

食品用プラスチック製容器包装の ノニルフェノール溶出量調査

金子 令子*, 船山 恵市**, 羽石 奈穂子*, 安野 哲子*
中嶋 陽一***, 上原 智子*4, 林 研介*5, 伊藤 弘一*

Survey of Nonylphenol Migrated from Plastic Food Containers and Packages

Reiko KANEKO*, Keiichi FUNAYAMA**, Nahoko HANEISHI*, Tetsuko YASUNO*
Yoichi NAKAJIMA***, Tomoko UEHARA*4, Kensuke HAYASI*5 and Koichi ITO*

Keywords: ノニルフェノール nonylphenol, 溶出 migration, プラスチック plastic, 食品容器 food container, 容器包装 food package

はじめに

ノニルフェノール（以下NPと略す）は、環境省により、現時点では乳類（ラット）では明らかな内分泌かく乱作用は認められないが魚類（メダカ）では作用を有するとされた物質である¹⁾。NPはプラスチックの酸化防止剤トリスノニルフェニルフォスファイト（以下TNPPと略す）の原料であり製品製造時の加熱などにより図1のように分解して、食品用プラスチック製品に残留することが報告されている²⁾。また著者らは食品用プラスチック製品のNP実態調査結果より、NP検出率が高い材質はポリスチレン（以下PSと略す）であり使い捨て製品に多いことを報告した³⁾。このことよりPS製の食品入り容器包装、惣菜容器及びコンビニ弁当容器などから内分泌かく乱作用の疑いのあるNPを摂取する可能性があることが考えられ、実態を把握するためこれらのNP含有量、食品疑似溶媒への溶出量の調査を行った。

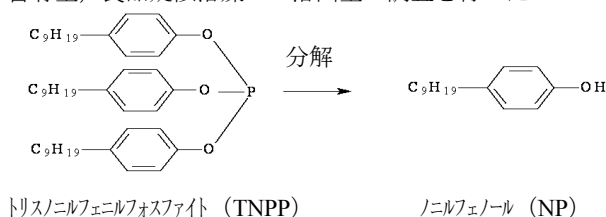


図1. TNPPとNPの構造式

実験方法

1. 試料

平成14年4月から平成17年12月にかけて都内で市販され

ていた冷蔵、菓子などの食品入り容器包装、惣菜及び弁当の容器123試料であり、材質がPSまたはPSを主体としたものを1試料につき6個ずつ収集した。14年度は乳製品、15年度は菓子、16年度は冷蔵、17年度は惣菜類の容器を主とし、内訳は平成14年度が22試料（乳製品8、洋菓子5、冷蔵6、ゼリー3）、15年度が30試料（乳製品3、洋菓子4、冷蔵4、ゼリー1、菓子18）、16年度が30試料（乳製品2、洋菓子10、冷蔵18）、17年度が41試料（惣菜35、弁当3、いなり寿司3）であった。

2. 試薬

NP（4-ノニルフェノール）：東京化成工業（株）製、アセトニトリル、ヘプタン、エタノール、メタノール：高速液体クロマトグラフ用、ナカライテスク（株）製、過塩素酸、酢酸：精密分析用、和光純薬工業（株）製、ポリスチレン固相カートリッジ：GL-Pak PLS-2（270 mg/6 mL）、ジューエルサイエンス（株）製

3. 装置

高速液体クロマトグラフ（以下HPLCと略す）：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、HPLC・クーロアレイ電気化学検出システムUV検出器付き（以下HPLC/ECDと略す）：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、温度コントロールモ

* 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

** 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科

*** 東京都多摩府中保健所生活環境安全課

*4 東京都西多摩保健所生活環境安全課

*5 東京都健康安全研究センター広域監視部食品監視指導課

ジュール, 溶媒脱気装置, ESA社製, UV検出器:SPD-10AVP, (株)島津製作所製, ガスクロマトグラフ/質量分析計(以下GC/MSと略す):ボイジャー, サーモクエスト社製, 赤外分光分析装置(以下FT-IRと略す):FTS175, パイオラック製, 凍結粉碎機:JFC-300, 日本分析工業(株)製

4. HPLCの測定条件と定量限界

1) NP含有量測定用(HPLC)カラム:Inertsil ODS-3, 5 μm , 4.6 mm i.d. \times 250 mm, 移動相:水/アセトニトリル;65/35 \rightarrow (15 min) \rightarrow 0/100(10 min), 流速:1 mL/min, カラム温度:40 $^{\circ}\text{C}$, UV検出器波長:225 nm, 注入量:20 μL , 定量限界:2 $\mu\text{g}/\text{mL}$

2) NP溶出量測定用(HPLC/ECD)カラム:Inertsil ODS-3, 5 μm , 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 $^{\circ}\text{C}$, 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 μL , 定量限界:10 ng/mL

5. GC/MSの測定条件と定量限界

カラム:HP1701 (0.25 mm i.d. \times 30 m, 0.25 μm), カラム温度:150 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 230 $^{\circ}\text{C}$ (10 min), 注入口温度:250 $^{\circ}\text{C}$, キャリヤガス:1.5 mL/min, 注入法:スプリット30:1, 注入量:1 μL , 測定モード:SIM(m/z 121,135,149), 定量限界:100 ng/mL

6. 試験方法

1) 試料の材質鑑別

試料の材質鑑別はFT-IRを用いて行った。試料をクロロホルムに溶解し, ガラス板上に流してクロロホルムを蒸発させ, 厚さ10~50 μm のフィルムを作製して(キャスト法)透過法で測定した。溶解しない場合, 食品接触面は結晶版に密着させる全反射吸収法, 外側はキャスト法またはホットプレスにより加熱加圧して作製したフィルムを透過法を用いて測定した。

2) 材質中NP含有量の測定

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 $^{\circ}\text{C}$ 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。

クロロホルムに溶けない試料は凍結粉碎した後, 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, 以下上

記と同様の操作を行い試験溶液とした。

得られた試験溶液について, HPLCにより定量を行い, 検出された場合はGC/MSにより確認を行った。NP標準溶液のGC/MSクロマトグラムを図2に示した。NPは分岐が異なるノニル基を持つ異性体の混合物であるため, このように多数のピークを示す。

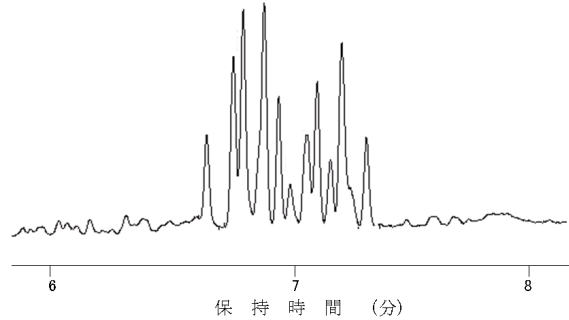


図2. NP標準溶液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)のSIMクロマトグラム(m/z 121,135,149)

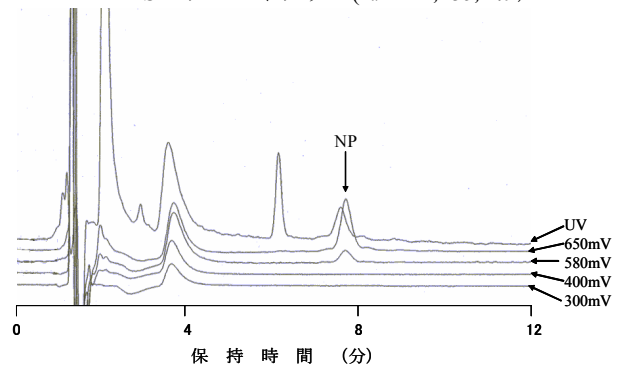


図3. NP標準溶液(10 ng/mL)のHPLC/ECDクロマトグラム

2) 食品疑似溶媒へのNP溶出量の測定

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。食品疑似溶媒及び溶出条件は食品衛生法に規定されている, 水(中性及びアルカリ性食品)90 $^{\circ}\text{C}$, 30分間, 4%酢酸(酸性食品)60 $^{\circ}\text{C}$, 30分間, 20%エタノール(酒類)60 $^{\circ}\text{C}$, 30分間, ヘプタン(油脂及び脂肪性食品)25 $^{\circ}\text{C}$, 1時間を用いた。ただし水の溶出温度については, 規定の95 $^{\circ}\text{C}$ ではPSが軟化し破損するおそれがあるため90 $^{\circ}\text{C}$ とした。試験は, 試料に食品と同体積の食品疑似溶媒を満たし, 各溶出条件に従って行った。NPは脂溶性であるため, ヘプタン, 20%エタノールの順に溶解しやすく水に溶解しにくい。従ってヘプタンで試験を行い, 溶出が確認された試料について, 20%エタノール溶出, さらに溶出が認められた試料について4%酢酸, 水溶出を行った。

水, 4%酢酸及び20%エタノール溶出液はそれぞれそのまま試験溶液とした。ヘプタン溶出液は, 2 mLを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を加え試験溶液とした。得られた試験溶液について, HPLC/ECDにより定性及び定量を行った。NP標準溶液のUV,

ECDの順に検出器を接続したHPLC/ECDクロマトグラムを図3に示した。異性体の各ピークは分離せず1本のピークとなり、試験溶液がUV検出器を先に通過するためUVピークがECDピークより早く出現する。またNPの各電位の反応比(ピーク高さの比)が一定であることから定性も行った。夾雑物が多く比が明確でない場合はGC/MSにより確認を行った。GC/MSの検出限界以下の量である場合は次の濃縮操作を行った。ヘプタン溶液は窒素ガスの吹き付け乾固後、アセトニトリル1 mLに転溶した。20%エタノール溶液は以下の操作手順による固相抽出法を用いた。メタノール5 mL及び蒸留水5 mLの順でポリスチレン固相カートリッジをコンディショニングし、試験溶液を負荷した。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1 mLとした²⁾。

結果及び考察

1. 材質鑑別

材質の内訳は、PS : 67, 発泡PS : 8, PSにゴム成分(ポリブタジエン)をブレンドした耐衝撃性PS : 25, スチレン・メタクリル酸メチル共重合体(以下MSと略す) : 2, MSにポリブタジエンをブレンドした耐衝撃性MS : 4, PSとポリプロピレン(以下PPと略す)を組み合わせたもの(以下PS+PPと略す) : 17であった。

年度別では14年度はPS : 20, 耐衝撃性PS : 1, MS :

表1. ノニルフェノール (NP) 含有量及び溶出量

平成 年度	食品 分類	No.	内容食品	容器材質 食品接触面/外側	材質中 含有量 μg/g	溶出量 ng/cm ²				食品中 含有量 ⁴⁾ ng/g	
						水	4%酢酸	20%エタノール	ヘプタン		
14	乳製品	1	ヨーグルト	PS(B)	16			nd	140	nd	
		冷菓	1	ラクトアイス	PS(B)	940	nd	nd	12	2,800	140
		2	氷菓	PS(B)	46			nd	170	nd	
15	洋菓子	3	パフェ	PS(B)	2.4			nd	11	nd	
	菓子	4	クッキー	PS	78			nd	7.6	nd	
		5	揚げ餅	PS	22				nd		
		6	ワッフル	PS	1				nd		
		7	ビスケット	PS	0.6				nd		
	16	冷菓	1	アイスマルク	PS(B)	660	nd	nd	7.3	700	nd
			2	ラクトアイス	PS(B)	400	nd	nd	9.5	760	nd
3			ラクトアイス	PS(B)	28			nd	57	nd	
4			ラクトアイス	PS	6.4			nd	7.5	nd	
16	冷菓	5	アイスマルク	PS(B)	0.8			nd	nd		
		6	氷菓	PS	0.4			nd	nd		
		洋菓子	7	パフェ	PS(B)	2.0			nd	13	nd
		8	パフェ	PS	1.8			nd	9.7	nd	
17	惣菜類	1	チャーシュー	PS	2.6				nd		
		2	弁当	PP/PS+PP	1.3			nd	7.7	nd	
		3	いなり・巻き寿司	PPフィルム/PS+PP	1.0				nd		
		4	いなり寿司	PS	0.7				nd		
		5	あんかけ焼きそば	PS/PS+PP	0.5				nd		
		6	ハンバーグ	PPフィルム/PS	0.4				nd		

材質中含有量nd<0.2 μg/g, 溶出量nd : 溶出液の濃度が10 ng/mL以下のもの, 食品中含有量nd<5 ng/g
PS : ポリスチレン, PP : ポリプロピレン, PS(B) : 耐衝撃性PS, PS+PP : PSとPPを組み合わせたもの

表2. 同一商品におけるNP含有量のばらつき (平成16年度試料)

No.	材質中含有量 $\mu\text{g/g}$										
	660	460	440	13	9.6	9.2	8.6	7.4	7.0	nd	nd
1	660	460	440	13	9.6	9.2	8.6	7.4	7.0	nd	nd
2	400	400	400	52	2.6	2.6					
4	6.4	6.4	nd	nd	nd	nd					
6	0.4	nd	nd	nd	nd	nd					

1, 15年度はPS : 19, 耐衝撃性PS : 11, 16年度はPS : 13, 耐衝撃性PS : 13, 耐衝撃性MS : 4, 17年度はPS : 15, 発泡PS : 8, MS : 1, PS+PP : 17であった. 耐熱温度の高いPPを加えたPS+PPは電子レンジ使用が可能のため, 弁当や惣菜容器に多かったと考えられた. PS+PPが使用されたものの食品接触面はPS, PPまたはPPフィルムを貼り合わせたものであった.

2. 材質中のNP含有量

NPの含有が認められた試料の内訳及び含有量を表1に示した. NPが検出された試料は22/123であり, 含有量の範囲は0.4~940 $\mu\text{g/g}$ であった. 材質別では, PS 9/67 (0.4~78 $\mu\text{g/g}$), 耐衝撃性PS 9/25 (0.8~940 $\mu\text{g/g}$), PS+PP 4/17 (0.4~1.3 $\mu\text{g/g}$)であり, 耐衝撃性PSは検出率, 検出量ともに最も高かった. MSと発泡PSからは検出されなかった.

乳製品で検出されたものは, ヨーグルト容器(耐衝撃性PS)1試料のみであった. 乳製品容器は食品衛生法でも一般食品容器より規制値が低く抑えられているため, メーカー側が内分泌かく乱化学物質の疑いのあるNPに関しても注意をしているものと考えられた.

含有量16~940 $\mu\text{g/g}$ の8試料はNPが多量であることから, TNPPを添加したと推定された. これらのうち5試料の材質は耐衝撃性PSであり, 内容食品は冷菓であった. アイスクリームやかき氷などの冷菓は冷凍状態で流通し, -18~-20°Cの低温状態では容器が破損しやすいため耐衝撃性PSを使用することが多いと考えられた. NP検出率が高い材質はPSである³⁾が, 中でも耐衝撃性PSに検出率及び検出量が高かったことから, PSにではなくPSにブレンドされたポリブタジエンにTNPPが添加された可能性も示唆された. また惣菜類の容器は最高でも2.6 $\mu\text{g/g}$ と低い含有量であったが, 耐衝撃性PSの試料が含まれていないためと考えられた.

含有量0.4~6.4 $\mu\text{g/g}$ の15試料はNPが少量であることから, 製造ラインにおけるコンタミネーションや付着が疑われた.

3. 同一商品におけるNP含有量のばらつき

試料は同一商品を各6個収集し, 全ての含有量を測定した. その結果, 表2に示すように16年度4試料 (No. 1, 2, 4, 6) にばらつきが認められた. No. 1の試料は4個を追加収集したた

め計10個であった. 含有量はそれぞれ2~4グループに分けられ, No. 1は660 $\mu\text{g/g}$ (1個), 440~460 $\mu\text{g/g}$ (2個), 7.0~13 $\mu\text{g/g}$ (6個), nd (1個), No. 2は400 $\mu\text{g/g}$ (3個), 52 $\mu\text{g/g}$ (1個), 2.6 $\mu\text{g/g}$ (2個), No. 4は6.4 $\mu\text{g/g}$ (2個), nd (4個), No. 6は0.4 $\mu\text{g/g}$ (1個), nd (5個)であった. またNo. 2の未使用試料で容器製造ロットの異なる試料2種 (2及び4個) をメーカーから入手し測定した結果, それぞれ1.3, 1.5 $\mu\text{g/g}$ (2個), 0.5~0.6 $\mu\text{g/g}$ (4個) であり, ばらつきは認められなかった. 従って, 含有量は容器製造ロット内ではほぼ同量であるが, 食品製造時に異なる容器製造ロットのものが複数使用されたため, 同一商品においてばらつきが認められたと推定された.

4. 食品疑似溶媒へのNP溶出量

材質中にNPが検出された22試料について, 食品疑似溶媒による溶出試験を行った. NP溶出量及び食品中含有量⁴⁾を表1に示した. NP溶出量は, 各試料の容量が異なり測定値では比較しにくいいため, 1 cm^2 あたりの溶出量に換算して示した. ヘプタンに溶出されなければ水系溶媒及び食品中には溶出されないため³⁾, 試験を行わなかった場合を空欄とした. またばらつきが認められた試料の場合, 含有量の最も多いものを使用して測定した.

ヘプタンには7.5~2,800 ng/cm^2 の範囲で12試料 (耐衝撃性PS 8, PS 3, PS+PP 1) から溶出した. 含有量と溶出量の相関係数は0.93であり, 相関が認められた.

耐衝撃性PSは含有試料の約90%にヘプタン溶出が認められ, 溶出量も多く, 試料は大きく変形した. このことからヘプタンは耐衝撃性PSの樹脂に浸透しやすく, 表面だけではなく樹脂中のNPを溶かし出したため, 溶出量が多くなったと考えられた. 食品中からは容器含有量, ヘプタン溶出量ともに最も多かった1試料 (15年度No.1) から140 ng/g (食品含有量) が検出された⁴⁾. この試料のヘプタン溶出量は試料溶液では2,400 ng/mL (表1の数値は1 cm^2 面積当たりの換算値) であり, 食品含有量はヘプタン溶出量の6%であった.

食品 (ラクトアイス) はヘプタンより耐衝撃性PS樹脂に浸透しないため, 食品含有量はヘプタン溶出量よりかなり少なくなったと考えられた.

15年度No.3, 16年度No.4, 7, 8, 17年度No.2は, 材質中の

含有量に比較してヘプタン溶出量が多く認められた。これはNPが材質中ではなく表面に多いためと考えられることから、添加ではなく表面付着が示唆された。

PS+PP 1試料から溶出が認められ、内側（食品接触面）の材質はPPであった。外側のPSに含有されている場合、NPはPPを通過できず溶出されないことから、PPに添加または付着したものと考えられた。

20%エタノールには7.3~12 ng/cm²の範囲で3試料から溶出したが、4%酢酸及び水には溶出しなかった。

5. 容器製造メーカーにおける聞き取り調査

NP検出の原因は、含有量が10 µg/g以上（8試料）と多い場合はTNPPの添加、10 µg/g未満（14試料）と少ない場合は製造過程のコンタミネーションまたは材質表面の塗布や付着が考えられた。一部の容器製造メーカーに聞き取り調査を行った結果、15年度No.1, 16年度No.1, 2, 3の原料樹脂にTNPPが添加されていたことを確認した。また16年度No.7の原料樹脂は、TNPPを使用した樹脂を製造している工場に製造されていたことから、製造ラインにおけるコンタミネーションが推定された。これらの製品は外国製であった。そこで容器製造メーカーはコンタミネーションが生ぜず、TNPPを含有しない原料樹脂に変更した。

16年度No.4, 7, 8, 17年度No.2の原料樹脂にTNPPは使用されていなかったが、離型剤としてジメチルポリシロキサンが使用されていた。ジメチルポリシロキサンは界面活性剤のノニルフェノールエトキシレートとを乳化剤として含有していたことから、この不純物であるNPが試料に付着したことが考えられた。そこで、容器製造メーカーはノニルフェノールエトキシレートを使用しない離型剤に変更し、離型剤メーカーはノニルフェノールエトキシレートを製品に使用しないこととした。

ま と め

平成14~17年に市販されていたPS製冷凍菓、菓子などの食品入り容器包装、惣菜及び弁当の容器123試料について、NP含有量及び食品疑似溶媒による溶出量調査を行った。

1. NP含有量

NPが検出されたものは22試料（0.4~940 µg/g）であった。

16~940 µg/gと高い含有量を示した8試料はTNPPを添加したと推定された。これらのうち5試料の材質は耐衝撃性PSであり、内容食品は冷凍菓であった。10 µg/g未満の14試料は製造ラインのコンタミネーションや材質表面の付着が考えられた。

また同一商品において含有量のばらつきが認められた。これは容器製造時の同ロット内のNPはほぼ同量であるが、食品製造時に異なるロットの容器が使用されたためと推定された。

2. NP溶出量

ヘプタンでは7.5~2,800 ng/cm²の範囲で12試料（耐衝撃性PS 8, PS 3, PS+PP 1）から溶出し、含有量との相関が認められた。耐衝撃性PSは溶出量が多く、試料は大きく変形した。ヘプタンは耐衝撃性PSに浸透しやすいと考えられ、食品移行量はヘプタン溶出量の6%であった。

材質中の含有量に比較してヘプタン溶出量が多い試料は、NPが表面に付着していることが示唆された。

20%エタノールでは7.3~12 ng/cm²の範囲で3試料から溶出したが、4%酢酸及び水には溶出しなかった。

3. メーカーにおける調査

メーカーに聞き取り調査を行った結果、4試料にTNPPの添加が確認され、1試料に製造ラインにおけるコンタミネーションが推定された。また4試料に離型剤のジメチルポリシロキサンが使用されていたことから、これに含まれているノニルフェノールエトキシレート不純物中のNPの付着が推定された。

（本研究は、当所先行調査として実施した。）

文 献

- 1) 環境省：化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針についてExTEND2005, 4-11, 2005.
- 2) 河村葉子, 前原玉枝, 飯嶋広代, 他：食衛誌, **41**, 212-218, 2000.
- 3) 船山恵市, 金子令子, 羽石奈穂子, 他：東京健安研七年報, **54**, 242-246, 2003.
- 4) 安井明子, 大石充男, 石川ふさ子, 他：東京健安研七年報, **57**, 227-230, 2006.