

報 文

乳幼児用玩具中の有害 8 元素およびその溶出試験

(平成 17 年 9 月 16 日受理)

河村葉子*† 川崎智恵* 峰 幸加*
六鹿元雄* 棚元憲一*

Contents of Eight Harmful Elements in Baby Toys and Their Migration Tests

Yoko KAWAMURA†, Chie KAWASAKI, Sachika MINE,
Motoh MUTSUGA and Kenichi TANAMOTO(National Institute of Health Sciences: 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku,
Tokyo 158-8501, Japan; † Corresponding author)

Levels of eight harmful elements, *i.e.*, antimony, arsenic, barium, cadmium, chromium, lead, mercury and selenium, were investigated in 45 baby toys and 10 paints, which were mainly made of polyvinyl chloride. All samples contained barium at levels of 0.3-3,700 mg/kg, several samples contained cadmium (0.2-26 mg/kg), chromium (0.5-280 mg/kg) and lead (1.5-1,300 mg/kg), and one sample contained antimony (5.3 mg/kg). They might have been used as colorants of the toy materials and paints. They were then evaluated using the migration test of ISO 8124-3, in which samples were ground up, and then soaked in 0.07 mol/L HCl at 37°C for two hours. Barium, cadmium, chromium and lead migrated from some of the samples, but at levels lower than the migration limits required by ISO 8124-3. Compared with the Japanese official method, the ISO method resulted in higher migration, but there are significant differences in the migration limits, test method, and so on between them. Further investigation is needed in this area.

(Received September 16, 2005)

Key words: 乳幼児用玩具 baby toy; 材質試験 material test; 溶出試験 migration test; バリウム barium; カドミウム cadmium; クロム chromium; 鉛 lead; アンチモン antimony

緒 言

乳幼児用玩具はカラフルに塗装または着色されたものが多く、それらの着色料としてしばしば金属顔料が使用される。また、玩具の素材として汎用されるポリ塩化ビニルの安定剤として鉛やカドミウム化合物が使用される可能性もある。しかし、玩具中に残存する金属の種類や含有量などに関する報告は見られない。

食品衛生法のおもちゃの規格基準では、玩具からの金属溶出を規制するため、溶出試験により、塩化ビニル樹脂塗料およびポリ塩化ビニルについては重金属試験は鉛として 1 ppm 以下、カドミウムは 0.5 ppm 以下、ポリエチレンなどには重金属試験は鉛として 1 ppm 以下と規定している。

一方、国際標準化機構 (ISO) では、1997 年に ISO 8124-3 "Safety of toys Part 3: Migration of certain elements" を制定し、アンチモン (Sb)、ヒ素 (As)、バリウム (Ba)、カドミウム (Cd)、クロム (Cr)、鉛 (Pb)、水銀 (Hg) お

よびセレン (Se) の 8 元素について、試験法と溶出基準値を定めている (Table 1)¹⁾。

そこで、我が国の乳幼児用玩具について、これら 8 元素の含有量の調査を行うとともに、ISO 規格に準じた溶出試験の適用を試みたので報告する。

実験方法

1. 試 料

塗料: 市販家庭用塗料 4 品目 (ビニル樹脂塗料透明および黄色, カシュー塗料赤色, アクリル樹脂塗料緑色)。これらに同容量のシクロヘキサノンを加えて混和し, ガラス板に表面積 100 cm² につき 0.8 g の割合になるように均等に塗布し, 24 時間以上自然乾燥させたものを試料とした。

玩具: 2001 および 2002 年に東京都内の玩具店, スーパーマーケット, デパートおよび百円ショップで購入した塗装または着色された玩具 41 品目, 内訳は人形 8 品目, 動物玩具 8 品目, ままごと用擬似食品 3 品目, ボール 12 品目, 空気注入玩具 8 品目, クレヨン 1 品目および粘土 1 品目。そのうち, 広範囲に塗装されていた人形 4 品目お

† 連絡先

* 国立医薬品食品衛生研究所: 〒158-8501 東京都世田谷区上野賀 1-18-1

Table 1. Maximum Acceptable Element Migration from Toy Materials Required by ISO 8124-3

| Toy materials | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se |
|-----------------------------------|----|----|-------|----|----|----|----|-----|
| Any toy materials except the next | 60 | 25 | 1,000 | 75 | 60 | 90 | 60 | 500 |
| Modeling clay and finger paint | 60 | 25 | 250 | 50 | 25 | 90 | 25 | 500 |

Unit: mg/kg in material

よび動物玩具 6 品目は、塗装部分と本体部分を分けて検体とした。また、クレヨンおよび粘土は、赤、青、黄の各色を別の検体とした。そのため、合計 55 検体となった。

2. 試薬

塩酸：精密分析用（含量 36%）、硝酸：有害金属測定用（含量 61%）、過酸化水素水：特級（含量 30%）以上シグマアルドリッチジャパン(株)製

アンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀およびセレン標準溶液：各元素の標準液（1,000 ppm、和光純薬工業(株)製）を適宜混合し、0.07 mol/L 塩酸を用いて希釈した。

3. 装置

ICP 発光分光分析装置：SPS7800 セイコーインスツルメンツ(株)製

超音波ネブライザー：U-5000AT+ CETAC 社製

マイクロウェーブ試料前処理装置：ETHOS900 マイストーンゼネラル(株)製

4. ICP 測定条件

高周波出力：1.2 kW

キャリアーガス：Ar 0.35 L/min、プラズマガス：Ar 16 L/min、補助ガス：Ar 0.6 L/min

分析線波長：アンチモン 206.833 nm、ヒ素 193.696 nm、バリウム 455.403 nm、カドミウム 214.438 nm、クロム 283.563 nm、鉛 220.353 nm、水銀 253.652 nm、セレン 196.026 nm

5. 材質判別

玩具の塗装および本体がポリ塩化ビニルであるか否かを判別するために炎色反応を行った。直径約 1 mm の銅線の先端をバーナーの酸化炎で緑色の炎が生じなくなるまで熱し、熱いうちに試料に接触させて少量を銅線に付着させ、再び酸化炎に入れた。緑色の炎が生じたときは塩素を含有する塩化ビニル樹脂塗料またはポリ塩化ビニルと判定した。なお、これらの用途には他の塩素系樹脂は使用されない。

6. 試料の調製

玩具の塗装はカッターまたはハサミでできるだけ細かく削り取り、玩具本体はハサミなどで 2~3 mm 角に細切したものを試料とした。ただし、食品衛生法による溶出試験（公定法）では、玩具をそのまま、または試験片を作成して試料とした。

7. 材質試験

1) マイクロウェーブ法

塗装は 0.3 g、本体は 0.5 g を精ひょうしてテフロン容器に入れ、硝酸 3 mL および過酸化水素 0.6 mL を加え、マ

イクロウェーブ試料前処理装置により加熱し灰化した。

加熱プログラム：250 W, 1 min→0 W, 1 min→250 W, 5 min→400 W, 5 min→650 W, 5 min→400 W, 30 min 冷後、0.07 mol/L 塩酸を加えて 15 mL に定容したのち、ろ過して試験溶液とした。

2) 電気炉法

塗装は 0.3 g、本体は 0.5 g を精ひょうして石英製蒸発皿に入れ、硫酸 1.2 mL を加え、ホットプレート上で硫酸が蒸発し大部分が炭化するまで加熱した。これを 450°C の電気炉に入れて完全に灰化した。これに塩酸 (1→2) 3 mL を加えてかき混ぜ、ホットプレート上で蒸発乾固した。冷後、0.07 mol/L 塩酸を加えて 15 mL に定容し、ろ過して試験溶液とした。

7. 溶出試験

1) ISO 法

ISO 8124-3 の溶出試験法に準じた。試料 0.4 g を精ひょうし、0.07 mol/L 塩酸 10 mL（試料の 25 倍量）を 37°C に加温して加えた。遮光しながら 37°C で 1 時間連続して振とう後、37°C で 1 時間放置し、ろ過して試験溶液とした。

2) 公定法

食品衛生法の「食品、添加物等の規格基準第 4 おもちゃ」*1 の溶出試験法に従った。試料は、その表面積 1 cm² につき 2 mL の水を 40°C に加温したものに浸漬し、40°C に保ちながら時々かき混ぜて 30 分間放置し、ろ過して試験溶液とした。塗装された試料は塗装と本体を分離せず、製品のまままたは試験片として試験を行った。

8. 添加回収試験（材質試験）

塗装 0.3 g、または本体 0.5 g に 100 ppm 標準溶液 75 μL (7.5 μg) を添加し、材質試験のマイクロウェーブ法に従って試験溶液を調製し、ICP で定量した。ただし、ヒ素およびバリウムはそれぞれ単独で、その他の 6 元素は混合して試験を行った。

実験結果および考察

1. 測定法の検討

1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 および 1,000 μg/L の標準溶液を用いて、ICP または超音波ネブライザーを装着した ICP により測定を行い、8 元素の検量線を作成し定量限界を求めた。いずれの方法および元素においても、検量線は定量限界から 1,000 μg/L まで極めて高い直線性が得られた。また、定量限界としては、検量線の直線範囲内

*1 <http://www.hourei.mhlw.go.jp/hourei/html/hourei/contents.html>

Table 2. Determination Limits of Elements in Standard Solution Analyzed by ICP

| Equipment | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| ICP | 100 | 100 | 5.0 | 5.0 | 20 | 50 | 100 | 200 |
| ICP with ultrasonic nebulizer | 50 | 50 | 1.0 | 1.0 | 5.0 | 10 | 500 | 50 |

Unit: $\mu\text{g/L}$.

Element standards were dissolved in 0.07 mol/L hydrochloric acid solution.

Table 3. Comparison of Determined Element Levels in Paints Ashed by Microwave Method and Furnace Method

| Sample | Microwave method | | | | | | | | Furnace method | | | | | | | |
|---------------------|------------------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|----|----------------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|----|
| | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se |
| Paint 1 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Paint 2 | ND | ND | 6,100 | ND | 1.7 | ND | ND | ND | ND | ND | 1,100 | ND | 1.0 | ND | ND | ND |
| Paint 3 | ND | ND | 1,300 | ND | ND | 5.6 | ND | ND | ND | ND | 310 | ND | ND | 3.6 | ND | ND |
| Paint 4 | ND | ND | 4,800 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 150 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Spiked paint 1 | 22 | 18 | 24 | 22 | 24 | 22 | 21 | 23 | 19 | 20 | 17 | 25 | 26 | 25 | ND | ND |
| Spiked paint 3 | 21 | 18 | — | 19 | 20 | 25 | 20 | 22 | 16 | 20 | — | 25 | 21 | 24 | ND | ND |
| Determination limit | 5.0 | 5.0 | 0.3 | 0.3 | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 10 | 5.0 | 5.0 | 0.3 | 0.3 | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 10 |

Unit: mg/kg in dried paint.

Values are the mean of two trials.

Paint 1: vinyl resin (clear), Paint 2: vinyl resin (yellow), Paint 3: cashew nut resin (red), Paint 4: acrylic resin (green)

Spiked samples were added at the rate of 7.5 μg of element in 0.3 g of paint film (25 mg/kg).

—: not examined

にあり、しかも S/N 比 10 倍以上の複数のポイントがピークを形成し、元素の確認が可能濃度とした。

Table 2 に示すように、ICP における 8 元素の定量限界は 5~200 $\mu\text{g/L}$ であった。一方、超音波ネブライザーを装着すると、水銀以外の 7 元素は 2~10 倍高感度となった。しかし、水銀は ICP のみでも 100 $\mu\text{g/L}$ と感度があまりよくなかったが、超音波ネブライザーでは 500 $\mu\text{g/L}$ とさらに感度が低下した。

ISO の溶出試験では規格値の 1/10 まで測定することを要求している。一方、ISO の試験溶液の調製法において試料は 50 倍希釈されることから、ICP のみではヒ素が規格値の 1/5、超音波ネブライザーを用いると水銀が一般規格の 2/5 までしか測定できなかった。しかし、それ以外は規格値の 1/10 まで測定可能であった。そこで、超音波ネブライザーを用いずに ICP のみで測定し、溶出試験における 0.07 mol/L 塩酸の添加量を ISO 原法の 1/2 である試料の 25 倍量とすることにより、全元素で規格値の 1/10 以下まで測定可能とした。

2. 試験溶液の安定性

ISO 8124-3 では、試験溶液を調製後 1 日以内に測定しない場合には、試験溶液の濃度が 1 mol/L となるように塩酸を加えるように定めている。そこで、0.07 mol/L および 1 mol/L の塩酸溶液中の 8 元素の安定性について検討した。各元素を 200 $\mu\text{g/L}$ になるように 0.07 mol/L および 1 mol/L の塩酸で調製してプラスチック試験管に、一部はガラス試験管にも入れた。同条件の検体を 8 本ずつ用意し、4°C で保存しながら 0, 1, 3 および 7 日目に 2 本ずつ測定した。

その結果、酸濃度や試験管の材質にかかわらず、アンチ

モン、バリウム、カドミウム、クロムおよび水銀の 5 元素では 7 日間濃度の変化はほとんど見られず安定であった。一方、7 日目のみにヒ素および鉛で約 15%、セレンでは約 30% の減少が観察された。原因として容器壁への吸着などが疑われた。

以上のことから、酸濃度の調整は必ずしも有効ではなく、試験溶液はできるだけ速やかに、少なくとも 3 日以内に測定することが望ましいと考えられた。

3. 材質試験の検討

1) 灰化法

市販家庭用塗料から作製した塗膜およびそれに 8 元素を添加したものをを用いて、マイクロウェーブと電気炉による灰化法を比較した。マイクロウェーブの灰化条件は装置のアプリケーションに準じ、電気炉による灰化法は食品衛生法の「食品、添加物等の規格基準」の合成樹脂製器具・容器包装一般規格のカドミウムおよび鉛試験法改正案^{*2}に準じた。

Table 3 に示すように、塗料 2~4 には大量のバリウムが存在していたが、マイクロウェーブ法のほうがはるかに高い測定値を示した。塗料からはそのほかにクロムと鉛が各 1 検体で検出されたが、いずれもマイクロウェーブ法のほうが高かった。また塗料に元素を添加した場合には、電気炉法では水銀およびセレンが検出されず、バリウムもやや低かった。

これらの元素のうち、水銀およびセレンは揮散しやすいことから、電気炉において乾燥状態で 450°C に加熱されたとき揮散したのと考えられた。またバリウムは、電気

*2 <http://www.hourei.mhlw.go.jp/shingi/2005/03/50316-7.html>

炉法では硫酸を添加するため、可溶性バリウムの一部が不溶性の硫酸バリウムに変化し、測定値が大きく低下したものと推定された。以上のことから、試料の灰化は8元素がほぼ良好に測定できるマイクロウェーブ法により行うこととした。

なお、塗料2~4では、いずれの灰化法でも灰化後の溶液に大量の白色沈殿物が見られ、蛍光X線により硫酸バリウムであることが確認された。その重量は試料の10~20%に相当し、ICPによって測定されたバリウム量の数十倍に達した。硫酸バリウムは酸に不溶性のため、灰化後も沈殿物として析出し、酸可溶性バリウムのみがICPで測定されたと考えられる。なお、純度の高い硫酸バリウムを同様に処理してもバリウム測定値の増加は見られず、灰化操作により硫酸バリウムから可溶性バリウムには変化しないことが確認された。硫酸バリウムは滑らかで伸びがよいことから、白色顔料または顔料の基材として塗料に使用される。

2) 添加回収試験

家庭用塗料4検体と玩具3検体（人形2、動物玩具2およびボール3）に8元素の標準溶液を添加し、回収試験を行った。ただし、塗料2~4は大量のバリウムが存在するため、バリウムの添加試験は行わなかった。

その結果、Table 4 に示すように回収率は62~100%

であり、8元素はいずれの試料でもほぼ良好な回収が得られた。ただし、塗料2~4は、他に比べて回収率がやや低かった。これらの試料では前述のように大量の白色沈殿物が見られ、ろ過により除去したことから、それらに吸着して回収率が低下したことが考えられた。

4. 玩具中の8元素含有量

1) 玩具塗装

塗料には金属顔料が使用されることが多いことから、玩具の中でも塗装部分に金属含有量の高いことが予想された。そこで、入手した玩具のうち広範囲に塗装されていた10検体について、塗装部分のみを削り取って試料とした。これらの8元素含有量および沈殿物量を Table 5 に示した。

バリウムは10検体すべてから検出されたが、1.9~2,600 mg/kg と試料により大きな差が見られた。最高値を示した塗装10のみが2,600 mg/kg と家庭用塗料と同程度であったが、それ以外は家庭用塗料より大幅に低かった。さらに、カドミウムが3検体から1.0~1.9 mg/kg、クロムが4検体から1.3~38 mg/kg、鉛が4検体から3.2~220 mg/kg 検出された。一方、アンチモン、ヒ素、水銀およびセレンの4元素はいずれの塗装からも検出されなかった。また、白色沈殿物はすべての試料で認められたが、5検体で2.0~16%、半数は1%未満であり、家庭

Table 4. Recoveries of Eight Elements from Spiked Paint Film and Toy Material

| Sample | Material | Recovery (%) | | | | | | | |
|----------------|--------------------|--------------|----|----|----|----|----|----|-----|
| | | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se |
| Paint 1 | Vinyl resin | 89 | 70 | 97 | 88 | 94 | 89 | 84 | 93 |
| Paint 2 | Vinyl resin | 83 | 62 | — | 79 | 84 | 73 | 76 | 77 |
| Paint 3 | Cashew nut resin | 82 | 73 | — | 76 | 80 | 78 | 79 | 88 |
| Paint 4 | Acrylic resin | 86 | 89 | — | 78 | 86 | 78 | 77 | 77 |
| Toy material 1 | Polyvinyl chloride | 82 | 93 | 91 | 89 | 88 | 90 | 79 | 86 |
| Toy material 2 | Polyvinyl chloride | 93 | 87 | 98 | 90 | 97 | 91 | 81 | 100 |
| Toy material 3 | Polyvinyl chloride | 80 | 76 | 93 | 82 | 90 | 82 | 82 | 97 |

Samples (paint film 0.3 g, toy material 0.5 g) were spiked at the rate of 7.5 μ g of element. Values are the mean of two trials.

—: not examined

Table 5. Contents of Eight Elements and White Precipitate in Paint Films of Toys

| Sample | Color | Content (mg/kg) | | | | | | | | Precipitate (%) |
|---------------------|---------------------|-----------------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|----|-----------------|
| | | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se | |
| 1 | Light green + white | ND | ND | 6.6 | 1.9 | ND | 4.1 | ND | ND | 15 |
| 2 | Pink + white | ND | ND | 1.9 | 1.0 | 1.3 | 3.2 | ND | ND | 16 |
| 3 | Green | ND | ND | 3.5 | ND | 1.7 | 6.2 | ND | ND | Tr |
| 4 | Red | ND | ND | 12 | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| 5 | Green + yellow | ND | ND | 14 | ND | 38 | 220 | ND | ND | 2.0 |
| 6 | Black | ND | ND | 15 | 1.5 | ND | ND | ND | ND | Tr |
| 7 | Yellow | ND | ND | 51 | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| 8 | Red | ND | ND | 270 | ND | ND | ND | ND | ND | 5.0 |
| 9 | Red purple | ND | ND | 440 | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| 10 | Blue | ND | ND | 2,600 | ND | 1.4 | ND | ND | ND | 6.3 |
| Determination limit | | 5.0 | 5.0 | 0.3 | 0.3 | 1.0 | 2.5 | 5.0 | 10 | 1.0 |

Values are the mean of two trials.

用塗料よりも少なかった。

鉛とクロムは同時に検出されることが多く、黄色のクロム酸鉛の使用が推測された。特に塗装5は緑色と黄色が混ざり合った色調であったが、クロム 38 mg/kg および鉛 220 mg/kg といずれも高濃度であった。

玩具塗装中のバリウム含有量と白色沈殿物量、すなわち硫酸バリウム量とは全く相関が見られなかった。塗装1

および2は沈殿物量が15および16%と高かったが、バリウムは6.6および2.6 mg/kgと低く、塗装10ではバリウム含有量は高かったが白色沈殿物は少量であった。測定されたバリウムは、硫酸バリウムの不純物として混入した可溶性バリウム、または顔料として使用されたクロム酸バリウムなどの可溶性バリウムと推定された。

Table 6. Contents of Eight Elements in Toy Materials

| Sample No. | Color | Content (mg/kg) | | | | | | | | Precipitate (%) | |
|---------------------|----------------|-----------------|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-----------------|-----|
| | | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se | | |
| Doll | 1 Clear | ND | ND | 0.3 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 2 Red | ND | ND | 1.0 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 3 Light brown | ND | ND | 1.2 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 4 Ocher | ND | ND | 2.6 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 5 Yellow | ND | ND | 3.0 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 6 Flesh color | ND | ND | 3.3 | ND | 6.6 | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 7 Brown | ND | ND | 16 | ND | 1.2 | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 8 Red | ND | ND | 160 | ND | 1.0 | ND | ND | ND | ND | Tr |
| Animal toy | 1 Red | ND | ND | 0.4 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 2 Flesh color | ND | ND | 0.6 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 1.0 |
| | 3 Yellow | ND | ND | 0.9 | ND | 0.6 | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 4 Orange | 5.3 | ND | 11 | ND | 38 | 200 | ND | ND | ND | ND |
| | 5 Yellow | ND | ND | 180 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 6 White | ND | ND | 210 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 7 Green | ND | ND | 240 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 8 Yellow | ND | ND | 1,200 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| Pseudo-food | 1 Orange | ND | ND | 0.3 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 2 Red | ND | ND | 0.5 | ND | 0.5 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 3 Red | ND | ND | 1,200 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ball | 1 Orange | ND | ND | 0.4 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 2 Fluor-yellow | ND | ND | 0.8 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 3 Green | ND | ND | 0.9 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 4 Green | ND | ND | 1.1 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 5 Pink | ND | ND | 1.1 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 6 Orange | ND | ND | 1.7 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 7 Blue | ND | ND | 5.9 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 8 Gray | ND | ND | 18 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 9 Yellow | ND | ND | 54 | ND | 76 | 350 | ND | ND | ND | Tr |
| | 10 Brown | ND | ND | 140 | 0.4 | 280 | 1,300 | ND | ND | ND | 3.0 |
| | 11 Clear-blue | ND | ND | 520 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 12 Pink+yellow | ND | ND | 750 | 26 | ND | ND | ND | ND | ND | 1.3 |
| Inflated air toy | 1 Red | ND | ND | 510 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 2 Blue | ND | ND | 580 | ND | ND | 1.5 | ND | ND | ND | 5.0 |
| | 3 Green | ND | ND | 600 | 1.7 | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 4 Yellow | ND | ND | 620 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 5 Yellow | ND | ND | 720 | ND | 0.5 | ND | ND | ND | ND | 1.2 |
| | 6 Yellow | ND | ND | 830 | 0.2 | 0.7 | ND | ND | ND | ND | Tr |
| | 7 Green | ND | ND | 1,000 | ND | 0.7 | 3.5 | ND | ND | ND | Tr |
| | 8 Red | ND | ND | 1,500 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 2.3 |
| Crayon | 1 Blue | ND | ND | 0.3 | ND | 0.7 | ND | ND | ND | ND | 30 |
| | 2 Yellow | ND | ND | 0.3 | ND | 0.6 | ND | ND | ND | ND | 30 |
| | 3 Red | ND | ND | 3,700 | ND | 5.0 | ND | ND | ND | ND | 30 |
| Clay | 1 Red | ND | ND | 0.5 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 2 Blue | ND | ND | 0.5 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 3 Yellow | ND | ND | 0.7 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Determination limit | | 3.0 | 3.0 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 1.5 | 3.0 | 6.0 | 1.0 | |

Values are the mean of two trials. Tr of precipitate is approximetly 0.5-1.0%.

2) 玩具本体

市場に流通する各種玩具 45 検体について 8 元素の含有量および白色沈殿物量を測定した (Table 6). 玩具のうち塗装があるものについては、主に塗装のない部位を試料とした。塗装部分と同様に、すべての検体からバリウムが 0.3~3,700 mg/kg 検出された。特に空気入れ玩具では 510~1,500 mg/kg と高めであった。白色沈殿物はクレヨン以外は少なく、ここでもバリウム含有量との相関は見られなかった。クレヨンについては同一製品の色違いであり、白色沈殿量も同じであるにもかかわらず No. 3 のみバリウム含有量が高かったことから、バリウム系顔料に由来すると考えられた。

クロムが 14 検体から 0.5~280 mg/kg, 鉛が 5 検体から 1.5~1,300 mg/kg, カドミウムが 4 検体から 0.2~26 mg/kg, アンチモンが 1 検体から 5.3 mg/kg 検出された。これらはいずれも本体の着色に用いた顔料由来と推定された。特にボール 10 はキャラクターの図柄であったが、カドミウム 1,300 mg/kg, クロム 280 mg/kg と極めて高い含有量であった。

材質中に含有される元素の種類や量については、塗装と本体で大きな相違はなく、本体の着色にも金属顔料が汎用されていることが示された。

3) 玩具の材質判別と元素含有量

今回の試験に用いた玩具および塗装について材質判別を行ったところ、塗装は No. 6 以外の 9 検体が塩化ビニル樹脂塗料、玩具本体は人形 3 および 4, 擬似食品 3, クレヨン 1~3 および粘土 1~3 の 9 検体を除く 36 検体がポリ塩化ビニル製であった。しかし、材質と金属の含有量には特に関連は見られず、玩具では材質にかかわらず無機系顔料が多用されていることが推察された。

5. 玩具からの 8 元素溶出試験

1) ISO 法による溶出試験

玩具の塗装および本体のうち、含有量が高かった 16 検体について、ISO 法に準じて溶出試験を行った (Table 7). バリウムは全検体から溶出が認められ、塗料 10 では 190 mg/kg と最も高い溶出を示した。一方、カドミウムは 2 検体から 0.7 および 1.6 mg/kg, クロムは 1 検体から 1.0 mg/kg, 鉛は 2 検体から 3.9 および 5.2 mg/kg の溶出が見られた。

高い溶出量が見られた試料では材質中の残存量も高めであったが、材質中の濃度が高くても溶出量が低いものも多く、必ずしも相関は見られなかった。また、塗装のほうが玩具本体より溶出しやすく、バリウムはカドミウム、クロム、鉛よりも溶出しやすい傾向が見られた。元素の溶出量は、含有量だけでなく、金属の存在状態、玩具の材質、共存物質などにより大きく影響を受けることが推測された。

今回の溶出量を ISO 8124-3 の規格値 (Table 1) と比較すると、塗料 10 のバリウムが規格値の 1/5 程度であったが、それ以外はいずれも規格値の 1/10 よりも低く、安全性の上で特に問題はないと判断された。

2) 溶出試験法の比較

ISO 法は溶出試験ではあるが、試料を粉碎または細切して試験を行うこと、溶出溶媒として 0.07 mol/L 塩酸を用いること、37°C に加温して 1 時間振とう後さらに 1 時間放置することなど、従来の器具・容器包装や玩具の溶出試験とはかなり異なる。そこで、ISO 法、溶媒のみを器具・容器包装の金属の溶出試験で用いる 4% 酢酸に変更したものの、および食品衛生法の玩具の溶出試験である製品または試験片を水 40°C に 30 分間浸漬の 3 種類の溶出方法について、前項で元素が複数溶出した 4 検体を用いて比較検

Table 7. Migration Level of Eight Elements from Toy Paints and Materials

| Sample | No. | Migration level (mg/kg) | | | | | | | |
|---------------------|-----|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | Sb | As | Ba | Cd | Cr | Pb | Hg | Se |
| Paint | 1 | ND | ND | 3.4 | 0.7 | ND | ND | ND | ND |
| | 3 | ND | ND | 2.3 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 5 | ND | ND | 1.3 | ND | 1.0 | 5.2 | ND | ND |
| | 10 | ND | ND | 190 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Doll | 5 | ND | ND | 0.5 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 8 | ND | ND | 1.0 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Animal toy | 4 | ND | ND | 0.3 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 5 | ND | ND | 0.3 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 8 | ND | ND | 19 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Ball | 9 | ND | ND | 0.6 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 10 | ND | ND | 0.8 | ND | ND | 3.9 | ND | ND |
| | 12 | ND | ND | 5.8 | 1.6 | ND | ND | ND | ND |
| Inflated air toy | 3 | ND | ND | 16 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 7 | ND | ND | 13 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 8 | ND | ND | 1.4 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Crayon | 3 | ND | ND | 23 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Determination limit | | 2.5 | 2.5 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 1.3 | 2.5 | 5.0 |

Table 8. Comparison of Migrated Element Levels Using Different Test Conditions

| Sample | Test method | | | | Migration level | | | |
|---------|-------------|-------------------------|-------|--------|-----------------|-----|-----|-----|
| | Sample form | Solvent | Temp. | Time | Ba | Cd | Cr | Pb |
| Paint 1 | Powder | 0.07 mol/L HCl | 37°C | 2 hr | 3.4 | 0.7 | ND | ND |
| | Powder | 4% CH ₃ COOH | 37°C | 2 hr | 3.2 | 0.6 | ND | ND |
| | Whole | Water | 40°C | 30 min | ND | ND | ND | ND |
| Paint 5 | Powder | 0.07 mol/L HCl | 37°C | 2 hr | 1.3 | ND | 1.0 | 5.2 |
| | Powder | 4% CH ₃ COOH | 37°C | 2 hr | 1.1 | ND | 0.9 | 5.5 |
| | Whole | Water | 40°C | 30 min | ND | ND | ND | ND |
| Ball 10 | Powder | 0.07 mol/L HCl | 37°C | 2 hr | 0.8 | ND | ND | 3.9 |
| | Powder | 4% CH ₃ COOH | 37°C | 2 hr | 0.3 | ND | ND | ND |
| | Whole | Water | 40°C | 30 min | ND | ND | ND | ND |
| Ball 12 | Powder | 0.07 mol/L HCl | 37°C | 2 hr | 5.8 | 1.6 | ND | ND |
| | Powder | 4% CH ₃ COOH | 37°C | 2 hr | 5.8 | 1.7 | ND | ND |
| | Whole | Water | 40°C | 30 min | ND | ND | ND | ND |

Unit: mg/kg for powder samples and $\mu\text{g/mL}$ for whole samples

Determination limits of powder samples are listed in Table 7, and those of whole samples are 5.0 (Ba), 5.0 (Cd), 20 (Cr) and 50 (Pb) $\mu\text{g/L}$.

討した (Table 8).

ISO法に準じた方法で、溶媒のみを0.07 mol/L塩酸から4%酢酸に変更しても、ボール10を除いては溶出量にあまり差は見られなかった。ISO 8124-3では、玩具の一部を飲み込んだ場合を想定して、胃液に近い0.07 mol/L塩酸を溶出溶媒にしたと記載されている。しかし、4%酢酸でもほぼ同等の溶出が見られることから、玩具が胃内に入らなくても、飲食した食品により口腔内が酸性であれば、同様の溶出が起こる可能性が示された。

一方、公定法ではいずれの試料からも金属の溶出は見られなかった。公定法は乳幼児が玩具を口に入れたときの唾液による溶出を想定して溶出溶媒が水のため、金属が溶出しにくいものと推測される。また、ISO法では試料を粉碎または細切するため、溶出効率が高くなる。

公定法のほうが溶出力は低い、規格値は重金属試験が鉛として1 $\mu\text{g/mL}$ 以下、カドミウムが0.5 $\mu\text{g/mL}$ 以下であり、一方ISOの規格値は鉛90 mg/kg、カドミウム75 mg/kgである。測定方法や単位の違いがありそのまま比較することはできないが、我が国の規格が緩いとは言いが切れない。しかし、両試験法の長所および短所を踏まえてさらに検討を行う必要がある。

結 論

乳幼児用玩具について、有害性の高いアンチモン、ヒ素、バリウム、カドミウム、クロム、鉛、水銀およびセレンの8元素を分析したところ、バリウム、鉛、クロム、

カドミウムおよびアンチモンの5元素が検出された。このことから、乳幼児用玩具では塗料および着色料として金属顔料が汎用されており、有害元素が含有されていることが示された。そこで、これらの試料についてISO 8124-3に準拠した溶出試験法を適用したところ、バリウムのほかカドミウム、クロムおよび鉛の溶出が認められたが、いずれもISO規格値よりはるかに低いものであった。また、我が国の食品衛生法の玩具の溶出試験と比べると、溶出力はISO法のほうが強かったが、規格値、試験方法などに大きな相違があり、簡単には比較できないと考えられた。しかし、ISO 8124は玩具の安全性に関する国際標準であり、社団法人日本玩具協会では、玩具の塗装およびインクに関する自主基準としてすでにISO 8124を採用している²⁾。今後、玩具規格について国際調和の観点を含めて検討が必要であろう。

謝 辞

本研究は、平成14年度厚生労働科学研究補助金食品・化学物質安全総合研究事業「食品用器具・容器包装等の安全性確保に関する研究」により行った。

文 献

- 1) ISO, International Standard ISO 8124-3 Safety toys Part 3: Migration of certain elements, International Organization for Standardization, 1997.
- 2) 社団法人日本玩具協会「ST基準第3部化学的特性」2001.