

食品缶詰の内面塗装剤から溶出するビスフェノールAについて

山口県環境保健研究センター

松岡 幸恵・森重 徹洋・田坂 美和子・藤原 美智子
大田 和子・熊谷 洋・古谷 誠治

Migration of Bisphenol A from Can Coatings

Sachie MATSUOKA, Tetsuhiro MORISHIGE, Miwako TASAKA, Michiko FUJIWARA
Kazuko OHTA, Hiroshi KUMAGAI, Seiji FURUTANI

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Public Health

はじめに

ビスフェノールAはポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂などの原料として広く用いられている。しかし、このビスフェノールAには内分泌攪乱作用があると指摘され問題視されている。そこで、著者らは先に山口県下に出回っているこのビスフェノールAを原料とするポリカーボネート樹脂製の製品について、残存量と溶出量の検査を実施した¹⁾。その結果、製品にビスフェノールAが残存していたり、また、製品からビスフェノールAが溶出することが認められ、他の調査報告²⁻⁵⁾と同様であった。

一方、このビスフェノールAを原料とし、缶詰内面のコーティング剤として使用されているエポキシ樹脂については、食品衛生法での基準は定められていない。しかし、近年、缶詰の缶からビスフェノールAが溶出するとの報告が数多くあり⁶⁻¹⁰⁾問題となっている。そこで、著者らは県下で市販されている食品缶詰60検体について、内面塗装剤からビスフェノールAが溶出するか否かの実態調査を実施すると同時に、調査した缶詰の内面塗装剤がエポキシ樹脂であるか否かの確認も併せ行った。

実験方法

(1) 試料

用いた食品缶詰の総数60検体の内訳は、植物性食品缶詰25検体、動物性食品缶詰18検体、酒精飲料缶詰5検体、清涼飲料缶詰12検体である (Table2 参照)。

(2) 検査方法

公定法が定められていないため、堀江ら⁴⁾の方法に準拠した。すなわち、食品を除いた缶の内側を水洗、乾燥後、HPLC用の蒸留水を満たし、時計皿で覆いをし、90℃30分間恒温槽中に放置し、時々攪拌した。この溶出液から100~150mlを採取し、塩化ナトリウム20gを加え、ジクロロメタンで2回抽出 (50, 40ml)

し、抽出液を合わせ、ジクロロメタンを減圧下で留去した後、40%アセトニトリル1mlに溶解し、検液とした。

測定機器として検出器に多波長検出型 (PD) 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた。測定値は食品衛生法の溶出試験に従い、溶出液 (水) を1cm²当たり2mlとした場合の換算溶出量である。HPLCの測定条件をTable 1に示す。

Table 1 Operating Conditions for PD-HPLC

Apparatus	TOSOH-HPLC PD-8020
Column	TSKgel ODS-80Ts 4.6mm φ × 250mm
Column Temperature	40℃
Eluent	Mobile phase A: 30% Acetonitrile B: 100% Acetonitrile Gradient program: 0min.(A100%)→20min.(B100%) →30min.(B100%)→40min.(A100%)
Flow Rate	1.0ml/min.
Detector	PD 227nm
Injection Volume	20 μl

また、内面塗装剤がエポキシ樹脂であるか否かの確認を行うため、溶出試験の終わった空缶を水洗、乾燥後、トルエン:アセトン (1:1) 溶液で缶内塗装剤を溶出し、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) により同定を行った。

結果および考察

溶出試験の結果およびエポキシ樹脂使用の確認結果をTable 2に示す。

まず溶出試験の結果であるが、総数60検体のうち、ビスフェノールAの溶出を認めたものは24検体であり、検出率は40%であった。最高値は動物性食品缶詰の122.33ppbであったが、この値はポリカーボネート製品の規

Table 2 Concentration of Bisphenol A and Discrimination of Coating Material (Epoxy Resin)

Sample No.		Bisphenol A	Epoxy Resin
1	Coconut Milk	3.5ppb	± ^c (26.5 %) ^e
2	Fruits and Fruit Juice	N.D. ^{a)}	- ^{d)}
3	Mandarin Oranges with Syrup	2.3	+ ^{b)} (77.8)
4	Boiled Beans, plain	N.D.	+ (79.9)
5	Peeled Tomato Juice	"	-
6	Nameko	"	+ (78.2)
7	Asparagus	"	+ (75.9)
8	Green Peas	1.2	+ (81.2)
9	Sweet Corn	N.D.	-
10	Pears with Syrup	"	+ (63.4)
11	Salted Cabbage	13.4	+ (52.8)
12	Litchi	15.8	+ (62.8)
13	Arrowhead	N.D.	+ (90.1)
14	Peaches with Syrup	1.5	+ (81.6)
15	Cherries with Syrup	2.3	+ (64.2)
16	Boiled Pimentos, plain	0.4	+ (74.3)
17	Mushroom	N.D.	+ (85.6)
18	Aloe with Syrup	20.9	-
19	Fruit Cocktail	1.4	+ (85.5)
20	Asparagus	N.D.	± (35.9)
21	Pineapple	"	-
22	Boiled Adzuki	17.8	+ (90.1)
23	Boiled Soybeans, plain	N.D.	+ (70.5)
24	Apricots with Syrup	1.6	+ (76.8)
25	Apricot Kernel Fruit Salad	N.D.	+ (67.4)
26	Escargot	N.D.	-
27	Evaporated Milk	"	+ (81.6)
28	Cuttlefish, seasoned	"	+ (59.2)
29	Mackerels with Soybean Paste	"	-
30	Boiled Salmons	"	+ (76.4)
31	Condensed Whole Milk	5.0	± (27.6)
32	Boiled Short-necked Clams	14.9	+ (61.7)
33	Sardines, seasoned	122.3	+ (80.9)
34	Tunas with Vegetable Oil	N.D.	± (47.8)
35	Boiled Scallop Muscle	"	-
36	Snow Crab	7.3	+ (86.6)
37	Corned Beef	56.8	-
38	Pink and Cherry Salmon	5.0	± (33.1)
39	Sea Breems with Soybean Paste	1.6	+ (75.1)
40	Beef, seasoned	1.4	-
41	Beef, seasoned	5.0	+ (82.8)
42	White Sauce	N.D.	± (48.5)
43	Meat Sauce	"	± (29.3)
44	Alcoholic Drink, Carbonated	N.D.	-
45	Alcoholic Drink, Carbonated	"	± (45.5)
46	Alcoholic Drink, Carbonated	"	+ (85.6)
47	Alcoholic Drink	"	± (27.1)
48	Alcoholic Drink, Carbonated	1.0	+ (71.6)
49	Carbonated Drink	16.1	+ (72.2)
50	Mixed Juice	N.D.	-
51	Tomato Juice	34.5	+ (78.9)
52	Coffee	N.D.	+ (57.9)
53	Nutrient Foods	"	+ (55.1)
54	Drink with Fruit Juice	"	-
55	Carbonated Drink	"	± (42.8)
56	Drink with Fruit Juice	"	+ (77.8)
57	Black Tea Drink	"	+ (84.7)
58	Sencha Drink	"	+ (82.6)
59	Powdered Soft Drink	"	± (46.7)
60	Mixed Juice	"	+ (74.6)

a) N.D. : Below 0.1ppb

b) + : Probability (above 50%)

c) ± : Probability (below 50%)

d) - : Not Detected

e) Probability (%) is given in parentheses.

格基準2.5ppmの1/10以下であった。一方、主原料別に分類した食品缶詰で比較すると、植物性食品で25検体中12検体、動物性食品で18検体中9検体で、検出率はそれぞれ48%、50%と比較的高い値であった。測定値をみると、前者が0.4~20.9ppb、後者が1.4~122.3ppbであり、動物性食品の方が植物性食品より高い値であった。

また、飲料缶詰では、酒精飲料が5検体中1検体、清涼飲料が12検体中2検体で、検出率は前者が20%、後者が17%であった。測定値では、前者が1.0ppb、後者が16.1~34.5ppbと両者に差がみられた。

以上、溶出試験結果について述べてきた。これらの結果は、すでに報告されている河村ら⁸⁾および堀江⁷⁾らの結果とほぼ同様であった。このことは、ビスフェノールAが缶詰内の食品へ移行し、人体に影響を及ぼす懸念があるといえる。事実、食品缶詰からビスフェノールAが検出されている⁹⁻¹⁰⁾。しかし、このビスフェノールAが原料に由来するのか、缶詰にしたため内面塗装剤から食品へ移行したかについては明らかでないが、移行する可能性は高いと考えられる。

次に缶内面の塗装剤にエポキシ樹脂が使用されているか否かの確認結果であるが、エポキシ樹脂を使用している缶詰は、植物性食品で25検体中18検体、動物性食品で18検体中8検体、酒精飲料で5検体中2検体、清涼飲料で12検体中8検体で、総計60検体中36検体、使用率は60%であった。なお、FTIRによる同定は、標準品の波形パターンとの適合率で行うが、ここでは50%以上を「+」、50%未満は「±」、検出しないものは「-」と判断した。

これらの結果と、前述のビスフェノールAの溶出試験結果との整合性について検討した。その結果、エポキシ樹脂が明らかに「-」となった試料についてビスフェノールAの検出を認めたものが、植物性食品缶詰で1検体、動物性食品缶詰で2検体の計3検体あった。この原因として、内面塗装剤に塩化ビニル樹脂を使用している可能性が考えられる。塩化ビニル樹脂には安定剤としてビスフェノールAが使用されており、この樹脂は食品缶詰の内面塗装剤として広く使用されているからである^{8, 10-11)}。しかし、確認は行っていない。

まとめ

食品缶詰60検体について、内面塗装剤からビスフェノールAが溶出するか否かの試験と、内面塗装剤にビスフェノールAを原料とするエポキシ樹脂が使用されているか否かの試験を行い、次の結果を得た。

- ① 60検体中24検体、40%にビスフェノールAの溶出を認めたが、そのうち、植物性食品缶詰と動物性食

品缶詰では検体の半数近くにビスフェノールAの溶出を認めた。しかし、最高値でもポリカーボネート製品の規格基準値の1/10以下であった。

- ② 缶詰の内面塗装にビスフェノールAを原料とするエポキシ樹脂の使用を確認できたのは60検体中36検体、60%であった。
- ③ エポキシ樹脂の使用が確認できない検体からもビスフェノールAの溶出を認めたが、この原因は塩化ビニル樹脂を使用しているためと考えられる。
- ④ 缶内面から溶出するビスフェノールAがどの程度食品へ移行するのか今後検討する必要がある。

文 献

- 1) 松岡幸恵ほか：山口県環境保健研究センター業績報告。20, 4~6 (1999)
- 2) 杉田たき子ほか：食品衛生学雑誌。35, 510~516 (1994)
- 3) 東京都衛生局：給食用ポリカーボネート製食器の実態調査結果, 12月22日 (1998)
- 4) 堀江正一ほか：日本食品衛生学会, 第76回学術講演会講演要旨集, 56 (1998)
- 5) 河村葉子ほか：食品衛生学雑誌, 39, 206~212 (1998)
- 6) Brotons, J.A., et. al : Environ. Health Persp. 104, 608~612 (1995)
- 7) 堀江正一ほか：BUNSEKI KAGAKU, 48, 579~587 (1999)
- 8) 河村葉子ほか：食品衛生学雑誌, 40, 158~165 (1999)
- 9) 瀧野昭彦ほか：食品衛生学雑誌, 40, 325~333 (1999)
- 10) 植松洋子ほか：食品衛生学雑誌, 41, 23~29 (2000)
- 11) 植松洋子ほか：食品衛生学雑誌, 39, 135~141 (1998)