

缶ビール中のビスフェノールAに関する研究

主任研究者 中澤 裕之 星薬科大学 教授  
研究協力者 池田 満雄、望月 直樹、奈良部 雄  
アサヒビール（株）総合評価センター

研究要旨

缶ビール等の缶飲料に用いられるアルミ缶は、内面にエポキシ樹脂による塗装が施されており、ビスフェノールA（BPA）が内容物に溶出する可能性がある。そこで、ビール中のBPA試験法を検討し、缶ビール中のBPA含量を調査した。その結果、国産の缶ビールからBPAは検出されなかった。

A. 研究目的

食品用金属缶の内面塗装には、エポキシ樹脂塗料が多く使用されており、ビスフェノールA(BPA)が食品に移行する可能性が指摘されている。そこで、本研究ではビール中のBPA試験法を検討し、市販缶ビール製品中のBPA含有量を調査した。

B. 研究方法

ビール中のBPAの試験方法の検討を行い、既存のTMS誘導体化法<sup>1)</sup>及びエチル誘導体化法<sup>2)</sup>を試験法として用いた。試験法を以下に示す。

(1) TMS 誘導体化法（図1）

試料ビールをガス抜きした後、その50gを固相抽出カラム(GL-Pak PLS-2, 270 mg / 6 mL)に負荷した。水10 mLで洗浄した後、吸引によりカラムを乾固した。次にジクロロメタン5 mLで溶離し、これを脱水した後、約0.5 mLまで濃縮した。この液にBSTFA約0.5 mL

を加え、室温で約1時間放置しTMS誘導体化した。この液を乾固した後ジクロロメタン2 mLに溶解し試料液として次の条件でGC/MS(SIM)による測定を行い、得られたm/z=357のイオンクロマトグラムのBPAピーク面積から、予め作成した検量線により定量を行った。

[GC/MS 測定条件]

装置：HP-6890, 5973

カラム：HP-5 trace analysis

(30 m×0.25 mm, 膜厚0.25 μm)

オープン温度：60℃2分間保持後、10℃/分で280℃まで昇温

キャリアガス：He 1 mL/分

注入口温度：250℃

注入法及び注入量：スプリット 2 μL

イオン化法及び電圧：EI 70 eV

MS 測定質量数：357(定量用), 372(確認用)

本法を用いて、当社缶ビール製品（製缶メーカー、ビール製造工場を網羅する様に

選出した 10 種) 及び市販缶ビール製品(国産主要製品及び輸入品)に関して試験を行った。また、当社缶ビール製品に関して 25℃ 及び 50℃ にて一定期間保存した後、同様に試験を行った。

## (2) エチル誘導体化法 (図 2)

試料ビールをガス抜きした後、その 50 g を固相抽出カラム (GL-Pak PLS-2, 270 mg / 6 mL) に負荷した。水 10 mL で洗浄した後、吸引によりカラムを乾固した。次にジクロロメタン 5 mL で溶離し、これを脱水した後乾固した。これに 1M KOH/エタノール溶液 0.5 mL 及びジエチル硫酸 0.2 mL を加え、室温で 30 分間放置した。次に、この液に 1M KOH/エタノール溶液 4 mL 及び水 3 mL を加え、70℃ で 1 時間加熱した。放冷後、内標準溶液 (ピレン-d10, 25 ppb ヘキサン溶液) 2 mL を加え激しく振とう後、静置してヘキサン層を分離し脱水して試料溶液とした。この試料溶液について、以下の条件で GC/MS (SIM) による測定を行った。得られた  $m/z=269$  のイオンクロマトグラムの BPA ピーク面積、及び  $m/z=212$  のイオンクロマトグラムのピレン-d10<sup>10</sup> の面積から内標準比を算出し、予め作成した検量線により定量を行った。

[GC/MS 測定条件]

装置 : HP-6890, 5973

カラム : HP-5 trace analysis

(30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)

オープン温度 : 60℃ 2 分間保持, 10℃/分で  
280℃まで昇温

キャリアガス : He 1 mL/分

注入口温度 : 250℃

注入法及び注入量 : スプリットス 2 μL

イオン化法及び電圧 : EI 70 eV

MS 測定質量数 : 269 (定量用), 284 (確認用),  
212 (内標準)

本法を用いて、特定のホップエキスを原料として使用した缶ビールに関して試験を行った。

## C. 研究結果

TMS 誘導体化法に関して検討した結果、ビール中の BPA を感度並びに精度良く測定することが可能であることが明らかとなった。本試験法のビール中における BPA の定量限界は 0.3 ppb であった。

次に、本験法を用いて、各製缶メーカーおよびビール製造工場を網羅する様に選択した当社缶製品ビール 10 種、及びこれらを 25℃ 6 ヶ月、50℃ で 1 週間保存した各試料に関して試験した結果、全ての試料ビールから BPA は検出されなかった (表 1, 3, 4)。また各種市販缶製品ビールに関して試験を実施した結果、国内の主要製品から BPA は検出されなかった (表 2)。一方、海外で生産され国内に輸入された一部の製品で、ビール中から最高 0.5 ppb 程度の BPA が検出されるものがあることが明らかとなった (表 5)。

なお、本法により特定のホップエキスを原料として使用した缶ビールに関して試験したが、TMS 化した BPA のピークが夾雑ピークに重なり測定が困難であった。そこで、別にエチル誘導体化法に関して検討した。その結果、本試験法により、これらの缶ビールに関して BPA の定量限界 0.2 ppb で試験を行うことが可能であることが明らかとなった。本試験法を用いて、これらの缶ビールに関して試験を実施した結果、BPA は検出されなかった。

#### D. 考察

国内の缶体製造メーカーでは、BPAの低減化のための対策が十分に取られていると報告されている。即ち、アルミ缶の塗膜剤であるエポキシ樹脂製造工程では、BPAとエピクロロヒドリンの縮合反応において、低温で長時間反応させることにより、未反応のBPAを低減化している。更に、缶へのコーティング工程において、高速回転させた缶胴にエポキシ樹脂をスプレーガンを用いて、均一に薄く塗布後、高温高速で樹脂が分解することなく乾燥させることで、BPAの残存溶出を極限まで少なくする工夫が行われている。今回の試験結果では、国産の製品からBPAは検出されず、これらの対策が有効であることが示唆された（図3,4）。

一方、海外で生産され輸入されている複数の製品ではBPAが検出され、その最高値は0.5 ppbであった。諸外国では、缶内面塗装由来のBPAに対しては現在殆ど問題視されておらず、BPA溶出に関する対策が十分に実施されていないことが示唆された。

#### E. 結論

ビール中のBPA試験法を検討し、缶ビール中のBPA含量を調査した。その結果、国産の缶ビールからBPAは検出されなかった。

#### F. 研究発表

論文投稿予定

#### G. 知的所有権の所得状況

なし

#### H. 参考文献

1) 河村 葉子、佐野 比呂美、山田 隆 :

食衛誌、40, 158 (1999).

2) 中沢 裕之、牧野 恒久 : 内分泌かく乱化学物質の胎児成人等の暴露に関する調査研究報告書 (1999).

図1 試験方法(TMS 誘導体化法)

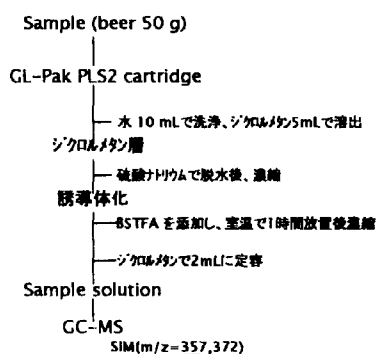


図2 試験方法(エチル誘導体化法)

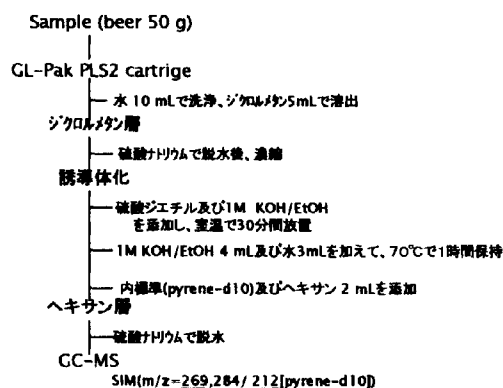


表1 当社製造品の試験結果

製造工場	缶製造メーカー	BPA含量
		7月製造 11月製造
A	イ(工場1)	ND,ND
B	ロ	ND,ND
C	イ(工場2)	ND,ND
	ハ(工場1)	ND,ND
D	ニ	ND,ND
	ホ(工場1)	ND,ND
E	ハ(工場2)	ND,ND
F	ホ(工場2)	ND,ND
	イ(工場3)	ND,ND
G	ハ(工場3)	ND,ND

表2 市販国産品の試験結果

製品名	缶体メーカー	BPA含量
A社 製品 1	ハ社	ND
" 製品 2	へ社	ND
" 製品 3	ホ社	ND
B社 製品 1	ト社	ND
" 製品 2	へ社	ND
C社 製品 1	イ社	ND
" 製品 2	ホ社	ND

表3 25°C保存品の経時変化試験結果

製造工場	缶製造メーカー	BPA含量
		1週間 4週間 3ヶ月 6ヶ月
A	イ(工場1)	ND, ND, ND, ND
B	ロ	ND, ND, ND, ND
	イ(工場2)	ND, ND, ND, ND
C	ハ(工場1)	ND, ND, ND, ND
	ニ	ND, ND, ND, ND
D	ホ(工場1)	ND, ND, ND, ND
E	ハ(工場2)	ND, ND, ND, ND
	ホ(工場2)	ND, ND, ND, ND
F	イ(工場3)	ND, ND, ND, ND
G	ハ(工場3)	ND, ND, ND, ND

表4 50°C一週間保存品の試験結果

製造工場	缶製造メーカー	BPA含量
A	イ(工場1)	ND
B	ロ	ND
	イ(工場2)	ND
C	ハ(工場1)	ND
	ニ	ND
D	ホ(工場1)	ND
E	ハ(工場2)	ND
	ホ(工場2)	ND
F	イ(工場3)	ND
G	ハ(工場3)	ND

表5 市販輸入品の試験結果

製品名	原産国	BPA含量(ppb)
a	オランダ	ND
b	アメリカ	0.4
c	アメリカ	ND
d	アメリカ	0.5
e	ドイツ	0.3
f	ドイツ	0.3
g	オーストラリア	ND

表6 還元ホップ®使用品と市販品の試験結果

製品名	缶体メーカー	BPA含量
還元ホップ®ビール1	ニ社	ND
還元ホップ®ビール2	ハ社	ND
市販品A	ヘ社	ND
市販品B	ト社	ND
市販品C	ヘ社	ND
市販品D	イ社	ND

図3 エポキシ樹脂製造方法

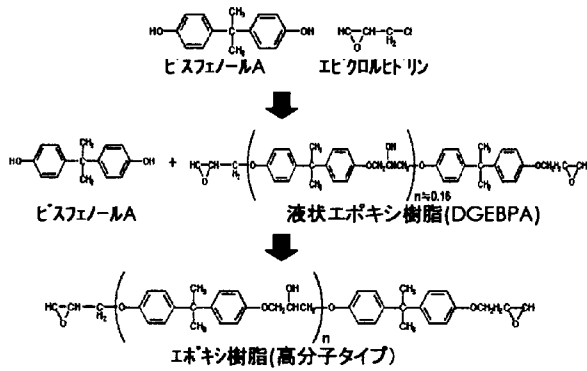


図4 内面塗装工程

