

HPLC-ECDによる缶入り飲料中のビスフェノールAの分析

宮川 弘之*, 井部 明広*, 田端 節子*, 貞升 友紀*
安井 明子*, 安田 和男**, 斎藤 和夫*

Determination of Bisphenol A in Canned Drinks by HPLC with an Electrochemical Detector

Hiroyuki MIYAKAWA*, Akihiro IBE*, Setsuko TABATA*, Yuki SADAMASU*
Akiko YASUI*, Kazuo YASUDA** and Kazuo SAITO*

A method for the determination of bisphenol A (4,4'-isopropylidene diphenol) in canned drinks by HPLC with an electrochemical detector (HPLC-ECD) was developed. Bisphenol A was extracted from samples using a GL-Pak PLS-2 cartridge, and the extract was cleaned up with a Sep-Pak NH₂ cartridge. Thereafter, bisphenol A was determined by HPLC-ECD. The detection limit was 1.0 ng/g, 5.0 ng/g for coffee drinks, 2.0 ng/g for fruit drinks. Fifty-four brands of commercial canned drinks were analyzed by this method. Bisphenol A was detected in 13 brands, and ranged from 1.2 to 6.0 ng/g. Simultaneously the inside coating material was distinguished by FT-IR. When the inside coating of the can body was epoxy resin, and the drink was sterilized by high pressure and temperature, the detection frequency of bisphenol A was high. During the storage of canned drinks at 4 and 65 for 28 days, differences in bisphenol A concentration were not observed between these two conditions.

Keywords: ビスフェノール A bisphenol A, 電気化学検出器 electrochemical detector, 高速液体クロマトグラフィ high performance liquid chromatography, 缶入り飲料 canned drinks, 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

緒 言

ビスフェノールA (4,4'-isopropylidene diphenol, 以下BPAと略す)は, ポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂の原料の他, フェノール樹脂や可塑性ポリエステル原料, あるいは塩化ビニル樹脂の安定剤等として広汎に用いられているが, 内分泌攪乱作用を有することが疑われている^{1,2)}.

食用缶, 飲料缶の内面コーティングにはエポキシ樹脂や塩化ビニル樹脂が用いられているため, これらの缶入り食品の加熱殺菌時や保存時にBPAが食品中へ移行することが懸念されており, 実際に食品からのBPAの検出例³⁻⁹⁾が報告されている. これらのことから, 缶入り食品中のBPAの含有量を知ることは, ヒトへの影響を考える上で重要である.

食品中のBPAの分析法としては, 蛍光検出器を用いたHPLC^{4,7,10)}あるいはGC-MS^{5,8,9)}, LC-MS⁶⁾による方法が報告されているが, フェノール類に対して感度, 特異性の優れている電気化学検出器を装着したHPLC (以下HPLC-ECDと略す)による方法はほとんど報告されてい

ない.

著者らは前報¹¹⁾においてHPLC-ECDによる缶入り茶飲料中のBPAの分析について報告したが, 茶飲料以外の飲料は夾雑物が多くこの方法では分析が困難であった.

そこで, 今回著者らはHPLC-ECDを用いて, 広範な種類の缶入り飲料に適用できるBPAの分析法について検討し, この方法を用いて市販の缶飲料を調査したところ若干の見解が得られたので報告する.

実験方法

1. 試料 2000年2月から8月に都内で購入した市販の缶入り飲料(コーヒー: 10社14銘柄, 紅茶: 6社9銘柄, ウーロン茶: 5社5銘柄, 緑茶: 8社8銘柄, 果汁飲料: 5社6銘柄, 炭酸飲料: 4社5銘柄, スポーツドリンク: 2社2銘柄, ビール: 5社5銘柄)を用いた. 賞味期限は2000年7月から2001年6月の間で, すべて冷却して販売されていたものである.

2. 試薬 BPA: 和光純薬工業(株)製2, 2-ビス(4-ヒドロキ

* 東京都立衛生研究所生活科学部食品研究科 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, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

** 東京都立衛生研究所多摩支所 190-0023 東京都立川市柴崎町3-16-25

** Tama Branch Laboratory, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health

3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo, 190-0023 Japan

シフェニル)プロパン 純度95.0%以上, 標準溶液: BPAをメタノールで100 mg/mLの濃度になるように溶解し, さらにメタノールで適宜希釈して用いた. 水: 和光純薬工業(株)製フタル酸エステル類測定用水, GL-Pak PLS-2カートリッジ: ジーエルサイエンス(株)製GL-Pak PLS-2 (270 mg/6 mL) 使用直前に酢酸エチル5 mL, メタノール5 mL, 水5 mLで洗浄して用いた. Sep-Pak NH₂カートリッジ: Waters社製Sep-Pak Plus 使用直前にメタノール 5 mL, クロロホルム5 mLで洗浄して用いた. その他の試薬: いずれも残留農薬試験用を用いた.

3. 装置 高速液体クロマトグラフ: (株)島津製作所製LC-10AT型ポンプにESA社製クーロケム5100A型電気化学検出器を接続, 赤外顕微鏡付フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR): Nicolet社製 MAGNA-IR 560に赤外顕微鏡 Spectra-Tech社製IR-Plan Advantageを装着

4. HPLCの測定条件 カラム: (株)ナカライテスク社製Cosmosil 5C18AR (4.6 mm i.d. × 250 mm), カラム温度: 40 °C, 移動相: 0.05 mol/L酢酸ナトリウム緩衝液 (pH4.8)・アセトニトリル・メタノール (60:27:13), 流速: 1.0 mL/min, 印加電圧: ガードセル 550 mV, 検出器1 400 mV, 検出器2 500 mV, 試料注入量: 20 μL

5. HPLC用試験溶液の調製 操作の概要をScheme 1に示した.

6. 缶内面コーティングの材質鑑別 缶胴, 天蓋および底蓋から試験片を切り取り, 赤外顕微鏡付FT-IRのATR測定モードによりIRスペクトルを測定し, 標準品スペクトルとの比較により材質を鑑別した.

Sample 20 g
 transfer to GL-Pak PLS-2 cartridge*
 wash with 10 mL of water
 pass air for 10 minutes
 elute with 4 mL of ethyl acetate
Ethyl acetate layer
 evaporate to dryness
Residue
 dissolve in 1 mL of ethyl acetate
 add 9 mL of chloroform
 transfer to Sep-Pak NH₂ cartridge**
 wash with 5 mL of chloroform
 elute with 5 mL of acetone
Eluate
 evaporate to dryness
Residue
 dissolve in 1 mL of methanol
HPLC

* conditioned with 5 mL of ethyl acetate,
 5 mL of methanol and 5 mL of water
 ** conditioned with 5 mL of methanol
 and 5 mL of chloroform

Scheme 1. Analytical Procedure for Bisphenol A (BPA) in Canned Drinks

7. 保存条件の違いによるBPAの溶出試験 コーヒー飲料と紅茶飲料を4 と65 °Cで28日間横置きで保存し, 飲料中のBPA量を測定した. コーヒー飲料はカフェオレで, 天蓋, 缶胴, 底蓋の内面塗装がエポキシ系樹脂のもの, 紅茶飲料はミルクティーで, 天蓋が塩化ビニル系樹脂, 缶胴, 底蓋がエポキシ系樹脂のものを用いた. 製造日の違いによるばらつきを無くすため, それぞれ賞味期限が同一の試料を用いた.

結果及び考察

1. HPLC測定条件の検討 今回はコーヒーなどHPLCクロマトグラム上の妨害ピークが多い試料を分析するため, 逆相系カラムは長さが250 mmのものを使用することにした. 前報¹¹⁾に基づき, 酢酸ナトリウム緩衝液・メタノール・アセトニトリルを組み合わせた移動相を用いてBPAの分離条件を検討した. その結果, 移動相に0.05 mol/L酢酸ナトリウム緩衝液 (pH4.8)・アセトニトリル・メタノール (60:27:13) を用いることにより, BPAと妨害ピークを良好に分離することができた.

次に, 電気化学検出器の印加電圧について検討した. 最適条件を決めるために, 印加電圧に対する目的物質の反応電流をプロットしたC-V曲線を作成した. BPA 20 ngを用いて作成したC-V曲線をFig. 1に示した. 妨害となる夾雑物質を酸化, 排除するための検出器1の印加電圧と, 測定電圧である検出器2の印加電圧の間は, できるだけ選択性を持たせるため狭めることにした. その結果, 検出器1の印加電圧はBPAがほとんど反応しない最高電圧である400 mVとした. また500 mV以上の印加電圧で反応電流がほぼ一定になったので, 検出器2の印加電圧は500 mVとした.

2. 試験溶液調製法の検討 試料からのBPAの抽出は, 液-液分配法を用いた場合, コーヒー飲料などではエマルジョンを形成し, 回収率の低下をきたしたことから, 固相抽出法を用いることにした.

河村ら⁵⁾は缶入り飲料をGL-Pak PLS2カートリッジにより抽出精製した後, GC-MSを用いて分析している. 溶出溶媒としてはジクロロメタンが用いられているが, 有機塩素系溶媒をなるべく使用しない観点から, 他の溶媒につい

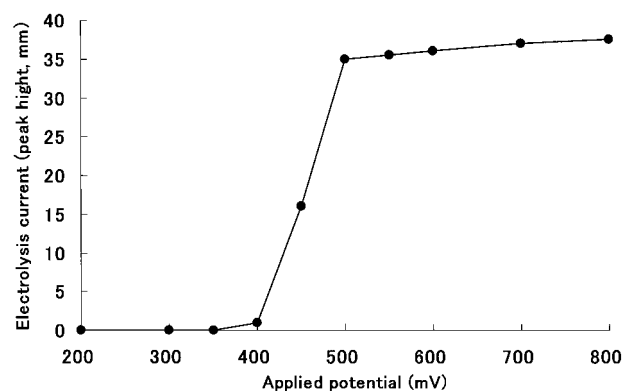


Fig. 1. Effect of Applied Potential on Electrolysis Current Determining BPA

て検討した。その結果、酢酸エチルで溶出が可能であり、BPAの溶出には3 mLで100%溶出したので、以後4 mLで溶出することにした。得られた溶出液は酢酸エチルと水の2層に分離したが、酢酸エチル層のみを採取することにした。

この抽出液中には、HPLC-ECDのクロマトグラム上妨害となる夾雑物質がまだ多く含まれているため、さらに、より選択性の高い順相のカートリッジカラムによるクリーンアップについて検討した。

ここでは前報¹¹⁾と同様、Sep-Pak NH₂カートリッジを用いることにした。前報では溶媒抽出した残さをクロロホルムに溶解した後カートリッジに負荷したが、今回対象とした試料では残さがクロロホルムに溶解しにくいことがあった。そこで、残さを少量の酢酸エチルに溶解した後、クロロホルムを加えることで完全に溶解したため、この溶液をカートリッジに負荷することにした。カートリッジに保持されたBPAはアセトン4 mLでほぼ全量が溶出したため、余裕をみて5 mLで溶出することにした。

3. 検量線 BPA標準溶液を適宜各濃度に希釈し、ピーク面積により検量線を作成した。0.4~4 ngの範囲で良好な直線性を示した ($r=0.9996$)。

4. 添加回収実験 BPAが検出されないことを確認した市販の各種飲料に、それぞれBPAを10 ng/gの濃度になるように添加後、本法に従って操作し回収率を求めた。Table 1に示したように、コーヒー飲料以外の飲料では80%以上の良好な回収率が得られた。コーヒー飲料は夾雑物が多いため、GL-Pak PLS2カートリッジやSep-Pak NH₂カートリッジへの負荷時にBPAが吸着しきれずに回収率が低下したものと推察された。

本法による検出限界は、コーヒー飲料で5.0 ng/g、果汁飲料で2.0 ng/g、その他の飲料では1.0 ng/gであった。

本法を用いて得られたコーヒー飲料と紅茶飲料のクロマトグラムをFig. 2に示した。他のいずれの飲料も同様に、妨害の無い良好なクロマトグラムが得られた。

5. 市販缶入り飲料中のBPA含有量と内面コーティングの材質 本法を用いて市販缶入り飲料54銘柄中のBPA含有量を測定するとともに、各缶について缶胴、天蓋、底蓋の内面コーティング材質の鑑別を行った。

試料は、120~125 °Cで加圧加熱殺菌されるコーヒー飲

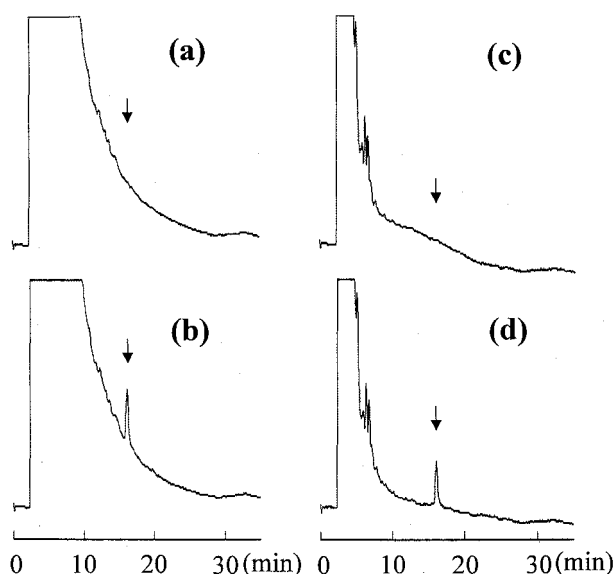


Fig. 2. HPLC Chromatograms of Coffee Drink and Black Tea Drink

a : coffee drink control blank, b : coffee drink spiked with 10 ng/g of BPA, c : black tea drink control blank, d : black tea drink spiked with 10 ng/g of BPA

料と紅茶飲料及び茶飲料、60~100 °Cで低温殺菌される果汁飲料とスポーツドリンク、加熱殺菌されない炭酸飲料、同じく加熱殺菌されないがアルコールを含有するビールに分類して分析を行った。

コーヒー飲料ではTable 2に示したように、14銘柄すべてにおいてBPAは検出限界以下であった。これらの内面コーティングは天蓋が塩化ビニル系樹脂またはエポキシ系樹脂、缶胴がpolyethylene terephthalate (以下PETと略す)またはエポキシ系樹脂、さらに缶胴と底蓋が独立したいわゆる3ピース缶では底蓋がエポキシ系樹脂であった。BPAはすべて検出限界以下であったが、検出限界が5.0 ng/gと他の飲料に比べて高いため、缶の内面コーティングからのBPAの溶出の有無について、他の飲料と同様に考察することはできないと思われた。

紅茶飲料ではTable 3に示したように、9銘柄中5銘柄から1.9~6.0 ng/gのBPAが検出された。検出された銘柄の内面コーティングは、すべて缶胴と底蓋がエポキシ系樹脂、天蓋がエポキシ系樹脂あるいは塩化ビニル系樹脂であった。これらは内面コーティングのエポキシ系樹脂や塩化ビニル系樹脂中の残存BPAが、加圧加熱殺菌時あるいは保存時に溶出したことが推測された。

一方、試料A, B, Cのように缶胴の内面コーティングがPETのものでは、すべて検出限界以下であった。これらは天蓋や底蓋の内面コーティングがエポキシ系樹脂であるにもかかわらず検出限界以下であったが、この理由として、イージーオープンの天蓋はコイルコート方式により高温で内面塗装される^{12, 13)}ため塗装時にすでに残存BPAがほとんど揮散してしまっていることや、天蓋や底蓋の面積は缶胴に比べ小さいためここからのBPA溶出量は少ないこと

Table 1. Recoveries of BPA from Spiked Samples

Sample	Recovery ^{a)} (mean ± SD%)
Coffee	59.5 ± 2.3
Black tea	100.7 ± 4.3
Green tea	103.3 ± 6.9
Fruit drink	80.0 ± 2.5
Carbonated drink	105.1 ± 9.4
Beer	93.3 ± 2.3

a) 10 ng/g of BPA was spiked to each sample.

Results of 3 trials

Table 2. Contents of BPA in Canned Coffee Drinks

Sample	type	Can type	Inside coating			Content of BPA (ng/g)
			Lid	Body	Bottom	
Coffee A	milk	3 piece	PVC ^{a)}	PET ^{b)}	Epo ^{c)}	ND ^{d)}
B	milk	3 piece	PVC	PET	Epo	ND
C	milk	3 piece	PVC	PET	Epo	ND
D	cream	3 piece	PVC	PET	Epo	ND
E	cream	3 piece	PVC	PET	Epo	ND
F	milk	3 piece	Epo	PET	Epo	ND
G	milk	3 piece	Epo	PET	Epo	ND
H	milk	2 piece	Epo	PET ^{e)}		ND
I	milk	2 piece	Epo	PET ^{e)}		ND
J	milk	3 piece	Epo	Epo	Epo	ND
K	milk	3 piece	Epo	Epo	Epo	ND
L	milk	3 piece	Epo	Epo	Epo	ND
M	milk	3 piece	Epo	Epo	Epo	ND
N	cream	3 piece	Epo	Epo	Epo	ND

a) PVC : poly (vinyl chloride) resin

b) PET : polyethylene terephthalate

c) Epo : epoxy resin

d) ND : <5.0ng/g

e) including bottom

Table 3. Contents of BPA in Canned Black Tea Drinks

Sample	type	Can type	Inside coating			Content of BPA (ng/g)
			Lid	Body	Bottom	
Black tea A	milk	3 piece	Epo ^{a)}	PET ^{b)}	Epo	ND ^{c)}
B	milk	3 piece	Epo	PET	Epo	ND
C	milk	2 piece	Epo	PET ^{d)}		ND
D	lemon	3 piece	Epo	Epo	Epo	1.9
E	milk	3 piece	Epo	Epo	Epo	4.0
F	black	2 piece	Epo	Epo ^{d)}		4.8
G	black	3 piece	PVC ^{e)}	Epo	Epo	3.5
H	milk	3 piece	PVC	Epo	Epo	6.0
I	lemon	2 piece	PVC	Epo ^{d)}		ND

a) Epo : epoxy resin

b) PET : polyethylene terephthalate

c) ND : <1.0ng/g

d) including bottom

e) PVC : poly (vinyl chloride) resin

が考えられた。

茶飲料ではTable 4に示したように、13銘柄中5銘柄から1.2~4.5 ng/gのBPAが検出された。検出されたものは、すべて缶胴の内面コーティングがエポキシ系樹脂であった。これらは内面コーティングのエポキシ系樹脂中の残存BPAが、加圧加熱殺菌時あるいは保存時に溶出したことが推測された。

一方、缶胴の内面コーティングがPETのものは、紅茶飲料の場合と同様にすべて検出限界以下であった。これらは、やはり天蓋の内面コーティングがエポキシ系樹脂であるにもかかわらず検出限界以下であったが、紅茶飲料と同様の

理由が考えられた。

果汁飲料、スポーツドリンクではTable 5に示したように、果汁飲料の1銘柄から2.2 ng/gのBPAが検出されたが、この缶の内面コーティングは天蓋と底蓋が塩化ビニル系樹脂、缶胴がエポキシ系樹脂であった。これは100%果汁飲料で、低温殺菌でも100 に近い比較的厳しい条件で殺菌された可能性があり、そのために加熱殺菌時に内面コーティングのエポキシ系樹脂や塩化ビニル系樹脂から残存BPAが溶出したことが考えられた。

果汁飲料BはAと同様100%果汁であったが、缶胴にPETが用いられており、BPAは検出限界以下であった。この

Table 4. Contents of BPA in Canned Tea Drinks

Sample	Can type	Inside coating		Content of BPA(ng/g)
		Lid	Body ^{a)}	
Oolong tea A	2 piece	Epo ^{b)}	PET ^{c)}	ND ^{d)}
B	2 piece	Epo	Epo	4.5
C	2 piece	Epo	Epo	3.7
D	2 piece	Epo	Epo	3.6
E	2 piece	Epo	Epo	1.2
Green tea A	2 piece	Epo	PET	ND
B	2 piece	Epo	PET	ND
D	2 piece	Epo	PET	ND
E	2 piece	Epo	PET	ND
F	2 piece	Epo	PET	ND
G	2 piece	Epo	PET	ND
H	2 piece	Epo	PET	ND
I	2 Piece	Epo	Epo	2.7

a) including bottom

b) Epo : epoxy resin

c) PET : polyethylene terephthalate

d) ND : <1.0 ng/g

Table 5. Contents of BPA in Canned Fruit Drinks and Sports Drinks

sample	Can type	Inside coating			Content of BPA (ng/g)
		Lid	Body	Bottom	
Fruit drink A ^{a)}	3 piece	PVC ^{b)}	Epo ^{c)}	PVC	2.2
B ^{a)}	2 piece	PVC	PET ^{d, e)}		ND ^{f)}
C	2 piece	PVC	Epo ^{e)}		ND ^{f)}
D	2 piece	PVC	Epo ^{e)}		ND ^{f)}
E	2 piece	PVC	Epo ^{e)}		ND ^{f)}
F	2 piece	PVC	Epo ^{e)}		ND ^{f)}
Sport drink A	2 piece	PVC	Epo ^{e)}		ND ^{g)}
B	2 piece	PVC	PET ^{e)}		ND ^{g)}

a) 100% pure fruit juice

b) PVC : poly (vinyl chloride) resin

c) Epo : epoxy resin

d) PET : polyethylene terephthalate

e) including bottom

f) ND : <2.0 ng/g

g) ND : <1.0 ng/g

試料は天蓋に塩化ビニル系樹脂が用いられているにもかかわらずBPAが検出限界以下であった。この理由として、この塩化ビニル系樹脂へのBPA添加量が少なかったことや、天蓋部の内面塗装は高温で焼き付けられるため塩化ビニル樹脂中のBPAが揮散して残存していなかったこと、あるいは天蓋部の表面積は小さいためここからのBPA溶出量が少ないことが考えられた。実際に河村ら¹⁴⁾は、天蓋部内面にコーティングされた塩化ビニル樹脂中の残存BPA濃度が低かったことを報告している。

一方、果汁含量の少ないジュースやスポーツドリンクは緩和な殺菌条件のため、エポキシ系樹脂や塩化ビニル系樹脂が内面コーティングに用いられていても、BPAの溶出

はほとんど無かったものと思われる。

炭酸飲料ではTable 6に示したように、BPAはすべて検出限界以下であった。これらの中には、缶胴がエポキシ系樹脂で内面コーティングされていたものもあったが、加熱殺菌処理を受けないため内面コーティング中の残存BPAがほとんど溶出しなかったものと思われた。

ビールはTable 7に示したように、すべて缶胴と底蓋が一体となったいわゆる2ピース缶で、缶胴がエポキシ系樹脂、天蓋がエポキシ系樹脂または塩化ビニル系樹脂で内面コーティングされており、2銘柄から1.3, 1.7 ng/gのBPAが検出された。ビールは加熱殺菌されないが、BPAはアルコールに溶解しやすい性質を持つため、保存時に缶胴内

Table 6. Contents of BPA in Canned Carbonated Drinks

Sample	Can type	Inside coating		Content of BPA(ng/g)
		Lid	Body ^{a)}	
Carbonated drink A	2 piece	PVC ^{b)}	Epo ^{c)}	ND ^{d)}
B	2 piece	PVC	Epo	ND
C	2 piece	PVC	Epo	ND
D	2 piece	PVC	Epo	ND
E	2 piece	PVC	PET ^{e)}	ND

a) including bottom

b) PVC : poly (vinyl chloride) resin

c) Epo : epoxy resin

d) ND : <1.0 ng/g

e) PET : polyethylene terephthalate

Table 7. Contents of BPA in Canned Beers

Sample	Can type	Inside coating		Content of BPA(ng/g)
		Lid	Body ^{a)}	
Beer A	2 piece	Epo ^{b)}	Epo	ND ^{c)}
B	2 piece	Epo	Epo	ND
C	2 piece	PVC ^{d)}	Epo	1.3
D	2 piece	PVC	Epo	ND
E	2 piece	PVC	Epo	1.7

a) including bottom

b) Epo : epoxy resin

c) ND : <1.0 ng/g

d) PVC : poly (vinyl chloride) resin

Table 8. Influence of Temperature During Storage Period on Contents of BPA

sample (Type)	Inside coating			Content of BPA (ng/g) ^{a)}	
	Lid	Body	Bottom	4 ^{b)}	65 ^{b)}
Coffee (cream)	Epo ^{c)}	Epo	Epo	ND ^{d)}	ND
Black tea (milk)	PVC ^{e)}	Epo	Epo	3.6	2.7

a) Results of 3 trials

b) The storage period was 28 days.

c) epoxy resin

d) ND : <5.0 ng/g

e) poly (vinyl chloride) resin

面のエポキシ系樹脂中の残存BPAがアルコールの影響により溶出したことが考えられた。

以上の結果、缶胴の内面コーティングにエポキシ系樹脂が用いられ加圧加熱殺菌されるものではBPAの検出率が高かった。また、加圧加熱殺菌されないものや缶胴の内面コーティングがPETのものでは、ほとんどの場合BPAは検出限界以下であった。しかし、加圧加熱殺菌されないものでも、缶胴内面がエポキシ系樹脂でコーティングされた100%果汁飲料やアルコールを含有する飲料では、BPAが検出されたものがあった。

過去の報告例^{5, 6)}では、コーヒー飲料では試料1 mL中に約200 ng、また紅茶飲料では約100 ngのBPAが検出され

ているが、今回の検出量はこれらに比べてはるかに少なく、BPAが溶出しないよう飲料缶の内面コーティングの改良が進んできていることが示唆された。

6. 保存条件の違いとBPA検出量 缶入り飲料は自動販売機や小売店で加温して販売されることも多い。通常の自動販売機の加温温度は60～65℃に設定されている。この場合、高温ではないが長時間保存されるため、内面コーティングからBPAが溶出することが考えられた。そこで、缶入り飲料を4℃及び65℃で28日間保存し、飲料中のBPA量の違いを調べた。

Table 8に示したように4℃及び65℃の両保存条件でBPAの検出量に大きな差は認められず、少なくとも28日間の保

存期間で65 程度の加温条件では、BPAが飲料中に移行することはないと考えられた。

ま と め

缶入り飲料中のBPAのHPLC-ECDによる分析法を検討し、市販品に適用した。

試料をGL-Pak PLS2カートリッジにより固相抽出した後、Sep-Pak NH₂カートリッジによりクリーンアップを行い、HPLC-ECDで各種の缶飲料を分析することができた。検出限界は、コーヒー飲料で5.0 ng/g、果汁飲料で2.0 ng/gであったほかは、1.0 ng/gであった。

本法を用いて市販の缶入り飲料54銘柄を分析したところ、13銘柄から1.2~6.0 ng/gのBPAが検出された。缶胴の内面コーティングがエポキシ系樹脂で、さらに加圧加熱殺菌されるものではBPAの検出率が高く、缶胴の内面コーティングがPETのものはすべて検出限界以下であった。また、加圧加熱殺菌されないものでも100%果汁飲料やアルコールを含有する飲料では、内面コーティングのエポキシ系樹脂からBPAが溶出したと推察されたものがあった。

缶胴の内面コーティングにエポキシ系樹脂が用いられているコーヒー飲料と紅茶飲料を4及び65 で28日間保存したが、両保存条件でのBPA検出量に差はみられなかった。

今回調査のBPA検出量はこれまでの報告に比べてかなり少ないことから、飲料缶の内面コーティングがBPAの残存量が少ない材質に改良されてきていることが示唆された。

(本研究の概要は日本食品衛生学会第79回学術講演会2000年5月で発表した。)

文 献

- 1) Nagel, S.C., von Saal, F.S., Thayer, K. A., *et al.* : *Environ. Health Perspect.*, **105**, 70-76, 1997.
- 2) von Saal, F. S., Cooke, P. S., Buchanan, D. L., *et al.* : *Toxicology and Industrial Health*, **14**, 239-260, 1998.
- 3) Brotons, J. A., Olea-Serrano, M. F., Villalobos, M., *et al.* : *Environ. Health Perspect.*, **103**, 608-612, 1995.
- 4) Biles, J. E., McNeal, T. P., Begly, T. H. : *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 4697-4700, 1997.
- 5) 河村葉子, 佐野比呂美, 山田隆 : 食衛誌, **40**, 158-165, 1999.
- 6) 堀江正一, 吉田栄充, 石井里枝, 他 : 分析化学, **48**, 579-587, 1999.
- 7) 瀧野昭彦, 津田泰三, 小嶋美穂子, 他 : 食衛誌, **40**, 325-333, 1999.
- 8) 今中雅章, 佐々木久美子, 根本了, 他 : 食衛誌, **42**, 71-78, 2001.
- 9) 高畑薫, 植田晶子, 渡辺四男也, 他 : 日食工誌, **48**, 437-443, 2001.
- 10) Mountfort, K. A., Kelly, J., Jickells, S. M., *et al.* : *Food Additives and Contaminants*, **14**, 737-740, 1997.
- 11) 宮川弘之, 井部明広, 田端節子, 他 : 東京衛研年報, **51**, 160-165, 2000.
- 12) 大塚晋也, 中里誠一 : 色材, **66**, 418-423, 1993.
- 13) 小島瞬治 : 塗装と塗料, **511**, 27-34, 1993.
- 14) 河村葉子, 井之上浩一, 中澤裕之, 他 : 食衛誌, **42**, 13-17, 2001.