包装材その他家庭用品からの暴露量を推察するための資料を提供しようとするものである。

B. 研究方法

1. 試料

近畿地方および関東地方で購入した試料を樹脂種別に分類すると次のとおりであった。ポリ塩化ビニル (PVC) 44 検体、ポリスチレン (PS) 42 検体、ABS 9 検体、AS 6 検体、メタクリル (PMMA) 8 検体、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) 4 検体、ナイロン (PA) 7 検体、ポリエチレンテレフタレート (PET) 15 検体、ポリメチルペンテン (PMP) 1 検体、PAN 2 検体、不明 2 検体計 140 検体 (表 1)

2. 試験項目

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)、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHA)、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)

3. 装置

ガスクロマトグラフ：Hewlett packard 社製 HP6890 シリーズ

ガスクロマトグラフ/質量分析計：Hewlett packard 社製 HP5890 シリーズ および日本電子(株)社製 Automass20

高速液体クロマトグラフィー：Hewlett Packard 社製 HP1100 シリーズ

4. 試験溶液の調製および測定

4.1 材質試験

試料を細切し、PVC の場合は 0.20g を三角フラスコに量りとり、ヘキサン 50ml を入れ、ときどき振りながら 48 時間放置した。他の樹脂については 0.50g を量りとり、ヘキサン 25ml を入れ、前記同様に操作した。抽出液を適宜希釈し、試験溶液とした。この溶液を GC により測定し、GC/MS で確認を行った。

GC の測定条件

カラム：Hewlett packard 社製 HP-5 (30mmX0.32mm、膜厚 0.25 μ m)、カラム温度：150 $^{\circ}$ C(1min) - 20 $^{\circ}$ C/min - 250 $^{\circ}$ C(24min)、検出器：FID、注入方式：スプリット (20:1)

GC/MS の測定条件

カラム：J&W Scientific 社製 DB-1701 (30mX0.25mm)、膜厚 0.25 μ m、カラム温度：50 $^{\circ}$ C(1min) - 20 $^{\circ}$ C/min - 280 $^{\circ}$ C(15min)、注入口温度：220 $^{\circ}$ C、注入方式：スプリット(50:1)、イオン化電圧：70eV、イオン源温度：200 $^{\circ}$ C、インターフェイス温度：240 $^{\circ}$ C

4.2 溶出試験

200ml のビーカーに蒸留水 100ml を入れ、これに 5x5 cm に切り取った試料を入れ、60 $^{\circ}$ C で 30 分間放置した。この溶出液を HPLC で測定した。

HPLC の測定条件

カラム：ODS-80Ts、4.6mmIDx25 cm、カラム温度：40 $^{\circ}$ C、移動相：アセトニトリル：水 (95:1)、流速：1ml/min、検出波長：225nm、注入量：50 μ l

C. 研究結果および考察

1) 材質中のフタル酸エステル等の抽出方法について

PVC 中の可塑剤の分析については、材質をテトラヒドロフランに溶解し樹脂をエタノールで析出させた後、測定する方法が衛生試験法⁸⁾に記載されている。分析をより簡便にするため、すでに衛生試験法により測定したことがある PVC 製品を用い、2.4.1 に示した可塑剤の抽出方法(A)と衛生試験法に記載されている方法(B)を比較した。表 2 に示すように DEHP は、ほぼ同じ値が得られたことから、今回の試験はヘキサンにより抽出した量を材質中の含有量とした。

2) PVC 製品中の可塑剤について

調査した PVC 製品はラップフィルム 5 検体、手袋 6 検体、蛇口フィルター 4 検体、ランチョンマット 4 検体、レインコート 4 検体、フック 2 検体、テーブルクロス 2 検体、ホース 8 検体、その他 9 検体であり、これら製品中のフタル酸エステルおよび DEHA の測定結果を表 3 に示した。また、標準品とサンプルから抽出した可塑剤のガスクロマトグラムの一例を図 1-1~3 に示した。44 検体中、ラップフィルム 5 検体と No. 070 ボトル B 以外の 39 検体にフタル酸エステル類が検出され、8 検体から DEHA が検出された。検出された可塑剤は大きく分けると、図 1-3 に示すように DEHP のみ検出されるもの、DEHP を主に DEHA、DBP、BBP、DINP 等他の可塑剤が併用されているもの、DINP のみ検出されるもの等であった。

また、可塑剤の含有量は総量で 14.5～48.3% (s58 を除く) であった。その他 s58 のように素材が柔らかいが DEHA を主に DEHP および BBP の総量で 0.8% と含有量が低いものもあった。フタル酸エステルおよび DEHA は、直接食品には触れることが少ないテーブルクロス、手袋、ホース等の家庭用品に使用されていることが確認された。しかし、一部、No. k77 急須注ぎ口のように、直接お茶と接触するような製品にも使用されていた。ラップフィルム類は検査対象項目にした可塑剤は検出されなかったが、これまでの報告^{5),7)}にあるように DEHA 以外のアジピン酸エステル類が使用されていた。

3) その他の製品のフタル酸エステルおよび DEHA について

PVDC、PS、AS、ABS、PMMA、PA、PET、PMP、PAN 等の調査結果を表 4 に示した。PMP、PA 製品および PVDC 製品に DBP あるいは DEHA が検出されるものがあった。しかし PVC 製品に比べて含有量が 0.06～0.6% と低く、意図的に添加されたものか否かは明らかではなかった。その他の材質、スチレン、AS、ABS、PET、メタクリル樹脂には検査対象とした化合物は検出されなかった。また、PVC 製ラップフィルム同様に可塑剤が使用されていることが知られている PVDC 製ラップフィルムにはフタル酸エステルおよび DEHA は検出されなかった。PVDC ラップフィルムにはこれまでの報告^{3),6)}にあるようにアセチルクエン酸トリブチルを主とした可塑剤が使用されていた。なお、今回材質中の可塑剤の検出限度は 100ppm とした。

4) 可塑剤の溶出試験について

PAE の分析は操作を重ねるごとに環境、

試薬、その他からの汚染を受け、ブランク値が大きくなることは避けられない。そこで、操作行程を最短にするため、2.4.2 に示したように HPLC で測定を行った。なお、検査対象とした項目は検出頻度の高い DBP および DEHP とした。また、試料はフタル酸エステルが検出されたもののうち、一部について実施した。

フタル酸エステルが検出された試料は急須口、手袋、テーブルクロス、ホース等の家庭用品がほとんどであったことから、使用状況を考慮に入れ、食品衛生法で定められた水による溶出試験 (60℃、30 分間放置) を行った。

本溶出条件での測定結果を表 5 に示した。なお、数値は 3 回の平均値である。DEHP はほとんどの試料で 0.01ppm 以下であったが、手袋に 0.04～0.09ppm 検出されるものがあった。DBP は No. k 77 の急須そそぎ口で 1.16ppm の溶出がみられた。また、手袋に 0.02ppm 溶出されるものがあった。材質中の DBP の含有量は DEHP の含有量に比べて低いにも関わらず、高い溶出量を示した。今回の溶出試験において、手袋から可塑剤が溶出しやすい傾向を示したが、この要因について今後さらに検討する必要がある。

D. まとめ

1) PVC 製品に使用されていた可塑剤は DEHP が主流であり、その他 DINP、DBP、BBP および DEHA が検出された。その他の樹脂においても DBP、DEHA が検出されるものがあった。

2) フタル酸エステルの溶出については、DEHP においてはほとんどが 0.01ppm 以下であったが、手袋の可塑剤は他の製品に比べて溶出されやすい傾向を示した。また急須そそぎ口、手袋など材質中の DBP は溶出されやすい傾向を示した。

3) フタル酸エステルの内分泌かく乱作用についてはまだ明確な結論は得られていないが、環境汚染が進んでいることは我々分析者が実感するところである。国外における食品中のフタル酸エステルのレベルの報告⁹⁾⁻¹¹⁾は見られるが国産品については最近の報告が見あたらない。今後食品中のフタル酸エステル等可塑剤の汚染レベルを測定する必要がある

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) 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)

- 4) 加藤クニ、中岡正吉、伊藤和敏、食衛誌、25, 317 (1984)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 平山クニ、中岡正吉、堀口佳哉、渡辺重信、衛生化学、37, 251 (1991)
- 8) 衛生試験法・注解、p1694 日本薬学会編(1995 追補)
- 9) Shrman, M., Read, W.A., Casle, L. and Gilbert, J., Food Addit Contam. 11, 375 (1994)
- 10) Casle, L., Gibert, J. and Eklud, T., Food Addit Contam. 7, 591 (1990)
- 11) cerbulis, J. and Byler, D.M., J. Agric. Food Chem. 34 (1986)