

報 文

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

(平成 21 年 4 月 13 日受理)

大野 浩之^{1,*} 鈴木 昌子¹ 六鹿 元雄² 河村 葉子²Study of Relationship between Consumption of Potassium Permanganate and
Total Organic Carbon on Plastic Kitchen Utensils, Food Packages and ToysHiroyuki OHNO^{1,*}, Masako SUZUKI¹, Motoh MUTSUGA² and Yoko KAWAMURA²¹Nagoya City Public Health Research Institute: 1-11 Hagiya-cho,
Mizuho-ku, Nagoya 467-8615, Japan;²National Institute of Health Sciences: 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku,
Tokyo 158-8501, Japan; * Corresponding author

Consumption of potassium permanganate and total organic carbon (TOC) were investigated as indices of total organic matter migrated into water from plastic kitchen utensils, food packages and toys for children. The samples were soaked in water at 60 or 95°C for 30 min for kitchen utensils and food packages, and at 40°C for 30 min for toys and the eluates were examined, using the two indices. The quantitation limits were both 0.5 µg/mL. Among 97 kitchen utensils and food packages tested, consumption of potassium permanganate and TOC were 0.5–10.9 µg/mL and ND–18.9 µg/mL for polyvinyl chloride (PVC) tea-pot spouts and nylon kitchen utensils, respectively. Among 32 toys tested, the levels were 0.8–45.5 µg/mL and 0.5–8.9 µg/mL from PVC toys and block toys made by ethylene vinyl acetate resin. The levels for other samples were very low. There were large discrepancies between consumption of potassium permanganate and TOC for some PVC products and nylon kitchen utensils. The cause may be a marked difference of the oxidation decomposition rate by potassium permanganate, depending on the kind of organic matter that migrated from the plastics.

(Received April 13, 2009)

Key words: 過マンガン酸カリウム消費量 consumption of potassium permanganate; 全有機炭素 total organic carbon; 器具 kitchen utensil; 容器包装 food package; 玩具 toy

緒 言

過マンガン酸カリウム消費量は、水中の被酸化性物質によって消費される過マンガン酸カリウムの量を言い、わが国では水中の有機物汚染指標として水質基準などに古くから採用されている試験項目の1つである。器具・容器包装分野においても、昭和41年合成樹脂から溶出する有機物量を規制する必要性から、合成樹脂を水で浸出した試験溶液について水質基準に準じて過マンガン酸カリウム消費量が規制された^{*1}。この規格は、ホルムアルデヒドを製造

原料とする合成樹脂を除くすべての合成樹脂製器具・容器包装に適用され、基準値は10 µg/mL以下とされた。さらに、昭和47年には、玩具にも適用され、塩化ビニル樹脂塗料およびポリ塩化ビニルを主体とする材料の場合は50 µg/mL以下、ポリエチレンを主体とする材料の場合は10 µg/mL以下と定められた^{*2}。

過マンガン酸カリウム消費量の試験法は、硫酸酸性下で検水に過マンガン酸カリウム溶液を加え煮沸して被酸化性物質を酸化した後、加えた過マンガン酸カリウムに対応する量のシュウ酸ナトリウム溶液を加えて未反応の過マンガン酸カリウムを消失させ、その際に残留するシュウ酸ナトリウムを過マンガン酸カリウムで逆滴定する方法である。この試験法は、有機物の種類によって酸化分解率が大きく

* 連絡先

¹ 名古屋市衛生研究所: 〒467-8615 名古屋市瑞穂区萩山町1-11² 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀1-18-1^{*1} 厚生省告示第434号“食品、添加物等の規格基準(昭和34年厚生省告示第370号)の一部改正”昭和41年10月4日(1966)^{*2} 厚生省告示第257号“食品、添加物等の規格基準(昭和34年厚生省告示第370号)の一部改正”昭和47年8月8日(1972)

異なるため必ずしも有機物量を正しく評価していない、目視による検査方法であるため人為的裁量が入りやすい、個人差が大きい、同一人が実施しても測定精度が悪いなどの指摘がされてきた^{*3}。

一方、全有機炭素(TOC)は水中に含有される有機物の総量をその主要構成元素である炭素の量で表したものであり、有機物汚染の指標として河川や湖沼などの自然環境水の調査や監視に広く用いられている。平成14年度厚生科学研究においてTOCが検討され、過マンガン酸カリウム消費量の代替指標として最適であることが報告された^{*3}。これを受けて、平成15年新しい水質基準が告示され、平成17年4月より過マンガン酸カリウム消費量に代わってTOCが水質基準項目に追加された^{*4}。基準値は当初5 mg/L以下であったが、平成21年より3 mg/L以下に引き下げられた^{*5}。

器具・容器包装および玩具におけるTOCの測定は、ゴム製器具^{1), 2)}やレトルト食品用包装材³⁾の報告があるのみであり、今まではほとんど行われていない。そこで今回、種々の合成樹脂製器具・容器包装および玩具を対象に、それぞれの過マンガン酸カリウム消費量およびTOCを調査し、両者の値を比較したので報告する。

実験方法

1. 試料

2006～2007年に名古屋市内の販売店などから収去または購入した器具・容器包装97検体および対象年齢6歳未満の乳幼児用玩具32検体を用いた。内訳は、器具・容器包装がポリスチレン(PS)製品18検体、ポリエチレン(PE)製品15検体、ポリ塩化ビニル(PVC)製品13検体、ポリプロピレン(PP)製品11検体、ナイロン(PA)製品7検体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂およびポリエチレンテレフタレート(PET)製品各6検体、エチレン・酢酸ビニル(EVA)樹脂、ポリカーボネート(PC)およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)製品各4検体、アクリロニトリル・スチレン(AS)樹脂製品3検体、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)およびポリメチルペンテン(PMP)製品各2検体、ポリサルホン(PSU)およびポリメタクリルスチレン(MS)製品各1検体の合計97検体、玩具がPVC製品12検体、PE製品6検体、EVA樹脂製品5検体、PP製品3検体、PS, ABS樹脂および天然ゴム(NR)製品各2検体の合計32検体である。

2. 試薬および標準溶液

0.05 mol/L シュウ酸ナトリウム溶液および0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液：容量分析用、和光純薬工業(株)製

0.005 mol/L シュウ酸ナトリウム溶液および0.002 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液：0.05 mol/L シュウ酸ナトリウム溶液および0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液を精製水で10倍希釈した。用時調製。

フタル酸水素カリウム：特級、ナカライテスク(株)製

TOC標準原液：あらかじめ120℃で1時間加熱し、デシケータ中で放冷したフタル酸水素カリウム2.125 gを精製水に溶かして1,000 mLとした(炭素濃度として1,000 $\mu\text{g/mL}$)。

TOC標準溶液：TOC標準原液を適宜精製水で希釈して炭素濃度として0.1～50 $\mu\text{g/mL}$ となるように調製した。用時調製。

3. 装置および器具

TOC計：TOC-V CPH(酸化分解方式：燃焼酸化式、二酸化炭素(CO₂)検出：非分散型赤外線ガス検出)、(株)島津製作所製

恒温水槽：WH-10-CP型、(株)ヒラサワ製

4. TOC計の測定条件

試料導入量：500 μL 、燃焼酸化触媒：白金(高感度測定用)、燃焼管温度：680℃、空気流量：150 mL/min、通気時間：1.5分間

5. 試験溶液の調製

試料を水でよく洗った後、表面積1 cm²当たり2 mLの割合の精製水を用い、器具・容器包装では60℃(一部の試料は95℃)、玩具では40℃でそれぞれ30分間浸出し、試験溶液とした。試験溶液は24時間以内に過マンガン酸カリウム消費量およびTOCの測定に供した。ただし、ラップフィルムについては通常使用前に水洗いすることは考えられないため、使用実態に合わせて水洗いを行わなかった。

6. 過マンガン酸カリウム消費量の測定

試験溶液100 mLを用い、器具・容器包装の告示法に準じて測定した。ただし、玩具7(ボール)については過マンガン酸カリウム消費量が高かったことから試験溶液50 mLを精製水で100 mLに希釈したものをを用いて測定した。

7. TOCの測定

試験溶液に1 mol/L 塩酸を加えてpH 2～3とした後、高純度空気を通気して試験溶液から無機炭素を除去する酸性化通気処理法により前処理を行った。次いで、無機炭素が除去された試験溶液を高温の白金触媒を充填した燃焼管に注入し、試験溶液中の有機物を構成する炭素をCO₂に酸化し、生成したCO₂を非分散型赤外線ガス検出により測定してTOCを求めた。具体的な操作手順としては、マグネットスターラーを入れた40 mL サンプルバイアルに試験溶液を加え、直ちに密栓し、これをTOC計に導入した。その後の塩酸添加、通気処理、試料導入、燃焼酸化およびCO₂検出は自動で行った。

検量線は、炭素濃度として0.5～50 $\mu\text{g/mL}$ のTOC標準溶液を測定し、得られたピーク面積を用いて絶対検量線

^{*3} 平成14年度厚生科学研究分担研究報告書“WHO飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究”(2003)

^{*4} 厚生労働省令第101号“水道基準に関する省令”平成15年5月30日(2003)。

^{*5} 厚生労働省令第174号“水質基準に関する省令の一部を改正する省令”平成20年12月22日(2008)

法により作成した。

実験結果および考察

1. TOC の測定

TOC 計は、有機物の酸化方式の違いによって燃焼酸化式と湿式酸化式に分けられる⁴⁾。前者は高温の燃焼管に試料を注入し試料中の炭素を CO₂ に酸化する方式であり、酸化能力が高く、難分解性や不溶性の有機炭素の検出も可能であるため、水道水や河川水など幅広い分野で利用されている。また、装置の保守管理が容易で、さまざまな有機物に対して酸化能力が高く、適用範囲が広い。後者は超純水など低濃度試料の測定に適しているが、ベルオキソ二硫酸ナトリウムの酸化力が燃焼酸化法に比べると弱い。したがって、本試験では燃焼酸化式の装置を用いた。

試験溶液には有機物以外に炭酸塩や溶存 CO₂ などの無機物由来の炭素が存在するため、TOC を求めるには無機炭素量を排除する必要がある。その方法として差し引き法と酸性化通気処理法がある。前者は、試験溶液の全炭素と無機炭素の量をそれぞれ個別に測定し、その差から TOC を求める方法であるが、全炭素と無機炭素の両方に測定誤差が含まれるため、無機炭素が多く TOC が少ない場合には大きな誤差を生じる可能性がある。後者は、試験溶液を通気処理して無機炭素を除去し、試験溶液に残った有機物のみを直接測定する方法であり、TOC に比べて無機炭素が高い場合にも精度よく測定できる。この方法は通気処理の際に揮発性成分も同時に失われる可能性があるため、揮発性有機物を多く含む試料には適さない。合成樹脂製品から溶出する揮発性有機物量は少なく、その損失が TOC へ与える影響は軽微であると考えられるため、本試験では酸性化通気処理法を採用した。

2. TOC の定量限界および再現性

低濃度領域の TOC 標準溶液 0.1, 0.2, 0.5 および 1.0 $\mu\text{g/mL}$ を用い、各濃度において 5 回繰り返し測定を行ったところ、各濃度の変動係数は 28.5, 9.2, 1.6 および 0.4% であった。実際の試験溶液では、濁度成分などの影響を受けて測定精度が低下する可能性があるため、TOC の定量限界は、このような場合を想定し 0.5 $\mu\text{g/mL}$ とした。

そこで、TOC が比較的低い値を示した実試料の試験溶液を用いて 5 回繰り返し測定を行った。器具・容器包装では TOC が 0.5～0.9 $\mu\text{g/mL}$ を示した 5 検体 (No. 32, 64, 66, 70 および 78)、玩具では 0.5～1.2 $\mu\text{g/mL}$ を示した 7 検体 (No. 1, 3, 20, 21, 23, 31 および 32) について検討した。その結果、各試験溶液の変動係数は器具・容器包装では 2.5～5.9%、玩具では 0.2～6.3% であり、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 付近の低濃度領域でも良好な再現性が得られた。

また、検量線は炭素濃度として 0.5～50 $\mu\text{g/mL}$ の広い範囲で良好な直線性を示し、今回測定した試験溶液はいずれも希釈操作を行う必要はなかった。

3. 過マンガン酸カリウム消費量の測定

器具・容器包装の過マンガン酸カリウム消費量の測定は現行の告示法に準じて試験溶液 100 mL を用いて行った。一方、玩具の告示法では、試験溶液 50 mL を水で 100 mL に希釈したものを用いることになっているが^{*6}、今回はできる限り低濃度まで正確に測定するため、器具・容器包装と同様に試験溶液 100 mL を用いて行った。ただし、測定値が 40 $\mu\text{g/mL}$ を超えた No. 7 については上記の希釈操作を行って測定した。

過マンガン酸カリウム消費量の定量限界値は、水質検査では 0.002 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の最小滴定量 0.05 mL に相当する 0.2 $\mu\text{g/mL}$ に設定されている。しかし、器具・容器包装および玩具の試験では、本試験値から空試験値を差し引く必要があり、この両方に誤差が含まれるため、差し引きすることによってより大きな誤差を生じやすい。このため、本試験では過マンガン酸カリウム消費量の定量限界は余裕をみて 0.5 $\mu\text{g/mL}$ が妥当と判断した。

4. 試料の測定

器具・容器包装 97 検体および玩具 32 検体の測定結果を Table 1 および 2 に示した。

1) 器具・容器包装

PVC 製急須口およびナイロン製器具を除く試料については、過マンガン酸カリウム消費量、TOC ともにほとんどが 1 $\mu\text{g/mL}$ 以下であり、しかもそのうちの約 85% が定量限界未満であった。わずかに EVA 樹脂製保存容器の蓋 2 検体で過マンガン酸カリウム消費量が 1.3 および 1.9 $\mu\text{g/mL}$ 、PE 製チーズ用袋 1 検体で TOC が 1.5 $\mu\text{g/mL}$ を示したが、2 $\mu\text{g/mL}$ 以上のものは皆無であり、これらの試料から溶出する有機物量は極めて低濃度であることが確認された。

PVC 製急須口では、過マンガン酸カリウム消費量は 5 検体中 3 検体で 1.0 $\mu\text{g/mL}$ を超え、No. 65, 66 および 67 の値はそれぞれ 8.9, 1.2 および 1.9 $\mu\text{g/mL}$ であった。特に、No. 65 では規格値の範囲内ではあったが高い値を示した。一方、これらの試料の TOC はそれぞれ 1.6, 0.7 および 5.7 $\mu\text{g/mL}$ であった。No. 65 より No. 67 のほうが高い値を示し、過マンガン酸カリウム消費量の値とは異なった傾向が認められた。このことより、No. 65 と 67 から溶出する有機物の種類は異なると推察された。

ナイロン製器具 7 検体では、過マンガン酸カリウム消費量が 0.9～10.9 $\mu\text{g/mL}$ 、TOC が 2.9～18.9 $\mu\text{g/mL}$ を示した。No. 95 のフライ返しを除く 6 検体はいずれも過マンガン酸カリウム消費量よりも TOC のほうが高く、特に、No. 94 は過マンガン酸カリウム消費量が 1.6 $\mu\text{g/mL}$ であったのに対して TOC は 18.9 $\mu\text{g/mL}$ と非常に高い値を示した。一方、No. 95 だけは過マンガン酸カリウム消費量が 10.9 $\mu\text{g/mL}$ と規格値を超えたのに対して TOC は

*6 厚生労働省告示第 201 号 “食品、添加物等の規格基準の一部改正について” 平成 18 年 3 月 31 日 (2006)

Table 1. Consumption of potassium permanganate and TOC of the extracts from kitchen utensils and food packages

Sample No.	Product	Material	Consumption of potassium permanganate ($\mu\text{g/mL}$)	TOC ($\mu\text{g/mL}$)
1	Bucket (Chinese noodle)	PE	ND	ND
2	Pouch packaging	PE	ND	ND
3	Bottle (Sauce)	PE	ND	ND
4	Plastic bag (Pork)	PE	ND	ND
5	Plastic bag (Cooking oil)	PE	ND	ND
6	Plastic bag (Cooking oil)	PE	ND	ND
7	Plastic bag (Orange)	PE	0.5	ND
8	Plastic bag (Orange)	PE	ND	ND
9	Plastic bag (Cheese)	PE	0.8	1.5
10	Plastic bag (Home use)	PE	ND	ND
11	Plastic bag (Home use)	PE	0.5	ND
12	Plastic bag (Home use)	PE	ND	ND
13	Plastic bag (Home use)	PE	ND	ND
14	Wrapping film	PE	ND	ND
15	Wrapping film	PE	ND	ND
16	Lid (Lunch box)	EVA resin	0.6	ND
17	Lid (Storage container)	EVA resin	1.3	ND
18	Lid (Storage container)	EVA resin	1.9	ND
19	Lid (Storage container)	EVA resin	ND	ND
20	Lid (Lunch box)	PMP	ND	ND
21	Wrapping film	PMP	0.5	ND
22	Tray (Lunch)	PP	ND	ND
23	Tray (Lunch)	PP	ND	ND
24	Tray (Lunch)	PP	0.5	ND
25	Lunch box	PP	ND	ND
26	Tray (Rice)	PP	0.5	ND
27	Storage container (Salad)	PP	ND	ND
28	Cap (Soy sauce bottle)	PP	ND	ND
29	Storage container (Ham)	PP	ND	ND
30	Container (Tofu)	PP	ND	ND
31	Container (Bread)	PP	ND	ND
32	Small plate	PP	ND	0.9
33	Tray (Sushi)	PS	ND	ND
34	Tray (Sushi)	PS	ND	ND
35	Tray (Meat)	PS	ND	ND
36	Tray (Meat)	PS	ND	ND
37	Tray (Japanese cake)	PS	ND	ND
38	Tray (Japanese cake)	PS	ND	ND
39	Tray (Lunch)	PS	ND	ND
40	Tray (Lunch)	PS	ND	ND
41	Tray (Lunch)	PS	ND	ND
42	Tray (Daily dish)	PS	ND	ND
43	Tray (Daily dish)	PS	ND	ND
44	Tray (Tempura)	PS	ND	ND
45	Tray (Shrimp cracker)	PS	0.5	ND
46	Tray (Lemon)	PS	ND	ND
47	Tray (Curry)	PS	ND	ND
48	Cover (Tray for daily dish)	PS	ND	ND
49	Cover (Tray for daily dish)	PS	ND	ND
50	Lid (Lunch tray)	PS	ND	ND
51	Shaker (Yoghurt drink)	AS resin	ND	ND
52	Coffee dripper	AS resin	0.5	ND
53	Measuring cup	AS resin	0.5	ND
54	Measuring cup	ABS resin	ND	ND
55	Disposable cup	ABS resin	ND	ND
56	Lunch box	ABS resin	ND	ND
57	Lunch box	ABS resin	ND	ND
58	Ice cream baller	ABS resin	ND	ND
59	Measuring spoon	ABS resin	0.5	ND
60	Container (Jelly)	PVC	ND	ND

Table 1. (Continued)

Sample No.	Product	Material	Consumption of potassium permanganate ($\mu\text{g/mL}$)	TOC ($\mu\text{g/mL}$)
61	Container (Cake)	PVC	0.6	ND
62	Container (Tartar sauce)	PVC	0.6	ND
63	Container (Salad)	PVC	0.5	ND
64	Container (Cracker)	PVC	0.5	0.6
65	Tea-pot spout	PVC	8.9	1.6
66	Tea-pot spout	PVC	1.2	0.7
67	Tea-pot spout	PVC	1.9	5.7
68	Tea-pot spout	PVC	0.8	ND
69	Tea-pot spout	PVC	0.5	ND
70	Wrapping film	PVC	0.5	0.5
71	Wrapping film	PVC	0.5	ND
72	Wrapping film	PVC	ND	ND
73	Wrapping film	PVDC	ND	ND
74	Wrapping film	PVDC	ND	ND
75	Coffee dripper	PC	ND	ND
76	Coffee dripper	PC	ND	ND
77	Container (Milk powder)	PC	ND	ND
78	Feeding bottle	PC	0.5	0.6
79	Storage container (Rice)	PSU	ND	ND
80	Bottle (Beverage)	PET	ND	ND
81	Bottle (Drinking water)	PET	ND	ND
82	Bottle	PET	ND	ND
83	Bottle	PET	ND	ND
84	Bottle	PET	ND	ND
85	Storage container	PET	ND	ND
86	Soy sauce pot	PMMA	0.5	ND
87	Salt and pepper shaker	PMMA	ND	ND
88	Measuring cup	PMMA	ND	ND
89	Storage container	PMMA	ND	ND
90	Storage container	MS	ND	ND
91	Ladle	PA	1.1	3.7
92	Ladle	PA	4.7	7.7
93	Ladle	PA	1.6	18.9
94	Turner	PA	1.2	3.7
95	Turner	PA	10.9	2.9
96	Cake server	PA	2.2	5.9
97	Paddle	PA	0.9	3.7

PE: polyethylene, EVA: ethylene vinyl acetate, PMP: polymethylpentene, PP: polypropylene, PS: polystyrene, AS: acrylonitrile styrene, ABS: acrylonitrile butadiene styrene, PVC: polyvinyl chloride, PVDC: polyvinylidene chloride, PC: polycarbonate, PSU: polysulfone, PET: polyethylene terephthalate, PMMA: polymethylmethacrylate, MS: polymethacryl styrene, PA: nylon
 Samples were soaked in water at 60°C for 30 min except No. 13, 23, 26, 32 and 41, which were soaked at 95°C for 30 min.
 ND: <0.5 $\mu\text{g/mL}$

2.9 $\mu\text{g/mL}$ と比較的低く、他のナイロン製品とは異なった。No. 95 から溶出した有機物は他のナイロン製品とは異なる種類である可能性が高いと推測された。

2) 玩具

PVC 製玩具では、12 検体すべてにおいて過マンガン酸カリウム消費量が 0.8～45.5 $\mu\text{g/mL}$ 、TOC が 1.1～8.9 $\mu\text{g/mL}$ を示した。特に、No. 7 のボールは過マンガン酸カリウム消費量が 45.5 $\mu\text{g/mL}$ 、TOC が 8.9 $\mu\text{g/mL}$ といずれも玩具全体で最高値を示した。ただし、この過マンガン酸カリウム消費量の値は PVC 製玩具の規格値 (50 $\mu\text{g/mL}$) より低く、食品衛生法には適合していた。両者の測定値を比較すると、人形 4 検体では、No. 1～3 の過マンガン酸カリウム消費量と TOC はほぼ同等程度であった

が、No. 4 だけは TOC が 5.0 $\mu\text{g/mL}$ で過マンガン酸カリウム消費量の約 2.8 倍であった。ボール 4 検体では、いずれも過マンガン酸カリウム消費量のほうが高く、TOC の 1.3～5.1 倍であった。動物玩具 4 検体では、No. 9～11 は TOC のほうが高く、No. 12 だけは過マンガン酸カリウム消費量のほうが若干高い値を示した。

EVA 樹脂製のブロック玩具では、5 検体すべてにおいて過マンガン酸カリウム消費量が 0.8～7.2 $\mu\text{g/mL}$ 、TOC が 0.5～2.7 $\mu\text{g/mL}$ を示した。いずれの試料も TOC より過マンガン酸カリウム消費量のほうが高かった。特に、No. 19 および 22 は過マンガン酸カリウム消費量がそれぞれ 7.2 および 6.5 $\mu\text{g/mL}$ と比較的高かったが、TOC は共に 2.7 $\mu\text{g/mL}$ 以下であった。

Table 2. Consumption of potassium permanganate and TOC of extracts from toys

Sample No.	Product	Material	Consumption of potassium permanganate ($\mu\text{g/mL}$)	TOC ($\mu\text{g/mL}$)	Country	Age
1	Doll	PVC	0.8	1.1	China	≥ 3 years
2	Doll	PVC	2.2	1.9	China	≥ 2 years
3	Doll	PVC	0.9	1.2	China	≥ 3 years
4	Doll	PVC	1.8	5.0	China	≥ 6 months
5	Ball	PVC	3.1	2.3	—	≥ 3 years
6	Ball	PVC	6.5	2.9	China	≥ 3 years
7	Ball	PVC	45.5	8.9	China	≥ 3 years
8	Ball	PVC	7.5	2.9	China	≥ 3 years
9	Animal toy	PVC	1.6	2.6	China	≥ 3 years
10	Animal toy	PVC	2.2	7.2	China	≥ 6 months
11	Animal toy	PVC	2.2	4.1	China	≥ 6 months
12	Animal toy	PVC	4.3	3.1	China	≥ 6 months
13	Animal toy	PE	ND	ND	China	≥ 4 years
14	Animal toy	PE	ND	ND	China	≥ 3 years
15	Ball	PE	0.5	ND	China	≥ 3 years
16	Food toy	PE	ND	ND	China	≥ 3 years
17	Toy block	PE	ND	ND	Japan	≥ 6 months
18	Toy block	PE	ND	ND	China	≥ 6 months
19	Toy block	EVA resin	7.2	2.5	China	≥ 3 years
20	Toy block	EVA resin	0.8	0.6	China	≥ 3 years
21	Toy block	EVA resin	1.6	0.5	China	≥ 3 years
22	Toy block	EVA resin	6.5	2.7	China	≥ 3 years
23	Toy block	EVA resin	1.4	0.6	China	—
24	Food toy	PP	0.5	ND	China	≥ 3 years
25	Food toy	PP	ND	ND	Japan	≥ 3 years
26	Food toy	PP	ND	ND	China	≥ 3 years
27	Toy block	PS	ND	ND	China	≥ 3 years
28	Toy block	PS	ND	ND	China	≥ 3 years
29	Toy bugle	ABS resin	0.5	ND	China	—
30	Rattle	ABS resin	0.5	ND	China	≥ 4 years
31	Balloon	NR	1.2	1.2	Malaysia	—
32	Balloon	NR	1.9	1.1	—	—

PVC: polyvinyl chloride, PE: polyethylene, EVA: ethylene vinyl acetate, PP: polypropylene, PS: polystyrene,

ABS: acrylo- nitrile butadiene styrene, NR: natural rubber

Samples were soaked in water at 40°C for 30 min.

ND: $< 0.5 \mu\text{g/mL}$

—: no indication

PE, PP および ABS 樹脂製玩具 13 検体では、4 検体が過マンガン酸カリウム消費量 $0.5 \mu\text{g/mL}$ を示したが、その他は過マンガン酸カリウム消費量、TOC 共に定量限界未満であり、溶出する有機物量は極めて低いと推測された。また、天然ゴム製風船では、過マンガン酸カリウム消費量と TOC に差異は見られず、 $1.1 \sim 1.9 \mu\text{g/mL}$ の範囲であった。

5. 過マンガン酸カリウム消費量および TOC の相違

前記の厚生科学研究分担研究報告書によると、水道原水および浄水の全国調査の結果、過マンガン酸カリウム消費量と TOC の相関は、原水では $y = 0.30x + 0.35$ ($r^2 = 0.632$)、浄水では $y = 0.47x + 0.35$ ($r^2 = 0.588$)、全体では $y = 0.31x + 0.57$ ($r^2 = 0.735$) といずれも良好な回帰直線と相関関係が認められている^{*3}。今回の器具・容器包装および玩具 129 検体についても両者の相関を調べたところ (Fig. 1), $y = 0.24x + 0.58$ ($r^2 = 0.202$) となり、水道原水および浄水ほどの相関関係は認められなかった。特に、前述したように PVC 製品やナイロン製器具の一部試料におい

て両者の値が大きく食い違う場合が見られた。

また、同報告書では、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、ラウリル硫酸ナトリウム、ノニルフェノール、安息香酸ナトリウム、サリチル酸、ラクトース、フタル酸水素カリウム、デンプンなどのモデル有機化合物を対象として、過マンガン酸カリウム消費量と TOC の各測定値から理論炭素濃度に対する割合を検討している。その結果、TOC の測定値は、理論値に対してフェニルアラニンで 2 倍、ラウリル硫酸ナトリウムで約 1/2 倍であった以外はほぼ一致したのに対し、過マンガン酸カリウム消費量では理論値と一致したのはラクトースのみで、その他は理論値の 1.5% (安息香酸ナトリウム) \sim 918% (トリプトファン) と大きく異なることが示された^{*3}。また、馬場らはシリコンゴムから溶出する安息香酸類が過マンガン酸カリウムによってはほとんど酸化されないことを報告している¹⁾。このように、過マンガン酸カリウム消費量は TOC とは異なり、有機物の種類によってはほとんど酸化されないものから酸化されやすいものまで多種多様であ

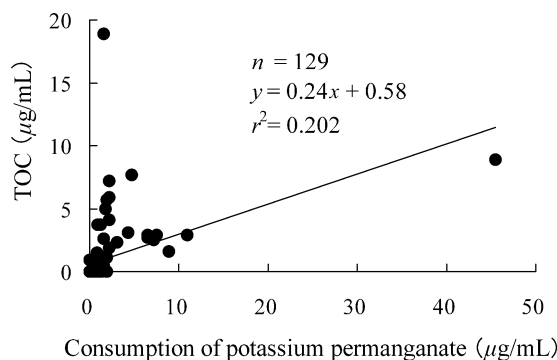


Fig. 1. Correlation between consumption of potassium permanganate and TOC

り、理論値を大きく逸脱することがある。

合成樹脂にはモノマーをはじめ、ダイマー、トリマーなどの材質関連の有機物や可塑剤、安定剤、着色料などの添加剤などが数多く残存している。その一部が水溶出されるが、溶出される有機物の種類は樹脂や製品ごとにさまざまである。したがって、今回判明した両者の相違の原因は、これらの有機物の種類によって過マンガン酸カリウムの酸化分解率が大きく異なることによるものと推測された。

結 論

器具・容器包装 97 検体および玩具 32 検体について、過マンガン酸カリウム消費量と TOC を測定し比較したところ、PVC 製急須口、ナイロン製器具および PVC 製各種玩具において両者の値が大きく食い違う場合が認められた。この原因は、溶出する有機物の種類によって過マンガン酸カリウムの酸化分解率が大きく異なることによるものと推測され、過マンガン酸カリウム消費量では合成樹脂から溶出する有機物総量を正しく評価できない場合があった。さらに、過マンガン酸カリウム消費量は人為的裁量が入りやすく、個人差も大きく、測定精度が低いのに対し、TOC は有機物の種類や化学的特性にかかわらず酸化分解率が安定しているため、過マンガン酸カリウム消費量の代替試験法として有機物総量の把握に適していた。

以上のことより、合成樹脂製器具・容器包装および玩具

の有機物の総量試験には、水質基準と同様に過マンガン酸カリウム消費量を TOC に変更することが望ましいものと考えられる。しかし、器具・容器包装の No. 95 では過マンガン酸カリウム消費量が規格値をわずかながら超過したのに対して TOC は比較的低い値 (2.9 μg/mL) を示した。この場合、現行法では規格違反となるが、TOC では現行の水質基準 (3 μg/mL)^{*)} に比べて低く、設定される規格値によっては違反とならない可能性がある。また、No. 93 のように No. 95 とは反対の傾向を示す試料も認められた。今回の検討結果では、このように現行の規格と矛盾を生じる可能性がある試料は PVC およびナイロン製品の一部に限定されることが判明した。今後はこれらの合成樹脂から溶出する有機物を特定し、それらの安全性などを考慮したうえで、試験法の変更について検討する必要がある。

謝 辞

本研究は、平成 18 年度厚生労働科学研究費補助金食品の安心・安全確保推進研究事業「食品用器具・容器包装及び乳幼児用玩具の安全性確保に関する研究」により行った。その内容の一部は、日本食品衛生学会第 94 回学術講演会 (2007 年 10 月、静岡) において発表した。

文 献

- 1) Baba, T., Kusumoto, K., Mizunoya, Y. Acidic substances extracted from silicone rubber articles used in contact with foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **20**, 332-337 (1979).
- 2) Baba, T., Hosokawa, M., Yamada, A. Potassium permanganate consumption, TOC, and UV absorption of the aqueous extracts from rubbers. *Seikatsu Eisei*, **29**, 279-284 (1985).
- 3) Uematsu, Y., Ogimato, M., Kabashima, J., Suzuki, K., Kaneko, R., Funayama, K., Haneishi, N., Yasuno, T., Ogino, S. Simulation of migration from a multi-layer laminated film intended for retort foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **46**, 133-138 (2005).
- 4) 日本薬学会編「衛生試験法・注解 2005」東京、金原出版、2005, p. 766-767.