

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

平成 11 年度に、いわゆるコンビニ弁当及びレトルトパウチ食品の汚染実態調査並びに病院給食を試料とした摂取量調査を行った結果、耐容一日摂取量(TDI)を超えるフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)が検出された。工場への立ち入り調査、病院への聞き取り調査等を通じて研究を進めた結果、調理加工時に使われるポリ塩化ビニル(PVC)製手袋及び配管が汚染の主原因であることが判明した。平成 12 年 6 月 14 日厚生省より DEHP を含む食品用 PVC 製手袋の使用自粛が通知されたので、手袋規制後のコンビニ弁当を再調査した結果、DEHP 濃度は 1/22 に減少していた。また、本年度はフタル酸エステル以外のアジピン酸ジイソノニル(DINA)も分析対象に加え、より幅広い食品について分析法を検討し、合計 177 検体の実態調査を行った。比較的検出量の多かったのはバター(DEHP, DEHA)、ワイン(DBP)、油(DBP, DEHP, DEHA)、レトルトカレー(DEHP)、惣菜類(DINA)等であった。これらの中で濃度として最も高く検出されたのは惣菜中の DINA であり、最高 20.2 μ g/g 含まれていた。この汚染原因は包装用ラップフィルムと考えられた。

フェノール系化合物のうちノニルフェノール(NP)等のアルキルフェノール類及びビスフェノール A (BPA)については、GC/MS による高感度微量分析法を確立し、各種の食品を分析してその食品中濃度を明らかにした。アルキルフェノール類については、6 店舗で購入した市販魚 35 検体中 24 検体から 9-800 ng/g の NP が検出された(検出限界 8 ng/g)。購入した店舗間で魚の NP 濃度に差が認められたことから、包装材の n-ヘプタンによる溶出試験を行った結果、汚染原因はラップフィルムによることが示唆された。BPA については、病院給食(2 病院の普通食 1 週間分)を試料として一日摂取量調査を行った。測定された食事中的 BPA 濃度は 0.14-5.32 ng/g であり、基本的に微量レベルであったが、その中で 1 食のみが高い値(5.32 ng/g)を示した。その原因は食事メニューの中で、ツナ缶詰を材料にしたフレーク煮にあると推定された。給

食 1 食あたりの BPA 摂取量は 0.08-3.5 μg , 3 食あたりの一 日摂取量は 0.19-3.7 μg であり , 平均一日摂取量は 1.5 μg 以下であった . 体重 50kg のヒトの場合 , この値は米国 EPA が定めている Reference dose の 0.06% にあたる .

器具・容器包装については , PVC 製手袋に残存する DEHP , フタル酸ジイソノニル , アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHA)及び NP について , 溶出試験を行った . 溶出溶媒として水 , 20%エタノール , 4%酢酸 , n-ヘプタンを用いて溶出試験を行うとともに , 各種温度及び時間におけるナタネ油による溶出試験を実施した . その結果 , n-ヘプタン(25 , 60 分間)では DEHP が 1,410-2,500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, フタル酸ジイソノニルが 720 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, DEHA が 137-841 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, NP が 2.72-36.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ といずれの化合物も極めて高濃度に溶出した . ナタネ油の溶出試験(60 , 30 分間)では , 薄手手袋で n-ヘプタンの 1/2-1/4 , やや厚手の手袋では 1/4-1/10 が溶出し , 溶出量は温度と時間に比例した . また , PVC 製配管及び包装材でも n-ヘプタンにより高濃度の溶出が認められた . 従って , PVC 製器具・容器包装を油脂または脂肪を含有する食品に使用すると , 残存する可塑剤等が大量に食品へ移行することが示唆された .

分担研究者

今中雅章 岡山県環境保健センター
衛生化学科長

河村葉子 国立医薬品食品衛生研究所
食品添加物部第三室長

ビニ弁当 , レトルトパウチ食品及び病院給食の一部から TDI を越える DEHP が検出された . 本年度はその他の幅広い食品について , さらに実態調査を引き続き行った . フェノール類のうち BPA について , 昨年は広汎な食品について食品汚染実態調査を行った . 本年度は病院給食をもとに , その一日摂取量の算出を試みた . また , 初年度に器具・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 PVC 製手袋等食品用器具・容器包装からの溶出試験を行い , 食品汚染との関連性を追究した .

A. 研究目的

平成 10 年度から , いわゆる内分泌かく乱作用が疑われている化学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由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 .

PVC の可塑剤として広く使用されて来たフタル酸エステル類による食品汚染実態を調査した結果 , 昨年度はコン

B. 研究方法

フタル酸エステル類については , 昨

年度確立した GC/MS による一斉分析法を用いて、食品用 PVC 製手袋規制後のコンビニ弁当について再調査を行った。また、本年度はフタル酸エステル以外に DINA も分析対象に加え、より幅広い市販食品についてそれぞれの試験溶液調製法を検討し、合計 177 検体の実態調査を行なった。

フェノール類についても平成 11 年度に確立した BPA の GC/MS 法を用い、病院給食 1 週間分を測定し、一日摂取量を算出した。また、市販魚中のアルキルフェノールの実態調査を行ない、含有量の高い試料についてはその汚染原因の究明を行った。

器具・容器包装については PVC 製手袋や配管・包装材に残存するフタル酸エステル類及び NP の食品擬似溶媒及びナタネ油による溶出試験を行った。これらの溶出傾向を調べることにより、食品用器具・容器包装と食品汚染との関連性を明らかにした。

C. 研究結果

DEHP を含む PVC 製手袋の使用自粛後の市販弁当中の DEHP の平均濃度は、前年度の約 1/22 に減少したことを認めた。幅広い食品について実態調査を行った結果、比較的検出量の多かったのはバター (DEHP, DEHA)、ワイン (DBP)、油 (DBP, DEHP, DEHA)、レトルトカレー (DEHP)、惣菜類 (DINA) 等

であった。これらの中で濃度として最も高く検出されたのは惣菜中の DINA であり、最高 20.2 μ g/g 含まれていた。この汚染原因は包装用ラップフィルムと考えられた。

2 病院の普通食 1 週間分中の BPA を測定した結果、食事時の濃度は 0.14-5.32 ng/g であり、基本的に微量レベルであったが、その中で 1 食のみが高い値 (5.32ng/g) を示した。その原因は食事メニューの中で、ツナ缶詰を材料にしたフレーク煮にあると推定された。給食 1 食あたりの BPA 摂取量は 0.08-3.5 μ g、3 食あたりの一日摂取量は 0.19-3.7 μ g であり、平均一日摂取量は 1.5 μ g 以下であった。この値は米国 EPA が定めている Reference dose (2500 μ g/50kg bw/day) の 0.06% に当たる。

市販魚 35 検体中 24 検体から 9- 800 ng/g の NP が検出された (検出限界 8 ng/g)。包装材の n-ヘプタンによる溶出試験を行った結果、汚染原因は包装用ラップフィルムによることが示唆された。

PVC 製手袋に残存する DEHP、フタル酸ジイソノニル、DEHA、及び NP について水、20%エタノール、4%酢酸、n-ヘプタンによる溶出試験の結果、n-ヘプタン (25 , 60 分間) では DEHP が 1,410-2,500 μ g/cm²、フタル酸ジイソノニルが 720 μ g/cm²、DEHA が 137-841

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$, NP が $2.72\text{-}36.4\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ といずれの化合物も高濃度に溶出した。ナタネ油の溶出試験(60 , 30 分間)では、薄手の手袋で n-ヘプタンの 1/2-1/4 , 厚手の手袋で 1/4-1/10 が溶出し、溶出量は温度と時間に比例した。PVC 製配管及び包装材についても n-ヘプタンにより高濃度の溶出が認められた。

D. 考察

フタル酸エステル類の高濃度汚染原因の一つである PVC 製手袋については、調理用途への使用自粛という暫定的な防止策がとられ、その効果が確認された。しかし、今後は PVC 製配管や包装材等についてもその汚染防止策をとるため、最終的には全ての食品用 PVC 製品について規格基準を設定することが必要と考えられ、その基礎資料作成が重要となる。

病院食をもとに算出した BPA の平均一日摂取量は $1.5\ \mu\text{g}$ 以下であったが、缶詰等一部の食品に BPA が高濃度に含有されていた場合は、全体の摂取量に大きく影響した。市販魚等の NP 汚染はその包装材に起因するところが大きいと推定された。

PVC 製手袋及び配管・包装材からフタル酸エステル類の食品擬似溶媒による溶出は、n-ヘプタンで極めて高いことが判明した。また、ナタネ油でも同様な傾向が見られ、溶出量は温度及び

時間に比例した。このことから、PVC 製器具・容器包装を脂肪性食品に使用すると、各種可塑剤が大量に食品へ移行することが示唆された。

E. 結論

フタル酸エステル類については、器具・容器包装からの食品汚染を防止するために、全ての食品用 PVC 製品について規格基準を設定する必要がある。その資料を作成することが重要である。フェノール類については BPA の一日摂取量が少ないことを確認したが、今後は NP についても同様な調査が必要である。器具・容器包装については、引き続きプラスチック製品とその溶出物による食品汚染との関連性を究明していく予定である。

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, 41, 254-260 (2000)

(3)河村葉子，前原玉枝，和久井千世子，山田隆：ポリ塩化ビニル製手袋中の可塑剤及びノニルフェノールの溶出，食品衛生学雑誌，41，330-334(2000)

(4)根本了，高附巧，佐々木久美子，豊田正武：市販魚中のノニルフェノールの分析，食品衛生学雑誌，41，377-380(2000)

(5)今中雅章，佐々木久美子，根本了，植田英一，村上恵美子，宮田大典，外海泰秀：GC/MSによる各種食品中のビスフェノールAの分析，食品衛生学雑誌，42，印刷中(2001)

(6)津村ゆかり，石光進，中村優美子，吉井公彦，開原亜樹子，外海泰秀：調理用PVC製手袋使用規制後における市販弁当中の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)濃度，食品衛生学雑誌，42，印刷中(2001)

(7)Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Saito, I., Sakai, H., Kobayashi, Y., Tonogai, Y., Eleven phthalate esters and di(2-ethylhexyl) adipate in one-week duplicate diet samples obtained from hospitals and their estimated daily intake: Food Add. Contam., in printing (2001)

(8)Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Kaihara, A., Yoshii, K., Nakamura, Y., Tonogai, Y., Di(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods: Food Add. Contam., in printing (2001)

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，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)

(4)河村葉子，前原玉枝，飯嶋広代，山田隆：ポリ塩化ビニル製ラップフィルム及び手袋中の残存物質の溶出試験，日本食品衛生学会第79回学術講演会(東京，2000.5)

(5)根本了，佐々木久美子，高附巧，豊田正武，今中雅章，村上恵美子，植田英一：食品中のビスフェノールA分析法の検討，日本食品衛生学会第80回学術講演会(郡山，2000.11)

(6)津村ゆかり，石光進，開原亜樹子，吉井公彦，中村優美子，外海泰秀：市販弁当(いわゆるコンビニ弁当)から検出されたフタル酸エステル類及びその混入源の究明，第50回日本薬学会近畿支部総会・大会(大阪，2000.10)

(7)津村ゆかり，石光進，開原亜樹子，吉井公彦，外海泰秀：各種食品中のフタル酸エステル等プラスチック可塑剤の分析，日本食品衛生学会第81回学術講演会(東

京，2001.5)

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得 なし
2. 実用新案登録 なし
3. その他 なし