

畜水産缶詰食品中のビスフェノールAの分析

宮川 弘之*, 金子 令子*, 鎌田 国広**

Determination of Bisphenol A in Canned Meat and Marine Products

Hiroyuki MIYAKAWA*, Reiko KANEKO*, Kunihiro KAMATA**

Keywords : ビスフェノールA bisphenol A, 畜肉缶詰 canned meat, 水産缶詰 canned marine products, ガスクロマトグラフ/質量検出計 GC/MS

はじめに

ビスフェノールA (4,4'-isopropylidene diphenol, 以下BPAと略す) は合成樹脂の原材料や安定剤として広く用いられているが, 内分泌かく乱作用が疑われ, 環境省では環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 を策定し各種の取り組みを行った。その結果, 環境中の汚染濃度を考慮した濃度でメダカに対し内分泌かく乱作用を有することが推察されたものの, ヒト推定暴露量を考慮した用量でのラットに対する明らかな内分泌かく乱作用は否定された¹⁾。しかし, 別の研究では, 妊娠ラットへの低用量の投与により, 生まれた仔ラットの行動に異常が現れたという報告²⁾や, 妊娠マウスへの低用量の投与により, 生まれた仔マウスの前立腺重量が増加したという報告³⁾があり, やはり食品や環境への汚染をできるだけ低減するべき物質であると考えられる。

一方, 市場には数多くの缶詰食品が流通しているが, 缶の内面コーティングにBPAを原料とするエポキシ樹脂を用いているものも多く, 残存BPAの缶詰食品への移行が懸念される。

これらのことから, 缶詰食品中のBPA濃度を測定し, そのレベルが健康に影響を及ぼすレベルにあるのかどうかを明らかにすることは, 食品衛生上意義のあることである。

缶詰食品中のBPAを分析した例として, いくつかの報告がなされているが, 畜肉や水産品の缶詰食品で比較的高濃度のBPAが検出されている^{4) - 9)}。

そこで, 今回我々は, 2003年から2005年にかけて都内において畜水産缶詰食品を購入し分析した結果, 若干の知見が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料

2003年1月から2005年6月にかけて都内の小売店で購入した畜水産缶詰食品34検体(賞味期限: 2004年4月~2008年5月)

2. 試薬

BPA標準品: 和光純薬工業(株)製環境分析用ビスフェノールA標準品, BPA d_{16} 標準品: 関東化学(株)製環境分析用ビスフェノールA- d_{16} , *p*-ターフェニル d_{14} : アルドリッチ社製 *p*-Terphenyl- d_{14} , 水: 日本ミリポア(株)製超純水製造装置で製造したミリQ水を同社製EDSポリッシャーにより精製したもの, 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): ジーエルサイエンス(株)製ガスクロマトグラフ用, 前処理用カートリッジ: ジーエルサイエンス(株)製GL-Pak PLS-2 (270 mg/6 mL), Waters社製Sep-Pak Vac NH₂ (500 mg/6 mL), その他の試薬: いずれも残留農薬試験用を用いた。

3. 装置

GC/MS: (株)島津製作所製GC17/QP-5000, FTIR: (株)バイオラッド社製FTS175(角度可変正反射測定装置付)

4. GC/MSの測定条件

カラム: クロムパック社製CP-SIL 8CB Low Bleed/MS (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚0.25 μm); カラム温度: 50°C (1 min) - 20°C/min - 200°C - 10°C/min - 280°C (3 min); 注入口温度: 250°C; インターフェース温度: 275°C; キャリアーガス: He; 線速度: 35.6 cm/s; 注入方法: スプリットレス; 注入量: 2 μL; イオン化電圧: 70 eV (EIモード); 測定モード: SIM; SIM条件: 定量用イオン $m/z=244$ (*p*-ターフェニル d_{14}) 357 (BPA) 368 (BPA d_{16}), 定性用イオン $m/z=372$ (BPA) 386 (BPA d_{16})

5. GC/MS用試験溶液の調製

前報¹⁰⁾と同様に操作した。

6. 検量線の作成

BPAおよびBPA d_{16} の混合溶液をジクロロメタンで希釈し, 段階的な濃度系列を調製した後, 5. GC/MS用試験溶

* 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

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 東京都健康安全研究センター精度管理室

液の調製と同様にトリメチルシリル誘導体化を行った。さらにこの溶液に *p*-ターフェニル d_{14} を内部標準として一定量加えたものを GC/MS へ供して、内部標準法により BPA および BPA d_{16} の検量線を作成した。

7. 定量

試験溶液を GC/MS に付し、あらかじめ作成した検量線を用いて BPA および BPA d_{16} の濃度を算出した。測定値は試料ごとに BPA d_{16} の回収率を求め、それにより BPA 濃度の補正を行った。検出限界は $S/N=3$ として、1 ng/g、定量限界は $S/N=10$ として、3 ng/g であった。

8. 缶内面コーティング樹脂の鑑別

缶の一部を切り取り、FTIR により IR スペクトルを測定し、標準品スペクトルと比較することにより材質を判別した。

結果及び考察

2003年1月から2005年6月にかけて東京都内で購入した市販の畜水産缶詰食品34検体中のBPA含有量を測定した。賞味期限別に、2003年1月に購入したグループ（賞味期限：2004年4月～2005年12月）と2004年1月および2005年12月に購入したグループ（賞味期限：2007年5月～2008年5月）に分けた。

1. 畜水産缶詰食品中のBPA含有量

表1に2003年1月に購入した試料の分析結果を示した。18検体中15検体から4～249 ng/g のBPAが検出された。No.12, 13の検体から206, 249 ng/g と比較的高濃度のBPAが検出されたが、この2検体は同一メーカーであった。他のメーカーでも同一メーカー内ではBPA含有量に極端

表1. 畜水産缶詰食品中のBPA含有量 (2003年1月購入)

| No. | メーカー | 試料 | 賞味期限 (年月日) | BPA含有量 (ng/g) |
|-----|------|----------|---------------|------------------|
| 1 | A | イワシ味付 | 2005.11.4 | 16 |
| 2 | A | ずわいがに水煮 | 2005.11.16 | 37 |
| 3 | A | 鯨大和煮 | 2005.5.30 | 7 |
| 4 | A | いか味付 | 2005.12.5 | 25 |
| 5 | A | ほたて水煮 | 2005.10.2 | 14 |
| 6 | B | イワシ蒲焼 | 2005.3.20 | nd |
| 7 | B | サンマ蒲焼A | 2005.7.30 | 17 |
| 8 | B | サバ味噌煮 | 2005.9.4 | nd |
| 9 | B | イワシ味付 | 2005.10.14 | 13 |
| 10 | C | マグロ油漬A | 2005.12.15 | 6 |
| 11 | C | マグロ油漬B | 2005.10.15 | 9 |
| 12 | D | サンマ味付 | 2005.1.25 | 206 |
| 13 | D | マス水煮 | 2004.8.7 | 249 |
| 14 | E | コンビーフ | 2005.10.25 | 20 |
| 15 | E | 牛肉大和煮 | 2005.7.4 | 11 |
| 16 | F | マグロ水煮 | 2005.10.10 | 13 |
| 17 | G | アンチョビフィレ | 2004.4.30 | nd |
| 18 | H | イワシ油漬 | 2005.4 | 4 |

nd<1 ng/g

な違いは無く、メーカーによりBPA含有量に違いがある傾向が認められた。

次に、表2に2004年1月および2005年6月に購入した試料の分析結果を示した。16検体中14検体からtr～202 ng/g のBPAが検出された。No.31, 32の検体から202, 52 ng/g と比較的高濃度のBPAが検出されたが、この2検体は同一メーカーであった。また、No.29の検体から60 ng/g と比較的高濃度のBPAが検出されたが、このメーカーは、表1において206, 249 ng/g のBPAが検出された検体と同一のメーカーDであった。

表1と同様に、総じて同一メーカー内ではBPA含有量に極端な違いは無く、やはりメーカーによりBPA含有量に違いがある傾向が認められた。

表2. 畜水産缶詰食品中のBPA含有量
(2004年1月および2005年6月購入)

| No. | メーカー | 試料 | 賞味期限 (年月日) | BPA含有量 (ng/g) |
|-----|------|---------|---------------|------------------|
| 19 | A | サケ水煮 | 2007.6.22 | 21 |
| 20 | A | いか味付 | 2007.11.15 | 5 |
| 21 | B | サンマ蒲焼A | 2007.7.4 | 13 |
| 22 | B | サンマ蒲焼B | 2008.5.11 | nd |
| 23 | C | サンマ味付 | 2008.4.4 | nd |
| 24 | C | マグロ味付 | 2008.3.29 | 5 |
| 25 | C | カツオ油漬 | 2008.4.17 | 7 |
| 26 | D | イワシ味付 | 2008.4.18 | 7 |
| 27 | D | マス水煮 | 2007.5.14 | 11 |
| 28 | D | サンマ味付 | 2007.9.27 | tr |
| 29 | D | ずわいがに水煮 | 2008.5.10 | 60 |
| 30 | F | マグロ水煮 | 2007.8.22 | 6 |
| 31 | I | たらぼがに水煮 | 2008.4.13 | 202 |
| 32 | I | ほたて水煮 | 2007.6.16 | 52 |
| 33 | J | 赤貝味付 | 2008.4.1 | 10 |
| 34 | K | やきとり | 2008.4.22 | tr |

nd<1 ng/g, 1 ng/g ≤ tr < 3 ng/g

2. 賞味期限別BPA含有量と内面コーティング材の比較

今回の調査において同一銘柄で賞味期限の異なる2ロットを入手できた試料の分析結果を表3にまとめて示した。いずれの銘柄も賞味期限が2004年あるいは2005年の試料に比較し、賞味期限が2007年の試料ではBPA含有量が減少していた。特に、メーカーDの2銘柄は、それぞれ206 ng/g から tr, 249 ng/g から 11 ng/g へと大幅に低下していた。また、メーカーAの1銘柄でも明らかにBPA含有量が低下しており、今回分析した試料数は1検体ずつではあるものの、缶詰の内面コーティングからBPAが溶出しないよう改良されたことが示唆された。

そこで、これらの試料缶の内面コーティングの材質をFTIRにより確認し、その結果を併せて示した。

メーカーAのいか味付では、上蓋の内面コーティングがポリ塩化ビニル（以下PVCと略す）からポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）に変更され、また、

表 3. 同一銘柄の賞味期限が異なる2ロットの比較

| No. | メーカー | 試料 | 賞味期限 (年月日) | BPA含有量 (ng/g) | 缶の形状 | 内面コーティングの材質 | | |
|-----|------|--------|---------------|------------------|------|-------------|-----|-----|
| | | | | | | 上蓋 | 胴体 | 底 |
| 4 | A | いか味付 | 2005. 12. 5 | 25 | 3ピース | PVC | Epo | Epo |
| 20 | A | いか味付 | 2007. 11. 15 | 5 | 2ピース | PET | | PET |
| 7 | B | サンマ蒲焼A | 2005. 7. 30 | 17 | 2ピース | Epo | | Epo |
| 21 | B | サンマ蒲焼A | 2007. 7. 4 | 13 | 2ピース | PVC | | Epo |
| 12 | D | サンマ味付 | 2005. 1. 25 | 206 | 3ピース | Epo | Epo | Epo |
| 28 | D | サンマ味付 | 2007. 9. 27 | tr | 2ピース | PET | | PET |
| 13 | D | マス水煮 | 2004. 8. 7 | 249 | 3ピース | Epo | Epo | Epo |
| 27 | D | マス水煮 | 2007. 5. 14 | 11 | 3ピース | Epo | Epo | Epo |
| 16 | F | マグロ水煮 | 2005. 10. 10 | 13 | 2ピース | PET | | Epo |
| 30 | F | マグロ水煮 | 2007. 8. 22 | 6 | 2ピース | PET | | PET |

1 ng/g ≤ tr < 3 ng/g, PVC: ポリ塩化ビニル, Epo: エポキシ樹脂, PET: ポリエチレンテレフタレート

胴体部分の内面コーティングがエポキシ樹脂から PET に変更されており、このことにより内容物の BPA 含有量が減少したことが考えられた。

メーカーDのサンマ味付では、3ピース缶で内面コーティングが全面エポキシ樹脂であったものが2ピース缶で内面コーティングが全面PETのものに変更されており、このことにより内容物のBPA含有量が減少したと思われる。

また、メーカーDのマス水煮では、2ロットとも内面コーティングは全面エポキシ樹脂で変更が無かったが、内容物のBPA含有量が大幅に減少しており、残留BPAが少なくなるようなエポキシ樹脂の改良や接着部分の改良がなされたことが推定された。

さらに、メーカーFのマグロ水煮では胴体部分の内面コーティングがエポキシ樹脂からPETに変更されていた。

このように、BPAの内分泌かく乱作用が疑われ、缶詰食品へのBPAの溶出が指摘されて以降、同一メーカーの同じ銘柄では、エポキシ樹脂やPVCのようなBPAが溶出する可能性のある材質から、溶出のないPETに缶の内面コーティングが変更されたものが多いことが判明した。

また、同じエポキシ樹脂でも、近年はBPAの溶出が少ないものに改良されたことや、缶の接着部分の改良がなされたことが推定された。

今回の調査において249 ng/gと最も高濃度のBPAが検出されたマス水煮200gを、体重50kgのヒトが一日に摂取すると仮定すると、その1日摂取量は0.996 μg/kgbw/dayとなる。この値は、欧州連合(EU)の食品科学委員会(SFC)が暫定的に定めたBPAの耐用一日摂取量(TDI)である10 μg/kgbw/day、また、Porriniらの報告²⁾において影響が見られた値(40 μg/kgbw/day)やNagelらの報告³⁾において影響が見られた値(20 μg/kgbw/day)を十分に下回っており、今回缶詰食品から検出されたBPAのレベルは、特に健康に影響を及ぼすレベルではないと考えられた。

ま と め

2003年1月から2005年6月にかけて都内の小売店で購入した畜水産缶詰食品34検体中のBPAを分析したところ、

最大249 ng/gのBPAが検出され、メーカーによりBPA含有量に違いがある傾向が認められた。

同一銘柄で賞味期限の異なる2ロットを入手できた銘柄では、いずれの銘柄でも賞味期限が2004年あるいは2005年の試料に比較し、賞味期限が2007年の試料ではBPA含有量が減少していた。これらの試料の缶の内面コーティングをFTIRにより確認したところ、多くの銘柄で内面コーティングがBPAの溶出がないPETに変更されたことが判明した。また、同じエポキシ樹脂でも、近年はBPAの溶出が少ないものに改良されたことや、缶の接着部分の改良がなされたことが推定された。

今回の調査において検出された缶詰食品中のBPA濃度は、特に健康に影響を及ぼすレベルではないと考えられた。

文 献

- 1) 環境省：“化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針について、ExTEND2005”，4-11, 2005.
- 2) Porrini, S., Belloni, V., Seta, D.D., et al.: *Brain. Res. Bull.*, **65**, 261-266, 2004.
- 3) Nagel, S.C., von Saal, F.S., Thayer, K.A., et al.: *Environ. Health Perspect.*, **105**, 70-76, 1997.
- 4) 瀧野昭彦, 津田泰三, 小嶋美穂子, 他: 食衛誌, **40**, 325-333, 1999.
- 5) 今中雅章, 佐々木久美子, 根本了, 他: 食衛誌, **42**, 71-78, 2001.
- 6) 高畑 薫, 植田晶子, 渡辺四男也, 他: 日本食品科学工学会誌, **48**, 437-443, 2001.
- 7) Yoshida, T., Horie, M., Hoshino, Y., et al.: *Food Additives and Contaminants*, **18**, 69-75, 2001.
- 8) Goodson, A., Summerfield, W., Cooper, I.: *Food Additives and Contaminants*, **19**, 796-802, 2002.
- 9) Thomson, B.M., Grounds, P.R.: *Food Additives and Contaminants*, **22**, 65-72, 2005.
- 10) 宮川弘之, 嶋村保洋, 鈴木敬子, 他: 東京健安研七 年 報, **55**, 157-161, 2004.