

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)

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

報 告 書

主任研究者

国立医薬品食品衛生研究所大阪支所  
食品試験部 外海泰秀

分担研究者

岡山県環境保健センター  
衛生化学科 今中雅章

分担研究者

国立医薬品食品衛生研究所  
食品添加物部 河村葉子

# — 目 次 —

## 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	1
-------------------------------------------	---

## 分担研究報告書 1

フタル酸エステル類の食品汚染実態及び摂取 量に関する調査研究	7
-----------------------------------	---

## 分担研究報告書 2 - 1

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－病院給食を用いたビスフェノー ル A 摂取量調査－	40
-------------------------------------------------------------	----

## 分担研究報告書 2 - 2

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－市販魚中のアルキルフェノール 及び 2,4-ジクロロフェノール汚染実態調査－	62
--------------------------------------------------------------------------	----

## 分担研究報告書 3 - 1

ポリ塩化ビニル製手袋中の可塑剤及びノニル フェノールの溶出に関する研究	69
----------------------------------------	----

## 分担研究報告書 3 - 2

食品用ポリ塩化ビニル製品からのフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) 溶出挙動に関する研究	83
------------------------------------------------	----

## 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  $\mu$ 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。測定された食事の中の 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  $\mu\text{g}$ 、3食あたりの一日摂取量は0.19-3.7  $\mu\text{g}$ であり、平均一日摂取量は1.5  $\mu\text{g}$ 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  $\mu$ 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  $\mu$ g, 3 食あたりの一日摂取量は 0.19-3.7  $\mu$ g であり、平均一日摂取量は 1.5  $\mu$ g 以下であった。この値は米国 EPA が定めている Reference dose (2500  $\mu$ 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  $^{\circ}$ C, 60 分間) では DEHP が 1,410-2,500  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>, フタル酸ジイソノニルが 720  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>, DEHA が 137-841

$\mu \text{ g/cm}^2$ , NP が  $2.72\text{-}36.4 \mu \text{ g/cm}^2$  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 °C, 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: GCMS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



## 分担研究報告書

### フタル酸エステル類の食品汚染実態及び摂取量に関する調査研究

分担研究者 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

日本国内で販売されている各種食品（平成 12 年現在）中のフタル酸エステル類濃度を GC/MS によって測定した。市販弁当 10 検体について、ポリ塩化ビニル(PVC)製手袋使用規制後にフタル酸エステル類濃度を調査した結果、DEHP 濃度の平均値は平成 11 年度調査時点の約 22 分の 1 に減少していた。また、フタル酸エステル類 4 種及びアジピン酸エステル類 2 種について、日本国内で喫食されている食品の汚染実態を把握するための研究を行った。市販の飲料 20 検体、油脂類 17 検体、調味料 9 検体、乳製品 9 検体、菓子類 9 検体、パン・めん類 11 検体、魚肉・畜肉加工品 16 検体、ファーストフード 9 検体、惣菜類 23 検体、即席食品 20 検体、ベビーフード 28 検体、粉ミルク 6 検体の計 177 検体を調査した。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アジピン酸ジイソノニル(DINA)であり、最高  $20.2 \mu\text{g/g}$  含まれていた。これは包装のラップ由来と考えられた。体重 50kg のヒトが当該食品を 100g 摂取した場合の DINA 摂取量は  $0.04\text{mg/kg bw}$  となり、EU における DEHA の TDI である  $0.3\text{mg/kg bw}$  の 13%程度であった。(DINA については TDI が定められていない。) また DEHP 濃度が最も高かった検体は 2000 年 5 月に製造されたベビーフード 1 検体であり、 $4.25 \mu\text{g/g}$  含まれていた。この製品 1 食分を体重 8.6kg の乳児が摂取した場合の摂取量は  $0.04\text{mg/kg bw}$  となり、2000 年 6 月に定められた我が国の TDI に抵触すると考えられた。しかし当該製品の他のロットについて繰り返し分析した結果、2000 年 9～12 月に製造された製品では痕跡量～ $0.099 \mu\text{g/g}$  の DEHP 濃度であった。高濃度の製品は、DEHP を含有する PVC 製手袋が製造に使用されていた時期に汚染されたものと推定された。これらの他の検体では摂取量が  $0.02\text{mg/kg bw}$  を超える例は見られなかった。

研究協力者

所

酒井 洋 新潟県保健環境科学研究

土田由里子 新潟県保健環境科学研究

所  
齋藤 勲 愛知県衛生研究所  
石光 進 国立医薬品食品衛生研究  
所大阪支所  
津村ゆかり 国立医薬品食品衛生研究  
所大阪支所  
開原亜樹子 国立医薬品食品衛生研究  
所大阪支所

## A. 研究目的

フタル酸エステル類 (PhE) は主にポリ塩化ビニル (PVC) 製品の可塑剤として広く用いられて来た。一部の PhE は齧歯類の生殖器に作用を及ぼしたり発癌性を示すことが知られている<sup>1)</sup>。我が国における PhE の生産量は平成 11 年で約 42 万トン<sup>2)</sup> と非常に多いことから、その健康影響に対する消費者の関心が高い。

本研究班の協力研究者は、平成 10 年度厚生科学研究費補助金 (生活安全総合研究事業) 「内分泌かく乱物質の食品、食器等からの曝露に関する調査研究 (主任研究者 齋藤行生)」に参加し、各種市販食品中の PhE 濃度の調査を行った。本研究班が発足した平成 11 年度には、市販弁当、食堂定食、病院給食中の PhE の残留実態調査及び摂取量計算を行った。その過程で調理用 PVC 製手袋から高濃度のフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) が食品に移行する実態を発見し<sup>3, 4)</sup>、これ

を契機として平成 12 年 6 月 14 日、DEHP を含む調理用 PVC 製手袋の使用自粛が厚生省より通知された。また、レトルト食品の製造ラインにおいて PVC 製配管から DEHP 混入が起こっていたことも見だし、これは製造業者によって改善された<sup>3)</sup>。

手袋及び配管における PVC 製品の用法見直しにより、平成 11 年度に調査・算出した一日摂取量はその後変化したと考えられるため、再度の調査が必要である。それに先立って、PVC 製手袋・配管以外に食品への PhE 混入源が無いか幅広く調査する必要がある。これまでの調査で、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。そこで、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惣菜、ファーストフード等) に基づいて 177 検体の食品を調査した。

分析対象物質としては、前年度まではほとんど検出例の無い可塑剤を除き、フタル酸エステル 4 化合物及びアジピン酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHA) を選んだ。また、日本国内でラップに多用されている可塑剤アジピン酸ジイソノニル (DINA)<sup>5-8)</sup> を加え、合計 6

化合物を同時分析した。調査は三つの機関（A，B，C）で食品種を分担して行った。

## B. 研究方法

用いた試薬や機器の銘柄は各機関で若干異なるが、機関Cの場合について示す。

### 1. 試料

#### (1) 実態調査用試料（弁当）

市販弁当：2000年8月に大阪市内のコンビニエンスストア 10 チェーンで購入した幕の内弁当 10 検体

#### (2) 実態調査用試料（その他の食品）

2000年11月～2001年2月に愛知県、新潟県、大阪府、兵庫県、滋賀県内のスーパー、酒店等で購入した食品。合計 177 検体。（Table 1, Table 2）

### 2. フタル酸エステル類標準品

フタル酸ジブチル（DBP）、DEHP、フタル酸ジイソノニル（DINP）、フタル酸ブチルベンジル（BBP）、DEHA、DINA。（以上和光純薬、関東化学、東京化成、Riedel-de-Haë n 製）。

これらのうち DINP は各種異性体の混合物である。標準溶液はヘキサン溶液とした。

### 3. 内部標準

DBP-d4, BBP-d4, DEHA-d8, DEHP-d4, DNP-d4（林純薬、関東化学製）。内部標準溶液はヘキサン溶液とした。サロゲートとして 1 試料につき 2000ng/mL

溶液 1mL を添加した。

### 4. その他の試薬

アセトン、ヘキサン、無水硫酸ナトリウム、水：以上フタル酸エステル試験用（関東化学及び和光純薬製）；アセトニトリル、塩化ナトリウム：残留農薬試験用（和光純薬製）；フロリジル：フロリジン社製フロリジル PR；PSA：バリアン社製 BONDESIL PSA 40  $\mu$  m。

### 5. 器具・試薬の前処理

ガラス器具は 200℃で 2 時間加熱し、使用直前にヘキサンで洗浄した。塩化ナトリウム、フロリジルは 200℃で 2 時間加熱した。

### 6. フロリジル+PSAカラム

内径 15mm、長さ 110mm のガラス製注射筒に脱脂綿で栓をし、フロリジル 1 または 2 g、その上に PSA 0.5g、無水硫酸ナトリウム 1～2 g をヘキサンを用いて充填した。使用前にアセトン 10mL、次いでヘキサン 10mL を注入して洗浄した。

### 7. 試験溶液調製法

試験法の概要を Scheme 1-1～7 に示した。食品の性質に応じて 7 通りの試験法を設定した。

### 8. GC/MS条件

機種：島津 QP-5050 + GC-17A + AOC-20i；カラム：J&W DB-5（膜厚 0.25  $\mu$  m、内径 0.25mm、長さ 30m）；気化室温度：260℃；カラム槽温度：

50 °C (1 min) → (10 °C /min) → 270 °C (27min) ; キャリアガス : 高純度ヘリウム 圧力 100kPa ; 全流量 : 20mL/min ; 注入方法 : スプリットレス (サンプリング時間 : 3 min) ; インターフェース温度 : 260 °C ; 注入量 : 1 μ L ; 検出器電圧 : 1.30kV (通常) , 1.00kV (通常の電圧でスケールオーバーした場合) .

## 9. 定量法

試料液を GC/MS に注入し, 各 PhE のピーク面積を内部標準のピーク面積で割った数値を標準溶液のそれと比較して定量した. ただし DINP 及び DINA は d-体が入手できなかったため DINP は DNP-d4 によって補正し, DINA は内部標準による補正を行わなかった. DINP と DINA は主要なピークの面積を合計して定量対象とした.

測定日ごとに水 50mL を試料と同様に, かつ同時に操作して空試験値を求めた. 一連の実験期間中の空試験値の平均を試料の測定値から差し引いて試料中検出量とした. 空試験で検出される PhE についてはその検出値の標準偏差の 3 倍を, 検出されない PhE については GC/MS で S/N 比が 3 となる濃度を検出下限値とした.

## 10. 確認法

検出下限値付近の濃度で明瞭でないピークについては, 確認イオンによる定量も行い, 測定イオンによる定量値

との差が 20%以内の場合に検出と判定した.

## 11. 体重当たり摂取量の計算方法

### (1)一食または一日当たりの摂取重量

表示や包装形態から 1 包装が何食分であるか判断できる食品については, それらから 1 食分の摂取重量を推定した. 数回または数名分の量が包装されていて, かつ 1 回当たりの使用量が不明な食品については, 100g を 1 回当たりの摂取重量と仮定した. ただし, 飲料については 200g, 油脂類及び調味料については 20g を 1 回当たりの摂取重量と仮定した. 粉ミルクについては, 表示に基づいて最も月齢の低い対象児における 1 日当たりの飲用量を計算した.

### (2)摂取者の体重

摂取するヒトの体重は 50kg と仮定した. ただし, 乳児用食品については, 対象月齢の乳児の標準体重を用いた. すなわち, 5ヶ月児から対象とされている製品については 7.4kg, 6ヶ月児 7.8kg, 7ヶ月児 8.0kg, 8ヶ月児 8.3kg, 9ヶ月児 8.6kg とした. また, 粉ミルク (フォローアップミルクを除く) については, 新生児の標準体重である 3.1kg とした. フォローアップミルクは対象児が 9ヶ月からと表示されていたため, 9ヶ月児の体重で計算した.

### (3)体重当たり摂取量の計算

各食品について, 上記の方法で仮定

した1回当たりの摂取重量と検出された濃度から可塑剤含有量を算出し、摂取者の体重で除して体重当たり摂取量 ( $\mu$  g/kg bw)を求めた。

## C. 研究結果

### 1. 試験法の検討

#### (1) GC/MS条件

6種の可塑剤は実験方法に示した条件で良好に定量できた。DINAの標準溶液のクロマトグラムを Fig.1 に示した。(DINA以外の可塑剤については平成11年度報告書で示した。)

#### (2) 試料への添加回収

各種食品に6種可塑剤を添加して回収試験を行った回収率を Table 3 に示した。添加濃度は可塑剤の種類及び試料の採取量によって異なる。d-体で補正する物質については68.1～131.0%の回収率が得られた。補正をしなかったDINAの回収率は、バター、植物油、粉ミルク、牛乳で36.0～62.4%と低かった。その他の食品ではDINAは71.6～96.9%の回収率であった。

#### (3) 操作ブランク値及び検出下限値

分析期間中の操作ブランク値及び検出下限値を Table 4 に示した。実施機関、試験法、試料重量によって、操作ブランク値も検出下限値も大きく異なった。

### 2. 市販弁当調査結果

市販弁当10検体中のPhE定量結果

を Table 5 に示した。DEHPは45～517 ng/g 検出された。市販弁当一食当たりのDEHP摂取量について、今年度及び平成11年度の調査結果を比較して Fig.2 に示した。

## 3. 一般食品調査結果

### (1) 検出量

市販食品177検体中のPhE類は、Table 6 に示したとおりの検出濃度であった。各可塑剤の最高検出濃度は、DBP 2,400 ng/g, BBP 616 ng/g, DEHA 2,780 ng/g, DEHP 4,250 ng/g, DINP 2,430 ng/g, DINA 20,200 ng/g であった。

### (2) 一食または一日当たりのPhE摂取量

Table 7 に、各食品から摂取されると考えられる可塑剤の量(摂取者の体重当たりに換算)を示した。各可塑剤の最高摂取量(体重当たり)は、DBP  $7.1 \mu$  g/kg, BBP  $0.25 \mu$  g/kg, DEHA  $4.1 \mu$  g/kg, DEHP  $40 \mu$  g/kg, DINP  $2.8 \mu$  g/kg, DINA  $40 \mu$  g/kg であった。ベビーフード(レトルト離乳食)1検体(No.156(1))からのDEHP摂取量は $40 \mu$  g/kg bw であった。また、DINAの摂取量は惣菜類3検体(No. 103, 105, 118)で32, 40,  $17 \mu$  g/kg bw であった。これら以外の物質については、1食または一日当たり $20 \mu$  g/kg bw を超える摂取は見られなかった。

## D. 考察

### 1. 試験法の検討

## (1) 添加回収率

試験法の中で A 法は平成 11 年度に用いた方法と同じであるが、B～G の方法は試料に応じて新たに設定したものであるため、添加回収を行った。PhE 類及び DEHA については、サロゲートによる補正の結果、良好な回収率が得られた。DINA は食品種によっては回収率が低いものもあったが、それらの食品からは検出されなかった。平成 11 年度の結果と同様 DINP の回収率が 100% を越えたが、d-体の標準品が市販されておらず、直鎖異性体の d-体をサロゲートとしたために 100% を越える値になったものと考えられる。

## (2) 操作ブランク及び検出下限値

空試験で検出される PhE 類の濃度、すなわち操作ブランク値は各実験室の室内環境や試薬、器具類の汚染状況を反映するものである。検出下限値は操作ブランク値の標準偏差の 3 倍として計算するため、操作ブランク値が大きい試験法は検出下限値も大きい傾向にある。DBP 及び DEHP は各機関における空試験で常に検出された。試料重量が小さいほど操作ブランク値、検出下限値とも大きくなる。

BBP, DEHA, DINA は空試験で検出される場合もされない場合もあったが、いずれも低い値であった。DINP は全く検出されなかった。

## 2. DEHP の毒性と TDI

DEHP の毒性について厚生省の食品衛生調査会毒性・器具容器包装合同部会は、「さしあたり一般毒性についてはこれまでの毒性試験の評価方法で判断することは差し支えない」として、いわゆる内分泌かく乱作用を考慮する必要無しと判断している。以下、本報告書における摂取量評価には、合同部会が示した耐容一日摂取量 TDI (ラットにおける精巣毒性より設定, 40 ~ 140  $\mu$  g/kg bw/day) を用いる。

## 3. 弁当からの検出量及び摂取量と TDI 比

今年度の市販弁当中の DEHP 濃度は平均で 198 ng/g であった。Table 5 のかっこ内に平成 11 年度の結果を示したが、803 ~ 8,930 ng/g, 平均値は 4,420 ng/g であった。平均値として、平成 12 年度の DEHP 濃度は平成 11 年度の約 22 分の 1 に減少していた。平成 12 年 6 月の PVC 製手袋使用自粛通知から 2 ヶ月後の調査であるが、各社において迅速に切り替えがなされたものと考えられた。Fig.2 に示したとおり、調査した 10 社の弁当は DEHP の摂取量として TDI と比較した場合問題ないと考えられた。また、DEHP と混合して使用される可塑剤 DEHA, BBP, DINP の検出量もそれぞれ減少した。

## 4. 一般食品の調査結果

Table 8 に既報の各種食品中可塑剤検出値をまとめた。食品と接する PVC

またはポリ塩化ビニリデン(PVDC)素材から可塑剤が移行した例としては、ラップ(cling-film)<sup>5-7, 9)</sup>、搾乳用チューブ<sup>10)</sup>、アルミラミネート<sup>11)</sup>、びんのキャップ類の内貼り<sup>11)</sup>、ソーセージ等のケーシング<sup>12)</sup>、印刷用インキ<sup>9)</sup>、接着剤<sup>9)</sup>、缶の内面塗装<sup>9)</sup>、ケーキ等の箱の窓に使用される酢酸セルロース<sup>9)</sup>、再生セルロースフィルムのコーティング剤<sup>9)</sup>等が挙げられる。過去の検出例の中で濃度が高いものは、ほとんど上記のいずれかが混入源として特定されている。

#### (1)PVC製手袋からのDEHPの移行

レトルトベビーフード1検体(内容物:ミートドリア)から4,250ng/gのDEHPが検出され、この製品からの摂取量は40 $\mu$ g/kg bwと計算された。この数値はTDIに抵触すると考えられた。しかし当該検体は平成12年5月に生産された製品であり、9~12月に生産された同一製品を3検体分析した結果、いずれのDEHP含有量も100ng/g未満であった。また、製造会社に問い合わせたところ、厚生省の自粛通知までDEHPを含有するPVC製手袋を製造に使用していたとの回答があった。従って、高い濃度のDEHPを含有していた製品は、手袋から混入が起こったものと推定された。同一製品からDEHAが436ng/g検出されたことも、手袋が原因である可能性を支持してい

る。PVC製手袋はDEHPと共にDEHA等が含まれていることを河村ら<sup>8)</sup>及び著者ら<sup>3)</sup>は確認している。

#### (2)ラップからのDINAの移行

惣菜類3検体(内容物:角天, コロ天, コロッケ)から比較的高濃度のDINAが検出された。これらの食品はいずれも発泡スチロール製のトレーに盛りつけられてラップがかけられており、ラップが油性の食品に直接接触している状態で販売されていた。このラップからはDINAが検出された。(本報告書の作成時点では定性のみ行った段階であり、定量値は出ていない。)

スーパー等で使用されるラップ中にDINAが高い濃度で含まれること、DINAが食品へ移行することがこれまでも報告されている<sup>5-8)</sup>。また、最近発表されたPVC<sup>13)</sup>及びPVDC<sup>14)</sup>ラップの添加剤のポジティブリストに、DEHAは記載されていないがDINAは記載されている。今回の調査により、現在もラップの添加剤としてDINAが広く使用されていることが確認された。

これらの食品からのDINA摂取量は各32, 40, 17 $\mu$ g/kg bwと推定されたが、DINAにはTDIが設定されていない。参考値としてEUにおけるDEHAのTDIは300 $\mu$ g/kg bw/dayである<sup>15)</sup>。仮にこの値と比較すれば、最も高濃度のDINAが含まれていた検体でも13%以下であった。

### (3). PVC製配管からのDEHPの移行

平成 11 年度にクロスチェック試料に用いたレトルト食品には DEHP が 5,991ng/g (検出量平均) 含まれていた。製造業者自身が当該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 °C 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、当該業者から、PVC 製配管をステンレス配管に交換すると共に、レトルト食品製造各社に対して注意を促したと報告を受けている。

今回調査した中で PVC 製配管を製造に使用する可能性があるものは、レトルト及びフリーズドライ食品である。これらの中には DEHP 濃度が比較的高いものがあった。レトルト食品 (No. 136) で 1,050 ng/g, フリーズドライ食品 (No. 139) で 1,070 ng/g, レトルト離乳食 (No. 146) で 1,570 ng/g, フリーズドライ離乳食 (No.165) で 1,840 ng/g であった。摂取量として TDI に抵触するものではないが、製造設備にまだ一部 PVC 製配管が使用されていることによる混入ではないかと考えられる。

### (4). 原因不明の汚染

その他の食品では、バター中の DEHP (1,020 ~ 2,830 ng/g) と DEHA (790 ~ 2,780 ng/g), 植物油中の DEHP (ND ~ 1,750 ng/g) と DBP (ND ~ 2,400 ng/g) の濃度が比較的高かつ

た。これまでも、油脂を主成分とする食品で高濃度の可塑剤が検出されたとする報告が多い。それらの報告において、特定の汚染源が見あたらない場合は、環境汚染物質が脂肪画分に濃縮されたのではないかと考察されている。

これらは一度に大量を摂取する食品ではないため、可塑剤の濃度が高くても摂取量として問題にはならないと考えられた。今回検出した DBP, DEHA, DEHP 及び DINA の濃度は、レトルト離乳食 No.156(1)中の DEHP を除いて、既報より高い値ではなかった。一方、DINP については調査例が非常に少ないため、比較できない。

### 5. 今後の研究方向

上述したとおり、幅広い食品種を調査した結果、PVC 製手袋以外に極端に大きな PhE 混入源は無いと考えられた。これを受け、当分担研究班においては、正確な PhE 類の一日摂取量を把握するための再調査を平成 13 年度に行う。基本的に平成 11 年度と同じ手法により、病院給食を試料とする予定である。

### E. 結論

日本国内で販売されている各種食品中のフタル酸エステル類濃度を GC/MS によって測定した。市販弁当 10 検体について、PVC 製手袋使用規制後にフタル酸エステル類濃度を調査した結果、DEHP 濃度の平均値は平成 11 年度調査



時点の約 22 分の 1 に減少していた。  
また、市販食品 177 検体中の PhE 類を  
分析した結果、ベビーフード 1 検体か  
ら TDI に抵触する濃度の DEHP が検出  
された。当該製品は PVC 製手袋の使  
用自粛通知以前に製造されていたこと  
から、汚染原因は PVC 製手袋と考え  
られた。通知後の製品中の DEHP 濃度  
は低かった。また、ラップされた惣菜  
類から DINP が高濃度、高頻度で検出  
された。これら以外には、 $20 \mu\text{g}/\text{kg}$   
bw を超える摂取は見られなかった。

#### F. 謝辞

アジピン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) 環境庁保健調査室資料シリーズ 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) 可塑剤工業会”可塑剤インフォメーシ  
ョン No.13” 2000, p.11
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 佐藤憲一, 渡辺悠二, 吉田令子, 風間  
成孔”食品用ポリ塩化ビニル製フィルム  
中の可塑剤の分析”, 東京衛研年報, 37,  
228-231 (1986).
- 6) 平山クニ, 中岡正吉, 堀口佳哉, 渡辺  
重信”ポリ塩化ビニル製フィルムのアジ  
ピン酸エステル系可塑剤の食品への移行  
及び分解について”, 衛生化学, 37,  
251-257 (1991).
- 7) 中村好志, 大畑太嘉栄, 辻井晴美, 伊  
藤誉志男, 辰濃隆, 富田勲”食品汚染物  
としての可塑剤の一斉分析法のフィルム  
包装食品への適用と市販食品中の可塑剤  
レベル”, 日本包装学会誌, 2, 230-238  
(1993).
- 8) 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).
- 9) Harrison, N., Migration of plasticizers from  
cling-film : Food Add. Contam., 5, 493- (1988).
- 10) Castle, L., Gilbert, J., Ekulund, T., "Migration  
of plasticizer from poly(vinyl chloride) milk  
tubing", Food Add. Contam., 7, 591-596 (1990).
- 11) Page, B.D., Lacroix, G.M., "The occurrence

of phthalate esters and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985- 1989: a survey", Food Add. Contam., 12, 129-151 (1995).

12) Van Lierop, J.B.H., Van Veen, R.M., "Determination of plasticizers in fat by gas chromatography-mass spectrometry", J. Chromatogr., 447, 230-233 (1988).

13) 日本ビニル工業会 "PVCラップ原材料及び添加剤の開示について", <http://www.vinyl-ass.gr.jp/12.26.html>

14) 塩化ビニリデン衛生協議会 "ポリ塩化ビニリデン製ラップの添加剤について" <http://www3.ocn.ne.jp/~vdkyo/topics.html>

15) EU-CSTEE, "CSTEE opinion on the toxicological characteristics and risks of certain citrates and adipates used as a substitute for phthalates as plasticisers in certain soft PVC products", [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out45\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out45_en.pdf)

## 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) による食品中のフタル酸エステル類 11種及びアジピン酸ジ (2-エチルヘキシル) の同時分析」 : 食品衛生学雑誌, 41, 254 ~ 260 (2000)

(2) 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)

(3) 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)

(4) 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, 印刷中 (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 (1999.5, 東京)

(2) 石光進, 津村ゆかり, 外海泰秀, 齋藤勲, 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, 齋藤勲 「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)

(4) 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）

(5)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）

Table 1. フタル酸エステル類及びアジピン酸エステル類濃度を調査した試料の種類と数

大分類	試料数	小分類	分析担当機関		
			機関A	機関B	機関C
飲料	20	日本酒	3		5
		ワイン			3
		ビール	3		3
		非アルコール飲料	3		
油脂類	17	バター			3
		マーガリン			3
		ファットスプレッド			3
		植物油			8
調味料	9	ケチャップ	3		
		ドレッシング	3		
		マヨネーズ	3		
乳製品	9	チーズ			3
		牛乳			3
		アイスクリーム			3
菓子類	9	ビスケット			3
		チョコレート			3
		スナック菓子			3
パン・麺類	11	麺類		6	
		パン類		5	
魚肉・畜肉加工品	16	ハム・ソーセージ類		8	
		餃子・焼売類		8	
ファーストフード	9	ハンバーガーセット			3
		牛丼			3
		宅配ピザ			3
惣菜類	23	惣菜類		23	
即席食品	20	レトルト食品	3		11
		フリーズドライ食品	3		
		カップ麺			3
ベビーフード	28	レトルト離乳食*	7		13
		フリーズドライ離乳食	3		
		乳児用おやつ			5
粉ミルク	6	粉ミルク			6
試料合計	177		34	50	93

\* 機関Cで分析したレトルト離乳食の中で高濃度のDEHPが検出された1検体については、製造日の異なる3検体を追加分析した。これらを合算すると、合計検体数は180検体になる。