

<その5>天然素材製器具・容器包装から溶出する

全有機炭素（TOC）量の測定

研究協力者	阿部 裕	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	山口 未来	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	藤原 恒司	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	片岡 洋平	国立医薬品食品衛生研究所
研究代表者	六鹿 元雄	国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

木、竹、紙といった天然素材を用いた食品用器具・容器包装は箸、串、楊枝、ヘラ、皿などとして以前から使用されている。さらに、近年の脱プラスチック（脱プラ）や持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals, SDGs）への取り組みに伴い、天然素材で製造された製品や、合成樹脂の一部に天然素材を混ぜ合わせた製品等の開発が加速しており、今後、このような製品の流通が増加することが予想される。

一方、天然素材製の器具・容器包装については、割りばし中の防かび剤および漂白剤（亜硫酸）の暫定基準とその試験法が通知されているが、器具及び容器包装の規格基準（告示第370号）における材質別規格は設定されていない。そのため、天然素材製品を安全に使用するためには、製品に含まれる、または製品から食品へ移行する物質を把握し、必要に応じて規格基準を設定すべきと考えられる。

そこで本研究では、天然素材製器具・容器包装の規格基準設定に向けた基礎的検討の一環として、市販の天然素材製器具・容器包装を試料として、溶出する有機物の総量として、全有機炭素（Total Organic Carbon, TOC）量を調査した。

B. 研究方法

1. 試料

天然素材製品 123 検体を用いた。試料の種類、材質、塗装・塗膜の有無とその種類等を表1にまとめた。これらは東京都、神奈川県および茨城県内のホームセンター、雑貨店、インターネット等で購入した。材質別の内訳は以下の通りである。

竹製品：52 検体（串：14、割りばし：11、箸：11、ヘラ：10、カトラリー、皿、ストロー：各1、その他：3）

木製品：50 検体（割りばし：16、ヘラ：14、皿：7、箸：6、カトラリー：4、その他：3）

紙製品：19 検体（ストロー：14、その他：5）

米を含むプラ製品：1 検体（カトラリー）

非木材パルプ製：1 検体（カトラリー）

2. 試薬等

1) 試薬

水：ピューリック Ω（オルガノ株式会社製）で製造した超純水。

フタル酸水素カリウム：試薬特級、ナカライテスク株式会社

2) 標準原液および標準溶液

TOC 標準原液：あらかじめ 120℃で1時間加熱し、デシケーター内で放冷したフタル酸水素カリウム 0.425 g に水を加えて 200 mL とした（炭素濃度として 1000 μg/mL）。

以降 TOC 濃度は全て炭素濃度として示す。)

TOC 標準溶液: TOC 標準原液を水で希釈し 0.5~100 µg/mL とした。

3. 試験溶液の調製

250 mL 容のガラス瓶またはビーカーにあらかじめ 60°C に加温した水を取り、試料の表面積 1 cm² につき 2 mL の割合になるように接触させ、蓋をして 60°C で 30 分間加温し溶出試験を行った。試験後速やかに試料を取り除き、得られた溶液を室温に戻したのち、メンブレンフィルター (Millex-LCR 33 mm, 親水性 PTFE, 孔径 0.45 µm) でろ過したものを試験溶液とした。

試料がガラス瓶やビーカーに入らない場合は必要に応じて切断し、切断面も接触面とみなし表面積に加えた。また、試料の表面積が小さく 1 cm² あたり 2 mL とした場合に十分量の試験溶液が得られない場合は、水の量を増やして溶出試験を行った。

一部の試料については、使用用途に応じて 95°C 30 分間または 25°C 30 分間の試験も行った。

また、試料を入れない空試験も実施した。

4. TOC 量の測定

1) 装置

TOC 計: TOC-L CPH (酸化分解方式: 燃焼酸化式、二酸化炭素検出: 非分散赤外吸収方式 (NDIR))、(株) 島津製作所製

2) 測定条件

試料注入量: 500 µL

試料注入回数: 3 回

燃焼管温度: 680°C

燃焼酸化触媒: 白金

測定法: NPOC 法 (酸性化通気処理法)

キャリアガス (空気) 流量: 150 mL/min

パージガス (空気) 流量: 80 mL/min

通気時間: 1.5 分間

検出: NDIR

3) 定量

定量下限は昨年度の研究¹⁾と同様に 0.5 µg/mL とし、0.5~100 µg/mL の TOC 標準溶液から得られた面積値と濃度から絶対検量線を作成し、試験溶液から得られた面積値から絶対検量線法により試験溶液中の TOC 量 (µg/mL) を求めた。測定値が 100 µg/mL を超える場合は、試験溶液を適宜水で希釈して測定し、希釈倍率で補正した値を測定値とした。

得られた測定値、試験に用いた水の量 (mL) および水と接触した試料表面積 (cm²) から、試料表面積当たりの溶出量 (µg/cm²) を算出した。

なお、空試験の値はいずれも定量下限値の 1/5 未満相当であったため、測定値からの減算は行わなかった。

5. 紫外可視吸収スペクトルの測定

紫外可視分光光度計として V-650 (日本分光株式会社製) を用いて 190 nm~800 nm の吸収スペクトルを測定した。測定は室温 (約 23°C) にて行った。また 280 nm における吸光度の測定時には、280 nm における吸光度が約 1 になるように、試験溶液を適宜水で希釈して測定し、希釈倍率で補正した値を測定値とした。

C. 研究結果及び考察

表 1 に表面積当たりの TOC 量 (µg/cm²) とともに、溶出試験後の試験溶液の着色の有無およびその色、細かい欠片や繊維などの浮遊物の有無を示した。また、材質ごとの最小値、最大値および平均値を表 2 にまとめた。

1. フィルターろ過の影響

多くの試料において溶出試験後の試験溶液に濁りや細かい欠片や繊維のような浮遊物が確認されたため、装置への影響を考慮

しフィルターろ過を行うことにした。フィルターろ過による定量値への影響を確認するため、7種の試料から得られた試験溶液をメンブレンフィルター（親水性 PTFE 製、孔径 0.45 μm ）でろ過し、ろ過の有無による TOC 量の違いを比較した。その結果、浮遊物の有無にかかわらず、いずれの試験溶液においてもフィルターろ過を行っても TOC 量は変化しなかった（表 3）。したがって、試験溶液に全く浮遊物がなかった場合を除き、試験溶液はフィルターろ過することとした。

なお、一般に TOC とは水中に存在する全ての有機炭素を指し、そのうち溶解しているものは溶存性有機炭素（Dissolved Organic Carbon, DOC）、浮遊している粒子状等のもは粒子性有機炭素（Particulate Organic Carbon, POC）に分類される。したがって、フィルターろ過によって得られた試験溶液中の TOC 量は正しくは DOC 量ということになるが、本研究ではこれを TOC 量として扱った。

2. TOC 量の測定

試料 123 検体の 60°C 30 分間の溶出試験における TOC 量は、竹製品で 25～746 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、木製品で 1.2～571 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、紙製品で 0.9～99 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、その他の製品で 1.9 および 13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

材質別に比べると、木製品の約 80%では TOC 量が 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下だったのに対し、竹製品では約 85%が 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であり、竹製品で高い傾向が見られた。紙製品は全て 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であり、コーヒーフィルターや弁当に入れるおかずカップでは 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満と特に低かった。

100°C を超えて使用する可能性がある一部のヘラ、箸等については 95°C 30 分間の試験も行った（表 4-1）。いずれも 60°C 30 分間の結果よりも、1.5～7 倍程度高い数値と

なった。

ストローについては実際の使用条件に近い 25°C 30 分間の試験を一部の試料で実施した（表 4-2）。その結果、いずれも 60°C の結果より 1/4～1/2 程度低い数値となった。

大野らは合成樹脂製器具・容器包装製品 97 検体を対象として TOC 量を測定し、ND（< 1.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）～37.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であったことを報告している（ただし、いずれも $\mu\text{g}/\text{mL}$ から 1 cm^2 あたり 2 mL の浸出溶液を用いたとみなして $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ に換算した数値）²⁾。また、昨年度実施した軟質 PVC おもちゃでは、溶出試験条件が 40°C 30 分間と温度が低いため単純な比較はできないが、最大で 35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった¹⁾。したがって、天然素材の TOC 量は合成樹脂よりも高い傾向があると考えられた。

3. 塗装・コーティングの影響

竹製品では 10 検体、木製品では 20 検体がウレタンや漆塗りによって塗装されていたが、特に竹製品において、塗装がある試料の TOC 量が低い傾向があった。そこで、竹および木製品について、塗装の有無による影響を確認した。塗装されている試料および塗装されていない試料を計 12 種類選択し、表面 1～2 mm 程度を削り取った状態と削り取っていない状態（元の状態）での TOC 量を比較した（表 5）。その結果、塗装がない試料では表面を削り取っても TOC 量はほとんど変わらなかったが、塗装がある試料では、試料 No.39 を除き、表面を削り取ると TOC 量が 1.2～4.5 倍に増加した。なお、No.39 は削りの有無で TOC 量は変わらなかったが、No.39 は拭き漆加工されたものであった。拭き漆加工とは漆を塗ったあとに余分な漆をふき取り、木に浸透させながら塗り重ねていく作業を繰り返す加工であるため、表面は加工されていないものとほとんど変わらないと推定された。その

ため、削りの有無による TOC 量に違いがなかったと考えられた。

以上の結果から、塗装があることにより竹や木製品から有機物の溶出が抑制されている可能性が示唆された。

4. 吸光度と TOC 量の関係

竹および木製の試料 102 検体のうち約 90%の試料の試験溶液は薄い茶色に着色していた。これらの試料は着色されたものではなかったことから、いずれも竹や木の成分に由来するものと考えられた。また、紙製の試料においては約 60%の試験溶液が薄い茶色に着色していた。紙製のストローの中にはピンクや黄色などのカラフルなものもあるが、溶液にこのような着色は見られなかったことから、紙そのものに由来するものと考えられた。

試料から得られた試験溶液の紫外可視吸収スペクトルの一部を図 1 に示した。ほとんどの試料において 280 nm 付近に吸収極大を持つ吸収スペクトルが得られ、フラバノン等の吸収スペクトル³⁾と類似していたことから、着色の原因の一つは水溶性のフラボノイド類によるものと推定された。そこで、約 60 種の試料から得られた試験溶液の 280 nm の吸光度を測定し TOC 量との相関性の有無を確認した(図 2)。その結果、相関係数(r)は 0.86 以上となり、280 nm における吸光度と TOC 量には強い正の相関性があることが示された。

以上の結果から、これらの製品から溶出した有機物は水溶性のフラボノイド類による可能性が示唆された。

D. 結論

竹、木、紙等の天然素材製器具・容器包装約 120 検体を対象に、水へ溶出する有機物量、いわゆる TOC 量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) を測定した。その結果、60°C30 分間の溶出条件での

TOC 量は 1.0~746 (中央値: 82、平均値: 142) $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ となった。過去に大野らによって報告された合成樹脂製器具・容器包装における TOC 量は最大で 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度であったことから、天然素材製品から溶出する有機物量は全体的に高い値であった。材質別では竹や木製品で高い値となり、特に竹製品では全体の 85%が 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であった。TOC 量が高かった要因の一つは水溶性のフラボノイド類によると推定されたが、今後詳細な解析を進める予定である。

一方、ウレタンや漆塗装等の表面加工により竹や木からの溶出が抑制されている可能性があったが、合成樹脂の TOC 量よりも高い値であった。合成樹脂製品では溶出試験として過マンガン酸カリウム消費量の規格が設定されており、溶出する有機物の総量を 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) に制限している。天然素材製品の表面が合成樹脂等で塗装またはコーティングされている場合は、下地の天然素材の成分が溶出することもあるため、その扱いについて検討する必要があると考えられた。

また本研究においては、フィルターろ過した後の TOC 量、すなわち DOC 量を測定した。このため、試験溶液中の浮遊物は TOC として測定されない。しかし、これらの浮遊物も食品へ移行するため、浮遊物の成分を特定するとともに必要に応じた対応を検討する必要がある。

E. 参考文献

- 1) 阿部 裕、山口未来、片岡洋平、六鹿元雄：乳幼児用おもちゃにおける過マンガン酸カリウム消費量と総有機炭素量の関係、令和 3 年度厚生労働科学研究費補助金 食品用器具・容器包装等の安全性確保に資する研究 総括・分担研究報告書、103-112 (2022)
- 2) 大野浩之、鈴木昌子、六鹿元雄、河村葉

子：合成樹脂製器具・容器包装および玩具における過マンガン酸カリウム消費量および全有機炭素の検討、食品衛生学雑誌、50、230-236（2009）

- 3) 武田幸作、斎藤規夫、岩科司：植物色素フラボノイド、文一総合出版（2013）

表1 試料情報および溶出試験の結果

試料No.	種類	材質	塗装等の有無 ^{*1}	着色の有無 ^{*2}	濁りや浮遊物の有無 ^{*3}	TOC (μg/cm ²) ^{*4}
1	へら	竹	なし	無色	あり	282
2	へら	竹	ウレタン	薄茶色	あり	233
3	へら	竹	透明ニトロセルロースラッカー	無色	あり	181
4	へら	竹	-	無色	あり	176
5	へら	竹	-	薄茶色	あり	418
6	へら	竹	-	無色	あり	202
7	へら	竹	-	無色	あり	95
8	へら	竹	-	薄茶色	あり	644
9	へら	竹	-	薄茶色	あり	139
10	へら	竹	-	薄茶色	あり	285
11	へら	木	なし	無色	あり	63
12	へら	木	なし	薄茶色	あり	571
13	へら	木	なし	薄茶色	あり	79
14	へら	木	なし	薄茶色	あり	63
15	へら	木	なし	薄茶色	あり	65
16	へら	木	なし	薄茶色	あり	33
17	へら	木	なし	薄茶色	あり	64
18	へら	木	なし	薄茶色	あり	21
19	へら	木	ウレタン	無色	あり	55
20	へら	木	ウレタン	薄茶色	あり	77
21	へら	木	ウレタン	薄茶色	あり	37
22	へら	木	ウレタン	薄茶色	あり	47
23	へら	木	漆塗り	薄茶色	あり	29
24	へら	木	漆塗り	薄茶色	あり	81
25	箆	竹	なし	薄茶色	あり	197
26	箆	竹	なし	薄茶色	あり	418
27	箆	竹	なし	薄茶色	あり	402
28	箆	竹	なし	薄茶色	あり	746
29	箆	竹	なし	薄茶色	あり	343
30	箆	竹	ウレタン	薄茶色	あり	41
31	箆	竹	ウレタン	薄茶色	あり	148
32	箆	竹	ウレタン	薄茶色	あり	88
33	箆	竹	ポリエステルウレタン塗装	薄茶色	あり	95
34	箆	竹	ウレタン	薄茶色	あり	253
35	箆	竹	ウレタン	薄茶色	あり	497
36	箆	木	なし	薄茶色	あり	55
37	箆	木	なし	薄茶色	あり	32
38	箆	木	ウレタン	無色	あり	50
39	箆	木	拭き漆	無色	あり	18
40	箆	木	漆塗り	微薄茶色	あり	7
41	箆	木	ウレタン	薄茶色	あり	251
42	割箆	竹	なし	無色	あり	345

表1 試料情報および溶出試験の結果 (続き)

試料No.	種類	材質	塗装等の有無 ^{*1}	着色の有無 ^{*2}	濁りや浮遊物の有無 ^{*3}	TOC (μg/cm ²) ^{*4}
43	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	330
44	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	263
45	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	343
46	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	168
47	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	274
48	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	293
49	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	407
50	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	254
51	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	505
52	割箸	竹	なし	薄茶色	あり	184
53	割箸	木	なし	無色	なし	76
54	割箸	木	なし	薄茶色	あり	39
55	割箸	木	なし	薄茶色	あり	23
56	割箸	木	なし	薄茶色	あり	31
57	割箸	木	なし	薄茶色	あり	137
58	割箸	木	なし	薄茶色	あり	87
59	割箸	木	なし	薄茶色	あり	63
60	割箸	木	なし	薄茶色	あり	75
61	割箸	木	なし	薄茶色	あり	73
62	割箸	木	なし	薄茶色	あり	139
63	割箸	木	なし	薄茶色	あり	66
64	割箸	木	なし	薄茶色	あり	56
65	割箸	木	なし	薄茶色	あり	190
66	割箸	木	なし	薄茶色	あり	74
67	割箸	木	なし	薄茶色	あり	100
68	割箸	木	なし	薄茶色	あり	33
69	串(平)	竹	-	微薄茶色	あり	97
70	串(平)	竹	-	薄茶色	あり	213
71	串(平)	竹	-	薄茶色	あり	161
72	串(平)	竹	-	薄茶色	あり	155
73	串(平)	竹	-	薄茶色	あり	143
74	串(平)	竹	-	薄茶色	あり	159
75	串(平)	竹	-	薄茶色	あり	142
76	串(丸,細)	竹	-	薄茶色	あり	323
77	串(丸,細)	竹	-	薄茶色	あり	285
78	串(丸,細)	竹	-	薄茶色	あり	214
79	串(丸,細)	竹	-	薄茶色	あり	313
80	串(丸,細)	竹	-	薄茶色	あり	215
81	串(丸,細)	竹	-	薄茶色	あり	134
82	串(丸,細)	竹	-	薄茶色	あり	266
83	皿	竹	ウレタン	薄茶色	あり	155
84	皿	木	ニトセルロースラッカー塗装	薄茶色	あり	76

試料No.	種類	材質	表1 試料情報および溶出試験の結果 (続き)			TOC (µg/cm ²) ⁴
			塗装等の有無 ¹	着色の有無 ²	濁りや浮遊物の有無 ³	
85	皿	木	ラッカー塗装	無色	なし	4.3
86	皿	木	ウレタン	薄茶色	あり	56
87	皿	木	ラッカー塗装	薄茶色	あり	82
88	皿	木	ラッカー塗装	薄茶色	あり	117
89	皿	木	漆塗り	薄茶色	なし	1.2
90	皿	木	漆塗り	薄茶色	なし	1.2
91	その他	竹	ウレタン	薄茶色	あり	215
92	その他	木	ラッカー塗装	薄茶色	あり	142
93	カトラリー	竹	なし	薄茶色	あり	404
94	カトラリー	木	なし	薄茶色	あり	125
95	カトラリー	木	なし	薄茶色	あり	85
96	カトラリー	木	ウレタン	薄茶色	あり	76
97	カトラリー	木	ウレタン	薄茶色	あり	14
98	カトラリー	その他	-	無色	あり	1.9
99	カトラリー	その他	-	薄茶色	あり	13
100	ストロー	紙	-	無色	なし	13
101	ストロー	紙	-	無色	あり	11
102	ストロー	紙	-	無色	あり	99
103	ストロー	紙	-	無色	あり	26
104	ストロー	紙	-	無色	あり	23
105	ストロー	紙	-	薄茶色	あり	26
106	ストロー	紙	-	薄茶色	あり	16
107	ストロー	紙	-	薄茶色	あり	69
108	ストロー	紙	-	無色	あり	69
109	ストロー	紙	-	薄茶色	あり	11
110	ストロー	紙	-	薄茶色	あり	81
111	ストロー	紙	-	無色	あり	78
112	ストロー	紙	-	薄茶色	あり	44
113	ストロー	紙	-	薄茶色	あり	11
114	ストロー	竹	-	薄茶色	あり	25
115	その他	紙	-	無色	なし	0.9
116	その他	紙	-	無色	なし	1.0
117	その他	紙	-	無色	なし	1.5
118	その他	紙	-	無色	なし	1.0
119	その他	紙	なし	薄茶色	あり	3.9
120	その他	竹	なし	薄茶色	あり	171
121	その他	竹	なし	薄茶色	あり	65
122	その他	木	なし	薄茶色	あり	15
123	その他	木	なし	薄茶色	あり	32

¹ - : 表示なしのため塗装の有無が不明

² 無色: 着色なし、微薄茶色: ほんのわずかに茶色、薄茶色: 透明な薄茶色

³ なし: 欠片、浮遊物等なし、あり: 欠片、浮遊物等あり

⁴ 3試行の平均値

表2 材質ごとの TOC 量のまとめ

材質	塗装	検体数	TOC (μg/cm ²)		
			最小値	最大値	平均値
竹	有	10	41	497	191
	無	20	65	746	320
	不明	22	25	644	218
木	有	20	1.2	251	61
	無	30	15	571	86
紙	無	1	3.9	-	-
	不明	18	0.9	99	32
その他	不明	2	1.9	13	-

TOC 量は 3 試行の平均値

表3 試験溶液のフィルターろ過の有無による TOC 量の比較

試料 No.	材質	濁りや 浮遊物の有無	TOC 量 (μg/cm ²)	
			フィルター有	フィルター無
水	-	なし	0.077*	0.050*
28	竹	あり	746	752
44	竹	あり	263	259
55	木	あり	23	21
48	竹	あり	294	293
109	紙	あり	69	69
100	紙	なし	14	14
116	紙	なし	1.0	1.0

*面積値から概算した

表4-1 溶出温度の違いによる TOC 量の比較 ① (60°Cおよび90°C)

試料 No.	材質	TOC 量 (μg/cm ²)		試料 No.	材質	TOC 量 (μg/cm ²)	
		60°C30分	95°C30分			60°C30分	95°C30分
1	竹	282	525	26	竹	418	782
2	竹	233	327	30	竹	41	117
3	竹	181	348	32	竹	88	168
4	竹	176	489	36	木	55	146
6	竹	202	737	39	木	18	48
16	木	33	139	40	木	7	51
18	木	21	46	72	竹	155	278
21	木	37	176	73	竹	143	217
23	木	29	48	80	竹	215	439
25	竹	197	354	81	竹	134	367

TOC 量は 3 試行の平均値

表 4-2 溶出温度の違いによる TOC 量の比較 ② (25℃および 60℃)

試料 No.	材質	TOC 量 (μg/cm ²)	
		60℃30 分	25℃30 分
102	紙	11	7
103	紙	99	34
109	紙	69	32
113	紙	44	16
115	竹	25	6

TOC 量は 3 試行の平均値

表 5 表面の削りの有無による TOC 量の比較

通し No.	塗装	材質	TOC 量 (μg/cm ²)	
			削りなし	削りあり
25	なし	竹	283	293
26	なし	竹	324	309
48	なし	竹	378	342
36	なし	木	38	36
64	なし	木	51	43
68	なし	木	28	31
33	ポリエステルウレタン	竹	100	473
34	ウレタン	竹	264	332
35	ウレタン	竹	423	730
39	拭き漆	木	22	24
40	漆塗り	木	18	43
41	ウレタン	木	375	739

TOC 量は 1 試行の結果

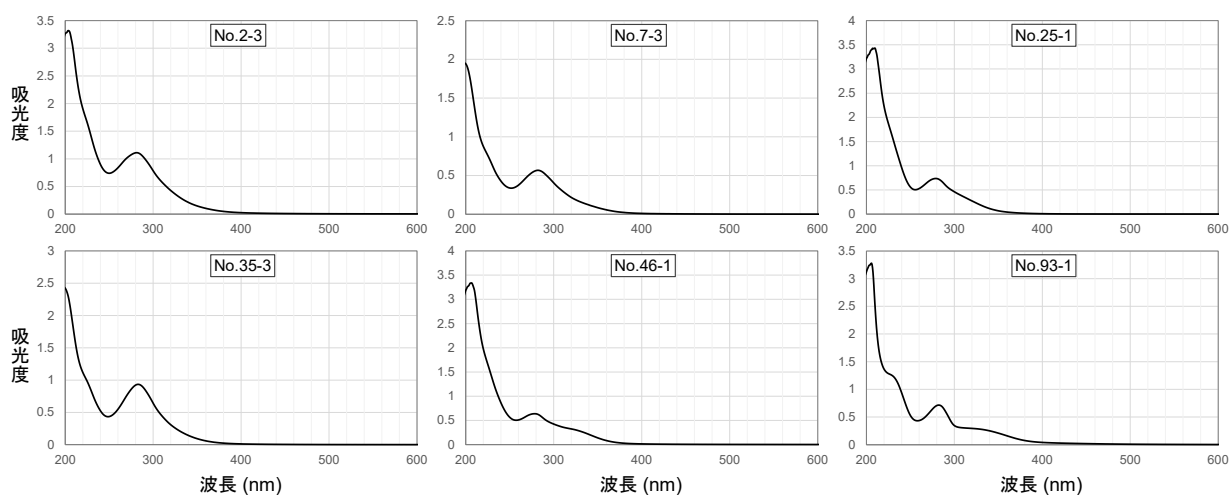


図1 代表的な試験溶液の紫外可視吸収スペクトル (200-600 nm)
 600-900 nm のスペクトルは何も検出しなかったため省略した。
 各スペクトル上の数値は試料 No.と、3 試行のうちの何番目の試料かを示した。

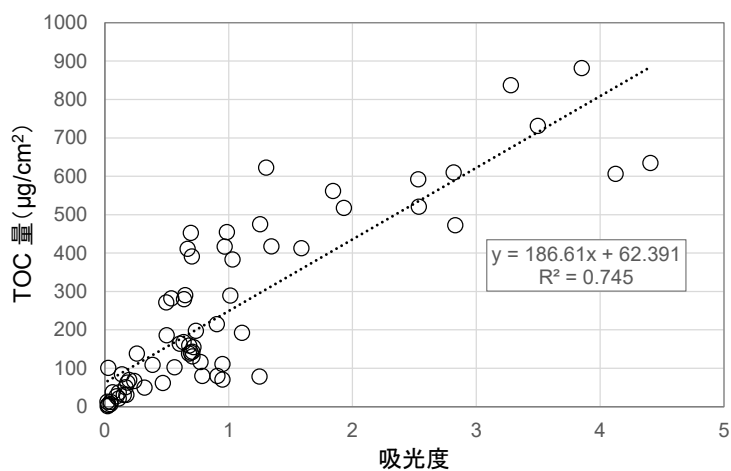


図2 TOC量 (µg/cm²) と 280 nm における吸光度の関係
 点線は回帰直線、枠内は回帰直線の式および決定係数 (R²) を示した。