

東京都民の食事からのノニルフェノール一日摂取量調査

安井明子*, 大石充男*, 石川ふさ子*, 新藤哲也*,
堀江正男*, 伊藤弘一*

Dietary Daily Intake of Nonylphenol in Metropolitan Tokyo Area

Akiko YASUI*, Mitsuo OISHI*, Fusako ISHIKAWA*, Tetsuya SHINDO*,
Masao HORIE* and Koichi ITO*

Studies of the daily intake of Nonylphenol (NP) through foods obtained in the Tokyo metropolitan area were carried out from 2002 to 2004, by the total diet-market basket method on the basis of food classification and the data on food consumption in the Tokyo region obtained from the Japan Nutrition Survey.

In adult foods, NP was detected in group 10 (fish and shellfish) and group 11 (meat and eggs) at levels of 25 ng/g (2,000 ng/day) and 18 ng/g (1,700 ng/day) in 2002, and 9.2 ng/g (670 ng/day) and 30 ng/g (2,700 ng/day) in 2003, respectively. The daily intake of NP was estimated to be 74 ng/kgbw/day in 2002 and 67 ng/kgbw/day in 2003, respectively. NP was below the detectable limit in 2004. (ND<5 ng/g)

In infant foods, studied in parallel with adult foods in 2002, NP was detected at levels of 34 ng/g (1,000 ng/g) in group 10 and 16 ng/g (1,100 ng/day) in group 11. The daily intake of NP was estimated to be 140 ng/kgbw/day.

Detectable NP was not observed in the study of baby food in 2003 and the study of "the meal including take-away foods" in 2004. These studies indicate that the amount of NP intake contributed by food is very low.

Keywords : ノニルフェノール Nonylphenol, 一日摂取量 daily intake, 食品 food, 含有量 content, ガスクロマトグラフィー/質量分析法 GC/MS

はじめに

ノニルフェノール（以下 NP と略す）は、洗浄剤等に使用される界面活性剤の一つであるノニルフェノールエトキシシレートやプラスチックの酸化防止剤であるトリスノニルフェニルフォスファイトの原料等として幅広く使用されている物質である。

NP は、魚類に関する有害性評価において、低濃度で精巢卵が出現したことや、女性ホルモン受容体との強い結合性が見られたことから、魚類に内分泌かく乱作用を有することが強く示唆された^{1, 2)}。一方、ほ乳類に対しては、低濃度では明らかな内分泌かく乱作用は認められていないが、現時点ではリスクの判定は難しく、子どもや次世代への影響が懸念されている。

NP は食品への容器包装からの直接的な移行、あるいは環境汚染を通じた食品の汚染等により、食事を介して人体に摂取されると考えられるため、その摂取量を把握することが重要である。しかし、その摂取量に関する報告^{3, 4)}は少なく、化学物質に対する感受性が高いと考えられている子どもの摂取量に関する報告はほとんどみあたらない。

そこで、平成 14 年度から 16 年度までの 3 年間、マーケットバスケット方式による全年齢層を対象とした東京都民の NP 一日摂取量調査（「大人食」）を行うとともに、子どもに関する食事調査として、平成 14 年度に「幼児食」（2～6 歳）、平成 15 年度に「離乳食」（5～15 ヶ月）の調査を行った。なお、「大人食」は本調査において、大人の食事量や化学物質の摂取量を示しているが、厳密には都民の全年齢層の平均値を示す。

また、近年、持ち帰り弁当や総菜などの調理済み食品（いわゆる中食）が増加しており、これらは家庭で調理する場合に比べ、食品添加物や容器包装に由来する多くの化学物質等を含んでいる可能性がある。このことから、平成 16 年度は、中食などの調理済み食品を含む大人の食事の調査も併せて行った。

NP はノニル基の分岐や結合位置の違いにより、理論上 170 の異性体が存在するが、今回は環境中から主に検出され、内分泌かく乱作用が比較的強いとされている 4-ノニルフェノールを分析対象とした。

* 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

*Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

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

実験方法

1. 試料

1) 「大人食」・「幼児食」

マーケットバスケット方式による一日摂取量調査試料は、2002年から2004年のいずれの年も4月から5月にかけて都内のスーパーマーケット、小売店より約90種類の食品、約350品目を購入し、1群：米・米加工品、2群：米以外の穀類・種実類・芋類、3群：砂糖・菓子類、4群：油脂類、5群：豆・豆加工品、6群：果実類、7群：緑黄色野菜、8群：その他の野菜・茸類・海藻類、9群：調味料・嗜好品、10群：魚介類、11群：肉類・卵類、12群：乳・乳製品、13群：その他の食品（カレールー、シチュールー等）の13の食品群及び飲料水の合計14食品群とした。「東京都民の栄養状況」⁵⁻⁷⁾の「食品群別にみた食品摂取量」について、大人食と幼児食の平均値を算出し、それらのデータに基づき日常食の構成、数量を定めた。

各食品はその可食部について実際の食形態に従い、米は炊飯し、それ以外の食品はそのままで用いるか、または茹でる、焼く等の調理を行った後、食品群毎にステンレスミキサーで破碎混合、均一化して分析試料とし、分析までは-20℃で保存した。飲料水は都内の一般家庭水道水を30分以上の放水後、密封ステンレス容器に採取した。

2) 「離乳食」：手作り離乳食と既製品離乳食

乳幼児の摂取量を調べるため、手作りした離乳食と既製品離乳食について調査を行った。離乳期の食事を平成7年度に厚生省から発表された「離乳の基本」⁸⁾に従い、Table 1のように離乳期を4期に分類し、各期について手作り群と既製品群に分け、さらに手作り群については栄養要素別に4群に分けた。ミルクについては各期で大きな違いがな

いため1つの群にまとめ、手作り群16群、既製品群4群、ミルクと併せて合計21群とした。これらを大人食と同様の操作を行い、分析試料とした。

Table 1. Classification of Baby Food

1st term (5~6month)	homemade	No.1	Rice/cereal
		No.2	Meat/Fish/Eggs
		No.3	Vegitables/Fruits
		No.4	Fat/Sugar/Others
----- ready-made product			
2nd term (7~8month)	homemade	No.1	Rice/cereal
		No.2	Meat/Fish/Eggs
		No.3	Vegitables/Fruits
		No.4	Fat/Sugar/Others
----- ready-made product			
3rd term (9~11month)	homemade	No.1	Rice/cereal
		No.2	Meat/Fish/Eggs
		No.3	Vegitables/Fruits
		No.4	Fat/Sugar/Others
----- ready-made product			
4th term (12~15month)	homemade	No.1	Rice/cereal
		No.2	Meat/Fish/Eggs
		No.3	Vegitables/Fruits
		No.4	Fat/Sugar/Others
----- ready-made product			
milk			

Table 2. Seven Days Menu Sample for the Study of "The Meal Including Take-away Foods"

	1st day	2nd day	3rd day	4th day	5th day	6th day	7th day
Breakfast	Rice**	Rice**	French toast**	Rice**	Toast**	Rice**	Open sandwich**
	Fried egg	Komatsuna nihitashi	Vegetables	Boiled deep-fried tofu	Omelet	Tasted seaweed	Tuna salad
	Asparagus saute	Clear soup with egg & Chinese chive	Grapefruit	Mizsai salad	Mix vegetable saute	Fried egg	Orange
	Seaweed boiled down in sweetened soy	Japanese tea	Coffee	Miso soup	Tomato	Miso soup	Coffee
	Miso soup	Dried fish		Pickles of Chinese cabbage	Grapefruit	Strawberry	
Orange	Apple		Kiwi fruit	Milk	Broccoli with Soy sauce dressing		
Lunch	Rice with umeboshi**	Sandwich**	Rice**	Onigiri (Rice)**	Udon with chicken**	Spaghetti meat sauce**	Sushi (Rice)**
	Meatball	Potato salad	Boiled mackerel with miso	Kara age	Pickled radish (takuan)	Salad	Japanese broth
	Fried potato	Milk	Unohana	Salad	Apple	Corn soup	Japanese tea
	Broccoli / tomato		Salted cucumber	Fruit yogurt	Japanese tea	Yogurt	Sesame seeds dressing
	Boiled Japanese radish		Yogurt	Japanese tea		Kiwi fruit	kidney beans
Roast salted salmon		Japanese tea					
Japanese tea							
Dinner	Rice with umeboshi**	Rice**	Rice**	Rice**	Takikomi-gohan (rice)**	Rice**	Curry and rice**
	Fried dish	Beef & vegetable stir-fry	Ginger pork saute	Fish saute	Broiled fish	Sashimi	Fukujin pickles
	Macaroni salad	Vinegared seaweed	Salad	Carrot Grasse	Vegetable miso soup	Roast chicken	Radish salad
	Julienne soup	Clam miso soup	Miso soup	Boiled potato	Vinegared cucumber	Simple tofu dish	Grilles eggplant
	Cream croquette	Beer		Boiling kidney beans		Japanese sake	Strawberry yogurt
			Cucumber with plum		Japanese tea		
			Wakame seaweed soup				

** staple food

3) 「調理済み食品を含む食事」

「調理済み食品を含む食事」は平成 15 年国民栄養調査(都民分)の際の年齢・男女別聞き取り調査票を元に、実際に都民が食べた食事を組み合わせ、栄養バランスが極端に偏らないように栄養士による補正を加え、14 日分の仮想メニュー(仮想献立)を作成した。これらを主食と副食に分け、主食については、ごはん・パン・麺を組み合わせた 4 パターンを、副食は 1 日分毎の食事を混合、均一化し、分析試料とした。Table 2 にそのうちの 7 日分を示した。なお、今回利用した「調理済み食品」の範囲は家庭以外で調理されたものとし、「平成 12 年度食料品消費モニター第 2 回定期調査結果の概要について」(農林水産省総合食料局)⁹⁾の分類における中食を中心とし、レトルト食品やインスタント食品なども含めた。また、仮想献立中の調理済み食品の利用割合については総務省家計調査の東京地区調査結果「都民のくらしむき年報(平成 15 年度全世帯平均)」¹⁰⁾の消費支出を参考に、具体的には「食料」の支出に占める「調理食品」の割合である 1 割強を目安としたが、献立中の品目として、それより多くの加工食品を利用する場合を想定し、献立を作成した。使用した食品は平成 16 年 4 月から 6 月にかけて都内の小売店、スーパーマーケット、百貨店において購入した。食品試料はアルミニウム製保存容器に入れ、密封し、分析に供するまでの間 -20°C で保存した。

4) 一日摂取量の推計方法

各試料ごとに、検出された物質の濃度に摂取量(調理後重量)を乗じ、「マーケットバスケット方式による大人食」は、14 食品群分を合計し、「調理済み食品を含む大人食」では主食と副食分を合計した。これを体重で除して、体重 1 kg 当たりの一日摂取量を求めた。大人の体重を 50 kg、幼児の体重を 15 kg として計算を行った。

乳児食においては、各試料ごとに、検出された濃度に摂取量(調理後重量)を乗じ、各期それぞれにおいて、「手作り離乳食」ではミルクを併せた 5 食品群分を合計、「既製品離乳食」でもミルクを併せた 2 食品群分を合計し、各期の体重で除して、体重 1 kg あたりの一日摂取量を求めた。離乳期の体重は、「平成 12 年度乳幼児身体発育調査報告書:平成 13 年厚生労働省」に示された各月齢の男女別の平均体重から算出した。(初期(5~6ヶ月):7.7 kg, 中期(7~8ヶ月):8.3 kg, 後期(9~11ヶ月):8.8 kg, 完了期(12~15ヶ月):9.5 kg)。

2. 試薬

4-ノニルフェノール:東京化成工業(株)製, 標準原液:標準品 10 mg を 10 mL のメスフラスコにとり, アセトンを加えて 10 mL とした(1,000 µg/mL)。標準溶液:標準原液を用時希釈し, 分析に供した。メタノール, アセトン, アセトニトリル, *n*-ヘキサン, ジエチルエーテル,

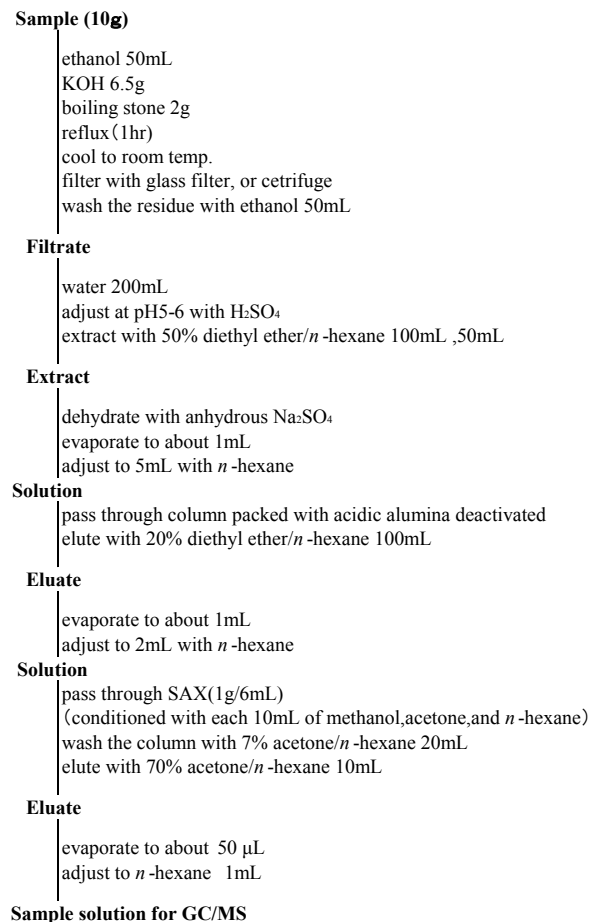


Fig. 1. Analytical Procedure for Nonylphenol in Foods

エタノール:和光純薬工業(株)製の残留農薬・PCB 試験用 5000 を用いた。固相抽出カートリッジ: Mega Bond Elut SAX (1 g/6 mL), Varian 社製, 水: EDS ポリッシャー付きミリ Q ST-TOC 超純水製造装置(日本ミリポア社製)で精製したものを使用した。アルミナ: 酸性アルミナ(活性度 I) ICN Biomedicals 社製, 10% 含水アルミナ: 酸性アルミナを 130°C で 18 時間以上活性化し, デシケーター中で放冷したもの 45 g に水を加え 50 g とした後, 激しく振り混ぜ, 均一とした。無水硫酸ナトリウム: PCB・フタル酸エステル試験用, 和光純薬工業(株)製, 硫酸: 超微量分析用, 和光純薬工業(株)製, 水酸化カリウム: 半導体用特級試薬, ナカライテスク(株)製, ガラスフィルターろ紙: GA-55 (125 φ mm), Advantec 社製

3. 器具の前処理

試験溶液の調製時に用いたすべてのガラス器具及び金属器具は, NP の汚染を避けるために 200°C で 2 時間以上加熱し, アセトンで 3 回洗浄してから実験に用いた。

4. 装置および操作条件

ガスクロマトグラフ/質量分析計: GC-17A/QP-5000 島津製作所(株)製, カラム: DB-5MS (0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 µm) J&W 社製, カラムオープン温度: 80°C (1min.) →

30°C/min.→150°C→10°C/min.→260°C→30°C/min.→300°C (1min), 気化室温度: 250°C, インターフェース温度: 280°C, キャリアガス: ヘリウム, イオン化電圧: 70 eV, 検出器電圧: 1.80 kV, 注入量: 2 µL (スプリットレス), 測定モード: SIM (*m/z* 107, 121, 135, 149, 220)

5. 試験溶液調製法

佐々木らの方法¹⁾に準拠して行った (Fig. 1).

6. 定性および定量

NPの定性は, 4種のフラグメントイオン (*m/z* 107, 121, 135, 149)の相対強度を試料と標準液で比較して行った. また, 分子イオンピークである *m/z* 220 を定性確認に用いた. 定量は, GC/MSの4種のフラグメントイオンのトータルイオンクロマトグラムのうち, 強度が強い約10本のピークの総面積を用いて行った.

結果及び考察

1. GC/MS条件の検討

GCの測定については佐々木らの方法¹⁾に準じて行った. NPはノニル基の分岐が異なる多数の異性体の混合物であることから, GC/MS上ではこれらの異性体が20本以上のピークを示す. そこでNPをSIMで測定する時に選択するフラグメントイオンの検討を行った. NPをSCANモードで測定した結果, NPの各異性体ピークごとに異なるマススペクトルを示したが, 比較的ピーク感度が高かった *m/z* 107, 121, 135, 149の4種のフラグメントイオンを測定に用いることとした. NPの定量は, この4種のフラグメントイオンのトータルイオンクロマトグラムのうち感度の高い約10本のピークの合計面積を用いることで, 精度の良い定量が可能であった. また, これら4種のフラグメントイオンを用いた試料の測定において, 妨害ピークがある場合は, 妨害の少ないフラグメントイオンのみを選ぶことで,

良好な結果が得られた. また, 分子イオンピークである *m/z* 220 を用いて測定を行ったところ, 感度は多少低くなったものの, 妨害ピークがあまり存在せず, 定性確認に利用できることがわかった.

2. 検量線および検出限界

GC/MSによって得られた検量線は0.05~1 µg/mLの間で直線性が得られ, 相関係数は $R^2=1.0000$ であった. 検出限界は0.05 µg/mLであった (S/N=3).

3. ノニルフェノール濃度及び一日摂取量

Table 3にマーケットバスケット方式による大人食・幼児食の結果を示した.

大人食の調査において, 平成14年度調査では2食品群(第10群「魚介類」, 第11群「肉類・卵類」)のみからそれぞれ25 ng/g, 18 ng/gのNPが検出され(一日摂取量として2,000 ng/day及び1,700 ng/day), 大人体重1kg当たり一日の摂取量は, 74 ng/kgbw/dayと推計された. 平成15年度も同じ食品群のみからそれぞれ9.2 ng/g, 30 ng/gのNPが検出され(一日摂取量として670 ng/day及び2,700 ng/day), 大人体重1kg当たり一日の摂取量は67 ng/kgbw/dayと推計された. Fig. 2にNP標準液と平成15年度大人食第11群のGC/MSクロマトグラムを示した. 平成16年度の調査ではいずれの食品群でもNPは検出限界以下であった. 平成14年度の幼児食の一日摂取量調査では, 2食品群(第10群「魚介類」, 第11群「肉類・卵類」)からそれぞれ34 ng/g, 16 ng/g(一日摂取量として1,000 ng/day及び1,100 ng/day)のNPが検出され, 体重1kg当たり一日の摂取量は140 ng/kgbw/dayと推計された. これは, 平成14年度大人食の一日摂取量調査とほぼ共通の食材を使用しているため, 平成14年度大人食調査と同様に検出されたためと考えられた.

Table 3. Analytical Results and Estimated Total Daily Intake of Nonylphenol

year	2002				2003		2004	
	adult foods		infant foods		adult foods		adult foods	
	conc. of food groups (ng/g)	daily intake (ng/day)	conc. of food groups (ng/g)	daily intake (ng/day)	conc. of food groups (ng/g)	daily intake (ng/day)	conc. of food groups (ng/g)	daily intake (ng/day)
1	Rice and rice products	ND		ND		ND		ND
2	Cereals, seeds and potatoes	ND		ND		ND		ND
3	Sugars and confectioneries	ND		ND		ND		ND
4	Fats and oils	ND		ND		ND		ND
5	Pulses	ND		ND		ND		ND
6	Fruits	ND		ND		ND		ND
7	Green vegetables	ND		ND		ND		ND
8	Other vegetables, mushrooms and seaweeds	ND		ND		ND		ND
9	Seasoning and beverages	ND		ND		ND		ND
10	Fish and shellfish	25	2,000	34	1,000	9.2	670	ND
11	Meat and shellfish	18	1,700	16	1,100	30	2,700	ND
12	Milk and dairy products	ND		ND		ND		ND
13	Other foods (prepared foods)	ND		ND		ND		ND
14	Drink water	ND		ND		ND		ND
total dietary daily intake (ng/day)		3,700		2,100		3,400		
total dietary daily intake per 1kg (ng/kgbw/day)		74		140		67		

ND of food groups : < 5 ng/g

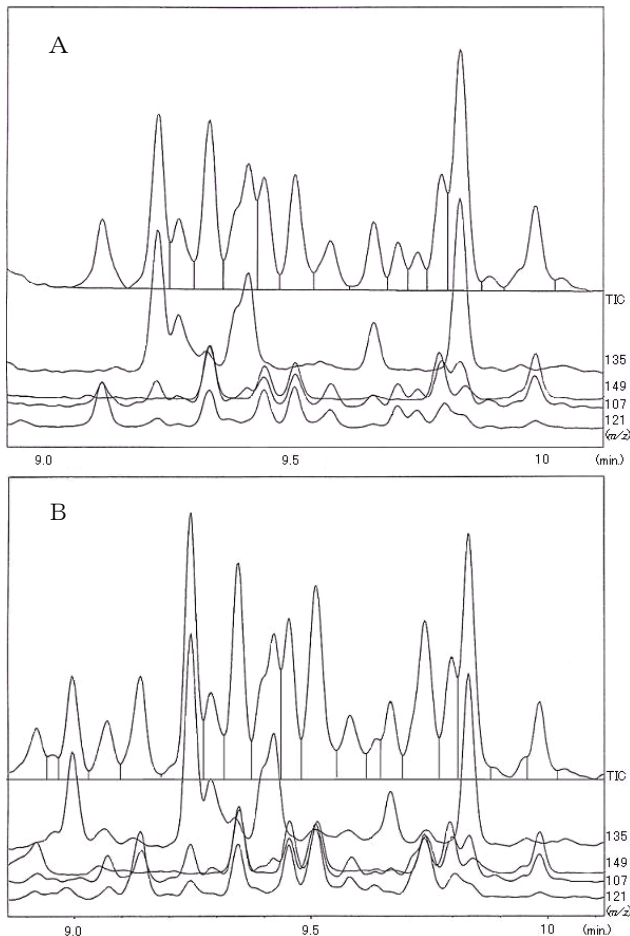


Fig. 2. GC/MS Ion Chromatograms of Nonylphenol (A) and group No.11 (2003) (B)

NP が検出された原因としては、汚染された海域で採取された魚介類や、容器から移行したものが「魚介類」に存在したこと、「肉類・卵類」には、汚染された飼料を摂取した家畜に由来する食品に加え、容器から移行したものが存在したこと等が推測された。

また、平成 15 年度の離乳食の調査では、「手作り離乳食」および「既製品離乳食」いずれの試料からも検出されなかった。

平成 16 年度の調査における、「調理済み食品を含む大人食」からは、NP は検出されず、加工流通過程で容器包装等から食品に移行する NP は極く微量であると示唆された。

わが国では NP の耐容一日摂取量 (TDI) が設定されていない。NP のリスク評価については樋口ら³⁾の報告があるのみである。樋口らは陰膳方式により病院給食について NP の一日摂取量調査を行った結果、5.8 $\mu\text{g}/\text{day}$ であったと報告している。この結果は彼らが長期の動物実験データを参考にして独自に算出した、体重 50 kg としたときの TDI の 1% 以下であることから、直ちにヒトの健康に影響がある可能性は低いと結論している。調査試料が異なるため、単

純な比較は困難ではあるが今回実施した我々の結果は樋口らの値と比べてほぼ同程度であり、東京都民の一日摂取量調査において、子どもの健康を含め、ヒトの健康へ重大な影響を与えるものではないと推察された。

NP は様々な用途で使われているため環境中に広く存在している。例えば、工業用の洗剤として使用された NP が河川や土壌に放出され、魚介類や農作物へと直接濃縮される。NP は脂溶性であるため、食物連鎖を通してさらに生物濃縮が起き、NP が魚介類や肉類・卵類から検出された可能性があると考えられる。

日本ビニル協会では「現在、食品包装用のラップフィルムには NP を含んだ原料は一切使用していない。」としている。また、日本界面活性剤工業界では NP について、「直接環境に排出されやすい用途については、各業界に他の洗剤に切り替えるように要請している。」としている。このようなことから実際に日本での NP による汚染は減少していくものと考えられる。しかし、NP は安価で使いやすく、すべてが代替されることは難しいと考えられるので、今後も引き続き NP 摂取量や汚染実態の調査などを行っていく必要があると考える。

まとめ

東京都民の食事からの NP 一日摂取量を把握することを目的とし、国民栄養調査の「東京都民の栄養状況」に基づいたマーケットバスケット方式による一日摂取量調査を平成 14 年度から 3 年間行った。

その結果、大人食では第 10 群 (魚介類) と第 11 群 (肉・卵類) において平成 14 年度は 25 ng/g 及び 18 ng/g (一日摂取量として 2,000 ng/day 及び 1,700 ng/day) 検出し、大人体重 1 kg 当たりの一日摂取量は 74 ng/kgbw/day と推計された。平成 15 年度は 9.2 ng/g 及び 30 ng/g (一日摂取量として 670 ng/day 及び 2,700 ng/day) の NP を検出し、大人体重 1 kg 当たりの一日摂取量は 67 ng/kgbw/day と推計された。また、平成 16 年度はいずれの群でも NP は検出限界以下であった。

平成 14 年度に行った幼児食の調査では、第 10 群 (魚介類) と第 11 群 (肉・卵類) において 34 ng/g 及び 16 ng/g (一日摂取量として 1,000 ng/day 及び 1,100 ng/day) の NP が検出され、体重 1 kg 当たりの一日摂取量は 140 ng/kgbw/day と推計された。

また、平成 15 年度に行った離乳食の調査および平成 16 年度に行った「調理済み食品を含む大人食」の調査では、NP は検出限界以下であった。

これらのことから、東京都民の食事由来の NP の摂取はほとんどないか、あっても極めて少なく、子どもを含めた東京都民の健康に重大な影響を与えるものではないと考えられた。

文 献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課編：環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 取組の成果，2004.
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部編：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.
- 3) 樋口雅之，宮田大典，河村誠二，他：食衛誌，45, 339-343, 2003.
- 4) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：H16 年度第 2 回内分泌攪乱化学物質問題検討会（資料 2-5）平成 15 年度 内分泌攪乱化学物質における食事調査結果について，2003.
- 5) 健康局地域保健部健康推進課編：東京都民の栄養状況（平成 13 年国民栄養調査成績），2002.
- 6) 健康局地域保健部健康推進課編：東京都民の栄養状況（平成 14 年国民栄養調査成績），2003.
- 7) 福祉保健局保健政策部健康推進課編：東京都民の健康・栄養状況（平成 15 年国民健康・栄養調査成績），2004.
- 8) 厚生省児童家庭局母子保健課編：離乳の基本，1995.
- 9) 農林水産省総合食料局消費生活課編：平成 12 年度食料品消費モニター第 2 回定期調査結果の概要について，2001.
- 10) 東京都総務局統計部経済統計課生計調査係編：平成 15 年都民のくらしむき（年報），2004.
- 11) 佐々木久美子，高附巧，根本了，他：食衛誌，40, 460-472, 1999.