

内分泌攪乱化学物質の食品，食器等から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）

協力研究者 埼玉県衛生研究所

堀江正一，石井 里枝，吉田栄充，小林 進

研究要旨

ビスフェノール A (BPA) には，内分泌攪乱作用の疑いが指摘されており，ポリカーボネート製品などからの微量溶出が問題となっている。そこで，本研究では市販品及び実際に学校給食で使用されているポリカーボネート製食器やエポキシ塗装箸からの BPA の溶出について溶出実態調査を行った。結果の概要は下記の通りである。

1. 使用中のポリカーボネート製給食用食器からの BPA の溶出濃度は ND ～ 66.7ppb であり，約 3 割の容器から 1 ppb 以上の溶出が見られた。しかし，市販の新調品からの溶出量は殆どが検出限界以下であった。一方，エポキシ塗装箸は検出量，検出頻度ともポリカーボネート製容器に比べかなり高い傾向が見られた。
2. 浸出溶液の影響をみると，n-ヘプタンによる溶出量が最も少ない傾向が見られた。これは，n-ヘプタンの BPA に対する溶解性の低さと，溶出温度が 25℃ と低いこと等が考えられる。
3. 繰り返し溶出試験を行った結果，ポリカーボネート製食器からの 2 回目以降の溶出量は初回溶出量に比べ顕著な減少を示した。一方，エポキシ塗装箸は 5 回目の再溶出でも 50ppb 以上溶出されたものも見られた。
4. ポリカーボネート製容器を電子レンジで加熱使用することにより，BPA の溶出は促進されることから，電子レンジで加熱使用することは避けるべきと考えられる。

【研究目的】

ビスフェノール A (BPA) は，内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質として環境庁よりリストアップされた 67 物質の一つで，ポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂の原料として多用されている。その国内生産量は平成 8 年度

で約 25 万トンであり，リストアップされた 67 物質の中で第 3 位を占めている。しかし，最近ポリカーボネート製品などからの BPA の微量溶出が問題となっている。そこで，本研究では市販品及び実際に学校給食で使用されているポリカーボネート製食器やエポ

キシ塗装箸からの BPA の溶出について調査を実施した。

【研究方法】

1. 試料及び試薬

ポリカーボネート製食品用容器：市販品 15 種，60 検体，学校給食で使用中的のもの 25 種，100 検体。

エポキシ塗装箸：市販品 10 種，40 検体。

標準品：ビスフェノール A (BPA) は関東化学株製の環境分析用試薬を用いた。標準溶液：標準品 100mg を精秤し，メタノール 100ml に溶解して標準原液を調製し，適宜 HPLC 移動相で希釈して標準溶液とした。

OASIS HLB カートリッジ (60 mg)：Waters 社製，カートリッジは予めメタノール 5 ml 及び水 5 ml の順でコンディショニングした後使用した。

その他の試薬はすべて特級品あるいは HPLC 用を用いた。

2. 装置及び測定条件

HPLC 測定条件は杉田ら¹⁾及び河村ら²⁾の報告を参考にして次のとおりとした。

HPLC 測定条件：装置；Hewlett Packard 製 HP1100 series，カラム；Wakosil 2-5C18-RS (15cm x 4.6mm)，移動相；水-アセトニトリル (60:40)，流速；0.6 ml/min，測定にはフォトダイオードアレイ検出器を採用した。

LC/MS 測定条件：装置；Hewlett Packard 製 HP1100 series LC/MSD を使用した。測定条件は表 1 に示した。

3. 試験溶液の調製

溶出試験 (浸出溶液：95℃熱水，20%エタノール，4%酢酸及び n-ヘプタ

ン) 及び容器の材質試験とも「食品衛生法」に定められている方法に準拠して調製した。但し，浸出溶液が n-ヘプタンの場合，最終試験溶液は 50% アセトニトリルとした。なお，浸出溶液の濃縮に OASIS HLB カートリッジを用いた。濃縮操作の概要は浸出溶液 25ml を採り，OASIS HLB カートリッジに負荷した後，メタノール 5ml で溶出し，減圧乾固した後に移動相 1ml に溶解して試験溶液とした。

【研究結果及び考察】

1. 学校給食用食器及び市販容器からの BPA の溶出

今回用いた HPLC の測定条件により得られた標準溶液及び食器からの溶出溶液のクロマトグラムを図 1 に示す。Peak 2 が BPA で，peak 1 と 3 が重合調節剤である phenol と 4-t-butylphenol である。

1 つの学校から同一ロットの食器を 4 枚以上取去し，浸出溶液として 95℃の熱湯，4%酢酸，20% EtOH 及び n-ヘプタンを用いた。100 枚の食器からの BPA の溶出量は ND ~ 66.7ppb の範囲であり (表 2)，全体の 70% が検出限界 (1ppb) 以下であった。平均溶出量であるが，N.D. を検出下限値の 50%，0.5ppb 溶出として計算すると 100 枚の食器からの BPA の平均溶出量は 2.5ppb となる。

次に，BPA の溶出に及ぼす浸出溶液の影響を見てみると，95℃の熱湯，4%酢酸，20% EtOH では 4 割から 3 割の食器から 1ppb 以上の溶出が見られ，平均溶出量はそれぞれ 2.4, 3.0, 4.2 ppb であったが，n-ヘプタンでは 1 割弱の検出率で，平均溶出量も 0.6ppb と最も少ない傾向が見られた。

なお、蒸留水と n-ヘプタンをそれぞれ 100ml 入れた分液ロートに BPA 10 μ g を加え、10 分間振とう後、BPA の分配率を調べた。その結果、95% 以上の BPA が水相に含まれており、水の方が n-ヘプタンより BPA の溶解性に優れていることが判った。浸出溶液の温度の相違も BPA の溶出量に影響していると思われるが、浸出溶液の溶解性も BPA の溶出量に影響していると思量される。

次に市販されているポリカーボネート製容器（カップ、哺乳瓶等）、15 種、60 検体についても同様の溶出試験を行ったが、BPA の溶出量は表 3 に示すとおり殆どが検出限界以下であった。

2. エポキシ塗装箸からの BPA の溶出

埼玉県内で市販されていたエポキシ塗装の箸 40 膳からの BPA の溶出量は ND ~ 369 ppb の範囲であり、全体の 5 割強から 1 ppb 以上検出された。平均溶出量であるが、ポリカーボネート製食器と同様に N.D.を検出下限値の 50%, 0.5ppb 溶出として計算すると 40 膳の箸からの BPA の平均溶出量は 22.2ppb となり、ポリカーボネート製食器に比べ 10 倍程度高い溶出量であった。

3. 繰り返し溶出試験

最も高く BPA が溶出されたポリカーボネート製食器 (No.F-4) を用い、浸出溶液に 4% 酢酸及び 20% EtOH を使用して繰り返し溶出試験を行った。その結果、図 2 に示すとおり、両条件とも 2 回目以降の溶出量は初回溶出量に比べて顕著な減少を示した。一方、エポキシ塗装の箸に関しては、表 4 に示したとおり、5 回以上繰り返し溶出後も 50ppb 以上溶出されているものも見ら

れた。

4. 電子レンジによる影響

電子レンジ使用によるポリカーボネート容器からの BPA の溶出が知られている。そこで、先ず初めに 20% EtOH で溶出を行い、次に同一食器に水を入れ、電子レンジで 2 分間加熱処理を行い、BPA の溶出量を調べた。その結果、図 3 に示すとおり、電子レンジ使用により、より多くの BPA が溶出された。溶出量の大小はあるものの、いずれにしてもポリカーボネート容器を電子レンジで加熱使用すると BPA がより多く溶出するものと考えられる。

5. Bisphenol A 溶出試験と材質試験結果の比較

図 4 に食器からの溶出試験溶液と材質試験溶液のクロマトグラムを示す。No.F-4 の材質試験溶液からは、BPA と重合調節剤である 4-t-butylphenol が、No.T-1 の材質試験溶液からは、BPA と重合調節剤である phenol が検出されている。一方、それぞれの溶出試験溶液からは BPA のみで、重合調節剤は検出されていない。溶出温度が高ことから phenol の一部は揮散していると思われるが、材質中に共存する重合調節剤が、溶出試験では殆ど検出されていないことから、BPA は材質中から溶け出てくる以上に、食器表面のポリマー分子が劣化され、エステル結合が切断されて溶出してくるものと考えられる。

一般的に、食器からの BPA の溶出量は、材質中の BPA 濃度が高い程、多くなるものと考えられる。しかし今回の調査では表 5 に示したとおり BPA の溶出量と材質中濃度との間には相関は

認められなかった。

6. LC/MS による溶出 BPA の確認

UV 検出法は汎用性が高いものの定性能力に欠ける面がある。そこで今回、検出器に定性能力に優れたフォトダイオードアレイ検出器を採用した。更に、より確かな結果を得るため、容器等から溶出した BPA を LC/MS で確認を行った。なお、溶出量が微量な検体については、OASIS HLB カートリッジを用いた濃縮操作を加えた。

当研究所にはイオン交換水と超純水製造装置があり、当初カートリッジのコンディショニング及び洗浄にイオン交換水を用いた。しかし、イオン交換水を用いたブランク試験において BPA と思われるピークが観測された。そこで、ジクロロメタンを用いてイオン交換水中の疎水性成分を液-液抽出し、LC/MS に供した結果、イオン交換水中に BPA が微量(0.5 ~ 1 ng/ml)含まれていることが判った。BPA はエポキシ樹脂やポリカーボネートの原料が主な用途であるが、この他にポリマー製品の酸化防止剤や安定剤としても使用されている。従って、ポリマー製品を使用しているイオン交換水製造装置や前処理用器材の使用に当たっては、当該ポリマー製品からの BPA の溶出に特に注意を要すると考える。

【結 論】

1. 使用中のポリカーボネート製給食用食器からのビスフェノール A の溶出濃度は ND ~ 66.7 ppb であり、約 3 割の容器から 1ppb 以上の溶出が見られた。しかし、市販の新調品からの溶出量は殆どが検出限界以下であった。一方、エポキシ塗装箸は検出量、検出頻度ともポリカーボネート製食器に比べかなり高い傾向が見られた。

2. 浸出溶液の影響を見ると、n-ヘプタンによる溶出が最も少ない傾向が見られた。これは、ビスフェノール A に対する溶解性の低さと、溶出温度が 25 °C と低いこと等が考えられる。

3. 繰り返し溶出試験を行った結果、ポリカーボネート製食器からの 2 回目以降の溶出量は初回溶出量に比べ顕著な減少を示した。一方、エポキシ塗装箸は 5 回目の再溶出でも 50ppb 以上溶出されたものも見られた。

4. ポリカーボネート製容器を電子レンジで加熱使用することにより、ビスフェノール A の溶出は促進されることから、電子レンジで加熱使用することは避けるべきと考えられる。

【文 献】

- 1) 杉田たき子 他, 食衛誌, 35, 510 (1994)
- 2) 河村葉子 他, 食衛誌, 39, 206 (1998)