

Fig.2 DEHP の検量線

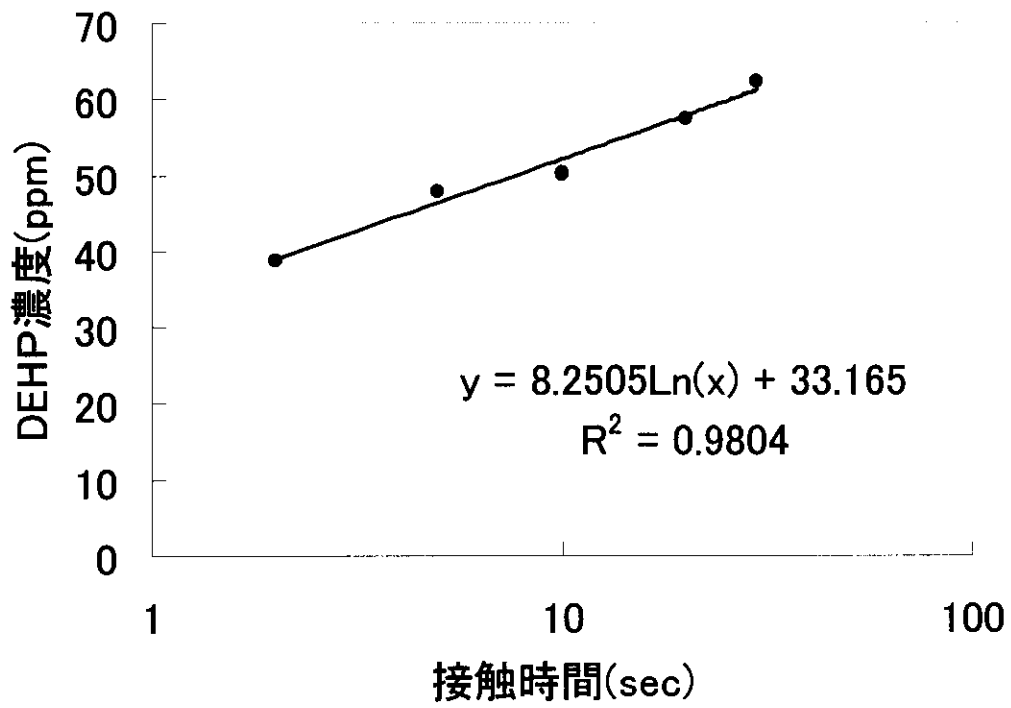


Fig.3 DEHP移行実験

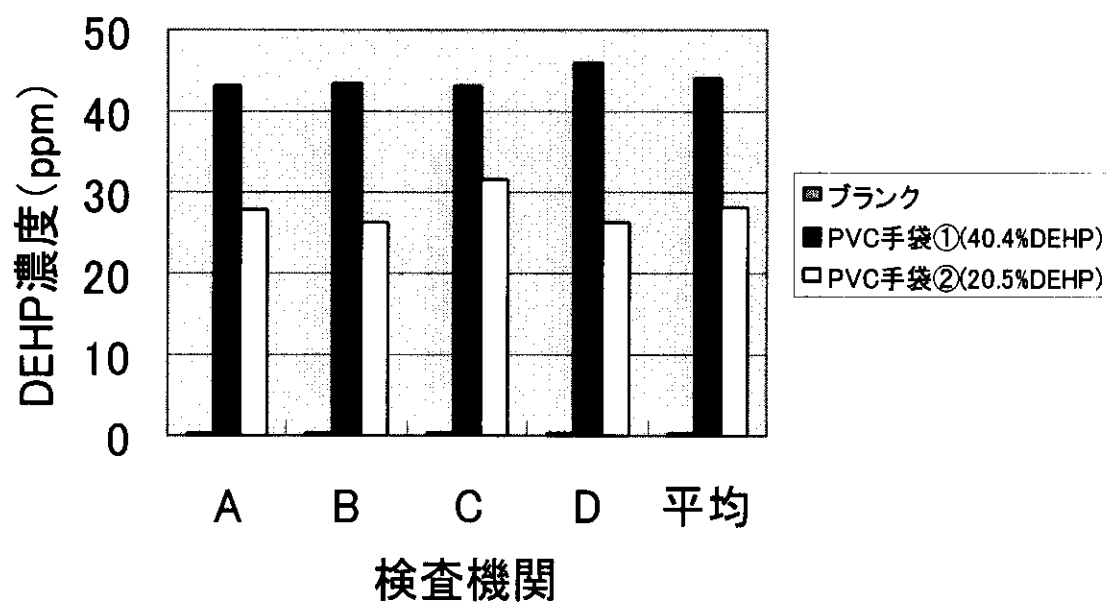


Fig.4 切り干しダイコンへのDEHPの移行量

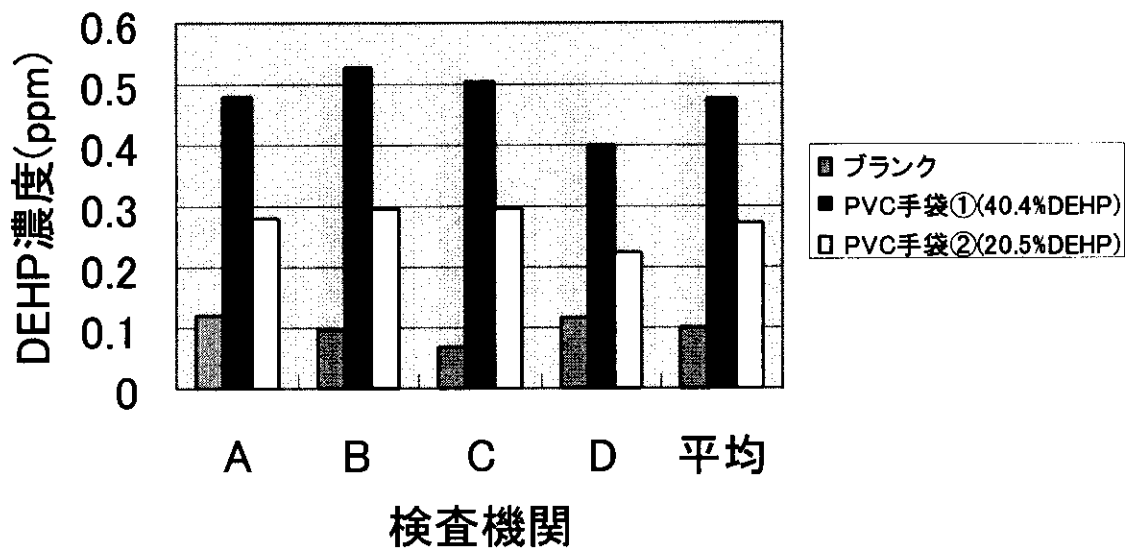


Fig.5 コロツケへのDEHPの移行量

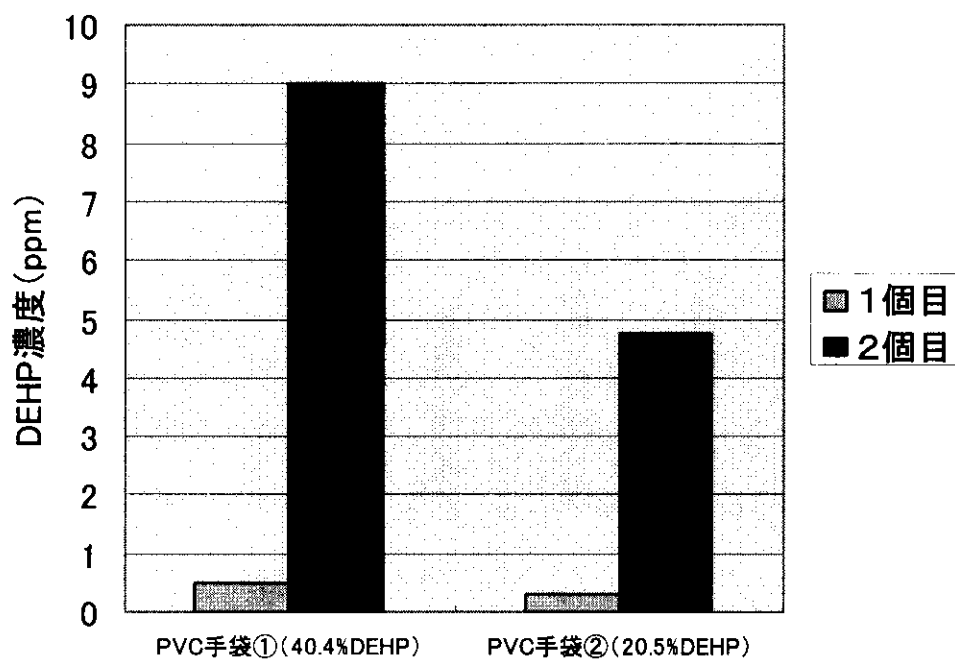


Fig.6 PVC手袋のコロツケ接触回数による影響

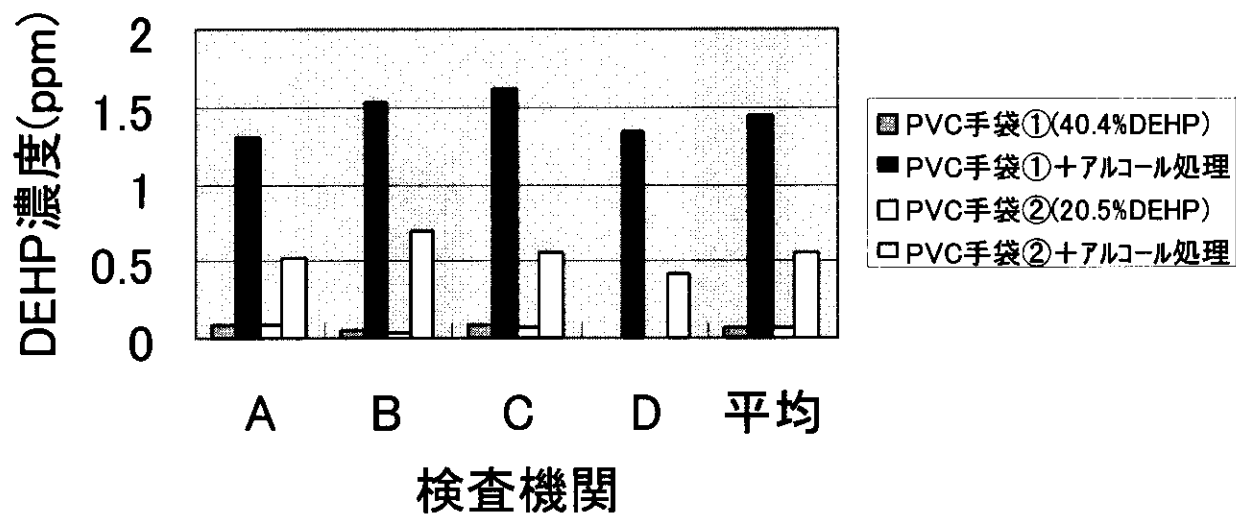


Fig.7 おにぎりへのDEHPの移行量

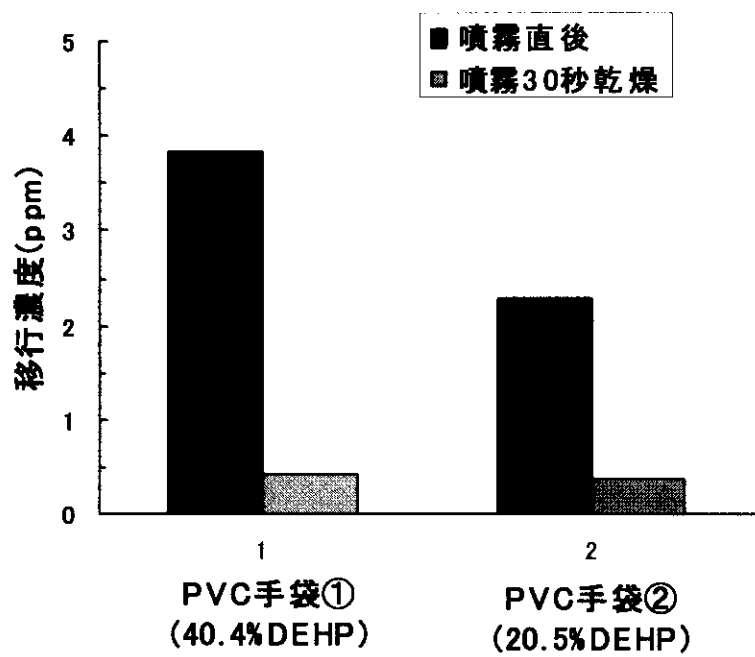


Fig.8 アルコール噴霧のPVC手袋からおにぎりへのDEHP移行量

平成 12 年度 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

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及び
動態解明

食品用ポリ塩化ビニル製手袋中のジエチルヘキシルフタレートの分析及びその 動態解明

主任研究者 中澤裕之 星薬科大学教授
研究協力者 荻野純一 東レリサーチセンター

研究要旨

食品用ポリ塩化ビニル(塩ビ)製手袋には、内分泌系をかく乱することが示唆される化学物質であるジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が可塑剤として使用されている。この手袋を使用する際の DEHP の溶出・食品や食器への移行と、その安全性を評価する必要性がある。そこで食品用塩ビ手袋中の塩ビと DOP の存在状態、分布および、エチルアルコール消毒時の変化などの評価を、透過型電子顕微鏡観察、固体 NMR 分析、角度変化 ATR による深さ方向分布シミュレーション、熱重量測定および熱脱着 GC/MS 法などにより実施した。

A. 研究目的

ジエチルヘキシルフタレート(DEHP)は、優れた可塑剤として、軟質塩ビ製品全般に使用されている。スーパーマーケットや飲食店、一般家庭等で広く利用されている手袋も、代表的な軟質塩ビ製品の一つである。

一方 DEHP は内分泌系をかく乱する化学物質であることが示唆されており、特に手袋用途のような特に柔らかい材料の場合、使用量が数 10%から 50%以上になることから、手袋表面から食器や食品への移行が懸念される。

これまでに塩ビ製品からの DEHP の溶出挙動などについて調査が進められてきているのに対し、ここでは塩ビ中の DEHP の存在状態や、塩ビと DEHP の相互作用など、高分子素材の解析と

いう観点から、複数の高分子分析の手法を適用して分析・評価を実施する。

B. 研究方法

B-1 試料

食品用塩ビ手袋としてエステー化学社製「モデルローブ」プラスチック使い切り手袋、を用いた。この手袋には使用上の便利のためにパウダーが使用されていたため、蒸留水で軽くふき取った後、使用した。

また、O157 による食中毒対策としてしばしば実施される手袋のアルコール消毒を想定して、エタノール洗浄試料を作成した。エタノール洗浄処理は、試料手袋をコニシ(株)製 1 級エタノール(99.5%)に、10 秒間浸漬した後すぐに引き上げて、表面のエタノールを軽

く拭き取る処理とした。

B・2 分析評価

B・1 項で示した試料について次の 4 項目の分析・評価を実施した。

(1)電子顕微鏡観察

塩ビと DEHP の存在状態を可視化して直接観察する目的で、透過型顕微鏡観察を実施した。装置には日立製 H-7100FA 透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧 100kV の条件とした。観察のための試料調整法は、PMMA 包埋超薄切片法¹⁾、およびエポキシ包埋 RuO₄ 染色超薄切片法を用いた。ここで PMMA 包埋超薄切片法とは MMA モノマーを塩ビに含浸させ膨潤させた後、硬化して切片を作製する方法である。

(2)固体 NMR 分析

塩ビと DEHP の固体状態での運動性や相互作用について情報を得る目的で、固体 NMR 分析を実施した。²⁾ 装置には Chemmagnetic 製 CMXW300 型固体 NMR 分析装置を用い、室温で HT1, HT1 ρ T1, T1 ρ 測定モード、コンタクトタイム 3000 sec の条件で測定した。

(3)角度変化 ATR およびスペクトルシミュレーション³⁾

手袋表面部分の DEHP の濃度分布を調べる目的で角度変化 ATR 測定とスペクトルシミュレーションを実施した。

IR 分光計には一回反射 ATR 用アタッチメント付属の Bio Rad Digilab 社製 FTS-60A/896 を用い、IR エレメントとして ZnSe、入射角を 40°・45°・50°・60° とした。

(4)熱重量測定および熱脱着 GC/MS 分析

手袋からの DEHP の熱脱着挙動を調べる目的で、熱重量測定法 (TG-DTG : Thermogravimetry - Derivative Thermogravimetry) により加熱減量挙動を調べると共に、熱脱着 GC/MS 分析により、発生する化合物の内容を調べた。TG-DTG の装置は島津製作所製 TG-40M 型熱重量測定装置、および東レリサーチセンター製データ処理システム“TRC-THADAP-TG-2”である。試料量は 10mg、測定条件は、窒素流 (50ml/分) 雰囲気下、室温～600℃まで 10℃/分の昇温速度とした。

熱脱着 GC/MS 分析の装置は、日本電子製 JMS-AM SUN300 型 GC/MS 分析装置およびフロンティア・ラボ社製 PY-2020D 型ダブルショットパイロライザーである。試料量は約 0.2mg、測定条件はヘリウム流(50ml/分)雰囲気下、50～400℃まで 10℃/分の昇温速度とした。

C. 研究結果

C・1 電子顕微鏡観察

図 1 に、PMMA 包埋超薄切片法による断面 TEM 写真を、図 2 にエポキシ包埋 RuO₄ 染色超薄切片法による断面 TEM 写真を示す。試料はいずれもエタノール処理前の塩ビ手袋である。

前者からは、大きさ 0.1～3.3 μm の PVC の 1 次粒子が観測される。サンプル表面と内部では顕著な差は見られないようである。

後者からは DEHP と推定される大きさ 5～10nm の RuO₄ 可染粒子が塩ビの 1 次粒子の内部に分散しているのが観

察される。写真からは、 RuO_4 粒子が手袋表面付近に集中しているようにも見えるが、切片作製時の影響も考えられるため、現段階では未確認である。

C・2 固体 NMR 分析

塩ビ手袋未処理品およびエタノール処理品の ^{13}C -DD/MAS($T1\rho$)スペクトルを図3の上段に、 ^{13}C -CP/MAS($HT1\rho$)スペクトルを図3の下段に示し、塩ビと DEHP について帰属を記した。

ここで DD/MAS($T1\rho$)スペクトルはやや分子運動性の低い(やや固い)部分を選択的に観測する測定手法である。このスペクトルでは Et 処理後に 46.4ppm(ピーク g)、57.8ppm(ピーク h)など、塩ビ由来のピーク強度が増加していることがわかる。このことは DEHP が Et により抽出されることにより塩ビが硬くなった(分子運動性が低下した)ことに対応している。

^{13}C -CP/MAS ($HT1\rho$)スペクトルは、さらに分子運動性の低い(さらに固い)部分を選択的に測定する手法である。そのため、DD/MAS($T1\rho$)スペクトルに比べるとより塩ビ部分が強調されたスペクトルになっている。このスペクトルではエタノール処理により、特に塩素の置換している CH 炭素部分(ピーク h)のピーク強度の増加が著しい。このことは、Et 処理により特にこの部分の環境変化が大きいことを示している。すなわち、塩ビは DEHP とこの部分で強く相互作用をして結果として柔らかくなっていたが、エタノール処理により、その効果が弱くなり結果として固くなったことが示唆される。

図4に炭素核の MAST1 ρ 測定法による、塩ビおよび DEHP 構成各炭素の緩和時間測定結果と、そのプロットを示した。緩和時間は各炭素に特有な分子運動性を反映した値を示す数値である。緩和時間の解釈に際しては、前提条件として各炭素の運動性が構造から推定される領域(固体領域)に存在するとして解析を進めた。

図4の表から明らかのように、今回の場合かなりの炭素では、緩和時間が大きい成分と小さな成分の混合系となっている。

ここで塩ビの 46ppm のピークに注目すると、未処理品では短い緩和時間の値が 0.1s、長い緩和時間の値が 0.7s 程度となっているのに対し、エタノール処理後には緩和時間の長い方の成分(0.6s)のみが残存している他、新たに緩和時間の長い成分(26.8s)が観測されている。

同じく塩ビの 58ppm のピークに関しても、未処理品では 0.7s の 1 成分であったものが、エタノール処理後にはこの成分(0.8s)の割合が約半分になり、新たに長い緩和時間(30s 程度)を持つ(分子運動性の低い)成分が観測されている。

これらのことから、塩ビには DEHP と相互作用することによって分子運動性が高く(柔らかく、緩和時間が短く)なっている部分と、比較的相互作用が少なく分子運動性が低い(硬い、緩和時間が長い)部分が存在することが示唆された。

また、DEHP に関しても同様の解釈から、塩ビと強く相互作用しているも

のと、比較的自由的な（分子運動性の高い）状態のものがあると考えられる。さらにエタノール処理品との比較により、前者は後者に比べ比較的エタノールで抽出されにくいと考えられる。

この両者の割合（塩ビに強く包含されている DEHP と弱く包含されている DEHP の割合）は各ピークの緩和時間の長い成分と短い成分の比率から概略 50:50~70:30 と見積もられる。

なお、DEHP の末端メチル炭素に相当する 2 本のピーク(15ppm, 12ppm)のピークの挙動はその他のピークの挙動とは逆の傾向を示しており、ここまでの議論から逸脱している。これはこの 2 炭素が非常に動きやすい状態(溶液領域)に存在しているために、分子運動性の低い領域(固体領域)を対象とした解釈が適用できないためと考えられる。

C・3 角度変化 ATR およびスペクトルシミュレーション

ATR 法は材料表面の IR スペクトル情報を得る手法であるが、測定時に使用する赤外光の入射角を変化させることにより、異なる深さ(測定深度)までの情報を得ることができる方法である。

図 5 に試料の ATR スペクトル測定例を示した。このスペクトルは塩ビと DEHP を足しあわせたスペクトルになっている。ここで各々に特徴的なピークを選び、測定深度の異なるスペクトルについてその強度比を比較すると、塩ビと DEHP の比率の深さ方向分布に関する情報を得ることが可能である。

図 6 は 743cm^{-1} (DEHP 芳香族 C-H 変角振動) と 610cm^{-1} (塩ビ C-Cl 伸縮

振動) のバンドに着目して測定深度と強度比の関係を求めた結果である。測定深度は IR エLEMENT の角度に対応している。

図 7 は、測定深度の波数依存性などを考慮して、さらに詳細に深さ分布を解析するためにスペクトルシミュレーションを実施した結果である。また図 8 に、シミュレーション結果をもとに算出した DEHP の深さ方向分布を示した。ここで y 軸は塩ビと DEHP の存在量の絶対値ではなく、相対的な値である。

この結果より、DEHP は内部に比べて試料表面近くに非常に多く存在していることが明らかとなった。

また、今回実施したエタノール処理では、最表面の DEHP のみが選択的に溶出しているのではなく、表面から $2\mu\text{m}$ 程度の部分からも溶出していることがわかる。

なお今回の ATR 測定では、試料の性質上、 $2\mu\text{m}$ 以上深い部分には赤外光が十分入っていないと判断されたため、シミュレーションはその部分に限定して実施した。

C・4 熱重量分析および熱脱着 GC/MS 分析

図 9 に未処理品およびエタノール処理品の TG-DTG 曲線を示す。

加熱減量は約 180°C から始まり、2 段階的 (DTG ピーク温度: 約 310°C , 約 460°C) に生じて、約 540°C で終わる。1 段階目の減量 (室温~ 380°C の減量) は、主に可塑剤の DEHP (ジエチルヘキシルフタレート) の熱脱着および分解、2 段階目の減量 ($380\sim 550^{\circ}\text{C}$ の減

量)は、塩ビの熱分解によるものと考えられる。

なお、両試料の DTG 曲線形状を詳細に見ると、未処理品には 250℃付近に僅かにショルダーが認められる。したがって、250℃付近での加熱減量挙動に僅かに試料間差があると思われるが、その差の原因は未詳である。

また、熱脱着 GC/MS では TG 測定的一段階目の減量 (室温~380℃の減量)に相当する温度で塩ビの熱分解も一部起こっていることが明らかとなった。

ただし今回の測定では未処理品、エタノール処理品で DEHP の熱脱着温度、発生温度、発生挙動について有意な差は見られなかった。

D. 考察

塩ビと DEHP の存在状態を観察する方法として、電子顕微鏡観察の有効性を確認した。特に塩ビの 1 次粒子を観察する目的では PMMA 包埋超薄切片法による断面 TEM 観察が有効であり、今回の試料では大きさ 0.1~3.3 μm の塩ビ一次粒子が、表面と内部で同様に分布していると考えられた。

また DEHP を観察する目的ではエポキシ包埋 RuO₄ 染色超薄切片法による断面 TEM 観察が有効であり、今回の試料では大きさ 5~10nm の DEHP が塩ビの 1 次粒子の内部に分散していると推定された。

塩ビと DEHP の相互作用については固体 NMR 分析により情報が得られることがわかった。今回の試料では塩ビと DEHP が比較的強く相互作用してい

る部分と、比較的自由な状態の部分の存在が示唆された。

塩ビ表面付近の DEHP の深さ方向濃度分布測定に、角度変化 ATR 測定とスペクトルシミュレーションが有効であることがわかり、今回の試料では最表面での DEHP 濃度が内部に比べてかなり高くなっていることが示された。また 10 秒間程度のエタノール消毒でも表面から少なくとも 2 μm 程度までの DEHP が溶出する様子が確認された。

また、DEHP の空気中への揮散に関する評価として熱脱着挙動に注目したが、TG-DTG 分析も熱脱着 GC/MS 測定もエタノール処理前後で説明可能な明確な差を検出できず、有効な情報を引き出すには、今後測定条件の最適化などが必要と考えられた。

E. 結論

塩ビ製品からの DEHP の溶出挙動などについて精力的に調査が進められている一方で、今回、塩ビ自身の高分子素材としての解析を進めた結果、塩ビと DEHP の存在状態、相互作用、DEHP の深さ方向分布などに関する有効な基礎データを取得可能となった。

これらの解析手法は塩ビ製の材料全般に適用可能であり、プラズマ処理などによる表面の変化、強制劣化試験による状態の変化などの解析にも有効と考えられる。

今回のような手法で収集された基礎データは、DEHP の溶出・揮散を最小限に押さえるための使用法ガイドラインの作成、溶出の少ない素材開発・表面

処理などを進める際に有効と考える。

また、高分子素材側からのアプローチは、塩ビに限らず、同様に内分泌かく乱化学物質の溶出が懸念されるポリカーボネート素材、ポリスチレン素材などについても必要と思われる。

参考文献

- 1) (社)近畿化学協会ビニル部会；「ポリ塩化ビニル-その基礎と応用」214(1988)
- 2) 安藤勲編，高分子の固体 NMR(講談社)(1994)など
- 3) W.Theiss, S.henkel, M.Arntzen, Thin Solid Films 255(1995)117

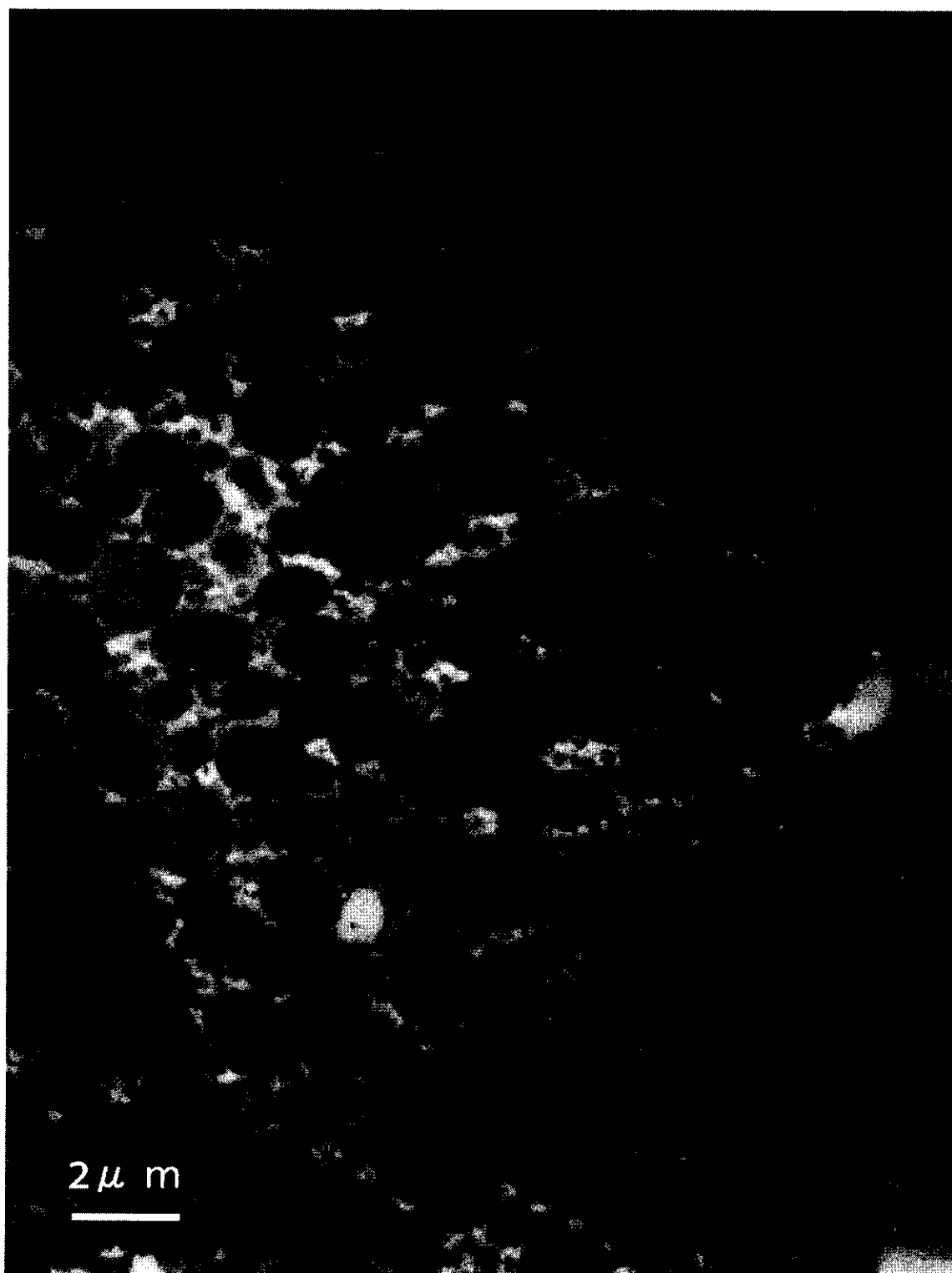


図 1. PMMA 包埋超薄切片法による塩ビ手袋の断面 TEM 写真

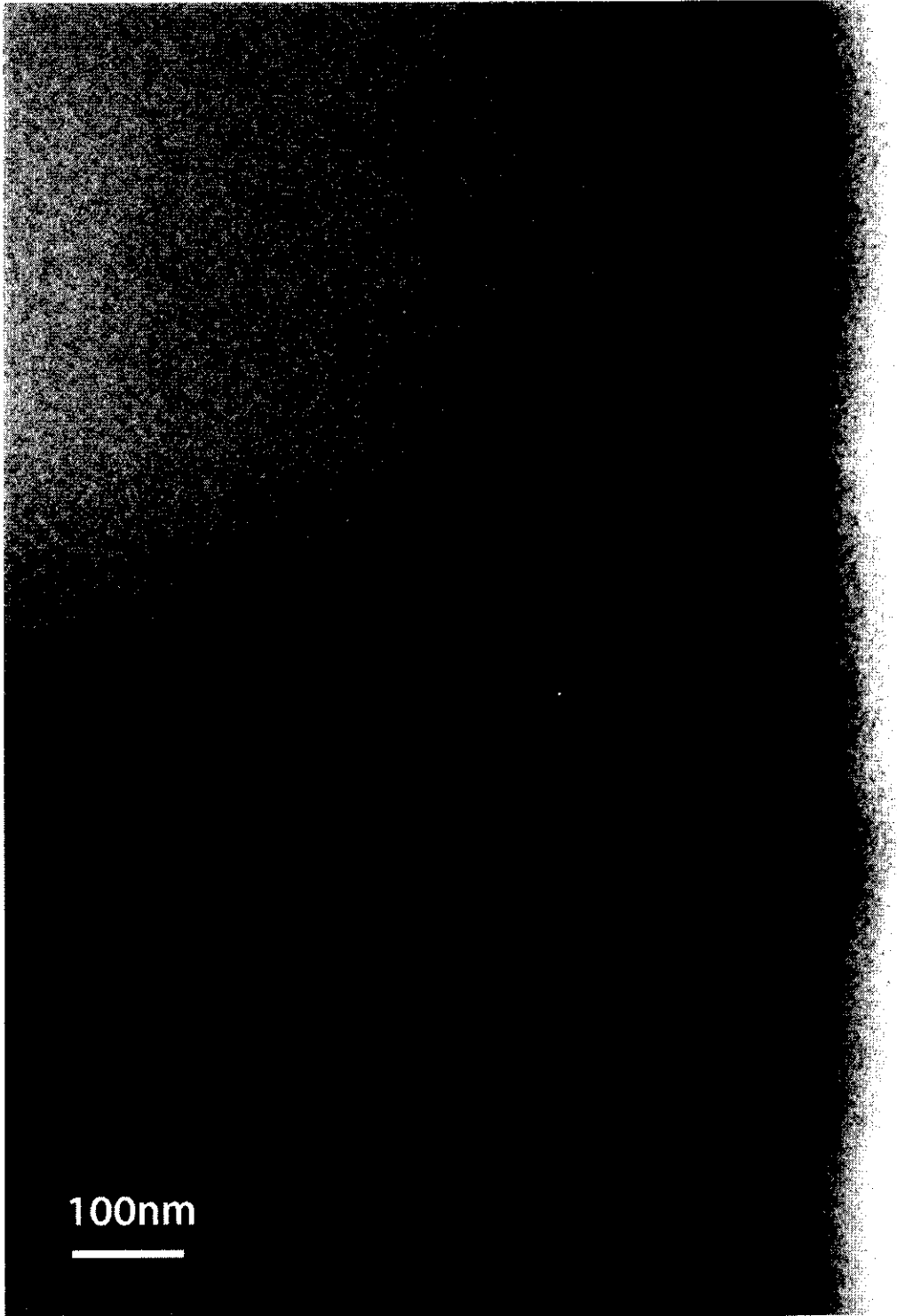


図 2. エポキシ包埋 RuO₄ 染色超薄切片法による塩ビ手袋の断面 TEM 写真

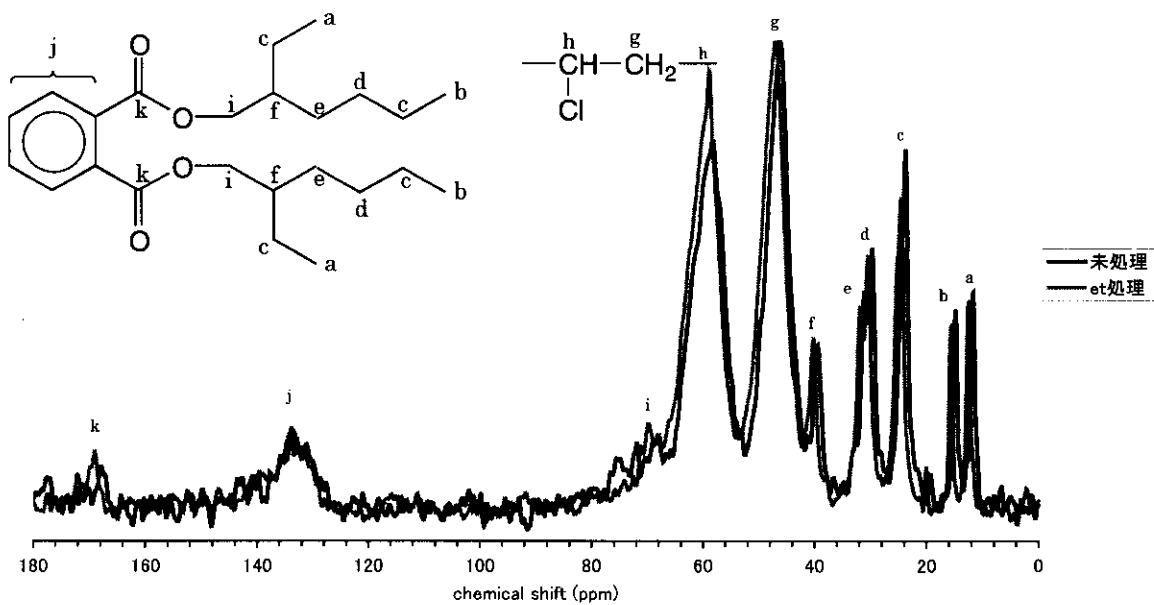
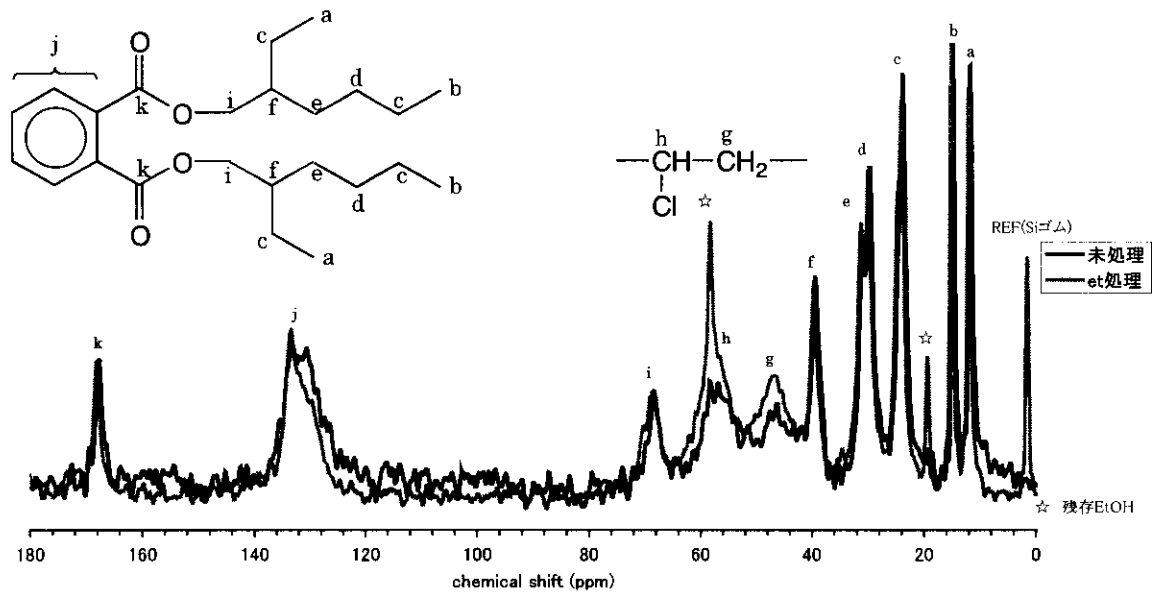
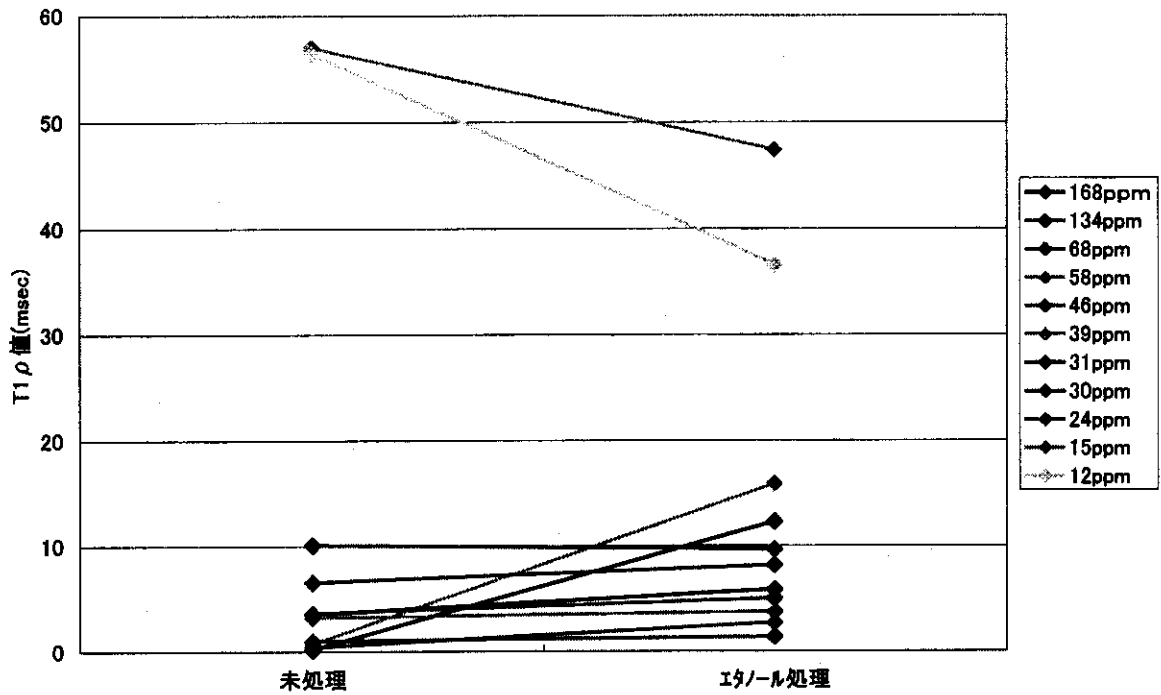


図 3. 塩ビ手袋(未処理品、エタノール処理品)の固体 ^{13}C -NMR スペクトル
(上: $^{13}\text{CDD}/\text{MAS}(T1\rho)$ スペクトル、下: $^{13}\text{CCP}/\text{MAS}(HT1\rho)$ スペクトル)



T1 値(msec)

	168ppm		133ppm		68ppm		58ppm		46ppm		39ppm	
未処理	0.175	0.007	7.66	0.124	2.09	0.718	0.106	0.690	0.457	4.27		
	100%	53%	47%	55%	45%	100%	50%	50%	28%	72%		
	0.175	3.60		1.01		0.718	0.398		3.20			
エタノール 処理	0.254	15.3	0.221	6.80	1.35	0.766	29.9	0.626	26.8	3.74		
	20%	80%	27%	73%	100%	48%	52%	92%	8%	100%		
	12.3		5.02		1.35	15.9		2.72		3.74		

	31ppm		30ppm		24ppm		15ppm		12ppm	
未処理	0.574	5.14	1.16	8.28	2.30	13.5	0.380	59.4	3.36	62.9
	35%	65%	24%	76%	30%	70%	4%	96%	11%	89%
	3.54		6.57		10.1		57.0		56.4	
エタノール 処理	3.92	13.6	3.41	12.4	3.15	10.8	47.4	2.12	38.4	
	80%	20%	47%	53%	15%	85%	100%	5%	95%	
	5.86		8.17		9.65		47.4	36.6		

図 4. MAST1 ρ 測定結果

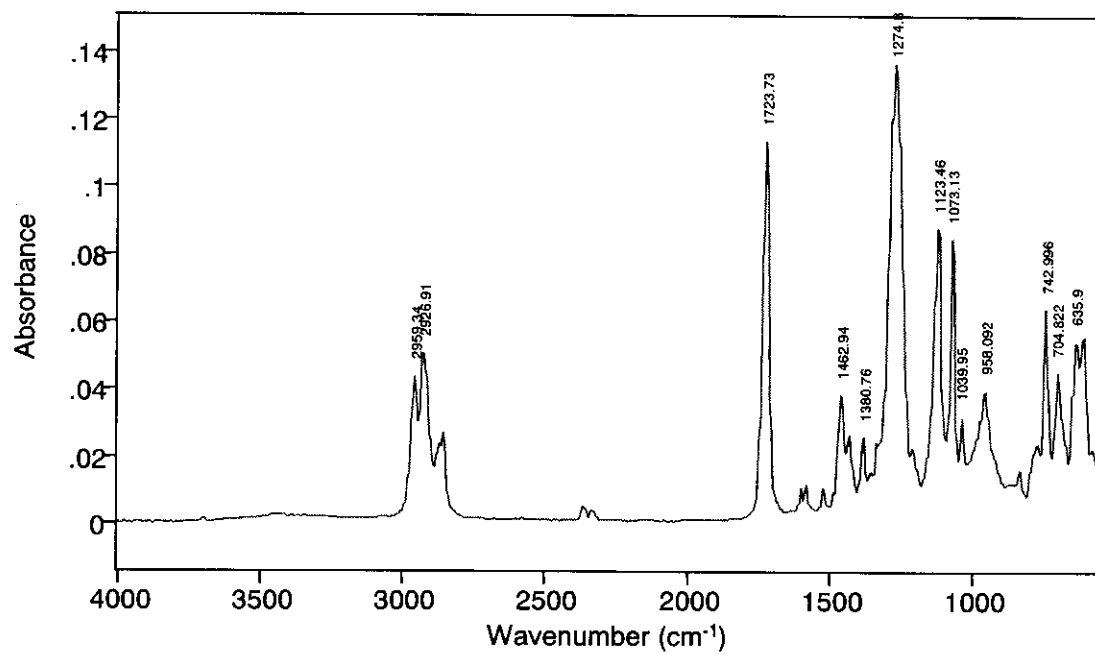


図 5. 塩ビ手袋の ATR スペクトル測定例

(未処理塩ビ手袋、ZnSe60°)

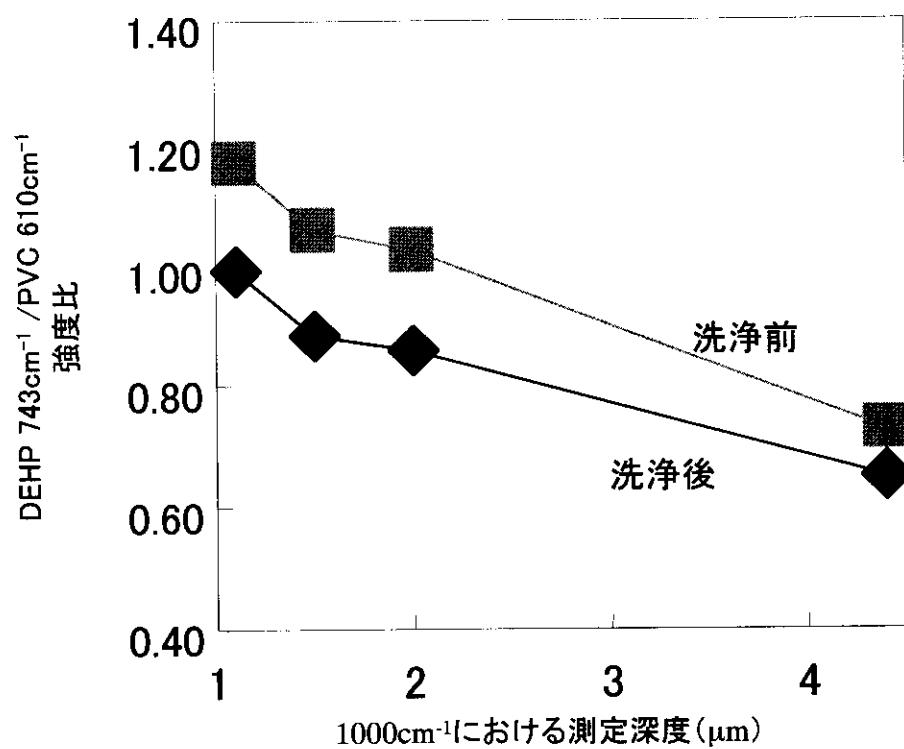


図 6. DEHP743cm⁻¹ と PVC610cm⁻¹ のピーク強度比

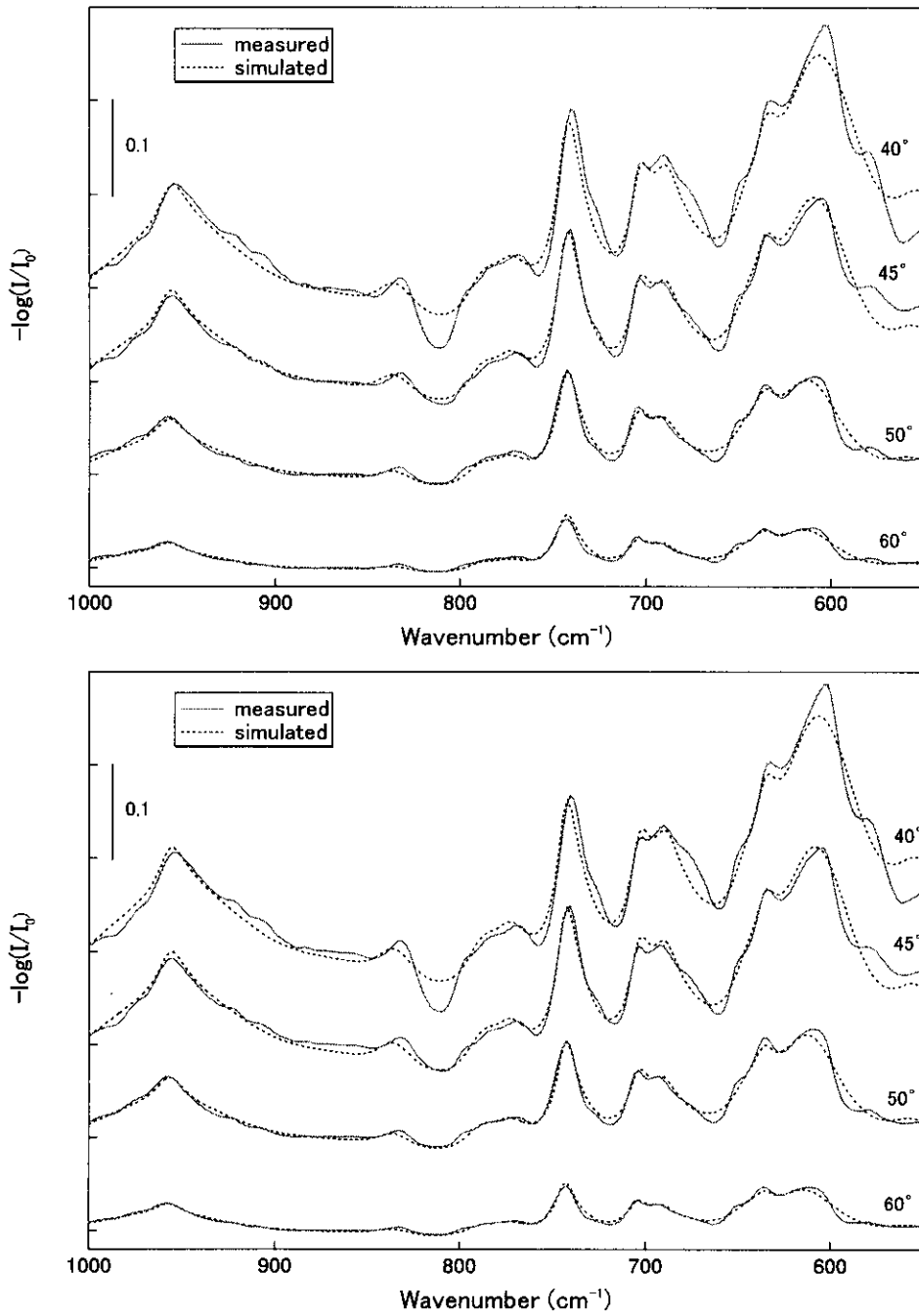


図7. ATR スペクトルおよびシミュレーション結果
 (上：未処理、下：エタノール処理後)