

図 1-1 標準品のガスクロマトグラム

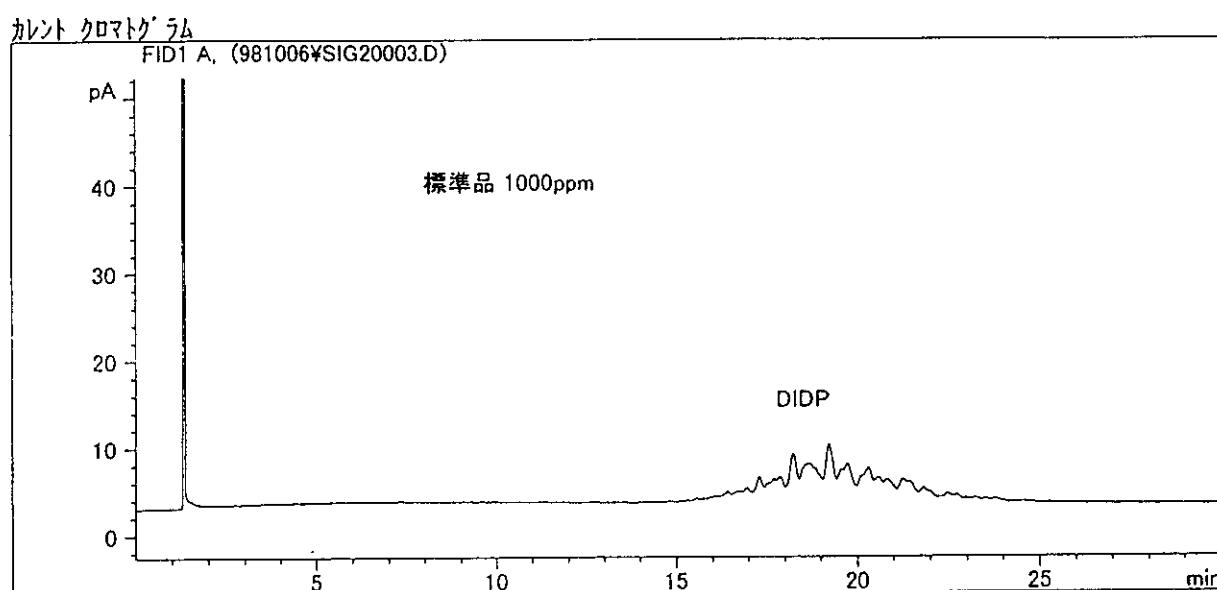
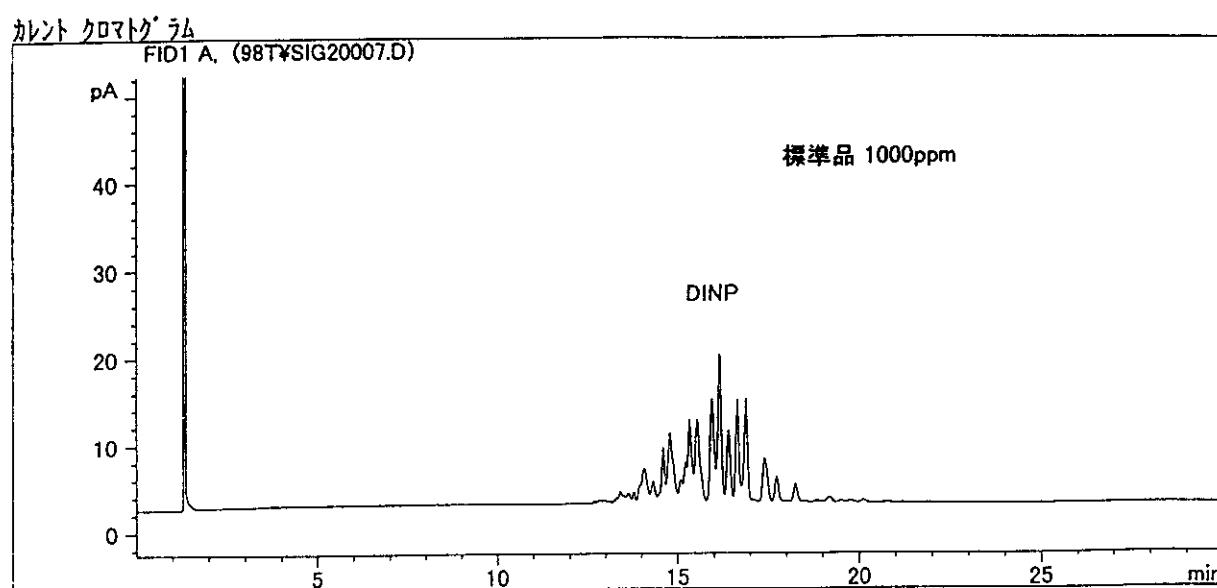
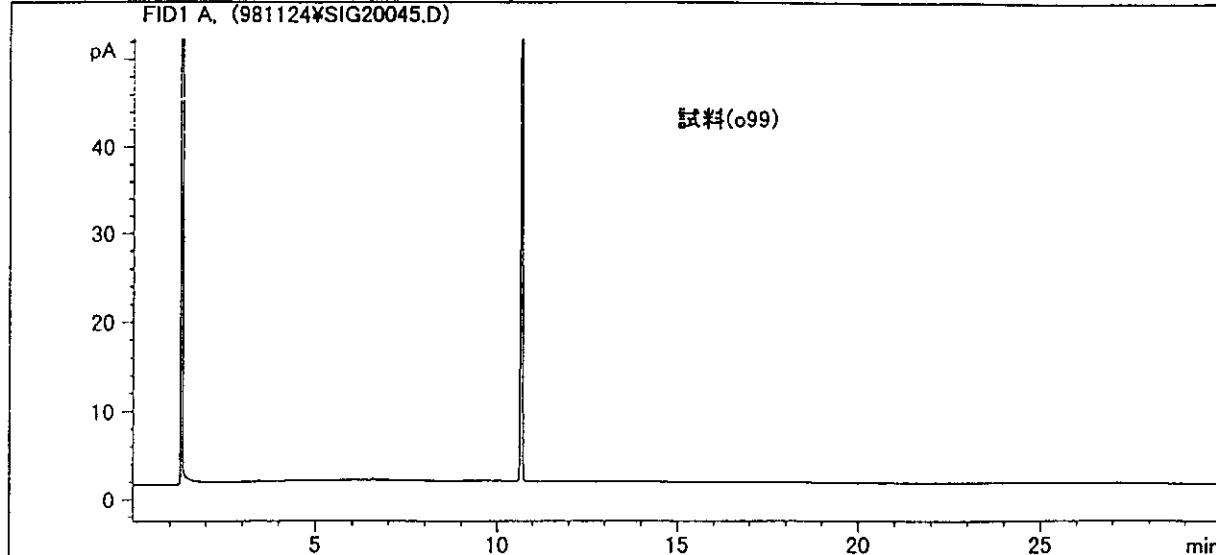


図 1-2 標準品のガスクロマトグラム

ガント クロマトグラム

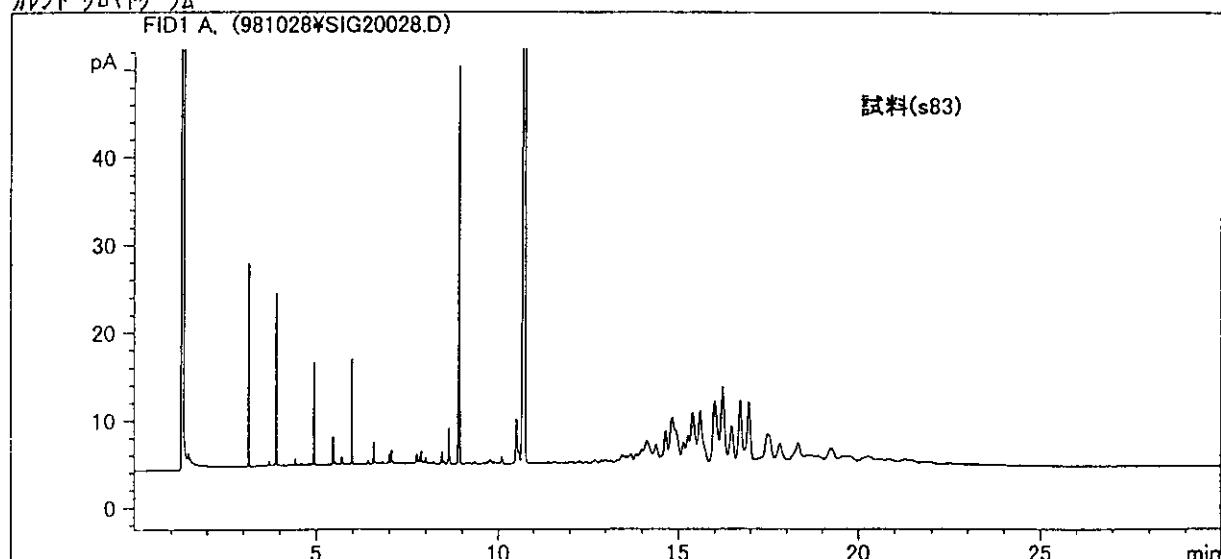
FID1 A. (981124¥SIG20045.D)



試料(o99)

ガント クロマトグラム

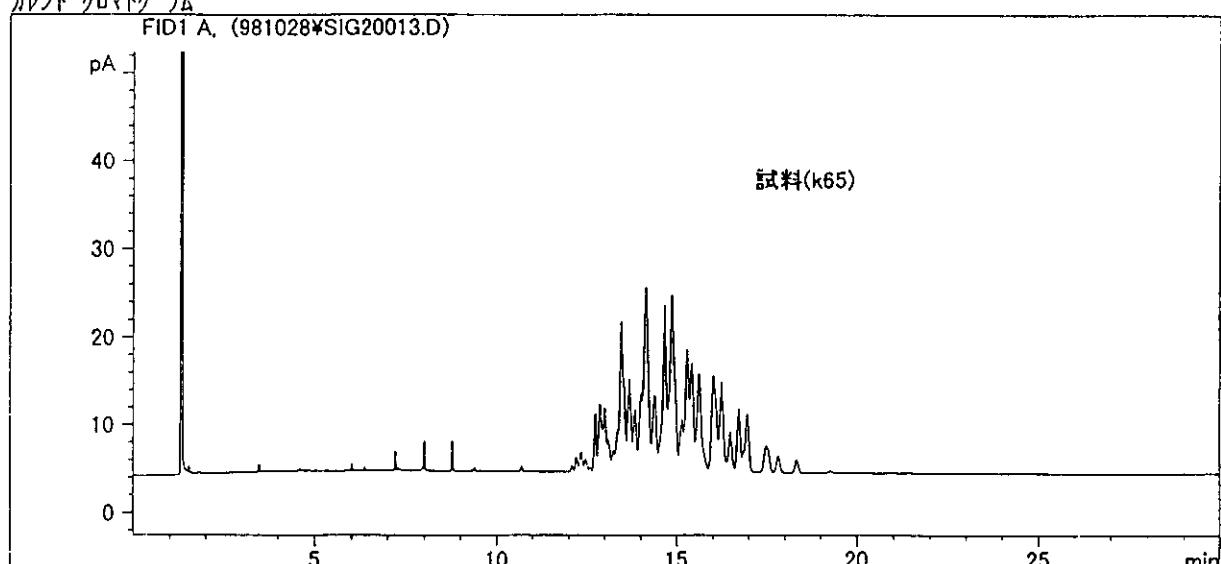
FID1 A. (981028¥SIG20028.D)



試料(s83)

ガント クロマトグラム

FID1 A. (981028¥SIG20013.D)

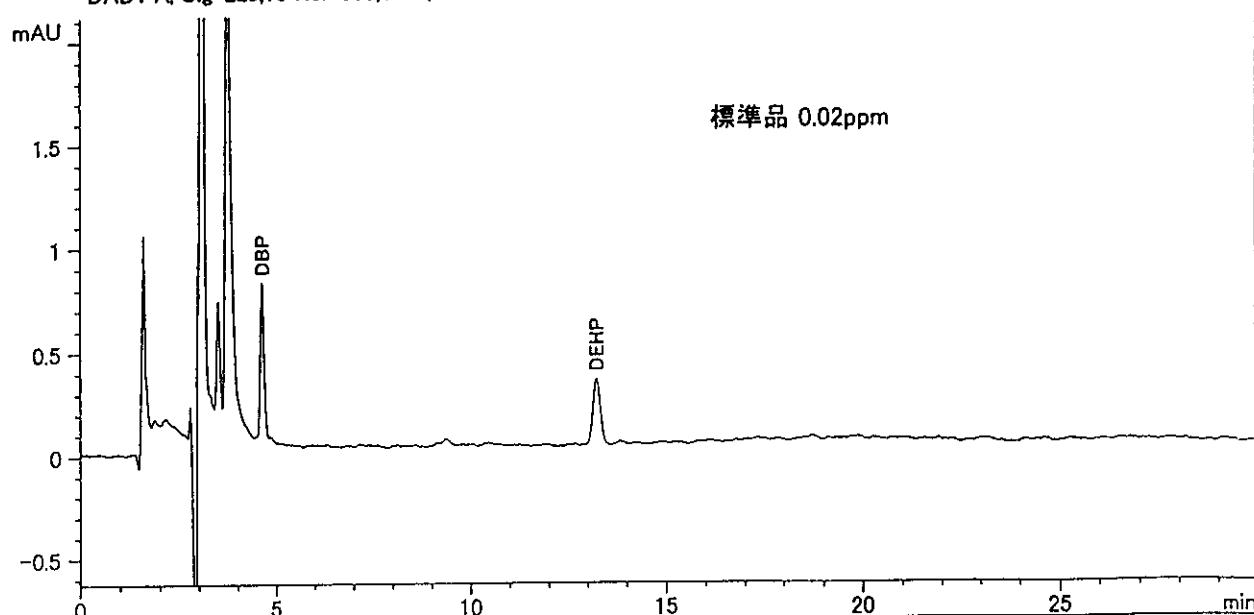


試料(k65)

図 1-3 試料抽出液のガスクロマトグラム

カレント クロマトグラム

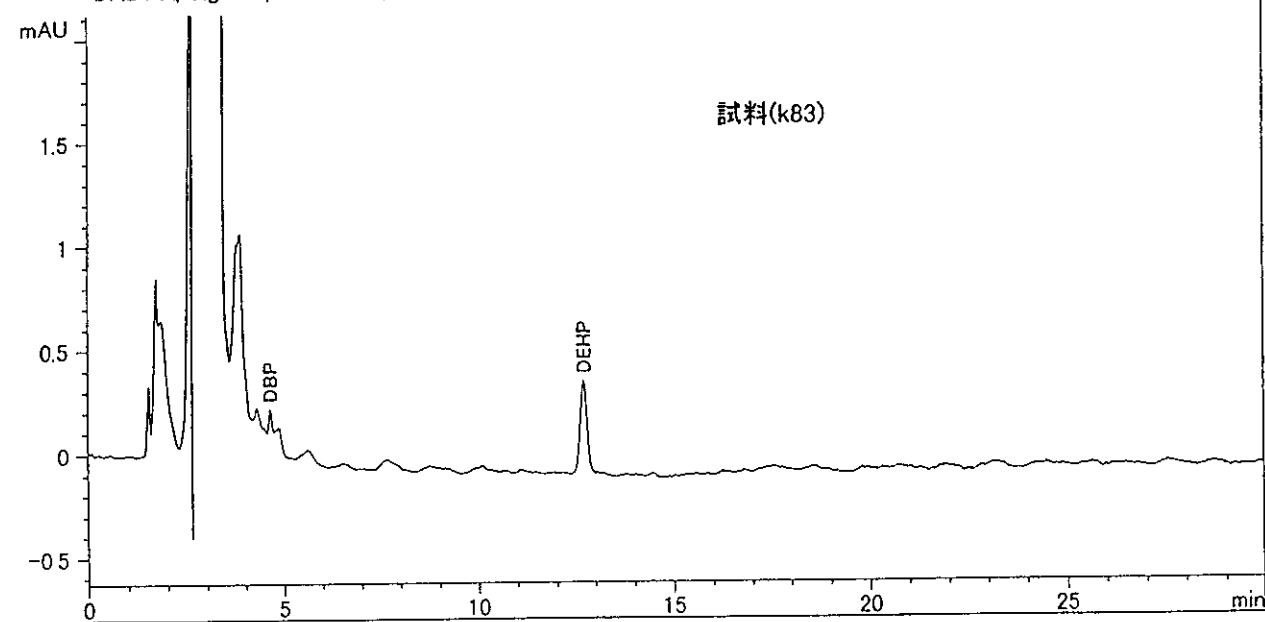
DAD1 A, Sig=225,70 Ref=360,100 (PLAMIGSIG10030.D)



標準品 0.02ppm

カレント クロマトグラム

DAD1 A, Sig=225,70 Ref=360,100 (990405SIG10001.D)



試料(k83)

図2 標準品と溶出液の高速液体クロマトグラム

厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）

協力研究報告書

フタル酸エステルのポリエチレン、ポリプロピレン製 容器包装からの溶出に関する調査研究

協力研究者 石井里江, 堀江正一, 小林 進 (埼玉県衛生研究所)

研究要旨

フタル酸エステル類 (PAE) は、ポリ塩化ビニルをはじめとするプラスチック製品の可塑剤として広く汎用されており、近年、内分泌搅乱作用が疑われる化学物質として問題となっている。そこで、本研究では、市販されている食品用器具・容器包装への PAE の使用実態について調査をするとともに、食品等への溶出を把握するために疑似溶媒を用いた移行試験を行った。市販されている食品用器具・容器包装を中心にポリエチレン及びポリプロピレン製家庭用品について調査した。その結果、調査した 194 検体中、ポリエチレン製品 2 検体、ポリプロピレン製品 3 検体からフタル酸ジブチル (18.7~74.4 μg/g) が、そのうち 2 検体からフタル酸ジエチルヘキシル (7.8~90.3 μg/g) が検出された。ポリプロピレン製品に付属していたポリ塩化ビニル部品 1 検体からフタル酸ジブチル (6.9 μg/g)、フタル酸ジエチルヘキシル (599.0 μg/g) 及びアジピン酸ジエチルヘキシル (365.0 μg/g) が検出された。また、検出された PAE は食品疑似溶媒である水への移行はほとんど認められなかつたが、ヘプタンへはいずれの試料とも移行が認められた。

A. 研究目的

フタル酸エステル類 (PAE) は、ポリ塩化ビニルをはじめとするプラスチック製品の可塑剤として広く汎用されている。その生産量はプラスチック製品の生産の増加とともに、年々、増加傾向にあり、わが国における平成 9 年の生産量はフタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジブチルがそれぞれ 310 千 t、83 千 t、18 千 t であり、その他のフタル酸系可塑剤を合わせると 481 千 t と総可塑剤生産量の 84% を占めている¹⁾。過去においては、1980 年代に、フタル酸ジエチルヘキシル、アジピン酸ジエチルヘキシルの発癌性が問題となり^{2,3)}、わが国では食品用器具、容器包装には使用が自粛され、それ以外の可塑剤

が代用されるようになった⁴⁻⁶⁾。しかし、その後も輸入瓶詰め食品のパッキン等から PAE が検出されたという報告⁷⁾や、海外においてはラップフィルムからの食品への移行^{8,9)}、また、おもちゃからの溶出について¹⁰⁾の報告がある。近年、PAE は内分泌搅乱作用が疑われる化学物質として問題となっており、ヒト乳がん細胞やラット子宮のエストロゲン受容体への結合能^{11,12)}やヒト乳がん細胞の増殖能¹³⁾を指標とした *in vitro* での試験やマウスの子宮肥大を指標とした *in vivo* での試験^{11,14)}等でエストラジオールに比較して弱いながらもエストロゲン活性が認められ、また、エステルの種類によって活性の程度に差があることなどさまざまな報告がある。そこで、本研究で

- 3) National Toxicology Program, Technical Report Series No. 212, NIH Publ. No. 81-1768, Research triangle Park, NC, (1980).
- 4) 渡辺悠二ほか: 東京衛研年報, 33, 232-237 (1982).
- 5) 平山タニほか: 衛生化学, 37, 251-257 (1991).
- 6) 加藤タニほか: 食品衛生学雑誌, 25, 4, 317-321 (1984).
- 7) 平山タニほか: 食品衛生学雑誌, 34, 4, 314-317 (1993).
- 8) Page BD, et al.: Food Addit Contam, 12:1 129-151 (1995).
- 9) Petersen JH. et al.: Food Addit Contam, 12, 2, 245-253 (1995).
- 10) Marin, -ML, et al: Bull-Environ-Contam-Toxicol. 60, 1, 68-73 (1998).
- 11) Zacharewski TR, et al: Toxicol Sci, 46, 2, 282-93 (1998).
- 12) Jobling S, et al: Environ Health Perspect, 103, 6, 582-587 (1995).
- 13) Soto AM, et al: Environ Health Perspect, , 103, 7, 113-122 (1995).
- 14) Agarwal DK, et al: J Toxicol Environ Health, 26, 1, 39-59 (1989).
- 15) 河村葉子ほか: 食品衛生学雑誌, 38, 5, 307-318 (1997).
- 16) Castle L et al.: Food Addit Contam, 6, 4, 437-443 (1989).
- 17) ポリオレフィン等衛生協議会編: “ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主基準第3版改訂版” p. 7-61 (1997).
- 18) 三羽忠広: “合成樹脂の化学” p. 178-196 (1975) (株) 技報堂.

表1. 移行試験条件

浸出液	浸出条件
水	室温(約20°C)、1時間
水	95°C、30分
4%酢酸	室温(約20°C)、1時間
20%エタノール	室温(約20°C)、1時間
ヘブタン	室温(約20°C)、1時間

表3. 食品疑似溶媒への移行試験結果

試料No.	材質	材質試験 ($\mu\text{g/g}$)		移行試験 ($\mu\text{g/g}$ (材質重量))		ヘブタン溶出における試料単位 面積当たりの移行量 ($\mu\text{g/cm}^2$)
		PAE	検出量	水:室温	ヘブタン	
O-84	ポリエチレン	DBP	74.4	N.D.	—	—
K-2	ポリプロピレン	DBP	56.8	0.02	40.3	1.00
K-25	ポリプロピレン	DBP	33.7	N.D.	5.2	0.50
		DEHP	7.8	N.D.	0.3	0.20
K-145	ポリエチレン	DBP	18.7	0.01	4.5	0.80
S-94	ポリプロピレン	DBP	19.1	N.D.	8.7	0.40
		DEHP	90.3	N.D.	45.1	4.02
K-59	ポリ塩化ビニル	DBP	6.9	N.D.	4.3	1.35
		DEHP	598.0	N.D.	122.4	38.42
		DEHA	364.0	N.D.	174.3	54.72

— : not tested

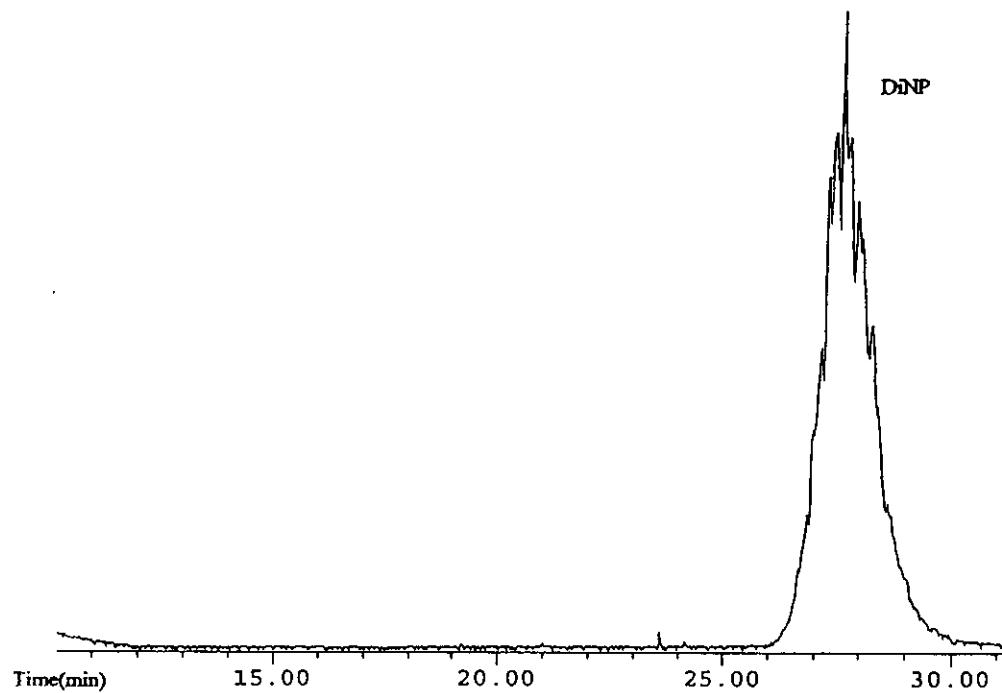
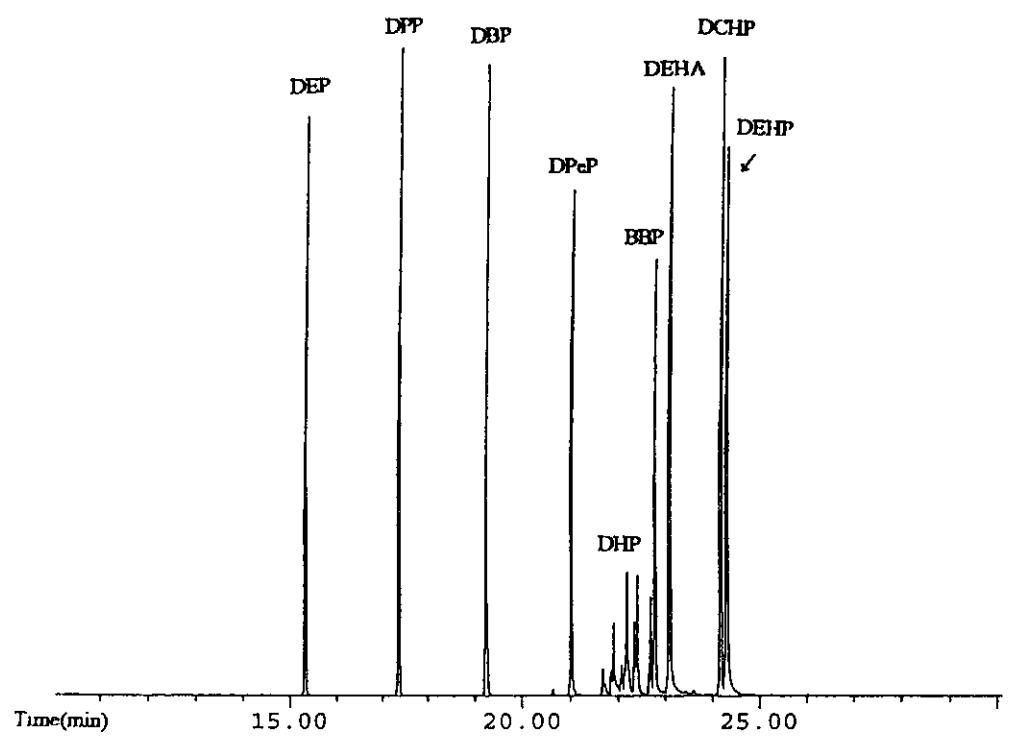


図1. 標準溶液のクロマトグラム

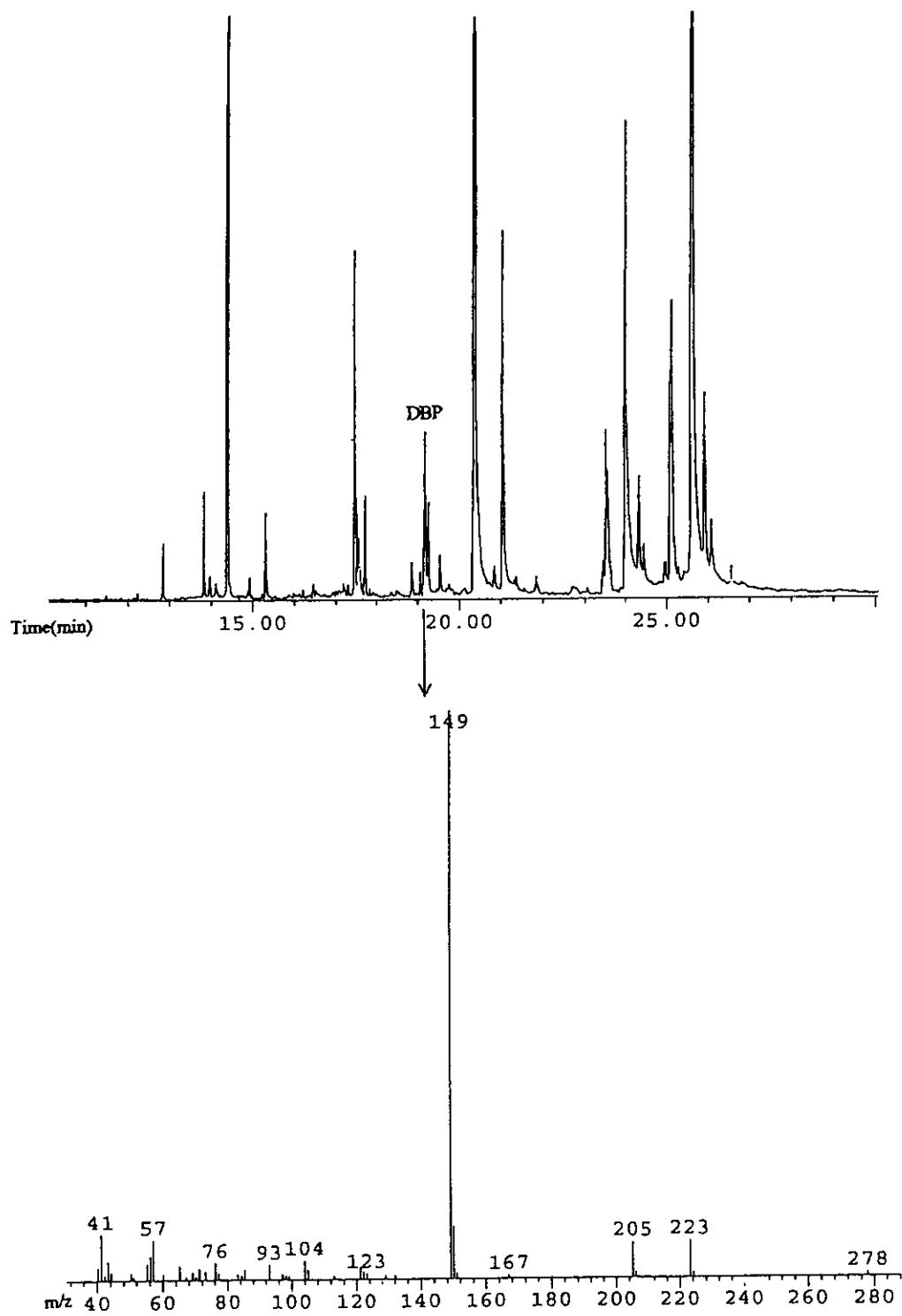


図2. 試料K-2のクロマトグラム及びマススペクトル