

8) 缶入飲料の試験法

ポリスチレン固相抽出用カートリッジを吸引マニホールドに装着し、アセトニトリル5 mL、次に水5 mLでコンディショニングし、試料50 mLを負荷した。水10 mLで洗浄後、10分間吸引を続けてカートリッジを風乾した。アセトニトリル10 mLで溶離した後、溶離液を10 mLにメスアップし、必要な場合は遠心分離を行い、フィルターろ過をして試験溶液とした。試験溶液は、LC/MSによりビスフェノールA、BADGE、BADGE-40H、BADGE-2Clを測定した。

C. 研究結果

1) 缶入飲料中のビスフェノールA含有量

市販缶入飲料の調査において、表1に示すように、コーヒー飲料では13検体中11検体から検出され平均41.3 ng/mL、紅茶飲料では9検体中4検体で平均19.8 ng/mL、茶飲料では8検体中5検体で6.6 ng/mL、アルコール飲料では10検体中1検体で平均1.3 ng/mLのビスフェノールAが検出されたが、清涼飲料では検出されなかった。このように、飲料の種類によりビスフェノールAの含有量に大きな差がみられ、コーヒー飲料で検出頻度、含有量とも最も高く、ついで紅茶であった。

そのうち、含有量の最も高かったコーヒー、紅茶各2銘柄の飲料中の濃度は、コーヒーA 134 ng/mL、コーヒーB 213 ng/mL、紅茶A 53 ng/mL、紅茶B 90 ng/mLであった(表2)。

ビスフェノールA含有量の高いコーヒー紅茶、茶飲料は、飲料を缶に封入したのち加圧加熱滅菌が行われることから、その影響が推定された。

一方で、同じ種類の飲料でも含有量には大きな差がみられ、これらの差は缶内面コーティングの材質及びそのビスフェノールA含有量に由来することが推定された。

2) モデル缶の材質試験及び溶出試験

そこで、ビスフェノールA含有量の高かった前述の4銘柄の缶入飲料について、缶製造者よりこれらの飲料缶に相当する缶(相当缶)及びその改良缶の提供を受け、材質試験及び溶出試験を行い、含有量が高かった原因の解明、及び溶出に影響を与える各種因子について検討を行った。

① 材質判別

これらの缶の天蓋部、側面部、底蓋部、サイドシームの各部位について、内面コーティングの材質をFT-IRの吸収スペクトルにより判別した。表3に示すように、相当缶の材質は、いずれも天蓋部がポリ塩化ビニル樹脂、底蓋部及びサイドシームがエポキシ樹脂であり、側面部はコーヒー2種はPET、紅茶2種はエポキシ樹脂であった。一方、改良缶では天蓋部がエポキシ樹脂に変更されていたが、それ以外の部位には変更はみられなかった。

② 材質試験

次に、缶の各部位材質中のビスフェノールA含有量を測定した(表4)。コーヒーAはサイドシーム、コーヒーB及び紅茶Bは底蓋部で1000 ng/cm²程度の高いビスフェノールA含有量を示し、紅茶Bではサイドシームも高めの値を示した。また、紅茶Aでは突出した部位はみられなかったが、側面の含量がやや高いため、缶全体の含有量としては高くなった。一方、改良缶では、ビスフェノールA含有量は側面、底蓋部についてはほぼ定量限界以下であった。ただし、サイドシームについては、残存量が高かったコーヒーAでは大幅に低下していたが、コーヒーBではほとんど変わっておらず、すべての製品で数十ng/cm²の残存がみられた。

③ 溶出試験

これらの缶を用いて、食品衛生法に準じて食品擬似溶媒による溶出試験を行った。その

結果、水60℃及び95℃30分間、20%エタノール60℃30分間、*n*-ヘプタン25℃60分間のいずれの条件においても、ビスフェノールAの溶出はみられなかった(表5)。

しかし、表6に示すように、水120℃30分間で溶出を行うと、相当缶では35~124 ng/mLの溶出がみられ、缶入飲料におけるビスフェノールA含有量にほぼ近い溶出量を示した。また、溶出時間10分間及び60分間で試験を行い、溶出量を比較したところ、時間の増加とともに溶出量の増加がみられた。一方、改良缶では3~6 ng/mLと溶出量は大幅に低減していた。

3) 市販缶入飲料中のビスフェノールA、BADGE及び関連化合物の含有量

① 飲料中のビスフェノールA、BADGE及び関連化合物の分析法の検討

ビスフェノールA、BADGE、BADGE-40H及びBADGE-2Clの分析法として、上述のモデル缶の材質及び溶出試験で用いたHPLC/UV/FLによる測定法を検討したところ、標準品の分析では検出感度、直線性ともに良好であったが、飲料抽出物では夾雑物による妨害ピークがみられ、分析できなかった。

そこで、化合物の選択性が高く、しかもマススペクトルにより確認も行えるLC/MSによる分析法の検討を行った。

その結果、HPLCの条件としては、HPLC/UV/FLと同一カラムを用い、移動相に酢酸アンモニウムを50 mM添加し、流速を0.4 mL/minとすることにより、良好な分離及びピーク形状を得ることが出来た。

MSの条件としては、イオン化法としてESI法とAPCI法を検討したが、ESI法の方が検出感度がすぐれていた。また、ビスフェノールAはネガティブモードで、BADGE関連化合物はポジティブモードで良好なピークを得るこ

とができた。BADGE、BADGE-40H、BADGE-2Clのマススペクトルを図1~3に示した。

定量には選択性と検出感度にすぐれたSIMモードとし、フラグメンター電圧をビスフェノールAは100 V、BADGE関連化合物は50 Vとした。また、定量用フラグメントイオンとして、ビスフェノールAは m/z 227 ($[M-H]^-$)、BADGEは m/z 358 ($[M+NH_4]^+$)、BADGE-40Hは m/z 399 ($[M+Na]^+$)、BADGE-2Clは m/z 435 ($[M+Na+H]^+$)を用いた。

また、検出されたピークの確認には、ビスフェノールAはフラグメンター電圧を140 Vとしてフラグメントイオンの m/z 211、BADGEは80 Vとして m/z 191、BADGE-40Hは100 Vとして m/z 209を用いた。また、BADGE-2Clは塩素を2個含むため、同位体ピークが m/z +2、+4に出現することを用いて確認した。

標準溶液を用いて検量線を作成したところ、いずれの化合物も1.0~1000 ng/mLまで直線性を示した。

試験溶液の調製は、飲料中のビスフェノールAの分析法に準じ、ポリスチレン固相カートリッジを用いて試料負荷後、水で洗浄し、アセトニトリルで溶出させ、メスアップ、フィルターろ過を行い試験溶液とした。

水、茶、紅茶、スポーツ飲料、炭酸飲料、果汁飲料、ビールに、ビスフェノールA、BADGE、BADGE-40H、BADGE-2Clを各200 ng/mLになるように添加し、回収試験を行った。その結果、74.0~107.2%と良好な回収率が得られた(表7)。

一方、コーヒーについては、夾雑ピークの影響でビスフェノールAの定量限界が100 ng/mLと高く、またBADGE関連化合物の回収率も低かった。そこで、コーヒー飲料については、今回分析を行わず、さらに検討することとした。

② 市販缶入飲料の分析

紅茶、茶、清涼飲料、酒類など市販缶入飲料72検体について、LC/MSによりビスフェノールA、BADGE、BADGE-40H及びBADGE-2C1を測定した(表8~11)。

ビスフェノールAは紅茶で19検体中4検体から2.4~14.2 ng/mL、緑茶で12検体中3検体から3.2~5.6 ng/mL、その他の茶類は12検体中8検体から2.0~22.9 ng/mL検出されたが、清涼飲料及び酒類からは検出されなかった。

一方、BADGE関連化合物のうちBADGEはいずれの試料からも検出されなかったが、BADGE-40Hは、紅茶では19検体中11検体から2.0~191.7 ng/mL、緑茶では12検体中7検体から5.6~240.5 ng/mLなど茶飲料の約2/3から検出され、スポーツ飲料、果汁飲料、リカーからも検出された。また、残存量もビスフェノールAより数倍~数十倍高かった。

さらに、BADGE-2C1がスポーツ飲料、果汁飲料、リカー類各1検体から4.8~23.1ng/mL検出された。これらの飲料の缶内面コーティングは、天蓋部または側面がポリ塩化ビニル塗装であった。

D. 考 察

1) 飲料へのビスフェノールAの移行要因

市販缶入飲料の調査においてビスフェノールA含有量の高かったコーヒー、紅茶各2検体の相当缶について材質試験を行った結果、コーヒーAはサイドシーム、コーヒーB及び紅茶Bは底蓋部で1000 ng/cm²程度の高いビスフェノールA含有量を示し、紅茶Bではサイドシームも高めの値を示した。また、紅茶Aでは突出した部位はみられなかったが、側面の含有量がやや高いため、缶全体の含有量として高かった。

溶出試験の水120℃30分間の溶出量は、缶

あたりの総量を計算すると、それぞれ15.6、23.0、11.9及び32.3 μgとなり、材質中の残存量とほぼ一致する。このことから、飲料への溶出は缶コーティングに残存していたビスフェノールA量に依存しており、加圧加熱等によりエポキシ樹脂が分解して新たにビスフェノールAが生成しているとは考え難い。

ビスフェノールAの含有量の高い部位や残存量は銘柄ごとに異なったが、これは内面塗装に用いた塗料中のビスフェノールA残存量の違い及び塗装後の焼成条件によって異なるものと推定される。

改良缶において、側面や底蓋部はビスフェノールA含有量がほぼ定量限界あたりまで低下しているが、サイドシームではそれらより高い残存がみられる。サイドシームは、側面を巻き締めてから塗布され、またやや厚みが必要であることから、他の部位よりも低減化が容易ではないと推察される。

これらの缶を用いた溶出試験において、溶出温度が100℃未満のいずれの溶媒においてもビスフェノールAの溶出はみられず、一方、水120℃ではすべて溶出がみられたことから、ビスフェノールAの溶出にはエポキシ樹脂のガラス転移温度である104℃以上に加熱されることが必須と考えられた。また、120℃では溶出時間が長いほど溶出も増加していた。

このことから、飲料の種類によって、ビスフェノールA含有量に差異がみられるのは、飲料を缶に封入したのちの加圧加熱滅菌処理の有無及びその滅菌温度及び時間に依存していることが裏付けられた。

相当缶の120℃30分間の溶出量は、飲料中の含有量とほぼ相関がみられるが、飲料中の方がやや高い。これは、市販飲料では、缶が密封状態で加熱滅菌されることから缶内の圧力は大幅に上昇し、より溶出しやすい状態をつくるためと考えられる。それでも、120℃

30分間の水を用いた溶出試験により、飲料への溶出量を予測し、製品を管理することは十分に可能であることが示された。

改良缶における120℃30分間の水を用いた溶出試験では、溶出量は3~6 ng/mLと大幅に減少しており、缶コーティング中のビスフェノールA残存量を減少させた今回の改良は有効であると判断された。

2) 市販缶入飲料中のビスフェノールA、BADGE及び関連化合物の含有量

ビスフェノールAについては、前回の調査と比較して、高い含有量の試料がみられなくなり、検出頻度、含有量ともに低下の傾向を示した。

一方、飲料中のBADGE関連化合物については、BADGEの残存はみられないが、その加水分解物であるBADGE-40Hが極めて広範囲に残留していることが判明した。これはBADGEが水に対して不安定であるため、缶コーティングから飲料中に溶出してすぐに加水分解を受けて消失し、BADGE-40Hを生成したためと推定される。

BADGE-40Hの含有量は2.0~240.5 ng/mLとビスフェノールAの数倍~数十倍であり、ビスフェノールAを含有する試料ではすべて検出されたが、ビスフェノールAとBADGE-40Hの含有量に必ずしも相関はみられなかった。

また、BADGE-2Clは3検体から4.8~23.1 ng/mL検出されたが、これらの飲料缶は天蓋部または側面がポリ塩化ビニルで塗装されており、塗装加熱時にポリ塩化ビニルから遊離した塩素とBADGEが反応してBADGE-2Clが生成し、飲料中に移行したものと推定された。

E. 結論

缶入飲料中のビスフェノールA含有量は、缶のサイドシーム、底蓋部、側面のコーティング中のビスフェノールA残存量、及び飲料の滅菌温度や時間に大きく依存しており、材質中の残存量を低減することで溶出量は大きく低減されることが示された。

また、市販缶入飲料中のビスフェノールA含有量は減少傾向にあるが、BADGE関連化合物については、BADGE-40HがビスフェノールAの数倍~数十倍の含有量で広範囲に検出され、また、BADGE-2Clも天蓋部または側面がポリ塩化ビニル塗装の試料から検出された。これらのBADGE関連化合物は、EUにおいて合計の溶出量が暫定的に1 ppm以下と定められており、今回の調査では基準値を超えるものはみられなかったが、数分の1程度の試料もあり、今後注視していく必要がある。

F. 研究業績

①学会発表

井之上浩一、中澤裕之、河村葉子、山田 隆：LC/MSによる缶入水性食品中のビスフェノールA、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びその関連化合物の分析、日本薬学会第120年会（2000.3）

②論文等

河村葉子、佐野比呂美、山田 隆：缶コーティングから飲料へのビスフェノールAの移行、食衛誌、40、158~165（1999）

表1 市販缶入飲料中のビスフェノールA含有量（飲料の種類別）

飲料の種類	検体数	検出数	ビスフェノールA量 (ng/mL)		
			最小値	最大値	平均値
コーヒー	13	11	ND	213	41
紅茶	9	4	ND	90	20
茶	8	5	ND	22	7
アルコール	10	1	ND	13	1
清涼飲料	7	0	ND	ND	—

ND < 2 ng/mL

表2 ビスフェノールA含有量が高かった試料

		飲料中の濃度 (ng/mL)	1缶あたりの総量 (μg)
コーヒー	A	134	25
コーヒー	B	213	40
紅茶	A	53	18
紅茶	B	90	31

表3 モデル缶における内面コーティングの材質判別

		相当缶				改良缶			
		天蓋	側面	底蓋	サトシム	天蓋	側面	底蓋	サトシム
コーヒー	A	PVC	PET	EP	EP	EP	PET	EP	EP
コーヒー	B	PVC	PET	EP	EP	EP	PET	EP	EP
紅茶	A	PVC	EP	EP	EP	EP	EP	EP	EP
紅茶	B	PVC	EP	EP	EP	—	—	—	—

表4 モデル缶内面コーティング中のビスフェノールA含有量

		相当缶					改良缶				
		天蓋 ₂ ng/cm ²	側面 ₂ ng/cm ²	底蓋 ₂ ng/cm ²	サトシム ₂ ng/cm ²	全缶 μg	天蓋 ₂ ng/cm ²	側面 ₂ ng/cm ²	底蓋 ₂ ng/cm ²	サトシム ₂ ng/cm ²	全缶 μg
コーヒー	A	ND	ND	5	2066	15.6	10	ND	3	40	0.5
コーヒー	B	7	2	984	145	29.5	3	ND	8	118	1.3
紅茶	A	6	52	9	106	12.1	6	4	4	25	1.3
紅茶	B	7	34	867	435	35.7	—	—	—	—	—

ND < 2 ng/cm²

表5 モデル缶の溶出試験(食品衛生法に準じた試験)

溶出溶媒	溶出温度	溶出時間	溶出量
水	60℃	30分間	溶出なし(<1 ppb)
水	95℃	30分間	溶出なし(<1 ppb)
20%エタノール	60℃	30分間	溶出なし(<1 ppb)
n-ヘプタン	25℃	60分間	溶出なし(<1 ppb)

表6 モデル缶の溶出試験(水120℃)

		相当缶			改良缶		
		10分間	30分間	60分間	10分間	30分間	60分間
コーヒー	A	64	82	87	4	3	5
コーヒー	B	99	124	166	3	6	4
紅茶	A	—	35	—	—	4	—
紅茶	B	—	95	—	—	—	—

表7 飲料からのビスフェノールA及びBADGE関連化合物の添加回収試験

試料	回収率(%)			
	BPA	BADGE	BADGE-4OH	BADGE-2Cl
水	102.3±2.4	96.7±4.2	107.2±1.7	94.4±8.9
緑茶	99.6±1.1	75.5±4.9	81.7±2.1	98.5±1.0
紅茶	99.8±0.7	98.4±3.8	90.2±3.8	96.8±1.6
スポーツドリンク	99.6±0.3	96.7±3.3	97.9±2.1	94.2±2.0
炭酸飲料	101.6±0.4	96.8±2.4	96.0±3.0	97.3±1.1
果汁飲料	97.9±0.7	92.1±2.3	81.0±4.2	74.0±3.0
ビール	96.0±3.2	83.4±4.0	93.1±3.7	91.2±3.1

表8 紅茶飲料中のビスフェノールA及びBADGE関連化合物

No.	BPA			BADGE-4OH			BADGE-2CI			BADGE		
	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)
1	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	ND	ND	2.0	2.3	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND	3.0	3.0	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	ND	ND	ND	4.2	4.2	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	ND	11.0	12.9	3.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	ND	ND	ND	15.9	18.6	5.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	ND	ND	ND	26.8	31.4	9.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	191.7	224.3	65.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	2.4	2.6	1.3	125.6	134.4	61.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17	4.3	5.1	1.5	87.1	101.9	29.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
18	5.0	5.3	2.5	98.4	105.3	48.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
19	14.2	16.6	4.8	93.3	109.2	31.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND

a) ND< 2.0ng/mL

表9 茶飲料中のビスフェノールA及びBADGE関連化合物

No.	BPA			BADGE-4OH			BADGE-2CI			BADGE		
	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)
B1	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND
B2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B3	2.0	2.2	1.0	61.6	67.1	30.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B4	4.6	5.2	1.6	120.6	136.3	41.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G6	ND	ND	ND	6.4	7.2	2.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G7	ND	ND	ND	10.1	10.1	2.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G8	ND	ND	ND	9.8	11.1	3.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G9	ND	ND	ND	43.6	46.5	20.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G10	3.2	3.6	1.1	5.6	6.3	1.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G11	5.3	6.0	1.8	191.1	215.9	65.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G12	5.6	5.6	1.1	240.5	240.5	45.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
O1	ND	ND	ND	24.2	24.2	4.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
O2	2.2	2.2	0.5	4.4	4.4	1.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
O3	2.5	2.8	0.9	8.8	9.9	3.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
H1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
H2	3.5	4.0	1.2	3.8	4.3	1.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
H3	5.1	5.8	1.7	7.6	8.6	2.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
H4	7.5	7.5	1.2	6.2	6.2	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
H5	22.9	22.9	4.4	99.3	99.3	18.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND

a) ND< 2.0ng/mL

B : 玄米茶、 G : 緑茶、 O : ウーロン茶、 H : 健康茶

表 1 0 清涼飲料中のビスフェノールA及びBADGE関連化合物

No.	BPA			BADGE-4OH			BADGE-2CI			BADGE		
	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)
S1	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND
S2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
S6	ND	ND	ND	8.1	9.2	2.8	6.8	7.7	2.3	ND	ND	ND
F1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
F2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
F3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
F4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
F5	ND	ND	ND	12.3	12.3	2.0	4.8	4.8	0.8	ND	ND	ND
F6	ND	ND	ND	16.0	16.0	4.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

a) ND< 2.0ng/mL

S : スポーツドリンク、F : 果汁飲料、C : 炭酸飲料

表 1 1 アルコール飲料中のビスフェノールA及びBADGE関連化合物

No.	BPA			BADGE-4OH			BADGE-2CI			BADGE		
	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (µg/can)
B1	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND	ND ^{a)}	ND	ND
B2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
L1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
L2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
L3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
L4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
L5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
L6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
L7	ND	ND	ND	108.7	108.7	27.2	23.1	23.1	5.8	ND	ND	ND

a) ND< 2.0ng/mL

B : ビール、L : リカー類

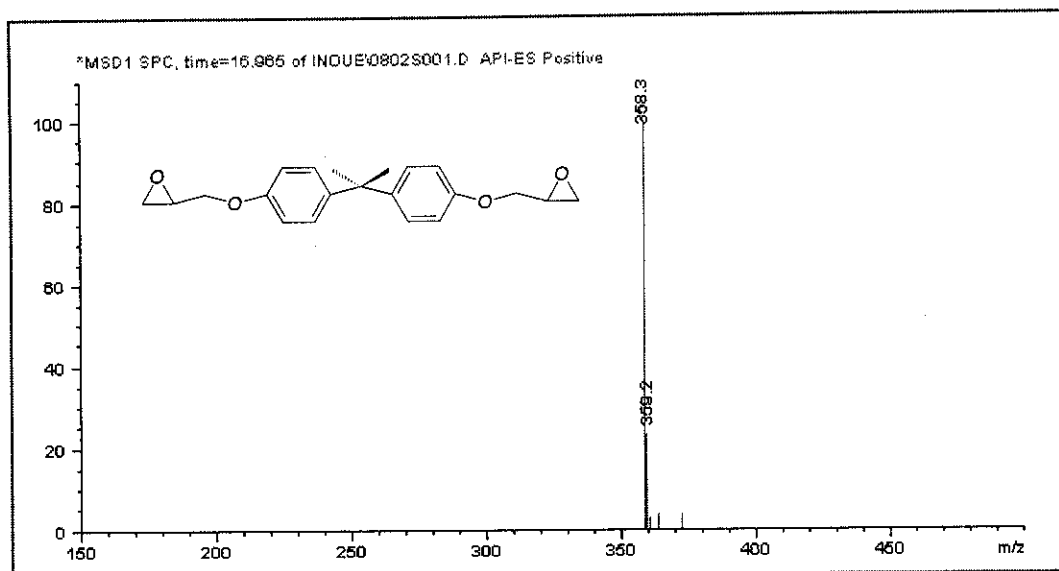


図1 ビスフェノールAジグリシジルエーテル(BADGE)のLC/MSスペクトル
 スキャンレンジ：m/z 150～500
 イオン化法： エレクトロスプレー、ポジティブ
 フラグメンター電圧：50 V

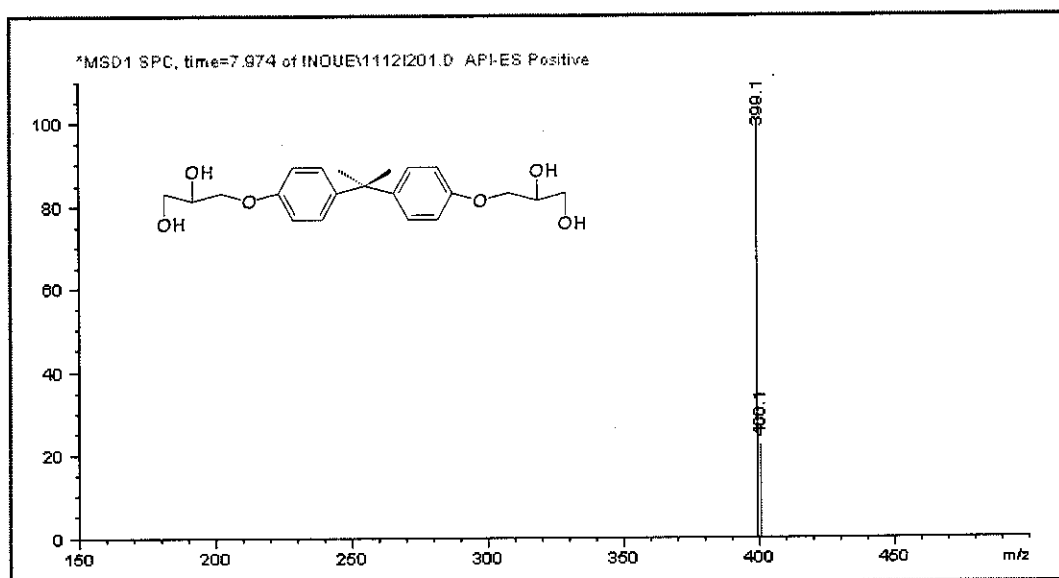


図2 ビスフェノールAジグリシジルエーテル四水酸化体(BADGE-4OH)の
 LC/MSスペクトル
 スキャンレンジ：m/z 150～500
 イオン化法： エレクトロスプレー、ポジティブ
 フラグメンター電圧：50 V

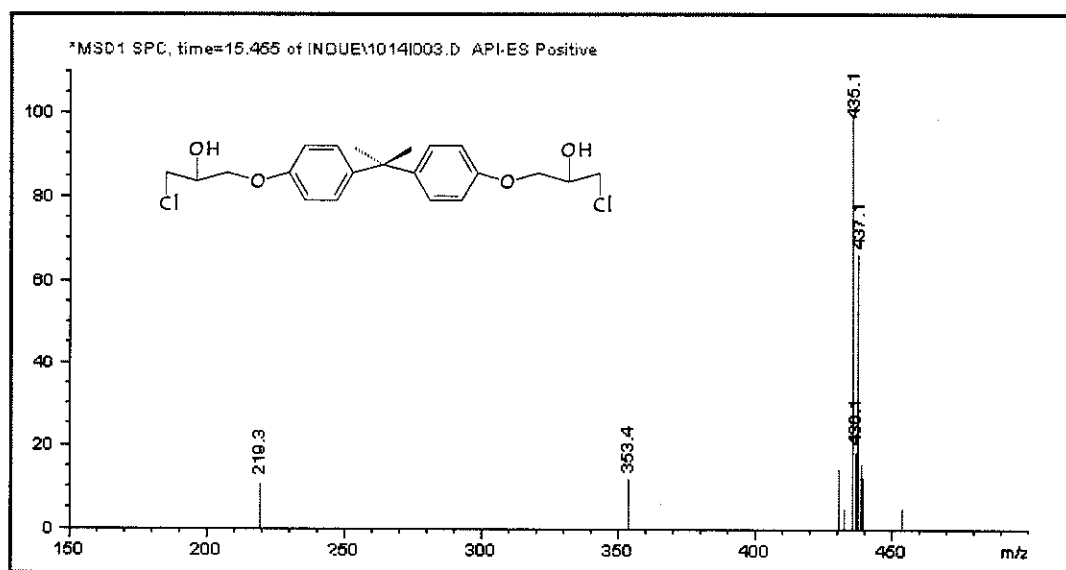


図3 ビスフェノールAジグリシジルエーテル二塩素化体(BADGE-2Cl)のLC/MSスペクトル

スキャンレンジ : m/z 150~500

イオン化法 : エレクトロスプレー、ポジティブ

フラグメンター電圧 : 50 V

平成11年度 厚生科学研究補助金（生活安全総合研究事業）
分担研究報告

高分子素材からなる生活関連製品由来の内分泌かく乱化学物質の分析および動態解析
容器包装材等からの内分泌かく乱化学物質の動態

瓶詰め食品のキャップシーリング材の内分泌かく乱化学物質に関する研究

主任研究者 中澤裕之（星薬科大学）

分担研究者 宮崎 豊（愛知衛生研究所）

協力研究者 益川邦彦，平山クニ，藤巻照久
(神奈川県衛生研究所)

研究要旨

瓶詰食品（輸入品35、国産品15検体）のキャップシーリング材について、内分泌かく乱作用が疑われているフタル酸エステル等の可塑剤およびビスフェノールA(BPA)の使用動向を調査した。可塑剤は約50%から検出され、国産品と輸入品では検出された可塑剤が異なっていた。これまでのデータとの比較から、全体的にはフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)の使用が自粛されつつあること、また、材質自体もポリ塩化ビニル製から可塑剤を必要としないものになりつつあることが窺えた。BPAは輸入品の5検体から1.0-620ppm の範囲で検出された。さらに、シーリング材から食品への可塑剤の移行の有無を調べたところ、脂質の多い食品に高い濃度で溶出されているものがあった。

A. 研究目的

フタル酸エステル(PAE)、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA)等の可塑剤およびビスフェノールA(BPA)は内分泌かく乱作用が疑われている化合物である。PAEおよびDEHAは現在、国産の食品用容器包装材にはほとんど使用されていない。しかし、ポリ塩化ビニル製(PVC)のものが多いといわれている瓶詰食品のキャップシーリング材にはこれら可塑剤を検出することが多かった。そこで今回あらためて国産および輸入瓶詰食品についてこれら可塑剤の最近の動向とシーリング材から可塑剤の食品への移行を調査した。また、BPAはPVCの安定剤としても使用される可能性があり、内分泌かく乱化学物質が注目されている現況から、BPAの使用状況についても調査した。

B. 研究方法

1. 試料

1999年に横浜市周辺で購入した瓶詰食品（国産品15検体および輸入品35検体）のキャップシーリング材50検体を用いた。

2. 試験項目

フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジプロピル(DPP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジペンチル(DPEP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)、フタル酸ジヘキシル(DHP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)フタル酸ジイソデシル(DIDP)、フタル酸ジイソノニル(DINP)、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA)、ジアセチルラウロイルグリセロール(DALG)、ビスフェノールA

3. 装置

ガスクロマトグラフ：HP6890 series、Hewlett packard社製

ガスクロマトグラフ質量分析計：Automass、日本電子（株）社製、ガスクロマトグラフ部分はHewlett packard社製HP5890 series

液体クロマトグラム：1100series、Hewlett packard社製

4. 分析方法

4.1 シーリング材中の可塑剤およびBPAの分析

金属製キャップ内側のシーリング材をはがし、細切する。可塑剤については、その0.2gをフラスコに量りとり、これにヘキサン50mlを入れ、時々振り混ぜながら3日間放置した。この抽出液を適宜希釈し、GCおよびGC/MSにて分析を行った。

BPAについては0.2gをフラスコに量りとり、これに酢酸エチル20mlを入れ、24時間放置した。ろ過後、酢酸エチルを減圧下で除去し、10%酢酸エチル/ヘキサン溶液10mlを入れ、冷却遠心分離(3000rpm、2min)後、上清5mlをフロリジルカートリッジに負荷した。10%酢酸エチル/ヘキサン溶液を10ml流し、次に50%酢酸エチル/ヘキサン溶液10mlを流し、このフラクションを減圧下で濃縮乾固した。これにHPLCの移動相2mlを入れ、適宜希釈した後、0.45 μ mメンブレンフィルターを通し、HPLCで分析を行った。

4.2 食品中のDEHPの分析

試料10gをとり、アセトン25mlを加え、ホモジナイズした。遠心分離後上清を分取し、さらにアセトン25mlを加え同様に操作した。上清を合わせて、減圧下、アセトンをほとんど除去し、残留物に水30ml加え、ヘキサン50mlで2回抽出した。ヘキサン層を10mlに濃縮し、ヘキサン飽和アセトニトリル50mlで2回抽出し、アセトニトリル層を濃縮乾固した。これにヘキサン10mlを加え、あらかじめヘキサンで洗浄したフロリジルカートリッジに負荷し、

ヘキサン10mlを流し、次に10%酢酸エチル/ヘキサン溶液10mlを流し、このフラクションを2mlに濃縮し、GCおよびGC/MSで測定した。

5. GCの測定条件

カラム：HP-5 (0.32mm i.d.×30m、膜厚0.25 μ m、Hewlett packard社製)、カラム温度：150 $^{\circ}$ C (1min)→20 $^{\circ}$ C/min→250 $^{\circ}$ C(24min)、検出器：FID、注入口温度：220 $^{\circ}$ C、検出器温度：250 $^{\circ}$ C キャリアーガス：He 2ml/min、注入方式：スプリット (20:1)、検出器：FID

6. GC/MSの測定条件

カラム：(DB-1701 0.25mm i.d.×30m 膜厚0.25 μ m、J&W Scientific社製)、カラム温度：50 $^{\circ}$ C(1min)→20 $^{\circ}$ C/min→280 $^{\circ}$ C(15min)、注入口温度：220 $^{\circ}$ C、イオン化電圧：70eV

7. HPLCの測定条件

カラム：ODS-80TS (4mm i.d.×25cmL)、移動相：アセトニトリル：水(1:1)、注入量：100 μ l、検出器：フォトダイオードアレー (検出波長：217nm)、蛍光 (Ex 231nm、Em 322nm)

C 結果およびD考察

1. シーリング材の可塑剤について

測定の対象とした可塑剤は、環境庁Speed98が内分泌かく乱作用の疑いがあるとしてリストに掲げたDEP、DPP、DBP、DPEP、DHP、BBP、DEHP、DEHAの8種類およびDIDP、DINP、DALGである。

1999年に購入した瓶詰め食品（輸入品35、国産品15検体）におけるキャップシーリング材中の可塑剤を分析したところ、表に示すように輸入品については35検体中、約50%にPAEが使用されていた。DEHPは2検体、DINPは1検体から検出されたが、ほとんどはDIDPであった。含有量は21.3-40.7%であった。その他の50%には検出対象とした可塑剤は検出されなかった。なお、異性体の混合物であるDINPおよびDIDPはピークをトータルして測定した。

国産品については15検体中6検体からDEHPが検出され、含有量は19.6-31.2%であった。また、DALGを使用しているものが2検体あった。その他は輸入品同様可塑剤が検出されない製品であった。これまでの調査においては輸入品の場合DEHPが使用されているものが多かったが、今回の調査ではDEHPの使用が自粛されつつあることが窺えた。一方、国産品にはほとんどDEHPが使用されていないと思われていたが、6検体から検出された。これら6検体はラベルより判断して小規模の会社で製造されたものと推定された。国産品にもまだDEHPが使用されているものがあることが確認された。また、可塑剤が検出されない製品が多くなっていることも明らかになり、材質についてもPVCから可塑剤を必要としない他の樹脂に替わりつつあることが窺えた。

2. 材質中のBPAの分析法について

PVC中には%単位の可塑剤が存在するため、BPAを分析するに先立ち、フロリジルカートリッジを使用し、可塑剤とBPAを分離することを試みた。その結果、10%酢酸エチル/ヘキサン溶液10mlでPAEおよびDEHAは100%溶出し、BPAは溶出しなかった。さらに酢酸エチルの割合を高くするとBPAは溶出し、30%以上になると10mlでほぼ100%回収された。30%~50%で溶出した溶液のHPLCのクロマトグラムはほとんど変わらなかったことから50%酢酸エチル/ヘキサン溶液で溶出することとした。

3. 材質中のBPAについて

可塑剤を測定した試料50検体について材質中のBPAを測定した結果、輸入品の5検体から1.0-620ppmの範囲で検出された。含有量が620、270ppmと高かった2検体について再度試料を購入し、試験を行ったところ前者については、ほぼ同様の含有量であった。しかし、瓶の口にシールが貼られ、シーリング材が直接食品に接触しないような工夫がなされていた。また後者についてはBPAは全く検出されず、シ

ーリング材の改良がなされた様子が窺えた。

4. 可塑剤のシーリング材から食品への移行について

DEHPが検出された試料(輸入品2検体、国産品6検体計8検体)について食品中のDEHPを分析したところ、8検体中6検体からDEHPが検出された。なお、分析時のブランク値を低くすることが困難であったので今回は5ppm以下を不検出とした。食品に脂質が多く含まれ、比較的液状の場合は全体を混合し、その他はシーリング材との接触面を10g量り採って分析した結果であるが、DEHPの測定値は15.2-216ppmであった。これらの測定値は食品とシーリング材の接触状況によっても異なり、絶対的な値ではないが、油脂の多い食品に可塑剤が非常に高濃度で移行しているものがあった。可塑剤は油脂の多い食品へ移行することは周知の事であり、油脂を含む食品へ使用することは避ける必要がある。

E. 結論

瓶詰食品のキャップシーリング材は国産品、輸入品ともに材質がPVCから可塑剤の必要としない素材に替わりつつあることが窺えた。しかし、約50%のキャップに可塑剤が検出され、脂質の多い食品に可塑剤が高濃度で溶出された例があることから、脂質を多く含んだ食品への使用については何らかの対策が必要である。BPAについては材質中に高濃度で検出された試料があったが、その後食品に接触しないような工夫が施されたり、BPAを使用しないシーリング材に替えたりの対応がなされていた。

材質中に微量に検出されたシーリング材から、食品へ移行する可能性については今後の課題である。

F. 研究業績

平山クニ、田中宏子、川名清子、谷 孝之、

中澤裕之、瓶詰食品におけるキャップシーリング材の可塑剤およびビスフェノールAの分析

日本薬学会第120年会、要旨集4、p.183、2000年

Table Plasticizers and Bisphenol A in cap sealing resin in bottled foods purchased in 1999

No	contents	Plasticizer					BPA(ppm)	country
		DEHP(%)	DEHA(%)	DIDP(%)	DINP(%)	other		
1	pasta sauce	nd	nd	33.6	nd		nd	America
2	peanut cream	nd	nd	nd	nd		nd	America
3	peanut product	nd	nd	nd	nd		nd	America
4	strawberry jam	nd	nd	33.0	nd		1.5	America
5	takos sauce	nd	nd	34.0	nd		nd	America
6	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	America
7	raspberry jam	nd	nd	35.7	nd		nd	England
8	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
9	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
10	straied tomato	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
11	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
12	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
13	tomato sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Italy
14	curry pasta		nd	nd	nd		nd	India
15	curry powder	21.3	nd	nd	nd		nd	India
16	Mexican sauce	nd	nd	28.9	nd		1.0	Australia
17	dressing	nd	nd	28.7	nd		nd	Australia
18	mushroom	nd	nd	nd	nd		nd	Holland
19	strawberry jam	nd	nd	40.7	nd		nd	Canada
20	raspberry jam	nd	nd	35.4	nd		nd	Switzerland
21	olive	22.4	nd	nd	nd		nd	Spain
22	pickles	nd	nd	nd	nd		nd	Spain
23	grape jam	nd	nd	37.6	nd		4.4	Spain
24	corn	nd	nd	nd	nd		nd	Thailand
25	hot sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Thailand
26	tomuyan paist	nd	nd	nd	nd		nd	Thailand
27	tohgarasi miso	nd	nd	30.6	nd		620	Korea
28	natural cheese	nd	nd	nd	24.5		nd	Denmark
29	mustard	nd	nd	nd	nd		nd	Germany
30	pickles	nd	nd	34.3	nd		nd	Turkey
31	shrimp meat	nd	nd	35.9	nd		nd	Philippines
32	mustard	nd	nd	nd	nd		nd	France
33	strawberry jam	nd	nd	26.0	nd		270	France
34	apricot jam	nd	nd	36.6	nd		nd	Belgium
35	bamboo shoots	nd	nd	nd	nd		nd	Taiwan
36	tobannzyan	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
37	menma	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
38	caper pickles	nd	nd	nd	nd	DALG	nd	Japan
39	sauce	20.8	nd	nd	nd		nd	Japan
40	sauce	29.4	nd	nd	nd		nd	Japan
41	fishery product	26.1	nd	nd	nd		nd	Japan
42	sesame cream	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
43	pasta sauce	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
44	tsukudani	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
45	mayonnaise	25.5	nd	nd	nd		nd	Japan
46	miso	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
47	tsukudani	nd	nd	nd	nd		nd	Japan
48	mushroom	nd	nd	nd	nd	DALG	nd	Japan
49	tsukudani	31.2	nd	nd	nd		nd	Japan
50	dressing	19.6	nd	nd	nd		nd	Japan

平成 11 年度厚生科学研究補助金（生活安全総合研究事業）

協力研究報告書

高分子素材からなる生活関連製品由来の内分泌かく乱化学物質の分析および動態解析

主任研究者 星薬科大学 薬品分析化学教室教授 中澤 裕之

HPLC を用いた缶詰食品中のビスフェノール A およびビスフェノール A 関連物質の分析

分担研究者 愛知県衛生研究所 宮崎 豊

協力研究者 埼玉県衛生研究所 小林 進

缶内面コーティング剤から缶詰食品中に移行したビスフェノール A の分析法について検討し、缶詰 72 検体について分析を行った。その結果、72 検体中 47 検体からビスフェノール A が約 1-22 μg /缶検出され、缶詰食品は、ビスフェノール A のヒトへの主要な暴露源として考えられた。また、検出された缶詰のほとんどは、加熱処理条件の厳しい野菜缶および肉・魚介缶であり、10 μg /缶以上検出された缶詰（9 検体）はすべてプルトップ型の缶詰であった。

さらに、20 検体について、BADGE および 2 種類の塩化水素付加体（HCl 型、2HCl 型）について分析したところ、BADGE が 3 検体（0.6-4 μg /缶）、BADGE・2HCl 型が 9 検体（0.1-47 μg /缶）、BADGE・HCl 型が 3 検体（0.1-2 μg /缶）から検出された。

【A.研究目的】

ビスフェノール A（以下 BPA）は、内分泌かく乱物質として疑われている化学物質である。BPA は、ポリカーボネートやエポキシ樹脂等のプラスチックの原料として広く使用されているため、ヒトへの暴露およびヒトに対する影響について懸念されている。缶詰において、エポキシ樹脂は、缶壁から金属等の溶出を防ぐための内面コーティング剤として使用されており、BPA が缶詰食品中に移行している可能性がある。

飲料缶中の BPA については報告がなされているが、食品缶詰中のデータは少ない。

そこで、BPA のヒトに対する暴露量を把握するために、高速液体クロマトグラフ/フォトダイオードアレイ検出器-蛍光検出器を用いた缶詰食品中の分析法について検討し、缶詰食品中の BPA の分析を行った。

また、エポキシ樹脂のモノマーであるビスフェノール A ジグリシジルエーテル（以下 BADGE）は、現在のところ内分泌攪乱作用について報告は無いものの、BPA 骨格を有していることから今回注目し、脂溶性の高い塩化水素付加体（以下 BADGE・HCl、BADGE・2HCl）との同時分析を行った。

【B.研究方法】

B-1. BPA の分析法

B-1-1. 試料

市販の缶詰 72 種類について分析を行った（果実缶 17 検体，野菜缶 34 検体，肉・魚介缶 21 検体）。

B-1-2. 試薬

BPA 標準品（環境分析用，関東化学（株）製）
その他試薬は，残留農薬用，または HPLC 用を使用した。

OASIS HLB カートリッジ（60mg，Waters 社製）は，予めメタノール 20mL および精製水 10mL で前洗浄を行った。

フロリジルカートリッジ（Sep-pak plus，Waters 社製）は，予め 20%アセトン-ヘプタン 20mL および 5%アセトン-ヘプタン 10mL で前洗浄を行った。

B-1-3. 試験溶液の調製

缶詰食品は，固形分，液汁，油に分離し，それぞれについて試験溶液を調製した。分離の悪いものについては，内容物をホモジナイザーで均一化した後，固形分の試験溶液調製法で行った。

B-1-3-1. 固形試料

固形試料 5g（湿重量）をアセトニトリル 50mL と無水硫酸ナトリウム 15g でホモジナイズ抽出後，残さをアセトニトリル 30mL で洗浄を行い，先のアセトニトリル液と合わせた。ろ過後，ヘキサン 50mL と 10 分間振とうし，ヘキサン層を除去した。アセトニトリル層を減圧下 40℃で乾固した後，2.5%アセトン-ヘプタン 10mL に溶解し，フロリジルカラムでクリーンアップを行った。5%アセトン-ヘプタン 10mL で洗浄後，20%アセトン-ヘキサン 10mL で溶出し，溶出液を減圧乾固した。移動相 1mL

で溶解し，HPLC に注入した。

B-1-3-2. 液汁試料（スープ類を含む）

液汁 10mL に適宜精製水 10mL（< 0.02ppb，BPA）を加え混和し，OASIS HLB カートリッジに負荷した。40%メタノール 10mL で洗浄後，メタノール 5mL で溶出した。溶出液は減圧乾固後，移動相で溶解し，HPLC に注入した。妨害ピークがあった場合，さらにフロリジルカラムでクリーンアップを行った。

B-1-3-3. 油試料

静置分離した油 2.5 g は，ヘキサン 50mL で希釈し，アセトニトリル分配を 2 回行った。アセトニトリル層を乾固した後，フロリジルカラムでクリーンアップを行い，最終液量は移動相で 0.5mL とした。

B-1-4. HPLC 測定条件

カラム：Wakosil II 3C18-RS

（4.6×150mm）

移動相：アセトニトリル/水=50/50

流速：0.8mL/min

カラム温度：40℃

注入量：20 μL

検出器：フォトダイオードアレイ検出器（228nm，278nm），蛍光検出器（Ex/Em =275nm/300nm）

B-2. BADGE および BADGE・HCl，BADGE・2HCl の分析

B-2-1. 試料

主として肉・魚介缶詰 20 検体について分析を行った。

B-2-2. 試薬

BADGE（東京化成（株）製）

BADGE・2HCl：Bisphenol A bis（3-chloro-2-hydroxy-propyl） ether（Fluka 社製）

BADGE・HCl: BADGE のメタノール溶液に 1%塩化ナトリウム溶液を加え、室温放置し、5 日目に固相抽出カートリッジ、OASIS HLB を用いて、脱塩、濃縮を行って調製した。

その他試薬は、残留農薬および HPLC 用のものを使用した。

B-2-3. 試験溶液の調製

BPA の試料調製法と同様な操作で行った。ただし、HPLC 注入液は、メタノール溶液に変更した。

B-2-4. HPLC 測定条件

カラム: Discovery RP-Amide C16

(4.6×150mm)

移動相: アセトニトリル/水=40/60

流速: 1.0mL/min

カラム温度: 40℃

注入量: 20 μL

検出器: 蛍光検出器

(Ex/Em=275nm/300nm)

【C. 結果および考察】

C-1. ビスフェノール A の分析

缶詰食品 72 検体について、BPA の分析を行った。検出限界は、固形分および油相で 10ppb、液汁で 5ppb であった。UV228nm および蛍光検出器を用いて定量を行い、フォトダイオードアレイ検出器で BPA ピークの UV スペクトルを確認した。Fig.1 に BPA 標準溶液のクロマトグラム (UV228nm) および UV スペクトルを、Fig.2 にコーン缶詰抽出液のクロマトグラムおよび UV スペクトルを示した。

BPA の添加回収率は、86.3-91.7%, R.S.D. も 2.5-4.0% で良好であった (Table1)。

C1-2. 食品缶詰中の BPA 濃度

果実缶では、17 検体中 1 検体で BPA を

検出したが、その他の検体は不検出であった (Table2)。

野菜缶 (野菜スープ缶を含む) においては、34 検体中 28 検体から 1 缶あたり、約 1-14 μg の BPA が検出された (Table3)。

そのほとんどは、固形分からの検出であり、概ね 95% 以上の BPA が固形分から検出された。

また肉・魚介缶詰では、21 検体中 18 検体から約 2-22 μg/缶の BPA が検出された (Table4)。単位グラムあたりでは、油相部分から固形分と同等もしくは、それ以上の BPA が検出された。

今回調査した缶詰食品においては、堀江ら¹⁾および河村ら²⁾がすでに報告している飲料缶中の BPA 濃度 (コーヒー缶で約 40 μg/缶) を越すような缶詰はなかったものの、加熱殺菌の温度、時間が相対的に長い野菜缶や肉・魚介缶のほとんどの缶詰から BPA が検出された。また、缶の構造から結果をみるとプルトップ型 (*Easy Open Lid*) の缶詰で BPA が高く検出される傾向がみられたが、野菜、肉・魚介缶でプルトップ型でありながらも、BPA の検出しない缶詰もあった。これらの缶詰のほとんどは、ビスフェノール F 型のエポキシ樹脂を使用していると思われた。飲料缶では BPA の溶出しない改良缶が市場に多く出回るようになってきているが、それに比べ、食品缶詰においては改良が 1 歩遅れていると思われた。

C-2. BADGE および BADGE・HCl, BADGE・2HCl の分析

BADGE は、缶詰の内面コーティング剤で使用されているエポキシ樹脂のモノマーであり、また塩化ビニル樹脂の安定剤 (塩化水素の補促剤) として使用されている。

BADGE およびその加水分解物については、現在のところ内分泌攪乱作用の報告はなされていないが、その構造中に BPA を有していることから今後注目すべき物質である。

肉・魚介缶詰を中心とした 20 検体について、BADGE および脂溶性の高い 2 種類の塩化水素付加体である BADGE・HCl 体および 2HCl 体について同時分析を行った。

抽出法およびクリーンアップ法は BPA と同一方法で可能であったが、HPLC 注入液として、移動相から、メタノール溶液に変更した。これは、BADGE および BADGE・HCl が、エポキシ環構造を持っているため水溶液中で不安定であり、容易に加水分解するためである。BADGE の加水分解の性質について調べたところ、メタノール溶液中で非常に安定であり、精製水中と比べると 90 倍程度加水分解速度は小さいことがわかった。さらに、今回採用した HPLC 条件では、分析中に加水分解物はほとんど生成せず、また添加回収実験の結果 (Table1) から試料調製中の加水分解はほとんどなく、分析が可能であると思われた。

BADGE・HCl は、標準品が市販されていないため、BADGE と食塩水を混和し調製した。また、定量は、BADGE・2HCl の検量線を用いて行った。

Fig.3 に標準溶液のクロマトグラムおよび主なサンプルのクロマトグラムを示した。
C-2-2. 食品缶詰中の濃度

BADGE は、水溶液中で不安定であり容易に加水分解物を生成することから、今回は、脂肪や油の含有率の高い肉・魚介缶詰を中心に 20 検体について調べた。その結果を Table5 に示した。

BADGE が 20 検体中 3 検体 (0.6–4 μ g/缶)、BADGE・2HCl が 9 検体 (0.1–47 μ g/缶)、BADGE・HCl が 3 検体 (0.1–2 μ g/缶) から検出された (検出限界 5–10ppb/蛍光検出器)。

BADGE および BADGE・HCl, 2HCl が同時に検出されたのは、3 検体でコーン 2 検体およびツナ缶であった。コーン缶においては、液汁があるにも関わらず、BADGE および BADGE・HCl が微量検出された。これは、缶内面コーティング剤から溶出した BADGE が、加水分解を受ける前にコーンの脂肪等に吸着されたものと考えられた。またツナ缶では、固形分からはほとんど検出されず、油相から検出された。

BADGE・2HCl は、他の 6 検体からも検出された。これらの缶詰からは、BPA は検出されるものの BADGE や BADGE・HCl は検出されなかった。BADGE・2HCl が検出された検体のすべてがプルトップ型の缶詰であり、これらの缶詰に塩化ビニル樹脂が使用されていると考えられた。また、BADGE・2HCl のみ検出される要因として、コーティング剤の製造工程において、塩化ビニルの量に対して、BADGE の量が少なかったため、あるいは過剰な加熱温度、時間で製造したためにほとんどの BADGE が BADGE・2HCl に変換したのと考えられた。今後、缶の材質の確認と共にこれら物質の動態について検討していきたい。

【D. 結論】

缶内面コーティング剤から缶詰食品中に移行したビスフェノール A の分析法について検討し、缶詰 72 検体について分析を行った。その結果、72 検体中 47 検体からビス

フェノール A が約 1-22 μ g/缶検出され、缶詰食品は、ビスフェノール A のヒトへの主要な暴露源として考えられた。また、検出された缶詰のほとんどは、加熱処理条件の厳しい野菜缶および肉・魚介缶であり、10 μ g/缶以上検出された缶詰（9 検体）はすべてプルトップ型の缶詰であった。

さらに、20 検体について、BADGE および 2 種類の塩化水素付加体（HCl 型、2HCl 型）について分析したところ、BADGE が 3 検体（0.6-4 μ g/缶）、BADGE・2HCl 型が 9 検体（0.1-47 μ g/缶）、BADGE・HCl 型が 3 検体（0.1-2 μ g/缶）から検出された。

【E. 研究業績】

- 1 学会発表：「缶詰食品中のビスフェノール A およびビスフェノール A ジグリシジルエーテルの同時分析」全国衛生化学技術協議会（福岡），1999.11.4-5
- 2 論文発表：「Determination of Bisphenol A in Canned Food」, Food Additives and Contaminants, 投稿中

【参考文献】

- 1) 堀江 正一ら：分析化学, 48, 579 (1999)
- 2) 河村 葉子ら：食衛誌, 40, 158 (1999)