

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

協力研究者 石井里江, 堀江正一, 小林 進 (埼玉県衛生研究所)

研究要旨

フタル酸エステル類 (PAE) は、ポリ塩化ビニルをはじめとするプラスチック製品の可塑剤として広く汎用されており、近年、内分泌攪乱作用が疑われる化学物質として問題となっている。そこで、本研究では、市販されている食品用器具・容器包装への PAE の使用実態について調査をするとともに、食品等への溶出を把握するために疑似溶媒を用いた移行試験を行った。市販されている食品用器具・容器包装を中心にポリエチレン及びポリプロピレン製家庭用品について調査した。その結果、調査した 194 検体中、ポリエチレン製品 2 検体、ポリプロピレン製品 3 検体からフタル酸ジブチル (18.7~74.4 $\mu\text{g/g}$) が、そのうち 2 検体からフタル酸ジエチルヘキシル (7.8~90.3 $\mu\text{g/g}$) が検出された。ポリプロピレン製品に付属していたポリ塩化ビニル部品 1 検体からフタル酸ジブチル (6.9 $\mu\text{g/g}$)、フタル酸ジエチルヘキシル (599.0 $\mu\text{g/g}$) 及びアジピン酸ジエチルヘキシル (365.0 $\mu\text{g/g}$) が検出された。また、検出された PAE は食品疑似溶媒である水への移行はほとんど認められなかったが、ヘプタンへはいずれの試料とも移行が認められた。

A. 研究目的

フタル酸エステル類 (PAE) は、ポリ塩化ビニルをはじめとするプラスチック製品の可塑剤として広く汎用されている。その生産量はプラスチック製品の生産の増加とともに、年々、増加傾向にあり、わが国における平成 9 年の生産量はフタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジブチルがそれぞれ 310 千 t、83 千 t、18 千 t であり、その他のフタル酸系可塑剤を合わせると 481 千 t と総可塑剤生産量の 84% を占めている¹⁾。過去においては、1980 年代に、フタル酸ジエチルヘキシル、アジピン酸ジエチルヘキシルの発癌性が問題となり^{2,3)}、わが国では食品用器具、容器包装には使用が自粛され、それ以外の可塑剤

が代用されるようになった^{4,6)}。しかし、その後も輸入瓶詰め食品のパッキン等から PAE が検出されたという報告⁷⁾や、海外においてはラップフィルムからの食品への移行^{8,9)}、また、おもちゃからの溶出について¹⁰⁾の報告がある。近年、PAE は内分泌攪乱作用が疑われる化学物質として問題となっており、ヒト乳がん細胞やラット子宮のエストロゲン受容体への結合能^{11,12)}やヒト乳ガン細胞の増殖能¹³⁾を指標とした *in vitro* での試験やマウスの子宮肥大を指標とした *in vivo* での試験^{14,15)}等でエストロジオールに比較して弱いながらもエストロゲン活性が認められ、また、エステルの種類によって活性の程度に差があることなどさまざまな報告がある。そこで、本研究で

は市販されている食品用器具、容器包装を中心としたポリエチレン、ポリプロピレン製の家庭用品についてPAEの使用実態調査を行い、使用されているものについては食品疑似溶媒等への溶出について検討した。

B. 研究方法

1. 調査対象可塑剤

フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジ-n-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)、フタル酸ジヘキシル (DHP)、フタル酸ブチルベンジル (BBP)、アジピン酸ジ-(2-エチルヘキシル) (DEHA)、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-n-オクチル (DOP)、フタル酸ジイソノニル (DiNP)、フタル酸ジイソデシル (DiDP) の12種類。

2. 試料

関東、近畿圏で購入した食品用器具・容器包装を主とする家庭用品でポリエチレン、ポリプロピレン製と材質表示のある108検体、それに付属する性状が異なる部品72検体、ゴム製品12検体、その他2検体の合計194検体。

3. 試薬

水、n-ヘキサンはPAE測定用、ヘプタン、酢酸は特級、エタノールは残留農薬試験用を使用した。

4. GC/MS分析条件

カラム：HP-5 (内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 μ m)；カラム温度：60 $^{\circ}$ C(3min)-10 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C(15min)；注入口温度：250 $^{\circ}$ C；インターフェース温度：280 $^{\circ}$ C；イオン化電圧：70eV；キャリアガス：ヘリウム、1.0ml/min、定流量モード；注入量：1 μ l；測定モード：材質試験及び移行試験(ヘプタン溶出) — SCAN (MS測定範囲 m/Z 40~550)、移行試験(水、4%酢酸、20%エタノール) — SIM (モニターイオン149、129)

5. 材質試験

細切(約2mm角)した試料0.5gを試験管に採取し、ジクロロメタン5mlを加えて、室温で24時間放置し、その浸せき液をGC-MSで測定した。

6. 食品疑似溶媒(水、4%酢酸、20%エタノール、n-ヘプタン)への移行試験

材質試験でPAEが検出された試料に、一定量(50~200ml)の食品疑似溶媒を浸出条件(表1)のとおり入れた。なお、溶媒を満たすことのできない試料は溶媒に浸せきした。水、4%酢酸及び20%エタノールについては、そのうちの25mlをメスフラスコに採取し、ヘキサン2.5mlを加え、30分間振とうした後、水25mlを加え、ヘキサン層を採取した。ヘプタンについては、浸出液をそのままGC-MSで測定した。なお、実験室環境や器具からのコンタミネーションが考えられたため、試験ごとに操作ブランクを測定した(n=3)。

7. 検量線の作製

材質試験ではDEP、DPP、DBP、DPeP、BBP、DEHA、DCHP、DEHP、DOPは1、5、10、20、50 μ g/mlに、DHP、DiNP、DiDPは4、20、50、100、200 μ g/mlに、移行試験ではDBP、DEHA、DEHPは10、20、50、100ng/mlとなるようにヘキサンで標準液を調整した。その1 μ lをGC-MSに注入した。得られたクロマトグラムより、ピーク面積を求め、絶対検量線により検量線を作製した。

C. 研究結果及び考察

1. 材質試験について

調査した194検体中、6検体からPAEが検出された(検出率3.0%)(表2)。ポリエチレン製品2検体(密閉容器、蓋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(皿2検体、ストロー1検体)からはDBP(19.1、33.7、56.8ppm)が検出され、そのうち2検体(皿2検体)からDEHP(7.8、90.3ppm)が検出

された。これまでに PAE が検出された例として、ポリエチレン製食品用器具、包装材から DBP、BBP、DEHP が検出されたという報告¹⁵⁾やポリプロピレン製のフィルム表面の印刷インクから包装された食品中へ DBP、DHP、DEHP が移行し、移行量はインク中の PAE 量と相関していたという報告がある¹⁶⁾。しかし、今回検出された DBP、DEHP はポリエチレン及びポリプロピレン製品のポジティブリスト¹⁷⁾には収載されておらず、また、検出量も微量であることから可塑剤としての目的で添加されたものではないと考えられるが、その由来については不明である。また、ポリプロピレン製品(たわし受け)に付属しているポリ塩化ビニル部品(吸盤)から DBP (6.9ppm)、DEHP (599.0ppm)、DEHA (365.0ppm) が検出された。標準溶液(図 1)、検出された試料 No. K-2 (図 2) 及び No. K-59 (図 3) のクロマトグラムを示す。なお、DEP、DPP、DBP、DPeP、BBP、DEHA、DHP、DEHP、DOP については 5 µg/ml 以下を、DHP、DiNP、DiDP については 20 µg/ml 以下を不検出とした。

2. PAE の食品疑似溶媒への移行

材質試験で PAE が検出された試料を用いて、食品疑似溶媒への移行について検討した(表 3)。検討したすべての試料で水(室温・1時間)への移行はほとんど認められなかった(N. D. ~0.03%/材質中)。しかし、ヘプタンへの移行については DBP、DEHP、DEHA すべてが移行することが確認された(3.8~70.9%/材質中)。また、移行量を疑似溶媒と接触する表面積当たりの移行量に換算すると材質中の濃度の高いものは表面積当たりの移行量も比例して高い傾向が認められた(0.2~54.7 µg/g)。DBP が検出された No. K-2 の試料を用いて、水(室温)、水(95°C)、4%酢酸、20%エタノール、ヘプタンについて検討したところ、移行量は材質中の DBP 量に対しそれぞれ 0.03%、0.24%、2.0%、8.4%、70.9%と、順に移行率が高ま

る傾向が認められた(図 4)。PAE は樹脂の分子間に入り込み、樹脂の分子間距離を広げ、ファン・デル・ワールス結合を弱めることにより可塑効果を示すが¹⁸⁾、材質分子と化学結合していないため、プラスチック製品に PAE が添加されていた場合、脂溶性食品との接触により容易に溶出することが考えられる。これらのことから、食品用器具・容器包装への PAE への使用は避けなければならない。なお、操作ブランクは、水、4%酢酸、20%エタノール中で 0.38~1.46ng/ml、ヘプタン中で 0.83~3.25ng/ml の範囲であった。そこで、検出限界は 5ng/ml (疑似溶媒中)とした。

D. 結論

ポリエチレン及びポリプロピレン製の食品用器具・容器包装を中心に家庭用品 194 検体についてフタル酸エステル類 12 種の使用状況及び食品疑似溶媒への移行状況について実態調査を行った。調査した 194 検体中ポリエチレン製品 2 検体、ポリプロピレン製品 3 検体から DBP (18.7~74.4 µg/g) が検出され、そのうちポリプロピレン製品 2 検体からは DEHP (7.8~90.3 µg/g) も検出された。また、ポリ塩化ビニル製品 1 検体から DBP (6.9ppm)、DEHP (599.0ppm)、DEHA (365.0ppm) が検出された。食品疑似溶媒へは水・室温・1時間の浸出では、移行はほとんど認められなかった。しかし、4%酢酸、20%エタノールの順に移行率が高まり、ヘプタンへは、いずれの PAE も高率に移行することが確認された。

E. 参考文献

- 1) 化学工業統計年報(平成9年版)。
- 2) National Toxicology Program, Technical Report Series No. 217, NIH Publ. No. 82-1773, Research triangle Park, NC, (1982).

- 3) National Toxicology Program, Technical Report Series No. 212, NIH Publ. No. 81-1768, Research Triangle Park, NC, (1980).
- 4) 渡辺悠二ほか: 東京衛研年報, 33, 232-237 (1982).
- 5) 平山クニほか: 衛生化学, 37, 251-257 (1991).
- 6) 加藤クニほか: 食品衛生学雑誌, 25, 4, 317-321 (1984).
- 7) 平山クニほか: 食品衛生学雑誌, 34, 4, 314-317 (1993).
- 8) Page BD, et al.: Food Addit Contam, 12:1 129-151 (1995).
- 9) Petersen JH. et al.: Food Addit Contam, 12, 2, 245-253 (1995).
- 10) Marin, -ML, et al: Bull-Environ-Contam-Toxicol. 60, 1, 68-73 (1998).
- 11) Zacharewski TR, et al: Toxicol Sci, 46, 2, 282-93 (1998).
- 12) Jobling S, et al: Environ Health Perspect, 103, 6, 582-587 (1995).
- 13) Soto AM, et al: Environ Health Perspect, , 103, 7, 113-122 (1995).
- 14) Agarwal DK, et al: J Toxicol Environ Health, 26, 1, 39-59 (1989).
- 15) 河村葉子ほか: 食品衛生学雑誌, 38, 5, 307-318 (1997).
- 16) Castle L et al.: Food Addit Contam, 6, 4, 437-443 (1989).
- 17) ポリオレフィン等衛生協議会編: “ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主基準第3版改訂版” p. 7-61 (1997).
- 18) 三羽忠広: “合成樹脂の化学” p. 178-196 (1975) (株) 技報堂.