# 第4節 緊急監視

平成12年度は実施なし

# 第5節 先行調査

## 1 調査目的

先行調査は、内分泌かく乱化学物質など都民の関心が高い問題や、食生活の多様化などにより新たに 発生した食品衛生上の問題などについて、先行的に実態を調査し、安全性の確認や新たな基準設定のための資料を蓄積するなどを目的に、毎年、計画的に行っている事業である。

## 2 調査事項

平成 12 年度は、次の 12 テーマについて実施した。

- (1) オーガニック輸入食品の残留農薬実態調査
- (2) 東京湾産魚介類における農薬等の汚染実態調査 (東京湾産魚介類の有害物質の汚染実態調査)
- (3) 魚介類におけるウイルス汚染実態調査
- (4) 化学的合成品以外の添加物における有害物質等の含有実態調査 既存添加物等における有害物質の含有実態調査
- (5) 合成樹脂製器具類等の内分泌かく乱化学物質含有実態調査 ポリ塩化ビニル製おもちゃ等に含まれる内分泌かく乱化学物質に関する実態調査結果 合成樹脂製器具類等の材質中のノニルフェノール含有実態調査
- (6) 生食用食品における寄生虫類実態調査
- (7) ・バイオテクノロジーを応用した食品等の衛生学的調査 ・遺伝子組換え食品に関する豆腐製造業者へのアンケート調査結果
- (8) 生食用野菜等の衛生学的調査
- (9) 食品中の微量有害化学物質に関する調査
- (10) 農産物における残留基準未設定農薬の残留実態調査
- (11) 水産食品における抗菌性物質等の残留実態調査
- (12) 市販牛乳における Coxiella burnetii の検出状況調査

# 3 調査期間

平成 12年4月から平成 13年3月まで

4 調査内容及び結果

## (1) オーガニック輸入食品の残留農薬実態調査

#### ア 調査目的

ドイツでは 100 年の歴史を持つと言われるオーガニック農法は、米国、欧州等においても 1970 年代から消費者ニーズの高まりとともに、政府、民間団体による法制化や認定基準制定等、地位を築き上げてきた。

また、わが国においても、近年、自然食志向、健康食志向、アレルギー問題等を背景として、「化学物質を含まない安全な食品」というイメージとともに有機農産物及びこれを原材料とする加工食品(以下「オーガニック食品」という。)の流通量は年々増大しており、欧米諸外国からも多種多様のオーガニック食品が輸入(以下「オーガニック輸入食品」という。)されている。

農林水産省は、これまでの「有機農産物及び特別栽培農産物に係る表示ガイドライン」(以下「ガイドライン」という。)に加え、農林物資の規格化及び品質表示の適正化に関する法律(以下「JAS 法」という。)の一部改正(以下「改正 JAS 法」という。有機格付制度及び検査認証制度は平成13年4月から施行)を行い、国産、輸入を問わず、改正 JAS 法に基づく有機格付マークが無い場合は、有機又はオーガニッ

ク等と表示することは認められないこととなった。 平成 11 年度の本調査では、イタリア産オーガニ ックスパゲッティからクロルピリホスを検出した ため、さらに同種類のオーガニック輸入食品の検 査データを蓄積し、検出傾向を把握するため、前 年度に引き続き、都内に流通しているオーガニック輸入食品について、農薬残留検査及び表示調査 を実施し、あわせて海外における認証制度システムについて文献検索等を行った。

# イ 調査方法

### (ア)調査期間

平成 12 年 4 月から平成 13 年 3 月まで

#### (イ) 実施方法

### a 検査対象

オーガニック輸入食品の中でも比較的市場 流通量が多く、当班が、平成6年度から平成10 年度に実施した「輸入農産物加工食品に残留す る殺虫剤等の衛生学的実態調査」及び平成11 年度に実施した「オーガニック輸入食品の残留 農薬実態調査」で農薬の検出事例の多かった 「穀類加工食品」を主な対象とした。

#### b 調査対象品目数及び内訳

市販のオーガニック輸入食品 32 品目について調査を実施した。内訳は表 4-5-1 のとおりである。

表 4-5-1	オーガニック輸入食品調査対象品自致及び内訳
<b>秋中</b> J-1	4 ルーノノ 刑人及即門且が参加口致及し口が

A 11 /1 ###			原 産 国						
1	品 分 類	イタリア	アメリカ	スイス	ドイツ	イギリス	日本	小計	合計
	スパゲッティ	7						7	
パスタ	マカロニ	3						3	14
	その他	4						4	
シリアル	シリアル		2	2	1	1		6	7
29170	オートミール					1		1	<u> </u>
冷凍ポテト	-		3				2	5	5
スナック菓	<del>-</del>		5		,		l	5	5
その他			1					1	1
	総計	1 4	11	2	1	2	2		32

#### (ウ) 検査機関

衛生研究所生活科学部食品研究科農薬分析 研究室

## (エ)調査事項及び検査項目

#### a 残留農薬検査

諸外国で穀類に多く使用されている有機リン系農薬のうち主にポストハーベスト農薬として使用されるもの及び当班が過去に実

施した先行調査で検出事例のある、マラチオン、フェニトロチオン、ピリミホスメチル、クロルピリホスメチル、クロルプロファム(冷凍ポテトのみ実施)、クロルピリホス、ジクロルボス、エトリムホス、ダイアジノン、EPN、テルブホスの 計 11 農薬について検査を実施した。

### b 表示検査

食品衛生法に基づく表示事項、認証団体 等の邦文表示の有無、使用原材料等

c オーガニック認証制度 諸外国及び日本のオーガニック認証制度 の現状について文献調査等を行った。 残留農薬検査については、平成7年厚生省告 示第161号に記載の分析法に準拠した。

# ウ 調査結果

# (ア)残留農薬の検査結果について(表 4-5-2)

32品目のうち6品目から有機リン系農薬であるクロルピリホス、マラチオン、ピリミホスメチルを検出した(検出率 18.8%)。食品衛生法では、穀類、豆類、果実、野菜等には残留農薬基準は規定されているものの、それらの加工品には残留農薬基準は規定されていない(暫定残留規制値を除く。以下同じ)。今回の検出値は、原材料の基準値と比較していずれも下回っていた。

# (オ) 検査方法

## 表 4-5-2 残留農薬検査結果

食品名	主要原材料	検出率(B/A)	検出農薬名	検出値(※2)
イタリア産パスタ類	デュラム小麦のセモリナ	28.6%(4/14)	クロルピリホス	0.01ppm 未満~0.03 ppm(小麦 0.1ppm)
アメリカ産スナック菓子	とうもろこし	20.0%(1/5)	マラチオン	0.15ppm (とうもろこし2.0ppm)
イギリス産フスマ入りお粥用オー トミール	烏 麦	14.3%(1/7)	ピリミホスメチル	0.03ppm (参考として小麦・大麦 1.0ppm)

# B/A・・・検出品目数/品目数

※2 主要原材料の食品衛生法残留農薬基準

### (イ) 認証団体表示状況 (表 4-5-3)

あり、そのうち邦文表示のあるものは 23 品目 であった。

32 品目全てに原産国の認証機関等の表示が

表 4-5-3 認証団体表示状況

原産国	認証機関等		表示数	邦文表示数
	AIAB (イタリアオーガニック協会)		10	10
	ccc 規定 2092□91 (EU オーガニッ	ク協会)	3	3
イタリア	AMAB (イタリア)		1	1
1297	BNN (ドイツ) 1 品目		1	1
	OCIA(アメリカ)	***	1	1
		小計	16	16
	QAI (アメリカ)		4	0
	OTCO (オレゴンティルス)		3	3
アメリカ	Texas Organic Standards&Cert		2	0
72711	FVO(アメリカ)		1	0
	カリフォルニア州 Health&Safety 法		1	1
		小計	11	4
スイス	BIO (スイス)	小計	2	0
日本	OTOC (オレゴンティルス)	小計	2	2
	ブリテイッシュソイルアソシエーシ	ョン	1	1
イギリス	グランピア自社基準		1	2
		小計	2	2
ドイツ	BCS koGarantie (ドイツ)	小計	1	. 1
	総計		34	25

## (ウ) 原材料

オーガニック輸入食品に使用されていたオーガニック原材料の内訳を表 4-5-4 に示す。

表 4-5-4 食品別オーガニック原材料内訳

-			オーガニック原材料名								
食品分類	品目数	小麦	オート麦	トウモロ コシ	大麦	ライ麦	そば粉	ジャガイ モ	ヒマワリ の種	紅花油	
パスタ	14	14									
シリアル	7	4	6	2	4	2			2		
冷凍ポテト	5							5			
スナック菓子	· 5			5						5	
その他	1	1		1		1	1				
計	32	19	6	8	4	3	1	5	2	5	

- (エ) 各国のオーガニック認証制度(平成13年3月現在)
  - a わが国におけるオーガニック認証制度
  - (a)農林水産省は、これまで、有機農産物等を、 ガイドラインに基づき、「有機農産物」、「転 換期間中有機農産物」、「無農薬栽培農産物」、

「無化学肥料栽培農産物」、「減農薬栽培農産物」、「減化学肥料栽培農産物」に区分していた。しかし、ガイドラインはあくまでも自主的なものであり、有機農産物の信頼性を確保するため検査認証制度の導入を求める声が高さったことや、国際的な共通基準の導入が求められていたことから、このたびの改正JAS法施行により、有機農産物及び有機農産物加工食品に関する定義、検査・認証制度を法制化した。これにより、生産方法及び表示基準が明確化され、法に違反した場合の罰則も規定された。

今後、有機又はオーガニック等の表示(英 文表示も含む。)は、登録認定機関の認証を 受け、有機 JAS マークを附したものでなけれ ば認められないこととなった。

### (b) 認証基準

改正 JAS 法における認証取得に要する技術的 基準は、生産工程管理者、有機農産物加工食品 の製造業者、有機農産物及び有機農産物加工食 品の小分け業者、輸入業者のそれぞれが、有機 農産物及び有機農産物加工食品に対して定め られた日本農林規格の基準に従って、輸送や貯 蔵及び包装等を行うこととされた。

- (c) 輸入農産物及びオーガニック輸入食品の認証 手続きには次の2通りがある。
- ・農林水産大臣が認めた海外の登録外国認定機関の認定を受けた認定外国製造業者(外国の製造業者)又は認定外国生産工程管理者が認定したもの。 ・わが国の格付制度と同等水準の認証制度を有している国からの輸入農産物であって、その国の政府機関又はこれに準ずるものとして農林水産大臣が指定した者の発行証明書が添付されているもの。なお、この場合、輸入者自身も登録認定機関の認定を受け、認定輸入業者とならなけ

# b 米国(表 4-5-5)

ればならない。

1990 年に有機食品の検査及び認証制度を定めた「オーガニック食品生産法」がすでに制定されていたが、認証機関の資格基準等、法律運用上不可欠な事項が未確定であったために施行に至らず、アメリカ国内における有機認定事業は各州が個別に実施してきた。しかし、このたび米国連邦有機食品基準がようやく成立し、2000 年 12 月に告示され、USDAの一組織である ASM (わが国の農林水産省食品流通局に該当する部署)が所管することとなった。本法が施行されれば、連邦政府が、この法律の基準に合致した州及び民間認証団体を認定し、認証業務自体を任せることになる。この法律が施行されることによって、各州及び民間認

証団体での基準の差がなくなり、全米において一 定品質のオーガニック食品の流通が可能となる。

c EU (ヨーロッパ共同体) (表 4-5-5)

「農産物の有機的生産ならびに農産物及び食品の有機表示に関する理事会規則(EEC) NO.2094/91|(以下「EU 基準」という。)に

米

玉

表 4-5-5 米国及び E U の認証制度概要

基づいて、EU 加盟国及び民間認証団体はオーガニック食品に関する基準をそれぞれ設定している。

EU(ヨーロッパ共同体)

	収穫前3年間の無化学肥料及び無農薬農地 (その他、マルチ、 種子、種苗、移植、貯蔵などを規定)	播種前2年間あるいは収穫前3年間(多年生作物)の無化学肥料及び無農薬 農地
Jun 77 /2 /44	水分及び食塩を除いて、有機生産物を95wt%以上含有するこ	水分及び食塩を除いて、有機生産物を95wt%以上含有すること、食品素材調
加工条件	と、食品添加物の制限、包装及び使用水の規制など	整の規制など
土壌育灰	テリアによる水質汚染を規制)	輪作及び堆肥など(一定条件下で厩肥の使用可)
管理体制	National Organic Standards Board の設立と認証・検査体制の整備と民間認証団体	EC 加盟各国による管理・検査体制の整備と報告義務と認証制度

#### d オーストラリア

1990 年に化学薬品を使用しない有機農法により生産された有機農産物及び有機農産物加工食品に関する「全国有機農産物基準」を制定し、1992 年に施行している。この基準は、EU基準に匹敵するものと認められているため、EU諸国で認証を受けずに販売をすることが可能である。

## e ニュージーランド

ニュージーランドでは、政府はオーガニック 食品に関する法律や基準を定めていないが、各 自治体レベルでオーガニック食品を認証する 動きが見られるほか、同国の二大民間認証団体 とされる BIO-GRO と Demeter が、オーガニッ ク食品の振興を図っている。

# f 中国

1994 年に環境保護局に属するオーガニック 食品開発センターを南京に開設し、米国の民間 認証機関である OCIA の認証基準を参考にして 生産及び加工基準を設定、ラベル表示について の規定を作成した(昨年度報告済)。そして、 このオーガニック食品開発センターが、認証の システムを管理し、各地にある中国農務部が認 証にあたる。中国ではオーガニック食品のこと を「緑色食品」と呼び、環境、生産、品質、流 通及び販売の4つの段階に基準を設けている。

### 工考察

食品衛生法では、穀類、豆類、果実、野菜等には残留農薬基準は規定されているものの、その加工品には残留農薬基準は規定されていない(暫定残留規制値を除く。以下同じ)。今回の検出値は、原材料の基準値と比較していずれも下回っていた。

農薬を検出した製品は、原産国のオーガニック ・基準に合致したものであるため、輸入を選証を得たもの、もし者を助したものであるため、輸入であるため、輸入であるため、輸入であり、などであり、は一次であり、また、自社のであり、また、自社のであり、またのであり、またのところ、のは出しなかったとのであり、を存在認証をである。 ・農薬を検出したものであり、は一次でものであり、は一次であり、は一次であり、自社のところが国でも、FAO/WHO を記述をする。 ・会談に関する検査認証をはいても、「ののと思われる。 ・会談に関するがは、「のと思われる。

#### 参考資料:

「オーガニック食品実務ハンドブック」足立純男著(株)サイエンスフォーラム

(2)東京湾産魚介類における農薬等の汚染実態調査 (東京湾産魚介類の有害物質の汚染実態調査)

### ア 調査目的

昭和 40 年代後半、重金属や PCB をはじめとする有機塩素系化合物など、蓄積性が高く難分解性の物質による環境汚染が大きな社会問題となっていた。また、これらが食品衛生上の問題としても大きくクローズアップされることにより、食品に対する消費者の不安が高まっていった。このような時代背景の中で、本調査は東京湾の汚染実態を把握し、その原因究明と事故防止を図る目的で昭和 50 年度から開始されたものである。その後、検査項目の追加や調査地点の拡大などの見直しを加えながら調査を継続してきた。今年度は昨年度から開始されたビブリオ類の調査に併せ、海水温や塩分濃度等、環境条件についても調査を実施した。

### イ 調査方法

(ア)調査期間

平成12年5月から8月まで 各地点3回実施

(イ) 実施方法等

〈東京湾〉

調査地点:金沢八景、羽田、三枚洲、船橋、

木更津、富津

採取検体:アサリ、シオフキ (2 回目の細菌

検査以外の三枚洲)、海水、底質

〈河川〉

調査地点:荒川 1 ポイント、多摩川 2

ポイント(田園調布・府中)

採取検体:河川水、底質

(ウ) 検査機関

東京都立衛生研究所

乳肉衛生研究科 食肉魚介化学研究室 微量分析研究科 有害物化学研究室 細菌第一研究科 食中毒研究室

(エ)検査項目

農薬:ディルドリン、HCB、クロルピリホス、

CNP、ヘプタクロル、総-HCH、総-DDT、

クロルデン、オキサジアゾン

ヒ素及び重金属: As、Co、Cd、Zn、Cr、Cu、

Pb、総 Hg、メチル水銀

その他: PCB、TBTO

細菌等:(東京湾検体)腸炎ビブリオ、コレ

ラ菌、NAG ビブリオ、ビブリオ・ミ

ミカス、ビブリオ・フルビアリス

(海水) 塩分濃度

(オ) 検査方法

a 農薬…GC-MS法

b 重金属 Hg…還元気化法

Cd…DDTC-MIBK 抽出原子吸光法 その他…ICP(高周波誘導プラズマ)法

- c PCB・TBTO…ガスクロマト法
- d 細菌…増菌(アルカリペプトン水、食塩加ポリミキシンブイヨン)→分離(TCBS 寒天培地)→確認(3%食塩加 TSI 寒天 培地・3%食塩加 LIM 培地・無塩ペプ トン水・VP 半流動培地)
- e 塩分濃度…モール法
- ウ 調査結果

(ア) 農薬検査

a 貝について

アサリからは全検体について検出されなかったが、三枚洲のシオフキからは HCB、クロルピリホス、総DDT、総クロルデンを検出した。特に2回目に採取した検体からの検出が目立った。クロルピリホスは 0.004ppm と高めであったが、他は検出限界値であった。

b 海水について

昨年度は検出されなかったが、今年度は 2·3 回目の羽田の検体からクロルピリホスが検出された。特に2回目の検体は 0.053ppb と、例年 や3回目に比べ高い値を検出した。

c 東京湾底質について

昨年度と同様、6 地点 18 検体について調査を 実施したが、全検体について検出されなかった。

d 多摩川について

府中の調査では、昨年に引き続き3検体すべてから検出されなかった。田園調布では昨年度に1回底質からクロルピリホスが0.01ppm 検出されたが、今年度は、底質・河川水ともに農薬

は検出されなかった。

#### e 荒川について

河川水は昨年度の調査では農薬は検出されなかったが、今年度は総DDTが0.001~0.003 ppb 検出された。平成9・10年度には総DDTが平均で 0.001 ppb 検出されているが、今年度はそれに比べ高めの値であった。

底質については昨年度と同様総 DDT が 0.001 ~0.002ppm 検出された。

## (イ) ヒ素及び重金属

#### a 貝について

おおむね昨年度と同レベルの検出値であったが、全般に As、Cr、Cu、Pb については上昇傾向が見られた。三枚洲のシオフキの値は昨年度までのアサリに比べ、Cd と Cu についてはほぼ同レベルであった。しかし Co、Cr、Pb については倍以上検出され、As と Zn については半分以下であった。

# b 東京湾底質について

昨年度とほぼ同様か減少傾向が見られた。Zn についての減少傾向が目立つ結果となった。

# c 多摩川について

田園調布のCrで増加が見られたが、それ以外 は前年並みか減少傾向が見られた。

### d 荒川について

Cr と Cu について昨年度に比べやや増加傾向が見られたが、その他はほぼ前年並みか減少傾向がみられた。

### (ウ) PCB、TBTO

### a 貝について

PCB は昨年度、唯一羽田のアサリから 0.01ppm 検出されていたが、今年度は貝からは 1 件も検出されなかった。TBTO は全体的に平 衡か増加傾向が見られた。

### b 東京湾底質について

PCBは昨年に引き続きどの地点からも検出されなかった。TBTO は、昨年度は全地点から検出されなかったが、今年度は富津で 0.01ppm 検出された。

#### c 海水について

昨年度と同様、6 地点 18 検体について調査を 実施したが、全検体について検出されなかった。

## d 多摩川について

府中、田園調布とも、昨年度と同様各3検体 すべてから検出されなかった。

# e 荒川について

TBTO については昨年度と同様底質・河川水ともに検出されなかった。PCB は底質から昨年度と同レベルで検出された。

#### (エ) ビブリオ類

腸炎ビブリオは全地点全検体から検出されたが、コレラ菌はどの検体からも検出されなかった。また、ナグビブリオは昨年度と同様、貝や底質に比べ海水から高率で検出された。

全検体の平均検出率は1回目と3回目に比べ 2回目で高い傾向が見られた。

塩分濃度は調査地点によって異なったが 0.4%~2.6%と、ビブリオの至適塩分濃度である 3%に比べて低めであった。

### 工 考察

#### (ア)農薬の検査結果について

三枚洲で採取したシオフキと、羽田の海水からのクロルピリホスは、両方とも2回目の検出値が高かった。この2地点は同じ日に調査を行っており、距離も比較的近いため、採取日付近に何らかの汚染か、天候等の影響があったのではないかと推測される。

クロルピリホスは、殺虫剤・シロアリ駆除剤として使用されてきたが、健康への影響等が問題となっている。昨年 11 月に日本しろあり対策協会が会員業者に向け、しろあり防除用としてのクロルピリホス製剤等の家屋への使用を2002 年 3 月 31 日以降自粛するよう要請した。しかし、今後駆け込み的に使用量が増えるのではないかとの懸念もあるため、今後も注視していく必要がある。また、DDT は、1981 年には化審法第 1 種特定化学物質に指定され、すべての用途で製造・販売等が禁止されている。しかし荒川については底質と河川水の両方から検出されるなど、依然として汚染が続いているこ

とが明らかになった。DDT は残留性が高く内分 泌かく乱作用も疑われることから、今後の検出 状況に注意する必要がある。

## (イ) ヒ素及び重金属について

アサリについては、例年どおり As、Zn、Cu で高い値が検出され、5 ヶ所の平均で、As 0.93ppm、Zn17.89ppm、Cu 1.08ppm であった。

化学技術庁資源調査会編集の「五訂日本食品標準成分表」によると、アサリの可食部 100g当たりに含まれる値は、Znが1.0mg(10ppm)、Cuが0.06mg(0.6ppm)となっている。これだけでは原因について判断することはできないが、本調査結果の値は標準値と比べて高い値であることが分かった。

シオフキのデータは今年度分しかないため 一概に比較はできないが、アサリに比べ Cr や Pb で検出値が高く、As や Z n で低い傾向が見 られた。今後もシオフキを検体とする場合は、 データの比較もしていく必要があると考える。

底質については、荒川の底質で例年重金属の 検出値が高く、特に Zn、Cu、Cr について顕著 である。これは、検体の採取地付近に以前、工 場の汚染土が積まれていたことがあり、その汚 染がいまだに続いているものと考えられる。

### (ウ) TBTO の検査結果について

TBTO は例年河川の検体からは検出されていない。これは検出される TBTO が、大型船舶の船底塗料や魚網に使用されていたものに由来するためと考えられる。また、例年棲息環境である底質よりも、指標生物であるアサリから多く検出されている。これは、環境中に低濃度で広く存在する TBTO がアサリの体内に取り込まれ、生物濃縮されたものと考えられる。

TBTO は例年東京湾の入り口付近の富津と金沢八景のアサリで検出値が高く、湾の奥にあたる三枚洲や船橋では低い傾向が見られる。原因として、湾の入り口付近は東京湾に出入りする船舶が頻繁に通過すること、湾の内側は河川水の流入等により、汚染された外洋の影響を受にくいためではないかと推測される。

TBTOは1989年に化審法で第一種特定化学物質に指定され国内での製造や使用が禁止された。しかし依然として汚染の継続が確認され、今後も注意深く監視していく必要がある。

## (エ) ビブリオ類の検査結果について

各検体とも、腸炎ビブリオによる汚染率の高さが明らかになった。一般に腸炎ビブリオは水温が17℃以上になると水中から検出され、20℃以上で急激に増殖すると言われている。調査は5月~8月で、水温は最低でも18.5℃と高かったため、このような結果になったと考えられる。

NAGビブリオは2回目と3回目の検体からは 全地点で検出されたが、1回目で検出された検 体は半数と、低い結果であった。検出されなか った地点の調査時の水温は 18.5℃~20.5℃であ り、比較的低めであったためと考えられる。

細菌については昨年度途中からの調査で、傾向を見るにはまだデータ不足の点が多く、今後も調査を続けながら傾向を見てゆく必要があると思われる。

#### オ まとめ

近年の重金属・農薬等の調査結果は、過去の結果に比較して大部分が低下傾向または平衡状態にあり、各種の規制や工場の減少等によるものと考えられる。また、検査している物質はすでにわが国での使用を禁止されているものが多く、これらの汚染物質が今後新たに環境中に放出される可能性は低いと考えられる。しかし、羽田と三枚洲のクロルピリホスのように今年度新たな動きが見られたものもあり、今後もモニタリングを続けていく必要があると考える。

# カ 参考資料

植村振作ほか「農薬毒性の辞典」三省堂(1988) 化学技術庁資源調査会「五訂日本食品標準成分表」 (2000)

(社)日本食品衛生協会「食中毒予防必携」(1998) (社)日本植物防疫協会「農薬ハンドブック」 (1998)

東京都衛生局食品保健課「食中毒予防の豆知識」 (1992)

# (3) 魚介類におけるウイルス汚染実態調査

### ア 調査目的

平成9年5月、小型球形ウイルス(以下「SRSV」という。)等のウイルスが食中毒の病因物質として指定されたのを契機に、これまで原因不明の食中毒として扱われていたいくつかの事例が、ウイルスに起因することが明らかになった。

これに先立ち、当班では、SRSV が検出される 胃腸炎の感染源として二枚貝が重要視されている 点に着目し、平成8年度から市販流通二枚貝等に おけるウイルス汚染実態調査に着手した。

そして、これまでに東京湾産二枚貝、市販海産 魚介類及び東京湾に流入する荒川、多摩川等の河 川水について調査を行った結果、河川水と二枚貝 との間におけるウイルス汚染について、何らかの 因果関係が示唆された。そこで、今年度は河川の 棲息動物と淡水産魚介類、海産軟体動物、魚介類 加工品について調査対象を拡げ、若干の知見を得 たので報告する。

#### イ 調査方法

# (ア)調査期間

平成 12 年 4 月から平成 13 年 3 月まで

# (イ) 実施方法

### a 河川水

東京湾に流入する多摩川 5 地点にて、4 月から翌年 3 月まで計 36 回採水し調査対象品とした。

# b 多摩川の棲息動物

多摩川に棲息しているコイ(本流の京王線鉄橋下流付近で捕獲)、カキ(本流の河口羽田で採取)、ヒル(支流の大栗川・乞田川合流点で採取)の3品目35検体を調査対象品とした。

# c 市販淡水産魚介類

市販されているドジョウ、アユ等の淡水産の 魚介類 18 品目 119 検体を魚介類販売業者より 買い上げ、調査対象品とした。

### d 市販海産魚介類

市販されているホヤ、ナマコ等の海産軟体動物を中心とした海産魚介類 9 品目 31 検体を魚

介類販売業者より買い上げ、調査対象品とした。

#### e 市販魚介類加工品

市販されている塩辛、うるか等の魚介類の内臓を原料とした未加熱と推定される魚介類加工品 51 検体を食料品等販売業者より買い上げ、調査対象品とした。

### (ウ)検査機関

都立衛生研究所 ウイルス研究科 腸管ウイルス研究室

#### (エ)検査項目

A型肝炎ウイルス、SRSV、ロタウイルス、ア デノウイルス、エコーウイルス、コクサッキー ウイルスについて検査を行った。

### (オ)検査方法

SRSV は PCR 法、A 型肝炎ウイルス、アデノウィルス、エコーウイルス、コクサッキーウィルス及びポリオウィルスは細胞培養法、ロタウィルスは ELISA 法により検査を行った。

### ウ 調査結果

### (ア)河川水 (表 4-5-6)

採水した5地点のうち、本流の多摩大橋下において12月~3月に、支流の大栗川・乞田川合流点において1月に、本流の南多摩処理場排水口において11月~3月にSRSVがそれぞれ検出された。全体のウイルス検出率は、27.8%であった。

## (イ) 多摩川の棲息動物

コイ、カキ、ヒルからは、ウイルスは検出されなかった。

### (ウ) 市販淡水産魚介類 (表 4-5-7)

市販淡水産魚介類におけるウイルス検出率は、2.5%であった。5月のコイ(内臓) 1検体と9月のワカサギ1検体、11月の養殖アユ(鰓)1検体の計3検体から、A型肝炎ウイルスがPCR法によりそれぞれ検出された。

## (エ)市販海産魚介類

市販海産魚介類におけるウイルス検出率は、3.2%であった。4月のノレソレ1検体から、A型肝炎ウイルスが PCR 法により検出されただけであった。ホヤ、ナマコ等の海産軟体動物か

らは、ウイルスは検出されなかった。

(才) 市販魚介類加工品

今回検査した市販の魚介類加工品からは、いずれのウイルスも検出されなかった。

表 4-5-6 河川水のウイルス検出状況

採水場所	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
JR 八 高 線 鉄 橋 下(多摩川本流)		_										
多 摩 大 橋 下(多摩川本流)			_	_		_	· —	_	SRSV	SRSV	SRSV	SRSV
浅    川(多摩川支流)	_											
大栗川乞田川合流点(多摩川支流)	_	_		-	1	_	-	1	_	SRSV	-	1
南多摩処理場排水口(多摩川本流)		_		-	_	_	_	SRSV	SRSV	SRSV	SRSV	SRSV

# は未実施

#### 工 考察

これまでの調査結果から、河川水や魚介類から SRSV 等の急性胃腸炎起因ウイルスや、肝炎を引き起こす A型肝炎ウイルスが検出され、常在性が示唆されている。1)2)3)4)

今回は、今までに調査されたことのない淡水産の市販魚介類について重点的にウイルス検索を行った結果、淡水産の魚介類からもウイルスが検出され、ウイルスに汚染されていることが判明した。さらに、実際に多摩川に棲息するコイ、カキ、ヒルを毎月採取してウイルスの検索を試みた。

その結果、河川水から 11 月から 3 月の冬期に集中的に SRSV が検出されたが、多摩川の棲息動物からウイルスは検出されなかった。検出されなかったことについては、生体におけるウイルス蓄積までにタイムラグがあるのか、たまたまウイルスとの接触がなかった等の理由が考えられる。

また、河川水から検出された SRSV については、 調査を開始した平成 10 年度以来、今回初めて検出 された。

昨年度までの調査で高頻度に検出されていたコ クサッキーウイルスやエコーウイルスが、今回は 検出されず、年々調査を重ねるごとにウイルスの 検出率が低下する傾向が、A型肝炎ウイルスは毎 年検出されており、ウイルスによって検出状況が 異なっていることから、種及び棲息地によりウイルスの汚染度に差があることが示唆される。

#### オ まとめ

これまでの調査により、魚介類の中では二枚貝が最も高いウイルス保有率を持っていることが判明した。ウイルスが起因物質として加えられた 1998 年の食中毒統計によれば、SRSV が食中毒の起因物質として占める割合は、腸炎ビブリオ、サルモネラに次いで第3位である。5)翌年の 1999 年でも第5 位を占め、食中毒原因の上位を占めている。6)

A型肝炎についても、若年層、特に 30 歳未満の抗体保有率が低いことが報告されており、一度の感染で集団発生の可能性もあることから、今後も注意が必要なウイルスである。

表 4-5-7 市販淡水産魚介類の品目別ウイルス検出状況

		AA 111 ##	検出率			当鉄ウィ	ルスの検 (ルスを検出し %:総数につい	た検体数			
検体名		<b>使体蚁</b>	<b>体数</b> 検出数		A型肝炎 ウイルス (PCR)	A型肝炎 ウイルス (分離)	SRSV	ロタウイルス	アデノ ウイルス	エコー ウイルス	コクサッキー ウイルス
総数	全体	119	3	2.5	3 <2.5>						
	全体	12		8.3	1						
ア ユ(養殖)		12								· ·	
	鰓	12	1	************	1						
4 1 32 ( 44 94 )	全体	11									
ウ ナ ギ(養殖)		11			<u> </u>			<u> </u>			
	- 鰓 * 全体	11 9		11.1							
コ イ(養殖)		9	1	11.1	1	•					
	鯉,	9	<u> </u>								
	全体	7									
ニジマス(養殖)		7									
	全体	6									
ヤマメ(養殖)		6									
	鰓*	6									
	全体	5									
イ ワ ナ(養 殖)		5			<u> </u>						1
	鳃' 全体	5	000000000000000000000000000000000000000								
ナマズ(養殖)		1 1		: 0000000000000000000000000000000000000		1 5555555555555555555555555555555555555					
	観光	1	-	<del> </del>	<b></b>			·			T
ドジョウ (養 殖 )	内膜	14									
ワカサギ	内臓	11	1	9.1	1						
ワカサギ(養殖)	内膜	1									
スッポン(養 殖)	内臓	9									
サワガニ(養殖)	内臓	9									
稚 ア ユ		5									
稚アユ(養殖)		1									
1 U		5									
ザリガニ(養殖)	内臓	5									
川エピ		5									
ショウォ	内臓	3									

備 考 : \* は再掲。

# カ 参考資料及び文献

- 1) 東京都食品環境指導センター食品機動監視 第2班 平成8年度先行調査報告
- 2) 東京都食品環境指導センター食品機動監視第2班 平成9年度先行調査報
- 3) 東京都食品環境指導センター食品機動監視第2班 平成10年度先行調査報告
- 4) 東京都食品環境指導センター食品機動監視 第2班 平成11年度先行調査報告
- 5) 平田一郎:小型球形ウイルス (SRSV) による食 中毒
- 6) 財団法人厚生統計協会:国民衛生の動向・厚生 の指標

(4)化学的合成品以外の添加物における有害物質等 の含有実態調査、既存添加物等における有害物 質の含有実態調査

化学的合成品以外の添加物における有害物質等の含 有実態調査

ア カンゾウ抽出物に残留するメタノールの改善指 道結果

平成 11 年度の先行調査「化学的合成品以外の添加物における有害物質等の含有実態調査」において、カンソウ抽出物 6 品目から、メタノールが 120~12,000 μg/g 検出された 1)。この結果は、カンゾウ抽出物の製造基準(メタノールは 50μg/g を超えて残存しないよう使用しなければならない)に適合しない可能性があった。したがって、製造基準が猶予される平成 12 年 3 月 31 日迄に、早急に調査を行い、メタノールが製造に使用されている場合は残存メタノール濃度を基準内に改善する必要があった。

そこで、平成 11 年度に検体提供を受けた製造者に対して調査を行い、改善指導を行った。

### (ア) 実施方法

- a. 検査結果の通知 (平成 12年3月) 平成 11 年度の検査結果を各社に通知すると ともに、早急に改善するよう勧告した。
- b 第1回担当者会議(平成12年5月30日) 各社から製造工程上の改善事項が報告され、 各社の改善に係る情報を業者間で共有させた。 さらに、改善確認のため、カンゾウ抽出物と自 主検査結果が提出された。
- c 第2回担当者会議(平成12年10月12日) 再度、残留メタノール基準を越えた2製造者 に対し、引き続き改善を行うよう指導した。
- d 最終報告(平成12年11月27日) 上記製造者から、改善終了の最終報告を受けた。
- e 検査機関

都立衛生研究所 生活科学部 食品添加物研究科 添加物研究室

f 検査項目

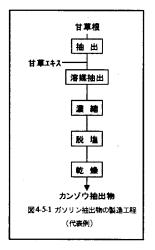
メタノール、エタノール、酢酸エチル、アセトン、ヘキサン、ジエチルエーテル、イソプロパノール、ジクロロエタン、ジクロロメタン、トリクロロエチレン

g 検査方法 ガスクロマトグ ラフ法

## (イ)調査結果

a. カンゾウ抽出物の製造工程

図 4-5-1 に代表 的 な カ ン ゾ ウ 抽 出 物 の 製 造 工 程 を 示 す 。 カ ン ゾ ウ



抽出物は甘草根または甘草エキスから、晶析、 溶媒抽出等の工程を経て精製される。なお、残 留メタノール基準を超えたカンゾウ抽出物 6 品 目は、溶媒抽出等でメタノールが使用されてい た。

b カンゾウ抽出物中の残留メタノール濃度(改善前・後)と、各社の改善事項

改善前・後の残留メタノール濃度と、各社の 改善点を表 4-5-8 に示す。

製造者の改善点は、以下の3点に分類された。

- ・使用溶媒をメタノールからエタノールへ変更
- ・加水濃縮、加水乾燥
- ・濃縮・乾燥時間の延長

製造基準をクリアーできなかったカンゾウ抽出物 6 品目中、4 品目(抽出物 B、C、F、H)は、メタノール濃度が  $50\mu g/g$ 以下に改善された。しかし、2 品目(抽出物 D、E)については、

表4-5-8 カンゾウ抽出物中のメタノール検査結果(改善前・後)と改善事項

	残留メタノー	-ル濃度	
調査品目	改善前 改善後		改善事項
	μ g/g	μg/g	
カンゾウ抽出物A	ND≦50	ND≦50	加水濃縮・長時間乾燥
カンゾウ抽出物B	120	ND≦50	濃縮強化
カンソウ抽出物C	12000	ND≨50	エタノールへ変更
カンゾウ抽出物D	5200	270	エタノールへ変更
カンゾウ抽出物E	120	70	加湿再乾燥
カンゾウ抽出物F	8400	ND≨50	加水再乾燥-水溶解再粉末
カンゾウ抽出物G	ND≦50	ND≦50	元々エタノール使用
カンゾウ抽出物H	1500	ND≦50	エタノールへ変更
カンゾウ抽出物፤	ND≦50	ND≦50	加水再乾燥

メタノールがそれぞれ 70,270 μg/g/検出され、 製造基準に適合しなかった。

特に、抽出物 D については、使用溶媒をメタノ ールからエタノールに変更されたにもかかわ らず、メタノールが 270 μ g /g 検出された。

そこで、第2回担当者会議において、カンゾ ウ抽出物 D 製造者に対して、①使用溶媒のグレ ードの確認、②自主検査法の見直し、③天然由 来のメタノールの確認等について指摘した。

c 製造基準に不適合のカンゾウ抽出物(2品目) の改善結果

製造基準に不適合の 2 製造者が行った、改善措置及び自主検査結果を表 4-5-9 に示す。第 3 者機関(指定検査機関等)で実施された検査結果より、検出されたメタノールはいずれも 50 μg/g以下で、製造基準に適合した。改善点として、使用溶媒の切り替え(メタノール→エタノール)、エタノールのグレードアップ等が行われた。

表4-5-9 カンゾウ抽出物中のメタノール検査結果(改善後・2回目)と改善事項

調査品目	残留メタノール濃度*	改善事項
	μg/g	
カンゾウ抽出物D	ND≦25	エタノールのグレードアップと分析 精度の改善
カンゾウ抽出物E	15	加湿再乾燥法から、エタノール 使用に切り替え

#### \*:検査機関による分析結果

d カンゾウ抽出物中の他の有機溶媒検査結果 メタノール、エタノール以外の8種の有機溶 媒は、すべて検出限界以下であった。

#### (ウ) 考察

平成 11 年度の先行調査で、製造基準に適合しないカンゾウ抽出物 6 品目について改善指導を行い、6 品目すべてが製造基準に適合することを確認した。各製造者の改善方法をみると、まず加水濃縮・乾燥及び減圧時間の延長等、物理的な溶媒除去を十分行い、さらに基準内を発生できない場合、溶媒をエタノールを除去できない場合、溶媒をエタノールで変更する措置がとられた。このことは、メタノールを 50 µg/g以下まで除去することは、メタノールを 50 µg/g以下まで除去することとは、メタノールを 50 µg/g以下まで除去することとが付える。食品添加物の「製造基準」はカンゾウ抽出物の他にも、各種抽出物

や天然香料等に設定されており、今後、同様な 製造基準不適合品が発見される可能性がある。 したがって、今回の改善指導を基礎資料として、 食品添加物の安全確認をさらに進める予定で ある。

既存添加物から検出された総臭素について

平成 10~11 年度に実施した「化学的合成品以外の添加物における有害物質等の含有実態調査」の結果、79 製品中 24 製品から、残留農薬由来と疑われる総臭素が、他の農薬に比べて高率(検出率:30.4%、臭素:1~81 μg/g)に検出された。しかし、既存添加物は農産物と異なり、その製造に抽出、濃縮等の工程を経る場合が多いので、残留農薬に由来する臭素以外に様々な臭素の検出要因が関与する可能性がある¹¹。したがって、検出された臭素をすべて残留農薬由来と解釈するには疑問が残る。

そこで、既存添加物における臭素残留要因をモデル化して考察を試みた。さらに、臭素が検出された 既存添加物を食品に使用した場合の臭素摂取量を試 算し、そのリスクを評価した。

### ア 調査方法

- (ア) アンケート調査による臭素混入経路の推定本事業の過去の知見や文献等で報告された臭素の検出要因を基に、平成 10 年~11 年に臭素が検出された既存添加物 24 製造者にアンケート調査を行い、各製品の臭素検出経路を推定した(18 製造者からアンケート回収)。
- (イ) 既存添加物等における臭素残留要因モデル アンケート結果を基にして、既存添加物の臭 素残留要因をモデル化して考察した。
- (ウ) 臭素を検出した既存添加物のリスク評価 平成 10~11 年度の調査で、最も臭素を検出 したカンゾウ抽出物 (81 µ g /g) を食品添加物 として食品に使用した場合、臭素によるヒトへ の危害を評価するため、リスク評価を行った。 評価方法は、厚生労働省調査値「グリチルリチ ン酸1日摂取量」、「臭素1日摂取量」を参考 にして、カンゾウ抽出物に由来する臭素1日摂

取量を試算し、臭素の ADI(1mg/体重 kg/day) と比較、評価した。

### (エ)検査機関

都立衛生研究所 生活科学部 食品添加物研究科 添加物研究室

# イ 調査結果及び考察

- (ア) アンケート調査による臭素混入経路の推定 アンケートの調査内容は、下記の臭素検出要 因について、その有無を調べた。
  - a 国内外における臭化メチルくん蒸の有無 (臭化メチル由来臭素の混入)
  - b 原材料(農産物)が栽培された土壌における 臭化メチルくん蒸の有無
  - c 塩化ナトリウムの添加、混入の有無(塩化ナ トリウムの夾雑物である臭素の混入)
  - d 製造工程における抽出・濃縮工程の有無(製造中における臭素濃縮の可能性)
  - e 原材料が農産物もしくは海産物のどちらか (海水に由来する臭素の混入)

その結果、臭化メチル由来の臭素の他に、食塩や海水に含まれる天然由来臭素が検出されたと推定される製品があった(図 4-5-2)。また、このうち2製品で製造中における臭素の濃縮が、アンケートの回答から確認された。

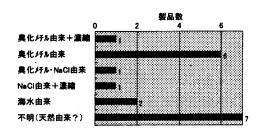


図 4-5-2 臭素混入経路のアンケート調査結果

## (イ) 既存添加物における臭素残留モデル

以上の結果を総括した、「既存添加物における臭素残留要因モデル」を図 4-5-3 に示す。

既存添加物における臭素検出要因は残留農薬以外にも複数存在する。しかも、これらの要因が複雑に組み合うことにより、今回、既存添加物から高率に臭素が検出されたものと考えられる。

## (ウ) 臭素を検出した既存添加物のリスク評価

平成 10~11 年度の調査結果から、最も臭素を検出したカンゾウ抽出物 (81 μg/g)のヒトへの危害を予測するため、厚労省が調査した「グリチルリチン酸1日摂取量」を基に、摂取されるグリチルリチン酸すべてがカンゾウ抽出物由来と仮定して、カンゾウ抽出物由来の臭素摂取量を試算し、臭素1日許容摂取量(ADI;1mg/体重kg/day)と比較した(表 4-5-10)。

その結果、対 ADI 比が 0.04%であることから、添加物用途において、カンゾウ抽出物中の臭素 濃度が  $100\mu_g$  /g 程度であれば、食品衛生上の問題は小さいと予想された。

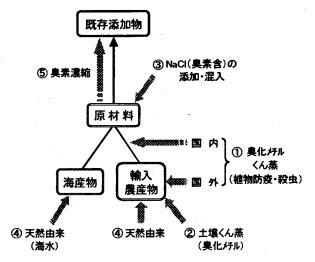


図 4-5-3 既存添加物における臭素の残留要因モデル

表4-5-10 カンゾウ抽出物由来の臭素1日摂取量と ADIとの関係

ADICの国际		
	計算値	備考
1, グリチルリチン酸1日摂取量 (mg/day/人)	29.1	H10-11 厚生省 調査値の10倍 (地域差を考慮)
2. カンソウ抽出物1日摂取量 (mg/day/人)	267	抽出物のゲリチルリ チン酸含量を 10.9%
3. 臭素1日摂取量 (μg/day/人)	21.6	抽出物中のBr濃 度を81 μ g/g
対臭素1日摂取量比	0.27 %	Br平均1日摄取量 8150 μ g/day/人
対ADI比	0.04 %	成人の平均体重 50kg

# ウ まとめ

平成 11 年度の調査から、製造基準不適合のカン ゾウ抽出物 6 品目の製造者に改善指導を行い、す べての製品で基準がクリアーされたことを確認し た。また、平成 10~11 年度の調査で、既存添加物から総臭素が高率に検出されたことをうけ、アンケート調査等から臭素検出要因をモデル化して考察した。その結果、残留農薬に由来する臭素以外にも、複数の臭素検出要因が存在し、これらが複雑に組み合うことにより、臭素が高率に検出されることが考えられた。

### 工 参考文献

食品衛生関係事業報告書 平成 12 年度版

既存添加物等における有害物質の含有実態調査

## ア 調査目的

既存添加物は、平成7年の食品衛生法の改正に ともない、化学的合成品と同様に指定制度の適用 を受け、現在もその規格基準の設定、安全性の評 価が行われているところである。

当センターでは平成8年~11年に、既存添加物に含有される有害物質の調査を行い、その安全性の評価を行っている。その結果、重金属、有機溶媒、残留農薬等が検出され、その実態が明らかとなってきた。

一方、市場には、天然物が有する様々な生理活性(免疫賦活作用、痩身効果等)を期待して、種々の健康食品が販売されている。健康食品には、天然物から抽出・加工された素材を配合しているものが多く、一部の素材は既存添加物に相当するものが使用されていると推察される。この場合、健康食品素材も既存添加物と同様に、上記の有害物

表 4-5-11 調查項目及び検査法

質を含有している可能性がある。さらに、その有害物質の摂取量は、添加物用途(食品中数%)で使用された場合に比べて顕著に多く、安全性を確認する必要がある。

そこで、本年度は健康食品素材と併用される既存添加物や、既存添加物にも分類できる健康食品素材について汚染実態調査を行い、その安全性の評価を行った。さらに、上記素材を含有する健康食品への汚染状況を把握するため、市販の健康食品についても同様の調査を合わせて行った。

# イ 調査方法

### (ア)調査期間

平成 12 年 4 月から平成 13 年 3 月まで

# (イ) 実施方法

製造者からの任意提供及び健康食品販売店 での買い上げにより検体採取。

### (ウ)検査機関

都立衛生研究所 生活科学部 食品添加物研究科 添加物研究室

### (エ)調査品目

ヒメマツタケ抽出物(4品目、以下品目省略。)、 レイシ抽出物(2)、プロポリス抽出物(4)、 d-á-トコフェロール(4)、キダチアロエ抽出物 (2)、サイリウムシードガム(1)、キトサン (3)、骨(未)焼成カルシウム(4)、ウコン 抽出物(2)、ザクロエキス(2)、アガリクス 含有食品(5)、プロポリス食品(3)、キダチ アロエ加工食品(2)、ザクロ含有食品(3)

### (オ)調査項目及び検査法 (表 4-5-11)

検査名	調査項目	試験法
重金属類	重金属 (Pb としての値)	添加物の規格基準に定める「一般試験法」の「重金属試験法」
	Pb、Cd、Cr	ICP 発光分光分析法
	Hg, As	原子吸光光度法
有機溶媒	エタノール、メタノール、アセトン、ジクロロメタン、酢酸メチル、イソプロパノール、ジエチルエーテル、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,2・ジクロロエタン、n-ヘキサン、トリクロロエチレン	ガスクロマトグラフ法
農薬	総臭素、オキサミル、メソミル、ベンダイオカルブ、カルバリル、イソプロカルブ、フェノブカルブ、メチオカルブ、総BHC、総DDT	ガスクロマトグラフ法、 高速液体クロマトグラフ法

### ウ 調査結果及び考察

本調査品目は、既存添加物と健康食品素材の 2 面性を持つ。そこで、検査結果の評価は、食品衛 生法に基づく成分規格、通知等に拠った。また、 既存添加物には食衛法に基づく成分規格以外に、 日本食品添加物協会による自主規格<sup>1)</sup>、国際的に は JECFA (FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議) <sup>2)</sup>や、米国の FCC (FOOD CHEMICALS CODEX) <sup>3</sup> ~<sup>5)</sup>により品質規格が設定されている。今回の調査 ではこれらの規格も参考にした。

### (ア) 重金属

2 品目から Pb が  $0.5 \sim 1.8 \, \mu \, g/g$ 、 5 品目から Cd が  $0.3 \sim 0.4 \, \mu \, g/g$ 、 3 品目から Cr が  $3 \sim 9 \, \mu \, g/g$ 、 3 品目から Hg がいずれも  $0.02 \, \mu \, g/g$ 、 8 品目から As が  $0.2 \sim 1.9 \, \mu \, g/g$  検出された。 食品衛生法における食品中の重金属の規制は、農産物 11 品目  $(1) \sim 15 \, \mu \, g/g$ )と As  $(1 \sim 3.5 \, \mu \, g/g)$ 、精白米中の Cd  $(0.9 \, \mu \, g/g)$ 、魚介類中の Hg  $(0.4 \, \mu \, g/g)$  などの規制値がある。今回の調査で、上記の上限値を超えるものはなく、直ちに衛生上の問題が生ずることはないと考えられる。なお、食品添加物としての規格がある調査品目については、国内外の成分規格、自主規格に適合した。

## (イ) 有機溶媒

8 品目からメタノールが  $15\sim740\,\mu$  g/g、6 品目からアセトンが  $15\sim69\,\mu$  g/g、6 品目から酢酸エチルが  $39\sim220\,\mu$  g/g 検出された。顕著にメタノールを検出した例として、キダチアロエ抽出物 1 品目からメタノール  $740\,\mu$  g/g 検出された。食衛法における食品中のメタノール規制値として、酒精飲料中のメタノール機度 0.1% (1,000 $\mu$  g/g) が提示されているが、今回の調査では1,000 $\mu$  g/g を越えるメタノールを検出した検ないと考えられる。しかし、食品添加物の観点 タノールを使用した場合、メタノール残存濃度  $50\,\mu$  g/g を越えないとする製造基準がある。よれ、残留メタノールについては今後も調査を

続し、残留メタノールの実態把握を行う必要がある。アセトン、酢酸エチルはいずれもエタノールで調製、製剤化された検体から検出されたことから、エタノール中の夾雑物である可能性が考えられた。

### (ウ) 残留農薬

25 品目から総臭素が 1~676 μ g/g 検出された。他の 9 種類については、分析不能なものを除き、全て検出限界以下だった。今回の調査で、顕著に臭素を検出した例として、レイシ抽出物 1 品目から総臭素 676 μ g/g、キダチアロエ抽出物 2 品目から 53~131 μ g/g、サイリウムシードガム 1 品目から 59 μ g/g 検出された。これらの臭素の混入経路として、臭化メチル等の残留農薬の他に、天然由来臭素の混入、塩化ナトリウムの不純物としての臭素の混入、また製造中における臭素の濃縮などが考えられた。既存添加物や加工食品において、臭素の残留基準は設定されておらず、その実態も不明な点が多い。今後も食品・食品添加物中の臭素について注意が必要である。

### エ まとめ

健康食品素材と併用される既存添加物等について、重金属、有機溶媒、残留農薬の汚染調査を行った。その結果、重金属、有機溶媒では一部の製品から Pb、Cd、Cr、Hg、As、メタノール、アセトン、酢酸エチルが検出されたが、問題のある検出量ではなかった。また、25 品目から総臭素が検出され、臭素の混入経路として残留農薬である臭化メチルの他に、天然由来臭素等が考えられた。

## オ 参考文献

- 1) 第二版 化学的合成品以外の食品添加物 自 主規格 日本添加物協会
- 4<sup>th</sup> Edition FOOD CHEMICAL CODEX p391-392, 418 (1996)
- 3) FAO FOOD AND NUTRITION PAPER 52/1, 467-469
- 4) FAO FOOD AND NUTRITION PAPER 52 Add.6, 43-44
- 5) FAO FOOD AND NUTRITION PAPER 52/2, 1509-1514, 1571-1574

(5)合成樹脂製器具類等の内分泌かく乱化学物質含 有実態調査、ポリ塩化ビニル製おもちゃ等に含 まれる内分泌かく乱化学物質に関する実態調査 結果、合成樹脂製器具類等の材質中のノニルフ ェノール含有実態調査

合成樹脂製器具類等の内分泌かく乱化学物質含有実 態調査

#### ア 調査目的

内分泌かく乱作用が疑われている化学物質の現状を把握するために、平成9年度から「食品用合成樹脂製器具類」から溶出する可能性のある物質を対象として、器具類の材質中含有量及び溶出量の実態調査を行っているところであり、平成 10年度までの2年間にわたり、ポリカーボネート製品の原材料であるピスフェノールAについて、材質中の含有量及び溶出の実態を明らかにした。

平成11年度は、ポリスチレン製品中に未重合物質又は製造時の副反応物質として残存するスチレンダイマー及びスチレントリマー及びポリ塩化ビニル製のラップフィルム・おもちゃ等に含まれるフタル酸エステル類等の可そ剤及び合成樹脂関連物質について、4種類の実態調査を行なった。

平成 12 年度は、ポリ塩化ビニル製ラップフィルム・おもちゃ等に含まれる可そ剤等の含有量と溶出実態調査を行った。また、合成樹脂に使用されることのある酸化防止剤トリスノニルフェノールフォスファイトの分解産物と考えられるノニルフェノールについて、合成樹脂製器具等の材質中における含有量の実態調査を行った。

イ ポリ塩化ビニル製ラップフィルムに含まれる内 分泌かく乱化学物質に関する実態調査

### (ア)調査方法

a. 実施期間 平成11年4月から平成13年2月まで

# b 実施内容

(a) 市販ラップフィルム 18 品目について、①材質鑑別、②材質中における可そ剤等の含有

量調査(以下「材質試験」という。)を行った。

- (b) ノニルフェノールを含有するポリ塩化ビニル製ラップフィルム9品目について食品擬似溶媒へのノニルフェノール溶出量調査を行った。
- (c) ノニルフェノールを含有するポリ塩化ビニル製ラップフィルム 2 品目について調理及び保存による食品へのノニルフェノール溶出量調査を行った。
- (d) 平成 12 年 2 月、主要メーカーが製造方法を 改善したことを踏まえ、市販ラップフィルム 20 品目について、材質鑑別、ノニルフェノー ル及びオクチルフェノールの含有量の追跡調 査を行った。

#### c 検査機関

都立衛生研究所 生活科学部 食品添加物研 究科 容器包装研究室

### d 検査方法

### (a) 材質鑑別

赤外線吸収スペクトル法による検体の材質 鑑別を行った。

# (b) 材質試験(表 4-5-12)

試験品の材質中に存在する内分泌かく乱作用が疑われているフタル酸エステル類を中心とする可そ剤 9種類、同じくその他の合成樹脂関連物質 3種類の量を測定した(定量限界:可そ剤 50ppm 以下、その他の合成樹脂関連物質 2ppm 以下)。

表4-5-12 材質試験で測定した可そ剤等

公 ▼ 0 12 17 貝							
	名称						
	フタル酸ジ-2エチルヘキシル	DEHP					
	フタル酸ブチルベンジル	BBP					
	フタル酸ジ-n-ブチル	DBP					
	フタル酸ジシクロヘキシル	DCHP					
可そ剤	フタル酸ジエチル	DEP					
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	DEHA					
	フタル酸ジペンチル	DPP					
	フタル酸ジヘキシル	DHXP					
	フタル酸ジプロピル	DPrP					
7.0.14.0	ビスフェノールA	BPA					
その他の 物質	オクチルフェノール	_					
170 月	ノニルフェノール	_					

### (c) 食品擬似溶媒を用いた溶出試験

溶媒として水、4%酢酸、20%エタノール、 n-ヘプタンを用いて、溶出する可そ剤等の量 を、測定した(定量限界:10ppb)。

# (d) 調理及び保存による食品への溶出試験

ラップフィルムのノニルフェノール含有量が 1550ppm 及び 610ppm のものを使用した (定量限界:米飯: $0.5\mu g/100c$  m、メンチカッ・グレープフルーツ: $3.5\mu g/100c$  m)。

### ① 調理による食品への溶出試験

米飯及びメンチカツにラップフィルムをかぶせ、電子レンジで30秒、1分間、2分間加熱調理し、食品へのノニルフェノール溶出量を測定した。

# ② 保存による食品への溶出試験

米飯、メンチカツ及びグレープフルーツに ラップフィルムをかぶせ、常温及び冷蔵庫で 6時間、24時間保存し、食品へのノニルフェ ノール溶出量を測定した。

### (イ)調査結果

### a 材質鑑別 (表 4-5-13)

ラップフィルム 18 検体のうち材質の内訳は、ポリ塩化ビニル製が 10 検体、ポリ塩化ビニリデン製が 2 検体、ポリエチレン製が 3 検体、その他が 3 検体であった。

表 4-5-13 ラップフィルムの材質による分類

教士 0 10 フランフィルコの行員にある方案						
合成樹脂の材質	品目数					
ポリ塩化ビニル	10					
ポリ塩化ビニリデン	2					
ポリエチレン	3					
エチレンープロピレン共重合物	1					
ナイロンとポリプロピレンの複合	1					
ポリメチルペンテン	1					
合計	18					

# b 材質試験 (表 4-5-14)

表 1 に示した可そ剤並びその他の物質のうち ビスフェノールA及びにオクチルフェノールは、 すべての検体において検出されなかった。ノニ ルフェノールは、ポリ塩化ビニル製 10 検体中 9 検体から (330~1550ppm、平均 729ppm) 検出 された。 c 食品擬似溶媒を用いたノニルフェノールの溶 出試験 (表 4-5-14)

ノニルフェノールを含有するポリ塩化ビニル製ラップフィルム9検体を用いて溶出試験を行った。水、4%酢酸、20%エタノール、n-ヘプタンの4溶媒のうち、n-ヘプタン及び20%エタノールには9検体すべてからノニルフェノールが溶出した。また、各溶媒への溶出は、水、4%酢酸および20%エタノールと比較すると、n-ヘプタンに多く溶出し、極性の弱い溶媒ほど溶出量が多くなる傾向が見られた。

表4-5-14 ノニルフェノールを含有するより塩化ビニル製ラップフィルムからの溶出実態調査結果

結果	含有量	溶出量(ppb)							
No	(ppm)	水60℃	ж90°С	4%酢酸	20%エタノール	n-ヘフ・タン			
1	780	15	16	31	130	290			
2	780	13	20	24	96	200			
3	1550	44	52	53	230	600			
4	630	12	10	22	110	230			
5	610	11	10	. 14	67	300			
6	620	ND	16	14	85	270			
7	330	ND	ND	ND	35	160			
. 8	730	10	10	10	74	330			
9	530	ND	ND	ND	69	230			
平均	729	11.7	14.9	18.7	99.6	290			

溶出条件:水60℃及び95℃30分保持、4%酢酸及び20%エタノール60℃30分保持、

n-^プタン25℃1時間保持

d 調理及び保存によるノニルフェノールの食品 への溶出試験

(a)電子レンジを用いた調理による溶出 (表 4-5-15)

調理時間が長いほど、溶出量が多くなる傾向が認められた。米飯とメンチカツを比較した場合、メンチカツへの溶出量が多かった。

表4-5-15 電子レンジを用いた調理による食品への溶出結果(n=5)

A.D 1517							
食品の種類	ラップ		30₩	1分間	2分間		
		溶出数	5	5	5		
	ラップA	溶出量の範囲	1.1~ 2.7	4.3~8.4	4.2~6.0		
米飯		平均溶出量	1.8	6.0	5.5		
不敢	ラップB		溶出數	5	5	5	
		溶出量の範囲	0.6~0.9	1.1~1.4	1.0~1.3		
		平均溶出量	0.7	1.3	1.1		
		溶出數	0	5	5		
	ラップA	<del>ラ</del> ップA	ラップA	溶出量の範囲	-	15.8~42.1	52.3~80.8
45 . <del>T +</del> 504		平均溶出量	-	28.1	63.4		
メンチカツ		溶出数	0	5	5		
	ラップB	溶出量の範囲	-	10.1~16.6	23.9~30.9		
		平均溶出量	-	12.3	27.8		

溶出量の単位:μg/100cm<sup>2</sup>

定量限界: 米飯 0.5μg/100cm<sup>2</sup>

メンチカツ及びグレープフルーツ 3.5 µg/100cm<sup>2</sup>

- (b) 保存によるノニルフェノールの食品への溶 出(表 4-5-16)
- ① 米飯とメンチカツにおいては、保存時間が 長いほど溶出量が多く、常温保存と冷蔵保存 を比較した場合、いずれにおいても常温保存 した場合の溶出量が多かった。
- ② 米飯とメンチカツを比較した場合、ほぼすべての条件においてメンチカツにおける溶出量が多かった。
- ③ グレープフルーツにおける溶出試験では、 時間及び温度のいずれの保存条件においても 溶出量に差は認められなかった。

表 4-5-16 保存による食品への溶出結果 (n = 5)

			ZHH VV	(保存	条件		
食品の種類	ラップ		常温	保存	冷藏保存		
			6時間	24時間	6時間	24時間	
		溶出數	5	5	5	5	
	ラップA	溶出量の範囲	9.0~ 10.2	14.5~17.4	2.4~3.4	8.3~10.7	
米飯		平均溶出量	9.4	16.0	3.0	9.2	
~**		溶出数	5	5	5	5	
	ラップB	溶出量の範囲	20~27	3.2~3.7	0.7~0.9	1.0~2.5	
		平均溶出量	22	3.4	0.8	2.3	
		溶出数	5	5	4	5	
	ラップA	溶出量の範囲	17.6~25.2	57.0~78.8	3.5~4.7	4.8~7.5	
メンチカツ		平均溶出量	20.6	68.9	<b>1</b> 2	6.3	
לוודכת		溶出数	5	5	3	4	
	ラップB	溶出量の範囲	6.4~10.7	17.2~22.9	3.8~4.2	3.5~8.8	
		平均溶出量	7.8	20.3	ND	4.2	
		溶出数	5	5	5	5	
	<del>ラ</del> ップA	溶出量の範囲	3.6~10.7	6.8~7.3	3.6~7.9	5.1~7.4	
グレープフ		平均溶出量	7.0	7.1	5.3	6.9	
ルーツ		溶出數	0	1	1	2	
	ラップB	溶出量の範囲	-	4.4	4.7	4.0~4.2	
		平均溶出量	-	ND	ND	ND	

溶出量の単位: µg/100cm<sup>2</sup>

定量限界: 米飯 0.5μg/100cm²

メンチカツ及びグレープフルーツ3.5 μg/100cm²

## e 追跡調査

### (a) 材質試験(表 4-5-17)

市販ラップフィルム 20 検体について材質 鑑別を行った結果、ポリ塩化ビニル 18 検体及 びポリ塩化ビニリデン 2 検体であった。

表 4-5-17 材質鑑別の結果

合成樹脂の材質	品自数
ポリ塩化ビニル	18
ポリ塩 化ビニリデン	2
合計	20

# (b) 材質試験(表 4-5-18)

ポリ塩化ビニル製ラップフィルム 18 検体中 4 検体からノニルフェノールを検出した。4 検体中 3 検体は、製造方法を改善した平成 12 年 8 月に製造されたラップフィルム 1 検体からノニルフェノールを 120ppm 検出した。ポリ塩化ビニリデン 2 検体からはノニルフェノールは検出しなかった。また、オクチルフェノールは、すべてのラップフィルムから検出されなかった。

表 4-5-18 ノニルフェノールを検出したラップフィルム

材質	ノニルフェノール 検出値(ppm)	購入年月	製造年月
ポリ塩化ビニル	810	平成12年 4月	平成11年 6月
ポリ塩化ビニル	780	平成12年 6月	平成11年10月
ポリ塩化ビニル	2300	平成12年10月	平成10年11月
ポリ塩化ビニル	120	平成12年10月	平成12年 8月

### (ウ) まとめ

内分泌かく乱作用が疑われる化学物質の一つ であるノニルフェノールがポリ塩化ビニル製ラ ップフィルム中から検出し、食品擬似溶媒や調 理・保存した食品に溶出することが判明した。 この検査結果について、逐次「東京都内分泌か く乱化学物質専門家会議」に報告しており、平 成12年6月27日に開催された専門家会議にお いて、「東京都は、今後、ポリ塩化ビニル製の ラップフィルム中のノニルフェノールが低減さ れていることを確認していくことが必要であ る。」とのコメントを得ている。このコメント を踏まえ、追跡調査を実施したところ、現在流 通しているポリ塩化ビニル製ラップフィルムは 平成 11 年度のものと比較してノニルフェノー ルの検出率及び検出量ともに低減されているこ . とを確認した。また、本年5月東京都衛生局は、 日本ビニル工業会ストレッチフィルム部会に対 して「ノニルフェノールを含有しない製品を出 荷するよう、今後の製造管理の徹底等をさらに 確実にすること。」を要望した。

ポリ塩化ビニル製おもちゃに含まれる内分泌か く乱化学物質に関する実態調査

### ア 調査方法

市販の乳幼児用生活用品(おしゃぶり、歯がため)及び軟質おもちゃ計 35 品目(表 4-5-19)について、①材質鑑別、②フタル酸エステル類を中心とする可そ剤等の材質中含有量、③可そ剤等が検出された検体のうち 2 検体において、人工だ液及び消毒剤(次亜塩素酸 Na)等を用いて繰り返し試験を行った際の可そ剤等の溶出量の変化を調査した。なお、本体と座板のようにいくつかのパーツに分解できる検体については、パーツ毎に検査を行った。

表 4-5-19 調査した乳幼児用生活用品及び乳児用おもちゃ

MARKON CONTRACTOR CONT									
用途	種類	品目数	パーツ(検体)数*						
乳幼児用	おしゃぶり	4	5						
生活用品	歯がため	7	13						
	音の出るおもちゃ	5	9						
おもちゃ	おふろ用おもちゃ	.7	7						
	ミニカー	1	2						
	人形(付属品含む)	11	14						
合 計	6 種類	35	50						

※商品がいくつかのパーツによって構成されている 場合があるため、各商品のパーツ数の合計を検体数 とした。

### (ア)調査期間

平成 11 年 7 月から平成 12 年 8 月まで

### (イ) 検査方法

## a 材質鑑別

赤外線吸収スペクトル法により検体の材質鑑 別を行った。

## b 材質試験

試験品中に存在するフタル酸エステル類を中心とする可そ剤等の量を測定した(定量限界、可そ剤 0.005% (50ppm)以下、その他の合成樹脂関係物質 10ppm以下)。

測定した可そ剤等は、内分泌かく乱作用が疑

われている可そ剤 9 種類(以下「可そ剤」という。)及び内分泌かく乱作用が疑われているその他の合成樹脂関係物質 2 種類(以下「その他物質」という。)である(表 4-5-20)。

表 4-5-20 材質試験で測定した可そ剤等

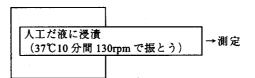
	名称	略号
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	DEHP
	フタル酸ブチルベンジル	ввр
	フタル酸ジ-n-ブチル	DBP
,	フタル酸ジシクロヘキシル	DCHP
可そ剤	フタル酸ジエチル	DEP
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	DEHA
	フタル酸ジペンチル	DPP
İ	フタル酸ジヘキシル	DHXP
	フタル酸ジプロピル	DPrP
その他	ノニルフェノール	
物質	ビスフェノール A	BPA

## c 人工だ液及び消毒剤を用いた溶出試験

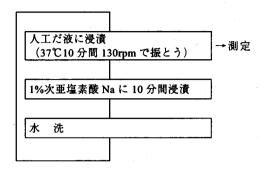
材質試験において可そ剤等の含有が認められたおもちゃのうち、検出物質の種類及び含有量が多かった2品目について以下のとおり測定した(定量限界、0.5ppb)。各溶出試験で測定に用いたおもちゃ片は、ひとつのおもちゃから切り取った。

(a) 人工だ液のみによる溶出試験(以下「溶出 実験1」という。)

以下の操作を 20 回繰り返し、1、2、3、4、5、7、10、15、20 回目の人工だ液(組成は下図のとおり。)中への「可そ剤」及び「その他物質」の溶出量を測定した。

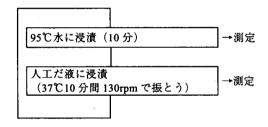


(b) 人工だ液と消毒剤(次亜塩素酸 Na) による溶出試験(以下「溶出実験2」という。) 以下の操作を20回繰り返し、1、2、3、4、 5、7、10、15、20回目の人工だ液中への「可 そ剤」及び「その他物質」の溶出量を測定し た。



(c) 人工だ液と 95℃の水による溶出試験(以下「溶出実験3|という。)

以下の操作を 20 回繰り返し、1、2、3、4、 5、7、10、15、20 回目の人工だ液及び 95℃ 水中への「可そ剤」及び「その他物質」の溶 出量を測定した。



### d 検査機関

微量分析研究科 有害物化学研究室

### イ 検査結果

# (ア) 材質鑑別 (表 4-5-21)

- a 「おしゃぶり」(全5検体)及び「歯がため」 (全13検体)には、ポリ塩化ビニルは使用され ていなかった。
- b 「おもちゃ製品」32 検体中 22 検体(68.8%)、 品目で見ると 23 品目中 20 品目(87.0%) がポ リ塩化ビニル製品であった。

表 4-5--21 乳幼児用生活用品及び乳児用おもちゃの材質による分類

``	横	<b>米川田</b> 田二	アクロイルグ ダン・スポルン 機能	#' <del>b #'+ .</del>	おけばい	お以外シ	料圧乳シ	ステレステスト	ステレンペグレン
		PVC	ABS	PC	æ	PG	PE	_	_
(LASI)						3	1	1	
0E10	ı,					1	2	4	
のでもおもちゃ		d :	4		1	4	1	1 .	
湯呂明があ		1	1						
<b>€=#</b> )−		4				1			
<b>人形</b>	1				T	1	1	1	

# (イ) 材質試験 (図 4-5-4、表 4-5-22)

- a 「おしゃぶり」からは、「可そ剤」は検出されなかったが、「その他物質」の BPA が 1 検体の PC 製シールド部分から 0.57% (5,700ppm) 検出された。
- b 「歯がため」からは、「可そ剤」及び「その 他物質」は検出されなかった。
- c 「おもちゃ製品」からは、PVC製品からのみ 「可そ剤」の3種類(DBP、DEHP、DEHA)及 び「その他物質」の2種類(BPA及びノニルフ ェノール)が検出された。

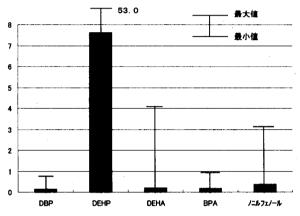


図4-5-4 PVC製おもちゃ製品の可塑剤等の平均含有量(%) n=22

表 4-5-22 材質別の可塑剤等の検出状況

48		検出		DBP			DE-P		$\overline{}$	DEHA			BPA			ノニルフェノーノ	L
損名	マート		製量	: 美出業	(平均含 (有量(%)	被出教	検出機 (E)	年均含 有量(%)	検出数	後出版	平均金	後出数	機出艦	平均會	検出数	機出機 (20個	平均1
PVC	22	22	21	0.02-	0.13	15	0.06- 53.0	7.61	2	0.24-4.1	0.2	8	0.04-	0.17	9	0.09-3.1	0.37
ABS	7	0		ND:	NO NO	0	ND	ND.	0	ND	ND	0	ND	NO	0	ND	NO
pp	6	0		: ND	: ND	0 3	ND	: ND	1.0	NO.	ND	0 :	ND	ND	0	ND	NO
PE	6		6	: ND	ND	0 3	ND	, NO	0	NO.	ND	0 :	ND	ND.	0	ND.	NO
PŞ	4	0	0	, ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0 :	ND	NO	0	ND	, NO
PC	3	1		: ND	ND	0 3	ND	, NO	0	ND.	ND.		0.57	0.57	0	ND	NO
スチレン 1777シン	1	0	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	NO
ジャン英 ロラストマー	1	0	0	ND	ND	0	ND	ND	0	ND	NC	0	ND	ND	0	ND	NO

\* PVCは全て「おもちゃ製品」である。

(ウ)人工だ液、消毒剤または熱湯を用いた溶出試験

材質試験において可そ剤等の含有が認められた検体のうち、検出物質の種類及び含有量が多かった、「音の出るおもちゃ(以下「おもちゃ1」という。)」と「人形(以下「おもちゃ2」という。)」の2品目(各々1パーツで構成)について、溶出実験1、溶出実験2及び溶出実験3を実施した。

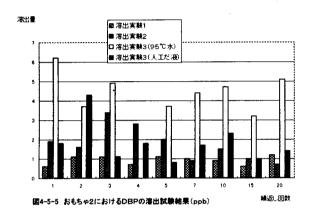
なお、おもちゃ1及び2の材質中の可そ剤等の 含有量は、表 4-5-23 のとおりである。

表 4-5-23 溶出実験で用いたおもちゃの材質中の可塑剤等の含有量(%)

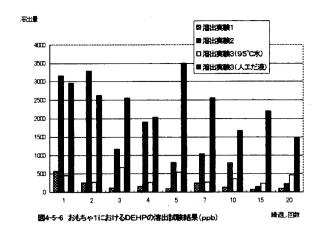
	DBP	DEHP	DEHA	ノニルフェノール	ВРА
おもちゃ1	0.12	16	ND	0.09	0.15
おもちゃ2	0.74	3	0.24	1	0.58

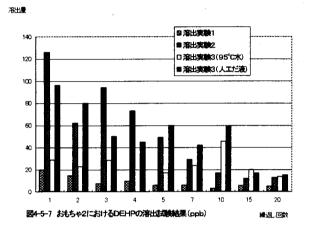
a DBP の溶出の経時変化 (図 4-5-5)

「おもちゃ 2」においてのみ、溶出実験 1、 溶出実験 2、溶出実験 3 の「人工だ液」及び「95℃ 水」いずれにおいても 7ppb 以下のレベルの溶 出が継続して認められた。溶出実験 3 における 溶出量は、「人工だ液」よりも「95℃水」の方 が多い傾向が認められた。

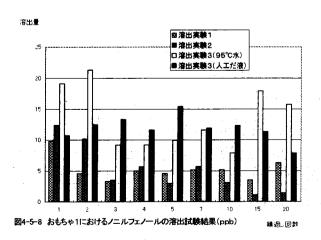


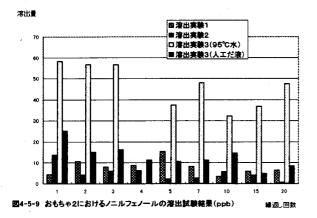
- b DEHP の溶出の経時変化 (図 4-5-6、4-5-7)
- (a)「おもちゃ1」及び「おもちゃ2」ともに、 溶出実験1、溶出実験2のいずれにおいても、 繰返し回数、1回目、2回目という比較的早 い段階での溶出量が多く、その後減少する傾 向が認められた。溶出量は、溶出実験2のほ うが高いレベルであった。
- (b)「おもちゃ1」及び「おもちゃ2」ともに、 溶出実験3では、「人工だ液」及び「95℃水」 いずれにも DEHP の溶出が継続して認められ、 「95℃水」よりも「人工だ液」に多く溶出す る傾向が認められた。「おもちゃ1」と「お もちゃ2」の溶出結果を比較すると、材質中 の DEHP 含有量が多い「おもちゃ1」の方が 溶出量が多い傾向が認められた。また、 DEHP は他の物質と比べ材質中の含有量が 多く、溶出量も多くなっていた。



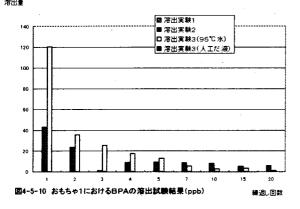


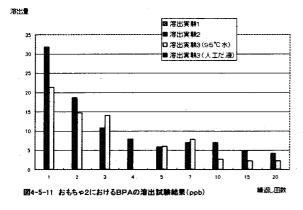
- c ノニルフェノールの溶出の経時変化(図 4-5-8、4-5-9)
  - (a)「おもちゃ1」及び「おもちゃ2」ともに、溶出実験1、溶出実験2及び溶出実験3の「人工だ液」及び「95℃水」いずれにおいても全ての回において、溶出が継続して認められた。「おもちゃ2」は「おもちゃ1」の約10倍量のノニルフェノールを含有していたが、溶出量に差は認められなかった。





d BPAの溶出の経時変化(図 4-5-10、4-5-11)





- (a) 「おもちゃ1」及び「おもちゃ2」ともに、 溶出実験1においては、BPAの溶出を認めず、 「溶出実験2では、繰り返し回数、1回目とい う比較的早い段階に BPAの溶出量の高いビー クが認められその後減少傾向が見られた。
- (b)「おもちゃ1」及び「おもちゃ2」ともに、 溶出実験3においては、「人工だ液」への溶出 を認めなかったが、「95℃水」へは、繰り返し 回数、1回目という比較的早い段階に BPAの高 い溶出ピークが認められ、その後減少傾向が見 られた。「おもちゃ2」は「おもちゃ1」の約4

倍量の BPA を含有していたが、溶出量に差は 認められなかった。

## ウ まとめ

- (ア) 調査を行った乳幼児用生活用品には PVC は使用されておらず、代替素材の導入が進んでいると考えられた。一方、幼児用軟質おもちゃにおいては、約9割の品目に PVC が使用されていた。
- (イ) 材質試験の結果、可そ剤は、
  - a 乳幼児用生活用品からは検出されなかった。
- b おもちゃにおいては約9割の商品から検出され、これらは全てPVC製品であった。
- (ウ) 材質試験の結果、その他の物質では、
  - a おしゃぶり 1 検体の PC 製シールド部分(乳 首と取っ手を分ける部分)から BPA が 5700ppm 検出された。
- b PVC製おもちゃにおいて、BPAが7検体から、 ノニルフェノールが9検体から検出された。
- (エ)溶出実験1及び溶出実験2の結果を比較した場合、DBP及びノニルフェノールでは明確な差異は認められなかったが、DEHP及びBPAにおいては、
  - a 溶出実験1と溶出実験2を比較すると、溶出 実験2の溶出量が多くなっていた。
- b 溶出実験1及び溶出実験2いずれにおいても、 溶出量のピークが早い段階で認められ、その後 は漸減する傾向が推察された。
- (オ)溶出実験3では、
  - a DEHP は「人工だ液」における溶出量が多くなっていた。これは、「95℃水」に 10 分間浸漬した場合は、振とうを行わなかったため「人工だ液」に浸漬した場合と比較して溶出量が減少したと考えられる。
  - b ノニルフェノール及び BPA は「95℃水」にお ける溶出量が多くなっていた。

DBP 及び DEHP においては、材質中の可そ 剤等の含有量が多いほど人工だ液への溶出量 が多くなった。 合成樹脂製器具類等の材質中のノニルフェノール含 有実態調査

## ア 調査方法

# (ア)調査期間

平成 12 年 4 月~平成 13 年 2 月

### (イ) 実施方法

市販の合成樹脂製器具類の中から原料樹脂の 異なる商品を選定し、合計 154 品目(買上品 82 品目及び収去品 72 品目)について調査をおこなった(表 4-5-24)。

表4-5-24 調査品目

表4-5-24 調査品目			
表示上の合成樹脂の材質	略号	検体数	備考
<b>ポリプロピレ</b> ン	PP	46	
<b>ポリスチレン</b>	PS	25	<b>※</b> 1
<b>ポリカーボネート</b>	PC	10	
アクリロニトリル・スチレン樹脂	AS	8	<b>※</b> 1
ポリメタクリル酸メチル	PMMA	8	
ナイロン	PA	7	
<b>ポリエチレン</b>	PE	5	
アクリロニトリル・ブタジェンスチレン樹脂	ABS	4	<b>※</b> 1
メラミン樹脂	MF	4	<b>※2</b>
フェノール樹脂	PF	3	<b>※2</b>
<b>ポリエチレンテレフタレート</b>	PET	2	
<b>ポリメチルペンテン</b>	PMP	2	
<b>ポリサルホン</b>	PSU	. 1	
<b>ポリエーテルサルホン</b>	PES	1	
不明		28	
合計		154	

※1:ポリスチレンを主成分とする合成樹脂

※2ホルムアルデヒドを製造原料とする合成樹脂

#### (ウ)検査機関

食品添加物研究科 容器包装研究室

#### (エ)検査項目

材質鑑別、一般規格、個別規格及び材質試験 (その他)

# (オ) 検査方法

市販の合成樹脂製器具類等 82 検体及び収去 品 72 検体について、①材質鑑別②ノニルフェノ ールの材質中の含有量を測定した。

## イ 調査結果

(ア)調査品目の表示上の材質名

表示上の合成樹脂材質名を調査したところ次のとおりである(表 4-5-24)。

ポリプロピレンの表示が一番多く 46 検体であった。以下、ポリスチレンが 25 検体、ポリカーボネートが 10 検体、アクリロニトリル・スチレン樹脂及びポリメタクリル酸メチルがそれぞれ 8 検体、ナイロンが 7 検体、ポリエチレンが 5 検体、アクリロニトリル・ブタジエンスチレン樹脂及びメラミン樹脂がそれぞれ 4 検体、フェノール樹脂が 3 検体、ポリエチレンテレフタレート及びポリメチルペンテンがそれぞれ 2 検体、ポリサルホン及びポリエーテルサルホンは 1 検体、計 126 検体であった。

原材料の表示がないもの及び不明なものは 28 検体あった。

### (イ) 材質鑑別

材質鑑別検査の結果は次のとおりである(表 4-5-25)。

一番多かったのがポリプロピレンで 59 検体、ついでポリスチレンが 26 検体、アクリロニトリル・スチレン樹脂及びポリエチレンがそれぞれ 12 検体、ポリカーボネート及びポリメタクリル 酸メチルがそれぞれ 9 検体、ナイロンは 6 検体、アクリロニトリル・ブタジエンスチレン対局 12 校体、ポリエチレンは 59 検体、ポリエチレンが表 70 カート、ポリメチルペンテン及びポリウレタン 塗装アクリロニトリル・ブタジエンスチレンクシ 塗装アクリロニトリル・ブタジエンスチレンイ 1 はそれぞれ 2 検体、エチレン酢酸ビニルグナイロン、ポリウレタン塗装ナイロン、ポリウレタン塗装ナイロン、ポリウレタン塗装オラミン樹脂、ポリサルホン及びポリカン変装メラミン樹脂、ポリサルホン及びポリエーテルサルホンはそれぞれ 1 検体ずつであった。

表示上の材質名と結果が異なった検体は、ポリカーボネートと表示があったにもかかわらず アクリロニトリル・スチレン樹脂と鑑別された、 「にんにく絞り」1 検体だけであった。

### (ウ) ノニルフェノールの検出

154 検体中 12 検体からノニルフェノールを検出した。

出した。

ポリプロピレン 1 検体から 16ppm、ポリスチレン 5 検体から 36~750ppm の範囲で、ポリカーボネート 2 検体から 19~24ppm の範囲で、ポリメタクリル酸メチル 1 検体から 80ppm、ポリウレタン塗装フェノール樹脂 2 検体から 39~66ppm の範囲で、ポリウレタン塗装アクリロニトリル・ブタジエンスチレン樹脂 1 検体から 230ppm それぞれ検出した。

表4-5-25 検査結果集計表(材質別)

材質	検体数	ノニルフェノール(ppm)		
		検出数	検出平均	検出範囲
<b>ポリプロピレン</b>	59	1	16	16
<b>ポリスチレン</b>	26	5	333	36~750
アクリロニトリル・スチレン樹脂	12	0		
ポリエチレン	12	. 0		
<b>ポリカーホ</b> ゚ネート	9	2	22	19~24
ポリメタクリル酸メチル	9	1	80	80
ナイロン	6	0		
アクリロニトリル・プタシェンスチレン樹脂	3	0		
ポリウレタン塗装フェノール樹脂	3	2	53	39~66
メラミン樹脂	3	0		
<b>ポリエチレンテレフタレート</b>	2	0	, ,	
<b>ポリメチルペン</b> テン	2	0		
ポリウレタン塗装ABS	2	1	230	230
エチレン酢酸ヒニル/ナイロン	1	0		
ポリエチレン/ナイロン	1	0		
ポリウレタン塗装/ナイロン	1	0		
ポリウレタン塗装メラミン樹脂	1	0		
末 <sup>°</sup> リエーテルサルネン	1	0		
<b>ポリサルホン</b>	1	0		
合計	154	12	178	16~750

### ウ まとめ

環境庁がノニルフェノールは内分泌かく乱作用が疑われる物質として優先的に環境リスク評価の 実施をする8物質の中の一つである。

当センターでは、平成 11 年度からラップフィル中のノニルフェノール含有量及び溶出に関して調査を実施しており、この結果をもとに衛生局としてラップフィルム業界に対し溶質しない添加剤に転換するよう申し入れをしている。今回の調査では、ラップフィルム以外の合成樹脂製器具類についてノニルフェノールを含有の有無を調査した。その結果、市販されている合成樹脂製器具類等の収去及び買上げをした 154 検体のうち 12 検体の材質中にノニルフェノールが含まれていることが判明した。

合成樹脂製器具類等に含有するノニルフェノールは食品衛生法上の容器包装の規格基準はないものの、内分泌かく乱作用が疑われる物質であることから、含まれていることは好ましいものではないと考える。よって、今後とも合成樹脂製容器包装器具等における内分泌かく乱化学物質の実態調査を継続し、これらを含有する容器の種類や溶出状況のデータを積み重ね、リスク評価の一助となるようにと考えている。