漆塗装およびポリウレタン塗装碗の溶出試験^{注1)}

村 重 素 子*・寺 田 晃*

The Extraction Tests of Commercial Japanese-Lacquered
and Polyurethane-Lacquered Bowls

Motoko MURASHIGE* and Akira TERADA*

Abstract

Commercial lacquered bowls, i.e., two black-, two vermilion- and one Suriurushi-Japanese-lacquer finished, and two polyurethane-lacquer finished, were investigated for the effects of the extraction with 4% acetic acid solution and glacial acetic acid. The extraction was carried out at 60°C for half an hour to 7 hours.

The Japanese-lacquered bowls, in general, were hardly attacked by 4% acetic acid solution and glacial acetic acid, among which two black bowls resisted more than the vermilion ones. However, the Suriurushi bowl, transparent dark-yellow-colored, was easily attacked by 4% acetic acid solution and glacial acetic acid since the applied Urushi lacquer contained Sienna, an acid-weak yellow pigment. The polyurethane-lacquered bowls (the bodies were made of ABS and Bakelite respectively) well resisted 4% acetic acid solution, but were easily attacked by glacial acetic acid.

The spectroscopic and chemical analysis of the coating films of these bowls showed that the black lacquers were colored using some iron compounds as usual, the vermilion lacquers contained cadmopone-type cadmium-mercury red and one of them contained a small amount of red iron oxide. The yellow lacquer of the Suriurushi bowl was colored with Sienna, and the polyurethane-lacquered bowls were colored with red iron oxide and small amounts of chrome yellow pigment.

All the extracts with 4% acetic acid solution showed no contents of Cd and Hg on atomic absorption spectroscopic analysis. The extract from the Suriurushi bowl contained a little amount of iron, whose concentration was still below 1 ppm after 7 hr-extraction. Small amounts of lead without the accompaniment of chromium were extracted from the polyurethane bowls. However, the concentrations of lead in the extracts were still below the maximum permissible concentration of 1 ppm.

The amounts of dissolved organic materials in the extracts with 4% acetic acid solution were determined from the potassium permanganate consumption and found to be below the maximum permissible concentration of 10 ppm.

要 旨

市販の漆碗5種類、すなわち黒漆碗2、朱漆碗2、摺

昭和 53.6.29 受理

* 九州工業大学化学教室

北九州市戸畑区仙水町1 (〒804)

* Department of Chemistry, Kyushu Institute of Technology, 1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, 804, Japan

注1) 漆類似物質の合成 (V)

漆碗1および赤色ポリウレタン塗装碗2種類について、4% 酢酸と氷酢酸による 60°C, 30分~7時間の溶出試験を行なってその耐性を調べた。4% 酢酸溶出液中の溶出金属量を原子吸光分析法で、有機物量を過マンガン酸カリウム消費量の測定で時間的に追跡した。

ポリウレタン塗装碗よりも漆碗がよい耐性を示し、漆碗の中では朱漆碗よりも黒漆碗が強い。酸に弱いシエナで着色した摺漆碗の耐性が小さかったが、しかし、いずれも合成樹脂食器および容器包装の厚生省規制基準に十

分に合格するとみられる結果を示した。60°C の氷酢酸では、漆碗はかなり耐えるが、ポリウレタン塗装碗に対する侵食は大きかった。

1. 緒 言

合成樹脂製食器、碗類が伝統的な漆碗に代って、安価で実用的であることから著しく普及しているが、それらの塗膜や添加物などからの溶出物の規制もきめ細かく行なわれるようになった²⁾。

漆塗料は二価フェノールであるウルシオールなどが、ラッカーゼ酵素の触媒作用の下に湿気を含む空气中で常温乾燥するという、塗装法としては特殊な工程を経るが、なじまないものを加えると常温乾燥性を失うから、これに使用できる顔料、添加物などはきわめて制限される。逆に漆塗料では一般常識から考えると、奇異で特殊な物質、たとえば辰砂、石黄などの顔料を使用することもあるから³⁾、漆器類の衛生評価には特別な配慮が必要である。現在では日本漆 (*Rhus Vernicifera* D.C.) の樹液の産出量が少く、きわめて高価であるため、漆樹の種類が同じである中国産漆液を輸入して主に使用しているが、東南アジア産漆も加えることがあり、桐油、アマニ油、ウレタン化油、カシューナットシェール油製品などを混ぜることもあって、むしろ純粋な漆のみからつくる漆塗料はまれであると考えるのが業界の常識である。そのため、これら添加物に起因する溶出物も考慮に入れなければならない。さらに塗装時に有機溶剤を用いることもあって、これが完成品の乾燥塗膜中に残留する可能性がある。永井⁴⁾は合成樹脂塗料を塗った竹箸中の溶剤の残留を報告している。著者らは漆用顔料の酸による溶出を防止するため、その表面処理の方法を先に報告したが¹⁾、同時に、漆膜中にある朱顔料は溶出されにくくなることを明らかにしたので、間接的にはあるが、漆塗膜の化学的耐性のよいことを証明したことになった。

合成樹脂食器および容器包装の試験法には、JIS-S2029 と、食品、添加物等の規格基準、第3器具および容器包装の一部改正に関する厚生省告示第434号による規格試験法があるが、後者に関する厚生省環境衛生局長の各都道府県知事宛通達(41.10.14、環食化第5070号)中では、「漆塗装品には適用されないこと。」となっているので、今回、市販の漆碗とポリウレタン塗装碗について検討した。ポリウレタン塗装品をも対象とした理由は、従来から漆類似塗料として広く使用されてきたカシュー塗料にかわって、近時、ポリウレタン塗料が作業性、耐熱、耐油、耐薬品性および接着性がよく、肉持ち、光沢、そ

して特に漆との混和性がよいことから、漆代用塗料としてかなり多く使用されていることによる。

市場で漆塗装の表示のある碗5種類、ポリウレタン塗装の表示のあるもの2種類を購入し、4% 酢酸による60°Cにおける溶出物について調査した²⁾。見域は漆膜中の未硬化成分などに基づく可溶性成分が、氷酢酸でよく抽出されることを報告している⁵⁾、溶出物質の同定の試料を集める目的もあって、60°Cにおける氷酢酸による溶出実験も行なった。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

試験に用いた碗の種類と型状からの観察結果を表-1に示す。価格による品質の程度を付け加えると、①、②、③、⑤は蓋付5客で10,000~15,000円、④は1個1,000円、⑥、⑦は1個80円で、いずれも昭和51年8月現在の特価品であったものの価格であるから、それぞれ並等の品質のものである。

塗料の成分検査には、かみそりで塗膜上層を薄く削り取って分光分析の試料とした³⁾。

2.2 塗膜の分析

塗膜中の顔料の金属成分は理学電機製蛍光X線分析装置を用いて定性的に調べた。溶出液中の金属濃度は溶出液そのままを島津 AA-650 型原子吸光分析装置にかけ、水銀は還元気化法で測定した。赤外スペクトル(以下IRと略記)はKBr錠剤法により、日立赤外分光器215型およびEPI-L型を用いた。

2.3 4% 酢酸および氷酢酸による溶出試験

溶出に際して表面積対溶出液比を一定にすることが必要であるが⁷⁾、碗の内面だけについては困難であるから、試料とした碗の寸法が表-1に示す通りほぼ似ているので、溶出のための4% 酢酸の最初の液量を250mlと定めた。60°Cに加熱した液250mlを碗中に入れて時計皿でおおう。60°Cの電気恒温槽中に置いて時々液を動かしながら7時間保つ。その間、30分、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

注2) 厚生省規格基準の試験法では、過マンガン酸カリウム消費量の試験には、蒸留水による60°C、30分間の溶出法を用いることになっている。

注3) 漆器は少なくとも3~4回塗り重ねるのが普通であるから、すべての層を一緒に削り取ることになる。異なった下地塗料たとえばカシュー塗料などが使われることもあるが、塗装膜の赤外スペクトル(以下、IRと略記)は、一般に年月が経つと劣化のためにその特徴を失って、全体に平板な吸収を示すようになるから、識別はかなりむづかしくなる。IRによる漆とカシュー塗料の鑑別については達家の報告がある⁸⁾。

Table 1. The lacquered bowls

Sample No.	Body base	Finish style	Net capacity (ml)	Inside diameter (cm)	Depth (cm)
①	Tochi (Chinese horse-chestnut)	Vermilion-colored urushi-lacquer finished inside and Suriurushi outside. With the same finished cover	286	11.8	3.9
②	Keyaki (zelkova tree)	Black urushi-lacquer finish. With the same finished cover	304	"	4.2
③	Mokukanshitsu ^{a)}	Vermilion-colored urushi-lacquer finish. with the same finished cover	378	"	4.6
④	"	Black urushi-lacquer finish	330	"	4.5
⑤	Keyaki	Dark yellow Suriurushi finish. With the same finished cover	314	"	4.3
⑥	ABS resin	Red-colored polyurethane-lacquer finished inside, and red outside with small-glistening-green-spot accents	352	11.4	4.5
⑦	Bakelite	Red-colored poly-urethane-lacquer finished inside and dark-shaded gloss finished outside	348	"	4.5

a) Moldings made from phenolic resin and wood flour

時間の各時点でピペットで液を 25 ml ずつ抜き取って、それぞれの測定に供した。氷酢酸（特級試薬）による溶出も、同じ操作で行なった。

2.4 溶出液の過マンガン酸カリウム消費量

衛生試験法注解⁷⁾に記載されている方法に準じて 4% 酢酸溶出液 (2.3 参照) を 10ml 用いて測定したが、供試液量が少ないために (規定では蒸留水による溶出液 100 ml を用いることになっている)、マイクロビュレットを使用して分析法規定の方法の 1/10 の規模で行なった。したがって、得られた数値を 10 倍して、分析法規定の数値として比較できるように換算して示してある (表-5 参照)。

3. 結果と考察

3.1 塗膜の分析

蛍光 X 線分析によって、各塗膜中から表-2 に示す金属元素が検出された。

Table 2. The detected metallic elements in the lacquer films by fluorescent X-ray analysis

Sample No.	Color	Detected element
①	Vermilion	Ba, Cd, Fe, Hg, S
②	Black	Fe
③	Vermilion	Ba, Cd, Hg, S
④	Black	Fe
⑤	Dark-yellow	Al, Fe, Mn, Si
⑥	Red	Cr, Fe, Pb
⑦	Red	Cr, Fe, Pb

各塗膜の IR を図-1 に示す。漆硬化膜の IR 図の報告は多いが^{5,6,8)}、それらとの比較において、試料①, ②, ③, ④はその特性吸収帯が漆膜のそれとほぼ一致するこ

Fig. 1. Infrared spectra of the lacquer films

とから、品質表示通り漆塗装品であることがわかる。試料⑤については後述の黄色色素の吸収帯が IR 図に大きく現われているので、図形全体の模様が他とは大きく異なっている。試料⑥、⑦については 1,685, 1,650, 1,540 ~ 1,550 cm^{-1} にポリウレタンの特性吸収があるから、これも品質表示通りのものであると結論できる。

試料①、③(図-1, ①, ③) から、1,185, 1,120, 1,072, 980, 650, 630, 617 cm^{-1} に BaSO_4 の吸収⁹⁾が明確に認められる。この測定条件では、 HgS , CdS の吸収が弱い¹⁰⁾ので、それらの存在をこの IR 図では直接に証明はできないが、朱としては BaSO_4 を含むいわゆるカドモボン型硫化水銀カドミウムを用いるのが普通であるから¹¹⁾、表-2 の結果と合わせ、その赤色顔料が使用されていることは確実である。

試料②、④は常法通り鉄によって発色させた黒漆¹²⁾を用いてあるのであろうから、Fe が検出されているのは当然であるが(表-2)、④についても少量であるが Fe が検出されている(表-2)。④はその色相が、通常の朱の赤色に比べて血色が勝っているから、ベンガラが混入されているものとみられる。

試料⑤は摺漆仕上げであるから、生漆もしくは黒目漆^{注3)}注を用いるのが普通である。この碗は樺の木目を黒く目立たせてあるが、余分の漆をふき取ってある部分は暗黄色透明である。塗膜の IR (図-1, ⑤) に 1,200 ~ 1,000, 900, 800, 530, 465 cm^{-1} に強い吸収があって、これらはケイ酸アルミニウム系化合物によるものらしいが、蛍光 X 線分析で Fe, Si と、少量の Al と Mn が検出されている(表-2)から、暗黄色透明の色調である¹³⁾ことなどを合わせ考え、天然黄色顔料の黄土系、特に Mn を少量含むことから¹⁴⁾シエナが用いられていると推定される^{注4)}。

試料⑥、⑦の赤色はベンガラによるものであることは

IR (図-1, ⑥, ⑦) から認められる。⑦については特に明確であるが、⑥と共に 565, 475, 345 cm^{-1} 付近の吸収が hematite のそれによく合う¹⁵⁾。しかし、ベンガラのみでは色が暗くなるので、クロム酸鉛系の黄鉛を少し加えて明るい赤色としたものであろう。⑥、⑦の塗膜を集め、Fe, Cr, Pb の比色法などによるマクロ定量分析を試みたが、Fe 以外は Cr, Pb 共に少量であったためか成功しなかった(表-3)。表-3 に示したように、⑥の方が⑦よりも鉄の含量が多いが、⑥は素地面が黒色、⑦は淡赤色であるから、⑥に顔料を多く用いる必要があったと考えられる。なお⑦は氷酢酸によってピンクの色素が溶出された。これは淡赤色のベークライト素地からのものであろう。

3.2 4% 酢酸、氷酢酸による碗の溶出試験

JIS S-2029 [5.1 (1)] では、清水中で 30 分間の煮沸と、室温で約 1 時間の放置とを 10 回繰り返して、外観の変化を調べることにになっているが、ここでは前記厚生省基準の衛生試験に準拠して溶出試験を行うことに決めたので、碗中にそれぞれ 250 ml の液を入れて 60°C で 7 時間まで加熱し、30 分および 1~7 時間までの 1 時間ごとに 25ml ずつ液を抜きとった。したがって溶出操作の終りに近くなると、液に触れる碗の表面の溶出液に対する割合が大きく変わってしまうが、そのまま実験を続けた。7 時間溶出後の碗の内表面の変化を表-4 にまとめた。

4% 酢酸で 7 時間溶出した後の重量は、漆碗では減少し、ポリウレタン塗装碗では微増した。③、④、⑥、⑦は加熱溶出の時間と共にその程度はまちまちであるが、小さな表面ふくれができてくる。これは③、④、⑦では素地の硬化にホルマリンを使用しているからであり、⑥、⑦ではポリウレタンが酸液で侵される程度が漆膜よりも大きいから、ウレタン結合の酸による加水分解も進み、二

Table 3. Analysis of Cr, Fe and Pb contained in the polyurethane lacquer coatings

Sample No.	Weight (g)	Ash		Fe ^{a)} (% in ash)	Fe ₂ O ₃ ^{b)} (% in ash)	Cr ^{c)} (% in ash)	Pd ^{d)} (% in ash)
		g	%				
⑥	1.317	0.131	9.9	64	91	ND ^{e)}	ND
⑦	0.927	0.043	4.6	48	68	ND	ND

a) By o-phenanthroline-absorptiometry

b) Estimated as Fe_2O_3 .

c) By diphenylcarbazine-absorptiometry

d) By sulfide method

e) ND means no detection.

注3) 生漆の水分をとり精製した上塗り用漆をいう。

注4) シエナの中の鉄はケイ酸塩、もしくはアルミン酸塩として含まれているという¹⁴⁾。

Table 4. Inspection of the bowls after extraction with 4% acetic acid solution and glacial acetic acid

Sample No.	Weight loss ^{a)} (%)	Appearance after 7 hr-extraction
①	-2.95 ^{b)}	Negligible change with 4% acetic acid solution. Spotty surface with glacial acetic acid
②	-0.50	Unaffected by both 4% acetic acid solution and glacial acetic acid
③	-0.08	Negligible change with 4% acetic acid solution. Small scabs on surface by glacial acetic acid
④	-0.47	Spotty surface. Color was slightly faded and mottled.
⑤	-0.95	Surface color was faded. More fading was observed after longer extraction with 4% acetic acid solution
⑥	+0.05 ^{c)}	Swelling and complete destruction by glacial acetic acid. The lacquer film inside was all separated from the body surface with prolonged extraction with glacial acetic acid
⑦	+0.02	No destruction with 4% acetic solution, but attacked by glacial acetic acid

a) After extraction with 4% acetic acid solution at 60°C for 7 hrs

b) (-) means weight decrease

c) (+) means weight increase

酸化炭素ガスが発生するためであろう。いずれも発泡性ガスを発生することが表面ふくれの原因の一つであると考えられる。⑥は氷酢酸で短時間に塗装膜が大きく離れてしまうが、これは素地が ABS 樹脂であるために、塗装前の表面処理のむずかしさが原因であるように思う。総括して、黒漆碗の耐性が最も大きいようである。⑤の摺漆碗は退色が大きかった (3.2.2 参照)。

3.2.1 溶出液中の金属成分について

4% 酢酸溶出液中の Cd, Cr, Fe, Hg, Pb を原子吸光分析法によって定量した。

Cd の溶出については、一応、全試料①～⑦の 7 種類、

Fig. 2. Extraction rate of iron from Japanese lacquered and polyurethane lacquered bowls by 4% acetic acid solution at 60°C

30分～7時間の各時間ごとの試料液、すなわち全溶出液、総計 56 種類について測定したが、Cd はすべてについて不検出 (Cd < 0.01 ppm) であった。

Fe についても全溶出液 56 種類について測定し、図-2 の結果を得た。漆碗の①～④では不検出であった。⑤は他の試料のそれに比べると顕著に溶出されているが、1時間値は 0.1 ppm 以下であり、7時間値でも 1 ppm であるから、重金属溶出量の基準値と対照しても多くはないといえる。⑥は 0.003ppm, ⑦は 0.005ppm 程度のわずかな量であった。ベンガラは 4% 酢酸¹⁾、氷酢酸¹⁰⁾にも侵されないことが知られている。

Hg は各試料について 7時間溶出した液のすべて、合計 7 種類を還元気化法で分析したが、そのすべてについて不検出の結果が得られた (Hg < 0.0005 ppm)。

Pb は試料⑥, ⑦の溶出液から少量であるが検出されており、その溶出を 7時間追跡した結果を図-3 に示し

Fig. 3. Extraction rate of lead from polyurethane lacquered bowls by 4% acetic acid solution at 60°C

Table 5. Potassium permanganate consumption^{a)} of the 4% acetic acid extracts

Extraction time hr	1/2	1	2	3	4	5	6	7
Sample No.								
①	0	3.1	6.3	6.3	9.4	12.5	12.5	12.5ppm
②	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	6.6 b)
③	3.3	4.0	6.0	8.2	11.2	13.5	16.5	19.7 b)
④	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	6.6	6.6	6.6
⑤	6.3	15.6	15.6	21.9	28.2	56.3	87.6	122.0 b)
⑥	6.3	9.4	9.4	9.4	9.4	12.5	12.5	15.6
⑦	9.4	9.4	12.5	12.5	12.5	15.6	18.8	37.5

a) The values in the table were calculated as those in 100ml of the extracted solutions

b) These lines show the borders for the maximum permissible concentration of organic substances in the extracts

た。溶出液中のPb濃度は7時間の時点で0.2~0.4 ppm程度であり、これは基準値(30分値で鉛に換算したときの重金属量が1 ppm)より低いことがわかる。

Cr も⑥, ⑦の7時間溶出液について調べたが、全く検出されなかった(Cr<0.03 ppm)。

3.2.2 溶出液の過マンガン酸カリウム消費量

4% 酢酸による溶出試験の繰り返しのうち、最も高い値を示した事例を表-5 にまとめた。注2)に記した理由により、溶出に用いた4% 酢酸のみのブランク値を、蒸留水に対して同一条件で7時間追跡したが、0.3ppm の一定値を示すのみで変化はなかった。

表-5, 表-4 の結果から、一般に漆碗の方が耐性が大きく、朱漆よりも黒漆塗装の方が強いことがわかる。ポリウレタン塗装碗は溶出が長時間にわたると急激に劣化する。しかし、すでに断わってあるように、ここでは規定のものとは異なった溶出方法で試験を進めているので(注2)および2.4 参照), その点をもあわせて考察する必要があるが、水に対してよりも酢酸に対する耐性の方が小さいと考えるのが一般的であるから、ポリウレタン塗装碗も十分に基準に合格するとみられる。⑤の摺漆碗はその顔料が酸に弱いために、顔料の溶出と共に漆の部分もすみやかに侵されるのか、過マンガン酸カリウム消費量は他と比べると最も多いが、30分溶出値は基準値以内であるから、規定通りの水での30分間溶出には耐える品質のものとみられる。

4. 結 論

市販の漆碗5種類、ポリウレタン塗装碗2種類について、その材質を調べると共に、4% 酢酸、および氷酢酸で溶出試験を行なった。

2種類の朱漆碗はカドモボン型硫化水銀カドミウムで着色しており、そのうち1種類は少量のベンガラをも含んでいるとみられる。黒漆碗は鉄によって発色させる一般的な着色法によっている。摺漆碗は黄色天然顔料シェナで暗黄色透明に仕上げている。ポリウレタン塗装碗は、いずれもベンガラにわずかに黄鉛を加えた赤色顔料を用いていた。

60°C における4% 酢酸、氷酢酸による溶出試験で漆碗は強い耐性を示した。酸に弱い着色材シェナを使った摺漆碗のみが変色(退色)した。ポリウレタン塗装碗は漆碗に比べてやや耐性が小さい。

4% 酢酸で60°C において7時間までの溶出液について、原子吸光分析法により金属溶出物の定量を行なったが、カドミウム、クロム、水銀についてはいずれも不検出であった。摺漆碗は鉄の溶出がいくらか大きかったが、溶出7時間で1 ppm 程度であった。ポリウレタン塗装碗の溶出液からは鉛が検出されたが、基準値をはるかに下まわる結果であった。

4% 酢酸溶出液の過マンガン酸カリウム消費量の測定では、いずれも30分溶出値が10ppm 以下であって、規定の試験法と対照しても、十分に基準に合格すると考えられる。

以上を総合して、今回調査した碗7種類について、十分に規制に対応していると結論できる。

金属成分の分析に当金属工学科、植田安昭教授、野口文男助手のご援助を得た。実験の一部は小山秀人君が担当された。深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 前報Ⅳ: 寺田 晃, 村重 素子: 色材, 51, 465

- (1978)
- 2) たとえば, 沖 慶雄: 工業材料, 23, No. 5, p.9 ~29 (1975)
 - 3) a) 沢口悟一: “日本漆工の研究”, p.352, 美術出版社(1977); b) 松田権六: “うるしの話”, 岩波新書, p.36, 岩波書店(1964)
 - 4) 永井 勇, 岡日出生, 田坂美和子: 日本食品衛生学会第33回学術講演会報告, 1977.5.20, 東京
 - 5) 見城敏子: 色材, 40, 92 (1967)
 - 6) 達家清明: 関税中央分析所報, 9, 1 (1969)
 - 7) 日本薬学会編: “衛生試験法注解, 1973”, p.510 (1976) 金原出版
 - 8) J. Kumanotani, T. Kato, A. Hikosaka: *J. Polymer Sci., C*, 23, 519 (1968)
 - 9) R. A. Nyquist, R. O. Kagel: “Infrared Spectra of Inorganic Compounds”, p.271 (1971) Academic Press
 - 10) Ref. 9, p.253, 255
 - 11) 網島 真: 色材, 46, 232 (1973)
 - 12) Ref. 3 a, p.144
 - 13) 色材協会編: “色材工学ハンドブック”, p.124 (1967) 朝倉書店
 - 14) 桑原利秀, 安藤徳夫: “顔料と絵具”, p.122, 共立全書 (1972) 共立出版
 - 15) Ref. 9, p.219
 - 16) 見城敏子: 色材, 44, 470 (1971)
-