

## <その2> 乳幼児用おもちゃにおける過マンガン酸カリウム消費量と総有機炭素量の関係

研究分担者 阿部 裕  
研究協力者 山口 未来  
研究協力者 片岡 洋平  
研究代表者 六鹿 元雄

国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所

### A. 研究目的

過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) 消費量は、被酸化性物質を酸化（消費）するために要する  $\text{KMnO}_4$  の量を指し、水中の有機物の総量規制の指標とされる。

我が国では、水道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、食品用器具・容器包装においては、昭和41年に合成樹脂から溶出する有機物量を規制するため、フェノール樹脂、メラミン樹脂およびユリア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た。また、乳幼児用おもちゃに対しても、昭和47年にポリ塩化ビニル (PVC) 樹脂塗料、PVC を主体とする材料およびポリエチレン (PE) を主体とする材料に対しても適用され、PVC 樹脂塗料および PVC を主体とする材料は  $50 \mu\text{g}/\text{mL}$  以下、PE を主体とする材料は  $10 \mu\text{g}/\text{mL}$  以下と定められた。

これまで  $\text{KMnO}_4$  消費量については、水中に含有される有機物の  $\text{KMnO}_4$  に対する被酸化性に依存してその数値が大きく変わるため有機物量を正しく評価していない、目視による試験であるため試験者によって結果が異なる場合がある、測定対象物が特定されていない、また、そのために妥当性確認ができない等の問題が指摘されてきた。

一方、全有機炭素 (Total organic carbon, TOC) は水中の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、河川の調査・監視、工業排水等の水質管理、半導体

の製造管理、医薬品製造の超純水の純度管理等、幅広い分野で使用されている。また、TOC 計を用いることで測定を自動化でき、その測定精度も高いため、試験者によらず正確な数値を得ることが期待できる。

そのため水道水においては、平成17年から有機物の指標として  $\text{KMnO}_4$  消費量に代わって TOC 量が基準項目に追加された。また、ミネラルウォーター類においては有機物等の試験として TOC 量試験が導入されている。

食品用器具・容器包装および乳幼児用おもちゃについても、製品から水へ溶出する有機物量の指標として  $\text{KMnO}_4$  消費量から TOC 量への変更が検討されてきた。しかし、これらを対象とした測定はこれまでに数例の報告のみである<sup>1-4)</sup>。特に乳幼児用おもちゃの  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC 量を比較した例は、2009年に大野らが乳幼児用おもちゃ32検体 (PVC: 12検体、PE: 6検体、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂: 5検体、ポリプロピレン: 3検体、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、天然ゴム: 各2検体) を対象に測定した1例<sup>4)</sup>のみである。

本研究では、乳幼児用おもちゃにおける  $\text{KMnO}_4$  消費量試験から TOC 量試験への変更に関する情報を収集する目的で、PVC 製および PE 製乳幼児用おもちゃ合計約200検体の  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC 量を測定するとともに、これらの関係性について検討した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

乳幼児用おもちゃまたは育児用品 207 検体。これらは都内、神奈川県内等の玩具店、100 円ショップ、インターネット等で入手した（表 1）。内訳は、軟質 PVC 製品 118 検体（空気注入玩具、人形、ボール、風呂用玩具、浮き輪、その他）、硬質 PVC 製品 8 検体（その他）および PE 製品 81 検体（ボール、ブロック玩具、砂場用玩具、風呂用玩具、その他）である。

### 2. 試薬等

#### 1) 試薬

水：ピューリック Ω（オルガノ株式会社製）で製造した超純水。

0.002 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液：容量分析用、0.005 mol/L シュウ酸ナトリウム溶液：容量分析用、以上、富士フィルム和光純薬株式会社製

フタル酸水素カリウム：試薬特級、ナカライテスク株式会社

#### 2) 標準原液および標準溶液

TOC 標準原液：あらかじめ 120°C で 1 時間加熱し、デシケーター内で放冷したフタル酸水素カリウム 0.425 g に水を加えて 200 mL とした（炭素濃度として 1000 μg/mL）

TOC 標準溶液：TOC 標準原液を水で希釈し 0.1~100 μg/mL とした。

### 3. 試験溶液の調製

試料表面積 1 cm<sup>2</sup> につき 2 mL の割合の 40°C に加温した水に試料を浸し、蓋をしたのち時々振とうしながら 40°C で 30 分間放置した。その後速やかに試料を取り除き室温まで冷却したものを試験溶液とした。試験溶液の調製は一つの試料につき 3 回行い、それぞれ 1 回ずつ測定した。また、試

験溶液調製後はすみやかに KMnO<sub>4</sub> 消費量および TOC 量の測定に供した。

### 4. KMnO<sub>4</sub> 消費量の測定

試験溶液 100 mL を用い、器具又は容器包装一般の試験法の KMnO<sub>4</sub> 消費量試験法に準じて測定した。すなわち、あらかじめ三角フラスコに水 100 mL、硫酸（1→3）5 mL および 0.002 mol/L KMnO<sub>4</sub> 溶液 5 mL を入れ、5 分間煮沸した後、液を捨て水で洗う。この三角フラスコに試験溶液 100 mL を採り、硫酸（1→3）5 mL および 0.002 mol/L KMnO<sub>4</sub> 溶液 10 mL を入れ、5 分間煮沸する。次いで、加熱をやめ、直ちに 0.005 mol/L シュウ酸ナトリウム溶液 10 mL を加えて脱色した後、0.002 mol/L 過 KMnO<sub>4</sub> 溶液で微紅色が消えずに残るまで滴定する。同様に空試験を行い、次式により KMnO<sub>4</sub> 消費量を求める。

$$\text{KMnO}_4 \text{ 消費量 } (\mu\text{g/mL}) = \frac{\{(a-b) \times 0.316 \times f \times 1000\}}{100}$$

ただし、

a: 本試験の 0.002 mol/L KMnO<sub>4</sub> 溶液の滴定量 (mL)

b: 空試験の 0.002 mol/L KMnO<sub>4</sub> 溶液の滴定量 (mL)

f: 0.002 mol/L KMnO<sub>4</sub> 溶液のファクター

なお、おもちゃの規格基準では試験溶液 50 mL を水で 100 mL に希釈したものをを用いることとされているが、今回はできるだけ低濃度まで正確に測定するため、試験溶液は希釈せずに試験に供した。

### 5. TOC 量の測定

#### 1) 装置

TOC 計：TOC-L CPH（酸化分解方式：燃焼酸化式、二酸化炭素検出：非分散赤外吸収方式 (NDIR)）、(株) 島津製作所製

表 1 試料情報

No.	材質	種類	対象年齢	製造国	No.	材質	種類	対象年齢	製造国	No.	材質	種類	対象年齢	製造国
1	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	36	軟質PVC	人形	1.5歳以上	中国	71	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国
2	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	37	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	72	軟質PVC	ボール	3歳以上	中国
3	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	38	軟質PVC	人形	6か月以上	中国	73	軟質PVC	ボール	1歳以上	中国
4	軟質PVC	空気注入玩具	1.5歳以上	中国	39	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	74	軟質PVC	ボール	3歳以上	中国
5	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	40	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	75	軟質PVC	ボール	3歳以上	中国
6	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	41	軟質PVC	人形	6か月以上	中国	76	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
7	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	42	軟質PVC	人形	6か月以上	中国	77	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
8	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	43	軟質PVC	人形	6か月以上	中国	78	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
9	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	44	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	79	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
10	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	45	軟質PVC	人形	1.5歳以上	中国	80	軟質PVC	風呂用玩具	3歳以上	中国
11	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	46	軟質PVC	人形	8か月以上	中国	81	軟質PVC	風呂用玩具	3歳以上	中国
12	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	47	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	82	軟質PVC	風呂用玩具	3歳以上	中国
13	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	48	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	83	軟質PVC	風呂用玩具	3歳以上	中国
14	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	49	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	84	軟質PVC	風呂用玩具	3歳以上	中国
15	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	50	軟質PVC	人形	6か月以上	中国	85	軟質PVC	風呂用玩具	3歳以上	中国
16	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	51	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	86	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
17	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	52	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	87	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
18	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	53	軟質PVC	人形	3歳以上	中国	88	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
19	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	54	軟質PVC	人形	7歳以上	中国	89	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
20	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	55	軟質PVC	人形	6歳以上	中国	90	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
21	軟質PVC	空気注入玩具	1.5歳以上	中国	56	軟質PVC	ボール	3歳以上	中国	91	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
22	軟質PVC	空気注入玩具	-	中国	57	軟質PVC	ボール	3歳以上	中国	92	軟質PVC	風呂用玩具	6か月以上	中国
23	軟質PVC	空気注入玩具	-	中国	58	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	93	軟質PVC	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
24	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	59	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	94	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
25	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	60	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	95	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
26	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	61	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	96	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
27	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	62	軟質PVC	ボール	3歳以上	中国	97	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
28	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	63	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	98	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
29	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	64	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	99	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
30	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	65	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	100	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
31	軟質PVC	空気注入玩具	3歳以上	中国	66	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	101	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
32	軟質PVC	空気注入玩具	6歳以上	中国	67	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	102	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
33	軟質PVC	空気注入玩具	6歳以上	中国	68	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	103	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
34	軟質PVC	人形	1.5歳以上	中国	69	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	104	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国
35	軟質PVC	人形	1.5歳以上	中国	70	軟質PVC	ボール	1.5歳以上	中国	105	軟質PVC	浮輪	1.5歳以上3歳未満	中国

表 1 試料情報 (続き)

No.	材質	種類	対象年齢	製造国	No.	材質	種類	対象年齢	製造国	No.	材質	種類	対象年齢	製造国
106	軟質PVC	浮輪	3歳以上	中国	141	PE	ボール	1.5歳以上	中国	176	PE	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
107	軟質PVC	浮輪	3歳以上	中国	142	PE	ボール	1.5歳以上	中国	177	PE	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
108	軟質PVC	浮輪	3歳以上	中国	143	PE	ボール	3歳以上	中国	178	PE	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
109	軟質PVC	浮輪	3歳以上	中国	144	PE	ボール	3歳以上	中国	179	PE	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
110	軟質PVC	その他	3歳以上	中国	145	PE	ボール	3歳以上	中国	180	PE	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
111	軟質PVC	その他	3歳以上	中国	146	PE	ボール	3歳以上	中国	181	PE	風呂用玩具	1.5歳以上	中国
112	軟質PVC	その他	3歳以上	中国	147	PE	ボール	3歳以上	中国	182	PE	その他	1.5歳以上	中国
113	軟質PVC	その他	1.5歳以上	中国	148	PE	ボール	3歳以上	中国	183	PE	その他	3歳以上	中国
114	軟質PVC	その他	1.5歳以上	中国	149	PE	ボール	3歳以上	中国	184	PE	その他	10か月以上	中国
115	軟質PVC	その他(育児用品)	7か月以上	中国	150	PE	ボール	3歳以上	中国	185	PE	その他	5歳以上	中国
116	軟質PVC	その他(育児用品)	7か月以上	中国	151	PE	フロック玩具	2歳以上	日本	186	PE	その他	5歳以上	中国
117	軟質PVC	その他(育児用品)	7か月以上	中国	152	PE	フロック玩具	2歳以上	日本	187	PE	その他	5歳以上	中国
118	軟質PVC	その他	3歳以上	中国	153	PE	フロック玩具	2歳以上	日本	188	PE	その他	5歳以上	中国
119	硬質PVC	その他	3歳以上	日本	154	PE	フロック玩具	2歳以上	日本	189	PE	その他	5歳以上	中国
120	硬質PVC	その他	3歳以上	中国	155	PE	フロック玩具	2歳以上	日本	190	PE	その他	5歳以上	中国
121	硬質PVC	その他	3歳以上	日本	156	PE	フロック玩具	2歳以上	日本	191	PE	その他	3歳以上	中国
122	硬質PVC	その他	3歳以上	中国	157	PE	フロック玩具	1歳以上	カナダ	192	PE	その他	3歳以上	中国
123	硬質PVC	その他	3歳以上	中国	158	PE	フロック玩具	3歳以上	中国	193	PE	その他	1.5歳以上	中国
124	硬質PVC	その他	3歳以上	中国	159	PE	フロック玩具	3歳以上	中国	194	PE	その他	3歳以上	中国
125	硬質PVC	その他	3歳以上	中国	160	PE	フロック玩具	3歳以上	中国	195	PE	その他	3歳以上	中国
126	硬質PVC	その他	3歳以上	中国	161	PE	フロック玩具	3歳以上	中国	196	PE	その他	3歳以上	中国
127	PE	ボール	1.5歳以上	日本	162	PE	フロック玩具	3歳以上	中国	197	PE	その他	3歳以上	中国
128	PE	ボール	1.5歳以上	日本	163	PE	フロック玩具	3歳以上	中国	198	PE	その他	3歳以上	中国
129	PE	ボール	-	台湾	164	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国	199	PE	その他	3歳以上	中国
130	PE	ボール	-	台湾	165	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国	200	PE	その他	3歳以上	日本
131	PE	ボール	-	台湾	166	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国	201	PE	その他	3歳以上	中国
132	PE	ボール	-	台湾	167	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国	202	PE	その他	3歳以上	中国
133	PE	ボール	-	台湾	168	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国	203	PE	その他	3歳以上	中国
134	PE	ボール	-	中国	169	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国	204	PE	その他	3歳以上	中国
135	PE	ボール	-	中国	170	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国	205	PE	その他	3歳以上	中国
136	PE	ボール	-	中国	171	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国	206	PE	その他	3歳以上	中国
137	PE	ボール	-	中国	172	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国	207	PE	その他	3歳以上	中国
138	PE	ボール	1.5歳以上	中国	173	PE	砂場用玩具	3歳以上	中国					
139	PE	ボール	1.5歳以上	中国	174	PE	砂場用玩具	-	中国					
140	PE	ボール	1.5歳以上	中国	175	PE	砂場用玩具	-	中国					

## 2) 測定条件

試料注入量：500  $\mu$ L  
試料注入回数：3回  
燃焼管温度：680 $^{\circ}$ C  
燃焼酸化触媒：白金  
測定法：NPOC法（酸性化通気処理法）  
キャリアガス（空気）流量：150 mL/min  
パージガス（空気）流量：80 mL/min  
通気時間：1.5分間  
検出：NDIR

## 6. LC-MSの測定

### 1) 装置

UPLC H class, Xevo TQD (Waters社製)

### 2) 測定条件

カラム：Hypersil Gold Phenyl (2.1 mm $\times$ 100 mm、1.9  $\mu$ m、Thermo Fisher Scientific社製)

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

移動相：A 0.1%ギ酸 B 0.1%ギ酸メタノール

グラジエント条件：B 50% $\rightarrow$ 直線グラジエント (25 min)  $\rightarrow$ B 100% (5 min)

流速：0.2 mL/min

試料注入量：10  $\mu$ L

イオン化法：ESI (+)

キャピラリー電圧：3 kV

イオン源温度：150 $^{\circ}$ C

脱溶媒温度：350 $^{\circ}$ C

脱溶媒ガス流量：N<sub>2</sub> 600 L/hr

コーンガス流量：N<sub>2</sub> 50 L/hr

測定モード：スキャンモード ( $m/z$  50-1000)

## C. 研究結果及び考察

### 1. KMnO<sub>4</sub>消費量

#### 1) 定量下限

KMnO<sub>4</sub>消費量の定量下限値は大野らの報告<sup>4)</sup>を参考にした。すなわち、水道水で

は最小滴定量の0.05 mLに相当する0.2  $\mu$ g/mLが定量下限に設定されているが、乳幼児用おもちゃのKMnO<sub>4</sub>消費量試験では、試験溶液で得られた値から空試験溶液で得られた値を差し引く必要があり、この両方に誤差があるため、差し引きでより大きな誤差となりうる。したがってKMnO<sub>4</sub>消費量の定量下限は余裕をもって0.5  $\mu$ g/mLとした。

### 2) KMnO<sub>4</sub>消費量の測定

測定結果を表2に示した。軟質PVC製品118検体全ての試料において0.78~14.3  $\mu$ g/mLを示した。最も高い数値を示したのは試料No.56(ボール)であった。一方、硬質PVC製品8検体およびPE製品81検体ではいずれも定量下限未満であった。

大野らの結果では、PVC製品24検体(器具・容器包装：12検体、乳幼児用おもちゃ：12検体。軟質か硬質かは不明。)でND(<0.5  $\mu$ g/mL)~45.5  $\mu$ g/mLであった。45.5  $\mu$ g/mLのKMnO<sub>4</sub>消費量を示した試料を除くとND(<0.5  $\mu$ g/mL)~8.9  $\mu$ g/mLであった。一方、PE製品21検体(器具・容器包装：15検体、乳幼児用おもちゃ：6検体)でND(<0.5  $\mu$ g/mL)~0.8  $\mu$ g/mLであった。したがって、概ね本研究と同程度の結果であると考えられた。

## 2. TOC量

### 1) 定量下限

低濃度領域における繰り返し測定の精度を確認するため0.1、0.2、0.5および1.0  $\mu$ g/mLのTOC標準溶液を5回繰り返し測定したところ、面積値のRSD(%)はそれぞれ7.8、7.0、1.0および1.0%となった。

続いて、0.5~1.0  $\mu$ g/mL付近のTOC量を示した試料6検体から得られた試験溶液を用いて繰り返し測定の精度を確認した。その結果、RSD(%)は0.2~4.8%となり、

表 2 軟質 PVC製おもちゃのKMnO<sub>4</sub>消費量とTOC量

No.	種類	KMnO <sub>4</sub> (µg/mL)		TOC (µg/mL)		No.	種類	KMnO <sub>4</sub> (µg/mL)		TOC (µg/mL)	
		AVE ± SD	RSD (%)	AVE ± SD	RSD (%)			AVE ± SD	RSD (%)	AVE ± SD	RSD (%)
1	空気注入玩具	3.5 ± 0.4	10.6	1.6 ± 0.1	5.0	31	空気注入玩具	6.1 ± 0.1	2.3	2.1 ± 0.0	1.4
2	空気注入玩具	2.0 ± 0.9	45.8	1.4 ± 0.1	5.3	32	空気注入玩具	6.3 ± 0.2	3.0	2.5 ± 0.0	1.9
3	空気注入玩具	2.5 ± 0.5	18.9	1.2 ± 0.2	17.1	33	空気注入玩具	5.2 ± 0.4	8.7	2.1 ± 0.2	8.3
4	空気注入玩具	5.8 ± 0.5	7.9	3.1 ± 0.0	0.3	34	人形	3.0 ± 0.1	3.7	3.7 ± 0.2	4.8
5	空気注入玩具	2.5 ± 0.1	2.0	1.4 ± 0.0	3.0	35	人形	3.8 ± 0.5	13.1	4.5 ± 0.2	4.6
6	空気注入玩具	3.6 ± 0.1	3.8	2.0 ± 0.1	6.1	36	人形	3.4 ± 0.3	9.9	3.9 ± 0.0	0.7
7	空気注入玩具	2.5 ± 0.2	9.4	1.7 ± 0.0	1.2	37	人形	2.3 ± 0.1	4.5	2.6 ± 0.2	5.9
8	空気注入玩具	2.0 ± 0.0	1.6	1.2 ± 0.1	5.7	38	人形	3.4 ± 0.8	24.0	5.9 ± 1.9	32.2
9	空気注入玩具	4.3 ± 0.3	6.0	2.2 ± 0.1	6.7	39	人形	1.4 ± 0.1	8.1	2.1 ± 0.3	12.0
10	空気注入玩具	5.5 ± 0.4	6.6	2.7 ± 0.1	2.5	40	人形	1.1 ± 0.1	9.1	1.8 ± 0.1	5.4
11	空気注入玩具	5.0 ± 0.4	8.0	2.3 ± 0.0	1.5	41	人形	3.3 ± 0.3	8.3	4.6 ± 0.4	9.3
12	空気注入玩具	6.3 ± 0.2	4.0	2.9 ± 0.0	0.5	42	人形	4.2 ± 0.5	11.8	6.0 ± 0.4	5.9
13	空気注入玩具	5.9 ± 0.1	2.2	2.8 ± 0.1	2.5	43	人形	2.8 ± 0.5	17.3	3.5 ± 0.8	22.9
14	空気注入玩具	3.5 ± 0.4	10.9	1.6 ± 0.1	5.7	44	人形	1.9 ± 0.2	11.6	2.1 ± 0.1	5.1
15	空気注入玩具	4.2 ± 0.1	1.2	2.0 ± 0.0	0.0	45	人形	3.4 ± 0.5	15.0	3.3 ± 0.2	4.6
16	空気注入玩具	2.6 ± 0.2	5.9	1.5 ± 0.1	6.9	46	人形	5.9 ± 1.1	19.0	5.9 ± 0.5	9.0
17	空気注入玩具	2.8 ± 0.0	1.7	1.5 ± 0.0	2.2	47	人形	1.0 ± 0.1	8.8	1.4 ± 0.0	2.5
18	空気注入玩具	2.0 ± 0.8	38.1	1.1 ± 0.0	2.9	48	人形	2.5 ± 0.4	16.1	2.1 ± 0.2	8.0
19	空気注入玩具	1.5 ± 0.0	1.2	0.50 ± 0.0	1.9	49	人形	4.2 ± 0.6	14.4	2.3 ± 0.2	6.7
20	空気注入玩具	2.7 ± 0.3	11.6	1.1 ± 0.1	7.6	50	人形	3.3 ± 0.4	11.5	4.1 ± 0.3	8.0
21	空気注入玩具	2.2 ± 0.2	9.9	1.7 ± 0.1	4.8	51	人形	2.2 ± 0.1	4.3	1.9 ± 0.1	7.6
22	空気注入玩具	6.8 ± 0.1	0.7	3.5 ± 0.0	0.4	52	人形	3.7 ± 0.1	3.5	3.2 ± 0.2	5.3
23	空気注入玩具	6.3 ± 0.6	10.0	3.3 ± 0.1	3.0	53	人形	2.6 ± 0.7	27.9	4.2 ± 0.5	12.0
24	空気注入玩具	4.6 ± 0.6	12.6	2.3 ± 0.2	8.0	54	人形	5.3 ± 0.4	7.6	5.8 ± 0.5	8.1
25	空気注入玩具	4.0 ± 0.3	7.8	2.1 ± 0.3	15.5	55	人形	1.2 ± 0.4	32.1	0.80 ± 0.04	5.5
26	空気注入玩具	2.0 ± 0.3	14.9	1.5 ± 0.0	3.1	56	ボール	14.3 ± 0.7	4.8	15.8 ± 1.3	8.4
27	空気注入玩具	3.3 ± 0.0	1.1	2.1 ± 0.0	1.2	57	ボール	13.5 ± 0.6	4.3	14.6 ± 1.1	7.6
28	空気注入玩具	3.6 ± 0.1	3.5	2.5 ± 0.0	1.5	58	ボール	3.6 ± 0.4	11.1	8.4 ± 1.3	15.3
29	空気注入玩具	6.7 ± 0.2	3.3	1.8 ± 0.1	3.8	59	ボール	2.1 ± 0.0	1.1	3.8 ± 0.1	2.8
30	空気注入玩具	4.8 ± 0.2	3.3	1.3 ± 0.1	4.3	60	ボール	2.1 ± 0.1	5.9	3.6 ± 0.1	3.1

n=3

表 2 軟質 PVC 製おもちゃの K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> 消費量と TOC 量 (続き)

No.	種類	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> (µg/mL)		TOC (µg/mL)		No.	種類	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> (µg/mL)		TOC (µg/mL)	
		AVE ± SD	RSD (%)	AVE ± SD	RSD (%)			AVE ± SD	RSD (%)	AVE ± SD	RSD (%)
61	ボール	2.3 ± 0.1	4.2	3.8 ± 0.1	2.8	91	風呂用玩具	3.1 ± 0.1	3.6	6.3 ± 0.2	2.4
62	ボール	3.8 ± 0.2	5.1	5.8 ± 0.3	5.4	92	風呂用玩具	0.78 ± 0.17	22.3	0.74 ± 0.05	6.2
63	ボール	2.7 ± 0.2	5.7	3.5 ± 0.1	3.5	93	風呂用玩具	1.7 ± 0.2	10.5	3.2 ± 0.4	12.3
64	ボール	3.2 ± 0.1	4.1	4.1 ± 0.1	2.7	94	浮輪	3.8 ± 0.3	6.9	2.4 ± 0.1	5.5
65	ボール	2.0 ± 0.0	0.9	2.1 ± 0.1	5.4	95	浮輪	3.6 ± 0.1	4.0	2.5 ± 0.1	2.6
66	ボール	3.5 ± 0.4	10.2	3.3 ± 0.2	6.3	96	浮輪	8.8 ± 0.2	2.0	5.4 ± 0.2	2.9
67	ボール	5.6 ± 0.1	2.5	7.6 ± 0.0	0.2	97	浮輪	8.4 ± 0.3	3.8	4.8 ± 0.1	2.5
68	ボール	5.9 ± 0.4	6.2	8.4 ± 0.5	5.5	98	浮輪	6.4 ± 0.8	12.8	3.6 ± 0.1	2.1
69	ボール	5.2 ± 0.0	0.8	7.0 ± 0.6	8.3	99	浮輪	4.4 ± 0.1	2.9	3.0 ± 0.1	2.7
70	ボール	6.3 ± 0.3	5.2	7.0 ± 0.4	6.3	100	浮輪	6.4 ± 0.6	9.8	3.0 ± 0.2	6.8
71	ボール	5.5 ± 0.5	8.6	8.4 ± 0.4	5.3	101	浮輪	5.5 ± 0.5	8.5	3.3 ± 0.0	0.8
72	ボール	10.7 ± 0.7	7.0	17.5 ± 1.0	5.4	102	浮輪	9.8 ± 0.1	1.0	4.8 ± 0.1	2.1
73	ボール	3.6 ± 0.4	11.5	4.3 ± 0.6	12.9	103	浮輪	9.0 ± 0.4	5.0	4.3 ± 0.0	0.9
74	ボール	4.4 ± 0.2	4.5	4.7 ± 0.3	5.9	104	浮輪	8.6 ± 0.7	7.8	4.2 ± 0.1	2.5
75	ボール	3.0 ± 0.2	5.1	3.6 ± 0.1	1.9	105	浮輪	8.5 ± 0.5	5.6	4.2 ± 0.1	2.9
76	風呂用玩具	4.0 ± 0.3	7.7	6.3 ± 0.2	3.3	106	浮輪	8.9 ± 0.2	2.5	4.9 ± 0.1	2.6
77	風呂用玩具	3.9 ± 0.1	3.4	5.8 ± 0.0	0.5	107	浮輪	7.1 ± 0.1	2.0	3.9 ± 0.1	1.4
78	風呂用玩具	4.2 ± 0.2	4.8	6.6 ± 0.2	3.1	108	浮輪	8.0 ± 0.8	10.4	4.0 ± 0.2	5.2
79	風呂用玩具	2.7 ± 0.4	13.3	3.9 ± 0.3	8.7	109	浮輪	7.2 ± 0.4	5.5	3.7 ± 0.1	2.7
80	風呂用玩具	1.9 ± 0.1	4.1	1.6 ± 0.1	4.0	110	その他	1.1 ± 0.1	10.7	0.97 ± 0.03	2.7
81	風呂用玩具	2.4 ± 0.4	17.6	1.7 ± 0.2	12.8	111	その他	1.2 ± 0.0	3.1	1.4 ± 0.0	0.7
82	風呂用玩具	1.2 ± 0.3	26.3	0.98 ± 0.07	6.8	112	その他	1.4 ± 0.0	0.0	1.6 ± 0.0	2.9
83	風呂用玩具	1.1 ± 0.3	31.2	1.2 ± 0.0	2.7	113	その他	3.0 ± 0.3	9.7	7.8 ± 1.1	14.7
84	風呂用玩具	1.4 ± 0.1	8.4	1.1 ± 0.0	3.2	114	その他	4.1 ± 0.3	7.1	9.9 ± 0.4	3.7
85	風呂用玩具	1.3 ± 0.1	5.6	1.2 ± 0.0	4.2	115	その他(育児用品)	1.1 ± 0.0	0.0	1.0 ± 0.0	0.5
86	風呂用玩具	2.9 ± 0.5	18.3	4.9 ± 0.6	11.2	116	その他(育児用品)	1.1 ± 0.1	6.9	0.97 ± 0.01	1.0
87	風呂用玩具	2.6 ± 0.3	9.8	4.6 ± 0.3	6.4	117	その他(育児用品)	1.3 ± 0.1	5.0	1.1 ± 0.0	2.0
88	風呂用玩具	2.4 ± 0.3	11.6	5.0 ± 0.4	8.4	118	その他	4.1 ± 0.4	10.5	5.9 ± 0.1	2.0
89	風呂用玩具	2.9 ± 0.3	10.0	5.4 ± 0.4	6.5						
90	風呂用玩具	2.7 ± 0.2	6.1	5.1 ± 0.3	5.6						

n=3

良好な精度であることが確認された。したがって、本研究における TOC 量の定量下限は  $0.5 \mu\text{g/mL}$  とした。これは大野らの報告と同等であった。

## 2) TOC 量の測定

測定結果を表 2 に示した。軟質 PVC 製品 118 検体全ての試料において  $0.50 \sim 17.5 \mu\text{g/mL}$  を示した。最も高い数値を示したのは試料 No.72 (ボール) であった。一方、硬質 PVC 製品 8 検体および PE 製品 81 検体ではいずれも定量下限未満であった。

大野らの結果では、PVC 製品 24 検体で ND ( $< 0.5 \mu\text{g/mL}$ )  $\sim 8.9 \mu\text{g/mL}$ 、PE 製品 21 検体で ND ( $< 0.5 \mu\text{g/mL}$ )  $\sim 1.5 \mu\text{g/mL}$  であり、PE 製品では 1 検体のみから検出された。以上の結果から、TOC 量に関しても概ね同等の結果であると考えられた。

## 3. $\text{KMnO}_4$ 消費量と TOC 量の相関

軟質 PVC 製品 118 検体から得られた  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC 量の相関を図 1 に示した。

両者の回帰直線の相関係数 ( $r$ ) は  $0.639$  となり、正の相関が確認された。また、 $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC 量の比 (TOC 量/ $\text{KMnO}_4$  消費量) は  $0.27 \sim 2.6$  であった。

続いて、厚さが  $0.03\text{mm}$  以下の浮き輪や空気注入玩具のみ (浮き輪等) の場合と、これらを除いたボール、人形、風呂用玩具等のみ (ボール等) の場合とに分け、それぞれの回帰直線から相関係数を求めたところ、いずれにおいても  $0.920$  となり、強い正の相関が確認された。また、回帰直線の傾きは、浮き輪等は  $1.8$ 、ボール等は  $0.7$  となった。したがって、前者は  $\text{KMnO}_4$  消費量の方が TOC 量よりも高い傾向があり、後者は TOC 量の方がわずかに高い傾向があった。

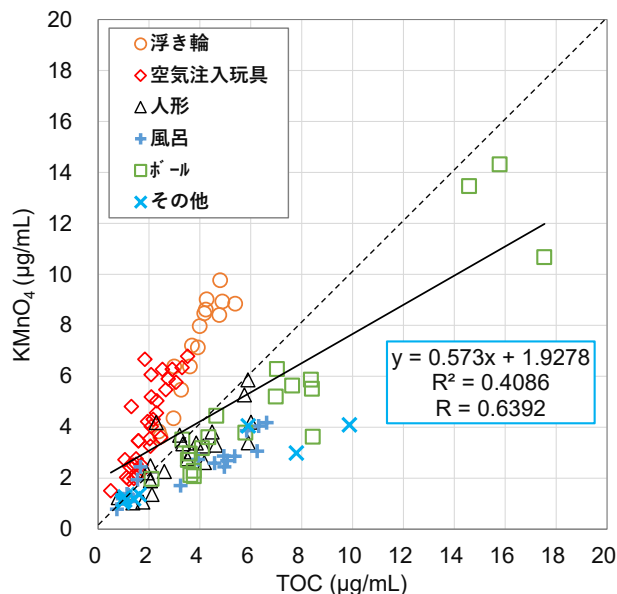


図 1 軟質 PVC 製おもちゃの  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC 量の関係

実線は一次回帰直線、破線は  $y = x$  の直線を示す

## 4. $\text{KMnO}_4$ 消費量および TOC 量と溶出物の関係

$\text{KMnO}_4$  消費量および TOC 量と溶出物の関係を検討するため、いくつかの試料から得られた試験溶液を LC-MS で測定し、溶出物の推定を試みた。得られた代表的なクロマトグラムを図 2 に示した。

いずれの試料からも約 3.6 分までに複数のピークが検出されたがこれらの同定は出来なかった。一方、ボール等の一部から可塑剤のクエン酸トリブチル (TBC) やアセチルクエン酸トリブチル (ATBC) 等が確認された。また、保持時間 6.07 分のピークは同定には至らなかったが、TBC および ATBC と類似のマスマスペクトルであったことから、これらの構造類似体または分解生成物と推定された。

そこで、TBC および ATBC について  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC 量の比較を試みた。しかし、これらは水に不溶であり、微量のメタノールに溶解させてから水に加えても、油のように細かい粒となって溶解せず、比



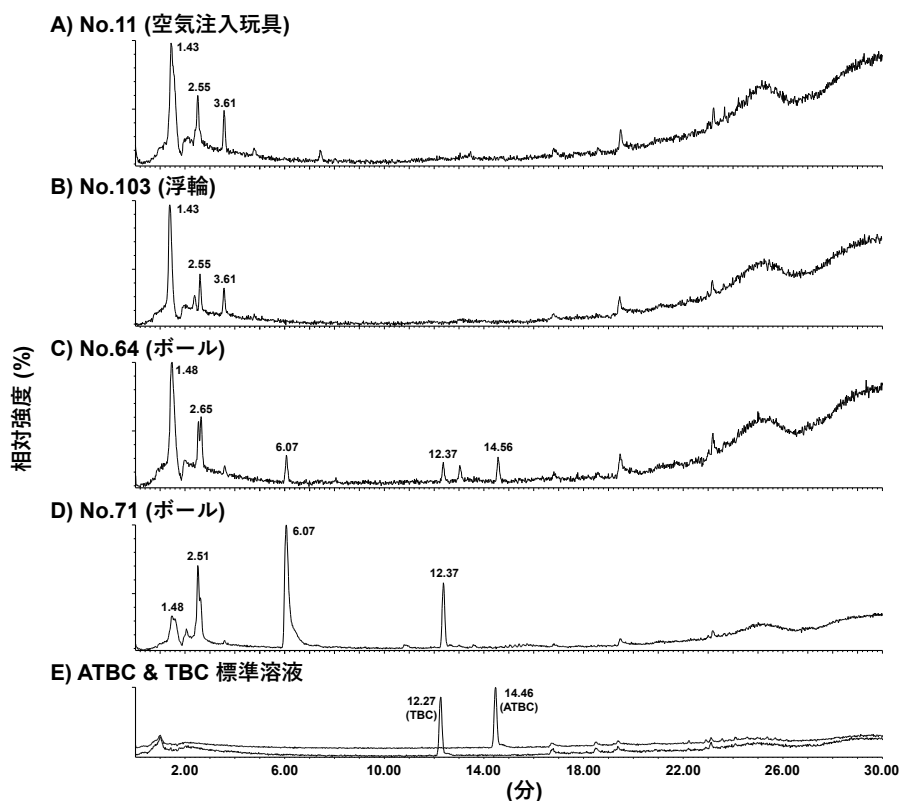


図2 試験溶液のトータルイオンクロマトグラム ( $m/z$  50-1000)

ATBC 及び TBC 標準溶液の濃度は各  $1 \mu\text{g/mL}$

較することができなかった。したがって浮き輪等とボール等において  $\text{KMnO}_4$  消費量が TOC 量の傾向が異なっていた原因を明確にすることはできなかった。

#### D. 結論

乳幼児用おもちゃにおける  $\text{KMnO}_4$  消費量試験から TOC 量試験への変更に関する情報を収集する目的で、PVC 製および PE 製乳幼児用おもちゃ合計約 200 検体の  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC 量を測定するとともに、これらの相関について検討した。その結果、軟質 PVC 製おもちゃでは、 $\text{KMnO}_4$  消費量は  $0.78 \sim 14.3 \mu\text{g/mL}$ 、TOC 量は  $0.50 \sim 17.5 \mu\text{g/mL}$  であり、過去の報告とほぼ同等であった。一方、硬質 PVC および PE 製おもちゃではいずれも定量下限未満であった。

$\text{KMnO}_4$  消費量と TOC 量には正の相関が

みられ、 $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC 量の比 (TOC 量/ $\text{KMnO}_4$  消費量) は最大で約 3 倍であった。

乳幼児用おもちゃを対象とした  $\text{KMnO}_4$  消費量および TOC 量に関する調査報告は少なく、本成果は規格基準改正の参考情報として活用が期待される。

#### E. 参考文献

- 1) 馬場二夫、楠本一枝、水谷泰久：シリコーンゴムから溶出する酸性物質、食品衛生学雑誌、20、332-337 (1979)
- 2) 馬場二夫、細川守、山田明男：ゴム製器具等からの溶出物の指標としての過マンガン酸カリウム消費量、TOC および紫外外部吸収、生活衛生、29、279-284 (1985)
- 3) 植松洋子、荻本真美、樺島順一郎、鈴木公美、金子令子、船山恵市、羽石奈穂子、安野哲子、荻野周三：レトルト食品

用包装材についての溶出モデル実験、食品衛生学雑誌、46、133-138 (2005)

4) 大野浩之、鈴木昌子、六鹿元雄、河村葉子：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、食品衛生学雑誌、50、230-236 (2009)