

ポリカーボネート製ほ乳びんからのビスフェノールA の溶出に及ぼすアルカリ性洗浄剤の影響

船 山 恵 市*, 渡 辺 悠 二*, 金 子 令 子*, 斉 藤 和 夫*

Effects of Alkaline Cleanser on Migration of Bisphenol A from Nursing Bottles

KEIICHI FUNAYAMA*, YUJI WATANABE*, REIKO KANEKO* and KAZUO SAITO*

Keywords : ポリカーボネート polycarbonate, ビスフェノール A bisphenol A, ほ乳びん nursing bottle, アルカリ性洗浄剤 alkaline cleanser, 溶出試験 migration test

緒 言

ポリカーボネート製ほ乳びんは, その耐久性, 軽量性, 透明性などの利点から, 一般家庭や病院などで広く利用されている。

昨年度, 著者らは「ポリカーボネート製ほ乳びん及び給食器からのビスフェノールA (以下BPAと略す) の溶出」について調査報告¹⁾を行ったが, その中で, 比較的高濃度のBPAを溶出したほ乳びんを認めた。このほ乳びんには内表面にシミのような汚れや, 表面が変化したような白濁点が認められ, 明らかに何らかの影響を受けたものと推察された。そこでこの原因を究明するために, ほ乳びんを使用していた病院の使用状況及び使用後の処置について調査したところ, 図1に示すように2通りの洗浄法が用いられていた。この中で高濃度BPA溶出の原因となり得る箇所を探ったところ, 次のようなポイントが考えられた。

①ほ乳びん中におけるミルクの固着, ②不十分な洗浄, ③3種類のアルカリ性洗浄剤の使用, ④自動洗瓶機の使用, ⑤90℃での乾燥・殺菌, ⑥不正確な洗浄剤の調製

しかし, 同様の洗浄法を採用している他の病院では, ほ乳びんからの高濃度BPA溶出は認められず, 指摘したポイントが必ずしも問題点であるとは断定できなかった。

そこで, その原因を解明するために, 問題と思われた点についていくつかの実験を試み, 若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 試料

1) ほ乳びんは, 病院で使用していたものと同一メーカーの120ml又は200ml容量の製品を, 実験に合わせて選択した。

2) 洗浄剤は同病院で使用されていた次の3種類を用いた。①塩素系消毒液〔次亜塩素酸ナトリウム1.1W/V%含有, pH9.5 (80倍希釈水溶液)] ②酸素系漂白洗浄剤〔過炭酸塩・硫酸塩を含有する粉末, pH 11.2 (1%水溶液)] ③食器洗浄機用洗浄剤〔水酸化カリウム・カルボン酸塩を含有する液体, pH 12.1 (0.2%水溶液)]

2. 試薬 前報¹⁾に従った。

3. 装置及び高速液体クロマトグラフィーの測定条件

前報¹⁾に従った。なお, 走査型電子顕微鏡は日立製作所製S-800型を使用した。

4. 定性及び定量 前報¹⁾に従った。なお前報と同様, 定量限界は0.2ng/mlとした。

5. 実験方法

ほ乳びんの洗浄の際, アルカリ性の漂白剤や洗浄剤の使用及びその残留が, ほ乳びんからのBPAの溶出に影響を及ぼすことが考えられるため, 以下のような6条件におけるほ乳びんからのBPAの溶出について検討した。なお実際の洗浄時には, 洗浄剤が水滴として残留することが想定されることから, 実験ではピペットを用いて洗浄剤をほ乳びん中に滴下, 付着させることにした。

1) 塩素系消毒液の付着, 乾燥による影響

洗浄法⁽¹⁾で使用されている次亜塩素酸ナトリウム水溶液の80倍希釈液及び40倍希釈液をほ乳びんに満たし, 60

* 東京都立衛生研究所生活科学部食品添加物研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

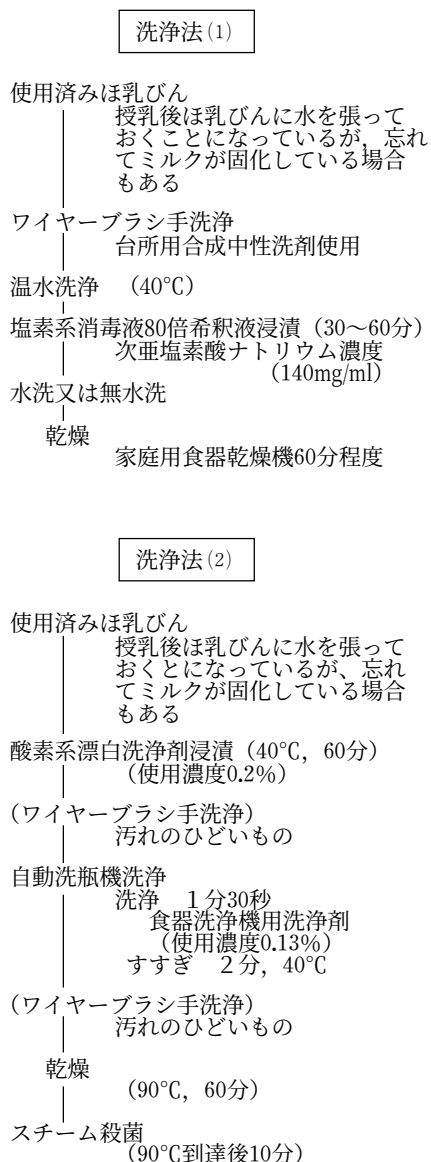


図1. 病院におけるほ乳びん洗浄法

分間室温に放置した。液を捨て水洗すること無しに80°Cで60分間乾燥した後、95°C水200mlで30分間室温に放置して溶出した。

2) 酸素系漂白洗剤の付着、乾燥による影響

洗浄法(2)で使用されている酸素系漂白洗剤を、使用説明書の推奨濃度(1%)及び0.5%, 2%の濃度でほ乳びん中に4滴(0.05g/1滴)付着させ、90°Cで60分間乾燥した後、95°C水100mlで30分間室温に放置して溶出した。

3) 食器洗浄機用洗剤の付着、乾燥による影響

洗浄法(2)で使用されている食器洗浄機用洗剤を、使用説明書の推奨濃度(0.1~0.2%)及び0.05, 0.3, 0.4%の濃度でほ乳びん中に4滴付着させ、90°Cで60分間乾燥した後、95°C水100mlで30分間室温に放置して溶出した。

4) 食器洗浄機用洗剤の付着滴数の違いによる影響

0.2%食器洗浄機用洗剤の付着滴数を1, 4及び8滴と変化させ、90°Cで60分間乾燥した後、95°C水100mlで30分間室温に放置して溶出した。

5) 食器洗浄機用洗剤と酸素系漂白洗剤の同時付着、乾燥による影響

食器洗浄機用洗剤(0.2%)と酸素系漂白洗剤(1及び2%)の混液を、ほ乳びん中に4滴付着させ、90°Cで60分間乾燥した後、95°C水100mlで30分間室温に放置して溶出した。

6) 病院での使用条件に相当する食器洗浄機用洗剤の影響

食器洗浄機用洗剤の0.2%水溶液(聞き取り調査よりやや厳しい条件)に、ほ乳びんを1分30秒間浸漬し、2分間流水で水洗した後、90°Cで60分間乾燥し、95°C水200mlで30分間室温に放置して溶出した。

7) 高濃度アルカリ性洗剤によるほ乳びん表面の変化の再現及び電子顕微鏡観察

食器洗浄機用洗剤の1%水溶液を新品のほ乳びん表面に1滴滴下し、90°Cで60分間乾燥した。同じ場所にこの操作を8回繰り返し、表面の状態を観察した。

以上7つの実験を行ったが、洗剤の付着乾燥実験では、付着させる箇所は常に一定とした。また、1回目の溶出終了後ほ乳びんは水洗し、自然乾燥した後2回目の付着乾燥実験に用いた。さらに、2回目の溶出終了後もほ乳びんを水洗し、そのまま再溶出を行い、水洗の効果を検討した。

結果及び考察

1. 塩素系消毒液の付着、乾燥による影響

洗浄法(1)で使用されている塩素系消毒液によるほ乳びんの殺菌操作がBPAの溶出に与える影響について検討を行った。その結果、全ての試料でBPAの溶出は認められなかった。また、このときのpHは9.5~9.7と比較的弱いアルカリ性であった。このことから、洗浄法(1)はBPAの溶出には影響していないものと推察された。

2. 酸素系漂白洗剤の付着、乾燥による影響

洗浄法(2)で使用されている酸素系漂白洗剤が水滴として残留した際の、ほ乳びんからのBPAの溶出に与える影響について検討を行った。病院での使用濃度0.2%は必ずしも正確には量っていなかったことから、実験は使用説明書による推奨濃度1%を中心に行った。表1に示すように、使用濃度が高くなるに従ってBPAの溶出量は増加し、推奨使用濃度の2倍になると、溶出量は2~6倍に増加した。また、同一箇所への洗剤の水滴の残留を想定して、各々同一濃度の液を同一箇所に付着し乾燥

表1. 酸素系漂白洗浄剤の付着, 乾燥によるBPA溶出量

洗浄剤濃度 (%)	pH	試料番号	付着 1 回目	付着 2 回目	2 回目再溶出
			溶出量 (ng/ml)	溶出量 (ng/ml)	溶出量 (ng/ml)
0.5	11.1	1	5	8	0.4
		2	5	11	0.3
		3	4	7	0.2
		4	4	10	0.3
1	11.2	1	12	31	0.4
		2	12	24	0.4
		3	10	22	0.5
		4	8	23	0.4
2	11.2	1	48	59	0.5
		2	31	63	0.6
		3	32	59	0.5
		4	23	58	0.5

を繰り返した結果, BPAの溶出量はさらに増加した. これは, ポリカーボネート樹脂はアルカリ性薬品によって加水分解を受けるといわれていることから²⁾, 同一箇所にアルカリ性洗浄剤を付着し乾燥を繰り返すことにより, 樹脂表面の加水分解が促進され, 樹脂の構成成分であるBPAが溶出してきたものと推察された. しかし, 水洗することにより, BPAの溶出量は前報¹⁾で報告した検出レベルにまで低下したことから, 表面部分のみ加水分解を受けたものと思われた.

3. 食器洗浄機用洗浄剤の付着, 乾燥による影響

洗浄法(2)で使用されている食器洗浄機用洗浄剤が水滴として残留した際の, ほ乳びんからのBPAの溶出に与える影響について検討を行った. 表2に示すように, 使用濃度が高くなるに従って, BPAの溶出量は増加した. また, 上述2と同様に同一箇所に付着, 乾燥させた際にはBPAの溶出量は増加傾向を示した. 特に洗浄剤の使用濃度が推奨使用濃度の2倍の0.4%では, 溶出量は5~9倍に達した. この急激な増加は, 上述2の場合と同様に, アルカリ成分によってポリカーボネート樹脂の加水分解

表2. 食器洗浄機用洗浄剤の付着, 乾燥によるBPA溶出量

洗浄剤濃度 (%)	pH	試料番号	付着 1 回目	付着 2 回目	2 回目再溶出
			溶出量 (ng/ml)	溶出量 (ng/ml)	溶出量 (ng/ml)
0.05	11.3	1	4	11	0.4
		2	3	7	0.2
0.1	11.7	1	27	30	0.5
		2	29	31	0.5
		3	27	39	0.6
		4	27	26	0.4
0.2	12.1	1	27	32	0.4
		2	29	26	0.3
		3	27	27	0.3
		4	41	30	0.3
0.3	12.3	1	58	76	0.2
		2	56	90	0.2
		3	41	39	0.2
		4	47	35	n.d.*
0.4	12.5	1	220	530	0.4
		2	260	500	0.5
		3	170	480	0.4
		4	250	590	0.4

*n.d.: 定量限界以下

表3. 0.2%食器洗浄機用洗浄剤の付着滴数の違いによるBPA溶出量

洗浄剤滴数	試料番号	溶出量 (ng/ml)
1	1	7
	2	8
4	1	27
	2	29
	3	27
	4	41
8	1	51
	2	47

が促進されたものと推察されたが、水洗することにより、BPAの溶出量は低下した。

4. 食器洗浄機用洗浄剤の付着滴数の違いによる影響

食器洗浄機用洗浄剤の残留した水滴数がBPAの溶出量に与える影響について検討した。その結果、表3に示すように、付着滴数（付着面積）が増加するに伴い溶出量の増加が認められた。

5. 食器洗浄機用洗浄剤及び酸素系漂白洗浄剤の同時付着、乾燥による影響

洗浄法(2)では2種類の洗浄剤が使用されていたことから、先に使用された洗浄剤が洗い流されずに2種類同時に水滴として付着、乾燥した場合を想定して、ほ乳びんからのBPAの溶出について検討した。その結果、表4に示すように、酸素系漂白洗浄剤の側から見ると、表1と比較して、アルカリ性の食器洗浄機用洗浄剤がさらに加わったことによりpHもわずかながら高くなり、BPAの溶出量が増加傾向を示した。また、食器洗浄機用洗浄剤の側から見ると、表2と比較して、アルカリ性である酸素系漂白洗浄剤の濃度が低い場合には、BPAの溶出量は若干低下した。しかし酸素系漂白洗浄剤の濃度が2倍に増えると、BPAの溶出量は増加した。このことから、アルカリ性の洗浄剤の付着がある程度の濃度以上の場合、単独の付着に比べて、同時付着はBPAの溶出にプラスの

影響があるものと推察された。

6. 病院での使用条件に相当する食器洗浄機用洗浄剤の影響

アルカリ性洗浄剤の付着乾燥実験によって、洗浄剤が水滴として残留した状態でそのまま乾燥した際には、BPAの溶出量が増加することが確認されたことから、アルカリ性洗浄剤の使用そのものが、ほ乳びんからのBPAの溶出に影響を及ぼすことが考えられた。そこで、使用実態に相当する条件のもとに、BPAの溶出試験を行った。その結果、全ての試料で検出されなかった。このことから、アルカリ性洗浄剤を使用しても、水洗で完全に除去すれば、その後の高温乾燥操作を経ても、BPAの溶出を抑えられることが確認できた。

7. 高濃度アルカリ性洗浄剤によるほ乳びん表面の変化の再現及び電子顕微鏡観察

使用済みのほ乳びんに見られたシミや白濁などは、アルカリ性洗浄剤使用が原因と考えられるため、アルカリ性洗浄剤を付着、乾燥させることにより、ほ乳びん表面の変化を再現することを試みた。そこでアルカリ性洗浄剤の影響を促進するため、推奨使用濃度の5倍濃度の付着、乾燥を繰り返し、ほ乳びん表面の変化を観察した。その結果、肉眼による観察では、洗浄剤を付けた樹脂部分の透明感がなくなってやや白くなり、浅いクレーター状に変化していた。電子顕微鏡による観察写真を図2に示した。写真Aは未処理部分であり、表面が均質であることが確認できる。写真Bはアルカリ性洗浄剤によって表面が浸食を受けた部分である。写真Cは病院から収集したほ乳びん表面の白濁点部分であり、浸食が写真Bよりも進んでいるのが観察された。この結果から、ポリカーボネート樹脂部分がアルカリ性洗浄剤により浸食を受けることが確認できた。

以上7つの実験結果から、ポリカーボネート製ほ乳びんの洗浄にアルカリ性洗浄剤を使用する場合には、洗浄剤を完全に水洗することが必須である。しかし、実際に

表4. 食器洗浄機用洗浄剤及び酸素系漂白洗浄剤の同時付着、乾燥によるBPAの溶出量

洗浄機用洗浄剤濃度(%) 酸素系洗浄剤濃度(%)	pH	試料番号	付着1回目 溶出量 (ng/ml)	付着2回目 溶出量 (ng/ml)	2回目再溶出 溶出量 (ng/ml)
0.2 1	11.5	1	15	35	0.3
		2	18	33	0.4
		3	19	34	0.4
		4	24	44	0.6
0.2 2	11.4	1	40	84	0.4
		2	59	110	0.6
		3	51	92	0.6
		4	41	91	0.5

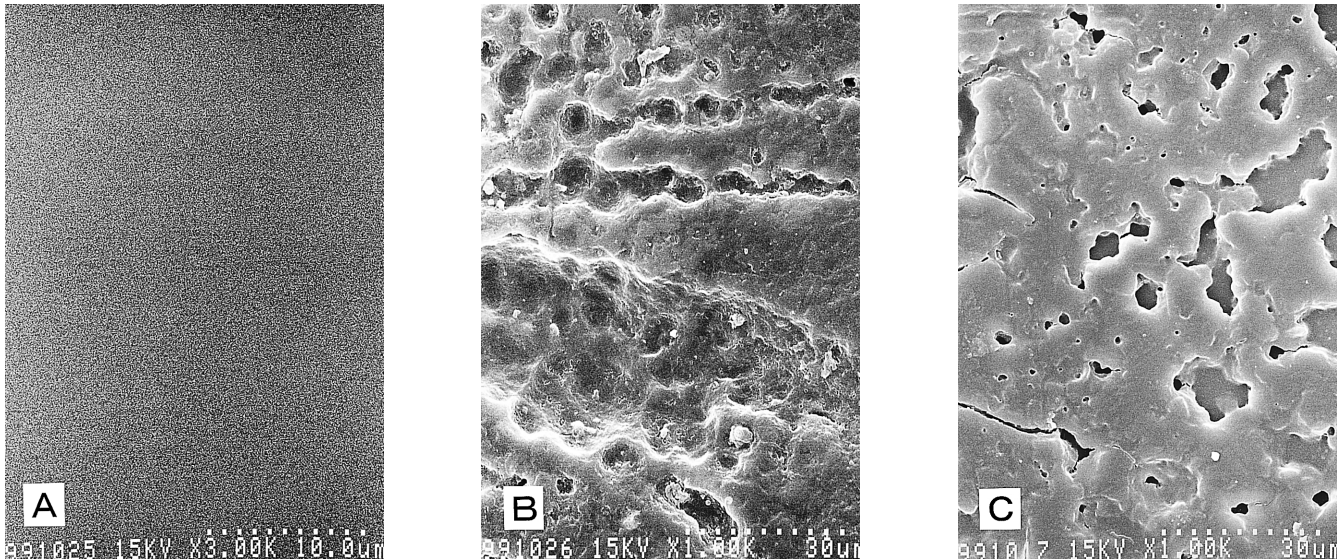


図2. アルカリ性洗浄剤によるほ乳びん表面の変化（電子顕微鏡写真）

- A：未処理表面 (×4590倍)
 B：アルカリ性洗浄剤による浸食 (×1530倍)
 C：病院使用品 (×1530倍)

はほ乳びんに固着したミルクにアルカリ性洗浄剤が吸着し、そのまま乾燥されることも推測される。実際、同様の洗浄剤を使用している高濃度BPAを溶出していない施設では、洗浄剤に浸漬する前に固化したミルクを完全に取り除いていた。ミルクの固着部分が多いことはアルカリ性洗浄剤の付着面積の増加につながる可能性もある。また、自動洗瓶機ではノズルの形状により水の流れが決まってしまう、必ずしも完全には洗浄剤を落とすことができない可能性も考えられる。さらに、アルカリ性洗浄剤が付着したまま高温で長時間乾燥、殺菌することは、ポリカーボネート樹脂の加水分解を急激に促進することになる。これらのことから、ミルクの固着を完全に除けない限り、高濃度BPA溶出の危険性を排除することができない。それゆえに、ポリカーボネート製ほ乳びんの洗浄には、アルカリ性洗浄剤の使用を避けるべきであると考えられる。

ま と め

3種類のアルカリ性洗浄剤の使用が、ポリカーボネート製ほ乳びんからのBPAの溶出に及ぼす影響について検討したところ、以下のことが明らかとなった。

1. アルカリ性殺菌剤の次亜塩素酸ナトリウム水溶液は、推奨使用濃度ではBPAの溶出に影響を及ぼさないことが確認された。
2. アルカリ性酸素系漂白洗浄剤は、付着、加熱乾燥によりBPAの溶出に影響を与え、推奨使用濃度の2倍

の濃度では、その溶出量は2～6倍に増加した。

3. アルカリ性食器洗浄機用洗浄剤は、付着、加熱乾燥によりBPAの溶出に影響を与え、推奨使用濃度の2倍の濃度では、その溶出量は5～9倍と急激に増加した。
4. アルカリ性食器洗浄機用洗浄剤の付着面積の増加により、BPAの溶出量は増加した。
5. 食器洗浄機用洗浄剤と酸素系漂白洗浄剤の同時付着、乾燥では、濃度が濃くなると単独の付着よりもBPAの溶出にプラスの影響があると推察された。
6. アルカリ性食器洗浄機用洗浄剤を推奨使用濃度で使用する場合、水によるすすぎを完全に行えば、BPAの溶出を抑えられることが明らかとなった。
7. アルカリ性洗浄剤を使用する限り、付着、乾燥の可能性を否定できず、高濃度BPA溶出の危険性を排除することができない。それゆえに、ポリカーボネート製ほ乳びんの洗浄には、アルカリ性洗浄剤の使用を避けるべきであると考えられる。

謝 辞 電子顕微鏡写真の撮影にご協力いただいた当所病理研究科の福森信隆氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 船山恵市, 渡辺悠二, 金子令子, 他：東京衛研年報, 50, 202-207, 1999.
- 2) 本間精一編：ポリカーボネート樹脂ハンドブック, 338-361, 1992, 日刊工業新聞社, 東京.