

Table 4 キャップシーリング中の可塑剤含有量(%)

| No. | 原産国    | 分類        | 内容物          | DEHA | DCHP | DEHP | DINP | DIDP | ATBC | DALG | 左記可塑剤のいずれかを10%以上検出 |
|-----|--------|-----------|--------------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|
| 1   | 日本     | アルコール飲料   | 日本酒          | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 47.8 | 0.0  | ○                  |
| 2   | 日本     | アルコール飲料   | 日本酒          | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 41.6 | 0.0  | ○                  |
| 3   | 日本     | アルコール飲料   | 日本酒          | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 29.5 | 0.0  | ○                  |
| 4   | 日本     | アルコール飲料   | 日本酒          | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 45.3 | 0.0  | ○                  |
| 5   | 日本     | アルコール飲料   | 日本酒          | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 35.9 | 0.0  | ○                  |
| 6   | 日本     | 魚・畜肉類     | さけフレーク       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 6.3  |                    |
| 7   | 日本     | 魚・畜肉類     | さけフレーク       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 4.1  |                    |
| 8   | 日本     | 魚・畜肉類     | 焼きたらこ        | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 9   | 日本     | ジャム       | 黒ごまスプレッド     | 0.0  | 0.0  | 48.6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 10  | 日本     | ジャム       | オレンジママレード    | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 15.3 | ○                  |
| 11  | 日本     | ジャム       | ブルーベリージャム    | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 18.0 | ○                  |
| 12  | 日本     | ジャム       | ブルーベリージャム    | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 4.4  |                    |
| 13  | 日本     | ジャム       | イチゴジャム       | 0.0  | 0.1  | 0.1  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 9.2  |                    |
| 14  | 日本     | ソース類      | マヨネーズ        | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 15.1 | 0.0  | ○                  |
| 15  | 日本     | 野菜・果実類    | のり佃煮         | 0.0  | 0.0  | 12.1 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 16  | 日本     | 野菜・果実類    | のり佃煮         | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 17  | 日本     | 野菜・果実類    | トマト          | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 13.5 | ○                  |
| 18  | 日本     | 野菜・果実類    | ねぎりめ         | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 16.1 | ○                  |
| 19  | 日本     | 野菜・果実類    | のり佃煮         | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 9.1  |                    |
| 20  | 日本     | 野菜・果実類    | のり佃煮         | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 13.2 | ○                  |
| 21  | 日本     | 野菜・果実類    | のり佃煮         | 0.0  | 0.0  | 26.5 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 22  | 日本     | 野菜・果実類    | ザーサイ         | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 23  | 日本     | 油脂類       | バター          | 0.0  | 2.9  | 2.4  | 0.0  | 0.0  | 23.2 | 0.0  | ○                  |
| 24  | 韓国     | アルコール飲料   | しょうちゅう       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 25  | 韓国     | アルコール飲料   | しょうちゅう       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 26  | 韓国     | アルコール飲料   | しょうちゅう       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 27  | 韓国     | アルコール飲料   | しょうちゅう       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 28  | 韓国     | アルコール飲料   | しょうちゅう       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 29  | 韓国     | アルコール飲料   | しょうちゅう       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 30  | 韓国     | アルコール飲料   | しょうちゅう       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 31  | 韓国     | アルコール飲料   | 高麗人参酒        | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 32  | 韓国     | アルコール飲料   | しょうちゅう       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 33  | 韓国     | アルコール飲料   | 薬酒           | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 非塩ビ                |
| 34  | 韓国     | 非アルコール飲料  | 米飲料          | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 31.2 | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 35  | 韓国     | ジャム       | 柚子茶          | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 31.8 | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 36  | 韓国     | ジャム       | 柚子茶          | 0.0  | 0.0  | 0.1  | 0.0  | 30.6 | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 37  | 韓国     | たれ・しょうゆ   | 焼き肉のたれ       | 0.0  | 0.0  | 26.4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 38  | 韓国     | たれ・しょうゆ   | コチュジャン       | 0.0  | 0.0  | 0.1  | 0.0  | 35.9 | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 39  | 韓国     | たれ・しょうゆ   | 焼き肉のたれ       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 31.8 | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 40  | 中国     | ジャム       | イチゴジャム       | 0.0  | 0.0  | 52.6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 41  | 中国     | ジャム       | アプリコットジャム    | 0.0  | 0.0  | 34.4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 42  | 中国     | ジャム       | イチゴジャム       | 0.0  | 10.5 | 12.4 | 0.0  | 19.3 | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 43  | 中国     | シロップ・はちみつ | はちみつ         | 0.0  | 0.0  | 19.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 44  | 香港     | たれ・しょうゆ   | 豆板醤          | 1.1  | 0.0  | 39.4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 45  | 香港     | たれ・しょうゆ   | 沙爹醬          | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 17.2 | ○                  |
| 46  | 台湾     | 非アルコール飲料  | 豆腐乳          | 0.0  | 0.0  | 0.1  | 41.8 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 47  | フィリピン  | 野菜・果実類    | ナタデココ        | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 21.6 | ○                  |
| 48  | タイ     | 香辛料       | チリ油漬け        | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 49  | タイ     | ソース類      | チリソース        | 0.0  | 0.0  | 36.3 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 50  | マレーシア  | 香辛料       | カレーソース       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 51  | インドネシア | ソース類      | チリソース        | 1.6  | 0.0  | 44.6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 52  | インド    | 香辛料       | マンゴチャツネ      | 0.1  | 0.0  | 18.5 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 53  | インド    | 香辛料       | マンゴチャツネ      | 0.0  | 0.0  | 18.6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 54  | スリランカ  | 香辛料       | マンゴチャツネ      | 0.1  | 0.0  | 32.7 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 55  | スリランカ  | 野菜・果実類    | ピクルス         | 0.0  | 0.0  | 0.4  | 0.0  | 37.0 | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 56  | パキスタン  | 野菜・果実類    | マンゴーピクルス     | 0.0  | 0.0  | 0.1  | 0.0  | 16.1 | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 57  | ブルガリア  | ジャム       | ローズジャム       | 25.8 | 0.0  | 0.0  | 45.2 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 58  | ハンガリー  | シロップ・はちみつ | はちみつ         | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 14.6 | ○                  |
| 59  | オーストリア | ジャム       | ブルーベリージャム    | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 60  | オーストリア | ジャム       | ミックスジャム      | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 33.7 | 0.0  | 0.4  | ○                  |
| 61  | スイス    | ジャム       | オレンジママレード    | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 33.6 | 0.0  | 0.0  | ○                  |
| 62  | イタリア   | 魚・畜肉類     | アンチョビ ファレ    | 0.0  | 0.0  | 0.2  | 0.0  | 0.0  | 7.1  | 0.0  |                    |
| 63  | イタリア   | 香辛料       | バジルペースト      | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 64  | イタリア   | 香辛料       | バジルペースト      | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.9  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 65  | イタリア   | 香辛料       | ブラックオリーブペースト | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 66  | イタリア   | ジャム       | イチジクジャム      | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 67  | イタリア   | ソース類      | トマトソース       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 1.5  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 68  | イタリア   | ソース類      | ミートソース       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |
| 69  | イタリア   | 野菜・果実類    | トマトバジル       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |                    |

|                  |         |           |            |     |     |      |      |      |     |      |    |
|------------------|---------|-----------|------------|-----|-----|------|------|------|-----|------|----|
| 70               | スペイン    | 野菜・果実類    | オリーブ 水煮    | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 29.3 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 71               | スペイン    | 野菜・果実類    | 赤ピーマン      | 0.0 | 0.0 | 27.2 | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 72               | フランス    | 香辛料       | マスタード      | 0.0 | 0.0 | 0.1  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 73               | フランス    | ジャム       | ラズベリージャム   | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 74               | フランス    | ジャム       | イチゴジャム     | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 33.9 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 75               | フランス    | ジャム       | ブルーベリージャム  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 76               | フランス    | 野菜・果実類    | レッドラズベリー   | 0.0 | 0.0 | 0.1  | 0.0  | 29.3 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 77               | フランス    | 野菜・果実類    | ピクルス       | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 78               | ベルギー    | ジャム       | イチゴジャム     | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 79               | ベルギー    | ジャム       | たんぽぽジャム    | 0.0 | 0.0 | 9.1  | 0.0  | 15.7 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 80               | オランダ    | 野菜・果実類    | マッシュルーム    | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.3  | 0.0 | 0.0  |    |
| 81               | オランダ    | 野菜・果実類    | アスパラガスの水煮  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 37.6 | ○  |
| 82               | イギリス    | 香辛料       | カレーソース     | 0.0 | 0.0 | 0.1  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 83               | イギリス    | ジャム       | ブルーベリージャム  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 34.6 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 84               | イギリス    | ジャム       | オレンジママレード  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 85               | ポーランド   | ジャム       | イチゴジャム     | 0.0 | 0.0 | 18.5 | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 86               | ドイツ     | 香辛料       | マスタード      | 0.0 | 0.0 | 27.4 | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 87               | ドイツ     | ジャム       | イチゴジャム     | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 36.9 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 88               | ドイツ     | 野菜・果実類    | ミックスピクルス   | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 89               | ドイツ     | 野菜・果実類    | レッドキャベツ    | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 33.3 | 0.0 | 0.1  | ○  |
| 90               | デンマーク   | 乳製品       | ナチュラルチーズ   | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 28.3 | 0.0  | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 91               | デンマーク   | 乳製品       | プロセスチーズ    | 0.0 | 1.2 | 1.3  | 52.1 | 0.0  | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 92               | デンマーク   | 乳製品       | ブルーチーズ油漬け  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 40.6 | 0.0  | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 93               | カナダ     | シロップ・はちみつ | メープルシロップ   | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 94               | アメリカ    | 魚・畜肉類     | ベーコンビッツ    | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 95               | アメリカ    | ソース類      | チーズサルサ     | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  |    |
| 96               | アメリカ    | ソース類      | パスタソース     | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 29.7 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 97               | アメリカ    | 野菜・果実類    | ザワークラウト    | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 33.8 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 98               | メキシコ    | ソース類      | パスタソース     | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 33.3 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 99               | ジャマイカ   | 香辛料       | ジャークシーズニング | 0.0 | 0.0 | 0.1  | 0.0  | 32.6 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 100              | コスタリカ   | 野菜・果実類    | やしの芯       | 0.0 | 0.0 | 29.9 | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 101              | コロンビア   | 野菜・果実類    | アンデスポテ     | 0.0 | 0.0 | 34.4 | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 102              | ブラジル    | 野菜・果実類    | ピクルス       | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 34.5 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 103              | オーストラリア | ソース類      | タコスソース     | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 31.0 | 0.0 | 0.0  | ○  |
| 検出した数(PVC製93検体中) |         |           |            | 5   | 4   | 33   | 5    | 26   | 8   | 15   | 62 |

DEP, DPrP, DBP, DPeP, DHexP, BBP, DOP, DAA, DINa, DBS はすべての検体において不検出。

炎色反応(CI:緑色)で確認したところ、No.24-33以外はすべて陽性であった。

Table 5 キャップシーリングにDEHPが含まれていた製品の内容物中の可塑剤濃度(ng/g)

| 試料<br>番号    | 商品名       | 国名    | DBP  | BBP | DEHA | DEHP  | ATBC |
|-------------|-----------|-------|------|-----|------|-------|------|
| 9           | 黒ゴマスブレッド  | 日本    | tr   | 3.5 | ND   | 517   | ND   |
| 15          | のり佃煮      | 日本    | ND   | ND  | ND   | ND    | ND   |
| 37          | 焼肉のたれ     | 韓国    | ND   | tr  | ND   | 42367 | 61.4 |
| 41          | アプリコットジャム | 中国    | ND   | ND  | ND   | ND    | ND   |
| 43          | はちみつ      | 中国    | ND   | ND  | ND   | ND    | ND   |
| 44          | 豆板醤       | 香港    | 84   | ND  | 227  | 4654  | ND   |
| 49          | チリソース     | タイ    | ND   | ND  | ND   | tr    | ND   |
| 53          | マンゴチャツネ   | インド   | 66   | ND  | tr   | tr    | ND   |
| 54          | マンゴチャツネ   | スリランカ | ND   | tr  | ND   | tr    | ND   |
| 79          | たんぽぽジャム   | ベルギー  | ND   | ND  | ND   | ND    | ND   |
| 86          | マスタード     | ドイツ   | ND   | ND  | ND   | ND    | ND   |
| 101         | アンデスポテト   | コロンビア | 2560 | ND  | ND   | 1117  | ND   |
| 検出下限値(ng/g) |           |       | 9.6  | 0.4 | 16.8 | 54.9  | 0.6  |

DINP, DAA, DBS, DALG, DINAは不検出。  
定量下限値は検出下限値の2倍。

Table 6 Table 5の食品を食用とした場合の可塑剤摂取量( $\mu$ g)

| 試料<br>番号                 | 商品名       | 摂取重量<br>(g) | DBP   | BBP   | DEHA  | DEHP  | ATBC |
|--------------------------|-----------|-------------|-------|-------|-------|-------|------|
| 9                        | 黒ゴマスブレッド  | 20          | -     | 0.1   | -     | 10.3  | -    |
| 15                       | のり佃煮      | 20          | -     | -     | -     | -     | -    |
| 37                       | 焼肉のたれ     | 20          | -     | -     | -     | 847.3 | 1.2  |
| 41                       | アプリコットジャム | 20          | -     | -     | -     | -     | -    |
| 43                       | はちみつ      | 20          | -     | -     | -     | -     | -    |
| 44                       | 豆板醤       | 20          | 1.7   | -     | 4.5   | 93.1  | -    |
| 49                       | チリソース     | 20          | -     | -     | -     | -     | -    |
| 53                       | マンゴチャツネ   | 20          | 1.3   | -     | -     | -     | -    |
| 54                       | マンゴチャツネ   | 20          | -     | -     | -     | -     | -    |
| 79                       | たんぽぽジャム   | 20          | -     | -     | -     | -     | -    |
| 86                       | マスタード     | 20          | -     | -     | -     | -     | -    |
| 101                      | アンデスポテト   | 100         | 256.0 | -     | -     | 111.7 | -    |
| 耐容一日摂取量( $\mu$ g/50kg体重) |           |             | 5000  | 10000 | 15000 | 2000  | -    |

Table 7 種々の処理後における「焼き肉のたれ」中可塑剤含有量

| 操作内容          | 試行番号 | DEHP検出量( $\mu\text{g/g}$ ) | 平均( $\mu\text{g/g}$ ) | SD( $\mu\text{g/g}$ ) |
|---------------|------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| ①無操作          | 1    | 31.5                       | 46.7                  | 18.8                  |
|               | 2    | 40.8                       |                       |                       |
|               | 3    | 67.8                       |                       |                       |
| ②横倒しで1時間振とう   | 1    | 117.8                      | 316.2                 | 413.5                 |
|               | 2    | 791.5                      |                       |                       |
|               | 3    | 39.4                       |                       |                       |
| ③倒立で5℃、5日間放置  | 1    | 74.6                       | 69.9                  | 6.0                   |
|               | 2    | 63.1                       |                       |                       |
|               | 3    | 72.0                       |                       |                       |
| ④倒立で25℃、5日間放置 | 1    | 76.1                       | 70.5                  | 27.4                  |
|               | 2    | 40.8                       |                       |                       |
|               | 3    | 94.6                       |                       |                       |

キャップシーリング中DEHP含有量の多かった焼き肉のたれ(韓国産)を用いて検討。

## 分担研究報告書

### フェノール類の食品汚染実態及び摂取量に関する調査研究

#### ― 病院給食を用いたフェノール類摂取量調査 ―

分担研究者 植田英一 北九州市環境科学研究所衛生科学環境係長

#### 研究要旨

内分泌かく乱作用が疑われているノニルフェノール(NP)、ビスフェノールA(BPA)等のフェノール類について、その摂取量を把握するための研究を行った。分析法としては昨年度と同様に、NPをはじめとするアルキルフェノール 11 種及び 2,4-ジクロロフェノール(2,4-DCP)については本研究班で開発した HFB 誘導体化後 GC/MS (SIM 法)で測定する高感度一斉分析法、また同時分析が困難な BPA については個別に、HFB 誘導体化後 GC/MS (SIM)で測定する高感度分析法を採用した。

調査対象の食事には代表的な陰膳である病院の給食（普通食）を選び、1 週間継続して全食事を採取し、フェノール類については平成 12 及び 13 年度分、BPA については昨年度に引き続き平成 13 年度分の分析を行った。昨年度と同一施設からの検体を分析することで、樹脂製調理器具などの使用見直しの影響も検討した。

分析対象としたフェノール類のうち、4-NP が個別の給食（H12, 13 年度）合計 42 検体中 14 検体から 5.0 ～ 19.4ng/g の範囲で検出された。検出検体数が多いことと、数値のばらつきが大きいことから特定の汚染源関与も考えられたが、原因食材の絞り込みはできなかった。また 4-NP 汚染の一つとして注目したラップ類他の調理行程中の汚染移行の可能性も、年度ごとの濃度比較の範囲では認められなかった。この他のフェノール類では、4-tert-オクチルフェノールが 42 検体中 15 検体から 0.2 ～ 2.4ng/g の範囲で検出された他に、4-tert-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-tert-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-n-ヘプチルフェノールが検出されたが、いずれも 2.0ng/g 以下のレベルであった。また 2,4-DCP はすべて検出されなかった。

昨年度に引き続き行った BPA 濃度は nd ～ 0.89 ng/g の範囲で、いずれも微量レベルであった。その中でもひとつだけ 0.89 ng/g の濃度を示した給食では、副食の 1 つとして缶詰のまぐろ味付けフレークが提供されており原因食材と推定された。

今回の測定結果と食事量から求めた平均 1 日摂取量は、量的にも多い 4-NP が 1.4

～16.6  $\mu$ g の範囲で、平均で 5.8  $\mu$ g となった。4-tert-オクチルフェノールは 0.03 ～ 1.37  $\mu$ g、平均 0.46  $\mu$ g となった。これ以外のフェノール類の平均 1 日摂取量は、すべて 1.0  $\mu$ g 以下であった。また、BPA の平均 1 日摂取量は、0.11 ～ 0.61  $\mu$ g の範囲にあり、平均で 0.22  $\mu$ g となった。これは昨年度報告分の 0.66  $\mu$ g よりかなり減少した。

以上の病院給食実態調査結果から平均 1 日摂取量は、量的に多かった 4-NP で 6.0  $\mu$ g 以下、BPA、2,4-DCP を含むこれ以外のフェノール類では 1.0  $\mu$ g 以下であると推定された。

#### 協力研究者

岡山県環境保健センター

今中雅章

国立医薬品食品衛生研究所

佐々木久美子

北九州市環境科学研究所

川村誠二

樋口雅之

分におけるエストロゲン活性<sup>4)</sup>などの報告が数多くなされている。この一方、これらのフェノール系化合物について食品を介してどの程度摂取しているかも非常に重要な問題であるが、総合的に分析した例はほとんどないのが現状である。

そこで、本研究班では食品を介する摂取量を明らかにするため、平成 11 年度から GC/MS を用いた汎用性のある高感度分析法の開発を行うとともに、各種食品の汚染実態調査を行った。また、平成 12 年度には、代表的な陰膳として病院給食を選び、2 カ所の地域の異なる施設（岡山、北九州）での BPA 1 日摂取量を明らかにした。

#### A. 研究目的

内分泌かく乱作用が疑われている NP、オクチルフェノールをはじめとするアルキルフェノール類、2,4-DCP 及び BPA 等のフェノール系化合物は、樹脂の原料や添加剤、界面活性剤、農薬製剤等の用途で幅広くかつ大量に使用されている。これらの中でも NP は、組み替え酵母細胞にエストロゲン作用を示すこと<sup>1)</sup>や同じくヒト乳ガン細胞にエストロゲン作用を示すこと<sup>2)</sup>などが報告されている。また BPA についても、ヒト乳ガン細胞でのエストロゲン活性<sup>3)</sup>や、ラット子宮細胞画

フェノール系化合物は、樹脂の原料や添加剤として広範囲に使用されており、食品原材料の汚染とともに、調理、保管時における調理器具、包装材、食器などからの移行が大きな問題となっている。更に、平成 11 年のフタル酸エステル類の PVC 製手袋からの溶出

問題が契機となり、給食施設の調理現場では樹脂製調理器具などの使用見直しが進められている。このため本年度は、平成 12 年度採取分の陰膳検体と合わせて、新たに北九州の同一病院施設から検体を採取し(3 食×7 日=21 検体)、分析対象を BPA を含む 12 種類のフェノール系化合物に広げるとともに、樹脂製調理器具などの使用見直しの影響も検討した。

## B. 研究方法

調査研究は、北九州市環境科学研究所で実施した。分析方法は、NP をはじめとするアルキルフェノール 11 種及び 2,4-DCP については同時分析を(図 1 参照)、また BPA についての個別分析を(図 2 参照)併せて行った。

### 1. 試料

平成 12 年 11 月～12 月に北九州市の病院で提供された給食各 1 週間分、及び平成 13 年 12 月に同病院から提供された給食各 1 週間分の計 42 検体を試料とした(献立：表 1, 2)。給食は、各回ごとに密閉製のステンレス容器に移して持ち帰った後、秤量し、1 晩 4℃以下で冷却した。翌日ステンレス製のマルチブレンダーミルで迅速かつ均一に細碎、混合後、ガラス製密閉容器に入れ、-20℃～-30℃で凍結保存した。

### 2. 試薬

アセトン、ジエチルエーテル(エーテル)、アセトニトリル、トルエン、*n*-ヘキサン(ヘキサン)：和光純薬製の残留農薬試験用試薬(2000 倍濃縮検定品)または環境分析用。

塩化ナトリウム：和光純薬製特級試薬を 700℃、6 時間加熱処理して使用。

リン酸：和光純薬製の特級試薬

水酸化カリウム：ナカライテスク製半導体用特性試薬

硫酸：片山化学製の精密分析用

沸騰石：フナコシ製

アルミナ：ICN Biomedicals GmbH 製の酸性アルミナ(活性 I)

無水硫酸ナトリウム：林純薬製特級試薬を 700℃、6 時間加熱処理して使用。

トリエチルアミン：片山化学製の特級試薬

純水：住友精密工業製フタル酸エステル類測定用を使用

ヘプタフルオロ酪酸無水物：和光純薬製ガスクロ用を使用。

カートリッジカラム：同時分析用としては、バリアン製 **Mega Bond-Elut SAX** (6ml/1g)及びウォーターズ製 **Sep-Pak Dry Cartridges** を使用。

BPA 用としては、バリアン製 **Bond-Elut PSA** (3ml/500mg) (ガラス製)及び **C<sub>18</sub>**カラムとしてバリアン製 **Bond-Elut C<sub>18</sub>** (ガラス製)を使用。いずれもコンディショニング終了後、

直ちに使用に供した。

食塩水：純水 1.5L に塩化ナトリウム 300g を溶解，ヘキサン／エーテル混液 (50/50) で 50mL × 3 回洗浄後，残存溶媒を減圧留去して使用。

10 % 含水酸性アルミナ：酸性アルミナを 130 °C で一昼夜活性化させた後，デシケータ中で放冷し，その 45g に水を加え 50g とした。

0.5mol/L リン酸緩衝液 (pH6.0)：リン酸二ナトリウム 12 水和物 53.72g を純水 300mL に溶解したものと，リン酸二水素ナトリウム 46.80g を純水 600mL に溶解したものを混合して pH6.0 に調整し，更に食塩水の場合と同様にヘキサン／エーテル混液洗浄後，溶媒を留去して使用に供した。

標準品：各フェノール標準品は関東化学，東京化成工業製及び Dr. Ehrenstorfer GmbH を使用した。なお，4-NP は関東化学製を使用した。また，BPA は和光純薬製標準品を，BPA-d<sub>16</sub> は関東化学製標準品を使用した。注入量確認用の内標として使用したフタル酸ジエチル-d<sub>4</sub> は和光純薬製標準品を使用した。

標準原液：各フェノール類 10mg を 10ml のメスフラスコにとり，アセトンを加えて 10ml とした。

ガラス器具は，使用する約 1 時間前にアセトンで洗浄，風乾して実験に用いた。

駒込キャップは，内部を水洗し，風乾後使用した。

試薬類のマイクロリットルオーダーでの採取に際しては，ガラス製マイクロシリンジを用い，プラスチック製チップは使用しなかった。

### 3. ホモジナイザー

日本精機製作所製：マルチブレンダーミル (形式 BLAS-1002)

イカ・ジャパン製：エクセルホモジナイザー (ED-7)

### 4. 装置及び測定条件

定性・定量はキャピラリーカラムを装着した GC/MS (四重極型) を用い，いずれも SIM 法で行った。詳細な測定条件は，下に記載。

ガスクロマトグラフ：HP5890 II

(Agilent 社製)

検出器：JEOL Automass120 (System II) (日本電子製)

インジェクター：HP6890 インジェクター (Agilent 社製)

カラム：HP-5MS (内径 0.25mm，長さ 30m 膜厚 0.25 μm (Agilent 社製)

アルキルフェノール 11 種及び

2,4-DCP

オーブン温度：50 °C (1 min) → 10 °C /min → 210 °C → 30 °C /min → 300 °C (5min)

注入口温度：280 °C

インターフェース温度：250 °C

イオン源温度：210 °C

キャリアーガス：ヘリウム

定流量モード，1 mL/min

注入量：1  $\mu$  L（スプリットレス）

測定法 SIM 法

モニターイオンについては表 3 参照.

#### B P A

オープン温度：100  $^{\circ}$ C（2 min） $\rightarrow$  25

$^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  200  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  5  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  230  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$

30  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  300  $^{\circ}$ C（3 min）

注入口温度：280  $^{\circ}$ C

インターフェース温度：250  $^{\circ}$ C

イオン源温度：210  $^{\circ}$ C

キャリアーガス：ヘリウム

定流量モード，1 mL/min

注入量：1  $\mu$  L（スプリットレス）

測定法 SIM 法

モニターイオン：

$m/z=605, 315, 169$  (BPA)

$=616, 321, 169$  (BPA- $d_{16}$ )

$=153, 182, 91$  (フタル酸ジエチル- $d_4$ )

(アンダーラインが定量イオン)

## 5. 分析方法

### アルキルフェノール 11 種及び

#### 2,4-DCP

試料 10g を採取し，試料からの抽出効率を高めるためアルカリ加水分解後に有機溶媒抽出した．以降の操作は，図 1 に示すフローシートに従った．

#### B P A

試料 20g を採取し，BPA- $d_{16}$  0.2  $\mu$  g を添加後高速ホモジナイズ抽出を行っ

たが，この際サゲート化合物の回収率を向上させるためリン酸 1mL を添加した．以降の操作は，図 2 に示すフローシートに従った．

## C. 研究結果および考察

### 1. 4-NPのHFB誘導体の定量

フェノール化合物は誘導体化せずに GC/MS で測定することも可能であるが，マトリックスの影響を受けやすいため HFBA 誘導体化し，SIM で測定した．

4-NP は各種異性体の混合物であり，GC/MS では多数のピークが検出されるため，定量は主な 12 本のピーク総面積の平均値から求めた．

### 2. 操作ブランク値と検出限界

#### アルキルフェノール 10 種及び

#### 2,4-DCP

表 4 に操作ブランク値，標準偏差値及び検出限界 (LOD) を示した．操作ブランクから検出された 2,4-DCP，4-*tert*-ブチルフェノール，4-*sec*-ブチルフェノール及び 4-*tert*-オクチルフェノールについては，それらの平均値を測定値から差し引き，その値がブランク値の標準偏差の 3 倍より大きいとき，検出とした．4-NP，2,4-DCP はそれぞれ操作ブランクからも検出されたが，どちらも  $S/N=3$  の値が高いことから，これらの値を検出限界 (LOD) としたため，4-NP が 5，2,4-DCP が 1 となった．操

作ブランクから検出しなかった残りの 6 種のフェノール類については、 $S/N=3$  を与える標準品の濃度を検出限界 (LOD) とした。

### B P A

表 5 に操作ブランク値とその平均値および標準偏差値を示した。その結果を基に、標準偏差の 3 倍を検出限界 ( $LOD=0.15 \text{ ng/g}$ )、10 倍を定量限界 ( $LOQ=0.5 \text{ ng/g}$ ) とした。なお、使用水の変更、分析器具のガラス製への変更により操作ブランク値が低減されたため、平成 12 年度分の  $LOD=0.2 \text{ ng/g}$ 、 $LOQ=0.7 \text{ ng/g}$  とは異なっている。

### 3. 添加回収実験結果

実際の給食（均一に混合した物）を用いて、BPA 及びこれ以外の 11 種フェノール系化合物の添加回収実験をそれぞれ行った。BPA 添加濃度は  $10 \text{ ng/g}$ 、4-NP は  $1000 \text{ ng/g}$ 、これ以外はそれぞれ  $100 \text{ ng/g}$  を添加した各対象物質の添加回収実験結果を、表 6 と表 7 にまとめた。BPA については平均 107.2% の良好な値で BPA- $d_{16}$  の回収率ともほぼ一致した値であった。またこれ以外のフェノール類の回収率も 76.9% から 118.1% の範囲で比較的良好であった。なお、操作ブランク実験における BPA- $d_{16}$  の回収率を表 5 に示した。いずれもほぼ 70% 以上の良好な値であったが、試料への添加回収実験と比較すると低い傾向であった。BPA は試薬として使用する

エーテル中の過酸化化物等と容易に反応するために、食品抽出物のマトリックスがない操作ブランク実験では、平均回収率が低い値になったものと推定した。

## 4. 実態調査結果及び考察

### 4-1. 給食の実態調査結果

著者等は平成 11 年度厚生科学研究において、加工食品から生鮮食品にわたる各種食品について BPA 含有量を調査し、缶詰については、その内容を問わず何らかの BPA が検出されることなどを明らかにした<sup>7)</sup>。

しかしながら我々が摂取する食品の種類は極めて多く、その生産地も多様であることから、限られた種類の食品の実態調査のみをベースとしてその 1 日摂取量等を推定することは、正確性を欠くおそれがある。

平成 12 年度においては、代表的な陰膳と考えられる病院給食を選び、BPA の摂取量調査を実施した。本年度は、この陰膳検体について分析対象を BPA を含む 12 種類のフェノール系化合物に広げるとともに、新たに北九州の同一病院施設から検体提供 (3 食  $\times$  7 日 = 21 検体) を受け、総計 42 食中の BPA を含む 12 種類のフェノール系化合物の含有量を分析した。さらにその結果を基に、1 日摂取量を求めた。

本年度に再度同一病院給食での陰膳検体採取を行った理由は、ほぼ 1 年の

時間経過の間に、平成 11 年のフタル酸エステル類の PVC 製手袋からの溶出問題が契機となり、給食施設の調理現場では樹脂製調理器具などの使用見直しがあったことによる。フェノール系化合物の中でも 4-NP については、広く環境中での汚染とともに、輸送時の包装資材、調理加工時の器具などからの接触移行の可能性が指摘されている。<sup>5)6)</sup>この病院では、調理場内のプラスチック製品に関して今年度と昨年度の検体採取時で変更があったのは次の事項であった。①ラップの素材をポリ塩化ビニルからポリ塩化ビニリデン製に変更 ②ラップ使用時に行っていたアルコール噴霧をやめた ③生鮮食品の保存容器をポリプロピレン製からステンレス製に変更。なお、食品に直接触れる使い捨て手袋は昨年度の時点で既に天然ゴム製に切替え済みであった。

表 8、表 9 に、BPA を除く 11 種類のフェノール系化合物の平成 12 及び平成 13 各年度での病院給食中の濃度を示した。

#### 4-NP

2 年分の合計 42 検体中 14 検体から 5.0 ～ 19.4ng/g の 4-NP が検出された。平成 11 年度に本グループで行った食品の実態調査では、肉類から 9 ～ 180ng/g、魚介類から 10 ～ 723ng/g、野菜、果実から 7 ～ 131ng/g、乳製品から 8 ～ 89ng/g、缶詰から 22 ～ 123ng/g がそ

れぞれ検出されたことが明らかになっている<sup>6)</sup>。しかし、病院の献立表（表 1、2）を検討したが、肉類、魚介類、野菜果実など素材の偏りは少なく、また漬物、冷凍食品など加工食品も目立つことから、汚染の原因食材の絞り込みはできなかった。また缶詰の使用は比較的少なく（4 食）、これとの因果関係も認められなかった。

一方、ラップ類をはじめとする調理加工時の器具などからの接触移行の可能性については、各食事ごとのばらつきが大きいこと、平均値では平成 12 年度よりむしろ平成 13 年度の値が高いことの 2 点から、小さいのではないかと考えられる。この病院では、ラップ類が毎日ほぼ 50 メートルと頻繁に使用され、主な使用用途が食材及び半調理品の一時保管であることから、仮に 4-NP の汚染の主たる要因とすれば、数値のばらつきは小さくなると予想されるためである。

#### 2,4-DCP 等その他のフェノール

2,4-DCP は、前述の食品実態調査では野菜果実の一部から 2 ～ 17ng/g 検出されているが、今回の病院給食ではすべての検体が検出限界以下であった。

これ以外のアルキルフェノールについては、検出率が高かったのは 4-tert-オクチルフェノールで、42 検体中 15 検体から 0.2 ～ 2.4ng/g が検出された。その他に、4-tert-ブチルフェノールが

42 検体中 7 検体から 0.2 ～ 1.9ng/g, 4-n-ペンチルフェノールが 42 検体中 4 検体から 0.1 ～ 0.3ng/g, 4-tert-ペンチルフェノールが 42 検体中 4 検体から 0.2 ～ 0.6ng/g, 4-n-ヘキシルフェノールが 42 検体中 3 検体から 0.1 ～ 1.0ng/g, 4-n-ヘプチルフェノールが 42 検体中 1 検体から 0.4ng/g 検出された。いずれの値も特に高いものは認められなかった。

4-sec-ブチルフェノール, 4-n-オクチルフェノール, 4-n-ノニルフェノールの 3 種は, 全検体で検出限界以下であった。

#### BPA

表 10, 表 11 に平成 12 年度及び 13 年度の病院給食中の BPA 濃度の調査結果を示した。BPA-d<sub>16</sub> 回収率はいずれも 70 ～ 120% の範囲にあった。平成 13 年度は, 平成 12 年度とは LOD, LOQ が異なるため単純な比較はできないが, 21 試料中 5 検体でトレースレベルの BPA が検出され, LOQ の 0.5ng/g を超えたのは 12/17 朝食の 1 検体のみで 0.89ng/g 検出した。

平成 13 年度は BPA の検出限界が下がったにもかかわらず検出した検体数は少なかったことから, 平成 12 年度に比べ全体的に汚染レベルが下がっているといえる。また, 1 検体のみ LOQ の 0.5ng/g を超えた 12/17 朝食には, 献立中に缶詰のまぐろ味付けフレーク(1

食につき 30g 使用)があり(表 2), この関与が考えられる。因みに 12/17 朝食中の BPA 濃度から, まぐろ味付けフレークに使用された缶詰中の濃度を逆算すると, 48ng/g となった。

#### **4-2. 1 日摂取量推定**

今回の病院給食では, 各対象物質で定量限界未満検体が数多くあり, 厳密な意味での 1 日摂取量の推計は不可能であった。しかし nd と判定した検体も微量含有している可能性があることから, BPA については 12 年度と同様にトレースも数値化し, nd も検出限界の 1/2 とした。またこれ以外の各フェノールは nd が検出限界の 1/5 の値との仮定のもとで, 給食 1 食当たりの摂取量をそれぞれ推計した。(表 12 ～ 14)

表 15 のとおり, BPA を除く 11 種のフェノール類の 1 日摂取量では, 量的にも多い 4-NP が 1.4 から 16.6  $\mu$ g の範囲で, 平均 1 日摂取量は 5.8  $\mu$ g となった。これ以外のフェノール類の平均 1 日摂取量は, すべて 1.0  $\mu$ g 以下で, 4-tert-オクチルフェノールが 0.46  $\mu$ g であった他は, 更に小さい値となった。

表 16 のとおり平成 13 年度の BPA の 1 日摂取量は, 0.11 から 0.61  $\mu$ g の範囲にあり, 平均 1 日摂取量は 0.22  $\mu$ g となった。これは昨年度報告分の 0.66  $\mu$ g よりかなり減少した。

以上の病院給食実態調査結果から平

均 1 日摂取量は、量的に多かった  
4-NP で  $6.0 \mu\text{g}$  以下、BPA、2,4-DCP を  
含むこれ以外のフェノール類では  $1.0$   
 $\mu\text{g}$  以下であると推定された。

#### D. 結論

1. 代表的な陰膳として病院給食を選び、NP、2,4-DCP 等 11 種のフェノール類及び BPA の摂取量調査を行った。  
2. 北九州市内の病院から、平成 12 年と 13 年に各一週間、連続して給食（総計 42 食）を採取し、それぞれの給食における対象物質の検出量、給食 1 食中の濃度及び 1 日摂取量を求めた。  
3. 分析対象としたフェノール類のうち、4-NP が個別の給食 42 検体中 14 検体から  $5.0 \sim 19.4\text{ng/g}$  の範囲で検出された。検出検体数が多いことと、数値のばらつきが大きいことから特定の汚染源関与も考えられたが、原因食材の絞り込みはできなかった。また 4-NP 汚染の一つとして注目したラップ類他の調理行程中の汚染移行の可能性も、年度ごとの濃度比較の範囲では認められなかった。

この他のフェノール類では、4-tert-オクチルフェノールが 42 検体中 15 検体から  $0.2 \sim 2.4\text{ng/g}$  の範囲で検出された他に、4-tert-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-tert-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-n-ヘプチルフェノールが検出された

が、いずれも  $1.0\text{ng/g}$  以下のレベルであった。また 2,4-DCP はすべて検出されなかった。

4. 昨年度に引き続き行った BPA 濃度は、 $\text{nd} \sim 0.89 \text{ng/g}$  の範囲で、いずれも微量レベルであった。その中でもひとつだけ  $0.89 \text{ng/g}$  の濃度を示した給食では、副食の 1 つとして缶詰のまぐろ味付けフレークが提供されており原因食材と推定された。

5. 今回の測定結果と食事量から求めた平均 1 日摂取量は、量的にも多い 4-NP が  $1.4 \sim 16.6 \mu\text{g}$  の範囲で、平均で  $5.8 \mu\text{g}$  となった。これ以外のフェノール類の平均 1 日摂取量は、すべて  $1.0 \mu\text{g}$  以下で、4-tert-オクチルフェノールが  $0.46 \mu\text{g}$  であった他は、更に小さい値となった。また、BPA の平成 13 年度の平均一日摂取量は、 $0.11 \sim 0.61 \mu\text{g}$  の範囲にあり、平均で  $0.22 \mu\text{g}$  となった。これは昨年度報告分の  $0.66 \mu\text{g}$  よりかなり減少した。

以上の病院給食実態調査結果から平均 1 日摂取量は、量的に多かった 4-NP で  $6.0 \mu\text{g}$  以下、BPA、2,4-DCP を含むこれ以外のフェノール類では  $1.0 \mu\text{g}$  以下であると推定された。

#### E. 謝辞

本研究において、給食試料の採取に御協力いただいた病院の関係者各位に深謝いたします。

## F. 参考文献

- 1) Coldham,N.G., Dave,M.,  
Sivapathasund-aram,S., McDonnell,D.P.,  
Connor,C.,Sauer,M.J.: Environ.Health  
Perspect.,105,734 (1997)
- 2) Soto,A.M., Justica,H.,Wrey,J.W.,  
Son-nenschein,C.,p-Nonyl-phenol: An  
Estrogenic xenobiotic related from"modified"  
polystyrene.Environ. Health Perspect.,  
92,164-173 (1991)
- 3) Krishnan,A.V., Stathis,P., Permuth,S.F.,  
Tokens,L.,Feldman,D.: Endocrinology, 132,  
2279-2286 (1993) .
- 4) Olea,N., Pulgar,R., Perez,P.,  
Olea-Serrano,F., Rivas,A., Novillo-Fertrell,A.,  
Pedraza,V., Soto,A.M.,Sonneschein,C.,  
Estrogenicity of resin-based compodsitesand  
sealants used in dentistry. Environ.Health  
Perspect.,104,298-305 (1996)
- 5) 佐々木久美子, 根本 了,今中雅章,  
衛藤修一, 村上恵美子, 豊田正武 : 食  
品中のアルキルフェノール及び 2,4-ジ  
クロロフェノール分析, 食衛誌  
40,460-472 (1999)
- 6) 河村葉子,互井千恵子,前原玉枝,山  
田隆, : 食衛誌,40,274-284 (1999)
- 7) 平成 1 1 年度 厚生科学研究費補  
助金 (生活安全総合研究事業) : フタ  
ル酸エステル及びフェノール類の食品  
汚染実態及び摂取量に関する研究 報  
告書, 主任研究者外海泰秀, 2000

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 今中雅章, 佐々木久美子, 根本  
了,植田英一, 村上恵美子, 宮田大典, 外  
海泰秀 : GC/MS による各種食品中の  
ビスフェノール A の分析 食衛誌  
42,71-78 (2001) .

### 2. 学会発表

- 1) 根本 了, 佐々木久美子, 高附  
巧,豊田正武, 今中雅章, 村上恵美子, 植  
田英一: 食品中のビスフェノール A 分  
析法の検討 日本食品衛生学会第 80  
回学術講演会, (郡山, 2000.11)

試料(10.0g)

— EtOH 50mL  
— KOH 6.5g  
— Boiling stone 2 g  
還流 (1 h)  
冷却  
グラスウールでろ過、または遠心分離  
EtOH 50mL で残さを洗浄

ろ液

— 10%NaCl 250mL  
— H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で pH5-6 (ca.2.6 -2.9mL)  
— 50%エーテル/ヘキサン 100mL,50mL で抽出

抽出液

— 無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30g で脱水  
濃縮 (ca. 4mL)  
エーテルで 10mL

エーテル溶液 (5 mL)

— 濃縮 (ca. 2mL)  
— ヘキサンで 5 mL

アルミナカラム

— 10%含水酸性アルミナ 5g  
— Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5g で脱水  
— 20%エーテル/ヘキサン 100mL

溶出液

— 濃縮 (ca. 1mL)  
— ヘキサンで 5 mL

SAX (1 g/6mL) カラム

— 予洗 (MeOH, アセトン, ヘキサン各 10 mL)  
— 7% (または3%) アセトン/ヘキサン 20mL で溶出 (捨てる)  
— 70%アセトン/ヘキサン 10mL で溶出

70%アセトン/ヘキサン画分

— 濃縮 (ca.50 μL)  
— トルエン 1 mL

誘導体化 ※誘導体化の詳細は図 1-2

試験溶液 (ヘキサン 2mL)

GC-MS (SIM)

図 1-1 給食試料中のフェノール類同時分析法

トルエン 1 mL と置換  
 |            5%トリエチルアミントルエン溶液 (50  $\mu$  L) を加えよく振り混ぜる  
 HFBA を 100  $\mu$  L 加える  
 |            室温で 30 分放置 (時々振り混ぜる)  
 0.5M リン酸 buffer (pH6.0) 5mL  
 |            振り混ぜる  
 遠 心 (3000rpm, 5min)  
 |  
 Sep-pak Dry  
 |            あらかじめヘキサン 5mL で洗浄  
 |            上層を通す  
 |            ヘキサン 2mL  
 |            上層を通す  
 |            ヘキサン 2mL でカラムを洗浄する  
 溶出液  
 |            濃縮 (ca. 10  $\mu$  L)  
 ヘキサン 2mL に溶解

図 1-2 ヘプタフルオロ酪酸無水物 (HFBA) による HFBA 誘導体化法

|                                 |                                                                                           |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 試料                              | 1晩4℃で冷却後，すばやくホモジナイズ，凍結保存<br>試料20. g，20%リン酸5 mL+BPA- $d_{16}$ 0.2 $\mu$ g添加                |
| 抽出                              | アセトン×2（100 mL，50 mL），ホモジナイズ                                                               |
| 遠心分離                            |                                                                                           |
| 濃縮                              | 40℃以下でアセトン除去                                                                              |
| 抽出                              | 50%エーテル/ヘキサン×2（50 mL×2）                                                                   |
| 脱水                              | 無水硫酸ナトリウム                                                                                 |
| 濃縮                              | 溶媒除去（40℃以下，10 mL位まで）<br>ヘキサンで30 mL                                                        |
| ヘキサン/アセトニトリル分配                  | ヘキサン飽和アセトニトリル30mL×3                                                                       |
| 濃縮                              | 溶媒除去（40℃以下）<br>30%アセトン/ヘキサンで2 mL                                                          |
| P S A ミニカラム（500 mg）             | 30%アセトン/ヘキサン10 mLで洗浄<br>75%アセトン/ヘキサン10 mLで溶出                                              |
| 濃縮                              | 溶媒除去（窒素）<br>50%アセトニトリル/水で2mL                                                              |
| C <sub>18</sub> ミニカラム（500 mg以下） | 50%アセトニトリル/水 3 mLで溶出<br>20%NaCl 10mL                                                      |
| 抽出                              | 50%エーテル/ヘキサン×2（5mL×2）                                                                     |
| 脱水                              | 無水硫酸ナトリウム                                                                                 |
| 濃縮                              | 溶媒除去（窒素）<br>トルエンで1 mL                                                                     |
| H F B A 化                       | ピリジン20 $\mu$ L+H F B A 100 $\mu$ L，30分間室温<br>0.5 mol/Lリン酸緩衝液（p H 6.0）6 mL<br>トルエン1または3 mL |
| 脱水                              | 無水硫酸ナトリウム0.75g，1時間以上<br>フタル酸ジエチル- $d_4$ 50 ng/mL添加                                        |
| G C / M S (S I M)               |                                                                                           |

図2 給食試料中のB P A分析法

表1 平成12年度病院給食献立表(平成12.11.27～12.3)

〔普通食〕

| 月／日    | (曜) | 朝食                                                         | 昼食                                                           | 夕食                                               |
|--------|-----|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 11月27日 | (月) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(ほうれん草等)<br>卸し煮(大根)<br>金山寺味噌<br>はりはり漬       | 米飯<br>鮭のホワイトソース<br>生姜茄子醤油和え<br>沢煮椀(かしわ、里芋等)<br>いちごゼリー        | 米飯<br>豆腐の味噌煮<br>茹で鶏サラダ<br>ほうれん草の錦糸和え<br>カットパイ    |
| 11月28日 | (火) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(キャベツ等)<br>ソテー(青梗菜等)<br>ふりかけ(かつお)<br>大根味噌漬  | 米飯<br>魚の幽庵焼き<br>にらの中華和え<br>そうめん汁                             | 米飯<br>炒り煮(かしわ、大根等)<br>卵サラダ<br>すくい豆腐<br>オレンジ      |
| 11月29日 | (水) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(もやし等)<br>いりたまご<br>ふりかけ<br>野沢菜漬             | 米飯<br>えびしんじょう<br>ゆかり和え(ほうれん草等)<br>中華風卵スープ                    | 米飯<br>和風ハンバーグ<br>けんちん煮(豆腐等)<br>なすの胡麻風味和え<br>バナナ  |
| 11月30日 | (木) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(ほうれん草等)<br>鶏肉と大根のそぼろ煮<br>のり<br>奈良漬         | 米飯<br>シーフードカレー(えび、ホタテ等)<br>ハムのマリネ<br>らっきょ漬け<br>ふくじん漬け<br>プリン | 米飯<br>卵の袋煮<br>豆腐の胡麻味噌かけ<br>かか和え(ほうれん草、かつお)       |
| 12月1日  | (金) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(白菜等)<br>和風サラダ(タマネギ等)<br>ふりかけ<br>べったら漬け     | 親子うどん<br>炒め物(かまぼこ、もやし等)<br>磯和え(ほうれん草、のり佃煮)<br>くずまんじゅう        | 米飯<br>鯖の照り焼き<br>ごまネーズ和え<br>大根と人参の酢物<br>マスカット     |
| 12月2日  | (土) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(さるまいも等)<br>ちくわのきんぴら<br>金山寺味噌<br>オランダ漬け     | 米飯<br>鶏肉の琥珀蒸し<br>五色和え(にんじん、春雨等)<br>潮汁                        | 米飯<br>魚の香草焼き<br>南瓜の煮付け<br>味噌和え(ささみ、にんじん等)<br>キウイ |
| 12月3日  | (日) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(豆腐等)<br>炒め物(大根、にんじん)<br>ふりかけ(のり)<br>オランダ漬け | 米飯<br>和風焼肉<br>煮付(青菜等)<br>中華風酢物(にんじん、もやし等)<br>洋なしフレッシュ        | 米飯<br>魚の西京焼き<br>チャンプルー<br>かか和え(なす、かつお)<br>ミニ鯛焼き  |

表2平成13年度病院給食献立表(平成13.12.12～12.18)

〔普通食〕

| 月／日    | (曜) | 朝食                                                              | 昼食                                                         | 夕食                                                                |
|--------|-----|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 12月12日 | (水) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(豆腐等)<br>鰯のかつお煮<br>しそ昆布<br>奈良漬                   | 米飯<br>麻婆豆腐<br>伴三糸(春雨、キュウリ等)<br>煮浸し(小松菜等)                   | 米飯<br>鶏肉のおろし醤油焼き<br>青梗菜のお浸し<br>きんぴらごぼう<br>バナナ                     |
| 12月13日 | (木) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(キャベツ等)<br>納豆<br>ふりかけ<br>吉四六漬け                   | 米飯<br>煮魚(たら)<br>ごま風味和え(なす)<br>赤だし(なめこ等)<br>かさね煮(さつま芋、りんご等) | 米飯<br>松風焼き(鶏肉、玉ねぎ等)<br>大豆の煮付け<br>胡瓜とわかめの酢物<br>ヨーグルト風つぶみかん         |
| 12月14日 | (金) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(なす等)<br>煮付け(里芋、大根等)<br>ふりかけ<br>べったら漬            | 米飯<br>豚肉の和風きのこソース<br>ミネストローネ(ペーコン等)<br>磯和え(ホウレンソウ)<br>甘夏缶詰 | 米飯<br>魚のタルタルソース焼き(白身魚)<br>卵豆腐<br>含め煮(キャベツ等)<br>水ようかん              |
| 12月15日 | (土) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(豆腐等)<br>煮浸し(小松菜等)<br>のり佃煮<br>はりはり漬              | 米飯<br>すき焼き(牛肉、白菜等)<br>酢もの(大根、カニ蒲等)<br>南瓜煮                  | 米飯<br>五目蒸し(卵、山芋、貝柱等)<br>ナムル(もやし等)<br>そうめん汁<br>みかん                 |
| 12月16日 | (日) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(ほうれん草等)<br>高野煮付け<br>ふりかけ<br>かつおふりかけ<br>山川漬      | 米飯<br>魚のカレームニエル(白身魚)<br>カニあん豆腐<br>和風サラダ(小松菜、キャベツ)<br>オレンジ  | 米飯<br>がめ煮(鶏肉、里芋、大根等)<br>キッシュ(卵、ほうれん草等)<br>酢の物(キュウリ、大根等)<br>ピーチゼリー |
| 12月17日 | (月) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(カボチャ等)<br>フレーク和え<br>(まぐろフレーク等)<br>あみ佃煮<br>大根味噌漬 | 米飯<br>エビの卵とじ<br>スパサラダ<br>ゆず浸し(もやし、ほうれん草)                   | 米飯<br>豚肉の生姜焼き<br>酢の物(キュウリ、カフラワー等)<br>青梗菜のスープ<br>洋梨缶詰<br>キウイフルーツ   |
| 12月18日 | (火) | 米飯<br>牛乳<br>味噌汁(豆腐等)<br>厚焼き卵<br>たらこふりかけ<br>奈良漬                  | 米飯<br>鶏とつみれの含め煮<br>ごま酢和え(キュウリ、玉ねぎ)<br>とろろ芋<br>チョコレートババロア   | 米飯<br>かれいの煮付け<br>菜の花和え(ほうれん草等)<br>ビーフンソテー(豚肉、玉ねぎ等)<br>カットパイナップル   |

表3 調査対象としたフェノール類11種

| 化合物名             | 略称        | 定量イオン<br>(m/z) | 確認イオン<br>(m/z) | 保持時間<br>(min) |
|------------------|-----------|----------------|----------------|---------------|
| 2,4-ジクロロフェノール    | 2,4-DCP   | 358            | 161,360,133    | 9.33          |
| 4-tert-ブチルフェノール  | 4-t-BP    | 331            | 303,169,346    | 10.05         |
| 4-sec-ブチルフェノール   | 4-sec-BP  | 317            | 346,318,103    | 10.20         |
| 4-tert-ペンチルフェノール | 4-t-PeP   | 331            | 303,169,332    | 11.24         |
| 4-n-ペンチルフェノール    | 4-n-PeP   | 303            | 360,275,304    | 12.13         |
| 4-n-ヘキシルフェノール    | 4-n-HexP  | 303            | 275,374,169    | 13.26         |
| 4-tert-オクチルフェノール | 4-t-OP    | 331            | 332,303,169    | 13.45         |
| 4-n-ヘプチルフェノール    | 4-n-HepP  | 303            | 388,304,275    | 14.36         |
| 4-n-オクチルフェノール    | 4-n-OP    | 303            | 402,304,275    | 15.42         |
| 4-n-ノニルフェノール     | 4-n-NP    | 303            | 416,304,275    | 16.46         |
| 4-ノニルフェノール(Mix)  | 4-NP(Mix) |                |                |               |
| ( " 1 )          | NP-1      | 317            | 303,359,318    | 14.40         |
| ( " 2 )          | NP-2      | 331            | 303,332,317    | 14.48         |
| ( " 3 )          | NP-3      | 317            | 303,345,387    | 14.53         |
| ( " 4 )          | NP-4      | 331            | 303,332,317    | 14.57         |
| ( " 5 )          | NP-5      | 317            | 303,345,387    | 14.59         |
| ( " 6 )          | NP-6      | 331            | 303,332,317    | 15.01         |
| ( " 7 )          | NP-7      | 331            | 303,332,317    | 15.05         |
| ( " 8 )          | NP-8      | 303            | 303,317,359    | 15.07         |
| ( " 9 )          | NP-9      | 317            | 303,331,373    | 15.10         |
| ( " 10 )         | NP-10     | 317            | 303,359,275    | 15.15         |
| ( " 11 )         | NP-11     | 331            | 303,332,275    | 15.19         |
| ( " 12 )         | NP-12     | 345            | 303,317,275    | 15.25         |

表4 フェノール類11種の操作ブランク及び検出下限値 (ng/g)

|                     | 操作ブランク<br>平均値(n=3) | 標準偏差 | 検出下限値<br>(LOD) |
|---------------------|--------------------|------|----------------|
| 2,4-Dichlorophenol  | 0.91               | 0.08 | *1             |
| 4-tert-Butylphenol  | 0.83               | 0.05 | 0.2            |
| 4-sec-Butylphenol   | 0.82               | 0.04 | 0.1            |
| 4-tert-Pentylphenol | -                  | -    | *0.05          |
| 4-n-Pentylphenol    | -                  | -    | *0.05          |
| 4-n-Hexylphenol     | -                  | -    | *0.05          |
| 4-tert-Octylphenol  | 0.56               | 0.03 | 0.1            |
| 4-n-Heptylphenol    | -                  | -    | *0.1           |
| 4-n-Octylphenol     | -                  | -    | *0.1           |
| 4-n-Nonylphenol     | -                  | -    | * 0.05         |
| 4-Nonylphenol(Mix)  | 7.6                | 0.4  | *5             |

LOD: 操作ブランクのあった物質については、標準偏差の3倍の値  
 操作ブランクのない物質については、S/N=3の濃度(\*印の数値)