

表6 焼き網皮膜中からの金属類溶出量 (試料表面積当たり)

No.	材質表示	ng/cm ²												
		Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb
1	鉄(ユニクロメッキ)	ND	10	900	ND	ND	1700	ND	ND	ND	4	ND	ND	ND
2	鉄(ユニクロメッキ)	1	1	70	ND	1	4000	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	鉄(ユニクロメッキ)	ND	ND	30	ND	2	2600	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	本体:鉄線 表面加工:ユニクロメッキ	ND	ND	ND	ND	1	2400	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	鉄(ユニクロメッキ)	1	1	80	ND	3	3000	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	鉄・亜鉛メッキ	ND	5	270	ND	ND	920	ND	ND	ND	4	ND	ND	ND
7	スチール(亜鉛メッキ)	ND	5	250	2	ND	800	ND	ND	ND	3	ND	ND	ND
8	鉄・亜鉛メッキ	ND	4	20	ND	ND	1100	ND	ND	ND	4	ND	ND	ND
9	鉄・亜鉛メッキ	ND	4	320	1	1	1200	ND	ND	ND	5	ND	ND	ND
10	鉄・亜鉛メッキ	ND	7	720	ND	ND	1900	ND	ND	ND	3	ND	ND	ND
11	鉄(亜鉛めっき)	ND	3	90	ND	ND	1200	ND	ND	ND	2	ND	ND	ND
12	スチール(クロムめっき)	ND	8	160	10	36	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	鉄(クロムめっき)	1	8	120	18	45	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14	鉄(クロムめっき)	2	14	210	50	27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
15	スチール(クロムメッキ)	1	11	270	22	21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	鉄(クロムめっき)	13	10	550	72	27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	定量限界	1	1	10	1	1	10	1	1	1	1	1	1	1

すと 0.065～0.53%であった。試料によって差があったが、クロメート処理の有無には関係はなかった。

Cr は Mn、Fe、Zn 以外に皮膜中の含有が認められた唯一の金属であるが、溶出量は 2 試料から 1 及び 2 ng/cm² 検出されたのみであり、ほとんど溶出は認められなかった。ICP-MS では 3 価クロムと 6 価クロムを分別定量することはできない。しかし、平成 23 年度厚生労働科学研究の結果、6 価クロムが含有されていないことを確認している。そのため、今回検出された Cr は 6 価クロムではなく 3 価クロムと結論された。

また、Sn は No.1 及び全ての非クロメート処理製品で 2～5 ng/cm² の溶出が認められた。含有量としては確認されなかったことから、めっきの表面に存在していたと推測される。

Ni と Cu も若干溶出が認められたが、溶出量は ND (1 ng/cm² 未満) ～3 ng/cm² と微量であった。これらの金属はいずれも皮膜中の含有が認められておらず、皮膜由来か中心部の鉄由来かは判断できなかった。

②クロムめっき製品 (No.12～16)

クロムめっき製品から溶出が認められた金属類は Cr、Mn、Fe、Ni、Cu であった。このうち、Fe と Mn は前述のとおり、焼き網本体からの溶出と考えられた。

溶出量が比較的高かったのは、下地めっきとして施されたと考えられる銅やニッケルめっきの主成分の Cu と Ni であり、溶出量は Cu が 21～45 ng/cm²、Ni が 10～72 ng/cm² であった。溶出率は Cu が 0.001% 未満～0.002%、Ni が 0.001～0.016% であった。これらの溶出率は亜鉛めっき製品の Zn の溶出率 0.065～0.53% と比べるとかなり低かった。これは、クロムめっき製品の皮膜が硬く安定しており、耐食性に優れている

ことによるものと推測された。

Cr の溶出量は No.16 以外は ND (1 ng/cm² 未満) ～2 ng/cm² と微量で、No.16 のみが 13 ng/cm² と若干高い値を示した。溶出率は最高でも No.16 の 0.019% であり、Ni や Cu と同様に亜鉛めっき製品と比べると金属類の溶出量は低かった。また、亜鉛めっき製品の場合と同様に、今回検出された Cr は、平成 23 年度厚生労働科学研究の結果から 6 価クロムではなく 3 価クロムと結論された。クロムめっきの皮膜には金属クロム層が形成されており、これがイオン化して 3 価クロムとなって溶出したものと推測された。

D. 結論

亜鉛めっき製品 11 種類及びクロムめっき製品 5 種類の合計 16 種類の金属製焼き網皮膜中の金属類の含有量及び溶出量を調査した。

亜鉛めっき製品の皮膜中に残存が認められた金属類は、試料中心部の鉄由来と考えられる Fe と Mn を除くと、亜鉛めっきの主成分の Zn とクロメート処理に使用される Cr であった。含有量は Zn が 510～4000 µg/cm²、Cr が ND (0.1 µg/cm² 未満) ～2.2 µg/cm² であった。Cr の含有量はクロメート処理製品のほうが高い傾向があり、めっき液由来の Cr が残存したものと推測された。

一方、溶出が認められた金属類は、Fe と Mn 以外では Cr、Ni、Cu、Zn、Sn であった。このうち、亜鉛めっきの主成分である Zn の溶出量が 800～4000 ng/cm² と高く、溶出率は 0.065～0.53% であった。その他の金属類の溶出量はいずれも微量であった。従って、亜鉛めっき製品ではクロメート処理の有無にかかわらず Zn 以外の溶出はほとんどないものと考えられた。

クロムめっき製品の皮膜中から含有が認

められた金属類は Cr、Ni、Cu、Zn、As、Sn、Sb であった。含有量は Cu が 2400~8200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、Ni が 260~3400 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、Cr が 44~130 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と高く、その他は微量であった。Cu と Ni はクロムめっきの下地めっきとして施された銅やニッケルめっき、Cr はクロムめっきの主成分であり、それらが検出されたものと推測された。その他、Fe と Mn も高濃度検出されたが、亜鉛めっき製品と同様にこれらは試料中心部の鉄由来と考えられた。

一方、溶出が認められた金属類は、Fe と Mn 以外では Cr、Ni、Cu であった。溶出量は Ni が 10~72 ng/cm^2 、Cu が 21~45 ng/cm^2 であった。また、Cr は 4 試料から検出され、そのうち 1 試料は 13 ng/cm^2 とやや高かった。しかし、検出された Cr は毒性が低い 3

価クロムであると推測された。これらの溶出率は亜鉛めっき製品の Zn と比べると極めて低く、クロムめっき製品の皮膜からは金属類が溶出されにくいことが判明した。

以上より、焼き網からの金属類の溶出については、直ちに健康に影響が懸念されるような問題は見出されなかった。

E. 文献

- 1) 大野浩之、鈴木昌子：平成 23 年度厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究 総括・分担研究報告書、p.89
- 2) 中井 泉（編）：蛍光 X 線分析の実際、朝倉書店（2005）、ISBN978-4-254-14072-9

<その2> ナノ銀抗菌剤の使用実態及びその溶出について

研究協力者 尾崎麻子、岸 映里 大阪市立環境科学研究所

A. 研究目的

合成樹脂製の食品用器具には、抗菌性をを持たせることを目的に無機系抗菌剤が使用されることがある。河村ら¹⁾は2005年に抗菌表示された食品用の合成樹脂製器具14検体の金属含有量を調査し、銀や亜鉛等が単独もしくは併用されて使用されていることを明らかにした。

ここ数年でナノサイズ(100 nm以下)の銀系抗菌剤が、合成樹脂、繊維、化粧品等に広範囲に使用されるようになってきた。食品用途では、保存容器、袋、トレイ、まな板、哺乳瓶などに使用されている^{2,3)}。ナノ銀抗菌剤は従来のサイズ(バルクサイズ)の銀に比べて質量あたりの表面積が格段に大きいことから反応性が高く、より強力な抗菌作用を有する。一方、その微小さゆえに、経口投与後に血液循環を介して腎臓、肝臓、脳、肺、精巣等に分布し、臓器毒性を示すことが報告されている⁴⁾。

これまで、ナノ粒子はポリマー中の拡散係数が非常に小さいことから、ほとんど溶出しないと考えられてきた⁵⁾。しかしながら、実際に溶出試験を行った結果、銀やマグネシウム-アルミニウム層状複水酸化物などのナノ粒子が食品擬似溶媒へ溶出することが報告されている⁶⁻⁸⁾。このうち、Huangら⁶⁾及びSongら⁷⁾はナノ銀粒子を使用した食品用のポリエチレン袋もしくはポリエチレンフィルムから銀が溶出することを報告しているが、いずれも1試料のみの調査である。また、国内に流通するナノ銀抗菌製品について調査した報告は見られない。

そこで、国内に流通しているナノ銀抗菌剤の使用表示のある合成樹脂製器具を収集

し、銀に加え、抗菌作用をもつ亜鉛及び食品衛生上問題となるヒ素、鉛、カドミウムの材質中の含有量を調査し、食品擬似溶媒の中でこれらの溶出量が最も高くなると考えられる4%酢酸を用いて溶出試験を行った。また、ナノ銀抗菌剤ではなく銀抗菌剤使用と表示された製品についても同様に試験を行い、結果を比較したので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

国内に流通するナノ銀抗菌剤使用表示のある合成樹脂製器具6試料と銀抗菌剤使用表示のある5試料の計11試料について試験を行った。なお、一部の試料に亜鉛抗菌剤の使用表示があつたが、ナノ亜鉛の使用表示はなかつた。これらの試料は2012年にスーパーマーケット、百貨店、インターネットで購入した。

2. 試薬及び標準溶液

35 元素混合標準溶液：XSTC-622 (銀、亜鉛、ヒ素、鉛、カドミウム等35種類の元素を各10 µg/ml含有)、SPEX社製

インジウム(In)、イットリウム(Y)、タリウム(Tl)及びロジウム(Rh)標準溶液：各1000 µg/ml、SPEX社製

酢酸：特級、関東化学(株)製

検量線用標準溶液：35 元素混合標準溶液を、溶出試験用には4%酢酸、材質試験用には1 mol/l 硝酸を用いて0.5~100 ng/mlとなるように調製した。

内標準元素溶液：Y、In、Tl、Rhの各標準溶液を適宜混合し、0.1 mol/l 硝酸を用いて50 ng/mlとなるように調製した。試験

溶液への添加は送液チューブポンプ（ペリスタルティックポンプ）による自動添加とした。

3. 装置

超遠心粉碎機：Retsch ZM200、日本精機製作所（株）製

マイクロウェーブ分解装置：Anton Paar マルチウェーブ、パーキンエルマー社製

誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）：X-SERIES II ICP 質量分析装置、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製

4. ICP-MS 測定条件

高周波出力：1.4 kW
プラズマガス流量：Ar 13.0 l/min
補助ガス流量：Ar 0.8 l/min
キャリアーガス流量：Ar 1.0 l/min
ペリスタルティックポンプ回転速度：15 rpm

測定数：3 points/peak

積分時間：0.3 sec/point

測定元素（定量に使用した内標準元素）：
 ^{107}Ag (^{115}In)、 ^{66}Zn (^{103}Rh)、 ^{75}As (^{89}Y)、 ^{111}Cd (^{115}In)、 ^{208}Pb (^{205}Tl)

5. 材質試験

既報⁹⁾に従った。液体窒素で凍結させた試料を超遠心粉碎機で粉碎した。その 100 mg を石英製分解容器に採り、硝酸 5 ml を加え、マイクロウェーブ分解装置により分解を行った。分解装置の加熱プログラムは 300W (2 min) - 400W (6 min) - 800W (15 min) とした。室温まで冷却後、硝酸濃度が概ね 4 mol/l となるように硝酸及び蒸留水を加えて 50 ml とし試験原液とした。これを蒸留水で 4 倍希釈したものを試験溶液とし、ICP-MS を用いて銀、亜鉛、ヒ素、鉛及びカ

ドミウムの測定を行った。

6. 溶出試験

4%酢酸を浸出用液として得た溶出液を試験溶液とし、ICP-MS を用いて銀、亜鉛、ヒ素、鉛及びカドミウムの測定を行った。一部の溶出液についてはホットプレートで濃縮したのち測定した。

全ての試料について、食品衛生法で規定されている 60°C 30 分の溶出条件に加え、使用温度が 100°C を超える場合に適用される 95°C 30 分の条件についても試験を行った。また、食品との接触時間が 24 時間以上となることが想定される保存容器や保存袋は、EU (COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011¹⁰⁾) で規定されている溶出条件を用い、冷蔵庫及び室温保存を想定し、5°C 及び 40°C 10 日の条件についても試験を行った。これらについては 200 ml 以上の浸出溶液を用いて溶出試験を開始し、溶出開始から 1、3、6、8 日目の溶出液は各 5 ml、10 日目の溶出液は全量採取し、経時変化をみた。全ての試料について、測定値は試料の表面積 1 cm² あたり 2 ml の溶出液量となるように換算した。

C. 結果及び考察

1. 実態調査

ナノ銀及び銀抗菌剤使用表示のある合成樹脂製器具を、スーパーマーケット、百貨店、インターネットで調査し、ナノ銀抗菌剤の使用表示のあるものについては見出した全品を購入した。ナノ銀抗菌剤使用表示のない銀抗菌製品（以後、銀抗菌製品と表記する）については多くの製品が売られていたことから、その一部を購入した。

ナノ銀抗菌剤の使用表示のある合成樹脂製器具は、いずれも中国及び韓国製であり、国産のものは見られなかった（表 1）。一方、

表1 ナノ銀及び銀抗菌製品中の金属含有量

試料	厚さ (mm)	材質	材質含有量($\mu\text{g/g}$)					生産国	
			Ag	Zn	As	Cd	Pb		
ナノ銀抗菌製品	保存容器-1	1.1	PP	27	18	ND	ND	ND	韓国
	保存容器-2	1.6	PP	21	16	ND	ND	ND	中国
	保存袋	0.07*	PE	160	140	ND	ND	ND	中国
	茶碗	2.8	PP	190	8.4	ND	ND	ND	中国
	コップ	2.8	PP	200	10	ND	ND	ND	中国
	まな板シート	0.8	PP	140	94	ND	ND	ND	中国
銀抗菌剤製品	保存容器	0.8	PP	15	140	ND	ND	ND	日本
	保存袋	0.02*	PE	110	210	ND	ND	ND	マレーシア
	皿	1.6	PP	2.8	60	ND	ND	ND	日本
	コップ	2.5	PP	12	69	ND	ND	ND	中国
	まな板シート	1.7	PP	98	540	ND	ND	ND	日本

*製品に表示されていた厚さ(その他の製品は実測値)

PP: ポリプロピレン、PE: ポリエチレン

ND < 1 $\mu\text{g/g}$

銀抗菌製品の生産国はマレーシア、中国のほか国産のものも多く存在した。

2. 材質試験

材質に含有される金属の測定結果を表 1 に示した。銀及び亜鉛は全ての試料から検出された。ナノ銀抗菌製品では、銀及び亜鉛の含有量はそれぞれ 21~200 $\mu\text{g/g}$ 及び 8.4~140 $\mu\text{g/g}$ であり、銀の含有量は亜鉛と同等か、それよりも高かった。一方、銀抗菌製品では、銀及び亜鉛の含有量はそれぞれ 2.8~110 $\mu\text{g/g}$ 及び 60~540 $\mu\text{g/g}$ であり、銀に比べて亜鉛の含有量のはるかに高かった。これより、ナノ銀抗菌製品では銀が主で配合されており、銀抗菌製品では銀よりも亜鉛の方が多く配合されていることがわかった。

ナノ銀抗菌剤は従来のサイズの銀に比べてより強力な抗菌作用を有することが知られており、ナノ銀抗菌製品における銀の材質含有量は銀抗菌製品より低いことが予想されたが、本調査では、両製品の銀の含有量に大きな差は見られなかった。

なお、ヒ素、鉛及びカドミウムは全ての試料において検出されなかった。

3. 溶出試験

1) 銀

(1) 60°C 及び 95°C 30 分

銀の 60°C 及び 95°C 30 分の溶出試験結果を表 2 に示した。銀の溶出量はナノ銀抗菌製品では、60°C 30 分で ND~1.9 ng/ml、95°C 30 分で ND~3.4 ng/ml であり、試験した 6 試料中 4 試料において溶出が見られた。溶出が全く見られなかった茶碗及びコップは、銀の材質含有量が約 200 $\mu\text{g/g}$ と比較的高かったが、他の製品に比べて材質が硬く、浸出用液が浸透しにくかったことが一因だと思われる。

銀抗菌製品では、銀の溶出量は 60°C 30 分で ND~4.7 ng/ml、95°C 30 分で ND~7.6 ng/ml であり、ナノ銀抗菌製品と銀抗菌製品の溶出量に大きな差はみられなかった。

面積あたりの銀の材質含有量と溶出量から溶出率を求めた。ナノ銀抗菌製品では、60°C 30 分で 0.01% 未満~0.53%、95°C 30

表2 短時間の溶出試験における4%酢酸への金属の溶出量及び溶出率

試料	溶出条件	Ag		Zn			
		溶出量 (ng/ml)	溶出率 (%)	溶出量 (ng/ml)	溶出率 (%)		
ナノ銀 抗菌製品	保存容器-1	60℃, 30分	1.3	0.05	7.8	0.46	
		95℃, 30分	1.2	0.05	8.2	0.48	
	保存容器-2	60℃, 30分	0.54	0.02	0.82	0.04	
		95℃, 30分	3.4	0.12	1.1	0.05	
	保存袋	60℃, 30分	1.1	0.53	26	14	
		95℃, 30分	1.4	0.67	31	17	
	茶碗	60℃, 30分	ND	<0.01	ND	<0.05	
		95℃, 30分	ND	<0.01	0.57	0.05	
	コップ	60℃, 30分	ND	<0.01	ND	<0.05	
		95℃, 30分	ND	<0.01	ND	<0.05	
	まな板シート	60℃, 30分	1.9	0.09	17	1.1	
		95℃, 30分	2.5	0.11	24	1.5	
	銀抗菌 製品	保存容器	60℃, 30分	2.5	0.27	13	0.14
			95℃, 30分	7.6	0.82	32	0.37
保存袋		60℃, 30分	ND	<0.1	4.8	10	
		95℃, 30分	ND	<0.1	8.1	17	
皿		60℃, 30分	ND	<0.02	0.88	0.01	
		95℃, 30分	ND	<0.02	1.1	0.02	
コップ		60℃, 30分	1.5	0.07	ND	<0.01	
		95℃, 30分	1.9	0.09	ND	<0.01	
まな板シート		60℃, 30分	4.7	0.12	48	0.23	
		95℃, 30分	5.8	0.15	52	0.25	

溶出率=単位面積当たりのAg及びZnの溶出量/材質含有量×100

Ag: ND<0.05ng/ml、Zn: ND<0.5ng/ml、As、Pb、Cdは全ての試料で検出されず(ND<0.5ng/ml)

表3 長期間の溶出試験における4%酢酸への金属の溶出量及び溶出率

試料	溶出条件	Ag		Zn		
		溶出量 (ng/ml)	溶出率 (%)	溶出量 (ng/ml)	溶出率 (%)	
ナノ銀 抗菌製品	保存容器-1	5℃, 10日	1.7	0.07	5.2	0.30
		40℃, 10日	3.7	0.14	10	0.59
	保存容器-2	5℃, 10日	1.7	0.06	0.54	0.02
		40℃, 10日	15	0.51	1.4	0.06
	保存袋	5℃, 10日	0.17	0.08	29	16
		40℃, 10日	5.6	2.7	46	24
銀抗菌 製品	保存容器	5℃, 10日	2.3	0.24	17	0.20
		40℃, 10日	42	4.6	250	2.8
	保存袋	5℃, 10日	ND	<0.1	6.1	13
		40℃, 10日	0.15	0.28	9.1	19

溶出率=単位面積当たりのAg及びZnの溶出量/材質含有量×100

Ag: ND<0.05ng/ml、As、Pb、Cdは全ての試料で検出されず(ND<0.5ng/ml)

分で0.01%未満～0.67%であった。銀抗菌製品の溶出率は、60℃30分で0.02%未満～0.27%、95℃30分で0.02%未満～0.82%であり、ナノ銀抗菌製品と銀抗菌製品の溶出率に大きな差は見られなかった。このように、ナノ銀抗菌剤は従来の銀抗菌剤とほぼ同様に溶出することがわかった。

(2) 5℃及び40℃10日

保存容器及び保存袋について、冷蔵庫及び室温保存を想定した5℃及び40℃10日の溶出試験を行った(表3)。ナノ銀抗菌製品では、5℃10日で0.17～1.7 ng/ml、40℃10日で3.7～15 ng/mlであり、試験した全ての試料において溶出が見られた。

銀抗菌製品では、銀の溶出量は5℃10日でND～2.3 ng/ml、40℃10日で0.15～42 ng/mlであり、ナノ銀抗菌製品と銀抗菌製品の溶出量に大きな差はみられなかった。

短時間(60℃30分)での溶出量と比較すると、40℃10日での溶出量は約3～30倍高くなっており、長期間接触することにより溶出量が増加することが示された。

保存容器を溶出させた際の経日変化を図1及び図2に示した。いずれの温度及び試料においても、日数とともに溶出量の増加が見られた。図には示していないが、他の試料も同様の傾向を示した。

溶出率は、ナノ銀抗菌製品では5℃10日で0.06～0.08%、40℃10日で0.14～2.7%であった。Songら⁷⁾は、材質中にナノ銀抗菌剤234 µg/gを含む食品用ポリエチレンフィルム(厚さ0.055 mm)を3%酢酸を用いて40℃で9時間溶出させたときの溶出率が0.3%であったと報告している。今回、ポリエチレン製の保存袋(材質含有量160 µg/g、厚さ0.07 mm)を40℃、1日溶出させた際の溶出率は0.5%であり近似している。

銀抗菌製品では、5℃10日で0.1%未満～

0.24%、40℃10日で0.28～4.6%であり、ナノ銀抗菌製品と銀抗菌製品の溶出率に大きな差は見られなかった。

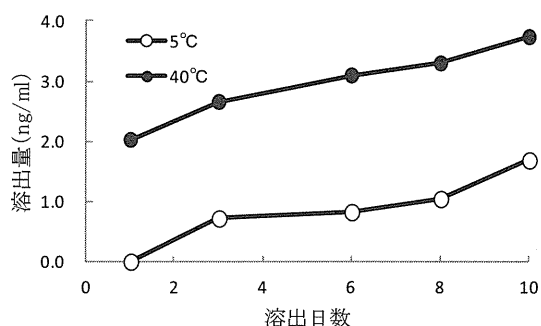


図1 ナノ銀抗菌製品(保存容器-1)から4%酢酸への銀の溶出

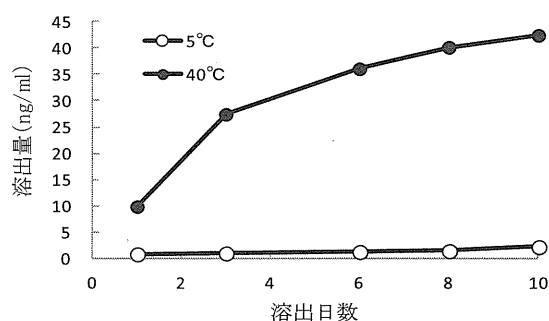


図2 銀抗菌製品(保存容器)から4%酢酸への銀の溶出

2) 亜鉛

(1) 60℃及び95℃30分

亜鉛の60℃及び95℃30分の溶出試験結果を表2に示した。亜鉛の溶出量はナノ銀抗菌製品では、60℃30分でND～26 ng/ml、95℃30分でND～31 ng/mlであった。銀抗菌製品では、60℃30分でND～48 ng/ml、95℃30分でND～52 ng/mlであり、ナノ銀抗菌製品と銀抗菌製品の亜鉛の溶出量に大きな差は見られなかった。

溶出率は、ナノ銀抗菌製品では60℃30分で0.05%未満～14%、95℃30分で0.05%未満～17%であった。銀抗菌製品では、60℃

30分で0.01%未満～10%、95℃30分で0.01%未満～17%であり、ナノ銀抗菌製品と銀抗菌製品の亜鉛の溶出率に大きな差は見られなかった。

(2)5℃及び40℃10日

結果を表3に示した。ナノ銀抗菌製品では、5℃10日で0.54～29 ng/ml、40℃10日で1.4～46 ng/mlであった。銀抗菌製品では、5℃10日で6.1～17 ng/ml、40℃10日で9.1～250 ng/mlであり、保存容器の40℃10日における溶出量(250 ng/ml)が比較的高かったが、その他の試料や溶出条件では、ナノ銀抗菌製品と銀抗菌製品の溶出量に大きな差は見られなかった。

短時間(60℃30分)での溶出試験と比較すると、先に述べた銀抗菌製品の保存容器を除き、40℃10日での溶出量は1.3～1.9倍と大きくは変わらず、多くの試料で亜鉛が比較的短時間で溶出することが示された。

溶出率は、ナノ銀抗菌製品では5℃10日で0.02～16%、40℃10日で0.06～24%であった。銀抗菌製品では5℃10日で0.20～13%、40℃10日で2.8～19%であり、ナノ銀抗菌製品と銀抗菌製品の溶出率に大きな差は見られなかった。

銀と亜鉛の溶出率を比較すると、多くの試料及び溶出条件において、銀に比べて亜鉛の溶出率が約2～200倍高く、亜鉛が銀に比べて溶出しやすいことが示された。これは、河村らの報告とも一致している¹⁾。

D. 結論

ナノ銀抗菌剤使用表示のある合成樹脂製器具6試料と銀抗菌剤使用表示のある5試料の計11試料について、銀、亜鉛、ヒ素、鉛、カドミウムの材質含有量及びそれらの4%酢酸への溶出量を調査した。

全てのナノ銀抗菌製品から銀及び亜鉛が検出され、材質含有量はそれぞれ21～200

μg/g及び8.4～140 μg/gであった。60℃30分、95℃30分、5℃10日及び40℃10日の溶出試験を行った結果、4%酢酸への銀の溶出量はND～15 ng/ml(溶出率:0.01%未満～2.7%)であった。亜鉛の溶出量はND～46 ng/ml(溶出率:0.05%未満～24%)であり、亜鉛が銀に比べて溶出しやすいことが示された。銀、亜鉛ともに溶出量は40℃10日の条件が最も高かった。

ナノ銀抗菌製品とナノ銀抗菌剤使用表示のない銀抗菌製品の銀及び亜鉛の材質含有量ならびに4%酢酸への溶出量及び溶出率を比較したところ、両者に大きな差は見られなかった。ナノ銀粒子は粒子径が小さいほど毒性が強いことが報告されているが¹¹⁾、4%酢酸に溶出した銀はイオン化しており、ナノサイズ粒子としては存在しないと考えられることから、食品衛生上、特に懸念はないと考えられた。

E. 参考文献

- 1) 河村葉子、六鹿元雄、和久井千世子：平成16年度厚生労働科学研究費補助金食品の安全性高度化推進研究事業 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究 総括・分担研究報告書、抗菌表示された合成樹脂製器具における含有金属の分析、176-180(2005)
- 2) JFEテクノロジー株式会社：平成23年度ナノマテリアル安全対策調査事業報告書(平成23年度厚生労働省請負業務)(2012)
- 3) Han, W., Yu, YJ., Li, NT., Wang, LB., Chinese Science Bulletin, 56, 1216-1225(2011)
- 4) Park, E. J., Bae, E., Yi, J., Kim, Y., Choi, K., Lee, S. H., Yoon, J., Lee, B. C., Park K., Environmental

- Toxicology and Pharmacology, 30(2), 162-168 (2010)
- 5) Simon, P., Chaudhry, Q., Bakos, D., Journal of Food and Nutrition Research, 47(3), 105-113 (2008)
- 6) Huang, Y., Chen, S., Bing, X., Gao, C., Wang, T., Yuan, B., Packaging Technology and Science, 24, 291-297 (2011)
- 7) Song, H., Li, B., Lin, QB., Wu, HJ., Chen, Y., Food Additives and Contaminants, 28(12), 1758-1762 (2011)
- 8) Schmidt, B., Katiyar, V., Plackett, D., Larsen, E.H., Gerds, N., Bender Koch, C., Petersen, J.H., Food Additives and Contaminants, 28(7), 956-966 (2011)
- 9) 岸映里、尾崎麻子：平成23年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安全確保推進研究事業 食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性向上に関する研究 総括・分担研究報告書、ICP-MSを用いた合成樹脂中の有害金属の分析法、114-129 (2012)
- 10) COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (2011)
- 11) 宮山貴光、荒井裕太、平野靖史郎：日本衛生学雑誌、67、383-389 (2012)

＜その3＞ 缶詰食品中のビスフェノールA含有量調査

研究代表者 河村 葉子
研究分担者 六鹿 元雄

国立医薬品食品衛生研究所
国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

ビスフェノールA (2,2-bis(4-hydroxyl phenyl)propane) (BPA) は2個のフェノール環をもつ化合物である(図1)。多数の *in vitro* 試験や *in vivo* 試験で弱いエストロゲン活性を示し、また生殖・発生毒性を有することから、内分泌かく乱候補物質に挙げられている。

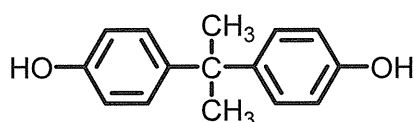


図1. ビスフェノールA

ビスフェノールAは主にポリカーボネートやエポキシ樹脂の原料モノマーとして使用される。そのため、これらを材質とする器具・容器包装では未重合のビスフェノールAが残存し、食品や擬似溶媒に移行することがある。

ポリカーボネートは耐熱性や耐衝撃性に優れ、美しい光沢や光透過性を持つ合成樹脂であり、1990年代には乳幼児用や給食用食器、ほ乳瓶などに多用されていた。食器では5~80 µg/g、ほ乳瓶では18~37 µg/gのビスフェノールAの残存がみられたが、溶出量は大部分が定量限界(0.5 ng/mL)以下であった¹⁾。しかし、我が国では消費者のボイコットなどによりポリカーボネート製の食器やほ乳瓶はほとんど製造されなくなり、2000年代初めには市場に流通しなくなった。

一方、エポキシ樹脂は、エポキサイドをもつレジンとポリアミド系の硬化剤の反応により形成されるコポリマーである。最も一般的なエポキシレジンがビスフェノールAジグリ

シジルエーテル(図2)であり、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから合成される。エポキシ樹脂は、塗料、コーティング剤、接着剤を含め多くの用途で使用され、器具・容器包装の分野では金属缶や食器(はし、わんなど)のコーティングやラミネートフィルムの接着剤などに汎用されている。

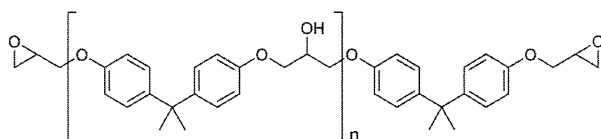


図2. ビスフェノールAジグリシジルエーテル

食品缶詰用の金属缶は、食品による金属の腐食を防止するとともに、金属の溶出による食品汚染を防止するため、一部を除いて接触面をエポキシ樹脂などでコーティングしている。エポキシ樹脂は、ガラス転移点(約105°C)以下では極めて安定であるが、それを超えると結合が緩み、残存する未重合のビスフェノールAが容易に溶出する。そのため、金属缶に食品を充填後、105°C以上で加熱して調理や殺菌を行う缶詰では、塗膜中のビスフェノールAが溶出し食品を汚染する。

1990年代後半の我が国の調査において、缶詰食品や缶飲料から数百 ng/gのビスフェノールAが検出された²⁻⁶⁾。その後の海外の調査でも食品へのビスフェノールAの移行が報告されている⁷⁻¹¹⁾。また、日本人のビスフェノールA摂取量の90%以上がこれらの缶詰由来と報告されている¹²⁾。

1990年代後半にビスフェノールAの内分泌かく乱作用が社会問題化したことから、我が

国の金属缶の製造業者らは、「ビスフェノールA低減缶」の開発を行った¹³⁾。これらはエポキシ樹脂中の未重合のビスフェノールA残存量を低減したり、コーティングをポリエチレンテレフタレート製フィルムに代替するなどの改良が加えられた金属缶である。「ビスフェノールA低減缶」については、(社)日本製罐協会がビスフェノールAの溶出量を飲料缶で5 ppb以下、食用缶で10 ppb以下という自主基準を設定している。

一方、海外では、我が国と同様に1990年代後半に内分泌かく乱作用が大きな社会問題となったものの、状況がほとんど変化することなく沈静化していた。しかし、2008年に米国国家毒性プログラム(NTP)が、ビスフェノールAの毒性について、胎児や乳幼児等の神経や行動への影響に多少の懸念があると報告した¹⁴⁾ことから社会不安が再燃した。そこで、カナダは2008年、欧州連合は2010年にポリカーボネート製ほ乳瓶の販売等を禁止し、米国食品医薬品局(FDA)は2010年に材質の代替やビスフェノールAの低減化を勧告した。

我が国では、2000年以降「ビスフェノールA低減缶」が普及したことにより、国産缶詰食品中のビスフェノールA含有量が大幅に低下したと推測されるが、それに関する調査報告は発表されていない。そこで今回、国産缶詰や輸入缶詰食品中のビスフェノールA含有量の調査を行い両者を比較するとともに、国内の1990年代後半の調査²⁻⁶⁾や海外の各国の調査結果⁷⁻¹¹⁾と比較した。さらに、我が国における缶詰由来のビスフェノールA摂取量の推定を行ったので報告する。なお、試験操作は財団法人食品環境検査協会で行った。

B. 研究方法

1. 試料

国産缶詰：水産品19、畜肉品12、野菜13、果実8、調理品12、コーヒー・茶飲料23（コーヒー10、紅茶6、ウーロン茶・茶5、ココア2）、その他飲料13（炭酸飲料2、果実飲料2、野菜飲料2、ビール2、リカー2、日本酒3）の合計100検体

輸入缶詰：水産品10、畜肉品10、野菜18、果実10、調理品12の合計60検体

試料は2011～2012年に東京都内のスーパーマーケット等の小売店で購入した。

2. 試薬

1) 一般試薬

ジクロロメタン、ヘキサン、エタノール、メタノール及びアセトン：残留農薬試験用 関東化学製

無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用（関東化学製）を700℃で8時間加熱後放冷した。

2) 標準品

ビスフェノールA (BPA)：環境分析用、純度99%以上 和光純薬工業製

ビスフェノールA- d_{16} (BPA- d_{16})：環境分析用、純度99%以上 関東化学製

ピレン- d_{10} ：環境分析用、純度98%以上 関東化学製

3) 標準溶液

ビスフェノールA(BPA)標準溶液：ビスフェノールA 0.1 gを精密に量り、メタノールで正確に100 mLとした。この溶液をメタノールで適宜希釈し、定量下限値及び測定上限値を含む5段階以上（およそ10～500 ng/mLの範囲）に希釈した。

サロゲート溶液：BPA- d_{16} 0.1 gを精密に量り、メタノールで正確に100 mLとした。この溶液をメタノールで希釈し400 ng/mLとした。

内標準溶液：ピレン-d₁₀ 0.1 g を精密に量り、ヘキサンで正確に 100 mL とした。この溶液をヘキサンで希釈し 400 ng/mL とした。

3. GC/MS 測定条件

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS)：6890 Series PLUS、5973 mass selective detector Agilent Technologies 社製

カラム：Inertcap17ms (0.25 mm×30 m、0.25 μm、GLサイエンス製)、カラム温度：100°C (1 mim)－20°C/min－250°C－10°C/min－290°C (5.5 min)、注入口温度：250°C、インターフェース温度：290°C、注入モード：スプリットレス、注入量：1 μL、キャリアガス：ヘリウム、キャリアガス流量：1 mL/min、測定イオン(m/z)：ビスフェノールA 269*、284；BPA-d₁₆ 280*、298；ピレン-d₁₀ 212* (*は定量用イオン)

4. 試験溶液の調製

1) 抽出

試料 10 g を 250 mL 容遠沈管に精密に採り、サロゲート溶液 1 mL 及びメタノール 50 mL を加えた。5 分間ホモジナイズしたのち、毎分 2000 回転で 1 分間遠心分離を行い、上清を綿栓ろ過した。残渣にメタノール 50 mL を加えて同様に操作し、ろ液を合わせて 300 mL 容分液ロートに移した。

ただし、試料が飲料の場合には、試料 50g にサロゲート溶液 1mL とメタノール 100mL を加えよく混ぜ、それ以外の操作は省略した。また、以下の脱脂及び精製操作は、試料により必要がない場合には省略した。

2) 脱脂

メタノール溶液にヘキサンを飽和するまで加えた。ただし、固体食品のメタノール溶液の場合は、水 2～3 mL を加えてからヘキサンを加えた。さらにヘキサンを 20 mL 加えて 5

分間振とうした後、メタノール層を 500 mL 容分液ロートに移し、ヘキサン層は捨てた。さらに 2 回、ヘキサン 20 mL を加えて同様の操作を繰り返した。

3) 精製

500 mL 容分液ロート中のメタノール層に 5%塩化ナトリウム溶液 250 mL を加え、6 mol/L 塩酸 1 mL を添加し、ジクロロメタン 50 mL を加えた。振とう機を用いて 5 分間激しく振り混ぜた後、静置してジクロロメタン層を 300 mL 容の分液ロートに移した。水層にジクロロメタン 50 mL を加え、上記と同様に操作し、ジクロロメタン層を 300 mL 容分液ロートに合わせた。

これに 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 30 mL を加え、振とう機を用いて 5 分間激しく振とうした。静置後、ジクロロメタン層を 500 mL 容の分液ロートに移し、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 30 mL を加えて上記と同様に操作したのち、水層をもとの 300 mL 容分液ロートに合わせた。

これに 6 mol/L 塩酸約 10 mL を添加して酸性にし、ジクロロメタン 50 mL を加え、振とう機を用いて 5 分間激しく振り混ぜた。静置後、無水硫酸ナトリウムによりジクロロメタン層を脱水ろ過し、300 mL 容ナス型フラスコに移した。再度ジクロロメタン 50 mL を加え同様に操作した後、ジクロロメタン層を 300 mL 容ナス型フラスコに合わせた。

ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮したのち、窒素を吹き付けて乾固直前まで濃縮した。少量のアセトンで内容物を溶解し、洗い込みながら 10 mL の共栓付き試験管に移し、窒素を吹き付けて乾固直前まで濃縮した。

4) エチル誘導体化

10 mL 共栓付き試験管の残渣に 1 mol/L 水酸化カリウム・エタノール溶液 0.5 mL を加え、軽く振り混ぜた。次いでジエチル硫酸 0.2 mL を

加え直ちに振り混ぜたのち、室温で10分間放置した。これに1 mol/L水酸化カリウム・エタノール溶液を5 mLの標線まで加え、栓をして70°Cの水浴中に1時間放置した。

冷後、試料に8 mLの標線まで水を加え、よく振り混ぜて固形物を溶解させた。これに内標準溶液1 mLとヘキサン1 mLを加え、栓をして手で約10秒間激しく振り混ぜて静置した。10 mL共栓付き試験管上に、軽く綿栓したロートに無水硫酸ナトリウム約3 gをのせたものを置き、パストゥールピペットを用いてヘキサン層を加えしみ込ませた。さらにヘキサン約3 mLで無水硫酸ナトリウムを洗い込んだ。この溶出液をロータリーエバポレーターと窒素気流で乾固した後、アセトン1 mLを加え試験溶液とした。

5. 定量

1) 検量線の作成

ビスフェノールA標準溶液にサロゲート溶液を加え濃縮乾固し、4. 4)のエチル誘導体化の操作を行ったのちGC/MSで測定した。横軸にビスフェノールAとBPA-d₁₆の濃度比、縦軸にビスフェノールAとBPA-d₁₆のピーク面積比を取り、最小二乗法を用いて回帰直線を求め、検量線とした。

検量線の相関係数は0.995以上、サロゲートと内標準の面積比/濃度比の相対標準偏差は15%以内とした。

2) 試料の測定及び確認

試験溶液をGC/MSで測定した。試験溶液のビスフェノールAと推定されるイオンピークの保持時間がビスフェノールA標準溶液の保持時間の±0.05分以内で、定量及び確認イオンのピーク強度比が標準溶液のピーク強度比の±20%以内の場合に、当該ピークをビスフェノールAとみなした。また、試料を加えずに同様の操作を行った空試験溶液からビスフ

フェノールAのピークが検出されないことを確認した。

3) 定量

得られたビスフェノールAとBPA-d₁₆とのピーク面積比から、検量線により試験溶液中のビスフェノールAとBPA-d₁₆の濃度比(X)を求めた。次に、添加したBPA-d₁₆量(ng)、試料の採取量(g)を用い次式により試料中のビスフェノールA含有量(ng/g)を求めた。

$$\begin{aligned} & \text{試料中のビスフェノールA含有量(ng/g)} \\ & = X \times \text{BPA-d}_{16} \text{量} / \text{試料量} \end{aligned}$$

4) 定量限界(LOQ)

定量限界は、食品試料で5 ng/g、飲料試料で1 ng/gとした。

6. ビスフェノールA含有量の平均値及び推定摂取量の算出

1) ビスフェノールA含有量の平均値

各食品群及び全体のビスフェノールA含有量の平均値算出において、各試料の測定値のうち定量限界未満のものは、測定値を定量限界の1/2とみなして計算した。ただし、当該食品群におけるビスフェノールAの検出頻度が20%未満の場合には定量限界未満を0 ng/gとして計算した。

2) 缶詰喫食量の算出

現在及び1990年代後半の一人一日あたりの缶詰喫食量(g/人/日)は、2010年及び2001年の年間生産量、輸出量及び輸入量¹⁵⁾をもとに、国産缶の喫食量(年間生産量-輸出量)や輸入量を人口(2010年128百万人、2001年127百万人)及び365日で除して算出した。

3) 各食品群の推定一日摂取量の算出

各食品群の一人あたりの推定一日摂取量(ng/人/日)は下式により算出した。

$$\begin{aligned} & \text{各群の推定一日摂取量(ng/人/日)} \\ & = \text{各群の缶詰喫食量} \times \text{ビスフェノールA含有量平均値} \end{aligned}$$

全体の推定摂取量は各群の摂取量を合計して求めた。

体重あたりの推定一日摂取量 (ng/kg bw/日) は、一人あたりの体重を 50kg として算出した。

体重あたりの推定一日摂取量 (ng/kg bw/日)
＝一人あたりの推定一日摂取量／50

C. 研究結果と考察

1. 国産缶詰のビスフェノールA含有量

我が国の市販国産缶詰 100 検体についてビスフェノールA含有量の調査を行った(表1)。

全試料中で最もビスフェノールA含有量が高かったのはハヤシビーフ(調理品-12)の 30 ng/g であった。そのほかに、水産品で 5 検体、畜肉品で 3 検体、野菜で 1 検体が 10 ng/g 以上であった。

食品群としては水産品の検出頻度が 68% と最も高く、続いて畜肉品の 58% であった。水産品はいずれも缶に食品を充填後加熱調理する製品であったが、油漬け、水煮、味噌煮などの調理法や魚種などによる差異は認められなかった。しかし、国産缶詰全体としては検出頻度、含有量ともに低く、半数以上の食品缶では定量限界 (5 ng/g) 未満であった。

飲料ではコーヒー・茶飲料の一部で 1~4 ng/g 検出されたが、これらはすべて食品の定量限界である 5 ng/g を下回っていた。また、コーヒー・茶飲料でも半数以上、その他飲料では全試料が定量限界の 1 ng/g 未満であった。このように、飲料中のビスフェノールA含有量は食品缶よりさらに低かった。

以上の結果、国産缶詰全体の平均値は 3.4 ng/g、飲料缶を除く食品缶のみでは 4.9 ng/g であった。

2. 輸入缶詰のビスフェノールA含有量

我が国の市販輸入缶詰 60 検体についてビスフェノールA含有量の調査を行った(表2)。なお、輸入缶飲料は我が国の市場における流通量が極めて少ないことから調査対象外とした。

全試料中で最もビスフェノールA含有量が高かったのはデミグラソース(調理品-5)の 390 ng/g であり、国産缶詰と同様に調理品の群だが、その含有量は 13 倍高かった。調理品は全試料でビスフェノールAが検出され、上記以外にもホワイトソース(調理品-6) 340 ng/g、グラタンソース(調理品-7) 320 ng/g など、100 ng/g を超える試料が 6 検体あった。12 検体の平均値は 139 ng/g であり、食品群としても最も高かった。なお、前述の 3 種類のソース類はニュージーランドの同一業者の製品であり、それらに続いて高い含有量を示したトマトスープ、オニオングラタンスープなどのスープ類はいずれも米国の同一業者の製品であった。両業者は日本における知名度が高く、流通量が多い製品である。

次に含有量が高かったのは水産品で、ワタリガニ(水産品-10)が 320 ng/g とソースと同程度に高く、100 ng/g を超えるものも 2 検体あり、平均値は 76 ng/g であった。野菜は 18 検体中 16 検体から検出されたが、いずれも 100 ng/g より低く、平均値は 35 ng/g であった。また、畜肉品は全検体から検出されたが平均値は 14 ng/g と比較的低かった。

果実は主にシラップ漬けであり、これらからはビスフェノールAは検出されなかった。しかし、ココナッツミルク 1 検体から 200 ng/g 検出されたため、平均値は 20 ng/g となった。

輸入缶詰全体としてのビスフェノールA含有量の平均値は 57 ng/g であり、国産缶詰の平均値 3.4 ng/g の 17 倍、飲料を除いた平均値 4.9 ng/g の 12 倍と極めて高かった。

表3. 国産及び輸入缶詰中のビスフェノールA含有量の比較

食品群	国産缶詰				輸入缶詰			
	検体数	検出頻度 (%)	最大値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	検体数	検出頻度 (%)	最大値 (ng/g)	平均値 (ng/g)
水産品	19	68	21	7.9	10	80	320	76
畜肉品	12	58	18	6.8	10	100	25	14
野菜	13	38	11	4.1	18	89	85	35
果実	8	0	< 5	0	10	10	200	20
調理品	12	8	30	2.5	12	100	390	139
コーヒー・茶	21	43	4	1.1	—	—	—	—
その他飲料	15	0	< 1	0	—	—	—	—
全体	100	35	30	3.4	—	—	—	—
全体(除飲料)	64	43	30	4.9	60	78	390	57

3. 国産缶詰と輸入缶詰のビスフェノールA含有量の比較

国産缶詰と輸入缶詰について、ビスフェノールA含有量の検出頻度、最大値及び平均値の比較を行った(表3)。国産缶詰中のビスフェノールAは、輸入缶詰と比較して、すべての食品群で検出頻度、最大値、平均値ともに大幅に低かった。特に調理品群では、最大値は1/13、平均値は1/26と大きな差が見られた。また、全体としても、最大値は30 ng/gと390 ng/gで1/13、飲料を除いた平均値は4.9 ng/gと57 ng/gで1/11であった。このように国産缶詰中のビスフェノールA含有量は輸入缶詰の1/10以下と大幅に低いことが明らかとなった。

4. これまでの調査結果との比較

これまでに報告された缶詰中のビスフェノールA含有量に関する調査の検出頻度、最大値及び平均値を表4にまとめた。

我が国の過去の調査として、1999～2001年

に発表された5つの調査報告²⁻⁶⁾をまとめた。これらの調査は1998～2000年に試料を採取しており、内分泌攪乱物質が社会問題となった1990年代後半の日本の状況を示していると考えられる。これらの調査では、最大値の602 ng/g(馬肉大和煮)を初め畜肉品で含有量が高いものも多く、畜肉品の平均値は139 ng/gであった。また、飲料缶でもコーヒーや紅茶で100 ng/gを超えるものがかかりあった。そのほか水産品、野菜、調理品でも含有量が高いものも多く、全体の平均値は27 ng/gであった。

一方、海外の缶詰中のビスフェノールA含有量に関する調査として、英国(2002)⁷⁾、ニュージーランド(2005)⁸⁾、カナダ(2009)⁹⁾、ベルギー(2010)¹⁰⁾及び米国(2011)¹¹⁾の報告をまとめた。

各国の最大値は109～790 ng/g、平均値14～72 ng/gの範囲にあった。全体としての最大値は米国の調理品(リフライドビーンズ)の790 ng/g、2番目も米国で野菜(グリーンビーンズ)の730 ng/gであった。また、平均値が一番高

表4. 既報における缶詰中のビスフェノールA含有量

食品群	日本 (1999-2001) ²⁻⁶⁾			英国 ⁷⁾			ニュージーランド ⁸⁾			カナダ ⁹⁾			ベルギー ¹⁰⁾			米国 ¹¹⁾		
	検出頻度(%)	最大値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	検出頻度(%)	最大値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	検出頻度(%)	最大値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	検出頻度(%)	最大値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	検出頻度(%)	最大値 (ng/g)	平均値 (ng/g)	検出頻度(%)	最大値 (ng/g)	平均値 (ng/g)
水産品	67	97	36	90	44	21	50	109	28	100	534	137	100	169	75	100	22	12
畜肉品	91	602	139	100	422	108	33	98	28	—	—	—	100	27	27	—	—	—
野菜	78	95	32	100	48	27	65	24	13	100	92	20	100	116	42	92	730	88
果実	11	7	1	100	41	29	0	< 10	0	—	—	—	100	20	12	64	19	5
調理品	67	86	33	53	41	12	25	21	8	94	189	68	100	73	35	100	790	72
コーヒー・茶	58	213	26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	1	0.7	—	—	—
その他飲料	0	< 2	0	0	< 7	0	0	< 10	0	—	—	—	90	8	1	—	—	—
全体	46	602	27	63	422	27	31	109	14	96	534	72	86	169	16	91	790	60

() : 論文発行年

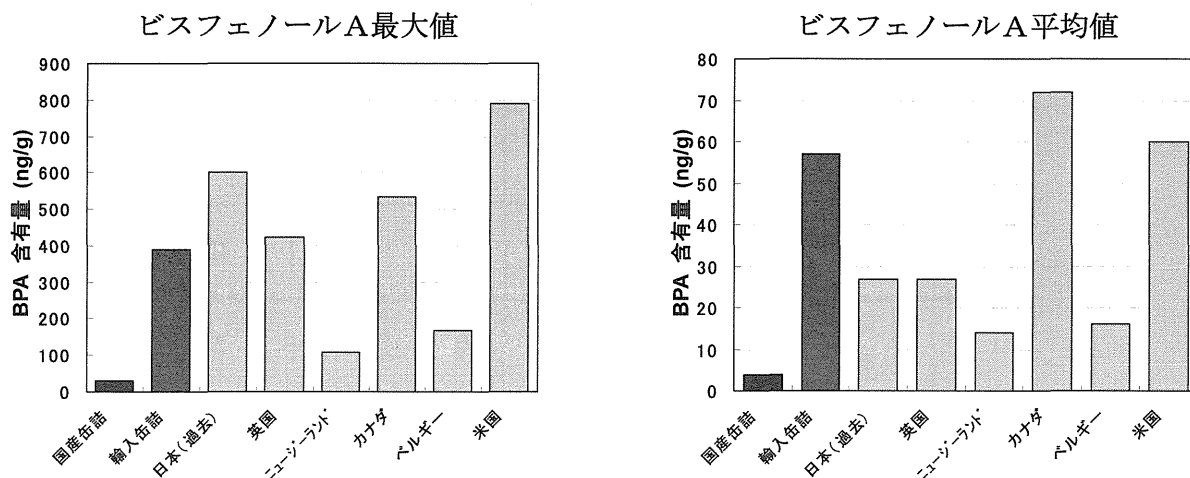


図3. 缶詰中のビスフェノールA含有量調査結果の比較

いのはカナダの 72 ng/g、二番目が米国の 60 ng/g であった。このように米国とカナダとい高いのに対し、欧州の英国はかなり低く、ニュージーランドとベルギーはさらに低い含有量を示した。

我が国の 1990 年代のビスフェノールAは、最大値は北米に匹敵する高い値であったが、平均値は英国と同じであり、中程度であった。

そこで、今回の国産及び輸入缶詰の調査結果とこれまでの調査結果の最大値及び平均値を図3に示し比較を行った。

今回調査した輸入缶詰中のビスフェノールA含有量は、最大値は 390 ng/g で 1990 年代の日本よりも低いものの海外の中程度であり、平均値 57 ng/g はカナダより低いものの米国とほぼ同程度で高めであった。

一方、今回調査した国産缶詰中のビスフェノールA含有量は、最大値は 30 ng/g、平均値は 3.7 ng/g でいずれの調査結果よりも大幅に低かった。最大値は最も高い米国の 1/25、最も低いニュージーランドの 1/3、平均値は最も高いカナダの 1/20、最も低いニュージーランドの 1/3 以下であった。

このように我が国の国産缶詰中のビスフェノールA含有量は、同時に調査した輸入缶詰

う北米の2ヶ国のビスフェノールA含有量と比較してはるかに低だけでなく、1990 年代の我が国の調査や海外の調査結果と比較しても極めて低かった。

今回の輸入缶詰の調査でビスフェノールA含有量が高かった食品のうち、ワタリガニやココナッツミルクは輸入缶詰のみであったが、ソース類、スープ、まぐろやいわしの油漬けなどはほぼ同様の食品が国産缶詰にも存在していた。しかし、それらは定量限界未満、または極めて低く、食品の種類の違いによるとは考えられない。

また、国産缶詰で使用されていた金属缶の大部分は、製品に記載されているマークから国内の大手製缶業者4社の製品であることが確認された。これら4社は、いずれも「ビスフェノールA低減缶」を製造している。ただし、国産缶詰で最大含有量を示したハヤシビーフのみは、マークが記載されておらず製缶業者を特定できなかった。輸入缶を使用して国内で缶詰を製造した可能性もある。

以上のことから、国産缶詰が輸入缶詰や既報の調査と比べてビスフェノールA含有量が大幅に低い理由は、国産缶詰では「ビスフェ

ノールA低減缶」が普及しているためと考えられた。

6. 缶詰由来ビスフェノールA摂取量の推定

今回の調査結果をもとに、我が国の缶詰食品に由来するビスフェノールAの推定一日摂取量を算出した(表5)。

各食品群の国産缶詰喫食量は、2010年の国産缶詰の生産量から輸出量を差し引き、人口と365日で除して求めた。それに今回の調査で得られた各食品群のビスフェノールA平均含有量に乗じて推定一日摂取量を算出したところ、国産缶詰に由来するビスフェノールA摂取量は89 ng/人/日であった。

一方、我が国では国産缶詰の他に輸入缶詰も消費されている。輸入缶詰の喫食量は缶詰全体の18%に過ぎない。ただし、我が国の缶詰の大半を占める飲料缶を除いた食用缶詰のみでは、輸入缶詰が国産缶詰の約3倍を占める。しかも、これらはビスフェノールA含有量が高い。

そこで、輸入缶詰由来のビスフェノールA摂取量を算出した。野菜が221 ng/人/日と最も高く、輸入缶詰由来の摂取量の40%を占めた。これは野菜缶詰の輸入量が多いことによるが、その多くは水煮などで、飲食店、加工食品等の業務用に使用される。

次は調理品で139 ng/人/日となった。ただし、調理品は輸入量が不明のため、国産缶詰の調理品消費量と同量と仮定して計算を行った。小売店では国産の方が多いが業務用については不明であり、過大または過小評価の可能性がある。

3番目は果実で106 ng/人/日である。果実缶詰は一般に果実のシラップ漬けであり、缶詰封入後100℃を超えて加熱されないためビスフェノールAが検出されることはほとんどない。今回、ココナッツミルク1検体がたまた

ま200 ng/gと高濃度に含有していたことと、果実缶詰の喫食量が高いため、高い摂取量となった。実際には果実缶詰に占めるココナッツミルクの比率ははるかに低く、やや過大な数値であると思われる。

水産品は国産缶詰に比べて輸入量が少なく、畜肉品はビスフェノールA含有量が比較的低かったため、摂取量に対する寄与率はそれほど高くなかった。

輸入缶詰由来のビスフェノールA摂取量は、水産品、畜肉品、野菜、果実、調理品のいずれにおいても国産缶詰よりはるかに高く、摂取量の合計は554 ng/人/日で、国産缶詰の6倍に達した。そのため、国産と輸入缶詰を合計した缶詰由来のビスフェノールA一日摂取量は644 ng/人/日となった。

一方、過去の調査結果²⁻⁶⁾をもとに、1990年代後半のビスフェノールA摂取量の推定も試みた。当時の調査結果では国産缶詰と輸入缶詰の区別が不明のものが多く、また当時の両者のビスフェノールA含有量に大差はなかったと推測されることから、缶詰喫食量は2001年の生産量、輸出量及び輸入量の統計をもとに、国産缶詰と輸入缶詰の合計喫食量を求めてビスフェノールA摂取量を算出した。

その結果、缶詰由来の推定一日摂取量は2694 ng/人/日となった。最も寄与率が高いのはコーヒー・茶の2012 ng/人/日であり、ビスフェノールA摂取量全体の75%を占めていた。これは、我が国での缶詰のコーヒー、紅茶、茶などの喫食量が、缶詰全体の喫食量の76%と高く、しかもビスフェノールA含有量が平均26 ng/gであることによる。

それ以外の食品群については、最も高いのが野菜で275 ng/人/日、水産品、畜肉品、野菜、調理品も112~167 ng/人/日であった。

これらの結果と今回の調査結果を比較すると、缶詰由来の推定一日摂取量は2694 ng/人/

表5. 缶詰由来のビスフェノールA摂取量の推定

食品群	今回の調査 (2011-2012)							過去の調査(1999-2001)		
	国産缶詰			輸入缶詰			缶詰由来 一日摂取量 (ng/人/日)	缶詰 喫食量 (g/人/日)	BPA 含有量 (ng/g)	缶詰由来 一日摂取量 (ng/人/day)
	喫食量 (g/人/日)	BPA含有量 (ng/g)	BPA摂取量 (ng/人/日)	喫食量 (g/人/日)	BPA含有量 (ng/g)	BPA摂取量 (ng/人/日)				
水産品	2.2	7.9	17	0.9	76	68	85	3.1	36	112
畜肉品	0.2	6.8	1	1.4	14	20	21	1.2	139	167
野菜	1.1	4.1	5	6.3	35	221	226	8.6	32	275
果実	0.8	0	0	5.3	20	106	106	7.6	1.6	12
調理品	1.0	2.5	3	1.0*	139	139	142	3.5*	33	116
コーヒー・茶	58.1	1.1	64	0	—	0	64	77.4	26	2012
その他飲料	—**	0	0	—**	—	0	0	—**	0	0
全体	63.4	3.4	90	14.9	57	554	644	101.4	27	2694

* 調理品缶詰の輸入量が入手できなかったことから、輸入缶詰めの喫食量を国産缶詰と同量とみなした。

** その他飲料のうちアルコール飲料の生産量、輸出量、輸入量が入手できなかったため算出しなかった。ただし、これらのビスフェノールA含有量は”0”であることから一日摂取量は”0”とした。