

は「中央部の周囲×長さ」で計算する方法で簡易的に求められる。

6. 実態調査

東京都は平成14年12月に入手した竹製箸類37検体、木製箸類4検体及び竹串12検体の計53検体について、防かび剤の含有実態調査を行った⁵⁾。

試験法は「割りばしに係る防かび剤等の残留等に係る試験法」における材質試験の予備試験により行い、すべての検体で防かび剤は検出されなかった。(溶液中定量限界：IMZ 0.4 µg/mL、OPP 0.1 µg/mL、TBZ 0.1 µg/mL、DP 1 µg/mL)

平成6年にはOPPの残存が認められたが、現時点では防かび剤は使用されていないと考えられる。

7. 防かび剤の規格基準

各防かび剤のADI(1日摂取許容量)及び厚生労働省通知による割りばしの販売指導の目安値を以下に示す。指導目安値は体重50 kgの人の1日摂取許容量をもとに、1日3回の食事で使用することを想定して3で割った数字である。

物質名	ADI* mg/kg体重/日	ADI mg 体重50kg	指導 目安値 mg/膳
OPP	0.4 (JMPR)	20	6.7
TBZ	0.1 (JECFA)	5	1.7
DP	0.05 (JECFA)	2.5	0.8
IMZ	0.03 (JMPR)	1.5	0.5

*:ADIは、FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会(JECFA)又はFAO/WHO合同残留農薬専門家会議(JMPR)の評価によるもの。

一方、我が国の食品衛生法では食品添加物の防かび剤として、米国では残留農薬として以下の使用基準が設定されている。

使用基準

物質名	対象食品	日本 基準値 mg/kg以下	米国CFR* 基準値 mg/kg以下
OPP	かんきつ類	10	10
TBZ	かんきつ類	10	10
	バナナ(全体)	3	
	バナナ(果肉)	0.4	
DP	グレープフルーツ、レモン、オレンジ類	70	
IMZ	かんきつ類 (みかんを除く)	5	10
	バナナ	2	

*: Code of Federal Regulations(2003)

その他に我が国の食品衛生法の残留農薬基準として、イマザリルに関して食品の種類により0.01~5 mg/kgの値が設定されている。

割りばしの指導目安値を上記使用基準値と比較すると、割りばしでは指導目安値のものを1回使用しただけで、OPPでは6.7 mg、TBZでは1.7 mg溶出して摂取されるのに対し、例えばかんきつ類を100 g摂取した場合でもOPPの摂取量は1 mg、バナナの果肉を100 g摂取した場合でもTBZの摂取量は0.04 mgとなり、割りばしの方がそれぞれ6.7倍及び42.5倍多く摂取することになる。

また指導目安値は体重50kg当たりのADI値の1/3に設定されており、3食とも基準値に近い溶出量の割りばしを使用した場合には、ADI値と同等の摂取量となる可能性がある。一方、食品の中にも前述のような基準値で含有されている可能性があることから、両方に含有されていればADIを超過することになる。また、体重50 kgの半分以下の、たとえば小児が指導目安値のはしを2回使用すれば、ADIを超過する。そこで、はし1膳当たりの溶出量は指導目安値の1/2程度にする必要がある。

現状の目安値ははし1膳当たりで表示されているが、前述のように表面積当たりで表示するのが望ましい。一般的な割りばし1膳の表面積が約80 cm²であることから、OPP

84 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、TBZ 21 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、DP 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、IMZ 6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ となる。

以上の点を考慮するならば、割りばしの指導目安値もしくは暫定基準値は、OPP 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、TBZ 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、DP 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、IMZ 3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度が適当と考えられる。

D. 結論

以上の研究結果より次のことが結論される。

1. HPLCの移動相はpH 2.7に調整する。また、オルトフェニルフェノール、チアベンダゾール、ジフェニル及びイマザリル各標準溶液は、各標準原液を移動相で希釈して調製する。
2. オルトフェニルフェノール、チアベンダゾール、ジフェニル及びイマザリルの溶出試験は20%エタノールを用い、60°C、30分間の条件で行う。
3. 溶出量の測定はHPLCを用い、検出された場合の化合物の確認はGC/MSで行う。

4. 「割りばしに係る防かび剤等の残留等に係る試験法」における予備試験は不要である。
5. 最近の実態調査において、割りばしからこれら4化合物は検出されなかった。
6. ADI値や使用基準値から判断すると「割りばしに係る監視指導について」に示された指導目安値は、見直しが必要である。

E. 文献

- 1) 山嶋裕季子、田口信夫、竹内正博、他：日本食品衛生学会第67回学術講演会講演要旨集、21、1994
- 2) 厚生労働省通知食監発第0121001号：平成15年1月21日
- 3) Commission Directive 97/48/EC of 29 July 1997
- 4) 山嶋裕季子、田口信夫、斉藤和夫、他：東京衛研年報 47、164-168、1996
- 5) 東京都健康局：「竹製わりばしの防かび剤等の検査結果について」、平成15年2月10日

<その2>竹製割りばしに使用された亜硫酸の分析法の検討

研究協力者 山嶋裕季子

東京都健康安全研究センター

A. 研究目的

平成14年11月に一部週刊誌で、中国産竹製割りばしに有害化学物質が使用されているという記事が掲載された。これまでの調査¹⁾で、漂白剤として様々な食品に使用される亜硫酸及びその塩類(亜硫酸類)が市販の割りばしから高頻度に検出されていたことから、平成14年12月に亜硫酸類の調査を行った。その結果、ほとんどの竹製割りばしから亜硫酸類が検出された。これらの結果を踏まえ、厚生労働省は平成15年1月に「割りばしに係わる監視指導について」²⁾を通知したが、その別紙2の「割りばしにおける亜硫酸試験法」は一部機関で実態調査を行いながら試験法を検討する予定で作成されたものであり、実際に試験を行っていくためには多くの検討の余地を残していた。

今回は、溶出試験における亜硫酸類の測定法と各種溶出条件での溶出傾向について検討を行い、通知された試験法を改良することを目的とした。

B. 研究方法

1. 試料

市販の竹製割りばし

2. 試薬および標準溶液

(1) 水

MILLI-Q グラジェントA10により精製した超純水に窒素ガスを5分間通気させたものを用いた。

(2) 1% トリエタノールアミン(以下TEAと略す) 溶液

TEA(試薬特級、和光純薬(株)製) 10 gを水に溶かして1,000 mLとした後、窒素ガスを5分間通気して脱気した。

(3) アルカリ滴定法用試薬

0.01 mol/L水酸化ナトリウム溶液(以下規定液と略す): 容量分析用、過酸化水素:

試薬特級、メチルレッド・メチレンブルー試液(以下、指示薬と略す): 滴定用、エタノール:HPLC用、リン酸:試薬特級、以上和光純薬工業(株)製、消泡用シリコン油:KM72F、信越化学工業(株)製

0.3%過酸化水素溶液:過酸化水素 1 mLに水を加えて100 mLとした(用時調製)。

リン酸溶液(1→4):リン酸 100 mLに水 240 mLを加えた。

(4) 比色法用試薬

アジ化ナトリウム:試薬特級、塩酸パラロザニリン:試薬特級、ジメドン:和光特級、ホルムアルデヒド液:試薬特級、塩酸:試薬特級、以上和光純薬工業(株)製

エタノール、過酸化水素、消泡用シリコン油、0.3%過酸化水素溶液、リン酸及びリン酸溶液:アルカリ滴定法用試薬と同じ。

1%アジ化ナトリウム溶液:アジ化ナトリウム0.1 gを水に溶かして10 mLとした(用時調製)。

5%ジメドンエタノール溶液:ジメドン 0.5 gを量り、エタノールを加えて溶かして10 mLとした(用時調製)。

パラロザニリン溶液:塩酸パラロザニリン 40 mgに塩酸 20 mLを加えて溶かし、水を加えて100 mLとした。

0.2%ホルムアルデヒド溶液:ホルムアルデヒド液 3 gを量り、水を加えて500 mLとした(用時調製)。

パラロザニリン・ホルムアルデヒド混液(以下発色液と略す):パラロザニリン溶液と0.2%ホルムアルデヒド溶液の等量を混和した。

(5) 亜硫酸水素ナトリウムの標定及び二酸化硫黄標準溶液の調製

松本らの方法³⁾に従った。亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃、特級、和光純薬工業(株)製)約0.5 gを精秤し(w g)、水に溶かして100 mLとした。その10 mLを採り0.05 mol/Lヨウ素

溶液(容量分析用、和光純薬工業(株)製) 15 mLを加え、次いで塩酸(試薬特級、和光純薬工業(株)製) 2 mLを加えて直ちに0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム(容量分析用、和光純薬工業(株)製)で滴定した。滴定に用いた0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウムのファクターをf、滴定量をa mL、空試験の滴定量をb mLとしたとき、このNaHSO₃の二酸化硫黄としての力価は、

$$[3.2 \times f \times (b-a) \times 10 / w / 1,000]$$

である。すなわちこのNaHSO₃ 1 mgは(力価) mgの二酸化硫黄を含んでいる。次に、二酸化硫黄として100 mgに相当するこの亜硫酸水素ナトリウムを正確に量り、1%TEA溶液に溶解し100 mLに定容した。さらに1%TEA溶液で10倍希釈したものを二酸化硫黄標準原液とした。この溶液1 mLは100 μgの二酸化硫黄を含有する。この標準原液を用時1%TEA溶液で希釈して二酸化硫黄標準溶液とした。

(6) IC及びHPLC法用試薬

炭酸ナトリウム(無水)及び炭酸水素ナトリウム：試薬特級、和光純薬工業(株)製、
マイクロフィルター：Millex-LH(膜材質PTFE、孔径0.45 μm、直径13 mm)、MILLIPORE製

3. 器具及び装置

通気蒸留装置：食品衛生検査指針³⁾の二重冷却管付通気蒸留装置を用いた。ただし加熱には一般的なガスバーナーを使用し、蒸留ガス吹き出し管の内径は1.0 mm以内のものを用いた(図1)。

IC：DIONEX社製DXc-500、電気伝導度検出器(CD検出器)は同社製ED50、紫外部吸収検出器(UV検出器)は日本分光(株)製UV2075 PLUSを用いた。

HPLC：日本分光(株)製ガリバーシリーズ

自記分光光度計：(株)島津製作所製UV-2000A

4. 亜硫酸類の測定

(1) アルカリ滴定法

アルカリ滴定法用試験溶液及び空試験溶液を規定液で液の色が紫色から灰色を経て緑色になるまで滴定し、次式により溶出液

中の二酸化硫黄濃度を求めた(図2)。

二酸化硫黄濃度(μg/mL)

$$= (a-b) \times F \times 320 \times 1/c$$

a：試験溶液の滴定量(mL)

b：空試験溶液の滴定量(mL)

F：規定液のファクター

320：規定液1 mLは二酸化硫黄320 μgに相当する。

c：蒸留に用いた溶出液量(mL)

(2) 比色法

①測定 比色法用試験溶液及び検量線用二酸化硫黄標準溶液(二酸化硫黄として0.05~2.0 μg/mL)を各々5 mLずつ試験管2本に正確に量り(a)、(b)とする。(a)には水0.1 mLを加え、(b)には0.3%過酸化水素溶液0.1 mLを加える。(a)及び(b)のそれぞれに、発色液1 mLずつを正確に加えて混和し、室温で35分間放置した後、波長580 nmにおける吸光度を測定した(図3)。

②定量 (a)の吸光度から(b)の吸光度をひき、検量線から二酸化硫黄濃度を求め、次式により溶出液中の二酸化硫黄濃度を計算した。

二酸化硫黄濃度(μg/mL)

$$= C / W \times 5 \times 25 / 5$$

C：溶出液中の二酸化硫黄濃度(μg/mL)

W：通気蒸留に用いた溶出液量(mL)

(3) IC法

IC条件 分析カラム：IonPac AS12 A 4 mm I. D. × 200 mm、ガードカラム：AG12 A 4 mm I. D. × 50 mm(以上DIONEX社製)、移動相：2.1 mmol/L炭酸ナトリウム-0.8 mmol/L炭酸水素ナトリウム水溶液、カラム温度：35℃、流速：1.5 mL/min、検出器：UV(210 nm)、オートサプレッサー電流：19 mA、注入量：25 μL、オートサンプラのラック温度：5℃、なお流路は、分析カラム→UV検出器→オートサプレッサー→CD検出器の順に接続した。

定量 二酸化硫黄標準溶液及びIC法用試験溶液25 μLをICに注入して、予め作成した二酸化硫黄として0.25~5 μg/mLの二酸化硫黄標準溶液の検量線から、試験溶液中の二酸化硫黄濃度を求めた。

(4) HPLC法

IC法に準じた。ただしオートサンプラのラック温度：4℃、サプレッサーは使用せず、検出器はUV検出器（210 nm）を使用した。

5. 試験溶液の調製

(1) 浸出用液

食品衛生法の器具・容器包装の溶出試験で用いられている食品疑似溶媒の水、4%酢酸及び20%エタノールを用いた。

(2) 溶出温度及び時間

40、60及び95℃、30分間

(3) 溶出液の調製

表面積1 cm²当たり2 mLの浸出用液を、予め試験条件の温度に加温してから、試料を加え、時々振り混ぜながら各条件で溶出し、濾過（No. 5A）したものを溶出液とした。

(4) アルカリ滴定法用及び比色法用試験溶液の調製

食品衛生検査指針³⁾に準じ、溶出液を通気蒸留した（図2及び3）。

①アルカリ滴定法用試験溶液 通気用丸底フラスコに溶出液25 mLを採り、エタノール2 mL、消泡用シリコン油2滴及びリン酸溶液（1→4）10 mLを加え、通気蒸留装置に取り付けた。捕集用フラスコには、0.3%過酸化水素溶液10 mLを採り、指示薬3滴を加えた後、1/10濃度の規定液1~2滴を加えて溶液の色調を緑色とし、通気蒸留装置に取り付けた。次に、窒素ガスを0.5~0.6 L/分の速度で通気しながら、通気用フラスコを20分間ガスバーナーで加熱し、亜硫酸類を二酸化硫黄として留出させ、捕集用フラスコに硫酸として捕集した溶液をアルカリ滴定法用試験溶液とした。なお、溶出液の代わりに、同量の水を用いて同様の操作を行って得た溶液を空試験溶液とした。

②比色法用試験溶液 通気用丸底フラスコに水20 mLを入れ、あらかじめ窒素ガスを5分間通気した後、1%TEA溶液10 mLを捕集用試験管に入れ、装置に取り付けた。次に、通気用フラスコをはずして水を捨て、溶出液25 mLを採り、5%ジメドンエタノール溶液1 mL、1%アジ化ナトリウム溶液1 mL、エタノール2 mL、消泡用シリコン油2滴及びリン酸溶液（1→4）10 mLを加え、通気蒸留装

置に取り付け、窒素ガスを0.5~0.6 L/分の速度で通気しながら、通気用フラスコを20分間ガスバーナーで加熱した。二酸化硫黄を捕集した溶液を1%TEA溶液で25 mLに定容した溶液を比色法用試験溶液とした。

(5) IC法用及びHPLC法用試験溶液の調製

溶出液をマイクロフィルターで濾過し、IC法用又はHPLC法用試験溶液とした。

C. 研究結果および考察

1. 二酸化硫黄測定法の検討

(1) アルカリ滴定法及び比色法の通気蒸留時間の検討

亜硫酸類を含有する竹製割りばしについて、水を浸出用液として95℃で30分間の溶出試験を行って得た溶出液を用い、毎分0.6 Lの窒素ガスを通気して5~30分間までの通気蒸留時間による二酸化硫黄の留出量を調べた。その結果、図4に示したように、二酸化硫黄含有量が多い場合も少ない場合も15~20分間の蒸留で二酸化硫黄留出量がほぼ一定となった。そこで通気蒸留時間は20分間とすることとした。

(2) アルカリ滴定法の検討

①測定可能な浸出用液 アルカリ滴定法では、二酸化硫黄を酸化して生じた硫酸をアルカリで中和滴定するため、被蒸留液に揮発性の酸が含まれると、通気蒸留により試験溶液中に捕集され、プラスの誤差が生じる。亜硫酸類を含まない水、4%酢酸及び20%エタノールの各25 mLを被蒸留液として空試験を行ったところ、水及び20%エタノールでは滴定量が0 mLであったのに対して、酢酸では3 mL程度消費され、終点付近での指示薬の変色も不明瞭であった。したがって、アルカリ滴定法では、4%酢酸を浸出用液としたものは測定できないことが判明した。

②定量限界 食品衛生検査指針³⁾では、食品中の二酸化硫黄を定量する場合、アルカリ滴定の滴定量が0.1 mL以下の場合には比色法で定量することと呈示され、アルカリ滴定法の定量限界を滴定量0.1 mLとしている。溶出液25 mLを蒸留して滴定量が0.1 mLの場合、規定液1 mLは二酸化硫黄320 μgに

相当することから、

規定液 0.1 mL

=二酸化硫黄 32 μg / 溶出液 25 mL

=二酸化硫黄 1.28 μg / 溶出液 1 mL

となる。そこで、溶出液中の二酸化硫黄濃度として2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ がアルカリ滴定法での定量限界となる。

(3) 比色法の検討

亜硫酸類を含有する竹製割りばしの溶出液を通気蒸留操作後比色法で測定すると、同時に測定したアルカリ滴定法及びIC法の値と比較して低い値となる場合があった。これは溶出液中に比色法の発色を妨害する物質が含まれ、この妨害物質が通気蒸留でも除去されず、捕集液に捕集されるためと思われた。したがって、竹製割りばしの亜硫酸類の測定には、比色法は適用できないと判断された。

(4) IC法の検討

溶出試験で得られた溶出液中の亜硫酸イオンを直接ICで測定する方法を検討した。

①検出器及び定量限界 二酸化硫黄標準溶液をICにより測定した場合の亜硫酸イオンのピーク部分のクロマトグラムを図5に示した。定量限界(S/N=5)は、CD検出器で二酸化硫黄として0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、UV検出器(210 nm)で0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であった。

次に、亜硫酸類を含有しない竹製割りばしを試料とし、水、95°C、30分間の溶出試験を行って得られた溶出液(以下、ブランク溶出液とする)をICにより測定した。その結果、図6に示したように、CD検出器では亜硫酸イオンのピーク付近には定量を妨害するピークは現れず、溶出液中の定量限界

(S/N=5)は標準溶液と同じ二酸化硫黄として0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であった。一方UV検出器(210 nm)では、亜硫酸イオンのピーク付近に小さな妨害物ピークが確認された。ブランク溶出液を5回測定し、亜硫酸イオンのピークに隣接する不純物ピークの平均面積値にその標準偏差の5倍を加えた面積値に相当する二酸化硫黄濃度は0.56 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であった。そこで、UV検出器を用いたIC法における溶出液中の定量限界を二酸化硫黄として0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ とした。なお、二酸化硫黄標準溶液によ

る検量線は、CD検出器及びUV検出器(測定波長210 nm)の何れにおいても二酸化硫黄として0.25~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の範囲で原点を通る良好な直線が得られた。

②浸出用液の適合性 浸出用液に4%酢酸を使用して得られた溶出液を直接ICで測定すると、酢酸の巨大ピーク(UV検出器では負のピーク)が出現し、元のベースラインに戻るまで長時間を要したため、二酸化硫黄の測定は不可能であった。そこで、4%酢酸を浸出用液として得られた溶出液は、松本らの方法⁹⁾に従い通気蒸留(比色法の通気蒸留に準ずる。但し、5%ジメドンエタノール溶液及び1%アジ化ナトリウム溶液は添加しない)し、1%TEA溶液で捕集したものを試験溶液として、ICによる測定を行った。その結果、酢酸のピークの影響は無くなり、二酸化硫黄の測定が可能となった。なお、水又は20%エタノールを浸出用液とすれば、ICによる測定に問題は無かった。

(5) HPLC法の検討

亜硫酸イオンはUV検出器による測定が可能であり、その際サプレッサーを必要としないことから、IC法で用いたカラム及び溶離液を用いてHPLC法への適用を試みた。

①UV検出器の測定波長 UV検出器の測定波長について検討した。検出器としてフォトダイオードアレイ検出器を接続し、二酸化硫黄標準溶液及びブランク溶出液を分析した。

その結果、図7に示したように、亜硫酸イオンのピークトップの保持時間(10.4分)における紫外吸収スペクトル(UVスペクトル)を見ると、300~250 nmではほとんど吸収はないが、250 nmから短波長になるにしたがって吸光度が急上昇した。これに対して、ブランク溶出液では、亜硫酸イオンのピークと同じ保持時間の前後に小さな不純物ピークが現れるが、これら不純物のスペクトルでは長波長側(240 nm)と短波長側(210 nm)で吸光度の差は2倍程度であり、大きな差は認められなかった。二酸化硫黄標準溶液及びブランク溶出液を試験溶液とし、UV検出器の210 nm及び240 nmで測定したクロマトグラムを図8に示した。

なお、測定波長 240 nm のクロマトグラム (B) は亜硫酸イオンのピークの大きさをそろえて比較するために、210 nm のクロマトグラム (A) の 16 倍に拡大して記録したものである。このクロマトグラムから、亜硫酸イオンのピークの大きさに対する、妨害物質のピークの大きさは、測定波長 240 nm よりも 210 nm の方が小さいことが分かる。そこで HPLC 法及び IC 法における UV 検出器の測定波長は 210 nm とした。

②試験溶液の安定性 HPLC 又は IC による測定では、試験溶液調製後、分析に一定の時間がかかるため、測定試料数が多い場合は測定終了までに数時間を要することが予想される。二酸化硫黄は比較的不安定な化合物であり、長時間放置した場合は、溶出液中の二酸化硫黄が酸化、揮散及び吸着等により減少することが懸念された。一方、二酸化硫黄標準溶液は、1% TEA 溶液で希釈調製することにより長時間安定である⁹⁾。そこで亜硫酸類の使用が確認された竹製割りばしを試料とし、95℃の水で溶出試験を行って得た溶出液及びこの溶出液に 1% となるよう TEA を添加した溶液を HPLC 法用試験溶液として経時的に分析を行い、二酸化硫黄の経時的安定性について検討した。その結果、図 9 に示したように、標準溶液及び濾過しただけの溶出液は、16 時間経過後においてもクロマトグラム上における亜硫酸イオンのピークの大きさはほとんど変化しなかった。しかし、TEA を添加した溶出液では徐々に亜硫酸イオンのピークが小さくなり、約 16 時間後には面積比で 15% 程度の減少が見られた。したがって、溶出液には TEA を添加せず、濾過しただけのものを HPLC 法用及び IC 法用試験溶液とすることとした。

③定量限界 図 5 に示したように、二酸化硫黄標準溶液を HPLC 法 (UV210 nm) で測定した場合の定量限界 (S/N=5) は IC 法と同じ 0.1 $\mu\text{g/mL}$ であった。しかし、図 8 に示したように、ブランク溶出液の測定においても IC 法における UV 検出器 (210 nm) による測定と同様に、小さな不純物ピークが確認され、標準溶液の亜硫酸イオンのピークと比較したその大きさも IC 法と等しいものであ

った。そこで、HPLC 法における溶出液中の定量限界を IC 法 (UV210 nm) と同じ二酸化硫黄として 0.6 $\mu\text{g/mL}$ とした。なお、二酸化硫黄標準溶液による検量線は、IC 法と同様に二酸化硫黄として 0.25~100 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で原点を通る良好な直線が得られた。

(6) 測定法の比較

上記の測定方法を比較すると、妨害物質の影響を受ける恐れのある比色法以外は、測定可能であることが分かった。但し、それぞれの測定方法には利点及び欠点がある。

アルカリ滴定法は、食品中の亜硫酸類の検査を行っている検査機関で常用している通気蒸留装置があれば、他に特殊な機器は必要とせず、操作が簡便であるという利点がある。しかし、浸出溶液として 4% 酢酸を使用した場合は、酢酸の影響を受けるため使用できない。また定量限界の値 (2 $\mu\text{g/mL}$) が大きく、微量定量が出来ない。

CD 検出器を使用する IC 法は、通気蒸留の操作を必要とせず、妨害物質の影響を受けることなく、最も高感度 (0.25 $\mu\text{g/mL}$ まで) の測定が可能であった。しかし、専用のカラム及び CD 検出器を装備した IC が必要であり、浸出溶液として 4% 酢酸を使用した場合は通気蒸留した後に測定する必要があった。

UV 検出器を使用する IC 法及び HPLC 法は、通気蒸留の操作を必要とせず、妨害物質の影響もほとんど無く、比較的高感度 (0.6 $\mu\text{g/mL}$ まで) の測定が可能であった。但し、分析機器としては、専用のカラム及び UV 検出器を装備した IC 又は HPLC が必要であり、浸出溶液として 4% 酢酸を使用した場合は、通気蒸留した後に測定する必要があった。しかし、HPLC は一般的な分析機器として広く普及しており、多くの検査機関で使用可能と思われる。

以上の結果から、竹製割りばしに使用された亜硫酸類の測定には、比較的高感度が高く、一般的な分析機器で溶出液を直接測定することが可能な (浸出溶液を 4% 酢酸とした場合は、通気蒸留操作を加える必要がある) HPLC 法が良いと考える。なお、浸出溶液に水又は 20% エタノールを用い、微量定量を必要としない場合はアルカリ滴定法が

適していると考ええる。

2. 溶出試験

(1) 浸出用液による溶出傾向の検討

溶出試験に用いる浸出用液の溶出傾向を調べた。浸出用液として水、20%エタノール及び4%酢酸を用い、亜硫酸類を含む竹製割りばしの表面積1 cm²当たり2 mLの浸出用液を使用し、60°Cで30分間の溶出試験を行った。なお、*n*-ヘプタンは割りばしに浸透しにくく、水に溶けやすい亜硫酸類が溶出しにくいと考えられ、さらにHPLC法、IC法、アルカリ滴定法及び比色法では測定できないことから検討しなかった。また、4%酢酸は比色法による測定は可能であったが、上述したようにHPLC法による直接定量及びアルカリ滴定法による測定は適用できなかったことから、比色法により比較検討した。

結果は、表1に示したように何れの浸出用液においても溶出される二酸化硫黄の量に有意な差は認められなかった。

(2) 溶出温度の検討

浸出用液として水及び20%エタノールを使用し、亜硫酸類を含む竹製割りばしを試料として40°C、60°C及び95°Cで30分間の溶出操作を行い、溶出液中の二酸化硫黄量を測定した。

結果は、図10に示した通り、水及び20%エタノールでは溶出量に差は見られず、また溶出温度が高くなるほど二酸化硫黄溶出量は増加した。なお、20%エタノールは95°Cでは激しく沸騰するため、この温度での溶出試験は行えなかった。

以上の結果より、溶出条件としては、通知で示された水、95°C、30分が最大の溶出量を示し、試験条件として適当であった。

3. 実態調査

平成16年3月に東京都内で市販されていた竹製割りばし12試料について亜硫酸類の分析を行った。分析方法は、割りばし1膳を割って2本に分け、1本を95°C、残りの1本を60°Cの水を用いて30分間の溶出試験を行った。得られた溶出液中の二酸化硫黄濃度はHPLC法及びアルカリ滴定法で測定した。な

お、一つの試料からは無作為に3膳を採取し、それぞれ2つの温度条件で溶出試験を行った。なお、検出量は試料表面積1 cm²当たりの二酸化硫黄濃度として表した。

結果を表2に示した。95°Cの溶出条件では12試料中9試料から二酸化硫黄として1.2 µg/cm²以上が検出され、最大値は二酸化硫黄として25.8 µg/cm²であった。この25.8 µg/cm²を割りばし1膳当たりの値に換算すると約2 mgとなり、指導の目安値12 mg/膳の1/6であった。NDと記した試料のうち、試料番号11と12の2試料については、包装に「無漂白」の表示があり、二酸化硫黄は全く検出されなかったが、試料番号10では二酸化硫黄として1.2 µg/cm²未満を検出した。

平成14年12月に東京都が行った調査では、割りばし・竹串等計52試料について同条件（水、95°C、30分間）での溶出試験を行い、25試料から5 µg/cm²（平成14年調査時の定量限界）以上の二酸化硫黄を検出した。この中で、竹串及び木製割りばしの試料からは二酸化硫黄は全て検出されなかったが、竹製割りばしについては26試料中16試料（62%）から、最高で36 µg/cm²の二酸化硫黄を検出した。今回（平成16年3月）の調査で平成14年調査時の定量限界値5 µg/cm²以上の二酸化硫黄を検出した竹製割りばしは、12試料中8試料（67%）であり、最高は26 µg/cm²であった。竹製割りばしについて、前回と今回の調査結果を比較すると、二酸化硫黄検出量の最大値は、今回の方が少し減少していたが、検出率はほとんど変わっていないことが分かった。しかし、以前は漂白処理を行っていないことを明示した商品が皆無であったのに対して、今回は2試料に「無漂白」の表示があった。これは、割りばし類への漂白剤使用についての社会的関心に、業者の一部が対応した結果と思われる。

60°Cの溶出温度では、12試料中9試料から、二酸化硫黄として1.49~10.7 µg/cm²を検出した。

なお、今回は1試料につき3回の分析を行ったが、同一製品においても割りばし毎に含まれる二酸化硫黄量が異なり、標準偏差