

ポリカーボネート製品における ビスフェノールAの残存と溶出について

山口県環境保健研究センター

松岡 幸恵・中尾 崇志・吉永 雅篤
田坂 美和子・古谷 誠治

Residue and Migration of Bisphenol A in Polycarbonate Products

Sachie MATSUOKA, Takashi NAKAO, Masaatsu YOSHINAGA
Miwako TASAKA, Seiji FURUTANI

はじめに

現在、家庭用品として数多くのプラスチック製品が回っている。その一つであるポリカーボネート製品は、強度、耐熱性にすぐれると同時に、衝撃にも強いため、一般家庭用品としてのみならず、給食用食器としても利用されている。しかし、原料の一つであるビスフェノールAには内分泌攪乱作用が指摘されている¹⁾。このため、食品衛生法において、材質試験と溶出試験が義務づけられ、それぞれ基準が定められている。

1997年、新聞紙上にこの問題が掲載されて以来、ポリカーボネート製品からのビスフェノールAの溶出に関する調査等が多く報告されている^{2)、3)}。

そこで、県下で市販されているポリカーボネート製の容器・器具類について、ビスフェノールAの残存量と溶出量を調査した。

実験方法

(1) 試料

用いた試料の概略を表1に示すが、容器類25品目・器具類7品目の計32品目を試料とした。

材質試験は全ての試料について行い、溶出試験は容器類5品目についてのみ行った。さらに、溶出試験に用いた5品目については、電子レンジ加熱による溶出試験も併せ行った。

(2) 検査方法

検査方法は食品衛生法に準じた。表2に高速液体クロマトグラフィーの条件を示す。次に電子レンジ加熱による溶出試験であるが、容器類に水を加え、カップは4分間、他の容器は2.5分間加熱した。

加熱時間については、個々の試料について、水の温まる温度が90℃前後となる時間を調べ、これに従った。なお、測定値については、残存試験では

0.0ppm以下、溶出試験では0.0ppb以下を残存あるいは溶出しないものと判断した。

表1 検査試料に用いたポリカーボネート製容器および器具

	検体番号	用途別分類
容器	1	マグカップ
	2	マグカップ
	3	マグカップ
	4	マグカップ
	5	カップ
	6	カップ
	7	カップ
	8	密閉容器
	9	密閉容器
	10	密閉容器
	11	密閉容器
	12	密閉容器
	13	密閉容器
	14	密閉容器
	15	密閉容器
	16	密閉容器
	17	密閉容器
	18	計量容器
	19	計量容器
	20	計量容器
	21	哺乳器
	22	哺乳器
	23	哺乳器
	24	哺乳器
	25	哺乳器
器具	26 (1)	水切り
	27 (2)	おろし器
	28 (3)	トレー
	29 (4)	スクレーパー
	30 (5)	うろことり
	31 (6)	シールカッター
	32 (7)	トングサーバー
合計	32	

表2 高速液体クロマトグラフィーの測定条件

カラム	TSKgel ODS-80Ts 4.6mm φ × 250mm
カラム温度	40℃
移動相	水：アセトニトリル (7 : 3) グラジエント 30min. アセトニトリル 20min.
流速	1.0ml/min.
検出波長	214nm, 222nm, 227nm

結果および考察

(1) 材質試験

材質試験は製品中に残存するビスフェノールAの濃度を検査するものであるが、その結果を表3に示す。食品衛生法では、材質試験の規格基準として、ビスフェノールAの値を500ppm以下と規定している。

なお、ここでいうビスフェノールAとは、フェノール、ビスフェノールA、*p-tert*-ブチルフェノールの3物質を合計したものである。

表3からわかるように、容器類25品目中20品目で

表3 製品中の残存ビスフェノールA

検体番号	ビスフェノールA
容器	
1	42.3 ppm
2	18.5
3	37.5
4	0.0
5	7.7
6	0.0
7	10.0
8	25.5
9	15.1
10	60.5
11	12.9
12	155.5
13	0.0
14	55.7
15	0.0
16	0.0
17	91.9
18	5.1
19	70.3
20	19.6
21	6.3
22	26.0
23	8.0
24	17.8
25	15.9
器具	
26(1)	22.9 ppm
27(2)	87.5
28(3)	0.0
29(4)	36.1
30(5)	1227.6
31(6)	118.6
32(7)	30.8

残存が認められたが、全て基準値以内であった。一方、器具類についても7品目中6品目に残存が認められた。しかし、容器類とは異なり1品目「うろこ取り」について、1227.6ppmと基準値500ppmを超えるものがあった。そこで、再検査を実施するため、同一ロットの製品の入手を試みたが、できなかった。このため、ロットは異なるが、同一製品について検査した結果、156.1ppmと基準値以内であった。

以上のように、材質試験において、多くの製品にビスフェノールAが残存することがわかった。これは、ポリカーボネート樹脂においては、樹脂中の微量水分や酸化過程で生ずる水分により加水分解を起

し、ビスフェノールAを生成することが知られており⁴⁾、水分の存在がビスフェノールAの残存に関与しているものと考えられる。

次に、製品に残存したビスフェノールAの濃度範囲を図1に示す。図1からわかるように、残存濃度は検出しないものも含め10ppm以下が10品目、10ppm~20ppmが6品目と低い範囲のものが多くみられた。

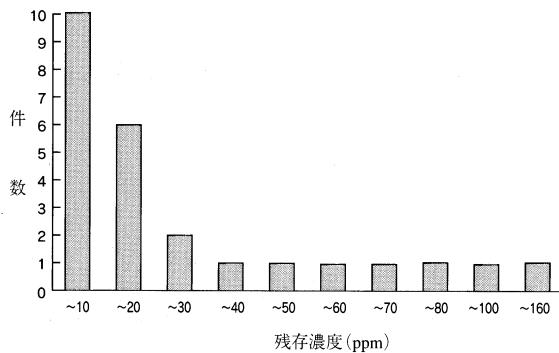


図1 容器類における濃度別検出状況

(2) 溶出試験

溶出試験はn-ヘプタン、20%エタノール、水および4%酢酸を用いて、製品から溶出するビスフェノールAの濃度を検査するものであるが、その結果を表4に示す。食品衛生法では溶出試験の規格基準として2.5ppm以下と規定している。表4からわかるように、溶出試験においては基準値を超える品目は認められなかった。

表4 製品から溶出した浸出用液中ビスフェノールAの濃度

浸出用液	検体番号	ビスフェノールA				
		7	16	17	19	25
n-ヘプタン	0.0 ppb	1.7 ppb	1.3 ppb	0.0 ppb	0.0 ppb	
20%エタノール	0.8	0.0	1.5	1.4	4.5	
水	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	
4%酢酸	0.8	0.0	0.5	1.1	0.0	

次に、全ての品目が基準値以下であるが、浸出用液別のビスフェノールAの検出率を図2に示す。図2からわかるように浸出用液のうち20%エタノールを用いた場合の溶出率が5検体中4検体と高い。また、測定値についても、他の3種の浸出用液に比べ高い数値を示す品目がみられた。一方、浸出用液に水を用いた場合は5検体中1検体についてのみ溶出

が認められた。しかし、浸出用液あるいは容器の種類により溶出し易いものと、し難いものとがある要因については説明できない。

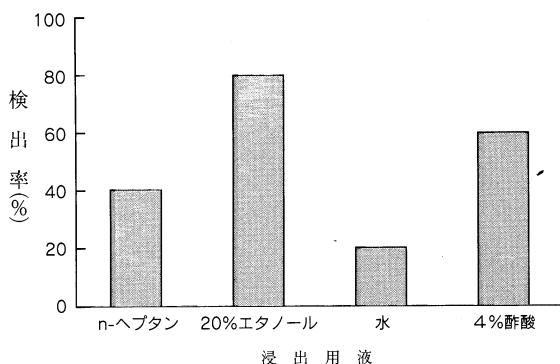


図2 浸出用液別検出率

(3) 電子レンジ加熱による溶出

現在、食品衛生法での規制は行われていないが、今日、電子レンジによる加熱調理は、広く一般家庭で普及しており、ポリカーボネート製品の中には、“電子レンジ可”を明記した製品も少なくない。また、河村ら⁵⁾の調査では、電子レンジ加熱によって微量ながらビスフェノールAの溶出を認めている。

そこで、今回、電子レンジ加熱によるビスフェノールAの溶出の有無を調べた。その結果を表5に示す。5品目中1品目に溶出が認められ、その濃度は0.6ppbであった。なお、加熱により溶出した検体番号16の容器は、水を用いた溶出試験では0.0ppbであった。このことは、電子レンジ加熱によっても、ポリカーボネート製品からビスフェノールAが溶出することを示唆する。

表5 電子レンジ加熱によるビスフェノールAの溶出

検体番号	ビスフェノールA
容器 7	0.0 ppb
16	0.6
17	0.0
19	0.0
25	0.0

4まとめ

今回、県下で市販されているポリカーボネート製の容器・器具類について、ビスフェノールAの残存量と溶出

量の調査を行った結果、次のことがわかった。

- (1) 市販のポリカーボネート製容器・器具類の多くにビスフェノールAが残存しており、製品によっては、基準値の500ppmを超えるものも存在した。
- (2) 製品から溶出するビスフェノールAは、浸出用液、製品の種類によって異なったが、基準値を超える多量の溶出は認められなかった。
- (3) 電子レンジによる加熱によっても、ビスフェノールAの溶出が認められた。
- (4) 今回、ロットの違いにより大きく異なる結果を得たが、このことは品質管理が難しいことを示唆する。しかし、ビスフェノールAは内分泌攪乱作用が懸念されることから、より一層の品質管理が望まれる。同時に、溶出を防ぐ方法の検討も必要と考える。

文 献

- 1) 森田昌敏：第24回日本環境化学会講習会資料集，1～8 (1998)
- 2) 東京都衛生局：給食用ポリカーボネート製食器の実態調査結果，12月22日 (1998)
- 3) 堀江正一他：日本食品衛生学会，第76回学術講演会講演要旨集，56 (1998)
- 4) 皆川源信編著：プラスチック添加剤活用ノート（工業調査会），150～151 (1996)
- 5) 河村葉子他：食品衛生学雑誌，39，206～212 (1998)