

環境化学, vol.12, p.621-625, 2002 を一部改訂.

## プラスチック製食器等からのノニルフェノールの溶出

Determination of nonylphenol migrated from food-contact plastics

磯部友彦\*、中田典秀\*\*、間藤ゆき枝\*\*、西山肇\*\*、熊田英峰\*\*\*、  
高田秀重#\*\*

### 和文要旨

プラスチック製の食器等について、油脂性食品疑似溶媒である *n*-ヘプタンを用いた溶出試験を行なった。50種の製品の分析から、16試料で有意にノニルフェノールが溶出し、そのうち5試料で特に高濃度(21~2485 ng/cm<sup>2</sup>)で検出された。ポリスチレンおよびポリプロピレン製品からの溶出が最も大きかったものの、検出量には大きな変動が認められ、その変動には明確な傾向は認められなかった。今後さらに密で広範囲な調査を行ない、プラスチック製食器に起因する内分泌攪乱化学物質の人体への曝露量を評価すると共に、リスクを軽減するための施策を講じる必要があると思われる。

Tomohiko ISOBE\*, Norihide NAKADA\*\*, Yukie MATO\*\*, Hajime NISHIYAMA\*\*, Hidetoshi KUMATA\*\*\*, Hideshige TAKADA#\*\*

\* 国立環境研究所

305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2 環境ホルモン棟 2F

Tel: 0298-50-2883

Fax: 0298-50-2870

\* Endocrine Disrupters Research Laboratory, National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

Tel: +81-298-50-2883

Fax: +81-298-50-2870

\*\* 東京農工大学農学部

183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8

Tel: 042-367-5825

Fax: 042-360-8264

\*\* Tokyo University of Agriculture and Technology  
3-5-8 Saiwaicho, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan  
Tel: +81-42-367-5825  
Fax: +81-42-360-8264

\*\*\* 東京薬科大学生命科学部  
192-0392 東京都八王子市堀之内 1432-1  
Tel: 0426-76-6793  
Fax: 0426-76-5354

\*\*\* Tokyo University of Pharmacy and Life Science  
1432-1 Horinouchi, Hachioji, Tokyo 192-0392, Japan  
Tel: +81-426-76-6793  
Fax: +81-426-76-5354

#### Summary

Nonylphenol (NP), a suspected endocrine disrupting chemical, is widely used as additive of plastics as well as raw materials of surfactants. In this study, migration of NP from plastic tableware and food containers to fatty food simulants, *n*-heptane, was examined. Migration test was performed using *n*-heptane under 25 °C for 1-h, and NP was quantified by GC-MS. NP was detected from 16 food-contact plastics out of 50 tested samples. Especially high amounts of NP, one order of magnitude higher than limit of detection, were released from 5 samples (21-2485 ng/cm<sup>2</sup>), i.e., disposable cup, dish, and cap of food container made of polystyrene or polypropylene.

#### Keywords

Nonylphenol, migration, food-contact plastics, polystyrene, polypropylene

#### 1. はじめに

プラスチック製の食器は、今日の我々の日常生活を考える上で欠かせないものである。冷蔵庫・冷凍庫での食品の保存や電子レンジでの調理に用いられる他、弁当容器や乳幼児向けの食器としても広く利用されており、その材質も多種多様である。Soto ら<sup>1)</sup>により研究用プラスチックチューブ（ポリスチレン製）から、ヒト乳癌細胞 MCF-7 を増殖させる物質が溶出することが報告され、ノニルフェノールが内分泌攪乱作用を有することともに、プラスチック製品からノニルフェノールが溶出する可能性があることが明らかにされた。また Krishnan ら<sup>2)</sup>は、ポリカ

一ボネート製の実験器具から原料として用いられているビスフェノール A が溶出することを報告している。これらのことは、研究用に用いられるプラスチック器具だけでなく、日常生活で使用されるプラスチック製品からも内分泌攪乱化学物質が溶出する可能性を示唆している。近年の内分泌攪乱化学物質に対する懸念の高まりを受けて、食品包装用ラップフィルムや缶詰食品、缶飲料について、内分泌攪乱化学物質の溶出が報告されている<sup>3-9)</sup>。ノニルフェノールについては食品包装用ラップフィルムからの溶出が報告されているが<sup>5,8)</sup>、プラスチック製食器からのノニルフェノールの溶出に関する報告は依然としてほとんど見られない。人体へのノニルフェノールの曝露経路を考えた場合、食品を通じた曝露と同時に、日常生活で使用するプラスチック製品等からの溶出による曝露が重要であると推察される。ノニルフェノールは PCB やダイオキシンといった蓄積性の高い汚染物質と比較して疎水性が高くなく（オクタノール-水分分配係数の報告値<sup>10)</sup>は  $10^{4.48}$ ）、食物連鎖を通じた生態学的増幅も起きないと報告されている<sup>11)</sup>ことから、食品経路での曝露量はそれほど大きくないと考えられることができる。一方プラスチック製の食器等は、食品の保存や調理に用いられ、もしノニルフェノール等の内分泌攪乱化学物質が食品中に溶出したとすると、直接人体に曝露される可能性が高いと予想される。そこで本研究では、市販されているプラスチック製の食器等からのノニルフェノールの溶出の有無、およびその程度を明らかにし、材質等との関連を考察することを目的とした。

## 2. 試料および方法

### 2.1 試料

本研究で分析に用いたプラスチック製食器等は、1999年1月に東京都府中市内のスーパーマーケット等において市販されていたプラスチック製の食器、コップ、食品保存容器50種を無作為に選び、購入した。

### 2.2 溶出試験

溶出試験は食品衛生法を参照し、油脂性食品疑似溶媒として *n*-ヘプタン（和光純薬特級）を用いた。*n*-ヘプタンは予めガラス製蒸留塔で蒸留し、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) でノニルフェノールの汚染がないことを確認した。プラスチック製品からは 2cm x 5cm の小片を切り出し、水道水でよく洗い風乾した。30mL 容ガラス製バイアル（予め 450°C で 2 時間加熱）にこの小片を入れ、*n*-ヘプタン 20mL に浸し、25°C で 1 時間静置した。その後、プラスチック小片を取り出し、*n*-ヘプタンをナシ型フラスコに移してロータリーエバポレーターで濃縮した。

### 2.3 分析法

ノニルフェノールの分析法は既報<sup>(1,2)</sup>に従った。抽出液は 5% H<sub>2</sub>O (w/w)不活性化シリカゲルカラムクロマトグラフィーを使って分画・精製し、ノニルフェノール画分をガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)により分析した。GCは HP5890、MSは HP5972、キャピラリーカラムは HP-5MS(長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 $\mu$ m)を用いた。分析条件を Table 1 に示した。分析は 4 試料を一組として行い、各組ごとに操作ブランクを同時に分析した。標準物質、ノニルフェノールが有意に検出された試料(no.15)、および検出されなかった試料(no.16)の GC-MS におけるクロマトグラムを Fig. 1 に示した。本分析法の繰り返し再現性および添加回収率の検討については、既に種々の環境試料について検討済み<sup>1,2)</sup>であるのでここでは省略した。

### 3. 結果および考察

各プラスチック製食器等の原材料名と色、*n*-ヘプタン溶出試験におけるノニルフェノールの検出量を Table 2 に示した。ブランク値は試料 no.1~no.30 については 0.7 ng/cm<sup>2</sup>、試料 no.31~no.50 については 1.4 ng/cm<sup>2</sup>であった。この 2 倍(1.4 および 2.8 ng/cm<sup>2</sup>)を有意な検出とした場合、分析した 50 試料のうち 16 試料から有意にノニルフェノールが検出された(Fig.2)。そのうち 5 試料からはブランク値を一桁越える量(21~2485 ng/cm<sup>2</sup>)のノニルフェノールが検出された。特に溶出量が多かったのは無色透明なスチロール製の使い捨てのコップであった。検出されたノニルフェノールの起源としては、ノニルフェノールそのものがプラスチックに含まれている可能性と、別の形態で添加された際の不純物として含まれている可能性がある。酸化防止剤のトリスノニルフェノールホスファイト(TNP)は、酸化・加水分解を受けてノニルフェノールを生成すること<sup>1,3)</sup>が指摘されており、製品に添加された TNP が分解されてノニルフェノールが溶出する可能性もある(Fig.3)。

ノニルフェノールの検出量は製品ごとの変動が大きかった。高濃度で検出されたのは、ポリスチレン(スチロール樹脂)、ポリプロピレン製の容器であった。ポリエチレン、ポリカーボネート、メラミン、その他の樹脂製品からは有意に検出されないか、検出量が少なかった。ただし、同じポリスチレン、ポリプロピレン製でも検出されるものとされないものがあり、材質と関連づけは困難であった。ポリスチレン、ポリプロピレン製の品における変動の大きさと検体数を考えると、その他の材質の容器から検出されないとは断定できない。傾向としては、スチレン(スチロール)系プラスチック食器の中では不透明のものよりも無色透明、かつ固い製品よりも柔らかい製品の方がノニ

ルフェノール溶出量が多かった。

本研究で溶出試験に用いた溶媒（*n*-ヘプタン）は食品衛生法で定められている溶媒の中では最も脂溶性の大きいものである。食器等の通常の使用において、今回と同量のノニルフェノールが食品中に溶出する可能性は低い、今回の結果は潜在的な最大溶出量ととらえることができる。Bilesらは、ポリカーボネート製食器の溶出試験から水よりも10%エタノールのほうがビスフェノールAの溶出量が多いことを報告しており<sup>3)</sup>、食品の性質によっては比較的多量にこれらの内分泌攪乱化学物質が溶出する可能性を示唆している。今後、今回検出量の多かった製品あるいは原材料について、より使用実態に近い条件での溶出実験を行い、ヒトへのノニルフェノールの曝露量を推定する必要がある。ノニルフェノールは、下水処理水や河川水、野生生物からも検出されているものの、その物理化学性から生体内では代謝されやすいと考えられている。従って食物連鎖を通じた食品経路での人体への曝露量は大きくないと予想され、本研究で示されたようなプラスチック製食器を通じた直接の摂取が人体へのノニルフェノールの曝露経路の一つとして重要であると考えられる。また今回の結果から、製品の材質表示からノニルフェノールの溶出の有無を予測することは事実上不可能なことが明らかになった。そのため食器や食品保存容器に用いられるプラスチックに、ノニルフェノールを生じる可能性のある添加剤等の配合を控える、または製品に添加剤を含めた原材料の表示を行なうなどの対策が必要であると考えられる。

#### 引用文献

- 1) Soto, A. M., Justicia, H., Wray, J. W. and Sonnenschein, C.: p-Nonyl-Phenol: An Estrogenic Xenobiotic Released from "Modified" Polystyrene. *Environ. Health Pers.* **92**, 167-172 (1991)
- 2) Krishnan, A. V., Stathis, P., Permuth, S. F., Tokes, L. and Feldman, D.: Bisphenol-A: An estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology*, **132**, 2279-2286 (1993)
- 3) Biles, J. E., McNeal, T. P., Begley, T. H. and Hollifield, H. C.: Determination of bisphenol-A in reusable polycarbonate food-contact plastics and migration to food-simulating liquids. *J. Agr. Food Chem.* **45**, 3541-3544 (1997)
- 4) Biles, J. E., McNeal, T. P. and Begley, T. H.: Determination of bisphenol A migrating from epoxy can coatings to infant formula liquid concentrates. *J. Agr. Food Chem.*, **45**, 4697-4700 (1997)
- 5) Inoue, K., Kondo, S., Yoshie, Y., Kato, K., Yoshimura, Y., Horie, M. and Nakazawa, H.: Migration of 4-nonylphenol from polyvinyl chloride food packaging films into food simulants and

- foods. *Food Addit. Contam.*, 18, 157-164 (2001)
- 6) 堀江 正一, 吉田 栄充, 石井 里枝, 小林 進, 中澤 裕之: 液体クロマトグラフィー／質量分析法による缶飲料中のビスフェノール A の定量, *分析化学*, 48, 579-587 (1999)
- 7) 片瀬 隆雄, 金 倫碩: ガスクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー／質量分析法による業務用食品包装材プラスチックフィルムから潜在的に移行するアジピン酸エステルの定量, *分析化学*, 48, 649-655 (1999)
- 8) 川中 洋平, 鳥貝 真, 伊 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およびビスフェノール A の溶出, *環境化学*, 10, 73-78 (2000)
- 9) Brotons, J. A., Olea-Serrano, M. F., Villalobos, M., Pedraza, V. and Olea, N.: Xenoestrogens released from lacquer coatings in food cans. *Environ. Health Pers.* 103, 608-612 (1995)
- 10) Ahel, M. and Giger, W.: Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere*, 26, 1471-1478 (1993)
- 11) Ahel, M., McEvoy, J. and Giger, W.: Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environ. Pollut.* 79, 243-248 (1993)
- 12) Isobe, T., Nishiyama, H., Nakashima, A. and Takada, H.: Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1041-1049 (2001)
- 13) 村田 徳治: プラスチックと環境ホルモン. *化学工学*, 63, 305-309 (1999)

Figure and Table captions

Fig.1 GC-MS chromatograms of standard solution (A), sample no.15 (B), and sample no.16 (C)

IS: Injection internal standard (anthracene-d<sub>10</sub>)

Surrogate: 4-n-nonylphenol-d<sub>4</sub>

Table.1 GC/MS conditions

Table. 2 Nonylphenol released from food-contact plastics

\* : raw materials

\*\* : below the detection limit