

(61) 経口摂取源としての DEHP 及び DBP の空気中から食器類表面への移行

Transportation of DEHP and DBP to the surface of food utensils from the air
as a source of their oral intake

徳永亮平* 米田稔* 森澤眞輔*

Ryohei TOKUNAGA*, Minoru YONEDA*, Shinsuke MORISAWA*

ABSTRACT ; Behavior of DEHP and DBP, which exist in the air as gas or small particles causing oral ingestion via food and food utensils, was studied. Characteristics of their transportation and adhesion were also considered. The amount of adhesion of DEHP and DBP in various conditions was measured by wiping off the food utensils by filters followed by the analysis of gas chromatography-mass spectrometer. It was observed that DEHP mainly existed as small particles in the air and accumulated on food utensils, whereas DBP existed as gas and transferred to food utensils through absorption of gas to their surface. The transportation of DEHP and DBP from the air to the food was also discussed. It was suggested that DEHP and DBP existed in the air could be a source of their accumulation on food and food utensils.

KEY WORDS ; DEHP, DBP, transportation, adhesion, food and food utensils

1. 序論

プラスチックは日常生活で使われる化学物質の代表的なものであり、現代の社会においてなくてはならないものになっている。そのプラスチック製造の際、大量に配合されるプラスチック添加物は溶出・揮発し、気圏・水圏をとわずあらゆるところに存在する。プラスチック添加物にはプラスチックに柔軟性を与えるプラスチック可塑剤があり、代表としてフタル酸エステル類がある。特にフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)は可塑剤の全生産量の半分以上を占める代表的なフタル酸エステルで、ビニル床材、家具、塩ビレザー製品、電線の被覆材や農業用のビニルハウスに使われている。DEHP の1年間の生産量は日本では約 25 万トン(2003 年)で、フタル酸系可塑剤生産量約 38 万トンの 62%で、全可塑剤生産量約 40 万トンと比べても DEHP は主要なプラスチック可塑剤であるといえる。また、フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)は1年間の生産量が日本では約 3 千トン(2003 年)で、主に塗料などに用いられている²⁾。本研究ではこれら DEHP 及び DBP を測定対象とした。DEHP 及び DBP の物性を Table1 に示す。

Table1: Property of DEHP and DBP¹⁾

	Melting point(°C)	Boiling point(°C)	Photolysis(h)
DBP	-35.0	340	2×10^{-4} in natural water
DEHP	-55.0	384	2×10^{-4} in natural water / atmospheric half-life of 3500-4800 hrs
	logKow	Vapor pressure(Pa at 25°C)	Henry's Law Constant(Pa·m ³ /mol)
DBP	4.72	0.0056	0.0297
DEHP	7.88	1.90×10^{-5}	1.197

*京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (Department of Urban and Environment Engineering, Kyoto University)

これらの物質は、比較的低濃度ではあるが、広範囲な汚染が明らかになっており、内分泌性攪乱物質(環境ホルモン)の一つにも数えられ、毒性について疑問が投げかけられている。そのため、それらのリスクを評価する必要があり、生活環境中での暴露評価が急がれる。DEHP 及び DBP は日本での TDI が $40\sim 140\mu\text{g/kg/day}$ (01) で、アメリカの CERHR が発表したリスク評価によると、DEHP の生殖・発生毒性の NOAEL はラットで 10mg/kg/day 程度、一方、ヒト(0.5-4 歳)の推定曝露量は $23\mu\text{g/kg/day}$ と推定されている。実際の暴露経路については、食品からの経口摂取に対する実験は多くなされているが、大気環境中での DEHP 及び DBP の挙動についてはほとんど研究がなされていないのが現状であり、経口摂取と経気道摂取では体内での代謝経路が異なるために、大気環境中から経口及び経気道摂取に至る動態の把握が必要である。また、従来の研究では DEHP 及び DBP の食品からの経口摂取の測定では、食品中濃度のみが問題とされ、気相中からの食品や食器への移行ははっきりと考慮してはいなかった。同様に DEHP 及び DBP の様々な材質の表面濃度測定においては、測定対象の材質内部からの溶出のみが問題とされ、空気からの付着要因をはっきり検討したものは少ない。

よって、本研究においては、DEHP 及び DBP の室内空気の状態と、空気から食器へ移行する移行特性及び移行後の付着の特性、そして、食器から食品への移行と直接空気から食品への移行など、DEHP 及び DBP の空気中から食器や食品を介して経口摂取に至るまでの挙動を把握することを目的とする。

2. DEHP 及び DBP の空気から食器表面への移行

2. 1 食器表面の DEHP 及び DBP の測定

2. 1. 1 食器の放置環境と測定試料

本研究で使用した食器は、陶磁器皿、ガラス皿、コレール皿で、盛り付け面の表面積はそれぞれ約 $946, 919, 794\text{cm}^2$ である。拭き取り実験が容易に出来るように、陶磁器食器は表面に上薬が塗ってありガラスやコレールと同様に表面が滑らかなものを選んだ。ガラス食器は透明のガラス、コレールは Corning Inc の商品名で、白色ガラスの表面を透明ガラスでコーティングしてあり、耐熱性や耐久性等に優れ、広く食器として用いられているものである。いずれの食器も円形のバスタ皿で、盛り付け面は滑らかで無地のものである。

これらを鉄筋コンクリート製ビルディングの3階の部屋にある、高さ 70.5cm、天板がメラニン樹脂化粧板のテーブル(株)内田洋行:型番 6-160-2802)の上に放置した。放置方法は、通常の実験ではテーブルに盛り付け面を上にして置き、食器を裏向きに置く実験では、Fig 1 のように雑誌を間に置き、空気を通る隙間を空けて放置した。

室内の床は塩化ビニル製のタイル(Vinyl Composition MATICO V : TOLI Corporation 製)で、部屋の大きさは床面積が約 $520\times 1100\text{cm}^2$ 、床から天井までの高さが約 360cm であった。壁はコンクリートに白のペンキが塗ってあるもので、窓は外に繋がっているものが3箇所と、廊下に繋がっているものが2ヶ所あり、測定期間は秋から冬にかけてであったので、換気以外の目的で窓を開けることはなかった。室内にガスコンロやシンク等の簡単な調理場所があり、毎日お湯を沸かすほか、時には料理を作る環境にあった。室内は約 20 人分の机と2段ベッドが1台並べられていた。それぞれの机にパソコンが設置され、日中は10台ほどが起動し、リンタが2台ある他は実験機器などの機械は置いていなかった。普段は10人程度の人間が出入りしており、朝9時頃から夜9時頃までは最低でも5人程度は室内にいた。

2. 1. 2 食器表面の DEHP・DBP の測定方法

食器は全て濡れたスポンジに、主成分が α オレフィンスルホン酸ナトリウムである家庭用食器洗剤(商品名:チャーミー液ジェル (株)ライオン)(以下洗剤)を約 0.75ml 程しみ込ませ満遍なく洗った後、水道水でよく濯ぎ乾かしたものを使った。洗浄直後に拭き取り実験を行う場合は、濡れた食器はドライヤーで乾かし、

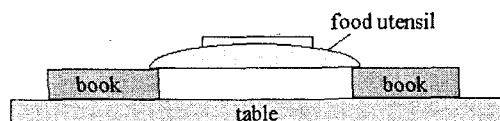


Fig 1. The figure of upside-down setting

そうでないときはよく水を切り自然乾燥に任せた。ガラス食器 6 枚を 3 日間放置した後、洗剤で洗浄し、各々 3 枚ずつドライヤを用いて乾燥させたものと自然乾燥に任せたものを用意し、アセトンを用いて拭き取り実験をしたところ、ドライヤを用いたものの方が DEHP では約 10%低い測定値が得られた。ドライヤを用いることの測定値減少の可能性が否定できないが、本研究では測定の迅速化のため測定値に 10%ほどの誤差があり得ることを考慮した上で、ドライヤを用いて乾燥させる方法を採用した。

食器の拭き取りは、食器 3 枚に対し四弗化エチレン樹脂製フィルタ（アンダーセンサンプラ用フィルタ。以下フィルタ）を 2 枚用いて、対象とする食器の盛り付け面の表面を満遍なく拭き取る方法を採用した。食器 6 枚にフィルタ 4 枚、もしくは食器 3 枚に 2 枚のフィルタを用いた。アセトンを用いた拭き取りでは、アセトンをフィルタに染み込ませた以外は以上の方法と全く同じ方法にて拭き取った。拭き取りに四弗化エチレン樹脂製フィルタを用いたのは、試行錯誤の結果、拭き取り媒体自体のバックグラウンド値が一番低く、安定していたためである。

食器を拭き取ったフィルタと 25ml のアセトンを 30ml のバイアルに入れ、超音波洗浄器（日本エマソン ULTRASONIC CLEANER・MODEL

2210J）で 1 時間超音波抽出し、DEHP 及び DBP の安定同位体である DEHP-SI 及び DBP-SI の 4µg/ml アセトン溶液を各々 1ml とともに濃縮管に移し、1 ml まで窒素吹き付け濃縮して GS/MS 用のバイアルに入れ、これをサンプルとした。以下これらの操作を指してサンプルの作成とする。

測定に用いた GC/MS（島津製作所ガスクロマトグラフ GC-17A 型、島津製作所質量分析器 QP-5050A 型）の測定条件を Table 2 に示す。

なお、操作のバックグラウンドを用いたフィルタの数別に Table 3 に示した。また、以下の実験結果は全て操作のバックグラウンド値を差し引いた値を示してある。

2. 1. 3 フィルタによる食器の拭き取りとアセトンを用いた拭き取りの違い

アセトンを用いて拭き取った DEHP 及び DBP を食器に付着していたものの全量と仮定し、以下の実験でフィルタのみの拭き取りとの違いを考察した。

陶磁器の食器を 6 枚用意して 3 日間放置し、3 枚はフィルタのみで、3 枚はアセトンを染み込ませたフィルタで、食器 3 枚にフィルタ 2 枚を用いて満遍なく拭き取った。これでサンプルを作成して GC/MS で測定した。フィルタのみで拭き取ったもの（Method 1）と、アセトンを染み込ませ

Fig2: Measurement condition of GC/MS

column : SUPELCO,SPB-5(30m×0.25mm,film0.25mm)
injection instrument : Shimadzu,AOC-20i auto-injector
injection volume : 1ml
injection method : splitless(splitless time 4.5min, split ratio 6)
carrier gas : He
ion source temperature : 300°C
injection temperature : 280°C
oven : 35°C(5min)→10°C/min→280°C(10min)
interface temperature : 300°C
measurement method : SIM
target ion weight : DEHP-149, DBP-153

Table3: Background and limit value

number of filters	2		4	
unit	µg/2filters		µg/4filters	
esters	DEHP	DBP	DEHP	DBP
average	0.031	0.35	0.073	0.10
standard deviation	0.013	0.017	0.014	0.034
detection limit	0.070	0.40	0.12	0.21
quantitation limit	0.16	0.52	0.22	0.45

Table4: Comparison of two methods

	Method	amount(µg)
DEHP	Method 1*	2.2
	Method 2**	3.5
DBP	Method 1*	0.26
	Method 2**	1.2

* wiped by 2 filters per 3 dishes

** wiped by 2 filters per 3 dishes with acetone

たフィルタで拭き取ったもの (Method 2) の DEHP 及び DBP のフィルタへの移行量の結果を Table 4 に示した。

Table 3 より、DEHP はフィルタのみの拭き取りでは全量のおよそ 6 割しかフィルタに移行せず、DBP では 2~3 割しかフィルタに移行していない。フィルタのみの拭き取りでフィルタに移行する DEHP 及び DBP は、粒子が粗大なものや吸着力の小さい存在形態のものと考えられ、埃や微粒子に付着して食器に降下したもの、もしくは粒子状で付着しているものであることが予想される。逆に、フィルタのみの拭き取りではフィルタに移行しない形態の DEHP 及び DBP は、ガス状で吸着していたり、吸着力の大きい粒子であったりする事が予想出来る。フィルタのみの拭き取りでフィルタに移行する存在形態の DEHP 及び DBP は、容易に食器から離脱して食品等に移行し、経口摂取をする危険性が大きいと考えられるため、以下の拭き取り実験では、食器への付着の中でもフィルタのみの拭き取りで食器から拭き取れる形態のものと、アセトンを染み込ませたフィルタで食器から離脱する存在形態も含めた全量と分けて示した。

2. 2 移行量の時間変化

空気中の DEHP 及び DBP の食器への移行特性の違いを考察するため、食器へ移行する量の経時変化を測定する実験を行った。

陶磁器、ガラス、コレールの 3 種類の食器を 6 枚ずつ用意した。それらを洗剤で洗浄し、ドライヤーで乾かした。これを洗浄直後 (放置時間 0 時間) の食器とし、食器 6 枚につき 4 枚のフィルタを用いて、2. 1. 2 で示した方法で拭き取り、サンプルを作成して DEHP 及び DBP を GC/MS で定量した。その後、それらの食器を再び洗浄、6 時間放置し、同様の操作で GC/MS で定量した。同様にして放置時間を 12 時間、24 時間、72 時間と変えてサンプルを作成し、DEHP 及び DBP を GC/MS で定量した。洗浄及び放置環境は 2. 1. 1 に示したとおりであるが、人の出入りや空調などは一切恣意的に操作していない。放置期間は連続していないため、各々の結果は DEHP 及び DBP の空気から食器への連続的蓄積量ではなく、あくまで個別の放置期間に食器へ移行した DEHP 及び DBP の量である。同様の操作をアセトンを染み込ませたフィルタを用いても行った。Method3 はアセトンを用いない拭き取りを、Method4 はアセトンを用いた拭き取りを示し、DEHP についての実験の結果を Fig 2 に、DBP のそれを Fig 3 に示した。値は単位面積あたりの付着量であらわした。

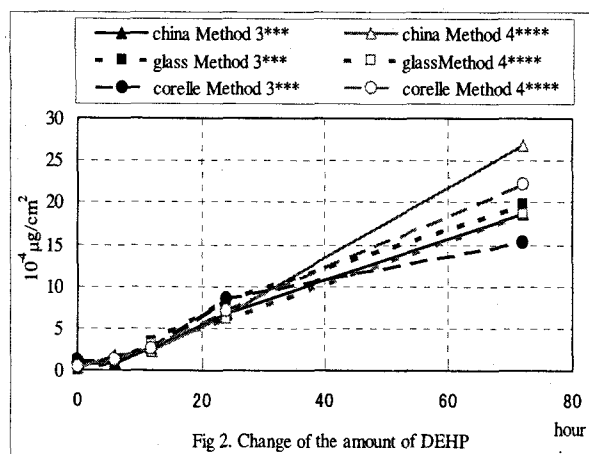


Fig 2. Change of the amount of DEHP

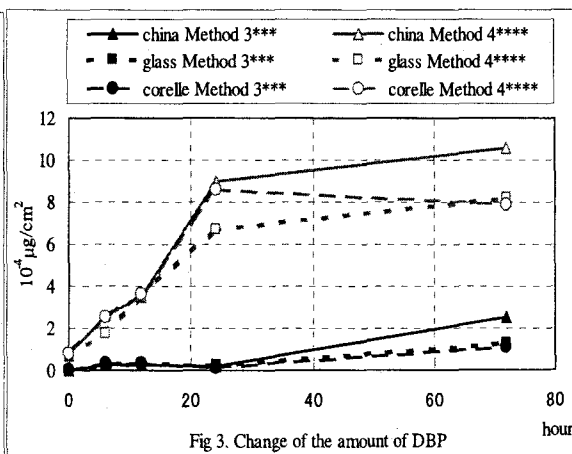


Fig 3. Change of the amount of DBP

***:wiped by 4 filters per 6 dishes

****:wiped by 4 filters per 6 dishes with acetone

0 時間放置 (洗浄直後) のものは、洗浄後の乾燥をドライヤーで行ったが、先の考察より経時変化の傾向に大

きな変化をもたらさないと考えられる。24 時間後のガラス食器や 72 時間後のガラスやコレール食器など、同時間でも Method 3 の値の方が Method 4 の値よりも DEHP の測定値が大きいものがあるが、これらは各々の Method による実験は異なる日に行ったため、測定した時の空気中に存在する DEHP の濃度及び存在形態の差によって、食器に移行した全量が増加したためであると考えられる。空気中の DEHP 及び DBP の全量と存在形態の変化については後述の 2. 4 に示す。

Fig 2、Fig 3 より、明らかに DEHP と DBP の空気から食器への移行特性が異なることが示された。DEHP の移行量は放置日数に比例して増加傾向にあり、フィルタのみで拭き取った実験 (Method 3) とアセトンで拭き取った実験 (Method 4) でオーダーレベルの差は見られない。一方、DBP は Method 4 での値は Method 3 での値よりオーダーレベルで高い値を示し、DEHP の移行特性とも違った時間との関係が得られた。DBP については、フィルタのみでは拭き取れない存在形態で移行しているものが多い事もわかった。食器間での移行量の違いについては、3 日間放置の陶磁器への DBP 移行量が多いのを例外にすると、ほぼ単位面積付着量は同じであると考えてよいと思われる。3 日間放置の陶磁器への DBP 移行量が他の測定結果と傾向が異なるのは、偶然 DBP の含有量の多い粒子が付着していたか、操作中に混入した可能性も考えられる。今回使った食器 3 種類の表面は、目視や手触りといった感覚による観察の上ではいずれも滑らかであるため、食器の種類による DEHP 及び DBP の空気から食器への移行に特異的な差は見られなかったと考えられる。今後の実験で、表面構造が今回用いたものとは異なった食器も実験対象とし、食器の表面構造の違いと、空気中の DEHP 及び DBP の食器表面への移行の差を把握する必要がある。

2. 3 食器の放置の仕方による比較実験

DEHP 及び DBP の食器表面への行こうメカニズムを明らかにするため、更に食器の盛り付け面を上にして放置した時 (normal position) と、伏せて放置した時 (upside down) の盛り付け面に移行する DEHP 及び DBP の違いを比較する実験を行った。コレールの食器 6 枚を、3 枚は表を向けて 3 枚は Fig 1 のように裏を向けて 3 日間放置し、盛り付け面をフィルタのみで拭き取って、条件別に 2 つのサンプルを作成し、GC/MS で定量した。同様に、表に向けたコレール食器と裏に向けたコレール食器を各々 3 枚、3 日放置した後、アセトンを用いて拭き取り、2 つのサンプルを作成して GC/MS で定量した。

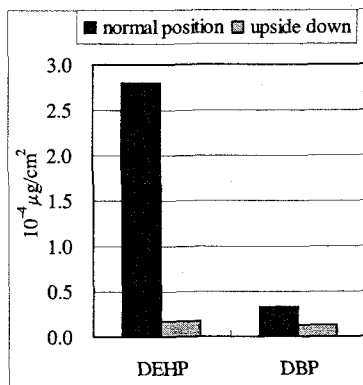


Fig 4: The amount of DEHP and DBP wiped from food utensils in two ways

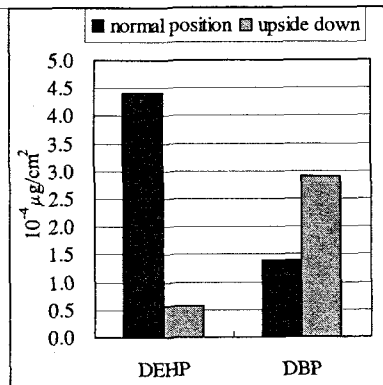


Fig 5: The amount of DEHP and DBP wiped from food utensils in two ways with acetone

食器を表を向けて放置した場合と、裏を向けて放置した場合の食器への DEHP 及び DBP の付着量のフィルタのみの拭き取り結果を Fig 4、アセトンで拭き取ったものの結果を Fig 5 に示した。

食器の置く向きによって DEHP 及び DBP の付着量に大きな差が出た。Fig 4 より、DEHP は裏を向けて放置した食器への付着量は、表を向けて放置したものの約 6% しかない。Fig 5 でも 1% 程度となった。一方で DBP は、Fig 4 の場合、裏を向けて放置したものの測定値が表を向けて放置したものの約 40% であった。後述のように空気中の DEHP 及び DBP は様々な存在形態をとりうる。食器への移行に関しては、静電気力で移行するものや、粒子の沈降減少として移行するものが考えられる。フィルタのみで食器から離脱する存在

形態は、粒子状又は微粒子に付着し、その自重で食器に沈降して時間が経つにつれて食器に蓄積していく形態が多く含まれると考えられる。DEHP については裏向きのものへの蓄積が表向きのものに比べわずかであるのため、ほとんどが重力沈降で食器に移行している可能性がある。Fig 2 の経時変化で時間と付着量に比例の関係が得られたのは、このように時間とともに蓄積していく DEHP を裏付けるものだと考える。このことは、経口摂取の経路と考えられる食器を保存する際、その食器を伏せて置いておくだけで、食器を介しての DEHP の経口摂取リスクを大幅に軽減できることを示唆している。

また、DBP については、粒子状以外の成分による付着も大きくかかわっている可能性がある。Fig 3 で、特異的な点は3日放置の1点なのではっきりとした現象を掴むには至らないが、ガス吸着モデルの1つである BET の吸着等温式の形に類似しているようにも見え、ガス状成分の表面への吸着現象として食器に移行している可能性がある。Fig 5 で、フィルタのみの拭き取りとは逆に、表向きの放置を行っていた食器への DBP の付着量の方が、裏向きで放置されていたそれよりも小さくなった。放置を行っていた机や、食器を置いていた本等から、DBP がガス状で放出し、伏せていた食器の盛り付け部分にガス状の DBP が溜まって高濃度で食器に移行した可能性や、食器の向きの違いによる受ける光量の違いや気流の違いによる影響などが考えられ、この現象の原因を明らかにするには、さらに様々な実験が必要であると考えられる。

2. 4 空気中濃度と食器への移行量の比較・考察

2. 4. 1 空気中の DEHP 及び DBP の測定方法

食器を放置した室内環境の空気中の DEHP 及び DBP の濃度を知るために、エムポアディスク（3M社製 C18FF）を用いた。エムポアディスクは糸状の PTFE（テフロン[®]）に充填剤である ODS を固定し、厚さ 0.5mm の膜状にしたディスク型固相である。捕集時は Fig 6,7 に示すように、濾紙ホルダーに1時間アセトンで超音波洗浄した後のエムポアディスクと石英ガラス繊維フィルタ（東京ダイレック 2500QAT-UP;47mmφ）をセットし、ポンプ（GL Sciences Sampling pump SP208 10L）により 8L/min で8時間室内の空気を吸引した。8L/min は人間の平均的な呼吸量を参考に設定した。吸引後、エムポアディスクを濾紙ホルダーから取り出しアセトン 25ml で1時間超音波洗浄後、洗浄液に 4μg/ml の DEHP-SI 及び DBP-SI を 1ml 加え、1ml まで濃縮し GC/MS の SCAN 測定で定量した。

大気中のフタル酸エステル類を粒径別に捕集するため、アンダーセンサンプラの一種であるロープレッシャーインパクト（東京ダイレック製 LP-20 型、以下 AS と略す）を用いた。その分級特性を Table 5 に示す。

Table 5: Properties of classification by Andersen sampler

stage					0	1	2	3
50% of classified diameter under 20℃, 1atm (μm)					more than 11	7.5	5	3.4
4	5	6	7	L1	L2	L3	L4	back up
2	1.1	0.66	0.47	0.28	0.19	0.11	0.05	less than 0.05

また、AS 各段の捕集用フィルタには四弗化エチレン樹脂製フィルタ（住友電工製 WP-500-50 直径 110mm）を直径 80mm に切って、AS の各段の濾紙用プレートに合う大きさにしてから用いた。今回は捕集用フィルタとして四弗化エチレン樹脂製フィルタ（食器拭き取りに用いたものと同じもの）を用いたが、これは四弗化エチレン樹脂製フィルタ（以下フィルタ）が化学的に不活性で、また元素のブランク値が低いなどの理由による³⁾。

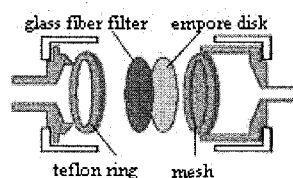


Fig 6: Filter holder

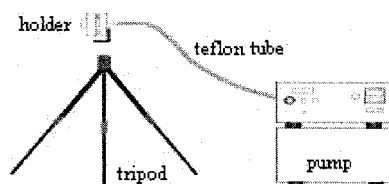


Fig 7: Air sampler

AS で空気を一定流量（毎分 25.4L）で 8 時間吸引した。試料捕集後のフィルタでサンプルを作成し GC/MS で分別定量した。

2. 4. 2 室内空气中の DEHP 及び DBP 濃度の測定結果と考察

空气中の DEHP 及び DBP の濃度や存在形態と安定性について考察するため、室内空气中の DEHP 及び DBP 濃度が、日や時間の変動に伴いどの程度変化するかを知る目的で、7 日間同じ時間帯（8 時～16 時）にエムポアディスク及び石英ガラスフィルタの装置（Fig 4,5）で空气中の DEHP 及び DBP を捕集し、サンプルを作成して GC/MS で空气中の DEHP 及び DBP を定量した。別に 2 日連続で 0 時～8 時、8 時～16 時、16～24 時と同様に空气中の DEHP 及び DBP を捕集してサンプルを作成し、GC/MS で空气中の DEHP 及び DBP を定量した。また、空氣の吸引と同時に室温と湿度の変化を記録した。

1 週間の測定結果を Fig 8 に、2 日間の測定の結果を Fig 9 に示した。ただし、7 日間測定は横軸は日数とし、2 日間連続測定は横軸は吸引時間（各々 8 時間）の中央値（4 時間・12 時間・20 時間…）を採用した。値はエムポアディスクと石英ガラスフィルタに捕集された合計を全量として示した。

Fig 8,9 より、DEHP 及び DBP 濃度は日時により変動していることが見てとれる。7 日間同じ時刻に測定した結果と 2 日間連続して測定した結果の、空气中の DEHP 及び DBP の全量の平均と変動係数を Table 6 に示した。Fig 8 の 4 日以降で温度と DBP の全量には相関があるように見える。実際、島田⁴⁾の実験では、塩化ビニルからの DEHP の初期放出能とガラス器具への飽和吸着量は温度が上がると共に増加している。また、空气中の DEHP と DBP の存在量を比べると、全量で DBP の方が DEHP より空气中に多く存在することが示された。しかし、実際に食器へ移行している DEHP は DBP の値よりも 1 オーダー以上大きいという結果が先の実験で出ているため、食器へ移行する割合は空气中の存在比より、それぞれの化学物質の存在形態や移行特性に由来するところが大きい可能性がある。すなわち、粒子状での移行の方が、食器への付着要因として大きく効いてくる可能性が示された。

2. 4. 3 室内空气中の DEHP 及び DBP の粒径分布と食器への移行

ヒーターにより、空气中に存在する粒子の性質などが変化することによって、DEHP 及び DBP の食器への移行にどのような影響があるのかを考察するため、以下の実験を行った。

食器を各種類 6 枚ずつ用意し、洗剤で洗浄後、暖房のついていない室内環境で 3 日間放置し、フィルタの

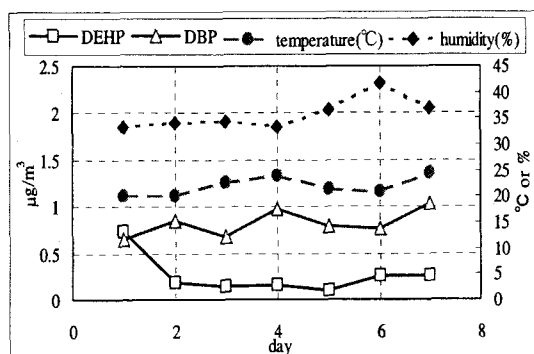


Fig 8: Change of the concentration in the air by day

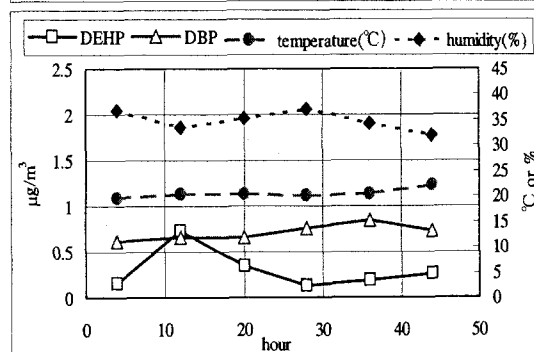


Fig 9: Change of the concentration in the air by hour

Table 6: Average and variation coefficient ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

		average	variation coefficient
daily change	DEHP	0.26	0.81
	DBP	0.82	0.17
horal change	DEHP	0.30	0.73
	DBP	0.71	0.12

みでの拭き取り方法で拭き取り、サンプルを作成して GC/MS で DEHP 及び DBP を定量した。続いて、暖房がついた状態で食器を3日間放置し、同様に DEHP 及び DBP を定量した。ただし、食器を放置している時の暖房のついた状態と言うのは、ガスファンヒーター（空気清浄ファンヒーター：140-8053 型：(株)大阪ガス）及びエアコン（エアコン：FAYJ50FB：(株)ダイキン工業）が不定期につけられた状態である実験のために敢えてつけてはいない。ガスファンヒーターの燃焼方式はブンゼン燃焼式、給排気は開放式、放熱方式は強制対流式であり、脱臭フィルタと集塵フィルタが設置されていた。また、ガスファンヒーターもエアコンも設定温度は 23℃ 前後の範囲であった。暖房のついていなかった状態を Case 1 とし、暖房のついていた状態を Case 2 とする。Case 1 は 11 月の中旬に、Case 2 は 12 月の中旬に行った。

Case 1 と Case 2 とで、食器に付着した DEHP 及び DBP を比較すると Table 7 のようになった。Case 2 では、3 日間の放置の間に、約 32 時間ガスファンヒーターをつけていた。

3 日間放置した食器でサンプルを作成した翌日の 0 時から 8 時まで、エムボアディスク及び AS により室内空気を測定した。エムボアディスクは毎分 8L、AS は毎分 25.4L で 8 時間吸引し、エムボアディスクと石英ガラスフィルタで空気中の DEHP 及び DBP の全量を捕集し、AS で粒径別に空気中の DEHP 及び DBP を捕集し、サンプルを作成して GC/MS で定量した。暖房をつけた状態の空气中濃度測定では、8 時間、設定温度 23℃ でガスファンヒーターをつけっぱなしにした。どちらも測定開始時における室温は 20℃ 前後であった。

Case 1,2 でのエムボアディスクと石英ガラスフィルタでの捕集量の合計を空気中の全量(Whole)とし、AS での捕集量の合計を粒子状で存在する量(Particulate)として、全量に対する粒子状の比(Ratio)とともに、それぞれ Table 8,9 に結果を示した。また、AS 各段より得られた捕集量より空気中の粒径分布を求めた。DEHP の粒径分布の変化を Fig 10 に、DBP の粒径分布の変化を Fig 11 に示した。

Case 1 と Case 2 の空気中の DEHP 及び DBP の全量の変化は、実験を行った時期も異なるため、ある程度の変動があるとして、本実験では DEHP 及び DBP の総量を問題とはせず、全量に対して存在する粒子状の割合を考察することとする。Table 7,8 より、空気の状態が変化したことによる、存在形態の変化は DEHP よりも DBP の変動の方が顕著であることがわかった。DEHP は粒子状空气中に存在する割合が Case 2 の方が小さくなっているが、食器への移行に変化は見られない。Fig 10 より、5μm 以上の粒径のものに増加が見られ、それによる影響との兼ね合いで食器への付着に一見して変化が見られない可能性が考えられるが、本実

Table 7: Difference between two cases (μg/cm²)

		Case 1****	Case 2*****
DEHP	china	1.8×10^{-3}	1.9×10^{-3}
	glass	1.8×10^{-3}	2.0×10^{-3}
	corelle	1.6×10^{-3}	1.5×10^{-3}
DBP	china	1.1×10^{-4}	2.5×10^{-4}
	glass	8.8×10^{-5}	1.3×10^{-4}
	corelle	9.4×10^{-5}	1.1×10^{-4}

****: adhesion under the condition of the heater off

*****: adhesion under the condition of the heater on

Table 8: Concentration of DEHP and DBP in the air (Case 1) (μg/m³)

	Whole	Particulate	Ratio
DEHP	0.35	0.19	0.54
DBP	0.83	0.053	0.064

Table 9: Concentration of DEHP and DBP in the air (Case 2) (μg/m³)

	Whole	Particulate	Ratio
DEHP	0.21	0.060	0.29
DBP	0.57	0.25	0.44

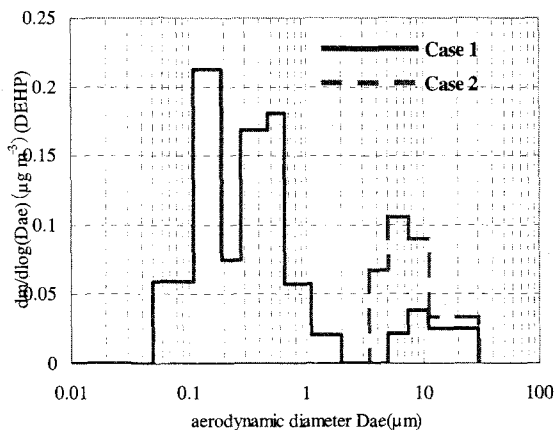


Fig 10: Particle size distribution of DEHP

験ではこの現象を解明するまでには至らなかった。DBP については、先の考察で、空気状態が通常であるときはガスの吸着減少として食器へ移行していることを示唆したが、本実験では粒子状での存在が大きくなり、それに伴って食器への移行量も増加が見られる。これは、暖房をつけたことにより DBP の付着しやすい粒子がガスの燃焼によって発生し、それに DBP が付着して、食器へ沈降した可能性も考えられ、空气中に存在する粒子の性質の変化による移行特性の変化であると考えられる。しかしながら、本実験ではこれを結論付ける情報が十分に得られたわけではなく、あくまで可能性にとどめることとする。

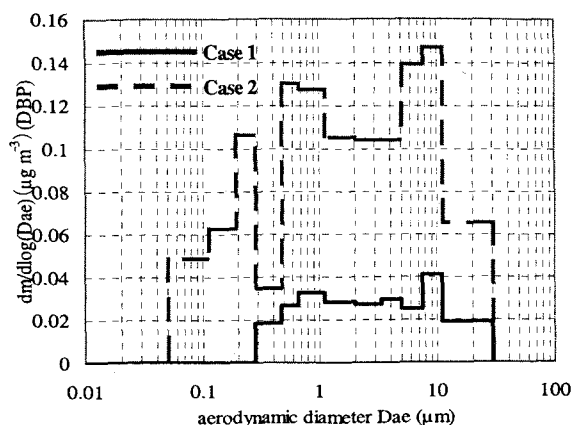


Fig 11: Particle size distribution of DBP

2. 5 食器へ移行した DEHP 及び DBP の洗浄による離脱

2. 5. 1 実験方法

食器に付着した DEHP 及び DBP の洗浄によるリスクの減少を考察すると共に、DEHP 及び DBP が空气中から食器へ移行した後の吸着の状態を知るために、3 日間に空气中から食器へ移行した DEHP 及び DBP の洗浄による離脱量の測定を行った。

ガラス食器を 9 枚 3 日間放置し、3 枚はそのままフィルタで拭き取り、3 枚は水ですばやく表面を洗い流した直後に水分をドライヤで乾かして拭き取り、残り 3 枚は洗剤で洗浄した直後に水分をドライヤで乾かして拭き取ってサンプルを作成し、GC/MS で定量した。また、付着の全量を知るために同様の実験を、アセトンを用いた拭き取りでも行った。

2. 5. 2 洗浄による食器からの離脱量の結果と考察

フィルタのみでの拭き取りによる結果を Fig 12 に、アセトンでの拭き取り結果を Fig 13 に示した。

Fig 12 より、フィルタのみの拭き取り実験で、DBP は水で洗った食器も洗剤で洗った食器も検出限界以下となり、DEHP もそのほとんどが洗浄操作によって食器から離脱していることが分かった。

Fig 13 より、全量測定では水洗いでフィルタのみの拭き取りと大きな差が出た。特に DEHP は水を媒体と

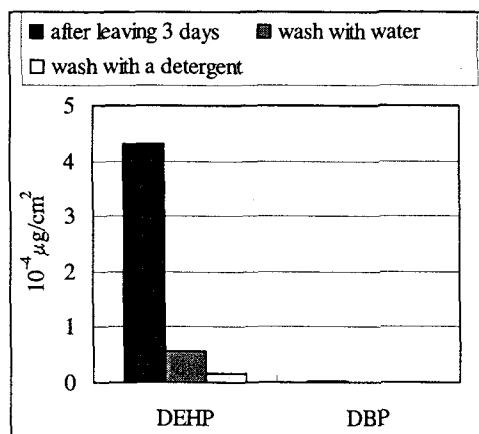


Fig 12: The amount of DEHP and DBP wiped by filters before washing and after washing

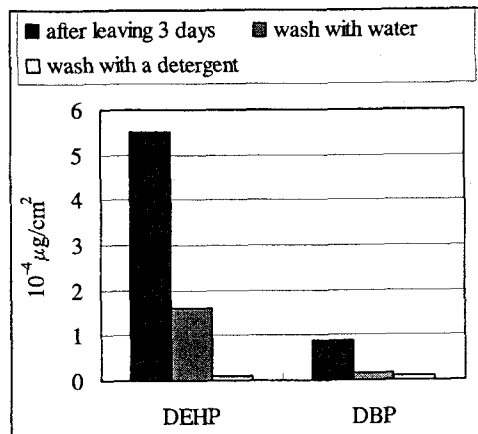


Fig 13: The amount of DEHP and DBP wiped with acetone before washing and after washing

しては離脱し難いものもあることが分かった。また、DBP についても洗剤で洗浄したものの方が食器から効果的に離脱していることが確認された。水で洗浄した食器に残留する DEHP 及び DBP を比較すると、今回の実験では DEHP の方が残留する割合が大きかった。このことより、DEHP の方が DBP よりも食器へ残留しやすい可能性も考えられる。

3. DEHP 及び DBP の食器表面から食品への移行

3. 1 実験方法

先の実験で DEHP 及び DBP の空気から食器への移行が確認されたため、食器から実際の食品へ、どの程度の DEHP 及び DBP が移行しているかを知ること、空気中の DEHP 及び DBP の食器経由での経口摂取の可能性を探ることを目的して、次の実験を行った。

コレール食器 6 枚を 3 日間テーブルに放置し、そのうち 3 枚はアセトンを染み込ませたフィルタ 2 枚を使って拭き取り、残り 3 枚はコンソメスープで満たして、食後、パンで汁をよく拭き取った後、同様にアセトンをしみ込ませたフィルタで拭き取った。それぞれのフィルタをアセトンで 1 時間超音波抽出し、DEHP-SI、DBP-SI の 4 μ g/ml アセトン溶液を 1ml 加えて窒素濃縮で 1ml とした後、GC/MS にて測定した。使用したスープはサラダ油や鶏肉から出た油脂成分を含み、実験は沸騰しているスープを直接コレール食器に流し込んで行った。

3. 2 食器から食品への移行量の測定結果と考察

スープを飲む前のコレール食器に付着した DEHP 及び DBP と、食後に各々 3 枚の食器に残留している DEHP 及び DBP の量は Table 9 のようになった。

スープを飲む前と飲んだ後の食器に付着している DEHP 及び DBP を測定することで、その差から食器からスープへ移

Table 10: The amount of DEHP and DBP transferring from food utensils to the soup (μ g/dish)

	DEHP	DBP
the amount of adhesion after leaving 3 days	1.6	0.24
the amount of adhesion after eating soup	0.3	0.06
the amount of desorption	1.3	0.18
ratio of desorption (%)	79	73

行した割合を計算した結果が、Table 10 の ratio of desorption である。測定上の都合で食器に注いだスープをパンで完全に拭き取り、実験を行った。そのため、実生活でのスープからの摂取よりも、摂取量としてはやや過大評価となるという意味で、安全側の実験となるが、空気中から食器へ移行した DEHP 及び DBP は確実に食品に移行している実態が明らかとなった。食器に盛り付ける食品の油脂成分の量や温度などによって移行量は変化すると考えられる。

Fig 8 で示した 7 日間測定での平均値に示されるような空気の状態のある環境で生活している場合、人間の呼吸量が 8L/min だとして、1 日平均 DEHP は 4.0 μ g、DBP は 8.2 μ g 経気道摂取している計算となり、DEHP については 3 日放置していた食器 3 枚分でおおよそ 1 日の経気道摂取分を経口摂取してしまうことになる。また、室内空気中の DEHP 及び DBP の濃度や存在形態は、その室内特有のものである可能性が高い。実際に、三井⁵⁾の行った実験では、オフィスビルの 1 部屋を測定した結果、DEHP が全量で 9 μ g/m³、DBP が全量で 2 μ g/m³ という大きな値を示している。そういった場所では、DEHP 及び DBP の摂取リスクに占める、空気中から食器への移行による経口摂取のリスクは、かなり大きくなると考えられ、DEHP 及び DBP が高濃度で空気中に存在する室内での DEHP 及び DBP の食器や物質表面への移行の研究も必要であると考えられる。

4. DEHP 及び DBP の空気から食品への移行

4. 1 実験方法

経口摂取源として、空気から食器、食器から食品への DEHP 及び DBP の移行が明らかになったので、次

に、空気中から直接食品に移行する DEHP 及び DBP の量を測定し、そのリスクを評価することを目的し、以下の実験を行った。被験物質として炊く前の白米を用意した。被験物質に白米を選んだのは、保存中に空気に多く触れる可能性があることや表面に水分や油脂成分が少なく測定が簡易であること等が挙げられる。また、白米は炊いても 100℃前後までしか温度は上昇せず、水で炊くため、調理前と後の DEHP 及び DBP の量が大きく変わることはないとの考えからである。まずブランク試験として、白米 12g を 30ml バイアルに入れアセトン 25ml で 1 時間超音波洗浄したものを 3 つ用意し、25ml のアセトンで 1 時間超音波抽出し、DEHP-SI、DBP-SI の 4µg/ml アセトン溶液を 1ml 加えて窒素吹きつけ濃縮で 1ml に濃縮して、GC/MS で定量した。次に、アセトンで 1 時間超音波洗浄した白米 12g を、洗剤で洗浄後のコレール食器 1 枚の上に均等に広げ、食器を置いたのと同じ机上に 3 日間放置した。これをバイアルに入れブランク試験と同様に超音波抽出、濃縮をし、GC/MS にて測定した。ブランク実験からバックグラウンドの平均値と検出限界・定量限界を求め、3 日放置の結果からバックグラウンドの値を差し引いて、空気中から白米への DEHP 及び DBP の移行量とした。

4. 2 実験結果及び考察

空気中から白米へ移行した DEHP 及び DBP の計算結果を Table 11 に示した。

この実験で、空気から白米への DEHP 及び DBP の移行が確認された。白米 1 合が約 164g であったので、単純計算で白米 1 合につき DEHP は 15µg、DBP は 7.7µg 摂取することになる。これは、日本での TDI が 40~140 µg/kg/day (01) であることを考えると、比較的小さいことが分かる。

また、本実験では白米を食器に均等に並べたため、実際の生活での保存より空気の曝露が大きいほか、埃や微粒子の沈降による曝露は過大評価している可能性もある。そのため、本実験では定量的な測定値自体に意味があるものとは考えず、あくまで空気から食品への DEHP 及び DBP の移行の可能性を示唆するに留める。

白米は食品のうちの 1 例に過ぎないが、他の食品でも同様に空気中からの DEHP 及び DBP の移行が多かれ少なかれあると考えられる。DEHP 及び DBP を吸着する特性は、食品の保存方法や表面積、含有成分によって異なることが考えられる。また、空気中に存在する DEHP 及び DBP の量や存在形態は、部屋固有のものである可能性が高く、食品がかなり高濃度に DEHP 及び DBP が存在する空気に曝露している場所では、経口摂取のリスクの中でも多くの部分が、空気由来のものになる可能性を秘めているため、高濃度で空気中に存在する DEHP 及び DBP の食品への移行についても更なる研究が必要である。

Table 11: The amount of DEHP and DBP transferring from the air to the rice (µg/12g rice)

DEHP	1.1
DBP	0.56

5. まとめ

食器をフィルタで拭き取ることで、食器に付着する DEHP 及び DBP を簡易に測定する方法を採用し、アセトンを染み込ませたフィルタでの拭き取りと、フィルタのみで拭き取れる量の比較を行った。このとき、前者が DEHP 及び DBP の全量であるとして、後者は主に粒子状のものが表面に移行し、蓄積している場合のような、脱離しやすい成分を測定していると考えた。

DEHP 及び DBP の食器への移行量の経時変化の測定では、本実験で使用した食器による DEHP 及び DBP の移行特性に差は見られなかった。また、食器の放置の仕方による食器に移行する DEHP 及び DBP の違いの考察と合わせて、DEHP は食器へ粒子状での蓄積、DBP は食器表面とのガスの吸着現象がそれぞれの移行特性であるという可能性を示した。また、実験結果より、DEHP については食器表面の経口摂取に関わる面を、上方からの沈積の影響がないように伏せておくだけで、経口摂取リスクが軽減できる可能性が示された。

DEHP と DBP の空気中の濃度と、粒径分布を測定することで、DEHP 及び DBP の空気中の存在形態は刻

一刻と変化していることが分かり、特に DBP は室温との関係が示唆された。また、空気中の全量濃度より、DEHP・DBP 共に、粒子状かガス状かという空気中での存在形態が、食器への移行に大きく関わっている可能性を示した。

食器の洗浄による DEHP 及び DBP の離脱量の測定においては、水洗浄だけでも食器を介しての経口摂取リスクが大幅に抑えられる結果となり、洗剤洗浄では付着した DEHP 及び DBP のほとんどが食器の上に残らないことが分かった。

食器に付着した DEHP 及び DBP の食品への移行が確認され、空気中の DEHP 及び DBP が直接食品へ移行する事も示された。ともに、室内空気の状態によっては DEHP 及び DBP の経口摂取に占める大きなリスク要因となりえると考えられる。

参考文献

- 1) Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals (Volume IV): CRC Press: Donald Mackey, Wan-Ying Shiu, Kuo-Ching Ma
- 2) 塑剤工業会ホームページ 2003 年度データ <http://www.kasozai.gr.jp/index.htm>
- 3) 大蔵恒彦、関根芳香、橋本芳一：大気エアロゾルモニタリングへのテフロン繊維製フィルターの応用、大気環境学会誌、25(4) 280~286 (1990)
- 4) 米田稔、矢野英字、島田明彦、森澤眞輔：密閉ガラス容器中における PVC 製品からの DEHP 放出特性：環境工学研究論文集 第 38 巻 (2001)
- 5) 米田稔、三井昌文、中山亜紀、森澤眞輔：生活環境大気中における DBP・DEHP 濃度とフガシティーモデルによるその推定：環境工学研究論文集 第 35 巻 (1998)