

テクニカルレター

ガスクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー/
質量分析法による業務用食品包装材プラスチックフィル
ムから潜在的に移行するアジピン酸エステル定量

片瀬 隆雄^{®*}, 金 倫 碩^{*}

Determination of adipic acid esters potentially migrated from plastic films for
foods-wrapping by gas chromatography/gas chromatograph
combined with mass spectrometry

Takao KATASE and Yunsoku KIM

College of Bioresource Sciences, Nihon University, 1866, Kameino, Fujisawa-shi, Kanagawa 252-0813

(Received 18 January 1999, Accepted 14 April 1999)

Bis(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) has been found to reduce the binding of tritiated 17 β -estradiol to its receptor by screening an inhibitory effect on that to the rainbow-trout estrogen receptor (Jobling et al. 1995). Adipic acid esters (AAEs) are utilizable to a plasticized polyvinyl chloride and are also migratory from plastics. We studied the identification of AAEs potentially migrated from plastic films for food wrapping, and estimated their migration. Approximately fifty pieces of used wrapping films for foods were collected for about one month. DEHA was not found in those samples but di-*n*-hexyl, -*n*-heptyl, di-*n*-octyladipate, -*n*-nonyl and -*n*-decyladipates were identified by gas-liquid chromatography and mass spectrometry. Additionally, an unidentified adipate (AAEX) was found in 12 films. Approximately fourteen mg of total amounts of AAEs was migrated into *n*-heptane solvent from one side of the surface of 9 cm \times 9 cm films, equivalent to ca. 0.2 g. The daily intake of AAE from food-wrapping film was estimated as 0.04 mg kg⁻¹ day⁻¹. A portion of thirteen percent of the film weight was migratory to natural and human environments. Approximately one tenth of a million tons of the films is annually produced by factories in Japan. Further studies on endocrine disruption by plastic materials in our daily lives will be needed.

Keywords : adipates; plastic-films; endocrine disruptor; mass spectrometry.

1 緒 言

1980 年前半に、ポリエチレン (PE)¹⁾及び塩素系²⁾の

* 日本大学生物資源科学部: 252-0813 神奈川県藤沢市
亀井野 1866

市販の家庭用ラップフィルムの分析例が報告されている。塩素系市販ラップについて、14 検体中の可塑剤は、アジピン酸ジイソノニル (DINA) 型及び混合型の 2 種類があり、混合型では、アジピン酸のジ *n*-ヘキシル (DnHexA), *n*-ヘキシル *n*-デシル, ジ *n*-オクチル

(DnOA), *n*-オクチル *n*-デシル, ジ *n*-デシル (DnDA) 及びクエン酸アセチルトリブチルエステルが同定された。現在, 日本の食品用ラップの年間生産量は約 15 万トンで, その内訳は市販の家庭用が約 5 万トンであると推定され, 業務用は約 10 万トンで業務用が 2 倍多い。家庭用ラップの原材料及び添加剤の表示は東京都条例 (1975 年第 102 号) で義務付けられているが, 業務用ラップはその義務が除外されているのでその使用状況を知るためには調査分析が必要である。1981~2 年に使われていた 3 検体の業務用ラップの分析結果によれば, 市販の家庭用ラップの組成と同じであることが報告されている²⁾。しかし, 溶出量などに関する実態調査は皆無である。また, 最近, 内分泌攪乱作用など, 化合物の安全性に関する新たな問題が提起されている。そこで, 業務用ラップの現在の使用状況を明らかにすることは必要な課題と考え本調査を実施した。

今回, 業務用として使用されていた 49 枚の食品包装材料用ラップから *n*-ヘプタンへ移行する物質をガスクロマトグラフィー (GC) 及びガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) で分析したところ, 47 枚のフィルムがポリ塩化ビニル (PVC) 製と推定され, その材質から溶出する 5 種類のアジピン酸エステル (AAE) を同定した。そのうちのアジピン酸ジ *n*-ヘプチル (DnHA) は今回初めて同定された。また, クロマトグラムの波形から, 分析したラップのうち PVC 製フィルムは 4 種類あり, 1981 年前半の添加剤組成と異なっていることが明らかとなった。また, 当時と違って, 市販と業務用ラップで組成が同じでないことも明らかとなった。更に, 溶出性について温度など物理的条件等による変化を検討した結果, 室温でもフィルムと溶剤の *n*-ヘプタンが接触してほぼ瞬時に溶出することが明らかとなった。本分析による溶出総量は 47 枚の平均で 7000 mg/l (ppm) であった。この調査から, 業務用ラップによる AAE の人一日摂取量は最大で $0.044 \text{ mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ となることが計算で推定された。近年, AAE の一種であるアジピン酸ジ 2-エチルヘキシル (DEHA) は, 弱いエストロゲン活性を示し³⁾, 内分泌攪乱作用に関連する物質と考えられ, 本調査で同定された化合物も同族であることから, 本分析結果の公表は有意義と考えたので報告する。

2 実 験

2.1 分析試料の採取

横浜市在住の主婦の協力を得て, 1997 年 12 月末から 1998 年 1 月末の約 1 か月の間に, 一世帯分 (家族構成 3 人) として購入したすべての食品の中から, ラップ包

装食品だけを選別した。食品を取り除いた後, 水で清浄にし, 風乾燥させた 49 枚のラップを検体とした。包装された食品の種類とその検体数を次に示す。

鳥獣肉食品 (14 検体), 魚貝類食品 (21 検体), 野菜・穀類食品 (14 検体)。

なお, 1 枚の市販ラップを対照として加えた。東京都条例による記載事項を次に示す。

原材料名 (PVC), 添加物名 (脂肪酸多塩基酸エステル, 柔軟剤; エポキシ化植物油, 安定剤; カルシウム化合物, 安定剤)。

2.2 試料の分析法

風乾した後のラップ試料を, 約 9 cm × 9 cm (約 0.2 g) に切り取り, 共栓付き試験管に詰め, 4 ml の *n*-ヘプタンを加え, オープン (80°C, 90 分) 加熱後, 室温で放置し, *n*-ヘプタン溶液を既報¹⁾に従って測定した。また, R2 試料を用いて, 異なる次の 3 種類の初期条件でラップを *n*-ヘプタンと接触させた後, 室温で約 80 時間まで経時的に溶出状況の違いを検討した。

1) 室温放置, 2) 電子レンジ (500 W, 5 分) 加熱, 3) オープン (80°C, 90 分) 加熱

2.3 同定のための分析機器と操作条件

ガスクロマトグラフ及びガスクロマトグラフ質量分析計の操作条件を Table 1 に示す。

2.4 測定値の標示

2.4.1 溶出化合物量の総量標示 所定の条件で操作して得られたガスクロマトグラム上の検出限界以上のピークを溶出化合物とした。溶出化合物の種類にかかわらずフタル酸ジ 2-エチルヘキシル (Spelco 製, 4-7994) で標準溶液を調製し定量した。経験的にクロマトグラム上の保持時間が 2 分から所定の時間までに溶出するすべてのピークはラップを起源とする化合物とした。なお, 本法の溶液中に溶出する化合物の最少濃度は *n*-ヘプタン溶液中で 5.6 ppm で, ラップ材当たり 11 ppm 以上の各化合物を検出できることになる。なお, 各化合物の水素炎イオン化検出器の感度の差は無視した。

2.4.2 AAE 溶出化合物量の標示 AAE と同定された化合物は, 市販のアジピン酸ジアルキル (C = 7, 9) (和光純薬製, 042-24342) 及びアジピン酸 *n*-アルキル (C = 6, 8, 10) (和光純薬製, 042-24332) を用いて調製した標準溶液 (Std AAE) で, ジ *n*-ヘキシル, ジ *n*-ヘプチル, ジ *n*-オクチル, ジ *n*-ノニル及びジ *n*-デシルの各エステルを定量した。なお, 市販の AAE は, 3:1 で検

討する純度であったが, 分析の段階でこれ以上の純品の化合物を入手できなかったのをこれを標準物質として用いた. したがって, 定量値には次の仮定が含まれる. 不純物のイソ異性体含量の無視及び市販品中の混合割合は均等.

3 結 果

3.1 AAEの同定

3.1.1 ガスクロマトグラム保持時間による同定

Std AAE 中の DnHexA, DnHA, DnOA, ジ *n*-ノニル (DnNA) 及び DnDA の各エステルを Table 1 に示す操作条件で 10 回測定した保持時間 (分) を Table 2 に示す. なお, 市販品に含まれていた 3 種のイソ体の保持時間 (分) の測定結果の例を以下に示す. DiHA = 6.08, DiOA = 8.50, DiNA = 12.30. また, この条件で溶出するフタル酸ジ 2-エチルヘキシル (DEHP) の保持時間は 9.60 ± 0.01 である.

3.1.2 質量スペクトルによる同定 Std AAE 溶液中の 5 種類の AAE 質量スペクトルを Table 2 に示す. 各 AAE を 50, 10 及び 2 ng を Table 1 に示す条件で各フラグメント強度を 3 回測定し, その平均値と標準偏差を記した. 強度は基準ピークに対する相対% で示した. フラグメント強度が 0.01% 以下の場合, 測定回数を平均値の後の () 内に記した. 共通の基準ピークとして m/z 129 を得た. この基準ピークは AAE (ROOC C_2H_4COOR) の脱エーテル体 (ROR) の水素付加フラグメント $(OCC_2H_4CO)OH^+$ と推定された. 各エステルの分子ピーク (M) の測定結果は 1% 以下であり, すべての分子が 3 回ともに検出されることはなかった. したがって, 分子ピークのみでは, 化合物の同定は困難であると判断した. 各分子のフラグメント強度の 3 回測定の変動はかなり大きいことが分かったので, 同定に際して, この変動のあることを前提に結果を解釈した. 結論として, フラグメントイオンは各分子に特徴的に示されたので, GC の保持時間とフラグメントで, 同定が可能であると判断した.

3.2 検体ラップのクロマトグラムによる分類と溶出化合物の同定

GC による測定結果から, 溶出化合物に基づいて, 49 枚の業務用ラップフィルムは次の A 型から E 型の 5 種類のフィルムに分類された. A 型 (単一化合物の使用: 12 枚), B 型 (主として 5 種類の化合物を使用: 6 枚), C 型 (B 型と他の化合物の混合使用: 22 枚), D 型 (A 型と他の化合物の混合使用: 7 枚) 及び E 型 (本操作条

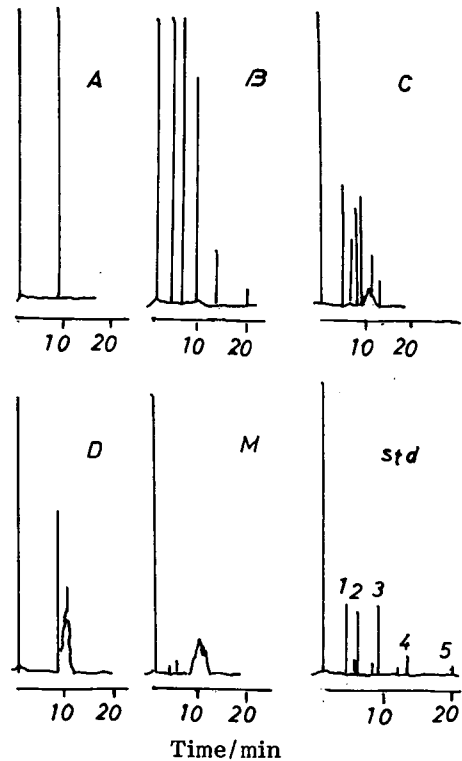


Fig. 1 Typical gas chromatograms for adipates migrated from four different film-materials, A, B, C, D and goods on market (M), and authentic adipates (std, 1000 ppm): DnHexA (peak 1), DnHA (peak 2), DnOA (peak 3), DnNA (peak 4) and DnDA (peak 5)

See Table 1 and Table 2 for operational conditions and abbreviations, respectively.

件で検出限界以下のもの: 2 枚).

代表的なクロマトグラムを Fig. 1 に示す. 3.1 の同定法に基づいて解析した結果, B 型中の 5 種類の化合物は, それぞれ DnHexA, DnHA, DnOA, DnNA 及び DnDA と同定された. A 型に含まれている化合物を, 未知物質 AAEX とした. AAEX は, カラム neutra bond-5 を用いて Table 1 に示す以外の昇温条件でも操作したが, いずれも DnOA と一致した. しかし, Table 2 に示すようにマスフラグメントは DnOA フラグメントと異なっていた. また, フラグメント的に DnNA と類似するところもあったのでイソ体として市販されているアジピン酸イソノニルと比較したが, 明らかにその保持時間を異にしていた. AAEX は D 型に含まれる化合物の保持時間とマスフラグメントを比較して一致していた. 既に検討した化合物のピーク以外に, クロマトグラムの保持時間が 9~13 分で DnOA と DnNA の間に少量でハンプ状にピークが現れ, 質量分析計の m/z 129 のフラグ

Table 1 Operational conditions for GC and GC/MS analyses of adipic acid esters (AAE)

	GC	GC/MS
Instruments	Shimadzu type 14A	Thermoquest type GCQ
Column	0.25 mm × 30 m capillary coated with neutra bond-5	0.25 mm × 30 m capillary coated with DB-5
Column temperature	300°C	50 to 300°C at 10°C/min
Head pressure	1.5 atm	—
Linear velocity	50 cm/s	40 cm/s
Split ratio	50 : 1	splitless
Injection size	1 µl	1 µl
Ionization voltage	—	70 eV
Ionization temperature	—	200°C

Table 2 Mass spectra and retention time of authentic adipic acid esters (AAE) and AAEX

AAE M m/z	DnHexA C ₁₈ H ₃₄ O ₄ (314.45)	DnHA C ₂₀ H ₃₆ O ₄ (342.50)	DnOA C ₂₂ H ₄₂ O ₄ (370.57)	DnNA C ₂₄ H ₄₆ O ₄ (398.63)	DnDA C ₂₆ H ₅₀ O ₄ (426.68)	DEHA C ₂₂ H ₄₂ O ₄ (370.57)	AAEX ?
	129	100%	100%	100%	100%	100%	100%
143	—	1.0 ± 0.42	—	—	—	—	—
147	1.4 ± 1.2	—	2.8 ± 2.0	2.7 ± 0.60	2.2 ± 1.0	42.5	—
157	—	1.4 ± 0.92	—	—	—	—	4.5
171	3.7 ± 0.72	0.98 ± 0.26	—	1.3 ± 0.20	—	—	—
181	—	—	—	—	8.6 (n = 1)	—	—
185	—	1.3 ± 0.32	2.3 ± 0.97	—	2.5 ± 0.6	—	—
199	—	1.1 ± 0.26	—	—	—	—	—
203	—	—	—	—	4.2 ± 4.2	—	—
208	—	—	—	—	6.5 (n = 1)	5.1	—
213	48 ± 1.3	22 ± 2.8	21 ± 4.8	1.6 ± 0.64	—	—	—
225	—	—	—	—	2.2 (n = 1)	—	—
227	—	16 ± 1.2	17 ± 7.3	1.1 (n = 1)	—	—	—
231	4.5 ± 0.74	—	—	—	—	—	—
241	—	10 ± 2.0	3.2 ± 1.2	11 ± 0.11	—	—	87.5
255	—	—	6.5 ± 0.89	19 ± 2.5	1.2 (n = 1)	—	—
257	—	—	—	—	2.7 ± 2.5	—	—
259	—	—	—	—	—	4.7	14.2
269	—	—	6.2 ± 2.0	4.3 ± 1.3	34 ± 6.9	—	—
287	—	—	—	—	5.2 ± 1.6	—	—
M	0.35 ± 0.23	0.09 ± 0.05	0.11 ± 0.05	0.11 (n = 1)	<0.01	<0.01	?
R _t / min	4.80 ± 0.01	6.68 ± 0.01	9.55 ± 0.01	13.9 ± 0.01	20.5 ± 0.01	7.22 ± 0.02	9.55 ± 0.01

Mass fragments averaged for three determinations of AAE of 50, 10 and 2 ng. Retention times averaged for ten determinations of AAE of 1 µg. See Table 1 for operational conditions. Abbreviations are as follows: di-*n*-hexyladipate for DnHexA, di-*n*-heptyladipate for DnHA, di-*n*-octylalipate for DnOA, di-*n*-decyladipate for DnDA, di-2-ethylhexyladipate for DEHA, and a peak on chromatogram A in Fig. 1 for AAEX.

メントグラフィーでもガスクロマトグラムと同様の波形が得られた。このことから、いずれのピークも DnNA のイソ異性体であることが推定された。以上の検討結果から、A～D 型の 47 枚のラップフィルムから溶出した化合物はいずれも AAE の同族体及びそれらの異性体であると判断した。C 及び D 型に含まれていたハンプ状

のクロマトグラムは、対照として分析した市販ラップ（塩化ビニル樹脂）（M 型）の波形と類似していた。

3・3 ラップから *n*-ヘプタンへ移行する化合物の総数及び化合物総量の定量

2・4・1 に示した方法により移行する化合物の総数及び

Table 3 Amounts of total materials and adipate migrated from plastic films into *n*-heptane

Type of wrapping-film made of plastic	Nos. of samples	Nos. of appeared peaks	Total amounts of migrated materials		Amounts of adipates		Identified adipates ^{c)}
			Concentration in <i>n</i> -heptane, ppm ^{a)}	Contents as regulation ^{b)} , ppm	Contents in <i>n</i> -heptane, ppm	Contents as regulation ^{b)} , ppm	
A	12	1	7300	91	7300	91	AAEX
B	6	5	6200	78	—	—	—
					1600	20	DnHexA
					1500	19	DnHA
					2000	25	DnOA
					700	8.8	DnNA
					350	4.4	DnDA
C (= B + M)	22	18 or 19	6700	84	370	4.6	DnOA
D (= A + M)	7	16	8400	110	1200	15	AAEX
Total	47	—	—	—	—	—	—
Mean	—	—	7000	88	—	—	—
E	2	0	<5.6	<0.070	<5.6	<0.070	—
M ^{d)}	1	15	5700	71	<5.6	<0.070	—

a) Migration of materials from a piece of plastic film of 9 cm × 9 cm and *ca.* 0.2 g into 4-ml *n*-heptane and total amounts of migrated chemicals corresponding to all peaks appeared on chromatogram between retention times of 5 min and 40 min by using calibration of di-2-ethylhexylphthalate. b) Reduced value as Japanese Food Hygiene Regulation (*n*-heptane/area contacted with plastic: 2 ml/cm²). c) See Table 2 for abbreviations. d) A film on market, made of polyvinyl chloride.

移行総量の定量結果を Table 3 に示す。移行量が検出限界以下である E 型を除いて、A~D 型の 47 枚から移行した化合物総量の平均値は *n*-ヘプタン溶液中濃度で 7000 ppm であった。A~D 型に含まれる化合物の総数は 1~19 種類で非常に異なるが、その溶出総量はいずれも 6200~8400 ppm の範囲にあった。すなわち、A~D 型フィルムに添加される化合物総量は化合物の種類によらずいずれの場合もほぼ類似の添加量であった。

3.4 B 型ラップから *n*-ヘプタンへ移行した AAE の定量

2.4.2 に示した方法による AAE の定量結果を Table 3 に示した。B 型中のラップから溶出した AAE の 5 種類の量的分布は DnOA が 2000 ppm で最も多かった。しかし、DnHexA 及び DnHA はそれぞれ 1600, 1500 ppm で大差はなかったが、DnNA 及び DnDA は 700, 350 ppm で明らかに量的分布が異なることが分かった。これは、ラップに添加した量的割合が異なるのか、あるいは *n*-ヘプタンの溶出割合が異なることに起因する。A 型から溶出した AAEX の濃度は、DnOA の検量線を用いて定量された。その量は DEHP の検量線を用いた化合物総量の値と一致した。また、B 型の 5 種 AAE の合

計値の平均は 6200 ppm で、A 型の平均値 7300 ppm より 1 割強添加量が少なかった。

3.5 ラップとの 3 接触条件による DnOA の *n*-ヘプタンへの溶出状態の検討

B 型ラップ (R2) 検体を用いて、異なる接触の初期条件で *n*-ヘプタンに溶出する量を比較した。80℃ のオープンで 90 分 (□)、500 W の電子レンジ中で 5 分 (◇) 及び室温 (○) の初期条件で接触させた後、それぞれ室温に最大 80 時間まで放置し、その間の DnOA の経時変化を Fig. 2 に示す。その結果、全体の平均値で 2000 ppm であり、3 条件で溶出量にほとんど差はなかった。

3.6 ラップの *n*-ヘプタンによる繰り返し抽出

A 型ラップ (R9) 検体を用いて、80℃ のオープンで 90 分の条件で、1 回抽出後の試料から *n*-ヘプタン溶液を除去し、再び新たな *n*-ヘプタンを加えて抽出する 5 回の繰り返し抽出を行い、次の AAEX の測定結果を得た。1 回 (7300 ppm)、2 回 (3100 ppm)、3 回 (630 ppm)、4 回 (210 ppm) 及び 5 回 (63 ppm)。

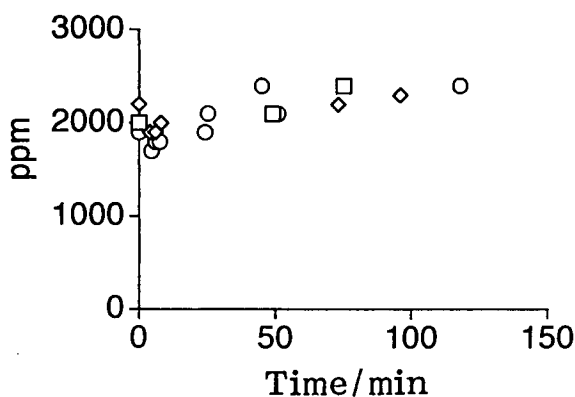


Fig. 2 Time course of di-*n*-octyladipate migrated from plastic-film (sample ID; R2) under initially different conditions of contacting with *n*-heptane: (□) in oven at 80°C for 90 min, (◇) in microwave oven at 500 W for 5 min, an (○) under room-temperature

4 考 察

4.1 包装フィルムの材質等や溶出条件との関連

業務用ラップの対照として分析した市販ラップ (M) の東京都条例による表示は原材料が PVC で、添加物が脂肪酸多塩基酸エステルと記載されている。業務用ラップの表示義務は免除されているので不明である。メーカーの資料によると現状の業務用ラップは PVC が多いとされている。既報¹⁾の市販ラップの分析結果から、ラップから溶出する化合物総量は材質によって異なり、PE、ポリ塩化ビニリデン及び PVC でそれぞれ材質重量の 0.34% 以下、2.8~3.7% 及び 9.3% 以上であり、溶出総量を比較することによって明らかに材質を判別できることが分かった。したがって、同じ方法の溶出条件による今回の測定結果 (Table 3) から計算によって、E 型は PE (溶出総量、5.6 ppm 以下)、A~D 型は PVC (同、13~17%) であると推定できる。この結果はメーカーの資料の情報と一致しているが、材質を明らかにすることが重要な課題となれば明りょうに判別できる IR スペクトルの測定が必要である。添加剤の主な組成は、*m/z* 129 によるマスフラグメントグラフィーの結果から、未同定物質を含めすべて AAE である。塩化ビニル樹脂製の市販ラップ (M 型) の分析結果も AAE であるから、東京都条例による脂肪酸多塩基酸エステル (柔軟剤) の表示は可塑剤 AAE に対応する。3.6 の A 型ラップ (R9) 中の AAEX の *n*-ヘプタンの繰り返し抽出実験結果から、添加剤の母材中の添加割合は約 23% と計算され、1981 年当時の 20% 前後⁴⁾とほぼ同じであることが推定され

た。また、類似のカラムを用いて行ったクロマトグラムの保持時間が DnOA と一致する化合物としてアジピン酸 *n*-ヘキシル *n*-デシルと報告されている²⁾。本実験で用いたラップ A 型に含まれる未同定物質 AAEX はアジピン酸 *n*-ヘキシル *n*-デシルの可能性もある。更に、1981 年当時の業務用ラップの AAEX 添加量は市販家庭用ラップのものより多い傾向にあることが指摘されている²⁾。この傾向は本調査でも確認された (Table 3)。本調査で明らかとなったように、C 型及び D 型ラップは市販の M 型にそれぞれ A 型及び B 型を加えていることをその理由の一つと考えた。

ラップで包装された食品中の AAE の分析で、なま物より油で調理した食品へより多く移行する傾向にあることが報告されている⁴⁾。食品衛生法上で、油性食品への移行は疑似溶剤として *n*-ヘプタンの使用を規定している。材質中の AAE の抽出溶剤として *n*-ヘプタンより好適な溶剤の検討が必要であることを 3.6 の検討結果が示したが、今回、ラップから油性食品へ移行する量的な検討が目的であるので *n*-ヘプタンを採用した。また、Startin ら⁵⁾は電子レンジで調理する際、フィルムを使用すると高温のため DEHP の移行量が非常に多くなることを報告している。しかし、今回の実験結果 (Fig. 2) から、AAE はラップを *n*-ヘプタンと接触させた場合、室温以上の温度や時間と関係なくほぼ瞬時に移行することが分かった。

4.2 ラップからの溶出物の量的評価

4.2.1 食品衛生法上の溶出量の評価

食品衛生法で、20°C で 90 分の間に接触面積 1 cm² のプラスチックから 2 ml の *n*-ヘプタンに溶出する蒸発残留物を溶出総量として規定している。Table 3 の結果は、80°C で 90 分の条件で溶出させた量の GC による測定値である。Fig. 2 により室温でも溶出量は変わらないと考えられる。また、本実験の *n*-ヘプタンとの接触面積の比はラップの両面で接触させたので片面にして換算すると 0.025 ml/cm² となるから、Table 3 の溶出量の 80 分の 1 をとれば法の規制量と比較することができる。同法の運用で業務用ラップは容器包装として扱われるはずであるから、その溶出量規制値は 150 ppm 以下である。本実験に供した業務用ラップの場合、47 枚の平均値で 7000 ppm であるから法規制上の数値は 88 ppm (Table 3) となり法的問題はない。また、この 88 ppm はすべて AAE であると推定されたが、AAE は規制されていないので現行法上の問題はない。

4.2.2 ラップからの AAE の摂取量の推定

ラップ

で包装された食品の分析で, 実際に AAE が油性食品に最大 11 ppm 検出されている⁴⁾から, ラップ中の AAE が食品へ移行するのは明りょうである. 本調査に用いた 14 検体の鳥獣肉包装食品中 8 検体は肉汁などのたれやすい食品の包装に用いられ, それらのラップは A 型及び B 型に分類された. A 型及び B 型ラップ中の AAE は粘着性などの機能的役割を果たすために添加されているようであり, そのため A 型及び B 型中の AAE は移行性が高いと推測された. ブロック肉と片面 9 cm × 9 cm のラップが直接接触して販売されている食品の場合, Table 3 のラップ片面から平均値 3500 ppm の AAE がブロック肉へ移行したとすれば 14 mg となり, 包装食品のブロック肉が 1 kg の場合には 14 ppm となる. この値は前述の油食品中の AAE 最大検出例 (11 ppm) と比較可能な量で, このように仮定することの妥当性を示したと考える. 本調査に用いた 49 枚の業務用ラップ中の 14 枚の AAE が鳥獣肉食品へ移行し, 魚貝類 (21 枚) や野菜類 (14 枚) 食品へ移行しないと仮定すると, 1 枚のラップを使用すると 14 mg の AAE が移行した食品を摂取することになる. したがって, 本調査期間の 1 か月間に, 家族 3 人 (平均体重 50 kg) で使った業務用ラップから摂取される AAE 総量は 196 mg となり, これらの仮定が成立する範囲で, 一人体重 kg 当たりの AAE 摂取量は, $0.044 \text{ mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ と計算される.

4.3 内分泌攪乱物質についての考察

AAE の国内生産量は 1996 年で 32694 トンとされているが, その内訳は不明である⁶⁾. 現在, 米国環境庁は, 年間 1 万ポンド (約 4.5 トン) 以上の工業生産化学物質約 12000 種の内分泌攪乱作用の検索が行われている⁷⁾.

Krishnan ら⁸⁾はポリカーボネートから溶出するビスフェノール A (BPA) を, Soto ら⁹⁾はポリスチレンから溶出するノニルフェノール (NP) を ppb の量的濃度で検

出している. 1930 年代の文献を整理すると¹⁰⁾, BPA や NP と同族のプロピルフェノールにエストロゲン活性のあることが示されている. エストロゲンレセプターに結合することが報告されている DEHA は本調査によって見いだされなかったが, 同族体である 5 種類の AAE が検出された. 想定される AAE の摂取量は BPA や NP の数千~数万倍と見積もられるので, AAE についてもエストロゲン活性を調査することが必要と考えられる.

なお, 本研究は平成 10 年度厚生省科学研究費補助金の研究課題「内分泌かく乱物質等, 生活環境中の化学物質による健康影響及び安全性の確保等に関する研究」(代表 片瀬隆雄, 課題番号 H10-生活-022) の一部として実施.

(1998 年 10 月, 日本分析化学会第 47 年会にて一部発表)

文 献

- 1) 片瀬隆雄: 神奈川県立衛生短期大学紀要, **15**, 13, (1982).
- 2) 加藤クニ, 中岡正吉, 伊藤和敏: 食品衛生学雑誌, **25**, 317 (1984).
- 3) S. Jobling, T. Reynolds, R. White, M. G. Parker, J. P. Sumpter: *Environ. Health Perspect.*, **103**, 582 (1995).
- 4) 平山クニ, 中岡正吉, 堀口佳哉, 渡辺重信: 衛生化学, **37**, 251 (1991).
- 5) J. R. Startin, M. Sharman, M. D. Rose, I. Parker, A. J. Mercer, L. Castle, J. Gilbert: *Food Add. Contam.*, **4**, 385 (1987).
- 6) 通産大臣官房調査統計部編: 平成 8 年化学工業統計年報, **1997**, 100.
- 7) C. Macilwain: *Nature* (London), **395**, 828 (1988).
- 8) A. V. Krishnan, P. Stathis, S. F. Permuth, L. Tokes, D. Feldman: *Endocrinol.*, **132**, 2279 (1993).
- 9) A. Soto, H. Justica, J. W. Wray, C. Sonnenschein: *Environ. Health Perspect.*, **103**, 582 (1991).
- 10) 片瀬隆雄: 化学と生物, **36**, 758 (1998); 化学工業, **49**, 913 (1998).