

## 食品用プラスチック製品中のノニルフェノール， オクチルフェノール含有量及びその溶出量

船山 恵市<sup>\*1</sup>，金子 令子<sup>\*1</sup>，羽石 奈穂子<sup>\*1</sup>，新井 英人<sup>\*2</sup>，  
片岡 淳<sup>\*3</sup>，木村 義忠<sup>\*4</sup>，小島 隆樹<sup>\*5</sup>，渡辺 悠二<sup>\*6</sup>，  
荻野 周三<sup>\*1</sup>

### Nonylphenol and Octylphenol Contents in Plastic Products for Food and Dissolution Tests

Keiichi FUNAYAMA<sup>\*1</sup>，Reiko KANEKO<sup>\*1</sup>，Nahoko HANEISHI<sup>\*1</sup>，Hideto ARAI<sup>\*2</sup>，  
Jun KATAOKA<sup>\*3</sup>，Yoshitada KIMURA<sup>\*4</sup>，Takaki KOJIMA<sup>\*5</sup>，Yuji WATANABE<sup>\*6</sup>  
and Shuzo OGINO<sup>\*1</sup>

**Keywords** : ノニルフェノール nonylphenol，オクチルフェノール octylphenol，プラスチック plastic，  
含有量 content，溶出試験 dissolution test，食品 food

#### 緒 言

食品用プラスチック製品中に検出されることのあるノニルフェノール（以下 NP と略す）は，製品製造時に使用される安定剤（トリスノニルフェニルホスファイト）の製造原材料であることから，これが分解して遊離し，製品に残留する可能性が指摘されている<sup>1)</sup>。この NP は，平成 13 年 8 月に環境省によって魚類に対する内分泌かく乱作用が確認された物質であり，人への影響も懸念されている。

また，同じくアルキルフェノールの一種であるオクチルフェノール（以下 OP と略す）は，界面活性剤の原材料として使用されているが，平成 14 年 6 月に，やはり環境省によって魚類に対する内分泌かく乱作用が確認された物質であり，製品に含有されている可能性がある。

著者らは，食品用ポリ塩化ビニル製ラップフィルム中の NP 量に関しては，すでに報告<sup>2)</sup>を行ったが，その他プラスチックに関しては検討中であつた。

そこで市販されている多種類の食品用プラスチック製品について，含有されている NP 量及び OP 量を測定し，材質の違いによる含有の傾向について検討を行った。また，含有が確認された製品については，製品から食品疑似溶媒への溶出について検討を行ったので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試料

NP 分析に供した 267 試料は，平成 12 年 4 月から平成 14 年 2 月にかけて都内小売店舗及び食品製造所より購入あるいは収去したもので，内訳を表 1 に示す。

また OP 分析には，NP 分析に用いた試料の内，平成 12 年度に購入あるいは収去した 153 試料を用いた。内訳は次のとおりである。

PP: 59，PS: 26，PE: 12，AS: 12，PC: 9，PMMA: 9，PU 塗装樹脂: 7，PA: 6，ABS: 3，MF: 3，PMP: 2，PET: 1，EVA/PA 多層フィルム: 1，PE/PA 多層フィルム: 1，PSF: 1，PES: 1

なお，材質の確認は赤外分光分析装置により行った。

2. 試薬 1) NP(4-nonylphenol): 東京化成工業(株)製，2) OP(*p-n*-オクチルフェノール標準品): 和光純薬工業(株)製環境分析用，3) アセトニトリル，*n*-ヘプタン，エタノール，メタノール: ナカライテスク(株)製高速液体クロマトグラフ用特製試薬，4) 過塩素酸，酢酸: 和光純薬工業(株)製精密分析用試薬，5) 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)

3. 装置 1) 高速液体クロマトグラフ（以下 HPLC と略す）UV 検出システム [(UV 検出器 SPD-10AV，送液ポンプ LC-10AT，恒温槽 CTO-10A，溶媒脱気装置 DGU-12A): (株)島津製作所製，オートサンプラー: システムインスツルメンツ(株)製 Model 33，データ処理装置: ジーエルサイエンス(株)製 V Station]，2) HPLC・クーロアレイ

\*1 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

\*1 Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

\*2 中央卸売市場

\*3 島しょ保健所三宅出張所

\*4 多摩東村山保健所

\*5 健康安全研究センター多摩支所

\*6 (財)化学技術戦略推進機構 高分子試験・評価センター

表 1. 試料

材質		試料数	NP 検出数
ポリプロピレン	(PP)	92	1
ポリスチレン	(PS)	67	11
ポリエチレン	(PE)	24	0
ポリウレタン塗装樹脂	(PU)	18	10
素地 内訳	フェノール樹脂 (PF)	(9)	(7)
	MABS 樹脂*	(2)	(2)
	ABS 樹脂**	(2)	(1)
	ナイロン (PA)	(2)	(0)
	メラミン樹脂 (MF)	(2)	(0)
PP		(1)	(0)
アクリロニトリル樹脂	(AS)	16	0
ポリカーボネート	(PC)	13	3
ポリメタクリル酸メチル	(PMMA)	12	2
ナイロン	(PA)	6	0
ABS 樹脂		4	0
ポリメチルペンテン	(PMP)	4	0
メラミン樹脂	(MF)	3	0
ポリエチレンテレフタレート	(PET)	2	0
エチレン酢酸ビニル樹脂	(EVA)	1	0
EVA/PA (フィルム)		1	0
PE/PA (フィルム)		1	0
PE/アルミニウム(Al)/PS (フィルム)		1	1
ポリサルホン	(PSF)	1	0
ポリエーテルサルホン	(PES)	1	0
合計		267	28

\* : メタクリル酸メチル・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂

\*\* : アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂

電気化学検出システム((クーロメトリック型電気化学検出器 4 チャンネルモジュール, 送液ポンプ, オートサンプラー, 温度コントロールモジュール, 溶媒脱気装置, データ処理装置: ESA 社製), UV 検出器: (株)島津製作所製 SPD-10AVP), 3) ガスクロマトグラフ/質量分析計 (以下 GC/MS と略す): サーマクレスト社製 Finnigan TRACE MS, 4) 赤外分光分析装置: バイオラッド社製 FTS 175, 5) 恒温器: タバイエスペック(株)製 SPS-222, 6) 凍結粉碎機: 日本分析工業(株)製 JFC-300 型

#### 4. HPLC の測定条件

1) 材質試験用 カラム: ジーエルサイエンス(株)製 Inertsil ODS-3, 5  $\mu$ m, 4.6 mm i.d.  $\times$  250 mm, 移動相: [(A 液; 水 B 液; アセトニトリル), A/B; 65/35 (15 min) 0/100(10 min)], 流速: 1 mL/min, カラム温度: 40  $^{\circ}$ C, UV 検出器波長: 225 nm, 注入量: 20  $\mu$ L, 定量限界: NP(2  $\mu$ g/mL), OP(10  $\mu$ g/mL)

2) 溶出試験用 カラム: ジーエルサイエンス(株)製 Inertsil ODS-3, 5  $\mu$ m, 4.6 mm i.d.  $\times$  250 mm, 移動相: [アセトニトリル・水 (85:15); 0.12 %過塩素酸含有], 流速: 1 mL/min, カラム及び電気化学検出器温度: 35  $^{\circ}$ C, 電気化学検出器電極電位: 1 ch. 300 mV; 2 ch. 400 mV;

3 ch. 580 mV; 4 ch. 650 mV, UV 検出器波長: 225 nm, 注入量: 50~100  $\mu$ L, 定量限界: 10 ng/mL

5. GC/MS の測定条件 カラム: HP1701 (0.25 mm i.d.  $\times$  30 m, 0.25  $\mu$ m), カラム温度: 150  $^{\circ}$ C (10  $^{\circ}$ /min) 230  $^{\circ}$ C (10 min), 注入口温度: 250  $^{\circ}$ C, キャリアガス: 1.5 mL/min, 注入法: スプリット 30:1, 注入量: 1  $\mu$ L, 測定モード: SIM(m/z121,135,149), 定量限界: 100 ng/mL

6. 固相抽出 NP 溶出量が定量限界以下で検出された試料溶液については, 固相抽出法を用いて濃縮を行った。

操作手順: メタノール 5 mL 及び蒸留水 5 mL の順で固相カートリッジをコンディショニングし, 次に試料溶液を負荷した。5 分間吸引して脱水後, アセトニトリル 5 mL で溶出し, 窒素気流下で 2 mL に濃縮した液を HPLC 用試験溶液とした<sup>1)</sup>。

#### 7. 試験方法

##### 1) 材質試験

クロロホルム可溶樹脂については, 試料 2 g を精秤し, クロロホルム 10 mL を加えて溶解した。その液にメタノール 100 mL を滴下し, ポリマーを沈殿させた後, ガラスろ過器を用いてろ過した。残さを少量のメタノールで洗浄し, ろ液と洗液を合わせ, ロータリーエバポレータを用いて

40 で約 2 mL まで減圧濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固した後、アセトニトリルで 4 mL としたものを試験溶液とした。

クロロホルム不溶樹脂については、粉碎試料 2 g を精秤し、クロロホルム 60 mL を加えて時々攪拌しながら 48 時間室温で放置した後、ガラスろ過器でろ過した。残さをクロロホルム 15 mL で 2 回洗浄し、ろ液と洗液を合わせ、以下クロロホルム可溶樹脂の場合と同様に処理した。

それぞれ得られた試験溶液について、HPLC 分析あるいは GC/MS 分析を行った。

## 2) 溶出試験

材質中に NP が検出された試料について、食品疑似溶媒を用いて溶出試験を行った。脂溶性の強い NP の性質を考慮し、まず *n*-ヘプタンで溶出試験を行い、溶出が確認された試料に対して、20%エタノール、4%酢酸、水(90)，水(60)を用いて溶出試験を行った。各溶出条件は次のとおりである。

*n*-ヘプタン(25，1 時間保持) 20 %エタノール(60，30 分間保持) 4 %酢酸(60，30 分間保持)，水(90 及び 60，30 分間保持)

水、4 %酢酸及び 20 %エタノール溶出液はそのまま HPLC の試験溶液とした。*n*-ヘプタン溶出液は、2 mL を正確に採り窒素ガスを吹き付けて乾固させた後、残さにアセトニトリル 2 mL を加えて溶かした液を、HPLC の試験溶液とした。また、GC/MS 分析が必要となった場合には、

*n*-ヘプタン溶出液はそのまま、その他の溶出液は固相抽出法を用いてアセトニトリルに転溶し、分析を行った。

## 結果及び考察

### 1. 試料中の OP 含有量

平成 12 年度に購入あるいは収去した 153 試料につき、材質中の OP 含有量を測定した結果、いずれの試料からも検出されなかった。

### 2. 試料中の NP 含有量

収集した 267 試料(18 種類の材質)を分析した結果、材質中に NP を含有していたものは、表 1 に示す 28 試料であった。その内訳及び NP 含有量を表 2 に示した。

1) PS 製品では 67 試料中 11 試料から NP が検出されたが、これらは全て使い捨て製品であった。このうち 7 試料には、ゴムの成分であるブタジエンが含有されていることから、衝撃に対するもろさを改良するため、ブタジエンを添加した耐衝撃性ポリスチレン<sup>3)</sup>が使用されているものと推察された。267 試料中 NP 含有量が多い試料は 1 試料を除いてブタジエンが含有されていた。ただし、ブタジエンを含有していても NP が検出されない製品も認められたことから、NP の含有がブタジエン含有成分によるものと断定することはできなかった。

11 試料中 3 組の同じ製品が存在した。1 組(カップ)は同じ年度に購入されたものであり、2 組(パック、フォーク)は異なる年度に購入されたものであった。この内、異

表 2. ノニルフェノール含有量 (µg/g)

品名	材質	含有量
カップ <sup>*1)</sup>	PS(B) <sup>*4)</sup>	750
カップ <sup>*1)</sup>	PS(B)	680
カップ	PS(B)	260
インサートカップ	PS(B)	61
カップ	PS	8
パック <sup>*2)</sup>	PS(B)	60
パック <sup>*2)</sup>	PS(B)	36
フォーク <sup>*3)</sup>	PS	140
フォーク <sup>*3)</sup>	PS	2
トレー	PS	4
トレー	PS(B)	4
塗汁碗	PU 塗装 PF	140
塗汁碗	PU 塗装 PF	110
塗汁碗	PU 塗装 PF	92
塗汁碗	PU 塗装 PF	66
塗汁碗	PU 塗装 PF	46
塗汁碗	PU 塗装 PF	39
塗汁碗	PU 塗装 PF	18
塗汁碗	PU 塗装 MABS	130
塗汁碗	PU 塗装 MABS	40
塗汁碗	PU 塗装 ABS	230
計量カップ	PC	24
ミルクケース	PC	19
しょう油差し	PC	18
ジュース(おろし部)	PMMA	80
ジュース(おろし部)	PMMA	66
ストロー	PP	16
弁当パック	PE/Al/PS	30

\*1),\*2),\*3) : 同記号は購入年月日の異なる同じ製品

\*4) : (B)はブタジエン含有

なる年度に購入されたフォークでは、次年度のもので NP 含有量が激減していた。さらに NP を検出した 11 試料中に含まれるインサートカップと同じ製品で、購入年度の異なる製品からは、NP が検出されなかった。これらのことから考えると、内分泌かく乱化学物質としての NP への関心の高まりから、フォークやインサートカップに使用された PS の添加剤が変更された可能性が推察された。

2) PU 塗装樹脂製品では、18 試料中 10 試料から NP が検出された。その含量は他の材質と比べ、高い値であった。10 試料の素地の内訳は、PF 7 試料、MABS 2 試料、ABS 1 試料であった。NP が検出された 1 試料につき、PU 塗装を取り除き、素地である PF 部分のみを分析した結果、NP 含有量は、試料全体の含有量とほぼ一致した。このことから、NP が素地中に含有されている可能性が推察された。

3) PC 製品では、13 試料中 3 試料で NP が検出された。このうち計量カップは、次年度にも同じ製品 1 試料の分析を行ったが、NP は検出されなかった。このことから、使用された PC の添加剤が変更された可能性が推察された。

4) PMMA 製品では、12 試料中 2 試料から NP が検出された。この 2 試料は購入年度の異なる同じ製品であり、NP 含有量は同程度であった。

5) PP 製品では NP の検出率が低く、92 試料中 1 試料からのみ検出された。

6) PE/Al/PS 多層フィルム製品では、1 試料中 1 試料から NP が検出された。PE 製品では 24 試料全てについて NP が検出されなかったのに対し、PS 製品では 67 試料中 11 試料から NP が検出されたことから、NP は PS 部分に存在していた可能性が考えられた。

7) その他の 12 種類の材質からは、NP は検出されなかった。

### 3. 試料からの NP 溶出量

材質中に NP が検出された 28 試料について、油脂性食品の疑似溶媒である *n*-ヘプタンによる溶出試験を行った。その結果 6 試料から NP の溶出が認められた。そこで、その 6 試料について他の食品疑似溶媒による溶出試験を行い、

その結果を表 3 に示した。

*n*-ヘプタンによって NP が溶出された製品は、PS で 4 試料、PMMA 及び PP でそれぞれ 1 試料であった。

この PS 4 試料は他の PS 試料に比べ、NP 含有量が多い製品であり、また、全てブタジエンを含有していた。20% エタノールにはこのうちの 2 試料から NP 溶出が認められたが、4% 酢酸及び水(90, 60)への溶出は認められなかった。

PMMA 1 試料では *n*-ヘプタンに若干の溶出が認められたが、20% エタノールへの溶出は認められなかった。その他の溶媒への溶出試験は、試料数不足のため検討できなかった。

PP 1 試料では他の 5 試料に比べ、材質中の NP 含有量が少ないにもかかわらず、*n*-ヘプタンへの NP 溶出量が多く認められた。また、20% エタノール及び水 90 にも溶出が認められた。NP 含有量が多く、かつ *n*-ヘプタンへの溶出量の多い PS 製品でも、水 90 には溶出していないことから、この PP 試料における NP の存在状態が他の試料とは異なり、NP が製品の表面に存在し、溶媒で容易に溶出された可能性が考えられた。

材質中に比較的多くの NP 含有量が認められた PU 塗装樹脂製品では、*n*-ヘプタンへの NP 溶出がいずれの試料でも認められなかった。このことから、NP は表面の PU には含有されず、素地中に含有されているものと推察されたが、表面の塗装に傷が付いたり剥げたりした場合には、NP が溶出する可能性が考えられた。

### ま と め

市販食品用プラスチック製品 153 試料 (16 種類の材質) について、OP 含有量の測定を行った。

また、267 試料 (18 種類の材質) について、NP 含有量及び試料からの溶出量の測定を行った。

1. OP の調査を行った 153 試料中には、含有は認められなかった。

2. NP の調査を行った 267 試料中 28 試料で材質中に含

表 3. NP 含有製品からの NP 溶出量

品名	材質	含有量 ( $\mu\text{g/g}$ )	溶出量 ( $\text{ng/cm}^2$ )				
			水 60	水 90	4% 酢酸	20% イタノール	<i>n</i> - $\text{C}_7$ ヘタン
カップ	PS (B)	750	n.d.	n.d.	n.d.	12	650
カップ	PS (B)	680	n.d.	n.d.	n.d.	12	480
インサートカップ	PS (B)	61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	190
カップ	PS (B)	260	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	58
ジュース	PMMA	80	-	-	-	n.d.	5
ストロー	PP	16	n.d.	6	n.d.	6	100

n.d. : 不検出

- : 試料数不足

有が認められた。その材質及び検出割合は PS(11/67), PU 塗装樹脂(10/18), PC(3/13), PMMA(2/12), PP(1/92) 及び PE/Al/PS 多層フィルム (1/1)であった。

各材質における NP 含有量は, PS(2 ~ 750  $\mu\text{g/g}$ ), PU 塗装樹脂 (18 ~ 230  $\mu\text{g/g}$ ), PC (18 ~ 24  $\mu\text{g/g}$ ), PMMA(66 ~ 80  $\mu\text{g/g}$ ), PP(16  $\mu\text{g/g}$ )及び PE/Al/PS 多層フィルム(30  $\mu\text{g/g}$ )であった。

3. 材質中に NP が認められた 28 試料中, 食品疑似溶媒への溶出が認められた試料は PS 4 試料, PMMA 及び PP それぞれ 1 試料の計 6 試料であり, PMMA 以外は使い捨て製品であった。

*n*-ヘプタンへの溶出は 6 試料全てで認められ, そのうち 20 %エタノールへは 3 試料(PS 及び PP), 90 水へは 1 試料(PP)でそれぞれ溶出が認められた。4 %酢酸及び 60 水への溶出は, いずれの試料からも認められな

かった。

4. PU 塗装樹脂製品では高い割合で材質中に NP 含有が認められたが, *n*-ヘプタンへの溶出は全試料で認められなかった。

(本試験は,「東京都環境ホルモン取組方針」に沿って,旧食品環境指導センターの先行調査として実施した。)

#### 文 献

- 1) 河村葉子, 前原玉枝, 飯嶋広代, 他: 食衛誌, **41**, 212-218, 2000.
- 2) 船山恵市, 金子令子, 渡辺悠二, 他: 東京衛研年報, **51**, 180-184, 2001.
- 3) 河村葉子, 馬場二夫: 食品安全セミナー 7 容器・包装, **53**, 2002, 中央法規出版(株), 東京