

<その5>紙および竹製ストローからの金属類の溶出量の測定

研究分担者	藤原 恒司	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	近藤 翠	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
研究協力者	岸 映里	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	水口 智晴	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	尾崎 麻子	(地独) 大阪健康安全基盤研究所

A. 研究目的

近年、SDGsによる脱プラスチックの気運が高まりつつあり、合成樹脂の代替品として紙、木、竹といった天然素材が注目されている。食品用器具・容器包装においても天然素材を主な原材料とする製品の市場が拡大しつつあり、特にストローについては合成樹脂製品から紙および竹製品への切り替えが急速に進みつつある。紙や竹などの天然素材は古くから食品用器具や容器包装の原材料として用いられてきたが、それら製品の製造方法は大きく変化してきており、紙製品では製紙工程や成型工程において種々の化学物質が添加される。竹製品においても殺菌、漂白、防カビ等を目的として種々の化学物質が添加されることがある。そのため、これらの天然素材製品に対しても食品衛生法上の注意を払う必要がある。

現行の厚生省告示第370号による器具及び容器包装の規格基準は、A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の一般の規格、B 器具又は容器包装一般の試験法、C 試薬・試液等、D 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の材質別規格、E 器具又は容器包装の用途別規格、F 器具又は容器包装の製造基準から構成されているが、天然素材に適用される規格基準は「A 器具若しくは容器包装又はこれらの原材料の一般の規格」で規定されている一項目のみであり、その規格

は「水分または油分が著しく増加する用途または長時間の加熱を伴う用途に使用される紙製の器具・容器包装に対しては、古紙を原材料として用いてはならない（有害な物質が溶出または浸出して食品に混和するおそれのないように加工されている場合を除く）」というものである。また、通知による規格基準により、蛍光物質、ポリ塩化ビフェニル（PCB）、割りばし中の防かび剤および漂白剤の暫定基準が別途設けられている。一方、中国^{1,2)}や南米南部共同市場（Mercosur）³⁾をはじめとする海外の国々においては天然素材製品に対する規格基準の整備が進みつつあり、これらの規格基準では食品用の器具および容器包装を構成する食品接触材料（Food Contact Material、FCM）から溶出する物質の総量、金属量、防かび剤の量、抗菌剤の量、PCBの総量、その他汚染物質の量が制限されている。現在の日本で流通している天然素材製品から溶出する物質の総量については令和4年度の厚生労働科学研究⁴⁾において全有機炭素（TOC）量として検討を行ったところであるが、金属の溶出量については1990年代に広い用途の紙製の容器包装を対象として報告⁵⁾された程度で、FCMに焦点を当てて金属の溶出量を調査した最新の知見が殆どない。

そこで本研究では、日本の市場で急速に流通し始めている紙および竹製ストローに着目し、

それらの製品から溶出する金属類について調査を行った。また、比較対象として合成樹脂製のストローからの溶出量、並びに、紙および竹製ストロー中の金属類の含有量についても調査した。さらに、ストローからの溶出量を基に1日あたりの摂取量を推定し、耐容一日摂取量 (TDI) 等と比較した。

B. 研究方法

1. 試料

2022年度に神奈川県内のスーパーマーケット計4店およびインターネットを通じて購入した紙製ストロー16試料(試料1-16)、竹製ストロー3試料(試料17-19)、およびプラスチック製ストロー14試料(試料20-33)を用いた。プラスチック製ストローの内訳は、ポリ3-ヒドロキシ酪酸-co-3-ヒドロキシヘキサン酸 (PHBH) 製ストロー1試料(試料20)およびポリプロピレン (PP) 製ストロー13試料(試料21-33)であった。各ストローの材質、重量、外径、および厚さを表1に示した。

2. 試薬、試液、標準原液および器具

1) 試薬

硝酸は関東化学(株)製の硝酸1.42 (Ultrapur-100) または富士フィルム和光純薬(株)製の硝酸1.38 (有害金属測定用) を用いた。酢酸はSigma-Aldrich社製の酢酸 (SAJ super special grade) を用いた。水はメルク社製の Milli-Q Element A10 で精製した超純水 (比抵抗 >18.2 MΩ·cm、TOC <3 ppb) またはメルク社製の Milli-Q IQ 7003 で精製した超純水 (比抵抗 >18.2 MΩ·cm、TOC <5 ppb) を用いた。過酸化水素は関東化学(株)製の過酸化水素 (Ultrapur) を用いた。

2) 試液、標準原液および検量線溶液

①溶出量の測定

1 mol/L 硝酸は硝酸 (1.42) を 65 mL 採り、水を加えて 1 L とすることで調製した。4%酢酸は酢酸を 40 mL 採り、水を加えて 1 L とすることで調製した。

各標準原液は、SCP SCIENCE 社製、Sigma-Aldrich 社製、関東化学(株)製、または和光純薬工業社製の単元素標準液 (1000 μg/mL) を用いた。

検量線溶液は、測定対象元素の標準原液を混合し、1~50 μg/L となるように 1 mol/L 硝酸または 4%酢酸で希釈して調製した。内標準溶液は、Ga、In、Tl の各標準原液を混合し、それぞれ 30、2、5 mg/L となるように 1 mol/L 硝酸または 4%酢酸で希釈して調製した。

②含有量の測定

1 mol/L 硝酸および 0.1 mol/L 硝酸は硝酸 (1.38) を 80 mL および 7.6 mL 採り、水を加えて 1 L とすることで調製した。

各標準原液は、SPEX 社製の 34 元素混合標準液 (XSTC-622B、10 μg/mL) および関東化学(株)社製の単元素標準液 (100 または 1000 μg/mL) を用いた。

低濃度の検量線溶液 (0.01~500 μg/L) は混合標準液を、高濃度の検量線溶液 (1000~10000 μg/L) は単元素標準液を混合し、1 mol/L 硝酸で希釈して調製した。ICP-MS 測定には 0.01~100 μg/L、ICP-OES 測定には 10~10000 μg/L の検量線溶液を用いた。また、ICP-MS 測定には Rh、In、Tl の各標準原液を混合し、50 μg/L となるように 0.1 mol/L 硝酸で希釈したものを内標準溶液として用いた。

表1 本研究で使用したストロー

試料No.	材質	1本あたりの 重量 (g)	長さ (cm)	外径 (mm)	厚さ (mm)
1	paper	1.22	21.05	6.0	0.4
2	paper	1.15	21.05	6.0	0.4
3	paper	1.10	19.55	6.0	0.4
4	paper	1.23	20.85	6.1	0.5
5	paper	1.20	20.90	6.0	0.5
6	paper	1.13	21.00	6.0	0.4
7	paper	1.02	19.68	5.9	0.4
8	paper	1.24	21.00	6.3	0.4
9	paper	1.19	21.00	9.3	0.4
10	paper	1.14	19.50	6.0	0.5
11	paper	1.09	19.45	6.0	0.4
12	paper	1.11	19.50	6.0	0.4
13	paper	1.87	19.60	11.1	0.4
14	paper	1.18	19.90	6.1	2.5
15	paper	1.09	20.00	6.0	0.5
16	paper	1.10	20.01	6.0	0.4
17	bamboo	1.16	21.05	5.9	0.4
18	bamboo	2.95	19.80	7.5	1.4
19	bamboo	1.25	21.00	6.3	0.3
20	PHBH	0.88	20.00	5.9	0.2
21	PP	0.59	22.00	5.9	0.2
22	PP	1.85	21.20	10.3	0.3
23	PP	1.87	21.20	10.3	0.3
24	PP	1.92	21.20	10.3	0.3
25	PP	1.93	21.20	10.3	0.3
26	PP	0.57	22.10	6.2	0.2
27	PP	0.31	17.90	5.0	0.1
28	PP	0.47	22.40	5.8	0.1
29	PP	0.49	22.40	5.8	0.1
30	PP	0.48	22.40	5.8	0.1
31	PP	0.50	22.30	6.0	0.2
32	PP	0.49	22.30	6.0	0.2
33	PP	0.49	22.30	6.0	0.2

試料 22–25 は片先斜めカットの製品。数値は最長部の長さ

3) 器具

①溶出量の測定

試液等の調製には Thermo Fisher Scientific 社製および VITLAB 社製の PP 製メスフラスコ、サンプラテック社製のボトル、Thermo Fisher Scientific 社製のメスシリンダー、マイクロピペットおよびチップを用いた。測定溶液を調製する際に用いたろ過フィルターにはメルク社製の 0.45 μm フィルター (Millex LCR) を用いた。

②含有量の測定

試液および測定溶液の調製等にはジーエルサイエンス (株) 製および AGC テクノグラス (株) 製の PP 製容器、エッペンドルフ (株) 製マイクロピペットおよびチップのほか、PFA 製メスシリンダーおよびボトル等を用いた。

3. 装置

1) 溶出量の測定

ICP-MS : Agilent 7800 (Agilent technologies 社製)

2) 含有量の測定

ICP-MS : Agilent 7850 (Agilent technologies 社製)

ICP-OES : SPECTROBLUE TI (SPECTRO 社製)

マイクロウェーブ (MW) 分解装置 :
Multiwave PRO (Anton Paar 社製)

4. 溶出量および含有量の測定

1) 溶出量の測定

各試料 1 本 (試料 27-33 は 2 本) を切断して PP 製容器に入れ、50 mL の水または 4%酢酸を加えて室温で 30 分間放置した。その後、試料を取り除いた溶液を水溶出液および 4%酢酸溶出液とした。水溶出液については硝酸 (1.42) 0.65 mL に水溶出液を加えて 10 mL に定容したものを測定溶液とした。4%酢酸溶出液はそのまま測定溶液とした。

測定溶液および検量線溶液 50 mL に対して 500 μL の割合で内標準溶液を加え、表 2 に示し

た測定条件で ICP-MS により分析対象元素の信号強度と内標準元素の信号強度の比 (内標比) を算出し、内標比と内標比に対応する対象元素濃度の値から一次回帰式を求めて検量線を作成した。なお、内標準元素として、Cd および Sn では In、Hg および Pb では Tl、その他は Ga を用いて測定溶液中の濃度を測定し、ストロー 1 本あたりの溶出量 (μg) を算出した。

測定溶液中の各金属類の定量下限値 (LOQ) は 1 μg/L とした。そのため、ストロー 1 本あたりの定量下限値は 0.05 μg (試料 27-33 は 0.025 μg) とした。また、金属類 (Hg を除く) に対して試料 1 および 19 を用いた添加回収試験を行い、本研究における溶出量 (Hg を除く) の測定が OECD のガイドライン⁶⁾を満たすことを確認した (参考情報 1 および 2)。Hg については検出の有無のみを確認した。

2) 含有量の測定

各試料 0.25 g を石英製分解容器に量りとり、硝酸 (1.38) 4 mL、過酸化水素 2 mL、および水 1 mL を加え、表 3 に示した条件で MW 分解を行った。分解後の溶液に水を加えて 50 mL としたものを測定溶液とした。Cr、Co、Ni、Cu、As、Cd、および Pb については ICP-MS、Al、P、Mn、Fe、Zn については ICP-OES により測定を行った。それぞれの測定条件を表 2 に示した。

ICP-MS による測定では、検量線溶液より得られた分析対象元素と内標準元素の信号強度から内標比を算出し、内標比とそれに対応する分析対象元素濃度の値から一次回帰式を求めて検量線を作成した。なお、内標準溶液はペリスタルティックポンプにより自動添加した。また、Cd および Sn では In、Pb では Tl、その他は Rh を内標準元素として測定溶液中の濃度を測定し、ストロー 1 本あたりの含有量 (μg) を算出した。

一方、ICP-OES による測定では、検量線溶液から得られた信号強度と濃度の値から一次回帰

式を求めて絶対検量線を作成し、測定溶液中の濃度を測定してストロー1本あたりの含有量(μg)を算出した。また、金属類(Hgを除く)に対して試料1および19を用いた添加回収試験

を行い、本研究における含有量(SnおよびHgを除く)の測定がOECDのガイドライン⁹⁾を満たすことを確認した(参考情報3)。Snについては検出の有無のみをICP-MSで確認した。

表2 各装置の測定条件

ICP-MS		
装置名	Agilent 7800	Agilent 7850
RF出力	1550 W	1550 W
キャリアガス流量	1.01 L/min	1.03 L/min
レンズチューン	オートチューン	オートチューン
Heセルガス流量	4.3 mL/min	4.3 mL/min
エネルギー弁別	1.6 V	5.0 V (No gasモード) 3.0 V (He gasモード)
測定元素あたりの積分時間	1.0 sec	1.0 sec
測定質量数	27 (Al), 31 (P), 52 (Cr), 55 (Mn), 56 (Fe), 59 (Co), 60 (Ni), 63 (Cu), 66 (Zn), 75 (As), 111 (Cd), 118 (Sn), 201 (Hg), 208 (Pb), 71 (Ga), 115 (In), 205 (Tl)	52 (Cr), 59 (Co), 60 (Ni), 63 (Cu), 75 (As), 111 (Cd), 118 (Sn), 208 (Pb), 103 (Rh), 115 (In), 205 (Tl)
測定モード	質量数27~75 (He gasモード) 質量数111~208 (No gasモード)	質量数52, 75, 103 (He gasモード) 質量数59, 60, 63, 111, 118, 208, 103, 115, 205 (No gasモード)
ICP-OES		
装置名	SPECTROBLUE TI	
高周波出力	1400 W	
プラズマガス流量	13.0 L/min	
補助ガス流量	0.8 L/min	
ネブライザーガス流量	0.8 L/min	
測定波長 (nm)	167.078 (Al), 177.498 (P), 257.611 (Mn), 259.941 (Fe), 213.856 (Zn)	

表3 マイクロウェーブ分解の条件

経過時間 (min)	設定出力 (W)
0	500
20	500
35	1200
50	1200

C. 結果および考察

1. 各種ストローからの溶出量

1) 紙および竹製ストロー

本研究では食品擬似溶媒として、中性飲料を想定した水と酸性飲料を想定した4%酢酸の2種類を用い、紙(試料1-16)および竹製ストロー(試料17-19)について、それぞれ3試行で金属類の溶出量を測定した。水への溶出量を表4、4%酢酸への溶出量を表5に示した。

中性飲料を想定した溶出試験では、Alがすべての試料から検出された。ストロー1本あたりの溶出量は試料16で約20 μgと最も多く、試料2、4および7においても約10 μgであった。一方、10試料では3試行すべての溶出量が1 μg以下であり、竹製ストロー(試料17-19)はいずれも少なかった。このようにAlの溶出量は製品によって大きく異なっていた。Pについても試料2以外のすべての試料から検出された。溶出量はAlと異なり、紙製ストローと比べて竹製ストローで多く、試料18では最大90 μgと特に多かった。そのほか、Mn、FeおよびZnが半数程度の試料から検出された。これらはすべての竹製ストローで検出され、溶出量も紙製ストローと比べて多い傾向がみられた。そのほか、CuおよびPbが竹製ストローの試料18から0.05~0.31 μg溶出した。一方、すべての試料において、Cr、Co、Ni、As、CdおよびSnはLOQ(0.05 μg)未満、Hgは不検出であった。

酸性飲料を想定した溶出試験では、Al、P、Mn、FeおよびZnがすべての試料から検出された。このうちAlの溶出量は、試料2、4、5、7、11、12および16で200 μgを超えており、水での溶出量と比べて20-2500倍程度まで増加した。P、MnおよびZnの溶出量についても10 μgを超える結果が散見された。また、Pbについても約半数の試料から検出され、溶出量は最大で0.78 μgであった。そのほか、Crが2試料、Niが5試料、Cuが7試料、Asが2試料、Cdが1試料から検

出された。一方、すべての試料において、CoおよびSnはLOQ未満、Hgは不検出であった。また、試料5では水のZn、試料10では4%酢酸のAl、試料12では4%酢酸のZn、試料15では4%酢酸のAl、試料18では水および4%酢酸のP、Mn、ZnおよびPbで検体によって溶出量に差がみられ、特に4%酢酸における試料18のPは15倍程度、試料12のZnは90倍程度と大きく異なっていた。このように一部の試料では同じ製品であっても個々の溶出量に違いが見られた。この検体間の差は原料中の含有量に起因するものと推察されることから、紙および竹製ストローの安全性を確保するためには、その主原料となる木材や竹の品質についても注意を払う必要があると考えられた。

2) 合成樹脂製ストロー

合成樹脂製ストロー14試料(試料20-33)について、それぞれ3試行で金属類の溶出量を測定した。水および4%酢酸への溶出量を表6に示した。合成樹脂製ストローから溶出した金属類はAlおよびZnのみであり、その他の金属類はすべての試料から検出されなかった。Alは水では2試料から最大で0.11 μg、4%酢酸では7試料から最大で0.26 μg、Znは水では3試料から最大で0.08 μg、4%酢酸では7試料から最大で0.20 μg検出され、いずれも紙および竹製ストローと比べて明らかに少なかった。さらに、これらの溶出量については、同じ製品内での個々の溶出量に紙および竹製ストローのような大きな差はみられなかった。AlおよびZnは合成樹脂の充填剤または着色剤として使用されたものと推定されたが、合成樹脂製ストローでは食品擬似溶媒が内部に浸透しないため、紙および竹製ストローと比べて溶出量が少ないと考えられた。

表4 紙および竹製ストローからの水中への金属類の溶出量

金属類	ストロー1本あたりの溶出量 (µg/product)																		
	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7	試料8	試料9	試料10	試料11	試料12	試料13	試料14	試料15	試料16	試料17	試料18	試料19
Al	0.56	13	0.62	10	0.25	1.1	12	3.7	3.0	0.45	0.25	1.3	1.8	0.30	0.59	21	0.23	0.32	0.66
	0.54	13	0.57	9.7	0.21	0.62	11	3.4	2.9	0.41	0.12	1.1	1.5	0.23	0.48	19	0.21	0.07	0.65
	0.50	13	0.40	8.7	0.17	0.57	11	3.0	2.7	0.28	0.12	0.97	1.3	0.22	0.47	19	0.14	-	0.60
P	0.15	-	0.62	0.53	0.27	0.82	0.29	0.20	0.60	0.41	0.07	0.09	1.6	0.43	0.49	0.06	2.9	90	2.3
	0.14	-	0.61	0.50	0.11	0.82	0.26	0.18	0.58	0.34	0.06	0.06	1.6	0.39	0.38	0.05	2.7	81	2.1
	0.14	-	0.59	0.48	-	0.65	0.25	0.18	0.54	0.32	-	-	1.5	0.32	0.38	-	2.3	32	2.1
Mn	-	0.16	-	1.4	0.06	0.71	0.05	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.18	0.18	24	1.8
	-	0.13	-	1.3	0.05	0.69	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	0.17	7.8	1.7
	-	0.13	-	1.2	-	0.68	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	0.15	4.5	1.6
Fe	-	-	-	0.09	-	0.10	-	-	0.05	-	-	-	0.07	-	0.06	-	0.06	0.91	0.13
	-	-	-	0.08	-	0.08	-	-	-	-	-	-	0.06	-	0.06	-	0.06	0.64	0.12
	-	-	-	0.07	-	0.07	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	0.49	0.11
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	-
Zn	-	0.09	-	0.16	0.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	0.95	3.2	1.5
	-	0.05	-	0.14	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.92	2.5	1.4
	-	-	-	0.12	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.77	1.7	1.3
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.31	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-

※全ての試料でCr、Co、Ni、As、CdおよびSnは0.05 µg未満、Hgは不検出

- : 0.05 µg未満

表5 紙および竹製ストローからの4%酢酸中への金属類の溶出量

元素	ストロー1本あたりの溶出量 (µg/product)																		
	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7	試料8	試料9	試料10	試料11	試料12	試料13	試料14	試料15	試料16	試料17	試料18	試料19
Al	9.3	294	37	398	294	25	244	103	93	34	320	401	48	74	117	375	0.77	0.60	0.91
	6.6	284	36	385	285	19	241	98	90	34	305	397	45	71	37	365	0.72	0.42	0.91
	5.3	254	36	342	272	16	217	92	89	5.0	296	278	44	71	35	362	0.63	0.40	0.80
P	2.2	0.49	2.1	6.1	0.95	1.8	21	0.96	1.9	0.97	1.2	1.2	3.0	1.3	33	0.61	4.0	324	2.5
	1.5	0.47	1.8	5.8	0.91	1.7	20	0.94	1.8	0.93	1.1	1.1	3.0	1.2	26	0.55	3.0	22	2.5
	1.2	0.41	1.6	4.8	0.55	1.6	19	0.86	1.7	0.90	1.0	1.1	2.6	1.1	25	0.54	2.9	20	2.4
Cr	-	-	-	-	-	-	0.10	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	0.09	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	0.08	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	1.8	1.5	2.5	8.8	0.75	8.3	26	3.3	2.7	1.5	0.68	0.74	3.1	1.9	5.3	1.2	0.49	50	2.7
	1.5	1.4	2.4	8.6	0.63	8.3	26	3.3	2.6	1.5	0.64	0.71	3.1	1.9	3.0	1.1	0.45	20	2.6
	1.3	1.4	2.3	8.0	0.50	8.2	24	3.1	2.5	1.4	0.61	0.62	2.6	1.8	2.8	1.1	0.45	14	2.6
Fe	1.6	0.89	2.3	2.6	3.6	0.60	4.5	2.9	2.9	1.3	2.7	3.8	2.5	1.4	4.4	0.62	0.21	0.89	0.36
	1.4	0.77	2.0	2.5	3.4	0.56	4.3	2.7	2.6	1.2	2.4	3.8	2.4	1.4	3.6	0.45	0.19	0.67	0.35
	1.0	0.63	2.0	2.2	2.8	0.51	3.6	2.6	2.3	0.91	2.3	2.4	2.1	1.3	3.4	0.42	0.18	0.52	0.28
Ni	-	-	-	0.11	0.10	-	0.09	-	0.07	-	-	-	-	-	0.44	-	-	-	-
	-	-	-	0.11	-	-	0.09	-	0.07	-	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-
	-	-	-	0.09	-	-	0.08	-	0.07	-	-	-	-	-	0.21	-	-	-	-
Cu	-	-	0.11	0.12	0.24	-	-	-	-	0.12	-	-	0.14	0.07	-	-	-	0.25	-
	-	-	0.09	0.11	0.16	-	-	-	-	0.07	-	-	0.13	0.06	-	-	-	0.20	-
	-	-	0.09	0.11	-	-	-	-	-	0.06	-	-	0.10	0.06	-	-	-	0.19	-
Zn	0.16	0.45	0.40	1.6	18	0.22	1.4	0.38	0.58	0.16	13	16	0.35	0.26	0.36	0.33	3.6	7.0	2.4
	0.11	0.40	0.23	1.4	18	0.19	1.4	0.35	0.30	0.16	12	0.20	0.30	0.24	0.23	0.32	3.4	3.6	2.4
	0.09	0.40	0.22	1.2	17	0.19	1.3	0.34	0.29	0.16	11	0.18	0.29	0.21	0.21	0.30	3.3	1.9	2.4
As	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	0.16	0.06	-	-	0.16	0.10	0.08	0.09	-	-	0.21	0.06	0.05	-	-	0.78	-
	-	-	0.15	0.06	-	-	0.15	0.09	0.08	0.08	-	-	0.18	0.06	-	-	-	0.20	-
	-	-	0.14	0.05	-	-	0.15	0.09	0.07	0.07	-	-	0.16	0.06	-	-	-	0.09	-

※全ての試料でCoおよびSnは0.05 µg未満、Hgは不検出

- : 0.05 µg 未満

表 6 紙および竹製ストローからの 4%酢酸中への金属類の溶出量

溶出溶液	元素	ストロー 1 本あたりの溶出量 (µg/product)													
		試料20	試料21	試料22	試料23	試料24	試料25	試料26	試料27	試料28	試料29	試料30	試料31	試料32	試料33
水	Al	0.11	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-
		0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Zn	-	-	-	0.06	-	0.08	0.05	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4%酢酸	Al	-	-	-	-	-	0.05	-	0.03	0.03	0.05	0.06	0.03	-	0.26
		-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.04	0.06	-	-	0.26
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.05	-	-	0.24
	Zn	-	0.09	0.09	0.15	0.16	0.12	0.20	0.04	-	-	-	-	-	-
		-	0.09	0.09	0.12	0.08	0.11	0.20	-	-	-	-	-	-	-
		-	0.09	0.09	0.12	-	0.08	0.20	-	-	-	-	-	-	-

※全ての試料で P、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、As、Cd および Pb は定量下限値未満、Hg は不検出

- : 定量下限値未満 (試料 20-26 : 0.05 µg、試料 27-33 : 0.03 µg)

2. 各種ストロー中の含有量および溶出率

水または4%酢酸による溶出試験において紙および竹製ストローからAs、Cd、Pb等が検出されたことから、試料中のこれら金属類の存在を確認する目的で、試料中の各金属類の含有量を測定した。さらに、得られた含有量から各金属類の溶出率を算出した。

紙および竹製ストロー19試料について、それぞれ2試行で金属類の含有量を測定した。各試料1本あたりの含有量を表7に示した。その結果、Asが17試料から0.01–0.42 µg、Cdが16試料から0.002–0.39 µg、Pbがすべての試料から0.04–2.4 µg 検出され、製品中にはこれらの金属類が含有されていることが明らかとなった。また、溶出がみられなかったCoおよびSn、一部の試料でのみ溶出が確認されたCr、NiおよびCuについてもほぼすべての試料に含有されていた。同様に、Al、P、Mn、Feについてはほぼ全ての試料から検出されたものの、全ての試料から溶出が確認されたZnについては約半数の試料で検出されなかった。Al、P、Mn、Fe、Znについては、含有量の定量下限値が約2–6 µg と高値であったことから、4%酢酸で約1 µg 以下と少量の溶出量であった試料において含有量が定量下限値以下になったと推察された。

4%酢酸で6種以上の試料から溶出したAl、P、Mn、Fe、Cu、ZnおよびPbを対象として、各試料の溶出量と含有量のそれぞれの平均値を用いて溶出率を算出した(表8)。ただし、溶出試験の3試行において定量下限値未満の結果が存在するものは対象から除外した。その結果、紙製ストローと竹製ストローでは傾向が異なり、紙製ストローでは水の溶出率と比べて4%酢酸の溶出率は大きく増加しており、特に、Alについては2試料で溶出率が1000倍以上異なっていた。一方、竹製ストローでは紙製ストローと比べて水と4%酢酸の溶出率の差が小さく、各金属類の溶出率は4%酢酸でも最大で16%であった。紙ス

トローは水分が材質内部に浸透しやすく、炭酸飲料や果実飲料等のpHが低い酸性飲料に使用するとより多くの金属類が飲料に移行するが、竹製ストローは水分が材質内部に浸透しにくいいため、飲料のpHによる影響をあまり受けないことが示唆された。特に含有量が多かったAlや有害金属であるPbについては、4%酢酸での溶出率が高いことから、長い時間使用するとストローに含まれる大部分の金属類が飲料に移行してしまう場合がある。そのため、原料の品質とともに、その品質に応じて使用範囲等を設定するなどの配慮が必要と考えられた。

3. 紙および竹製ストローの使用に関するリスクの検証

得られた溶出量を用いて、紙および竹製ストローの使用に関するリスク評価を行った。紙および竹製ストローからのばく露量については、1日あたり1本のストローを使用すると仮定し、各金属類の溶出量のうち最も高い値を推定一日摂取量(EDI、µg/day)とした。1日あたりの参照用量(RfD、µg/day)は、食品安全委員会または厚生労働省より発出されている耐容一日摂取量(TDI)の値を用いて算出した。ただし、AsおよびPbはTDIが示されていないため、推定摂取量を用いた。RfD(µg/day)に対するEDIの比(対RfD比)を求め、紙および竹製ストローの使用に関するリスクを検証した。各金属類のEDI、RfDおよび対RfD比を表9に示した。

1日あたり1本のストローを中性飲料で使用した場合は、Pbの対RfD比は3.5%となった。一方、酸性飲料で使用した場合は、AlおよびPbの対RfD比はそれぞれ2.7%および8.8%となった。紙および竹製ストローからのばく露量であることを考慮すると、AlおよびPbの対RfD比はやや高いと考えられた。AlおよびPbはすべての試料に含有されていたことに加え、4%酢酸での溶出率が高いことから酸性飲料へ移行しやすいため、

表7 紙および竹製ストロー中の金属類の含有量

元素	ストロー1本あたりの元素量 (µg/product)																			定量下限値 (µg/product)
	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	試料6	試料7	試料8	試料9	試料10	試料11	試料12	試料13	試料14	試料15	試料16	試料17	試料18	試料19	
Al	59	3318	156	1701	1364	83	893	323	318	60	915	1014	244	172	96	713	1763	-	830	2.0-5.9
	63	3496	157	1695	1353	83	893	352	318	59	948	1017	234	172	95	712	1746	-	847	
P	18	5.7	16	55	33	6.8	89	15	14	14	27	26	27	15	42	2.9	268	1928	267	2.5
	18	6.0	16	55	32	6.5	89	15	14	14	27	26	26	15	41	2.6	264	1670	271	
Cr	0.82	2.5	0.87	2.7	1.4	0.34	0.71	1.3	1.3	0.65	1.1	1.0	0.98	0.61	0.60	0.26	0.78	0.21	0.84	0.02-0.06
	0.89	2.5	0.98	2.0	1.4	0.34	0.76	1.6	1.4	0.65	1.9	0.96	0.98	0.55	0.60	0.26	0.92	0.21	0.92	
Mn	4.2	-	5.7	13	14	9.7	35	6.0	5.5	3.0	8.7	10	8.2	4.0	3.3	-	19	195	166	2.0-5.9
	4.2	-	5.7	14	13	9.5	35	6.0	5.5	3.0	9.1	10	7.5	4.0	3.3	-	18	197	169	
Fe	51	67	81	81	289	17	69	70	74	50	176	214	118	67	38	7.0	288	8.2	270	2.0-5.9
	52	72	82	75	278	17	70	78	75	50	187	213	112	67	37	6.8	291	8.2	277	
Co	0.03	0.04	0.05	0.05	0.07	-	0.09	0.08	0.08	0.04	0.06	0.06	0.07	0.05	0.05	-	0.08	0.03	0.16	0.01-0.03
	0.04	0.04	0.05	0.04	0.07	-	0.09	0.08	0.06	0.04	0.07	0.07	0.07	0.05	0.05	-	0.09	0.03	0.18	
Ni	0.27	0.68	0.28	0.87	0.55	0.12	0.42	0.48	0.45	0.23	0.38	0.26	0.41	0.24	0.48	-	0.36	0.36	0.64	0.10-0.29
	0.60	0.79	0.27	0.63	0.57	0.12	0.43	0.53	0.45	0.22	0.75	0.27	0.39	0.25	0.49	-	0.42	0.39	0.72	
Cu	0.26	0.27	1.1	0.65	4.7	0.23	0.46	2.8	4.3	107	0.49	0.15	144	5.5	0.27	0.17	0.79	2.75	0.64	0.10-0.29
	0.31	0.26	1.1	0.59	6.4	0.23	0.46	3.4	3.2	108	0.52	0.15	144	5.6	0.27	0.18	0.79	2.82	0.64	
Zn	-	-	-	2.5	71	-	2.9	-	-	-	16	9.1	-	-	-	-	155	39	123	2.0-5.9
	-	-	-	2.5	68	-	2.9	-	-	-	16	10.0	-	-	-	-	152	45	125	
As	0.03	0.03	0.06	0.02	0.07	-	0.12	0.17	0.14	0.03	0.05	0.06	0.08	0.04	0.08	0.01	0.08	-	0.40	0.01-0.03
	0.03	0.03	0.06	0.02	0.06	-	0.12	0.17	0.15	0.03	0.05	0.06	0.08	0.03	0.08	0.01	0.07	-	0.42	
Cd	0.025	0.003	0.012	0.011	-	0.005	0.044	0.019	0.017	0.017	0.004	-	0.019	0.013	0.003	-	0.032	0.19	0.36	0.002-0.006
	0.023	0.002	0.012	0.011	-	0.005	0.045	0.020	0.016	0.017	0.005	-	0.020	0.013	-	-	0.031	0.20	0.39	
Sn	-	detected	-	detected	-															
	-	detected	detected	detected	-	detected	detected	detected	detected	detected	-	detected								
Pb	0.04	0.58	0.30	0.17	0.11	0.04	0.30	0.23	0.18	0.14	0.04	0.06	0.41	0.13	0.06	0.06	0.52	2.2	0.29	0.01-0.03
	0.08	0.60	0.28	0.17	0.10	0.04	0.30	0.21	0.18	0.13	0.04	0.04	0.41	0.12	0.05	0.06	0.51	2.4	0.31	

- : 定量下限値未満または不検出

表8 紙および竹製ストローから水または4%酢酸への溶出率

試料	Al		P		Mn		Fe		Cu		Zn		Pb	
	水	4%酢酸	水	4%酢酸	水	4%酢酸	水	4%酢酸	水	4%酢酸	水	4%酢酸	水	4%酢酸
試料1	0.9	12	0.8	9.1	-	37	-	2.6	-	-	-	-	-	-
試料2	0.4	8.1	-	7.8	-	-	-	1.1	-	-	-	-	-	-
試料3	0.3	23	3.8	12	-	41	-	2.6	-	9	-	-	-	51
試料4	0.6	22	0.9	10	10	63	0.1	3.2	-	18	5.6	56	-	32
試料5	0.02	21	-	2.5	-	4.7	-	1.2	-	-	0.4	26	-	-
試料6	0.9	24	11	26	7.2	86	0.5	3.3	-	-	-	-	-	-
試料7	1.3	26	0.3	22	0.1	72	-	6.0	-	-	-	48	-	50
試料8	1.0	29	1.3	6.2	-	54	-	3.7	-	-	-	-	-	43
試料9	0.9	28	4.1	13	-	47	-	3.5	-	-	-	-	-	43
試料10	0.6	41	2.5	6.6	-	50	-	2.3	-	0.08	-	-	-	60
試料11	0.02	33	-	4.1	-	7.2	-	1.4	-	-	-	77	-	-
試料12	0.1	35	-	4.5	-	6.9	-	1.6	-	-	-	57	-	-
試料13	0.6	19	5.8	11	-	38	0.06	2.0	-	0.09	-	-	-	45
試料14	0.1	42	2.5	7.8	-	47	-	2.0	-	1.1	-	-	-	46
試料15	0.5	66	1.0	68	-	113	-	10	-	-	-	-	-	-
試料16	2.8	52	-	21	-	-	-	7.1	-	-	-	-	-	-
試料17	0.01	0.04	1.0	1.3	0.9	2.5	-	0.07	-	-	0.6	2.3	-	-
試料18	-	-	3.7	6.8	6.2	14	8.3	8.4	6.9	7.5	5.9	10	6.2	16
試料19	0.08	0.1	0.8	0.9	1.0	1.6	0.04	0.1	-	-	1.1	1.9	-	-

※値は溶出率 (%)

- : 金属類の含有量または溶出量が定量下限値未満

表9 紙および竹製ストローからの各種金属類のばく露量

金属類	中性飲料		酸性飲料		参照用量 (RfD, µg/day)	TDI等（発出元）
	推定摂取量 (EDI, µg/day)	対参照用量比 (RfD比, %)	推定摂取量 (EDI, µg/day)	対参照用量比 (RfD比, %)		
Al	21	0.14	401	2.7	15,000	2.1 mg/kg体重/week (FSCJ)
P	90	0.003	324	0.01	3,000,000	3000 mg/day (MHLW)
Cr	-	-	0.10	0.02	500	500 µg/day (MHLW)
Mn	24	0.27	50	0.56	9,000	0.18 mg/kg体重/day (FSCJ)
Fe	0.91	0.002	4.5	0.01	40,000	40 mg/day (MHLW)
Ni	-	-	0.44	0.22	200	4 µg/kg体重/day (FSCJ)
Cu	0.21	0.003	0.24	0.003	7,000	7 mg/day (MHLW)
Zn	3.2	0.01	18	0.06	31,500	0.63 mg/kg体重/day (FSCJ)
As	-	-	0.11	0.06	199	199 µg/day (FSCJ) (推定摂取量)
Pb	0.31	3.5	0.78	8.8	8.88	8.88 µg/day (FSCJ) (推定摂取量)

FSCJ : 食品安全委員会

MHLW : 厚生労働省

- : 溶出量が定量下限値未満のため未算出

AlおよびPbについては製造時に含有量が低い原料を選択する、酸性飲料への使用は控えるなどの対策が必要と考えられた。そのほかの金属類はいずれも対RfD比が1%未満であったことから、1日あたり1本のストローを使用する程度であれば、紙および竹製ストローの使用により生じるリスクは小さいと考えられた。

D. 結論

天然素材製品に関する安全性を担保するための規格基準を検討するにあたり、近年急速に流通し始めた紙製および竹製ストローについて、飲料へ移行する金属類の量についての調査を行った。その結果、すべての紙製および竹製ストローからAl、P、Mn、FeおよびZnが移行することが確認され、一部のストローでは、Cr、Ni、Cu、AsおよびPbの移行も確認された。さらに、各金属類のストロー中の含有量を測定したところ、ほぼすべての試料がこれらの金属類を含有していたほか、Co、As、Cd、Snの存在も確認された。特に紙製ストローは飲料が材質内部に浸透しやすく、炭酸飲料や果実飲料等のpHが低い酸性飲料に使用するとより多くの金属類が飲料に移行することが判明した。合成樹脂製ストローと比べて紙製および竹製ストローでは多種の金属類の移行が確認されたほか、一部の製品では、同じ製品内においても溶出量に差がみられた。紙製および竹製ストローから飲料へ移行する金属類についてリスクを検証したところ、AlおよびPbのばく露量は、紙および竹製ストローからのばく露量であることを考慮するとやや高いと推察された。これらはすべての製品に含有されていたこと、酸性飲料へ移行しやすいことから、適切な原料を選択して製造する、酸性飲料への使用は控えるなどの対策が必要と考えられた。

E. 参考文献

- 1) National Health Commission of the PRC, GB4806.8-2022, “National food safety standard - Food Contact Paper and Board Materials and Their Products” (2022)
- 2) National Health Commission of the PRC, GB 4806.12-2022, “National food safety standard - Bamboo and wood materials and products for food contact” (2022)
- 3) Mercosur, Common Market Group (GMC) N° 40/15, “Technical Regulation on cellulosic materials, packaging and equipment that come into contact with food” (2021)
- 4) 令和4年度厚生労働科学研究費補助金食品の安全確保推進研究事業 食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究 総括・分担研究報告書、p 111-121 (2023)
- 5) バージンパルプ製および再生紙製器具容器包装に含まれる金属ならびに蛍光染料の実態、大阪市環科研報告、59、p 45-50 (1997)
- 6) “Guidance document on pesticide residue analytical methods.” OECD environment, health and safety publications series on testing and assessment No. 72 and series on pesticides No. 39 (2007)

参考資料1 添加回収試験（水溶出）

元素	添加量 (ng/mL)	試料1（紙製）		添加量 (ng/mL)	試料19（竹製）	
		回収率 (%)	併行精度 (RSD%)		回収率 (%)	併行精度 (RSD%)
Al	100	99.3	3.2	100	109.0	3.6
P	10	103.8	7.2	100	104.5	7.4
Cr	10	89.3	1.4	10	92.9	3.8
Mn	10	92.2	0.6	100	104.6	2.8
Fe	10	90.7	1.2	10	92.5	4.9
Co	10	92.8	0.6	10	94.6	1.0
Ni	10	91.5	1.1	10	94.1	1.2
Cu	10	91.6	0.7	10	93.0	1.0
Zn	10	94.8	0.8	100	105.2	1.8
As	10	89.7	0.7	10	89.7	0.8
Cd	10	94.7	0.4	10	94.9	0.4
Sn	10	93.0	0.6	10	92.3	0.6
Pb	10	94.2	0.8	10	93.2	0.5

※添加回収試験は5併行で試験を実施

参考資料2 添加回収試験（4%酢酸溶出）

元素	添加量 (ng/mL)	試料1（紙製）		添加量 (ng/mL)	試料19（竹製）	
		回収率 (%)	併行精度 (RSD%)		回収率 (%)	併行精度 (RSD%)
Al	200	101.1	6.4	200	97.5	1.7
P	200	95.9	3.5	200	93.2	4.0
Cr	10	99.7	0.7	10	95.0	1.0
Mn	200	98.1	0.4	200	96.5	1.1
Fe	200	94.9	1.7	10	96.5	1.2
Co	10	98.6	0.8	10	96.0	0.9
Ni	10	98.5	1.8	10	98.2	1.5
Cu	10	100.3	6.6	10	103.0	4.7
Zn	10	97.3	1.0	200	97.6	1.0
As	10	100.9	0.8	10	91.3	0.8
Cd	10	97.1	0.4	10	97.2	1.3
Sn	10	86.0	2.3	10	103.6	2.1
Pb	10	103.7	0.6	10	102.0	0.9

※添加回収試験は5併行で試験を実施

参考資料3 添加回収試験 (MW 分解)

元素	添加量 (ng/mL)	試料1 (紙製)		試料19 (竹製)	
		回収率 (%)	併行精度 (RSD%)	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)
Al	200	101.3	0.5	102.9	4.9
P	200	101.4	0.4	103.0	2.3
Cr	10	97.9	1.6	101.6	2.6
Mn	200	99.7	0.7	101.1	1.9
Fe	10	98.5	0.5	100.6	3.8
Co	10	95.3	2.8	96.1	1.5
Ni	10	88.3	3.3	96.5	2.0
Cu	10	92.8	3.3	95.6	4.0
Zn	10	97.5	0.7	94.7	1.6
As	10	102.4	2.5	94.7	1.3
Cd	10	99.3	2.6	99.6	1.8
Sn	10	41.4*	10.0	20.8*	63.6
Pb	10	97.1	1.8	97.2	1.9

※添加回収試験は5併行で試験を実施

*OECDガイドラインの基準値外