

手袋が食品に直接接する形で使用されている可能性がある。しかし手袋と食品が接する時間はわずかであり、高濃度の汚染の原因になるのか結論づけるデータは得られていない。

その他にも、一般的な食堂の定食が厨房で調理されるのに対し、市販弁当は工場に近い設備で生産されることから、生産ライン上のチューブ類、機械部品等からの汚染も考えられる。

現時点で汚染源の確定はできないが、今回検出された市販弁当の汚染レベルの高さから、生産、流通、販売のいずれかの過程において DEHP を含むプラスチック製品と食材とが接触している可能性が高い。

### (3) 病院給食の汚染源

病院給食については、聞き取り調査により、V病院及びX病院では使い捨て PVC 製手袋を使用しており、W病院では使用していないことがわかった。また、病院食調理の規模がV病院及びX病院は400～600食と大規模であるのに対し、W病院は35～55食である。

特に DEHP 検出量が高かった食事についてX病院に調理方法を照会した。X病院調理施設において食品に触れる調理用具中 PVC 製のものは、ざる及び使い捨て手袋とのことであった。ざると DEHP 検出量との因果関係は不明であったが、PVC 製手袋との関連が疑われた。当病院では食品の盛りつけは

基本的にレードルで行っており、またサラダの混合等はポリエチレン製手袋で行っている。従って PVC 製手袋が食品に直接接触する機会は多くないが、例外的に「焼き肉を包丁で切る時に押さえる」「スパゲティ（長くて扱いにくい）を少量ずつ盛りつける」「オムレツ（箸などで扱うと形が崩れやすい）を皿に盛りつける」場合は熱を帯びた食品に PVC 製手袋が直接接触するとのことであった。X病院の献立の中で DEHP 検出量が大きかった15日の夕食及び18日の夕食には焼き肉、スパゲティ及びオムレツが含まれている。これらは PVC 製手袋が汚染の原因である可能性がある。

V病院における調理方法については、本報告書の作成時点で照会中である。

### 7. 食品汚染の解決事例

クロスチェック試料に用いたレトルト食品には DEHP が 5991ng/g（検出量平均）含まれていた。乳児用食品であることから体重 8 kg のヒトが摂取したとして摂取量を計算した結果、この製品においても TDI を越えていた。偶然発見した汚染であることから行政的な措置は取らなかったが、製造業者に対し非公式に連絡した。製造業者自身が当該レトルト食品の製造工程を点検した結果、材料移送の段階で PVC 製配管が使用されており、80℃程度の高温で配管を通過する油性の食品で高

濃度の DEHP 汚染が起こることが判明した。その後、当該業者は PVC 製配管をステンレス配管に交換し、現在出荷されている製品中の DEHP 濃度はすべて 500 ng/g 以下に抑えられているとの報告を受けている。

この事例から、食品製造施設の PVC 製配管が高濃度の DEHP 汚染の原因となりうることが判明した。

## 8. DEHPの内分泌かく乱作用及びその他の毒性とTDI

WHO の環境保健クライテリア<sup>1)</sup>によれば、FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) の第 28 回会議 (1984) では、「食品に接触する材料からのヒトへの DEHP 曝露を、現在の技術で到達でき得る最小のレベルに減少させる」ことを勧告した。第 33 回会議 (1989) においても同様の勧告がなされた。

しかし厚生省の内分泌かく乱化学物質の健康影響に関する検討会中間報告書 (平成 10 年 11 月)<sup>3)</sup>においては、「これまでのところポリ塩化ビニルから溶出するレベルのフタル酸ジエチルヘキシル等により人の健康に重大な影響が生じるという科学的知見は得られておらず、現時点において使用禁止等の措置を講ずる必要はないものと考えられる。しかしながら、ラットの 10 日間の反復投与毒性試験では、精細管

萎縮、前立腺重量減少等が認められており、引き続き、二世帯繁殖試験などを行っていく必要がある。また、食器や乳幼児が口に入れるおそれのある玩具等からの曝露量を調査することにより、国際的な動向も踏まえ、安全性の評価を行っていく必要がある。」と結論づけており、DEHP の規制に慎重である。また発癌性に関しては、国際癌研究機関 (International Agency for Research on Cancer, IARC) は 2000 年 2 月、DEHP のクラスを 2B から 3 へ変更し、ヒトに対する発癌物質として分類できないと判定した。

TDI に関しては、米国において最大無作用量 (NOAEL) を 10mg/kg bodyweight /day とする意見が提出されており<sup>19)</sup>、3.7mg/kg bodyweight /day の NOAEL から設定された EU の TDI よりも大きい値が設定される可能性がある。

以上のように、DEHP の健康影響に関する評価は国際的に確立されているとは言い難く、本報告において仮に用いた TDI も今後の検討によって変更される可能性がある。

## 9. 食品衛生上取るべき対応及び今後の研究方向

今回、諸外国の TDI を上回る濃度で DEHP 汚染が確認された食品があることから、我が国における TDI を早急に設定する必要があると考える。そして TDI を越える汚染が見られる食品につ

いて汚染原因を究明し何らかの対策を取ることが必要と考える。また、PVC製配管及び手袋がPhEの混入源である可能性が高いが、これらは現行の食品衛生法では器具に分類され、4%酢酸・60℃・30分間の溶出試験（蒸発残留物）のみ行うことになっている。今回の研究によりPVC製手袋及び配管で油脂性食品また高温の食品を処理する可能性があることが明らかになった。使用実態に合わせるため、器具に対しても容器並みにn-ヘプタン及び20%エタノールを用いた溶出試験の規格を作成する必要があるのではないかと考えられる。

当分担研究班においては、今後第一に汚染源の究明を行う。第二に、より幅広い食品を対象とし、他にも高濃度の汚染が見られる食品群がないか調査する。第三に、より正確なPhE類の一日摂取量の把握を試みる。第四に、これらの目的に合わせた分析法の改良を行う。

今年度は市販弁当・定食及び病院給食の実態調査を通じて摂取量を求めることを試みたが、PhE類による汚染濃度は調理施設によって大きく異なる実態がうかがわれた。すなわち、従来の汚染物調査のような肉類、野菜類等の食材による分類では実態をとらえきれないと考えられた。加工方法、包装形態、販売形態等の新たな分類方法（例

：レトルト食品、ラップで包装された食品、ファーストフード等）を用いて調査を展開する必要がある。

PhE類の分析法に関しては、今年度の研究でバックグラウンドを低減化することに成功し、TDIに比較して十分な感度を達成できた。これは一日摂取量の把握に十分な方法であると考えられる。しかし一部のPhEでサロゲートの回収率が低いものがあったことから、改良の余地がある。さらに、本研究で検出されたDEHPのような高濃度の汚染を測定するには、感度の低い分析法でも十分であり、むしろ、より簡略化して多数の検体を処理できる方法を設定することで幅広い実態調査を可能にする方が効率的とも考えられる。このような方向で分析法を再検討する。

## E. 結論

市販弁当・定食・病院給食の合計83検体中のPhE類を分析した結果、弁当3検体及び給食2日分から諸外国のTDIを上回る濃度でDEHPが検出された。汚染原因の一つはPVC製手袋である可能性が示唆された。またクロスチェックに用いたレトルト食品で検出された高濃度のDEHPはPVC製配管が原因であることが特定された。現時点でDEHPが低濃度でヒトに対して内分泌かく乱作用等の健康影響を及ぼす証拠はないが、我が国における

DEHP の TDI を設定し、汚染原因を究明する等の対処をする必要があると考える。

#### F. 謝辞

給食試料の採取に御協力いただいた各病院の関係者各位に深謝いたします。フタル酸エステル類の毒性及び耐容一日摂取量に関して御教示いただいた国立医薬品食品衛生研究所化学物質情報部大竹千代子先生に深謝いたします。

#### G. 参考文献

- 1) 環境庁保健調査室試料シリーズ No.41, 1993「WHO 環境保健クライテリア 131 フタル酸ジエチルヘキシル」環境庁環境保健部保健調査室 平成5年3月(原文は1992年, 世界保健機関より刊行。)
- 2) 環境庁”外因性内分泌かく乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン戦略計画 SPEED'98—” 1998.
- 3) 厚生省”内分泌かく乱化学物質の健康影響に関する検討会中間報告書” 1998.
- 4) 可塑剤工業会”可塑剤インフォメーション No.12” 1999, p.15
- 5) Giust,J.A., Seipelt,T., Anderson,B.K., Deis,D.A., Hinders,J.D., Determination of bis (2-ethylhexyl) phthalate in cow's milk and infant formula by high-performance liquid chromatography. *J.Agric. Food Chem.*, **38**, 415-418 (1990).
- 6) Nakamura,Y., Oohata,T., Tsujii,H., Ito,Y., Tatsuno,T., Tomita,I., Application of the simultaneous analytical method for plasticizers as food contaminants to the film-packed foods and the plasticizer levels in the commercial foods. *Nippon Hosho Gakkaishi*, **2**, 230-238 (1993).
- 7) Page,B.D., Lacroix,G.M., The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985-1989: a survey. *Food Addit. Contam.*, **12**, 129-151 (1995).
- 8) 日本薬学会編”衛生試験法・注解 1990 付.追補(1995)” 東京, 金原出版, 1995, p.1566-1572,
- 9) Petersen,J.H., Survey of di-(2-ethylhexyl) phthalate plasticizer contamination of retail Danish milks. *Food Addit. Contam.*, **8**, 701-706 (1991).
- 10) Castle,L., Gilbert,J., Eklund,T. Migration of plasticizer from poly(vinyl chloride) milk tubing. *Food Addit. Contam.*, **7**, 591-596 (1990).
- 11) Sharman,M., Read,W.A., Castle,L., Gilbert,J., Levels of di-(2-ethylhexyl) phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food Addit. Contam.*, **11**, 375-385 (1994).
- 12) MAFF UK, Phthalates in paper and board packaging. *Food surveillance information*

sheet 60 (1995).

13) MAFF UK, Phthalates in food. Food surveillance information sheet 82 (1996).

14) MAFF UK, Phthalates in infant formulae. Food surveillance information sheet 83 (1996).

15) Lau, O., Wong, S., Determination of plasticisers in food by gas chromatography - mass spectrometry with ion-trap mass detection. J. Chromatogr. A., **737**, 338-342 (1996).

16) EU, dg24, Opinion on phthalate migration from soft PCV toys and child-care articles, 1998

17) Danish Environmental Protection Agency, Toxicological evaluation and limit values for DEHP and phthalates, other than DEHP, 1996

18) 河村葉子, 互井千恵子, 前原玉枝, 山田隆” ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン製品中の残存添加剤”, 食衛誌. **40**, 274-284 (1999).

19) The Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction (CERHR), Phthalates Draft Data Summaries and Integrations, CERHR news, 1999

## H. 研究発表

### 1. 論文発表

(1) 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」食衛誌. 投稿

中

### 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(1999.5, 東京)

(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(1999.10, 長野)

(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(2000.5, 東京)

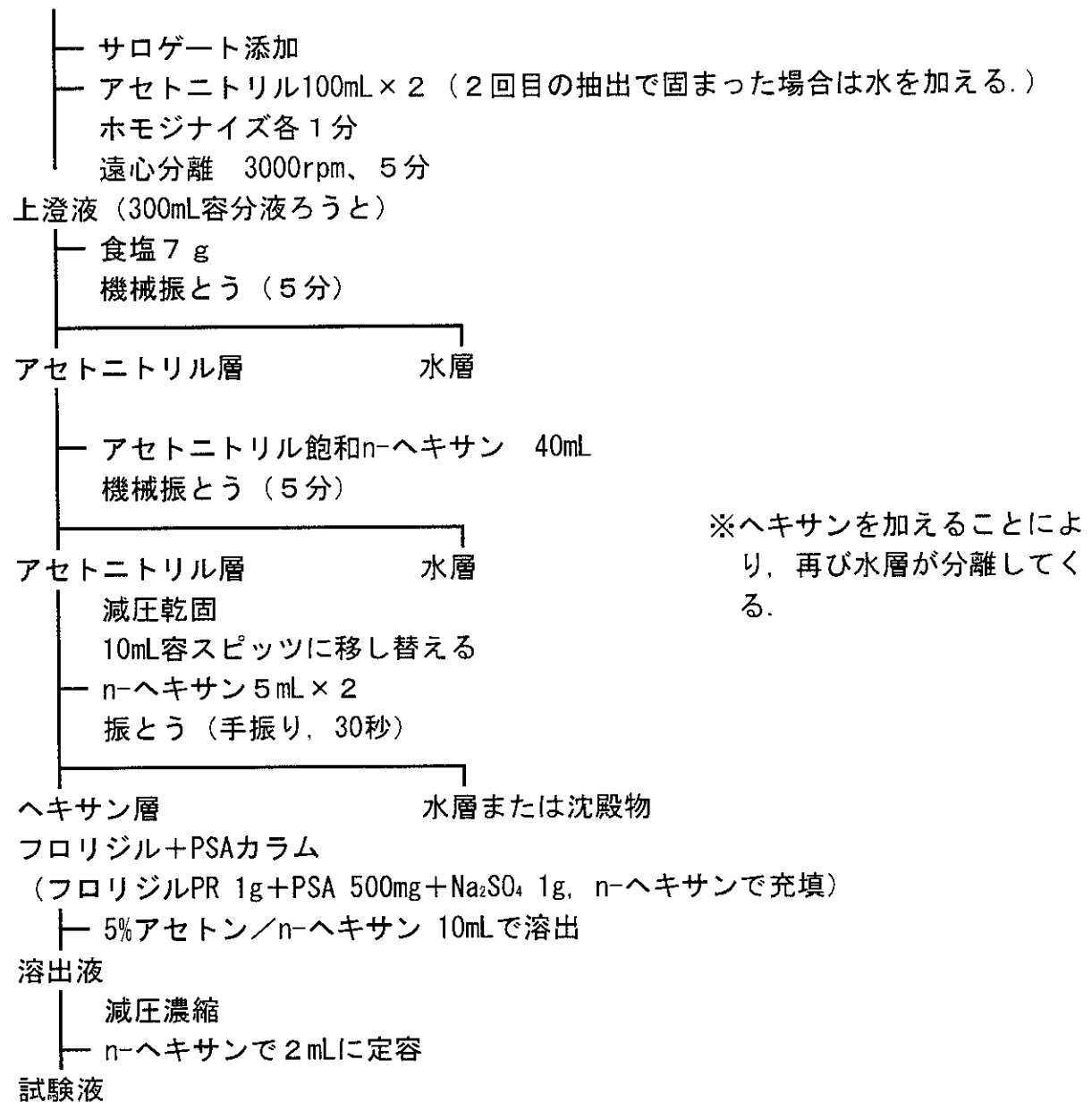
Scheme 1 食品混合物中のフタル酸エステル類試験法

添加濃度：DBP, DEHP 80ng/g DiOP, DiNP 160ng/g その他 10ng/g

アセトニトリル溶液 1 mLとして添加

サロゲート濃度：d-体 各40ng/g, ヘキサン溶液 1 mLとして添加

試料 (ホモジネート) 50g



水50mLを同様に操作して空試験を行い、操作ブランク値を求める。

PSA+フロリジルカラム：アセトン10mL, 次いでヘキサン10mLで予備洗浄する。

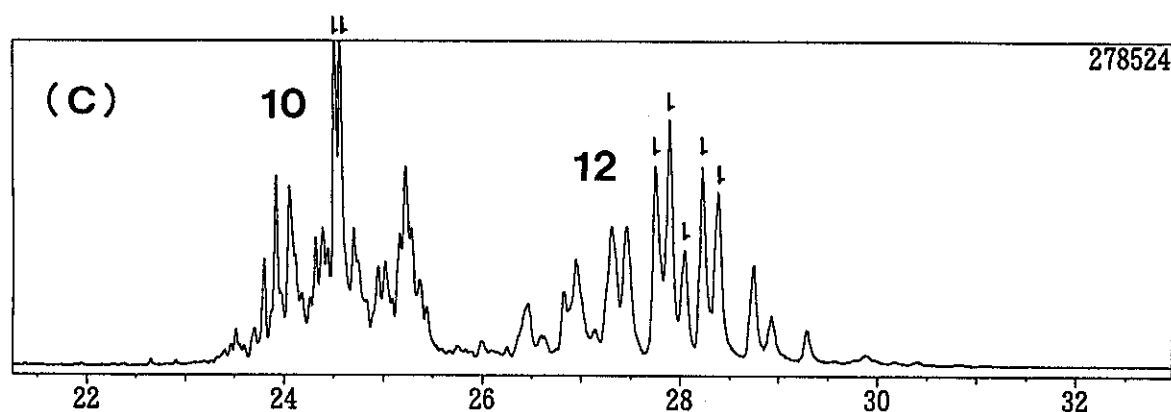
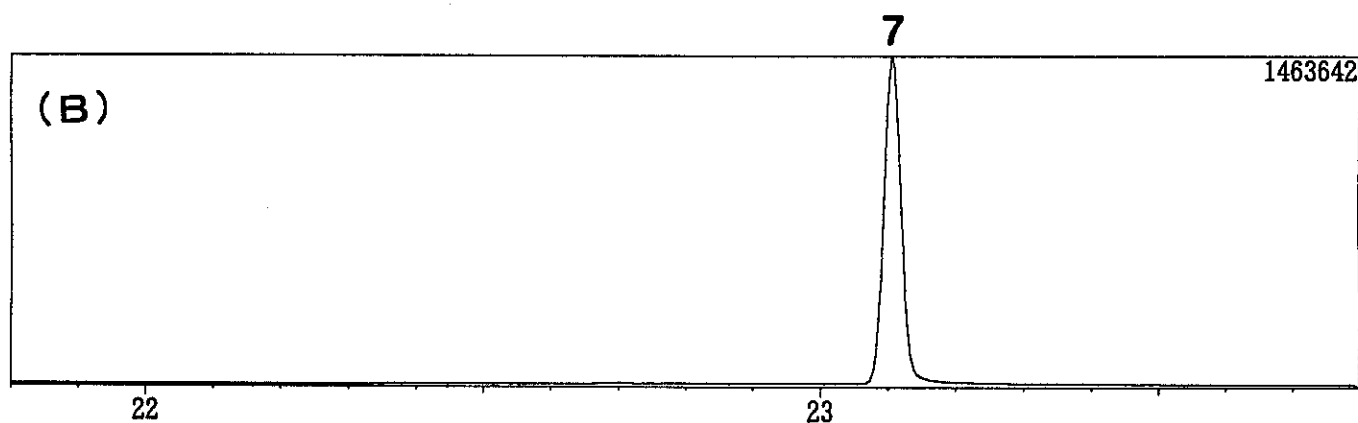
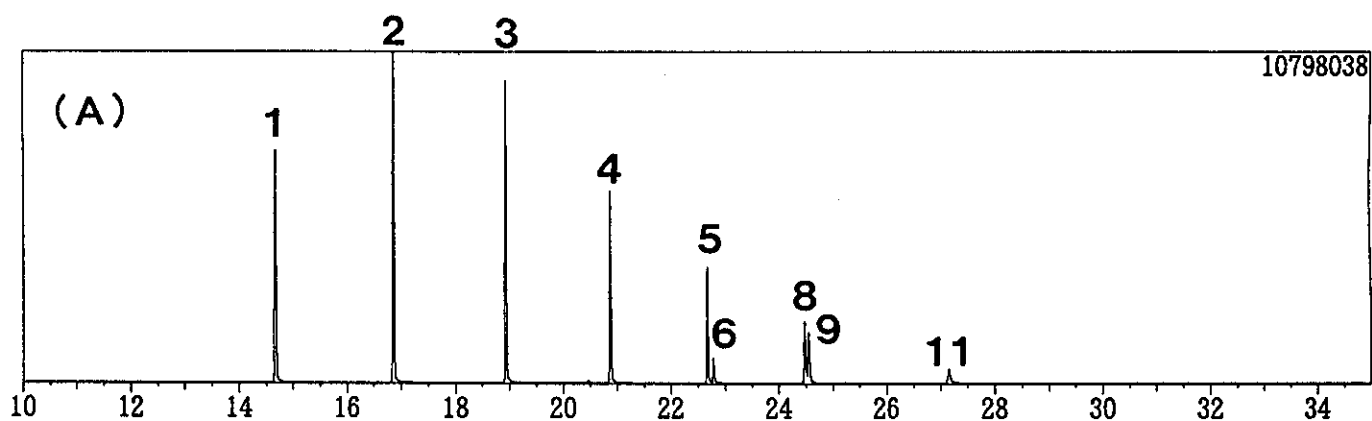
Table 1. 調査対象とした11種のフタル酸エステル類及び1種のアジピン酸エステル

No.	化合物名	略称	定量イオン (m/e)	確認イオン (m/e)	サロゲート	相対保持 時間 (RRT)*1
1	フタル酸ジエチル	DEP	149	177	DEP-d4	0.644
2	フタル酸ジ-n-プロピル	DPrP	149	191, 209	DPrP-d4	0.740
3	フタル酸ジ-n-ブチル	DBP	149	104, 150	DBP-d4	0.831
4	フタル酸ジ-n-ペンチル	DPeP	149	237	DPeP-d4	0.916
5	フタル酸ジ-n-ヘキシル	DHexP	149	251	DHexP-d4	0.995
6	フタル酸-n-ブチルベンジル	BBP	149	206	BBP-d4	1.000
7	アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	DEHA	129	147	DEHA-d8	1.014
8	フタル酸ジシクロヘキシル	DcHP	149	167	DcHP-d4	1.074
9	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	DEHP	149	167, 279	DEHP-d4	1.078
10	フタル酸ジイソオクチル	DiOP	149	279	DOP-d4	1.099
11	フタル酸ジ-n-オクチル	DOP	149	279	DOP-d4	1.191
12	フタル酸ジイソノニル	DiNP	293	149	DNP-d4	1.261

\*1 BBPの保持時間を1として表した相対保持時間。BBPの保持時間は22.775分。

DiOP及びDiNPの相対保持時間は、最も高いピークのもの。

フタル酸エステル類のサロゲートの定量イオンは153。DEHA-d8の定量イオンは137。



R e t e n t i o n   t i m e   ( m i n )

Fig. 1 11種フタル酸エステル及びDEHAのクロマトグラム例

(A)  $m/e=149$ ; 各フタル酸エステルの注入量は 5ng. (B)  $m/e=129$ ; DEHAの注入量は 5ng.  
 (C)  $m/e=149$ ; DiOP 及び DiNPの注入量は各  $4\mu\text{g}$ . 矢印は定量に用いたピークを示す.  
 図中の番号はTable 1 の番号に対応. 各枠右上の数字はフルスケールの相対強度を示す.

Table 2. 空試験におけるd-体の添加回収率(%)添加量はすべて40ng/g

No.	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
1	6.7	22.1	37.7	48.2	55.5	52.9	31.1	56.1	41.8	38.8	26.1
2	50.7	49.2	57.5	71.6	70.3	66.9	41.6	71.0	51.4	46.1	31.0
3	30.2	28.5	47.2	62.6	62.7	57.6	37.5	63.3	45.8	41.3	28.0
4	57.6	57.7	75.5	85.1	81.0	94.8	45.0	87.5	58.5	56.0	37.2
4試行の平均	36.3	39.4	54.5	66.9	67.4	68.1	38.8	69.5	49.4	45.6	30.6
同上 SD	22.9	16.8	16.2	15.5	10.9	18.8	6.0	13.5	7.2	7.6	4.9

Table 3. 空試験におけるフタル酸エステル類の添加回収率(%) (サロゲートの回収率で補正)

Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DINP
添加量(ng/g)	2	2	16	2	2	2	2	2	16	32	2	32
試行1	100.7	93.4	88.5	97.2	95.1	91.3	96.0	88.0	56.3	123.2	83.2	141.3
試行2	99.3	95.7	92.3	98.9	95.3	95.1	97.6	90.4	76.8	117.6	87.5	144.3
平均	100.0	94.6	90.4	98.0	95.2	93.2	96.8	89.2	66.6	120.4	85.4	142.8

Table 4. 各種試料からのd-体の添加回収率(%)添加量はすべて40ng/g

Sample名	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
模擬朝食	89.3	89.2	89.2	88.5	81.0	101.4	52.3	87.7	55.0	54.8	43.6
市販弁当	83.5	86.5	87.2	84.3	72.1	88.6	31.3	82.0	41.3	37.4	23.3
模擬夕食	86.2	88.9	89.4	87.9	80.3	94.7	48.8	87.8	56.8	56.7	45.4
4試行の平均値。市販弁当の添加量は他の試料の2倍。											

Table 5. 各種試料からのフタル酸エステルの添加回収率(%) (サロゲートの回収率で補正)

Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DINP
添加量(ng/g)	10	10	80	10	10	10	10	10	80	160	10	160
模擬朝食	93.5	93.9	89.5	93.3	96.4	98.8	79.1	91.0	81.6	117.5	62.5	119.7
市販弁当	100.5	100.2	88.4	97.9	98.6	-	-	97.7	88.4	113.7	87.6	132.2
模擬夕食	93.2	92.8	84.8	93.6	93.7	-	-	83.5	-	100.4	95.7	95.6
3試行の平均値。市販弁当の添加量は他の試料の2倍。												

- : 試料に高濃度に含まれていたため回収率が求められなかった。

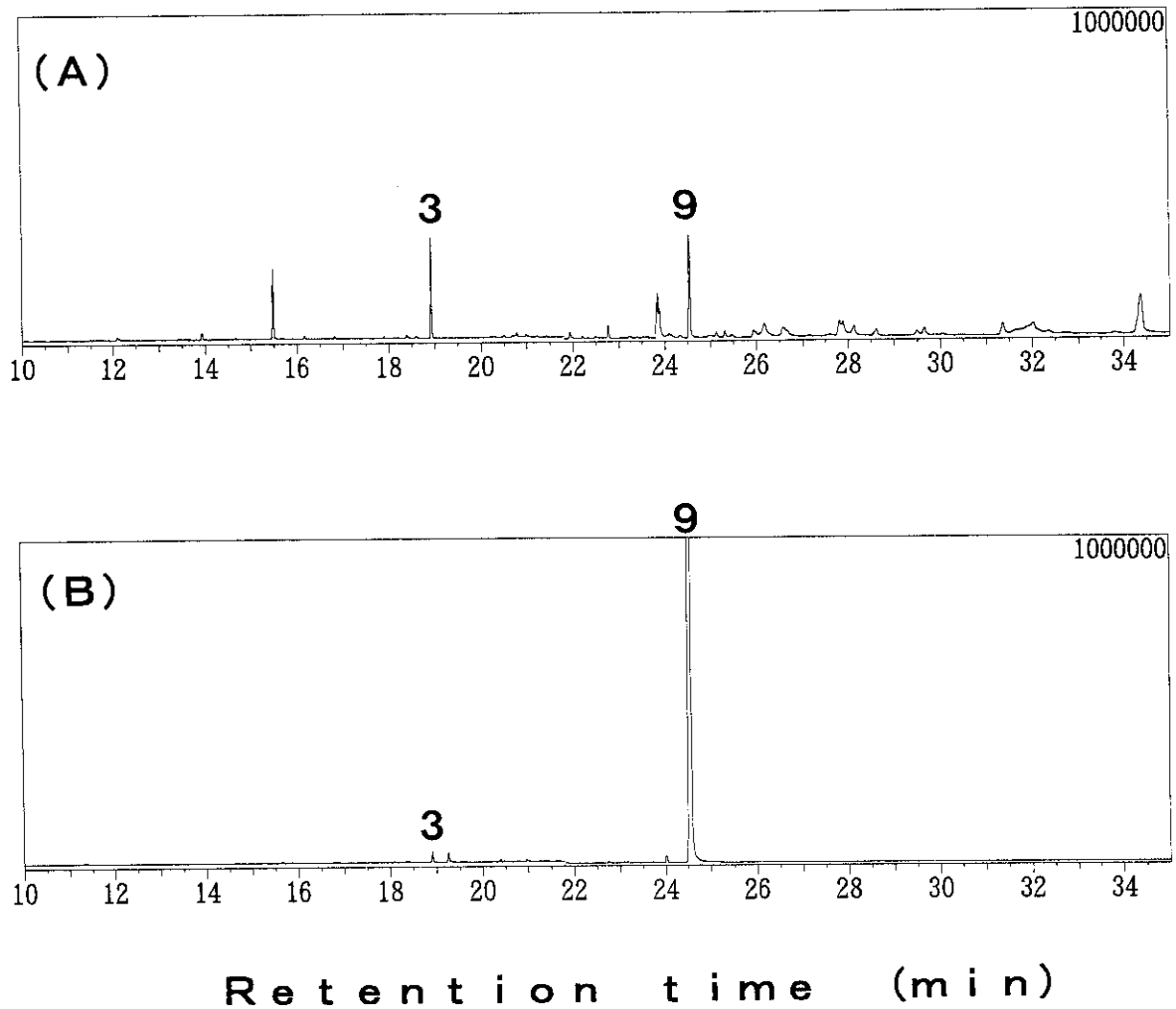


Fig. 2 病院給食の試験溶液のクロマトグラム例

(A) X病院10月13日朝食；検出器電圧1.30kV. (B) X病院10月15日夕食；検出器電圧1.00kV（高濃度のDEHPを検出した例）。図中の番号はTable 1の番号に対応。各枠右上の数字はフルスケールの相対強度を示す。

Table 6. クロスチェックにおける操作プログラムのd-体回収率(各機関とも3試行の平均値, 単位%)

No. Sample名	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
1 機関A	56.6	62.4	63.4	63.5	58.7	57.7	31.4	58.3	35.0	34.1	22.3		
2 機関B	52.5	56.0	69.0	77.9	76.0	81.4	45.6	77.7	50.8	54.6	39.7		
3 機関C	64.6	68.9	71.0	68.8	60.4	81.5	29.3	72.0	35.0	33.2	17.5		
3機関の平均	57.9	62.4	67.8	70.1	65.1	73.5	35.5	69.3	40.3	40.7	26.5		
SD(%)	6.2	6.5	3.9	7.3	9.5	13.7	8.8	9.9	9.2	12.1	11.7		
CV(%)	10.6	10.4	5.8	10.4	14.7	18.7	24.9	14.3	22.7	29.8	44.1		

Table 7. クロスチェックにおける無添加試料のd-体回収率(各機関とも3試行の平均値, 単位%)

No. Sample名	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
1 機関A	86.2	90.6	94.0	103.4	92.9	103.7	61.7	105.1	79.4	69.4	63.6		
2 機関B	92.0	93.3	93.6	84.9	74.1	90.2	39.9	80.4	47.4	52.1	33.0		
3 機関C	76.0	71.8	68.5	65.1	53.5	82.6	30.1	67.4	29.6	31.1	22.9		
3機関の平均	84.7	85.2	85.4	84.5	73.5	92.1	43.9	84.3	52.1	50.9	39.8		
SD(%)	8.1	11.7	14.6	19.2	19.7	10.7	16.2	19.2	25.2	19.2	21.2		
CV(%)	9.5	13.8	17.2	22.7	26.8	11.6	36.8	22.8	48.4	37.6	53.2		

Table 8. クロスチェックにおける添加試料のd-体回収率(各機関とも3試行の平均値, 単位%)

No. Sample名	DEP-d4	DPrP-d4	DBP-d4	DBP-d4	DPeP-d4	DHexP-d4	BBP-d4	BBP-d4	DEHA-d8	DcHP-d4	DEHP-d4	DOP-d4	DNP-d4
1 機関A	79.7	84.5	87.9	97.2	88.4	98.5	59.2	102.0	74.9	67.6	61.5		
2 機関B	105.0	106.0	102.6	95.5	86.0	105.8	53.4	95.6	52.2	59.7	35.7		
3 機関C	56.2	49.2	43.7	39.1	32.7	59.9	16.6	41.3	20.3	21.0	14.1		
3機関の平均	80.3	79.9	78.0	77.3	69.0	88.1	43.1	79.6	49.2	49.4	37.1		
SD(%)	24.4	28.7	30.7	33.0	31.4	24.7	23.1	33.4	27.4	24.9	23.7		
CV(%)	30.4	35.9	39.3	42.8	45.6	28.0	53.6	41.9	55.8	50.4	64.0		

Table 9. クロスチェックにおける操作ブランクからのPhE検出量(各機関とも3試行の平均値, 単位試料中ng/g相当)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
1	機関A	0.4	0.0	15.3	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	3.9	0.0	0.0	0.0
2	機関B	0.1	0.1	3.5	0.1	0.0	0.0	0.1	0.3	3.4	0.0	0.0	0.0
3	機関C	0.1	0.0	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0
	3機関の平均	0.2	0.0	7.4	0.0	0.0	0.4	0.0	0.1	3.3	0.0	0.0	0.0

Table 10. クロスチェックにおける操作ブランク値の標準偏差(各機関とも3試行より求めた, 単位ng/g)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
1	機関A	0.2	0.0	4.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0
2	機関B	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0
3	機関C	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	0.0
	3機関の平均	0.1	0.0	1.8	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0

Table 11. クロスチェックにおける検出下限値(単位ng/g)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
1	機関A	0.5	0.0	12.9	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.0
	LOD2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	4	4	4
	LOD3	0.5	0.1	12.9	0.1	0.1	0.7	0.1	0.1	1.5	4	4	4
2	機関B	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0
	LOD2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.8	0.5	0.5	0.5	5	5	6
	LOD3	0.3	0.3	3.0	0.3	0.3	0.8	0.5	0.5	2.1	5	5	6
3	機関C	0.1	0.0	0.4	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	6.6	0.0	0.1	0.0
	LOD2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	10	10	10
	LOD3	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	6.6	10	10	10

試料中濃度に換算した値 (ng/g)。

LOD1は操作ブランク値の標準偏差の3倍。

LOD2はGC/MSの機械的な検出下限値(S/N=3)

LOD3はLOD1及びLOD2の大きい方。測定値の算出に使用したLODはLOD3である。

Table 12. クロスチェックにおける試料への添加回収率(各機関とも3試行の平均値, 単位%)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
	添加量(ng/g)	10	10	80	10	10	10	100	10	5000	160	10	160
1	機関A	104.0	101.3	99.3	94.4	96.4	113.2	81.2	96.1	98.3	106.6	93.2	135.2
2	機関B	100.8	99.7	99.3	95.6	99.2	104.0	80.1	93.9	94.4	76.4	93.1	122.4
3	機関C	95.9	94.4	92.5	95.7	95.6	80.2	71.7	87.9	80.0	114.8	89.0	125.6
	3機関の平均	100.2	98.5	97.0	95.2	97.0	99.1	77.7	92.7	90.9	99.3	91.7	127.7
	SD(%)	4.1	3.6	3.9	0.8	1.9	17.0	5.2	4.2	9.6	20.3	2.4	6.7
	CV(%)	4.1	3.7	4.0	0.8	1.9	17.2	6.7	4.6	10.6	20.4	2.6	5.2

Table 13. クロスチェックにおける同一試料からのPHE検出量(各機関とも3試行の平均値, 単位ng/g)

No.	Sample名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
1	機関A	ND	ND	ND	ND	ND	6.8	62.0	ND	5815.9	ND	1.5	ND
2	機関B	0.3	ND	4.6	ND	ND	6.1	59.8	0.1	5831.3	0.7	0.6	16.3
3	機関C	ND	ND	ND	ND	ND	5.7	51.6	ND	6324.9	ND	1.4	ND
	3機関の平均						6.2	57.8		5990.7		1.2	
	SD(%)						0.5	5.5		289.6		0.5	
	CV(%)						8.5	9.5		4.8		38.9	

Table 14. 市販弁当の内容及び容器包装

NO.	購入日	容器・包装		ふた	外装	調味料容器	小分け容器	バランスシート*	内容		調味料
		本体	包装						重量(g)	主食	
1	8/18	合成樹脂製 (黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん1	フィルムカット P4	1	なし	414.4	白飯、黒ゴマ、小梅	副食 魚すり身フライ、魚切り身、卵焼き、かまぼこ、鶏肉、こまめそかけ、煮物(高野豆腐、人参、しいたけ、さざみ昆布)、はるさめの梅肉あえ、コールスロースアラダ、レモンスライス、えんどう卵とし、ひじきと人参の煮物 ソース
2	8/19	ポリプロピレン(黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん1	なし	1	透明1	382.2	白飯、黒ゴマ、小梅	副食 ハンバーグ、鶏唐揚げ、卵焼き、ちくわ天ぶら、スライスハム、焼きそば、コーンサラダ、漬け物(大根、きゅうり)
3	8/25	合成樹脂製 (黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリ袋1	フィルムカット P2	1	なし	376.4	白飯、黒ゴマ、小梅	副食 海老天ぶら、鶏肉照り焼き、ミートボール、しゅうまい、卵焼き、人参ときざみ昆布の煮物、肉じゃが(人参、糸こんにゃく)、福神漬
4	8/26	ポリスチレン(赤色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん1	フィルムカット P2	3	なし	402.9	白飯、黒ゴマ	副食 魚切り身、ミートボール、チーズの肉巻きフライ、野菜かきあげ、ちくわ天ぶら、かまぼこ、卵焼き、煮物そぼろあんかけ(かんもどき、ふき、人参、こんにゃく)、ひじき煮、福神漬
5	8/27	合成樹脂製 (黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん1	フィルムカット P2	なし	なし	342.2	白飯、黒ゴマ、小梅	副食 紅鯉切り身、野菜かきあげ、卵焼き、昆布と人参の煮物、コールスロースアラダ、かぼちゃあんかけ、福神漬
6	8/31	ポリスチレン(白色、内面のみ黒色)	ポリスチレン(透明)	ラップ	ポリびん2	フィルムカット P1, 三角形のポリ容器 器1	2	透明1	482.7	白飯、黒ゴマ、小梅	副食 魚フライタルタルソース、コロケ、スパゲティ、チヤップあえ、焼きうどん、バセリ、ポテトサラダ(人参、コーン)、カニカマポコと卵の天ぶら、魚切り身、しゅうまい、切り干し大根煮(油揚げ)、漬け物(大根)
7	9/10	発泡スチロールの外枠と合成樹脂製内容器	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん1	フィルムカット P2	2	なし	415.7	白飯、黒ゴマ、小梅	副食 紅鯉切り身、卵焼き、いか天ぶら、ミートボール、さざみ昆布と油揚げの煮物、煮物(しいたけ、こんにゃく、人参、ふき、たけのこ)、ひじきとこんにゃくの煮物、福神漬
8	9/13	ポリスチレン(黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん1	なし	2	なし	365.3	白飯、黒ゴマ、小梅	副食 鯉切り身、ちくわ天ぶら、コロケ、卵焼き、ウインナー、焼きそば(豚肉)、紅しょうが、きんぴらごぼう(人参)
9	9/14	合成樹脂製 (外赤色、内黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん1	ポリ容器	1	なし	416.0	白飯、黒ゴマ	副食 魚切り身、卵焼き、鶏からあげ、魚フライ、かぼちゃ天ぶら、ミートボール、ちくわの煮物、里芋煮物、昆布佃煮(ごま)
10	9/24	合成樹脂製 (黒色)	合成樹脂製 (透明)	ラップ	ポリびん2	フィルムカット P1, 三角形のポリ容器 器1	2	なし	400.6	白飯、黒ゴマ、小梅	副食 魚切り身、あじ天ぶら、コロケ、スパゲティ、チヤップ和え、ポテトサラダ(コーン)、揚げしゅうまい、切り干し大根煮(人参)、カニカマポコ入り卵焼き、焼きそば、漬け物(大根)

\* 食材に載せてあるソース類が他の食材に移らないようにするたためかぶせるもの

Table 15. 定食の内容及び容器

NO.	購入日	米飯		汁物		漬け物		副食1		副食2		副食3		調味料	
		重量(g)	容器	内容	容器	内容	容器	内容	容器	内容	容器	内容	容器	内容	容器
1	9/17	606.0	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	椀(合成樹脂製)	みそ汁(うずまき、わがめ、ねぎ)	皿(メラミン樹脂)	たくあん	皿(陶器)	魚フライタルソース、スパゲティ、ミネソラ、きゅうり、トマト	小鉢(陶器)	酢豚(豚肉、人参、たまねぎ)			
2	9/17	566.6	椀(合成樹脂製)	白飯	椀(合成樹脂製)	みそ汁(うずまき、わがめ、ねぎ)	皿(陶器)		皿(陶器)	魚フライ、トンカツ、スパゲティ、ケチャップ和え、キャベツ、パセリ、からし					
3	9/29	645.0	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	ふた付き椀 (合成樹脂製)	赤出し(ねぎ、わがめ)	皿(陶器)	かぶ(根菜)	皿(陶器)	鶏照り焼き(白ねぎ、青ねぎ)、海老団子の唐揚げ、ポテトサラダ(きゅうり、キャベツ)、レタス、人参、フレンチドレッシング					
4	9/30	645.1	弁当箱(合成樹脂製)	白飯	椀(合成樹脂製)	みそ汁(わがめ、豆腐)	弁当箱(合成樹脂製)	大根、きゅうり	弁当箱(合成樹脂製)	鶏唐揚げ、レモン、キャベツ、パセリ、レタス、ミニトマト、ドレッシング	弁当箱(合成樹脂製)	はんぺん、糸こんにゃく	弁当箱(合成樹脂製)	わかめサラダ、唐辛子	
5	9/30	583.3	皿(陶器)	白飯	カップ(陶器)	みそ汁(油揚げ、ねぎ、うずまき)	皿(陶器)		皿(陶器)	ハンバーグ(トミダラスソース)、海老のセクレームコロックス(ケチャップソース)、キャベツ、トマト、レタス、パセリ、きゅうり、フレンチドレッシング					
6	10/5	565.4	弁当箱(合成樹脂製)	白飯、黒ごま	椀(合成樹脂製)	みそ汁(わがめ、油揚げ、ねぎ)	弁当箱(合成樹脂製)	きゅうり、は漬け、大根、たら、きゅうり	弁当箱(合成樹脂製)	ほたてフライ(タルタルソース)、キャベツ、きゅうり、トマト	弁当箱(合成樹脂製)	焼肉(牛肉、たまねぎ、ピーマン)	弁当箱(合成樹脂製)	きんぴら(れんこん、こんにゃく、ひじき煮(人参))	
7	10/5	539.2	椀(陶器)	白飯	ふた付き椀 (合成樹脂製)	赤出し(ねぎ、わがめ、巻き麩)	皿(陶器)	水菜	ふた付き皿 (合成樹脂製)	うなぎかば焼き、大葉、はじかみ菜、粉さんしょう	ふた付き椀 (陶器)	炊き合わせ(しいたけ、なめこ、きぬさや、ごぼう、たけ、信田巻)	ふた付き椀 (陶器)	茶碗蒸し(しいたけ、なめこ、きぬさや、鶏肉、三つ葉)	
8	10/14	486.5	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	椀(合成樹脂製)	みそ汁(わがめ、豆腐)	皿(合成樹脂)	たくあん	皿(メラミン)	はまち照り焼き(タレ)、かぼちゃ、天ぷら、スパゲティ、ミネソラ、サニーレタス、キャベツ	小鉢(メラミン)	刺身(こんにゃく、サニーレタス)			
9	10/14	615.5	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	ふた付き椀 (合成樹脂製)	かき玉汁(卵、レモン、かいわれ)	皿(陶器)	たくあん	皿(陶器)	煮付け(かれい、豆腐)	小鉢(陶器)	筑前煮(れんこん、こんにゃく、人参、しいたけ、ごぼう)	小鉢(陶器)	南蛮漬(かんぱち、鯛、たまねぎ、人参)	
10	11/10	671.1	ふた付き椀 (合成樹脂製)	白飯	ふた付き椀 (メラミン)	みそ汁(油揚げ、わがめ)	皿(陶器)	きゅうり、大根	皿(磁器)	焼肉(牛肉、たまねぎ)、ポテトサラダ(グリーンピース、人参、キャベツ、紫キャベツ、人参、きゅうり、レタス、クレソン、トマト)					皿(メラミン)、たれ

Table 16. 弁当及び定食実態調査期間中の操作ブランク及び検出下限値(ng/g)(機関C)

対象試料名	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP	
弁当	blank	0.4	0.0	7.6	0.0	0.0	0.1	0.5	0.0	5.3	0.0	0.2	0.0
	LOD1	0.3	0.0	14.7	0.1	0.1	0.3	2.6	0.0	13.0	0.0	0.8	0.0
	LOD2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.4	0.4	20	0.4	40
	LOD3	0.3	0.2	14.7	0.2	0.2	0.3	2.6	0.4	13.0	20	0.8	40
定食	blank	0.2	0.0	3.8	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	2.7	0.0	0.1	0.0
	LOD1	0.2	0.0	7.4	0.0	0.0	0.1	1.3	0.0	6.5	0.0	0.4	0.0
	LOD2	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	10	0.2	20
	LOD3	0.2	0.1	7.4	0.1	0.1	0.2	1.3	0.2	6.5	10	0.4	20

16試行の平均値。試料中濃度に換算した値(ng/g)。

LOD1は操作ブランク値の標準偏差の3倍。

LOD2はGC/MSの機械的な検出下限値(S/N=3)

LOD3はLOD1及びLOD2の大きい方。測定値の算出に使用したLODはLOD3である。

有効数字は、LOD1は小数点以下1桁までとした。LOD2は各化合物で異なる。

Table 17. 市販弁当中のフタル酸エステル類(ng/g)

	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
弁当1	0.4	ND	ND	ND	ND	4.6	13	ND	3450	ND	ND	ND
弁当2	0.3	ND	64	ND	ND	277.2	1494	ND	2990	ND	3.6	83
弁当3	ND	ND	ND	ND	ND	12.0	72	ND	2550	ND	1.5	ND
弁当4	0.6	ND	16	ND	ND	2.3	18	ND	3150	ND	0.9	21
弁当5	0.8	ND	ND	ND	ND	2.1	833	ND	8930	ND	ND	ND
弁当6	0.3	ND	45	ND	ND	34.1	1192	ND	8920	ND	0.9	92
弁当7	0.3	ND	ND	ND	ND	8.1	546	ND	1950	ND	3.1	598
弁当8	1.6	ND	21	ND	ND	4.6	993	ND	7550	ND	ND	ND
弁当9	ND	ND	43	ND	ND	3.3	50	ND	3900	ND	ND	ND
弁当10	ND	ND	25	ND	ND	17.9	190	ND	803	ND	ND	ND
検出量平均値*	-	-	-	-	-	36.6	540	-	4420	-	-	-

製造日時より24時間以内に試料液を調製した。

試料と同量の水を加え、50gサンプリングした。

DEHP検出量の有効数字は3桁とした。4桁目は四捨五入してある。

\* すべての検体で検出された化合物のみ、検出量平均値を示した。

Table 18. 定食中のフタル酸エステル類(ng/g)

	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP	DiNP
定食1	ND	ND	15	ND	ND	0.7	ND	ND	34	ND	ND	ND
定食2	0.2	ND	19	ND	ND	11.3	ND	ND	12	ND	ND	ND
定食3	ND	ND	ND	ND	ND	2.8	2.6	ND	43	ND	1.1	ND
定食4	0.2	ND	ND	ND	ND	1.1	ND	1.2	34	ND	0.6	87
定食5	0.2	ND	17	ND	ND	41.3	29.1	ND	304	ND	2.0	ND
定食6	ND	ND	ND	ND	ND	1.5	ND	ND	32	ND	0.5	ND
定食7	0.3	ND	ND	ND	ND	0.7	ND	ND	41	ND	ND	ND
定食8	ND	ND	8	ND	ND	0.3	3.9	ND	95	ND	1.5	ND
定食9	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	13	ND	ND	ND
定食10	ND	ND	ND	ND	ND	2.5	2.8	ND	77	ND	0.4	ND
検出量平均値*	-	-	-	-	-	6.2	-	-	68	-	-	-

購入日時より24時間以内に試料液を調製した。

試料の20%の水を加え、60gサンプリングした。

\* すべての検体で検出された化合物のみ、検出量平均値を示した。



Table 20. 定食1食からのフタル酸エステル類摂取量(μg)及び体重50kgのヒトのTDIとの比(%)

摂取量 μg	重量(g)										
	DEP	DPrP	DBP	DPeP	DHexP	BBP	DEHA	DcHP	DEHP	DiOP	DOP
TDI*(μg/50kg体重/日)	10000	5000	10000	15000	5000	10000	15000	5000	1850	18500	7500
定食1	0.024	0.012	9.20	0.012	0.012	0.40	0.16	0.024	20.3	0.048	2.42
定食2	0.094	0.011	10.50	0.011	0.011	6.40	0.15	0.023	6.9	0.045	2.27
定食3	0.026	0.013	0.95	0.013	0.013	1.82	1.68	0.026	27.4	0.740	2.58
定食4	0.123	0.013	0.95	0.013	0.013	0.70	0.17	0.787	21.9	0.404	56.30
定食5	0.131	0.012	10.04	0.012	0.012	24.12	16.96	0.023	177.1	1.147	2.33
定食6	0.023	0.011	0.84	0.011	0.011	0.83	0.15	0.023	18.1	0.282	2.26
定食7	0.182	0.011	0.80	0.011	0.011	0.36	0.14	0.022	22.3	0.043	2.16
定食8	0.019	0.010	3.95	0.010	0.010	0.15	1.91	0.019	46.1	0.731	1.95
定食9	0.025	0.012	0.91	0.012	0.012	0.07	0.16	0.025	8.0	0.049	2.46
定食10	0.027	0.013	0.99	0.013	0.013	1.71	1.91	0.027	51.7	0.254	2.68
平均値	0.067	0.012	3.91	0.012	0.012	3.66	2.34	0.100	40.0	0.374	7.74
T	0.00		0.18			0.00	0.00	0.00	1.1	0.00	0.03
D	0.00		0.21			0.06	0.00	0.00	0.4	0.00	0.03
I	0.00		0.02			0.02	0.01	0.00	1.5	0.00	0.03
比	0.00		0.02			0.01	0.00	0.02	1.2	0.00	0.75
%	0.00		0.20			0.24	0.11	0.00	9.6	0.01	0.03
定食5	0.00		0.02			0.01	0.00	0.00	1.0	0.00	0.03
定食6	0.00		0.02			0.00	0.00	0.00	1.2	0.00	0.03
定食7	0.00		0.02			0.00	0.00	0.00	2.5	0.00	0.03
定食8	0.00		0.08			0.00	0.01	0.00	0.4	0.00	0.03
定食9	0.00		0.02			0.00	0.00	0.00	2.8	0.00	0.04
定食10	0.00		0.02			0.02	0.01	0.00	2.2	0.00	0.10
平均値	0.00		0.08			0.04	0.02	0.00	2.2	0.00	0.10

\* TDIの根拠はTable 27に示した。不検出試料はLODの20%含有として計算。

Table 21-1. V病院給食の献立  
(1999年)

月/日	(曜)	朝食	昼食	夕食
10/17	(日)	米飯 味噌汁(はくさい等) 卵入りソテー(きゃべつ等) ごま和え(いんげん) ふりかけ(ひじき)	米飯 赤魚煮魚 二色和え(きのこ) スパゲティーサラダ 牛乳	米飯 味噌汁(ワカメ等) 豚ロース生姜焼 チンゲン舞茸ソテー ひじき大豆旨煮 しその実漬 バナナ
10/18	(月)	米飯 味噌汁(はくさい等) 山菜巾着 生姜和え(キャベツ等) ふりかけ(たまご)	米飯 肉野菜煮 ごま和え(ほうれん草) トマト 牛乳	米飯 味噌汁(豆腐等) 天ぷら(口細かれい、メキシコエビ等) 大根おろし 胡瓜タコ酢物 野沢菜漬 梨
10/19	(火)	米飯 味噌汁(だいこん等) 笹かまぼこ ひじき煮 ふりかけ(たまご)	米飯 鮭味噌漬焼 甘酢生姜 卵豆腐 モヤシソテー 牛乳	米飯 肉汁(里芋) すけそう鱈煮魚 カニサラダ なめこ道楽 パイナップル
10/20	(水)	米飯 味噌汁(はくさい等) ウイナーロール 茹ブロッコリー しめじエノキ煮浸し ふりかけ(みりん)	米飯 豚しゃぶゴマだれかけ 茹キャベツ 小松菜打豆煮浸し 菊ひたし 牛乳	米飯 味噌汁(しじみ) ぶり照焼 大根おろし のっぺい(里芋等) 野沢菜漬 みかん
10/21	(木)	米飯 味噌汁(豆腐等) 納豆 白菜炒め煮 焼のり	米飯 銀だら照焼 昆布佃煮 さつま芋レモン煮 なめこおろし 牛乳	米飯 ニラ玉汁 酢豚 ナムル 胡瓜風味 梨
10/22	(金)	米飯 味噌汁(はくさい等) さんま蒲焼缶 大根おろし 里芋旨煮 味付のり	米飯 肉ジャガ 小松菜ちくわ煮浸し 杏仁豆腐 牛乳	米飯 味噌汁(じゃがいも等) おでん 胡瓜エノキ醤油和え 瓜奈良漬 オレンジ
10/23	(土)	米飯 味噌汁(だいこん等) 昆布豆 白菜煮浸し ふりかけ(のり)	米飯 鶏肉風味漬焼 茹ブロッコリー ポテトインゲン煮 トマト 牛乳	米飯 味噌汁(コマツナ等) ギス煮魚 キャベツソテー たくあん バナナ

料理・食材名の表記方法は、各病院の方式による。  
各試料の重量はTable 24に記載した。

Table 21-2. W病院給食の献立  
(1999年)

月/日	(曜)	朝食	昼食	夕食
12/6	(月)	米飯 ミニ海苔 味噌汁(たまねぎ等) 煮物(かぶ) 牛乳	米飯 炊き合わせ(里芋、だいこん等) 野菜炒め(キャベツ、ピーマン等) サラダ(かぼちゃ等)	米飯 えび玉 筑前煮 フルーツ盛り合わせ(かき、りんご、グレープフルーツ)
12/7	(火)	米飯 梅びしお 味噌汁(豆腐等) おかか和え(モヤシ、ほうれん草等) 牛乳	米飯 煮魚 金平ごぼう みかん	米飯 ハンバーグ 和えもの(はくさい等) 清汁(そうめん等)
12/8	(水)	米飯 ミニ海苔 味噌汁(はくさい等) 炒めなます(だいこん等) 牛乳	米飯 鰯の梅干煮 ポテトサラダ バナナ	米飯 鶏肉甘酢あんかけ 胡麻和え(キャベツ等) きのこ汁
12/9	(木)	米飯 味付け海苔 味噌汁(なす等) ひじきのサラダ 牛乳	かけそば(ほうれんそう等) 煮物(生揚げ、里芋等) パンブキンケーキ	米飯 ムニエル(さけ) 春雨サラダ 柿
12/10	(金)	米飯 ふりかけ 味噌汁(だいこん等) たらこ和え(しめじ等) 牛乳	カレーライス 盛り合わせサラダ(ブロッコリー等) ヨーグルトゼリー	米飯 吹き寄せ焼き(さば等) そぼろあんかけ(かぼちゃ等) 清汁(焼酎等)
12/11	(土)	米飯 ミニ海苔 味噌汁(じゃがいも等) からし和え(はくさい等) 乳酸菌飲料	食パン ジャム マーガリン ホイル焼き(さわら等) マカロニサラダ 牛乳	鮭寿司 湯豆腐 酢の物(きゅうり等) りんご
12/12	(日)	米飯 味付け海苔 味噌汁(たまねぎ等) 大根の煮物 牛乳	米飯 鶏肉南蛮つけ焼 吉野煮(かぶ等) 味噌汁(はくさい等)	米飯 擬製豆腐 野菜炒め(もやし等) 糸昆布の煮物

料理・食材名の表記方法は、各病院の方式による。  
各試料の重量はTable 24に記載した。