

おもちゃからのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

協力研究者 佐伯政信 千葉県衛生研究所

研究要旨 ポリ塩化ビニル（以下 PVC とする）には可塑剤としてフタル酸エステル類（以下 PAE とする）が使用されているものが多く、製品からの揮発・溶出等についても報告されている。

今回、乳幼児が口腔中に入れるおそれのある PVC 製おもちゃについて、溶出試験を行ったところ、軟質プラスチック製カラーボール等からフタル酸ジブチル等の PAE が人工唾液中に溶出することを確認した。

A. 研究目的

軟質性 PVC には可塑剤として PAE が添加されており、添加量として 50% 近くになるものもある。乳幼児用のおもちゃにも PVC 製品は多いが、食品衛生法の基準には PAE は規定されていない。

そこで、PVC 製おもちゃに添加されている PAE の含有量および温水中に溶出する PAE 量を調査することにより、乳幼児の安全性の向上を図ることを目的とした。

B. 研究方法

a 調査対象試料

国立医薬品食品衛生研究所から送付されたおもちゃのうち、PVC 製品のおそれがあると思われた表 1 の 18 種類を調査した。

b 調査対象物質

PAE のうち表 2 の 20 物質とする。

ただし、DiNP は異性体の成分が異なるので、2 社の製品を使用した。

c 試薬および試液

PAE の標準試薬 21 種類（表 2 参照）をアセトンで希釈し標準原液とする。

NaCl, KCl, Na₂SO₄, NH₄Cl : 和光純薬工業（株）製

乳酸、尿素 : 東京化成工業（株）製

アセトン、n-ヘキサン、アセトニトリル : 和光純薬工業（株）製

水 : MiLLiQ-PLUS (Millipore 社製) により製造した超純水を再蒸留した PAE フリーの水

そのほかの試薬および試液は全て、残留農薬試験用または特級を用いた。

d 装置および器具

ガスクロマトグラフ/質量分析計 : ガスクロマトグラフ GC17A, 質量分析計 QP5000 以上(株)島津製作所製

ガスクロマトグラフ : GC14AF/FID (株)島津製作所製

高速液体クロマトグラフ : Galiver UV-970 PU-960 日本分光（株）製

e 測定条件

(A) GC/MS

カラム : DB-5 (0.25mm i.d. × 31m, 膜厚 1.5 μm)

カラム温度 : 50°C 2分 → 20°C/分 → 190°C 1分 → 5°C/分 → 280°C 10分

気化室温度 : 280°C インターフェイス温度 : 280°C

検出器電圧 : 1.40kV

キャリアガス圧力 : 38kPa 2分

全流量 : 11.4ml/分

フローコントロール : SPLIT/TRES

(B) GC/FID

カラム : DB-1 (0.53mm i.d. × 15m, 膜厚 1.5 μm)

カラム温度：70° C3分→20° C/分→
200° C1分→18° C/分20分

注入口温度：255° C 検出器温度：280° C

キャリアガス圧力：0.6kg/cm³

フローコントロール：SPLITTRESS

(C) HPLC

測定波長：UV 225 nm

カラム：TSK-GEL ODS-80TS QA

4.6 *250 カラム温度：40° C

移動相：アセトリル95% 流量：0.6ml/分

f 実験操作

(A) 確認試験

PVC使用製品であることを確認するために、50° 温水中の加熱および燃焼試験を行った。

(B) 材質試験

試料を5mm片に細切り、0.50gを採取のうえ、n-ヘキサン100ml中で90分浸透抽出する。抽出液を適宜希釈してGC/FIDおよびGC/MSに注入した。

(C) 溶出試験

NaCl4.5g, KCl0.3g, Na₂SO₄0.3g, NH₄Cl0.4g 乳酸3.0g、尿素0.2gを水に溶かして1Lとした人工唾液を用いて、別図の3とおりの溶出操作を行った。溶出後、必要に応じ濁りをろ過してHPLCに注入した。

C 結果および考察

a 確認試験

4番のままごとセットを燃焼させたところ塩素臭を感知できなかった。ほかの17検体は塩素臭と推定したので材質試験を行った。

b 材質試験

表3のとおりであり、DBP、DEHA、DEHP、DNP、DiNP(2種類)の6種類のPAEが検出された。

歯がためおよびソフトドールA、B、C、D、FからはDiNPが12～38%検出された。この結果はほかの報告¹⁾による17～33

%と同様な値であった。

ソフトドールのGの18からはDEHPが1.8%およびDNPが5.7%検出された。同一商品でも13からは不検出であり商品部品により異なった値を示した。

ボールのCとDはDBPが12%～16%、DEHAが0.7%、DEHPが25～32%と同様な傾向を示した。両試料とも極軟質性であり、試料同士で接着する傾向を示した。

ボールAは軟質性ではあるがCやDよりはやや硬い性状であった。そのためかDEHAは1.3%とはCやDの2倍の値であるが、DBPは3.3%、DEHP1.3%とそれぞれCとDの1/4および1/2であった。CではPAEの合計が50%前後であるが、軟質PVCでは使用量が40～100%²⁾という報告があり同様な値であると思われる。

チェアからはDEHAが3.5%、DEHPが26%検出された。これはPVC膜で作られており、膜状のカーテンやレインコート生地を使用されているという報告³⁾があるので、同様の傾向と思われる。

C 溶出試験

(A) 静置試験

表4-Aのとおりでありボール以外からは検出されなかった。ボールからの検出もDBPのみであり、検出値は2.10～3.33 μg/cm²であった。

(B) 振とう試験

表4-Bのとおりである。ボールからDBPが3.65～8.37 μg/cm²およびDEHPが0.46～1.92 μg/cm²検出された。ソフトドールのBとFからDiNPが0.12～2.20 μg/cm²検出された。ソフトドールのGからはDNPが0.03 μg/cm²検出された。

(C) 超音波試験

表4-Cのとおりである。ボールからDBPが5.31～9.58 μg/cm²およびDEHPが1.85～6.99 μg/cm²検出された。振とう試験で不検出だったチェアからもDEHPが0.10 μg/cm²検出された。

ソフトドールのGからはDEHPが0.38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、DNPが0.60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。DiNPが多くの検体から検出された。振とう試験で不検出であった楽器、がらがおよび歯がためからそれぞれ1.55、3.02、1.45 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。ソフトドールA、B、C、D、F、Hから0.31～6.41 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

溶出試験の結果、超音波溶出による溶出量が最も多かった。これは、検体内部から振動させるため、外部からの振動より検体への作用が大きいと思われる。材質試験で使用量が同程度にもかかわらずDBPおよびDEHPは、DiNPに比べて溶出頻度および溶出量も多い。これは、DBPおよびDEHPを同時に使用しているボールはDiNPを使用しているソフトドール等に比べて軟質であるので、表面性向上のための滑剤(流動パラフィン等)を使用しているもの⁴⁾と推定され。そのため滑剤ともに可塑剤も溶出するのではないかと考えられるが、検討を必要とする。

D まとめ PVCおもちゃからのPAEの溶出について調査および検討を行った。

a 材質試験で20物質のPAEの含有量を測定したところDBP、DEHA、DEHP、DNP、DiNPの5物質が検出され、最大値は歯がためおよびソフトドールGにおけるDiNPの約38%であった。

b 24時間静置の溶出試験ではDBPのみが2.10～3.33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

c 24時間振とうの溶出試験ではボールからDBPが3.65～8.37 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、DEHPが0.46～1.92 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

ソフトドールからもDiNPが0.12～2.20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。ほかのソフトドールからはDNPが0.03 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

d 超音波溶出試験ではほかの試験方法で不検出のソフトドールの検体からもDiNPが1.61～6.41 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

e ボールがほかの方法より高い濃度が溶出した。DBPが5.31～9.58 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であ

り、DEHPが1.85～3.95 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

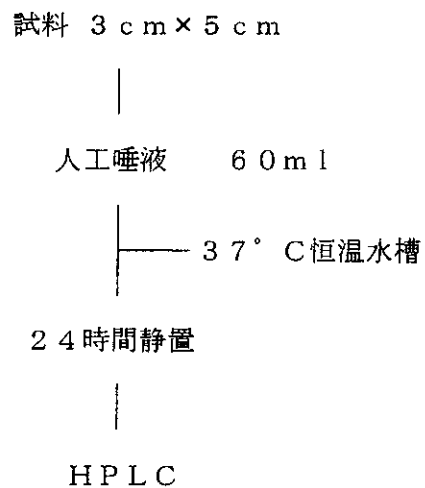
f 膜状製品であるチェアからもDEHPが0.10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 検出された。

参考文献

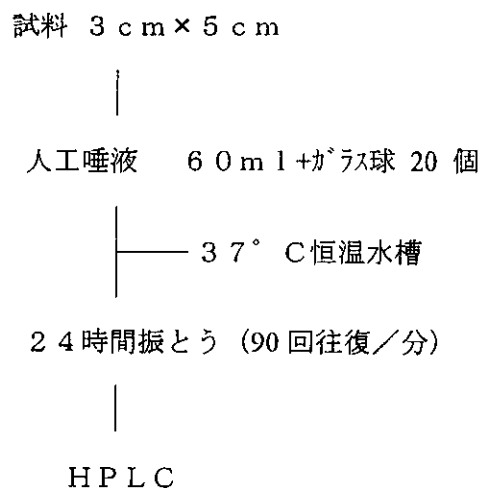
- 1) 吉田昌史：図解「環境ホルモン」を正しく知る本 92-95 1998
- 2) 中條澄：エンジニアのためのプラスチック教本 96 1997
- 3) 片瀬隆雄：別冊化学 環境ホルモン&ダイオキシン 70-78 1998
- 4) 中條澄：エンジニアのためのプラスチック教本 117～122 1997

図1 溶出試験操作

A 静置試験



B 振とう試験



C 超音波試験

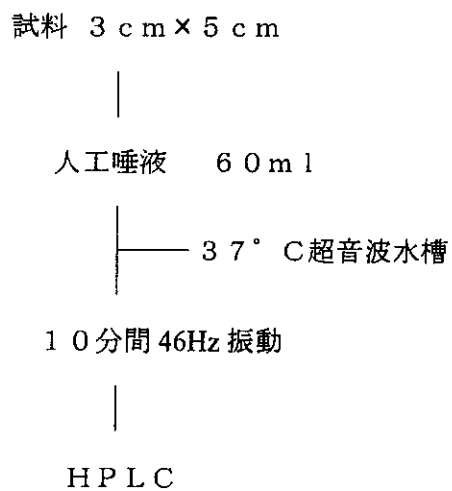


表 1 調査対象PVCおもちゃ

番 号	名 称
1	ソフトドール D
2	ストロー D
3	ソフトドール H
4	人形遊び
5	楽 器 A
6	がらがら A
7	歯がため
8	ボール C
9	ボール A
10	ボール D
11	チェア
12	人 形 F
13	ソフトドール G
14	ソフトドール F
15	ソフトドール A
16	ソフトドール C
17	ソフトドール B
18	ソフトドール G

表 2 調査対象P A E

番号	日 本 名	報文中使用略称	標準品製造社
1	フタル酸ディメチル	DMP	和光純薬工業(株)
2	フタル酸ディエチル	DEP	関東化学(株)
3	フタル酸ディ-n-プロピル	DnPP	関東化学(株)
4	フタル酸ディ-イ-ブチル	DiBP	関東化学(株)
5	フタル酸ディブチル	DBP	関東化学(株)
6	フタル酸ディ-n-ペンチル	DPeP	関東化学(株)
7	フタル酸ブチルベンチル	BBP	関東化学(株)
8	フタル酸ディシクロヘキシル	DCHP	関東化学(株)
9	フタル酸ディヘキシル	DHP	関東化学(株)
10	アジピン酸ディ-2-エチルヘキシル	DEHA	関東化学(株)
11	フタル酸ディ-2-エチルヘキシル	DEHP	関東化学(株)
12	フタル酸ディ-n-オクチル	DnOP	関東化学(株)
13	フタル酸ディノニル	DnNP	東京化成工業(株)
14	フタル酸ディ-イ-オクチル	DiOP	関東化学(株)
15	フタル酸ディ-イ-ノニル	DiNP	関東化学(株) 和光純薬工業(株)
16	フタル酸ディ-イ-デシル	DiDP	和光純薬工業(株)
17	アジピン酸ディ-イ-ノニル	DiNA	和光純薬工業(株)
18	フタル酸ディ-n-ヘキシル	DHxP	関東化学(株)
19	フタル酸ディ-トリ-デシル	DtDP	和光純薬工業(株)
20	フタル酸ディ-n-デシル	DnDP	和光純薬工業(株)

表3 材質試験結果

(単位: $\mu\text{g}/\text{g}$)

	検体名称	DBP	DEHA	DEHP	DNP	DiNP-K	DiNP-W
1	ソフトドールD	ND	ND	ND	ND	=====	349270
2	ストロー D	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ソフトドールH	ND	ND	ND	ND	304510
5	楽器	ND	ND	ND	ND	321350
6	がらがら	ND	ND	ND	ND	208120
7	歯がため	ND	ND	ND	ND	=====	383220
8	ボール C	159440	6980	317610	ND	ND	ND
9	ボール A	32950	12700	145110	ND	ND	ND
10	ボール D	122220	6850	253220	ND	ND	ND
11	チェア	ND	35240	264340	ND	ND	ND
12	人形	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ソフトドールF	ND	ND	ND	ND	220300	=====
15	ソフトドールA	ND	ND	ND	ND	=====	156610
16	ソフトドールC	ND	ND	ND	ND	=====	127630
17	ソフトドールB	ND	ND	ND	ND	383620
18	ソフトドールG	ND	ND	17790	56980	ND	ND

DMP, DEP, DnPP, DiBP, DPeP, BBP, DCHP, DnOP, DnNP, DiOP, DiDP, DiNA, DHxP, DtDP, DnDPは全て不検出であった。

注: DiNPのKは関東化学製品、Wは和光純薬製品 (定量下限値: $10\mu\text{g}/\text{g}$)

表4 溶出試験結果

4-A 静置試験

(単位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	検体名称	DBP	DEHA	DEHP	DNP	DiNP-K	DiNP-W
1	ソフトドールD	ND	ND	ND	ND	====	ND
2	ストロー D	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ソフトドールH	ND	ND	ND	ND	ND
5	楽器	ND	ND	ND	ND	ND
6	がらがら	ND	ND	ND	ND	ND
7	歯がため	ND	ND	ND	ND	ND	====
8	ボール C	3.33	ND	ND	ND	ND	ND
9	ボール A	2.10	ND	ND	ND	ND	ND
10	ボール D	3.25	ND	ND	ND	ND	ND
11	チェア	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	人形	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ソフトドールF	ND	ND	ND	ND	ND	====
15	ソフトドールA	ND	ND	ND	ND	====	ND
16	ソフトドールC	ND	ND	ND	ND	====	ND
17	ソフトドールB	ND	ND	ND	ND	ND
18	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND

(定量下限値: $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

4-B 振とう試験

(単位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	検体名称	DBP	DEHA	DEHP	DNP	DiNP-K	DiNP-W
1	ソフトドールD	ND	ND	ND	ND	ND
2	ストロー D	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ソフトドールH	ND	ND	ND	ND	ND	====
5	楽器	ND	ND	ND	ND	ND	====
6	がらがら	ND	ND	ND	ND	ND	====
7	歯がため	ND	ND	ND	ND	====	ND
8	ボール C	8.37	ND	0.46	ND	ND	ND
9	ボール A	3.65	ND	0.95	ND	ND	ND
10	ボール D	7.21	ND	1.92	ND	ND	ND
11	チェア	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	人形	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ソフトドールF	ND	ND	ND	ND	0.12	====
15	ソフトドールA	ND	ND	ND	ND	ND
16	ソフトドールC	ND	ND	ND	ND	ND
17	ソフトドールB	ND	ND	ND	ND	2.20
18	ソフトドールG	ND	ND	ND	0.03	ND	ND

(定量下限値: $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

4-C 超音波試験

(単位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	検体名称	DBP	DEHA	DEHP	DNP	DiNP-K	DiNP-W
1	ソフトドールD	ND	ND	ND	ND	ND	0.31
2	ストロー D	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ソフトドールH	ND	ND	ND	ND	0.70	ND
5	楽器	ND	ND	ND	ND	1.55	ND
6	がらがら	ND	ND	ND	ND	3.02	ND
7	歯がため	ND	ND	ND	ND	ND	1.45
8	ボール C	896	ND	3.95	ND	ND	ND
9	ボール A	531	ND	1.85	ND	ND	ND
10	ボール D	958	ND	6.99	ND	ND	ND
11	チェア	ND	ND	0.10	ND	ND	ND
12	人形	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ソフトドールG	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ソフトドールF	ND	ND	ND	ND	3.25	ND
15	ソフトドールA	ND	ND	ND	ND	ND	6.41
16	ソフトドールC	ND	ND	ND	ND	ND	1.61
17	ソフトドールB	ND	ND	ND	ND	ND	4.82
18	ソフトドールG	ND	ND	0.38	0.60	ND	ND

(定量下限値: $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）

分担研究報告書

ポリ塩化ビニル食器等からのフタル酸エステルの溶出に関する調査研究

分担研究者 山田 隆 （国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部長）

協力研究者 馬場二夫 （大阪市立環境科学研究所）

平山クニ （神奈川県衛生研究所）

石井里江, 堀江正一, 小林 進 （埼玉県衛生研究所）

研究要旨

本研究はポリ塩化ビニル樹脂等の材質を柔軟にするために加えられるフタル酸エステル（PAEs）系の可塑剤等に内分泌かく乱作用があるのではないかと疑いがもたれていることから、身近な生活用品の使用に伴う、それら化学物質の暴露実態を把握することを目的とした。

試料は近畿、関東各地域のデパート等から購入したプラスチック製の器具、容器の他、ゴム製品、紙製品、塗り製品など、身近な生活用品 460 余試料を対象とした。

測定対象物質は環境庁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 PAEs 8 種類、アジピン酸ジエチルヘキシル（DEHA）、その他で、それぞれについて製品中の含有量、あるいは溶出量の検討を行った。

試料をヘキサンまたはジクロロメタン等で抽出したものについて、ガスクロマトグラフまたはガスクロマトグラフ質量分析計により定性、定量を行った。その結果、全試料を通じて検出された可塑剤の種類は DBP、BBP、DEHA、DEHP、DnOP、及び DiNP の 6 種類で、なかでも検出頻度が高いものは DBP 及び DEHP であった。ラップフィルム、ボトル、ホース、手袋などのポリ塩化ビニル製品、ポリ塩化ビニリデン製品では 80% 以上の試料から 6 種類の可塑剤が検出された。各可塑剤の検出量は 0.03～45.4% であった。しかし、食品と直接接触する用途のものについては、いずれも PAEs は検出されなかった。キッチンペーパー、ヘラ、コップ、皿など紙、ゴム、ポリエチレンその他のプラスチック製品では、試験した試料の 4.9% に当たる製品から 5～1500 $\mu\text{g/g}$ の範囲で検出された。汁椀など、試験溶液の濃度で示した試料の場合は試験した試料のほぼ 40% から DBP、BBP、DEHA、及び DEHP のいずれかが 0.03～9.50 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で検出された。可塑剤を検出した試料のうち代表的なものについて、食品衛生法の規格に準じて、水、4%酢酸等を浸出溶媒として溶出試験を行った結果、PAEs 含有量の多い塩ビ製品などでは試料によって水でも 0.01 $\mu\text{g/ml}$ 以上溶出するものがみられたが、含有量が 100 $\mu\text{g/g}$ 前後のその他の素材の試料では、試験した全ての試料について検出されなかった。

これらの結果から塩ビ以外の製品については通常の使用条件で内分泌かく乱作用が疑われている PAEs に暴露される危険性はほとんどないといえる。しかし、塩ビ製品で食品と直接接触して使用される可能性のある用途のものについては、取り扱いに方等において適切を期すよう注意する必要がある。

A. 研究目的

近年、食品関係に使用されている器具、容器包装材で食品衛生法の規格基準に不適なものはほとんどなくなってきたが、昨今新たに内分泌かく乱化学物質の含有有無、あるいは暴露量が注目されるようになってきた。これまでプラスチック製品やゴム製品の可塑剤として使用されてきた添加剤のうち、8種類のフタル酸エステル (PAE) 及びアジピン酸エステル 1 種類に内分泌かく乱作用があるのではないかと疑われている¹⁾。そのため、それらの製品の安全性に関しても、新たな視点から再検討が迫られるようになった。

フタル酸エステル (PAEs) は 1970 年代に環境汚染が問題²⁾となり、また、1980 年代にはフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸-2-エチルヘキシルの発癌性が問題^{3), 4)}となり、わが国では食品用器具、容器包装には使用が自粛され、以降それ以外の可塑剤が使用されるようになってきている^{5)~9)}。しかし、食品関係以外の生活用品における可塑剤の使用実態については必ずしも明らかでなかった。本研究は、このような状況の下、改めて身の回りの器具、容器包装ならびに家庭用品等について、内分泌かく乱作用が疑われている可塑剤の使用実態や溶出の実態について把握することを目的としたものである。

B. 研究方法

試料は食品と接触して使用するプラスチック製の器具、容器の他、ゴム製品、紙製品、塗り製品等身の回りの様々な生活用品 460 余試料を対象とした。なお、市販の試料は地域によって限定されたものが出回っているものがあるので、本研究においては出来る限り広域の実態を把握するため、大阪を中心とする近畿圏、横浜を中心とする南

関東圏、ならびに浦和を中心とする北関東圏それぞれの地域のデパート、あるいはスーパーなどから無作為で選び購入した(表1)。

測定対象物質は環境庁が内分泌かく乱作用の疑いがあるとしてリストに揚げたPAEs8種類 [フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジプロピル(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-2-エチルヘキシル (DEHP)、フタル酸ジヘキシル (DHP)]、及びアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHA) の計9種類、ならびに内分泌攪乱物質としてのリストにはないフタル酸ジノニル(DNP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DnOP)、フタル酸ジイソノニル(DINP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)、及びフタル酸ジイソオクチル(DiOP) の計14種類で、それぞれについて製品中の含有量、あるいは溶出量の検討を行った。なお、DNP、及びDiOPについては試料によって測定していないものもある。

材質中の含有量測定用試験溶液は細切試料を素材によって 0.2~5g 採取し、ヘキサンまたはジクロロメタンを加えて、室温で 28 時間、または 48 時間放置して浸出したものを適宜希釈、または濃縮して調製した。なお、試料によってはヘキサン、エタノール (10:1) 混液を浸出溶媒として、室温、24 時間放置、または還流 2 時間の条件で浸出したものを 3% 含水フロリジルを充填したカラムでクリーンアップしたものを試験溶液とした。それぞれの試験溶液についてガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ質量分析計により定性、定量を行った。

また、PAEs を検出した試料の中から代表的なものについて、食品衛生法の規格に準じた試験条件等により溶出試験を行い、高速液体クロマトグラフ、またはガスクロマトグラフにより定量を行った。

C. 結果と考察

試料の素材別件数、可塑剤を検出した試料数、検出された可塑剤の種類別含有量の概要は表4に示したとおりである。可塑剤がよく使われるポリ塩化ビニル製品、ポリ塩化ビニリデン製品の場合、0.01%以上検出した可塑剤は5種類のPAEs(DBP、BBP、DEHP、DnOP、DiNP)及びDEHAの合わせて6種類で、それらのいずれかを検出したものは51試料中42試料であった。また、それらの含有量は可塑剤の種類によって異なるが0.03~45.4%であった。1試料当たりのそれら可塑剤の合計含有量は14.5~48.3%であった。一般的には可塑剤を添加されることのないポリエチレン、ポリプロピレン製品では152試料中5試料からDBP及びDEHPが検出された。それらの含有量の最高はDEHPの599 $\mu\text{g/g}$ であった。ポリエチレン、ポリプロピレンのポジティブリストにはDBP、DEHPは記載されていないこと、及び検出量も微量であることから、それらが意図的に添加されたものではないと考えられるが、検出の由来については明らかでない。また、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、ポリメタクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリメチルペンテン、PAN、ポリカーボネート、メラミン樹脂等の製品では145試料中4試料からDBP、DEHP、及びDEHAが検出された。それらの材質中含有量の最高はポリメチルペンテン製のラップフィルムから検出されたDBPの1500 $\mu\text{g/g}$ (0.15%)であった。ゴム製品では29試料中2試料からDEHPが検出されたが、含有量は最高651 $\mu\text{g/g}$ でポリ塩化ビニル製品の1000分の1程度あった。また、紙製品では60試料中7試料からDBP、BBP、及びDEHPが検出されたが、それらの含有量の最高はDEHPの397 $\mu\text{g/g}$ であった。1000 $\mu\text{g/g}$ 前後検出されたものでは素材の物性改

質を目的として添加された可能性もあるが、100 $\mu\text{g/g}$ 以下の量で検出されたものでは、それが何らかの意図を持って添加されたものか、汚染であるのかは判断し難い。

一方、汁椀、箸等の塗り製品では27試料中11試料からDBP、BBP、DEHP及びDEHAが検出されたが、その量は浸出液の濃度として0.03~9.5 $\mu\text{g/ml}$ であった。

可塑剤を検出した試料のうち代表的なものについて、食品衛生法に基づく規格の60 $^{\circ}\text{C}$ 、30分間放置、あるいは室温、1時間放置(1部95 $^{\circ}\text{C}$ 30分間)の試験条件で、水、4%酢酸、n-ヘプタン等を浸出溶媒として溶出試験を行った。その結果、水を浸出溶媒とした規格の条件で試験した33試料のうち検出限界とした0.01 $\mu\text{g/ml}$ 以上検出されたのはDBPとDEHPで、いずれもポリ塩化ビニル製の6試料からであった。溶出量の最高はDBPでは、急須口に付けられた塩ビのチューブからの1.17 $\mu\text{g/ml}$ 、DEHPは手袋の0.09 $\mu\text{g/ml}$ であった。4%酢酸では試験した11試料いずれからも検出されなかった。ヘプタンを浸出溶媒としたものでは試験した試料全てにおいて、含有しているPAEsの3.8~70.9%が移行することが確認された。

以上のように、身の回りの生活用品のうちポリ塩化ビニル製品は、直接食品と接触することを目的とした製品以外では、現在でもほとんどがPAEsやDEHAを使用していることが判った。食品関係に使用する製品については試験した試料でPAEsやDEHAを検出したものはなくこれまでの報告^{5)~7)}と同じような結果が得られた。しかし、食品関係以外の用途のポリ塩化ビニル製品も、ものによっては食品と接触して使用されることにより移行することも考えられるので、PAEsやDEHAが発癌性⁸⁾⁹⁾や内分泌かく乱作用^{10)~16)}が疑われていることを考慮し、その取り扱いについては注意が必要である。

D. 結論

今回調査した可塑剤 14 種類のうち、460 余の生活用品から検出されたのは DBP、BBP、DEHA、DEHP、DnOP、及び DiNP の 6 種類であった。ポリ塩化ビニル製品、ポリ塩化ビニリデン製品では 51 試料中 42 試料(検出率 82.4%)から 5 種類の PAEs (DBP、BBP、DEHP、DnOP、DiNP) 及び DEHA が検出された。それら個々の可塑剤の含有量は 0.03~45.4%で、試料中の総量は 14.5~48.3%であった。しかし、これらの素材の製品でも食品と直接接触する用途のものについてはいずれも PAEs は検出されず、現時点においても使用されていないことが確認された。ポリエチレン、その他のプラスチック製品、紙、ゴム製品では試験した試料の 4.9%に当たる製品から 5~1500 $\mu\text{g/g}$ (0.15%) の範囲で検出された。1000 $\mu\text{g/g}$ 前後検出されたものでは素材の物性改質を目的として添加された可能性もあるが、100 $\mu\text{g/g}$ 以下の量で検出されたものでは、それが何らかの意図を持って添加されたものか、汚染であるのかは判断し難い。

また、汁椀、箸等の塗り製品では PAEs が検出される頻度が高いことも明らかになった。

可塑剤を検出した試料のうち代表的なものについて、食品衛生法に基づくプラスチック製品の規格に準じた溶出試験の結果、塩ビ以外の試料では材質中に PAEs が 100 $\mu\text{g/g}$ 前後含まれていても、浸出液が水の場合は検出されないが、PAEs 含有量の多い製品の中には、試料によってはそれらが溶出するものもあることが判った。可塑剤は水には難溶であるがアルコールやヘプタン等油脂の疑似溶媒にはに溶けやすいことも明らかになった。

これらの結果からポリ塩化ビニル以外の製品については通常の使用条件で内分泌かく乱作用が疑われている PAEs に暴露される

危険性はほとんどないといえる。しかし、ポリ塩化ビニル製の生活用品には 30%前後添加されていることから、それらの製品が何らかの形で油脂含有量の多い食品と接触して使用されるような場合、例えば集団給食の現場等で見受けられる塩ビ製の手袋をしてフライものを掴むといった使い方をした場合には、PAEs が食品に移行する危険性は十分に考えられる。したがって、現段階ではこれらの可塑剤が内分泌攪乱作用を有するかどうかは明確でないので、今後の対応としては慎重であらねばならないが、少なくとも食品と直接接触して使用される可能性のある用途のものについては代替品へ変更するか、取り扱いに方についての注意を喚起することが必要と考える。

E. 参考文献

- 1) 外因性内分泌かく乱化学物質問題に関する中間報告 1997 年7月 環境庁
- 2) Mayer, F.L., Jr. Stalling, D.L. and Johnson, J.L., *Nature*, **238** 411 (1972)
- 3) National Toxicology Program, Technical Report Series No. 217, NIH Publ. No. 82-1773, Research triangle Park, NC, (1982).
- 4) National Toxicology Program, Technical Report Series No. 212, NIH Publ. No. 81-1768, Research triangle Park, NC, (1980).
- 5) 渡辺悠二、佐藤憲一、吉田令子、遠藤英美、東京衛研年報、**33**, 232 (1982)
- 6) 加藤クニ、中岡正吉、伊藤和敏、食衛誌、**25**, 317 (1984)
- 7) 佐藤憲一、渡辺悠二、吉田令子、風間成孔、東京衛研年報、**37**, 228 (1986)
- 8) 馬場二夫、細川守、山田明男、大坂市立環境科学研究所報告 調査・研究年報、**50**, 61 (1988)
- 9) 平山クニ、中岡正吉、堀口佳哉、渡辺重

- 信、衛生化学、37,251(1991)
- 10) Gray T.J.B.,Gangolli S.D., Aspectsof the Teticular Toxicity of Phthalate Esters., Environ. Health Perspect., 65, 229-235(1986)
 - 11) Tyl R. W., Price C. J., et al., Developmental Toxicity Evaluation of Dietary Di-(2-ethylhexyl)phthalate in Fischer 344 Rats and CD-1 Mice., Fundam. App. Toxicol., 10, 395-412(1988)
 - 12) Agarwal D. K., Lawrence W. T., et al., Effects of Parenteral Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) on Gonadal Biochemistry, Pathology, and Reproductive Performance of Mice., J. Toxicol. Environ. Health,26, 39-59(1989)
 - 13) Issemann I., Green S., Activation of a member of the steroid hormone receptor superfamily by peroxisome proliferators., Nature 347, 645-650(1990)
 - 14) Davis, B. J., Maronpot, R. R., and Heindel, J. J., Di-(2-ethylhexyl)phthalate suppresses estradiol and ovulation in cycling rats, Toxcol. Appl. Pharmacol., 128,216-223(1994)
 - 15) Jobling S., Reynolds T., et al., A Variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic., Environ. Health Perspect., 103, 582-587(1995)
 - 16) 社団法人 日本化学工業協会、社団法人 日本化学物質安全・情報センター「内分泌（エンドクリン）系に作用する化学物質に関する調査研究」（1997）

表1-1 試料一覧(近畿圏で購入分)

No.	品名	構成要素	材
O-1	ぬじ蓋オーブナー	塩化ビニル樹脂	
O-2	蛇口フィルター A	HIPS樹脂(本体)、塩ビ樹脂(ジョイント)、アクリル(フィルター)	
O-3	密封容器 A	ポリプロピレン(本体)、ポリエチレン(ふた)	
O-4	おろし器	スチロール樹脂	
O-5	コップ A	ポリプロピレン	
O-6	密封容器 A	AS樹脂(本体、ふた)、ABS樹脂(留め具)、シリコンゴム(パッキン)	
O-7	ポリ容器 A	ポリスチロール	
O-8	密封容器 B	ポリカーボネート(本体)、ポリエチレン(ふた)	
O-9	ラップフィルム A	ポリ塩化ビニリデン	
O-10	ラップフィルム B	塩化ビニル樹脂	
O-11	食器洗用スポンジ A	塩化ビニリデン不織布、ポリウレタンフォーム	
O-12	ゴム手袋 A	塩化ビニル樹脂(可塑剤)	
O-13	しゃもじ	ポリプロピレン、フッ素樹脂、抗菌剤	
O-14	ゴムべら A	合成ゴム(スチレン系エラストマー樹脂)	
O-15	ゴムべら B	ABS樹脂(ハンドル)、EVA樹脂(ヘラ)	
O-16	吸盤	塩化ビニル樹脂	
O-17	トレー A	メタクリル樹脂	
O-18	弁当箱入れ用袋	ナイロン(表地)、ウレタン(中身)、塩化ビニル樹脂(内側)	
O-19	パーパータオルホルダー	ポリプロピレン(本体)、塩化ビニル樹脂(カバー)	
O-20	フライがえし	6ナイロン樹脂(ハンドル)、66ナイロン樹脂(ヘラ)	
O-21	れんげ A	メラミン樹脂	
O-22	加圧式ボトルキャップ	ABS樹脂、PVC(キャラクター部)	
O-23	油引き	木綿糸	
O-24	プラスチックスプーン	ポリスチレン	
O-25	コースター A	塩化ビニル樹脂	
O-26	ヘラ	飽和ポリエステル樹脂	
O-27	おにぎり用シート	ポリプロピレン	
O-28	レインコート	塩化ビニル樹脂	
O-29	トレー B	ユリア樹脂	
O-30	ばらん	ポリエチレン	
O-31	コースター B	ウレタン樹脂	
O-32	乳首 A	イソブレンゴム	

表1-2 試料一覧（近畿圏で購入分）

No.	品名	構成要素	材
O-33	乳首 B	シリコンゴム	
O-34	乳首 C	天然ゴム	
O-35	歯固め	水添型スチレンイソブレン重合樹脂、ポリプロピレン	
O-36	ボトル洗浄用たわし	ポリプロピレン（柄）、塩化ビニリデン（頭部）	
O-37	アイストレー	ポリエチレン	
O-38	まな板 A	ポリエチレン	
O-39	計量カップ A	ポリカーボネート	
O-40	お弁当用調味料容器	ポリエチレン	
O-41	プラスチック蓋	ポリプロピレン	
O-42	トレイ C	メラミン樹脂	
O-43	食器洗い用スポンジ B	ナイロンネット、ポリウレタンフォーム	
O-44	ゴム手袋 B	天然ゴム	
O-45	プラスチック手袋 A	ポリエチレン	
O-46	お玉 A	ナイロン樹脂	
O-47	コップ B	ポリプロピレン	
O-48	コップ C	スチロール樹脂	
O-49	ポリ容器 B	ポリエチレン	
O-50	蛇口フィルター B	塩化ビニル樹脂（ジョイント）、メタクリル樹脂（フィルター）	
O-51	れんげ B	メラミン樹脂	
O-52	密封容器 B	ポリプロピレン（本体）、ポリエチレン（ふた）	
O-53	汁わん A	ウレタン塗装（表面）、フェノール樹脂（素地）	
O-54	ポリ容器 C	ポリプロピレン（キャップ）、ポリエチレン（本体）	
O-55	汁わん B	ウレタン塗装（表面）、ABS樹脂（素地）	
O-56	鮮度保持ポリ袋	ポリエチレン	
O-57	ジッパー付ポリ袋 A	ポリエチレン	
O-58	ゴム手袋 C	塩化ビニル樹脂	
O-59	お玉 B	66ナイロン樹脂	
O-60	箸と箸箱セット	スチロール樹脂（箸）、ABS樹脂（箸箱）	
O-61	ナイロンたわし A	ナイロン繊維	アメリカ製
O-62	ナイロンたわし B	ポリエステル（再生ペットボトル綿50%混入）、ゴムラテックス混合体	
O-63	ボトル A	ポリプロピレン（本体）、ポリエチレン（ふた）	
O-64	台ふきん	ポリエステル	

表1-3 試料一覧(近畿圏で購入分)

No.	品名	構成素材
O-65	ふた付汁わん	ウレタン塗装(表面)、ABS樹脂(素地)
O-66	密閉容器 C	PAN樹脂(本体・ふた)、ABS樹脂(留め具)、シリコンゴム(パッキン)
O-67	トレー D	メタクリル樹脂
O-68	弁当箱	ウレタン塗装(表面)、フェノール樹脂(素地)
O-69	こしゅう入れ	メタクリル樹脂(本体・ふた)、ポリエチレン(底)
O-70	ボトル B	塩化ビニル樹脂(本体)、ポリエチレン(中栓)、ポリプロピレン(ふた)
O-71	トレー E	メラミン樹脂
O-72	箸 A	エポキシ塗装(表面)、フェノール塗装(下地)、天然竹(素地)
O-73	箸 B	エポキシ塗装(表面、下地)、天然竹(素地)
O-74	ラップフィルム C	塩化ビニル樹脂
O-75	ラップフィルム D	ポリメチルペンテン樹脂
O-76	ラップフィルム E	ポリエチレン
O-77	ラップフィルム F	ポリ塩化ビニリデン
O-78	トレー F	ウレタン塗装(表面)、不飽和ポリエステル樹脂(素地)、塩化ビニル樹脂(縁)
O-79	密閉容器 D	PET樹脂
O-80	コースター C	メタクリル樹脂
O-81	ポリ容器 D	ポリスチレン
O-82	茶碗 A	ウレタン塗装(表面)、木粉とメラミン樹脂の成型品(木粉55%)
O-83	コップ D	スチロール樹脂
O-84	密閉容器 C	ポリプロピレン・エラストマー(ふた)、ポリプロピレン(本体)
O-85	スープレップ	ポリカーボネート
O-86	ポリ容器 E	タルクスPPシート(本体)、ポリスチレン(ふた)
O-87	シッパ付ポリ袋 B	ナイロン、ポリエチレン
O-88	クッキングシート A	ポリエチレン、紙、パルプ、不織布
O-89	ボール A	ポリプロピレン
O-90	茶碗 B	メラミン樹脂
O-91	茶托 A	カシュー塗装(表面)、ユリア樹脂(素地)
O-92	ラップフィルム G	塩化ビニル樹脂
O-93	計量カップ B	メタクリル樹脂
O-94	どんぶり A	ポリスチレン
O-95	ホース A	塩化ビニル樹脂
O-96	ホース B	塩化ビニル樹脂

表1-4 試料一覧 (近畿圏で購入分)

No.	品名	構成要素	材
O-97	ホース C	塩化ビニル樹脂	
O-98	ホース D	塩化ビニル樹脂	
O-99	ホース E	塩化ビニル樹脂	
O-100	ホース F	塩化ビニル樹脂	
O-101	ホース G	塩化ビニル樹脂	
O-102	水用ポリタンク	ポリエチレン	
O-103	汁わん C	メラミン樹脂	
O-104	トレー G	ウレタン塗装 (表面)、ポリカーボネート (素地)	
O-105	パッケイジ	OPS樹脂	
O-106	お盆 A	ウレタン塗装 (表面)、ユリア樹脂 (素地)	
O-107	ねんげ C	スチロール樹脂	
O-108	ゴムべら C	不飽和ポリエステル樹脂 (ハラ)、ポリプロピレン (ハンドル)	
O-109	ゴムべら D	ゴム	
O-110	蛇口フィルタ- C	軟質塩化ビニル (キャップ)、スチロール樹脂、ポリエチレン	
O-111	たわし A	ポリプロピレン	
O-112	ストロー A	ポリプロピレン	
O-113	ストロー B	PET樹脂	
O-114	コップ E	ポリプロピレン (本体)、ポリエチレン (ふた、スリット)、ABS (吸い口)	中国製
O-115	コースター D	ゴム	
O-116	たわし B	ポリエステル繊維、合成樹脂	
O-117	ゴムべら E	EVA (?)	アメリカ製
O-118	氷菓子容器	ポリプロピレン	
O-119	コップ F	ポリエチレン	
O-120	紙皿 A	紙	アメリカ製
O-121	流し台マット	ポリ塩化ビニル	
O-122	ランチョンマット A	ポリ塩化ビニル (材質表示なし)	
O-123	ランチョンマット B	塩化ビニル樹脂	
O-124	ランチョンマット C	塩化ビニル樹脂 (表裏面)、発泡塩化ビニル樹脂 (中間層)	
O-125	絞り出し袋 A	ポリエステル繊維、ウレタン塗装	
O-126	クッキングシート B	不織布、パルプ、ポリエチレン、紙	
O-127	クッキングシート C	ポリプロピレン不織布	
O-128	クッキングシート D	紙、パルプ、ポリエチレンフィルム貼合紙	

表1-5 試料一覧 (近畿圏で購入したもの)

No.	品名	構成要素	材
O-129	紙布巾 A	紙	
O-130	クッキングシート E	グラシン紙、シリコン樹脂	
O-131	キッチンタオル	天然パルプ	
O-132	おしぼり A	紙	
O-133	ティッシュペーパー (アルコール入り)	紙	
O-134	ティッシュペーパー A	再生紙 (牛乳パック)	
O-135	ウェットティッシュ A	綿	
O-136	紙箱 A	パルプ (表面)、再生紙 (中層)、ポリラミネート加工 (内面)	
O-137	ウェットティッシュ B	コットン	
O-138	紙皿 B	パルプ	
O-139	プラスチック皿	ポリプロピレン	
O-140	おしぼり B	綿 (コットン不織布)	
O-141	ナイロンたわし C	ナイロン66研磨材付 (ナイロン面)、ポリウレタンフォーム (スポンジ面)	
O-142	ペーパーナプキン	パルプ	
O-143	食器洗い用スポンジ C	ナイロン不織布 (ナイロン面)、セルローズ (スポンジ面)	
O-144	ティッシュペーパー B	(牛乳パックの再利用)	
O-145	紙布巾 B	再生パルプ (80%)	
O-146	まな板 B	ポリエチレン、天然ゴム	
O-147	ポリ袋 A	ポリプロピレン (30%)、ポリエチレン (30%)、再生PET (40%)	
O-148	ゴム手袋 D	天然ゴム	
O-149	ゴム手袋 E	天然ゴム	
O-150	ポリ袋 B	ポリエチレン	
O-151	絞り出し袋 B	ポリエチレン	
O-152	絞り出し袋 C	紙	
O-153	コーヒーフィルター	バガスパルプ (20%)	
O-154	ボール B	ポリプロピレン	
O-155	ラップフィルム H	ポリエチレン	
O-156	紙箱 B	紙 (再生紙)	
O-157	紙箱 C	紙 (再生紙)	
O-158	紙箱 D	紙 (再生紙)	
O-159	紙箱 E	紙 (再生紙)	