

250 × 4.6 mm(GLサイエンス社製)で、移動相はアセトニトリル: 水 (3.5:6.5)を用いた。GC-MS はヒューレットパッカード社製 HP 5972-MSD を用いた。赤外分光光度計は日本分光株式会社製 FT/IR 620 および反射測定装置 DR-81 を用いた。

測定方法

固形物を含まない清涼飲料水等の試料は 50ml をビーカーに取り、塩酸システインを 20mg 加えて溶解した後、さらに塩酸を用いて pH2 に調整した。GL-Pak PLS カートリッジはあらかじめジクロロメタン 20ml、アセトニトリル 20ml、精製水 20ml、0.01MHCl 20ml を順次流して洗浄した後、試料を通過させ、BPA を吸着させた。カートリッジは水 50ml で洗浄後、吸引して脱水した。ジクロロメタン 50ml を通過させて BPA を溶出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、ジクロロメタンを 40 °C 以下で減圧濃縮した。内部標準物質として p-phenylphenol 25ppb になるよう調製したアセトニトリル溶液 5ml を残さに加えて溶解した。これを分析用試料溶液として HPLC に 25 μl 注入して測定を行い、得られた検量線から BPA の濃度を計算した。固形物の浮遊する清涼飲料水の場合は、試料をろ紙を用いて吸引ろ過した後、清涼飲料水と同様に行った。また果実シロップ漬け試料は、固形物とシロップに分け、固形物は 10g に塩酸 1～2 滴ならびに塩酸システイン 20mg を加えた後、アセトニトリル 50ml を加えてホモジナイズした。遠心分離後、アセトニトリル層を取り、さらに固形物にアセトニトリル 50ml を加えてホモジナイズし、アセトニトリル層を合わせて水に混合し、全量を 200ml とした。この水溶液 50ml を GL-Pak PLS カートリッジに通過させ、BPA を吸着させた。またシロップは遠心分離して固形物を除去したの

ち、その 10ml に水を加えて適宜希釈し、塩酸システイン 20mg を加え、さらに塩酸を加えて pH2 になるように調整した。この溶液をカートリッジに通過させて清涼飲料水と同様の操作を行い、HPLC により測定した。添加回収率は、それぞれの試料にビスフェノール A 20ppb になるよう添加して調製し、同様の操作を行って求めた。

HPLC 上で BPA と同じ相対保持時間をもつピークが確認された一部の試料については BSTFA による誘導体化を行った後、GC-MS による BPA の確認を行った。すなわち分析用試料溶液 5ml を減圧濃縮した後、ジクロロメタン 1ml を加え、さらに BSTFA 0.2ml を加えて密栓して 1 時間放置し、その 2 μl を GC-MS に注入して確認した。

測定条件

HPLC 測定条件

カラム Inertsil ODS-3 4.6 × 250mm
溶離液 アセトニトリル: 水 3.5:6.5
流速 1.5 ml/min
カラム温度 40 °C
検出器 蛍光検出器
Ex 275nm, Em317nm

GC-MS 測定条件

カラム Ultra Alloy1 30m
キャリアーガス He
キャリアーガス圧力 10Pka
カラム温度 200 °C(1min 保持)-10 °C /min(-昇温)- 280 °C(3min 保持)
注入口温度 280 °C
検出器 HP5972-MSD
検出モード スキャンおよび SIM モード
検出イオン m/z 357, m/z 372 (SIM モード)

C.研究結果

煎茶、ウーロン茶、ブレンド茶に BPA を 20ppb になるよう添加して回収率を求めたところ、70 ~ 110%と良好な結果が得られたことから、GL-Pak PLS カートリッジを用いて清涼飲料水の BPA の精製に有効であると考えられた。またコーヒーにおいては添加回収率は 68 ~ 98 %であった。果実シロップ漬けでは添加回収率はみかん 87 %、黄桃 68 %であった。なお添加回収実験により得られた結果より検出限界を 5ppb とした。

紅茶 (5 検体)、煎茶 (19 検体)、ウーロン茶 (10 検体)、ブレンド茶 (9 検体)、フルーツジュース (2 検体)、炭酸飲料 (9 検体)、ビール (13 検体)、カクテル類 (15 検体)、ワイン (2 検体)、果実シロップ漬け (4 検体) すべて BPA は検出限界以下であった。しかしコーヒー飲料 (5 検体) は 5 検体とも 13.5 ~ 35.2ppb の範囲で BPA が検出された。HPLC クロマトグラム上でビスフェノール A が検出された試料について GC-MS 測定を行ったところ、SIM モードにおいて BPA に由来するピーク m/z 357, m/z 372 のイオンが観察された。またスキャンモードにおいても BPA のマススペクトルが確認された。またこれらの結果を表 2 に示した。

>表 2<

D. 考察

缶詰飲料、果実シロップ漬缶詰等に含まれる BPA の含有量調査を行ったところ、コーヒー飲料 5 検体すべてから BPA が検出されたが、それ以外の飲料では検出限界 (5ppb) 以下であった。コーヒー飲料の缶コーティング材質はすべて PET (polyethylene terephthalate) であり、缶充填後の加熱により溶出したものと推定された。しかし、それ以外の食品では EP (epoxy resin) ならび

に PET からの溶出は検出限界 (5ppb) 以下であった。HPLC を用いて BPA の分析を行うにあたって、アセトニトリル：水、70 : 30 ~ 45 : 55 の移動相では缶詰食品中の夾雑物質が BPA の分析に著しい妨害を与えたが、アセトニトリルの濃度を下げ、アセトニトリル：水 (3.5:6.5) の組成の移動相を用いる事により BPA ならび夾雑物質との分離に良好な結果を与えた。しかしカラム温度を上げないと分析に要する時間がかかりすぎるため、本研究では 40 °C とした。またシアノプロピル基を結合させた Inertsil CN-3 4.6 × 250mm を用いて検討したところ BPA と夾雑成分との相互分離は悪かった。

回収率の検討では固形物を含まない飲料では比較的良い回収率を求められたが、黄桃からの回収率は低かった。これは果実中の繊維質による吸着が行われたものと考えられた。しかし、アスパラガス、マッシュルームなど固形食品の回収率はさらに低いいため、固形物を含む缶詰食品の定量にはなお抽出法の検討を要すると考えられた。また茶類中のフェノール性化合物によると思われる妨害がみられたが、移動層のアセトニトリル濃度をさげることにより改善された。

E. 結論

缶詰飲料ならびに果実シロップ漬缶詰を中心に HPLC-蛍光検出器を用いて食品中の BPA の定量を行った。缶入り飲料 89 検体、果実シロップ漬 4 検体について BPA の移行を調査したところ、コーヒー飲料 5 検体すべてから 13.5 ~ 35.2ppb の茶、ピー BPA が検出されたが、それ以外の缶詰食品ではすべて検出限界 (5ppb) 以下の濃度であった。

表1 缶詰食品試料の内訳および検体数

種類	品目	検体数
1	紅茶	5
2	煎茶	19
3	ウーロン茶	10
4	ブレンド茶	9
5	フルーツジュース	2
6	コーヒー	5
7	炭酸飲料	9
8	ビール	13
9	カクテル	15
10	ワイン	2
11	果実シロップ漬缶詰	4

表2 缶詰食品中のビスフェノールA含有量

EP: Epoxy resin, PET: Polyethylene terephthalate

No.	品名	試料含有BPA濃度(ppb)	缶材質	コーティング
1	紅茶1	<5.0	スチール	EP
2	紅茶2	<5.0	スチール	EP
3	紅茶3	<5.0	スチール	EP
4	紅茶4	<5.0	スチール	EP
5	紅茶5	<5.0	スチール	EP
6	煎茶1	<5.0	アルミニウム	PET
7	煎茶2	<5.0	アルミニウム	PET
8	煎茶3	<5.0	アルミニウム	PET
9	煎茶4	<5.0	アルミニウム	PET
10	煎茶5	<5.0	アルミニウム	PET
11	煎茶6	<5.0	アルミニウム	PET
12	煎茶7	<5.0	アルミニウム	PET
13	煎茶8	<5.0	アルミニウム	
14	煎茶9	<5.0	アルミニウム	
15	煎茶10	<5.0	アルミニウム	
16	煎茶11	<5.0	アルミニウム	
17	煎茶12	<5.0	スチール	PET
18	煎茶13	<5.0	スチール	PET
19	煎茶14	<5.0	スチール	PET
20	煎茶15	<5.0	スチール	PET
21	煎茶16	<5.0	スチール	
22	煎茶17	<5.0	スチール	
23	煎茶18	<5.0	スチール	
24	煎茶19	<5.0	スチール	
25	ウーロン茶1	<5.0	アルミニウム	EP
26	ウーロン茶2	<5.0	アルミニウム	EP
27	ウーロン茶3	<5.0	アルミニウム	EP
28	ウーロン茶4	<5.0	アルミニウム	EP
29	ウーロン茶5	<5.0	アルミニウム	
30	ウーロン茶6	<5.0	アルミニウム	
31	ウーロン茶7	<5.0	スチール	EP
32	ウーロン茶8	<5.0	スチール	EP
33	ウーロン茶9	<5.0	スチール	EP
34	ウーロン茶10	<5.0	スチール	EP
35	ブレンド茶1	<5.0	アルミニウム	PET
36	ブレンド茶2	<5.0	アルミニウム	PET
37	ブレンド茶3	<5.0	アルミニウム	PET
38	ブレンド茶4	<5.0	アルミニウム	
39	ブレンド茶5	<5.0	スチール	PET
40	ブレンド茶6	<5.0	スチール	PET
41	ブレンド茶7	<5.0	スチール	PET
42	ブレンド茶8	<5.0	スチール	
43	ブレンド茶9	<5.0	スチール	
44	フルーツジュース1	<5.0	スチール	EP
45	フルーツジュース2	<5.0	アルミニウム	EP
46	コーヒー1	13.5	スチール	PET
47	コーヒー2	14.7	スチール	PET
48	コーヒー3	18.6	スチール	PET
49	コーヒー4	35.2	スチール	PET
50	コーヒー5	10.8	スチール	PET

	品名	試料含有BPA濃度(ppb)	缶材質	コーティング
51	炭酸飲料1	<5.0	アルミニウム	EP
52	炭酸飲料2	<5.0	アルミニウム	EP
53	炭酸飲料3	<5.0	アルミニウム	EP
54	炭酸飲料4	<5.0	アルミニウム	EP
55	炭酸飲料5	<5.0	アルミニウム	EP
56	炭酸飲料6	<5.0	アルミニウム	EP
57	炭酸飲料7	<5.0	アルミニウム	EP
58	炭酸飲料8	<5.0	アルミニウム	PET
59	炭酸飲料9	<5.0	アルミニウム	PET
60	ビール1	<5.0	アルミニウム	EP
61	ビール2	<5.0	アルミニウム	EP
62	ビール3	<5.0	アルミニウム	EP
63	ビール4	<5.0	アルミニウム	EP
64	ビール5	<5.0	アルミニウム	EP
65	ビール6	<5.0	アルミニウム	EP
66	ビール7	<5.0	アルミニウム	EP
67	ビール8	<5.0	アルミニウム	EP
68	ビール9	<5.0	アルミニウム	EP
69	ビール10	<5.0	アルミニウム	EP
70	ビール11	<5.0	アルミニウム	EP
71	ビール12	<5.0	アルミニウム	EP
72	ビール13	<5.0	アルミニウム	EP
73	カクテル1	<5.0	アルミニウム	EP
74	カクテル2	<5.0	アルミニウム	EP
75	カクテル3	<5.0	アルミニウム	EP
76	カクテル4	<5.0	アルミニウム	EP
77	カクテル5	<5.0	アルミニウム	EP
78	カクテル6	<5.0	アルミニウム	EP
79	カクテル7	<5.0	アルミニウム	EP
80	カクテル8	<5.0	アルミニウム	EP
81	カクテル9	<5.0	アルミニウム	EP
82	カクテル10	<5.0	アルミニウム	EP
83	カクテル11	<5.0	アルミニウム	EP
84	カクテル12	<5.0	アルミニウム	EP
85	カクテル13	<5.0	アルミニウム	EP
86	カクテル14	<5.0	アルミニウム	EP
87	カクテル15	<5.0	アルミニウム	不明
88	ワイン1	<5.0	アルミニウム	EP
89	ワイン2	<5.0	アルミニウム	EP
90	黄桃1 シロップ	<5.0	スチール	内壁錫 蓋EP
91	黄桃2 シロップ	<5.0	スチール	内壁錫 蓋EP
92	白桃1 シロップ	<5.0	スチール	内壁錫 蓋EP
93	みかん シロップ	<5.0	スチール	内壁錫 蓋EP

課題名：ビスフェノール A等フェノール化合物の暴露に
関する調査研究
ポリカーボネート食器、食品缶詰等からの
溶出に関する調査研究

分担研究者 渡辺 悠二 東京都立衛生研究所（総括）

研究要旨

近年、内分泌かく乱物質として指摘されているビスフェノールAおよびノニルフェノールについてプラスチック製食器具類からの溶出の実態調査を行った。

その結果、1. 一般食器具類（ポリカーボネート製、以下PCと略す）中のビスフェノールAの平均含有量は23.5mg/kgで、チタン（着色料）が添加された白色系の試料で含有量が多かった。また溶出試験（95℃の水・30分間保持）の結果、0.2～68.1ng/mLの範囲でビスフェノールAの溶出が認められ、白色系試料で高い溶出が認められた。また、エポキシ樹脂塗装のはしでは5割からnd～369ng/mLの範囲で溶出が認められた。

2. PC給食器の多くから0.4～120ng/mLの範囲でビスフェノールAの溶出が認められ、特にはしで高い溶出を認めた（はし：平均39.6ng/mL、その他：平均4.2ng/mL）。なお、給食時におけるビスフェノールAの摂取量は児童1回当たり約0.15μg/kgと推測される。

3. 新しいPCほ乳びんについて、繰り返し使用時におけるビスフェノールAの溶出量の消長を見た。煮沸消毒の場合、0.5%クエン酸溶出液で溶出を認めず、n-ヘプタン溶出液で使用開始後わずかに認められた。水溶出液（溶出条件：95℃の水を入れ、室温で30分間放置）では0.3～0.5ng/mLの範囲で継続的に溶出が認められた。電子レンジ用消毒バッグの場合、初め0.2～0.4ng/mLの溶出を認めたが、3～5回以降は溶出が認められなかった。使用済みほ乳びんからの溶出量は平均0.8ng/mLであった。なお、乳幼児のビスフェノールAの摂取量は約0.04μg/kg/日と推測される。

4. 缶詰食品、缶入り食品、瓶詰食品及びレトルト食品合計30食品について調査したところ、缶詰食品はすべての試料から5～490ppbの範囲で、レトルト食品は7試料のうち1試料から8ppb検出された。また、缶入り食品及び瓶詰食品についてはすべて検出されなかった。内容物から考察すると高温で長時間の処理が施されたものほど含有濃度が高い傾向を示していると推測される。

6. プラスチック製品50種類をn-ヘプタン（25℃・1時間保持）による溶出試験を行った。その結果、ノニルフェノールを検出したものは16種類で、うちポリスチレンおよびポリプロピレンの5検体で、419～49,700ng/20cm²の範囲の高い溶出が認められ、最も高い溶出を見たものはポリスチレン製コップであった。ポリエチレン製等その他のプラスチックからは有意に検出されないか、検出量が少なかった。

分担研究者

渡辺 悠二 東京都立衛生研究所
生活科学部食品添加物研究科

協力研究者

高田 秀重 東京農工大学
農学部環境資源科学科
堀江 正一 埼玉県衛生研究所
食品研究科
西村 正美 (財)日本食品分析センター
多摩研究所衛生化学二部
松原 チヨ 東京薬科大学
生命科学部環境生命科学科

A. 研究目的

近年、一部の化学物質に極く微量で内分泌かく乱作用を有し、人の健康に影響を与える恐れのあることが指摘されている。特にわが国ではダイオキシン類とともにプラスチックに関連するいくつかの物質、すなわち、ポリカーボネート樹脂等の原料であるビスフェノールAや非イオン界面活性剤のアルキルフェノールポリエトキシレートの分解生成物であるノニルフェノール等のフェノール化合物に社会的関心が寄せられている。一方、厚生省は内分泌かく乱化学物質の健康影響に関する検討会を設置し、平成10年11月中間報告を行っている。その中でこれらの物質について、未解明な点が多く、今後調査研究を推進する必要があるとしている。

本調査はポリカーボネート製の一般食器具類、給食器、ほ乳びんおよびエポキシ樹脂でコーティングされた食品缶詰から溶出するビスフェノールA並びに食品用プラスチック製品から溶出するノニルフェノールについて、その実態を把握するための調査を行った。

B. 研究方法

1. ポリカーボネートおよびエポキシ樹脂製食器具類からのビスフェノール A の溶出

1) 一般食器具類

調理器具類、保存容器および乳幼児用器具類79品目について、材質中の含有量および食品類似溶媒（水、4%酢酸、20%エタノール、n-ヘプタン）による溶出試験を行い、高速液体クロマトグラフィー（フォトダイオードアレイ検出器または電気化学検出器付き）による定量を行った。また、ビスフェノール A の食品類似溶媒への移行性を見るための試験を行った。

2) 給食器

給食施設で使用済みのポリカーボネート製給食器（深皿、小皿、仕切り皿、ボール、汁碗、はし（合計 290 検体）について、1) と同様の試験を行った。

3) ほ乳びん

国内産の未使用のほ乳びん 2 品目各 20 検体および病院等の使用済みほ乳びん 42 検体を試料として、煮沸（360 回）および電子レンジ用消毒バッグ（10 回）による消毒を繰り返した後、適宜 95 °C の水を入れ、30 分間放置して得た水溶出液について溶出量の消長を見た。また、病院等で使用していたほ乳びんについても同様の調査を行った。

2. エポキシ樹脂塗装食用缶詰におけるビスフェノール A の溶出

紅茶、炭酸飲料、ビール、桃缶詰等の飲料食品缶詰 11 種類類 86 検体および飲料以外の缶詰または缶入り食品 30 種類について調査した。試験は、各食品に適した前処理を行って試験溶液を調製し、高速液体クロマトグラフィー（蛍光検出器または質量分析器付き）で定量した。なお、検出限界は 5ppb とした。

3. プラスチック製品からのノニルフェノ

ールの溶出

市販のプラスチック製食器具類 50 種類について、食品衛生法に従い、溶出試験を行い (n-ヘプタン、25 °C・1 時間保持)、得られた溶出液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムによる精製、分離を行った。65%ジクロロメタン/ヘキサンによる分画液を減圧濃縮して乾固し、ヘキサンに溶解後 GC-MS により定量した。

C. 結果および考察

1. ビスフェノール A

1) 食品類似溶媒への移行性

ビスフェノール A の 4 種類の食品類似溶媒に対する溶解性は 4%酢酸、水、20%エタノールの順に強いが、同程度であり、n-ヘプタンではほとんど溶解が認められなかった。

2) 一般食器具類におけるビスフェノール A の含有量およびその溶出

(1) 製品 (材質) 中の含有量

国内で市販されているポリカーボネート製食器具類 (54 種類) の材質中のビスフェノール A の含有量は 10mg/kg 未満: 23 品目、10 ~ 30mg/kg: 14 品目、31 ~ 50 品目: 12 品目、50mg/kg 以上: 5 品目で (平均 23.5mg/kg)、その多くは規格の 10 分の 1 以下であった。なお、含有量の多い検体はすべて白色系の検体で、平均含有量は 57.4mg/kg (その他の平均は 12.8mg/kg) で乳幼児用器具に多い。白色系の試料について蛍光 X 線分析法でチタン (Ti) の存在が確認され、材質中それぞれ 3.9%、1.9%、0.7%、1.8%、0.8% (TiO₂ として) 含有されていた。

(2) 一般食器類からのビスフェノール A 溶出

ポリカーボネート製検体 54 種類およびポリカーボネート樹脂以外の試料 20 種類

に 95 °C の水を入れ、95 °C の恒温器内で 30 分間保持した時の水溶出液における溶出量は次の通りであった。ポリカーボネート製検体では 1.0ng/mL 以下 60 検体、1.0ng/mL 以上: 8 種類で、最大 68.1 ng/mL の溶出が認められた。また、白色系検体の溶出量は平均 10.7ng/mL で、その他の検体では同 0.3ng/mL であり、白色系検体で溶出量が多かった。なお、ポリカーボネート以外のプラスチックからはビスフェノール A の溶出は全く認められなかった。エポキシ樹脂塗装のはし (40 膳) からのビスフェノール A の溶出量は 5 割強から nd ~ 369 (平均 22.2) ng/mL の範囲で認められた。

(3) 繰り返し使用によるビスフェノール A の溶出

電子レンジ用品 17 検体 (水を入れ 4 分間加熱後室温で 30 分間放置) および非電子レンジ用品 12 検体 (80 °C の水を入れ室温で 30 分間放置) について、繰り返し溶出試験を行ったところ (10 回)、いずれも白色系試料で初回 0.4 ~ 14.4ng/mL、2 回以降も継続的な溶出を認めたが、白色系以外の試料からは全く溶出が認められなかった。

3) 給食器からのビスフェノール A の溶出

渡辺らの調査によれば、給食器 (深皿、小皿、仕切皿、ボール、汁わんおよびはし計 190 個) のすべてから 0.4 ~ 120ng/mL の範囲でビスフェノール A の溶出を認めたが、特にはしで高い溶出が認められている (はし: 平均 39.6ng/mL、その他: 平均 4.2ng/mL)。なお、給食時におけるビスフェノール A の摂取量は児童 (小学校中学年) 1 回当たり約 0.15 μ g/kg と推測される。

4) ほ乳びんからのビスフェノール A の溶出

ほ乳びん 2 品目 (各 20 本) を用いて、一般的な使用方法である煮沸消毒 (360 回)

と電子レンジ用バッグによる消毒（10回）を繰り返し、その間適宜溶出試験を行った。

煮沸消毒（360回）の場合、0.5%クエン酸溶出液で全く認めず、n-ヘプタン溶出液で10回目まで0.5ng/mL、その後は認められなかった。水溶出液（溶出条件：95℃の水を入れ、室温で30分間放置）では0.3～0.5ng/mLの範囲で継続的に溶出が認められた。なお、使用後のほ乳びんに一部白化やクラックが認められたが、材質中の含有量は使用前に比べわずかな増減が認められたに過ぎなかった。電子レンジ用消毒バッグ（10回）の場合、0.2～0.4ng/mLの溶出を認めたが、3～5回以降は溶出が認められなかった。実験終了後のほ乳びんは内側にほとんどの外観上の変化は見られず、外側にわずかに白化やクラックが認められた。また、材質中のビスフェノールAの含有量は、使用前の含有量に比べわずかな増減が認められたに過ぎなかった。使用済みほ乳びんでは外観が正常なものでは0.3～2.5ng/mLの範囲でビスフェノールAの溶出を見たが、シミ状の斑点のあるほ乳びんでは高い溶出（平均42ng/mL）が認められた。

なお、乳幼児のビスフェノールAの摂取量は体重6kg（月齢2、3ヶ月）、1日ほ乳量800g、溶出量0.3ng/mLとして0.04μg/kg/日と推測される。

5) 食用缶詰等におけるビスフェノールA含有量

内容物が容器の塗装面あるいはプラスチックと接触している種々の缶詰食品17種類、缶入り食品4種類（以上金属缶）、瓶詰食品2種類及びレトルト食品7種類について、内容物中のビスフェノールAの含有濃度を高速液体クロマトグラフィー質量分析計を用いた分析法により試験した。

その結果、すべての缶詰食品から5～480ppbの範囲でビスフェノールAが検出された。特に魚肉缶詰では、シーチキンで120ppb及び27ppb、サバ味噌煮で350ppb及び480ppb、ずわいがにで100ppb及び130ppb、サバ水煮で190ppb及び170ppb、サンマの味付けでは86ppb及び93ppbと他の素材より高い数値を示した。その他の食品では、ナメコが92ppb及び270ppbと高濃度で含有されていた。また、缶入り食品及び蓋の内面に塗料としてエポキシ樹脂が使用されている瓶詰食品からは検出されなかった。レトルト食品については、微量ではあったが7試料のうち1試料（五目ごはんの具材）から検出（検出量：8ppb及び7ppb）された。検出された容器の種類や検出量から、容器内容物中にビスフェノールAが含有されている原因は、缶詰を製造する際の加熱殺菌工程にあると推測された。

2. ノニルフェノール

プラスチック製品50種類をn-ヘプタンで25℃・1時間保持して溶出試験を行った。その結果、ノニルフェノールを検出したものは16種類（操作ブランク値の2倍量を有意の検出とした場合）で、うちポリスチレンおよびポリプロピレンの5検体で、419～49,700ng/20cm²の範囲の高い溶出が認められ、最も高い溶出を見たものはポリスチレン製コップであった。ポリエチレン製等その他のプラスチックからは有意に検出されないか、検出量が少なかった。しかし、ポリスチレンやポリプロピレンでも検出されないものもあり、材質との関連は明確でなかった。なお、ポリスチレン製では無色透明かつ柔らかい製品でより高い検出量が認められた。

課題名：ビスフェノール A等フェノール化合物の暴露に
関する調査研究
ポリカーボネート食器、食品缶詰等からの溶出に
関する調査研究

分担研究者 渡辺 悠二 東京都立衛生研究所

研究要旨

近年、給食器、ほ乳びんおよび台所用品に汎用されるポリカーボネート樹脂の原料であるビスフェノールAに内分泌かく乱作用の疑いのあることが指摘され、市販製品中に残存するビスフェノールAが食品に溶出し、人の健康に影響を与える恐れがあるのではないかと懸念されている。

そこで、本調査では市販の一般食器具類、給食器およびほ乳びんからのビスフェノールAの溶出量について調査したので報告する。

その結果、1. 一般食器具類 54 品目の材質中の含有量は 2.0 ～ 129 (平均 23.5) mg/kg で、とりわけチタンが添加されていた白色系の試料で含有量が多かった (平均 57.4mg/kg)。また溶出試験 (95 °Cの水・30 分間保持) の結果、40/54 品目で 0.2 ～ 68.1ng/mL の範囲でビスフェノール A の溶出が認められ、白色系試料で高い溶出が認められた (白色系：平均 10.7ng/mL；その他：平均 0.3ng/mL)。

2. 給食器 (190 個) のすべてから 0.4 ～ 120ng/mL の範囲でビスフェノール A の溶出を認めたが、特にはしで高い溶出が認められた (はし：平均 39.6ng/mL、その他：平均 4.2ng/mL)。なお、給食時におけるビスフェノール A の摂取量は児童 1 回当たり約 0.15 μ g/kg と推測される。

3. 新しいほ乳びんについて、煮沸消毒および電子レンジ用消毒バッグによる繰り返し使用時におけるビスフェノールAの溶出量の消長を見た。

煮沸消毒 (360 回) の場合、0.5%クエン酸溶出液で全く認めず、n-ヘプタン溶出液で 10 回目まで 0.5ng/mL、その後は認められなかった。水溶出液 (溶出条件：95 °Cの水を入れ、室温で 30 分間放置) では 0.3 ～ 0.5ng/mL の範囲で継続的に溶出が認められた。電子レンジ用消毒バッグの場合、0.2 ～ 0.4ng/mL の溶出を認めたが、3 ～ 5 回以降は溶出が認められなかった。なお、乳幼児のビスフェノールAの摂取量はおおよそ 0.04 μ g/kg/日と推測される。

A. 研究目的
近年、プラスチックに関連するいくつか

の化学物質が内分泌かく乱作用を有し、人の健康に影響を与える恐れのあることが指

摘されている。中でもビスフェノールAは、学校給食器やほ乳びんおよび最近では台所用品として汎用されるポリカーボネート樹脂中に残存し、食品に溶出する恐れがあることからとりわけ社会的関心が寄せられている。

ビスフェノールAは塩化カルボニルまたはジフェニルカーボネートと重縮合してポリカーボネートを製造する際の出発原料であり、国内生産量は平成9年約28万トンで、ポリカーボネートは約30万トンである。このビスフェノールAについて、わが国では食品用ポリカーボネート製品について、食品衛生法で材質規格（フェノールおよびp-t-ブチルフェノールを含む）500mg/kg および溶出規格（同）2.5mg/Lが定められている。

しかし、内分泌かく乱作用としてはより微量での論議がされているところであり、今日までそのようなレベルでの暴露に関する報告があまりみられない。そこで、本調査はポリカーボネート製台所用品、給食器およびほ乳びん等の食器具類を対象としたビスフェノールAの溶出量調査を実施したので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

1) 一般食器具類

ポリカーボネート製調理器具類19種類、保存容器21種類および乳幼児用器具類14種類、並びにポリカーボネート製以外のプラスチック製食器具類20種類を収集し、試料とした。その内訳を表1に示す。

2) 給食器

給食施設で使用済みのポリカーボネート製給食器深皿20枚、小皿20枚、仕切り皿30枚、ボール60個、汁碗30個およびはし30膳を収集し（合計190品目）、試料とした。

3) ほ乳びん

国内産の未使用のほ乳びん2種類各20個

および病院等の使用済みほ乳びん42個を試料とした。

2. 試薬・試液

1) ビスフェノールA：特級（和光純薬製）

2) アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用（ナライテック株）

3) n-ヘプタン：高速液体クロマトグラフ用（ナライテック株）

4) 水：イオン交換水を蒸留した水

5) 20%エタノール溶液：エタノール（99.5%）200mlに水を加えて1,000mlとした。

6) 4%酢酸：酢酸（精密分析用）40mlに水を加えて1000mlとした。

7) 0.5%クエン酸溶液：クエン酸5gに水を加えて1000mlとし、1N水酸化ナトリウム液を用いてpH3.5に調製した。

8) 45%アセトニトリル溶液：水・アセトニトリル（55/45）

3. 装置

1) 高速液体クロマトグラフ：ESA, Inc.社製 CoulArrayシステム、クーロメトリック型電気化学検出器（ECD）および紫外外部吸収検出器（UV）付き

2) 電子レンジ：家庭用ナショナルオープンレンジ NE-N300型（高周波出力700・500W）

3) 食器洗い乾燥機：サンヨー DW-SS40

4. 実験方法

1) 各種溶出溶媒へのビスフェノールAの溶出

溶出溶媒の種類および温度の相違によるビスフェノールAの溶出量をみる目的で給食器（約4.5年使用のボール）用いて、表2に示すような溶出条件における溶出量を測定した。

2) 一般食器具類におけるビスフェノールA含有量およびその溶出

(1)ビスフェノール A の含有量

試料各 1.0g を精秤し、5.1)(1)の材質試験により材質中の含有量を測定した。

(2)水溶出液 (95 °C) における溶出試験

a. ポリカーボネート製品 54 種類およびポリカーボネート樹脂を除くプラスチック製品 20 種類について、95 °Cの水を各試料に満たし、95 °Cの恒温器内で 30 分間保持後、水を採取し、溶出液中のビスフェノール A を測定した。

(3)繰り返し使用による溶出

ポリカーボネート製試料を電子レンジ使用可能の表示のあるもの（以下、電子レンジ用製品とする）と表示のないもの（以下、非電子レンジ用製品とする）に分けて行った。

a.電子レンジ用製品

試料 17 種類（各 2 個）を用い、次のような溶出試験を行った。

試料に水を満たした後、電子レンジ (500W) で 4 分間加熱後（溶液の温度は約 75 °Cに達した）、器内から取り出し、室温で 30 分間放置した。水を採取し、これを溶出液とした。ついで、試料を台所用洗剤を用いて洗浄・水洗し、乾燥器内 (65 °C) で 30 分間乾燥した。同様の操作を 10 回繰り返し、各溶出液を調製した。

b.非電子レンジ用製品

試料 12 種類（各 2 個）を用い、次のような溶出試験を行った。

試料に 80 °Cの水を満たし、室温で 30 分間放置後、水を採取し、これを溶出液とした。ついで、電子レンジ用製品と同様に洗浄・乾燥した。同様の操作を 10 回繰り返し、各溶出液を調製した。

3)給食器におけるビスフェノール A の溶出

使用済み給食器190個（使用年数0.5~4.5年）に 95 °Cの水を満たし、95 °Cの恒温器内で 30 分間保持後、水を採取し、これを溶

出液とした。

4)ほ乳びんにおける溶出

(1)繰り返し煮沸消毒における溶出

新しいほ乳びん 2 種類各 20 個を寸胴タンク (26L) を用い、5 分間煮沸消毒後放冷する。40 °Cに調乳した粉ミルク液 100mL をほ乳びんに入れ、室温で 30 分間放置する。放置後粉ミルクを空け、ほ乳びん用洗剤で洗浄し水洗する。この煮沸消毒・洗浄作業を 360 回繰り返した。この間、一定回数毎に粉ミルク液の代わりに 95 °Cの水ならびに 0.5%クエン酸溶液および n-ヘプタンをそれぞれ 100mL を入れ、30 分間室温で放置した。放置後各液を採取し、これを溶出液とした。なお、各溶出液ともほ乳びん 5 本を用いて行った。

(2)繰り返し電子レンジ消毒における溶出

電子レンジ用消毒バッグ（材質はポリエチレン/ポリエチレンテレフタレートのリネートフィルム）に水 70mL およびほ乳びん 2 本を入れ、3 分間加熱消毒後、水を捨て、ほ乳びんを放冷する（商品記載の使用方法、消毒液の温度は約 80 °Cに達した）。ついでほ乳びんに 95 °Cの水を入れ、室温で 30 分間放置する。放置後この液を採取し、これを溶出液とした。ついで、ほ乳びんを洗剤で洗浄し水洗する。この操作を 10 回繰り返し、溶出液を調製した。また、加熱後レンジ用バッグ中の消毒液（水）を採取し、そのビスフェノール A の濃度を測定した。

(3)使用済みほ乳瓶からの溶出

病院等で使用されたいたほ乳びん（使用期間1ヶ月から1~2年のもの）42個に95°Cの水を入れ、95°Cの恒温器内で30分間保持後、この水を採取し、これを溶出液とした。

5. 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によるビスフェノール A の定量

1)HPLC 用試験溶液の調製

(1)材質試験

厚生省告示「食品、添加物等の規格基準」第3器具および容器包装（合成樹脂 ポリカーボネート）の個別規格に準じて行った。

(2)溶出試験

a.水、4%酢酸、0.5%クエン酸および20%エタノール各溶出液

各溶出液をそのままHPLC用試験溶液とし、100 μ Lを注入した。

b.n-ヘプタン溶出液

n-ヘプタン溶出液10mLを分液ロートにとり、45%アセトニトリル溶液5mLを正確に加え激しく振とう後、アセトニトリル層を分取する。再度45%アセトニトリル5mLを加え同様に操作する。アセトニトリル層を合わせ、この液をHPLC用試験溶液とする。この液100 μ LをHPLCに注入した。

2)高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の測定条件

カラム：イナートシル ODS-3 (5 μ m、4.6 mm I.D. \times 250 mm)

移動相：水：アセトニトリル(55/45)、0.5% リン酸

流速：1.5 mL/min

カラムオープンおよび ECD 検出器温度：35 $^{\circ}$ C

ECD 印加電圧：360、520、660 mV

UV 検出器：測定波長 217 nm

試料注入量：100 μ L

3)定量

ECD 検出器の印加電圧 520 および 600mV で得られたクロマトグラムピーク高比を用いて定性を行い、さらに 520mV のピーク高から検量線を作成し、定量した。本法の検出限界は 0.2ng/mL で、クロマトグラムを図に示してある。

6. 結果および考察

1)ビスフェノール Aの各種溶出溶媒への移行性

食品用器具・容器包装材からの物質の移

行性を見る場合、食生活では様々な使用条件があることから、一般にモデル的な条件を設定して移行試験が行われている（諸外国）。我が国でも法規格の中で溶出溶剤として4%酢酸（酸性食品）、20%エタノール（アルコール性食品）、n-ヘプタン（油性食品）および水（上記以外の食品）を用いることが定められている。

そこで、ビスフェノール Aのこれらの溶出液に対する移行性を見るための溶出実験を行った。その結果を表2に示してある。

その結果、同一条件（60 $^{\circ}$ C、30分間保持）下では、n-ヘプタンで溶出が認められず、他の溶出液では4%酢酸、水、20%エタノールの順に多いが、同程度の溶出量であった。次に、水を用いて温度条件を変えて行ったところ、その溶出量は95 $^{\circ}$ C、80 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ Cの順に多く、80および60 $^{\circ}$ Cの場合95 $^{\circ}$ Cに対してそれぞれ80%、70%の溶出量であった。以上の結果から、ビスフェノール Aは水等の極性溶媒に移行し易く、かつ温度が高いほど溶出量が多くなることがわかった。そこで、以下の溶出量調査は主に水を溶出溶媒として行うこととした。

2)一般食器具類におけるビスフェノール Aの含有量およびその溶出

(1)製品（材質）中の含有量

国内で市販されているポリカーボネート製食器具類（54種類）の材質中のビスフェノール Aの含有量を測定した結果を表3に示してある（規格基準値は500mg/kg）。その結果、含有量は10mg/kg未満：23種類、10～30mg/kg：14種類、31～50種類：12種類、50mg/kg以上：5種類で（平均23.5mg/kg）、その多くは規格の10分の1以下であった。なお、含有量の多い試料（調理用スコップ1、おろし器、保存容器8、9、乳幼児用わん1、2、カップ1、2、3、6、皿、スプーン1、2、）はすべて試料全体が白色系に着色されたもので、平均含有量は

57.4mg/kg (その他の平均は 12.8mg/kg) で乳幼児用器具に多い。白色系の試料について蛍光 X 線分析法でチタン (Ti) の存在が確認されたので保存容器 8、乳幼児用わん 1、2、カップ 1、2 中のチタンを測定したところ、材質中それぞれ 3.9%、1.9%、0.7%、1.8%、0.8% (TiO₂ として) 含有されていた (高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法)。

(2)一般食器類におけるビスフェノール A の溶出

a. 水溶出液 (95 °C) における溶出

ポリカーボネート製試料 54 種類およびポリカーボネート樹脂以外の試料 20 種類に 95 °C の水を入れ、95 °C の恒温器内で 30 分間保持した時の溶出量を表 3 に示してある。

その結果、ポリカーボネート製試料では nd (0.20ng/mL) : 14 種類、0.2 ~ 1.0ng/mL : 33 種類、1.0ng/mL 以上 : 7 種類で、最大 68.1 ng/mL の溶出が認められた。また、白色系試料の溶出量は 0.3 ~ 68.1(平均 10.7)ng/mL で、その他の試料では nd ~ 0.8 (同 0.3)ng/mL であり、白色系試料で溶出量が多いことがわかった。

なお、ポリカーボネート以外のプラスチックからはビスフェノール A の溶出は全く認められなかった。

b. 繰り返し使用によるビスフェノール A の溶出

電子レンジに使用可能な調理器具 4 種類、保存容器 6 種類および乳幼児用器具 7 種類 (各 2 個) について、一般家庭で使用するような方法で電子レンジによる繰り返し使用 (10 回) を行い、その溶出量を測定した (溶出温度 : 75 °C)。その結果を表 4 に示してある。

その結果、調理器具および保存容器ではビスフェノール A の溶出は全く認められなかったが、乳幼児用器具 6 種類中 4 種類 (白色系のわんおよびカップ) で溶出が認めら

れた。その溶出量は 1 回目 : 0.4 ~ 6.5ng/mL で、その後徐々に減少し、10 回目では 0.2 ~ 0.6ng/mL となった。

非電子レンジ用製品の調理器具 6 種類、保存容器 4 種類および乳幼児用器具 2 種類について、80 °C の水による繰り返し溶出試験を行った。その結果を表 5 に示してある。

その結果、試料 12 種類中 1 種類でビスフェノール A の溶出が認められ、他の試料では全く認められなかった。溶出が認められた試料は白色系の保存容器で、1 回目 : 14.4ng/mL、2 回目 : 2.0ng/mL、3 回目以降は 0.4ng/mL で、10 回目でも溶出が認められた。この試料は製品中の含有量が最も多いものである。

平成 10 年度の厚生科学研究「抗菌剤入りポリカーボネート樹脂製容器包装の安全性確保に関する調査研究」によると、酸化亜鉛、酸化チタンおよび酸化鉄(III)等の金属酸化物を着色等の目的で添加した場合、その使用方法によっては樹脂を劣化し、製品中のビスフェノール A の含有量が増加することを報告している。

本調査でも、チタンの存在が確認された白色系の製品では含有量が多く、含有量が 30mg/kg 程度のものでその溶出量が 68ng/mL と高いものあり、かつ一般的な使用方法で食品に溶出することを示していた。また同程度の含有量の試料に比べても白色系のもは溶出量が多いことから (95 °C の水溶出液の場合)、表面層に金属酸化物が存在することで、よりビスフェノール A が溶出してくることを示唆していた。

このことから、食器類としてのポリカーボネート製品の場合、製品中のビスフェノール A 含有量の増加およびその溶出を防ぐためには添加剤としての酸化亜鉛や酸化チタン等の金属酸化物の使用を避ける必要がある。しかし、その他の製品では含有量も少なく、高温での使用に留意すればビス

フェノール A の溶出はほとんどないものと推測される。

3)給食器におけるビスフェノール A の溶出

給食施設で使用済みの給食器 190 個について、95 °C の水で 30 分間保持して得られた溶出液中のビスフェノール A を測定し、その結果を表 6 に示してある。

その結果、すべての給食器からビスフェノール A の溶出が認められ、その溶出量は 5ng/mL 以下：131 試料 (69%)、5 ~ 10ng/mL：23(12%)、10ng/mL 以上：36(19%)であった (平均 9.8ng/mL)。しかし、はしを除く皿等の食器類の平均：4.2ng/mL、はし：平均 39.6 (最高 120.4) mg/mL で、はしの場合その溶出量が多い。

ポリカーボネートは元来、耐熱性や強度のすぐれた樹脂であるが、エステル結合を持つポリマーであるため加水分解を受けやすく、アルカリの存在や高温多湿の環境下では樹脂の劣化が一層促進される。そのため、給食器等の成形にはポリエステルやポリエステルカーボネート等のより耐熱性の樹脂をブレンドしてさらに耐久性を持たしたものとガラス繊維やカーボン繊維を 10 ~ 30% 充てんして機械的強度を強化したグレードのものを原料とすることがある。また、給食器は中間に絵柄を配した内層が透明な樹脂で成形された二層構造のものが多い。一方、給食施設における給食器の洗浄は泡立ちの少ない石けん等のアルカリ系洗剤を使用した自動洗浄が行われることが多く、洗浄後、消毒保管庫内 (約 85 °C) で殺菌、保管される。

今回の使用済み給食器 (使用期間：0.5 ~ 4.5 年) の溶出量は前記の一般食器具類ならびに新調品を給食施設で実験的に使用した時よりも高いことが判明した (給食施設で 120 日間使用したところ使用開始直後から継続的に 0.5 ~ 2.0 ng/mL の範囲で認められ

た)。

給食器の場合、長期間の使用、さらにアルカリ系洗浄剤の使用や食器類を重ねて乾燥庫に入れるため高温多湿の環境で乾燥される等、一般食器具類に比べ表面層がより加水分解を受け易い環境にあることによるものとれる。

高い溶出量を示したはしから、ケイ素(Si)、鉄 (Fe)、チタン (Ti)、カルシウム (Ca) の存在が確認された (蛍光 X 線分析法)。このことから、このはしはガラス繊維を充てんしたグレードのもので製造され、色があずき色であるので酸化鉄を顔料として用いた可能性があり、ガラス繊維や酸化鉄の存在で一層加水分解が促進された可能性がある。

小・中学校におけるポリカーボネート製給食器の使用状況について、文部省は平成 10 年 8 月、全国の小・中学校の約 40% で使用していることを報告している。今回の調査の結果から、ポリカーボネート製給食器で飲食した時のビスフェノール A の摂取量は児童 1 回当たり約 0.15 μ g (平均溶出量 4.2ng/mL、給食 1 回で使用される給食器 (深皿、汁わん、小皿) の合計容積量約 1.1L、小学校中学年の体重 30kg として算定) と推定される。生体への影響評価がいまだ明確になっていない今日、ポリカーボネート製給食器を使用する場合は出来るだけアルカリ系洗浄剤の使用を避けるかまたは十分にすすぎを行うこと、保管庫に入れる前に十分に水を切り、庫内温度が高温にならないよう管理に留意して乾燥する等、出来るだけ樹脂の劣化を起こさない使用環境を作ることが要求される。また、食品との接触時間が短いとはいえ高い溶出を示したポリカーボネート製はしは他の素材のものに替えるべきである。

3)ほ乳びんにおけるビスフェノール A の溶出

ほ乳びん 2 品目（各 20 本）を用いて、一般的な使用方法である煮沸消毒（360 回）と電子レンジ用バッグによる消毒（10 回）を繰り返し、その間適宜溶出試験を行った。その結果を表 7 および 8 に示してある。

(1) 煮沸消毒使用における溶出

0.5%クエン酸溶出液（室温放置）では、ほ乳びん 2 品目ともビスフェノール A の溶出は全く認められず、n-ヘプタン溶出液（室温放置）で初回から 10 回目まで 2 品目とも平均 0.5ng/mL の溶出が認められたが、その後溶出は認められなかった。

水溶出液（95 °Cの水→室温、30 分間放置）では 2 品目とも初回 0.3ng/mL、以後ほ乳びん A では 0.4ng/mL を最高に 150 回目まで継続して溶出を認められたが、ほ乳びん B では 0.5ng/mL を最高に最終回（360 回）まで 0.3ng/mL の溶出が認められた。

実験終了後のほ乳びんは内側にほとんどの外観上の変化は見られず、外側にわずかに白化やクラックが認められた。また、材質中のビスフェノール A の含有量はほ乳びん A：15mg/kg；B：24mg/kg（平均）で、使用前の含有量に比べわずかな増減が認められたに過ぎなかった。従って、樹脂のエステル結合の加水分解は樹脂全体ではなく、表面層のみで起こっているものと推測される。

(2) 電子レンジ用バッグ使用における溶出

電子レンジ用バッグを用いてほ乳びんを繰り返し消毒使用した時のビスフェノール A の溶出量は、ほ乳びん A では初回 0.4ng/mL、2 回以降 0.3、0.3、0.2ng/mL となり、5 回目以降は認めなかった。B では初回 0.4ng/mL、2 回 0.3ng/mL で、3 回目以降は全く溶出が認められなかった。この溶出量は煮沸消毒の場合と同程度であるが、煮沸消毒の場合継続的な溶出が見られる。電子レンジの場合、使用 4、5 回目から溶出が認められないことから、ポリカーボネート

製ほ乳びんを使用する場合、ビスフェノール A の摂取を出来るだけ少なくするには電子レンジによる消毒が有効である。なお、電子レンジ消毒の際の消毒液の温度は約 80 °Cに達し、消毒液中のビスフェノール A の濃度はほ乳びん A では初回 743 ng / mL (2 mL/cm² 溶出割合に換算すると約 22ng/mL)の 高い溶出を示し、以後 115、47、23、17、5、5、3、3、3ng/mL に減少し、ほ乳びん B では初回 29ng/mL、以後 6、2、1 ng/mL で、製品によってその溶出量に差がある。電子レンジ消毒の場合、消毒後はバッグ内の消毒液を完全に捨て、ほ乳びんの中に消毒液が残らないようにすることが必要である。なお、煮沸消毒の際の煮沸液中の溶出量は、ほ乳びん A では初回 112ng/mL(2mL/cm² の溶出割合の場合)、2 回目 9.81ng/mL、B では 2.8、0.3ng/mL で、ほ乳びん A のの場合煮沸洗浄で約 5 倍高い溶出が認められた。使い始めの前に数回煮沸または電子レンジによる洗浄を行うことで初期段階での溶出を軽減することが出来る。

乳幼児のビスフェノール A の摂取量は、体重 6kg（月齢 2、3 ヶ月）、1 日ほ乳量 800g、溶出量 0.3ng/mL として 0.04 μg / kg / 日と推測される。

(3) 病院等における使用済みほ乳びんにおけるビスフェノール A の溶出

病院等で使用していたほ乳びん（同一メーカー一品：62 個）について、試験した結果を表 9 に示してある。

試料の使用期間は 1 ヶ月からおおむね 2、3 年のもので、施設 A、B および C のほ乳びんは比較的外観上汚れがないものである。その溶出量は 0.3 から 2.5（平均 0.8）ng/mL であった。施設 D のものは使用中止後約 2 ヶ月経過したものでほ乳びんの内と外側にシミ状の斑点が多く見られ、その溶出量は 4.8 ~ 132（平均 42.2）ng/mL で、異常に高い溶出が見られた。

なお、施設 A、B、C の溶出量は先の煮沸消毒や電子レンジ消毒に比べてやや高い。

施設 D のほ乳びんについて煮沸消毒を繰り返したところ、2 回目以降その溶出量はすべて 4ng/mL 以下に減少した。また、その材質中の含有量は平均 11g/kg で、溶出量の少ない他施設のほ乳びんと同程度であった。なお、施設 D のほ乳びんについて煮沸消毒を繰り返したところ、2 回目以降その溶出量はすべて 4ng/mL 以下に減少した。また、材質中の含有量は平均 11g/kg で、溶出量の少ない他施設のほ乳びんと同程度であった。病院等のほ乳びんの洗浄は、一般家庭と異なり（中性洗剤による洗浄と煮沸消毒）、使用後水洗し、アルカリ性の酵素系または酸素系洗浄剤を用いた自動洗浄が行われ、その後消毒保管庫やスチームによる殺菌あるいは次亜塩素酸ナトリウム液による消毒が行われる。従って、給食器同様、アルカリ性洗浄剤が使用されるので濃度の調製や十分なすすぎを行うことおよび乾燥庫の温度管理に留意することが要求される。

高い溶出を示したほ乳びんの要因はまだ明らかでないが（使用中止後の保管状況が不明である）、シミ状の斑点のあるほ乳びんでは高い溶出の恐れがあることから、出来るだけ汚れの著しいほ乳びんの使用は避けるべきである。

D. 結論

ポリカーボネート製食器具類から溶出するビスフェノール A について調査を実施した。

その結果、

1. 各種溶出溶媒におけるビスフェノール A の溶出傾向は、水、4%酢酸および 20%エタノールの溶出溶媒で同程度（約 3ng/mL）の溶出量を示し、n-ヘプタンでは溶出が認められなかった。また、水溶出溶媒では温度が高いほど高い溶出量を示した。

2. 一般食器具類 54 種類の材質中の含有量は 2.0 ~ 129（平均 23.5）mg/kg で、白色系の試料で含有量が多く（平均 57.4mg/kg）、すべてチタンが添加されていた。54 種類について溶出試験（95 °Cの水・30 分間保持）を行ったところ（検出限度 0.2ng/mL）、40/54 種類で 0.2 ~ 68.1ng/mL の範囲でビスフェノール A の溶出が認められ、白色系試料で高い溶出が認められた（白色系：平均 10.7ng/mL；その他：平均 0.3ng/mL）。電子レンジ用品（水を入れ 4 分間加熱後室温で 30 分間放置）および非電子レンジ用品（80 °Cの水を入れ室温で 30 分間放置）について、繰り返し溶出試験を行ったところ（10 回）、いずれも白色系試料で初回 0.4 ~ 14.4ng/mL、2 回以降も継続的な溶出を認めたが、白色系以外の試料からは全く溶出が認められなかった。

3. 給食器（深皿、小皿、仕切皿、ボール、汁わんおよびはし計 190 個）のすべてから 0.4 ~ 120ng/mL の範囲でビスフェノール A の溶出を認めたが、特にはしで高い溶出が認められた（はし：平均 39.6ng/mL、その他：平均 4.2ng/mL）。なお、給食時におけるビスフェノール A の摂取量は児童 1 回当たり約 0.15 μ g/kg と推測される。

4. 新しいほ乳びんについて、煮沸消毒および電子レンジ用消毒バッグによる繰り返し使用時におけるビスフェノール A の溶出量の消長を見た。

煮沸消毒（360 回）の場合、0.5%クエン酸溶出液で全く認めず、n-ヘプタン溶出液で 10 回目まで 0.5ng/mL、その後は認められなかった。水溶出液（溶出条件：95 °Cの水を入れ、室温で 30 分間放置）では 0.3 ~ 0.5ng/mL の範囲で継続的に溶出が認められた。なお、使用後のほ乳びんに一部白化やクラックが認められたが、材質中の含有量は使用前に比べわずかな増減が認められたに過ぎなかった。

電子レンジ用消毒バッグ(10回)の場合、
0.2 ~ 0.4ng/mL の溶出を認めたが、3 ~ 5
回以降は溶出が認められなかった。なお、
乳幼児のビスフェノールAの摂取量は約
0.04 μ g/kg/日と推測される。

E. 参考文献

- 1)E. C. Dodds, W.Lawson:Proc.Roy.Soc. B 125,
222(1938)
- 2)A. V. Krishnan, P. Starhis, S. F. Permeth,
L.Tokes, D. Feldman :Endocrinology
132,2279 (1993)
- 3)N.Olea,R.Pulgar,P.Perez,F.Olea,A.Novillo
-Fertrell,V.Pedraza,A.M.Soto, C. Sonnenschein
:Environ.Health Perspect., 104,298(1996)
- 4)S. C. Nagel, F. S. vom Saal, K.A.

Thayer,M.G.Boechler,W.V.Welshons:Environ.
Health Perspect.,105,70(1997)

- 5)「環境ホルモン&ダイオキシン」化学同
人(1998),p61-69
- 6)環境庁,「外因性内分泌攪乱化学物質問題
に関する研究班中間報告書」(1997)
- 7)厚生省:「内分泌かく乱化学物質の健康影
響に関する検討会中間報告について」
(1998)
- 8)厚生省:厚生科学研究「抗菌剤入りポリ
カーボネート樹脂製容器包装の安全性確
保に関する調査研究」(1998)
- 9)河村葉子他:ポリカーボネート製品から
のビスフェノールAの溶出,食衛誌.39(3)
,p206(1998)
- 10)本間精一編:「ポリカーボネート樹脂ハ
ンドブック」,日刊工業新聞社

表1-1. 試料の内訳（ポリカーボネート製品）

No.	品目	品名	電子レンジ使用 可の表示
1		計量カップ1	
2		計量カップ2	○
3		計量カップ3	
4		計量カップ4	
5		計量カップ5	○
6		計量カップ6	
7		計量カップ7	
8		計量カップ8	
9	調理器具	カップ1	
10		カップ2	○
11		カップ3	
12		カップ4	
13		カップ5	
14		ボール1	○
15		ボール2	○
16		ボール3	
17		おろし器	
18		調理用スコップ1	
19		調理用スコップ2	
20		保存容器1	○
21		保存容器2	○
22		保存容器3	○
23	保存容器	保存容器4	
24		保存容器5	○
25		保存容器6	○
26		保存容器7	○
27		保存容器8	○
28		保存容器9	○
29		保存容器10	○
30		保存容器11	○
31		保存容器12	○
32		保存容器13	
33	保存容器	保存容器14	
34		保存容器15	
35		保存容器16	
36		容器1	
37		容器2	
38		保存容器用ふた1	○
39		保存容器用ふた2	○
40		ポット	
41		わん1	○
42		わん2	○
43		カップ1	○
44		カップ2	○
45		カップ3	○
46	乳幼児用 器具	カップ4	○
47		カップ5	○
48		カップ6	
49		カップ7	
50		容器	
51		さく乳器	
52		皿	○
53		スプーン1	
54		スプーン2	

表1-2. 試料の内訳（ポリカーボネート製品を除く）

No.	品目	品名	材質	電子レンジ使用 可の表示
1	調理カップ1	ポリメチルペンテン		○
2	調理カップ2	ポリサルホン		○
3	カップ1	ポリプロピレン		
4	調理器具 カップ2	ポリプロピレン		○
5	カップ3	ポリプロピレン		○
6	カップ4	ポリプロピレン		○
7	カップ5	メラミン樹脂		
8	カップ6	メラミン樹脂		
9	保存容器1	ポリプロピレン		○
10	保存容器2	ポリプロピレン		○
11	保存容器3	ポリエチレン		
12	保存容器4	ポリプロピレン		○
13	保存容器5	AS樹脂		
14	保存容器	ポリプロピレン		
15	保存容器7	ポリプロピレン		○
16	保存容器8	ウレタン塗装		
17	保存容器9	ポリメチルペンテン		○
18	保存容器10	ポリプロピレン		○
19	保存容器11	ポリスチレン		
20	保存容器12	ポリプロピレン		○