報 文

缶コーティングから飲料へのビスフェノール A の移行

(平成 10 年 12 月 17 日受理)

河 村 葉 子* 佐野比呂美* 山 田 隆*

Migration of Bisphenol A from Can Coatings to Drinks

Yoko KAWAMURA, Hiromi SANO and Takashi YAMADA

(National Institute of Health Sciences: 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku,
Tokyo 158-8501, Japan)

Bisphenol A (4,4'-isopropylidene diphenol) in drinks was extracted with a polystyrene solid-phase cartridge, trimethylsilylized, then determined by GC/MS/SIM. Forty-seven commercial canned drinks were surveyed. The bisphenol A concentration and detection frequency in coffee, black tea and other tea drinks were 3.3~213 ng/mL (11/13), 8.5~90 ng/mL (4/9) and 3.7~22 ng/mL (5/8), respectively. In alcoholic drinks bisphenol A was detected in only one sample (13 ng/mL, 1/10) and none was detected in 7 soft drinks. As regards can coating materials, polyvinyl chloride coating of the lid might cause high migration of bisphenol A, followed by epoxy resin coating of both the lid and body, while epoxy resin coating of the lid and PET coating of the body caused only low migration. During the storage of canned drinks at 60°C, bisphenol A concentration was unchanged. The highest migration level of bisphenol A in a can was 40 µg in this test.

(Received December 17, 1998)

Key words: 缶コーティング can coatings; 飲料 drinks; ビスフェノール A bisphenol A; 移行 migration; コーヒー coffee; 茶 tea; エポキシ樹脂 epoxy resin; 塩化ビニル樹脂 poly (vinyl chloride) resin; ポリエチレンテレフタレート polyethylene terephthalate (PET)

緒 言

ビスフェノール A (4,4'-isopropylidene diphenol, Fig. 1) は、アセトンと 2 分子のフェノールの縮合により合成され、ポリカーボネート、エポキシ樹脂をはじめ、フェノール樹脂、可塑性ポリエステル、ポリサルホン、ポリアリレートなどの原料、酸化防止剤、塩化ビニル安定剤などに用いられている。

ビスフェノール A の内分泌かく乱作用に関連した報告としては、1938 年に Dodds ら¹⁾ が卵巣摘出ラットを用いた実験で、エストロゲン活性を有することを見出している。また、Krishnan ら²⁾ は MCF-7 ヒト乳ガン細胞、Olea ら³⁾ はラット子宮細胞質画分を用いてエストロゲンリセプターとの結合性を調べ、それぞれエストラ

ジオールの 1/2,000 及び 1/8,000 と報告している。更に、Nagel ら⁴⁾ は、妊娠マウスに 20 µg/kg/day と極めて低濃度投与しても、その仔である生後 6 か月の雄の前立腺重量が増加することを観察している。

ビスフェノール A の食品用器具・容器包装への主な用途として、ポリカーボネート製品とともに金属缶の内面コーティングがあげられる。金属缶の材質は、主にスチール又はアルミニウムであるが、金属の腐食を防止し、また食品への金属の溶出や食味の変化を抑制するた

Fig. 1. Chemical structure of bisphenol A (4,4'-isopropylidene diphenol)

* 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上野 1-18-1

め、金属缶の多くは内面をコーティングしている。

食用缶で行われている主なコーティングは、エポキシ樹脂又は塩化ビニル樹脂による塗装、又はポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの貼合わせである。そのうち、エポキシ樹脂には原料として、塩化ビニル樹脂には安定剤として、いずれもビスフェノール A が使用されていることから、ビスフェノール A が塗膜中に残存し、更には充てんされた食品に移行する可能性がある。Brottons ら⁵⁾ は野菜の水煮缶から 1 缶当たり ND~22.9 µg, Biles ら⁶⁾ は缶入り乳児用調製濃縮液から 0.1~13.2 ppb のビスフェノール A を検出した。また、Society of the Plastics Industry, Inc. (米国) は、10 又は 95% エタノールを溶出溶媒として食品用缶の溶出試験を行い、平均 37 ppb の移行がみられたことを報告している⁷⁾。

一方、我が国の食品用缶の生産量は 410 億缶 (1997 年) に達し、そのうち 90% 以上が飲料缶である。しかし、コーヒー、茶などの缶入り飲料へのビスフェノール A の移行に関する報告はほとんどみられない。そこで、飲料中のビスフェノール A の分析法を検討し、市販缶入り飲料中のビスフェノール A 含有量、缶コーティングの材質、60℃ 保存時の移行量の変化などを調べたので報告する。

実験方法

1. 試料

缶入り飲料: コーヒー 13 検体、紅茶 9 検体、茶 8 検体 (ウーロン茶 3 検体、緑茶 2 検体、健康茶 2 検体、玄米茶 1 検体)、アルコール飲料 10 検体 (梅酒、巨峰酒、杏酒及びチューハイのリキュール類 4 検体、ビール 3 検体、日本酒 3 検体)、清涼飲料 7 検体 (炭酸飲料 3 検体、果汁飲料 3 検体及びスポーツドリンク 1 検体) の合計 47 検体。試料は 1998 年 8~11 月に東京都内で購入した。

2. 試薬

ビスフェノール A: 純度 99% 以上、東京化成工業 (株) 製

N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA): ジェルサイエンス (株) 製

水: MILLI-Q SP (Millipore 社製) により製造した超純水。

ポリスチレン固相カートリッジ: GL-Pak PLS-2, ジェルサイエンス (株) 製

3. 装置及び器具

ガスクロマトグラフ/質量分析計: ガスクロマトグラフ HP5890 Series II plus, 質量分析計 5972 Series 以上 Hewlett Packard 社製

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR): JIR-3505 日本電子データム社製

全反射吸収測定装置: IR-ATR100 日本電子データム

社製

全反射測定用結晶板: KRS-5, 45° 用, 日本電子データム社製

4. GC/MS 測定条件

カラム: DB-1 (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.1 µm)

J & W Scientific 社製を長さ 5 m に切断したもの。

カラム温度: 50℃→20℃/min→250℃

注入口温度: 250℃

トランスファーライン温度: 280℃

イオン化電圧: 70 eV, イオン加速電圧: 1.9 kV

キャリアーガス: He, 3.0 mL/min (定圧)

注入量: 1 µL, 測定モード: SIM

定量用フラグメントイオン: *m/z* 357 (*m/z* 372)

5. 試験溶液の調製

固相抽出用カートリッジを吸引マニホールドに装着し、ジクロロメタン 5 mL, 次に水 5 mL でコンディショニングし、試料 50 mL を負荷した。水 10 mL で洗浄後、10 分間吸引を続けてカートリッジを風乾した。ジクロロメタン 5 mL で溶離した後、溶離液は無水硫酸ナトリウムで脱水し、目盛り付試験管に移して 0.5 mL まで濃縮した。これに BSTFA を 100 µL 加え、密栓後よく振り混ぜて室温で 1 時間放置しトリメチルシリル (TMS) 化を行った。濃縮後 *n*-ヘキサンで 1.0 mL に定容したものを試験溶液とした。

6. 缶コーティングの材質判別

缶の本体及び天蓋部から試験片を切り取り、全反射吸収測定装置付 FT-IR に装着し、内面コーティングの赤外吸収スペクトルを測定した後、標準品スペクトルとの比較により材質を判別した。

7. 加温保存によるビスフェノール A 含有量の変化

コーヒー No. 13 及び紅茶 No. 8 を、正置及び倒置にして、60℃ のインキュベーターに入れ、0, 3, 7, 14, 21, 28 日後に各条件ごとに 2~3 缶ずつ取り出し、ビスフェノール A 含有量を測定した。

8. 食品擬似溶媒による溶出試験

飲料を除いた空缶を水でよく洗浄した後、内容量に相当する溶出溶媒を試験温度に加温して容器に入れ、アルミホイルで上部を覆い、溶出試験を行った。溶出溶媒として水及び 4% 酢酸を用いた場合には 95℃ 30 分間、20% エタノールを用いた場合には 60℃ 30 分間溶出試験を行った後、溶出液の 50 mL を採り、試験溶液の調製を行った。*n*-ヘプタンを用いた場合には、25℃ 1 時間溶出試験を行った後、溶出液 50 mL を濃縮乾固し、ジクロロメタン 0.5 mL に溶解して TMS 化を行った。これを濃縮後 1.0 mL に定容し試験溶液とした。

実験結果

1. GC/MS 測定法の検討

ポリカーボネート製品からの食品擬似溶媒による溶出試験では、ビスフェノール A を HPLC-UV により高感

Fig. 2. Mass spectrum of di-trimethylsilyl-bisphenol A

度に分析することが可能であった⁸⁾。しかし、コーヒー、紅茶などの飲料においては、共存する大量のカフェインなどに妨害され、試料を精製しても測定は困難であった。また、食品試料の場合、検出されたピークの確認が必須であることから、GC/MSにより定量することとした。

ビスフェノール A のガスクロマトグラフ/質量分析計への直接注入では、吸着などにより感度が悪く、検量線の直線性も十分ではなかった。そこで、BSTFA による TMS 化を行ったところ、得られた di-trimethylsilyl-bisphenol A は、検出感度、再現性ともにすぐれており、そのマススペクトル (Fig. 2) から、 m/z 357 を定量用フラグメントイオン、 m/z 372 を確認用フラグメントイオンとした。

検量線を作製したところ、 m/z 357 のピークを用いると 10~50,000 ppb の範囲で直線性を示し、10 ppb 以下でも検出可能であった。一方、 m/z 372 のピークを用いると検出限界が 50 ppb となり、直線範囲は 100~50,000 ppb であった。

2. 試験溶液調製法の検討

試料からの抽出及び精製については、Biles ら⁶⁾と同様に固相抽出を用いることとし、各種カートリッジやディスクの検討を行った。

その結果、ポリスチレンビーズを充てんした固相カートリッジでは、各種飲料を 50~100 mL 負荷してもビスフェノール A が保持され、しかも目詰まりが起これにくかった。しかも、通気乾燥が可能であるため、水洗浄後にカートリッジを通気させることにより、溶離液への水の混入量を減少させることができた。

カートリッジからの溶離条件としては、メタノール 2 mL でも十分であったが、メタノールの水酸基が TMS 化反応を妨害することから、ジクロロメタン 5 mL で溶離することとした。

Table 1. Recoveries of Bisphenol A from Spiked Samples

Sample	Recovery (%)
Water	102.6±13.1
Coffee	95.2± 8.3
Black tea	103.5±14.8
Green tea	108.5± 6.2
Beer	96.1± 0.5
Liqueur	105.5±10.5
Carbonated drink	98.8±15.6
Sports drink	95.9± 6.4
Fruit drink	87.8± 2.3

Each sample was spiked 100 ng/mL of bisphenol A. Results are mean±S.D. of 3 trials.

3. 添加回収実験

水、コーヒー、紅茶、緑茶、ビール、チューハイ、炭酸飲料、スポーツドリンク及び果汁飲料の 9 試料に、ビスフェノール A を添加して試料中濃度を 100 ng/mL とし、本法にしたがって操作を行ったところ、回収率は 87.8~108.5% とほぼ良好な結果が得られた (Table 1)。

コーヒー試料のトータルイオンクロマトグラムと m/z 357 及び 372 のイオンクロマトグラムを Fig. 3 に示した。後者では、ビスフェノール A の保持時間に飲料由来の妨害ピークはあまりみられず、 m/z 357 と 372 のいずれを用いて定量しても、よく一致した値が得られた。

しかし、まれに両者の定量値に大きな差がみられることがあり、イオンクロマトグラムの形状やトータルイオンクロマトグラム (SCAN モード) から、 m/z 357 に妨害ピークが認められることがあった。そこで、両者の定量値が大きく異なる場合には、それぞれのイオンクロマトグラムなどにより妨害ピークの有無を確認し、妨害のない方の定量値を用いることとした。そのため、定量

Fig. 3. Total ion chromatogram and mass chromatograms of coffee sample (No. 8)

A. total ion chromatogram (SCAN mode)

B. mass chromatogram of m/z 357 (SIM mode)

C. mass chromatogram of m/z 372 (SIM mode)

Arrows pointed out bisphenol A (RT: 6.35 min)

限界は m/z 372 による定量が可能な 2.0 ng/mL とした。但し、食品擬似溶媒による溶出試験では妨害ピークがみられないので、定量限界は 1.0 ng/mL とした。

4. 市販缶入り飲料中のビスフェノール A 移行量と缶コーティングの材質

市販の缶入り飲料 47 検体について、飲料中のビスフェノール A 濃度を測定し、缶表面積当たりの移行量及び 1 缶当たりの総移行量を算出するとともに、缶の本体及び天蓋部のコーティングの材質判別を行った。

1) コーヒー飲料

コーヒー飲料については、Table 2 に示すように 13 検体中 11 検体からビスフェノール A が検出され、飲料中の濃度は 3.3~213 ng/mL であった。また、缶コーティングの材質は、本体が PET 又はエポキシ樹脂、天蓋部がエポキシ樹脂又は塩化ビニル樹脂であった。

そのうち、ビスフェノール A 濃度が 100 ng/mL 以上と高濃度であった 3 検体は、いずれも本体が PET で天蓋部が塩化ビニル樹脂であった。一方、本体が PET でも天蓋部がエポキシ樹脂の 2 検体からは検出されず、検出された 2 検体も 4.8 ng/mL 以下と低かった。また、本体天蓋部ともにエポキシ樹脂の 5 検体は 3.4~25

ng/mL とその中間の濃度を示した。No. 5 は本体が PET で天蓋部が塩化ビニル樹脂であったが、ビスフェノール A 濃度は 4.1 ng/mL と低かった。

一方、今回調査したコーヒー缶は容量が 170~250 mL と小型であり、内容量と缶表面積の比が他の飲料缶と異なる。そこで、缶表面積当たりの移行量を求めたところ、やはりコーヒー飲料が最も高い値を示した。

また、コーヒー飲料 1 缶当たりのビスフェノール A 総移行量は最大 40 μ g であった。

2) 紅茶飲料

紅茶飲料については、Table 3 に示すように 9 検体中 4 検体からビスフェノール A が検出され、飲料中の濃度は 8.5~90 ng/mL であった。また、缶コーティング材は、本体は PET 又はエポキシ樹脂、天蓋部はエポキシ樹脂又は塩化ビニル樹脂であった。但し、No. 7 はエポキシ樹脂と類似しているがやや異なる赤外吸収スペクトルを示し、材質を判別できなかった。

ビスフェノール A が検出された 4 検体は、いずれも天蓋部が塩化ビニル樹脂であり、一方、天蓋部がエポキシ樹脂の 4 検体からは検出されなかった。また、No. 4 は天蓋部が塩化ビニル樹脂であるが、ビスフェノール

Table 2. Content of Bisphenol A in Canned Coffee Drinks

Sample	Drink		Can			Coating		Bisphenol A in drink		
	Type	Content (g)	Material	Type	Surface area (cm ²)	Body	Lid	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (μg/can)
Coffee 1	milk	190	steel	2 piece	190	PET ^{a)}	EP ^{b)}	ND ^{d)}	ND	ND
2	milk	250	steel	2 piece	260	PET	EP	ND	ND	ND
3	milk	190	steel	2 piece	190	PET	EP	3.3	3.3	0.6
4	black	185	aluminum	2 piece	190	EP	EP	3.4	3.3	0.6
5	milk	190	steel	3 piece	190	PET	PVC ^{c)}	4.1	4.1	0.8
6	milk	190	steel	3 piece	190	PET	EP	4.8	4.8	0.9
7	milk	190	steel	3 piece	190	EP	EP	11	11	2.1
8	milk	250	steel	3 piece	240	EP	EP	13	14	3.3
9	cream	170	steel	3 piece	190	EP	EP	18	16	3.1
10	milk	190	steel	3 piece	190	EP	EP	25	25	4.8
11	milk	190	steel	3 piece	190	PET	PVC	108	108	21
12	milk	190	steel	3 piece	190	PET	PVC	134	134	25
13	milk	190	steel	3 piece	190	PET	PVC	213	213	40

^{a)} PET: polyethylene terephthalate, ^{b)} EP: epoxy resin, ^{c)} PVC: poly(vinyl chloride) resin

^{d)} ND<2.0 ng/mL

Table 3. Content of Bisphenol A in Canned Black Tea Drinks

Sample	Drink		Can			Coating		Bisphenol A in drink		
	Type	Content (g)	Material	Type	Surface area (cm ²)	Body	Lid	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (μg/can)
Black tea 1	lemon	340	steel	2 piece	310	PET ^{a)}	EP ^{b)}	ND ^{e)}	ND	ND
2	milk	280	steel	2 piece	250	PET	EP	ND	ND	ND
3	milk	280	steel	2 piece	250	PET	EP	ND	ND	ND
4	lemon	350	steel	2 piece	290	PET	PVC ^{c)}	ND	ND	ND
5	black	340	steel	3 piece	290	EP	EP	ND	ND	ND
6	milk	340	steel	3 piece	290	EP	PVC	8.5	10	2.9
7	milk	340	steel	3 piece	290	— ^{d)}	PVC	35	41	12
8	black	340	steel	3 piece	290	EP	PVC	53	62	18
9	black	340	steel	3 piece	290	EP	PVC	90	106	31

^{a)} PET: polyethylene terephthalate, ^{b)} EP: epoxy resin, ^{c)} PVC: poly(vinyl chloride) resin, ^{d)} —: unknown

^{e)} ND<2.0 ng/mL

A は検出されなかった。

レモンティ、ミルクティ、ストレートティといった紅茶の種類とビスフェノール A の含有量に関連はみられなかった。また、紅茶飲料中のビスフェノール A の含有量及び検出頻度はコーヒー飲料よりも低かったが、缶の容量が大きいことから、1 缶当たりのビスフェノール A 総移行量は 2.9～31 μg とコーヒー飲料に近い値であった。

3) 茶飲料

茶飲料として、玄米茶、緑茶、ウーロン茶、健康茶の 8 検体を対象とした (Table 4)。このうち 5 検体からビスフェノール A が検出され、飲料中の濃度は 3.7～22 ng/mL であった。また、コーティングの材質は、本体

は PET 又はエポキシ樹脂、天蓋部は大部分がエポキシ樹脂で、1 検体のみが塩化ビニル樹脂であった。

本体がエポキシ樹脂の 5 検体からは、いずれもビスフェノール A が検出されたが、中でも天蓋部が塩化ビニル樹脂の健康茶 No. 2 が 22 ng/mL とやや高い含有量を示した。一方、本体が PET で天蓋部がエポキシ樹脂の 3 検体からは検出されなかった。

茶飲料中のビスフェノール A の検出頻度は紅茶飲料と同程度であったが、含有量はやや低かった。また、茶の種類による移行量の差は特に認められなかった。

4) アルコール飲料

アルコール飲料として、梅酒、チューハイなどのリキュール類、ビール、日本酒の 10 検体を対象とした

Table 4. Content of Bisphenol A in Canned Tea Drinks

Sample		Drink		Can		Coating		Bisphenol A in drink		
		Content (g)	Material	Type	Surface area (cm ²)	Body	Lid	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (μg/can)
Blown rice tea	1	340	steel	2 piece	300	PET ^{a)}	EP ^{b)}	ND ^{d)}	ND	ND
Green tea	1	340	steel	2 piece	300	PET	EP	ND	ND	ND
	2	340	aluminum	2 piece	300	EP	EP	7.6	8.6	2.6
Oolong tea	1	340	steel	2 piece	300	EP	EP	3.7	4.2	1.3
	2	340	aluminum	2 piece	300	EP	EP	9.4	11	3.2
	3	340	steel	3 piece	300	EP	EP	10	11	3.4
Healthy tea	1	340	steel	2 piece	300	PET	EP	ND	ND	ND
	2	340	aluminum	2 piece	300	EP	PVC ^{c)}	22	25	7.5

^{a)} PET: polyethylene terephthalate, ^{b)} EP: epoxy resin, ^{c)} PVC: poly (vinyl chloride) resin

^{d)} ND<2.0 ng/mL

Table 5. Content of Bisphenol A in Canned Alcoholic Drinks

Sample	Drink		Can			Coating		Bisphenol A in drink			
	Alcohol conc. (%)	Content (g)	Material	Type	Surface area (cm ²)	Body	Lid	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (μg/can)	
Liquor	1	4	250	aluminum	2 piece	250	EP ^{b)}	PVC ^{c)}	ND ^{d)}	ND	ND
	2	4	250	aluminum	2 piece	250	EP	PVC	ND	ND	ND
	3	5	250	aluminum	2 piece	250	PVC	PVC	ND	ND	ND
	4	8	250	aluminum	2 piece	250	EP	PVC	ND	ND	ND
Beer	1	5.5	350	aluminum	2 piece	300	EP	EP	ND	ND	ND
	2	5	350	aluminum	2 piece	300	EP	PVC	ND	ND	ND
	3	5.5	350	aluminum	2 piece	300	EP	EP	ND	ND	ND
Sake	1	14~15	180	aluminum	special ^{a)}	290	EP	PVC	ND	ND	ND
	2	19	200	aluminum	2 piece	190	EP	EP	ND	ND	ND
	3	15~16	180	aluminum	2 piece	190	EP	EP	13	12	2.3

^{a)} special: double structure for warming, ^{b)} EP: epoxy resin, ^{c)} PVC: poly (vinyl chloride) resin

^{d)} ND<2.0 ng/mL

(Table 5). これらのアルコール含量は 4~19% であった。ビスフェノール A は、日本酒 No. 3 のみから 13 ng/mL 検出されたが、その他の製品からは検出されなかった。また、コーティングの材質は、本体の多くはエポキシ樹脂で、リキュール No. 3 のみが塩化ビニル樹脂であった。また、天蓋部はエポキシ樹脂又は塩化ビニル樹脂であった。

アルコール飲料では、天蓋部などに塩化ビニル樹脂が多く使用されており、またビスフェノール A がアルコール類に易溶であるにもかかわらず、ビスフェノール A の移行はほとんどみられなかった。

なお、日本酒 No. 1 は、缶の底が内側に入り込んだ二重構造になっており、そこに組み込まれた生石灰などの加温剤により、簡便に燗ができるようになっていた。そこで、加温剤を作用させて 30 分間放置後ビスフェノール A 濃度の測定を行ったが、加温によるビスフェノール A 含有量の増加はみられなかった。

5) 清涼飲料

缶入り清涼飲料として、スポーツドリンク、炭酸飲料、果汁飲料の 7 検体を対象とした (Table 6)。コーティングの材質は、本体では大半がエポキシ樹脂、1 検体が PET であり、天蓋部は塩化ビニル樹脂が多く、2 検体はエポキシ樹脂であった。これらのすべての清涼飲料から、ビスフェノール A は検出されなかった。

5. 加温保存によるビスフェノール A 含有量の変化及び溶出試験

缶入り飲料のうち、ビスフェノール A 含有量が高かったコーヒー、紅茶及び茶類は、しばしば自動販売機中で 55~60℃ 程度に加温保存して販売されているため、長期間の加温によるビスフェノール A 移行量の増加が懸念された。また、本体と天蓋部のコーティング材が異なる飲料缶では、天蓋部と飲料の接触の有無により移行量が異なることが考えられた。そこで、コーヒー No. 13 及び紅茶 No. 8 を、天蓋部を上にした正置と下

Table 6. Content of Bisphenol A in Canned Soft Drinks

Sample	Drink		Can			Coating		Bisphenol A in drink		
	Content (g)		Material	Type	Surface area (cm ²)	Body	Lid	Conc. (ng/mL)	Migration (ng/cm ²)	Total (μg/can)
Sports drink	1	340	aluminum	2 piece	300	EP ^{a)}	PVC ^{b)}	ND ^{d)}	ND	ND
Carbonated drink	1	350	steel	2 piece	300	PET ^{c)}	PVC	ND	ND	ND
	2	350	aluminum	2 piece	300	EP	PVC	ND	ND	ND
	3	350	steel	2 piece	300	EP	PVC	ND	ND	ND
	1	350	aluminum	2 piece	300	EP	PVC	ND	ND	ND
Fruit drink	2	190	steel	3 piece	190	EP	EP	ND	ND	ND
	3	190	steel	3 piece	190	EP	EP	ND	ND	ND

a) EP: epoxy resin, b) PVC: poly(vinyl chloride) resin, c) PET: polyethylene terephthalate

d) ND < 2.0 ng/mL

にした倒置にし、60℃のインキュベーター中で4週間保存した場合のビスフェノールA含有量の変化を調べた。

その結果、Fig. 4に示すように若干のばらつきはあるものの、正置及び倒置による有意な差はみられず、また4週間の加温保存による顕著な増加もみられなかった。

また、上記と同じコーヒーNo. 13及び紅茶No. 8の内容物を除いて洗浄した空缶について、水及び4%酢酸95℃30分間、20%エタノール60℃30分間及び*n*-ヘプタン25℃60分間の溶出条件で溶出試験を行った。その結果、Table 7に示すように*n*-ヘプタンでは溶出はみられず、水、4%酢酸及び20%エタノールにおいて2.5 ng/mL以下に過ぎなかった。

考 察

缶飲料中のビスフェノールA移行量は、飲料の種類により大きな差がみられた。検出量及び検出頻度は、コーヒー飲料で最も高く、次いで紅茶及び茶飲料であり、アルコール飲料では1検体のみで、清涼飲料からは検出されなかった。

コーヒー、紅茶及び茶飲料では、缶に内容物を充てん後、加圧加熱滅菌が行われ、特にコーヒー飲料では125℃20分間など高温で処理時間も長い。一方、アルコール飲料や清涼飲料では、飲料を約95℃に加熱した後充てんする熱間充てん、更に温度を下げから充てんする無菌充てん等が行われ、高温にさらされることはない⁹⁾。これらの加温条件の相違により、同じコーティング材を用いていても、飲料により移行量に大きな差を生じたものと推定された。

更に、缶コーティング材の種類によっても、移行量に顕著な差がみられた。すなわち、コーヒー、紅茶及び茶飲料において、天蓋部が塩化ビニル樹脂の場合、本体の材質に関わらず、高い移行量を示すものが多かった。一方、本体がPETで天蓋部がエポキシ樹脂の場合には、

Fig. 4. Changes of bisphenol A content in canned drinks during storage period at 60℃

●: Coffee, normal; ○: Coffee, inversion
▲: Tea, normal; △: Tea, inversion

紅茶や茶飲料では検出されず、コーヒーでも4.8 ng/mL以下と移行量は低かった。また、本体天蓋部ともにエポキシ樹脂の場合、ND~25 ng/mLと両者の中間の移行量を示した。このように天蓋部が塩化ビニル樹脂の飲料缶は、エポキシ樹脂の缶よりも移行量が高く、天蓋部が同じであれば、本体はPETよりもエポキシ樹脂の缶の方が高いことが判明した。

また、アルコール飲料では、日本酒No. 3のみからビスフェノールAが検出されたが、その原因も内容物充てん時の温度の相違、例えば加温したままで充てんする熱酒充てんか、冷ましてから充てんする冷酒充てんによるのではないかと推察された。

一方、60℃の保存試験で、4週間後もビスフェノールA移行量の増加がみられなかったこと、及び空缶の溶出試験において食品擬似溶媒への溶出量が極めて低かったことから、コーティング中のビスフェノールAは、加圧加熱滅菌時にその大半が移行してほとんど残存していないか、または加圧加熱滅菌のように120℃程

Table 7. Migration of Bisphenol A from Cans to Food Simulated Solvents

Solvent	Temp. (°C)	Time (min)	Bisphenol A (ng/mL)	
			Coffee No. 13	Black tea No. 8
Water	95	30	1.2	ND
4% Acetic acid	95	30	2.5	1.3
20% Ethanol	60	30	1.1	1.8
n-Heptane	25	60	ND	ND

ND<1.0 ng/mL

度の高温でなければ移行が起こらないものと考えられた。

今回検出された飲料中のビスフェノール A 含有量は、最大で 1 缶当たり 40 μ g であったが、ヒトの体重を 50 kg とすると摂取量は約 0.8 μ g/kg 体重となる。これは、米国 EPA が設定しているビスフェノール A の Reference dose (RfD) 0.05 mg/kg 体重/day の 1/60 にすぎない。一方、Nagel ら⁴⁾ は妊娠マウスにおいて、20 μ g/kg 体重/day の投与でも次世代に有意な差がみられたことを報告している。これには異論も出されており、ビスフェノール A の低濃度摂取における影響については、十分に解明されているとはいえない。そのため、ビスフェノール A 摂取の実態についても、十分に明らかにしておく必要があると思われる。

一方、製缶業界では、缶内面コーティングについて、ビスフェノール A の溶出の少ないものへの切り替えを進めており、今後缶入り飲料中のビスフェノール A 含有量は大幅に低下するものと期待される。

結 論

飲料中のビスフェノール A は、ポリスチレンビーズを充てんした固相抽出カートリッジにより抽出精製し、TMS 化後 GC/MS/SIM により定量を行った。

缶入り飲料 47 種類について、飲料中のビスフェノール A 濃度の調査を行ったところ、検出量及び検出頻度は、コーヒー飲料で 3.3~213 ng/mL (11/13) と最も高く、次いで紅茶飲料 8.5~90 ng/mL (4/9)、茶飲料 3.7~22 ng/mL (5/8) であったが、アルコール飲料では 13 ng/mL (1/10) のみで、清涼飲料 7 検体からは検出されなかった。コーヒー、紅茶及び茶飲料は製造工程で加圧加熱滅菌を受けることから、この時にビスフェノール A が移行したものと推察された。

また、缶コーティングの材質については、天蓋部が塩化ビニル樹脂の飲料缶では、エポキシ樹脂の缶よりも移行量が高く、天蓋部が同じ場合には本体がエポキシ樹脂の方が PET より高かった。

このように、缶コーティング材から飲料へのビスフェ

ノール A の移行は、飲料の加熱処理条件及びコーティングの材質に依存することが示された。

また、飲料缶を 60°C で長期間保存しても、ビスフェノール A 移行量の増加はみられなかった。

今回検出されたビスフェノール A の移行量は最大で 1 缶当たり 40 μ g であった。ビスフェノール A の低濃度摂取における影響はまだ十分に解明されておらず、今後とも注視していく必要がある。

謝 辞

缶コーティングの材質判別に当たり、御指導、御助言をいただいた(財)食品環境検査協会 加藤 勇氏に深謝いたします。

文 献

- 1) Dodds, E. C., Lawson, W.: Proc. Roy. Soc. B **125**, 222~232 (1938).
- 2) Krishnan, A. V., Stathis, P., Permuth, S. F., Tokens, L., Feldman, D.: Endocrinology **132**, 2,279~2,286 (1993).
- 3) Olea, N., Pulgar, R., Pérez, P., Olea-Serrano, F., Rivas, A., Novillo-Fertrell, A., Pedraza, V., Soto, A. M., Sonnenschein, C.: Environ. Health Perspect. **104**, 298~305 (1996).
- 4) Nagel, S. C., vom Saal, F. S., Thayer, K. A., Dhar, M. G., Boechler, M., Welshons, W. V.: Environ. Health Perspect. **105**, 70~76 (1997).
- 5) Brotons, J. A., Olea-Serrano, M. F., Villalobos, M., Pedraza, V., Olea, N.: Environ. Health Perspect. **103**, 608~612 (1995).
- 6) Biles, J. E., McNeal, T. P., Begley, T. H.: J. Agric. Food Chem. **45**, 4,697~4,700 (1997).
- 7) Society of the Plastics Industry: "Potential Exposures to Bisphenol A from Epoxy Can Coatings" (1996) Society of the Plastics Industry, Washington.
- 8) 河村葉子, 小谷野有希, 武田由比子, 山田 隆: 食衛誌. **39**, 206~212 (1998).
- 9) 食品製造・流通データ集編集委員会編: "食品製造・流通データ集" p. 713~721 (1998) 産業調査会事典出版センター.