

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

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41食品について調査したところ、缶詰食品のうち清涼飲料水および果実シロップを除く魚肉、カレー、ミートソース等の17種の全食品から5～490ppbの範囲で、また紅茶等の清涼飲料水11種の食品のうちコーヒー飲料のみから13～35ppbの範囲でビスフェノールAが検出された。さらにレトルト食品では7種の食品のうち1種から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。

5. 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、ビール等の飲料缶詰食品 11 種類 93 検体、飲料以外の缶詰食品 17 種類、缶入り食品 4 種類、瓶詰食品 2 種類およびレトルト食品 7 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℃・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) 一般食器具類からのビスフェノール A の溶出

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℃の水を入れ、95℃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℃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 の溶出を認めしたが、特にはして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 $^{\circ}$ 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 の溶出を認めしたが、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 0.04 μ g/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 28 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 の含有濃度を調査した。

その結果、清涼飲料および果実シロップ詰食品を除く魚肉、ミートソース、カレー等の缶詰食品から 5 ~ 480 ppb 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 120 ppb 及び 27 ppb、サバ味噌煮で 350 ppb 及び 480 ppb、ずわいがにで 100 ppb 及び 130 ppb、サバ水煮で 190 ppb 及び 170 ppb、サンマの味付けでは 86 ppb 及び 93 ppb 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 92 ppb 及び 270 ppb と高濃度で含有されていた。清涼飲料および果実シロップ食品（11 種類）の場合、コーヒー飲料を除く飲料食品からは検出されず（検出限界 5ppb）、わずかにコーヒー飲料（5 検体）のみから 13 ~ 35ppb の範囲でビスフェノール A が検出された。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：8 ppb 及び 7 ppb）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 $^{\circ}$ C・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。