

合板製容器から食品へのホルムアルデヒドの移行について

深澤喜延 望月恵美子 久保田寿々代

食品の包装はこれまで木や紙などの天然品によって行なわれてきたが、現在では石油化学工業の著しい発展がもたらした合成樹脂を素材とする包装資材が増加している。食品の包装材料は食品衛生法第7.8.9条において安全性を確認することが義務づけられている。食品・添加物等の規格基準の中では素材別に一定の基準が定められており、たとえば合成樹脂製品では溶出試験法が規定されている^{1,2)}。包装材料に使用することができる合成着色料は、内容物に溶出しな場合を除いて「食品添加物」に限定されている³⁾。また蛍光物質は紙製品を中心に表面に残留することは認められず、その統一検出法が定められている⁴⁾。

木製の包装材料は原料木材の高騰と品不足が原因して、天然のままの形で用いられることは少なくなり、加工品が主流になっている。板では単板(いちまい板)は高級食品の包装に限られ、一般には工業的に製造される合板(ベニア板)が多用されている。合板は農林物質規格法に基いて日本農林規格(JAS)で品質が統一されている。普通合板の規格としては接着の程度、含水率、板面の品質などの項目がある⁵⁾が、合板の重要な構成要素である接着剤についての規定はない。

木材用の接着剤はたん白質系・炭水化物系・繊維素系・ゴム系それに合成樹脂系の5種に大別される⁶⁾が、使い易さ、接着力などの点で合成樹脂系がほとんどを占めている。中でも尿素樹脂系は合板接着剤全体の70%以上を占めている⁷⁾といわれている。尿素樹脂系接着剤は尿素とホルムアルデヒド(以下HCHOと記す)を原料とし、初期縮合体であるメチロール尿素が主体である。一般に尿素に比べてHCHOが過剰に用いられることから、未反応のHCHOが放出され食器戸だななどの刺激臭の原因となった。我々は先に、県内の家具製造業者で製造された食器戸だなにおけるHCHOの実態を調査し報告した⁸⁾。

HCHOは脂溶性でありたん白質を凝固させることから、その水溶液であるホルマリンは殺菌・消毒を目的として第9改正日本薬局方にも収載されている⁹⁾。また有害物質を含有する家庭用品に関する法律では、繊維製品などから溶出するHCHOの基準が定められ、特に乳幼児用の下着類からは検出してはならないとされている。一方、食品中のHCHOは食品一般の成分規格で検出してはならないとされていたが、1968年大阪府の調査を契機に、乾しいたけなどの天然の食品に成分由来のHCHO

が存在することが判明し、1970年その条項は削除された¹⁰⁾。

最近、合板が食器戸だななどの家具の他に、みやげ物を中心とする食品の包装材料の分野に進出していることが知られた。我々は接着剤に起因する食品のHCHO汚染を危惧し、その実態を調査する目的で若干の実験を試みた。今回は精製水を用いて、合成樹脂製品に定められている溶出試験と、空気を媒体としたHCHOの移行吸収試験について検討したので報告する。

材料および実験方法

1. 試薬

- 精製水：蒸留・イオン交換水
- ホルマリン：日本薬局方適合品
- その他試薬はいずれも試薬特級を用いた。

2. 器具・装置

- シャーレ：ガラス製、内径8.9cm±0.1cm
- 気密容器：合成樹脂(ポリエチレン、AS樹脂)製 亀甲角ケース K-5A(佐野屋産業)容積2.6L
- 恒温水槽：池本理化学工業B型
- 分光光度計：124形日立ダブルビーム分光光度計

3. 実験方法

(1) 試験溶液の調製

(a) 溶出試験

150×30mmの大きさに切断した合板2枚を60°に加熱した精製水120ml中に浸漬し、60°に設定した恒温水槽中で30分間加熱した。溶出液をガラスろ過器(G2)を用いてろ過し試験溶液とした。なお溶出液中のHCHO濃度が高すぎる場合は、用時精製水を用いて希釈したものを試験溶液とした。

(b) 精製水のHCHO吸収力試験

ガラス製秤量びん(内径48mm)に入れた希釈ホルマリンをHCHO発生源とし、シャーレに入れた精製水を吸収液とした。両者を気密容器内に置き、室温で一定時間放置した後、吸収液を取り出しすみやかに共せん試験管に移し、試験溶液とした。

(c) 移行吸収試験

合板製木箱の中にシャーレに入れた精製水20mlを吸収液として置き上板をのせて室温で一定時間放置した。

以下(b)と同様に処理し試験溶液とした。

(2) HCHO の定量

有害物質を含有する家庭用品に関する法律に定められている小嶋らの方法¹¹⁾に準じて定量した。すなわち、試験溶液 5 ml とアセチルアセトン試液 5 ml を混和し、40° で30分間加温、室温に30分間放置した後、415nm 付近の極大吸収波長における吸光度を測定した。なお、HCHO による発色であることを確認するため、ジメドン処理もあわせて行なった。

結果ならびに考察

1. 溶出試験について

我々は従来、食品衛生法上の規制がない合板については、合成樹脂製器具・容器包装の溶出試験法を準用してきた。表1は依頼試験検体として我々のところに搬入された木箱について行なった溶出試験の結果である。試験した合板からはいずれも HCHO を検出した。検体間のばらつきが大きい原因としては、製造後の経過日数の違いや合板の乾燥状態の差などが考えられる。

実際には合板製容器の内壁に、食品が直接触れることは稀であることから、合板製容器に溶出試験を適用することは適切ではないと考えられる。より実状に近い試験法を設定する目的で、以下移行吸収試験について検討した。

2. 精製水の HCHO 吸収力について

瀬下らはベビーダンスから放出される HCHO を測定するために、吸収剤として市販の HCHO 吸収紙（ホルマスク）を用いている¹²⁾。我々は食品との関連性ならびに前処理の簡便化のため、吸収剤として溶出試験と同じ精製水を用いることを検討した。

はじめにホルマリン希釈液を HCHO 発生源として、一定容積の閉鎖的な空間をつくり HCHO がいかに精製水に移行するか実験した。局方ホルマリンを2倍、10倍としたもの各5 ml を HCHO 発生源とし、吸収液は精製水 20 ml とした。図1に示したように、吸収液中の HCHO 濃度と吸収時間の間には比例関係が存在し、かつ発生源の絶対量にもおおむね比例する結果が得られた。

また、同様の条件で長時間放置した時の精製水の吸収力を調べたところ、20時間放置で吸収液中の HCHO 濃度は 800 µg/ml まで達した。

以上の結果から、定量操作までの前処理の簡易性もあわせて HCHO 吸収液としては、精製水が適当であることを確認した。

表1 合板の HCHO 溶出試験

	No.	HCHO (µg/ml)
A	1	17.5
	2	17.0
	3	11.3
	4	8.9
	5	6.1
	6	5.4
B	7	19.0
	8	8.5
	9	6.6
	10	3.5
	11	2.4
	12	2.1
	13	1.7

A：桜桃用木箱

B：ころ柿用木箱

表2 合板製木箱の概要

大きさ 78×300×195 mm
容積 3,626 ml

名称	寸法	材質
天板、底板	195×300×4 mm	合板
側板(1)	70×300×6 mm	合板
側板(2)	70×185×10 mm	単板

合板はいずれも3層で釘によって組み立てられていた

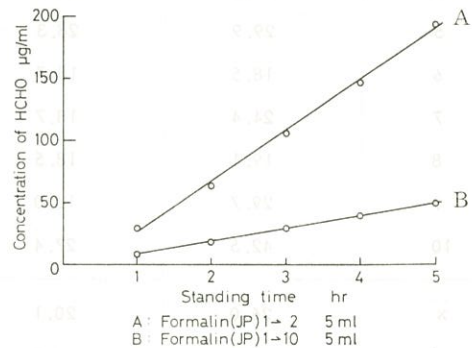


図1 精製水の HCHO 吸収力試験

3. 合板製木箱から移行する HCHO について

今回は製造後の条件がほぼ同じであることが確認されている合板製木箱10個について実験した。木箱の概要は表2に示したが、側板2枚を除いて4面に合板が使用されていた。木箱はその保存条件によって HCHO の放出に差を生じるといわれていることから、1976年5月に入手してから実験室内に開放状態で保存して実験に供した。

これらの木箱について放置時間を24時間として移行吸収試験を行なった結果は表3のとおりであった。吸収液中の HCHO 濃度の平均値は入手後6カ月で 26.0 $\mu\text{g/ml}$ 10カ月で 20.1 $\mu\text{g/ml}$ であり両者の間に有意の差はなかった。次に試験時間を2時間として測定したところ図2に示したように明らかな減少傾向がみられた。

表3と図2の結果を比較すると、放置時間の長短によって HCHO の吸収液へ移行する傾向に明らかな差がみとめられた。その原因としては次のことが考えられた。すなわち、吸収時間が短いときは合板内に既に遊離の形で存在していた HCHO が吸収されただけであるが、長時間では主に湿度などの条件の変化から接着剤の尿素樹脂の分解が促進され、新たに産生した HCHO が追加吸収されたためと考えられる。

次に、吸収液をより実際の食品に近い条件とするため10%食塩水、10%シロ糖水溶液を吸収液として移行吸収試験を行なった。その結果は表4に示したとおり食塩

表3 木箱からの HCHO の移行

No.	HCHO ($\mu\text{g/ml}$)	
	'76.11.	'77.3.
1	27.0	20.0
2	29.8	17.5
3	21.8	22.3
4	17.5	16.2
5	29.9	28.3
6	18.5	15.7
7	24.4	18.7
8	19.1	18.5
9	29.7	16.0
10	42.5	27.4
\bar{x}	26.0	20.1
sd	7.2	4.3

水、シロ糖水溶液共に精製水とほとんど同じ吸収能力を示した。なお天板を固定しておかなかったことが原因して、気密度の差が結果にばらつきを生じさせたものと考えられる。

4. HCHO の遮へいについて

表3で明らかなように、吸収時間を24時間とすれば入手してから10カ月を経過してもなお 20.1 $\mu\text{g/ml}$ の HCHO が検出されたことから HCHO が食品へ移行するのを防止する方法を検討した。遮へい試験は図3に示

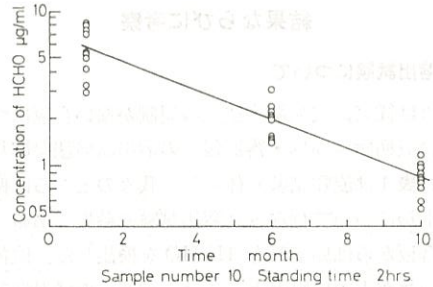


図2 木箱から放出される HCHO の減少

表4 食塩水、シロ糖水溶液への HCHO の移行

No.	吸収液中の HCHO ($\mu\text{g/ml}$)			B/A	C/A
	精製水 (A)	10% NaCl (B)	10% Sucrose (C)		
1	9.89	8.68	10.87	0.878	1.099
2	9.17	9.06	8.08	0.988	0.881
3	9.47	9.62	9.81	1.018	1.020
4	6.42	7.21	6.26	1.023	0.975
5	13.21	13.21	13.28	1.000	1.005
6	7.55	8.68	9.13	1.150	1.209
7	11.06	11.77	9.81	1.064	0.833
8	12.30	9.43	9.43	0.767	0.767
9	8.53	9.47	10.53	1.110	1.235
10	17.32	10.91	17.32	0.630	1.000
\bar{x}				0.973	1.002
sd				0.153	0.144

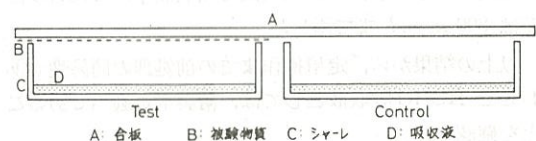


図3 遮へい試験法

したようにシャーレに吸収液（精製水 20 ml）を入れ、その上に合板をのせ、両者の間に遮へい物質をはさむ方法とした。試験時間は実際に食品が包装され開封されるまでの予想最低時間として17時間とした。今回実験に供した物質とその結果を表5に示した。なお同一被験物質について5枚または10枚の合板を使用し、対照の吸収液中の HCHO 濃度を 100 として得られた値の平均値を求めた。遮へい物としてはより一般的に入手が容易な8種の物質について検討したが、ポリエチレンフィルム、ミサランラップ[®]、アルミニウムホイルには十分な遮へい効果があった。それに対して通気性のある紙類では全く HCHO の移行は防止し得なかった。紙類で対照と比べて10%以上高い値が得られたが、合板とシャーレの間の気密性が増したことが原因していると考えられる。

5. 移行と溶出の関係について

木箱の天板を用いて移行吸収試験と溶出試験を行なった。移行吸収試験は遮へい試験法を準用したが、長時間放置では接着剤樹脂の分解が予想されることから試験時間は4時間とした。溶出試験は移行吸収試験に供した合板の一部を切断し 60 cm² としたものについて行なった。

両試験によって得られた結果は表6に示したとおりであり、両者の間に関連性はみとめられなかった。溶出試験では比較的近似した値が得られたが合板全体が溶出液に浸漬しているため、HCHO ならびに樹脂の分解物の溶出が容易に行なわれたことによると考えられる。一方移行吸収試験では合板の表面構造の微細な差と気密性の違いが原因して溶出試験と相関のない結果が得られたものと考えられる。

おわりに

以上の実験から次の点が明らかになった。

1. 合板の接着剤は合成樹脂系のものが一般的に使用されており、今回調査した合板からは例外なく HCHO の放出が認められた。
2. 合板から放出される HCHO は木箱の保存期間と共に減少した。しかし樹脂の分解は外的条件に左右され特に高温・多湿の状態では促進され10カ月を経過してもなお、長時間密閉状態におくと内容物に移行するに十分な HCHO が放出されることを確認した。
3. 食品を HCHO の汚染から防止するためには通気性のない物質による二重包装が不可欠であった。
4. 合成樹脂製器具・容器包装に定められている溶出試験と、移行吸収試験の結果の間には関連性が認められなかった。

表5 HCHO の移行を遮へいする物質の検討

被 験 物 質	n	\bar{x} (%)	sd(%)
ポリエチレンフィルム	5	0.7	0.2
“サランラップ”	5	1.0	1.0
アルミニウムホイル	5	1.8	0.4
パラフィン薬包紙	10	51.9	4.3
ろ紙 (Whatman No. 2)	5	98.0	5.5
上質紙	5	110.9	3.2
“キムワイプ S-200”	5	117.0	3.6
ろ紙(東洋ろ紙 No. 5 C)	5	120.7	6.1

表6 移行吸収試験と溶出試験の比較

No.	HCHO ($\mu\text{g/ml}$)		B/A
	移行吸収試験 (A)	溶出試験 (B)	
1	0.81	4.90	6.05
2	2.16	4.89	2.26
3	1.83	3.86	2.11
4	1.83	5.22	2.85
5	1.63	5.25	3.22
6	1.55	4.66	3.01
7	1.39	5.91	4.25
8	1.49	5.52	3.70
9	2.21	4.33	1.96
10	2.06	4.17	2.02

以上の結果を総合して考察すると、今後その使用がさらに増大することが予想される合板製容器については、次の諸点を考慮する必要があると考えられる。

1. 現在、食品の包装に用いられている合板は建築用の普通合板であり、接着剤は合成樹脂系のものが使われている。日本合板工業組合連合会では財団法人日本合板検査会の検査に基いて無臭表示を行なっているが、建築に用いられた場合は異り食品の包装では高温・多湿の条件が加わることを考慮しなければならない。食品包装用の合板は新たに規格を定め合成樹脂以外の接着剤、たとえばデンブン系を使用することを義務づける必要があると考えられる。
2. 食品用合板の HCHO に関する規格試験を設ける場合は、その使用実態から移行吸収試験の方が現実に対応した結果が得られるものと考えられる。

3. 当面、合板を包装材料とする場合は、通気性のない材料による HCHO の遮へいが必要である。また通気性が失われることにより変質をきたす食品に合板を用いることは望ましくないと考える。

なお、本研究の概要は日本薬学会第97年会（1977年4月）において発表した。

文 献

- 1) 昭和41年10月4日, 厚生省告示 第434号
- 2) 昭和34年12月28日, 厚生省告示 第178号
- 3) 昭和34年12月28日, 厚生省告示 第370号
- 4) 昭和46年5月8日, 環食 第244号
- 5) 昭和39年4月11日, 農林省告示 第932号

6) 半井勇三: 木材の接着と接着剤, pp. 44, 森北出版, 1961

7) 布山五雄: プラスチックハンドブック, pp. 207-211 朝倉書店, 1970

8) 久保田寿々代, 深沢喜延, 岩間まつ子: 第6回山梨県公衆衛生研究発表会要旨集, pp. 17-20, 1971

9) 日本公定書協会: 第9改正月本薬局方解説書, pp. D-819-822, 広川書店, 1976

10) 昭和45年9月11日, 厚生省告示第331号

11) 小嶋茂雄, 大場琢磨: 分析化学, 24, 294-298, 1975

12) 瀬下昭子ら: 第15回全国衛生化学技術協議会総会講演要旨, pp. 32-33, 1976