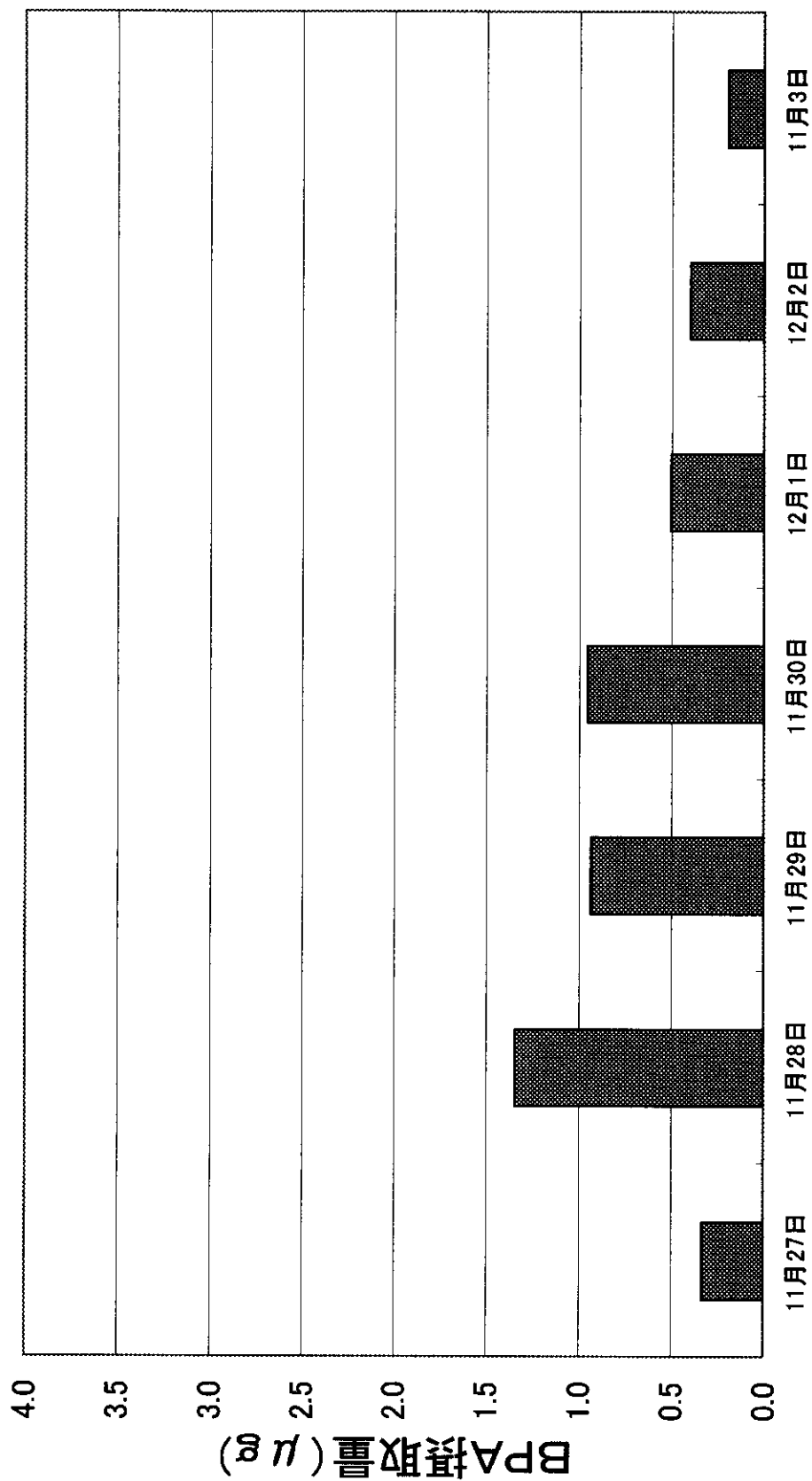


図9. B病院給食1日あたりのBPA摂取量の週内変動



調査日時

[参考のためtraceとnd(検出限界の1/2=0.1ng/g)は数値化しグラフ作成に用いた]

A病院給食の献立（平成12年10月）

月/日	(曜)	朝食	昼食	夕食
10月17日	(火)	米飯 味噌汁(白菜等) 金平ごぼう(ごぼう等) ごま和え(菜の花) 味付のり 牛乳	米飯 エビフライ 線キャベツ ミニソース 煮付(肉詰いなり等) 山芋の酢の物(長芋) 漬物(たくあん)	米飯 豚肉和風ステーキ トマト 煮付(しろ菜等) ぬた(わけぎ等) 漬物(たくあん)
10月18日	(水)	米飯 味噌汁(たまねぎ等) フレーク煮(シチン等) うぐいす豆 ふりかけ(おかか) 牛乳	炊き込み御飯(ごぼう等) 塩焼(さわら) 赤だし(豆腐等) わさび酢和え(いか等) 果物(バナナ)	米飯 鶏香味焼き(鶏もも) ブロッコリー 茶碗蒸し(椎茸等) 三色ナムル(もやし等) 漬物(たくあん)
10月19日	(木)	米飯 味噌汁(大根等) じゃがいも煮(夕裃*等) ミニオムレツ ふりかけ 牛乳	米飯 麻婆豆腐(鶏挽肉等) 中華風煮(もやし等) 和風マヨネーズ(キャベツ等) 漬物(しそ昆布佃煮) 果物(りんご)	米飯 ムニエル(メルルーサ) トマト いんげんソテー ひじき煮(にんじん等) 浸し(チンゲン菜) 漬物(たくあん)
10月20日	(金)	米飯 味噌汁(キャベツ等) 切昆布炒め煮 もろきゅう(きゅうり) ふりかけ(さけ) 牛乳	米飯 レモン蒸し(さけ) トマト ミニしょうゆ 豚汁(里芋) 韓国風サガ(もやし等) 漬物(桜漬)	米飯 焼き肉風(キャベツ等) 豆腐の旨煮(峠えび等) もずく酢の物 漬物(たくあん)
10月21日	(土)	米飯 味噌汁(キャベツ等) 大根の炒り煮 たたきごぼう 味付のり 牛乳	米飯 ポトフ(キャベツ等) しらたき炒煮(ごぼう等) 酢みそ和え(タコ等) 漬物(たくあん)	米飯 和風ステーキ(さわら) トマト ピーマンソテー 煮付(がんも等) 磯和え(小松菜) 漬物(たくあん)
10月22日	(日)	米飯 味噌汁(大根等) おかか煮(こんにやく) 白福豆 のり佃煮 牛乳	米飯 竜田揚げ(鶏もも) 線キャベツ レモン ミニソース 煮付(にんじん等) 卵豆腐 漬物(たくあん)	米飯 煮魚(かれい) ニラ卵炒め ごま和え 果物(オレンジ) 漬物(たくあん)
10月23日	(月)	米飯 味噌汁(たまねぎ等) 切干煮(切干大根等) だし巻卵 ふりかけ(さけ) 牛乳	米飯 塩焼(さわら) 大根おろし けんちん煮(しろ菜等) 拌三絲(はるさめ等) 果物(りんご) 漬物(しそ昆布佃煮)	米飯 コロケ(豚挽肉等) スパッケー ピーマンソテー 中華風スープ(たまねぎ等) 酢の物(きゅうり等) 漬物

B病院献立表(平成12年11-12月)

月/日	(曜)	朝食	昼食	夕食
11月27日	(月)	米飯 牛乳 味噌汁(ほうれん草等) 卸し煮(大根) 金山寺味噌 はりはり漬	米飯 鮭のホワイトソース 生姜茄子醤油和え 沢煮椀(かしわ、里芋等) いちごゼリー	米飯 豆腐の味噌煮 茹で鶏サラダ ほうれん草の錦糸和え カットパイ
11月28日	(火)	米飯 牛乳 味噌汁(キャベツ等) ソテー(青梗菜等) ふりかけ(かつお) 大根味噌漬	米飯 魚の幽庵焼き にらの中華和え そうめん汁	米飯 炒り煮(かしわ、大根等) 卵サラダ すくい豆腐 オレンジ
11月29日	(水)	米飯 牛乳 味噌汁(もやし等) いりたまご ふりかけ 野沢菜漬	米飯 えびしんじょう ゆかり和え(ほうれん草等) 中華風卵スープ	米飯 和風ハンバーグ けんちん煮(豆腐等) なすの胡麻風味和え バナナ
11月30日	(木)	米飯 牛乳 味噌汁(ほうれん草等) 鶏肉と大根のそぼろ煮 のり 奈良漬	米飯 シーフードカレー(えび、ホタテ等) ハムのマリネ らっきょ漬け ふくじん漬け プリン	米飯 卵の袋煮 豆腐の胡麻味噌かけ かか和え(ほうれん草、かつお)
12月1日	(金)	米飯 牛乳 味噌汁(白菜等) 和風サラダ(タマネギ等) ふりかけ べったら漬け	親子うどん 炒め物(かまぼこ、もやし等) 磯和え(ほうれん草、のり佃煮) くずまんじゅう	米飯 鯖の照り焼き ごまネーズ和え 大根と人参の酢物 マスカット
12月2日	(土)	米飯 牛乳 味噌汁(さるまいも等) ちくわのきんぴら 金山寺味噌 オランダ漬け	米飯 鶏肉の琥珀蒸し 五色和え(にんじん、春雨等) 潮汁	米飯 魚の香草焼き 南瓜の煮付け 味噌和え(ささみ、にんじん等) キウイ
12月3日	(日)	米飯 牛乳 味噌汁(豆腐等) 炒め物(大根、にんじん) ふりかけ(のり) オランダ漬け	米飯 和風焼肉 煮付(青菜等) 中華風酢物(にんじん、もやし等) 洋なしフレッシュ	米飯 魚の西京焼き チャンプルー かか和え(なす、かつお) ミニ鯛焼き

厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）研究報告書  
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

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

### 研究要旨

6 店舗で購入した市販魚中のアルキルフェノール類及び 2,4-ジクロロフェノールを分析した結果、35 検体中 24 検体から 9～800 ng/g のノニルフェノール（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。その結果、NP が検出された魚の包装に使用されていたラップフィルムからは 70～931 ng/cm<sup>2</sup> の NP が溶出したが、NP 不検出の魚の包装ラップフィルムからはほとんど溶出しなかった。耐衝撃性ポリスチレン製トレイからも NP が溶出したが、トレイと魚中 NP レベルとの関連性は低かった。これらの結果から、魚中の NP には包装材、特にラップフィルムからの移行の関与が強く示唆された。

NP 以外には、2,4-ジクロロフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-tert-ペンチルフェノール及び 4-tert-オクチルフェノールが一部の魚から微量（最大 3 ng/g）検出された。

### 協力研究者

国立医薬品食品衛生研究所 食品部  
佐々木久美子，根本 了，高附 巧

### A. 研究目的

先に我々は食品中の 11 種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結果を報告した<sup>1)</sup>。分析したアルキルフェノールの中でノニルフェノール（NP）は食品からの検出頻度が最も高く、特に市販魚からは他の食品（肉類，果実，野菜など）よりも高濃度に検出された。そこで、市販魚について更にこれらフェノール類による汚染実態を明らかにするとともに、検出頻度が高かった NP 汚染原因の一つの可能性として、包装材との関連について検討した。

### B. 研究方法

#### 1. 試料

ぶり，はまち，キングサーモン，銀鮭，トラウトサーモン，あなご，たちうお，いしもち，あまだい，いわし及びあじ（合計 35 検体）を東京都及び神奈川県内の 6 軒のスーパー

マーケットで平成 11 年 3 月から 4 月に購入した。いずれもポリスチレン製トレイとラップフィルムで包装されたものであり、いしもち，あまだい，いわし及びあじは丸ごとの魚、これら以外は切り身であった。

#### 2. 試薬

標準品：東京化成工業(株)，関東化学(株) 又は Dr. Ehrenstorfen GmbH の試薬。なお、NP は東京化成工業のものを使用した。

有機溶媒，無水硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウム：片山化学(株)，和光純薬工業(株) 又は関東化学(株)製の残留農薬試験用試薬。

n-ヘプタン：関東化学(株)製の特級試薬。

水：住友精密工業(株)製の VOC 測定用試薬。

水酸化カリウム：ナカライテスク(株)製の半導体用特製試薬。

硫酸：片山化学(株)製の精密分析用試薬。

トリエチルアミン：片山化学(株)製の特級試薬。

ヘプタフルオロ酪酸(HFB)無水物：ジーエルサイエンス(株)製の試薬。

10% 含水アルミナ：ICN Biomedicals

GmbH 製の酸性アルミナ (活性 I) を 130°C で18時間以上活性化し、デシケーター中で放冷した後、45 g に水を加え 50 g とした。

カートリッジ：Bond Elut SAX (1 g/6 mL) (Varian 社製)、Sep-Pak Plus C<sub>18</sub> 及び Sep-Pak Dry (Waters 社製)、Extrelut NT3 (Merck 社製)

沸騰石：和光純薬工業(株)製水質分析用。

### 3. 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフ-質量分析計：HP5890 (Series II) - HP5972 MSD (Hewlett Packard 社製)

カラム：魚試験溶液の測定には DB-5MS、包装材料試験溶液の測定には DB-1 (いずれも内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 µm, J&W Scientific社製)。ガードカラムとして不活性化キャピラリーカラム (内径 0.25 mm, 長さ 1 m) を接続した。

カラム恒温槽温度：50°C (1 min)→10°C/ min →300°C (4 min)

注入口温度：250°C

トランスファーライン温度：310°C

キャリアーガス：ヘリウム

注入時圧力プログラム：53 kPa→683 kPa/min →276 kPa (0.1 min)→683 kPa/min →53 kPa (以降 1 mL/min で定流量モード)

イオン化電圧：70 eV

測定モード：SIM 及び SCAN (スキャン範囲：m/z 50 ~ 650)

モニターイオン：HFB 誘導体化した魚試験溶液の SIM 測定のモニターイオンは既報<sup>1)</sup>に従った。誘導体化を行わなかった包装材料試験溶液のモニターイオンは表 1 に示した。

注入量：2 µL (スプリットレス)

### 4. 試験溶液の調製

魚の試験溶液調製は既報<sup>1)</sup>の Scheme 1-1 及び Scheme 1-2 に従い、アルカリ分解、抽出、クリーンアップ及び HFB 誘導体化を行った。

### 5. 包装材料の溶出試験

魚の包装に使用されていたラップフィルム、トレイ及び中敷きシートについての溶出試験は次のように行った。ラップフィルムは

直接魚に接していなかった部分を 5 × 5 cm に切り取ったもの 2 枚、トレイは軽く水洗して汚れを落とし 6 × 1.5 cm に切り取ったもの 3 枚、中敷きシートは 6 × 1.5 cm に切り取ったもの 1 又は 2 枚を試料として、それぞれ共栓試験管に入れ、n-ヘプタン 20 mL を加え、室温で 60 分間振とう後、試料を除いたものを試験溶液とした。

### 6. 定量

測定は GC/MS(SIM)で行った。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 HFB 誘導体の測定イオンは既報<sup>1)</sup>に従い、ピーク面積を用いて定量した。包装材料から溶出した NP は HFB 誘導体化せず、Table 1 に示したモニターイオンを用いて NP の主な 12 本のピークの総面積を用いて定量した。NP が検出された場合はマススペクトルあるいはフラグメントイオンの相対強度を標準品と比較して確認した。

## C. 研究結果及び考察

市販魚からは、NP が高頻度で検出されたが、その他のアルキルフェノール類及び 2,4-ジクロロフェノールはほとんど検出されなかった。

### 1. 魚の NP 汚染実態

市販魚中の NP 分析結果を表 2 に示した。操作ブランクから 7.7 ± 2.5 ng/g の NP が検出されたので、これを試料測定値から差し引いて試料中濃度とした。また、ブランク値の標準偏差の 3 倍 (8 ng/g) を検出限界とした。分析した 35 検体中 24 検体から 9 ~ 800 ng/g の NP が検出された。前回調査<sup>1)</sup>した岡山県及び福岡県で購入した市販魚における検出率 (14/29) に比べて検出率はやや高かったが、検出濃度は前回 (10 ~ 723 ng/g)と同程度であった。

キングサーモン、銀鮭及びぶりはそれぞれ 6 ~ 9 検体を分析したが、NP の検出率には魚種による大きな差は見られなかった。

一方、魚の NP 汚染には購入した店舗による差が認められた。店舗 A, B, C で購入した 19 検体全てから NP が検出され、濃度も

100 ng/g を超えるものが多かった。店舗Dで購入した8検体中5検体からNPが検出されたが、検出値は9~21 ng/gであり、店舗A, B, Cのものより低かった。店舗E, Fで購入した8検体からNPは全く検出されなかった。

## 2. 包装材の溶出試験

市販魚のNP汚染と購入店舗との関連が認められたため、包装材からの移行汚染を疑い、魚の包装に使用されていたラップフィルム、トレイ及び中敷きシートのうち保存してあったものについてn-ヘプタンによる溶出試験を実施した。包装に使用されていたラップフィルムの材質は確認していないが、一般に食品包装用のラップフィルムはポリ塩化ビニリデン製とポリ塩化ビニル製のものが多い。前者からはNPが検出されない<sup>2)</sup>が、業務用として多用される後者にはNPが530~2500  $\mu\text{g/g}$ <sup>2)</sup>, 10~2600  $\mu\text{g/g}$ <sup>3)</sup>含まれることが報告されている。また、ポリ塩化ビニル製ラップフィルムの蒸留水による溶出試験では、15~45 ng/cm<sup>2</sup><sup>3)</sup>, 98~120 ng/cm<sup>2</sup><sup>4)</sup>, n-ヘプタンによる溶出試験では、2340~2965 ng/cm<sup>2</sup><sup>3)</sup>, 480~610 ng/cm<sup>2</sup><sup>4)</sup>のNPが溶出することが報告されている。さらにトレイの材質である発泡ポリスチレン(PSP)にはNPが含まれていないが、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)からNPが溶出することが報告されている<sup>3)</sup>。

溶出試験の結果、店舗A, B, Cのラップフィルムからそれぞれ70~367, 730~931, 303~431 ng/cm<sup>2</sup>のNPが溶出したが、店舗D, E, Fのラップフィルムからはほとんど溶出しなかった(表2)。

また、店舗B, Dの一部の魚の包装に使用されていたHIPSトレイからNPが120~270 ng/cm<sup>2</sup>溶出したが、各店舗のPSPトレイからはほとんど溶出しなかった。NPを含まないといわれている<sup>3)</sup>PSPトレイから微量溶出したNPは接触していたラップフィルムからトレイに移行したためと考えられる。

## 3. 魚のNP汚染と包装材の関連

溶出試験の結果は各店舗のラップフィルム

からのNP溶出とそこで購入した魚のNP汚染との関連性を示唆する結果であった。店舗AのはまちNo.1(NP濃度:177 ng/g)とNo.2(63 ng/g)、鮭No.1(37 ng/g)とNo.2(175 ng/g)、店舗BのキングサーモンNo.1(107 ng/g)とNo.2(746 ng/g)のようにNP溶出量がほぼ等しいラップフィルムで包装されていた同一店舗の同一魚種でもNP濃度には数倍の差が認められた。一包装あたりの魚重量、魚とラップフィルムの接触面積、接触時間等が異なるためと考えられる。

店舗BのはまちNo.2からは248 ng/gのNPが検出されたが、トレイからのNP溶出量は少なく(13 ng/cm<sup>2</sup>)、ラップフィルムからの溶出量が多かった(931 ng/cm<sup>2</sup>)。また、店舗DのふりNo.2及びキングサーモンNo.1のHIPSトレイからはそれぞれ120, 270 ng/cm<sup>2</sup>のNPが溶出したが、ラップフィルムからの溶出量は低く(21, 9 ng/cm<sup>2</sup>)、魚のNP濃度は不検出及び18 ng/gであった。これらのことから今回分析した魚の汚染原因としてトレイよりラップフィルムの寄与が大きかったと考えられる。但し、これらの検体はいずれもトレイと魚が吸水用中敷きシートで隔てられていたために、トレイから魚へのNP移行が少なかった可能性も考えられる。HIPSトレイに直接接触した場合の魚へのNP移行については不明である。

市販魚のNP汚染についての報告はほとんどないが、英国の工業地帯河口で捕獲した6匹中3匹のカレイから5~55 ng/gのNPが検出されたことが報告されている<sup>5)</sup>。また、NPの生物濃縮係数が40<sup>6)</sup>~1,300<sup>7)</sup>と比較的高いことから、魚のNP汚染原因には環境汚染由来の体内蓄積<sup>5)~7)</sup>も考えられるが、今回の調査結果は、少なくとも市販魚中の高濃度のNPに関しては包装材からの移行が大きな汚染源である可能性を強く示唆するものである。

## 4. NP以外のアルキルフェノール及び2,4-ジクロロフェノールによる汚染

NP以外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結果を表3に示し

た。2,4-ジクロロフェノール, 4-tert-ブチルフェノール, 4-tert-ペンチルフェノール及び4-tert-オクチルフェノールが一部の試料から極微量検出された。最大値ははまちから検出された4-tert-オクチルフェノールの3.1 ng/gであった。これらのフェノール類は操作ブランクからも0.02~0.3 ng/g検出されたので、試料の測定値からそれらの値を差し引いて分析値を求めた。また、検出限界はブランク値の変動から求めた。

上記以外のアルキルフェノール類(4-sec-ブチルフェノール, 4-n-ペンチルフェノール, 4-n-ヘキシルフェノール, 4-n-オクチルフェノール, 4-n-ノニルフェノール)は検出されなかった(検出限界: 0.01~0.04 ng/g)。

#### D. 結論

1) 市販魚を調査した結果, 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)。

2) 魚の NP 汚染には購入した店舗間で差が認められた。NP が検出された魚の包装に使用されたラップフィルムから NP が溶出したことから、ラップフィルムからの移行による汚染が示唆された。

3) 耐衝撃性ポリスチレン製トレイからも NP が溶出したが、魚汚染との関連性は低かった。

4) 市販魚から NP 以外のアルキルフェノール類と 2,4-ジクロロフェノールは極微量検出されたに過ぎなかった。

#### E. 参考文献

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, 食衛誌, 40, 460-472 (1999)

2) 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物, 食衛誌, 40, 274-284 (1999)

3) 河村葉子, 前原玉枝, 飯嶋広代, 山田 隆: 食品用プラスチック製品及び玩具中のノニルフェノール, 食衛誌, 41, 212-218(2000)

4) 川中洋平, 鳥貝 真, 尹 順子, 橋場常雄, 岩島 清: 食品包装用ラップフィルムからのノニルフェノール及びビスフェノール A の溶出, 環境化学, 10, 73-78(2000)

5) Lye, C.M., Frid, C. L. J., Gill, M. E., Cooper, D. W., Jones, D. M., Estrogenic alkylphenols in fish tissues, sediments, and waters from the U.K. Tyne and Tees estuaries. Environ. Sci. Technol., 33, 1009-1014(1999)

6) Lewis, S. K., Lech, J. J., Uptake, disposition, and persistence of nonylphenol from water in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Xenobiotica, 26, 813-819(1996)

7) Ekelund, R., Bergman, A., Granmo, A., Berggren, M., Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals. Environ. Pollut., 64, 107-120(1990)

#### F. 研究発表

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, 食衛誌, 41, 377-380(2000)

表1. ノニルフェノールGC/MS(SIM)測定の実験条件

ピークNo.	保持時間(分)	モニタリングイオン(m/z)*1			
		1	2	3	4
1*2	10.80	121.1	107.1	163.1	177.1
2	10.89	135.1	107.1	136.1	220.1
3	10.97	135.1	107.1	149.1	121.1
4	11.02	149.1	121.1	107.1	191.1
5	11.04	135.1	107.1	121.1	220.1
6	11.08	149.1	121.1	107.1	191.1
7	11.17	135.1	107.1	121.1	163.1
8	11.21	121.1	163.1	107.1	220.1
9	11.26	149.1	107.1	121.1	177.1
10	11.28	163.1	121.1	107.1	220.1
11	11.34	135.1	107.1	136.1	220.1
12	11.43	149.1	107.1	135.1	121.1

\*1 イオンNo.1が定量イオン, その他は定性イオン

\*2 ピークNoは保持時間の順



表2. 市販魚, ラップフィルム, トレイ中のニルフェノールの分析結果

購入 店舗	試料	No.	ノルフェノール濃度 *1				トレイ材質 *3	
			魚 (ng/g)	ラップフィルム (ng/cm2)	トレイ (ng/cm2)	シート*2 (ng/cm2)		
A	ぶり	1	162	89	nd	nd	PSP	
		2	92	82	2	- *4	PSP	
	はまち	1	177	344	19	-	PSP	
		2	63	367	12	-	PSP	
	キングサーモン	1	40	-	-	-	- *5	
		2	160	70	6	-	PSP	
	銀鮭	1	37	99	5	-	PSP	
		2	175	119	3	14	PSP	
	B	ぶり	1	114	730	241	-	HIPS
			2	50	-	-	-	-
3			70	-	-	-	-	
はまち		1	800	-	-	-	-	
		2	248	931	13	11	PSP	
キングサーモン		1	107	873	255	-	HIPS	
		2	746	771	173	-	HIPS	
C		ぶり	1	66	431	7	-	PSP
			2	49	389	8	-	PSP
		銀鮭	1	551	303	83	-	PSP
	2		161	415	46	-	PSP	
D	ぶり	1	9	-	-	-	-	
		2	nd	21	120	-	HIPS	
	キングサーモン	1	18	9	270	nd	HIPS	
		2	nd	7	199	-	HIPS	
	いしもち	1	9	-	-	-	-	
	あまだい	1	nd	-	-	-	-	
	あなご	1	21	-	-	-	-	
	たちうお	1	21	-	-	-	-	
	E	キングサーモン	1	nd	-	-	-	-
			2	nd	nd	2	-	PSP
銀鮭		1	nd	1	nd	-	PSP	
		2	nd	nd	nd	-	PSP	
トラウトサーモン		1	nd	nd	nd	-	PSP	
		2	nd	nd	nd	-	PSP	
F	いわし	1	nd	1	nd	-	PSP	
	あじ	1	nd	1	nd	-	PSP	

\*1 nd: 不検出, 魚 <8 ng/g, ラップフィルム <0.4 ng/cm2, トレイ <0.7 ng/cm2, シート <1.1 ng/cm2

\*2 トレイ上に敷かれた吸水シート

\*3 PSP: 発泡ポリスチレン, HIPS: 耐衝撃性ポリスチレン

\*4 分析せず

\*5 材質不明

表3. 市販魚中のノニルフェノール以外のフェノールの分析結果

購入 店舗	試料	No.	濃度 (ng/g) *1				
			2,4-Dichloro phenol	4-tert-Butyl phenol	4-tert- Pentyl phenol	4-n-Heptyl phenol	Octyl phenol
A	ぶり	1	1.3	tr *2			0.5
		2	tr	tr			1.2
	はまち	1	1.0	tr			3.1
		2	1.3	tr			2.1
	キングサーモン	1					0.8
		2	0.4	tr	0.6		tr
	銀鮭	1	tr	tr			
		2	0.7	tr	0.8		0.5
B	ぶり	1	1.3	tr			tr
		2	1.0				0.4
		3	0.8				
	はまち	1	0.9	1.1	1.7		
		2		tr			
	キングサーモン	1	tr				
		2	1.2	1.2	1.7		tr
	C	ぶり	1	1.3	tr		
2			tr	tr			
銀鮭		1	1.2	0.9	1.3		
		2	tr	tr			
D	ぶり	1	1.4				
		2					
	キングサーモン	1					
		2	tr			1.0	
	いしもち	1	0.5	tr			tr
	あまだい	1	1.1	tr			tr
	あなご	1	tr	0.9	0.2		tr
	たちうお	1	0.4	tr			tr
E	キングサーモン	1	0.8	tr			
		2	0.5	tr			
	銀鮭	1	tr		0.2		
		2					
	トラウトサーモン	1	0.4	tr	0.2		tr
		2	tr				
F	いわし	1	0.4				
	あじ	1	1.8			tr	
検出限界 (LOD, ng/g)			0.1	0.2	0.02	0.04	0.1
定量限界 (LOQ, ng/g)			0.3	0.8	0.05	0.13	0.3

表に示していない4-sec-butylphenol (0.04), 4-n-pentylphenol (0.01), 4-n-hexylphenol (0.02), 4-n-octylphenol (0.04), 4-n-nonylphenol (0.02) はいずれも検出されなかった。( )内の数字は検出限界(ng/g).

\*1 空欄は不検出

\*2 tr: 痕跡量 (LOD 以上, LOQ未満)

## 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

分担研究者 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

### 研究要旨

ポリ塩化ビニル製手袋には、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)及びノニルフェノールなどの化学物質が大量に残存している。これらの化学物質の中には生殖毒性や肝臓・腎臓への毒性が報告されているものがあり、また4種類すべての化学物質の内分泌かく乱作用が疑われている。さらに、ポリ塩化ビニル製手袋中のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)については、コンビニ弁当や病院食への移行が問題となった。そこで、ポリ塩化ビニル製手袋に残存するこれら4種類の化合物について、食品擬似溶媒及びナタネ油に対する溶出挙動を検討した。その結果、水、20%エタノール、4%酢酸による溶出試験では、溶出量は $0.005\sim 0.416\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とそれほど高くなかったが、*n*-ヘプタン(25°C60分間)では、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が $1,410\sim 2,500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、フタル酸ジイソノニルが $720\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)が $137\sim 841\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ノニルフェノールが $2.72\sim 36.4\mu\text{g}/\text{cm}^2$ といずれの化合物についても極めて高い溶出が見られた。一方、ナタネ油60°C30分間の溶出試験では、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が溶出した。試験温度が高く、また試験時間が長いほど溶出量は多くなったが、低温や短時間でもかなり大量の溶出が見られた。以上よりポリ塩化ビニル製手袋を油脂または脂肪を含有する食品に使用すると、残存するフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)だけでなく、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、ノニルフェノールも大量に食品へ移行することが示唆された。

### A. 研究目的

ポリ塩化ビニル製手袋には、可塑剤のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)を大量に含有しているが、そのほかにフタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、酸化防止剤の分解物であるノニルフェノールも高濃度に残存している<sup>1),2)</sup>。

これらの化合物のうち、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)はラット及びマウスの輸精管萎縮やセルトリ細胞の空洞化<sup>3)</sup>、精巣の病的損傷<sup>4)</sup>、胚致死、胎仔の形質異常<sup>5)</sup>などの生殖発生毒性、フタル酸ジイソノニルはラットの肝臓及び腎臓の肥大、病理所見の変化などの慢性毒性<sup>6)</sup>が報告されてい

る。また、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、ノニルフェノールは、いずれも内分泌かく乱作用が疑われている<sup>7), 8)</sup>。

これらの化合物は、ポリ塩化ビニル製手袋中の残存量が極めて高いため、食品と接触して使用した場合には食品への高濃度の移行が懸念された。さらに、前報<sup>2)</sup>において、ポリ塩化ビニル製手袋中のノニルフェノールが*n*-ヘプタンに極めて容易に溶出することが示された。

そこで、ポリ塩化ビニル製手袋中のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、ノニルフェノールについて、食品衛生法に準じた食品擬似溶媒による溶出試験とともに、ナタネ油を用いて実際の使用状況を考慮した様々な溶出温度及び時間による溶出試験を実施し、油脂または脂肪を含有する食品への溶出挙動を明らかにしたので報告する。

## B. 実験方法

### 1. 試料

ポリ塩化ビニル製手袋 3検体 (No. 1及び2は薄手の使い捨て、No. 3はやや厚手)

### 2. 試薬

フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)：特級(98.0%以上及び99.0%以上)、東京化成工業(株)製

フタル酸ジイソノニル：異性体の混合物

(99%以上)、Aldrich社製

ノニルフェノール：異性体の混合物、東京化成工業(株)製

フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)-*d*<sub>4</sub> (フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)-*d*<sub>4</sub>)：環境分析用、和光純薬工業(株)製

アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)-*d*<sub>8</sub> (アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)-*d*<sub>8</sub>)、4-*n*-ノニルフェノール-2,3,5,6-*d*<sub>4</sub> (ノニルフェノール-*d*<sub>4</sub>)：環境分析用、関東化学(株)製

内標準溶液：フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)-*d*<sub>4</sub>、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)-*d*<sub>8</sub>及びノニルフェノール-*d*<sub>4</sub>各10 mgを*n*-ヘキサンに溶解して10 mLとした。これを*n*-ヘキサンで50倍に希釈し内標準溶液とした(20 μg/mL)。

酢酸：精密分析用、和光純薬工業(株)製

食用ナタネ油：日清キャノーラ油、日清製油(株)製

*n*-ヘキサン、アセトニトリル、無水硫酸ナトリウム：残留農薬用、和光純薬工業(株)又は片山化学工業(株)製

水：MILLI-Q SP(Millipore社製)により精製した超純水。ナタネ油溶出試験には*n*-ヘキサンで洗浄後使用した。

ポリスチレン固相カートリッジ：GL-Pak PLS-2、270 mg/6 mL、ジーエルサイエンス(株)製

6%含水フロリジル：Florisil PR、Wako Chemicals USA社製を、200℃で一晩加熱後デシケーター中で放冷し、6%になるように水を加えた後、よく振り混ぜて調製し

た。

フィルター：サンプレップLCR13-LH（孔径0.5  $\mu\text{m}$ 、直径13 mm） Millipore社製

塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム、ガラスウールは200°Cで一晩加熱後使用した。

### 3. 装置及び器具

ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS) : ガスクロマトグラフ HP-6890、質量分析計 HP-5973、コンピューター Kayak XA 以上Hewlett Packard社製

減圧遠心濃縮器：CVE-100 東京理化学器械(株)

ガラス器具：ナタネ油溶出試験用は200°Cで一晩加熱後使用した。

### 4. GC/MS測定条件

カラム：キャピラリーカラム DB-1(内径0.25 mm、長さ5 m、膜厚0.1  $\mu\text{m}$ )、J&W Scientific社製の長さ30 mのカラムを5 mに切断したもの。

カラム温度：50°C-20°C/min-300°C

注入口温度：250°C

トランスファーライン温度：280°C

キャリアーガス：He、3.0 mL/min(1 psi 定圧)

注入量：1  $\mu\text{L}$

イオン化電圧：70 eV

イオン加速電圧：2.0 kV

測定モード：SIM ( $m/z$  107, 121, 129, 135, 137, 149, 153)

### 5. 材質試験法

はさみで細切した試料0.5 gに、シクロ

ヘキサン-2-プロパノール(1:1)混液10 mLを加え、37°Cで一晩静置後メンブランフィルターでろ過して試験溶液とした。試験溶液は*n*-ヘキサンにより適宜希釈し、GC/MS-SIMにより定量を行った。

### 6. 食品擬似溶媒による溶出試験法

試料から3×8.3 cmの試験片(両面で50  $\text{cm}^2$ )を作成し、試験温度に保った溶出溶媒50 mLに浸漬した後、恒温チャンバーに静置して溶出試験を行った。試験条件は、水60°C及び95°C30分間、20%エタノール及び4%酢酸60°C30分間、*n*-ヘプタン25°C60分間及びナタネ油60°C30分間とした。

水及び4%酢酸を用いた溶出液は、ポリスチレン固相カートリッジに全量を負荷して5分間通気し、アセトニトリル5 mLで溶離した後、減圧下1 mLに濃縮して試験溶液とした。20%エタノールを用いた溶出液は、同量の水で希釈した後、水溶出液と同様に試験溶液を調製した。また、*n*-ヘプタンを用いた溶出液は1 mLまで減圧濃縮して試験溶液とした。ただし、ナタネ油を用いた溶出液は次項により調製した。

### 7. ナタネ油溶出液からの試験溶液の調製

ナタネ溶出液を2.0 gとり、内標準溶液0.5 mLを添加した後よく混和した。*n*-ヘキサン20 mLを用いて分液漏斗に移し、*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル30 mLで3回抽出した。10%塩化ナトリウム溶液250 mLを入れた分液漏斗に、アセトニトリル層を加えて混和した後、*n*-ヘキサン100 mLで2回

抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧下約5 mLに濃縮した。直径1 cmのガラスカラムに6%含水フロリジルを*n*-ヘキサンを用いて湿式充填し、その上に無水硫酸ナトリウムを層積した。このカラムに濃縮液を負荷し*n*-ヘキサン50 mLで洗浄後、1%アセトニトリル/*n*-ヘキサン50 mLで溶離した。溶離液は減圧下1 mLに濃縮し、GC/MS/SIMで定量した。

### 8. 食用ナタネ油による簡易溶出試験法

試料から3×3 cmの試験片(両面で18cm<sup>2</sup>)を作成し、溶出温度に保ったナタネ油3.0 g(3.3 mL)に浸漬した後、恒温チャンバー又は冷蔵庫に静置して溶出試験を行った。溶出条件は5、25、40、60、95℃で5分間、及び60℃で0.5、5、10、30分間とした。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 定量法

化合物の定量はGC/MS/SIMで行ったが、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)は*m/z* 149、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)は *m/z* 129を定量用イオンとした。また、フタル酸ジイソノニルは多数の異性体の混合物であるが、これらのピークが近接しているため1本のピークとみなし、*m/z* 149のピーク面積の合計で定量した。一方、ノニルフェノールも多数の異性体の混合物であるが、ピークがやや分離していることから、前報<sup>8)</sup>に従い6本のピークを用いて定量した。

### 2. ポリ塩化ビニル製手袋中の残存量

今回使用した3種類の手袋中のフタル酸

ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、ノニルフェノールの残存量を表1に示した。すべての手袋から、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が261,000~371,000 μg/g、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)が21,100~75,500 μg/g、ノニルフェノールが356~2,390 μg/g検出され、手袋2からはそのほかフタル酸ジイソノニルが101,000 μg/g検出された。なお、試料の単位面積あたりの重さは、各々7.50、6.82、23.89 mg/cm<sup>2</sup>であった。

### 3. 食品擬似溶媒による溶出試験

食品衛生法に準じ、水、20%エタノール、4%酢酸、*n*-ヘプタンによる溶出試験を行った(表2)。いずれの条件においても、手袋中に残存する4種類の化合物すべての溶出が認められた。

水系溶媒を用いた水60℃及び95℃、20%エタノール及び4%酢酸における溶出量は、4%酢酸でやや高く、また温度が高く、極性が高い方がやや多い傾向はみられたもののほぼ近似した値を示し、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が0.034~0.416 μg/cm<sup>2</sup>、フタル酸ジイソノニルが0.054~0.066 μg/cm<sup>2</sup>、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)が0.009~0.069 μg/cm<sup>2</sup>、ノニルフェノールが0.005~0.122 μg/cm<sup>2</sup>であった。フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)とノニルフェノールでは材質中濃度が140~730倍異なることから、水系溶媒ではノニルフェノールの方が溶出しやすいと考えられた。

一方、油脂及び脂肪性食品の擬似溶媒である *n*-ヘプタンではフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が1,410~2,500  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、フタル酸ジイソノニルが720  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)が137~841  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ノニルフェノールが2.72~36.4  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と極めて高い溶出がみられた。

薄手の手袋1及び2では、いずれの化合物も残存量の80%以上とほぼ全量が溶出していたが、やや厚手の手袋3ではフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)は残存量の30%程度であった。これは、薄手の試料では溶媒が試料の中心部まで浸透し、ほぼ全ての残存物質を溶出させるのに対し、厚手の試料では浸透可能な表面に近い残存物質のみを溶出させるためと推定された。

*n*-ヘプタンにおけるフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)の溶出量は、水60°C30分間の数万倍、ノニルフェノールでも数百倍に達し、手袋1  $\text{cm}^2$ あたりの総溶出量はおよそ3 mgであった。

#### 4. ナタネ油溶出試験法の検討

上記の *n*-ヘプタンによる溶出試験結果は、これらの化学物質が油脂及び脂肪性食品に高濃度に移行することを予測させた。そこで、実際の食用油脂への移行量、及び接触温度や接触時間との関連を明らかにするために、油脂を用いた溶出試験を行うこととした。

当初、油脂としてヨーロッパで総移行試験の食品擬似溶媒に用いられているオリ-

ブ油を検討した。しかし、試薬として販売されていた2社のオリーブ油はいずれも微量のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)を含有しており、本試験に使用することはできなかった。そこで、市販の食用なたね油を検討したところ、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の混入がほとんど認められず、溶出溶媒として使用可能であった。

なたね油溶出液からの試験溶液の調製は、アセトニトリル/*n*-ヘキサン分配で脂肪を除去し、6%含水フロリジルカラムでさらに精製を行った。

本法を用いて添加回収試験を行ったところ、表3に示すように、回収率は5  $\mu\text{g}/\text{g}$  添加で46.1~74.6%、500  $\mu\text{g}/\text{g}$  添加で59.1~86.8%と可塑剤ではやや低かった。そこで、各化合物の重水素置換体(サロゲート)を内標準物質として各5  $\mu\text{g}/\text{g}$  添加し回収率の補正を行ったところ、94.8~103.5%及び88.5~106.4%といずれも良好な結果が得られた。なお、フタル酸ジイソノニルのサロゲートが入手出来なかったことから、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)-*d*<sub>4</sub>により補正を行った。

以上の結果から、内標準物質を添加して試験溶液の調製を行い、測定値は内標準物質で補正することとした。また、内標準物質の添加量は、測定対象物とほぼ同程度が望ましいが、溶出液中の存在量には大きな開きがあり、必ずしも予測できない。また、対象化合物を500  $\mu\text{g}/\text{g}$  添加しても良好な結果が得られたことから、なたね油2.0 gに

対して10.0  $\mu\text{g}$ の割合で添加することとした。

#### 5. ナタネ油による溶出試験

食用なたね油を用い、他の食品擬似溶媒と同様の方法で60℃30分間の溶出試験を行った。表2に示すように、なたね油60℃30分間の溶出量は、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が377~680  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、フタル酸ジイソノニルが279  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)が63.0~123  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ノニルフェノールが1.56~8.53  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。これらの溶出量は薄手の手袋1及び2では $n$ -ヘプタン25℃60分間の1/2~1/4、やや厚手の手袋3では1/4~1/10に相当した。

#### 6. ナタネ油簡易試験法による試験温度及び時間の影響の検討

なたね油溶出試験において、試験後の廃棄する油量を減らし、かつ、検出感度を高めるため、試験片の大きさを1/3、油量を1/17にした簡易試験法を設定した。この試験法を用い、手袋2及び3を対象として、手袋の使用実態を考慮した5~95℃で5分間、及び60℃で0.5~30分間の溶出試験を行った(表4)。本試験の60℃30分間の溶出量とこれまでの方法の溶出量を比較すると、近似した値が得られ、溶出試験としてほぼ同等であることが示された。

本試験法により5、25、40、60及び95℃で5分間の溶出試験を行うと、試験温度が高いほど溶出量は多くなり、95℃ではフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) 309及び278  $\mu\text{g}$

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、フタル酸ジイソノニル 167  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル) 101及び53.6  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ノニルフェノール 1.28及び5.85  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ に達した。しかし、5℃でも、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) 55.3及び17.7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、フタル酸ジイソノニル 26.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル) 15.1及び4.59  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ノニルフェノール0.17及び0.38  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とかなり多い移行が見られた(図1, 2)。

また、60℃で0.5、5、10及び30分間の溶出試験においても、試験時間が長いほど溶出量は多かったが、溶出速度は短時間の方が大きかった。0.5分間ではフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) 113及び56.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、フタル酸ジイソノニル 68.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル) 36.7及び10.9  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ノニルフェノール 0.41及び1.14  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と極めて短時間の接触でも大量に移行することが示された(図3, 4)。

さらに、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)及びノニルフェノールのなたね油への溶出量を比較すると、試験条件に関わらずほぼ一定の比率で溶出しており、材質中の残存量の比率ともほぼ一致していた。

水系溶媒では親水性の高いノニルフェノールの方が溶出しやすいにもかかわらず、 $n$ -ヘプタンやなたね油ではすべての化合物が同じ溶出挙動を示す原因として、大量のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が溶出する



ため、他の化合物はそれにひきずられるもしくは巻き込まれるように、同時に溶出するためと推測された。

#### D. 結 論

ポリ塩化ビニル製手袋に大量に残存する可塑剤のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)及び酸化防止剤分解物のノニルフェノールの溶出について検討した。

これらの化合物は、水及び20%エタノールの溶出試験において、すべての化合物が $0.005\sim 0.416\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の範囲で溶出した。さらに、*n*-ヘプタンによる溶出試験では、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が $1,410\sim 2,500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、フタル酸ジイソノニルが $720\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)が $137\sim 841\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ノニルフェノールが $2.72\sim 36.4\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と極めて大量に溶出した。これは薄手の手袋では残存量のほぼ全量が溶出したことを示した。

食用なたね油を用いて溶出試験を行ったところ、 $60^\circ\text{C}$ 30分間の溶出量は、*n*-ヘプタン $25^\circ\text{C}$ 60分間と比較して、薄手の手袋では $1/2\sim 1/4$ 、やや厚手の手袋では $1/4\sim 1/10$ に相当した。なたね油への溶出量は接触温度が高く、また接触時間が長いほど多かったが、 $5^\circ\text{C}$ 5分間といった低温短時間でも、総溶出量は数十 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とかなり多かった。

このようにポリ塩化ビニル製手袋は食品と直接接触して使用すると、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)をはじめ、フタル酸ジイ

ソノニルが、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)及びノニルフェノールのいずれもが、油脂及び脂肪性食品に移行することが示された。

津村らは、コンビニ弁当や病院食でフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)による高濃度の汚染がみられることを報告し、それがポリ塩化ビニル製手袋に由来することを明らかにした<sup>9-11)</sup>。そこで、厚生省は、平成12年6月14日、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)を含有するポリ塩化ビニル製手袋については食品に使用しないよう通知した<sup>12)</sup>。

器具・容器包装から、大量の化学物質、しかもその安全性に疑義がある物質が食品に移行することは食品衛生上望ましくないことである。ポリ塩化ビニル製手袋の食品用途への使用の回避が徹底されることを期待するとともに、それ以外の化学物質についても移行量の低減が期待される。

一方、*n*-ヘプタンによる溶出試験は、溶出力が強過ぎて、実際の油脂による溶出量とかけ離れているのではないかという疑念が出されることがある。今回の結果において、*n*-ヘプタンの溶出量はなたね油に比して数倍程度高かったが、溶出試験は実際の使用条件よりやや厳しい方が望ましい。しかも、*n*-ヘプタンによる試験は、油脂による試験と比較して、操作がはるかに簡便である。そのため、ポリ塩化ビニル製手袋の溶出試験における油脂及び脂肪性食品の食品擬似溶媒としては、*n*-ヘプタンが適当であるということが改めて確認された。

## E. 参考文献

- 1) 河村葉子、互井千恵子、前原玉枝、山田隆、食品衛生学雑誌, **40**, 274-284 (1999).
- 2) 河村葉子、前原玉枝、飯島広代、山田隆、食品衛生学雑誌, **41**, 212-218 (2000).
- 3) Poon, R., Lecavalier, P., Mueller, R., Valli, V.E., Procter, B.G., Chu, I., Subchronic oral toxicity of di-*n*-octyl phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate in the rat. *Food Chem. Toxicol.*, **35**, 225-239 (1997).
- 4) Arcadi, F.A., Costa, C., Imperatore, C., Marchese, A., Rapisarda, A., Salemi, M., Trimarchi, G.R., Costa, G., Oral toxicity of bis(2-ethylhexyl) phthalate during pregnancy and suckling in the Long-Evans rat. *Food Chem. Toxicol.*, **36**, 963-970 (1998).
- 5) Morrissey, R.E., Harris, M.W., Schwetz, B.A., Developmental toxicity screen: Results of rat studies with diethylhexyl phthalate and ethylene glycol monomethyl ether. *Teratogenesis Carcinog. Mutagen.*, **9**, 119-129 (1989).
- 6) Lington, A.W., Bird, M.G., Pluntnick, R.T., Stubblefield, W.A., Scala, R.A., Chronic toxicity and carcinogenic evaluation of diisononyl phthalate in rats. *Fundam. Appl. Toxicol.* **36**, 79-89 (1997).
- 7) 環境庁環境保健部環境安全課 ” 環境ホルモン戦略計画 SPEED '98”, 1998, p.23.
- 8) Harries, C.A., Henttu, C.A., Parker, M.G., Sumpter, J.P., The estrogenic activity of phthalate esters in vitro. *Environ. Health Perspect.*, **105**, 802-811 (1997).
- 9) 津村ゆかり、石光進、中村優美子、吉井公彦、岡田舞、外海泰秀、食品衛生学雑誌, **41**, 254-260 (2000).
- 10) 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：日本食品衛生学会第79回学術講演会講演要旨集、p. 43 (2000)。
- 11) 国立医薬品食品衛生研究所大阪支所食品試験部、平成11年度食品等試験検査費研究報告書 市販弁当 (いわゆるコンビニ弁当) におけるフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の移行(2000)。
- 12) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知 ” 塩化ビニル製手袋の食品への使用について” 平成12年6月14日。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

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)

### 2. 学会発表

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(2000. 5, 東京)

表 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残存量

試料	残存量 ( $\mu\text{g/g}$ )			
	DEHP	DINP	DEHA	NP
手袋 1	371,000	nd	21,100	934
手袋 2	261,000	101,000	75,500	356
手袋 3	336,000	nd	41,500	2,390

nd < 100  $\mu\text{g/g}$  (DINP)

DEHP: フタル酸ジ(2-エチルヘキシル), DINP: フタル酸ジイソノニル

DEHA: アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル), NP: ノニルフェノール

表 2. 可塑剤及びノニルフェノールのポリ塩化ビニル製手袋から各種擬似溶媒への溶出

試料	溶媒	条件 ( $^{\circ}\text{C}$ , min)	溶出量 ( $\mu\text{g/cm}^2$ )			
			DEHP	DINP	DEHA	NP
手袋 1	水	60, 30	0.097	—	0.009	0.018
	水	95, 30	0.333	—	0.028	0.031
	20%エタノール	60, 30	0.110	—	0.010	0.046
	4%酢酸	60, 30	0.416	—	0.027	0.021
	n-ヘプタン	25, 60	2500	—	137	7.73
	ナタネ油	60, 30	680	—	63.0	4.31
手袋 2	水	60, 30	0.086	0.054	0.028	0.005
	水	95, 30	0.094	0.060	0.030	0.015
	20%エタノール	60, 30	0.102	0.064	0.030	0.007
	4%酢酸	60, 30	0.190	0.066	0.044	0.013
	n-ヘプタン	25, 60	1410	720	431	2.72
	ナタネ油	60, 30	539	279	123	1.56
手袋 3	水	60, 30	0.034	—	0.009	0.027
	水	95, 30	0.036	—	0.010	0.047
	20%エタノール	60, 30	0.063	—	0.020	0.122
	4%酢酸	60, 30	0.395	—	0.069	0.038
	n-ヘプタン	25, 60	2340	—	841	36.4
	ナタネ油	60, 30	377	—	83.0	8.53

— : DINP を含有していない試料

DEHP: フタル酸ジ(2-エチルヘキシル), DINP: フタル酸ジイソノニル

DEHA: アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル), NP: ノニルフェノール

表3. 可塑剤及びノニルフェノールのナタネ油への添加回収試験

化合物I	回収率 (%)		補正回収率 <sup>a)</sup> (%)	
	5 $\mu$ g/g添加	500 $\mu$ g/g添加	5 $\mu$ g/g添加	500 $\mu$ g/g添加
DEHP	57.3 $\pm$ 5.0	73.3 $\pm$ 6.1	103.5 $\pm$ 2.1	92.3 $\pm$ 3.5
DINP	59.4 $\pm$ 6.9	68.7 $\pm$ 1.1	94.8 $\pm$ 3.1	88.7 $\pm$ 1.1
DEHA	46.1 $\pm$ 5.9	59.1 $\pm$ 3.8	99.0 $\pm$ 3.4	88.5 $\pm$ 6.1
NP	74.6 $\pm$ 5.3	86.8 $\pm$ 2.3	101.8 $\pm$ 3.4	106.4 $\pm$ 1.3

平均値 $\pm$ SD (3~6 試行)

<sup>a)</sup> 内標準物質により補正した回収率、但しDINPIは DEHP- $\alpha$  により補正した。

DEHP: フタル酸ジ(2-エチルヘキシル), DINP: フタル酸ジイソノニル

DEHA: アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル), NP: ノニルフェノール

表4. 各種溶出条件における可塑剤及びノニルフェノールのポリ塩化ビニル製手袋からナタネ油への溶出

試料	試験温度 ( $^{\circ}$ C)	試験時間 (min)	溶出量 ( $\mu$ g/cm <sup>2</sup> )			
			DEHP	DINP	DEHA	NP
手袋 2	5	5	55.3	26.5	15.1	0.17
	25	5	98.5	46.5	27.0	0.30
	40	5	204	112	62.5	0.80
	60	0.5	113	68.5	36.7	0.41
	60	5	287	160	79.2	0.87
	60	10	448	222	122	1.31
	60	30	527	275	179	1.96
	95	5	309	167	101	1.28
手袋 3	5	5	17.7	—	4.59	0.38
	25	5	66.2	—	14.4	1.33
	40	5	87.2	—	16.3	1.50
	60	0.5	56.5	—	10.9	1.14
	60	5	140	—	26.1	2.78
	60	10	220	—	46.4	4.59
	60	30	303	—	63.7	6.77
	95	5	278	—	53.6	5.85

— : DINPを含有していない試料

DEHP: フタル酸ジ(2-エチルヘキシル), DINP: フタル酸ジイソノニル

DEHA: アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル), NP: ノニルフェノール