

表5 操作ブランクにおけるBPAの検出値及びBPA-d₁₆の回収率

試料 No.	操作ブランク (ng/g)	BPA-d ₁₆ 添加量 (ng/g)	BPA-d ₁₆ 回収率 (%)
1	0.196	10	84.4
2	0.202	10	90.5
3	0.128	10	65.8
4	0.122	10	92.2
5	0.234	10	73.2
平均値	0.176	-	81.2
標準偏差	0.044	-	10.2

※0.2 μgのBPA-d₁₆を添加後、操作ブランク試験に供した。

※この結果、測定値より0.18ng/gを引いた値を検出値とした。

※LODは0.15ng/g、LOQは0.5ng/gとした。

表6 実際の食事試料を用いたフェノール類11種の添加回収率(%)

(n=3)

フェノール類	添加量(ng/g)	回収率平均値 (%)	回収率標準偏 差(%)
2,4-Dichlorophenol	100	87.0	14.2
4-sec-Butylphenol	100	76.9	16.3
4-t-Butylphenol	100	71.0	14.2
4-n-Pentylphenol	100	89.3	11.2
4-t-Pentylphenol	100	78.9	3.3
4-n-Hexylphenol	100	90.7	4.5
4-n-Heptylphenol	100	111.9	6.1
4-n-Octylphenol	100	96.3	9.9
4-t-Octylphenol	100	100.5	11.4
4-n-Nonylphenol	100	106.0	13.2
4-Nonylphenol(Mix)	1000	118.1	41.9

※食事試料は12.12.1夕食分を使用

表7 実際の分析試料を用いたBPA及びBPA-d₁₆の添加回収率の比較(n=3)

試料	BPA添加量 (ng/g)	BPA回収率 (%)	BPA-d ₁₆ 添加量 (ng/g)	BPA-d ₁₆ 回収率 (%)
12/12(夕食)	10.0	107.2±6.6	10.0	113.3±4.2

表8 平成12年度病院給食(普通食)中のアルキルフェノール類及び2,4-DCP検出濃度(ng/g)

	試料 採取量(g)	2,4-DCP	4-tert-BP	4-sec-BP	4-n-PeP	4-tert-PeF	4-n-HexP	4-n-OP	4-tert-OP	4-n-NP	4-NP(Mix)
12/ 11/27 朝	10.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11/27 昼	10.21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11/27 夕	10.15	nd	0.5	nd	0.2	nd	0.1	nd	0.5	nd	7.7
11/28 朝	10.10	nd	0.3	nd	nd	nd	nd	nd	0.5	nd	5.3
11/28 昼	10.10	nd	0.8	nd	0.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11/28 夕	10.05	nd	0.3	nd	0.2	nd	nd	nd	0.3	nd	7.5
11/29 朝	10.16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.2	nd	nd
11/29 昼	10.13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11/29 夕	10.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11/30 朝	10.13	nd	nd	nd	nd	0.4	nd	nd	0.6	nd	8.3
11/30 昼	10.10	nd	1.9	nd	nd	0.6	nd	nd	nd	nd	9.3
11/30 夕	10.30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/1 朝	10.09	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/1 昼	10.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/1 夕	10.13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/2 朝	10.18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/2 昼	10.17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/2 夕	10.00	nd	nd	nd	nd	0.2	nd	nd	nd	nd	nd
12/3 朝	10.12	nd	nd	nd	nd	0.3	nd	nd	0.8	nd	10.2
12/3 昼	10.12	nd	nd	nd	nd	nd	0.3	nd	0.8	nd	5.0
12/3 夕	10.06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

表9 平成13年度病院給食(普通食)中のアルキルフェノール類及び2,4-DCP検出濃度(ng/g)

試料 採取量(g)		2,4-DCP	4-tert-BP	4-sec-BP	4-n-PeP	4-tert-PeF	4-n-HexP	4-n-HepP	4-n-OP	4-tert-OP	4-n-NP	4-NP(Mix)
13/ 12/12	朝	10.12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.4	nd	19.4
12/12	昼	10.14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10.4
12/12	夕	10.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/13	朝	10.08	nd	nd	0.1	nd	nd	nd	nd	0.1	nd	8.7
12/13	昼	10.09	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/13	夕	10.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/14	朝	10.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/14	昼	10.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/14	夕	10.08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/15	朝	10.05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/15	昼	10.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.0	nd	11.2
12/15	夕	10.13	nd	nd	nd	nd	1.0	nd	nd	0.8	nd	6.5
12/16	朝	10.08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.1	nd	11.2
12/16	昼	10.27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.6	nd	nd
12/16	夕	10.08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.9	nd	nd
12/17	朝	10.29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/17	昼	10.08	nd	nd	nd	nd	0.4	nd	nd	nd	nd	nd
12/17	夕	10.12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/18	朝	10.06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.2	nd	nd
12/18	昼	10.06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/18	夕	10.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7.9

表10 平成12年度病院給食(普通食)中のBPA検出濃度と
BPA-d₁₆の回収率

試料	BPA濃度 (ng/g)	BPA-d ₁₆ 添加量 (ng/g)	BPA-d16回収率 (%)
11/27(朝食)	nd	10	98.1
" (昼食)	nd	10	105
" (夕食)	tr(0.43)	10	103
11/28(朝食)	1.09	10	96.1
" (昼食)	1.09	10	110
" (夕食)	tr(0.55)	10	98.8
11/29(朝食)	tr(0.66)	10	97.7
" (昼食)	tr(0.66)	10	99.8
" (夕食)	tr(0.51)	10	98.6
11/30(朝食)	tr(0.67)	10	96.3
" (昼食)	tr(0.61)	10	97.3
" (夕食)	tr(0.60)	10	97.1
12/1(朝食)	tr(0.41)	10	95.4
" (昼食)	tr(0.53)	10	90.6
" (夕食)	nd(0.10)	10	73.4
12/2(朝食)	tr(0.21)	10	110
" (昼食)	nd(0.08)	10	70.0
" (夕食)	nd(0.16)	10	105
12/3(朝食)	tr(0.34)	10	100
" (昼食)	nd(0.19)	10	103
" (夕食)	tr(0.39)	10	101
平均値			97.5

LOD=0.2ng/g, LOQ=0.7ng/g.

nd<0.2ng/g, 0.2ng/g≦tr<0.7ng/g

表11 平成13年度病院給食(普通食)中のBPA検出濃度と
BPA-d₁₆の回収率

試料	BPA濃度 (ng/g)	BPA-d ₁₆ 添加量 (ng/g)	BPA-d16回収率 (%)
12/12(朝食)	nd	10	75.0
" (昼食)	nd	10	102.8
" (夕食)	nd	10	72.3
12/13(朝食)	nd(0.09)	10	109.1
" (昼食)	nd(0.11)	10	115.3
" (夕食)	tr(0.21)	10	105.8
12/14(朝食)	nd(0.13)	10	101.5
" (昼食)	tr(0.26)	10	111.7
" (夕食)	tr(0.23)	10	110.7
12/15(朝食)	nd	10	86.4
" (昼食)	nd(0.02)	10	105.8
" (夕食)	nd	10	106.0
12/16(朝食)	nd	10	105.4
" (昼食)	nd	10	98.9
" (夕食)	nd(0.04)	10	105.6
12/17(朝食)	0.89	10	91.3
" (昼食)	tr(0.19)	10	84.7
" (夕食)	nd(0.2)	10	91.8
12/18(朝食)	nd(0.08)	10	94.8
" (昼食)	nd(0.12)	10	92.6
" (夕食)	tr(0.18)	10	96.1
平均値			99.4

LOD=0.15ng/g, LOQ=0.5ng/g.

nd<0.15ng/g, 0.15ng/g≦tr<0.5ng/g.

表12 平成12年度病院給食一食当たりのアルキルフェノール類及び2,4-DCP摂取量(μg)

	サンプル重量 (g)	2,4-DCP	4-tert-BP	4-sec-BP	4-n-PeP	4-tert-PeP	4-n-HexP	4-n-OP	4-tert-OP	4-n-NP	4-NP(Mix)
12/11/27 朝	529	(0.11)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.53)
11/27 昼	499	(0.10)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.50)
11/27 夕	531	(0.11)	0.26	(0.01)	0.13	(0.005)	0.04	(0.01)	0.24	(0.005)	4.06
11/28 朝	547	(0.11)	0.15	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	0.3	(0.005)	2.91
11/28 昼	451	(0.09)	0.36	(0.01)	0.12	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.45)
11/28 夕	464	(0.09)	0.12	(0.01)	0.08	(0.005)	(0.005)	(0.01)	0.13	(0.005)	3.46
11/29 朝	580	(0.12)	(0.02)	(0.01)	(0.006)	(0.006)	(0.006)	(0.01)	0.11	(0.006)	(0.58)
11/29 昼	444	(0.09)	(0.02)	(0.01)	(0.004)	(0.004)	(0.004)	(0.01)	(0.01)	(0.004)	(0.44)
11/29 夕	505	(0.10)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.51)
11/30 朝	580	(0.12)	(0.02)	(0.01)	(0.006)	0.24	(0.006)	(0.01)	0.37	(0.006)	4.79
11/30 昼	467	(0.09)	0.91	(0.01)	(0.005)	0.28	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	4.33
11/30 夕	465	(0.09)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.47)
12/1 朝	546	(0.11)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.55)
12/1 昼	448	(0.09)	(0.02)	(0.01)	(0.004)	(0.004)	(0.004)	(0.01)	(0.01)	(0.004)	(0.45)
12/1 夕	409	(0.08)	(0.02)	(0.01)	(0.004)	(0.004)	(0.004)	(0.01)	(0.01)	(0.004)	(0.41)
12/2 朝	578	(0.12)	(0.02)	(0.01)	(0.006)	(0.006)	(0.006)	(0.01)	(0.01)	(0.006)	(0.58)
12/2 昼	374	(0.07)	(0.01)	(0.01)	(0.004)	(0.004)	(0.004)	(0.01)	(0.01)	(0.004)	(0.37)
12/2 夕	406	(0.08)	(0.02)	(0.01)	(0.004)	0.1	(0.004)	(0.01)	(0.01)	(0.004)	(0.41)
12/3 朝	530	(0.11)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	0.18	(0.005)	(0.01)	0.42	(0.005)	5.40
12/3 昼	480	(0.10)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	0.12	(0.01)	0.39	(0.005)	2.41
12/3 夕	328	(0.07)	(0.01)	(0.01)	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.01)	(0.01)	(0.003)	(0.33)
平均		0.097	0.100	0.010	0.020	0.042	0.012	0.010	0.099	0.005	1.62

()はフェノール類不検出の検体で、LODの20%相当が含まれているものとして計算した

表13 平成13年度病院給食一食当たりのアルキルフェノール類及び2,4-DCP摂取量(μg)

	サンプル重量 (g)	2,4-DCP	4-tert-BP	4-sec-BP	4-n-PeP	4-tert-PeP	4-n-HexP	4-n-HepP	4-n-OP	4-tert-OP	4-n-NP	4-NP(Mix)
13/12/12 朝	563	(0.11)	(0.02)	(0.01)	(0.006)	(0.006)	(0.006)	(0.01)	(0.01)	1.35 (0.01)	(0.006)	10.93
12/12 昼	489	(0.10)	0.10 (0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	5.10
12/12 夕	533	(0.11)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.53)
12/13 朝	575	(0.12)	(0.02)	(0.01)	0.06 (0.004)	(0.006)	(0.006)	(0.01)	(0.01)	0.05 (0.01)	(0.006)	5.00
12/13 昼	431	(0.09)	(0.02)	(0.01)	(0.004)	(0.004)	(0.004)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.004)	(0.43)
12/13 夕	512	(0.10)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.51)
12/14 朝	507	(0.10)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.51)
12/14 昼	410	(0.08)	(0.02)	(0.01)	(0.004)	(0.004)	(0.004)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.004)	(0.41)
12/14 夕	484	(0.10)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.48)
12/15 朝	573	(0.11)	(0.02)	(0.01)	(0.006)	(0.006)	(0.006)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.006)	(0.57)
12/15 昼	462	(0.09)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	0.46 (0.01)	(0.005)	5.16
12/15 夕	515	(0.10)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	0.52 (0.006)	(0.01)	(0.01)	0.43 (0.01)	(0.005)	3.37
12/16 朝	582	(0.12)	(0.02)	(0.01)	(0.006)	(0.006)	(0.006)	(0.01)	(0.01)	0.50 (0.01)	(0.006)	6.52
12/16 昼	407	(0.08)	(0.02)	(0.01)	(0.004)	(0.004)	(0.004)	(0.01)	(0.01)	0.29 (0.01)	(0.004)	(0.41)
12/16 夕	560	(0.11)	(0.02)	(0.01)	(0.006)	(0.006)	(0.006)	(0.01)	(0.01)	0.51 (0.01)	(0.006)	(0.56)
12/17 朝	540	(0.11)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.54)
12/17 昼	487	(0.10)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	0.19 (0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.49)
12/17 夕	508	(0.10)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	(0.51)
12/18 朝	539	(0.11)	(0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	0.65 (0.01)	(0.005)	(0.54)
12/18 昼	445	(0.09)	(0.02)	(0.01)	(0.004)	(0.004)	(0.004)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.004)	(0.45)
12/18 夕	511	(0.10)	0.82 (0.02)	(0.01)	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.01)	(0.01)	(0.01)	(0.005)	4.03
平均		0.10	0.06	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.21	0.01	2.24

()はフェノール類不検出の検体で、LODの20%相当が含まれているものとして計算した

表14 給食(普通食)1食当たりのBPA摂取量

平成12年度給食(普通食)1食当たりのBPA摂取量

試料	試料中濃度 (ng/g)	サンプル重量 (g)	BPA摂取量 (μ g)
11/27(朝食)	0.10	529	0.05
" (昼食)	0.10	499	0.05
" (夕食)	0.43	531	0.23
11/28(朝食)	1.09	547	0.60
" (昼食)	1.09	451	0.49
" (夕食)	0.55	464	0.26
11/29(朝食)	0.66	580	0.38
" (昼食)	0.66	444	0.29
" (夕食)	0.51	505	0.26
11/30(朝食)	0.67	580	0.39
" (昼食)	0.61	467	0.28
" (夕食)	0.60	465	0.28
12/1(朝食)	0.41	546	0.22
" (昼食)	0.53	448	0.24
" (夕食)	0.10	409	0.04
12/2(朝食)	0.21	578	0.12
" (昼食)	0.10	374	0.04
" (夕食)	0.10	406	0.04
12/3(朝食)	0.34	530	0.18
" (昼食)	0.10	480	0.05
" (夕食)	0.39	328	0.13

この表では、参考のためtraceとnd(検出限界の1/2=0.10 ng/g)も数値化した

平成13年度給食(普通食)1食あたりのBPA摂取量

試料	試料中濃度 (ng/g)	サンプル重量 (g)	BPA摂取量 (μ g)
12/12(朝食)	0.07	563	0.039
" (昼食)	0.07	489	0.034
" (夕食)	0.07	533	0.037
12/13(朝食)	0.07	575	0.04
" (昼食)	0.07	431	0.030
" (夕食)	0.21	512	0.108
12/14(朝食)	0.07	507	0.035
" (昼食)	0.26	410	0.107
" (夕食)	0.23	484	0.111
12/15(朝食)	0.07	573	0.040
" (昼食)	0.07	462	0.032
" (夕食)	0.07	515	0.036
12/16(朝食)	0.07	582	0.041
" (昼食)	0.07	407	0.028
" (夕食)	0.07	560	0.039
12/17(朝食)	0.89	540	0.481
" (昼食)	0.19	487	0.093
" (夕食)	0.07	508	0.036
12/18(朝食)	0.07	539	0.038
" (昼食)	0.07	445	0.031
" (夕食)	0.18	511	0.092

この表では、参考のためtraceとnd(検出限界の1/2=0.07 ng/g)も数値化した

表15 病院給食によるアルキルフェノール類及び2,4-DCP一日摂取量(μg)

	2,4-DCP	4-tert-BP	4-sec-BP	4-n-PeP	4-tert-PeP	4-n-HexP	4-n-HepP	4-n-OP	4-tert-OP	4-n-NP	4-NP(Mix)
平成12/27	0.31	0.30	0.03	0.140	0.016	0.050	0.03	0.03	0.26	0.016	5.1
平成12/28	0.29	0.63	0.03	0.205	0.015	0.015	0.03	0.03	0.44	0.015	6.8
平成12/29	0.31	0.06	0.03	0.015	0.015	0.015	0.03	0.03	0.13	0.015	1.5
平成12/30	0.30	0.95	0.03	0.015	0.525	0.015	0.03	0.03	0.39	0.015	9.6
平成12/1	0.28	0.06	0.03	0.014	0.014	0.014	0.03	0.03	0.03	0.014	1.4
平成12/2	0.27	0.05	0.03	0.014	0.110	0.014	0.03	0.03	0.03	0.014	1.4
平成12/3	0.27	0.05	0.03	0.013	0.188	0.129	0.03	0.03	0.82	0.013	8.1
平成12/12	0.32	0.14	0.03	0.016	0.016	0.016	0.03	0.03	1.37	0.016	16.6
平成12/13	0.30	0.06	0.03	0.067	0.015	0.015	0.03	0.03	0.07	0.015	5.9
平成12/14	0.28	0.06	0.03	0.014	0.014	0.014	0.03	0.03	0.03	0.014	1.4
平成12/15	0.31	0.06	0.03	0.016	0.016	0.525	0.03	0.03	0.90	0.016	9.1
平成12/16	0.31	0.06	0.03	0.015	0.015	0.015	0.03	0.03	1.30	0.015	7.5
平成12/17	0.31	0.06	0.03	0.015	0.015	0.015	0.22	0.03	0.03	0.015	1.5
平成12/18	0.30	0.86	0.03	0.015	0.015	0.015	0.03	0.03	0.67	0.015	5.0
平成12年平均	0.29	0.30	0.03	0.060	0.126	0.036	0.03	0.03	0.30	0.015	4.8
平成13年平均	0.30	0.19	0.03	0.023	0.015	0.088	0.06	0.03	0.62	0.015	6.7
全体平均	0.30	0.24	0.03	0.041	0.071	0.062	0.04	0.03	0.46	0.015	5.8

表16 病院給食におけるBPA一日摂取量

試料		BPA摂取量 (μ g)
平成12年	11/27	0.33
	11/28	1.34
	11/29	0.93
	11/30	0.95
	12/1	0.50
	12/2	0.20
	12/3	0.36
平成13年	12/12	0.11
	12/13	0.18
	12/14	0.25
	12/15	0.11
	12/16	0.11
	12/17	0.61
	12/18	0.16
平成12年平均		0.66
平成13年平均		0.22
全体平均		0.44

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

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

ポリ塩化ビニル製ラップフィルムには、酸化防止剤の分解物であるノニルフェノール、可塑剤のアジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-*n*-アルキル等が残存している。そこで、これらの化合物の食品擬似溶媒、ナタネ油、食品への移行性について検討を行った。食品擬似溶媒（水、20%エタノール、4%酢酸、*n*-ヘプタン、ナタネ油）を用いた溶出試験では、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℃や5℃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℃4週間、25℃4時間、60℃30分間、95℃10分間において、ラップフィルムに残存する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。さらに、食品を用いた移行試験を行ったところ、ラップフィルムと密着させて5℃24時間保存すると、野菜果実類でも水や20%エタノール60℃30分より高い移行がみられ、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7.6%とそれほど高くなかったが、ナタネ油への移行量の1/2以上に相当する、ノニルフェノール0.93 µg/cm²、アジピン酸ジイソノニル25.33 µg/cm²、アジピン酸ジ-*n*-アルキル3.93 µg/cm²に達した。脂肪含量と移行量は必ずしも相関せず、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℃24時間と同程度であり、電子レンジのマイクロウェーブによると思われる特別な移行の増加はみられなかった。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ラップフィルム中の含有量に比して移行しやすく、食品による差異が比較的小さかった。一方、アジピン酸エステル類は水系の擬似溶媒では移行量は少なかったが、脂肪を含有する食品には極めて高い移行量を示した。

研究協力者

小川 裕子 国立医薬品食品衛生研究所
和久井千世子 国立医薬品食品衛生研究所

に関する多くの報告が出されている。Sotoら¹⁾はポリスチレン試験管から溶出してヒト乳がん細胞MCF7を増殖させた原因物質としてノニルフェノールをつきとめ、さらに卵巣摘出ラットの子宮内膜を増殖させるなどエストロゲン様作用を持つことを報告し

A. 研究目的

ノニルフェノールは、内分泌かく乱作用

て注目された。またWhiteら²⁾は、ノニルフェノールなどのアルキルフェノール系化合物がビテロゲニン遺伝子の発現及び転写を促進すること、Joblingら³⁾はノニルフェノール及びノニルフェノールエトキシレートの分解物がニジマスの精巣の成長を抑制することを報告し、英国の河川における雄の魚類の雌化⁴⁾の原因物質がノニルフェノールを含むノニルフェノールエトキシレート関連化合物である可能性を強く示唆した。

我が国では、1998年に環境庁（当時）が「環境ホルモン戦略計画SPEED'98」において、内分泌攪乱作用が疑われる物質67化合物の1つとしてリストアップし、1999年の「内分泌攪乱化学物質問題検討会」において、優先してリスク評価に取り組むべき4物質の1つとした。2001年8月には「ノニルフェノールが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告」において、メダカのエストロゲンレセプターへの結合性、ビテロゲニン産生性、オスの性分化異常、受精率の低下、さらには次世代で精巣卵が観察され、ノニルフェノールが魚類に対して内分泌攪乱作用があると結論された⁵⁾。

ノニルフェノールによる環境汚染や人体曝露は、洗浄剤に使用されるノニルフェニルエトキシレートが主因であるとされてきた。一方、著者らは、ポリ塩化ビニル製ラップフィルムに高濃度のノニルフェノールが残存していることを見出し⁶⁾、しかもこれらのノニルフェノールが極めて溶出しやすいこと、また酸化防止剤トリス（ノニルフェニル）フォスファイトの分解物であることを報告した⁷⁾。さらに消費者団体によりポリ塩化ビニル製ラップフィルムで包んだおにぎりやコロッケを電子レンジにかけると、ノニルフェノールが食品に移行することが報告された⁸⁾。

また、佐々木らは市販食品、特に魚類においてノニルフェノールが高濃度に残存することを見出し⁹⁾、それらがラップフィルムに由来することを示唆した^{10), 11)}。

一方、塩ビラップフィルム業界は2000年2月以降はノニルフェノールを生成しない製法に変更すると発表した。しかし、その後に行われた東京都立衛生研究所の調査においても、検出頻度は減少したものの、ノニルフェノールを含有するラップフィルムが依然として流通していることが報告された¹²⁾。また、これまで20年以上にわたって、我が国ではノニルフェノールを含有するポリ塩化ビニル製ラップフィルムが広範囲に使用されてきた。

そこで、ポリ塩化ビニル製ラップフィルムに含有されるノニルフェノール及びアジピン酸エステルなどの可塑剤について、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、ナタネ油を用いた各種溶出温度及び時間による溶出試験、さらに冷蔵、加熱、電子レンジ等における食品への移行試験を実施し、食品への移行傾向を明らかにしたので報告する。

B. 実験方法

1. 試料

ポリ塩化ビニル製ラップフィルム2検体、なお試料の単位面積あたりの重量は1.34及び1.45 mg/cm²であった。

2. 試薬

ノニルフェノール：異性体の混合物、東京化成工業(株)製

アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-*n*-アルキル、ジアセチルラウロイルグリセロール：Aldrich社製

酢酸：精密分析用、和光純薬工業(株)製
n-ヘキサン、アセトン、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)又はシグマアルドリッチジャパン製

水：MILLI-Q SP (Millipore社製)により精製した超純水。

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、180℃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 μ 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：180℃で一晩加熱後使用

3. 移行試験用食品

食用ナタネ油：日清キャノーラ油 日清製油(株)製

野菜果実類：大根、カボチャ、パイナップル、メロン

魚肉類：豚挽肉、鶏ささみ挽肉、マグロ剥き身

加工食品：ポテトサラダ、ミートソース、ハンバーグ、切り干し大根煮物、コロッケ

4. 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 6890、質量分析計 5973N、以上Agilent社製、コンピューター Vectra VL、Hewlett Packard社製

減圧遠心濃縮器：CVE-100 東京理化工機(株)製

ガラス器具：180℃で10時間加熱後実験に供した。

5. GC/MS測定条件

カラム：①食品移行試験以外 キャピラリーカラム DB-1(内径0.25 mm、長さ5 m、

膜厚0.1 μ m)、J&W Scientific社製の長さ30mのカラムを5 mLに切断したもの ②食品移行試験 キャピラリーカラム DB-1(内径0.25 mm、長さ15 m、膜厚0.1 μ m)、J&W Scientific社製

カラム温度：50℃→20℃/min→300℃

注入口温度：250℃

トランスファーライン温度：280℃

キャリアーガス：He、3.0 mL/min

注入量：1 μ L

イオン化電圧：70 eV

測定モード：SIM

定量用フラグメントイオン：

ノニルフェノール m/z 135, 149

アジピン酸ジイソノニル m/z 255

アジピン酸ジ-*n*-アルキル m/z 129

6. 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℃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て測定に供した。

7. 片面溶出器による溶出試験法

溶出面積100 cm²の片面溶出器に試料を装着し、試験温度に保った溶出溶媒100 mLを注入してガラス蓋をしたのち、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℃及び95℃30分間、4%酢酸及び20%エタノール60℃30分間、*n*-ヘプタン25℃60分間、及びナタネ油60℃30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、ナタネ油を用いた溶出液は「9. ナタネ油からの試験溶液の調製」により試験溶液を調製した。

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18cm²)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、冷凍庫又は冷蔵庫に静置して溶出試験を行った。溶出条件は-20及び5℃で30分間、1、14及び28日間、25℃で30分間、2、4及び16時間、60℃で10、30分間、1及び2時間、95℃で5、10、30分間及び1時間とした。溶出液は「9. ナタネ油からの試験溶液の調製」により試験溶液を調製した。

9. ナタネ油からの試験溶液の調製

ナタネ油溶出液2.0 gを*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2 gを*n*-ヘキサンの湿式充填し、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に濃縮し試験溶液とした。

10. 食品への移行試験

冷蔵試験：ガラスシャーレに食品をとり、適当な大きさのラップフィルムを密着させて蓋をし、5℃で24時間静置した。

加熱後の保存試験：ガラスシャーレに加熱した食品を入れ、適当な大きさのラップフィルムを密着させて蓋をし、室温で30分

間静置した。

電子レンジ加熱試験：ガラスシャーレに食品をとり、適当な大きさのラップフィルムを密着させて蓋をし、電子レンジで食品に応じて20秒、30秒または1分間加熱した。

試験終了後、各食品は「11. 食品からの試験溶液の調製」に従い試験溶液を調製した。

11. 食品からの試験溶液の調製

1) 野菜果実類

移行試験後の食品をブレンダーカップに移し、アセトン50 mLを加えてホモジナイズし、2,500 rpmで10分間遠心分離し上清を採った。残査にアセトン50 mLを加えて抽出操作を繰り返したのち、2回の上清を合わせて必要があればろ過し、減圧濃縮により約30 mLとした。この濃縮液を10%塩化ナトリウム溶液100 mLに加え、*n*-ヘキサン100 mLで2回抽出した。*n*-ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧下約5 mLに濃縮した。その後、「9. ナタネ油からの試験溶液の調製」のフロリジルカラム以降の操作を行い試験溶液とした。

2) 魚肉類、加工食品

移行試験後の食品をブレンダーカップに移し、*n*-ヘキサン50 mLを加えてホモジナイズし、2,500 rpmで10分間遠心分離したのち上清を採った。残査に*n*-ヘキサン50 mLを加えて抽出操作を繰り返した。乳化した場合は抽出操作をもう1度繰り返した。上清を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後ろ過し、*n*-ヘキサンにより200 mLとした。その20 mLをとり(切り干し大根は全量を使用)、*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル40 mLを加えて振とう後、アセトニトリル層を移した。この操作を繰り返したのちアセトニトリル層を10%塩化ナトリウム溶液200 mLに加え、*n*-ヘキサン100 mLで2回抽出し

た。*n*-ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧下約5 mLに濃縮した。その後、「9. ナタネ油からの試験溶液の調製」のフロリジルカラム以降の操作を行い試験溶液とした。

12. 食品の脂肪含量の測定

「11. 2) 魚肉類、加工食品」において、200 mLに調整した*n*-ヘキサン抽出液の一部を濃縮乾固して乾燥させたのち、精秤して脂肪含量とした。

C. 研究結果

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残存量

今回使用した2種類のラップフィルム中のノニルフェノール及び可塑剤の残存量を表1に示した。ノニルフェノール2,000及び1,300 $\mu\text{g/g}$ 、アジピン酸ジイソノニル110,000及び130,000 $\mu\text{g/g}$ (11%及び13%)を含有しており、そのほか、試料1はアジピン酸ジ-*n*-アルキル8,100 $\mu\text{g/g}$ 、試料2はジアセチルラウロイルグリセロール16,000 $\mu\text{g/g}$ を含有していた。

2. 食品擬似溶媒による溶出試験

片面溶出器を用い、水、4%酢酸、20%エタノール、*n*-ヘプタンによる溶出試験を行った。表2に示すように、ラップフィルムに残存していた各々3種類の化合物は、いずれの条件においても溶出が認められた。

水60℃及び95℃30分間、4%酢酸、20%エタノール60℃30分間における溶出量は、20%エタノールでやや高いものがみられたが、ほぼ同程度であった。溶出量はノニルフェノール0.013~0.080 $\mu\text{g/cm}^2$ 、アジピン酸ジイソノニル0.011~0.114 $\mu\text{g/cm}^2$ 、アジピン酸ジ-*n*-アルキル 0.005~0.006

$\mu\text{g/cm}^2$ 、ジアセチルラウロイルグリセロール0.010~0.334 $\mu\text{g/cm}^2$ であった。

ノニルフェノールは、材質中濃度がアジピン酸ジイソノニルの1/50~1/100程度であるにもかかわらず同程度の溶出がみられたことから、水系溶媒ではノニルフェノールの方がはるかに溶出しやすいことが示された。

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、ノニルフェノール2.77及び2.05 $\mu\text{g/cm}^2$ 、アジピン酸ジイソノニル129及び151 $\mu\text{g/cm}^2$ 、アジピン酸ジ-*n*-アルキル10.8 $\mu\text{g/cm}^2$ 、ジアセチルラウロイルグリセロール20.9 $\mu\text{g/cm}^2$ と極めて高い溶出がみられ、いずれの化合物も材質中含有量のほぼ全量が溶出していた。

アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-*n*-アルキル、ジアセチルラウロイルグリセロールの*n*-ヘプタン溶出量は、水60℃30分間の2,000~10,000倍、ノニルフェノールでも100倍余に達した。*n*-ヘプタンによるラップフィルム 1 cm^2 あたりの総溶出量はおおよそ150 μg であり、その大部分はアジピン酸ジイソノニルであった。

3. ナタネ油による溶出試験

n-ヘプタンによる溶出試験結果は、ノニルフェノールや可塑剤が油脂及び脂肪性食品に高濃度に移行する可能性を示唆した。そこで、実際の食用油脂への移行量をナタネ油を用いて試験した。

ナタネ油溶出液からの試験溶液の調製は、ポリ塩化ビニル製手袋におけるナタネ油からの試験溶液の調製法^{13,14)}に準じた。本法を用いてノニルフェノール及び可塑剤の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 $\mu\text{g/g}$ 添加で51.3~74.6%、500 $\mu\text{g/g}$ 添加で49.8~89.5%であり、アジ

ピン酸ジイソノニルは50%程度と低かった。そのため、試験法の改良を試みたが良好な結果は得られなかった。

そこで内部標準物質による補正を試みた。前述のポリ塩化ビニル製手袋の場合には、残存物質であるフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)やアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)はその重水素置換体(*d*体)が市販されていることから、それら及び*n*-ノニルフェノールを内部標準物質として定量値の補正を行った^{13,14)}。しかし、今回の化合物はいずれも*d*体が市販されておらず、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)の*d*体を内部標準として、アジピン酸ジイソノニルやアジピン酸ジ-*n*-アルキルの補正を試みたが、必ずしも適当とはいえなかった。そこで、今回は回収率がやや低いものもあるが補正は行わないこととした。

ナタネ油を用いた60℃30分間の溶出試験の結果は、ノニルフェノール1.26及び1.17 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジイソノニル40.6及び60.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ-*n*-アルキル6.72 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、ジアセチルラウロイルグリセロール12.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、極めて高い溶出がみられた。これらの溶出量は*n*-ヘプタン溶出量の1/3~3/5とほぼ半分に達し、ポリ塩化ビニルの蒸発残留物試験における*n*-ヘプタンのファクター5よりもはるかに小さかった。

4. 各種溶出条件におけるナタネ油への溶出量

各種溶出条件におけるノニルフェノール及び可塑剤のナタネ油への溶出量を簡易試験法により検討した。ナタネ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1/5、油量を1/30にした簡易試験法を

設定した。この試験法を用い、ラップフィルム試料1を試験対象として、実際の使用実態を考慮した-20~95℃で5分~28日間の溶出試験を行った。ノニルフェノール、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-*n*-アルキルの各試験温度、試験時間における溶出量を表4及び図1に示した。

冷凍保存(-20℃)では他の温度に比べて溶出量が少ないが、それでもノニルフェノール、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-*n*-アルキルが、わずか30分間で0.28、7.8及び1.89 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、28日後には0.79、32.5及び5.09 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 溶出していた。これは材質中の残存量の28、22及び49%に達した。

冷蔵保存(5℃)ではさらに溶出量が増加し、30分間で0.38、12.9及び2.63 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、28日後には1.43、59.8及び8.46 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の溶出量であり、これは残存量の51、40及び82%に達しており、これより高い温度の最高溶出量と同程度であった。

室温保存(25℃)ではさらに溶出量が増加しており、30分間で0.90、30.7及び5.90 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、16時間後では1.79、66.4及び9.04 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の溶出量であり、これは残存量の64、44及び88%に達しており、すべての条件中で最高の溶出量であった。

加温された60℃では、10分間でも25℃30分間より高い溶出を示し、2時間後には1.73、62.1及び8.22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ に達し、25℃16時間とほぼ同程度であった。

さらに高温の95℃では、わずか5分間の接触で60℃10分間以上の溶出を示し、時間が長くなるとさらに上昇したが、30分間や1時間ではかえって減少する傾向がみられた。そのため、95℃における最大溶出量は25℃や60℃よりも低かった。

このように、冷凍及び冷蔵など低温であ

っても、ラップフィルム中の化合物はナタネ油に着実に溶出しており、長時間保存すればその溶出量は決して少なくはない。25℃及び60℃の保存では最も高い溶出を示しており、*n*-ヘプタン25℃60分間と比較しても約半分は溶出している。一方、95℃では溶出速度は速くなっているが、溶出量はやや低くなっており、分解または揮散が生じていると推察される。

ポリ塩化ビニル製手袋における溶出試験結果²⁾と比較すると、手袋では温度や時間の増加とともに溶出量が増加したが、ラップフィルムでは早く最高値に達し、プラトーの状態となった。これはラップフィルムが薄いため、材質中の化合物がすみやかに溶出してしまうためと考えられる。

ノニルフェノール、アジピン酸ジイソノニル及びアジピン酸ジ-*n*-アルキルの溶出量を比較すると、材質中の残存量が最も高いアジピン酸ジイソノニルが最も多く、全溶出量の80%以上を占めている。しかし、溶出率でみると、アジピン酸ジ-*n*-アルキルが最も高く、アジピン酸ジイソノニルはその半分程度である。この原因の1つは、試料溶液調製時のアジピン酸ジイソノニルの回収率が50%程度しかないことにあると思われる。実際には、アジピン酸ジイソノニルの溶出率はアジピン酸ジ-*n*-アルキルと同程度であったと推定されるが、その場合には溶出量は今回報告した値の約2倍となる。

なお、片面溶出器および簡易試験のナタネ油による60℃30分間の溶出量を比較するとかなり近似した値が得られ、溶出試験としてほぼ同等であると考えられた。

5. 食品からの試験溶液調製法

ポリ塩化ビニル製ラップフィルムは主に

業務用として、スーパーマーケットなどの小売店で使用される場合が多い。そこで、ラップフィルムと直接接触して販売される食品について、移行試験を行った(表5)。

食品からの試験溶液の調製法について、ノニルフェノール、アジピン酸ジイソノニル及びアジピン酸ジ-*n*-アルキルの添加回収試験を行ったところ、表6に示すように、野菜果実類は各10 μ g添加で41.3~88.4%、魚肉類及び加工食品は各100 μ g添加で44.1~96.8%であった。添加量は移行量に近い量を設定した。野菜果実類では回収率がやや低い、添加量が少ないことも一因と考えられた。また、全体にアジピン酸ジイソノニルの回収率が低かったが、これはナタネ油の場合と同様であり、試験法の改良を試みたが、改善できなかった。

6. 食品への移行試験

すべての食品について、ラップフィルム試料1を用いて密着させ、冷蔵(5℃24時間)保存による移行試験を行った。また、ミートソース、ハンバーグ、切り干し大根、コロケについては、加熱したのちラップフィルムを密着させて室温で30分間保存した場合及び密着させたのち電子レンジで20秒~1分間加熱した場合の移行量も調べた。試験に供した食品及びその脂肪含量を表5、移行量を表7~9及び図2に示した。

野菜果実類への移行量は、ノニルフェノール0.08~0.18 μ g/cm²、アジピン酸ジイソノニル0.12~0.15 μ g/cm²、アジピン酸ジ-*n*-アルキル0.01~0.02 μ g/cm²であった。野菜果実類への移行量は、その擬似溶媒である水への移行量よりも2~14倍高く、20%エタノールよりも高かった。

これらの化合物のうち、ノニルフェノールは残存量に比して極めて移行しやすく、

移行率は2.8～6.4%に達した。一方、アジピン酸ジイソノニル及びアジピン酸ジ-*n*-アルキルは移行しにくく、移行率は0.1～0.2%とノニルフェノールの1/20～1/70であった。

魚肉類や加工食品ではさらに高い移行がみられ、ノニルフェノール0.34～0.93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジイソノニル0.93～25.33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ-*n*-アルキル0.27～3.93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。ノニルフェノールでは野菜果実類の数倍程度の移行量であったが、アジピン酸ジイソノニルやアジピン酸ジ-*n*-アルキルでは数十倍～数百倍にも達した。

最も移行量の多かったマグロ剥き身では、ナタネ油（60℃30分間）への移行量の半分以上に相当するノニルフェノールやアジピン酸エステル類が移行していた。しかし、その脂肪含量は7.6%であり、それほど高いわけではなかった。また、脂肪含量がわずか0.5%及び1.3%しかない切り干し大根煮物や鶏ささみ挽肉では、ノニルフェノールの移行量は野菜果実類と大差はなかったが、アジピン酸エステル類は数倍から十数倍高く移行しており、わずかな脂肪でもアジピン酸エステル類の移行を促進することが示された。

ミートソース、ハンバーグ、切り干し大根煮物、コロッケの加熱後の移行量は、ノニルフェノール0.23～0.58 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジイソノニル2.94～6.12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ-*n*-アルキル0.36～0.83 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、電子レンジ加熱試験では、ノニルフェノール0.11～0.38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジイソノニル1.12～6.16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アジピン酸ジ-*n*-アルキル0.15～0.93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

いずれの化合物も、加熱後の保存や電子

レンジ加熱による移行量は、5℃24時間保存時の移行量と大きな差はみられなかった。電子レンジ加熱は食品が加熱されたところまでで終了したため、さらに長く電子レンジをかければ移行量は増大したものと思われる。しかし、それは食品の温度が高くなるためであり、マイクロウェーブにより特に移行量が増大する傾向は見られなかった。

ノニルフェノールは、最も移行量の低い大根で0.08 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、最も高い鶏ささみ挽肉で0.93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、その差は10倍程度と食品による差は小さく、しかもラップフィルム中の含有率に比して移行しやすいことが示された。一方、アジピン酸エステル類は脂肪を含有しない食品に対しては移行量は少なく、脂肪含量の高い食品には極めて移行しやすかった。

しかし、各食品の脂肪含有量（表5）と移行量は必ずしも相関はみられなかった。脂肪の量だけでなく、その性質や状態も大きく影響していると推定された。たとえば、マグロ剥き身の脂肪は低温でも柔らかく、そのためフィルムの中に浸透しやすく、移行量が高くなったと考えられる。また、切り干し大根煮物や鶏ささみ挽肉のように脂肪含量が低い食品でも移行量が多いことから、脂肪含量に関わらず若干でも脂肪が含有される食品では移行量は多くなると考えるべきであろう。ラップフィルムからの移行量については、脂肪含量だけでなく、脂肪の存在状態（脂肪の種類、流動性、ラップフィルムへの密着度の差など）が影響していると考えられる。

D. 考 察

ポリ塩化ビニル製ラップフィルムに残存するノニルフェノールやアジピン酸エステル類は、水系の溶媒では移行量はそれほど

高くはないが、*n*-ヘプタンにはラップフィルム中の残存量の大部分が溶出する。また、ナタネ油に対しても極めて速やかに溶出し、5℃4週間、25℃4時間、60℃30分間、95℃10分間接触すると、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が溶出した。さらに食品に対しても、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。ノニルフェノールは食品の種類に関わらず移行しやすく、アジピン酸エステル類は脂肪を含有する食品で極めて移行しやすかった。しかし、移行量は必ずしも脂肪含量には相関せず、脂肪の存在状態により影響を受けることが示唆された。

食品が10 cm角(接触面積 100 cm²)のラップフィルムと冷蔵庫で一日接触しただけで、ノニルフェノール8~93 μg、アジピン酸ジイソノニル12~2,533 μg、アジピン酸ジ-*n*-アルキル1~393 μg、移行する化学物質の合計量としては20 μg~3 mgが食品中に移行する。これらの移行量は決して少ないとは言えない。

ノニルフェノールは魚類に対して内分泌攪乱作用があるとされた³⁾が、哺乳動物やヒトに対してはまだ結論が出されていない。しかし、エストロゲンレセプターとの結合性は明らかになっており、ヒト乳がん細胞の増殖作用や卵巣摘出ラットの子宮内膜増殖などのエストロゲン様作用が報告されている。

ノニルフェノールのヒトへの汚染原因としては、主に洗剤のノニルフェノールエトキシレートの分解物による河川水の汚染が問題とされてきたが、それとともにプラスチックやゴム等の製品に酸化防止剤とし

て使用されるトリス(ノニルフェニル)フォスファイトの分解物の寄与も決して少なくはない。

佐々木ら³⁾は肉、魚介類をはじめ米、野菜、果実、乳製品など広範な食品からノニルフェノールが検出されることを報告しているが、この多くはラップフィルムからの汚染であると推定される。今日では多くの食品が販売時や家庭でラップフィルムと接触する可能性が高く、ノニルフェノールを含有するラップフィルムを使用すれば、容易に汚染されることになる。

ノニルフェノールのヒトへの摂取量を低減するために、ノニルフェノールを含有する食品用器具・容器包装を減らすことが望ましい。1999年まで業務用ラップフィルムの大部分と家庭用の一部はポリ塩化ビニル製であり、しかもノニルフェノールを大量に含有していた。しかし、ポリ塩化ビニル製ラップフィルムの業界は、2000年2月までにノニルフェノールを生成しない製法に切り替えると発表した。その後、検出頻度は低下したものの依然としてノニルフェノールが検出されていたが、現在はほぼノニルフェノールを含有しないポリ塩化ビニル製ラップフィルムになったものと推定される。また、ラップフィルムの材質もポリ塩化ビニルからほかの材質、たとえばポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリオレフィン等に転換されつつある。

これらにより、我が国における食品由来のノニルフェノール摂取量が大きく減少するものと期待される。

E. 結 論

ポリ塩化ビニル製ラップフィルムに含有されるノニルフェノール、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-*n*-アルキルなど

の移行性を調べたところ、水系の食品擬似溶媒では低かったが、*n*-ヘプタンやナタネ油では極めて高い溶出がみられた。実際の食品への移行量は食品擬似溶媒への移行量より多かった。また、ノニルフェノールは食品の種類にかかわらず移行しやすく、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やすいことが示された。

F. 参考文献

- 1) Soto, A.M., Justicia, H., Wray, J. W., Sonnenschein, C., Environ. Health Perspect., 92, 167-173 (1991)
- 2) White, R., Jobling, S., Hoare, S. A., Sumpter, J. P., Parker, M. G., Endocrinology, 135, 175-182 (1994)
- 3) Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J. A., Matthiessen, P., Sumpter, J. P., Environ. Toxicol. Chem., 15, 194-202 (1996)
- 4) Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., Sumpter, J. P., Chem. Ecol., 8, 275-284 (1994)
- 5) 環境省総合安全政策局環境保健部、ノニルフェノールが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告(案)(2001)
- 6) 河村葉子、互井千恵子、前原玉枝、山田隆、食衛誌、40、274-284 (1999)
- 7) 河村葉子、前原玉枝、飯島広代、山田隆、食衛誌、41、212-218 (2000)
- 8) 消費者レポート第1100号、1 (1999)
- 9) 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、食衛誌、40、460-472 (1999)
- 10) 平成12年度厚生科学研究費補助金フタル酸エステル及びフェノール類の食品汚染実態及び摂取量に関する研究報告書、62-68 (2001)
- 11) 根本了、高附巧、佐々木久美子、豊田正武、食衛誌、41、377-380 (2000)
- 12) 船山恵市、金子令子、渡辺悠二、鎌田国広、東京都衛研年報、52、180-184 (2002)
- 13) 平成12年度厚生科学研究費補助金フタル酸エステル及びフェノール類の食品汚染実態及び摂取量に関する研究報告書、69-82 (2001)
- 14) 河村葉子、前原玉枝、和久井千世子、山田隆、食衛誌、41、330-334 (2000)

G. 研究発表

1. 論文発表 なし

2. 学会発表

- 1) 小川裕子、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 (2002.5, 東京)

表 1. ポリ塩化ビニル製ラップフィルム中の化合物残存量

試 料	残存量 ($\mu\text{g/g}$)			
	NP	DINA	DAA	DALG
ラップフィルム 1	2,000	110,000	8,100	—
ラップフィルム 2	1,300	130,000	—	16,000

表 2. ポリ塩化ビニル製ラップフィルムから食品擬似溶媒への化合物の溶出

試 料	溶出溶媒	溶出条件 ($^{\circ}\text{C}$, min)	溶出量 ($\mu\text{g/cm}^2$)			
			NP	DINA	DAA	DALG
ラップフィルム 1	Water	60, 30	0.021	0.011	0.005	—
	Water	95, 30	0.034	0.012	0.006	—
	4% Acetic acid	60, 30	0.053	0.043	0.005	—
	20% EtOH	60, 30	0.080	0.039	0.006	—
	n-heptane	25, 60	2.77	129	10.8	—
	Rapeseed oil	60, 30	1.26	40.6	6.72	—
ラップフィルム 2	Water	60, 30	0.013	0.015	—	0.010
	Water	95, 30	0.033	0.015	—	0.017
	4% Acetic acid	60, 30	0.034	0.050	—	0.023
	20%EtOH	60, 30	0.076	0.114	—	0.334
	n-heptane	25, 60	2.05	151	—	20.9
	Rapeseed oil	60, 30	1.17	60.3	—	12.0

表 3. NP, DINA, DAA 及びDALGのナタネ油からの添加回収試験

化合物	回収率 (%)	
	添加 $5\mu\text{g/g}$	添加 $500\mu\text{g/g}$
NP	74.6 ± 5.3	86.8 ± 2.3
DINA	51.3 ± 3.8	49.8 ± 4.4
DAA	61.5 ± 4.7	74.6 ± 3.4
DALG	71.3 ± 6.9	89.5 ± 2.6