

平成13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

国立医薬品食品衛生研究所大阪支所
食品試験部 津村ゆかり

北九州市環境科学研究所
衛生科学環境係 植田英一

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 1－1

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－病院給食を試料とする一 日摂取量調査－	 8
--	---------

分担研究報告書 1－2

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－キャップシーリング中の 可塑剤使用実態及び食品への移行－	 29
---	----------

分担研究報告書 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－病院給食を用いたフェノール類 摂取量調査－	 43
---	----------

分担研究報告書 3－1

ポリ塩化ビニル製ラップフィルム中のノニル フェノール及び可塑剤の溶出に関する研究	 68
---	----------

分担研究報告書 3－2

食品用ポリ塩化ビニル製ラップフィルムから のアジピン酸ジイソノニル溶出挙動に関する研究	 84
--	----------

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～本年度において、フタル酸エステル類及びフェノール類の食物経路摂取量の推定を目的として食品汚染実態調査及び病院給食を試料とする摂取量調査を行った。また、高濃度汚染の原因究明を行うなどして、DEHP を含有する PVC 製手袋の使用自粛という行政措置に貢献した。

フタル酸エステル類班では、平成 11 年度コンビニ弁当におけるフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)の高濃度汚染原因は PVC 製手袋であることを究明し、平成 12 年 6 月厚生省より DEHP を含む食品用 PVC 製手袋の使用自粛が通知された。平成 12 年度は PVC 製手袋規制後のコンビニ弁当を再調査し、DEHP 濃度は 1/22 に減少していることを確認した。また、より幅広い食品合計 177 検体の実態調査を行った結果、惣菜類からアジピン酸ジイソノニル(DINA)が高濃度・高頻度で検出され、この汚染原因はラップフィルムと考えられた。本年度は輸入瓶詰め食品 103 検体のキャップシーリングの材質試験及び同食品中可塑剤の汚染濃度を測定した。その結果、韓国産焼き肉のたれ、香港産豆板醤から DEHP、コロンビア産アンデスポテトから DBP 等が比較的高濃度に検出されるケースが認められた。食品用 PVC 製手袋規制後の病院給食を用いたフタル酸エステル類の一日摂取量調査を、平成 11 年度(手袋規制前)に行った 3 病院の給食で再度実施した。その結果、DEHP の平均一日摂取量は $160 \mu\text{g}$ であり、平成 11 年度の値 $519 \mu\text{g}$ に比して大幅に減少(69%減)していた。また、市販冷凍クロックを油で揚げた後、市販の PVC 製ラップフィルム(DINA 10.2 %含有)で包装するまでの時間と DINA のクロックへの移行について検討した。油揚げ後の時間経過と共に DINA 移行量は減少したが、30 分以上後に包装した場合でも、 $2,000 \text{ ng/g}$ 程度の移行残留が認められた。

フェノール類班では、GC/MS による高感度微量分析法を確立し、各種食品を分析してその食品中濃度を明らかにした。平成 12 年度アルキルフェノール類については、

市販魚 35 検体中 24 検体から 9 ～ 800 ng/g のノニルフェノール (NP) を検出し、その汚染原因は包装用ラップフィルムであることを究明した。ビスフェノール A (BPA) については、2 病院の給食を試料として一日摂取量調査を行った結果、食事中の BPA 濃度は 0.14 ～ 5.32 ng/g といずれも微量レベルであり、一日摂取量は 1.5 μ g 以下であった。本年度は一病院の給食を用いて 11 種のアルキルフェノール類及び BPA の一日摂取量調査を行った。平成 12, 13 年分の合計 42 試料中 NP 濃度は nd ～ 19.4ng/g, その他のフェノール類では 2.0ng/g 以下であった。平成 13 年度の BPA 濃度は nd ～ 0.89ng/g の微量範囲であった。平均一日摂取量は量的にも多い NP で 5.8 μ g, これ以外のフェノール類では 1.0 μ g 以下であった。BPA は 0.22 μ g であり、これは平成 12 年度同病院給食の値 0.66 μ g よりかなり減少した。

器具・容器包装班では、平成 12 年度は PVC 製手袋中の可塑剤 DEHP, フタル酸ジイソノニル (DINP), アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHA) 及び NP について、食品擬似溶媒による溶出試験を行うとともに、食品例として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。本年度は PVC 製ラップフィルムについて食品擬似溶媒及びナタネ油による NP, DINA, アジピン酸ジ-n-アルキル (DAA), ジアセチルラウロイルグリセロール (DALG) の溶出試験を行った。その結果、n-ヘプタン及びナタネ油によりいずれも高濃度に溶出し、その溶出量は温度及び時間に比例した。各種食品を同ラップフィルムと密着させて 5℃ 24 時間保存すると、野菜・果実類でも水 60℃ 30 分より遙かに高い移行が見られ、魚肉類 (マグロ剥き身), 加工食品 (豚挽肉) ではさらに高い移行が見られ、脂肪含量と移行量は必ずしも相関しなかった。また、食品を加熱または電子レンジ処理してもこれらの移行量に特別な変化はなかった。

分担研究者

河村葉子 国立医薬品食品衛生研究所

津村ゆかり 国立医薬品食品衛生研究所

食品添加物部第三室長

大阪支所食品試験部主任研

究官

A. 研究目的

植田英一 北九州市環境科学研究所保

平成10年度から、いわゆる内分泌か

健環境課環境係長

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た。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。

当研究班ではフタル酸エステル類及びフェノール類の日本人における食物経由摂取量の推定を目的として、上記各種同族体の GC/MS による微量一斉分析法を確立し、幅広い食品について汚染実態調査を行った。その中でも汚染濃度の高い食品についてはその原因究明を行うと共に、病院給食を用いて平均的な日本人の一日摂取量調査も行った。また、PVC 製ラップフィルムに使用されている可塑剤の食品擬似溶媒及び食品例としてナタネ油による溶出試験を行った。また、同ラップフィルムから各種食品への移行量を測定し、可塑剤と食品汚染との関係を明らかにした。

B. 研究方法

フタル酸エステル類については、GC/MS による高感度一斉分析法を用い、フタル酸エステル以外にアジピン酸ジイソノニル (DINA) も分析対象に加え、輸入瓶詰め食品 103 検体について実態調査を行なった。また、平成 11 年度と同一病院の給食一週間分を用いてフタル酸エステル類の一日摂取量調査を行い、11 年度の結果と比較した。市販冷凍コ

ロッケを油で揚げた後、市販の PVC 製ラップフィルム (DINA : 10.2% 含有) で包装するまでの時間と DINA のコロッケへの移行について測定した。

フェノール類については、GC/MS による高感度微量分析法を用い、平成 12 年度と同一病院 (北九州) の給食一週間分を用いて、アルキルフェノール類及びビスフェノール A (BPA) の一日摂取量調査を行なった。また、前年度採取した試料を用いてフェノール類も測定し、兩年度の結果を比較した。

器具・容器包装については、PVC 製ラップフィルム中の可塑剤 NP, 及び可塑剤 DINA, アジピン酸ジ n-アルキル (DAA), ジアセチルラウロイルグリセロール (DALG) の食品擬似溶媒及びナタネ油による溶出試験を行った。また、各種食品を同ラップフィルムと密着させて、食品への移行量を測定した。

C. 研究結果

フタル酸エステル類班では、輸入瓶詰め食品 103 検体のキャップシーリングの材質試験及び同食品中可塑剤の汚染濃度を測定した。その結果、韓国産焼き肉のたれ、香港産豆板醤から DEHP, コロンビア産アンデスポテトから DBP 等が比較的高濃度に検出されるケースが認められた。

調理用 PVC 製手袋規制後の病院給食を用いたフタル酸エステル類の一日

摂取量調査を、平成 11 年度に行った同病院給食で再度実施した。新潟、愛知、大阪の 3 病院、各 1 週間分の給食一日あたり（3 食分の合計）の DEHP 摂取量は平均 $160 \mu\text{g}$ であり、平成 11 年度の同病院給食に比して大幅に減少していた。

冷凍状態のコロッケを 180°C で 6 分間揚げた直後のコロッケ内部温度は、 80°C 以上に上昇しており、その後は徐々に低下し、60 分後には 40°C 程度であった。コロッケ中 DINA 濃度は、揚げた直後に包装した場合、約 $36,400 \text{ ng/g}$ と最も高く、5, 30, 60 分後に包装した場合、それぞれ $10,100$, $2,600$, $1,700 \text{ ng/g}$ と時間経過とともに、DINA 濃度は減少した。すなわちコロッケ中 DINA 濃度は、5, 30, 60 分放置で揚げた直後のそれぞれ $1/3.5$, $1/14$, $1/20$ 以下に減少した。油で揚げた後時間経過とともに、コロッケ内部の温度が低下し、DINA のコロッケへの移行量は減少した。しかし、30 分以上後に包装した場合でも $2,000 \text{ ng/g}$ 程度の DINA の移行残留が認められた。

フェノール類班では、平成 12 年度と同じ北九州の病院給食一週間分を用いて 11 種のアルキルフェノール類及び BPA の一日摂取量調査を行った。分析対象としたフェノール類のうち、4-NP が個別の給食 42 検体中 14 検体から $5.0 \sim 19.4 \text{ ng/g}$ の範囲で検出された。

検出検体数が多いことと、数値のばらつきが大きいことから特定の汚染源関与も考えられたが、原因食材の絞り込みはできなかった。また 4-NP 汚染の一つとして注目したラップ類他の調理行程中の汚染移行の可能性も、年度ごとの濃度比較の範囲では認められなかった。

この他のフェノール類では、4-tert-オクチルフェノールが 42 検体中 15 検体から $0.2 \sim 2.4 \text{ ng/g}$ の範囲で検出された他に、4-tert-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-tert-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-n-ヘプチルフェノールが検出されたが、いずれも 2.0 ng/g 以下のレベルであった。また 2,4-DCP はすべて検出されなかった。

昨年度に引き続き行った調査で検出された BPA 濃度は、 $\text{nd} \sim 0.89 \text{ ng/g}$ の範囲で、いずれも微量レベルであった。その中でもひとつだけ 0.89 ng/g の濃度を示した給食では、副食の 1 つとして缶詰のまぐろ味付けフレークが提供されており原因食材と推定された。

今回の測定結果と食事量から求めた平均 1 日摂取量は、量的にも多い 4-NP が $1.4 \sim 16.6 \mu\text{g}$ の範囲で、平均で $5.8 \mu\text{g}$ となった。これ以外のフェノール類の平均 1 日摂取量は、すべて $1.0 \mu\text{g}$ 以下で、4-tert-オクチルフェノールが $0.46 \mu\text{g}$ であった他は、更に小

さい値となった。また、BPAの平均一日摂取量は、 $0.11 \sim 0.61 \mu\text{g}$ の範囲にあり、平均で $0.22 \mu\text{g}$ となった。これは昨年度報告分の $0.66 \mu\text{g}$ よりかなり減少した。

器具・容器包装班では、PVC製ラップフィルム中のNP、DINA、DAA及びDALGについて食品擬似溶媒(水、4%酢酸、20%エタノール、*n*-ヘプタン)及び食品例としてナタネ油による溶出試験を行った。その結果、いずれの化合物も水系の溶媒では溶出量は低かったが、*n*-ヘプタン、ナタネ油では溶出量は極めて高かった。ナタネ油を用いて各種温度及び時間における溶出量を測定したところ、 -20°C や 5°C といった低温でも時間とともに溶出が進み、また温度の上昇とともに溶出量は増加したが途中でプラトーに達した。 5°C 2週間、 25°C 4時間、 60°C 30分間、 95°C 10分間において、ラップフィルム中のノニルフェノールの1/2、アジピン酸ジイソノニルの1/3、アジピン酸ジ-*n*-アルキルの2/3がナタネ油に移行した。

ラップフィルムを食品と密着させて食品への移行試験を行った結果、 5°C 24時間保存すると、野菜果実類でも水 60°C 30分よりはるかに高い移行がみられ、魚肉類、加工食品ではさらに高い移行がみられた。そのうち、最も移行量が高かったのはマグロ剥き身で、

脂肪含量はそれほど高くなかったが、ナタネ油への移行量の1/2以上であった。脂肪含量と移行量は必ずしも関連せず、脂肪の存在状態が大きく影響することが示唆された。

加熱した食品にラップフィルムを接触させたり、電子レンジ加熱した場合の移行量は 5°C 24時間と同程度であり、電子レンジにより特別な移行が生じることはなかった。ノニルフェノールは、水系擬似溶媒や脂肪を含まない食品にも移行しやすく、食品にかかわらずラップフィルム中の含有量に比して移行しやすかった。また、アジピン酸エステル類は脂肪を含有する食品に極めて移行し易かった。

D. 考察

可塑剤としての使用頻度の高いDEHPについて、初期においては内分泌かく乱作用の疑いがあったが、その後厚生労働省より、本作用については考慮する必要はなく、従来の毒性試験の評価方法(生殖毒性)で判断して差し支えないとの見解が示された。従って、内分泌かく乱作用を前提とした調査の意味は薄れたが、一方ではPVC製手袋を初めとした食品用器具・容器包装の規格基準改正の基礎資料として、本研究の重要性は増した。

PVC製手袋規制後のコンビニ弁当や各種食品を再調査した結果、コンビニ

弁当の DEHP 濃度は 1/22 に減少しており、その他の食品においても DEHP の高濃度汚染は見られなかった。病院給食を用いたフタル酸エステル類の一日摂取量調査の結果も、平成 11 年度の $519 \mu\text{g}$ に対して平成 13 年度は平均 $160 \mu\text{g}$ であり、大幅な減少を認めた。これらのことから、DEHP 含有 PVC 製手袋の規制は食品汚染濃度の減少に大いに効果のあったことを確認した。また、輸入瓶詰め食品のキャップシーリング由来の DEHP による高濃度汚染を見い出したことから、今後は PVC 製手袋の規制されていない輸入食品について、引き続き監視をする必要があると思われる。

平成 12 年度病院給食をもとに算出した BPA の一日摂取量は $1.5 \mu\text{g}$ 以下であったが、缶詰等一部の食品に BPA が高濃度に含有した場合は、その影響が全体の摂取量に大きく関与することを報告した。平成 13 年度は同一病院の給食について再度調査した結果、BPA の一日摂取量は約 1/3 に減少していた。これは缶内面塗装が BPA を回避するように改善されたことに伴うものと思われる。また、NP の一日摂取量も少なかった。

PVC 製手袋やラップフィルムから可塑剤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、食品例としてナタネ油でも同様な傾向

が見られた。また、同ラップフィルムを各種食品に密着させて保存すると、豚挽肉、マグロ剥き身では高濃度の移行が認められた。このように食品用器具・容器包装に使用されるフタル酸エステル類及びフェノール類の溶出傾向を調べ、食品中濃度を測定することにより、両化合物群による食品汚染との関連を明らかにすることが出来た。

E. 結論

平成 11 ～ 13 年度における当研究班の成果などを基に、平成 14 年 3 月厚生労働省の薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会毒性・器具容器包装合同部会において、油脂・脂肪性食品を含有する食品の器具及び容器包装には、DEHP を含有するポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂を使用してはならないとの方針が示された。本研究は、現状の食品生産や流通方式をプラスチック関連化合物による汚染の観点から再評価するものであり、食品の汚染防止対策など今後の食品衛生行政に大いに貢献すると思われる。

F. 研究発表

1. 論文発表

(1) 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：GC/MS 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, 71 (2001)

(2) 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, 128 (2001)

(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., 18, 449 (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., 18, 569 (2001)

2. 学会発表

(1) 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)

(2) 根本 了, 佐々木 久美子, 豊田 正武 : 食品中の 2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール及び関連化合物の分析, 日本食品衛生学会第 81 回学術講演会(東京, 2001.5)

(3) 和久井 千世子, 河村 葉子, 米谷 民雄

: 非フタル酸エステル系ポリ塩化ビニル及びニトリルゴム製手袋の溶出物に関する検討, 日本食品衛生学会第 81 回学術講演会(東京, 2001.5)

(4) 小川 裕子, 和久井 千世子, 河村 葉子, 米谷 民雄 : ポリ塩化ビニル製ラップフィルムから食品へのノニルフェノール及び可塑剤の移行, 日本食品衛生学会第 83 回学術講演会(東京, 2002.5)

(5) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Kaihara, A., Yoshii, K., Tonogai, Y., : Why the Japanese Government Prohibited the Use of DEHP-Containing PVC Gloves for Food Preparation?

the 115th AOAC INTERNATIONAL Annual Meeting and Exposition (Kansas City, 2001. 9)

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

――病院給食を試料とする一日摂取量調査――

分担研究者 津村ゆかり 国立医薬品食品衛生研究所大阪支所 食品試験部

研究要旨

当研究班は平成 11 年度に、我が国におけるフタル酸エステル類(PhE)の一日摂取量調査を行ったが、その研究の結果、調理に用いられたポリ塩化ビニル(PVC)製手袋中のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)が食品中へ大量に移行することを発見した。これを受けて平成 12 年 6 月に、厚生省(当時)は DEHP を含む PVC 製手袋を調理に用いることを自粛するよう各機関・事業者へ通知した。本年度当研究班は、自粛通知の影響を検証し、現在の PhE 摂取量を把握することを目的として、11 年度と同じ新潟・愛知・大阪の 3 病院の給食(各一週間分)を試料として再び摂取量調査を実施した。その結果、DEHP の一日当たり摂取量は 3 病院平均で $519 \mu\text{g}$ (平 11) から $160 \mu\text{g}$ (平 13) に大きく減少していた(69%減)。DEHP と同時に可塑剤として使用される場合が多い DEHA の摂取量も $86.4 \mu\text{g}$ から $12.4 \mu\text{g}$ に(86%減)、同じく DINP も $62.1 \mu\text{g}$ から $2.4 \mu\text{g}$ に(96%減)、それぞれ減少していた。一方、DBP の一日摂取量は $8.9 \mu\text{g}$ 、BBP は $3.3 \mu\text{g}$ であり、これらは平成 11 年度と大きな違いはなかった。DPrP, DPeP, DHexP, DCHP はすべての病院給食試料において不検出であった。体重 50kg のヒトにおける耐容一日摂取量との比では、DEHP が約 8%であり、それ以外の PhE ではいずれも 1%未満であった。

研究協力者

酒井 洋	新潟県保健環境科学研究 所	石光 進	国立医薬品食品衛生研究 所大阪支所
土田由里子	新潟県保健環境科学研究 所	吉井公彦	国立医薬品食品衛生研究 所大阪支所
斎藤 勲	愛知県衛生研究所	開原亜樹子	国立医薬品食品衛生研究 所大阪支所
外海泰秀	国立医薬品食品衛生研究		

A. 研究目的

当研究班においては、食品中の多種類のフタル酸エステル類(PhE)を同時に高感度に分析する方法を確立し、我が国における食品中の PhE 濃度実態及び摂取量調査を行っている¹⁾。

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きた。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以前から知られており²⁾、また生産量が非常に多い(我が国における生産量は平成12年で約40万トン³⁾)ことから、その健康影響に対する消費者の関心が高い。

当研究班は平成11年度に、市販弁当(いわゆるコンビニ弁当)及び病院給食等を試料として PhE の汚染実態及び摂取量調査を行ったが、その研究の結果、調理に用いられた PVC 製手袋中のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)が食品中へ大量に移行することを発見した⁴⁾。これを受けて平成12年6月に、厚生省(当時)は DEHP を含む PVC 製手袋を調理に用いることを自粛するよう各機関・事業者に通知した。また、当研究班はレトルト食品の製造工程で PVC 製ホースから DEHP が食品に移行することも明らかにし⁵⁾、食品製造業界への注意を促した。これらの結果は、食品用器具・容器包装の法的な規制強化へと発展した

6)

平成12年度には、再び市販弁当を調査して DEHP 濃度が減少したことを確認した。また、幅広い市販食品を調査して PVC 製手袋とホース以外の PhE 汚染源が無いか調査した結果、顕著な汚染源はないものと推定された⁷⁾。本年度は、再び病院給食を試料として PhE 摂取量の調査を行うこととした。調査対象としたのは、平成11年度と同じ新潟・愛知・大阪の3病院の給食(各一週間分)である。

今年度定量対象としたのは、平成12年度までの調査でほとんど検出されていないものを除く4種の PhE、すなわちフタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)、フタル酸ジイソノニル(DINP)、DEHP、及びアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHA)である。また、検出実績はないものの環境省が内分泌攪乱化学物質として「優先してリスク評価に取り組む物質」に挙げているフタル酸ジプロピル(DPrP)⁹⁾、フタル酸ジペンチル(DPeP)⁹⁾、フタル酸ジヘキシル(DHexP)⁹⁾、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)⁸⁾についても検出・不検出の確認を行った。フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジオクチル(DOP)、フタル酸ジイソオクチル(DIOP)は今年度検討対象としなかった。

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

病院給食：2001年7～9月に大阪・愛知・新潟の3病院で提供された給食各1週間分、計63検体。献立をTable 1 (I-3)に示した。

2. フタル酸エステル類標準品

DBP, DCHP, DEHP, DINP, DPrP, DPeP, DHexP, BBP, DEHA（以上和光純薬，関東化学，東京化成，Riedel-de-Haën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（林純薬製，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2000 ng/mL溶液1 mL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 μ 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2 g，その上にPSA 0.5g，無水硫酸ナトリウム1 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に示した。ほとんど平成11年度と同じ方法¹⁾であるが，脱脂に用いたヘキサンの量（40mLから20mLに変更），精製に用いたフロリジルの量（1 gから2 gに変更），カラムからの溶出に用いた溶媒の量（10mLから20mLに変更）の3点が異なっている。

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 μ m，内径0.25mm，長さ30m）；気化室温度：260℃；カラム槽温度：50℃(1 min)→(10℃/min)→270℃(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℃；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

試験溶液を 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。DINP は主要な 5 本のピーク面積を合計して定量対象とし、内部標準は DNP-d4 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。検出下限値の 2 倍を定量下限値とした。それぞれの試料で 2 試行分析を行い、各試行の測定値の平均値を検出値とした。

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。

C. 研究結果

1. 試験法の検討

(1) 試料への添加回収

本年度採用した試験法による添加回

収試験を、コロックを試料として行った。その結果は別の分担研究班の報告書中に示した (p.89)。添加回収率は DBP 99.1%, BBP 98.8%, DEHA 98.2%, DEHP 88.6%, DINP 112.6%であった。

(2) 操作ブランク値及び検出限界

病院給食の分析は 3 機関において行ったが、その期間中の操作ブランク値、検出下限値及び定量下限値は、Table 2 に示した通りであった。機関 A が V 病院の試料を、機関 B が W 病院の試料を、機関 C が X 病院の試料を、それぞれ分析した。

2. 病院給食調査結果

(1) 調査対象試料

今回調査対象とした給食を提供している各病院は、調理をほとんど自施設で行っている。献立を Table 1(1-3)に示したが、平成 11 年度と同様、基本的に V 病院及び W 病院は毎食米飯が主食であり、X 病院は朝食のみパンが主食である。

(2) 検出量

各給食試料からの PhE 検出量は Table 3(1-3)に示したとおりであった。検出下限値以上で定量下限値未満の測定値については()内に示した。DPrP, DPcP, DHexP, DCHP はすべての病院給食試料において不検出であった。DEHP は病院食 63 検体中 62 検体から 6 ~ 675 ng/g の範囲で検出され、平成 11 年度に 63 検体全てから 10 ~ 4400

ng/g 検出されたのと比較すると、検出濃度は減少した。DEHA 及び DINP の検出量も全体に減少した。

(3) 一食当たりのPhE摂取量

Table 4(1-3)に、各病院の1食ごとの給食を食べた場合のPhE摂取量を計算して示した。不検出の項目については、検出下限値の20%が含まれていたと仮定して摂取量を求め、その数値は下線を付してある。検出下限値以上で定量下限値未満の数値から求めた摂取量は()内に示してある。PhE摂取量が特に大きい食事は無かった。Table 5に、1日ごとの摂取量を示した。

D. 考察

1. 試験法の検討

(1) 添加回収率

サロゲートによる補正の結果、食品試料からの回収率は良好であった。DINPは112.6%の回収率であったが、これは多数の異性体の混合物であるためd-体の標準品が市販されておらず、n-化合物の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

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。

Table 2に本研究の期間中の操作ブ

ランク値を示したが、DBP及びDEHPによる汚染は平成11年度同様各機関共通して見られた。平成11年度にこれらの操作ブランク値が大きかった機関Aは13年度にはかなり改善し、かわって機関Bの操作ブランク値が上昇して、機関間の差が縮小した。溶媒を減圧濃縮する際に実験室内の空気から混入する汚染が、機関や実施時期による差をもたらすのではないかと考えられる。特にDBPは溶剤に多用されるPhEであるから、実験室の内装に由来する可能性がある。DEP, BBP, DEHAは空試験で検出された機関もされない機関もあったが、いずれも低い値であった。

(3) 検出下限値、定量下限値

通常、微量分析の検出下限値(LOD)は測定機器のS/N比から決まるが、PhE類のように実験室環境に広く存在する物質の場合は、実験操作中に混入する汚染によってLODが制約される。本報告においては、空試験で検出されるPhEについては、検出値の標準偏差の3倍をLODとした。操作ブランク値と同様、LODも平成11年度と比較して機関間の差が縮小した。

また、LODの2倍を定量下限値(LOQ)とし、LOD以上LOQ未満の値を区別して示した。ただし、摂取量の計算においてはLOQ未満の検出値でも採用した。

2. 病院食からの検出量及び摂取量と汚染源

各 PhE とも不検出の試料があるため、検出濃度の平均値は算出しなかった。平成 11 年度との比較は、各 PhE 類の摂取量についてグラフ化して Fig.1 に示した。

平成 11 年度の調査時においては V 病院と X 病院で調理に使い捨て PVC 製手袋が使用されており、この 2 病院の給食試料で DEHP, DEHA, DINP の濃度と摂取量が高かった。今年度の調査では、この 2 病院試料のこれら 3 化合物の摂取量は格段に低下したことが図から読みとれる。この 3 種の可塑剤は PVC 製手袋に対して頻繁に使用される組み合わせであり、手袋の使用自粛通知後の今回の調査で激減したことは、平成 11 年度に検出された汚染が PVC 製手袋由来であったことを裏付けている。

一方、W 病院では平成 11 年当時から PVC 製手袋を調理に使用しておらず、前回と今回の調査結果に際立った差は見受けられない。

DBP と BBP については、前回調査でも DEHP 濃度との相関関係が全く認められていなかったが、今回も PVC 製手袋の使用自粛の影響は見られない。

DBP, BBP, DEHA, DEHP, DINP の 5 種の可塑剤は、低濃度ながら依然として普遍的に検出された。これは PVC

製手袋のような特定の汚染源由来ではなく環境汚染によるものではないかと考えられる。

3. 病院食からの PhE 摂取量の TDI 比

朝・昼・晩の 3 食が提供される病院給食は、日本人の食事の代表例として適当と考えられる。Table 5 の最下段に、すべての試料から求めた一日摂取量の平均値を示した。DEHP の一日摂取量は $160 \mu\text{g}$, DBP $8.9 \mu\text{g}$, DEHA $12.4 \mu\text{g}$, DINP は $2.4 \mu\text{g}$, BBP は $3.3 \mu\text{g}$ の摂取量であった。平成 11 年度には 3 病院の数値に大きな差があったため、平均値をもって即座に日本人の摂取量とすることはできないと考えられたが、今回は差が小さく、より日本人の平均的な食事の実態に近い値が得られたと考えられる。

各 PhE の摂取量をそれぞれの TDI (体重 50kg のヒト) と比較して Table 6 に示した。DEHP については、平成 12 年 6 月に通知された $40 \sim 140 \mu\text{g/kg 体重/day}$ の値のうち下限の方を用いた。その他の PhE 及び DEHA の耐容一日摂取量 (TDI) は欧州における TDI¹⁾ を用いた。

一日当たりの DEHP 摂取量は体重 50kg のヒトの TDI との比で平均 8.0% であり、DEHP 以外の化合物については、TDI 比は全ての試料採取日について 1% 未満であった。

Table 5 及び 6 は、不検出の試料につ

いて各分析機関における LOD の 20% を含むものとして算出した値である。LOD は各分析機関ごとに異なることから、病院相互を公平な条件で比較するためには、統一した LOD で計算する必要がある。その結果を参考値として Table 7, 8 に示した。平成 11 年度と同様、Table 5, 6 と大差ない結果が得られた。

4. 諸外国の調査例との比較

諸外国において、バター等の脂肪性食品では比較的高い PhE 検出値が報告されているものがある。しかしながら、トータルダイエツトスタディ的な研究報告は少ない。英国 MAFF が行った摂取量調査¹¹⁾では、DEHP の推定一日摂取量を平均 150 μ g、ハイレベル摂取者では 300 μ g としている。また、2000 年に報告されたデンマークでの陰膳調査結果¹²⁾では、DEHP の食事中濃度は 110 ~ 180ng/g、一日摂取量は 190 ~ 300 μ g とされている。今回調査した病院食からの DEHP 一日摂取量 160 μ g は、英国及びデンマークで得られた結果と同程度の水準である。

E. 結論

3 府県内の 3 病院の給食各 1 週間分、合計 63 検体中の PhE 類を分析して一日摂取量を推定した。平成 11 年度には 2 病院で調理に PVC 製手袋が使用されていたために高濃度の DEHP が検

出され、各病院間のばらつきが大きく、正確な一日摂取量が得られたとはいいがたかったが、今回の調査では病院間の開きは小さく、日本人の一日摂取量を見積もるという所期の目的が達成されたと考えられる。また、DEHP の平均摂取量として 69 % 減少したことは、PVC 製手袋規制の効果と考えられる。

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規制の現状に関して継続的に情報提供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) 外海泰秀, 今中雅章「平成 11 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」(2000)
- 2) 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。)
- 3) 可塑剤工業会”可塑剤インフォメーション No.14” 2001, p.14
- 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., 18, 569-579 (2001)

5) 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., 18, 449-460 (2001)

6) 厚生労働省医薬局食品保健部「薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会毒性・器具容器包装合同部会の審議結果概要（平成13年7月27日）」（2001）

7) 外海泰秀，今中雅章，河村葉子「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」（2001）

8) 環境庁「平成12年度第1回内分泌攪乱化学物質問題検討会議事概要（平成12年7月21日）」（2000）

9) 環境省「平成13年度に新たにリスク評価に取り組む物質について（平成13年10月3日）平成13年度第2回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料」（2001）

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

1998

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

12) Petersen, et al. Food Additives and Contaminants, 17 (2), 133-141 (2000)

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., Kaihara, A., Yoshii, K., Nakamura, Y., Tonogai, Y., Di (2-ethylhexyl) phthalate contamination in retail packed lunches caused by PVC gloves used in preparation. Food Add. Contam., 18, 569-579 (2001)

(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., 18, 449-460 (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，42, 128-132

(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, 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)

(4) 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(2001.5, 東京)

(5) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Kaihara, A., Yoshii, K., Tonogai, Y., : Why the Japanese Government Prohibited the Use of DEHP-Containing PVC Gloves for Food Preparation? the 115th AOAC INTERNATIONAL Annual Meeting and Exposition (Kansas City, 2001. 9)

Table 1-1 V病院給食の献立
(2001年)

月／日	(曜)	朝食	昼食	夕食
9/10	(月)	米飯 味噌汁(なめこ等) いりうの花 キャベツ人参浸し 味付けのり	米飯 中華風野菜炒め なべしぎ グリーンアスパラ浸し 牛乳	米飯 味噌汁(もやし等) 銀かれい一夜干し 焼きしし唐 生ふ里芋炊き合わせ しその実漬 巨峰
9/11	(火)	米飯 味噌汁(わかめ等) 納豆 くるみ和え 焼きのり	米飯 ぶり照焼 甘酢生姜 ポテト椎茸煮 白菜おなか和え 牛乳	米飯 味噌汁(なす等) 牛肉柳川風 おろし酢の物 胡瓜風味漬け りんご
9/12	(水)	米飯 味噌汁(もやし等) スクランブルエッグ 白菜浸し ふりかけ	米飯 チーズハンバーグ 茹キャベツ 真砂和え(たらこ、白滝) 二色浸し(ホウレン草、エノキ) 牛乳	米飯 味噌汁(あさり等) 赤魚煮魚 スパゲティサラダ たくあん ぶどう
9/13	(木)	米飯 味噌汁(豆腐、ねぎ等) 昆布豆 小松菜油揚げ浸し 味付けのり	米飯 茹で豚味噌かけ 茹ブロッコリー 切干旨煮 シーチキンサラダ 牛乳	栗ご飯 きのこ汁 卵豆腐鶏そぼろあん 春菊浸し 野沢菜漬け 梨
9/14	(金)	米飯 味噌汁(大根等) 高野豆腐煮 キャベツごま和え ふりかけ	米飯 銀カレイ煮魚 かぶカニくず煮 ほうれん草だし割 牛乳	米飯 味噌汁(里芋、小松菜等) 牛肉七味焼き 青梗菜ソテー コーンサラダ 胡瓜風味漬け ソフール
9/15	(土)	米飯 味噌汁(なめこ等) ひじき五目煮 もやし人参浸し 味付けのり	米飯 豚肉と生揚げの炒め煮 トマト おかか和え(ほうれん草) 牛乳	赤飯 すまし汁(豆腐等) たい塩焼き 筆生姜 枝豆かしわ煮 山菜よせ漬け 和生菓子
9/16	(日)	米飯 味噌汁(キャベツ等) 鮭茶漬缶 白菜炒め煮 ふりかけ	米飯 豚肉と野菜の煮物 マカロニサラダ すき昆布旨煮 牛乳	米飯 味噌汁(なめこ、ねぎ等) 豆腐そぼろあん ほうれん草ごま和え しば漬け ジョア

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 4に記載した。

Table 1-2 W病院給食の献立
(2001年)

月／日	(曜)	朝食	昼食	夕食
7/16	(月)	米飯 牛乳 梅びしお 味噌汁(大根、もやし等) ピーマンサラダ(ピーマン、鶏 のささ身)	茶飯 冷奴 五色金平 清汁(とろろ昆布等)	米飯 厚焼き玉子 茄子の味噌煮 フルーツ寒天(もも等)
7/17	(火)	米飯 牛乳 ミニ海苔 味系昆布の煮物(人参、さつ ま揚げ等) 味噌汁(玉葱、白菜等)	米飯 鶏のから揚げ サラダ(キャベツ等) ネーブル(オレンジネーブル)	ゆかり飯 照り焼き魚 里芋の煮物 清汁(豆腐等)
7/18	(水)	米飯 牛乳 ふりかけ 味噌汁(じゃがいも等) 変わりお浸し(冷ほうれんそう 等)	とろろそば 炊き合わせ(大根等) ベアクリームワッフル	米飯 豚肉しょうが焼き 和えもの(キャベツ等) 金時豆の甘煮
7/19	(木)	米飯 牛乳 味付け海苔 味噌汁(なす等) ひじきの炒り煮(まぐろ、ミック スベジタブル等)	カレーライス 盛り合わせサラダ(ブロッコ リー、キャベツ等) レモンゼリー	米飯 茶碗蒸し(切込) 切干大根の煮物 甘酢和え(キャベツ等)
7/20	(金)	米飯 牛乳 ミニ海苔 味噌汁(大根等) 茄子の辛し醤油がけ(茄子、 鶏等)	米飯 塩焼魚(さば等) 南瓜の煮物 冬瓜汁(とうがん等)	米飯 棒々鶏(鶏、キュウリ等) ナムル(白菜等) パイナップル
7/21	(土)	米飯 キュート(乳酸菌飲料) ふりかけ 味噌汁(白菜等) 大根おろし	ロールパン ポークチャップ(豚ロース等) スパゲッティーサラダ 牛乳	枝豆米飯 田楽(豆腐等) 冬瓜のくず煮(とうがん等) インゲン辛し和え
7/22	(日)	米飯 牛乳 ミニ海苔 味噌汁(冬瓜等) チンゲンツァイ胡麻和え	米飯 海老焼売あんかけ ナムル(もやし、キュウリ等) カフェオレゼリー	米飯 豚肉のしゃぶしゃぶ風 ビーフンソテー 味噌汁(大根等)

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 4に記載した。