

# Environmental Hormones (Endocrine Disruptors) in Beverages of Aluminum Cans, Steel Cans and Pet Bottles

|       |                                                                                                                                                                                                                             |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2012-01-01<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En): Environmental hormone, Endocrine disruptor, Beverages, Pet bottle, Aluminum can, Steel can<br>作成者: 井上, 源喜, 小泉, 久美子, 玉井, 美子, 遠山美映子, 竹村哲雄<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="https://otsuma.repo.nii.ac.jp/records/5755">https://otsuma.repo.nii.ac.jp/records/5755</a>                                                                                                                         |

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



## アルミ缶、スチール缶およびペットボトル飲料中に存在する

### 環境ホルモン（内分泌攪乱物質）

井上 源喜\*・小泉久美子\*\*・玉井 美子\*・遠山美映子\*・竹村 哲雄\*\*

#### 要 約

環境ホルモン（内分泌攪乱物質、内分泌攪乱化学物質）は生体内に存在するホルモンと類似の作用をしたり、ホルモンの作用を阻害する化学物質である。本研究ではペットボトル、アルミ缶、スチール缶容器で冷蔵・加温販売されている飲料（茶系飲料、コーヒー、ジュース類、アルコール飲料）中の環境ホルモンを、ガスクロマトグラフィー／質量分析法（GC/MS）を用いて測定した。

ペットボトルおよび缶飲料中の環境ホルモンは、全試料117本からの検出数（検出割合）は、フタル酸ジブチル（DBP）が61本（52%）、フタル酸ジオクチル（DOP）が58本（50%）、ビスフェノール A（BPA）が17本（15%）であった。容器別での検出割合は、DBP はペットボトルが42%、アルミ缶が60%、スチール缶が54%であった。DOP の検出割合はスチール缶が75%で、ペットボトル（47%）やアルミ缶（37%）よりも高かった。BPA はアルミ缶（16%）およびスチール缶（29%）ではペットボトル（7%）よりもかなり多く検出された。全体的にみると、ペットボトルよりも缶飲料中に多くみられ、とくにコーヒーのように加温販売されていたスチール缶飲料中の平均濃度は、DBP が402 ng/ℓ、DOP が293 ng/ℓ、BPA が165 ng/ℓとかなり高かった。これらは缶内表面に金属味防止などのために使用されているエポキシ樹脂などのコーティング材が、製造過程における加熱・加圧により溶出し、また販売時の加温状態によってさらに溶出していると考えられる。飲料容器に使用されているポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、アルキド樹脂などや添加物については、ヒトの健康に重大な影響を生じるという科学的知見は得られていないが、乳幼児や妊婦からの胎児への影響については不明瞭で今後の検討が必要である。

#### 1. はじめに

近年、人々の生活の質や利便性が向上すると共に、今まで予想していなかった事への危険性を考えなくてはならなくなっている。その一つが

環境ホルモン（内分泌攪乱物質、内分泌攪乱化学物質）で、生体内のホルモンに似た働きをしたり、ホルモンの働きを阻害して、人や野生生物の内分泌系を攪乱する化学物質である。人類は多種多様な化学物質を合成し、そのうち現在利用され

\*大妻女子大学社会情報学部環境情報学専攻、\*\*東京理科大学理学部化学科

ている合成化合物は約10万種にも達すると言われている。それらのうち、我が国では65種類が環境ホルモンの疑いがあるとして、環境ホルモン戦略計画 SPEED'98にリストアップされている（環境省、2012a）。その後、環境ホルモンに関する今後の対応としては、ExTEND2005（環境省、2012b）およびEXTEND2010（環境省、2012c）が報告されている。

身近な環境ホルモン問題として、人体への摂取経路の一つと考えられているのは、食品や飲料からの経口摂取である。食品業界では、生活の利便性を求めて食品容器に様々な工夫を凝らしている。その一つがペットボトルの使用である。ペットボトルは、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂から作られている飲料容器で、世界で初めて使用したのは、1974年アメリカのペプシコーラであった。日本では、ペットボトルが醤油用容器に採用されたのが始まりで、その後、食用油、調味料に導入され、さらに日本酒、生ビールの樽容器、清涼飲料、果汁入り飲料、焼酎、ウーロン茶へと着実に用途を広げていった。

アルミ缶およびスチール缶容器についても環境ホルモンの溶出が危険視されている。缶飲料は、1958年に缶ビールが生産されて以来、1959年にトマトジュース、1960年に炭酸飲料と相次いで発売され、1963年に登場した缶入りコーラにより本格的な飲料缶時代に入った（スチール缶リサイクル協会、2012）。これら缶容器の内表面には、容器の酸化や金属の溶出による味や香りの変化を防ぐために、エポキシ樹脂などによってコーティング加工が施されている。このエポキシ樹脂やポリカーボネート樹脂などの原料としては、本研究で扱う環境ホルモンの一つであるビスフェノール A（BPA）が使用されている（井口・香山、1999）。これら樹脂によるコーティングは、飲料水の製造過程における加熱および加圧処理によってビスフェノール A が溶出してくる可能性が十分にありうるし、内容物が炭酸飲料、アルコール飲料である場合には、これらの影響により溶出しやすくなる。

飲料容器に使用されている樹脂にも添加されて

いる可塑剤などは、主としてポリ塩化ビニルを中心としたプラスチックに柔軟性を与えるフタル酸エステル類が使用されている。フタル酸エステル類は、アルコールと無水フタル酸から合成される化合物の総称で、用いるアルコールの違いによって多様な種類がある。可塑剤はプラスチックの生産量の増大に伴い増産されてきており、今日のプラスチック工業において、フタル酸エステル類は不可欠な添加剤であるといっても過言ではない。なかでもポリ塩化ビニルには、多いときで40%以上もの割合で可塑剤が添加されている。可塑剤は本体である樹脂とは化学的に結合せず、混合されている状態にあるので、温度変化や時間の経過と共に分離してしまう（片瀬、1999）。飲料容器の内容物によっては、加熱状態、加圧状態、または酸性条件下で販売されるため、可塑剤とプラスチックの分離をより早める状況にある。このような環境下における食品容器の研究は、容器自体に関する研究がメインとなっているものが多く、飲料中への環境ホルモンの溶出状況に関する研究はほとんどされていない。

宮川ら（2000）は高速液体クロマトグラフィー電気化学検出器（HPLC-ECD）を用い、市販の缶入り茶系飲料（緑茶、ウーロン茶、紅茶、）のジエチルエーテル抽出物中の BPA の分析を行い、茶系飲料24銘柄中9銘柄から1.0~82.5 ng/g の BPA を検出している。また、宮川ら（2001）は缶入り飲料（コーヒー、紅茶、ウーロン茶、緑茶、果汁、炭酸、スポーツドリンク、ビール）についても測定を行い、54銘柄中13銘柄から1.2~6.0 ng/g の BPA を検出し、缶胴の内面コーティング剤との関連を検討している。さらに、カナダで市販されている飲料やビール中の BPA についての分析結果では、ガラス瓶飲料で検出されなかったが、ペットボトル飲料や缶飲料では低濃度であるが検出されている（Bureau of Chemical Safety, 2009, 2010; Bailey and Hoekstra, 2010; Cao *et al.*, 2010）。しかしながら、飲料中のフタル酸エステルについての研究はほとんど行われていない。また、ペットボトル飲料中の環境ホルモンについてもほとんど知られていない。

本研究では、各飲料容器別の生産量の推移について調査するとともに、ペットボトル、アルミ缶、スチール缶容器で市販されている様々な種類の飲料のべ117本を、ガスクロマトグラフィー／質量分析法（GC/MS）を用い、飲料中の環境ホルモンとされている化学物質のうちフタル酸エステル類、ビスフェノール A およびノニルフェノールを対象に分布状況、飲料容器からの溶出および

ヒトの健康への影響を検討した。また、飲料容器からの溶出試験および標準化合物の添加回収実験を行った。

## 2. 飲料容器の生産量の推移

ペットボトルは飲料容器としては、緑茶、紅茶、炭酸飲料、スポーツ飲料用などに多用されて

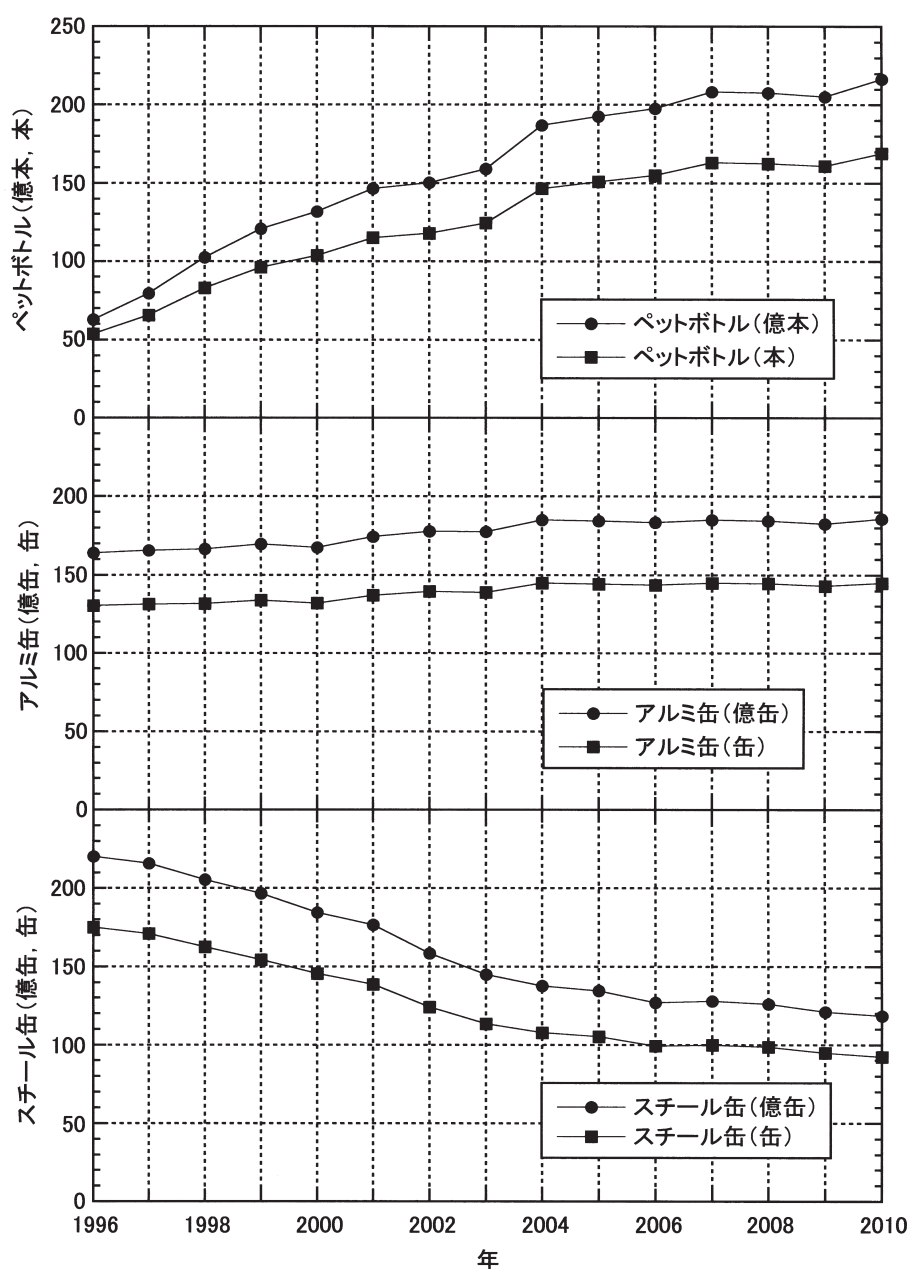


図1 我が国における飲料容器の年間生産量（億本、億缶）および1人当たり年間消費量（本、缶、1996－2010）。人口統計は総務省統計局（2012）、飲料容器などはPETボトルリサイクル推進協議会（2012）、アルミ缶リサイクル協会（2012）、スチール缶リサイクル協会（2012）のデータより作成した。

いる。ペットボトルの容量は350 mℓ、500 mℓ、1ℓおよび2ℓのものなどが生産されている。ペットボトルの容量別生産量は統計がとられていないので、ここでは指定表示製品樹脂の生産量からPETボトルリサイクル推進協議会（2012）のデータより1本27.5 g（耐熱容器）として、500 mℓ当たりのペットボトルの生産量および1人当たりの消費量を求めた。なお、指定表示製品樹脂の生産量には清涼飲料用の他に、しょうゆおよび酒類用も含まれる。2010年のデータでみた場合、清涼飲料用が93.6%であり、大部分が清涼飲料用とみることができる（PETボトルリサイクル推進協議会、2012）。

ペットボトルの過去14年間（1996–2010）の年別生産量および1人当たりの年間消費量は、毎年増加し2010年には1996年の4倍に達している（図1、PETボトルリサイクル推進協議会、2012）。すなわち、1996年におけるペットボトルの生産数は62.9億本であったが、2010年には216.4億本に達している。2010年における1人当たり年間ペットボトル消費量は169本になっている（図1）。ペットボトルはわが国の消費者にとって欠かせない存在になってきている。

アルミ缶はビールや炭酸飲料、酎ハイなどに多く使用されており、軽くて強く、加工性もよいことから生産量は年々増加してきたが最近では横ばいで推移している（図1、アルミ缶リサイクル協会、2012）。アルミ缶の2010年における年別生産量および1人当たりの年間消費量は、それぞれ185.6億缶および145本で、過去14年間で大きく変化していない（アルミ缶リサイクル協会、2012）。アルミ缶の平均重量は15.9 g/缶である（アルミ缶リサイクル協会、2012）。

スチール飲料缶（190 g、350 g）は紅茶やコーヒの加温販売で用いられているのが多いが生産量は毎年減少し、1996年には220億缶であったが、2010年にはほぼ半減し118億缶まで減少している（図1）。また、1人当たり消費数は1996年が174缶であったのが2010年には92缶まで減少している（スチール缶リサイクル協会、2012）。

### 3. 材料と方法

#### 3.1 試料

本研究に用いた試料は、大妻女子大学多摩校近郊のスーパーマーケット、大妻女子大学多摩校内の自動販売機で、2002年7～12月に購入した茶系飲料を始め、ジュース、コーヒ、ビールや酒類などの飲料117本である（表1）。飲料容器の種類はペットボトル、アルミ缶、スチール缶、アルミボトルで、販売状態は冷蔵されたものや加温された状態であった。

#### 3.2 器具・試薬

フタル酸エステル類などの有機物による試料の汚染を防ぐため、プラスチック製の器具は避け、金属製・ガラス製の器具を使用した。これらのうち、加熱による影響の少ない試験管・パストゥールピペット・アンプル管などのガラス製器具は電気炉（500℃）で2時間加熱処理し、有機物を除去した。その他の器具は水洗して乾燥後、使用直前に酢酸エチルによる洗浄を充分に行った。

有機溶媒は和光純薬製の液体クロマトグラフ用の酢酸エチル、エタノールおよびヘキサンを使用した。試料洗浄用の水は、水中の汚染有機物を除去するため、脱イオン水（Millipore社 Mill-Q SP Reagent Water System）をヘキサンとともに分液ロートに入れて5分間振り混ぜ、抽出したものを使用した。トリメチルシリル（TMS）化剤は、東京化成社製の25%Bis-trimethylsilyl acetamideのアセトニトリル溶液をそのまま使用した。

#### 3.3 飲料からの抽出

環境ホルモンは飲料容器に含まれる可能性の高い、フタル酸ジメチル（DMP）、フタル酸ジエチル（DEP）、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジオクチル（DOP、別称；フタル酸ビス（2-エチルヘキシル、DEHP））、ビスフェノールA（BPA）およびノニルフェノール（NP）を分析対象とした。飲料容器中の飲料はすべて1ℓの分液ロートに移し、酢酸エチル100 mℓを加え、約5分間よく振り混ぜ、しばらく静置した。有機層

と水層が分離してから水層（下層）を棄却し、有機層に純水を30～40 mL 加えてよく振り混ぜて洗浄した。同様の操作を3回繰り返した。なお、緑茶などの場合はエマルションを生成し、酢酸エチルと水層の分離がしにくかったのでエタノールを加えて分離を促進した。有機層は100 mL のナス型フラスコに移した。分液ロートは酢酸エチルで3回洗浄し、その洗液もナス型フラスコに入れた。これをロータリーエバポレーター（33℃、60 rpm）にセットし、アスピレーターで減圧濃縮した。飲料には多種多様な有機成分が含まれているため、酢酸エチル抽出物には容易に減圧濃縮ができない場合があった。そのため、抽出物の濃度を考慮し、最終体積は0.200、5.00および20.0 mL の3種類とした（表1参照）。天然水など一部の試料を除き酢酸エチル抽出液の最終体積は20.0 mL とした場合が多かった。

### 3.4 飲料容器からの溶出実験

ペットボトルの添加物、アルミ缶およびスチール缶の内部のコーティング材に、どのようなプラスチックと添加物が用いられているのかは詳細が不明である。溶出試験では、加温販売あるいは冷蔵販売状況にあったペットボトル（3本）、アルミ缶（3本）、スチール缶（2本）の空容器に酢酸エチル100 mL を入れ、超音波洗浄器で5分間処理後、酢酸エチルを減圧濃縮し0.200 mL にした。

### 3.5 環境ホルモンの添加回収実験

分析過程において、どのくらいの量の測定対象物質が回収できているかを調べるために、添加回収実験を行った。添加回収実験では、多種類の飲料の中でもっとも数多く扱った茶類から「その他茶類016」（冷蔵販売、スチール缶容器）を選んだ。分液ロートに移した「その他茶類016」20.0 mL に、あらかじめ濃度既知（10.0 ng/ $\mu$ L）の標準化合物を100  $\mu$ L ずつ添加し、抽出と同様の実験操作を計6回行った。最終体積は1.00 mL とした。「その他茶類016」にはすでにDBP、DOP、BPAが含まれているので（表1参照）、ブランク

試験も同時に行った。

### 3.6 試料の測定

3.3～3.5で調製した試料から各30.0  $\mu$ L をマイクロシリンジでアンプル管に取り、アスピレーターに接続した三方コック付きデシケーターに入れ、水浴上（30℃）で減圧乾固した。これにマイクロシリンジでTMS 化剤を30.0  $\mu$ L 加え、トリメチルシリル誘導体（TMS 誘導体）としてGC/MS で測定した。

測定用試料の同定・定量は、GS/MS（JEOL JMS Automass 150 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer）を使用して行った。分離カラムはJ&W 社製ヒューズド・シリカキャピラリーカラム（DB5 95% dimethyl, 5% phenylpolysiloxane, 30 m $\times$ 0.25 mm i.d., 膜厚0.1  $\mu$ m）を使用した。試料注入部温度は330℃、カラムオープン温度は初期温度70℃～120℃までは30℃/min、120℃～330℃までは8℃/min で昇温させ、最終温度で3.34分間保持し、測定時間が30分になるように調整した。ヘリウムキャリアガス流量は1.2 mL/min とした。GC/MS インターフェイス温度は300℃、イオン源温度は250℃に設定した。イオン化電圧は70 eV、フィラメント電流は0.310 mA、フォトマル検出器電圧は-750～-1000 V で測定した。

## 4. 結果および考察

### 4.1 環境ホルモンの同定

水1種類、緑茶13種類、紅茶（加糖）12種類、その他茶類17種類、コーヒー8種類、炭酸飲料13種類、ジュース9種類、スポーツ飲料4種類、ビール15種類、発泡酒11種類、チューハイ10種類、カクテル1種類、サワー2種類およびウイスキー1種類で合計117本の試料の分析を行った（表1）。また、飲料容器の種類別にみるとペットボトルが45本、スチール缶が24本、アルミ缶が43本およびアルミボトルが5本であった。このうち自動販売機による加温販売の飲料が15本あった。飲料容器の種類、アルコールの含有、加温・非加熱などにより検出される環境ホルモンの種類

表1 飲料中に検出された環境ホルモン (ng/ℓ)

| 種類       | 内容量<br>(mℓ) | 容器・その他     | 濃縮体積<br>(mℓ) | DEP* <sup>1</sup> | DBP* <sup>2</sup> | DOP* <sup>3</sup> | NP* <sup>4</sup> | BPA* <sup>5</sup> |
|----------|-------------|------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 水        | 500         | PET        | 0.200        | ND* <sup>6</sup>  | 6.6               | 1.9               | ND               | ND                |
| 緑茶001    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | 56.3              | ND                | ND               | ND                |
| 緑茶002    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | 54.7              | 37.8              | ND               | ND                |
| 緑茶003    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ±                 | ±                 | ND               | ND                |
| 緑茶004    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 緑茶005    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ±                 | 29.3              | ND               | ND                |
| 緑茶006    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 緑茶007    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ±                 | ±                 | ND               | ±                 |
| 緑茶008    | 275         | PET・加温販売   | 20.0         | ND                | 85.5              | 166               | ND               | ±                 |
| 緑茶009    | 490         | アルミボトル缶    | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 緑茶010    | 340         | スチール缶      | 20.0         | ND                | ±                 | ±                 | ND               | ND                |
| 緑茶011    | 340         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | 437               | 141               | ND               | ±                 |
| 緑茶012    | 340         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | 389               | 1130              | ND               | 143               |
| 緑茶013    | 340         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | ND                | ±                 | ND               | ±                 |
| 紅茶001    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | 59.5              | 57.0              | ND               | ND                |
| 紅茶002    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 紅茶003    | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ±                 | ±                 | ND               | ND                |
| 紅茶004    | 275         | PET・加温販売   | 20.0         | ND                | ND                | 52.9              | ND               | ±                 |
| 紅茶005    | 275         | PET・加温販売   | 20.0         | ND                | ND                | 42.9              | ND               | ND                |
| 紅茶006    | 340         | スチール缶      | 20.0         | ND                | ±                 | 8.3               | ND               | ND                |
| 紅茶007    | 340         | スチール缶      | 20.0         | ND                | 30.4              | 28.5              | ND               | ND                |
| 紅茶008    | 340         | スチール缶      | 20.0         | ND                | 94.0              | 4.2               | ±                | ±                 |
| 紅茶009    | 350         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | ND                | 135               | ND               | ±                 |
| 紅茶010    | 340         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | ND                | 23.6              | ND               | 140               |
| 紅茶011    | 340         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | 276               | ND                | ND               | 284               |
| 紅茶012    | 340         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ±                | 156               |
| その他茶類001 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | 40.1              | 20.7              | ND               | ND                |
| その他茶類002 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | 16.8              | ±                 | ND               | ND                |
| その他茶類003 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | 61.3              | ND                | ND               | ND                |
| その他茶類004 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | 24.1              | ±                 | ND               | ND                |
| その他茶類005 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| その他茶類006 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ±                 | ±                 | ND               | ±                 |
| その他茶類007 | 500         | PET        | 20.0         | ±* <sup>7</sup>   | 13.5              | 12.2              | ND               | ±                 |
| その他茶類008 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ±                 |
| その他茶類009 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | 22.0              | ND                | ±                | ±                 |
| その他茶類010 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ±                 | ND                | ND               | ND                |
| その他茶類011 | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ±                 | 26.8              | ND               | ND                |
| その他茶類012 | 490         | アルミボトル缶    | 20.0         | ND                | ND                | 5.2               | ND               | ND                |
| その他茶類013 | 340         | スチール缶      | 20.0         | ND                | ±                 | 17.0              | ND               | ND                |
| その他茶類014 | 340         | スチール缶      | 20.0         | ND                | 86.0              | ±                 | ND               | ND                |
| その他茶類015 | 340         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | 672               | 222               | ND               | 119               |
| その他茶類016 | 340         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | 485               | 376               | ±                | 149               |
| その他茶類017 | 340         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ±                 |
| コーヒー001  | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| コーヒー002  | 500         | PET        | 20.0         | ND                | 204               | 203               | ND               | ND                |
| コーヒー003  | 190         | スチール缶      | 20.0         | ND                | 531               | 533               | ND               | ±                 |
| コーヒー004  | 190         | スチール缶      | 20.0         | ND                | 531               | 230               | ND               | ND                |
| コーヒー005  | 250         | スチール缶      | 20.0         | ND                | ±                 | 20.5              | ND               | ND                |
| コーヒー006  | 190         | スチール缶      | 20.0         | ND                | 589               | 311               | ND               | ±                 |
| コーヒー007  | 190         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | 154               | 289               | ND               | ND                |
| コーヒー008  | 185         | スチール缶・加温販売 | 20.0         | ND                | ±                 | 34.3              | ND               | ±                 |
| 炭酸飲料001  | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ND                | 25.8              | ND               | ND                |
| 炭酸飲料002  | 500         | PET        | 5.00         | ND                | 10.0              | 14.1              | ±                | 2.8               |
| 炭酸飲料003  | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ±                 | 28.4              | ND               | ND                |
| 炭酸飲料004  | 500         | PET        | 5.00         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 炭酸飲料005  | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 炭酸飲料006  | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ±                 | 31.4              | ±                | ±                 |
| 炭酸飲料007  | 500         | PET        | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               |                   |

\*<sup>1</sup>DEP：フタル酸ジエチル、\*<sup>2</sup>DBP：フタル酸ジブチル、\*<sup>3</sup>DOP：フタル酸ジオクチル、\*<sup>4</sup>NP：ノニルフェノール、\*<sup>5</sup>BPA：ビスフェノール A。\*<sup>6</sup>ND：不検出、\*<sup>7</sup>±：存在が疑わしい。

## 環境ホルモン（内分泌攪乱物質）

表1 飲料中に検出された環境ホルモン（ng/ℓ、続）

| 種類        | 内容量<br>(mℓ) | 容器・その他    | 濃縮体積<br>(mℓ) | DEP* <sup>1</sup> | DBP* <sup>2</sup> | DOP* <sup>3</sup> | NP* <sup>4</sup> | BPA* <sup>5</sup> |
|-----------|-------------|-----------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 炭酸飲料008   | 500         | PET       | 0.200        | ND* <sup>6</sup>  | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 炭酸飲料009   | 500         | PET       | 5.00         | ND                | 12.8              | 12.0              | ND               | 2.2               |
| 炭酸飲料010   | 350         | アルミ缶      | 5.00         | ND                | 55.6              | 42.4              | ND               | 2.5               |
| 炭酸飲料011   | 350         | アルミ缶      | 5.00         | ND                | ND                | 8.2               | ±                | 3.3               |
| 炭酸飲料012   | 350         | スチール缶     | 5.00         | ±* <sup>7</sup>   | ND                | 6.2               | ±                | 2.1               |
| 炭酸飲料013   | 450         | アルミボトル缶   | 0.200        | ND                | 3.0               | ND                | ND               | ND                |
| ジュース001   | 500         | PET       | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| ジュース002   | 500         | PET       | 20.0         | ND                | ±                 | 10.5              | ND               | ±                 |
| ジュース003   | 500         | PET       | 20.0         | ND                | 184               | 67.9              | ND               | ±                 |
| ジュース004   | 500         | PET       | 20.0         | ND                | 41.7              | ND                | ND               | ND                |
| ジュース005   | 500         | PET       | 20.0         | ND                | 109               | 35.7              | ±                | ND                |
| ジュース006   | 500         | PET       | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ±                 |
| ジュース007   | 500         | PET       | 20.0         | ND                | 68.4              | 25.9              | ND               | ND                |
| ジュース008   | 415         | アルミボトル缶   | 20.0         | ND                | 59.7              | 43.6              | ND               | ND                |
| ジュース009   | 395         | アルミボトル缶   | 20.0         | ND                | 53.0              | 20.8              | ND               | ND                |
| スポーツ飲料001 | 500         | PET       | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| スポーツ飲料002 | 500         | PET       | 5.00         | ND                | 14.5              | 27.0              | ND               | 21.8              |
| スポーツ飲料003 | 340         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 86.7              | 30.1              | ND               | ND                |
| スポーツ飲料004 | 340         | スチール缶     | 5.00         | ND                | 392               | 137               | ND               | ND                |
| ビール001    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| ビール002    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ±                 | ND                | ±                | ND                |
| ビール003    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ±                 | ND                | ±                | ND                |
| ビール004    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 96.8              | 107               | ND               | ND                |
| ビール005    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| ビール006    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 85.9              | ND                | ND               | ND                |
| ビール007    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ±                 | 101               | ND                | ±                | ND                |
| ビール008    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| ビール009    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 105               | ND                | ND               | ND                |
| ビール010    | 330         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 76.2              | 55.7              | ±                | ND                |
| ビール011    | 350         | アルミ缶      | 0.200        | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| ビール012    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 68.6              | ±                 | ND               | ND                |
| ビール013    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| ビール014    | 350         | アルミ缶 非熱処理 | 20.0         | ND                | ±                 | ±                 | ±                | ND                |
| ビール015    | 350         | アルミ缶 非熱処理 | 20.0         | ND                | 47.1              | ND                | ±                | ND                |
| 発泡酒001    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 発泡酒002    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 86.1              | 18.8              | ND               | ND                |
| 発泡酒003    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 76.9              | ±                 | ±                | 179               |
| 発泡酒004    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 発泡酒005    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 148               | ±                 | ±                | ND                |
| 発泡酒006    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 45.5              | ND                | ND               | ND                |
| 発泡酒007    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| 発泡酒008    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 83.6              | ND                | ND               | ND                |
| 発泡酒009    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 1710              | ND                | ND               | ND                |
| 発泡酒010    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ±                 | ND                | ND               | ND                |
| 発泡酒011    | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 273               | 179               | ±                | ±                 |
| チューハイ001  | 350         | アルミ缶      | 5.00         | ND                | 29.6              | 7.0               | ±                | ±                 |
| チューハイ002  | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 0.8               | 8.8               | ND               | ND                |
| チューハイ003  | 350         | アルミ缶      | 0.200        | ND                | 22.9              | ND                | ND               | ND                |
| チューハイ004  | 250         | アルミ缶      | 5.00         | ND                | 69.5              | 20.2              | ND               | ±                 |
| チューハイ005  | 250         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ±                | ±                 |
| チューハイ006  | 350         | アルミ缶      | 0.200        | ND                | 423               | 44.6              | ND               | 43.7              |
| チューハイ007  | 350         | アルミ缶      | 5.00         | ND                | 28.1              | 41.0              | ±                | 3.3               |
| チューハイ008  | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| チューハイ009  | 350         | アルミ缶      | 5.00         | ND                | 46.9              | 7.4               | ND               | 3.3               |
| チューハイ010  | 350         | アルミ缶      | 0.200        | ND                | ND                | ND                | ND               | ND                |
| カクテル001   | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | ND                | 147               | ±                | ND                |
| サワー001    | 250         | アルミ缶      | 5.00         | ND                | 38.7              | ND                | ND               | ±                 |
| サワー002    | 250         | アルミ缶      | 5.00         | ND                | 42.2              | 102               | ±                | 35.8              |
| ウイスキー001  | 350         | アルミ缶      | 20.0         | ND                | 79.8              | 21.0              | ND               | ND                |

\*<sup>1</sup>DEP：フタル酸ジエチル、\*<sup>2</sup>DBP：フタル酸ジブチル、\*<sup>3</sup>DOP：フタル酸ジオクチル、\*<sup>4</sup>NP：ノニルフェノール、\*<sup>5</sup>BPA：ビスフェノール A。\*<sup>6</sup>ND：不検出、\*<sup>7</sup>±：存在が疑わしい。

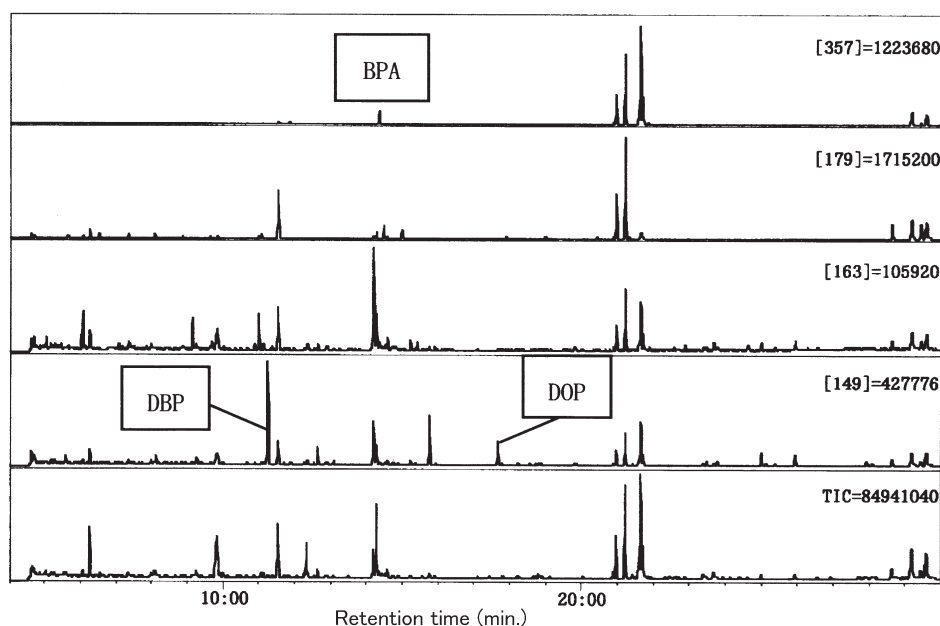


図2 「その他茶類016」の酢酸エチル抽出物のガスクロマトグラム（TIC）およびマスクロマトグラム（m/z 149、163、179、357）。BPA：ビスフェノール A、DBP：フタル酸ジブチル、DOP：フタル酸ジオクチル。

表2 飲料容器からの溶出実験

| 種類     | 内容量(mℓ) | 容器    | DEP <sup>*1</sup> | DBP <sup>*2</sup> | DOP <sup>*3</sup> | NP <sup>*4</sup> | BPA <sup>*5</sup> |
|--------|---------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 紅茶     | 500     | PET   | ND <sup>*6</sup>  | + <sup>*7</sup>   | +                 | ND               | +                 |
| スポーツ飲料 | 500     | PET   | ND                | +                 | +                 | ND               | +                 |
| 炭酸飲料   | 500     | PET   | ND                | +                 | +                 | ND               | +                 |
| サワー    | 500     | アルミ缶  | ND                | +                 | +                 | ND               | +                 |
| その他茶類  | 500     | アルミ缶  | ND                | +                 | +                 | ND               | +                 |
| チューハイ  | 500     | アルミ缶  | ND                | +                 | +                 | ND               | +                 |
| その他茶類  | 500     | スチール缶 | ND                | +                 | +                 | ND               | +                 |
| コーヒー   | 500     | スチール缶 | ND                | +                 | +                 | ND               | +                 |

<sup>\*1</sup>DEP：フタル酸ジエチル、<sup>\*2</sup>DBP：フタル酸ジブチル、<sup>\*3</sup>DOP：フタル酸ジオクチル、

<sup>\*4</sup>NP：ノニルフェノール、<sup>\*5</sup>BPA：ビスフェノール A。

<sup>\*6</sup>ND：検出されず、<sup>\*7</sup>＋：存在する。

が異なることが予想される。

「その他茶類016」の酢酸エチル抽出物のガスクロマトグラムおよびマスクロマトグラムを、図2に示す。マスクロマトグラムのマスナンバー（m/z）149、163（M-15）、179（M-15）および357（M-15）は、それぞれフタル酸エステル類（DMPを除く）、DMPの主なピークならびにNPおよびBPAのTMS誘導体に特異的なピークである。図2のガスクロマトグラムおよびマスクロマトグラムには多数のピークがみられるが、

それらのリテンションタイムおよびマススペクトルを、標準化合物と比較することにより、DBP、BPAおよびDOPが同定された。これらの試料にはDMP、DEP、NPとリテンションタイムおよびマススペクトルが一致するピークはなかった。なお、ガスクロマトグラムにみられる他のピークは、茶に含有される有機成分によるものと考えられる。同様に、のべ117本のペットボトルおよび缶飲料中に存在する環境ホルモンの同定・定量を行った。それらの分析結果は表1にま

とめた。

## 4.2 溶出実験

溶出実験結果を表2に示すが、存在が確認されたものを「+」、不検出を「ND」で表した。ただし、これらの試験では定量を行っていない。すべての試料からDBP、DOPおよびBPAが検出されたが、DMP、DEPおよびNPはまったく検出されなかった。また、同様の実験条件下で溶媒（酢酸エチル）のみを濃縮したブランク試験からは微量のDBPおよびDOPが検出されたが、それらの量は空の容器から酢酸エチルで抽出された量の数十分の一以下であった。また、BPAはこれらのブランク試験ではまったく検出されなかった。これらより、各飲料容器からのDMP、DEP、NP摂取の可能性は、製造過程における飲料への混入を除けば極めて低いと考えられ、DBP、DOPおよびBPAは、各飲料容器から飲料中に溶出する可能性が示された。

## 4.3 添加回収実験

試料から検出された各フタル酸エステル類、NP、BPAのピークのカウント数をブランク試験で検出されたDBP、DOP、BPAのカウント数を差し引いて補正し、標準化合物のカウント数と比較することによって回収率を計算し、標準偏差を求めた（表3）。その結果、どの物質も平均82%以上の回収率で、なかでもNP、DOPは平均90%以上の高い回収率であった。これらの結果より、分析した試料117本に含まれていた環境ホルモンは、82%以上の抽出率で分析結果は十分信頼できるものと判断される。

## 4.4 飲料中に含まれる環境ホルモン

ペットボトルおよび缶飲料中に含まれる環境ホルモンの分析結果は、不検出（ND）、存在する可能性がある（±）、存在が確認されたものは定量値（ng/ℓ）の3段階で示した（表1）。DMPおよびDEPは分析した全試料で検出されなかったが、DBPおよびDOPは多数の試料から検出された。また、BPAもかなりの試料から検出された。しかし、NPは存在が示唆された試料（±）はあったが、存在が確認された試料はなかった。また、表4の平均濃度は、飲料容器のコーティング剤の相違や添加物の違いがあると考えられるため、環境ホルモンが検出された試料についてのみ計算した。

### 1) フタル酸エステル類

プラスチックの可塑剤にはフタル酸エステル系とアジピン酸エステル系などがあるが、2011年のわが国の統計では、前者が全体の92.6%を占めている（可塑剤工業会、2012）。フタル酸エステル系の可塑剤の中でとくに生産量が多いのはDOPで、2011年のフタル酸エステル系可塑剤の総生産量21.1万トン中、62.9%を占める13.3万トンがDOPの生産量となっている（可塑剤工業会、2012）。フタル酸エステル系の可塑剤をテーマとした食品容器類、玩具類、医療器具、環境汚染に関する研究は多数なされているが、ペットボトルや缶飲料中についての研究はほとんどない。

ペットボトルおよび缶飲料中のフタル酸エステル類を、全試料117本で検出数および検出割合をみた場合、DBPは61本で52%、DOPは58本で50%に検出された（表4）。容器別ではDBPが

表3 飲料への添加回収実験結果（%）

| 化合物       | 1回目   | 2回目  | 3回目   | 4回目  | 5回目  | 6回目   | 平均   | 標準偏差 |
|-----------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| フタル酸ジメチル  | 89.1  | 79.9 | 72.9  | 86.8 | 83.5 | 80.9  | 82.2 | 5.73 |
| フタル酸ジエチル  | 90.9  | 84.4 | 75.1  | 84.7 | 95.0 | 84.3  | 85.7 | 6.79 |
| ノニルフェノール  | 82.8  | 92.3 | 88.4  | 93.0 | 98.2 | 95.4  | 91.7 | 5.44 |
| フタル酸ジブチル  | 68.9  | 95.1 | 85.7  | 84.3 | 91.6 | 91.5  | 86.2 | 9.38 |
| ビスフェノールA  | 75.3  | 76.9 | 100.9 | 85.4 | 78.6 | 89.1  | 84.4 | 9.68 |
| フタル酸ジオクチル | 105.3 | 95.2 | 87.0  | 83.9 | 91.9 | 103.1 | 94.4 | 8.56 |

表4 飲料容器の種類、飲料の種類、販売状態別環境ホルモンの検出率、濃度範囲および平均濃度 (ng/l)

| 種類               | DBP <sup>*1</sup> |     |             |                |                             | DOP <sup>*2</sup> |             |                |                             |     | BPA <sup>*3</sup> |                |                             |  |  |
|------------------|-------------------|-----|-------------|----------------|-----------------------------|-------------------|-------------|----------------|-----------------------------|-----|-------------------|----------------|-----------------------------|--|--|
|                  | 本数                | 検出数 | 検出割合<br>(%) | 濃度範囲<br>(ng/ℓ) | 平均濃度 <sup>#</sup><br>(ng/ℓ) | 検出数               | 検出割合<br>(%) | 濃度範囲<br>(ng/ℓ) | 平均濃度 <sup>#</sup><br>(ng/ℓ) | 検出数 | 検出割合<br>(%)       | 濃度範囲<br>(ng/ℓ) | 平均濃度 <sup>#</sup><br>(ng/ℓ) |  |  |
| 全体               | 117               | 61  | 52          | 0～1710         | 161                         | 58                | 50          | 0～1130         | 95                          | 17  | 15                | 0～284          | 72                          |  |  |
| ペットボトル           | 45                | 19  | 42          | 0～204          | 57                          | 21                | 47          | 0～203          | 44                          | 3   | 7                 | 0～21.8         | 12                          |  |  |
| アルミ缶             | 43                | 26  | 60          | 0～1710         | 151                         | 16                | 37          | 0～179          | 53                          | 7   | 16                | 0～179          | 39                          |  |  |
| スチール缶            | 24                | 13  | 54          | 0～589          | 359                         | 18                | 75          | 0～1130         | 8                           | 7   | 29                | 0～284          | 142                         |  |  |
| アルミボトル缶          | 5                 | 3   | 60          | 0～59.7         | 39                          | 3                 | 60          | 0～43.6         | 23                          | 0   | 0                 | 0              | 0                           |  |  |
| 水                | 1                 | 1   | 100         | 6.6            | 7                           | 1                 | 100         | 1.9            | 2                           | 0   | 0                 | 0              | 0                           |  |  |
| 緑茶               | 13                | 5   | 38          | 0～437          | 204                         | 5                 | 38          | 0～1130         | 300                         | 1   | 8                 | 0～143          | 143                         |  |  |
| 紅茶 (加糖)          | 12                | 4   | 33          | 0～276          | 115                         | 8                 | 67          | 0～135          | 44                          | 3   | 25                | 0～284          | 193                         |  |  |
| その他茶類            | 17                | 9   | 53          | 0～672          | 158                         | 7                 | 41          | 0～376          | 97                          | 2   | 12                | 0～149          | 134                         |  |  |
| コーヒー             | 8                 | 5   | 63          | 0～589          | 402                         | 7                 | 88          | 0～533          | 232                         | 0   | 0                 | 0              | 0                           |  |  |
| 炭酸飲料             | 13                | 4   | 31          | 0～55.6         | 20                          | 8                 | 62          | 0～42.4         | 21                          | 5   | 38                | 0～3.3          | 3                           |  |  |
| ジュース             | 9                 | 6   | 67          | 0～184          | 86                          | 6                 | 67          | 0～67.9         | 34                          | 0   | 0                 | 0              | 0                           |  |  |
| スポーツ飲料           | 4                 | 3   | 75          | 0～392          | 164                         | 3                 | 75          | 0～137          | 65                          | 1   | 25                | 0～21.8         | 22                          |  |  |
| ビール              | 15                | 7   | 47          | 0～105          | 83                          | 2                 | 13          | 0～107          | 82                          | 0   | 0                 | 0              | 0                           |  |  |
| 発泡酒              | 11                | 7   | 64          | 0～1710         | 346                         | 2                 | 18          | 0～179          | 99                          | 1   | 9                 | 0～179          | 179                         |  |  |
| チューハイ            | 10                | 7   | 70          | 0～423          | 89                          | 6                 | 60          | 0～44.6         | 22                          | 3   | 30                | 0～43.7         | 17                          |  |  |
| その他アルコール飲料       | 4                 | 3   | 75          | 0～79.8         | 54                          | 3                 | 75          | 0～102          | 90                          | 1   | 25                | 0～35.8         | 36                          |  |  |
| 非アルコール飲料 (缶容器のみ) | 32                | 18  | 56          | 0～672          | 274                         | 24                | 75          | 0～1130         | 158                         | 9   | 28                | 0～284          | 111                         |  |  |
| アルコール飲料          | 40                | 24  | 60          | 0～1710         | 158                         | 13                | 33          | 0～179          | 58                          | 5   | 13                | 0～179          | 53                          |  |  |
| 冷蔵販売             | 102               | 54  | 53          | 0～1710         | 135                         | 47                | 46          | 0～533          | 61                          | 11  | 11                | 0～179          | 27                          |  |  |
| 加温販売             | 15                | 7   | 47          | 0～672          | 357                         | 11                | 73          | 0～1130         | 237                         | 6   | 40                | 0～284          | 165                         |  |  |
| 冷蔵販売 (スチール缶のみ)   | 12                | 7   | 58          | 0～589          | 322                         | 10                | 83          | 0～533          | 130                         | 2   | 17                | 0～2.1          | 2                           |  |  |
| 加温販売 (スチール缶のみ)   | 12                | 6   | 50          | 0～672          | 402                         | 8                 | 67          | 0～1130         | 293                         | 5   | 42                | 0～284          | 165                         |  |  |

\*1DBP：フタル酸ジブチル、\*2DOP：フタル酸ジノキシル、\*3BPA：ビスフェノールA。

#平均濃度は検出された試料のみで計算した。

## 環境ホルモン（内分泌攪乱物質）

検出されたのは、ペットボトルが42%、アルミ缶が60%、スチール缶が54%、アルミボトルが60%であった。DOPはスチール缶が75%と他の容器に比べて高い割合で検出された。アルミボトルはDOPが60%と高い割合で検出されているが、アルミ缶としてみると40%となり、ペットボトルの47%とほぼ同じ割合であった。

DBPおよびDOPは共にスポーツ飲料およびその他アルコール飲料には75%含まれ、コーヒー、ジュースおよびチューハイにも60%以上と多く検出された。逆に緑茶は38%と少なかった（表4）。

DOPが比較的多く検出された（>60%）ものは、紅茶（加糖）、コーヒー、炭酸飲料、ジュース、スポーツ飲料、チューハイ、その他アルコール飲料で、これらの飲料には砂糖が多く含まれているという共通点がみられた（表1、表4）。逆に緑茶、その他茶類（無糖）、ビール、発泡酒のような砂糖が添加されていないものからの検出割合は低かったが、その理由は不明である。

冷蔵販売と加温販売を比較すると、DBPは冷蔵販売が53%で加温販売（47%）と同等であった（表4）。DOPは冷蔵販売が46%で、加温販売は73%と加温販売が冷蔵販売を大きく上回っていた。

全試料の中で、DBPおよびDOPの濃度がもっとも高いのはコーヒーで、DOPはすべてのスチール缶コーヒーから確認された（表1）。平均濃度（表4）をみても、DBPは402 ng/ℓ、DOPは232 ng/ℓとその他の種類の飲料よりもはるかに高い濃度となっている。これは、製造・販売過程における加熱によって溶出している可能性が大きいことが示唆される。また、DBPおよびDOPの平均濃度がともに高いものには緑茶がある。緑茶飲料の濃度を個別にみると（表1）、スチール缶で加温販売されていたものが圧倒的に高濃度であった。紅茶およびその他茶系飲料についても同様であった。これらもまた、製造時の加熱による溶出の可能性があるとともに、販売時の加温状態がより溶出を助長していることが示唆される。

表1をみると、DBPおよびDOPが100 ng/ℓ以

上で検出されたものにはスチール缶が多く、その中でもとくに多かったのが加温販売されていたものだった。スチール缶のみで冷蔵販売と加温販売を比較すると（表4）、DBPの検出割合は加温販売の方が若干高いのみであるが、濃度範囲や平均濃度は加温販売の方がはるかに上回っていた。この結果より、スチール缶では冷蔵販売よりも加温販売の方がDBPおよびDOPの溶出による摂取量が多くなると考えられ、環境ホルモンの摂取に対する危険性が高くなることが示唆される。

ペットボトル飲料ではDBPおよびDOP濃度が50 ng/ℓ以上のものがかなり多くあった（表1）。また、アルミ缶飲料ではDBP濃度が40 ng/ℓ以上のものがほとんどで、平均濃度は151 ng/ℓと高かったが、DOP濃度は40 ng/ℓ以下のものが多かった（表4）。

非アルコール飲料ではDBPおよびDOPの検出割合が56%および75%と比較的高く、また平均濃度も、それぞれ274 ng/ℓおよび158 ng/ℓと高くなっている（表4）。アルコール飲料ではDBPおよびDOPの検出割合が60%および33%と大きく差が開いており、平均濃度もまた158 ng/ℓおよび58 ng/ℓとDBPの方が高い濃度となっていた。アルコール飲料および非アルコール飲料の平均濃度はともに、DOPよりDBPの方がはるかに上回っていた。これらは、各缶容器に使用されている内部コーティング材に使用されているエポキシ樹脂などの特性を反映しているであろう。

本研究によりさまざまな飲料から、DBPおよびDOPが50%以上の割合で検出されることが明らかになり、各飲料容器の特性もまた明らかになりつつあるといえるだろう。

## 2) ビスフェノール A

分析した全試料117本で検出数および検出割合をみた場合、BPAは17本で15%に検出された（表4）。容器別でみた場合、アルミ缶およびスチール缶では、それぞれ16%および29%と多く検出されたが、ペットボトルでは7%と低く、アルミボトルでは検出されなかった。

BPAの濃度をみると（表1）、濃度の高いもの

のほとんどが加温販売されていたスチール缶飲料で、その平均濃度も142 ng/ℓと、アルミ缶飲料およびペットボトル飲料の平均濃度が39 ng/ℓおよび12 ng/ℓであるのに対し、非常に高い数値であった。

BPAはDBPおよびDOPと共通してスポーツ飲料(25%)、チューハイ(30%)、その他アルコール飲料(25%)に比較的多く含まれていた。また、紅茶(25%)および炭酸飲料(38%)などの砂糖が添加されている飲料の検出割合は、その他の種類の飲料に比べると高めであった。それに対し、BPAの検出割合の低いものには緑茶(8%)および発泡酒(9%)と砂糖が添加されていないものであった。BPAが検出されなかったものにはコーヒー、ジュースおよびビールでとくに相関関係はみられない。

冷蔵販売と加温販売の検出割合を比較すると、BPAは加温販売が40%で冷蔵販売の11%より4倍近く多くなり(表4)、平均濃度で比較すると加温販売が165 ng/ℓで冷蔵販売が27 ng/ℓと6倍以上となっていた。ただし、加温販売はペットボトルが3試料、スチール缶が15試料中12試料であったので、スチール缶飲料のみで比較すると加温販売が42%で冷蔵販売が17%となり、加温販売の方が2.5倍多くなっており、スチール缶のみの冷蔵販売の平均濃度をみると2 ng/ℓと加温販売の方が大きく上回る結果となった。これらのことから、加温することによってスチール缶内部のコーティング材が非常に溶出しやすくなっていることが強く示唆される。

BPAはDBPやDOPと比較すると検出割合は15%と低いが、アルミ缶飲料やスチール缶飲料をペットボトル飲料と比較するとBPAは2～3倍高い割合で検出された(表4)。BPAの検出割合は非アルコール飲料とアルコール飲料では、若干非アルコール飲料の検出割合が高くなっており、平均濃度に関してみると非アルコール飲料は111 ng/ℓで、アルコール飲料は53 ng/ℓと非アルコール飲料が2倍以上の高濃度で検出された。これはアルコール飲料ではスチール缶は使用されていないが、非アルコール飲料にはスチール缶が多用さ

れていることも関係していると考えられる。

BPAは食品衛生法により安全基準値が決められており、一日の摂取量が体重1 kgあたり0.05 mg以下ならば生涯摂取し続けても害がないとされている(厚生労働省、2010)。検出されたBPAの濃度をみると平均72 ng/ℓで、最高濃度は284 ng/ℓであった。これを体重50 kgのヒトがBPAの最高濃度の飲料を毎日摂取すると考えると176 ℓにも達する。毎日1 ℓの飲料を飲むとすると安全基準値の176分の1という非常に低い数値で、BPAは摂取しても肝臓で速やかに代謝され体外に排出されやすい物質ということもあり、とくに問題のある量ではない。しかし、長いスパンでみた場合、どのような症状が現われてくるのかはまだ解明されていないので十分に注意する必要がある。

BPAはポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂の原料として多く用いられ、2007年におけるこれらの樹脂の国内総生産量は、それぞれ41.8万トンおよび23.9万トンである(経済産業省、2007)。BPAは食器などに使用されるポリカーボネート樹脂の原料物質なので、食器からの溶出については今までも研究されてきた。また、BPAは環境試料中にも広く分布する人工物質の一つである。Matsumoto and Hanya(1980)は、東京都世田谷区の大気降下物中にBPAが存在することを始めて報告している。また、Matsumoto(1982)は、1975～78年に多摩川や隅田川で採取した河川水中にBPAが存在することを報告している。近年では実態調査により水質、底質、土壌や大気中などにも広く存在することが環境省(2012b)により報告されている。

#### 4.5 環境ホルモンの飲料容器からの溶出

飲料缶を含めた食品缶詰の内側には、金属の溶出による味や香りの変質を防ぐため、エポキシ樹脂や塩化ビニル樹脂でコーティングされている(堀江、1999;河村ら、1999)。缶飲料にはこのコーティング面と長時間接触することにより、コーティングに用いられた樹脂成分であるBPAが溶出する懸念がある。飲料缶からのBPAの溶

## 環境ホルモン（内分泌攪乱物質）

出は、加圧・加熱殺菌（通常110～150℃）されるコーヒー缶や紅茶缶で比較的高く、加圧・加熱処理のない、あるいはマイルドな条件で処理される果実飲料や炭酸飲料ではほとんど検出されない（堀江ら、1999；堀江、1999）。缶からのBPAの溶出は加圧・加熱殺菌工程時に、缶コーティング材から飲料に移行するものと推測される（堀江ら、1999）。本研究でアルミ缶飲料およびスチール缶飲料から検出されたBPAは、このような加圧・加熱殺菌工程で缶コーティング材から飲料中に移行したものや、加温販売状況における加熱によるものと考えられる。しかし、缶コーヒーから検出されていないのは、コーティング材に新しいポリエチレンテレフタレート（堀江、1999）が用いられている可能性があることを示している。また、宮川ら（2001）は缶胴の内面コーティングがエポキシ樹脂ではBPAの検出率が高く、缶胴の内面コーティングがポリエチレンテレフタレートではすべて検出限界以下であることを報告している。このことより缶飲料では内面コーティングが、ポリエチレンテレフタレートの場合はあまり問題がないと考えられる。しかしながら、ペットボトルでもDBP、DOPおよびBPAが検出されるため、何らかの添加剤が用いられている（辰濃、1999）可能性があり今後の検討が必要である。

#### 4.6 生物やヒトの健康への影響

EXTEND2010の魚類（メダカ）を用いた試験の結果によると、DEPでは明らかに内分泌攪乱作用は確認されなかった。また、DBPおよびDOPでは頻度は低いが生卵の出現が確認されたものの、受精率に悪影響を与えるとは考えられないとしている（環境省、2012c）。さらに、ほ乳類（ラット）に関する文献情報等により、DEP、DBP、DOPのヒト推定暴露量を考慮した用量では、明らかな内分泌攪乱作用が認められなかったとしている（環境省、2012c）。しかしながら、DOPは催奇形性、発がん性、生殖毒性および内分泌攪乱作用があるという総説（中村、1999）もあり慎重な対応が望まれる。

BPAは魚類（メダカ）のホルモン受容体との結合性が強く、精巣卵の出現、受精率の低下などが認められ、魚類に対して内分泌攪乱作用を有することが推察されている（環境省、2012c）。また、Palanza *et al.* (2002) はBPAのマウスの胎児期または成人期における投与は、母性的な挙動を引き起こすことを報告している。さらに、BPAのエストロゲン作用は、マウスの生体内でパンクレアチンβ-セル機能を阻害し、インスリン抵抗性を惹起することが報告されている（Alonso-Magdalena *et al.*, 2006）。

厚生労働省（2002）は「油脂又は脂肪性食品を含む食品に接触する器具又は容器包装にフタル酸（2-エチルヘキシル）を原材料として用いたポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂を原材料として用いてはならないこととなり、この規格に合わない製品の販売、販売の用に供するための製造、輸入、営業上の使用が禁止されるが、それまでの間においてもできるだけ差し控えるよう指導されたいこと」と都道府県等に通達を出している。また、厚生労働省（2010）は動物での低用量影響の問題を受けて、新たな対策が必要かどうかを検討するため、BPAの低用量暴露がヒトの健康に及ぼす影響について、食品安全委員会に食品健康影響評価を依頼し、その結果を基に規制の見直しなど必要な対応をするとしている。一方、カナダ政府は低用量のBPAの乳幼児への影響を考慮し、ポリカーボネート製のほ乳瓶の輸入および販売を禁止する方針を発表している（厚生労働省、2010）。さらに、2011年にEUでもポリカーボネート製のほ乳瓶の禁止を予防原則に基づいて発表している（Barroso、2011）。

これからさらに製造側の企業が溶出を防ぐ対策を検討し、環境ホルモンが溶出しない製品の開発を期待する。また、環境ホルモンを予防するという観点から、缶やペットボトルに入っている飲料の摂取を必要最低量に制限し、とくに乳幼児や子供には出来る限り摂取させないことが必要と思われる。

## 5. まとめ

本研究によりペットボトル飲料、アルミ缶飲料およびスチール缶飲料などには、環境ホルモンが存在することが確認された。スチール缶飲料のように加温販売に用いられる場合は、環境ホルモンの濃度が特に高くなっているため、消費者側もより一層の注意が必要とされる。また、本研究で取り上げた環境ホルモンのうち、食品衛生法によって安全基準が定められているものにはBPAがある。これは摂取しても肝臓で速やかに代謝され体外に排出されやすい物質で、体重1 kgあたり0.05 mgを毎日一生摂取し続けても影響のない量とされている。検出されたBPAの最大検出濃度は284 ng/lと極微量なのでとくに問題のない量である。しかし、体重の少ない乳幼児などは成人に比べ曝露量が少量となるため、日頃から細心の注意を払うべきであろう。

飲料容器から溶出する環境ホルモンに関する実験から検出されたフタル酸エステル類やBPAは現在、人体への影響に関して、国やその他の研究機関において調査研究が進められている。しかし、ラットなどを用いた動物実験では精細管の萎縮、貯精嚢や前立腺の重量の低下、排卵の阻害、妊娠率の低下などという報告がされているため、人体への影響を無視することはできない状況であり、注意が必要となっている。

飲料容器に使用されているアルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂および添加物については、人の健康に重大な影響を生じるといふ科学的知見は得られておらず、現段階で直ちに使用禁止等の措置を講じる必要はないとされているが、乳幼児や妊婦からの胎児への影響ははっきりしておらず、人への健康・安全を確保するため、多くの製品を調べて研究を進めていく必要がある。

## 謝辞

本研究の一部は、健康総合開発株式会社代表取締役小林伸吉氏からの奨学寄付金より行った。心

より御礼申し上げる。

## 参考文献

- Alonso-Magdalena, P., Morimoto, S., Ripoll, C., Fuentes, E. and Nadal, A. (2006) The estrogenic effect of bisphenol A disrupts pancreatic  $\beta$ -cell function *in vivo* and insulin resistance. *Environ. Health Perspec.*, 114, 106–112.
- アルミ缶リサイクル協会 (2012) リサイクルデータ。http://www.alumi-can.or.jp/
- Bailey, A. B. and Hoekstra, E. J. (2010) Background paper on sources and occurrence of bisphenol A relevant for exposure of consumers. *FAO/WHO Expert Meeting on Bisphenol A (BPA)*. 69p., Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Barroso, J. M. (2011) Commission Directive 2011/8/EU of 28 January 2011 amending Directive 2002/72/EC as regards the restriction of use of bisphenol A in plastic infant feeding bottles. *Official Journal of the European Union*.
- Bureau of Chemical Safety, Food Directorate, Health Products and Food Branch (2009) Survey of bisphenol A in canned drink products. *Health Canada*, March, 1–8.
- Bureau of Chemical Safety, Food Directorate, Health Products and Food Branch (2010) Survey of bisphenol A in soft drink and beer products from Canadian markets. *Health Canada*, August, 1–8.
- Cao, X. L., Corriveau, J. and Popovic, S. (2010) Sources of low concentrations of bisphenol A in canned beverage products. *J. Food Prot.*, 73, 1548–1551.
- 堀江正一 (1999) 食品容器に含まれる内分泌かく乱化学物質の試験法。内分泌かく乱化学物質と食品容器 (辰濃 隆、中澤裕之編)、pp. 105

## 環境ホルモン（内分泌攪乱物質）

－134、幸書房（東京）。

堀江正一、吉田栄充、石井里枝、小林 進、中澤裕之（1999）液体クロマトグラフィー／質量分析法による缶飲料中のビスフェノール A の定量。分析化学、48、579－587。

井口泰泉、香山不二雄（1999）PC プラスチックから溶出するビスフェノール A。環境ホルモン&ダイオキシン（化学同人編集部編）、pp. 61－65、化学同人（京都）。

経済産業省（2007）化学工業統計年報、248p.、経済産業省経済産業政策局調査統計部、東京。

可塑剤工業会（2012）可塑剤 生産実績 <http://www.kasozai.gr.jp/data/index.html>

片瀬隆雄（1999）可塑剤フタル酸エステルの影響。環境ホルモン&ダイオキシン（化学同人編集部編）、pp. 70－78、化学同人（京都）。

環境省（元環境庁）（2012a）内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について－環境ホルモン戦略計画 SPEED'98－、37p.、環境庁環境保健部環境安全課。<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http1998/html/speed.html>

環境省（2012b）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－、84p.、環境省環境保健部環境安全課。<http://www.env.go.jp/chemi/end/extend2005.html>

環境省（2012c）化学物質の内分泌かく乱作用に関する今後の対応－EXTEND2010－、52p.、環境省環境保健部環境安全課。<http://www.env.go.jp/chemi/end/extend2010.html>

河村葉子、佐野比呂美、山田 隆（1999）缶コーティングから飲料へのビスフェノール A の移行。食衛誌、40、158－165。

厚生労働省（2002）食品、添加物等の規格基準の一部改正について。食基発第0802001号、3 p.、平成14年8月2日。<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/kigu/dl/2.pdf>

厚生労働省（2010）ビスフェノール A について

の Q&A。5 p.、厚生労働省食品安全部基準審査課、平成22年1月15日更新 <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/kigu/topics/080707-1.html>

Matsumoto, G. (1982) Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments-III. Phenols and aromatic acids in polluted and unpolluted waters. *Water Res.*, 16, 551-557.

Matsumoto, G. and Hanya, T. (1980) Organic constituents in atmospheric fallout in the Tokyo area. *Atmos. Environ.*, 14, 1409-1419.

宮川弘之、井部明広、田端節子、小沢秀樹、貞升友紀、安田和男（2000）HPLC-ECD による缶入り茶系飲料中のビスフェノール A の分析。東京衛研年報、51、160－165。

宮川弘之、井部明広、田端節子、貞升友紀、安井明子、安田和男、齋藤和夫（2001）HPLC-ECD による缶入り飲料中のビスフェノール A の分析。東京衛研年報、52、66－72。

中村好志（1999）フタル酸エステル。内分泌かく乱化学物質と食品容器（辰濃 隆・中澤裕之編）、pp. 60－84、幸書房（東京）。

Palanza, P., Howdeshell, K.L., Parmigiani, S. and vom Saal, F. S. (2002) Exposure to a low dose of bisphenol A during fetal life or in adulthood alters maternal behavior in mice. *Environ. Health Perspec.*, 110, 415-422.

PET ボトルリサイクル推進協議会（2012）統計データ。<http://www.petbottle-rec.gr.jp/data/>

総務省統計局（2012）日本の統計－第2章人口・世帯。人口の推移と将来人口。<http://www.stat.go.jp/data/nihon/02.htm>

スチール缶リサイクル協会（2012）スチール缶リサイクル。<http://www.steelcan.jp/>

辰濃 隆（1999）プラスチック材料からの移行物質。内分泌かく乱化学物質と食品容器、pp. 9－45、幸書房、東京。

## Environmental Hormones (Endocrine Disruptors) in Beverages of Aluminum Cans, Steel Cans and Pet Bottles

GENKI I. MATSUMOTO\*, KUMIKO KOIZUMI\*\*, YOSHIKO TAMAI\*,

MIEKO TOHYAMA\* and TETSUO TAKEMURA\*\*

\**Department of Environmental Studies, School of Social Information Studies,  
Otsuma Women's University.*

\*\**Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science.*

### Abstract

Environmental hormones (endocrine disruptors) are chemical substances having hormone effects in the living body found in our present day environment. Here we studied environmental hormones in 117 beverages (teas, coffees, juices, alcoholic beverages) of pet bottles, aluminum cans and steel cans purchased in the market by gas chromatography-mass spectrometry. Dibutyl phtahate (DBP), dioctyl phthalate (DOP) and bisphenol A (BPA) were detected in 61 (52%), 58 (50%) and 17 samples (15%), respectively. DBP was detected in beverages of pet bottles (42%), aluminum cans (60%) and steel cans (54%). Detection of DOP in steel can (75%) was much higher than that of pet bottles (47%) and aluminum cans (37%). Detection of BPA in beverages of aluminum cans (16%) and steel cans (29%) was much higher than that of pet bottles (7%). Especially, higher average concentrations of DBP, DOP and BPA in beverages of steel cans vending with warmed conditions were 402, 293 and 165 ng/ $\ell$ , respectively. They are derived probably from epoxy resins coated in the inside of the cans to avoid can taste. These environmental hormones have no acute toxicity on our health, although the influences on embryo and babies are not clear. Further studies are strongly required.

### Key Words (キーワード)

Environmental hormone (環境ホルモン), Endocrine disruptor (内分泌攪乱物質), Beverages (飲料), Pet bottle (ペットボトル), Aluminum can (アルミ缶), Steel can (スチール缶)