

厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）

総括研究報告書

フタル酸エステル類及びフェノール類の食品汚染実態及び摂取量に関する調査研究

主任研究者 外海泰秀 国立医薬品食品衛生研究所大阪支所 食品試験部長

研究要旨

内分泌かく乱作用を有すると疑われているフタル酸エステル類及びビスフェノール A 等フェノール類の日本人における食物経路摂取量の推定を目的として、高感度分析法を作成し、食品汚染実態調査を行った。

フタル酸エステル類は広汎に存在する汚染物質であり、実験環境にも存在することから、試験液調製操作中の混入をいかに低減するかを当初の課題として分析法の開発に取り組んだ。その結果、最も汚染度の高いものについてもおおむね 5 ~ 20 ng/g の検出下限を達成することに成功した。この分析法を用いて食品の汚染実態調査及び病院給食を試料とした摂取量調査を行った結果、いわゆるコンビニ弁当及びレトルトパウチ食品から EU の耐容 1 日摂取量 (TDI: 37 μ g/kg 体重/day) を超えるフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHP) が検出された。また、大阪、愛知及び新潟の 3 府県内各 1 ヶ所の病院で提供された給食、各 1 週間分 (21 食) 中のフタル酸エステル類濃度を測定した。その結果、1 病院の 2 日分が DEHP 摂取量において EU の TDI を越えていた。

フェノール系化合物のうちビスフェノール A は他のアルキルフェノール類との同時分析が困難であったため、別個にビスフェノール A の GC/MS による高感度微量分析法を開発するとともに、ブランク値及び検出限界値の低減化と分析値再現性の向上を検討した。本法を用いて加工食品から生鮮食品にわたる各種食品、計 222 検体についてビスフェノール A 含有量を調査した。缶詰食品についてはその内容を問わず、調査した全ての検体から痕跡量 ~ 602 ng/g を検出した。その他の加工食品では、レトルトパウチ食品 1 検体から 86 ng/g、フリーズドライスープ 1 検体から 11 ng/g 検出した。生鮮食品のビスフェノール A 汚染濃度は低かった。

分担研究者

大阪支所食品試験部

外海泰秀 国立医薬品食品衛生研究所

今中雅章 岡山県環境保健センター

A．研究目的

近年、いわゆる内分泌かく乱化学物質には社会的に大きな関心が寄せられ、平成 10 年度からは内分泌かく乱作用が疑われている 67 物質について環境調査が始められている。人体への摂取は主に食物経路であると考えられるため、食品中に存在する微量の化学物質を効率的に検出できる技術の開発及び実態調査が求められている。

フタル酸エステル類はポリ塩化ビニル(PVC)の可塑剤として広く使用されて来たため、自然環境を汚染しその結果として各種食品をも汚染していることが知られている。しかし、我が国の食品が実際にどの程度の汚染レベルにあるのか、現在の摂取量がどの程度なのかは全く把握されていない。

また、ビスフェノール A、ノニルフェノール等のフェノール系化合物は界面活性剤、高分子素材の原料、農薬等多方面に使用され、食品を直接的・間接的に汚染している可能性が心配される。しかし、今までビスフェノール A をポリカーボネート樹脂からの溶出物として分析した例は報告されているが、フェノール系化合物を総合的に分析した例はほとんど見られない。本年度は、ビスフェノール A の GC/MS による高感度分析法を確立しながら併せて各種食品

中の残留レベルを明らかにし、さらに進めて 1 日摂取量の推定を試みる。

B．研究方法

フタル酸エステル類：アセトニトリル抽出、アセトニトリル/ヘキサン分配による脱脂、フロリジル + PSA カラムによるクリーンアップ、GC/MS 測定する高感度一斉分析法の設定を行った。また、ブランク値及び検出限界値の低減化と分析値再現性の向上を検討した。本法を用いて一部の食品の汚染実態調査及び病院給食を試料とした摂取量調査を行った。

ビスフェノール A：アセトンまたはメタノール抽出、有機溶媒再抽出、PSA または C₁₈ カラムクリーンアップ、ヘプタフルオロ酪酸誘導体化、GC/MS 測定する高感度分析法の設定を行った。また、ブランク値及び検出限界値の低減化と分析値再現性の向上を検討した。本法を用いて各種食品計 222 検体を分析し、ビスフェノール A の実態調査を行った。

C．研究結果

フタル酸エステル類は広汎に存在する汚染物質であり、実験環境にも存在することから、試験液調製操作中の混入をいかに低減するかを当初の課題として分析法の開発に取り組んだ。その結果、最も汚染度の高いものについて

も概ね 5 ~ 20 ng/g の検出下限を達成することに成功した。

この分析法を用いて、いわゆるコンビニ弁当及びレトルトパウチベビーフードから EU の耐容一日摂取量 (TDI: 37 μ g/kg 体重/day) を超えるフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHP) が検出された。(弁当は体重 50kg のヒトの場合、ベビーフードは体重 8kg のヒトの場合。) また、大阪、愛知及び新潟の 3 府県内各 1 ヶ所の病院で提供された、のべ 21 日分の給食試料の中で、1 病院の 2 日分が DEHP 摂取量において EU の TDI を超えていた。(体重 50kg のヒトの場合。)

フェノール系化合物のうちノニルフェノール等のアルキルフェノール類については、平成 10 年度厚生科学研究において GC/MS による一斉分析法を確立し、各種の食品を分析して食品中濃度を明らかにした。しかし、ビスフェノール A は他のアルキルフェノール類との同時分析が困難であったため、調査対象としなかった。

本年度はビスフェノール A の GC/MS による高感度微量分析法を開発するとともに、加工食品から生鮮食品にわたる各種食品中のビスフェノール A 含有量を調査した。その結果、缶詰についてはその内容を問わず、調査した全ての検体から痕跡量 ~ 602 ng/g のビスフェノール A を検出した。その他の加工食

品では、レトルトパウチ食品(トマトペースト)1 検体から 86 ng/g、フリーズドライスープ(豚汁)1 検体から 11 ng/g のビスフェノール A を検出した。生鮮食品の汚染濃度は低かった。

D . 考察

フタル酸エステル類についての高濃度汚染食品の原因は、調理加工時に使われるポリ塩化ビニル製手袋や配管が汚染の主原因である可能性が高い。また、フェノール類については、食用缶の内面塗装に使用されるエポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂由来のビスフェノール A が、加熱殺菌や保存時に溶出した可能性が高い。

従って、次年度では高濃度汚染食品についてその原因の究明をさらに詳細に行い、早急に汚染防止対策を検討する必要がある。また、両化合物について日常食からの一日摂取量調査を行う必要がある。さらに、器具・容器包装からの汚染が予想以上に大きい実態が判明したため、新たな課題として器具・容器包装からの溶出試験を行うこととした。

E . 結論

フタル酸エステル類については一部の食品に DEHP の高濃度汚染を見いだした。フェノール類についてはビスフェノール A の汚染実態を広範囲の食品

について調査した。今後は、その汚染経路の解明や汚染防止対策などについても検討が必要である。また、両化合物の日常食からの一日摂取量調査をおこなう予定である。

斎藤勲：日本人の日常的な食事に含まれる食品中フタル酸エステル類濃度、日本食品衛生学会第79回学術講演会（東京、2000.5）

F．研究発表

1．論文発表

（1）佐々木久美子、高附巧、根本了、今中雅章、衛藤修一、村上恵美子、豊田正武：食品中のアルキルフェノール及び2,4-ジクロロフェノールの分析、食品衛生学雑誌、40, 460-472(1999)

（2）津村ゆかり、石光 進、中村優美子、吉井公彦、岡田 舞、外海泰秀：GC/MS(SIM)による食品中11種フタル酸エステル類及びアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)の同時分析、食品衛生学雑誌、投稿中

2．学会発表

（1）石光進、津村ゆかり、岡田舞、吉井公彦、外海泰秀：食品中フタル酸エステル類の試験法の検討、日本食品衛生学会第77回学術講演会（東京、1999.5）

（2）石光進、津村ゆかり、外海泰秀、斎藤勲、酒井洋、小林ゆかり：食品中フタル酸エステル類の試験法及び分析値の機関間変動、日本食品衛生学会第78回学術講演会（長野、1999.10）

（3）津村ゆかり、石光 進、開原亜樹子、外海泰秀、酒井洋、小林ゆかり、