

器具・容器包装のフタル酸エステル類等の可塑剤について

生活科学部

はじめに

フタル酸エステル類は、塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂等の可塑剤として大量に使用されていたため現在、環境中いたるところで検出されている。動物実験の結果等により生殖機能の低下など内分泌攪乱作用を有する化学物質として取り上げられ、その安全性が社会問題となってきた。このため、アジピン酸エステル類等の他の可塑剤への切り替えや、添加量の削減などの対応がなされてきた。そこで今回は、現在市販されている乳幼児用おもちゃ、調理用の手袋、ラップなどについてフタル酸エステル類、アジピン酸エステル類等の含有量及び溶出量について調査した。

方 法

1 試料

市販されているおもちゃ（おしゃぶり 3 検体、歯がため 7 検体）10 検体、哺乳ビン洗い 3 検体、調理用の手袋 4 検体、ラップ 4 検体、合計 20 検体を試料とした。表示された材質と添加物名を（）に示す。

おしゃぶり①シリコンゴム

②シリコンゴム

③シリコンゴム

歯がため①水添型スチレンイソプレン共重合樹脂

②水添型スチレンイソプレン共重合樹脂

③ポリエチレン

④水添型スチレンイソプレン共重合樹脂

⑤合成ゴム

⑥エラストマー

⑦合成ゴム

哺乳ビン洗い①ナイロン・ポリ塩化ビニリデン

②ポリ塩化ビニリデン

調理用手袋①ポリエチレン

②塩化ビニル樹脂

(非フタル酸エステル系可塑剤)

③ポリエチレン

④塩化ビニル樹脂

(非フタル酸エステル系可塑剤)

ラップ①ポリ塩化ビニリデン

(脂肪酸誘導体(柔軟剤))

②ポリ塩化ビニリデン

(脂肪酸誘導体(柔軟剤))

③塩化ビニル樹脂

(脂肪酸多塩基酸エステル(柔軟剤))

④ポリエチレン

2 対象物質

フタル酸エステル類

フタル酸ジエチル(DEP)

フタル酸ジプロピル(DPP)

フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)

フタル酸ジベンチル(DPeP)

フタル酸ジヘキシル(DHxP)

フタル酸ブチルベンジル(BBP)

フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)

フタル酸ジイソノニル(DINP)

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)

アジピン酸エステル類

アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA)

アジピン酸ジイソノニル(DINA)

アジピン酸ジ-n-アルキル(DAA)(C=6, 8, 10)

アジピン酸ジ-n-アルキル(DAA)(C=7, 9)

その他

アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)

3 装置及び測定条件

GC/MS HP5890 シリーズII, JMS-AM50

カラム HP-5MS

(長さ 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.1 μm)

昇温条件 70°C(1分)→20°C/分→170°C(0分)

→10°C/分→280°C(10分)

注入口温度 280°C

4 試料溶液の調整

(1) 材質試験

試料の一部を細切し、その 0.5g に、アセトン 50ml を加えて 1 時間振とうし、室温で一夜放置後、試験溶液とした¹⁾。(おしゃぶり、歯がためは最も口にする部分、哺乳ビン洗いはブラシ部分とした。)

(2) 溶出試験

ラップ 4 検体のうちエステル類を検出した 3 検体について試料として、アセチルクエン酸トリブチルとアジピン酸ジ-n-アルキルについて溶出試験を行った。食品、添加物等の規格基準²⁾により、

表1 材質試験結果

試料	DEP	DPP	DBP	DPeP	DHxP	BBP	DCHP	DINP	DEHP	DEHA	DINA	DAA	ATBC
おしゃぶり ①	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
おしゃぶり ②	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
おしゃぶり ③	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯がため ①	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯がため ②	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯がため ③	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯がため ④	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯がため ⑤	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯がため ⑥	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
歯がため ⑦	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
哺乳ビン洗い ①	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26
哺乳ビン洗い ②	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	30
調理用手袋 ①	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
調理用手袋 ②	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
調理用手袋 ③	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
調理用手袋 ④	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	81	ND	ND
ラップ ①	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	61
ラップ ②	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	31
ラップ ③	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	96	25	ND
ラップ ④	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

単位:mg/g

表2 溶出試験結果

	蒸留水		4% 酢酸		20% エタノール	
	(ATBC)	(DAA)	(ATBC)	(DAA)	(ATBC)	(DAA)
ラップ ①	0.25	ND	0.64	ND	0.56	ND
ラップ ②	0.18	ND	0.38	ND	0.47	ND
ラップ ③	ND	0.06	ND	0.08	ND	0.08

単位:ppm

溶出液を蒸留水, 4%酢酸, 20%エタノールの3種類として 60°C水浴中で 30 分浸漬した。各々の溶出液の適量を取り, n-ヘキサンで抽出し, 試験溶液とした。

ン酸トリブチルが蒸留水での溶出で 0.25ppm と 0.18ppm, 酢酸溶出で 0.64ppm と 0.38ppm, エタノール溶出で 0.56ppm と 0.47ppm 検出された。また, 塩化ビニル樹脂を素材とするラップで, アジピン酸ジ-n-アルキルがそれぞれの溶出液で 0.06ppm, 0.08ppm, 0.08ppm 検出された。

結 果

1 材質試験

材質試験の結果を表1に示す。使用した乳幼児用おもちゃには, 対象物質はすべて検出されなかった。その他の試料についても問題となるフタル酸エステル類の可塑剤は検出されず, アセチルクエン酸トリブチルが, ポリ塩化ビニリデンを素材とする哺乳ビン洗いで試料1gあたり26mgと30mg, ラップで61mgと31mg 検出された。また, アジピン酸イソノニルが塩化ビニル樹脂を素材とする調理用手袋で81mg, 塩化ビニル樹脂を素材とする業務用ラップで96mg 検出された。同じ業務用ラップでアジピン酸-n-アルキルが25mg 検出された。これらの結果は, 河村ら³⁾の報告とほぼ同程度であった。

2 溶出試験

溶出試験の結果を表2に示す。ポリ塩化ビニリデンを素材とするラップにおいて, アセチルクエ

文 献

- 1) 安部有希子 他: 軟質PVC製玩具中の可塑剤の調査, 日本食品衛生学会第82回学術講演会 講演要旨集, 44(2001)
- 2) 食品衛生研究会編集: 食品衛生関係法規集1, 中央法規, 3425(2002)
- 3) 河村葉子 他: ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン製品中の残存添加剤, 食衛誌, 40, 274~284(1999)