

缶詰及びレトルト食品中の
ビスフェノールAジグリシジルエーテル及び関連化合物の調査

鈴木 公美, 荻本 真美, 樺島 順一郎, 植松 洋子

**Study on Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE) and Related Compounds
in Canned Foods and Foods Packed in Multilayer Laminated Film Pouches**

Kumi SUZUKI, Mami OGIMOTO, Junichiro KABASHIMA
and Yoko UEMATSU

缶詰及びレトルト食品中のビスフェノールAジグリシジルエーテル及び関連化合物の調査

鈴木 公美^a, 荻本 真美^a, 樺島 順一郎^a, 植松 洋子^a

缶詰及びレトルト食品中のビスフェノールAジグリシジルエーテル (BADGE) 及び関連化合物の調査を行った。BADGEが最高250 ng/g, BADGE及びBFDGEの塩化水素反応物がそれぞれ最高1,130 ng/g, 670 ng/g, 加水分解物がそれぞれ最高670 ng/g, 91 ng/g検出された。また, 食品充填前の缶詰容器を用いたレトルト殺菌処理によるモデル溶出実験で, BADGEがサラダ油から最高190 ng/g, BADGE加水分解物が蒸留水や4%酢酸から最高1,600 ng/mL検出された。

キーワード: ビスフェノールAジグリシジルエーテル (BADGE), 食品, 固相抽出, 高速液体クロマトグラフィー, 缶, レトルト包装

はじめに

食品用缶詰の内面はエポキシ樹脂や塩化ビニル樹脂 (PVC) によりコーティングされているものが多い。また, レトルト食品に使用されている包装材 (レトルトパウチ) にはプラスチックフィルムやアルミニウム箔の多層フィルムが使用され, それらの貼り合せには接着剤が使用されることもある。缶詰及びレトルト食品はその製造過程で高圧・高温で加熱殺菌 (レトルト殺菌処理) されるため, これら容器内面の樹脂や接着剤が食品中へ移行することが考えられる。1996年には, スイスでエポキシ樹脂モノマー, ビスフェノールAジグリシジルエーテル (BADGE) が高濃度で缶詰食品から検出され¹⁾問題となった。

これまで数次に渡り, 食品中に移行したBADGE類の含有実態調査を行ってきた²⁻⁴⁾。缶詰食品からは我が国で初めて²⁾, またレトルト食品からは世界で始めてBADGE類を検出し報告した³⁾。さらに, 食品用金属缶やレトルト食品用包装材からの溶出モデル実験を行い報告した^{5,6)}。

今回, 対象食品等を広げ, 再度缶詰及びレトルト食品中のBADGE及び関連化合物の実態調査と, 缶詰容器及びレトルトパウチを用いたモデル実験を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

試料は平成17年度に入手した。市販品の実態調査は, 缶詰食品18製品 (水産加工品7製品, 食肉加工品3製品, カレー2製品, トマト・ジュース漬け2製品, パスタソース (ナポリタン, ミートソース各1製品) 2製品, フォンドヴォー1製品, スープ1製品), レトルト食品17製品 (カレー11製品, クリームシチュー, パスタソース (ナポリタン), 中華丼, 炒めたまねぎ, 麻婆豆腐の素, ブイヤベース各1製品) を試料とした。試料の内訳をTable 1, 2に示した。

モデル溶出実験は, 缶詰容器4製品 (原産国はTable 3に示した), レトルトパウチ8製品 (すべて日本製) を試料とした。

2. 試薬および標準品

BADGE, ビスフェノールAビス (3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル (BADGE・2HCl), ビスフェノールAビス (2,3-ジヒドロキシプロピル) エーテル (BADGE・2H₂O), ビスフェノールFジグリシジルエーテル (BFDGE), ビスフェノールFビス (3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル (BFDGE・2HCl) 及びビスフェノールFビス (2,3-ジヒドロキシプロピル) エーテル (BFDGE・2H₂O) はFulka社製を, ビスフェノールA (BPA) 及びビスフェノールF (BPF) は東京化成工業(株)製を用いた。

ビスフェノールA (3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル) (2,3-ジヒドロキシプロピル) エーテル (BADGE・HCl・H₂O) 及びビスフェノールF (3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル) (2,3-ジヒドロキシプロピル) エーテル (BFDGE・HCl・H₂O) 標準液は, 0.5 mg/mL BADGEアセトニトリル溶液及び0.5 mg/mL BFDGEアセトニトリル溶液, それぞれ0.1 mLを5%塩酸5 mLに加え, 室温で一晩放置し調製した (定性用標準液)。

シリル化剤*N,O*-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (BSTFA, ガスクロマトグラフ用) は和光純薬工業(株)製を用いた。アセトニトリル, *n*-プロピルアルコール, 食品モデル溶媒として用いた蒸留水は液体クロマトグラフ用を, その他の試薬は市販特級品を用いた。

前処理用カートリッジカラムはBond Elut® C18 (充てん量500 mg, Agilent 社製) を用いた。カートリッジカラムはあらかじめメタノール10 mL 及び水10 mL で順次洗浄して用いた。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ (HPLC): 日本分光(株)製 GULLIVER シリーズ (ポンプ; PU-1580, デガッサー; DG-980-50, グラジェントユニット; LG-1580-02, オートサンプラー; AS-1555-10, カラム恒温槽; CO-1560, 蛍光検出器; FP-2025), ガスクロマトグラフ質量分析計

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

Table 1. Analytical Results of Concentrations of BADGE and Its Related Compounds in Canned Food

Sample No.	Food	Country of origin	Concentration of BADGE and BFDGE derivatives (ng/g)									
			BADGE	BADGE			BPA	BFDGE	BFDGE			BPF
				HCl·H ₂ O	2HCl	2H ₂ O			HCl·H ₂ O	2HCl	2H ₂ O	
1	Sardine in oil	Norway	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2	Sardine in oil	Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	Sardine in oil	Portugal	N.D.	N.D.	N.D.	170	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4	Grilled sardines (kabayaki)	Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	190	N.D.	N.D.
5	Mackerel in water	Japan	N.D.	310	820	99	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6	Tuna in oil	Thailand	N.D.	N.D.	N.D.	54	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	Smoked oyster in oil	Japan	N.D.	N.D.	630	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
8	Corned beef	Japan	N.D.	N.D.	63	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9	Vienna sausage	USA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	410	260	91	N.D.
10	Luncheon meat	USA	250	99	160	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11	Curry	Thailand	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12	Curry	Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	Tomato	Italy	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
14	Tomato	Italy	N.D.	N.D.	N.D.	57	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15	Pasta-sauces	Thailand	N.D.	N.D.	N.D.	440	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16	Pasta-sauces	Thailand	N.D.	490	340	670	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
17	Fond	Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
18	Soup	Germany	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : ≤ 50

Table 2. List of food packed in multilayer laminated film poche

Food	Country of origin	Number of Samples
Curry	Japan	6
Curry	Thailand	2
Curry	Singapore	2
Curry	Taiwan	1
Cream stew	Japan	1
Pasta-sauces	Thailand	1
Bowl of rice with a chop-suey-like mixture on it	Japan	1
Fried onions	Japan	1
Seasoning sauce (Sichuan style bean curd)	China	1
Bouilla baisse	Japan	1

(GC/MS) : (株)サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 TRACE DSQ (GC ; TRACE GC 2000, MS ; DSQ, オートサンプラー ; TriPlus Autosampler, 大容量スプリットレス導入 (LVSL) システム付き), レトルト殺菌装置 : トミー精工(株)製 SR-240

4. HPLC条件

1) 順相用HPLC条件 (NPLC)

Biedermann らの方法⁷⁾に準じた。カラム : LiChrospher 100 CN (粒径 5 μ m, 4 mm i.d.×250 mm, MERCK 社製), 移動相 A : n-ヘキサン, B : 50% n-プロピルアルコール - ジクロロメタン, グラジエント条件 : 0 min (A 100%) →10 min (A 100%) →40 min (A 98%, B 2%) →53 min (A 85%, B 15%) →65.5 min (A 60%, B 40%) →68 min (A 60%, B 40%) →68.5 min (A 100%) →80 min (A 100%), 流速 : 1.6 mL/min, 注入量 ; 100 μ L (分取時 : マニュアル注入 500 μ L), カラム温度 ; 35°C, 検出波長 ; 励起波長 225 nm, 蛍光波長 295 nm

2) 逆相用HPLC条件 (RPLC)

EN 15136:2006⁸⁾に準じた。カラム : Spherisorb ODS-2 (粒径 5 μ m, 4.6 mm i.d.×250 mm, Waters 社製), プレカラム : Chemco Pak HYPERSIL ODS-5 (粒径 5 μ m, 4.6 mm i.d.×30 mm, ケムコ社製), 移動相 A : 水, B : アセトニトリル, グラジエント条件 : 0 min (A 80%, B 20%) →10 min (A 65%, B 35%) →25 min (A 50%, B 50%) →45 min (A 50%, B 50%) →60 min (B 100%) →88 min (B 100%) →93 min (A 80%, B 20%) →121 min (A 80%, B 20%), 流速 : 1.1 mL/min, 注入量 ; 200 μ L (分取時 : マニュアル注入 500 μ L),

カラム温度; 30°C, 検出波長; 励起波長 225 nm, 蛍光波長 295 nm

5. GC/MS (EI) 条件⁴⁾

1) BADGE 及び BFDGE

カラム: DB5HT (0.25 mm i.d. × 15 m, 膜厚 0.1 µm, J & W 社製), カラムオープン温度プログラム: 60°C (2 min) → (20°C/min) → 350°C (0 min), 注入口温度: 250°C, Surge Pressure: 115.00 kPa, Surge Duration: 4.00 min, 注入方法: スプリットレス注入, 注入量: 3.5 µL, イオンソース温度: 200°C, インターフェース温度: 350°C, 検出: EI, スキャンモード, 測定質量範囲: m/z 30~800

2) BADGE 及び BFDGE 以外の関連化合物 (LVSL)

カラム: VF-5ht (0.25 mm i.d. × 15 m, 膜厚 0.1 µm, Agilent 社製), プレカラム: 液相コーティングしていない不活性化処理フューズドシリカチューブ (0.32 mm i.d. × 5 m), カラムオープン温度プログラム: 50°C (3 min) → (20°C/min) → 350°C (0 min), 注入口温度: 250°C, Surge Pressure: 115.00 kPa, Surge Duration: 4.00 min, 注入方法: スプリットレス注入, 注入量: 20 µL, イオンソース温度: 270°C, インターフェース温度: 350°C, 検出: EI, スキャンモード, 測定質量範囲: m/z 40~700

6. 試験溶液の調製

1) HPLC 用試験溶液

(1) 缶詰及びレトルト食品の内容物全体 缶詰及びレトルト食品の内容物全量をホモジナイズし, その2 gに15%ジクロロメタン含有ヘプタンを加えて5 mLとして抽出した後, 遠心分離 (3000 rpm, 10 min) し, 上清を採り, 0.45 µmのフィルターでろ過したものをNPLC用試験溶液とした. また別に, ホモジナイズした2 gに水: アセトニトリル (1:2) 混液を加えて5 mLとして抽出した後, 遠心分離 (3000 rpm, 10 min) し, 上清を採り, 水で2倍希釈し 0.45 µmのフィルターでろ過したものをRPLC用試験溶液とした.

(2) 固相抽出カートリッジカラムを用いたクリーンアップ RPLC用試験溶液2.5 mLを水で2倍希釈したものを, あらかじめコンディショニングしたBond Elut C18に負荷した. 水: アセトニトリル (80:20) 混液10 mLで洗浄後, 水: アセトニトリル (60:40) 混液2.5 mLで溶出した. この溶出液を1 mLに濃縮し, RPLC分取用試験溶液とした.

2) GC/MS 用試験溶液

HPLCピークの同定のためBADGE等目的物質のピークに相当するフラクションを分取し, 溶媒を窒素気流下留去した. BADGE及びBFDGEはメチルtert-ブチルエーテル (MTBE) 50 µLに溶解しGC/MS用試験溶液とし, BADGE及びBFDGE以外のそれぞれの関連化合物はピリジン10 µL及びBSTFA 20 µLを加え, 60°C, 15分間反応させ, 反応試薬を窒素気流下留去後, MTBE 50 µLに溶解しGC/MS用試験溶液とした.

7. 同定方法

HPLCで2.に示した標準品と保持時間を比較し, またこれらの標準品を添加してco-chromatographyを行い同定した. また, 6.2) のGC/MS用試験溶液をGC/MSで分析し, 標準品と保持時間及びマススペクトルを比較して同定した.

8. モデル溶出実験

1) モデル溶出実験用溶出液の作製

食品充填前 (未使用) の缶詰容器 (未使用缶) 及びレトルパウチ (未使用パウチ) について, 食品モデル溶媒を用いたモデル溶出実験用の溶出液を作製した. 未使用缶4製品及び未使用パウチ3製品 (未使用パウチNo. 1~3) に蒸留水, 4%酢酸及びサラダ油を, 残り未使用パウチ5製品 (未使用パウチNo. 4~8) に蒸留水及び4%酢酸をそれぞれ充填し, 巻締め (未使用缶) もしくはヒートシール (未使用パウチ) し, レトルト殺菌装置にてレトルト殺菌処理 (121°C, 30分の加熱加圧殺菌) した.

2) 未使用缶及び未使用パウチについての食品衛生法の溶出試験

未使用缶4製品及び未使用パウチNo. 1~3について, 蒸留水及び4%酢酸は95°C, 30分, *n*-ヘプタンは25°C, 60分溶出した.

3) HPLC 用試験溶液

蒸留水及び4%酢酸はそのままRPLCで測定した. *n*-ヘプタンはそのまま, サラダ油は1 gを15%ジクロロメタン含有ヘプタンで5 mLとしたものをNPLCで測定した.

結果及び考察

1. 試験方法についての検討

1) 夾雑成分除去の検討

RPLC分析時, RPLC用試験溶液を濃縮しHPLCへ大容量注入するが, 濃縮するとBADGE・2H₂OはRPLCでBADGE・2H₂Oより早く溶出する夾雑成分のピークに埋もれ, 当該フラクションの分取が困難であった. RPLC分析でBADGE・2H₂Oが検出された缶詰食品No. 5 (食缶5) について, クリーンアップせずに分取条件で注入したRPLCクロマトグラムをFig. 1 (A) に示した.

そこで, 固相抽出カートリッジカラムを用いたクリーンアップを検討した. 固相抽出カートリッジカラムには, RPLC分析にODSカラムを用いているのでC18を用い, 溶出液等については移動相条件 (水: アセトニトリル混液) を用いた. BADGE・2H₂O水溶液 (0.5 µg/mL) 2 mLをBond Elut®C18に負荷したところ, BADGE・2H₂Oはカートリッジカラムに保持された. 次にカートリッジカラムからの溶出条件を検討した. 水: アセトニトリル混液の比率を (100:0) から (50:50) まで変化させ, 順次10 mLで溶出したところ, 水: アセトニトリル混液 (80:20) までは溶出せず, (70:30) で大部分が溶出した.

さらに, BADGE・2H₂O 水溶液 (10 ng/mL) 5 mLを負荷し, 水: アセトニトリル混液 (80:20) 10 mLで洗浄後,

水：アセトニトリル（60：40）混液2.5 mLで2回溶出したところ、洗浄液にはBADGE・2H₂Oは溶出せず、1回目の溶出液で溶出した。回収率は98%であった。また、BADGE・2H₂Oが高濃度で検出された食缶16のRPLC用試験溶液5 mLについて濃縮せずに、同様に操作したところ、夾雑成分のピークの影響を受けない良好な結果を得た。食缶16のクリーンアップ前後のRPLCクロマトグラムをFig. 2に示した。

食缶5のクリーンアップ後の分取条件でのRPLCクロマトグラムをFig. 1 (B) に示した。クリーンアップ前のFig. 1 (A) においてBADGE・2H₂Oのピークは夾雑成分ピークの中に埋もれてしまっているが、クリーンアップ後のFig. 1 (B)ではピークが認められ分取可能となった。

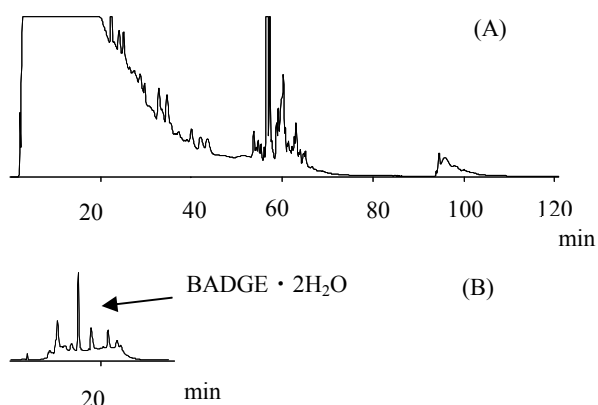


Fig.1. RPLC Chromatograms of Mackerel in water (No. 5)
(A)before clean up, (B)after clean up

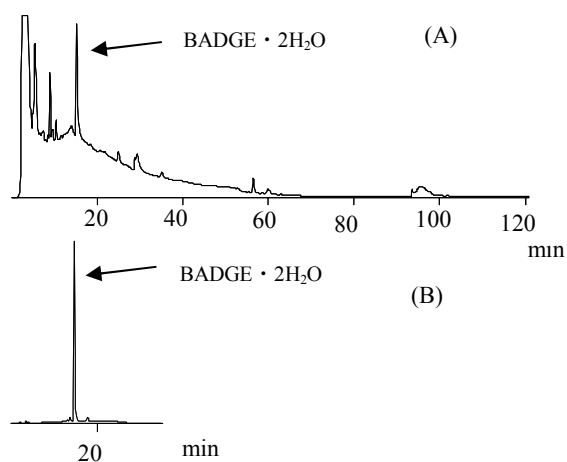


Fig.2. RPLC Chromatograms of Pasta sauce (No. 16)
(A)before clean up, (B)after clean up

2) GC/MS条件の検討

(1) 試料の前処理 BADGE, BFDGE 以外の関連化合物はヒドロキシ基をもち極性が高くそのままでは GC/MS で分析できないため、シリル化した。

(2) 検出下限 GC/MS 条件 1)で、BAGDE, BFDGE の検出限界は 100 ng/g であったが、その他の関連化合物は

400 ng/g と感度が悪かった。そこで、大容量注入装置を用いて注入量を 3.5 μ L から 20 μ L へと増やしたところ、同レベルまで感度を上げることができた。なお、BAGDE, BFDGE は大容量注入装置のライナーに吸着すると考えられ、当該装置を用いた分析は困難であった。分取用の HPLC 液は試料の 2 倍希釈に相当し、GC/MS 用試験溶液は同液の 10 倍濃縮となる。GC/MS での検出限界 100 ng/g に基づき、試料中の検出限界は 50 ng/g とした。

2. 市販品の実態調査

1) 缶詰食品

市販缶詰食品18製品中のBADGE及び関連化合物の分析結果をTable 1に示した。

市販缶詰食品18製品中のBADGE及び関連化合物が検出されたものは11製品あった。BADGEが検出されたものが1製品 (250 ng/g)、BADGE・HCl・H₂O が検出されたものが3製品 (99~490 ng/g)、BADGE・2HClが検出されたものが5製品 (63~820 ng/g)、BADGE・2H₂Oが検出されたものが6製品 (54~670 ng/g)、BFDGE・HCl・H₂O が検出されたものが1製品 (410 ng/g)、BFDGE・2HClが検出されたものが2製品 (190, 260 ng/g)、BFDGE・2H₂Oが検出されたものが1製品 (91 ng/g) であった。BPA, BFDGE及びBPFはすべての試料から検出されなかった。BADGEが検出された食缶10のNPLCクロマトグラムをFig. 3に、BADGE関連化合物が検出された食缶6のRPLCクロマトグラムをFig. 4に、BFDGE関連化合物が検出された食缶9のRPLCクロマトグラムをFig. 5に示した。

前回の調査では缶詰食品（水産加工品）26製品中4製品からBADGEの検出を報告³⁾しているが、今回の調査では水産加工品からはBADGEは検出されず、食肉加工品1製品（食缶10、ランチョンミート、250 ng/g）からのみ検出された。

現在、我が国においては容器包装から溶出する化合物について食品中の限度値が設定されておらず、また、疑似溶媒を用いた溶出試験でも限られた化合物について限度値が設定されているのみであり、BADGE及びその関連化合物について規制されていない。

しかし、EUではBADGE塩化水素反応生成物は1 mg/kg を越えないこと⁹⁾とされており食缶5（さば水煮）からこれを越えて1.1 mg/kg (BADGE・HCl・H₂O, 310 ng/gとBADGE・2HCl, 820 ng/g) の合計1,130 ng/g) 検出した。また、EUでBFDGEおよび関連化合物は検出されてはならないとされている。今回の調査でBFDGEは検出されなかったが、BFDGE関連化合物を食缶4（いわし蒲焼：BFDGE・2HCl, 190 ng/g、日本製）及び食缶9（ウインナーソーセージ：BFDGE・HCl・H₂O, 410 ng/g, BFDGE・2HCl, 260 ng/g及びBFDGE・2H₂O, 91 ng/g、米国製）の2製品から検出した。EU域内の製品からは検出されなかった。前回の調査では缶詰食品（野菜加工品）18製品中5製品（コーン及びトマト）からBFDGE関連化合物が検出さ

れた⁴⁾が、今回の調査では野菜加工品（食缶3, 14）2製品からBFDGE関連化合物は検出されなかった。

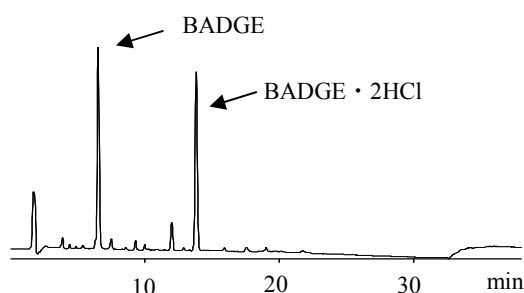


Fig.3. NPLC Chromatograms of Luncheon meat (No. 10)

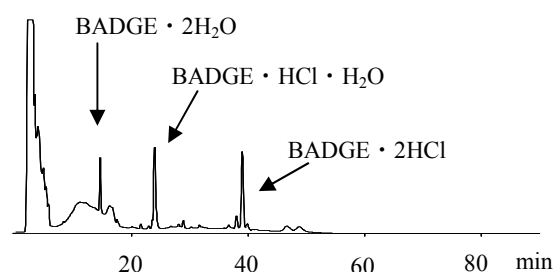


Fig.4. RPLC Chromatograms of Tuna in oil (No. 6)

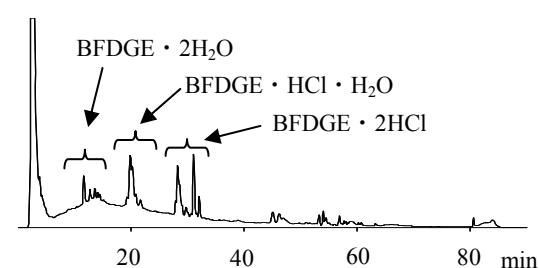


Fig.5. RPLC Chromatograms of Vienna sausage (No. 9)

2) レトルト食品

前回の調査でレトルト食品（水産加工食品，マグロ）からBADGE及びそのダイマーが検出された³⁾。今回，食品の種類を増やして調査したところ，すべての試料からBADGE及び関連化合物は検出されなかった。このことは，エポキシ系接着剤が使用されていないか，使用されていたとしてもプラスチックフィルム等の多層フィルムを透過できなかったためと考えられる。

3. モデル溶出実験

1) 缶詰容器

未使用缶を用いたモデル溶出実験及び食品衛生法の溶出条件によるBADGE及び関連化合物溶出量についての分析結果をTable 3に示した。

BADGE · 2H₂Oは食品衛生法の溶出条件ではNo. 1の4%酢酸（56 ng/mL）からのみ検出されたが，レトルト殺菌処理ではNo. 1, 2, 4の蒸留水及び4%酢酸，No. 3の4%酢酸から98～1,600 ng/mLとはるかに高濃度で検出された。

BADGEは検出されなかったが，これはBADGEが水中では加水分解されてBADGE · 2H₂Oとなるためと考えられる。

No. 1の4%酢酸ではレトルト殺菌処理で食品衛生法の溶出試験の約28倍検出した。また，蒸留水と4%酢酸では4%酢酸の方が検出量が高く，酸性条件下の方が溶出しやすいと考えられる。BADGEは，2製品（No. 1, 4）のレトルト殺菌処理サラダ油からそれぞれ68, 190 ng/g 検出された。

このことは，BADGEが水相より油相に溶解しやすいためと考えられるが，*n*-ヘプタンによる溶出では検出されなかった。BADGEは食品衛生法の*n*-ヘプタンの溶出条件よりサラダ油ではるかに溶出しやすいことがわかった。缶詰についてのこれらのモデル溶出実験結果は，前回の調査⁵⁾と同様の傾向であった。

2) レトルトパウチ

前回の調査では，レトルト食品用包装材についての溶出モデル実験でBADGE及び関連化合物が検出された⁶⁾が，今回の調査では，未使用パウチ8製品すべての試料につい

Table 3. Migration Levels into Food Simulants in Cans

Sample No.	Country of origin	Migrant	Distilled water*		4% Acetic acid*		<i>n</i> -Heptane*	Oil* ²
			95 °C 30 min	121 °C 30 min	95 °C 30 min	121 °C 30 min	25 °C 60 min	121 °C 30 min
1	Thailand	BADGE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	190
		BADGE · 2H ₂ O	N.D.	990	56	1600	—	—
2	Japan	BADGE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		BADGE · 2H ₂ O	N.D.	200	N.D.	340	—	—
3	Japan	BADGE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		BADGE · 2H ₂ O	N.D.	N.D.	N.D.	98	—	—
4	Japan	BADGE	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	68
		BADGE · 2H ₂ O	N.D.	490	N.D.	690	—	—

N.D. : ≤ 50

— : not measured

* : ng / mL

*² : ng / g

てBADGE及び関連化合物は検出されなかった。このことは、レトルト食品の実態調査同様、今回調査した未使用パウチにはエポキシ系接着剤が使用されていないか、使用されていたとしてもプラスチックフィルム等の多層フィルムを透過できなかったためと考えられる。

ま と め

缶詰及びレトルト食品中のビスフェノールAジグリシジルエーテル（BADGE）及び関連化合物の調査を行った。

RPLC分析において、目的物質のピークと夾雑成分ピークが重なり測定困難であったため、固相抽出カートリッジカラムを用いた前処理を検討したところ、良好な結果を得た。

BADGE及びその関連化合物を測定したところ市販缶詰食品18製品中11製品から検出されたが、レトルト食品17製品からは検出されなかった。EUにおいて、BADGE塩化水素反応生成物は1 mg/kgを越えないこととされているが市販缶詰食品1製品から1.1 mg/kg検出した。また、BFDGE関連化合物は、EUでは検出されないこととされているが、市販缶詰食品2製品から検出された。

食品充填前（未使用）の缶詰容器・レトルトパウチについて、食品モデル溶媒を用いたモデル溶出実験を行った。缶詰容器4製品についてレトルト殺菌処理をしたところ、すべての缶からBADGE関連化合物が溶出したが、レトルトパウチ8製品については溶出しなかった。

本研究は平成17年度先行調査として行った。

実験協力機関

東京都立食品技術センター 未使用缶の巻締め、未使用パウチのヒートシール、溶媒充填後の未使用缶及び未使用パウチのレトルト殺菌処理を委託した。

東京農業大学応用生物科学部食品加工技術センター 未使用缶の巻締りを委託した。

文 献

- 1) Biedermann, M., Grob, K., Bronz, M., *et al.*: *Mitt. Geb. Lebensmittel-Unters. Hyg.*, **87**, 547-558, 1996.
- 2) 植松洋子, 広門雅子, 平田恵子, 他: 食衛誌, **39**(2), 135-141, 1998.
- 3) 植松洋子, 平田恵子, 飯田憲司, 他: 食衛誌, **41**(1), 23-29, 2000.
- 4) Uematsu, Y., Hirata, K., Suzuki, K., *et al.*: *Food Additives and Contaminants.*, **18**(2), 177-185, 2001.
- 5) 植松洋子, 平田恵子, 鈴木公美, 他: 食衛誌, **44**(1), 32-38, 2003.
- 6) 植松洋子, 荻本真美, 樺島順一郎, 他: 食衛誌, **46**(4), 133-138, 2005.
- 7) Biedermann, M., Grob, K.: *Mitt. Geb. Lebensmittel-Unters. Hyg.*, **89**, 529-547, 1998
- 8) British Standard EN 15136 : 2006.
- 9) Commission Regulation (EC) No 1895 / 2005 of 18 November 2005, on the restriction of use of certain epoxy derivatives in materials and articles intended to come into contact with food, Official Journal of the European Union, L 302 / 28, EN, 19.11.2005.

**Study on Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE) and Related Compounds
in Canned Foods and Foods Packed in Multilayer Laminated Film Pouches**

Kumi SUZUKI^a, Mami OGIMOTO^a, Junichiro KABASHIMA^a and Yoko UEMATSU^a

Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and related compounds in canned foods and foods packed in multilayer laminated film pouches (pouches) were determined. BADGE and related compounds were detected in 11 samples of canned foods; BADGE in 1 sample (250 ng/g), sum of BADGE•HCl•H₂O and BADGE•2 HCl in 5 samples (63 – 1,130 ng/g), sum of Bisphenol F diglycidyl ether (BFDGE)•HCl•H₂O and BFDGE•2 HCl in 2 samples (190 and 670 ng/g), BADGE•2H₂O in 6 samples (54 – 670 ng/g) and BFDGE•2H₂O in 1 sample (91 ng/g). No BADGE or related compounds were detected in foods packed in pouches.

Migration from 4 unused cans and 8 unused pouches into food simulating liquids (oil, distilled water and 4% acetic acid solution: 121°C, 30 min) was investigated. BADGE was detected in the oil packed in 2 unused cans (68 and 190 ng/g), BADGE•2H₂O was detected in the distilled water packed in 3 unused cans (200 – 990 ng/g) and in the 4% acetic acid solution packed in 4 unused cans (98 – 1,600 ng/g). These compounds were not detected in the food simulating liquids packed in unused pouches.

Keywords: Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), food, solid-phase extraction, HPLC, can, multilayer laminated film pouch

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan