

高分子素材からなる生活関連製品由来の内分泌かく乱化学物質の分析および動態解析  
容器包装材等からの内分泌かく乱化学物質の動態

瓶詰め食品のキャップシーリング材の内分泌かく乱化学物質に関する研究

主任研究者 中澤裕之（星薬科大学）

分担研究者 宮崎 豊（愛知衛生研究所）

協力研究者 益川邦彦，平山クニ，藤巻照久

（神奈川県衛生研究所）

研究要旨

瓶詰食品（輸入品35、国産品15検体）のキャップシーリング材について、内分泌かく乱作用が疑われているフタル酸エステル等の可塑剤およびビスフェノールA(BPA)の使用動向を調査した。可塑剤は約50%から検出され、国産品と輸入品では検出された可塑剤が異なっていた。これまでのデータとの比較から、全体的にはフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)の使用が自粛されつつあること、また、材質自体もポリ塩化ビニル製から可塑剤を必要としないものに変わりつつあることが窺えた。BPAは輸入品の5検体から1.0-620ppmの範囲で検出された。さらに、シーリング材から食品への可塑剤の移行の有無を調べたところ、脂質の多い食品に高い濃度で溶出されているものがあった。

A. 研究目的

フタル酸エステル(PAE)、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA)等の可塑剤およびビスフェノールA(BPA)は内分泌かく乱作用が疑われている化合物である。PAEおよびDEHAは現在、国産の食品用容器包装材にはほとんど使用されていない。しかし、ポリ塩化ビニル製(PVC)のものが多いといわれている瓶詰食品のキャップシーリング材にはこれら可塑剤を検出することが多かった。そこで今回あらためて国産および輸入瓶詰食品についてこれら可塑剤の最近の動向とシーリング材から可塑剤の食品への移行を調査した。また、BPAはPVCの安定剤としても使用される可能性があり、内分泌かく乱化学物質が注目されている現況から、BPAの使用状況についても調査した。

B. 研究方法

1. 試料

1999年に横浜市周辺で購入した瓶詰食品（国産品15検体および輸入品35検体）のキャップシーリング材50検体を用いた。

2. 試験項目

フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジプロピル (DPP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジペンチル(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)、フタル酸ジヘキシル (DHP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) フタル酸ジイソデシル (DIDP)、フタル酸ジイソノニル (DINP)、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHA)、ジアセチルラウロイルグリセロール (DALG)、ビスフェノールA

### 3. 装置

ガスクロマトグラフ：HP6890 series、Hewlett packard社製

ガスクロマトグラフ質量分析計：Automass、日本電子（株）社製、ガスクロマトグラフ部分はHewlett packard社製HP5890 series

液体クロマトグラム：1100series、Hewlett packard社製

### 4. 分析方法

#### 4.1 シーリング材中の可塑剤およびBPAの分析

金属製キャップ内側のシーリング材をはがし、細切する。可塑剤については、その0.2gをフラスコに量りとり、これにヘキサン50mlを入れ、時々振り混ぜながら3日間放置した。この抽出液を適宜希釈し、GCおよびGC/MSにて分析を行った。

BPAについては0.2gをフラスコに量りとり、これに酢酸エチル20mlを入れ、24時間放置した。その後、酢酸エチルを減圧下で除去し、10%酢酸エチル／ヘキサン溶液10mlを入れ、冷却遠心分離(3000rpm、2min)後、上清5mlをフロリジルカートリッジに負荷した。10%酢酸エチル／ヘキサン溶液を10ml流し、次に50%酢酸エチル／ヘキサン溶液10mlを流し、このフラクションを減圧下で濃縮乾固した。これにHPLCの移動相2mlを入れ、適宜希釈した後、0.45 $\mu$ mメンブレンフィルターを通し、HPLCで分析を行った。

#### 4.2 食品中のDEHPの分析

試料10gをとり、アセトン25mlを加え、ホモジナイズした。遠心分離後上清を分取し、さらにアセトン25mlを加え同様に操作した。上清を合わせて、減圧下、アセトンをほとんど除去し、残留物に水30ml加え、ヘキサン50mlで2回抽出した。ヘキサン層を10mlに濃縮し、ヘキサン飽和アセトニトリル50mlで2回抽出し、アセトニトリル層を濃縮乾固した。これにヘキサン10mlを加え、あらかじめヘキサンで洗浄したフロリジルカートリッジに負荷し、

ヘキサン10mlを流し、次に10%酢酸エチル／ヘキサン溶液10mlを流し、このフラクションを2mlに濃縮し、GCおよびGC/MSで測定した。

#### 5. GCの測定条件

カラム：HP-5 (0.32mm i.d.×30m、膜厚0.25 $\mu$ m、Hewlett packard社製)、カラム温度：150 $^{\circ}$ C (1min) →20 $^{\circ}$ C/min→250 $^{\circ}$ C(24min)、検出器：FID、注入口温度：220 $^{\circ}$ C、検出器温度：250 $^{\circ}$ C キャリヤーガス：He 2ml/min、注入方式：スプリット (20:1)、検出器：FID

#### 6. GC/MSの測定条件

カラム：(DB-1701 0.25mm i.d.×30m 膜厚0.25 $\mu$ m、J&W Scientific社製)、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、イオン化電圧：70eV

#### 7. HPLCの測定条件

カラム：ODS-80TS (4mm i.d.×25cmL)、移動相：アセトニトリル：水(1:1)、注入量：100 $\mu$ l、検出器：フォトダイオードアレー (検出波長：217nm)、蛍光 (Ex 231nm、Em 322nm)

### C 結果およびD考察

#### 1. シーリング材の可塑剤について

測定の対象とした可塑剤は、環境庁Speed98が内分泌かく乱作用の疑いがあるとしてリストに掲げたDEP、DPP、DBP、DPEP、DHP、BBP、DEHP、DEHAの8種類およびDIDP、DINP、DALGである。

1999年に購入した瓶詰め食品（輸入品35、国産品15検体）におけるキャップシーリング材中の可塑剤を分析したところ、表に示すように輸入品については35検体中、約50%にPAEが使用されていた。DEHPは2検体、DINPは1検体から検出されたが、ほとんどはDIDPであった。含有量は21.3-40.7%であった。その他の50%には検出対象とした可塑剤は検出されなかった。なお、異性体の混合物であるDINPおよびDIDPはピークをトータルして測定した。

国産品については15検体中6検体からDEHPが検出され、含有量は19.6-31.2%であった。また、DALGを使用しているものが2検体あった。その他は輸入品同様可塑剤が検出されない製品であった。これまでの調査においては輸入品の場合DEHPが使用されているものが多かったが、今回の調査ではDEHPの使用が自粛されつつあることが窺えた。一方、国産品にはほとんどDEHPが使用されていないと思われていたが、6検体から検出された。これら6検体はラベルより判断して小規模の会社で製造されたものと推定された。国産品にもまだDEHPが使用されているものがあることが確認された。また、可塑剤が検出されない製品が多くなっていることも明らかになり、材質についてもPVCから可塑剤を必要としない他の樹脂に替わりつつあることが窺えた。

## 2. 材質中のBPAの分析法について

PVC中には%単位の可塑剤が存在するため、BPAを分析するに先立ち、フロリジルカートリッジを使用し、可塑剤とBPAを分離することを試みた。その結果、10%酢酸エチル/ヘキサン溶液10mlでPAEおよびDEHAは100%溶出し、BPAは溶出しなかった。さらに酢酸エチルの割合を高くするとBPAは溶出し、30%以上になると10mlでほぼ100%回収された。30%~50%で溶出した溶液のHPLCのクロマトグラムはほとんど変わらなかったことから50%酢酸エチル/ヘキサン溶液で溶出することとした。

## 3. 材質中のBPAについて

可塑剤を測定した試料50検体について材質中のBPAを測定した結果、輸入品の5検体から1.0-620ppmの範囲で検出された。含有量が620、270ppmと高かった2検体について再度試料を購入し、試験を行ったところ前者については、ほぼ同様の含有量であった。しかし、瓶の口にシールが貼られ、シーリング材が直接食品に接触しないような工夫がなされていた。また後者についてはBPAは全く検出されず、シ

ーリング材の改良がなされた様子が窺えた。

## 4. 可塑剤のシーリング材から食品への移行について

DEHPが検出された試料(輸入品2検体、国産品6検体計8検体)について食品中のDEHPを分析したところ、8検体中6検体からDEHPが検出された。なお、分析時のブランク値を低くすることが困難であったので今回は5ppm以下を不検出とした。食品に脂質が多く含まれ、比較的液状の場合は全体を混合し、その他はシーリング材との接触面を10g量り採って分析した結果であるが、DEHPの測定値は15.2-216ppmであった。これらの測定値は食品とシーリング材の接触状況によっても異なり、絶対的な値ではないが、油脂の多い食品に可塑剤が非常に高濃度で移行しているものがあつた。可塑剤は油脂の多い食品へ移行することは周知の事であり、油脂を含む食品へ使用することは避ける必要がある。

## E. 結論

瓶詰食品のキャップシーリング材は国産品、輸入品ともに材質がPVCから可塑剤の必要としない素材に替わりつつあることが窺えた。しかし、約50%のキャップに可塑剤が検出され、脂質の多い食品に可塑剤が高濃度で溶出された例があることから、脂質を多く含んだ食品への使用については何らかの対策が必要である。BPAについては材質中に高濃度で検出された試料があつたが、その後食品に接触しないような工夫が施されたり、BPAを使用しないシーリング材に替えたりとの対処がなされていた。

材質中に微量に検出されたシーリング材から、食品へ移行する可能性については今後の課題である。

## F. 研究業績

平山クニ、田中宏子、川名清子、谷 孝之、

中澤裕之、瓶詰食品におけるキャップシーリング材の可塑剤およびビスフェノールAの分析

日本薬学会第120年会、要旨集4、p.183、2000年

Table Plasticizers and Bisphenol A in cap sealing resin in bottled foods purchased in 1999

No	contents	Plasticizer					BPA(ppm)	country
		DEHP(%)	DEHA(%)	DIDP(%)	DINP(%)	other		
1	pasta sauce	nd	nd	33.6	nd		nd	America
2	peanut cream	nd	nd	nd	nd		nd	America
3	peanut product	nd	nd	nd	nd		nd	America
4	strawberry jam	nd	nd	33.0	nd		1.5	America
5	takos sauce	nd	nd	34.0	nd		nd	America
6	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	America
7	raspberry jam	nd	nd	35.7	nd		nd	England
8	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
9	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
10	straied tomato	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
11	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
12	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
13	tomato sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
14	curry pasta		nd	nd	nd		nd	India
15	curry powder	21.3	nd	nd	nd		nd	India
16	Mexican sauce	nd	nd	28.9	nd		1.0	Australia
17	dressing	nd	nd	28.7	nd		nd	Australia
18	mushroom	nd	nd	nd	nd		nd	Holland
19	strawberry jam	nd	nd	40.7	nd		nd	Canada
20	raspberry jam	nd	nd	35.4	nd		nd	Switzerland
21	olive	22.4	nd	nd	nd		nd	Spain
22	pickles	nd	nd	nd	nd		nd	Spain
23	grape jam	nd	nd	37.6	nd		4.4	Spain
24	corn	nd	nd	nd	nd		nd	Thailand
25	hot sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Thailand
26	tomuyan paist	nd	nd	nd	nd		nd	Thailand
27	tohgarsi miso	nd	nd	30.6	nd		620	Korea
28	natural cheese	nd	nd	nd	24.5		nd	Denmark
29	mustard	nd	nd	nd	nd		nd	Germany
30	pickles	nd	nd	34.3	nd		nd	Turkey
31	shrimp meat	nd	nd	35.9	nd		nd	Philippines
32	mustard	nd	nd	nd	nd		nd	France
33	strawberry jam	nd	nd	26.0	nd		270	France
34	apricot jam	nd	nd	36.6	nd		nd	Belgium
35	bamboo shoots	nd	nd	nd	nd		nd	Taiwan
36	tobannzyan	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
37	menma	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
38	caper pickles	nd	nd	nd	nd	DALG	nd	Japan
39	sauce	20.8	nd	nd	nd		nd	Japan
40	sauce	29.4	nd	nd	nd		nd	Japan
41	fishery product	26.1	nd	nd	nd		nd	Japan
42	sesame cream	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
43	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
44	tsukudani	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
45	mayonnaise	25.5	nd	nd	nd		nd	Japan
46	miso	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
47	tsukudani	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
48	mushroom	nd	nd	nd	nd	DALG	nd	Japan
49	tsukudani	31.2	nd	nd	nd		nd	Japan
50	dressing	19.6	nd	nd	nd		nd	Japan