調査・資料

食品製造用ポリ塩化ビニル製ホースからのフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の溶出

(平成 13 年 12 月 3 日受理)

津村ゆかり^{*1,†} 石光進^{*1} 平山クニ^{*2}
藤巻照久^{*2} 中澤裕之^{*3} 外海泰秀^{*1}

Migration of Di(2-ethylhexyl) Phthalate from Polyvinyl Chloride Tubes Used in Preparation of Foods

Yukari TSUMURA^{*1,†}, Susumu ISHIMITSU^{*1}, Kuni HIRAYAMA^{*2}, Teruhisa FUJIMAKI^{*2},
Hiroyuki NAKAZAWA^{*3} and Yasuhide TONOGAI^{*1}

(^{*1}National Institute of Health Sciences, Osaka Branch: 1-1-43, Hoenzaka, Chuo-ku, Osaka 540-0006, Japan; ^{*2}Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory: 1-1-1, Nakao, Asahi-ku, Yokohama 241-0815, Japan; ^{*3}Faculty of Pharmaceutical Science, Hoshi University: 2-4-41, Ebara, Shinagawa-ku, Tokyo 142-8501, Japan; [†]Corresponding author)

Three samples of polyvinyl chloride products for food use were examined for di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) migration levels under the conditions described in the Japanese Food Sanitation Law. These samples were two kinds of tubes and one stretched film, containing 12 to 41% DEHP by weight. DEHP migration levels from them were very low, all below 0.1 ppm, into 3 kinds of food simulant; water, 4% acetic acid and 20% ethanol. However, high levels of DEHP migrated into *n*-heptane, 12 ppm from the stretched film sample and more than 800 ppm from the tube samples. Migration from the 2 tubes was higher than 150 ppm, the limit of residues after evaporation in containers and wraps. Though the limit of residues after evaporation is not set for equipment used in the preparation of foods, the tested tubes were considered to be unsuitable for uses in which they come into direct contact with oils, fats or oily foods.

(Received December 3, 2001)

Key words: フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) di(2-ethylhexyl) phthalate; 溶出 migration; 食品擬似溶媒 food simulant; ポリ塩化ビニル polyvinyl chloride; ホース tube; 延伸フィルム stretched film

緒言

ポリ塩化ビニル(PVC)樹脂の可塑剤であるフタル酸エステル類の安全性に対して、近年関心が高まっている。EUは軟質PVC製の玩具に対して6種のフタル酸エステルの使用回避措置を延長し続けている¹⁾。米国国家毒性計画—ヒト生殖リスク評価センター(NTP-CERHR)は医療用PVCに添加されているフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)が集中治療を受ける小児に対して「重大な懸念あり」とする報告書を発表した²⁾。日本においては、2000年6月、DEHPを含むPVC製手袋を調理用途に使用することを自粛するよう厚生省(当時)が通知した³⁾。同時に

DEHPの耐容一日摂取量(TDI)が40~140 µg/kg体重/dayと設定された。

一方、著者らはフタル酸エステル類による食品汚染実態調査の中で、PVC製手袋のほかにPVC製ホースによってもTDIを超えるDEHPが食品中へ溶出することを見いだした⁴⁾。すなわち、市販レトルト食品から約6 ppmという高濃度のDEHPを検出し、製造業者による調査の結果、製造ラインに使用されていたPVC製ホース(約24%のDEHPを含んでいた)が混入源であることが特定された。このホースの内部を80℃以上の高温、かつ油脂分を多く含む食品が通過する際に高濃度の溶出が起こることが判明した。

現在の「食品、添加物等の規格基準」においては、食品用器具の溶出試験は4%酢酸を用いて行うこととされている。しかしこの基準では、食品用器具が脂肪性食品など

[†] 連絡先^{*1} 国立医薬品食品衛生研究所大阪支所: 〒540-0006 大阪市中央区法円坂 1-1-43^{*2} 神奈川県衛生研究所: 〒241-0815 横浜市旭区中尾 1-1-1^{*3} 星薬科大学: 〒142-8501 東京都品川区荏原 2-4-41

と接触する場合に問題があっても発見できない。製造現場において、油脂分が多い食品に対して PVC 製ホースが用いられる場合があることが明らかとなったことを受け、本研究においては、DEHP を異なる比率で含有する食品用ホースについて溶出試験を行い、DEHP 含有量と 4 種の食品擬似溶媒への溶出量との関係を検討した。DEHP 含有量の低い対照試料として、延伸フィルムも試験した。結果の再現性を確認するため、2 つの異なる機関 (A, B) でほぼ同じ試験を行った。

実験方法

機関 A 及び B で条件が異なる事項については、別項目とするか、又は括弧内に機関名を記した。

1. 試料

食品製造時に使用される PVC 製ホース 2 試料及び延伸フィルム 1 試料を用いた。これらは厚生労働省より 2001 年 2 月に送付された。各製品の形状及び大きさを写真で示した (Fig. 1)。

ホース 1: DEHP 41% 含有と表示、半透明淡青色、内径 50 mm, 外径 62 mm, 格子状に糸が封入されている。

ホース 2: DEHP 21% 含有と表示、半透明淡緑色、内径 50.5 mm, 外径 58 mm, 堅い部分がコイル状になっており、その間に柔らかい部分がある。

延伸フィルム: DEHP 15% 含有と表示、透明、厚さ 25 μ m, 幅 160 mm, 筒状

2. 試薬・器具

2.1 機関 A

DEHP 標準品: 和光純薬工業(株)製

DEHP- d_4 : 関東化学(株)製環境分析用

n -ヘキサン: 関東化学(株)製フタル酸エステル試験用

無水硫酸ナトリウム: 和光純薬工業(株)製 PCB・フタル酸エステル試験用

n -ヘプタン: 和光純薬工業(株)製特級

エタノール: 和光純薬工業(株)製残留農薬・PCB 試験用

テトラヒドロフラン (THF): 和光純薬工業(株)製特級 (安定剤不含)

DEHP 標準溶液: 200~800 ng/mL n -ヘキサン溶液 (GC/MS 用), 20~100 μ g/mL n -ヘキサン溶液 (GC-FID 用)

内部標準溶液: DEHP- d_4 2 μ g/mL n -ヘキサン溶液

ホースの溶出試験用の栓: 一部テフロンシールを巻いたガラス栓又はガラス瓶の底部分を利用した。

2.2 機関 B

n -ヘプタン: 片山化学工業(株)製特級

エタノール: 和光純薬工業(株)製 HPLC 用 99.5%

DEHP 標準溶液: 1.6~8.0 μ g/mL n -ヘキサン溶液

ホースの溶出試験用の栓: シリコンゴム及びテフロン製 (日本理化学器械(株)製ユニ栓 No. 19)

上記以外: 機関 A と同じ

Fig. 1. Appearance of the samples

A: Tube 1; B: Tube 2; C: Stretched film

The ruler is graduated in units of 2 mm.

3. 材質試験

以下の方法で各検体の材質中の DEHP を定量した。

ホースの場合、カッターナイフで削ぐようにして、薄い試験片を作製し、これの約 0.2 g を正確に量り採った。

フィルムの場合、はさみで5 mm角程度の試験片にし、これの約0.2 gを正確に量り採った。

上記の試験片を50 mL容のメスフラスコに入れ、5 mLのTHFを加えて、37℃で16時間放置した。メスフラスコを室温に戻し、振り混ぜながら*n*-ヘキサンを徐々に加えて50 mLとし、ポリマーを沈殿させた。ポリマーに取り込まれたDEHPを遊離させるため、これを1~10分間超音波処理した後、上澄液をろ紙（アドバンテック東洋（株）製No. 5A）でろ過した。この試料溶液を10倍希釈してGC-FIDで定量した（機関A）。又は100倍希釈してGC/MSで定量した（機関B）。

4. 溶出条件

各検体の溶出試験条件は以下のとおり。延伸フィルムはそれぞれ括弧内の時間でも行った。

n-ヘプタン：25℃、1時間（30分間）

20% エタノール：60℃、30分間（15分間）

水：60℃、30分間（15分間）

4% 酢酸：60℃、30分間（15分間）

温度保持は恒温乾燥器を用いて行った。浸出用液はあらかじめ（実験開始の2時間以上前）乾燥器に入れて所定の温度に設定したものを扱い、浸漬操作は手早く行った。

5. 溶出試験

5.1 ホース

プラスチック切断用のこぎりを用いて試料を約5 cmの長さに切り、切断したホースの片側に栓をして、ホース内を浸出用液20 mLで満たし、片側を時計皿でふたをして所定の時間放置し、この液を試料溶液とした。ただし、この方法で漏れが起こった場合（ホース1の一部）は、試験片を500 mL容のビーカーに入れ、浸出用液300 mL（機関A）又は250 mL（機関B）を注ぎ、ホースの内外を満たした後、ビーカーに時計皿でふたをして所定の時間放置し、この液を試料溶液とした。

5.2 延伸フィルム

試料を約25 cmの長さに切断し（試験片重量約2.5 g）、下端から5 cmの位置を輪ゴムで固く縛った。縛った側を底にして500 mL容のビーカーの中に入れ、延伸フィルム内に浸出用液200 mLを満たし、ビーカーに時計皿でふたをして所定の時間放置した。この液を試料溶液とした。

6. 溶出試験における試料溶液中のDEHP定量法

6.1 20% エタノール、水及び4% 酢酸

ホース1, 2については試料溶液を分液漏斗にとり、これに内部標準溶液1 mLを入れ、*n*-ヘキサン20 mL（機関A）又は200 mL（機関B）で抽出した。*n*-ヘキサン層に無水硫酸ナトリウム（機関A約3 g、機関B約20 g）を入れ、脱水後減圧下で濃縮した。これを*n*-ヘキサンで5 mLとし測定用試験液とした。

延伸フィルムについては試料溶液100 mL（機関A）又は全量（機関B）を分液漏斗にとり、内部標準溶液1 mLを入れ*n*-ヘキサン100 mL（機関A）又は200 mL（機関

B）で抽出した。*n*-ヘキサン層に無水硫酸ナトリウム（機関A約10 g、機関B約20 g）を入れて脱水後、減圧下で濃縮し、*n*-ヘキサンで5 mLとし測定用試験液とした。操作ブランクを求めるため、それぞれの溶出試験に用いたのと同量の浸出用液について同様にDEHPの抽出操作を行った。各測定用試験液をGC/MS (SIM) で分析した。

6.2 *n*-ヘプタン

ホース1は試料溶液を10,000倍（機関A）又は750倍（機関B）に、ホース2は試料溶液を5,000倍（機関A）又は375倍（機関B）に、延伸フィルムは100倍（機関A）又は62.5倍（機関B）にそれぞれ*n*-ヘキサンで希釈したものを測定用試験液とし、GC/MS (SIM) で分析した。

7. DEHPの測定条件

7.1 機関A

GC/MS

装置：Hewlett Packard (HP) 社製 HP5890 SERIES II 及び日本電子（株）製 Automass20; カラム：J & W 社製 DB-5 MS (0.25 mm×30 m, 膜厚0.25 μm); カラム温度：50℃ (1 min)-20℃/min-280℃ (10 min), 注入口温度：220℃; 注入法：スプリットレス, 注入量：2 μL, キャリヤーガス：ヘリウム 1.2 mL/min; 検出方法：SIM; イオン源温度：200℃; インタフェース温度：250℃; イオン化法及びイオン化電圧：EI, 70 eV

GC-FID

装置：HP 社製 HP6890 SERIES E; カラム：HP 社製 HP-5 (0.32 mm×30 m, 膜厚0.25 μm); カラム温度：150℃ (1 min)-20℃/min-250℃ (24 min); 注入口温度：220℃; 注入法：スプリット (20:1); 注入量：1 μL; キャリヤーガス：ヘリウム 2.0 mL/min

7.2 機関B

GC/MS

装置：（株）島津製作所製 QP-5050+GC-17A+AOC-20i; カラム：J & W 社製 DB-5 MS (0.25 mm×30 m, 膜厚0.25 μm); カラム温度：50℃ (1 min)-10℃/min-270℃ (27 min); 注入口温度：260℃; 注入法：スプリットレス; 注入量：1 μL; キャリヤーガス：ヘリウム（圧力100 kPa）; 全流量1.2 mL/min; 検出方法：SIM; イオン源温度：200℃; インタフェース温度：260℃; イオン化法及びイオン化電圧：EI, 70 eV; 検出器電圧：1.30 kV

8. 溶出試験結果の計算方法

各試料溶液から検出されたDEHP濃度から操作ブランク値を差し引いて濃度を求めた。溶出したDEHPの絶対量(μg)を接触面積(cm²)の2倍で除して、食品衛生法に準じた溶出量(ppm)とした。また、DEHPの絶対量(μg)を接触面積(cm²)で除して、接触面積当たりの溶出量(μg/cm²)も求めた。更に、試料中の浸出用液と接している部分に含まれるDEHP重量と溶出絶対量の比を求め、溶出率(%)とした。

結果及び考察

1. 材質試験

各製品中の DEHP 含量は Table 1 に示したとおり、表示とはほぼ同じか若干少なかった。

材質試験の結果は両機関においてよく一致していた。ホース 1 の DEHP 含有量は表示されていた値とほぼ同じであった。ホース 2 は DEHP 含有量の全く異なる 2 つの部分からなっているため正確な試験値を出すのは困難であったが、機関 B の結果から全体の含有量は表示より少ないと考えられた。延伸フィルムも表示よりやや少ない DEHP 含有量であった。表示含量は製造時に加えられた DEHP 量であり、成形処理などによって減少した可能性が考えられる。

2. 溶出試験

DEHP の溶出量は Table 2 に示したとおり、*n*-ヘプタンを用いた溶出試験では各検体から 6~4,420 ppm、その他の食品擬似溶媒では 0.1 ppm 以下であった。

Table 2 には 2 通りの方法で溶出量を算出して示したが、その理由は次のとおりである。食品衛生法の「器具・容器包装の規格基準」では、接触面積 1 cm² について 2 mL の浸出用液を用いて溶出試験を行うよう規定されてい

る。しかし実際には器具の形状などの制約により、このとおりに行うことが困難な場合が多い。今回の実験では、規定どおりの浸出用液を用いた場合に換算して食品衛生法上の溶出量 (ppm) を算出した。この計算方法は便宜的なものであり、溶出量の表記法は文献によっても異なる。そこで、より普遍的に溶出傾向を表すため、接触面積に対する溶出量 (μg/cm²) でも算出することにした。

溶出試験を行う際に、ホース 1 において、若干変形し浸出用液が漏れることがあった。その際は試料全体を浸出用液で浸漬する試験方法を採用した。この方法で得られた値は括弧内に示した。この結果はホース切り口及び外面からの溶出を含む値であることに注意を要する。漏れが起らない試料については、食品製造時に食品が接触する際と同様、ホースの内面のみの溶出試験ができた。

延伸フィルムは 60℃ において徐々に収縮し、溶出前は 25 cm の長さのものが溶出後は約 17 cm 程度になった。また、底面が徐々に変形して溶媒の深さも変化した。しかし、このような変化は考慮せず、収縮前の状態で製品と溶媒の接触面積を計算した。

溶出試験の結果は、材質試験の結果と同様、機関 A 及び B でよく一致していた。ただし、ホース 2 の *n*-ヘプタ

Table 1. DEHP Content in PVC Products

No.	Sample	DEHP contents (%) ^{a)}			
		Indicated	Laboratory A	Laboratory B	Average of 2 laboratories
1	Tube 1	41	40.8±1.1 (<i>n</i> =3)	40.3 (<i>n</i> =2)	40.6
2	Tube 2 ^{b)}	—	25.5 (<i>n</i> =2)	—	—
		Soft part	—	—	—
		Hard part	0.9 (<i>n</i> =2)	—	—
	Total	21	—	16.5 (<i>n</i> =2)	—
3	Stretched film	15	13.0±0.1 (<i>n</i> =3)	12.4 (<i>n</i> =2)	12.7

^{a)} PVC product samples were cut into small pieces, dissolved in THF, and diluted with *n*-hexane. DEHP contents were determined using GC-FID (Laboratory A) or GC/MS (Laboratory B).

^{b)} Tube 2 consisted of two parts, each containing different levels of DEHP. These parts were determined individually in Laboratory A, whereas the whole tube was determined in Laboratory B.

Table 2. Migration Rate of DEHP from PVC Products^{a)}

No.	Sample	Laboratory	Volume of simulant (mL)	Contact area ^{b)} (cm ²)	Migrated amount into simulant (ppm)				Migrated amount per contact area (μg/cm ²)			
					<i>n</i> -Heptane	20% Ethanol	Water	4% Acetic acid	<i>n</i> -Heptane	20% Ethanol	Water	4% Acetic acid
1	Tube 1 ^{c)}	A	20(300)	20.4(215)	(4,420)	0.092	0.073	0.034	(8,840)	0.184	0.146	0.068
		B	(250)	(195.2)	(4,130)	(0.069)	(0.026)	(0.024)	(8,260)	(0.138)	(0.052)	(0.048)
2	Tube 2	A	20	21.1	1,620	0.055	0.046	0.020	3,240	0.110	0.092	0.040
		B	20	20.6	811	0.022	0.032	0.047	1,622	0.045	0.065	0.095
3	Film ^{d)} (half time)	A	200	340	7	0.014	0.006	0.004	14	0.028	0.012	0.008
		B	200	405	6	0.021	0.009	0.006	13	0.042	0.019	0.011
3	Film (full time)	A	200	340	12	0.019	0.006	0.006	24	0.038	0.012	0.012
		B	200	405	12	0.026	0.011	0.005	24	0.052	0.022	0.009

^{a)} *n*=1. Limit of quantification is 0.001 to 0.008 ppm. (): whole test piece was soaked in simulant.

^{b)} 'Contact area' means the surface area of PVC product which came into direct contact with food simulant. The size of each test sample was not exactly the same for all test pieces, so average value of contact area is shown. Calculation was made based on the individual contact area of each test piece.

^{c)} Tube 1 could not be filled with simulant as the cap did not fit tightly in some cases. In such cases, the whole test piece was soaked in simulant in a beaker. Migration level of the whole sample is shown in parentheses.

^{d)} Film was soaked for half or all the time described in the Japanese Food Sanitation Law.

Table 3. Rate of DEHP Migration from PVC Products in Contact with *n*-Heptane

No.	Sample	Weight of contact area (g)	Weight of DEHP in contact area ^{c)} (g)	Total amount of migrated DEHP ^{d)} (mg)	Rate of DEHP migration (w/w%)
1	Tube 1 ^{a)}	63.5	25.8	1,756	6.8
2	Tube 2 ^{b)}	9.71	1.60	50.9	3.2
3	Stretched film	2.50	0.318	8.94	2.8

^{a)} Tube 1 was wholly soaked in *n*-heptane.

^{b)} Tube 2 was capped at the bottom and *n*-heptane was poured into it.

^{c)} Weight of DEHP in the PVC products was calculated from the data in Table 1.

^{d)} Migrated amount of DEHP was calculated from the data in Table 2.

ンによる溶出においては、機関 A が 1,620 ppm、機関 B が 811 ppm という結果であり、差が見られた。ホース 2 は Table 1 に示したように部位により材質中の DEHP 含量が大きく異なっているため、溶出試験においてもこのように値がばらついたと考えられる。

延伸フィルムについては、食品衛生法で定められている溶出時間の半分の時間でも試験を行った。*n*-ヘプタン及び 20% エタノールを浸出用液とした場合、試験時間が半分の試験では規定の時間の試験よりも溶出量が少なかった。しかし水及び 4% 酢酸を浸出用液とした場合は明確な差が見られなかった。水及び 4% 酢酸によって溶出される DEHP の濃度は微量で、溶出実験又は測定でのばらつきが大きいと、溶出時間による差が出なかったものと考えられる。

ホースについては試料が少なかったため、規定の時間での試験のみ行った。

3. 材質中 DEHP 含有量と溶出量の関係

n-ヘプタン溶出における DEHP 溶出量を各材質中の DEHP 含有量に対する比で表すと、Table 3 に示したとおり、ホース 1 は 6.8%、ホース 2 は 3.2%、延伸フィルムは 2.8% であった。DEHP 含有量の高い軟質の材質ほど DEHP が溶出しやすい傾向は見えてとれるが、各材質は厚さなどがそれぞれ異なっており、DEHP 含有量と溶出率の間に単純な関係式は見いだせない。

現在、特に EU においてプラスチック溶出物による食品汚染の規制が検討されているが、プラスチック添加剤を材質中濃度 (Quantity in the material = QM) で規制するか食品擬似物への溶出量 (Specific migration limit = SML) で規制するかが 1 つの論点になっている。QM と SML との関係は材質や添加剤の種類、材質の形状などによって大きく異なるため、これらを明らかにする研究が必要であるとされている⁵⁾。

本研究においても、可塑剤の材質中濃度と溶出量の関係は単純でないことがうかがわれた。

4. エタノールによる溶出

著者らは、PVC 製手袋で食品を扱う際に、消毒用アルコール (エタノール含有量 68% w/w) を用いると DEHP の溶出が大きく促進されることを報告した⁴⁾。しかし、20% エタノールによる溶出試験では、PVC 製品から

のフタル酸エステル類の溶出量はそれほど高くないことが報告されている⁶⁾。本実験においても 20% エタノールによる溶出量は 0.1 ppm 未満であり、水及び 4% 酢酸の場合の 2~3 倍程度ではあるが、68% エタノールとは異なり、DEHP の溶出量は非常に少ないと考えられた。

5. 既報の結果との比較

医療分野では PVC 製品からの DEHP の溶出に関して早くから関心が持たれており、多くの報告がある^{7), 8)}。しかし、食品用器具からの溶出に関する報告は少なく、ホース類からの溶出は 2 例に過ぎない。そのうち Ruuska ら⁹⁾ は食品擬似溶媒を用いて、DEHP を 37~40% 含有する搾乳用チューブからの溶出試験を行い、蒸発残留物を測定した。その結果は、水 (40℃, 24 時間) 4~7 µg/cm²、3% 酢酸 (40℃, 24 時間) 3~7 µg/cm²、*n*-ヘプタン (49℃, 0.5 時間) 7,700~8,900 µg/cm² であったと報告している。また Mueller ら¹⁰⁾ は PVC 製搾乳用チューブを 10 cm 角の試験片にして 500 mL の溶出用液に浸し、溶出試験を行った。材質中の可塑剤量は明らかにされていないが、フタル酸ジブチル (DBP) と DEHP の合計値として水 (72℃) では 1 時間当たり 0.81~5.26 ppb が溶出したと報告している。この値を食品衛生法の計算方法で換算すると 2.0~13.2 ppb に相当する。

今回著者らがホース 1 (DEHP 40.6%) の *n*-ヘプタン溶出で得た結果は 8,260, 8,840 µg/cm² であり、Ruuska らの結果とよく一致していた。一方、ホース 1 の水による溶出では、0.05, 0.15 µg/cm² 又は 26, 73 ppb であり、Ruuska らの結果より 2 桁小さく、どちらかといえば Mueller らの結果に近かった。Ruuska らが測定した対象は蒸発残留物であり、低濃度域の正確な測定は困難であるため不正確な値であった可能性がある。

なお、平成 10 年度厚生科学研究¹¹⁾ においても「PVC 製ホース」7 検体が試料とされているが、これは内径の小さい家庭用のホースであり、主に水道の蛇口に接続して用いられるものであった⁴⁾。

6. DEHP 溶出量と容器包装規格

PVC 製容器包装について、*n*-ヘプタンを用いる溶出試験における蒸発残留物濃度の限度値は 150 ppm 以下と定

*4 平山クニ、私信

められている。器具については4%酢酸による溶出試験のみが課せられているが、仮に*n*-ヘプタンによる溶出試験を器具に適用した場合、ホース1とホース2では800 ppm以上が溶出しており、限度を超えるため油脂及び脂肪性食品に対して使用不適とされと考えられる。なお20%エタノール、水、4%酢酸を用いる溶出試験の容器包装に対する限度値は30 ppmであり、各製品ともこれらを超えていなかった。

結 論

DEHPを12~41%含有する3種の食品用PVC製品について、食品衛生法の溶出試験法に準じて溶出試験を行った。その結果、水、4%酢酸、20%エタノールを浸出用液とした場合は、DEHPの溶出量はいずれも0.1 ppm未満であった。一方、*n*-ヘプタンによる溶出試験においては、ホース2検体で容器包装の蒸発残留物濃度限度である150 ppmを超えていた。これらの製品は、油脂及び脂肪性食品への使用には適さない可能性があると考えられた。

文 献

- 1) CSTEE “Opinion on phthalate migration from soft PVC toys and child-care articles, opinion expressed at the 6th CSTEE plenary meeting” 1998.
- 2) The National Toxicology Program (NTP)—Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction (CERHR) “NTP-CERHR expert panel report on di(2-ethylhexyl) phthalate”, 2000.
- 3) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知 “塩化ビニル製手袋の食品への使用について” 平成12年6月14日、衛化第31号(2000).
- 4) Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Saito, I., Sakai, H., Kobayashi, Y., Tonogai, Y., Eleven phthalate esters and di(2-ethylhexyl) adipate in one-week duplicate diet samples obtained from hospitals and their estimated daily intake. *Food Add. Contam.*, **18**, 449–460 (2001).
- 5) Gilbert, J., Rossi, L., European priorities for research to support legislation in the area of food contact materials and articles. *Food Add. Contam.*, **17**, 83–127 (2000).
- 6) Kawamura, Y., Maehara, T., Wakui, C., Yamada, T., Migration of plasticizers and nonylphenol from polyvinyl chloride gloves. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **41**, 330–334 (2000).
- 7) Hanawa, T., Muramatsu, E., Asakawa, K., Suzuki, M., Tanaka, M., Kawano, K., Seki, T., Juni, K., Nakajima, S., Investigation of the release behavior of diethylhexyl phthalate from the polyvinyl-chloride tubing for intravenous administration. *Int. J. Pharm.*, **210**, 109–115 (2000).
- 8) Zhao, X., Courtney, J. M., Influence on blood of plasticized polyvinyl chloride: significance of the plasticizer. *Artif. Organs*, **23**, 104–107 (1999).
- 9) Ruuska, R. M., Korkeala, H., Liukkonen-Lilja, H., Suortti, T., Salminen, K., Migration of contaminants from milk tubes and teat liners. *J. Food Protect.*, **50**, 316–320 (1987).
- 10) Mueller, J., Bradley, R. L., Jr., Loss of phthalic acid ester from polyvinyl chloride tubing into various fluids. *J. Food Protect.*, **43**, 551–554 (1980).
- 11) 平成10年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）内分泌かく乱物質の食品、食器等からの曝露に関する調査研究報告書, p. 107–126 (1999).