

平成15年度厚生労働科学研究費補助金

食品安全確保研究事業

食品用器具・容器包装等の 安全性確保に関する研究

総括・分担研究報告書

平成16(2004)年4月

主任研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
分担研究者 荻野 周三 東京都健康安全研究センター
分担研究者 田口 信夫 東京都健康安全研究センター
分担研究者 高野 忠夫 (財)化学技術戦略推進機構

木及び竹製品中の防かび剤及び漂白剤に関する研究

分担研究者 田口 信夫 東京都健康安全研究センター

研究要旨

平成5年に竹製の割りばしから防かび剤のオルトフェニルフェノール（OPP）が検出され問題となった。これは、中国などで製造された竹製の割りばしが船便で日本に輸出される際、カビの発生を抑える目的で使用されたものであった。その後OPPが使用された割りばしは姿を消し、代わって食品の漂白殺菌剤として使用される二酸化硫黄又は亜硫酸塩類（亜硫酸類）を使用した割りばしが流通するようになり、平成14年には一部のマスコミ報道を発端に亜硫酸類で処理された割りばしの安全性が社会問題となった。

食品衛生法では、食品に接触する器具・容器包装について様々な規格が定められている。これらには、合成樹脂、陶磁器などの原材料の材質別に定められた材質別規格、原材料一般の規格などがあるが、太古の昔から使用されてきた天然素材である木や竹製品については、着色料の溶出に関する原材料一般の規格があるだけであり、防かび剤や漂白殺菌剤については定められていない。

厚生労働省は、広くマスコミ報道された割りばしに使用されている化学物質の問題を受け、防かび剤のOPP、ジフェニル（DP）、チアベンダゾール（TBZ）、イマザリル（IMZ）及び漂白殺菌剤の亜硫酸類について、割りばしなどへの使用実態を把握するとともに、これら化学物質による危害を未然に防止する目的で、平成15年1月に「割りばしに係わる監視指導について」という通知を出した。その中で、割りばしにおける防かび剤や漂白殺菌剤の試験法を示すと共に、暫定基準値を設定し、各地方公共団体に対して検査結果を厚生労働省に報告するよう通知した。しかし、これらの試験法（通知法）は、防かび剤については、材質試験の予備試験と本試験及び4種類の疑似溶媒による溶出試験が示されているが、実際に試験を行う上で実施しなければいけない試験法がどれであるのか明確でなく、定量法の定量限界も示されていなかった。また、亜硫酸類については、電気伝導度検出器（CD検出器）を用いたイオンクロマトグラフ法（IC法）と滴定法が示されているが、一般的な紫外吸収検出器（UV検出器）を用いた高速液体クロマトグラフ法（HPLC法）は示されておらず、定量限界も示されていなかったため混乱が生じた。そこで、これらの防かび剤及び亜硫酸類の溶出試験法を改めて検討することとした。

防かび剤については、通知法で示された溶出試験法で、食品衛生法に規定された食品疑似溶媒（水、20%エタノール、4%酢酸及びn-ヘプタン）を用い、規定された温度及び時間で溶出することとなっているが、それぞれの化合物の溶出傾向が明らかではなく、4種類全ての溶媒で試験を行う必要があるのか、最大の溶出量を示すいずれかの溶媒で代表することができるのか明らかではなかった。そこで、まず各防かび剤を含む割りばしを調製し、それらに各食品疑似溶媒を加えて浸漬し、規定された各溶出条件若しくは室温で24時間放置し、得られた溶出液中の各防かび剤の濃度を測定した。なお、食品疑似溶媒としては、器具・容器包装の溶出試験に指定されたものの他にEUにおいて油脂食品疑似溶媒として使用されている95%エタノールも用いた。その結果、全ての防かび剤において95%

エタノールの溶出率が高く、食品衛生法における食品疑似溶媒の中では20%エタノールの溶出率が高かった。したがって、溶出試験に用いる溶媒としては、全ての防かび剤に共通して比較的高い溶出率の得られた20%エタノールを用い、60℃30分間の溶出条件が適当であると結論された。また、防かび剤の測定方法は、HPLC法が適当であった。ただし、移動相のpHは2.7に調整することが不可欠であり、防かび剤のHPLC用標準原液の希釈には移動相を用いる必要があることも明らかとなった。なお、本法における溶液中の定量限界は、IMZ 0.4 $\mu\text{g/mL}$ 、OPP 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、TBZ 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 及びDP 1 $\mu\text{g/mL}$ であった。

亜硫酸類については、溶出試験法の測定方法及び溶出液の調製方法について検討した。測定方法はCD検出器を使用するIC法、UV検出器を使用するIC法及びHPLC法、アルカリ滴定法及び比色法について検討した。その結果、IC法及びHPLC法は妨害物質の影響を受けることなく、高感度の測定（定量限界：CD検出器=0.25 $\mu\text{g/mL}$ 、UV検出器=0.6 $\mu\text{g/mL}$ ）が可能であった。特に、HPLC法は、一般的な分析機器であるHPLCを使用することにより、溶出液を直接測定できることから、測定法として適していると考えられる。なお、比色法は妨害物質の影響を受ける場合があり、測定法としては適さなかった。また、滴定法は、通気蒸留操作が必要であり、微量分析には適さなかった（定量限界：2 $\mu\text{g/mL}$ ）が、通気蒸留装置以外に特別な機器は必要としないことから、簡易法として適していた。但し、浸出用液を4%酢酸とした場合は、滴定法では測定出来ず、IC法及びHPLC法では、溶出液を通気蒸留したものを測定する必要があった。また、亜硫酸類の溶出試験に用いる浸出用液として、上記の疑似溶媒について溶出傾向を検討した。その結果、*n*-ヘプタンは割りばしへの浸透性が低く、浸出用液としては不適切であったが、水、4%酢酸及び20%エタノールを用いた溶出試験では、竹製割りばしからの二酸化硫黄溶出量に大きな差は無かった。また、溶出温度が高くなるほど二酸化硫黄溶出量が増し、95℃の水における溶出量は60℃の約2倍であった。しかし、20%エタノールは95℃では激しく沸騰するため使用できなかった。したがって、割りばしは高温の水に触れる場合もあることから、溶出試験は95℃の水を用いるのが適当と考える。

本法により市販竹製割りばしの実態調査を行った結果、4種の防かび剤は全く検出されなかったが、亜硫酸類は12試料中9試料から1.2 $\mu\text{g/cm}^2$ 以上検出され、最高値は25.8 $\mu\text{g/cm}^2$ （何れも二酸化硫黄としての値）であった。また、最近「無漂白」と表示された割りばしも目につくようになり、これらから二酸化硫黄は検出されなかった。

通知法では、溶出試験における割りばし一膳当たりの溶出量の値によって、自主的規制等必要な措置を指導するとしている。しかし木及び竹製品は様々な形態があることから、検査方法については溶出試験を行い、試料表面積当たりの濃度で判断するのが適当と考える。また、現在の暫定指導基準値は、ADIに成人の平均体重や食事回数などの因子を掛け、割りばしのみから摂取される量として設定しているが、食事で摂取される防かび剤や亜硫酸類の量は、割りばし由来と食品由来のものが合算された値であること、また、割りばしからは、これらの化合物が小児も成人とほぼ同量摂取されると考えられることなどから、指導基準値を見直し、現在の1/2程度に抑える必要があると考える。

研究協力者

金子 令子 東京都健康安全研究センター
船山 恵市 東京都健康安全研究センター
羽石奈穂子 東京都健康安全研究センター
山嶋裕季子 東京都健康安全研究センター

＜その1＞割りばし中防かび剤の溶出傾向の検討

研究協力者 船山恵市、金子令子、羽石奈穂子 東京都健康安全研究センター

A. 研究目的

食品衛生法では、天然素材である木や竹製の器具・容器包装については材質別規格が設定されていない。

しかし、割りばしからホルムアルデヒドが検出され、さらに平成6年には山嶋¹⁾らが割りばしから防かび剤であるオルトフェニルフェノールを検出して社会的関心が高まった。そのため平成6年度及び7年度の厚生科学研究「器具・容器包装の健康影響に関する研究」において、食品用木製器具中の残存化学物質に関する検討を行った。

その中で防かび剤等の試験法の検討、残存量や溶出量の調査を行い、オルトフェニルフェノールが割りばしに使用されなくなったことを確認し、またホルムアルデヒドや過酸化水素が木材の乾燥時に木材中の成分から生成することを明らかにした。

平成14年、竹製割りばしに防かび剤使用の疑いが報道され、その後東京都立衛生研究所や厚生労働省検疫所において二酸化イオウの残存が確認された。

そこで平成15年1月には厚生労働省より「割りばしに係る監視指導について」という通知²⁾がなされ、その中で防かび剤及び漂白剤に関する試験法が示された。しかし防かび剤の溶出試験では、溶出に用いる食品疑似溶媒が4種類規定されているが、割りばしは使用対象が食品全般にわたり、しかも防かび剤の溶出傾向が明らかではなく、その選択が困難であった。

そこで本研究では、イマザリル、オルトフェニルフェノール、チアベンダゾール及びジフェニルの4種類の防かび剤について、それらを含有する割りばしを調製して、それらの測定法及び溶出試験の各試験条件における溶出傾向について検討することを目的とした。

B. 研究方法

1. 試料

防かび剤の検出されない市販竹製割りばしを試料とした。

2. 試薬及び標準溶液

イマザリル(IMZ)：残留農薬試験用標準品(純度98.0%)、オルトフェニルフェノール(OPP)：食品添加物試験用標準品(純度99.5%)、チアベンダゾール(TBZ)：食品添加物試験用標準品(純度100.0%)、ジフェニル(DP)：特級試薬 以上和光純薬工業(株)製、2-フェニルフェノールナトリウム(OPP-Na)：東京化成工業(株)製、ラウリル硫酸ナトリウム(SDS)：イオンペークロマト用試薬 和光純薬工業(株)製、アセトニトリル、メタノール：高速液体クロマトグラフ用試薬 ナカライテスク(株)製、リン酸：特級試薬 和光純薬工業(株)製

IMZ、OPP、OPP-Na、TBZ、DP標準溶液：各試薬10 mgを精秤し、メタノールでそれぞれ100 mLに定容した液をそれぞれの標準原液とした。本液1 mLはそれぞれ防かび剤を100 μ g/mL含む。これらの一定量を取り、必要に応じてメタノールあるいは移動相で希釈し、標準溶液とした。

3. 装置及び器具

液体クロマトグラフ(HPLC)：(株)島津製作所製 [送液ポンプLC-10AT、オープンCTO-10A、デガッサーDGU-12A、UV検出器SPD-10A、蛍光検出器RF-535]、オートサンプラー：システムインスツルメンツ(株)製 Model 33
ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)：サーモクエスト社製ボイジャー
手振り振とう機：旭テクノグラス(株)製 SHK-COCK2

マイクロフィルター：日本ミリポア(株)製 親水性PTFEメンブレン、0.45 μ m

4. HPLC測定条件

(1) OPP、OPP-Na、TBZ及びDP測定条件

カラム：ジューエルサイエンス製
Inertsil ODS-3 (4.6 mm i. d. × 250 mm、粒
径5 μm)

移動相：アセトニトリル・メタノール・
水(5:60:35)に最終濃度が0.01Mとなるよう
にSDSを添加し、リン酸でpHを2.3または2.7
に調整した。

流速：1 mL/min

カラム温度：40℃

蛍光検出器：励起波長285 nm

蛍光波長325 nm

(2) IMZ測定条件

下記以外は(1)と同じ

移動相：メタノール・水(75:25)

UV検出器：230 nm

5. GC/MS測定条件

(1) OPP、OPP-Na、TBZ及びIMZ測定条件

カラム：HP1701(0.25 mm i. d. × 30 m、
膜厚0.25 μm)、HP社製

カラム温度：40℃(1 min)→(20℃/min)
→200℃(10 min)→(10℃/min)→280℃ (2
min)

注入方法：スプリットレスモード

注入口温度：220℃

キャリアーガス及び流量：He、1 mL/min

インターフェイス温度：250℃

イオン源温度：200℃

検出方法：SIMモード

定量用イオン(m/z)：OPP 170、TBZ 201、
IMZ 215

(2) DP測定条件

下記以外は(1)と同じ

検出方法：SCANモード

6. 防かび剤含有割りばしの調製

(1) 各防かび剤を単品で含有する割りばし

IMZ、OPP、OPP-Na、TBZの各200 μg/mLメ
タノール溶液、及びOPP-Naの200 μg/mL水
溶液 [OPP-Na(水)]、またDPの2,000 μg/
mLメタノール溶液を共栓付きメスシリンダ
ーに調製した。その中に防かび剤の検出さ
れない割りばしを数日間浸漬し、十分浸透

させた後ドラフト内で24時間乾燥を行い調
製した。OPP-Na水溶液のみ48時間乾燥を行
った。なお、浸漬及び乾燥は室温で行った。

(2) 防かび剤4種を混合で含有する割りばし

IMZ、OPP、TBZを各200 μg/mL及びDPを
2,000 μg/mL含有する混合メタノール溶液
を調製し、上記と同様に操作した。

7. 試験溶液の調製

(1) 材質試験

割りばしを金づちでつぶして竹の繊維を
縦方向にばらばらにし、さらに2~4 mm程度
に細断したもの1gを精秤し、25 mL共栓付
き試験管に入れメタノール20 mLを加えて密
栓し、15分間超音波抽出した。ろ過後、残
さにメタノール20 mLを加えて再度15分間超
音波抽出し、ろ液を合わせてメタノールで5
0 mLとした。この液をマイクロフィルターで
ろ過しHPLC用試験溶液とした。

(2) 溶出試験

割りばし1本を2つに切断し25 mL共栓付き
試験管に入れ、浸出用液20 mLを加えて密栓
し、時々振り混ぜながら各浸出条件で溶出
した。この溶出液をマイクロフィルターでろ
過しHPLC用試験溶液とした。n-ヘプタン溶
液のみGC/MS用試験溶液とした。

8. 検量線の作成

(1) HPLC

IMZ、OPP、OPP-Na、TBZ、DPの各メタノー
ル標準溶液(0.05、0.1、0.2、0.5、1、10、
100 μg/mL)を用いて測定を行い、得られた
ピーク高によりそれぞれ検量線を作成した。
TBZのみ移動相でさらに2倍に希釈し検量線
を作成した。

(2) GC/MS

OPP、OPP-Naのメタノール標準溶液(0.1、
1、10 μg/mL)、DPのメタノール標準溶液(
0.5、5、10、20 μg/mL)、TBZ及びIMZのメ
タノール標準溶液(1、5、10 μg/mL)を用い
測定を行い、得られたピーク面積によりそ
れぞれ検量線を作成した。

9. 材質試験における添加回収試験

あらかじめ金づちでつぶして細断した防

かび剤不検出割りばし1 gに対し、各防かび剤100 $\mu\text{g/mL}$ あるいは1,000 $\mu\text{g/mL}$ を含む4種混合メタノール溶液を1 mL添加し、共栓付き試験管内で1時間浸透させた。抽出は7. 試験溶液の調製 (1)材質試験に従ってメタノール20 mLを加える操作以降を行い、試験溶液についてHPLCにより定量分析を行った。

C. 研究結果及び考察

1. 測定法の検討

(1)HPLC法及びGC/MS法

HPLCによる検量線はピーク高による絶対検量線法を用い、OPP及びOPP-Naでは0.05~100 $\mu\text{g/mL}$ 、DPでは0.5~100 $\mu\text{g/mL}$ 、IMZでは0.2~100 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で直線性のある良好な検量線が得られ、定量限界はOPP及びOPP-Na 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、DP 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、IMZ 0.2 $\mu\text{g/mL}$ であった。

各ピークの保持時間は、OPP (OPP-Na) 10.3 min、TBZ 13.4 min、DP 31.0 min及びIMZ 11.3 minであった。

ただし、TBZのメタノール標準溶液をHPLCで測定すると、TBZのピークが2つに分離する現象が見られた。そのため次項で検討を行った。

GC/MSによる検量線はピーク面積による絶対検量線法を用い、OPP及びOPP-Naでは0.1~10 $\mu\text{g/mL}$ 、TBZ及びIMZでは1~10 $\mu\text{g/mL}$ 、DPでは0.5~20 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で直線性のある良好な検量線が得られ、定量限界はOPP及びOPP-Na 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、TBZ及びIMZ 1 $\mu\text{g/mL}$ 、DP 0.5 $\mu\text{g/mL}$ であった。

各ピークの保持時間は、DP 8.5 min、OPP (OPP-Na) 10.0 min、TBZ 22.6 min、IMZ 23.6 minであった。

なお、測定は各試験溶液を前処理なしで測定でき、しかも3種の防かび剤を同時かつ高感度で測定できるHPLCを使用することとした。

GC/MSによる各試験溶液の測定は、IMZ及びTBZの感度が悪く、また6種の浸出用液中4種が水系であり、GC/MSよりHPLCに適していることから、HPLCに直接注入できない*n*-ヘプタン溶液のみの測定とした。

またDPIはOPPやTBZと比べ HPLCの感度が約

10倍低いとため、防かび剤含有割りばしを調製する際に10倍の濃度で添加した。そのためGC/MSによる*n*-ヘプタン溶出液実測値で8.2~180 $\mu\text{g/mL}$ と多量に溶出し、SCANモードで十分測定が可能であった。

(2)TBZのメタノール溶液測定上の問題点

メタノール溶液をそのままHPLCで測定した場合、TBZのピークが2つに分離する現象が認められた。そこでこの原因を明らかにするために以下の検討を行った。

注入量を10 μL 、移動相のpHを2.3及び2.7にしてTBZの分析を行った結果、図1に示すクロマトグラムが得られた。pH2.3ではピークトップが2つに分離したが、pH2.7ではピークの形状は悪いものの1つのピークとして検出された。そこで注入量10 μL 及び移動相のpH2.7の条件でTBZメタノール溶液を移動相で2倍に希釈して分析をしたところ、良好な形状のピークが得られた。なお、浸出用液として95%エタノール溶液を用いた場合でも同様に1つのピークとして検出された。

TBZのピーク高による絶対検量線は0.05~50 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で直線性のある良好な検量線が得られ、定量限界は0.05 $\mu\text{g/mL}$ であった。

以上より、厚生労働省より通知された「割りばしに係る防かび剤等の残留等に係る試験法」において移動相のpHは2.3~2.7ではなく2.7に限定する必要がある、また防かび剤のHPLC用標準原液の希釈には移動相を用いる旨を明記する必要がある。

2. 材質試験における添加回収試験

表1に示したように、抽出溶媒にメタノールを使用した場合、4種の防かび剤の回収率は97~105%と良好であった。

3. 防かび剤含有割りばし

(1)防かび剤含有割りばしの調製

溶出試験における防かび剤の溶出傾向を検討するため、防かび剤含有割りばしを調製した。防かび剤間の相互作用が生じないように、4種の防かび剤をそれぞれ単品で含有する割りばしを調製した。それとともに、

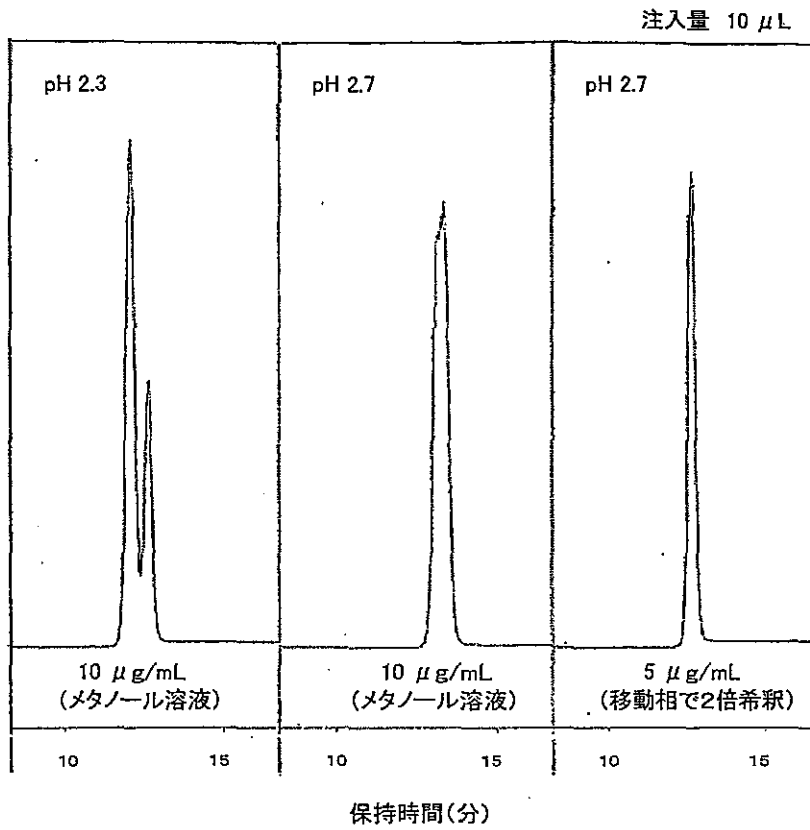


図 1. 移動相のpHの違いによるチアベンダゾール標準液のピーク形状の変化

割りばしによる溶媒の浸透性の違いを排除するために、防かび剤を4種混合で含有する割りばしも調製した。

(2) 調製した割りばしの防かび剤含有量及び吸着率

上記により調製した割りばしの防かび剤含有量及び吸着率を表2に示した。吸着率は、防かび剤含有割りばし作成時にメスシリンダー内部の溶液量を浸漬前後で記録し、割りばしに吸収された溶液量から、それに含有される防かび剤量を求め、材質試験で得られた実際の含有量を割ったものである。

防かび剤を単品で調製した割りばしの方が、混合品よりも含有量のばらつきが大きかったが、これは含有させた割りばしの材質の違いによるものと考えられる。すなわち前者の方が材質が軟らかくメタノールの吸収量が多かったが、それとともに割りばし毎の吸収量の差も大きく、一方後者は材質がほぼ均一でメタノールの吸収量もほぼ一定であった。

しかし、いずれの割りばしにおいてもメタノール溶液で防かび剤を吸収させた場合には、吸着率は73~123%であり、防かび剤による顕著な相違は見られず、ほぼ予定した含有量の割りばしを調製することができた。

(3) OPP-Na水溶液による割りばしの調製

当初OPP-Naについては溶解しやすい水溶液を用いて含有割りばしを調製した。ところが、吸着率は100%から大きく離れて400%近くの値を示し、吸収した水分量よりもはるかに多量の水溶液中のOPP-Naを吸着していた。

そこで同じ条件でOPP-Naメタノール溶液とOPP-Na水溶液中に割りばしを浸漬し、2日間放置後割りばしを引き上げて残留浸漬液の濃度を測定した。その結果、浸漬液がメタノールの場合は浸漬前後でOPP-Na濃度が変わらなかったのに対し、水の場合には浸漬後の濃度が1/5に減少していた。すなわち、水溶液中ではOPP-Naは割りばしに選択的に吸着され、吸着率が400%以上となったことが確認された。

このことから、食品衛生法で食品添加物

として指定されている防かび剤のうち、唯一の水溶性の塩であるOPP-Naは、割りばしを水に浸漬する際に使用される可能性が最も高いが、その場合には浸漬した溶液中の濃度よりもはるかに高濃度で割りばし中に残留することが判明した。

4. 溶出試験における防かび剤の溶出傾向

前項で調製した防かび剤含有割りばしを用いて、各種浸出条件における防かび剤の溶出量を測定し、それらの溶出傾向を調べた。

(1) 防かび剤単品を含有する割りばしによる溶出試験（室温、24時間）

各浸出用液が割りばしに浸透する十分な時間を考慮し、室温、24時間における溶出試験を行った。浸出用液は食品衛生法の器具・容器包装の合成樹脂の規格で用いられている食品疑似溶媒の水、4%酢酸、20%エタノール、*n*-ヘプタン及びEUの油性食品の代用疑似溶媒である95%エタノールを用いた³⁾。結果を表3に示した。

IMZ、OPP、OPP-Na、OPP-Na(水)、TBZでは95%エタノールが最も高い溶出値を示したが、DPでは*n*-ヘプタンが最高値を示した。次に高い溶出値を示したのはIMZ、OPP-Na(水)、TBZでは20%エタノール、OPP、OPP-Naでは*n*-ヘプタン、またDPでは95%エタノールであった。しかし、OPP、OPP-Naでは*n*-ヘプタンと20%エタノールの溶出値が近いこと、またDPでは*n*-ヘプタンと95%エタノールの溶出値が近いことから、これら5種の防かび剤はエタノールに溶出しやすいたことが確認された。

OPP-Na(水)は材質中含量ではOPP-Naの約4倍であったが、溶出量では7~12倍程度であった。これはOPP-Na(水)を調製する際に表面に多く吸着されたため、溶出量が増加したものと推察された。山嶋ら⁴⁾もOPPを検出した市販割りばしの表面部分にOPPが多く含有されていたことを報告している。

n-ヘプタン溶液では溶出量に大きなばらつきが認められた。これは竹材質への*n*-ヘプタンの浸透性が悪く、また本実験に用いた割りばしの浸透性に対するばらつきが大

きかったことによるものと推察された。

(2) 防かび剤4種含有割りばしによる溶出試験

各浸出条件による溶出結果を表4.に示した。

EUの油性食品の高温または長時間使用時の代替条件である95%エタノール(60℃、2.5及び3.5時間)を浸出用液としたものが、いずれの防かび剤においても最も高い溶出値を示した。

しかし、食品衛生法における合成樹脂の溶出試験条件である水(60℃、30分)、4%酢酸(60℃、30分)、20%エタノール(60℃、30分)、*n*-ヘプタン(25℃、1時間)を比較すると、いずれの防かび剤においても20%エタノールが最も高い溶出値を示した。各浸出用液の溶出傾向は、表3に示した室温、24時間溶出試験結果とは異なっていた。これは各浸出用液の割りばしに対する浸透性の違いによるものと考えられた。

特に*n*-ヘプタンは30分では浸透性が悪く、IMZ、OPP、OPP-Naでは溶出が見られず、脂溶性の高いDPでも20%エタノールより低い値を示した。このことから、木製品の溶出試験における油性食品の代替溶媒には適さないと考えられた。

(3) 各防かび剤の溶出傾向

①IMZ

IMZは他の防かび剤に比べて溶出しにくい傾向が見られた。水、4%酢酸、*n*-ヘプタンを浸出用液とした場合には60℃、30分(*n*-ヘプタンは25℃、60分)、室温24時間ともに溶出量は極めて低いかあるいは見られなかった。また20%エタノールにおいても溶出率は低かった。

②OPP及びOPP-Na

OPP及びOPP-Naはいずれの浸出用液にも溶出したが、特にアルコールへの溶出量が多かった。*n*-ヘプタンでは室温24時間では20%エタノールと同程度の溶出が見られたが、25℃、60分では検出されなかった。

③TBZ

TBZは*n*-ヘプタンを除く各浸出用液に溶出したが、特にアルコールへの溶出量が多かった。その溶出傾向はOPPと類似していた。

④DP

DPは水、4%酢酸に対する溶出量は低く、一方*n*-ヘプタンや95%エタノールには溶出しやすかった。ただし*n*-ヘプタン、25℃、60分では*n*-ヘプタンが割りばしに浸透しないので、その溶出率は4.4%に過ぎなかった。

(4) 最適な溶出試験条件

上記結果と、割りばしの使用実態である食品との接触時間が短い、加熱されたものとも接触するが100℃を超える場合はまれであることを考慮すると、浸出条件は60℃、30分が適当である。また浸出用液は食品衛生法で規定されている食品疑似溶媒全てが対象となるが、いずれの防かび剤においても20%エタノールの溶出量が最も高いことから、20%エタノール、60℃、30分で溶出試験を行うのが適当であると考えられた。

5. 推奨される測定法

測定法としては、20%エタノールの溶出液をそのまま測定することが可能であり、しかも5種の防かび剤とも感度の良いHPLC法が最適である。また検出された場合は、20%エタノール溶出液をGC/MSにより測定し、防かび剤の確認を行う。SCANモードの測定で得られたマススペクトルにより、OPP及びDPは0.5 µg/mL、TBZ及びIMZは5 µg/mL以上の濃度で、防かび剤の確認が可能である。

一方、「割りばしに係る防かび剤等の残留等に係る試験法」では予備試験を示していたが、操作性も同程度であることから、予備試験の必要はない。

また、同通知法では溶出試験の他に材質試験も示していたが、溶出試験の値で指導するため、材質試験は必要ないものとする。

試験結果の記載については、通知では1膳当たりの溶出量で記載することになっている。しかし、木・竹製品では割りばしの他、菜箸や竹串等もあり、1膳当たりで記載するのは適当ではない。そこで試料の大きさにかかわらず材質からの溶出量を表すために、表面積1cm²当たりの溶出量とする方が適当である。なお、割りばしや竹ばしの表面積

表 1. 材質試験における添加回収試験

試料番号	回収率(%)			
	IMZ	OPP	TBZ	DP
100-1*	99	102	100	102
-2	99	103	100	102
-3	101	103	100	104
-4	101	105	99	104
-5	99	101	97	102
平均値	100	103	99	103
標準偏差	1	1	1	1
1000-1**	102	103	104	103
-2	103	103	104	103
-3	102	103	103	103
-4	102	103	104	103
-5	102	103	103	103
平均値	102	103	104	103
標準偏差	0	0	1	0

* : 1g当たり100 μ gの各防かび剤を添加した割り箸
 ** : 1g当たり1,000 μ gの各防かび剤を添加した割り箸

表2. 調製割りばし中防かび剤含有量及び吸着率

		IMZ	OPP	OPP-Na	OPP-Na(水)	TBZ	DP
単品含有割り箸							
含有量	平均値	449 \pm 25	560 \pm 108	503 \pm 29	2180 \pm 330	641 \pm 149	4510 \pm 820
	変動係数	5.6	19	5.8	15	23	18
吸着率(%)		85	100	98	405	123	84
4種含有割り箸							
含有量	平均値	361 \pm 11	450 \pm 9	—	—	455 \pm 16	4750 \pm 130
	変動係数	3.0	2.0	—	—	3.5	2.7
吸着率(%)		73	91	—	—	92	96

平均値 \pm 標準偏差 (μ g/本)、n=3
 変動係数(%)

表 3. 防かび剤単品含有割りばしの各種浸出用液への溶出試験

浸出用液	温度	時間		IMZ	OPP	OPP-Na	OPP-Na(水)	TBZ	DP
水	室温	24h	平均値	4.1 ± 2.1	28.2 ± 1.4	23.2 ± 2.5	273 ± 9	26.0 ± 3.4	24.9 ± 6.5
			溶出率	0.9	5.0	4.6	12.5	4.1	0.6
4%酢酸	室温	24h	平均値	n.d.	39.4 ± 3.9	35.3 ± 4.1	392 ± 4	44.6 ± 5.8	52.2 ± 5.2
			溶出率	-	7.0	7.0	17.9	7.0	1.2
20%エタノール	室温	24h	平均値	28.1 ± 2.2	79.0 ± 6.5	55.2 ± 3.3	593 ± 20	88.4 ± 2.3	162 ± 4
			溶出率	6.3	14.1	11.0	27.2	13.8	3.6
n-ヘプタン	室温	24h	平均値	n.d.	90.3 ± 45.9	64.7 ± 10.3	185 ± 113	n.d.	2850 ± 940
			溶出率	-	16.1	12.9	8.5	-	62.9
95%エタノール	室温	24h	平均値	144 ± 5	203 ± 16	198 ± 15	1380 ± 60	190 ± 16	2520 ± 230
			溶出率	32.2	36.1	39.3	63.2	29.7	55.8

平均値±標準偏差 (μg/本), n=6
溶出率 (%)

表 4. 防かび剤4種含有割りばしの各種浸出用液への溶出試験

浸出用液	温度	時間		IMZ	OPP	TBZ	DP
水	60°C	30min	平均値	n.d.	28.8 ± 1.2	33.8 ± 2.2	57.0 ± 2.7
			溶出率	-	6.4	7.4	1.2
4%酢酸	60°C	30min	平均値	n.d.	40.5 ± 1.3	39.7 ± 1.8	114 ± 3
			溶出率	-	9.0	8.7	2.4
20%エタノール	60°C	30min	平均値	18.0 ± 1.3	54.5 ± 1.0	69.7 ± 4.8	396 ± 47
			溶出率	5.0	12.1	15.3	8.3
n-ヘプタン	25°C	1h	平均値	n.d.	n.d.	n.d.	207 ± 29
			溶出率	-	-	-	4.4
95%エタノール	60°C	2.5h	平均値	145 ± 15	209 ± 17	200 ± 12	2760 ± 250
			溶出率	40.1	46.4	44.1	58.1
95%エタノール	60°C	3.5h	平均値	143 ± 7	217 ± 6	218 ± 10	2910 ± 80
			溶出率	39.6	48.2	48.1	61.2
メタノール	室温	30min 振とう	平均値	54.0 ± 5.2	74.3 ± 5.8	68.5 ± 5.3	822 ± 33
			溶出率	15.0	16.5	15.1	17.3
20%エタノール	室温	24h	平均値	20.0 ± 2.4	59.3 ± 2.2	73.6 ± 3.6	255 ± 10
			溶出率	5.6	13.2	16.2	5.4

平均値±標準偏差 (μg/本), n=6
溶出率 (%)