

## 15 合成樹脂製おもちゃの衛生化学的試験

北海道立衛生研究所 (所長 中村 豊)  
杉井 孝 雄

### 緒 言

プラスチック製品は、近ごろ非常に発達しベークライトと呼ばれたフェノール樹脂だけでなくビニール、ポリエチレンなど各種の樹脂が生産加工されるようになった。これらの樹脂は、日用品雑貨、容器包装、衣料、導管、電気機械部品など工業用品、家具建材ならびに医科用器材など広汎に使用されている。食品衛生関係では、茶碗、コップなどの容器、箸、さじの器具など、硬質成型品と清涼飲料水の容器、フィッシュソーセージ、菓子などの包装資材としてフィルム状などの軟質成型品がある。また玩具にも硬質、軟質の2種類が用いられている。

食品衛生法では、食品容器器具ならびに包装として合成樹脂製品の規格がある。また玩具については、法には「乳幼児が接触することにより健康を害う虞れがあるものとして厚生大臣が指定するおもちゃ」とあり、省令で合成樹脂製おもちゃを指定している。この規格は前述の食品容器のそれを準用している。

今回北見保健所管内で、合成樹脂製玩具を口にくわえて遊んでいた幼児が突然ヒキツケを起したので、中毒の疑いにより収去した同種の製品を試験した。その結果を報告する。

### 実 験 の 部

#### 1 実験方法及びその検討

合成樹脂製品の衛生上の問題として中毒性物質を考えると、それはその固体から溶出される物質となる。樹脂本来のものを除くと次の事があげられる。(1)未反応物質すなわち原料薬品、(2)原料薬品の不純物、(3)添加材料(反応促進剤、触媒、安定剤、乳化剤、充填材、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、着色料)、(4)老化分解物質ならびに反応副生物質などである。

(1)はベークライト製品では古くから有害性物質であるフェノール、ホルマリンが知られている。(2)は種々なものが考えられる。(3)は種々あるが、可塑剤として用いられるトリクレゾール燐酸、フタレート系物質は有害であるといわれ、また可塑剤は脂肪に比べプラスチックの弾力がなくなるといわれている。安定剤は、Ba, Cd, Zn, Pb, Sr, Sn など無機塩、有機塩が用いられている。着色料はほとんど染料、顔料が用いられているといわれている。法定規格による試験は、(1)にあたるフェノール、ホルマリンの試験であ

り、フェノール樹脂及び熱硬化性樹脂の場合にのみ適用される。また清涼飲料水容器としてポリエチレンの規格がある。これは物理的検査を主とし、これに清涼飲料水による重金属の検査を行なっている。薬学会協定法<sup>2)</sup>は蒸発残留物、過マンガン酸カリ消費量、ホルムアルデヒド、フェノール、有害性重金属、着色料、メチルアルコール(アクリル樹脂の場合)を検査の項目にあげている。また、燃焼による難易<sup>1)3)</sup>、炎色、臭気などを検査し、樹脂の種類を見分けている。川城、岡田ら<sup>3)4)</sup>はこのほかエーテル、アルコールによる溶出量を測定し可塑剤の使用状況、含量を検討し、また老化現象として或る種の樹脂はClの測定を行なうことが良いといっている。樹脂の種類及び未反応物質は赤外吸収により測定を行ない報告している<sup>4)</sup>。これらは飲食器具を対象としており軟質玩具について述べられていない。これらのことから川城、川田らの行なっている方法を準用した。

#### 1-1 燃焼試験

玩具の細片をブンゼンバーナー上で燃焼させ、その燃焼の難易、自然性、煤塵、臭気、樹脂の状態を観察して樹脂の種類を判定した。しかし、成型品は種々の添加物、樹脂が加えられているので判定が難しい。

#### 1-2 蒸発残留物

樹脂切片1cm<sup>2</sup>につき80°C、4%CH<sub>3</sub>COOH 2mlを加え80°Cに30分間定温に保つた後、試験溶液とした。試験溶液100mlを重量既知の蒸発皿に移し水浴上で蒸発乾燥し、105°Cで恒量になるまで乾燥し秤量し前後の重量差a mgを求め次式によつて蒸発残留物を求めた。

$$\text{蒸発残留物 (ppm)} = a \times 1,000 / \text{検査量}$$

これにより100mlで約20mgであった。

#### 1-3 過マンガン酸カリ消費量

樹脂切片を1cm<sup>2</sup>あたり80°C熱水を加え、30分間定温に保つたのち試験溶液とした。内容300mlの三角フラスコに水100ml、1:2(容量)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5ml、N/100-KMnO<sub>4</sub> 10mlと沸騰石数個を加え5分間煮沸し、ついでN/100-(COOH)<sub>2</sub> 10mlを加え脱色させた後、微紅色が消えずに残るまでN/100-KMnO<sub>4</sub>で滴定し、沸騰石を残すように注意して液を捨て、直ちに試験に使用する。つぎに試験溶液2mlをとり水で100mlとし、(1:2)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5ml、N/100-KMnO<sub>4</sub> 10mlを加え5分間煮沸し、直ちにN/100-(COOH)<sub>2</sub> 10mlを加えて脱色させ、N/100-KMnO<sub>4</sub> a mlを用いて微紅色となるまで滴定する。KMnO<sub>4</sub>の消費量は

次式のとおりである。

$$\text{KMnO}_4 \text{の消費量 (ppm)} = (a-10) \times 1,000 \times 0.316 / \text{検液の量 (ml)}$$

これによる滴定値は約 1ml であつた。

#### 1-4 アルコール可溶性物質

アルコールを樹脂切片 1cm<sup>2</sup> あたり 2ml を加え 80°C, 30 分間定温に保ち、その液を重量既知のフラスコに移しアルコールを蒸発して 105°C 恒量になるまで乾燥し、その前後の重量差 a mg を求め次式によりアルコール可溶性物質質 (g) とした。これにより 5cm<sup>2</sup> を用い 100mg 内外を得た。

$$\text{アルコール可溶性物質 (g)} = a / \text{検液の量 (ml)}$$

#### 1-5 エーテル可溶性物質

ソックスレー抽出器に樹脂切片 5cm<sup>2</sup> をとり (約 1g) エーテルで 6 時間抽出した後、エーテルを留去し 105°C で恒量となし前後の重量差 a g から次式による % を求めた。これにより重量差約 0.3g を得た。

$$\text{エーテル可溶性物質 (\%)} = a / \text{検体重量 (g)} \times 100$$

#### 1-6 フェノール

1-2 蒸発残留物およびホルマリン、重金属試験と同じように 80°C 熱 4% CH<sub>3</sub>COOH を樹脂切片 1cm<sup>2</sup> あたり 2ml 加え 80°C に 30 分間保ち試験溶液とした。5ml の試験溶液を試験管にとり、ブロム水数滴を加え 1 時間放置し黄白色の沈澱の有無を調べた。これはフェノール 26ppm 以上のとき検出出来る。なおアンチピリン法を行なつたが異色を呈するものがあつたので中止した。

#### 1-7 ホルムアルデヒド

前項 1-6 と同じ試験溶液 1.5ml を試験管にとり水 1ml, 卵白鉄液 7.5ml を加え混合し、これを沸騰水浴中に 5 分間入れ、ただちに冷却する。紫色を呈すれば陽性とする。

別に試験溶液 5ml を試験管にとり、1% 塩酸フェニルヒドラチン液 0.5ml を加え振りまぜ、1% ニトロプルシッドナトリウム液 2 滴を加え混和した後 10% NaOH 1.5ml を加える。青色又はらん色を呈したとき陽性とする。

両者の反応が陽性となつたとき検出となした。

#### 1-8 着色料

樹脂切片 1cm<sup>2</sup> あたり 2ml の 80°C 熱水を加え 30 分間定温に保ち着色の有無を調べた。また同じく 4% CH<sub>3</sub>COOH で行なつた。

#### 1-9 有害性重金属

先述 1-6 と同じく樹脂切片 50cm<sup>2</sup> を 80°C, 4% CH<sub>3</sub>COOH 100ml に浸し 30 分間定温に保ち、蒸発皿に移し蒸発濃縮し少量の硫酸硝酸を加えて分解し、一部をとり砒素試験溶液とし、残りを蒸発し塩酸を加え乾涸し HCl 4ml 水 50ml を加え溶かし試験溶液となし次の如く行なつた。

(1) 砒素 グツツアイト法によつた。

(2) 鉛 試験溶液 10ml をとり 20% CH<sub>3</sub>COONa 5ml を加え煮沸し、熱時濾過した液に 5% KCrO<sub>4</sub> 2 滴を加え黄色の沈澱の有無をみた。

(3) 銅 試験溶液 10ml に NH<sub>4</sub>OH を過剰に加え濾過し、青色の有無をみた。

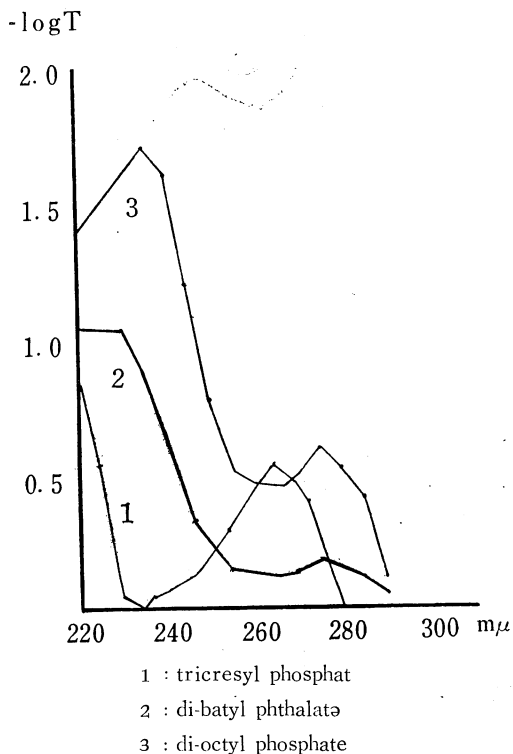
(4) 錫 試験溶液 5ml に水 5ml を加え HCl 0.5ml, 還元鉄 0.1g を加え 5 分間放置し濾過し、濾液に 5% HgCl<sub>2</sub> 2 滴を加え白色沈澱の有無をみた。

(5) アンチモン、亜鉛 試験溶液 10ml をとり、20% Na<sub>2</sub>S 数滴を加え温所に放置し黄色の沈澱の有無をみた。沈澱を生じたときは濾過し、HCl 2ml を加えて煮沸し硫化水素を駆除したのち、HNO<sub>3</sub> 1ml を加え暫く煮沸を続ける。その後 10% NH<sub>4</sub>OH を加え弱アルカリ性として濾過し、濾液の半量をとり Na<sub>2</sub>S 2 滴を加え白色の沈澱の有無をみた。

1-10 フタレートおよびトリクレゾール磷酸可塑剤 ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートおよびトリクレゾール磷酸のアルコール溶液の紫外外部吸収を測定した。フタレートの最小吸収波長 262mμ, 最大吸収波長 275 mμ であり、吸収曲線はそれぞれ第 1 図のとおりである。

トリクレゾール磷酸アルコール液の紫外外部吸収曲線は同じく第 1 図に記したとおりであり、最小吸収波長 235mμ, 最大吸収波長 265mμ であつた。

第 1 図 各可塑剤のアルコール溶液における紫外外部吸収曲線

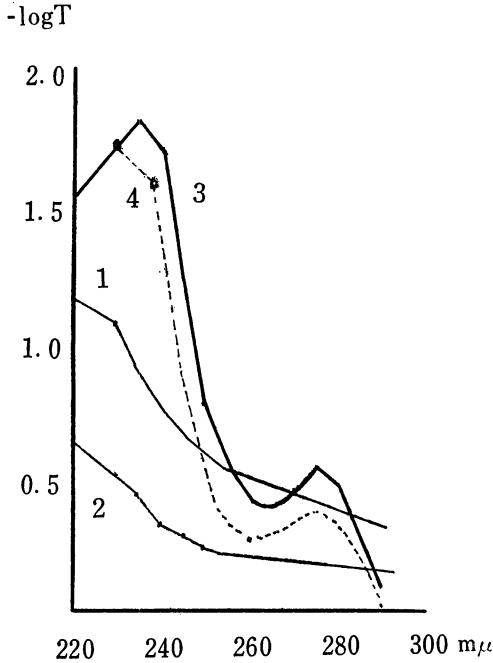


- 1 : tricresyl phosphat
- 2 : di-batyl phthalate
- 3 : di-octyl phosphate

樹脂切片 50cm<sup>2</sup> を 80°C 熱水および 80°C, 4% CH<sub>3</sub>COOH に浸し 30 分間保つた液を水浴上で蒸発乾涸し、アルコール 5ml にれたぞれ溶解し吸収曲線を描いた。またアルコール、エーテル可溶性物質を同じくアルコール溶液となし、

稀釈したものについて紫外外部吸収を測定し第2図の曲線を得た。これにより水、醋酸抽出物の溶液の吸収とアルコール、エーテル抽出物とは、それぞれ同一の吸収曲線を示した。水および4% CH<sub>3</sub>COOHの吸収は不明であるが、アルコール、エーテル抽出物の吸収はフタレートのものと同じであることがわかった。このことから290, 280, 275, 265, 250, 240, 230m $\mu$ を測定することによりフタレート系可塑剤およびトリクレジル燐酸を定性することとした。

第2図 各可溶物のアルコール溶液における紫外外部吸収曲線



- 1 : 4%CH<sub>3</sub>COOH可溶物
- 2 : 水可溶物
- 3 : アルコール可溶物
- 4 : エーテル可溶物

## 2 試験材料

送付された試料を区分すると、第1表に示すとおりである。着色されたプラスチックの生地表面に動物固有の色を塗布してある。これを試験方法記載の樹脂切片を切りとり行なつたものである。

## 3 試験結果および考察

### 3-1 燃焼試験

いずれも点火によつて底部を緑色にした黄色の焰をあげてもえる。多少黒煙を発生する。比較的に自然性もある。これらのことから塩化ビニール系、塩化ビニリデン系、塩酸ゴム系および尿素系樹脂が考えられる。また特異の臭気をだすことから前者の2種類の系統の樹脂と判定される。感触的な面で柔軟性であることから軟質性品であり、かつ肉厚である。

### 3-2 蒸発残留物、過マンガン酸カリ消費量

第1表 試料の状況

形態	生地	斑色	その他の着色	数
犬(ぶるとつく)	紅色	橙色斑(半分)	赤色の帽子および舌、黒色の鼻、白色の口	3
りす	〃	背は焦茶色の斑	黄色、青色	2
立ち熊	〃	淡青色	なし	2
坐り象	〃	〃	赤色の帽子	2
大犬	〃	一部茶色斑	黒色、青色の目	1
小犬	〃	〃	〃	1
大犬	紅色(しわ模様)	なし	黒色、茶色の目	1
ねこ	紅色	茶色の斑	黒色、青色の目	1
小犬	〃	〃	黒色、赤色、白色	1
飼長犬	〃	茶色および黒色の斑	赤帽子、白色	1
ろば	黄色	脊は橙色茶色の縞	白色の鼻	1
ねこ	〃	茶色の縞	なし	1
〃	〃	〃	赤色、白色	1
さる	汚橙色	焦茶色の斑(大部分)	赤色	1
白象	白色	淡青色の小斑	黒色、青色の目	1

第2表に示すとおり塩化ビニール製飲食容器類の標準値それぞれ2.0, 7.0よりいづれも高く蒸発残留物は34.5~120倍、平均93倍である。また過マンガン酸カリ消費量は6~27.3倍であり平均17.5倍である。

### 3-3 アルコール、エーテル可溶性物質

アルコール、エーテル可溶性物質の値は飲用器具の場合1.33, 28.0とされているが、第2表のとおりアルコールでは5~9倍、平均7.29倍であり、エーテルでは0.54~10%前後高く平均7%高い数値を示す。

### 3-4 ホルマリン、フェノール

この両者は、すべての玩具に陽性を呈するものがなかった。

### 3-6 有害性重金属

前項と同じように溶性物質が高い割合に検出されなかった。

### 3-7 着色料

2種の溶出液では樹脂自体の着色はもちろん固有の色の着色部位からの溶出は認められなかった。また濃硫酸による加熱においても赤色、黒色、白色の部分からも溶出しなない。しかし、4% CH<sub>3</sub>COOHで加温したものの蒸発乾燥物は第2表に示すとおり淡色の着色を呈した。これは着色部とは異つた色である。

### 3-8 フタレート系およびトリクレゾール燐酸可塑剤

各波長の吸収からフタレート系はすべて陽性であつた。トリクレゾール燐酸は特異の吸収を見出し得なかった。

第2表 試験成績

項目 番号	蒸発 残留物 mg/l	KMnO <sub>4</sub> 消費量 mg/l	アルコー ル可溶 性物質 g/l	エーテ ル可溶 性物質 %	4%酢酸 抽出物 <sup>※3</sup> (80°C 30分)
1	140	127.5	8.700	37.53	
2	170	191.2	11.820	36.25	白色
3	160	191.2	11.630	31.41	〃
4	182	115.3	11.970	33.56	
5	223	127.5	12.860	30.31	淡茶色
6	179	125.5	9.700	28.54	淡草色
7	235	191.2	8.335	34.26	白橙色
8	187	66.4	8.550	37.13	白色
9	205	72.6	9.110	36.18	〃
10	191	83.3	7.660	37.49	微に黄白色
11	226	101.9	7.260	35.04	〃
12	240	127.5	10.140	35.11	淡黄橙色
13	193	170.3	8.600	37.64	微に赤橙色
14	69	42.6	10.400	38.06	淡黄色
15	191	106.7	8.600	36.45	微に黄色
平均 <sup>※1</sup>	186	122.7	9.708	35.00	
※2	2	7.0	1.330	28.00	

※1 試料の平均値。

※2 飲食器具(塩化ビニール樹脂)のもの。

※3 蒸発乾酒物の色。

### 3-9 考察

前述の結果により可塑剤を多く含む軟質塩化ビニール系樹脂と思われる。有機溶媒に可溶の可塑剤のほか、熱水、熱4% CH<sub>3</sub>COOHに可溶な物質が含まれていることがわかる。またこれが飲食器具よりも高い値を示す。フェノールは26ppm以下、ホルマリンは30ppm以下と推定される。有害性重金属は検出されなかつた。着色料は肉眼的に検出されなかつたが、その蒸発残留物は前述のように淡く着色している。しかし、これは本来の着色とは異なつたものである。

## 結 語

樹脂の品質を燃焼試験により判定して衛生上関係ある項目を選び検査し、かつ飲食器具に用いられている同種の製品と比較した。これによると製品上或る程度組成を異にしているがかなり高い数値を示すことがわかつた。今回は1種類のものであるが更に各種の樹脂製品ならびに硬質性、軟質性の別も調べ試験することは有意義と思われる。

## 文 献

- 1) 合成樹脂工業技術会編：合成樹脂便覧，昭30（産業図書）。
- 2) 薬学会編：衛生試験法注解追補。

3) 岡田：日本公衛誌，7，451（昭35）。

4) 川城ら：衛生試験報，75，317（昭32）；同，76，83（昭33）；同，77，497；同，179；同，183（昭34）。

（受付：昭和38年11月30日）

## Examinations of Plastic Playthings

Takao Sugii

(Hokkaido Institute of Public Health)

Plastic playthings were examined on their harmful substances contained from higenic points of view.

The investigations were carried out on the measurement of amounts of extracts of the plastic playthings with 4% acetic acid, those with ether or alcohol, and on the detections of phenols, formaldehyde, metals and pigments and also on the measurements of consumed amounts of potassium permanganate.

It was found that formaldehyde, phenols, pigments were not detected from them, but the amounts of the materials described above and consumed amounts of potassium permanganate were larger comparatively than those of food vessels.

The playthings were found to be made of polyvinyl chloride resine.