塩化ビニルプラスチック製食器の鉛溶出について

Lead from tableware made of polyvinyl chloride plastic

大阪府立放射線中央研究所衛生工学課

加藤 智雄・砂田 毅

Norio Kato and Tsuyoshi Sunada

Division of Sanitary Engineering, Radiation Center of Osaka Prefecture

Polyvinyl chloride plastics are often made by combining the stabilizer containing lead compounds. In an investigation into straws as a representative of the tableware made of this plastic, it was found that straws allowed to be immersed in 4% acetic acid solution for ten minutes yielded from 0 to more than 100 μg of soluble lead. Even in water, pH 5.4, straws yielded soluble lead. Under several conditions, an amount of soluble lead from straws were investigated. Among them, pH was found to be a leading factor.

To protect beverages from lead dissolved out of these straws, treatment of straws with acid-washing was found to be most effective and feasible. For surveying these straws, purple color development by immersing them in an acidic rhodizonic soda solution might be well.

合成樹脂の開発は戦後めざましく、今日では食物を除くあらゆる分野にその製品が普及してきている。更に栄養物ではないが食品にも添加剤として、例えば酢酸ビニルがチューインガムの基礎剤として粘性と弾性を与え、ポリビニルアルコールがアイスクリームに入れられ水分の結晶化を防いで舌触りを良くし融けるのを遅くするのに用いられている。食器類への進出も例外でなく、塩化ビニル、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、スチロール樹脂等の製品が既に広く家庭に進出している。

このような状況からすると今後益々プラスチックの新しい開発品が出廻ってくることが予測される。これらプラスチックが国民生活を豊かに且つ便利にすることの利点は大いに伸長すべきことであるが、反面プラスチックの材料には種々の有害な物質を使用するものがある。一般に市販されているプラスチック製品は戦前に見られたような不快感を与えるものは姿を消したが尚これらの製品が国民の健康に障害を与えることのないよう充分な監視が必要である。著者等はこれが一例として今回は塩化ビニルプラスチックを取り上げてみた。

一般に塩化ビニルプラスチックはポリ塩化ビニル（バージンレジン）に可塑剤、安定剤、顔料等を配合して作られる。安定剤はポリ塩化ビニル樹脂が熱や光に対して安定性が悪いことを改善するため使われ、これには分解が連鎖的に拡がらない働きをする鉛、カドミウム、バリウム等の金属石鹼や、分解して好ましくない着色の原因となるポリエンをラジカルで消す働きをする有機錫化合物

物等が用いられる。尚顔料として種々の金属塩も使用される。従って製品には各種の金属塩を含有している訳である。表面は滑らかであり又耐酸性でもある塩化ビニルプラスチックのことだから、含有するこれら金属塩は溶出しないだろうと一般には考えられるが、必ずしもそうではないことが判明した。以下に塩化ビニルプラスチック製食器類の代表としてのストローから鉛が溶出してくる状態を観察した結果と併せてこれが衛生的対策を報告する。

I. 試験材料及び方法

材料：でき得る限り我国で市販されているものを広く入手する目的で、東京と大阪及びその近郊の百貨店及びスーパーマーケットで販売されている塩化ビニルストローを集めた。何れもチタン白を顔料とした乳白色のストローで、大きさは次の通り。

長さ	170～180 mm
外径	3.5～4.7 mm
厚さ	約 0.1 mm
重量	300～400 mg

安定剤の処方方はメーカーによっていろいろあり一定していないが、代表的な例は次の通り。

（バージンレジン 100 に対し）

ステアリン酸鉛	0.4%
二塩基性ステアリン酸鉛	0.4%
三塩基性硫酸鉛	1.2%

ステアリン酸バリウム 1.2%

方法：各メーカー毎の製品の5本を1組として、内径27 mm、長さ230 mmの平底硝子管に、ストローの上端が液面下にあるよう溶出媒 100 ml を入れて鉛の溶出を行なった。振盪の場合はこの硝子管に共栓をした。

鉛の測定は、上記の液を蒸発乾固し硝酸で湿式灰化した後、その乾固物を一定量の水で溶解した液を試験液とし、ジチゾン法によって定量した¹⁾。尚簡易法としてペーパークロマトグラフ法による半微量定量をも併せ行なった。即ち試験液を濾紙（東洋濾紙 No. 3）に spot し、アセトンと 35% HCl (10: 1) を展開溶媒として一元下降法で展開し、対照の鉛と同様に Rf 0.5 の位置に 0.1% ロジゾン酸ソーダ水溶液の顕色剤で紫色の spot が現出することを予め確認した後²⁾、展開を終えた濾紙の Rf 0.5 近辺より先端を切りすてて再び展開して Rf 0.5 近辺のものを流出捕集し、これを蒸発乾固した後、水で溶解したものについてジチゾンによる簡易測定法³⁾を適用した。

II. 試験結果

一般に食品衛生検査法では、食器類の重金属テストには 4% 酢酸が溶出媒として使用される習慣になっている。我々の観察にも同じ溶出媒を用いることにした。

II-A 製品別の溶出量

購入したストローを商標別にし、1本宛紙で包装されたものを5本宛を1組として取り、これを4%酢酸中に20℃で10分間浸けた後、この液中に溶出してきた鉛が定量された。同じ商標の製品は10組がテストされた。結果を第1表に示す。製品によって鉛の溶出量に大きな

表1 各社製品の鉛溶出量 (μg/本)

社名	A	B	C	D	E	F	G
鉛量	(-)	48±3.2	23±3.1	32±5.4	58±27	(-)	14±3.1

〔注〕(-)は検出せず

相違が見られ、全く鉛を溶出しないものもあった。尚E社の製品はバラつきが大きいので、1本宛測定してみたところ最低 35 μg、最高 110 μg の鉛溶出をみた。この製品を 0.1% ロジゾン酸ソーダ水溶液（酢酸を加えて pH 4.0 にする）に1分間浸けて取出すと、ストロー表面の鉛は紫色のロジゾン酸鉛になり、鉛の分散状態が肉眼で良く観察できるが、バラつきの大きい製品では、大きな鉛塩の塊が不均一に散在し、その大きさも一定して

いないことが見られたし、他方これ程バラつきの大きいものは鉛塊も均等に拡っていた。

包装の良否と鉛溶出の多少とは必ずしも比例していなかった。デザインも立派で多色刷り且高級な印刷を施してある紙函に収められ紙封にも1本宛衛生的であることを明示してあるB社の製品が、それより印刷もまずい見掛けの上で安っぽいF社の製品より遙かに多量の鉛を溶出した。

II-B pH と溶出量

ストローを使って飲む飲料の pH は必ずしも一定ではない。第2表に屢々飲用に供される代表的な飲料の pH

表2 各種飲料の pH

飲料名	pH
コカコーラ	2.2
オレンジファンタ	2.3
オレンジジュース (B社)	2.4
カルピス	conc. 2.4 ×6 dil. 3.9
サイダー (M印)	2.6~
レモン水 (K社)	2.6~

値を示す。測定にはチモールブルーとブロムフェノールブルーの pH 試験紙を使った。ジュース類は味覚通りだが、コカコーラの類が味覚として感ずるより以上に pH は酸性側にかたよっているのは興味深い。何れにせよ一般には所謂清涼飲料水の pH は 2.0~3.0 の間にあるものが多い。このような飲料をストローを使って飲む訳だから、pH の相違によるストローから鉛溶出量の変動が測られた。

pH の異なる酢酸液を作り、B社のストローを 20℃、10分間これに浸けて、溶出してきた鉛を測定した結果を第3表に示す。pH が酸性ほど溶出量が多いが、pH 5.4

表3 pH による鉛溶出量 (μg/本)

pH	2.4	3.4	4.4	5.4
鉛量	45±3.7	35±3.7	22±3.4	11±3.1

の水に浸けた場合でも鉛が溶出してくることは注目に値する。これはB社の製品にだけ見られる現象かと疑い、前記 C, D, E, G 社の製品についてもテストしてみたところ同様の事象が見られた。使用した水が鉛で汚染している場合にはこのような結果を招来する虞があるが、水そのものに含まれる鉛は無視し得る量 (100 ml の水でこの測定に使用した検出法では検出し得なかった) であ

り, 又同様な操作を A, F 社の製品について行なった結果は鉛を検出しなかったから, pH 5.4 の水にも溶出してきたことは確かである。

II-C 温度の溶出量

飲料を摂る場合その飲料に固有の味を味わうためには至適の温度範囲があるし, 又それ以外に各人の好みもあり, 外界の温度条件や各人の温感によって飲料の温度はいろいろのものが要求される。そこで飲料の温度と溶出鉛量の関係が次に観察された。溶出媒は 4% 酢酸を用い, 他の条件は前節と同様にされた。結果を第4表に示

表 4 温度による鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{本}$)

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	5	10	20	30	60
鉛量	46 ± 3.2	49 ± 3.1	48 ± 3.1	49 ± 3.5	49 ± 3.9

す。低温の方が溶出量はより少ないと予想されたが, 温度の方は pH 程その溶出量に差が認められず, 5°C と 20°C では溶出量に有意の差が認められなかった。実際にストローを使って飲む場合は 20°C で飲むよりは寧ろ低温即ち $5^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ にして飲むことが多いが, この温度においても殆んど常温と同程度の溶出を見る訳である。

II-D 浸漬時間と溶出量

実際に飲料にストローが浸けられる時間はそそくさと1分以内のこともあろうし, 又会話や思索等のためもっと長く 30 分以上に渉る場合もあろう。そこで浸漬時間によるストローからの鉛溶出の変動が観察された。B 社のストローを 20°C で 4% 酢酸中に各時間静置した。結果を第5表に示す。浸漬時間が長いほど溶出量は多いだ

表 5 浸漬時間による鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{本}$)

時間 (分)	1	5	10	20	30	60
鉛量	46 ± 4.5	48 ± 3.8	48 ± 3.3	50 ± 3.2	52 ± 3.1	50 ± 3.1

ろうと予想されたが, 結果は1分と10分と30分とでは有意の差がなかった。更に1分より短い浸漬時間によるテストが行なわれるならば, これより少ない溶出が見られることが予測されようが, 余り短時間の場合はストローの出し入れの所要時間のため肝心の浸漬時間に誤差が大きく生ずる虞があるので1分より短い浸漬時間における溶出テストは行なわれなかった。従って極端に短い浸漬時間における溶出量は敷衍できないが, ストローを溶出媒に浸けると比較的短時間内に溶出すべき鉛は素早く溶出してくる訳である。

II-E 振盪と溶出量

ストローを使って飲む場合には屢々これを以って飲料を掻きまぜる動作が行なわれる。掻きまぜの動作も, ストローの長軸に平行な運動であったり, 回転運動であったり, 長軸に垂直な左右動であったりする。更に飲料の吸引が行なわれるから, この際はストローの内面に長軸に沿って飲料の早い流動がある。実際にはこれらの組合わせからなる運動が行なわれるから, 前述迄のテストに行なわれた静置浸漬の場合とは鉛の溶出量が異なるかも知れないと誰しもが考えよう。そこで従来の静置溶出のかわりに振盪溶出を行なってみた。即ち 4% 酢酸を入れた硝子管に B 社製ストローを入れて共栓をした後, 振盪機にかけ, 7 cm の衝程でストローの長軸方向に毎分 92 回の水平往復運動を与えた。結果を第6表に示す。この種

表 6 振盪による鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{本}$)

振盪時間 (分)	5	10	20	30
鉛量	45 ± 3.9	48 ± 3.6	46 ± 3.2	48 ± 3.3

の振盪運動を与えた場合は5分間の振盪も30分間の振盪でも溶出量に有意の差は認められなかった。更に前述の静置溶出との間にも有意の差が認められなかった。

II-F 繰返し溶出試験

浸漬時間の長短, 振盪時間の長短にストローからの鉛溶出量がテストの範囲内では左右されないという事実は, 溶出媒に接するストローの表面にある鉛のみが溶出媒に接するや否や溶出し始めそれより下層の含有鉛は溶出してこないことを意味している。従ってもしそうなら, この鉛を溶出するストローは酸洗いをすればそれより後の溶出量は激減するか或いは無くなってしまう筈である。そこでストローを 4% 酢酸中に10分間静置した後, これを取り出して1分間流水で水洗したものを再び 4% 酢酸に10分間静置した後取出して水洗を行ない, これを繰返し, 各回の 4% 酢酸中に溶出してきた鉛量を測定してみた。結果を第7表に示す。予測通り1回の酸

表 7 繰返し溶出による鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{本}$)

酸洗い 回数	始め	1回後	2回後	3回後	4回後
鉛量	74	3.3	3.3	3.0	3.0

洗いでそれ以後の溶出鉛は激減した。数回繰返しした後でも溶出鉛量は全く無くなることはなかったが, 数 μg の order の鉛量になって丁う。

この結果と浸漬時間及び振盪時間の長短によるテストの結果からして, 溶出すべき鉛がストローの表面に簡単

な附着状態で表在するとも考えられる。そこで市販品の封を切って流水で 10 分間良く洗った後続いてこれを 4% 酢酸中に 10 分間浸漬して溶出してきた鉛量を測定したところ、流水で水洗したということは前記の酸洗い程大きな鉛の洗浄効果を示さなかった。それだから流水で簡単に洗い落せる程の附着状態ではない。反面酢酸中に浸けて 30 分間振盪しても静置したものより多量に溶出してこないことはストロー表面の鉛塊が深層のものと不連続であることを意味している。このことが又酸洗いが最も有効な洗浄方法であることを意味している。

II-G 実際の溶出試験

前述迄の溶出試験には酢酸を溶出媒として使用したが、実際にストローを使う場合の飲料は酢酸を含んでいることは殆んど無くてクエン酸とか酒石酸とかアスコルビン酸の如き酸を含み尚その上に甘味料や香料その他植物性の種々の物質を含んでいる訳だから、酢酸を溶出媒とした場合とではストローからの鉛の溶出状況は異なるかも知れないという懸念がある。そこで B 社製オレンジジュースを 2 分し、一方に B 社製ストローを 10 分間浸漬し、他方を対照とし、両方を湿式灰化して鉛量が測られた。その結果は酢酸を溶出媒とする場合と全く同様の鉛溶出を見た。

III. 考 察

1. ストローから溶出する鉛に如何なる意義があるかは問題である。我々が日常摂取する飲食物には避くべからざる鉛の含有があるが、これらから鉛を完全に排除することは望むべくもない。1 日の飲食物からの鉛量は平均人で約 300 μg 位と算定され⁴⁾、更に空気中に含まれそれが吸入されて後嚥下されて消化管に入るものも無視できぬが、特別に汚染した鉛環境下にある者を除けば普通の人ではこれが 30 μg 位と推定されている。結局 1 日に約 330 μg 位の鉛を摂取している訳である。Kehoe はこれら空気及び飲食物からの鉛の他に種々の一定量の鉛を強制的に与えた人体実験を行ない、血中及び尿中鉛濃度の上昇を目安にして、結局毎日総計 600 μg の鉛量ならその人が一生の間摂取し続けても鉛中毒を招かないだろうと保健物理の考えを適用して推定している⁵⁾。この制限値を採用すると空気及び飲食物からのものを差引いた 270 μg の余裕が残されている訳だが、飲食物に或いは空気に余分の鉛汚染があればこれがこの余積に充当され、その量が余積を上廻るようになれば警戒を必要とするようになる。現実には種々の所謂鉛環境（例えば鉛の精煉、鉛塩の製造、鉛管・鉛シート・鉛煉瓦の製造及び

加工、蓄電池製造、石油精製、窯業等）下の従事者の数は多いし、さして広くもない都市に自動車の急激な増加もあって爆燃防止剤の四エチル鉛や三メチル鉛の燃焼産物による空気汚染も増加しつつある現況からすれば、防止し得る鉛の摂取は極力これを防ぐべきである。ストローから溶出する鉛が案外無視できぬ数量であることが前章の結果から判明した。更に子供ではこのストローをしゃぶったり、噛んだり、かじったりする習性が見られる。噛めば新しい面が現われてくるから新たな鉛の溶出が始まる訳である。これが又ストローの場合他の食器と区別して考えておかねばならない特徴の一つでもある。以上のことからして鉛を溶出してくる現在のストローは排除することが望ましいものと考えられる。

2. ストローから溶出する鉛については現行の食品衛生法には何等特記した規制は無い。合成樹脂製の食器類についてはホルムアルデヒドの溶出について規制しているに過ぎない。陶磁器製の食器については鉛の規制があるが、これとストローとは同じ扱いにはできない。何故なら前述の理由で陶磁器製の皿や碗をまさか噛んだりすることはあるまいから。従って現行の法で最も近く比較できるものは清涼飲料水に関する鉛の規制であろう。これは清涼飲料水 250 g を湿式灰化し 100 ml の試料とし、この 60 ml を灰化して塩酸を加えて 52 ml の試験溶液とし、この 10 ml を取り定性用アンモニヤ・シアン化カリウム溶液 30 ml 及び定性用ジチゾン溶液 6 ml を加えてクロロホルム層が紅色を呈してはならないとしている。紅色が現われないことという表現はかなり曖昧さを持っているから、こう云った表現はでき得る限り避けた方がよい。比較させて測る方が測定者の判断を正しく導き易いからである。何れにせよこの規制からすると、途中の測定操作による損失が皆無と仮定すれば、クロロホルム層 6 ml に 1.2 μg 以下の鉛量では紅色を認め得ないから結局元の清涼飲料水 250 g 中に約 10 μg 、或いは途中の化学操作による損失をも加味してこれが 2 倍量の 20 μg 以上の鉛が含有されてはならないと解釈される。清涼飲料水で 1 回に飲む量は大体 190 ml から 250 ml 迄のことが多い。例えば大概の罐入り飲料は 190 ml 位のものが多く、欧米のものは 250 ml 入りのが多い。（法の中で清涼飲料水 250 g となっているのは欧米のものを参考にしたのではないかとも思われ日本人の 1 回量としては少し多いのではないか。）この中に約 10 μg 或いは測定の損失を見越しても 20 μg 以上の鉛を含有してはならないとする現行の規制と、ストローから溶出する鉛量とを比較すれば、後者の持つ意義がかなり大きいことが判

る。

3. 塩化ビニル製の玩具が広く市販されている。これら子供は口に入れてしゃぶったり噛んだりかじったりすることが屢々見られる。そのような取扱いのため新しい面ができると溶出する鉛が増加することは前述した。そこで市販の塩化ビニル製玩具を購入してきて、これが鉛溶出試験を行なってみたところ、陽性の成績を得たものが多かった。殊にこれらの屈曲部に鉛塩の塊が遍在していることが後述の方法で観察された。玩具は食品及び食器と同様な規制を受けているが、食品及び食器の方が前述の如き規制であることからして、現在のところこれらプラスチックの玩具を規制する法は無きに等しい。今後この点についての規制が望ましい。

4. いろんな物が有害の可能性があると問題を提起することは屢々行なわれるが、爆発的に被害者が出ない限り何時しか忘れ去られることが多い。これは一つには問題の解決をとすれば抽象的に取扱う習慣が多いことにもよるし、又具体的な解決策の発見が困難であるためでもある。しかし幸いなことに本問題の解決は容易である。即ち繰返し溶出試験の項に示したように酸洗いによって表面の鉛塩は充分洗滌され得るから、製造業者は製造後に酸洗いの工程を加えることによって安全なストローを提供できることになる。勿論安定剤に鉛塩でない他の比較的安全な金属塩を使うことがより望ましいことは言う迄もない。更に、塩化ビニルの代わりに他のプラスチック例えばポリエチレンで作ることもその解決策の一つであろう。

5. いろんな分野で鉛を溶出し得るストローかどうかを監視する必要も起こってくるだろう。そのような場合には、0.1% のロジゾン酸ソーダ水溶液（新製のこと）を酢酸、或いは他の酸で pH 4.0 前後にしたものに被験品を浸けて1分もすれば、鉛を溶出し得るものは紫色のロジゾン酸鉛を生じ全般に紫色に着色する。しかもその

着色の濃度は鉛量に比例する。鉛を溶出しなかったストローはこの操作で全く着色せず元の色のままであった。時によっては此の方法によって鉛塩の偏在も視認し得る。塩化ビニル製の玩具で所謂ガラガラとか動物もこの操作で鉛を溶出し得るものは紫色を呈した。ポリエチレン製の玩具ではこのような現象は見られなかった。

IV. 結 論

塩化ビニルプラスチック製のストローはそれに加えられた安定剤として鉛塩を使用しているものがあり、このため酸性の液に浸けると鉛が溶出してくる。溶出してくる鉛量は pH によって異なり、pH が低い程溶出量は多いが、pH 5.4 の水にさえ溶出してくる。溶出量は各社の製品で大いに異なり、全く溶出を見ないものから 100 μ g 以上の溶出をみるものもあった。溶出は溶出媒に浸けた時間とか振盪とか温度には影響を殆んど受けず、短時間低温で静かに浸けてさえ溶出してくる。

これを防ぐには酸洗いの工程を加えることによって容易に可能となる。酸性ロジゾン酸ソーダ水溶液に浸けてみることによって簡易に監視できるから第1線の衛現監視員や大量仕入購入者や消費者には便利である。これに関連して塩化ビニル製食器類の含有鉛量の規制が再検討されるべきである。

文 献

- 1) 厚生省：食品衛生検査指針Ⅱ，日本公衆衛生協会，昭 38
- 2) 田村善蔵：分析化学 2；117，昭 27
- 3) 日本薬学会：衛生試験法注解，金原出版，東京，昭 32
- 4) Kehoe, R.A.: AMA Arch. Environmental Health, 8; 232, 1964.
- 5) Kehoe, R.A.: ibid, 8; 235, 1964.

(受付：1964年6月15日)