

食事経由のビスフェノールAの摂取量(1999年度)

熊野 眞佐代・古賀 浩光・川口 治彦

Daily Dietary Intake of BisphenolA According to a Total Diet Study (1999)

Masayo KUMANO, Hiromitsu KOGA and Haruhiko KAWAGUCHI

Intake levels of bisphenol A (BPA) in the daily diet samples (14 food group composites) were monitored by the Market Basket method in 1999. BPA was measured by HPLC (detector:RF-550) and GC/MS.

BPA were not detected in the daily diet samples, but detected in 4 samples of fishes and the levels were 0.002 ~ 0.005 ($\mu\text{g}/\text{g}$).

Keywords : market basket, bisphenol A(BPA), daily intake

キーワード : マーケットバスケット, ビスフェノールA, 1日摂取量

はじめに

ビスフェノールA(以下BPAとする)は、主にポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂の原料として用いられており、環境庁が外因性内分泌攪乱化学物質としてリストアップしている67物質¹⁾の1つである。

水質、底質、水生生物試料中の分析では、平成10年10月に環境庁が「暫定マニュアル」²⁾を定めており、現在、これによりモニタリング調査が進められているところである。

食品中のBPAの調査研究については、野菜缶詰³⁾、乳児用調製濃縮液缶詰⁴⁾からの検出がすでに報告されている。

しかしながら、BPAの1日摂取量調査や個別魚介類中のBPA濃度を測定した報告はほとんど見られない。

そこで、マーケットバスケット方式によりトータルダイエット試料を用いて、全食品中の濃度を測定することにより、食事由来の摂取量を調査するとともに、日本人の主な蛋白源である魚介類中のBPA濃度についても調査を実施したので、その結果について報告する。

調査時期および試料

調査時期 : 1999年(平成11年12月)~2000年(平成12年3月)

試料 : ① マーケットバスケット方式による1日摂取量調査

トータルダイエット試料はマーケットバスケット方式により長崎市内のスーパーなど4か所で、平成6年度の「厚生省国民栄養調査食品群別摂取量表」にしたがい、全14食品群(151品目:1群4、2群17、3群14、4群7、5群9、6群11、7群7、8群15、9群10、10群34、11群12、12群9、13群2)を購入し、第14群は水道水を試料とした。

これら152品目を14群に分け、実際の食事形態に伴い、各食品をそのまま、または調理した後、各群をそれぞれ混合し、ホモジナイズしたものを分析用試料とし、 -20°C で保存した。

調理法としては、米(炊く)、麺(茹でる)、パン(焼く)、いも及び豆腐(煮る、茹でる、炒める)、野菜(煮る、炒める、茹でる)、魚(焼く、煮る)、貝類(煮る、炒める)、肉(焼く、煮る)などの処理を行った。

表1に厚生省国民栄養調査食品群分類表を示す。

② 個別魚介類の濃度調査

長崎市内のスーパーで魚介類13魚種42試料(たこ3、まぐろ3、かき3、きびな3、いか3、いわし3、さば3、ぶり5、はまち2、あじ3、サーモン3、たい7、ひらめ1)を購入し、可食部をホモジナイズした後、分析用試料とし、-20℃で保存した。

表1 国民栄養調査食品群分類表(厚生省)

群	食品名
第1群	米およびその製品
第2群	麦、雑穀類およびその製品、いも類
第3群	菓子類、甘味料、飴・キャンデー類、ジャム類
第4群	油脂類
第5群	豆類およびその製品
第6群	果実類、果汁
第7群	緑黄色野菜
第8群	淡黄色野菜、海草類
第9群	調味料、嗜好飲料
第10群	魚介類およびその製品
第11群	肉類およびその製品
第12群	牛乳および乳製品
第13群	調理および半調理加工製品(カレー)
第14群	水(水道水)

分 析 法

(1) 標準品および試薬

BPA 標準品(関東化学株式会社:純度99.0%)を精密に量り、メタノールで1000 μg/mlとなるように溶解し、これを標準原液とした。

測定用標準溶液は、上記標準原液を HPLC 用移動溶媒(メタノール60:水40)を用いて、0.02、0.04、0.08 μg/mlとなるように希釈した。

固相抽出用 Sep-pak Plus フロリジルは Waters 社製、ジエチル硫酸、食塩、水酸化カリウムは和光純薬工業株式会社製、その他の試薬は残留農業試験用あるいは HPLC 試験用を用いた。

(2) 試験溶液の調製

抽出法は瀧野ら⁵⁾や吉田ら⁶⁾の方法を参考にしながら、夾雑物除去のための固相抽出や HPLC 分析条件について検討し、回収率を求めた。

図1に HPLC による BPA 分析法を示す。酢酸エチルおよび無水硫酸ナトリウムを加えてホモジナイズ後、遠心分離し、5%食塩水で洗浄し、1時間以上放置し、酢酸エチル層を脱水後、n-ヘキ

サン飽和アセトニトリル、ヘキサンで抽出、残留物を20%アセトン・ヘキサン、5%アセトン・ヘキサンのコンデিশニングした Sep-pak Plus フロリジルで固相抽出し、20%アセトン・ヘキサンで溶出、濃縮後、HPLC(蛍光検出器付き)で分析した。

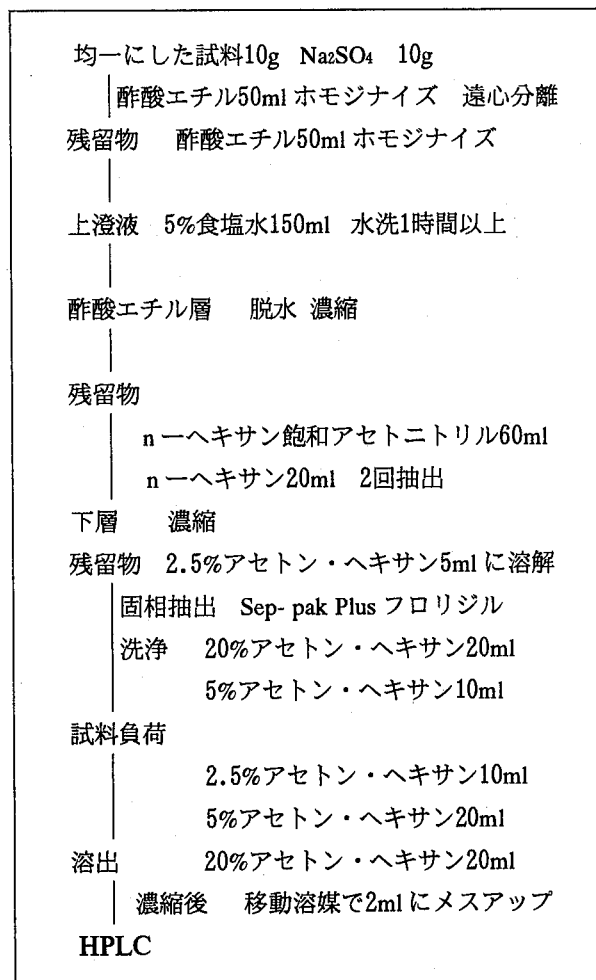


図1 HPLC による BPA 分析

HPLC 分析条件を表2に示す。

表2 HPLC 分析条件

HPLC 装置	島津 LC-10AD CBM-10A SIL-10A
検出器	島津 RF-550(蛍光検出器)
波長	Ex : 273nm Em : 313nm
移動溶媒	MeOH : H ₂ O (60 : 40)
流速	0.6ml/min
注入量	40 μl
カラム	Inertsil ODS-3V

HPLC分析によりBPAが検出された場合、図2に示すGC/MS分析法により、BPAの確認を行った。

HPLC用試料(1~2ml)にヘキサンで洗浄した水10mlを加え、pH3に調整し、ジクロロメタンで抽出、ジエチル硫酸でエチル化した後、1M水酸化カリウム/エタノールを加え、ヘキサンで抽出し、GC/MSで分析した。

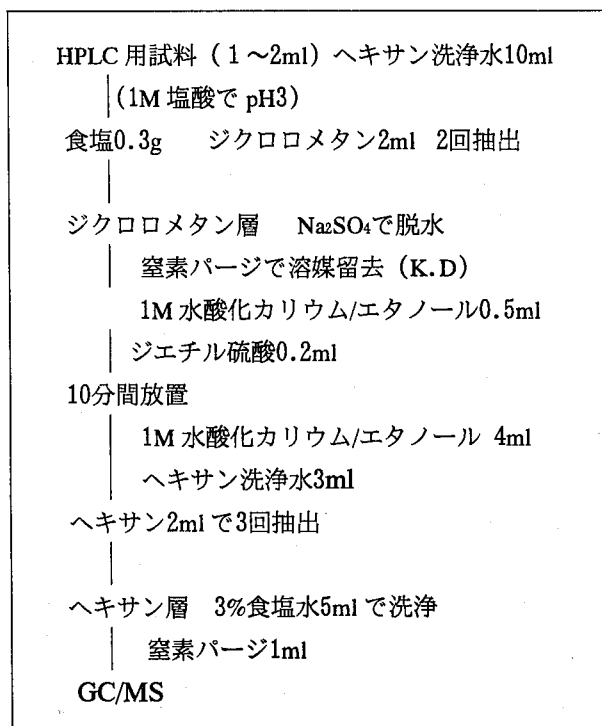


図2 GC/MSによるBPA分析

GC/MS分析条件を表3に示す。

表3 GC/MS分析条件

GC/MS	磁場型日本電子 AX505HA
カラム	スペルコ SPB-530m, 0.25 μm 0.25mm
注入口温度	250℃
インターフェイス	250℃
注入量	1 μl スプリットレス、1分後パージ

調査結果および考察

(1) マーケットバスケット方式による1日摂取量調査

HPLC(蛍光検出器)を用いて、分析した場合のBPAの検出限界値は1 ng/gであった。

表4に示すように、トータルダイエット(第1

群から第14群)中のBPAを分析した結果、1 ng/g未満で、全食品群からBPAは検出されなかった。

表4 BPA 1日摂取量調査結果

食品群	食品摂取量	BPA濃度
1群(米)	206.5	<0.001
2群(雑穀、芋)	143.8	<0.001
3群(砂糖、菓子)	25.1	<0.001
4群(油脂)	15.9	<0.001
5群(豆・豆加工品)	74.6	<0.001
6群(果実)	120.5	<0.001
7群(有食野菜)	77.3	<0.001
8群(野菜・海草)	168.8	<0.001
9群(嗜好品)	129.9	<0.001
10群(魚介)	94.0	<0.001
11群(肉・卵)	118.7	<0.001
12群(乳・乳製品)	122.4	<0.001
13群(加工品)	5.9	<0.001
14群(飲料水)	600	<0.001

単位：食品摂取量g、濃度 μg/g

(2) 個別魚介類の濃度調査

Sep-pak Plus フロリジルで固相抽出する場合、溶出溶媒を検討した。5%アセトン・ヘキサン10ml、20mlではBPAは溶出せず、20%アセトン・ヘキサン10mlでのBPAの回収率は67%、20%アセトン・ヘキサン20mlでは約90%の回収率が得られ、20%アセトン・ヘキサン20ml以上になると、夾雑物の溶出があり、BPAのピークと重なるため、定量できなかった。そこで、溶出溶媒は20%アセトン・ヘキサン20mlとした。

「たい」10gにBPA(0.08 μg/g)を添加し、図1により分析した時の回収率は、86.3、82.9、89.6%(平均86.3%)であった。

表5に示すとおり、13魚種42試料について、分析の結果、まぐろ、あじ、サーモン、たいの4魚種から0.002から0.005 μg/gのBPAが検出された。前述のとおり、HPLC用試験溶液を図2によりエチル化し、GC/MS用試験溶液とした。

GC/MS分析は、m/z 269、284、213の3種のモニタリングイオンを用い、それぞれSIM法により行った。

定量はm/z 269により行った結果、HPLCの測定値と同レベルの測定値が得られた。

今回の調査の結果、魚介類からのBPA検出率は約10%程度であった。これらはいずれもトレーなどにいれて、「切り身」としてスーパーで市販されていたものである。

魚肉缶詰中のBPA⁵⁾や缶コーティングから飲料へのBPAの移行⁶⁾について、すでに報告されているが、平成11年度の環境庁の調査報告⁸⁾によると、全国51地点(159試料)における魚類(スズキ)中のBPA検出頻度は9/159(約5.7%)、最大検出値0.2873 μ g/g、最小検出値0.0006 μ g/gであった。

これらのことから、今回、市販の魚介類から検出されたBPAは容器包装などからの移行によるものか、あるいは環境からの汚染によるものか、その実態を把握するため、今後も、モニタリングを継続していきたい。

表5 魚介類中のBPA濃度

番号	魚種名	検出頻度	濃度
1	たこ	0/3	<0.001
2	まぐろ	1/3	0.003
3	かき	0/3	<0.001
4	きびな	0/3	<0.001
5	いか	0/3	<0.001
6	いわし	0/3	<0.001
7	さば	0/3	<0.001
8	ぶり	0/5	<0.001
9	はまち	0/2	<0.001
10	あじ	1/3	0.002
11	サーモン	1/3	0.005
12	たい	1/7	0.002
13	ひらめ	0/1	<0.001

単位： μ g/g

(2) 魚介類からのBPAはまぐろ、あじ、サーモン、たいから検出され、その濃度は0.002~0.005 μ g/gであった。

参考文献)

- 1) 環境庁"外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応について 環境ホルモン戦略計画 SPEED' 98" 1998年5月
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課"外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、低質、水生生物)" 平成10年10月,111 8-111 25
- 3) Brotons J. A., et. al. : Environ. Health Persp., 103,608~612 (1995)
- 4) Bile, J. E., et. al : J. Agric, FoodChem., 40, 4697~4700 (1997)
- 5) 瀧野 昭彦,他 : 食衛誌,40 (4),325~333 (1999)
- 6) 吉田 栄充,他 : PD-HPLCによる食品缶詰中のビスフェノールAの分析,第35回全国衛生化学技協議会年会講演集,78, (1998)
- 7) 河村 葉子,他 : 食衛誌,40 (2),158~165 (1999)
- 8) 環境庁環境保険部環境安全課"平成9年度化学物質と環境、平成8年度化学物質環境調査結果の概要",p150,平成10年1月

ま と め

- (1) マーケットバスケット方式によるBPAの1日摂取量調査の結果、全食品群からの摂取量は検出限界値未満 (<0.001 μ g/g)であった。