

図1. 手袋2からナタネ油への溶出に及ぼす溶出温度の影響(5分間)

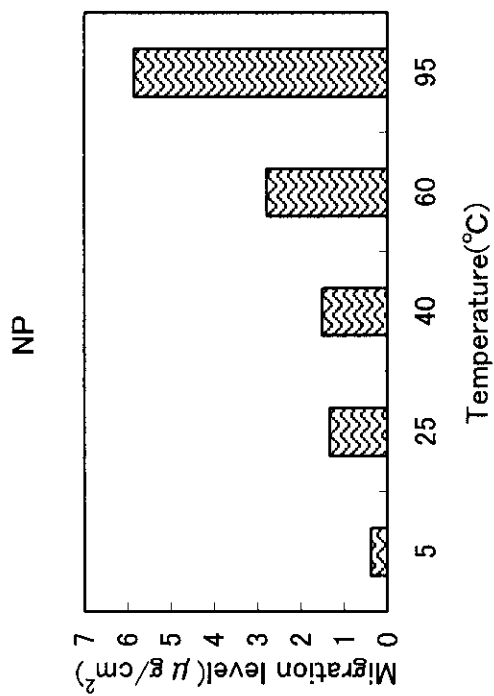
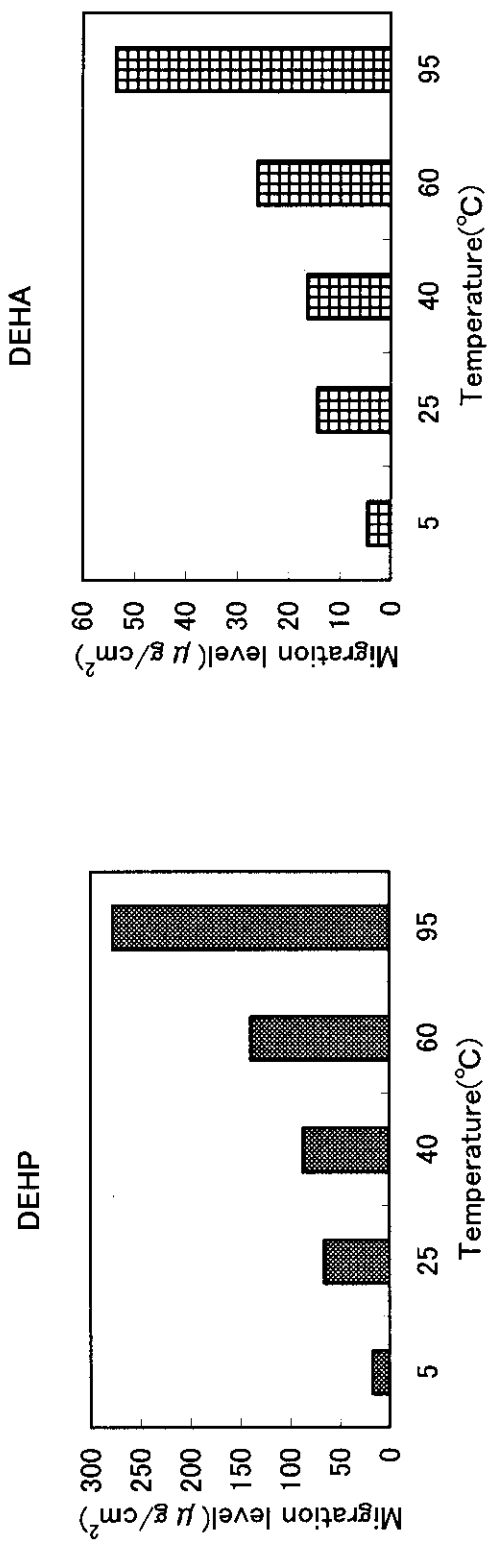


図2. 手袋3からナタネ油への溶出に及ぼす溶出温度の影響(5分間)

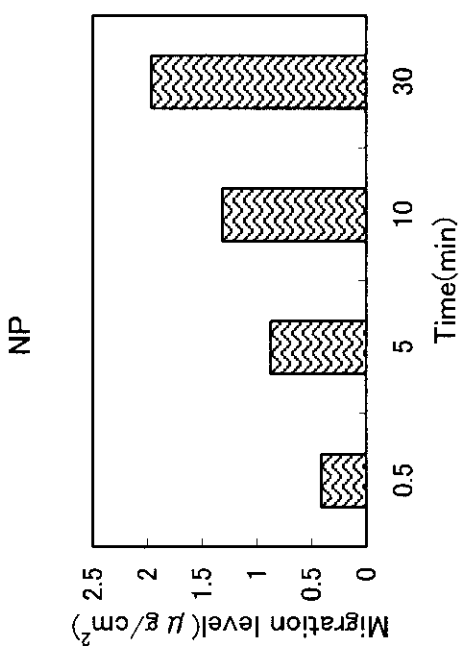
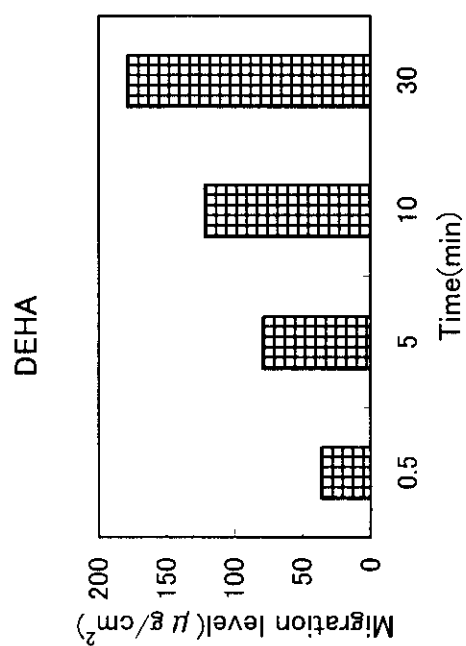
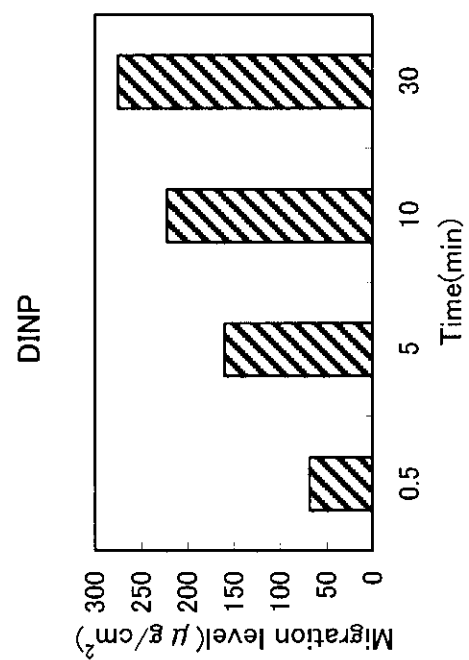
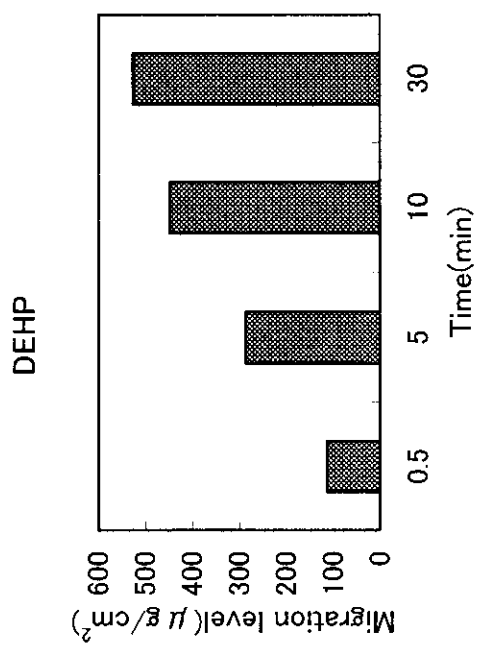


図3. 手袋2からナタネ油への溶出に及ぼす溶出時間の影響(60°C)

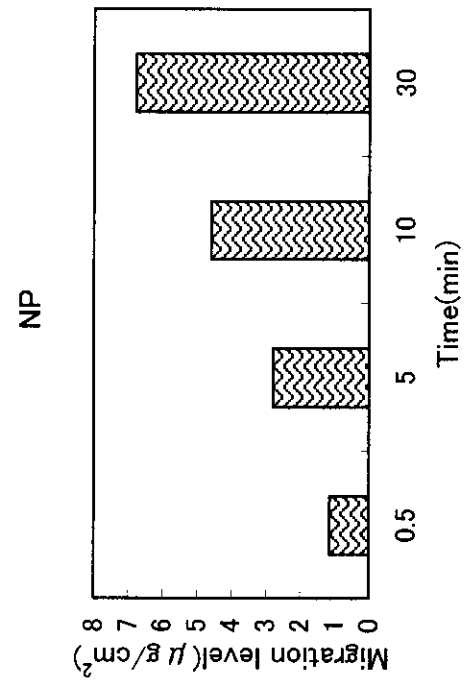
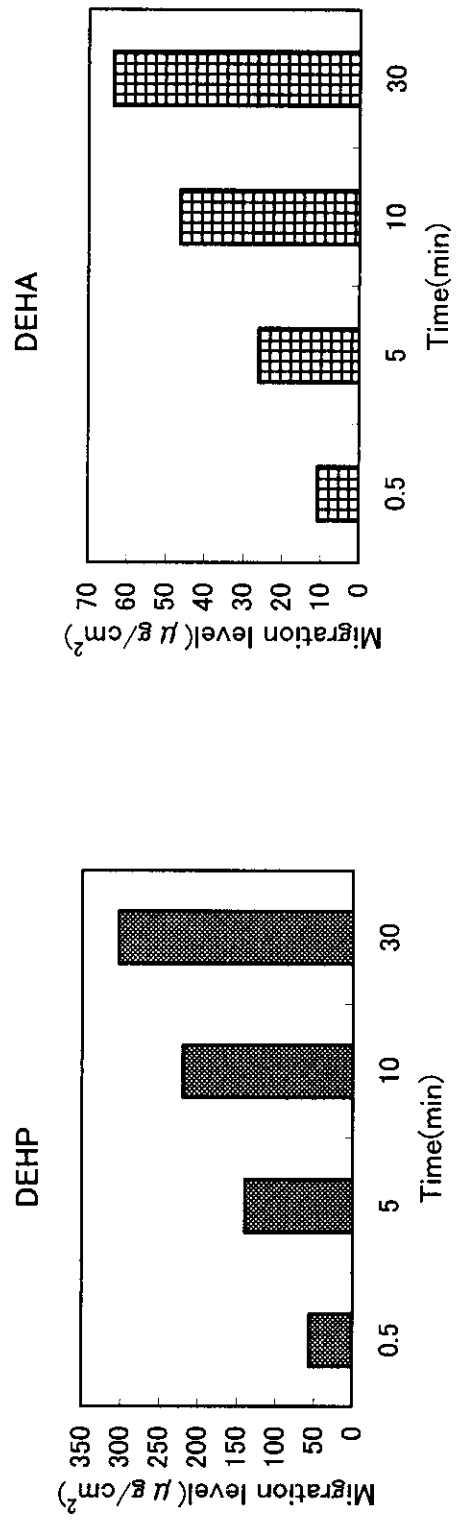


図4. 手袋3からナタネ油への溶出に及ぼす溶出時間の影響 (60°C)

分担研究報告書

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

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

DEHP を 12 ～ 41 % 含有する 3 種の PVC 製品 (ホース 2 検体及び延伸フィルム 1 検体) について、食品衛生法に定められている溶出試験を行った。その結果、水、4% 酢酸、20% エタノールを浸出用液とした場合、DEHP の溶出量はいずれも 0.1ppm 未満であった。一方、n-ヘプタンによる溶出試験においては、延伸フィルムで 12 ppm、ホースで 800 ppm 以上の非常に高い濃度で溶出した。DEHP の耐容一日摂取量 (TDI) は 40 ～ 140 μ g/kg bw/ day (体重 50kg の人で 2,000 ～ 7,000 μ g/ day) と定められており、通常の日当たり食事量を 1 kg と仮定した場合、食品中濃度限度は 2 ～ 7ppm と考えられる。n-ヘプタンによる DEHP の溶出濃度は、いずれの検体においても 7 ppm を上回っていた。従って、今回試験した製品は、3 検体とも油性食品への使用には適さないと考えられた。

研究協力者

中澤裕之 星薬科大学
平山クニ 神奈川県衛生研究所
藤巻照久 神奈川県衛生研究所
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

でも TDI を超えるフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) の溶出が起ることを見いだした。すなわち、分析精度管理に用いたレトルト食品から約 6 ppm という高濃度の DEHP を検出し、製造業者による調査の結果、製造ラインに使用されていた PVC 製配管 (約 24% の DEHP を含んでいた) が混入源であることが特定された。この配管の内部を 80 °C 以上の高温かつ油脂分を多く含む食品が通過する際に高濃度の汚染が起こることが判明した。

A. 研究目的

平成 11 年度の当研究班においては、PVC 製手袋の他に PVC 製配管によっ

現在の「食品，添加物等の規格基準」においては，食品用器具の溶出試験は4%酢酸のみを用いて行うこととされている。これは，食品用器具が脂肪性食品と接触することを想定していない基準と解釈される。しかし製造現場において，油脂分が多く高温の食品に対してPVC製配管が用いられる場合があることが明らかとなった以上，実態に即した規格基準の改正が必要であると考えられる。

平成12年6月14日の食品衛生調査会毒性部会・器具容器包装部会合同部会の審議結果の中でも「今後，食品衛生調査会で規格基準の改正を検討する」とされているが，PVC製手袋だけでなく配管についても考慮されるものと考えられる。

本分担研究班においては，規格基準を定める基礎資料とするための溶出試験を行った。すなわち，DEHPを異なる比率で含有する食品用器具・容器包装の溶出試験を行い，DEHP含有量と溶出量の関係を検討した。その際，2つの異なる機関（A，B）でほぼ同じ試験を行い，結果の再現性を確認した。

B. 研究方法

機関A及びBで条件が異なる事項については，括弧内に機関名を記した。

1. 試料

厚生労働省より送付された下記の食

品用PVC製品を用いた。

ホース1：DEHP 41%含有と表示，ブルー，内径50mm，外径62mm，格子状に糸が封入されている。

ホース2：DEHP 21%含有と表示，グリーン，内径50.5mm，外径58mm，堅い部分がコイル状になっており，その間に柔らかい部分がある。

延伸フィルム：DEHP 15%含有と表示，透明，厚さ25 μ m，幅160mm，筒状

2. 試薬・器具

DEHP標準品：和光純薬

DEHP-d4：関東化学 環境分析用

n-ヘキサン：関東化学 フタル酸エステル試験用

無水硫酸ナトリウム：和光純薬
PCB・フタル酸エステル試験用

n-ヘプタン 和光純薬特級(A)，片山化学工業特級(B)

エタノール：和光純薬残留農薬・PCB試験用(A)，和光純薬HPLC用99.5%(B)

THF：和光純薬テトラヒドロフラン特級(安定剤不含)

DEHP標準溶液：200-800 ng/mlヘキサン溶液(機関A，GC/MS用)，20-100 μ g/mlヘキサン溶液(機関A，FID-GC用)，1.6-8.0 μ g/mlヘキサン溶液(機関B，GC/MS用)。

内部標準溶液：2 μ g/mlヘキサン溶液

ホースの溶出試験用の栓：一部テフロンシールを巻いたガラス栓またはガラス瓶の底部分（機関A），シリコンゴム及びテフロン製の栓（日本理化学器械株式会社 No.19）（機関B）

3. 材質試験方法

以下の方法で各検体の材質中のDEHPを定量した。

ホースの場合，カッターナイフで削ぐようにして，薄い試験片を作製し，これを約 0.2 g 正確に測り採った。フィルムの場合，鋏で 5 mm 角程度の試験片にし，これを約 0.2 g 正確に測り採った。

上記の試験片を 50ml 容のメスフラスコに入れ，5ml のテトラヒドロフラン（THF）を加えて，37℃で 16 時間放置した。メスフラスコを室温に戻し，振り混ぜながらヘキサンを徐々に加えて 50ml とした。（ポリマーが沈殿した。）これを 1～10 分間超音波処理した後，上澄液をろ紙（No.5A）でろ過した。この溶液を 10 倍希釈して FID-GC で定量した（機関A）。または 100 倍希釈して GC/MS で定量した（機関B）。

4. 溶出条件

各検体の溶出試験条件は以下の通り。延伸フィルムはそれぞれ（ ）内の時間も行った。

n-ヘプタン：25℃，1時間（30分間）

20%エタノール：60℃，30分間（15分間）

水：60℃，30分間（15分間）

4% 酢酸：60℃，30分間（15分間）

恒温乾燥機を用いて各温度に保った。浸出用液は実験開始の2時間以上前に乾燥機に入れて所定の温度にしておき，浸漬操作は手早く行った。

5. 溶出試験方法

(1) ホース 1, 2 の場合

プラスチック用のこぎりを用いて試験料を約 5 cm の長さに輪切りした。輪切りしたホースの片側に栓をして浸出用液を満たしても漏れが起こらない場合，内面のみを溶出試験の対象とした。浸出用液 20ml を入れ，時計皿でふたをして所定の時間放置した。この方法で漏れが起こった場合は，試験片を 500ml 容のビーカーに入れ，浸出用液 300 ml（機関A）または 250ml（機関B）を注ぎ，時計皿でふたをして所定の時間放置した。

(2) 延伸フィルムの場合

試験料を約 25cm の長さに切断し（試験片重量約 2.5g），下端から 5cm の位置を輪ゴムで固く縛った。縛った側を底にして 500ml 容のビーカーの中にセットし，ここに浸出用液 200ml を満たし，時計皿でふたをして所定の時間放置した。

6. 溶出試験液中のDEHPの定量法

(1) 20%エタノール，水，4%酢酸の場合

ホース1，2については溶出液を分液ロートにとり，これに内部標準溶液 ($2 \mu\text{g/ml}$) 1ml を入れ，ヘキサン 20ml (機関A) または 200 ml (機関B) で抽出した．ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを入れ，脱水後，減圧下にて濃縮した．これをヘキサンで 5ml にし，試験溶液とした．

延伸フィルムについては浸出液 100ml (機関A) または全量 (機関B) を分液ロートにとり，内部標準溶液 1ml を入れヘキサン 100ml (機関A) または 200 ml (機関B) で抽出を行った．ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを入れ，脱水後減圧下にて濃縮し，ヘキサンにて 5ml とし，試験溶液とした．操作ブランクを求めるため，それぞれの浸出用液について同様に DEHP の抽出操作を行った．各試験溶液を GC/MS (SIM) で分析した．

(2) n-ヘプタンの場合

ホース1 は溶出溶液を 10000 倍 (機関A) または 750 倍 (機関B) に，ホース2 は溶出溶液を 5000 倍 (機関A) または 375 倍 (機関B) に，延伸フィルムは 100 倍 (機関A) または 62.5 倍 (機関B) にそれぞれヘキサンで希釈したものを試験溶液とした．試験溶液を GC/MS (SIM) で分析した．

7. DEHPの測定条件等

(1) 機関A

GC/MS

装置：HP 製 HP5890 SERIES II および日本電子製 Automass20, カラム：J&W 製 DB-5MS (0.25mm \times 30m, 膜厚 0.25 μm), カラム温度：50 $^{\circ}\text{C}$ (1min)-20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -280 $^{\circ}\text{C}$ (10min), 注入口温度：220 $^{\circ}\text{C}$, 注入法：スプリットレス, 注入量：2 μL , キャリアーガス：ヘリウム 1.2mL/min, 検出方法：SIM, イオン源温度：200 $^{\circ}\text{C}$, インタフェース温度：250 $^{\circ}\text{C}$, イオン化及びイオン化電圧：EI, 70 eV

GC：HP 製 6890 SERIESE, カラム：HP 製 HP-5 (0.32mm \times 30m, 膜厚 0.25 μm). カラム温度：50 $^{\circ}\text{C}$ (1min)-20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -250 $^{\circ}\text{C}$ (24min), 注入口温度：220 $^{\circ}\text{C}$. 注入法：スプリット (20:1), 注入量：1 μL , キャリアーガス：ヘリウム 2.0mL/min 検出器：FID

(2) 機関B

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」の条件と同じ．

8. 溶出試験結果の計算方法

試験後の浸出用液から検出された DEHP 濃度から操作ブランク値を差し引いて正味の濃度を求めた．溶出した DEHP の絶対量 (μg) を接触面積 (cm^2) の 2 倍で除して，食品衛生法に準じた溶出量 (ppm) とした．また，DEHP の絶対量 (μg) を接触面積 (cm^2) で除して，接触面積当たりの

溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) も求めた。

C. 研究結果

1. 材質試験結果

Table 1 に示した通り、各検体について表示含量とほぼ同じか若干少ない DEHP 含量が得られた。

2. 溶出試験結果

Table 2 に示した通り、n-ヘプタンを用いた溶出試験では各検体から 6 ~ 4420ppm、その他の浸出用液では 0.1ppm 以下の溶出が見られた。

D. 考察

1. 材質試験結果

材質試験の結果は両機関においてよく一致していた。ホース 1 の DEHP 含有量は表示されていた値とほぼ同じであった。ホース 2 は DEHP 含有量の全く異なる 2 つの部分から成っているため正確な試験値を出すのは困難であったが、全体の含有量は表示より少ないと考えられた。延伸フィルムも表示よりやや少ない DEHP 含有量であった。

表示含量は製造時に加えられた DEHP 量であり、成形処理等によって減少した可能性が考えられる。

2. 溶出試験結果

溶出試験の結果は 2 通りの方法で示した。食品衛生法の「器具・容器包装の規格基準」では、接触面積 1cm^2 について 2ml の浸出用液を用いて溶出試

験を行うよう規定されている。しかし実際には器具の形状等の制約によりこの通りの量を用いることが困難な場合が多い。今回の実験でも、規定どおりの浸出用液を用いた場合に換算して食品衛生法上の溶出量 (ppm) を求めた。この計算方法は便宜的なものであり、計算の条件は文献によって異なる。そこで、より普遍的に溶出傾向を表すため、接触面積に対する溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) も示した。

溶出試験の際、ホース 1 は 60°C において若干の変形が起こり、栓がゆるんで浸出用液が漏れる場合があった。この場合は試料全体を浸出用液に浸漬する試験方法を採った。このようにして得られた値は Table 2 中で () 内に示した。この結果はホース切り口及び外側からの溶出を含む値であることに注意を要する。その他の試料については、通常食品が接触すると考えられる内面のみに接触する形で溶出試験ができた。

延伸フィルムは 60°C において徐々に収縮し、溶出前は 25cm の長さのものが溶出後は約 17cm 程度になった。また、底面が徐々に変形して溶媒の深さも変化した。しかし、このような変化は考慮せず、収縮前の状態で製品と溶媒の接触面積を計算した。

溶出試験の結果も機関 A 及び B でよく一致していた。ただ、ホース 2 のへ

プタンによる溶出においては、機関Aが1620 ppm、機関Bが811 ppmという結果であり、差が見られた。ホース2は材質中にDEHPを多く含む部分とほとんど含まない部分があるため、このようなばらつきが生じたのではないかと考えられる。

延伸フィルムについては、食品衛生法で定められている溶出時間の半分の時間でも試験を行った。ヘプタン及び20%エタノールを浸出用液とした場合、試験時間が半分の試験では規定の時間の試験よりも溶出量が少なかった。しかし水及び4%酢酸を浸出用液とした場合は明確な差が見られなかった。水及び4%酢酸によって溶出されるDEHPの濃度は微量であるため、実験または測定の際のばらつきが相対的に大きく出て、溶出時間による差が出にくいと考えられた。

ホースについては試料が少なかったため、規定の時間での試験のみ行った。

3. 材質中DEHP含有量と溶出量の関係

ホース1、ホース2、延伸フィルム中のDEHP含量比は41:17:13であり、ヘプタン溶出における溶出量の比は43:12:0.1であった。ホース1及びホース2では試験方法に差があるものの、ほぼDEHPの含有量に応じて溶出が起こったと考えられた。しかし、延伸フィルムからのDEHP溶出量は含有量の割に非常に少なかった。この理由とし

ては、延伸フィルム検体に何らかの溶出防止措置が施されていた可能性が考えられる。また、延伸フィルム検体は薄く、DEHPの絶対量が少ないため溶出量が少なかったとの解釈もありうる。ただ、試験で溶出した全量は約10mgであり、試験片に含まれていたDEHP重量(2.5gの15%)の3%程度に過ぎず、これだけで溶出の少なさを説明することは無理があるのではないかと考えられる。

現在、特にEUにおいてプラスチック溶出物による食品汚染の規制が検討されているが、プラスチック添加剤を材質中濃度(Quantity in the material = QM)で規制するか食品擬似物への溶出量(Specific migration limit = SML)で規制するかが一つの論点になっている。QMとSMLとの関係は材質や添加剤の種類、材質の形状等によって大きく異なるため、これらを明らかにする研究が必要であるとされている²⁾。

本報告の実験においても、可塑剤の材質中濃度と溶出量の関係は単純でないことがうかがわれた。

4. エタノールによる溶出

著者らは、PVC製手袋で食品を扱う際に、消毒用アルコール(エタノール含有量68% w/w)を用いるとDEHPの溶出が大きく促進されることを報告した¹⁾。この類推から、20%エタノールによる溶出試験でも高濃度の溶出が起こるのではないかと予測したが、溶出

量は 0.1ppm 未満であり、水及び 4%酢酸の場合と大きな違いは無かった。20%程度の濃度のエタノールは、PVC 製品中の DEHP に対して、68%エタノールのように大きな溶出力は持たないと考えられた。

5. 既報の結果との比較

PVC 製品からの DEHP の溶出に関して、医療分野では早くから関心が持たれており、数多くの報告が存在する。しかしながら食品用器具に関する報告は少なく、配管からの溶出試験については 2 例が見られるに過ぎない。Ruuska ら²⁾は DEHP を 37 ~ 40 % 含有する搾乳用チューブについて溶出試験を行い、蒸発残留物量を測定した。その結果は、水 (40 °C, 24 時間) 4 ~ 7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 3 % 酢酸 (40 °C, 24 時間) 3 ~ 7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, ヘプタン (49 °C, 0.5 時間) 7,700 ~ 8,900 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であったとしている。また Mueller ら³⁾は PVC 製搾乳用チューブを 10 cm 角の試験片にして 500 ml の溶出用液に浸す試験を行った。用いた材質中の可塑剤量は明らかにされていないが、DBP と DEHP の合計値として水 (72 °C) では 1 時間当たり 0.81 ~ 5.26 ppb が溶出したとしている。この値は、食品衛生法の計算方法では 2.0 ~ 13.2 ppb に相当する。今回著者らがホース 1 (DEHP 41 %) のヘプタン溶出において得た結果は 8,260 ~ 8,840 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、

Ruuska らの結果とよく一致していた。一方、ホース 1 の水による溶出については、0.05 ~ 0.15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ または 26 ~ 73 ppb という結果であるから、Ruuska らの結果より 2 桁小さく、Mueller らの結果に近かった。Ruuska らが測定した対象は蒸発残留物であり、低濃度域の正確な測定は困難であるため不正確な値であった可能性がある。今回得られた結果は、既報とほぼ一致していたと考えられる。

6. DEHP 溶出量と耐容一日摂取量の関係

DEHP の耐容一日摂取量 (TDI) は 40 ~ 140 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ (体重 50kg の人で 2,000 ~ 7,000 $\mu\text{g}/\text{day}$) と定められている。ビスフェノール A の溶出量限度の設定方法⁴⁾を準用して溶出量の評価を行う。通常の日当たり食事を 1 kg と仮定した場合、食品中濃度限度は 2 ~ 7ppm と考えられる。水、4%酢酸及び 20%エタノールによる溶出試験においては、各検体の溶出量とも 0.1ppm 未満であり、この濃度の 20 分の 1 以下であった。しかし n-ヘプタンによる溶出試験においては、いずれもこの濃度を上回っていた。特にホース 1 とホース 2 では 800ppm 以上の非常に高い濃度が溶出した。従って今回用いた 3 検体を油性食品に接する形で使用することは不相当と考えられる。

E. 結論

DEHP を 12 ~ 41 % 含有する 3 種の PVC 製品について、食品衛生法に定められている溶出試験を行った。その結果、水、4%酢酸、20%エタノールを浸出用液とした場合は、TDI と照らして問題のない溶出量であったが、n-ヘプタンによる溶出試験においては、TDI を超える溶出量が得られた。今回試験した製品は、いずれも油性食品への使用には適さないと考えられた。

F. 参考文献

- 1) 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) Gilbert, J., Rossi, L., "European priorities for research to support legislation in the area of food contact materials and articles", Food Add. Contam., 17, 83-127 (2000).
- 3) Ruuska, Risto M.; Korkeala, Hannu; Liukkonen-Lilja, Helena; Suortti, Tapani; Salminen, Kalevi: Migration of contaminants from milk tubes and teat liners. J. Food Prot. , 50, 316-320 (1987).
- 4) Mueller, Jane S.; Bradley, R. L., Jr.: Loss of phthalic acid ester from polyvinyl chloride tubing into various fluids. J. Food Prot. , 43, 551-554 (1980).
- 5) 辰濃隆, 中澤裕之編「内分泌かく乱化学物質と食品容器」幸書房, p.54 (1999).

G. 研究発表

なし

Table 1. 材質試験結果

試料名	D E H P 含有量 (%)		
	表示	機関A	機関B
ホース ¹	41	40.8±1.1(n=3)	40.3(n=2)
ホース ²	—	25.5(n=2)	—
	—	0.9(n=2)	—
延伸フィルム	21	—	16.5(n=2)
	15	13.0±0.1(n=3)	12.4(n=2)
			AとBの平均
			40.6

試料をオートラジオグラフィで溶解し、ヘキササンで希釈し、GC-FID(機関A)またはGC/MS(機関B)でDEHPを測定した。

Table 2. 溶出試験結果

試料名	実施機関	用いた浸出液量 (ml)	試料と浸出液の接触面積 ^{*1} (cm ²)	食品衛生法に準じた計算結果(ppm)				接触面積を基準にした計算結果(μg/cm ²)			
				ヘプタン	エタノール	水	4%酢酸	ヘプタン	エタノール	水	4%酢酸
ホース ^{1*}	A	20(300)	20.4(215)	(4420)	0.092	0.073	0.034	(8840)	0.184	0.146	0.068
	B	(250)	(195.2)	(4130)	(0.069)	(0.026)	(0.024)	(8260)	(0.138)	(0.052)	(0.048)
ホース ²	A	20	21.1	1620	0.055	0.046	0.020	3240	0.110	0.092	0.040
	B	20	20.6	811	0.022	0.032	0.047	1622	0.045	0.065	0.095
フィルム ³ (half time)	A	200	340	7	0.014	0.006	0.004	14	0.028	0.012	0.008
	B	200	405	6	0.021	0.009	0.006	13	0.042	0.019	0.011
フィルム (full time)	A	200	340	12	0.019	0.006	0.006	24	0.038	0.012	0.012
	B	200	405	12	0.026	0.011	0.005	24	0.052	0.022	0.009

各1試行。

*1 接触面積は各試験片の大きさ等により若干変動があったが、平均値を記載した。計算は各試験片の接触面積を用いて行った。

*2 ホース1は溶出試験中に浸出液が漏れる場合があった。この場合、全体を浸出して試験を行った。その結果は()内に示した。

*3 フィルムについては、食品衛生法に定められた溶出時間及びその半分の時間浸出を行った。