

研究要旨

加工食品の大部分は通常容器に入れられて流通しているが、容器から食品に移行する化学物質の人への曝露が懸念されるため、それら化学物質のひとつであるビスフェノールAの加工食品における含有濃度を調査した。

缶詰食品、缶入り食品、瓶詰食品及びレトルト食品合計 30 食品について調査したところ、缶詰食品はすべての試料から 5～490 ppb の範囲で、レトルト食品は 7 試料のうち 1 試料から 8 ppb 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。

A. 研究目的

缶詰食品、缶入り食品、瓶詰食品及びレトルト食品の包装容器には、その内面（瓶詰食品は金属の蓋の部分、レトルト食品は接着部分）に環境庁が SPEED98 で示している外因性内分泌かく乱物質のひとつであるビスフェノールAを原料としたエポキシ樹脂を使用したものが多い。本研究では、これら容器から食品中に溶出され、食品中に含有するビスフェノールAの濃度を調査することを目的とする。

B. 研究方法

高速液体クロマトグラフィー質量分析計を用いた微量測定法により、食品中のビスフェノールA含有量の実態調査を行った。

1. 試料

市販の缶詰食品 17 種類及び缶入り食品 4 種類（以上金属缶）、瓶詰食品 2 種類及びレトルト食品 7 種類について調査を行った。その詳細を表-1 に示した。

2. 分析方法

本調査の分析方法は以下のとおりである。

1) 試薬

- ・アセトニトリル、ジクロロメタン（残留農薬試験用）
- ・メタノール（電子工業用）
- ・塩酸、L-システイン塩酸塩、塩化ナトリウム（特級）
- ・セライト 545（特級）
- ・シリカゲル（Merck Art.7734）
- ・ビスフェノールA（東京化成工業）
- ・ビスフェノールA-d16（関東化学）

2) 器具及び装置

- ・ナス形フラスコ
- ・分液漏斗
- ・遠心管
- ・メスフラスコ
- ・ガラスフィルター
- ・高速液体クロマトグラフィー質量分析計

3) 試料溶液の調製

3)-1 バター、食用油及びコンビーフを除く食品

試料約 2.5 g を遠心管に精密に量りとり、試料添加用内標準溶液 1 ml、セライト約 2 g 及び L-システイン塩酸塩約 0.25 g を加えた後、さらにアセトニトリル 30 ml を加えてホモジナイズ抽出する。遠心分離後 (2,500rpm, 5 分間) 後、上澄み液をセライト 545 約 2 g を敷いたガラスフィルターでろ過する。ろ液に水 200 ml, 1mol/L 塩酸溶液約 3 ml (pH3 以下になるように加える。) 及び塩化ナトリウム 15 g を加え、さらにジクロロメタン 50 ml を加えて 10 分間振とう抽出する。静置後ジクロロメタン層を分取し、水層にはさらにジクロロメタン 50 ml を加えて同様の操作を繰り返す。ジクロロメタン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水ろ過した後、減圧濃縮乾固する。残留物を少量のジクロロメタンに溶解し、あらかじめシリカゲル 5 g をジクロロメタンを用いて湿式充てんしたクロマト管 (内径 1cm) に負荷する。ジクロロメタン 50 ml で洗浄した後、ジクロロメタン及びメタノールの混液 (95:5) でビスフェノール A を溶出させる。溶出液を濃縮乾固し、残留物をアセトニトリル 1 ml に溶解して試料溶液とする。

3)-2 バター及び食用油

試料約 2.5 g をナス形フラスコに精密に量りとり、試料添加用内標準溶液 1 ml を加えた後、ヘキサン 30ml を加えて加温溶解させ、さらにヘキサン飽和アセトニトリル 30 ml を加えて振とうする。この混合液を分液漏斗に移し、静置後、アセトニトリル層を分取し、

これに水 200 ml, 1mol/L 塩酸溶液約 3 ml (pH3 以下になるように加える。) 及び塩化ナトリウム 15 g を加え、以下 3)-1 と同様な操作を行う。

3)-3 コンビーフ

試料約 2.5 g を遠心管に精密に量りとり、試料添加用内標準溶液 1 ml を加えた後、ヘキサン 30ml を及びヘキサン飽和アセトニトリル 30 ml を加えてホモジナイズする。この混合液を分液漏斗に移し、静置後、アセトニトリル層を分取し、これに水 200 ml, 1mol/L 塩酸溶液約 3 ml (pH3 以下になるように加える。) 及び塩化ナトリウム 15 g を加え、以下 3)-1 と同様な操作を行う。

4) 標準溶液の調製

4)-1 内標準溶液の調製

ビスフェノール A-d16 10 mg を量り、アセトニトリルに溶解して 100 ml とする。この液をエタノールを用いて希釈し、0.125 μ g/ml の溶液を調製し、これを試料添加用内標準溶液とする。

4)-2 標準溶液の調製

ビスフェノール A 約 10 mg を精密に量り、アセトニトリルに溶解して 100 ml とする。この液をアセトニトリルを用いて希釈し、内標準溶液の濃度が 0.125 μ g/ml となるように 0.125, 0.05, 0.25 及び 0.5 μ g/ml の溶液を調製し、これを標準溶液とする。

5) 高速液体クロマトグラフィー質量分析計操作条件

機種：LC 部 PU-880 (日本分光株式会社)

検出器：MS部 QUATTRO II
(MICROMASS Ltd.)

カラム：YMC-Pack ODS-A A-312,
φ 6mm × 15 cm (株式会社ワ
イエムシィ)

カラム温度：40 °C

移動相：水及びアセトニトリルの混液
(6:4)

流量：1.0 ml/min

イオン温度：130 °C

コーン電圧：35 V

イオン化法：エレクトロスプレー (負
イオン検出モード)

設定イオン数：

ビスフェノールA 226.8

内標準物質 240.8

6) 検量線の作成

各標準溶液 5 μlを高速液体クロマトグラフィー質量分析計に注入し、標準溶液の濃度とビスフェノールAの内標準物質に対するピーク高さ比から検量線の作成を行った。

7) 測定

試料溶液 5 μlを高速液体クロマトグラフィー質量分析計に注入し、6)の検量線から試料溶液中のビスフェノールA濃度を求め、試料中のビスフェノールA濃度を算出する。

8) 検出限界

本法の検出限界は5 ppbである。

C. 研究結果

市販の缶詰食品、缶入り食品、瓶詰

食品及びレトルト食品についてビスフェノールAの含有量を調べた。

1. 材質の確認

缶詰食品、缶入り食品及び瓶詰食品については、あらかじめ材質の確認を行った。缶は胴体部内側塗装面、瓶は金属製の蓋内側塗装面の赤外吸収スペクトルを測定した。この結果、これら塗装面にはいずれもエポキシ樹脂が使用されていることが確認された。

なお、レトルト食品については参考として、包装材の最内装部分について赤外吸収スペクトルを測定したところ、五目ごはんの具材を除いてすべてポリプロピレンであった。五目ごはんの具材においては、具の入っている袋の材質はポリエチレンであった。

2. 内容物のビスフェノールAの濃度の測定

容器から内容物を取り出し、均質化した後、濃度測定を行った。得られた結果を表-2に示した。試験は同一の品目について2個ずつ購入した試料について、それぞれ別々に均質化して実施した(表-2ではN=1及びN=2とした)。

なお、試験の実施に当たって、全試料について同時に添加回収試験(添加濃度：250 ppb)を実施した結果、回収率は56～167%であった。

D. 考察

容器に金属缶が使用されているものうち、缶入り食品（バター、サラダ油、粉ワサビ及びココア）からはビスフェノールAが検出されなかったが、すべての缶詰食品からビスフェノールAが検出された。また、瓶詰食品及びレトルト食品の大部分についてはビスフェノールAは検出されなかった。以上のことから、内容物中のビスフェノールAの含有の有無は食品自身に由来するものではなく容器によるものと推測された。さらに容器に金属缶が使用されている食品で検出されなかったものは、いずれも加熱殺菌処理が施されていないと考えられるものであった。また、検出された缶詰食品のうち、魚の調理品の缶詰では含有濃度が高い傾向がみられた。缶詰個々の加熱殺菌条件の違いについては明らかでないが、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た。なお、脂質含量など内容物の成分組成による含有濃度の差はないと考えられた。また、2 個体の調査だけではあったが、缶詰個体間に含有濃度の差があるものも見られ、個体間差がある可能性が示唆された。

E. 結論

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

その結果、すべての缶詰食品から 5 ~ 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。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。

表-1 検体の一覧

検体 No.	品 名	内容量	備 考
1	ミートソース	295 g	缶 詰
2	ゆであずき	210 g	缶 詰
3	デミグラスソース	290 g	缶 詰
4	ミルク	170 g	缶 詰
5	シーチキン	165 g	缶 詰
6	サンマの味付け	150 g	缶 詰
7	サバ味噌煮	200 g	缶 詰
8	牛肉大和煮	160 g	缶 詰
9	コンビーフ	100 g	缶 詰
10	シチュー	300 g	缶 詰
11	カレー	300 g	缶 詰
12	ずわいがに	93 g	缶 詰
13	サバ水煮	190 g	缶 詰
14	アサリ水煮	90 g	缶 詰
15	ナメコ	85 g	缶 詰
16	赤貝うま煮	80 g	缶 詰
17	イワシ味付け	200 g	缶 詰
18	バター	200 g	缶入り
19	サラダ油	600 g	缶入り
20	粉ワサビ	35 g	缶入り
21	ココア (粉末)	100 g	缶入り
22	ベビーフード (りんご)	71 g	瓶 詰
23	イチゴジャム	170 g	瓶 詰
24	中華風玉子がゆ	320 g	レトルト
25	牛丼	180 g	レトルト
26	麻婆豆腐	140 g	レトルト
27	五目ごはんの具材 (具及びたれ)	235 g	レトルト
28	カレー	210 g	レトルト
29	クリームシチュー	210 g	レトルト
30	ホワイトソース	285 g	レトルト

表-2 ビスフェノールAの測定結果

検体 No.	品 名	測 定 結 果 (ppb)	
		N=1	N=2
1	ミートソース	63	42
2	ゆであずき	24	9
3	デミグラスソース	42	20
4	ミルク	6	5
5	シーチキン	120	27
6	サンマの味付け	86	93
7	サバ味噌煮	350	480
8	牛肉大和煮	68	46
9	コンビーフ	23	14
10	シチュー	36	58
11	カレー	51	75
12	ずわいがに	100	130
13	サバ水煮	190	170
14	アサリ水煮	56	53
15	ナメコ	92	270
16	赤貝うま煮	39	36
17	イワシ味付け	34	38
18	バター	< 5	< 5
19	サラダ油	< 5	< 5
20	粉ワサビ	< 5	< 5
21	ココア (粉末)	< 5	< 5
22	ベビーフード (りんご)	< 5	< 5
23	イチゴジャム	< 5	< 5
24	中華風玉子がゆ	< 5	< 5
25	牛丼	< 5	< 5
26	麻婆豆腐	< 5	< 5
27	五目ごはんの具材*	8	7
28	カレー	< 5	< 5
29	クリームシチュー	< 5	< 5
30	ホワイトソース	< 5	< 5

* 具及びたれを混合して試験した。